

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
C08J 3/03 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0046287
(43) 공개일자 2006년05월17일

(21) 출원번호 10-2005-0045699
(22) 출원일자 2005년05월30일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00162088 2004년05월31일 일본(JP)
JP-P-2005-00026212 2005년02월02일 일본(JP)

(71) 출원인 가부시킴가이샤 닛폰 쇼쿠바이
일본국 오사카후 오사카시 추오구 고라이바시 4-초메 1-1

(72) 발명자 나카모토 게이이치
일본 오사카후 다카즈키시 니시마치 5-1-204

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 없음

(54) 에멀전, 그 제조방법 및 그 용도

요약

본 발명은, 함침 밀착성에 더하여 내투수성도 우수한 도막을 형성할 수 있는 에멀전과 그 제조방법, 그리고 상기 에멀전을 사용한 구조체를 제공한다.

수매체 중에 분산되어 있는 소수성 수지 입자 (A) 를 필수적인 수지 성분으로 하며, 그 소수성 수지 입자 (A) 를 포함하는 전체 수지 성분의 20~60중량% 가 고분자 유화제 (B) 이고, 함유되는 입자의 평균 입자 직경이 50nm 이하인 에멀전이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 내투수성 및 밀착성이 우수한 수성 실러로서 유용한 에멀전과, 그 제조방법과, 상기 에멀전을 사용하여 이루어지는 구조체에 관한 것이다.

예를 들어 기와, 콘크리트, 무기질 건축재 및 구(열화) 도막벽 등의 다공질 기재에는 주로 기재 표층의 보강이나 눈먹임 등을 목적으로 하여 기재의 표면에 수지 도막을 형성하는 처리가 이루어진다. 그 때 사용하는 실러로는 종래부터 용제계의 실러가 일반적으로 사용되고 있었으나, 최근 유기용제의 사용제한이 엄격해져 도료의 수성화가 요구되면서 에멀전으로 이루어지는 수성 실러가 요망되고 있다.

지금까지 수성 실러로는, 일본 공개특허공보 평10-310739호에 기재된 바와 같이 수성 매체 중에 (a) 에틸렌성 불포화 카르복실산 8~70중량%, (b) 아크릴산 또는 메타크릴산의 탄소수 1~18의 알킬에스테르, 비닐 방향족 화합물, 할로겐화 비닐, 포화 카르복실산 비닐에스테르, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에틸렌, 부타디엔으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종 이상의 단량체 30~92중량%, (c) 기타 단량체 0~20중량% 로 이루어지는 단량체 혼합물을 공중합함으로써 얻어진 공중합체로서, 상기 (a) 의 에틸렌성 불포화 카르복실산의 30% 이상이 알칼리의 첨가에 의해 중화된 상태로 존재하고 있는 것을 특징으로 하는 수성 초벌제나, 일본 공개특허공보 2000-204285호에 기재된 바와 같이 합성 수지 에멀전 (I) 및 수용성 수지 용액 (II) 의 혼합 수지 수성액을 기재 수지 성분으로서 함유하여 이루어지는 수성 실러가 제안되어 있다. 또한 수성 실내도료용으로 알맞은 수지 조성물로서, 일본 공개특허공보 평11-343464호에 기재된 바와 같이 최저 조막(막형성) 온도와 유리 전이 온도가 특정 범위인 공중합체의 수성 에멀전 (A) 와, 유리 전이 온도가 특정 범위인 알칼리에 의해 물에 가용화된 수지 (B) 로 이루어지는 조성물로서, 상기 (A) 와 (B) 의 비휘발분의 중량비가 $A/B = 95/5 \sim 60/40$ 인 수성 도료용 수지 조성물도 제안되어 있다.

그러나, 상기 서술한 종래 공지된 수성 실러는 함침 밀착성을 유지시키기 위하여 수용성이 높은 폴리머를 주성분으로 한 것이었다. 그 때문에, 지금까지 일반적으로 사용되고 있던 용제계 실러에 비하면 내투수성 관점에서 현저하게 열등하다는 결점이 있었다.

또한 종래 수용성 수지와 에멀전을 필수로 하는 기술에서는 에멀전 중의 입자는 일반적으로 비교적 커, 그 큰 입자의 간극을 수용성 수지로 매워서 도막을 형성하도록 했었지만, 이러한 도막에서는 용제계 실러와 비교하면 불충분한 내투수성밖에 얻을 수 없는 것이 현실이었다. 자세하게는, 종래 에멀전 중에 함유되는 입자의 입자 직경은 계면활성제의 양을 늘림으로써 작게 제어할 수 있다고 알려져 있었지만, 한편으로 계면활성제가 다량으로 존재하는 것은 내투수성을 저하시키는 요인이 된다고도 알려져, 내투수성의 향상을 목표로 하는 경우, 계면활성제를 많이 사용하면까지 에멀전의 입자 직경을 작게 하는 것은 내투수성 관점에서 불이익이 된다고 생각되고 있다. 또 수용성 수지와 에멀전을 필수로 하는 종래의 기술에서 수용성 수지로서 알칼리 가용성인 것을 선택함으로써 내투수성을 개량하는 것도 생각할 수 있으나, 그래도 여전히 용제계 실러와 동등한 내투수성은 얻어지지 않았다.

이상으로부터 수성 실러의 내투수성을 용제계 실러와 동등할 정도로 개량할 것이 요구되고 있어, 이를 달성하기 위하여 함침 밀착성에 더하여 내투수성도 우수한 도막을 형성할 수 있는 에멀전의 개발이 요망되고 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

그래서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 함침 밀착성에 더하여 내투수성도 우수한 도막을 형성할 수 있는 에멀전, 그 제조방법, 및 상기 에멀전을 사용한 구조체를 제공하는 것에 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토하였다. 그 결과, 수매체 중에 분산되어 있는 소수성 수지 입자 (A) 와 상기 수매체 중에 용해되어 있는 고분자 유화제 (B) 를 수지 성분으로서 함유하는 에멀전에 있어서, 소수성 수지 입자 (A) 와 고분자 유화제 (B) 의 비율 또는 전체 수지 성분 중에서 차지하는 고분자 유화제 (B) 의 비율 (중량비) 를 특정 범위로 함으로써 함침 밀착성을 유지시킴과 함께, 에멀전 중에 함유되는 입자의 평균 입자 직경을 50nm 이하로 작게 설계함으로써 입자끼리 치밀하게 배열된 막을 형성할 수 있게 하여 내투수성을 향상시킴으로써 상기 과제를 일거에 해결할 수 있다는 것, 나아가서는 소수성 수지 입자 (A) 와 고분자 유화제 (B) 의 비율이 특정 범위인 경우에 상기 수지 성분의 중량 평균 분자량도 특정 범위인 것이, 함침 밀착성과 내투수성을 양립시키는 데 있어서 중요하다는 것을 알아내었다. 그리고 이러한 에멀전은 내온수성, 내동해성, 내투습성, 내머드크랙성, 내블로킹성도 우수하다는 것을 알아내었다.

또한 상기 서술한 바와 같은 평균 입자 직경이 작은 입자의 에멀전을 용이하게 얻는 방법으로서 종래에는 계면활성제를 증가시키는 방법이 일반적으로 채용되고 있었으나, 본 발명자는 계면활성제를 증가시켜 얻어진 에멀전에서는 내투수성이 저

하되는 것을 감안하여, 특정량의 상기 고분자 유화제 (B) 의 수용액 속에서 소수성 수지 입자 (A) 를 형성하기 위한 모노머 성분 (a) 를 수용성 개시제를 사용하여 중합시키는 방법을 채용함으로써, 용이하게 상기 서술한 에멀전을 얻을 수 있는 것도 알아내었다.

본 발명은 이러한 발견에 의해 완성된 것이다.

즉, 본 발명에 관한 제 1 에멀전은, 수매체 중에 분산되어 있는 소수성 수지 입자 (A) 를 필수적인 수지 성분으로 하며, 그 소수성 수지 입자 (A) 를 포함하는 전체 수지 성분의 20~60중량% 가 고분자 유화제 (B) 이고, 함유되는 입자의 평균 입자 직경이 50nm 이하이다.

본 발명에 관한 제 2 에멀전은, 수매체 중에 분산되어 있는 소수성 수지 입자 (A) 와 상기 수매체 중에 용해되어 있는 고분자 유화제 (B) 를 수지 성분으로서 함유하는 에멀전으로서, 상기 소수성 수지 입자 (A) 와 상기 고분자 유화제 (B) 의 비율 (중량비) 이 소수성 수지 입자 (A)/고분자 유화제 (B) = 40/60~80/20 이고, 함유되는 입자의 평균 입자 직경이 50nm 이하이고, 또 상기 수지 성분의 중량 평균 분자량 (Mw) 이 4만~100만인 것을 특징으로 한다.

본 발명에 있어서 상기 수지 성분은, 소수성 수지 입자 (A) 와 고분자 유화제 (B) 2 종류를 함유하기 때문에, 상기 수지 성분의 중량 평균 분자량 (Mw) 에 대해서는 다음과 같이 정하기로 한다. 즉, 에멀전 수지 조성물을 GPC (겔 투과형 크로마토그래피) 처리하고 GPC 분석으로 얻어지는 차트에서의 소수성 수지 입자 (A) 와 고분자 유화제 (B) 의 2개의 피크 (이들 피크가 떨어져 있는 경우나 겹쳐져 있는 경우 모두 포함) 중 유지시간이 짧은 피크의 시작점 (베이스라인에서 상승하기 시작하는 점) 부터 유지시간이 긴 피크의 종료점 (베이스라인으로 되돌아간 점) 까지의 전부에서 구하기로 한다.

