



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

|                                                                  |                                     |                                          |
|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------|
| (51) 。 Int. Cl.<br>C08F 220/06 (2006.01)<br>C08L 33/08 (2006.01) | (45) 공고일자<br>(11) 등록번호<br>(24) 등록일자 | 2007년02월06일<br>10-0678603<br>2007년01월29일 |
|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------|

|                                  |                                               |                        |
|----------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------|
| (21) 출원번호<br>(22) 출원일자<br>심사청구일자 | 10-2006-0079541<br>2006년08월22일<br>2006년08월22일 | (65) 공개번호<br>(43) 공개일자 |
|----------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------|

(73) 특허권자 (주)알앤씨  
경기 광주시 초월면 늑현리 35-3, 35-1

(72) 발명자 박기철  
인천광역시 부평구 산곡동 307번지 현대아파트 104동 1201호

김성길  
경기 안양시 만안구 박달동 대림한숲타운아파트 104동1202호

김승진  
경기 군포시 산본동 세종아파트 633동 1902호

한정임  
경기 안양시 동안구 평안동 초원한양아파트 605동 402호

(74) 대리인 김중효

심사관 : 강형석

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 아크릴 에멀전수지 조성물 및 이를 포함하는 미끄럼방지용바닥 코팅제

(57) 요약

본 발명은 아크릴 에멀전수지 조성물 및 이를 포함하는 미끄럼방지용 바닥 코팅제에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 자체 경화성을 가진 규산염이나 시멘트의 강성과, 미끄럼방지용 골재인 규사와, 가교성 폴리머 기술을 복합적으로 사용한 특수 칼라 코팅제를 바닥재와 결합시킨 포장기술로, 아스콘, 투수콘 및 보도블록과 같은 바닥의 물리화학적 성질을 변화시키지 않으면서도 다양한 색상을 표현함으로써 도시미관을 아름답게 꾸밀 수 있으며, 미끄럼방지 기능을 갖는 바닥 코팅제 및 이에 사용되는 아크릴 에멀전수지 조성물에 관한 것이다. 이를 위하여 본 발명에서는 3급아민 함유 단량체, 지방족기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체, 스티렌 단량체, 산기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체, 수산기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체로 이루어지는 단량체 혼합물과, 중합반응개시제 및 반응성 유화제를 이온교환수에 적하, 중합시켜 얻어지는 아크릴 에멀전수지 조성물 등과 이를 포함하는 미끄럼방지용 바닥 코팅제를 제공한다.

특허청구의 범위

### 청구항 1.

지방족기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체 75-88중량%, 스티렌 단량체 10중량%, 산기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체 1-5중량%, 수산기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체 1-10중량%로 이루어지는 단량체 혼합물과, 상기 단량체 혼합물 총중량에 대하여 0.5-1중량%의 라디칼 중합반응개시제 및 1-3중량%의 반응성 유화제를 80-85℃의 온도로 유지되는 이온교환수에 2-4시간 동안 적하하고 2-3시간 중합시켜 얻어지는 것으로, 유리전이온도 -10℃ 내지 +10℃, 점도 4-18 Poises 범위를 가지며 불휘발분(고형분) 45%인 것을 특징으로 하는 미끄럼방지용 바닥 코팅제에 사용되는 아크릴 에멀전수지 조성물

### 청구항 2.

3급아민 함유 단량체 1-10중량%, 지방족기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체 65-87중량%, 스티렌 단량체 10중량%, 산기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체 1-5중량%, 수산기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체 1-10중량%로 이루어지는 단량체 혼합물과, 상기 단량체 혼합물 총중량에 대하여 0.5-1중량%의 라디칼 중합반응개시제 및 1-3중량%의 반응성 유화제를 80-85℃의 온도로 유지되는 이온교환수에 2-4시간 동안 적하하고 2-3시간 중합시킨 것으로, 유리전이온도 -10℃ 내지 +10℃, 점도 5 내지 20 Poises 범위를 가지며 불휘발분(고형분) 48%인 미끄럼방지 바닥용 코팅제에 사용되는 아크릴 에멀전수지 조성물

### 청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 지방족기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체는 노말부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 노말부틸메타크릴레이트, 노말프로필메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트 및 이소보닐메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 미끄럼방지용 바닥 코팅제에 사용되는 아크릴 에멀전수지 조성물

### 청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 산기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체는 아크릴산 또는 메타크릴산 중 하나인 것을 특징으로 하는 미끄럼방지용 바닥 코팅제에 사용되는 아크릴 에멀전수지 조성물

### 청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 수산기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체는 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 2-히드록시프로필메타크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 미끄럼방지용 바닥 코팅제에 사용되는 아크릴 에멀전수지 조성물

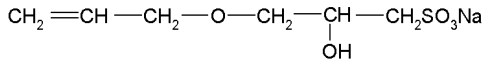
### 청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 라디칼 중합반응개시제는 포타슈퍼설페이트, 암모니움퍼설페이트, 소디움퍼설페이트, 포타슈퍼망가네이트, 터셔리부틸하이드로퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 및 디소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드로부터 선택되는 어느 하나 이상의 수용성 과산화물로 이루어진 것을 특징으로 하는 미끄럼방지용 바닥 코팅제에 사용되는 아크릴 에멀전수지 조성물

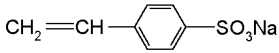
### 청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 반응성 유화제는 하기 [화학식1] 내지 [화학식6] 중 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 미끄럼방지용 바닥 코팅제에 사용되는 아크릴 에멀전수지 조성물.

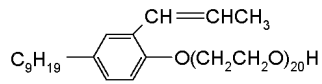
[화학식 1]



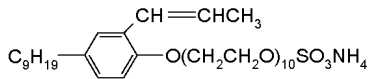
[화학식 2]



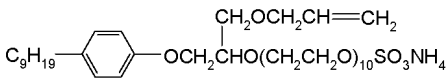
[화학식 3]



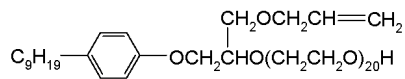
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



### 청구항 8.

제2항에 있어서, 상기 3급아민 함유 단량체는 디메틸아미노에틸아크릴레이트 또는 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 중 하나인 것을 특징으로 하는 미끄럼방지용 바닥 코팅제에 사용되는 아크릴 에멀전수지 조성물

### 청구항 9.

제1항의 미끄럼방지 도료용 아크릴 에멀전수지의 고형분에 대하여 에폭시 실란 커플링제 1-10중량%를 혼합하고, 이온교환수, 소포제, 습윤제로 희석시킨 것으로, 점도 0.2-2 Poises 범위를 갖고 불휘발분(고형분) 20%인 미끄럼방지용 바닥 코팅제에 사용되는 아크릴 에멀전수지 조성물

### 청구항 10.

제9항에 있어서, 상기 에폭시 실란 커플링제는  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필메틸디에톡시실란,  $\beta$ -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란,  $\beta$ -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리에톡시실란,  $\beta$ -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸메틸디에톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리에소프로페닐옥시실란 및  $\gamma$ -글리시독시프로필트리에미노옥시실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 미끄럼방지용 바닥 코팅제에 사용되는 아크릴 에멀전수지 조성물

## 청구항 11.

제2항의 아크릴 에멀전수지 조성물의 3급아민기와, 비스페놀 A형의 고상 에폭시수지(당량 470-530) 및 액상 에폭시수지(당량 190-210)를 비이온성 유화제로 강제 유화시킨 것으로, 점도 10-100 Poise 범위를 갖고 불휘발분(고형분) 45-65%인 에폭시 에멀전수지(경화제)의 에폭시기가 1:1의 당량비로 혼합되어 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 미끄럼방지용 바닥 코팅제

### 명세서

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 아크릴 에멀전수지 조성물 및 이를 포함하는 미끄럼방지용 바닥 코팅제에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 아스콘, 투수콘 및 보도블록과 같은 바닥의 물리화학적 성질을 변화시키지 않으면서도 다양한 색상을 표현함으로써 도시미관을 아름답게 꾸밀 수 있으며, 미끄럼방지 기능을 갖는 바닥 코팅제 및 이에 사용되는 아크릴 에멀전수지 조성물에 관한 것이다.

