(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08G 18/00
C08G 18/32
C08F 283/00
C08J 3/02

(45) 공고일자 1996년03월26일
(11) 공고번호 특1996-0004113

(21) 출원번호	특1992-0006916	(65) 공개번호	특1992-0019832
(22) 출원일자	1992년04월24일	(43) 공개일자	1992년11월20일

(30) 우선권주장 07/691766 1991년04월26일 미국(US)

(71) 출원인 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드 윌리암 에프. 마쉬
1996년03월26일

(72) 발명자 베에마 라오 비재이엔드란
미합중국, 펜실베니아 18049, 엠마우스, 파크뷰 드라이브 노쓰 4702
리차드 더비
미합중국, 펜실베니아 18104, 엘렌타운, 크레스트 애브뉴 노쓰 2753
브루스 알란 그루버
미합중국, 펜실베니아 18049, 엠마우스, 파크뷰 드라이브 사우쓰 4781

(74) 대리인 나영환, 도두형

심사관 : 이하연 (책자공보 제4392호)

(54) 코팅용 수성 폴리우레탄-비닐 중합체 분산액

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

코팅용 수성 폴리우레탄-비닐 중합체 분산액

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 폴리우레탄 및 비닐 중합체 성분을 포함하는 수성 중합체 분산액에 관한 것이다.

종이 제품(예 ; 책 표지, 잡지 표지, 및 라벨)의 가공업자는 마모, 연마, 알콜, 비누, 오일등에 대한 내성을 위해 보호용 코팅(coating)을 그 완성제품에 사용한다.

과거에는 이들 보호용 코팅은 주로 알키드, 폴리스티렌 및 니트로셀룰로스 중합체를 이용하는 용매 기제였다. 다른 코팅은 폴리에틸렌의 UV 경화 에톡시 아실크릴레이트 또는 폴리에틸렌의 라미네이트를 이용했다. 이들 코팅과 관련된 문제점은 코팅의 비용, UV램프와 같은 특별한 장치의 필요성, 및 코팅 건조시 수거될 필요가 있는 유기 용매이다. 부가적으로, 어떤 코팅은 롤 코터(roll coater)로 가압하지 않으며 적용하고 긴 오븐에 건조시킬 필요가 있다. 수성 잉크를 사용하는 가공업자 장치의 경우, 장치 변화없이 또는 최소한의 장치 변화로 가압하에 적용시킬 수 있는 수성 코팅 제품이 바람직하다.

일부 제품들은 상기 일부 문제점을 해결하는데, 유용하지만, 광범위한 특성을 갖는 제품은 대부분의 문제점들을 해결하는데 유용하지 못하다. 예를들면, 아크릴 분산액은 약간의 용매 내성을 제공하지만 알카리 및 연마에 대해 불량하다. UV코팅은 가압하에 적용시켜 우수한 보호성을 제공하지만, UV 코팅은 고가이고 자극제 및 증감제인 단량체를 함유한다.

장치가 존재할 경우, 통상적인 플렉소인쇄(flexographic)법 또는 그라비아(gravure)법으로 적용될 수 있는 수성 코팅이 필요하고, 용매, 부식제, 연마로부터의 우수한 보호성 및 경쟁 가격에서 우수한 광택 및 가용성을 제공한다.

미합중국 제3,684,758호 및 제3,705,164호에 (a) 특징상 겔 형태의 고분자량 양이온 폴리우레탄 및 (b)음이온성기를 함유하는 고분자량 폴리우레탄 각각의 안정한 수성 분산액이 존재할 경우, 비닐 단량체를 자유 라디칼 유화 중합하므로써 안정한 수성 중합체 분산액을 제조하는 방법이 기재되어 있다. 상기 미합중국 특허 제3,705,164호의 실시예 9 및 실시예 10에서는 이작용성(difunctional) 단량체, 즉 부타디엔 및 부탄디올 디메타크릴레이트 각각을 함유하는 단량체 혼합물의 사용을 나타낸다.

미합중국 제4,198,330호에 폴리우레탄 라텍스(latex) 및 1개 이상의 비닐 단량체 중합체가 기재되어

있으며, 상기 중합체는 라텍스가 존재할 경우 단량체의 자유 라디칼 중합화에 의해 수득되며 약 60℃이하 온도에서 경질의, 수지 물질을 특징으로 한다. 실시예 III은 단량체의 중합화를 개시하기 위한 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)의 사용을 나타낸다.

미합중국 제4,644,030호에 하기를 포함하는 중합체 물질의 안정한 수성 분산액을 제조하는 방법이 기재되어 있다 :

(A) 액상의 불활성 중합가능한 에틸렌성 불포화 단량체 물질이 존재할 경우 NCO-말단 폴리우레탄 초기중합체를 생성하고,

(B) 물에 (A)로부터의 생성물을 분산시키고,

(C) 결과의 수성 분산액중의 초기중합체를 사슬 연장시키고, 및

(D) (C)로부터의 수성 분산액을 비닐부가 중합화 조건에서 단량체 물질을 동일계 중합하며, 사슬 연장된 폴리우레탄 : 단량체 물질의 중량 비는 약 9 : 1 내지 약 1 : 9이다. 또한, 미합중국 제 4,644,030호에 결과의 수성 분산액 및 필름시이트 및 다른 제품을 제조하기 위한 그들의 사용 방법이 기재되어 있다. 실시예 IV에서는 상기 단량체 물질 중의 이작용성(difunctional) 헥산디올 디아크릴레이트의 사용을 나타낸다.

