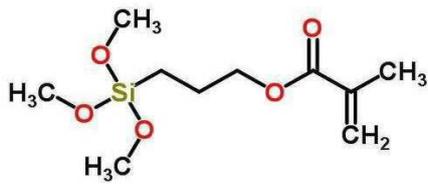


[화학식 3]



(52) CPC특허분류

- C08K 5/54* (2013.01)
- C09D 133/04* (2013.01)
- C09D 5/024* (2013.01)
- C09D 7/1233* (2013.01)

(72) 발명자

박대원

대전광역시 유성구 배울2로 42 대덕테크노벨리5단지 511동 1401호

김윤정

인천광역시 남동구 선수촌공원로 96, 205동 905호 (구월동, 구월아시아선수촌2단지)

김남선

대전광역시 유성구 가정로 43, 108동 705호(신성동, 삼성한울아파트)

김수정

서울특별시 송파구 양재대로 1109, 1동 605호(방이동, 대림아파트)

최광식

대전광역시 유성구 배울1로 35, 407동 902호(관평동, 쌍용스윗닷홈)

조성훈

서울특별시 강남구 압구정로 113 미성아파트 23동 1505호

배경환

강원도 영월군 영월읍 은행나무길 171, J클래식 B동 202호

명세서

청구범위

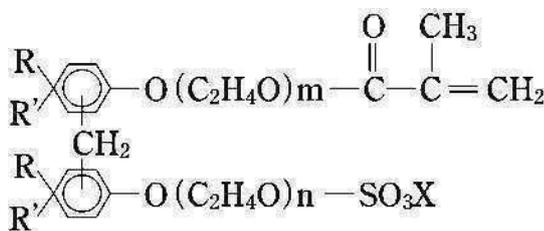
청구항 1

[화학식 1] 또는 [화학식 2]로부터 선택되는 반응성 유화제, 아크릴 모노머, 아크릴아마이드, 탄성부여 모노머가 공중합된 공중합체 바인더; 및 [화학식 3]으로 표시되는 무기가교제;를 포함하여 혼합 조성되되,

상기 아크릴 모노머는 메틸메타아크릴레이트, 메타아크릴산, 부틸메타아크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 에톡시레이티드 비스페놀-A 디아크릴레이트에스테르, 테트라 에틸렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 하이드록시에틸 디이소아누레이트 트리아크릴레이트, 알킬에스테르 아크릴산, 하이드록시알킬에스테르 아크릴산, 하이드록시 알킬 에스테르 메타아크릴 산, 부틸렌글리콜 디메타아크릴레이트, 테크래에틸렌글리콜 디메타아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 비스페놀-A 디메타아크릴레이트, 에톡시레이티드 비스페놀-A 디메타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디메타아크릴레이트, 부틸렌글리콜 트리메타아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 트리 메타아크릴레이트, 비스페놀-A 트리 메타아크릴레이트, 에톡시레이티드 비스페놀-A 트리 메타아크릴레이트, 펜타아크릴디올 트리메타아크릴레이트, 알킬 메타아크릴레이트, 사이클로알킬 메타아크릴레이트, 에틸 메타아크릴레이트, 이소부틸 메타아크릴레이트, t-부틸 메타아크릴레이트, n-옥틸메타아크릴레이트, 벤질 메타아크릴레이트, 이소옥틸 메타아크릴레이트, 3-비닐사이클로헥실 메타아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실 메타아크릴레이트, 보닐 메타아크릴레이트, 이소보닐 메타아크릴레이트, 1-메틸사이클로헥실 메타아크릴레이트, 프로판디올디메틸아크릴레이트, 부탄디올디메틸아크릴레이트, 헥산디올디메틸아크릴레이트, 옥산디올디메틸아크릴레이트, 노나네디올디메틸아크릴레이트, 데칸디올디메틸아크릴레이트, 트리에틸프로판트리메타아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필메타아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 4-히드록시부틸 메타크릴레이트, 카두라아크릴레이트, 카두라메타크릴레이트, 카프로락톤아크릴레이트, 카프로락톤메타크릴레이트, 2,3-디하이드록시프로필아크릴, 2,3-디하이드록시프로필메타크릴레이트, 폴리프로필렌변성 아크릴레이트, 폴리프로필렌 변성메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 노말부틸메타크릴레이트, 노말헥실메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 노말부틸아크릴레이트, 터셔리부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 노말옥틸아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트로부터 선택되는 1종 이상인 것이고,

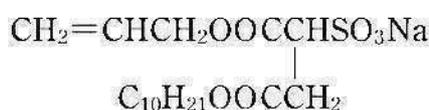
상기 탄성 부여 모노머는 디부틸푸말레이트(Dibutylfumarate)인 것을 특징으로 하는 내수성 및 비드부착력이 우수한 도로노면 표시용 아크릴 에멀전 수지 조성물

[화학식 1]

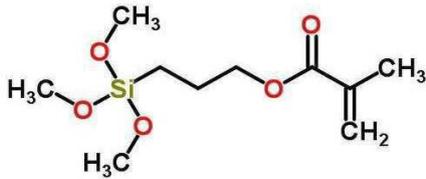


(상기 식에서, R 및 R'는 서로 같거나 다른 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, m 및 n은 1 내지 10의 정수이며, X는 NH₄ 또는 Na 이다.)

