



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년12월12일
 (11) 등록번호 10-0873912
 (24) 등록일자 2008년12월08일

(51) Int. Cl.
C09D 139/02 (2006.01) *C09D 5/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2002-0014706
 (22) 출원일자 2002년03월19일
 심사청구일자 2007년03월12일
 (65) 공개번호 10-2002-0075244
 (43) 공개일자 2002년10월04일
 (30) 우선권주장
 60/277,435 2001년03월21일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP12109727 A*
 (뒷면에 계속)
 전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자
롭 앤드 하스 캄파니
 미국 19106-2399 펜실바니아, 필라델피아, 인디펜
 덴스 몰 웨스트 100
 (72) 발명자
허메스안로버트슨
 미국펜실바니아19002앰블러, 에지우드드라이브437
 (74) 대리인
이은선, 최규팔

심사관 : 이병진

(54) 보관-안정성 빠른-건조 다-성분 수성 코팅 조성물 제조방법 및 이로부터 생성된 코팅

(57) 요약

음이온적으로 안정화된 바인더 중합체, 비닐아민 중합체 및 휘발성 염기를 포함하는 보관이 안정한, 빠른 건조 수성 코팅 조성물이 개시된다. 그 제조된 코팅제와 함께 상기 수성 코팅 조성물을 사용하여 기질의 표면상에 코팅을 생성하는 방법이 또한 개시된다.

(56) 선행기술조사문헌

JP12109746 A*

JP12001814 A

JP10102004 A

JP10060308 A

JP08218037 A

JP03157463 A

EP0409459 A

EP0632096 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 음이온적으로 안정화된 바인더 중합체;
 - (b) 비닐아민 중합체의 총 중량을 기준으로 아민 작용성 유니트 20-100중량%를 갖는 비닐아민 중합체; 및
 - (c) 상기 비닐아민 중합체의 아민기의 60 내지 100%를 탈양성자화시키는 휘발성 염기의 양;
- 을 포함하는 보관 안정성, 빠른 건조 수성 코팅 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 바인더 중합체는 유리전이온도 -10~70℃를 가짐을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 비닐아민 중합체는 폴리(비닐아민) 단일중합체, 비닐아민 공중합체, N-치환된 폴리(비닐아민) 단일중합체, N,N-이중치환된 폴리(비닐아민) 단일중합체, N-치환된 비닐아민 공중합체, N,N-이중치환된 비닐아민 공중합체 및 그 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 비닐아민 중합체임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 비닐아민 중합체는 폴리(비닐아민) 단일중합체임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 조성물은 교통 도료임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

- (i)(a) 음이온적으로 안정화된 바인더 중합체;
 - (b) 비닐아민 중합체의 총 중량을 기준으로 아민 작용성 유니트 20-100중량%를 갖는 비닐아민 중합체
 - (c) 상기 비닐아민 중합체의 아민기의 60 내지 100%를 탈양성자화시키는 휘발성 염기의 양;
- 을 포함하는 빠른 건조 수성 코팅 조성물을 표면에 적용하는 단계;
- (ii) 상기 조성물로부터 휘발성 염기를 증발시키는 단계; 및
 - (iii) 상기 조성물을 건조하여 코팅을 형성하는 단계;
- 를 포함하는, 기질의 표면에 코팅을 생성하는 방법.

청구항 12

제 11항에 있어서, 상기 바인더 중합체는 유리전이온도 -10~70℃를 가짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 11항에 있어서, 상기 비닐아민 중합체는 폴리(비닐아민) 단일중합체, 비닐아민 공중합체, N-치환된 폴리(비닐아민) 단일중합체, N,N-이중치환된 폴리(비닐아민) 단일중합체, N-치환된 비닐아민 공중합체, N,N-이중치환된 비닐아민 공중합체 및 그 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 비닐아민 중합체임을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 11항에 있어서, 상기 비닐아민 중합체는 폴리(비닐아민) 단일중합체임을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제 11항에 있어서, 상기 코팅은 도로 마킹이며 그리고 상기 기질은 도로임을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

- (i) 음이온적으로 안정화된 바인더 중합체를 포함하는 수성 조성물을 표면에 적용하는 단계;
 - (ii) 비닐아민 중합체의 총 중량을 기준으로 아민 작용성 유니트 20-100중량%를 갖는 비닐아민 중합체, 및 상기 비닐아민 중합체의 아민기의 60 내지 100%를 탈양성자화시키는 휘발성 염기의 양을 포함하는 수성 조성물을 표면에 적용하는 단계; 및
 - (iii) 코팅을 건조하는 단계;
- 를 포함하는 기질의 표면에 코팅을 생성하는 방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 보관-안정성 빠른-건조 다-성분 수성 코팅 조성물 및 이로부터 제조된 빠른-건조 코팅에 관한 것이다.
- <2> 본 명세서에 사용된, 용어 "다-성분"은 하나 또는 그 이상의 단계로 기질에 적용된 2 또는 그 이상의 성분을 갖는 수성 코팅 조성물을 칭한다.
- <3> 코팅 조성물의 많은 중요한 특징중 하나는 적용후 주어진 기질의 표면에 이들이 건조되는 속도이다. 예를 들어, 교통 도로의 건조 속도는 도로 표면에 도로의 적용 및 후속적인 건조도중 도로 교통 체증 기간을 나타낸다. 교통 흐름의 체증이 보다 단축되는 것이 요구되며, 이러한 요구는 보다 신속한 건조 코팅 조성물을 사용함으로써 해결된다.
- <4> 용매-기초 빠른-건조 코팅 조성물은 비교적 저-비등점 유기 용매내에 용해되거나, 분산되거나 또는 다르게 분

산된 유기 중합 바인더에 기초한다. 저-비등점 휘발성 유기 용매는 코팅 조성물의 도로상에 적용후 신속히 증발하여 새로이 적용된 도로 표시의 원하는 빠른 건조 특성을 제공한다. 그러나, 대기로의 휘발성 유기 용매 방출에 부가적으로, 이러한 타입의 도로 배합물은 작업자가 유기 용매의 증기에 노출되는 경향이 있다. 이러한 단점 및 정부와 사회의 점차 엄격한 환경적 지시때문에, 빠른 건조 특성 및/또는 특성들을 보유하면서 보다 친환경적인 코팅 조성물을 개발하는 것이 매우 요구된다.

<5> 보다 친환경적인 코팅 조성물은 용매 기초의 중합체 또는 수지보다는 수기초, 즉, 수성으로 사용된다. 용매 기초 및 수성 모두 코팅 배합물은 바인더를 포함한다. 본 명세서에 사용된 용어 "바인더" 및 "바인더 중합체"는 코팅 조성물내에 포함되는 중합체를 칭하며, 이는 필름 배합물내에 침전되어 그 결과물인 필름의 일부가 된다. 바인더 중합체는 -10°C 이하의 Tg값을 갖는 것들은 먼지 픽업에 대한 저조한 저항성을 갖는 경향이 있으며 70°C 이상의 Tg값을 갖는 것들은 일반적으로 필름 형성에 대한 감소된 능력을 나타내기때문에, 전형적으로 $-10\sim 70^{\circ}\text{C}$ 범위내의 유리 전이 온도(Tg) 값을 갖는다. 그러나, 특정 적용처에서, 보다 낮은 Tg에 대한 한계는 -10°C 보다 낮을 수 있다. 예를들어, 루프 코팅에 사용된 바인더 중합체는 -40°C 정도로 낮은 유리 전이 온도를 가질 수 있다. 고 비등점, 증기화의 높은 잠재열, 고 극성 및 물의 강한 수소 결합의 조합에 기인하여 우선적으로 기질 표면에 수성 코팅 조성물의 적용에 의해 형성된 코팅제의 건조 시간은 일반적으로 유기 용매 기초 코팅제에 의해 나타나는 것보다 길다. 상기 건조 시간은 코팅 조성물이 적용되는 분위기의 상대습도에 매우 의존한다. 수성 코팅 조성물은 고습에서 건조되는데 여러시간 또는 그 이상이 걸릴 수 있다. 지연된 건조 속도의 문제는 특히 두꺼운 필름(약 500μ 이상) 코팅에 대하여 심하다. 긴 건조 시간은 수성 코팅 조성물, 특히 교통 도로 사용의 요구를 여러가지로 제한하며, 그 건조 시간은 교통 체증의 기간에 직접 영향을 준다.