유럽 출원 제 0 308 115 A2호에 음이온성의 물-분산성 폴리우레탄 및 비닐 중합체를 10 : 90 내지 90 : 10의 중량 비로 함유하는 계면활성제-자유 수성 중합체 분산액이 기재되어 있으며, 상기 분산액은 하기에 의해 수득되었다 :

(A) 1개 이상의 비닐 단량체 중 음이온성의 물-분산성 이소시아네이트말단 폴리우레탄의 용액을 형성하고 ;

(B) 수성 매질에 용액을 분산시키고 ;

(D) 부가적으로 비닐 단량체를 첨가한후 ;

(E) 비닐 단량체의 중합화를 개시하거나, 또는

(F) 비닐 단량체의 중합화를 개시한 후,

(G) 부가적으로 중합하는 동안 비닐단량체를 첨가할 수도 있다.

실시예 13에서는 이작용성 단량체로서 AIBN 개시제 및 디알릴프탈레이트를 이용하는 폴리우레탄-비닐중합체 제조를 나타낸다.

본 발명은 수성 폴리우레탄-비닐 중합체 분산액을 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 수성 중합체 분산액은 하기에 의해 제조된다 :

(a) 카르복시 함유 물-분산성의 이소시아네이트말단 폴리우레탄 초기 중합체를 형성하고,

(b) 폴리에틸렌성 불포화 단량체를 함유하는 비닐 단량체 혼합물을 상기 초기 중합체에 첨가하여 초기 중합체/단량체 혼합물을 제조하고,

(c) 3차 아민을 초기 중합체/단량체 혼합물에 첨가하고,

(d) 초기 중합체/단량체 혼합물을 물에 분산시키고,

(e) 유용성(oil soluble) 자유 라디칼 개시제 및 사슬 연장제를 수성 분산액에 첨가하고, 및

(f) 상기 수성 분산액을 가열하여 비닐 단량체를 중합시키고 초기 중합체의 사슬 연장을 완료시킨다.

상기 수성 폴리우레탄-비닐 중합체 분산액은 통상적인 플렉소인쇄법 또는 그라비아법에 의해 종이 기재에 도포가능하며 용매, 부식제, 및 연마로부터의 우수한 보호성 및 우수한 광택 및 가요성을 제공한다. 상기 폴리우레탄-비닐 중합체 분산액이 도포될 수 있는 기재는 금속(예 ; 강(steel) 및 알루미늄), 플라스틱(예 ; 내충격성 폴리스티렌, 폴리카르보네이트, 마이라(Mylar) 폴리에스테르 및 폴리프로필렌), 및 목재를 포함한다.

상기 이소시아네이트말단 폴리우레탄 초기 중합체는 통상 분자당 평균 둘 이상의 활성 수소 원자를 함유하는 유기 물질(통상 디올 및 바람직하게는 폴리 에스테르 폴리올)과 유기 디이소시아네이트 초과 이론량을 반응시켜 생성된다.

음이온성의 물 분산성을 초기 중합체에 제공하기 위한 수단으로써, 초기 중합체 형성 및 단량체 첨가 후, 그러나 수성 분산액 형성 전에 적당한 비율의 유기 물질은 3차 아민으로 염 형태로 중화되는 1개 이상의 비교적 미반응성인 측쇄형 카르복실기를 함유하는 것이 바람직하다.

상기 초기 중합체 제조시 사용된 폴리이소시아네이트는 지방족, 환식지방족, 방향성 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트일 수 있다. 적당한 폴리이소시아네이트의 예로 에틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 시클로헥산-1,4-디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 1,4'-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 폴리메틸렌 폴리페닐 폴리이소시아네이트 및 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트가 있다. 폴리이소시아네이트의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

상기 초기 중합체 제조시 이용될 수 있는 분자량 500-600 범위를 갖는 중합체성 폴리올은 특히 디올 및 그것의 혼합물들을 포함하지만, 고작용성 폴리올이 또한 디올과 혼합된 부성분으로서 이용될 수 있다. 상기 폴리올은 폴리우레탄 제제에 이용되도록 사용되거나 또는 제안된 중합체성 폴리올의 임

의의 화학 물질류 중 하나일 수 있다. 특히, 상기 폴리올은 폴리에스테르, 폴리에스테르아미드, 폴레에테르, 폴리티오에테르, 폴리카르보네이트, 폴리아세탈, 폴레올레틴 또는 폴리실록산일 수 있다. 바람직한 폴리올 분자량은 700-3000이다.

이용될 수 있는 폴리에스테르 폴리올은 다가 알콜(예 ; 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,4-부탄디올, 푸란디메탄올, 시클로헥산 디메탄올, 글리세롤, 트리메티롤프로판 또는 펜타에리트리톨) 또는 그것의 혼합물과 폴리카르복실산, 특히, 디카르복실산(예 ; 숙신산, 글루타르산, 및 아디프산) 또는 그들의 에스테르형성 유도체(예 ; 그들의 메틸 에스테르, 무수 프탈산 또는 디메틸 테레프탈레이트)와의 히드록실-말단 반응 생성물을 포함한다. 락톤(예 ; 카프로락톤)을 중합하여 수득된 폴리에스테르도 상기 폴리올과 함께 또한 이용가능하다. 폴리에스테르아미드는 폴리에스테르화 혼합물에 아미노-알콜(예 ; 에탄올아민)을 내포시키므로써 수득가능하다.

