(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월10일
(11) 등록번호 10-2075677
(24) 등록일자 2020년02월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 4/06 (2006.01) *C08F 2/30* (2006.01)
C08F 20/06 (2006.01) *C09D 133/04* (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 4/06 (2013.01)
C08F 2/30 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0033448
(22) 출원일자 2018년03월22일
심사청구일자 2018년03월22일
(65) 공개번호 10-2019-0111391
(43) 공개일자 2019년10월02일
(56) 선행기술조사문헌
JP2727032 B2*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자
주식회사 케이씨씨
서울특별시 서초구 사평대로 344 (서초동)
(72) 발명자
김성준
강원도 원주시 무실로 415, 세영리체2차아파트 203-1404
조수영
전라북도 전주시 완산구 우전로 180, LH 세븐팰리스 702-501
홍승민
경기도 화성시 동탄반석로 232, 예당마을신일유토빌아파트 132-2402
(74) 대리인
특허법인태평양

심사관 : 박종철

(54) 발명의 명칭 **프리에멀전 조성물 및 이를 이용하여 제조된 수용성 아크릴계 에멀전 수지**

(57) 요 약

본 발명은 프리에멀전 조성물 및 이를 이용하여 제조되는 수용성 아크릴계 에멀전 수지에 관한 것으로, 아크릴계 모노머 및 비이온성 계면활성제를 포함하는 프리에멀전 조성물 및 이를 이용하여 제조되는 수용성 아크릴계 에멀전 수지를 제공한다.

(52) CPC특허분류
C08F 20/06 (2013.01)
C09D 133/04 (2013.01)
C09D 5/02 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
JP08012926 A*
WO2005047416 A1
KR1020140063735 A
EP2065447 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

아크릴계 모노머, 비이온성 계면활성제 및 중합개시제를 포함하고,

상기 비이온성 계면활성제는 HLB가 3 내지 7.8인 제1 비이온성 계면활성제와 HLB가 16 내지 20인 제2 비이온성 계면활성제를 포함하는 도료용 프리에멀전 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 비이온성 계면활성제는 아크릴계 모노머 100 중량부를 기준으로, 1 내지 15 중량부의 함량으로 포함되는 도료용 프리에멀전 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 제1 비이온성 계면활성제와 상기 제2 비이온성 계면활성제는 상기 프리에멀전 조성물에 포함되는 비이온성 계면활성제의 고형분 함량을 기준으로 6:4 내지 2:8의 중량비로 포함되는 도료용 프리에멀전 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 아크릴계 모노머는 (메타)아크릴산, (메타)아크릴산 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 도료용 프리에멀전 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 아크릴계 모노머는 상기 프리에멀전 조성물 총 중량을 기준으로, 30 내지 60 중량%의 함량으로 포함되는 도료용 프리에멀전 조성물.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 따른 프리에멀전 조성물을 이용하여 제조되는 도료용 수용성 아크릴계 에멀전 수지.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 수용성 아크릴계 에멀전 수지는 유리전이온도가 -30 내지 0℃인 도료용 수용성 아크릴계 에멀전 수지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 프리에멀전 조성물 및 이를 이용하여 제조된 수용성 아크릴계 에멀전 수지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 도장이라 함은 심미적인 기능뿐만 아니라 소지를 보호하고자 하는 목적을 갖는다. 특히, 금속구조물이나 부품, 운송수단 등의 부식을 방지하고자 많은 연구가 이루어지고 있으며 이러한 연구의 결과 많은 종류의 유성 도료들이 개발되어 성공적으로 사용되고 있다.

[0003] 최근, 전 세계적으로 환경 보호 및 에너지에 대한 관심이 높아지면서 화석원료로부터 파생되는 유기용제(혹은 휘발성 유기 화합물)의 사용을 제한하고자 하는 움직임이 많아지고 있으며, 우리나라를 포함한 여러 국가에서 강도 높은 규제들이 준비되거나 시행되고 있다.

[0004] 이러한 요구에 따라 수용성 도료에 대한 관심이 높아지게 되고, 이로 인해 친환경적이면서 작업성이 우수한 수용성 수지 조성물에 대한 관심이 높아지고 있다. 특히, 수용성 아크릴계 수지 에멀전이 포함된 도료 조성물은 상온 건조시 비교적 내구성이 양호한 도막을 형성하여 많이 이용되고 있다. 이와 같은 종래 수용성 아크릴계 수지 에멀전은 수지 합성시 음이온성 계면활성제를 유화제로서 사용하여 유화중합하여 제조되는 것이 알려져 있으며, 공업적으로도 다양한 분야에서 넓게 이용되고 있다.

[0005] 그러나, 음이온성 계면활성제 적용시 수지합성 과정에서 기포가 발생 되며, 상기 수지를 적용한 도료를 소재에 도장하게 될 경우 도막의 내수성이 감소하는 문제가 발생하고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 도료에 소포제를 첨가하는 연구들이 진행되고 있다. 하지만 소포제를 적용하여도 음이온성 계면활성제로 인해 기포의 발생을 줄이는 것은 어려웠고, 이로 인해 도막의 내수성 역시 감소하는 문제를 충분히 해결하지 못하였다.

[0006] 이에 따라, 비이온성 계면활성제만을 이용하여 소포성이 우수하고, 도막의 내수성이 우수한 수용성 아크릴계 수지 에멀전 제조용 조성물의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 합성안정성 및 소포성이 우수한 프리에멀전 조성물 및 이를 이용하여 제조된 수용성 아크릴계 에멀전 수지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 아크릴계 모노머, 비이온성 계면활성제 및 중합개시제를 포함하고, 상기 비이온성 계면활성제는 HLB(hydrophile-lipophile balance)가 3 내지 8인 제1 비이온성 계면활성제와 HLB(hydrophile-lipophile balance)가 16 내지 20인 제2 비이온성 계면활성제를 포함하는 프리에멀전 조성물을 제공한다.

