



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0117609
(43) 공개일자 2010년11월03일

(51) Int. Cl.

C08F 20/00 (2006.01) C08F 20/18 (2006.01)
C09D 133/00 (2006.01) C08K 5/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7018352

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년01월16일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년08월18일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/000309

(87) 국제공개번호 WO 2009/091592

국제공개일자 2009년07월23일

(30) 우선권주장

61/022,206 2008년01월18일 미국(US)

(뒷면에 계속)

(71) 출원인

로디아 오퍼레이션스

프랑스 93306 오베빌리어스 뤼 데 라 하이에 코크
40

(72) 벌명자

종 젠강

미국 08534 뉴저지주 페닝톤 맨리 로드 29

리 이-중

미국 08816 뉴저지주 이스트 브런즈윅 메이슨 애
비뉴 41

루이즈 호세

미국 08016 뉴저지주 벌링턴 그룹 스트리트 36

(74) 대리인

유미특허법인

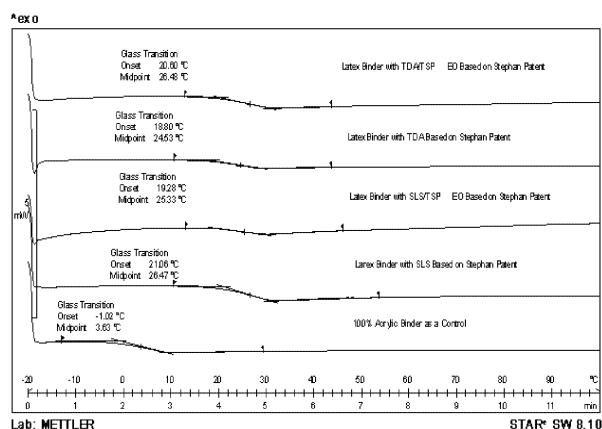
전체 청구항 수 : 총 70 항

(54) 라텍스 바인더, 동결-융해 안정성을 가진 수성 코팅, 페인트 및 그 이용 방법

(57) 요 약

뛰어난 동결-융해 안정성, 오픈타임, 얼룩방지성, 저온 필름 형성성, 발포방지성, 블록킹 방지성, 부착성 및 물에 대한 감수성 및 저 VOC 함량을 가진 라텍스 폴리머 및 수성 코팅 조성물이 제공된다. 이러한 라텍스 폴리머 및 수성 코팅 조성물은 예를 들어 알콕시화 트리스티릴페놀 또는 알콕시화 트리부틸페놀과 같은 알콕시화 화합물과 공중합되거나 블렌드된 하나 이상의 모노머로부터 유도된 하나 이상의 라텍스 폴리머를 포함한다. 이러한 라텍스 폴리머 하나 이상, 하나 이상의 안료, 물 및 하나 이상의 동결-융해 첨가제를 포함하는 수성 코팅 조성물도 제공된다. 전형적으로는, 동결 융해 첨가제는 폴리머를 기준으로 약 1.3 중량%보다 많은 양, 약 2중량%보다 많은 양, 약 4중량%보다 많은 양, 약 7.5중량%보다 많은 양, 약 10중량%보다 많은 양, 또는 약 20중량%보다 많은 양으로 사용된다.

대 표 도 - 도1



(30) 우선권주장

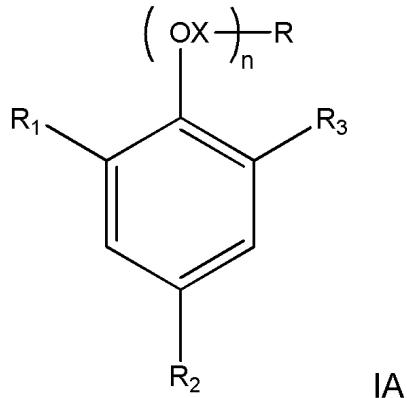
61/022,443 2008년01월21일 미국(US)

61/199,936 2008년11월21일 미국(US)