본 발명에 관한 에멀전의 제조방법은, 수매체 중에 분산되어 있는 소수성 수지 입자 (A) 와 상기 수매체 중에 용해되어 있는 고분자 유화제 (B) 를 수지 성분으로서 함유하는 에멀전의 제조방법으로서, 상기 고분자 유화제 (B) 의 수용액 (B') 속 에서 상기 소수성 수지 입자 (A) 를 형성하기 위한 모노머 성분 (a) 를 수용성 개시제를 사용하여 중합시킴으로써 평균 입자 직경이 50nm 이하인 입자를 형성하는 것으로 하고, 상기 수용액 (B') 와 상기 모노머 성분 (a) 의 고형분 비율 (중량비) 을 모노머 성분 (a)/수용액 (B') = 40/60~80/20 으로 하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 관한 구조체는, 다공질 기재와 그 기재의 표면에 형성된 도막을 구비하여 이루어지는 구조체로서, 상기 도막이 상기 본 발명의 에멀전으로 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 의하면, 함침 밀착성에 더하여 내투수성도 우수한 도막을 형성할 수 있는 에멀전, 그 제조방법, 및 상기 에멀전을 사용한 구조체를 제공할 수 있다.

(발명의 상세한 개시)

이하, 본 발명에 관한 에멀전, 그 제조방법, 및 상기 에멀전을 사용하여 이루어지는 구조체에 대하여 자세하게 설명하는데, 본 발명의 범위는 이들 설명에 구속되지 않으며, 이하의 예시 이외에도 본 발명의 취지에서 벗어나지 않는 범위에서 적절히 변경 실시할 수 있다.

[에멀전]

본 발명의 제 1 에멀전은, 수매체 중에 분산되어 있는 소수성 수지 입자 (A) 를 필수적인 수지 성분으로 하며, 그 소수성 수지 입자 (A) 를 포함하는 전체 수지 성분의 20~60중량% 가 고분자 유화제 (B) 인 것이다. 상기 고분자 유화제 (B) 의 함유량은, 바람직하게는 전체 수지 성분에 대하여 20~55중량%, 보다 바람직하게는 전체 수지 성분에 대하여 20~50중량% 인 것이 좋다. 소수성 수지 입자 (A) 를 필수적인 수지 성분으로 함으로써 우수한 내투수성을 구비한 도막을 형성할 수 있고, 전체 수지 성분에 대하여 20~60중량% 의 고분자 유화제 (B) 를 함유함으로써 함침 밀착성이 우수한 도막을 형성할 수 있는 것이다. 또한 고분자 유화제 (B) 가 전체 수지 성분에 대하여 20중량% 이상이면 평활한 도막을 얻기 쉽다는 특징이 있고, 그 결과 물을 투과하는 도막 결함이 잘 생기지 않아 우수한 내투수성 발현으로 이어진다.

본 발명의 제 2 에멀전은, 수매체 중에 분산되어 있는 소수성 수지 입자 (A) 와 상기 수매체 중에 용해되어 있는 고분자 유화제 (B) 를 수지 성분으로서 함유하는 에멀전으로서, 상기 소수성 수지 입자 (A) 와 상기 고분자 유화제 (B) 의 고형분 비율 (중량비) 이 소수성 수지 입자 (A)/고분자 유화제 (B) = 40/60~80/20 이다. 바람직하게는, 소수성 수지 입자 (A)/고분자 유화제 (B) = 45/55~80/20 인 것이 좋고, 보다 바람직하게는 소수성 수지 입자 (A)/고분자 유화제 (B) = 50/50~80/20 인 것이 좋으며, 더욱 바람직하게는 소수성 수지 입자 (A)/고분자 유화제 (B) = 55/45~80/20 인 것이 좋다. 상기 범위

보다도 소수성 수지 입자 (A) 가 적으면 내투수성이 불충분해지고, 상기 범위보다도 소수성 수지 입자 (A) 가 많으면 함침 밀착성이 불충분해진다. 또한 고분자 유화제 (B) 가 소수성 수지 입자 (A) /고분자 유화제 (B) = 80/20 (중량비) 이 되는 양 이상이면 평활한 도막을 얻기 쉽다는 특징이 있고, 그 결과 물을 투과하는 도막 결합이 잘 생기지 않아 우수한 내투수성 발현으로 이어진다.

본 발명의 제 1 및 제 2 에멀전에 있어서, 함유되는 입자는 평균 입자 직경이 50nm 이하인 것이 중요하다. 바람직하게는 45 nm 이하, 보다 바람직하게는 40nm 이하인 것이 좋다. 에멀전 중에 함유되는 입자의 평균 입자 직경이 50nm 를 초과하면 충분한 내투수성을 발현할 수 없게 된다. 또 에멀전 중에 함유되는 입자의 평균 입자 직경의 하한은 특별히 제한되지 않으나, 너무 작으면 점도가 높아지고 핸들링성이 나빠질 우려가 있기 때문에 5nm 이상인 것이 바람직하고, 10nm 이상인 것이 보다 바람직하다.

본 발명의 제 2 에멀전에 있어서는, 수지 성분 (즉 상기 소수성 수지 입자 (A) 및 상기 고분자 유화제 (B)) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 이 4만~100만인 것이 중요하다. 바람직하게는 5만~80만인 것이 좋다. 수지 성분의 중량 평균 분자량 (Mw) 이 4만 미만이면 수지의 응집력이 저하되어 충분한 함침 밀착성을 발현하기 어려워지고, 한편 100만을 초과하면 레벨링 부족으로 인해 막형성성이 저하되어 충분한 내투수성을 발현할 수 없게 된다. 수지 성분의 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 상기 서술한 바와 같이 에멀전 수지 조성물을 GPC (겔 투과형 크로마토그래피) 로 분석하여 측정되는 것으로, 구체적으로는 실시예에서 후술하는 방법으로 구할 수 있다. 또, 수지 성분 (즉 상기 소수성 수지 입자 (A) 및 상기 고분자 유화제 (B)) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 본 발명의 제 1 에멀전에서도 상기와 동일한 범위인 것이 바람직하다.

이하, 본 발명의 제 1 및 제 2 에멀전에서의 소수성 수지 입자 (A) 와 고분자 유화제 (B) 에 대하여 자세하게 설명한다.

상기 소수성 수지 입자 (A) 는 유리 전이 온도가 -70~30℃ 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 -60~25℃ 인 것이 좋다. 소수성 수지 입자 (A) 의 유리 전이 온도가 -70℃ 미만이면 도막 강도가 불충분해지고 밀착성이 저하되는 경향이 있으며, 한편 30℃ 를 초과하면 레벨링이 나빠져 충분한 내투수성이 얻어지지 않을 우려가 있다.

또한 본 발명에서 소수성 수지 입자 (A) 의 유리 전이 온도 (Tg (℃)) 는 그 소수성 수지 입자를 형성하는 데 사용한 모노머 성분으로부터 하기 식 (1) 및 식 (2) 에 의해 산출할 수 있다.

$$1/Tg(^{\circ}K)=(W1/T1)+(W2/T2)+\dots (1)$$

$$Tg(^{\circ}C) = Tg(^{\circ}K)-273 (2)$$

(식 (1) 중 W1, W2, ...는 (공)중합에 사용된 모노머의 각 중량% 이고, T1, T2, ...는 각 모노머의 호모폴리머의 Tg(^{\circ}K) 이다. 또 T1, T2, ...로 나타내는 각 모노머의 호모폴리머의 Tg(^{\circ}K) 는 Polymer Hand Book (Second Edition, J. Brandup·E.H. Immergut 편) 에 의한 값을 사용하면 된다)

상기 소수성 수지 입자 (A) 는 그 전체 구성 단위에서 차지하는 산기 함유 불포화 단량체 유래의 구성 단위의 비율 (이하 「산기 함유량」 이라 부르기도 함) 이 1중량% 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.8중량% 이하인 것이 좋다. 상기 소수성 수지 입자 (A) 의 산기 함유량이 1중량% 를 초과하면 흡수성이 높아져, 충분한 내투수성을 얻지 못할 우려가 있다.

또한 본 발명에 있어서, 소수성 수지 입자 (A) 의 산기 함유량은 그 소수성 수지 입자 (A) 를 얻는 데 사용한 모노머 성분의 조성 (구체적으로는, 그 모노머 성분 전체에서 차지하는 산기 함유 불포화 단량체의 비율) 으로부터 구할 수 있다.

상기 소수성 수지 입자 (A) 는 수매체 중에 분산될 수 있는 것이면 되고, 상기 소수성 수지 입자 (A) 를 구성하는 수지로는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 폴리아세트산비닐 중합체, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 아세트산비닐-(메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체, (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-(메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체, 말레인화폴리부타디엔 중합체, 폴리염화비닐 중합체, 염화비닐-염화비닐리텐 공중합체, 합성 고무 라텍스, 폴리에스테르 수지, 규소 수지, 아크릴 규소 수지, 불소 수지, 우레탄 수지, 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들은 1종뿐이어도 되고 2종 이상이어도 된다. 또 상기 소수성 수지 입자 (A) 는 코어-셸형 등 다단 구조의 입자이어도 된다.

상기 고분자 유화제 (B) 는 수매체 중에 용해할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 비닐계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리우레탄계 수지, 에폭시계 수지 및 이들의 변성 수지 등을 들 수 있다. 이들은 1종만이어도 되고 2종 이상이어도 된다.

상기 비닐계 수지로는, 예를 들어 카르보닐기 함유 라디칼 중합성 비닐계 모노머, 카르복실기 함유 라디칼 중합성 비닐계 모노머, 필요에 따라 그 밖의 라디칼 중합성 불포화 모노머로 이루어지는 단량체 성분을 중합하여 얻어지는 중합체를 들 수 있다.

상기 카르보닐기 함유 불포화 모노머는, 한 분자 중에 적어도 하나의 케토기 또는 알데히드기와 하나의 라디칼 중합 가능한 2중 결합을 갖는 모노머이면 되고, 구체예로는, 예를 들어 다이아세톤(메트)아크릴아미드, 아크롤레인, 포르밀스티롤, (메트)아크릴아미드피발린알데히드, 다이아세톤(메트)아크릴레이트, 아세토닐(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트아세틸아세테이트, 비닐알킬케톤 등을 들 수 있다.

상기 카르복실기 함유 불포화 모노머는, 한 분자 중에 적어도 하나의 카르복실기 (무수 카르복실기도 함유) 와 하나의 라디칼 중합성 불포화기를 함유하는 불포화 화합물이면 되고, 구체예로는 예를 들어 (메트)아크릴산, 무수 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등을 들 수 있다.