[0009] 상기 비이온성 계면활성제는 아크릴계 모노머 100 중량부를 기준으로, 1 내지 15 중량부의 함량으로 포함되는 것일 수 있다.

[0010] 상기 제1 비이온성 계면활성제와 상기 제2 비이온성 계면활성제는 상기 프리에멀전 조성물에 포함되는 비이온성 계면활성제의 고형분 함량을 기준으로 6:4 내지 2:8의 중량비로 포함되는 것일 수 있다.

[0011] 상기 아크릴계 모노머는 (메타)아크릴산, (메타)아크릴산 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0012] 상기 아크릴계 모노머는 상기 프리에멀전 조성물 총 중량을 기준으로, 30 내지 60 중량%의 함량으로 포함되는 것일 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 프리에멀전 조성물을 이용하여 제조되는 수용성 아크릴계 에멀전 수지를 제공한다.

[0014] 상기 수용성 아크릴계 에멀전 수지는 유리전이온도가 -30 내지 0℃인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 프리에멀전 조성물을 포함하여 제조되는 수용성 아크릴계 에멀전 수지는 -30 내지 0℃의 유리전이온도를 가지므로, 합성안정성, 소포성 등의 물성이 향상되며, 이러한 수용성 아크릴계 에멀전 수지가 포함된 도료 조성물을 이용하여 형성되는 도막의 내수성이 향상될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0018] 본 발명은 프리에멀전 조성물을 제공한다.

[0019] 본 발명의 프리에멀전 조성물은 아크릴계 모노머, 비이온성 계면활성제 및 중합개시제를 포함한다.

[0020] <아크릴계 모노머>

[0021] 상기 아크릴계 모노머는 도막의 내구성 및 부착력을 향상시키기 위한 성분으로서, (메타)아크릴산, (메타)아크릴산 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0022] 상기 (메타)아크릴산 유도체는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 펜틸메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 헵틸아크릴레이트, 이소옥틸아크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 이소데실아크릴레이트, 데실메타크릴레이트, 도데실메타크릴레이트, 이소보닐메타크릴레이트 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 (메타)아크릴산 유도체는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 등일 수 있다.

[0023] 상기 아크릴계 모노머는 상기 프리에멀전 조성물 총 중량을 기준으로, 30 내지 60 중량%, 예를 들어 40 내지 50 중량%의 함량으로 포함되는 것일 수 있다. 상기 아크릴계 모노머의 함량이 30 중량% 미만이면 도막의 부착력 및 내구성이 떨어질 수 있고, 상기 아크릴계 모노머의 함량이 60 중량%를 초과하면 도막이 너무 유연해 지거나 박리될 수 있다.

[0024] 상기 아크릴계 모노머는 비이온성 계면활성제 및 중합개시제의 존재 하에서 중합되어 아크릴계 공중합체를 형성한다.

[0025] <비이온성 계면활성제>

[0026] 상기 비이온성 계면활성제는 상기 아크릴계 모노머들이 안정화된 균일상으로 중합될 수 있도록 하는 성분이다. 상기 비이온성 계면활성제는 폴리 에틸렌 옥사이드 알킬에테르계, 폴리에틸렌 옥사이드 알킬 페닐 에테르계, 소르비탄 지방산 에스테르계, 폴리옥시 에틸렌 지방산 아미드계, N,N-비스-2-하이드록시 알킬 아민계, 글리세린 지방산 모노 에스테르계, 메틸 에스테르 에톡실레이트계, 펜타티올 지방산 에스테르계 등일 수 있다.

[0027] 상기 비이온성 계면활성제는 아크릴계 모노머 100 중량부를 기준으로, 1 내지 15 중량부, 예를 들어 5 내지 10 중량부의 함량으로 포함되는 것일 수 있다. 상기 비이온성 계면활성제의 함량이 1 중량부 미만이면 유화력이 부족하여 에멀전 합성이 불가하며, 상기 비이온성 계면활성제의 함량이 15 중량부를 초과하면 에멀전 수지의 입자가 작아져 수지의 점도가 높거나 수지내 입자상(phase)이 유지가 되지 않아 겔화가 될 수 있다.

[0028] 상기 비이온성 계면활성제는 상기 수용성 아크릴계 수지 프리에멀전 제조용 조성물의 합성안정성 및 소포성을 향상시키기 위한 측면에서, HLB(hydrophile-lipophile balance)가 상이한 2종 이상의 비이온성 계면활성제를 포함할 수 있다. 예를 들어, HLB(hydrophile-lipophile balance)가 상이한 2종 이상의 비이온성 계면활성제는 HLB(hydrophile-lipophile balance)가 3 내지 8인 제1 비이온성 계면활성제와 HLB(hydrophile-lipophile balance)가 16 내지 20인 제2 비이온성 계면활성제일 수 있다.

[0029] 상기 제1 비이온성 계면활성제 및 제2 비이온성 계면활성제는 친수기 부분과 소수기 부분의 비율에 따라 HLB(hydrophile-lipophile balance)가 정해지며, 비이온성 계면활성제로서의 예를 들면 지방족 알코올알킬렌옥사이드 부가물, 알킬 페놀 알킬렌옥사이드 부가물, 지방산 알킬렌옥사이드 부가물, 다가 알코올 지방산 에스테르알킬렌옥사이드 부가물, 고급 알킬 아민 알킬렌옥사이드 부가물, 지방산 아미드 알킬렌옥사이드 부가물, 유지의 알킬렌옥사이드 부가물, 폴리프로필렌 글리콜 에틸렌옥사이드 부가물, 글리세롤의 지방산 에스테르, 펜타에리트리톨의 지방산 에스테르, 다가 알코올의 알킬 에스테르 등 일 수 있다.