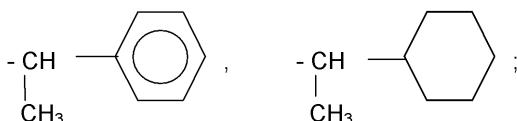
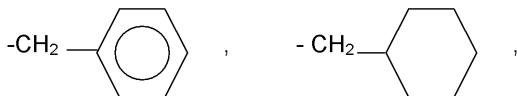
특허청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 제1 모노머와 하기 구조식 IA의 하나 이상의 제2 모노머로부터 유도된 라텍스 폴리머:



상기 식에서, R_1 , R_2 및 R_3 는 하기 군으로부터 독립적으로 선택되고: 부틸, t-부틸, 이소부틸,



X 는 2-8개의 탄소 원자를 가진 선형 또는 분지형 알킬렌 라디칼로부터 선택되는 2가 탄화수소 라디칼이고, n 은 1-100의 정수이고, R 은 에틸렌형 불포화 기이다.

청구항 2

제1항에 있어서, R 은 아크릴레이트, C_1-C_6 알킬 아크릴레이트, 알릴, 비닐, 말레이트, 이타코네이트 및 푸마레이트로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 3

제1항에 있어서, R 은 아크릴로, 메타크릴로, 아크릴아미도, 메타크릴아미도, 디알릴아미노, 알릴 에테르, 비닐 에테르, 알파-알케닐, 말레이아미도, 스티레닐 및/또는 알파-알킬 스티레닐 기로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 4

제1항에 있어서, R 은 화학 구조: $R^aCH=C(R^b)COO-$ 를 가지며, R^a 가 H 이면, R^b 는 H , C_1-C_4 알킬, 또는 $-CH_2COOX$ 이고; R^a 가 $-C(O)OX$ 이면 R^b 는 H 또는 $-CH_2C(O)OX^a$; 또는 R^a 가 CH_3 이면 R^b 는 H 이고, X^a 는 H 또는 C_1-C_4 알킬인 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

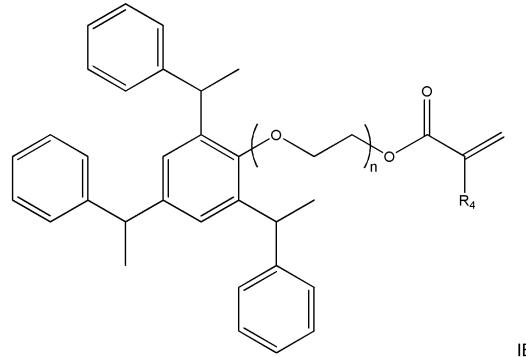
청구항 5

제1항에 있어서, R 은 화학 구조: $-HC=CYZ$ 또는 $-OCH=CYZ$ 를 가지며, Y 는 H , CH_3 , 또는 Cl 이고; Z 는 CN , Cl , -

COOR^c , $-\text{C}_6\text{H}_4\text{R}^c$, $-\text{COOR}^d$, 또는 $-\text{HC}=\text{CH}_2$ 이고; R^d 는 $\text{C}_1\text{--C}_8$ 알킬 또는 $\text{C}_2\text{--C}_8$ 하이드록시 알킬이고; R^c 는 H , Cl , Br , 또는 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 알킬인 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 제2 모노머가 하기 구조식 IB로 표시되는 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머:



상기 식에서 n 은 약 1-100의 정수이고, R_4 는 H 및 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 알킬 및 $\text{C}_2\text{--C}_8$ 하이드록시 알킬로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 7

제6항에 있어서, n 은 약 3-80의 정수인 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 8

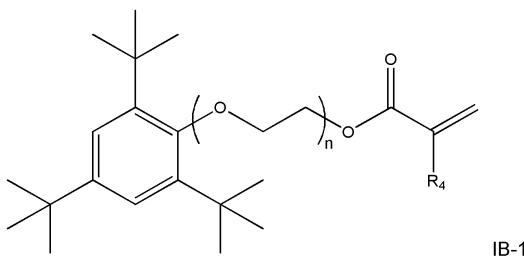
제7항에 있어서, n 은 약 10-50의 정수인 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 9

제8항에 있어서, n 은 약 20-50의 정수인 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 제2 모노머가 하기 구조식 IB-1으로 표시되는 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머:



상기 식에서 n 은 약 1-100의 정수이고, R_4 는 H , $\text{C}_1\text{--C}_6$ 알킬 및 $\text{C}_2\text{--C}_8$ 하이드록시 알킬로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 11

제10항에 있어서, n 은 약 3-80의 정수인 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 12

제11항에 있어서, n 은 약 10-50의 정수인 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 13

제12항에 있어서, n은 약 20-50의 정수인 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 제1 모노머는 아크릴산, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산, 메타크릴산 에스테르 및 그 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 아크릴계 모노머를 포함하는 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 라텍스 폴리머는 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 비닐 클로라이드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 우레이도 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 분지형의 t-모노카르복시산, 이타콘산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 에틸렌 또는 C₄-C₈ 공액 디엔의 비닐 에스테르로부터 선택된 하나 이상의 모노머로부터 유도된 것인 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 폴리머는 약 -15°C - 약 12°C의 유리전이온도(Tg)를 가지는 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 17

제6항에 있어서, 상기 폴리머는 약 -15°C - 약 12°C의 유리전이온도(Tg)를 가지는 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 18

제10항에 있어서, 상기 폴리머는 약 -15°C - 약 12°C의 유리전이온도(Tg)를 가지는 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 19

제1항에 있어서, 상기 폴리머는 약 -5°C- 약 5°C의 유리전이온도(Tg)를 가지는 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 20

제6항에 있어서, 상기 폴리머는 약 -5°C - 약 15°C의 유리전이온도(Tg)를 가지는 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 21

제10항에 있어서, 상기 폴리머는 약 -5°C - 약 5°C의 유리전이온도(Tg)를 가지는 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 22

제1항에 있어서, 상기 폴리머는 약 -5°C - 약 0°C의 유리전이온도(Tg)를 가지는 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 23

제6항에 있어서, 상기 폴리머는 약 -5°C - 약 0°C의 유리전이온도(Tg)를 가지는 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 24

제10항에 있어서, 상기 폴리머는 약 -5°C - 약 0°C의 유리전이온도(Tg)를 가지는 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 25

제1항에 있어서, 상기 폴리머는 약 200 nm 미만의 평균 입자크기를 가지는 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 26

제6항에 있어서, 상기 폴리머는 약 200 nm 미만의 평균 입자크기를 가지는 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 27

제10항에 있어서, 상기 폴리머는 약 200 nm 미만의 평균 입자크기를 가지는 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 28

제1항에 있어서, 상기 폴리머는 약 190 nm 미만의 평균 입자크기를 가지는 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 29

제6항에 있어서, 상기 폴리머는 약 190 nm 미만의 평균 입자크기를 가지는 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 30

제10항에 있어서, 상기 폴리머는 약 190 nm 미만의 평균 입자크기를 가지는 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 31

제1항에 있어서, 상기 폴리머는 약 175 nm 미만의 평균 입자크기를 가지는 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 32

제6항에 있어서, 상기 폴리머는 약 175 nm 미만의 평균 입자크기를 가지는 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 33

제10항에 있어서, 상기 폴리머는 약 175 nm 미만의 평균 입자크기를 가지는 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 34

(a) 제1항의 하나 이상의 라텍스 폴리머; 및

(b) 물을 포함하며, 동결 융해 안정성을 가진 라텍스 코팅 조성물.

청구항 35

(a) 제6항의 하나 이상의 라텍스 폴리머; 및

(b) 물을 포함하며, 동결 융해 안정성을 가진 라텍스 코팅 조성물.

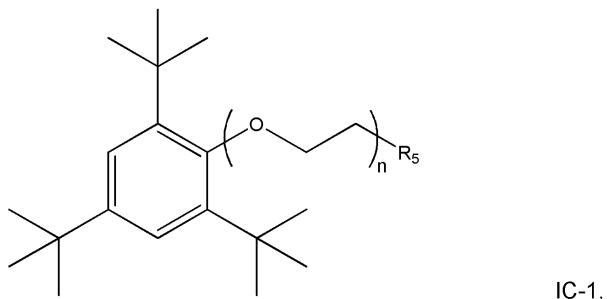
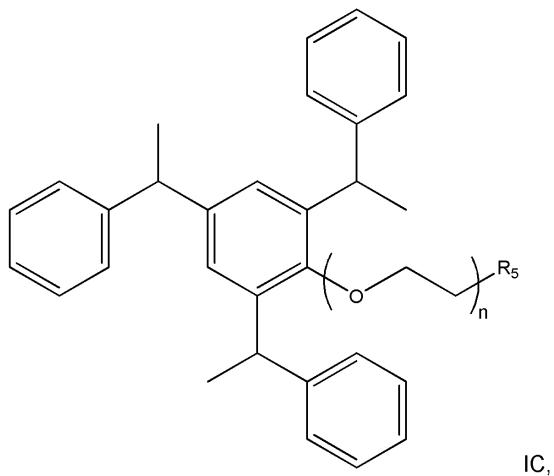
청구항 36

