

 <b>(19) 대한민국특허청(KR)</b> <b>(12) 공개특허공보(A)</b>	<b>(11) 공개번호</b> 10-2009-0053781 <b>(43) 공개일자</b> 2009년05월27일
<p>(51) Int. Cl.  <i>C09D 109/00</i> (2006.01) <i>C09G 1/16</i> (2006.01)  <i>C08F 36/04</i> (2006.01) <i>E04F 15/00</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2009-7002334            (22) 출원일자 2009년02월04일            심사청구일자 없음            번역문제출일자 2009년02월04일            (86) 국제출원번호 PCT/US2007/016188            국제출원일자 2007년07월17일            (87) 국제공개번호 WO 2008/011020            국제공개일자 2008년01월24일            (30) 우선권주장            60/831,648 2006년07월18일 미국(US)            60/903,981 2007년02월28일 미국(US)</p>	<p>(71) 출원인  <b>옴노바 솔루션즈 인코포레이티드</b>            미국 오하이오주 44333-3300 페어론 겐트 로드 175</p> <p>(72) 발명자  <b>김 경돈</b>            미국 44236 오하이오 허드슨 암브로스 드라이브 87  <b>개스턴 II 제임스</b>            미국 29732 사우스 캐롤라이나 락 힐 메도우라크 드라이브 836</p> <p>(74) 대리인  <b>김성기, 김진희</b></p>

전체 청구항 수 : 총 59 항

#### (54) 수성 바닥 보호 조성물

#### (57) 요약

본 발명은 물, 공액 디엔 단량체로부터 유도된 단위, 산성 단량체로부터 유도된 단위 및 경질 비산성 단량체로부터 유도된 단위를 포함하는 중합체 입자, 외부 가교제, 및 경우에 따라 레벨링제, 계면활성제, 폴리우레탄, 알칼리 가용성 수지, 조막제, 가소제 및 왁스 중 1 이상을 포함하는 수성 바닥 보호 조성물에 관한 것이다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

물;

공액 디엔 단량체로부터 유도된 단위, 산성 단량체로부터 유도된 단위 및 경질 비산성 단량체로부터 유도된 단위를 포함하는 중합체 입자로서, 중합체 입자의 총 중량을 기준으로 산성 단량체로부터 유도된 단위를 7 중량% 이상 포함하는 중합체 입자;

외부 가교제; 및

경우에 따라 레벨링제, 계면활성제, 폴리우레탄, 알칼리 가용성 수지, 조막제, 가소제 및 왁스 중 1 이상을 포함하는 수성 바닥 보호 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중합체 입자는 공액 디엔 단량체로부터 유도된 중합체 단위를 약 5 중량%~약 50 중량% 포함하는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 공액 디엔 단량체는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 4-메틸-1,3-펜타디엔 및 2,4-헥사디엔으로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 중합체 입자는 산성 단량체로부터 유도된 중합체 단위를 약 1 중량%~약 30 중량% 포함하는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 산성 단량체는  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화 카르복실산, 비닐 베타산 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 중합체 입자는 비산성 경질 단량체로부터 유도된 중합체 단위를 약 1 중량%~약 75 중량% 포함하는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 경질 단량체는 스티렌,  $\alpha$ -메틸 스티렌, t-부틸 스티렌, 알킬 치환 스티렌, 디비닐 벤젠, 다불포화 디비닐 화합물, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 메틸 아크릴아미드, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산의 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 염 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 중합체 입자는 작용성 단량체로부터 유도된 중합체 단위를 약 1 중량%~약 10 중량% 포함하는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 작용성 단량체는 2-히드록시에틸 아크릴레이트(HEA), 2-히드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA), n-메틸올 아크릴아미드(n-MA), n-메틸올 메타크릴아미드(n-MMA), 아크릴아미드 및 메타크릴아미드로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 중합체 입자는 입자의 총 중량을 기준으로 1,3-부타디엔으로부터 유도된 단위 약 5 중량%~약 50 중량%, 스티렌으로부터 유도된 단위 약 1 중량%~약 80 중량%, 메타크릴산으로부터 유도된 단위 약 1 중량%~약 20 중량% 및 이타콘산으로부터 유도된 단위 약 0.1 중량%~약 5 중량%를 포함하는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 중합체 입자는 아크릴로니트릴로부터 유도된 단위를 약 0.1 중량%~약 10 중량% 더 포함하는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 상기 중합체 입자는 입자의 총 중량을 기준으로 1,3-부타디엔으로부터 유도된 단위 약 10 중량%~약 40 중량%, 스티렌으로부터 유도된 단위 약 10 중량%~약 80 중량%, 메타크릴산으로부터 유도된 단위 약 5 중량%~약 18 중량% 및 이타콘산으로부터 유도된 단위 약 1 중량%~약 3 중량%를 포함하는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 상기 중합체 입자는 아크릴로니트릴로부터 유도된 단위 약 0.1 중량%~약 10 중량%를 더 포함하는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 상기 중합체 입자는 입자의 총 중량을 기준으로 1,3-부타디엔으로부터 유도된 단위 약 20 중량%~약 30 중량%, 스티렌으로부터 유도된 단위 약 40 중량%~약 70 중량%, 메타크릴산으로부터 유도된 단위 약 10 중량%~약 15 중량% 및 이타콘산으로부터 유도된 단위 약 0 중량%~약 1.5 중량%를 포함하는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 상기 중합체 입자는 아크릴로니트릴로부터 유도된 단위 약 0.1 중량%~약 10 중량%를 더 포함하는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

#### 청구항 16

제1항에 있어서, 상기 중합체 입자는 수성 조성물 내에서 분산되고, 입자의 양이 상기 수성 조성물의 중량을 기준으로 약 30 중량%~약 55 중량%인 수성 바닥 보호 조성물.

#### 청구항 17

제1항에 있어서, 상기 중합체 입자는 DSC 기법을 이용하였을 때 수성 조성물의 건조 샘플 또는 막을 기준으로 Tg가 약 10℃~약 100℃인 것을 특징으로 하는 수성 바닥 보호 조성물.

#### 청구항 18

제1항에 있어서, 상기 외부 가교제는 아연 암모늄 카보네이트, 칼슘 에틸렌디아민-암모늄 카보네이트, 아연 암모늄 아세테이트, 아연 암모늄 아크릴레이트, 아연 암모늄 말레이트, 지르코늄 암모늄 말레이트, 아연 암모늄 아미노아세테이트 및 칼슘 암모늄 알라닌으로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

#### 청구항 19

제1항에 있어서, 상기 수성 조성물은 수성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량%~약 5 중량% 양의 레벨링제를 포함하는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

#### 청구항 20

제19항에 있어서, 상기 레벨링제는 폴리플루오로옥세탄을 포함하는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

#### 청구항 21

제1항에 있어서, 상기 수성 조성물은 수성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량%~약 10 중량% 양의 조막제를 포함하는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

#### 청구항 22

제21항에 있어서, 상기 조막제는 에탄올, 이소프로필 알코올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-2-메틸 헥실 에테르 및 디에틸렌 글리콜 모노-2-에틸 헥실 에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

#### 청구항 23

제1항에 있어서, 상기 수성 조성물은 수성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량%~약 5 중량% 양의 가소제를 포함하는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

#### 청구항 24

제23항에 있어서, 상기 가소제는 디부틸 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트, 2-피콜리돈, 옥틸 디페닐 포스페이트 및 트리부톡시에틸 포스페이트로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

#### 청구항 25

제1항에 있어서, 상기 수성 조성물은 수성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량%~약 5 중량% 양의 계면활성제를 포함하는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

#### 청구항 26

제25항에 있어서, 상기 계면활성제는 알킬 술포숙시네이트의 알칼리 금속염, 알킬 술페이트의 염 및 유기 디술포네이트의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

#### 청구항 27

제25항에 있어서, 상기 계면활성제는 나트륨 디헥실 술포숙시네이트, 나트륨 디옥틸 술포숙시네이트, 나트륨 옥탄 술포네이트, 알킬 페놀 에톡실레이트, 지방성 알코올 에톡실레이트, 알킬 폴리글루코시드, 알킬 포스페이트, 나트륨 라우릴 술페이트, 나트륨 도데실 디페닐옥시드 디술포네이트, 나트륨 라우릴 술페이트, 트리에틸렌 글리콜 도데실 에테르, PEG-4 라우릴 에테르, PEG-5 라우릴 에테르, PEG-6 라우릴 에테르, PEG-7 라우릴 에테르, 나트륨 라우릴 에테르 술페이트, PEG(12) 라우릴 에테르 술페이트 및 PEG(30) 라우릴 에테르 술페이트로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

#### 청구항 28

제1항에 있어서, 상기 수성 조성물은 수성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량%~약 80 중량% 양의 왁스 제제를 포함하는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

#### 청구항 29

제28항에 있어서, 상기 왁스는 카나우바 왁스, 파라핀 왁스, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌 옥시드, 폴리프로필렌, 폴리프로필렌 옥시드, 에틸렌계 불포화 카복실산을 중합시켜 얻은 왁스 및 에틸렌계 불포화 카복실산의 알킬 에스테르로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

#### 청구항 30

제1항에 있어서, 상기 수성 조성물은 스티렌-말레산 공중합체 수지, 스티렌-아크릴산 공중합체 수지, 로진-말레산 공중합체 수지, 수용성 아크릴 수지, 수용성 폴리에스테르 수지 및 수용성 에폭시 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 알칼리 가용성 수지를 더 포함하는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

### 청구항 31

제23항에 있어서, 상기 수성 조성물은 수용성 폴리우레탄 수지를 더 포함하는 것인 수성 바닥 보호 조성물.

### 청구항 32

기재; 및

상기 기재의 표면 상의 코팅

을 포함하는 코팅 바닥으로서, 이때 상기 코팅은 공액 디엔 단량체로부터 유도된 단위, 산성 단량체로부터 유도된 단위 및 경질 비산성 단량체로부터 유도된 단위를 함유하는 가교 중합체를 포함하는 것인 코팅 바닥.

