



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년05월31일  
 (11) 등록번호 10-1862630  
 (24) 등록일자 2018년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08F 2/22* (2006.01) *C08F 275/00* (2006.01)  
*C09D 151/00* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2014-7003944  
 (22) 출원일자(국제) 2012년07월25일  
 심사청구일자 2017년07월11일  
 (85) 번역문제출일자 2014년02월14일  
 (65) 공개번호 10-2014-0061410  
 (43) 공개일자 2014년05월21일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2012/048095  
 (87) 국제공개번호 WO 2013/016402  
 국제공개일자 2013년01월31일  
 (30) 우선권주장  
 61/511,674 2011년07월26일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020040024507 A  
 US20050107527 A1  
 US20050009954 A1  
 JP2001523751 A

(73) 특허권자  
**롭 앤드 하스 캄파니**  
 미국 펜실베니아 19426 칼리지빌 아콜라 로드 400  
 (72) 발명자  
**보우링 제임스 찰스**  
 미국 펜실베니아주 19446 랜스데일 스틸링 드라이브 1904  
**브라우넬 아놀드 스텐**  
 미국 펜실베니아주 19446 랜스데일 컨트리 클럽 드라이브 202  
**피니건 캐서린 앤**  
 미국 펜실베니아주 18976 워링턴 웰시 로드 1270  
 (74) 대리인  
**특허법인한성**

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 **다단 라텍스 폴리머의 제조**

**(57) 요약**

본 발명은 a) 제1 아크릴 모노머와 제1 포스포러스산 모노머를 에멀전 중합 조건하에 접촉시켜 제1 단계 폴리머를 형성하고; b) 제1 단계 폴리머를 에멀전 중합 조건하에 제2 아크릴 모노머 및 제2 포스포러스산 모노머와 접촉시켜 라텍스 폴리머를 형성하는 단계를 포함하는, 다단 포스포러스산 작용성 라텍스 폴리머의 제조방법에 관한 것이다. 이 라텍스 폴리머는 예를 들어, 코팅 제제에 사용되는 안료 입자용 흡착 폴리머로서 유용하다.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

a) 아크릴 모노머의 제1 부분을 에멀전 중합 조건하에 포스포러스산(phosphorus acid) 모노머의 제1 부분과 접촉시켜 제1 단계 폴리머를 형성하고;

b) 제1 단계 폴리머를 에멀전 중합 조건하에 아크릴 모노머의 제2 부분 및 포스포러스산 모노머의 제2 부분과 접촉시켜 라텍스 폴리머를 형성하는 단계를 포함하고;

여기에서, 포스포러스산 모노머의 제1 부분의 양은 제1 단계 폴리머 중량의 2 내지 8 중량%이고; 포스포러스산 모노머의 제2 부분의 중량은 산 모노머의 제1 부분 중량의 15 내지 40 중량%이고; 아크릴 모노머의 제1 부분은 아크릴 모노머의 제1 및 제2 부분의 5 내지 50 중량%이되; 단, 모노머는 라텍스 폴리머의  $T_g$ 가 -20 내지 50 °C 범위가 되도록 선택되는, 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 포스포러스산 모노머의 제1 및 제2 부분이 각각 포스포에틸 메타크릴레이트인 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 아크릴 모노머의 제1 및 제2 부분이 각각 메틸 메타크릴레이트와 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로 구성된 그룹중에서 선택되는 하나 이상의 모노머를 포함하고, 라텍스 폴리머의  $T_g$ 가 -5 °C 내지 15 °C의 범위인 방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 아크릴 모노머의 제1 및 제2 부분이 각각 메틸 메타크릴레이트와 a) 부틸 아크릴레이트; b) 에틸헥실 아크릴레이트; 또는 c) 부틸 아크릴레이트 및 에틸 아크릴레이트를 포함하고; 여기에서 제1 포스포러스산 모노머의 양은 제1 단계 폴리머 중량의 2 내지 4 중량%이고; 제1 아크릴 모노머는 제1 및 제2 아크릴 모노머의 20 내지 40 중량%인 방법.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 a) 및 b) 중 어느 한 단계 또는 두 단계 모두에서, 스티렌이 중합 조건하에 아크릴 및 포스포러스산 모노머와 접촉되고; 아크릴 모노머는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로 구성된 그룹중에서 선택되는 하나 이상의 모노머이며; 라텍스 폴리머의  $T_g$ 는 -5 °C 내지 15 °C의 범위인 방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 아크릴 모노머가 a) 부틸 아크릴레이트; b) 에틸헥실 아크릴레이트; 또는 c) 부틸 아크릴레이트 및 메틸 메타크릴레이트인 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 라텍스를 진단하에 무기 안료 입자와 접촉시켜 라텍스 안료 복합물을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 8

제7항의 라텍스 안료 복합물, 결합제 및 증점제를 포함하는 코팅 제제.

