

미국 53405 위스콘신주 라신 라이트 에비뉴 3223

헤세니우스, 커트, 에이.

미국 53177 위스콘신주 스테테반트 나인티세컨드 스트리트 3 115

자야수리야, 디., 서닐

미국 53402 위스콘신주 라신 비켄 레인 5009

리, 매트, 지.

미국 47601 인디애나주 분벨 스퀘어 델 마인 로드 1366

맥카니, 스티븐, 티.

미국 53406 위스콘신주 라신 루돌프 드라이브 3109

밀즈, 에이치., 토마스

미국 53406 위스콘신주 라신 오크 포리스트 드라이브 5205

피터슨, 그레고리, 알.

미국 53126 위스콘신주 프랭크스빌 2 마일 로드 18609

샌드빅, 폴, 이.

미국 53406 위스콘신주 라신 스코트 드라이브 1318

월슨, 데니스, 엠.

미국 53405 위스콘신주 케노샤 씨드 스트리트 2104

블라스코, 존, 이.

미국 53403 위스콘신주 라신 칼리지 에비뉴 1815

허리, 스티븐, 엠.

미국 53406 위스콘신주 라신 마운틴 버널 웨이 6120

위루쓰, 존, 피.

미국 53405 위스콘신주 라신 오스본 불바드 3208

(74) 대리인

장수길

김영

심사관 : 박종일

(54) 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법, 그리고 중합물을포함하는 조성물

요약

연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법은 반응 대역에 1종 이상의 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체와 1종 이상의 탄소수 11을 초과하는 직쇄 또는 분지쇄 알칸올을 연속적으로 도입하는 것을 포함한다. 이 방법은 단량체의 반응 대역 내의 평균 체류 시간을 60분 미만으로 제공하기에 충분할 정도로 반응 대역 통과 유속을 유지하고 중합된 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 에스테르로서 적어도 약간의 알칸올이 혼입된 중합물을 제조하기에 충분할 정도로 반응 대역 내의 온도를 유지하는 것을 포함한다. 중합물은 중합물을 함유하는 오일 유탁액, 왁스 분산액, 안료 분산액, 계면활성제 및 도료와 같은 유탁액 및 분산액을 포함하는 수계 조성물을 제조하기 위한 각종의 방법에 사용된다. 중합체 계면활성제는 라디칼에 의해 중

합체 계면활성제로 혼입된 1종 이상의 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체 및 탄소수 11을 초과하는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기를 갖는 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체가 혼입된 1종 이상의 에스테르를 포함한다. 중합체 계면활성제의 물 임계 미셀 농도는 1.0×10^{-2} 몰/ℓ 미만이다. 특정 중합체 계면활성제의 2% 중화 수용액의 표면 장력은 30℃에서 45 mN/m 미만이고, 온도가 30℃에서 50℃로 증가됨에 따라 표면 장력이 5 mN/m 이상 감소되는 것으로 나타났다.

대표도

도 1

색인어

연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법, 중합물, 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체, 알칸올, 수계 조성물

명세서

<관련 출원>

본 출원은 그 개시 내용이 참고로 인용된, 1998년 7월 10일 출원된 가특허 출원 제60/092,405호의 잇점을 청구한다.

기술분야

본 발명은 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 라디칼 개시된 중합에서 지방족 알칸올의 에스테르로의 전환을 최대화시키는 벌크 중합 및 에스테르화 방법, 이 방법에 의해 제조된 중합물, 이 중합물을 이용한 유타액 및 분산액의 제조 방법, 및 이 중합물을 함유한 오버프린트 니스 (overprint varnish, OPV), 잉크, 도료, 계면활성제, 접착제, 페인트, 하도제 및 바닥연마제에 관한 것이다.

배경기술

통상의 용매 기재의 상업적 마감제 및 도료는 지금까지 많은 문제점을 나타내고 있다. 유기 용매는 작업장 및 환경을 오염시킬 수 있다. 또한, 많은 유기 용매는 쉽게 발화되고, 독성이고, 고가이고, 마감제의 품질을 저하시키고, 다른 무색의 마감제에 바람직하지 않은 색상을 추가할 수 있다. 이런 용매 기재의 마감제에 대한 대체물로서, 중합체 산업 분야의 경향은 하이 솔리드 (high solid), 액상 도료, 그리고 용매를 감소시키거나 제거시키는 중합법을 지향하고 있다.

하이 솔리드 도료는 통상의 용매 희박 (solvent-thinned) 도료에 비해 현저한 잇점을 제공한다. 예를 들어, 하이 솔리드 도료는 공기를 오염시키지 않고, 사용중 연무의 배출을 감소시키거나 제거시키고, 재료, 에너지 소비 및 노동력의 관점에서 제조를 위해 필요한 에너지를 감소시키고, 용매 기재 계와 달리 현저한 화재 및 독성의 문제점을 나타내지 않는다. 또한, 하이 솔리드 도료는 무용매 계, 수함유계, 분말계 및 비수성계와 같은 다른 하이 솔리드 액에 비해 실질적인 잇점을 제공한다.

하이 솔리드 도료를 제조하고 이용하는데 있어서 가장 영구적이고 어려운 문제점 중 하나는 점도의 선택 및 조절이다. 하이 솔리드 적용에 사용하기 위한 방법 및 중합물을 개선시키고자 현저한 노력을 기울여 왔다. 예를 들어, 수평균 분자량 (M_n), 중량 평균 분자량 (M_w) 및 침강 평균 분자량 (M_z)과 같은 중합체를 특성화 하는 다양한 방법, 및 다분산비 (M_w/M_n)와 분산 지수 (M_z/M_n)와 같은 특성을 사용하여 계산된 비를 연구하고 조절하여 하이 솔리드 적용에 유용한 점도를 갖는 중합물을 얻었다. 이런 노력으로 인해 하이 솔리드 적용에 유용한 중합체가 상당히 개선되었으나, 하이 솔리드 적용을 위해 특성이 최대화된 중합체를 제조하기 위해서는 개선된 방법이 요구된다.

미국 특허 제4,414,370호에는 235 내지 310 ℃의 반응 온도에서의 열개시 및 연속 교반 반응 대역 중의 2분 이상의 체류 시간을 사용하여 비닐계 단량체를 중합하여 저분자량 중합체를 제조하기 위한 연속 벌크 중합법이 개시되어 있다. 개시된 방법에 사용된 비닐계 단량체로는 스티렌 및 α-메틸스티렌과 같은 스티렌계 단량체; 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴레이트, 메타크릴레이트와 같은 아크릴계 단량체; 및 비닐 아세테이트와 같은 다른 비아크릴 에틸렌계 단량체를 들 수 있다.

미국 특허 제4,529,787호에는 짧은 체류 시간과 적당한 반응 온도에서 비닐계 단량체로부터 저분자량의 균일한 중합체를 제조하여 하이 솔리드 적용에 적합한 생성물을 고수율로 제공하기 위한 개시제를 포함하는 연속 벌크 중합법이 개시되어

있다. 이에 개시된 비닐 단량체로는 스티렌 및 α -메틸스티렌과 같은 스티렌계 단량체; 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 관능성 아크릴계 단량체와 같은 아크릴계 단량체; 및 말레산 무수물 및 비닐 피롤리돈과 같은 비아크릴 에틸렌계 단량체를 들 수 있다.

미국 특허 제4,546,160호에는 짧은 체류 시간과 적당한 온도에서 개시제를 소량 사용하는, 아크릴계 단량체를 중합하여 하이 솔리드 적용에 사용하기 위한 저분자량의 균일한 중합체를 제조하는 연속 벌크 중합법이 개시되어 있다.

미국 특허 제5,130,369호에는 관능화 중합체 조성물을 제조하는 배치식 방법이 개시되어 있다. 관능화 중합체 조성물은 반응성 화합물을 포함하는 용매 중에서 에틸렌계 불포화 관능성 단량체를 중합하여 제조된다. 이 방법에 따라 제조된 중합 조성물은 세제 조성물 중의 빌더(builder)로서, 안료로서, 도료 중의 분산제로서, 가죽이김제(tanning agent)로서, 회합 증점제로서 그리고 도료 중의 유동 개질제로서 사용될 수 있다.

미국 특허 제5,521,267호에는 산기 함유 에틸렌계 불포화 화합물과 추가로 에틸렌계 불포화 화합물 및 일수산기 화합물로부터 조성물을 제조하는 배치식 방법이 개시되어 있다.

중합체 산업 분야에서는, 연속 중합법이 중합물을 다량 얻기 위한 최상의 방법인 것으로 장기간 알려져 있었다. 더욱이, 최적화된 연속 방법은 배치 중합법에 비해 경제적인 이점을 제공하고 보다 균일한 중합물을 제공할 수 있다. 하이 솔리드 도료 적용에 사용하기 위한 특정 중합물을 제조하기 위해 연속 방법이 개시되어 있으나, 하이 솔리드 적용에 사용하기 위해 수성 매질 중에서 점도 특성이 개선된 중합물을 제조하기 위한 연속 방법이 필요하다. 더욱이, 바람직한 점도 개질 거동을 갖는 알코올을 높은 전환율을 갖는 중합 쇄로 도입하는 에스테르 반응을 사용하는 중합법에 대한 필요성이 여전히 남아 있다.

<발명의 개요>

에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체 또는 중합체 중에 이미 존재하는 단량체 잔사와의 에스테르화 반응에 의해 알칸올이 중합체 내로 고전환율로 혼입되는 연속 중합법을 사용하여 수용액 중에서 저점도를 나타내는 중합물을 제조할 수 있다면 매우 바람직할 것이다.

본 발명의 목적은 반응 대역에 1종 이상의 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체와 1종 이상의 화학식 ROH의 알칸올 (여기서, R은 탄소수 11 초과와 직쇄 또는 분지쇄 알킬 잔기, 또는 이의 조합물이다)을 연속적으로 도입하는 것을 포함하는 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법을 제공하는 것이다. 이 방법은 또한 단량체의 반응 대역 내의 평균 체류 시간을 60분 미만으로 제공하기에 충분할 정도로 반응 대역 통과 유속을 유지하고, 중합물을 제조하기에 충분할 정도로 반응 대역 내의 온도를 유지하는 것을 포함한다. 바람직하게는, 알칸올이 반응 대역 중에 에틸렌계 불포화 단량체 총 몰의 적어도 25 몰% 이하의 평균 양으로 존재할 때 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법의 중합물에는 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 에스테르로서 80% 이상의 알칸올이 혼입된다. 더욱 바람직하게는, 알칸올이 반응 대역 중에 에틸렌계 불포화 단량체 총 몰의 20 몰% 이하의 평균 양으로 존재할 때 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법의 중합물에는 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 에스테르로서 85% 이상의 알칸올이 혼입된다. 가장 바람직하게는, 알칸올이 반응 대역 중에 에틸렌계 불포화 단량체 총 몰의 적어도 15 몰% 이하의 평균 양으로 존재할 때 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법의 중합물에는 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 에스테르로서 90% 이상의 알칸올이 혼입된다.

바람직한 방법에서, 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 또는 크로톤산이고, 다른 바람직한 방법에서 알칸올의 R기는 탄소수가 12 내지 50이고, 이에 포함된 모든 조합물 및 부조합물 및 범위가 속한다. 보다 바람직하게는, 알칸올의 R기는 탄소수가 12 내지 36이거나, 12 내지 22이다. 특히 바람직한 방법에서, 알칸올은 탄소수 16 내지 18이고, 다른 특히 바람직한 방법에서 알칸올, 특히 탄소수가 16 내지 18인 알칸올의 혼합물의 사용된다. 일부의 바람직한 방법 및 중합물에서, 중합물의 수용액 점도는 상응하는 비개질된 중합물의 수용액 점도의 약 50% 미만이다.

또다른 바람직한 방법에서, 중합물의 산가는 약 10 내지 약 740의 범위이다.

다른 바람직한 방법은 반응 대역에 중합 개시제, 바람직하게는 디-t-부틸 퍼옥시드를 바람직하게는 개시제: 조합된 단량체의 몰비가 약 0.0005:1 내지 0.04:1이 되는 양으로 첨가하는 것을 더 포함한다. 다른 바람직한 방법에서, 알칸올이 반응 대역 중에 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체 총 몰의 적어도 15 몰% 이하의 평균 양으로 존재할 때 중합 및 에스테르화 방법은 중합된 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 에스테르로서 95% 이상의 알칸올을 혼입시킨다.

바람직한 방법에서, 반응 대역 내의 평균 체류 시간은 30분 미만이고, 다른 바람직한 방법에서 반응 대역 내의 온도는 180 내지 270 °C의 범위이다.

바람직한 방법은 반응 대역에 1종 이상의 방향족 에틸렌계 불포화 단량체, C₁ 내지 C₈ 알킬 아크릴레이트 단량체, C₁ 내지 C₈ 알킬 메타크릴레이트 단량체, 또는 비방향족 에틸렌계 불포화 비닐 단량체를 연속적으로 도입하는 것을 포함하고, 다른 바람직한 방법에서 2종 이상의 상이한 방향족 에틸렌계 불포화 단량체가 반응 대역에 연속적으로 도입된다.

또다른 바람직한 방법에서, 2종 이상의 상이한 알칸올이 반응 대역에 연속적으로 도입된다.

본 발명의 다른 목적은 반응 대역에 1종 이상의 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체와 1종 이상의 화학식 ROH의 알칸올 (여기서, R은 탄소수 12 내지 50의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 잔기 및 이에 포함된 모든 조합물 및 부조합물 및 범위이다)을 연속적으로 도입하는 것을 포함하는 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법을 제공하는 것이다. 이 방법은 또한 반응 대역 내의 평균 체류 시간을 60분 미만으로 제공하기에 충분할 정도로 반응 대역 통과 유속을 유지하고, 중합물을 제조하기에 충분할 정도로 반응 대역 내의 온도를 유지하는 것을 포함한다. 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법의 중합물의 수 평균 분자량은 600 내지 20,000 범위이다. 더욱이, 중합물의 수성 수지 단편의 용액 점도는 상응하는 비개질된 중합물의 용액 점도의 약 50% 미만이다.

본 발명의 다른 목적은 1종 이상의 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 잔사 약 3 내지 약 97 중량%; -OR기 (여기서, R은 탄소수 11 초과와 직쇄 또는 분지쇄 알킬 잔기이다)를 갖는 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 1종 이상의 에스테르 약 3 내지 약 97 중량%; 1종 이상의 방향족 에틸렌계 불포화 단량체의 잔사 약 0 내지 약 85 중량%; 및 1종 이상의 비방향족 에틸렌계 불포화 비닐 단량체의 잔사 약 0 내지 약 85 중량%를 필수적으로 포함하는 중합물을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 물; 조성물 총중량을 기준으로, 본 발명의 중합물 또는 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조된 중합물 약 0.1 내지 약 100 중량%; 및 조성물 총중량을 기준으로 첨가제 약 99 중량% 이하를 포함하는 수계 조성물을 제공하는 것이다.

바람직한 수계 조성물은 첨가제를 약 10 내지 99 중량% 함유하고, 다른 바람직한 수계 조성물은 오버프린트 니스, 잉크, 도료, 접착제, 바닥 광택제, 페인트, 하도제 및 종이 사이징제이다.

본 발명의 다른 목적은 폴리올레핀 수지와 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조된 중합물을 혼합하고, 상기 혼합물과 염기를 혼합하고, 상기 혼합된 염기, 수지 및 중합물과 물을 혼합하는 것을 포함하는 폴리올레핀 수지 유탁액의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 상기 유탁액 제조 방법에 의해 제조된 유탁액을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 폴리올레핀 수지, 본 발명의 중합물, 염기 및 물을 포함하는 폴리올레핀 수지의 유탁액을 제공하는 것이다. 폴리올레핀 수지를 함유하는 바람직한 방법 및 조성물에서, 폴리올레핀 수지의 수평균 분자량은 약 500 내지 약 20,000 범위이고, 산가는 약 0 내지 약 150이고, 용점은 약 40 내지 약 250 °C이다.

본 발명의 또다른 목적은 수성 매질 중의 왁스와 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법의 중합물을 혼합하는 것을 포함하는 왁스 분산액의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 왁스 분산액을 제조하기 위한 상기 방법에 따라 제조된 왁스 분산액을 제조하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 왁스, 본 발명의 중합물, 및 수성 매질을 포함하는 왁스 분산액을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 오일과 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조된 중합물의 혼합물을 가열하고, 이 오일과 중합물의 가열 혼합물과 염기를 혼합하고, 이 혼합 성분들과 물을 혼합하는 것을 포함하는 오일 유탁액의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 상기 오일 유탁액의 제조 방법에 따라 제조된 오일 유탁액을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 오일, 염기, 중합물 및 물을 포함하는 오일 유탁액을 제공하는 것이다.

유탁액의 바람직한 제조 방법, 바람직한 유탁액 조성물, 분산액의 바람직한 제조 방법, 및 바람직한 분산액 조성물은 임의로 통상의 계면활성제, 바람직하게는 음이온계 또는 비이온계 계면활성제를 고상물 총중량을 기준으로 약 10 중량% 이하의 양으로 포함한다.

본 발명의 또다른 목적은 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법의 중합물을 수성 안료 분산액에 첨가하는 것을 포함하는 수성 안료 분산액의 점도 프로파일 개선 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 수성 안료 분산액 및 중합물을 포함하는 점도 프로파일이 개선된 수성 안료 분산액을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법의 중합물을 수성 도료에 첨가하는 것을 포함하는 수성 도료의 총 고상물 농도를 증가시키는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 수성 도료 및 중합물을 포함하는 총 고상물 농도가 증가된 수성 도료를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 대기압 이상에서 작동되는 반응기 중에 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법의 중합물의 수지 용융물을 제공하고, 상기 반응기에 염기 및 물을 도입하고, 상기 수지 용융물 중에 오일 또는 왁스를 분산시키고, 상기 반응기에 추가의 물을 도입하는 것을 포함하는 수성 매질 중에 화합물을 안정화하는 방법을 제공하는 것이다.

바람직한 방법 및 조성물에서, 염기는 암모니아, 디에틸아미노에탄올, 모르폴린, 수산화나트륨, 수산화칼륨 또는 이들의 혼합물이다.

본 발명의 다른 목적은 상기 방법에 따라 제조된 안정화된 화합물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 라디칼에 의해 중합체 계면활성제로 혼입된 1종 이상의 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체, 및 R 알킬기를 갖는 상기 혼입된 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 1종 이상의 에스테르를 포함하는 중합체 계면활성제를 제공하는 것이다. R기는 탄소수 11 초과와 직쇄 또는 분지쇄 알킬 잔기이고, 중화 수성 중합체 계면활성제의 물 임계 미셀 농도가 1.0×10^{-2} 몰/ℓ미만이다.

본 발명의 다른 목적은 라디칼에 의해 중합체 계면활성제로 혼입된 1종 이상의 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체, 및 R 알킬기를 갖는 상기 혼입된 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 1종 이상의 에스테르를 포함하는 중합체 계면활성제를 제공하는 것이다. R기는 탄소수 11 초과와 직쇄 또는 분지쇄 알킬 잔기이고, 중합체 계면활성제의 2% 중화 수용액의 표면 장력이 30 °C에서 45 mN/m 미만이고 용액 온도가 30 °C에서 50 °C로 상승함에 따라 상기 표면 장력이 5 mN/m 이상 감소된다.

바람직한 실시태양에서, 중합체 계면활성제의 분자당 표면적이 36Å^2 미만이다. 다른 바람직한 실시태양에서, 중합체 계면활성제의 물 임계 미셀 농도가 8.2×10^{-3} 몰/ℓ미만이고, 보다 바람직한 실시태양에서, 물 임계 미셀 농도가 1.0×10^{-3} 몰/ℓ미만이다. 또다른 바람직한 실시태양에서, 중합체 계면활성제는 중합체 계면활성제로 혼입된 1종 이상의 비닐 방향족 단량체를 더 포함하고, 보다 바람직한 실시태양에서, 2종 이상의 비닐 방향족 단량체가 중합체 계면활성제로 혼입된다.

본 발명의 또다른 목적은 본 발명에 따른 중합물을 포함하는 베리어 도료, 유화 중합체, 및 파라핀 왁스 유탁액을 제공하는 것이다. 바람직한 실시태양에서, 베리어 도료의 수증기 투과율은 90% 상대 습도 및 37.8 °C에서 24 시간 당 645 cm^2 (100 in^2) 당 6 g 미만, 보다 바람직하게는 3 g 미만이다.

본 발명의 또다른 목적, 특징 및 장점은 도면과 관련하여 하기 상세한 설명으로부터 명백해진다.

도면의 간단한 설명

본 발명의 바람직한 전형적인 실시태양은 첨부 도면 (여기서, 같은 번호는 같은 성분을 표시한다)과 관련하여 이후에 기재될 것이다.

도 1은 본 발명의 중합체 제조 라인의 부분 개략도이다.

도 2는 pH 8.0 내지 8.5 범위의 통상의 수지와 본 발명의 전형적인 수지에 대한, 수지 유형 대 25 °C에서의 단편 점도에 대한 그래프이다.

도 3은 거의 동일한 M_w 및 산가를 갖는 pH 8.3 내지 8.8 범위의 통상의 수지와 본 발명의 전형적인 수지에 대한, 수지 유형 대 25 °C에서의 단편 점도에 대한 그래프이다.

도 4는 수성 매질 중에서 낮은 용액 점도를 나타내는 개질된 중합체가 얻어지는 에틸렌계 불포화 산 관능기를 갖는 단량체의 라디칼에 의해 개시되는 중합시에, 지방족 알칸올 (1-테트라데칸올 및 1-도코산올)과 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르의 상응하는 에스테르로의 전환율을 비교하는 그래프이다.

도 5는 고상물 함량이 48.3%인 각종의 수성 수지 단편의 25 °C에서의 점도, 및 점도와 알칸올 탄소수의 관계를 설명하는 그래프이다.

도 6은 고상물 함량이 30.5%인 각종의 수성 수지 단편의 25 °C에서의 점도, 및 점도와 알칸올 탄소수의 관계를 설명하는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 방법을 사용하여 에틸렌계 불포화 산관능성 단량체를 중합하여 형성된 중합체 내로의 일정 온도에서 각종의 직쇄 및 분지쇄 알칸올의 상대적인 혼입도를 설명하는 그래프이다.

도 8은 다양한 농도에서의 본 발명의 전형적인 수지 39 및 40와, 통상의 수지 6 및 FC-120 (미국 미네소타주 미니아폴리스 소재의 3M 코포레이션으로부터 시판되는 플루오로계면활성제 브랜드임)의 각 수용액의 표면 장력을 비교한 그래프이다.

도 9는 다양한 온도에서의 본 발명의 전형적인 수지 2, 3 및 43; 통상의 수지 4-6 및 16; 그리고 소듐 라우릴 술페이트의 각 2% 수용액의 표면 장력과 물의 표면 장력을 비교한 그래프이다.

도 10은 다양한 온도에서의 본 발명의 전형적인 수지 2, 3 및 43; 통상의 수지 4-6 및 16; 그리고 소듐 라우릴 술페이트의 각 2% 수용액의 표면 장력을 비교한 그래프이다.

도 11은 다양한 온도에서의 본 발명의 전형적인 수지 2, 3 및 43; 통상의 수지 4-6 및 16; 그리고 소듐 라우릴 술페이트의 각 2% 수용액의 표면압 (물의 표면 장력 - 용액의 표면 장력)을 비교한 그래프이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 방법은 반응 대역에서 중합 및 에스테르화 반응이 조합된다. 연속 중합 및 에스테르화 방법은 반응 대역에 1종 이상의 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체와 1종 이상의 알칸올을 연속적으로 도입하고, 단량체의 반응 대역 내의 평균 체류 시간을 60분 미만으로 제공하기에 충분할 정도로 반응 대역 통과 유속을 유지하고, 중합물을 제조하기에 충분할 정도로 반응 대역 내의 온도를 유지하는 것을 포함한다.

본 명세서에서 "저점도 중합물"이라는 용어는 동일한 농도에서 상응하는 비개질된 중합물의 수용액 점도의 약 50% 미만인 수용액 점도를 나타내는 중합물로서 정의된다. 본 명세서에서 "상응하는 비개질된 중합물"이라는 용어는 알칸올이 조성물 내로 혼입되지 않은 것을 제외하고는 중합물과 동일한 방식으로 제조된 거의 동일한 M_n 및 산가를 갖는 조성물로서 정의된다. 본 명세서에서 "연속"이라는 용어는 알칸올 및(또는) 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체와 같은 반응물이 반응기로 주입되고, 적어도 일부의 반응 공정 동안에 중합물이 동시에 제거되는 방법으로 정의된다.

연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법은, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 혼합물이 이 방법에 사용된다라도 반응 대역에 1종 이상의 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체를 연속적으로 도입하는 것을 포함한다. 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체는 이에 제한되지는 않으나 아크릴산, 메타크릴산, 및 크로톤산과 같은 α, β -불포화 카르복실산이다.

연속 벌크 중합화 및 에스테르화 방법은 또한, 1종 이상의 알칸올의 혼합물이 이 방법에 사용될 수 있다라도 반응 대역에 1종 이상의 알칸올을 연속적으로 도입하는 것을 포함한다. 본 명세서에서 사용된 "알칸올" 또는 "ROH"라는 용어는 포화 및 불포화 알코올 모두를 의미하고, "R"이라는 용어는 불포화 및 포화 알킬기 모두를 의미한다. 이 방법에 사용된 알칸올은 화학식 ROH (여기서, R은 직쇄 또는 분지쇄의, 또는 직쇄 또는 분지쇄가 조합된 탄소수 11 초과와 알킬 잔기이다)에 의해 나타낼 수 있다. 바람직하게는, 알칸올은 12 내지 50개의 탄소 원자를 함유하고, 이에 포함되는 모든 조합, 부조합 및 범위를 함유한다. 보다 바람직하게는, 알칸올은 탄소 원자 12 내지 36개를 함유한다. 보다 바람직한 실시태양에서, 알칸올은 탄소 원자 12 내지 22개를 함유한다. 가장 바람직한 방법에서, 알칸올은 탄소 원자 16 내지 18개를 갖는다. 이 방법에 사용되는 1차 알칸올의 예로는 1-도데칸올, 1-트리데칸올, 1-테트라데칸올, 1-펜타데칸올, 1-헥사데칸올, 1-헵타데칸올, 1-옥타데칸올, 1-노나데칸올, 1-에이코산올, 1-도코산올, 1-테트라코산올, 1-헥사코산올, 1-옥타코산올, 1-트리아콘탄올, 1-테트라콘탄올, 1-펜타콘탄올, 및 다른 유사한 1차 알칸올을 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 미국 오클라호마주 톨사 소재의 베이커-페트롤라이트, 인크(Baker-Petrolite, Inc.)로부터 상표명 유니린(Unilin)TM 350, 425, 550 및 700으로 시판되는 것과 같은 장쇄 알코올이 또한 본 발명에 사용될 수 있고, 이에 제한되지는 않으나 미국 뉴저지주 뉴악 소재의 자르켄 인더스트리즈 (Jarchem Industries)로부터 시판되는 C18 알코올인 올레일 알코올과 같은 불포화 자리를 함유하는 알칸올이 사용될 수 있다. 이 중에서, 본 발명에 사용된 알코올의 상업적 제조업체로는 콘디아 비스타 (Condea Vista, 미국 텍사스주 하우스톤 소재), 애실랜드 케미칼, 인크 (Ashland Chemical, Inc., 미국 오하이오주 콜럼버스 소재), 위트코 코퍼레이션 (Witco Corp., 미국 코네티컷주 그린위크 소재), 및 헨켈 코퍼레이션 (Henkel Corp., 미국 오하이오주 신시네티 소재)를 들 수 있다. 더욱이, 바람직한 방법에서, 2종, 3종 또는 그 이상의 알코올의 혼합물이 본 발명에 따라 반응 대역에 연속적으로 도입될 수 있다. 알코올의 바람직한 혼합물은 탄소수 16 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄 R기를 갖는다.

바람직하게는 다른 단량체가 이 방법에 사용된다. 예를 들어, 방향족 에틸렌계 불포화 단량체 (알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트를 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다) 및 비방향족 에틸렌계 불포화 비닐 단량체와 같은 추가 단량체가 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법에서 반응 대역에 도입될 수 있다. 또한, 이들 단량체의 혼합물이 사용될 수 있다.