### 청구항 33

제32항에 있어서, 상기 기재는 목재 바닥(wooden flooring), 합성 수지로 된 인조 바닥, 콘크리트, 대리석 및 다른 석재 바닥으로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 코팅 바닥.

### 청구항 34

제32항에 있어서, 상기 중합체는 공액 디엔 단량체로부터 유도된 중합체 단위를 약 5 중량%~약 50 중량% 포함하는 것인 코팅 바닥.

### 청구항 35

제34항에 있어서, 상기 공액 디엔 단량체는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 4-메틸-1,3-펜타디엔 및 2,4-헥사디엔으로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 코팅 바닥.

### 청구항 36

제32항에 있어서, 상기 중합체는 산성 단량체로부터 유도된 중합체 단위를 약 1 중량%~약 30 중량% 포함하는 것인 코팅 바닥.

### 청구항 37

제36항에 있어서, 상기 산성 단량체는  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화 카르복실산, 비닐 베타트산 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 코팅 바닥.

### 청구항 38

제32항에 있어서, 상기 중합체는 비산성 경질 단량체로부터 유도된 중합체 단위를 약 0 중량%~약 80 중량% 포함하는 것인 코팅 바닥.

### 청구항 39

제32항에 있어서, 상기 경질 단량체는 스티렌,  $\alpha$ -메틸 스티렌, t-부틸 스티렌, 알킬 치환 스티렌, 디비닐 벤젠, 다불포화 디비닐 화합물, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 메틸 아크릴아미드, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산의 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 염 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 코팅 바닥.

### 청구항 40

제32항에 있어서, 상기 중합체 입자는 작용성 단량체로부터 유도된 중합체 단위를 약 1 중량%~약 10 중량% 포함하는 것인 코팅 바닥.

### 청구항 41

제40항에 있어서, 상기 작용성 단량체는 2-히드록시에틸 아크릴레이트(HEA), 2-히드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA), n-메틸올 아크릴아미드(n-MA), n-메틸올 메타크릴아미드(n-MMA), 아크릴아미드 및 메타크릴아미드로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 코팅 바닥.

#### 청구항 42

제32항에 있어서, 상기 코팅은 두께가 약 1  $\mu\text{m}$ ~약 70  $\mu\text{m}$ 인 코팅 바닥.

#### 청구항 43

제32항에 있어서, 상기 코팅은 두께가 약 5  $\mu\text{m}$ ~약 50  $\mu\text{m}$ 인 코팅 바닥.

#### 청구항 44

물;

공액 디엔 단량체로부터 유도된 단위, 산성 단량체로부터 유도된 단위 및 경질 비산성 단량체로부터 유도된 단위를 포함하는 중합체 입자;

경우에 따라 레벨링제, 조막제, 가소제 및 왁스 중 1 이상

을 포함하는 수성 바닥 보호 조성물을 바닥에 도포하는 단계; 및

상기 조성물을 건조시켜 바닥 위에 막을 형성하는 단계

를 포함하는 코팅 바닥의 제조 방법.

#### 청구항 45

제44항에 있어서, 상기 바닥은 목재 바닥, 합성 수지로 된 인조 바닥, 콘크리트, 대리석 및 다른 석재 바닥으로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 코팅 바닥의 제조 방법.

#### 청구항 46

제44항에 있어서, 상기 중합체 입자는 공액 디엔 단량체로부터 유도된 중합체 단위를 약 5 중량%~약 50 중량% 포함하는 것인 코팅 바닥의 제조 방법.

#### 청구항 47

제44항에 있어서, 상기 공액 디엔 단량체는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 4-메틸-1,3-펜타디엔 및 2,4-헥사디엔으로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 코팅 바닥의 제조 방법.

#### 청구항 48

제44항에 있어서, 상기 중합체 입자는 산성 단량체로부터 유도된 중합체 단위를 약 1 중량%~약 30 중량% 포함하는 것인 코팅 바닥의 제조 방법.

#### 청구항 49

제44항에 있어서, 상기 산성 단량체는  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화 카르복실산, 비닐 베타트산 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 코팅 바닥의 제조 방법.

#### 청구항 50

제44항에 있어서, 상기 중합체 입자는 비산성 경질 단량체로부터 유도된 중합체 단위를 약 1 중량%~약 80 중량% 포함하는 것인 코팅 바닥의 제조 방법.

#### 청구항 51

제44항에 있어서, 상기 경질 단량체는 스티렌,  $\alpha$ -메틸 스티렌, t-부틸 스티렌, 알킬 치환 스티렌, 디비닐 벤젠, 다불포화 디비닐 화합물, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 메틸 아크릴아미드, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산의 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 염 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 코팅 바닥의 제조 방법.

#### 청구항 52

제44항에 있어서, 상기 중합체 입자는 작용성 단량체로부터 유도된 단위를 약 1 중량%~약 10 중량% 포함하는 것인 코팅 바닥의 제조 방법.

#### 청구항 53

제52항에 있어서, 상기 작용성 단량체는 2-히드록시에틸 아크릴레이트(HEA), 2-히드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA), n-메틸올 아크릴아미드(n-MA), n-메틸올 메타크릴아미드(n-MMA), 아크릴아미드 및 메타크릴아미드로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 코팅 바닥의 제조 방법.

#### 청구항 54

제44항에 있어서, 상기 중합체 입자는 입자의 총 중량을 기준으로 1,3-부타디엔으로부터 유도된 단위 약 5 중량%~약 50 중량%, 스티렌으로부터 유도된 단위 약 1 중량%~약 80 중량%, 메타크릴산으로부터 유도된 단위 약 1 중량%~약 20 중량% 및 이타콘산으로부터 유도된 단위 약 0.1 중량%~약 5 중량%를 포함하는 것인 코팅 바닥의 제조 방법.

#### 청구항 55

제54항에 있어서, 상기 중합체 입자는 아크릴로니트릴로부터 유도된 단위를 약 0.1 중량%~약 10 중량% 더 포함하는 것인 코팅 바닥의 제조 방법.

#### 청구항 56

제44항에 있어서, 상기 바닥 보호 조성물은 외부 가교제를 포함하는 것인 코팅 바닥의 제조 방법.

#### 청구항 57

물; 및

공액 디엔 단량체로부터 유도된 단위, 경질 비산성 단량체로부터 유도된 단위, 및 중합체 입자의 총 중량을 기준으로 약 5 중량%~약 20 중량%의 산성 단량체로부터 유도된 단위를 포함하는 중합체 입자

를 포함하는 라텍스 조성물로서, 상기 입자는 실질적으로 조성상 균질한 것인 라텍스 조성물.

#### 청구항 58

제1항에 있어서, 상기 중합체 입자는 중합체 입자의 총 중량을 기준으로 산성 단량체로부터 유도된 단위를 10 중량% 이상 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 59

물;

공액 디엔 단량체로부터 유도된 단위, 산성 단량체로부터 유도된 단위 및 경질 비산성 단량체로부터 유도된 단위를 포함하는 중합체 입자로서, Tg가 50℃보다 큰 것을 특징으로 하는 중합체 입자;

외부 가교제; 및

경우에 따라 레벨링제, 계면활성제, 폴리우레탄, 알칼리 가용성 수지, 조막제, 가소제 및 왁스 중 1 이상을 포함하는 수성 바닥 보호 조성물.

### 명세서

#### 기술 분야

<1> 본 출원은 미국 가출원 제60/831,648호(2006년 7월 18일 출원) 및 미국 가출원 제60/903,981호(2007년 2월 28일 출원)를 기초로 우선권을 주장하며, 이 문헌들은 본원에 참고로 포함된다.

<2> 기술 분야

<3> 본 발명의 1 이상의 구체예는 목재 바닥, 합성 수지로 된 인조 바닥과 콘크리트, 대리석 및 다른 석재 바닥에 사용될 수 있는 수성 바닥 보호 조성물에 관한 것이다.

### 배 경 기 술

<4> 바닥 광택제는 바닥 표면의 외형을 보호하고 향상시키는 데 사용되어왔다. 바닥 광택제는 용매, 수성 제제, 에멀션 타입 제제 등과 같은 유성 제제를 포함한다. 광택제는 바닥 표면에 도포되어 막 코팅을 형성하고 건조될 수 있다.

<5> 바닥 광택 성능 특성은 스크래치 방지성, 자국 및 흠점 방지성 및 광택을 포함한다. 광택제는 바람직하게는 실온에서 막을 형성하고, 건조하여 내구성있는 보호 코팅을 형성한다. 상기 코팅이 손상되는 경우, 바람직하게 제거가능하다.

### 발명의 상세한 설명

<6> [발명의 개요]

<7> 본 발명의 1 이상의 구체예는 물, 공액 디엔 단량체로부터 유도된 단위, 산성 단량체로부터 유도된 단위 및 경질 비산성 단량체로부터 유도된 단위, 외부 가교제 및 경우에 따라 레벨링제, 계면활성제, 폴리우레탄, 알칼리 가용성 수지, 조막제(coalescing agent), 가소제 및 왁스 중 1 이상을 포함하는 수성 바닥 보호 조성물을 제공한다.

<8> 또한, 본 발명의 1 이상의 구체예는 기재, 및 이 기재의 표면상 코팅을 포함하는 코팅 바닥을 제공하며, 이때 상기 코팅은 공액 디엔 단량체로부터 유도된 단위, 산성 단량체로부터 유도된 단위 및 경질 비산성 단량체로부터 유도된 단위를 함유하는 가교 중합체를 포함한다.

<9> 본 발명의 1 이상의 구체예는 코팅 바닥을 제조하는 방법을 더 제공하며, 상기 방법은 물, 공액 디엔 단량체로부터 유도된 단위, 산성 단량체로부터 유도된 단위 및 경질 비산성 단량체로부터 유도된 단위를 포함하는 중합체 입자, 경우에 따라 레벨링제, 조막제, 가소제 및 왁스 중 1 이상을 포함하는 수성 바닥 보호 조성물을 바닥에 도포하는 단계, 및 상기 조성물을 건조시켜 바닥 위에 막을 형성하는 단계를 포함한다.

