

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C09D 5/02

(11) 공개번호 특2001-0024054  
(43) 공개일자 2001년03월26일

(21) 출원번호	10-2000-7002792	(87) 국제공개번호	W0 1999/14278
(22) 출원일자	2000년03월16일	(87) 국제공개일자	1999년03월25일
번역문제출일자	2000년03월16일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/18609		
(86) 국제출원출원일자	1998년09월04일		
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스		
	국내특허 : 오스트레일리아 브라질 캐나다 중국 일본 대한민국 멕시코 싱가포르 인도네시아		
(30) 우선권주장	60/064,274 1997년09월18일 미국(US)		
	09/023,522 1998년02월13일 미국(US)		
(71) 출원인	이스트만 케미칼 캄파니 해리 제이. 그윈빌		
	미합중국 테네시 37660 킹스포트 노쓰 이스트만 로드100		
(72) 발명자	레이놀즈피터웬		
	미국테네시주37663킹스포트캔톤로드878		
	스코트듀안알란		
	미국테네시주37663킹스포트리버티치치로드149		
(74) 대리인	김창세		

심사청구 : 없음

(54) 폴리(알킬렌이민)을 함유하는 안정한 수계 중합체 조성물

요약

본 발명은 특정한 음이온성 계면활성제의 후첨가에 의해 폴리(알킬렌이민)의 첨가로 인한 겔화에 대하여 안정화되는 수계 중합체 조성물을 제공한다. 본 발명의 수계 중합체 조성물은 예를 들면 페인트, 잉크, 밀봉제 및 접착제와 같은 다양한 피복 배합물에 유용하다. 안정한 수계 중합체 조성물의 제조 방법이 또한 개시된다.

명세서

기술분야

본 발명은 에멀전 화학 분야에 속한다. 특히, 본 발명은 다양한 피복 배합물에 유용한 안정한 수계 중합체 조성물에 관한 것이다.

배경기술

산업의 수가 증가하면서, 수성 피복 조성물은 종래의 유기 용매계 피복 조성물을 대체해 왔다. 예를 들면, 종래에 유기 용매와 함께 배합되었던 페인트, 잉크, 밀봉제 및 접착제는 수성 조성물로서 새롭게 배합되었다. 이것은 용매-기재 조성물에서 통상적으로 발견되는 휘발성 유기 화합물(VOC's)에 대한 매우 유해한 노출을 감소시킨다. 유기 용매-기재를 수성 조성물로 대체시키는 것은 건강 및 안전상의 이점을 제공하지만, 수성 피복 조성물은 용매-기재 조성물로부터 예상되는 성능 표준에 부합하거나 이보다 탁월하여야 한다. 상기의 성능 표준에 부합하거나 이보다 탁월하기 위한 필요성으로 수성 피복 조성물에 사용되는 수성 중합체 조성물의 특징 및 특성을 중시하게 된다.

다양한 작용기를 갖는 수계 중합체가 특정한 피복 조성물에 바람직한 특성을 부여하고 수득하기 위해 사용되었다. 예를 들면, 피복 조성물은 양호한 필름 형성, 인쇄 및 블록 저항성 뿐만 아니라 접착성 및 인장 특성을 나타내야 한다. 아세토아세톡시 및 엔아민 작용기를 갖는 중합체는 상기의 특성을 갖고, 상이한 작용기를 유지할 수 있고, 수성 피복 조성물에 유용한 수계 중합체중 하나의 예를 나타낸다.

미국 특허 제 5,296,530 호는 아세토아세틸 그룹을 갖는 중합체로부터 제조된 신속 경화성의 피복물을 개시하고 있으며, 여기서 상기 아세토아세틸 그룹은 실질적으로 모두 엔아민 작용기로 전환된다. 이러한 전환은 예를 들면 암모니아 또는 1급 아민으로 처리함으로써 수행된다. 상기와 같이 제조된 피복물은 아세토아세틸 작용성 중합체를 함유하지만 상기 작용기가 엔아민 형태로 전환되지 않는 피복물에 비

해 일광 또는 자외선 하에서 더욱 신속하게 경화된다.

미국 특허 제 5,484,975 호 및 제 5,525,662 호에는 작용성 아세토아세테이트 그룹을 함유하고, 중합 반응 이후에 아세토아세테이트 그룹을 작용성 아민과 반응시켜 엔아민을 형성하는 중합체의 제조 방법이 기재되어 있다. 생성된 중합체는 피복물, 밀봉제, 접착제 및 포화제 용도를 포함하는 다양한 용도를 갖는 것으로 보고되었다.

미국 특허 제 5,498,659 호에는 수성 담체, 하나 이상의 중합체성 성분, 비중합체성 다작용성 아민 및 염기를 포함하는 중합체성 배합물이 개시되어 있다. 상기 중합체성 성분은 산 작용성 및 아세토아세톡시 유형의 작용성 잔기를 둘 다 갖는다. 수성 중합체성 배합물은 기판 위에서 가교결합된 중합체성 표면 피복물을 생성시킨다.

일본 특허 제 61-21171 호에는 두 가지의 분리된 액체의 신속 경화성 접착제가 기재되어 있다. 제 1 액체는 아세토아세톡시 그룹을 함유하는 중합체 화합물의 수성 용액 및/또는 수성 에멀전이다. 제 2 액체는 폴리에틸렌아민으로 이루어진다.

현재 수계 중합체 배합물에 있어서도, 개선된 수성 피복 조성물 및 이러한 조성물에 사용하기 위한 수계 중합체에 대한 요구가 있다. 특히, 단일하고 안정한 조성물로 배합할 수 있으나 하나 이상의 바람직한 특성을 생성된 피복물에 부여하면서 필름 형성시 가교결합을 수행하는 수계 중합체 조성물에 대한 요구가 있다. 본 발명은 이러한 요구를 만족시킨다.

