



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월23일
(11) 등록번호 10-2181116
(24) 등록일자 2020년11월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/26 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
C09D 133/10 (2006.01) C09D 5/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 2/26 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7002002
(22) 출원일자(국제) 2014년07월04일
심사청구일자 2019년05월29일
(85) 번역문제출일자 2017년01월23일
(65) 공개번호 10-2017-0026501
(43) 공개일자 2017년03월08일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2014/081639
(87) 국제공개번호 WO 2016/000253
국제공개일자 2016년01월07일
(56) 선행기술조사문헌
J.Mater.Chem., 2012, Vol.22, pp.8069-8075*
Polym Int, 2009, Vol.58, pp519-529*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
롭 앤드 하아스 컴패니
미국 펜실베니아 19426 칼리지빌 아콜라 로드 400
(72) 발명자
왕, 위저양
중국 201315 상하이 라이팅 베이 로드 넘버 99 빌딩 173 룸 302
쥘, 쩌엔밍
중국 201315 상하이 후난 로드 레인 3219 빌딩 20 룸 502
왕, 타오
호주 3216 빅토리아 절롱 하이톤 엠티 플레전트 로드 184
(74) 대리인
특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 콜로이드 실리카 입자를 가진 안정한 폴리머 분산물의 제조를 위한 방법

(57) 요약

(i) 배합물을 형성하기 위해 탈이온화된 산성 콜로이드 실리카 입자의 수성 분산물을 모노머의 제1 혼합물과 접촉시키는 단계; (ii) 완료시 적어도 90%까지 2 내지 5의 초기 pH에서 이러한 배합물을 중합시키는 단계; 및 (iii) 상기 중합을 지속시켜 완료시키기 위해 이러한 모노머의 제2 혼합물의 소비 속도와 실질적으로 동등한 속도로 모노머의 제2 혼합물을 추가하는 단계를 포함하는, 폴리머 분산물을 제조하는 방법이다. 본 발명은 더욱이 상기 방법으로 제조된 폴리머 분산물을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C08K 3/36 (2013.01)

C09D 133/10 (2013.01)

C09D 5/16 (2013.01)

C08K 2201/005 (2013.01)

C08K 2201/011 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(i) 탈이온화된 산성 콜로이드 실리카 입자의 수성 분산물을 모노머의 제1 혼합물과 접촉시켜 배합물을 형성하는 단계;

(ii) 2 내지 5의 초기 pH에서 상기 배합물을 적어도 90% 완료시까지 중합시키는 단계; 및

(iii) 모노머의 제2 혼합물을 부가하여 중합을 지속 및 완료시키는 단계;를 포함하며,

상기 모노머의 제1 혼합물이, 모노머의 총 건조중량 기준으로, 0.1 건조중량% 내지 10 건조중량%의 메타크릴산을 포함하는,

폴리머 분산물을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 모노머의 제1 및 제2 혼합물의 총량은 상기 폴리머 분산물의 총 건조 중량 기준으로 30 건조중량% 내지 90 건조중량%인, 폴리머 분산물을 제조하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 모노머의 제1 혼합물의 양은 상기 모노머의 제1 및 제2 혼합물의 총 건조 중량 기준으로 1 건조중량% 내지 30 건조중량%인, 폴리머 분산물을 제조하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 폴리머 분산물은 상기 폴리머 분산물의 총 건조 중량 기준으로 10 건조중량% 내지 70 건조중량%의 상기 탈이온화된 산성 콜로이드 실리카 입자를 포함하는, 폴리머 분산물을 제조하는 방법.

청구항 5

◆청구항 5은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항에 있어서, 상기 탈이온화된 산성 콜로이드 실리카 입자는 2nm 내지 150nm의 평균 직경을 가지는, 폴리머 분산물을 제조하는 방법.

