

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁶ C08F 290/04	(11) 공개번호 특2001-0021919
	(43) 공개일자 2001년03월 15일
(21) 출원번호 10-2000-7000483	(87) 국제공개번호 W0 99/03905
(22) 출원일자 2000년01월 15일	(87) 국제공개일자 1999년01월 28일
번역문제출일자 2000년01월 15일	
(86) 국제출원번호 PCT/US 98/14509	(87) 국제공개번호 W0 99/03905
(86) 국제출원출원일자 1998년07월 14일	(87) 국제공개일자 1999년01월 28일
(81) 지정국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑 스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포 르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스 국내특허 : 오스트레일리아 브라질 캐나다 중국 일본 대한민국 멕시 코 미국	
(30) 우선권주장 60/052,560 1997년07월 16일 미국(US)	
(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니 메리 이. 보울러	
(72) 발명자 미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시 마마켓트 스트리트 1007 후이브레크트, 요제프 벨기에비-2360오우트-투른호우트코렌블로엠스트라트39 브루일란트, 페터, 파울 벨기에비-3191보르트메르베크빈켄라안11 데마르레, 안네 벨기에비-2800메켈렌첸스트바안99	
(74) 대리인 주성민, 김영	

심사청구 : 없음

(54) 그래프트 공중합체 에멀전 및 2 팩키지형 수계 우레탄코팅물

요약

본 발명은 음이온적으로 안정되고 아미노 관능성 단량체를 함유하는 그래프트 공중합체 에멀전에 관한 것이다. 코팅 조성물에 유용한 그래프트 공중합체는 중량 평균 분자량이 약 3,000 이상이고 중합체 주쇄 20 내지 95 중량% 및 거대단량체 5 내지 80 중량%를 포함한다. 중합체 주쇄는 아미노 관능성 단량체 0.5 내지 30 중량%를 더 포함하며 거대단량체는 불포화 산 관능성 단량체를 약 5 중량% 이상 포함한다.

색인어

그래프트 공중합체, 코팅 조성물, 거대단량체, 아미노 관능성 단량체, 불포화 산 관능성 단량체, 아민, 사슬 이동제, 에멀전, 2 팩키지형, 수계

명세서

기술분야

본 발명은 중합체 주쇄 및 거대단량체 화합물을 포함하는 그래프트 공중합체 에멀전 및 그래프트 공중합체 에멀전을 함유하는 수계 중합체 조성물에 관한 것이다. 이 조성물은 음이온적으로 안정되며 주쇄 및(또는) 거대단량체에 아민 관능성 단량체 0.5 내지 30 중량%가 공중합되어 있다. 본 발명의 공중합체 에멀전은 폴리이소시아네이트로 경화될 수 있다.

코팅 조성물은 일반적으로 캐리어 액체, 필름 형성 중합체 및 경화제(가교제)를 포함한다. 수계(waterborne) 코팅물에서 캐리어 액체는 주로 물이다. 필름 형성 중합체 및 가교제의 배합물은 일반적으로 결합제로 언급된다. 결합제는 자동 분무 장치를 통해 쉽게 분무될 정도로 점도가 낮고 적절한 도로 필름 두께가 분무건의 1번 또는 2번의 횡단 통과에 의해 산출되도록 고형분이 높은 것이 바람직하다.

1 팩키지형 시스템에서, 결합제는 단일 팩키지내에 함유되고, 전형적으로 도포 후 코팅물을 베이킹하므 로써 경화된다. 2 팩키지형(2K) 시스템에서, 결합제는 두개의 개별 팩키지, 즉 필름 형성 중합체가 함 유된 제1 팩키지 및 경화제가 함유된 제2 팩키지에 함유된다. 도포 직전에, 2개 팩키지의 내용물을 합 치고, 이들은 화학 가교 반응을 통해 경화된다. 일단 2개 팩키지가 합쳐지면 가교 반응은 비가역적이므

로, 따라서 2 팩키지형 시스템은 가사 시간이 비교적 짧다.

가장 일반적으로 사용되는 필름 형성 중합체는 히드록실기와 같은 관능기를 함유하는 선형의 부가형 공중합체이며, 이들 공중합체는 가교제와 반응하여 경화된다. 2 팩키지형 우레탄 기법에서, 이소시아네이트 관능성 중합체를 기재로 하는 경화제가 사용되며, 히드록시 관능성 공중합체와 혼합되면 반응하여 가교 망을 형성한다.

가장 관련된 문헌은 국제 공개 WO 제95/32229호일 것이다. 그러나, 이 문헌은 그들이 본 명세서에서 기술되어 있는(표 11 참조) 우수한 건조 필름 형성능(build), 페르소즈 경도(Persoz hardness) 및 내용매성의 조합을 특징으로 하는 (본 발명의)특정 그래프트 공중합체 에멀전 또는 (본 발명의)코팅 조성물은 개시하고 있지 않다.

<발명의 요약>

본 발명은 산 관능성 거대단량체에 의해 음이온적으로 안정되는 그래프트 공중합체 에멀전에 관한 것으로, 이 에멀전에서 거대단량체 및(또는) 주쇄는 아민 관능성 단량체, 바람직하게는 t-부틸아미노 에틸 메타크릴레이트(TBAEMA)를 함유한다. 본 발명자들은 이러한 거대 단량체가 아미노 관능기를 가지는 전체 수계 중합체 조성물을 안정화시킬 수 있다는 것을 드디어 발견하였다.

본 발명은 음이온적으로 안정되며 아민 관능성 단량체를 함유하는 그래프트 공중합체 에멀전에 관한 것이다. 그래프트 공중합체는 중량 평균 분자량이 3,000 이상이며 또한 중합체 주쇄 20 내지 95 중량% 및 거대단량체 5 내지 80 중량%를 포함한다. 바람직하게는, 그래프트 공중합체는 중합체 주쇄 60 내지 95 중량% 및 거대단량체 5 내지 40 중량%를 포함한다. 중합체 주쇄 및(또는) 거대단량체는 또한 2급 아미노 관능성 단량체, 바람직하게는 t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트 0.5 내지 30 중량%를 포함한다. 거대단량체는 또한 불포화 산 관능성 단량체, 바람직하게는 메타크릴산 약 5 중량% 이상을 포함한다. 거대단량체는 코발트 기재의 촉매적 사슬 이동제를 사용하여 제조되며 중량 평균 분자량이 약 1,000 내지 30,000이다.