상기 그 밖의 라디칼 중합성 불포화 모노머는, 상기 이외의 라디칼 중합성 불포화 모노머로서 카르보닐기나 카르복실기와 실질적으로 반응 등을 일으키지 않는 비관능성 불포화 화합물이면 되고, 구체예로는, 예를 들어 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, n-옥틸(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 도데실(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실카르비톨(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산의 알킬 또는 시클로알킬에스테르 모노머; 메톡시부틸(메트)아크릴레이트, 메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 에톡시부틸(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리프로폭시(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산의 알콕시알킬에스테르 모노머; 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔 등의 방향족 비닐 모노머; 벤질(메트)아크릴레이트 등의 방향족 알코올과 (메트)아크릴산과의 에스테르 등의 불포화 모노머; 비닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리스(메톡시에톡시)실란, γ-(메트)아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 2-스티릴에틸트리메톡시실란, 비닐트릭로로실란, γ-(메트)아크릴로일옥시프로필트리아세톡시실란, γ-(메트)아크릴로일옥시프로필트리히드록시실란, γ-(메트)아크릴로일옥시프로필메틸히드록시실란 등의 히드록시실란 및/또는 가수분해성 실란기 함유 비닐계 모노머; 퍼플루오로부틸에틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로이소노닐에틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로옥틸에틸(메트)아크릴레이트 등의 퍼플루오로알킬(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 또, 예를 들어 N-메틸올아크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-n 부톡시메틸아크릴아미드, N-n 부톡시메틸메타크릴아미드 등의 아미드 모노머나 그 유도체도 상기 그 밖의 라디칼 중합성 불포화 모노머로서 바람직하게 들 수 있다.

상기 폴리에스테르계 수지로는, 예를 들어 다염기산 (예를 들어 (무수)프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, (무수)말레산, (무수)피로멜리트산, (무수)트리멜리트산, (무수)숙신산, 세바스산, 아젤라인산, 도데칸디카르복실산, 이소프탈산디메틸, 테레프탈산디메틸 등의 1 분자 중에 2~4개의 카르복실기 또는 카르복실산메틸에스테르기를 갖는 화합물) 과, 다가 알코올 (예를 들어, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 글리세린, 트리스클로데칸디메탄올, 디메틸올프로피온산 등의 1분자 중에 2~6개의 수산기를 갖는 알코올) 과, 필요에 따라 1염기산(예를 들어, 피마자유 지방산, 대두유 지방산, 톨유 지방산, 아마인유 지방산 등의 지방산이나 벤조산 등) 이나 유지류를 수성화에 필요한 카르복실기가 남도록 에스테르화 반응 또는 에스테르교환 반응시킴으로써 얻어지는 수지 등을 들 수 있다.

상기 폴리우레탄계 수지로는, 예를 들어 디메틸올프로피온산과, 필요에 따라 폴리올 (예를 들어, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 메톡시폴리메틸렌에테르글리콜, 메톡시폴리에틸렌에테르글리콜, 에톡시폴리에틸렌에테르글리콜, 에톡시폴리부틸렌에테르글리콜 등의 알콕시폴리알킬렌글리콜 등) 과, 폴리이소시아네이트 화합물 (예를 들어 테트라메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트 등의 지방족 디이소시아네이트; 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트), 이소포론디이소시아네이트 등의 지환족 디이소시아네이트; 자일릴렌디이소시아네이트, 톨릴렌디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트, 폴리페닐메탄디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트; 이들의 이소시아누레이트체나 뷰렛체; 등) 과의 반응물 등을 들 수 있다.

상기 에폭시 수지로는, 예를 들어 에폭시기를 함유하는 라디칼 중합성 모노머 (예를 들어 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트 등) 의 단독 라디칼 중합체, 그 모노머와 그 밖의 라디칼 중합성 모노머 (예를 들어 (메트)아크릴산의 탄소수 1~24 의 알킬 또는 시클로알킬에스테르, 스티렌 등) 와의 공중합체, 3관능 지환식 에폭시 수지 (시판품으로는 예를 들어 「에포리드 GT300」 다이셀화학공업(주) 제조, 「EHPE」 다이셀화학공업(주) 제조 등), 4관능 지환식 에폭시 수지 (시판품으로는 예를 들어 「에포리드 GT400」 다이셀화학공업(주) 제조 등), 비스페놀형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, ε-카프롤락탐 변성 비스페놀형 에폭시 수지, 폴리비닐시클로헥센디에폭사이드 등과 같은

중래 공지된 1분자 중에 적어도 하나의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지를, 폴리카르복실산 수지 (예를 들어 아크릴계 수지, 폴리에스테르계 수지 등) 나 폴리카르복실산 화합물 (예를 들어 아디프산, 세바스산, 프탈산 등) 등의 폴리카르복실산으로 변성하여 이루어진 것 등을 들 수 있다.

상기 고분자 유화제 (B) 는, 알칼리에 의해 물에 가용화된 수용성 수지인 것이 바람직하다. 이로써 막형성 후에는 알칼리가 비산되어 고분자 유화제 (B) 의 소수화를 도모할 수 있게 하여, 그 고분자 유화제 (B) 를 내투수성 저하가 아닌 향상에 기여하게 할 수 있다.

또 [에멀전의 제조방법] 의 항에서 후술하겠지만, 상기 고분자 유화제 (B) 가 소수성 수지 입자 (A) 를 형성할 때의 유화제로서 작용시키는 것을 고려하면, 고분자 유화제 (B) 는 상기에 서술한 것 중에서도 특히 (메트)아크릴산 및 에스테르류를 필수로 하는 모노머 성분 (b) 를 중합하여 얻어진 것이 상기 서술한 바와 같은 평균 입자 직경이 작은 입자가 얻어지기 쉬운 점에서 바람직하다. 그리고, 상기 모노머 성분 (b) 중의 스티렌 함유량이 많으면 얻어지는 에멀전 중에 함유되는 입자의 입자 직경이 커지고, 그 결과 내투수성이 저하될 우려가 있기 때문에, 그 모노머 성분 (b) 는 스티렌 함유량이 50중량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0~5중량% 이다.

한편, 본 발명의 에멀전에 충분한 접착강도를 유지시킬 것을 고려하면, 상기 고분자 유화제 (B) 는, 상기 서술한 것 중에서도 특히 카르복실기 함유 폴리머인 것이 접착강도를 얻기 쉽다는 점에서 바람직하다. 상기 고분자 유화제 (B) 가 카르복실기 함유 폴리머이기 위해서는, 고분자 유화제 (B) 를 얻을 때의 모노머 성분 (b) 로서 카르복실기 함유 불포화 단량체가 사용되고, 이로써 그 카르복실기 함유 불포화 단량체 유래의 구성단위가 도입되어 있으면 된다. 카르복실기 함유 불포화 단량체로는, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, α -히드록시아크릴산 등의 모노카르복실산 모노에틸렌성 불포화 단량체; 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 아코니트산, 이타콘산 등의 디카르복실산 모노에틸렌성 불포화 단량체; 등을 바람직하게 들 수 있고, 그 중에서도 (공)중합성이 양호하고 분자량 제어가 용이하다는 점에서 모노카르복실산 모노에틸렌성 불포화 단량체가 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 아크릴산 및 메타크릴산, 특히 바람직하게는 아크릴산이다. 또, 상기 카르복실기 함유 폴리머에서의 상기 카르복실기 함유 불포화 단량체 유래의 구성단위의 함유비율은 특별히 한정되지는 않지만, 그 폴리머의 구성단위 전체에 대하여 10몰% 이상인 것이 바람직하다.

상기 고분자 유화제 (B) 가 카르복실기 함유 폴리머인 경우, 추가로 그 카르복실기 함유 폴리머의 전체 카르복실기 중 1몰% 이상이 다가 금속으로 중화되어 있는 것이 바람직하다. 이로써 밀착성을 보다 더 향상시킬 수 있다. 보다 바람직하게는, 중화율 (전체 카르복실기에 대한 중화된 카르복실기의 비율 (몰%)) 이 30몰% 이상인 것이 좋다.

상기 다가 금속으로는, 예를 들어 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 규소(Si), 티탄(Ti), 철(Fe), 구리(Cu), 아연(Zn), 지르코늄(Zr) 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 특히 칼슘 및/또는 마그네슘이 바람직하다. 칼슘 및/또는 마그네슘으로 상기 카르복실기가 중화되어 있어, 도막 형성 후에 콘크리트나 무기질 건축재 등의 기재층에서 공급되는 칼슘이온 등에 의해 실질적으로 완전히 불용화되어 내투수성을 향상시킬 수 있음과 함께, 강도(경도) 가 높은 도막이 얻어져 일단 기재에 함침된 조성물은 강하게 고정되어, 매우 우수한 밀착성 (함침 밀착성) 을 발휘하게 된다.

또, 상기 고분자 유화제 (B) 가 카르복실기 함유 폴리머인 경우, 그 카르복실기 함유 폴리머는 상기 다가 금속 이외의 것으로 중화되어 있어도 되고, 예를 들어 암모니아; 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 벤질아민, 모노에탄올아민, 네오펜탄올아민, 2-아미노프로판올, 3-아미노프로판올, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올 등의 제1급 아민; 디에틸아민, 디에탄올아민, 디-n- 또는 디-iso-프로판올아민, N-메틸에탄올아민, N-에틸에탄올아민 등의 제2급 아민; 디메틸에탄올아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리아소프로필아민, 메틸디에탄올아민, 디메틸아미노에탄올 등의 제3급 아민, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 무기 수산화물 등의 염기성 화합물로 중화 (중화당량 약 0.5~1.5) 된 것이어도 된다.

상기 고분자 유화제 (B) 의 중량 평균 분자량은 1,000~100,000 인 것이 바람직하고, 5,000~50,000 인 것이 보다 바람직하고, 5,000~30,000 인 것이 더욱 바람직하다. 고분자 유화제 (B) 의 중량 평균 분자량이 1,000 미만이면 도막 강도가 저하될 우려가 있고, 한편 100,000 을 초과하면 점도가 높아지기 때문에 핸들링성이 저하되거나 균일한 도공을 할 수 없거나 할 우려가 있다. 또한 고분자 유화제 (B) 의 중량 평균 분자량이 100,000 이하이기 때문에 고분자 유화제 (B) 가 기재에 스며들기 쉬워 밀착성이 향상되는 효과와, 평활한 도막이 얻어져서 내투수성을 향상시키는 효과가 있다.