이용될 수 있는 폴리에테르 폴리올은 고리형 산화물(예 ; 에틸렌 옥시드, 프로필렌 또는 테트라히드로푸란)을 중합하거나, 또는 1개 이상의 상기 산화물을 다작용성 개시제(예 ; 물, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 시클로헥산 디메탄올, 글리세롤, 트리메티롤 프로판, 펜타에리트리톨 또는 비스페놀 A)에 첨가하므로써 수득된 생성물들을 포함한다. 특히, 유용한 폴리에스테르는 에틸렌 및 프로필렌 산화물을 테트라하이드로푸란을 중합화하여 수득된 적당한 개시제 및 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜에 동시 또는 연속적으로 첨가하므로서 수득된 폴리(옥시에틸렌-옥시프로필렌)디올 및 트리올, 폴리옥시프로필렌 디올 및 트리올을 포함한다.

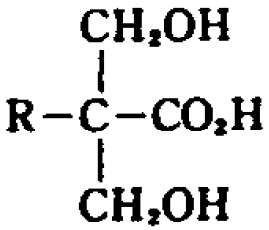
이용될 수 있는 폴리티오에테르 폴리올은 티오디글리콜만을 축합하거나 또는 티오디글리콜과 다른 글리콜, 디카르복실산, 포름알데히드, 아미노-알콜 또는 아미노 카르복실산을 축합하므로써 수득된 생성물들을 포함한다.

이용될 수 있는 폴리카르보네이트 폴리올은 디올(예 ; 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌 글리콜 또는 테트라에틸렌 글리콜)과 디아릴 카르보네이트(예 ; 디페닐 카르보네이트), 또는 포스겐을 반응시키므로써 수득된 생성물들을 포함한다.

이용될 수 있는 폴리아세탈 폴리올은 글리콜(예 ; 디에틸렌 글리콜, 트리 에틸렌 글리콜 또는 헥산디올)과 포름알데히드를 반응시키므로써 제조된 생성물을 포함한다. 또한 적당한 폴리아세탈은 고리형 아세탈을 중합시키므로써 제조될 수 있다.

적당한 폴리올레핀 폴리올은 히드록시-말단 부타디엔 단독 또는 공중합체를 포함한다.

음이온성의 물-분산성 초기 중합체의 제조시 이용될 수 있는 산기를 함유하는 카르복시기, 예를 들면, 하기 일반식의 디히드록시알킨산을 포함한다 :



(상기식중, R은 수소 또는 C_1-C_{10} 알킬기이다.)

바람직한 카르복시-함유 디올은 2,2-디메티롤프로피온 산이다. 원한다면, 상기 카르복시-함유 디올 또는 트리올은 초기 중합체에 혼입되기 전에 디카르복실산과 반응시키므로써 폴리에스테르에 혼입될 수 있다. 화합물을 함유하는 유용한 산 기는 아미노카르복실산(예 ; 리신, 시스틴 및 3,5-디아미노벤조산)을 포함한다.

상기 음이온성의 물-분산성 이소시아네이트-말단 폴리우레탄 초기 중합체는 이소시아네이트기와 히드록실기 사이의 반응이 거의 달성되기 전에 약 30℃ 내지 130℃ 온도의 실제 무수 조건하에서 유기 폴리이소시아네이트의 초과하는 이론량과 중합체성 폴리올 및 임의의 요구된 다른 이소시아네이트-반응성 화합물을 반응시키므로써 통상적인 방법으로 제조될 수 있다. 폴리이소시아네이트 및 활성수소 함유 성분은 이소시아네이트 기 대 히드록실 기의 수의 비가 약 1.1 : 1 내지 6 : 1의 범위, 바람직하게는 1.5 : 1 내지 3 : 1의 범위이내인 비율로 반응되는 것이 적당하다. 원한다면, 공지된 주석 촉매가 초기 중합체 형성을 돕는데 이용될 수 있다.

상기 카르복시-함유 물-분산성 폴리우레탄 초기 중합체 및 비닐 단량체의 혼합물은 비닐 단량체 조성물을 초기 중합체에 간단하게 첨가하므로써 생성된다.

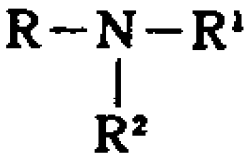
상기 비닐 단량체 조성물은 폴리-에틸렌성 불포화 단량체를 함유한다.

상기 초기 중합체와 결합될 수 있는 적당한 비닐 단량체는 에틸렌성 불포화 탄화수소, 에스테르 및 에테르(특히, 아크릴산 및 메타크릴 산의 에스테르, 비닐알콜 및 스티렌의 에스테르)를 포함한다. 특이한 예로 부타디엔, 이소프렌, 스티렌, 치환된 스티렌, 아크릴산, 메타크릴산 및 말레산의 저급 알킬(C_1-C_6) 에스테르, 비닐 아세테이트, 비닐 부티레이트, 아크릴로니트릴, 비닐메틸, 프로필 에테르, 부틸 에테르, 비닐클로라이드, 비닐리덴 클로라이드 등을 포함한다. 적당한 폴리에틸렌성 불포화 단량체는 부타디엔, 이소프렌, 알릴 메타크릴레이트, C_2-C_6 디올의 디아크릴레이트 에스테르(예 ; 부탄디올 디아크릴레이트 및 헥산디올 디아크릴레이트), 디비닐 벤젠, 디비닐 에테르, 디비닐 설파이드, 트리메티롤프로판 트리아크릴레이트 등을 포함한다.

