



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년06월15일
(11) 등록번호 10-1630886
(24) 등록일자 2016년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 7/06 (2006.01) B01D 19/04 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7028033
(22) 출원일자(국제) 2009년05월06일
심사청구일자 2014년05월02일
(85) 번역문제출일자 2010년12월14일
(65) 공개번호 10-2011-0013479
(43) 공개일자 2011년02월09일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/055463
(87) 국제공개번호 WO 2009/138343
국제공개일자 2009년11월19일
(30) 우선권주장
08156213.4 2008년05월15일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2009120787 A
JP2009126920 A
US05187201 A

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 데-67056 루트빅샤펜
(72) 발명자
후, 웨이취우
중국 200032 상하이 상하이 쑤후이 디스트릭트 등
안 5 층 룸 43-502
피룽, 프랑크, 올리버, 하인리히
독일 79589 빈첸 크롬메 랭게 13
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 양래청

(54) 발명의 명칭 용매계 코팅에 대한 실리콘 무함유 소포제

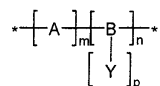
(57) 요약

본 발명은 바람직하게는 폴리 알킬 비닐 에테르의 그라프트 공중합체를 기재로 하는, 용매계 코팅, 특히 투명한
목재 코팅에 대한 실리콘 무함유 소포제에 관한 것이다. 본 발명의 코팅 조성물은

수지 결합제 성분 및

a) 하기 화학식 I의 그라프트 공중합체:

<화학식 I>



(식 중,

A는 알킬 비닐 에테르, 페닐 비닐 에테르, 알릴 에테르, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 올레핀, 말레산 무수물
또는 스티렌으로부터 선택되는 중합성 단량체 또는 공단량체이고;

[A]_m은 1종 이상의 단량체 A를 함유하고, 그라프트 주쇄이고, 폴리 알킬 비닐 에테르, 폴리 페닐 비닐 에테르,
폴리 알릴 에테르, 폴리아크릴레이트, 폴리 메타크릴레이트, 폴리(알킬 비닐 에테르-코-아크릴레이트), 폴리올레
핀, 알킬 비닐 에테르-말레산 무수물 공중합체 또는 폴리스티렌으로부터 선택되는, 단독중합체 또는 공중합체 또
는 이들의 혼합물을 나타내고;

[B]_n은 분지가 그라프트되는 주쇄 [A]_m의 단위를 나타내고;

Y는 (메트)아크릴레이트, 스티렌, 비닐 아세테이트로부터 선택되는 중합성 단량체 또는 공단량체이고;

[Y]_p는 (메트)아크릴레이트, 스티렌, 비닐 아세테이트로부터 선택된 1종 이상의 단량체의 단독중합체/공중합체인
그라프팅 쇄이고, 여기서, p는 1 내지 5000이고;

(뒷면에 계속)

m 은 1 내지 5000의 수이고;

n 은 1 내지 5000의 수이고;

$m + n$ 은 30 내지 5000의 수임);

b) 중합체, 혼합된 중합체 또는 공중합체 $[A]_{m+n}$; 및

c) 단량체(들) Y의 중합체, 혼합된 중합체 또는 공중합체를 포함하는 소포제 제제를 포함한다.

(72) 발명자

하버스, 페트루스, 요하네스

중국 200335 상하이 상하이 푸완로드 123 블록 26
룸 602

주, 추안진

중국 상하이 상하이 민항 디스트릭트 수 잉 로드
711 넘버 26 룸 401

주, 민

중국 200333 상하이 상하이 지 조우 로드 238 라인
빌딩 11 룸 201

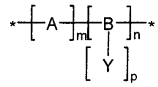
명세서

청구범위

청구항 1

수지 결합제 성분 및

a) 하기 화학식의 그래프트 공중합체:



(식 중,

A는 알킬 비닐 에테르, 페닐 비닐 에테르, 알릴 에테르, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 올레핀, 말레산 무수물 또는 스티렌으로부터 선택되는 중합성 단량체 또는 공단량체이고;

$[A]_m$ 은 1종 이상의 단량체 A를 함유하고, 그래프트 주쇄이고, 폴리 알킬 비닐 에테르, 폴리 페닐 비닐 에테르, 폴리 알릴 에테르, 폴리아크릴레이트, 폴리 메타크릴레이트, 폴리(알킬 비닐 에테르-코-아크릴레이트), 폴리올레핀, 알킬 비닐 에테르-말레산 무수물 공중합체 또는 폴리스티렌으로부터 선택되는, 단독중합체 또는 공중합체 또는 이들의 혼합물을 나타내고;

$[B]_n$ 은 분지가 그래프트되는 주쇄 $[A]_{m+n}$ 의 단위를 나타내고;

Y는 (메트)아크릴레이트, 스티렌, 비닐 아세테이트로부터 선택되는 중합성 단량체 또는 공단량체이고;

$[Y]_p$ 는 (메트)아크릴레이트, 스티렌, 비닐 아세테이트로부터 선택된 1종 이상의 단량체의 단독중합체/공중합체인 그래프팅 쇠이고, 여기서, p는 1 내지 5000이고;

m은 1 내지 5000의 수이고;

n은 1 내지 5000의 수이고;

m + n은 30 내지 5000의 수임);

b) 중합체, 혼합된 중합체 또는 공중합체 $[A]_{m+n}$; 및

c) 단량체(들) Y의 중합체, 혼합된 중합체 또는 공중합체를 포함하는 소포제 제제를 포함하는 코팅 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, $[A]_m$ 이 폴리 알킬 비닐 에테르 또는 폴리 페닐 비닐 에테르의 단독중합체 또는 공중합체인 코팅 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, $[A]_m$ 이 폴리 메틸 비닐 에테르, 폴리 에틸 비닐 에테르, n-프로필 비닐 에테르, 폴리 이소프로필 비닐 에테르, 폴리 n-헥실 비닐 에테르, 폴리 이소부틸 비닐 에테르 (PIBVE), 폴리 t-부틸 비닐 에테르, 폴리-2-에틸헥실 비닐 에테르, 폴리 히드록실 부틸 비닐 에테르, 폴리 시클로헥실 비닐 에테르, 화학식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_6-\text{CF}_3$ 의 폴리비닐 에테르, 화학식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_8-\text{CH}_3$ 의 폴리비닐 에테르로부터 선택되는 것인 코팅 조성물.

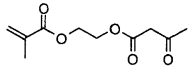
청구항 4

제1항에 있어서, $[A]_m$ 이 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 및 폴리스티렌의 단독중합체 또는 공중합체인 코팅 조성물.

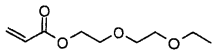
청구항 5

제4항에 있어서, A가 메틸 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, i-부틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 2-아세토아세톡시에틸 (메트)아크릴레이트 (화학식 4), 2-(2-에톡시에톡시) 에틸아크릴레이트 (화학식 5), (메톡시 폴리에틸렌 글리콜) (메트)아크릴레이트 (화학식 6)로부터 선택되는 것인 코팅 조성물:

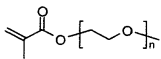
<화학식 4>



<화학식 5>



<화학식 6>



(식 중, n은 1 내지 30임).

청구항 6

제1항에 있어서, $[A]_m$ 이 폴리올레핀인 코팅 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, $[A]_m$ 이 알킬 비닐 에테르의 공중합체, (메트)아크릴레이트의 공중합체, 또는 알킬 비닐 에테르 및 (메트)아크릴레이트의 공중합체인 코팅 조성물.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서, 그래프팅 쇠 $[Y]_p$ 가 (메트)아크릴레이트, 스티렌, 비닐 아세테이트로부터 선택된 1종 이상의 단량체의 단독중합체/공중합체인 코팅 조성물.

청구항 10

출발 (공)중합체 $[A]_m$ 의 존재하에 10 내지 150℃에서 단량체 Y를 중합시켜 제1항에 기재된 바와 같은 그래프트 공중합체, 출발 (공)중합체 $[A]_m$, 및 단량체(들) Y에 의해 형성된 중합체(들)의 혼합물을 수득하고, 상기 혼합물을 결합제 수지에 첨가함으로써, 제1항에 따른 코팅 조성물을 제조하는 방법.

청구항 11

용매계 코팅 조성물에 대한 소포제로서, 또는 소포제 제제 중 1종 이상의 성분으로서 제1항에 따른 소포제 제제를 사용하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 바람직하게는 폴리 알킬 비닐 에테르의 그래프트 공중합체를 기재로 하는, 용매계 코팅, 특히 투명한 목재 코팅에 대한 실리콘 무함유 소포제에 관한 것이다.