이 방법에 사용될 수 있는 방향족 에틸렌계 불포화 단량체는 스티렌계 단량체 (스티렌, α -메틸스티렌, 비닐 톨루엔, p-메틸스티렌, t-부틸스티렌, o-클로로스티렌, 비닐 피리딘, 및 이들의 혼합물을 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다)이다. 이 방법에 사용되는 바람직한 에틸렌계 불포화 단량체로는 스티렌 및 α -메틸 스티렌을 들 수 있다. 바람직한 실시태양에서, 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체 및 알칸올 이외에 2종 이상의 상이한 방향족 에틸렌계 불포화 단량체가 반응 대역에 연속적으로 도입된다. 바람직하게는, 반응 대역으로 첨가된 2종의 상이한 방향족 에틸렌계 불포화 단량체로는 바람직하게는 1:2 내지 2:1 비의 스티렌과 α -메틸스티렌 (스티렌, α -메틸스티렌의 잔사를 포함하는 중합물이 형성된다), 그리고 아크릴산, 메타크릴산, 또는 크로톤산과 같은 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체 (여기서, 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 잔사가 중합 및 에스테르화 방법 중에 형성된 카르복실산 또는 에스테르로서 존재한다)를 들 수 있다. 중합 및 에스테르화 방법의 바람직한 단량체 도입물은 방향족 에틸렌계 불포화 단량체 약 60-80 중량% 및 아크릴산과 같은 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체 40-20 중량%를 사용한다. 1종 이상의 방향족 에틸렌계 불포화 단량체가 반응 대역에 도입되는 다른 바람직한 방법에 의해 M_n 700 내지 5000 그리고 산가 140 내지 300의 중합물이 제조된다.

에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체 및 알칸올 이외에, 다른 바람직한 중합 및 에스테르화 방법은 반응 대역에 1종 이상의 방향족 에틸렌계 불포화 단량체 및 1종 이상의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체를 도입하는 것을 포함한다.

이 방법에서 반응 대역에 첨가될 수 있는 다른 유형의 단량체는 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트 단량체이다. 이런 유형의 단량체로는 전형적인 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 그리고 관능성 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 들 수 있다. 관능성 아크릴레이트 및 메타크릴레이트는 에스테르 및 알켄 관능기 이외에 1개 이상의 관능기를 포함한다. 본 발명의 전형적인 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 구체적인 목록은 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, i-프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, s-부틸 아크릴레이트, i-부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, n-아밀 아크릴레이트, i-아밀 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 2-에틸부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, n-데실 아크릴레이트, 시클로펜틸 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 신나밀 아크릴레이트, 2-페닐에틸 아크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 메탈릴 아크릴레이트, 프로파르길 아크릴레이트, 크로틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 2-히드록시부틸 아크릴레이트, 6-히드록시헥실 아크릴레이트, 5,6-디히드록시헥실아크릴레이트, 2-메톡시부틸

아크릴레이트, 3-메톡시부틸 아크릴레이트, 2-에톡시에틸 아크릴레이트, 2-부톡시에틸 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 푸르푸릴 아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트, 테트라히드로피릴 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, N-부틸아미노에틸 아크릴레이트, 2-클로로에틸 아크릴레이트, 3-클로로-2-히드록시프로필 아크릴레이트, 트리플루오로에틸 아크릴레이트, 헥사플루오로이소프로필 아크릴레이트, 2-니트로-2-메틸프로필 아크릴레이트, 2-술포에틸 아크릴레이트, 메틸 α -클로로아크릴레이트, 메틸 α -시아노아크릴레이트, 및 상응하는 메타크릴레이트를 포함한다.

연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 사용되는 바람직한 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트는 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 비카르보닐 산소 원자에 부착된 알킬기 중에 탄소 원자를 1 내지 8개 갖는 알킬기를 포함한다. 이런 화합물의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, i-부틸, i-아밀, 2-에틸헥실, 및 옥틸 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 들 수 있다. 중합 및 에스테르화 방법에 사용되는 다른 바람직한 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트로는 OR 기 (여기서, R은 본 발명의 알칸올에서와 동일한 특징을 갖는다. 즉, R은 탄소수 11 초과, 바람직하게는 12 내지 50, 보다 바람직하게는 12 내지 36, 보다 더 바람직하게는 12 내지 22, 가장 바람직하게는 16 내지 18인 직쇄 또는 분지쇄 알킬 잔기이다)를 갖는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 들 수 있다.

본 발명의 알칸올 또는 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체와 반응할 수 있는, 이에 제한되지는 않으나 예를 들어, 아미노, 이소시아네이트, 및 에폭시기와 같은 관능기를 함유한 단량체는 바람직하게는 이 방법에 사용되지 않아야 한다.

연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법에서 비방향족 에틸렌계 불포화 단량체가 또한 반응 대역에 첨가될 수 있다. 이런 단량체의 예로는 비닐 에스테르, 또한 비닐 아세테이트, 말레산, 비닐 피롤리돈, 및 말레산 무수물을 들 수 있다. 반응 대역에 첨가될 수 있는 다른 비방향족 에틸렌계 불포화 단량체는 상기 아크릴산 및 메타크릴산의 에스테르와 관련된다. 이 단량체로는 아크릴산 및 메타크릴산의 아미드, 니트릴 및 알데히드를 들 수 있다. 적합한 아미드의 예로는 아크릴아미드, N-에틸 아크릴아미드, N,N-디에틸 아크릴아미드, N-메틸 아크릴아미드, N,N-디메틸 아크릴아미드, N-페닐 아크릴아미드, 및 상응하는 메타크릴아미드를 들 수 있다. 적합한 니트릴 및 알데히드의 예로는 아크릴로니트릴, 아크롤레인, 메타크릴로니트릴 및 메타크롤레인을 들 수 있다.

연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법의 바람직한 단량체 부가물로는 공단량체, 삼원단량체, 및 사원단량체를 들 수 있다. 바람직한 공단량체의 예로는 스티렌과 아크릴산; 스티렌과 메타크릴산; 비닐톨루엔과 아크릴산; 및 2-에틸헥실 아크릴레이트와 아크릴산을 들 수 있다. 바람직한 삼원단량체의 예로는 스티렌, α -메틸스티렌과 아크릴산; 스티렌, n-부틸 아크릴레이트와 아크릴산; 스티렌, n-부틸 메타크릴레이트와 아크릴산; 및 스티렌, 메틸 메타크릴레이트와 아크릴산을 들 수 있다. 바람직한 사원단량체의 예로는 스티렌, 부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트와 메타크릴산; 스티렌, n-부틸 아크릴레이트, 에틸아크릴레이트와 아크릴산; 및 스티렌, α -메틸 스티렌, n-부틸 아크릴레이트와 아크릴산을 들 수 있다.

방향족 에틸렌계 불포화 단량체 및 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 모두가 반응 대역에 도입되는 바람직한 방법에서, 방향족 에틸렌계 불포화 단량체 : 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 중량비는 바람직하게는 2:1 내지 1:2의 범위이다.

라디칼에 의해 개시되는 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법에서 개시제가 요구되지 않더라도, 반응 대역에 개시제가 첨가될 수 있다. 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법을 수행하는 적합한 개시제는 1차 반응에서 라디칼로 열분해되는 화합물이다. 적합한 개시제는 바람직하게는 라디칼 분해 반응의 반감기가 90 °C에서 약 1 시간이고, 보다 바람직하게는 100 °C에서 10 시간이다. 100 °C보다 현저히 낮은 온도에서 약 10 시간의 반감기를 갖는 다른 개시제가 또한 사용될 수 있다. 적합한 개시제로는, 예를 들어 1-t-아밀아조-1-시아노시클로헥산, 아조-비스-이소부티로니트릴, 1-t-부틸아조-1-시아노시클로헥산, t-부틸퍼옥토에이트, t-부틸 퍼벤조에이트, 디쿠밀 퍼옥시드, 디-t-부틸 퍼옥시드, 쿠멘 히드로퍼옥시드, t-부틸 히드로퍼옥시드 등과 같은 지방족 아조 화합물, 퍼옥시드, 퍼에스테르 및 히드로퍼옥시드를 들 수 있다. 개시제가 유리 라디칼을 발생시키지만 한다면, 특정 개시제가 중요하지는 않다. 그러나, 중합 및 에스테르화 방법에서 디-t-부틸 퍼옥시드가 바람직한 개시제이다.

개시제 : 단량체 도입물의 몰비가 약 0.0005:1 이상일 때, 반응 온도를 감소시켜 저분자량 및 분자량 분포를 유지하거나 개선시키면서 순도, 색상, 전환율 및 용이한 가공 조건을 개선시킬 수 있다.

개시제를 과량 사용하는 것은 비용이 많이 들고, 그의 사용을 충분히 정상적으로 정당화시킬 정도로 얻어진 중합체의 특성과 반응 조건을 현저히 개선시키지 않는다. 따라서, 일반적으로 개시제 : 도입되는 총 단량체의 몰비가 약 0.04:1 이하로 사용될 필요가 있다. 분자량을 감소시키고 얻어진 생성물의 분포를 개선시키기 위한 다른 수단을 제공하기 위해서, 필요한 경우 특정 조건하에서 일반적으로 약 0.06:1 까지의 다소 높은 비가 사용될 수 있다. 그러나, 최적의 전환율과 중량 분포는

일반적으로 0.0005:1 내지 0.04:1의 몰비에 의해 달성된다. 본 반응은 반응 온도의 감소를 돕고 전환율과 분포 특성을 개선시키는데 사용되는 개시제를 소량 사용하여 주로 열개시되는 것으로 생각된다. 즉, 이 목적을 위해서는 충분한 양의 개시제가 사용된다. 상업적인 목적을 위해서, 개시제:단량체의 몰비는 약 0.005:1 내지 0.015:1인 것이 가장 바람직하게 사용된다.

개시제는 바람직하게는 단량체 또는 단량체들과 동시에 첨가된다. 즉, 개시제가 사용되면, 개시제는 단량체 주입물과 혼합되거나 개별 주입물로서 반응 대역에 첨가된다. 본 발명의 방법에서 개시제 농도는 중요한 고려 사항이다.

연속 벌크 에스테르화 및 중합 방법의 반응 대역 내의 온도는 일반적으로 약 150 °C 초과 또는 중합물을 제조하기에 충분한 온도로 유지되어, 알칸올이 반응 대역 내에 에틸렌계 불포화 단량체 총 몰의 적어도 25 몰% 이하의 평균 양으로 존재할 때 벌크 중합 및 에스테르화 방법의 중합물에는 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 에스테르로서 알칸올 약 80% 이상이 혼입된다. 보다 바람직하게는, 알칸올이 반응 대역 내에 에틸렌계 불포화 단량체 총 몰의 적어도 20 몰% 이하의 평균 양으로 존재할 때 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법의 중합물에는 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 에스테르로서 알칸올 85% 이상이 혼입된다. 가장 바람직하게는, 알칸올이 반응 대역 내에 에틸렌계 불포화 단량체 총 몰의 적어도 15 몰% 이하의 평균 양으로 존재할 때 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법의 중합물에는 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 에스테르로서 알칸올 90% 이상이 혼입된다.

일반적으로, 상기 목적 및 다른 목적을 위해서, 반응 온도는 바람직하게는 약 180 °C 내지 약 275 °C으로 그리고 이 범위 내의 모든 조합 및 부조합의 범위로 유지된다. 약 180 °C 미만의 온도에서, 과량의 용매가 첨가되지 않으면, 중합물은 하이 솔리드 적용에 일반적으로 허용되는 것에 비해 높은 분자량 및 넓은 분자량 분포를 나타내는 경향이 있다. 반응 전환율은 감소되고 보다 높은 분자량의 분획이 또한 증가된다. 생성물은 효과적인 가공을 위해 과도하게 점성으로 되는 경향이 있고, 하이 솔리드 중합물이 쉽게 얻어질 수 없다. 약 180 °C 내지 215 °C의 반응 온도에서, 생성물의 균일성을 증가시키고, 소량의 발색단을 얻고, 점도를 감소시키는 용매를 사용하는 것이 대개 유용하다. 필요한 경우, 사용되는 개시제의 양은 반응 파라미터를 개선시키고 생성물 특성을 증진시키기 위해 본 발명에 따라 증가될 수 있다. 보다 바람직한 방법에서, 반응 온도는 약 215 °C 내지 약 275 °C의 범위, 그리고 약 215 °C 내지 약 275 °C 또는 약 230 °C 내지 약 275 °C와 같은 이 범위 내의 모든 조합 및 부조합 범위에서 유지된다.

약 310 °C 초과의 보다 높은 반응 온도가 사용되더라도, 이 온도는 과량의 발색단 제조와 같은 연속 중합 및 에스테르화 방법의 생성물에 역효과를 미칠 수 있다. 또한, 과도한 온도에 의해 초과적인 설비 관리가 필요할 것이다.

일반적으로, 반응 대역 내의 반응 시간 또는 체류 시간은 반응계를 통과하는 성분의 유량에 의해 조절된다. 체류 시간은 유량에 반비례한다. 주어진 온도에서, 체류 시간이 증가함에 따라 중합물의 분자량이 감소하는 것으로 밝혀졌다.

따라서, 이런 요소에 따라, 벌크 중합 및 에스테르화 방법에서 반응이 만족스럽게 완료되도록 1분 이상의 반응 평균 체류 시간을 사용하는 것이 바람직하다. 대개 이 하한값은 중합열 제거 또는 안정 상태 반응 조건 달성의 난점에 의해 조절된다. 반응 대역 내의 체류 시간은 낮은 반응 온도에서는 1 시간 초과일 수 있으나, 일반적으로 탈색 반응 및 다른 부반응은 1 시간 미만의 체류 시간이 사용되어야 함을 나타낸다. 대부분의 경우에, 약 1 내지 30분, 보다 바람직하게는 1 내지 20분의 바람직한 평균 체류 시간이 사용된다.

일반적으로, 긴 체류 시간은 생성물 수율을 증가시킬 수 있으나, 약 30분의 반응후 생성물 수율의 증가율은 일반적으로 매우 느리다. 더욱 중요하게는, 약 30분 후, 바람직하지 않은 발색단 및 부산물이 형성되면서 해중합이 일어나는 경향이 있다. 그러나, 특정 유량의 선택은 반응 온도, 성분, 및 생성물의 바람직한 분자량에 좌우될 것이다. 즉, 최상의 결과를 위해, 바람직한 M_n 및 M_w 과 작은 잔류 단량체를 갖는 일정 수지를 제조하기 위해서, 반응 온도 및 체류 시간은 상호 조절된다.

이 생성물의 다른 제조 방법은 1개 이상의 후속 반응기가 연속적으로 사용되는 복식 반응기 배열을 포함한다. 특히, 알칸올 또는 단량체의 전환율의 증가가 필요한 임의의 상황에서, 방법 중에 후속 반응기를 (제1 반응기로서) 배치시키는 것이 적합하다. (일반적으로 정적 혼합기가 장착된) 튜브 반응기, CSTR, 압출 반응기, 루프 반응기, 또는 연속식으로 반응이 진행될 수 있는 임의 형태의 반응기와 같은 제1 반응기에 이어서 임의의 적합한 반응기(들)가 사용될 수 있었다. 또한, 덜 바람직하더라도, 연속 반응기로부터의 생성물이 배치 반응기로 주입되어 추가의 반응을 위해 혼합물이 보유되는 후속 반응기가 배치 반응기일 수 있었다. 후속 반응기(들)의 온도는 약 180 °C 내지 약 270 °C로 (반드시 동일한 반응기는 아니다) 1 내지 60분의 체류 시간 동안 (보다 긴 체류 시간이 사용될 수 있다) 유지될 것이다.

연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법에서 용매가 요구되지 않더라도, 반응 대역에 용매가 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 단량체 중량을 기준으로 약 0 내지 약 25%, 바람직하게는 0 내지 약 15%의 반응 용매가 사용된다. 용매가 사용될 때, 이 용매는 단량체 주입물과 함께 반응 대역에 첨가되거나 개별 주입물로서 반응에 첨가된다. 특정 용매와 그의 첨가 양은, 선택된 단량체, 용해도 고려 사항, 반응 조건 적합성, 및 제조된 중합체의 바람직한 적용 분야를 기초로 선택된다. 일반적으로, 분리 및 회수 요구를 감소시키고 오염물 형성을 최소화시키기 위해서 가능한 한 소량의 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

일반적으로 용매의 사용은 사용되는 반응 온도를 낮추고, 용융 중합물의 용액 점도를 감소시키고, 무제어 반응을 막고 냉각 요구를 감소시키기 위한 열 싱크(sink)로서 작용하고, 중합물의 가소화를 돕고, 용매가 수지에 의해 에스테르화되면 산가를 감소시킬 수 있고, 얻어진 중합물의 분자량을 감소시킬 수 있다.

저분자량 중합체를 제조하기 위한 연속 벌크 중합법에 가장 통상의 중합 용매 또는 반응 용매가 사용될 수 있다. 고온에서의 저압으로 인해 고비점 용매가 바람직하다. 일반적으로, 바람직한 용매의 비점은 100 °C 이상, 보다 바람직하게는 150 °C 이상이다. 고비점 용매의 예로는 벤질 알코올, 톨루엔 알코올 등과 같은 방향족 알코올; 디에틸렌 글리콜, 셀로솔브™(Cellosolve, 미국 코네티컷주 덴버리 소재의 Union Carbide Corporation으로부터 시판되는 용매의 브랜드), 부틸 셀로솔브, 셀로솔브 아세테이트, 카르비톨™(Carbitols, 코네티컷주 덴버리 소재의 Union Carbide Corporation으로부터 시판되는 용매의 브랜드), (폴리) 알킬렌 글리콜 디알킬 에스테르 등과 같은 알코올 및 글리콜 에테르, 에스테르 및 혼합 에테르 및 에스테르를 들 수 있다. 그러나, 이에 제한되지는 않으나 이소프로필 알코올 및 아세톤을 포함하는 저비점 용매가 이 방법에 사용될 수 있다.

또한, 최소의 반응이 존재하는 경우, 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌 글리콜 및 그의 각종 폴리메르 유사체를 포함하는 반응 용매로서 일부 글리콜이 또한 사용될 수 있다. 헥산올 및 데칸올과 같은 지방족 알코올이 또한 사용될 수 있다. 다른 알코올이 용매로서 사용될 수 있으나, 이 방법의 알칸올에 비해 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체와 보다 쉽게 반응하는 용매를 선택하지 않도록 주의할 기술여야 하는데, 그렇지 않으면 용매와 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체 간의 경쟁적인 반응에 의해 중합체로의 알칸올의 바람직한 혼입 양이 얻어지지 않을 수 있다. 더욱이, 각종의 탄화수소 분획이 사용될 수 있고, 미국 텍사스주 하우스톤 소재의 엑손 케미칼 캄파니 (Exxon Chemical Company)로부터 시판되는 아로마틱 (Aromatic) 150, 아로마틱 100, 또는 이소파르 (Isopar) 용매가 가장 바람직하다. 방향족 용매, 예를 들어 톨루엔, 크실렌, 쿠멘 및 에틸 벤젠이 또한 사용될 수 있다.

연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 촉매가 필요하지 않더라도, 임의로 반응 대역 내의 반응 성분에 촉매가 첨가된다. 그러나, 바람직한 방법에서 촉매가 사용되지 않는다. 촉매가 사용될 때, 에스테르화 촉매 및 에스테르 교환 촉매로 이루어진 균으로부터 촉매가 선택된다. 예를 들어, p-톨루엔술폰산과 같은 촉매가 반응 대역에 첨가되어 중합 반응 중에 중합 쇄에서의 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체 또는 단량체의 잔사에 대한 알칸올 및 카르복실산 관능기 간의 반응 속도가 증가될 수 있다.

연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 연쇄 전달제를 첨가할 필요가 있다. 그러나, 필요한 경우에, 당업자에게 알려진 임의의 표준 연쇄 전달제가 반응 대역에 첨가될 수 있다. 일부의 전형적인 연쇄 전달제의 예로는 브로모트리클로로메탄 및 이소옥틸 β-메르캅토프로피오네이트를 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 벤질 알코올 및 2차 알코올 (이에 제한되지는 않으나 예를 들어 이소프로필 알코올)이 또한 우수한 연쇄 전달제이다. 첨가되는 경우, 연쇄 전달제는 바람직하게는 약 2 몰% 이하의 양으로 사용된다.

연속 중합법은 당업계에 공지되어 있다. 미국 특허 제4,414,370호, 동 제4,529,787호, 및 미국 특허 제4,546,160호에 기재된 라디칼 중합법이, 본 명세서에 기재된 반응물과 관련하여 사용될 수 있다. 상기 특허들에는 아크릴계 단량체와 아크릴계 단량체의 혼합물을 포함하는 비닐계 단량체와 방향족 에틸렌계 불포화 단량체를 중합시키는 연속 중합법이 개시되어 있다. 즉, 미국 특허 제4,414,370호, 미국 특허 제4,529,787호 및 미국 특허 제4,546,160호에는 그 전체 내용이 참고로 분명하게 인용되어 있다.

당업계에 공지된 임의 형태의 반응기를, 바람직하게는 연속 배열로 사용하여 본 발명의 방법이 수행될 수 있다. 이들 반응기로는 연속 교반 탱크 반응기 ("CSTR"), 튜브 반응기, 루프 반응기, 압출 반응기, 또는 연속 작동에 적합한 임의의 반응기를 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 추가로, 병렬, 직렬, 또는 둘다와 같이 임의의 조합된 1종 이상의 반응기가 현 방법에 사용될 수 있다.

바람직한 일 실시태양에서, 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법의 반응 대역은 일반적으로 에스테르화 중합체의 제조를 위해 유용한 부피의 10% 내지 100%의 가변적 충전 효율에 적합한 임의 형태의 CSTR을 포함한다. 이 방법에 일반적으로 사용되는 CSTR은 수평 또는 수직일 수 있고, 냉각 자켓, 내부 냉각 코일에 의한 조절, 또는 기화 단량체와 알칸올의 제거 그리고 후속적인 이의 농축 및 농축 반응물의 반응 대역으로의 환송에 의한 조절을 포함하는 임의의 바람직한 수단에 의해 온도를 밀착 조절하기 위한 설비를 가져야 한다.

이 방법을 수행하기에 적합한 것으로 밝혀진 바람직한 형태의 CSTR은, 중합을 위해 미리 선정된 온도를 유지하기 위해 연속 도입되는 단량체 조성물의 온도를 증가시킴으로써 흡수되지 않는 임의의 중합열을 제거하기에 충분한 냉각 코일이 구비된 탱크 반응기이다. 바람직하게는, 잘 혼합된 반응 대역을 제공하기 위해 이런 CSTR에는 적어도 1종의, 일반적으로 1종 초과와 바람개비형 교반기가 제공된다.

본 연속 벌크 중합 방법을 실시하는 데에는, 중합 반응 조건을 적합하게 선택함으로써 제조된 중합체의 유형 및 중합체의 제조 속도에 있어서의 유연성 및 선정 범위가 실현될 수 있다. 실시시에, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체 및 1종 이상의 알칸올이 반응기에 연속적으로 도입되고 바람직한 온도에서 유지된다. 반응기는 일반적으로 혼합된 반응물을 함유하는 교반된 주입 탱크로부터 도입된다. 그러나, 단량체 또는 단량체들 및 알칸올이 또한 반응기에 개별적으로 도입될 수 있다.

처음에 반응기를 바람직한 수준으로 충전하고 도입된 반응물의 중합 및 에스테르화를 개시시킨 후, 반응기 중의 반응물과 중합물 혼합물을 바람직한 수준으로 유지하기 위해 반응기로 도입된 반응 조성물의 부피를 조절한다. 이후, 반응 대역내에서의 수준을 바람직하게 유지하는 속도에서 반응기로부터 중합체와 미반응 단량체 또는 단량체들 그리고 알칸올의 액상 혼합물을 회수한다. 반응기 내에서, 이런 액상 혼합물 중의 중합체의 선정된 분자 중량% 고상물의 중합체를 제조하기 위한 중합 조건을 유지시킨다.

이미 알고 있는 바와 같이, 반응기가 충전되는 수준은 사용가능한 부피의 10%내지 100% 범위에서 가변적일 수 있고, 임의의 바람직한 수단, 예를 들어 반응기로부터 이송 라인 내의 밸브 또는 펌프와 연결된 수준 조절기에 의해 조절될 수 있다.

반응기 내의 온도를 조절하기 위한 임의의 바람직한 수단이 사용될 수 있다. 설비를 갖춘 반응기에서 내부 냉각 코일을 통해 오일과 같은 냉각 유체를 순환시킴으로써 온도가 조절되는 것이 바람직하다. 일반적으로, 비교적 차가운 반응물 유입물이 방출된 중합열을 가장 큰 비율로 제거하는 작용을 하고, 내부 냉각 코일은 반응 혼합물의 온도를 미리 선정된 값으로 유지하기 위해서 잔류물을 제거하는 역할을 한다. 즉, 바람직한 정도의 알칸올 혼입을 및 분자량 분포를 갖는 중합체가 제조된다.

반응후, 얻어진 혼합물이 전형적으로 분리되고 생성물이 회수된다. 미반응 단량체 및 알칸올이 바람직하게는 주입된 단량체의 반응 대역으로 재순환된다. 분리 단계 동안, 용매 및 다른 부산물과 같은 휘발성 성분이 적합하게는 증발되고 재순환된다. 이 단계를 위해서, 막막 증발기, 폴링 스트랜드 (falling strand) 증발기 또는 임의의 적합한 탈휘발 장치와 같은 통상의 장치가 쉽게 이용될 수 있다.

본 발명에 따른 본 방법을 수행하는 비제한적인 방법을 도 1을 참고하여 기재한다. 도 1은 CSTR을 사용한 본 발명의 전형적인 중합체 제조 라인 (1)의 부분 개략도이다. 새로운 단량체 주입물 (2)에 의해, 본 발명의 단량체 또는 단량체들이 교반기 (6)을 갖는 CSTR (4)로 이송된다. CSTR (4)에 의해, 바람직한 형태의 중합체를 얻기 위한 반응 조건이 적합하게 선택된다. 이어서, 반응 중합물이 탈휘발을 위해 CSTR (4)로부터 탈휘발기 (16)으로 주입된다. 추가의 가공을 위해 또는 바람직한 최종 생성물로서, 중합물이 도관 (15)에 의해 주입된다. 농축된 증류물이 도관 (14, 10)에 의해 공급되어 주입물 (8)이 CSTR (4)로 재순환하고(하거나) 필요에 따라 퍼지 (12)에 의해 제거된다. 바람직하게는, 용융 알칸올의 각 주입물 (18)이 CSTR (4)로 공급된다. 이런 바람직한 실시태양에서, 각 탱크 (20)는 알칸올을 용융 상태로 예열시킨다. 냉각기 (22)와 탈휘발기 (16) 사이에, 가열 단위일 수 있는 임의의 부분적인 냉각 단위 (24)가 존재한다. 냉각기 (24)는 증류 스트림의 고비점 분획을 분리시키고, 임의로 이를 CSTR (4)로 재순환시키고, 이의 일부는 25에 의해 제거된다. 임의로, 냉각기 (22)로부터의 냉각물이 CSTR (4)로 환송되거나 반응계로부터 퍼지 (12)에 의해 제거될 수 있다. 임의로, 냉각기 (24)가 이에 제한되지는 않지만 막 분리 시스템, 증류 및 원심 분리와 같은 장치 또는 시스템에 의해 대체될 수 있다.

CSTR (4)가 CSTR로서 도시되어 있으나, 반응기 (4)는 (연속 중합될 수 있는 반응기가 매우 바람직하지만) 또한 연속, 배치 및 배치 방법일 수 있는 반응기를 포함한다. 즉, 반응기 (4)는 또한 튜브 반응기, 루프 반응기, 압출기, 또는 연속 작동될 수 있는 임의의 반응기일 수 있다.

도 2 및 도 3에 예시된 바와 같이, 연속 중합 및 에스테르화 방법에 의해 하이 솔리드 수계 조성물 제조에서와 같은 방법에 사용될 수 있는 개질된 중합체가 제조된다. 도 2 및 도 3에 예시된 바와 같이, 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조된 중합물 ("수지"로도 언급됨)이 염기성 수용액 중의 동일한 고상물 %에서 종래의 수지에 비해 현저히 낮은 점도를 갖는다. 알칼리 수성 매질 중의 수지의 수용액 또는 수분산액으로서 정의되는 "수지 단편"을 사용하여 각종의 수지의 점도를 비교하였다. 수지 단편의 제조를 하기 실시예에 기재한다. 연속 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조된 중합체의 고유한 저점도 특성, 및 알칸올의 중합물로의 높은 혼입율에 의해, 개선된 특성을 갖는 훌륭한 조성물이 제조된다. 예를 들어, 본 발명의 중합물이 사용될 때 고상물 함량의 증가와 관련되어 증가된 점도가 비교적 낮기 때문에 중합물의 수성 수지 단편의 저점도에 의해 통상의 중합체에 비해 다량의 중합물을 갖는 조성물이 제조된다.