<10> 또한, 본 발명의 1 이상의 구체예는 물 및 중합체 입자를 포함하는 라텍스 조성물을 제공하며, 이때 상기 중합체 입자는 공액 디엔 단량체로부터 유도된 단위, 경질 비산성 단량체로부터 유도된 단위, 및 상기 중합체 입자의 총 중량을 기준으로 산성 단량체로부터 유도된 단위 약 5 중량%~약 20 중량%를 포함하고, 상기 입자는 실질적으로 조성상 균질하다.

<11> [상세한 설명]

<12> 본 발명의 1 이상의 구체예는 바닥 마감제, 바닥 광택제 또는 바닥 왁스로서 언급될 수도 있는 수성 바닥 보호 조성물을 제공한다. 다른 구체예는 상기 수성 바닥 보호 조성물을 사용한 코팅 바닥의 제조 방법 및 코팅 바닥에 관한 것이다.

<13> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 바닥 보호 조성물은 라텍스, 즉 중합체 입자의 수성 분산을 포함하며, 때때로 에멀션 중합체로 언급된다. 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 라텍스는 물, 중합체 입자 및 경우에 따라 다른 물질들을 포함한다.

<14> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 중합체 입자는 Tg가 약 10℃~약 100℃, 다른 구체예에 있어서는 약 20℃~약 80℃, 다른 구체예에 있어서는 약 40℃~약 60℃인 것을 특징으로 할 수 있다. 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 중합체 입자는 Tg가 10℃보다 큰 것을 특징으로 할 수 있고, 다른 구체예에 있어서는 30℃보다 크고, 다른 구체예에 있어서는 50℃보다 크며, 다른 구체예에 있어서는 70℃보다 크다. 상기 Tg는 DSC 기법을 이용하여 라텍스의 건조 샘플 또는 막을 기준으로 결정될 수 있다.

<15> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 중합체 입자는 입자의 총 중량을 기준으로 한 겔 함량이 약 0 중량%~약 100 중량%, 다른 구체예에 있어서는 약 30 중량%~약 90 중량%, 다른 구체예에 있어서는 약 60 중량%~약 85 중량%인 것을 특징으로 할 수 있다. 겔은 일반적으로 THF 또는 톨루엔과 같은 용매 내에서 불용성 부분을 기준으로 결정된다.

<16> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 중합체 입자는 중합체 입자의 총 중량을 기준으로 약 0.5~약 20%, 다른 구체예에 있어서는 약 5~약 18%, 그리고 다른 구체예에 있어서는 약 10~약 15%의 산 작용기 보유 단위, 예를 들어



카복실산기를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 산 함량은 상기 중합체를 합성하는 데 사용된 산 보유 단량체의 중량을 기준으로 결정되거나 또는 FTIR 기법으로 결정될 수 있다.

- <17> 소정의 구체예에 있어서, 상기 중합체의 산가는 우수한 내구성, 흑색 말단 점(BHM) 방지성 및 우수한 방수성을 제공하도록 맞춰질 수 있다. 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 산가는 중합체 1 그램(g)에 존재하는 카복실산을 중화하는 데 필요한 수산화칼륨(KOH)의 밀리그램(mg)을 나타낸다. 아크릴산의 이론상 산가는 약 779이고, 메타크릴산의 경우는 약 652이다. 일 구체예에 있어서, 메타크릴산으로부터 유도된 단위를 10 중량% 함유하는 중합체의 이론상 산가는 거의 정수에 가까운 65가 된다. 1 이상의 구체예에 있어서, 본 발명의 중합체에 대한 산가는 약 30~약 180이고, 다른 구체예에 있어서는 약 50~약 90이다.
- <18> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 중합체 입자의 평균 입자 크기는 약 70~약 140 나노미터(nm)이다. 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 중합체 입자의 평균 입자 크기는 100 nm 미만이고, 다른 구체예에 있어서 90 nm 미만이며, 다른 구체예에 있어서는 80 nm 미만이다.
- <19> 달리 명시하지 않는 한, 중합체 입자의 직경, 즉 입자 크기는 CHDF(capillary hydrodynamic fractionation)에 의해 결정된 평균이다. 사용한 입자 크기 분석기는 Matec Applied Sciences, Northborough, MA에 의해 제공되었다. CHDF는 입자가 라텍스 크기에 따라 좁은 구멍 모세관 칼럼으로부터 다른 시간에 용리되는 크로마토그래프 방법이다. 당업자라면 상이한 물리적 원리를 이용하는 방법으로부터 산출된 입자 크기 데이터가 라텍스 내의 입자의 밀도, 형태 및 광학 특성과 같은 인자들로 인해 항상 직접적으로 상호관련이 있을 수는 없으나, 그것들이 당업계에 공지된 원리들을 이용하여 상호관련될 수 있음을 이해할 것이다. 1 이상의 구체예에 있어서, 입자 크기 분포는 2.0 미만, 다른 구체예에 있어서는 1.5 미만, 다른 구체예에 있어서는 1.1 미만이고, 다른 구체예에 있어서는 약 1.05이다.
- <20> 소정의 구체예에 있어서, 상기 중합체 입자는 공액 디엔 단량체로부터 유도된 단위, 산성 단량체로부터 유도된 단위, 경질 비산성 단량체로부터 유도된 단위, 및 경우에 따라 작용성 단량체로부터 유도된 단위를 포함할 수 있다.
- <21> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 중합체 입자는 2 이상의 조성상 별개의 영역, 예를 들어, 코어/셸을 함유한다. 다른 구체예에 있어서, 상기 입자의 조성물은 전부 실질적으로 균질하다.
- <22> 1 이상의 구체예에 있어서, 공액 디엔 단량체는 탄성 중합체 또는 Tg가 약 25 이하인 중합체를 생성하기 위해 중합될 수 있는 것들을 포함한다. 일 구체예에 있어서, 공액 디엔 단량체는 탄성 중합체 또는 Tg가 약 -35℃ 이하인 중합체를 생성하기 위해 단독중합될 수 있는 것들을 포함한다. 다른 일 구체예에 있어서, 공액 디엔 단량체는 탄성 중합체 또는 Tg가 약 -55℃ 이하인 중합체를 생성하기 위해 단독중합될 수 있는 것들을 포함한다. 공액 디엔은 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 4-메틸-1,3-펜타디엔 및 2,4-헥사디엔을 포함한다.
- <23> 1 이상의 구체예에 있어서, 산성 단량체는 카복실산기뿐 아니라 중합가능한 기를 포함하는 단량체를 포함한다. 소정의 구체예에 있어서, 산성 단량체는 경질 및 연질 단량체를 포함한다. 산성 단량체는  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화 카복실산, 비닐 버사트산 및 이들의 혼합물을 포함한다.  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화 카복실산의 예는, 이에 국한되는 것은 아니지만, 메타크릴산, 이타콘산, 시트라콘산, 시남산, 아크릴산, 푸마르산, 말레산, 말레산 무수물과 같은 무수물로부터 유도된 산 및 이들의 혼합물이다.
- <24> 1 이상의 구체예에 있어서, 경질 비산성 단량체는 카복실산 작용가를 포함하지 않으며 Tg가 약 0℃를 넘는 중합체를 생성하기 위해 단독중합될 수 있는 그러한 단량체를 포함한다. 일 구체예에 있어서, 경질 비산성 단량체는 Tg가 약 75℃를 넘는 중합체를 생성하기 위해 단독중합될 수 있는 단량체를 포함한다. 다른 일 구체예에 있어서, 경질 비산성 단량체는 Tg가 약 90℃를 넘는 중합체를 생성하기 위해 중합될 수 있는 단량체를 포함한다. 경질 비산성 단량체는 스티렌,  $\alpha$ -메틸 스티렌, t-부틸 스티렌, 알킬 치환 스티렌, 디비닐 벤젠 및 이들의 혼합물과 같은 비닐 방향족 단량체 뿐만 아니라 다불포화 디비닐 화합물을 포함한다. 경질 비산성 단량체는 또한 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트와 같은 아크릴레이트, 비닐 아세테이트 및 이들의 혼합물을 포함한다. 경질 비산성 단량체는 또한 아크릴로니트릴, 메틸 아크릴아미드와 같은 아크릴아미드, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산, 이 산의 염(예를 들어, 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 염), 포스페이트 작용성 단량체, 황 함유 단량체 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- <25> 1 이상의 구체예에 있어서, 다른 작용성 단량체는 중합체의 친수성-소수성 특성을 조절하는 것을 돕는 단량체를 포함한다. 1 이상의 구체예에 있어서, 작용성 단량체는 1 이상의 첨가제와 중합체의 용화성을 향상시킬 수

있다. 1 이상의 구체예에 있어서, 작용성 단량체는 중합체의 산기와의 수소 결합에 영향을 미칠 수 있다.