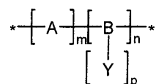
[0001]

배경 기술

- [0002] US3127352 (1964)에는 광유에서 소포제로서 사용되는 폴리비닐 에테르가 기재되어 있다. 폴리비닐 에테르는 에테르 기를 함유하지 않는 1종 이상의 에틸렌성 불포화 화합물과 함께 공중합될 수 있다.
- [0003] US3658943 (1972)에는 열가소성 수지, 및 알킬 비닐 에테르 주쇄 중합체 상에 그래프트된 메틸 메타크릴레이트를 포함하는 그래프트 공중합체를 포함하는 수지 조성물이 기재되어 있다. 상기 공중합체는 운용성, 예를 들어 압출을 개선시킨다.
- [0004] US3796774 (1974)에는 알킬 비닐 에테르 상에 그래프트된 메틸 메타크릴레이트를 단독으로, 또는 1종 이상의 추가의 비닐 단량체 (예컨대, 스티렌 단량체)와 함께 포함하는 그래프트 공중합체 조성물이 기재되어 있다. 상기 그래프트 중합체는 자유 라디칼 중합에 의해 생성되고, 수지 첨가제로서 사용되어 압출을 개선시킨다.
- [0005] US5187201 (1993)에는 레벨링(levelling)을 개선시키고/거나 폼(foam)을 저지 또는 제거하는데 유효한 양의 알킬 비닐 에테르 중합체를 함유하는 코팅 조성물이 기재되어 있다. 상기 알킬 비닐 에테르 중합체는 화학식 $RO-CH=CH_2$ 및 $R'O-CH=CH_2$ 의 단량체를 함유하는 공중합체이다.
- [0006] WO2008/016545는 주쇄 구조로서 염소화된 올레핀 상의 아크릴성 쇠의 그래프팅 중합을 기재한다.
- [0007] 코팅에 사용되는 경우, 고분자량 폴리비닐 알킬 에테르는 흔히, 예를 들어 레벨링 결손 및 크레이터(crater) 형태의 코팅 결함을 유발한다. 이러한 생성물의 추가 단점은, 무색소 수지 시스템에서 이러한 비상용성으로 인해 코팅물이 또한 현저하게 탁해진다는 것이다.
- [0008] 소포제는 하나가 증가하면 다른 하나는 감소하는 경향이 있는 2 가지의 길항적 특성, 즉, 상용성 및 소포 성능을 갖는다. 따라서, 강력한 소포 효능 및 상용성을 동시에 갖는 소포제를 발견하는 것은 매우 어렵다.

발명의 내용

- [0009] 본 발명은 광범위한 코팅 시스템, 예를 들어 알키드, 투명 코팅, 합성 지방산, (메트)아크릴산 등에 대해 높은 소포 효능 및 상용성 간의 우수한 균형을 달성하기 위한 적합한 접근법을 발견하는데 초점을 둔다.
- [0010] 따라서, 본 발명은
- [0011] 수지 결합제 성분 및
- [0012] a) 하기 화학식의 그래프트 공중합체:



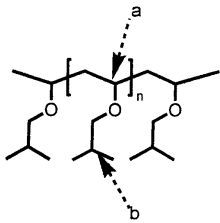
- [0013]
- [0014] (식 중,
- [0015] A는 알킬 비닐 에테르, 페닐 비닐 에테르, 알릴 에테르, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 올레핀, 말레산 무수물 또는 스티렌으로부터 선택되는 중합성 단량체 또는 공단량체이고;
- [0016] $[A]_m$ 은 1종 이상의 단량체 A를 함유하고, 그래프트 주쇄이고, 폴리 알킬 비닐 에테르, 폴리 페닐 비닐 에테르, 폴리 알릴 에테르, 폴리아크릴레이트, 폴리 메타크릴레이트, 폴리(알킬 비닐 에테르-코-아크릴레이트), 폴리올레핀, 알킬 비닐 에테르-말레산 무수물 공중합체 또는 폴리스티렌으로부터 선택되는, 단독중합체 또는 공중합체 또는 이들의 혼합물을 나타내고;
- [0017] $[B]_n$ 은 분지가 그래프트되는 주쇄 $[A]_{m+n}$ 의 단위를 나타내고;
- [0018] Y는 (메트)아크릴레이트, 스티렌, 비닐 아세테이트로부터 선택되는 중합성 단량체 또는 공단량체이고;
- [0019] $[Y]_p$ 는 (메트)아크릴레이트, 스티렌, 비닐 아세테이트로부터 선택된 1종 이상의 단량체의 단독중합체/공중합체인 그래프팅 쇠이고, 여기서, p는 1 내지 5000이고;
- [0020] m은 1 내지 5000의 수이고;
- [0021] n은 1 내지 5000의 수이고;

- [0022] $m + n$ 은 30 내지 5000의 수임);
- [0023] b) 중합체, 혼합된 중합체 또는 공중합체 $[A]_{m+n}$; 및
- [0024] c) 단량체(들) Y의 중합체, 혼합된 중합체 또는 공중합체를 포함하는 소포제 제제
- [0025] 를 포함하는 코팅 조성물에 관한 것이다.

[0026] **정의**

[0027] 최종 그래프트 공중합체에서 주쇄인 중합체 $[A]_m$ 은 출발 중합체로서 사용된다. 이는 개시제와 반응시킨 후, 그 라프팅 지점을 형성할 수 있다. 분자량의 범위는 사용되는 주쇄 단독중합체/공중합체 및 단량체/공단량체의 특성에 따라 달라진다. 예를 들어, 폴리(이소부틸 비닐 에테르)가 출발 물질로서 사용되는 경우, 적합한 Mn은 3000 내지 40000 g/mol, 바람직하게는 5000 내지 35000 g/mol이며, 이는 또한 사용되는 개질 단량체에 따라 달라진다.

[0028] 중합체 쇠에서 하나 이상의 지점이 반응 동안에 반응성 위치가 될 수 있다. 예를 들어, 폴리(이소부틸 비닐 에테르)가 출발 물질로서 사용되는 경우, 그래프팅에 대해 2개의 가능한 위치는 하기 도면에서 지점 a 및 b이며, 여기서, tert-H를 분리하여 반응 지점을 형성할 수 있다:

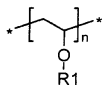


[0029]

[0030] 제1 실시양태에서, 주쇄 중합체 $[A]_m$ 은 폴리알킬비닐 에테르 또는 폴리페닐 비닐 에테르의 단독중합체 또는 공중합체이다 (제2항).

[0031] 폴리알킬비닐 에테르는 하기 화학식 1의 동일하거나 상이한 반복 단위를 함유하는 1종 이상의 알킬 비닐 에테르 단량체 및/또는 에테르 기를 함유하지 않는 1종 이상의 에틸렌성 불포화 화합물, 예를 들어 하기 화학식 2의 화합물과의 단독중합체/공중합체이다:

[0032] <화학식 1>



[0033]

[0034] <화학식 2>



[0035]

[0036] (식 중, R^1 내지 R^5 는 동일하거나 상이하고, 수소, 히드로카르빌, 치환된 히드로카르빌, 또는 불활성 관능기를 함유하는 라디칼로부터 선택됨).

[0037] "히드로카르빌"은 탄소 및 수소만을 함유하는 1가 기이며, 이들로는 알킬 기, 시클로알킬 기, 알케닐 기, 알키닐 기, 방향족 기, 폴리시클릭 탄화수소가 포함된다. 달리 제시되지 않는다면, 바람직하게는, 본원에서 히드로카르빌 기는 1개 내지 약 30개의 탄소 원자를 함유하고;


[0038] C_{1-30} 알킬 기에 대한 예는 메틸, 에틸, i-프로필, n-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸, n-아밀, 이소아밀, t-아밀, 2-에틸헥실, 데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 옥타데실 등이다.

[0039] "치환된 히드로카르빌"은 치환기를 함유하는 화합물에 적용되는 공정 조건 하에서 불활성인 하나 이상의 치환기를 함유하는 히드로카르빌을 의미한다. 치환기는 또한 실질적으로 공정을 방해하지는 않는다. 달리 제시되지 않는다면, 바람직하게는, 본원에서 히드로카르빌 기는 1개 내지 약 30개의 탄소 원자를 함유한다. "치환된"의

의미에는 방향족 기, 헤테로방향족 고리, 폴리시클릭 탄화수소, 헤테로시클릭 기, 할로탄소가 포함된다.

[0040] 본원에서 "불활성 관능기"는 상기 기를 함유하는 화합물에 적용되는 공정 조건 하에서 불활성인, 히드로카르빌 또는 치환된 히드로카르빌을 제외한 작용기를 의미한다. 본원에서 불활성 관능기는 산소 원자를 함유하는 기, 질소 원자를 함유하는 기 또는 할로젠을 함유하는 기를 포함한다. 불활성 관능기의 예로는 할로젠 (플루오로, 클로로, 브로모 및 요오도), 에테르 ($-OR^6$ 또는 $-TOR^7$), C_1-C_{10} 의 에스테르, C_1-C_{10} 의 아민, C_1-C_{10} 의 알콕실, 니트릴 기가 포함된다.

[0041] 본원에서 "에테르"는 $-OR^6$ 또는 $-TOR^7$ 을 의미한다.

[0042] 본원에서 "질소 원자를 함유하는 기"는 , $-NR^9R^{10}$, $-T-NR^{11}R^{12}$ 를 의미한다.