도 4는 알칸올로서 1-테트라데칸올 및 1-도코산올을 이용하는 본 발명의 연속 방법을 사용하여 알칸올에서 에스테르로 전환시 예상밖의 높은 전환율을 얻어짐을 예시한다. 에스테르화 중합체는 또한 본 발명의 중합물에 의해 나타나는 수성 매질 중의 낮은 용액 점도를 나타낸다. 통상의 수지 7은 216 °C의 반응기 중에서 아크릴산 약 33.6%, 스티렌 약 23%, α-메틸스티렌 약 27.1%, 크실렌 약 7.5%, 디-t-부틸 퍼옥시드 약 0.2%, 및 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 약 8.7%를 사용하여 제조되었다. 통상의 수지 8은 216 °C의 반응기 중에서 아크릴산 약 33.6%, 스티렌 약 24.4%, α-메틸스티렌 약 28.7%, 크실렌 약 7.5%, 디-t-부틸 퍼옥시드 약 0.2%, 및 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 약 5.7%를 사용하여 제조되었다. 통상의 수지 1은 228 °C의 반응기 중에서 아크릴산 약 28.2%, 스티렌 약 27.4%, α-메틸스티렌 약 30.5%, 디-t-부틸 퍼옥시드 약 0.2%, 및 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 약 13.8%를 사용하여 제조되었다. 본 발명의 전형적인 수지 13은 216 °C의 반응기 중에서 아크릴산 약 33.6%, 스티렌 약 20.6%, α-메틸스티렌 약 24.3%, 크실렌 약 7.5%, 디-t-부틸 퍼옥시드 약 0.2%, 및 1-테트라데칸올 약 13.8%를 사용하여 제조되었다. 본 발명의 전형적인 수지 14는 217 °C의 반응기 중에서 아크릴산 약 33.6%, 스티렌 약 20.6%, α-메틸스티렌 약 24.3%, 크실렌 약 7.5%, 디-t-부틸 퍼옥시드 약 0.2%, 및 1-도코산올 약 13.8%를 사용하여 제조되었다. 본 발명의 전형적인 수지 8은 216 °C의 반응기 중에서 아크릴산 약 33.6%, 스티렌 약 14.3%, α-메틸스티렌 약 16.8%, 크실렌 약 7.5%, 디-t-부틸 퍼옥시드 약 0.2%, 및 1-도코산올 약 27.7%를 사용하여 제조되었다. 중합 조성물 중의 아크릴산 단량체의 아크릴레이트로의 상대적인 중량% 전환율에 있어서, 본 발명의 연속 벌크 에스테르화 및 중합 방법은 통상의 시스템과 비교할 때 알칸올의 혼입도는 예상밖으로 높았다.

알칸올 중의 탄소수는 도 5 및 도 6에 예시된 바와 같이 알칸올을 함유하는 중합물로부터 제조된 수성 수지 단편의 점도에 영향을 미친다. 유사한 반응 조건하에서 알칸올 혼입 발생 %를 나타내는 도 7에 예시된 바와 같이, 카르복실산 관능기와와의 에스테르화에 의해 알칸올이 중합체로 혼입되는 정도는 또한 알칸올 중의 탄소수 및 단량체 혼합물에 좌우된다.

이미 알고 있는 바와 같이, 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 중합된 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 에스테르로서 중합체 내로 혼입된 알칸올을 높은 %로 갖는 중합물이 제조된다. 바람직하게는, 알칸올이 반응 대역 내에 에틸렌계 불포화 단량체 총 몰의 적어도 25 몰% 이하의 평균 양으로 존재할 때, 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법의 중합물에는 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 에스테르로서 80% 이상의 알칸올이 혼입된다. 더욱 바람직하게는, 알칸올이 반응 대역 내에 에틸렌계 불포화 단량체 총 몰의 적어도 20 몰% 이하의 평균 양으로 존재할 때, 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법의 중합물에는 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 에스테르로서 85% 이상의 알칸올이 혼입된다. 가장 바람직하게는, 알칸올이 반응 대역 내에 에틸렌계 불포화 단량체 총 몰의 적어도 15 몰% 이하의 평균 양으로 존재할 때, 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법의 중합물에는 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 에스테르로서 90% 이상의 알칸올이 혼입된다.

중합 및 에스테르화 반응의 중합물의 산가는 일반적으로 약 10 내지 약 740, 바람직하게는 약 35 내지 약 400이다. 더욱 바람직하게는, 중합물의 산가는 약 65 내지 약 300의 범위이다. 일반적으로, 중합물의 수평균 분자량은 600 내지 20,000 달톤의 범위이다.

바람직한 중합물은 1종 이상의 혼입된 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체를 약 3 내지 약 97 중량%, 바람직하게는 10 내지 95 중량%, 및 이에 포함되는 모든 조합 및 부조합의 범위로, -OR 기 (여기서, R 기는 탄소수 11 초과와 직쇄 또는 분지쇄 알킬 잔기이다)를 갖는 혼입된 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 1종 이상의 에스테르를 약 3 내지 약 97 중량%, 바람직하게는 5 내지 90 중량%, 및 이에 포함되는 모든 조합 및 부조합의 범위로, 1종 이상의 혼입된 방향족 에틸렌계 불포화 단량체를 약 0 내지 약 85 중량%, 또는 85 중량% 이하, 그리고 1종 이상의 혼입된 비방향족 에틸렌계 불포화 비닐 단량체를 약 0 내지 약 85 중량%, 또는 85 중량% 이하로 필수적으로 포함한다. 보다 바람직한 중합물에서, 혼입된 산 관능성 단량체의 에스테르의 R 기는 탄소수가 12 내지 50, 12 내지 36, 12 내지 22, 16 내지 18이거나, 탄소수 16 내지 18의 혼합물이다. 다른 바람직한 중합물은 1종 이상의 혼입된 방향족 에틸렌계 불포화 단량체 또는 비방향족 에틸렌계 불포화 비닐 단량체를 함유하고, 다른 바람직한 중합물은 2종 이상의 방향족 에틸렌계 불포화 단량체를 포함한다. 추가로, 바람직한 중합물은 2종 이상의 상이한 R 알킬기를 포함한다.

이미 알고 있는 바와 같이, 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법의 바람직한 중합물의 수성 수지 단편은 염기성 수용액 중에서 낮은 점도를 나타낸다. 예를 들어, 바람직한 중합물의 수성 수지 단편의 용액 점도는 상응하는 비개질 중합물의 용액 점도의 약 50% 미만이다.

벌크 중합 및 에스테르화 방법의 중합물이, 우수한 수행 특성을 갖는 조성물을 제조하는 다수의 방법에 사용될 수 있다. 예를 들어, 중합물을 사용하여 제조된 수계 조성물은, 본 발명의 중합물을 사용하지 않는 비교할만한 제제에 비해 보다 높은 총 고상물 농도, 보다 두꺼운 건조 필름 두께 및 보다 우수한 광택을 갖는다.

다양한 유형의 수계 조성물이 에스테르화 중합물을 이용할 수 있다. 실시예 부분에 다수의 조성물의 제법이 보다 상세하게 기재되어 있다. 본 발명의 전형적인 수계 조성물로는 오버프린트 니스, 잉크, 도료, 접착제, 바닥 광택제, 페인트, 베리어 도료, 하도제, 코일 도료, 왁스 분산액, 오일 분산액, 왁스 유탁액, 오일 유탁액, 관능성 종이 도료, 호일 도료, 종이 사이징제, 및 안료 분산액을 들 수 있다. 수계 조성물은 물을 제외한 조성물 총 중량을 기준으로 벌크 중합 및 에스테르화 방법의 중합물을 약 0.1 내지 약 100 중량%의 범위로 포함한다. 수계 조성물은 또한 물을 제외한 조성물 총 중량을 기준으로 당업자에게 알려진 다른 제형 보조제 이외에 이에 제한되지는 않으나 유화 중합체, 응집 용매, 가소제, 가교제, 소포제, 안료, 점착제, 통상의 계면활성제, 전분, 왁스, 슬립 보조제, 습윤제, 표면 개질제, 불활성 충전제, 불활성 증량제, 및 이들의 혼합물과 같은 첨가제를 약 99.9 중량% 이하, 바람직하게는 약 10 내지 약 99 중량% 포함한다. 바람직하게는, 유화 중합체는 임의의 추가 가교제가 없다.

연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법의 중합물을 이용하는 다른 방법으로는, 중합물을 수성 도료에 첨가하는 것을 포함하는 수성 도료의 총 고상물 농도 증가 방법, 및 중합물을 수성 안료 분산액에 첨가하는 것을 포함하는 점도 프로파일 개선 또는 수성 안료 분산액의 총 고상물 농도 증가 방법을 들 수 있다.

중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조된 중합물을 포함하는 중합물이 또한 폴리올레핀 수지의 안정적인 유탁액의 제조 방법에 유리하게 사용된다. 놀랍게도 그리고 예상밖으로, 오일 또는 왁스 유탁액을 제조할 때 본 발명에 따른 중합물을 유탁액에 첨가하는 것은 유탁액 제제를 강화시키고, 얻어진 유탁액의 안정성을 강화시키는 것을 (즉 중합물이 결여되고 그 대신 통상의 수지만을 포함하는 것을 제외하고는 동일한 유탁액에 비해 유탁액의 분리가 감소되는 것을) 밝혀내었다. 폴리올레핀 수지의 안정적인 유탁액의 전형적인 제조 방법은 폴리올레핀 수지, 중합물 및 임의로 통상의 계면활성제를 바람직하게는 성분이 용융되어 용융 혼합물이 얻어지기에 충분한 정도로 가열하면서 혼합하는 단계, 염기를 용융 혼합물에 첨가하거나 선택적으로 용융 혼합물을 염기에 첨가하는 단계, 그리고 이후 용융 혼합물을 물에 첨가하거나 선택적으로 물을 용융 혼합물에 첨가하는 단계를 포함한다.

폴리올레핀 수지 유탁액의 다른 제조 방법은 폴리올레핀 수지, 중합물, 염기 및 임의로 통상의 계면활성제를 바람직하게는 성분들이 용융되어 용융 혼합물이 얻어지기에 충분한 정도로 가열하면서 혼합하고, 이 용융 혼합물을 물에 첨가하거나 물을 용융 혼합물에 첨가하는 것을 포함한다.

바람직한 방법에서, 염기가 용융 혼합물에 첨가되고, 이어서 약 5분의 유효 시간 동안 방치된 후, 얻어진 혼합물에 물이 첨가된다. 일반적으로, 사용된 특정 재료를 기준으로 유효 시간이 경험적으로 결정된다. 유효 시간 동안 염기가 용융 혼합물 내로 혼입되게 된다. 폴리올레핀 수지의 유탁액의 제조 방법에 사용된 중합물은 바람직하게는 산가가 20 내지 740 범위이다.

본 발명의 방법 및 조성물에 사용된 폴리올레핀 수지는 바람직하게는 수평균 분자량이 약 500 내지 약 20,000 달톤, 산가가 0 내지 약 150, 용점이 약 40 °C 내지 약 250 °C이다. 폴리올레핀 수지는 결정질 폴리올레핀 수지, 개질된 폴리올레핀 수지, 천연 왁스, 합성 왁스, 또는 이들 재료의 혼합물일 수 있다. 본 발명의 전형적인 폴리올레핀 수지 재료로는 파라핀, 밀랍, 카노바(carnauba), 산화 폴리에틸렌, 산화 폴리프로필렌, 에틸렌 아크릴산 공중합체, 식물성 왁스, 동물로부터 유도된 왁스, 합성 왁스, 무기물 왁스, 캔들릴라(candelilla) 왁스, 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 왁스, 미정질 왁스, 라놀린, 목화씨 왁스, 스테아린 왁스, 저펜(Japan) 왁스, 월계수열매 왁스, 은매화 왁스, 메이스(mace) 왁스, 야자인 왁스, 경랍 왁스, 차이니스 인섹트 (Chinese insect) 왁스, 양기름 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 폴리프로필렌 왁스, 에틸렌과 아크릴산 왁스의 공중합체, 코코넛유의 수소화에 의해 얻어진 왁스, 대두유의 수소화에 의해 얻어진 왁스, 지랍 왁스, 몬탄(montan) 왁스, 갈탄 왁스, 세레신 왁스, 유타(utah) 왁스, 토탄 왁스, 전나무 왁스, 오리커리(ouricury) 왁스, 쌀유 왁스, 사탕수수 왁스, 우크후마(ucuhuba) 왁스, 코코아 버터 왁스, 셸랙(shellac) 왁스, 양모 왁스, 염화 왁스, 두릅손 왁스, 합성 밀랍, 개질 경랍 왁스, 개질 라놀린 왁스, 옥사졸린 왁스, 및 금속성 비누 왁스를 들 수 있다.

왁스 분산액은 중합 및 에스테르화 방법의 중합물을 사용하여 제조될 수 있다. 왁스 분산액의 제조 방법은 왁스를 중합물의 수용액과 혼합시키는 것을 포함한다. 통상의 계면활성제가 이 방법 중의 다른 성분에 임의로 첨가되지만, 통상의 계면활성제의 첨가가 반드시 요구되는 것은 아니다. 바람직하게는, 왁스는 왁스 분말의 형태이다.

이 방법에 사용되는 왁스 분말로는 파라핀과 밀랍, 카노바 왁스, 산화 폴리에틸렌 왁스, 산화 폴리프로필렌 왁스, 에틸렌 아크릴산 공중합체, 식물성 왁스, 동물로부터 유도된 왁스, 합성 왁스, 무기물 왁스, 캔들릴라 왁스, 피서-트롭쉬 왁스, 미정질 왁스, 라놀린 왁스, 목화씨 왁스, 스테아린 왁스, 저펜 왁스, 월계수열매 왁스, 은매화 왁스, 메이스 왁스, 야자인 왁스, 경랍 왁스, 차이니스 인섹트 왁스, 양기름 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 폴리프로필렌 왁스, 에틸렌과 아크릴산 왁스의 공중합체, 코코넛유의 수소화에 의해 얻어진 왁스, 대두유의 수소화에 의해 얻어진 왁스, 지랍 왁스, 몬탄 왁스, 갈탄 왁스, 세레신 왁스, 유타 왁스, 토탄 왁스, 전나무 왁스, 오리커리 왁스, 쌀유 왁스, 사탕수수 왁스, 우크후바 왁스, 코코아 버터 왁스, 셀랙 왁스, 양모 왁스, 염화 왁스, 두릅손 왁스, 합성 밀랍, 개질 경랍 왁스, 개질 라놀린 왁스, 옥사졸린 왁스, 및 금속성 비누 왁스, 및 이들의 조합물 및 유도체의 분말을 들 수 있다.

연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법의 생성물을 함유하는 안정한 오일 유탁액은 오일, 중합물, 및 임의로 통상의 계면활성제를 성분들을 용융시키기에 충분한 온도로 가열하여 제조될 수 있다. 염기, 이어서 물이 가열된 혼합물에 첨가되거나, 별법으로 가열된 혼합물이 염기, 이어서 물에 첨가된다. 별법으로, 오일, 중합물, 염기 및 임의로 통상의 계면활성제가 성분들을 용융시키기에 충분한 온도로 가열될 수 있다. 이어서, 용융된 성분이 물에 첨가되거나, 별법으로 물이 용융된 성분에게 첨가될 수 있다.

오일 또는 왁스가 상기 대기압 이상의 반응기에서 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법의 중합물의 수지 용융물을 공급하고, 반응기에 염기와 물을 도입하고, 왁스 또는 오일을 수지 용융물 중에 분산시키고, 추가의 물을 반응기에 도입함으로써 수성 매질 중에서 안정화될 수 있다. 수성 매질 중에서 오일 또는 왁스를 안정화하는 방법은 왁스 또는 오일을 혼합물 중에 분산시키기 전에 또는 후에 수지 용융물과 염기를 가열시킴으로써 수행될 수 있다.

염기가 본 발명의 각종의 조성물 중에 첨가되고 얻어진 조성물 중에 존재한다. 당업자에게 알려진 각종의 염기가 각종의 방법에 함께 사용되거나 각종의 조성물에 포함될 수 있으나, 본 발명의 바람직한 염기로는 암모니아, 디에틸아미노에탄올, 모르폴린, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

유사하게는, 통상의 계면활성제가 다양한 방법에 임의로 첨가되고, 본 발명의 각종의 조성물에 존재한다. 당업자에게 알려진 계면활성제는 다양한 양으로 다양한 방법 및 조성물에 사용할 수 있지만, 바람직한 통상의 계면활성제는 바람직하게는 수계 조성물 중의 고상물 총중량을 기준으로 약 10 중량% 이하의 양으로 존재하거나 사용되는 음이온계 또는 비이온계 계면활성제이다.

왁스 및 오일 유탁액 또는 분산액을 위한 모든 방법이 대기압 또는 그 이상에서 수행될 수 있고, 이들 방법의 온도가 조성물에 존재하는 특정 재료에 따라 변할 수 있는 것으로 이해된다.

계면활성제는 물과 같은 용매에 용해될 때 용액 표면의 물/공기 계면에서 우선적으로 흡수되는 표면 활성제이다. 이로 인해 용액 표면의 표면 에너지 또는 표면 장력이 감소된다. 계면활성제 분자의 표면 장력을 감소시키는 경향은 분자의 소수부와 친수부의 상반되는 친화력을 만족시키려는 시도로부터 기인한다. 이런 경향은 세제, 습윤제, 및 유화제로서의 활성에 대한 기초를 형성하는 계면활성제의 특정한 거동이다. 매우 효과적인 계면활성제를 얻기 위해서 소수성 및 친수성 잔기 간에는 주의깊은 균형이 존재한다. 액체의 표면 장력을 감소시키는데 매우 효과적인 몇가지 종의 단순한 비중합성 계면활성제가 존재하지만, 그의 구조적인 복잡성으로 인해 중합성 계면활성제를 고안하는 것이 매우 어렵다. 대부분의 계면활성제 용액은 온도가 증가함에 따라 표면 장력의 점차적인 감소를 나타낸다. 대부분의 경우에, 온도에 의한 표면 장력 감소는, 대개 온도가 증가함에 따라 나타나는 물의 표면 장력 감소로부터 얻어진다. 계면활성제를 함유하는 용액의 온도가 변화함에 따라 표면 장력의 급변을 나타내는 중합체 계면활성제는 상업적인 적용에서 매우 유용하다. 예를 들어, 이런 특성은 온도를 몇도 변화시킴으로써 바닥 청결제 및 잉크와 같은 물품의 습윤 및 탈습윤 거동을 조절하는데 사용될 수 있다. 이 시스템은 승온에서 낮은 표면 장력 기제를 습윤시키기에 충분히 낮은 표면 장력을 나타내지만 제2 도료를 수용하기 위해 냉각될 때 충분히 높은 표면 에너지를 갖는다. 이런 특성은 도장 및 인쇄에 적용시에, 특히 복수 도장을 포함하는 도장에 매우 유용하다.

우수한 계면활성제 특성을 갖는 특정 중합체가 얻어질 수 있음을 밝혀내었다. 본 발명의 중합물은 중화 수용액으로서 평가되고, 우수한 계면활성제 특성을 갖는 것으로 나타났다. 바람직한 중화제로는 상기한 바와 같이 당업계에 공지된 염기를

들 수 있다. 예를 들어, 계면활성제는 작은 온도범위에 걸쳐서 크게 변화는 표면 장력의 급변을 나타낸다. 중요하게는, 이 표면 장력의 변화는 20 내지 70 °C 범위의 온화한 온도에서 나타나서, 중합물은 폴리에틸렌 필름, 일반적으로 플라스틱, 및 호일과 같은 낮은 표면 장력의 기재를 프린트하거나 도장하는데 유용하게 된다.

중합체 계면활성제는 중합체 계면활성제 중에 라디칼에 의해 혼입되는 1종 이상의 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체를 포함한다. 이는 또한 혼입된 R 알킬기 (R은 본 발명의 방법에 사용된 알칸올과 동일한 특성을 갖는다)를 갖는 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 1종 이상의 에스테르를 포함한다. 즉, R기는 탄소수 11 이상의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 잔기이다. 중합체 계면활성제의 R기는 바람직하게는 탄소수가 12 내지 50, 보다 바람직하게는 12 내지 36, 보다 더 바람직하게는 12 내지 22이다. 가장 바람직하게는, R기는 탄소수가 14이다.

바람직한 중합체 계면활성제는 또한 중합체 계면활성제로 혼입된 1종 이상의 비닐 방향족 단량체, 바람직하게는 스티렌 또는 α -메틸스티렌을 포함한다. 다른 바람직한 단량체로는 단독의 또는 비닐 방향족 단량체와 함께 사용되는 비닐 비방향족 단량체 (이에 제한되지는 않으나 아크릴레이트를 들 수 있다)를 들 수 있다. 보다 바람직한 중합체 계면활성제에서 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체는 아크릴산이고, 가장 바람직한 중합체 계면활성제에서 스티렌과 α -메틸스티렌 모두가 중합체 계면활성제로 혼입된다.

중합체 계면활성제의 몰 임계 미셀 농도는 바람직하게는 1.0×10^{-2} 몰/l, 보다 바람직하게는 8.2×10^{-3} 몰/l, 가장 바람직하게는 1.0×10^{-3} 몰/l이다. 보다 바람직한 계면활성제에서 계면활성제 분자당 표면적은 36\AA^2 미만이고, 보다 바람직하게는 20\AA^2 미만이다. 다른 바람직한 중합체 계면활성제로는 계면활성제의 2%(w/w) 중화 수용액의 표면 장력이 30 °C에서 45 mN/m 미만인 것을 들 수 있다. 바람직한 계면활성제 용액은 또한 온도가 30 °C에서 50 °C로 상승됨에 따라 표면 장력이 약 5 mN/m 이상 감소된다. 다른 바람직한 2% 중화 계면활성제 수용액은 또한 온도가 30 °C에서 50 °C로 상승됨에 따라 표면 장력이 약 10 mN/m 이상 감소된다.

도 8 내지 11은 본 발명에 따른 전형적인 수지의 현저한 계면활성제 특성을 설명한다. 도 8은 통상의 수지 6 및 FC 120 (우수한 계면활성 특성을 갖는 플루오로계면활성제)와 비교하여, 테트라데실기를 함유하는 본 발명의 전형적인 수지 39 및 40의 현저히 낮은 표면 장력을 농도의 함수로써 예시한다. 한편, 도 9는 본 발명의 전형적인 수지 2, 3 및 43의 2% 수용액, 통상의 수지 4-6 및 16, 물, 및 소듐 라우릴 술페이트 (당업자에게 공지된 계면활성제)에 대한 표면 장력을 온도의 함수로써 설명한다. 본 발명의 전형적인 수지 2 및 43 각각은 헥사데실기를 함유하고, 본 발명의 전형적인 수지 3은 도코실기를 함유한다. 도 9에 예시된 바와 같이, 온도가 30 °C에서 50 °C로 증가됨에 따라 본 발명의 전형적인 수지 2, 3, 및 43의 각 표면 장력은 상당히 떨어지는 한편, 통상의 수지 및 소듐 라우릴 술페이트의 표면 장력은 온도가 증가함에 따라 거의 변하지 않는다. 물의 표면 장력을 나타내지 않은 도 9의 확대도인 도 10에는 본 발명의 전형적인 수지의 표면 장력 변화가 보다 더 극적으로 예시된다. 온도 변화에 따라 물의 표면 장력이 변하기 때문에, 물의 표면 장력은 계면활성제를 함유하는 수용액의 표면 장력에 영향을 미치는 중요한 요소이다. 즉, 도 11에 본 발명의 전형적인 수지와 통상의 수지의 표면압과 소듐 라우릴 술페이트의 표면압을 온도의 함수로써 겹쳐서 이어 그렸다. 표면압은 일정 온도의 물의 표면 장력에서 동일 온도의 계면활성제 용액의 표면 장력을 뺀 값과 동일하다. 즉, 도 11에는 물의 표면 장력을 간섭하지 않으면서 표면 장력을 더 낮추는 능력을 기초로 하여 다양한 재료들을 비교하였다. 본 발명의 전형적인 수지, 특히 전형적인 수지 3의 표면압에서 관찰되는 양의 기울기는, 본 발명의 중합체 계면활성제 수용액의 표면 장력이 물의 표면 장력 감소보다 더 빠른 속도로 감소되었음을 설명한다. 이 특성에 의해, 본 발명의 중합체 계면활성제가 상기한 바와 같은 광범위한 적용 분야에서 사용된다.

본 발명은 하기의 비제한적 실시예에서 더 설명된다.

실시예

본 발명의 전형적인 수지와 통상의 수지의 제조

상기한 본 발명에 의해 만들어진 전형적인 수지를 하기의 여러 실시예에 기재한다. 이 실시예에 기재된 재료 및 생성물은 다수의 표준 기술에 의해 특징지워진다. 각 중합체의 분자량은 용리액으로서 테트라히드로푸란 ("THF")과 폴리(스티렌) 표준물을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피 ("GPC")에 의해 결정하였다. 사용된 폴리(스티렌) 표준물은 현재 영국 처치 스트리트톤 소재의 폴리머 레보레토리즈 리미티드 (Polymer Laboratories Limited)로부터 시판되고, 또한 2,250,000; 1,030,000; 570,000; 156,000; 66,000; 28,500; 9,200; 3,250; 및 1,250의 수평균 분자량으로서 특징지워진다. 산가는 표준화된 염기로 적정하여 결정되었고, 중합체 1g을 중화시키는데 필요한 수산화칼륨의 mg 수로서 정의된다. 점도는 미국 메사추세츠주 스토우톤 소재의 브루크필드 엔지니어링 레보레토리즈 (Brookfield Engineering Laboratories)로부터 시판되는, 적당한 속도에서 적당한 LV 축을 갖는 브루크필드 점도계를 사용하여 측정하였다.

