



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

(45) 공고일자 2007년11월09일  
(11) 등록번호 10-0775564  
(24) 등록일자 2007년11월05일

(51) Int. Cl.

C08J 3/02 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-0076363

(22) 출원일자 2004년09월23일

심사청구일자 2006년07월13일

(65) 공개번호 10-2005-0031917

공개일자 2005년04월06일

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00340359 2003년09월30일 일본(JP)

JP-P-2004-00099305 2004년03월30일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP53078234 A

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

**니폰 쇼쿠바이 컴파니 리미티드**

일본국, 오사카 541, 오사카시, 추오구, 고라이바시 4-초메, 1-1

(72) 발명자

**모리히로시게야스**

일본국 오사카후 오사카시 히가시요도가와쿠 즈이코 1-10-8 메존엔부엔 712

**미야와키유키히로**

일본국 효고켄 고베시 기타쿠 후지와라 다이키타마치 5-2-12-1002

**나가이시다이**

일본국 오사카후 스이타시 나카노시마쵸 4-52 니폰 쇼쿠바이 가와즈라료 비-308고

(74) 대리인

**리엔목특허법인**

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 김란

**(54) 제진재용 수성 에멀전**

**(57) 요약**

우수한 제진재(制振材)를 형성하기 위해, 제진재용 수성 에멀전이 제공된다. 제진재용 수성 에멀전은 아크릴 공중합체(A)로 이루어진 코어부와, 상기 코어부를 피복하는 유리 전이 온도가 -9℃ 이상이고, 아크릴 공중합체(A)의 유리 전이 온도와의 차가 20℃ 이상인 아크릴 공중합체(B)로 이루어진 셸부를 가지는 입자를 함유한다. 또한 제진재용 수성 에멀전은 중량 평균 분자량이 20,000~250,000이고, 유리 전이 온도가 -30~0℃인 아크릴 공중합체(C)로 이루어진 입자, 및 중량 평균 분자량이 20,000~250,000이고, 유리 전이 온도가 5~50℃인 아크릴 공중합체(D)로 이루어진 입자를 함유하고, 아크릴 공중합체(C)로 이루어진 입자의 배합 비율이 50~70질량%이고, 아크릴 공중합체(D)로 이루어진 입자의 배합 비율이 50~30질량%이다.

(56) 선행기술조사문헌

US4199486A

DE19954619A

DE10164183A

EP1162217A

EP0698644A

US4774291A

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

삭제

**청구항 2**

중량 평균 분자량이 20,000~250,000이고, 유리 전이 온도가 -30~0℃의 아크릴 공중합체(C)로 이루어진 입자, 및 중량 평균 분자량이 20,000~250,000이고, 유리 전이 온도가 5~50℃의 아크릴 공중합체(D)로 이루어진 입자를 함유하고,

에멀전중에 포함된 고형분을 기준으로, 아크릴 공중합체(C)로 이루어진 입자의 배합 비율이 50~70질량%이고, 아크릴 공중합체(D)로 이루어진 입자의 배합 비율이 50~30질량%인 제진재용 수성 에멀전.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 아크릴 공중합체(C)의 중량 평균 분자량이 40,000~220,000이고, 아크릴 공중합체(C)의 유리 전이 온도가 -25 ~ -5℃ 이고, 아크릴 공중합체(D)의 중량 평균 분자량이 40,000~220,000이고, 또한 아크릴 공중합체(D)의 유리 전이 온도가 10~40℃인 제진재용 수성 에멀전.

**청구항 4**

제2항에 있어서, 아크릴 공중합체(C)의 유리 전이 온도 및 아크릴 공중합체(D)의 유리 전이 온도의 차가 5~80℃인 제진재용 수성 에멀전.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- <1> 본 발명은 제진재(制振材)를 형성하기 위해 사용되는 에멀전에 관한 것이다. 본 발명의 에멀전은 차량의 샤시 등 제진성이 요구되는 부재에 적용될 수 있다.
- <2> 진동이 전달되는 장소를 조용하게 유지하기 위해 소리에너지를 흡수하는 제진재가 이용되고 있다. 예를 들어, 자동차의 샤시 등에 배치되는 제진재에 의해 노면이나 웬진으로부터 전달되는 진동이 저감되고, 자동차의 실내 환경이 향상된다.
- <3> 제진재에 사용되는 재료로는 고무계 라텍스나 아크릴 공중합체 등이 제안되고 있다. 차량 등과 같이 영하에서부터 수 십 ℃까지 폭 넓은 온도하에서 사용되는 기기에 있어서는, 제진재로서의 기능이 폭 넓은 온도 영역에서 발휘될 필요가 있다. 이와 같은 요망에 부응하는 기술로서 아크릴 공중합체로 이루어진 코어부와, 상기 코어부를 피복하는 아크릴 공중합체로 이루어진 쉘부를 가진 코어-쉘형 입자를 함유하는 제진재용 에멀전이 제안되고 있다(예를 들어, 특개소53-78234 및 EP507634 참조). 코어-쉘형 입자는 아크릴 공중합체를 단독으로 사용하는 경우나, 2종 이상의 아크릴 공중합체를 혼합하는 경우와 비교하여, 폭 넓은 온도 영역에서 우수한 제진성을 가진다.
- <4> 그렇지만, 중합체 입자를 포함하는 에멀전을 사용하여 제진재를 형성하는 경우, 도막의 가열 건조성이 문제가 되고 있었다.
- <5> 제진재로서 작용하기 위해서는, 도막은 일정한 막 두께를 갖고 있을 필요가 있다. 그런데, 두꺼운 도막을 건조시킬 경우, 표면에서부터 건조되는 경향이 있기 때문에, 내부 도막이 아직 수분을 유지하고 있는 반면, 표면 근방의 도막은 경화되어 버린다. 에멀전으로 형성된 도막은 입자 주변의 수분량이 적어지면, 바로 융착하여 막을 형성하기 때문에, 이런 경향은 에멀전을 사용하여 도막을 형성하는 경우에 특히 현저하다.
- <6> 표면 근방의 도막이 경화된 후에 도막 내부의 수분이 증발하면, 이미 경화되어 있는 표면 근방의 도막이 도막 바깥쪽으로 팽창하는 문제나, 도막에 크랙이 발생하는 문제가 생긴다. 도막이 팽창하거나, 크랙이 발생하면, 제

진재로서의 특성이 크게 저하되어 버린다. 이렇게 되면, 코어-셸형 입자와 같이 에멀전에 포함되는 입자를 개량 하더라도 충분히 그 특징을 살릴 수 없다.

- <7> 폭 넓은 온도 영역에서 제진성을 발현시키기 위한 다른 방책으로는, 유리 전이 온도가 다른 2종류 이상의 중합체를 혼합하는 방법이 제안되고 있다. 예를 들어, 낮은 유리 전이 온도의 중합체 및 높은 유리 전이 온도의 중합체의 유리 전이 온도의 다른 2종류 이상의 중합체의 수성 분산물의 혼합물로서, 낮은 유리 전이 온도의 중합체가 -20~10℃ 범위의 유리 전이 온도를 가지고, 높은 유리 전이 온도의 중합체가 20~50℃ 범위의 유리 전이 온도를 가지며, 양쪽 중합체의 유리 전이 온도의 차가 30~50℃ 범위이고, 또한 상용성 조정 성분이 첨가된 혼합물이 제진재용 수성 에멀전으로 제안되어 있다(일본 특개 2001-152028 호).
- <8> 이와 같은 제진재용 수성 에멀전은 서로 상용(相容)하지 않는 중합체의 수성 분산물의 혼합물을 사용함으로써, 또한 중합체가 비상용성이기 때문에 혼합물에 대해 상용성 조정 성분으로서 실온에서 서서히 휘산되는 성질을 가진 용제 및/또는 점착 부여 수지를 중합체 성분 100질량부에 대해 1~70질량부 첨가함으로써 제진성의 온도 피크의 브로드화를 실현시키고 있다.
- <9> 그렇지만, 에멀전이 상용성 조정 성분을 필수로 하기 때문에, 도막중에 상용성 조정 성분이 잔존하여, 제진 성능을 저하시키는 문제점이 있었다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

- <10> 본 발명의 목적은 새로운 제진재용 에멀전을 제공하고, 제진재로서 형성된 도막의 특성을 향상시키는 것이다.
- <11> 본 발명의 제1 목적은 제진재로서 형성된 도막의 건조성을 향상시키고, 도막표면에서의 크랙이나 팽창을 억제 하는 수단을 제공하는 것이다.
- <12> 본 발명의 제2 목적은 높은 제진성, 특히 폭 넓은 온도 영역에서의 높은 제진성을 가지는 제진재용 에멀전을 제공하는 것이다.

**발명의 구성 및 작용**

- <13> 본 발명의 제1 목적은 아크릴 공중합체(A)로 이루어진 코어부와, 상기 코어부를 피복하는 아크릴 공중합체(B)로 이루어진 셸부를 가지는 입자를 함유하는 제진재용 수성 에멀전으로서, 상기 아크릴 공중합체(B)의 유리 전이 온도가 -9℃ 이상이고, 또한 상기 아크릴 공중합체(B)의 유리 전이 온도와 상기 아크릴 공중합체(A)의 유리 전이 온도와의 차이가 20℃ 이상인 제진재용 수성 에멀전에 의해 해결된다.
- <14> 본 발명의 제1 제진재용 수성 에멀전을 사용하여 형성된 도막은 건조성이 뛰어나며, 건조시의 크랙의 발생이나 도막의 팽창이 억제된다. 이 때문에, 코어-셸형 입자가 가진 효과가 충분히 활용된 폭 넓은 온도 영역에서 이용 가능한 제진재가 형성된다.
- <15> 상기한 바와 같이, 본 발명의 제2 목적은 높은 제진성, 특히 폭 넓은 온도 영역에서의 높은 제진성을 가지는 제진재용 에멀전을 제공하는 것이다.
- <16> 본 발명의 제2 목적은 중량 평균 분자량이 20,000~250,000이고, 유리 전이 온도가 -30~0℃의 아크릴 공중합체(C)로 이루어진 입자 및 중량 평균 분자량이 20,000~250,000이고, 유리 전이 온도가 5~50℃의 아크릴 공중합체(D)로 이루어진 입자를 함유하고, 에멀전 중에 포함되는 고형분을 기준으로 아크릴 공중합체(C)로 이루어진 입자의 배합 비율이 50~70질량%이고, 아크릴 공중합체(D)로 이루어진 입자의 배합 비율이 50~30질량%인 제진재용 수성 에멀전에 의해 해결된다.
- <17> 본 발명의 제2 제진재용 수성 에멀전에서는, 이상과 같이 중량 평균 분자량이 20,000~250,000 또한 유리 전이 온도가 서로 다른 2종 이상의 아크릴 공중합체 입자가 배합되어 있고, 아크릴계라고 하는 동질의 공중합체가 사용되고 있기 때문에, 서로 상용성이 양호하다. 이 때문에, 상용성 조정 성분의 배합이 필요없어지고, 상용성 조정 성분 배합에 의한 문제점이 해소될 수 있다. 게다가 본 발명의 제2 제진재용 수성 에멀전을 사용하여 형성되는 막은 높은 제진성, 특히 폭 넓은 온도 영역에서 높은 제진성을 가진다.
- <18> 먼저 본 발명의 제1에 대해 설명한다. 본 발명자들은 제진재용 수성 에멀전에 배합되는 코어-셸형 입자에서 유리 전이 온도(이하, 「Tg」라고 기재함)를 제어함으로써 도막의 건조성이 향상되는 것을 발견했다.
- <19> 본 발명의 제1 제진재용 에멀전 중에는, Tg가 다른 코어-셸형 입자가 포함된다. 이 입자는 셸부를 구성하는 아크릴 공중합체(B)의 Tg와, 코어부를 구성하는 아크릴 공중합체(A)의 Tg와의 차이가 20℃ 이상이다. 또한 셸부를