물에 초기 중합체/단량체 혼합물을 분산시키기 전, 3차 아민은 초기 중합체가 물 분산가능한 충분한

양, 즉, 당해 기술에서 공지된 카르복실 작용성을 거의 중화시킬 수 있는 양으로 혼합물에 첨가된다. 상기 아민은 카르복시 작용기 1당량당 약 65 내지 100% 아민에서 첨가되는 것이 적당하다. 상기 디히드록시 알칸산이 약 80% 중화될 때까지 아민을 첨가하는 것이 바람직하다.

본 발명의 실시에서 이용될 수 있는 3차 아민은 비교적 휘발성이므로 그들은 경화시키는 과정에서 코팅으로부터 증발된다. 예로서 하기 일반식의 아민을 포함한다.



(상기식에서, R, R^1 및 R^2는 별개로 C_1-C_4 알킬 및 히드록실알킬기이다.)

상기 3차 아민의 예로 트리에틸 아민, 디메틸에탄올 아민, 메틸디에탄올아민 및 메틸디에틸 아민이 있다.

상기 3차 아민은, 결과의 분산액 중의 유기상 및 수성상의 상용성을 제공하도록 혼합물이 물에 분산되기 전에 초기 중합체/단량체 혼합물에 첨가되는 것이 중요하다. 또한, 유기상 및 수성상의 사용성을 향상시키기 위해 N-메틸피롤리돈과 같은 소량의 극성 유기 액체가 1 내지 12중량%, 바람직하게는 3-6중량% 범위의 양으로 최종 중합체 분산액에 첨가될 수 있다.

상기 초기 중합체/비닐 단량체 혼합물은 당해 기술에서 공지된 기술을 이용하여 물에 분산될 수 있다. 상기 혼합물은 교반 상태에서 물에 첨가되거나, 아니면, 물이 혼합물에 첨가될 수 있는 것이 바람직하다.

상기 초기 중합체와 반응하는 활성 수소-함유 사슬 연장제는 폴리올, 아미노 알콜, 암모니아, 1차 또는 2차 지방족, 고리형 지방족(alicyclic), 방향족, 환식 지방족 또는 헤테로시클릭아민, 특히 당민이 적절하다.

적당한 사슬 연장제의 예로, 에틸렌디아민, 디에틸렌 트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 프로필렌 디아민, 부틸렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 시클로헥실렌디아민, 피페라진, 2-메틸 피페라진, 페닐렌 디아민, 톨루엔 디아민, 트리스(2-아미노에틸)아민, 4,4'-메틸렌비스(2-클로라닐린), 3,3'-디클로로-4,4'-디페닐디아민, 2,6-디아미노피리딘, 4,4'-디아미노페닐 메탄, 이소페론 디아민, 및 디에틸렌 트리아민과 아실레이트의 부가물 또는 그것의 가수분해된 생성물을 포함한다.

수성 중합체 분산액에 의해 제공된 개선된 물에 대한 내성을 수득하기 위해, 자유라디칼 개시제는 유용성 물질이어야하며, 자유 라디칼 생성 물질은 수성상에 비해 유기상으로 우선 분배되는데, 즉, 수성상에서 거의 가용성이 없는 것을 의미한다. 적당한 유용성 자유 라디칼 개시제는 아조 형태 개시제(예 ; 2,2'-아조비스(2,4-디메틸펜탄니트릴) 및 2,2'-아조비스(2-메틸 프로판니트릴)[AIBN]을 포함한다. 중합화 기술에서 공지된 환원제 및 산화제(자유 라디칼 개시제)를 포함하는 산화 환원 시스템도 또한 사용될 수 있지만, 상기 자유 라디칼 개시제는 유용성이어야 한다.

상기 단량체 혼합물의 자유 라디칼 중합화 및 초기 중합체의 사슬 연장은 상승 온도, 즉, 사슬 연장 반응은 사슬 연장제를 수성 분산액에 첨가하여 진행되기 시작하므로 중합 반응을 유지할 수 있는 비율에서 자유라디칼을 유리하기에 충분한 온도 및 사슬 연장된 초기 중합체를 완료시키기에 충분한 온도에서 실시된다. 적당한 온도 범위는 50 내지 90℃ , 바람직하게는 60 내지 80℃ 이다.

사용된 사슬 연장제의 양은 초기 중합체 중의 자유 이소시아네이트기와 거의 동일한데, 사슬 연장제 중의 활성 수소 대 초기 중합체 중의 이소시아네이트의 비는 0.7 : 1 내지 1.1 : 1의 범위가 바람직하다. 물론, 물이 사슬 연장제로서 이용될 경우, 이들 비율은 사슬 연장제와 분산 매체로서의 기능을 하여 물이 자유 이소시아네이트기에 비례하여 전체 초과량으로 존재하므로 적용할 수 없다.

상기 비닐 단량체의 중합화는 두 가지 방법 중 한 방법에 의해 효과적일 수 있다. 제 1 방법에 있어서, 3차 아민을 첨가하기 전에 단량체를 첨가하여 폴리우레탄 초기 중합체를 연장시킬 수 있다. 이후, 상기 단량체는 유용성 자유라디칼 개시제를 이용하여 중합화된다. 결과의 분산액 중의 전체 고체를 기준으로, 이용된 단량체의 비율은 25 내지 75%가 적당하다.

제 2 방법에 있어서, 상기 비닐 단량체의 중합화는 처음에는 단량체의 일부를 초기 중합체에 첨가하고, 3차 아민으로 중화하여 물에 초기 중합체/단량체를 분산시키는 것을 포함하며, 중화 과정동안 부가적인 단량체(동일 또는 상이한)를 첨가하여 중합화한다. 대안적으로, 단량체 조성물의 또 다른 일부를 아민 첨가후 초기 중합체/단량체 분산액에 첨가할 수 있으며 중합이 시작되기 전에 교반하여 평형시킨다.