<6> US-A-5,804,627에는 기질의 표면상에서 빠른 건조 코팅을 생성하는 방법이 개시되어 있다. 상기 방법은 약 0°C 이상의 Tg를 갖는, 음이온적으로 안정된 에멀션 중합체, 아민기를 함유하는 단량체 유니트 약 20-100중량%를 갖는 폴리아민 작용성 중합체 및 본질적으로 상기 폴리아민 작용성 중합체의 모두가 비-이온 상태로 존재하는 지점으로 조성물의 pH를 상승시키기에 충분한 휘발성 염기의 양을 포함하는 수성 코팅 조성물을 그러한 표면에 적용하는 것을 포함한다. 상기 수성 코팅 조성물의 기질의 표면으로의 적용 도중 및 후, 휘발성 염기는 증발되어 그 결과 음이온적으로 안정된 중합체 입자는 양성자화된 폴리아민 작용성 중합체에 의해 불안정화되어 따라서 코팅제의 건조 속도를 촉진한다. 이러한 시스템은 건조 속도에서 향상성을 제공함에도 불구하고, 예를들어, 코팅 조성물에서 감소된 수준으로 증가 건조 속도를 부여하는 보다 효과적인 폴리아민 작용성 중합체가 요구된다.

<7> WO 96/22338에는 본 명세서에서 또한 PEI로 칭하는 폴리아민 작용성 중합체가 폴리(에틸렌이민)인 것을 제외하고 US-A-5,804,627의 것과 유사한 기작으로부터 빠른 건조 특성을 유도하는 빠른 건조 수성 코팅 조성물이 개시되어 있다. PEI는 고 발암성 단량체인 에틸렌이민의 중합에 의해 형성된다. PEI의 질소 함량은 다른 통상적인 폴리아민 작용성 중합체의 질소 함량보다 높으며, 이러한 보다 높은 질소 함량은 보다 높은 건조 효율성의 보장을 제공한다. 불행히도, 상기 고 발암성 에틸렌 이민은 PEI를 함유하는 코팅 조성물내에 일부 범위로 존재할 수 있으며, 이와 같은 조성물은 환경적인 이유로 회피되는 것이다. 또한 PEI의 제조도중 광범위한 단계들은 작업자의 에틸렌 이민에 대한 노출을 방지하도록 취해져야만 한다. 더욱이, 비록 빠른 건조 수성 코팅 조성물에서의 상기 PEI의 보장은 PEI의 백본내에 아미노기로 존재하는 높은 수준의 질소가 향상된 건조 속도로 인식될지라고, 그러한 보장은 최소 두가지 이유로 완전히 실현될 수 없다. 첫째, 상기 코팅제로부터 휘발성 염기가 증발함에 따라, 산성 물질은 아미노기와 반응하는데 유용하게되나, 그 중합체의 백본의 일부와 인접한 부분으로부터 높은 정도의 입체 장애때문에 이러한 백본 아미노기의 중요한 부분은 염기성이 적어지며 산성 물질에 덜 영향받기쉬어질 것이다. 결과적으로, 코팅 조성물의 불안정화에서 필수 단계인 암모늄 이온의 형성은 PEI의 아미노기의 모두에 대하여 일어나지않는다. 둘째로, 그리고 아마도 보다 중요하게, 이러한 반응으로부터 형성되는 실질적인 부분의 암모늄기는 음이온적으로 안정화된 에멀션 중합체와의 상호작용 및 후속적인 불안정화에 완전히 영향받기쉽지않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<8> 본 발명자들은 예기치않게, 이러한 조성물이 음이온적으로 안정화된 바인더 중합체 및 휘발성 염기를 포함하는 경우, 보관 안정한, 빠른-건조 수성 코팅 조성물을 제조하는데 있어서 비닐아민 중합체가 매우 효과적임을 발견하였다. PEI의 아미노기와 달리, 비닐아민 중합체의 아미노기는 휘발성 아민의 증발후 양성자화에 완전히 이용가능하여, 그 결과 비닐아민 중합체는 동일한 질소 함량에도 불구하고 PEI보다 효과적이다(즉, 동일한 농도에서 보다 신속한 건조를 제공).

발명의 구성 및 작용

- <9> 본 발명의 일 견지는
- <10> (a) 음이온적으로 안정화된 바인더 중합체;
- <11> (b) 비닐아민 중합체의 총 중량을 기준으로 아민 작용성 유니트 20-100중량%를 갖는 비닐아민 중합체; 및
- <12> (c) 조성물의 pH를 본질적으로 상기 비닐아민 중합체의 모든 아민기가 비-이온 상태로 되는 지점으로 상승시키기에 충분한 휘발성 염기의 양;
- <13> 을 포함하는 보관 안정성, 빠른 건조 수성 코팅 조성물에 관한 것이다.
- <14> 본 발명의 제 2 견지는
- <15> (a) 음이온적으로 안정화된 바인더 중합체; 및
- <16> (b) 비닐아민 중합체의 총 중량을 기준으로 아민 작용성 유니트 20-100중량%를 갖는 비닐아민 중합체;
- <17> 를 포함하는 기질의 표면상의 코팅에 관한 것이다.
- <18> 본 발명의 제 3 견지는
- <19> (i)(a) 음이온적으로 안정화된 바인더 중합체;
- <20> (b) 비닐아민 중합체의 총 중량을 기준으로 아민 작용성 유니트 20-100중량%를 갖는 비닐아민 중합체
- <21> (c) 조성물의 pH를 본질적으로 상기 비닐아민 중합체의 모든 아민기가 비-이온 상태로 되는 지점으로 상승시키기에 충분한 휘발성 염기의 양;
- <22> 을 포함하는 빠른 건조 수성 코팅 조성물을 표면에 적용하는 단계;
- <23> (ii) 상기 조성물로부터 휘발성 염기를 증발시키는 단계; 및
- <24> (iii) 상기 조성물을 건조하여 코팅을 형성하는 단계;
- <25> 를 포함하는, 기질의 표면에 코팅을 생성하는 방법에 관한 것이다.
- <26> 본 발명의 제 4 견지에 의하면,
- <27> (i) 음이온적으로 안정화된 바인더 중합체를 포함하는 수성 조성물을 표면에 적용하는 단계;
- <28> (ii) 비닐아민 중합체의 총 중량을 기준으로 아민 작용성 유니트 20-100중량%를 갖는 비닐아민 중합체를 포함하는 수성 조성물을 표면에 적용하는 단계; 및
- <29> (iii) 코팅을 건조하는 단계;
- <30> 를 포함하는 기질의 표면에 코팅을 생성하는 방법에 관한 것이다.
- <31> 본 발명의 제 4 견지의 방법은 또한 상기 수성 조성물내에 비닐아민 중합체, 상기 비닐아민 중합체의 아민기의 20-100%를 탈양성자화하기에 충분한 양의 휘발성 염기를 포함하는 것을 포함할 수 있다. 상기 휘발성 염기가 비닐아민 중합체를 포함하는 상기 수성 조성물내에 존재하는 경우, 상기 방법은 또한 그 코팅으로부터 휘발성 염기를 증발시키는 단계를 포함한다.
- <32> 본 발명의 부가적인 견지는 상기 제 1 견지의 조성물 및 제 3 견지의 방법을 포함하며, 여기서 휘발성 염기의 양은 상기 비닐아민 중합체의 아민기의 20-100%를 탈양성자화하기에 충분하다.
- <33> "다-성분(multi-component)"은 하나 또는 그 이상의 단계로 기질에 적용되는 둘 또는 그 이상의 성분을 갖는 코팅 조성물 및 이에 따라 제조된 코팅을 말한다.
- <34> 본 명세서에서 사용된 용어 "도로(roadway)"는 일반적인 용어로 사용되며, 보행자, 움직이는 차량, 트랙터 혹은 항공기에 연속적으로, 빈번하게 혹은 간헐적으로 노출되거나 노출될 수 있는 어떠한 실내 혹은 실외 고형 표면을 포함한다. 이로써 한정하는 것은 아니지만, "도로"는 고속도로, 거리, 차도, 인도, 보도, 활주로, 택시 승차점(taxiing area), 타맥 포장된 장소(tarmac areas), 주차장, 지붕 및 실내 바닥(예를들어, 공장 바닥 및 쇼핑몰 내부의 바닥)을 포함한다. 상기 표면 물질은 석조(masonry), 타르, 아스팔트, 레진, 콘크리트, 시멘트, 석재

(stone), 회반죽, 타일, 목재, 중합체 물질 및 이들의 결합일 수 있다. 다-성분 수성 코팅 조성물을 기질 표면에 이미 적용된 새로운 혹은 노화된 하나 또는 그 이상의 다른 코팅층에 적용하는 것 또한 본 발명의 범주에 속한다.

<35> "도로 마킹(roadway marking)"은 "도료" 표면상의 코팅이다.