구성하는 아크릴 공중합체(B)의 Tg의 범위에 대해, 소정의 조건을 충족시킨다. 코어부를 구성하는 아크릴 공중합체(A)의 Tg와 셀부를 구성하는 아크릴 공중합체(B)의 Tg가 본 발명에서 규정되는 조건을 충족시키면, 상세한 메카니즘은 확실하지 않지만, 건조시의 도막 표면의 경화가 억제된다. 이 때문에, 도막 내부의 수분이 도막 표면에서 증발할 때에 발생하기 쉬운 도막 표면의 팽창이나 크랙이 억제된다.

- <20> 또한 입자 내에 저 Tg 부분과 고 Tg 부분이 존재하는 입자는 가열 건조시에 상용했을 경우, 입자 내에 Tg 구배가 형성된다. 그 결과, 고강도와 유연성을 겸비한 도막이 형성되고, 도막 표면에서의 크랙의 발생이나 밀착성의 저하가 억제될 수 있다.
- <21> 본 발명의 제1 제진재용 에멀전의 구성 요소에 대해 설명한다.
- <22> 본 발명의 에멀전은 적어도 매체와, 매체 내에 분산된 코어-셀형 입자를 포함한다.
- <23> 매체는 통상 수성 매체가 사용된다. 수성 매체로는, 물, 물과 서로 섞이는 용매와 물과의 혼합 용액을 들 수 있다. 에멀전을 포함하는 도료를 도포할 때의 안전성이나 환경에의 영향을 고려하면, 수성 매체는 물이 바람직하다.
- <24> 코어-셀형 입자는 아크릴 공중합체(A)로 이루어진 코어부와, 상기 코어부를 피복하는 아크릴 공중합체(B)로 이루어진 셀부를 가진 입자이다.
- <25> 「아크릴 공중합체」란 2이상의 모노머 유닛으로 이루어진 공중합체로서, 모노머 유닛의 적어도 하나가, 아크릴산, 메타크릴산, 그들의 염, 또는 그들의 에스테르화물에서 유래하는 공중합체를 말한다. 즉, 모노머 유닛의 적어도 하나가, CH<sub>2</sub>=CH-COOR', 또는 CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-COOR"으로 표현되는 모노머에서 유래하는 공중합체를 말한다. 여기서, R' 및 R"은 수소 원자, 알칼리 금속 원자, 또는 직쇄, 분지 또는 고리모양의 알킬기이다. 다른 모노머 유닛은 이러한 화합물과 공중합 가능한 화합물에서 선택된다.
- <26> 코어부를 구성하는 아크릴 공중합체(A)의 Tg는 셀부를 구성하는 아크릴 공중합체(B)의 Tg 보다, 20℃ 이상 낮거나 또는 20℃ 이상 높다. 이와 같이 아크릴 공중합체(A)와 아크릴 공중합체(B)와의 Tg에 차를 마련함으로써, 폭넓은 온도 영역에서 높은 제진성이 발현된다.
- <27> 아크릴 공중합체(A)를 구성하는 모노머 유닛은 아크릴 공중합체(A)의 Tg가 본 발명에서 규정하는 범위내가 되고, 제진재로서 사용될 수 있는 것이면, 특별히 한정되지 않는다.
- <28> 아크릴 공중합체(A)의 합성에 사용되는 모노머로서는 이하의 화합물이 사용될 수 있다. 단, 아크릴 공중합체(A)의 원료로서의 모노머가, 이하에서 예시하는 화합물에 한정되지 않는다.
- <29> 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 시트라콘산, 이타콘산, 말레산, 무수 말레산, 푸말산, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, tert-부틸아크릴레이트, tert-부틸메타크릴레이트, 펜틸 아크릴레이트, 펜틸 메타크릴레이트, 이소아밀 아크릴레이트, 이소아밀 메타크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 이소옥틸 메타크릴레이트, 노닐 아크릴레이트, 노닐 메타크릴레이트, 이소노닐 아크릴레이트, 이소노닐 메타크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 데실 메타크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트, 트리데실 아크릴레이트, 트리데실 메타크릴레이트, 헥사데실 아크릴레이트, 헥사데실 메타크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 옥타데실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐 톨루엔, 에틸 비닐 벤젠, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 포름산 비닐, 초산 비닐, 프로피온산 비닐, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 디아세톤 아크릴아미드, N-메틸올 아크릴아미드, N-메틸올 메타크릴아미드, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 디비닐 벤젠, 디알릴 프탈레이트, 트리알릴 시아누레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 알릴아크릴레이트, 알릴메타아크릴레이트.
- <30> 아크릴 공중합체(A)를 구성하는 각 모노머의 비율은 특별히 한정되지 않는다. 통상은 아크릴산, 메타크릴산, 그들의 염, 또는 그들의 에스테르화물에서 유래하는 모노머 유닛이 각 모노머 유닛의 합계를 기준으로 30~60질량% 포함된다. 또한 여기서의 질량%는 에멀전 중에 포함되는 입자의 평균치를 의미한다.

<31> 합성되는 아크릴 공중합체 Tg는 이미 얻은 지식을 토대로 결정되어도 되고, 모노머 유닛의 종류 및 사용 비율에 의해 제어되어도 된다. 합성되는 아크릴 공중합체 Tg는 이론상으로는 이하의 계산식에서 산출될 수 있다.

$$\frac{1}{Tg'} = \left( \frac{W_1'}{T_1} + \frac{W_2'}{T_2} + \dots + \frac{W_n'}{T_n} \right)$$

<32>  
<33> 식 중, Tg'는 합성되는 아크릴 공중합체 Tg(절대온도)이고, W1', W2', ... Wn'은 전체 모노머에 대한 각 모노머의 질량분율이며, T1, T2, ... Tn은 각 모노머로 이루어진 호모폴리머의 유리 전이 온도(절대온도)이다.

<34> 셀부를 구성하는 아크릴 공중합체(B)의 Tg는 -9℃ 이상이다. 셀부를 구성하는 아크릴 공중합체(B)의 Tg가 이와 같은 조건을 충족시키면, 본 발명의 제진재용 에멀전을 포함하는 도료를 사용하여 형성된 도막의 건조성이 양호하게 되고, 도막표면의 팽창이나 크랙이 억제될 수 있다. 즉, 우수한 제진성을 가진 제진재가 형성된다. 구체적으로는, 셀부를 구성하는 아크릴 공중합체(B)의 Tg는 바람직하게는 -9~70℃이고, 더욱 바람직하게는 -9~50℃이다. 코어부를 구성하는 아크릴 공중합체(A)의 Tg는 셀부를 구성하는 아크릴 공중합체(B)의 Tg로부터, 20℃ 이상 다르도록 설계된다.

<35> 또한 셀부를 구성하는 아크릴 공중합체(B)의 Tg와 코어부를 구성하는 아크릴 공중합체(A)의 Tg와의 차가 20℃ 이상이다. 코어부를 구성하는 아크릴 공중합체(A)의 Tg와 셀부를 구성하는 아크릴 공중합체(B)의 Tg와에 차를 마련함으로써, 폭 넓은 온도 영역에 대응할 수 있는 제진재가 된다. 단, 온도차가 너무 크면, 실제로 사용하는 온도에서 제진성이 떨어질 우려가 있다. 이들을 고려하면, 셀부를 구성하는 아크릴 공중합체(B)의 Tg와 코어부를 구성하는 아크릴 공중합체(A)의 Tg와의 차는 바람직하게는 20~100℃이고, 더욱 바람직하게는 20~90℃이고, 더욱 더 바람직하게는 20~80℃이다.

<36> 아크릴 공중합체(B)를 구성하는 모노머 유닛은 아크릴 공중합체(B)의 Tg가 본 발명에서 규정하는 범위내가 되고, 제진재로서 사용될 수 있는 것이면, 특별히 한정되지 않는다. 아크릴 공중합체(B)의 합성에 사용되는 모노머로서는 아크릴 공중합체(A)에 대해 예시한 화합물이 사용될 수 있다. 다만, 아크릴 공중합체(B)의 원료로서의 모노머가 상기 화합물에 한정되지는 않는다.

<37> 아크릴 공중합체(B)를 구성하는 각 모노머의 비율은 특별히 한정되지 않는다. 통상, 아크릴산, 메타크릴산, 그들의 염, 또는 그들의 에스테르화물에서 유래하는 모노머 유닛이 각 모노머 유닛의 합계를 기준으로 40~70질량% 포함된다.

<38> 코어-셀형 입자는 코어부의 아크릴 공중합체가 셀부의 아크릴 공중합체에 의해 피복된 구조를 가진다. 코어부의 표면은 셀부에 의해 완전히 피복되어 있는 것이 바람직한데, 경우에 따라서는 완전히 피복되어 있지 않아도 된다. 예를 들어, 그물 모양(網目狀)으로 피복되어 있는 형태나, 곳곳에 코어부가 노출되어 있는 형태라도 상관없다.