### 발명의 설명

### 기술분야

[0001] 본 발명은 라텍스 폴리머의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 라텍스 코팅 조성물은 성능 향상을 위해 각종 첨가제를 포함한다. 예를 들어, 조성물이 어는 것을 방지하고, 저온에서 조성물의 성능을 향상시키기 위해 에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과 같은 부동 첨가제가 사용된다. 합체 용매가 또한 최소 필름-형성 온도를 낮추도록 사용된다. 그렇지만, 이들 첨가제의 사용은 제제중에 휘발성 유기 화합물 (VOC)을 낮추고 심지어는 제거하라는 규제 압력 때문에 가치가 떨어지고 있다. 이러한 문제를 다루기 위한 한가지 시도로서, US 7,705,082호는 저휘발성 올리고머성 에틸렌 글리콜 유도체를 첨가하여 허용가능한 동결-용해성을 가지는 코팅 제제를 제공하는 것을 개시하였다. 그러나, 개시된 방법은 상당량의 첨가제를 필요로 하여, 제제에 비용 및 복잡성을 부가할 뿐만 아니라, 감수성(water sensitivity) 증가 및 형성의 여지를 증가시킨다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0003] 따라서, VOC의 사용없이 허용가능한 동결-용해성을 이루기 위한 대안의 방법이 필요하다.

**과제의 해결 수단**

[0004] 본 발명은

[0005] a) 아크릴 모노머의 제1 부분을 에멀전 중합 조건하에 포스포러스산(phosphorus acid) 모노머의 제1 부분과 접촉시켜 제1 단계 폴리머를 형성하고;

[0006] b) 제1 단계 폴리머를 에멀전 중합 조건하에 아크릴 모노머의 제2 부분 및 포스포러스산 모노머의 제2 부분과 접촉시켜 라텍스 폴리머를 형성하는 단계를 포함하고;

[0007] 여기에서, 포스포러스산 모노머의 제1 부분의 양은 제1 단계 폴리머 중량의 2 내지 8 중량%이고; 포스포러스산 모노머의 제2 부분의 중량은 산 모노머의 제1 부분 중량의 15 내지 40 중량%이고; 아크릴 모노머의 제1 부분은 아크릴 모노머의 제1 및 제2 부분의 5 내지 50 중량%이되; 단, 모노머는 라텍스 폴리머의 T<sub>g</sub>가 -20 내지 50 °C 범위가 되도록 선택되는, 방법을 제공한다.

[0008] 본 발명은 바람직한 동결-용해성을 가지는 VOC가 낮거나 없는 페인트 제제를 제공함으로써 당업계의 현안을 다룬다.

**발명의 효과**

[0009] 발명의 상세한 설명

[0010] 본 발명은

[0011] a) 아크릴 모노머의 제1 부분을 에멀전 중합 조건하에 포스포러스산 모노머의 제1 부분과 접촉시켜 제1 단계 폴리머를 형성하고;

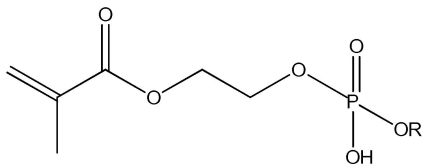
[0012] b) 제1 단계 폴리머를 에멀전 중합 조건하에 아크릴 모노머의 제2 부분 및 포스포러스산 모노머의 제2 부분과 접촉시켜 라텍스 폴리머를 형성하는 단계를 포함하고;

[0013] 여기에서, 포스포러스산 모노머의 제1 부분의 양은 제1 단계 폴리머 중량의 2 내지 8 중량%이고; 포스포러스산 모노머의 제2 부분의 중량은 산 모노머의 제1 부분 중량의 15 내지 40 중량%이고; 아크릴 모노머의 제1 부분은 아크릴 모노머의 제1 및 제2 부분의 5 내지 50 중량%이되; 단, 모노머는 라텍스 폴리머의 T<sub>g</sub>가 -20 내지 50 °C 범위가 되도록 선택되는, 방법을 제공한다.