본 발명의 전형적인 수치 1

본 발명의 전형적인 수치 1은 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 1에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 254 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 1,800 달톤이고 산가는 237이었다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 95.2%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 1]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	16.20	16.70	17.7
아크릴산	35.50	36.60	35.4
α-메틸스티렌	35.30	36.39	33.7
1-헥사데칸올 헥사데실 아크릴레이트	10.00	10.31	13.2
디-t-부틸 퍼옥시드	3.00	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 2

본 발명의 전형적인 수치 2는 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 2에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 254 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 1,800 달톤이고 산가는 155이었다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 84.6%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 2]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	19.09	19.68	23.1
아크릴산	21.32	21.98	20.0
α-메틸스티렌	41.59	42.88	36.6
1-헥사데칸올 헥사데실 아크릴레이트	15.00	15.46	20.3
디-t-부틸 퍼옥시드	3.00	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 3

본 발명의 전형적인 수치 3은 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 3에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 254 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 2,100 달톤이고 산가는 233이었다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 95.1%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 3]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	15.56	16.04	17.5
아크릴산	34.07	35.12	30.1
α-메틸스티렌	33.87	34.92	34.8
1-도코산올 도코실 아크릴레이 트	13.50	13.92	17.6
디-t-부틸 퍼옥시드	3.00	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 4

본 발명의 전형적인 수치 4는 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수지 조성을 하기 표 4에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 210 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 6,300 달톤이고 산가는 159이었다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 57.2%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 4]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	32.38	32.99	35.9
아크릴산	21.05	21.45	20.9
α-메틸스티렌	38.10	38.82	38.6
1-도코산올 도코실 아크릴레이 트	6.62	6.74	4.6
디-t-부틸 퍼옥시드	1.85	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 5

본 발명의 전형적인 수치 5는 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수지 조성을 하기 표 5에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 216 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 9,100 달톤이고 산가는 221이었다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 95.5%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 5]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	25.78	25.91	26.7
아크릴산	33.39	33.56	30.7
α-메틸스티렌	30.33	30.48	29.7
1-헥사데칸올 헥사데실 아크릴 레이트	10.00	10.10	12.9
디-t-부틸 퍼옥시드	0.50	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 6

본 발명의 전형적인 수치 6은 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 6에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 230 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 6,000 달톤이고 산가는 223이었다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 93.0%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 6]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	25.78	25.91	26.8
아크릴산	33.39	33.56	31.4
α-메틸스티렌	30.33	30.48	28.6
1-헥사데칸올 헥사데실 아크릴레이트	10.00	10.10	13.2
디-t-부틸 퍼옥시드	0.50	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 7

본 발명의 전형적인 수치 7은 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 7에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 244 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 4,300 달톤이고 산가는 223이었다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 95.5%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 7]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	25.78	25.91	26.5
아크릴산	33.39	33.56	31.4
α-메틸스티렌	30.33	30.48	29.1
1-헥사데칸올 헥사데실 아크릴레이트	10.00	10.10	13.0
디-t-부틸 퍼옥시드	0.50	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 8

본 발명의 전형적인 수지 8은 용매를 첨가하면서 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수지 조성을 하기 표 8에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 216 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 13,700 달톤이고 산가는 208이었다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 99.4%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 8]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	14.27	15.46	15.4
아크릴산	33.57	36.36	29.0
α -메틸스티렌	16.79	18.18	17.6
1-도코산올 도코실 아크릴레이트	27.70	30.00	38.2
크실렌	7.50	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	0.18	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수지 9

본 발명의 전형적인 수지 9는 용매를 첨가하면서 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수지 조성을 하기 표 9에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 211 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 6,800 달톤이고 산가는 223이었다. 중합물 및 방법의 분석은 1-헥사데칸올 약 96.3% 및 1-옥타데칸올 약 97.9%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 9]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	15.61	17.60	17.7
아크릴산	28.50	32.14	31.7
α -메틸스티렌	34.69	39.12	36.5
1-헥사데칸올 헥사데실 아크릴레이트	2.74	3.09	3.9
1-옥타데칸올 옥타데실 아크릴레이트	7.13	8.04	10.2
크실렌	10.0	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	1.32	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수지 10

본 발명의 전형적인 수지 10은 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수지 조성을 하기 표 10에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 232 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 7,000 달톤이고 산가는 188이었다. 중합물 및 방법의 분석은 1-테트라데칸올 약 93.1% 및 1-도코산올 약 95.2%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 10]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	19.40	21.02	20.8
아크릴산	29.32	31.76	27.4
α-메틸스티렌	22.82	24.72	23.4
1-테트라데칸올 테트라데실 아 크릴레이트	8.23	8.92	11.6
1-도코산올 도코실 아크릴레이 트	12.54	13.58	16.8
크실렌	7.50	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	0.19	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수지 11

본 발명의 전형적인 수지 11은 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수지 조성을 하기 표 11에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 12분의 반응기 체류 시간 및 약 254 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 2,100 달톤이고 산가는 248이었다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 97.0%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 11]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	16.20	16.70	17.5
아크릴산	35.50	36.60	35.0
α-메틸스티렌	35.30	36.39	34.3
1-헥사데칸올 헥사데실 아크릴 레이트	10.0	10.31	13.2
디-t-부틸 퍼옥시드	3.0	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수지 12

본 발명의 전형적인 수지 12는 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수지 조성을 하기 표 12에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 207 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 7,500 달톤이고 산가는 167이었다. 중합물 및 방법의 분석은 1-테트라데칸올 약 96.1% 및 1-도코산올 약 98.9%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 12]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
-------	--------------------	--------------------------------------	------------------

아크릴산	22.20	24.74	22.6
메틸 메타크릴레이트	34.32	38.24	37.4
부틸 아크릴레이트	20.60	22.95	22.5
1-테트라데칸올 테트라데실 아크릴레이트	5.06	5.64	7.2
1-도코산올 도코실 아크릴레이트	7.57	8.43	10.3
크실렌	10.00	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	0.25	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 13

본 발명의 전형적인 수치 13은 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 13에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 215 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 11,480 달톤이고 산가는 226이었다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 96.9%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 13]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	20.63	22.35	22.6
아크릴산	33.56	36.36	31.3
α-메틸스티렌	24.26	26.29	26.0
1-테트라데칸올 테트라데실 아크릴레이트	13.84	15.00	20.1
크실렌	7.50	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	0.21	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 14

본 발명의 전형적인 수치 14는 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 14에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 214 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 13,000 달톤이고 산가는 236이었다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 99.4%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 14]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	20.63	22.35	22.3
아크릴산	33.56	36.36	33.2
α-메틸스티렌	24.26	26.29	26.4
1-도코산올 도코실 아크릴레이트	13.84	15.00	18.1
크실렌	7.50	----	----

디-t-부틸 퍼옥시드	0.21	----	----
^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.			

본 발명의 전형적인 수치 15

본 발명의 전형적인 수치 15는 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 15에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 254 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 1,800 달톤이고 산가는 223이었다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 95.6%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 15]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	18.39	18.98	20.2
아크릴산	31.14	32.13	31.4
α -메틸스티렌	40.86	42.15	38.8
1-데칸올 데실 아크릴레이트	6.51	6.72	9.6
디-t-부틸 퍼옥시드	3.10	----	----
^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.			

본 발명의 전형적인 수치 16

본 발명의 전형적인 수치 16은 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 16에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 254 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 2,000 달톤이고 산가는 219였다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 97.6%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 16]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	18.03	18.60	19.6
아크릴산	31.15	32.14	31.1
α -메틸스티렌	40.07	41.34	38.3
1-도데칸올 도데실 아크릴레이트	7.68	7.92	11.0
디-t-부틸 퍼옥시드	3.07	----	----
^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.			

본 발명의 전형적인 수치 17

본 발명의 전형적인 수지 17은 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수지 조성을 하기 표 17에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 254 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 1,900 달톤이고 산가는 223이었다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 97.9%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 17]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	17.68	18.23	19.1
아크릴산	31.16	32.14	30.9
α -메틸스티렌	39.29	40.52	37.7
1-테트라데칸올 테트라데실 아크릴레이트	8.83	9.11	12.3
디-t-부틸 퍼옥시드	3.03	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수지 18

본 발명의 전형적인 수지 18은 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수지 조성을 하기 표 18에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 254 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 1,900 달톤이고 산가는 221이었다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 98.0%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 18]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	17.33	17.87	18.9
아크릴산	31.18	32.14	31.2
α -메틸스티렌	38.50	39.69	36.2
1-헥사데칸올 헥사데실 아크릴레이트	9.99	10.30	13.7
디-t-부틸 퍼옥시드	3.00	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수지 19

본 발명의 전형적인 수지 19는 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수지 조성을 하기 표 19에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 254 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 2,000 달톤이고 산가는 221이었다. 중합물 및 방법의 분석은 1-헥사데칸올 약 98.4% 및 1-옥타데칸올 약 94.2%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 19]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	17.22	17.75	18.4
아크릴산	31.18	32.14	31.5
α-메틸스티렌	38.27	39.45	36.5
1-헥사데칸올 헥사데실 아크릴 레이트	6.99	7.21	9.4
1-옥타데칸올 옥타데실 아크릴 레이트	3.34	3.44	4.2
디-t-부틸 퍼옥시드	2.99	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 20

본 발명의 전형적인 수치 20은 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수지 조성을 하기 표 20에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 254 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 1,900 달톤이고 산가는 220이었다. 중합물 및 방법의 분석은 1-헥사데칸올 약 98.7% 및 1-옥타데칸올 약 97.5%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 20]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	17.08	17.61	18.0
아크릴산	31.18	32.14	32.3
α-메틸스티렌	37.95	39.12	35.7
1-헥사데칸올 헥사데실 아크릴 레이트	3.00	3.09	4.0
1-옥타데칸올 옥타데실 아크릴 레이트	7.80	8.04	10.0
디-t-부틸 퍼옥시드	2.98	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 21

본 발명의 전형적인 수치 21은 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수지 조성을 하기 표 21에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 254 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 2,000 달톤이고 산가는 222였다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 97.3%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 21]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	16.98	17.50	18.9
아크릴산	31.19	32.14	29.1

α-메틸스티렌	37.72	38.87	36.7
1-옥타데칸올 옥타데실 아크릴레이트	11.15	11.49	15.3
디-t-부틸 퍼옥시드	2.97	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 22

본 발명의 전형적인 수치 22는 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 22에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 254 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 2,100 달톤이고 산가는 211이었다.

[표 22]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a
스티렌	15.45	15.92
아크릴산	29.65	30.55
α-메틸스티렌	34.34	25.39
1-도코산올 도코실 아크릴레이트	12.80	13.19
크실렌	5.00	----
디-t-부틸 퍼옥시드	2.76	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 23

본 발명의 전형적인 수치 23은 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 23에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 254 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 1,800 달톤이고 산가는 224였다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 96.2%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 23]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수치 조성 (% w/w)
스티렌	18.03	18.60	19.8
아크릴산	31.15	32.14	31.4
α-메틸스티렌	40.07	41.34	37.9
이소도데칸올 이소도데실 아크릴레이트	7.68	7.92	11.0
디-t-부틸 퍼옥시드	3.07	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 24

본 발명의 전형적인 수치 24는 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 24에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 254 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 1,900 달톤이고 산가는 222였다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 97.8%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 24]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	17.33	17.87	18.3
아크릴산	31.18	32.14	35.3
α-메틸스티렌	38.50	39.69	30.2
이소헥사데칸올 이소헥사데실 아크릴레이트	9.99	10.30	16.2
디-t-부틸 퍼옥시드	3.00	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 25

본 발명의 전형적인 수치 25는 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 25에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 254 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 1,900 달톤이고 산가는 222였다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 99.3%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 25]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	16.88	17.39	18.3
아크릴산	31.19	32.14	31.1
α-메틸스티렌	37.50	38.64	35.3
이소에이코산올 이소에이코실 아크릴레이트	11.47	11.82	15.3
디-t-부틸 퍼옥시드	2.96	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 26

본 발명의 전형적인 수치 26은 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 26에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 254 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 2,400 달톤이고 산가는 208이었다.

[표 26]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a
스티렌	13.79	14.17
아크릴산	31.28	32.14
α-메틸스티렌	30.57	31.41
이소헥사트리아코탄올 이소헥사트리아코실 아크릴레이트	21.68	22.28
디-t-부틸 퍼옥시드	2.68	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 27

본 발명의 전형적인 수치 27은 물을 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 27에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 212 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 6,100 달톤이고 산가는 235였다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 71.2%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 27]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	16.82	18.98	19.9
아크릴산	28.48	32.13	31.8
α-메틸스티렌	37.37	42.16	41.1
1-데칸올 데실 아크릴레이트	5.96	6.72	7.2
크실렌	10.00	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	1.46	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 28

본 발명의 전형적인 수치 28은 물을 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 28에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 211 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 6,200 달톤이고 산가는 229였다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 88.1%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 28]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	16.49	18.60	19.4

아크릴산	28.49	32.14	31.1
α-메틸스티렌	36.64	41.34	39.4
1-도데칸올 도데실 아크릴레이트	7.02	7.92	10.1
크실렌	10.00	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	1.36	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 29

본 발명의 전형적인 수치 29는 물을 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 29에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 212 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 6,400 달톤이고 산가는 227이었다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 93.3%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 29]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	16.16	18.23	18.8
아크릴산	28.49	32.14	30.4
α-메틸스티렌	35.92	40.52	39.0
1-테트라데칸올 테트라데실 아크릴레이트	8.08	9.11	11.8
크실렌	10.00	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	1.35	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 30

본 발명의 전형적인 수치 30은 물을 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 30에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 212 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 6,400 달톤이고 산가는 223이었다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 96.6%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 30]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	15.84	17.86	18.4
아크릴산	28.50	32.14	30.3
α-메틸스티렌	35.20	39.70	37.8
1-헥사데칸올 헥사데실 아크릴레이트	9.13	10.30	13.5
크실렌	10.00	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	1.34	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수지 31

본 발명의 전형적인 수지 31은 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수지 조성을 하기 표 31에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 212 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 6,500 달톤이고 산가는 224였다. 중합물 및 방법의 분석은 1-헥사데칸올 약 96.4% 및 1-옥타데칸올 약 96.6%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 31]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	15.74	17.75	18.2
아크릴산	28.50	32.14	31.0
α-메틸스티렌	34.98	39.45	37.1
1-헥사데칸올 헥사데실 아크릴레이트	6.39	7.21	9.4
1-옥타데칸올 옥타데실 아크릴레이트	3.06	3.45	4.4
크실렌	10.00	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	1.33	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수지 32

본 발명의 전형적인 수지 32는 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수지 조성을 하기 표 31에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 211 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 6,800 달톤이고 산가는 223이었다. 중합물 및 방법의 분석은 1-헥사데칸올 약 96.3% 및 1-옥타데칸올 약 97.9%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 32]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	15.61	17.60	17.7
아크릴산	28.50	32.14	31.7
α-메틸스티렌	34.69	39.12	36.5
1-헥사데칸올 헥사데실 아크릴레이트	2.74	3.09	3.9
1-옥타데칸올 옥타데실 아크릴레이트	7.13	8.04	10.2
크실렌	10.00	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	1.32	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수지 33

본 발명의 전형적인 수지 33은 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수지 조성을 하기 표 33에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 212 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 6,700 달톤이고 산가는 224였다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 97.8%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 33]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	15.51	17.49	18.0
아크릴산	28.50	32.14	30.1
α -메틸스티렌	34.37	38.87	37.0
1-옥타데칸올 옥타데실 아크릴레이트	10.19	11.49	14.9
크실렌	10.00	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	1.32	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수지 34

본 발명의 전형적인 수지 34는 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수지 조성을 하기 표 34에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 211 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 6,600 달톤이고 산가는 218이었다.

[표 34]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a
스티렌	14.04	16.76
아크릴산	26.93	32.14
α -메틸스티렌	31.19	37.22
1-도코산올 도코실 아크릴레이트	11.63	13.88
크실렌	15.00	----
디-t-부틸 퍼옥시드	1.22	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수지 35

본 발명의 전형적인 수지 35는 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수지 조성을 하기 표 35에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 212 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 6,200 달톤이고 산가는 236이었다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 77.4%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 35]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	16.49	18.60	19.5
아크릴산	28.49	32.14	31.3
α-메틸스티렌	36.64	41.34	40.3
이소도데칸올 이소도데실 아크릴레이트	7.02	7.92	8.9
크실렌	10.00	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	1.36	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수지 36

본 발명의 전형적인 수지 36은 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수지 조성을 하기 표 36에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 211 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 6,300 달톤이고 산가는 225였다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 94.8%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 36]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	15.84	17.86	18.5
아크릴산	28.50	32.14	30.4
α-메틸스티렌	35.20	39.70	37.9
이소헥사데칸올 이소헥사데실 아크릴레이트	9.13	10.30	13.2
크실렌	10.00	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	1.34	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수지 37

본 발명의 전형적인 수지 37은 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수지 조성을 하기 표 37에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 211 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 6,500 달톤이고 산가는 225였다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 97.2%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 37]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	15.42	17.39	17.9
아크릴산	28.50	32.14	30.3

α-메틸스티렌	34.27	39.65	36.8
이소에이코산올 이소에이코실 아크릴레이트	10.48	11.82	15.0
크실렌	10.00	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	1.32	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

전형적인 수치 38

본 발명의 전형적인 수치 38은 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 38에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 212 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 7,700 달톤이고 산가는 212였다.

[표 38]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a
스티렌	12.58	14.17
아크릴산	28.54	32.14
α-메틸스티렌	27.95	31.48
이소헥사트리아콘탄올 이소헥사트리아코실 아크릴레이트	19.73	22.22
크실렌	10.00	----
디-t-부틸 퍼옥시드	1.19	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 39

본 발명의 전형적인 수치 39는 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 39에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 215 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 6,600 달톤이고 산가는 149였다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 71.3%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 39]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	19.05	22.56	25.9
아크릴산	15.62	18.49	19.9
α-메틸스티렌	42.32	50.11	42.7
1-테트라데칸올 테트라데실 아크릴레이트	7.47	8.84	11.5
크실렌	15.00	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	0.54	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 40

본 발명의 전형적인 수치 40은 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 40에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 215 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 3,800 달톤이고 산가는 150이었다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 66.7%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 40]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	18.69	22.55	26.0
아크릴산	15.33	18.50	20.3
α -메틸스티렌	41.53	50.11	43.9
1-테트라데칸올 테트라데실 아크릴레이트	7.33	8.84	9.8
크실렌	15.00	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	2.13	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 41

본 발명의 전형적인 수치 41은 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 41에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 215 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 7,200 달톤이고 산가는 205였다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 87.3%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 41]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	16.42	19.45	16.8
아크릴산	24.05	28.49	28.8
α -메틸스티렌	36.49	43.22	42.1
1-테트라데칸올 테트라데실 아크릴레이트	7.46	8.84	12.3
크실렌	15.00	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	0.57	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 42

본 발명의 전형적인 수지 42는 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수지 조성을 하기 표 42에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 212 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 18,200 달톤이고 산가는 187이었다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 84.4%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

본 발명의 전형적인 수지 43

본 발명의 전형적인 수지 43은 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수지 조성을 하기 표 43에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 254 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 1,900 달톤이고 산가는 212였다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 95.4%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 43]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	15.81	16.30	17.4
아크릴산	31.73	32.71	32.5
α-메틸스티렌	34.46	35.53	30.0
1-헥사데칸올 헥사데실 아크릴레이트	15.00	15.46	20.1
디-t-부틸 퍼옥시드	3.00	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수지 44

본 발명의 전형적인 수지 44는 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수지 조성을 하기 표 44에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 216 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 5,100 달톤이고 산가는 169였다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 84.1%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

본 발명의 전형적인 수지 45

본 발명의 전형적인 수지 45는 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수지 조성을 하기 표 45에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 207 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 8,000 달톤이고 산가는 167이었다. 중합물 및 방법의 분석은 1-테트라데칸올 약 93.1% 및 1-도코산올 약 90.9%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 45]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
아크릴산	22.20	24.74	22.9
메틸 메타크릴레이트	34.32	38.24	37.9
부틸 아크릴레이트	20.59	22.94	22.7
1-테트라데칸올 테트라데실 아크릴레이트	5.06	5.64	7.0
1-도코산올 도코실 아크릴레이트	7.57	8.44	9.6

크실렌	10.00	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	0.25	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 46

본 발명의 전형적인 수치 46은 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 46에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 216 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 11,300 달톤이고 산가는 192였다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 95.3%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 46]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수치 조성 (% w/w)
스티렌	14.27	15.46	15.7
아크릴산	33.57	36.36	26.0
α-메틸스티렌	16.79	18.18	17.9
1-테트라데칸올 테트라데실 아크릴레이트	27.70	30.00	40.4
크실렌	7.50	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	0.18	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 47

본 발명의 전형적인 수치 47은 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 47에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 216 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 7,400 달톤이고 산가는 144였다.

[표 47]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a
스티렌	17.84	21.11
아크릴산	15.63	18.50
α-메틸스티렌	39.64	46.92
1-도코산올 도코실 아크릴레이트	11.38	13.47
크실렌	15.00	----
디-t-부틸 퍼옥시드	0.52	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 48

본 발명의 전형적인 수치 48은 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 48에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 216 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 3,700 달톤이고 산가는 145였다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 67.6%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 48]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	17.52	21.12	24.3
아크릴산	15.35	18.50	19.8
α -메틸스티렌	38.91	46.90	41.8
1-도코산올 도코실 아크릴레이트	11.18	13.48	14.1
크실렌	15.00	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	2.04	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 49

본 발명의 전형적인 수치 49는 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 49에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 216 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 4,200 달톤이고 산가는 198이었다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 88.6%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

본 발명의 전형적인 수치 50

본 발명의 전형적인 수치 50은 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 50에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 216 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 7,800 달톤이고 산가는 202였다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 91.6%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 50]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	15.21	18.01	18.7
아크릴산	24.06	28.49	27.1
α -메틸스티렌	33.81	40.03	37.0
1-도코산올 도코실 아크릴레이트	11.38	13.47	17.2
크실렌	15.00	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	0.55	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 51

본 발명의 전형적인 수치 51은 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 51에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 216 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 4,400 달톤이고 산가는 201이었다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 94.0%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 51]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	14.92	18.01	18.8
아크릴산	23.60	28.49	27.1
α -메틸스티렌	33.16	40.03	37.5
1-도코산올 도코실 아크릴레이트	11.16	13.47	16.6
크실렌	15.00	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	2.15	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 52

본 발명의 전형적인 수치 52는 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 52에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 216 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 5,000 달톤이고 산가는 178이었다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 87.2%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 52]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	16.96	20.27	21.6
아크릴산	19.65	23.49	23.5
α -메틸스티렌	37.70	45.07	40.8
1-옥타데칸올 옥타데실 아크릴레이트	9.34	11.17	14.1
크실렌	15.00	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	1.35	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수치 53

본 발명의 전형적인 수치 53은 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수치 조성을 하기 표 53에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 255 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 1,200 달톤이고 산가는 201이었다. 중합물 및 방법의 분석은 알칸올 약 97.6%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 53]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	45.59	46.52	49.5
메타크릴산	42.41	43.28	36.4
1-헥사데칸올 헥사데실 아크릴레이트	10.00	10.20	14.1
디-t-부틸 퍼옥시드	2.00	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

본 발명의 전형적인 수지 54

본 발명의 전형적인 수지 54는 불포화 C18 알칸올을 사용하여 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분, 반응기 주입량 및 수지 조성을 하기 표 54에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 254 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 4,200 달톤이고 산가는 242였다. 중합물 및 방법의 분석은 불포화 알칸올 약 94.0%가 중합체 내로 혼입되었음을 가리켰다.

[표 54]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	14.32	14.76	15.2
아크릴산	36.49	37.62	38.4
α -메틸스티렌	31.19	32.15	30.9
올레일 알코올 올레일 아크릴레이트	15.00	15.46	15.5
디-t-부틸 퍼옥시드	3.00	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

통상의 수지 1

일련의 통상의 수지를 또한 제조하였다. 이런 통상의 수지를 본 발명의 전형적인 수지와 유사한 방법으로 제조하였으나, 본 발명의 R-OH 알칸올 (R은 탄소수 11 초과인 직쇄 또는 분지쇄 알킬 잔기임)의 부재하에 제조하였다. 이어서, 이런 통상의 수지를 수회 적용하여 본 발명의 전형적인 수지와 비교하였다.

통상의 수지 1은 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분 및 반응기 주입량을 하기 표 55에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 12분의 반응기 체류 시간 및 약 228 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 9,000 달톤이고 산가는 220이었다.

[표 55]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)
스티렌	27.35
아크릴산	28.19

α-메틸스티렌	30.49
디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르	13.79
디-t-부틸 퍼옥시드	0.18

통상의 수치 2

통상의 수치 2는 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분 및 반응기 주입량을 하기 표 56에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 12분의 반응기 체류 시간 및 약 240 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 6,500 달톤이고 산가는 201이었다.

[표 56]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)
스티렌	42.39
아크릴산	31.00
α-메틸스티렌	18.50
디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르	7.94
디-t-부틸 퍼옥시드	0.16

통상의 수치 3

통상의 수치 3은 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분 및 반응기 주입량을 하기 표 57에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 12분의 반응기 체류 시간 및 약 250 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 4,700 달톤이고 산가는 219였다.

[표 57]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)
스티렌	40.56
아크릴산	33.25
α-메틸스티렌	18.16
디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르	7.87
디-t-부틸 퍼옥시드	0.16

통상의 수치 4

통상의 수치 4는 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분 및 반응기 주입량을 하기 표 58에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 12분의 반응기 체류 시간 및 약 278 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 1,800 달톤이고 산가는 244였다.

[표 58]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)
스티렌	32.28
아크릴산	33.78
α -메틸스티렌	33.94

통상의 수지 5

통상의 수지 5는 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분 및 반응기 주입량을 하기 표 59에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 12분의 반응기 체류 시간 및 약 254 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 1,800 달톤이고 산가는 244였다.

[표 59]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)
스티렌	20.67
아크릴산	31.04
α -메틸스티렌	45.29
디-t-퍼옥시드	3.00

통상의 수지 6

통상의 수지 6은 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분 및 반응기 주입량을 하기 표 60에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 12분의 반응기 체류 시간 및 약 254 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 1,800 달톤이고 산가는 243이었다.

[표 60]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)
스티렌	17.82
아크릴산	32.33
α -메틸스티렌	39.57
2-에틸헥실 아크릴레이트	7.27
디-t-퍼옥시드	3.00

통상의 수지 7

통상의 수지 7은 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분 및 반응기 주입량을 하기 표 61에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 216 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 11,300 달톤이고 산가는 250이었다. 분석은 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 68.9%가 중합물에 혼입되었음을 가리켰다.

[표 61]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	23.00	24.93	25.9
아크릴산	33.56	36.37	33.9
α-메틸스티렌	27.05	29.32	29.7
디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르			
디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아크릴레이트	8.66	9.39	10.5
크실렌	7.50	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	0.22	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

통상의 수지 8

통상의 수지 8은 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분 및 반응기 주입량을 하기 표 62에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 216 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 11,100 달톤이고 산가는 254였다. 중합물 및 방법의 분석은 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 67%가 중합물에 혼입되었음을 가리켰다.

[표 62]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	24.37	26.41	27.3
아크릴산	33.56	36.36	34.9
α-메틸스티렌	28.67	31.07	31.2
디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르			
디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아크릴레이트	5.69	6.17	6.6
크실렌	7.50	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	0.21	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

통상의 수지 9

통상의 수지 9는 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분 및 반응기 주입량을 하기 표 63에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 90분의 반응기 체류 시간 및 약 160 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 8,200 달톤이고 산가는 162였다.

[표 63]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)
스티렌	23.35
아크릴산	15.51
α -메틸스티렌	23.19
디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르	36.03
디-t-부틸 퍼옥시드	1.92

통상의 수지 10

통상의 수지 10은 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분 및 반응기 주입량을 하기 표 64에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 12분의 반응기 체류 시간 및 약 209 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 16,200 달톤이고 산가는 212였다.

[표 64]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)
스티렌	36.56
아크릴산	29.00
α -메틸스티렌	26.70
디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르	3.20
부틸 아크릴레이트	4.40
디-t-부틸 퍼옥시드	0.14

통상의 수지 11

통상의 수지 11은 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분 및 반응기 주입량을 하기 표 65에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 90분의 반응기 체류 시간 및 약 161 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 9,400 달톤이고 산가는 200이었다.

[표 65]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)
스티렌	17.80
아크릴산	18.52
α -메틸스티렌	22.82
디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르	39.07
디-t-부틸 퍼옥시드	1.79

통상의 수지 12

통상의 수지 12는 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분 및 반응기 주입량을 하기 표 66에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 254 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 1,600 달톤이고 산가는 224였다.

[표 66]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	19.57	22.49	25.3
아크릴산	23.95	27.53	31.9
α -메틸스티렌	43.48	49.98	42.8
크실렌	10.00	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	3.00	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

통상의 수지 13

통상의 수지 13은 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분 및 반응기 주입량을 하기 표 67에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 254 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 1,600 달톤이고 산가는 221이었다.

[표 67]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	17.03	19.57	21.0
아크릴산	25.30	29.08	31.7
α -메틸스티렌	37.85	43.51	38.7
2-에틸헥실 아크릴레이트	6.82	7.84	8.6
크실렌	10.00	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	3.00	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

통상의 수지 14

통상의 수지 14는 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분 및 반응기 주입량을 하기 표 68에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 211 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 6,300 달톤이고 산가는 220이었다.

[표 68]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
-------	-----------------	-----------------------------------	---------------

스티렌	19.93	22.49	23.8
아크릴산	44.28	49.98	46.5
α-메틸스티렌	24.39	27.53	29.8
크실렌	10.00	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	1.40	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

통상의 수지 15

통상의 수지 15는 용매를 첨가하면서 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분 및 반응기 주입량을 하기 표 69에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 15분의 반응기 체류 시간 및 약 211 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 6,500 달톤이고 산가는 217이었다.

[표 69]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)	표준화된 반응기 주입량 (% w/w) ^a	수지 조성 (% w/w)
스티렌	17.35	19.58	20.2
아크릴산	38.54	43.50	30.3
α-메틸스티렌	25.76	29.07	41.3
2-에틸헥실 아크릴레이트	6.95	7.84	8.2
크실렌	10.00	----	----
디-t-부틸 퍼옥시드	1.40	----	----

^a 표준화된 반응기 주입량은, 개시제 및 용매가 주입물 중에 존재하지 않는다는 가정하에 계산하였다.

통상의 수지 16

통상의 수지 16은 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 의해 제조하였다. 사용된 반응 성분 및 반응기 주입량을 하기 표 70에 요약한다. 중합 반응 조건은 약 12분의 반응기 체류 시간 및 약 204 °C의 반응 온도를 포함하였다. 얻어진 수지의 분자량 (M_w)은 약 8,500 달톤이고 산가는 205였다.

[표 70]

반응 성분	반응기 주입량 (% w/w)
스티렌	28.83
아크릴산	27.56
α-메틸스티렌	34.03
디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르	8.40
디-t-부틸 퍼옥시드	1.18

수지 단편의 제조

"수지 단편" 또는 "수지 용액"이라는 용어는 수지, 물 및 염기의 수성 혼합물을 의미한다. 여기에 전형적인 수지 단편을 기재하고자 한다. 산 관능성 아크릴계 또는 스티렌/아크릴계 수지의 수성 단편을 수지, 물과 염기를 혼합하여 제조할 수 있다. 수지가 완전히 방산될 때까지 혼합물을 약 25°C 내지 약 90°C에서 교반한다. 산 관능성 수지가 최종 수지 단편을 약 5 내지 약 70 중량% 포함한다. 충분한 양의 염기를 첨가하여 산 관능성 수지 중 약 50 내지 150%의 산을 중화시켰다. 산 관능성 수지의 중화에 사용되는 전형적인 염기는 암모니아, 1족 원소의 수산화물, 1차 아민, 2차 아민, 및 3차 아민이다. 수지 단편의 나머지 부분은 물, 임의로 수산화성 용매로 구성된다. 수지 단편 중에 사용된 물의 양은 수지의 산가 및 그의 분자량에 좌우된다. 전형적으로, 물은 단편 점도가 약 10,000 cps 미만이 되는 양으로 첨가된다. 저급 알킬 알코올, 글리콜 에테르, 테트라히드로푸란, 및 테트라히드로푸르푸릴 알코올과 같은 수 혼화성 용매가 수지 단편의 약 10 중량% 이하로 첨가될 수 있다.