<39> 코어-셀형 입자에 있어서, 코어부와 셀부는 명확하게 분리되어 있어도 되지만, 코어부와 셀부의 경계에서는, 양자가 혼재되어 있어도 된다. 적어도 입자의 중심에 존재하는 코어부와, 코어부를 구성하는 아크릴 공중합체와 Tg가 다른 아크릴 공중합체로 이루어진 셀부가 존재하면, 코어-셀형 입자에 해당한다. 경우에 따라서는, 셀부의 외부에 더욱 Tg가 다른 아크릴 공중합체가 형성되어 있어도 된다. 또한 셀부의 바깥 표면이 표면 처리되어 있어도 된다.

<40> 코어-셀형 입자에 있어서, 아크릴 공중합체로 이루어진 코어부와, 코어부를 구성하는 아크릴 공중합체와 Tg가 다른 아크릴 공중합체로 이루어진 셀부가 존재하고 있는데, 저 Tg의 아크릴 공중합체와 고Tg의 아크릴 공중합체의 질량비는 바람직하게는 1:9~5:5, 더욱 바람직하게는 3:7~5:5이다. 저 Tg의 아크릴 공중합체의 비율이 너무 적으면, 가열 건조 후에 크랙이 생길 우려가 있다. 한편, 저 Tg의 아크릴 공중합체가 지나치게 많으면, 가열 건조 후에 팽창(도막의 팽창)이 생기는 우려가 있다.

<41> 코어-셀형 입자의 평균 입경은 특별히 한정되지 않지만, 통상은 10nm~1μm 정도, 바람직하게는 20~500nm정도이다. 에멀전의 평균 입경이 10nm미만이면, 에멀전의 점도가 지나치게 높아지고, 또한 분산 안정성을 유지하지 못하고 응집될 우려가 있다. 반면, 1μm을 넘으면, 에멀전이 아니게 된다.

<42> 이어, 본 발명의 제1 제진재용 에멀전의 제조 방법에 대해 설명한다.



- <43> 본 발명의 제1 에멀전은 시드(seed)법 등 공지의 유화중합법에 의해 조제될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 제1 에멀전은 (1) 계면활성제 및/또는 보호 콜로이드의 존재하에서, 수성 매체 중에서 모노머를 유화중합시켜 아크릴 공중합체(A)로 이루어진 코어부를 형성하는 공정, (2) 코어부를 포함하는 에멀전에 대해 모노머를 첨가하여 다시 유화중합시켜서 아크릴 공중합체(B)로 이루어진 셸부를 형성하는 공정으로 이루어진 방법에 의해 제조될 수 있다.
- <44> 모노머나 중합개시제 등의 첨가 방법으로는 시드법 이외에, 모노머 성분적하법, 프리에멀전법, 파워 피이드법, 다단계첨가법 등이 사용될 수 있다.
- <45> 유화제는 특별히 한정되지 않고, 각종 유화제를 사용할 수 있다. 예를 들어, 음이온계 계면활성제, 비이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 양성 계면활성제, 고분자 계면활성제, 이들의 반응성 계면활성제 등을 유화제로 사용할 수 있다. 이들을 조합하여 사용해도 된다.
- <46> 음이온계 계면활성제에는, 나트륨 도데실 설페이트, 칼륨 도데실 설페이트, 암모늄 알킬설페이트 등의 알킬설페이트염; 나트륨 도데실 폴리글리콜 에테르 설페이트; 나트륨 술포리시노에이트; 술포화 파라핀염 등의 알킬술포네이트; 나트륨 도데실 벤젠 술포네이트, 알카리 페놀하이드록시 에틸렌의 알카리 금속설페이트 등의 알킬술포네이트; 고알킬 나프탈렌 술포산염; 나프탈렌 술포산 포르말린 축합물; 나트륨 라우레이트, 트리에탄올아민 올레이트, 트리에탄올아민 아비에이트 등의 지방산염; 폴리옥시알킬 에테르 황산에스테르염; 폴리옥시에틸렌 카르복실산 에스테르 황산 에스테르염; 폴리옥시에틸렌 페닐 에테르 황산 에스테르염; 숙신산 디알킬에스테르 술포산염; 폴리옥시에틸렌 알킬 아릴 설페이트염 등이 포함된다. 단, 음이온계 계면활성제는 이들에 한정되지 않는다. 또한 2종 이상의 음이온계 계면활성제를 사용해도 된다.
- <47> 비이온계 계면활성제에는 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르; 폴리옥시에틸렌 알킬아릴 에테르; 소르비탄 지방족 에스테르; 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방족 에스테르; 글리세롤의 모노라우레이트 등의 지방족 모노글리세라이드; 폴리옥시에틸렌 옥시프로필렌 공중합체; 에틸렌옥사이드와 지방족 아민, 아마이드 또는 산과의 축합생성물 등이 포함된다. 단, 비이온계 계면활성제는 이들에 한정되지 않는다. 또한 2종 이상의 비이온계 계면활성제를 사용해도 된다.
- <48> 양이온계 계면활성제에는, 디알킬디메틸 암모늄염, 에스테르형 디알킬암모늄염, 아마이드형 디알킬암모늄염, 디알킬이미다졸리늄염 등이 포함된다. 단, 양이온계 계면활성제는 이들에 한정되지 않는다. 또한 2종 이상의 양이온계 계면활성제를 사용해도 된다.
- <49> 양성 계면활성제에는, 알킬디메틸 아미노초산 베타인, 알킬디메틸아민 옥사이드, 알킬카르복시 메틸히드록시 에틸이미다졸리늄 베타인, 알킬아미드 프로필 베타인, 알킬히드록시 술포베타인 등이 포함된다. 단, 양성 계면활성제는 이들에 한정되지 않는다. 또한 2종 이상의 양성 계면활성제를 사용해도 된다.
- <50> 고분자 계면활성제에는, 폴리비닐 알코올 및 그 변성물; (메타)아크릴산계 수용성 고분자; 히드록시에틸 (메타)아크릴산계 수용성 고분자; 히드록시프로필 (메타)아크릴산계 수용성 고분자; 폴리비닐 피롤리돈 등이 포함된다. 단, 고분자 계면활성제는 이들에 한정되지 않는다. 또한 2종 이상의 고분자 계면활성제를 사용해도 된다.
- <51> 유화제 중에서는 반응성 유화제를 사용하는 것이 바람직하다. 또한 환경면에서는 비노닐페닐형 유화제를 사용하는 것이 바람직하다. 경우에 따라서는, 2종 이상의 유화제가 사용되어도 된다.
- <52> 유화제의 사용량은 사용하는 유화제의 종류나 모노머의 종류 등에 따라 조정된다. 일반적으로는, 유화제의 사용량은 아크릴 공중합체를 형성하는데 이용하는 모노머의 합계 100질량부에 대해 약 0.3~10질량부, 바람직하게는 약 0.5~약 5질량부이다.
- <53> 보호 콜로이드로서는, 예를 들어, 부분 검화 폴리비닐알코올, 완전 검화 폴리비닐알코올, 변성 폴리비닐알코올 등의 폴리비닐알코올류; 하이드록시에틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필 셀룰로오스, 카르복시메틸 셀룰로오스염 등의 셀룰로오스 유도체; 구아검 등의 천연다당류; 등을 들 수 있다.
- <54> 보호 콜로이드는 단독으로 사용될 수도 있고, 유화제와 병용될 수도 있다. 보호 콜로이드의 사용량은 사용 조건에도 따르지만, 통상 아크릴 공중합체를 형성하는데 사용되는 모노머의 합계 100질량부에 대해 약 0~3질량부이다.
- <55> 유화중합을 개시시키기 위해, 중합개시제가 사용될 수 있다. 중합개시제는 열에 의해 분해하고, 라디칼 분자를 발생시키는 물질이면 특별히 한정되지 않는다. 유화중합에서는 수용성 개시제가 적절히 사용된다. 중합개시제에는, 과황산 칼륨, 과황산 암모늄, 과황산 나트륨 등의 과황산염류; 2,2'-아조비스(2-아미디노 프로판)2염산염,

4,4'-아조비스(4-시아노 펜탄산) 등의 수용성 아조화합물; 과산화수소 등의 열분해계 개시제; 과산화수소와 아스코르빈산, t-부틸 히드로퍼옥사이드와 론갈라이트(rongalite), 과황산 칼륨과 금속염, 과황산 암모늄과 아황산 수소나트륨 등의 레독스계 중합개시제 등이 포함된다. 단, 중합개시제는 이들에 한정되지 않는다. 또한 2종 이상의 중합개시제를 사용해도 된다.