<36> "교통 도료(traffic paint)"는 도로 마킹을 형성하기 위해 사용되는 코팅 조성물이다. 본 발명의 교통 도료는 다-성분 수성 코팅 조성물이다.

<37> "Tg"는 중합체 상의 "유리 전이온도"이다. 중합체의 유리 전이온도는 Tg 보다 낮은 온도에서 중합체가 단단한, 유리상에서 Tg 보다 높은 온도에서 유체 혹은 고무상으로 변하는 온도이다. 중합체의 Tg값으로 열유 대 온도 전이의 중점을 취하는 차등 주사 열량계법(DSC)으로 전형적으로 측정한다. DSC 측정시 전형적인 가열 속도는 20°C/min이다. 여러가지 단일중합체의 Tg는 예를들어, *Polymer Handbook*(J. Brandrup, E. H. Immergut 저, Interscience Publishers.)에서 찾아볼 수 있다. 중합체의 Tg는 폭스(Fox) 방정식으로 계산된다.(T.G. Fox, *Bull. Am. Physics Soc.*, Volume 1, Issue No. 3, page 123(1956)).

<38> 본 명세서에서 사용된 용어 "빠른-건조(fast-drying)"는 습윤 코팅 두께가 330미크론이 되도록 코팅 조성물로 된 필름(코팅)이 흡수제를 포함하지 않고 적용된 경우, 23°C, 90% 상대습도 그리고 최소 공기 유입에서 2시간 내에 완전히 건조됨을 나타냄을 의미한다. 용어 "빨리-건조되는 수성 바인더 조성물"은 기질에 적용되는 경우, 완전히 건조되는데 소요되는 시간이 주어진 "빠른-건조"의 정의에 부합하는 필름을 형성하는 최소 하나의 바인더 중합체의 수성 분산물을 말한다.

<39> 본 명세서에 사용된 용어 "아미노기"는 하나 또는 그 이상의 아민 질소 원자를 함유하며, 그 아민 질소 원자는 3개의 치환체(예, 수소, 또는 알킬 또는 중합체 백분의 일부) 및 하나의 전자쌍을 생성하는 질소 원자인 작용기를 칭한다. 용어 "아민기"는 "아미노기"와 상호교환적으로 사용된다.

<40> 용어 "암모늄기"는 하나 또는 그 이상의 암모늄 질소 원자를 함유하며, 여기서 암모늄 질소 원자는 4개의 치환체(예, 수소 또는 알킬 또는 중합체 백분의 일부) 및 양 전하를 갖는 질소 원자인 작용기를 칭한다. 이에 부착된 상기 치환체와 함께 상기 암모늄 질소 원자는 또한 "암모늄 이온"으로 칭하여진다.

<41> "비닐아민 중합체"는 치환되지않은 "폴리(비닐아민) 단일중합체"를 칭하며, 이는 "PVAm"으로 약기된다. 또한 PVAm 공중합체는 본 발명에 유용하며, 예를들어 N-치환된 PVAm 단일중합체 및 공중합체, 및 N,N-이중치환된 PVAm 단일중합체 및 공중합체이다.

<42> 중합체 사슬의 "백분"은 원자들의 집합이며, 여기서 각 원자는 중합체 사슬의 실제 결합을 형성하는 최소 2개의 다른 원자들과 직접 부착한다. 백분의 "말단" 원자들은 중합체 사슬의 실제 결합을 형성하는 단지 하나의 다른 원자와 연결되는 점에서 예외이다. 예를들어, 에틸렌 이민이 중합되는 경우, 그 질소 및 그 탄소의 모두는 생성되는 중합체의 백분의 일부가 된다.

<43> "선형" 중합체는 분지되지않은 백분을 갖는 중합체이다.

<44> "분지" 중합체는 이에 부착하지않은 다른 백분 절편을 가진 백분을 갖는 중합체이다. 예를들어, PEI의 3차 질소는 다른 백분 절편에 대한 부착점(즉, "분지점")으로 제공된다.

<45> "펜던트"기는 중합체의 백분에 부착되는 기이나, 그 백분의 일부는 아니다. 예를들어, 폴리(비닐아민)백분은 비닐아민 단량체 유니트의 2개의 탄소를 함유하지만, 비닐아민 유니트의 아미노기, -NH₂는 펜던트기이다. 이러한 아미노기는 중합체의 백분에 "펜던트"로 칭하여진다.

<46> "분자량"은 여러가지 방식으로 정의될 수 있다. 합성 중합체들은 거의 항상 다수의 다른 분자량의 혼합물, 즉 "MWD"로 약기되는 "분자량 분포"이다. 단일중합체에 대한 분포의 원소는 이들이 함유하는 다수의 단량체가 다르다. 이러한 개념은 또한 공중합체에 확대된다. 분자량의 분포가 주어지는 경우, 주어진 시료의 분자량의 가장 완전한 특성화는 전체 분자량 분포의 측정이다. 이러한 특성화는 그 분포의 원소들을 분리한 다음 그것이 존재하는 각각의 양을 측정함으로써 획득된다. 이러한 분포가 획득되면, 이로부터 중합체의 분자량을 특성화하기 위해 생성될 수 있는 여러가지 요약 통계 또는 모멘트가 존재한다.

<47> 상기 분포의 가장 일반적인 2개의 모멘트는 "중량 평균 분자량", "M_w" 및 "수평균 분자량", "M_n"이다. 이들은 다음과 같이 정의된다:

<48> $M_w = \Sigma(W_i M_i) / \Sigma W_i = \Sigma(N_i M_i^2) / \Sigma N_i M_i$

<49> $M_n = \Sigma W_i / \Sigma(W_i / M_i) = \Sigma(N_i M_i) / \Sigma N_i$

<50> 단, M_i = 분포의 i^{th} 성분의 몰 질량

<51> W_i = 분포의 i^{th} 성분의 중량

<52> N_i = i^{th} 성분의 사슬 수

<53> 이며 그 총수는 상기 분포의 모든 성분들을 합한것이다. M_w 및 M_n 은 전형적으로 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 MWD로부터 계산된다(실시에 참조).

<54> 본 발명은 수성 코팅 조성물이 성분으로서 비닐아민 중합체 및 음이온적으로 안정화된 에멀션 중합체를 포함하는 것을 필요로한다. 또한, 휘발성 염기가 상기 비닐아민 중합체의 아미노기의 짝산을 탈양성자화하기에 충분한 농도로 포함된다. 전형적으로, 상기 비닐아민 중합체의 아미노기의 20-100몰%, 바람직하게 60-100몰%, 보다 바람직하게 80-100몰% 그리고 가장 바람직하게는 90-100몰%가 탈양성자화된다. 필요에 따라, 상기 코팅 조성물이 보관, 수송 및 조작도중 안정되도록 유지하기위해 상기 비닐아민 중합체는 탈양성자화된 형태로 존재한다. 탈양성자화된 아미노기는 전하를 생성하지않아 에멀션 중합체를 안정하기위해 사용되는 음이온 계면활성제와 상호작용하지않는다. 상기 수성 코팅 조성물이 계면활성제의 표면에 적용되면, 휘발성 염기가 코팅체로부터 증발된다. 휘발성 염기가 배출됨에 따라, 비닐아민 중합체의 아민노기는 양성자화되어 암모늄 양이온이되는 짝 염기를 형성한다. 그 다음 그 결과물인 양이온 비닐아민 중합체는 음이온 계면활성제와 상호작용하여 에멀션 중합체를 불안정화시키며, 그 결과 코팅 조성물이 된다. 이러한 방식으로, 촉진된 건조가 이루어진다. 본 발명에서, 코팅이 되는 기질 표면상에서 건조되는 것으로서 휘발성 염기가 수성 코팅 조성물로부터 증발함에 따라 전형적으로 비닐아민 중합체의 아미노기 5-100몰%가 양성자화되어 암모늄기를 형성한다. 바람직하게 양성자화되는 비닐아민 중합체의 아미노기의 퍼센트는 10-100몰%이며, 보다 바람직하게 40-100몰%이며 그리고 가장 바람직하게는 80-100몰%이다.

