

## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	(45) 공고일자	1996년 10월 16일
C08L 57/00	(11) 공고번호	특 1996-0014561
C08F 265/00	(24) 등록일자	1996년 10월 16일
(21) 출원번호	(65) 공개번호	특 1993-0703397
(22) 출원일자	(43) 공개일자	1993년 11월 30일
(30) 우선권주장	91-329929 1991년 11월 18일 일본(JP)	
(73) 특허권자	가부시키가이샤 낫폰 쇼쿠바이 다나카 쇼오소오 일본국 541 오오사카후 오오사카시 쥬오쿠 고라이바시 4초메 1반 1고	
(72) 발명자	니타야 도시키 일본국 564 오오사카후 스이타시 나카노시마쵸 4-52 후쿠시마 요시후미 일본국 564 오오사카후 스이타시 나카노시마쵸 4-52 기쿠다 데르오 일본국 617 교도후 나가오카쿄오시 가네가하라 고쇼노우치 26-8	
(74) 대리인	장용식, 이대선	

심사관 : 이구봉 (책자공보 제4696호)(54) 고내후성 1액가교형 에멀션**요약**

내용 없음.

**영세서**

[발명의 명칭]

고내후성 1액가교형 에멀션

[발명의 상세한 설명]

[기술분야]

본 발명은 내수성, 내후성 및 초기 건조성이 뛰어난 고내후성 1액가교형 에멀션에 관한 것이고, 상세히는 도포 초기에 빨리 건조경화됨과 동시에, 장기간 뛰어난 내수성 및 내후성을 나타내며, 또한 광택유지성, 육지성, 내약품성, 내용제성 등도 양호한 도막을 형성할 수 있는 고내후성 1액가교형 에멀션을 제공하는 것이다.

[배경기술]

에멀션형 도료용 조성물은 종래부터 각종 유화제를 사용한 유화중합법에 의하여 제조되어 있고, 그 무공해성·작업성의 양호, 자원절약이라는 이점을 살려 도료 분야에 많이 사용되고 있다. 그러나 유화중합에 사용되는 친수성의 유화제는 물을 비산시켜 도막화한 후에도 도막중에 잔존하고, 더우기 구입자 계면에 국한존재화하기 쉬우므로, 도막의 내수성 등의 제물성에 악영향을 미치는 원인으로 되어 있다.

에멀션형 도료용 조성물에 있어서의 상기와 같은 유화제 기인성의 결점을 개선하는 수단으로서, 과황산칼륨 등을 다양으로 사용되는 소우프 프리법, 고분자 유화제를 사용하는 방법, 중합성 불포화기를 분자내에 갖는 반응성 유화제를 사용하는 방법 등이 제안되어 있으나, 내수성은 여전히 불충분하였다.

그래서 본원 출원인과 동일 출원인에 의한 일본국 특개소 63-258913호에는 불포화 카르본산을 필수성분으로 함유하는 단량체 성분을 중합억제제의 존재하에서 중합시킨것을 유화제로서 사용하여, 카르복실기와 반응시킬 수 있는 중합성 단량체를 함유한 중합성 단량체 성분을 중합시킴으로써 내수성이 뛰어난 수성수지 분산액을 얻는 발명의 개시되어 있다. 이 발명에 의하면, 물을 비산시켜 도막화할 때에 유화제와 수성수지의 가교반응이 진행하여, 가교구조중에 유화제가 결합하여 넣어지므로, 도막중에는 계면활성능을 가진 유화제 분자가 남아 있지 않기 때문에 내수성이 충분히 개선되었다. 그러나 초기 건조성에 대해서는 미해결 문제로 남겨져 있고, 또 장기 내후성도 불충분하였다.

도표용 조성물에 있어서는 내후성도 중요한 물성이다. 이 내후성이라는 관점에서 보면, 비닐에스테르수지나 알키드수지에 비하여 아크릴계 또는 메타크릴계[이하 이들을 약칭하여 (메타)아크릴계라고 한다] 수지가 뛰어나므로, 도료의 분야에서 후자가 많이 사용되고 있다. 그러나, 측진내후성시험(선사인 웨더오미터를 사용하는 시험)에서의 광택유지성은 기껏 1000시간 정도에 불과하다. 이 때문에 내후성을 향상시킬 목적으로 자외선 흡수제를 첨가하거나, 자외선 흡수성 단량체를 공종합하는 것이 시도되고는 있으나, 어느 정도의 내후성 향상을 인정되지만 장기 안정성은 불충분하고, 또 자외선 흡수성분에 기인하는 황변 등의 문제도 생기고 있었다.

(메타)아크릴계수지 이외의 장기 내후성이 뛰어난 수지로서의 실리콘수지 또는 불소계수지를 들 수 있으나, 광택이나 육지성(肉持性) 등의 미려감 또는 안료분산성으로 대표되는 작업성 등이 떨어지고 있으며, 코스트도 비싸므로 용도가 한정되어 있는 것이 현실이다.

본 발명은 상기와 같은 종래의 도표용 조성물의 문제점을 개량하는 것을 목적으로 하는 것이며, 초기 건조성이 뛰어나서, 내수성·광택·육지성 및 장기 내후성 등의 물성이 뛰어난 도막을 형성할 수 있는 고내후성 1액가교형 에멀션을 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.

#### [발명의 개시]

본 발명의 고내후성 1액가교형 에멀션의 구성은 불포화카르본산을 필수성분으로 함유하는 중합 단량체 성분(A)을 탄소수가 6~18인 알킬메르캅탄의 존재하에서 중합하여 얻어지는 산가가 200 이상의 수용성 또는 수분산성의 말단 알킬기를 가진 중합체[Ⅰ] 및/또는 그 염을 유화제로서 사용하여 중합성 자외선 안정성 단량체(a) 0.1~10중량%, 시클로알킬기 함유 중합성 단량체(b) 5~99.4중량%, 카르복실기와의 반응성을 가진 기를 함유하는 중합성 단량체(c) 0.5~40중량%, 기타의 중합성 단량체(d) 0~94.4중량%[단, 중합성 단량체(a), (b), (c), (d)의 합계는 100중량%이다.]로 된 중합성 단량체 성분[Ⅱ]을 수성매체 중에서 유화중합하여 얻어지는 유화중합체[X]를 사용하는데에 그 요지가 있는 것이다.

또한, 중합성 자외선 안정성 단량체(a) 0.1~10중량%, 시클로알킬기 함유 중합성 단량체(b) 5~94.4중량%, 카르복실기와의 반응성을 가진 기를 함유하는 중합성 단량체(c) 0.5~40중량%, 탄소수 12~18의 포화알킬기를 가진 중합성 단량체(e) 5~50중량%, 기타의 중합성 단량체(d) 0~89.4중량%[단, 중합성 단량체(a), (b), (c), (d), (e)의 합계는 100중량%이다.]로 된 중합성 단량체 성분[Ⅲ]을, 상기 중합체[Ⅰ] 및/또는 그 염을 유화제로서 사용하여 수성매체 중에서 유화중합하여 얻어지는 유화중합체[XX]를 사용하는 고내후성 1액가교형 에멀션과 상기 중합성 단량체 성분[Ⅲ]을 불포화카르본산 및 탄소수 12~18의 장쇄알킬(메타)아크릴레이트를 필수성분으로 함유하는 중합성 단량체 성분(A')을 탄소수가 6~18인 알킬메르캅탄의 존재하에서 중합하여 얻어지는 산가가 200이상인 수용성 또는 수분산성의 말단알킬기를 가진 중합체[Ⅰ'] 및/또는 그 염을 유화제로서 사용하여 수성매체 중에서 유화중합하여 얻어지는 유화중합체[XX']를 사용하는 고내후성 1액가교형 에멀션도 본 발명에 포함된다.

상기 탄소수 12~18의 포화알킬기를 가진 중합성 단량체(e)가 탄소수 12~18의 장쇄(메타)아크릴레이트인 것이 바람직한 실시양상이다.

#### [발명을 실시하기 위한 최량의 형태]

본 발명자들은 먼저 상기 특개소 63-258913호에 개시된 경화성 수성수지 분산액의 초기 건조성을 향상시키기 위하여 반응촉진 효과를 가진 아민류를 가한 계(系)에 대하여 실험을 행하였다. 그러나 초기 건조성의 향상이 거의 인정되지 않을 뿐만 아니라, 내수성·내후성이 악화하여 버리는 결과가 되었다.