그래프트 공중합체 에멀전은 결합제 고상물을 기준으로 하여 그래프트 공중합체의 고상물 20 내지 95 중량%, 폴리이소시아네이트 경화제의 고상물 5 내지 80 중량% 및 다른 필름 형성 중합체 0 내지 75% 포함하는 본 발명의 수계 코팅 조성물에 사용될 수 있다.

본 발명의 바람직한 실시양태는 하기와 같다.

- A. i) 중합된 불포화 화합물의 중합체 주쇄 20 내지 95 중량%,
 ii) 코발트 기재의 촉매적 사슬 이동제를 사용하여 제조되며 중량 평균 분자량이 약 1,000 내지 30,000인, 불포화 산 관능성 단량체 약 5 중량% 이상을 포함하는 거대단량체 5 내지 80 중량%를 포함하며, 상기 주쇄는 아미노 관능성 중합성 성분을 전체 중합성 불포화 화합물의 0.5 내지 30 중량%로 포함하고, 음이온적으로 안정되며 중량 평균 분자량이 3,000 이상인 그래프트 공중합체 에멀전.
- B. a) 그래프트 공중합체 에멀전 A의 고상물 20 내지 95 중량%,
 b) 폴리이소시아네이트 경화제의 고상물 5 내지 80 중량%, 및
 c) 다른 필름 형성 중합체 0 내지 75 중량%를 결합제 성분으로서 포함하는 수계 코팅 조성물.
- C. 상기 2급 아미노 관능성 단량체가 t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트인 B의 수계 코팅 조성물.
- D. 상기 촉매적 사슬 이동제가 Co(II) 또는 Co(III)의 디알킬- 또는 디아릴-글리옥심의 보론디플루오로안정화 킬레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 B의 수계 코팅 조성물.
- E. 상기 그래프트 공중합체가 상기 중합체 주쇄 60 내지 95 중량% 및 상기 거대단량체 5 내지 40 중량%를 포함하는 B의 수계 코팅 조성물.
- F. 상기 중합체 주쇄가 비닐 방향족 화합물 5 내지 50 중량%, 알킬 아크릴레이트, 시클로알킬 아크릴레이트 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물 10 내지 70 중량%, 히드록시 관능성 중합성 아크릴레이트, 히드록시 관능성 중합성 메타크릴레이트 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물 5 내지 40 중량% 및 2급 아미노 관능성 단량체 1 내지 8 중량%를 포함하는 B의 수계 코팅 조성물.
- G. 상기 거대단량체가 알킬 메타크릴레이트, 시클로알킬 메타크릴레이트 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물 10 내지 90 중량%, 히드록시 관능성 메타크릴레이트 0 내지 40 중량%, 2급 아미노 관능성 메타크릴레이트 0 내지 20 중량% 및 불포화 산 관능성 단량체 5 내지 80 중량%를 포함하며 상기 거대단량체의 중량 평균 분자량이 1,500 내지 10,000인 B의 수계 코팅 조성물.
- H. 상기 불포화 산 관능성 단량체가 메타크릴산인 B의 수계 코팅 조성물.
- I. 상기 그래프트 공중합체가 아민으로 중화되는 수계 코팅 조성물.
- J. 그래프트 공중합체의 중량 평균 분자량을 약 3,000 내지 80,000으로 조절하는 양으로 첨가되는 중합도가 2 내지 10인 올리고머 메타크릴레이트를 더 포함하는 B의 수계 코팅 조성물.
- K. 상기 폴리이소시아네이트 경화제가 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 유도체, 이소포론 디이소시아네이트의 유도체, m-크실릴렌 디이소시아네이트의 유도체 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 B의 수계 코팅 조성물.
- L. 보조 결합제 및 가교제, 첨가제, 안료 및 증량제(extender)로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물의 고상물 0 내지 75 중량%를 더 포함하는 B의 수계 코팅 조성물.

M. 상기 폴리이소시아네이트 경화제가 소수성 폴리이소시아네이트 0 내지 75 중량% 및 친수성 폴리이소시아네이트 약 25 내지 100 중량%를 더 포함하는 B의 수계 코팅 조성물.

N. 상기 소수성 폴리이소시아네이트 경화제가 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및(또는) 이소포론 디이소시아네이트의 뷔렛 또는 시클로삼량체로 이루어진 군으로부터 선택되는 M의 수계 코팅 조성물.

O. 상기 폴리이소시아네이트 경화제가 친수성 폴리이소시아네이트를 수분산성으로 만들기 위해 폴리에틸렌 옥사이드로 개질된, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 이소포론 디이소시아네이트와 같은 폴리이소시아네이트로부터 선택되는 M의 수계 코팅 조성물.

P. 보조 결합제 및 가교제가 카르보디이미드, 에폭시 유도체, 폴리우레탄 및 아크릴산 에멀전으로부터 선택되는 L의 수계 코팅 조성물.

다른 바람직한 실시양태는 (i) 2급 아미노 관능성 불포화 단량체, 예를 들어 tert-부틸 아미노 에틸 메타크릴레이트 0.5 내지 20 중량%를 포함하는 성분을 포함하며, 바람직한 가교제는 2개 이상의 이소시아네이트 관능기를 가지는 다관능성 이소시아네이트이다. 본 발명의 조성물은 특히 양호한 건조 성능을 특징으로 한다.

발명의 상세한 설명

그래프트 공중합체는 중합체 주쇄 상에 거대단량체를 그래프트함으로써 제조된다. 거대단량체는 자유 라디칼 중합을 통해 제조되며 불포화 산 관능성 단량체를 5% 이상 포함한다. 거대단량체는 아민으로 중화되며 음이온 안정 분산액으로 전환된다. 코발트 사슬 이동제는 중량 평균 분자량이 약 1,000 내지 30,000인 거대단량체를 산출하기 위하여 사용된다. 주쇄 단량체 및(또는) 거대단량체는 2급 아미노 관능성 단량체를 30% 이하 포함할 수 있다.

<거대단량체 합성>

거대단량체는 그래프트 공중합체의 주쇄 내로 중합되는 1개의 에틸렌성 불포화기를 말단에 함유하며 주로 중합된 단량체를 함유한다. 바람직하게는, 거대단량체는 메타크릴레이트 또는 메타크릴아미드 유도체를 기재로 한다.

메타크릴레이트 단량체의 예는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, i-부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸 헥실 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트와 같은 알킬 메타크릴레이트이다. 다른 예로는 시클로헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, t-부틸 시클로헥실 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트 등과 같은 시클로알킬, 아릴 및 아릴 알킬 메타크릴레이트가 있다. 관능성 메타크릴레이트는 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2- 및 3-히드록시프로필메타크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트 등과 같은 히드록시 관능성 메타크릴레이트이다. 산 관능성 메타크릴레이트의 한 예로서 메타크릴산이 바람직하다. 메타크릴아미드 유도체의 예는 메타크릴아미드, n-메틸올 메타크릴아미드, n-메톡시 메틸 메타크릴아미드, n-부톡시 메틸 메타크릴아미드 등이다.