#### 발명의 요약

본 발명은 폴리(알킬렌아민)의 첨가시, 바람직하게는 중합 후 특정한 음이온성 계면활성제 첨가에 의해 겔화에 대해 안정화되는 안정한 수계 중합체 조성물을 제공한다. 이러한 안정한 수계 중합체 조성물은 예를 들면 페인트, 잉크, 밀봉제, 및 접착제와 같은 다양한 피복 배합물에 유용하다. 피복 배합물에 사용되는 경우, 본 발명의 안정한 수계 중합체 조성물은 최종 필름 또는 피복물에서 접착성 및 가교결합성을 제공한다. 필름 또는 피복물은 주변 온도에서 경화될 수 있거나 열경화될 수 있다. 본 발명은 안정한 수계 중합체 조성물의 제조 방법과 함께 폴리(알킬렌아민)의 첨가시 겔화에 대한 라텍스 조성물의 안정화방법을 개시한다.

#### 발명의 상세한 설명

본 발명은 중합체 및 물을 함유하는 안정한 수계 중합체 조성물을 제공한다. 수계 중합체 조성물은 라텍스, 분산액, 미세에멀전, 또는 현탁액을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 수계 중합체 조성물은 안정하고, 실온 또는 실온보다 약간 높은 온도(예: 약 50 내지 60°C)에서 저장될 수 있고, 기판에 적용되는 경우 필름 형성시 접착성 및 가교결합성을 제공한다. 또한, 본 발명의 중합체에 의해 형성된 필름 또는 피복물은 실온(주변온도 경화) 또는 승온(열경화)에서 경화될 수 있다.

본 발명의 수계 중합체 조성물을 제조하기 위하여 사용되는 중합체는 일반적으로 입자로서 제조된다. 입자는 구조화되거나 구조화되지 않을 수 있다. 구조화된 입자는 코어/셸(core/shell) 입자 및 구배 입자를 포함하나, 이에 한정되지는 않는다. 중합체의 평균 입자 크기는 약 25 내지 약 600nm일 수 있다.

중합체 입자는 일반적으로 구형이다. 하나의 양태에서, 일반적으로 구형인 중합체 입자는 코어 부분 및 셸 부분을 가질 수 있다. 코어/셸 중합체 입자는 또한 다중 로브형, 땅콩 껍질형, 도토리형, 또는 라즈베리형으로 제조될 수 있다. 상기 입자에서 코어 부분이 상기 입자 총중량의 약 20 내지 약 80중량%를 포함하고 셸 부분이 상기 입자 총중량의 약 80 내지 약 20%를 포함하는 것이 추가로 바람직하다.

하기에서 특정 유형의 중합체에 대해 기술되지만, 폴리(알킬렌아민)의 첨가시 겔화되기 쉬운 다른 수계 라텍스 중합체도 본 발명의 범주내이다.

엔아민-작용성 중합체는 본 발명의 안정한 수계 중합체 조성물을 형성하는 데에 사용되는 중합체의 바람직한 양태를 나타낸다. 엔아민 작용성 중합체는 아세토아세톡시 그룹을 갖는 중합체를 암모니아 또는 1급 또는 2급 아민과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 1급 또는 2급 아민은 일가 아민 화합물 또는 다가 아민 화합물일 수 있다. 바람직한 아민은 예를 들면, 몬산토(Monsanto)에서 시판중인 트리아미노노난인  $H_2N(CH_2)_3CH(CH_2NH_2)(CH_2)_4NH_2$  (CAS 등록 번호 1572-55-0); 일리노이주 버팔로 그로브 소재의 안구스 케미칼 캄파니(Angus Chemical Company)에서 AMP-95 제품으로서 시판중인 2-아미노-2-메틸-1-프로판올; 또는 하기 기재된 바와 같은, 폴리에틸렌아민(PEI)을 포함한다. 수성 라텍스에서, 엔아민 작용성은 아세토아세톡시-그룹을 추가로 안정화시키고 이들을 가수분해로부터 보호하는 작용을 한다. 엔아민 작용성 중합체는 모스즈너(Moszner) 등의 문헌(Polymer Bulletin 32, 419-426(1994)); 유럽 특허 출원 공개 공보 제 0 492 847 A2 호; 미국 특허 제 5,296,530 호; 및 미국 특허 제 5,484,849 호에 기재되어 있다. 이들 문헌은 본원에 참고로 인용되어 있다.

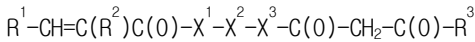
본 발명에 사용가능한 아세토아세톡시 유형의 작용성 중합체는 하기 화학식 1의 화합물과 같은 아세토아세톡시 작용기를 갖는 비닐 단량체와 다른 비닐 단량체의 유리 라디칼 에멀전 중합에 의해 제조될 수 있다. 이러한 단량체의 조합은 중합체가 펜던트(pendant) 아세토아세톡시 그룹을 갖는 중합체 입자의 수성 분산액을 제공한다. 본원에 사용된 바와 같이, "비닐" 단량체는 에틸렌계 불포화 단량체이다. 펜던트 아세토아세톡시 그룹은 중합체의 말단에 있는 것으로 엄격히 제한되는 것은 아니다. 펜던트 아세토아세톡시 그룹은 또한 중합체의 주쇄에 부착되고 추가의 반응에 사용가능한 그룹을 포함한다.

아세토아세톡시 유형의 작용성 중합체는 바람직하게는 화학식 1의 화합물과 같은 아세토아세톡시 유형의 작용기를 갖는 비닐 단량체 약 0.5 내지 약 30중량% 및 다른 비닐 단량체, 바람직하게는 탄소수 1 내지 18의 알킬(메트)아크릴레이트 약 99.5 내지 약 70중량%를 함유한다. 중량%는 조성물중 단량체의 총량에 기초한다. 더욱 바람직하게는, 안정화된 중합체는 약 1 내지 약 15중량%의 아세토아세톡시 단량체 및

약 99 내지 약 85중량%의 다른 비닐 단량체를 갖는다.

