



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

(45) 공고일자 2017년11월22일  
 (11) 등록번호 10-1800106  
 (24) 등록일자 2017년11월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08J 3/12* (2006.01) *C08F 2/22* (2006.01)  
*C08F 220/18* (2006.01) *C08F 220/56* (2006.01)  
*C09D 5/02* (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
*C08J 3/126* (2013.01)  
*C08F 2/22* (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2016-0008291  
 (22) 출원일자 2016년01월22일  
 심사청구일자 2016년01월22일  
 (65) 공개번호 10-2017-0088482  
 (43) 공개일자 2017년08월02일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR100225271 B1\*  
 KR1020000046306 A\*  
 US08802765 B2\*  
 KR1020120008322 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**주식회사 케이씨씨**  
 서울특별시 서초구 사평대로 344 (서초동)  
 (72) 발명자  
**김경택**  
 전라남도 여수시 선원4길 67 201동 1305호 (선원동, 우미이노스빌아파트)  
**봉재현**  
 전라북도 완주군 봉동읍 봉동로 456-9, 102-212  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**특허법인태평양**

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 **코어-셸 에멀전 수지 및 이를 포함하는 도료 조성물**

**(57) 요약**

본 발명은 코어-셸 에멀전 수지, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 도료 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C08F 220/18* (2013.01)

*C08F 220/56* (2013.01)

*C09D 5/022* (2013.01)

(72) 발명자

**신현민**

전라북도 전주시 금암동 삼송5길 8 정경원룸 402-2호

**안희철**

경기도 용인시 처인구 이동면 백옥대로 711 108동 101호 (천리, 금광베네스타)

**정강훈**

전라북도 완주군 봉동읍 봉동로 456-9 103동 308호  
(용암리, 금강사원아파트)

**김창현**

전라북도 전주시 덕진구 송천동2가 붓내3길 29 129동 1203호

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

코어를 구성하는 중합단위 총 100 중량부를 기준으로, 에틸렌성 불포화 단량체 90 내지 94.5 중량부, 아미노기-, 황- 또는 인- 함유 친수성 단량체 1 내지 5.5 중량부, 올레핀-함유 가교성 다관능 단량체 0.1 내지 5 중량부, 및 카르복실산기-함유 단량체 1 내지 5 중량부를 중합단위로서 함유하는 코어; 및

셸을 구성하는 중합단위 100 중량부를 기준으로, 에틸렌성 불포화 단량체 90 내지 94.5 중량부, 아미노기-, 황- 또는 인- 함유 친수성 단량체 1 내지 5.5 중량부, 및 올레핀-함유 가교성 다관능 단량체 0.1 내지 5 중량부를 중합단위로서 함유하는 셸을 포함하는 코어-셸 구조

를 포함하는, 코어-셸 에멀전 수지.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 에틸렌성 불포화 단량체는 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 이소프로필, 아크릴산 n-부틸, 및 아크릴산 2-에틸헥실을 포함하는 아크릴산 에스테르; 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸, 메타크릴산 이소프로필, 메타크릴산 n-부틸, 메타크릴산 이소부틸, 메타크릴산 t-부틸, 메타크릴산 시클로헥실, 및 메타크릴산 2-에틸헥실을 포함하는 메타크릴산 에스테르, 아밀 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 스타이렌, 메틸 스타이렌, 및 비닐 톨루엔으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 코어-셸 에멀전 수지.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 아미노기-, 황- 또는 인- 함유 친수성 단량체는, 메틸아크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-에틸메틸아크릴아미드, 메트아크릴아미도에틸렌 우레아, N,N-디메틸아미노프로필아크릴아미드, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 부틸아미노에틸 메타아크릴레이트, 디알킬 인산염, 암모늄 포스페이트 에스테르, 암모늄 폴리옥시에틸렌 설페이트, 암모늄 폴리옥시에틸렌 알킬아릴설페이트, 폴리옥시에틸렌 아릴 에테르 포스페이트, 알킬 포스페이트, 알킬에테르 포스페이트, 소듐 2-메틸프로필렌 설포네이트, 소듐 1-알릴옥시-2-하이드록시-3-설포네이트 프로판, 2-아크릴아미노-2-메틸-1-프로판 설포네이트산, 소듐 비닐 설포네이트, 소듐 메타알릴 설포네이트, 소듐 메틸 설포네이트, 소듐 p-스타이렌 설포네이트, 소듐 알릴 설포네이트, 소듐 큐멘 설포네이트, 소듐 자이렌 설포네이트 및 소듐 톨루엔 설포네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 코어-셸 에멀전 수지.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 올레핀-함유 가교성 다관능 단량체는 디비닐벤젠, 1,4-디비닐벤젠, 아릴아크릴레이트, 아릴메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 부탄디올 디아크릴레이트, 디아릴 프탈레이트, 트리프로필렌글리콜 디메타크릴레이트 및 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 코어-셸 에멀전 수지.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 카르복실산기-함유 단량체는, 아크릴산, 메타크릴산, 비닐벤젠산 및 이소펜틸벤젠산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 단일 카르복실산기를 함유하는 단량체, 및 크로톤산, 이타콘산, 말레인산 및 프말산으로 이루어