디에틸 아미노에틸 메타크릴레이트, 디에틸아미노 에틸 메타크릴레이트, t-부틸 아미노 에틸 메타크릴레이트, 메타크릴록시 에틸 인산, 술포 에틸 메타크릴레이트, 메타크릴록시 에틸, 2,2-스피로시클로헥실 옥사졸리딘, 니트로페놀 메타크릴레이트, 에틸렌우레아에틸 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴, 프탈이미도 메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트(분자량이 다양함), 폴리프로필렌글리콜 메타크릴레이트(분자량이 다양함), 아세트 아세톡시 에틸메타크릴레이트, M-모르폴리노에틸 메타크릴레이트, 트리메톡시 실릴 프로필 메타크릴레이트와 같은 다른 관능성 단량체가 거대단량체 조성물 중에 공중합될 수 있다.

에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 1,4-부탄 디올 디메타크릴레이트, 트리메틸프로판 트리메타크릴레이트 및 알릴 메타크릴레이트와 같은 다관능성 메타크릴레이트가 소량으로 거대단량체 중에 혼입될 수 있다.

메타크릴레이트 단량체의 반응 생성물이 공중합될 수 있다. 예로는 시클로헥센옥사이드, 페닐 글리시딜 에테르, 카르두라(Cardura 등록 상표) E10 및 E5와 같은 다가능 산(versatic acid) 에폭시 에스테르 및 1,2-부틸렌 옥사이드와 같은 에폭시 유도체와 반응한 메타크릴산이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

다른 중합성 메타크릴레이트 유도체로는 히드록시 알킬 메타크릴레이트와 ε-카프롤락톤과의 반응 생성물 및 글리시딜 메타크릴레이트와 아세트산, 벤조산과 같은 산과의 반응 생성물이 있다. 메타크릴레이트계 단량체는 50% 이상, 바람직하게는 70%를 초과하여 공중합될 수 있다. 다른 중합성 화합물이 40% 이하로 공중합될 수 있다. 예로는 아크릴레이트 단량체, 아크릴아미드 유도체, 비닐 방향족 화합물 및 비닐 에스테르와 같은 비닐 단량체, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 및 그의 유도체, 아크릴로니트릴 및 아크롤레인이 있다.

제1 단계에서, 거대단량체는 40°C 내지 190°C의 상승된 온도에서 유기 용매 또는 용매 블렌드(물과의 블렌드 포함) 중에서 자유 라디칼 개시제 및 코발트 사슬 이동제를 사용하여 단량체 블렌드를 중합함으로써 제조된다. 거대단량체를 형성하는데 사용될 수 있는 전형적인 용매는 메틸 에틸 케톤, 이소부틸 케톤, 에틸 아밀 케톤, 아세톤과 같은 케톤, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올과 같은 알콜, 에틸 아세테이트와 같은 에스테르, 에틸렌글리콜 모노부틸과 같은 글리콜, 테트라히드로푸란과 같은 에테르, 톨루엔, 크실렌과 같은 방향족 용매 등이다.

그래프트 공중합체를 형성하기 위하여 생성되는 거대단량체가 주쇄 단량체와 중합될 수 있는 단지 1개의 에틸렌성 불포화기를 말단에 가지도록 하기 위하여, 거대단량체는 Co⁺² 또는 Co⁺³기를 함유하는 촉매적 사슬 이동제를 사용하여 중합된다. 바람직한 코발트 사슬 이동제는 디알킬 글리옥심의 보론디플루오로 안정화 킬레이트, 디아릴 글리옥심의 보론디플루오로 안정화 킬레이트 및 그의 혼합물이다. 더욱 구체

적으로는, 바람직한 코발트 사슬 이동제는 펜타시아노코발테이트(11), 디아쿠아비스(보론디플루오로 디메틸글리옥시메이트)코발테이트(11) 및 디아쿠아비스(보론디플루오로페닐글리옥시메이트)코발테이트(11)이다. 전형적으로, 코발트 사슬 이동제는 사용되는 특정 단량체에 따라 약 5 내지 5,000 ppm의 농도로 사용된다.

후속 단계에서, 부가반응되는 단량체, 코발트 촉매, 및 2,2-아조비스(2-메틸부탄 니트릴) 및 2,2'-아조비스(2,4'-디메틸펜탄 니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸-4-메톡시발레로 니트릴)과 같은 통상의 아조계 중합 개시제를 첨가하고 거대단량체가 목적하는 분자량으로 형성될 때까지 중합을 계속한다.

상기 언급된 모든 아조계 촉매가 과산화물, 퍼옥시에스테르, 퍼옥시카르보네이트 및 히드로과산화물과 같은 다른 적합한 개시제가 사용되듯이 사용될 수 있다. 전형적인 그와 같은 촉매는 디-tert-부틸 과산화물, 디-쿠밀 과산화물, 디-tert-아밀 과산화물, 쿠멘 히드로과산화물, 디-n-프로필 퍼옥시디카르보네이트, 아밀 퍼옥시아세테이트와 같은 퍼에스테르 등이다.

거대단량체를 제조하는데 사용될 수 있는 바람직한 알킬 메타크릴레이트는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 펜틸 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트 등과 같이 알킬기의 탄소 원자수가 1 내지 18인 것이다.

50 중량% 미만의 양으로 사용될 수 있는 다른 중합성 비메타크릴레이트 기재 단량체는 스티렌, α -메틸 스티렌, 메타크릴아미드 및 메타크릴로니트릴이다. 사용될 수 있는 바람직한 히드록시 관능성 단량체는 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2- 및 3-히드록시프로필 메타크릴레이트 등이다. 바람직한 아미노 관능성 단량체는 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트, 메타크릴록시에틸(2,2'-스피로시클로헥실)옥사졸리딘이다.

거대단량체는 거대단량체의 중량을 기준으로 하여 불포화 산 관능성 단량체, 즉 중합된 에틸렌성 불포화 산을 3 내지 100 중량%, 바람직하게는 약 20 내지 50 중량% 포함할 수 있다. 메타크릴산은 단독 성분일 경우 특히 바람직하다. 50 중량% 미만으로 사용될 수 있는 다른 산은 아크릴산, 이타콘산, 말레산 등과 같은 에틸렌성 불포화 카르복실산이다. 스티렌 술폰산, 아크릴아미노 메틸프로판 술폰산, 비닐 포스포산 등과 같은 에틸렌성 불포화 술폰산, 술폰산, 인산 또는 포스포산 및 그의 에스테르가 또한 사용될 수 있다.