[화학식 2]



[화학식 3]



청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 아크릴 모노머는 메틸메타아크릴레이트, 메타아크릴산, 2-에틸헥실아크릴레이트 및 노말부틸아크릴레이트인 것을 특징으로 하는 내수성 및 비드부착력이 우수한 도로노면 표지용 아크릴 에멀전 수지 조성물

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항 또는 제3항에 따른 내수성 및 비드부착력이 우수한 도로노면 표지용 아크릴 에멀전 수지 조성물에, 피막 방지제, 건조성향상제, 소포제, 계면활성제, 표면조절제, 중합금지제, 유색안료, 체질안료, 분산제, 부착증진제, 무기필러, 산화방지제, 자외선 안정제, 3급아민계 촉진제, 경화제, 동결방지제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하여 조성되는 것을 특징으로 하는 도로노면 표지용 도료 조성물

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 내수성 및 비드부착력이 우수한 도로노면 표지용 아크릴 에멀전 수지 조성물 및 이를 이용한 도로노면 표지용 도료 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 속건성 도료 조성물에 사용가능한, 내수성이 우수하고 글래스 비드에 대한 부착력이 향상된 아크릴 에멀전 수지 조성물 및 이를 이용한 도로노면 표지용 도료 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 일반적으로, 도로의 노면 표시는 도로 구조를 보존하고, 도로 교통 안전과 원활한 교통 소통을 도모하기 위하여 도로의 포장면상에 도로 이용자에 대하여 각종 필요한 정보를 표시하여 제공하는 도로 교통 안전 시설의 일종이다.

[0005] 이러한 도로의 노면 표시에 사용되는 도료 조성물을 분류하면 가열형, 상온성, 수용성, 용착식, 이액형 등으로 분류될 수 있으며, 열가소성 수지를 이용하여 제조된 아크릴계, 비닐계, 비닐 아크릴계 도료와 하이드로카본계 하드 레진 용착식 도료 등이 주로 사용되고 있다.

[0007] 상기 노면 표지용 도료에는 다음과 같은 물성이 요구되는데, 첫째, 아스팔트, 콘크리트와 같은 도로 표면과의 부착성이 우수해야하며, 밤길이나 어두운 길에서 빛을 반사하게 하여 도로 표지를 선명하게 해주는 글래스 비드(Glass bead)와의 부착력이 우수하여야 한다. 둘째, 경화 후 자외선에 의한 황변성과 광택 저하와 같은 경시 변화가 없고 또한 여름철, 겨울철의 온도 변화에 따른 기계적 물성 저하가 없는 열적안정성이 우수해야 하며, 자

동차 등과 같은 이동체 등에 의한 내충격성이 우수하여야 한다. 셋째, 여름철 우기시 빗물에 의한 탈리 및 부착력 저하가 없이 내수성이 우수하여야 한다. 마지막으로 도로의 도장 작업시 이로 인하여 이동체 및 보행자의 통행을 제한하는 시간이 짧아야 하므로 빠른 시간 내에 경화되는 속건형이어야 한다.

[0009] 이와 같은 도로노면 표지용 도료의 종래 기술을 살펴 보면, 한국등록특허 10-0429552에 (메타)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, (메타)아크릴옥시 프로필 트리에톡시 실란 및 (메타)아크릴옥시프로필트리프로폭시 실란으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 실란계 모노머를 0.2~1.0 중량% 포함하는 아크릴산 에스테르계 모노머 50~90 중량부, 방향족 비닐계 모노머 10~30 중량부 및 상온가교형 모노머 1.0~10 중량부를 혼합하여 모노머 혼합물을 제조하는 단계; 얻어지는 모노머 혼합물 10~60 중량부, 계면활성제 0.2~5 중량부 및 라디칼 중합개시 촉매 0.1~1 중량부를 혼합하여 부가 중합 혼합물을 제조하는 단계; 제조된 부가 중합 혼합물의 pH를 9~12로 조절하는 단계; 및 경화제로서 1급 디아민 가교제를 포함하는 수용성 물질 1~10 중량부를 첨가하는 단계를 포함하며 유리전이온도 0~20℃인 아크릴 에멀전 수지 조성물의 제조 방법이 공지되어 있다.

[0011] 또한, 한국등록특허 10-1050507에는 전체 도료 조성물 총중량에 대하여, 고상 아크릴 수지를 아크릴 모노머에 용해시킨 수지 용액 20내지 40중량부, 메틸메타크릴레이트(MMA) 5 내지 10 중량부, 하이드록시프로필메타크릴레이트(HPMA) 0.5 내지 5 중량부, 소포제 0.5 내지 1 중량부, 표면조절제 0.5 내지 1 중량부, 중합금지제 2 내지 3 중량부, 파라핀 왁스 0.5 내지 2 중량부, 유색안료 10 내지 20 중량부, 체질안료 40 내지 50 중량부, 분산제 0.5 내지 1 중량부, 부착증진제 0.1 내지 0.5 중량부, 무기 필러 0.1 내지 0.5 중량부, 산화방지제 0.1 내지 0.5 중량부, 자외선 안정제 0.1 내지 0.5 중량부, 및 파라-톨루이딘계 아민계 촉진제 1 내지 2 중량부를 포함하는 도로표지용 속건성 도료 조성물이 공지되어 있다.