<55> 본 발명의 비닐아민 중합체는 단일 폴리아민 작용성 중합체이다. 이 분야에 알려진 통상적인 폴리아민 작용성 중합체는 예를들어, 아미노알킬 비닐 에테르와 술포드; 아민 작용기를 생성하는 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트와 같은 (메트)아크릴아미드와 (메트)아크릴릭 에스테르; 및 PEI를 포함한다. 폴리(비닐아민) 단일중합체, PVAm, 그 자체는 동일한 질소 함량을 갖는 PEI를 제외하고, 모든 통상적인 폴리아민 작용성 중합체보다 높은 질소 함량을 갖는다. PVAm 및 PEI가 동일한 수의 아미노기를 가짐에도 불구하고, PVAm의 아미노기는 일차 아민기이며, PEI의 아미노기보다 입체적으로 덜 은폐되고, 그리고 보다 쉽게 영향받기쉬워, 그 결과 양성자화된 PVAm은 음이온 에멀션 중합체를 불안정화하여 건조를 촉진하는데 보다 효과적이다. 상기 코팅 조성물의 기질의 표면으로의 적용시, 휘발성 아민은 증발되고, 그리고 폴리(비닐아민) 단일 중합체의 아민기는 양성자화되어 암모늄염을 형성한다. 보다 높은 질소 함량에 기인하여, 상기 양성자화된 pVAm은 통상의 폴리아민 작용성 중합체보다 보다 높은 전하 밀도를 갖도록 형성된다. 이러한 보다 높은 전하 밀도는 양성자화된 폴리(비닐아민) 단일중합체가 음이온 계면활성제상의 음전하 중심과 상호작용하는 경우 보다 효과적인 것으로 인식된다. 결과적으로, 주어진 음이온적으로 안정화된 라텍스의 불안정화는 감소된 수준의 pVAm으로 달성될 수 있다. 또한, 이러한 증진된 효율은 질소에 동일한 치환체를 갖는 다른 폴리아민 작용성 중합체와 비교시 N-치환된 그리고 N,N-이중치환된 비닐아민 중합체에 그리고 중합 유니트로서 존재하는 동일한 수준의 공-단량체를 갖는 다른 폴리아민 작용성 공-중합체와 비교시 비닐아민 공중합체(co-pVAm)에 부여된다.

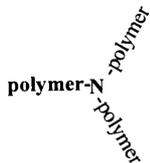
<56> 단지 하나의 다른 폴리아민 작용성 중합체는 폴리(비닐아민)의 작용성 중합체정도로 높은 질소 함량을 제공한다. 이러한 중합체는 폴리(에틸렌 이민)이며, 본 명세서에서 PEI로 칭하여진다. PEI는 고 발암성 단량체인 에틸렌 이민의 중합에 의해 형성된다. 따라서 에틸렌 이민이 PEI를 함유하는 코팅 조성물내에 일부 범위로 존재할 수 있어 이와 같은 조성물은 환경적 이유로 회피된다. 더욱이, PVAm의 아미노기와 PEI의 아미노기사이에 여러가지 중요한 구조적 차이가 존재한다. 에틸렌 이민 단량체가 반응하여 PEI를 형성하는 경우, 그 질소기는 중합체 백본의 필수 부분이 된다. PEI 백본의 선형부(즉, 분지가 일어나는 부분)내에 반복 유니트는 CH_2-CH_2-NH- 이며, 예를들어, 이들 선형 반복 유니트의 3개는 구조

<57> $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$,

<58> 를 갖는 것과 같이 PEI 백본의 절편이다.

<59> PEI의 각 아민 질소는 PEI 중합체의 백본 일부이기때문에, 각 아민 질소는 하나(즉, 아미노기가 백본의 말단에서 일어나는 경우), 또는 두개(이차 아미노기, 즉, 말단 및 분지점 모두에서 일어나지않는 경우), 또는 세개(삼차 아미노기가 분지점에서 일어나는 경우)의 긴 치환체로 부착되며, 그 각각은 중합체 백본의 절편이다. 이러한 상태는 PEI 백본내에 삽입된 모든 질소에 대하여 반복된다. 상기 PEI 백본의 대부분의 아민 질소 원자에 대하여, 이들 치환체는 수개, 또는 수십 또는 수백개의 원자 길이일 수 있다. 아민 화학분야에서 아민의 질소 상의 다중 벌키 치환체는 입체 장애때문에 질소상에 있는 단일 전자쌍의 반응성을 감소시키는 것이 잘 알려져 있다(참조 D. Barton and W. D. Ollis, *Comprehensive Organic Chemistry*, vol. 2, pp. 34-36, Pergamon Press, New York, 1979). 상기 질소를 공간이 즉시 감싸면 단일 전자쌍은 아미노기가 다른 화학 실체들과의 상호작용으로부터 은폐되도록 매우 군집되며, 그리고 실제로 상기 단일 전자쌍의 전자 밀도는 이러한 질소주위의 기하학적 형태가 편평하게됨에 따라 감소하여 군집된다. PEI 아민 질소 원자에 대하여, 2 또는 3개의 상당히 큰 치환체로 제공되는 입체 장애는 양성자를 포함하는 작은 화학적 실체들과의 상호작용을 방해할 수 있다. 따라서, PEI 백본내에 삽입된 모두 또는 거의 모든 아미노기를 양성자화하는 것은 어려우므로, 휘발성 아민이 코팅체로부터 증발되면 높은 질소 함량의 PEI는 유사하게 높은 전하 밀도(즉, 암모늄기)로 맞추어지지 않는다. 또한, 양성자화되어 양전하의 암모늄기를 형성하는 이러한 아미노기는 역시 벌키 치환체기에 의해 생성된 매우 높은 입체 장애때문에 다른 화학적 실체들과의 상호작용이 감소된다.

<60> 상기 코팅 조성물의 음이온적으로 안정화된 에멀션 중합체를 불안정화하기위해, 양성자화된 PEI의 고 은폐된 암모늄기는 큰 소수성 미부의 존재때문에 그 자체는 부피가 큰 음이온 계면활성제 분자의 음이온 말단에 매우 가까운 접근이 이루어져야 한다. 그 결과 양성자화된 PEI의 주 사슬에 따라 함께 형성되는 다수의 암모늄기에 대하여 필수적인 매우 가까운 접근이 불가능하게 되며, 그리고 이들 암모늄기는 상기 음이온 계면활성제 분자를 비활성화시키는데 참여하는 것이 불가능하다. 이러한 상태가 충분히 나쁘지않은 것과 같이, PEI는 실제로 선형 중합체가 아니다. 일차 아미노기대 이차 아미노기대 삼차 아미노기의 비율은 1:2:1이며, 따라서 약 25%의 질소 원자가 3개의 벌키 치환체로 둘러싸여지며, 이는 질소 원자가 특히 하기 삼차 질소 중심에 대하여 보여지는 바와 같이 접근불가능하도록 만든다:



<61>

<62> 물에서 PEI의 역가측정은 분명히 이러한 접근불가능성을 입증한다. 매우 낮은 pH 2에서조차, 단지 PEI의 질소 75%(즉, 일차 및 이차 질소가 존재하는 퍼센트와 동일한 퍼센트)가 양성자화된다. 이러한 역가측정 데이터는 BASF의 Polymin™ (폴리에틸렌이민)으로 이용가능하다.

<63> 따라서, 고 질소 함량의 PEI의 보장은 이에 상응하는 많은 수의 불안정화된 음이온 계면활성제 분자로 실현되지 않는다. 상당히 높은 입체 장애때문에, 단지 상기 아미노기의 분획만 휘발성 염기가 증발함에 따라 암모늄기로 전환되며, 그리고 형성되는 다수의 이들 암모늄기는 역시 입체 장애때문에 음이온 계면활성제와의 접촉으로부터 방해된다. 어느 특정 이론에 그치는 것이 아니라, 본 발명자들은 pVAm은 그 백본에 일차 아미노기 펜던트를 갖는 선형 중합체로 여긴다. 이들은 일차이기때문에, 상기 아미노기의 모든 질소 원자는 완전히 양성자화 및 상기 암모늄기에 접근가능하며, 그 결과 완전히 음이온 계면활성제와의 상호작용 및 불안정화에 접근가능하다. 즉, pVAm은 PEI 또는 어느 다른 폴리아민 작용성 중합체보다 음이온적으로 안정화된 중합체의 불안정화에 있어서 효과적이다. 이러한 보다 우수한 효율의 불안정화는 다른 다작용성 아민 중합체와 비교시 동일한 중량 퍼센트 농도에서 pVAm에 대하여 직접적으로 보다 빠른 건조 속도를 이끈다.

