(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 265/04

(45) 공고일자 2002년11월25일
(11) 등록번호 10-0337054
(24) 등록일자 2002년05월06일

(21) 출원번호	10-1995-0704713	(65) 공개번호	특1996-0701910
(22) 출원일자	1995년10월27일	(43) 공개일자	1996년03월28일
번역문제출일자	1995년10월27일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1994/04792	(87) 국제공개번호	WO 1994/25499
(86) 국제출원일자	1994년04월29일	(87) 국제공개일자	1994년11월10일

(81) 지정국 국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 체코 헝가리 일본 북한 대한민국 스리랑카 라트비아 몽고 마다가스카르 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 슬로바키아 우크라이나 우즈베키스탄 베트남 AP ARIPO특허 : 말라위 수단
EA 유라시아특허 : 벨라루스 카자흐스탄 러시아
EP 유럽특허 : 오스트리아 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 핀랜드 영국 룩셈부르크 네덜란드 포르투칼 스웨덴
OA OAPI특허 : 부르키나파소 베넹 중앙아프리카 콩고 코트디브와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고

(30) 우선권주장 08/056380 1993년04월30일 미국(US)

(73) 특허권자 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩쳐링 캄파니
미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터

(72) 발명자 루,잉-유
미합중국미네소타55133-3427,세인트폴,피.오.박스33427
쳉,치-밍
미합중국미네소타55133-3427,세인트폴,피.오.박스33427
벙커,제임스,이.
미합중국미네소타55133-3427,세인트폴,피.오.박스33427
쿠프라이더,테렌스,이.
미합중국미네소타55133-3427,세인트폴,피.오.박스33427
모스트,로날드,더블유.
미합중국미네소타55133-3427,세인트폴,피.오.박스33427
스타니치,그레고리,제이.
미합중국미네소타55133-3427,세인트폴,피.오.박스33427

(74) 대리인 나영환, 이상섭

심사관 : 김장강

(54) 수성코어-쉘라텍스중합체

명세서

<1> 발명의 분야

<2> 본 발명은 2단계 유화 중합 방법에 의해 제조된 수성(waterborne) 라텍스 중합체에 관한 것이다. 라텍스 입자는 (메트)아크릴레이트 공중합체를 포함하는 내부 코어(core) 및 질소 함유 에틸렌계 불포화 단량체, (메트)아크릴레이트 단량체 및 실란 단량체 커플링제의 공중합체를 포함하는 외부 쉘(shell)을 포함한다. 이하 본 명세서에서 라텍스라 함은 "코어-쉘 라텍스"를 언급한 것이다. 본 발명의 라텍스는 피막용 및 접착제용 결합제 또는 하도제(primer)로서의 용도를 비롯하여 많은 용도에 사용될 수 있다. 예를 들면, 하도제로 사용할 경우 라텍스를 수용액으로부터 기재 상에 피복하여 기재에 추가의 기능성을 부여할 수 있다. 예를 들어, 결합제로 사용할 경우에는 라텍스를 다른 중합체 물질과 혼합하여 그 물질의 기재에 대한 접착력을 증강시킬 수 있다.

<3> 발명의 배경

<4> 직경이 1 미크론 이하 범위인 중합체 입자의 수성 콜로이드 분산물은 당해 기술 분야에 주지되어 있으며, 이를 라텍스라고 부른다. 수성 라텍스는 도처의 응용분야에서, 예를 들면 도료 제제, 접착제 및 사이징제(sizing agent)와 같은 기술영역에서 발견된다. 유화 중합 방법을 통해 라텍스를 제조되하는데, 상기 방법에 의해 단량체, 계면 활성제, 중합 반응 개시제 및 기타 첨가제로 이루어진 배합물을 중합 반응 조건 하에 유화시켜 형성된 라텍스를 수집한다. 유화 중합은 여러 가지 이유에서, 즉, 바람직하지 못한 유기 용매를 사용하지 않고, 수성 매체가 중합 반응열을 조절하는데 효과적으로 작용하여 형성되는 콜로이드의 점도를 용이하게 조절하며, 고분자량의 중합체가 제조되고, 라텍스를 직접 웨브(web) 또는 다른

기재상에 피복할 수 있다는 점에서 유리하다.

<5> 2단계 유화 중합 방법은 소위 "코어-쉘" 라텍스 중합체 시스템을 제조하는 방법으로서 주지된 방법이다. 코어-쉘 입자는 제1 단계 중합 반응으로 형성되며 단독 중합체 또는 공중합체 시스템으로 이루어질 수 있는 내부 "코어", 그리고 제2 단계의 중합 성분으로 형성되며 일반적으로 코어의 시스템과는 다른 단독 중합체 또는 공중합체 시스템으로 이루어질 수 있는 "쉘"을 가진다. 실제로는, 코어 상에는 이와 같은 층이 하나 이상 형성될 수 있다. 상기 시스템은 최종 중합체 조성물이 2가지 이상의 구별되는 성질을 겸비할 필요가 있는 경우에 유용하다.

<6> 스티렌/(메트)아크릴레이트 공중합체 쉘에 의해 포위된 에틸 아크릴레이트 / 메틸 메타크릴레이트 공중합체 코어를 포함하는 코어-쉘 라텍스가 미국 특허 제 4,894,397호에 개시되어 있다. "역(逆, inverted) 코어-쉘" 중합 방법을 사용할 경우에는, 제1 단계 중합체가 쉘이 되고 제2 단계 중합체가 그 쉘 내로 혼입되어 코어가 된다. 상기 특허 공보에 개시된 라텍스는 코팅, 잉크 및 필름에 사용된다.

<7> 코어와 쉘 모두에 (메트)아크릴레이트 공중합체 화학종을 포함하는 직물 처리용 코어-쉘 라텍스가 미국 특허 제4,351,875호에 개시되어 있다. 이 라텍스에서는 쉘과 코어가 둘다 "잠재적인 가교성 단량체", 일반적으로는 (메트)아크릴산 아미드 또는 (메트)아크릴 N-알칸올아미드의 공중합체를 함유할 필요가 있는데, 이 경우에는 그 라텍스를 함유한 조성물에 자체 경화성이 제공되는 것으로 공지되어 있다. 라텍스를 직물 표면에 결합시키기 위해서는 상기 단량체에 추가의 히드록시 작용기가 필요하다. 또한, 상기 라텍스 코어는 다가 자유 라디칼형 중합성 가교제를 함유할 필요가 있다.

<8> 미국 특허 제5,021,469호는 코어-쉘 유제(emuision) 중합체를 포함하는 수계(waterbased) 광택 도료용 결합제를 개시하고 있으며, 이 중합체에서, 코어는 경질의 T_g가 높은 조성물이고, 쉘은 특히 질소 함유 접착성 단량체(질소 함유 성분으로서 바람직한 것은 아니지만, 예를 들면 N-비닐피롤리돈)을 함유하는 3종 이상의 성분들로 된 보다 연질인 공중합체이다. 또한, 쉘은 에틸렌계 불포화 카르복실산 단량체를 함유할 필요가 있다.

