



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년10월15일  
(11) 등록번호 10-2166192  
(24) 등록일자 2020년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 226/02 (2006.01) C09D 133/12 (2006.01)  
C09D 139/00 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08F 226/02 (2013.01)  
C09D 133/12 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-7018424  
(22) 출원일자(국제) 2013년11월13일  
심사청구일자 2018년11월13일  
(85) 번역문제출일자 2015년07월09일  
(65) 공개번호 10-2015-0095800  
(43) 공개일자 2015년08월21일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/069802  
(87) 국제공개번호 WO 2014/092914  
국제공개일자 2014년06월19일  
(30) 우선권주장  
61/736,746 2012년12월13일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2007246913 A\*  
US05098957 A\*  
JP2008119684 A  
JP2009048097 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
앵거스 케미칼 컴파니  
미국 일리노이주 60089 버팔로 그로브 이스트 레이크 쿡로드 1500  
(72) 발명자  
브루토 패트릭 이  
미국 일리노이주 60108 블루밍데일 몬타벨로 스트리트 326  
그린 조지 디  
미국 일리노이주 60013 캐리 그로브 레인 2421  
(74) 대리인  
제일특허법인(유)  
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 13 항

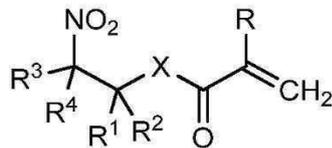
심사관 : 서진화

(54) 발명의 명칭 **결합제 조성물용의 나이트로작용성 아크릴레이트 공중합체**

(57) 요약

수계 도료 및 도장 및 기타 적용분야에서의 결합제 조성물 및 그의 용도가 제공된다. 본 발명의 결합제 조성물은 (a) 하기 화학식 I의 단량체 단위와 함께, 아크릴산 또는 메타크릴산의 하나 이상의 에스터 또는 아마이드, 또는 이들의 혼합물로부터 형성된 공중합체(R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 X는 상기 정의한 바와 같음); 및 (b) 물을 포함하고, 수성 에멀전이다:

[화학식 I]



(52) CPC특허분류

*C09D 139/00* (2013.01)

(72) 발명자

**푸 쥬웬**

미국 펜실베이니아주 19454 노쓰 웨일스 로워 스테이  
트 로드 700 아파트먼트 13비6

**그레이슨 에릭 씨**

미국 펜실베이니아주 19422 블루 벨 원저 로드 1740

**헤즐 앤드류**

미국 펜실베이니아주 19446 랜스데일 하이랜드 애비  
뉴 230

**탕 지아**

미국 펜실베이니아주 19460 피닉스빌 백스터 드라이  
브 216

---

**명세서**

**청구범위**

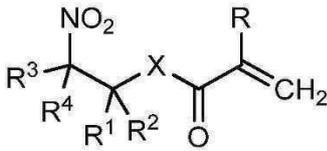
**청구항 1**

(a) 하기 화학식 I의 단량체 단위와 함께, 아크릴산 또는 메타크릴산의 하나 이상의 에스터 또는 아마이드, 또는 이들의 혼합물로부터 형성된 공중합체; 및

(b) 물

을 포함하고 수성 에멀전인 결합제 조성물:

[화학식 I]



상기 식에서,

R은 H 또는 CH<sub>3</sub>이고;

각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 H, 또는 NO<sub>2</sub>로 선택적으로 치환된 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬이거나, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 이들이 부착되는 탄소 원자와 함께 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 사이클로알킬을 형성하고;

X는 O 또는 NR<sup>6</sup>이되, R<sup>6</sup>은 H, 또는 NO<sub>2</sub>로 선택적으로 치환된 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬이거나, R<sup>6</sup>은 C(=O)-C(R)=CH<sub>2</sub>이고;

이때, X가 O이면,

R<sup>3</sup>는 H, 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬, 또는 화학식 C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)-O-R<sup>5</sup>의 기로서 R<sup>5</sup>가 H 또는 C(=O)-C(R)=CH<sub>2</sub>인 기이고, R<sup>4</sup>는 선형 또는 분지형 C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> 알킬, 또는 화학식 C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)-O-R<sup>5</sup>의 기로서 R<sup>5</sup>가 H 또는 C(=O)-C(R)=CH<sub>2</sub>인 기이거나, 또는 R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 이들이 부착되는 탄소 원자와 함께 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 사이클로알킬을 형성하고;

이때, X가 NR<sup>6</sup>이면,

R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 독립적으로 H, 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬, 또는 화학식 C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)-O-R<sup>5</sup>의 기로서 R<sup>5</sup>가 H 또는 C(=O)-C(R)=CH<sub>2</sub>인 기이거나, 또는 R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 이들이 부착되는 탄소 원자와 함께 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 사이클로알킬을 형성한다.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

R<sup>1</sup>이 H이고, R<sup>2</sup>가 H, 또는 NO<sub>2</sub>로 선택적으로 치환된 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬인, 결합제 조성물.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>가, 독립적으로, NO<sub>2</sub>로 선택적으로 치환된 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬이거나, 또는 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>가 이들이

부착되는 탄소 원자와 함께 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 사이클로알킬을 형성하는, 결합제 조성물.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

R<sup>3</sup>이 H이고, R<sup>4</sup>가 H, 선형 또는 분지형 C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> 알킬, 또는 화학식 C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)-O-R<sup>5</sup>의 기인, 결합제 조성물.

**청구항 5**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

R<sup>3</sup>가 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬이고, R<sup>4</sup>가 선형 또는 분지형 C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> 알킬이거나, 또는 R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>가 이들이 부착되는 탄소 원자와 함께 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 사이클로알킬을 형성하는, 결합제 조성물.

**청구항 6**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>가 독립적으로 화학식 C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)-O-R<sup>5</sup>의 기인, 결합제 조성물.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

화학식 I의 단량체 단위가 2-메틸-2-나이트로프로판-1,3-다이일 다이아크릴레이트; 2-메틸-2-나이트로프로판-1,3-다이일 비스(2-메틸아크릴레이트); 3-하이드록시-2-메틸-2-나이트로프로필 아크릴레이트; 3-하이드록시-2-메틸-2-나이트로프로필 메타크릴레이트; 2-에틸-2-나이트로프로판-1,3-다이일 다이아크릴레이트; 2-에틸-2-나이트로프로판-1,3-다이일 비스(2-메틸아크릴레이트); 2-(하이드록시메틸)-2-나이트로부틸 아크릴레이트; 2-(하이드록시메틸)-2-나이트로부틸 메타크릴레이트; 3-하이드록시-2-(하이드록시메틸)-2-나이트로프로필 아크릴레이트; 3-하이드록시-2-(하이드록시메틸)-2-나이트로프로필 메타크릴레이트; 2-(하이드록시메틸)-2-나이트로프로판-1,3-다이일 다이아크릴레이트; 2-(하이드록시메틸)-2-나이트로프로판-1,3-다이일 비스(2-메틸아크릴레이트); 2-((아크릴로일옥시)메틸)-2-나이트로프로판-1,3-다이일 다이아크릴레이트; 2-((메타크릴로일옥시)메틸)-2-나이트로프로판-1,3-다이일 비스(2-메틸아크릴레이트); (1-나이트로사이클로헥실)메틸 아크릴레이트; 또는 (1-나이트로사이클로헥실)메틸 메타크릴레이트를 포함하는, 결합제 조성물.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

화학식 I의 단량체 단위가 N-(2-메틸-2-나이트로프로필)아크릴아마이드; N-(2-메틸-2-나이트로프로필)메타크릴아마이드; N,N-비스(2-메틸-2-나이트로프로필)아크릴아마이드; N,N-비스(2-메틸-2-나이트로프로필)메타크릴아마이드; N-아이소프로필-N-(2-나이트로부틸)아크릴아마이드; 또는 N-아이소프로필-N-(2-나이트로부틸)메타크릴아마이드를 포함하는, 결합제 조성물.