최근 국내외의 바닥재용 코팅제의 개발목표는 환경을 고려하여 다양한 용도와 특성을 갖는 고성능·고기능성 칼라 코팅제에 있다. 그 중 수성 칼라 코팅제의 경우 현재까지는 물리적 특성이 떨어져 내부용으로 일부 사용되고 있는 실정이지만, 국내에서도 환경법규의 강화로 인해 도로·도장산업에 대한 규제가 시작됨에 따라 수성 코팅제의 사용이 증가될 것으로 예측된다. 그러나 바닥재용 수성 코팅제의 경우, 물의 표면장력이 크고 증발잠열이 높아 피막형성 중 기후조건의 영향을 크게 받아 건조 특성이 불량지는 문제점이 있다. 또한 바닥재용 유성 코팅제에 비해 선형성, 내오염성이 떨어지고, 구조 중에 카르복시기나 폴리에틸렌옥사이드 등과 같은 친수성 물질을 내포하고 있어 이를 중화하게 되는데, 중화된 형태의 염은 피막에 남게 되어 내수성, 내알카리성 및 내후성을 저하시키는 문제를 발생시킨다.

한편, 바닥재로 이용되는 소재는 모두 콘크리트를 사용하고 있는데, 이 경우 하지 콘크리트의 함수율에 따라 바닥재용 칼라 코팅제의 부풀음 현상이 발생할 수 있어서 콘크리트 타설 후 충분한 양생시간이 필요하다. 또한 바닥재가 신설인지 또는 이미 타설된 기존 바닥재인지 여부에 관계없이 수성 칼라 코팅제를 적용하기 위해서는 부착성이 우수한 프라이머의 사용이 필요하다. 한편, 수성 칼라 코팅제의 건조시간을 단축하기 위해서는 수성 칼라 코팅제 전체 함량 중 충전재의 함량을 50% 이상으로 올릴 필요가 있기 때문에 충전재로는 자체경화성을 가진 규산염이나 시멘트 등의 사용이 불가피한데, 코팅제에 포함되는 이러한 규산염이나 시멘트와 같은 알카리 물질의 존재로 코팅제의 내수성 불량, 도막의 박리, 백화문제 등이 발생할 우려가 크다.

이와 같이 바닥재용 수성 칼라 코팅제는 상기한 문제점 때문에 충전재를 50% 이상 적용하기가 곤란하며, 건조속도가 느리고, 바닥면과의 부착성 및 내마모성이 불량할 뿐만 아니라 미끄럼저항치가 낮아 바닥재용 코팅제는 유성으로 제조된 것이 대부분이었다. 한편, 이들 유성 칼라 코팅제는 에폭시나 아크릴수지 또는 불포화폴리에스테르수지와 같은 유기계 바인더와 유색안료를 사용하여 코팅하는 방법이 시도되고 있다. 여기에서 에폭시 타입은 바닥면과 부착성 및 내마모성은 우수하나 건조가 느리고 내후성이 불량하여 쉽게 변색, 탈색되는 문제점이 발생한다. 아크릴 타입은 건조가 빠르고 내후성이 우수하나 바닥면과의 부착성 및 내마모성이 낮고, 유기용제를 과량 함유하고 있기 때문에 인체에 유해하다는 문제점이 있다. 불포화폴리에스테르 타입은 초속경화성으로 작업시간이 짧은 장점이 있으나 내후성과 수축변형성이 불량하여 쉽게 변색, 탈색되는 문제점이 발생한다. 이 타입은 미끄럼방지 기능을 부여하기 위해 제강슬래그와 같은 입도가 큰 골재를 짓은 상태의 도막에 살포하여 미끄럼방지 기능을 부여하고 있으나 여기에 사용된 바인더가 불포화폴리에스테르수지이기 때문에 자

외선에 쉽게 열화하여 표면이 쉽게 오염되는 문제점이 발생하고 있다. 이들은 모두 유기계 바인더를 사용함에 따라 변색, 탈색 등의 문제점이 자주 발생하고, 이에 따라 수시로 재도장을 해야만 하는 단점이 있다. 뿐만 아니라 이들은 모두 환경친화형 바닥용 칼라 코팅제가 아닌 유성 코팅제이다. 이에 따라 환경친화형 칼라 코팅제로서의 건조시간, 내수성, 내용제성, 부착성, 내마모성, 내후성 등이 우수하면서 미끄럼방지 기능이 양호한 환경친화형 바닥재용 수성 코팅제에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

따라서 본 발명은 상기한 종래기술에서 진일보하여 건조시간, 내수성, 내용제성, 부착성, 내마모성, 내후성 등이 우수한 물성을 그대로 확보함과 동시에 미끄럼방지 기능이 양호한 환경친화적인 미끄럼방지용 바닥 코팅제 및 이에 사용되는 아크릴 에멀전수지 조성물을 연구한 끝에 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기한 종래의 바닥 코팅제의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 유기용매를 전혀 사용하지 않는 환경친화적인 미끄럼방지용 바닥 코팅제 및 이에 사용되는 아크릴 에멀전수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

또한 바닥재 표면의 요철현상으로 인한 우천시 수막현상을 해소할 수 있도록 하여 보행자나 차량의 안정성을 확보할 수 있을 뿐만 아니라, 차도, 보행로, 자전거 및 자동차 전용도로, 버스 전용차로, 테마거리, 공원, 스킨존, 경기장트랙, 어린이 보호구역, 미끄럼방지구역, 주차장 등의 다양한 분야에 적용이 가능한 미끄럼방지용 바닥 코팅제 및 이에 사용되는 아크릴 에멀전수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

나아가 바닥재의 물리 화학적 성질을 변화시키지 않으면서도 바닥 코팅제의 균열, 마모, 탈색, 변색 등의 문제점이 없으며, 내화화성이 우수하여 바닥 소재의 수명을 연장시킬 수 있고, 시공 후 건조 및 양생시간을 줄일 수 있어 시공이 용이한 미끄럼방지용 바닥 코팅제 및 이에 사용되는 아크릴 에멀전수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

### 발명의 구성

본 발명은 아크릴 에멀전수지 조성물 및 이를 포함하는 미끄럼방지용 바닥 코팅제에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 자체 경화성을 가진 규산염이나 시멘트의 강성과, 미끄럼방지용 골재인 규사와, 가교성 폴리머 기술을 복합적으로 사용한 특수 칼라 코팅제를 바닥재와 결합시킨 포장기술로, 아스콘, 투수콘 및 보도블록과 같은 바닥의 물리화학적 성질을 변화시키지 않으면서도 다양한 색상을 표현함으로써 도시미관을 아름답게 꾸밀 수 있으며, 미끄럼방지 기능을 갖는 바닥 코팅제 및 이에 사용되는 아크릴 에멀전수지 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 기술적 구성을 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