<9> 도료 배합용 코어-쉘 라텍스 입자의 수성 분산물이 프랑스 특허 출원 제 2,557,574호에 개시되어 있으며, 이 라텍스에 있어서는 코어가 (메트) 아크릴레이트와 친수성 단량체의 공중합체를 포함하고, 쉘은 동일한 단량체를 포함하나, 쉘이 라텍스 총 중량의 1~15%만을 차지함에도 불구하고 50~90%의 친수성 단량체가 쉘에 내재하도록 구성된다. 여기서 사용된 친수성 단량체는 N-비닐피롤리돈, (메트)아크릴아미드 및 아미노알킬 (메트) 아크릴레이트, 뿐만 아니라 비(非)질소 함유 단량체들을 포함한다. 상기 라텍스를 포함하는 피막 재료가 유럽 특허 출원 EP 207,854호에 개시되어 있다.

<10> EP-A-308 735호는 코어-쉘 중합체 및 유화제로 이루어진 수성 공중합체 분산물, 이의 제조 방법, 그리고 상기 분산물을 특히 발포된 폴리스티렌 시트를 실리케이트 기재에 결합시키기 위한 시멘트 함유 모르타르의 제조에 사용하는 방법에 관한 것이다. 코어의 유리 전이 온도가 -35℃ 내지 +20℃인 코어-쉘 중합체로 이루어진 상기 수성 분산물은 상기 코어 내에 탄소 수 1~10인 1종 이상의 알칸올의 (메트)아크릴산 에스테르 45~95 중량%를 함유할 수 있으며, 상기 쉘 내에 방향족 비닐 벤젠 3~15 중량% 및 탄소수 3~4인 α,β-불포화 모노카르복실산 1~10 중량%를 함유할 수 있다.

<11> 쉘에 있어서는, 탄소 수 3~4인 α,β-불포화 모노카르복실산 아미드 0~3 중량% 및/또는 탄소수 4~6인 불포화 디카르복실산 아미드 및 비닐 트리알록시실란 0~3 중량%를 함유할 수 있다.

<12> 이러한 공지의 코어-쉘 중합체의 쉘은 비교적 얇고, 이러한 이유에서 가요성의 코어 중합체가 코어-쉘 중합체의 특성에 있어 우성을 나타내어 모르타르 조성물에 코어의 점탄성을 부여한다.

<13> FR-A2 355 038호는 US-A-4,107,120호에 대응하며, 아크릴산 라텍스 조성물을 개시하고 있다. 이 조성물의 라텍스 입자는 중합체 코어 30 중량% 내지 60 중량% 및 중합체 쉘 70 중량% 내지 40 중량%를 포함하며, 여기서 상기 코어는 a) 다량의 주요 단량체 시스템 및 b) 1) 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 그라프트 연결 단량체 또는 활성 가교 단량체 약 0.5 중량% 이상과, 2) 단량체 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 잠재적인 가교 단량체 약 4 중량% 이상을 포함하는 소량의 가교 단량체 시스템을 주성분으로 하는 제1 단량체 조성물의 유화 중합 반응에 의해 형성되며, 상기 쉘은 코어 중합체의 존재 하에서 a) 다량의 주요 단량체 시스템 및 b) 소량의 잠재적인 가교 단량체 시스템을 주성분으로 하는 제2 단량체 조성물을 유화 중합 반응시킴으로써 코어 상에 형성된다.

<14> FR-A-2 355 038호에 의하면, 잠재적인 가교 단량체가 코어를 형성하는 조성물뿐만 아니라 쉘을 형성하는 조성물 내에도 함유된다. 후자의 경우에, 잠재적인 가교 단량체는 2% 내지 10%, 바람직하게는 8% 내지 5%의 양으로 함유된다.

<15> FR-A-2 355 038호에 의한 라텍스 조성물을 직물 재료에 사용하면, 그 재료의 저온 성질, 특히 저온 하에서의 균열(cracking)에 대한 내성을 향상시킨다.

<16> 본원과 동일한 양수인에게 양도된 것으로, 1993년 1월 27일자 출원되어 동시에 계류 중인 미국 특허출원 일련 번호 제08/024,636호는 미소구 접착제용 결합제로서 유용한 특정의 용액 중합된 아크릴아미드 (공)중합체를 개시하고 있다. 이 결합제 물질은 라텍스가 아니며 유기 용매로부터 피복된다.

<17> 발명의 개요

<18> 따라서, 기재 상에 피복되는 접착제 또는 기타의 조성물에 대한 결합제 첨가제 또는 하도제로서 유용가능하고, 완전히 무(無) 용매인 수성의 코어-쉘 라텍스는 종래 알려진 바 없다. 본원의 발명자들은 (메트)아크릴레이트 (공)중합체를 포함하는 코어 및 (메트)아크릴레이트/질소 함유 단량체/실란 단량체의 공중합체를 함유하는 쉘을 포함하고, 피막용 결합제 및 하도제로서 유용한 코어-쉘 유화 중합체를 발견하였다. 또한, 본원의 발명자들은 상기 라텍스를 함유하는 코팅을 포함하는 피복된 제품을 발견하였다.

<19> 본 발명의 코어-쉘 라텍스 조성물은 라텍스 입자를 포함하는데, 각각의 라텍스 입자는,

<20> a) (메트)아크릴레이트 에스테르(류)를 함유하고, 약 -50 ℃ 내지 약 105 ℃의 유리 전이 온도를

가지는 (공)중합체를 포함하는 코어; 및

<21> b) (i) 질소함유 에틸렌계 불포화 자유 라디칼형 중합성 단량체;

<22> (ii) 1종 이상의, 약 C_1 내지 약 C_{14} 알코올의 (메트)아크릴레이트 에스테르;및

<23> (iii) 에틸렌계 불포화 자유 라디칼형 중합성 실란 단량체

<24> 를 함유하며 약 -50 ℃ 내지 약 105 ℃의 유리 전이 온도를 가지는 공중합체를 포함하고, 상기 코어를 둘러싸는 쉘

<25> 을 포함하며, 여기서 상기 질소 함유 에틸렌계 불포화 자유 라디칼형 중합성 단량체는 쉘의 약 15 중량% 내지 약 60 중량%를 구성하고, 코어는 코어-쉘 라텍스 입자 총 중량의 약 40 중량% 내지 약 85 중량%를 구성한다.

<26> 본 발명의 라텍스 입자는 특히 라텍스 입자의 쉘 부분 내의 질소 함유 단량체의 농도가 높다는 것이 특징이며, 이러한 특징에 의해서 본 발명의 라텍스는 카르 복실화 접착제에에 대하여 우수한 결합력을 나타낸다.

<27> 본 발명의 코어-쉘 라텍스는 2단계 중합 반응 또는 순차적인 중합 반응 기법에 의하여 제조할 수 있다.

<28> 또한, 본 발명은 본 발명의 코어-쉘 라텍스가 적당한 기재 상에 피복되어 하도제로서 작용하는 필름을 형성하는 것인, 피복된 기재를 제공한다 또한, 본 발명은, 코어-쉘 라텍스가 코팅 조성물과 혼합되어 결합제로서 작용하며 그 혼합물이 적당한 기재 상에 피복되어 있는 것인 피복된 기재를 제공한다.