이러한 에멀전 중합의 거동 및 바람직한 양태는 아세토아세톡시 유형의 작용기를 갖는 하기 화학식 I의 비닐 단량체로 시작하여 하기에 기술한다:

**화학식 I**



상기 식에서,

R<sup>1</sup>은 수소 또는 할로겐이고,

R<sup>2</sup>는 수소, 할로겐, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬티오 그룹 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 그룹이고,

R<sup>3</sup>은 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 그룹이고,

X<sup>1</sup> 및 X<sup>3</sup>은 독립적으로 O, S, 또는 화학식 -N(R<sup>1</sup>)-(여기서, R<sup>1</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 그룹이다)의 그룹이고,

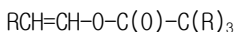
X<sup>2</sup>는 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌 그룹 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 시클로알킬렌 그룹이다.

본원에 기재된 알킬 및 알킬렌 그룹은 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. 바람직한 화학식 I의 단량체는 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트, 아세토아세톡시에틸 아크릴레이트, 아세토아세톡시(메틸)에틸 아크릴레이트, 아세토아세톡시프로필 아크릴레이트, 알릴 아세토아세테이트, 아세토아세톡시아미도에틸(메트)아크릴레이트, 및 아세토아세톡시부틸 아크릴레이트이다. 아세토아세톡시에틸메타크릴레이트(AAEM)는 화학식 I의 특히 바람직한 단량체를 나타낸다.

아세토아세톡시 유형의 작용기를 갖는 비닐 단량체와 반응할 수 있는 다른 적합한 비닐 단량체는 메틸 아크릴레이트; 메틸 메타크릴레이트; 에틸 아크릴레이트; 에틸메타크릴레이트; 부틸 아크릴레이트; 부틸 메타크릴레이트; 이소부틸 아크릴레이트; 이소부틸 메타크릴레이트; 에틸헥실 아크릴레이트; 에틸헥실 메타크릴레이트; 옥틸 아크릴레이트; 옥틸 메타크릴레이트; 스티렌; 메틸 스티렌; 글리시딜 메타크릴레이트; 카보디이미드 메타크릴레이트; C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬 크로토네이트; 디-n-부틸 말레이트; 디옥틸말레이트; 알릴 메타크릴레이트; 디-알릴 말레이트; 디-알릴말로네이트; 메톡시부테닐 메타크릴레이트; 이소보르닐 메타크릴레이트; 히드록시부테닐 메타크릴레이트; 히드록시에틸(메트)아크릴레이트; 히드록시프로필(메트)아크릴레이트; 아크릴로니트릴, 비닐 클로라이드; 에틸렌; 메타크릴아미드; 아크릴아미드; 부틸 아크릴아미드; 에틸 아크릴아미드; 비닐(메트)아크릴레이트; 이소프로페닐(메트)아크릴레이트; 지환족 에폭시(메트)아크릴레이트; 및 에틸포름아미드를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 이러한 단량체는 문헌("The Brandon Worldwide Monomer Reference Guide and Sourcebook" Second Edition, 1992, Brandon Associates, Merrimack, New Hampshire; and "Polymers and Monomers", the 1996-1997 Catalog from Polyscience, Inc., Warrington, Pennsylvania)에 기재되어 있다.

하기 화학식 II의 비닐 에스테르는 유용한 다른 비닐 단량체의 추가 예를 나타낸다:

**화학식 II**



상기 식에서,

R은 독립적으로 수소 또는 탄소수 12개 이하의 알킬 그룹이다.

화학식 II의 특정한 단량체는 CH<sub>2</sub>=CH-O-C(O)-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CH-O-C(O)-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CH-O-C(O)-CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) 및 CH<sub>2</sub>=CH-O-C(O)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>을 포함한다. 비닐 에스테르 단량체는 또한 쉘 케미칼 캄파니(Shell Chemical Company)에서 VEOVA 5, VEOVA 9, VEOVA 10 및 VEOVA 11 제품으로서 시판중인 VEOVA 시리즈와 같은 비닐 알콜의 비닐 에스테르를 포함한다(참조: O. W. Smith, M. J. Collins, P. S. Martin, and D. R. Bassett, Prog. Org. Coatings 22, 19(1993)).

중합체에 혼입될 수 있는 임의의 단량체는 스티렌, 부틸 스티렌, 비닐 톨루엔, α-메틸 스티렌, (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴로니트릴, 비닐 아세테이트, 및 아세트산 이외의 산의 비닐 에스테르, 이타콘산 무수물, 말레산 무수물, 비닐 포르메이트, 및 2-설포에틸(메트)아크릴레이트의 염을 포함한다.

하나의 양태에서, 아세토아세톡시 작용성 중합체는 또한 습식 접착을 증진시키는 것으로 공지된 질소 함유 비닐 단량체를 혼입시킬 수 있다. 예시적인 습식 접착 단량체는 예를 들면, t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트; 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트; 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트; N,N-디메틸아미노프로필 메타크릴아미드; 2-t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트; N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트; N-(2-메타크릴아미도-에틸)에틸렌 우레아; 및 N-(2-메타크릴로일옥시에틸)에틸렌 우레아를 포함한다. N-(2-메타크릴로일옥시에틸)에틸렌 우레아는 Rohamere 6852-0라는 상표명으로 물중 50% 용액 및 Rohamere 6844라는 상표명으로 물중 25% 용액으로서 롬테크(RohmTech)에서 시판중이다. N-(2-메타크릴아미도-에틸)에틸렌 우레아는 WAM이라는 상표명으로 롱폴랑(Rhone-Poulenc)에서 시판중이다.

소량의 산 비닐 단량체가 또한 본 발명에 따른 아세토아세톡시 에멀전 중합체를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 산 비닐 단량체는 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 말레산, 푸

마르산, 및 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산(나트륨, 칼륨 또는 암모늄 염)을 포함한다.

산 비닐 단량체를 안정화된 중합체로 혼합시키면 생성된 라텍스의 점성이 증가될 수 있고 본 발명에 따른 엔아민 작용성 중합체의 형성에 불리한 영향을 미칠 수 있다. 일반적으로, 이러한 단량체는 소량으로 사용된다. 바람직하게는, 산 비닐 단량체의 양은 예를 들면, 0 내지 5phr의 범위일 수 있다. 더 많은 양의 산 비닐 단량체가 사용되어 증가된 점성과 같은 바람직한 효과가 수득될 수 있다.

