

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C08F 291/00  
C08F 2/22  
C08J 3/12

(45) 공고일자 1994년01월20일  
(11) 공고번호 특1994-0000414

(21) 출원번호	특1987-0003723	(65) 공개번호	특1987-0010106
(22) 출원일자	1987년04월 18일	(43) 공개일자	1987년11월30일
(30) 우선권주장	특원소61-90828	1986년04월 18일	일본(JP)
(71) 출원인	닛뽀 페인트 가부시끼가이샤 스즈끼 마사오 일본국 오오사까시 오오요도꾸 오오요도기따 2쵸오메 1-2		

(72) 발명자 미야조노 다다후미  
일본국 오오사까후 다까쯔끼시 야나가와쵸오 1쵸오메 2-10  
가시하라 아끼오  
일본국 오오사까후 히라가따시 야마노우에 3쵸오메 24-12  
이시꾸라 신이찌  
일본국 교오또오후 쓰즈끼군 다나베쵸오 다끼기하다께 60-35

(74) 대리인 장용식

**심사관 : 황여현 (책자공보 제3515호)**

**(54) 복합수지 입자 및 그 제조방법**

**요약**

내용 없음.

**명세서**

[발명의 명칭]

복합수지 입자 및 그 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 신규한 교차결합된 복합수지 입자와 그 제조방법에 관한 것이다.

특히, 본 발명은 조성물을 코우팅하는데 있어서 특히 유용한 복합수지 입자와 이러한 수지입자의 제법에 관한 것이다.

입상(粒狀)수지는 에멀션, 마이크로겔, 비수성(非水性), 분산수지(NAD 수지), 분말수지등의 형태로 공급되며, 천연자원을 절약하고 에너지를 절약하고 좋은 환경을 보존하려는 사회적인 요구에 부응하여, 페인트산업, 특히 수성페인트, 고 고형분 페인트 및 분말페인트에 있어서 특별한 관심이 주목되어 왔다.

그러나, 이러한 수지는 통상 교차결합되어서 수지입자의 특성이 완전히 개선되기도 하며, 그래서 입상 수지만을 사용할때, 균일하거나 우수한 필름을 얻을 수 없고 이렇게 얻은 필름은 필름 외관이 결핍된 심한 결점을 작게된다.

입상수지가 가용성 형태의 수지와 결합할지라도, 혼합물의 정도가, 상기 입상수지와 가용성 수지의 표면사이에서의 상당한 상호작용에 의하여, 상기 가용성 수지만의 정도와 비꿀하여 볼때 과도하게 증가되는 경우가 있다.

그러므로, 수지의 이러한 조합물을 실제 사용함에 있어서 종종 많은 주의가 요구된다. 나아가서, 교차결합된 수지의 특성이 사용되는 계면활성제의 성질, 교차결합도, 및 조성단량체의 조합등에 의해 상당히 영향을 받기 때문에, 종래에 제안된 교차결합된 수지입자는 지방족 탄화수소, 고비점 방향족 탄화수소, 고극성용매등과 같은 매체에 거의 분산되지 않으면, 일단 이들의 뭉쳐지면 최초의 입자로 이완되기도 어렵다. 그래서 이들의 실제 사용에 있어서 상당히 어려움을 직면하게 된다.

그러므로, 본 발명의 목적은 상기 언급한 수지입자의 결점으로부터 해방된 신규의 복합 수지 입자를 제공하는 것이다. 그래서, 본 발명의 주요한 목적은 단독으로 또는 페인트 산업에 통상 사용되는 기타 수지와외 조합형태로 사용될 수 있는 신규의 복합수지 입자를 제공하는 것이며, 좋은 응용특성과 저장 안정성을 갖고 우수한 외관을 갖는 균일한 코우팅을 할수있는 우수한 코우팅 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 부수적인 목적은 교차결합에 있어서 자기촉매 기능을 갖거나 또는 우수한 생물학적 활성

을 갖는 신규의 복합수지 입자를 제공하는 것이다.

실질적으로 선상의 금속함유 고분자쇄가 화학적으로 많이 결합된 입자성 교차결합 고분자를 각각 구성하는 복합수지 입자는 비교적 낮은 용해도를 갖고 단독으로 사용되더라도 균일한 코우팅이 되며 다른 수지와 용매와의 양립성이 우수하기 때문에 페인트 산업에 아주 유용하고, 또한 상기 복합수지 입자는 교차결합에 있어서 자기촉매 기능이나 함유된 금속원자의 형태에 따라 유용한 생물학적 활성을 가지고 있음을 발견하여, 이러한 발견을 기초로 하여 본 발명에 이르게 되는데 성공하였다.

이 복합수지 입자는 중심부-외각 구조를 갖는 것으로서, 중심부는 교차결합된 고분자로 구성되며 그 평균직경은  $0.01 \sim 10 \mu$ 이고, 외각부는 실질적으로 선상의 금속-함유 고분자로 구성되고 각각의 고분자쇄의 한 끝이 상기 중심부 고분자에 화학적으로 결합된다.

본 발명의 명세서 및 특허청구의 범위에 있어서, "금속 원소" 또는 "금속"이라 함은 장주기형 주기표의 B, Si, As, Te 및 At를 연결하는 선의 좌측에 있는 원소를 의미하며, 상기 선상에 있는 원소는 제외된다.