<29> 발명의 상세한 설명

<30> 1. 라텍스 코어의 조성

<31> 제1 중합 반응 단계에서 제조된 라텍스 입자의 코어는 (메트)아크릴레이트 단량체들로 이루어진 군 중에서 선택된 단량체로부터 형성된 (공)중합체를 포함하는데, 상기 단량체는 형성되는 코어 입자가 약 -50℃ 내지 약 105℃, 바람직하게는 약 -25℃ 내지 약 50℃, 가장 바람직하게는 약 -10℃ 내지 약 30 ℃ 의 유리 전이 온도(Tg)를 나타내도록 선택된 것이다. 코어 단량체는 최종 라텍스에 응집 강도와 필름 형성 특성을 제공하도록 선택된다. 형성된 코어 입자의 Tg가 약 -50℃ 이하일 경우, 그 코어를 포함하는 라텍스 입자는 결합제 또는 하도제로서 사용하기에는 부적합한 응집 강도를 가질 것이다. 코어 입자의 Tg가 약 105℃ 이상일 경우, 그 코어를 포함하는 라텍스 입자는 결합제 또는 하도제로서 사용하기에는 불충분한 필름 형성 특성을 나타낼 것이다. 바람직한 범위는 코어 입자가 최적의 응집 강도와 필름 형성 특성을 겸비하도록 선택된다. 유용한 코어 단량체는 아크릴산 및 메타크릴산의 알킬 에스테르로 이루어진 군 중에서 선택된다. 라텍스 코어가 공중합체를 포함하는 경우, 성분 단량체들의 전체 분율은 형성되는 공중합체의 Tg가 상기 범위 내에 포함되도록 선택되어야 한다. 코어의 제조 원료인 단량체는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, i-프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, j-부틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것이 바람직하다. 코어는 n-부틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 및 메틸 메타크릴레이트의 공중합체를 포함하는 것이 가장 바람직하다.

<32> 또한, 라텍스 코어는 전술한 (메트)아크릴레이트 단량체(들)과 공중합될 수 있고 형성되는 공중합체의 Tg 및 극성을 개질하는데 사용되는 추가의 에틸렌계 불포화 자유 리-디칼형 중합성 비닐 공단량체(들)를 임의로 더 포함할 수 있다. 비닐 공단량체는 칸티렌, 아크릴로니트릴 및 약 C_1 내지 약 C_{10}의 직쇄 및/또는 분지쇄 지방족 유기 산의 비닐 에스테르, 예컨대 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 네오펜타노에이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것이 바람직하다. 비닐 공단량체가 존재할 경우, 이는 코어 내 단량체 총 중량의 약 1 중량% 내지 악 20 중량%, 바람직하게는 코어 내 단량체 총 중량의 약 1 중량% 내지 약 10 중량%를 구성할 수 있다.

<33> 라텍스 코어의 단량체 성분들의 분율은 형성되는 (공)중합체의 Tg가 상기 범위 내에 속하는 한 다양할 수 있다. 당업자라면 형성되는 공중합체 Tg를 본 발명의 범위 내로 유지시키면서 전술한 요건을 만족하는 다양한 단량체의 배합물을 라텍스코어로서 공중합시킬 수 있다는 사실을 알 것이다.

<34> 라텍스 코어는 코어-쉘 유화 중합체 총 중량의 약 40 중량% 내지 약 85 중량%, 바람직하게는 약 50 중량% 내지 약 85 중량%, 가장 바람직하게는 약 60 중량% 내지 약 85 중량%를 차지한다.

<35> II. 라텍스 쉘의 조성

<36> 따라서, 라텍스 쉘은 코어-쉘 유화 중합체 총 중량의 약 15 중량% 내지 약 60 중량%, 바람직하게는 약 15 중량% 내지 약 50 중량%, 가장 바람직하게는 약 15 중량% 내지 약 40 중량%를 구성한다. 라텍스 쉘의 분량이 너무 클 경우, 라텍스는 불안정하여 응집될 수 있다. 라텍스 쉘의 분량이 너무 작을 경우, 소정의 결합제 또는 하도제 성능을 제공하기에는 라텍스 표면 상의 질소 작용기가 불충분 할 것이다.

<37> 라텍스 쉘로서 유용한 단량체는 형성되는 쉘 공중합체가 약 -50℃ 내지 약 105℃, 바람직하게는 약 -25℃ 내지 약 70℃, 가장 바람직하게는 약 -10℃ 내지 약 50℃의 유리 전이 온도(Tg)를 나타내도록 선택된다. 형성된 쉘의 Tg가 약 -50℃ 이하일 경우, 라텍스는 불량한 응집 강도를 나타내며 유효한 결합제로서 작용하지 못할 것이다. 쉘의 Tg가 약 105℃ 이상일 경우, 피복된 라텍스는 유착제(coalescing agent)를 사용하지 않는 한 연속적인 필름을 형성하지 못할 것이다.

<38> 라텍스 쉘에 유용한 단량체는 코어와 상용될 수 있으며, 기재와 상호 작용하고, 라텍스와 혼합되거나(라텍스를 결합제로서 사용하는 경우) 또는 라텍스 상에 피복될 수 있는(라텍스를 하도제로서 사용하는 경우) 기능성 (공)중합체(예: 접착제, 코팅 등)와 상호 작용하는 질소 작용기를 라텍스에 제공하도록

선택된다. 기능성(공)중합체로는 하나 이상의 전기 음성 기(들), 예컨대 카르복실, 히드록시, 티올, 티올산, 할라이드 등을 가진 것들을 들 수 있으나, 이들에 국한되는 것은 아니다. 그 구체적인 예로서는 카르복실화 아크릴레이트 접착제, 에틸렌-아크릴산 공중합체 필름, 폴리비닐 클로라이드 필름 등을 들 수 있다. 따라서, 라텍스 쉘은 전형적으로 (메트)아크릴레이트 단량체, 그 (메트)아크릴레이트 단량체와 공중합가능한 질소함유 에털렌계 불포화 자유 라디칼형 중합성 단량체 및 공중합 가능한 에틸렌계 불포화 실란 단량체를 포함한다.

<39> 라텍스 쉘에 유용한 (메트)아크릴레이트 단량체는 약 C_1 내지 약 C_{14}의 알코올과 아크릴산 또는 메타크릴산(이하, "(메트)아크릴산"이라 함)과의 에스테르 이며, 그 예로서는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, i-프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, i-부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 것들을 들 수 있지만, 이들에 국한되는 것은 아니다. 라텍스 쉘의 필수 요건인 Tg에 기여하는 점에서 볼 때, (메트)아크릴레이트 단량체는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택되는 것이 바람직하다.

<40> 상기 (메트)아크릴레이트 단량체와 공중합될 수 있는 질소 함유 에틸렌계 불포화 자유 라디칼형 중합성 단량체는 일반적으로 친수성이며, 그 예로는 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디메틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 3-디메틸아미노-2,2-디메틸프로필-1-(메트)아크릴레이트, 2-N-모르폴리노에틸 (메트)아크릴레이트, 2-N-피페리디노에틸 (메트)아크릴레이트, N-n-옥틸 아크릴아미드, N-t-부틸 아크릴아미드, N-(3-디메틸아미노프로필) (메트)아크릴아미드, N-(3-디메틸아미노-2,2-디메틸 프로필) (메트)아크릴아미드, N-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴아미드, N-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴 아미드, N-(4-모르폴리노메틸) (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, N,N-디체틸 (메트)아크릴아미드, N-비닐 피롤리돈, N-아크릴옥시에틸 피롤리돈, N-비닐 카프로락탐 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 것을 들 수 있으나, 이들에 국한되는 것은 아니다. "(메트) 아크릴레이트"라는 용어에는 아크릴 레이트 에스테르와 메타크릴레이트 에스테르가 포함된다. 본 발명에 따라 사용되는 질소 함유 단량체는 라텍스 쉘의 총합적인 Tg가 전술한 범위 내에 포함되도록 선택되어야 한다.