#### <프라이머용 아크릴 에멀전수지 조성물>

콘크리트를 사용한 신설 바닥재나 기존 바닥재는 모두 바닥 코팅제를 적용하기 위해서는 부착성이 우수한 프라이머의 사용이 필요하다. 본 발명에서 프라이머로 사용되는 아크릴 에멀전수지 조성물은, 지방족기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체, 스티렌 단량체를 사용하여 유리전이온도를 조정하고, 산기 및 수산기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체를 도입하여 접착성을 증가시키는 아크릴 에멀전수지를 제조한 다음, 여기에 실란을 블렌드시켜 제조되는 것으로 소재와의 부착성과 내마모성이 우수한 프라이머용 아크릴 에멀전수지/실란 블렌드 물질을 얻을 수 있다. 구체적으로, 프라이머용 아크릴 에멀전수지는 지방족기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체 75-88중량%, 스티렌 단량체 10중량%, 산기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체 1-5중량%, 수산기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체 1-10중량%로 이루어지는 단량체 혼합물과, 상기 단량체 혼합물 총중량에 대하여 0.5-1중량%의 라디칼 중합반응개시제 및 1-3중량%의 반응성 유화제를 80-85℃의 온도로 유지되는 이온교환수에 2-4시간 동안 적하하고 2-3시간 더 중합시켜 얻어지는 것으로, 유리전이온도 -10℃ 내지 +10℃, 점도 4-18 Poises 범위를 가지며 불휘발분(고형분)이 45%인 것을 특징으로 하는 조성물이다. 상기에서 얻어진 아크릴 에멀전수지 조성물에, 아크릴 에멀전수지 고형분 총중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%에 해당하는 실란커플링제를 블렌드시키고 이온교환수, 소포제, 습윤제로 희석시켜 점도 0.2 Poise 내지 2 Poise 범위를 갖고 불휘발분 20%인 프라이머용 아크릴 에멀전수지/실란 블렌드 물질 조성물을 제조한다. 상기 소포제, 습윤제는 아크릴 에멀전수지 고형분 총중량에 대해 약 0.1 내지 0.5중량%를 첨가하는 것이 바람직하다.

본 발명에서 사용되는 지방족기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체의 예로는 노말부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 노말부틸메타크릴레이트, 노말프로필메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 이소보닐메

타크릴레이트 등을 들 수 있으며, 산기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체의 예로는 아크릴산, 메타크릴산 등을 들 수 있고, 수산기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체의 예로는 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 2-히드록시프로필메타크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트 등을 들 수 있는데, 이들 중 하나 또는 둘 이상을 선택하여 유리전이온도를 조정하여 사용할 수 있다. 아크릴수지의 유리전이온도는 -20℃ 내지 +20℃의 범위이며, 바람직하게는 -10℃ 내지 +10℃이다. 블렌드에 사용되는 실란 화합물(실란커플링제)은 아미노계, 에폭시계, 메타크릴계, 비닐계, 우레이도계, 이소시아네이트계, 메르캅토계, 설퍼계를 사용할 수 있으며, 이 중에서도 입체장애가 크고 가수분해안정성이 우수한 에폭시 실란이 바람직하다. 에폭시 실란의 예로는  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필메틸디에톡시실란,  $\beta$ -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란,  $\beta$ -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리에톡시실란,  $\beta$ -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸메틸디에톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리아이소프로페닐옥시실란 또는  $\gamma$ -글리시독시프로필트리아미노옥시실란 등을 들 수 있다.

본 발명에서 사용되는 지방족기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체는 유연한 단량체와 딱딱한 단량체를 적절히 조정하여 유리전이온도를 조절하게 되며 유리전이온도는 -20℃ 내지 +20℃의 범위이며, 바람직하게는 -10℃ 내지 +10℃이다. 이들의 함량은 총 단량체 혼합물 100중량%에 대하여 75중량% 내지 88중량%가 되도록 사용하는 것이 바람직하다. 이들의 기능은 도막의 경도를 조정하고 광택 및 평활성을 부여하며 내스크래치성 향상에 기여한다.

본 발명에서 사용되는 스티렌 단량체는 딱딱한 단량체로 도막경도를 향상시키고, 광택을 부여하며 가격을 낮추는 역할을 한다. 이들의 함량은 총 단량체 혼합물 100중량%에 대하여 20중량% 이상 사용하게 되면 도막의 내후성이 저하되어 황변 현상이 발생할 수 있다. 따라서 본 발명에서는 10중량%를 사용하였다.

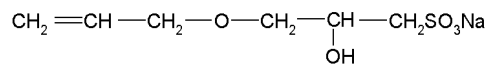
본 발명에서 사용되는 산기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체는 단독 또는 병용하여 총 단량체 혼합물 100중량%에 대하여 1중량% 내지 5중량%가 되도록 사용하는 것이 바람직하다. 이들의 함량이 5중량% 이상 사용하게 되면 반응안정성, 도막경도 및 접착성은 양호하나 점성도 상승이 심하고 내수성이 불량해지며, 1중량% 이하로 사용할 경우 반응안정성, 저장안정성 및 접착성이 불량해진다.

본 발명에서 사용되는 수산기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체는 총 단량체 혼합물 100중량%에 대하여 1중량% 내지 10중량%가 되도록 사용하는 것이 바람직하다. 이들을 함량이 10중량% 이상 사용하게 되면 접착성과 내용제성은 양호하나 점성도 상승이 심하고 내수성, 내알카리성이 불량해지고, 1중량% 이하로 사용할 경우 접착성이 불량하다.

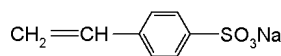
본 발명에서 반응개시제는 중합의 개시와 함께 아크릴 에멀전수지 조성물의 분자량을 조절할 목적으로 첨가하는 것으로, 그 첨가량은 통상적인 첨가 범위내에서 첨가할 수 있으나, 본 발명에서는 0.5중량% 내지 1.0중량% 범위에서 첨가하였다. 사용 가능한 반응개시제로는 포타슘퍼설페이트, 암모니움퍼설페이트, 소듐퍼설페이트, 포타슘퍼망가네이트, 터셔리부틸하이드로퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드 등의 수용성 과산화물 등이 있으며 이와 같은 라디칼 중합성 개시제는 각각 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

본 발명에서는 내수성이 우수한 반응성 유화제를 사용하였는데, 반응성 유화제는 자체의 분자구조중에 불포화 결합을 갖고 있으며, 중합체의 연속상인 물에 용해되는 표면활성 모노머이다. 반응성 유화제로 사용 가능한 것은 분자 구조중에 불포화 결합을 지닌 하기의 [화학식 1] 내지 [화학식 6]과 같은 것들이 있으며, 총 단량체 혼합물 100중량%에 대하여 1중량% 내지 3중량%가 되도록 사용하는 것이 바람직하다.

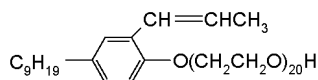
화학식 1



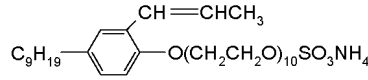
화학식 2



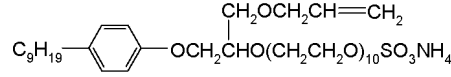
화학식 3



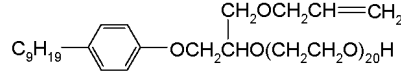
화학식 4



화학식 5



화학식 6



일반적인 에멀전중합에 있어서는 보통 단량체 총량의 1 내지 6 중량%에 해당하는 비이온성 또는 음이온성 유화제를 사용하여 에멀전수지의 안정성을 부여하고 있다. 그러나 이러한 범용 유화제는 기포발생, 도막의 밀착성과 내수성을 손상시키므로, 이를 해결하기 위한 수단으로 최근 반응성 유화제를 사용하는 방법이 널리 사용되고 있다.