[0013] 또한, 한국등록특허 10-0519475에는 i)수성 매질 내에서 Tg가 0℃ 이상인 음이온성 안정화된 중합체 바인더, ii)(a)중합체 바인더 고형분의 전체 중량을 기준으로 단일에틸렌계 불포화 카르복시산, 에틸렌계 불포화 디카르복시산의 반(half)-에스테르, 에틸렌계 불포화 디카르복시산의 반-아미드, 모노메틸 이타코네이트, 모노메틸 푸마레이트, 모노부틸푸마레이트, 아크릴아미도 프로판 술포네이트, 소듐 비닐 술포네이트, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술포산, 2-메타크릴옥시에틸 포스페이트 및 포스포에틸(메트)아크릴레이트로부터 선택된 최소 하나의 산 단량체 0.3-20중량%; 및 (b)최소 하나의 아민 단량체; 를 포함하는 단량체 혼합물로부터 중합된 다작용성 아민 중합체, 및 iii)조성물의 pH를 본질적으로 모든 상기 다작용성 아민 중합체를 비-이온 상태인 지점까지 상승시키기에 충분한 양의 휘발성 염기로 된 혼합물을 포함하는 저장하기에 안정하고 빨리-경화되는 수성 조성물이 공지되어 있다.

[0015] 또한, 한국등록특허 10-1558876에는 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트 반복단위를 포함하며, 하나의 분자내에 아지리딘 그룹을 2개 또는 3개 포함하는 아지리딘 경화제에 의해 가교화된 아크릴 수지, 유색안료 및 체질안료를 포함하는 수용성 노면 표지용도로 조성물로서, 상기 가교화된 아크릴 수지내 중합에 사용되는 아지리딘 경화제는 아크릴계 모노머의 총 함량을 기준으로하여 2 내지 15 중량부 사용되는 것을 특징으로 하는 수용성 노면 표지용 도료 조성물이 공지되어 있다.

[0017] 그러나, 상기 한국등록특허 10-0429552의 아크릴에멀전 수지는 상온에서 가교성을 갖는 단량체, 즉 아크릴과 실란을 공중합시켜 우수한 내구성 및 내마모성을 갖는 건조 도막을 형성하기는 하나 내수성에 여전히 취약한 문제점이 있고, 한국등록특허 10-1050507의 도료조성물과 한국등록특허 10-1558876은 메틸메타크릴레이트(MMA)와 하이드록시프로필메타크릴레이트(HPMA)를 공중합시키거나, 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트를 공중합시켜 도장시 건조가 빠른 속건성 효과는 기대할 수 있으나, 내수성 및 비드부착력이 취약한 문제가 있으며, 한국등록특허 10-0519475의 속건성 수성 조성물은 음이온성 안정화된 중합체 바인더가 입자화되어 조성물에 분산된 상태로 존재하고 있어 중합반응에 직접 참여하지 않아 내수성, 내구성 및 부착력이 현저히 취약한 문제점이 있었다.

[0019] 또한, 상기 특허들은 일반적인 아크릴계 모노머들을 공중합한 것을 이용하고 있기 때문에 글래스 비드와의 부착력이 시간이 경과함에 따라 현저하게 저하되어 일정한 시간이 경과한 후에는 야간이나 우기에 차량이 주행할 때 도로 표지의 인식이 곤란하게 되어 차량 주행이 어렵게 되고, 여름철 우기시 수분에 약하여 노면 표지용 도료가 깨지거나 탈리되거나 균열되는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

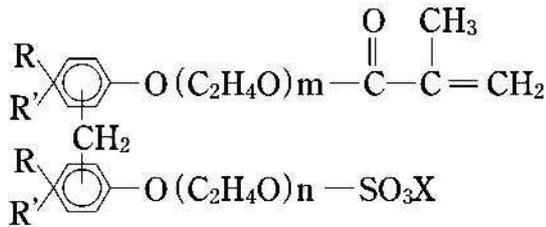
[0021] 본 발명은 상기 문제점들을 해결하고자 하는 것으로, 내수성을 향상시키기 위한 반응성 유화제와 아크릴

모노머, 아크릴아마이드 및 탄성 부여 모노머가 공중합된 공중합체 바인더 및 비드부착력 향상을 위한 무기가교제를 포함하여 혼합 조성되는 내수성이 우수하고 글래스 비드에 대한 부착력이 향상된 아크릴 에멀전 수지 조성물 및 이를 이용한 도로노면 표지용 도료 조성물을 제공하는 것을 해결하고자 하는 과제로 한다.

과제의 해결 수단

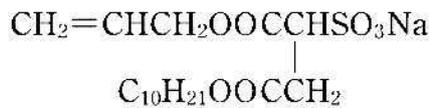
[0023] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, [화학식 1] 또는 [화학식 2]로부터 선택되는 반응성 유화제, 아크릴 모노머, 아크릴아마이드, 탄성부여 모노머가 공중합된 공중합체 바인더; 및 [화학식 3]으로 표시되는 무기가교제를 포함하여 혼합 조성되는 내수성 및 비드부착력이 우수한 도로노면 표지용 아크릴 에멀전 수지 조성물을 과제의 해결수단으로 한다.

[0024] [화학식 1]

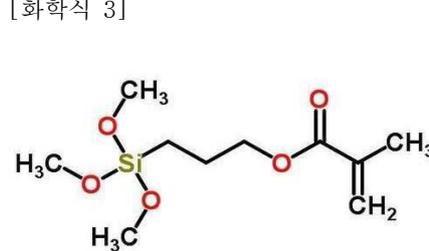


[0025] (상기 식에서, R 및 R'는 서로 같거나 다른 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, m 및 n은 1 내지 10의 정수이며, X는 NH₄ 또는 Na 이다.)