[0043] T는 히드로카르빌, 치환된 히드로카르빌 및 불활성 관능기이다. 달리 제시되지 않는다면, 바람직하게는, 본원에서 이들 기는 1개 내지 약 30개의 탄소 원자를 함유한다.

[0044] 본원에서 "산소 원자를 함유하는 기"는 히드록실, 알콕시 ($-OR^{13}$); $-T-OR^{14}$, $-COOH$, $-T-COOH$, $-COOR^{15}$, $-T-COOR^{16}$ 을 갖는 기를 의미한다.

[0045] 본원에서 "할로젠을 함유하는 기"는 할로탄소를 제외한, 할로젠 (F, Cl, Br, I)을 함유하는 임의의 기를 의미한다.

[0046] 본원에서 "할로탄소"는 하나 이상의 C-X (여기서, X는 F, Cl, Br 또는 I임)를 갖는 치환된 히드로카르빌을 의미한다. 예를 들어, $C_mF_{2m+1}-(CH_2)_2-$ 기 (여기서, m은 1 내지 18, 바람직하게는 4 내지 18의 수임)를 들 수 있다.

[0047] $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$ 은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠 (F, Cl, Br, I), 히드로카르빌, 치환된 히드로카르빌 또는 불활성 관능기이다. 상기 각각의 기는 동일하거나 상이할 수 있되, 단, 이들 중 인접한 임의의 2개는 서로 결합할 수 있거나 또는 고리를 형성할 수 있다.

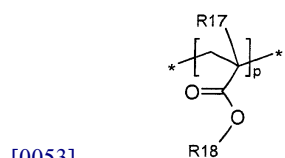
[0048] 폴리 알킬 비닐 에테르는 바람직하게는, 폴리 메틸 비닐 에테르, 폴리 에틸 비닐 에테르, n-프로필 비닐 에테르, 폴리 이소프로필 비닐 에테르, 폴리 n-헥실 비닐 에테르, 폴리 이소부틸 비닐 에테르 (PIBVE), 폴리 t-부틸 비닐 에테르, 폴리 (2-에틸헥실 비닐 에테르), 폴리 히드록실 부틸 비닐 에테르, 폴리 시클로헥실 비닐 에테르, 화학식 $CH_2=CH-O-(CH_2)_2-(CF_2)_6-CF_3$ 의 폴리비닐 에테르, 화학식 $CH_2=CH-O-(CH_2)_4-(CH_2-CH_2-O)_8-CH_3$ 의 폴리비닐 에테르로부터 선택된다 (제3항).

[0049] 폴리 알킬 비닐 에테르는 보다 바람직하게는, 폴리 이소부틸 비닐 에테르 (PIBVE), 폴리 메틸 비닐 에테르; 폴리 (2-에틸헥실 비닐 에테르); 폴리 이소프로필 비닐 에테르; 폴리 2-메틸부틸 비닐 에테르; 폴리 시클로헥실 비닐 에테르로부터 선택된다.

[0050] 다른 실시양태에서, 주쇄 중합체 $[A]_n$ 은 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 및 폴리스티렌의 단독중합체 또는 공중합체이다 (제4항).

[0051] 폴리(메트)아크릴레이트는 하기 화학식 3의 동일하거나 상이한 반복 단위를 함유하는 알킬 아크릴레이트 단독중합체/공중합체이다:

[0052] <화학식 3>

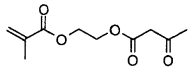


[0054] (식 중, R^{17} 은 수소 또는 메틸 기를 나타내고, R^{18} 은 히드로카르빌, 치환된 히드로카르빌 또는 불활성 관능기를 나타냄).

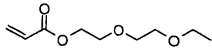
[0055] 폴리(메트)아크릴레이트는 바람직하게는 메틸 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, i-부틸 (메트)

아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 2-아세토아세톡시에틸 (메트)아크릴레이트 (화학식 4), 2-(2-에톡시에톡시) 에틸 아크릴레이트 (화학식 5), (메톡시 폴리에틸렌 글리콜) (메트)아크릴레이트 (화학식 6) 등으로부터 선택된 단량체의 단독중합체/공중합체이다 (제5항):

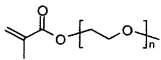
[0056] <화학식 4>



[0058] <화학식 5>



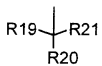
[0060] <화학식 6>



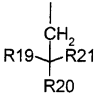
[0062] (식 중, n은 1 내지 30임).

[0063] 화학식 1에서의 R^1 및 화학식 3에서의 R^{18} 은 바람직하게는, 하기 화학식 7 및 8로 이루어진 군으로부터 선택된다:

[0064] <화학식 7>



[0066] <화학식 8>



[0068] (식 중, R^{19} , R^{20} 및 R^{21} 중 적어도 2개는 히드록카르빌, 치환된 히드록카르빌, 불활성 관능기를 함유하는 라디칼, 알킬, 아릴, 시클로알킬로 이루어진 라디칼, 예를 들어 이소프로필, 이소부틸, t-부틸, 2-에틸헥실로부터 선택되는 구성원이고, 비치환된 R 기는 수소임).

[0069] 한 실시양태에서, 주쇄 중합체 $[A]_n$ 은 폴리올레핀이다 (제6항).

[0070] 폴리올레핀은 바람직하게는 폴리프로필렌, 폴리부타디엔, 폴리비닐클로라이드로부터 선택된다.

[0071] 한 실시양태에서, 중합체 $[A]_n$ 은

[0072] · 알킬 비닐 에테르의 공중합체, 예컨대 폴리(이소부틸 비닐 에테르-코-메틸 비닐 에테르), 폴리(이소부틸 비닐 에테르-코-메톡시 폴리에틸렌 글리콜 비닐 에테르), 폴리 (메틸 비닐 에테르-코-2-에틸헥실 비닐 에테르) 등;

[0073] · (메트)아크릴레이트의 공중합체, 예컨대 폴리(2-에틸 헥실 (메트)아크릴레이트-코-메틸 메타크릴레이트), 폴리(t-부틸 아크릴레이트-코-에틸 아크릴레이트), 폴리(t-부틸 아크릴레이트-코-아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트) 등;

[0074] · 알킬 비닐 에테르 및 (메트)아크릴레이트의 공중합체, 예컨대 폴리(이소부틸 비닐 에테르-코-부틸 아크릴레이트), 폴리(이소부틸 비닐 에테르-코-2-에틸헥실 아크릴레이트), 폴리(2-에틸헥실 비닐 에테르-코-이소부틸 메타크릴레이트) 등과 같은 공중합체이다 (제7항).

[0075] 한 실시양태에서, 중합체 $[A]_n$ 은 중합체 혼합물이다 (제8항).

[0076] 그래프팅 쇠 $[Y]_p$ 는 (메트)아크릴레이트, 스티렌, 비닐 아세테이트 및 그의 유도체로부터 선택된 1종 이상의 단

량체의 단독중합체/공중합체일 수 있다 (제9항).