수지 단편 A: 본 발명의 전형적인 수지 1의 수성 수지 단편의 제조

본 발명의 전형적인 수지 1의 수성 수지 단편은 상기한 방법에 의해 제조하였다. 단편은 본 발명의 전형적인 수지 1 488 g, 28% 암모니아 125.17 g, 및 물 386.83 g으로부터 제조하였다. 얻어진 투명한 호박색의 수지 단편은 48.8% 고상물 pH에서 1,350 cps의 점도를 나타내었다.

수지 단편 B: 본 발명의 전형적인 수지 5의 수성 수지 단편의 제조

본 발명의 전형적인 수지 5의 수성 수지 단편은 상기한 방법에 의해 제조하였다. 단편은 본 발명의 전형적인 수지 5 340 g, 28% 암모니아 81.69 g, 및 물 428.47 g으로부터 제조하였다. 얻어진 투명한 호박색의 수지 단편은 40% 고상물 그리고 pH 8.9에서 41,500 cps의 점도를 나타내었다. 34% 고상물이 되도록 희석한 후, 단편의 점도는 520 cps였다.

수지 단편 C: 본 발명의 전형적인 수지 6의 수성 수지 단편의 제조

본 발명의 전형적인 수지 6의 수성 수지 단편은 상기한 방법에 의해 제조하였다. 단편은 본 발명의 전형적인 수지 6 400 g, 28% 암모니아 96.10 g, 및 물 503.90 g으로부터 제조하였다. 얻어진 투명한 호박색의 수지 단편은 40% 고상물 그리고 pH 8.5에서 3,680 cps의 점도를 나타내었다. 33% 고상물이 되도록 희석한 후, 단편의 점도는 120 cps였다.

수지 단편 D: 본 발명의 전형적인 수지 7의 수성 수지 단편의 제조

전형적인 수지 7의 수성 수지 단편은 상기한 방법에 의해 제조하였다. 단편은 본 발명의 전형적인 수지 7 450 g, 28% 암모니아 108.12 g, 및 물 441.88 g으로부터 제조하였다. 얻어진 투명한 호박색의 수지 단편은 45% 고상물 그리고 pH 8.5에서 7,500 cps의 점도를 나타내었다. 37% 고상물이 되도록 희석한 후, 단편의 점도는 280 cps였다.

통상의 수지 단편 A: 통상의 수지 1의 수성 수지 단편의 제조

통상의 수지 1의 수성 단편은 상기한 방법에 의해 제조하였다. 단편은 통상의 수지 1 330 g, 28% 암모니아 75.0 g, 및 물 585.0 g으로부터 제조하였다. 얻어진 투명한 호박색의 수지 단편은 34% 고상물 그리고 pH 8.5에서 5,350 cps의 점도를 나타내었다.

통상의 수지 단편 B: 통상의 수지 2의 수성 수지 단편의 제조

통상의 수지 2의 수성 단편은 상기한 방법에 의해 제조하였다. 단편은 통상의 수지 2 330 g, 28% 암모니아 71.0 g, 및 물 599.0 g으로부터 제조하였다. 얻어진 투명한 호박색의 수지 단편은 33% 고상물 그리고 pH 8.5에서 4,500 cps의 점도를 나타내었다.

통상의 수지 단편 C: 통상의 수지 3의 수성 수지 단편의 제조

통상의 수지 3의 수성 단편은 상기한 방법에 의해 제조하였다. 단편은 통상의 수지 3 370 g, 28% 암모니아 86.0 g, 및 물 543.0 g으로부터 제조하였다. 얻어진 투명한 호박색의 수지 단편은 37% 고상물 그리고 pH 8.4에서 5,000 cps의 점도를 나타내었다.

통상의 수지 단편 D: 통상의 수지 4의 수성 수지 단편의 제조

통상의 수지 4의 수성 단편은 상기한 방법에 의해 제조하였다. 단편은 통상의 수지 4 488 g, 28% 암모니아 125.70 g, 및 물 386.3 g으로부터 제조하였다. 얻어진 투명한 호박색의 수지 단편은 48.8% 고상물 그리고 pH 8.5에서 4,900 cps의 점도를 나타내었다.

통상의 수지 단편 E: 통상의 수지 5의 수성 수지 단편의 제조

통상의 수지 5의 수성 단편은 상기한 방법에 의해 제조하였다. 단편은 통상의 수지 5 488 g, 28% 암모니아 129.39 g, 및 물 382.61 g으로부터 제조하였다. 얻어진 투명한 호박색의 수지 단편은 48.8% 고상물 그리고 pH 8.9에서 7,400 cps의 점도를 나타내었다.

점도 측정 및 다른 중합체 특성에 대한 표

표 71 내지 77은 본 발명의 전형적인 그리고 통상의 수지에 대한 다양한 pH 및 농도에서의 수지 단편의 점도에 관한 다양한 데이터를 나타낸다. 표 71 내지 77에 나타낸 비교 데이터는 편의상 도 2 내지 7에 각각 예시한다. 이 표는 본 발명의 중합물 함유 염기성 수용액이 현저히 낮은 점도를 나타냄을 설명한다.

[표 71]

수지	수용액 점도 (cps)	수지 산가	수지 M _w	용액 % 고상물	용액 pH
통상의 수지 1	5,500	220	9,000	34	8.4
전형적인 수지 5	520	221	9,100	34	8.0
통상의 수지 2	4,500	201	6,500	33	8.5
전형적인 수지 6	120	223	6,000	33	8.1
전형적인 수지 6	3,680	223	6,000	40	8.1
통상의 수지 3	5,000	219	4,700	37	8.4
전형적인 수지 7	280	223	4,300	37	8.0
전형적인 수지 7	7,500	223	4,300	45	8.0

[표 72]

수지	수용액 점도 (cps)	수지 산가	수지 M _w	용액 % 고상물	용액 pH
통상의 수지 4	4,900	244	1,800	48.8	8.4
통상의 수지 5	7,400	244	1,800	48.8	8.8
전형적인 수지 1	1,350	237	1,800	48.8	8.3
전형적인 수지 3	1,600	233	2,100	48.8	8.5

[표 73]

수지	알코올→에스테르 전환율%	반응기 주입물 중의 알코올 중량%	반응기 주입물 중의 알코올 몰	알코올 유형
통상의 수지 7	69.9	9.39	0.0700	디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르
전형적인 수지 13	96.9	15.00	0.0700	1-테트라데칸올

통상의 수지 8	67.0	6.17	0.0460	디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르
전형적인 수지 14	99.4	15.00	0.0460	1-도코산올
통상의 수지 1	27.0	13.80	0.1029	디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르
전형적인 수지 8	99.4	30.00	0.0919	1-도코산올

[표 74]

알칸올 탄소수	전형적인 수지	48.3% 고상물 점도 (cps)	용액 pH	수지 산가	M _w
C0	통상의 수지 12	6,300	9.3	224	1,600
C8	통상의 수지 13	4,200	9.1	221	1,600
C10	전형적인 수지 15	3,700	8.9	223	1,800
C12	전형적인 수지 16	4,000	8.4	219	2,000
C14	전형적인 수지 17	3,500	9.5	223	1,900
C16	전형적인 수지 18	2,900	9.4	221	1,900
C16/18	전형적인 수지 19	2,400	9.1	221	2,000
C18/16	전형적인 수지 20	2,600	8.3	220	1,900
C18	전형적인 수지 21	2,900	9.1	222	2,000
C22	전형적인 수지 22	5,200	9.3	211	2,100
이소-C12	전형적인 수지 23	3,500	9.3	224	1,800
이소-C16	전형적인 수지 24	3,500	9.4	222	1,900
이소-C20	전형적인 수지 25	3,200	8.8	222	1,900
이소-C36	전형적인 수지 26	6,400	9.1	208	2,400

[표 75]

수지 (알칸올 탄소수)	전형적인 수지	30.5% 고상물 점도 (cps)	용액 pH	수지 산가	M _w
통상의 수지 2	통상의 수지 2	394	8.1	201	6,500
C0	통상의 수지 14	395	7.8	220	6,300
C8	통상의 수지 15	160	7.5	217	6,500
C10	전형적인 수지 27	55	8.0	235	6,100
C12	전형적인 수지 28	40	8.0	229	6,200
C14	전형적인 수지 29	35	8.0	227	6,400
C16	전형적인 수지 30	30	7.9	223	6,400
C16/18	전형적인 수지 31	20	8.0	224	6,500
C18/16	전형적인 수지 32	35	8.0	223	6,800
C18	전형적인 수지 33	35	8.1	224	6,700
C22	전형적인 수지 34	55	8.2	218	6,600
이소-C12	전형적인 수지 35	40	8.0	236	6,200
이소-C16	전형적인 수지 36	40	8.1	225	6,300
이소-C20	전형적인 수지 37	40	8.1	225	6,500
이소-C36	전형적인 수지 38	270	7.7	212	7,700

[표 76]

알칸올 탄소수	254 °C에서 제조된 지방족 알코올 개질된 수지	RCOOH의 % ROH 전환율	212 °C에서 제조된 지방족 알코올 개질된 수지	RCOOH의 % ROH 전환율
C10	전형적인 수지 15	95.6	전형적인 수지 27	71.2
C12	전형적인 수지 16	97.6	전형적인 수지 28	88.1
C14	전형적인 수지 17	97.9	전형적인 수지 29	93.3
C16	전형적인 수지 18	98.0	전형적인 수지 30	96.6
C16/C18	전형적인 수지 19	96.3	전형적인 수지 31	96.5
C18/C16	전형적인 수지 20	98.1	전형적인 수지 32	97.1
C18	전형적인 수지 21	97.3	전형적인 수지 33	97.8
이소-C12	전형적인 수지 23	96.2	전형적인 수지 35	77.4
이소-C16	전형적인 수지 24	97.8	전형적인 수지 36	94.8
이소-C20	전형적인 수지 25	99.3	전형적인 수지 37	97.2

전형적인 도료, 안료 분산액, 페인트, 잉크 및 종이 사이징제의 제조

하이 솔리드 중합체는 많은 적용 분야를 갖는다. 이들 중합체는 쉽게 에나멜 설비 도료, 오버프린트 니스, 접착제, 및 자동차, 트럭, 또는 비행기 외부 마감제, 도료 등으로 제제화된다. 이들 중합체는 또한 쉽게 바닥 마감제, 잉크 분산제, 수계 투명 오버프린트 니스, 함침제, 결합제, 가소제, 균전제, 용융 유동 증진제 등으로 제제화된다. 본 발명의 중합물을 함유하는 제제는 놀랍고도 예상밖으로 본 발명의 수지 대신에 통상의 수지가 혼입된다는 점만이 다른 유사한 제제에 비해 우수한 수행 특성을 나타낸다.

놀랍고도 예상밖으로 본 발명의 중합물을 사용함으로써 실온에서 사용할 수 있는 점도를 갖는 필수적으로 용매가 없는 도료계가 얻어질 수 있음을 밝혀내었다. 이런 도료계는 분무 도장, 롤 도장 등을 포함하는 표준의 상업적 도장법으로 적용될 수 있다. 본 발명의 방법으로부터 제조된 생성물은 용매, 충전제, 안료, 유동 조절제 등을 첨가하여 이런 도장계로 제제화된다. 통상의 보조제를 첨가하여, 이런 도료가 캔, 코일, 패브릭, 비닐, 종이, 금속, 가구, 와이어, 금속 부품, 목재 패널 등에 도포될 수 있다. 추가로, 중합물은 또한 우수한 종이 사이징제로 제제화될 수 있다.

알칼리 가용성 수지는 적합한 금속화 아크릴계, 메타크릴계 또는 공중합체 유탁액, 왁스 유탁액, 그리고 가소제, 통상의 계면활성제, 및 유기 용매 및(또는) 유기 염기용 소포제와 같은 보조제와 함께 바닥 광택 조성물로 혼입될 때 입수가 가능한 수성 염기를 사용하여 수지 단편으로 제형화되어 뛰어난 균전 특성을 제공할 수 있다.

연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법에 따른 중합물의 에스테르화는 에스테르 알킬기가 없는 수지와 비교하여 각종 용매 중의 수지 용해도를 극적으로 변화시켜서, 용매 기재 잉크 중의 본 발명의 수지의 유용성을 제공하는 것으로 생각된다. 본 발명의 수지 중의 에스테르기 혼입은 또한 수성 환경에서 안료, 오일, 왁스, 기타 수지, 용매, 단량체, 또는 중합체 콜로이드와 같은 각종의 재료를 안정화시키는 수지의 안정화능을 극적으로 증진시킨다. 더욱이, 본 발명의 수지는 수계 공기 건조 도장계, 고광택계 적용 분야, 및 OPV 적용 분야에 유용할 것으로 생각된다. 수지는 또한 수증기 투과율 (MVTR) 적용, 및 자체 증별화계 적용 분야에 유용한 성분인 것으로 생각된다.

본 발명의 전형적인 수지 1과 통상의 수지 4 및 5로부터의 본 발명의 전형적인 도료 및 통상의 도료의 제조

본 발명의 수지 및 일련의 유화 중합체를 사용하여 도료를 제형화하였다. 중합체 조성을 변화시킨 것을 제외하고는 상기와 동일한 방법을 사용하여 유화 중합체를 제조하였다.

유화 중합체는 수지 용액을 먼저 제조함으로써 제조되었다. 수지 용액은 등근 바닥 플라스크 중에서 폴리글리콜 (Polyglycol)TM P1200 20.2 g, 탈이온수 314.6 g 및 수성 암모니아 중의 산 관능성 스티렌/아크릴계 수지 용액 825.7 g

(고상물 함량 28.5%)을 혼합하여 제조하였다. 산 관능성 스티렌/아크릴계 수지는 M_w 약 9,500 달톤 및 산가 약 226의 34 α -메틸스티렌/33 스티렌/33 아크릴산 조성물을 갖는다. 폴리글리콜™ P1200은 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 캄파니에 의해 제조된 폴리프로필렌 글리콜이다. 이 혼합물을 질소하에서 82 °C로 가열하였다.

유니온 카바이드 (Union Carbide, 미국 코네티컷주 덴버리 소재)로부터 시판되는 선형 알코올 에톡실레이트인 테르지톨 (Tergitol)™ 15-S-9 14.8 g 및 경질 비성막 중합체, 경질 성막 중합체 또는 연질 성막 중합체 총 668.3 g의 혼합물을 제조하였다. 테르지톨™ 함유 혼합물 10%를 고온 수지 용액 함유 플라스크에 도입하고 3분 동안 혼합하였다. 이어서, 물 17.6 g 중의 아황산암모늄 4.4 g을 함유하는 용액을 첨가하고, 얻어진 혼합물을 5분 동안 혼합하였다. 이어서, 테르지톨™-함유 혼합물의 잔류물을 70분 동안 첨가하였다. 이런 첨가 상태를 10분 동안 유지시키면서, 온도를 85 °C로 승온시켰다. 첨가 완료후, 물 112.0 g 및 제2 아황산암모늄 용액 (물 10.4 g 중 2.6 g)을 첨가하고, 반응 혼합물을 85 °C에서 1 시간 동안 가열하였다. 이어서, 유화 중합체를 냉각하고, 28% 암모니아 3.0 g을 첨가하였다.

3종의 중합체 조성물을 사용하여 유화 중합체를 제조하였다. 이 중합체는 100% 스티렌 단일중합체, 경질 비성막 조성물; 50% 메틸 메타크릴레이트/10% 부틸 아크릴레이트/40% 2-에틸헥실 아크릴레이트 삼원중합체 조성물, 경질 성막 조성물; 및 20% 메틸 메타크릴레이트/40% 부틸 아크릴레이트/40% 2-에틸헥실 아크릴레이트 삼원 중합체 조성물, 연질 성막 중합체를 포함하였다.

유화 중합체 10.7부, 이하에 상술하는 수지 45부, 28% 암모니아 11.6부, 및 물 32.7부를 6분 동안 블렌더에서 중간 속도로 혼합하여 도료를 제조하였다. 얻어진 혼합물을 냉각하고 적량의 물로 105 cps로 희석하여 도료를 제조하였다. 165Q 아닐록스(anilox) 핸드프루퍼(handproofer)를 사용하여 레네타(Leneta)™ 캄파니 (미국 뉴저지주 마와 소재)로부터 얻어진 N2C 레네타(Leneta)™ 카드에 도료를 도포하였다. 이들 도료의 수지 성분으로서 본 발명의 전형적인 수지 1과 통상의 수지 4 및 5를 사용하였다. 광택계를 사용하여 레네타™ 카드의 흑색부 및 백색부에 대한 광택(60.)을 측정하였다. 화상(DOI)의 습윤성, 균전성, 유효성 및 명확성을 육안으로 평가하고 비교하였다. 이 시험의 결과를 표 77 내지 79에 나타낸다. 표 77 내지 79에서, "표준"은 육안 평가에 대한 대조 표준을 나타내고, "="는 표준과 동일한 수행능을 나타내고, ">"란 표준보다 우수한 수행능을 나타내고, ">>"란 표준보다 훨씬 우수한 수행능을 나타낸다.

[표 77]

폴리(스티렌) 유화 중합체 함유 도료

수지	광택/흑색부	광택/백색부	습윤성	균전성	유효성	DOI
전형적인 수지 1	88	81	=	>	>>	>>
통상의 수지 4	84	78	표준	표준	표준	표준

[표 78]

경질의 성막 유화 중합체 함유 도료

수지	광택/흑색부	광택/백색부	습윤성	균전성	유효성	DOI
전형적인 수지 1	86	79	=	>	>>	>>
통상의 수지 4	84	75	표준	표준	표준	표준
통상의 수지 5	81	74	=	=	=	=

[표 79]

연질의 성막 유화 중합체 함유 도료

수지	광택/흑색부	광택/백색부	습윤성	균전성	유효성	DOI
전형적인 수지 1	85	79	=	>	>>	>>
통상의 수지 4	81	73	표준	표준	표준	표준
통상의 수지 5	81	74	=	=	=	=

본 발명의 전형적인 수지 39 및 40 그리고 통상의 수지 9로부터 전형적인 도료 및 통상의 도료의 제조

본 발명의 전형적인 수지 39 및 40의 수지 단편을 함유한 유화 중합체로부터 투명 도료를 제제화하였다. 대조 유화 중합체를 통상의 수지 9를 사용하여 제조하였다. 스티렌 41%, 메틸 메타크릴레이트 28%, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트 31%의 단량체 혼합물을 각 유화 중합체에 사용하였다. 최종 유화 중합체의 고상물 함량은 약 43%였다.

3종의 각 유화 중합체를 투명 도료로 제제화하였다. 도료 제제는 중합체 고상물 30부; 다우와놀(Dowanol)TM EB [다우 케미칼 캄파니 (미국 미시건주 미들랜드 소재)의 에틸렌 글리콜 부틸 에테르 제품] 9부; 조닐(Zonyl)TM FSJ 고상물 [이.아이.듀폰 디 네모아 (미국 델라웨어주 월밍톤 소재) 제품인 습윤제] 0.02부; 및 총 100부를 만드는 양의 물로 이루어진다.

시험을 위해서 각종의 기재위에 투명 도료를 입혔다. 패들 블레이드와 전기 혼합 모터를 사용하여 도장하였다. 일련의 특성을 평가하고, 결과를 하기 표에 기록한다. 본 발명의 중합체가 혼입된 투명 도료는 통상의 수지가 혼입된 투명 도료와 비교해서 매우 강화된 초기 내수성을 나타낸다는 것을 놀랍게도 그리고 예상밖으로 밝혀내었다.

[표 80]

시험	기재	통상의 수지 9에 의한 도장	전형적인 수지 40에 의한 도장	전형적인 수지 39에 의한 도장
초기 내수성-4 시간 건조	Leneta TM 1B (밀봉된 흑색부)	5.8/7.3	9.8/10	9.9/10
초기 내수성-24 시간 건조	Leneta TM 1B (밀봉된 흑색부)	9.3/8.7	9.7/10	9.8/9.5
내화학적-50% 에탄올	Leneta TM 1B (밀봉된 흑색부)	8.8/8.6	9.2/9.2	10/10
내화학적-5% NaOH	Leneta TM 1B (밀봉된 흑색부)	7.8/9.3	7.8/9.0	6.3/8.2
내부식성-면부식	Bonderite TM 1000 냉간압연 강철; 3 밀의 Bird Bar	5.5	5.5	5.5
내부식성-언더컷(Undercut)	Bonderite TM 1000 냉간압연 강철; 3밀의 Bird Bar	3/32"	3/32"	3/32"
내부식성-기포	Bonderite TM 1000 냉간압연 강철	없음	#4 거의 없음 (10%)	없음
코니크 경도, 암석	Bonderite TM 1000 냉간압연 강철	136	109	129
연필 경도	Bonderite TM 1000 냉간압연 강철	H	B	H
광택, 20.	Leneta 1B 밀봉된 백색부	50	45	47
1' 광택, 60.	Leneta TM 1B 밀봉된 백색부	93	90	92

크로스 해치 (Cross Hatch) 테이프 접착	Bonderite™1000 처리된 CRS	5	4	4.5
-----------------------------	------------------------	---	---	-----

표 80에 나타난 각 시험에 대해서, 하기의 시험 프로코트를 따랐다.

초기 내수성: #50 와이어가 감긴 드로우바 (drawbar)를 사용하여 기재에 도료를 도포하고, 소정의 시간 동안 공기 건조시켰다. 지정된 시간의 종료시에, 탈이온수로 포화된 필터 종이 디스크를 1 시간 동안 도막 위에 두었다. 시계 접시를 필터 종이 디스크 상에 두어 물 증발율을 감소시켰다. 시험 패널을 수도물로 씻어내리고, 패널 도막 손상 여부를 검사하였다. 각 도막에 대해 6번의 반응을 모으고, 0 내지 10으로 분류하였다 (10이 최고의 값임). 각 도막에 대한 6번의 반응 평균치를 표에 나타낸다. 첫번째 수치는 시험 직후의 평균 값이고, 두번째 수치는 도장이 완전히 복구된 후 평균값이다.

내화학성: 도료를 기재에 도포하고, 처음에는 35 °C 오븐에서 밤새 건조하고, 이어서 7일 동안 공기 중에서 건조시켰다. 지적된 각 화학 약품에 대해서, 초기 내수성 시험의 절차를 따랐다.

내부식성: 3 mil의 버드(Bird) 드로우바를 사용하여 본더라이트(Bonderite)™ 1000 [미국 미시건주 힐스테일 소재의 ACT Labs, Inc.의 냉간 압연 강철 제품]에 투명 도료를 도포하였다. 도료를 47일 동안 건조하였다. 도료에 선을 긋고 염분무 캐비닛에 83 시간 동안 두었다. ASTM B117법에 의해 면 부식을 평가하였다. 언더컷(Undercut)이란 그어진 선으로부터 이 선 주위의 부식 연부까지의 거리이다. ASTM D714를 사용하여 기포를 평가하였다.

경도: 미국 메릴랜드주 리버스 파크 소재의 비크 가드너 캄파니(Byk Gardner Company)로부터의 진자형 경도 시험기 코니그(Konig)를 사용하여 경도를 측정하였다. 도막을 21일 동안 공기 건조하였다. 각 도막에 대해 3회 평균치를 상기 표에 수록한다. 연필 경도 측정은 이글 터퀴와스(Eagle Turquoise) 연필을 사용하였다. 내부식 시험에 사용된 동일한 인락 절차를 사용하였다.

광택: 레네타(Leneta) 1B 패널의 밀봉된 백색부의 광택을 측정하였다. #50 와이어가 감긴 드로우바를 사용하여 패널에 도료를 도포하고, 2일 동안 공기 건조시켰다. 미국 메릴랜드주 리버스 파크 소재의 Byk 가드너(Gardner) 캄파니로부터의 제품인 마이크로-트리(Micro-tri) 광택계를 사용하여 광택을 측정하였다. 표에 수록된 평균은 6회 내지 9회 측정치를 기초로 하였다.

크로스 해치 테이프 접착 (ASTM D3359-95에 따름): 3 밀의 버드(Bird) 드로우바를 사용하여 본더라이트™ 1000 냉간 압연 강철의 패널에 도료를 도포하고, 26일 동안 공기 건조시켰다. 내부식성 시험에 사용된 것과 동일한 인락 절차를 사용하였다. 폴 가드너 (Paul Gardner, 미국 플로리다주 폼파노 비치 소재)로부터 입수된 1.5 mm 간격의 11 블레이드 페인트 접착 시험기를 사용하여 도막에 크로스 해치 패턴을 새기었다. 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M 캄파니로부터의 스카치(Scotch)™ #610 테이프 조각을 도막에 적용하고, 연필 지우개로 문지르고, 60 내지 120 초 동안 정치시키고, 이어서 180. 각으로 당기었다. 도막의 제거를 0-5("B")의 등급으로 (수치 5는 완벽한 접착과 일치함) 평가하였다.

본 발명의 전형적인 수치 39 및 40 그리고 통상의 수치 9로부터 본 발명의 전형적인 백색 에나멜과 통상의 백색 에나멜의 제조

전형적인 수치 39 및 전형적인 수치 40의 수치 단편 함유 유화 중합체로부터 백색 에나멜 페인트를 제제화하였다. 통상의 수치 9를 사용하여 대조용 유화 중합체를 제제화하였다. 각 유화 중합체 중에 스티렌 41%, 메틸 메타크릴레이트 28%, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트 31%의 단량체 혼합물을 사용하였다. 최종 유화 중합체의 고상물 함량은 약 43%였다. 3종의 유화 중합체 각각을 백색의 에나멜 페인트로 제제화하였다. 본 발명의 중합물이 혼입된 페인트는 놀랍게도 그리고 예상밖으로, 본 발명의 중합물 대신에 통상의 수지가 혼입되었다는 점만이 다른 유사한 페인트에 비해 훨씬 우수한 광택 보유율을 갖는 것으로 밝혀졌다.

표 81에 나타난 하기 재료를 고속 혼합기에서 15분 동안 혼합하여 연마 기재를 제제화하였다:

[표 81]

연마 기재 성분	성분의 양
물	8.414 g
Surfynol™CT-151	0.401 g
Surfynol™104DPM	0.161 g
Dehydran™1620	0.048 g
DSX™1550	0.040 g
TiPure™R-706	20.034 g

서피놀(Surfynol)™CT-151 및 서피놀™104DPM은 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈, 인크 (Air Products and Chemicals, Inc., 미국 펜실바니아주 알렌타운 소재)로부터 시판되는 계면활성제 브랜드이다. 디히드란(Dehydran)™1620은 헨켈 코포레이션 (미국 펜실바니아주 앰블러 소재)으로부터 시판되는 소포제의 브랜드이고, DSX™-1550은 헨켈 코포레이션 (미국 펜실바니아주 앰블러 소재)에 의해 제조된 회합성 증점제의 브랜드이다. 티퓨어(TiPure)™ R-706은 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 이.아이. 듀폰 디 네모아로부터 입수되는 이산화티타늄 안료의 브랜드이다.

하기 표의 재료를 혼합하여 3종의 백색 에나멜 페인트를 제조하였다. 각 페인트에 대해서, 다른 유화 중합체를 사용하였다.

[표 82]

재료	통상의 수지 9를 포함하는 페인트	전형적인 수지 40을 포함하는 페인트	전형적인 수지 39를 포함하는 페인트
유화 중합체	58.1	58.8	58.1
연마 기재 (표 81)	29.1	29.1	29.1
탈이온수	67.5	67.5	67.5
Dehydran™ 1620	0.2	0.2	0.2
Dowanol™ EB	5.0	5.0	5.0
Dowanol™ DPnB	2.5	2.5	2.5
Raybo™ 60	0.3	0.3	0.3
RM825™	4.7	0.9	6.3

다우와놀(Dowanol)™EB 및 다우와놀™DPnB [더 다우 케미칼 캄파니 (미국 미시건주 미들랜드 소재)의 가소화 용매 브랜드]를 함께 혼합하고, 혼합물로서 페인트 제조에 첨가하였다. 레이보(Raybo)™ 60 플래시(flash) 부식 억제제는 레이보 코포레이션 (미국 웨스트 버지니아주 헌팅톤 소재)의 제품이다. RM825™은 롬 앤 하스 캄파니 (Rohm & Haas Company, 미국 펜실바니아주 스프링 하우스 소재)로부터 입수되는 회합성 증점제이다. 회합성 증점제는 페인트에 적합한 적용 점도를 얻기 위해 다양한 양으로 첨가되었다.