바람직한 거대단량체는 알킬 메타크릴레이트, 시클로알킬 메타크릴레이트 또는 그의 혼합물 10 내지 90 중량%, 히드록시 관능성 메타크릴레이트 0 내지 40 중량%, 2급 아미노 관능성 메타크릴레이트 0 내지 20 중량% 및 불포화 산 관능성 단량체 5 내지 80 중량%를 포함하며, 상기 거대단량체의 중량 평균 분자량은 약 1,500 내지 10,000이다. 중량 평균 분자량이 약 2,000 내지 5,000인 더욱 바람직한 또다른 거대단량체는 중합된 메틸 메타크릴레이트 약 20 내지 80 중량%, 중합된 메타크릴산 10 내지 50 중량%, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 10 내지 40 중량% 및 t-부틸아미노 에틸 메타크릴레이트 0 내지 20 중량%를 포함한다.

<그래프트 공중합체 합성>

그래프트 공중합체는 유화 중합에 의해 제조되며 거대단량체를 먼저 염기로 중화시키고 이어서 물 중에 분산시킨 다음, 주쇄를 거대단량체 분산액의 존재하에 형성시킨다. 이로 인해 유화제가 필요없이 그래프트 공중합체 에멀전이 산출된다. 전형적인 염기는 아민 및 메틸 프로판올, 아미노 에틸 프로판올, 디메틸 에탄올 아민, 트리에틸 아민 등이 있다. 바람직한 염기는 디메틸 에탄올 아민 및 수산화 양모늄이다. 사용될 수 있는 다른 염기는 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 리튬 등의 금속 수산화물이다. 주쇄 단량체는 거대단량체에 대해 기술된 단량체의 블렌드일 수 있다.

메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 펜틸 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 2-에틸 헥실 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트 등과 같이 전형적으로 알킬기내의 탄소 원자수가 1 내지 18인 알킬 메타크릴레이트가 그래프트 공중합체의 주쇄에 사용될 수 있다. 트리메틸시클로헥실 메타크릴레이트, 이소부틸시클로헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트 등과 같은 지환족 메타크릴레이트가 또한 사용될 수 있다.

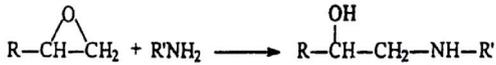
벤질 메타크릴레이트와 같은 아릴 메타크릴레이트가 또한 그래프트 공중합체의 주쇄에 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 다른 중합성 단량체는 스티렌, α -메틸 스티렌, 메타크릴아미드 및 메타크릴로니트릴이다. 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트 등과 같은 히드록시 관능성 단량체가 사용될 수 있다. 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, t-부틸아미노 메타크릴레이트, 메타크릴록시에틸(2,2'-스피로시클로헥실)옥사졸리딘, 2-(4-피리딜)에틸 메타크릴레이트 등과 같은 아미노 관능성 단량체가 사용될 수 있다.

메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 펜틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 2-에틸 헥실 아크릴레이트, 노닐 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트 등과 같이 바람직하게는 알킬기 중의 탄소 원자수가 1 내지 18인 알킬 아크릴레이트가 사용될 수 있다. 히드록시알킬 아크릴레이트, 아미노알킬 아크릴레이트, 아크릴아미드 및 아크릴로니트릴과 같은 관능성 단량체가 사용될 수 있으며, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2- 및 3-히드록시프로필 아크릴레이트, 2- 및 4-히드록시부틸 아크릴레이트, n-부톡시메틸 아크릴아미드, n-메톡시메틸 메타크릴아미드, 디에틸아미노에틸 아크릴레이트, n-메틸올 아크릴아미드 등이 있다. 다른 관능성 단량체로는 또한 산 관능성 단량체와 모노에폭시 에테르 또는 모노에폭시 에스테르와의 반응 생성물 및 글리시딜 관능성 단량체와 모노 아민 또는 모노 산과의 반응 생성물이 있다. 트리메틸시클로헥실 아크릴레이트, t-부틸시클로헥실 아크릴레이트 등과 같은 지환족 아크릴레이트가 사용될 수 있다. 벤질 아크릴레이트와 같은 아릴 아크릴레이트가 또한 사용될 수 있다. 스티렌, 비닐 톨루엔, t-부틸 스티렌, α -메틸 스티렌 등과 같은 비닐방향족 화합물이 사용될 수 있다. 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 알콜(VEOVA-She11)의 다기능 에스테르, 비닐 클로라이드, 비닐 실란 등과 같은 비닐 유도체가 사용될 수

있다. 다른 중합성 단량체로는 거대단량체 조성물에서 언급된 단량체가 포함된다.

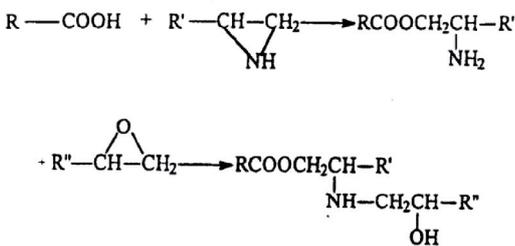
주쇄 단량체로는 바람직하게는 t-부틸 아미노 에틸 메타크릴레이트와 같은 2급 아미노 관능성 단량체가 있다. 2급 아미노 관능기는 또한 물에서 메타크릴록시에틸-(2,2'-스피로시클로헥실)옥사졸리딘을 가수분해하여 2-히드록시에틸 아미노 에틸 메타크릴레이트를 산출함으로써 획득될 수 있다. 2급 아미노 관능기를 수득하는 또다른 방식으로 하기 반응식 1에 나타난 반응에 따라 공중합된 글리시딜메타크릴레이트가 1관능성 아민과 반응하여 중합체 사슬에 첨가될 수 있다.

반응식 1



하기 반응식 2에 나타난 바와 같이, 산 관능기는 또한 이민화에 의해 1급 아민 관능기로 전환될 수 있으며 추가로 모노에폭사이드와 반응하여 2급 아민을 수득할 수 있다.

반응식 2



그래프트 공중합체의 합성에 사용될 수 있는 거대단량체 분산액으로부터 발생하는 물과의 블렌드에서의 전형적인 공용매는 메틸 에틸 케톤, 이소부틸 케톤, 에틸 아밀 케톤, 아세톤과 같은 케톤, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올과 같은 알콜, 에틸 아세테이트와 같은 에스테르, 에틸렌 글리콜 모노 부틸 에테르와 같은 글리콜 등이다.