- <26> 작용성 단량체의 예로는 2-히드록시에틸 아크릴레이트(HEA), 2-히드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA), n-메틸올 아크릴아미드(n-MA), n-메틸올 메타크릴아미드(n-MMA), 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등이 있다.
- <27> 중합체 입자를 합성하기 위해 사용된 여러 가지 단량체의 상대적인 양은 바람직한 중합체 특성을 달성하기 위해 맞춰질 수 있다. 또한, 유리 전이 온도(Tg)의 경우에 특히, Tg는 상대적인 양 경질 및 연질 단량체의 상대적인 양을 조합함으로써 조절될 수 있다. 1 이상의 구체예에 있어서, 중합체를 합성하는 데 사용된 경질 단량체의 수준은 중합체의 Tg와 직접 관련이 있다. 즉, 경질 단량체의 수준이 증가할 수록, Tg가 증가할 것이다.
- <28> 이하에 기재된 상대적인 양은 실질적으로 완전한 전환이 존재하는 중합가능한 혼합물에 충전된 단량체의 양으로 근사치를 구할 수 있는 것을 이해될 것이다.
- <29> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 중합체 입자는 중합체 입자의 총 중량을 기준으로 약 5 중량%~약 50 중량%, 다른 구체예에 있어서는 약 10 중량%~약 40 중량%, 또 다른 구체예에 있어서는 약 20 중량%~약 35 중량%의, 공액 디엔 단량체로부터 유도된 단위(즉, 중합체의 mer 단위)를 포함한다.
- <30> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 중합체 입자는 중합체 입자의 총 중량을 기준으로 약 1 중량%~약 30 중량%(wt. %), 다른 구체예에 있어서는 약 7 중량%~약 25 중량%, 또 다른 구체예에 있어서는 약 10 중량%~약 20 중량%의, 산성 단량체로부터 유도된 단위를 포함한다.
- <31> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 중합체 입자는 중합체 입자의 총 중량을 기준으로 약 0 중량%~약 80 중량%(wt. %), 다른 일 구체예에 있어서는 약 1 중량%~약 75 중량%, 다른 일 구체예에 있어서는 약 30 중량%~약 70 중량%, 또 다른 구체예에 있어서는 약 40 중량%~약 60 중량%의, 경질 비산성 단량체로부터 유도된 단위를 포함한다.
- <32> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 중합체 입자는 중합체 입자의 총 중량을 기준으로 약 0 중량%~약 10 중량%(wt. %), 다른 구체예에 있어서는 약 1 중량%~약 10 중량%, 다른 구체예에 있어서는 약 3 중량%~약 7 중량%의, 작용성 단량체로부터 유도된 단위를 포함한다. 특정 구체예에 있어서, 아크릴로니트릴은 작용성 단량체로서 사용되며, 상기 중합체 입자는 중합체 입자의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이상, 다른 구체예에 있어서는 2 중량% 이상, 다른 구체예에 있어서는 2.5 중량% 이상, 다른 구체예에 있어서는 3 중량% 이상의, 아크릴로니트릴로부터 유도된 단위를 포함한다. 이러한 또는 다른 구체예에서, 상기 중합체 입자는 중합체 입자의 총 중량을 기준으로 7 중량% 미만, 다른 구체예에 있어서는 5 중량% 미만, 다른 구체예에 있어서는 4 중량% 미만의, 아크릴로니트릴로부터 유도된 단위를 포함한다.
- <33> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 중합체 입자는 1,3-부타디엔, 스티렌, 메타크릴산 및 경우에 따라 이타콘산을 비롯한 단량체로부터 합성된 공중합체를 포함한다. 일 구체예에 있어서, 상기 중합체 입자는 입자의 총 중량을 기준으로 1,3-부타디엔으로부터 유도된 단위 약 5 중량%~약 50 중량%, 스티렌으로부터 유도된 단위 약 0(또는 1) 중량%~약 80 중량%, 메타크릴산으로부터 유도된 단위 약 1 중량%~약 20 중량% 및 이타콘산으로부터 유도된 단위 약 0(또는 0.1) 중량%~약 5 중량%를 포함한다.
- <34> 다른 일 구체예에 있어서, 상기 중합체 입자는 입자의 총 중량을 기준으로 1,3-부타디엔으로부터 유도된 단위 약 10 중량%~약 40 중량%, 스티렌으로부터 유도된 단위 약 10 중량%~약 80 중량%, 메타크릴산으로부터 유도된 단위 약 5 중량%~약 18 중량% 및 이타콘산으로부터 유도된 단위 약 1 중량%~약 3 중량%를 포함한다.
- <35> 또 다른 구체예에 있어서, 상기 중합체 입자는 입자의 총 중량을 기준으로 1,3-부타디엔으로부터 유도된 단위 약 20 중량%~약 30 중량%, 스티렌으로부터 유도된 단위 약 40 중량%~약 70 중량%, 메타크릴산으로부터 유도된 단위 약 10 중량%~약 15 중량% 및 이타콘산으로부터 유도된 단위 약 0(또는 0.1) 중량%~약 1.5 중량%를 포함한다.
- <36> 소정의 구체예에 있어서, 전술한 특정 조성물 중 1 이상은 아크릴로니트릴로부터 유도된 단위 약 0.5 중량%~약 10 중량%, 다른 구체예에 있어서는 아크릴로니트릴로부터 유도된 단위 약 2 중량%~약 5 중량%를 더 포함한다.
- <37> 상기 중합체 입자는 미국 특허 제5,166,259호 및 제6,425,978호(참고로 본원에 포함됨)에 기재된 것들과 같은 통상적인 에멀션 중합법을 이용하여 제조될 수 있다. 이러한 공정들은 단량체의 중합을 개시하기 위해 자유 라디칼 개시제의 사용을 이용하는 것들이다.
- <38> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 중합체 입자는 단량체의 중합가능한 혼합물, 개시제 및 물을 제공하는 단계,

및 상기 단량체를 중합하여 라텍스를 형성하는 단계를 포함하는 방법으로 형성된다. 상기 혼합물은 환원제, 계면활성제, 내부 가교제, 연쇄 전달제, 소포제, 금속 탈이온제, 가소제, 거품제 또는 전술한 것들 중 2 이상 뿐만 아니라 당업계에서 통상적으로 사용되는 다른 선택적인 물질을 더 포함한다.

- <39> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 개시제는 자유 라디칼 에멀션 중합 개시제를 포함한다. 개시제의 예로는 과황 산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨, tert-부틸 히드로퍼옥사이드 및 디-tert-부틸 쿠멘이 있다.
- <40> 일 구체예에 있어서, 단량체 100 중량부당 약 0.1~약 2 중량부, 다른 구체예에 있어서는 약 0.5~약 1.5 중량부의 개시제가 사용된다.
- <41> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 개시제는 철 염, 아민, 아스코르브산, 아스코르베이트의 나트륨 염, 나트륨 포름알데히드 술폰실레이트 및 이들의 혼합물과 같은 환원제와 함께 사용될 수 있다.
- <42> 일 구체예에 있어서, 단량체 100 중량부당 약 0.1~약 2 중량부, 다른 구체예에 있어서는 약 0.5~약 to 약 1.5 중량부의 환원제가 사용된다.
- <43> 1 이상의 구체예에 있어서, 계면활성제는 에멀션 중합 및 중합체 입자의 형성 동안 존재할 수 있다. 즉, 상기 중합가능한 혼합물은 계면활성제를 포함할 수 있다. 이 계면활성제는 내부 계면활성제로서 언급될 수 있다. 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 내부 계면활성제는 알킬 술포숙시네이트의 알칼리 금속염, 알킬 술페이트의 염 또는 유기 디술포네이트의 염을 포함한다. 유용한 알킬 술포숙시네이트의 알칼리 염은 나트륨 디헥실 술포숙시네이트, 나트륨 디옥틸 술포숙시네이트, 나트륨 옥탄 술포네이트, 알킬 페놀 에톡실레이트, 지방성 알코올 에톡실레이트, 알킬 폴리글루코사이드, 알킬 포스페이트 및 이들의 혼합물을 포함한다. 유용한 계면활성제는 상표명 Aerosol<sup>TM</sup> MA-80(Cytec), Gemtex<sup>TM</sup> 80(Finetex) 또는 MM-80<sup>TM</sup>(Uniqema)의 입수가 가능한 것들을 포함한다.
- <44> 다른 일 구체예에 있어서, 상기 계면활성제는 알킬 술페이트의 염 및 유기 디술포네이트의 염을 포함한다. 알킬 술페이트의 유용한 염은 상표명 Stepanol WA뿐만 아니라 Texapon<sup>TM</sup> (Cognis), Polystep<sup>TM</sup> B-3(Stepan), Polystep<sup>TM</sup> B-5(Stepan) 또는 Rhodapon<sup>TM</sup> UB(Rhodia)의 입수가 가능한 나트륨 라우릴 술페이트이다. 유용한 유기 디술포네이트의 염은 상표명 Dowfax 2A1뿐만 아니라 Stepanol<sup>TM</sup> AM, Polystep<sup>TM</sup> B-7(Stepan), Rhodapon<sup>TM</sup> L-22EP(Rhodia), Dowfax<sup>TM</sup> 2A1(Dow), Calfax<sup>TM</sup> DB-45( Pilot), Rhodacal<sup>TM</sup> DSB(Rhodia) 또는 Aerosol<sup>TM</sup> DPOS-45(Cytec)의 입수가 가능한 나트륨 도데실 디페닐옥사이드 디술포네이트이다. 다른 유용한 계면활성제는 나트륨 라우릴 술페이트, 라우릴-3(a.k.a. 트리에틸렌 글리콜 도데실 에테르), 라우릴-4(a.k.a. PEG-4 라우릴 에테르), 라우릴-5(a.k.a. PEG-5 라우릴 에테르), 라우릴-6(a.k.a. PEG-6 라우릴 에테르), 라우릴-7(a.k.a. PEG-7 라우릴 에테르), 나트륨 라우릴 에테르 술페이트, 나트륨 라우릴-12 술페이트(a.k.a. PEG (12) 라우릴 에테르 술페이트), 및 나트륨 라우릴-30 술페이트(a.k.a. PEG (30) 라우릴 에테르 술페이트)를 포함한다. 다른 에테르 알킬 술페이트는 상표명 Polystep<sup>TM</sup> B40(Stepan) 또는 Genapol<sup>TM</sup> TSM으로 입수가 가능하다. 계면활성제의 추가 예는 나트륨 도데실 벤젠 술포네이트(SDBS)형 계면활성제, Rhodacal DS-I 및 Rhodacal DS-4를 포함한다. 소정의 구체예에 있어서, 계면활성제의 혼합물이 유리하게 사용된다. 예를 들어, 중량비 약 0.5:1~약 1.5:1의 나트륨 도데실 디페닐옥사이드 디술포네이트와 나트륨 라우릴 술페이트의 조합물을 사용할 수 있다.
- <45> 계면활성제의 예는 또한 본원에 참고로 포함된 미국 특허 출원 공보 제2005/215,678 A1호에 기재되어 있다.
- <46> 상기 계면활성제는 일반적으로 중합가능한 혼합물 내에 이 중합가능한 혼합물에 충전된 단량체의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량%~약 5 중량%, 다른 구체예에 있어서는 약 0.5 중량%~약 3 중량%, 다른 구체예에 있어서는 약 1 중량%~약 2 중량%의 양으로 존재한다.
- <47> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 중합가능한 혼합물은 내부 가교제를 포함할 수 있다. 가교제의 예로는 t-도데실 머캅탄, n-도데실 머캅탄, 디-비닐 벤젠, 에틸렌 글리콜 디-메타크릴레이트, 트리-메틸올프로판 디-알릴에테르, 트리-메틸올프로판 디-아크릴레이트, 트리-메틸올프로판 트리-아크릴레이트 및 트리-메틸올프로판 트리-메타크릴레이트가 있다.
- <48> 내부 가교제는 중합가능한 혼합물 내에 이 중합가능한 혼합물에 충전된 단량체의 총 중량을 기준으로 약 0.4 중량%~약 2 중량%, 다른 구체예에 있어서는 약 0.5 중량%~약 1.5 중량%, 다른 구체예에 있어서는 약 0.6 중량%~약 1 중량%의 양으로 존재한다.
- <49> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 중합가능한 혼합물은 가소제 및/또는 조막제를 포함할 수 있다. 중합 동안 가