<41> 라텍스 쉘 공중합체를 제조함에 있어서, (메트)아크릴레이트 단량체는 쉘에 존재하는 단량체의 총 중량을 기준으로 하여 쉘의 약 40 중량% 내지 약 85 중량%, 바람직하게는 약 50 중량% 내지 약 80 중량%, 가장 바람직하게는 약 55 중량% 내지 약 75 중량%를 구성한다. 따라서, 질소 함유 단량체는 쉘에 존재하는 단량체의 총 중량을 기준으로 하여 쉘의 약 15 중량% 내지 약 60 중량%, 바람직하게는 약 20 분량% 내지 약 50 중량%, 가장 바람직하게는 쉘의 약 25 중량% 내지 약 45 중량%를 구성한다. 코어-쉘 라텍스가 적절한 결합성 또는 하도성을 나타내기 위해서는, 질소 함유 단량체가 쉘에 존재하는 탄량체의 총 중량을 기준으로하여 약 15 중량% 이하로 되지 않아야 한다.

<42> 질소 함유 단량체는 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디에틸아미노 에틸 (메트)아크릴레이트, N-t-부틸 아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-비닐 카프로락탐, N-비닐 피롤리돈 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것이 바람직하다. 질소 함유 단량체는 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디메털아크릴아미드, N-비닐 카프로락탐, N-비닐 피롤리돈 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것이 가장 바람직하다.

<43> 라텍스 쉘은 코어-쉘 라텍스로 피복될 수 있는 기재에 대하여 그 라텍스의 결합력을 증가시키기 위해 에틸렌계 불포화 공중합성 실란 단량체 커플링제를 더 포함한다. 실란 단량체는 통상 라텍스 쉘의 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로하여 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 약 0 1 중량% 내지 약 5 중량%, 가장 바람직하게는 약 0.3 중량% 내지 약 4 중량%를 구성한다. 유용한 공중합성 실란 커플링제로서는 트리알콕시실릴알킬 (메트)아크릴레이트, 비닐 트리 알콕시 실란, 비닐 트리아실옥시 실란 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 것을 들 수 있지만, 이들에 국한되는 것은 아니다. 공중합 가능한 실란 커플링제는 V-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란(유니온 카바이드 코오포레이션에서"A-174"로 시판함), 비닐 트리에톡시 실란, 비닐 트리아세톡시 실란 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것이 바람직하다.

<44> (메트)아크릴레이트 단량체, 질소 함유 단량체 및 실란 단량체 커플링제 이외에도, 라텍스 쉘은 경우에 따라 공중함 가능한 에틸렌계 불포화 자유 라디칼형 중합성 비닐 공단량체(들)를 더 포함할 수 있다. 상기 비닐 공단량체(들)는 라텍스 쉘의 Tg와 극성을 적절하게 개질하는 데 사용된다. 유용한 비닐 공단량체로서는 스티렌, 약 C_1 내지 약 C_{10}의 직쇄 및/또는 분지쇄 지방족 유기 산의 비닐 에스테르, 예컨대 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 네오펜타노에이트 등, 그리고 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것을 들 수 있지만, 이들에 국한되는 것은 아니다.

<45> 형성되는 공중합체의 Tg가 전술한 바와 같은 범위내에 속하는 한, 라텍스 쉘의 단량체 성분들의 분율을 다양하게 변화시킬 수 있다. 에틸 아크릴레이트, N-비닐 피롤리돈 및 V-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란의 공중합체로 된 라텍스 쉘이 특히 유용한 것으로 밝혀졌다. 본 발명의 특히 바람직한 실시예는 4.1(중량비)의 에틸 아크릴레이트:메틸 메타크릴레이트로 된 코어 및 64:35:1(중량비)의 에틸 아크릴레이트:N-비닐 피롤리돈:γ-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란으로 된 쉘을 포함하는 코어-쉘 유화 중합체이다. 코어를 피복하여 그것을 둘러싸는 라텍스 쉘은 연속적이거나 불연속적일 수 있다.

<46> III. 임의의 라텍스 첨가제

<47> 전술한 바와 같은 라텍스 제제 내에 당해 기술 분야에 공지된 각종 첨가제를 임의로 포함시킬 수 있다. 특히 유용한 첨가제는 비공중합성 실란 커플링제를 포함하는데, 이는 코어-쉘 라텍스와 그 라텍스로 피복된 기재와의 결합력 또는 코어-쉘 라텍스와 함께 피복된 다른 기능성 중합체와 그 라텍스와의 결합력을 증가시킨다. 본 발명의 라텍스에 추가로 포함될 수 있는 비공중합성 실란 커플링제의 예로는 글리시딜옥시알킬 트리알콕시실란, (아미노알킬아미노)알킬 트리알콕시실란, 아미노알킬 트리알콕시실란 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 것을 들 수 있지만, 이들에 국한되는 것은 아니다. 본 발명

에 유용한 실란 커플링제의 바람직한 예로서는 V-글리시딜 옥시프로필 트리메톡시실란, 아미노 프로필 트리에톡시실란, 3-(2-아미노에틸아미노)에틸 트리메톡시실란 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 것을 들 수 있다. 비공중합성 실란 커플링제가 존재할 경우, 이는 라텍스 고체의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 약 0.1 4중량% 내지 약 5 중량%, 가장 바람직하게는 약 0.3 중량% 내지 약 4 중량%를 구성한다.

<48> 또한, 본 발명의 라텍스 제조 후, 당해 기술 분야에 주지된 것과 같은 유착제를 라텍스와 혼합하여 라텍스를 기재 상에 피복할 때 적합한 필름 형성 특성을 확보할 수 있다. 이는 코어-쉘 라텍스의 최종 Tg가 약 40℃ 이상인 경우에 특히 중요하다. 약 40℃ 이상의 Tg를 나타내는 코어-쉘 라텍스는 피복하여 건조시켰을 때 주로 불연속의 입자로서 남아 있으므로, 적절한 물리적 성질, 예컨대 응집 강도와 내후성(weathering)을 나타내지 않는다 유착제는 라텍스 입자들이 함께 유동하도록 도모한다. 유용한 유착제로서는 N-메틸 피롤리돈, 폴리에테르 알코올류인 CELLOSOLVE™ 시리즈(유니온 카바이드에서 시판함), 폴리(에틸렌) 글리콜 알킬 에테르류인 CARBITOL™ 시리즈(유니온 카바이드에서 시판함) 및 폴리(에틸렌 글리콜) 알킬 에테르류인 DOWANOL™ 시리즈(다우 케미칼스에서 시판함)로 이루어진 군 중에서 선택된 것을 들 수 있지만, 이들에 국한되는 것은 아니다. 유착제를 사용할 경우, 이는 라텍스의 총 중량을 기준으로 하여 코팅 용액의 약 5 중량% 내지 약 30 중량% 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 20 중량%를 구성한다.