중합 개시제가 그래프트 공중합체의 제조에 사용된다. 일부 적합한 열개시제는 물과 혼화성이며 과황산 칼륨, 과황산 나트륨, 과황산 암모늄 및 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산)이 있다. 다른 열개시제로는 2,2'-아조비스(2-메틸부탄 니트릴), 2,2'-아조비스(2,4'-디메틸펜탄 니트릴) 및 2,2'-아조비스(2,4'-디메틸-4-메톡시발레로 니트릴)과 같은 아조 화합물이 있다. 바람직한 아조 촉매는 4,4'-아조비스-4-시아노발레르산이다. 다른 적합한 열촉매로는 디-tert-부틸 과산화물, 디-쿠밀 과산화물, 디-tert-아밀 과산화물, 쿠멘 히드로과산화물, 디-n-프로필 퍼옥시디카르보네이트와 같은 과산화물 및 히드록과산화물, 및 tert-아밀 퍼옥시아세테이트와 같은 퍼에스테르 등이 있다.

산화환원 개시제가 사용될 수 있으며, 적합한 환원제와 배합된 과산화물이 있으며, 상기 환원제로는 아스코르브산, 소듐 포름알데히드 술폰실레이트, 티오술포이트, 비술포이트, 히드로술포이트, 디에틸렌 트리아민 등과 같은 수용성 아민, 및 하나보다 많은 원자가 상태로 존재할 수 있는 코발트, 세륨, 철, 니켈, 구리와 같은 금속의 술포이트와 같은 염 등이 있다.

메르캡탄 및 할로겐화 유도체와 같은 사슬 이동제가 공중합체의 분자량을 제어하기 위해 사용될 수 있다. 분자량을 제어하는 다른 방식은 저분자량의 거대단량체를 사용하는 것이다. 바람직한 사슬 이동제는 중합도가 2 내지 10인 올리고머 메타크릴레이트로서, 올리고머 메타크릴레이트는 그래프트 공중합체의 중량 평균 분자량이 약 10,000 내지 80,000으로 조절되는 양으로 첨가된다. 본 발명의 그래프트 공중합 방법은 개시제에 따라 140°C 미만, 바람직하게는 20°C 내지 100°C에서 전형적으로 수행된다.

바람직한 중합체 주쇄는 비닐 방향족 화합물 5 내지 50 중량%, 알킬 아크릴레이트, 시클로알킬 아크릴레이트 또는 그의 혼합물 10 내지 70 중량%, 히드록시 관능성 중합성 아크릴레이트, 히드록시관능성 중합성 메타크릴레이트 또는 그의 혼합물 5 내지 40 중량% 및 2급 아미노 관능성 단량체 1 내지 8 중량%를 포함한다.

2성분 코팅 제형에서 사용하기 위한 더욱 바람직한 또다른 주쇄 중합체는 t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트 1 내지 10 중량%, 비닐 방향족 화합물 5 내지 40 중량%, 알킬 또는 시클로알킬 아크릴레이트 5 내지 40 중량% 및 히드록시 관능성 단량체, 바람직하게는 히드록시 이소프로필 메타크릴레이트 5 내지 40 중량%를 포함한다.

<팩키지 A-결합제>

2 팩키지형 수계 시스템에서, 수성 에멀전 그래프트 공중합체는 팩키지 A로 본 명세서에서 나타난 단일 팩키지에 포함된다. 에멀전 그래프트 공중합체는 직접 결합체로서 또는 다른 보조 중합체 결합체와 혼합되어 사용될 수 있다. 보조 결합체는 히드록시 및(또는) 2급 아민 관능기를 가질 수는 있지만 꼭 필요한 것은 아니다.

수성 또는 에멀전 그래프트 공중합체는 또한 보조 결합제, 안료, 증량제 및 첨가제와 같은 추가 성분이 혼입되는 제형 중에 사용될 수 있다. 바람직하게는, 수계 코팅 조성물은 보조 결합제, 첨가제, 안료 및 증량제의 고상물 0 내지 75 중량%를 포함한다. 안료의 예는 프탈로시아닌, 퀴나크리돈, 산화철, 이산화티타늄, 알루미늄실리케이트, 활석 및 인산아연과 같은 방식형 안료 등과 같은 유기 및 무기 안료이다. 첨가제의 예로는 소포제, 증점제, 레벨링 제(leveling agent), 분산제, UV 흡수제, 산화 방지제 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

그래프트 공중합체 에멀전, 보조 중합체 및 작용제를 함유하는 제형은 적합한 정도로 맞추기 위하여 추가로 물 또는 공용매로 희석될 수 있다. 전형적인 용매로는 알콜, 에테르, 케톤, 에스테르, 방향족 화합물, 지방족 화합물이 있다. 산 또는 염기가 제형의 pH를 조절하기 위하여 첨가될 수 있다.

<팩키지 B-경화제>

2 팩키지형 수계 시스템에서, 폴리이소시아네이트 경화제는 본 명세서에서 팩키지 B로서 나타내지는 단일 팩키지에 포함된다. 경화제는 지방족, 지환족, 아릴-지방족 또는 방향족 결합 이소시아네이트기를 가지는 임의의 유기 폴리이소시아네이트 또는 그의 혼합물일 수 있다. 폴리이소시아네이트 경화제는 2 개 이상의 이소시아네이트 관능기(NCO)를 가질 것이다. 필요할 경우, 폴리이소시아네이트는 점도를 낮추기 위하여 소량의 불활성 용매와 함께 사용될 수 있다.

바람직한 폴리이소시아네이트는 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 이소포론 디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트 메틸시클로헥산(IPDI), 비스-(이소시아네이트시클로헥실)-메탄(HPPDI) 및 m-테트라메틸 크실렌 디이소시아네이트(mTMXDl)로부터 제조된, 예를 들면 N,N',N'-트리-(6-이소시아네이트헥실)-부렛 및(또는) N,N',N'-트리-(6-이소시아네이트헥실)-이소시아누레이드와 같은 부렛, 우레탄, 우레트디온, 및(또는) 이소시아누레이드 기 함유 폴리이소시아네이트 및 또한 2,6-디이소시아네이트톨루엔 및 4,4'-디이소시아네이트디페닐메탄으로부터 제조되는 폴리이소시아네이트 또는 그의 혼합물이다. 폴리에틸렌 옥사이드로 친수성이 된 폴리이소시아네이트가 경화제로서 사용될 수 있다. 또한, 소수성 폴리이소시아네이트가 친수성 폴리이소시아네이트와 소수성 폴리이소시아네이트 75부 대 친수성 폴리이소시아네이트 25부의 중량비 이하로 블렌드될 수 있다. 적합한 친수성 폴리이소시아네이트로는 바이엘(Bayer)의 데스모두르(Desmodur 등록상표) LS2032가 있다.