소제 및/또는 조막제의 존재는 이롭게도 중합체 입자 안으로 가소제가 더 많이 포함되도록 하는 것으로 보인다. 유용한 가소제는 디부틸 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트, 2-피콜리돈, 옥틸 디페닐 포스페이트 및 트리부톡시에틸 포스페이트를 포함한다. 조막제의 예로는 알코올, 예컨대 에탄올, 이소프로필 알코올 등; 다가 알코올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 글리콜 에테르, 예컨대 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-2-메틸 헥실 에테르, 텍사놀 에스테르 알코올 및 디에틸렌 글리콜 모노-2-에틸 헥실 에테르가 있다. 당업자라면, 가소제 및조막제가 라텍스 조성물의 막 형성 온도를 낮출 수 있는 화합물이 예임을 이해할 것이다. 또한, 당업자는 중합체 라텍스의 안정성에 해로운 영향을 미치지 않고 라텍스의 막 형성 온도를 낮추는 다른 유형에 화합물이 사용될 수 있음을 이해할 것이다. 1 이상의 구체예에 있어서, 라텍스의 막 형성 온도를 5℃ 이상, 다른 구체예에 있어서는 10℃ 이상, 다른 구체예에 있어서는 20℃ 이상 낮추는 화합물이 사용될 수 있다. 라텍스의 막 형성 온도는 문헌[*An Applied Approach to Film Formation for Waterborne Industrial Coatings* by J. W. Taylor et al., presented at the INTERNATIONAL WATERBORNE, HIGH SOLIDS, AND POWDER COATINGS SYMPOSIUM, February 2002, New Orleans, LA]에 설명된 바와 같이 결정될 수 있다.

- <50> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 중합가능한 혼합물은 이 중합가능한 혼합물에 충전된 단량체의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량%~약 10 중량%, 다른 구체예에 있어서 약 0.5 중량%~약 5 중량%, 다른 구체예에 있어서 약 1 중량%~약 3 중량% 가소제 및/또는 조막제를 포함할 수 있다.
- <51> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 중합가능한 혼합물은 연쇄 전달제 또는 다른 분자 중량 조절제를 포함할 수 있다. 이러한 제제는 이롭게도 중합체의 겔 함량을 조절하기 위해 사용될 수 있다. 연쇄 전달제의 예로는 n-도데실 머캅탄(n-DDM), t-도데실 머캅탄(t-DDM), 모노티오글리세롤, 머캅토 아세테이트 및 긴 사슬 알코올이 있다.
- <52> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 중합가능한 혼합물은 이 중합가능한 혼합물에 충전된 단량체의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량%~약 3.0 중량%, 다른 구체예에 있어서는 약 0.1 중량%~약 2 중량% 연쇄 전달제를 포함할 수 있다.
- <53> 본 발명의 중합체 또는 라텍스의 제조는 임의의 특정 에멀션 중합에 국한되지는 않는다. 이에 따라, 단일 충전 배치 중합 공정이 사용될 수 있고, 일반적으로 CST를 이용하는 연속 시스템이 사용될 수 있고, 반배치 또는 연속공급 공정이 사용될 수 있거나, 또는 점증 공정이 이용될 수 있다. 중합은 약 60℃~약 90℃, 또는 다른 구체예에 있어서는 약 65~약 80℃의 온도에서 수행될 수 있다. 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 중합은 약 7 psi~약 15 psi의 압력 및 약 35 중량%~약 50 중량%의 고체 농도에서 수행될 수 있다.
- <54> 1 이상의 구체예에 있어서, 점증 중합 공정이 이용된다. 예를 들어, 시드 중합체 입자는 수성 중합 매체에 단량체, 경우에 따라 계면활성제 및 경우에 따라 가소제를 충전함으로써 형성될 수 있다. 일단 시드가 형성되면, 추가적인 단량체 및 계면활성제를 상기 중합 매체에 점증적으로 부가할 수 있다. 상기 중합이 바람직한 전환에 도달하면, 매체의 고체 함량은 조절될 수 있고 미반응된 단량체는 시스템으로부터 제거될 수 있다. 또한, 중합 후, 안정화제 및 라텍스에서 유용할 수 있는 기타 구성요소뿐 아니라 추가적인 계면활성제가 첨가될 수 있다.
- <55> pH는 수산화칼륨, 중탄산나트륨, 수산화암모늄, 수산화나트륨, 유기 아민, 예컨대 트리에틸아민, AMP 95 및 이들의 혼합물과 같은 염기의 첨가에 의해 중화될 수 있다. 당업자라면, 라텍스를 약 4.5~약 8.0의 pH 또는 다른 구체예에 있어서는 약 5.5~약 7.5의 pH로 중화하는 것이 통상적임을 이해할 것이다.
- <56> 1 이상의 구체예에 있어서, 점도는 60 rpm에서 측 #1을 사용하여 브룩필드 점도측정기에 의해 측정 시 약 250 센티푸아즈(cps)이다.
- <57> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 라텍스는 이 라텍스 조성물의 총 중량을 기준으로 약 30 중량%~약 55 중량%, 다른 구체예에 있어서는 약 44 중량%~약 48 중량%의 고체 함량을 가질 수 있다. 소정의 구체예에 있어서, 상기 라텍스의 고체 함량은 약 80 중량%~약 99 중량% 중합체, 다른 구체예에 있어서는 약 85 중량%~약 98 중량% 중합체를 포함한다.
- <58> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 라텍스는 별개의 낮은 휘발성 유기 화합물을 가지는 것을 특징으로 할 수 있다. 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 라텍스는 300 ppm 미만, 다른 구체예에 있어서는 200 ppm 미만, 다른 구체예에 있어서는 180 ppm 미만의 유리 스티렌 함량(즉, 스티렌 단량체 함량)을 가지는 것을 특징으로 한다.
- <59> 1 이상의 구체예에 있어서, 본 발명의 라텍스 조성물은 별개의 낮은 센티멘트 함량을 특징으로 한다. 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 센티멘트 함량은 ASTM D-1290에 따라 측정 시 0.1 중량% 미만, 다른 구체예에 있어서는



0.05 중량% 미만, 다른 구체예에 있어서는 0.01 중량% 미만, 다른 구체예에 있어서는 0.005 중량% 미만이다.