[0030] 상기 제1 비이온성 계면활성제와 상기 제2 비이온성 계면활성제는 상기 프리에멀전 조성물에 포함되는 비이온성 계면활성제의 고형분 함량을 기준으로 6:4 내지 2:8의 중량비로 포함될 수 있다. 상기 제1 비이온성 계면활성제가 상기 수치를 초과하면 소포성이 저하되며, 상기 제1 비이온성 계면활성제가 상기 수치 미만이면 합성안정성이 떨어질 수 있다.

[0031] <중합개시제>

[0032] 상기 중합개시제는 유화중합을 개시시키기 위한 것으로서, 열에 의해 분해되고 라디칼을 발생시키는 물질이면 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, 과황산암모늄(ammonium persulfate), 과황산칼륨(potassiumpersulfate), 차아황산나트륨(sodium hydrosulfite), 과황산나트륨(sodium persulfate), 황산수소나트륨(sodium hydrogen sulfate), 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0033] 상기 중합개시제는 아크릴계 모노머 100 중량부를 기준으로, 0.01 내지 1 중량부, 예를 들어 0.05 내지 0.5 중량부의 함량으로 포함되는 것일 수 있다. 상기 중합개시제의 함량이 0.01 중량부 미만이면 중합 반응이 제대로 일어나지 않을 수 있고, 상기 중합개시제의 함량이 1 중량부를 초과하면 미반응된 개시제 및 저 중합도로 인한 문제가 발생할 수 있다.

[0034]

[0035] 상기와 같은 성분으로 구성되는 본 발명의 프리에멀전 조성물에 의해 수용성 아크릴계 수지 프리에멀전을 제조할 수 있으며, 이렇게 제조된 상기 수용성 아크릴계 수지 프리에멀전을 이용하여 수용성 아크릴계 에멀전 수지를 제조할 수 있다.

[0036] 먼저, 아크릴계 모노머, 제1 용제, 제1 유화제 및 개시제를 포함하는 프리에멀전을 제조한다.

[0037] 다음, 제2 용제 및 제2 유화제를 포함하는 분산 용액을 제조하고, 상기 프리에멀전 중 일부, 예를 들어 1 내지 30 중량%, 또 다른 예로 1 내지 10 중량%를 상기 분산 용액에 첨가하여 예비 유화중합을 수행하여 시드 에멀전 수지를 제조할 수 있다. 이후, 상기 시드 에멀전 수지에 나머지 프리에멀전을 첨가하고, 유화중합하여 수용성 아크릴계 에멀전 수지를 제조할 수 있다. 상기 프리에멀전 및 상기 수용성 아크릴계 에멀전 수지는 소포제, 발수제, 습윤제, 증점제, 부식방지제, 레벨링제, 방부제, pH조절제 등의 첨가제를 더 포함하여 제조될 수 있다.

[0038] 상기 제1 용제 및 제2 용제는 탈이온수일 수 있으며, 상기 제1 용제 및 제2 용제는 각각 아크릴계 모노머 100 중량부를 기준으로, 15 내지 60 중량부, 예를 들어 15 내지 50 중량부의 함량으로 포함되는 것일 수 있다.

[0039] 상기 아크릴계 모노머의 구체적인 사항은 상술한 <아크릴계 모너머>와 같다.

[0040] 상기 제1 유화제 및 제2 유화제는 비이온성 계면활성제일 수 있으며, 상기 제1 유화제 및 제2 유화제는 수용성 아크릴계 수지 프리에멀전의 합성 안정성 및 소포성을 향상시키기 위해 HLB가 상이한 2종 이상의 비이온성 계면활성제를 포함할 수 있다. 상기 비이온성 계면활성제의 구체적인 사항은 상술한 <비이온성 계면활성제>와 같다.

[0041] 상기 유화중합에서의 중합온도는 특별히 한정되지 않으나, 50 내지 100 ℃, 예를 들어 70 내지 85 ℃일 수 있다.

[0042] 상기 유화중합으로 제조된 수용성 아크릴계 에멀전 수지의 고형분은 60 중량% 이하일 수 있다. 상기 고형분이 60 중량%를 초과하면 수용성 아크릴계 수지 프리에멀전의 점도가 지나치게 높아 반응 중 안정성이 떨어지며, 분산안정성이 나빠져 시간이 지나면 응집이 발생할 수 있다.

[0043] 제조된 수용성 아크릴계 에멀전 수지의 pH는 5 내지 10, 예를 들어 7 내지 9의 범위일 수 있다. 상기 수용성 아크릴계 에멀전 수지의 pH는 에멀전에 암모니아수, 수용성 아민류, 수산화 알칼리 수용액 등을 첨가함으로써 조절될 수 있다.

[0044] 상기와 같이 제조되는 수용성 아크릴계 에멀전 수지는 유리전이온도가 -30 내지 0℃를 가지므로, 합성안정성, 소포성 등의 물성이 향상된다. 그리고 이러한 수용성 아크릴계 에멀전 수지를 도료 조성물의 일 성분으로 이용되는 경우 상기 도료 조성물을 이용하여 형성되는 도막의 내수성이 향상된다. 상기 수용성 아크릴계 에멀전 수지의 유리전이온도가 -30℃ 미만이면 상기 수용성 아크릴계 에멀전 수지를 포함하는 도료 조성물을 이용하여 형성되는 도막이 형성되지 않을 수 있고, 0℃ 초과이면 상기 수용성 아크릴계 에멀전 수지를 포함하는 도료 조성물을 이용하여 형성되는 도막의 내수성 및 내충격성이 불량해질 수 있다.

[0046] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다.