<64> 본 발명의 바인더 중합체는 물에 분산물로서 제조되거나 또는 제조후 물에 분산되어 제조될 수 있는 어느 중합체일 수 있다. 바인더 중합체의 조성물은 상기 "바인더 중합체"의 정의에 특정된 범위내에 있는 유리전이온도로 특징되는 어느 조성물일 수 있다. 바인더 중합체가 제조되는 방법에 의한 특정 방법은 본 발명에 특히 중요하지 않다. 본 발명에 유용한 바인더 중합체는 벌크 또는 용액 중합을 통해; 또는 수성 분산물, 서스펜션 또는 에멀션 중합체 의해; 또는 물내에 분산된 또는 물에 분산될 수 있는 원하는 중합체를 생성하는 어느 다른 방법

에 의해 제조될 수 있다. 본발명의 코팅 조성물에 사용되는 상기 바인더 중합체를 제조하는 바람직한 방법은 수성 에멀션 중합이다. 따라서 제조된 중합체는 일반적으로 음이온, 비이온, 양이온 또는 양쪽성 계면활성제를 첨가하여, 또는 음이온 또는 양이온 부를 함성도중 그 중합체 자체에 편입시킴으로써 안정화된다. 상기 에멀션 중합은 Blackely, D. C. Emulsion Polymerisation; Applied Science Publishers: London, 1975; Odian, G. Principles of Polymerization; John Wiley & Sons: New York, 1991; Emulsion Polymerization of Acrylic Monomers; Rohm and Haas, 1967에 기술된 바와 같은 다수의 공정에 의해 수행될 수 있다.

<65> 본 발명에 바인더 중합체로서 바람직한 수성 에멀션 중합체는 첨가 중합체이다. 첨가 중합체가 형성되는 것으로부터의 단량체들은 에틸렌계-불포화 단량체이다. 상기 수성 에멀션 중합체 조성물은 선택될 수 있으며 그리고 그 중합체는 이 분야에 숙련된 자에게 알려진 통상 기술에 의해 제조된다. 상기 중합체는 중합 유니트로서 하나 또는 그 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 함유할 수 있다. 이들 에틸렌계 불포화 단량체의 예는 C₁-C₂₂ 선형 또는 분지형 사슬 알킬 (메트)아크릴레이트, 보닐 (메트)아크릴레이트, 이소보닐 (메트)아크릴레이트 등; 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트; (메트)아크릴아미드 또는 치환된 (메트)아크릴아미드; 스티렌 또는 치환된 스티렌; 부타디엔; 비닐 아세테이트 또는 다른 비닐 에스테르; 부틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디(메틸)아미노에틸 (메트)아크릴레이트; 푸마레이트, 말레이트, 신나메이트 및 크로토네이트와 같은 α, β-불포화 카보닐 작용기 함유 단량체; 및 (메트)아크릴로니트릴을 포함한다. 본 명세서에 사용된, 용어의 일부 "(메트)아크릴" 은 "메타크릴"과 "아크릴" 모두를 칭하는 것이다. 예를들어, (메트)아크릴산은 메타크릴산과 아크릴산 모두를 칭하는 것이며, 메틸 (메트)아크릴레이트는 메틸 메타크릴레이트와 메틸 아크릴레이트 모두를 칭하는 것이다.

<66> 또한 할로카본 단량체 및 실록산 단량체가 본 발명의 바인더 중합체를 제조하기위해 사용될 수 있다. 할로카본 단량체는 브로모- 또는 플루오로- 치환체 또는 그 조합을 갖는 단량체이다. 할로카본 단량체는 예를들어, 2-브로모에틸 (메트)아크릴레이트; 4-브로모스티렌; 비닐리텐 클로라이드, 비닐 클로라이드; 펜타플루오로페닐 (메트)아크릴레이트; 2-(피플루오로도데실)에틸 (메트)아크릴레이트 및 2-(피플루오로헥실)에틸 (메트)아크릴레이트를 포함하는 2-(피플루오로알킬)에틸 (메트)아크릴레이트; 테트라플루오로에틸렌 및 비닐리텐 플로라이드를 포함한다.

<67> 본 발명의 바인더 중합체의 산-작용성 단량체는 또한 중합 유니트로서 건조 에멀션 중합체의 중량을 기준으로 바람직하게 0-10중량%로 존재할 수 있다. 본 발명에 유용한 산-작용성 단량체는 예를들어, (메트)아크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 포스포에틸 (메트)아크릴레이트, 술포에틸 (메트)아크릴레이트, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술포산, 푸마르산, 말레산 무수물, 모노메틸 말레이트 및 말레산을 포함한다.

<68> 임의로, 저 수준의 다중-에틸렌계 불포화 단량체가 상기 중합체내에 교차결합을 제공하기위해 편입될 수 있다. 다중-에틸렌계 불포화 단량체의 수준은 건조 에멀션 중합체의 중량을 기준으로 0-5중량%일 수 있다. 그 상한선은 전형적으로 필름 형성이 손상되는 지점으로 결정된다. 유용한 다중-에틸렌계 불포화 단량체는 예를들어, 알릴 (메트)아크릴레이트, 디알릴 프탈레이트, 1,4-부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 및 트리메틸올프로판 트리(메틸)아크릴레이트를 포함한다.

<69> 통상적인 계면활성제가 상기 에멀션 중합 시스템을 안정화하기위해 단량체의 중합 전, 도중 및 후에 사용될 수 있다. 이러한 통상의 계면활성제는 일반적으로 총 단량체의 중량을 기준으로 0.1-6중량%의 수준으로 존재한다. 최소 하나의 음이온, 비이온 또는 양쪽성 계면활성제가 사용되거나 그 혼합물로 사용될 수 있다. 택일적으로, 상기 계면활성제 활성의 모두 또는 일부는 절편이 중합체 사슬내에 편입되는 경우, 퍼실페이트의 절편과 같이 개시제 절편에 의해 제공될 수 있다. 음이온 에멀션화제의 예는 소듐 라우릴 술포에이트, 소듐 도데실 벤젠 술포네이트, 디옥틸술포숙시네이트, 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 술포에이트 및 tert-옥틸페녹시에톡시 폴리(39)에톡시에틸 술포에이트의 소듐 염을 포함한다. 비이온 계면활성제의 예는 글리세롤 지방족 에스테르, 올레산 모노글리세라이드, 폴리옥시에틸렌 지방족 에스테르, 폴리옥시에틸렌 글리콜 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르, 폴리옥시에틸렌 글리콜 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 글리콜 모노올레이트, 폴리옥시에틸렌 글리콜 스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 고급 알코올 에테르, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페놀 에테르, 폴리옥시에틸렌 옥틸페놀 에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방족 에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄 모노올레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄 모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄 트리올레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄 트리스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소르비톨 테트라올레이트, 스테아르산 모노글리세라이드, tert-옥틸페녹시에틸폴리(39)에톡시에탄올 및 노닐페놀

시에틸폴리(40)에톡시에탄올을 포함한다.