청구항 6

◆청구항 6은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항에 있어서, 상기 모노머의 제1 및 제2 혼합물 중 적어도 하나는 아크릴 또는 메타크릴 에스테르 모노머, 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴, 스티렌 또는 치환된 스티렌, 부타디엔, 에틸렌, 프로필렌, α -올레핀, 비닐 에스테르, 및 이들의 임의의 조합물로부터 선택된, 폴리머 분산물을 제조하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 모노머의 제1 및 제2 혼합물 중 적어도 하나는, 상기 모노머의 총 건조 중량 기준으로 0.1 건조중량% 내지 10 건조중량%의, 카복실, 카복실산 무수물, 하이드록실, 아마이드, 아미노, 우레이도, 아세트아세테이트, 설포네이트, 포스포네이트 및 이들의 임의의 조합물로부터 선택된 적어도 1종의 작용기를 담지하는 에틸렌계 불포화 모노머를 더 포함하는, 폴리머 분산물을 제조하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 모노머의 제1 및 제2 혼합물 중 적어도 하나는, 상기 모노머의 총 건조 중량 기준으로 0.1 건조중량% 내지 5 건조중량%의 계면활성제를 더 포함하는, 폴리머 분산물을 제조하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 탈이온화된 산성 콜로이드 실리카 입자는 침강 실리카, 마이크로 실리카, 발열성 실리카, 또는 이들의 임의의 조합물로부터 제조되는, 폴리머 분산물을 제조하는 방법.

청구항 10

폴리머 분산물을 제조하는 방법으로서,

(i) 탈이온화된 산성 콜로이드 실리카 입자의 수성 분산물을 모노머의 제1 혼합물과 접촉시켜 배합물을 형성하는 단계;

(ii) 2.5 내지 4의 초기 pH에서 상기 배합물을 적어도 90% 완료시까지 중합시키는 단계; 및

(iii) 모노머의 제2 혼합물을 부가하여 중합을 지속 및 완료시키는 단계;를 포함하며,

상기 모노머의 제1 혼합물이, 모노머의 총 건조중량 기준으로, 0.1 건조중량% 내지 10 건조중량%의 메타크릴산을 포함하고,

상기 폴리머 분산물이, 폴리머 분산물의 총 건조 중량 기준으로, 50 건조중량% 내지 80 건조중량%의 상기 모노머의 제1 및 제2 혼합물을 포함하며,

상기 모노머의 제1 혼합물의 양이, 모노머의 제1 및 제2 혼합물의 총 건조 중량 기준으로, 6 건조중량% 내지 10 건조중량%이고,

상기 폴리머 분산물이, 폴리머 분산물의 총 건조 중량 기준으로, 20 건조중량% 내지 50 건조중량%의 상기 탈이온화된 산성 콜로이드 실리카 입자를 포함하며,

상기 탈이온화된 산성 콜로이드 실리카 입자가 5nm 내지 40nm의 평균 직경을 갖는,

폴리머 분산물을 제조하는 방법.

청구항 11

청구항 1 내지 10 중 어느 하나의 방법으로 제조된, 폴리머 분산물.

청구항 12

폴리머 분산물을 포함하는 코팅 조성물로서,

상기 폴리머 분산물이, 폴리머 분산물의 총 건조 중량 기준으로, 30 건조중량% 내지 90 건조중량%의 총 모노머 및 10 건조중량% 내지 70 건조중량%의 탈이온화된 산성 콜로이드 실리카 입자를 포함하며,

50°C 오븐 내에서 10일간 가열 저장 후 ASTM D562 방법에 따라 스토머(Stormer) 점도계로 결정된 코팅 조성물의 점도 안정성(ΔKU)이 3 내지 9인,

코팅 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 콜로이드 실리카 입자를 포함하는 안정한 폴리머 분산물에 대한 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 콜로이드 실리카 입자는 물/용매 안에 분산된 초 미세 실리콘 디옥사이드 입자이다. 이것은 개선된 오염에 대한 내성(DPUR), 경도 및 코팅에 대한 오염 차단 성능을 가지며 코팅 산업에서 널리 사용된다. 그러나, 콜로이드 실리카 입자를 포함하는 폴리머 분산물은, 특히 유의미한 양으로, 충분히 안정하지 못하고 그리고 겔화되기 쉽다. 이것은 이러한 폴리머 분산물을 장기간 보관에 적합하지 않게 만들고, 코팅 산업에서 콜로이드 실리카의 적용을 제한한다.