- <60> 상기 라텍스는 또한 수송 또는 저장 안정성, 또는 라텍스 조성물의 기타 특성들에 해롭게 영향을 미치지 않고 라텍스와 사전혼합될 수 있는 이하에 기재된 임의의 바닥 보호 성분을 포함할 수 있다.
- <61> 1 이상의 구체예에 있어서, 본 발명의 라텍스는 수성 바닥 보호 조성물에서 유용하다. 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 라텍스는 외부 가교제 및 경우에 따라 다른 원료들과 혼합되어 수성 바닥 보호 조성물을 형성한다.
- <62> 일 구체예에 있어서, 상기 외부 가교제는 다가 금속 염 또는 다가 금속 착물을 포함한다. 가교제의 예로는 아지리딘, 칼슘, 마그네슘, 아연, 바륨, 알루미늄, 지르코늄, 니켈, 철, 카드뮴, 스트론튬, 비스무스, 베릴륨, 코발트, 납, 리튬, 구리, 티타늄 및 안티몬 염 또는 착물이 있다. 일 구체예에 있어서, 다가 금속 착물을 형성하는 리간드는 카보네이트 이온, 아세테이트 이온, 옥살레이트 이온, 말레이트 이온, 히드록시아세테이트 이온, 타르트레이트 이온, 아크릴레이트 이온, 락테이트 이온, 옥테이트 이온, 포메이트 이온, 살리실레이트 이온, 벤조에이트 이온, 글루코네이트 이온, 글루타메이트 이온, 및 글리신, 알라닌, 암모니아, 몰포린, 에틸렌디아민, 디메틸아미노에탄올, 디에틸아미노에탄올, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 뿐만 아니라, 무기산, 유기산, 아미노산, 아민 등을 포함할 수 있다. 특정 예는 아연 암모늄 카보네이트, 칼슘 에틸렌디아민-암모늄 카보네이트, 아연 암모늄 아세테이트, 아연 암모늄 아크릴레이트, 아연 암모늄 말레이트, 지르코늄 암모늄 말레이트, 아연 암모늄 아미노아세테이트 및 칼슘 암모늄 알라닌을 포함한다.
- <63> 1 이상의 구체예에 있어서, 사용한 외부 가교제의 양은 중합체 사슬 내에 산기의 몰 당량을 기준으로 계산될 수 있다. 당업자라면 알고 있는 바와 같이, 가교제의 목적은 중합체 입자 또는 개별적인 중합체들을 함께 연결하는 것이다. 상기 가교제가 2작용성인 그러한 구체예에 있어서, 라텍스 내에 존재하는 2개의 산 작용기마다 하나의 가교제가 사용되는 것이 이롭다. 소정의 구체예에 있어서, 중합체 내의 산기의 당량당 약 0.25~약 0.5 몰의 가교제가 사용된다.
- <64> 1 이상의 구체예에 있어서, 라텍스의 형성 후에 바닥 보호 조성물의 형성 이전에, 중합 매체에 외부 가교제를 첨가하는 것이 이로울 수 있다. 예를 들어, 상기 외부 가교제는 라텍스 조성물에 첨가되어, 저장 또는 운반될 수 있다. 그 다음, 상기 바닥 보호 조성물은 바닥 보호 조성물을 제조하는 데 통상적으로 사용될 수 있는 추가적인 원료를 첨가함으로써 제조될 수 있다.
- <65> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 바닥 보호 조성물은 1 이상의 선택적인 원료, 예컨대 왁스, 알칼리 가용성 수지, 폴리우레탄 수지, 가소제, 실리카 졸, 조막제, 광안정제, 항산화제 및 외부 계면활성제를 포함한다.
- <66> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 바닥 보호 조성물은 왁스를 포함한다. 소정의 구체예에 있어서, 상기 왁스는 바닥 코팅의 미끄럼성, 내구성 및 말단 흑점 방지성에 영향을 미칠 수 있다. 일 구체예에 있어서, 상기 왁스는 천연 왁스 또는 합성 왁스 분산의 수성 용액을 포함한다. 천연 왁스의 예로는 카나우바 왁스, 파라핀 왁스 등이 있다. 합성 왁스의 예로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 이들의 옥시드, 불포화 단량체, 예컨대 에틸렌, 프로필렌 등 또는 a-또는-에틸렌계 불포화 카복실산, 이들의 알킬 에스테르 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 단량체를 중합하여 얻은 왁스가 있다.
- <67> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 바닥 보호 조성물은 수성 조성물 중 비휘발성 성분의 총 중량을 기준으로 약 0 중량%~약 80 중량%의 왁스, 다른 구체예에 있어서 약 1 중량%~약 30 중량%의 왁스, 또는 다른 구체예에 있어서 약 5 중량%~약 20 중량%의 왁스를 포함한다.
- <68> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 바닥 보호 조성물은 알칼리 가용성 수지를 포함한다. 소정의 구체예에 있어서, 상기 알칼리 가용성 수지는 상기 바닥 보호 코팅 조성물의 레벨링 특성에 영향을 미칠 수 있다. 알칼리 가용성 수지의 예로는 스티렌-아크릴산 공중합체 수지, 스티렌-말레산 공중합체 수지, 로진-말레산 공중합체 수지, 수용성 아크릴 수지, 수용성 폴리에스테르 수지 및 수용성 에폭시 수지가 있다.
- <69> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 바닥 보호 조성물은 수성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0 중량%~약 50 중량%의 알칼리 가용성 수지, 다른 구체예에 있어서 약 1 중량%~약 20 중량%의 알칼리 가용성 수지, 또는 다른 구체예에 있어서 약 3 중량%~약 10 중량%의 알칼리 가용성 수지를 포함한다.
- <70> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 바닥 보호 조성물은 수성 폴리우레탄형 수지를 포함한다. 소정의 구체예에 있어서, 상기 폴리우레탄 수지는 바닥 보호 코팅 조성물의 내구성에 영향을 미칠 수 있다. 수성 폴리우레탄형 수지의 예로는 폴리우레탄형 수지의 사슬에 결합된 카복실레이트 및/또는 카복실산을 함유하는 것들이 있고, 일 구체예에 있어서 수성 폴리우레탄형 수지는 카복실산기를 가지는 디올, 디올 및 디이소시아네이트를 혼합하고,

필요에 따라 카복실산기를 중화하고, 중합하여 얻어질 수 있다.

- <71> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 바닥 보호 조성물은 수성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0 중량%~약 50 중량%의 수성 폴리우레탄형 수지, 다른 구체예에 있어서는 약 1 중량%~약 80 중량%의 수성 폴리우레탄형 수지, 다른 구체예에 있어서는 약 10 중량%~약 60 중량%의 수성 폴리우레탄형 수지, 다른 구체예에 있어서는 약 20 중량%~약 40 중량%의 수성 폴리우레탄형 수지를 포함한다.
- <72> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 바닥 보호 조성물은 가소제를 포함한다. 소정의 구체예에 있어서, 상기 가소제는 조성물의 최저 막 형성 온도를 낮추어 상기 조성물이 7℃ 이상의 온도에서 연속적인 막을 형성하도록 한다. 가소제의 예로는 디부틸 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트, 2-피롤리돈, 옥틸 디페닐 포스페이트 및 트리부톡시에틸 포스페이트가 있다.
- <73> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 바닥 보호 조성물은 수성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0 중량%~약 5 중량%의 가소제를 포함한다. 다른 구체예에 있어서, 상기 바닥 보호 조성물은 수성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량%~약 4 중량%의 가소제, 또 다른 구체예에 있어서는 약 2 중량%~약 3 중량% 가소제를 포함한다.
- <74> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 바닥 보호 조성물은 조막제를 포함한다. 소정의 구체예에 있어서, 상기 조막제는 조성물의 최저 막 형성 온도를 낮추어 상기 조성물이 50℃ 이상, 또는 다른 구체예에 있어서는 70℃ 이상의 온도에서 연속적인 막을 형성하도록 한다. 조막제의 예로는 알코올, 에컨대 에탄올, 이소프로필 알코올 등; 다가 알코올, 에컨대 에틸렌 글리콜, 글리콜 에테르, 에컨대 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-2- 메틸 헥실 에테르, 텍사놀 에스테르 알코올 및 디에틸렌 글리콜 모노-2-에틸 헥실 에테르가 있다. 조막제는 때때로 일시적인 가소제 또는 막 형성제로서 언급된다.
- <75> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 바닥 보호 조성물은 수성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0 중량%~약 10 중량%의 조막제, 다른 구체예에 있어서는 약 1 중량%~약 7 중량% of 조막제, 또는 다른 구체예에 있어서는 약 3 중량%~약 5 중량%의 조막제를 포함한다.
- <76> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 바닥 보호 조성물은 레벨링제를 포함한다. 레벨링제의 예로는 폴리플루오로옥세탄, 비이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 및 불소계 계면활성제가 있다. 폴리플루오로옥세탄을 기초로 하는 레벨링제는 또한 미국 특허 제6,660,828호 및 제7,022,801호에 기재되어 있으며, 상기 문헌 둘 다는 본원에 참고로 포함된다.
- <77> 일 구체예에 있어서, 상기 레벨링제는 바닥 보호 조성물 내에 수성 바닥 보호 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0 중량%~약 5 중량%, 다른 일 구체예에서는 약 0.1 중량%~약 4.5 중량%, 또 다른 일 구체예에 있어서는 약 1 중량%~약 3.5 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- <78> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 바닥 보호 조성물은 외부 계면활성제를 포함한다. 외부 계면활성제는 중합체 입자의 중합 동안 존재하지 않는 것이다. 이용될 수 있는 외부 계면활성제의 예로는 위에서 내부 계면활성제로서 기재된 임의의 모든 것들이 될 수 있다.
- <79> 일 구체예에 있어서, 상기 외부 계면활성제는 바닥 보호 조성물 내에 수성 바닥 보호 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0 중량%~약 5 중량%, 다른 구체예에 있어서는 약 0.1 중량%~약 4.5 중량%, 또 다른 구체예에 있어서는 약 0.5 중량%~약 4 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 다른 방식으로 말하자면, 일 구체예에 있어서, 상기 계면활성제는 중합체 100 중량부당 약 0.1 중량%~약 5, 다른 일 구체예에 있어서는 약 1 중량%~약 4, 또 다른 일 구체예에 있어서는 약 1.5 중량%~약 3 중량부 계면활성제로 존재하고, 이때 상기 중량부 계면활성제는 활성 있는 계면활성제 함량을 가리킨다.
- <80> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 바닥 보호 조성물은 방부제, 소포제, 향진균제, 방향제, 염료, 발광제, 향산화제 또는 자외선 흡수제를 더 포함할 수 있다. 향산화제의 예로는 Bostex<sup>TM</sup> 759(Akron Dispersions에서 입수) 및 Irganox<sup>TM</sup> 1520(CIBA-Geigy에서 입수)이 있다.
- <81> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 바닥 보호 조성물은 라텍스, 가교제 및 경우에 따라 기타 성분을 도입 또는 혼합하고, 그것들을 함께 배합함으로써 제조될 수 있다. 첨가 순서는 특별히 한정되는 것은 아니다. 다른 구체예에 있어서, 상기 성분 중 1 이상은 라텍스와 사전혼합될 수 있다. 이들 또는 다른 구체예에 있어서, 상기 성분 중 1 이상은 물과 같은 운반체와 사전혼합하여, 그 다음 바닥 보호 조성물에 첨가될 수 있다.

