



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월27일
 (11) 등록번호 10-2014744
 (24) 등록일자 2019년08월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/24 (2006.01) *C08F 265/04* (2006.01)
C08F 275/00 (2006.01) *C08F 290/00* (2006.01)
C08J 3/03 (2006.01) *C08J 3/12* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7022917
 (22) 출원일자(국제) 2013년01월30일
 심사청구일자 2018년01월15일
 (85) 번역문제출일자 2014년08월18일
 (65) 공개번호 10-2014-0128337
 (43) 공개일자 2014년11월05일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2013/023817
 (87) 국제공개번호 WO 2013/116318
 국제공개일자 2013년08월08일
 (30) 우선권주장
 61/592,647 2012년01월31일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020040024507 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(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
티와리 요게시
 미국 펜실베니아주 19446 랜스데일 머천트 스퀘어 플레이스 4206
 (74) 대리인
특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 **흡착 에멀전 폴리머 입자의 분산물**

(57) 요약

본 발명은 예비 형성된 폴리머 입자의 안정한 수성 분산물을 에멀전 중합 조건 하에 모노머 에멀전과 접촉시켜 모노머 에멀전의 중합으로 인해 폴리머 입자로부터 돌출된 예비 형성된 입자의 안정한 수성 분산물을 형성하는 것을 포함하는 방법에 관한 것으로서; 상기 다단 폴리머 입자들은 안료 입자와 우수한 화합성을 나타낸다. 다른 측면으로, 본 발명은 예비 형성된 입자와 관련된 조성물에 관한 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

예비 형성된 폴리머 입자의 안정한 수성 분산물을 에멀전 중합 조건 하에 모노머 에멀전과 접촉시켜 모노머 에멀전의 중합으로 인해 폴리머 입자로부터 돌출된(protuberating) 예비 형성된 폴리머 입자의 안정한 수성 분산물을 형성하는 것을 포함하는 방법으로서,

예비 형성된 폴리머 입자가, 예비 형성된 폴리머 입자의 중량을 기준으로,

- a) 포스포러스산 모노머 또는 그의 염의 구조 단위 2 내지 10 중량%;
- b) 카복실산 모노머 또는 황산 모노머 또는 그의 염 또는 이들 조합의 구조 단위 0.2 내지 20 중량%;
- c) 다중에틸렌성 불포화 모노머의 구조 단위 0.1 내지 30 중량%; 및
- d) 메틸 메타크릴레이트 또는 스티렌 또는 이들의 조합의 구조 단위 5 내지 60 중량%; 및
- e) 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-프로필헵틸 아크릴레이트, 또는 2-에틸헥실 아크릴레이트 또는 이들의 조합의 구조 단위 35 내지 90 중량%;를 포함하며;

모노머 에멀전이,

- a) 예비 형성된 폴리머 입자내 포스포러스산 모노머 또는 그의 염의 구조 단위의 중량 퍼센트를 기준으로, 10 중량% 미만의 포스포러스산 모노머 및 그의 염;
- b) 모노머 에멀전 내 총 모노머를 기준으로, 0.1 내지 4 중량%의 카복실산 모노머 또는 황산 모노머 또는 그의 염 또는 이들의 조합;
- c) 모노머 에멀전 내 총 모노머를 기준으로, 0.5 중량 미만%의 다중에틸렌성 불포화 모노머; 및
- d) 메틸 메타크릴레이트 또는 스티렌 또는 이들의 조합; 및 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 또는 에틸헥실 아크릴레이트 또는 이들의 조합;을 포함하는 에틸렌성 불포화 벌크 모노머;를 포함하고,

모노머 에멀전 내의 모노머 대 예비 형성된 폴리머 입자의 중량-대-중량 비가 3:1 내지 15:1이며,

예비 형성된 폴리머 입자의 안정한 수성 분산물의 중량을 기준으로, 예비 형성된 폴리머 입자의 고체 함량이 30 내지 50 중량%인,

방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 모노머 에멀전 내 에틸렌성 불포화 벌크 모노머가, 모노머 에멀전 내 총 모노머의 중량을 기준으로, 25 내지 75 중량% 범위 농도의 메틸 메타크릴레이트 또는 스티렌 또는 이들의 조합; 및 40 내지 70 중량% 범위 농도의 부틸 아크릴레이트 또는 30 내지 65 중량% 범위 농도의 에틸헥실 아크릴레이트;를 포함하는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

- a) 예비 형성된 폴리머 입자중 중합가능한 에틸렌성 불포화 벌크 모노머의 구조 단위가, 예비 형성된 폴리머 입자의 중량을 기준으로, 20 내지 40 중량%의 메틸 메타크릴레이트의 구조 단위 및 50 내지 70 중량%의 부틸 아크릴레이트의 구조 단위를 포함하고;
- b) 예비 형성된 폴리머 입자가, 예비 형성된 폴리머 입자의 중량을 기준으로, 3 내지 8 중량%의 포스포러스산 모노머 또는 그의 염의 구조 단위를 포함하고, 여기서 포스포러스산 모노머는 포스포에틸 메타크릴레이트 또는 그의 염이며;
- c) 예비 형성된 폴리머 입자가, 예비 형성된 폴리머 입자의 중량을 기준으로, 0.2 내지 10 중량%의 다중에틸렌성 불포화 모노머의 구조 단위를 포함하고, 여기서 다중에틸렌성 불포화 모노머는 알릴 메타크릴레이트이며; 그

리고

d) 예비 형성된 폴리머 입자가, 예비 형성된 폴리머 입자의 중량을 기준으로, 0.5 내지 5 중량%의 카복실산 모노머 또는 그의 염의 구조 단위를 포함하고, 여기서 카복실산 모노머는 메타크릴산이며; 또한