이것은 아민류가 수용성인 것, 저비점 아민류는 도막형성과정 중에 비산하여 버리므로 반응촉진 효과가 발현하지 않는 것, 중·고 비등점 아민류는 가교반응 촉진 효과가 있으나, 도막중에 남아 있어서 내수성·내황변성 저하 등을 야기시키는 것 등의 세가지가 원인이라고 생각된다. 그래서 다른 계에 대하여 여러 가지 검토한 결과 놀랍게도 내후성 개선을 위하여 공중합시킨 자외선 안정성 단량체 성분의 존재가 에멀션의 초기 건조성을 비약적으로 향상시키는 것이 명백하게 되어, 본 발명에 도달한 것이다.

즉, 본 발명에서는, ① 중합시에 사용한 유화제가 도막형성 과정에서 가교반응의 진행에 관여하여, 도막을 구성하는 폴리머 분자쇄와 결합하여 가교구조중에 넣어짐으로써 계면활성능을 가진 유화제 분자로서는 도막 중에는 남아 있지 않게 되어, 그 결과로서 내수성이 향상되며; ② 특정의 자외선 안정성분 및 특정의 관능기를 가진 성분의 존재에 의하여 장기 내후성을 달성하고; ③ 특정의 자외선 안정성분이 ①의 가교반응을 촉진하여 도막형성시에 건조성을 비약적으로 향상시키며, 더구나 이 자외선 안정성분은 폴리머 중에 존재하고 있으므로, 상기 아민류와 같은 내수성 저하를 야기시키지 않는데, 이러한 세가지 효과를 동시에 발현시키는 것에 성공한 것이다.

단, 거듭된 실험에 의하여, 초기 건조성이나 내후성을 향상시키기 위하여 에멀션 중의 시클로헥실기 함유 중합성 단량체를 너무 많게 하면, 도막이 너무 굳어져서 약하게 되어 버리는 문제점이 생기는 것을 알았으므로, 이 문제를 해결할 목적으로 다른 성분을 에멀션 중에 도입하는 검토를 행하였다.

그 결과, 탄소수 12~18의 포화알킬기를 함유하는 단량체 성분을 도입하면, 초기 건조성이나 내후성을 고수준으로 유지한 채 적절한 경도의 도막을 얻을 수 있는 것을 명백히 하였다. 또, 탄소수 12~18의 포화알킬기를 함유하는 단량체 성분을 도입할 때에는, 특정의 합성 유화제를 사용하는 것이 바람직한 실시형태인 것도 명백히 하였다.

이하, 본 발명의 구성부분을 상세히 설명한다.

본 발명에 있어서, 에멀션을 중합할 때에 유화제로서 사용되는 중합체[Ⅰ]는, 불포화 카르본산을 필수성분으로 함유하는 중합성 단량체 성분(A)을 탄소수가 6~18인 알킬 메르캅탄의 존재하에서 중합하여 얻어지는 산가가 200 이상인 수용성 또는 수분산성의 말단알킬기를 가진 중합체 및/또는 그 염이다.

이 중합체[Ⅰ]는 유화중합시의 안정성이나, 얻어지는 도막의 내수성·내용재성·강도등의 모든 물성의 점에서, 산가가 200 이상인 것이 필요하다.

산가가 200보다 적으면, 충분한 유화능이 얻어지지 않으므로, 중합 안정성이 나빠져서 중합 중에 응집물이 발생하거나, 저장 안정성이 저하하거나 하므로 좋지 않다.

또, 분자량은 300~7000, 더욱 바람직하다면 400~4000이다.

분자량이 이 범위 이외의 것을 사용하면, 역시 충분한 유화안정성을 얻을 수 없다. 중합체[Ⅰ]의 합성에 사용되는 불포화카르본산은 중합체[Ⅰ]에 카르복실기를 도입하여 친수성을 부여함과 동시에, 얻어지는 고내후성 1액가교형 에멀션을 경화할 때의 관능기로 하기 위하여 사용하는 것이고, 분자내에 카르복실기 및

/또는 그 염과, 중합성 불포화기를 가진 것이면 특히 제한되지 않으며, 예컨대 (메타)아크릴산, 크로톤산, 말레인산, 푸말산, 이타콘산 또는 이들의 모노에스테르 또는 이들의 염 등을 들 수 있고, 이들 중의 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

중합체[Ⅰ]을 합성할 때의 중합성 단량체 성분(A)은 상기 불포화카르본산만으로 구성되어 있어도 좋으나, 필요에 따라 불포화카르본산 이외의 중합성 단량체를 병용하여도 좋다. 사용할 수 있는 중합성 단량체로서는 불포화카르본산과 공중합이 가능한 것이면 특히 제한되지 않으며, 예컨대 스틸렌, 비닐톨루엔,  $\alpha$ -메틸스틸렌, 클로로메틸스틸렌, 스틸렌술폰산 및 그 염 등의 스틸렌유도체류 ; (메타)아크릴아미드, N-모노메틸 (메타)아크릴아미드, N-모노에틸 (메타)아크릴아미드, N,N-디메틸 (메타)아크릴아미드 등의 (메타)아크릴아미드유도체 ; (메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산에틸, (메타)아크릴산부틸 등의 (메타)아크릴산과 C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>의 알코올의 에스테르 형성반응에 의하여 합성되는 (메타)아크릴산에스테르류 ; (메타)아크릴산 2-히드록시에틸, (메타)아크릴산 2-히드록시프로필, (메타)아크릴산과 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리에틸렌 글리콜 등의 히드록실기 함유 (메타)아크릴산에스테르류 ; (메타)아크릴산 2-술폰산에틸 및 그 염, 비닐술폰산 및 그 염, 아세트산비닐, (메타)아크릴로너트릴 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

불포화카르본산 이외의 중합성 단량체는 얻어지는 중합체[Ⅰ]의 산가가 200 미만이 되지 않는 양으로 사용한다.

또, 얻어지는 중합체[Ⅰ]을 사용하여 유화 중합할 적에 생성되는 폴리머 성분과의 상용성을 고려하여, 그 종류와 양을 선택하는 것이 좋다.

본 발명에서 사용되는 알킬메르캅탄은 탄소수 6~18의 것이 좋고, 예컨대 n-헥실메르캅탄, n-옥틸메르캅탄, n-도데실메르캅탄, t-도데실메르캅탄, 세틸메르캅탄, 스테아릴메르캅탄 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

알킬메르캅탄은 상기 중합성 단량체 성분(A)을 중합시킬 때의 분자량 조정제이고, 얻어지는 중합체[Ⅰ]의 분자량이 300~7000의 범위가 되도록 조정하는 작용이 있으며, 또한 중합체[Ⅰ]의 말단에 알킬기를 도입하여 계면활성능을 부여하기 위하여 사용된다. 탄소수 6 미만의 알킬메르캅탄은 유화중합시의 안정성 및 저장 안정성의 면에서 떨어져 사용할 수 없다. 알킬메르캅탄의 사용량은 중합체[Ⅰ]의 희망하는 분자량에 의하여 결정되나, 통상 중합성 단량체 성분(A) 100중량부에 대하여 2~300중량부의 범위이다. 중합성 단량체 성분(A) 중합할 때에 사용되는 중합 개시제로서는 널리 알려진 유용성, 수용성의 중합 개시제가 사용될 수 있으나, 말단알킬기를 가진 중합체[Ⅰ]를 효율적으로 제조하기 위하여 그 사용량은 알킬메르캅탄 1몰에 대하여 1몰 이하, 더욱 바람직하기는 0.1몰 이하의 비율로 하는 것이 알맞다.

중합체[Ⅰ]은 그 성상에 따라 고상중합, 용액중합, 혼탁중합 등, 어느 방법으로도 제조할 수 없다. 일반적으로는 중합온도는 50~150°C, 중합시간은 1~8시간이 좋다. 용액중합을 위한 용제로서는 중합성 단량체 성분(A), 알킬메르캅탄, 래디칼 중합 개시제가 용해되고, 래디칼 중합을 저해하지 않는 것이면 특히 한정되지 않는다.

중합체[Ⅰ]은 그 자체가 충분한 계면활성능을 가진 것이지만, 유화중합시의 안정성을 위함과 저장 안정성이 양호한 에멀션을 얻기 위하여는 유화중합시에 카르복실기의 일부 또는 전량을 중화시켜 중합체[Ⅰ]의 염으로서 사용하는 것이 좋다

중화제로서는 통상의 것을 사용할 수 있고, 예컨대 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알킬리금속 화합물 ; 수산화칼슘, 탄산칼슘 등의 알칼리 토류금속 화합물 ; 암모니아 ; 모노메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 모노에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 모노프로필아민, 디메틸프로필아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민 등의 수용성 유기아민류 등을 들 수 있고, 이들의 군중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

고내후성 1액가교형 에멀션의 경화도막의 내수성을 향상시키기 위해서는, 상온에서 비산할 수 있는 암모니아, 모노메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민 등의 저비등성 아민류를 사용하는 것이 좋다.

