



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년01월04일
<i>C08L 31/02</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0664611
<i>C08L 33/10</i> (2006.01)	(24) 등록일자	2006년12월27일
<i>C08K 3/08</i> (2006.01)		

(21) 출원번호	10-2005-0051307	(65) 공개번호	10-2006-0046449
(22) 출원일자	2005년06월15일	(43) 공개일자	2006년05월17일
심사청구일자	2005년09월16일		

(30) 우선권주장 60/582,697 2004년06월24일 미국(US)

(73) 특허권자 롬 앤드 하이스 컴패니
미국 펜실베이니아 19106-2399 필라델피아 인디펜던스 몰 웨스트 100

(72) 발명자 에이만 헨리 주드
미국 펜실베이니아 19083 하버타운 페어필드 로드 45

코 앨런 웨인
미국 펜실베이니아 19473 쉬웬크스빌 크라우시 로드 518

(74) 대리인 최규팔
이은선

(56) 선행기술조사문헌	
JP02104796 A	JP08319304 A
KR1019880000373 A	US4346232 B
* 심사관에 의하여 인용된 문헌	

심사관 : 장봉호

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 다가 금속 이온 및 분산 폴리머를 포함하는 수성 조성물

(57) 요약

- (a) 하나 이상의 카복실산 작용성 모노머를 포함하는 모노머 믹스(mix)로부터 형성된 적어도 하나의 수성 폴리머 분산물;
- (b) 적어도 하나의 팽윤제(swelling agent); 및
- (c) 적어도 하나의 다가 금속 이온을 포함하고,

분산물 (a)와 팽윤제 (b) 일부 또는 전부의 예비 혼합물을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 형성되며, 예비 혼합물내 다가 금속 이온의 당량 대 예비 혼합물내 카복실산 작용기의 당량비가 0.25 이하인 성물이 제공된다.

특허청구의 범위

청구항 1.

- (a) 모노머 믹스 중량을 기준으로 하여 5 내지 50 중량%의 하나 이상의 카복실산 작용성 모노머를 포함하는 모노머 믹스로부터 형성된 적어도 하나의 수성 폴리머 분산물;
- (b) 모노머 믹스 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 10 중량부의 적어도 하나의 팽윤제; 및
- (c) 적어도 하나의 다가 금속 이온을 포함하고,

조성물내 다가 금속 이온의 당량 대 조성물내 카복실산 작용기의 당량비가 0.4 이상이며;

분산물 (a)와 팽윤제 (b) 일부 또는 전부의 예비 혼합물을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 형성되고, 예비 혼합물내 다가 금속 이온의 당량 대 예비 혼합물내 카복실산 작용기의 당량비가 0.25 이하인 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 예비 혼합물이 하나 이상의 비이온성 계면활성제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 모노머 믹스가 그의 중량을 기준으로 하여 7 내지 15 중량%의 하나 이상의 카복실산 작용성 모노머를 포함하는 조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 조성물내 다가 금속 이온 당량 대 조성물내 카복실산 작용기의 당량비가 0.6 이상인 조성물.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 조성물내 다가 금속 이온 당량 대 조성물내 카복실산 작용기의 당량비가 0.7 이상인 조성물.

청구항 6.

제 5 항에 있어서, 예비 혼합물이 적어도 하나의 알칼리 금속 하이드록사이드를 추가로 포함하며; 모노머 믹스는 그의 중량을 기준으로 5 내지 15 중량%의 하나 이상의 카복실산 작용성 모노머를 포함하고, 조성물내 다가 금속 이온 당량 대 조성물내 카복실산 작용기의 당량비가 0.7 이상인 조성물.

청구항 7.

제 1 항에 있어서, 팽윤제가 가소제, 합착제(coalescent), 계면활성제 및 용매로 구성된 그룹중에서 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함하는 조성물.

청구항 8.

제 7 항에 있어서, 팽윤제가 가소제 및 합착제로 구성된 그룹중에서 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함하는 조성물.

청구항 9.

- (a) 제 1 항의 조성물을 포함하는 적어도 하나의 코팅 물질층을 기판에 도포하고,
- (b) 코팅 물질층을 건조시키거나, 건조되도록 방지하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하여, 코팅 기판을 형성하는 방법.

청구항 10.

- (a) 모노머 믹스 중량을 기준으로 하여 5 내지 50 중량%의 하나 이상의 카복실산 작용성 모노머를 포함하는 모노머 믹스를 중합하는 단계를 포함하는 방법에 의해 적어도 하나의 수성 폴리머 분산물을 형성하고;
- (b) 분산물 (a)를 모노머 믹스 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 10 중량부의 적어도 하나의 팽윤제와 혼합하여 다가 금속 이온의 당량 대 카복실산 작용기의 당량비가 0.25 이하인 예비 혼합물을 형성하며;
- (c) 예비 혼합물 (b)를 적어도 하나의 다가 금속 이온과 혼합하여 다가 금속 이온의 당량 대 카복실산 작용기의 당량비가 0.4 이상인 혼합물을 형성하는 단계를 포함하여, 조성물을 형성하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

유용한 각종 조성물은 수분산된 적어도 하나의 폴리머 및 적어도 하나의 다가 금속 양이온을 함유한다. 이들 일부 조성물에서, 폴리머는 산 작용기를 갖는다. 이러한 조성물은 다양한 목적, 예를 들어 피혁 처리제 및 바닥 광택제 성분으로 유용하다. 과거, 조성물이 보다 높은 수준의 다가 금속 양이온을 가지게 되면 조성물의 유용성이 개선됨에도 불구하고, 공지된 많은 조성물의 예는 다가 양이온의 수준이 비교적 낮다. 보다 높은 수준의 다가 양이온이 이들 조성물의 성질을 개선할 것으로 판단되며; 예를 들어 보다 높은 수준의 다가 금속 양이온이 사용되는 경우 바닥 광택제와 같은 코팅이 보다 내구적으로 되는 것으로 여겨진다. 조성물에서 다가 금속 양이온의 수준을 증가시키는 한 방법이 US 제 5,149,745호에 개시되었으며, 여기에는 산-작용성 폴리머를 폴리머의 유리전이 온도(Tg) 보다 높은 온도에서 전이 금속 화합물과 반응시키는 것을 교시하고 있다. 조성물에 다른 방법으로 제조될 수 있는 비교적 고 수준의 다가 금속 양이온을 제공하는 것이 바람직하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 제 1 측면으로,

- (a) 모노머 믹스 중량을 기준으로 하여 5 내지 50 중량%의 하나 이상의 카복실산 작용성 모노머를 포함하는 모노머 믹스로부터 형성된 적어도 하나의 수성 폴리머 분산물;
- (b) 모노머 믹스 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 10 중량부의 적어도 하나의 팽윤제; 및
- (c) 적어도 하나의 다가 금속 이온을 포함하고,

조성물내 다가 금속 이온의 당량 대 조성물내 카복실산 작용기의 당량비가 0.4 이상이며;

분산물 (a)와 팽윤제 (b) 일부 또는 전부의 예비 혼합물을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 형성되고, 예비 혼합물내 다가 금속 이온의 당량 대 예비 혼합물내 카복실산 작용기의 당량비가 0.25 이하인 조성물이 제공된다.

본 발명의 제 2 측면으로,

(a) 모노머 믹스 중량을 기준으로 하여 5 내지 50 중량%의 하나 이상의 카복실산 작용성 모노머를 포함하는 모노머 믹스를 중합하는 단계를 포함하는 방법에 의해 적어도 하나의 수성 폴리머 분산물을 형성하고;

(b) 분산물 (a)를 모노머 믹스 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 10 중량부의 적어도 하나의 팽윤제와 혼합하여 예비 혼합물을 형성하며(이때 예비 혼합물내 다가 금속 이온의 당량 대 예비 혼합물내 카복실산 작용기의 당량비는 0.25 이하이다);

(c) 예비 혼합물 (b)를 적어도 하나의 다가 금속 이온과 혼합하여 혼합물을 형성(이때 혼합물내 다가 금속 이온의 당량 대 혼합물내 카복실산 작용기의 당량비가 0.4 이상이다)하는 단계를 포함하여, 조성물을 형성하는 방법이 제공된다.