[0027] [화학식 2]



[0028] [화학식 3]



[0030] [0032] 상기 아크릴 모노머는 메틸메타아크릴레이트, 메타아크릴산, 부틸메타아크릴레이트, 하이드록시프로필 메타아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 에톡시레이티드 비스페놀-A 디아크릴레이트에스테르, 테트라 에틸렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 하이드록시에틸 디이소아누레이트 트리아크릴레이트, 알킬에스테르 아크릴산, 하이드록시알킬에스테르 아크릴산, 하이드록시 알킬 에스테르 메타아크릴 산, 부틸렌글리콜 디메타아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디메타아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 비스페놀-A 디메타아크릴레이트, 에톡시레이티드 비스페놀-A 디메타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디메타아크릴레이트, 부틸렌글리콜 트리메타아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 트리 메타아크릴레이트, 비스페놀-A 트리 메타아크릴레이트, 에톡시레이티드 비스페놀-A 트리 메타아크릴레이트, 펜타아크릴디올 트리메타아크릴레이트, 알킬 메타아크릴레이트, 사이클로알킬 메타아크릴레이트, 에틸 메타아크릴레이트, 이소부틸 메타아크릴레이트, t-부틸 메타아크릴레이트, n-옥틸메타아크릴레이트, 벤질 메타아크릴레이트, 이소옥틸 메타아크릴레이트, 3-비닐사이클로헥실 메타아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실 메타아크릴레이트, 보닐 메타아크릴레이트, 이소보닐 메타아크릴레이트, 1-메틸사이클로헥실 메타아크릴레이트, 프로판디올디메틸아크릴레이트, 부탄디올디메틸아크릴레이트, 헥산디올디메틸아크릴레이트, 옥산디올디메틸아크릴레이트, 노나네디올디메틸아크릴레이트, 데칸디올디메틸아크릴레이트, 트리에틸프로판트리메타아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타아크릴레이트, 2-히드록시프로필메타아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 4-히드록시부틸 메

타크릴레이트, 카두라아크릴레이트, 카두라메타크릴레이트, 카프로락톤아크릴레이트, 카프로락톤메타크릴레이트, 2,3-디하이드록시프로필아크릴, 2,3-디하이드록시프로필메타크릴레이트, 폴리프로필렌변성 아크릴레이트, 폴리프로필렌 변성메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 노말부틸메타크릴레이트, 노말헥실메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 노말부틸아크릴레이트, 터셔리부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 노말옥틸아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트로부터 선택되는 1종 이상인 것을 과제의 해결수단으로 한다.

[0034] 또한, 상기 아크릴 모노머는 메틸메타아크릴레이트, 메타아크릴산, 2-에틸헥실아크릴레이트 및 노말부틸아크릴레이트인 것을 과제의 해결수단으로 한다.

[0036] 또한, 상기 탄성 부여 모노머는 디부틸푸말레이트(Dibutylfumarate)인 것을 과제의 해결수단으로 한다.

[0038] 또한, 본 발명은 상기 내수성 및 비드부착력이 우수한 도로노면 표지용 아크릴 에멀전 수지 조성물에 피막방지제, 건조성향상제, 소포제, 계면활성제, 표면조절제, 중합금지제, 유색안료, 체질안료, 분산제, 부착증진제, 무기필러, 산화방지제, 자외선 안정제, 3급아민계 촉진제, 경화제, 동결방지제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하여 조성되는 도로노면 표지용 도료 조성물을 과제의 해결수단으로 한다.

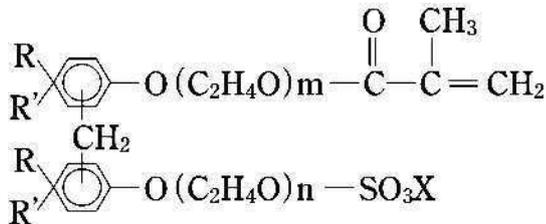
발명의 효과

[0040] 본 발명의 내수성 및 비드부착력이 우수한 도로노면 표지용 아크릴 에멀전 수지 조성물은 내수성을 향상시키기 위한 반응성 유화제와 아크릴레이트계 또는 메타크릴레이트계 모노머가 공중합된 중합체 바인더 및 비드부착력 향상을 위한 무기가교제가 포함되어 내수성이 우수하고 글래스 비드에 대한 부착력이 향상되어 도로노면 표지의 내구성이 우수한 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

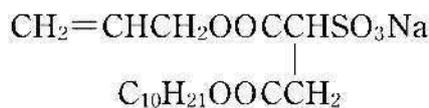
[0042] 본 발명은, [화학식 1] 또는 [화학식 2]로부터 선택되는 반응성 유화제, 아크릴 모노머, 아크릴아마이드, 탄성 부여 모노머가 공중합된 공중합체 바인더; 및 [화학식 3]으로 표시되는 무기가교제;를 포함하여 혼합 조성되는 내수성 및 비드부착력이 우수한 도로노면 표지용 아크릴 에멀전 수지 조성물을 기술구성의 특징으로 한다.

[0043] [화학식 1]



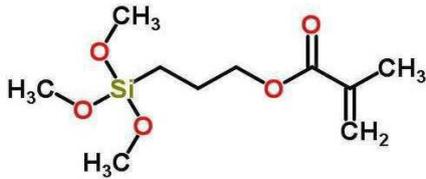
[0044] (상기 식에서, R 및 R'는 서로 같거나 다른 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, m 및 n은 1 내지 10의 정수이며, X는 NH₄ 또는 Na 이다.)