아세토아세톡시 중합체는 당해 분야에 공지된 에멀전 중합 기술을 사용하여 제조될 수 있다. 아세토아세톡시 중합체는 당해 분야에 공지된 바와 같이, 구조화되거나 구조화되지 않은 입자를 산출하는 유리 라디칼 에멀전 중합 기술을 사용하여 제조될 수 있다. 상기 언급된 바와 같이, 구조화된 입자는 예를 들면 코어/셸 입자, 라즈베리 입자 및 구배 입자를 포함한다. 에멀전 중합 분야에 공지된 연쇄 이동제, 개시제, 환원제, 촉매, 및 계면활성제가 중합체를 제조하기 위해 사용될 수 있다.

연쇄 이동제는 중합체의 분자량을 조절하기 위하여 총 단량체 함량을 기준으로 약 2중량% 이하의 양으로 임의로 첨가될 수 있다. 연쇄 이동제의 사용은 저분자량의 중합체를 수득하려는 경우 바람직할 수 있다. 연쇄 이동제의 예는 부틸 머캅탄, 머캅토프로피온산, 2-에틸헥실 머캅토프로피오네이트, 도데실머캅탄, n-부틸머캅토프로피오네이트, 옥틸 머캅탄, 이소데실 머캅탄, 옥타데실 머캅탄, 머캅토아세트산, 알릴 머캅토프로피오네이트, 알릴 머캅토아세테이트, 크로틸 머캅토프로피오네이트, 크로틸 머캅토아세테이트, 및 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제 5,247,040 호에 교시된 반응성 연쇄 이동제이다. 특히, 2-에틸헥실 머캅토프로피오네이트 및 도데실머캅탄은 바람직한 연쇄 이동제를 나타낸다.

전형적인 개시제는 과산화수소, 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 퍼옥시디설페이트, 디벤조일 퍼옥사이드, 라우릴 퍼옥사이드, 디-3급-부틸 퍼옥사이드, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드 등을 포함한다.

적합한 환원제는 중합 속도를 증가시키는 것이고, 예를 들면, 나트륨 바이설파이트, 나트륨 하이드로설파이트, 나트륨 포름알데하이드 설펍실레이트, 아스코르브산, 이소아스코르브산 및 이들의 혼합물을 포함한다.

중합 촉매는 중합 속도를 증가시키는 화합물이고, 상기 기재된 환원제와 함께 조합하여 반응 조건하에서 중합 개시제의 분해를 증진시킬 수 있다. 적합한 촉매는 예를 들면, 황산 제 1 철 7수화물, 염화 제 1 철, 황산 제 2 구리, 염화 제 2 구리, 아세트산 코발트, 황산 코발트 및 이들의 혼합물과 같은 전이 금속 화합물을 포함한다. 퍼옥사이드-철 및 퍼옥사이드-설파이트 산화 환원 촉매가 또한 사용될 수 있다.

가교결합제가 중합체의 분자량을 조절하기 위하여 총 단량체 함량을 기준으로 약 2중량% 이하의 양으로 임의로 첨가될 수 있다. 가교결합제의 사용은 고분자량의 중합체를 수득하려는 경우 바람직할 수 있다. 유용한 가교결합제는 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트 등을 포함한다.

임의의 통상적인 중합 계면활성제가 본 발명의 중합체를 형성시키기 위해 사용될 수 있다. 유용한 계면활성제는 알킬 폴리글리콜 에테르; 알킬 페놀 폴리글리콜 에테르; 알킬, 아릴 또는 알킬아릴 설포네이트, 설페이트, 포스페이트의 알칼리 금속 암모늄 염과 같은 이온성 및 비이온성 계면활성제, 및 스티렌 또는 알릴 그룹을 포함하는 반응성의 음이온성 또는 비이온성 계면활성제를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 나트륨 도데실 벤젠 설포네이트, 나트륨 도데실 설페이트 또는 나트륨 디옥틸설포-숙시네이트와 같은 나트륨설포숙시산의 디에스테르, 및 알파 올레핀 설포네이트와 같은 설포네이트 함유 계면활성제가 적합하다. 퍼설페이트 촉매가 사용되는 경우, 설페이트 말단 그룹과 함께 동일반응계에서 생성된 올리고머가 계면활성제로서 작용할 수 있다.

유용한 계면활성제의 상기 목록이 중합 후 첨가를 위한 하기 기재된 동일한 계면활성제의 일부를 포함할 수 있지만, 이러한 특정 계면활성제의 중합 과정에서의 혼합은 폴리(알킬렌이민)의 첨가시 및 중합체의 pH 조절시의 겔화에 대하여 중합체를 안정화시키는 것으로 밝혀지지 않았다.

중합 공정에 사용된 계면활성제의 유형 및 양은 당해 분야에 공지된 바와 같은 특정 조성물, 반응 조건, 및 바람직한 최종 입자 크기에 따라 달라진다.

수분산성 및 수용성 중합체가 또한 본 발명의 수성 라텍스에서 계면활성제/안정화제로서 사용될 수 있다. 이러한 중합체성 안정화제의 예는 미국 특허 제 4,946,932 호 및 제 4,939,233 호에 기재된 수분산성 폴리메스테르; 미국 특허 제 4,927,876 호 및 제 5,137,961 호에 기재된 수분산성 폴리우레탄; 미국 특허 제 4,839,413 호에 기재된 알칼리-용해성 아크릴계 수지; 및 미국 특허 제 3,876,596 호 및 영국 특허 제 1,155,275 호에 기재된 히드록시메틸 셀룰로스를 포함한다.

중합체 내의 아세토아세톡시 작용기는 유리 아세토아세톡시 그룹 또는 예를 들면 엔아민 그룹 또는 아세토아세트아미드 그룹과 같은 그룹의 유도체로서 나타낼 수 있다. 아세토아세톡시 작용성 중합체는 유리 아세토아세톡시 그룹 및 아세토아세톡시 유도체 둘 다를 함유할 수 있다.