(a) 제10항의 하나 이상의 라텍스 폴리머; 및

(b) 물을 포함하며, 동결 융해 안정성을 가진 라텍스 코팅 조성물.

청구항 37

제34항에 있어서, 하기 구조식 IC 또는 IC-1으로 표시되는 동결-융해 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 라텍스 코팅 조성물:



상기 식에서, n은 1-100의 정수, R₅는 OH, -OCH₃, -OC₂H₅, -OC₃H₇, -OC₄H₉, -OC₅H₁₁, -OC₆H₁₃, -Cl, -Br, -CN, 포스포네이트 (-PO₃⁻ M⁺), 포스페이트 (PO₄⁻ M⁺), 설페이트 (SO₄⁻ M⁺), 설포네이트 (SO₃⁻ M⁺), 카르복실레이트 (COO⁻ M⁺), 비이온성 기 및 4급 암모늄 이온으로부터 선택되고, M⁺은 양이온이다.

청구항 38

제37항에 있어서, 상기 동결-용해 첨가제는 상기 폴리머에 대해 약 1.3 중량%보다 많은 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 라텍스 코팅 조성물.

청구항 39

제37항에 있어서, 상기 동결-용해 첨가제는 상기 폴리머에 대해 약 1.6중량%보다 많은 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 라텍스 코팅 조성물.

청구항 40

제37항에 있어서, 상기 동결-용해 첨가제는 상기 폴리머에 대해 약 2 중량%보다 많은 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 라텍스 코팅 조성물.

청구항 41

제37항에 있어서, 상기 동결-용해 첨가제는 상기 폴리머에 대해 약 4 중량%보다 많은 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 라텍스 코팅 조성물.

청구항 42

제37항에 있어서, 상기 동결-용해 첨가제는 상기 폴리머에 대해 약 7.5 중량%보다 많은 양으로 존재하는 것을

특징으로 하는 라텍스 코팅 조성물.

청구항 43

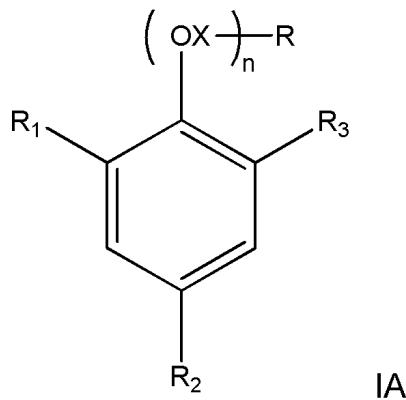
제37항에 있어서, 상기 동결-용해 첨가제는 상기 폴리머에 대해 약 8 중량%보다 많은 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 라텍스 코팅 조성물.

청구항 44

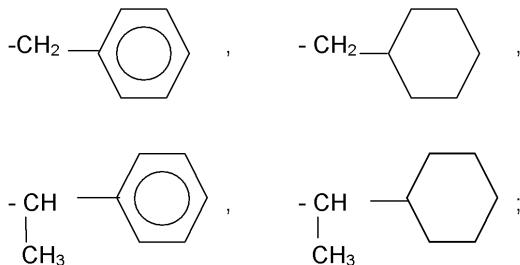
제37항에 있어서, 상기 동결-용해 첨가제는 상기 폴리머에 대해 약 10 중량%보다 많은 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 라텍스 코팅 조성물.