- <82> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 수성 바닥 보호 조성물은 분산체, 즉 고체 입자가 물 내에 분산된 것을 특징으로 할 수 있다. 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 분산체는 수성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 15 중량%~약 40 중량%, 다른 일 구체예에 있어서는 약 16 중량%~약 25 중량%의 비휘발성 고체 함량을 가질 수 있다. 소정의 구체예에 있어서, 상기 분산체의 비휘발성 고체 함량은 약 70 중량%~약 99 중량%의 중합체, 다른 구체예에 있어서는 약 75 중량%~약 98 중량%의 중합체, 다른 구체예에 있어서는 약 80 중량%~약 85 중량%의 중합체를 포함한다.
- <83> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 바닥 보호 조성물의 점도는 60 rpm에서 축 #1을 사용하여 브룩필드 점도측정기로 측정 시 약 10 센티푸아즈(cps) 미만이다.
- <84> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 수성 바닥 보호 코팅 조성물은 바닥, 가구 및 운송수단을 비롯한 기재를 위한 광택제로서 사용될 수 있다. 일 구체예에 있어서, 코팅 바닥은 직물 코팅, 브러시 분무 또는 브러싱으로 바닥 기재에 수성 코팅 조성물을 도포하고, 상기 코팅을 공기 중에 건조하거나 가열하여 제조된다. 이롭게도, 상기 수성 코팅은 실온에서 기재에 도포되어 공기 건조될 수 있다.
- <85> 소정의 구체예에 있어서, 특히 코팅 바닥이 더러워지거나 손상되는 경우, 상기 광택제는 암모니아 또는 알칼리성 제거제에 의해 제거될 수 있고, 광택제의 새로운 코팅으로 대체될 수 있다.
- <86> 다른 구체예에 있어서, 특히 더러워지거나 손상된 정도가 제거 및 바닥 광택제 대체를 필요로 하는 정도는 아닌 경우, 상기 코팅을 갈아서 용해시키거나 평탄하게 할 수 있다. 용해 및 평탄화 처리를 때때로 연마라고 한다.
- <87> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 수성 바닥 보호 조성물은 코팅 목재 바닥, 합성 수지와 콘크리트로 된 인조 바닥, 대리석 및 다른 석재 바닥에 적절한 바닥 광택 조성물이다.
- <88> 소정의 구체예에 있어서, 상기 코팅 바닥은 이로온 방수성, 스크래치 방지성, 초기 광택 및 광택 유지를 나타낸다. 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 코팅 바닥은 황변하지 않는다. 일 구체예에 있어서, 상기 코팅 바닥은 병원이나 다른 건강 보호 시설에 존재할 수 있고, 소독 알코올에 우수한 방지성을 나타낸다. 이러한 또는 다른 구체예에 있어서, 코팅 바닥의 제조 방법은 20 분 미만의 재코팅 시간을 제공한다. 본 발명의 방법은 본 발명의 조성물의 우수한 방수성으로 인해 통상적인 바닥 코팅보다 더 빠른 재코팅 시간을 제공한다.
- <89> 1 이상의 구체예에 있어서, 본 발명의 조성물은 약 1 마이크로미터~약 70 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ), 다른 구체예에 있어서는 약 5  $\mu\text{m}$ ~약 50  $\mu\text{m}$ , 다른 구체예에 있어서는 약 10  $\mu\text{m}$ ~약 30  $\mu\text{m}$ 의 코팅 두께(즉, 막 두께)를 가지는 코팅 바닥을 제조하는 데 사용될 수 있다. 전술한 바와 같이, 막의 두께는 기재에 대한 코팅 또는 도포체에 대해 발전될 수 있다.
- <90> 1 이상의 구체예에 있어서, 본 발명의 조성물을 기재에 도포함으로써 형성된 막 코팅은 별개의 이로온 광택을 특징으로 할 수 있다. 예를 들어, 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 광택은 ASTM D-1455-87(60°C, 표준 비닐 타일 상의 평방 피트당 2 밀리리터의 도포율로 3개의 코팅을 사용)에 의해 측정 시, 65 이상, 다른 구체예에 있어서 70 이상, 또는 다른 구체예에 있어서 75 이상일 수 있다.
- <91> 다른 구체예에 있어서, 본 발명은 선명한 목재 코팅을 제공한다. 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 목재 코팅 조성물은 중합체 입자의 수성 분산체, 및 경우에 따라 다른 물질들을 포함한다.
- <92> 일 구체예에 있어서, 목재 코팅에서 사용된 중합체 입자는 바닥 보호 조성물에 대하여 앞서 기술한 Tg, 겔 함량 및 입자 크기를 가지는 것을 특징으로 한다. 1 이상의 구체예에 있어서, 이러한 중합체 입자는 공액 디엔 단량체로부터 유도된 단위, 산성 단량체로부터 유도된 단위 및 경질 비산성 단량체 및/또는 히드록실 작용성 단량체로부터 유도된 단위를 포함할 수 있다. 공액 디엔 단량체, 산성 단량체 및 경질 비산성 단량체는 전술한 바와 같을 수 있다.
- <93> 1 이상의 구체예에 있어서, 목재 코팅에서 사용된 중합체 입자는 이 중합체 입자의 총 중량을 기준으로 약 10~약 20%, 다른 구체예에 있어서는 약 11~약 18%의 산 작용기, 예를 들어 카복실산기를 보유하는 단위를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 산 함량은 중합체를 합성하는 데 사용된 산 보유 단량체의 중량을 기준으로 또는 FTIR 기법에 의해 결정될 수 있다.
- <94> 소정의 구체예에 있어서, 목재 코팅에서 사용된 중합체의 산가는 우수한 방오성 및 방수성을 제공하도록 맞춰질 수 있다. 1 이상의 구체예에 있어서, 산가는 중합체 1 그램(g)에 존재하는 카르복실산을 중화하는 데 필요한 수산화칼륨(KOH) 밀리그램(mg)을 나타낸다. 아크릴산의 이론상 산가는 약 779이고, 메타크릴산의 경우 약 652이다. 일례에 있어서, 메타크릴산으로부터 유도된 단위를 10 중량% 함유하는 중합체의 이론상 산가는 거의

정수에 가까운 65가 된다. 1 이상의 구체예에 있어서, 본 발명의 중합체에 대한 산가는 약 65~약 180이다.

- <95> 1 이상의 구체예에 있어서, 목재 코팅의 중합체를 제조하는 데 사용된 히드록실 작용성 단량체는 2-히드록시에틸 아크릴레이트(HEA), 2-히드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA), n-메틸올 아크릴아미드(n-MA), n-메틸올 메타크릴아미드(n-MMA), 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등을 포함한다.
- <96> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 중합체 입자는 이 중합체 입자의 총 중량을 기준으로 약 0 중량%~약 10 중량%(중량%), 다른 구체예에 있어서 약 3 중량%~약 7 중량%의, 작용성 단량체로부터 유도된 단위를 포함한다.
- <97> 1 이상의 구체예에 있어서, 목재 코팅에 사용된 중합체 입자는 통상적인 에멀션 중합 기법을 사용함으로써 중합하여 라텍스를 형성할 수 있다. 일 구체예에 있어서, 상기 중합체 입자는 전술한 바와 같이 제조될 수 있다.
- <98> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 목재 코팅 조성물은 안료, 착색제, 건조제, 분산제, 레벨링제, 광안정제 및 충전재, 평탄화제, 실리카, 유동 변성제, 농축제, 가교제 및 목재 코팅 조성물의 분야에서 공지된 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다. 목재 코팅 첨가제는 본원에 참고로 포함된 미국 특허 제4,447,567호에 기재되어 있다.
- <99> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 수성 목재 코팅 조성물은 목재 기재 또는 가공 목재로 된 기재, 예컨대 판지, 제제 또는 칩보드에 도포될 수 있다. 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 목재 코팅은 상승 온도에서 건조, 가압 건조 또는 가교 시 경화한다.
- <100> 다른 구체예에 있어서, 본 발명은 선명한 광택있는 과다인쇄 바니시를 제공한다. 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 과다인쇄 바니시 조성물은 중합체 입자의 수성 분산, 및 경우에 따라 다른 물질을 포함한다.
- <101> 일 구체예에 있어서, 과다인쇄 바니시에서 사용된 중합체 입자는 바닥 보호 조성물에 대해 전술한 Tg, 겔 함량 및 입자 크기를 가지는 것을 특징으로 한다. 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 중합체 입자는 공액 디엔 단량체로부터 유도된 단위, 산성 단량체로부터 유도된 단위 및 경질 비산성 단량체 및/또는 히드록실 작용성 단량체를 포함할 수 있다. 상기 공액 디엔 단량체, 산성 단량체, 경질 비산성 단량체 및 작용성 단량체는 전술한 바와 같을 수 있다.
- <102> 1 이상의 구체예에 있어서, 과다인쇄 바니시에서 사용된 중합체 입자는 중합체 입자의 총 중량을 기준으로 약 0~약 20%, 다른 구체예에 있어서 약 1~약 18%의 산 작용기, 예를 들어 카복실산기를 보유하는 단위를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 산 함량은 중합체를 합성하는 데 사용된 산 보유 단량체의 중량을 기준으로 또는 FTIR 기법에 의해 결정될 수 있다.
- <103> 소정의 구체예에 있어서, 과다인쇄 바니시에 사용된 중합체의 산가는 우수한 방오성 및 방수성을 제공하도록 맞춰질 수 있다. 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 산가는 중합체 1 그램(g)에 존재하는 카복실산을 중화하는 데 필요한 수산화칼륨(KOH) 밀리그램(mg)을 나타낸다. 아크릴산의 이론상 산가는 약 779이고, 메타크릴산의 경우 약 652이다. 일례에 있어서, 메타크릴산으로부터 유도된 단위를 10 중량% 함유하는 중합체의 이론상 산가는 거의 정수에 가까운 65가 된다. 1 이상의 구체예에 있어서, 본 발명의 중합체에 대한 산가는 약 65~약 180이다. 일례에 있어서, 메타크릴산으로부터 유도된 단위를 10 중량% 함유하는 중합체의 이론상 산가는 정수에 근접한 65가 될 것이고, 본 발명의 중합체에 대한 산가는 약 5~약 180이다.
- <104> 1 이상의 구체예에 있어서, 과다인쇄 바니시에서 사용되는 중합체를 제조하기 위해 사용된 히드록실 작용성 단량체는 2-히드록시에틸 아크릴레이트(HEA), 2-히드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA), n-메틸올 아크릴아미드(n-MA), n-메틸올 메타크릴아미드(n-MMA), 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등을 포함한다.
- <105> 1 이상의 구체예에 있어서, 상기 중합체 입자는 이 중합체 입자의 총 중량을 기준으로 약 0 중량%~약 10 중량%(wt. %), 다른 일 구체예에 있어서 약 3 중량%~약 7 중량%의 작용성 단량체로부터 유도된 단위를 포함한다.
- <106> 1 이상의 구체예에 있어서, 과다인쇄 바니시에 사용된 중합체 입자는 통상적인 에멀션 중합 기법으로 중합되어 라텍스를 형성할 수 있다. 일 구체예에 있어서, 상기 중합체 입자는 전술한 바와 같이 제조될 수 있다.
- <107> 1 이상의 구체예에 있어서, 과다인쇄 바니시 코팅 조성물은 가압 건조에 의해 경화할 수 있다. 본원에 참고로 포함된 미국 특허 제5,744,429호에 폴리실록산의 예가 기재되어 있다. 일 구체예에 있어서, 폴리실록산은 경화성 과다인쇄 바니시 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량%~약 3.0 중량%, 다른 구체예에 있어서는 약 0.2 중량%~약 1.0 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- <108> 1 이상의 구체예에 있어서, 경화성 과다인쇄 바니시 조성물은 염료, 습윤제 및 코팅 조성물의 분야에서 알려진 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.