"고분자"의 의미는 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 아미노 수지등과 같은 축합형 고분자와 아크릴수지, 비닐수지등과 같은 부가형 고분자를 포함한다. 선상의 고분자쇄가 소요의 적용에 따라 어느 정도의 분지(分枝)나 교차결합을 포함하기 때문에, "실질적인 선상"의 의미는 어느 정도의 분지나 교차결합의 존재를 허용하는 선상 고분자인 고분자쇄를 의미한다.

본 발명의 복합수지 입자는 적절한 관능기를 갖는 교차결합된 고분자의 미세입자를 금속함유 선상 고분자의 반응성 유도체와 반응시키고, 그래서 선상 고분자쇄를 중심부 고분자에 결합시킴으로써 얻을 수 있다. 이 복합수지 입자는 또한 부가 중합성 불포화 결합이 입자성 교차결합 고분자에 그 형성후나 또는 형성중에 도입되고, 금속함유 부가중합성 에틸렌 화합물과 기타 임의의 중합성 에틸렌 화합물을 상기 입자성 고분자와 반응시키는 방법에 의하여 제조되며, 이렇게하여 화학적으로 결합된 원하는 선상 고분자쇄를 형성하게 된다.

다른 방법으로는, 본 발명의 복합수지 입자를 선상고분자쇄가 화학적으로 결합된 교차결합 고분자 미세입자를 우선 제조하고, 에스테르화 반응이나 에스테르 교환반응을 통하여 선상고분자쇄속에 금속원소를 도입시키기 위해 상기 미세입자와 유기금속화합물을 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

그런, 본 발명에서 가장 중요한 복합수지 입자는 적용범위와 제조의 용이성에서 볼때, 실질적으로 선상인 금속함유 아크릴 고분자쇄가 화학적으로 많이 결합된 입자성교차결합 아크릴 고분자로 구성되는 복합 아크릴수지 입자이다. 이러한 입자들은 하기방법에 의해서 유리하게 제조된다. 즉 제1단계에 있어서 각각 다른 다관능성 단량체를 갖는 둘 또는 그이상이 중합성 에틸렌기를 함유하는 다관능성 단량체와, 상기 다관능성 단량체의 한 에틸렌기와 반응성인 교차결합 단량체를 포함하는 중합성 단량체의 혼합물을 에멀전 중합하여 고분자의 자유상태에서 상기 다관능성 단량체의 다른 에틸렌기를 갖는 교차결합 고분자의 입자상 물질의 에멀션을 얻고, 상기 입자성 물질, 금속함유 단량체, 및 기타 임의의 중합성 단량체내에 잔류하는 다른 에틸렌기와 반응성인 중합성 단량체를 부가한 후, 그라프트 중합을 행하여 실질적으로 선상인 금속함유 아크릴 고분자쇄를 형성한다.

다른 방법으로는, 금속함유 단량체를 사용하지 않고 상기 제2단계를 행하여 이렇게 얻어진 복합 아크릴 수지 입자를 금속 화합물로 처리하여 에스테르화 반응이나 에스테르 교환반응을 통하여 실제로 선상인 아크릴 고분자쇄 속으로 금속 원소를 도입시킨다.

"각각 다른 공반응성을 갖는 중합성 에틸렌기"라 함은, 하나는 1, 2-디-, 1, 1, 2-트리-, 또는 1, 1, 2, 2-테트라-치환된 에틸렌에서와 같은 사용가능한 공단량체형에 대하여 선택적인 성질을 가지며 다른 하나는 모노-또는 1, 1-디-치환된 에틸렌기에서와 같은 이러한 성질이 없는 에틸렌기의 조합, 하나가 단독중합체(homopolymer)를 생성하고 다른 하나는 생성할 수 없는 에틸렌기의 조합, 및 각각 다른 반응성을 갖는 에틸렌기의 조합을 의미한다.

이 발명에서, 분자내에 둘 또는 그 이상의 상기 언급한 에틸렌기를 갖는 다관능성 단량체가 본 발명의 복합수지입자를 제조할때 유리하게 사용된다. 이러한 단량체의 예로는 (메타)아크릴산 알릴, 알릴 글리시딜 에테르와 아크릴 또는 메타크릴산과의 부가생성물, 모노알릴아민이나 디알릴 아민과(메타)아크릴산 글리시딜이나(메타)아크릴로일 함유 이소시아네이트와의 부가생성물, 알릴 알코올과(메타)아크릴로일 함유 이소시아네이트와이 부가생성물, 말레산이나 푸마르산(메타)아크릴산 글리시딜과의 부가 생성물, 말레 또는 푸마르 단량 에스테르와(메타)아크릴산 글리시딜과의 부가생성물, 및 불포화 지방산 및(메타)아크릴산 글리시딜가의 부가생성물이 있다.

여러 에틸렌성 기중에서, 말레 또는 푸마르산 또는 그의 유도체에 포함되어 있는 불포화 결합, 즉 1, 1-디-, 1, 2-트리-, 또는 1, 1, 2, 2-테트라-치환된 에틸렌성 기는 중합성 방향족 화합물과 선택적 결합성이고, 거기에 반해 아크릴로일 또는 메타크릴로일기에 포함되어 있는 불포화기, 즉, 모노-또는 1, 1-디-치환된 에틸렌성기는 사용할 수 있는 공단량체의 형에 대해 비선택적이다.