- [0077] 단량체의 예는 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 (MMA), t-부틸 (메트)아크릴레이트, i-부틸 (메트)아크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시) 에틸 아크릴레이트, 2-아세토아세톡시에틸 (메트)아크릴레이트, (메톡시 폴리에틸렌 글리콜)비닐 에테르 아크릴레이트, 또는 스티렌 및 t-부틸 스티렌이다.
- [0078] 단량체 Y의 중합체 또는 공중합체는 폴리(메트)아크릴레이트 또는 폴리스티렌, 예를 들어 폴리메틸(메트)아크릴레이트, 폴리(n-부틸 (메트)아크릴레이트), 폴리(i-부틸 (메트)아크릴레이트), 폴리(t-부틸 (메트)아크릴레이트), 폴리(2-(2-에톡시에톡시) 에틸 아크릴레이트), 폴리스티렌, 폴리(p-t-부틸 스티렌), 폴리(메틸(메트)아크릴레이트-코-스티렌) 및 폴리(메틸 (메트)아크릴레이트-코-t-부틸아크릴레이트) 등으로부터 선택된다.
- [0079] m은 1 내지 5000의 수이고,
- [0080] n은 1 내지 5000의 수이고,
- [0081] m+n은 30 내지 5000의 수이다. 예를 들어, 폴리 (이소부틸 비닐 에테르) 중합체가 출발 중합체로서 사용되는 경우, m은 바람직하게는 30 내지 500, 보다 바람직하게는 50 내지 350이다.
- [0082] 수지 결합제 성분은 임의의 통상적인 결합제 수지, 예를 들어 알키드 수지, 합성 지방산 수지, (메트) 아크릴산 수지 등이다.
- [0083] 본 발명의 소포제 제제에서의 출발 물질은 하기 특성을 갖는 중합체 유형이다:
- [0084] ① 중합체 그 자체가 목표로 하는 시스템에 대해 소포 특성을 가짐;
- [0085] ② 개시제와의 반응 후, 그래프팅 지점을 생성할 수 있음;
- [0086] ③ 출발 중합체의 규격이 적합한 범위를 가져야 함.
- [0087] **공정**
- [0088] 2.1 제시된 바와 같은 소포제 샘플의 합성은 중합에 의해 달성된다. 분지는 출발 중합체로부터 그래프트된 1종 이상의 단량체/공단량체에 의해, 개시제와 출발 중합체와의 반응에 의해 형성된 반응성 지점에 생성된다. 중합 유형은 개시제 또는 개시제 시스템의 존재 또는 부재 하의 라디칼 중합, 양이온성 중합, 음이온성 중합, 및 이들의 조합을 포함한다.
- [0089] 2.2 중합 및 공중합에 대한 개시제 또는 개시제 시스템은 일반적으로, 제어된/비제어된 라디칼 중합, 양이온성 중합, 음이온성 중합에 대한 고전적인 개시제 또는 개시제 시스템이다.
- [0090] 2.3 2.1에 언급된 바와 같은 라디칼 중합에 대한 개시제 또는 개시제 시스템은 무기/유기 과산화물, 아조 개시제 및 산화환원 개시제, 예컨대 벤조일 퍼옥시드, 라우로일 퍼옥시드, t-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 2,5-디메틸-2,5-디(2-에틸헥사노일-퍼옥시)헥산, 1,1,3,3-테트라메틸부틸-퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸 퍼옥시이소부틸레이트, t-부틸 퍼옥시디에틸아세테이트, t-부틸 퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트 및 산화환원 개시제, 예컨대 벤조일 퍼옥시드 및 N,N-디메틸 아닐린이다. 중합 조건은 1 atm, 10 내지 200℃, 바람직하게는 20 내지 120℃, N₂ 분위기 하이다.
- [0091] 2.4 2.3에서 언급된 '산화환원 개시제'는 산화환원 반응에 기초하여 라디칼 종을 생성할 수 있는 산화제 및 환원제에 의해 형성된다. 산화제는 디아실 퍼옥시드, 디알로일 퍼옥시드, 알킬 퍼옥시드, 디알킬 퍼옥시디카르보네이트, 히드로퍼옥시드, 퍼-에스테르이고, 환원제는 알콜, 티올, 케톤, 알데히드, 아민 및 아미드이다. 산화제의 예는 벤조일 퍼옥시드, 라우로일 퍼옥시드, 쿠멘 히드로퍼옥시드이고, 환원제의 예는 N,N-디메틸 아닐린, N-비닐이미다졸, N-비닐카르바졸, N,N-디메틸-4-톨루이딘, 테트라에틸렌 펜타민이다.
- [0092] 2.5 2.2에서의 "개시제 시스템"은 상기 언급된 개시제, 또는 캐리어 상에 지지된 개시제, 또는 중합체성 개시제 또는 공개시제와 조합된 개시제에 의해 형성된 시스템을 의미한다.
- [0093] 2.6 본원에서 "캐리어"는 중합체 물질, 실리카, 알루미늄, 염화마그네슘, 이산화티탄, 또는 상기 언급된 2종 이상의 물질들의 혼합물을 의미한다.
- [0094] 2.7 개시제 또는 개시제 시스템은 상이한 유형의 중합 및 공중합에 대해 사용되며, 여기서, 상기 개시제 또는 개시제 시스템은 하기 조건 하에서의 (공)중합에 대해 균질 또는 불균질 개시제 또는 개시제 시스템으로서

사용될 수 있다: N_2 분위기 하에서, 중합 압력은 0.1 내지 10 Mpa이고, 중합 온도는 -50 내지 200℃, 바람직하게는 30 내지 150℃이다. "개시제", "개시제 시스템" 및 "공개시제"의 기재는 각각 독립적으로, 상기 단락 2.2 내지 2.5에서 인용된 바와 같다.

[0095] **제조**

[0096] 소포제 제제는 출발 (공)중합체 $[A]_m$ 의 존재하에 10 내지 150℃에서 단량체 Y를 중합시켜 제1항에 기재된 바와 같은 그래프트 공중합체, 출발 중합체 $[A]_m$, 및 단량체(들) Y에 의해 형성된 중합체(들)의 혼합물을 수득함으로써 제조한다 (제10항).

[0097] 그래프트 공중합체는 자유 라디칼 중합, 양이온성 중합, 음이온성 중합, 및 이들의 조합을 통해 합성된다. 합성 전략에 따라, 주요 파라미터는 (1) 출발 중합체의 올바른 선택; (2) 출발 중합체의 분자량; (3) 출발 물질의 공정 변경; (4) 분지된 단량체의 유형; (5) 반응 조건, 및 사용되는 단량체(들) 대 출발 중합체의 상대적 몰비에 의해 결정될 수 있는 분지의 양 및 분지의 길이; (6) 개시제의 유형, 반응 온도 및 반응 시간을 비롯한 반응 조건이다.

[0098] **이점**

[0099] 본 발명의 소포제는 일반적으로, 광범위한 코팅 시스템, 예를 들어 알키드, 합성 지방산, 아크릴산 코팅 시스템에서 매우 높은 효율적인 소포 효능을 유지하면서 개선된 상용성을 나타내었다.

[0100] 소포제로서 폴리 알킬 비닐 에테르와 같은 출발 중합체 $[A]_m$ 만을 사용하는 경우보다 개선된 상용성으로 인해, 보다 적은 헤이즈(haze), 보다 적은 필름 결함 및 보다 높은 광택이 얻어질 것이다.

[0101] 종래 기술에서 사용되는 고가의 단량체와 비교하여 적합한 저가의 단량체, 예를 들어 메틸 메타크릴레이트 및 스티렌이 사용될 수 있고, 제제는 다양한 요구에 따라 쉽게 조정될 수 있다.

[0102] **용도**

[0103] 본 발명은 추가로 용매계 코팅 시스템, 바람직하게는 알키드 시스템, 투명 코팅, 합성 지방산 시스템 또는 (메트) 아크릴산 시스템 등에 대한 소포제로서의, 제1항에 따른 소포제 제제의 용도에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0104] **실시예 (합성)**

[0105] 실시예 1: 메틸 메타크릴레이트와 폴리(이소부틸 비닐 에테르)와의 그래프트 공중합체

[0106] 메틸 메타크릴레이트와 폴리(이소부틸 비닐 에테르)와의 그래프트 공중합체 ($M_n = 3 \times 10^4$ g/mol, PDI = 2.38)를 하기와 같이 제조하였다: 기계적 교반기, 환류 콘덴서, 첨가 깔때기 및 질소 유입구가 장착된 100 ml 4-목 플라스크에 폴리(이소부틸 비닐 에테르) 용액 (석유 에테르 중 37%) 15 g 및 디벤조일 퍼옥시드 (고체 함량 70%, 나머지는 물) 0.17 g을 채웠다. 상기 혼합물을 질소 하에서 75℃에서 가열하고, 메틸 메타크릴레이트 3 ml를 3시간 동안 적가하였다. 적가 단계가 종료된 후, 다음 반응시키는 시간은 18시간이었고, 형성된 백색의 점성 물질을 크실렌을 사용하여 20%로 희석하였다.

[0107] 실시예 2: 메틸 메타크릴레이트 및 스티렌과 폴리(이소부틸 비닐 에테르)와의 그래프트 공중합체

[0108] 메틸 메타크릴레이트 및 스티렌과 폴리(이소부틸 비닐 에테르)와의 그래프트 공중합체 ($M_n = 1.7 \times 10^4$ g/mol, PDI = 1.83)를 하기와 같이 제조하였다: 기계적 교반기, 환류 콘덴서, 첨가 깔때기 및 질소 유입구가 장착된 250 ml 4-목 플라스크에 폴리(이소부틸 비닐 에테르) 용액 (석유 에테르 중 37%) 70 g, 크실렌 10 ml 및 디벤조일 퍼옥시드 (고체 함량 70%, 나머지는 물) 0.68 g을 채웠다. 상기 혼합물을 질소 하에서 75℃에서 가열하고, 메틸 메타크릴레이트 12 ml 및 스티렌 3 ml를 3시간 동안 적가하였다. 반응을 추가 15시간 동안 계속한 후, 형성된 백색의 점성 물질을 크실렌을 사용하여 20%로 희석하였다.

[0109] 실시예 3: 메틸 메타크릴레이트와 폴리(t-부틸 아크릴레이트)와의 공중합체

[0110] 기계적 교반기, 환류 콘덴서, 첨가 깔때기 및 질소 공급장치가 장착된 4-목 플라스크에 먼저 크실렌 10 g을 질소 하에 도입하였다. t-부틸 아크릴레이트 72 g 및 아조비스(이소부티로니트릴) (AIBN) 0.40 g을 혼합한 다음,

이를 상기 플라스크에 60℃의 반응 온도에서 1시간에 걸쳐 적가하였다. 적가 단계가 종료된 후, 다음 반응시키는 시간은 60℃에서 7시간이었고, 형성된 중합체 ($M_n = 4.5 \times 10^4$ g/mol, PDI = 2.5)를 크실렌 200 ml를 사용하여 회석하였다. 디벤조일 퍼옥시드 (고체 함량 70%, 나머지는 물) 1.7 g을 플라스크에 첨가하고, 상기 혼합물을 75℃로 가열하고, 메틸 메타크릴레이트 60 ml를 4시간 동안 적가하였다. 중합은 추가 16시간 동안 계속하였고, 형성된 점성 물질을 크실렌을 사용하여 20%로 회석하였다.