<49> 또한, 라텍스 제제는 결합제 또는 하도제의 피복을 더욱 용이하게 하는 수용성 중합체 점증제(thickening agent)(들)를 추가로 포함할 수 있다. 유용한 점증제의 예로는 크산탄 고무, 히드록시메틸 셀룰로오스, 히드록시에틸 셀룰로오스, 히드록시 프로필 셀룰로오스, 폴리(아크릴아미드), 폴리(비닐 알코올), 폴리(에틸렌옥사이드) 등, 그리고 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 것을 들 수 있지만, 이들에 국한되는 것은 아니다.

<50> 또한, 라텍스 제제는 수성 코팅 제제 내의 박테리아의 성장을 억제 또는 방지하는 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 바람직한 살생물제로는 Kathon™ LX 1.5, 즉, 5-클로로-2-에틸-4-이소티오졸린-3-온과 2-메틸 4-이소티오 졸린-3-온의 혼합물(롬 앤드 하스 컴패니에서 시판함)을 들 수 있다. 살생물제가 포함될 경우, 이는 라텍스 100만부당 약 5부 내지 약 50부의 농도로 사용하는 것이 바람직하다.

<51> IV. 유화제

<52> 유화 기법을 통한 중합 반응은 유화제(유화 작용제 또는 계면 활성제라고도 부름)를 필요로 한다. 본 발명에 유용한 유화제로는 음이온성 계면 활성제, 비이온성 계면 활성제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것을 들 수 있다.

<53> 유용한 음이온성 계면 활성제로는 그 분자 구조상 약 C_6 내지 약 C_{12}의 알킬, 알킬아릴 및/또는 알케닐기로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 이상의 소수성 부분과, 설페이트, 설포네이트, 포스페이트, 폴리옥시에틸렌 설페이트, 폴리옥시에틸렌 설포네이트, 폴리옥시에틸렌 포스페이트 등 및 이와 같은 음이온성 기의 염(여기서, 이 염은 알칼리 금속염, 암모늄염, 3급 아미노염 등으로 이루어진 군 중에서 선택됨)으로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 이상의 음이온성 기를 포함하는 것을 들 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다. 유용한 음이온성 계면 활성제의 시판제품의 대표적인 예를 들면, 스테판 케미칼 컴패니에서 상표명 POLYSTEP™ B-3로서 시판하는 나트륨 라우릴 설페이트, 스테판 케미칼 컴패니에서 POLYSTEP™B-12로서 시판하는 나트륨 라우릴 에테르 설페이트, 그리고 롱푸랑에서 SIPONATE™ DS-10으로 시판하는 나트륨 도데실 벤젠 설포네이트가 있다.

<54> 유용한 비이온성 계면 활성제의 예로서는 그 분자 구조상 유기 지방족 또는 알킬 방향족 소수성 부분과, 에틸렌 옥사이드와 같은 친수성 알킬렌 옥사이드의 축합 반응 생성물을 포함하는 것들을 들 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다. 유능한 비이온성 계면 활성제의 HLB(친수성-친유성 평형) 값은 약 10 또는 그 이상, 바람직하게는 약 10 내지 약 20 이다. 계면 활성제의 HLB는 계면 활성제의 친수성(또는 극성) 기와 친유성(또는 비극성) 기의 크기와 강도의 평형을 표현한 값이다. 본 발명에 유용한 비이온성 계면 활성제의 시판 제품의 대표적인 예로는 롱푸랑에서 각각 IGEPAL™ CA 또는 CO 시리즈로서 시판하는 노닐페녹시 폴리(에틸렌옥시)메탄올 또는 옥틸페녹시 폴리(에틸렌옥시)에탄올, 유니온 카바이드에서 TERGITOL™ 15-S 시리즈로서 시판하는 C_{11}-C_{15} 2급 알코올 에톡실레이트 및 ICI 케미칼스에서 계면 활성제 TWEEN™ 시리즈로서 시판하는 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르를 들 수 있으나, 이들에 국한되는 것은 아니다.

<55> 본 발명의 유화 중합 방법은 음이온성 계면 활성제(들)와 비이온성 계면 활성제(들)의 혼합물의 존재 하에서 수행하는 것이 바람직하며, 이때 음이온성 계면 활성제:비이온성 계면 활성제의 비율은 약 60:40 내지 약 40:60이다. 유용한 유화제 농도의 범위는 라텍스 중합체의 코어와 쉘에 존재하는 모든 단량체의 총 중량을 기준으로 하여 약 1 중량% 내지 약 8 중량%, 바람직하게는 약 1.5 중량% 내지 약 7 중량%, 가장 바람직하게는 약 2 중량% 내지 약 5 중량%이다.

<56> V. 개시제

<57> 본 발명에 유용한 수용성 열 개시제는, 열에 노출될 때 라텍스의 코어와 쉘을 구성하는 단량체들의 (공)중합 반응을 개시하는 자유 라디칼을 발생시키는 개시제이다. 적당한 수용성 열 개시제로는 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과황산나트륨 및 이들의 혼합물, 그리고 전술한 과황산염류와 메타중아황산 나트륨 및 중아황산 나트륨으로 이루어진 군 중에서 선택된 것과 같은 환원제와의 반응 생성물을 비롯한 산화환원 개시제를 들 수 있으나, 이들에 국한되는 것은 아니다. 바람직한 수용성 열 개시제는 과황산칼륨이다. 대부분의 수용성 열 개시제는 약 50℃ 내지 약 70℃의 온도에서 사용하는 것이 바람직하지만, 산화환원형 개시제는 약 25℃ 내지 약 50℃의 온도에서 사용하는 것이 바람직하다. 수용성 열 개시제는 유제 내의 단량체 총 중량을 기준으로 하여 약 0.05 중량부 내지 약 2 중량부, 바람직하게는 약 0.1 중량부 내

지 약 0.5 중량부를 구성한다.

<58> VI. 단계식 유화 중합

<59> 본 발명의 코어-쉘 라텍스는 그 쉘 내에 친수성 질소 함유 단량체를 포함한다. 그와 같은 단량체는 일반적으로 상당한 수용성을 나타내므로, 이들을 수성 라텍스의 합성시에 고농도로 포함시킬 경우 제2의 반응 물질을 제공하게 된다. 질소함유 단량체의 특히 바람직한 예인 N-비닐 피롤리돈은 에틸 아크릴레이트와 같은 아크릴레이트 단량체와 비교되는 그 반응성에 기인하여 제2의 화학 반응을 나타낸다. 이하, 라텍스 쉘내에 N-비닐 피롤리돈을 포함하는 코어-쉘 라텍스를 제조하는 특정한 경우에 관하여 설명하고자 한다.

<60> 플라스크에 물과 1종 이상의 계면 활성제를 넣고, 질소 블랭킷과 같은 불활성 대기하에서 교반 및 가열하였다. 온도가 약 55℃에 도달하였을 때, 강력한 교반하에 모든 1단계 (코어) 단량체를 첨가하였다. 수성 혼합물의 온도가 약 60℃에 도달하였을 때 개시제를 첨가하고 방치하여 발열 반응이 일어나도록 하였다. 최고온도에서, 2단계 (쉘) 단량체 혼합물을 1 시간에 걸쳐 교반된 플라스크에 첨가하고, 그 동안에 반응 온도는 약 80℃로 유지시켰다. 이어서, 2 시간 더 가열한 후에, 혼합물을 급속히 실온(약 23℃)으로 냉각시키고 라텍스를 수집하였다.