어지는 균으로부터 선택되는 2 개의 카르복실산기를 함유하는 단량체로부터 선택되는 하나 이상의 단량체를 포함하는 것인, 코어-셸 에멀전 수지.

**청구항 6**

(1) 코어 조성물 100 중량부에 대하여, 에틸렌성 불포화 단량체 90 내지 94.5 중량부, 아미노기-, 황- 또는 인-함유 친수성 단량체 1 내지 5.5 중량부, 올레핀-함유 가교성 다관능 단량체 0.1 내지 5 중량부, 및 카르복실산기-함유 단량체 1 내지 5 중량부를 포함하는 코어 조성물을 유화중합법으로 공중합시켜 코어 에멀전 중합체를 제조하는 단계;

(2) 상기 (1) 단계에서 제조된 코어 에멀전 중합체의 카르복실산 1 당량에 대하여 중화제 0.5 내지 1.2 당량을 첨가하여 유사 수용성 수지를 제조하는 단계; 및

(3) 셸 조성물 100 중량부에 대하여, 에틸렌성 불포화 단량체 90 내지 94.5 중량부, 아미노기-, 황- 또는 인-함유 친수성 단량체 1 내지 5.5 중량부, 및 올레핀-함유 가교성 다관능 단량체 0.1 내지 5 중량부를 포함하는 셸 조성물을 상기 (2) 단계의 결과 혼합물에 투입하고 공중합시키는 단계

를 포함하는, 코어-셸 에멀전 수지의 제조 방법.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서,

단계 (1) 및 (3)은 각각 쇄전이제, 라디칼 개시제, 및 유화제로 이루어지는 균으로부터 선택되는 하나 이상을 더 사용하여 수행되는 것인, 코어-셸 에멀전 수지의 제조 방법.

**청구항 8**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 코어-셸 에멀전 수지; 및

중점제, 안료, 성막조제, 분산제, 소포제, 동결 방지제, 조용제, 방부제, 표면평활제 및 이들의 조합들로 이루어지는 균으로부터 선택되는 첨가제

를 포함하는, 도료 조성물.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 코어-셸 에멀전 수지, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 도료 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 건축물의 외장용 도료는 옥외에 적용되므로, 이로부터 형성된 도막은 외부에 노출되게 된다. 따라서, 아크릴레이트 중합체 에멀전 수지 또는 아크릴레이트 중합체 에멀전 중에 안료가 분산된 도료로부터 형성된 외장 도막은 외부의 일광, 빗물 등의 다양한 외부 자극에 의해서 색변이, 광택의 저하 및 낮은 광택 유지성 등의 문제점을 나타낸다. 이러한 문제점 해결을 위해 수성도료의 물성 개선을 위한 연구가 이루어져 왔으며, 그 결과 내후성, 내수성 등에 관해서는 용제형 도료와 유사한 수준의 성능을 가지는 도료가 개발되기도 하였다. 그러나 오염성에 주목하면, 저오염형 수성도료라고 해도 용제형의 저오염형 도료의 수준에는 크게 미치지 못한다는 한계점이 있었다. 수성도료의 도막은 일반적으로 용제형 도료의 도막에 비해 치밀하지 않기 때문에 오염물의 침투가 쉽고, 내수성을 향상시키기 위해 극소수성모노머를 주로 사용하기 때문에, 일단 오염물이 부착되면 도막표면에서 오염물을 제거하는 것이 어려운 경우가 많다.