예비 형성된 폴리머 입자가 50 내지 90 nm 범위의 부피 평균 직경을 가지는, 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

a) 모노머 에멀전 내 포스포러스산 모노머 또는 그의 염의 농도가, 예비 형성된 폴리머 입자내 포스포러스산 모노머 또는 그의 염의 구조 단위의 중량 퍼센트를 기준으로, 1 중량% 미만이고;

b) 모노머 에멀전 내 카복실산 또는 황산 모노머 또는 그의 염 또는 이들의 조합의 총 농도가, 모노머 에멀전 내 모노머의 중량을 기준으로, 1 내지 4 중량%이고, 여기서 카복실산 또는 황산 모노머는 아크릴산, 메타크릴산, 또는 스티렌 설폰산 또는 이들의 조합이며;

c) 모노머 에멀전 내 다중에틸렌성 불포화 모노머의 농도가 0이고;

d) 모노머 에멀전 내 에틸렌성 불포화 벌크 모노머가, 모노머 에멀전 내 모노머의 중량을 기준으로, 32 중량% 내지 45 중량% 범위 농도의 스티렌 또는 메틸 메타크릴레이트 또는 이들의 조합; 및 45 중량% 내지 65 중량% 범위 농도의 부틸 아크릴레이트;를 포함하는, 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 모노머 에멀전 내 포스포러스산 모노머의 농도가 0인, 방법.

청구항 6

예비 형성된 폴리머 입자의 안정한 수성 분산물을 포함하는 조성물로서,

예비 형성된 폴리머 입자가,

a) 예비 형성된 폴리머 입자의 중량을 기준으로, 2 내지 10 중량%의 포스포러스산 모노머 또는 그의 염의 구조 단위;

b) 예비 형성된 폴리머 입자의 중량을 기준으로, 0.2 내지 20 중량%의 카복실산 모노머 또는 황산 모노머 또는 그의 염 또는 이들의 조합의 구조 단위;

c) 예비 형성된 폴리머 입자의 중량을 기준으로, 0.1 내지 30 중량%의 다중에틸렌성 불포화 모노머의 구조 단위; 및

d) 메틸 메타크릴레이트 또는 스티렌 또는 이들의 조합; 및 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 또는 에틸 헥실 아크릴레이트 또는 이들의 조합;을 포함하는 중합가능한 에틸렌성 불포화 벌크 모노머의 구조 단위를 갖고;

폴리머 입자가 40 내지 100 nm인 부피 평균 입자 크기를 갖고;

안정한 수성 분산물 내 폴리머 입자의 고체 퍼센트가 30 내지 50%인,

조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

a) 예비 형성된 폴리머 입자의 중량을 기준으로, 예비 형성된 폴리머 입자중 중합가능한 에틸렌성 불포화 벌크 모노머의 구조 단위가 20 내지 40 중량%의 메틸 메타크릴레이트의 구조 단위 및 50 내지 70 중량%의 부틸 아크릴레이트의 구조 단위를 포함하고;

b) 예비 형성된 폴리머 입자의 중량을 기준으로, 예비 형성된 폴리머 입자가 3 내지 8 중량%의 포스포러스산 모노머 또는 그의 염의 구조 단위를 포함하고, 여기서 포스포러스산 모노머는 포스포에틸 메타크릴레이트 또는 그

의 염이며;

c) 예비 형성된 폴리머 입자의 중량을 기준으로, 예비 형성된 폴리머 입자가 0.2 내지 10 중량%의 다중에틸렌성 불포화 모노머의 구조 단위를 포함하고, 여기서 다중에틸렌성 불포화 모노머는 알릴 메타크릴레이트이며;

d) 예비 형성된 폴리머 입자의 중량을 기준으로, 예비 형성된 폴리머 입자가 0.5 내지 5 중량%의 카복실산 모노머 또는 그의 염의 구조 단위를 포함하고, 여기서 카복실산 모노머는 메타크릴산이며;

예비 형성된 폴리머 입자가 50 nm 내지 90 nm 범위의 부피 평균 직경을 가지는, 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 흡착 관능 그룹을 함유하는 폴리머 입자의 안정한 수성 분산물 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이산화티탄(TiO₂)은 많은 코팅 또는 페인트 제제에서 고가 성분이다. TiO₂ 입자가 막 형성 및 건조 시에 너무 가까워지면 은폐 안료(hiding pigment)로서 TiO₂의 효과가 저하된다(그런 경향이 있다). 흡착 에멀전 폴리머를 사용하게 되면 TiO₂ 간격 및 그의 효율이 향상될 수 있는 것으로 알려져 있다.

[0003] 미국 특허 제7,179,531호(Brown 등)호에 각 입자의 상대적으로 큰 셸 부분으로부터 상대적으로 작은 코어 부분이 돌출된(protuberating) 것을 특징으로 하며, 코어 부분이 TiO₂-흡착 그룹으로 우선적으로 관능화되는 다단 폴리머 입자의 분산물이 개시되었다. 이들 소위 "도토리 형태(acorn)"의 입자는 은폐성이 개선된 건조 코팅을 제공하는 TiO₂-폴리머 복합 입자를 제조하는데 유용하다고 기술되었다. 도토리 형태 입자의 코어 부분에서 흡착 관능 그룹의 바람직한 분배는 가교 효과(bridging effect)를 감소시키도록 설계된다; 그런데도, 도토리 형태의 셸 부분에 대한 흡착 그룹의 "블리딩(bleeding)"이 종종 일어나 응집이 증가하고 그릿(grit) 형성이 동반된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 따라서, 입자의 돌출 코어 부분에서 안료-흡착 관능 그룹이 보다 효과적으로 분배된 도토리 형태의 입자를 형성함으로써 그릿 형성을 감소시키는 것이 필요하다.