- <56> 중합개시제의 사용량은 특별히 한정되지 않으며, 중합개시제의 종류 등에 따라 적당히 설정하면 된다. 예를 들어, 전체 모노머의 총량을 100질량부로 했을 때, 바람직하게는 0.1~2질량부, 더욱 바람직하게는 0.2~1 질량부를 사용한다.
- <57> 또한 유화중합에 있어서는, 필요에 따라 환원제가 병용될 수 있다. 사용될 수 있는 환원제로서는, 예를 들어, 아스코르빈산, 주석산, 구연산, 포도당 등의 환원성 유기화합물; 예를 들어, 티오황산 나트륨, 아황산 나트륨, 중아황산 나트륨, 메타중아황산 나트륨 등의 환원성 무기 화합물을 들 수 있다.
- <58> 환원제의 사용량도 특별히 한정되지 않지만, 통상 아크릴 공중합체를 형성하기 위해 사용하는 모노머의 합계 100 질량부에 대해 약 0.05~1 질량부이다.
- <59> 유화중합시에 분자량의 저감을 위해, 연쇄이동제를 모노머 100 질량부당 0.001~2질량부정도 사용해도 된다. 연쇄이동제에는, 사염화탄소, 브로모포름, 브로모 트리클로로에탄 등의 할로겐치환알칸; n-도데실 머캅탄, tert-도데실 머캅탄, 옥틸 머캅탄, 테트라데실 머캅탄, 헥사데실 머캅탄 등의 알킬머캅탄; 티오글리콜산 부틸, 티오글리콜산 이소옥틸, 티오글리콜산 도데실 등의 모노티오글리콜산 알킬 등의 티오에스테르; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올류; α-메틸스티렌다이머, 터피놀, 테르피넨, 디펜텐 등을 들 수 있다. 단, 연쇄이동제는 이들에 한정되지 않는다. 또한 2종 이상의 연쇄이동제를 사용해도 된다.
- <60> 유화중합에서의 중합온도는 특별히 한정되지 않는다. 중합온도는 바람직하게는 0~100℃, 더욱 바람직하게는 40~95℃이다. 중합시간도 특별히 한정되지 않는다. 중합시간은 통상 1~15시간이다.
- <61> 코어부와 쉘부는 기본적으로 동일한 작업에 의해 형성될 수 있는데, 필요에 따라 사용하는 첨가제나 조건을 구분하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 쉘부를 형성하기 위한 유화중합에 있어서는 계면활성제 및/또는 보호 콜로이드를 추가하지 않아도 된다.
- <62> 유화중합반응 후에 얻어지는 에멀전중의 불휘발분, 즉 코어-셸형 입자는 60질량% 이하인 것이 바람직하다. 불휘발분이 60질량%를 넘으면, 에멀전의 점도가 지나치게 높기 때문에, 분산안정성을 유지할 수 없어서 응집이 일어날 우려가 있다.
- <63> 에멀전의 pH는 특별히 한정되지 않지만, 통상 2~10, 바람직하게는 2~8의 범위내이다. 에멀전의 pH는 에멀전에 암모니아수, 수용성 아민류, 수산화 알칼리 수용액 등을 첨가함으로써 조정될 수 있다.
- <64> 에멀전의 점도는 통상 10~10000mPa·s정도, 바람직하게는 50~5000mPa·s정도의 범위내이다. 점도는 B형 회전 점도계를 사용하여, 25℃, 20rpm이라는 소정의 조건하에서 측정될 수 있다.
- <65> 본 발명의 제1 제진재용 에멀전은 실시예에 나타내는 바와 같이, 다른 성분과 배합되어 제진재용 조성물, 예를 들어, 제진재용 수성도료 조성물이 된다. 제진재용 조성물에 배합되는 다른 성분으로는 용매; 가소제; 안정제; 증점제; 습윤제; 방부제; 발포방지제; 무기질충전제; 착색제; 분산제; 방독안료; 소포제; 노화 방지제; 곰팡이 방지제; 자외선 흡수제; 대전방지제등을 들 수 있다. 바람직하게는, 제진재용 조성물은 적어도 본 발명의 제진재용 에멀전 및 무기질 충전제를 포함한다. 즉, 본 발명의 제진재용 조성물은 본 발명의 제진재용 에멀전과 무기질 충전제를 혼합하여 얻어진 수계 제진재용 조성물이다. 제진재용 에멀전, 무기질 충전제, 및 필요에 따라 배합되는 다른 성분은, 예를 들어 버터플라이 믹서, 플래너터리 믹서, 스파이럴 믹서, 니이더, 디졸바 등을 이용하여 혼합될 수 있다.
- <66> 이러한 배합물은 공지의 재료에서 적당히 선택될 수 있다. 예를 들어, 용매로서는, 에틸렌 글리콜, 부틸 셀로솔브, 부틸 카비톨, 부틸 카비톨 아세테이트 등을 들 수 있다. 증점제로서는, 폴리비닐 알코올, 셀룰로오스계 유도체, 폴리카르복실산계 수지 등을 들 수 있다. 무기질 충전제로서는, 탄산 칼슘, 카올린, 실리카, 탈크, 황산 바륨, 알루미늄, 산화철, 산화 티타늄, 유리 탈크, 탄산 마그네슘, 수산화 알루미늄, 규조토, 클레이 등의 무기질 충전제; 유리 플레이크, 마이카 등의 인편상(鱗片狀) 무기질 충전제; 금속산화물 휘스커, 유리 섬유 등의 섬유상 무기질 충전제 등을 들 수 있다. 착색제로서는, 산화 티타늄, 카본 블랙, 벵갈라(Bengala), 한자(hansa) 옐로우, 벤진 옐로우, 프탈로시아닌 블루, 퀴나크리돈 레드 등의 유기 또는 무기의 착색제를 들 수 있다. 분산제로서는 헥사메타인산나트륨, 트리폴리인산나트륨 등의 무기질 분산제 및 폴리카르복실산계 분산제 등의 유기



질 분산제를 들 수 있다. 방독안료로서는 인산 금속염, 폴리브텐산 금속염, 붕산 금속염 등을 들 수 있다. 소포제로서는 실리콘계 소포제 등을 들 수 있다.

- <67> 제진재용 조성물은 바람직하게는 약 40~90 질량%, 더욱 바람직하게는 약 50~85질량%, 더욱 바람직하게는 약 60~80 질량%의 범위내의 고형분을 함유한다. 또한 제진재용 조성물의 pH는 바람직하게는 7~11, 더욱 바람직하게는 8~10의 범위내이다.
- <68> 제진재용 조성물에서 각 성분의 배합량은 특별히 한정되지 않는다. 통상 사용되는 양이 얻어지는 특성을 고려하면서 배합된다. 예를 들어, 제진재용 에멀전의 배합량은 제진재용 조성물의 고형분 100질량부에 대해, 고형분으로, 바람직하게는 10~60 질량부, 더욱 바람직하게는 15~55 질량부, 더욱 더 바람직하게는 20~50 질량부이다. 증점제의 배합량은 제진재용 조성물의 고형분 100질량부에 대해, 고형분으로, 바람직하게는 0.01~2 질량부, 더욱 바람직하게는 0.05~1.5 질량부, 더욱 더 바람직하게는 0.1~1 질량부이다. 무기질 충전제의 배합량은 제진재용 조성물의 고형분 100질량부에 대해, 바람직하게는 40~90질량부, 더욱 바람직하게는 45~85질량부, 더욱 더 바람직하게는 50~80질량부이다. 단, 배합량이 이 범위에 한정되지는 않는다.
- <69> 제진재용 조성물은 다가 금속화합물을 포함하고 있어도 된다. 다가 금속 화합물에 의해, 제진재용 조성물의 안정성, 분산성, 가열 건조성이나, 제진재용 조성물로 형성되는 제진재의 제진성이 향상된다. 다가 금속 화합물로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 산화 아연, 염화 아연, 황산 아연 등을 들 수 있다. 이들 2종 이상을 병용해도 된다.
- <70> 다가 금속 화합물의 형태는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 분체, 수분산체나 유화 분산체 등이어도 된다. 이들 중에서는, 제진재용 조성물중의 분산성이 향상된다는 점에서, 바람직하게는 수분산체 또는 유화 분산체, 더욱 바람직하게는 유화 분산체의 형태로 사용한다. 또한 다가 금속화합물의 사용량은 제진재용 조성물중의 고형분 100질량부에 대해 바람직하게는 0.05~5.0질량부이고, 더욱 바람직하게는 0.05~3.5질량부이다.
- <71> 제진재용 조성물이 기재에 도포 및 건조됨으로써, 제진재로서 작용하는 도막이 형성된다. 기재(基材)는 특별히 한정되지 않는다. 또한 제진재용 조성물을 기재에 도포하기 위해서는 솔, 주걱, 에어 스프레이, 에어리스 스프레이, 몰타르 건, 리신 건 등을 사용할 수 있다.
- <72> 본 발명의 제진재용 에멀전을 사용하여 조제된 제진재용 조성물은 자동차의 실내 바닥, 철도 차량, 선박, 항공기, 전기 기기, 건축 구조물, 건설 기기 등에 적용될 수 있다. 단, 이들에 한정되지 않는다.
- <73> 제진재용 조성물의 도포량은 용도나 소망하는 성능 등에 의해 설정된다. 구체적으로는, 건조시 피막두께가, 바람직하게는 0.5~5.0mm이고, 더욱 바람직하게는 1.5~4.5mm이다. 본 발명의 에멀전을 사용하여 조제된 제진재용 조성물의 도포에 의해 형성된 도막은 건조시에 팽창이나 크랙이 생기기 어렵다. 이 때문에, 두껍게 도포하여도 문제가 생기기 어렵다.
- <74> 상기 제진재용 도료를 도포한 후, 건조하여 피막을 형성시키려면, 가열 건조해도 되고, 상온 건조해도 된다. 효율성의 측면에서 가열 건조하는 것이 바람직하다. 본 발명의 제진재용 조성물을 사용하여 형성된 제진재용 도료는 강제적으로 가열하여 건조할 경우에도, 건조성이 뛰어나기 때문에, 팽창이나 크랙이 발생하기 어렵다. 이 때문에, 가열 건조를 사용하는 경우에 특히 유익하다. 가열 건조 온도는, 바람직하게는 80~210℃, 더욱 바람직하게는 110~160℃이다.
- <75> 이어서, 본 발명의 제2 제진재용 에멀전에 대해 설명한다. 본 발명의 제2 제진재용 에멀전은 낮은 유리 전이 온도의 공중합체(C)로 이루어진 입자 및 높은 유리 전이 온도의 공중합체(D)로 이루어진 입자를 함유한다.
- <76> 낮은 유리 전이 온도의 아크릴 공중합체(C)로서는 중량 평균 분자량 20,000~250,000, 바람직하게는 40,000~220,000, 더욱 바람직하게는 60,000~200,000의 공중합체를 들 수 있다. 유리 전이 온도는 -30~0℃, 바람직하게는 -25~-5℃이다.
- <77> 중량 평균 분자량이 20,000미만에서는 낮은 제진성을 나타낼 우려가 있고, 반면, 중량 평균 분자량이 250,000을 넘으면 상용성이 저하될 우려가 있다. 본 발명의 제2 수계 제진재는 10~70℃의 온도범위에서 제진성능을 발현하는 타입인 것이 바람직하다. 아크릴 공중합체(C)로 이루어진 입자는 대충 저온측(10~40℃)에서의 제진 성능이 기대되는데, 유리 전이점이 -30℃미만이면, 제진성이 저하될 우려가 있고, 반면, 유리 전이 온도가 0℃를 넘으면, 조막성(造膜性)이 저하될 우려가 있다.
- <78> 높은 유리 전이 온도의 아크릴 공중합체(D)로서는 중량 평균 분자량 20,000~250,000, 바람직하게는 40,000~220,000, 더욱 바람직하게는 60,000~200,000의 공중합체를 들 수 있다. 유리 전이 온도는 5~50℃, 바람직하게

는 10~40℃이다.