따라서 가장 바람직한 구체예에 있어서는, 전자는 선상중합체쇄의 제조에 사용되고 후자는 교차결합된 중심부중합체의 제조에 사용된다. 그 분자중에 하나 또는 그 이상의 래디칼적으로 중합가능한 모노-또는 1, 1-디-치환된 에틸렌성 불포화 결합 및 하나 또는 그 이상이 래디칼적으로 중합가능한 1, 2-디-, 1, 1, 2, 2-테트라-치환된 에틸렌성 불포화 결합을 가진 특히 유용한 단량체의 예는 말레산과 아크릴산 글리시딜의 부가생성물, 말레산과 메타크릴산 글리시딜의 부가생성물, 푸마르산과 아크릴산 글리시딜의 부가생성물, 푸마르산과 메타크릴산 글리시딜의 부가생성물, 말레산 모노 에스테르와 아크릴산 글리시딜의 부가생성물, 푸마르산과 메타크릴산 글리시딜의 부가생성물, 말레산 모노 에스테르와 아크릴산 글리시딜의 부가생성물, 말레산 모노에스테르와 메타크릴산 글리시딜의 부가생성물, 푸마르산 모노에스테르와 아크릴산 글리시딜의 부가생성물, 푸마르산 모노 에스테르와 메타크릴산 글리시딜의 부가생성물, 치환된 말레산과(메타)아크릴산 글리시딜의 부가생성물, 치환된 말레산 모노에스테르와(메타)아크릴산 글리시딜의 부가생성물, 치환된 푸마르산과(메

타)아크릴산 글리시딜의 부가생성물 및 치환된 푸마르산 모노에스테르와(메타)아크릴산 글리시딜의 부가생성물이다.

상기 다광능성 단량체는 교차결합 단량체를 포함하는 다른  $\alpha$ ,  $\beta$ -에틸렌성 단량체와 결합되고 그 혼합물은 에멀션 중합을 받아 입상 교차결합 아크릴중합체를 제공한다. 교차결합 단량체로서는, 그 분자중에 둘 또는 그 이상의 래디칼 중합성 에틸렌성 불포화 결합을 가진 어떤 공지의 화합물이나 만족하게 사용될 수 있으며, 그 예로서는 다가알코올의 중합가능한 불포화 모노카르복실산 에스테르 및 다가 카르복실산의 중합가능한 불포화알코올 에스테르가 있다. 또는, 예컨대(메타)아크릴산과(메타)아크릴산 글리시딜 : 히드록시(메타)아크릴레이트와 이소시아네이트 알킬(메타)아크릴레이트(블록 화합물) : 및 비닐트리 알콕시 실산 및 (메타)아크릴옥시알킬 트리알콕시 실란등의 래디칼 중합 성실란 커플링제와 같이, 상호 반응성 관능기와 하나 또는 그 이상의  $\alpha$ ,  $\beta$ -에틸렌성 불포화 결합을 각각 가진 화합물의 조합을 사용할 수도 있다.

다른  $\alpha$ ,  $\beta$ -에틸렌성 단량체는 아크릴수지 제조에 통상적으로 사용되는 어떤 종류의 화합물이나 상관없다. 그러나 얻어진 중합체중에 말레형 이중결합이 자유상태로 남도록 하기 위해서는, 사익 이중결합에 대해 선택적 반응성을 나타낼 수 있는 중합성 방향족 화합물은 제외되어야 한다. 그런 단량체의 예가 다음에 분류되어 있다.

(1) 카르복실기 함유 단량체

예컨대, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산등.

(2) 히드록시기 함유 단량체

예컨대, 아크릴산 2-히드록시에틸, 아크릴산 히드록시프로필, 메타크릴산 2-히드록시에틸, 메타크릴산 히드록시프로필, 아크릴산 히드록시부틸, 메타크릴산 히드록시부틸, 알릴 알코올, 메탈릴 알코올 등.

(3) 질소함유 아크릴산 또는 메타크릴산 알킬

예컨대, 아크릴산 디메틸아미노에틸, 메타크릴산 디메틸아미노에틸등.

(4) 중합성 아미드

예컨대, 아크릴 아미드, 메타크릴 아미드등.

(5) 중합성 니트릴

예컨대, 아크릴니트릴, 메타크릴로니트릴등.

(6) 아크릴산 또는 메타크릴산 알킬

예컨대, 아크릴산 메틸, 메타크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 n-부틸, 메타크릴산 n-부틸, 아크릴산 2-에틸 헥실등.

(7) 중합성 글리시딜 화합물

예컨대, 아크릴산 글리시딜, 메타크릴산 글리시딜 등.

(8)  $\alpha$ -올레핀

예컨대, 에틸렌, 프로필렌등.

(9) 비닐 화합물

예컨대, 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐등.

(10) 디엔 화합물

예컨대, 부티디엔, 이소프렌등

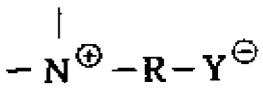
그외에 히드록시 함유 단량체(2)와 이소시아네이트 화합물과의 반응화합물, 카르복실 함유 단량체 (1)와 글리시딜 함유 화합물과의 반응 화합물 등과 같은, 상기 단량체들의 반응 화합물.

그것들은 단독으로도 조합해서도 사용할 수 있다.

에멀션 중합은 중합 개시제 및 적당한 유화제를 사용하여 통상적 방법으로 행해질 수 있다.

특히 바람직한 유화제는 일본특허공개 소57-129066호에 개시된 것처럼 그 분자중에 다음 화학식이 양쪽성 기를 갖고 있는 아크릴, 폴리에스테르, 알키드 또는 에폭시 수지이다.