[0003] 따라서 콜로이드 실리카 입자를 포함하는 폴리머 분산물을 제조하는 새로운 방법에 대해 당해 기술에서 요구되고 있으며, 상기 폴리머 분산물은 안정하고 장기간 보관에 적합하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명은 (i) 조합을 형성하기 위해 탈이온화된 산성 콜로이드 실리카 입자의 수성 분산물을 모노머의 제1 혼합물과 접촉하는 단계; (ii) 완료시 적어도 90%까지 2 내지 5의 초기 pH에서 이러한 조합을 중합화하는 단계; 및 (iii) 상기 중합을 계속하고 완료하기 위해 이러한 모노머의 제2 혼합물의 소비 속도와 실질적으로 동등한 속도로 모노머의 제2 혼합물을 추가하는 단계를 포함하는 폴리머 분산물을 제조하는 방법을 제공한다.

[0005] 본 발명은 더욱이 상기 방법으로부터 제조된 폴리머 분산물을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] 폴리머 분산물에 대한 제조 방법은 (i) 조합을 형성하기 위해 탈이온화된 산성 콜로이드 실리카 입자의 수성 분산물을 모노머의 제1 혼합물과 접촉하는 단계; (ii) 완료시 적어도 90%까지, 완료시 바람직하게는 적어도 95%, 및 더 바람직하게는 적어도 98%까지 2 내지 5, 그리고 바람직하게는 2.5 내지 4의 초기 pH에서 상기 조합을 중합화하는 단계; 및 (iii) 중합을 계속하고 완료하기 위해 상기 모노머의 제2 혼합물의 소비 속도와 실질적으로 동등한 속도로 모노머의 제2 혼합물을 추가하는 단계를 포함한다.

[0007] 모노머의 제1 및 제2 혼합물의 총량은 폴리머 분산물의 총 건조 중량 기준으로 30 건조중량% 내지 90 건조중량%, 바람직하게는 40 건조중량% 내지 85 건조중량%, 그리고 더 바람직하게는 50 건조중량% 내지 80 건조중량%이다. 모노머의 제1 혼합물의 양은 모노머의 제1 및 제2 혼합물의 총 건조 중량 기준으로 1 건조중량% 내지 30 건조중량%, 바람직하게는 3 건조중량% 내지 20 건조중량%, 그리고 더 바람직하게는 6 건조중량% 내지 10 건조중량%이다.

[0008] 폴리머 분산물은 폴리머 분산물의 총 건조 중량 기준으로 10 건조중량% 내지 70 건조중량%, 바람직하게는 15 건조중량% 내지 60 건조중량%, 그리고 더 바람직하게는 20 건조중량% 내지 50 건조중량%의 탈이온화된 산성 콜로이드 실리카를 포함한다.

모노머의 제1 및 제2 혼합물

[0010] 본 발명에서, 모노머의 제1 및 제2 혼합물은 성분 및 농도 양자에서 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

[0011] 모노머의 제1 및 제2 혼합물 둘 모두는 중합성 에틸렌성으로 불포화된 비이온성 모노머이다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "비이온성 모노머"는 중합성 모노머 잔기가 pH=1-14 사이에서 이온성 전하를 가지지 않는 것을 의미한다. 중합성 에틸렌성으로 불포화된 비이온성 모노머의 적합한 예는 (메트)아크릴 에스테르 모노머, 즉, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소데실 메타크릴레이트, 및 라우릴 메타크릴레이트를 포함하는 메타크릴 에스테르 또는 아크릴 에스테르 모노머; (메트)아크릴로니트릴; 스티렌 및 치환된 스티렌 예컨대 α -메틸 스티렌, 및 비닐 톨루엔; 부타디엔; 에틸렌; 프로필렌; α -올레핀 예컨대 1-데센; 비닐 에스테르 예컨대 비닐 아세테이트, 비닐 부티레이트, 및 비닐 베르세이테이트; 및 다른 비닐 모노머 예컨대 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 클로라이드를 포함한다.