[0046] [화학식 2]



[0047]

[0048] [화학식 3]



[0049]

[0051]

상기 아크릴 모노머는 메틸메타아크릴레이트, 메타아크릴산, 부틸메타아크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 에톡시레이티드 비스페놀-A 디아크릴레이트에스테르, 테트라 에틸렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 하이드록시에틸 디이소아누레이트 트리아크릴레이트, 알킬에스테르 아크릴산, 하이드록시알킬에스테르 아크릴산, 하이드록시 알킬 에스테르 메타아크릴 산, 부틸렌글리콜 디메타아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디메타아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 비스페놀-A 디메타아크릴레이트, 에톡시레이티드 비스페놀-A 디메타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디메타아크릴레이트, 부틸렌글리콜 트리메타아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 트리 메타아크릴레이트, 비스페놀-A 트리 메타아크릴레이트, 에톡시레이티드 비스페놀-A 트리 메타아크릴레이트, 펜타아크릴디올 트리메타아크릴레이트, 알킬 메타아크릴레이트, 사이클로알킬 메타아크릴레이트, 에틸 메타아크릴레이트, 이소부틸 메타아크릴레이트, t-부틸 메타아크릴레이트, n-옥틸메타아크릴레이트, 벤질 메타아크릴레이트, 이소옥틸 메타아크릴레이트, 3-비닐사이클로헥실 메타아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실 메타아크릴레이트, 보닐 메타아크릴레이트, 이소보닐 메타아크릴레이트, 1-메틸사이클로헥실 메타아크릴레이트, 프로판디올디메틸아크릴레이트, 부탄디올디메틸아크릴레이트, 헥산디올디메틸아크릴레이트, 옥산디올디메틸아크릴레이트, 노나디올디메틸아크릴레이트, 데칸디올디메틸아크릴레이트, 트리에틸프로판트리메타아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필메타아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 4-히드록시부틸 메타크릴레이트, 카두라아크릴레이트, 카두라메타크릴레이트, 카프로락톤아크릴레이트, 카프로락톤메타크릴레이트, 2,3-디하이드록시프로필아크릴, 2,3-디하이드록시프로필메타크릴레이트, 폴리프로필렌변성 아크릴레이트, 폴리프로필렌 변성메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 노말부틸메타크릴레이트, 노말헥실메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 노말부틸아크릴레이트, 터셔리부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 노말옥틸아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트로부터 선택되는 1종 이상인 것을 기술구성의 특징으로 한다.

[0053]

또한, 상기 아크릴 모노머는 메틸메타아크릴레이트, 메타아크릴산, 2-에틸헥실아크릴레이트 및 노말부틸아크릴레이트인 것을 기술구성의 특징으로 한다.

[0055]

또한, 상기 탄성 부여 모노머는 디부틸푸말레이트(Dibutylfumarate)인 것을 기술구성의 특징으로 한다.

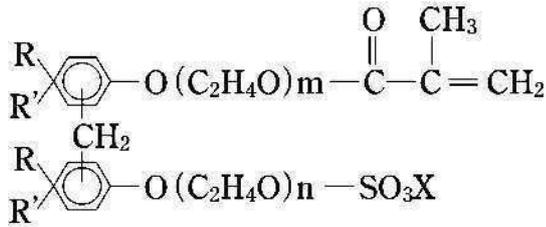
[0057]

또한, 본 발명은 상기 내수성 및 비드부착력이 우수한 도로노면 표지용 아크릴 에멀전 수지 조성물에 피막방지제, 건조성향상제, 소포제, 계면활성제, 표면조절제, 중합금지제, 유색안료, 체질안료, 분산제, 부착증진제, 무기필러, 산화방지제, 자외선 안정제, 3급아민계 촉진제, 경화제, 동결방지제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하여 조성되는 도로노면 표지용 도료 조성물을 기술구성의 특징으로 한다.

[0059]

먼저, 본 발명의 내수성 및 비드부착력이 우수한 도로노면 표지용 아크릴 에멀전 수지 조성물은 [화학식 1] 또는 [화학식 2]로부터 선택되는 반응성 유화제, 아크릴 모노머, 아크릴아마이드, 탄성부여 모노머가 공중합된 공중합체 바인더; 및 [화학식 3]으로 표시되는 무기가교제;를 포함하여 혼합 조성된다.

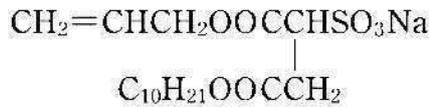
[0060] [화학식 1]



[0061]

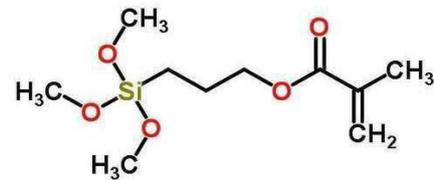
[0062] (상기 식에서, R 및 R'는 서로 같거나 다른 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, m 및 n은 1 내지 10의 정수이며, X는 NH₄ 또는 Na 이다.)

[0063] [화학식 2]



[0064]

[0065] [화학식 3]



[0066]

[0068] 상기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]로부터 선택되는 반응성 유화제는 내수성 향상을 위하여 상기 아크릴 모노머, 아크릴아마이드, 탄성부여 모노머와 직접 공중합 반응하여 공중합체를 형성시키기 위한 것으로 도로노면 표지용 도로 조성물의 내수성을 우수하게 하는 효과가 있는 것이다.