[화학식 1]



상기식에서 R은 C~C의 알킬렌 또는 페닐렌을 표시하고, Y<sup>-</sup>는 -COO<sup>-</sup> 또는 -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 표시한다.

이중합의 제1단계에서는, 단지 모노-또는 1, 1-디-치환된 에틸렌성 결합만이 반응에 참여하여 그 표면에 미반응 1, 2-디, 1, 1, 2-트리-또는 1, 1, 2, 2-테트라-치환된 에틸렌성 불포화 결합을 그대로 갖고 있는 교차결합된 아크릴 중합체 입자를 준다.

따라서 다음단계의 반응에서는 상기 에틸선에 중합성 방향족 화합물을 가하고 중합을 계속하여 잔류하는 에틸렌성 불포화 결합과 중합성 방향족 화합물간에 그라프트중합을 행한다.

1, 2-디, 1, 1, 2-트리-또는 1, 1, 2, 2-테트라-치환된 에틸렌성 결합은 스티렌,  $\alpha$ -메틸 스티렌, 비닐 톨루엔, t-부틸 스티렌 등과 같은 중합성 방향족 화합물에 대해 선택적 반응성을 갖고 있기 때문에, 중합성 방향족 화합물과 결합된 상기 입상 교차결합 중합체에서는 보다 높은 그라프팅율이 얻어질 수 있다.

물론, 소망에 따라 상기 선상 중합체의 제조에는 위에서 필요하다고한 중합성 방향족 화합물 이외에 다른 중합성 단량체를 사용할 수도 있다. 앞서 설명한 1가의 중합성 단량체 어느 것이나 사용할 수 있다.

더우기 상황에 따라 어느 정도의 분기 또는 교차가 허용되므로 소망에 따라서 제한된 양의 교차결합 단량체를 함께 사용해도 무방할 것이다.

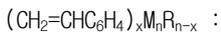
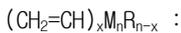
본 발명은 교차결합된 중합체 입자에 화학적으로 결합될 상기 선상 중합체쇄는 장 주기형 주기표에서 B를 Si, As, Te 및 At와 연결하는 선(그 선상의 원소는 제외)의 좌측에 있는 금속원소를 포함하는데 그 특징을 갖고 있다.

이미 설명한 바와같이 그런 금속원소는 두가지 상이한 방법으로 선상 중합체쇄내에 도입되면 유리할 것이다.

한 방법에서는, 금속함유 단량체가 상기 반응의 제2단계에서 중합성 방향족 화합물 및 다른 선택적 중합성 단량체와 함께 존재하는 것이다.

금속함유 단량체의 예는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산 등과 같은 중합성 유기산의 금속 에스테르 또는 금속염, 비닐 금속 및 스티릴 금속이다. 금속은 또한 히드록시기, 유기산잔기, 알킬, 치환된 알킬등과 결합되어 있을 수 있다.

보다 상세하게는, 그것은 모노(메타)아크릴산 아연, 디(메타)아크릴산 아연, (메타)아크릴산 트리부틸 주석, 디(메타)아크릴산 디부틸 주석, (메타)아크릴산 디히드록시 Al, 디(메타)아크릴산 히드록시 Al, (메타)아크릴로일 페로센, 푸릴(메타)아크릴로일 페로센, 옥탄산(메타)아크릴옥시 Zr, 라우트산(메타)아크릴옥시 Zr, 이소프로필(메타)아크릴로일 디 이소스테아로일 티타네이트, 이소프로필 디(메타)아크릴로일 이소스테아로일 티타네이트, (메타)아크릴산 트리에틸 Ge, 스티릴 트리에틸 게르마늄, 비닐 트리에틸 게르마늄, 디(메타)아크릴산 디페닐 Pb, 스티릴 트리에틸 Pb, 및 다음 일반식으로 표시되는 단량체 화합물이다.



상기식에서, M은 금속원소를 표시하고 : R은 알킬, 치환된 알킬, 페닐, 치환된 페닐 또는 히드록실이고 : R'는 수소 또는 메틸이고 : n은 상기 금속원소의 가이고 : x는 n보다 작은 정수이다.

다른 방법에서는 복합아크릴수지 입자를 먼저 만들고 그런뒤 금속 화합물로 처리하여 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환반응을 통해 금속원소를 선상 중합체쇄에 도입하는 것이다. 이 방법에서는, 다음의 금속화합물이 성공적으로 사용될 수 있다. 염화 마그네슘, 산화 칼슘, 염화 크롬, 산화 아연, 산화 트리부틸 주석, 산화 디부틸 주석, 염화 트리에틸 주석, 염화 트리벤질 주석, 염화 디에틸 알루미늄, 수산화 알루미늄, 및 기타 금속산화물, 할로겐화물, 수산화물등. 이들 화합물은 선상 중합체쇄에 있는 카르복실기나 중화된 카르복실기와 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환반응을 통하여 용이하게 반응하여 금속원소를 상기 중합체중에 도입한다.

Na, Ka 및 Ca과 같은 알칼리금속 또는 알칼리 토금속을 수산화물형으로 사용하여 반응시키고 이온결합을 통하여 선상중합체의 카르복실기와 결합되게 할 수 있다.

상기 둘중의 어느 방법을 사용함으로써, 다수의 대략선상의 금속이온 함유 중합체쇄가 화학적으로 결합된 입상교차 결합된 중합체로 각각되어 있는 본 발명의 복합수지 입자가 용이하게 얻어질 수 있다.