상기 기술된 바와 같이, 엔아민 작용성 중합체는 1급 또는 2급 아민을 아세토아세톡시 중합체에 첨가함으로써 제조될 수 있다. 바람직한 아민은 폴리(알킬렌이민)이다. 본 발명에 사용하기 위한 폴리(알킬렌이민)은 약 800 내지 약 750,000의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 폴리(알킬렌이민)은 바람직하게는 폴리(에틸렌이민)(PEI)이고, 더욱 바람직하게는 약 800 내지 약 25,000의 중량 평균 분자량을 갖는 PEI이다. PEI는 1급, 2급 및 3급 아민 그룹을, 예를 들면, 각각 1.5:1.4:1.0의 비율로 함유할 수 있다.

상기 PEI 화합물은 LUPASOL™ G-35 폴리(에틸렌이민)으로서 바스프 코포레이션(BASF Corporation)에서 시판중이다. 배합물의 최종 용도의 필요조건에 따라서, 폴리에틸렌이민의 함량은 아세토아세톡시 중합체의 건조 중량을 기준으로 0.5 내지 25중량%로 변화될 수 있다. 더욱 바람직하게는, 폴리에틸렌이민의 함량은 아세토아세톡시 중합체의 건조 중량을 기준으로 2 내지 12중량%로 변화될 수 있다.

그러나, 폴리(알킬렌이민), 특히 폴리(에틸렌이민)은 라텍스를 응집시키는 것으로 공지되어 있고, 실제로 이러한 목적으로 시판된다. 제조된 라텍스의 pH는 통상적으로 11보다 높고, 이는 다수의 상업적 용도에 대해서는 매우 높다. 폴리(알킬렌이민)의 첨가 이후에, 라텍스의 pH를 약 10 미만으로 조정할 때에, 라텍스는 통상적으로 결화된다.

상기와 같이 형성된 엔아민 중합체가 계면활성제의 중합 후 첨가에 의해 폴리(알킬렌이민)의 첨가로 인한 결화에 대하여 안정화될 수 있음이 밝혀졌다. 바람직하게는, 계면활성제는 5개 이상의 E0 단위를 함유하는 알킬 또는 알킬아릴 에톡실레이트의 포스페이트 또는 설페이트 에스테르의 염으로부터 선택되는 음이온성 계면활성제이다. 유용한 음이온성 계면활성제는 설페이트화된 알킬 페놀 에톡실레이트의 암모늄 염, 나트륨 나프탈렌 설포네이트 포름알데히드 중합체, 포스페이트화된 옥틸 페놀 에톡실레이트 및 방향족 포스페이트 에스테르와 같은 상기 화합물의 암모늄, 아민, 나트륨, 칼륨, 및 리튬 염을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 본 발명에 사용하기 위한 바람직한 음이온성 계면활성제는 사이텍 인더스트리즈(Cytech Industries)에서 시판중인 Aerosol NPES 930P 계면활성제, 더블유 알 그레이스 캄파니에서 시판중인 Daxad 19 계면활성제, 유니온 카바이드 코퍼레이션(Union Carbide Corporation)에서 시판중인 Triton QS-44 계면활성제, 및 피피지 인더스트리즈(PPG Industries)에서 시판중인 Maphos 6600이다. 폴리(알킬렌이민)의 첨가시 응집하는 중합체와 반대로, 이러한 음이온성 계면활성제가 첨가되는 중합체에 대한 폴리(알킬렌이민), 특히 폴리(에틸렌이민)의 첨가는 응집을 발생시키지 않고 안정한 수계 중합체 조성물을 제공한다.

폴리(에틸렌이민)의 첨가는 상기 기재된 음이온성 계면활성제가 또한 첨가된 아세토아세톡시 중합체의 에멀전에 폴리(에틸렌이민)을 교반하면서 첨가함으로써 수행될 수 있다. 적합한 계면활성제는 엔아민 중합체를 안정화시키기 위해 첨가되어야 한다. 전형적으로, 계면활성제는 건조 중합체를 기초하여 약 0.5phr 내지 약 5phr의 양으로 첨가될 수 있다. 임의로, 계면활성제는 폴리(알킬렌이민)의 첨가와 함께, 또는 폴리(알킬렌이민)를 첨가한 이후에, 중합체의 pH를 조정하기 이전에 교반하면서 첨가될 수 있다. 또한 수성 조성물의 안정성에 영향을 주지 않는 다른 계면활성제 및 특성 개질화 성분이 첨가될 수 있다.

본 발명의 안정한 수성 엔아민 중합체의 pH는 산 또는 완충액의 첨가에 의해 조정될 수 있다. 예를 들면, 중탄산 나트륨, 중탄산암모늄, 암모늄 디하이드로겐포스페이트, 암모늄 폴리아크릴레이트와 같은 완충액 또는 이러한 완충액의 혼합물이 첨가될 수 있다. 중탄산암모늄과 같은 완충액은 일반적으로 조성물의 pH를 약 10 미만으로 조정하고/하거나 완충시키기 위하여 안정한 수성 엔아민 중합체에 첨가될 수 있다. 약 7.0 내지 약 9.8, 바람직하게는 약 8.4 내지 약 9.2 범위의 pH 값을 갖는 수성 엔아민 중합체 조성물은 암모늄 완충액을 사용하여 수득될 수 있다. 본 발명의 완충된 조성물은 특히 피복 배합물에 유용하다.

본 발명의 안정한 엔아민 중합체는 최종 용도에 따라서 특성에서 변화된다. 일반적으로, 중합체 조성물은 -50 내지 +100°C, 더욱 바람직하게는 -35 내지 +50°C의 제 2 주기 유리 전이점(Tg)을 가질 수 있다.

안정한 엔아민 중합체의 중량 평균 분자량은 약 20,000 내지 5,000,000달톤; 더욱 바람직하게는 100,000 내지 2,000,000, 가장 바람직하게는 200,000 내지 1,000,000으로 변화될 수 있다. 분자 중량의 범위는 당해 분야에 공지된 바와 같은 반응 조건에 의해, 또는 상기 기술된 연쇄 이동제 또는 가교결합제에 의해 조절될 수 있다.