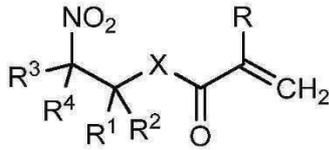
**청구항 9**

(a) 하기 화학식 I의 단량체 단위와 함께, 아크릴산 또는 메타크릴산의 하나 이상의 에스터 또는 아마이드, 또는 이들의 혼합물로부터 형성된 공중합체; 및

(b) 물

을 포함하고 수성 에멀전인 결합제 조성물:

[화학식 I]



상기 식에서,

R은 H 또는 CH<sub>3</sub>이고;

R<sup>1</sup>은 H, 또는 NO<sub>2</sub>로 선택적으로 치환된 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬이고;

R<sup>2</sup>는 NO<sub>2</sub>로 치환된 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬이고;

R<sup>3</sup>는 H, 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬, 또는 화학식 C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)-O-R<sup>5</sup>의 기로서 R<sup>5</sup>가 H 또는 C(=O)-C(R)=CH<sub>2</sub>인 기이고, R<sup>4</sup>는 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬, 또는 화학식 C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)-O-R<sup>5</sup>의 기로서 R<sup>5</sup>가 H 또는 C(=O)-C(R)=CH<sub>2</sub>인 기이거나, 또는 R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 이들이 부착되는 탄소 원자와 함께 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 사이클로알킬을 형성하고;

X는 O이다.

#### 청구항 10

제9항에 있어서,

화학식 I의 단량체 단위가 2,5,6-트라이메틸-2,6-다이나이트로헵탄-3-일 아크릴레이트, 또는 2,5,6-트라이메틸-2,6-다이나이트로헵탄-3-일 메타크릴레이트를 포함하는, 결합제 조성물.

#### 청구항 11

제1항 또는 제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

수계 도료 또는 도장, 접착제, 밀봉제, 프라이머, 코크 또는 충전제에서 사용하기 위한 결합제 조성물.

#### 청구항 12

(a) 분쇄상(grind phase); 및

(b) 제1항 또는 제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 결합제 조성물인 결합제를 포함하는 렛다운 상(letdown phase)

을 포함하는 수계 도료 또는 도장 조성물.

#### 청구항 13

2-메틸-2-나이트로프로판-1,3-다이일 비스(2-메틸아크릴레이트); 3-하이드록시-2-메틸-2-나이트로프로필 아크릴레이트; 3-하이드록시-2-메틸-2-나이트로프로필 메타크릴레이트; 2-에틸-2-나이트로프로판-1,3-다이일 비스(2-메틸아크릴레이트); 2-(하이드록시메틸)-2-나이트로부틸 아크릴레이트; 2-(하이드록시메틸)-2-나이트로부틸 메타크릴레이트; 3-하이드록시-2-(하이드록시메틸)-2-나이트로프로필 메타크릴레이트; 2-((메타크릴로일옥시)메틸)-2-나이트로프로판-1,3-다이일 비스(2-메틸아크릴레이트); 2-메틸-2-나이트로부틸 아크릴레이트; 2-메틸-2-나이트로부틸 메타크릴레이트; N-(2-메틸-2-나이트로프로필)메타크릴아마이드; N,N-비스(2-메틸-2-나이트로프로필)아크릴아마이드; N,N-비스(2-메틸-2-나이트로프로필)메타크릴아마이드; N-아이소프로필-N-(2-나이트로부틸)아크릴아마이드; 또는 N-아이소프로필-N-(2-나이트로부틸)메타크릴아마이드의 중합된 화합물을 포함하는 공중합체.

#### 발명의 설명

**기술 분야**

- [0001] 관련출원에 대한 상호참조
- [0002] 본 출원은 2012년 12월 13일자 출원된 미국 가출원 제61/736,746호를 우선권 주장하며, 이 가출원 전문이 본 명세서에 참조로 포함된다.
- [0003] 기술분야
- [0004] 본 발명은 일반적으로 결합제 조성물 및 수계 도료(Paint) 및 도장(coating) 및 다른 적용분야에서의 그들의 용도에 관한 것이다. 더 구체적으로는, 본 발명은 이러한 용도를 위한 나이트로작용성 아크릴레이트 중합체에 관한 것이다.

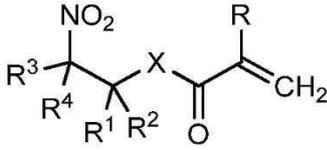
**배경 기술**

- [0005] 도료 및 도장 제형은 오늘날의 사회에서 흔하다. 그들은 매우 다양한 표면, 예를 들어 금속, 목재, 플라스틱, 벽돌, 벽판 재료 등 상에서 그리고 다수의 기능을 위해, 예컨대 화학적 및/또는 물리적 위험으로부터의 표면 보호, 장식, 방수 등을 위해 사용된다.
- [0006] 도료 및 도장은 전형적으로 결합제 재료, 운반체 또는 용매로 구성된다. 다른 첨가제는, 예를 들어 중화제, 향균물질, 안료, 자외선(UV) 흡수제 등을 포함할 수 있다. 결합제는 다른 첨가제가 분산 및 현탁되는 네트워크를 제공한다. 결합제는 또한 마감 도장의 구성성분을 형성하는 1차 막으로서 작용하며, 도막에 대한 온전함 및 접착력을 제공하고, 외부 환경으로부터 기재를 전체적으로 보호한다. 일반적으로, 두 부류의 결합제(수계 제형에서 사용되는 라텍스 결합제, 및 비수성 제형에서 사용되는 알키드계 결합제)가 있으며, 이들은 궁극적으로 각각 라텍스 도료 및 도장, 및 알키드 도료 및 도장을 야기한다.
- [0007] 수계 도료 및 도장은 주요 운반체로서 유기 용매 대신 물을 사용한다. 그 결과, 그들은 일반적으로 저휘발성 유기 내용물(lower volatile organic content: VOC)이며, 따라서, 저 VOC가 요망되거나 필요로 되는 일부 적용분야 및 영역에서 선호된다. 그러나, 수계 도료 및 도장은 그들의 알키드 기반 상대에 대해 동일한 특성을 제공하지 않을 수도 있다. 예를 들어, 그들은 화학적 또는 물리적 위험에 대해 또는 기재에 대한 양호한 접촉체로서 동일한 보호를 제공하지 않을 수도 있다. 결과적으로, 수계 도료 및 도장의 특성을 개선시키기 위한 방법을 발견할 지속적 필요가 존재한다.
- [0008] 본 발명에 의해 처리되는 문제는, 예를 들어 수계 도료 및 도장에서, 예를 들어 개선된 경도 및/또는 화학적 저항성을 포함하는, 이전의 시스템 이상의 개선된 특성을 제공하는 용도를 위한 결합제 조성물의 제공을 제공하는 것이다.