본 발명에서 블렌드에 사용되는 실란화합물은 아크릴 에멀전수지의 고형분을 기준으로 1중량% 내지 10중량%가 되도록 사용하는 것이 바람직하다. 실란화합물을 10중량% 이상 사용하게 되면 소재와의 부착성은 양호하나 가격이 높아지며 코팅제와의 부착성 및 건조속도가 떨어지고, 1중량% 이하로 사용할 경우에는 소재와의 부착성이 불량해진다.

이상과 같은 프라이머용 아크릴 에멀전수지/실란화합물의 블렌드 물질은 바닥 소재면과의 균일하고 얇은 박막을 형성하기 위해 이온교환수, 소포제, 습윤제 등으로 희석시켜 점도 0.2 Poise 내지 2 Poise 범위를 갖고 불휘발분 20%인 아크릴 에멀전수지 및 실란화합물의 블렌드 물질로 제조된다. 한편, 바닥재와 코팅제의 부착성을 높이기 위한 프라이머는 아크릴 에멀전수지와 실란화합물의 블렌드 물질을 사용하여 건조도막두께가 20-50 $\mu$ m가 되도록 1회 코팅한다.

<바인더용 반응형 아크릴 에멀전수지/에폭시 에멀전수지>

다양한 색상의 표현이 가능한 미끄럼방지용 바닥 코팅제는 건조도막두께가 200-500 $\mu$ m가 되도록 수 회에 걸쳐 골고루 바닥재 표면에 도포하는데, 바닥 코팅제에 사용되는 바인더는 사용환경 온도가 5 $^{\circ}$ C 이상에서는 반응형 아크릴 에멀전수지와 에폭시 에멀전수지의 2액형을 사용하고, 5 $^{\circ}$ C 이하에서는 비닐에스테르수지를 프라이머 및 바인더로 사용한다. 또한 칼라 코팅제에 사용되는 충전제는 건조속도와 도막강도를 증진시키는 무기질 충전제로, 자체 경화성을 갖는 규산염과 시멘트를 사용하고 미끄럼방지 기능을 하는 충전제로는 입도 0.2-0.8mm로 표면에 요철을 형성하는 규사를 사용한다. 착색제는 내후성이 우수한 무기 안료를 사용하는 것을 특징으로 하며, 차도, 보행로, 자전거 및 자동차 전용도로, 버스 전용차로, 테마거리, 공원, 스쿨존, 경기장트랙, 어린이 보호구역, 미끄럼방지구역, 주차장 등에 시공하여 균열, 마모, 탈색, 변색 등의 문제점이 없고 내구성이 우수한 미끄럼방지 바닥용 칼라 코팅제를 제공한다.

본 발명에 따른 반응형 아크릴 에멀전수지 조성물은, 3급아민의 관능성기를 도입하여 가교시 고내구성을 발현하면서 내스크래치성이 우수하고, 지방족기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체, 스티렌 단량체를 사용하여 유리전이 온도를 조정하고, 산기 및 수산기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체를 도입하여 접착성을 증가시키는 아크릴 에멀전수지를 제조한 다음, 여기에 경화제인 에폭시 에멀전수지와 결합에 의한 가교밀도를 높힘으로써 건조속도, 접착성, 내용제성, 내마모성, 표면경도 및 내후성이 우수한 물성을 달성할 수 있다. 본 발명의 바인더용 반응형 아크릴 에멀전수지 조성물은, 3급아민 함유 단량체 1-10중량%, 지방족기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체 65-87중량%, 스티렌 단량체 10중량%, 산기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체 1-5중량%, 수산기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체 1-10중량%로 이루어지는 단량체 혼합물과, 상기 단량체 혼합물 총중량에 대하여 0.5-1중량%에 해당하는 라디칼 중합반응개시제 및 1-3중량%에 해당하는 반응성 유화제를 80-85 $^{\circ}$ C의 온도로 유지되는 이온교환수에 2-4시간 동안 적하하고 2-3시간 더 중합시킨 것으로, 유리전이온도 -10 $^{\circ}$ C 내지 +10 $^{\circ}$ C, 점도 5 내지 20 Poises 범위를 가지며 불휘발분(고형분)이 48%인 것을 특징으로 한다.

본 발명에서 사용되는 3급아민 함유 단량체의 예로는 디메틸아미노에틸아크릴레이트, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 등을 들 수 있으며, 지방족기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체의 예로는 노말부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크

릴레이트, 에틸아크릴레이트, 노말부틸메타크릴레이트, 노말프로필메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 이소보닐메타크릴레이트 등을 들 수 있고, 산기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체의 예로는 아크릴산, 메타크릴산 등을 들 수 있으며, 수산기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체의 예로는 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 2-히드록시프로필메타크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트 등을 들 수 있고, 이들 중 하나 또는 둘 이상을 선택하여 유리전이온도를 조정하여 사용하는데, 아크릴수지의 유리전이온도는 -20℃ 내지 +20℃의 범위이며, 바람직하게는 -10℃ 내지 +10℃이다.

본 발명에서 사용되는 3급아민 함유 단량체의 함량은 경화제로 사용되는 에폭시 에멀전수지와 가교결합을 고려하여 총 단량체 혼합물 100중량%에 대하여 1중량% 내지 10중량%가 되도록 사용하는 것이 바람직하다. 만약 3급아민기 함량이 너무 낮을 경우에는 경화제인 에폭시 에멀전수지와 가교밀도가 낮아 도막물성의 저하를 가져오며 상대적으로 너무 높을 경우에는 가교밀도의 과도한 증가로 도막의 경질화, 저장안정성 불량 및 황변현상이 발생할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 지방족기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체는 유연한 단량체와 딱딱한 단량체를 적절히 조정하여 유리전이온도를 조절하게 되며 유리전이온도는 -20℃ 내지 +20℃의 범위이며, 바람직하게는 -10℃ 내지 +10℃이다. 이들의 함량은 총 단량체 혼합물 100중량%에 대하여 65중량% 내지 87중량%가 되도록 사용하는 것이 바람직하다. 이들의 기능은 도막의 경도를 조정하고 광택 및 평활성을 부여하며 내스크래치성 향상에 기여한다.

본 발명에서 사용되는 스티렌 단량체는 딱딱한 단량체로 도막경도를 향상시키고, 광택을 부여하며 가격을 낮추는 역할을 한다. 이들의 함량은 아크릴수지의 고형분 기준으로 20중량% 이상 사용하게 되면 도막의 내후성이 저하되어 황변현상이 발생할 수 있다. 따라서 본 발명에서는 10 중량%를 사용하였다.

본 발명에서 사용되는 산기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체는 단독 또는 병용하여 총 단량체 혼합물 100중량%에 대하여 1중량% 내지 5중량%가 되도록 사용하는 것이 바람직하다. 이들의 함량이 5중량% 이상 사용되면 반응안정성, 도막경도 및 접착성은 양호하나 점성도 상승이 심하고 내수성이 불량해지며, 1중량% 이하로 사용할 경우 반응안정성, 저장안정성 및 접착성이 불량해진다.