[0014] 포스포러스산 또는 아크릴 모노머의 제1 부분은 제1 단계 폴리머 제조를 위해 단계 a)에 사용된 특정 모노머의 하나 이상을 가리키고; 마찬가지로, 포스포러스산 또는 아크릴 모노머의 제2 부분은 단계 b) (제2 중합 단계)에 사용된 특정 모노머의 하나 이상을 가리킨다. 제1 단계에 사용된 아크릴 및 포스포러스산 모노머는 최종 라텍스 폴리머를 제조하기 위해 사용된 아크릴 및 포스포러스산 모노머와 동일하거나 상이할 수 있다.

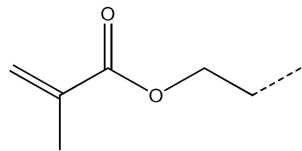
[0015] 적합한 아크릴 모노머의 예로서는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 예컨대 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 및 에틸 헥실 아크릴레이트 및 이들의 조합을 들 수 있다. 아크릴 모노머의 바람직한 조합은 메틸 메타크릴레이트와 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로 구성된 그룹중에서 선택되는 하나 이상의 모노머를 포함한다. 아크릴 모노머의 더욱 바람직한 조합은 메틸 메타크릴레이트 및 부틸 아크릴레이트; 메틸 메타크릴레이트 및 에틸헥실 아크릴레이트; 및 메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 및 에틸 아크릴레이트를 포함한다.

[0016] 적합한 포스포러스산 모노머의 예로서는 중합성 비닐 또는 올레핀 그룹을 함유하거나, 이로 치환된 알콜의 포스포네이트 및 디하이드로젠 포스페이트 에스테르를 들 수 있다. 바람직한 디하이드로젠 포스페이트 에스테르는 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트의 포스페이트로서, 포스포에틸 메타크릴레이트 및 포스포프로필 메타크릴레이트를 포함하고, 포스포에틸 메타크릴레이트가 특히 바람직하다. "포스포에틸 메타크릴레이트"(PEM)는 본원에서 다음 구조를 가리키기 위해 사용된다:



[0017]

[0018] 상기 식에서, R은 H 또는



[0019]

[0020] 이다.

[0021] 제1 및 제2 단계 중합 단계의 어느 하나 또는 둘 모두 중합 조건하에 추가 모노머와 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 적합한 추가 모노머의 예로서는 카복실산 작용성 모노머, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 및 이타콘산; 설포에틸 (메트)아크릴레이트, 설포프로필 (메트)아크릴레이트, 스티렌 설포산, 비닐 설포산, 및 2-(메트)아크릴아미도-2-메틸 프로판설포산, 및 그의 염을 포함한 황산 작용성 모노머; 스티렌 모노머, 예컨대 스티렌 및 비닐 톨루엔; 다중에틸렌성 불포화 모노머, 예컨대 알릴 메타크릴레이트; 비닐 에스테르, 예컨대 비닐 아세테이트; 및 다작용성 모노머, 예컨대 우레이도 메타크릴레이트 및 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트를 들 수 있다.

[0022] 스티렌 모노머가 중합중 어느 한 단계 또는 양 단계에 포함되는 경우에는, 아크릴레이트 모노머가 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 또는 이들의 조합인 것이 바람직하고; 스티렌이 추가 모노머로 사용되는 경우에는, 스티렌 및 부틸 아크릴레이트; 스티렌 및 에틸헥실 아크릴레이트; 또는 스티렌, 부틸 아크릴레이트, 및 메틸 메타크릴레이트의 조합이 특히 바람직하다.

[0023] 제1 아크릴 모노머의 양은 제1 및 제2 아크릴 모노머의 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 20 내지 40 중량%이다. 각 단계에서 모노머의 타입 및 상대량은 최종 라텍스 폴리머의 T<sub>g</sub>가 -20 °C 내지 50 °C, 바람직하게는, -10 °C 내지 20 °C, 및 가장 바람직하게는 -5 °C 내지 15 °C의 범위가 되도록 선택된다.