**발명의 내용**

- [0009] 본 발명자들은 이제 나이트로기를 지니는 아크릴레이트 중합체의 작용기화가 중합체의 다양한 특성을 개선시킨다는 것을 발견하였다. 유리하게는, 나이트로작용성 폴리아크릴레이트가 수계 도료 또는 도장 또는 다른 제형에서 결합체로서 사용될 때, 제형은 더 양호한 경도, 화학적 저항성 또는 둘 다를 나타낼 수 있다. 제형은 또한 개선된 광택을 초래할 수 있다.
- [0010] 일 양태에서, 결합제 조성물이 제공되되, 해당 결합제 조성물은,
- [0011] (a) 하기 화학식 I의 단량체 단위와 함께, 아크릴산 또는 메타크릴산의 하나 이상의 에스터 또는 아마이드, 또는 이들의 혼합물로부터 형성된 공중합체; 및
- [0012] (b) 물을 포함하고,
- [0013] 상기 결합제 조성물은 수성 에멀전이다:

[0014] [화학식 I]



[0015]

[0016] 상기 식에서,

R은 H 또는 CH<sub>3</sub>이고;

[0017] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 H, 또는 NO<sub>2</sub>로 선택적으로 치환된 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬이거나, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 이들이 부착되는 탄소 원자와 함께 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 사이클로알킬을 형성하고;

[0018] R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 독립적으로 H, 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬, 또는 C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)-O-R<sup>5</sup>의 기이되, R<sup>5</sup>는 H 또는 C(=O)-C(R)=CH<sub>2</sub>이거나, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 이들이 부착되는 탄소 원자와 함께 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 사이클로알킬을 형성하고;

[0019] X는 O 또는 NR<sup>6</sup>이되, R<sup>6</sup>은 H, 또는 NO<sub>2</sub>로 선택적으로 치환된 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬이거나, R<sup>6</sup>은 C(=O)-C(R)=CH<sub>2</sub>이다.

[0020] 다른 양태에서, 운반체 및 결합제를 포함하는 수계 도료 또는 도장이 제공되며, 결합제는 본 명세서에 기재된 바와 같은 조성물이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0021] 달리 표시되지 않는 한, 예를 들어 "2 내지 10"에서와 같은 수치적 범위는 범위를 정하는 숫자(예를 들어, 2 및 10)를 포함한다.

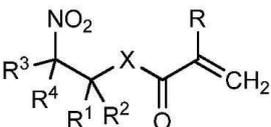
[0022] 달리 표시되지 않는 한, 비, 백분율, 부분 등은 중량이다.

[0023] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "알킬"은 표시된 수의 탄소 원자를 갖는 직쇄 및 분지쇄 지방족기를 포함한다. 바람직한 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필, 뷰틸, 아이소뷰틸, sec-뷰틸, tert-뷰틸, 펜틸 및 헥실을 포함하지만, 이들로 제한되지 않는다.

[0024] 용어 "사이클로알킬"은 표시된 수의 고리 탄소 원자를 갖는 포화 및 부분적으로 불포화된 탄화수소기를 지칭한다. 바람직하게는, 사이클로알킬은 3 내지 8개의 탄소, 더 바람직하게는 3 내지 7개의 탄소를 함유한다. 바람직한 사이클로알킬기는 사이클로프로필, 사이클로뷰틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥세닐, 사이클로헥실, 사이클로헥세닐, 사이클로헵틸 및 사이클로옥틸을 포함하지만, 이들로 제한되지 않는다. 사이클로알킬기는 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬로 선택적으로 치환될 수 있다.

[0025] 상기 언급한 바와 같이, 일 양태에서 본 발명은 결합체 조성물을 제공한다. 상기 조성물은 수성 에멀전의 형태이며, 물, 및 아크릴산 또는 메타크릴산의 하나 이상의 에스터 또는 아마이드, 또는 이들의 혼합물로부터 형성된 공중합체를, 하기 화학식 I의 단량체 단위와 함께 함유한다:

[0026] [화학식 I]



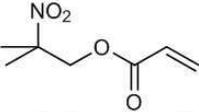
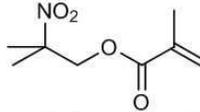
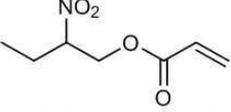
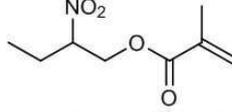
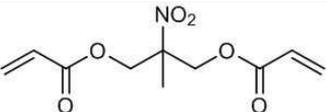
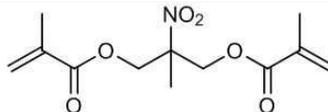
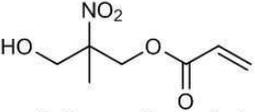
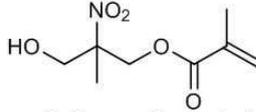
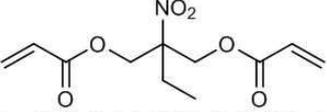
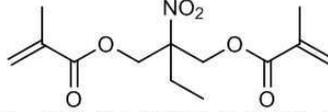
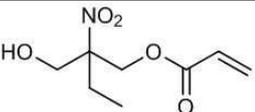
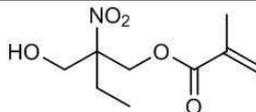
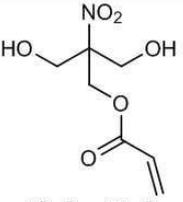
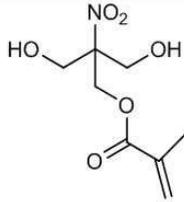
[0027]

[0028] 상기 식에서,

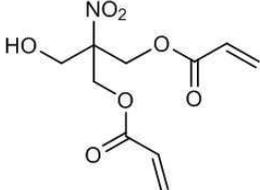
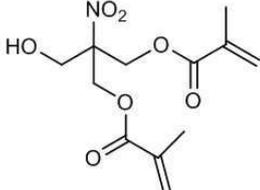
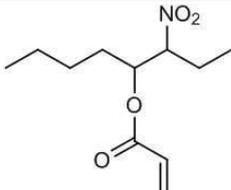
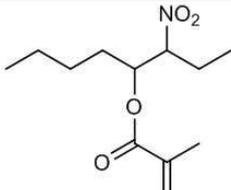
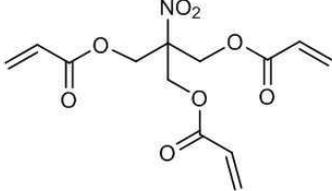
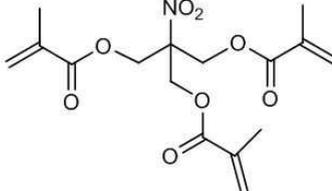
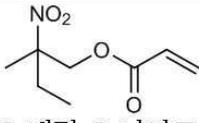
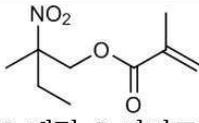
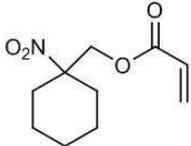
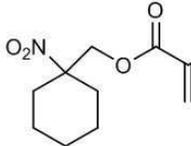
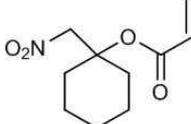
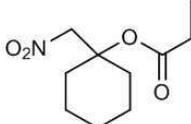
R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 X는 상기 정의된 바와 같다.