과제의 해결 수단

[0005] 발명의 개요

[0006] 본 발명은 일 측면으로 예비 형성된(pre-formed) 폴리머 입자의 안정한 수성 분산물을 에멀전 중합 조건 하에서 모노머 에멀전과 접촉시켜 모노머 에멀전의 중합으로 인해 폴리머 입자로부터 돌출된 예비 형성된 폴리머 입자의 안정한 수성 분산물을 형성하는 것을 포함하고, 여기서 예비 형성된 폴리머 입자는 예비 형성된 폴리머 입자의 중량을 기준으로: a) 2 내지 10 중량%의 포스포러스산(phosphorus acid) 모노머 또는 그의 염의 구조 단위; b) 0.2 내지 20 중량%의 카복실산 모노머 또는 황산 모노머 또는 그의 염 또는 이들의 조합의 구조 단위; c) 0.1 내지 30 중량%의 다중에틸렌성 불포화 모노머의 구조 단위; 및 d) 예비 형성된 폴리머 입자의 T_g를 -50 °C 내지 75 °C의 범위가 되도록 하기에 충분한 비율의 하나 이상의 중합가능한 에틸렌성 불포화 벌크 모노머의 구조 단위를 포함하고; 모노머 에멀전은 a) 예비 형성된 폴리머 내 포스포러스산 모노머 또는 그의 염의 구조 단위의 중량 퍼센트를 기준으로 10 중량% 미만의 포스포러스산 모노머 및 그의 염; b) 모노머 에멀전 내 총 모노머를 기준으로 0.1 내지 4 중량%의 카복실산 모노머 또는 황산 모노머 또는 그의 염 또는 이들의 조합; c) 모노머 에멀전 내 총 모노머를 기준으로 0.5 중량% 미만의 다중에틸렌성 불포화 모노머; 및 d) 모노머 에멀전의 중합에 의한 폴리머 입자가 -20 °C 내지 75 °C 범위의 T_g를 갖도록 하기에 충분한 비율의 하나 이상의 에틸렌성 불포화 벌크 모노머를 포함하며; 여기서 모노머 에멀전 내 모노머 대 예비 형성된 폴리머 입자의 중량-대-중량 비는 3:1 내지 15:1인 방법을 제공함으로써 업계의 문제를 다루고자 한다.

[0007] 제2 측면으로, 본 발명은 a) 예비 형성된 폴리머 입자의 중량을 기준으로 2 내지 10 중량%의 포스포러스산 모노

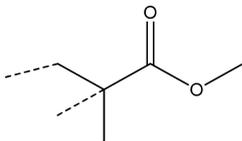
며 또는 그의 염의 구조 단위; b) 예비 형성된 폴리머 입자의 중량을 기준으로 0.2 내지 20 중량%의 카복실산 모노머 또는 황산 모노머 또는 그의 염 또는 이들의 조합의 구조 단위; c) 예비 형성된 폴리머 입자의 중량을 기준으로 0.1 내지 30 중량%의 다중에틸렌성 불포화 모노머의 구조 단위; 및 d) 예비 형성된 폴리머 입자의 T_g 가 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 내지 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 의 범위가 되도록 하기에 충분한 비율의 하나 이상의 중합가능한 에틸렌성 불포화 벌크 모노머의 구조 단위를 갖고; 여기서 폴리머 입자는 부피 평균 입자 크기가 40 내지 100 nm이고; 안정한 수성 분산물 내 예비 형성된 폴리머 입자의 고체 퍼센트가 30 내지 50%인 예비 형성된 폴리머 입자의 안정한 수성 분산물을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 발명의 상세한 설명

[0009] 제1 면으로, 본 발명은 예비 형성된 폴리머 입자의 안정한 수성 분산물을 에멀전 중합 조건 하에서 모노머 에멀전과 접촉시켜 모노머 에멀전의 중합으로 인해 폴리머 입자로부터 돌출된 예비 형성된 폴리머 입자의 안정한 수성 분산물을 형성하는 것을 포함하고, 여기서 예비 형성된 폴리머 입자는 예비 형성된 폴리머 입자의 중량을 기준으로: a) 2 내지 10 중량%의 포스포러스산(phosphorus acid) 모노머 또는 그의 염의 구조 단위; b) 0.2 내지 20 중량%의 카복실산 모노머 또는 황산 모노머 또는 그의 염 또는 이들의 조합의 구조 단위; c) 0.1 내지 30 중량%의 다중에틸렌성 불포화 모노머의 구조 단위; 및 d) 예비 형성된 폴리머 입자의 T_g 를 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 내지 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 의 범위가 되도록 하기에 충분한 비율의 하나 이상의 중합가능한 에틸렌성 불포화 벌크 모노머의 구조 단위를 포함하고; 모노머 에멀전은 a) 예비 형성된 폴리머 입자내 포스포러스산 모노머 또는 그의 염의 구조 단위의 중량 퍼센트를 기준으로 10 중량% 미만의 포스포러스산 모노머 및 그의 염; b) 모노머 에멀전 내 총 모노머를 기준으로 0.1 내지 4 중량%의 카복실산 모노머 또는 황산 모노머 또는 그의 염 또는 이들의 조합; c) 모노머 에멀전 내 총 모노머를 기준으로 0.5 중량% 미만의 다중에틸렌성 불포화 모노머; 및 d) 모노머 에멀전의 중합에 의한 폴리머 입자가 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 내지 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 범위의 T_g 를 갖도록 하기에 충분한 비율의 하나 이상의 에틸렌성 불포화 벌크 모노머를 포함하며; 여기서 모노머 에멀전 내 모노머 대 예비 형성된 폴리머 입자의 중량-대-중량비는 3:1 내지 15:1인 방법에 관한 것이다.