상기 수득된 중합체 분산액은 20 내지 60중량% 고체를 포함하며 코팅 조성물로서 이용될 수 있고 통상적인 방법(예 ; 브러싱, 침지, 유출식 코팅처리, 분사 등)에 의해 임의의 기질(예 ; 목재, 유리, 직물, 가죽, 종이, 플라스틱, 포움(foam등)에 적용될 수 있다. 일반적으로, 수성 조성물의 코팅은 건조되어 24시간 내지 5분의 시간 범위, 주위 온도 내지 150℃ 온도 범위에서 경화된다.

[실시예 1]

본 실시예는 표 1의 성분을 이용하여 수성 중합체분산액의 제조를 설명한다.

[표 1]

	중 량 부
1 Formrez 55-56[a]	96
2 메틸렌 디시클로헥실 디이소시아네이트	87
3 10% DABCO T-12[b]	0.2
4 N-메틸피롤리돈	25
5 디메티롤프로피온산	14
6 N-메틸피롤리돈	27
7 부틸 아크릴레이트	69
8 스티렌	129
9 헥산디올 디아크릴레이트	0.9
10 트리에틸아민	11
11 물	502
12 에틸렌디아민	10
13 N-메틸피롤리돈	8.4
14 VAZO 64[c]	0.9
15 물	20

a 폴리(네오펜틸 아디페이트) MW~2000(Witco Chemical 사 제품)

b 디부틸틴 디라우레이트(Air Products and Chemicals 사 제품)

c AIBN(Dupont 사 제품).

가열, 냉각, 교반 및 질소블랭킷(blanket) 수단을 갖춘 깨끗한, 건조 반응기에 폴리에스테르 폴리올(1)을 장입하고 이어서 지방족 디이소시아네이트(2) 및 주석 촉매를 장입시켰다. 교반하에 반응 혼합물을 94℃로 승온하여 0.5시간 동안 유지시켰다. 이 때에, n-메틸피롤리돈(4) 용매를 첨가하고 이어서 적정하여 NCO값이 이론치에 도달할때, 산 디올(5) 분말을 첨가하고, 이어서 용액(6)을 첨가하여 상기 반응을 94℃ 에서 2.5시간 유지시켰다.

상기 혼합물을, 부틸 아크릴레이트(7), 스티렌(8)을 첨가하고, 이어서 디아크릴레이트(9)를 첨가하는 동안 25℃로 냉각하였다. 25℃에서 초기 중합체-단량체 용액에 교반하에 트리에틸아민(10)을 첨가하여 용해시켰다.

두 번째 반응기는 질소 블랭킷하에서 증류수(11)를 장입하여 25℃로 유지했다. 상기 VAZO 64 촉매(4)는 용매(13)에 용해시켰다. 물을 교반하여 상기 초기 중합체-단량체 용액을 분당 초기 중합체 용액 6.7% 비율로 첨가했다.

상기 VAZO 64 촉매 용액을 천천히 장입하여 5분간 혼합했다. 디아민(12)을 물(15)에 용해시켜 곧 개시제를 첨가했다. 상기 분산액을 60 내지 65℃로 가열하여, 75℃로 발열시키며 단량체가 1,000rpm 이하가 될때까지 유지시켰다.

결과의 수성 중합체 분산액(CT)은 약 40%의 고체 함량 및 pH 약 8을 갖는다.

[실시예 2]

스티렌(8)을 동량의 부틸 아크릴레이트로 대체한 것을 제외하고는 실시예 1의 절차를 실시하여 수성 중합체 분산액(B)을 산출시켰다.

[실시예 3]

실시예 2의 절차에 따라 수성 중합체 분산액(A)를, VAZO 64 개시제 대신에 수용성개시제로서 포타슘 퍼설페이트를 이용하여 제조했다.

[실시예 4]

스티렌(8) 및 부틸 아크릴레이트(7)를 동량의 아크릴레이트로 대체한 것을 제외하고는 실시예 3의 절차에 따라 수성 중합체 분산액(P)을 제조했다.

[실시예 5]

스티렌(8) 및 부틸 아크릴레이트(7)를 동량의 메타크릴레이트로 대체한 것을 제외하고 실시예 1의 절차에 따라 수성 중합체 분산액(H)을 제조했다.

[실시예 6]

부틸 아크릴레이트(7)를 동량의 스티렌으로 대체한 것을 제외하고는 실시예 1의 절차에 따라 수성 중합체 분산액(I)를 제조했다.

[실시예 7]

스티렌(8) 및 부틸 아크릴레이트(7)을 동량의 메틸 메타크릴레이트로 대체한 것을 제외하고 실시예 1의 절차에 따라 수성 중합체 분산액(J)을 제조했다.

[실시예 8]

폴리(네오펜틸 아디페이트)를 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(분자량 2,000)로 대체한 것을 제외하고 실시예 1의 절차에 따라 수성 중합체 분산액(0)을 제조했다.

[실시예 9]

표 2의 물질을 이용하여 실시예 1의 절차에 따라 수성 중합체 분산액(K)을 제조했다.