- <79> 중량 평균 분자량이 20,000미만이면 낮은 제진성을 나타낼 우려가 있고, 반면, 중량 평균 분자량이 250,000을 넘으면 상용성이 저하될 우려가 있다. 아크릴 공중합체(D)로 이루어진 입자는 대체로 40~70℃에서의 제진 성능이 기대되는데, 유리 전이점이 5℃ 미만이면, 40~70℃에서의 제진성을 커버하기 어려울 우려가 있다. 반면, 유리 전이 온도가 50℃를 넘으면, 조막성이 저하될 우려가 있다.
- <80> 공중합체(C) 및 공중합체(D)에서 유리 전이 온도의 차는 5~80℃가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10~40℃이다. 유리 전이 온도의 차가 5℃ 미만이면, 10~70℃의 온도 폭을 커버하기 어려울 우려가 있다. 유리 전이 온도의 차가 80℃를 넘어도 10~70℃의 온도 폭을 커버하기 어려울 수 있다.
- <81> 아크릴 공중합체(C)로 이루어진 입자 및 아크릴 공중합체(D)로 이루어진 입자의 배합 비율은 에멀전 중에 포함되는 고형분을 기준으로, 즉, 에멀전 중에 포함되는 고형분 환산으로, 공중합체(C)로 이루어진 입자의 배합 비율이, 50~70질량%, 바람직하게는 50~60질량%인 것에 대해, 공중합체(D)로 이루어진 입자의 배합 비율이 50~30질량%, 바람직하게는 50~40질량%이다. 공중합체(C)로 이루어진 입자의 배합 비율이 50질량% 미만이면, 조막성이 저하될 우려가 있다. 한편, 공중합체(C)로 이루어진 입자의 배합 비율이 70질량%를 넘으면, 제진성에 관하여 바람직한 온도 폭을 커버하기 어려울 염려가 있다.
- <82> 본 발명의 제2 에서 사용되는 공중합체(C) 및 공중합체(D)는 모두 아크릴계 단량체를 필수로 하는 단량체 혼합물을 공중합하여 얻어지는 제진재용 공중합체이다.
- <83> 본 발명의 제2 제진재용 에멀전은 톨루엔 용매로 측정된 겔(Gel)분율이 바람직하게는 0~45질량%이고, 제진재용 에멀전으로 형성되는 피막의 손실 계수( $\tan \delta$ )가 바람직하게는 0.15이상이다. 이하에서 본 발명을 자세히 설명한다.
- <84> 본 발명의 제2 제진재용 에멀전에 사용되는 공중합체(C) 및 공중합체(D)는 아크릴계 단량체를 필수로 하는 단량체 혼합물을 공중합하여 얻어진다. 제진재용 에멀전은 물을 연속상으로 하고, 아크릴계 단량체를 필수로 하는 단량체 혼합물을 공중합하여 얻어지는 아크릴 공중합체가 분산되어 있는 수계 에멀전이다. 통상, 이와 같은 제진재용 에멀전을 필수로 하는 제진재용 조성물을 도포함으로써 제진재가 형성된다.
- <85> 본 발명의 제2 제진재용 에멀전은 공중합체(C)로 이루어진 입자를 포함하는 에멀전, 및 공중합체(D)로 이루어진 입자를 포함하는 에멀전을 혼합하여 조제될 수 있다. 공중합체(C)로 이루어진 입자를 포함하는 에멀전 및 공중합체(D)로 이루어진 입자를 포함하는 에멀전은, 바람직하게는 모두 톨루엔 용매로 측정된 겔 분율이 0~45질량%이다. 본 발명의 제2 제진재용 에멀전의 겔 분율도, 바람직하게는 0~45질량%이다. 본 발명에서 「겔 분율」이란, 에멀전으로 형성되는 피막의 톨루엔 용매에 대한 용해성을 나타내는 지표이고, 겔 분율이 높을수록 톨루엔 용매에 대한 용해성이 적어지는 것을 의미한다. 겔 분율은 수지의 분자 구조를 반영하며, 제진재용 에멀전의 겔 분율이 45질량%를 넘으면, 제진재용 조성물로 형성되는 피막의 손실 계수( $\tan \delta$ )가 0.15 이상이 되지 않을 우려가 있다. 또한 제진성의 온도 의존성이 커지고, 예를 들어, 특정 온도영역에서 제진성의 피크를 가질 우려가 있다. 우수한 제진성을 발휘시키기 위해서는, 겔 분율이, 바람직하게는 5~45질량%이고, 더욱 바람직하게는 5~30질량%이다.
- <86> 겔 분율은, 예를 들어, 이하의 톨루엔 불용분 측정 방법에 의해 측정될 수 있다.
- <87> <겔 분율(톨루엔 불용분)의 측정 방법
- <88> 제진재용 에멀전을 이형지 위에 0.2cm 두께의 형틀 속에 흘러 넣고, 두께 0.2cm의 필름을 제작한다. 이 필름을 2cm(세로)×2cm(가로)×0.2cm로 잘라 내어 시험 필름으로 한다. 이 시험 필름을 톨루엔 100ml에 침적하고, 실온에서 마그네틱 교반기에 6시간 교반한다. 그 후, 100메쉬 철망으로 여과하여, 여과액의 고형분을 구하고, 겔 분율을 산출한다.
- <89> 제진재용 에멀전으로 형성되는 피막의 손실 계수( $\tan \delta$ )가, 바람직하게는 0.15 이상이다. 즉, 본 발명의 제진재용 에멀전을 사용하여 제진재용 조성물을 조제하고, 이 제진재용 조성물로 형성되는 피막에 대해 손실 계수( $\tan \delta$ )를 측정한 경우에, 바람직하게는 손실 계수가 0.15 이상이 된다. 또한, 제진성, 즉 손실 계수는 사용하는 피막의  $\tan \delta$ 에 상관하고,  $\tan \delta$ 가 높을수록 손실 계수가 높고 제진성이 뛰어난 것을 의미한다. 손실 계수( $\tan \delta$ )가 0.15 미만이면, 수계 제진재에서, 우수한 제진성을 발휘하지 못할 우려가 있다. 손실 계수는, 바람직하게는 0.16이상이고, 더욱 바람직하게는 0.18 이상이다.
- <90> 제진재용 에멀전으로 형성되는 피막의 손실 계수( $\tan \delta$ ) 측정 방법으로는, 예를 들어, 이하에서 기재하는 바와

같이, 제진재용 조성물을 조제하고, 이 제진재용 조성물로 피막(시험편)을 형성하여 측정하는 것이 바람직하다.

- <91> <제진재용 조성물의 조상>
- <92> 제진재용 에멀전 100질량부, 탄산 칼슘: NN#200(상품명, 닛토 혼카공업주식회사 제조) 250질량부, 분산제: 데몰 EP(상품명, 카오 주식회사 제조) 1질량부, 증점제: 아크리셋 AT- 2(상품명, 주식회사 일본축매제) 2질량부, 소포제: 노프코 8034L(상품명, 쥘노프코 주식회사 제조) 0.3질량부
- <93> <손실계수(tan δ)의 측정 방법>
- <94> 제진재용 조성물을 카티온전착 도장강판(15 폭×250길이×두께0.8mm) 위에 3mm 두께의 형틀 속에 흘려 넣고, 150℃×30 분 건조하고, 시험편으로 한다. 이 시험편에 대해 오노측기(小野測器) 회사에서 제조한 손실 계수 측정 시스템·칸티레버(cantilever) 법을 사용하여 25℃의 측정 환경의 손실계수를 측정한다.
- <95> 아크릴 중합체를 형성하는 단량체 혼합물로서는, 아크릴계 단량체를 필수로 하고, 본 발명의 작용 효과를 발휘할 수 있는 한 특별히 한정되지 않는다. 아크릴계 단량체란, (메타)아크릴산이나 (메타)아크릴산 에스테르 등의 (메타)아크릴산 유도체를 의미한다. 단량체 혼합물에서 아크릴계 단량체의 함유량으로는, 예를 들어, 전단량체 혼합물에 대해 50질량% 이상이 바람직하다. 단량체 혼합물은 제진성 측면에서, 공역디엔계 단량체의 함유량이 전단량체 혼합물에 대해 10질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5질량% 이하이며, 가장 바람직하게는 공역디엔계 단량체를 함유하지 않는다.
- <96> 본 발명에서는, 단량체 혼합물이 전단량체 혼합물에 대해 관능기를 가지는 불포화 단량체를 10질량% 미만 함유하는 것이 바람직하다. 관능기를 가지는 불포화 단량체에서의 관능기는, 공중합할 때에 가교할 수 있는 관능기가 좋다. 이와 같은 관능기의 작용에 의해, 제진재용 에멀전의 성막성이나 가열 건조성을 향상시킬 수 있다. 더욱 바람직하게는, 단량체 혼합물은 관능기를 가지는 불포화 단량체를 0.1~3.0질량% 함유한다. 또한 상기 질량 비율은 전단량체 혼합물을 100질량%로 했을 때의 질량 비율이다.
- <97> 관능기로서는, 예를 들어, 에폭시기, 옥사졸린기, 카보디이미드기, 아지리디닐기, 이소시아네이트기, 메틸올기, 비닐에테르기, 시클로카보네이트기, 알콕시실란기 등을 들 수 있다. 이러한 관능기는 불포화 단량체의 1분자 중 1종 존재해도 되고, 2종 이상 존재해도 된다.
- <98> 관능기를 가지는 불포화 단량체로서는, 예를 들어, 디비닐벤젠, 에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트 등의 다관능성 불포화 단량체류; 글리시딜 (메타)아크릴레이트, 아크릴 글리시딜 에테르 등의 글리시딜기 함유 불포화 단량체류 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다.
- <99> 단량체 혼합물은 에틸렌계 불포화 카르복실산 단량체 0.1~20질량% 및 다른 공중합 가능한 에틸렌계 불포화 단량체 99.9~80질량%를 포함하는 것이 바람직하다. 에틸렌계 불포화 카르복실산 단량체를 포함함으로써 제진재용 에멀전을 필수 성분으로 하는 제진재용 조성물에 있어서, 무기 분체 등의 충전제의 분산성이 향상되고, 형성되는 막의 제진성이 더욱 향상된다. 또한 그 밖의 공중합 가능한 에틸렌계 불포화 단량체를 포함함으로써 제진재용 에멀전의 Tg나 물성 등을 조정하기 쉬워진다. 단량체 혼합물에 있어서, 에틸렌계 불포화 카르복실산 단량체가 0.1질량% 미만이거나, 또는 20질량%를 넘으면, 에멀전의 형성 과정에서 안정적으로 공중합되지 않을 우려가 있다. 본 발명에서는, 이들 단량체로부터 형성되는 단량체 단위의 상승효과에 의해, 형성되는 수계 제진재에서 우수한 가열 건조성과 제진성이 충분히 나타날 수 있다. 또한 상기 질량 비율은 전단량체 혼합물 100질량%로 했을 때의 질량 비율이다.
- <100> 에틸렌계 불포화 카르복실산 단량체로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, (메타)아크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 푸말산, 말레산, 모노메틸 푸말레이트, 모노에틸 푸말레이트, 모노메틸 말레에이트, 모노에틸 말레에이트 등의 불포화 카르복실산류 또는 그 유도체 등의 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다.
- <101> 다른 공중합 가능한 에틸렌계 불포화 단량체로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 상술한 관능기를 가지는 불포화 단량체나, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산 에스테르류; 스티렌 등의 방향족 불포화 단량체 등의 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다.
- <102> 단량체 혼합물을 공중합하는 방법으로는, 예를 들어, 유화중합법이 적절히 적용된다. 유화중합을 수행하는 형태는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 수성매체중에 단량체 혼합물, 중합개시제 및 계면활성제를 적당히 가하여 공중합하는 방법이 사용될 수 있다. 분자량 조절을 위해 중합 연쇄 이동제 등이 사용되어도 된다.