[0003] 이와 같은 문제를 해결하기 위한 방법의 하나로서, 국제공개특허 W094/06870호는 도료에 특정 유기 실리케이트를 배합하는 기술을 개시하고 있다. 그러나, 유기 실리케이트는 일반적인 수성도료와 상용성이 좋지 않기 때문에 침전물을 발생시키고 광택도료의 표면 광택을 심각하게 저하시킨다는 단점이 있다. 그 외에도 도막 표면에 고분자 계면활성제 또는 메탈 알콕사이드 계면활성제를 도포하는 방법이 있으나, 이와 같은 방법은 초기 내오염성은 우수하나 수명이 짧고 지속성을 유지하는 것에 한계가 있다는 단점이 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0004] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래 기술들의 문제점을 해결하고자 한 것으로서, 본 발명의 목적은, 수성 광택 도료에 적용하였을 때 내오염성, 특히 유기물 오염에 대한 내오염성을 비약적으로 향상시킬 수 있고, 그 외에도 우수한 내후성, 내수성 및 부착성을 제공할 수 있는 저오염화 에멀전수지를 제공하는 것을 그 기술적 과제로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0005] 본 발명은 코어를 구성하는 중합단위 총 100 중량부를 기준으로, 에틸렌성 불포화 단량체 90 내지 94.5 중량부, 아미노기-, 황- 또는 인- 함유 친수성 단량체 1 내지 5.5 중량부, 올레핀-함유 가교성 다관능 단량체 0.1 내지 5 중량부, 및 카르복실산기-함유 단량체 1 내지 5 중량부를 중합단위로서 함유하는 코어; 및 셸을 구성하는 중합단위 100 중량부를 기준으로, 에틸렌성 불포화 단량체 90 내지 94.5 중량부, 아미노기-, 황- 또는 인- 함유 친수성 단량체 1 내지 5.5 중량부, 및 올레핀-함유 가교성 다관능 단량체 0.1 내지 5 중량부를 중합단위로서 함유하는 셸을 포함하는 코어-셸 구조를 포함하는 코어-셸 에멀전 수지를 제공한다.

[0006] 본 발명은 또한, (1) 코어 조성물 100 중량부에 대하여, 에틸렌성 불포화 단량체 90 내지 94.5 중량부, 아미노기-, 황- 또는 인-함유 친수성 단량체 1 내지 5.5 중량부, 올레핀-함유 가교성 다관능 단량체 0.1 내지 5 중량부, 및 카르복실산기-함유 단량체 1 내지 5 중량부를 포함하는 코어 조성물을 유화중합법으로 공중합시켜 코어 에멀전 중합체를 제조하는 단계; (2) 상기 (1) 단계에서 제조된 코어 에멀전 중합체의 카르복실산 1 당량에 대하여 중화제 0.5 내지 1.2 당량을 첨가하여 유사 수용성 수지를 제조하는 단계; 및 (3) 셸 조성물 100 중량부에 대하여, 에틸렌성 불포화 단량체 90 내지 94.5 중량부, 아미노기-, 황- 또는 인-함유 친수성 단량체 1 내지 5.5 중량부, 및 올레핀-함유 가교성 다관능 단량체 0.1 내지 5 중량부를 포함하는 셸 조성물을 상기 (2) 단계의 결과 혼합물에 투입하고 공중합시키는 단계를 포함하는 코어-셸 에멀전 수지의 제조 방법을 포함한다.

[0007] 본 발명은 또한 상기 코어-셸 에멀전 수지 및, 증점제, 안료, 성막조제, 분산제, 소포제, 동결 방지제, 조용제, 방부제, 표면평활제 및 이들의 조합들로 이루어지는 균으로부터 선택되는 첨가제를 포함하는 도료 조성물을 제공한다.

**발명의 효과**

[0008] 본 발명은 빗물과 같은 외부 환경에 의한 오염을 최소한으로 유지하기 위해, 도막을 친수적으로 설계함과 동시에 이에 따른 내수성저하를 에멀전 입자의 겔화를 통해 극복한 기술로서, 외부환경에 적용가능한 친환경 코어-셸 에멀전 수지의 제조 방법, 이에 의해 제조된 코어-셸 에멀전 수지, 및 이를 포함하는 도료 조성물을 제공할 수 있다.

[0009] 본 발명의 방법에 의해 제조된 코어-셸 에멀전 수지를 이용하면 내오염성이 비약적으로 향상된 수성 광택 도료를 제조할 수 있으며, 유성 도료와 비교했을 때 유사하거나 더욱 향상된 내후성, 내수성 및 부착성을 가진다.