본 발명의 유화제용 중합체[Ⅰ]는 이상과 같이 구성되나, 특히 탄소수 12~18의 포화알킬기를 가진 중합성 단량체 성분(e)(후술)을 본 발명의 에멀션 중에 도입할 때에는 유화제로서 중합체[Ⅰ']를 사용하는 것이 바람직하다.

왜냐하면, 탄소수 12~18의 포화알킬기를 가진 중합성 단량체 성분(e)를 유화중합할 때에는, 유화제로서 중합체[Ⅰ']를 사용하는 방법이 상기 중합체[Ⅰ]를 사용하기 보다, 중합중에 응집하지 않고 안정적으로 중합이 완결되기 때문이다.

중합체[Ⅰ']는 중합성 단량체 성분(A')으로서 상기 불포화카르본산과 함께 탄소수 12~18의 장쇄 (메타)아크릴레이트가 필수성분으로 함유되는 것이고, 기타의 요건은 중합체[Ⅰ]와 같다. 탄소수 12~18의 장쇄 (메타)아크릴레이트는 에스테르 치환기가 적쇄상 또는 분기상의 것이라도 사용할 수 있으며. 예컨대 도데실 (메타)아크릴레이트[라우릴 (메타)아크릴레이트], 트리데실 (메타)아크릴레이트, 테트라데실 (메타)아크릴 레이트, 펜타데실 (메타)아크릴레이트, 헥사데실 (메타)아크릴레이트, 헬타데실 (메타)아크릴레이트, 옥사 대실 (메타)아크릴레이트[스테아릴 (메타)아크릴레이트] 등이고 이들의 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

이들의 탄소수 12~18의 장쇄 (메타)아크릴레이트는 상기 불포화카르본산의 종류에 의하여 다르나, 일반적으로 상기 불포화카르본산 100중량부에 대하여 5~300중량부를 사용하는 것이 좋다. 단, 산가가 200 이상이 되도록 하는 것이 필요하다.

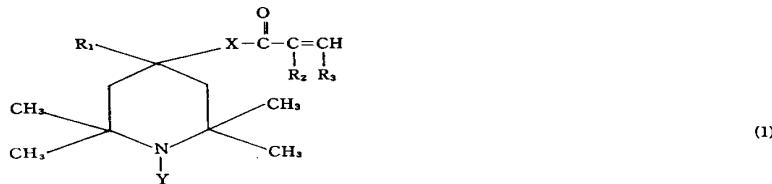
다음에 상기 중합체[Ⅰ]를 유화제로서 사용하여 중합시킬 단량체 성분(이하, 중합성 단량체 성분[Ⅱ]이라고 한다)을 개별적으로 설명한다.

먼저, 중합성 자외선 안정성 단량체(a)는 본 발명의 유화중합체[X]에 뛰어난 내후성을 부여하는 것과,

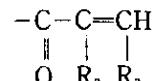
초기 건조성을 향상시키는 데에 필수적인 화합물이고, 특히 입체장해를 받은 피페라디닐기와 중합성 불포화 기를 분자 내에 적어도 1개 갖는 것이 사용되나, 그 중에서도 하기 일반식(1)으로 표시되는 물질이 가장 대 표적으로 사용된다.

일반식(1)로 표시되는 물질은 유화공중합체[X]에 뛰어난 내후성과 초기 건조성을 부여할 뿐만 아니라, 카본블랙 등의 여러가지 안료의 분산성 및 복합안료계에 있어서의 혼색안정성을 향상시키는 효과도 현저히 나타내는 것이다.

### 화학식 1



[식 중  $R_1$ 은 수소원자 또는 시아노기이고,  $R_2$ ,  $R_3$ 는 각각 독립하여 수소원자 또는 탄소수 1~2의 알며,  $X$



는 아미노기 또는 산소원자,  $Y$ 는 수소원자 탄소수 1~18의 알킬기 또는 같은 의미)를 표시한다.]

상기 정의 중에,  $R_2$  및  $R_3$ 로 표시되슨 탄소수 1~2의 알킬기란 메틸 또는 에틸이고,  $Y$ 로 표시되는 탄소수 1~18의 알킬기로서는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 제3급부틸, 펜틸, 헥실, 헬틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 험타데실, 옥타데실 등으로 대표되는 직쇄상 또는 분기상의 탄화수소 잔기를 예시할 수 있다.

또는 구체적인 화합물명을 들어 설명한다면, 중합성 자외선 안정성 단량체(a)로서는, 예컨대 4-(메타)아크릴로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-(메타)아크릴로일아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-(메타)아크릴로일옥시-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, 4-(메타)아크릴로일아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, 4-시아노-4-(메타)아크릴로일아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-(메타)아크릴로일-4-(메타)아크릴로일아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-클로로토노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-클로로노일아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-클로로토노일-4-클로로노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 등을 들 수 있고, 이들은 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

이 자외선 안정성 단량체(a)의 사용량은 중합성 단량체 성분[II]중 0.1~10중량%이고, 더욱 바람직하기는 0.2~8중량%이다.

0.1중량%보다 적은 경우에는, 얻어지는 고내후성 1액가교형 에멀션을 도포하여 얻어지는 도막(이하, 간단히 도막이라고 하는 경우가 있다)의 내후성이 나빠지며, 또한 초기 건조성도 악화되어 버린다. 또, 단량체(a)의 사용량이 10중량%보다 많아지면, 도막의 광택이나 육지성이 불충분하게 되어 외관이 떨어지거나, 도막의 내용제성·내약품성이 나빠지므로 좋지 않다.

다음에 시클로알킬기 함유 중합성 단량체(b)는 본 발명에서 얻어지는 고내후성 1액가교형 에멀션을 도포하여 얻어지는 도막에 장기내후성·광택성·내수성·육지성 등의 미려감을 부여하는데 특히 유용한 구성 성분이고, 그중에서도 하기 일반식(2)로 표시되는 것이 특히 좋은 성과를 나타낸다.

### 화학식 2



(식 중  $R_4$ 는 수소원자 또는 탄소수 1 혹은 2의 알킬기, 2는 치환기를 가지고 있어도 좋은 시클로알킬기를 표시한다.)

$Z$ 로 표시되는 치환기를 가지고 있어도 좋은 시클로알킬기에 있어서의 시클로알킬기로서는 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로도데실 등의 단환식 포화 탄화수소잔기를 예시할 수 있다. 이들의 시클로알킬기는 탄소수가 1~6의 알킬기를 치환기로서 가지고 있어도 좋고, 이들의 치환기에 있어서의 알킬기로서는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 제3급부틸, 펜틸, 헥실, 헬틸 등을 예시할 수 있다.

또한, 구체적인 화합물명을 들어 예시적으로 설명하면, 예컨대, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 메틸시클로헥실(메타)아크릴레이트, 제3급 부틸시클로헥실(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있고. 이들의 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

이들 시클로알킬기 함유 중합성 단량체(b)의 사용량은 중합성 단량체 성분[II]중 5~99.4중량%이고, 20~95중량%가 특히 좋다.

단량체(b)가 5중량%보다 적으면, 도막의 내후성·광택·육지성·내수성이 떨어지고, 99.4중량% 보다 많이 사용하면, 자외선 안정성 단량체(a)나 하기의 카르복실기와의 반응성을 가진 기를 함유하는 중합성 단량체(c)가 적어져서, 도막의 내수성·초기 건조성·내후성이 나빠지므로 좋지 않다.

본 발명에서 사용되는 카르복실기와의 반응성을 가진 기를 함유하는 중합성 단량체(c)로서는 예컨대 (메타)아크릴산글리시딜, (메타)아크릴산 2-메틸글리시딜, 아릴글리시딜에테르 등의 에폭시기 함유 중합성 단량체류 ; (메타)아크릴로일아지리딘, (메타)아크릴산, 2-아지리디닐에테르 등의 아지리디닐기 함유 중합성 단량체류 ; 2-이소프로페닐-2-옥사조린, 2-비닐-2-옥사조린 등의 옥사조린기 함유 중합성 단량체류 등을 들 수 있고, 이들의 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

유화제로서 사용되는 중합체[Ⅰ]의 카르복실기와 상기 중합성 단량체(c)와의 가교반응을 상기 자외선 안정성 단량체(a)가 촉진하는 것이지만, 특히 카르복실기와 에폭시기와의 반응을 촉진하는 효과가 크므로 상기 단량체(c)중에서도 에폭시기 함유 중합성 단량체가 좋다.