또 [에멀전의 제조방법] 의 항에서 후술하겠지만, 상기 고분자 유화제 (B) 가 소수성 수지 입자 (A) 를 형성할 때의 유화제로서 작용시키는 것임을 고려하면, 고분자 유화제 (B) 의 중량 평균 분자량은 상기 범위 중에서도 특히 6,000~50,000 인 것이, 상기 서술한 바와 같은 평균 입자 직경이 작은 입자가 얻어지기 쉽다는 점에서 바람직하다. 고분자 유화제 (B) 의

중량 평균 분자량이 6,000 미만이면 얻어지는 에멀전 중에 함유되는 입자의 입자 직경이 커지고, 그 결과 내투수성이 저하될 우려가 있고, 한편으로 50,000 을 초과하면 역시 얻어지는 에멀전 중에 함유되는 입자의 입자 직경이 커지고, 그 결과 내투수성이 저하될 우려가 있음과 함께 점도가 높아지기 때문에 합침 밀착성이 저하되는 경향이 있다.

상기 고분자 유화제 (B) 의 유리 전이 온도는 특별히 제한되지 않지만, 20℃ 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 40℃ 이상인 것이 좋다. 상기 고분자 유화제 (B) 의 유리 전이 온도가 20℃ 미만이면 도막 강도가 약해지고 밀착성이 저하될 우려가 있다. 또, 고분자 유화제 (B) 의 유리 전이 온도 (Tg(℃)) 는 소수성 수지 입자 (A) 의 유리 전이 온도와 마찬가지로 그 고분자 유화제를 얻는 데 사용한 모노머 성분에서, 상기 서술한 식 (1) 및 식 (2) 에 의해 산출할 수 있다.

본 발명의 제 1 및 제 2 에멀전은 안료도 함유하는 것이 바람직하다. 이로써 고도의 내블로킹성, 은폐성, 의장성을 구비한 도막을 형성할 수 있다. 안료로는, 예를 들어 유기계 안료에서는 아조킬레이트계 안료, 불용성 아조계 안료, 축합아조계 안료, 프탈로시아닌계 안료, 인디고 안료, 페리논계 안료, 페틸렌계 안료, 디옥산계 안료, 퀴나크리논계 안료, 이소인돌리논계 안료, 금속착물 안료 등을 들 수 있고, 무기계 안료로는 황연, 황색 산화철, 뱅가라, 카본블랙, 이산화티탄 등의 착색 안료나 탭크, 클레이, 황산바륨, 탄산칼슘 등의 체질 안료 등을 들 수 있다. 이들은 1종만이어도 되고 2종 이상이어도 된다.

본 발명의 제 1 및 제 2 에멀전이 안료도 함유하는 경우, 그 함유량, 수지 성분 (상기 소수성 수지 입자 (A) + 상기 고분자 유화제 (B) 의 고형분) 100중량부에 대하여 10~1000중량부로 하는 것이 바람직하다.

본 발명의 제 1 및 제 2 에멀전은, 또한 보존안정성이나 작업성 등의 관점에서 필요에 따라 예를 들어 표면조정제, 증점제, 분산제, 산화방지제, 자외선 방지제, 기포제거제, 유기용제 등의 각종 첨가물을 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 함유하는 것이어도 된다.

본 발명의 제 1 및 제 2 에멀전은 후술하는 본 발명의 에멀전의 제조방법에 의해 용이하게 얻을 수 있는 것이지만, 이것에 한정되는 것은 아니고, 예를 들어 상기 소수성 수지 입자 (A) 와 상기 고분자 유화제 (B) 를 각각 합성하고, 이들을 필요에 따라 다른 성분과 함께 혼합하는 방법 등에 의해서도 본 발명의 에멀전을 얻을 수 있다.

본 발명의 제 1 및 제 2 에멀전은, 예를 들어 세제 빌더, 스케일 방지제, 킬레이트제, 시멘트 감수제, 필름 성형품, 펄프 성형품, 시트 성형품, 잉크용 재료, 라미네이트용 재료, 덧칠 또는 중간칠 수성 도료나 수성 실러 (예를 들어 차량용, 플라스틱 성형품용, 가전제품용, 강(steel)제품, 대형구조물, 항공기용, 건축재용, 건축 내장용, 건축 외장용, 기와용, 콘크리트용, 목공용 등) 등의 각종 용도로 사용할 수 있는 것이지만, 특히 수성 실러로 사용되는 것이 본 발명의 효과인 합침 밀착성, 내투수성 등의 각종 특성을 살릴 수 있기 때문에 바람직하다. 수성 실러로 사용하는 경우 피도물로는 특별히 제한은 없고, 예를 들어 무기 요업 건축재 (예를 들어 오토클레이브 양생이나 수증기 양생에 의해 경화시키는 무기질 건축재, 기와 등), 종이, 철이나 알루미늄 등의 금속, 목재, 슬레이트, 콘크리트, 벽돌, 석면기재 등에 도장할 수 있다.

[에멀전의 제조방법]

본 발명의 에멀전의 제조방법에서는, 상기 [에멀전] 의 항에서 서술한 고분자 유화제 (B) 의 수용액 (B') 중에서, 상기 [에멀전] 의 항에서 서술한 소수성 수지 입자 (A) 를 형성하기 위한 모노머 성분 (a) 를 수용성 개시제를 사용하여 중합시킴으로써 평균 입자 직경이 50nm 이하인 입자를 형성한다. 종래의 기술에서는, 평균 입자 직경이 50nm 이하인 작은 입자의 에멀전을 얻고자 하는 경우, 일반적으로 계면활성제를 증가시키는 수법이 채용되고 있었지만, 계면활성제를 증가시켜 얻어진 에멀전에서는 내투수성이 저하하게 된다. 본 발명의 에멀전의 제조방법에서는, 상기 고분자 유화제 (B) 를 유화제로서 이용하도록 하여 상기 고분자 유화제 (B) 의 수용액 (B') 속에서 모노머 성분 (a) 를 중합시킴으로써, 내투수성을 손상시키지 않고 상기 서술한 본 발명의 에멀전을 용이하게 얻게 하는 것이다. 또한 고분자 유화제 (B) 의 수용액 (B') 속에서 소수성 수지 입자 (A) 를 형성하기 위한 중합을 하게 하면 1 포트(pot)로 용이하게 본 발명의 에멀전을 얻을 수 있다. 즉, 소수성 수지 입자 (A) 와 고분자 유화제 (B) 를 따로따로 합성하여 혼합하는 프로세스에 비하여 혼합을 위한 공정이 불필요해지는 만큼 공정을 간략화할 수 있다는 이점이 있는 것이다.

상기 고분자 유화제 (B) 의 수용액 (B') 은 상기 [에멀전] 의 항에서 서술한 고분자 유화제 (B) 를 물 또는 필요에 따라 유기용제 등을 함유하는 수성 용매에 용해시킨 용액이면 된다. 수용액 (B') 에서의 고분자 유화제 (B) 의 농도는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 30중량% 정도로 하는 것이 바람직하다. 여기에서 상기 고분자 유화제 (B) 로는, 알칼리에 의해 물에 가용화된 수용성 수지를 사용하는 것이 상기 [에멀전] 의 항에서 서술한 것과 동일한 이유로 특히 바람직한 양태이다.

상기 고분자 유화제 (B) 의 수용액 (B') 은, (메트)아크릴산 및 에스테르류를 필수로 하는 모노머 성분 (b) 를 유화 중합한 후 알칼리로 가용화함으로써 얻어진 것이 바람직하다. 이러한 특정한 모노머 성분 (b) 를 유화 중합하여 얻어진 수용액

(B') 를 사용함으로써, 상기 서술한 바와 같은 평균 입자 직경이 작은 입자를 얻기 쉬워진다. 그리고 상기 모노머 성분 (b) 중의 스티렌 함유량이 많으면 얻어지는 에멀전 중에 함유되는 입자의 입자 직경이 커지고, 그 결과 내투수성이 저하될 우려가 있기 때문에, 상기 모노머 성분 (b) 중 스티렌 함유량은 50중량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0~5중량% 인 것이 좋다. 또한 고분자 유화제 (B) 를, 상기 모노머 성분 (b) 를 유화 중합한 후 알칼리로 가용화함으로써 얻게 하면, 계속해서 소수성 수지 입자 (A) 를 형성하기 위한 중합을 하는 것이 가능하여 1 포트 용이하게 본 발명의 에멀전을 얻을 수 있다. 예를 들어, 고분자 유화제 (B) 를 용액중합으로 얻는 경우에 비하면 탈용제를 위한 공정이 불필요해져 공정을 간략화할 수 있기 때문에, 생산성이 대폭 향상된다.

상기 모노머 성분 (a) 는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, n-옥틸(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 도데실(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실카르비톨(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산의 알킬 또는 시클로알킬에스테르 모노머; 메톡시부틸(메트)아크릴레이트, 메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 에톡시부틸(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리프로폭시(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산의 알콕시알킬에스테르 모노머; 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔 등의 방향족 비닐 모노머; 벤질(메트)아크릴레이트 등의 방향족 알코올과 (메트)아크릴산과의 에스테르 등의 불포화 모노머; 비닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리스(메톡시에톡시)실란, γ-(메트)아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 2-스티릴에틸트리메톡시실란, 비닐트리클로로실란, γ-(메트)아크릴로일옥시프로필트리아세톡시실란, γ-(메트)아크릴로일옥시프로필트리히드록시실란, γ-(메트)아크릴로일옥시프로필메틸히드록시실란 등의 히드록시실란 및/또는 가수분해성 실란기 함유 비닐계 모노머; 퍼플루오로부틸에틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로이소노닐에틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로옥틸에틸(메트)아크릴레이트 등의 퍼플루오로알킬(메트)아크릴레이트; N-메틸올아크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-n 부톡시메틸아크릴아미드, N-n 부톡시메틸메타크릴아미드 등의 아미드 모노머나 그 유도체; 등 중에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다. 특히 상기 모노머 성분 (a) 로서, 상기 함유 불포화 단량체의 함유량이 1중량% 이하, 바람직하게는 0.8중량% 이하가 되고, 상기 중합에 의해 형성되는 소수성 수지 입자 (A) 의 유리 전이 온도가 -70~30℃, 바람직하게는 -60~20℃ 가 되는 모노머를 사용하는 것이 상기 [에멀전] 의 항에서 서술한 것과 동일한 이유에 의해 특히 바람직한 양태이다.