- <70> 수성 에멀션 중합 혹은 다른 분산중합 도중에 그리고 중합 후에 중합체 입자를 안정화시키기 위해 양쪽성 계면활성제가 단독으로 혹은 음이온성, 비이온성 혹은 이들의 혼합물과 함께 결합하여 또한 사용될 수 있다. 수성 시스템에서 중합체입자를 안정화시키기 위해서, 양쪽성 계면활성제가 총 단량체의 중량을 기준으로 0.1-6중량% 수준으로 사용될 수 있다. 유용한 양쪽성 계면활성제류로는 아미노카르복시산, 양쪽성 이미다졸린 유도체, 베타인 및 거대분자 양쪽성 계면활성제를 포함한다. 어떠한 이러한 류에 속하는 양쪽성 계면활성제는 플루오로카본 치환체, 실록산 치환체 혹은 이들의 배합으로 더욱 치환될 수 있다. 유용한 양쪽성 계면활성제는 Amphoteric Surfactants, ed. B.R. Bluestein, C.L. Hilton, Surfactant Series Vol. 12 Marcel Dekker NY, NY(1982)에서 찾아볼 수 있다.
- <71> 에멀션 중합의 개시는 첨가중합을 개시하기에 적합한 라디칼을 발생할 수 있으며, 또한 개시제로도 불리는 자유 라디칼 전구체의 열분해로 행해질 수 있다. 예를들어, 무기 하이드로퍼옥사이드, 무기 퍼옥사이드, 유기 하이드로퍼옥사이드 및 무기 퍼옥사이드와 같은 적합한 열 개시제를 단량체의 중량을 기준으로 0.05-5.0중량% 수준으로 사용하는 것이 유용하다. 수성 에멀션 중합 기술분야에 알려져 있는 자유 라디칼 개시제로는 하이드로전 퍼옥사이드, tert-부틸 퍼옥사이드; 알칼리 금속(소듐, 포타슘 혹은 리튬) 혹은 암모늄 퍼술페이트; 혹은 이들의 혼합물과 같은 수용성 자유 라디칼 개시제를 포함한다. 이와 같은 개시제는 또한, 환원제와 결합하여 레독스 시스템을 형성할 수 있다. 유용한 환원제로는 알칼리 금속 메타 비술페이트 혹은 하이포술페이트, 소듐 티오술페이트 혹은 소듐 포름알데히드 술폰시레이트와 같은 술폰시레이트를 포함한다. 본 명세서에서 레독스 시스템이라 불리는 상기 자유 라디칼 전구체와 환원제는 함께 사용되는 단량체의 중량을 기준으로 약 0.01-5중량%의 수준으로 사용될 수 있다. 레독스 시스템의 예로는 t-부틸 하이드로퍼옥사이드/소듐 포름알데히드 술폰시레이트/Fe(III) 및 암모늄 퍼술페이트/소듐 비술페이트/소듐 하이드로술폰시레이트/Fe(III)를 포함한다. 중합온도는 자유 라디칼 개시제 분해 상수 및 반응용기 압력 용량에 따라 10-110℃일 수 있다.
- <72> 종종, 어떠한 현저한 겔 분획의 형성을 제한하거나 분자량을 제어하기 위해 메르캅탄과 같은 사슬 전달제를 낮은 수준 (예를들어 n-옥틸 메르캅탄, n-도데실 메르캅탄, 부틸 혹은 메틸 메르캅토프로피오네이트, 메르캅토프로피온산을 단량체 총 중량을 기준으로 0.05-6중량%)으로 사용할 수 있다.
- <73> 본 명세서에 사용된 용어 "비닐아민 중합체"는 폴리(비닐아민) 단일중합체, 비닐아민 공중합체, N-치환된 폴리(비닐아민) 단일중합체, N,N-이중치환된 폴리(비닐아민) 단일중합체, N-치환된 비닐아민 공중합체, N,N-이중치환된 비닐아민 공중합체 및 그 조합을 칭한다. 치환되지않은 폴리(비닐아민) 단일중합체는 "pVAm"으로 약기되며, 이는 본 명세서에서 "폴리(비닐아민)" 또는 "폴리(비닐아민) 단일중합체"와 상호교환적으로 칭하여진다. 비닐아민 공중합체는 중합 유니트로서 하나 또는 그 이상의 타입의 비닐아민 단량체를 함유할 수 있다. 택일적으로 또는 부가적으로, 비닐아민 공중합체는 중합유니트로서, 비닐아민 단량체가 아닌 단량체를 포함할 수 있다. PVAm은 Lupasol™ LU 321(BASF Corporation, Rensselaer, New York)로부터 이용가능하다. N-치환된 pVAms 및 N-치환된 비닐아민 공중합체의 N-치환체는 탄소 1-6을 갖는 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기 및 탄소 1-6을 갖는 β-히드록시알킬기를 포함한다. 비닐아민 공중합체는 반드시 중합 유니트로서 존재하는 비닐아민 단량체, N-치환된 비닐아민 단량체, N,N-치환된 비닐아민 단량체 또는 그 조합을 바람직하게 상기 비닐아민 공중합체의 20-100몰%, 보다 바람직하게 50-100몰% 그리고 가장 바람직하게 80-100몰%의 양으로 함유하여야 한다. 본 명세서에서 모든 특정된 범위는 포함되고 조합가능하다. N,N-이중치환된 pVAms 및 N,N-이중치환된 비닐아민 공중합체의 N-치환체들은 탄소 1-6을 갖는 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기 및 탄소 1-6을 갖는 β-히드록시알킬기 및 그 조합을 포함한다. 바람직한 비닐아민 중합체는 폴리(비닐아민) 단일중합체, 폴리(N-메틸비닐아민), 폴리(N-에틸비닐아민) 및 폴리(N-프로필비닐아민)이다. 가장 바람직하게는 폴리(비닐아민) 단일 중합체이다. 비닐아민 공중합체의 제조에 유용한 비닐아민 단량체가 아닌 단량체, 또는 N-비닐포름아미드와 같은 비닐아민 작용기에 대한 전구체는 바인더 중합체의 제조에 유용한 것으로 본 명세서에서 상기 열거한 단량체들 중 어느 것일 수 있다.
- <74> 본 발명의 비닐아민 중합체는 완전히 양성자화되거나, 부분적으로 양성자화되거나 또는 물에 용해불가능한 완전히 탈양성자화된 형태일 수 있다. 택일적으로, 이들은 어떠한 정도의 양성자화로 존재하는 경우 물에 용해성이거나 부분적으로 용해성일 수 있다. 본 발명의 방법에 있어서, 상기 비닐아민 중합체는 음이온적으로 안정화된 바인더 중합체 및 휘발성 염기를 포함하는 수성 코팅 조성물의 일부로서 기질의 표면에 적용된다. 택일적으로, 상기 비닐아민 중합체는 상기 음이온적으로 안정화된 바인더 중합체를 함유하는 수성 조성물로부터 분리되는 수성 조성물의 성분으로서 적용될 수 있다. 후자의 택일화에 있어서, 휘발성 염기는 임의로 상기 비닐아

민 중합체를 함유하는 수성 조성물내에 존재할 수 있다. 비닐아민 중합체는 여러가지 방식으로 제조될 수 있으며, 그 몇몇 예는 하기 참고문헌에서 발견된다. US-A-5,492,765에는 예를들어, 중합유니트로서 비닐 아세테이트를 포함하는 단량체로부터 유도된 에틸렌, 비닐 알코올 및 비닐아민을 함유하는 공중합체와 같은 비닐아민 공중합체의 제조가 개시되어 있다. 이들 co-pVAm의 아미노기는 미네랄산과의 반응때문에 암모늄 이온 형태로 또는 비-이온 형태로 또는 pH에 따라 부분적으로 중화된 형태로 존재할 수 있다. 중량 평균 분자량(Mw)는 10,000-500,000범위내이다. US-A-4,018,826의 재발행, Re. 30,362에는 비닐아세트아미드로부터 미네랄산의 pVAm 염의 제조가 개시되어 있다. US-A-4,774,285에는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트; C1-C4 알킬 비닐 에테르; (메트)아크릴산의 에스테르, 니트릴 및 아미드; (메트)아크릴산; 및 N-비닐피롤리돈을 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체의 5-90몰%와 공중합된 N-비닐포름아미드(95-10몰%)가 개시되어 있다. US-A-6,114,435에는 N-비닐카르복시아미드 유니트를 함유하는 중합체의 제조가 개시되어 있다. 상기 N-비닐카르복시아미드 단량체는 N-비닐포름아미드, N-비닐메틸포름아미드, N-비닐아세츠아미드, N-비닐-N-메틸아세트아미드, N-비닐-N-에틸아세트아미드, N-비닐프로피온아미드, N-비닐-N-메틸프로피온아미드 및 N-비닐부티르아미드를 포함한다. 이 어지는 중합, 가수분해로 비닐아민 중합체를 형성한다. US-A-6,057,404에는 β -히드록시알킬비닐아민 중합체의 제조가 개시되어있다. US-A-5,863,879에는 N-치환된 비닐아민 중합체의 제조가 개시되어있으며, 여기서 그 치환체는 C1-C6 알킬이다. US-A-5,280,077에는 600-2,500범위내의 분자량을 갖는 올리고머 비닐아미드의 합성이 개시되어 있다. 본 발명의 비닐아민 중합체의 중량 평균 분자량, Mw는 500-5,000,000, 바람직하게 2,000-500,000, 보다 바람직하게는 5,000-250,000 그리고 가장 바람직하게는 10,000-75,000이다.