[0111] 실시예 4: 스티렌과 폴리(메틸 비닐 에테르)와의 그래프트 공중합체

[0112] 스티렌과 폴리(메틸 비닐 에테르)와의 그래프트 공중합체 ($M_n = 4.2 \times 10^4$ g/mol, PDI = 2.59)를 하기와 같이 제조하였다: 기계적 교반기, 환류 콘덴서, 첨가 깔때기 및 질소 유입구가 장착된 100 ml 4-목 플라스크에 폴리(메틸 비닐 에테르) 용액 (고체 함량 35%) 15.8 g 및 디벤조일 퍼옥시드 (고체 함량 70%, 나머지는 물) 0.17 g을 채웠다. 상기 혼합물을 질소 하에서 75℃에서 가열하고, 스티렌 6 ml를 3시간 동안 적가하였다. 반응을 추가 18시간 동안 계속한 후, 형성된 점성 물질을 솔베소(Solvesso) 100을 사용하여 20%로 회석하였다.

[0113] 실시예 5: 스티렌과 폴리(이소부틸 비닐 에테르-코-부틸 아크릴레이트)와의 그래프트 공중합체

[0114] 스티렌과 폴리(이소부틸 비닐 에테르-코-부틸 아크릴레이트)와의 그래프트 공중합체 ($M_n = 3.0 \times 10^4$ g/mol, PDI = 2.47)를 하기와 같이 제조하였다: 기계적 교반기, 환류 콘덴서, 첨가 깔때기 및 질소 유입구가 장착된 100 ml 4-목 플라스크에 폴리(메틸 비닐 에테르) 용액 (고체 함량 35%) 32 g 및 디벤조일 퍼옥시드 (고체 함량 70%, 나머지는 물) 0.34 g을 채웠다. 상기 혼합물을 질소 하에서 75℃에서 가열하고, 스티렌 12 ml를 3시간 동안 적가하였다. 반응을 추가 18시간 동안 계속한 후, 형성된 백색의 점성 물질을 솔베소 100을 사용하여 20%로 회석하였다.

[0115] 실시예 6: 스티렌과 폴리(이소부틸 비닐 에테르)와의 그래프트 공중합체

[0116] 폴리(이소부틸 비닐 에테르) 상에의 스티렌의 그래프트 공중합체 ($M_n = 3.0 \times 10^4$ g/mol, PDI = 2.38)를 하기와 같이 제조하였다: 기계적 교반기, 환류 콘덴서 및 질소 유입구가 장착된 100 ml 4-목 플라스크에 먼저 폴리(이소부틸 비닐 에테르) 용액 (고체 함량 35%) 32 g을 질소 하에 도입하였다. 산화환원 개시제, 디벤조일 퍼옥시드 (고체 함량 70%, 나머지는 물) 0.24 g 및 N,N-디메틸 아닐린 0.054 g을 스티렌 12 ml와 함께 질소 하에서 30℃에서 3시간에 걸쳐 적가하였다. 중합을 추가 15시간 동안 계속한 후, 형성된 백색의 점성 물질을 솔베소 100을 사용하여 20%로 회석하였다.

[0117] 실시예 6-1 BPEH 개시제를 사용함

[0118] 폴리(이소부틸 비닐 에테르) 상에의 스티렌의 그래프트 공중합체를 하기와 같이 제조하였다: 기계적 교반기, 환류 콘덴서 및 질소 유입구가 장착된 250 ml 4-목 플라스크에 폴리(이소부틸 비닐 에테르) 용액 (고체 함량 35%) 32 g, t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 (BPEH) 0.14 ml를 채웠다. 플라스크를 약 0.5시간 동안 질소로 퍼징한 다음, 질소 하에서 90℃로 가열하였다. 스티렌 9.5 ml 중 BPEH 0.14 ml를 3시간에 걸쳐 적가하였다. 총 반응 시간은 가열로부터 약 20시간이었다. 형성된 백색의 점성 액체를 솔베소 100 (S-100)을 사용하여 15%로 회석하였다.

[0119] 실시예 6-2 BPEH 개시제를 사용함

[0120] 폴리(이소부틸 비닐 에테르) 상에의 스티렌의 그래프트 공중합체를 하기와 같이 제조하였다: 기계적 교반기, 환류 콘덴서 및 질소 유입구가 장착된 250 ml 4-목 플라스크에 폴리(이소부틸 비닐 에테르) 용액 (고체 함량 35%) 30 g, 스티렌 4.75 ml 및 t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 (BPEH) 0.14 ml를 채웠다. 플라스크를 약 0.5시간 동안 질소로 퍼징한 다음, 질소 하에서 85℃로 가열하였다. 1시간 후에 상기 시스템은 백색으로 변하였고, 스티렌 4.75 ml 중 BPEH 0.14 ml를 3시간에 걸쳐 적가하였다. 추가의 솔베소 100 20 ml를 5시간 동안 적가하였다. 총 반응 시간은 가열로부터 약 20시간이었다. 형성된 백색의 점성 액체를 솔베소 100 (S-100)을 사용하여 15%로 회석하였다.

[0121] 실시예 6-3 BPEH 개시제를 사용함

[0122] 폴리(이소부틸 비닐 에테르) 상에의 스티렌의 그래프트 공중합체를 하기와 같이 제조하였다: 기계적 교반기, 환류 콘덴서 및 질소 유입구가 장착된 250 ml 4-목 플라스크에 폴리(이소부틸 비닐 에테르) 용액 (고체 함량 35%) 30 g, 스티렌 9.5 ml 및 t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 (BPEH) 0.14 ml를 채웠다. 플라스크를 약

0.5시간 동안 질소로 퍼징한 다음, 질소 하에서 90℃로 가열하였다. 1시간 후에 상기 시스템은 백색으로 변하였고, 솔베소 100 5 ml 중 BPEH 0.14 ml를 2시간에 걸쳐 적가하였다. 추가의 솔베소 100 15 ml를 5시간 동안 적가하였다. 총 반응 시간은 가열로부터 약 20시간이었다. 형성된 백색의 점성 액체를 솔베소 100 (S-100)을 사용하여 15%로 희석하였다.

[0123] 하기 예는 모두 개시제, 단량체 및 용매의 양 및 첨가 순서를 다르게 하여 실시예 6-1과 유사한 방식으로 제조하였다. t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 (BPEH)를 개시제로서 사용하였다.

실시예	오일 베스의 온도 (℃)	플라스크 안의 개시제 BPEH (ml)	플라스크 안의 단량체 (ml)	적하 깔때기 안의 개시제 BPEH (ml)	적하 깔때기 안의 단량체 (ml)	개시제와 함께 적하 깔때기로 첨가되는 용매 (S-100) (ml)	개시제 후에 첨가되는 용매 (S-100)	총 시간 (시간)	원료 (g)
6-4	85	0.16	0	0.12**	9.5	0	0	24	30
6-5	85	0.11	0	0.11**	4.75	0	0	24	15
6-6	90	0.14	0	0.14**	4.75	0	0	24	15
6-7	90	0.27	0	0	4.75	0	0	20	15
6-8	90	0.0	0	0.27**	4.75	0	0	24	15
6-9	75	0.17	0	0	4.0	0	0	24	15
6-10	90	0.07	0	0.07**	4.75	0	0	24	15
6-11	90	0.14	9.5	0.14***	0	10	0	24	30
6-12	90	0.14	47.5	0.14****	4.75	20	0	24	30
6-13	90	0.7	47.5	0.7***	0	100	0	24	150
6-14	80-85	0.14	9.5	0.14***	0	5	25	20	30
6-15	75	0.14	9.5	0.14***	0	5	25	20	30
6-16	90	0.14	9.5	0.14***	0	5	0	20	30
6-17	90	0.14	9.5	0.14***	0	5	0	22	30
6-18	90	0.1	9.5	0.18***	0	5	15	22	30

** 는 상기 온도에 도달한 후 적하를 시작하였음을 의미하고,

*** 는 가열한지 1시간 후에 적하를 시작하였음을 의미하고,

**** 는 가열한지 2시간 후에 적하를 시작하였음을 의미한다.

[0124]

[0125] 실시예 7: 메틸 메타크릴레이트 (MMA) 및 t-부틸 아크릴레이트와, 알킬 비닐 에테르의 공중합체와의 그래프트 공중합체

[0126] 메틸 메타크릴레이트 (MMA) 및 t-부틸 아크릴레이트와, 알킬 비닐 에테르의 공중합체와의 그래프트 공중합체를 하기와 같이 합성하였다:

[0127] 기계적 교반기, 드라이-아이스 콘덴서, 첨가 깔때기 및 질소 유입구가 장착된 250 ml 4-목 플라스크에 무수 솔베소 100 78 g 및 디옥산 중의 BF₃.Et₂O 용액 (0.032 M) 1 ml를 질소의 분위기 하에 도입하였다. 플라스크를 아이스-염 배스에 의해 -5℃로 냉각시킨 다음, 이소부틸 비닐 에테르 30 ml, CH₂=CH-O-(CH₂)₂-(CF₂)₃-CF₃ 7 g 및 CH₂=CH-O-(CH₂)₄-O-(CH₂-CH₂O)₈-CH₃ 5 g의 혼합물을 2시간에 걸쳐 적가하였다. 2시간 후에 제2 증분량의 촉매 용액 0.2 ml를 첨가하고, 3시간 후 반응 온도를 추가 3시간 동안 실온으로 상승시켰다.