<61> 전술한 중합 반응 절차는 몇가지 곤란한 요소를 갖고 있는 것으로 밝혀졌다. 예를 들면, 산성 조건하에서 N-비닐 피롤리돈의 중합 반응은 아세트알데히드를 생성하는데, 이는 중합 반응에 나쁜 영향을 미친다. 따라서, N-비닐 피롤리돈을 질소 함유 단량체로서 사용할 경우 알칼리성 조건을 유지하도록 주의를 기울여야 한다. 둘째로, N-비닐 피롤리돈과 에틸 아크릴레이트의 상대적인 반응성은, 회분식 유화 중합 반응 조건하에서, 에틸 아크릴레이트가 N-비닐 피롤리돈과 반응하는 것 보다는 에틸 아크릴레이트의 단독 중합 반응이 더욱 빠르게 일어날 정도이므로, 반응의 후기 단계에 있어서는 N-비닐 피롤리돈 단독 중합체가 응집을 일으켜 라텍스를 불안정화시킨다. 그러나, 최종 코어-쉘 라텍스의 소정의 기능을 달성하기 위해서는 비교적 고농도의 N-비닐 피롤리돈을 쉘 층에 포함시킬 필요가 있다. 쉘 단량체 혼합물을 적가하면 N-비닐 피롤리돈이 그 공중합체내로 혼입된 후에 유효한 농도의 N-비닐 피롤리돈 단독 중합체가 형성될 수 있다.

<62> VII 코어-쉘 라텍스 용도

<63> 본 발명의 코어-쉘 라텍스 중합체들은 여러 가지 용도를 갖는다. 예를 들면, 상기 중합체들은 각종 피복된 구조물에 대한 결합제로서 유용하다. 배킹(backing)상에 피복된 접착제로 이루어진 시판 제품은 장기간 방치한 후에 또는 열 및/또는 습도의 유해한 조건 하에서 그 접착제가 배킹으로부터 층간 박리되어 기재 상에 보유되는 경향을 나타내는 일이 많다(이와 같은 소위 "접착제 전이" 현상은 접착제를 패킹 상에 피복하기에 앞서 본 말명의 라텍스를 그 접착제와 혼합할 경우, 근본적으로 배제될 수 있다) 혼합되는 라텍스의 양은 통상 고형분 약 4 중량% 내지 고형분 약 20 중량%이다. 쉘내에 질소 함유 단량체를 포함하는 본 발명의 라텍스는 하나 이상의 유리 카르복실기 함유 접착제(카르복실화 접착제)에 대해서 유효한 결합제 또는 하도제이며 접착제에 유리 카르복실기가 존재하지 않는 경우에는 덜 효과적이다. 대안으로, 코어-쉘 라텍스를 초벌 또는 "하도제" 피막으로서 배킹에 도포한 후에 접착제로 피복할 수도 있다. 쉘에 존재하는 유효한 질소 작용기에 기인하여, 쉘의 작용기와 코어의 물리적 특성에 의해 2종 이상의 재료를 기능성 피막에 함께 결합시키는 다수의 유사한 용도가 가능하다.

<64> 적당한 배정의 예로는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 가소화된 폴리비닐클로라이드 필름, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 종이 및 직포와 부직포로 이루어진 군중에서 선택된 것을 들 수 있으나, 이들에 국한되는 것은 아니다.

<65> 시험 방법

<66> 미소구 접착제 전이량

<67> 본 시험에 있어서 미소구 접착제 전이량은 미소구 접착제로 피복된 샘플을 종이로부터 제거하였을 때 도포된 종이로 전이한 미소구 접착제의 양으로서 정의된다. 이 양은 미소구로 피복하여 도포된 종이의 면적에 대한 백분율로서 측정한다. 그 절차는 다음과 같다. 미소구 접착제로 피복된 샘플인 폭 19 cm의 스트립(strip)을 시판되는 점토로 피복된 종이(인터내셔널 페이퍼 컴패니에서 시판하는 KROMECOTE™ 종이)의 청결한 영역에, 태그 앤드 라벨 매뉴팩츄어링 인스티튜트(TLMI) 박리 및 접착 시험기에 의해 제공되는 기계적인 압연 작용을 사용하여 수초 동안 접착시킨 후에, 90° 각도로 35.4 cm/분의 일정한 속도하에 제거하였다. 이어서, 점토로 피복된 종이를 비디오 카메라를 통해 화상 처리기(image processor)로 측정하고 조영된 면적에 대한 미소구 접착제 피복 면적의 백분율을 기록하였다. 기록된 데이타를 미소구에 의해 피복된 면적에 대한 평균 백분율로서 보고하였다.

<68> 14일 동안 65℃에서 80% 상대 습도하에 숙성시키기 전후에 결합제 및 하도제 둘다에 대하여 접착제 전이량을 시험하였다. 접착제 전이량은 광학 현미경에 의해서 측정하였다. 그 결과를 하기 표 I에 제시하였다.

<69> 접착제 전이량에 관해 시험하고자 하는 본 발명의 결합제 및 하도제 샘플을 각 실시예에 명시된 중량으로 편평한 본드지 상에 피복한 후에, 80℃의 고열 드럼상에서 15 m/분의 운전 속도 하에 건조시켰다(드럼 상에서의 체류 시간 약 5 초)시험하기에 앞서 실시예에 기재된 바와 같이 하도제를 접착제 제제로 과피복(overcoating)하였다.

<70> 실시예

<71> 이하, 실시예에 따라 본 발명을 설명하고자 하나, 후술하는 실시예가 본 발명의 보호 범위를 한정하는 것은 아니다 특별한 언급이 없는 한 실시예 및 이하에 기재된 모든 부, 퍼센트, 비율 등은 중량을 기준으로 한 것이다.

<72> 미소구 접착제 "A"

<73> 본 실시예에 사용된 중합체 카르복실화 미소구 접착제는 본원과 동일한 양수인에게 양도된 미국 특허 제5,045,569호에 따라서 다음과 같이 제조하였다. 이소옥틸 아크릴레이트 141 g, 1,4-부탄디올디아크릴레이트 0.04 g, 아크릴산 9.0 g 및 벤조일 퍼옥사이드 0.5 g를 탈이온수 450 g 중에서 아르곤 대기하에 400 rpm의 속도로 교반시켰다 과산화물이 용해된 후에, 암모늄 라우릴 설페이트 1.5 g을 첨가하고, 반응기의 온도를 60℃로 상승시킨 후에 22 시간 동안 아르곤으로 계속 탈기 세정하면서 그 온도로 유지시켰다. 현탁액을 실온으로 냉각시키고 중공형(hollow) 카르복실산 미소구를 수집하였다.