중합성 단량체(c)의 사용량은 중합성 단량체 성분[Ⅱ]중 0.5~40중량%가 적합하다. 바람직하기는 0.5~15중량%이다. 사용량이 0.5중량%보다 적으면, 유화제로서 사용한 중합체[Ⅰ]의 카르복실기의 일부가 미반응 인채 다량 남음과 동시에 가교가 불충분하게 되므로, 도막의 내수성·초기 건조성·내용제성·강도가 떨어지게 된다.

한편, 40중량%를 넘어 사용하면, 유화중합시의 안정성 및 저장안정성이 나빠진다.

본 발명의 고내후성 1액가교형 에멀션은 이제까지 상술한 중합성 자외선 안정성 단량체(a) 1종 이상과, 시클로알킬기 함유 중합성 단량체(b) 1종 이상 및 카르복실기와의 반응성을 가진 기를 함유하는 중합성 단량체(c) 1종 이상을 유화중합함으로써 얻어지나, 다시 희망한다면, 고내후성 1액가교형 에멀션을 도포함으로써 형성되는 도막에 요구되는 성상에 따라 기타의 중합성 단량체(d)를 가하여 중합시킬 수도 있다.

이러한 기타의 중합성 단량체(d)로서는 중합체[Ⅰ]를 합성할 때에 사용하고 있던 상기 중합성 단량체 성분(A)를 그대로 들 수 있는 외에 (메타)아크릴산 디메틸아미노에틸, 디메틸아미노에틸(메타)아크릴아미드, 디메틸아미노프로필(메타)아크릴아미드, 비닐피리디온, 비닐피로리돈 등의 염기성 불포화 단량체류 ; (메타)아크릴산과 에틸렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 디펜타-에리스리톨 등의 다가 알코올과의 에스테르 등의 분자 내에 중합성 불포화기를 2개 이상 갖는 다관능(메타)아크릴산 에스테르류 ; N-메틸올(메타)아크릴아미드, N-부톡시 메틸(메타)아크릴아미드 등의 (메타)아크릴아미드류 ; 비닐트리메톡시 실란, γ-(메타)아크릴로시프로필트리메톡시실란, 아릴트리에톡시실란, 트리메톡시 시릴프로필 아릴아민 등의 유기규소기 함유 불포화 단량체류 ; 및 불화비닐, 불화비닐리덴, 염화비닐, 염화비닐리덴, 디비닐벤젠, 디아릴프로탈레이트 ; 그리고, 2-(메타)아크릴로일 옥시에틸 아시드 포스페이트, 2-(메타)아크릴로일 옥시-3-클로프로필 아시드 포스페이트, 2-(메타)아크릴로일 옥시에틸 페닐린산 등의 산성 인산에스테르계 중합성 단량체 등의 산성관능기 함유 중합성 단량체 ; 2,4-디히드록시 벤조페논 또는 2,2',4-트리히드록시 벤조페논과 글리시딜(메타)아크릴레이트를 반응시켜 얻어지는 2-히드록시-4-[3-(메타)아크릴옥시-2-히드록시프로폭시]벤조페논, 2,2'-디히드록시-4-[3-(메타)아크릴옥시-2-히드록시프로폭시]벤조페논 등의 중합성 자외선 흡수성 단량체 등을 들 수 있고, 이들의 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

이들의 중합성 단량체(d)의 사용량은 중합성 단량체 성분[Ⅱ]중 0~94.4중량%가 적합하다. 94.4중량% 이상 사용하면, 본 발명의 고내후성 1액가교형 에멀션에 필수적인 성분인 중합성 단량체(a), (b), (c)의 양이 너무 작아서 내수성·초기 건조성·내후성이 뛰어난 도막을 얻는 것이 불가능하게 된다.

단, 중합성 단량체(a), (b), (c), (d)의 함께 사용량은 물론 100중량%이다.

기타의 중합성 단량체(d)는 본 발명의 본질적 특징을 손상하지 않도록 선택하는 것이 좋다. 예컨대, 광택·내수성·육지성·내용제성 및 내약품성이라는 관점에서 일반적으로 잘 사용되는 방향족계 중합성 단량체는 본 발명의 고내후성 1액가교형 에멀션의 특징인 장기 내후성이라는 점에서는 마이너스로 작용하므로, 중합성 단량체 성분[Ⅱ]중 20중량% 이하, 바람직하기는 10중량% 이하, 더욱 바람직하기는 5중량% 이하로 하는것이 권장된다. 또한, 본 발명의 본질적 특징인 장기 내후성을 더욱 현저하게 발현시키기 위해서는 메타크릴산 에스테르의 함유량을 50중량% 이상으로 하는 것이 좋다.

단, 여기서 말하는 메타크릴산 에스테르만, 중합성 자외선 안정성 단량체(a), 시클로알킬기함유중합성 단량체(b) 및 카르복실기와의 반응성을 가지는 기를 함유하는 중합성 단량체(c) 1종 이상, 그리고 필요에 따라 기타의 중합성 단량체(d)를 상기 중합체[Ⅰ] 및/또는 그 염을 유화제로서 사용하여 유화중합함으로써 얻어지는 유화중합체[X]를 사용하여 제조되는 것이 기본타입이 된다.

상기 기본 타입의 고내후성 1액가교형 에멀션은 초기 건조성이나 내후성을 향상시키기 위하여 에멀션 중의 시클로로헥실기 함유 중합성 단량체 성분을 너무 많게 하면 도막이 너무 굳어져서 약해져 버릴 경우가 있으므로, 사용용도에 따라 필요하면 탄소수 12~18의 포화알킬기를 함유하는 단량체 성분(e)를 상기 단량체(a)~(d) 외에 도입할 수도 있다. 탄소수 12~18의 포화알킬기를 함유하는 단량체 성분(e)은 초기 건조성이나 내후성을 고수준으로 유지한 채로 도막의 경도를 적절히 하는 효과를 가진 성분이다. 또, 이 단량체 성분(e)을 그 에멀션 중에 도입함으로써 도막의 흡수율이 저하하여 발수성(撥水性)이 크게 향상되는 것도 명백히 되었다.

여기서, 탄소수 12~18의 포화알킬기를 함유하는 단량체 성분(e)이란 스테아린산비닐등의 비닐에스테르류나 직쇄상 또는 분기상의 올레핀류 등도 있으나, 그중에서도 유화제용 중합체[Ⅰ']의 곳에서 예시한 탄소수 12~18의 장쇄(메타)아크릴레이트가 잘 사용된다.

이 탄소수 12~18의 포화알킬기를 함유하는 단량체 성분(e)을 그 에멀션중에 도입하는 경우에는 상기 단량체 성분(a)~(d) 및 (e)의 배합량을 각각 중합성 자외선 안정성 단량체(a) 0.1~10중량%, 시클로알킬기 함유 중합성 단량체(b) 5~94.4중량%, 카르복실기와의 반응성을 가지는 기를 함유하는 중합성 단량체(c) 0.5~40중량%, 탄소수 12~18의 알킬기를 가진 중합성 단량체(e) 5~50중량%, 기타의 중합성 단량체(d) 0

~89.4중량%[단, 중합성 단량체(a), (b), (c), (d), (e)의 합계는 100중량%이다. ]로 하는 것이 좋다.

상기 (a)~(e)로 된 중합성 단량체 성분(이하, 중합성 단량체 성분[III]으로 한다.)을 중합할 때에는 전술한 바와 같이 유화제로서 중합체[I']를 사용하는 것이 좋다. 왜냐하면, 탄소수 12~18의 포화알킬기를 가진 중합성 단량체 성분(e)을 다른 단량체 성분과 함께 유화중합할 때에는 유화제로서 중합체[I']를 사용하는 것이 상기 중합체[I']를 사용하기 보다도 중합중에 발생하는 응집물량이 적어 공업적으로 안정적으로 중합시 완결되기 때문이다. 물론, 유화제로서 중합체[I']를 사용한 경우라도 단량체 성분[III]의 중합은 가능하다.

약간의 응집물이 생겼다면 여과등의 잘 알려진 방법으로 제거하면 된다.

