



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0097721
(43) 공개일자 2017년08월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 69/26 (2006.01) C08G 69/46 (2006.01)
C08G 69/48 (2006.01) C09D 11/102 (2014.01)
C09D 177/06 (2006.01) C09J 177/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 69/26 (2013.01)
C08G 69/46 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7019919
(22) 출원일자(국제) 2015년12월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년07월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/065543
(87) 국제공개번호 WO 2016/100201
국제공개일자 2016년06월23일
(30) 우선권주장
62/093,503 2014년12월18일 미국(US)

(71) 출원인
루브리졸 어드밴스드 머티어리얼스, 인코포레이티드
미국 오하이오 클리브랜드 브랙스빌 로드 9911 (우:44141-3247)
(72) 발명자
파제르스키, 안토니 디.
미국 오하이오 클리브랜드 브랙스빌 로드 9911 (우:44141-3247) 루브리졸 어드밴스드 머티어리얼스, 인코포레이티드
에르도디, 가버
미국 오하이오 클리브랜드 브랙스빌 로드 9911 (우:44141-3247) 루브리졸 어드밴스드 머티어리얼스, 인코포레이티드
포라마디, 나세르
미국 오하이오 클리브랜드 브랙스빌 로드 9911 (우:44141-3247) 루브리졸 어드밴스드 머티어리얼스, 인코포레이티드
(74) 대리인
특허법인 남앤드남

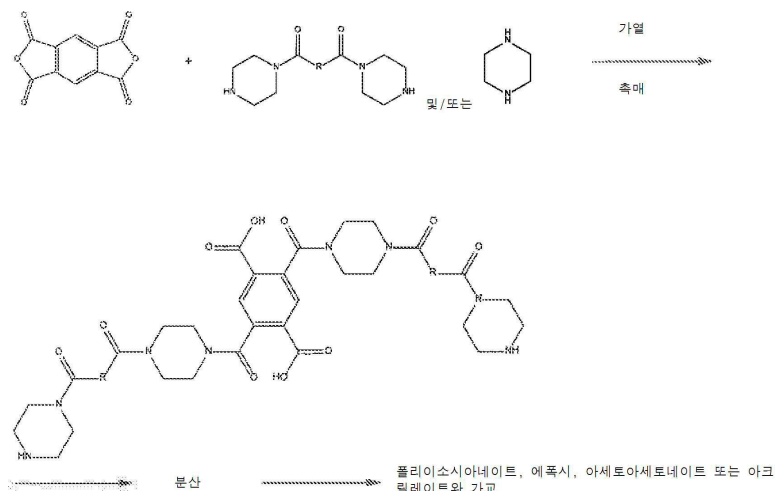
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 물 분산 가능한 폴리아미드 빌딩 블록

(57) 요약

본 발명은 카르복실산기를 갖는 물 분산 가능한 폴리아미드에 관한 것이다. 이들은 카르복실산기의 일부가 잔류하고 물에서의 분산을 촉진할 수 있는 반응 조건하에 폴리카르복실산 또는 이의 무수물을 아민 함유 모노머 또는 아미드 말단화된 폴리아미드와 반응시킴에 의해 제조된다. 분산 후 이러한 폴리아미드는 고분자량 폴리머로 사슬 연장될 수 있거나 이소시아네이트, 에폭시, 비닐, 아세토아세토네이트, 또는 실란올기와 같은 반응성기로 말단 작용기화될 수 있다. 이러한 폴리아미드와 비닐 폴리머의 복합물 및 하이브리드가 또는 기재되고 청구된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 69/48 (2013.01)

C09D 11/102 (2013.01)

C09D 177/06 (2013.01)

C09J 177/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 하나의 폴리카르복실산 및/또는 이의 무수물과 1차 또는 2차 아민기를 갖는 적어도 하나의 아민 모노머 또는 아민 말단화된 폴리아미드의 폴리아미드 축합 반응 생성물을 포함하는 물 분산 가능한 폴리아미드로서, 상기 폴리아미드 반응 생성물이 약 1 내지 약 100 mg KOH/폴리아미드 그램의 상기 적어도 하나의 폴리카르복실산으로부터 유래된 적정 가능한 산 함량을 갖는, 물 분산 가능한 폴리아미드.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 적정 가능한 산 함량이 약 10 내지 약 60 mgKOH/그램인 물 분산 가능한 폴리아미드.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 물 분산 가능한 폴리아미드가 약 500 내지 약 50,000 g/몰(바람직하게는 상기 폴리아미드가 아미드 형성을 위한 3차 아민 축매의 존재하에 형성되었다)의 수평균 분자량을 갖는 물 분산 가능한 폴리아미드.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 물 분산 가능한 폴리아미드가 약 500 내지 약 30,000 g/몰의 수평균 분자량을 갖는 물 분산 가능한 폴리아미드.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 아민 모노머가 상기 폴리카르복실산 또는 이의 무수물과 반응하고 상기 아민 모노머가 2개 이상의 1차 또는 2차 아민기를 갖는 폴리아민을 포함하는 물 분산 가능한 폴리아미드.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 물 분산 가능한 폴리아미드가 분산 전 또는 분산 동안 수 상에서 7 초과의 pH로 중화되는 물 분산 가능한 폴리아미드.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리카르복실산 또는 이의 무수물과 적어도 하나의 아민 모노머 또는 상기 아민 말단화된 폴리아미드의 반응으로부터 형성된 상기 폴리아미드가 말단 1차 또는 2차 아민기를 갖는 물 분산 가능한 폴리아미드.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 1차 또는 2차 말단 아민기의 적어도 50 몰%가 2차 아민기인 물 분산 가능한 폴리아미드.

청구항 9

제 7항 또는 제 8항에 있어서, 또 다른 종과 추가로 반응하여 아민 말단기 또는 기들을 이소시아네이트 말단기, 에폭시 말단기, 비닐 말단기, 실란 말단기 또는 아세토아세토노에이트 말단기로 전환시키는 물 분산 가능한 폴리아미드.

청구항 10

a) 수성 연속 상,

b) 적어도 하나의 폴리카르복실산 및/또는 이의 무수물과 1차 또는 2차 아민기를 갖는 적어도 하나의 아민 모노

며 또는 아민 말단화된 폴리아미드의 폴리아미드 축합 반응 생성물로서, 상기 폴리아미드 반응 생성물이 약 1 내지 약 100 mg KOH/폴리아미드 그램의 상기 적어도 하나의 폴리카르복실산으로부터 유래된 적정 가능한 산 함량을 갖는, 폴리아미드 축합 반응 생성물을 포함하고,

c) 상기 폴리아미드 축합 반응 생성물이 물에서 분산 가능함을 특징으로 하고, 물과 혼합시 물에서 콜로이드적으로 안정한 폴리아미드의 분산물을 형성하는, 물 중의 폴리아미드 분산물.

청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 폴리아미드 축합 반응 생성물이 약 500 내지 약 50,000 g/몰의 분자량을 갖고 적어도 하나의 1차 또는 2차 아민기를 갖는 상기 아민 모노머와 반응한 상기 폴리카르복실산 및/또는 이의 무수물로부터 유래된 적어도 2개의 아미드 결합을 갖는 폴리아미드 분산물.

청구항 12

제 10항 또는 제 11항에 있어서, 상기 폴리아미드 반응 생성물이 적어도 하나의 추출 가능한(abstractble) H를 갖는 적어도 하나의 아민 말단기를 포함하는 폴리아미드 분산물.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 폴리아미드 반응 생성물이 물에 분산 후 물 중의 폴리아미드의 상기 분산물의 아민 말단기와 공유 결합을 형성하는 다작용성 반응물과의 반응에 의해 사슬 연장되는 폴리아미드 분산물.

청구항 14

제 13항에 있어서, 상기 다작용성 반응물이 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트인 폴리아미드 분산물.

청구항 15

제 12항에 있어서, 적어도 하나의 말단 아민기를 갖는 상기 폴리아미드 반응 생성물이 상기 아민 말단기를 아민 말단기와 공유 결합을 형성할 수 있는 반응물과 반응시킴에 의해 이소시아네이트, 에폭시, 아세토아세토네이트, 또는 비닐 말단기로 추가로 작용기화되고, 상기 반응물이 또한 추가적인 이소시아네이트, 에폭시, 실란(예컨대, 알콕시 실란) 아세토아세토네이트, 또는 비닐 작용기를 지니는(및 선택적으로 상기 분산물은 에틸렌계 불포화된 모노머로부터의 하나 이상의 에틸렌계 불포화된 모노머 또는 폴리머를 포함하고, 예컨대 때때로 하이브리드로서 언급되는 폴리아미드 및 자유 라디칼 중합된 폴리머의 블렌드이다) 폴리아미드 분산물.

청구항 16

- 적어도 하나의 폴리카르복실산 및/또는 이의 무수물을 1차 또는 2차 아민기를 갖는 적어도 하나의 아민 모노머 또는 아민 말단화된 폴리아미드와 반응시켜 폴리아미드 당 평균 적어도 2개의 폴리아미드 결합을 갖고 추출 가능한 H를 갖는 평균 적어도 1개의 말단 아민기를 갖는 폴리아미드 반응 생성물을 형성하고,
- 생성된 분자가 폴리아미드의 그램 당 약 1 내지 약 60 mgKOH의 상기 폴리카르복실산 및/또는 이의 무수물로부터 유래된 적정 가능한 산 함량을 갖도록 카르복실산기 및 아민기의 비율을 조절하고,
- 상기 산 함량이 염 형태가 아닌 경우, 이를 염 형태로 전환시키고,
- 상기 폴리아미드 반응 생성물을 수성 매질에 분산시켜 물에서 콜로이드적으로 안정한 폴리아미드의 분산물을 형성하는 것을 포함하는 물 분산 가능한 폴리아미드 빌딩 블록을 형성하는 방법.

청구항 17

제 16항에 있어서, 상기 폴리아미드 반응 생성물이 폴리아미드 분자 당 평균 적어도 1.8개의 말단 1차 또는 2차 아민기(바람직하게는 폴리아미드 분자 당 적어도 1.8개의 말단 2차 아민기)를 갖는 방법.

청구항 18

제 16항 또는 제 17항에 있어서, 상기 말단 1차 또는 2차 아민기를 상기 분산 단계 후 2개 이상의 상이한 아민 말단기와 공유 결합을 형성할 수 있는 다작용성 반응물과 반응시킴에 의해 이들을 사슬 연장시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 19

제 18항에 있어서, 상기 반응물이 폴리이소시아네이트(선택적으로 상기 폴리아미드에 반응성 희석제로서 에틸렌계 불포화된 모노머를 포함하고(물에서의 분산 전 또는 후) 그 후 상기 에틸렌계 불포화된 모노머를 중합시켜 폴리아미드 및 에틸렌계 불포화된 모노머(들)로부터의 폴리머의 하이브리드 폴리머를 형성한다)인 방법.

청구항 20

제 16항 또는 제 17항에 있어서, 적어도 하나의 1차 또는 2차 말단 아민기를 갖는 상기 폴리아미드 반응 생성물이, 폴리아미드 형성 반응 후 및 물에서의 분산 전 또는 후, 상기 말단 1차 또는 2차 아민기를 상기 1차 또는 2차 아민기와 공유 결합을 형성할 수 있는 반응성 기를 갖고 추가적인 이소시아네이트 반응성 기, 에폭시기, 실란(예컨대, 알콕시 실란), 아세토아세토네이트기, 또는 비닐기를 지니는 반응물과 반응시킴에 의해 작용기화되는 방법.

청구항 21

제 16항 내지 제 20항 중 어느 한 항의 반응 생성물.

청구항 22

제 21항에 있어서, 코팅, 잉크, 또는 접착제에 이용되는 반응 생성물.

청구항 23

제 10항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 있어서, 코팅, 잉크, 또는 접착제에 이용되는 폴리아미드 분산물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

발명의 분야

[0002]

본 발명은 물 분산 가능한 폴리아미드가 되도록 염화될 수 있는 카르복실산기를 함유한 폴리아미드 세그먼트를 지닌 폴리우레탄/우레아 폴리머의 수성 분산물에 관한 것이다. 바람직하게는, 이러한 폴리아미드는 많은 N-알킬화된 폴리아미드 세그먼트를 함유한다. 폴리카르복실산 모노머는 카르복실산기의 일부가 폴리아미드로 전환되지 않도록 하는 시간 및 온도의 온화한 반응 조건하에 아민 말단화된 폴리아미드와 반응한다. 이 방법에 의해 분산 카르복실산기를 폴리아미드 세그먼트 내로 혼입시키는 것은 2차 카르복실산을 함유하는 폴리이소시아네이트 반응성 폴리올의 혼입보다 오히려 폴리머에 에스테르 결합이 없게 하고 물 분산 가능한 프리폴리머를 제조하기 위한 폴리이소시아네이트에 대한 필요를 없앤다. 폴리아미드는 우수한 내용매성, 우수한 탄성 성질, UV 방사선에 대한 내성, 가수분해 내성 등을 제공할 수 있다.

배경 기술

[0003]

발명의 배경

[0004]

1994년 5월 4일에 공개된 BASF의 EP 595281(A2)호는 자동차 클리어코트(clearcoat) 및 베이스코트(basecoat) 시스템에 사용하기 위한 물 분산 가능한 이온성 및 비이온성 폴리아미드 개질된 폴리우레탄을 교시하고 있다. AU의 대응 공보는 AU 4903693호이다.

[0005]

1994년 5월 4일에 공개되고 AU-B-49162/93호를 기초로 하여 해석된 BASF의 EP 595286(A1)호는 자동차 클리어코트 및 베이스코트에 사용하기 위한 용매계(solvent borne) 폴리아미드 개질된 폴리우레탄 수지를 교시하고 있다.

[0006]

문헌["Novel Poly(urethane-amide)s from polyurethane Prepolymer and Reactive Polyamides. Preparation and Properties", Polymer Journal, Vol. 34, No. 6, pp 455-460(2002)]은, 페놀로 말단 캡핑된 이소시아네이트기를 지니는 폴리우레탄 프리폴리머와 반응한, 골격내 지방족 하이드록실기를 함유하는 가용성 폴리아미드를 기재하고 있다. 폴리아미드와 프리폴리머는 함께 혼합되고 유리 기판 상에 캐스팅(casting)된다. 캐스트 필름(cast film)은 열로 처리되어 페놀을 방출시켜서, 이소시아네이트를 비블록화시키고, 이어서, 그러한 이소시아

네이트가 폴리아미드의 하이드록실기와 반응한다.

- [0007] Acushnet Company에 양도된 US 7,276,570호는 골프 장비, 예컨대, 복수의 결합된 음이온성 부분을 지니는 적어도 하나의 폴리머를 포함하는 열가소성, 열경화성, 캐스터블(castable), 또는 분쇄 가능한 엘라스토머 조성물(elastomer composition)을 포함한 골프 공을 위한 조성물을 개시하고 있다. 그러한 조성물은 골프 공 구성의 일부로서 사용될 수 있다.
- [0008] Novartis Pharma GmbH의 W02006/053777 A1호는 콘택트 렌즈의 구성성분으로서 사용될 수 있는 수용성 프리폴리머를 제공하기 위해서 사용될 수 있는 폴리아미드 프리폴리머를 함유한 가교 가능한 폴리(옥시알킬렌)을 개시하고 있다.
- [0009] 2006년 3월 2일에 공개된 US 2006/0047083 A1호는 ABA 유형의 트리블록 열가소성 폴리머로서, A 블록은 경질 세그먼트, 예컨대, 우레탄, 우레아, 우레탄-우레아, 또는 아미드 유형 세그먼트이고, B 블록은 연질 세그먼트, 예컨대, 지방족 폴리에테르, 지방족 폴리에스테르, 폴리(디메틸실록산), 폴리알칸 및 이들의 코폴리머인 트리블록 열가소성 폴리머를 개시하고 있다.
- [0010] Bayer의 US2008/081870 A1호(EP 190577(A2)호에 상응함)는 카르복실 아미드 함유 반복 단위를 지니는 폴리우레탄-폴리우레아 반복 단위를 포함하는 사이즈 조성물(size composition)을 기재하고 있다. 골격은 0.75 내지 10 중량%의 C(O)-NH기를 함유한다. 그러한 조성물은 나일론 조성물에 사용되는 유리 섬유에 대한 사이징제(sizing)로서 사용된다.
- [0011] BASF의 US 5,610,224호(EP059581호에 상응함)는 코팅 조성물에 사용하기 위한 이온성 및 비이온성 폴리아미드 개질된 폴리우레탄 폴리머, 이의 형성 방법, 및 이들 폴리머를 함유하는 코팅 조성물을 개시하고 있다.
- [0012] Arizona Chemical Company에 양도된 US 2008/0223519 A1호(W02008/070762A1호에 상응함)는 폴리아미드 폴리올 및 폴리우레탄, 이의 제조 및 사용 방법 및 그로부터 제조된 생성물을 개시하고 있다. 이러한 공보는 폴리머 및 비-폴리머 디아민과 디카르복실산 및 하이드록시 치환된 카르복실산의 반응 생성물을 개시하고 있다. 이러한 공보는 또한 폴리아미드와 디이소시아네이트의 반응을 개시하고 있다.
- [0013] 문헌["Polyurethane-Amide Hybrid Dispersions", Journal of Polymer Engineering, Vol. 29, Nos. 1-3, pp 63-78, 2009]은, 프리폴리머를 다양한 디카르복실산으로 사슬 연장시킴으로써 제조되는, 경질 세그먼트에 아미드기를 지닌 수성 폴리우레탄을 기재하고 있다. 수분 팽윤 및 접착력과 함께 캐스트 필름의 입자 크기, 기계적 및 동적 기계적 성질이 연구되었다.
- [0014] 발명의 명칭이 "Aqueous Polyamide Resin Dispersion, Method for Producing the Same, and Laminate"인 W02011/052707 A1호는 라미네이트(laminate)를 위한 용매 분산 가능한 폴리아미드의 제조를 개시하고 있다.
- [0015] E. I. Du Pont de Nemours and Company의 US 2011/0124799 A1호는 가교된 폴리우레탄을 함유하며 추가의 반응성 성분을 더 함유하는 직물용 잉크젯 잉크를 기재하고 있다.
- [0016] EP 449419 A1호는 1차 아미노알콜을 산 말단화된 폴리아미드에테르와 반응시켜 하이드록실 말단화된 폴리머를 생성시킴을 기재하고 있다.
- [0017] W02014/126741호는 폴리우레탄 분산물 보다 우수한 성질을 갖는 물 중 폴리아미드 분산물을 기재하고 있다. 이들은 모노머를 함유하는 2차 아민을 이용하여 반복 단위 사이에 삼차 아미드 결합을 발생시킨다. 이들은 프리폴리머 내에서 음이온성, 양이온성, 또는 비이온성 분산 모이어티를 이용할 수 있다.