[표 2]

	중 량 부
1 Formrez 55-56	131
2 메틸렌 디시클로헥실 디이소시아네이트	58
3 10% DABCO T-12	0.4
4 N-메틸피롤리돈	25
5 디메티롤프로피온산	9.3
6 N-메틸피롤리돈	40
7 부틸 아크릴레이트	199
8 ---	---
9 헥산디올 디아크릴레이트	1.8
10 트리에틸아민	7.8
11 증류수	494
12 에틸렌디아민	0.8
13 N-메틸피롤리돈	11
14 VAZO 64	1.1
15 증류수	20

[실시예 10]

수성 중합체 분산액을, 표 3에서 나타낸 메틸렌 디시클로헥실 디이소시아네이트 대신 에이소포론 디이시아네이트(IPDI)를 사용한 것을 제외하고 실시예 1의 절차에 따라 제조했다.

[표 3]

	중 량 부
1 Formrez 55-56	97
2 IPDI	75
3 10% DABCO T-12	0.2
4 N-메틸피롤리돈	25
5 디메티롤프로피온산	14
6 N-메틸피롤리돈	28
7 부틸 아크릴레이트	70
8 스티렌	130
9 헥산디올 디아크릴레이트	0.9
10 트리에틸아민	11
11 증류수	508
12 에틸렌디아민	10
13 N-메틸피롤리돈	8.5
14 VAZO 64	0.9
15 증류수	20

[실시예 11]

수성 분산액을, 표 4에서 나타낸 메틸렌 디시클로헥실 디이소시아네이트 대신 에 테트라메틸크실렌 디이소시아네이트(TMXDI)를 사용한 것을 제외하고 실시예 1의 절차에 따라 제조했다.

[표 4]

	중 량 부
1 Formrez 55-56	97
2 IPDI	81
3 10% DABCO T-12	0.2
4 N-메틸피롤리돈	25
5 디메티롤프로피온산	14
6 N-메틸피롤리돈	28
7 부틸 아크릴레이트	70
8 스티렌	129
9 헥산디올 디아크릴레이트	0.9
10 트리에틸아민	11
11 증류수	505
12 에틸렌디아민	10
13 N-메틸피로리돈	8.4
14 VAZO 64	0.9
15 증류수	20

[실시예 12]

상기 수성 중합체 분산액(A-P)를 냉각 롤(cold rolled) 강 패널(panel)상에 코팅 조성물로서 평가하였다.

패널 제조 및 코팅

Bonderite 1000 냉각 롤 강의 6인치 시편의 스탬핑(stamped) 표면을 메틸 에틸 케톤으로 닦고 건조시킨다.

상기 강 패널의 제일 상부에서 와이어(wire) #40 감긴 코팅 봉(rod)을 놓는다. 상기 봉 바로 앞의 중합체 분산액을 패널의 전체 폭에 붓는다. 충분한 가압으로 상기 봉을 분산액에 꺼내어 시험 주기 동안 기판과의 접촉을 유지시킨다.

도포된 상기 필름을 24시간 공기 건조시키거나 또는 목적하는 적용에 따라 30분간 93.3℃에서 배이킹(baked)한다.

상기 패널의 하부로부터 잘린 2인치 폭의 조각을 비등수 백화(blush) 및 접착 시험에 이용한다. 상기 잔유 패널을 다른 시험에 이용한다.

패널 시험 절차

비등수 백화 : 상기 패널의 하부로부터 2인치 폭의 시편을 탈이온성 비등수에 20분간 놓는다. 백화의 정도를 관찰한다. 즉, 0-10중, 0은 가장 나쁘고 10은 가장 좋은 상태이다.

비등수 접착 : 크로스 해치(cross hatch) 접착 도구를 이용하여 백화 시험으로부터의 2인치 시편상의 따뜻한 적측물을 90° 각도로 긁어서 기판에 위치시킨다. 크로스 해치 형태로 테이프를 도포하여 갑작스런 동작으로 당긴다.

기판상에 보유된 필름의 백분율을 기록한다.(즉, 100% 보유된 모든것 10 ; 제거된 모든것=0 ; 90% 보유된 모든 것=9, 등).

MEK 러빙(Rubs) 시험 : 무명 헝겊을 메틸 에틸 케톤으로 적시고 상당한 압력(헝겁을 파단시키기에 거의 충분한 압력)으로 이용하여 필름을 문지른다. 전후로 문지른다. 항상, 상기 무명 헝겊은 메틸 에틸 케톤이 배어있게 한다. 400회를 초과하지 않는 필름을 파단하기에 필요한 문지르는 횟수를 기록한다.

Ajax 러빙 시험 : Ajax 세척제 및 탈이온수의 슬러리를 제조한다. 집게 손가락 주위를 단단히 헝겊 조각으로 휘감고 Ajax 슬러리를 액침시킨다. 목적하는 파단하기에 충분한 압력으로 필름을 강력하게 문지르고, 헝겊상에 충분한 Ajax 세척제를 유지한다. 200회를 초과하지 않는 필름을 파단하기에 필요한 문지르는 횟수를 기록한다. 전후로 문지른다.

연필 강도 : 등급 매겨진 여러가지 흑연 강도를 갖는 1세트의 연필을 이용한다. 상기 흑연은 평평하게 그리고 연필이 필름에 흑연의 가장자리로 충격을 주며 ~45° 각도를 유지했다. 필름을 긁는데 이용된 가장 단단한 흑연을 기록한다.

스포트(Spot) 시험 -10% HCl 및 10% NaOH 30분 : 상기 시약을 필름의 상이한 부분에 몇 방울 적정하며 30분간 유지시킨다. 상기 잔유 시약을 흡수시켜 그 효과를 기록한다. 0=가장 나쁘다. 10=가장 좋다.