[0128] 디벤조일 퍼옥시드 0.34 g을 상기 플라스크에 도입한 다음 플라스크를 75℃로 가열하고, MMA 6 ml 및 t-부틸 아

크릴레이트 1.5 ml의 혼합물을 질소 하에서 3시간에 걸쳐 적가하였다. 중합은 추가 15시간 동안 계속하였다.

- [0129] 실시예 8 내지 58은 전구체의 유형 및 양을 하기 표 1 및 2에 열거된 바와 같이 변경시킨 것을 제외하고는, 모두 실시예 1과 유사한 방식으로 제조하였다. 달리 제시되지 않는다면, 디벤조일 퍼옥시드 (고체 함량: 70%, 나머지는 물)를 상기 프로세서에 대해 개시제로서 사용하였다.
- [0130] 출발 중합체, 단량체 및 개시제는 하기와 같이 정의된다:
- [0131] 출발 물질 1-A: 폴리 (이소부틸 비닐 에테르) (PIBVE);
- [0132] 출발 물질 1-B: 폴리 (메틸 비닐 에테르);
- [0133] 출발 물질 1-C: 폴리 (2-에틸헥실 비닐 에테르);
- [0134] 출발 물질 1-D: 폴리 (이소프로필 비닐 에테르);
- [0135] 출발 물질 1-E: 폴리 (2-메틸부틸 비닐 에테르);
- [0136] 출발 물질 1-F: 폴리 (시클로헥실 비닐 에테르);
- [0137] 출발 물질 1-G: 폴리 (페닐 비닐 에테르);
- [0138] 출발 물질 1-H: 폴리 (메틸 비닐 에테르-코-2-에틸헥실 비닐 에테르);
- [0139] 출발 물질 1-I: 폴리 (이소부틸 비닐 에테르-코-부틸 아크릴레이트);
- [0140] 출발 물질 1-J: 폴리 (t-부틸 아크릴레이트);
- [0141] 출발 물질 1-K: 폴리 (i-부틸 메타크릴레이트);
- [0142] 출발 물질 1-L: 폴리 (2-에틸헥실 아크릴레이트);
- [0143] 출발 물질 1-M: 폴리 (t-부틸 아크릴레이트-코-에틸아크릴레이트);
- [0144] 출발 물질 1-N: 3:1 비의 폴리 (이소부틸 비닐 에테르) 및 폴리 (이소부틸 비닐 에테르-코-부틸 아크릴레이트)의 혼합물
- [0145] 단량체 2: 메틸 메타크릴레이트
- [0146] 단량체 3: t-Bu 아크릴레이트
- [0147] 단량체 4: i-Bu 아크릴레이트
- [0148] 단량체 5: 스티렌
- [0149] 단량체 6: 4-t-Bu 스티렌
- [0150] 단량체 7: 2-아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트 (화학식 4)
- [0151] 단량체 8: 2-(2-에톡시에톡시) 에틸 아크릴레이트 (화학식 5)
- [0152] 단량체 9: (메톡시폴리에틸렌 글리콜) 메타크릴레이트 (화학식 6)
- [0153] 단량체 10: 2-에틸헥실 아크릴레이트
- [0154] 개시제 1: 디벤조일 퍼옥시드 (BPO)
- [0155] 개시제 2: 라우로일 퍼옥시드
- [0156] 개시제 3: 디벤조일 퍼옥시드 & N,N-디메틸 아닐린 (DMA)
- [0157] 개시제 4: 쿠멘 히드로퍼옥시드 (CHP) (화학식: $C_6H_5C(CH_3)_2OOH$) &
- [0158] 테트라에틸렌헨타민 (TEPA) (화학식: $HN(CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2)_2$)
- [0159] 개시제 5: t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트

표 1

출발 중합제로서 폴리(이소부틸 비닐 에테르) (PIBVE)를 사용한 그래프트 공중합체

실시예	단량체 유형	단량체: PIBVE (중량)	농도 [개시제] /M	온도 (°C)	외관 (크실렌 중 20%)
8	2	1	0.023	70	반투명
9	2	0.84	0.025	75	반투명
10	2	0.42	0.034	75	탁함
11	2	0.42	BPO: 0.023 DMA: 0.0092*	30	반투명
12	2	0.67	0.025	75	탁함
13	2	0.5	0.021	75	탁함
14	2	1.67	0.039	75	탁함
15	2	1.67	0.019	75	탁함
16	3	0.26	CHP:0.020 TEPA: 0.016**	40	투명
17	3	0.26	0.022	75	투명
18	3	0.16	0.031	75	투명
19	3	0.64	0.026	75	투명
20	3	0.96	0.023	75	투명
21	3	0.32	0.029	75	투명
22	3	1.58	0.016	75	투명

[0160]

실시예	단량체 유형	단량체: PIBVE (중량)	농도 [개시제] /M	온도 (°C)	외관 (크실렌 중 20%)
23	4	0.28	0.029	75	투명
24	4	0.83	0.023	75	투명
25	4	0.55	0.020	75	투명
26	5	1.63	0.018	75	탁함
27	5	1.63	0.039	75	탁함
28	5	0.97	0.023	75	투명하나 형광이 존재함 *
29	5	0.77	0.023	75	투명 *
30	5	0.63	0.026	75	투명
31	5	0.45	0.022	75	투명
32	5	0.32	0.029	75	투명
33	5	0.16	0.031	75	투명
34	6	0.16	0.031	75	투명
35	6	0.29	0.029	75	투명
36	6	0.65	0.026	75	투명
37	6	0.98	0.025	75	투명하나 형광이 존재함
38	7	0.79	0.029	75	반투명
39	8	0.36	0.022	75	반투명
40	9	0.55	0.025	75	반투명
41**	5	0.77	0.023	85	투명 *
42	2	0.62	0.030	80	탁함 *
43	5	0.63	개시제 5 / 0.025	80	투명 *
44***	3	0.26	0.022	85	투명 *

* 솔베소 100 중 15%;

** 개시제의 절반은 플라스크 안에 있고, 나머지 절반은 단량체와 함께 첨가함;

*** 개시제를 전부 단량체와 혼합하여 플라스크에 적가함.

[0161]

표 2

폴리(이소부틸 비닐 에테르)를 제외한 출발 중합체를 사용한 그래프트 공중합체

실시 예	출발 중합체	단량체 유형	단량체: 출발 중합체 (중량)	개시제 유형	농도 [개시제] /M	온도 (℃)	외관 (솔벤트 100 중 15%)
45	1-C	2	0.55	1	0.022	75	반투명
46	1-D	7	0.84	개시제 1 개시제 2	BPO: 0.016 DMA: 0.008	75	반투명
47	1-E	10	0.26	1	0.023	75	투명
48	1-F	3	0.26	2	0.024	75	투명
49	1-G	3	0.67	1	0.039	75	투명
50	1-H	6	0.33	1	0.021	75	반투명
51	1-C	5	0.45	3	BPO:0.016 DMA:0.004	30	투명
52	1-J	9	0.8	1	0.022	75	투명
53	1-K	2	0.33	1	0.022	75	탁함
54	1-L	5	0.42	1	0.023	75	반투명
55	1-M	2	0.35	1	0.022	75	탁함
56	1-C	8	0.36	4	CHP: 0.012 TEPA: 0.01	40	반투명
57	1-N	5	0.92	1	0.023	75	탁함
58	1-N	5	0.52	5	0.030	80	투명

[0162]

[0163] 성능 스크리닝

[0164] 시험되는 시스템에 따라, 판단 기준은 도포 동안의 발포 거동, 결합제 상용성 및/또는 페인트 표면의 레벨링이었다.

[0165] 레벨링은 주로 레벨링제를 함유하지 않는 제제를 사용하여 평가하였고, 레벨링은 소위 '오렌지 껍질 효과 (orange peel effect)' 및 '크레이터'의 관찰에 특히 주의를 기울여 연신된 건조 필름으로부터 육안으로 판단하였다. 현저한 '오렌지 껍질 효과' 및 '크레이터'는 불량한 결과로 간주되고, 크레이터가 없고 헤이즈를 덜 갖는 매끄러운 균일한 표면은 우수한 결과로 평가되었다.