본 발명에서 사용되는 수산기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체는 총 단량체 혼합물 100중량%에 대하여 1중량% 내지 10중량%가 되도록 사용하는 것이 바람직하다. 이들을 함량이 10중량% 이상 사용하게 되면 접착성과 내용제성은 양호하나 점성도 상승이 심하고 내수성, 내알카리성이 불량해지며, 1중량% 이하로 사용할 경우 접착성이 불량하다.

본 발명에서 반응개시제는 중합의 개시와 함께 아크릴 에멀전수지 조성물의 분자량을 조절할 목적으로 첨가하는 것으로, 그 첨가량은 통상적인 첨가범위내에서 첨가할 수 있으나 본 발명에서는 0.5중량% 내지 1.0중량% 범위내에서 첨가하였다. 사용 가능한 반응개시제로는 포타슘퍼설페이트, 암모니움퍼설페이트, 소디움퍼설페이트, 포타슘퍼망가네이트, 터셔리부틸하이드로퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드 등의 수용성 과산화물등이 있으며 이와 같은 라디칼 중합성 개시제는 각각 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

본 발명에서는 내수성이 우수한 반응성 유화제를 사용하였는데, 반응성 유화제는 자체의 분자구조중에 불포화 결합을 갖고 있으며, 중합체의 연속상인 물에 용해되는 표면활성 모노머이다. 반응성 유화제로 사용 가능한 것은 분자 구조중에 불포화 결합을 지닌 것으로, 앞서 설명한 프라이머용 아크릴 에멀전수지 조성물에서 사용된 것들을 사용할 수 있다.

본 발명에서의 반응형 아크릴 에멀전수지의 경화제인 에폭시 에멀전수지는, 비스페놀 A형의 고상 에폭시수지(당량 470-530) 및 액상 에폭시수지(당량 190-210)를 비이온성 유화제로 강제 유화시킨 것을 사용할 수 있으며, 점도 10 Poises 내지 100 Poises 범위를 갖고 불휘발분 45-65%인 것을 특징으로 한다.

반응형 아크릴 에멀전수지의 3급아민기와 경화제(에폭시 에멀전수지)의 에폭시기의 당량비는 1:1이 되도록 사용하는 것이 바람직하다. 이들 당량비가 1:1이 아닐 경우에는 반응하지 않고 유리되는 반응성기에 의해 건조가 느려지고 가교밀도가 낮아 내수성, 내후성 등의 물성이 불량해진다.

### <프라이머 및 바인더용 비닐에스테르수지>

한편, 상기한 프라이머용 아크릴 에멀전수지/실란화합물 블렌드 물질과 반응형 아크릴 에멀전수지/에폭시 에멀전수지의 2액형 바인더는 모두 물을 사용한 수성이므로 동결기 5℃ 이하에서는 도막이 형성되기 어려워 작업이 곤란하다. 따라서 5℃ 이하의 온도조건하에서는 프라이머 및 바닥 코팅제에 사용되는 바인더를 달리 사용하여야 한다. 여기에는 에폭시수지와



산을 반응시킨 다음 메틸메타크릴레이트 단량체로 희석한 불휘발분 80% 이상의 비닐에스테르수지와, 유기 과산화물인 벤조일퍼옥사이드와 경화촉매인 아민을 경화제로 사용하여 라디칼 반응시킨 조성물을 사용하면 된다. 이 조성물은 -25℃에서도 작업을 할 수 있으며 건조시간이 매우 빠르다. 그러나 경화제와의 반응이 급격하여 가사시간(pot-life)이 10분 정도로 짧기 때문에 사용량은 10분 이내에 작업할 양만큼씩 분할하여 사용하여야 한다.

프라이머 및 바인더용 비닐에스테르수지 조성물은 총 단량체 혼합물 100중량%에 대하여 비스페놀 A형 액상 에폭시수지(당량 184 내지 215) 65중량% 내지 85중량%, 산기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체 15중량% 내지 35중량%, 중합금지제 1중량% 내지 3중량%, 그리고 반응개시제 0.03중량% 내지 0.1중량%를 110℃ 내지 115℃의 온도에서 7시간 내지 9시간 동안 중합시켜 산가 3.0 이하에서 반응을 종료하고, 80℃ 이하에서 지방족기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체로 희석한 것으로, 점도 100 Poises 내지 150 Poises 범위를 갖고 불휘발분 80%인 것을 특징으로 한다.

상기 비닐에스테르수지 반응에서 에폭시기와 산기의 당량비는 1:1이 되도록 사용하는 것이 바람직하다. 이들 당량비가 1:1이 아닐 경우에는 반응하지 않고 유리되는 반응성기에 의해 건조가 느려지고 가교밀도가 낮아 내수성, 내후성 등의 물성이 불량해진다. 상기 비닐에스테르수지 반응에서 중합금지제는 산기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체의 이중결합이 깨지는 것을 보호하기 위해 사용하며 하이드로퀴논, 하이드로퀴논 모노메틸에테르, 톨루하이드로퀴논 등을 사용할 수 있다. 사용량은 비닐에스테르 수지 총중량에 대하여 1중량% 내지 3중량%가 되도록 사용하는 것이 바람직하다.

상기 비닐에스테르수지 반응에서 반응개시제는 에폭시와 산의 반응에서 에폭시 개환반응을 촉진하기 위해 사용하며, 소디움카보네이트, 리튬카보네이트, 터셔리아민, 트리페닐포스핀, 지르코늄옥토에이트 등을 사용할 수 있고, 이 중에서도 터셔리아민이 바람직하며 사용량은 비닐에스테르수지 총중량에 대하여 0.03중량% 내지 0.1중량%가 되도록 사용하는 것이 바람직하다.

희석제로 사용되는 단량체는 스티렌외에 지방족기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체를 사용할 수 있으며 그 예로는 노말부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 노말부틸메타크릴레이트, 노말프로필메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 이소보닐메타크릴레이트 등을 들 수 있으며, 이들 중 하나 또는 둘 이상을 선택하여 고형분 80% 이상으로 사용할 수 있으며 이 중에서도 내후성이 우수하고 수축성이 적은 지방족기를 갖는 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체를 사용하는 것이 바람직하다.

비닐에스테르수지의 경화제로는 유기 과산화물로서 과산화벤조일, 터셔리부틸퍼옥시벤조에이트, 터셔리부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 터셔리아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 아조비스이소부티로니트릴 등을 들 수 있다. 이와 같은 유기 과산화물은 단독 또는 2종 이상 같이 사용할 수 있다. 유기 과산화물의 사용량은 사용환경 온도에 따라 비닐에스테르수지 총중량에 대하여 1.5중량% 내지 5중량%가 되도록 사용하는 것이 바람직하다. 사용환경 온도가 25℃-30℃일 경우에는 1.5중량%, 15℃-25℃일 경우에는 2.0중량%, 10℃-15℃일 경우에는 3.0중량%, 5℃-10℃일 경우에는 5중량% 사용하는 것이 바람직하다. 만약 유기 과산화물의 함량이 너무 적을 경우에는 반응 유도시간이 길어지며 경화반응이 일어나기 곤란하고, 상대적으로 너무 많을 경우에는 경화반응 시간이 짧아 가사시간이 짧고 발열이 심하며 수축현상이 발생한다.