- [0029] 일부 실시형태에서, 화학식 I의 단량체 단위에서  $R^1$ 은 H이고,  $R^2$ 는 H 또는  $\text{NO}_2$ 로 선택적으로 치환된 선형 또는 분지형  $\text{C}_1\text{-C}_8$  알킬이다. 이 실시형태에서 바람직한 알킬은  $\text{NO}_2$ 로 선택적으로 치환된 선형 또는 분지형  $\text{C}_1\text{-C}_6$  알킬, 대안적으로  $\text{C}_1\text{-C}_4$  알킬을 포함한다. 일부 실시형태에서,  $R^1$ 과  $R^2$ 는 둘 다 H이다.
- [0030] 일부 실시형태에서,  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로  $\text{NO}_2$ 로 선택적으로 치환된 선형 또는 분지형  $\text{C}_1\text{-C}_8$  알킬이거나,  $R^1$  및  $R^2$ 는 이들이 부착되는 탄소 원자와 함께  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$  사이클로알킬을 형성한다. 이 실시형태에서 바람직한 알킬은  $\text{NO}_2$ 로 선택적으로 치환된 선형 또는 분지형  $\text{C}_1\text{-C}_6$  알킬, 대안적으로  $\text{C}_1\text{-C}_4$  알킬을 포함한다. 바람직한 사이클로알킬은  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$  사이클로알킬, 더 바람직하게는 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 또는 사이클로옥틸을 포함한다. 사이클로헥실이 바람직하다.
- [0031] 일부 실시형태에서,  $R^3$ 은 H이고,  $R^4$ 는 H, 선형 또는 분지형  $\text{C}_1\text{-C}_8$  알킬, 또는 화학식  $\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{-O-R}^5$ 의 기이다. 이 실시형태에서 바람직한 알킬은 선형 또는 분지형  $\text{C}_1\text{-C}_6$  알킬, 대안적으로  $\text{C}_1\text{-C}_4$  알킬, 대안적으로 메틸 또는 에틸을 포함한다. 바람직하게는, 이 실시형태에서  $R^1$ 과  $R^2$ 는 둘 다 H이다.
- [0032] 일부 실시형태에서,  $R^3$  및  $R^4$ 는 독립적으로 선형 또는 분지형  $\text{C}_1\text{-C}_8$  알킬이거나,  $R^3$  및  $R^4$ 는 이들이 부착되는 탄소 원자와 함께,  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$  사이클로알킬을 형성한다. 이 실시형태에서 바람직한 알킬은 선형 또는 분지형  $\text{C}_1\text{-C}_6$  알킬, 대안적으로  $\text{C}_1\text{-C}_4$  알킬, 더 구체적으로는 메틸, 에틸, 또는 프로필을 포함한다. 바람직한 사이클로알킬은  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$  사이클로알킬, 더 바람직하게는 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸 또는 사이클로옥틸을 포함한다. 사이클로헥실이 바람직하다.
- [0033] 일부 실시형태에서,  $R^3$  및  $R^4$ 는 독립적으로 화학식  $\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{-O-R}^5$ 의 기이다. 이 실시형태에서,  $R^5$  기 중 하나는 둘 다 H인 것이 바람직할 수 있다. 또한  $R^5$  기는 둘 다  $\text{C}(=\text{O})\text{-C}(\text{R})=\text{CH}_2$ (여기서 R은 H 또는  $\text{CH}_3$ 임)인 것이 바람직할 수 있다.
- [0034] 일부 실시형태에서, 화학식 I의 단량체 단위에서 R은 H이다. 일부 실시형태에서, R은  $\text{CH}_3$ 이다.
- [0035] 일부 실시형태에서, X는 O이다.
- [0036] 일부 실시형태에서, X는  $\text{NR}^6$ 이다.
- [0037] 일부 실시형태에서,  $R^6$ 은 H이다.
- [0038] 일부 실시형태에서,  $R^6$ 은  $\text{NO}_2$ 로 선택적으로 치환된 선형 또는 분지형  $\text{C}_1\text{-C}_8$  알킬, 대안적으로  $\text{C}_1\text{-C}_6$  알킬, 또는 대안적으로  $\text{C}_1\text{-C}_4$  알킬이다. 이 실시형태에 대한 바람직한 알킬은 아이소프로필을 포함한다.
- [0039] 일부 실시형태에서,  $R^6$ 은  $\text{C}(=\text{O})\text{-C}(\text{R})=\text{CH}_2$ (R은 H 또는  $\text{CH}_3$ 임)이다.
- [0040] 일부 실시형태에서, 화학식 I의 단량체 단위는 표 1에 나타낸 바와 같다.

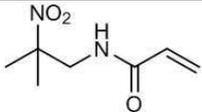
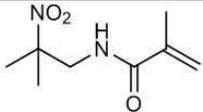
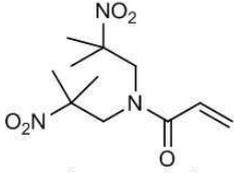
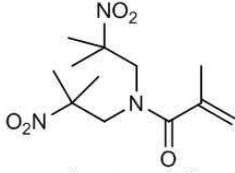
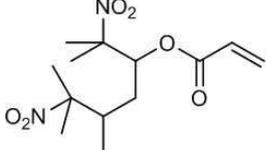
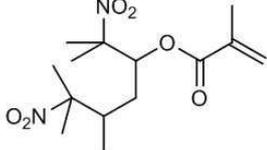
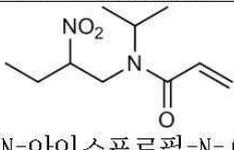
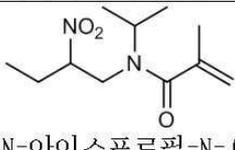
표 1

 <p>2-나이트로-2-메틸프로필 아크릴레이트</p>	 <p>2-나이트로-2-메틸프로필 메타크릴레이트</p>
 <p>2-나이트로뷰틸 아크릴레이트</p>	 <p>2-나이트로뷰틸 메타크릴레이트</p>
 <p>2-메틸-2-나이트로프로판-1,3-다이일 다이아크릴레이트</p>	 <p>2-메틸-2-나이트로프로판-1,3-다이일 비스 (2-메틸아크릴레이트)</p>
 <p>3-하이드록시-2-메틸-2-나이트로프로필 아크릴레이트</p>	 <p>3-하이드록시-2-메틸-2-나이트로프로필 메타크릴레이트</p>
 <p>2-에틸-2-나이트로프로판-1,3-다이일 다이아크릴레이트</p>	 <p>2-에틸-2-나이트로프로판-1,3-다이일 비스 (2-메틸아크릴레이트)</p>
 <p>2-(하이드록시메틸)-2-나이트로뷰틸 아크릴레이트</p>	 <p>2-(하이드록시메틸)-2-나이트로뷰틸 메타크릴레이트</p>
 <p>3-하이드록시-2-(하이드록시메틸)-2-나이트로프로필 아크릴레이트</p>	 <p>3-하이드록시-2-(하이드록시메틸)-2-나이트로프로필 메타크릴레이트</p>

[0041]

 <p>2-(하이드록시메틸)-2-니트로프로판-1,3-다이일 다이아크릴레이트</p>	 <p>2-(하이드록시메틸)-2-니트로프로판-1,3-다이일 비스(2-메틸아크릴레이트)</p>
 <p>3-니트로옥탄-4-일 아크릴레이트</p>	 <p>3-니트로옥탄-4-일 메타크릴레이트</p>
 <p>2-((아크릴로일옥시)메틸)-2-니트로프로판-1,3-다이일 다이아크릴레이트</p>	 <p>2-((메타크릴로일옥시)메틸)-2-니트로프로판-1,3-다이일 비스(2-메틸아크릴레이트)</p>
 <p>2-메틸-2-니트로뷰틸 아크릴레이트</p>	 <p>2-메틸-2-니트로뷰틸 메타크릴레이트</p>
 <p>(1-니트로사이클로헥실)메틸 아크릴레이트</p>	 <p>(1-니트로사이클로헥실)메틸 메타크릴레이트</p>
 <p>1-(니트로메틸)사이클로헥실 아크릴레이트</p>	 <p>1-(니트로메틸)사이클로헥실 메타크릴레이트</p>