[0166] 결합제 상용성은 2 가지 방식에 의해 육안으로 평가하였다. 하나의 방식은, 일정량의 관련 제제를 캔 안에 넣고 높은 전단 변형 속도로 교반한 후 헤이즈 수준에 순위를 매겨 캔 내부(in-can) 헤이즈를 판단하는 캔 내부 시험에 의한 것이다. 또다른 방식은 폴리에틸렌 투명 필름 및/또는 레네타(LENETA) 흑색 및 백색 카드에 대한 연신 시험에 의한 것이다. 소포제의 비상용성으로 인해 통상적으로 유발되는 필름 헤이즈 및 결합은 소위 '오렌지 껍질 효과' 및 '크레이터'의 관찰에 특히 주의를 기울여 육안으로 평가하였다. 현저한 '오렌지 껍질 효과' 및 '크레이터'는 불량한 결과로 간주되고, 크레이터가 없고 가능한 한 헤이즈를 덜 갖는 매끄러운 균일한 표면은 우수한 결과로 평가되었다. 카드를 신 트리-글로스마스터(Sheen Tri-Glossmaster) 260에 의해 건조시킨 후 필름의 광택을 측정하였다.

[0167] 소포 거동은 2 가지 방법으로 평가하였다. 한 방법은, 높은 전단 변형 속도로 교반한 후 시간에 따라 마이크로/마이크로폼의 높이를 기록함으로써 판단하는 캔 내부 소포 시험이다. 형성되는 폼이 적고, 남아있는 폼의 높이가 적을수록 우수한 결과로 여겨진다. 또다른 방법은, 교반되는 렛 다운(let down) 시스템을 투명한 PE 필름에 부어 수행하는 푸어-아웃(Pour-Out) 시험이며, 소포 효능은 경화 후 필름 상에 남아있는 폼의 양 및 유형에 의해 판단하였다. 통상적으로는, 폼을 덜 갖는 필름이 우수한 결과로 평가된다.

[0168] 상이한 고체 함량 및 수지를 갖는 다양한 제제를 각종 유형의 시험에 사용하였다. 제제 중의 소포제의 양은 0.1% 내지 0.7%였다. 표 3에 하기 제제에서 사용되는 몇몇 약어를 나타내었다. 표 4에 원료의 기본 정보를 기재하였다.

표 3

명칭	약어
부틸 아세테이트	BA
프로필 글리콜 메틸 아세테이트	PMA
디부틸주석 디라우레이트	DBTL

[0169]

표 4

제제에서 원료의 기본 정보

명칭	기본 정보
세탈(Setal) 84 xx-70	악조노벨(AkzoNobel)로부터의 단유성 알키드 수지
3106-x-70	에테르날 케미칼(Eternal Chemical)로부터의 단유성 알키드 수지
3104-x-70	에테르날 케미칼로부터의 알키드 수지
3755-80	에테르날 케미칼로부터의 합성 지방산 수지
7360	도이켄(Deuchem)으로부터의 아크릴산 수지
시바(Ciba) ®EFKA®3033	개질된 폴리실록산 용액 슬립제(slip agent) 및 레벨링제
비교 중합체 1	폴리아소부틸 비닐 에테르, Mn = 3 x 10 ⁴ g/mol
BYK 052	BYK 케미 게엠베하(Chemie GmbH)로부터의 실리콘-무함유 소포제
L-75	경화제, 바이엘(Bayer)
AC300	교오에이샤 케미칼 캄파니 리미티드(Kyoeisha Chemical Co. Ltd)로부터의 실리콘-무함유 소포제

[0170]

[0171] 표 5에 제시된 제제 1을 캔 내부 시험, 푸어-아웃 시험 및 연신 시험에 대해 사용하였다. 경화제 L-75와 더불어, 총 고체 함량은 약 48%였다.

표 5

알키드 수지 및 레벨링제를 함유하는 투명한 코팅 제제

sn	물질	(g)	%
1	세탈 84 xx-70	8.52	56.2
2	믹스 신너(Mix Thinner)*	6.52	43.0
3	시바 ®EFKA®3033	0.06	0.4
4	소포제 샘플	0.06	0.4
합계		15.16	100.0%

* 믹스 신너: 크실렌: 부틸 아세테이트 = 2:1 (중량)

[0172]

[0173] 랫 다운 시스템을 제제에 따라 제조하였다. 캔 내부 시험에 대해, 랫 다운 40 g을 병 안에 넣고 2분 동안 4000 rpm으로 교반하였다. 푸어-아웃 시험 및 연신 시험은 랫 다운 및 L75를 3:1의 비로 혼합하고, 디스퍼매트(DISPERMAT)에 의해 1분 동안 4000 rpm으로 분산시킨 직후에 수행하였다.

[0174] 제제 2는 푸어-아웃 시험 및 연신 시험에 대해 적합화될 수 있는, 레벨링제를 함유하지 않는 상이한 고체 함량의 알키드 수지 제제이다. 고체 함량이 상이한 제제는 상이한 점도를 야기할 것이다. 통상적으로, 보다 높은 고체 함량에 의해 유도되는 높은 점도는 소포의 어려움을 증가시킬 것이다.

표 6

알키드 수지를 함유하고 레벨링제는 함유하지 않는 투명한 코팅 제제

sn	물질	%
1	3106-x-70	79.3
2	믹스 신너*	20.3
3	T12 (DBTL 12%)	0.2
4	소포제 샘플	0.2

신너 : BA: PMA=9:1

[0175]

[0176]

사용법 1:

[0177]

렛 다운 시스템을 상기 제제에 따라 제조하였고, 2분 동안 2000 rpm으로 디스페르매트에 의해 분산시켰다. 18 시간 이상 후, 렛 다운 시스템을 L75 및 신너 (부틸 아세테이트:PMA = 9:1)와 3:1:2의 비로 1분 동안 1000 rpm으로 혼합하였다. 이후 연신을 폴리에틸렌 투명 필름 및 레네타 흑색/백색 카드에 대해 1회/2회 수행하였다. 레네타 흑색/백색 카드에 대해, 75 um의 나선형 막대를 갖는 자동-도공기에 의해 연신을 행한 다음, 필름 결합 및 광택을 평가하였다. 투명한 폴리에틸렌 필름에 대한 연신은 100 um 나선형 막대의 자동-도공기에 의해 수행하였다. 필름을 1시간 동안 오븐 (60℃)에서 가열한 후, 50 um의 나선형 막대를 갖는 자동-도공기에 의해 투명한 폴리에틸렌 필름에 또다른 연신을 가하였다. 건조시킨 후, 필름 헤이즈 및 결합을 평가하여 샘플의 상용성 및 레벨링을 판단하였다. 코팅의 총 고체 함량은 약 40%였다.

[0178]

사용법 2:

[0179]

렛 다운 시스템을 제제에 따라 제조하였고, 2분 동안 2000 rpm으로 디스페르매트에 의해 분산시켰다. 18시간 이상 후, 렛 다운 시스템을 L75 및 신너와 9:3:1의 비로 혼합하고, 1분 동안 2000 rpm으로 디스페르매트에 의해 분산시켰다. 이어서, 상기 혼합물을 폴리에틸렌 투명 필름에 대한 푸어-아웃 시험에 사용하였다. 건조된 필름 상에 남아있는 기포의 양 및 유형, 및 필름의 투명성은 소포 성능 및 상용성의 정보를 제공할 것이다. 상기 코팅의 총 고체 함량은 약 56%였다.

[0180]

사용법 3:

[0181]

렛 다운 시스템을 제제에 따라 제조하였고, 2분 동안 2000 rpm으로 디스페르매트에 의해 분산시켰다. 18시간 이상 후, 렛 다운 시스템을 L75와 3:1의 비로 혼합하고, 1분 동안 2000 rpm으로 디스페르매트에 의해 분산시켰다. 이어서, 상기 혼합물을 폴리에틸렌 투명 필름에 대한 푸어-아웃 시험에 사용하였다. 건조된 필름 상에 남아있는 기포 및 필름의 투명성은 소포 성능 및 상용성의 정보를 제공할 것이다. 상기 제제의 총 고체 함량은 약 60%였다.

[0182]

제제 3: 합성 지방산 수지를 함유하는 투명한 코팅 제제

표 7

sn	물질	%
1	3755-80	79.3
2	믹스 신너*	20.4
3	T12 (DBTL 12%)	0.1
4	소포제 샘플	0.2
합계		100

* 믹스 신너 : BuOAc: PMA=9:1

[0183]

[0184]

렛 다운 시스템을 상기 제제에 따라 제조하였고, 2분 동안 2000 rpm으로 디스페르매트에 의해 분산시켰다. 18

시간 이상 후, 랫 다운 시스템을 L75 및 신너 (부틸 아세테이트:PMA = 9:1)와 3:1:2의 비로 1분 동안 1000 rpm으로 혼합하였다. 이후, 100 um 나선형 막대의 자동-도공기에 의해 투명한 폴리에틸렌 필름에 연신을 행하였다. 필름을 1시간 동안 오븐 (60℃)에서 가열한 후, 50 um의 나선형 막대를 갖는 자동-도공기에 의해 투명한 폴리에틸렌 필름에 또다른 연신을 가하였다. 건조시킨 후, 필름 헤이즈 및 결함을 평가하여 샘플의 상용성 및 레벨링을 판단하였다.