발명의 내용

- [0018] 발명의 개요
- [0019] 본 발명은 하나 이상의 폴리아미드 세그먼트를 포함하는 수성 매질에서 분산물을 제조하는데 유용한 물 분산 가능한 폴리아미드에 관한 것이다. 조성물은 물리적 블렌드로서 소량의 다른 폴리머 및 물질을 함유할 수 있거나, 여기에서 다른 폴리머 또는 물질은 폴리아미드 세그먼트내로 공동-반응된다. 폴리아미드는 소정 비율의 카르복실산기가 카르복실산기로서 유지되고 아미드 결합으로 전환되지 않는 반응 조건하에 폴리아미드 또는 폴리아미드를 제조하기 위한 모노머를 폴리카르복실산(지방족 및/또는 방향족)과 반응시킴에 의해 물 분산 가능해진다. 물 분산 가능한 폴리아미드는 또한 폴리아미드 프리폴리머 또는 단순히 프리폴리머로서 언급될 것이다. 잔여 카르복실산기는 다양한 염기(전형적으로 저분자량 염기, 예컨대 KOH, NaOH, 및 아민, 예컨대 암모늄 하이드록사이드 또는 트리에탄올 아민)로 염화되어 폴리아미드를 물에 분산시키는 이들의 능력을 향상시킬 수 있다. 바람직

하계는, 잔여 카르복실산기는 폴리아미드 프리폴리머의 측정된 산가(acid number)가 약 1 내지 약 60 또는 100 mgKOH/폴리아미드 g, 보다 바람직하게는 약 10 내지 약 35, 60 또는 100 mgKOH/폴리아미드 g이 되도록 하는 농도로 존재한다. 용어 폴리아미드 올리고머는 2개 이상의 아미드 결합을 갖는 올리고머를 나타내거나, 때때로 아미드 결합의 양이 명시될 것이다.

[0020] 한 구체예에서, 폴리아미드 프리폴리머는 물 중에 콜로이드 모양으로 분산되며, 아민 말단화된 폴리아미드 올리고머 또는 아민 말단화된 모노머와 폴리카르복실산 또는 폴리카르복실산의 부분 또는 완전 무수물의 반응 생성물이다. 바람직한 구체예에서, 콜로이드 입자는 이들의 크기를 특징으로 하며, 폴리아미드는 이의 조성을 추가로 특징으로 한다. 소량의 양립성 용매 또는 에틸렌계 불포화 모노머(예컨대, 자유 라디칼 중합가능한 모노머, 예컨대, 아크릴 모노머)가 프리폴리머 점도를 저하시키는데 사용되어 물 중의 분산을 촉진할 수 있다(가소제로서 작용).

[0021] 바람직한 구체예에서, 폴리아미드 프리폴리머는, 그 산가를 생성하는 명시된 양의 카르복실산 외에, 적어도 하나의 말단 아민기 및 바람직하게는 하나를 초과하는 말단 아민기, 예컨대 프리폴리머 당 약 2개의 말단 아민기를 지닐 것이다. 따라서, 카르복실산기를 분산체로서 이용하여 프리폴리머를 물에 분산시킨 후, 아민 말단기(들)는 폴리아미드 프리폴리머를 고분자량으로 사슬 연장시키는 추가의 화학 종과 반응할 수 있다. 대안적으로, 아민 말단기(들)는 화학 종과 반응하여(물에 분산되기 전 또는 후) 말단 작용기를 에폭시, 이소시아네이트, 실란, 아세토아세토네이트, 또는 비닐기로 전환시킬 수 있다. 물에 분산되기 전 또는 후에 전환시킬지 여부에 대한 결정은 말단 작용기화 반응이 수 상의 존재하에 빠르고 경제적으로 달성될 수 있는지 여부에 의해 영향을 받는다.

[0022] 도면의 간단한 설명

[0023] 도 1-3은 본 개시 내용의 폴리아미드 빌딩 블록이 제조될 수 있는 방법에 대한 화학식 및 흐름 다이어그램을 예시한다. 도 1-3에 폴리아미드 빌딩 블록이 피로멜리트산 이무수물로서 예시되었으나, 폴리아미드 구성성분은 나중에 설명되는 임의의 지방족, 방향족, 또는 올리고머 폴리아미드 또는 폴리-무수물 구성성분일 수 있다.

[0024] 발명의 상세한 설명

[0025] 정의: 본 발명자들은 1) 모노머(들)가 모노머 또는 모노머들을 의미하거나(메트)아크릴레이트가 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트를 의미하도록 무언가가 선택적으로 존재함을 명시하거나, 2) 종전에 언급된 용어에 단서를 달거나 규정하거나, 3) 더 좁은 구체예를 기록하기 위해 괄호를 사용할 것이다.

[0026] 본 개시 내용의 폴리아미드/우레탄 폴리머 및 프리폴리머는 폴리아미드 세그먼트를 프리폴리머로서 활용하고 분산물 형성 후 아미드 세그먼트를 사슬 연장시킨 폴리아미드 분산물 용어의 확장이다. 분산된 폴리아미드는 또한 분산 후 다른 기로 추가로 작용기화될 수 있다.

[0027] 따라서, 폴리아미드 세그먼트로부터 제조된 폴리머는 우수한 내용매성을 가질 수 있다. 용매는 팽윤에 의해 폴리머를 변형시켜 폴리머 또는 폴리머로부터의 일부의 조기 실패를 초래할 수 있다. 용매는 코팅이 팽윤되게 하여 둘 사이의 계면에서 기재로부터 박리를 초래할 수 있다. 폴리머로의 폴리아미드 첨가는 폴리아미드와 유사하거나 양립가능한 표면을 갖는 기재에 대한 접착성을 증가시킬 수 있다.

[0028] 바람직한 구체예에서, 폴리아미드 프리폴리머는, 그 산가를 생성하는 명시된 양의 카르복실산 외에, 적어도 하나의 말단 아민기 및 바람직하게는 하나를 초과하는 말단 아민기, 예컨대 프리폴리머 당 약 2개의 말단 아민기를 지닐 것이다. 따라서, 카르복실산기를 분산체로서 이용하여 프리폴리머를 물에 분산시킨 후, 아민 말단기(들)는 폴리아미드 프리폴리머를 고분자량으로 사슬 연장시키는 추가의 화학 종과 반응할 수 있다. 한 구체예에서, 폴리아미드 프리폴리머는 아민 말단기와 반응할 수 있고 또 다른 구체예에서 폴리아미드 프리폴리머는 아민 말단기와 반응하여 폴리아미드를 사슬 연장시킬 수 있다. 대안적으로, 아민 말단기(들)는 화학 종과 반응하여(물에 분산되기 전 또는 후) 말단 작용기를 에폭시, 이소시아네이트, 실란(예컨대, 모노, 디, 트리, 또는 테트라 알콕시실란), 아세토아세토네이트, 또는 비닐기로 전환시킬 수 있다. 물에 분산되기 전 또는 후에 전환시킬지 여부에 대한 결정은 말단 작용기화 반응이 수 상의 존재하에 빠르고 경제적으로 달성될 수 있는지 여부에 의해 영향을 받는다.

[0029] 폴리아미드 기술을 이용하여, 산 기를 분산시키는 것은 산 함유 중 상의 하이드록실기와 폴리아미드 프리폴리머의 반응을 통해 일반적으로 통합되었다. 반응성 아민기를 이용한 현행 폴리아미드 기술을 이용하여, 아민기는 폴리아미드 프리폴리머 반응물에 대한 요구를 없앤다. 폴리카르복실산 중은 아민 말단기와 직접 반응할 수 있다. 폴리카르복실산으로부터의 카르복실산기 중 하나가 반응하지 않고 남아 있는 경우, 카르복실산 작용기는 폴리아미드에

대한 분산 기가 될 수 있다. 트리카르복실산이 이용되는 경우, 폴리아미드는 폴리카르복실산의 왼쪽에 결합할 수 있고, 두 번째 폴리아미드는 폴리카르복실산의 오른쪽에 결합하여, 어느 출발 폴리아미드의 분자량의 거의 2 배인 분산 기를 폴리아미드의 중심 근처에 생성할 수 있다. 대안적으로, 분자의 한 말단 근처에 카르복실산 분산 기를 갖는 폴리아미드를 생성하기 위해 왼쪽에 폴리아미드 및 오른쪽에 디아민을 이용할 수 있었다.

[0030] 요망되는 산기(분산 기의 정확한 수)를 달성하기 위해, 일반적으로 먼저 디카르복실산을 디아민과 적당한 비율로 반응시키거나, 아미노카르복실산(또는 락탐)을 그 자신과 비교적 고온에서 반응시켜 폴리아미드 결합을 형성 시킴에 의해 요망되는 분자량의 폴리아미드 세그먼트를 제조할 것이다. 하나의 카르복실산기 및 하나의 아민기를 지닌 반응물(예컨대, 아미노카르복실산 또는 락탐으로부터 폴리아미드 형성)을 이용했을 때, 임의의 말단 산기를 아민 말단기로 전환시키기 위해 일부 디아민을 첨가할 수 있었다. 전형적으로, 산 기가 이용되는 경우 반응을 완성시키기 위해 물 분자를 제거할 것이다. 아미드 결합을 형성하기 위한 무수물 또는 이무수물과 아민의 반응은 비교적 저온(예컨대, 70°C 미만)에서 수행될 수 있는 한편 아미드 결합으로 카르복실산과 아민기를 반응시키는 것은 전형적으로 물을 제거하기 위해 100°C 초과에서 실행되는 것으로 인지된다. 요망되는 분자량 및 말단기를 얻기 위해 아미드 형성 반응물의 화학량론을 조정하는 방법은 당 분야에 잘 알려져 있다. 샘플을 취하고 잔여 카르복실산기를 적정함에 의해 카르복실산기의 반응 정도를 모니터링할 수 있었다. 이러한 폴리아미드 형성 반응의 거의 끝에, 요망되는 경우, 정확한 양의 추가적인 폴리카르복실산을 첨가하고 폴리카르복실산의 카르복실산기 중 하나 또는 2개를 폴리아미드의 아민기와 반응시켜 폴리카르복실산을 폴리아미드에 결합시킬 수 있었다. 다시, 아미드 형성 반응 온도 미만으로 반응물을 냉각시킴으로써 잔여 카르복실산기(즉, 아미드 결합으로 전환되지 않은 것들)가 보존될 수 있다.

[0031] 일반적으로, 폴리아미드를 형성하기 위한 모노머는 이작용성일 것이다(예컨대, 디카르복실산 및 디아민, 아미노카르복실산, 또는 락탐). 폴리산은 일반적으로 트리카르복실산이거나 더 고급 카르복실산 작용기일 것이다. 폴리카르복실산의 산 기 중 일부는 디카르복실산 형태의 무수물로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 폴리아미드에 이용된 대부분의 아민 작용기는 2차 아미드기일 것이다(어느 한 디-탄화수소 치환된 아민 또는 사이클릭 아민(피페라진처럼)). 1차 아민과 2차 아민의 블렌드를 이용하는 경우, 1차 아민은 2차 아민보다 먼저 반응하는 경향이 있을 것이다. 1차 아민은 충분한 카르복실산기가 존재하고 5 또는 6원 고리를 형성할 가능성이 있는 경우 이미드 구조를 형성할 수 있다. 이후 설명되는 바와 같이 2차 아민기가 본 개시 내용에서 바람직하다.

[0032] 폴리아미드를 분산시키기 위한 카르복실산기를 제공하는데 이용되는 폴리카르복실산은 지방족, 방향족(또는 방향족 및 지방족 세그먼트의 조합을 지님) 또는 올리고머일 수 있다. 일반적으로, 저분자량인 경우, 이들은 약 3 내지 약 30개 탄소 원자 및 보다 바람직하게는 약 5 내지 약 25개 탄소 원자를 갖는다. 이들이 올리고머인 경우, 이들은 최대 6000, 5000, 또는 4000 g/몰의 수평균 분자량일 수 있다. 폴리카르복실산은 바람직하게는 적어도 2개의 카르복실산을 갖고 더욱 바람직하게는 적어도 3개의 카르복실산기를 갖는다. 폴리카르복실산이 무수물 형태인 경우, 이는 저온에서 아미드 결합을 형성하기 위한 폴리카르복실산과 아민기의 반응을 촉진한다(예컨대, 산 기에 대해 100°C 초과라기보다 70°C 미만). 적합한 비-방향족 폴리카르복실산의 예는 아가르산, 시트르산(2-하이드록시-1,2,3,-프로판트리카르복실산), 1,3,5-사이클로헥산네트릭(cyclohexanetric) 카르복실산, 1,2,3-프로판트리카르복실산(트리카르발릴산), 1-프로판-1,2,3-트리카르복실산, N-[1,2-디카르복시에틸]-L-아스파르트산, 1,2,5-펜탄트리카르복실산, 1,3,5-펜탄트리카르복실산, 3-부텐-1,2,3-트리카르복실산, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산, 에틸렌디아민 테트라아세트산(EDTA), 에틸렌디아민 테트라프로피온산, N,N'-에틸렌 디-(L-아스파르트산), 또는 이의 혼합물, 또는 이의 무수물을 포함한다. 방향족 폴리카르복실산의 예는 1,2,4,5-벤젠테트라카르복실산; 1,2,4,5-벤젠테트라카르복실산 이무수물; 1,2,4-벤젠트리카르복실산 무수물; 및 1,2,4-벤젠트리카르복실산을 포함한다. 올리고머 폴리산 또는 폴리무수물의 예는 말레이이트화된 폴리부타디엔 및 말레이이트화된 트리글리세리드 오일(예컨대, 말레이이트화된 대두, 아마씨, 등 오일)을 포함한다.

[0033] 본 개시 내용의 특히 유용한 특징은 폴리아미드의 말단 작용기를 다른 작용기로 전환시키거나 물에서의 분산 후에 폴리아미드를 사슬 연장시키는 능력이다. 분산 후 사슬 연장의 가능성은 이소시아네이트기와 아민기의 반응 속도가 물과 이소시아네이트기의 반응 속도에 비해 상대적으로 빠르기 때문이다. 따라서, 이러한 유형의 시스템에서 대부분의 폴리이소시아네이트는 물과 반응하여 요망되지 않는 반응 생성물을 제공하지 않고 아민기와 반응하여 요망되는 반응 생성물을 제공한다.

[0034] 따라서, 높은 비율의 폴리아미드 프리폴리머의 말단기가 처음에 아민기인 것이 바람직하다. 따라서, 프리폴리머의 말단기의 적어도 70, 80 또는 90 몰%가 아민 말단기인 것이 바람직하다. 높은 비율의 폴리아미드 프리폴리머상의 말단기가 1차 아민 말단기가 아닌 2차 아민 말단기인 것이 또한 바람직하다. 따라서, 폴리아미드 프리폴리

며 상의 말단기의 적어도 50, 60, 70, 80, 또는 90 몰%는 2차 아민 말단기인 것이 바람직하다.