[0070]

이때, 상기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]로부터 선택되는 반응성 유화제와 공중합 반응하는 아크릴 모노머로는 메틸메타아크릴레이트, 메타아크릴산, 부틸메타아크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 에톡시레이티드 비스페놀-A 디아크릴레이트에스테르, 테트라 에틸렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 하이드록시에틸 디이소아누레이트 트리아크릴레이트, 알킬에스테르 아크릴산, 하이드록시알킬에스테르 아크릴산, 하이드록시 알킬 에스테르 메타아크릴 산, 부틸렌글리콜 디메타아크릴레이트, 테크래에틸렌글리콜 디메타아크릴레이크, 폴리프로필렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 비스페놀-A 디메타아크릴레이트, 에톡시레이티드 비스페놀-A 디메타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디메타아크릴레이트, 부틸렌글리콜 트리메타아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 트리 메타아크릴레이트, 비스페놀-A 트리 메타아크릴레이트, 에톡시레이티드 비스페놀-A 트리 메타아크릴레이트, 펜타아크릴디올 트리메타아크릴레이트, 알킬 메타아크릴레이트, 사이클로알킬 메타아크릴레이트, 에틸 메타아크릴레이트, 이소부틸 메타아크릴레이트, t-부틸 메타아크릴레이트, n-옥틸메타아크릴레이트, 벤질 메타아크릴레이트, 이소옥틸 메타아크릴레이트, 3-비닐사이클로헥실 메타아크릴레이트, 3.3.5-트리메틸사이클로헥실 메타아크릴레이트, 보닐 메타아크릴레이트, 이소보닐 메타아크릴레이트, 1-메틸사이클로헥실 메타아크릴레이트, 프로판디올디메틸아크릴레이트, 부탄디올디메틸아크릴레이트, 헥산디올디메틸아크릴레이트, 옥산디올디메틸아크릴레이트, 노나네디올디메틸아크릴레이트, 데칸디올디메틸아크릴레이트, 트리에틸프로판트리메타아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필메타아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 4-히드록시부틸 메타크릴레이트, 카두라아크릴레이트, 카두라메타크릴레이트, 카프로락톤아크릴레이트, 카프로락톤메타크릴레이트, 2,3-디하이드록시프로필아크릴, 2,3-디하이드록시프로필메타크릴레이트, 폴리프로필렌변성 아크릴레이트, 폴리프로필렌 변성메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 노말부틸메타크릴레이트, 노말헥실메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 노말부틸아크릴레이트, 터셔리부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트,

노말옥틸아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

- [0072] 보다 바람직하게는 상기 아크릴 모노머는 메틸메타아크릴레이트, 메타아크릴산, 2-에틸헥실아크릴레이트 및 노말부틸아크릴레이트를 사용하여 공중합하는 것이 바람직하다.
- [0074] 여기서 상기 공중합되는 아크릴 모노머는 도막의 경도 및 유연성(신축성), 가사시간, 건조시간, 아스팔트와 콘크리트 소지의 균열 및 부착력, 작업성, 저장성 등을 고려하여 공중합 반응량을 적절히 조절할 수 있다.
- [0076] 또한, 상기 탄성 부여 모노머는 디부틸푸말레이트(Dibutylfumarate)를 공중합 반응시켜 도로노면 표지도막의 탄성을 형성하여 균열, 크랙 등을 방지하는 효과가 있으며, 또한, 상기 무기가교제는 도로노면 표지도막에 살포되는 글라스 비드와의 점착력을 향상시키기 위하여 사용하며, 이때, 상기 무기가교제는 물, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜로부터 선택되는 용매에 용해하여 혼합된다.
- [0078] 상기와 같이 조성된 본 발명의 내수성 및 비드부착력이 우수한 도로노면 표지용 아크릴 에멀전 수지 조성물은 유리전이온도(Tg)가 15 내지 25℃ 범위이고, 점도가 50~200cps이며, pH가 10~11범위인 것이 바람직한데, 상기 범위 내를 사용함으로써 도막의 경도 및 내구성, 부착성, 유연성(신축성)이 적절해질 수 있으며, 방부제를 추가로 포함하여 저장안정성을 높일 수 있다
- [0080] 즉, 본 발명의 아크릴 에멀전 수지 조성물의 유리전이온도가 15℃ 보다 낮을 경우, 오염 물질이 건조된 도막에 붙어 시인성이 불량하며, 연질의 도막 형성으로 내마모성이 불량하고, 유리전이온도가 25℃ 보다 높을 경우, 필름 형성 능력이 불량해져 균일한 도막을 형성할 수 없는 문제가 있게 된다.
- [0082] 또한, pH 조절을 위해 사용되는 첨가제는 암모니아수를 사용하며, pH를 10~11범위에 있도록 해주어야 한다. pH가 10 보다 작은 경우 저장중 가교 반응을 일으켜 점도가 상승되고 굳어버리는 문제가 있으며, pH가 11을 초과하면 도막 물성이 저하되는 문제가 있게 된다.
- [0084] 한편, 상기 내수성 및 비드부착력이 우수한 도로노면 표지용 아크릴 에멀전 수지 조성물에 물, 피막방지제, 건조성향상제, 암모니아수, 소포제, 계면활성제, 표면조절제, 중합금지제, 유색안료, 체질안료, TiO₂, 분산제, 부착증진제, 무기필러, 탄산칼슘, 메탄올, 조막조제, 산화방지제, 자외선 안정제, 3급아민계 촉진제, 경화제, 동결방지제, 증점제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하여 조성되는 도로노면 표지용 도료 조성물을 제조할 수 있다.
- [0086] 상기 피막방지제는 지방산(fatty acid)에 에틸렌옥사이드(ethylene oxide)가 부가된 화합물인 것을 사용할 수 있고, 상기 건조성향상제는 에틸렌옥사이드(ethylene oxide) 2~10몰 부가된 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol)과 2-에틸헥실산(2-ethylhexyl acid)의 축중합으로 이루어진 화합물을 사용할 수 있다.
- [0088] 상기 소포제는 실리콘계 소포제로서 도료의 제조시나 작업시 도료 내에 있는 기포를 제거함으로써 건조시 외관을 양호하게 하며, 상기 소포제를 사용하지 않으면 기포가 발생하고 반대로 과량을 사용하면 분화구 현상이 나타나 외관이 불량해지는 문제점이 발생한다.
- [0090] 상기의 계면활성제는 음이온계 계면활성제를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 계면활성제의 함량은 도료조성물과의 배합시 안정성과 저장안정성에 영향을 줄 수 있기 때문에 적절한 범위를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0092] 상기 분산제는 습윤 분산제로 유기 무기 안료용 분산제 중에서 하나 이상 선택할 수 있다. 상기 분산제는 도료 내에서 안료 및 체질 안료의 분산을 향상시켜줌으로써 도막의 시각적 효과 및 은폐력을 증진시키는 효과를 가져오며 도료의 저장안정성에 영향을 미칠 수 있다.
- [0094] 상기 동결방지제는 동결기시 도료조성물의 깨짐현상을 방지하도록 사용되며, 기타 첨가제는 도료분야에서 널리 사용되는 것이므로 상세한 설명을 생략한다.
- [0096] 이하에서는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 바람직한 실시예를 통하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