[0024] 최종 라텍스 폴리머는 유리하게는 전단하에 안료 입자와 접촉하여 라텍스 안료 복합물을 형성한다. 바람직한 안료 입자는 굴절 지수가 적어도 1.8이다. 적합한 안료의 예로서는 산화아연, 산화안티몬, 산화지르코늄, 산화크롬, 산화철, 산화납, 황화아연, 리소폰, 및 예추석 및 금홍석 이산화티탄을 들 수 있다. 바람직하게는, 안료 입자는 금홍석 TiO<sub>2</sub> 입자 및, 특히, 알루미늄 및/또는 실리콘의 산화물로 처리된 금홍석 TiO<sub>2</sub> 입자 표면이다.

[0025] 라텍스 안료 복합물, 바람직하게는 라텍스 TiO<sub>2</sub> 복합물은 유리하게는 하나 이상의 결합제와 증점제와 충전제; 캡슐화 또는 부분 캡슐화된 안료 및 불투명 안료를 포함하는 기타 안료; 분산제; 계면활성제; 소포제; 보존제; 유동제; 레벨링제(leveling agent); 및 중화제를 비롯한 다수의 보조 물질중 임의의 것과 함께 수성 코팅 조성물로 제제화된다.

[0026] 라텍스 폴리머를 제조하기 위해 사용된 포스포러스산 모노머가 중합의 제1 및 제2 단계 사이에 분배되는 경우,

최종 페인트 제제에서 동결-용해성의 현저한 개선이 관찰된다. 분배는 제2 단계에 사용되는 포스포러스산 모노머의 양이 제1 단계에 사용된 포스포러스산 모노머 양의 15 내지 40 중량%, 및 바람직하게는 17 내지 35 중량% 이 되도록 하는 정도이다. 의미있게도, 이러한 개선은 추가의 휘발성 또는 비휘발성 합체제 또는 부동제의 사용 없이도 이루어질 수 있다.

[0027] 중합의 제2 단계에서 임계량의 흡착 모노머를 첨가하는 것이 유리하다는 발견은 중합의 제2 단계에서 포스포러스산 그룹과 같은 흡착 그룹을 실질적으로 함유하지 않고, 바람직하게는 이를 전혀 함유하지 않는 다단 라텍스 폴리머의 제조를 명백히 교시하고 있는 US 7,179,531호의 관점에서 볼 때 특히 놀랍다(참조: 칼럼 9, 라인 25-56; 및 칼럼 14, 라인 63-64). 실제로, 하기 실시예 및 비교 실시예로 입증되는 바와 같이, 제2 단계에서 흡착 모노머를 첨가하지 않거나 너무 조금 첨가하면 동결-용해 불안정성이 심화된다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0028] **실시예**

[0029] 하기 실시예는 본 발명을 설명할 목적으로만 제공되는 것이고, 본 발명의 범위를 제한하도록 의도되지 않는다.

[0030] **비교 실시예 1** - PEM/SSS 라텍스 폴리머의 합성, 제2 단계에서 PEM 비첨가

[0031] 탈이온(DI)수 (200 g), Disponil FES 993 계면활성제 (계면활성제, 28.25 g, 30% 활성), 부틸 아크릴레이트 (BA, 285.6 g), 메틸 메타크릴레이트 (MMA, 197.22 g), 포스포에틸 메타크릴레이트 (PEM, 20.4 g, 65% 활성), 및 나트륨 4-비닐벤젠설포네이트 (SSS, 7.53 g, 90% 활성)를 혼합하여 제1 모노머 에멀전을 제조하였다. 탈이온수 (420 g), 계면활성제 (28.75 g, 30% 활성), BA (666.4 g), MMA (515.15 g), 및 우레이도 메타크릴레이트 (UMA, 17 g, 50% 활성)를 혼합하여 제2 모노머 에멀전을 제조하였다.

[0032] 패들 교반기, 온도계, 질소 주입구 및 환류 응축기가 장치된 5 l 4구 둥근 바닥 플라스크에 탈이온수 (900 g) 및 계면활성제 (11.3 g, 30% 활성)를 첨가하였다. 플라스크의 내용물을 질소 분위기하에 교반하면서 84 °C로 가열하였다. 이어 제1 모노머 에멀전의 일부 (110 g)를 첨가하고, 곧이어 탈이온수 (20 g)에 용해시킨 과황산나트륨 (3.35 g) 용액, 및 탈이온수 세척물 (5 g)을 첨가하였다. 10 분동안 교반한 후, 나머지 제1 모노머 에멀전을 세척물 (25 g), 및 탈이온수 (30 g)에 용해시킨 과황산나트륨 (0.40 g) 개시제 용액과 함께 30 분간 분리하여 선형적으로 첨가하고, 교반을 84 °C에서 20 분동안 계속하였다. 이어, NH<sub>4</sub>OH (10 g, 29% 활성) 및 탈이온수 (10 g) 용액을 플라스크에 10 분간 선형적으로 첨가하였다.