선상 중합체쇄의 제조에 사용되는 래디칼 중합성 단량체의 종류에는 아무 특별한 제한이 없다. 그래서, 선상 중합체쇄는 자유롭게 설계될 수 있고 그라프팅 단량체를 변경함으로써 여러가지 소망하는 성질이 본 발명의 복합수지 입자에 주어질 수 있다. 예컨대 상기 단량체(1) 또는 (3)이 선상 중합체의 제조에 사용될 단량체의 일부로서 선택되면, 카르복실 또는 아미노함유 중합체쇄를 가진 복합수지 입자가 얻어질 수 있는데, 이 입자는 경화시의 자기촉매기능, 에폭시 화합물과의 높은 반응성을 갖고 있고 양이온 또는 음이온 전착에 사용될 수 있다. 히드록실 함유 단량체(2)의 선택은 대단히 유용성이 커서 멜라민 수지 및/또는 이소시아나화합물과 배합되고 경화되어 강인한 코우팅을 제공할 수 있는 복합수지 입자가 얻어질 수 있다.

상기한 단량체(4), 히드록실 함유 단량체와 모노이소시아나산 화합물의 부가생성물, 및 이소시아나산염 함유 단량체와 모노아미드 화합물의 부가생성물은 구조점성 및 유동제어성 기능을 주는데 있어 제품에 유리한, 고 결정성 중합체쇄를 가진 복합 교차결합수지 입자를 제공하는데 사용될 수 있다. 그래서 여러 관능기가 선상 중합체쇄에 부착되어 반응지점으로 이용되거나 그의 특성이 최대한도로 이용될 수가 있다. 물론 관능성 단량체들을 특수하게 조합하여 그 각 구성 관능기의 특성을 최대로 이용하는 것도 가능하다.

본 발명은 이해를 용이케 하기 위해 단지 2단계 반응으로 제조된 복합수지 입자에 관해 설명되었다.

그러나 다단반응도 소망에 따라 사용될 수 있어, 예컨대, 선형 중합체 입자를 부분적으로 제조하고 교차결합된 중합체 중심부를 형성하고 마지막으로 선형중합체 쇄를 만들수도 있음을 이해해야 할 것이다.

본 복합수지 입자는 각종 용제 및 수지계 와니스에의 분산 안정성이 탁월하고 특징적인 자체 성막성을 갖고 있다. 각종 기능성 중합체가 입상의 교차결합 중합체의 표면에 화학적으로 결합될 수 있고, 원하는 금속원소나 선형중합체쇄내에 도입될 수 있으며, 그리하여 경화 접촉기능, 생활성기능등의 소망하는 성질을 발견할 수 있다. 따라서 본 복합 수지입자는 도로공업, 수지성형 및 기타 공업등의 여러기술 분야에 대단히 유용하다.

본 발명을 다음의 실시예로서 보다 상세히 설명하겠다. 별기가 없는한 모든 부 및 퍼센트는 중량기준이다.

[참고실시예 1]

분산안정제의 제조

교반기, 공기유입관, 온도조절기, 응축기 및 칸터가 장착된 2ℓ 플라스크안에, 비스히드록시 에틸 타우린 134부, 네오펜틸글리콜 130부, 아젤라 산 236부, 붓프탈산 186부 및 크실렌 27부를 넣고 그 혼합물을 생성된 물을 크실렌과 공비적으로 제거하면서 가열했다.

환류 개시로부터 약 2시간만에 온도를 190℃까지 가열하고 반응을 교반 및 탈수하에서 산가(카르복실 산기질 기준으로)가 145에 도달하기까지 계속시켰다. 그런뒤 반응 혼합물을 140℃까지 방열시키고 여기에 카아유라 E-10(글리시딜 버어사테이트, 쉘사의 상표) 314부를 140℃에서 30분간에 걸쳐 적가했다. 혼합물을 같은 온도에서 2시간동안 교반하고 그뒤 반응을 중지시켜 산가 59, 히드록실기 90 및 수평균 분자량 1054의 폴리에스테르 수지를 얻었다.

[참고실시예 2]

분산안정제의 제조

참고실시예 1에서 사용된 것과 비슷한 반응용기내에, 마우린 Na염 73.5부, 에틸렌 글리콜 100부, 및 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르 200부를 넣고 혼합물을 교반하여 120℃까지 가열했다. 균일 용액에 얻어진 단계에서, 에피코오르 1001(비스페놀 A 디글리시딜 에테르형 에폭시수지, 에폭시 당량 470, 쉘사의 상표)470부와 에틸렌글리콜 모노메틸에테르 400부와외 혼합물을 2시간에 걸쳐 적가했다. 상기 적가의 완료후, 합한 혼합물을 가열하고 20시간동안 교반했다. 그렇게 얻어진 생성물을 정제하고 건조하여 상가(KOH 적정법으로 구함) 49.4이고 황 함량(형광 X선 분석법으로 측정함) 2.8%인 변성 에폭시수지 518부를 얻었다.

[참고실시예 3]

분산안정제의 제조

교반기, 온도조절기, 적가 깔대기, 질소가스도입관 및 응축기가 장착된 1ℓ 플라스크안에 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르 140부 및 크실렌 140부를 투입하고 그 혼합물을 120℃까지 가열했다.