[0010] 본 발명의 방법에 의해 제조된 코어-셸 에멀전 수지는, 특히 높은 내수성 및 내후성이 요구되는 건축물의 내·외장용 도료 및 각종 전자재 도장용 도료를 제조하는 데에 유용하게 사용될 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0011] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0012] 본 발명은 코어를 구성하는 중합단위 총 100 중량부를 기준으로, 에틸렌성 불포화 단량체 90 내지 94.5 중량부, 아미노기-, 황- 또는 인- 함유 친수성 단량체 1 내지 5.5 중량부, 올레핀-함유 가교성 다관능 단량체 0.1 내지 5 중량부, 및 카르복실산기-함유 단량체 1 내지 5 중량부를 중합단위로서 함유하는 코어; 및 셸을 구성하는 중합단위 100 중량부를 기준으로, 에틸렌성 불포화 단량체 90 내지 94.5 중량부, 아미노기-, 황- 또는 인- 함유 친수성 단량체 1 내지 5.5 중량부, 및 올레핀-함유 가교성 다관능 단량체 0.1 내지 5 중량부를 중합단위로서 함유하는 셸을 포함하는 코어-셸 구조를 포함하는 코어-셸 에멀전 수지를 제공할 수 있다.

[0013] 상기 에틸렌성 불포화 단량체는 당업계에서 유화중합시에 일반적으로 사용되는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 이소프로필, 아크릴산 n-부틸, 및 아크릴산 2-에

틸렉실을 포함하는 아크릴산 에스테르; 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸, 메타크릴산 이소프로필, 메타크릴산 n-부틸, 메타크릴산 이소부틸, 메타크릴산 t-부틸, 메타크릴산 시클로헥실, 및 메타크릴산 2-에틸헥실을 포함하는 메타크릴산 에스테르, 아릴 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 스타이렌, 메틸 스타이렌, 및 비닐 톨루엔으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0014] 상기 에틸렌성 불포화 단량체는 단량체의 함량이 90 중량부 미만이거나 94.5 중량부를 초과하면 도료 적용 시 적절한 도막을 형성하지 못하고, 도막의 광택과 내후성이 저하될 수 있다.
- [0015] 상기 아미노기- 또는 황- 또는 인-함유 친수성 단량체는, 메틸아크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-에틸메틸아크릴아미드, 메트아크릴아미도에틸렌 우레아, N,N-디메틸아미노프로필아크릴아미드, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 부틸아미노에틸 메타아크릴레이트, 디알킬 인산염, 암모늄 포스페이트 에스테르, 암모늄 폴리옥시에틸렌 설페이트, 암모늄 폴리옥시에틸렌 알킬아릴설페이트, 폴리옥시에틸렌 아릴 에테르 포스페이트, 알킬 포스페이트, 알킬에테르 포스페이트, 소듐 2-메틸프로필렌 설포네이트, 소듐 1-알릴옥시-2-하이드록시-3-설포네이트 프로판, 2-아크릴아미노-2-메틸-1-프로판 설포네이트산, 소듐 비닐 설포네이트, 소듐 메타알릴 설포네이트, 소듐 메틸 설포네이트, 소듐 p-스타이렌 설포네이트, 소듐 알릴 설포네이트, 소듐 큐멘 설포네이트, 소듐 자이렌 설포네이트 및 소듐 톨루엔 설포네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 나열된 친수성 단량체 외에도, 아미노기-, 황- 또는 인-함유 친수성 단량체라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다.
- [0016] 상기 아미노기-, 황- 또는 인-함유 친수성 단량체의 함량이 1 중량부 미만이면 친수성이 저하될 수 있고, 5.5 중량부를 초과하면 도막의 내수성이 저하될 수 있다.
- [0017] 상기 올레핀-함유 가교성 다관능 단량체는 디비닐벤젠, 1,4-디비닐벤젠, 아릴아크릴레이트, 아릴메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 부탄디올 디아크릴레이트, 디아릴 프탈레이트, 트리프로필렌글리콜 디메타크릴레이트 및 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 가교성 다관능 단량체는 그래프트 반응을 증가시키기 위해 분자 내에 2 개 이상의 올레핀을 함유할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0018] 상기 올레핀-함유 가교성 다관능 단량체의 함량이 0.1 중량부 미만이면 친수성이 저하될 수 있고, 5 중량부를 초과하면 도막의 부착 성능 및 광택 이 저하될 수 있다.
- [0019] 상기 카르복실산기-함유 단량체는, 아크릴산, 메타크릴산, 비닐벤젠산 및 이소펜틸벤젠산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 단일 카르복실산기를 함유하는 단량체, 및 크로톤산, 이타콘산, 말레인산 및 프말산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2 개의 카르복실산기를 함유하는 단량체로부터 선택되는 하나 이상의 단량체를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0020] 상기 카르복실산기 함유 단량체의 함량이 1 중량부 미만이면 에멀전 중합시 이물질이 발생할 수 있고, 5 중량부를 초과하면 도막의 내수성이 저하될 수 있다.
- [0022] 본 발명은 (1) 코어 조성물 100 중량부에 대하여, 에틸렌성 불포화 단량체 90 내지 94.5 중량부, 아미노기-, 황- 또는 인-함유 친수성 단량체 1 내지 5.5 중량부, 올레핀-함유 가교성 다관능 단량체 0.1 내지 5 중량부, 및 카르복실산기-함유 단량체 1 내지 5 중량부를 포함하는 코어 조성물을 유화중합법으로 공중합시켜 코어 에멀전 중합체를 제조하는 단계; (2) 상기 (1) 단계에서 제조된 코어 에멀전 중합체의 카르복실산 1 당량에 대하여 중화제 0.5 내지 1.2 당량을 첨가하여 유사 수용성 수지를 제조하는 단계; 및 (3) 셸 조성물 100 중량부에 대하여, 에틸렌성 불포화 단량체 90 내지 94.5 중량부, 아미노기-, 황- 또는 인-함유 친수성 단량체 1 내지 5.5 중량부, 및 올레핀-함유 가교성 다관능 단량체 0.1 내지 5 중량부를 포함하는 셸 조성물을 상기 (2) 단계의 결과 혼합물에 투입하고 공중합시키는 단계를 포함하는, 코어-셸 에멀전 수지의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0023] 예를 들어, 상기 단계 (1) 및 (3)은 각각 쇄전이제, 라디칼 개시제, 및 유화제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 더 사용하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0024] 본 발명의 코어-셸 에멀전 수지의 제조 방법 중 상기 코어 에멀전 중합체를 제조하기 위한 공중합 공정에서, 코어 단량체 조성물 100 중량부에 대하여 약 0.1 내지 5 중량부 이하의 쇄전이제가 사용될 수 있으나, 이에 제한