[0010] 본원에서 사용된, 제시된 모노머의 용어 "구조 단위"는 중합후 남은 모노머를 가리킨다. 예를 들어, 메틸 메타크릴레이트의 구조 단위는 다음과 같이 나타내어진다:



메틸 메타크릴레이트의 구조 단위

[0011] 상기 식에서, 점선은 폴리머 백본에 대한 구조 단위의 부착 지점을 나타낸다.

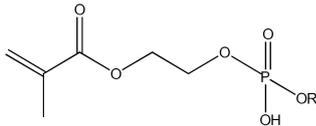
[0012] 본 발명의 방법에 사용된 예비 형성된 폴리머 입자의 안정한 수성 분산물은 유리하게는 에멀전 중합 조건 하에서 2 내지 10 중량%의 포스포러스산 모노머 또는 그의 염; b) 0.5 내지 20 중량%의 카복실산 모노머 또는 황산 모노머 또는 그의 염 또는 이들의 조합; 0.1 내지 30 중량%의 다중에틸렌성 불포화 모노머; 및 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 내지 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 의 T_g 를 가지는 예비 형성된 폴리머를 제공하는 수준의 하나 이상의 중합가능한 에틸렌성 불포화 벌크 모노머를 접촉시켜 제조된다. 본원에서 사용된 용어 "에틸렌성 불포화 벌크 모노머"라는 것은 폴리머 입자의 T_g 를 조절하기 위해 사용되는, 산 모노머 및 다중에틸렌성 불포화 모노머 이외의 모노머를 가리킨다. 적합한 중합가능한 에틸렌성 불포화 벌크 모노머의 예로서는 아크릴레이트, 예컨대 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-프로필헵틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트; 메타크릴레이트, 예컨대 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트 및 스티렌을 들 수 있다.

[0013] 예비 형성된 폴리머를 제조하기 위해 사용되는 벌크 모노머의 바람직한 조합물은 i) 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 또는 스티렌 또는 이들의 조합, 바람직하게는 메틸 메타크릴레이트 또는 스티렌; 및 ii) 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 또는 2-에틸헥실 아크릴레이트 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0014] 바람직하게는, 예비 형성된 폴리머 입자중 에틸렌성 불포화 벌크 모노머 구조 단위의 농도는 예비 형성된 폴리

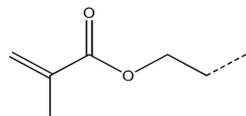
머 입자의 중량을 기준으로 50, 더욱 바람직하게는 70 중량%에서 97 중량% 까지이다. 예비 형성된 폴리머는 바람직하게는 메틸 메타크릴레이트 또는 스티렌의 구조 단위를 예비 형성된 폴리머의 중량을 기준으로 5 중량%, 더욱 바람직하게는 20 중량%에서 60 중량%, 더욱 바람직하게는 40 중량%까지의 농도로 함유하고; 바람직하게는 부틸 아크릴레이트의 구조 단위를 예비 형성된 폴리머의 중량을 기준으로 35 중량%, 더욱 바람직하게는 50 중량%에서 90 중량%, 더욱 바람직하게는 70 중량%까지의 농도로 함유한다.

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



[0017] 상기 식에서, R은 H 또는

[0018]



[0019] 이다.

[0020]

[0021] 예비 형성된 폴리머 내 PEM 구조 단위의 바람직한 농도는 예비 형성된 폴리머의 중량을 기준으로 3 내지 8 중량%이다.

[0022] 적합한 카복실산 모노머는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산 및 그의 염을 포함한다; 적합한 황산은 설포에틸 메타크릴레이트, 설포프로필 메타크릴레이트, 스티렌 설포산, 비닐 설포산, 및 2-(메트)아크릴아미도-2-메틸 프로판설포산, 및 그의 염을 포함한다. 바람직하게는, 카복실산 모노머, 더욱 바람직하게는 아크릴산 또는 메타크릴산이 예비 형성된 폴리머를 제조하기 위해 사용된다. 아크릴산 또는 메타크릴산 구조 단위의 바람직한 농도는 예비 형성된 폴리머의 중량을 기준으로 0.5 내지 5 중량%이다.

[0023] 다중에틸렌성 불포화 모노머는 바람직하게는 2개의 에틸렌성 불포화 그룹을 함유한다. 특히 바람직한 다중에틸렌성 불포화 모노머는 알릴 메타크릴레이트이다. 예비 형성된 폴리머중 알릴 메타크릴레이트 구조 단위의 바람직한 농도는 예비 형성된 폴리머의 중량을 기준으로 0.2 내지 10 중량%이다.

[0024] 예비 형성된 폴리머 입자는 바람직하게는 부피 평균 직경이 50 내지 90 nm의 범위이고, 바람직하게는 T_g 가 $-30\text{ }^\circ\text{C}$, 더욱 바람직하게는 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 더욱 바람직하게는 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 까지의 범위이다. 예비 형성된 폴리머 입자의 안정한 수성 분산물의 중량을 기준으로, 예비 형성된 폴리머 입자의 고체 함량이 30 중량%, 더욱 바람직하게는 40 중량%에서 50 중량%, 더욱 바람직하게는 45 중량%까지의 범위인 것이 또한 중요하다. 이론적인 결부없이, 이렇게 비교적 높은 고체 함량이 포스포러스산 모노머, 바람직하게는 포스포에틸 메타크릴레이트 또는 포스포에틸 메타크릴레이트 올리고머가 예비 형성된 폴리머 입자의 표면으로 도입될 가능성을 상당히 증가시킬 것으로 판단된다; 그 결과, 수성상중 및 셀에서의 포스포러스산 모노머 존재가 상당히 줄어들어 도토리 형태 입자의 코어에 유리하게 흡착 포스포러스산 그룹의 목적하는 불균형이 이뤄진다.