<팩키지 B와 팩키지 A의 배합-코팅 조성물>

기재 상에 도포하기 전에, 본 발명의 코팅 조성물을 팩키지 A 중의 에멀전 그래프트 공중합체를 팩키지 B 중에 함유된 폴리이소시아네이트 경화제와 배합하고 실온에서 교반함으로써 제조한다. 유화제를 첨가하여 코팅 조성물의 분산 및 안정화를 조력할 수 있다. 팩키지 A 중의 공중합체는 히드록시(OH) 관능성 및 2급 아미노(NH) 관능기를 함유하고, 팩키지 B 중의 경화제는 이소시아네이트(NCO) 관능기를 함유한다. 폴리이소시아네이트 경화제의 사용량은 이소시아네이트 대 히드록시 및 2급 아민(NCO/(OH + NH))의 당량비가 0.5/1 내지 5/1, 바람직하게는 0.8/1 내지 2/1이 되도록 계산된다.

본 발명에 따른 코팅 조성물은 도포의 모든 분야에 적합하다. 예로는 콘크리트, 목재, 종이 및 금속용 코팅물이 있다. 코팅 조성물은 또한 프라이머 또는 충전제 또는 자동차 도료 중의 상도를 위한 결합제로서 사용될 수 있다. 코팅 조성물을 물 및(또는) 공용매를 사용하여 적합한 정도로 낮춘 후, 코팅 조성물을 기재 상에 도포하고 실온 또는 220℃ 이하의 스토빙 조건 하에서 건조시킨다. 하기 실시예는 본 발명을 좀더 상세히 예시한다. 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다. 분자량은 겔 투과 크로마토그래피를 사용하여 측정하였다.

<실시에 및 절차>

<절차 1 내지 10>

거대단량체

이들 절차는 하기 거대단량체의 합성에서 Co(II) 킬레이트의 용도를 예시한다. 킬레이트는 BF₂ 다리결합 Co(II)(1,2-디페닐-1,2-디옥소이미노에탄)2(H₂O)₂ 킬레이트이었다. 하기 표 1의 혼합물 1을 질소 하에 유지되는 반응 용기 중에서 가열하여 환류(±80℃)하였다. 혼합물 2를 4 시간에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물 2와 동시에 혼합물 3을 80 분에 걸쳐 첨가한 후 즉시 혼합물 4를 첨가하였다. 혼합물 5를 첨가한 후, 린스를 위해 5 분 동안 유지하였다. 그 후, 혼합물 6을 30 분에 걸쳐 첨가하였고 또다른 린스 단계를 수행하였으며 60 분 동안 유지하였다. 전체 공정 동안, 온도를 환류 온도에 유지시켰다.

[표 1]

		절차 1	절차 2	절차 3	절차 4	절차 5	절차 6
혼합물 1	메틸 에틸 케톤	20	20	20	20	20	20
혼합물 2	메틸 메타크릴레이트	30	26	45			
	2-에틸 헥실 메타크릴레이트				26	20	37.5
	t-부틸 아미노 에틸 메타크릴레이트						2.5
	2-히드록시 에틸 메타크릴산	20	10	5	10	20	5
	메틸 에틸 케톤	6	6	6	6	6	6
혼합물 3	메틸 에틸 케톤	4	4	9.33	4	4	4
	Co(II) 킬레이트	0.006	0.006	0.003	0.012	0.006	0.004
	바조(VAZO 등록상표) 67 개시제	0.35	0.35	1	0.35	0.35	0.35
혼합물 4	메틸 에틸 케톤	10	10	4.67	10	10	10
	Co(II) 킬레이트	0.003	0.003	0.0015	0.006	0.003	0.002
	바조(VAZO 등록상표) 52 개시제	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
혼합물 5	메틸 에틸 케톤	1.23	1.23	1.6955	1.23	1.23	1.23
혼합물 6	트리고녹스(Trigonox 등록상표) 25C75			0.1			
	바조(VAZO 등록상표) 52 개시제	0.1	0.1		0.1	0.1	0.1
	메틸 에틸 케톤	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
	메틸 에틸 케톤	1	1	1	1	1	1
최종 희석 계	메틸 에틸 케톤	5.111	5.111	4	5.102	5.111	5.114
전체		100	100	100	100	100	100

[표 2]

		절차 1	절차 2	절차 3	절차 4	절차 5	절차 6
시험 결과	고형분	51.8%	50.2%	50.0%	48.7%	측정안 함	49.7%
	점도(Gardner Holdt)	Z3	I-1/4	M	A 미만	Z6 초과	Z4-1/3
	산가	252	143	68	133	250	65
	수 분자량	2300	1500	3200	1700	2000	6900
	중량 분자량	4800	3000	6400	3400	4100	15400
바조(VAZO 등록상표) 52 듀폰(DuPont) 2,2-아조 비스(2,4-디메틸펜탄니트릴) 바조(VAZO 등록상표) 67 듀폰(DuPont) 2,2-아조 비스(2-메틸부탄니트릴) 트리고녹스(Trigonox 등록상표) 25C75 아크조(Akzo) 합성 주정 중의 75% t-부틸퍼옥시 피발레이트							

[표 3]

		절차 7	절차 8	절차 9	절차 10
혼합물 1	메틸 에틸 케톤	20	20	-	20
	이소프로판올	-	-	20	-
혼합물 2	메틸 메타크릴레이트	22.5	18	-	27.5
	이소프로판올	-	-	6.5	-
	t-부틸 아미노 에틸 메타크릴레이트	-	-	-	2.5
	2-히드록시 에틸 메타크릴레이트	17.5	22	30	10
	메타크릴산	10	10	20	10
혼합물 3	메틸 에틸 케톤	6	6	-	6
	메틸 에틸 케톤	4	4	7.5	4
	Co(II) 킬레이트	0.006	0.006	0.0075	0.010
	바조(VAZO 등록상표) 67 개시제	0.35	0.35	-	0.35
혼합물 4	바조(VAZO 등록상표) 52 개시제	-	-	0.1875	-
	메틸 에틸 케톤	10	10	12.5	10
	Co(II) 킬레이트	0.003	0.003	0.0125	0.005
혼합물 5	바조(VAZO 등록상표) 52 개시제	0.3	0.3	0.3125	0.3
	메틸 에틸 케톤	1.23	1.23	1	1.23
혼합물 6	이소프로판올	-	-	1	-
	트리고녹스(Trigonox 등 등록상표) 25C75	-	-	-	0.1
	바조(VAZO 등록상표) 52 개시제	0.1	0.1	0.1	-
	메틸 에틸 케톤	1.9	1.9	1.9	1.9
최종 희석제	메틸 에틸 케톤	1	1	1	-
	메틸 에틸 케톤	5.11	5.11	1.5	0.1
전체	이소프로판올	-	-	7.48	6.11
		100	100	111	100