여기에 메타크릴산 메틸 74부, 아크릴산 2-헥실헥실 70부, 메타크릴산 2-히드록시에틸 24부, 및 메타크릴산 12부의 단량체 혼합물에, 아조비스 이소부티로니트릴 5부 및 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 150부중에 N-(3-술포프로필)-N-메타크릴로일옥시에틸-N, N-디메틸 암모늄 베타인 20부가 든 용액이 가해진 혼합물 용액을 3시간에 걸쳐 동시에 적가했다. 상기 적가 완료 30분경과후, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르 8부에 t-부틸퍼어옥시-2-에틸 헥사노에이트 0.4부가 든 용액을 가하고 그 합쳐진 혼합물을 1시간동안 120℃에 유지하고, 그런뒤 용제를 제거하여 비휘발분 92%의 양쪽성기 함유 아크릴수지를 얻었다.

[참고실시예 4]

각각 상이한 공반응성을 가진 두 중합성 에틸렌기를 함유하는 단량체의 제조.

교반기, 공기유입관, 온도조절기 및 응축기가 장착된 2ℓ 플라스크내의 말레산 n-부틸 430부 및 히드로퀴논 1.6부를 넣고 그 혼합물을 150℃까지 가열했다. 여기에, 메타크릴산 글리시딜 373부를 20분간에 적가하고 합해진 혼합물을 150℃에서 60분간 유지했다. 반응을 수지산가가 3KOHmg/g에 도달한 단계에서 중지했다.

[실시예 1]

교반기, 온도조절기, 적가 깔대기, 질소가스도입관 및 응축기가 장착된 1ℓ 플라스크안에 탈이온수 330부를 넣고 80℃까지 상승했다. 별도로, 참고실시예 1에서 얻어진 양쪽성기 함유 폴리에스테르 수지 12부, 디메틸 에탄올 1.2부 및 탈이온수 104부로 되어있는 분산 안정제의 수용액을 마련하고, 디스퍼중에서 교반하면서 메타크릴산 메틸 66부, 아크릴산 n-부틸 60부, 메타크릴산 알릴 14부 및 디메타크릴산 에틸렌 글리콜 40부의 혼합물을 조금씩 가함으로써 에멀전 전질을 제조했다. 또한 개시제 수용액을, 아조비스시아노발레르산 2부, 디메틸 에탄올 아민 1.3부 및 탈이온수 40부를 혼합함으로써, 다른 용기내에 만들었다.

상기 반응 플라스크에 개시제 용액과 에멀전 전질을 각각 80분과 60분동안에 적가했다. 그러나, 상기 에멀전 전질의 첨가는 상기 개시제용액의 첨가개시로부터 10분 경과후 시작했다. 그런뒤, 합한 혼합물을 80℃에서 30분간 방치하고, 스티렌 12부, 메타크릴산 메틸 2부, 메타크릴산 n-부틸 4부 및 메타크릴산 아일의 혼합물과, 탈이온수 20부중에 아조비스시아노발레르산 0.8부 및 디메틸 에탄올 0.6부가 든 수용액을 20분간에 적가했다. 그런뒤 합한 혼합물을 같은 온도에서 1시간동안 유지하고 반응을 이단계에서 중지했다.

그렇게하여 얻은 에멀전을 동결 건조를 받게하여 아연함유 복합수지입자를 얻었다. 아연함유 복합수지 입자는 크실렌 및 아세트산 부틸에 용이하게 분산될 수 있었다.

상기 분산물의 점도와 각 분산에 있어 입자의 평균입경을 조사하고 얻어진 날짜를 다음표에 표시하였다.

그런데 수성 에멀전에서의 입자의 평균입경은 150nm였다.

[표 1]

분산매	점도(cp)	평균입경*(nm)
크실렌	250	185
아세트산 부틸	230	200

(비 휘발분 30%)

\* 광산란법으로 구함

상기한 유기 용제 분산물을 닥터 블레이드(20mils)를 사용하여 유리판에 바르고 건조하여 투명 코우팅을 얻었다. 크실렌 분산액(비 휘발분 30%)의 아연농도를 형광 X선 분석기로 측정하여 전체 고형물에 대하여 400ppm인 것을 발견했다.

[실시예 2]

실시예 1에서 사용한 것과 비슷한 반응용기내에, 탈이온수 330부를 넣고 80℃까지 가열했다.

다음에 참고실시예 3에서 얻어진 양쪽이온성기 함유 아크릴 수지 40부, 디메틸 에탄올 4부 및 탈이온수 160부로 되어있는 분산 안정제의 수용액을 마련하고, 디스퍼내에서 교반하면서 메타크릴산 메틸 30부, 아크릴산 n-부틸 40부, 참고실시예 4의 단량체 14부 및 디메타크릴산 에틸렌 글리콜 56부의 단량체 혼합물을 조금씩 가하여 에멀전 전질을 제조했다. 개시제 수용액을, 아조비스시아노발레르산 2부, 디메틸 에탄올 아민 1.3부 및 탈이온수 40부를 혼합함으로써 제조했다.

상기한 반응용기에, 개시제 용액과 에멀전 전질을 각각 65분과 45분동안에 적가했다. 그때 에멀전 전질의 첨가는 개시제 용액의 첨가개시로부터 10분 경과후 시작했다. 상기 첨가 완료후, 합해진 혼합액을 80℃에서 20분간 유지시키고, 아조비스시아노 발레르산 0.8부, 디메틸에탄올 아민 0.6부 및 탈이온수 20부로 되어 있는 개시제 수용을 40분간 적가하고, 스티렌 18부, 메타크릴산 메틸 8부, 메타크릴산 n-부틸 23부 메타크릴산 2-히드록시 에틸 10부 및 옥탄산 메타크릴옥시 지르코늄 1부를 20분간에 적가했다.