[0035]

이 지점에서, 종래의 많은 폴리아미드는 높은 용융점의 결정질 폴리아미드, 예컨대, 6-나일론, 6,6-나일론, 6,10-나일론이며, 이는 피상 열가소성 폴리머가 요망되는 경우 100℃ 초과와 매우 높은 온도에서 용융되어 연질 세그먼트로서 기능한다는 점을 설명하는 것이 좋을 것이다. 종래 문헌의 일부에서, 종종 결정질 또는 높은 Tg 폴리아미드 유형인 폴리아미드는 단지 폴리아미드와 양립가능한 기재와의 표면 상호작용을 증가시키기 위해 첨가되었다. 더 낮은 Tg 연질 폴리머를 생성시키기 위해, 낮은 Tg, 폴리에스테르, 폴리에테르 또는 폴리카르보네이트가 폴리아미드 세그먼트에 첨가되어 더 낮은 복합 Tg 탄성 세그먼트를 제공하였다. 기타 종래 문헌에서, 단지 소수개의 폴리아미드 결합만이 폴리머로 삽입되어 폴리머의 극성을 개질시켜 내용매성을 증가시키거나 연화 온도를 상승시켰다.

[0036]

본 특허 출원의 한 목적은 폴리이소시아네이트와의 반응을 통해 열가소성, 선택적으로 탄성 특성을 갖는 코폴리머로 혼입되는 폴리머 세그먼트에서 높은 백분율의 아미드 결합을 사용하여 가수분해로부터의 사슬 절단 및 UV 활성화된 사슬 절단에 대한 저항성을 제공하는 것이다. 폴리머 내의 에스테르 결합을 아미드 결합으로 대체하는 것은 에이징에 대한 물리적 특성이 더 잘 유지된 폴리머를 발생시킬 것으로 기대된다. 따라서, 많은 구체예는 연질 세그먼트에서 반복 단위 사이의 높은 백분율의 전체 결합이 아미드 결합인 연질 세그먼트를 기술할 것이다. 일부 구체예는 반복 단위 사이에 아미드 결합 이외의 일부 결합을 허용할 수 있다. 일부 구체예에서, 폴리아미드 올리고머와 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트기 사이의 결합은 상당 부분의 우레아 결합을 가질 것이다. 우레아 결합은 우레탄 결합보다 더 높은 용융 온도를 가지며, 따라서 더 높은 사용 온도를 제공하는 경향이 있다.

[0037]

낮은 Tg 폴리아미드 연질 세그먼트를 갖도록 하는 통상적인 폴리아미드로부터의 중요한 개질은 폴리아미드 형성에 2차 아민 말단기를 갖는 모노머의 사용이다. 2차 아민 및 카르복실산 유형 기로부터 형성된 아미드 결합은 3차 아미드 결합으로 불린다. 1차 아민은 카르복실산 유형 기와 반응하여 2차 아미드를 형성한다. 2차 아미드의 질소 원자는 근처의 아미드의 카르보닐기와 종종 수소 결합하는 부착된 수소 원자를 갖는다. 분자내 H-결합은 높은 용융점을 갖는 결정화도를 유도하며 사슬 이동성을 감소시키는 가교로서 작용한다. 3차 아미드기를 사용하여, 아미드 결합의 질소상의 수소는 수소 결합과 함께 제거된다. 수소가 부착된 2차 아미드기와 비교하여 하나의 추가적인 알킬기가 부착된 3차 아미드 결합은 폴리머가 대량 폴리머 샘플에 존재하는 경우 주위 아미드기와 비교하여 감소된 극성 상호작용을 갖는다. 감소된 극성 상호작용은 아미드 결합을 포함하는 유리질 또는 결정질 상이 2차 아미드기인 유사한 아미드기보다 낮은 온도에서 용융됨을 의미한다. 2차 아민 반응물, 전구체를 3차 아미드 결합에 공급하는 방식은 아민 함유 모노머의 질소 원자(들)의 알킬기로의 치환이다. 2차 아민 반응물을 얻는 또 다른 방법은 아민의 질소가 고리 구조의 일부인 헤테로시클릭 분자를 사용하는 것이다. 피페라진은 흔한 시클릭 디아민이며, 여기에서 두 질소 원자 모두는 2차 유형이며 헤테로시클릭 고리의 일부이다.

[0038]

폴리아미드 연질 세그먼트의 Tg를 감소시키기 위한 또 다른 개질은 모노머의 최소 개수를 넘어 적어도 하나의 추가적인 모노머를 사용하여 폴리아미드를 형성시키는 것이다. 이렇게 하여, 락탐 중합, 예컨대, N-메틸-도데실 락탐으로부터 형성된 폴리아미드에 있어서, 모노머에 의해 형성된 아미드 결합 사이에(반복 단위 중의) 공간을 변화시키기 위해 중합을 위한 모노머에 추가적인 락탐, 아미노카르복실산, 디아민, 또는 디카르복실산을 포함시킬 것이며, 따라서 폴리아미드에서 아미드 결합 사이의 공간은 백본에 따라 불규칙하며 동일한 물리적 크기를 갖지 않는다. 아미노카르복실산의 중합에 있어서, 아미드 결합 사이의 반복 단위 중의 공간을 변화시키기 위해 중합을 위한 모노머 블렌드에서 추가적인 락탐, 아미노카르복실산, 디아민, 또는 디카르복실산(모노머의 주요 반응성 기 간에 상이한 물리적 길이를 가짐)을 포함시킬 것이다. 모노머 상의 스위칭 말단기는 또한, 극성 아미드 결합의 공간에서 규칙성을 파괴할 수 있어 코폴리머의 유효한 Tg를 저하시킬 수 있다. 따라서, C₆ 아미노 카르복실산 또는 락탐과 C₆ 이산 및 C₆ 디아민의 공-중합은 아미드 결합의 규칙성을 파괴할 수 있는데, 이는 이산 및 디아민 단위가 머리부터 꼬리로의 방향을 꼬리부터 머리로의 방향으로 아미드 결합의 방향을 전환시킬 것이며, 이는 폴리아미드 백본을 따라 아미드 결합의 공간의 균일성을 약간 파괴할 것이기 때문이다. 전형적으로, 이러한 절차를 따를 경우, 폴리아미드에서 주요 모노머로서 사용된 모노머(들)의 아미드 형성 말단기 사이에 원자 수를 증가시키거나 감소시킨 파괴 모노머를 첨가하고자 할 것이다. 또한, 시클릭 구조(예컨대, 피페라진, 시클릭 디아민 모노머로서, 2개의 메틸렌 원자가 고리의 상부 반을 형성하며, 2개의 메틸렌 원자가 고리의 하부 반을 형성함)를 갖는 제 2 파괴 모노머를 사용하여 디아민의 질소 원자 사이에 2개의 메틸렌 원자를 갖는 디아민 모노머와 반응한 이산으로부터 형성된 폴리아미드의 규칙성을 파괴할 수 있다. 또한 Tg를 감소시키기 위해 부피가 큰 측기를 갖는 폴리아미드 형성 모노머를 이용할 수 있었다(이러한 유형의 모노머의 예는 다이머 산을

포함한다).

- [0039] Tg를 감소시켜 결과적으로 폴리아미드의 경도를 감소시키기 위한 공중합 방법의 사용을 나타내기 위한 또 다른 방식은 폴리아미드가 하기 a, b 또는 c에 속함을 특징으로 한다:
- [0040] a) 상기 아미드 결합이 하나 이상의 모노머의 중합으로부터 유래되며 상기 모노머의 90 몰% 초과가 락탐 및 아미노카르복실산 모노머로부터 선택된 모노머를 중합함으로써 유래되는 경우, 상기 폴리아미드는 적어도 2개의 상이한 모노머의 코폴리머로서 규정되며, 이는 상기 모노머가 적어도 2개의 상이한 모노머임을 특징으로 함을 의미하는데, 왜냐하면 이들이 아민 및 카르복실산기 사이에 상이한 공간 길이의 하이드로카르빌 부분을 갖기 때문이며, 여기에서 각각의 상기 적어도 2개의 상이한 모노머는 상기 폴리아미드 중의 총 락탐 및/또는 아미노카르복실산 모노머의 적어도 10%, 더욱 바람직하게는 적어도 20 또는 30%의 몰 농도로 존재하거나,
- [0041] b) 상기 아미드 결합이 2개 이상의 모노머를 중합함으로써 유래되며 상기 모노머의 90 몰% 초과가 디카르복실산 및 디아민 모노머를 중합시킴으로써 유래되는 경우, 상기 폴리아미드는 적어도 3개의 상이한 모노머의 터폴리머로서 규정되거나(상기 아미드 결합이 디카르복실산 및 디아민 모노머의 군으로부터 선택된 적어도 3개의 상이한 모노머로부터 형성됨을 의미하며, 여기에서 상기 적어도 3개의 상이한 모노머는 디카르복실산의 카르복실산기 사이의 상이한 공간 길이 또는 디아민의 아민기 사이의 상이한 공간 길이의 하이드로카르빌 기에 의해 서로 상이함을 특징으로 하며, 각각의 상기 적어도 3개의 상이한 모노머는 상기 폴리아미드에서 총 모노머의 적어도 10 몰%, 더욱 바람직하게는 적어도 20 또는 30 몰%의 농도로 존재함),
- [0042] c) 단, 상기 아미드 결합이, 총 디카르복실산 모노머(들) 및 디아민 모노머(들)가 10 몰% 또는 그 초과, 더욱 바람직하게는 20 또는 30 몰% 또는 그 초과로 존재하고 총 락탐 및 아미노카르복실산 모노머가 10 몰% 또는 그 초과, 더욱 바람직하게는 20 또는 30 몰% 또는 그 초과로 모노머 블렌드에 존재하도록 디카르복실산, 디아민 및 락탐 및/또는 아미노카르복실산 모노머의 조합물을 중합함으로써 유래되는 경우, 추가적인 상이한 모노머에 대해 요구하는 제한이 존재하지 않는다.
- [0043] 본 발명자들은 용어 낮은 Tg, 유리 전이 온도를 사용하지만, 본 발명자들은 대부분의 폴리아미드 세그먼트가 초기에 낮은 분자량을 지니며 저분자량 올리고머의 Tg를 쉽게 측정하는 것이 가능하지 않을 것임을, 예를 들어, 측정된 값이 분자량에 의해 극적으로 영향을 받을 것임을 인지하고 있다. 높은 Tg 폴리머, 예를 들어, 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정된 경우 70, 80, 또는 90°C 초과의 Tg 값을 갖는 폴리머는 저분자량에서도 고형물 또는 겔을 형성하는 성향을 띤다. 따라서, 폴리아미드 올리고머, 텔레킬릭(telechelic) 폴리아미드, 및 심지어 텔레킬릭 폴리아미드 또는 폴리아미드 올리고머로부터의 프리폴리머는 본 명세서에 특정 온도에서의 이들의 점도에 의해 종종 설명된다. 낮은 Tg 폴리아미드 올리고머는 20,000 g/몰 분자량을 초과하는 경우 50, 25, 또는 0°C 미만의 Tg를 가질 그러한 조성물로서 규정될 것이다.
- [0044] 한 구체예에서, 텔레킬릭 프리폴리머는 5 rpm의 환형 디스크 스피닝 하에 브룩필드 환형 디스크 점도계에 의해 측정된, 70°C의 온도에서 100,000 cps 미만, 더욱 바람직하게는 70°C에서 15,000 또는 10,000 cps 미만, 더욱 더 바람직하게는, 60°C에서 100,000 cps 미만, 및 더욱 바람직하게는, 60°C에서 15,000 또는 10,000 cps 미만; 및 더욱 더 바람직하게는, 50°C에서 15,000 또는 10,000 cps 미만의 점도를 가질 것이다. 바람직하게는, 이들 점성물은 용매 또는 가소제 부재의 순수 프리폴리머이다. 점성물의 이러한 유형은 연속 매질에서 미세 소적으로서 프리폴리머의 분산을 조장하여 콜로이드 안정성 분산물을 형성할 것이다. 일부 구체예에서, 텔레킬릭 프리폴리머는 용매 또는 가소제로 희석되어 이러한 범위의 점성물을 달성할 수 있다.
- [0045] 용어 폴리아미드 올리고머는 2개 이상의 아미드 결합을 갖는 올리고머를 지칭하거나, 때때로 아미드 결합의 양이 명시될 것이다. 폴리아미드 올리고머의 아집단은 텔레킬릭 폴리아미드일 것이다. 텔레킬릭 폴리아미드는 단일 화학물질 유형의 2개 작용기, 예를 들어, 2개의 아민 말단기(1차, 2차 또는 혼합을 의미함), 2개의 카르복실 말단기, 2개의 하이드록실 말단기(또한, 1차, 2차 또는 혼합을 의미함), 또는 2개의 이소시아네이트 말단기(지방족, 방향족 또는 혼합을 의미함)를 높은 백분율 또는 명시된 백분율로 지니는 폴리아미드 올리고머일 것이다. 텔레킬릭의 정의를 충족시키는데 선호되는 이작용성 퍼센트에 대한 범위는 더 높거나 더 낮은 작용성과 대조적으로 적어도 70 또는 80, 더욱 바람직하게는 적어도 90 또는 95 몰%의 이작용성인 올리고머이다. 반응성 아민으로 말단화된 텔레킬릭 폴리아미드는 텔레킬릭 폴리아미드 올리고머일 것이며, 여기서 말단기는 두 아민 유형 모두, 즉 1차 또는 2차 및 이의 혼합이며 즉, 3차 아민기는 제외된다.
- [0046] 본 명세서의 많은 올리고머, 텔레킬릭 및 폴리머는 요망되는 모노머(들) 상의 반응성 기의 축합 반응에 의해 제조된다. 반응성 기의 축합 반응은 모노머 사이에 화학 결합을 발생시키는 것으로서 규정될 것이다. 올리고머 또

는 폴리머 내로 혼입되는 모노머의 일부는 특정 모노머로부터의 반복 단위로서 규정될 것이다. 일부 모노머, 예컨대, 아미노카르복실산, 또는 디아민의 한쪽 말단과 반응하는 이산의 한쪽 말단은 모노머가 모노머로부터 폴리머의 반복 단위로 진행될 때 1 분자의 물을 손실하게 된다. 그 밖의 모노머, 예컨대, 락탐, 이소시아네이트, 이소시아네이트와 반응한 아민, 무수물과 반응한 아민, 이소시아네이트와 반응한 하이드록실기 등은 분자의 일부를 환경으로 배출하지 않으며, 대신 생성된 폴리머에 모노머 모두를 보유한다.

[0047] 본 발명자들은 폴리아미드 올리고머를 올리고머 당 대략 2개 이상의 아미드 결합을 갖는, 40,000 또는 50,000 g/몰 미만의 수평균 분자량, 예를 들어, 종종 20,000 또는 30,000 g/몰 미만의 수평균 분자량의 종으로서 규정할 것이다. 이러한 폴리아미드는 500, 1000, 또는 2000 g/몰 초과 수평균 분자량을 가질 것이다. 이들은 약 500 또는 1000 내지 40,000 또는 50,000 g/몰, 보다 바람직하게는 약 1000 또는 2000 내지 약 20,000 또는 30,000 g/몰의 분자량 범위를 가질 것이다. 이후에, 본 발명자들은 다양한 올리고머 중에서 반복 단위 당 평균 1개의 아미드 결합을 제공하는 아미드 결합 또는 모노머의 선호되는 백분율을 규정할 것이다. 폴리아미드 올리고머의 아집단은 텔레킬릭 올리고머일 것이다. 텔레킬릭 폴리아미드는 상기 폴리아미드 올리고머와 동일한 선호 분자량을 갖는다. 용어 텔레킬릭은 일찍이 정의되었다. 다수의 폴리아미드 올리고머 또는 텔레킬릭 폴리아미드는 축합 반응으로 연결되어 일반적으로 100,000 g/몰 초과 폴리머를 형성할 수 있다.

[0048] 일반적으로, 아미드 결합은 카르복실산기와 아민기의 반응 또는 락탐의 고리 개방 중합으로부터 형성되며, 예를 들어, 여기에서 고리 구조의 아미드 결합이 폴리머의 아미드 결합으로 전환된다. 대안적으로, 아미드 결합은 아민을 무수물과 반응시킴에 의해 저온에서 형성될 수 있다. 바람직한 구체예에서, 모노머의 아민기의 많은 부분은 2차 아민기이거나 락탐의 질소는 3차 아미드기이다. 2차 아민기는 아민기가 카르복실산과 반응하여 아미드를 형성할 경우 3차 아미드기를 형성한다. 본 개시 내용의 목적에 있어서, 예를 들어, 락탐에서 아미드의 카르보닐기는 카르복실산기로부터 유래되는 것으로서 간주될 것인데, 왜냐하면 락탐의 아미드 결합이 아미노카르복실산의 카르복실기와 동일한 아미노카르복실산의 아민기의 반응으로부터 형성되기 때문이다. 카르복실산기 및 아민기의 반응으로부터의 아미드 형성은 봉산, 봉산 에스테르, 보란, 아인산, 포스페이트, 포스페이트 에스테르, 아민, 산, 염기, 실리케이트 및 실리세스퀴녹산에 의해 촉매작용될 수 있다. 추가적인 촉매, 조건 등은 문헌, 예컨대, ["Comprehensive Organic Transformations" by Larock]에서 얻을 수 있다.