본 발명에 있어서의 상기 단량체 성분[III](또는 [III])을 상기 중합체[I](또는 [I']) 및/또는 그 염을 유화제로서 사용하여 유화중합하여 유화중합체[X](또는 [XX] 혹은 [XXX])을 제조하기 위한 유화중합방법으로서는 종래 공지의 모든 유화중합법이 적용될 수 있다. 예컨대, 중합개시제, 물, 상기 유화제용 중합체[I](또는 [I']) 및/또는 그 염, 중합성 단량체[II](또는 [III])를 일괄혼합하여 중합하는 방법이나, 모든 모노머 적하법, 프레에멀션법 등의 방법을 사용할 수 있다. 또, 시이드중합, 코어·셀중합, 파워피아드 중합 등의 다단중합을 행하여 에멀션 입자의 이상(異相) 구조화를 행하는 것도 가능하다.

중합온도로서는 0~100°C, 바람직하기는 40~95°C이고, 중합시간은 1~10시간이 적합하다. 유화중합시에 본 발명의 도막물성을 악화시키지 않는 범위에서 친수성 용매를 가하거나, 공지의 다른 유화제나 첨가제를 가할 수가 있다.

유화제용 중합체[I](또는 [I']) 및/또는 그 염의 사용량은 중합성 단량체 성분[II](또는 [III]) 100중량부에 대하여 0.5~200중량부의 범위가 좋고, 더욱 좋기는 1~15중량부이다. 0.5중량부 미만의 사용량으로는 유화중합의 안정이 나쁘고 200중량부를 넘으면 중합중에 겔화하는 경우가 많아지므로 좋지 않다.

중합개시제로서는 특히 한정되지 않으며, 종래 공지의 것을 사용할 수 있다.

단, 도막의 초기건조성·내수성을 고려하면, 과산화수소 디-t-부릴퍼옥사이드, 과아세트산, 2-2'-아조비스(2-아미디노프로판)2 염산염, 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)등의 황산기를 남기지 않는 중합개시제의 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용하는 것이 좋다. 더욱 좋기는 중합선 단량체(c)의 관능기에 대하여 높은 반응성을 가진 아미디노기, 카르복실기 등을 분자내에 함유하는 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)2 염산염, 4,4'-아조비수(4-시아노펜탄산) 등이 사용된다.

이들 중합개시제의 사용량은 통상 중합성 단량체 성분[II](또는 [III]) 100중량부에 대하여 0.01~5중량부가 적합하다.

본 발명의 고내후성 1액가교형 애멀션은 상기 수순으로 얻어진 유화중합체[X](또는 [XX] 혹은 [XXX])를 그대로 도료로서 사용할 수 있으나, 다시 필요에 따라 공지의 첨가제, 예컨대, 성막조제, 안료, 충전제, 토너, 습윤제, 대전방지제 등을 배합하는 것도 가능하다.

상기 안료로서는 예컨대 무기안료로는 산화티탄, 3산화안티몬, 아연화, 리토폰, 연백등의 백색안료, 카본블랙, 황연, 몰리브덴적, 벤가라, 황색산화철, 황화등의 착색안료, 또 유기안료로는 벤지딘, 한자 엘로우등의 아조화합물이나 프타로시아닌 블루등의 프타로시아닌류 등을 들 수 있고, 이들의 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

또, 이들의 안료는 도막의 내후성을 저하시키는 일이 없도록 내후성이 양호한 안료를 선택하는 것이 권장되며, 예컨대 백색안료인 산화티탄으로서는 아나타스형의 산화티탄을 사용하기 보다 루틸형의 산화티탄을 사용하는 것이 도막의 내후성이라는 면에서는 좋은 결과를 얻을 수 있다. 또, 한마디로 루필형이라고 하더라도 황산법 산화티탄보다 염소법 산화티탄쪽이 장기 내후성을 발현시키는데 좋다.

### 실시예

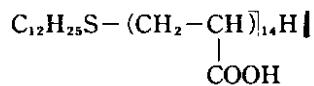
이하, 실시예 및 비교예를 사용하여 본 발명을 구체적으로 설명하나, 본 발명은 이들 실시예만이 한정되는 것은 아니다.

그리고, 간단히 「부」 또는 「%」로 되어 있는 것은 특히 언급이 없는한, 각각 중량부 또는 중량%이다.

#### 참고예 1(중합체[I]의 제조법)

교반기, 환류냉각기, 질소도입관, 온도계, 적하로우트를 갖춘 분리가능 플라스크에 이소프로필알콜 180부를 넣고, 질소를 불어넣으면서 81°C까지 내부온도를 올려서 10분간 환류시켰다. 다음에 미리 준비해둔 아크릴산 174부 n-도데실메르캅탄 36부 및 2,2'-아조비스이소부틸로니트릴 0.42부로 된 중합성 단량체 혼합물을 1시간 걸려 적하, 중합하였다. 적하종료후 환류상태로 1시간 숙성시키고, 고형분 53.9%의 중합체[I]의 용액을 얻었다. 그 중합체[I]은 하기 일반식으로 대표되는 구조를 가진 산가 645, 수평균분자량 1200의 백색분말상물질이었다.

#### 화학식 3



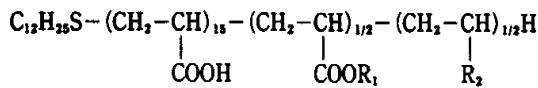
#### 참고예 2(중합체[I']의 제조법)

참고예 1과 똑같은 플라스크에 이소프로필알콜 180부를 넣고 질소를 뿐어 넣으면서 81°C까지 내부온도를 올려 이소프로필알콜을 10분간 환류시켰다.

이어서, 미리 준비해둔 아크릴산 142부, 아크릴산라우릴트리데실(혼합물) 16.6부, 스틸렌 6.2부 : n-도데실메르캅탄 28부, 메탈알코올 5.5부 및 2,2'-아조비스이소부틸로니트릴 0.11부로 된 중합성 단량체 혼합물을 3시간 걸려 적하, 중합하였다.

적하 종료후, 환류상태로 1시간 숙성시키고, 고형분 50.6%의 중합체[ I ']의 용액을 얻었다. 그 중합체[ I ']는 하기 일반식으로 대표되는 구조를 가진 산가 474, 수평균분자량 1500의 백색점조물이었다.

#### 화학식 4



R<sub>1</sub> : C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> 또는 C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>

R<sub>2</sub> : C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

#### 비교참고예 1(중합체[ I ]의 제조법)

참고예 1과 똑같은 플라스크에 이소프로필알콜 180부를 넣고, 질소를 뿐어 넣으면서 81°C까지 내부온도를 올려서 10분간 환류시켰다.

다음에 미리 준비해둔 아크릴산 10부, 아크릴산 n-부틸 20분, 스틸렌 10부 및 2,2'-아조비스이소부틸로니트릴 4부로 된 중합성 단량체 혼합물을 3시간 걸려 적하, 중합한다. 적하 종료후, 환류상태로 1시간 숙성시키고, 고형분 52.9%의 비교용 중합체[ I ]의 용액을 얻었다. 그 중합체[ I ]는 산가 38. 수평균 분자량 7500의 백색 수지상 물질이었다.

#### 실시예 1

교반기, 환류냉각기, 질소도입관, 적하로우트, 온도계를 갖춘 분리가능 플라스크에 순수 70.0부, 참고예 1에서 얻어진 중합체[ I ]의 용액 1.4부를 넣고, 25% 암모니아수 0.6부를 가하여 중화시켜 유화제로 하였다.

천천히 질소가스를 뿐어 넣으면서 교반하여 65°C까지 승온시켰다.

그 다음에 4-메타크릴로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 0.3부, 시클로헥실메타크릴레이트 30.3부, t-부틸시클로헥실메타크릴레이트 20.0부, 메틸메타크릴레이트 10.0부, 2-에틸헥실아크릴레이트 35.7부, 글리시딜메타크릴레이트 20.2부, 메틸메타크릴레이트 10.0부, 2-에틸헥실아크릴레이트 35.7부, 글리시딜메타크릴레이트 4.0부로 된 중합성 단량체 성분에 참고예 1에서 얻어진 중합체[ I ]의 용액 4.2부를 25% 암모니아수 1.8부를 가하여 중화시킨 유화제 수용액 및 순수 24.5부를 가하여 프레에멀션 혼합물로 하였다.

그 중 10%를 플라스크에 적하하고, 이어서 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판) 2염산염의 5% 수용액 4.0부를 첨가하였다. 10분 후에 나머지 프레에멀션 혼합물을 3시간에 걸쳐 균일하게 적하하였다. 적하종에는 온도를 65~70°C로 유지하고, 다시 적하 종료후에 같은 온도로 1시간 교반하면서 숙성시켜, 고형분 50%, 점도 200cps의 공중합체 수분산액(1)을 얻었다.

#### 실시예 2~9

실시예 1에 있어서, 참고예에서 얻어진 중합체와 중합성 단량체의 종류 및 사용량을 제1표에 표시한 바와 같이 변경한 외에는 실시예 1의 기재 순서에 따라 공중합체 수분산액(2)~(9)를 조제하였다.