[0025] 예비 형성된 폴리머 분산물의 상대적으로 높은 고체 함량은 반응기 내 물의 부피를 덜 수 있어서 공정 유연성 및 궁극적으로는 최종 생성물 내 고체 함량을 높일 수 있게 함으로써 제2 단계 중합 반응을 촉진하는 이점이 있다.

[0026] 예비 형성된 폴리머 입자의 안정한 수성 분산물은 모노머 에멀전의 중합으로 인해 폴리머 입자로부터 돌출된 예비 형성된 입자의 안정한 수성 분산물을 형성하기 위해 에멀전 중합 조건 하에서 상술된 바와 같은 모노머 에멀전과 접촉된다. 이론적인 결부없이, 도토리 형태는 셀과 코어의 상대적인 비화합에 기인하는 것으로 판단되는데, 이는 아마도 일부, 전하의 상대적 부조화 - 코어는 셀 보다 더 높은 전하를 가지며 따라서 보다 친수성이다 - 및 코어가 가교화되고 셀이 상대적으로 가교화되지 않는 조건의 결과인 것으로 된다.

- [0027] 모노머 에멀전은 바람직하게는 메틸 메타크릴레이트 또는 스티렌 또는 이들의 조합; 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 또는 에틸헥실 아크릴레이트, 또는 이들의 조합; 및 아크릴산 또는 소듐 스티렌 설포네이트 또는 그의 염 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [0028] 모노머 에멀전 내 모노머 대 예비 형성된 폴리머의 바람직한 중량 퍼센트는 8:1 내지 12:1이다. 모노머 에멀전 내 모노머는 예비 형성된 폴리머중에 10 중량% 미만의 포스포러스산 모노머를 함유하며, 이는 모노머 에멀전 내 모노머 대 예비 형성된 폴리머의 중량 대 중량비가 10:1이라는 가정하에, 모노머 에멀전의 중량을 기준으로 1 중량% 미만의 포스포러스산 모노머에 상응한다. 예를 들어 예비 형성된 폴리머가 예비 형성된 폴리머의 중량을 기준으로 5 중량%의 포스포러스산 모노머를 함유하는 경우, 모노머 에멀전 내 포스포러스산 모노머의 중량 퍼센트는 모노머 에멀전의 중량을 기준으로 0.5 중량% 미만으로 제한된다.
- [0029] 바람직하게는, 예비 형성된 폴리머중에 1 중량% 미만, (모노머 에멀전의 중량을 기준으로 0.1 중량% 미만), 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 미만(모노머 에멀전의 중량을 기준으로 0.01 중량%)의 포스포러스산 모노머가 모노머 에멀전에서 관찰되며; 가장 바람직하게는, 포스포러스산 모노머는 모노머 에멀전에서 관찰되지 않는다.
- [0030] 모노머 에멀전 내 에틸렌성 불포화 벌크 모노머의 농도는 바람직하게는 모노머 에멀전 내 모노머의 중량을 기준으로 80 내지 99 중량%이다. 모노머 에멀전 내 바람직한 모노머 조합은 메틸 메타크릴레이트 또는 스티렌 또는 이들의 조합, 및 부틸 아크릴레이트를 포함하며, 이때 메틸 메타크릴레이트 또는 스티렌 또는 이들의 조합은 모노머 에멀전 내 모노머의 중량을 기준으로 바람직하게는 25 중량%, 더욱 바람직하게는 32 중량%에서 75 중량%, 더욱 바람직하게는 45 중량% 까지 범위의 농도로 존재하고; 부틸 아크릴레이트는 모노머 에멀전 내 모노머의 중량을 기준으로 바람직하게는 40 중량%, 더욱 바람직하게는 45 중량%에서 바람직하게는 70 중량%, 더욱 바람직하게는 65 중량% 까지 범위의 농도로 존재한다; 모노머 에멀전 내 모노머의 또다른 바람직한 조합은 30 중량%, 더욱 바람직하게는 35 중량%에서 65 중량%, 더욱 바람직하게는 60 중량% 까지 범위 농도의 메틸 메타크릴레이트 또는 스티렌 또는 이들의 조합, 및 에틸헥실 아크릴레이트; 1 내지 4 중량% 범위 총 농도의 아크릴산 또는 메타크릴산 또는 소듐 스티렌 설포네이트 또는 이들의 조합으로, 이는 모두 모노머 에멀전 내 모노머의 중량을 기준으로 하며; 포스포러스산 모노머는 존재하지 않는다.
- [0031] 예비 형성된 폴리머를 형성하기 위해 사용되는 에멀전 중합 반응 및 2-단계 폴리머는 유리하게는 적합한 계면활성제, 바람직하게는 하나 이상의 음이온성 계면활성제, 예컨대 알칼리 금속 알킬 에테르 설페이트 또는 벤젠 설포네이트를 포함한다; 이러한 계면활성제의 예로는 소듐 라우레스-4-설페이트(Disponil FES 32 계면활성제로서 상업적으로 입수가능), 소듐 라우레스-12-설페이트(Disponil FES 993 계면활성제로서 상업적으로 입수가능) 또는 소듐 도데실벤젠 설포네이트를 들 수 있다.
- [0032] 2-단계 폴리머는 임의로 우레이도 메타크릴레이트, 아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트, 비닐 톨루엔, 디아세톤 아크릴아미드, 비닐트리에톡시실란 및 비닐트리에톡시실란과 같은 다른 모노머의 구조 단위를 포함할 수 있다. 2-단계 폴리머는 또한 티올과 같은 연쇄전달제 시약을 포함할 수도 있다.
- [0033] 2-단계 폴리머 분산물은 유리하게는 복합물을 형성하기 위해 안료, 바람직하게는 TiO_2 와 배합될 수 있다. 놀랍게도, 본 발명의 방법을 이용하여 제조된 도토리 형태의 폴리머 분산물은 각종 안료, 특히 상업적으로 입수할 수 있는 Kronos 4311 TiO_2 슬러리와 같은 TiO_2 안료와의 화합성에서 현저히 개선된 효과를 나타내는 것을 발견되었다. 폴리머 분산물 및 안료의 조합물은, 예컨대 용매, 충전제, 리올로지 개질제(rheology modifier), 하나 이상의 보이드를 가지는 안료를 비롯한 중공구 안료, 분산제, 예컨대 아미노알콜 및 폴리카복실레이트, 계면활성제, 소포제, 보존제, 예컨대 살생물제, 방미제, 살진균제, 살조제 및 이들의 조합물, 유동제, 레벨링제(leveling agent), 및 중화제, 예컨대 하이드록사이드, 아민, 암모니아 및 카보네이트와 같은 각종 성분들을 포함할 수 있는 페인트 제제의 제조에 유용하다.
- [0034] 실시예
- [0035] 하기 실시예는 본 발명을 설명할 목적으로만 제공되는 것이고, 본 발명의 범위를 제한하도록 의도되지 않는다.
- [0036] 비교 실시예 1 - 열 시딩(thermal seeded) 중합에 의한 스티렌-아크릴 도토리 형태의 제조
- [0037] A. 단계 I
- [0038] 탈이온수 (DI수, 55 g), Disponil FES 32 음이온성 계면활성제 (16 g, 30% 활성), 부틸 아크릴레이트 (92.8