[0012] 모노머의 제1 및 제2 혼합물 중 적어도 하나는, 모노머의 총 건조 중량 기준으로 0.1 건조중량% 내지 10 건조중량%, 그리고 바람직하게는 0.5 건조중량% 내지 5 건조중량%의, 카복실, 카복실 무수물, 하이드록실, 아미드, 아미노, 우레이도, 아세토아세테이트, 설포네이트, 포스포네이트 및 이들의 임의의 조합으로부터 선택된 적어도 1 종의 작용기를 담지하는 에틸렌성으로 불포화된 모노머를 더 포함할 수 있다. 이들 모노머의 적합한 예는 에틸렌성으로 불포화된 카복실 또는 디카복실산 예컨대 아크릴 또는 메타크릴산, 이타콘산, 및 말레산; 아미드 예컨대 예컨대 (메트)아크릴아미드; N-알킬올아미드 예컨대 N-메틸올(메트)아크릴아미드 및 2-하이드록시에틸(메트)아크릴아미드; 상기-연급된 카복실산의 하이드록시알킬 에스테르, 예컨대 하이드록시 (메트)아크릴레이트 및 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트; 아미노-기능적 모노머 예컨대 N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트; 우레이도-기능적 모노머 예컨대 메타크릴아미도에틸-2-이미다졸리딘; 또는 아세토아세테이트-작용기를 담지하는

모노머 예컨대 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트이다.

- [0013] 모노머의 제1 및 제2 혼합물 중 적어도 하나는, 모노머의 총 건조 중량 기준으로 0.1 건조중량% 내지 5 건조중량%, 그리고 바람직하게는 0.5 건조중량% 내지 3 건조중량%의 계면활성제를 더 포함할 수 있다. 1종 이상의 음이온성 또는 비이온성 계면활성제 또는 이들의 임의의 조합이 사용될 수 있다. 계면활성제의 적합한 예는 연간으로 공표되는 「McCutcheon's Detergents and Emulsifiers (MC Publishing Co., Glen Rock, NJ)」에서 제공되어 지고, 그리고 알킬, 아릴, 또는 알킬아릴 설페이트의 알칼리 금속 또는 암모늄염; 설포네이트 또는 포스페이트; 알킬 설펜산; 설포석시네이트염; 지방산; 에틸렌성으로 불포화된 계면활성제 모노머; 및 에톡실레이트화된 알코올 또는 페놀을 포함한다.
- [0014] 모노머의 제1 및 제2 혼합물의 중합은 에멀전 중합, 미니-에멀전 중합 또는 코팅 산업에서 공지된 임의의 다른 방법이다.
- [0015] 용어 "총 모노머"는 모노머의 제1 및 제2 혼합물의 총량을 의미한다.
- [0016] 탈이온화된 산성 콜로이드 실리카 입자
- [0017] 탈이온화된 산성 콜로이드 실리카 입자는 원료 콜로이드 실리카 입자의 금속 이온을 500ppm 미만, 그리고 바람직하게는 200ppm 미만으로 제거하기 위해 원료 콜로이드 실리카 입자를 탈-이온화함에 의해 제조된다. 금속 이온은 2 내지 5.5, 바람직하게는 2 내지 4, 그리고 더 바람직하게는 2.5 내지 3의 pH 범위를 달성하기 위해 H⁺ 이온으로 대체된다. 금속 이온을 제거하는 방법은 잘 알려져 있고, 그리고 적합한 이온 교환 수지와 이온 교환 (미국 특허 번호 2,577,484 및 2,577,485), 투석 (미국 특허 번호 2,773,028) 및 전기 투석(미국 특허 번호 3,969,266)을 포함한다.
- [0018] 본 발명의 탈이온화된 산성 콜로이드 실리카 입자는 침전된 실리카, 마이크로 실리카(실리카 폼), 발열성 실리카(발연 실리카) 또는 실리카 겔 및 이들의 임의의 조합으로부터 선택된 원료 콜로이드 실리카 입자로부터 제조될 수 있다.
- [0019] 탈이온화된 산성 콜로이드 실리카 입자의 적합한 예는 악조노벨 컴파니로부터 상업적으로 이용가능한 BINDZIL™ 2034DI, 및 시그마-알드리치 코포레이션 엘엘씨로부터 상업적으로 이용가능한 LUDOX™ TMA를 포함한다.
- [0020] 탈이온화된 산성 콜로이드 실리카 입자는 2nm 내지 150nm, 바람직하게는 3nm 내지 50nm, 그리고 가장 바람직하게는 5nm 내지 40nm의 범위로 되는 평균 입자 직경을 가질 수 있다. 더욱이, 콜로이드 실리카 입자는 20m²/g 내지 1500m²/g, 바람직하게는 50m²/g 내지 900m²/g, 그리고 가장 바람직하게는 70m²/g 내지 600m²/g의 비 표면적을 가질 수 있다.
- [0021] 폴리머 분산물
- [0022] 본 발명의 폴리머 분산물은 10nm 내지 1000nm, 바람직하게는 50nm 내지 500nm, 그리고 더 바람직하게는 100nm 내지 250nm의 평균 입자 직경을 갖는 복합체 폴리머 입자를 포함한다. 복합체 폴리머 입자의 평균 입자 크기는 DIN ISO 13321:2004-10에 따른 준탄성 광 산란의 방법에 의해 결정된다.
- [0023] 코팅 조성물
- [0024] 본 발명의 폴리머 분산물은 바람직하게는 증점제 및 증량제를 포함하는 임의의 수의 보조적 물질; 캡슐화된 또는 부분적으로 캡슐화된 안료 입자 및 불투명한 안료 입자를 포함하는 안료입자; 분산제; 계면활성제; 소포제; 보존제; 유동제; 평활제; 및 중화제를 포함하는 코팅 제형 물질과 함께 코팅 조성물로 제형화 된다.
- [0025] 코팅 조성물의 제형 물질은 임의의 종래의 부가 순서로 조합될 수 있다. 폴리머 분산물은 유익하게는 먼저 전단 하에서 안료 입자와 접촉하여 폴리머/안료 복합체를 형성한다. 폴리머/안료복합체는 그런 다음 위에 기재된 다른 코팅 제형 물질과 함께 코팅 조성물로 제형화 된다.
- [0026] 실시예