본 발명의 에멀전의 제조방법에서는, 상기 수용액 (B') 와 상기 모노머 성분 (a) 의 고형분 비율 (중량비) 을 모노머 성분 (a)/수용액 (B') = 40/60~80/20 으로 하는 것이 중요하다. 바람직하게는 모노머 성분 (a)/수용액 (B') = 45/55~80/20 인 것이 좋고, 보다 바람직하게는 모노머 성분 (a)/수용액 (B') = 50/50~80/20 인 것이 좋고, 더욱 바람직하게는 모노머 성분 (a)/수용액 (B') = 55/45~80/20 인 것이 좋다. 이로써 상기 서술한 효과를 발휘하는 본 발명의 에멀전을 얻을 수 있다. 또한 수용액 (B') 의 비율이 상기 범위보다도 적어지면 중합 안정성도 나빠진다.

상기 수용액 (B') 속에서 상기 모노머 성분 (a) 를 중합시킬 때에는 상기 수용액 (B') 중에 상기 모노머 성분 (a) 를 첨가하면 되지만, 그 모노머 성분 (a) 의 첨가방법은 특별히 제한되는 것은 아니다.

상기 수용성 개시제로는, 예를 들어 과황산나트륨, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과산화수소 등을 사용할 수 있다. 이들은 1종만 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

상기 수용성 개시제의 사용량은 특별히 제한되지 않지만, 상기 모노머 성분 (a) 에 대하여 0.05~5중량% 로 하는 것이 바람직하다. 수용성 개시제의 사용량이 너무 많으면 내투수성이 저하될 우려가 있고, 한편 너무 적으면 중합률이 저하되는 경향이 있다. 또 상기 수용성 개시제는 미리 수용액 (B') 중에 첨가되어 있어도 되고, 모노머 성분 (a) 와 함께 적하 등의 수단에 의해 수용액 (B') 중에 첨가하도록 해도 된다.

상기 중합시의 조건으로는, 모노머 성분 (a) 의 조성 등에 의해 적절히 설정하면 되지만, 반응온도는 60~90℃ 로 하는 것이 바람직하고, 반응시간은 2~5시간으로 하는 것이 바람직하다. 또, 상기 중합시에는 고분자 유화제 이외의 통상 사용되고 있는 유화제, 연쇄이동제, 환원제 등을 사용해도 된다.

[구조체]

본 발명의 구조체는 다공질 기재와 그 기재의 표면에 형성된 도막을 구비하여 이루어지는 구조체로서, 상기 도막이 상기 본 발명의 에멀전으로 형성된 것이다. 즉, 본 발명의 구조체는 상기 본 발명의 에멀전을 수성 실러로 사용하여 기재의 표면에 도막을 형성하여 이루어지는 것이다.

상기 다공질 기재로는, 예를 들어 시멘트계, 규산칼슘계, 석고 등의 무기질 재료를 주성분으로 하는 무기질 다공질 기재 (예를 들어 규산칼슘계, 석면 시멘트계, 목면 시멘트계, 펄프 시멘트계, 경량 기포 콘크리트계 등의 건축재료, 구조재료, 토 목재료 또는 공업재료로서 사용되고 있는 것) 및 구(열화) 도포벽을 들 수 있다. 상기 다공질 기재의 표면에 본 발명의 에멀전 에 의한 도막을 형성함에 있어서는, 본 발명의 에멀전 (수성 실러) 의 고형분 농도는 10~50중량% 로 하여 사용하는 것이 바람직하고, 20~40중량% 로 하여 사용하는 것이 보다 바람직하다. 고형분 농도가 10중량% 미만이면 도막두께를 확보하기 위해 도장 회수가 많아지기 때문에 도장효율이 나빠지고, 한편 40중량% 를 초과하면 기재에 대한 침투성이 떨어지기 때문에 충분한 함침 밀착성을 발현할 수 없게 될 우려가 있다. 내투수성 및 밀착성이 우수하다는 점에서, 실러 도장 후의 실러 도막 위에 도장되는 중간칠 도료 (세컨드 실러) 로도 사용할 수 있다. 이 경우, 고도의 함침성이 필요하지 않게 되는 한편 건조성을 높일 필요가 있기 때문에, 고형분 농도로는 25~60중량% 인 것이 좋고, 보다 바람직하게는 30~55중량% 인 것이 좋다. 또 이 경우 안료를 배합하여 사용하는 것이 바람직하다.

상기 다공질 기재의 표면에 본 발명의 에멀전 (수성 실러) 에 의한 도막을 형성할 때에는, 수성 실러의 도포량 (dry) 은 특별히 제한되지 않지만 1~100g/m² 으로 하는 것이 바람직하고, 5~80g/m² 으로 하는 것이 보다 바람직하다.

상기 다공질 기재의 표면에 본 발명의 에멀전 (수성 실러) 에 의한 도막을 형성할 때의 도장방법은 특별히 제한은 없지만, 종래 공지된 도장방법, 예를 들어 롤러, 브러시, 스프레이, 롤 코터, 침지, 플로 코터 (커튼 플로 코터 등) 등의 방법을 채용할 수 있다.

상기 다공질 기재의 표면에 본 발명의 에멀전 (수성 실러) 에 의한 도막을 형성할 때에, 수성 실러 도포 후의 건조조건 등은 특별히 제한은 없으며 적절하게 설정하면 되지만, 예를 들어, 건축재 용도라면 70~120℃ 에서 0.5~30분간 가열 건조시키는 것이 바람직하고, 건축 내외장재 용도라면 실온 (JIS K 5000-1-6 에 기초한 표준조건) 에서 1시간 이상 건조시키는 것이 바람직하다.

본 발명에 관한 에멀전은, 예를 들어 세제 빌더, 스케일 방지제, 킬레이트제, 시멘트 감수제, 필름 성형품, 펄프 성형품, 시트 성형품, 잉크용 재료, 라미네이트용 재료, 덧칠 또는 중간칠 수성 도료나 수성 실러 (예를 들어 차량용, 플라스틱 성형품용, 가전제품용, 강제품, 대형구조물, 항공기용, 건축재용, 건축 내장용, 건축 외장용, 기와용, 콘크리트용, 목공용 등) 등에 유용하고, 특히 기와, 콘크리트, 무기질 건축재 등의 용도에서 사용되는 수성 실러 등으로 바람직하게 사용할 수 있다.

(발명을 실시하기 위한 최선의 형태)

이하에 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 이하, 특별히 기재하지 않는 한 「중량부」 를 단순히 「부」 로, 「중량%」 를 단순히 「%」 로 적는다.

각 제조예에서의 중량 평균 분자량 (Mw) 의 측정은, 얻어진 고분자 유화제의 수용액을 GPC (겔 투과형 크로마토그래피) 로 분석함으로써 실시하였다. 사용한 장치나 측정 조건 등은 이하와 같다.

GPC 칼럼: 쇼와덴코 제조 「GF-7MHQ」

이동상: 인산수소이 나트륨 12수화물 34.5g 및 인산이 수소나트륨 2수화물 46.2g (모두 시약특급) 에 순수를 첨가하여 전량을 5000g 으로 하고, 그 후 0.45 μ m 의 멤브레인 필터로 여과한 수용액

검출기: 워터즈 제조 「모델 481형」

검출파장: UV 214nm

펌프: (주)히타치제작소 제조 「L-7110」

유량: 0.5mL/분

온도: 35℃

검량선: 폴리아크릴산나트륨 표준 샘플 (소와과학 제조) 을 사용하여 작성하였다

각 실시예 및 비교예에서의 수지 성분의 중량 평균 분자량 (Mw) 의 측정은, 얻어진 에멀전을 건조시킨 후 0.2% 용액이 되도록 THF 에 용해한 용액을 시료로 하여 GPC (겔 투과형 크로마토그래피) 에 의해 측정하였다. 사용한 장치나 측정조건 등은 이하와 같다.

GPC 본체: 도소 제조 「HLL-8120GPC」

GPC 칼럼: 도소 제조 「TSK-GEL G5000HXL」 과 「GMHXL-L」 의 연결 칼럼

이동상: 테트라히드로푸란

검량선: 폴리스티렌 표준 샘플을 사용하여 작성하였다.

각 실시예 및 비교예에서의 에멀전 중에 함유되는 입자의 평균 입자 직경 (nm) 의 측정은, 장치로서 Particle Sizing Systems 사 제조 「NICOMP MODEL 880 (Windows(등록상표) Based Software)」 을 사용하고, 해석방법으로는 VOLUME Weighted GAUSSIAN DISTRIBUTION Analysis (Solid Particle) 를 채용함으로써 실시하였다.

[제조예 1]

교반기, 온도계, 냉각관, 질소가스 도입관을 구비한 4구 플라스크에 용매인 이소프로필알코올 240g 을 넣고 85℃ 로 가열한 후, 질소가스를 도입하면서 메타크릴산 13부, 메타크릴산메틸 63부 및 아크릴산 2-에틸헥실 24부로 이루어지는 조성의 단량체 성분 160g 과 반응개시제 (니혼히드라진공업(주) 제조 「ABN-E」) 6.4g 의 혼합물을 2시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 후 다시 동일한 온도를 유지하여 2시간 중합시키고, 그 후 용매를 감압 하에서 증류 제거하여 유리 전이 온도 50℃ 의 수용성 수지를 얻었다.

다음으로, 얻어진 수용성 수지 160g 을 분쇄한 후 그 수용성 수지가 갖는 카르복실기 (사용한 모노머 성분의 조성에서 산출) 와 당량의 암모니아를 용해시킨 물 240g 속에 첨가하여 교반 혼합하고 80℃ 에서 가열 용해시켜, 고형분 농도 40% 의 고분자 유화제의 수용액 (1) 을 얻었다. 그 수용액 (1) 중 고분자 유화제의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 1만이었다.