[표 4]

		절차 7	절차 8	절차 9	절차 10
시험 결과	고형분	49.9%	48.4%	45%	46.9%
	점도(Gardner Holdt)	K	K	X+1/2	>>Z6
	산가	141	125	231	138
	수평균 분자량	1800	1900	1800	1500
	중량 평균 분자량	3300	3300	3500	6300

<절차 11 및 12>

올리고머 메타크릴레이트

혼합물 1을 질소 주입 하에서 환류하였다. 혼합물 2를 한번에 첨가한 후 혼합물 3을 4 시간에 걸쳐 첨가하였다.

[표 5]

		절차 11	절차 12
혼합물 1	2-에틸 헥실 메타크릴레이트	-	14
	메틸 에틸 케톤	6	6
	메틸 메타크릴레이트	14	-
혼합물 2	Co(II) 킬레이트	0.01	0.02
	메틸 에틸 케톤	2.5	2.5
	메틸 에틸 케톤(린스)	1	1
혼합물 3	2-에틸 헥실 메타크릴레이트	-	56
	메틸 메타크릴레이트	56	-
	메틸 에틸 케톤	18.93	18.92
	바조(VAZO 등록상표) 52	0.56	0.56
최종 희석제	메틸 에틸 케톤	1	1
전체		100	100
시험 결과	점도(Gardner Holdt)	A 미만	A 미만
	M _n	230	610
	M _w	330	880
		(3개의 피크)	(3개의 피크)

<실시에 1 내지 12>

그래프트 공중합체 에멀전

이들 실시예는 본 발명에 따른 그래프트 공중합체 에멀전의 제조를 예시한다.

혼합물 1을 pH를 7.5 내지 8로 조절한 후 가열하여 환류(±95℃)하였다. 용매 메틸 에틸 케톤 및(또는) 이소프로판올을 공비적으로 스트리핑 제거하였다. 혼합물 2 및 3을 또한 동시에 4 시간에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물 4를 린스제로서 첨가하였고 반응기 내용물을 1 시간 동안 환류 상태로 또다시 유지시켰다. 혼합물 5를 첨가하였고 용매(메틸 에틸 케톤 및(또는) 이소프로판올)를 또한 공비적으로 증류하였다. 마지막으로 pH를 약 8로 조절하였다.

[표 6]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
혼합물 1	탈이온수	26.79	26.79	27.99	26.74	26	26
	철차 1의 거대 단량체	-	-	-	11.25	-	-
	철차 2의 거대 단량체	22.50	22.50	22.50	-	-	-
	철차 4의 거대 단량체	-	-	-	-	22.50	22.50
	디메틸에탄올 아민	2.1	-	2.1	2.1	-	-
	디메틸아미노 메틸프로판올(물중의 80%)	-	3.3	-	-	3.3	3.3
혼합물 2	스티렌	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5
	2-에틸 헥실 아크릴레이트	8.10	8.10	8.10	13.725	-	-
	2-히드록시프로필 메타크릴레이트	7.65	7.65	7.65	7.65	-	-
	아크릴산과 카르두라(Cardura 등록상표) E10과의 부가물	-	-	-	-	15	15
	t-부틸아미노 에틸 메타크릴레이트	-	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25
	부틸 셀로솔브	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	철차 11의 올리고머	3.21	3.21	3.21	3.21	6.43	6.43
	메타크릴옥시 에틸(2,2'-스피로시클로헥실)옥사졸리딘	2.25	-	-	-	-	-
	과산화 알루미늄	-	-	-	-	0.64	-
혼합물 3	아조-카르복시**	0.8	0.8	0.8	0.8	-	0.8
	디메틸에탄올 아민	0.6	-	0.6	0.6	-	-
	디메틸아미노 메틸프로판올(물 중의 80%)	-	0.8	-	-	-	0.8
	탈이온수	18.6	18.4	18.6	18.6	19.36	18.4
혼합물 4	탈이온수	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	부틸셀로솔브	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
혼합물 5	탈이온수	2.45	2.45	2.45	3.90	2.45	2.45
전체		112.213	112.213	112.213	105.625	112.93	112.93
손실		12.213	12.213	12.213	6.588	12.93	12.93
수율		100	100	100	99.037	100	100

* 이소프로판올 중의 90%로 제조된 아크릴산과 카르두라(Cardura 등록상표) E10(Shell, C10 분지형 지방산 혼합물의 에폭시에스테르)과의 반응 생성물
** 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산)

[표 7]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
시험 결과	고형분	45.3%	47.3%	45.3%	44.27%	40.1%	42.7%
	점도(Brookfield)	400 cps	14,800 cps	360 cps	720 cps	45 cps	520 cps
	pH	7.9	8.2	8.3	8.3	7.3	8.2
	M _n	5900	5600	5700	8800	3000	2900
	M _w	31,200	36,400	39,300	55,700	14,500	18,300

[표 8]

		실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12
혼합물 1	탈이온수	28	28	28	28	28	28
	절차 1의 거대단량체	11.25	-	-	-	-	-
	디메틸에탄올 아민	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	1.68
	절차 7의 거대단량체	-	22.5	-	-	-	-
	절차 8의 거대단량체	-	-	-	22.5	-	-
	절차 9의 거대단량체	-	-	-	-	-	10
	절차 10의 거대단량체	-	-	22.5	-	22.5	-
혼합물 2	스티렌	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5
	2-에틸 헥실 아크릴레이트	9.225	9	10.35	9	8.66	9
	2-히드록시 프로필 메타크릴레이트	11.025	6.75	7.65	5.625	7.65	7.65
	t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트	3.375	2.25	-	3.375	1.69	2.25
	부틸 셀로솔브	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	절차 11의 올리고머	3.21	3.21	3.21	3.21	3.21	3.21
	메틸 메타크릴레이트	-	-	-	-	-	5.85
혼합물 3	아조-카르복시(표 7 참조)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	디메틸에탄올 아민	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	탈이온수	18.6	18.6	16.39	18.6	16.39	18.6
혼합물 4	탈이온수	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	부틸셀로솔브	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
혼합물 5	탈이온수	3.403	3.403	29.57	3.403	29.57	3.823
전체		106.588	112.213	136.17	112.213	136.17	106.463
손실		6.588	12.213	12.21	12.213	12.21	6.463
수율		100	100	123.96	100	123.96	100