g), 메틸 메타크릴레이트 (48.8 g), 알릴 메타크릴레이트 (2.4 g), 포스포에틸 메타크릴레이트 (12.8 g, 60% 활성), 및 메타크릴산 (3.2 g)을 혼합하여 제1 모노머 에멀전을 제조하였다.

[0039] 패들 교반기, 온도계, N₂ 주입구, 및 환류 응축기가 장치된 5 리터 4구 둥근바닥 플라스크에 DI수 (915 g) 및 Disponil FES 32 음이온성 계면활성제 (10.8 g, 30% 활성)를 첨가하였다. 플라스크의 내용물을 N₂ 분위기하에 85 °C로 가열하고, 교반을 시작하였다. 제1 모노머 에멀전의 일부 (104 g)를 첨가하고, 이어 재빨리 과황산나트륨 수용액 (30 g DI수중 2.4 g) 및 탈이온수 세정액 (5 g)을 첨가하였다. 10 분동안 교반한 후, 나머지 제1 모노머 에멀전을 8 내지 10 분에 걸쳐 선형적으로 첨가한 뒤 DI수 (25 g) 세정하였다. 제1 모노머 에멀전의 공급을 마친 후, 단계 II를 계속하기 전에 플라스크의 내용물을 85 °C에서 10 분동안 유지하였다.

[0040] B. 단계 II

[0041] DI수 (365 g), 소듐 도데실벤젠 설포네이트 (66 g, 23% 활성), 부틸 아크릴레이트 (856.88 g), 스티렌 (545.7 g), 아크릴산 (28.8 g), 소듐 4-비닐벤젠설포네이트 (4.8 g, 90% 활성), 및 비닐트리메톡시실란 (4.3 g)을 혼합하여 제2 모노머 에멀전을 제조하였다. 제2 모노머 에멀전과 DI수 (57 g) 중 과황산나트륨 (2.4 g) 및 수산화나트륨 (4 g, 50% 활성)을 함유하는 산화제 수용액을 플라스크에 120 분에 걸쳐 선형적으로 별도로 첨가하였다. 제2 모노머 에멀전을 첨가하는 동안 플라스크 내용물을 85 °C로 유지하였다. 모든 첨가가 끝나면, 제2 모노머 에멀전을 함유하는 베슬을 탈이온수 (25 g)로 세정하고, 플라스크에 첨가하였다.

[0042] 플라스크 내용물을 80 °C로 냉각하고, 제1 촉매 / 활성화제 쌍을 플라스크에 첨가하여 잔류 모노머를 감소시켰다. 제2 촉매 / 활성화제 쌍을 65 °C에서 플라스크에 첨가하였다. 이어, 희석 수산화나트륨 용액을 사용하여 폴리머를 pH 8로 중화하였다. 측정된 입자 크기는 90 - 110 nm이고, 측정된 고형분은 45 - 46%이었다.

[0043] 비교 실시예 2 - 열 샷(thermal shot) 중합에 의한 스티렌-아크릴 도토리 형태의 제조

[0044] A. 단계 I

[0045] 탈이온수 (DI수, 55 g), 부틸 아크릴레이트 (92.8 g), 메틸 메타크릴레이트 (48.8 g), 알릴 메타크릴레이트 (2.4 g), 포스포에틸 메타크릴레이트 (12.8 g, 60% 활성) 및 메타크릴산 (3.2 g)을 혼합하여 제1 모노머 에멀전을 제조하였다.

[0046] 패들 교반기, 온도계, N₂ 주입구, 및 환류 응축기가 장치된 5 리터 4구 둥근바닥 플라스크에 DI수 (915 g) 및 Disponil FES 32 음이온성 계면활성제 (26.8 g, 30% 활성)를 첨가하였다. 플라스크 내용물을 N₂ 분위기 하에 가열하고, 교반을 시작하였다. 반응기가 77 °C에 도달하면, 제1 모노머 혼합물 (215 g)을 첨가하고, 이어 재빨리 과황산나트륨 수용액 (20 g DI수중 6.4 g)을 첨가하고, DI수 (5 g)로 추가 세정하였다. 플라스크 내용물이 발열 되도록 한후, 단계 II를 계속하기 전에 15 분동안 유지하였는데, 상기 단계는 실질적으로 비교 실시예 1의 B에 기술된 바와 같이 수행되었다.