[제조예 2]

단량체 성분으로서, 아크릴산 35부, 스티렌 53부 및 아크릴산 2-에틸헥실 12부로 이루어지는 조성의 단량체 성분 160g 을 사용하도록 변경한 것 이외에는, 제조예 1 과 동일하게 하여 유리 전이 온도 70℃ 의 수용성 수지를 얻었다.

다음으로, 얻어진 수용성 수지 160g 을 분쇄한 후 그 수용성 수지가 갖는 카르복실기 (사용한 모노머 성분의 조성에서 산출) 와 당량의 암모니아를 용해시킨 물 240g 중에 첨가하여 교반 혼합하고 80℃ 에서 가열 용해시켜, 고형분 농도 40% 의 고분자 유화제의 수용액 (2) 를 얻었다. 그 수용액 (2) 중 고분자 유화제의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 1만이었다.

[제조예 3]

환류 냉각관 및 교반기를 구비한 용량 5ℓ의 SUS316 제 세퍼러블 플라스크에 이온교환수 2800g 을 넣고 교반하면서 100℃ 로 승온시킨 후, 80% 아크릴산 수용액 (이하 「80% AA」 라 함) 630g (아크릴산 7몰) 과, 15% 과황산암모늄 수용액 (이하 「15% APS」 라 함) 186.7g (아크릴산 1몰에 대하여 과황산암모늄 4) 을 각각 별도의 적하구에서 적하하였다. 이 때, 적하는 동시에 개시하고, 각각의 적하시간은 80% AA 가 180분간, 15% APS 가 185분간이 되도록 함과 함께 적하하는 동안 환류 상태를 유지하도록 가열하여 실시하였다. 그 후 80% AA 의 적하 종료로부터 30분간 추가로 환류 상태를 유지하여 중합을 완결시킨 후, 반응용액을 실온까지 냉각시켰다. 계속해서, 진공펌프로 200mmHg 까지 감압하여 약 65℃ 에서 약 90분간 농축함으로써 소정량의 수분을 제거하여, 고형분 농도 40% 의 중합체 수용액을 얻었다.

다음으로, 얻어진 중합체 수용액 1040g 에 이온교환수 246g 을 가하고 교반하며 실온에서 25% 암모니아수 196g을 15분 동안 적하한 후, 계속하여 수산화칼슘의 분체 107g 을 30분 동안 투입하고 90분간 교반하여 고형분 농도 30% 의 고분자 유화제 (그 전체 카르복실기 중 50몰% 가 칼슘으로 중화되고, 50몰% 가 암모니아로 중화된 폴리(아크릴산) 의 수용액 (3) 을 얻었다. 그 수용액 (3) 중 고분자 유화제의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 1.2만이었다.

[실시예 1]

교반기, 온도계, 냉각관, 질소가스 도입관을 구비한 4구 플라스크에 고분자 유화제의 수용액 (1) 400g 및 물 150g 을 넣고, 질소가스를 도입하면서 80~85℃ 로 유지하여 표 1 에서의 A 의 조성으로 이루어지는 모노머 성분 240g 과, 1% 과황산 암모늄 수용액 100g 을 각각 별도의 적하구에서 2시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 후 다시 동일한 온도를 유지하여 2시간 유화 중합시키고 고형분 비율로 소수성 수지 입자/고분자 유화제(중량비) = 60/40 인 고형분 농도 45% 의 에멀전을 얻었다. 얻어진 에멀전의 수지 성분의 중량 평균 분자량 (Mw) 및 에멀전 중에 함유되는 입자의 평균 입자 직경 (nm) 은 표 2 에 나타낸다. 또 표 1 에는 각 조성의 모노머 성분이 중합하여 형성되는 소수성 수지입자의 유리 전이 온도를 각 모노머 조성에서 산출하여 함께 나타내었다.

다음으로, 얻어진 에멀전을 물로 희석하여 고형분 농도 30% 로 한 후, 미리 55℃ 가 되도록 프리히트시켜 둔 규산칼슘판 (A & A Material 제조 「하이락 0.8 경질 규산칼슘」 : JIS-A5403, 표 속에서는 「규산칼슘판」 이라 약칭함) 에, 에어리스 스프레이로 도포량 100g/m²(wet) 이 되도록 도포하고 120℃ 에서 5분간 건조시켜 구조체를 얻었다. 얻어진 구조체의 함침 밀착성, 내투수성, 내온수성, 내동해성, 내투습성, 내머드크랙성 및 내블로킹성에 대하여 하기의 방법으로 평가하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

<함침 밀착성>

시험체 (얻어진 구조체) 의 도막면에 커터나이프를 사용하여 2mm 간격으로 36개의 바둑판 눈금 모양의 칼집을 넣고, 그 칼집을 넣은 도막면에 포접착 테이프 (기쿠스이테이프(주) 제조 「No. 916」) 를 붙여 포접착 테이프 위에서 지우개를 20회 왕복시켜 문질러 압착시키고 나서 1분 후에 포접착 테이프를 수직방향으로 한번에 벗겨내었을 때의 도막 박리상태를 조사하여 하기 기준으로 평가하였다.

○: 0~6개 박리되었다

△: 7~12개 박리되었다

×: 13개 이상 박리되었다

<내투수성>

JIS-A6909 에 기재된 투수시험 B 법에 준하여 평가하였다. 구체적으로는, 시험체 (얻어진 구조체) 를 수평으로 유지하고, 그 시험체의 도막 상에 구경 75mm 의 삼각깔때기 끝에 용량 5mL 의 메스 피펫을 고무관으로 연결하여 이루어지는 투수시험기구를, 그 기구의 깔때기측이 밑으로 가게 하여 에폭시 수지계의 시일링제에 의해 고정한 후, 그 상태로 24시간 이상 방치하였다. 그 후 20℃ 의 물을 시험체의 도막 표면에서 높이 250mm 까지 넣고, 직후의 수면 높이와 24시간후의 수면 높이의 차에서 투수량 (cc) 을 구하여 하기의 기준으로 평가하였다.

◎: 투수량 1cc 미만

○: 투수량 1cc 이상, 2cc 미만

△: 투수량 2cc 이상, 4cc 미만

×: 투수량 4cc 이상

<내온수성>

시험체 (얻어진 구조체) 의 도막면에 커터나이프를 사용하여 2mm 간격으로 36개의 바둑판 눈금 모양의 칼집을 넣고, 얻어진 시험체를 50℃ 의 온도로 7일간 침지시킨 후 함침 밀착성과 동일한 평가를 실시함과 함께 도막의 균열, 박리, 부풀음 등의 도막 이상의 유무를 관찰하였다.

○: 0~6개 박리되거나 도막 이상은 없음

△: 7~12개 박리되거나 도막 이상은 없음

×: 13개 이상 박리되고, 도막의 균열, 박리, 부풀음 등이 보임

<내동해성>

시험체 (얻어진 구조체) 의 도막면에 커터나이프를 사용하여 2mm 간격으로 36개의 바둑판 눈금 모양의 칼집을 넣고, 얻어진 시험체를 20℃ 수중 침지 2시간, -20℃ 기중 동결 2시간을 1사이클로 하여 200사이클의 시험을 실시한 후, 함침 밀착성과 동일한 평가를 실시함과 함께 도막의 균열, 박리, 부풀음 등의 도막 이상의 유무를 관찰하였다.

○: 0~6개 박리되거나 도막 이상은 없음

△: 7~12개 박리되거나 도막 이상은 없음

×: 13개 이상 박리되고, 도막의 균열, 박리, 부풀음 등이 보임

<내투습성>

얻어진 에멀전을 도포량 150g/m²(wet) 이 되도록 도포한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 시험체를 얻었다. 이 시험체에 대하여 ASTM E96 B 법의 투습성 시험을 하였다.

○: 20g/m²·24시간 미만

△: 20~70g/m²·24시간 미만

×: 70g/m²·24시간 이상

<내머드크랙성>

얻어진 시험체에 대하여 도막의 머드크랙(Mud Crack)을 육안으로 관찰하였다.

○: 머드크랙이 전혀 보이지 않음

×: 전면적으로 머드크랙이 보임

<내블로킹성>

얻어진 시험체 및 도장하지 않은 스트레이트판을 50℃ 로 온도 조절한 후 거즈를 사이에 끼우고 열프레스로 50℃ 로 유지하면서 2kg/cm² 의 하중을 30분 동안 가하였다. 그리고 실온까지 냉각한 후 천천히 거즈를 벗겨 그 때의 박리 저항 및 거즈 자국을 육안으로 관찰하여 평가하였다.

◎: 거즈가 자연스럽게 낙하하여 도막 위에 거즈 자국이 거의 남지 않음

○: 거즈가 자연스럽게 낙하하지는 않지만 도막 상에 거즈 자국은 거의 남지 않음

×: 거즈를 박리할 때 도막의 일부도 박리되어 거즈 자국이 남았음

[실시예 2]

모노머 성분으로서 표 1 에서의 B 의 조성으로 이루어지는 모노머 성분 240g 을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 고흡분 비율로 소수성 수지 입자/고분자 유효제(중량비) = 60/40 인 고흡분 농도 45% 의 에멀전을 얻었다. 얻어진 에멀전의 수지 성분의 중량 평균 분자량 (Mw) 및 에멀전 중에 함유되는 입자의 평균 입자 직경 (nm) 은 표 2 에 나타난다.

다음으로, 얻어진 에멀전을 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여 구조체를 얻었다. 얻어진 구조체의 함침 밀착성, 내투수성, 내온수성, 내동해성, 내투습성, 내머드크랙성 및 내블로킹성에 대하여 실시예 1 과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[실시예 3]

교반기, 온도계, 냉각관, 질소가스 도입관을 구비한 4구 플라스크에, 이온교환수 353.8g 과, 유화제 (다이이치공업제약 (주) 제조 「하이테놀 18E」) 3.1g 을 이온교환수 12.4g 으로 용해한 유화제 수용액의 전량을 넣고 질소가스를 도입하면서 72℃ 로 가열한 후, 메타크릴산 23.6g, 메타크릴산메틸 110.3g, 아크릴산 2-에틸헥실 15.8g 및 티오글리콜산 2-에틸헥실 7.9g 으로 이루어지는 단량체 혼합물의 10%분과, 5% 과황산암모늄 수용액 22.1g 을 투입하였다. 투입하고 나서 15분 경과한 후 단량체 혼합물의 나머지 (90%) 를 90분 동안 적하하였다. 적하를 종료하고 나서 10분 후에 75℃ 까지 가열한 후 25% 암모니아수를 투입함으로써 고분자 유화제의 수용액 (4) 를 얻었다. 그 수용액 중 고분자 유화제의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 1만이었다.