비닐에스테르수지의 경화촉매로는 유기 금속촉매 또는 아민계 촉매를 사용할 수 있는데, 동결기 5℃ 이하의 온도일 경우에만 사용되며 사용환경 온도에 따라 비닐에스테르수지 총중량에 대하여 0.5중량% 내지 2.5중량%가 되도록 사용하는 것이 바람직하다. 사용환경 온도가 5℃ 내지 -5℃일 경우에는 0.5중량%, -5℃ 내지 -10℃일 경우에는 1.0중량%, -10℃ 내지 -15℃일 경우에는 1.5중량%, -15℃ 내지 -20℃일 경우에는 2.0중량%, -20℃ 내지 -25℃일 경우에는 2.5중량% 사용하는 것이 바람직하다.

**<충전재와 착색안료 >**

충전재는 건조속도와 도막강도를 증진시키는 무기질 충전재로 자체 경화성을 갖는 규산염 및 시멘트를 사용하고, 미끄럼방지 기능을 하는 충전재는 입도 0.2-0.8mm로 표면에 요철을 형성하는 규사를 사용하였으며, 착색제는 내후성이 우수한 무기 안료를 사용한다. 무기질 충전재로 자체 경화성을 갖는 규산염과 시멘트는 미끄럼방지 바닥용 갈라 코팅제의 건조속도와 도막강도를 증진시키기 위해 사용하는데, 이들의 사용함량이 많으면 상기 물성이 우수하나 바닥 소재면과의 부착성, 건조도막의 내마모성과 내수성이 떨어진다. 미끄럼방지 기능을 하는 충전재로는 입도가 0.2-0.8mm로 표면에 요철을 형성하는 규사를 사용하는데 상기 범위보다 클 경우에는 정해진 건조 도막두께(200-500μm)에서 규사가 표면에 많이 노출되기 때문에 보행이나 차량통행시 쾌적성(보행감 및 승차감)이 떨어지고 도막내에 잘 고착되지 않아 외부의 가벼운 충격에 의해서도 쉽게 탈락하는 문제점이 있고, 상기 범위보다 작을 경우에는 표면에 요철이 거의 발생하지 않기 때문에 요구되는 미끄럼저항값을 얻을 수 없다. 따라서 상기 충전재는 미끄럼방지용 바닥 코팅제 전체중량을 기준으로 50 내지 70중량% 사용

하는 것이 바람직하다. 상기 범위보다 많으면 경화속도가 빠르고 미끄럼 저항성이 우수하나 바닥 소재면과의 부착성, 건조 도막의 내마모성 및 내수성이 불량해진다. 반대로 상기 범위보다 적으면 바닥 소재면과의 부착성, 건조 도막의 내마모성 및 내수성은 양호하나 경화속도가 느리고 미끄럼 저항성이 불량해진다.

건조도막두께는 200-500 $\mu$ m가 가장 양호한데, 1회 도장작업에서 올릴 수 있는 건조 도막두께가 약 100-250 $\mu$ m이기 때문에, 상기 범위보다 클 경우에는 도막두께가 두꺼워 내구성은 우수해지나 도장 작업 횟수가 늘어나 작업시간이 오래 소요되므로 현장작업성과 생산성이 떨어지는 문제점이 발생하고, 상기 범위보다 작을 경우에는 작업시간이 단축되는 장점은 있으나 건조도막두께가 얇아 내구성이 떨어진다. 즉 도막이 오랫동안 견디지 못하고 닳아 없어지기 때문에 수시로 도장을 해야 하는 문제점이 발생한다.

착색안료는 내후성이 우수한 산화물, 유화물, 유산염, 탄산염, 수산화물, 크롬산염 등과 같은 무기 안료를 사용하며, 사용량은 미끄럼방지용 바닥 코팅제의 1~10중량%를 사용하는 것이 일반적이다. 상기 범위보다 많을 경우에는 색상발현과 은폐력이 양호하나 가격이 올라가는 문제점이 있고, 부족할 경우에는 착색효과와 은폐력이 불량해진다.

이하 본 발명을 하기한 합성예, 실험예 및 실시예를 통하여 상세하게 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 제시된 것일 뿐 본 발명이 하기한 설명에 한정되는 것은 아니다.

**<프라이머용 아크릴 에멀전수지 제조 : 합성예-1>**

지방족기를 갖는 아크릴계 및 메타크릴계 단량체로 노말부틸아크릴레이트와 메틸메타크릴레이트, 스티렌, 산기를 갖는 메타크릴계 단량체로 메타크릴산, 수산기를 갖는 메타크릴계 단량체로 하이드록시에틸메타크릴레이트를 각각 하기 표1에 나타낸 비율로 300g을 균일하게 혼합하여 준비하였다. 교반기가 장착된 1L 4구 플라스크에 이온교환수를 고형분 45%로 만들기 위해 이온교환수 360.3g을 넣고, 반응성 유화제(일본 제일약품공업주식회사 상품명 하이테놀 BC-10) 4.5g, 완충제로 소피움비카보네이트 0.3g을 각각 넣은 후, 질소가스로 치환시키고 교반하면서 70 $^{\circ}$ C까지 온도를 올린 다음 반응개시제로 산화제인 암모늄퍼설페이트 1.8g, 단량체 혼합액의 5%를 가하면 반응이 개시된다. 반응 개시 후 80~85 $^{\circ}$ C에서 단량체 혼합액의 나머지 95%를 균일하게 2시간 내지 4시간 동안 적하하고, 2시간 내지 3시간 동안 숙성반응을 시킨 후 터셔리부틸하이드로퍼옥사이드 0.1g과 소디움포름알데히드설폭시레이트(2%) 3g의 혼합액을 30분간 적하하고 30분 유지시킨 다음 암모니아수(25%) 2g으로 pH 7-8로 조정하여 유리전이온도 0 $^{\circ}$ C, 점도 4 Poises 내지 18 Poises, 불휘발분 45%인 프라이머용 아크릴 에멀전수지를 제조하였다. 상기 수지를 합성예-1로 명명하였다.

**<바인더용 반응형 아크릴 에멀전수지 제조 : 합성예-2 내지 합성예-4>**

3급아민 함유 단량체로 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 지방족기를 갖는 아크릴계 및 메타크릴계 단량체로 노말부틸아크릴레이트와 메틸메타크릴레이트, 스티렌, 산기를 갖는 메타크릴계 단량체로 메타크릴산, 수산기를 갖는 메타크릴계 단량체로 하이드록시에틸메타크릴레이트를 각각 하기 [표1]에 나타낸 비율로 300g을 균일하게 혼합하여 준비하였다. 교반기가 장착된 1L 4구 플라스크에 이온교환수를 고형분 48%로 만들기 위해 이온교환수 318g을 넣고, 반응성 유화제(일본 제일약품공업주식회사 상품명 하이테놀 BC-10) 4.5g, 완충제로 소피움비카보네이트 0.3g을 각각 넣은 후, 질소가스로 치환시키고 교반하면서 70 $^{\circ}$ C까지 온도를 올린 다음 반응개시제로 산화제인 암모늄퍼설페이트 1.8g, 단량체 혼합액의 5%를 가하면 반응이 개시된다. 반응 개시 후 80-85 $^{\circ}$ C에서 단량체 혼합액의 나머지 95%를 균일하게 2시간 내지 4시간 동안 적하하고, 2시간 내지 3시간 동안 숙성반응을 시킨 후 터셔리부틸하이드로퍼옥사이드 0.1g과 소디움포름알데히드설폭시레이트(2%) 3g의 혼합액을 30분간 적하하고 30분 유지시킨 다음 암모니아수(25%) 2g으로 pH 7-8로 조정하여 유리전이온도 0 $^{\circ}$ C, 점도 5 Poises 내지 20 Poises, 불휘발분 48%인 바인더용 반응형 아크릴 에멀전수지를 제조하였다. 상기 수지를 합성예-2 내지 합성예-4로 명명하였다.