발명의 구성

본 원에 사용된 "(메트)아크릴레이트" 및 "(메트)아크릴"은 각각 "아크릴레이트 또는 메타크릴레이트" 및 "아크릴 또는 메타크릴"을 의미한다.

본 원에 사용된 물질은 그의 총 중량을 기준으로 물을 적어도 25 중량% 함유하는 경우 "수성(aqueous)"이다.

본 원에 사용된 "분산물"은 때로 여러 성분중에서 연속 매질에 현탁된 분리된 입자를 포함한다. 연속 매질이 그의 중량을 기준으로 하여 적어도 50 중량%의 물을 함유하는 경우 이 분산물은 "수성 분산물"이라 불리며, 연속 매질은 "수성 매질"이라 불린다. 분산물중 현탁된 분리 입자의 적어도 일부가 하나 이상의 폴리머를 함유하는 경우, 이 분산물은 본 원에서 "폴리머 분산물"로 언급된다. 즉, "수성 폴리머 분산물"은 물이 적어도 50%인 연속 매질에 현탁된 입자를 함유하는 폴리머를 다소 포함한다.

수성 폴리머 분산물 샘플중 폴리머 입자 그룹은 크기가 다양하다. 일부의 경우, 폴리머 입자는 구형이거나, 거의 구형에 가깝고, 이 경우 이들의 크기는 편리하게 이들의 직경으로 특정화될 수 있으며, 폴리머 입자 그룹은 편리하게 입자의 평균 직경으로 특정화될 수 있다. 입자의 평균 직경을 측정하는 한 유용한 방법은 광산란이다. 일부 구체예에서, 입자의 평균 직경은 80 nm 이상; 또는 100 nm 이상; 또는 125 nm 이상이다. 독립적으로, 일부 구체예에서, 입자의 평균 직경은 1,000 nm 이하; 또는 500 nm 이하; 또는 250 nm 이하이다. 일부 구체예에서, 입자의 평균 직경은 150 nm 보다 작다.

본 발명의 수성 폴리머 분산물의 폴리머는 모노머 중합으로 형성된다; 폴리머를 형성하기 위해 사용된 모든 모노머 응집물은 본 원에서 "모노머 믹스"로 언급된다. 모노머 믹스중의 모노머는 임의의 형태를 취할 수 있으며, 임의 방법 또는 메커니즘에 의해 중합될 수 있다.

본 발명을 실시하는 경우, 모노머 믹스는 그의 중량을 기준으로 5 중량% 이상의 하나 이상의 카복실산 작용성 모노머를 함유한다. 일부 구체예에서, 모노머 믹스는 그의 중량을 기준으로 7 중량% 이상 또는 9 중량% 이상의 하나 이상의 카복실산 작용성 모노머를 함유한다. 본 발명을 실시하는 경우, 모노머 믹스는 그의 중량을 기준으로 50 중량% 미만의 하나 이상의 카복실산 작용성 모노머를 함유한다. 일부 구체예에서, 모노머 믹스는 그의 중량을 기준으로 20 중량% 미만의 하나 이상의 카복실산 작용성 모노머를 함유한다. 일부 구체예에서, 모노머 믹스는 그의 중량을 기준으로 15 중량% 이하 또는 12 중량% 이하의 하나 이상의 카복실산 작용성 모노머를 함유한다.

카복실산 작용성 모노머는 적어도 하나의 카복실산 그룹을 함유하도록 중합될 수 있는 화합물이다. 카복실산 그룹은 중성 카복실산 그룹 형태, 카복실레이트 이온 형태 또는 이들의 임의 혼합물 또는 배합물일 수 있다. 일부 구체예에서, 카복실산 작용기를 가지는 카복실산 작용성 모노머가 사용되며, 카복실산 작용기는 중합중에 제거되거나 변형되지 않는다. 중합후 카복실산 작용기로 전환되는 다른 작용기를 가지는 모노머도 또한 본 발명에 사용될 것으로 판단된다.

본 발명의 모노머 믹스는 본 원에서 "비카복실 모노머"로 언급되는, 카복실산 작용성 모노머 이외의 모노머를 함유한다. 비카복실 모노머(들)는 사용된 카복실산 작용성 모노머와 코폴리머를 형성할 수 있는 임의 타입일 수 있다. 본 원에 사용된 코폴리머는 함께 반응하여 폴리머를 형성하는 두개 이상의 상이한 모노머로부터 제조된 폴리머를 말한다. 코폴리머는 임의 구조를 가질 수 있으며; 예를 들어 상이한 모노머가 특정 패턴(예: 교대로), 블록(block), 브랜치(branch), 스타(star) 또는 이들의 임의 조합으로 랜덤하게 배열될 수 있다.

일부 구체예에서, 모노머 믹스중의 모노머 일부 또는 전부는 비닐 모노머(즉, 각각 적어도 하나의 비닐 그룹을 함유하는 모노머)이다.

일부 적합한 카복실산 작용성 비닐 모노머는 예를 들어 적어도 하나의 카복실산 작용기를 가지는 비닐 화합물, 예컨대 알파, 베타 모노에틸렌계 불포화 산; 불포화 지방족 디카복실산의 부분 에스테르 및 이들 산의 알킬 반(half) 에스테르; 및 이들의 혼합물이다. 일부 적합한 알파, 베타 모노에틸렌계 불포화 산은 예를 들어 말레산, 푸마르산, 아코니트산, 크로톤산, 시트라콘산, 아실옥시프로피온산, 아크릴산, 메타크릴산(MAA), 이타콘산 및 이들의 혼합물이다. MAA가 적합한 알파, 베타 모노에틸렌계 불포화 산인 것으로 알려졌다. 불포화 지방족 디카복실산의 일부 적합한 반 알킬 에스테르는 예를 들어 이타콘산, 푸마르산 및 말레산의 알킬 반 에스테르이다. 알킬 반 에스테르의 일부 적합한 알킬 그룹은 예를 들어 탄소원자 수 1 내지 6의 알킬 그룹이다. 이들 알킬 반 에스테르의 일부 예에는 메틸산 이타코네이트, 부틸산 이타코네이트, 에틸산 푸마레이트, 부틸산 푸마레이트, 메틸산 말레에이트 및 이들의 혼합물이 있다.

일부 적합한 비카복실 비닐 모노머에는 예를 들어 비닐 방향족 모노머; (메트)아크릴산의 알킬 에스테르; 극성이거나, 극성화가능한 비이온생성(nonionogenic) 비닐 모노머; 하이드록시 비닐 부분과 카복실산의 에스테르; 다른 비카복실 에틸렌계 불포화 화합물; 및 이들의 혼합물이 있다.

일부 적합한 비닐 방향족 모노머는 예를 들어 알파, 베타 모노에틸렌계 불포화 방향족 모노머이다. 일부 적합한 알파, 베타 모노에틸렌계 불포화 방향족 모노머에는 예를 들어 스티렌(Sty), 비닐 톨루엔, 2-브로모 스티렌, o-브로모 스티렌, p-클로로 스티렌, o-메톡시 스티렌, p-메톡시 스티렌, 알릴 페닐 에테르, 알릴 톨릴 에테르, 알파-메틸 스티렌 및 이들의 혼합물이 있다. 스티렌이 적합한 비닐 방향족 모노머인 것으로 알려졌다. 일부 구체예에서, 모노머 믹스는 적어도 하나의 비닐 방향족 모노머를 모노머 믹스 중량을 기준으로 하여 15 중량% 이상 또는 25 중량% 이상의 양으로 함유한다. 독립적으로, 일부 구체예에서, 모노머 믹스는 적어도 하나의 비닐 방향족 모노머를 모노머 믹스 중량을 기준으로 하여 55 중량% 이하 또는 45 중량% 이하의 양으로 함유한다.