- <75> 본 발명에 유용한 비닐아민 중합체의 양은 전형적으로 바인더 중합체의 중량을 기준으로 0.25-40중량%, 바람직하게 0.5-30중량%, 보다 바람직하게 1-20중량% 그리고 가장 바람직하게 2-10중량%이다.
- <76> 사용되는 휘발성 염기의 타입 및 양은 음이온적으로 안정화된 에멀션과의 상호작용을 피하기위해 상기 조성물의 pH를 대략 다작용성 아민이 비-이온화되는 지점으로 상승시키기에 충분해야한다. 바람직한 휘발성 염기는 암모니아이며, 이는 단독의 휘발성 염기로 또는 다른 휘발성 또는 비휘발성 염기와 혼합물로 사용될 수 있다. 본 발명에 유용한 휘발성 염기는 예를들어, 암모니아, 모르폴린, 저급 알킬 아민, 2-디메틸아미노에탄올, N-메틸모르폴린, 에틸렌디아민 등을 포함한다.
- <77> 본 명세서에 기술된 교토 도료를 포함하는, 코팅 조성물에 대한 최종 배합물을 형성하기위해 일반적으로 상기 코팅 조성물에 첨가되는 부가적인 성분을 갖는 것이 바람직하다. 이들 부가적인 성분으로는 예를들어, 농화제; 리올러지 조절제; 염료; 격리제(sequestering agent); 살생물제; 분산제; 티타늄 디옥사이드, 유기 안료, 카본 블랙과 같은 안료; 칼슘 카보네이트, 탈크, 점토, 실리카 및 실리케이트와 같은 증량제(extender); 유리 혹은 중합체 미세구(microspheres), 석영 및 모래와 같은 충전제; 동결 방지제; 가소제; 실란과 같은 접착 증진제; 합착제; 습윤제; 계면활성제; 슬립 첨가제; 교차 결합제; 소포제; 착색제; 점착제; 왁스; 보존제; 동결/해동 보호제; 부식 방지제; 및 영감방지제를 포함한다. 본 발명의 수성 코팅 조성물의 기질의 표면으로서 적용도중, 유리 또는 중합 미세구, 석영 및 모래가 코팅 조성물의 일부로서 또는 그 표면에 적용되는 별도 성분으로서 상기 수성 코팅 조성물의 적용단계와 동시에 전, 또는 후에 별도 단계로 첨가될 수 있다.
- <78> 본 발명의 수성 코팅 조성물의 기질의 표면에 적용도중, "흡수제"가 상기 수성 코팅 조성물의 적용단계와 동시에 전, 또는 후에 별도 단계로 첨가될 수 있다. 본 명세서에 사용된 용어, "흡수제"는 일반적인 부류의 물질을 칭하며, 중공 구형 중합체, 이온교환 수지 비드(예, 산형태, 염기형태, 염형태, 부분적으로 중화된 형태 또는 혼합된 염형태) 및 탭크를 포함하는 흡수 무기 화합물(예, 무기 수퍼흡수 겔, Sumica gel)을 포함한다. 본 발명에 유용한 다른 "흡수제"는 분자 시브, 비-다공성 탄소성 물질, 다공성 탄소성 물질 및 수퍼흡수 중합체(본 명세서에서 SAP 또는 SAPs로 약기됨)이다. 이들 흡수제는 본 발명의 수성 코팅 조성물의 건조 속도를 더욱 증가시킬 수 있다.
- <79> 본 발명의 수성 코팅 조성물은 예를들어, 내장 가정용 도료, 외장 가정용 도료, 자동차 도료, 응용 도료 및 교통 도료를 포함한다. 본 발명의 수성 코팅 조성물의 바람직한 용도는 도로 마킹을 형성하기위한 도료 표면에 적용될 수 있는 교통 도료용이다.
- <80> 실시예
- <81> Lupasol™ LU 321은 BASF Corporation of Rensselaer, New York으로부터 이용가능한 고분자중량 폴리(비닐아민)이다.

<82> 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 이용한 분자량 측정

<83> 크기 배제 크로마토그래피로 알려진, 겔 투과 크로마토그래피는 실제로 중합체 사슬의 분포 원소들을 몰 질량 보다 용액내 그들의 유체역학적 크기에 따라 분리한다. 그 다음 이러한 시스템은 분자량과의 용출 시간에 관련된 알려진 분자량 및 조성물의 표준으로 보정된다. 이러한 GPC의 기술은 *Modern Size Exclusion Chromatography*, W.W.Yau, J. J Kirkland, D. D. Bly; Wiley-Interscience, 1979, 및 *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*, J. P. Sibilina; VCH, 1988, p.81-84에 상세히 기술되어 있다.

<84> 예를들어, 저분자량(예, 10,000) 시료에 대한 분자량 정보는 다음과 같이 측정될 수 있다: 시료(저분자량 입자를 함유하는 수성 에멀션)을 THF 체적당 약 0.1중량% 시료의 농도로 THF내에 용해하고, 6시간동안 교반한 다음, 0.45 μ m PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌) 멤브레인 필터를 통해 여과한다. 그 분석은 연속적으로 연결되고 40 $^{\circ}$ C로 고정된 3 컬럼상의 용액상에 100 μ l를 주입하여 수행된다. 상기 3 컬럼들은 각각 PL Gel 5 100, PL Gel 5 1,000, 및 PL Gel 5 10,000이며 모두 Polymer Labs, Amherst, Massachusetts로부터 이용가능하다. 사용된 이동상은 1ml/min로 흐르는 THF이다. 검출은 차등 굴절율을 통해 이루어진다. 상기 시스템은 좁은 폴리스티렌 스탠다드로 보정된다. 시료에 대한 PMMA-등가 분자량은 폴리스티렌 스탠다드에 대하여 $K=14.1 \times 10^{-3}$ ml/g 및 $a=0.70$ 그리고 시료에 대하여 $K=10.4 \times 10^{-3}$ ml/g 및 $a=0.697$ 을 이용한 Mark-Houwink 보정을 통해 계산된다.

<85> 드라이 드루 테스트(Dry through Tests)

<86> 각 시험 도료는 500 μ (20mils)의 겹을 갖는 드로우다운 블레이드를 이용하여 4"(10.2cm)×12"(30.5cm) 유리 패널에 적용되었다.

<87> 코팅 적용후, 패널들을 즉시 Victor Associate, Inc.(Hatboro, PA)로부터 제공된 고습도 시험 챔버내에 넣고, 상대습도 90%±3%로 유지하였다. 이 시험 챔버는 보증된 습도계와 온도계가 장착되었으며, 모두 균형된 측정을 확실하기위해 상기 시험 챔버의 후방벽의 중심에 고정되었다. 완전히 차단된 시험 챔버의 바닥에 팬을 물 1인치로 채우고, 그 챔버를 시험전에 밤새(약 16시간) 평형(챔버내부의 상대습도가 100%로 되게)시킨 다음, 사이드 포트 구멍의 크기를 챔버내 상대습도 90%±3%를 이루도록 조절함으로써 90%±3% 상대습도가 획득되었다. 시험 챔버내부의 온도는 23 $^{\circ}$ C(74 $^{\circ}$ F)이다.

<88> 상기 시험 챔버의 문을 5분 간격으로 열어 도료 시험 패널에 대한 드라이-드루 시간을 평가하였다. 드라이-드루 시간은 습 도료 필름이 엄지로 상기 도료 표면을 터치하되 압력은 적용되지않는 경우, 그 도료가 90 $^{\circ}$ 엄지 회전으로 비틀어지지않는 것과 같은 상태에 이르는데 걸리는 시간으로 정의된다. 건조의 초기 단계도중, 건조 드루는 작은 적용시 스틱을 필름의 표면에 걸쳐 기질로 민 다음, 약 0.5인치(~1.27cm)의 길이에 대하여 그 기질에 따라 적용시 스틱을 끌어당김으로써 보다 낮은 층에서 코팅의 건조를 측정함으로써 이루어진다. 코팅이 건조된 드루 상태에 도달한 것이 분명해지면, 그 다음 패널은 적절한 시기에 그 상자로부터 제거되며 상기 언급된 90 $^{\circ}$ 엄지 회전이 행하여진다.

<89> 실시예 1. 바인더 중합체, 비닐아민 중합체 및 휘발성 염기를 함유하는 수성 코팅 조성물의 제조

<90> 81 $^{\circ}$ C 질소 분위기하에 탈이온수(DI 수) 1224.6g을 함유하는 5리터 반응기에, 소듐 도데실벤젠 술포네이트(23%활성) 4.7g, 하기 표 1에 나타낸 단량체 에멀션 67.7g, DI 수 60g내에 용해된 소듐 카보네이트 3.2g 및 DI 수 50g내에 용해된 암모늄 퍼술페이트 3.2g을 교반하면서 첨가하였다. 단량체 에멀션 No. 1의 나머지 및 DI 수 100g내에 용해된 암모늄 퍼술페이트 3.2g의 용액을 162분의 기간에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 공급의 마지막에, DI 수 50g을 첨가하여 단량체 에멀션 공급 라인을 세정하였다. 60 $^{\circ}$ C로 냉각후, 페로스 술페이트 헵타하이드레이트 수용액(0.15%) 9.0g, DI 수 20g내에 용해된 t-부틸히드로퍼옥시드 1.6g 및 DI 수 20g내에 용해된 소듐 술포실레이트 포름알데히드 디하이드레이트 0.8g을 첨가하였다. 암모늄 히드록시드(28%)를 첨가하여 pH를 약 10.7로 증가시킨후, 폴리(비닐아민) 용액 180g(수용액의 총 중량을 기준으로 12중량%)을 첨가하였다. 바인더 중합체의 중량 평균 분자량, Mw는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정시 250,000이 되어야 한다.