[표 1]

|       | 노달부틸아크릴레이트(g) | 메틸메타크릴레이트(g) | 스티렌(g) | 메타크릭산(g) | 하이드록시에틸메타크릴레이트(g) | 디메틸아미노에틸메타크릴레이트(g) | 유리전이온도(°C) |
|-------|---------------|--------------|--------|----------|-------------------|--------------------|------------|
| 합성예-1 | 52.6          | 34.4         | 10     | 1        | 2                 | -                  | 0          |
| 합성예-2 | 52.4          | 34.1         | 10     | 1        | 2                 | 0.5                | 0          |
| 합성예-3 | 51.0          | 32.0         | 10     | 1        | 2                 | 4                  | 0          |
| 합성예-4 | 46.5          | 25.5         | 10     | 1        | 2                 | 15                 | 0          |

<프라이머 및 바인더용 비닐에스테르수지 제조 : 합성예-5>

교반기가 장착된 1L 4구 플라스크에 비스페놀 A형 액상 에폭시수지(당량 195~215, 국도화학 YD-115CA) 239.2g, 비스페놀 A형 액상 에폭시수지(당량 184~190, 국도화학 YD-128) 239.2g, 중합금지제로 하이드로퀴논 모노메틸에테르 1.0g, 아크릴산 160.3g을 각각 넣은 후, 질소가스로 치환시키고 교반하면서 70~75°C까지 온도를 올린 다음, 반응 개시제로 트리에틸아민 0.3g을 5분동안 적하한 후, 110~115°C에서 7~9시간 동안 중합시켜 산가 3.0이하에서 반응을 종료하고 80°C 이하에서 희석제로 메틸메타크릴레이트 단량체 160g으로 희석하여 점도 100 Poises 내지 150 Poises 범위를 갖고 불휘발분 80%인 비닐에스테르수지를 제조하였다. 상기 수지를 합성예-5로 명명하였다.

[도막의 물성평가]

상기 합성예 1의 프라이머용 아크릴 에멀전수지, 합성예 2 내지 4의 바인더용 반응형 아크릴 에멀전수지, 합성예 5의 비닐에스테르수지를 포함하는 조성물로부터 형성된 미끄럼방지용 바닥 코팅제의 도막 특성을 알아보기 위해 하기 [표 2]와 같이 주재와 경화제를 사용하여 적색의 라 코팅제를 제조한 후 칼라 코팅제의 건조시간, 도막의 일반 물성인 부착성, 내마모성, 미끄럼저항성 및 축진내후성 시험을 통한 변색을 비교, 검토하였다.

[표 2]

| 원료                           | 적색도료    |         |         | 비고                        |
|------------------------------|---------|---------|---------|---------------------------|
|                              | 실험예-1   | 실험예-2   | 실험예-3   |                           |
| <b>주재(Base)</b>              |         |         |         |                           |
| 합성수지                         | 11~14.5 | 31~34.5 | 51~54.5 | 합성예 2내지 5 합성수지            |
| Bayferrox 130                | 2.5     | 2.5     | 2.5     | Bayer사 상품명, 적색안료          |
| Koremul NP-8                 | 0.2     | 0.2     | 0.2     | 한농화학사 상품명, 습윤제            |
| Orotan 1288                  | 0.4     | 0.4     | 0.4     | Rohm&Haas사 상품명, 분산제       |
| HDW 848                      | 0.3     | 0.3     | 0.3     | 홍산화학사 상품명, 소포제            |
| Acrysol ASE-60               | 0.6     | 0.6     | 0.6     | Rohm&Haas사 상품명, 증점제       |
| <b>경화제(Curing agent)</b>     |         |         |         |                           |
| 경화제                          | 1.5~5.0 | 1.5~5.0 | 1.5~5.0 | 에폭시 에멀전수지 혹은 유기 과산화물      |
| <b>충전재(Inorganic filler)</b> |         |         |         |                           |
| 충전재                          | 80      | 60      | 40      | 자체경화성 무기질 충전제 및 미끄럼방지용 규사 |
| 계                            | 100.0   | 100.0   | 100.0   |                           |

도막성능시험 시편은 상기 배합에 의해 제조된 칼라 코팅제를 여러 가지 소재에 도장한 후 7일간 자연건조시켜 시험도막을 얻은 후 도막성능을 조사하였다. 도막 성능시험은 다음과 같이 일반적인 도막물성 평가방법에 따라 평가하였다.

1. 건조시간 측정

건조시간은 KS M 5000-2511의 도료의 건조시간시험 방법에 따라 도료를 젖은 도막 두께가 0.038mm가 되도록 Doctor film applicator(0.003 inch)로 유리판에 코팅을 한 다음 수평으로 놓고 자연건조시켰다. 평가방법은 고화건조법(dry-hard method)을 사용하여 건조시간을 측정하였다.

2. 접착성 시험

접착성 시험은 KSF 2761의 콘크리트용 접착제의 접착강도 시험방법에 따라 아스팔트 표면에 바닥 코팅제를 도포하고 20℃에서 7일 동안 양생한 후, 10cm 직경의 코어 채취기로 홈을 파고 코팅제층 윗면에 접착판을 붙인 후 유압식 인장 시험기로 접착 강도를 측정하였다.

3. 내마모성 시험

내마모성 측정은 ASTM D-4060의 도료의 내마모성 시험방법에 따라 시편은 냉간압연강판(KS D 3512)을 전처리(KS M 5000-1111. 4.4) 방법으로 처리하여 Abrasion Tester(Toyoseiki Seisakusho Co.)의 CS-10 wheel을 사용하여 1Kg의 하중을 주고서 1,000회전 하였을 때의 무게감량을 측정하는 방법으로 시험전의 시편중량과 마모 후의 중량차(mg loss/1,000 cycle)로써 내마모성을 결정하였다.

4. 미끄럼저항성 시험

미끄럼저항성 측정은 ASTM E-303의 미끄럼저항성 시험방법에 따라 British Pendulum Tester(BPT)를 사용하여 시편에 수막이 형성될 정도로 충분한 물을 뿌린 후 연속적으로 4번 시험을 반복하고 그 결과를 기록한다. 이때 매번 시험마다 물을 뿌리고 접촉길이(125±1.6mm)가 변함없는지 확인한다. 각 지점의 4회 BPN(British Pendulum Number) 측정치의 평균치를 BPN값으로 평가하였다>(\* BPN : 미끄럼 마찰저항을 BPT를 이용하여 정량화한 값으로 이 값이 클수록 마찰력이 크다)

5. 촉진내후성

촉진내후성 시험은 ASTM G-53에 따라 QUV accelerated weathering tester(The Q-Panel Co.)를 사용하였으며 자외선 형광등은 UV-B313 lamp(280-315nm)를 사용하여 각각 냉간압연강판을 사용하여 500 시간 경과 후의 색상차를 평가하였다.