#### 실시예 10~12

실시예 1에 있어서, 중합성 단량체의 종류 및 사용량을 제1표에 표시한 바와 같이 변경한 외에는 실시예 1의 기재순서에 따라 공중합체 수분분산액(10)~(12)를 조정하였다. 이때, 응집물의 발생이 인정되었으나, 여과는 가능하였다.

#### 실시예 13~15

실시예 1에 있어서, 중합체[ I ]을 사용하는 대신에 참고예 2에서 얻어진 중합체[ I ']의 용액을 같은 양을 사용하여, 중합성 단량체의 종류 및 사용량을 제1표에 표시한 바와 같이 변경한 외에는 실시예 1의 기재 순서에 따라 공중합체 수분산액(13)~(15)를 조정하였다.

## [표 1]

	실 시 예														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	
공중합체 수분산액															
4-메타클리로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘	0.3	4.0	4.0	3.0	1.0	4.0	1.0	1.0	2.0	2.0	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0
4-메타클리로일옥시-1,2,2,6,6-메타메틸피페리딘	-	-	2.0	-	1.0	-	2.0	3.0	1.0	-	-	-	-	-	-
4-메타클리로일아이노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘	-	-	2.0	1.0	-	-	2.0	-	2.0	-	-	-	-	-	-
시클로헥실메타클리레이트	30.0	50.0	60.0	20.0	50.0	55.0	40.0	50.0	40.0	35.0	35.0	20.0	35.0	35.0	20.0
t-부틸시클로헥실메타클리레이트	20.0	10.0	-	-	30.0	-	10.0	-	20.0	-	-	-	-	-	-
에틸메타클리레이트	10.0	-	-	35.0	-	-	6.0	-	12.0	9.0	12.5	12.0	9.0	12.5	-
스터렌	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.0	12.5	-	9.0	12.5
도데실트리에틸아크릴레이트(혼합물)	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0	25.0	45.0	10.0	25.0	45.0	-
히드록시에틸메타클리레이트	-	-	-	5.0	-	5.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-에틸헥실아크릴레이트	35.7	34.0	27.0	32.0	16.0	35.0	20.2	20.2	20.0	39.0	20.0	8.0	39.0	20.0	8.0
n-부틸아크릴레이트	-	-	-	-	-	10.0	15.0	10.0	-	-	-	-	-	-	-
글리시딜메타클리레이트	4.0	2.0	5.0	4.0	2.0	0.5	10.0	5.0	5.0	2.0	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0
2-이소프로페닐-2-옥사졸린	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
중합체[Z'] 용액	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	1.4	11.2	5.6	5.6	5.6	5.6	-	-	-
중합체[Z'] 용액	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.6	5.6	5.6
고형분 (%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
중합시 안정성	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호

## 비교예 1~4

실시예 1에 있어서, 중합성 단량체의 종류 및 사용량을 제2표에 표시한 바와 같이 변경안 외는 실시예 1의 기재순서에 따라서 공중합성 수분산액(1')~(4')를 조정하였다.

## 비교예 5

실시예 1에 있어서, 중합성 단량체의 종류 및 수용량을 제2표에 표시한 바와 같이 변경한 외는 실시예 1의 기재순서에 따라서 유화 공중합을 행하였으나, 적하의 후반에서 응집물이 다량으로 발생하여, 중합 속행이 불가능한 상태로 되었다.

## 비교예 6

실시예 1에 있어서, 중합체[1]를 사용하는 대신에 비교참고예에서 얻어진 비교용 중합체[1]의 용액을 동량 사용하는 외는 실시예 1의 기재순서에 따라서 유화 공중합을 행하였으나, 적하의 후반에서 응집물이 다량으로 발생하여 중합속행이 불가능한 상태로 되었다.

## 비교예 7

교반기, 환류냉각기, 질소도입관, 적하로우트, 온도계를 갖는 분리기능 플라스크에 순수 70.0부, 노니포울 200[산요오가세이(주) 제 : 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르] 1.5부, 뉴포울 PE-68[산요오가세이(주) 제 : 폴리옥시에티렌글리콜/폴리옥시프로필렌글리콜/폴리옥시에틸렌글리콜·트리불록 공중합체] 0.3부를 담근후, 완만하게 질소가스를 불어 넣으면서 교반하에 650°C까지 승온하였다.

그런 연후에, 4-메타클리로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 2.0부, 4-메타클리로일옥시-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘 1.0부, 시클로헥실메타클리레이트 30.0부, t-부틸시클로헥실 메타크릴레이트 15.0, 히드록시에틸케타클리레이트 10.0부, 2-에틸헥실아크릴레이트 25.0부, n-부틸아크릴레이트 10.0부, 글리시딜메타클리레이트 7.0부로 이루어진 중합성 잔량체 성분에 노니포울 200(3.0부), 뉴포울 PE-68(0.8)부 및 순수 27.5부를 가하여 프레에멀션 혼합물을 하여 3시간에 걸쳐서 적하하였다.

이 사이 5.0% 과황산암모늄수용액 6.0부와 5.0% 아황산수소나트륨수용액 3.0부를 10분마다 프레에멀션 적하종료까지 분할하여 플라스크에 적하하였다. 적하 중은 온도를 65 내지 70°C로 유지하고, 또한 적하 종료후 동온도에서 1시간 교반하면서 숙성하여 고형분 50%, 정도 1000cps의 공중합체 수분산액(7')을 얻었다.

## 비교예 8

실시예 1에 있어서, 중합성 단량체의 종류 및 사용량은 제2표에 표시한 바와 같이 변경한 외는 실시예 1의 기재순서에 따라서 유화 공중합을 행하였다. 반응종료후, 45°C까지 냉각하여, 디에틸아민 1.6부를 첨가하여 공중합체 수분산액(8')을 제조하였다.

## 비교예 9

비교예 7에 있어서 중합성 단량체의 종류 및 사용량을 제2표에 표시한 바와 같이 변경한 외는 비교예 7의 기재순서에 따라 유화 공중합을 행하고 공중합체 수분산액(9')을 제조하였다.

## [표 2]

공중합체 수분산액	비교 예										
	1 (1')	2 (2')	3 (3')	4 (4')	5 (5')	6 (6')	7 (7')	8 (8')	9 (9')	10 (10')	11 (11')
4-에틸클로로일옥시-2,2,6,6-테트라비닐피페리딘	-	8.0	1.0	2.0	2.0	5.0	2.0	-	-	2.0	1.0
4-메티크릴로일옥시-1,2,2,6,6-펜타비닐피페리딘	-	3.0	1.0	-	-	1.0	-	-	-	-	-
4-에타글리코일아이노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘	-	4.0	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-
시플로렉실에나탈리레이트	50.0	60.0	2.0	35.0	10.0	55.0	20.0	30.0	-	40.0	10.0
1-부틸시클로헥실메타풀리레이트	10.0	-	-	25.0	20.0	-	15.0	20.0	-	-	-
에틸에타글리레이트	-	-	50.0	-	-	10.0	10.0	50.0	14.0	8.0	-
도데카프로필에틸아크릴레이트(혼합물)	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	80.0	-
히드록시에틸에타풀리레이트	-	3.0	6.0	-	-	5.0	10.0	-	10.0	-	-
2-에틸헥실아크릴레이트	30.0	20.0	25.0	38.0	10.0	30.0	10.0	15.0	10.0	40.0	-
n-부틸아크릴레이트	5.0	-	10.0	-	10.0	-	25.0	20.0	30.0	-	-
글리세릴메타풀리레이트	5.0	2.0	5.0	-	41.0	5.0	7.0	5.0	-	2.0	1.0
2-이소프로페닐-2-옥사졸린	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	-	-
중합체(2) 용액	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	-	-	5.6	-	5.6	5.6
비고중합체(2') 용액	-	-	-	-	-	5.6	-	-	-	-	-
노-나-옥수 200	-	-	-	-	-	-	4.5	-	4.5	-	-
뉴보울 PE-68	-	-	-	-	-	-	1.1	-	1.1	-	-
디에틸아민	-	-	-	-	-	-	1.6	-	-	-	-
고형분(%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	45
증합시 안정성	양호	양호	양호	양호	옹길	옹길	양호	양호	양호	양호	옹길 발생

## 비교예 10~11

실시예 1에 있어서, 중합성 단량체의 종류 및 사용량을 표 2에 표시한 바와 같이 변경한 있는 실시예 1의 기재순서에 따라 공중합체 수분산액(10')~(11')을 조정하였다. 이때 공중합체 수분산액(11')에는 응집물의 발생과 동시에 미반응의 중합성 단량체가 다량으로 인정되었기 때문에 사용이 불가능하게 되었다.