[0033] 제2 모노머 에멀전 및 탈이온수 (80 g)에 용해시킨 과황산나트륨 (1.1 g)을 함유하는 개시제 용액을 베슬에 80 분간 분리하여 선형적으로 첨가하였다. 제2 모노머 에멀전을 첨가하는 동안 플라스크 내용물을 83 내지 84 °C로 유지하였다. 모든 첨가를 마친 후, 제2 모노머 에멀전을 함유하는 베슬을 탈이온수 (25 g)로 세척하고, 플라스크에 첨가하였다.

[0034] 베슬 내용물을 65 °C로 냉각하고, 촉매/활성제 쌍을 플라스크에 첨가하여 잔류 모노머를 환원시켰다. TAMOL™ 2002 에멀전 분산제 (분산제, Dow Chemical Company 또는 그의 계열사의 상표, 37 g, 42% 고체)를 첨가하였다. 묽은 KOH 용액을 사용하여 폴리머를 pH 8.5로 중화하였다. 측정된 입자 크기는 98 nm이고, 고체는 46.1%이었다.

[0035] **비교 실시예 2** - PEM/SSS 라텍스 폴리머의 합성, 제2 단계에서 PEM 첨가

[0036] 탈이온(DI)수 (200 g), 계면활성제 (28.25 g, 30% 활성), BA (285.6 g), MMA (197.22 g), PEM (20.4 g, 65% 활성), 및 SSS (7.53 g, 90% 활성)를 혼합하여 제1 모노머 에멀전을 제조하였다. 탈이온수 (420 g), 계면활성제 (28.75 g, 30% 활성), BA (666.4 g), MMA (511.75 g), PEM (3.2 g, 65% 활성), 및 UMA (17 g, 50% 활성)를 혼합하여 제2 모노머 에멀전을 제조하였다.

[0037] 패들 교반기, 온도계, 질소 주입구 및 환류 응축기가 장치된 5 l 4구 둥근 바닥 플라스크에 탈이온수 (900 g) 및 계면활성제 (11.3 g, 30% 활성)를 첨가하였다. 플라스크의 내용물을 질소 분위기하에 교반하면서 84 °C로 가열하였다. 이어 제1 모노머 에멀전의 일부 (110 g)를 첨가하고, 곧이어 탈이온수 (20 g)에 용해시킨 과황산나트륨 (3.35 g) 용액, 및 탈이온수 세척물 (5 g)을 첨가하였다. 10 분동안 교반한 후, 나머지 제1 모노머 에멀전을 세척물 (25 g), 및 탈이온수 (30 g)에 용해시킨 과황산나트륨 (0.40 g) 개시제 용액과 함께 30 분간 분리하여 선형적으로 첨가하고, 교반을 84 °C에서 20 분동안 계속하였다. 이어, NH<sub>4</sub>OH (10 g, 29% 활성) 및 탈이온수 (10 g) 용액을 플라스크에 10 분간 선형적으로 첨가하였다.

[0038] 제2 모노머 에멀전 및 탈이온수 (80 g)에 용해시킨 과황산나트륨 (1.1 g)을 함유하는 개시제 용액을 베슬에 80 분간 분리하여 선형적으로 첨가하였다. 제2 모노머 에멀전을 첨가하는 동안 플라스크 내용물을 83 내지 84 °C로 유지하였다. 모든 첨가를 마친 후, 제2 모노머 에멀전을 함유하는 베슬을 탈이온수 (25 g)로 세척하고, 플라스크에 첨가하였다.

[0039] 베슬 내용물을 65 °C로 냉각하고, 촉매/활성제 쌍을 플라스크에 첨가하여 잔류 모노머를 환원시켰다. 분산제 (37 g, 42% 고체)를 첨가하였다. 묽은 KOH 용액을 사용하여 폴리머를 pH 8.5로 중화하였다. 측정된 입자 크기는 98 nm이고, 고체는 46.3%이었다.