(메트)아크릴산의 일부 적합한 알킬 에스테르는 예를 들어 알킬 그룹이 20개 이하의 탄소원자, 12개 이하의 탄소원자 또는 8개 이하의 탄소원자를 갖는 것이다. (메트)아크릴산의 적합한 알킬 에스테르에서 알킬 그룹은 선형, 측쇄, 사이클릭 또는 이들의 임의 조합 또는 혼합물일 수 있다. (메트)아크릴산의 적합한 알킬 에스테르의 일부 예로 메틸 메타크릴레이트(MMA), 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트(BA), 부틸 메타크릴레이트(BMA), 이소부틸 메타크릴레이트(IBMA), 2-에틸헥실 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, sec-부틸 아크릴레이트, 사이클로프로필 메타크릴레이트, 이소보닐 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물이 있다. 일부 구체예에서, 모노머 믹스는 BA, MMA 또는 이들의 혼합물을 함유한다.

일부 구체예에서, 모노머 믹스는 적어도 하나의 알킬 아크릴레이트를 모노머 믹스 중량을 기준으로 하여 10 중량% 이상 또는 20 중량% 이상의 양으로 함유한다. 일부 구체예에서, 모노머 믹스는 적어도 하나의 알킬 아크릴레이트를 모노머 믹스 중량을 기준으로 하여 60 중량% 이하 또는 50 중량% 이하의 양으로 함유한다.

일부 구체예에서, 모노머 믹스는 적어도 하나의 알킬 메타크릴레이트를 모노머 믹스 중량을 기준으로 하여 4 중량% 이상 또는 8 중량% 이상의 양으로 함유한다. 일부 구체예에서, 모노머 믹스는 적어도 하나의 알킬 메타크릴레이트를 모노머 믹스 중량을 기준으로 하여 45 중량% 이하 또는 35 중량% 이하의 양으로 함유한다.

일부 구체예에서, 모노머 믹스는 극성이거나 극성화가능한 적어도 하나의 비이온생성 비닐 모노머를 함유한다. 이러한 모노머의 일부에는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 시스- 및 트랜스-크로토노니트릴, 알파-시아노스티렌, 알파-클로로아크릴로니트릴, 에틸 비닐 에테르, 이소프로필 비닐 에테르, 이소부틸- 및 부틸-비닐 에테르, 디에틸렌 글리콜 비닐 에테르, 테실 비닐 에테르, 비닐 아세테이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 3-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 부탄디올 아크릴레이트, 3-클로로-2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트 등의 하이드록시 알킬 (메트)아크릴레이트 및 이들의 혼합물이다.

극성이거나, 극성화가능한 비이온생성 비닐 모노머의 일부 추가 예로 황을 함유하는 것이 있다. 극성이거나, 극성화가능한 황-함유 비이온생성 비닐 모노머중에 비닐 티올, 예를 들어 2-머캅토프로필 메타크릴레이트, 2-설포에틸 메타크릴레이트, 메틸 비닐 티올 에테르 및 프로필 비닐 티올 에테르가 있다. 다른 구체예로, 모노머 믹스는 극성이거나, 극성화가능한 하나 이상의 황-함유 비이온생성 비닐 모노머를 포함한다. 또 다른 구체예로, 모노머 믹스는 극성이거나, 극성화가능한 황-함유 비이온생성 비닐 모노머를 포함하지 않는다.

극성이거나, 극성화가능한 비이온생성 비닐 모노머의 또 다른 일부 추가의 예로 적어도 하나의 아세토아세테이트 또는 아세토아세트아미드 그룹을 함유하는 에틸렌계 불포화 모노머가 있다. 본 발명의 일부 구체예에서, 모노머 믹스는 적어도 하나의 아세토아세테이트 또는 아세토아세트아미드 그룹을 함유하는 하나 이상의 모노머를 포함한다. 본 발명의 다른 구체예에서, 모노머 믹스는 적어도 하나의 아세토아세테이트 또는 아세토아세트아미드 그룹을 함유하는 모노머를 포함하지 않는다.

일부 구체예에서, 모노머 믹스는 하이드록시 비닐 부분과 카복실산의 적어도 하나의 에스테르를 함유한다. 일부 구체예에서, 이러한 에스테르의 카복실산 부분은 방향족 및 지방족 카복실산중에서 선택된다. 이러한 지방족 카복실산은 예를 들어 탄소원자수 1 내지 18의 것을 포함한다. 적합한 지방족 카복실산은 예를 들어 포름산, 아세트산, 프로피온산, n-부티르산, n-발레르산, 팔미트산, 스테아르산, 페닐 아세트산, 벤조산, 클로로아세트산, 디클로로아세트산, 감마-클로로 부티르산, 4-클로로벤조산, 2,5-디메틸 벤조산, o-톨루산, 2,4,5-트리메톡시 벤조산, 사이클로부탄 카르복실산, 사이클로헥산 카르복실산, 1-(p-메톡시 페닐)사이클로헥산 카르복실산, 1-(p-톨릴)-1-사이클로펜탄 카르복실산, 헥산산, 미리스트산 및 p-톨루산을 포함한다. 에스테르의 하이드록시 비닐 부분은 예를 들어 하이드록시 에틸렌, 3-하이드록시펜트-1-엔, 3,4-디하이드록시부트-1-엔 및 3-하이드록시펜트-1-엔과 같은 하이드록시 비닐 화합물중에서 선택될 수 있다.

본 원에서, 화합물이 특정 하이드록시 부분 및 특정 산의 에스테르로 기술된 경우, 이러한 표기는 에스테르 구조와 관련이 있으며 반드시 에스테르가 제조되는 실제 방법에 연루되는 것은 아니다.

일부 구체예에서, 모노머 믹스는 적어도 하나의 황-함유 산 작용기를 가지는 하나 이상의 모노머를 포함한다. 황-함유 산 작용기는 설페이트 그룹 또는 설페네이트 그룹을 포함한다. 일부 구체예에서, 모노머 믹스는 설페이트 및 설페네이트 그룹을 가지는 모노머를 포함하지 않는다. 일부 구체예에서, 모노머 믹스는 임의의 황-함유 산 작용기를 가지는 모노머를 포함하지 않는다. 일부 구체예에서, 모노머 믹스는 황을 함유하는 모노머를 포함하지 않는다.

본 발명의 수성 폴리머 분산물은 다양한 방법으로 제조될 수 있다. 일부 구체예에서, 폴리머는 중합 방법으로 형성후 수분산될 수 있다. 일부 구체예에서, 폴리머는 예를 들어 현탁 중합, 에멀전 중합, 마이크로에멀전 중합 또는 이들의 조합에 의해 수성 매질에 현탁된 입자로 형성된다.

일례로, 폴리머는 에멀전 중합에 의해 형성된다. 에멀전 중합이 D.C. Blackley, Emulsion Polymerization (Wiley, 1975) 에 상세히 검토되었다. 예를 들어, 모노머는 총 모노머 중량에 약 0.5 내지 10%로 사용되는 음이온성 또는 비이온성 분산제로 유화될 수 있다. 자유 래디칼 타입의 중합 개시제, 예를 들어 암모늄 또는 포타슘 퍼설페이트가 단독으로 또는 촉진제, 예를 들어 포타슘 메타비설페이트 또는 소듐 티오설페이트와 함께 사용될 수 있다. 개시제 및 보통 촉매로 불리는 촉진제(사용되는 경우는)는 편의상 공중합되는 모노머 중량을 기준으로 하여 각각 0.5 내지 2%의 비율로 사용될 수 있다. 중합 온도는 예를 들어 통상적인 바와 같이 실온 내지 90 °C 또는 그 이상일 수 있다.