- <103> 수성매체는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 물, 물과 혼합될 수 있는 용매, 그 용매의 2종 이상의 혼합 용매, 이와 같은 용매와 주성분으로서의 물과의 혼합 용매 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 물을 사용하는 것이 바람직하다.
- <104> 중합개시제는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 과황산 암모늄, 과황산 칼륨, 과산화수소, 부틸하이드로퍼옥사이드 등의 공지의 수용성 또는 유용성 개시제 등을 들 수 있다. 유화중합을 촉진시키기 위하여 환원제로서 아황산수소나트륨, L-아스코르빈산 등을 사용하고, 레독스계 개시제로서 사용되어도 된다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다.
- <105> 중합개시제의 사용량은 특별히 한정되지 않고, 중합개시제의 종류 등에 따라 적당히 설정하면 된다. 예를 들어, 전단량체 혼합물 100질량부에 대해, 바람직하게는 0.1~2질량부이고, 더욱 바람직하게는 0.2~1질량부이다.
- <106> 계면활성제는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 음이온성 유화제, 비이온성 유화제, 비이온음이온성 유화제의 어떤 유화제도 사용될 수 있다. 이러한 유화제 중에서도, 유화중합 안정성이라는 점에서 비이온성 유화제, 비이온음이온성 유화제를 사용하는 것이 바람직하며, 비이온성 유화제와 비이온음이온성 유화제를 병용하는 것이 더욱 바람직하다. 음이온성 유화제로서는, 예를 들어 지방산 비누, 로진산 비누, 알킬설포산 비누, 디알킬아릴설포산염, 알킬술포숙신산염, 폴리옥시에틸렌 알킬황산염 등을 들 수 있다. 비이온성 유화제로서는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌 알킬에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬 아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 솔비탄 지방산 에스테르, 옥시에틸렌 옥시프로필렌 블록 코폴리머 등을 들 수 있다. 이러한 계면활성제는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다.
- <107> 계면활성제의 사용량은 특별히 한정되지 않고, 유화제의 종류 등에 따라 적당히 설정하면 된다. 예를 들어, 전단량체 혼합물 100질량부에 대해, 바람직하게는 0.05~5.0질량부이고, 더욱 바람직하게는 0.1~3.0질량부이다.
- <108> 아크릴 공중합체(C) 및 아크릴 공중합체(D)의 중량 평균 분자량을 조절하는 데는, 중합 연쇄 이동제가 적당히 사용된다. 중합 연쇄 이동제는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 헥실 머캅탄, 옥틸 머캅탄, n-도데실 머캅탄, t-도데실 머캅탄, n-헥사데실 머캅탄, n-테트라데실 머캅탄 등의 알킬머캅탄류; 사염화탄소, 사브롬화 탄소, 브롬화 에틸렌 등의 할로겐화 탄화수소; 머캅토 초산 2-에틸헥실 에스테르, 머캅토 프로피온산 2-에틸헥실 에스테르, 머캅토 프로피온산 트리데실 에스테르 등의 머캅토 카르복실산 알킬에스테르; 머캅토초산 메톡시부틸 에스테르, 머캅토 프로피온산 메톡시부틸 에스테르 등의 머캅토 카르복실산 알콕시알킬에스테르; 옥탄산 2-머캅토에틸에스테르 등의 카르복실산 머캅토알킬 에스테르나, α-메틸스티렌다이머, 터피놀렌, α-테르피넨, γ-테르피넨, 디펜텐, 아니솔, 알릴알콜 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다. 이들 중에서는, 헥실 머캅탄, 옥틸 머캅탄, n-도데실 머캅탄, t-도데실 머캅탄, n-헥사데실 머캅탄, n-테트라데실 머캅탄 등의 알킬머캅탄류를 사용하는 것이 바람직하다. 중합 연쇄 이동제의 사용량은, 예를 들어, 전단량체 혼합물 100질량부에 대해, 통상 0~1질량부, 바람직하게는 0~0.5 질량부이다.
- <109> 유화중합은 필요에 따라, 에틸렌디아민 사초산나트륨 등의 키레이트제, 폴리아크릴산나트륨 등의 분산제나 무기염 등의 존재하에서 수행되어도 된다. 단량체 혼합물이나 중합개시제 등의 첨가 방법으로는, 예를 들어, 일괄첨가법, 연속첨가법, 다단계첨가법 등의 방법이 적용될 수 있다. 이러한 첨가 방법을 적절히 조합해도 된다.
- <110> 유화중합에서의 반응 조건은, 단량체 혼합물의 조성이나 사용하는 중합개시제 등에 따라 적당히 설정하면 된다. 중합온도는, 예를 들어, 바람직하게는 5~90℃이고, 더욱 바람직하게는 20~85℃이다. 중합시간은, 예를 들어, 3~8시간으로 하는 것이 바람직하다. 중합이나 적하는 교반하에 수행되는 것이 바람직하다.
- <111> 본 발명의 제2 제진재용 에멀전은, 필요에 따라 첨가제나 용제 등과 함께 제진재용 조성물을 구성할 수 있다. 본 발명의 제2 제진재용 에멀전을 필수적으로 포함하는 제진재용 조성물은 본 발명의 바람직한 실시형태의 하나이며, 수계 제진재를 형성할 때 우수한 가열 건조성과 제진성을 발현할 수 있다.
- <112> 제진재용 조성물에서의 제진재용 에멀전의 배합량은, 예를 들어, 제진재용 조성물의 고형분 100질량%에 대해, 제진재용 에멀전의 고형분이 바람직하게는 13~40 질량%이다.
- <113> 첨가제로서는, 예를 들어, 충전제, 착색제, 방부제, 분산제, 증점제, 요변제, 동결 방지제, pH 조정제, 소포제, 습윤제, 방녹제, 밀착 부여제 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다. 이들 중에서는, 충전제를 포함하는 것이 바람직하다.
- <114> 충전제는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 탄산 칼슘, 카오린, 실리카, 탈크, 황산 바륨, 알루미늄, 산화철, 산화 티타늄, 유리 탈크(glass talc) 등의 무기질 충전제; 유리 플레이크, 마이크 등 인편상의 무기질 충전제;



금속 산화물 휘스커, 유리 섬유 등의 섬유상의 무기질 충전제 등을 들 수 있다.

<115> 제진재용 조성물에서의 충전제의 배합량은, 예를 들어, 제진재용 에멀전의 고형분 100 질량부에 대해, 바람직하게는 50~700 질량부이고, 더욱 바람직하게는 100~550 질량부이다.

<116> 용제는 본 발명의 작용 효과를 발휘하는 한 특별히 한정되지 않고, 1종 또는 2종 이상이 사용될 수 있다. 용제의 배합량은, 예를 들어, 제진재용 조성물의 고형분 농도가 상술한 범위가 되도록 적당히 설정되면 된다.

<117> 제진재용 조성물을, 예를 들어, 기재에 도포하여 건조함으로써, 제진재가 되는 피막이 형성된다. 기재는 특별히 한정되지 않는다. 제진재용 조성물을 기재에 도포하는 방법으로는, 예를 들어, 솔, 주걱, 에어 스프레이, 에어 리스 스프레이, 몰타르 건, 리신 건 등을 들 수 있다.

<118> 제진재용 조성물을 도포한 후에 건조하여 피막을 형성시키는 조건으로는, 예를 들어, 가열 건조가 사용될 수도 있고, 상온 건조가 사용될 수도 있다. 효율성의 측면에서 가열 건조가 바람직하다. 본 발명의 제진재용 에멀전을 사용하면, 도막의 가열 건조성이 뛰어나다. 가열 건조 온도로서는, 예를 들어, 바람직하게는 110~180℃이고, 더욱 바람직하게는 120~170℃ 이다.

<119> 본 발명의 제2 제진재용 에멀전을 필수로 하는 제진재용 조성물의 용도는 특별히 한정되지 않는다. 우수한 가열 건조성과 제진성을 발휘할 수 있기 때문에, 예를 들어, 자동차의 실내바닥 외에, 철도 차량, 선박, 항공기, 전기 기기, 건축 구조물, 건설 기기 등에 적절히 적용될 수 있다.

<120> <실시예>

<121> 본 발명의 효과에 대해, 실시예 및 비교예를 사용하여 설명한다. 또한 특별한 기재가 없는 한, 이하의 실시예에 있어서 「%」 및 「부」는 각각 「질량%」 및 「질량부」를 의미한다.

<122> <실시예 1>

<123> 교반기, 환류 냉각관, 온도계, 질소 도입관 및 적하 로트를 부착한 중합기에 탈이온수(170.5부)를 넣었다. 그 후에 질소 가스기류하에서 교반하면서 내부 온도를 70℃까지 승온시켰다. 한편, 상기 적하 로트에, 메틸 메타크릴레이트(25부), 스티렌(111.5부), 2-에틸헥실 아크릴레이트(108.5부), 아크릴산(2.5부), 글리시딜 메타크릴레이트(2.5부), 미리 20% 수용액으로 조정된 폴리옥시에틸렌 알킬에테르의 황산 에스테르염(일본 제일공업제약 주식회사 제조, 하이테놀 N-08; 37.5부), 및 탈이온수(57.5부)로 이루어진 단량체 에멀전(1)을 넣었다.