[0040] 표 1은 실시예 및 비교 실시예에 대한 수성 코팅 조성물 제제를 나타낸다. 비흡착 에멀전은 BA (47.6%)/MMA (49.1%)/MAA (1.8%)/UMA (1.5%) 아크릴 라텍스이다.

**표 1**

수성 코팅 조성물 제제

[0041]

성분(1bs 단위)					
<b>프리믹스</b>					
비흡착 에멀전, 49.7% 고체	222.62	222.62	222.62	222.62	222.62
영구 합체제	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40
<b>프리믹스 소계</b>	225.02	225.02	225.02	225.02	225.02
<b>프리믹스</b>					
비교 실시예#1, 46.2% 고체	237.38				
비교 실시예 #2, 46.2% 고체		233.72			
비교 실시예 #3, 46.2% 고체			233.72		
실시예#1, 46.0% 고체				238.69	
실시예#2, 45.9% 고체					239.11
Foamstar A-34 소포제	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
물	59.09	62.79	62.79	57.77	57.36
TiO2 슬러리	250.99	250.99	250.99	250.99	250.99
<b>프리믹스 소계</b>	547.95	548.00	548.00	547.95	547.96
<b>그라인드</b>					
TAMOL™ 2002 분산제	2.32	2.32	2.32	2.32	2.32
계면활성제 그라인드	2.49	2.49	2.49	2.49	2.49
소포제 그라인드	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
물	25.71	25.71	25.71	25.71	25.71
이어 적절한 와동을 위해 속도를 증가시키면서 첨가					
증량제	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
20 분동안 분산					
ACRYSOL™ RM-5000 리올로지 개질제	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57
<b>그라인드 소계</b>	62.09	62.09	62.09	62.09	62.09
<b>렛다운(LetDown)</b>					
수산화칼륨 (5%)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
ROPAQUE™ Ultra 불투명 폴리머	65.00	65.00	65.00	65.00	65.00
소포제	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
ACRYSOL™ RM-5000 리올로지 개질제	18.00	18.00	18.00	15.00	17.15
ACRYSOL™ RM-895 리올로지 개질제	4.00	4.00	4.85	6.14	5.85
물	96.65	96.72	95.87	97.53	95.66
<b>총계</b>	1020.72	1020.84	1020.84	1020.74	1020.74
<b>총 부피</b>					
총 부피	100.00	100.00	100.01	100.00	100.00
<b>총 중량</b>					
총 중량	1020.72	1020.84	1020.84	1020.74	1020.74
<b>총 PVC</b>					
총 PVC	31.87%	31.87%	31.87%	31.87%	31.87%



고체 부피	34.70%	34.70%	34.69%	34.70%	34.70%
고체 중량	45.08%	45.08%	45.08%	45.08%	45.08%

[0042] 스크립 내성 시험: (ASTM D 2486-06에 의거)

[0043] 브래킷에 고정된 브러시로 구성된 마모 테스트 장치가 도포되어 건조된 페인트 필름 위를 양쪽에 있는 한 세트의 케이블에 의해 앞뒤로 움직였다. 마모 테스트를 사용 및 조작하기 전에 37±1 순환/분으로 레벨링하였다. 10 mil(~250 μm) x ½" x 6½" 금속심(metal shim)이 2개 있는 6½" x 17½" 알루미늄판을 사용하였다. 브러시의 모(bristle)는 사용 전에 페인트 표면을 균일하게 닦을 수 있게 레벨링하였다. 100 또는 120 메쉬 알루미늄 옥사이드 페쇄 그레인형(close grain) 사포상에 브러시를 움직여서 레벨링을 수행하였다.