[0047] 비교 실시예 3 - 산화환원 샷(redox shot) 중합에 의한 스티렌-아크릴 도토리 형태의 제조

[0048] DI수 (55 g), 부틸 아크릴레이트 (92.8 g), 메틸 메타크릴레이트 (48.8 g), 알릴 메타크릴레이트 (2.4 g), 포스포에틸 메타크릴레이트 (60% 활성, 12.8 g), 및 메타크릴산 (3.2 g)을 혼합하여 제1 모노머 혼합물을 제조하였다.

[0049] 패들 교반기, 온도계, N₂ 주입구, 및 환류 응축기가 장치된 5 리터 4구 둥근바닥 플라스크에 DI수 (915 g) 및 Disponil FES 32 음이온성 계면활성제 (26.8 g, 30% 활성)를 첨가하였다. 플라스크 내용물을 N₂ 분위기 하에서 77 °C로 가열하고, 교반을 시작하였다. 반응기가 77 °C에 도달하면, 산화환원 촉진제 용액을 케틀에 첨가하였다. 이어, 전체 제1 모노머 혼합물 (215 g)을 첨가하고, 재빨리 DI수 (20 g)에 용해시킨 과황산나트륨 수용액 (2.2 g), DI수 (20 g)에 용해시킨 2.4 g 중황산나트륨 용액 (2.4 g) 및 DI수 세정액 (5 g)을 각각 첨가하였다. 플라스크 내용물을 15 분동안 유지하였다.

[0050] DI수 (365 g), 도데실벤젠 설포네이트 (23% 활성, 66 g), 부틸 아크릴레이트 (856.88 g), 스티렌 (545.7 g), 아크릴산 (28.8 g), 소듐 4-비닐벤젠설포네이트 (90% 활성, 4.8 g), 및 비닐트리메톡시실란 (4.3 g)을 혼합하여 제2 모노머 에멀전을 제조하였다.

[0051] 제2 모노머 에멀전, DI수 (60 g)에 용해시킨 과황산나트륨 (2.1 g)을 함유하는 산화제 용액 및 DI수 (57 g)에 용해시킨 중황산나트륨 (2.3 g) 및 NaOH (50% 활성, 4 g)를 함유하는 환원제 용액을 플라스크에 120 분에 걸쳐

선형적으로 별도 첨가하였다. 제2 모노머 에멀전의 첨가동안 플라스크 내용물을 85 °C의 온도에서 유지하였다. 모든 첨가가 끝나면, 제2 모노머 에멀전을 함유하는 컨테이너를 DI수 (25 g)로 세정하고, 플라스크에 첨가하였다.