[표 9]

		실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12
시험 결과	고형분	49%	44.8%	36.2%	44.9%	34.9%	43.5%
	점도(Brookfield)	75,000 cps	560 cps	88,000 cps	1400 cps	116,000 cps	120 cps
	pH	8.2	8.3	7.9	8.4	8.4	8.5
	M _n	5900	2800	5800	2200	2500	4700
	M _w	26,600	14,300	47,300	11,700	25,800	20,600

<실시예 13 내지 17>

중량 100 기준으로의 그래프트 공중합체의 조성물을 하기에 나타내었다.

[표 10]

	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17
절차 2의 거대 단량체	15	25	25	-	-
절차 4의 거대 단량체	-	-	-	-	25
절차 1의 거대 단량체	-	-	-	12.5	-
절차 9의 올리고머	5	5	5	5	5
스티렌	30	40	15	30	30
2-에틸 헥실 아크릴레이트	23	8	33	25	25.5
2-히드록시프로필 메타크릴레이트	22	17	17	10	24.5
t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트	5	5	5	5	2.5
전체	100	100	100	100	100
시험결과					
고형분	45.7	48.5	45.3	48.5	45.5
경도	3350 cps	800 cps	350 cps	400 cps	4600 cps
pH	8.3	8	8.1	9.2	8
M _n	8100	7500	4600	5100	7700
M _w	49,200	65,000	21,400	25,500	37,800

<실시예 18 및 19>

아크릴산 에멀전을 NCO 대 OH 관능기의 비가 1.5 대 1이 되도록 수분산성 폴리소시아네이트(데스모두르(Desmodur 등록상표) 2032)와 블렌드하였다. 드로우다운(drawdown)을 유리 상에서 제조하였고 패널을 공기 중에 건조하고(AD) 적외선으로 건조(IR)하였다. 건조 필름 형성능을 마이크로(μ)으로 나타내었다. 여러 시간(H) 내지 수일(D) 후, AD 후의 페르소즈 경도 및 AD와 IR 후의 내용매성을 측정하였다.

[표 11]

기재	페르소즈 경도(AD)										내용매성			
	폴리소시아네이트 미사용		폴리소시아네이트 사용								1D	4D	8D	IR
	2H	4H	4H		1D		4D		9D					
	50 μ	50 μ	30 μ	55 μ	30 μ	55 μ	30 μ	55 μ	30 μ	55 μ				
실시예 18 -실시예 3 의 에멀전	103	113	170	162	257	234	304	273	267	287	P-F	VG-EX	G	EX
실시예 19 -실시예 2 의 에멀전	114	128	207	176	273	173	317	204	303	188	P-F	VG-EX	F-G	G

(57) 청구의 범위

청구항 1

- i) 중합된 불포화 화합물의 중합체 주쇄 20 내지 95 중량%,
- ii) 코발트 기재의 촉매적 사슬 이동제를 사용하여 제조되며 중량 평균 분자량이 약 1,000 내지 30,000인, 불포화 산 관능성 단량체 약 5 중량% 이상을 포함하는 거대단량체 5 내지 80 중량%를 포함하며, 상기 주쇄는 아미노 관능성 중합성 성분을 전체 중합성 불포화 화합물의 0.5 내지 30 중량%로 포함하고, 음이온적으로 안정되고 중량 평균 분자량이 3,000 이상인 그래프트 공중합체 에멀전.

청구항 2

결합제 성분으로서,

- a) 제1항의 그래프트 공중합체 에멀전의 고상물 20 내지 95 중량%,
- b) 폴리이소시아네이트 경화제의 고상물 5 내지 80 중량%, 및
- c) 다른 필름 형성 중합체 0 내지 75 중량%를 포함함을 특징으로 하는 수계 코팅 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 2급 아미노 관능성 단량체가 t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트인 수계 코팅 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 촉매적 사슬 이동제가 Co(II) 또는 Co(III)의 디알킬- 또는 디아릴-글리옥심의 보론디플루오로 안정화 킬레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 수계 코팅 조성물.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 그래프트 공중합체가 중합체 주쇄 60 내지 95 중량% 및 거대단량체 5 내지 40 중량%를 포함하며, 상기 중합체 주쇄는 비닐 방향족 화합물 5 내지 50 중량%, 알킬 아크릴레이트, 시클로알킬 아크릴레이트 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물 10 내지 70 중량%, 히드록시 관능성 중합성 아크릴레이트, 히드록시 관능성 중합성 메타크릴레이트 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물 5 내지 40 중량% 및 2급 아미노 관능성 단량체 1 내지 8 중량%를 포함하며, 상기 거대단량체는 알킬 메타크릴레이트, 시클로알킬 메타크릴레이트 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물 10 내지 90 중량%, 히드록시 관능성 메타크릴레이트 0 내지 40 중량%, 2급 아미노 관능성 메타크릴레이트 0 내지 20 중량% 및 불포화 산 관능성 단량체 5 내지 80 중량%를 포함하며 상기 거대단량체의 중량 평균 분자량이 1,500 내지 10,000인 수계 코팅 조성물.

청구항 6

제2항에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트 경화제가 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 유도체, 이소포론 디이소시아네이트의 유도체, m-크실릴렌 디이소시아네이트의 유도체 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 그래프트 공중합체의 중량 평균 분자량이 약 3,000 내지 80,000으로 조정되는 양으로 첨가되는 중합도 2 내지 10의 올리고머 메타크릴레이트를 더 포함하는 수계 코팅 조성물.

청구항 7

제2항에 있어서, 상기 불포화 산 관능성 단량체가 메타크릴산이고 그래프트 공중합체가 아민으로 중화되는 수계 코팅 조성물.

청구항 8

제2항에 있어서, 보조 결합제 및 가교제, 첨가제, 안료 및 증량제로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물의 고상물 0 내지 75 중량%, 소수성 폴리이소시아네이트 0 내지 75 중량% 및 친수성 폴리이소시아네이트 25 내지 100 중량%를 더 포함하는 수계 코팅 조성물.