<124> 70℃로 조정된 중합기에 단량체 에멀전(1)을 적하함으로써 반응을 개시시키고, 75℃까지 온도를 올린 후에 내부 온도를 75℃로 유지하면서 단량체 에멀전(1)을 2시간에 걸쳐 균일하게 적하했다. 그와 동시에, 5% 과황산칼륨 수용액(27부), 및 2% 아황산수소나트륨 수용액(20부)을 2시간에 걸쳐 균일하게 적하했다. 이들의 적하에 의해 코어부의 에멀전을 형성했다. 적하 종료 후, 75℃에서 1시간 반응을 계속하고, 각 모노머를 완전히 소비시켰다.

<125> 이어서, 다른 적하 로트에 메틸 메타크릴레이트(50부), 스티렌(126부), 2-에틸헥실 아크릴레이트(69부), 아크릴산(2.5부), 글리시딜 메타크릴레이트(2.5부), 미리 20% 수용액으로 조정된 폴리옥시에틸렌 알킬에테르의 황산 에스테르염(일본 제일공업제약주식회사제조, 하이테놀 N-08; 37.5부), 및 탈이온수(57.5부)로 이루어진 단량체 에멀전(2)을 준비했다.

<126> 코어부의 에멀전에, 조제한 단량체 에멀전(2)을 적하함으로써 반응을 개시시키고, 내부 온도를 75℃로 유지하면서 단량체 에멀전(2)을 2시간에 걸쳐 적하했다.그와 동시에, 5%의 과황산칼륨 수용액(27부), 및 2%의 아황산수소나트륨 수용액(20부)을 2시간에 걸쳐 균일하게 적하했다. 이들 적하에 의해 셸부를 형성하고, 코어-셸형 입자로 했다. 적하 종료 후, 75℃에서 1시간 반응을 계속하여, 각 모노머를 완전히 소비시켰다. 그 후에 반응 용액을 25℃까지 냉각하여 25%의 암모니아수를 적당량 첨가하고, 제진재용 수성 에멀전을 얻었다. 얻어진 제진재용 에멀전의 불휘발분은 55.1%, pH는 8.8, 점도는 500mPa·s였다.

<127> 참고로, 사용된 모노머 조성물의 조성을 표 1 및 표 2에 나타낸다. 또한 형성된 제진재용 에멀전의 스펙을 표 3에 나타낸다. 또한 표 1 및 표 2에 있어서, MMA는 메틸 메타크릴레이트를, St는 스티렌을, 2-EHA는 2-에틸헥실 아크릴레이트를, AA는 아크릴산을, GAA는 글리시딜 메타크릴레이트를 각각 나타낸다. 도탈 Tg란 코어-셸형 입자 전체로서의 유리 전이 온도를 나타낸다. M(C):M(S)는 코어부의 질량M(C)와, 셸부의 질량M(S)의 질량비이다.

<128> <실시예 2~9>

<129> 실시예 1에 있어서, 코어부 및 셸부의 형성에 사용되는 모노머 조성물의 조성을, 표 1에 나타내는 조성으로 한



것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 코어-셸형 입자를 함유하는 제진재용 에멀전을 얻었다. 형성된 제진재용 에멀전의 스펙을 표 3에 나타낸다.

<130> <비교예 1>

<131> 교반기, 환류 냉각관, 온도계, 질소 도입관 및 적하 로트를 부착한 중합기에, 탈이온수(170.5부)를 넣었다. 그 후에 질소 가스 기류하에서 교반하면서 내부 온도를 70℃까지 승온시켰다. 한편, 상기 적하 로트에, 메틸 메타크릴레이트(75부), 스티렌(239부), 2-에틸헥실 아크릴레이트(176부), 아크릴산(5부), 글리시딜 메타크릴레이트(5부), 미리 20% 수용액으로 조정된 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르의 황산 에스테르염(일본 제일공업제약주식회사 제조, 하이테놀 N-08; 75부), 및 탈이온수(115부)로 이루어진 단량체 에멀전(3)을 넣었다.

<132> 70℃로 조정된 중합기에 단량체 에멀전(3)을 적하함으로써 반응을 개시시키고, 75℃까지 온도를 올린 후, 내부 온도를 75℃로 유지하면서 단량체 유화물(3)을 3시간에 걸쳐 균일하게 적하했다. 그와 동시에, 5%의 과황산칼륨 수용액(54부), 및 2%의 아황산수소나트륨 수용액(40부)을 3시간에 걸쳐 균일하게 적하했다. 이들 적하에 의해, 유리 전이 온도 15℃의 아크릴 공중합체 입자를 형성했다. 적하 종료 후, 75℃에서 1시간 반응을 계속하여, 각 모노머를 완전히 소비시켰다. 그 후에 25℃까지 냉각하여 25%의 암모니아수를 적당량 첨가하여, 제진재용 수성 에멀전을 얻었다. 얻어진 제진재용 에멀전의 불휘발분은 54.9%, pH는 8.9, 점도는 450mPa·s였다. 참고로, 사용된 모노머 조성물의 조성을 표 2에 나타낸다. 또한 형성된 제진재용 에멀전의 스펙을 표 3에 나타낸다.

<133> <비교예 2 및 3>

<134> 비교예 1에 있어서, 모노머 조성물의 조성을 표 2에 나타내는 조성으로 한 것 이외에는 비교예 1과 마찬가지로 하여, 입자를 함유하는 제진재용 에멀전을 얻었다. 형성된 제진재용 에멀전의 스펙을 표 3에 나타낸다.

<135> <비교예 4~6>

<136> 실시예 1에 있어서, 코어부 및 셸부의 형성에 사용되는 모노머 조성물의 조성을, 표 2에 나타내는 조성으로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 코어-셸형 입자를 함유하는 제진재용 에멀전을 얻었다. 형성된 제진재용 에멀전의 스펙을 표 3에 나타낸다.

표 1

<137>

		실시예								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
코어부	MMA	25	25	15	15	5	5	5	50	60
	St	111.5	102	80	88	63	46.5	31	126	106
	2-EHA	108.5	114	101	93	79	95.5	111	69	128
	AA	2.5	2.5	2	2	1.5	1.5	1.5	2.5	3
	GAA	2.5	2.5	2	2	1.5	1.5	1.5	2.5	3
	Tg(℃)	0	-6	-11	-5	-14.5	-30	-43	30	15
셸부	MMA	50	50	60	60	70	70	70	25	58
	St	126	138	136	151	176	192.5	208	111.5	98
	2-EHA	69	57.5	98	83	97	80.5	65	108.5	40
	AA	2.5	2.5	3	3	3.5	3.5	3.5	2.5	2
	GAA	2.5	2.5	3	3	3.5	3.5	3.5	2.5	2
	Tg(℃)	30	40	20	30	30	40	50	0	-8.4
토탈 Tg(℃)		15	15	6.7	15	15	15	15	15	5
M <sub>(C)</sub> :M <sub>(S)</sub>		5:5	5:5	4:6	4:6	3:7	3:7	3:7	5:5	6:4

표 2

<138>

	비교예					
	1	2	3	4	5	6

코어부	MMA	75	75	75	60	50	50
	St	239	277	197	163	118	95
	2-EHA	176	138	219	71	77	100
	AA	5	5	5	3	2.5	2.5
	GAA	5	5	5	3	2.5	2.5
	Tg(°C)	15	30	0	38.5	23.2	6.5
셸부	MMA	-	-	-	40	50	50
	St	-	-	-	50	95	118
	2-EHA	-	-	-	106	100	77
	AA	-	-	-	2	2.5	2.5
	GAA	-	-	-	2	2.5	2.5
	Tg(°C)	-	-	-	-15	6.5	23.2
토탈 Tg(°C)		15	30	0	15	15	15
M <sub>(C)</sub> :M <sub>(S)</sub>		-	-	-	6:4	5:5	5:5

표 3

<139>

	고형분(%)	pH	접도(mPa · S)
실시예1	55.1	8.8	500
실시예2	54.9	8.7	480
실시예3	54.9	8.7	400
실시예4	54.8	8.8	420
실시예5	55.0	8.9	530
실시예6	55.0	8.9	300
실시예7	54.9	8.8	250
실시예8	54.9	8.9	390
실시예9	55.0	8.9	420
비교예1	54.9	8.9	450
비교예2	55.3	8.4	420
비교예3	54.9	8.9	630
비교예4	54.9	8.6	610
비교예5	54.8	8.8	380
비교예6	55.0	8.9	340

<140>

실시예 1~9 및 비교예 1~6의 제진재용 수성 에멀전을 아래에 나타내는 바와 같이 배합하고, 제진재용 수성 도료 조성물을 얻었다.

<141>

· 제진재용 수성 에멀전 100부

<142>

· 무기질 충전제(탄산칼슘;닛토 혼카공업주식회사 제조 NN#200) 250부

<143>

· 분산제 (카오주식회사 제조 데몰 EP) 1부

<144>

· 증점제 (주식회사 일본축매 제조 아크리셋 AT- 2) 2부

<145>

· 소포제 (썬노프코 주식회사 제조 노프코 8034L) 0.3부

<146>

이 제진재용 수성 도료 조성물에 대해 가열 건조성 및 손실 계수를 평가했다.

<147>

<가열 건조성>

<148>

카티온 전착 도장판 위에 제작한 수성 도료 조성물을 건조 막두께가 1.5mm, 3.0mm, 및 4.5mm가 되도록 도포했다. 그 후에 열풍 건조기를 사용하여, 150℃에서 30분간 건조하고, 얻어진 건조도막의 팽창·크랙 발생

상태를 이하의 기준으로 평가했다.