[표 5]

중합체분산액	연필강도	러빙횟수	20분 스포트시험		30분 비등수		Ajax
			NaOH	HCl	점착	백화	
A	H	95	7	9	0	0	10
B	2H	130	7	9	10	7	10
C	4H-	135	9	10	10	7	10
D	4H-	145	9	10	10	8	10
E	4H-	120	9	10	10	7	10
F	2H	130	7	9	10	7	10
G	3H	140	7	10	10	7	10
H	4H	115	7	10	10	5	10
I	4H	130	9	10	10	7	10
J	5H	180	7	10	10	7	10
K	H-	9	2	7	7	0	2
L	2H	130	7	9	10	7	10
M	2H	29	7	10	10	5	2
N	4H~	100	7	10	10	7	10
O	3H	75	10	10	10	5	5
P	2H-	13	2	9	7	0	-

분산액 B=F=L, 즉, 동일한 분산액.

비교

A 수용성 개시제

B 유용성 개시제

C 모든 단량체의 회분식 첨가

D 단량체 1/2의 회분식 첨가, 1/2의 지연 첨가

E 단량체 1/2의 회분식 첨가, 1/2 증대

F 비닐=부틸 아크릴레이트 ; Tg=-54℃

G 비닐=부틸 메타크릴레이트/스티렌 ; Tg=26℃

H 비닐=부틸 메타크릴레이트 ; Tg=20℃

I 비닐 =스티렌 ; Tg=100℃

J 비닐=메틸 메타크릴레이트 ; Tg=105℃

K NCO/OH=3.35 : 1 ; 비닐=부틸 아크릴레이트

L NOC/OH=6.7 : 1 ; 비닐=부틸 아크릴레이트

M 폴리에틸렌성 불포화 단량체 없음.

N 60% 비닐 40% 우레탄

O 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜

P 에틸 아크릴레이트 및 수용성 개시제

등급=1(가장 나쁨) 내지 10(가장 좋음).

표 5의 데이타에서, 다량의 우레아 작용성을 함유하는 중합체는 비교적 불활성의 것을 유기 용매가 되게하고, 중합체 M 대 중합체 분산액 K를 비교한다.

유용성 개시제의 사용은 중합체를 비교적 물에 무감각하게 한다. 유용성 촉매로 제조된 표 5의 중합체 분산액(B-J)와 수용성 개시제로 제조된 중합체 분산액(A) 및 분산액(P)를 비교한다. 또한, 계면활성제는 중합체 합성에서 이용되지 않기 때문에 물에 대한 불활성에 도움이 된다.

비닐 단량체의 사용은 모든 폴리우레탄 시스템에 비해 비용이 감소되며 중합체 필름이 경도의 비닐 단량체의 선택으로 인해 조절될 수 있으며, 표 5의 중합체 분산액(F, G, H, I 및 J)를 비교한다. 통상적인 그라비아 및 플랙소인쇄법에는 점성이 낮은 분산액도 사용할 수 있다.

비닐상의 사슬간의 혼합 및 교차 결합을 병행하므로써 우레탄 성질을 보유하게 된다. 아크릴 다작용성 교차 결합제 없이 제조된 중합체 분산액(M)과 아크릴 다작용성 교차 결합제로 제조된 분산액(L)을 비교한다. 사슬간의 혼합, 유용성 개시제, 비닐 중합체의 교착 결합, 및 우레탄 조성물의 적당한 선택을 병행하므로써 우레탄이 부성분일 경우 우수한 성질의 중합체를 제조가능하게 한다. 40% 우레탄 60% 비닐 레벨에서 제조된 중합체 분산액(N)의 우수한 성질에 유의한다.

[실시예 13]

상기 비닐 성분이 스티렌 및 아크릴 단량체를 포함하는 폴리우레탄-비닐 중합체의 수성 분산액은 특히 종이 라벨을 코팅하기에 적당하다. 본 실시예에서, 폴리우레탄-비닐중합체 분산액(G)는 종이 라벨 코팅으로서 평가하였다.

와이어 #20감긴 봉을, 분산액을 갖고 있는 상업성 라벨을 코팅하는데 이용하였다. 상기 코팅된 라벨은 5분간 93.3℃ 오븐에서 건조시켰다.

[표 6]

	60°광택	용매내성 반복러빙 횟수			60분 NaOH Soak
		MEK	Et.AC	MeOH	
분산액 G	55	12	13	10	효과없음
스티렌-아크릴 Joncryl 585(S.C. Johnson사 제품)	60	9	10	9	10분 공격
상업성 수계 폴리우레탄(I.C.I. 폴리비닐 화학약품)	55	13	13	10	효과 없음
코팅되지 않은 레벨	25	4	4	4	15분 공격

[산업상의 적용 분야]

본 발명은 용매, 부식제, 연마, 우수한 광택 및 우수한 가요성으로부터 양호한 보호성을 갖는 코팅된 종이 기판을 제조하기에 특히 적당한 수성 폴리우레탄/비닐 중합체 분산액을 제조하는 방법을 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

수성폴리우레탄-비닐중합체분산액의 제조방법에 있어서,

(a) 카르복시함유 물분산성의 이소시아네이트말단 폴리우레탄 초기중합체를 형성하고 ;

(b) 폴리에틸렌성 불포화단량체를 포함하는 비닐단량체조성물을 상기 초기 중합체에 첨가하여 초기중합체 /단량체혼합물을 형성하고 ;

(c) 상기 초기중합체를 물분산성으로 만들기에 충분한 양의 3차 아민을 상기 초기중합체/단량체혼합물에 가하고 ;