<109> 1 이상의 구체예에 있어서, 경화성 과다인쇄 바니시 코팅 조성물은 섬유상 및 셀룰로오스 기재 또는 플라스틱, 플라스틱 코팅된 섬유상 또는 셀룰로오스 기재, 또는 다른 기재, 예를 들어 금속 상에 코팅을 형성하기 위해 사용될 수 있다.

<110> 경화성 코팅 조성물은 그 위에 인쇄된 통상적인 인쇄 잉크 상에 도포되고, 건조 또는 가압 건조되어 인쇄 매체, 예를 들어 간행물, 포스터, 포장 등에 보호 과다인쇄를 제공할 수 있다. 1 이상의 구체예에 있어서, 경화성 과다인쇄 바니시 코팅 조성물은 적절한 기재 상에 코팅의 도포에 적절한 임의의 공지된 방법, 예를 들어 롤 코팅, 그라비아 코팅, 닥터 블레이드, 분무 또는 브러싱에 의해 적절한 기재에 얇은 코팅으로서 도포될 수 있다.

<111> 본 발명의 실시를 논증하기 위해, 하기의 실시예를 제조 및 테스트할 수 있다. 하지만, 실시예는 본 발명의 영역을 제한하는 것으로 간주되어서는 안된다. 본 발명을 정의하기 위해 청구항이 제공될 것이다.

## 실시예

<112> 실험 1

<113> 표 1에 기재한 원료들을 사용하여 5개의 중합체 라텍스를 제조하였다. 통상적인 기법을 사용하여 점증 중합 공정을 이용하였다. 특히, 시드 입자는 이타콘산, 스티렌, 계면활성제, 킬레이트제(에틸렌디아민테트라아세트산) 및 경우에 따라 가소제(디프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르)를 수성 매체에 충전함으로써 형성되었다. 이러한 원료들을 혼합하고, 온도를 약 70~80℃로 상승시켰다. 그 다음, 개시제(나트륨 퍼설페이트)를 충전하여 시드 입자를 형성하였다. 그 후 남아있는 단량체를 각각의 충전 사이에 30 분 간격을 둔 12의 점증 충전으로 점증적으로 충전하였다. 각각의 충전에서 단량체 비율은 아크릴로니트릴을 사용한 경우를 제외하고는 일정하였고, 그것은 처음 2의 충전에서 충전하였다.

<114> 미반응된 단량체를 시스템으로부터 제거하였다. 라텍스의 고체 함량을 약 39 중량%~41 중량%로 조정하고, 수산화암모늄의 후 첨가 내내 pH를 약 5~6으로 조정하였다. 또한, 소포제(Drewplus™ L-198), 살충제(Kathon™ LX) 및 외부 가교제(아연 암모늄 카보네이트)를 라텍스에 후 첨가하였다.

## 표 1

단량체	중합체 1	중합체 2	중합체 3	중합체 4	중합체 5
스티렌	60.0	40.0	62.5	60.0	60.0
부타디엔	29.0	24.0	24.0	24.0	24.0
메틸 메타크릴레이트	---	20.0	---	---	---
아크릴로니트릴	---	---	---	2.5	2.5
이타콘산	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
메타크릴산	10.0	15.0	12.5	12.5	12.5
총 단량체	100	100	100	100	100
기타 중합 원료					
물	125.5	125.5	125.5	---	---
소듐 도데실 벤젠 술포네이트	1.3	---	---	---	---
소듐 라우릴 술페이트	0	1.3	1.3	1.6	1.0
소듐 도데실 디페닐옥시드 디술포네이트	---	---	---	---	0.8
소듐 퍼설페이트	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
술포이트	0.85	0.85	0.60	0.20	0.20
킬레이트제	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
디프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르	---	---	---	---	2.0
중합 후 첨가제					
소포제	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
암모늄 히드록시드 (28%)	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
아연 암모늄 카보네이트	13.35	13.35	13.35	13.35	13.35
살충제	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05

--	--	--	--	--	--

<116> 실험 2

<117> 전술한 중합체 라텍스(중합체 1~5)를 표 2에 기재한 원료들을 배합하여 5개의 별개의 바닥 왁스 조성물로 조제하였다.

표 2

<118>

원료	중량%
물	53.44
디에틸렌 글리콜 에틸 에테르	4.85
트리부톡시에틸 포스페이트	2.85
폴리폭스 TM-1 (30% 활성)	0.05
프록셀 GXL	0.5
AC-325 (35% 활성)	2.94
중합체 라텍스	35.82

<119> 중합체 라텍스를 제외한 모든 원료들을 조합하고 10 분간 혼합함으로써 전술한 원료들을 혼합하였다. 이어서 라텍스를 첨가하고, 30 분간 혼합을 계속하였다. 모든 혼합과 배합은 표준 조건에서 하였다.

<120> 이러한 바닥 왁스 조성물을 다양한 표준 테스트에 따라 분석하고, 상표명 ML™ 877(OMNOVA 용액)인 얻어진 라텍스를 기초로 하는 공지된 바닥 왁스 조성물과 비교하였다. 비교에 의한 바닥 왁스 조성물은 50.14 중량%의 물, 2.92 중량%의 디에틸렌 글리콜 에틸 에테르, 2.83 중량%의 트리부톡시에틸 포스페이트, 0.01 중량%의 상표명 Wacker™ SE-21(Wacker)인 항발포제, 0.05 중량%의 PolyFox™ TM-I(OMNOVA 용액), 0.09 중량%의 Proxel™ (Zeneca), 42.42 중량%의 라텍스 및 1.54 중량%의 AC-325(35%)를 포함하였다. 혼합 30 분 후, 라텍스를 첨가하고, 이 라텍스와 혼합한 30 분 후, AC-325(왁스 에멀션)(OMNOVA 용액)를 첨가한 후, AC-325 첨가 후 30 분간 혼합을 계속하였으며; 이 혼합은 표준 조건에서 수행하였다.

<121> 표 3은 상기 바닥 왁스 조성물에서 수행한 다양한 테스트의 결과를 설명하고 있다. 표 3은 또한 각각의 테스트를 따르는 표준 절차를 제공한다. 표에 설명된 파라미터들을 제외한 응력 막 형성은 ASTM D-1455-87을 따랐다.

표 3

<122>

	비교	중합체 1	중합체 2	중합체 3	중합체 4	중합체 5
<b>바닥 왁스 조성물 특성</b>						
%고형분 N.V.	20	20	20	20	20	
pH	8.7	8.6	8.6	8.6	8.6	
가속 수명 (ASTM-D 1791-87)	통과	통과	통과	통과	통과	
밀도	8.7	8.6	8.6	8.6	8.6	
점도 (회전형 점도계 #1@ 60 rpm)	6	6	5	6	5	
<b>도포 특성</b>						
광택 (ASTM D 1455-87)						
20°/60° (흑색 VCT 상의 4개 코트)	16.5	16.0	17.8	17.4	18.1	
코트 1	43.5	41.7	51.2	52.1	54.0	
코트 2	69.9	69.7	75.6	76.1	78.5	
코트 3	83.0	82.9	86.2	87.0	88.5	
코트 4						

응력 막 형성						
75°F/25% RH	8	10	10	10	10	
75°F/25% RH	10	10	10	10	10	
50°F/25% RH	5	8	10	10	10	
50°F/25% RH	8	10	10	10	10	
막 투명성 (시각)	10	9	10	10	10	
항력	10	10	10	10	10	
흐름 및 레벨링 (치즈클로스 어플리케이터)	10	10	10	10	10	
<b>접착 특성</b>						
테라조 ASTM D 3359-95a	10	10	10	10	10	
미끄럼 방지성 (ASTM D-2047)	0.68	0.55	0.53	0.52	0.55	
<b>성과 특성</b>						
BHM 방지성	5	3	7	5	5	
경도 설계 (Konig)						
1 일	47	12	33	23	25	
3 일	58	14	33	23	25	
7 일	62	14	33	23	25	
수점 방지성 (ASTM D 1793-87)	10	10	10	10	10	
표백 방지성 (ASTM D 3207-87)	10	10	10	10	10	
중성 클리너 1:128	10	10	10	10	10	
알칼리성 클리너 1:128	8	10	8	9	9	
알칼리성 클리너 1:64	2	10	5	8	8	
알칼리성 클리너 1:32						
장 기간 제거가능성 (ASTM 1792-82)	10	10	10	10	10	

<123>

본 발명의 범주 및 정신으로부터 벗어나지 않는 다양한 변경 및 변형은 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명은 당연히 본원에 설명된 실예가되는 구체예에 국한되는 것은 아니다.