[0049] 본 개시 내용의 폴리아미드 올리고머 및 텔레킬릭 폴리아미드는, 에스테르 결합, 에테르 결합, 우레탄 결합, 우레아 결합, 등을 형성하는데 사용된 추가적인 모노머가 폴리머의 의도된 용도에 유용하다면 소량의 이러한 결합을 함유할 수 있다. 이는 폴리아미드에 다른 모노머 및 올리고머가 포함되어, 100% 폴리아미드 세그먼트 올리고머로 달성될 수 없으나 요구될 수 있는 특정 특성을 제공하는 것을 허용한다. 때때로, 첨가된 폴리에테르, 폴리에스테르, 또는 폴리카르보네이트는 더욱 연질의, 예를 들어, 더 낮은 Tg 세그먼트를 제공한다. 때때로, 폴리아미드의 카르복실 말단기 또는 1차 또는 2차 아민 말단기를, 축합 중합할 수 있는 다른 작용성 말단기로 전환시키는 것이 바람직하다. 때때로, 락탐의 올리고머 사슬 중합에 대한 개시제가 사용되며, 이는 아미드 결합을 발생시키지 않는다. 때때로 폴리에테르가 폴리아미드의 세그먼트 또는 일부로서 사용되어 생성된 폴리아미드 올리고머의 Tg를 감소시키거나 연질 세그먼트를 제공할 수 있다. 때때로, 예를 들어, 카르복실산 또는 아민 말단기를 갖는 이작용성의 폴리아미드 세그먼트는, 예를 들어, JeffamineTM D230으로부터의 2개의 폴리에테르 말단 세그먼트로 작용기화되어 폴리아미드 올리고머의 Tg를 추가로 저하시키거나 연질 세그먼트를 제공할 수 있으며, 아민 또는 하이드록실 말단기를 갖는 텔레킬릭 폴리아미드를 생성할 수 있다.

[0050] 초반에 지적된 바와 같이, 많은 아미드 형성 모노머는 반복 단위 당 평균 1개의 아미드 결합을 생성한다. 이들은 서로 반응하는 경우의 이산과 디아민, 아미노카르복실산, 및 락탐을 포함한다. 본 발명자가 이들 모노머 또는 이들 모노머로부터의 반복 단위를 언급하는 경우, 본 발명자들은 일반적으로 이들 모노머, 이들의 반복 단위 및 이들의 반응성 등가물을 의미한다(이는 지명된 모노머와 동일한 반복 단위를 생성하는 모노머를 의미함). 이들 반응성 등가물은 이산의 무수물, 이산의 에스테르 등을 포함할 수 있다. 이들 모노머는 또한, 동일한 기에서 다른 모노머와 반응하는 경우, 형성된 반복 단위의 양쪽 말단 모두에서 아미드 결합을 발생시킨다. 따라서, 본 발명자들은 아미드 결합의 몰 백분율 및 아미드 형성 모노머의 중량 백분율 둘 모두를 사용할 것이다. 아미드 형성 모노머는 일반적인 아미드 형성 축합 결합 반응에서 반복 단위 당 평균 1개의 아미드 결합을 형성하는 모노머를 지칭하는데 이용될 것이다.

[0051] 한 구체예에서, 바람직하게는, 폴리아미드 올리고머 또는 텔레킬릭 폴리아미드에서 탄화수소형 결합을 열결하는 헤테로원자 함유 결합의 개수의 바람직하게는, 적어도 10 몰%, 더욱 바람직하게는, 적어도 25, 30, 45, 50, 55, 더욱 바람직하게는 적어도 60, 70, 75, 76, 80, 90, 또는 95 몰%는 아미드 결합임을 특징으로 한다. 헤테로원자

결합은 아마이드, 에스테르, 우레탄, 우레아, 에테르 결합과 같은 결합이며, 여기에서 헤테로원자는 일반적으로 탄화수소(또는 탄소 대 탄소 결합, 예컨대, 탄화수소 결합을 가짐)를 특징으로 하는 올리고머 또는 폴리머의 두 부분을 연결한다. 폴리아미드에서 아마이드 결합의 양이 증가함에 따라, 폴리아미드에서 아마이드 형성 모노머로부터의 반복 단위의 양이 증가한다.

[0052] 한 구체예에서, 폴리아미드 올리고머 또는 텔레킬릭 폴리아미드의 바람직하게는, 적어도 25 중량%, 더욱 바람직하게는, 적어도 30, 40, 50, 더욱 바람직하게는 적어도 60, 70, 80, 90, 또는 95 중량%는 아마이드 형성 모노머로부터의 반복 단위이며, 또한 반복 단위의 양쪽 말단 모두에서 아마이드 결합을 형성하는 모노머로부터의 반복 단위로서 확인된다. 이러한 모노머는 락탐, 아미노카르복실산, 디카르복실산, 디카르복실산의 무수물 및 디아민을 포함한다. 한 구체예에서, 폴리아미드 올리고머 또는 텔레킬릭 폴리아미드의 바람직하게는, 적어도 25 중량%, 더욱 바람직하게는, 적어도 30, 40, 또는 50, 더욱 바람직하게는 적어도 60, 70, 80, 90, 또는 95 중량%는 3차 아마이드 형성 모노머이며, 또한, 반복 단위의 아민 말단에서 3차 아마이드 결합을 형성하는 모노머로부터의 반복 단위로서 확인된다. 이러한 모노머는 3차 아미드기를 갖는 락탐, 2차 아민기를 갖는 아미노카르복실산, 디카르복실산 및 디아민을 포함하며, 여기에서 두 아민 말단기 모두는 2차 아민이다.

[0053] 한 구체예에서, 폴리아미드 올리고머 또는 텔레킬릭 폴리아미드에서 탄화수소형 결합을 연결하는 헤테로원자 함유 결합의 개수의 바람직하게는, 적어도 50, 75, 76, 80, 90, 또는 95 몰 퍼센트는 3차 아마이드 결합임을 특징으로 한다. 한 구체예에서, 폴리아미드 올리고머 또는 텔레킬릭 폴리아민에서 결합의 바람직하게는 적어도 25, 50, 75, 76, 80, 90, 또는 95 몰 퍼센트는 3차 아마이드 결합이다. 초반에 설명된 바와 같이, 3차 아마이드 결합은 락탐과 3차 아미드의 고리 개방 중합 또는 2차 아민과 카르복실산기의 반응으로부터 생성된다.

[0054] **3차 아마이드 결합%의 계산:**

[0055] 총 아마이드 결합 개수의 중 3차 아마이드 결합의 %는 하기 방정식으로 계산되었다:

$$\text{3차 아마이드 결합 \%} = \frac{\sum_{i=1}^n (w_{\text{3차 N},i} \times n_i)}{\sum_{i=1}^n (w_{\text{총 N},i} \times n_i)} \times 100$$

[0056]

[0057] 상기 식에서, n 은 모노머의 개수이며,

[0058] 지수 i 는 특정 모노머를 지칭하며,

[0059] $w_{\text{3차 N}}$ 은 중합에서 3차 아마이드 결합의 일부이거나 이를 형성하는 모노머에서 평균 질소 원자 개수이며(주의: 아민을 형성하는 말단-기는 중합 동안 아미드기를 형성하지 않으며, 이들의 양은 $w_{\text{3차 N}}$ 로부터 제외됨),

[0060] $w_{\text{총 N}}$ 은 중합에서 3차 아마이드 결합의 일부이거나 이를 형성하는 모노머에서 평균 질소 원자 개수이며(주의: 아민을 형성하는 말단-기는 중합 동안 아미드기를 형성하지 않으며, 이들의 양은 $w_{\text{총 N}}$ 로부터 제외됨), n_i 는 지수 i 를 갖는 모노머의 몰 수이다.

[0061] **아미드 결합%의 계산:**

[0062] 모든 헤테로원자 함유 결합(탄화수소 결합을 연결)의 총 수의 아마이드 결합 %는 하기 방정식으로 계산되었다:

$$\text{아미드 결합 \%} = \frac{\sum_{i=1}^n (w_{\text{총 S},i} \times n_i)}{\sum_{i=1}^n (w_{\text{총 S},i} \times n_i)} \times 100$$

[0063]

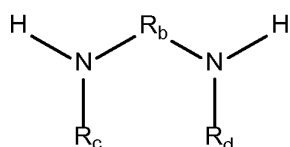
[0064] 상기 식에서, $w_{\text{총 S}}$ 는 모노머에서 헤테로원자 함유 결합(탄화수소 결합을 연결)의 평균 수와 그러한 모노머 중합으로부터 형성되는 헤테로원자 함유 결합(탄화수소 결합을 연결)의 수의 합이다. "탄화수소 결합"은 반복 단위에서 연속 탄소 대 탄소 결합(즉, 질소 또는 산소와 같은 헤테로원자 비함유)으로 형성된 각 반복 단위의 단지 탄화수소 부분이다. 이러한 탄화수소 부분은 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드의 에틸렌 또는 프로필렌 부분; 도데실락탐의 운데실기, 에틸렌디아민의 에틸렌기, 및 아디프산의(CH₂)₄(또는 부틸렌) 기일 것이다.

[0065] 모노머를 형성하는 선호되는 아마이드 또는 3차 아미드는 디카르복실산, 무수물, 이무수물, 디아민, 아미노카르복실산 및 락탐을 포함한다. 디카르복실산의 알킬렌 부분이, 선택적으로, 3 또는 10개 탄소 원자 당 1개 이하의

헤테로원자를 포함하는 2 내지 36개 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 4 내지 36개 탄소 원자의 시클릭, 선형 또는 분지형(선택적으로 방향족 기 포함)의 알킬렌인 디카르복실산이 선호된다(이산은 알킬렌 부분보다 2개 더 많은 탄소를 포함할 것임). 이들은 다이머 지방산(예컨대, 다이머화된 톨유), 수소화된 다이머산, 세바스산, 등을 포함한다. 일반적으로, 본 발명자들은 더 큰 알킬렌기보다 이산을 선호하는데, 이는 일반적으로 더 낮은 Tg 값을 갖는 폴리아미드 반복 단위를 제공하기 때문이다. 일부 구체예에서, 이러한 디카르복실산은 4000, 5000, 또는 6000 g/몰 이하의 수평균 분자량의 올리고머 종일 수 있다. 올리고머 폴리산 또는 폴리무수물의 예는 말레에이트화된 폴리부타디엔 및 말레에이트화된 트리글리세리드 오일(예컨대, 말레에이트화된 대두, 아마씨, 등 오일)을 포함한다.

[0066]

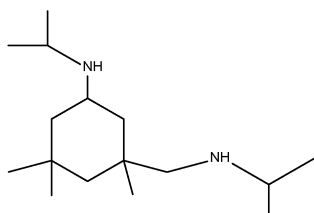
선호되는 디아민은 선택적으로 디아민의 각 3 또는 10개 탄소 원자에 대해 1개의 헤테로원자(2개 질소 원자 제외)를 포함하며, 아민기 중 하나 또는 둘 모두가 2차 아민인 경우, 선택적으로 다양한 시클릭, 방향족 또는 헤테로시클릭 기를 포함하는 60개 이하의 탄소 원자를 갖는 것들을 포함하며, 선호되는 구조식은 하기와 같다:



[0067]

[0068]

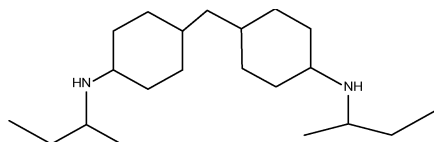
상기 식에서, R_b는 직접 결합이거나 2 내지 36개 탄소 원자 및 더욱 바람직하게는, 2 또는 4 내지 12개 탄소 원자의 선형 또는 분지형(선택적으로, 시클릭, 헤테로시클릭 또는 방향족 부분(들)이거나 이들을 포함함)의 알킬렌기(선택적으로, 디아민의 10개 탄소 원자 당 1 또는 3개 이하의 헤테로원자를 함유함)이며, R_c 및 R_d는, 개별적으로, 1 내지 8개 탄소 원자, 더욱 바람직하게는, 1 또는 2 내지 4개 탄소 원자의 선형 또는 분지형 알킬기이거나, R_c 및 R_d는 함께 연결되어 1 내지 8개 탄소 원자의 단일의 선형 또는 분지형 알킬렌기를 형성하거나, 선택적으로, R_c 및 R_d 중 하나가 R_b에 탄소 원자에서 연결되며, 더욱 바람직하게는, R_c 및 R_d는 1 또는 2 내지 4개 탄소 원자이다. 이러한 디아민은 Albermarle로부터의 Ethacure™ 90(추정상, N,N'-비스(1,2,2-트리메틸프로필)-1,6-헥산디아민); Huntsman으로부터의 Clearlink™ 1000 또는 Jefflink™ 754; N-메틸아미노에탄올; 디하이드록시 말단화된, 하이드록실 및 아민 말단화된 또는 디아민 말단화된 폴리(알킬렌옥사이드)(여기에서, 알킬렌은 2 내지 4개 탄소 원자를 가지며, 분자량은 100 내지 2000임); N,N'-디이소프로필-1,6-헥산디아민; N,N'-디(2차-부틸) 페닐렌디아민; 피페라진; 호모피페라진; 및 메틸-피페라진을 포함한다. Jefflink™ 754는 하기 구조를 가지며,



[0069]

[0070]

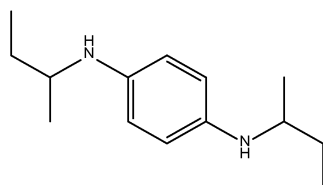
Clearlink™ 1000은 하기 구조를 가지며,



[0071]

[0072]

방향족 기를 갖는 또 다른 디아민은 N,N'-디(2차-부틸) 페닐렌디아민이며, 하기 구조를 참조하라:

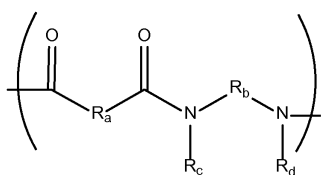


[0073]

[0074] 선호되는 디아민은 두 아민기 모두가 2차 아민인 디아민이다.

[0075] 선호되는 락탐은, 락탐의 질소 상에 치환기 없이, 고리 구조가 총 5 내지 13개 탄소 원자(하나가 카르보닐을 포함하는 경우)를 갖고, 락탐의 질소 상의 치환기(락탐이 3차 아미드인 경우)가 1 내지 8개 탄소 원자의 알킬, 및 더욱 바람직하게는, 1 내지 4개 탄소 원자의 알킬이 되도록, 락탐에 4 내지 12개 탄소 원자의 직쇄 또는 분지된 알킬렌 세그먼트를 포함한다. 도데실 락탐, 알킬 치환된 도데실 락탐, 카프로락탐, 알킬 치환된 카프로락탐, 및 더 큰 알킬렌기를 갖는 그 밖의 락탐이 선호되는 락탐인데, 이들이 더 낮은 Tg 값을 갖는 반복 단위를 제공하기 때문이다. 아미노카르복실산은 락탐과 동일한 수의 탄소 원자를 갖는다. 바람직하게는, 아미노카르복실산의 아민과 카르복실산기 사이의 선형 또는 분지형 알킬렌기의 탄소 원자의 수는 4 내지 12개이며, 아민기의 질소 상의 치환기(2차 아민기인 경우)는 1 내지 8개 탄소 원자, 더욱 바람직하게는, 1 또는 2 내지 4개 탄소 원자를 갖는 알킬기이다. 2차 아민기를 갖는 아미노카르복실산이 선호된다.