(d) 상기 초기중합체/단량체 혼합물을 물에 분산시키고 ;

(e) 유용성 자유라디칼 개시제와 사슬연장제를 상기 수성분산액에 첨가하고 ; 및

(f) 상기 수성분산액을 가열하여 비닐단량체를 중합시키고 초기중합체의 사슬연장을 완료시키는 것을 포함함을 특징으로 하는 수성 폴리우레탄-비닐 중합체 분산액의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 단계(a)가 이소시아네이트 말단 폴리우레탄 초기중합체를 형성시킨후 그것 산-함유디올과 반응시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 3차아민이 트리에틸아민인 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 초기중합체/단량체혼합물을 물에 분산시키기전에 그것에 극성 유기액체를 가하여 유기상과 수성상의 상용성을 향상시키는 방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서, 상기 산-함유디올이 디하이드록시알칸산인 방법.

청구항 6

수성폴리우레탄-비닐중합체분산액의 제조방법에 있어서,

(a) 카르복시함유 물분산성의 지방족 또는 환식지방족 이소시아네이트 말단 폴리우레탄 초기중합체를 형성하고 ;

(b) C_1-C_6 알킬(메타) 아크릴레이트, 스티렌 또는 이들의 혼합물중 적어도 하나의 단량체를 포함하는 비닐단량체조성물과 C_2-C_6 디올의 디아크릴레이트인 폴리에틸렌 불포화단량체를 상기 초기 중합체에 첨가하여 초기중합체 /단량체혼합물을 형성하고 ;

(c) 카르복시당량당 65-100% 아민 당량을 기준으로 3차아민을 초기중합체/단량체 혼합물에 첨가하고 ;

(d) 상기 초기중합체/단량체혼합물을 물에 분산시키고 ;

(e) 아조형의 유용성 자유라디칼 개시제와 디아민 사슬연장제를 상기 수성 분산액에 첨가하고 ; 및

(f) 상기 수성분산액을 65-90℃ 로 가열하여 비닐단량체를 중합시키고 초기중합체의 사슬연장을 완료시키는 것을 포함함을 특징으로 하는 수성 폴리우레탄-비닐 중합체 분산액의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 단계(a)가 이소시아네이트 말단 폴리우레탄 초기중합체를 형성시킨 후 그것을 디히드록시알칸산과 반응시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 초기중합체/단량체 혼합물을 물에 분산시키기 전에 그것에 극성유기액체를 가하여 유시상과 수성상의 상용성을 향상시키는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 3차아민이 트리에틸아민 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 산-함유 디올이 2,2-디메티롤프로피온산인 방법.

청구항 11

수성폴리우레탄-비닐중합체분산액의 제조방법에 있어서,

(a) 2,2-디메티롤프로피온산과의 반응에 의해 물분산가능하게된 물분산성의 지방족 또는 환식지방족 이소시아네이트 말단 폴리우레탄 초기중합체를 형성하고 ;

(b) C_1-C_6 알킬(메타) 아키를레이트, 스티렌 또는 이들의 혼합물중 적어도 하나의 단량체를 포함하는 비닐단량체 조성물과 C_2-C_6 디올의 디아크릴레이트인 폴리에틸렌성 불포화 단량체를 상기 초기 중합체에 첨가하여 초기중합체 /단량체혼합물을 형성하고 ;

(c) 카르복시당량당 65-100% 아민 당량을 기준으로 트리에틸아민을 초기중합체/단량체혼합물에 첨가하고 ;

(d) 상기 초기 중합체/단량체혼합물에 극성유기액체를 첨가하고, 그 혼합물을 물에 분산시키고 ;

(e) 아조형의 유용성자유라디칼 개시제와 에틸렌 디아민 사슬연장제를 상기 수성 분산액에 첨가하고 ; 및

(f) 상기 수성분산액을 65-90℃로 가열하여 비닐단량체를 중합시키고 초기중합체의 사슬연장을 완료시키는 것을 포함함을 특징으로 하는 수성 폴리우레탄-비닐 중합체 분산액의 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 극성 유기액체가 N-메틸피롤리돈인 방법.

청구항 13

제 1 항의 방법에 의해 제조된 수성 폴리우레탄-비닐중합체분산액.

청구항 14

제 2 항의 방법에 의해 제조된 수성 폴리우레탄-비닐중합체분산액.

청구항 15

제 3 항의 방법에 의해 제조된 수성 폴리우레탄-비닐중합체분산액.

청구항 16

제 4 항의 방법에 의해 제조된 수성 폴리우레탄-비닐중합체분산액.

청구항 17

제 5 항의 방법에 의해 제조된 수성 폴리우레탄-비닐중합체분산액.

청구항 18

제 6 항의 방법에 의해 제조된 수성 폴리우레탄-비닐중합체분산액.

청구항 19

제 7 항의 방법에 의해 제조된 수성 폴리우레탄-비닐중합체분산액.

청구항 20

제 8 항의 방법에 의해 제조된 수성 폴리우레탄-비닐중합체분산액.

청구항 21

제 9 항의 방법에 의해 제조된 수성 폴리우레탄-비닐중합체분산액.

청구항 22

제 10 항의 방법에 의해 제조된 수성 폴리우레탄-비닐중합체분산액.

청구항 23

제 11 항의 방법에 의해 제조된 수성 폴리우레탄-비닐중합체분산액.

청구항 24

제 12 항의 방법에 의해 제조된 수성 폴리우레탄-비닐중합체분산액.