[0042]

 <p>N-(2-메틸-2- 나이트로프로필) 아크릴아마이드</p>	 <p>N-(2-메틸-2- 나이트로프로필) 메타크릴아마이드</p>
 <p>N,N-비스(2-메틸-2- 나이트로프로필) 아크릴아마이드</p>	 <p>N,N-비스(2-메틸-2- 나이트로프로필) 메타크릴아마이드</p>
 <p>2,5,6-트라이메틸-2,6- 다이나이트로헵탄-3-일 아크릴레이트</p>	 <p>2,5,6-트라이메틸-2,6- 다이나이트로헵탄-3-일 메타크릴레이트</p>
 <p>N-아이소프로필-N-(2- 나이트로뷰틸) 아크릴아마이드</p>	 <p>N-아이소프로필-N-(2- 나이트로뷰틸) 메타크릴아마이드</p>

[0043]

[0044]

다음의 화합물은 신규한 것으로 여겨진다: 2-메틸-2-나이트로프로판-1,3-다이일 비스(2-메틸아크릴레이트); 3-하이드록시-2-메틸-2-나이트로프로필 아크릴레이트; 3-하이드록시-2-메틸-2-나이트로프로필 메타크릴레이트; 2-에틸-2-나이트로프로판-1,3-다이일 비스(2-메틸아크릴레이트); 2-(하이드록시메틸)-2-나이트로뷰틸 아크릴레이트; 2-(하이드록시메틸)-2-나이트로뷰틸 메타크릴레이트; 3-하이드록시-2-(하이드록시메틸)-2-나이트로프로필 메타크릴레이트; 2-(하이드록시메틸)-2-나이트로프로판-1,3-다이일 다이아크릴레이트; 2-(하이드록시메틸)-2-나이트로프로판-1,3-다이일 비스(2-메틸아크릴레이트); 3-나이트로옥탄-4-일 아크릴레이트; 3-나이트로옥탄-4-일 메타크릴레이트; 2-((메타크릴로일옥시)메틸)-2-나이트로프로판-1,3-다이일 비스(2-메틸아크릴레이트); 2-메틸-2-나이트로뷰틸 아크릴레이트; 2-메틸-2-나이트로뷰틸 메타크릴레이트; (1-나이트로사이클로헥실)메틸 아크릴레이트; (1-나이트로사이클로헥실)메틸 메타크릴레이트; 1-(나이트로메틸)사이클로헥실 아크릴레이트; 1-(나이트로메틸)사이클로헥실 메타크릴레이트; N-(2-메틸-2-나이트로프로필)메타크릴아마이드; N,N-비스(2-메틸-2-나이트로프로필)아크릴아마이드; N,N-비스(2-메틸-2-나이트로프로필)메타크릴아마이드; 2,5,6-트라이메틸-2,6-다이나이트로헵탄-3-일 아크릴레이트; 2,5,6-트라이메틸-2,6-다이나이트로헵탄-3-일 메타크릴레이트; N-아이소프로필-N-(2-나이트로뷰틸)아크릴아마이드; 및 N-아이소프로필-N-(2-나이트로뷰틸)메타크릴아마이드.

[0045]

화학식 I의 단량체 단위는 표준 헨리(Henry) 또는 만니히(Mannich) 반응을 통해 적절한 나이트로알코올 또는 나이트로아민을 형성한 다음, 얻어진 -OH 또는 -NH기를 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 모이어티로 캡핑함으로써 용이하게 제조될 수 있다.

[0046]

헨리 반응은 전형적으로 비활성 용매(전형적으로 물 또는 저급 알코올) 중에서 나이트로알칸과 염기 촉매(전형적으로 3차 알킬 아민)를 혼합하고 나서, 얻어진 혼합물에 25 내지 100°C의 온도에서 알데하이드를 첨가함으로써 수행된다. 만니히 반응은 전형적으로 비활성 용매(전형적으로 물 또는 저급 알코올) 중에서 나이트로알칸 및 알데하이드를 함께 혼합하고 나서, 얻어진 혼합물에 25 내지 100°C의 온도에서 아민을 서서히 첨가함으로써 수행된다. 얻어진 생성물은 증류 또는 결정화와 같은 표준 기법을 사용하여 분리될 수 있다.

[0047]

(메트)아크릴레이트 단위를 지니는 -OH 또는 -NH 모이어티 중 하나를 캡핑하기 위해 사용될 수 있는 다양한 방법이 있다. 통상적인 방법은 알코올의 염화아크릴로일 또는 아크릴 무수물과의 반응을 포함한다.

[0048]

본 발명에 따르면, 상기 기재한 바와 같은 화학식 I의 단량체 단위는 하나 이상의 다른 공단량체와 공중합되어 공중합체를 형성한다. 공중합을 위한 적합한 공단량체는 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스터 또는 아마이드, 또

는 이들의 혼합물이다. 따라서, 공단량체는 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 이들의 에스터(아크릴레이트 및 메타크릴레이트), 예컨대, 아크릴산 또는 메타크릴산의 메틸-, 부틸-, 에틸- 및 2-에틸헥실 에스터, 아크릴아마이드, 메타크릴아마이드, 또는 이들의 다른 유도체(예를 들어, 포스포에틸 메타크릴레이트, 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트), 또는 이들의 2 이상의 혼합물일 수 있다. 추가적인 공단량체는 또한 스타이렌을 포함하지만, 이것으로 제한되지 않는 공단량체에 포함될 수 있다.

[0049] 일부 실시형태에서, 공중합체 중의 화학식 I의 단량체 단위의 양은 적어도 0.5중량%이며, 나머지는 존재한다면 아크릴 및 메타크릴 화합물 및 유도체 및 스타이렌을 포함하는 중합체 중의 다른 공단량체이다. 일부 실시형태에서, 공중합체 중의 화학식 I의 단량체 단위의 양은 80% 이하, 대안적으로 50% 이하이다.

[0050] 공중합체의 수성 에멀전은 전형적으로 에멀전 공중합에 의해 제조될 수 있다. 에멀전 중합은 중합체 분야에서 잘 공지된 방법에 의해 수행될 수 있고, 다단계 중합 공정을 포함한다. 다양한 합성 보조제, 예컨대 개시제, 쇄전달제 및 계면활성제는 선택적으로 중합에서 이용된다. 일반적으로, 반응 용기는 물로 채워지고, 선택적으로 계면활성제 및 다른 중합 보조제 및 선택적으로 중합체 씨드(seed), 그 다음에 중합체 매트릭스에 대한 단량체 부분이 케틀(kettle)에 첨가되며, 최종적으로 중합체 매트릭스에 대한 나머지 단량체가 케틀에 첨가된다. 중합은 한번 샷 공정(shot process)으로 또는 다회 샷을 사용하여, 또는 시간에 따라 단량체로 지속적으로 공급함으로써 실행될 수 있다. 단량체는 있는 그대로 또는 적절한 계면활성제에 의해 수 중에서 유화되어 첨가될 수 있다.