[0044] 178 μm (7 mil) 개구의 7/10 다우(Dow) 필름 캐스터를 사용하여, 패널의 고정된 말단에서 시작하여, 블랙 비닐 차트(Type P-121-10N, The Leneta Company) 상에 수성 코팅 조성물을 드로우 다운하였다. 말단에서 말단까지 적용 시간은 3 내지 4 초였다. 각 샘플마다 3번의 드로우 다운을 행하였다. 이를 주변 조건으로 유지시킨 개방된 공간에서 수평 위치로 7 일간 공기 건조시켰다. 총 6개의 스트립에 대해 각 차트를 절반 길이로 절단하였다. 각 차트로부터 하나씩 최소 3개의 스트립을 시험하였다. 가스킷 후레임(gasketed frame)과 황동 추(brass weight) 또는 클램프를 사용하여 드로우다운을 마모 테스트에 고정시켰다. 브러시를 받침대(holder)에 올려 놓았다. 10 g의 마모 스크립 매질(Type SC-2, The Leneta Company)을 브러시 모에 균일하게 발랐다. 스크립 매질 및 물을 적용할 때, 모가 위로 향하도록 브러시를 통로 중앙에 놓은 후, 모 쪽이 밑으로 가게 조심스럽게 돌렸다. 시험을 시작하였다. 파손까지 각각 400 사이클 순환시킨 후, 브러시를 제거하고 10 g의 교반 스크립 매질을 첨가한 다음, 브러시를 교체하였다. 계속하기 전에 5 ml의 물을 브러시에 가하였다. 각 심에 대해 하나의 연속 라인에서 페인트 필름을 완전히 제거하기까지의 총 사이클 수("컷-스루(cut-through)")를 기록하였다. 모든 스트립으로부터 총 평균 컷-스루를 계산하여 스트립 제거 사이클을 보고하였다. 최소 6회 측정을 이용하였다.

[0045] 동결/융해 시험 방법

[0046] 반 파인트 금속 용기에 시험 수성 코팅 조성물을 75% 채워 샘플을 준비하였다. KU 점도를 측정하였다. 용기를 봉하고, 0 °F (~ -18 °C) 냉동고에 16 시간동안 두었다. 용기를 제거하고, 주변 조건에서 8 시간동안 해동시켰다. 수성 코팅을 손으로 자르고, 외관을 1 내지 5 스케일로 점수를 매겼다 - 5의 점수는 코팅이 매끄럽고 크립과 같은 것을 나타내고, 3의 점수는 코팅을 사용할 수 있으나, 더 이상 매끄럽지 않고 크립 같지 않은 것을 나타내며, 1의 점수는 코팅이 고형화되었음을 나타낸다. 코팅의 KU 점도를 측정하고, 초기 측정에 대한 델타 KU를 기록하였다. 동결/융해를 3 사이클 반복하였다.

[0047] 실시예 1 및 2와 비교 실시예 3을 제2 단계에서 PEM 양을 표 2에 명시된 바와 같이 변화시키는 것만을 제외하고, 실질적으로 비교 실시예 2에서 기술한 바와 같이 수행하였다. 표 2는 PEM 모노머 분포에 대한 KU 및 스크립 효과를 나타낸다. 각 실시예에서, 20.4 g의 PEM 모노머 (65% 활성)가 사용되었다. 단계 2에서 보고된 PEM의 양은 활성 모노머에 대해 보정되지 않았다. PEM 비는 제2 단계 모노머 총 중량에 대한 제2 단계 PEM의 중량 백분율을 제1 단계 모노머 총 중량에 대한 제1 단계 PEM의 중량 백분율로 나눈 것이다. KU<sub>0</sub>는 크렘스(Krebs) 단위로 초기 스토머(Stormer) 점도이고, 사이클 1 - 5는 동결-융해 사이클을 나타낸다. 스크립은 파손전 스크립 수를 나타낸다.

**표 2**

제2 단계에서 PEM을 첨가하는 것이 동결-융해 및 스크립에 미치는 효과

[0048]

제2 단계에서 PEM 첨가	PEM 비	KU <sub>0</sub>	사이클 1 KU	사이클 2 KU	사이클 3 KU	사이클 4 KU	사이클 5 KU	스크립
비교 실시예 1 - 0 g	0%	108	122	>140				1129
비교 실시예 2 - 3.2 g	7.25%	108	>140					1024
비교 실시예 3 - 5.5 g	12.5%	102	>140					916
실시예 1 - 8.45 g	17.5%	107	117	128	133	136	135	952

실시예 2 - 16.9 g	35.0%	110	119	122	124	126	126	754
-------------------	-------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

[0049]

표 2에서의 데이터가 나타내는 바와 같이, 제2 단계에서 낮은 수준의 PEM (0%, 7.5%, 및 12.5%)은 최종적으로 동결-용해 테스트를 통과하지 못하는 라텍스 페인트 체제를 제공한다; 그러나, 제2 단계에서 포스포러스산 모노머의 첨가를 피하라는 선행기술의 교시에도 불구하고, 데이터는 명백히 포스포러스산 모노머가 임계 수준 이상으로 첨가되는 경우 동결-용해의 현격한 이점 및 허용가능한 스크립을 나타내었다.