[0027] I. 원료

A) 모노머	
약어	화학물질
BA	부틸 아크릴레이트
2-EHA	2-에틸헥실 아크릴레이트
MMA	메틸 메타크릴레이트
(M)AA	(메트)아크릴산
APS	과황산암모늄
DBS	소듐 도데실 벤젠 설포네이트
AMP	2-메틸-2-아미노-프로판올

[0028]

B) 코팅 제형에 사용된 개시 물질	
물질	공급자
BYK™ 022 소포제	Evonik Industries AG
프로필렌 글리콜	Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd.
AMP-95 중화제	The Dow Chemical Company
OROTAN™ 731A 분산제	The Dow Chemical Company
TRITON™ CF-10 습윤제	Union Carbide Corporation
ACRYSOL™ TT-935 증점제	The Dow Chemical Company
ACRYSOL™ RM-2020 NPR 증점제	The Dow Chemical Company
TRITON™ X-405 계면활성제	Union Carbide Corporation
BINDZIL™ 2040 콜로이드 실리카	Eka Chemical
BINDZIL™ 2034DI 콜로이드 실리카	Eka Chemical
TI-PURE™ R-706 안료	E. I. du Pont de Nemours and Company
KATHON™ LXE 살생물제	The Dow Chemical Company
ROCIMA™ 363 살생물제	The Dow Chemical Company
TEXANOL™ 유착제	Eastman Chemical Company

[0029]

[0030] II. 시험 절차

[0031] 1. 공정-내 안정성

[0032] 공정- 내 안정성은 에멀전 중합에 의한 이들의 제조 동안 폴리머 분산물의 안정성이고, 그리고 육안 관찰에 의해 검출된다. "클린"은 형성된 겔이 폴리머 분산물의 총 건조 중량을 기준으로 건조 중량 1000ppm 미만을 의미하고, 반면 "겔"은 형성된 겔이 폴리머 분산물의 총 건조 중량을 기준으로 건조 중량 1000ppm 초과를 의미한다.

[0033] 2. 코팅 안정성(ΔKU)

[0034] 스토머(Stormer) 점도계가 ASTM(미국 시험 재료 학회) D562 방법에 따라 코팅 조성물의 점도를 시험하기 위해 사용되었다. 코팅 조성물이 형성된 후에, 코팅 조성물의 초기 중간 전단 점도인, 초기 KU가 실온에서 시험되고, 그런 다음 코팅 조성물은 실온에서 밤새 평형시킨다. 그런 다음, 코팅 조성물의 점도가 측정되고, 밤새 KU로 기록된다. 코팅 조성물은 그런 다음 10일간 50℃에서 오븐 내에 위치된다. 저장 후 코팅 조성물의 점도가 시험되고 그리고 최종 KU로 기록된다. 초기 KU와 밤새 KU 사이의 차이는 점도 변화인 ΔKU1로 정의된다. 초기 KU와 최종 KU 사이의 차이는 열-시간 점도 변화인 ΔKU2로 정의된다. 총 ΔKU는 ΔKU1과 ΔKU2의 합이다. 총 ΔKU 값이 작을수록 점도 안정성이 우수하다.