[0051] 상기 기재한 바와 같은 공중합체는 수계 도료 또는 도장 또는 다른 적용분야, 예컨대 접착제, 밀봉제, 프라이머, 코크 또는 충전제 제형에 대한 결합제로서 유용하다.

[0052] 도료 또는 도장은 금속, 목재, 플라스틱, 벽돌, 벽판 재료 등을 비롯한 다양한 표면에 대한 보호적 및/또는 장식적 장벽을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 예를 들어, 이는 다리, 바닥, 수송 차량, 금속 및 비금속 부분, 집의 외장재 및 내장재, 및 기타 건물에 사용될 수 있다. 본 발명의 도료 또는 도장 제형에서 결합제의 양은 전통적으로 사용되는 양일 수 있는데, 이는 보호 필요성, 광택/윤기 범위, 및 또한 구체적 도료 제형의 고체 농도에 기인하여 크게 다를 수 있다. 비제한적 예로서, 결합제 고체의 양은 총 제형 중량의 약 2% 내지 약 90%, 대안적으로 약 5% 내지 약 80%, 대안적으로 약 10% 내지 약 65%, 또는 대안적으로 약 20% 내지 약 55%일 수 있다.

[0053] 본 발명에 따른 전형적인 도료 또는 도장은 결합제 조성물에 추가로 운반체를 포함할 수 있다. 안료 도료 또는 도장이 요망되는 경우 안료가 또한 포함될 수 있다. 제형은 추가적인 결합제, 중화제, 균염제 및 계면활성제 및 습윤제, 증점제, 유동 개질제, 공용매, 예컨대 프로필렌 글라이콜 또는 에틸렌 글라이콜을 포함하는 글라이콜, 부식 저해제, 소포제(foamer), 공분산제, 살생물제, 응집제 및/또는 착색제를 포함하지만, 이들로 제한되지 않는 도료 및 도장에서 통상적으로 사용되는 다른 첨가제를 함유할 수 있다.

[0054] 도료 또는 도장 제형에서 운반체는 다른 제형 성분을 용해, 분산 및/또는 현탁시키기 위해 제공된다. 본 발명의 수계 제형에서, 운반체는, 다른 수계 용액, 예컨대 물-알코올 혼합물 등이 사용될 수도 있지만, 보통은 물이다. 수성 운반체는 일반적으로 모든 다른 성분이 차지된 후에 제형의 나머지를 구성한다.

[0055] 잔여 산 모이어티를 중화시키기 위해 또는 때때로 약 8 내지 10 사이의 목적으로 하는 값까지 pH를 상승시키기 위해 중화제가 수계 도료 또는 도장에 포함될 수 있다. 적합한 중화제는 산업에서 잘 공지되어 있으며, 암모니아, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올(AMP), 다이메틸에탄올아민(DMEA), 수산화칼륨, 수산화나트륨, 모노에탄올아민, 모노이소프로판올아민, 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 부틸다이에탄올아민 또는 다이에틸아미노에탄올을 포함하지만, 이들로 제한되지 않는다.

[0056] 안료는 최종 도장 물질에 대해 은폐력 및 목적으로 하는 색상을 제공하기 위해 포함될 수 있고, 또한 도료 또는 도장에 벌크를 제공하기 위해 사용될 수 있다. 다수의 안료가 최종 사용 도료 또는 도장에 존재할 수 있지만, 때때로 탄산칼슘 및/또는 카올린 점토와 같은 증량제 안료와 조합될 가능성이 있는 산화티타늄과 같은 백색 안료만이 제형의 초기 형성 단계에 첨가된다. 다양한 색상의 임의의 다른 목적으로 하는 안료(더 백색의 안료를 포함함)는 제형화의 후기 단계에서 또는 제형화가 완료된 후에 선택적으로 첨가될 수 있다.

[0057] 안료는 유기 또는 무기일 수 있다. 안료의 예는 이산화티타늄, 카올린 점토, 하소 카올린 점토, 카본블랙, 흑색 산화철, 황색산화철, 적색산화철, 갈색산화철, 오가닉 레드 안료(퀴나크리돈 레드 및 금속화된 및 비금속화된 아조 레드(예를 들어, 리톨, 리톨루빈, 톨루이딘 레드, 나프톨 레드)를 포함), 프탈로사이아닌 블루, 프탈로사이아닌 그린, 모노- 또는 다이-아릴라이드 옐로, 벤즈이미다졸론 옐로, 헤테로사이클릭 옐로, 퀴나크리돈 마젠타, 퀴나크리돈 바이올렛 등, 및 이들의 임의의 조합을 포함하지만, 이들로 제한되지 않는다.

- [0058] 본 발명의 도료 및 도장 제형은 당업자에게 잘 공지된 통상적인 도료 제조 기법에 의해 제조될 수 있다. 전형적으로, 제형은 2 단계 공정에 의해 제조된다. 첫째로, 통상적으로 분쇄상(grind phase)으로 지칭되는 분산상(dispersion phase)은 고점성도 및 하이 솔리드형 혼합물을 제공하기 위해 일정한 고전단 교반 하에서 대부분의 다른 고체 분말 제형을 포함하는 다른 분산 단계 성분과 (존재한다면) 건조 안료를 혼합함으로써 제조된다. 상기 공정의 이 부분은 건조 물질을 효과적으로 습윤화 및 분산시키도록, 그리고 수성 분산물 중에서 그들을 안정화시키도록 설계된다.
- [0059] 도료 제조 공정의 제2 단계는 통상적으로 렛다운 또는 씬다운 상(letdown or thindown phase)으로 지칭되는데, 일반적으로 분쇄 혼합물보다 덜 점성인 남아있는 제형 성분에 의해 점성의 분쇄물이 희석되기 때문이다. 전형적으로, 결합제, 임의의 사전분산 안료, 및 단지 혼합, 및 아마도 보통의 전단을 필요로 하는 임의의 다른 도료 물질이 렛다운 상 동안 혼입된다. 렛다운 상은 렛다운 구성성분을 분쇄 혼합물을 함유하는 용기에 순차적으로 첨가함으로써, 또는 라텍스 수지 및 다른 렛다운 구성성분의 프레믹스를 함유하는 용기 내에 분쇄 혼합물을 첨가한 다음, 최종 렛다운 구성성분의 순차적 첨가에 의해 행해질 수 있다. 어느 경우에도, 고전단의 적용이 필요하지는 않지만, 일정한 교반이 필요하다.
- [0060] 본 발명의 나이트로작용성 아크릴레이트계 결합제는 바람직한 경도 및/또는 화학적 저항성을 포함하는 바람직한 특성을 부여하는 것으로 발견되었다. 제형은 또한 개선된 광택을 야기할 수 있다. 일부 실시형태에서, 본 발명의 아크릴레이트계 결합제를 포함하는 도장은, 기재에 도포될 때, 도장 건조 1일 후에 적어도 10초, 대안적으로 적어도 16초, 또는 대안적으로 적어도 20초의 ASTM D4366에 따라 측정된 바와 같은 코니그(Konig) 또는 진자식 경도를 나타낸다. 일부 실시형태에서, 본 발명의 아크릴레이트계 결합제를 포함하는 도장은, 기재에 도포될 때, 도장 건조의 7일 후에 적어도 20초, 대안적으로 적어도 32초, 또는 대안적으로 적어도 38초의 코니그 또는 진자식 경도를 나타낸다.
- [0061] 본 발명의 일부 실시형태는 이제 다음의 실시예에서 상세하게 설명될 것이다.
- [0062] 실시예
- [0063] 일반. 나이트로작용성 아크릴레이트 단량체는, 예를 들어 문헌[Takahashi et al., *J. Appl. Polym. Sci.* **1968**, *12*, 1683-1695]에 기재된 방법을 사용하여 다양한 기법에 의해 제조할 수 있다. 전형적인 제조에서, 나이트로알코올 화합물 및 등물 또는 약간 과량의 염화아크릴로일 또는 염화 메타크릴로일을 적합한 용매 중에서 혼합한다. 충분한 반응이 전형적으로 12 내지 24시간에 일어날 때까지 승온에서 혼합물을 교반시킨다. 반응 후, 미반응 물질을 증류에 의해 제조할 수 있고, 생성물을 물로 세척하고 나서, 무수 황산나트륨으로 건조시킨다. 생성물의 정제를 감압 하에 증류와 같은 공지된 기법을 사용하여 수행할 수 있다. 목적으로 하는 구조는 FTIR, 13C 및 1H NMR, 또는 GC/MS를 이용하여 확인할 수 있다.
- [0064] 실시예 1. 2-나이트로-2-메틸프로필 메타크릴레이트(NMPMA)의 제조
- [0065] 출발물질로서 2-나이트로-2-메틸-1-프로판올 및 1 당량의 염화아크릴로일을 이용하여, 실질적으로 상기 기재한 바와 동일한 절차를 통해 표제의 화합물을 제조할 수 있다.
- [0066] 실시예 2. 3-하이드록시-2-메틸-2-나이트로프로필 아크릴레이트의 제조
- [0067] 출발물질로서 2-나이트로-2-메틸-1,3-프로판다이올 및 1 당량의 염화아크릴로일을 이용하여, 실질적으로 상기 기재한 바와 동일한 절차를 통해 표제의 화합물을 제조할 수 있다.
- [0068] 실시예 3. 2-메틸-2-나이트로프로판-1,3-다이일 다이아크릴레이트 제제의 제조
- [0069] 출발물질로서 2-나이트로-2-메틸-1,3-프로판다이올 및 2 당량의 염화아크릴로일을 이용하여, 실질적으로 상기 기재한 바와 동일한 절차를 통해 표제의 화합물을 제조할 수 있다.
- [0070] 실시예 4. 3-하이드록시-2-(하이드록시메틸)-2-나이트로프로필 메타크릴레이트의 제조
- [0071] 출발물질로서 트리스(하이드록시메틸)나이트로메탄 및 1 당량의 염화메타크릴로일을 이용하여, 실질적으로 상기 기재한 바와 동일한 절차를 통해 표제의 화합물을 제조할 수 있다.
- [0072] 실시예 5. 1-(나이트로메틸)사이클로헥실 메타크릴레이트의 제조
- [0073] 출발물질로서 1-나이트로메틸-사이클로헥산올 및 1 당량의 염화메타크릴로일을 이용하여, 실질적으로 상기 기재한 바와 동일한 절차를 통해 표제의 화합물을 제조할 수 있다.