본 발명에 유용한 중합 공정에 적합한 유화제의 예에는 예를 들어 알킬, 아릴, 알킬-치환된 아릴 및 아릴-치환된 알킬 설페네이트, 설페이트 및 폴리에테르 설페네이트의 알칼리 금속 및 암모늄염, 예컨대 소듐 비닐 설페네이트 및 소듐 메트알릴 설페네이트; 상응하는 포스페이트 및 포스포네이트, 예컨대 포스포에틸 메타크릴레이트; 및 알콕실화 지방산, 에스테르, 알콜, 아민, 아미드 및 알킬페놀이 포함된다.

예를 들어 머캅탄, 폴리머캅탄 및 폴리할로겐 화합물을 포함하는 연쇄 전달제가 종종 폴리머 분자량을 조절하기 위해 중합 혼합물에 사용된다.

본 발명의 적어도 하나의 폴리머가 에멀전 중합으로 제조되는 구체예에서, 다양한 타입의 에멀전 중합이 이용될 수 있다. 예를 들어, 일례로, 종종 유화 형태의 모노머 믹스가 중합 반응동안 반응 용기에 한꺼번에 첨가되거나, 반응 용기에 점차 첨가되는 "단일 단계" 에멀전 중합이 이용된다. 또한, 다른 예로, 모노머 믹스가 두개 이상의 상이한 조성물 부분으로 제공되며; 각 부분의 중합후, 생성된 폴리머의 전부 또는 일부가 용기에 유지되거나 도입되고, 후속 모노머 믹스 부분이 이 용기에 첨가되어 중합되는 "다단계" 에멀전 중합이 이용된다.

본 원에서 상술된 바와 같이, "모노머 믹스"는 본 원에서 모노머 믹스가 사용되는 물리적인 형태에 관계없이 본 발명의 폴리머를 제조하는데 사용되는 모든 모노머의 응집체를 의미하는 것으로 주지된다. 예를 들어, 일례로, 모노머 믹스는 단일 용기에서 단일 물리적 혼합물로 제공된다. 일부 구체예에서, 모노머 믹스는 두개 이상의 상이한 용기에서 두개 이상의 모노머 혼합물(서로 동일하거나 상이할 수 있다)로 제공된다.

때로는 수성 폴리머 분산물을 그의 최소 필름 형성 온도 MFT(종종 "MFFT"로도 불린다)로 특정화하는 것이 유용하다. MFT는 예를 들어 ASTM 방법 D2354-98에 준해 측정될 수 있다. 수성 폴리머 분산물을 건조시키는 경우, 폴리머를 건조시켜 필름을 형성하는데 필요한 최소 온도가 MFT이다. 본 발명을 실시하는 경우, 수성 폴리머 분산물을 첨가 팽윤제, 첨가 금속 양이온 및 첨가 보조제의 부재하에 특정화하는 것이 유리하다. 일반적으로, 본 발명의 수성 폴리머 분산물은 임의의 MFT를 가질 수 있으며; 본 발명을 실시하는 업자는 의도하는 용도에 적합한 MFT를 가지는 수성 폴리머 분산물을 용이하게 선택할 수 있다. 일부 구체예에서, 수성 폴리머 분산물의 MFT는 40 °C 이상 또는 60 °C 이상이다.

본 발명을 수행하는 경우 +2 이상의 전하를 가지는 적어도 하나의 다가 금속 양이온을 필요로 한다. 적합한 다가 금속 양이온은 예를 들어 알칼리 토금속의 다가 양이온 및 전이금속의 다가 양이온이다. 그의 다가 양이온이 본 발명에 사용하기에 적합한 금속에는 예를 들어 마그네슘, 비소, 수은, 코발트, 철, 구리, 납, 카드뮴, 니켈, 크롬, 알루미늄, 텅스텐, 주석, 아연, 지르콘 및 이들의 혼합물이 있다. 일부 구체예에서, 하나 이상의 아연, 구리, 마그네슘 및 이들의 혼합물이 사용된다. 일부 구체예에서, 아연이 사용된다. 일부 구체예에서, 마그네슘이 사용된다.

일부 구체예에서, 적어도 하나의 다가 금속 이온이 복합체 형태로 사용된다. 일부 적합한 복합체에는 예를 들어 카보네이트, 비카보네이트 및 글리시네이트가 포함된다. 일례로, 이러한 복합체는 수성 폴리머 분산물에 첨가하기 전에 가용화시키는 것이 유용하다. 이러한 복합체를 가용화시키는 한 방법은 복합체를 묽은 수성 암모니아에 가하는 것이며; 이때 형성물은 원래 복합체 이름에 "암모니아"를 삽입하여 지칭된다. 예를 들어, 카드뮴 글리시네이트를 수성 암모니아에 가하여 용해시키는 경우, 형성물은 "카드뮴 암모니아 글리시네이트"로 지칭된다. 마찬가지로, 가용화 복합체는 아연 암모니아 글리시네이트 및 아연 암모니아 비카보네이트이다.

일부 구체예에서, 다가 금속 양이온은 조성물에 첨가전에 불용성 금속 화합물 형태를 취한다. 본 원에 사용된 "불용성"이란 물 100 g당 화합물 4.2 g 미만의 수용해도를 갖는 화합물을 의미한다. 적합한 불용성 금속 화합물에는 예를 들어 옥사이드, 하이드록사이드, 카보네이트, 아세테이트 및 이들의 혼합물이 포함된다. 적합한 불용 금속 화합물중 하나는 산화아연이다.

본 발명의 조성물중의 다가 금속 양이온의 양은 당량수로 특정화된다. 존재하는 각 타입의 다가 금속 양이온에 대해, 이들 다가 금속 양이온의 당량수는 존재하는 양이온 몰수에 양이온 원자수를 곱한 것이다. 이가 금속 양이온 1몰은 이당량을 제공하며; 삼가 금속 양이온 1몰은 삼당량 등등을 제공한다.

본 발명의 조성물에서, 조성물에 존재하는 다가 금속 양이온 당량 대 카복실 그룹(카복실레이트 그룹 및 중성 카복실 그룹 둘다 포함)의 당량비는 0.4 이상이다. 일부 구체예에서, 이 비는 0.6 이상, 0.7 이상 또는 0.8 이상이다. 독립적으로, 일부 구체예에서, 이 비는 1.2 이하, 1.0 이하 또는 0.9 이하이다.

본 발명을 수행하는 경우 적어도 하나의 팽윤제를 사용하는 것을 필요로 한다. 본 원에 사용된 "팽윤제"는 폴리머의 가요성을 증가시키는 방식으로 폴리머와 상호작용하는 화합물이다. 일부 구체예에서, 팽윤제는 유기 화합물이다. 독립적으로, 일부 구체예에서, 팽윤제는 비-폴리머 화합물이다. 일례로, 팽윤제는 비-폴리머 유기 화합물이다.

본 발명이 임의의 다가 금속 양이온을 사용하여 수행될 수 있으며, 대상 화합물이 특정 수성 폴리머 분산물에 대해 적합한 팽윤제인지의 여부를 시험하는 한 방법은 이후 실시예에 기술된 바와 같이 수성 폴리머 분산물 및 대상 화합물을 사용하여 아연 흡수 시험을 수행하는 것이다. 아연 침전이 관찰될 정도로 감소되었다면 대상 화합물은 적합한 팽윤제이다.

대상 화합물이 특정 수성 폴리머 분산물에 대해 적합한 팽윤제인지의 여부를 시험하는 다른 방법은 대상 화합물의 존재 또는 부재하에 수성 폴리머 분산물의 MFT(상기 정의되었다)를 측정하는 것이다. 즉, 수성 폴리머 분산물 자체의 MFT가 측정된다. 또한, 대상 화합물을 수성 폴리머 분산물과 혼합하여 혼합물의 MFT를 측정한다. 혼합물의 MFT가 수성 폴리머 분산물 자체의 MFT 보다 낮으면 대상 화합물은 본 발명의 팽윤제로 적합하다.