[0047] 단, 하기 실시예는 본 발명을 구체적으로 예시하는 것이며, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되지 아니한다.

[0049] **프리에멀전의 제조**

[0050] **[실시예 1]**

[0051] 반응용기에 탈이온수 24.1g, 제1 비이온 계면활성제($C_{12}H_{25}$-O-(CH_2CH_{20})$_3$-H,HLB7.8,고형분 100%) 0.9g, 제2 비이온성 계면활성제($C_{12}H_{25}$-O-(CH_2CH_{20})$_{50}$-H,HLB18.0,고형분 100%) 0.9g, 아크릴산 0.6g, 메틸메타크릴레이트 20.0g, 2-에틸헥실아크릴레이트 23.2g 및 암모늄 퍼설페이트 0.1g을 넣고 교반하여 프리에멀전을 제조하였다.

[0052] **[실시예 2]**

[0053] 반응용기에 탈이온수 23.6g, 제1 비이온 계면활성제($C_{12}H_{25}$-O-(CH_2CH_2O)$_3$-H,HLB7.8,고형분 100%) 0.9g, 제2 비이온성 계면활성제(poly(oxy-1,2-ethanediyl, α-[1-(hydroxymethyl)-2-(2-propenyloxy)ethyl]-ω-hydroxy-,C11-rich C10-14-branched alkyl ethers, HLB 16.5, 고형분 65%) 1.4g, 아크릴산 0.6g, 메틸메타크릴레이트 20.0g, 2-에틸헥실아크릴레이트 23.2g 및 암모늄 퍼설페이트 0.1g을 넣고 교반하여 프리에멀전을 제조하였다.

[0054] **[실시예 3]**

[0055] 반응용기에 탈이온수 23.6g, 제1 비이온 계면활성제($C_{12}H_{25}$-O-(CH_2CH_2O)$_3$-H,HLB7.8,고형분 100%) 0.9g, 제2 비이온성 계면활성제(poly(oxy-1,2-ethanediyl, α-[1-(hydroxymethyl)-2-(2-propenyloxy)ethyl]-ω-hydroxy-,C11-rich C10-14-branched alkyl ethers, HLB 16.5, 고형분 65%) 1.4g, 아크릴산 0.6g, 메틸메타크릴레이트 17.1g, 2-에틸헥실아크릴레이트 26.1g 및 암모늄 퍼설페이트 0.1g을 넣고 교반하여 프리에멀전을 제조하였다.

[0056] **[실시예 4]**

[0057] 별도의 반응용기에 탈이온수 23.6g, 제1 비이온 계면활성제($C_{12}H_{25}$-O-(CH_2CH_2O)$_3$-H,HLB7.8,고형분 100%) 0.9g, 제2 비이온성 계면활성제(poly(oxy-1,2-ethanediyl, α-[1-(hydroxymethyl)-2-(2-propenyloxy)ethyl]-ω-hydroxy-,C11-rich C10-14-branched alkyl ethers), HLB 16.5, 고형분 65%) 1.4g, 아크릴산 0.6g, 메틸메타크릴레이트 22.8g, 2-에틸헥실아크릴레이트 20.4g 및 암모늄 퍼설페이트 0.1g을 넣고 교반하여 프리에멀전을 제조하였다.

[0058] **[실시예 5]**

[0059] 반응용기에 탈이온수 23.6g, 제1 비이온 계면활성제($C_{12}H_{25}$-O-(CH_2CH_2O)$_3$-H,HLB7.8,고형분 100%) 0.9g, 제2 비이온성 계면활성제(poly(oxy-1,2-ethanediyl, α-[1-(hydroxymethyl)-2-(2-propenyloxy)ethyl]-ω-hydroxy-,C11-rich C10-14-branched alkyl ethers, HLB 16.5, 고형분 65%) 1.4g, 아크릴산 0.6g, 메틸메타크릴레이트 25.2g, 2-에틸헥실아크릴레이트 18.0g 및 암모늄 퍼설페이트 0.1g을 넣고 교반하여 프리에멀전을 제조하였다.

[0060] **[실시예 6]**

[0061] 반응용기에 탈이온수 23.5g, 제1 비이온 계면활성제($C_{12}H_{25}$-O-(CH_2CH_2O)$_3$-H,HLB7.8,고형분 100%) 0.4g, 제2 비이온성 계면활성제(poly(oxy-1,2-ethanediyl, α-[1-(hydroxymethyl)-2-(2-propenyloxy)ethyl]-ω-hydroxy-,C11-rich C10-14-branched alkyl ethers, HLB 16.5, 고형분 65%) 2.2g, 아크릴산 0.6g, 메틸메타크릴레이트 19.9g, 2-에틸헥실아크릴레이트 23.2g 및 암모늄 퍼설페이트 0.1g을 넣고 교반하여 프리에멀전을 제조하였다.

[0062] **[실시예 7]**

[0063] 반응용기에 탈이온수 23.6g, 제1 비이온 계면활성제($C_{12}H_{25}$-O-(CH_2CH_2O)$_3$-H,HLB7.8,고형분 100%) 1.1g, 제2 비이온성 계면활성제(poly(oxy-1,2-ethanediyl, α-[1-(hydroxymethyl)-2-(2-propenyloxy)ethyl]-ω-hydroxy-,C11-rich C10-14-branched alkyl ethers, HLB 16.5, 고형분 65%) 1.1g, 아크릴산 0.6g, 메틸메타크릴레이트 20.1g, 2-에틸헥실아크릴레이트 23.2g 및 암모늄 퍼설페이트 0.1g을 넣고 교반하여 프리에멀전을 제조하였다.