<74> 미소구 접착제 제제 "B"

<75> 상기 미소구 접착제 A의 샘플을 미소구 접착제 "A" 95 중량%와 KALZAN™ 크산탄 고무(켈코 컴패니에서 시판) 5 중량%를 포함하는 34% 고형분의 수성 슬러리로 만들었다. 이 샘플을 본드지 상에 1.97 g/m^{2}의 건조 중량으로 피복하고 미소구 접착제 시험 방법에 따라 평가하였다. 접착제 미소구 전이량은 2.5%이었다.

<76> 실시예 1

<77> 실란 단량체 커플링제를 함유하는 코어-쉘 라텍스의 제조

<78> 환류 응축기; 온도계: 기계적 교반기; 계량 펌프 및 온토계가 구비된 4목 플라스크 내에서, 탈이온수 78.92부, SIPONATE™ DS-10 음이온성 계면 활성제(롱 푸랑에서 시판하는 나트륨 벤젠 도데실 설포네이트) 0.30부, IGEPAL™CA-897 비이온성 계면 활성제(롱 푸랑에서 시판하는 옥틸페녹시폴리(에틸렌옥시)에탄올) 0.28부 및 수산화암모늄(29% 수용액) 0.13부의 혼합물을 질소 대기하에 교반 및 가열하였다. 혼합물의 온도가 55℃에 도달하였을 때 에틸 아크릴레이트 13부와 메틸 메타크릴레이트 3.23부를 함유하는 용액을 한꺼번에 플라스크 내용물에 첨가하고 강력하게 교반시켰다. 혼합물을 60℃로 가열하고 과황산칼륨 0.07부를 첨가하였다. 발열 반응이 일어나도록 한 후에 온도를 80℃로 유지시키면서 에틸 아크릴레이트 2.60부, N-비닐 피롤리돈 1.42부 및 실란 커플링제(유니온 카바이드 코포레이션에서 "A-174"로 시판하는 v-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란)0.04부로 된 혼합물을 1 시간에 걸쳐 주입하였다. 반응 혼합물을 교반시키고 이후 2 시간 동안 더 온도를 80℃로 유지시킨 후에, 급속하게 25℃로 냉각시키고 여과하여 안정한 라텍스 중합체를 수집하였다. 사용된 성분들의 분율은 입자 코어에 있어서는 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 80:20에 대응하였고, 입자 쉘에 있어시는 에틸 아크릴레이트:N-비닐 피롤리돈:실란 커플링제 64:35:1에 대응하였으며, 초기 반응물 공급 원료를 기준으로 하여 코어:쉘의 총 비율은 80:20이었다. 하기 실시예 4 및 6의 절차에 따라 하도제 및 결합제 피막으로서 제제화한 결과를 표 1에 보고하였다.

<79> 비교예 2

<80> 무(無)질소 및 무(無)실란 쉘을 가진 코어-쉘 라텍스의 제조

<81> 질소 작용기를 가진 단량체 및 실란 커플링제가 본 발명의 코어-쉘 라텍스의 쉘에 필수 구성 요소라는 사실을 입증하기 위해서, 쉘이 에틸 아크릴레이트만으로 형성된 것인 코어-쉘 라텍스를 제조하였다.

<82> 환류 응축기; 온도계; 기계적 교반기: 계량 펌프 및 온도계가 구비된 4목 플라스크 내에서, 탈이온수 78.92부 , SIPONATE™ DS-10 음이온성 계면 활성제(롱 푸랑에서 시판하는 나트륨 도데실 벤젠 설포네이트) 0.30부, IGEPAL™ CA-897 비이온성 계면 활성제(롱푸랑에서 시판하는 옥틸페녹시폴리(에틸렌옥시)에탄올) 0.28부, 및 수산화암모늄(29% 수용액) 0.13부의 혼합물을 질소 대기 하에 교반 및 가열하였다. 혼합물의 온도가 55℃에 도달하였을 때 에틸아크릴레이트 13부와 메틸 메타크릴레이트 3.23부를 함유하는 용액을 한꺼번에 플라스크 내용물에 첨가하고 강력하게 교반시켰다. 혼합물을 60℃로 가열하고 과황산칼륨 0.07부를를 첨가하였다. 발열 반응이 일어나도록 한 후에 온도를 80℃로 유지시키면서 에틸 아크릴레이트 4.07부를 1 시간에 걸쳐 주입하였다. 반응 혼합물을 교반시키고 이후 2 시간 동안 더 온도를 80℃로 유지시킨 후에, 급속하게 25"℃ 냉각시키고 여과하여 안정한 라텍스 중합체를 수집하였다. 사용된 성분들의 분출은, 입자 코어에 있어서는 에틸 아크릴레이트 메틸 메타크릴레이트 80:20에 대응하였고, 입자 쉘에 있어서는 100% 에틸 아크릴레이트에 대응하였으며, 초기 반응물 공급 원료를 기준으로 하여 코어:쉘의 총 비율은 80:20이었다. 실란 커플링제와 질소 작용기 함유 단량체는 첨가하지 않았다. 이와 같이 하여 얻은 코어-쉘 라텍스를 하기 비교예 3 및 5의 제제 내에 포함시켰다. 그 결과를 표 1에 보고하였다.

<83> 비교예 3

<84> 무질소 무실란 쉘을 가진 코어-쉘 라텍스를 포함하는 하도제 코팅의 제조

<85> 비교예 2의 라텍스로부터 수성 하도제 코팅을 제조하였다. 상기 비교예 2의 라텍스 95 중량% 및 KALZAN™ 크산탄 고무(켈코 컴패니에서 시판함) 5 중량%를 포함하는 14% 고형분의 수성 슬러리를 제조하였다. 수성 하도제 코팅을 1076 g/m^{2}의 건조 중량으로 본드지 상에 피복하였다

<86> 하도제 코팅의 효능을 평가하기 위해서, 피복된 본드지 상에 4% HYCAR™ 2600-222 아크릴아미드형 라텍스 결합제(B.F. 굿리치)를 함유하는 카르복실화된 미소구 접착제 "A"(4.3% 아크릴산)의 34% 고형분 수성 혼합물을 6.99 g/m^{2}의 건조 중량으로 피복하였다. 미소구 접착제 전이량 시험 결과를 하기 표 1에 제시하였다.

<87> 실시예 4

<88> 질소 함유 및 실란 함유 쉘을 가진 코어-쉘 라텍스를 포함하는 하도제

<89> 피막의 제조

<90> 실시예 1의 코어-쉘 라텍스를 실시예 1의 라텍스 95 중량%와 KALZAN™ 크산탄 고무(켈코 컴패니에서 시판함) 5 중량%를 포함하는 14% 고형분의 수성 슬러리로 만들었다. 그 수성 슬러리를 10.76 g/m^{2}의 건조 중량으로 본드지 상에 피복하였다. 그 하도제 피막의 효능을 비교예 3과 같은 방식으로 시험하였다. 미소구 접착제 전이량 시험 결과를 하기 표 I에 제시하였다.

<91> 비교예 5

<92> 무질소 및 무실란 결합제의 제조

<93> 카르복실화 미소구 접착제 "A"(4.3% 아크릴산) 89.2 중량%, 비교예 2의 라텍스 10 중량% 및 KALZAN™ 크산탄 고무 점도 조절제(켈코 컴패니에서 시판함) 0.8 중량%를 포함하는 34% 고형분의 수성 혼합물을 제조하였다. 그 수성 혼합물을 8.61 g/m^{2}의 건조 중량으로 본드지 상에 피복하고, 미소구 접착제 시험 방법에 따라 평가하였다. 미소구 접착제 전이량 시험 결과를 하기 표 1에 제시하였다.