실시예 1

[본 발명의 아크릴 에멀전 수지 조성물 제조]

[0099] 먼저, 주 반응기에 물 247.038g, [화학식 1]로 표시되는 반응성 유화제(Antox MS-60, Nippon Nyukazai사)

2.955g, 탄산나트륨(Na2CO3) 1.296g을 투입하고 80℃로 승온하였다.

- [0101] 다음, 유화조에 물 153.249g, [화학식 1]로 표시되는 반응성 유화제(Antox MS-60, Nippon Nyukazai사) 16.777g, 아크릴아마이드(AAm) 2.493g, 디부틸푸말레이트(dibutylfumarate) 1.999g, 메틸메타아크릴레이트(MMA) 248.962g, n-부틸아크릴레이트(n-BAM) 218.295g, 2-에틸헥실아크릴레이트(2-ethylhexylacrylate) 12.268g, 메타아크릴산(MAA) 1.959g를 유화조에 투입하여 프리-에멀전(Pre-E)를 형성하였다. 그 후 주반응기 온도를 확인하면서 유화조 내에 프리-에멀전(Pre-E) 4중량%를 주반응기에 투입하고, 촉매(물 4.987g에 APS(Amonium Persulfate) 1.197g을 용해시킨 것)를 투입하여 30분간 1차 반응을 진행하였다.
- [0103] 1차 반응 후, 주반응기에 물 1.344g을 투입하고, 유화조의 나머지 프리-에멀전(Pre-E) 96중량%를 투입하면서 촉매(물 27.961g에 APS(Amonium Persulfate) 1.197g을 용해시킨 것)를 80~88℃에서 3시간 동안 적하하였다. 적하 후, 1시간 동안 숙성을 진행하고, 냉각하였다.
- [0105] 냉각 도중, t-BHPO(butyl peroxy hydroxide)수용액(물 2.393g에 t-BHPO 0.02g을 용해한 것)와 Sodium formaldehyde sulfate(Rongalite)(물 2.393g에 Rongalite 0.02g을 용해한 것)을 투입하였다.
- [0107] 다음 40℃ 이하에서 암모니아수 13.403g을 투입한 다음, Triton CF-10(유화제, Dow사 제조)수용액(물 8.066g에 Triton CF-10 9.948g을 용해한 것), 무기가교제 수용액(물 16.131g에 [화학식 3]의 무기가교제(Z-6030, 다우코닝사 제조) 3.63g을 용해한 것), 방부제(XL-2, DSM사 제조) 0.019g을 투입하여 본 발명의 아크릴 에멀전 수지 조성물을 제조하였다.
- [0109] 상기 제조된 아크릴 에멀전 수지 조성물은 [표 1]에 나타난 바와 같이 유리전이온도(Tg)가 15 내지 25℃ 범위이고, 점도가 50~200cps이며, pH가 10~11범위이었다.
- [0111] [실시에 2~5 및 비교예 1]
- [0112] 하기 [표 1]에 나타난 바와 같은 조성으로 본 발명의 내수성 및 비드부착력이 우수한 도로노면 표지용 아크릴 에멀전 수지 조성물 및 비교예를 제조하였다. [비교예 1]에서 사용된 A-102는 Cytec사의 음이온 유화제이다.