[0064] **[실시예 8]**

[0065] 반응용기에 탈이온수 23.5g, 제1 비이온 계면활성제($C_{12}H_{25}$-O-(CH_2CH_2O)$_3$-H,HLB7.8,고형분 100%) 0.7g, 제2 비이온성 계면활성제(poly(oxy-1,2-ethanediyl, α-[1-(hydroxymethyl)-2-(2-propenyloxy)ethyl]-ω-hydroxy-,C11-rich C10-14-branched alkyl ethers, HLB 16.5, 고형분 65%) 1.7g, 아크릴산 0.6g, 메틸메타크릴레이트 20.0g, 2-에틸헥실아크릴레이트 23.2g 및 암모늄 퍼설페이트 0.1g을 넣고 교반하여 프리에멀전을 제조하였다.

[0066] **[실시예 9]**

[0067] 반응용기에 탈이온수 23.5g, 제1 비이온 계면활성제($C_{12}H_{25}$-O-(CH_2CH_2O)$_3$-H,HLB7.8,고형분 100%) 0.5g, 제2 비이온성 계면활성제(poly(oxy-1,2-ethanediyl, α-[1-(hydroxymethyl)-2-(2-propenyloxy)ethyl]-ω-hydroxy-,C11-rich C10-14-branched alkyl ethers, HLB 16.5, 고형분 65%) 1.9g, 아크릴산 0.6g, 메틸메타크릴레이트 20.0g, 2-에틸헥실아크릴레이트 23.2g 및 암모늄 퍼설페이트 0.1g을 넣고 교반하여 프리에멀전을 제조하였다.

[0068] **[실시예 10]**

[0069] 반응용기에 탈이온수 23.6g, 제1 비이온 계면활성제($C_{12}H_{25}$-O-(CH_2CH_2O)$_3$-H,HLB7.8,고형분 100%) 0.8g, 제2 비이

온성 계면활성제(poly(oxy-1,2-ethanediyl, α-[1-(hydroxymethyl)-2-(2-propenyloxy)ethyl]-ω-hydroxy-,C11-rich C10-14-branched alkyl ethers, HLB 16.5, 고형분 65%) 1.3g, 아크릴산 0.6g, 메틸메타크릴레이트 20.1g, 2-에틸헥실아크릴레이트 23.3g 및 암모늄 퍼설페이트 0.1g을 넣고 교반하여 프리에멀전을 제조하였다.

[0070] **[실시예 11]**

[0071] 반응용기에 탈이온수 23.5g, 제1 비이온 계면활성제($C_{12}H_{25}$-O-$(CH_2CH_2O)_3$-H,HLB7.8,고형분 100%) 0.2g, 제2 비이온성 계면활성제(poly(oxy-1,2-ethanediyl, α-[1-(hydroxymethyl)-2-(2-propenyloxy)ethyl]-ω-hydroxy-,C11-rich C10-14-branched alkyl ethers, HLB 16.5, 고형분 65%) 2.5g, 아크릴산 0.6g, 메틸메타크릴레이트 19.9g, 2-에틸헥실아크릴레이트 23.1g 및 암모늄 퍼설페이트 0.1g을 넣고 교반하여 프리에멀전을 제조하였다.

[0072] **[비교예 1]**

[0073] 반응용기에 탈이온수 23.5g, 제2 비이온성 계면활성제(poly(oxy-1,2-ethanediyl, α-[1-(hydroxymethyl)-2-(2-propenyloxy)ethyl]-ω-hydroxy-,C11-rich C10-14-branched alkyl ethers, HLB 16.5, 고형분 65%) 2.8g, 아크릴산 0.6g, 메틸메타크릴레이트 19.9g, 2-에틸헥실아크릴레이트 23.1g 및 암모늄 퍼설페이트 0.1g을 넣고 교반하여 프리에멀전을 제조하였다.

[0074] **[비교예 2]**

[0075] 반응용기에 탈이온수 23.5g, 제1 비이온 계면활성제($C_{12}H_{25}$-O-$(CH_2CH_2O)_3$-H,HLB7.8,고형분 100%) 2.8g, 아크릴산 0.6g, 메틸메타크릴레이트 19.9g, 2-에틸헥실아크릴레이트 23.1g 및 암모늄 퍼설페이트 0.1g을 넣고 교반하여 프리에멀전을 제조하였다.

[0077] **<u>수용성 아크릴계 에멀전 수지 제조</u>**

[0078] **[제조예 1]**

[0079] 교반기, 온도계, 콘덴서가 장착된 반응기에 탈이온수 26.6g, 제2 비이온성 계면활성제($C_{12}H_{25}$-O-$(CH_2CH_2O)_{50}$-H,HLB18.0,고형분 100%) 0.6g을 투입하고 온도를 80℃로 승온시킨 후, 상기 실시예 1에서 제조된 프리에멀전 중 5 중량%(3.5 g)을 첨가한 다음 20분간 유지하여 시드 에멀전 수지를 제조하였다. 그런 다음, 상기 실시예 1에서 제조된 프리에멀전 95 중량%를 상기 반응기에 연속적으로 4시간 동안 투입하면서 80℃에서 1시간 유지하여 안정화된 균일상 형태의 에멀전을 제조하였다. 상기 유지시간이 끝나면 40℃로 냉각하여 탈이온수 2.8g, 암모니아수 0.2g을 넣고 1시간 유지하여, 합성안정성이 우수하고 입자 형태가 균일한 에멀전 수지를 제조하였다.