이어서, 계속하여 78℃ 로 온도 조절하고 표 1 에서의 A 의 조성으로 이루어지는 모노머 성분 236.3g 을 90분에 걸쳐 적하하였다. 이 때, 수지 점도의 상승에 맞춰 수지 점도 조정용 이온교환수를 첨가해 희석하였다. 그리고, 적하를 종료하고 15분 경과한 후에 2% 과황산암모늄 수용액 11.9g 을 30분에 걸쳐 적하하였다. 그 후, 다시 동일한 온도에서 120분간 숙성하여, 고형분 비율로 소수성 수지 입자/고분자 유화제(중량비) = 60/40 인 고형분 농도 40% 의 에멀전을 얻었다. 얻어진 에멀전의 수지 성분의 중량 평균 분자량 (Mw) 및 에멀전 중에 함유되는 입자의 평균 입자 직경 (nm) 은 표 2 에 나타낸다.

다음으로, 얻어진 에멀전을 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여 구조체를 얻었다. 얻어진 구조체의 함침 밀착성, 내투수성, 내온수성, 내동해성, 내투습성, 내머드크랙성 및 내블로킹성에 대하여 실시예 1 과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[실시예 4]

실시예 3 에서 얻어진 에멀전에 교반하면서 부틸셀로솔브(butyl cellosolve)와 텍사놀을 전체 고형분에 대하여 각각 7% 첨가하였다. 다음 날 물로 희석하여 고형분 농도 30% 로 한 후, 2% 과황산암모늄 수용액 11.9g 을 30분에 걸쳐 적하하였다. 그 후, 다시 동일한 온도에서 120분간 숙성시켜 고형분 비율로 소수성 수지 입자/고분자 유화제 (중량비) = 60/40 인 고형분 농도 40% 의 에멀전을 얻었다. 얻어진 에멀전의 수지 성분의 중량 평균 분자량 (Mw) 및 에멀전 중에 함유되는 입자의 평균 입자 직경 (nm) 은 표 2 에 나타낸다.

다음으로, 얻어진 에멀전을 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여 구조체를 얻었다. 얻어진 구조체의 함침 밀착성, 내투수성, 내온수성, 내동해성, 내투습성, 내머드크랙성 및 내블로킹성에 대하여 실시예 1 과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[실시예 5]

실시예 3 에서 얻어진 에멀전과, 이하에 개시하는 혼합용 에멀전을 고형분 비율로 1 : 1 이 되도록 혼합함과 함께, 교반하면서 부틸셀로솔브와 텍사놀을 전체 고형분에 대하여 각각 7% 첨가하였다. 다음 날 물로 희석하여 고형분 농도 30% 로 한 후, 실온의 규산칼슘수에 브러시로 도포량 100g/m²(wet) 이 되도록 도포하고, 실온에서 2시간 건조시킴으로써 구조체를 얻었다. 얻어진 구조체의 함침 밀착성, 내투수성, 내온수성, 내동해성, 내투습성, 내머드크랙성 및 내블로킹성에 대하여 실시예 1 과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[혼합용 에멀전의 구조]

적하 깔때기, 교반기, 질소 도입관, 온도계 및 환류 냉각관을 구비한 플라스크에 탈이온수 76.8g 을 넣었다.

또, 적하 깔때기에 아쿠아론 HS-10 의 20% 수용액 4.0g, RN-20 의 25% 수용액 4.0g, 탈이온수 5.8g, 메틸메타크릴레이트 14.0g, n-부틸메타크릴레이트 7.0g, 시클로헥실메타크릴레이트 8.0g, 아크릴산 1.0g 으로 이루어지는 1단계 프리에멀전을 조제하여 그 중 총 모노머량의 5% 에 해당하는 7.3g 을 플라스크에 첨가하여 천천히 질소가스를 불어 넣으면서 교반하여 75℃ 까지 승온시켰다.

승온시킨 후 5%의 과황산칼륨 수용액을 6.0g 첨가하여 중합을 개시하였다. 이 때 반응계 내를 80°C 까지 승온시켜 10분간 유지하였다. 여기까지를 초기 반응으로 하였다.

초기 반응 종료후 반응계 내를 80°C 로 유지한 상태로, 조제한 1단계용 프리에멀전을 50분에 걸쳐 균일 적하하였다. 적하 후 탈이온수 5g 으로 적하 끝때기를 세정하고 세정액을 플라스크에 첨가하였다. 그 후에도 동일한 온도에서 30분간 유지하여 1단계 중합을 종료하였다.

다음에, 25% 암모니아수를 0.9g 첨가하고 동일한 온도에서 10분간 교반하였다. 계속해서 아쿠아론 HS-10 의 25% 수용액 2.0g, 아쿠아론 RN-20 의 25% 수용액 2.0g, 탈이온수 23.2g, 2-에틸헥실아크릴레이트 36.0g, 시클로헥실메타크릴레이트 12.0g, n-부틸메타크릴레이트 20.0g, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 1.0g, 1,2,2,6,6-펜타메틸피페리디닐 메타크릴레이트 1.0g 으로 이루어지는 2단계 프리에멀전을 130분 동안 균일하게 적하하였다. 적하한 후 탈이온수 5g 으로 적하 끝때기를 세정하고 세정액을 플라스크에 첨가하였다. 그 후에도 동일한 온도를 1시간 유지하여 혼합용 에멀전을 얻었다.

[실시예 6]

고분자 유화제의 수용액 (1) 의 주입량을 200g 으로 변경하고, 물의 주입량을 140g 으로 변경하고, 모노머 성분 (조성 A) 의 양을 320g 으로 변경하고, 1% 과황산암모늄 수용액의 양을 133g 으로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 고휘분 비율로 소수성 수지 입자/고분자 유화제(중량비) = 80/20 인 고휘분 농도 45% 의 에멀전을 얻었다. 얻어진 에멀전의 수지 성분의 중량 평균 분자량 (Mw) 및 에멀전 중에 함유되는 입자의 평균 입자 직경 (nm) 은 표 2 에 나타낸다.

다음으로, 얻어진 에멀전을 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여 구조체를 얻었다. 얻어진 구조체의 함침 밀착성, 내투수성, 내온수성, 내동해성, 내투습성, 내머드크랙성 및 내블로킹성에 대하여 실시예 1 과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[실시예 7]

실시예 1 과 동일하게 하여 얻어진 에멀전을 사용하여, 규산칼슘판 대신에 슬레이트판 (노자와사 제조 「노자와 플렉시블 시트」 : JIS-A5403, 표 속에서는 「슬레이트판」 이라 함) 을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 구조체를 얻었다. 얻어진 구조체의 함침 밀착성, 내투수성, 내온수성, 내동해성, 내투습성, 내머드크랙성 및 내블로킹성에 대하여 실시예 1 과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[실시예 8]

고분자 유화제의 수용액으로서 고분자 유화제의 수용액 (3) 533g 을 사용하고, 물의 주입량을 17g 으로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 고휘분 비율로 소수성 수지 입자/고분자 유화제(중량비) = 60/40 인 고휘분 농도 45% 의 에멀전을 얻었다. 얻어진 에멀전의 수지 성분의 중량 평균 분자량 (Mw) 및 에멀전 중에 함유되는 입자의 평균 입자 직경 (nm) 은 표 2 에 나타낸다.

다음으로, 얻어진 에멀전을 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여 구조체를 얻었다. 얻어진 구조체의 함침 밀착성, 내투수성, 내온수성, 내동해성, 내투습성, 내머드크랙성 및 내블로킹성에 대하여 실시예 1 과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[실시예 9]

수용성 수지의 수용액 (1) 의 주입량을 450g 으로 변경하고, 물의 주입량을 129g 으로 변경하고, 모노머 성분 (조성 A) 의 양을 220g 으로 변경하고, 1% 과황산암모늄 수용액의 양을 90g 으로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 고휘분 비율로 소수성 수지 입자/고분자 유화제(중량비) = 55/45 인 고휘분 농도 45%의 에멀전 (I) 을 얻었다. 얻어진 에멀전 (I) 의 수지 성분의 중량 평균 분자량 (Mw) 및 에멀전 (I) 중에 함유되는 입자의 평균 입자 직경 (nm) 은 표 2 에 나타낸다.

이어서, 에멀전 (I) 133g 에 하기의 배합성분을 첨가, 혼합하여, 안료를 함유하는 에멀전 (II) 로 하였다.