[0076] 한 구체예에서, 바람직하게는, 상기 폴리아미드 올리고머 또는 텔레킬릭 폴리아미드의 적어도 50 중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 60, 70, 80 또는 90 중량%는 하기 반복 단위 구조의 이산 및 디아민으로부터의 반복 단위를 포함한다:

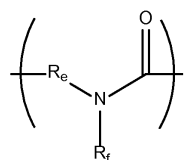


[0077]

[0078] 상기 식에서, R_a는 디카르복실산의 알킬렌 부분이며, 이산의 3 또는 10개 탄소 원자 당 1개 이하의 헤테로원자를 선택적으로 포함하는 2 내지 36개 탄소 원자, 더욱 바람직하게는, 4 내지 36개 탄소 원자의 시클릭, 선형 또는 분지형(선택적으로 방향족기 포함) 알킬렌이며(이산은 알킬렌 부분 보다 2개 더 많은 탄소 원자를 포함할 것임),

[0079] R_b는 직접 결합이거나 2 내지 36 또는 60개 탄소 원자 및 더욱 바람직하게는, 2 또는 4 내지 12개 탄소 원자의 선형 또는 분지형(선택적으로, 시클릭, 헤테로시클릭 또는 방향족 부분(들)이거나 이들을 포함함) 알킬렌기(선택적으로, 10개 탄소 원자 당 1 또는 3개 이하의 헤테로원자를 함유함)이며, R_c 및 R_d는 개별적으로, 1 내지 8개 탄소 원자, 더욱 바람직하게는, 1 또는 2 내지 4개 탄소 원자의 선형 또는 분지형 알킬기이거나, R_c 및 R_d는 함께 연결되어 1 내지 8개 탄소 원자의 단일의 선형 또는 분지형 알킬렌기를 형성하거나 선택적으로, R_c 및 R_d 중 하나가 R_b에 탄소 원자에서 연결되며, 더욱 바람직하게는, R_c 및 R_d는 1 또는 2 내지 4개 탄소 원자의 알킬기이다.

[0080] 한 구체예에서, 상기 폴리아미드 올리고머 또는 텔레킬릭 폴리아미드의 바람직하게는, 적어도 50 중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 60, 70, 80 또는 90 중량%는 하기 구조의 아미노 카르복실산 또는 락탐으로부터의 반복 단위를 포함한다:



[0081]

[0082] 락탐 또는 아미노 카르복실산으로부터 유래된 반복 단위는 올리고머에서 개시제 유형에 따라 다양한 방향으로 존재할 수 있으며, 여기에서 각각의 R_e는 독립적으로 4 내지 12개 탄소 원자의 선형 또는 분지형 알킬렌이며, 각각의 R_f는 독립적으로, 1 내지 8개(더욱 바람직하게는, 1 내지 4개) 탄소 원자의 선형 또는 분지형 알킬이다.

[0083] 상기 기재된 폴리아미드 올리고머 및 텔레킬릭 폴리아미드는 물에서 프리폴리머 분산물을 제조하는데 유용하다. 폴리아미드 프리폴리머의 이러한 분산물은 아민 말단기와 공유 결합을 형성할 수 있는 다작용성 반응물(예컨대, 1차 또는 2차 아민과 반응할 수 있음)과의 반응에 의해 사슬 연장될 수 있다. 이러한 다작용성 반응물은 우레아 결합(폴리우레아 형성)을 형성하기 위한 폴리이소시아네이트, 폴리에폭시드, 폴리아크릴레이트, 폴리아세톤아세토네이트, 비닐 실란(예컨대, 아크릴레이트 실레이트), 또는 사슬 연장된 폴리머를 형성하기 위한 에폭시 실란

일 수 있었다. 폴리이소시아네이트는 분자 당 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 이소시아네이트 함유 종을 언급하기 위해 본 명세서에서 이용될 것이다.

- [0084] 폴리아미드 프리폴리머의 분자량은 프리폴리머의 분산이 이루어진 후 증가할 수 있다(또는 때때로 프리폴리머를 폴리우레아 폴리머로 사슬 연장시킨다고 언급된다).
- [0085] 음이온성, 양이온성, 비이온성, 또는 쌍성이온성 기를 갖는 표면 활성 종과 같은 분산 종은 연속 수성 상에 프리폴리머(또는 폴리머)를 분산시키고자 하는 경우에, 바람직하게는 프리폴리머(또는 폴리머)에 첨가된다. 이들 분산 종은 분산된 상에 콜로이드 안정화를 부여하는 것을 돕는다. 표면 활성 분산 기를 폴리머 내로 혼입해야 하는 경우, 폴리아미드 올리고머 또는 텔레킬릭 폴리아미드의 반응(예를 들어, 프리폴리머 제조 동안)에 이들을 포함시키는 것이 바람직하다. 이전에 논의된 폴리카르복실산 또는 이의 무수물 종이 음이온성 분산 기를 프리폴리머에 첨가하기 위한 바람직한 메커니즘이다.
- [0086] 폴리아미드는 일반적으로 소수성이며 본질적으로 수-분산성이 아니다. 따라서, 적어도 하나의 수-분산성 향상 화합물, 즉, 적어도 하나의 친수성, 이온성 또는 잠재적 이온성 기를 갖는 분산 작용성을 지닌 모노머가 선택적으로, 본 발명의 폴리아미드 프리폴리머의 반응물에 포함되어 물 중의 프리폴리머의 분산을 보조한다. 전형적으로, 이는 적어도 하나의 친수성 기 또는, 예를 들어, 화학적 개질, 예컨대, 중화에 의해 친수성으로 제조될 수 있는 기를 함유하는 화합물을 폴리머/프리폴리머 사슬에 혼입시킴으로써 수행된다. 이들 화합물은 비이온성, 음이온성, 또는 쌍성이온성 성질 또는 이의 조합을 띌 수 있다. 예를 들어, 폴리카르복실산 반응물로부터의 음이온성 카르복실산기는, 프리폴리머에 혼입된 후에, 염-형성 화합물, 예컨대, 후에 더욱 상세히 설명되는 3차 아민 또는 다른 염기(예컨대, NaOH, KOH 등)에 의해 이온화될 수 있다. 카르복실산기를 기반으로 하는 음이온성 분산 가능한 폴리아미드 프리폴리머는 일반적으로 약 1 내지 약 60 mgKOH/그램, 전형적으로 1 내지 약 40, 또는 심지어 10 내지 35 또는 12 내지 30 또는 14 내지 25 mg KOH/그램의 산가를 갖는다. 기타 수-분산성 향상 화합물은 또한 측면 또는 말단에 친수성 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(프로필렌 옥사이드), 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 코폴리머, 또는 우레아도 단위를 포함하는 프리폴리머 백본으로 반응될 수 있다.
- [0087] 특히 관심 있는 수-분산성 향상 화합물의 또 다른 군은 측쇄 친수성 모노머이다. 일부 예로는 알킬렌 옥사이드 폴리머 및 코폴리머를 포함하며, 여기에서 알킬렌 옥사이드기는, 예를 들어, 그 기재내용이 본원에 참조로서 통합된 미국 특허 번호 6,897,281에 기재된 바와 같이 2-10개 탄소 원자를 갖는다.
- [0088] (i) 폴리이소시아네이트
- [0089] 적합한 폴리이소시아네이트는 분자 당 평균 약 2개 이상의 이소시아네이트기, 바람직하게는 평균 약 2 내지 약 4개의 이소시아네이트기를 가지며 지방족, 지환족, 아르지방족, 방향족 및 헤테로시클릭 폴리이소시아네이트 및 이들의 올리고머화 생성물을 포함하며, 이는 단독 또는 2개 이상의 혼합물로 사용된다. 디이소시아네이트가 더욱 바람직하다.
- [0090] 적합한 지방족 폴리이소시아네이트의 특정 예로는 5 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알파, 오메가-알킬렌 디이소시아네이트, 예를 들어 헥사메틸렌-1,6-디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2-메틸-1,5-헵타메틸렌 디이소시아네이트 등을 포함한다. 5개 미만의 탄소 원자를 갖는 폴리이소시아네이트가 사용될 수 있지만 이들의 높은 휘발성 및 독성으로 인해 보다 덜 바람직하다. 바람직한 지방족 폴리이소시아네이트로는 헥사메틸렌-1,6-디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸-헥사메틸렌-디이소시아네이트, 및 2,4,4-트리메틸-헥사메틸렌 디이소시아네이트를 포함한다.
- [0091] 적합한 지환족 폴리이소시아네이트의 특정 예로는 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, (Bayer Corporation로부터 Desmodur™ W로서 상업적으로 입수가 가능함), 이소포론 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 1,3-비스-(이소시아네이트메틸)시클로헥산 등을 포함한다. 바람직한 지환족 폴리이소시아네이트로는 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 및 이소포론 디이소시아네이트를 포함한다.
- [0092] 적합한 아르지방족 폴리이소시아네이트의 특정 예로는 m-테트라메틸 자일릴렌 디이소시아네이트, p-테트라메틸 자일릴렌 디이소시아네이트, 1,4-자일릴렌 디이소시아네이트, 1,3-자일릴렌 디이소시아네이트 등을 포함한다. 바람직한 아르지방족 폴리이소시아네이트는 테트라메틸 자일릴렌 디이소시아네이트이다.
- [0093] 적합한 방향족 폴리이소시아네이트의 예로는 4,4'-디페닐메틸렌 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 이들의 이성질체, 나프탈렌 디이소시아네이트 등을 포함한다. 바람직한 방향족 폴리이소시아네이트는 4,4'-디페

닐메틸렌 디이소시아네이트 및 톨루엔 디이소시아네이트를 포함한다.

- [0094] 적합한 헤테로시클릭 이소시아네이트의 예는 5,5'-메틸렌비스푸르푸릴 이소시아네이트 및 5,5'-이소프로필리덴 비스푸르푸릴 이소시아네이트를 포함한다.
- [0095] 폴리아미드-기반 폴리우레아/우레탄 조성물은 고분자량, 예를 들어, $M_w > 80,000 \text{ g/mol}$, 높은 고형물 함량, 예를 들어, 25-40 중량%, 다양한 입자 크기, 예를 들어, 40-200 nm를 갖는 수계(waterborne) 분산물 형태로 제조되었다. 분산물은 IPA를 사용하여 용매 과정(NMP-비함유 방법)으로 또는 NMP, N-메틸피롤리돈 용매, 예를 들어, 포물레이션 중 0-11%로 제조되었다.
- [0096] 폴리아미드 세그먼트를 갖는 우수한 품질의 투명한 무색(또는 매우 흐린 황색)의 폴리우레아 및/또는 폴리우레탄이 분산물로부터 필름 형태로 형성되었다. 이러한 필름은 높은 인장 강도, 예를 들어, 35,000-55,000 psi, 중간 신장성, 예를 들어, 250-300%, 필름을 갖는다.
- [0097] 본 발명자들은 통상적인 이작용성 산 및 아민으로부터 일련의 폴리아미드 올리고머를 제조하였다. 이들 올리고머는 아민 말단을 함유하였으며, 디이소시아네이트와 반응하여 폴리아미드-폴리우레아 백본을 형성하였다. 본 발명자의 신규한 분산 폴리머에서 폴리아미드 빌딩 블록은 폴리에스테르 및 폴리에테르 세그먼트와 비교하여 보다 탁월한 가수분해 안정성, 뛰어난 열 및 UV 저항성, 및 우수한 전반적인 기계적 특성을 제공한다. 또한, 이러한 폴리아미드 올리고머에서 아민 사슬 말단은 이소시아네이트와 반응하여 우레아 결합(대 폴리올로부터 우레탄 결합)을 형성한다. 이들 폴리우레아 결합은 더욱 진전된 가교된 폴리머와 같이 행동하는 더 강한 분자간 끌림을 가져 우레탄에 비해 비제한적으로 우수한 내용매성 및 탄성을 포함하는 성능 이점을 유발하는 것으로 공지되어 있다.
- [0098] **그 밖의 폴리머와의 통상적인 블렌드**
- [0099] 본 발명의 분산물은 당업자에게 널리 공지된 방법에 의해 양립성 폴리머 및 폴리머 분산물과 조합될 수 있다. 이러한 폴리머, 폴리머 용액 및 분산물은 문헌 [A. S. Teot. "Resins, Water-Soluble" in: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons. 3rd Edn., Vol. 20, H. F. Mark et al. Eds., pp. 207-230(1982)]에 기술된 것을 포함한다.
- [0100] **상들의 우수한 상호침투를 제공하는 복합 폴리머 조성물(예를 들어, 자유 라디칼에 의해 중합가능한 모노머를 갖는 폴리우레아/우레탄)**
- [0101] 본 구체예에서, 프리폴리머 또는 폴리우레아/우레탄의 제조 및 분산 동안 프리폴리머의 점도를 감소시키기 위한 용매로서 에틸렌계 불포화 모노머(들)를 사용하고 후속하여 불포화된 모노머(들)를 중합하여 폴리머를 형성시킬 수 있다. 에틸렌계 불포화된 모노머 및 그 밖의 자유 라디칼로 중합가능한 모노머는 통상적인 자유 라디칼 공급원에 의해 중합되어 폴리우레아/우레탄 입자 내에 폴리머를 형성하여 분산물의 폴리우레아/우레탄 폴리아미드를 갖는 복합 폴리머를 형성할 수 있다. 비닐 폴리머는 불포화된 모노머의 실질적 부분으로부터 유래된 폴리머 또는 이들 모노머로부터 유래된 폴리머의 포괄적 용어이다. 종종 비닐의 아집합으로 간주되는 아크릴은 아크릴산, 아크릴산의 에스테르인 아크릴레이트, 및 알카아크릴레이트, 예컨대, 메타크릴레이트 및 에타크릴레이트, 및 이들로부터의 폴리머를 지칭할 것이다. 추가적인 자유-라디칼로 중합가능한 물질, 예를 들어, 기타 불포화된 모노머는 비닐 또는 아크릴 모노머에 부가되어 공중합될 수 있다. 이들 기타 모노머는 말레산 무수물, 말레산, 및 탄소-탄소 이중 결합이 거의 에틸렌계 불포화된 모노머 만큼 반응성(및 이와 공중합가능한)인 기타 모노머와 같은 모노머일 수 있다. 비닐 에스테르(C_1 - C_{15} 에스테르, 예컨대, 비닐 아세테이트)가 이용될 수 있다. 비닐 방향족 모노머, 예컨대, 스티렌, 다양한 메틸-스티렌, 디비닐 벤젠 등이 이용될 수 있다. C_1 - C_{10} 폴리올과 반응한 아크릴산 또는 메타크릴산으로부터의 폴리아크릴레이트가 또한 가교를 제공하기 위해 이용될 수 있다. 디엔은 에틸렌계 불포화된 것으로 간주되며, 광범위한 범위의 비닐 모노머 및 좁은 범위의 아크릴 모노머 둘 모두와 공중합된다.
- [0102] 폴리우레탄 입자 내의 중합은 폴리우레아/우레탄 복합물의 수성 분산물을 형성하고 이어서 이들 분산물의 존재 하에 에멀전 또는 현탁 중합에 의해 추가적인 모노머를 중합시킴으로써 수행될 수 있다. 복합 폴리머를 제조하는 또 다른 방식은, 예를 들어, 우레탄 프리폴리머가 분산되기 전 임의의 시점에 및/또는 프리폴리머를 형성하기 위한 반응물을 갖는 폴리우레아/우레탄 프리폴리머에서 에틸렌계 불포화 모노머를 포함시키고, 프리폴리머가 수성 매질에서 분산되기 전, 동안 및/또는 후에 이들 모노머를 중합시키는 것이다. 한 구체예에서, 조합된 우레아/우레탄 및 비닐(또는 더 좁은 구체예에서, 아크릴)의 100부를 기준으로 하여 비닐 모노머로부터의

폴리머(들)의 중량%는 총 100 중량부가 되게 하기 위한 상보적 양의 우레아/우레탄 프리폴리머 또는 폴리머로 적어도 1, 5 또는 10 중량%일 것이다. 또 다른 구체예에서, 소량의 우레아/우레탄 프리폴리머 또는 폴리머가 요구되는 경우, 우레아/우레탄 프리폴리머 또는 폴리머는 조합된 중량의 적어도 0.1, 0.5, 1, 5 또는 10 중량%이며, 비닐(또는 더 좁은 구체예에서, 아크릴) 폴리머는 상보적 양으로 존재한다.

[0103] 한 접근법에서, 에틸렌계 불포화된 모노머는 프리폴리머 형성 동안 희석제(또는 가소제)로서 작용한다. 비닐 모노머가 폴리우레아/우레탄 구성성분에 대한 희석제로서 사용되는 경우, 비닐 모노머는 폴리우레아/우레탄과 비닐 구성성분(중합이 발생하는 지의 여부에 따라 모노머 또는 폴리머)을 합친 중량의 약 5 또는 10 중량% 내지 약 50 중량%일 것이다.