되지 않을 수 있다. 쇠전이제는 높은 전달활성(transfer activity)을 가지며 조절 가능한 분자량 분포를 제공하는 것을 선택하는 것이 바람직하며, 나아가 중합속도에 악영향을 주지 않아야 한다. 쇠전이제의 양은 당업자가 중합 개시제의 종류 및 양을 고려하여 코어 단량체 조성물 100 중량부에 대하여 약 0.1 내지 5 중량부 이하에서 당업자가 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.

- [0025] 상기 쇠전이제가 0.1 중량부 미만이거나 5 중량부를 초과할 경우 조절 가능한 분자량 분포를 제공할 수 없고, 중합 속도에 악영향을 줄 수 있다.
- [0026] 상기 쇠전이제로는, 탄소수 2 내지 10의 알킬 머캡탄, 탄소수 2 내지 8의 머캡토 카르복실산 및 그들의 에스테르, 및 사염화탄소, 브로모디클로로메탄 등이 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0027] 본 발명의 코어-셸 에멀전 수지의 제조 방법 중 상기 코어 에멀전 중합체를 제조하기 위한 공중합 공정에서 라디칼 개시제가 사용될 수 있으며, 높은 온도에서 열해리에 의해 라디칼이 형성되는 수용성 및 유용성 개시제, 및 낮은 온도에서 산화-환원 반응에 의해 라디칼이 생성되는 개시제가 모두 사용가능하며, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0028] 본 발명의 코어-셸 에멀전 수지의 제조 방법 중 상기 코어 에멀전 중합체를 제조하기 위한 공중합 공정에서, 코어 단량체 조성물 100 중량부에 대하여 약 0.2 중량부 내지 약 1.5 중량부의 수용성 열해리 라디칼 개시제가 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 열해리 라디칼 개시제를 사용할 경우 코어 표면에 극성을 바람직하게 부여할 수 있다.
- [0029] 상기 수용성 열해리 라디칼 개시제로는 암모늄, 칼륨, 나트륨 퍼설페이트, 암모늄 퍼설페이트, 나트륨 퍼설페이트, 시클로헥실 하이드로퍼옥시드, 큐멘 하이드로퍼옥시드, n-옥틸 하이드로퍼옥시드, t-부틸 하이드로퍼옥시드, s-부틸 하이드로퍼옥시드, 1-페닐-2메틸프로필-1-하이드로퍼옥시드 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본 발명의 코어-셸 에멀전 수지의 제조 방법에서 사용되는 중화제는 무기 염기인 암모니아, 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 수산화리튬(LiOH); 및 유기 염기인 디메틸에탄올 아민, AMP 95(Angus사 제품); 및 트리에틸 아민과 같은 1급, 2급, 3급 아민을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 중화제는 코어 에멀전 중합체의 카르복실산 1당량에 대하여 약 0.5 내지 1.2 당량으로 사용되며, 상기 중화제가 0.5 당량 미만인 경우 중화시 수용화의 정도가 낮아서 후속 셸 공정에서 유화제의 역할을 수행하지 못할 수 있으며, 1.2 당량을 초과하는 경우에는 완전히 수용화되기 때문에 후속 셸 공정에서 마찬가지로 유화제의 역할을 수행하지 못하게 되는 문제점이 있다.