그때에 상기 단량체 혼합물의 첨가는 개시제 용액을 가하기 시작한 10분뒤에 개시되었다. 그런뒤 합쳐진 혼합액을 같은 온도에서 90분간 반응시켰다. 그런뒤 얻어진 에멀전을 동결건조시켜 지르코늄 함유 복합수지입자를 얻었다. 수지입자는 크실렌에도 아세트산 부틸에도 용이하게 분산될 수 있었다.

이들 분산액의 점도와 분산액에 있어서 복합 수지입자의 평균입경을 실시예 1에서 처럼 조사하여 다음 표2에 나타내었다. 수성 에멀전에서의 입자의 평균입경은 120nm였다.

[표 2]

분산매	점도(cp)	평균입경(nm)
크실렌	400	145
아세트산 부틸	350	150

(비 휘발분 30%)

상기 유기용제 분산액을 닥터 블레이드(20mils)를 사용하여 유리판에 바르고 건조하여 투명 코우팅을 얻었다.

크실렌 분산액의 Zr 함량을 형광 X선 분석기로 측정하여 전체 고형물에 대하여 1100ppm인 것을 발견하였다.

[실시예 3]

실시예 2에 기재한 것과 동일한 반응기 및 과정을 사용하여, 그러나 단 참고실시예 3의 양쪽성기 함유 아크릴 수지 40부 대신에 참고실시예 1의 양쪽성기 함유 폴리에스테르 23부를 대치하고, 금속 함유 단량체로서의 옥탄산 메타크릴옥시 지르코늄 1부 대신에 메타크릴산 지르코늄 주석 1부를 대치하여, 주석 함유 복합수지 입자를 제조했다. 그렇게 하여 얻은 복합수지 입자는 크실렌과 아세트산 부틸에 대해 탁월한 분산성을 나타냈다. 이들 분산액의 점도와 상기 분산액중의 복합수지 입자의 평균입경을 다음 표3에 나타내었다.

그런데, 복합수지 입자의 수성 에멀전의 평균입경 이었다.

[표 3]

분산매	점도(cp)	평균직경(nm)
크실렌	390	110
아세트산 부틸	340	120

(비 휘발분 30%)

크실렌 분산액의 주석함량은 전체 고형물에 대하여 1400ppm이었다.

[실시예 4]

실시예 1에서 사용된 것과 비슷한 반응 용기내에, 탈이온수 330부를 넣고 80℃까지 가열했다.

별도로 참고실시예 1에서 얻어진 양쪽이온성기 함유 폴리에스테르 수지 16부, 디메틸 에탄올 1.6부 및 탈이온수 104부로 되어있는 분산 안정제의 수용액을 마련하고, 디스퍼내에서 교반하면서 메타크릴산 메틸 104부로 되어있는 분산 안정제의 수용액을 마련하고, 메타크릴산 메틸 14부, 아크릴산 n-부틸 28부, 메타크릴산 알릴 18부 및 디메타크릴산 1.6-헥산디올 60부의 단량체 혼합물을 조금씩 가하여 에멀전 전질을 제조했다. 개시제 수용액을, 아조비스시아노발레르산 1.6부, 디메틸 에탄올 아민 1.1부 및 탈이온수 40부를 혼합하여 만들었다.

상기 반응용기에 80℃에서 개시제 용액과 에멀전 전질을 각각 50분과 35분동안에 적가했다. 그때에, 상기 에멀전 전질의 첨가는 상기 개시제 용액의 첨가 개시로부터 5분 경과후 개시되었다. 80℃에서 30분간 유지한뒤, 탈이온수 30분에 든 아조비스 시아노발레르산 1부와 디메틸 에탄올 아민 0.7부의 개시제 수용액을 45분간에 적가하고, 스티렌 28부, 메타크릴산 메틸 16부, 메타크릴산 n-부틸 33부 메타크릴산 3부 및 디메틸 에탄올 아민 3.2부의 단량체 혼합물을 30분간에 가하였다. 그때에 상기 단량체 혼합물의 첨가는 상기 개시제 용액의 첨가 개시로부터 5분 경과후 개시했다. 합한 혼합물을 80℃에서 60분간 더 반응시켰다. 그렇게 얻어진 에멀션을 동결 건조시켜 복합수지 입자를 얻었다. 그렇게 얻어진 입자 60부를 500ml 라운드 플라스크에 넣고 크실렌 180부를 가했다. 70℃의 온도를 유지하면서, 증발기내에서 그 입자를 크실렌중에 균일 분산시키고 산화 디부틸주석 4.3부를 가하고 합해진 혼합물을 증발기내에서 20분간 혼합시켰다. 반응을 더 이상의 탈수가 검출되지 않는 단계에서 중지했다. 그렇게 얻어진 크실렌 분산액을 닥터 블레이드(20mils)를 사용하여 유리판에 바르고 건조하여 투명한 코우팅을 얻었다. 상기 크실렌 분산액의 주석함량은 전체 고형물에 대하여 8500ppm이었다.