## 내후성 평가방법

실시예 1~15 및 비교예 1~11에서 얻어진 공중합체 수분산액 중 사용가능한 (1)~(15), (1')~(4'), (7')~(10')를 사용하여, 하기조성의 백도료를 제조하였다.

탈이온수 64.6

데올 EP [가오오(花)(주) 제] 2.0

노부꼬 8034 [산노부꼬(주) 제] 0.3

산화티탄(루틸형) 60.0

공중합체 수분산액 146.7

부틸세로솔부 15.0

5% 아데카놀 UH-420 [아사히덴까(旭電化)(주) 제] 1.0

합계 284.1[부]

얻어진 도료를 플렉시블보드상에 건조막 두께 약 80  $\mu\text{m}$ 의 도막이 되도록 도포하였다. 23°C, 65% Rh 조건 하에서 7일간 건조한 시험조작을 사용하여 촉진내후성시험(선샤인웨더오미터)를 하였다. 결과를 제3표 및 제4표에 표시하였다.

## 초기 건조성의 평가방법

실시예 1~15 및 비교예 1~11에서 얻어진 공중합체 수분산액중 사용이 가능한 (1)~(15), (1')~(4'), (7')~(10')를 사용하여 각각의 공중합체 수분산액 100.0종량부에 대하여 부틸세로솔부(성막조제)를 10.0부를 첨가하여, 유리판상에 아프리게이터로 건조후의 막두께가 약 30  $\mu\text{m}$ 가 되도록 도포하였다. 23°C, 65%Rh의 조건에서 0~3시간 건조하여, 건조시간마다에 탈이온수에 시험조작을 침지하여 도막의 물에 재분산성을 판정하여, 도막건조성을 평가하였다.

결과를 제3표 및 제4표에 병기하였다.

평가 ◎ : 이상없음

○ : 거의 재분산하지 않음

△ : 일부 재분산을 함

✗ : 거의 도막이 남아 있지 않음

도막오염성의 평가방법

내후성 시험에 제조한 마찬가지의 백도료를 플렉시블보드상에, 건조막 두께 약 80  $\mu\text{m}$ 의 도막이 되도록 도포하였다. 23°C, 65% Rh 조건하에서 0 내지 7일간 건조한 시험조작을 사용하여 건조시간마다 도막 표면의 오염성을 카본블랙을 사용하여 시험하였다.

결과를 제3표 및 제4표에 병기하였다.

평가 ◎ : 오염되지 않음

○ : 아주 얇게 쌓이 들다

△ : 엷으나 명백히 착색되어 있다.

× : 어느 정도 착색하여 있다.

[표 3]

	공중합체 수분산액	촉진내후성 광택유지율 (%)	초기건조성(재분산성)			내오염성(도막건조성)				
			30분	1시간	3시간	3시간	1일후	3일후	5일후	7일후
실	1 (1)	95<	○~◎	○	○	○	○	○	○	○
	2 (2)	95<	○	○~◎	○	○	○	○	○	○
	3 (3)	95<	○	○	○	○	○~◎	○	○	○
	4 (4)	95<	○	○	○	○	○~◎	○	○	○
	5 (5)	95<	○	○~◎	○	○	○	○	○	○
시	6 (6)	95<	○	○~◎	○	○	○	○	○	○
	7 (7)	95<	○~◎	○	○	○	○	○	○	○
	8 (8)	95<	○	○	○	○~◎	○	○	○	○
	9 (9)	95<	○	○	○	○	○~◎	○	○	○
	10 (10)	95<	○	○~◎	○	○	○~◎	○	○	○
예	11 (11)	95<	○	○	○	○	○	○	○	○
	12 (12)	95<	○	○~◎	○	○	○~◎	○	○	○
	13 (13)	95<	○	○	○	○~◎	○	○	○	○
	14 (14)	95<	○~◎	○	○	○	○	○	○	○
	15 (15)	95<	○	○	○	○	○	○	○	○

[표 4]

	공중합체 수분산액	촉진내후성 광택유지율 (%)	초기건조성(재분산성)			내오염성(도막건조성)				
			30분	1시간	3시간	3시간	1일후	3일후	5일후	7일후
1	(1')	55	△~○	○	○	△	○	○	○	○
2	(2')	70	△	○	○	△	△~○	○	○	○
3	(3')	60	△	△~○	○~◎	△	○	○~○	○	○
4	(4')	95<	×~△	△	○	×	×~△	△	○	○
7	(7')	95<	×	△	○	×	×	△~○	○	○
8	(8')	40	△	○	○	△	○	○~○	○	○
9	(9')	20	×	×~△	△	×	×	×~△	△~○	○~○
10	(10')	95<	○~○	○~○	○	○~○	○	○	○	○

#### 내수백화성 시험방법

초기 건조성의 평가 때와 마찬가지로 1일 건조한 것과 7일 건조한 것을 시험조각으로 하여, 23°C의 순수 중에 3일간 침지하여, 도막의 백화도를 눈으로 보면서 관찰하였다.

결과는 제5표 및 제6표에 표시하였다.

평가 ○ : 이상없음

○ : 약간의 형광색을 띤다.

△ : 전체에 청백한 형광색

×

#### 내온수 백화성 시험방법

내수 백화성의 평가의 때와 마찬가지로 하여 시험조각을 제조하여, 60°C의 온수중에 1일간 침지하여, 도막의 백화도를 눈으로 보면서 관찰하였다. 평가기준은 내화백화성과 같다.

결과는 제5표 및 제6표에 병기하였다.

#### 흡수율 및 수증용출률 시험방법

초기 건조성 평기 때와 마찬가지의 순으로 성막조제를 첨가하여, 테프론 판상에 건조후의 막두께가 약 100 μm이 되도록 캐스팅하여, 23°C, 65% Rh 조건하에서 1일 건조한 것과 7일 건조한 것을 시험조각으로 하였다.

우선 시험조각을 약 200 각으로 잘라내어 칭량하였다(W).

다음에 이 시험조각을 3일간 탈이온수에 침지하여, 끌어올려서 표면의 수분을 가볍게 닦아낸 후에 칭량하였다(W).

더우기 이 시험조각을 110°C에서 1시간 건조하여 방냉후 칭량하였다(W).

하기 산출식에 의해 흡수율 및 용출율을 구하였다. 결과는 제5표 및 제6표에 병기하였다.

$$\text{흡수율}(\%) = 100 \cdot (W-W_0)/W$$

$$\text{용출율}(\%) = 100 \cdot (W-W_0)/W$$

[표 5]

공중합체 수분산액	내수백화성	내온수백화성		흡수율(%)		용출율(%)	
		1일후	7일후	3시간	1일후	1일후	7일후
실시예 1 (1)	○~◎	○~◎	○~◎	○	4.7	4.5	0.1
2 (2)	◎	◎	◎	◎	4.6	3.8	0.1
3 (3)	○~◎	◎	○	○	5.0	4.6	0.2
4 (4)	◎	◎	○~◎	○~◎	5.2	4.2	0.2
5 (5)	○~◎	○~◎	◎	◎	4.5	4.8	0.1
6 (6)	◎	◎	○	○	4.8	4.0	0.1
7 (7)	◎	◎	○~◎	◎	4.0	4.2	0.1
8 (8)	○~◎	◎	○	○~◎	3.8	4.4	0.2
9 (9)	○~◎	○~◎	○	○~◎	3.3	4.0	0.2
10 (10)	○~◎	○~◎	○~◎	○~◎	3.8	4.2	0.1
11 (11)	◎	◎	○	○~◎	3.2	3.6	0.2
12 (12)	○~◎	◎	○	◎	3.0	3.4	0.2
13 (13)	◎	◎	○	◎	3.4	3.8	0.1
14 (14)	○~◎	◎	○	○	3.4	3.8	0.2
15 (15)	○~◎	◎	○	○	3.0	3.5	0.1

[표 6]

공중합체 수분산액	내수백화성		내온수백화성		흡수율(%)		용출율(%)	
	1일후	7일후	3시간	1일후	1일후	7일후	1일후	7일후
비교예 1 (1')	◎	◎	○	◎	4.6	3.6	0.3	0.2
2 (2')	◎	○	△	△~○	5.8	4.9	0.3	0.3
3 (3')	○	◎	○	△~○	5.2	4.8	0.4	0.1
4 (4')	×~△	×~△	×	×	31.8	26.9	3.3	3.1
7 (7')	×	×~△	×	×	15.2	13.9	2.2	2.4
8 (8')	○	◎	△~○	○~◎	8.8	8.8	1.3	0.8
9 (9')	×	×~△	×	×	18.1	15.5	3.9	3.3
10 (10')	○~◎	○	○	○	3.8	4.3	0.2	0.2

#### 발수성의 평가방법

실시예 1~15 및 비교예 1~11에서 얻어진 공중합체 수분산액중 사용이 가능한 (1)~(11), (1')~(4'), (7')~(10')에 대하여 각각의 공중합체 수분산액 100.0중량부에 대하여, 부틸세로솔브(성막조제)를 10.0부 첨가하여, 유리판상에 아프리케이터로 건조후의 막두께가 약 30  $\mu\text{m}$ 이 되도록 도포하였다. 110°C에서 10분간 건조성막을 시켜서 시험조작을 작성하여 도막표면의 접촉각을 측정하였다. 접촉각의 측정은 자동접촉각계 CA-Z형((주)엘마제)에 의하여, 22케이지침(외경 0.7mm, 내경 0.4mm)를 사용하여 하였다.