- [0031] 상기 중화도는 코어의 팽윤/용해 거동에 영향을 미치는 가장 중요한 인자 중 하나로서, 중화도가 증가하면 용해 거동이 강해져 코어 입자의 수용화가 촉진되지만 지나치게 높은 경우에는 셸 중합의 안정성을 담보하지 못할 수 있다. 따라서, 셸 중합의 안정성을 담보하기 위해서는 적정 중화도가 필요하며, 본 발명에 있어서는 코어 중의 카르복실산기의 총수에 대하여 약 10 내지 105%의 중화도가 바람직하며, 이 때 pH는 약 7~10이다.
- [0032] 본 발명은, 상기 코어-셸 에멀전 수지; 및 증점제, 안료, 성막조제, 분산제, 소포제, 동결 방지제, 조용제, 방부제, 표면평활제 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 첨가제를 포함하는 도료 조성물을 제공할 수 있다. 상기 증점제, 안료, 성막조제, 분산제, 소포제, 동결 방지제, 조용제, 방부제, 및 표면평활제는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있다.
- [0034] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0036] **[실시예]**
- [0038] **실시예 : 코어-셸 에멀전 수지의 제조**
- [0039] 2 L 용적의 4 구 둥근 플라스크에 열전쌍, 교반기 및 환류기를 장착하고, 탈이온수 205.2 g, 유화제 FES32 (제조원: 바스프) 1.9 g를 사입하고 80℃로 승온시켰다.
- [0040] 코어의 제조를 위해, 80℃에서 탈이온수 24.9 g과 라디칼 개시제로서 암모늄 퍼설페이트 1.1 g의 혼합물을 제조하였다. 이어서 탈이온수 100.8 g, 유화제 FES32 2.8 g, 황-함유 친수성 단량체로서 소듐 메타알릴 설펜에이트 8 g, 에틸렌성 불포화 단량체로서 부틸메타크릴레이트 83.7 g 및 메틸메타크릴레이트(메타크릴산 메틸) 130.8 g, 카르복실산기-함유 단량체로서 메타크릴산 10 g, 및 올레핀-함유 가교성 다관능 단량체로서 아릴메타크릴이

트 2.0 g를 혼합하고, 이 혼합물의 5%를 반응기로 적하하였다. 이후 제조된 혼합물의 70%를 반응기로 적하하였다. 적하 후 20 분 동안 80℃에서 유지하였다.

[0041] 이후 나머지 혼합물을 2 시간동안 적하 후 한 시간 동안 유지하였다. 이어서 중화제 amp-95 5 g과 탈이온수 12.5 g 혼합물을 제조한 후 반응기에 적하하였다. 적하 후 나머지 개시제 용액을 반응기에 모두 적하하였다.

[0042] 이어서 셀의 제조를 위해, 탈이온수 102 g, 유화제 FES32 3.5 g, 아미노기-함유 친수성 단량체로서 디메틸아크릴아마이드 8 g, 에틸렌성 불포화 단량체로서 부틸아크릴레이트 68.8 g 및 메틸메타크릴레이트 125 g, 올레핀-함유 가교성 다관능 단량체로서 아릴메타크릴레이트 2 g, 및 쇠전이제로서 메틸머캅토프로피오네이트 1 g 의 혼합물을 90 분에 걸쳐서 적하한 후, 1 시간 동안 유지시켜서 반응시켰다. 상기 유지반응 후, 50℃로 냉각시키고, 150 메쉬의 필터를 사용하여 여과하면서 포장하여 실시예의 수용성 코어-셀 에멀전 수지를 제조하였다.

[0043] LLS(Light laser scattering) 장비로 측정하였을 때 합성된 에멀전 입자의 입경은 145 nm로 측정되었으며, 고형분 함량은 45.01%, pH 7, 점도 110 cps로 측정되었다. 수득된 에멀전을 사용하여 도료를 제조하고, 그에 대한 내오염성, 접촉각, 초기 광택치, 광택 유지율 및 내수성 평가시험을 실시하였다.