본 발명의 수계 중합체 조성물은 또한 이러한 조성물에 공지된 다른 첨가제를 함유할 수 있고 다른 에멀전 중합 방법을 사용할 수 있다. 미국 특허 제 5,371,148 호는 가능한 첨가제의 양호한 기재를 제공하고 참고로 본원에 인용되어 있다.

본 발명의 수성 조성물에서, 안정한 아세토아세톡시 작용성 또는 엔아민 작용성 중합체는, 무수 수지 중량 기준으로 약 5 내지 약 60중량%, 더욱 바람직하게는 약 25 내지 약 55중량%로 존재할 수 있다. 하기 실시예는 본 발명에 따른 중합체 및 수성 조성물의 제조를 예시한다.

약 25 내지 약 100nm, 더욱 바람직하게는 약 45 내지 약 85nm의 범위인 작은 입자 크기의 중합체를 함유하는 라텍스 또는 다른 수성 조성물은 본 발명의 하나의 바람직한 양태를 나타낸다.

본 발명의 안정한 중합체 및 수계 중합체 조성물은 건축 피복물, 금속 피복물, 목재 피복물, 플라스틱 피복물, 직물 피복물, 시멘트 피복물, 종이 피복물, 잉크 및 접착제와 같은 다양한 피복 배합물에 유용하다. 특정 용도에 적용되는 상기 피복 배합물의 예는 부식 억제제, 콘크리트 피복물, 보수 피복물, 라텍스 페인트, 산업용 피복물, 자동차용 도료, 섬유 후면 피복물, 표면 인쇄 잉크 및 적층 잉크를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 따라서, 본 발명은 본 발명의 수계 중합체 조성물, 바람직하게는 수성 라텍스를 함유하는 상기 피복 배합물에 관한 것이다. 본 발명의 중합체 및 수계 중합체 조성물은 공지된 중합체 라텍스와 동일한 방식으로 피복 배합물에 혼입되고 상기 조성물의 통상적인 성분 및/또는 첨가제와 함께 사용될 수 있다. 피복 배합물은 투명하거나 안료화될 수 있다. 그의 가교결합 성능, 접착 성능 및 내식 성능에 있어서, 본 발명의 수성 라텍스는 다양한 피복 배합물에 신규하고/하거나 개선된 특성을 부여한다.

배합시, 본 발명의 안정한 중합체 또는 수계 중합체 조성물을 함유하는 피복 배합물은 다양한 표면, 기판 또는 제품, 예를 들면 종이, 플라스틱, 강, 알루미늄, 목재, 석고 보드, 콘크리트, 벽돌, 석재 또는 아연 도금된 판재(하도 또는 하도되지 않은 것)에 적용될 수 있다. 일반적으로 피복되는 표면, 기판 또는 제품의 유형은 사용되는 피복 배합물의 유형을 결정한다. 피복 배합물은 공지된 방법을 사용하여 적용될 수 있다. 예를 들면, 피복 배합물은 기판에 분무하거나 칠하여 적용될 수 있다. 일반적으로, 피복물은 가열 건조될 수 있으나, 바람직하게는 공기 건조된다. 유리하게는, 본 발명의 중합체를 사용하는 피복물은 열적으로 또는 주변온도로 경화될 수 있다. 추가의 양태에서, 본 발명은 본 발명의 피복 배합물로 피복되는 형태화되거나 성형된 제품에 관한 것이다.

본 발명에 따른 수계 중합체 조성물은 본 발명의 안정화된 중합체 및 물을 당해 분야에 공지되고 하기에 열거된 용매, 안료(유기계 또는 무기계) 및/또는 다른 첨가제 및 충전제를 포함할 수 있고, 하기에 열거된다. 용매가 사용되는 경우, 수혼화성 용매가 바람직하다. 본 발명의 라텍스 페인트 조성물은 본 발명의 수계 중합체 조성물, 안료 및 라텍스 페인트에 사용되는 하나 이상의 첨가제 또는 충전제를 포함할 수 있다.

피복물을 배합시키는 데에 사용되는 첨가제 또는 충전제는 실리콘, 플루오로카본, 우레탄, 또는 셀룰로스 및 같은 평탄화제, 레올로지제(rheology agent) 및 유동 조절제; 증량제; 다작용성 이소시아네이트, 다작용성 카보네이트, 다작용성 에폭사이드 또는 다작용성 아크릴레이트와 같은 경화제; 미국 특허 제 5,349,026 호에 기재된 반응성 유착 보조제(coalescing aids); 무광제(flattening agent); 안료 습윤제 및 분산제 및 계면활성제; 자외선(UV) 흡수제; UV 광 안정화제; 착색 안료; 증량제; 소포제 및 발포 방지제; 침강방지제, 침하방지제 및 점도 부여제; 박리 방지제(anti-skinning agent); 범람 방지제 및 부유 방지제; 항균제 및 향균방지제; 부식 억제제; 증점제; 가소제; 반응성 가소제; 건조제; 촉매; 가교결합제; 또는 유착제를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 이러한 첨가제의 특정한 예는 미국 워싱턴 DC 20005 엔더블유 로드 아일랜드 애비뉴 1500 소재의 더 내셔널 페인트 앤드 코팅스 어소시에이션(The National Paint & Coatings Association)에서 발간된 "Raw Material Index"에서 찾을 수 있다.

본 발명의 중합체 또는 수계 중합체 조성물은 단독으로 또는 다른 통상적인 수계 중합체와 결합하여 사용될 수 있다. 이러한 중합체는 폴리에스테르, 폴리에스테르-아미드, 셀룰로스 에스테르, 알키드, 폴리우레탄, 에폭시 수지, 폴리아미드, 아크릴, 비닐 중합체, 미국 특허 제 5,539,073 호에 기재된 펜단트 알릴 그룹을 갖는 중합체, 스티렌-부타디엔 중합체, 비닐아세테이트-에틸렌 공중합체 등과 같은 수분산성 중합체를 포함하지만 이에 한정되지 않는다.