시험을 위해 각종의 기재에 백색 에나멜 페인트를 입혔다. 0.003" 버드 도포기를 사용하여 도막을 형성하였다. 도막의 일련의 특성을 평가하고, 결과를 하기 표 83에 수록한다.

[표 83]

시험	기재	통상의 수지 9를 포함하는 페인트	전형적인 수지 40을 포함하는 페인트	전형적인 수지 39를 포함하는 페인트
내습성-부식	베어(bare) 압연 강철	6	없음	없음
내습성-기포	베어 압연 강철	#8D	없음	없음
내구성-20광택 보유성	알루미늄 패널	13%	79%	41%
내구성-60광택 보유성	알루미늄 패널	49%	97%	78%
내스크럽(Scrub)성	Leneta™ 플라스틱 스트립 차트 [#121-10N]	457	1140	500
내화학적-10% 에탄올	Bonderite™ 1000 냉간압연 강철	9.3	10	9.8
내화학적-10% NaOH	Bonderite™ 1000 냉간압연 강철	8	8.5	8
내부식성-면 부식	베어 압연 강철	4	4	5
내부식성-언더컷	베어 압연 강철	10/32"	7/32"	8/32"
내부식성-기포	베어 압연 강철	#8MD	#6D	#4MD
코니크 경도, 암석	베어 압연 강철	76	85	73
광택, 20.	Leneta™ 1B	35/38	50/35	34/36
광택, 60.	Leneta™ 1B	79/83	88/83	78/81
크로스 해치 테이프 접착력	베어 압연 강철	5B	5B	5B

각 시험에 대해서 하기의 시험 프로토콜을 따랐다:

내습성: 내습성은 패널을 QCT 클리브랜드(Cleveland) 냉각 캐비닛 [미국 오하이오주 클리브랜드 소재의 Q-Panel Lab Products 제품]에 위치시켜서 200 시간 동안 시험하였다. 면 부식 평가는 ASTM D-610를 따랐다. 기포 평가는 ASTM D-714를 따랐다.

내구성: A 밸브를 사용하여 1000 시간 동안 도막의 QUV 내구성을 평가하였다. QUV 캐비닛 (미국 오하이오주 클리브랜드 소재의 Q-패널 랩 제품) 중에서 노출을 수행하였다. 이들 도막 상에 미치는 UV 복사선의 효과 측정치로서 광택 손실을 나타낸다. 처리된 패널의 광택을 시료의 초기 광택 %로서 나타낸다.

내스크럽성: 도막의 내스크럽성을 연마 시험기 (미국 메릴랜드주 리버스 파크 소재의 Byk-Gardner Company 제품)를 사용하여 평가하였다. 0.007 인치의 블레이드 도포기를 사용하여 필름을 플라스틱 스크럽 차트 (Leneta™ #121-10N)에 적용하고 14일 동안 건조시켰다. ASTM D-2486에 따라 도막을 연마 매질로 문질렀다. 도막을 완전히 투과하는데 필요한 스트로크(stroke)의 수를 기록한다.

내화학적: 도막을 기재에 도포하고 14일 이상 공기 건조시켰다. 표시된 시간의 말기에, 화학약품으로 포화된 여과지 디스크를 1 시간 동안 도막에 위치시켰다. 시계 접시를 여과지 디스크 위에 두어 물 증발을 감소시켰다. 시험 패널을 수돗물로 씻어내고 패널 도막의 손상을 관찰하였다. 각 도막에 대해서 6회의 반응을 수집하고 0 내지 10의 등급으로 (수치 10이 최상의 값이다) 평가하였다. 각 도막에 대한 6회의 반응의 평균치를 표에 나타낸다.

내부식성: 투명 도료를 ACT 랩, 인크 (미국 미시건주 힐스테일 소재)로부터 입수한 베어 냉간 압연 강철에 도포하였다. 도막을 7일 이상 건조시켰다. 도막에 선을 긋고 염 분무 캐비닛 (오하이오주 클리브랜드 소재의 Q-Panel Lab Products)에 86 시간 동안 두었다. 이 시험을 ASTM B-117-90에 따라 수행하였다. ASTM D-610 법을 사용하여 면 부식을 평가하였다. 언더컷을 ASTM D-1654에 따라 측정하였다. 기포화를 ASTM D714를 사용하여 평가하였다.

경도: 미국 메릴랜드 리버스 파크 소재의 비크 가드너 캄파니로부터의 진자형 경도 시험기, 코니그를 사용하여 경도를 측정하였다. 각 도막에 대해 3회 평균치를 상기 표에 기록한다.

광택: 레네타™ 1B 패널의 밀봉부의 광택을 측정하였다. 3 밀 (0.003 인치)의 버드 블레이드 도포기를 사용하여 패널에 도료를 도포하고, 공기 건조시켰다. 메릴랜드주 리버스 파크 소재의 비크 가드너 캄파니 제품인 비크-가드너 마이크로-트리 광택계를 사용하여 광택을 측정하였다.

크로스 헤치 테이프 접착: 배어 냉간 압연 강철의 패널에 도료를 도포하고 14일 동안 공기 건조시켰다. ASTM D-3359에 명시된 1.5 mm 간격의 11개의 평행한 블레이드를 구비한 4개의 다중 팁 절단기를 사용하여 도막에 크로스 헤치 패턴을 새기었다. 스카치™ #610 테이프 조각을 도막에 적용하였다. 테이프를 90. 각으로 당기고, 도막의 제거를 평가하였다. 수치는 접착 손실 정도를 나타낸다 (5는 손실되지 않음, 4는 아주 조금 손실됨 등이고, 0은 65% 이상의 손실율을 나타냄).

차단 특성이 개선된 본 발명의 전형적인 수계 도료의 제조 및 통상의 수계 도료의 제조

아크릴계 유화 중합체, 통상의 또는 전형적인 스티렌 아크릴계 수지, 및 파라핀 왁스 유탁액 (Michelman 62330, 미국 오하이오주 신시네티 소재의 Michelman Corp. 제품)을 함유하는 조성물로 도장한 후 점도 도장된 판지 원료의 차단 특성을 평가하였다. 중량법 (TAPPI 시험법 T 448 om-89 [TAPPI Press, 1992])에 의해 차단 성능을 측정하였다 (여기서, 도장된 원료를 통과하는 수증기의 속도를 측정하였다). 표 84에 표준 스티렌 아크릴계 수지를 함유하는 조성물 및 본 발명의 수지를 함유하는 조성물에 대한 수증기 투과율을 요약한다. 전형적인 수지 33을 함유하는 도막의 두께가 통상의 수지 1을 함유하는 도막의 두께보다 얇더라도 전형적인 수지 33을 함유하는 도료는 통상의 수지 1을 함유하는 도료에 비해 개선된 차단 특성 (보다 낮은 수증기 투과율)을 제공하였다. 이는, 본 발명의 수지가 MVTR 적용을 위해 사용되기에 중요한 특성을 갖는다는 것을 나타낸다.

[표 84]

조성물	성분 ^a	도막 두께	수증기 투과율 ^b
통상의 물 차단 도막	아크릴계 유화 중합체 56% 통상의 수지 1 24% 파라핀 왁스 유탁액 20%	1.2 밀	6
전형적인 물 차단 도막	아크릴계 유화 중합체 56% 전형적인 수지 33 24% 파라핀 왁스 유탁액 20%	0.9 밀	2

^a 제제는 각 성분의 고상물 부로서 나타냄

^b 90% 상대 습도 그리고 37.8 °C에서 24 시간 당 100 in² 당 g으로 나타냄

본 발명의 전형적인 그리고 통상의 하이 솔리드 안료 분산액, 잉크 및 표백제의 제조

본 발명의 중합체를 사용하여 각종의 하이 솔리드 안료 분산액을 제조할 수 있다. 예를 들어, 로마(Roma) 칼라 014-HS-1054 (미국 메사츄세츠주 폴 리버 소재의 Roma Color로부터의 48.9%의 고상물 압축레이크) 220.86 g, 수지 단편 B 67.5 g, 폴리알킬렌 글리콜 9 g, 울트라 어딕티브 PI-35 (미국 뉴저지주 파터슨 소재의 Ultra Additives, inc 제품) 1.5 g 및 물 1.14 g을 1 컷트 혼합컵에서 결합시켜 고상물 함량이 보다 다량인 황색의 안료 분산액을 제조하였다. 이 혼합물을 교반하고, 이거(Eiger) 밀에 부었다. 이 혼합물을 연마 매질로서 1.0 내지 1.5 mm 유리 비드 70 ml를 사용하여 5,000 rpm에서 40 분 동안 가공하였다. 단편의 점도는 #3 잔(Zahn) 컵에서 41.50초이고, 24 시간 후 pH는 약 8.5이었다. 1주후 점도는 #3 잔 컵에서 41.50 초이었다.

로마 칼라 014-HS-1054 220.86 g, 분말화 수지 (Joncryl™ HPD 671 및 Joncryl™ 678의 1:1 혼합물, 둘다 미국 위스콘신주 S.C. Johnson & Sons, Inc.의 제품임) 27 g, 폴리알킬렌 글리콜 9 g, 울트라 어딕티브 PI-35 1.5 g, 28% 암모니아

6.31 g, 및 물 35.33 g을 사용하여 비교할만한 황색 안료 분산액을 제조하였다. 상기 절차를 사용하여 분산액을 가공처리하였다. 수지 용액은 적당한 고상물 농도에서는 너무 농후하여 취급할 수 없기 때문에 이 시스템에서 분말로 제제화하였다. 분산액의 점도는 #3 잔(Zahn) 컵에서 50초이고, 24 시간 후 pH는 약 8.5였다. 1주후 점도는 #3 잔 컵에서 50 초였다.

황색 안료 분산액 50 g, 존크릴(Joncryl)TM 624 50 g, 및 물 5.25 g을 사용하여 잉크를 만들었다. #4 와이어가 감긴 로드를 사용하여 N2A 레네타TM 상에서 인락을 수행하였다. 광택계를 사용하여 광택을 측정하였다 (60.). 수지 분산액 B를 함유한 잉크의 광택은 카드 백색부 위에서 63이고, 시판되는 수지를 함유한 잉크의 광택은 62였다. 본 발명의 중합물이 혼입된 잉크는 놀랍게도 그리고 예상밖으로 통상의 수지가 혼입된 통상의 잉크에 비해 덜 변색되는 것으로 밝혀졌다.

표백용 백색 제제 (50% FlexiverseTM WFD-5006 및 50% JoncrylTM 74) 95 g, 황색 안료 분산액 4 g, 및 플렉시버스 (Flexiverse)TM BFD-1121 1 g을 사용하여 표백제를 만들었다. 유리 비드 25 ml를 용기에 첨가하고 용기를 롤러 밑에서 텀블링(tumbling)시켜서 상기 제제를 충분히 혼합하였다. #6 와이어가 감긴 로드를 사용하여 N2A 레네타TM 카드 상에서 인락을 수행하였다. 수지 용액 B를 함유한 표백제는 시판되는 수지 기재의 분산액에 비해 우수한 칼라 현상을 나타내었다.

존크릴TM 624 및 존크릴TM 74는 성막 유타액 (미국 위스콘신주 라신 소재의 S.C. Johnson & Sons, Inc.에 의해 제조됨)이다. 플렉시버스TMWFD-5006 및 플렉시버스TMBFD-1121은 각각 백색 및 청색 안료 분산액 (미국 뉴저지주 포트 리 소재의 Sun Chemical Corporation에 의해 제조됨)이다.

전형적인 그리고 통상의 안료 분산액 그리고 필름 및 호일에의 인쇄용 잉크의 제조

필름 및 호일에 인쇄하기 위해 전형적인 수지 42 기재의 잉크를 제조하였다. 통상의 수지 10 기재의 통상의 잉크를 제조하고, 대조용으로 사용하였다. 잉크를 제조하기 위해, 표 85에 수록된 성분들을 사용하여 기재가 되는 안료 분산액을 제조하였다.

[표 85]

통상의 안료 분산액		본 발명의 전형적인 안료 분산액	
성분	양	성분	양
통상의 수지 10의 단편	170.45 g	전형적인 수지 42의 단편	170.04 g
물	140.80 g	물	124.20 g
Surfynol TM DF-58	1.25 g	Surfynol TM DF-58	1.18 g
Sun 249-1282 TM Blue	187.50 g	Sun 249-1282 TM Blue	177.25 g

안료 분산액의 성분들을 혼합하고 주격으로 교반하여 안료를 습윤시켰다. 연마 매질로서 1.0 내지 1.5 mm 유리 구슬 약 70 ml를 사용하여 20분 동안 5000 rpm에서 이거(Eiger) 밀 중에서 혼합물을 분쇄하여 안료를 수성 수지 용액에 분산시켰다. 안료 분산액 제제는 37.5% 안료를 함유하고 결합체를 안료:결합체 비가 4:1이 되도록 함유한다. 서피놀(Surfynol)TM DF-58은 미국 펜실바니아주 알렌타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈, 잉크에 의해 제조된 소포제이다. 선(Sun) 249-1282TM 블루는 미국 오하이오주 신시네티 소재의 선 케미칼 코퍼레이션에 의해 제조된 프탈로(phthalo) 블루 안료이다.

잉크는 오버헤드 교반기로 표 86에 제시된 조성에 따라 안료 분산액, 유화 중합체 및 물을 혼합하여 제조하였다. 유화 중합체는 통상의 수지 11 및 본 발명의 전형적인 수지 41의 수지 단편의 존재 중에 제조하였다. 48% 부틸 아크릴레이트, 21% 메틸 메타크릴레이트, 및 31% 2-에틸헥실 아크릴레이트의 단량체 혼합물을 각 유화 중합체에 사용하였다. 최종 유화 중합체의 고상물 함량은 약 48%였다.

[표 86]

통상의 잉크		전형적인 잉크	
성분	양	성분	양
통상의 안료 분산액	43.00 g	전형적인 안료 분산액	43.00 g
통상의 유탕액	50.00 g	전형적인 유탕액	50.00 g
물	8.00 g	물	3.00 g

물을 사용하여 #2 잔(Zahn) 컵 상에서 잉크 점도를 약 24 초로 조절하였다. 잔 컵은 미국 플로리다주 폼파노 비치 소재의 폴 엔.가드너 캄파니 (Paul N. Gardner Company)로부터 구입할 수 있다.

4 와이어가 감긴 로드를 사용하여 레네타™ N2A 패널 상에서 나란히 인락시켜서 광택 및 다른 잉크 외관 특성을 시험하였다. 결과를 표 87에 나타낸다.

[표 87]

특성	통상의 잉크	전형적인 잉크
60 광택, 흑색부	44.4	44.1
60 광택, 흑색부	33.6	34.9
투명도	표준	약간 덜함
변색	변색됨	변색안됨
색도	동일함	동일함

4 와이어가 감긴 로드를 사용하여 종이를 댄 알루미늄 호일 상에서 나란히 인락시켜서 광택 및 다른 잉크 외관 특성을 시험하였다. 결과를 표 88에 나타낸다.

[표 88]

특성	통상의 잉크	전형적인 잉크
60 광택	90.6	94.2
색도	동일함	동일함
투명도	표준	약간 덜함

200P 라인 애니록스 핸드플루퍼 (line anilox handproofer)를 사용하여 미국 텍사스주 오렌지 소재의 제임스 리버 코퍼레이션 (James River Corporation)에 의해 제조된 백색 중간 슬립 LDPE (저밀도 폴리에틸렌) 필름 상에 잉크를 나란히 도장하였다. 잉크 처리된 기재를 50 °C에서 10초 동안 강제 공기 오븐에 두었다.

[표 89]

특성	통상의 잉크	전형적인 잉크
광택	표준	약간 덜함
변색	변색됨	변색안됨

잉크 이동	표준	약간 덜함
즉각적인 습식 주름	표준-다량의 잉크 손실	훨씬 우수함-잉크 손실 거의 없음
24 시간후 습식 주름	표준-잉크 손실 거의 없음	동일함-잉크 손실 거의 없음
즉각적인 테이프 부착	표준-잉크 손실 거의 없음, 느린 인장	동일함-잉크 손실 거의 없음, 느린 인장
24 시간후 테이프 부착	표준-잉크 손실 거의 없음, 느린 인장	동일함-잉크 손실 거의 없음, 느린 인장
필름 습윤화	우수함	우수함

광택, 변색, 잉크 이동, 막 필름 습윤화를 육안 관찰로 평가하고, 결과를 표 89에 나타낸다. 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M 캄파니 제품인 3M #610 테이프를 사용하여 테이프 접착력을 측정하였다. 4 파운드 롤러를 사용하여 테이프를 적용하였다. 이어서, 잉크 처리된 필름의 평면으로부터 180. 각으로 테이프를 인장하였다. 동일한 테이프를 이용하여 저속 인장 및 고속 인장 모두를 수행하였다. 잉크 제거를 육안 평가하였다. 습식 구김 시험에서, 잉크 처리된 기재를 실온수에 1분 동안 함침시켰다. 기재를 회수하여 각 손의 엄지 손가락과 집게 손가락 사이에서 50 내지 100회 또는 잉크가 유출되기 시작할 때까지 주름을 잡았다. 잉크 손실을 육안으로 평가하였다. 24 시간 동안의 습식 주름 시험에서, 잉크처리된 기재를 주위 환경에서 24 시간 동안 건조하고 실온에서 4 시간 동안 함침시켰다. 기재를 회수하여 각 손의 엄지 손가락과 집게 손가락 사이에서 200회 또는 잉크가 유출되기 시작할 때까지 주름을 잡았다. 잉크 손실을 육안으로 평가하였다.

본 발명의 전형적인 그리고 통상의 종이 표면 사이징제의 제조

표면 사이징제를 종이에 도포하여 종이의 잉크 수용성 및 표면 특성을 개선시켰다. 하기 실시예는 표면 사이징제로서 상기한 수지 조성물의 유용성을 예시한다.

탈이온수 780 g 및 펜포드(Penford) 230 [미국 아이오와주 시다 라피즈 소재의 Penford Products로부터 입수한 전분] 120 g을, 온도계, 가열 맨틀(mantle), 냉각기, 및 기계적 교반기가 구비된 2 l 구 둥근 바닥 플라스크에 도입하여 12% 고상 전분 용액을 제조하였다. 교반하면서, 약 30분 동안 온도를 95 °C로 승온시키고, 30분간의 추가 조건화를 실시하였다. 추가 조건화 후, 탈이온수 432 g을 더 첨가하고, 온도를 65 °C로 감소시켰다. 얻어진 용액은 펜포드 230 전분의 8% 고상 수용액이었다.

동일한 3부분의 상기 전분 용액 370 g부를 비이커로 옮기고, 추가의 물과 첨가제를 도입하여 표 90에 기재된 표면 사이즈 조성물 제조를 완료하였다.

[표 90]

	실시예 A	실시예 B	실시예 C
8% 전분 용액 사용량	370 g	370 g	370 g
탈이온수	2.35 g	2.46 g	5.0 g
종래의 수지 1	----	2.54 g	----
전형적인 수지 34	2.65	----	----

시험을 수행하여 종이 원료 상의 종이 사이징제의 효율을 결정하였다. TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) 530 pm-89 시험법을 사용하여 도장된 종이 원료의 내잉크성을 결정하였다. 이 방법은 종이의 잉크 인쇄성에 대한 상대적 측정치를 제공하는 장치인 허큘레스 사이즈 테스터 (Hercules Size Tester, 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 허큘레스)를 이용하였다. 다량의 잉크를 종이에 가하고, 액상 잉크가 종이로 침투하는데 필요한 시간을 측정하였다. 표면 사이즈 조성물로부터 유도된 인쇄성 이외에, 사이즈 조성물의 발포 특성은 사이즈 조성물의 적합한 도포에 있어서 중요하다.

표 91에는 허큘레스 사이즈 테스터에 의해 측정된 잉크 인쇄성 및 상응하는 사이즈 조성물의 발포 특성을 요약한다.

[표 91]

	실시에 A로 도장된 종이	실시에 B로 도장된 종이	실시에 C로 도장된 종이
설명	본 발명의 표면 사이즈 조성물	통상의 수지로부터 제조된 표면 사이즈	수지가 첨가되지 않은 대조에
HST(초) ⁸	56초	47초	2초
발포	최소량	상당량	없음
⁸ 허큘레스 사이즈 테스터 판독 (초단위)			

상기 실시예에 예시된 바와 같이, 본 발명의 수지 조성물은 잉크 인쇄성의 향상 뿐만 아니라 종이 사이징 적용의 발포 감소를 제공한다.

본 발명의 전형적인 오일 및 왁스 유탁액의 제조

통상의 그리고 전형적인 수지를 사용하여 각종의 오일 및 왁스 유탁액을 제조하였다. 3가지 유형의 오일을 사용하여 광유, 피마자유 및 실리콘유를 포함하는 오일 유탁액을 제조하였다. 광유는 통상의 탄화수소유의 대표로서 선택되었고, 피마자유는 대표적인 천연유로서 선택되었고, 실리콘유는 저표면장력 합성유의 예로서 선택되었다. 혼합물을 교반시켜 유탁액이 형성되도록 초음파 분해를 사용하여 3종의 오일 모두는 전형적인 수지와 함께 유탁액을 형성하였다.

유탁액을 파라핀 왁스, 카노바 왁스, AC-629 폴리에틸렌 왁스, 얼라이드 스킨(Allied Signal, 미국 뉴저지주 모리스타운 소재)에 의해 제조된 왁스, 및 에폴렌(Epolene) E-15 왁스, 이스트맨 케미칼 캄파니(Eastman Chemical Company, 미국 테네시주 킹스포트 소재)로 제조하였다. 하기의 각 제제에서, 부는 중량 기준으로 결정하였다.

본 발명의 전형적인 오일 유탁액 1

물 43.72부 및 전형적인 수지 44 (암모니아로 83.9% 중화됨)의 30.3% 고상 수성 수지 단편 33부의 혼합물을 85 °C로 가열하였다. 다라케올(Drakeol) 7 [미국 펜실바니아주 칸스 시티 소재의 Penreco Inc.로부터 입수가 가능한 백색 광유] (20.00 부)을 따로 85 °C로 가열하고, 이어서 디에틸아미노에탄올 1.28부를 가열된 오일 내에서 혼합하였다. 전형적인 수지 44의 수지 단편을 함유한 수성 혼합물을, 속도가 200에서 620 rpm으로 증가되는 2 인치의 3 블레이드 프로펠러 혼합기를 사용하여 85 °C에서 오일/디에틸아미노에탄올 혼합물과 혼합하였다. 얻어진 유탁액을 15분 동안 85 °C에서 혼합한 후, 혼합을 중지하고 혼합물을 3분 동안 정치시켰다. 이어서, 얻어진 혼합물을 10분 동안 550 rpm 및 85 °C에서 혼합하고, 강제 냉각시켰다. 강제 냉각된 생성물의 부분 표본을 회수하여 미국 코네티컷주 브리지포트 소재의 소닉스 앤드 머트리얼즈 (Sonics & Materials)로부터 입수가 가능한 비브라-셀(Vibra-Cell)TM 초음파 분해기를 사용하여 5로 세팅한 상태에서 45초 동안 초음파 분해하였다. 초음파 분해하지 않은채, 불투명하고 불안정한 오일/물 유탁액이 얻어졌고 상분리가 거의 즉시 시작되었다. 한편, 초음파 분해후, 매우 불투명하고 안정한 오일/물 유탁액이 얻어졌다. 밤새 정치하자 총 혼합물의 25%를 포함한 저층이 나타났으나 초음파 분해하고 1시간 후 상분리가 관찰되지 않았다.

본 발명의 전형적인 오일 유탁액 2

물 35.71부와 전형적인 수지 44 (암모니아로 83.9% 중화됨)의 30.3% 고상 수성 단편 39.60부의 혼합물을 25°C에서 혼합하였다. 다라케올 7 (20.00 부)을 따로 디에틸아미노에탄올 0.68부와 혼합하였다. 전형적인 수지 44의 수지 단편을 함유한 수성 혼합물을, 속도가 200에서 750 rpm으로 증가되는 2 인치의 3 블레이드 프로펠러 혼합기를 사용하여 혼합하면서 25 °C에서 오일/디에틸아미노에탄올 혼합물에 천천히 첨가하였다. 첨가 완료후, 혼합물을 5분 동안 더 혼합하였다. 이어서, 혼합물을 5분 동안 정치시켰다. 이어서, 얻어진 혼합물을 20분 동안 600 rpm 및 25 °C에서 혼합하였다. 계속 혼합하면서, 이 혼합물을 비브라-셀(Vibra-Cell)TM 초음파 분해기를 사용하여 5로 세팅한 상태에서 2분 동안 초음파 분해하였다. 유탁액이 희석됨에 따라 혼합기 속도가 450 rpm으로 감소하였다. 초음파 분해하지 않은채, 불투명한 물/오일 유탁액이 얻

어졌다. 물/오일 유탁액은 불안정하였고, 상분리가 거의 즉시 시작되었다. 한편, 초음파 분해후, 매우 불투명하고 낮은 점도의 안정한 오일/물 유탁액이 얻어졌다. 초음파 분해 및 혼합의 종료 몇시간후 약간의 크리밍(creaming)이 관찰되었고, 총 혼합물의 5%를 포함한 저층이 관찰되었다.

본 발명의 전형적인 오일 유탁액 3-12

하기 절차를 사용하여 전형적인 오일 유탁액 3-12를 제조하였다. 25 °C에서, 다라케올 7 20 부와 디에틸아미노에탄올 (DEAE)를 혼합하였다. 첨가된 디에틸아미노에탄올의 양은 수지 단편이 첨가된 후 중합체에 잔류하는 임의의 카르복실산 관능기와 완전히 반응하기에 충분하였다. 즉, 사용된 디에틸아미노에탄올의 양은 오일 유탁액에 따라 약간 가변적이었다. 전형적인 수지로부터 제조된 약 30%의 고상물의 수성 단편을 물과 혼합하고 승온시켜, 필요에 따라 용액을 정화하였다. 이어서, 수성 수지 함유 용액을 30 °C로 냉각시키고, 혼합 속도를 200에서 600 rpm으로 증가시키면서 5분 동안 오일/디에틸아미노에탄올 혼합물에 첨가하였다. 첨가 완료후, 유탁액을 5분 동안 750 rpm에서 혼합하였다. 계속 혼합하면서, 이 혼합물을 비브라-셀™ 초음파 분해기를 사용하여 5로 세팅한 출력에서 2분 동안 초음파 분해하였다. 유탁액이 희석됨에 따라 혼합기 속도가 750 rpm에서 400 rpm으로 감소하였다. 일반적으로, 초음파 분해가 수행되지 않으면 점성이고 불투명한 물/오일 유탁액이 발견되었다. 초음파 분해에 의해 불투명하고 낮은 점도의 오일/물 유탁액으로 전환되었다. 하기 표는 전형적인 오일 유탁액 3-12에 대한 안정성 및 조성 데이터를 제공한다.

[표 92]

오일 유탁액 3-12 ^a 의 조성				오일 유탁액의 저장 안정성		
전형적인 오일 유탁액	수지 단편 특성		DN ^b (%)	DEAE 첨가량 (% w/w)	14일후 물 분리 (%)	유리 오일 형성에 소요되는 시간
	수지 단편을 제조하는데 사용된 전형적인 수지	오일 유탁액을 제조하는데 사용된 수지 단편의 양 (% w/w)				
3	39	32.57	83.4	0.51	51	>14
4	52	32.89	86.3	0.51	56	>14
5	48	34.01	93.1	0.21	53	>14
6	49	32.68	86.6	0.55	파쇄	5
7	50	32.47	86.0	0.59	58	>14
8	47	33.33	87.7	0.37	53	>14
9	41	32.26	89.5	0.45	54	>14
10	51	32.79	87.8	0.51	56	>14
11	40	33.11	82.7	0.54	파쇄	5
12	44	33.00	83.9	0.57	57	>14

^a 오일 유탁액 제제 각각이 초음파 분해시 상 전환되어 오일/물 유탁액이 형성되었다.

^b DN(중화도)는 전형적인 수지가 DEAE에 의해 100% 중화되기 전에 암모니아로 중화되는 %이다.