유기 화합물인 적합한 팽윤제중에서 다양한 팽윤제가 주지된다. 일부 적합한 팽윤제는 예를 들어 용매화물, 계면활성제, 분산제, 가소제 또는 합착제(coalescent)이다. 일부 적합한 팽윤제는 고휘발물, 예를 들어 다양한 용매이다. 일부 적합한

팽윤제는 중간 휘발물, 예를 들어 합착제이다. 일부 적합한 팽윤제는 약 휘발물 또는 비휘발물, 예를 들어 각종 가스제, 계면활성제 및 분산제이다. 일부 구체예에서, 팽윤제는 하나 이상의 가스제, 하나 이상의 합착제 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

본 발명에 적합한 팽윤제는 예를 들어 알콜, 에테르 화합물, 카복실레이트 에스테르, 포스페이트 에스테르, 아미드 및 이들의 혼합물을 포함한다.

팽윤제로 적합한 일부 알콜에는 예를 들어 탄소원자수 2 내지 10의 지방족 알콜이 포함된다. 일부 적합한 알콜은 예를 들어 이소프로판올, 부탄올, 2-에틸헥산을 및 송유이다.

팽윤제로 적합한 일부 에테르 화합물은 예를 들어 모노알킬렌 글리콜 및 멀티알킬렌 글리콜의 알킬 및 방향족 에테르이며, 여기에서, 멀티는 "디-" 또는 "트리-" 이상이고, 알킬렌 글리콜은 탄소원자수 2 또는 3의 글리콜을 의미하며, 알킬 에테르의 경우 알킬 그룹은 1, 2 또는 그 이상의 탄소원자를 가진다. 멀티알킬렌 글리콜의 일부 적합한 알킬 에테르는 예를 들어 디에틸렌 글리콜 에틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 및 이들의 혼합물이다.

팽윤제로 적합한 추가의 에테르 화합물은 예를 들어 적어도 하나의 에테르 결합 및 적어도 하나의 하이드록실 그룹을 함유하는 화합물인 에테르 알콜이다. 일부 적합한 에테르 알콜은 예를 들어 2-부톡시 에탄올 및 부틸 카비톨이다.

팽윤제로 적합한 다른 화합물 그룹은 적어도 하나의 에스테르 결합을 함유하는 화합물인 카복실레이트 에스테르이다. 카복실레이트 에스테르는 본 원에서 하이드록실 화합물 및 카복실산의 "에스테르"로 기술된다; 이러한 표기는 에스테르 구조와 관련이 있는 것이지, 하이드록실 화합물과 카복실산을 반응시켜 에스테르를 제조하는 것과는 관계가 없는 것으로 이해되어야 한다. 본 원에 사용된 "모노-하이드록실" 화합물은 단일 하이드록실 그룹을 가지는 화합물이다. 본 원에 사용된 "폴리올"은 두개 이상의 하이드록실 그룹을 가지는 화합물이다. 본 원에 사용된 "모노카복실산"은 단일 카복실산 그룹을 가지는 화합물이다. 본 원에 사용된 "멀티카복실산"은 두개 이상의 카복실산 그룹을 가지는 화합물이다.

팽윤제로 적합한 일부 카복실레이트 에스테르는 예를 들어 모노-하이드록실 화합물과 모노카복실산의 에스테르이다. 적합한 모노카복실산에는 예를 들어 방향족 모노카복실산(예: 벤조산) 및 지방족 모노카복실산이 포함된다. 적합한 지방족 모노카복실산에는 예를 들어 탄소원자수 4 내지 8의 알킬 모노카복실산이 포함된다. 적합한 모노-하이드록실 화합물에는 예를 들어 모노-하이드록실 알킬 화합물, 예컨대 탄소원자수 3 내지 13의 직쇄 또는 측쇄 알킬을 가지는 것이 포함된다.

팽윤제로 적합한 추가의 일부 카복실레이트 에스테르는 예를 들어 모노-하이드록실 화합물과 멀티카복실산의 모노- 및 디-에스테르이다. 적합한 멀티카복실산에는 예를 들어 방향족 멀티카복실산(예: 팔미트산 및 트리멜리트산) 및 지방족 멀티카복실산이 포함된다. 일부 적합한 지방족 멀티카복실산에는 예를 들어 옥살산, 푸마르산, 말레산, 아디프산 및 피멜산이다. 적합한 모노-하이드록실 화합물에는 예를 들어 모노-하이드록실 알킬 화합물, 예컨대 탄소원자수 3 내지 13의 직쇄 또는 측쇄 알킬을 가지는 것이 포함된다.

또한, 상술된 글리콜과 모노카복실산의 알킬 및 방향족 모노- 및 디에스테르가 적합하다.

팽윤제로 적합한 추가의 카복실레이트 에스테르는 예를 들어 알킬폴리올과 모노카복실산의 모노-, 디- 및 고급 에스테르이다. 적합한 알킬 폴리올은 4개 이상, 6개 이상 또는 8개 이상의 탄소원자를 갖는 것이다. 적합한 모노카복실산은 예를 들어 탄소원자수 3 또는 4의 알킬 카복실산이다. 적합한 에스테르의 일부 예는 다음과 같다: Texanol™(Eastman Chemical), 이소옥탄 디올의 모노- 및 디-알킬 에스테르 및 부탄디올의 모노- 디-알킬 에스테르.

팽윤제로 적합한 일부 포스페이트 에스테르는 예를 들어 트리알킬 포스페이트(예: 트리-2-에틸헥실 포스페이트), 트리알릴 포스페이트(예: 트리크레실 포스페이트) 및 혼합 알킬/아릴 포스페이트(예: 2-에틸헥실 디페닐 포스페이트)이다.

적합한 아미드 팽윤제중 하나는 예를 들어 카프로락탐이다.

적합한 팽윤제의 혼합물이 또한 적합하다.

본 발명을 수행하는데 사용된 팽윤제의 양은 모노머 믹스 중량 대비 팽윤제 중량으로 특정화될 수 있다. 모노머 믹스 100 중량부당 팽윤제의 양은 1 중량부 이상, 2 중량부 이상, 3 중량부 이상 또는 4 중량부 이상이다. 독립적으로, 모노머 믹스 100 중량부당 팽윤제의 양은 10 중량부 이하, 7 중량부 이하 또는 5 중량부 이하이다.

본 발명을 수행하는 경우, 적어도 하나의 팽윤제의 전부 또는 일부를 수성 폴리머 분산물과 혼합하는데, 이때 혼합물은 "예비 혼합물"로 지칭된다. 예비 혼합물은 모노머 믹스 100 중량부를 기준으로 적어도 1 중량부의 적어도 하나의 팽윤제를 함유한다. 예비 혼합물은 다가 금속 양이온을 함유하지 않거나, 비교적 소량의 다가 금속 양이온을 함유한다. 예비 혼합물중 다가 금속 양이온 당량 대 예비 혼합물중 카복실산 작용기 당량비는 0.25 이하이다. 일례로, 예비 혼합물중 다가 금속 양이온 당량 대 예비 혼합물중 카복실산 작용기 당량비는 0.1 이하, 0.05 이하 또는 0.01 이하이다.

예비 혼합물은 임의 조건하에서 임의 기술로 형성될 수 있다. 일부 구체예에서, 예비 혼합물은 승온(35 °C 초과)에서 형성될 수 있다. 다른 구체예에서, 예비 혼합물은 35 °C 이하 또는 30 °C 이하에서 형성될 수 있다.