[0045] **[비교예]**

[0047] **비교예 1**

[0048] 2 L 용적의 4 구 둥근 플라스크에 열전쌍, 교반기 및 환류기를 장착하고, 여기에 탈이온수 190 g, 유화제 SR-10 (제조원: 아사이텐카) 1.68 g, 유화제 FL-10 (제조원: 한농화성) 0.52 g 및 3-메타아크릴옥시프로필 트리메톡시실란 10.8 g을 투입하고, 80℃로 승온시켰다. 80℃에서 탈이온수 50 g과 칼륨 퍼셀레이트 0.21 g의 혼합물을 한꺼번에 투입한 후, 탈이온수 12.2 g, FL-10 0.052 g, SR-10 0.04 g, 칼륨 퍼셀레이트 0.059 g, 부틸아크릴레이트 6.33 g, 메틸메타크릴레이트 2.49 g, 부틸메타크릴레이트 5.5 g, 메타크릴산 시클로헥실 9.87 g 및 메타크릴산 1.2 g의 혼합물을 20 분에 걸쳐서 적하한 후, 40 분 동안 유지시켰다.

[0049] 이어서 탈이온수 109.8 g, FL-10 0.468 g, SR-10 0.36 g, 칼륨 퍼셀레이트 0.531 g, 부틸아크릴레이트 56.97 g, 메틸메타크릴레이트 22.41 g, 부틸메타크릴레이트 49.5 g, 메타크릴산 시클로헥실 88.83 g, 메타크릴산 10.8 g, 메틸트리메톡시실란 1.8 g 및 메틸-3-머캅토프로피오네이트 2.5 g의 혼합물을 180 분에 걸쳐서 적하한 후, 40 분 동안 유지시켰다.

[0050] 이후, 암모니아 수용액(25%) 6.7 g을 10 분에 걸쳐서 적하한 후, 20 분 동안 유지시켰다. 이어서 탈이온수 52 g와 칼륨 퍼셀레이트 0.3 g의 혼합물 및 부틸아크릴레이트 20.9 g, 메틸메타크릴레이트 5 g, 부틸메타크릴레이트 49 g, 메타크릴산 시클로헥실 28 g 및 1,6-헥산디올디아크릴레이트 2 g의 혼합물 각각을 동시에 90 분에 걸쳐서 적하한 후, 1 시간동안 유지시켜서 반응시켰다. 상기 유지반응 후, 50℃로 냉각시키고, 150 메쉬의 필터를 사용하여 여과하면서 포장하여 비교예 1의 에멀전 수지를 제조하였다. LLS(Light laser scattering) 장비로 측정하였을 때 합성된 에멀전 입자의 입경은 145 nm로 측정되었으며, 유리전이온도(Tg)는 31.5℃, 고형분 함량은 46.56%, pH 8.44, 점도 194 cps로 측정되었다.

[0052] **비교예 2**

[0053] 2 L 용적의 4 구 둥근 플라스크에 열전쌍, 교반기 및 환류기를 장착하고, 여기에 탈이온수 205.2 g, 유화제 FES32 (제조원: 바스프) 1.9 g를 사입하고 80℃로 승온시켰다. 80℃에서 탈이온수 24.9 g과 암모늄 퍼셀레이트 1.1 g의 혼합물을 제조하였다. 코어의 제조를 위해, 탈이온수 100.8 g, 유화제 FES32 2.8 g, 에틸렌성 불포화 단량체로서 부틸메타크릴레이트 83.7 g 및 메타크릴산 메틸 136.8 g, 카르복실산기-함유 단량체로서 메타크릴산 10 g의 혼합물 5%를 1 분에 한번씩 반응기로 적하하였다. 실시예와 달리, 아미노-, 황-, 또는 인-함유 친수성 단량체 및 올레핀-함유 가교성 다관능 단량체는 사용하지 않았다. 이후 제조된 혼합물의 70%를 반응기로 적하하였다. 적하 후 20 분 동안 80℃에서 유지하였다. 유지 후 나머지 단량체 혼합물을 2 시간동안 적하 후 한 시간 동안 유지하였다. 중화제 amp-95 5 g과 탈이온수 12.5 g 혼합액을 제조 후 반응기에 적하하였다. 적하 후 나머지 개시제 용액을 반응기에 모두 적하하였다.