<149> · 평가기준(목시(目視)평가)

<150> ○: 팽창· 크랙의 발생이 미확인

<151> △: 팽창· 크랙이 조금 발생 확인

<152> ×: 팽창· 크랙이 다수 발생

<153> <손실 계수의 측정 방법>

<154> 제작한 수성 도료 조성물을 냉간 압연 강판(일본테스트패널 제조 SPCC-SD; 폭 15mm×길이 250mm×두께 0.8mm) 위에 4mm 두께의 형틀 안에 흘러넣고, 150℃×30 분간 건조하여, 냉간 압연 강판 위에 제진재 피막을 형성했다. 얻어진 제진재 피막의 제진성을 손실 계수를 사용하여 평가했다. 손실 계수는 켄티레버법(주식회사 오노측기·손실 계수 측정 시스템)을 사용하여, 25℃ 및 40℃에서의 tan δ를 공진법(3dB법)에 의해 측정했다. 손실 계수의 값이 클 수록 제진성이 양호하다는 것을 나타낸다.

**표 4**

<155>

	가열 건조성			손실 계수	
	1.5mm	3.0mm	4.5mm	25℃	40℃
실시예1	○	△	△	0.06	0.32
실시예2	○	△	△	0.06	0.32
실시예3	○	△	△	0.15	0.20
실시예4	○	○	△	0.08	0.31
실시예5	○	○	○	0.11	0.31
실시예6	○	○	○	0.15	0.30
실시예7	○	○	○	0.14	0.33
실시예8	○	○	△	0.07	0.30
실시예9	○	△	△	0.16	0.19
비교예1	○	△	×	0.08	0.30
비교예2	○	×	×	0.04	0.20
비교예3	△	×	×	0.30	0.06
비교예4	○	△	×	0.11	0.31
비교예5	○	△	×	0.09	0.28
비교예6	○	△	×	0.08	0.29

<156> 표 4에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 제진재용 에멀전을 사용하여 형성된 도막은 건조성이 뛰어나고, 건조시의 크랙의 발생이나 도막의 팽창이 억제된다. 또한 폭 넓은 온도 영역에서 제진재로서 작용하는 것을 알 수 있다.

<157> <실시예 10~13, 비교예 7~10>

<158> (에멀전 시료 1의 조제)

<159> 교반기, 환류 냉각관, 온도계, 질소 도입관 및 적하 로트를 부착한 중합기에, 탈이온수(540부)를 넣었다. 그 후에 질소 가스 기류하에서 교반하면서 내부 온도를 70℃까지 승온시켰다. 한편, 상기 적하 로트에, 스티렌(164부), 메틸 메타크릴레이트(160부), 부틸 아크릴레이트(468.2부), 아크릴산(8.0부), t-도데실 머캅탄(3.2부), 미리 20% 수용액으로 조정된 폴리옥시에틸렌 알킬에테르의 황산 에스테르염(제일공업제약 주식회사 제조 하이테놀 N-08; 80부), 및 탈이온수(144부)로 이루어진 단량체 에멀전을 조제했다.

<160> 70℃로 조정된 중합기에, 단량체 에멀전을 적하함으로써 반응을 개시시키고, 75℃까지 온도를 올린 후, 내부 온도를 75℃로 유지하면서 단량체 에멀전을 3시간에 걸쳐 균일하게 적하했다. 그와 동시에, 5% 과황산칼륨 수용액(32부), 및 2% 아황산수소나트륨 수용액(40부)을 3시간에 걸쳐 균일하게 적하했다. 이에 의해, Tg가-10℃의 중합체 입자를 포함하는 에멀전을 얻었다. 적하 종료 후, 75℃에서 1시간 반응을 계속하여, 각 모노머를 완전히

소비시켰다. 반응액을 25℃까지 냉각하고 25%의 암모니아수를 적당량 첨가하여, 에멀전 시료 1을 얻었다. 얻어진 에멀전의 불휘발분은 50.0%, pH는 7.8, 점도는 200mPa·s였다.

<161> (에멀전 시료 2~9의 조제)

<162> 모노머 조성을 바꾸는 것 이외에는, 시료 1과 마찬가지로 해서 에멀전 시료 2~9를 제작했다. 중합에 사용한 각각의 조성을 표 5 및 6에 나타낸다. 또한 유리 전이 온도에 대해 분류했을 경우, 에멀전 시료 1~5는 아크릴 공중합체(C)로 이루어진 입자를 포함하는 에멀전에 해당하고, 에멀전 시료 6~9는 아크릴 공중합체(D)로 이루어진 입자를 포함하는 에멀전에 해당한다. 아크릴 공중합체 중량 평균 분자량은 이하의 수법으로 측정했다.

<163> [분자량의 측정]

<164> · 샘플 조제

<165> 에멀전 고형분이 약 0.2%가 되도록 THF(테트라히드로푸란)에 용해하고, 필터로 여과한 것을 측정 샘플로 했다.

<166> · 측정 기기

<167> 본체 : 시마즈주식회사 제조 형(HLC-8120GPC)

<168> 칼럼 : G5000HXL + GMXL-L

<169> 에멀전 시료 5는 THF에 용해되지 않아 분자량을 측정할 수 없었지만, 적어도에멀전 시료 4의 분자량보다는 높다고 추측된다.

**표 5**

<170>

시료 No	1	2	3	4	5
중량평균분자량(MW)	74,000	56,000	130,000	252,000	THF에 불용해
유리 전이 온도(Tg) (℃)	-10	-10	-10	-10	-10
MMA	20	25	30	20	30
St	20.5	23.7	18.6	20.5	18.6
2EHA		50.3	50.4		50.4
BA	58.5			58.5	
AA	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
t-DM	0.4	0.4	0.2	0.1	0.0

<171> 주) THF: 테트라히드로푸란

<172> MMA: 메타크릴산메틸

<173> St: 스티렌

<174> 2EHA: 아크릴산 2-에틸헥실

<175> BA: 아크릴산부틸

<176> AA: 아크릴산

<177> t-DM: t-도데실 머캅탄

<178> 상기 약호는, 이하의 표에서도 마찬가지다.

**표 6**

<179>

시료 No	6	7	8	9
중량평균분자량(MW)	130,000	89,000	44,000	250,000
유리 전이 온도(Tg) (℃)	20	20	20	20

MMA	25	20	30	25
St	41.0	40.7	30.5	35.6
2EHA	33.0			
BA		38.3	38.5	38.4
AA	1.0	1.0	1.0	1.0
t-DM	0.2	0.4	0.8	0.1

<180> 이어서, 예멸전 시료 1~9를, 표 7 및 표 8에 나타내는 바와 같이 배합하여 제진재용 조성물을 얻었다. 제진재용 조성물에서의 다른 성분의 배합량은 이하와 같다.

<181> · 아크릴공중합에멸전 100부

<182> · 탄산 칼슘 NN#200\*<sup>1</sup> 250부

<183> · 분산제 데몰 EP\*<sup>2</sup> 1부

<184> · 증점제 아크리셋 AT-2\*<sup>3</sup> 2부

<185> · 소포제 노프코 8034L\*<sup>4</sup> 0.3부

<186> \*1: 닛토 훈카공업 주식회사 제조 증점제

<187> \*2: 카오 주식회사 제조 특수 폴리카르복실산형 고분자 계면활성제

<188> \*3: 주식회사 일본축매 제조 알카리 가용성의 아크릴계 증점제

<189> \*4: 썬노프코 주식회사 제조 소포제(주성분: 소수성 실리콘 + 광유)

<190> 얻어진 제진재용 조성물에 대해, 하기의 평가 시험을 시행했다. 그 결과는, 표 7 및 8에 각각 나타낸다.

<191> [조막성 시험]

<192> 제진재용 조성물을 냉간 압연 강판(SPCC·폭 70×길이 150×두께 0.8mm)위의 2mm 두께의 형틀내에 흘러넣고, 각 온도(10℃ 및 20℃)에 방치하여, 벗겨짐, 균열의 상태를 체크했다.

<193> ○: 문제없음

<194> △: 벗겨짐, 균열이 다소 있음

<195> ×: 벗겨짐, 균열이 다량 있음

<196> [손실 계수의 측정]

<197> 제진재용 조성물을 냉간 압연 강판(SPCC·폭 10×길이 245×두께 1.6mm)상의 4mm 두께의 형틀내에 흘러 넣고, 150℃에 30분간 건조하여, 냉간 압연 강판상에 제진재 피막을 형성했다. 제진성의 측정은 캔티레버법(주식회사 오노측기 제조 손실 계수 측정 시스템을) 사용하여 20~60℃에서의 손실 계수를 공진법(3dB법)에 의해 측정했다.

**표 7**

시료 No		실시예			
		1	2	3	4
A성분 중합체	MW74,000* <sup>1</sup>	50g			60g
	MW56,000* <sup>2</sup>		50g		
	MW130,000* <sup>3</sup>			50g	
	MW252,000* <sup>4</sup>				
	THF에 불용해* <sup>5</sup>				



B성분 중합체	MW130,000 <sup>*6</sup>			50g	
	MW89,000 <sup>*7</sup>	50g			40g
	MW44,000 <sup>*8</sup>		50g		
	MW250,000 <sup>*9</sup>				
조막성	10℃	○	○	○	○
	20℃	○	○	○	○
손실 계수	20℃	0.091	0.092	0.089	0.111
	30℃	0.113	0.115	0.101	0.123
	40℃	0.139	0.143	0.137	0.139
	50℃	0.108	0.111	0.114	0.099
	60℃	0.090	0.094	0.089	0.084

표 8

<199>

시료 No		비교예			
		1	2	3	4
A성분 중합체	MW74,000 <sup>*1</sup>				
	MW56,000 <sup>*2</sup>		100g		
	MW130,000 <sup>*3</sup>				
	MW252,000 <sup>*4</sup>				50g
	THF에 불용해 <sup>*5</sup>		50g		
B성분 중합체	MW130,000 <sup>*6</sup>				
	MW89,000 <sup>*7</sup>				
	MW44,000 <sup>*8</sup>				
	MW250,000 <sup>*9</sup>	100g	50g		50g
조막성	10℃	×	×	○	×
	20℃	×	○	○	○
손실 계수	20℃	0.009	0.062	0.089	0.063
	30℃	0.021	0.071	0.111	0.070
	40℃	0.060	0.095	0.059	0.099
	50℃	0.123	0.065	0.028	0.061
	60℃	0.091	0.052	0.015	0.049

**발명의 효과**

<200>

상기한 바와 같이 본 발명의 제진재용 에멀전을 사용하여 형성된 도막은 건조성이 뛰어나고, 건조시의 크랙의 발생이나 도막의 팽창이 억제된다. 또한 폭 넓은 온도 영역에서 제진제로서 작용하는 것을 알 수 있다.