[0080] **[제조예 2]**

[0081] 교반기, 온도계, 콘덴서가 장착된 반응기에 탈이온수 26.6g, 제 제2 비이온성 계면활성제(poly(oxy-1,2-ethanediyl, α-[1-(hydroxymethyl)-2-(2-propenyloxy)ethyl]-ω-hydroxy-,C11-rich C10-14-branched alkyl ethers, HLB 16.5, 고형분 65%) 0.6g을 투입하고 온도를 80℃로 킨 후, 상기 실시예 2에서 제조된 프리에멀전을 중 5 중량%(3.5 g)을 첨가한 다음 20분간 유지하여 시드 에멀전 수지를 제조하였다. 상기 실시예 2에서 제조된 프리에멀전 95 중량%를 상기 반응기에 연속적으로 4시간 동안 투입하면서 80℃에서 1시간 유지하여 안정화된 균일상 형태의 에멀전을 제조하였다. 상기 유지시간이 끝나면 40℃로 냉각하여 탈이온수 2.8g, 암모니아수 0.2g을 넣고 1시간 유지하여, 합성안정성이 우수하고 입자 형태가 균일한 에멀전 수지를 제조하였다.

[0082] **[제조예 3]**

[0083] 교반기, 온도계, 콘덴서가 장착된 반응기에 탈이온수 26.6g, 제2 비이온성 계면활성제(poly(oxy-1,2-ethanediyl, α-[1-(hydroxymethyl)-2-(2-propenyloxy)ethyl]-ω-hydroxy-,C11-rich C10-14-branched alkyl ethers, HLB 16.5, 고형분 65%) 0.6g을 투입하고 온도를 80℃로 승온시 킨 후, 상기 실시예 3에서 제조된 프리에멀전 중 5 중량%(3.5 g)을 첨가한 다음 20분간 유지하여 시드 에멀전 수지를 제조하였다. 그런 다음, 상기 실시예 3에서 제조된 프리에멀전 95 중량%를 상기 반응기에 연속적으로 4시간 동안 투입하면서 80℃에서 1시간 유지하여 안정화된 균일상 형태의 에멀전을 제조하였다. 상기 유지시간이 끝나면 40℃로 냉각하여 탈이온수 2.8g, 암모니아수 0.2g을 넣고 1시간 유지하여 합성안정성이 우수하고 입자 형태가 균일한 에멀전 수지를 제조하였다.

[0084] **[제조예 4]**

[0085] 교반기, 온도계, 콘덴서가 장착된 반응기에 탈이온수 26.6g, 제2 비이온성 계면활성제(poly(oxy-1,2-ethanediyl, α-[1-(hydroxymethyl)-2-(2-propenyloxy)ethyl]-ω-hydroxy-,C11-rich C10-14-branched alkyl

ethers, HLB 16.5, 고형분 65%) 0.6g을 투입하고 온도를 80℃로 승온시 킨 후, 상기 실시예 4에서 제조된 프리에멀전 중 5 중량%(3.5 g)을 첨가한 다음 20분간 유지하여 시드 에멀전 수지를 제조하였다. 상기 실시예 4에서 제조된 프리에멀전 95 중량%를 상기 반응기에 연속적으로 4시간 동안 투입하면서 80℃에서 1시간 유지하여 안정화된 균일상 형태의 에멀전을 제조하였다. 상기 유지시간이 끝나면 40℃로 냉각하여 탈이온수 2.8g, 암모니아수 0.2g을 넣고 1시간 유지하여, 합성안정성이 우수하고 입자 형태가 균일한 에멀전 수지를 제조하였다.

[0086] **[제조예 5]**

[0087] 교반기, 온도계, 콘덴서가 장착된 반응기에 탈이온수 26.6g, 제2 비이온성 계면활성제(poly(oxy-1,2-ethanediyl, α-[1-(hydroxymethyl)-2-(2-propenyloxy)ethyl]-ω-hydroxy-,C11-rich C10-14-branched alkyl ethers, HLB 16.5, 고형분 65%) 0.6g을 투입하고 온도를 80℃로 승온시 킨 후, 상기 실시예 5에서 제조된 프리에멀전 중 5 중량%(3.5 g)을 천가한 다음 20분간 유지하여 시드 에멀전 수지를 제조하였다. 그런 다음, 상기 실시예 5에서 제조된 프리에멀전 95 중량%를 상기 반응기에 연속적으로 4시간 동안 투입하면서 80℃에서 1시간 유지하여 안정화된 균일상 형태의 에멀전을 제조하였다. 상기 유지시간이 끝나면 40℃로 냉각하여 탈이온수 2.8g, 암모니아수 0.2g을 넣고 1시간 유지하여, 합성안정성이 우수하고 입자 형태가 균일한 에멀전 수지를 제조하였다.

[0088] **[제조예 6]**

[0089] 교반기, 온도계, 콘덴서가 장착된 반응기에 탈이온수 26.5g, 제2 비이온성 계면활성제(poly(oxy-1,2-ethanediyl, α-[1-(hydroxymethyl)-2-(2-propenyloxy)ethyl]-ω-hydroxy-,C11-rich C10-14-branched alkyl ethers, HLB 16.5, 고형분 65%) 0.6g을 투입하고 온도를 80℃로 승온시킨 후, 상기 실시예 10에서 제조된 프리에멀전 중 5 중량%(3.5 g)을 첨가한 다음 20분간 유지하여 시드 에멀전 수지를 제조하였다. 그런 다음, 상기 실시예 10에서 제조된 프리에멀전 95 중량%를 상기 반응기에 연속적으로 4시간 동안 투입하면서 80℃에서 1시간 유지하여 안정화된 균일상 형태의 에멀전을 제조하였다. 상기 유지시간이 끝나면 40℃로 냉각하여 탈이온수 2.8g, 암모니아수 0.2g을 넣고 1시간 유지하여 합성안정성이 우수하고 입자 형태가 균일한 에멀전 수지를 제조하였다.