본 발명의 전형적인 오일 유탁액 13

피마자 20부 및 디에틸아미노에탄올 0.57부 2성분을 40 °C에서 함께 혼합하여 이의 혼합물을 전형적인 수지 상의 모든 카르복실산기를 중화시키기에 충분한 양으로 제조하였다. 수성 수지 단편 33부, 전형적인 수지 44의 30.3% 고상물, 그리고 물 46.43부의 혼합물을 또한 제조하였다. 이어서, 전형적인 수지 44의 수지 단편을 함유하는 수성 혼합물을 200 내지 350rpm에서 교반하면서 40 °C에서 5분 동안 오일/디에틸아미노에탄올 혼합물에 첨가하였다. 첨가 완료후, 얻어진 혼합물을 8분 동안 350 rpm으로 교반하였다. 350 rpm에서 계속 혼합하면서, 이 혼합물을 비브라-셀™ 초음파 분해기를 사용하여 5로 세팅한 출력에서 2분 동안 초음파 분해하였다. 초음파 분해 전에, 혼합물은 반불투명 유탁액이었다. 초음파 분해후, 불투명한 저점도의 오일/물 유탁액이 얻어졌다. 14일 후, 63%의 양으로 물 분리가 일어났으나, 유리 오일층은 관찰되지 않았다.

본 발명의 전형적인 오일 유탁액 14

실리콘유 20부 및 디에틸아미노에탄올 0.57부 2성분을 25 °C에서 함께 혼합하여 이의 혼합물을 전형적인 수지 상의 모든 카르복실산기를 중화시키기에 충분한 양으로 제조하였다. 수성 수지 단편 33부, 전형적인 수지 44의 30.3% 고상물, 그리고 물 46.43부의 혼합물을 또한 제조하였다. 이어서, 전형적인 수지 44의 수지 단편을 함유하는 수성 혼합물을 200 내지 600 rpm에서 교반하면서 25 °C에서 6분 동안 오일/디에틸아미노에탄올 혼합물에 첨가하였다. 첨가 완료후, 얻어진 혼합물을 10분 동안 450 rpm으로 교반하였다. 450 rpm에서 계속 혼합하면서, 이 혼합물을 비브라-셀™ 초음파 분해기를 사용하여 5로 세팅한 출력에서 2분 동안 초음파 분해하였다. 초음파 분해 전에, 상 전환된 혼합물은 반불투명 유탁액이었다. 초음파 분해후, 불투명한 저점도의 오일/물 유탁액이 얻어졌다. 14일 후, 58%의 양으로 물 분리가 일어났으나, 유리 오일 층은 관찰되지 않았다.

본 발명의 전형적인 오일 유탁액 15-20 및 통상의 오일 유탁액 1-3

하기 절차를 사용하여 전형적인 오일 유탁액 15-20 및 통상의 오일 유탁액 1-3을 제조하였다. 25 °C에서, 다라케올 7 광유와 디에틸아미노에탄올 (DEAE)을 지정된 양만큼 혼합하였다. 수지 단편이 첨가된 후 첨가된 디에틸아미노에탄올의 양은 중합체에 잔류하는 임의의 카르보닐산 관능기와 완전히 반응하기에 충분하였다. 즉, 사용된 디에틸아미노에탄올의 양은 오일 유탁액에 따라 약간 가변적이었다. 전형적인 수지 또는 통상의 수지로부터 제조된 수성 수지 단편을 물과 혼합하고 승온시켜, 필요에 따라 용액을 정화하였다. 이어서, 수성 수지 함유 용액을 30 °C로 냉각시키고, 혼합 속도를 200에서 600 rpm으로 증가시키면서 5분 동안 오일/디에틸아미노에탄올 혼합물에 첨가하였다. 첨가 완료후, 유탁액을 일반적으로 5분 동안 750 rpm에서 혼합하였다. 계속 혼합하면서, 이 유탁액을 비브라-셀™ 초음파 분해기를 사용하여 5로 세팅한 출력에서 2분 동안 초음파 분해하였다. 유탁액이 희석됨에 따라 혼합기 속도가 일반적으로 750 rpm에서 400 rpm으로 감소하였다. 하기 표는 전형적인 오일 유탁액 3-12 및 통상의 오일 유탁액 1-3에 대한 안정성 및 조성 데이터를 제공한다.

[표 93]

전형적인 오일 유탁액 5-20 및 통상의 오일 유탁액 1-3 ^a 의 조성물								오일 유탁액의 저장 안정성	
본 발명의 전형적인 오일 유탁액	수지		광유의 양 (% w/w)	수지 단편			사용된 DEAE (% w/w)	14일후의 물 분리 (%)	유리 오일 형성에 소요되는 시간
	수지 단편에 사용된 수지	수지 단편 중의 수지 (% w/w)		사용된 수지 단편의 양 (% w/w)	수지 단편 중의 Nonvol	DN ^b %			
15 ^c	전형적 수지 44	25.00	5.00	82.51	30.3	83.9	1.43	파쇄	1
16	전형적 수지 44	20.00	10.00	66.00	30.3	83.9	1.14	파쇄	0
17	전형적 수지 44	2.00	28.00	6.60	30.3	83.9	0.11	51	>14
18	전형적 수지 44	0.50	29.50	1.65	30.3	83.9	0.03	53	>14
19	전형적 수지 44	0.10	29.90	0.33	30.3	83.9	0.01	53	>14
20 ^d	전형적 수지 44	0.00	30.00	0.00	----	----	0.11	파쇄	0
통상의 오일 유탁액									
1	통상의 수지 12	10.00	20.00	19.80	50.5	97.4	0.12	파쇄	0
2	통상의 수지 14	10.00	20.00	32.47	30.8	85.5	0.67	56	>14
3	통상의 수지 14	10.00	20.00	32.47	30.8	85.5	0.35 ^e	54	>14

^a 본 발명의 전형적인 오일 유탁액 15 및 20을 제외한 오일 유탁액 제제 각각은 초음파 분해시에 상 전환되어 오일/물 유탁액이 형성되었다.

¹⁰DN(중화도)는 전형적인 수지가 DEAE에 의해 조절되어 100% 중화되기 전에 암모니아로 중화되는 퍼센트이다

¹¹반투명 오일/물 유탁액을 형성하는 초음파 분해 전에 상전환이 일어났다. 초음파 분해에 의해서 명백하게 개선되지 않았다.

¹²초음파 분해가 수행될 때까지 2상 혼합물이 유지되었다. 초음파 분해후, 즉시 파쇄되고 교반후 분리되는 일시적인 불투명 유탁액이 형성되었다.

¹³디에틸아미노에탄올 대신에 28% 암모니아를 사용하였다.

본 발명의 전형적인 오일 유탁액 21

본 발명의 전형적인 오일 유탁액 21은, 광유와, 카르복실산기 104%를 중화시키기 위해 첨가된 충분한 암모니아를 갖고 고상물 24.7%를 갖는 본 발명의 전형적인 수지 46으로부터 제조된 수지 단편으로 제조하였다. 본 발명의 전형적인 오일 유탁액 21은 수지 단편 20.27부, 광유 15부, 및 물 64.73부를 360 rpm에서 55℃에서 혼합하여 제조하였다. 광유를 혼합한 후, 교반된 혼합물을 비브라-셀™ 초음파 분해기를 사용하여 5의 출력으로 세팅한 상태에서 2분 동안 55-58℃에서 초음파 분해하였다. 얻어진 유탁액이 빙조에 함침됨으로써 30℃로 강제 냉각되기 전에, 얻어진 유탁액을 360 rpm에서 추가의 10분 동안 55-58 ℃에서 교반하였다.

초음파 분해 전에 반응 혼합물을 반투명이었고, 초음파 분해후 매우 부드러운 불투명한 백색 오일/물 유탁액이 관찰되었다.

본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 1

에폴렌(Epolene) E-15 왁스 (24부) 및 본 발명의 전형적인 수지 2 (12부)를 용융하고, 충분히 혼합하였다. 이어서, 디에틸아미노에탄올 (5부)을 용융 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 얻어진 혼합물을 잘 교반하면서 98 ℃에서 물 59부에 첨가하였다. 유체 유탁액이 얻어졌고, 고온의 유탁액을 실온으로 속히 냉각시켰다. 최종 유탁액은 41.2% 고상물 함량 그리고 pH 9.4에서의 점도가 15,000 cps인 진한 황갈색 혼합물이었다. 유탁액은 석질이나 미분산 재료를 함유하지 않았다. 유탁액 고상물 함량을 약 30%로 감소시킬 정도의 물을 첨가함으로써 보다 잘 가공할 수 있는 점도로 된다.

본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 2

왁스 유탁액은 본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 1의 방법을 사용하여 제조하였다. 모든 양과 조건은, 본 발명의 전형적인 수지 4가 본 발명의 전형적인 수지 2 대신에 사용되었다는 것을 제외하고는 동일하였다. 최종 유탁액은 황갈색이고 약간의 석질을 함유하였다. 최종 유탁액의 점도는 40% 고상물 함량 그리고 pH 8.6에서의 점도가 55 cps였다. 그러나, 교반할 때에 약간의 분리가 관찰되었고, 분리된 재료가 쉽게 재분산되었다.

본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 3

본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 3은 용기에 AC 629 17.5부, 본 발명의 전형적인 수지 2 8.75부, 디에틸아미노에탄올 3.5부, 및 물 14부를 도입하여 제조하였다. 이 혼합물을 약 150 ℃에서 가열하고 균일하게 혼합하고, 이 온도를 약 15분 동안 유지하였다. 약 99 ℃ 및 12 psi에서 남은 물 56.25부를 첨가하였다. 이 혼합물을 80 psi의 압력하에서 10분동안 500 rpm에서 교반하였다. 유탁액을 강제 냉각시켰다. 25.7% 고상물 함량 그리고 pH 9.5에서의 점도가 약 15 cps인 희박한 황갈색 유탁액을 얻었다. 유탁액은 안정하였다.

본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 4-23

본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 4-13은 각각 본 발명의 전형적인 수지 40, 41, 51, 44, 39, 47, 48, 49, 50 및 52를 사용하여 제조하였다. 유사하게, 본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 14-23은 각각 본 발명의 전형적인 수지 40, 41, 51, 44, 39, 47, 48, 49, 50 및 52를 사용하여 제조하였다. 본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 14-23 각각은 AC-629 폴리에틸렌 왁스 24부를 사용하여 제조하고, 본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 14-23은 AC-629 폴리에틸렌 왁스 20부를 사용하여 제조하였다. 본 발명의 전형적인 수지 4-13은 전형적인 수지로부터 제조되고 고상물 33.3% 그리고 암모니아로 중화된 카르복실

산기 83-93%로부터 제조된 본 발명의 전형적인 수지 단편 12부를 함유하였고, 본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 14-23은 상기 열거된 바와 동일한 본 발명의 전형적인 수지 단편 10부를 함유하였다. 물이 또한 본 발명의 전형적인 왁스 현탁액 4-23 각각에 포함되었다. 본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 4-13에서 물 59부를 사용하고, 본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 14-23에서 물 65-66부를 사용하였다. 또한 디에틸아미노에탄올을 사용하여 본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 4-23을 제조하였다. DEAE 5부를 사용하여 본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 4-13을 제조하였고, DEAE 4 내지 5부를 사용하여 본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 14-23을 제조하였다.

본 발명의 전형적인 왁스 유탁액은 140-155 °C의 자기 캐서를 중에서 AC 629 폴리에틸렌 왁스와 본 발명의 전형적인 수지를 먼저 용융 혼합함으로써 제조하였다. 이어서, 디에틸아미노에탄올을 혼합하여 혼합물을 얻었다. 이어서, 물을 따로 반응 용기에서 98 °C로 가열하였다. 이어서, 얻어진 생성물을 500 rpm에서 혼합하면서 AC-629 폴리에틸렌 왁스의 혼합 블렌드, 디에틸아미노에탄올, 및 본 발명의 전형적인 수지를 천천히 혼합하였다. 첨가 완료 후, 얻어진 혼합물을 500 rpm 및 88-95 °C에서 15분 동안 교반한 후, 빙조에 침시킴으로써 30 °C로 강제 냉각시켰다. 본 발명의 전형적인 수지 각각을 사용하여 매우 우수한 오일/물 유탁액이 형성되었고, 본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 14, 17, 19-21 및 23에 대해서 최상의 결과가 얻어졌다.

본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 24-43 및 통상의 왁스 유탁액 1-4

본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 24-43 및 통상의 왁스 유탁액 1-4는 파라핀을 사용하여 동일한 절차로 형성하였다. 본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 24-33 및 통상의 왁스 유탁액 1-2는 본 발명의 전형적인 수지 39-41, 44 및 47-52 및 통상의 수지 12 및 14 각각으로부터 형성된 수지 단편을 사용하여 형성되었다. 유사하게, 본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 34-43 및 통상의 왁스 유탁액 3-4은 다른 실시예에서의 사용량과 다른량으로 본 발명의 전형적인 수지 39-41, 44 및 47-52 및 통상의 수지 12 및 14로부터 얻어진 수지 단편을 사용하여 제조하였다. 다양한 유탁액을 제조하는데 사용된 수지 단편은 고상물 30-50%를 함유하였다. 또한, 수지 단편 중의 카르복실산기 85-90%를 암모니아로 중화시켰다.

유탁액은 물 (본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 24-33 및 통상의 왁스 유탁액 1-2 80부; 본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 34-43 및 통상의 왁스 유탁액 3-4 60부)과 수지 단편 (본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 24-33 및 통상의 왁스 유탁액 1-2 5부; 본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 34-43 및 통상의 왁스 유탁액 3-4 10부)을 200 rpm 및 55 °C에서 혼합하면서 결합시킴으로써 제조하였다. 동일한 속도로 계속 혼합하면서 파라핀 왁스 (본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 24-33 및 통상의 왁스 유탁액 1-2 15부; 본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 34-43 및 통상의 왁스 유탁액 3-4 30부)를 얻어진 혼합물에 60 °C에서 첨가하였다. 왁스가 용융된 후, 얻어진 혼합물을 400 rpm에서 추가로 2 내지 3분 동안 교반하였다. 계속 교반하면서, 혼합물을 0.5 인치 직경의 프로브(probe)가 구비된 비브라-셀™ 초음파 분해기를 사용하여 5로 세팅한 출력에서 2분 동안 초음파 분해하였다. 초음파 분해 후, 혼합물을 추가의 10분 동안 400 rpm 및 65 °C에서 교반하고, 이어서 30 °C 빙조에서 침시켜 강제 냉각시켰다.

본 발명의 전형적인 수지로부터 얻어진 본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 24-43은 우수 내지 뛰어난 오일/물 유탁액을 특징으로 하였다. 수지 단편이 없는 상태에서는 유탁액이 얻어지지 않았고, 혼합물이 형성되었다. 통상의 수지 14를 사용하여 우수한 유탁액이 형성되었으나, 통상의 수지 12를 사용한 경우 열등한 유탁액만이 얻어졌다.

본 발명의 전형적인 수지 유탁액 44 및 통상의 왁스 유탁액 5-6

본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 44 및 통상의 왁스 유탁액 5 및 6은 카노바 왁스를 사용하여 동일한 일반적인 절차로 제조하였다. 본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 44는 본 발명의 전형적인 수지 44로부터 제조되고 고상물 30.3% 및 암모니아로 중화된 카르복실산기 83.8%를 갖는 수지 단편을 사용하여 제조하였다. 통상의 수지 12 및 14의 수지 단편을 사용하여 통상의 왁스 유탁액 5 및 6을 각각 제조하였다. 본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 44 및 통상의 왁스 유탁액 5 및 6은 360 rpm 및 87-90 °C에서 수지 단편 16.5부, 카노바 왁스 15.0부, 및 물 68.50부를 혼합하여 제조하였다. 카노바 왁스를 용융시킨 후, 교반된 혼합물을 비브라-셀™ 초음파 분해기를 사용하여 5로 세팅한 출력에서 3분 동안 86-90 °C에서 초음파 분해하였다. 이어서, 86-90 °C에서 10분 동안 360 rpm에서 계속 교반한 후 빙조에서 침시켜 30 °C로 강제 냉각시켰다.

초음파 분해 전에, 수성 매체 중에서 용융 왁스의 비드(bead)가 관찰되었다. 초음파 분해 후, 불투명한 유탁액이 얻어졌다. 생성물은 약간의 난알 모양을 나타내는 상당히 매끈한 불투명한 오일/물 유탁액이었다. 1일 후, 단 1%의 물 저층이 관찰되었다.

본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 45

본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 45는 카노바 왁스와, 본 발명의 전형적인 수지 45로부터 제조되고 고상물 30.3% 및 암모니아로 중화된 카르복실산기 83.8%를 갖는 수지 단편을 사용하여 제조하였다. 본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 45는 360 rpm 및 87-90 °C에서 수지 단편 20.83부, 카노바 왁스 15.0부, 및 물 64.17부를 혼합하여 제조하였다. 카노바 왁스를 용융시킨 후, 교반된 혼합물을 비브라-셀™ 초음파 분해기를 사용하여 5의 출력에서 3분 동안 86-90 °C에서 초음파 분해하였다. 이어서, 86-90 °C에서 10분 동안 360 rpm에서 계속 교반한 후 혼합물을 빙조에 함침시켜 30 °C로 강제 냉각시켰다.

초음파 분해 전에, 수성 매체 중에서 용융 왁스의 비드(bead)가 관찰되었다. 초음파 분해후, 매우 매끈한 불투명한 오일/물 유탁액이 얻어졌다.

본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 46

본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 46은 카노바 왁스와, 본 발명의 전형적인 수지 46으로부터 제조되고 고상물 24.7% 및 카르복실산기 104%를 중화시키기 위해 첨가되는 충분한 암모니아를 갖는 수지 단편을 사용하여 제조하였다. 본 발명의 전형적인 왁스 유탁액 46은 360 rpm 및 72 °C에서 수지 단편 20.27부, 카노바 왁스 15.0부, 및 물 64.73부를 혼합하여 제조하였다. 왁스를 용융시킨 후, 교반된 혼합물을 비브라-셀™ 초음파 분해기를 사용하여 5의 출력에서 2분 동안 61-65 °C에서 초음파 분해하였다. 얻어진 유탁액을 65-67 °C에서 추가의 10분 동안 360 rpm에서 교반한 후 이를 빙조에 함침시켜 30 °C로 강제 냉각시켰다.

초음파 분해 전에 반응 혼합물은 반투명이었고, 초음파 분해 후에 매우 매끈한 불투명한 백색의 오일/물 유탁액이 관찰되었다.

수지로 지지된 유화 중합체의 제조

수지로 지지된 유화 중합체를 35 내지 55의 총 중량% 고상물 농도로 제조한다. 수지로 지지된 유화 중합체의 제조시에 수지 단편으로서 충분한 수지가 반응 플라스크로 첨가되어 수지 성분이 최종 유화 중합체 고상물의 약 5 내지 약 50%를 구성하게 된다. 최종 유화 중합체가 약 0 내지 약 5 중량% 범위인 1종 이상의 통상의 계면활성제가 반응 초기에 또는 단량체와 함께 반응 플라스크에 첨가될 수 있다. 수지로 지지된 유탁액에 사용된 전형적인 통상의 계면활성제는 음이온계 또는 비이온계 계면활성제이다. 추가의 물을 첨가하여 최종 유화 중합체의 고상물을 바람직한 중량%로 조절한다. 수지 혼합물, 통상의 계면활성제, 및 물의 혼합물을 약 70 °C 내지 약 90°C로 가열한다. 유리 라디칼 개시제를 고온의 수지/통상의 계면활성제 혼합물에 첨가한다. 개시제는 유화 중합체를 형성하기 위해 첨가된 단량체의 약 0.4 내지 약 1.3 중량%이다. 전형적으로, 아황산암모늄 또는 아황산칼륨과 같은 아황산염을 유리 라디칼 개시제로서 사용하였고, 다른 수용성 유리 라디칼 개시제를 또한 사용할 수 있다. 이어서, 단량체를 반응 혼합물에 첨가한다. 단량체는 최종 유화 중합체 고상물의 약 50 내지 약 95%를 구성한다. 개시제를 예비도입제로 첨가하기 전에 단량체를 소량, 약 5 내지 약 15 중량% 첨가할 수 있다. 다양한 양의 에틸렌계 불포화 단량체, 및 그의 각종의 배합물을 사용할 수 있다. 전형적으로, 아황산염이 개시제로서 사용될 때, 약 25분 내지 3 시간 동안 70°C 내지 90°C에서 단량체를 수지 단편에 첨가한다. 다른 유형의 개시제가 사용될 때 다른 온도 및 첨가 시간이 유용할 수 있다. 단량체 도입이 완료된 후, 추가의 개시제를 첨가할 수 있고, 단량체 농도를 매우 낮은 농도로 감소시키기에 충분한 시간 동안 라텍스가 반응 온도에서 유지되어야 한다. 라텍스가 냉각될 때, 일반적으로 보존제가 첨가된다.

[표 94]

25% 스티렌/25% 메틸 메타크릴레이트/50% 2-에틸헥실 아크릴레이트를 포함하는 유화 중합체

사용된 수지	알칸올 유형	pH	점도 (cps)	% 고상물	% 2EHA	% 2EH0H	D _n	D _w	D _w /D _n	SD _n	SD _w
통상의 수지 14	C0	8.4	520	47.7	0.27	0.03	60.4	251.8	4.17	21.5	272.8
통상의 수지 15	C8	8.4	230	47.8	0.08	0.02	54.0	70.8	1.31	14.5	26.7
전형적인 수지 27	C10	8.3	175	47.9	0.03	0.04	58.1	77.4	1.33	16.4	28.6
전형적인 수지 28	C12	8.2	230	48.1	0.06	0.03	57.0	76.8	1.35	15.9	30.6

전형적인 수지29	C14	8.0	240	48.0	0.05	0.03	53.6	65.7	1.23	13.0	19.8
전형적인 수지30	C16	8.3	350	48.0	0.04	0.03	53.6	63.0	1.18	11.6	16.9
전형적인 수지31	70%C16 30%C18	8.4	485	48.0	0.04	0.04	51.9	59.3	1.14	10.6	13.4
전형적인 수지32	30%C16 70%C18	8.4	555	48.0	0.04	0.02	50.4	57.7	1.14	10.1	14.0
전형적인 수지33	C18	8.6	735	47.9	0.03	0.04	50.0	55.8	1.12	9.1	11.6
전형적인 수지34	C22	8.4	920	47.9	0.11	0.03	45.9	48.2	1.05	5.8	6.4
전형적인 수지35	이소 C12	8.4	215	47.9	0.04	0.04	56.1	72.4	1.29	15.2	24.8
전형적인 수지36	이소 C16	8.5	275	47.8	0.08	0.04	55.4	65.2	1.18	12.7	15.6
전형적인 수지37	이소 C20	8.4	480	47.8	0.04	0.03	52.7	63.1	1.20	12.1	17.7

[표 95]

100% 스티렌을 포함하는 유화 중합체

사용된 수지	알칸올 유형	pH	점도 (cps)	% 고상물	% 스티렌	D_n	D_w	D_w/D_n	SD_n	SD_w
통상의 수지14	C0	8.5	225	49.1	0.06	63.3	118.1	1.87	23.2	109.7
통상의 수지15	C8	8.5	200	48.5	0.05	58.3	72.0	1.23	15.4	19.5
전형적인 수지 27	C10	8.7	140	48.8	0.07	57.0	69.7	1.22	13.8	20.9
전형적인 수지28	C12	8.3	250	49.2	0.06	54.6	63.6	1.16	11.6	16.3
전형적인 수지29	C14	8.5	305	49.5	0.07	53.7	62.8	1.17	11.4	16.7
전형적인 수지30	C16	8.4	290	49.1	0.07	53.0	61.1	1.15	10.7	15.3
전형적인 수지31	70%C16 30%C18	8.7	470	48.9	0.06	50.6	57.8	1.14	10.0	14.0
전형적인 수지32	30%C16 70%C18	8.6	525	49.2	0.06	52.5	59.1	1.13	9.9	13.2
전형적인 수지33	C18	8.7	845	49.2	0.07	49.8	55.8	1.12	9.2	12.4
전형적인 수지34	C22	8.7	725	49.3	0.07	48.6	51.8	1.07	6.7	8.2
전형적인 수지35	이소 C12	8.3	180	49.2	0.06	56.5	72.6	1.28	14.8	26.0
전형적인 수지36	이소 C16	8.4	250	49.3	0.06	54.6	65.5	1.20	13.1	17.0
전형적인 수지37	이소 C20	8.4	450	49.3	0.06	53.1	65.6	1.24	12.8	21.2

입도 및 표면 장력 측정

pH가 조화된 탈이온수에 의해 10-21% (w/w)로 희석된 수지 용액에 대한 입도 측정을 수행하였다. 미국 미네소타주 미니아폴리스 소재의 허니웰(Honeywell)로부터의 마이크로트랙(Microtrac) UPA 장치를 사용하여 측정하기에 적합한 산란 광 강도값이 얻어지는 최저값으로 용액의 농도를 선택하였다. 크뤼스(Kruss) USA (미국 노쓰 캐롤라이나주 샬럿 소재)로부터 입수가 가능한 크뤼스 K12 장력계를 사용하여 pH가 조화된 탈이온수를 사용하여 2% (w/w) 수지 용액의 표면 장력을 측정하였다. 크뤼스 USA (미국 노쓰 캐롤라이나주 샬럿 소재)로부터 얻어진 크뤼스 122 소프트웨어 프로그램을 사용하여 메트로姆(Metrohm, 스위스 헤리소 소재)으로부터 얻어진 크뤼스 장력계 및 한쌍의 자동 665 도시매트(Dosimat) 뷰렛을 조절하여 표면 장력 농도 프로파일을 자동 모드로 만들었다. 이 실험 결과를 표 96에 나타낸다.

[표 96]
표면 장력-농도 · 프로파일로부터의 컴퓨터화된 파라미터

시료	CMC ^a 에서의 표면 장력 (mN/m)	CMC (%w/w)	CMC (몰)	분자당 표면적 (Å ²)	pC ₂₀ ^b
전형적인 수지 39	30.9	0.0309	1.38x10 ⁻⁴	14.5	4.5
전형적인 수지 40	28.6	0.0282	1.55x10 ⁻⁴	12.7	3.85
Fluorad FC 120 ^c	30.5	0.0850	1.4x10 ⁻³	36.3	3.5
소듐 도데실 황페이트 ^d	32	0.23	8.2x10 ⁻³	47.0	2.57

^a 모든 측정은 23 °C에서 수행하였다.
^b CMC는 임계 미셀 농도이다.
^c pC₂₀은 -log₁₀(C₂₀)에 해당한다 (C₂₀은 표면 장력이 물보다 20mN/m만큼 낮아지는 몰 농도임)
^d Fluorad 120은 3M (미국 미네소타주 미니아폴리스 소재)으로부터 입수가 가능한 플루오로계면활성제의 브랜드이다.
^e 소듐 도데실 황페이트는 또한 소듐 라우릴 황페이트로서 알려져 있고, 미국 위스콘신주 밀오키 소재의 Aldrich Chemical Company로부터 얻어졌다.

다양한 재료의 수용액에 대해 측정을 수행함으로써 도 8 내지 11에 예시된 데이터를 얻었다. 상기에서 사용된 것과 동일한 장치를 사용하여 표면 장력 값을 얻었다. 도 8에 대해서, 온도가 25 °C로 유지되었고, 나타낸 각 농도에서 평형 상태가 된 후 측정하였다. 도 9-11에 대해서, 표지된 양으로 탈이온수 중에 재료를 용해시켜 2% 수용액을 형성하였다. 이어서, 다양한 계면활성제 용액의 표면 장력을 상기한 온도의 함수로서 측정하였다.

몇가지의 본 발명의 바람직한 실시태양을 기술하였으나, 당업자는 본 발명의 중심 취지 및 범위로부터 벗어나지 않는한 이 실시태양을 변형 및 개질시킬 수 있음을 인식할 것이다. 즉, 상기한 바람직한 실시태양은 모든 측면에서 예시적이며 비제한적인 것으로 생각되고, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명에 의해서라기 보다는 하기 청구의 범위에 의해 정해지고, 청구의 범위에 대한 등가물의 의미 및 범위 내에서의 모든 변화가 포함된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
삭제

청구항 2.
삭제

청구항 3.
삭제

청구항 4.
삭제

청구항 5.
삭제

청구항 6.
삭제

청구항 7.
삭제

청구항 8.
삭제

청구항 9.
삭제

청구항 10.
삭제

청구항 11.
삭제

청구항 12.
삭제

청구항 13.
삭제

청구항 14.
삭제

청구항 15.
삭제

청구항 16.
삭제

청구항 17.

삭제

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제

청구항 24.

삭제

청구항 25.

삭제

청구항 26.

삭제

청구항 27.

삭제

청구항 28.

삭제

청구항 29.

삭제

청구항 30.

삭제

청구항 31.

삭제

청구항 32.

삭제

청구항 33.

삭제

청구항 34.

삭제

청구항 35.

삭제

청구항 36.

삭제

청구항 37.

삭제

청구항 38.

삭제

청구항 39.

삭제

청구항 40.

삭제

청구항 41.

삭제

청구항 42.

삭제

청구항 43.

삭제

청구항 44.

삭제

청구항 45.

삭제

청구항 46.

삭제

청구항 47.

삭제

청구항 48.

삭제

청구항 49.

삭제

청구항 50.