[0104] **물 중의 분산물에서 복합 및/또는 하이브리드 폴리머의 확대된 정의**

[0105] 현저한 양의 폴리아미드 세그먼트를 지닌, 수성 매질(물) 중에 분산된 복합 및/또는 하이브리드 폴리머는 문헌에 광범위하게 기재되어 있지 않지만, 상기 복합 및/또는 하이브리드 폴리머는 시중의 유통되는 우레탄 및/또는 폴리아미드 조성물보다 바람직한 더 낮은 필름 형성 온도, 일부 극성 기재로의 우수한 접착성, 우수한 파단신율, 우수한 인장 강도, 에이징 후 우수한 보유 특성 등을 가질 수 있다. 복합 및/또는 하이브리드 조성물은 축합 폴리머에서 다른 반복 단위(예를 들어, 선택적으로 폴리에테르, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르 세그먼트, 폴리실록산, 등)에 대해 폴리아미드 반복 단위의 중량 백분율 조절을 허용하여 특정 온도에서의 모듈을 최적화시키거나 폴리아미드에 비해 더욱 연질 또는 더욱 경질인 폴리머 세그먼트를 첨가함으로써 최소 필름 형성 온도를 상향 또는 하향 조절할 수 있다. 축합 폴리머는 화학 결합(자유 라디칼 사슬 중합과 대조적으로)을 형성하기 위해 아민, 카르복실산, 이소시아네이트, 하이드록실 등과 같은 반응성 기를 커플링시킴으로써 제조된 폴리머의 총괄적 용어이다. 복합 및/또는 하이브리드 조성물은 또한, 폴리아미드의 양을 증가시키지 않으면서 비닐 폴리머의 중량 백분율을 증가시킴으로써 폴리아미드의 중량 백분율의 조절을 허용한다. 따라서, 이러한 기법은 복합 입자 중의 폴리아미드의 양을 독립적으로 제어하는 여러 방식을 제공하며, 이는 복합 입자의 극성 또는 수소 결합, 복합 입자의 표면 장력 및/또는 특정 주요 온도에서 복합 폴리머의 모듈, 인장 강도 등에 영향을 미칠 수 있다.

[0106] 용어 복합 및/또는 하이브리드에 있어서, 본 발명자들은 다른 폴리머와 폴리아미드 풍부 폴리머 유형의 다양한 혼합물을 포함시키고자 한다. 본 문헌의 요지는, 폴리아미드의 바람직한 특성이 높은 폴리머 처리 온도와 같은 일부 해로운 특징 없이 달성될 수 있도록 물 중의 폴리머 분산물에 폴리아미드 세그먼트를 첨가하는 방식이다. 폴리아미드 세그먼트를 함유하는 폴리머는 폴리아미드 세그먼트에 간접적으로 또는 직접적으로 연결된 기타 코모노머 또는 코모노머 세그먼트를 가질 수 있다. 이들 코모노머는 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리실록산, 등과 같은 것들을 포함할 수 있다. 복합 및/또는 하이브리드 분산물의 복합 및/또는 하이브리드 폴리머는 물 중의 폴리아미드 분산물에 대해 기술된 것과 대략적으로 동일한 입자 크기 범위를 갖는다.

[0107] 복합 및/또는 하이브리드 폴리머 분산물은 물 중의 폴리아미드 분산물에 대해 초반에 기재된 바와 같이 폴리아미드 세그먼트를 포함하는 폴리머 내에 음이온성, 비이온성, 또는 쌍성이온성 콜로이드 안정화 기를 가질 수 있다.

[0108] 한 구체예에서, 본 발명자들은 수성 매질 중에 분산된 하이브리드 폴리머 입자 형태의 복합 및/또는 하이브리드 폴리머 분산물을 기재하며, 상기 복합 및/또는 하이브리드 폴리머 분산물은 디아민, 아미노 카르복실산, 락탐, 및 디카르복실산으로부터 선택된 모노머의 축합 중합을 형성하는 아미드로부터 유래된 적어도 5 중량%(일부 구체예에서, 더욱 바람직하게는 적어도 10, 15, 20, 30 또는 40 중량%)의 폴리아미드 세그먼트를 포함하며, 상기 중량%는 수성 매질 중의 상기 하이브리드 폴리머 분산물의 중량을 기준으로 하며, 상기 폴리아미드 세그먼트는 상기 모노머로부터의 반복 단위의 한쪽 또는 양쪽 말단 모두에서 말단 아미드 결합(들)을 갖는 상기 모노머로부터의 반복 단위의 전체 중량을 특징으로 한다. 더욱 바람직한 구체예에서, 상기 아미드 결합은 2차 아민과 카르복실산의 반응으로부터 형성된 유형의 적어도 50, 70, 90, 또는 95 몰% 아미드 결합(즉, 3차 아미드 결합)임을 특징으로 한다. 본 발명자들은 3차 아미드 결합을 형성하는 락탐 모노머가 3차 아미드 결합으로서 출발하여, 고리 개방되고 이어서 3차 아미드 결합을 갖는 폴리머를 형성함을 주지한다. 본 발명자들은 카르복실산과 반응한 2차 아민으로부터 형성된 유형의 아미드 결합에 대한 상기 언어에 3차 아미드 결합을 갖는 락탐으로부터 유래된 것들을 포함시키고자 한다.

[0109] 복합 입자는 또한 상기 폴리아미드 세그먼트와 동일한 폴리머 입자 내 상기 폴리아미드 세그먼트에 편재하는 적어도 5 중량%(일부 구체예에서 더욱 바람직하게는 적어도 10, 15, 20, 30 또는 40 중량%)의 비닐 폴리머를 포함

하며, 여기에서 상기 비닐 폴리머는 상기 폴리아미드 세그먼트 및 물의 존재하에 하나 이상의 비닐 모노머의 자유 라디칼 중합으로부터 유래된다(비닐 모노머는 본 문맥에서 적어도 알파-베타 불포화를 가지며, 바람직하게는, 3 내지 약 30개 탄소 원자를 갖는 것으로서 규정되며, 비제한적으로, (알크)아크릴레이트, 비닐 에스테르, 불포화된 아미드, 아크릴로니트릴, 디엔, 스티렌, AMP 모노머, 등을 포함함). 물은 폴리머 분산물의 약 10, 20, 또는 30 중량% 내지 폴리머 분산물의 약 70, 80, 또는 90 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 전형적으로, 더 낮은 물 함량은 동일량의 폴리머에 대해 수송비를 절감할 수 있으나, 물 함량이 최소화되는 경우 분산물의 점성은 증가되는 경향을 띤다.

[0110] 한 구체예에서, 폴리아미드 세그먼트를 함유하는 폴리머가 부분적으로 가교되어 폴리머의 물리적 특성, 예컨대, 인장 강도 및 모듈을 증가시키는 것이 바람직하다. 폴리아미드 프리폴리머에 케톤 작용기의 이용은 가교 폴리머, 특히 수계형 폴리머에 대한 한 바람직한 방법이다. 한 구체예에서, 복합 또는 하이브리드 폴리머에서 케톤 가교성 작용기의 양은 상기 폴리머 분산물의 그램 당 적어도 0.05 밀리당량, 또는 상기 폴리머 분산물의 그램 당 약 1 밀리당량 이하, 바람직하게는, 약 0.05 내지 약 0.5 밀리당량, 및 더욱 바람직하게는, 약 0.1 내지 약 0.3 밀리당량일 것이다. 그러한 구체예에서, 케톤기는 폴리아미드 함유 폴리머 또는 비닐 폴리머 상에 존재할 수 있다. 또 다른 구체예에서, 상기 복합 또는 하이브리드 폴리머 분산물은 상기 폴리머 당 평균 1개 이상의 케톤기를 포함하는 폴리머 내에 화학적으로 결합된 적어도 10, 20, 30, 40 또는 50 중량%의 상기 폴리아미드 세그먼트를 갖는다. 또 다른 구체예에서, 상기 폴리머 분산물은 상기 케톤기의 물을 기준으로 하여 10 몰% 내지 약 200 몰%의 히드라진 및/또는 히드라지드기의 양으로 히드라진 및/또는 히드라지드기(때때로 저분자량 중 형태 및 때때로 히드라지드기를 갖는 폴리머 형태)를 추가로 포함한다. 이는 화학 가교로서 기능할 수 있는 화학 결합을 형성하는 히드라진과의 케톤 화학 반응을 제공한다. 전형적으로, 가교를 위한 히드라진을 첨가할 경우, 인간에 대한 히드라진의 잠재적인 바람직하지 않은 반응으로 인해 과량의 히드라진을 이용할 수 없다. 한 구체예에서, 히드라진 또는 히드라지드기의 양은 바람직하게는 케톤 작용기의 양의 약 20 내지 100 몰%이다.

[0111] 한 구체예에서, 상기 히드라진 및/또는 히드라지드기는 400, 300 또는 220 g/몰 분자량 미만의 반응성 히드라진 또는 히드라지드 화합물의 일부이다(예컨대, 아디프산 디히드라지드). 또 다른 구체예에서, 상기 히드라지드기가 존재하며, 상기 히드라지드기는 300 또는 400 g/몰 내지 500,000 g/몰 분자량의 히드라지드 반응성 올리고머 또는 폴리머 화학 화합물의 일부이다.

[0112] 또 다른 구체예에서, 상기 비닐 폴리머는 비닐 폴리머 당 평균 1개 이상(더욱 바람직하게는, 건조 비닐 폴리머 중량 기준으로 비닐 폴리머 그램 당 약 1 밀리당량 이하, 바람직하게는, 약 0.05 내지 약 0.5 밀리당량, 및 더욱 바람직하게는, 약 0.1 내지 약 0.3 밀리당량) 케톤기를 포함하며, 상기 분산물은 상기 케톤기의 물을 기준으로 하여 10 몰% 내지 약 200 몰%의 양으로 히드라진 및/또는 히드라지드기를 추가로 포함한다.

[0113] 상기 기술된 케톤-히드라진 가교는 휘발성 염기의 중발 및 용액 pH가 약염기에서 중성 또는 산 pH로 이동 시에 대략 실온에서 폴리머 분산물에 대해 유효한 가교제로서 우레탄 및 아크릴 폴리머 분산물 기술 분야에 널리 공지되어 있다. 저자 앤토니 디. 파제스키(Anthony D. Pajerski)는 케톤-히드라진 가교에 의해 분자량이 증가되거나 가교된 물 중의 우레탄 및 관련 화합물에 대한 여러 특허를 보유하고 있다. 이러한 기술은 또한 아조메틴 결합으로서 때때로 공지되어 있다.

[0114] 공기-산화성, 자가-가교성(불포화) 가교제는 또한, 복합 또는 하이브리드 분산물의 폴리머로 수송될 수 있다. 자가-가교성 기는 활성 수소 함유(이소시아네이트-반응성) 불포화된 지방산 에스테르 폴리올(들)(예를 들어, 오일 개질된 폴리올)을 통해 폴리머 백본에 삽입될 수 있다. 폴리머에서 생성된 불포화는 공기 경화성 잠재적 가교성을 부여하여 이러한 구성성분을 함유하는 코팅 조성물이 공기중에 건조되는 경우(종종 촉매로서 건조 염과 함께), 코팅은 자가-가교 반응 처리된다. 이소시아네이트 반응성은, 불포화된 지방산 폴리올이 폴리이소시아네이트 상의 이소시아네이트기와 반응에 이용가능한 적어도 2개의 하이드록실기(활성 수소 원자 함유)를 함유함을 의미한다. 본 발명에 사용된 오일 개질된 폴리올은 당 기술분야에서 통상적이다. 이들은 일반적으로, 다작용성 알콜(폴리올)을 건조 오일(글리세리드) 또는 자유 지방산과 반응시킴으로써 생성된다. 건조 오일의 지방산 성분(들) 및 자유 지방산은 적어도 하나의 올레핀 탄소-탄소 이중 결합을 함유함을 특징으로 하며, 2, 3 또는 그 초과 올레핀 이중 결합을 가질 수 있다. 사용되는 불포화된 지방산 에스테르 폴리올(또는 건조 오일)의 양은 최종 조성물에 요구되는 가교성 정도 및 프리폴리머 형성에 사용된 그 밖의 반응물의 특성 및 양 뿐만 아니라 폴리머에 요구되는 공기 경화 정도 및 속도와 같은 많은 인자에 의존적일 것이다.

[0115] 불포화된 지방산 에스테르 폴리올은 또한, 불포화된 지방산을 에폭시기 함유 화합물과 반응시킴으로써 수득될 수 있다. 본 발명의 한 양태에서, 오일 개질된 폴리올을 제조하는데 사용될 수 있는 다작용성 알콜은 일반적인

로 2 내지 약 12개 탄소 원자를 함유한다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 다작용성 산 및 산 무수물은 다작용성 알콜과 반응하여 다작용성 알콜로서 사용하기 위한 폴리에스테르 폴리올을 수득할 수 있다. 본 발명의 이러한 양태에 유용한 이러한 산 및 무수물은 일반적으로, 4 내지 약 36개 탄소 원자를 함유한다. 본 발명의 오일 개질된 폴리올의 제조에 사용될 수 있는 불포화된 지방산은 에틸렌계 불포화된 및 다중불포화된 지방산 및 이들의 에스테르를 포함한다. 지방산은 1 내지 약 3개 또는 그 초과의 올레핀 이중 결합을 함유할 수 있으며 컨주게이팅되고 비컨주게이팅된 불포화를 포함할 수 있다. 지방산은 불포화된 탄소-탄소 이중 결합의 위치와 관련하여 모든 천연 및 합성 위치 이성질체를 망라하고 포함하고자 한다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 지방산은 2 내지 3개의 불포화된 이중 결합을 함유한다. 오일 개질된 폴리올의 제조에 사용될 수 있는 불포화된 지방산은 비제한적으로, 소위 건조 또는 반건조 오일, 예컨대, 아마씨 오일, 양귀비씨 오일, 동유 등등 중의 임의의 오일의 가수분해에 의해 형성된 것들을 포함한다. 합성적으로 개질된 불포화된 지방산은 또한, 본 발명의 불포화된 지방산 에스테르 폴리올의 제조에 사용될 수 있다. 불포화된 지방산 및 이들의 유도체의 특성은 지방산의 분자의 탄소 사슬의 위치 또는 입체 위치와 관련하여 이중 결합의 구조의 재배열, 즉, 이성질체화에 의해 변경될 수 있다.

[0116] 복합 및/또는 하이브리드 폴리머 분산물은 상기 분산물의 중량을 기준으로 하여 약 0.5 내지 약 10 중량%의 C_1 또는 C_3 내지 C_{12} 2차 알콜을 추가로 포함하여, 폴리아미드 세그먼트에 구성성분을 공여하는 단순 수소 결합으로서 기능하고, 조성물을 연화시키거나 가소화시킬 수 있다(분산 과정 동안 더 낮은 온도 또는 더 낮은 점도에서 필름 형성을 향상시키기 위해). 복합 및/또는 하이브리드 폴리머 분산물은 또한, 폴리머 분산물의 약 0.5 내지 약 10 중량%의 양으로 300 또는 400 g/몰 분자량 미만의 알킬렌 옥사이드 글리콜 에테르를 포함할 수 있다. 복합 및/또는 하이브리드 폴리머 분산물은 또한 음이온성, 비이온성 또는 쌍성이온성 계면활성제를 포함하여 분산물의 콜로이드 안정화를 도울 수 있다.

[0117] 복합 및/또는 하이브리드 폴리머 분산물은 상기 폴리아미드 세그먼트 중 하나 이상에 직접적으로 또는 간접적으로 화학 결합된 약 1 내지 약 10 중량%의 폴리실록산을 추가로 포함할 수 있다. 폴리실록산 폴리올은 폴리디메틸실록산, 폴리(디메틸실록산-코-디페닐실록산), 폴리디페닐실록산, 폴리(메틸페닐)실록산 및 기타 등등, 및 이들의 조합물과 같은 C_1 - C_3 -알킬 또는 아릴기를 함유할 수 있는 $-Si(R_1)(R_2)-O-$ 반복 단위의 존재를 특징으로 한다. 예로는 Momentive Performance Materials로부터의 에톡실화된 폴리(디메틸실록산) (PDMS) Y-17256 및 Gelest로부터의 측쇄 PDMS 디올 MCR-C61을 포함한다.

[0118] 초반의 개시 내용에 따른 복합 및/또는 하이브리드 폴리머 분산물은 상기 폴리아미드 세그먼트 중 하나 이상에 직접적으로 또는 간접적으로 결합된 우레아 및/또는 우레탄 결합을 추가로 포함할 수 있다. 이는 폴리아미드 세그먼트(여기에서, 아미드 결합의 대부분은 앞서 논의된 바와 같이 3차 아미드 결합임)를 사용하며, 폴리아미드의 세그먼트는 때때로 또는 종종 폴리이소시아네이트를 하이드록실 및/또는 아민기와 반응시킴으로써 유래된 우레탄 또는 우레아 결합으로 연결된다. 따라서, 폴리아미드 세그먼트는 우레탄 또는 우레아 결합에 의해 사슬 연결될 것이다. 한 구체예에서, 아민(1차 또는 2차) 반응성기가 이소시아네이트기와 반응하는 경우, 상기 폴리머에서 매 20개 아미드 결합 당 평균 적어도 4개의 우레아 결합이 존재한다. 또 다른 구체예에서, 우레탄 결합이 선호되고, 하이드록실 말단 세그먼트와 이소시아네이트기의 반응으로부터 만들어진 경우, 상기 폴리아미드 세그먼트에는 매 20개 아미드 결합 당 평균 적어도 4개 우레탄 결합이 존재한다.