[0054] 이어서 셀의 제조를 위해, 탈이온수 102 g, 유화제 FES32 3.5 g, 아미노기-함유 친수성 단량체로서 디메틸아크릴아마이드 8 g, 에틸렌성 불포화 단량체로서 부틸아크릴레이트 68.8 g 및 메틸메타크릴레이트 135 g, 및 쇠전이제로서 메틸머캅토프로피오네이트 1 g 의 혼합물을 90 분에 걸쳐서 적하한 후, 1 시간 동안 유지시켜서 반응시켰다. 실시예와 달리, 올레핀-함유 가교성 다관능 단량체는 사용하지 않았다. 상기 유지반응 후, 50℃로 냉

각시킴고, 150 메쉬의 필터를 사용하여 여과하면서 포장하여 비교예 2의 에멀전 수지를 제조하였다.

[0055] LLS(Light laser scattering) 장비로 측정하였을 때 합성된 에멀전 입자의 입경은 145 nm로 측정되었으며, 고형분 함량은 45.01%, pH 7, 점도 134 cps로 측정되었다. 수득된 에멀전을 사용하여 도료를 제조하고, 그에 대한 내오염성, 접착각, 초기 광택치, 광택 유지율 및 내수성 평가시험을 실시하였다.

[0057] **도료 조성물의 제조**

[0058] 상기 실시예 및 비교예 1 및 2에서 제조된 에멀전 수지를 이용하여 아래의 표 1에 기재된 조성을 가지는 수용성 도료 조성물을 제조하였다.

[표 1]

성분	함량
물	15 중량%
에멀전 수지 조성물	75 중량%
분산제	0.3 중량%
동결 방지제	1.5 중량%
소포제	0.3 중량%
pH 조절제	0.5 중량%
방부제	0.3 중량%
조용제	6 중량%
증점제	1.1 중량%
합계	100 중량%

[0060] 제조된 클리어 도료를 TiO<sub>2</sub> 슬러리와 7:3으로 교반하여 백색도료를 제조하였다

[0064] **도료 조성물의 물성 평가**

[0065] 상기 실시예 및 비교예 1 및 2의 에멀전 수지를 포함하는 수용성 도료 조성물의 물성을 평가하였다. 상기 수용성 도료 조성물은 일액형 상온건조 타입으로서, 그 물성을 평가하여 표 2에 나타내었다. 물성 평가를 위한 기준은 아래와 같다:

- [0066] \*부착력 : 밤라이트시편에 붓도장을 2 회 실시하고 1 일 건조한 다음 Cross Cut (100\*100)으로 측정하였다.
- [0067] \*내수성 : 밤라이트시편에 붓도장을 2 회 실시하고 1 일 건조한 다음 시편을 청수에 침적하여 도막변화를 관찰하였다.
- [0068] \*접착각 : 유리시편에 백색도료를 WET 10MIL로 도포하여 1 주일 상온건조 후 접착각 측정기를 통해 측정하였다.
- [0069] \*광택 : 유리시편에 백색도료를 WET 10MIL로 도포하여 1 주일 상온건조 후 Gloss meter를 이용하여 60 도 광택을 측정하였다.
- [0070] \*내후성 : KS M 5000의 시험방법 3231에 따라 시험편을 촉진내후성 시험장비 (ATLAS Ci5/DMC Weather-O-Meter)에 250 시간 노출시킨 후 도막 외관의 이상유무를 육안검사하였다.
- [0071] \*내오염성 : 공해가 심한 카본 흡착탑 옆의 외벽에 2 회 도장 후 3 개월 이상 방치하여 빗물자국 유무를 확인하였다.

[표 2]

	내수성	광택(60°)	부착력	접착각(°)	내후성(dE)	내오염성
실시예	양호	85	100*90	49	0.24	우수
비교예 1	양호	79	100*90	65	0.17	열세
비교예 2	양호	86	100*90	62	0.25	열세

[0074]

[0076]

물성 평가 결과에 따르면, 본 발명의 실시예에 따른 코어-셸 에멀전 수지를 함유하는 수용성 도료 조성물은 극소수성 모노머를 이용해 제조된 비교예 1의 수지를 함유하는 도료 조성물 및 올레핀-함유 가교성 다관능 단량체 사용하지 않고 제조한 비교예 2의 수지를 함유하는 도료 조성물과 비교하였을 때 우수한 내후성, 내수성 및 부착성 등의 물성을 나타내었으며, 비교예에 비해 특히 우수한 내오염성을 나타내었음이 확인되었다.