[0090] **[제조예 7]**

[0091] 교반기, 온도계, 콘덴서가 장착된 반응기에 탈이온수 26.6g 제2 비이온성 계면활성제(poly(oxy-1,2-ethanediyl, α-[1-(hydroxymethyl)-2-(2-propenyloxy)ethyl]-ω-hydroxy-,C11-rich C10-14-branched alkyl ethers, HLB 16.5, 고형분 65%) 0.6g을 투입하고 온도를 80℃로 승온시 승온시킨 후, 상기 실시예 7에서 제조된 프리에멀전 중 5 중량%(3.5 g)을 첨가한 다음 20분간 유지하여 시드 에멀전 수지를 제조하였다. 그런 다음, 상기 실시예 7에서 제조된 프리에멀전 95 중량%를 상기 반응기에 연속적으로 4시간 동안 투입하면서 80℃에서 1시간 유지하여 안정화된 균일상 형태의 에멀전을 제조하였다. 상기 유지시간이 끝나면 40℃로 냉각하여 탈이온수 2.8g, 암모니아수 0.2g을 넣고 1시간 유지하여, 합성안정성이 우수하고 입자 형태가 균일한 에멀전 수지를 제조하였다.

[0092] **[제조예 8]**

[0093] 교반기, 온도계, 콘덴서가 장착된 반응기에 탈이온수 26.6g, 제2 비이온성 계면활성제(poly(oxy-1,2-ethanediyl, α-[1-(hydroxymethyl)-2-(2-propenyloxy)ethyl]-ω-hydroxy-,C11-rich C10-14-branched alkyl ethers, HLB 16.5, 고형분 65%) 0.6g을 투입하고 온도를 80℃로 승온시킨 후, 상기 실시예 8에서 제조된 프리에멀전 중 5 중량%(3.5 g)을 첨가한 다음 20분간 유지하여 시드 에멀전 수지를 제조하였다. 그런 다음, 상기 실시예 8에서 제조된 프리에멀전 95 중량%를 상기 반응기에 연속적으로 4시간 동안 투입하면서 80℃에서 1시간 유지하여 안정화된 균일상 형태의 에멀전을 제조하였다. 상기 유지시간이 끝나면 40℃로 냉각하여 탈이온수 2.8g, 암모니아수 0.2g을 넣고 1시간 유지하여, 합성안정성이 우수하고 입자 형태가 균일한 에멀전 수지를 제조하였다.

[0094] **[제조예 9]**

[0095] 교반기, 온도계, 콘덴서가 장착된 반응기에 탈이온수 26.6g, 제2 비이온성 계면활성제(poly(oxy-1,2-ethanediyl, α-[1-(hydroxymethyl)-2-(2-propenyloxy)ethyl]-ω-hydroxy-,C11-rich C10-14-branched alkyl ethers, HLB 16.5, 고형분 65%) 0.6g을 투입하고 온도를 80℃로 승온시킨 후, 상기 실시예 9에서 제조된 프리에멀전 중 5 중량%(3.5 g)을 첨가한 다음 20분간 유지하여 시드 에멀전 수지를 제조하였다. 그런 다음, 상기 실시예 9에서 제조된 프리에멀전 95 중량%를 상기 반응기에 연속적으로 4시간 동안 투입하면서 80℃에서 1시간 유지

하여 안정화된 균일상 형태의 에멀전을 제조하였다. 상기 유지시간이 끝나면 40℃로 냉각하여 탈이온수 2.8g, 암모니아수 0.2g을 넣고 1시간 유지하여 합성안정성이 우수하고 입자 형태가 균일한 에멀전 수지를 제조하였다.

[0096] **[제조예 10]**

[0097] 교반기, 온도계, 콘덴서가 장착된 반응기에 탈이온수 26.6g, 제2 비이온성 계면활성제(poly(oxy-1,2-ethanediyl, α-[1-(hydroxymethyl)-2-(2-propenyloxy)ethyl]-ω-hydroxy-,C11-rich C10-14-branched alkyl ethers, HLB 16.5, 고형분 65%)0.6g을 투입하고 온도를 80℃로 승온시 킨 후, 상기 실시예 6에서 제조된 프리에멀전 중 5 중량%(3.5 g)을 첨가한 다음 20분간 유지하여 시드 에멀전 수지를 제조하였다. 그런 다음, 상기 실시예 6에서 제조된 프리에멀전 95 중량%를 상기 반응기에 연속적으로 4시간 동안 투입하면서 80℃에서 1시간 유지하여 안정화된 균일상 형태의 에멀전을 제조하였다. 상기 유지시간이 끝나면 40℃로 냉각하여 탈이온수 2.8g, 암모니아수 0.2g을 넣고 1시간 유지하여, 합성안정성이 다소 우수하고 입자가 형태 균일한 에멀전 수지를 제조하였다.

[0098] **[제조예 11]**

[0099] 교반기, 온도계, 콘덴서가 장착된 반응기에 탈이온수 26.5g, 제2 비이온성 계면활성제(poly(oxy-1,2-ethanediyl, α-[1-(hydroxymethyl)-2-(2-propenyloxy)ethyl]-ω-hydroxy-,C11-rich C10-14-branched alkyl ethers, HLB 16.5, 고형분 65%) 0.6g을 투입하고 온도를 80℃로 승온시킨 후, 상기 실시예 11에서 제조된 프리에멀전 중 5 중량%(3.5 g)을 첨가한 다음 20분간 유지하여 시드 에멀전 수지를 제조하였다. 상기 실시예 11에서 제조된 프리에멀전 95 중량%를 상기 반응기에 연속적으로 4시간 동안 투입하면서 80℃에서 1시간 유지하여 안정화된 균일상 형태의 에멀전을 제조하였다. 상기 유지시간이 끝나면 40℃로 냉각하여 탈이온수 2.8g, 암모니아수 0.2g을 넣고 1시간 유지하여 합성안정성이 다소 우수하고 입자 형태가 균일한 에멀전 수지를 제조하였다.