표 1

	실시에1	실시에2	실시에3	실시에4	실시에5	비교예 1
A	H2O	247.038	247.038	247.038	247.038	247.038
B	Antox MS-60	2.955	2.955	2.955	2.955	
C	Na2CO3	1.296	1.296	1.296	1.296	1.296
D	A-102					2.955
E	APS/H2O	1.197/4.987	1.197/4.987	1.197/4.987	1.197/4.987	1.197/4.987
F	Initial	4%	4%	4%	4%	4%
G	H2O	153.249	153.249	153.249	153.249	153.249
H	Antox MS-60	16.777	16.777	16.777	16.777	
I	A-102					16.777
J	AAm	2.493	2.493	2.493	2.493	2.493
K	DBF	1.999	1.999	1.999	1.999	1.999
L	MMA	248.962	258.962	263.962	270.962	270.962
M	N-BAM	218.295	208.295	203.295	196.295	196.295
N	2-EHA	12.268	12.268	12.268	12.268	12.268
O	MAA	1.959	1.959	1.959	1.959	1.959
P	H2O	1.344	1.344	1.344	1.344	1.344
Q	APS/H2O	1.197/27.961	1.197/27.961	1.197/27.961	1.197/27.961	1.197/27.961
R	t-BHPO/H2O	0.02/2.393	0.02/2.393	0.02/2.393	0.02/2.393	0.02/2.393
S	Rongalite/H2O	0.02/2.393	0.02/2.393	0.02/2.393	0.02/2.393	0.02/2.393
T	NH4OH	13.403	13.403	13.403	13.403	13.403
U	Triton CF-10/H2O	9.948/8.066	9.948/8.066	9.948/8.066	9.948/8.066	9.948/8.066
V	Z-6030/IPA	3.63/16.131	3.63/16.131	3.63/16.131	3.63/16.131	3.63/16.131
W	XL-2	0.019	0.019	0.019	0.019	0.019
	TOTAL	1000	1000	1000	1000	1000
	TG	17°C	20°C	22.5°C	25°C	25°C
	NVM	49~51%	49~51%	49~51%	49~51%	49~51%
	VIS	50~200cps	50~200cps	50~200cps	50~200cps	50~200cps
	pH	10~10.5	10~10.5	10~10.5	10~10.5	10~10.5

[0113]

실시예 2

[물성시험]

- [0115] [실시예 1 내지 실시예 5] 및 [비교예 1]의 조성물을 다음의 시험방법에 따라 물성을 측정하고 [표 2]에 나타내었다.
- [0117] (내수성)
- [0118] 슬레이트 판에 도막을 1~3 mm로 형성시켜 물에 담귀 박리나 탈색 등의 이상 여부를 관찰하고 평가하였다.
- [0119] (내알칼리성)
- [0120] 슬레이트 판에 도막을 1~3 mm로 형성시켜 10% 가성소다 용액에 담귀 박리나 탈색 등의 이상 여부를 관찰하고 평가하였다.
- [0121] (콘크리트 부착성)
- [0122] 콘크리트에 약 50~100 μm로 도장하여 건조 후, 칼로 X자로 긁은 후, 모서리 부분을 칼로 도려내어 콘크리트와 도막이 분리되는 것을 관찰하고 평가하였다
- [0123] (아스팔트(Asphalt) 부착성)
- [0124] 아스팔트에 약 50~100 μm로 도장하여 건조 후 칼로 X 자로 긁은 후 모서리 부분을 칼로 도려내어 아스팔트와 도막이 분리되는 것을 관찰하고 평가하였다.
- [0125] (글래스비드 부착성)
- [0126] 약 300kg의 수직하중으로 윤하중 시험기에 200만회 회전한 시험체에 대해 글래스비드의 부착상태를 측정하였다.

표 2

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1
내수성	양호	양호	양호	양호	양호	미세박리
내알칼리성	양호	양호	양호	양호	양호	양호
콘크리트부착성	양호	양호	양호	양호	양호	양호
아스팔트부착성	양호	양호	양호	양호	양호	미세박리
글래스비드 부착상태	양호	양호	양호	양호	양호	탈락

- [0129] 상기 [표 2]에 나타난 바와 같이, 내수성 및 비드부착력이 우수한 도로노면 표지용 아크릴 에멀전 수지 조성물은 내수성, 내산성, 내알칼리성, 콘크리트 및 아스팔트 부착성, 글래스비드 부착성 등의 모든 물성에 있어서 우수함을 알 수 있으므로 도로노면 표지용 도료조성물로 바람직하게 사용될 수 있음을 확인할 수 있다.

실시예 3

[도로노면 표지용 도료 조성물 제조]

- [0131] 상기 [실시예 1]에서 제조한 아크릴 에멀전 수지 조성물을 사용하여 하기 [표 3]에 나타난 바와 같은 조성으로 도로노면표지용 도료 조성물을 제조하였다.
- [0132]

표 3

원료명	규격	배합량(g)
에멀전 수지조성물	실시예 1 제조	34.3
암모니아수		0.06
분산제	BYK-190	0.37
소포제	NXZ	0.26
탄산칼슘	KFMT-60	47.7
TiO ₂	R-902	13.1
메탄올		1.9
조막조제	TEXANOL	1.3
물		1
증점제	SN-622N	0.01
합계		100

BYK-190 : BYK chem / NXZ : SANNOPCO 사 / 탄산칼슘 : 태경산업 / TiO₂ : E.I dupont / SN-622N : SANNOPCO 사 / TEXANOL : EASTMAN chemicals

[0133]

[0135]

이상의 설명은 본 발명의 기술사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.