[실시예 5]

산화 디부틸 주석 4.3부 대신에 염화 디에틸 알루미늄 4.2부를 사용한것을 제외하고는 실시예 4에 기재한 것과 같은 실험을 반복하여, 알루미늄 함유 복합수지입자의 크실렌 분산액을 제조했다. 그렇게하여 얻어진 크실렌 분산액을 닥터 블레이드(20mils)에 의해 유리판에 도포하고 건조하여 많은 코우팅을 얻었다. 알루미늄 함량은 전체 고형물에 대해 3800ppm였다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1**

다수의 대략선상의 금속이온 함유 중합체쇄가 화학적으로 결합되어 있는 입상교차 결합된 중합체로 각각 되어 있는 것을 특징으로 하는 복합수지 입자.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 입상교차 결합된 중합체로 각각 되어 있는 것을 특징으로 하는 입자.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 대략선상의 금속함유 중합체쇄가 중합형 중합체로 이루어져 있는 것을 특징으로 하는 입자.

**청구항 4**

각각 상이한 공반응성(co-reactivity)을 갖고 있는 둘 또는 그이상의 중합성 에틸렌기를 함유하는 다관능성 단량체와, 상기 다관능성 다량체의 한 에틸렌성기와 반응성인 교차결합된 단량체를 포함하는 중합성 단량체로 구성되어 있는 단량체 혼합물을 에멀션중합시켜, 상기 다관능성 단량체의 다른 에틸렌성 기를 여전히 중합체중에 자유상태로 갖고 있는 교차결합된 중합체 입상물의 에멀션을 얻는 제1단계와, 상기 교차결합된 입상물에 대략 선상의 금속함유 중합체 쇄를 형성시키도록, 상기 입상물을, 상기 다른 에틸렌성기와 반응할 수 있는 적어도 한 단량체와 금속함유 단량체를 함유하고 있는 단량체 혼합물과 그래프트 중합시키는 제2단계와로 되어있는 것을 특징으로 하는 복합수지 입자의 제조방법.

**청구항 5**

각각 상이한 공반응성을 갖고 있는 둘 또는 그이상의 중합성 에틸렌기를 함유하는 다관능성 단량체와, 상기 다관능성 다량체의 한 에틸렌성기와 반응성인 교차결합된 단량체를 포함하는 중합성 단량체로 구성되어 있는 단량체 혼합물을 에멀션중합시켜, 상기 다관능성 단량체의 다른 에틸렌성 기를 여전히 중합체중에 자유상태로 갖고 있는 교차결합된 중합체 입상물의 얻는 제1단계와, 상기 교차결합된 입상물상에 대략 선상의 중합체 쇄를 형성하도록, 상기 입상물을, 상기 다른 에틸렌성기와 반

응할 수 있는 적어도 하나의 단량체를 함유하는 단량체 혼합물과 그라프트 중합시키는 제2단계와, 그리고 에스테르 반응 또는 에스테르 교환반응을 통하여 대략 선상의 중합체 쇠가 연결된 상기 교차 결합된 입상물과 금속 화합물과를 반응시킴으로써 금속원소를 상기 선상중합체 쇠중에 도입하는 제3 단계와로 되어있는 것을 특징으로 하는 복합수지 입자의 제조방법.

#### 청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 각각 상이한 공반응성을 갖고 있는 둘 또는 그이상의 중합성 에틸렌기를 함유하는 다관능성 단량체는 하나 또는 그 이상의 모노 치환된 에틸렌성 결합 및/또는 1, 1-디-치환된 에틸렌성 결합 및 하나 또는 그 이상의 1, 2-디-치환된, 1, 1, 2-트리-치환된 또는 1, 1, 2, 2-테트라-치환된 에틸렌성 불포화 결합을 가진 화합물인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

제4항 또는 제5항에 있어서, 각각 상이한 공반응성을 갖고 있는 둘 또는 그이상의 중합성 에틸렌성 결합을 함유하는 다관능성 단량체가(메타)아크릴산 알릴, 글리시딜 에테르와 (메타)아크릴산의 부가생성물, 모노알릴 아민 또는 디알릴 아민과 (메타)아크릴산 글리시딜 또는 (메타)아크릴로일기를 가진 이소시아산염이 부가생성물, 알릴 알코올과(메타)아크릴로일기를 가진 이소시아산염의 부가생성물, 말레산 또는 푸마르산과 (메타)아크릴산 글리시딜의 부가 생성물, 말레 또는 푸마르 모노에스테르와(메타)아크릴산 글리시딜의 부가생성물, 및 불포화 결합을 가진 지방산과(메타)아크릴산 글리시딜의 부가생성물로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8

제4항 또는 제5항에 있어서, 다관능성 단량체의 한 에틸렌기와 반응성 기와 반응성인 중합성 단량체 방향족 중합성 화합물 이외의  $\alpha$ ,  $\beta$ -에틸렌성 불포화 화합물이고, 교차결합 단량체는 2 또는 그 이상의  $\alpha$ ,  $\beta$ -에틸렌성 불포화 결합을 가진 화합물, 및/또는 각각 1 또는 그 이상의  $\alpha$ ,  $\beta$ -에틸렌성 불포화 결합과 상호 반응성의 관능기를 가진 화합물들의 조합이고, 또한 다른 에틸렌성기와 반응할 수 있는 단량체는 다른 선택적 반응성 단량체가 첨가된 중합성 방향족 화합물인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 9

제4항에 있어서, 금속함유 단량체는 Zn, Sn, Al, Fe, Zr, Ti, Ge 및 Pb로부터 선택된 한 금속원소와 중합성 에틸렌성 기를 가진 화합물인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 10

제5항에 있어서, 금속 화합물은 Mg, Ca, Cr, Zr, Sn, Al, 알칼리금속 및 알칼리토금속으로 구성된 군으로부터 선택된 금속의 할로겐화물, 산화물 또는 수산화물인 것을 특징으로 하는 방법.