하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것이고 한정하지는 않는다.

## 실시예

### 실시예 1

반응기로서 순환 수로 온도가 80°C로 유지되는 4L들이의 자켓이 있는 케틀을 사용하였다. 탈이온수를 사용하고 반응 위의 주변을 질소로 불활성화시켰다. 반응기에 물 1000g, 중탄산나트륨 3g, 및 Rhodacal A246L 계면활성제(물중 38.5% 용액으로 톱프랑에서 시판중인 C<sub>12,14</sub> 알파 올레핀 황산나트륨 계면활성제) 54.5g(1.5phm)를 투입하고 80°C로 가열하였다. 물 700g, Rhodacal A246L 계면활성제 10.9g(0.3phm), 스티렌 672g, 부틸 아크릴레이트 476g, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA) 70g, 아세토아세톡시에틸메타크릴레이트(AAEM) 및 나트륨 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설포네이트(물중 50% 용액으로서 루브리졸 코포레이션(Lubrizol Corporation)에서 시판중인 AMPS 2405 단량체)에 의해 에멀전을 제조하였다. 반응기에 상기 에멀전 110g을 첨가하고 이어서 물 20g중 과황산 나트륨 2.7g 용액을 첨가하였다. 5분 후에, 에멀전의 나머지를 2시간에 걸쳐 반응기로 공급하였다. 동시에, 물 50g중 과황산 나트륨 1.5g의 용액을 1시간에 걸쳐 반응기에 첨가하였다. 첨가를 완결한 후에, 반응 혼합물을 30분동안 80°C에 유지시키고, 이어서 반응기를 냉각시켰다. 반응기가 냉각되었을 때, 물 30g중 t-부틸하이드로퍼옥사이드 1.5g의 용액을 에멀전 공급물을 통하여 빠르게 공급하고, 나트륨 메타비셀파이트 1.5g, 50% 수산화나트륨 용액 1.0g 및 물 80g의 용액을 30분에 걸쳐 공급하였다. 라텍스의 pH는 7.36이고, 입자 크기는 74nm이고, 42.1%가 고체였다.

### PEI의 첨가

물중 LUPASOL™ G-35 폴리에틸렌이민(바스프에서 시판중인 50% 고형 제품)의 40% 용액 336g, Aerosol NPES 930P 계면활성제(사이텍 인더스트리즈에서 시판중) 60g, 및 물 84g의 혼합물을 수면 아래 공급에 의해 30분 동안 반응기에 첨가하였다. 라텍스의 pH는 11.2이고 입자 크기는 81nm이었다.

### pH 조정

15분 후에, 물중 5% 탄산암모늄 및 15% 중탄산암모늄의 용액을 첨가하여(550g) 9.84의 pH를 취득하였다. 전체 분량을 40mm, 100메쉬의 스테인레스강 스크린을 통하여 빠르게 여과하였다. 라텍스의 pH는 9.84이고, 입자 크기는 80nm이고, 고체 함량은 37.25%이었다. 상기 라텍스는 60°C에서 2주 후에 상당한 증점화를 나타내지 않았다.

### 실시예 2-비교 실시예

실시예 1과 유사한 라텍스 100g을 Aerosol NPES 930P 계면활성제의 중합후 첨가없이 동일한 비율의 PEI로 처리하였고, 라텍스의 pH를 9.8로 조정하면 혼합물이 10분 이내에 겔화된다.

### 실시예 3-다양한 음이온성 계면활성제의 평가

실시예 1의 라텍스를 사용하여 다양한 음이온성 계면활성제를 평가하였다. 상기 라텍스 3270g에 물중 LUPASOL™ G-35 폴리에틸렌이민(바스프에서 시판중인 50% 고형 제품)의 40% 용액 330g을 첨가하였다. 입자 크기는 80nm이었다.

이어서, 이 혼합물을 다양한 음이온성 계면활성제와 중합체 100g(건조중량 기준)당 계면활성제 3g(활성 기준)의 비율로 블렌딩하고, 5% 탄산암모늄 및 15% 중탄산암모늄 용액에 의해 pH를 9.8로 조정하였다. 제품의 점성을 시간이 경과함에 따라 손으로 평가하였다. 다양한 음이온성 계면활성제에 의한 결과를 표 1에 나타낸다.

## [표 1]



음이온성 계면활성제

계면활성제	유형	부류	pH를 9.8로 조정하 경우의 결과
없음(실시예 2)	없음	없음	즉시 겔화됨
나트륨 도데실 설페이트	알킬 설페이트	음이온성	즉시 겔화됨
나트륨 도데실벤젠 설포네이트	알킬벤젠 설포네이트	음이온성	즉시 겔화됨
Aerosol <sup>®</sup> OT-75	나트륨 비스(2-에틸헥실)설포숙시네이트	음이온성	즉시 겔화됨
Rhodapex C0-436	4개의 EO 단위를 갖는 설페이트화된 알킬 페놀 에톡실레이트의 암모늄 염	음이온성	즉시 겔화됨
Aerosol NPES 930P	30개의 EO 단위를 갖는 설페이트화된 알킬 페놀 에톡실레이트의 암모늄 염	음이온성	60°C에서 안정
Rhodacal <sup>®</sup> A246I	알파 올레핀 설포네이트, 나트륨 염	음이온성	10분 이내에 겔화됨
올레산 칼륨	비누	음이온성	즉시 겔화됨
Igepon <sup>®</sup> T-51	나트륨 N-메틸-N-올레오일 타우레이트	음이온성	즉시 겔화됨
DowFax 2A1	나트륨 도데실 디페닐옥사이드 디설포네이트	음이온성	즉시 겔화됨
Daxad <sup>®</sup> 19	나트륨 나프탈렌 설포네이트-포름알데히드 중합체	음이온성	60°C에서 안정
Triton QS-44	포스페이트화된 옥틸 페놀 에톡실레이트	음이온성	60°C에서 안정
Naxonac 600	알콜 에테르 포스페이트	음이온성	5분 이내에 겔화됨
Naxonac 610	노닐페놀 에테르 포스페이트	음이온성	5분 이내에 겔화됨
Maphos 8135	방향족 포스페이트 에스테르	음이온성	5분 이내에 겔화됨
Maphos 60A	지방족 포스페이트 에스테르	음이온성	15분 후에 겔화됨
Maphos 30	지방족 포스페이트 에스테르	음이온성	15분 후에 겔화됨
Maphos 6600	방향족 포스페이트 에스테르	음이온성	60°C에서 안정