\* 색상차 측정(ASTM G-154)

색상차(color difference)는 2색의 차이를 시각적 개념에서 수치적 개념으로 표현한 것이다. 즉 색공간 좌표에서 두색의 기하학적인 거리를 수치로 표시하게 된다. 확산반사율 측정장치인 Spectro Color Meter(Nippon Denshoku Kogyo Co., SZ-Σ80형)를 사용하여 측정하며 색상차는 아래의 식에 의해 계산되었다.

$$\text{색상차}(\Delta E) = [ (\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 ]^{1/2}$$

여기에서 L = Hunter 색표시계의 명도지수

a , b = Hunter 색표시계의 크로마티네스 계수

[표 3]

|                            |       | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 실시예 4 | 실시예 5 | 실시예 6 | 실시예 7 | 실시예 8 | 실시예 9 | 실시예 10 | 실시예 11 | 실시예 12 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| 프라이머                       | 합성예-1 | 미사용   | ←     | ←     | ←     | ←     | ←     | ←     | ←     | ←     |        |        |        |
|                            | 합성예-5 |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 미사용    | ←      | ←      |
| 칼라 코팅재                     | 합성예   | 2     | 2     | 2     | 3     | 3     | 3     | 4     | 4     | 4     | 5      | 5      | 5      |
|                            | 실험예   | 1     | 2     | 3     | 1     | 2     | 3     | 1     | 2     | 3     | 1      | 2      | 3      |
| 건조시간(Hrs)                  |       | 2.0   | 2.4   | 3.0   | 1.1   | 1.4   | 2.4   | 0.8   | 1.0   | 2.0   | 0.2    | 0.3    | 0.35   |
| 접착강도(Kgf/cm <sup>2</sup> ) |       | 1.7   | 2.8   | 4.7   | 3.0   | 4.5   | 5.9   | 4.2   | 6.4   | 7.4   | 0.8    | 1.3    | 2.7    |
| 내마모성(mg loss)              |       | 203   | 176   | 125   | 156   | 137   | 118   | 121   | 104   | 83    | 341    | 208    | 179    |
| 미끄럼저항성(BPN)                |       | 69    | 65    | 42    | 77    | 74    | 46    | 79    | 78    | 47    | 81     | 80     | 55     |
| 촉진내후성 QUV (500hrs), ΔE     |       | 0.4   | 0.5   | 0.9   | 0.5   | 0.7   | 1.2   | 13.7  | 15.9  | 19.8  | 6.2    | 8.4    | 13.5   |

[표 4]

|                            |       | 실시예 13 | 실시예 14 | 실시예 15 | 실시예 16 | 실시예 17 | 실시예 18 | 실시예 19 | 실시예 20 | 실시예 21 | 실시예 22 | 실시예 23 | 실시예 24 |
|----------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 프라이머                       | 합성예-1 | 사용     | ←      | ←      | ←      | ←      | ←      | ←      | ←      | ←      |        |        |        |
|                            | 합성예-5 |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 사용     | ←      | ←      |
| 칼라 코팅재                     | 합성예   | 2      | 2      | 2      | 3      | 3      | 3      | 4      | 4      | 4      | 5      | 5      | 5      |
|                            | 실험예   | 1      | 2      | 3      | 1      | 2      | 3      | 1      | 2      | 3      | 1      | 2      | 3      |
| 건조시간(Hrs)                  |       | 2.0    | 2.5    | 3.5    | 1.2    | 1.5    | 2.5    | 1.0    | 1.2    | 2.4    | 0.25   | 0.3    | 0.4    |
| 접착강도(Kgf/cm <sup>2</sup> ) |       | 7.5    | 10.1   | 11.2   | 10.2   | 28.3   | 32.4   | 15.8   | 29.8   | 35.2   | 29.0   | 36.3   | 38.7   |
| 내마모성(mg loss)              |       | 155    | 131    | 119    | 58     | 10     | 7      | 45     | 9      | 6      | 126    | 82     | 71     |
| 미끄럼저항성(BPN)                |       | 70     | 67     | 45     | 79     | 78     | 48     | 80     | 78     | 47     | 82     | 81     | 57     |
| 촉진내후성 QUV (500hrs), ΔE     |       | 0.4    | 0.6    | 0.8    | 0.3    | 0.4    | 1.0    | 12.2   | 15.3   | 18.2   | 5.8    | 7.2    | 16.9   |

상기 [표3] 및 [표4]에서 보는 바와 같이 프라이머를 사용하지 않은 실시예 1 내지 12와 프라이머를 사용한 실시예 13 내지 24의 본 발명의 범위를 실시한 도막물성 결과를 비교해 보면 프라이머를 사용하지 않은 실시예 1 내지 12([표3] 참조)은 프라이머를 사용한 실시예 13 내지 24([표4] 참조)에 비해 접착강도가 불량하였고, 아울러 내마모성이 조금 저하하였다. 그러나 미끄럼저항값과 촉진내후성에 의한 색차에서는 큰 차이를 보이지 않았다.

프라이머를 사용한 실시예 13 내지 24에서의 프라이머와 바인더의 종류 및 바인더와 충전재의 비율의 차이점을 비교해보면 3급아민기의 함량이 적은 실시예 13 내지 15는 가교결합 밀도가 낮아 접착강도와 내마모성이 불량하였고 반대로 3급아민기의 함량이 많은 실시예 19 내지 21은 가교결합 밀도가 높아 접착강도와 내마모성은 양호하였으나 경화제로 에폭시에 멸전수지를 많이 도입함에 따라 촉진내후성에 의한 색차가 불량하였다. 3급아민기의 함량이 적절한 실시예 16 내지 18에서도 바인더와 충전재의 비율에서 충전재의 비율이 높은 실시예 16의 경우에 접착강도가 조금 부족하였고, 충전재의 비율이 적은 실시예 18의 경우에는 미끄럼저항값이 불량하였다. 한편 프라이머와 바인더로 비닐에스테르수지를 사용한 실시예 22 내지 24는 프라이머와 바인더로 에멀전수지를 사용한 수성 타입에 비교하면 접착강도와 미끄럼저항값은 우수하였으나 내마모성과 촉진내후성에 의한 색차가 조금 떨어졌다. 상기 도막물성에서 작업성 면을 고려할 때 건조시간은 2시간 이내, 접착강도는 12Kgf/cm<sup>2</sup> 이상, 내마모성 100mg 이하, 미끄럼저항성 67BPN 이상, 촉진내후성에 의한 색차 10 이하를 양호한 도막물성이라고 평가할 수 있다. 본 발명의 범위 내에서 프라이머를 사용하고 바인더와 충전재의 비율을 조정하면서 배합비율이 적절하게 조정된 실시예-17과 실시예-23의 경우 건조시간, 접착강도, 내마모, 미끄럼저항성 및 촉진내후성에 의한 색차변화에서 모두 우수한 것을 상기 [표4]를 통해 확인할 수 있다.

## 발명의 효과

본 발명에 의한 아크릴 에멀전수지 조성물 및 이를 포함하는 미끄럼방지용 바닥 코팅제는 유기용매를 전혀 사용하지 않는 환경친화적인 코팅제로, 이를 이용하여 아스콘, 투수콘 및 보도블록과 같은 바닥 표면을 도포할 경우 바닥재 표면의 요철 현상으로 인한 우천시 수막현상을 해소할 수 있어 보행이나 차량주행시의 안정성을 확보할 수 있는 뛰어난 기능성이 있다. 따라서 차도, 보행로, 자전거 및 자동차 전용도로, 버스 전용차로, 테마거리, 공원, 스쿨존, 경기장트랙, 어린이 보호구역, 미끄럼방지구역, 주차장 등 다양한 분야에 적용이 가능하다. 또한 균열, 마모, 탈색, 변색 등의 문제점이 없고 내화학성이 우수하여 바닥 소재의 수명을 연장시킬 수 있으므로 자원의 절약을 꾀할 수 있으며, 건조 및 양생시간을 줄일 수 있어 시공이 용이한 뛰어난 효과가 있다.