[0035] III. 실험적인 실시예

[0036] 1. 폴리머 분산물 (P)

[0037] 폴리머 분산물 1은 다음 공정에 의해 제조되었다: 모노머 에멀전이 53.6g의 BA, 76.25g의 2-EHA, 146.13g의 MMA, 5.68g의 MAA, 13.5g의 20% DBS 용액 및 56.5g의 탈이온수를 혼합함에 의해 그리고 교반하면서 유회함에 의

해 제조되었다. 561.8g (34%)의 BINDZIL 2034DI 콜로이드 실리카 및 66.7g의 탈이온수가 그런 다음 기계적 교반기가 장착된 1-리터 다중-목 플라스크에 충전되었다. 초기 pH 값은 2.4이었다. 플라스크의 내용물이 질소 분위기 하에 90℃로 가열되었다. 모노머 에멀션 17.6g(총 모노머 에멀전의 5%) 및 탈이온수 3.6g 내의 APS 0.85g이 교반된 플라스크에 연속적으로 추가되었다. 모노머 에멀전의 나머지 및 탈이온수 15.4g 내의 APS 0.26g이 90분에 걸쳐 서서히 추가되었다. 반응기 온도는 88℃로 유지되었다. 5.2g의 탈이온수가 반응기까지 에멀전 공급 라인을 행구기 위해 사용되었다. 그 후에, 반응 혼합물은 반응 온도에서 적어도 1시간 동안 교반되고, 그런 다음 실온으로 냉각되었다. 최종 pH 값은 AMP를 사용하여 9.5로 조정되어 폴리머 분산물 1을 형성하였다. 폴리머 분산물 1은 44.7%의 고형물 및 206nm의 입자 크기를 갖는다.

[0038] 폴리머 분산물 (P) 2 내지 4 및 비교 폴리머 분산물 (CP) 5 내지 7

[0039] 폴리머 분산물 2 내지 4 및 비교 폴리머 분산물 5 내지 7이 폴리머 분산물 1을 제조하는 절차에 따라 제조되었다. 모노머의 제1 혼합물 및 탈이온화된 산성 콜로이드 실리카의 상이한 양이 표 2에 열거된 상이한 초기 pH에서 반응기에 추가되었다. 수산화암모늄(NH₄OH) 또는 염화수소(HCl) 용액 중 어느 하나가 초기 pH를 조정하기 위해 사용되었다.

[0040] 폴리머 분산물 (P) 2는 46.42%의 고형물 및 188nm의 입자 크기를 가진다.

[0041] 폴리머 분산물 (P) 3은 39.43%의 고형물 및 176nm의 입자 크기를 가진다.

[0042] 폴리머 분산물 (P) 4는 45.41%의 고형물 및 155nm의 입자 크기를 가진다.

[0043] 폴리머 분산물 (P) 5는 42.67%의 고형물 및 222nm의 입자 크기를 가진다.

[0044] 비교 폴리머 분산물 (CP) 6은 겔화되었지만, 45.5의 이론적 고형물을 가진다.

[0045] 비교 폴리머 분산물 7은 45.28%의 고형물 및 162nm의 입자 크기를 가진다.

[0046] 비교 폴리머 분산물 8은 44.95%의 고형물 및 183nm의 입자 크기를 가진다.

[0047] 2. 코팅물

[0048] 상이한 폴리머 분산물을 함유하는 코팅물이 표 1에 도시된 바와 같은 하기 절차를 사용하여 제조되었다. 표 1에 열거된 분쇄 성분은 고속 Cowles 분산기를 사용하여 혼합되었고, 그리고 표 1에 열거된 랫-다운 성분은 종래의 실험 혼합기를 사용하여 추가되었다.