<94> 실시예 6

<95> 질소 함유 및 실란 함유 결합제의 제조

<96> 카르복실화 미소구 접착제 "A"(4.3% 아크릴산) 89.2 중량%, 실시예 1의 라텍스 10 중량% 및 KALZAN™ 크산탄 고무 점도 조절제(켈코 컴패니에서 시판함) 0.8 중량%를 포함하는 34% 고형분의 수성 혼합물을 8.61 g/m^{2}의 건조 중량으로 본드지상에 피복하고, 미소구 접착제 시험 방법에 따라 평가하였다. 미소구 접착제 전이량 시험 결과를 하기 표 1에 제시하였다.

표 I

실시예	접착제 전이량(%) 미숙성	접착제 전이량(%) 숙성
비교예 3-하도제	2.3	4.3
비교예 5-결합제	4.7	5.4
실시예 4-하도제	0.0	0.1
실시예 6-결합제	0.1	0.1

<98> 상기 표 I의 시험 결과는, 라텍스 쉘 내의 질소 작용기 함유 단량체와 중합 가능한 실란 커플링제가 접착제 전이를 감소시키고 열과 습도 조건 하에서 전이에 대한 내성을 나타내는데 있어서 유효하다는 사실을 입증한다. 비교예 3 및 5는 특히 피복된 접착제 제제가 코팅 과정 중에 전단 안정화제로서 4%의 Hycar™ 라텍스를 포함한다는 점에서 주목할 만하다. Hycar™ 라텍스는 당해 기술 분야에서 접착제 전이를 감소시키기 위한 시약으로서 사용되는 것이지만, 본 발명의 라텍스를 사용하는 제제는 Hycar™ 제제보다 접착제 전이량의 감소 효과면에서 우수한 결과를 나타내었고, 특히 숙성 후에는 접착제 전이량의 감소 효과가 더 크다.

<99> 실시예 7

<100> 코어-쉘 라텍스 중합체의 제조

<101> 실시예 1에 기재된 바와 같은 제조 방법을 반복하되, 단 에틸 아크릴레이트 2.27부, N,N-디메틸 아크릴아미드 1.62부 및 Silane A174 0.16부로 이루어진 쉘 공중합체를 사용하였다. 코어 내의 모든 단량체의 비율 및 코어:쉘의 중량비는 실시예 1과 동일하게 유지시켰다. 라텍스 중합체는 안정하였으며, 고체 분석 결과 단량체들의 전환-물은 99.9%이었다.

<102> 사용된 성분들의 분율은, 입자 코어에 있어서는 에틸 아크릴레이트:메틸 메타크릴 레이트 80:20에 대응하였고, 입자 쉘에 있어서는 에틸 아크릴레이트:N,N-디메틸 아크릴아미드:Silane A174 56:40:4에 대응하였으며, 초기 반응 물질 공급원료를 기준으로 하여 코어:쉘의 총 비율은 80:20이었다.

<103> 실시예 8

<104> 코어-쉘 라텍스 중합체의 제조

<105> 실시예 1에 기재된 바와 같은 제조 방법을 반복하되, 단 코어 중합체로서 에틸 아크릴레이트(EA) 13.00부 및 메틸 메타크릴레이트(MMA) 3.23부를 사용하고, 쉘 공중합체로는 이소보르닐 아크릴레이트(IBOA) 1.42부, 에틸 아크릴레이트(EA) 1.22부, N,N-디메틸아크릴아미드 1.26부 및 Silane A174(A174) 0.16부를 사용하였다. 단량체들은 거의 정량적으로 전환되었고 중합체 라텍스는 안정하였다. 성분들의 분율은, 코어에 있어서 EA:MMA 80:20에 대응하였고, 쉘에 있어서는 IBOA:EA:DMA:A174 35:30:31:4에 대응하였으며, 코어:쉘의 총 비율은 80:20이었다.

<106> 실시예 7 및 8은 다양한 질소 함유 단량체 및 알킬 아크릴레이트를 사용하여 본 발명의 라텍스 중합체를 제조할 수 있다는 사실을 입증한다.

<107> 이상, 구체적인 실시양태와 관련하여 본 발명을 설명하였지만, 본 발명의 다른 변경예를 실시할 수 있다는 것을 알아야 한다. 첨부된 특허 청구의 범위는 당업자들이 본 명세서에 개시된 것과 화학적으로 균등한 것으로 파악할 수 있는 변형예들까지도 포함하는 것으로 해석하여야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

라텍스 입자를 포함하는 코어-쉘 라텍스 조성물로서, 각각의 라텍스 입자는

(a) (메트)아크릴레이트 에스테르를 함유하고, 약 -50 ℃ 내지 약 105 ℃의 유리 전이 온도를 가지는 (공)중합체를 포함하는 코어; 및

(b) (i) 질소함유 에틸렌계 불포화자유라디칼형 중합성 단량체;

(ii) 1종 이상의, 약 C_1 내지 약 C_{14} 알코올의 (메트)아크릴레이트 에스테르; 및

(iii) 에틸렌계 불포화 자유 라디칼형 중합성 실란 단량체

를 함유하며 약 -50 ℃ 내지 약 105 ℃의 유리 전이 온도를 가지는 공중합체를 포함하고, 상기 코어를 둘러싸는 쉘

을 포함하며, 여기서 상기 질소 함유 에틸렌계 불포화 자유 라디칼형 중합성단량체는 상기 쉘의 약 15 중량% 내지 약 60 중량%를 구성하고, 상기 코어는 코어-쉘 라텍스 입자 총 중량의 약 40 중량% 내지 약 85 중량%를 구성하는 것인 코어-쉘 라텍스 조성물.

청구항 2

제1항의 코어-쉘 라텍스 조성물을 포함하는 것인 접착제 제제.

청구항 3

제1항의 코어-쉘 라텍스 조성물을 포함하는 피막으로 하나 이상의 측면 상에 피복제어 있는 것인 기재.

요약

본 발명은 라텍스 입자를 포함하는 코어-쉘 라텍스 조성물에 관한 것으로서, 본 발명의 조성물에 있어서 각각의 라텍스 입자는 하기 a) 및 b)를 포함한다:

a) (매트)아크릴레이트 에스테르를 함유하는 (공)중합체를 포함하는 코어; 및

b) 상기 코어를 둘러싸며 하기 (i) 내지 (iii) 을 함유하는 공중합체를 포함하는 쉘:

(i) 질소-함유 에틸랜계 불포화 자유 라디칼 중합성 단량체;

(ii) 약 C_1내지 약 C_{14} 알코올의 (매트)아크릴레이트 에스테르 1 종 이상; 및

(iii) 애틸렌계 불포화 자유 라디칼 중합성 실란 단량체.

이 때, 상기 질소-함유 에틸렌계 불포화 자유 라디칼 중합성 단량체는 쉘의 약 15 내지 약 60 중량% 를 구성하며, 코어는 총 코어-쉘 라텍스 입자의 약 40 내지 약 85 중량% 를 구성한다.