[0100] **[비교제조예 1]**

[0101] 교반기, 온도계, 콘덴서가 장착된 반응기에 탈이온수 26.4g, 제2 비이온성 계면활성제(poly(oxy-1,2-ethanediyl, α-[1-(hydroxymethyl)-2-(2-propenyloxy)ethyl]-ω-hydroxy-,C11-rich C10-14-branched alkyl ethers, HLB 16.5, 고형분 65%) 0.6g을 투입하고 온도를 80℃로 승온시킨 후, 상기 비교예 1에서 제조된 프리에멀전 중 5 중량%(3.5 g)을 첨가한 다음 20분간 유지하여 시드 에멀전 수지를 제조하였다. 그런 다음, 상기 비교예 1에서 제조된 프리에멀전 95 중량%를 상기 반응기에 연속적으로 4시간 동안 투입하면서 80℃에서 1시간 유지하여 안정화된 균일상 형태의 에멀전을 제조하였다. 상기 유지시간이 끝나면 40℃로 냉각하여 탈이온수 2.8g, 암모니아수 0.2g을 넣고 1시간 유지하여 합성안정성이 떨어지나, 입자 형태가 균일한 에멀전 수지를 제조하였다.

[0102] **[비교제조예 2]**

[0103] 교반기, 온도계, 콘덴서가 장착된 반응기에 탈이온수 26.4g, 제1 비이온 계면활성제($C_{12}H_{25}$-O-$(CH_2CH_{20})_3$-H,HLB7.8,고형분 100%) 0.6g을 투입하고 온도를 80℃로 승온시킨 후, 상기 비교예 2에서 제조된 프리에멀전 중 5 중량%(3.5 g)을 첨가한 다음 20분간 유지하여 시드 에멀전 수지를 제조하였다. 그런 다음, 상기 비교예 2에서 제조된 프리에멀전 95 중량%를 상기 반응기에 연속적으로 4시간 동안 투입 중 합성안정성이 떨어져서 입자 형태가 균일한 에멀전 수지를 제조 할 수 없었다.

[0104] **[실험예]**

[0105] 제조예 및 비교제조예에서 제조된 에멀전 수지를 대상으로 하기와 같은 항목의 물성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 1 및 표 2에 나타내었다.

[0106] - 합성안정성: 에멀전 수지를 제조한 후 400 메쉬의 철망을 이용해 통과하는 것을 확인하였다. 이때, 평가 기준은 다음과 같다.

[0107] <평가 기준>

[0108] ○: 잔존물 없이 모두 통과한 것

[0109] △: 잔존물이 약간 있으나 수지가 통과한 것

[0110] X: 합성 중 겔화되거나 잔존물이 많아 수지가 필터를 통과하지 못한 것

[0111] - 내수성: 에멀전 수지를 포함하는 도료 조성물을 15cm*30cm 크기의 유리판에 10㎛ 두께로 도포한 후 40℃에서

20분 동안 경화시켰다. 다음 물에 24시간 동안 침적시켰다. 이후 유리판을 꺼내어 도막의 변색 정도를 확인하였다. 이때, 평가 기준은 다음과 같다.

[0112] <평가 기준>

[0113] ○: 도막의 변색이 없는 것

[0114] △: 약간의 변색, 내수성 부족으로 약간의 들뜸 발생한 것

[0115] X: 들뜸 심하고, 도막이 박리한 것

[0116] - 소포성: 에멀전 수지를 제조한 후 2000rpm으로 5분간 교반하여 임의적인 기포 발생 후 기포가 사라지는 시간을 기준으로 확인하였다. 이때, 평가 기준은 다음과 같다.

[0117] <평가 기준>

[0118] ○: 30분 이내 기포 제거 됨

[0119] △: 2시간 이내 기포 제거 됨

[0120] X: 24시간이 지난 후에도 기포가 제거 되지 않음

[0121] - 고형분

[0122] 1) 시험조건: 제조된 에멀전 수지를 약 1.0g 샘플링, 150℃ x 30분

[0123] 2) 고형분(%): (가열 후 무게/가열 전 무게)x100

표 1

[0124]

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9	실시예10	실시예11
저 HLB	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.4	0.3	0.2	0.7	0.1
고 HLB	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.6	0.7	0.8	0.3	0.9
Tg(℃)	-20	-20	-30	-10	0	-20	-20	-20	-20	-20	-20
합성 안정성	0	0	0	0	0	0	0	0	0	△	△
내수성	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-
소포성	0	0	0	0	0	0	0	△	△	-	-
고형분(%)	45.8	45.8	45.7	45.9	45.8	45.9	45.9	45.8	45.7	45.5	45.4
입자 사이즈(nm)	172	168	159	170	175	155	162	164	173	142	188

표 2

[0125]

	비교예 1	비교예 2
Tg(℃)	-20	-20
합성안정성	X	X
내수성	-	-
소포성	-	-
고형분(%)	40.2	-
입자사이즈(nm)	192	-

[0126] 상기 표 1에서 저 HLB(제1 비이온성 계면활성제) 및 고 HLB(제2 비이온성 계면활성제)는 본 발명의 수용성 아크릴계 수지 프리에멀전 제조용 조성물에 포함되는 비이온성 계면활성제의 중량비(고형분 기준)이다. 상기 표 1을 참조하면, 본 발명에서와 같이 저 HLB(제1 비이온성 계면활성제) 및 고 HLB(제2 비이온성 계면활성제)를 포함함으로써, 에멀전 수지의 유리전이온도가 -30 내지 0℃이며, 저 HLB(제1 비이온성 계면활성제) 및 고 HLB(제2 비이온성 계면활성제)를 소정의 비율로 사용함으로써, 합성안정성, 소포성 및 내수성이 우수한 것을 확인할 수 있

다.