본 발명을 수행하는 경우, 예비 혼합물을 형성한 후, 예비 혼합물을 적어도 하나의 다가 금속 양이온과 혼합하여 후속 혼합물을 형성한다. 후속 혼합물중 다가 금속 양이온 당량 대 후속 혼합물중 카복실산 작용기 당량비는 0.4 이상이다. 일례로, 후속 혼합물중 다가 금속 양이온 당량 대 후속 혼합물중 카복실산 작용기 당량비는 0.5 이상, 0.6 이상, 0.7 이상 또는 0.8 이상이다. 후속 혼합물중 다가 금속 양이온 당량 대 후속 혼합물중 카복실산 작용기 당량비는 1.2 이하이다. 일례로, 후속 혼합물중 다가 금속 양이온 당량 대 후속 혼합물중 카복실산 작용기 당량비는 1.0 이하 또는 0.9 이하이다.

후속 혼합물은 임의 조건하에서 임의 기술로 형성될 수 있다. 일부 구체예에서, 후속 혼합물은 승온(35 °C 초과)에서 형성될 수 있다. 다른 구체예에서, 후속 혼합물은 35 °C 이하 또는 30 °C 이하에서 형성될 수 있다. 독립적으로, 일부 구체예에서, 후속 혼합물은 수성 폴리머 분산물의 MFT 보다 낮은 온도에서 형성된다. 독립적으로, 일부 구체예에서, 후속 혼합물은 수성 폴리머 분산물의 MFT와 거의 동일한 온도에서 형성된다.

일부 구체예에서, 후속 혼합물은 수성 폴리머 분산물의 폴리머의 Tg 보다 높은 온도에서 형성된다. "폴리머의 Tg"라는 것은 모노머 믹스중 하나의 모노머만을 기준으로 하며 폴리머와 혼합된 다른 성분을 기준으로 하지 않으면서, Fox 식(T.G. Fox, Bulletin of the American Physical Society, Series II, Volume 1, 1965, p.123)에 따라 산출된 Tg를 의미한다. 다른 구체예에서, 후속 혼합물은 수성 폴리머 분산물의 폴리머의 Tg와 같거나 이 보다 낮은 온도에서 형성되며, 이에 예들 들어 후속 혼합물의 형성 온도가 수성 폴리머 분산물의 폴리머의 Tg와 4 °C 이상 또는 10 °C 이상 차이 나는 예가 포함된다.

일부 구체예에서, 후속 혼합물은 수성 폴리머 분산물의 pH 7 이하에서 형성되며; 이러한 조건은 예들 들어 다가 금속 양이온의 전부 또는 일부가 불용성 금속 화합물의 형태를 취하는 경우 유용한 것으로 판단된다. 다른 구체예로, 후속 혼합물은 7을 초과하는 수성 폴리머 분산물의 pH에서 형성된다.

팽윤제 전부 또는 일부 및 다가 금속 양이온 전부 또는 일부가 수성 폴리머 분산물에 동시에 첨가되는 예도 또한 주시된다. 성분들은 임의의 농도 또는 공급 속도로 첨가될 수 있다. 이러한 방법은 동시 첨가하는 동안 어느 시점에서, 혼합물내 다가 금속 이온 당량 대 혼합물내 카복실산 작용기 당량비가 0.25 이하일 때 1 내지 10 중량부(수성 폴리머 분산물을 형성하기 위해 사용된 모노머 믹스 100 중량부 기준)의 팽윤제가 혼합물에 존재하거나, 팽윤제 및 다가 금속 양이온의 첨가 완료 후 혼합물내 다가 금속 이온 당량 대 혼합물내 카복실산 작용기 당량비가 0.4 이상이 되면 본 발명의 일례인 것으로 판단된다.

일부 구체예에서, 후속 혼합물의 형성 후 조성물에 추가의 팽윤제는 더 이상 첨가되지 않는다. 다른 구체예에서, 후속 혼합물 형성 후 적어도 하나의 팽윤제(예들 들어 하나 이상의 가소제, 하나 이상의 합착제 또는 각각 하나 이상)의 일부가 조성물에 첨가된다.

일부 구체예에서, 본 발명의 조성물은 또한 알칼리 금속의 하나 이상의 염기염을 포함한다. 알칼리 금속의 염기염에는 예들 들어 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 이들의 혼합물이 포함된다. 알칼리 금속의 하나 이상의 염기염이 사용되는 일례에서, 조성물내 다가 금속 양이온 대 알칼리 금속의 몰비는 0.1 내지 10이다. 일례로, 소량의 알칼리 금속이 조성물에 존재하며; 이 경우 조성물내 다가 금속 양이온 대 알칼리 금속의 몰비는 0.02 이하, 0.01 이하 또는 0.005 이하이다. 일부 구체예에서, 알칼리 금속의 염기염은 사용되지 않는다.

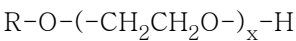
일부 구체예에서, 본 발명의 조성물은 상술된 성분 이외에 본 원에서 "보조제"로 언급되는 성분을 함유한다. 보조제는 존재할 경우, 예들 들어 왁스(예컨대 왁스 에멀전 포함), 계면활성제, 습윤제, 유화제, 분산제, 평탄화제, 공용매, 농후제(예컨대 알칼리 팽윤성 수지 및 알칼리 용해성 수지 포함) 및 이들의 혼합물을 포함한다. 보조제는 존재할 경우, 본 발명의 조성물의 형성시 아무때나 첨가될 수 있다. 일부 보조제는, 예들 들어 수성 폴리머 분산물 형성 공정의 일부로 첨가될 수 있으며

조성물에 잔류할 것이다. 조성물의 성질을 개선하기 위하여 일부 보조제가 예를 들어 하나 이상의 성분 또는 하나 이상의 혼합물에 첨가될 수 있다. 이들 보조제중 일부는 하기 지점의 어느 하나 또는 이들의 임의 조합 위치에 존재할 수 있다: 수성 폴리머 분산물의 현탁 입자내, 수성 폴리머 분산물의 현탁 입자 표면상 또는 연속 매질내.

일부 구체예에서, 조성물에 하나 이상의 양쪽성 계면활성제가 포함된다. 다른 구체예에서, 양쪽성 계면활성제는 사용되지 않는다.

일례로, 하나 이상의 계면활성제가 수성 폴리머 분산물 형성후 조성물에 첨가된다. 이러한 계면활성제는 본원에서 "공계면활성제"로 언급된다. 공계면활성제는 존재할 경우 수성 폴리머 분산물의 제조에 사용될 수 있는 계면활성제 이외의 것이다. 하나 이상의 공계면활성제는 예를 들어 하기 시점중 하나 또는 이들의 임의 조합 시점을 포함하여 조성물을 형성하는 과정의 임의 시점에 첨가될 수 있다: 수성 폴리머 분산물을 팽윤제와 혼합하기 전에 공계면활성제를 수성 폴리머 분산물과 혼합할 수 있다; 수성 폴리머 분산물을 팽윤제와 혼합하기 전에 공계면활성제를 팽윤제와 혼합할 수 있다; 다가 금속 양이온 복합체를 예비 혼합물과 혼합하기 전에 공계면활성제를 다가 금속 양이온 복합체와 혼합할 수 있다.

적합한 공계면활성제는 임의 타입의 계면활성제이다. 공계면활성제는 바람직하게는 응집을 방지하기 위하여 수성 폴리머 분산물과 상용적인 것중에서 선택되며, 그렇지 않으면 수성 폴리머 분산물이 분괴된다. 공계면활성제는 양이온성, 음이온성, 비이온성 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 일부 구체예에서, 공계면활성제는 비이온성 계면활성제이다. 공계면활성제로 적합한 비이온성 계면활성제는 예를 들어 알콕실레이트, 설페이트, 설포네이트, 포스페이트 에스테르, 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 코폴리머 및 이들의 혼합물이다. 적합한 알콕시레이트중에서 예를 들어 하기 구조식의 에톡실레이트가 있다:



상기 식에서,

R은 지방족 그룹, 방향족 그룹, 지방족-치환 방향족 그룹, 방향족-치환 지방족 그룹 또는 이들의 혼합물이고,

x는 5 내지 200이다.