이온교환수: 52.3g

분산제 (가오사 제조 「데모르 EP」): 20.0g

기포 제거제 (산노프코사 제조 「노프코 8034」): 0.3g

산화티탄 (이시하라산교사 제조 「R-780」): 30.0g

탄산칼슘 (넛토분카사 제조 「NS-100」): 15g

카올린 (산요클레이사 제조 「AA 카올린」): 15g

증점제 (아사히텐카사 제조 「아데카놀 UH420」의 5% 수용액): 1.0g

다음으로, 얻어진 안료를 함유하는 에멀전 (II) 를 물로 희석하여 고형분 농도 30% 로 한 후, 미리 55℃ 가 되도록 프리히트시켜 둔 규산칼슘판 (A & A Material 제조 「하이락 0.8 경질 규산칼슘」: JIS-A5403, 표 속에서는 「규산칼슘판」 이라 약칭함) 에, 에어리스 스프레이로 도포량 100g/m²(wet) 이 되도록 도포하고 120℃ 에서 5분간 건조시켜 구조체를 얻었다. 얻어진 구조체의 함침 밀착성, 내투수성, 내온수성, 내동해성, 내투습성, 내머드크랙성 및 내블로킹성에 대하여 실시예 1 과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[실시예 10]

실시예 9 에서 얻어진 안료를 함유하는 에멀전 (II) 를 물로 희석하여 고형분 농도 30% 로 한 후, 미리 55℃ 가 되도록 프리히트시켜 둔 규산칼슘판 (A & A Material 제조 「하이락 0.8 경질 규산칼슘」: JIS-A5403, 표 속에서는 「규산칼슘판」 이라 약칭함) 에, 에어리스 스프레이로 도포량 100g/m²(wet) 이 되도록 도포하고 120℃ 에서 5분간 건조시킨 후, 다시 한 번 에어리스 스프레이로 도포량 100g/m²(wet) 이 되도록 도포하고 120℃ 에서 5분간 건조시켜 구조체를 얻었다. 얻어진 구조체의 함침 밀착성, 내투수성, 내온수성, 내동해성, 내투습성, 내머드크랙성 및 내블로킹성에 대하여 실시예 1 과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[실시예 11]

모노머 성분으로서 표 1 에서의 C 의 조성으로 이루어지는 모노머 성분 240g 을 사용하고, 1% 과황산암모늄 수용액 100g 대신에 3% 과황산암모늄 수용액 100g 을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 고형분 비율로 소수성 수지 입자/고분자 유화제(중량비) = 60/40 인 고형분 농도 45% 의 에멀전을 얻었다. 얻어진 에멀전의 수지 성분의 중량 평균 분자량 (Mw) 및 에멀전 중에 함유되는 입자의 평균 입자 직경 (nm) 은 표 2 에 나타낸다.

다음으로, 얻어진 에멀전을 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여 구조체를 얻었다. 얻어진 구조체의 함침 밀착성, 내투수성, 내온수성, 내동해성, 내투습성, 내머드크랙성 및 내블로킹성에 대하여 실시예 1 과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[비교예 1]

고분자 유화제의 수용액 (1) 의 주입량을 700g 으로 변경하고, 물의 주입량을 21g 으로 변경하고, 모노머 성분 (조성 A) 의 양을 120g 으로 변경하고, 1% 과황산암모늄 수용액의 양을 48g 으로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 고형분 비율로 소수성 수지 입자/고분자 유화제(중량비) = 30/70 인 고형분 농도 45% 의 에멀전을 얻었다. 얻어진 에멀전의 수지 성분의 중량 평균 분자량 (Mw) 및 에멀전 중에 함유되는 입자의 평균 입자 직경 (nm) 은 표 2 에 나타낸다.

다음으로, 얻어진 에멀전을 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여 구조체를 얻었다. 얻어진 구조체의 함침 밀착성, 내투수성, 내온수성, 내동해성, 내투습성, 내머드크랙성 및 내블로킹성에 대하여 실시예 1 과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[비교예 2]

고분자 유화제의 수용액으로서 고분자 유화제의 수용액 (2) 400g 을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 고품분 비율로 소수성 수지 입자/고분자 유화제(중량비) = 60/40 인 고품분 농도 45% 의 에멀전을 얻었다. 얻어진 에멀전의 수지 성분의 중량 평균 분자량 (Mw) 및 에멀전 중에 함유되는 입자의 평균 입자 직경 (nm) 은 표 2 에 나타낸다.

다음으로, 얻어진 에멀전을 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여 구조체를 얻었다. 얻어진 구조체의 함침 밀착성, 내투수성, 내온수성, 내동해성, 내투습성, 내머드크랙성 및 내블로킹성에 대하여 실시예 1 과 동일한 방법으로 평가하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[표 1]

	모노머 성분 조성(부)		
	A	B	C
메타크릴산메틸	61	-	49
스티렌	-	34	-
아크릴산부틸	-	66	-
아크릴산 2-에틸헥실	39	-	51
유리 전이 온도	10℃	-20℃	-10℃

[표 2]

	고분자 유화제의 수용액	모노머 성분 조성	중량 평균 분자량	평균 입자 직경 (nm)	함침 밀착성	내투수성	내온수성	내동해성	내투습성	내머드크랙성	내블로킹성
실시예 1	(1)	A	15만	35	○	○	○	○	○	○	◎
실시예 2	(1)	B	13만	33	○	○	○	○	○	○	○
실시예 3	(4)	A	30만	18	○	○	○	○	○	○	◎
실시예 4	(4)	A	30만	18	○	○	○	○	○	○	◎
실시예 5	(4)	A	30만	18	○	○	○	○	○	○	◎
실시예 6	(1)	A	20만	40	○	△	○	○	○	○	◎
실시예 7	(1)	A	15만	35	○	○	○	○	○	○	◎
실시예 8	(3)	A	22만	45	○	○	○	○	○	○	◎
실시예 9	(1)	A	15만	34	○	○	○	○	○	○	◎
실시예 10	(1)	A	15만	34	○	◎	○	○	○	○	◎
실시예 11	(1)	C	2만	36	○	△	○	○	△	○	○
비교예 1	(1)	A	11만	32	○	×	×	×	×	○	◎
비교예 2	(2)	A	16만	85	△	×	△	○	△	○	◎

발명의 효과

본 발명에 관한 에멀전은 함침밀착성에 더하여 내투수성 또한 우수한 도막을 형성할 수 있어 세제 빌더, 스케일 방지제, 킬레이트제, 시멘트 감수제, 필름 성형품, 펄프 성형품, 시트 성형품, 잉크용 재료, 라미네이트용 재료, 덧칠 또는 중간칠 수성 도료나 수성 실러 등에 유용하고, 특히 기와, 콘크리트, 무기질 건축재 등의 용도에서 사용되는 수성 실러 등으로 바람직하게 사용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

수매체 중에 분산되어 있는 소수성 수지 입자 (A) 를 필수적인 수지 성분으로 하며, 그 소수성 수지 입자 (A) 를 포함하는 전체 수지 성분의 20~60중량% 가 고분자 유화제 (B) 이고, 함유되는 입자의 평균 입자 직경이 50nm 이하인 에멀전.

청구항 2.

수매체 중에 분산되어 있는 소수성 수지 입자 (A) 와 상기 수매체 중에 용해되어 있는 고분자 유화제 (B) 를 수지 성분으로서 함유하는 에멀전으로서,

상기 소수성 수지 입자 (A) 와 상기 고분자 유화제 (B) 의 비율 (중량비) 이 소수성 수지 입자 (A)/고분자 유화제 (B) = 40/60~80/20 이고,

함유되는 입자의 평균 입자 직경이 50nm 이하이고, 또 상기 수지 성분의 중량 평균 분자량 (Mw) 이 4만~100만인 것을 특징으로 하는 에멀전.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 고분자 유화제 (B) 는 알칼리에 의해 물에 가용화된 수용성 수지인 에멀전.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 고분자 유화제 (B) 는 카르복실기 함유 폴리머이고, 그 전체 카르복실기 중 1몰% 이상이 다가 금속으로 중화되어 있는 것인 에멀전.

청구항 5.

제 3 항에 있어서, 상기 고분자 유화제 (B) 는 카르복실기 함유 폴리머이고, 그 전체 카르복실기 중 1몰% 이상이 다가 금속으로 중화되어 있는 것인 에멀전.

청구항 6.

제 1, 2 또는 5 항에 있어서, 추가적으로 안료를 함유하는 에멀전.

청구항 7.

제 3 항에 있어서, 추가적으로 안료를 함유하는 에멀전.

청구항 8.

제 4 항에 있어서, 추가적으로 안료를 함유하는 에멀전.

청구항 9.

제 1, 2, 5, 7 또는 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 실러로서 사용되는 에멀전.

청구항 10.

제 3 항에 있어서, 수성 실러로서 사용되는 에멀전.

청구항 11.

제 4 항에 있어서, 수성 실러로서 사용되는 에멀전.

청구항 12.

제 6 항에 있어서, 수성 실러로서 사용되는 에멀전.

청구항 13.

수매체 중에 분산되어 있는 소수성 수지 입자 (A) 와 상기 수매체 중에 용해되어 있는 고분자 유화제 (B) 를 수지 성분으로서 함유하는 에멀전의 제조방법으로서,

상기 고분자 유화제 (B) 의 수용액 (B') 속에서 상기 소수성 수지 입자 (A) 를 형성하기 위한 모노머 성분 (a) 를 수용성 개시제를 사용하여 중합시킴으로써 평균 입자 직경이 50nm 이하인 입자를 형성하는 것으로 하고, 상기 수용액 (B') 와 상기 모노머 성분 (a) 의 고형분 비율 (중량비) 을 모노머 성분 (a)/수용액 (B') = 40/60~80/20 으로 하는 것을 특징으로 하는 에멀전의 제조방법.

청구항 14.

제 13 항에 있어서, 상기 고분자 유화제 (B) 로서 알칼리에 의해 물에 가용화된 수용성 수지를 사용하는 에멀전의 제조방법.

청구항 15.

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서, 상기 수용액 (B') 은 (메트)아크릴산 및 에스테르류를 필수로 하는 모노머 성분 (b) 을 유화 중합한 후 알칼리로 가용화함으로써 얻어진 것인 에멀전의 제조방법.

청구항 16.

다공질 기재와 그 기재의 표면에 형성된 도막을 구비하여 이루어지는 구조체로서, 상기 도막이 제 1, 2, 5, 7, 8, 10, 11 또는 12 항 중 어느 한 항에 기재된 에멀전으로 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 구조체.

청구항 17.

다공질 기재와 그 기재의 표면에 형성된 도막을 구비하여 이루어지는 구조체로서, 상기 도막이 제 3 항에 기재된 에멀전으로 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 구조체.

청구항 18.

다공질 기재와 그 기재의 표면에 형성된 도막을 구비하여 이루어지는 구조체로서, 상기 도막이 제 4 항에 기재된 에멀전으로 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 구조체.

청구항 19.

다공질 기재와 그 기재의 표면에 형성된 도막을 구비하여 이루어지는 구조체로서, 상기 도막이 제 6 항에 기재된 에멀전으로 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 구조체.

청구항 20.

다공질 기재와 그 기재의 표면에 형성된 도막을 구비하여 이루어지는 구조체로서, 상기 도막이 제 9 항에 기재된 에멀전으로 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 구조체.