[0119] 공정

[0120] 폴리아미드 프리폴리머의 수성 분산물은 본 발명에 따라, 실질적인 물의 부재하에(물이 아미드 결합과 반응하여 탈중합을 촉진시키기 때문에) 폴리아미드 프리폴리머를 형성시키고 이어서 이러한 프리폴리머를 수성 매질에 분산시킴으로써 제조된다. 이는 본 기술분야에 공지된 임의의 방법으로 수행될 수 있다. 전형적으로, 프리폴리머 형성은 프리폴리머 성분을 벌크 또는 용액 중합시킴으로써 수행될 것이다.

[0121] 일단 상기 프리폴리머/폴리머 내로 혼입된 폴리카르복실산으로부터의 분산 모이머를 갖는 프리폴리머가 형성되면, 이는 수성 매질에 분산되어 분산물 또는 용액을 형성한다. 카르복실산에 대한 이온화 종(예컨대, 저분자량 3차 아민)이 프리폴리머에 첨가되거나 수 상에 용해될 수 있다. 수성 매질 중의 프리폴리머 분산은, 벌크 또는 용액 중합에 의해 제조된 폴리우레탄 프리폴리머가 물 중에 분산되는 것과 동일한 방식으로 임의의 통상적인 기법에 의해 수행될 수 있다. 보통, 이는 프리폴리머 블렌드를 물과 혼합하면서 조합시킴으로써 수행될 것이다. 용매 중합이 이용되는 경우, 용매 및 기타 휘발성 구성성분이 필요에 따라 최종 분산물로부터 선택적으로 증류 제거될 수 있다. 프리폴리머가 충분한 수-분산성 향상 화합물, 예를 들어, 음이온성, 및/또는 비이온성 모노머

를 포함하여 에멀전화제(계면활성제)의 첨가 없이 안정한 분산물을 형성하는 경우, 분산물은 이러한 화합물 없이, 즉, 실질적으로 계면활성제 없이 제조될 수 있다. 저분자량 계면활성제가 없는 폴리우레아/우레탄은 더 낮은 수 민감성, 종종 더욱 우수한 필름 형성 및 더 적은 포말을 나타낸다.

[0122] 수성 폴리우레탄 분산물을 제조하기 위한 기타 공지된 방식이 또한 본 발명의 분산물을 제조하는데 이용될 수 있다. 이들의 논평은 문헌 [D. Dieterich in *Progress in Organic Coatings*, vol. 9, pp. 281-340 (1981)]을 포함한 여러 공개문헌에서 찾아볼 수 있다. 공정의 예는 하기를 포함한다:

[0123] 전단 혼합 - 에멀전화제(외부 에멀전화제, 예컨대, 계면활성제, 또는 폴리머 백본의 일부로서 또는 이에 대한 펜던트로서 및/또는 폴리머 백본 상의 말단기로서 음이온성, 비이온성 기를 갖는 내부 에멀전화제)를 사용하여 전단력에 의해 프리폴리머를 분산시킴.

[0124] 아세톤 공정 - 프리폴리머는 아세톤, MEK 및/또는 기타 극성 용매의 존재 또는 부재하에 형성되고 용이하게 증류된다. 프리폴리머는 추가로 필요에 따라 상기 용매에서 회석되고, 활성 수소-함유 화합물로 사슬 연장된다. 물이 사슬-연장된 폴리머에 첨가되고, 용매는 증류 제거된다. 이러한 공정에 대한 변형은 물로의 이의 분산 후 프리폴리머를 사슬 연장시키는 것이다.

[0125] 연속 공정 중합 - 상기 폴리카르복실산으로부터의 음이온성 분산 기를 지닌 폴리아미드 프리폴리머가 형성된다. 이러한 프리폴리머는 높은 전단 혼합 헤드(들)를 통해 펌핑되어 물 중에 분산되고, 이어서 상기 혼합 헤드(들)에서 사슬 연장되거나, 상기 혼합 헤드(들)에서 동시에 분산되고 사슬 연장된다. 이는 프리폴리머, 이온화제, 물 및 선택적 사슬 연장제 및/또는 계면활성제로 구성된 다중 스트림에 의해 달성된다.

[0126] 역 공급 공정 - 물 및 이온화제(들) 및/또는 사슬 연장제(들)가 교반하에 프리폴리머에 첨가된다. 프리폴리머는 물 및/또는 사슬 연장제가 첨가되기 전에 이온화될 수 있다.

[0127] 첨가제 및 적용

[0128] 폴리아미드 및 우레아 결합이 폴리에테르, 폴리에스테르, 및 우레탄 결합보다 높은 연화 온도를 갖기 때문에, 본 발명의 폴리머 분산물 및 프리폴리머에 응집 보조제를 포함시켜 요망되는 온도에서 폴리머 입자가 서로 그리고 조성물 중의 임의의 고형 첨가제와 응집되는 것을 촉진하는 것을 돕는 것이 바람직하다. 응집 보조제는 또한 이들의 기능에 따라 용매 또는 가스제로서 공지될 수 있다. 응집 용매는 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 디메틸카르보네이트, 이소프로필 알콜, 디부틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 및 텍사놀(Texanol) (2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올의 이소부티르산 에스테르)을 포함한다. 폴리아미드 프리폴리머에 대한 공정 보조제는 복합 폴리머 블렌드에 대해 앞서 논의된 비닐 모노머를 포함한다. 이러한 비닐 모노머는 중합 전에 용매로서 작용하고 분산 단계 동안 프리폴리머의 점도를 감소시킬 수 있다. 바람직한 비닐 모노머는 메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 및 스티렌을 포함한다.

[0129] 중화/이온화제는 선택적으로 본 발명의 분산물 및 이러한 분산물로부터 제조된 코팅 조성물에 사용될 수 있다. 음이온 분산물의 pH는 전형적으로 약 7 내지 약 10의 범위일 것이다. 적합한 중화제는 비제한적으로, 알칼리 하이드록시드, 예컨대, 리튬, 소듐 및 포타슘, 및 유기 염기, 예컨대, 암모니아 및 3차 아민, 예컨대, 트리에탄올아민, 아미노메틸 프로판올, 디메틸 에탄올 아민, 트리메틸 아민, 트리에틸아민 모르폴린, 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0130] 가교제

[0131] 적어도 하나의 가교성 작용기를 갖는 화합물은 또한 필요에 따라 본 발명의 폴리아미드 프리폴리머로 혼입될 수 있다. 이러한 화합물의 예로는, 카르복실, 카르보닐, 에폭시, 아세토아세톡시, 올레핀 및 히드라지드기, 블록된 이소시아네이트 및 기타 등등, 및 이러한 기의 혼합물, 및 이들이 유래된 원래의 기로 역 전환될 수 있는 보호된 형태의 동일한 기를 갖는 화합물을 포함한다. 가교성을 제공하는 그 밖의 적합한 화합물은 멜라민 및 이의 유도체, 다가 금속 화합물 및 기타 등등, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0132] 프리폴리머에서 가교성 작용기를 갖는 선택적 화합물의 양은 전형적으로 건조 중량 기준으로 최종 폴리우레탄의 그램 당 약 1 밀리그램 이하, 바람직하게는 약 0.05 내지 약 0.5 밀리그램, 및 더욱 바람직하게는 약 0.1 내지 약 0.3 밀리그램일 것이다.

[0133] 당업자에게 널리 공지된 그 밖의 첨가제가 본 발명의 분산물 제조를 돕기 위해 사용될 수 있다. 이러한 첨가제는 계면활성제, 안정화제, 소포제, 증점제, 평활제, 향균제, 향산화제, UV 흡수제, 난연제, 안료, 염료 및 기타

등등을 포함한다. 이들 첨가제는 제조 과정 중 임의 단계에 첨가될 수 있다.

[0134] 본 발명의 분산물은 전형적으로, 전체 코팅 조성물의 중량을 기준으로 하여, 한 양태에서 적어도 약 20 중량%, 또 다른 양태에서 적어도 약 30 중량%, 및 추가의 양태에서 적어도 약 40 중량%, 및 더욱 추가의 양태에서 약 45 중량%의 전체 고형물을 갖는다.

[0135] 코팅 조성물 또는 접착제로서, 이들은 목재, 금속, 유리, 옷감, 가죽, 종이, 플라스틱, 포말 및 기타 등등을 포함하는 임의의 기재에 브러싱, 딥핑, 유동 코팅, 분사 및 기타 등등을 포함하는 임의의 통상적인 방법에 의해 적용될 수 있다.

[0136] 본 발명의 조성물 및 이들의 포물레이션은 자가-지지 필름, 다양한 기재상의 코팅, 또는 유사한 폴리우레탄 조성물보다 더 긴 유용한 수명 또는 기타 개선된 특성을 갖는 접착제로서 유용하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0137] 작업 실시예

[0138] Ricon™ 130MA8은 분자 당 평균 2개의 무수물 기를 함유하고 수평균 분자량이 약 3100인 말레이이트화된 폴리부타디엔이다.

[0139] Dynasytan™ 1124는 2개의 트리-메톡시실란 치환기를 함유하는 2차 아민이다.

[0140] 실시예 1

[0141] 폴리우레탄-아크릴 복합 수계 분산물:

[0142] 본 실시예는 NMP 비함유 물 분산 가능한 아미드 프리폴리머를 제조할 수 있는 방법을 나타낸다. 프리폴리머의 후속 분산 및 아크릴 모노머의 전환은 수계 폴리아미드-폴리아크릴 복합(또는 하이브리드) 폴리머를 제공한다.

[0143] 프리폴리머는 품목 1 및 2의 하기 성분을 RT(약 22℃)에서 온도계, 오버헤드 교반기 및 가스 유입구가 장착된 4 목 플라스크로 조합시킴에 의해 제조되었다. 하기 반응을 반응기 상의 가스 유입구를 통해 도입된 건조 공기의 흐름하에 수행하였다. 반응 혼합물의 온도를 70℃로 상승시키고, 이 온도에서 1시간 동안 유지시켰다. 이 시점에 품목 3을 첨가하고, 혼합물을 균질화시키고, 추가 30분 동안 70℃에서 또는 소량 샘플의 FTIR(약 1863 cm⁻¹ 및 1786 cm⁻¹에서의 피크)에 의해 지시되는 바와 같이 무수물 반응이 완료될 때까지 유지시켰다. 이 시점에 품목 4-6을 첨가하고, 결과로서 생긴 프리폴리머로 균질화시켰다.

[0144] 표 1

품목 #	물질	부 g
1	Ricon 130MA8	150
2	Dynasytan 1124	41.7
3	TEA (트리에탄올아민)	12.3
4	메틸 메타크릴레이트	65.1
5	3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란	3.0
6	BHT (부틸화된 하이드록시톨루엔)	0.1

[0145] 244.8 g의 (중화된) 프리폴리머(70℃에서 점도 약 1,100 cps)를 855 g의 물에 분산시킴에 의해 폴리아미드 분산물을 제조하였다. 약 45분 동안 혼합되게 한 후, 분산물의 온도를 33-35℃로 조정하고, 0.5부의 1% 용액 Fe-EDTA 복합물 및 7.0부의 수성 3.5% 3차-부틸 하이드로겐 퍼옥사이드를 첨가한 후, 10.5부의 트리에탄올아민으로 중화된 2.0% 수성 에리트로브산을 첨가하였다. 생성된 발열은 존재하는 아크릴 모노머의 개시 및 중합을 나타내었다. 이는 낮은 침전물을 갖고, 8.8의 pH에서 점도가 15 cps(25℃에서)이며, 입자 크기가 37.4 nm인 21 중량%의 고체 폴리아미드-아크릴 복합 분산물을 발생시켰다. 생성된 분산물의 코팅은 공-용매 첨가 없이 실온(예컨대, 24℃)에서 단단한 표면 경화(tough tack free) 필름으로 건조되었고 이는 24시간의 경화 시간 후에 우수한 내수성을 나타낸다.

[0147] 실시예 2

[0148] 폴리우레탄-아크릴 복합 수계 분산물:

[0149] 상기 실시예는 실시예 1에서 생성된 분산물을 이용한다. 200g의 실시예 1 분산물을 이용하여, 15.3 g의 메틸 메타크릴레이트를 첨가하고, 수계 폴리머로 균질화되게 하였다. 분산물의 온도를 33-35℃로 조정하고, 0.1부의 1% 용액 Fe-EDTA 복합물 및 3.0부의 수성 3.5% 3차-부틸 하이드로젠 퍼옥사이드를 첨가한 후 4.5부의 트리에틸아민으로 중화된 2.0% 수성 에리트로브산을 첨가하여 아크릴 모노머의 중합으로부터 35℃ 내지 40℃의 약간의 발열을 발생시켰다. 실시예 1 분산물로 추가적인 아크릴 모노머의 과중합은 낮은 침전물을 갖고, 8.7의 pH에서 점도가 47 cps(25℃에서)이며, 입자 크기가 82.3 nm인 27.3 중량%의 고체 폴리아미드-아크릴 복합 분산물을 발생시켰다.

[0150] 실시예 3

[0151] 말레에이트화된 자연 불포화유

[0152] 본 실시예는 말레에이트화된 자연유가 제조될 수 있는 방법을 나타낸다. 이러한 특정 실시예에서, 대두유를 폴리-불포화유로서 이용하였다; 그러나, 아마씨, 탈수된 피마자, 해바라기유 등과 같은 다중불포화를 함유한 임의의 오일이 이용될 수 있었다. 하기 절차는 더 상세히 논의되는 특허 W02005071050 A1으로부터 적합화된다.

[0153] 모노-말레에이트화된 대두유 조성

원료	% w/w
대두유(카길로부터)	90.1
말레산 무수물	9.9
톨루엔(선택적)	0.25

[0154]

[0155] 절차: 대두유를 교반 및 N₂ 대기 및 컨덴서(용매 환류를 위해)가 장착된 반응 용기에 담았다. 말레산 무수물을 담고, 배치 온도를 220℃로 조정한 후 4시간 동안 유지시켰다(소량의 톨루엔, 0.25 중량%가 말레산 무수물 승화를 막기 위해 첨가될 수 있다). 적외선 분석을 위해 4시간 후 샘플을 실험실로 보냈다. 842 및 697 cm⁻¹에 있는 피크의 완전한 실종(또는 매우 작은 어깨)은 반응 완료를 나타낸다 - 전형적으로 4시간이지만 약간 더 오래 걸릴 수도 있다.

[0156] 비록 모노-말레에이트화된 불포화유가 논의되었으나, 불포화도에 따라 오일의 말레에이트화 정도가 높아질 수 있는 것으로 고려된다. 전형적으로, 말레에이트화 정도가 높아질수록 불포화된 천연 오일에 달성이 더 어렵다.

[0157] 실시예 4

[0158] 개질된 오일 폴리아미드 수계 분산물:

[0159] 본 실시예는 NMP 비함유 물 분산 가능한 개질된 오일 - 아미드 프리폴리머를 제조할 수 있는 방법을 나타낸다. 프리폴리머의 후속 분산은 자가-산화 가능한 수계 개질된 오일 폴리아미드 폴리머를 제공한다.

[0160] 프리폴리머는 품목 1 및 2의 하기 성분을 RT(약 22℃)에서 온도계, 오버헤드 교반기 및 가스 유입구가 장착된 4 목 플라스크로 조합시킴에 의해 제조되었다. 하기 반응을 반응기 상의 가스 유입구를 통해 도입된 건조 공기의 흐름하에 수행하였다. 반응 혼합물의 온도를 70℃로 상승시키고, 이 온도에서 1시간 동안 유지시켰다. 이 시점에 품목 3을 첨가하고, 혼합물을 균질화시키고, 추가 30분 동안 70℃에서 또는 소량 샘플의 FTIR(약 1863 cm⁻¹ 및 1786 cm⁻¹에서의 피크)에 의해 지시되는 바와 같이 무수물 반응이 완료될 때까지 유지시켰다.

표 3

품목 #	물질	부 g
1	말레에이트화된 대두유 (MSO)	439
2	Dynasylan 1124	147.3
3	TEA (트리에탄올아민)	39.2

244.8 g의 (중화된) 프리폴리머(70℃에서 점도 약 1,100 cps)를 855 g의 물에 분산시킴에 의해 폴리아미드 분산물을 제조하였다. 예상된 가수분해 및 알콕시 실란기의 부분 축합에 의해, 이는 낮은 침전물을 갖고, 10.1의 pH에서 점도가 63 cps(25℃에서)이며, 입자 크기가 102.7 nm인 21 중량%의 고체 개질된 오일 폴리아미드 분산물을 발생시켰다. 생성된 분산물의 코팅은 공-용매 첨가 없이 실온(예컨대, 24℃)에서 단단한 표면 경화 필름으로 건조되었고 이는 24시간의 경화 시간 후에 우수한 내수성을 나타낸다.

실시예 5

개질된 오일 폴리아미드 수계 분산물:

본 실시예는 NMP 비함유 물 분산 가능한 개질된 오일-아미드 프리폴리머를 제조할 수 있는 방법을 나타낸다. 프리폴리머의 후속 분산은 자가-산화 가능한 수계 개질된 오일 폴리아미드 폴리머를 제공한다.