표 1

<91> 단량체 에멀션 No.1의 조성

성분 에멀션 번호	그램 중량
DI 수	541.1
소듐 도데실벤젠술포네이트 (물내에 23중량%)	19.7
부틸 아크릴레이트	1080.0
메틸 메타크릴레이트	1051.9
메타크릴산	28.1

<92> 비교예 A. 바인더 중합체, 휘발성 염기를 함유하되, 비닐아민 중합체를 함유하지않는 수성 코팅 조성물의 제조.

<93> 81℃ 질소 분위기하에 탈이온수(DI 수) 1224.6g을 함유하는 5리터 반응기에, 소듐 도데실벤젠 술포네이트(23%활성) 4.7g, 하기 표 1에 나타난 단량체 에멀션 67.7g, DI 수 60g내에 용해된 소듐 카보네이트 3.2g 및 DI 수 50g내에 용해된 암모늄 퍼술페이트 3.2g을 교반하면서 첨가하였다. 단량체 에멀션 No. 1의 나머지 및 DI 수 100g내에 용해된 암모늄 퍼술페이트 3.2g의 용액을 162분의 기간에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 공급의 마지막에, DI 수 50g을 첨가하여 단량체 에멀션 공급 라인을 세정하였다. 60℃로 냉각후, 페로스 술페이트 헵타하이드레이트 수용액(0.15%) 9.0g, DI 수 20g내에 용해된 t-부틸히드로퍼옥시드 1.6g 및 DI 수 20g내에 용해된 소듐 술포실레이트 포름알데히드 디하이드레이트 0.8g을 첨가하였다. 암모늄 히드록시드(28% 수용액 10.5g)를 첨가하였다. 바인더 중합체의 중량 평균 분자량, Mw는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정시 250,000이 되어야한다.

<94> 실시예 2. 바인더 중합체, 비닐아민 중합체 및 휘발성 염기를 함유하는 수성 코팅 조성물의 제조.

<95> 81℃ 질소 분위기하에 탈이온수(DI 수) 1224.6g을 함유하는 5리터 반응기에, 소듐 도데실벤젠 술포네이트(23%활성) 4.7g, 하기 표 II에 나타난 단량체 에멀션 67.7g, DI 수 60g내에 용해된 소듐 카보네이트 3.2g 및 DI 수 50g내에 용해된 암모늄 퍼술페이트 3.2g을 교반하면서 첨가하였다. 단량체 에멀션 No. 2의 나머지 및 DI 수 100g내에 용해된 암모늄 퍼술페이트 3.2g의 용액을 162분의 기간에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 공급의 마지막에, DI 수 50g을 첨가하여 단량체 에멀션 공급 라인을 세정하였다. 60℃로 냉각후, 페로스 술페이트 헵타하이드레이트 수용액(0.15%) 9.0g, DI 수 20g내에 용해된 t-부틸히드로퍼옥시드 1.6g 및 DI 수 20g내에 용해된 소듐 술포실레이트 포름알데히드 디하이드레이트 0.8g을 첨가하였다. 암모늄 히드록시드(28%)를 첨가하여 pH를 약 10.8로 증가시킨후, 폴리(비닐아민) 용액 135g(12%)을 첨가하였다. 바인더 중합체의 중량 평균 분자량, Mw는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정시 40,000이 되어야한다.

표 2

<96> 단량체 에멀션 No.2의 조성

성분 에멀션 번호	그램 중량
DI 수	541.1
소듐 도데실벤젠술포네이트 (물내에 23중량%)	19.7
부틸 아크릴레이트	1080.0
메틸 메타크릴레이트	1051.9
메타크릴산	28.1
n-도데실 메르캅탄	32.4

<97> 비교예 B. 바인더 중합체, 휘발성 염기를 함유하되, 비닐아민 중합체를 함유하지않는 수성 코팅 조성물의 제조.

<98> 81℃ 질소 분위기하에 탈이온수(DI 수) 1257.0g을 함유하는 5리터 반응기에, 소듐 도데실벤젠 술포네이트(23%활성) 4.7g, 상기 표 2에 나타난 단량체 에멀션 67.7g, DI 수 60g내에 용해된 소듐 카보네이트 3.2g 및 DI 수 50g내에 용해된 암모늄 퍼술페이트 3.2g을 교반하면서 첨가하였다. 단량체 에멀션 No. 2의

나머지 및 DI 수 100g내에 용해된 암모늄 퍼술페이트 3.2g의 용액을 162분의 기간에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 공급의 마지막에, DI 수 50g을 첨가하여 단량체 에멀션 공급 라인을 세정하였다. 60℃로 냉각후, 페로스 술페이트 헵타하이드레이트 수용액(0.15%) 9.0g, DI 수 20g내에 용해된 t-부틸히드로퍼옥시드 1.6g 및 DI 수 20g내에 용해된 소디움 술폭실레이트 포름알데히드 디하이드레이트 0.8g을 첨가하였다. 암모늄 히드록시드(28% 수용액 10.5g)를 첨가하였다. 바인더 중합체의 중량 평균 분자량, Mw는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정시 40,000이 되어야한다.

실시예 3 및 4, 그리고 비교예 C 및 D. 수성 코팅 조성물로부터 도료의 제조.

실시예 1 및 2, 그리고 비교예 A 및 B에 대하여, 다음과 같은 성분들이 표 3에 나타난 순서대로 첨가되어 실시예 3 및 4, 및 비교예 C 및 D에 대한 예비-혼합물을 제조하였다:

표 3

실시예 3 및 4 그리고 비교예 C 및 D에 대한 예비-혼합물을 제조하는데 사용된 성분

성분	실시예 3 예비-혼합물	실시예 4 예비-혼합물	비교예 C 예비-혼합물	비교예 D 예비-혼합물
실시예 1	433.3			
실시예 2		433.3		
비교예 A			433.3	
비교예 B				433.3
DI 수	20.7	20.7	20.7	20.7
분산제 ¹	5.4	5.4	5.4	5.4
계면활성제 ²	2.9	2.9	2.9	2.9
소포제 ³	2.1	2.1	2.1	2.1
백색 안료 ⁴	103.4	103.4	103.4	103.4
증량제 ⁵	786.5	786.5	786.5	786.5

다른 언급이 없는한, 하기 상업적 성분들이 사용되었다:

¹Tamol 901 Dispersant, Rohm and Haas company, Philadelphia, PA@30중량%로 공급된 고분자전해질의 암모늄염

²Surfynol CT-136 Surfactant, Air Products and chemicals, Inc., Allentown, PA로부터 제공된 아세틸렌 계면활성제

³Drew L-493 Defoamer, Drew Chemical Company, Boonton, NJ

⁴Ti Pure R-900 Titanium dioxide, E.I.duPont de Nemours & Company, Wilmington, DE

⁵Omyacarb 5, Ground natural calcium carbonate, ASTM D 1199하에 평가됨, Type GC, 최대 오일 흡착으로 5.5 마이크론의 수평균입자 크기를 갖는 Grade 11, Omya, Inc., Proctor, VT

표 3의 성분들을 10분동안 또는 평활할때까지(ASTM D1210에 따른 시험시 3 Hegmen 유니트이상의 연마도) 혼합하여 혼합물을 형성하고, 연속 혼합으로 표 4에 나타난 순서로 하기 성분들을 첨가하였다:

표 4

실시예 3 및 5 그리고 비교예 C 및 D

성분	실시예 3	실시예 4	비교예 C	비교예 D
실시예 3 예비-혼합물	1354.3			
실시예 4 예비-혼합물		1354.3		
비교예 C 예비-혼합물			1354.3	

비교예 D 예비-혼합물				1354.3
메탄올	25.8	25.8	25.8	25.8
유착 용매 ⁶	19.2	19.2	19.2	19.2
소포제 ³	3.6	3.6	3.6	3.6

<110> 다른 언급이 없는한, 하기 상업적 성분들이 사용되었다:

<111> ⁶Texanol Ester alcohol, Eastman Chemicals, Kingsport, TN

<112> ³Drew L-493 Defoamer, Drew Chemical Company, Boonton, NJ

표 5

실시예 번호	비닐아민 중합체	도료 배합물(표 5)	드라이-드루 시간 ^a (분)	드로우다운 겹
5	무	비교예 C	>180	20mils
6	무	비교예 D	>180	20mils
7	폴리(비닐아민)	실시예 3	45	20mils
8	폴리(비닐아민)	실시예 4	45	20mils

<114> (a) 드라이-드루 시간(Dry-through time)은 23℃ 및 90% 상대습도에서 측정되었다.

발명의 효과

<115> 본 발명의 수성 코팅 조성물은 음이온적으로 안정화된 바인더 중합체 및 휘발성 염기를 포함함으로써, 동일한 농도에서 보다 신속한 건조를 제공한다.