또 시험조작을 23°C 탈이온 수중에 3일간 침지한 후, 23°C, 65% Rh 조건하에서 1일간 건조하여, 마찬가지로 접촉각을 측정하였다. 결과를 제7표 및 제8표에 병기하였다.

#### 내충격성 평가방법

초기 건조성의 평가 때와 마찬가지의 순서로 성막조제를 첨가하여, 강판상에 아프리케이터에서 건조후의 막두께가 약 100  $\mu\text{m}$ 이 되도록 도포하였다. 23°C, 65% Rh 조건하에서 3일간 건조한 것을 시험조작으로 하여, 듀폰식 낙하충격 시험에 의해서 서단지름의 1/2인치의 1kg 및 500g의 낙하체를 사용하여 냉충격성을 평가하였다. 결과를 제7표 및 제8표에 병기하였다.

평가 ○ : 이상없음

△ : 도막에 미세한 크랙이 발생

× : 도막이 깨어지고, 벗겨짐이 일어난다.

[표 7]

공 중 합체 수 분산액	접촉각	내충격성 (1kg : 지름 1/2인치)	흡수율 (%)			내충격성 (500g : 지름 1/2인치)		
			50cm	40cm	30cm	50cm	40cm	30cm
실시예 1 (1)	78	82	x	x	x	x	x	△
2 (2)	80	83	x	x	x	x	x	△
3 (3)	78	80	x	x	x	x	x	△
4 (4)	75	78	x	△	○	○	○	○
5 (5)	77	79	x	x	x	x	x	△
6 (6)	80	82	x	x	x	x	x	△
7 (7)	76	80	x	x	x	△	○	○
8 (8)	75	79	x	x	x	x	x	△
9 (9)	76	78	x	x	x	x	x	△
10 (10)	84	92	△	○	○	○	○	○
11 (11)	86	97	○	○	○	○	○	○
12 (12)	88	98	○	○	○	○	○	○
13 (13)	84	93	○	○	○	○	○	○
14 (14)	86	96	○	○	○	○	○	○
15 (15)	87	98	○	○	○	○	○	○

[표 8]

공 중 합체 수 분산액	접촉각	내충격성 (1kg : 지름 1/2인치)			내충격성 (500g : 지름 1/2인치)			
		수침적전	수침적후	50cm	40cm	30cm	50cm	40cm
비교예 1 (1')	77	81	x	x	x	x	x	△
2 (2')	76	79	x	x	x	x	x	△
3 (3')	73	75	○	○	○	○	○	○
4 (4')	78	80	x	x	x	x	x	△
7 (7')	73	74	x	x	△	○	○	○
8 (8')	75	77	x	x	x	x	x	△
9 (9')	76	79	○	○	○	○	○	○
10 (10')	79	84	x	x	△	○	○	○

### 산업상의 이용가능성

본 발명의 고내후성 1액가교형 에멀션은 특정 유화제의 존재하에서 특정조성의 중합성단량체 성분을 유화 중합시켜서 얻어짐으로, 내수성, 초기 건조성, 장기의 내후성이 현저하게 우수하며, 광택유지성, 내크랙성, 내블리스터성, 내황변성에 있어서도 만족할 수 있는 도막을 얻는다. 또 안료분산성에 있어서도 우수함으로, 잘 알려진 안료분산법에 의해 무기 및 유기의 안료를 분산하여 착색 도료로 할 수도 있다.

본 발명의 고내후성 1액가교형 에멀션을 상기 효과외에 광택, 육지성, 내용제성이 우수한 도막을 형성할 수가 있고, 더우기 우수한 작업성을 가지는 것이며, 가전제품, 강재기기, 대형구조물용, 자동차용, 건축, 건재 혹은 목공 등의 넓은 용도에 사용할 수 있다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

불포화카르복시산을 필수성분으로서 함유하는 중합성 단량체 성분(A)을 탄소수가 6 내지 18의 알킬메르캅탄의 존재하에서 중합하여 얻은 산가가 200 이상의 수용성 또는 수분산성의 말단알킬기를 가지는 중합체 [I] 및/또는 그의 염을 유화제로서 사용하여, 중합성 자외선 안정성 단량체(a) 0.1 내지 10중량%, 시클로알킬기 함유 중합성 단량체(b) 5 내지 99.4중량%, 카르복실기와의 반응성을 가지는 기를 함유하는 중합성 단량체(c) 0~5 내지 40중량%, 그 밖의 중합성 단량체(d) 0 내지 94.4중량%[단 중합성 단량체(a), (b), (c), (d)의 합계는 100중량%이다]로 이루어진 중합성 단량체 성분[II]을 수성매체 중에서 유화중합하여 얻어진 유화중합체[X]를 사용하는 것을 특징으로 하는 고내후성 1액가교형 에멀션.

#### 청구항 2

불포화카르복시산을 필수성분으로서 함유하는 중합성 단량체 성분(A)을 탄소수가 6 내지 18의 알킬메르캅탄의 존재하에서 중합하여 얻은 산가가 200 이상의 수용성 또는 수분산성의 말단알킬기를 가지는 중합체 [I] 및/또는 그의 염을 유화제로서 사용하여, 중합성 자외선 안정성 단량체(a) 0.1 내지 10중량%, 시클로알킬기 함유성 단량체(b) 5 내지 94.4중량%, 카르복실기와의 반응성을 가지는 기를 함유하는 중합성 단량체(c) 0.5 내지 40중량%, 탄소수 12 내지 18의 포화알킬기를 가지는 중합성 단량체(e) 5 내지 50중량%, 그밖의 중합성 단량체(d) 0 내지 89.4중량%[단 중합성 단량체(a), (b), (c), (d), (e)의 합계는 100중량%이다.]로 된 중합성 단량체 성분[III]을 수성매체중에서 유화중합하여 얻어지는 유화중합체[X]를 사용하는 것을 특징으로 하는 고내후성 1액가교형 에멀션.

#### 청구항 3

불포화카르복시산 및 탄소수 12 내지 18의 장쇄알킬(메타)아크릴레이트를 필수성분으로서 함유하는 중합성 단량체 성분(A')을 탄소수가 6 내지 18의 알킬메르캅탄의 존재하에서 중합하여 얻은 산가가 200 이상의 수용성 또는 수분산성의 말단알킬기를 가지는 중합체[Ⅰ'] 및/또는 그 염을 유화제로서 사용하여, 중합성 자외선 안정성 단량체(a) 0.1 내지 10중량%, 시클로알킬기함유 중합성 단량체(b) 5 내지 94.4중량%, 카르복실기와의 반응성을 가지는 기를 함유하는 중합성 단량체(c) 0.5 내지 40중량%, 탄소수 12 내지 18의 포화알킬기를 가지는 기를 함유하는 중합성 단량체(c) 0.5 내지 40중량%, 탄소수 12 내지 18의 포화알킬기를 가지는 중합성 단량체(a), (b), (c), (d), (e)의 합계는 100중량%이다.]로 이루어진 중합성 단량체 성분[Ⅲ]을, 수성매체 중에서 유화중합하여 얻은 유화중합체[X X X]를 사용하는 것을 특징으로 하는 고내후성 1액가교형 에멀션.

#### 청구항 4

제2항 또는 제3항 기재의 탄소수 12 내지 18의 포화알킬기를 가지는 중합체 단량체(e)가 탄소수 12 내지 18의 장쇄알킬(메타)아크릴레이트인 것을 특징으로 하는 고내후성 1액가교형 에멀션.