- [0074] 실시예 6. N,N-비스(2-메틸-2-나이트로프로필)아크릴아마이드의 제조
- [0075] 100ml 둥근 바닥 플라스크를 N,N-비스(2-메틸-2-나이트로프로필)아민(0.01mol, 1 당량), 다이에틸 에터(50ml) 및 트라이에틸아민(1.1g, 1.1 당량)으로 채운다. 맑은 무색 용액을 빙욕을 사용하여 5℃로 냉각시킨다. 질소 하에 교반시킨 용액에, 5ml의 다이에틸 에터 중에 용해시킨 염화 아크릴로일(0.9g, 1당량)을 30분의 기간에 걸쳐 적 가한다. 추가 2시간 동안 교반시킨 후에, 혼합물을 여과시켜 침전된 트라이에틸아민-하이드로클로라이드를 제거 하고, 맑은, 무색 유기 용액을 묽은 염산(5% 수성, 50ml)으로 세척하고 나서, 포화 수성 중탄산나트륨(50ml) 및 물(50ml)로 세척한다. 황산마그네슘으로 건조 및 여과시킨 후에, 회전증발기 상에서 용매를 제거하여 연한 갈색 고체 생성물을 야기한다. GC 분석은 95% 순도를 나타낸다. FTIR, C 및 HNMR, 및 GC/MS를 이용하여 목적으로 하는 구조를 확인한다.
- [0076] 실시예 7. 2,5,6-트라이메틸-2,6-다이아이트로헥탄-3-일 메타크릴레이트의 제조
- [0077] 2,5,6-트라이메틸-2,6-다이아이트로헥탄-3-올 및 1 당량의 염화 메타크릴로일을 이용하여, 실질적으로 상기 기재한 바와 동일한 절차를 통해 표제의 화합물을 제조할 수 있다.
- [0078] 실시예 8. N-아이소프로필-N-(2-나이트로뷰틸)메타크릴아마이드의 제조
- [0079] N-아이소프로필-N-(2-나이트로뷰틸)아민 및 1 당량의 염화 메타크릴로일을 이용하여, 실질적으로 실시예 6에 기재한 바와 동일한 절차를 통해 표제의 화합물을 제조할 수 있다.
- [0080] 실시예 9. 아크릴 1(본 발명의 공중합체)의 합성
- [0081] 조성물 9.8 STY(스타이렌)/29.9 EHA(2-에틸헥실 아크릴레이트)/47.2 MMA(메틸 메타크릴레이트)/5 AAEM(아세토아 세톡시에틸 메타크릴레이트)/5 NMPMA(2-나이트로-2-메틸프로필 메타크릴레이트)/3.2 PEM(포스포에틸 메타크릴 레이트)을 갖는 중합체를 다음과 같이 제조한다:
- [0082] 220.3g의 탈이온(DI)수, 17.6g(30.4% 활성)의 음이온성 계면활성제, 90.5g의 STY, 276g의 EHA, 433.7g의 MMA, 45.5g의 AAEM, 45.5g의 NMPMA, 및 29.0g의 PEM을 사용하여 단량체 에멀전을 제조한다. 초기 충전 588.7g의 DI 수, 16.1g의 DI수 중의 17.1g의 음이온성 계면활성제(30.4% 활성) 용액, 다음에 5g의 DI수의 린스액을 함유하는 3-ℓ, 4-구 둥근 바닥 플라스크를 질소 스위프 하에 87℃로 가열한다. 단량체 에멀전(29.6g)의 알리쿼트를 10g의 DI수의 린스액과 함께 플라스크에 첨가하고 나서, 20g의 DI수 중의 3.2g의 APS(과황산암모늄) 용액 및 5g의 DI 수를 첨가한다. 5분 동안 교반시킨 후에, 남아있는 단량체 에멀전 및 36.7g의 DI수 중의 1.4g의 APS의 용액을 120분에 걸쳐 플라스크에 별개로 첨가한다. 반응 플라스크의 내용물을 단량체 에멀전의 첨가 동안 86℃에서 유지한다. 모든 첨가를 완료할 때, 단량체 에멀전 용기를 44g의 DI수로 린스하고 나서, APS 용기를 5g의 물로 린 스하고, 이를 반응 플라스크에 첨가한다. 반응 플라스크를 70℃로 냉각시키고 나서, t-뷰틸 하이드로과산화물/ 아이소아스코르브산 산화환원 쌍을 첨가한다. 중합체를 수성 암모니아(28%)로 중화시킨다. 고체 함량은 45.0%이 다.
- [0083] 실시예 10. 아크릴 2(대조군(비교) 공중합체)의 합성
- [0084] 조성물 9.8 STY/29.9 EHA/52.2 MMA/5 AAEM/3.2 PEM을 갖는 중합체를 다음과 같이 제조한다:
- [0085] 474g의 DI수, 38.5g(30.4% 활성) 음이온성 계면활성제, 195g의 STY, 594g의 EHA, 1000g의 MMA, 97.5g의 AAEM, 및 62.4g의 PEM을 사용하여 단량체 에멀전을 제조한다. 초기 충전 1360g의 DI수 및 32g의 DI수 중의 37.4g의 음 이온성 계면활성제(30.4% 활성) 용액, 다음에 26g의 DI수의 린스액을 함유하는 5-ℓ, 4-구 둥근 바닥 플라스크 를 질소 스위프 하에 87℃로 가열한다. 단량체 에멀전(63.7g)의 알리쿼트를 42g의 DI수의 린스액과 함께 플라스크 에 첨가하고 나서, 42g의 DI수 중의 6.8g의 APS(과황산암모늄) 용액 및 10g의 DI수를 첨가한다. 5분 동안 교반 시킨 후에, 남아있는 단량체 에멀전 및 79g의 DI수 중의 2.9g의 APS의 용액을 120분에 걸쳐 플라스크에 별개로 첨가한다. 반응 플라스크의 내용물을 단량체 에멀전의 첨가 동안 86℃에서 유지한다. 모든 첨가를 완료할 때, 단량체 에멀전 용기를 42g의 DI수로 린스하고 나서, APS 용기를 5g의 물로 린스하고, 이를 반응 플라스크에 첨 가한다. 반응 플라스크를 70℃로 냉각시키고 나서, t-뷰틸 하이드로과산화물/아이소아스코르브산 산화환원 쌍을 첨가한다. 중합체를 수성 암모니아(28%)로 중화시킨다. 고체 함량은 45.0%이다.
- [0086] 실시예 11. 투명 도장 제형 및 시험
- [0087] **시험 기법.** Byk-가드너(Gardner) 마이크로-트라이-광택 광택계를 사용하여 ASTM-D523에 따라 도장 광택을 결정 하였다. 도장 건조의 1 및 7일 후에 TQC SP0500 진자식 경도 시험기를 이용하여 ASTM D4366에 따라 코니그 또는