[0049] [표 1]

물질	중량(g)
“분쇄”	
물	23.08
프로필렌 글리콜	22.26
KATHON™ LXE 살생물제	0.82
TRITON™ CF-10 습윤제	2.02
BYK™ 022 소포제	0.45
OROTAN™ 731A 분산제	6.05
TI-PURE™ R-706 안료	201.76
“랫-다운”	
폴리머 분산물	640.00
TEXANOL™ 유착제	25.98
TRITON™ X-405 계면활성제	2.00
ROCIMA™ 363 살생물제	7.00
물	30.00
ACRYSOL™ RM-2020 NPR 증점제	2.70
ACRYSOL™ TT-935 증점제	15.00
AMP-95 중화제	1.00
총	980.12

[0050]

[0051] IV. 결과

[0052] [표 2]

	콜로이드 실리카*	모노머의 제 1 혼합물	모노머의 제 2 혼합물	제 1/총	초기 pH	공정-내 안정성	ΔKU
P1	40% BINDZIL 2034DI	3%	57%	5%	2.4	크린	5
P2	40% BINDZIL 2034DI	18%	42%	30%	2.4	크린	8
P3	20% BINDZIL 2034DI	8%	72%	10%	2.4	크린	3
P4	40% BINDZIL 2034DI	6%	54%	10%	4.1	크린	9
P5	60% BINDZIL 2034DI	4%	36%	10%	2.4	크린	6
CP6	40% BINDZIL 2040	6%	54%	10%	2.5	겔	- [#]
CP7	40% BINDZIL 2034DI	0	60%	-	2.4	크린	>40
CP8	40% BINDZIL 2034DI	6%	54%	10%	5.4	크린	>40

[0053]

[0054] * BINDZIL 2034DI는 탈이온화된 산성 콜로이드 실리카이고, 반면 BINDZIL 2040은 통상적인 콜로이드 실리카임.

[0055] #그의 제조과정 동안에 겔화된 비교 폴리머 분산물 6은, 따라서, 코팅 안정성 (ΔKU) 시험을 위한 코팅 조성물로 제조되지 않음.

[0056] %는 모노머의 제1 및 제2 혼합물의 총량 기준으로 모노머의 제1 혼합물의 건조 중량 퍼센트를 의미하는, 제1/총을 제외하고, 폴리머 분산물의 총 건조 중량 기준으로 건조 중량 퍼센트임.

[0057] 비교 폴리머 분산물 6 (CP6)은 통상적인 콜로이드 실리카를 포함한다. 비교 폴리머 분산물 6 (CP6)에 비교된 폴리머 분산물 4는 개선된 공정-내 안정성("겔"로부터 "크린"으로), 및 검출 가능하게 허용가능한 코팅 안정성(9에 등등한 ΔKU)을 가진다. 이것은 탈이온화된 산성 콜로이드 실리카가 폴리머 분산물 및 따라서 코팅 조성물의 안정성에 중대한 역할을 했음을 나타낸다.

[0058] 비교 폴리머 분산물 8 (CP8)에 비교된 폴리머 분산물 4 (P4)는 상이한 초기 pH(5.4부터 4.1까지)를 가지고, 따라서, 개선된 코팅 안정성(>40 내지 9의 ΔKU)을 가진다. 이것은 초기 pH가 코팅 안정성에 중대한 역할을 했음을 나타낸다.

[0059] 비교폴리머 분산물 7 (CP7) 및 폴리머 분산물 1, 2 및 4 (P1, P2 및 P4)는 동일한 양의 총 모노머(60%)를 가지고, 반면 CP7은 CP7과 비교하여 P1, P2 및 P4에서 사용된 것과 같은 2개의 별개의 배치에서가 아니라 (모노머의 제1 혼합물 없이) 하나의 배치로 모노머를 사용하였고, 향상된 코팅 안정성(> 40에서 5, 8 또는 9의 ΔKU)을 보였다. 이는 모노머의 제1 혼합물이 코팅 안정성에 중대한 역할을 했음을 나타낸다.

[0060] 폴리머 분산물 1, 2, 3, 4 및 5는 본 발명에 의해 정의된 바와 같은 상이한 초기 pH, 모노머의 제1 및 제2 혼합물의 상이한 총량, 및 총 모노머 내 모노머의 제1 혼합물의 상이한 양을 사용하여 제조되었다. 이들 실시예들 모두는 개선된 및 허용 가능한 코팅 안정성을 나타내었다.