- [0052] 플라스크 내용물을 80 °C로 냉각하고, 제1 촉매 / 활성화제 쌍을 플라스크에 첨가하여 잔류 모노머를 감소시켰다. 제2 촉매 / 활성화제 쌍을 65 °C에서 플라스크에 첨가하였다. 이어, 희석 NaOH 용액으로 폴리머를 pH 8로 중화하였다. 측정된 입자 크기는 90 - 120 nm이고, 측정된 고형분은 전형적으로 45 - 47%이었다.
- [0053] 실시예 1 - 예비 형성 처리(pre-form process)에 의한 스티렌-아크릴 도토리 형태의 제조
- [0054] A. 예비 형성품 합성
- [0055] (DI수) 200 g, Disponil FES 993 (64 g, 30% 활성화), 부틸 아크릴레이트 (371.2 g), 메틸 메타크릴레이트 (195.2 g), 알릴 메타크릴레이트 (9.6 g), 포스포에틸 메타크릴레이트 (51.2 g, 60% 활성화), 및 메타크릴산 (12.8 g)을 혼합하여 제1 모노머 에멀전을 제조하였다.
- [0056] 패들 교반기, 온도계, N₂ 주입구, 및 환류 응축기가 장치된 5 리터 4구 둥근바닥 플라스크에 DI수 (600 g) 및 Disponil FES 993 음이온성 계면활성제 (21.3 g, 30% 활성화)를 첨가하였다. 플라스크의 내용물을 N₂ 분위기하에 85 °C로 가열하고, 교반을 시작하였다. 제1 모노머 에멀전의 일부 (70 g)를 첨가하고, 이어 재빨리 과황산나트륨 수용액 (30 g DI수중 2.56 g)을 첨가하고, 탈이온수 (5 g)로 추가 세정하였다. 10 분동안 교반한 후, 나머지 제1 모노머 에멀전, 이어 DI 세정액 (25 g), 및 과황산나트륨 개시제 수용액 (50 g의 DI수에 용해시킨 0.64 g)을 40 분간 선형적으로 별도 첨가하였다. 모노머 에멀전 공급물의 첨가를 마친 후, 플라스크의 내용물을 85 °C에서 10 분동안 유지하였다. 10 분후, 공동-공급을 마치고, 플라스크의 내용물을 85 °C에서 10 분 더 유지하였다. 플라스크의 내용물을 실온으로 냉각하였다. 동적 광산란으로 측정된 입자 크기는 60 - 75 nm이고, 고형분은 40 - 41%이었다.
- [0057] B. 예비 형성품 처리 중합
- [0058] 패들 교반기, 온도계, N₂ 주입구, 및 환류 응축기가 장치된 5 리터 4구 둥근바닥 플라스크에 DI수 (800 g)를 첨가하였다. 플라스크의 내용물을 N₂ 분위기하에 85 °C로 가열하고, 교반을 시작하였다. 과황산암모늄 수용액 (20 g DI수중 4.8 g)에 이어 DI수 세정액 (5 g)을 케틀에 첨가하였다. 전체 최종 폴리머의 10%에 해당하는 예비 형성품의 양 (~400 g)을 케틀에 첨가하였다. 케틀 온도가 >80 °C로 돌아오면, 단계 II 공급을 개시하였다.
- [0059] DI수 (365 g), 소듐 도데실벤젠 설포네이트 (66 g, 23% 활성화), 부틸 아크릴레이트 (856.88 g), 스티렌 (545.7 g), 아크릴산 (28.8 g), 소듐 4-비닐벤젠설포네이트 (4.8 g, 90% 활성화), 및 비닐트리메톡시실란 (4.3 g)을 혼합하여 제2 모노머 에멀전을 제조하였다. 제2 모노머 에멀전과 DI수 (57 g)에 용해시킨 과황산나트륨 (2.4 g) 및 수산화나트륨 (4 g, 50% 활성화)을 함유하는 산화제 용액을 플라스크에 120 분에 걸쳐 선형적으로 별도 첨가하였다. 제2 모노머 에멀전을 첨가하는 동안 플라스크 내용물을 85 °C로 유지하였다. 모든 첨가가 끝나면, 제2 모노머 에멀전을 함유하는 베슬을 DI수 (25 g)로 세정한 후, 플라스크에 첨가하였다.
- [0060] 플라스크 내용물을 80 °C로 냉각하고, 제1 촉매 / 활성화제 쌍을 플라스크에 첨가하여 잔류 모노머를 감소시켰다. 제2 촉매 / 활성화제 쌍을 65 °C에서 플라스크에 첨가하였다. 이어, 희석 수산화나트륨 용액을 사용하여 폴리머를 pH 8로 중화하였다. 동적 광산란으로 측정된 입자 크기는 120 - 140 nm이고, 고형분은 45 - 46%이었다.
- [0061] 상이한 공정으로 제조된 폴리머 분산물과의 전반적인 TiO₂ 화합성을 평가하기 위해, Kronos 4311 TiO₂ 슬러리를 DI수로 희석하고, 실시예 1 및 비교 실시예 1-3 결합제 및 암모니아를 혼합물에 계속 교반하면서 첨가한 뒤, 10 분 교반하여 혼합물을 형성하였다. 전형적으로, 증량제 및 기타 페인트 성분을 상기 혼합물에 첨가하여 페인트-제조 공정을 마쳤다. 따라서, 결합제-TiO₂ 슬러리의 양호한 화합성은 양질의 페인트를 만드는데 중요하다.
- [0062] 상기 혼합물에 대해서, 고체의 부피 (VS)를 40%로 유지하고, 안료 부피 농도 (PVC)를 31%로 유지하였다. 혼합물을 제조하기 위해 사용되는 계산량과 첨가 순서의 예를 표 1에 나타내었다. 1 시간후 1.5-mil 버드 블레이드 (Bird blade)를 사용해 검은 릴리즈 차트 (레네타 형태 (Leneta Form) RC-BC) 상에 혼합물 막을 형성하였다. 결합제와 TiO₂의 화합성(그릿 형성도로 측정)을 표 2에 나타내었다. 건조 막을 그릿에 대해 육안 평가하고, GOOD (그릿이 없거나, 무시할만함), BAD (높은 그릿 밀도), 및 V. BAD (매우 높은 그릿 밀도)로서 등급을 매겼다.

표 1

[0063] TiO₂ 화합성 시험을 위해 사용된 제제의 예

INGREDIENTS	중량(%)
Kronos 4311	46
물	6
실험 결합제	47
암모니아 (28%)	0.3
총	100

표 2

[0064] 결합제의 TiO₂ 화합성 요약

	실시에 1 (예비 형성)	비교 실시에 1 (산화환원 샷)	비교 실시에 2 (열 샷)	비교 실시에 3 (열 시딩)
TiO ₂ 화합성	GOOD	V. BAD	BAD	V. BAD
PEM 도입 %				
결합제 제1 단계	90	63	80	81
결합제 제2 단계	8	29	16	9
세럼상	1	8	4	10

[0065] 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 실시에 1의 공정으로 제조된 결합제만이 그릿이 없는 막으로 되는 샘플이며, 따라서, 허용가능한 성질을 가지는 페인트 제조에 사용될 수 있는 유일한 샘플이다. 이에 반해, 비교 실시에의 공정으로 제조된 결합제-TiO₂ 혼합물을 사용하여 제조된 페인트는 그릿 및 페인트 막에서 은폐성 및 광택 상실뿐 아니라 캔내 침강을 비롯하여 전체적으로 열등한 페인트 성질을 가진다.

[0066] 이론적으로 결부되지 않더라도, 상당량의 포스포에틸 메타크릴레이트 (PEM)가 폴리머 입자의 제2 상으로 도입되면 과도한 그릿 형성이 일어나, 더욱 균일하게 흡착되는 입자가 다중 TiO₂ 입자와 결부될 가능성이 높아질 것으로 판단된다. 유사하게, 수성상중 과도한 양의 올리고머 PEM은 TiO₂ 입자가 서로 들러붙게 할 확률을 높일 것으로 여겨진다.

[0067] 이러한 생각은 결합제의 ³¹P NMR 분광 분석으로 증명된다. 스펙트럼은 한편으로는, 실시에 1에 의해 제조된 결합제에 대해서 제2 상에 PEM이 무시할 정도로 도입되었을 뿐만 아니라 세럼상에 올리고머 PEM도 무시할 정도인데 반해, 다른 한편으로는 제2 상에 도입된 PEM이 고수준이거나, 또는 수성상중에 올리고머 PEM이 더 높은 농도로 존재하거나, 또는 둘 모두임을 나타낸다. 실시에 1에 의해 제조된 결합제에 대해서 나타난 낮은 수준의 그릿 및 비교 실시에에 의해 제조된 결합제에 대한 높은 밀도의 그릿은 이러한 데이터와 일치한다.