진자식 경도를 측정하고 나서, 초로 기록한다. 도장 건조의 1일 및 7일 후 ASTM 시험 방법 D3363 - 05에 따라 연필 경도를 결정한다. 연필을 45° 각도(오퍼레이터로부터 떨어져서 포인팅)에서 필름에 대해 단단히 유지하고, 6.5-mm(1/4-인치) 스트로크에서 오퍼레이터로부터 떨어져서 밀어낸다. 가장 단단한 연필로 공정을 시작하고 나서, 필름이 절단되거나 찢리지 않도록 연필에 대한 경도 척도를 계속해서 줄인다. 사용한 이 마지막 연필의 경도를, 도장의 연필 경도로서, 연질로부터 경질로, 즉, 6B-5B-4B-3B-2B-B-HB-F-H-2H-3H-4H-5H-6H-7H-8H로 등급화한다.

[0088] 표 2에 나타난 바와 같은 도장 제형을 준비한다.

표 2

[0089]

원재료	기능	중량%
아크릴 중합체	결합제 또는 중합체	76.73
물	운반체	10.95
로플렉스(Rhoplex) WP-1 <sup>1</sup>	가소제	3.00
도와놀(Dowanol) DPnB <sup>2</sup>	응집제	3.81
테코 포맥스(Tego Foamex) 1488 <sup>3</sup>	소포제	0.06
테고 글라이드(Tego Glide) 410 <sup>4</sup>	활택제, 크레이터방지(anti-crater) 및 스크래치 방지 첨가제	0.25
도와놀(Dowanol) DPM <sup>5</sup>	용매	0.25
미첼만(Michelman) ME-39235 <sup>6</sup>	블로킹방지 굽기성방지/스크럽방지/내손상성 첨가제	4.75
Byk 346 <sup>7</sup>	습윤제	0.01
아크리솔(Acrysol) RM-825 <sup>8</sup>	유동 개질제	0.19
<b>총계</b>		<b>100.00</b>

1. 다우 케미컬 컴퍼니(The Dow Chemical Company)제의 가소제; 2. 다우제의 응집제; 3. 에보닉 인더스트리즈(Evonik Industries)에 의한 소포제; 4. 에보닉 인더스트리즈에 의한 내굽기성을 지니는 활택제 및 크레이터방지 첨가제; 5. 다우제의 용매; 6. 미첼만에 의한 블로킹방지 및 굽기성방지/스크럽방지/내손상성제; 7. BYK 케미(BYK Chemie)에 의한 습윤제; 및 8. 다우제의 유동 개질제.

[0090] 처리 알루미늄에 대한 시험

[0091] 10 밀 갭을 지니는 축소 바(drawdown bar)를 사용하여 처리 알루미늄 패널(Q-랩 코포레이션 크로메이트 전처리 알루미늄으로부터의 Q 패널 타입 A1-412)에 도장을 도포하여 대략 2밀 두께의 건식 필름을 수득한다. 패널을 공기 경화시키고, 광택, 코니그 경도 및 진자식 경도를 측정한다. 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

[0092]

결합제	아크릴 1 (본 발명)	아크릴 2 (비교)
광택 - 처리한 A1		
20°	93.3	75.6
60°	116.0	111.0
코니그 경도(초)		
1일	20.2	15.9
7일	38.6	31.9
연필 경도		
1일	3B	5B
7일	3B	3B

[0093] 단풍나무에 대한 화학적 시험

[0094] 단풍나무 판자에 대한 화학적 시험에 대해, 4 습식 밀의 두께로 도장을 분무하고 나서, 건조시키고, 180 그릿 사포로 닦고 나서, 4 습식 밀에서 동일 물질의 탐코트로 분무한다. 7일 동안 실온에서 도장을 경화시킨 후에 내

화학성을 시험한다. 보드 상에 23mm 직경 와트만(Whatman) 여과지를 넣음으로써 시험을 수행하고, 화학물질로 그것을 포화시킨다. 이어서 화학적 퍼들을 캡으로 덮어서 시험 동안 증발을 방지/제한한다. 적절한 시간(1시간 또는 16시간) 후에 화학물질 및 여과지를 세척하고, 보드를 건조시킨다. 모든 샘플을 1 내지 10으로 등급화하며, 여기서 10은 도장의 보이지 않는 흔적 또는 연화를 나타내고, 1은 필름의 완전한 제거/용해를 나타낸다.

표 4

결합제	아크릴 1 (본 발명)	아크릴 2 (비교)
<b>1시간</b>		
에탄올	8	6
IPA	1	1
부틸 아세테이트	1	1
아세톤	8	1
<b>16시간</b>		
물	7	5
뜨거운 커피	10	10
50% 에탄올	9	7
409 세정제	8	8
IPA	5	3
7% 암모니아	10	10
적색 잉크	9	10
레몬 주스	10	10
포도 주스	10	10
머스터드	7	7

[0095]

[0096] 요약

[0097] 5%의 나이트로 단량체 NMPMA를 함유하는 아크릴 중합체는 몇몇 영역(광택, 코니그 경도, 연필 경도(조기 경도를 포함) 및 내화학성/내용제성)에서 대조군 중합체 이상의 개선을 나타낸다.