하기 반응을 반응기 상의 가스 유입구를 통해 도입된 건조 공기의 흐름하에 수행하였다. 프리폴리머는 품목 1과 품목 2 및 3의 하기 성분을 RT(약 22℃)에서 온도계, 오버헤드 교반기 및 가스 유입구가 장착된 4목 플라스크로 조합시킴에 의해 제조되었다. DEA와 MSO의 반응은 관찰 가능하지만 제어될 수 있는 발열을 제공하였다. 반응 혼합물의 온도를 70℃로 상승시키고, 이 온도에서 1시간 동안 또는 소량 샘플의 약 1863 cm^{-1} 및 1786 cm^{-1} 에 있는 FTIR 피크의 실종에 의해 지시되는 바와 같이 무수물 반응이 완료될 때까지 유지시켰다. 이 시점에 온도를 35℃로 조정하고, 품목 4를 첨가하고, 혼합물을 균질화시켰다. 이에 의해 최대 45℃까지 발열이 일어났고 이를 다시 35℃로 조정하여 교반과 함께 여기에서 약 2시간 동안 유지시켰다. 이소시아네이트 함량이 적정에 의해 이론치에 도달했는지를 조사한 후, 품목 5를 첨가하고, 프리폴리머로 균질화시켰다.

표 3

품목 #	물질	부 g
1	말레에이트화된 대두유 (MSO)	200
2	디에탄올 아민 (DEA)	20.6
3	DMM (디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르)	79.4
4	IPDI (이소포론 디이소시아네이트)	87.4
5	TEA (트리에탄올 아민)	19.8

181.3 g의 (중화된) 프리폴리머를 5.6 g의 에틸렌 디아민 및 0.9 g의 소듐 라우릴 설페이트를 함유하는 370 g의 물에 분산시킴에 의해 폴리아미드-폴리우레아 분산물을 제조하였다. 이는 낮은 침전물을 갖고, 8.0의 pH에서 점도가 48 cps(25℃에서)이며, 입자 크기가 82.0 nm인 24.1 중량%의 고체 개질된 오일 폴리아미드 분산물을 발생시켰다. 생성된 분산물의 코팅은 공-용매 첨가 없이 실온(예컨대, 24℃)에서 단단한 표면 경화 필름으로 건조되었고 이는 24시간의 경화 시간 후에 우수한 내수성을 나타낸다.

실시예 6

개질된 오일 폴리아미드 수계 분산물:

본 실시예는 활성 아민 작용기를 갖는 NMP 비함유 물 분산 가능한 개질된 오일-아미드 프리폴리머를 제조할 수 있는 방법을 나타낸다. 프리폴리머의 후속 분산은 다수의 예폭시, 이소시아네이트, 아크릴레이트 및 아세토아세토네이트기를 함유하는 화합물과 같이, 아민 상의 활성 수소와 반응할 수 있는 시약과 또한 가교 가능한 자가-산화 가능한 수계 개질된 오일 폴리아미드 폴리머를 제공한다.

[0174] 하기 반응을 반응기 상의 가스 유입구를 통해 도입된 건조 질소의 흐름하에 수행하였다. 프리폴리머는 품목 1 내지 품목 2 및 3의 하기 성분을 RT(약 20℃)에서 온도계, 오버헤드 교반기 및 가스 유입구가 장착된 4목 플라스크에 천천히 첨가시킴에 의해(약 30분에 걸쳐) 제조되었다. PEI와 MSO의 반응은 관찰 가능하지만 제어될 수 있는 발열을 제공하였고 가열 없이 49℃의 최대 온도가 관찰되었다. 추가 10분의 혼합 후에, 무수물 반응은 소량 샘플의 약 1863 cm^{-1} 및 1786 cm^{-1} 에 있는 FTIR 피크의 실종에 의해 지시되는 바와 같이 완료된 것으로 판단되었다. 이 시점에 온도를 35℃로 조정하고, 품목 4를 첨가하고, 혼합물을 균질화시켜, 생성된 프리폴리머에 대해 약 45℃까지 발열을 발생시켰다.

[0175] 표 4

품목 #	물질	부 g
1	말레에이트화된 대두유 (MSO)	180.0
2	Lupasol FG: 폴리에틸렌 이민 (PEI)	137.2
3	디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 (DMM)	79.3
5	TEA (트리에탄올아민)	8.9

[0176]

[0177] 382.5 g의 (중화된) 프리폴리머를 440 g의 물에 분산시킴에 의해 폴리아미드-폴리우레아 분산물을 제조하였다. 이는 2051 nm(78.5% 강도) 및 18.7 nm(21.5% 강도)에 중심을 둔 2개의 피크로 구성된, 투명한 호박색 외관과 낮은 침전물을 갖고, 10.6의 pH에서 점도가 202 cps(25℃에서)이며, Z 평균 입자 크기가 2225.0 nm인 38.5 중량%의 고체 개질된 오일 폴리아미드 분산물을 발생시켰다. 입자 크기는 분산물의 투명도 및 낮은 침전물에 기반하여 매우 특이하지만, 큰 입자 크기 결과는 2개의 상이한 광 산란 기계에서 확인되었다. 생성된 수계 폴리머는 일반적으로 높은 평균 PS 효과/광 산란 측정으로부터의 결과를 생성하는, 크지만 투명한 응집물을 형성할 수 있었다.

[0178] 90g의 생성된 분산물을 17.4g의 Heloxy Modifier 48(약 145 g/mol의 에폭시 당량을 갖는 트리메틸을 프로판 트리글리시딜 에테르)와 15분의 기간 동안 혼합하며 조합시켜 점도가 약간 증가한 불투명한 분산물을 생성하였다; 이 시점에 분산물을 5 마이크론 습식(5 micron wet)의 냉간 압연 강재(CRS)에 적용시켰다. 생성된 분산물의 코팅은 실온(예컨대, 24℃)에서 단단한 표면 경화 필름으로 건조되었고 이는 7일의 경화 시간 후에 CRS에 대한 우수한 접착성 및 내수성을 나타낸다.

[0179] 실시예 7

[0180] 개질된 오일 폴리아미드-아크릴 수계 분산물:

[0181] 본 실시예는 아크릴 모노머를 희석제(희석 목적으로 반드시 필요한 것은 아님)로서 함유하는 NMP 비함유 물 분산 가능한 개질된 오일-아미드 프리폴리머를 제조할 수 있는 방법을 나타낸다. 프리폴리머의 후속 분산 및 아크릴산의 자유 라디칼 중합은 말레에이트화된 오일 구성성분으로부터 잔여 불포화를 통해 자가-가교될 가능성을 갖는 수계 개질된 오일 폴리아미드-아크릴산 폴리머를 제공한다.

[0182] 프리폴리머는 품목 1 및 2의 하기 성분을 RT(약 22℃)에서 온도계, 오버헤드 교반기 및 가스 유입구가 장착된 4목 플라스크로 조합시킴에 의해 제조되었다. 하기 반응을 반응기 상의 가스 유입구를 통해 도입된 건조 질소의 흐름하에 수행하였다. 반응 혼합물의 온도를 95℃로 상승시키고, 이 온도에서 2시간 동안 유지시켰다. 이 시점에 온도를 50℃로 감소시키고, 품목 3을 첨가한 후 품목 4를 첨가하고, 혼합물을 균질화시켰다. 소량 샘플의 FTIR(약 1863 cm^{-1} 및 1786 cm^{-1} 에 무수물 피크 없음)에 의해 지시되는 바와 같이 아민에 의한 무수물 반응이 완료되었다.

표 5

품목 #	물질	부 g
1	말레에이트화된 대두유 (MSO)	150
2	Dynasylan AMMO (3-아미노 프로필 트리메톡시실란)	26.4
3	MMA (메틸 메타크릴레이트)	44.3
4	TEA (트리에탄올아민)	11.9

108.2 g의 (중화된) 프리폴리머를 270 g의 물에 분산시킴에 의해 폴리아미드 분산물을 제조하였다. 분산물의 pH는 이 시점에 9.9였고 양호한 PS(입자 크기) 및 중간 점도를 지녔다. 추가적인 14.6부의 MMA를 분산물에 첨가하고, 약 45분의 기간 동안 균질화시켰다. 이 시점에 3.0g의 2,2' 아조비스(2-메틸프로피온아미드) 디하이드로클로라이드를 첨가하고, 온도를 50-54℃로 상승시켜 MMA의 중합을 개시하였다. 분산물 온도를 1시간 동안 50-54℃에서 유지시킨 다음 분산물이 실온으로 돌아오게 하였다. 예상되는 가수분해 및 알콕시 실란기의 부분 축합에 의해, 이는 낮은 침전물을 갖고, 8.7의 pH에서 점도가 50 cps(25℃에서)이며, 입자 크기가 152.2 nm인 27.8 중량%의 고체 개질된 오일 폴리아미드-아크릴 분산물을 발생시켰다. 생성된 분산물의 코팅은 공-용매 첨가 없이 실온(예컨대, 24℃)에서 단단한 표면 경화 필름으로 건조되었고 이는 24시간의 경화 시간 후에 우수한 내수성을 나타낸다.

실시예 8

다이머 산(80.2부) 및 5.7부의 피페라진이 180℃에서 24시간 동안 반응되게 한 후, 8.9부의 MDI를 첨가하였다. 프리폴리머가 120℃로 냉각되게 한 후, 프리폴리머를 3.2부의 포름산으로 중화시키고, 프리폴리머를 234부의 물에 분산시켰다. Repar1 MF를 첨가하여 필름을 제조하였고, 건조시키고, 140℃에서 열-경화시켰다. 생성된 필름은 낮은 점착성 및 우수한 가요성 및 내열성을 가졌다.

실시예 9

산가가 30에 도달할 때까지 다이머 산(87.7부) 및 17.8부의 헥사메틸렌디아민이 180℃에서 반응되게 하였다. 폴리머에 100℃에서 18.4부의 HMDI(수소화된 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트), 및 6.5부의 TEA(트리에탄올아민)를 첨가하고, 263부의 물로 분산시켰다. 분산물을 55부의 Epirez 3522-W-60와 블렌딩시켜 필름을 제조하였다. 건조 필름은 우수한 내화학적 및 강철에 대한 점착성을 가졌다.

실시예 10

산가가 30에 도달할 때까지 다이머 산(91.9부) 및 13.9부의 피페라진이 180℃에서 반응되게 하였다. 폴리머에 18.4부의 HMDI를 100℃에서 첨가한 다음, 90℃로 냉각시키고, 6.5부의 TEA를 첨가하였다. 프리폴리머를 240부의 물로 분산시키고, 2.4부의 히드라진에 의해 확장시켰다. 분산물은 강철에 대한 우수한 점착성을 갖는 표면 경화 필름을 형성하였다.

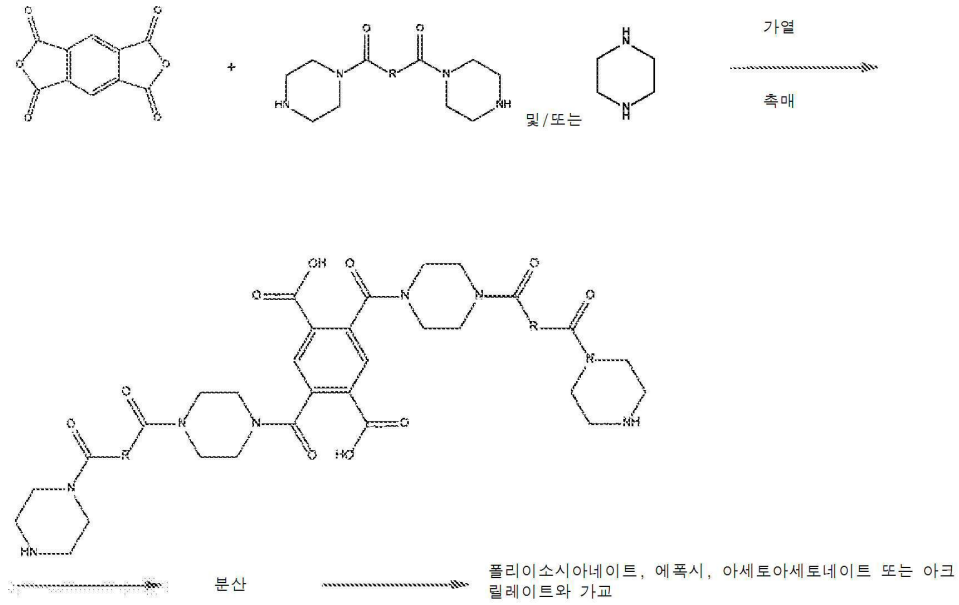
상기 언급된 문헌 각각이 본원에서 참조로서 포함된다. 달리 표시되지 않는 한, 모든 분자량은 수평균 분자량이다. 달리 표시되지 않는 한, 본원에서 나타난 각각의 화학물질 또는 조성물은 이성질체, 부산물, 유도체를 함유할 수 있는 상업적 등급의 물질 및 상업적 등급으로 존재하는 것으로 일반적으로 이해되는 다른 그러한 물질인 것으로 해석되어야 한다. 그러나, 각각의 화학적 성분의 양은, 달리 표시되지 않는 한, 상업적 물질중에 통상적으로 존재할 수 있는 어떠한 용매 또는 희석제를 배제하고 나타낸다. 본원에 기재된 상한 및 하한의 양, 범위 및 비율 한계는 독립적으로 조합될 수 있음을 이해해야 한다. 유사하게는, 본 발명의 각각의 요소에 대한 범위 및 양은 임의의 다른 요소에 대한 범위 또는 양과 함께 사용될 수 있다. 본원에 사용된 바와 같은 표현 "필수적으로 구성하는"는 고려되는 조성물의 기본적인이고 신규한 특징에 실질적으로 영향을 주지 않는 물질의 포함을 허용한다. 본원에 기술된 본 발명의 구체에 모두는 비제한적이고 포괄적 관점(즉, "포함하는" 표현 사용) 및 폐쇄적이고 배타적 관점(즉, "구성되는" 표현 사용) 둘 모두로부터 고려되고 해석될 수 있다. 본원에 사용된 바와 같은 괄호는 1) 모노머(들)가 모노머 또는 모노머들을 의미하거나 (메트)아크릴레이트가 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트를 의미하도록 무언가가 선택적으로 존재함을 명시하거나, 2) 종전에 언급된 용어에 단서를 달거나 추가로 규정하거나, 3) 더 좁은 구체예를 기록하기 위해 사용된다.

특정 대표적인 구체예 및 상세 사항은 본 발명을 설명하기 위한 목적으로 기재되어 있으나, 다양한 변화 및 변

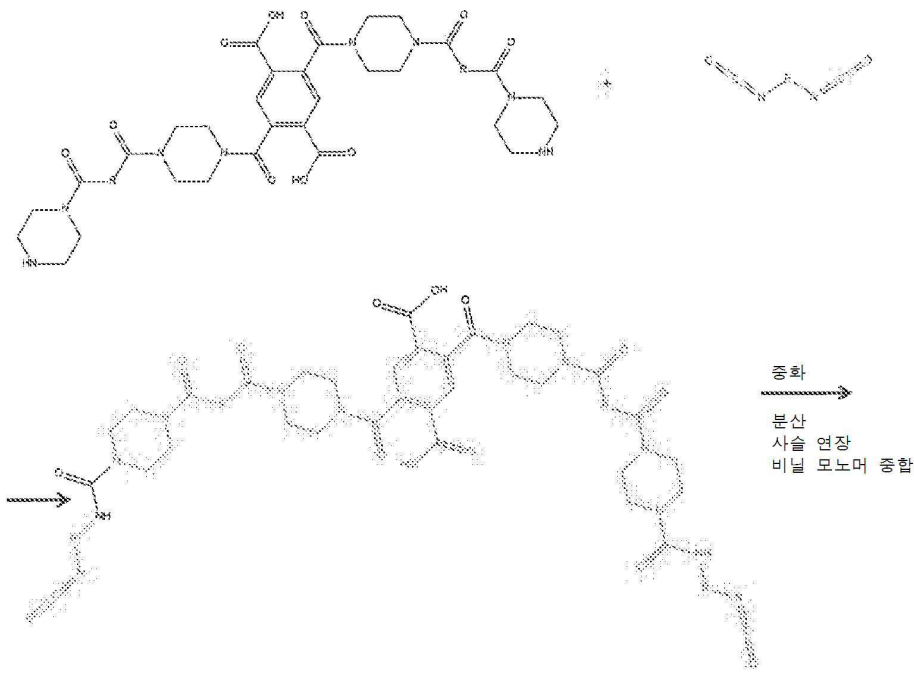
경이 본 발명의 범위로부터 벗어나지 않으면서 본원에서 이루어질 수 있음이 당업자에게는 자명할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