삭제

청구항 51.

삭제

청구항 52.

삭제

청구항 53.

삭제

청구항 54.

삭제

청구항 55.

삭제

청구항 56.

삭제

청구항 57.

삭제

청구항 58.

삭제

청구항 59.

삭제

청구항 60.

삭제

청구항 61.

삭제

청구항 62.

삭제

청구항 63.

삭제

청구항 64.

삭제

청구항 65.

삭제

청구항 66.

삭제

청구항 67.

삭제

청구항 68.

삭제

청구항 69.

삭제

청구항 70.

삭제

청구항 71.

삭제

청구항 72.

삭제

청구항 73.

삭제

청구항 74.

삭제

청구항 75.

삭제

청구항 76.

삭제

청구항 77.

삭제

청구항 78.

삭제

청구항 79.

삭제

청구항 80.

삭제

청구항 81.

삭제

청구항 82.

삭제

청구항 83.

삭제

청구항 84.

삭제

청구항 85.

삭제

청구항 86.

삭제

청구항 87.

삭제

청구항 88.

삭제

청구항 89.

삭제

청구항 90.

삭제

청구항 91.

삭제

청구항 92.

삭제

청구항 93.

삭제

청구항 94.

삭제

청구항 95.

삭제

청구항 96.

삭제

청구항 97.

삭제

청구항 98.

삭제

청구항 99.

삭제

청구항 100.

삭제

청구항 101.

삭제

청구항 102.

삭제

청구항 103.

삭제

청구항 104.

삭제

청구항 105.

삭제

청구항 106.

삭제

청구항 107.

삭제

청구항 108.

삭제

청구항 109.

삭제

청구항 110.

삭제

청구항 111.

삭제

청구항 112.

삭제

청구항 113.

삭제

청구항 114.

삭제

청구항 115.

삭제

청구항 116.

삭제

청구항 117.

삭제

청구항 118.

삭제

청구항 119.

삭제

청구항 120.

삭제

청구항 121.

삭제

청구항 122.

삭제

청구항 123.

삭제

청구항 124.

삭제

청구항 125.

삭제

청구항 126.

삭제

청구항 127.

삭제

청구항 128.

삭제

청구항 129.

삭제

청구항 130.

삭제

청구항 131.

삭제

청구항 132.

삭제

청구항 133.

삭제

청구항 134.

삭제

청구항 135.

삭제

청구항 136.

삭제

청구항 137.

삭제

청구항 138.

삭제

청구항 139.

삭제

청구항 140.

삭제

청구항 141.

삭제

청구항 142.

삭제

청구항 143.

삭제

청구항 144.

삭제

청구항 145.

삭제

청구항 146.

삭제

청구항 147.

삭제

청구항 148.

삭제

청구항 149.

삭제

청구항 150.

삭제

청구항 151.

삭제

청구항 152.

삭제

청구항 153.

삭제

청구항 154.

삭제

청구항 155.

삭제

청구항 156.

삭제

청구항 157.

삭제

청구항 158.

삭제

청구항 159.

삭제

청구항 160.

삭제

청구항 161.

삭제

청구항 162.

삭제

청구항 163.

(a) 반응 대역에 (i) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체와 (ii) 1종 이상의 화학식 ROH의 알칸올 (여기서, R은 탄소수 11 초과와 직쇄 또는 분지쇄 알킬 잔기이다)을 연속적으로 도입하고;

(b) 원료의 반응 대역 내의 평균 체류 시간이 60분 미만인 되도록 원료의 반응 대역 통과 유속을 유지하고;

(c) 상기 단량체와 알칸올을 중합시켜, 중합된 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 에스테르로서 알칸올이 혼입된 중합물을 제조하는 것을 포함하는(comprising) 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법.

청구항 164.

제163항에 있어서, 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법의 중합물은 알칸올이 반응 대역 내에 에틸렌계 불포화 단량체의 총 몰의 25 몰% 이하의 평균 양으로 존재할 때 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 에스테르로서 80 중량% 이상의 알칸올이 혼입된 것인 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법.

청구항 165.

제163항에 있어서, 에스테르화 방법은, 반응 대역 중에 알칸올이 에틸렌계 불포화 단량체 총 몰의 20 몰% 이하의 평균 양으로 존재할 때 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 에스테르로서 85 중량% 이상의 알칸올을 혼입하는 것인 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법.

청구항 166.

제163항에 있어서, 에스테르화 방법은, 반응 대역 중에 알칸올이 에틸렌계 불포화 단량체 총 몰의 15 몰% 이하의 평균 양으로 존재할 때 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 에스테르로서 90 중량% 이상의 알칸올을 혼입하는 것인 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법.

청구항 167.

제163항에 있어서, 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체가 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 무수물, 이타콘산 및 크로톤산으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법.

청구항 168.

제163항에 있어서, (a)가 방향족 에틸렌계 불포화 단량체, C1 내지 C8 알킬 아크릴레이트 단량체, C1 내지 C8 알킬 메타크릴레이트 단량체 및 비방향족 에틸렌계 불포화 비닐 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 추가 단량체를 연속적으로 도입하는 것을 더 포함하는 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법.

청구항 169.

제168항에 있어서, 1종 이상의 추가 단량체가 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체인 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법.

청구항 170.

제163항에 있어서, R이 탄소수 12 내지 36의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 잔기인 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법.

청구항 171.

제163항에 있어서, 알칸올이 2종 이상의 상이한 알칸올을 포함하는 것인 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법.

청구항 172.

제163항에 있어서, 반응 대역으로부터 휘발성 재료를 분리시켜 2개의 스트림 (이 2개의 스트림 중 하나가 보다 높은 비점의 분획을 함유한다)을 얻는 것을 더 포함하는 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법.

청구항 173.

제163항에 있어서, 반응 대역 온도가 180 내지 270 °C로 유지되는 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법.

청구항 174.

제163항에 있어서, 알칸올을 반응 대역에 첨가하기 전에 알칸올을 가열하는 것을 더 포함하는 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법.

청구항 175.

제163항에 있어서, 중합물을 후속 반응기로 도입하는 것을 더 포함하는 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법.

청구항 176.

제163항에 있어서, 중합물의 산가가 10 내지 740의 범위인 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법.

청구항 177.

제163항 내지 제176항 중 어느 한 항에 따른 연속 벌크 중합 방법에 의해 제조된 중합물.

청구항 178.

- (a) 중합되어 중합물이 되는 1종 이상의 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체 3 내지 97 중량%,
- (b) -OR기 (여기서, R은 탄소수 11 초과와 직쇄 또는 분지쇄 알킬 잔기이다)를 갖는 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 1종 이상의 에스테르 3 내지 97 중량%,
- (c) 중합되어 중합물이 되는 1종 이상의 방향족 에틸렌계 불포화 단량체 0 내지 85 중량%, 및
- (d) 중합되어 중합물이 되는 1종 이상의 비방향족 에틸렌계 불포화 비닐 단량체 0 내지 85 중량%를 필수적으로 포함하고, 중합물의 수성 수지 단편은 상응하는 비개질된 중합물의 용액 점도의 50% 미만의 용액 점도를 갖는 것인 중합물.

청구항 179.

제178항에 있어서, R이 탄소수 12 내지 36의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 잔기인 중합물.

청구항 180.

제178항에 있어서, -OR이 2종 이상의 상이한 R 알킬을 포함하는 것인 중합물.

청구항 181.

제178항에 있어서, 방향족 에틸렌계 불포화 단량체 및 비방향족 에틸렌계 불포화 비닐 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체를 포함하는 중합물.

청구항 182.

제178항에 있어서, 산가가 10 내지 740의 범위인 중합물.

청구항 183.

- (a) 물,
- (b) 물을 제외한 조성물 총중량을 기준으로, 제178항에 따른 중합물 0.1 내지 100 중량%, 및
- (c) 물을 제외한 조성물 총중량을 기준으로 첨가제 99.9 중량% 이하를 포함하는 수계 조성물.

청구항 184.

제183항에 있어서, 오버프린트 니스 (overprint varnish), 잉크, 도료, 접착제, 바닥 광택제, 페인트, 하도제 또는 종이 사이징제 (sizing agent)로서 사용되는 수계 조성물.

청구항 185.

- (a) 폴리올레핀 수지와 제178항 내지 제182항 중 어느 한 항에 따른 중합물을 혼합하고,
- (b) (a)의 혼합물과 염기를 혼합하고,
- (c) 상기 혼합된 염기, 수지 및 중합물과 물을 혼합하는 것을 포함하는 폴리올레핀 수지 유탁액의 제조 방법.

청구항 186.

제183항에 있어서, 상기 수계 조성물이

- (a) 왁스,
- (b) 제178항 내지 제182항 중 어느 한 항에 따른 중합물, 및
- (c) 수성 매질을 포함하는 왁스 분산액인 수계 조성물.

청구항 187.

제183항에 있어서, 상기 수계 조성물이

- (a) 오일,
- (b) 염기,
- (c) 제178항 내지 제182항 중 어느 한 항에 따른 중합물, 및
- (d) 물을 포함하는 오일 유탁액인 수계 조성물.

청구항 188.

제183항에 있어서, 상기 수계 조성물이

(a) 수성 안료 분산액, 및

(b) 제178항 내지 제182항 중 어느 한 항에 따른 중합물을 포함하는 점도 프로파일이 개선된 수성 안료 분산액인 수계 조성물.

청구항 189.

제183항에 있어서, 상기 수계 조성물이

(a) 수성 도료, 및

(b) 제178항 내지 제182항 중 어느 한 항에 따른 중합물을 포함하는 총 고상물이 증가된 수성 도료인 수계 조성물.

청구항 190.

제183항에 있어서, 상기 수계 조성물이

(a) 제178항 내지 제182항 중 어느 한 항에 따른 중합물,

(b) 유화 중합체, 및

(c) 파라핀 왁스 유탁액을 포함하는 베리어 도료인 수계 조성물.

청구항 191.

(a) 라디칼에 의해 중합체 계면활성제로 혼입된 1종 이상의 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체, 및

(b) R 알킬기 (여기서, R은 탄소수 11 초과와 직쇄 또는 분지쇄 알킬 잔기이다)를 갖는 상기 혼입된 에틸렌계 불포화 산 관능성 단량체의 1종 이상의 에스테르를 포함하는 중합체 계면활성제.

청구항 192.

제191항에 있어서, 중합체 계면활성제의 물 임계 미셀 농도가 1.0×10^{-2} 몰/ℓ미만인 중합체 계면활성제.

청구항 193.

제191항에 있어서, 중합체 계면활성제의 2 중량% 중화 수용액의 표면 장력이 30 °C에서 45 mN/m 미만이고 온도가 30 °C에서 50 °C로 상승함에 따라 상기 표면 장력이 5 mN/m 이상 감소되는 중합체 계면활성제.

청구항 194.

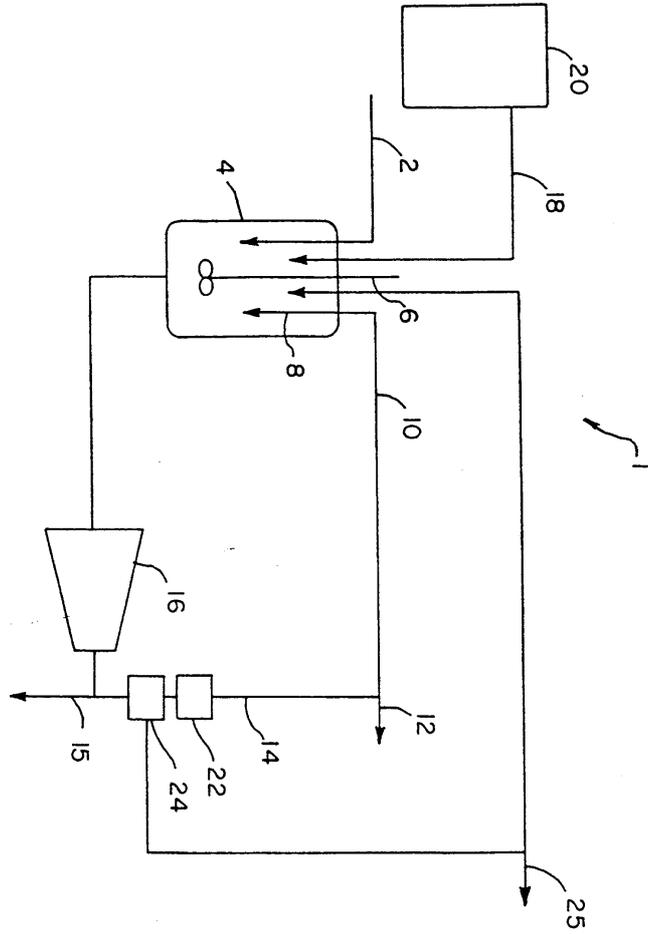
제163항에 있어서, (a)가 반응 대역에 중합 개시제를 개시제: 혼입된 단량체의 몰비가 약 0.0005:1 내지 0.06:1로 되는 양으로 연속적으로 도입하는 것을 더 포함하는 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법.

청구항 195.

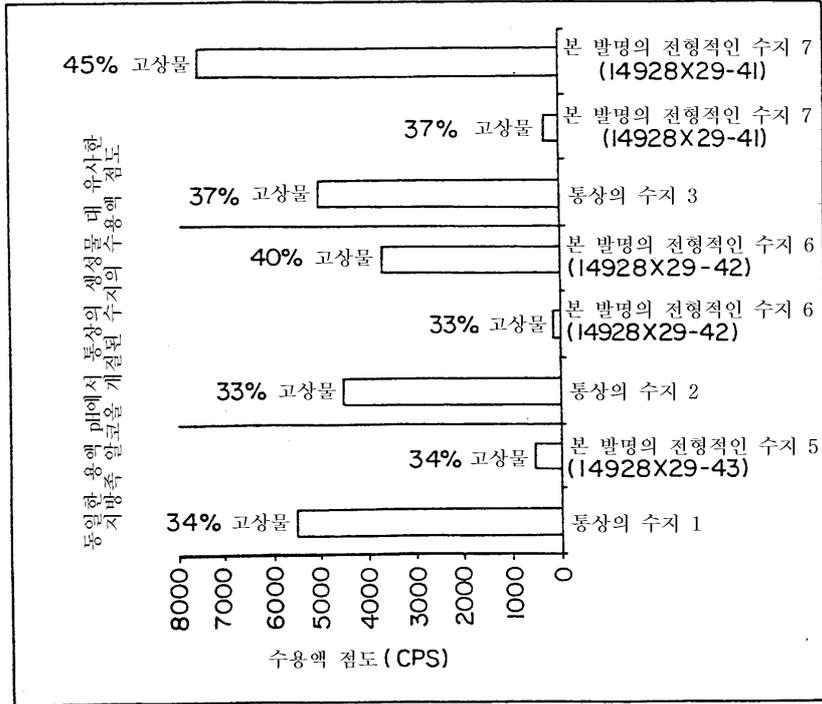
제194항에 있어서, 중합 개시제가 디-t-부틸-퍼옥시드인 연속 벌크 중합 및 에스테르화 방법.

도면

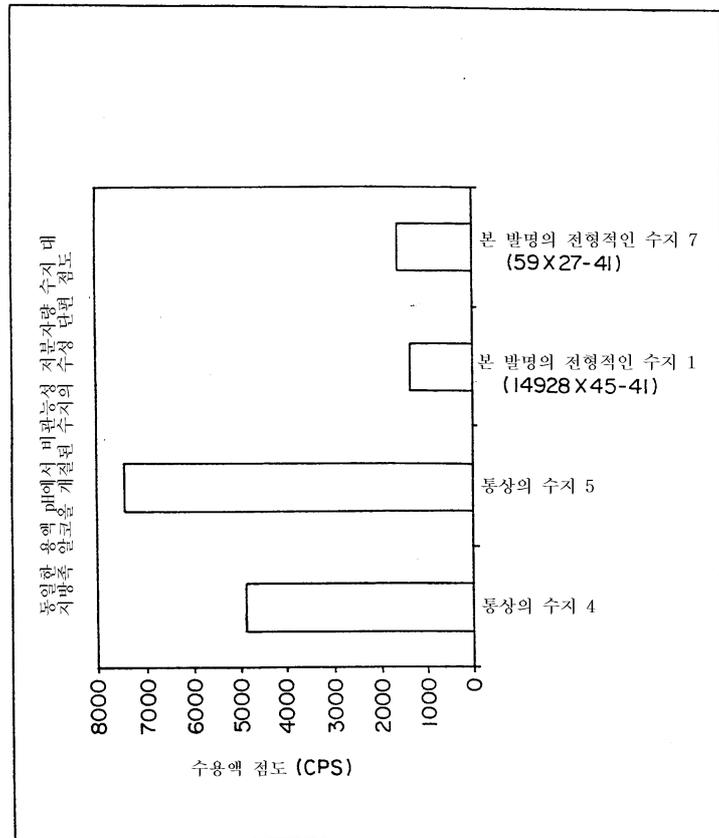
도면1



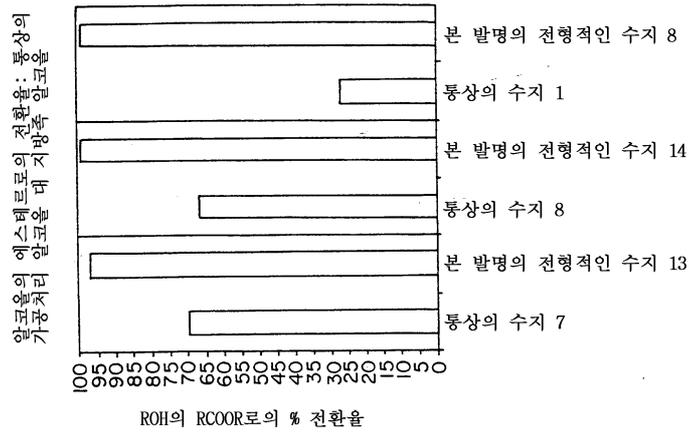
도면2



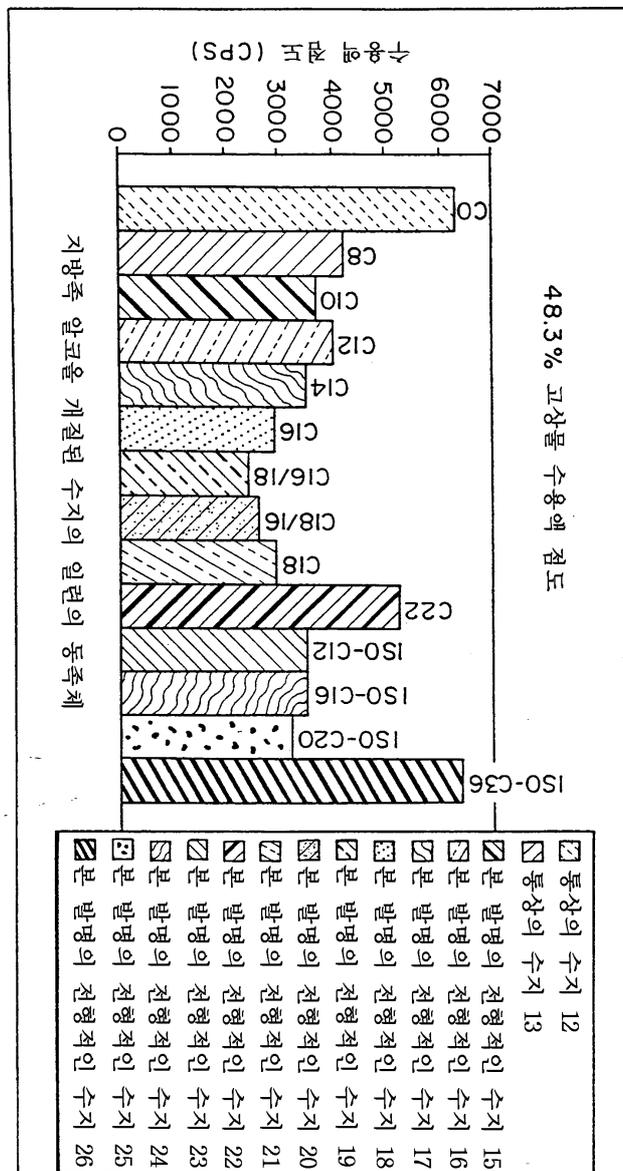
도면3



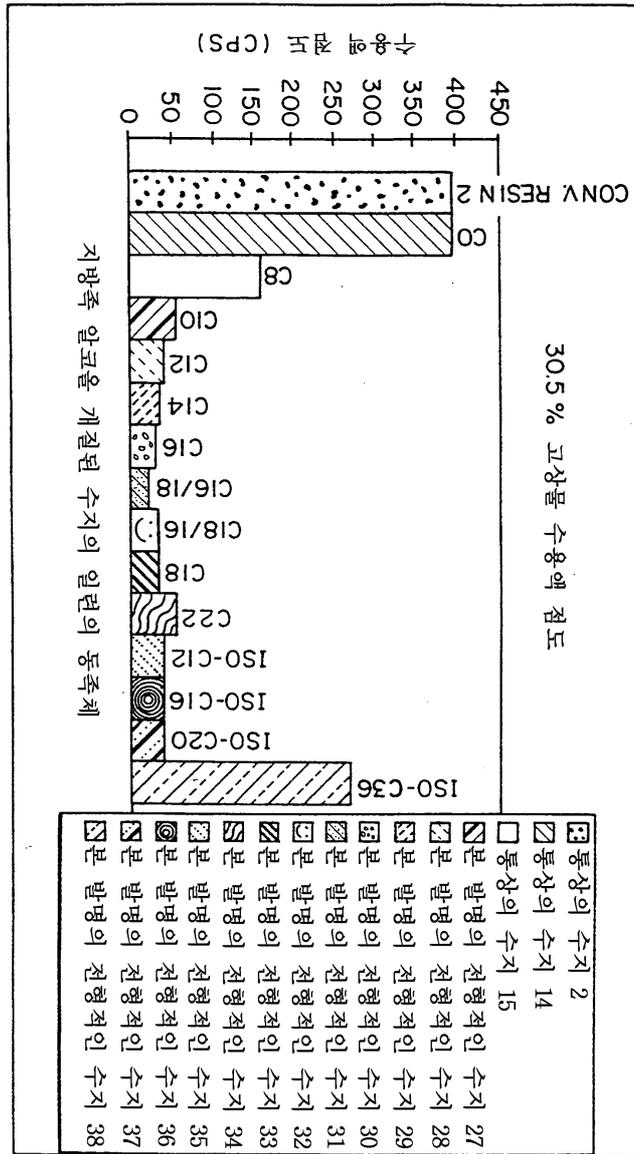
도면4



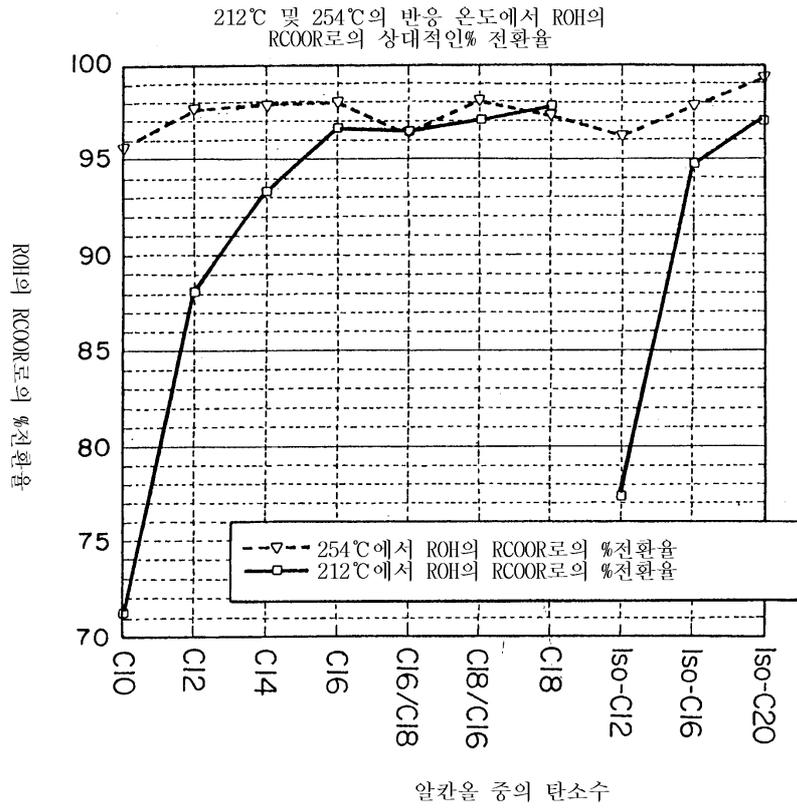
도면5



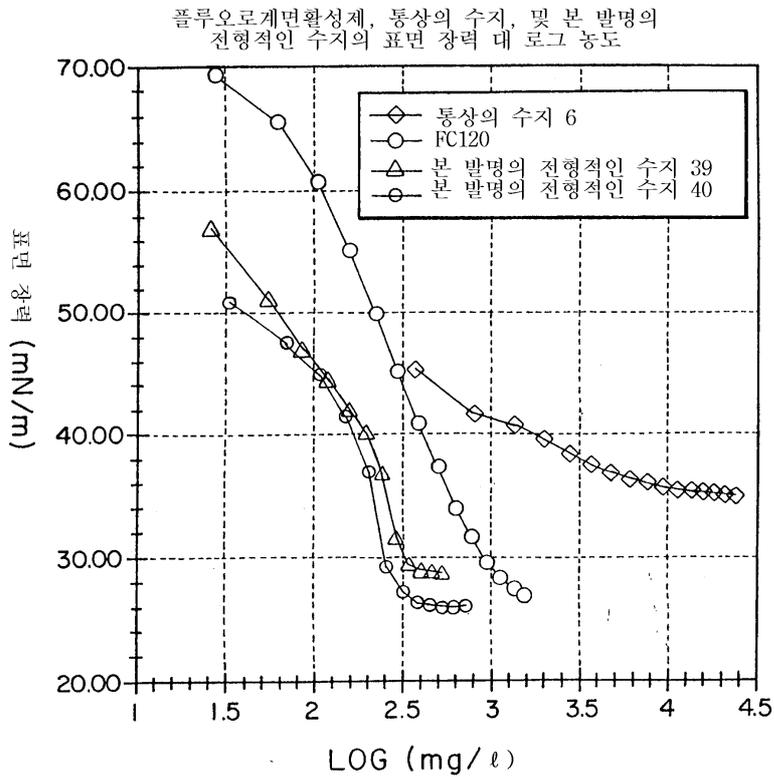
도면9



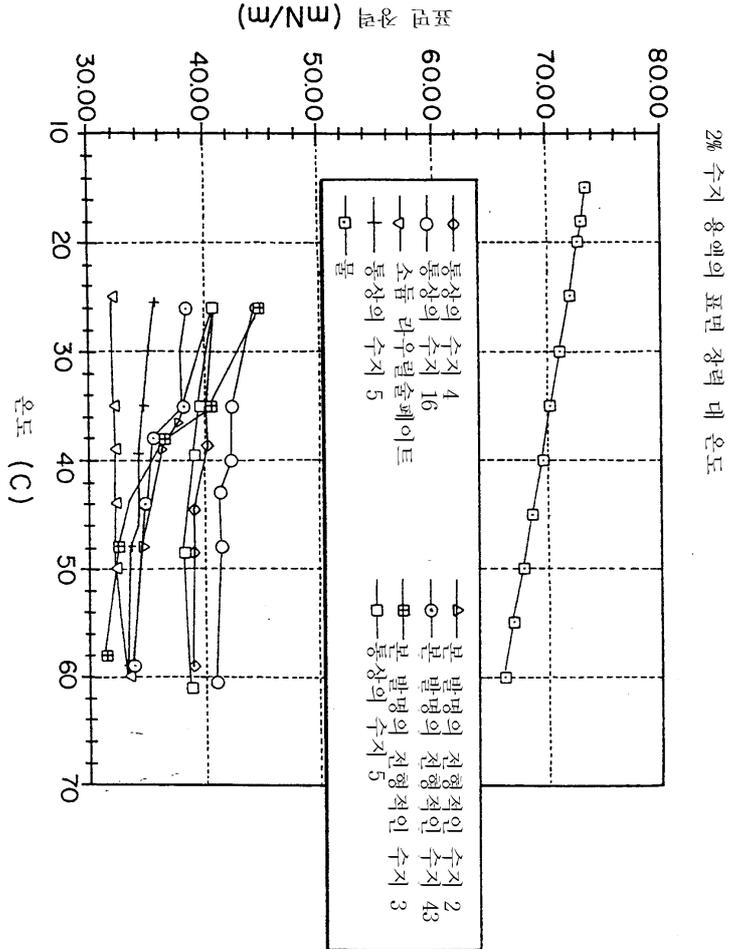
도면7



도면8



도면9



도면10