일례로, R은 구조 R¹-R²-를 가지며, 여기에서 R¹은 선형 알킬 그룹이고, R²는 방향족 환인 알킬-치환된 벤젠이다. 적합한 공계면활성제중 하나는 옥틸페놀 에톡실레이트이다. 일구 구체예에서, R은 말단 탄소 또는 다른 탄소에서 산소 원자에 부착된 알킬 그룹이다. 적합한 공계면활성제의 혼합물이 적합하다.

공계면활성제가 사용된 구체예에서, 공계면활성제의 양은 공계면활성제의 고체 중량 대 팽윤제의 고체 중량비로 특정화될 수 있다. 일례로, 이 비는 0.05 이상, 0.1 이상, 0.2 이상 또는 0.4 이상이다. 독립적으로, 일부 구체예에서 이 비는 10 이하, 5 이하, 2 이하 또는 1 이하이다.

본 발명을 어느 특정 메카니즘 또는 이론에 한정시키려는 의도없이, 다가 금속 양이온 및 카복실산 작용기는 일부 구체예에서 폴리머를 가교결합시킬 수 있는 방식으로 상호작용할 수 있을 것으로 판단된다. 가교결합 작용은 예를 들어 조성물의 건조층에 하나 이상의 바람직한 성질, 이틀테면 경도, 내구성, 다른 유용한 성질 또는 이들의 조합을 제공할 수 있다.

본 발명의 조성물은 다양한 목적에 유용하다. 일구 구체예에서, 하나 이상의 조성물층을 기관에 도포하고 건조되도록 방지하거나 건조시킨다. 일례로, 조성물층은 주로 또는 전부가 기관 표면상에 존재하고, 조성물은 코팅으로 간주된다. 일부 구체예에서, 임의로 하나 이상의 보조제와 추가로 혼합된 후속 혼합물은 코팅으로 사용하고자 하며 코팅 물질로 알려졌다.

예를 들어, 본 발명의 하나 이상의 조성물층을 예를 들어 피혁, 지붕 및 바닥을 포함한 각종 기관에 도포할 수 있다.

일부 구체예에서, 본 발명의 조성물을 포함하는 코팅 물질은 바닥 코팅에 사용된다. 이러한 코팅 물질은 "바닥 광택제"로 알려져 있다. 일부 바닥 광택제는 하나 이상의 보조제를 함유하며; 바닥 광택제에 통상적인 보조제에는 예를 들어 왁스 에멀전, 알칼리 가용성 수지, 습윤제, 유화제, 분산제, 소포제, 평탄화제 및 이들의 혼합물이 포함된다. 일례로, 바닥 광택제는 평균 입경 100 nm 이상 또는 130 nm 이상인 수성 폴리머 분산물을 함유한다. 독립적으로, 일부 구체예에서 바닥 광택제

는 평균 입경 300 nm 이하, 200 nm 이하 또는 150 nm 이하인 수성 폴리머 분산물을 함유한다. 독립적으로, 일부 구체에서 바닥 광택제는 평균 입경 75 nm 이상 또는 100 nm 이상인 수성 폴리머 분산물을 함유한다. 독립적으로, 일부 구체에서 바닥 광택제는 에멀전 중합으로 제조된 수성 폴리머 분산물을 함유한다.

바닥 광택제 일부 또는 전부로 사용되는 본 발명의 구체에("바닥 광택제 구체에")는 예를 들어 폴리머의 Tg가 35 °C 이상 또는 40 °C 이상인 구체에를 포함한다. 독립적으로, 일부 바닥 광택제 구체에서, 폴리머의 Tg는 70 °C 이하 또는 65 °C 이하이다. 독립적으로, 일부 바닥 광택제 구체에서, 바닥 광택제 제제(폴리머, 팽윤제, 사용될 경우 보조제 등을 포함한 모든 성분 포함)의 Tg는 25 °C 보다 높다.

본 발명의 명세서 및 청구범위를 위해 본원에 열거된 범위 및 비율 제한은 조합될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 60 내지 120 및 80 내지 110의 범위가 특정 파라미터에 대해 열거된 경우, 60 내지 110 및 80 내지 120의 범위도 또한 고려되어야 한다. 다른 예로, 특정 파라미터에 대해 1, 2 및 3의 최소값이 열거되고, 상기 파라미터에 대해 4 및 5의 최대값이 열거된 경우, 하기 범위도 또한 고려되어야 한다: 1 내지 4, 1 내지 5, 2 내지 4, 2 내지 5, 3 내지 4 및 3 내지 5.

실시예

실시예 1: 라텍스 폴리머 제조

탈이온수 2100 g 중의 소듐 도데실벤젠 설포네이트 23%(중량) 용액 117.5 g의 교반 용액에 하기 모노머를 차례로 천천히 첨가하여 유화된 모노머 혼합물을 제조하였다: 이소부틸 아크릴레이트(BA) 1980 g, 메틸 메타크릴레이트(MMA) 2970 g, 스티렌(Sty) 3150 g 및 메타크릴산(MAA) 900 g.

온도계, 컨덴서 및 교반기가 장착된 반응 용기에서 탈이온수 4250 g, 소듐 도데실벤젠 설포네이트 용액 156.5 g(수중 23 중량%) 및 황산나트륨 30 g의 용액을 아르곤하에 87 °C로 가열하였다. 모노머 혼합물 225 g을 반응 용기에 한꺼번에 첨가하고, 온도를 80 내지 82 °C로 조정하였다. 탈이온수 90 g 중의 과황산암모늄 39 g 용액을 만들어 반응 용기에 한꺼번에 첨가하였다. 2 °C 에서 3 °C로의 발열 중지후, 남은 모노머 혼합물을 반응 용기에 공동 공급액(과황산암모늄 7.5 g, 중탄산암모늄 50 g 및 탈이온수 340 g)과 함께 서서히 공급하였다. 온도가 80 내지 84 °C로 유지되도록 첨가 속도를 조절하였다. 첨가 완료후, 반응 용기의 컨테이너 및 공급 라인을 세척하고, 반응 용기 내용물을 40 °C로 냉각하였다.

실시예 2: 수성 폴리머 분산물

하기 모노머 믹스를 제조하였다:

모노머 믹스	BA (부 ¹)	Sty(부 ¹)	MMA(부 ¹)	MAA(부 ¹)
A	28	35	27	10
B	28	35	25	12
C ⁽⁷⁾	22	35	33	10

각주 ⁽¹⁾: 모노머 믹스 100 중량부에 대한 중량부

각주 ⁽⁷⁾: 폴리머 C는 실시예 1에 사용된 모노머 믹스이다.

비교예 2C 및 3C; 실시예 4-6: 아연 흡수 시험

산화아연 368.82 g, 중탄산암모늄 423.15 g, 수산화암모늄 용액(수중 28 중량%) 423.15 g 및 탈이온수 1125 g을 혼합하여 아연 복합체를 형성하였다.

실시예 1의 방법을 이용하여 실시예 2에 기술된 모노머 믹스로부터 라텍스 폴리머를 제조하였다.

여러 혼합물을 형성하였다. 폴리머 및 팽윤제는 하기 표에 보여진 바와 같이 다양하다. 공계면활성제는 비이온성 계면활성제이다. 사용된 각 라텍스 폴리머를 하기 표에 그의 "모노머 믹스"로 특정하였다.

각 라텍스 폴리머를 40 °C에서 교반하고; 공계면활성제(사용된 경우) 및 팽윤제(사용된 경우)를 20 분간 서서히 첨가한 후; 혼합물을 10 분간 교반하였다. 40 °C에서 교반하면서 아연 복합체를 30 분간 서서히 첨가하고, 생성된 혼합물을 40 °C에서 10 분동안 교반하였다. 첨가된 아연 복합체의 양을 산출하여 각 실시예에 대해 하기 표에 나타내어진 아연 양을 구하였다. 혼합물을 실온(약 20 °C)으로 냉각하고, 325 메쉬 스크린을 통해 여과하였다. 그후, 각 혼합물을 실온(약 20 °C)에서 밤새 방치하였다. 그후, 각 혼합물에 대해 침전이 형성되었는 지의 여부를 조사하였다. 침전은 아연 화합물인 것으로 판단된다.