(57) 청구의 범위

청구항 1

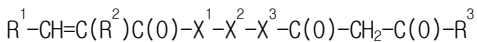
중합체; 폴리(알킬렌이민); 및 설페이트화된 알킬 페놀 에톡실레이트의 암모늄 염, 나트륨 나프탈렌 설포네이트 포름알데히드 중합체, 포스페이트화된 옥틸 페놀 에톡실레이트 및 방향족 포스페이트 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 음이온성 계면활성제를 포함하는 안정한 수계 중합체 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 중합체가, 하기 화학식 1의 아세토아세톡시 유형의 작용기를 갖는 비닐 단량체 약 0.5 내지 약 30 중량%와 다른 비닐 단량체 약 99.5 내지 약 70중량%의 반응 생성물을 포함하는 안정한 수계 중합체 조성물:

화학식 1



상기 식에서,

R<sup>1</sup>은 수소 또는 할로겐이고,

R<sup>2</sup>는 수소, 할로겐, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬티오 그룹 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 그룹이고,

R<sup>3</sup>은 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 그룹이고,

X<sup>1</sup> 및 X<sup>3</sup>은 독립적으로 O, S, 또는 화학식 -N(R<sup>1</sup>)-(여기서, R<sup>1</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 그룹이다)의 그룹이고,

X<sup>2</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌 그룹 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 시클로알킬렌 그룹이다.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

아세트아세톡시 유형의 작용기를 갖는 상기 비닐 단량체가 아세트아세톡시에틸 메타크릴레이트, 아세트아세톡시에틸 아크릴레이트, 아세트아세톡시(메틸)에틸 아크릴레이트, 아세트아세톡시프로필 아크릴레이트, 알릴 아세트아세테이트, 아세트아세트아미도에틸(메트)아크릴레이트, 및 아세트아세톡시부틸 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 안정한 수계 중합체 조성물.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 중합체가 부틸 머캅탄, 머캅토프로피온산, 2-에틸헥실 머캅토프로피오네이트, 도데실머캅탄, n-부틸머캅토프로피오네이트, 옥틸 머캅탄, 이소데실 머캅탄, 옥타데실 머캅탄, 머캅토아세트산, 알릴 머캅토프로피오네이트, 알릴 머캅토아세테이트, 크로틸 머캅토프로피오네이트 및 크로틸 머캅토아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 연쇄 이동제 약 2중량% 이하; 및 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트 및 알릴 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 가교결합제 약 2중량% 이하를 추가로 포함하는 안정한 수계 중합체 조성물.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 폴리(알킬렌이민)이 중합체의 건조 중량을 기준으로 약 0.5 내지 약 25중량%의 양으로 존재하는 안정한 수계 중합체 조성물.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 폴리(알킬렌이민)이 폴리에틸렌이민인 안정한 수계 중합체 조성물.

#### 청구항 7

제 1 항의 안정한 수계 중합체 조성물, 및 용매, 안료, 완충액, 평탄화제, 레올로지제(rheology agent), 경화제, 유동 조절제, 증량제, 반응성 유착 보조제(coalescing aid), 무광제(flattening agent), 안료 습윤제, 분산제, 계면활성제, 자외선(UV) 흡수제, UV 광 안정화제, 소포제, 발포 방지제, 침강방지제, 침하방지제, 점도 부여제, 박리 방지제(anti-skinning agent), 범람 방지제, 부유 방지제, 향균제, 향공팡이제, 부식 억제제, 증점제, 가소제, 반응성 가소제, 건조제, 촉매, 가교결합제 및 유착제로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 포함하는, 건축 피복물, 금속 피복물, 목재 피복물, 플라스틱 피복물, 직물 피복물, 시멘트 피복물, 종이 피복물, 잉크 및 접착제로부터 선택되는 피복 배합물.

#### 청구항 8

아세트아세톡시 작용기를 갖는 비닐 단량체를 다른 비닐 단량체와 중합시켜 중합체를 형성하는 단계; 폴리(알킬렌이민), 및 설페이트화된 알킬 페놀 에톡실레이트의 암모늄 염, 나트륨 나프탈렌 설포네이트 포름알데히드 중합체, 포스페이트화된 옥틸 페놀 에톡실레이트 및 방향족 포스페이트 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 음이온성 계면활성제를 상기 중합체에 첨가하는 단계; 및 수계 중합체 조성물의 pH를 약 10 미만으로 조정하는 단계를 포함하는 안정한 수계 중합체 조성물의 제조 방법.

#### 청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 중합체가 아세트아세톡시 유형의 작용기를 갖는 비닐 단량체 약 0.5 내지 약 30중량%와 다른 비닐 단량체 약 99.5 내지 약 70중량%의 반응 생성물을 포함하고; 상기 폴리(알킬렌이민)이 중합체의 건조 중량을 기준으로 약 0.5 내지 약 25중량%의 양으로 존재하는 폴리에틸렌이민이고; pH를 약 7.0 내지 약 9.8의 범위로 조정하는 방법.

#### 청구항 10

제 8 항에 있어서,

아세트아세톡시 유형의 작용기를 갖는 상기 비닐 단량체가 아세트아세톡시에틸 메타크릴레이트, 아세트아세톡시에틸 아크릴레이트, 아세트아세톡시(메틸)에틸 아크릴레이트, 아세트아세톡시프로필 아크릴레이트, 알릴 아세트아세테이트, 아세트아세트아미도에틸(메트)아크릴레이트, 및 아세트아세톡시부틸 아크릴레이트로부터 선택되는 방법.