[0185] 푸어-아웃 시험에 대해, 랫 다운 시스템을 1분 동안 1000 rpm으로 디스페르매트에 의해 분산시켰다. 이어서, 상기 혼합물을 즉시 폴리에틸렌 투명 필름에 대한 푸어-아웃 시험에 사용하였다. 건조된 필름 상에 남아있는 기포의 양 및 유형, 및 필름의 투명성은 소포 성능 및 상용성의 정보를 제공할 것이다.

[0186] **제제 4: 아크릴산 수지를 함유하는 투명한 코팅 제제**

표 8

sn	물질	%
1	7360	79.3
2	믹스 신너*	20.5
3	소포제 샘플	0.2
합계		100

*믹스 신너: BuOAc: PMA=9:1

[0187]

[0188] 사용법 1:

[0189] 랫 다운 시스템을 상기 제제에 따라 제조하였고, 2분 동안 2000 rpm으로 디스페르매트에 의해 분산시켰다. 18 시간 이상 후, 랫 다운 시스템을 L75 및 신너 (부틸 아세테이트:PMA = 9:1)와 3:1:2의 비로 1분 동안 1000 rpm으로 혼합하였다. 이후, 투명한 폴리에틸렌 필름에 대한 연신은 100 um 나선형 막대의 자동-도공기에 의해 행하였다. 필름을 1시간 동안 오븐 (60℃)에서 가열한 후, 50 um의 나선형 막대를 갖는 자동-도공기에 의해 투명한 폴리에틸렌 필름에 또다른 연신을 가하였다. 건조시킨 후, 필름 헤이즈 및 결함을 평가하여 샘플의 상용성 및 레벨링을 판단하였다.

[0190] 푸어-아웃 시험에 대해, 랫 다운 시스템을 1분 동안 1000 rpm으로 디스페르매트에 의해 분산시켰다. 이어서, 상기 혼합물을 즉시 폴리에틸렌 투명 필름에 대한 푸어-아웃 시험에 사용하였다. 건조된 필름 상에 남아있는 기포의 양 및 유형, 및 필름의 투명성은 소포 성능 및 상용성의 정보를 제공할 것이다.

[0191] **제제 5: 알키드 수지를 함유하는 프라이머 제제**

표 9

sn	물질	%
1	3104-x-70	65.5
2	E-4010	0.2
3	F-881-B 벤토나이트	0.4
4	아연 스테아레이트	3
5	탈륨 (1250 메쉬)	1
6	T12	0.2
7	믹스 신너*	29.5
8	소포제 샘플	0.2
합계		100

*믹스 신너: BuOAc: PMA=9:1

[0192]

[0193] 프라이머 랫 다운 시스템을 제제에 따라 제조하였다. 푸어-아웃 시험에 대해, 18시간 이상 후, 랫 다운 시스템을 4:1의 비로 L75와 혼합하고, 1분 동안 1000 rpm으로 디스페르매트에 의해 분산시켰다. 이어서, 상기 혼합물을 폴리에틸렌 투명 필름에 대한 푸어-아웃 시험에 사용하였다. 건조된 필름 상에 남아있는 기포의 양 및 유형은 소포 성능의 정보를 제공할 것이다.

[0194] 연신 시험에 대해, 랫 다운 시스템을 L75 및 신너 (BA:PMA = 9:1)와 4:1:3의 비로 혼합하고, 1분 동안 1000 rpm으로 디스페르매트에 의해 분산시켰다. 이후, 투명한 폴리에틸렌 필름에 대해 연신을 100 um 나선형 막대의 자동-도공기에 의해 행하였다. 필름을 1시간 동안 오븐 (60℃)에서 가열한 후, 50 um의 나선형 막대를 갖는 자동-도공기에 의해 투명한 폴리에틸렌 필름에 또다른 연신을 가하였다. 건조시킨 후, 필름 결함 및 레벨링 성능을 평가하여 샘플의 상용성 및 레벨링을 판단하였다.

[0195] **스크리닝 시험:** 기본적으로, 표 1 및 2의 실시예 1 내지 58의 성능을 제제 1 내지 5에 따라 시험하였다. 대부분의 샘플에 대해, 여전히 높은 소포 효율을 유지하면서 그들의 상용성은 어느 정도 개선된 것으로 관찰되었다. 일반적으로, 몇몇 주요 실시예는 대표적인 소포제로서 취해졌으며, 시험 결과의 일부를 하기 표에 요약하였다.

[0196] **결과:**

[0197] 표 10은 사용법 1로의 제제 2를 이용한 흑색/백색 카드 상의 필름의 광택 결과를 보여준다. 여기서 제시된 실시예 1, 9, 10, 17 및 31의 샘플은 20%의 고체 함량을 갖는다. 샘플이 기준에 비해 높은 광택을 나타낸다는 사실이 명백하다.

표 10

필름의 광택

	비교 중합체 1	실시예 31	실시예 17	실시예 9	실시예 1	실시예 10
20° 흑색	53	68.5	67.3	68.6	66.4	68.9
20° 백색	76.2	79.9	83.5	82.3	81.9	82.9
60° 흑색	86.5	94.1	94.1	94.1	93.7	94.1
60° 백색	92.7	97.2	98.1	98.1	97.9	97.5

[0198]

[0199] 몇몇 주요 샘플의 스크린 결과를 표 11, 12, 13 및 14에 나타냈다. 표 11의 결과는 사용법 1 및 2로의 제제 2를 사용한 경우이고, 표 12, 13 및 14의 결과는 각각 제제 3, 4 및 5를 사용한 경우이다. 실시예 2, 4, 5, 13, 17, 29 및 50의 샘플은 15%의 고체 함량을 갖는다.

표 11

단유성 알키드 수지 제제를 함유하는 투명한 코팅의 스크린 결과

	비교 중합체 1	실시에 2	실시에 4	실시에 5	실시에 13	실시에 17	실시에 29	실시에 50	BYK- 052	AC300
소포 효능 (푸어아웃 시험으로부터)	2	2	4	3	2	3	3	2	1	4
캔 내부의 투명성	5	1	1	1	2	2	1	1	4	3
필름 상의 헤이즈	4	2	1	2	2	2	1	1		3
레벨링	4	2	1	1	2	2	2	2	4	2
표면 품질 (크레이터)	5	1	1	1	3	2	2	2	5	2
광택	4	2	1	1	2	2	2	1	2	2

1: 매우 우수, 5: 불량; 캔 내부의 투명성: 1 - 헤이즈 무; 2 - 약간의 헤이즈; 3 및 4 - 헤이즈; 5 - 불투명

[0200]

표 12

지방산 수지 제제를 함유하는 투명한 코팅의 스크린 결과

	비교 중합체 1	실시에 2	실시에 4	실시에 5	실시에 13	실시에 17	실시에 29	실시에 50	BYK- 052	AC300
소포 효능 (푸어아웃 시험으로부터)	4	2	3	2	2	2	2	2	4	2
캔 내부의 투명성	5	2	1	2	4	3	2	1	5	3
필름 상의 헤이즈	4	2	1	2	2	2	2	1	4	2
표면 품질 (크레이터)	4	2	1	2	2	2	2	2	4	2

1: 매우 우수, 5: 불량; 캔 내부의 투명성: 1 - 헤이즈 무; 2 - 약간의 헤이즈; 3 및 4 - 헤이즈; 5 - 불투명

[0201]

표 13

아크릴산 수지 제제를 함유하는 투명한 코팅의 스크린 결과										
비교	실시에	실시에	실시에	실시에	실시에	실시에	실시에	BYK-	AC300	
중합체 1	2	4	5	13	17	29	50	052		
소포 효능 (푸어아웃 시험으로부터)	1	3	4	2	3	3	2	2	1	2
캔 내부의 투명성	5	3	4	2	3	3	2	1	4	3
필름 상의 헤이즈	2	1	1	2	1	1	1	1	2	2
표면 품질 (크레이터)	4	3	1	2	3	2	3	1	4	2

1: 매우 우수, 5: 불량
캔 내부의 투명성 : 1 - 헤이즈 무; 2 - 약간의 헤이즈; 3 및 4 - 헤이즈; 5 - 불투명

[0202]

표 14

알키드 수지 제제를 함유하는 프라이머 시스템의 스크린 결과										
비교	실시에	실시에	실시에	실시에	실시에	실시에	실시에	BYK	AC300	
중합체 1	2	4	5	13	17	29	50	-052		
소포 효능 (푸어아웃 시험으로부터)	1	3	4	5	3	3	3	3	2	3
표면 품질 (크레이터)	3	2	1	1	1	1	4	1	3	5
레벨링	우수	우수	우수	최상	우수	우수	우수	우수	우수	보통

[0203]

[0204] 명백하게, 다수의 투명한 코팅 및 프라이머 시스템에서의 본 발명의 샘플의 탁월한 성능은 본 발명의 취지 및 샘플이 유리하다는 것을 입증한다.