실시예	모노머 믹스	공계면활성제의 양 ⁽²⁾	팽윤제 타입	팽윤제 양 ⁽²⁾	아연 양 ⁽³⁾	침전양
2C ⁽⁴⁾	A	0	없음 ⁽⁹⁾	0	0.39	많음
3C ⁽⁴⁾	B	0	없음 ⁽⁹⁾	0	0.44	많음 ⁽⁵⁾
4	B	2	카프로락탐	2	0.44	약간 ⁽⁶⁾
5	B	2	카프로락탐	4.65	0.75	없음
6	C	2	각주 ⁽⁸⁾	4	0.90	없음

각주 ⁽²⁾: 모노머 믹스 100 부에 대한 고체 공계면활성제의 중량부

각주 ⁽³⁾: 카복실산 그룹의 당량에 대한 아연의 당량비

각주 ⁽⁴⁾: 비교예

각주 ⁽⁵⁾: 관찰된 다량의 침전으로부터 조성물에 남아 있는 아연의 양은 0.4 미만인 것으로 제시된다.

각주 ⁽⁶⁾: 관찰된 소량의 침전으로부터 조성물에 남아 있는 아연의 양은 0.4를 초과하는 것으로 제시된다.

각주 ⁽⁸⁾: Eastman Chemical 제품의 TexanolTM.

실시예 7: 바닥 광택제

하기 성분들을 순서대로 혼합하여 바닥 광택제를 제조하였다.

성분	양, kg (lbs)
물	11.81(26.03)
Kathon TM CG 살생물제(수중 1.5 중량%)	0.01(0.03)
Rhoplex TM 1531 수지 ⁽⁹⁾	1.60(3.53)
암모니아(수중 28 중량%)	0.11(0.25)
Masurf TM FS-230 습윤산(수중 1 중량%) ⁽¹⁰⁾	0.91(2.00)
디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르	2.04(4.50)
디프로필렌 글리콜 메틸 에테르	1.13(2.50)
트리부톡시 에틸 포스페이트	1.47(3.25)
실시예 6의 라텍스 폴리머(수중 46.3 중량%)	20.92(46.13)
AC-316N 왁스 에멀전(수중 30 중량%) ⁽¹¹⁾	3.05(6.72)
Epolene TM E43N 왁스 에멀전 ⁽¹²⁾	2.28(5.03)
SE-21 ⁽¹³⁾	0.02(0.04)

각주 ⁽⁹⁾: Rohm and Haas Co. 제품의 알칼리 팽윤성 수지.

각주 ⁽¹⁰⁾: Mason Chemical 제품의 플루오로카본 습윤산.

각주 ⁽¹¹⁾: Chemcor 제품의 폴리에틸렌 왁스 에멀전.

각주 ⁽¹²⁾: Chemcor 제품의 비이온성 폴리에틸렌/무수 말레산 왁스 에멀전.

각주 ⁽¹³⁾: Wacker 제품의 실리콘계 소포제.

발명의 효과

실시예 8: 바닥 광택제 테스트

하기 테스트 방법이 이용되었다:

코팅 도포 및 테스트:

테스트 목적으로 기관에 바닥 광택제(베이스 코트 또는 탑 코트)를 도포하는 방법이 "Annual Book of ASTM Standards", Section 15, Volume 15.04, Test Procedure ASTM D 1436 (2000)에 기술되었다. 테스트 방법 B(에멀전 바닥 광택제를 핸드 어플리케이터로 도포)가 이용되었다.

광택(gloss) 및 재코팅 광택:

광택 조성물의 광택 성능 측정 방법이 "Annual Book of ASTM Standards", Section 15, Volume 15.04, Test Procedure ASTM D 1455에 기술되었다. Gardner Byk 광택계(Micro-Tri-Gloss meter, catalog number 4520)을 이용하여 60° 및 20° 광택을 기록하였다.

재코팅성:

수성계 에멀전 바닥 광택제의 재코팅성 측정 방법이 "Annual Book of ASTM Standards", Section 15, Volume 15.04, Test Procedure ASTM D 3153에 기술되었다.

필름 형성:

코팅 조성물 0.4 ml를 0.008 인치(0.02 cm)의 클리어런스(clearance)를 가지는 2 인치(5.08 cm) 너비의 블레이드 어플리케이터(ASTM D 1436에 명시)로 비닐 조성물 타일상에 4 인치(10.16 cm) 길이로 드로우-다운(draw-down)하였다. 광택제 도포후 즉시, 타일을 10 °C 냉장고의 평평한 표면에 올려 놓았다. 건조 필름을 다음과 같이 등급을 매겼다:

최우수: 잔금(crazing)이 없음.

매우 우수: 가장자리에 약간의 잔금이 있음.

우수: 모서리에 잔금이 뚜렷함.

양호: 중심부에 아주 약간의 잔금과 함께 모서리에 잔금이 뚜렷함.

불량: 가장자리 및 중심부에 전체적으로 잔금이 있음.

블랙 힐 마크 및 스커프 내성(black heel mark and scuff resistance)

기준 2"(5.08 cm) 고무 큐브 대신 시판 고무 구두 힐을 사용하여 Chemical Specialty Manufacturers Association Bulletin No. 9-73에 기술된 방법으로 블랙 힐 마크 및 스커프 내성을 측정하였다. 블랙 힐 마크는 코팅상 또는 코팅내에

고무가 실질적으로 침투한 것인 반면, 스커프 마크는 코팅의 물리적인 치환으로 초래된 것으로 광택 감소 영역으로 나타난다. 스커프 및 블랙 힐 마크는 기관에 힐의 충격이 가해진 지점에서 독립적으로 또는 동시에 나타날 수 있으며; 즉 블랙 힐 마크 제거시에 스커프가 존재할 수 있다.

내오염성:

내오염성 측정 방법이 "Annual Book of ASTM Standards", Section 15, Volume 15.04, Test Procedure ASTM D3206 (2002)에 기술되었다. 이 테스트 방법은 테스트 타일상의 바닥 광택제의 내오염성 측정을 망라한다. 보행을 모의하기 위하여 카펫 커버 롤러를 사용하였다. 합성 오염물을 롤러와 함께 사용하였다.

실시에 7의 바닥 광택제를 테스트하였다. 또한 카복실산 작용기를 가지며 아크릴, 메타크릴 및/또는 스티렌 모노머의 중합 단위를 가지는 폴리머를 포함하는 것으로 여겨지고; 아연 이온을 포함하는 것으로 여겨지며; 본 발명의 조성물과 상이한 조성물인 것으로 여겨지고; 본 발명의 방법과 상이한 방법으로 제조된 것으로 여겨지는 시판 바닥 광택제인 비교 바닥 광택제를 테스트하였다.

상술된 방법으로 기관에 바닥 광택제를 도포하고, 테스트 결과를 하기 표에 나타내었다.

광택제 특성	비교용	실시에 7
광택	G-VG	G-VG
재코트 광택	VG	VG
재코팅성	VG	VG
필름 형성	EXC	EXC
스커프 내성	우수	G-VG
블랙 마크 내성	P-F	VG-EXC
내오염성	양호	우수

상기 표에 나타나 있는 등급 용어는 내구성 증가순으로 다음과 같다:

P = 불량; P-F = 불량-양호; F = 양호; F-G = 양호-우수; G = 우수; G-VG = 우수-매우 우수; VG = 매우 우수; VG-EXC = 매우-최우수; E = 최우수.

실시에 7의 바닥 광택제는 모든 테스트에서 적어도 비교 바닥 광택제 만큼 우수하였으며, 스커프 내성, 블랙 마크 내성 및 내오염성에 있어서 비교 바닥 광택제보다 우수하였다.