청구항 45

(1) 하나 이상의 제1 모노머와 (2) 하기 구조식 IA로 표시되는 하나 이상의 제2 모노머를 공중합시키는 것을 포함하는 라텍스 폴리머의 제조방법:



상기 식에서, R_1 , R_2 및 R_3 는 하기 군으로부터 독립적으로 선택되고: 부틸, t-부틸, 이소부틸,



X 는 2-8개의 탄소 원자를 가진 선형 또는 분지형 알킬렌 라디칼로부터 선택되는 2가 탄화수소 라디칼이고, n 은 1-100의 정수이고, R 은 에틸렌형 불포화 기이다.

청구항 46

제45항에 있어서, 상기 폴리머는 약 -15°C - 약 12°C 의 유리전이온도(T_g)를 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 47

제45항에 있어서, 상기 폴리머는 약 -5°C - 약 5°C 의 유리전이온도(T_g)를 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 48

제45항에 있어서, 상기 폴리머는 약 -5°C - 약 0°C 의 유리전이온도(T_g)를 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 49

제45항에 있어서, 상기 폴리머는 약 200 nm 미만의 평균 입자크기를 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 50

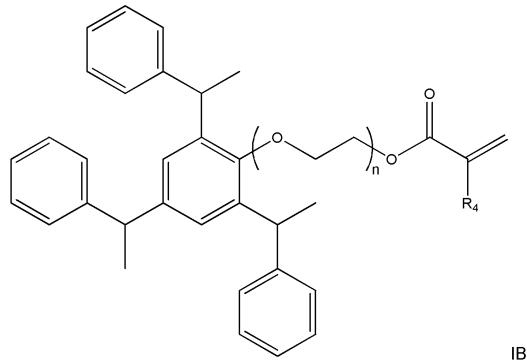
제45항에 있어서, 상기 폴리머는 약 190 nm 미만의 평균 입자크기를 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 51

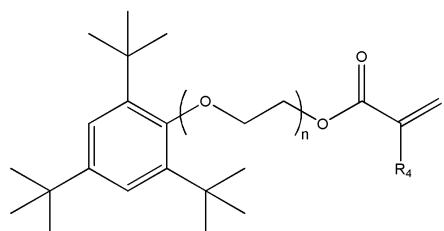
제45항에 있어서, 상기 폴리머는 약 175 nm 미만의 평균 입자크기를 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 52

하나 이상의 제1 모노머와 (i) 하기 구조식 IB로 표시되는 하나 이상의 제2 모노머 또는 (ii) 하기 구조식 IB-1으로 표시되는 하나 이상의 제2 모노머를 공중합시키는 것을 포함하는 라텍스 폴리머의 제조방법:



IB,



IB-1;

상기 식에서, n은 1-100의 정수이고, R₄는 H, C₁-C₆ 알킬 및 C₂-C₈ 하이드록시 알킬로부터 선택된다.

청구항 53

제52항에 있어서, 상기 폴리머는 약 -15°C - 약 12°C의 유리전이온도(Tg)를 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 54

제52항에 있어서, 상기 폴리머는 약 -5°C - 약 5°C의 유리전이온도(Tg)를 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 55

제52항에 있어서, 상기 폴리머는 약 -5°C - 약 0°C의 유리전이온도(Tg)를 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 56

제52항에 있어서, 상기 폴리머는 약 200 nm 미만의 평균 입자크기를 가지는 것을 특징으로 하는 라텍스 폴리머.

청구항 57

제52항에 있어서, 상기 폴리머는 약 190 nm 미만의 평균 입자크기를 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 58

제52항에 있어서, 상기 폴리머는 약 175 nm 미만의 평균 입자크기를 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

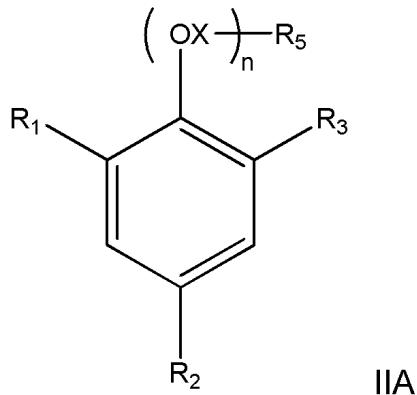
청구항 59

(a) 하나 이상의 라텍스 폴리머; 및

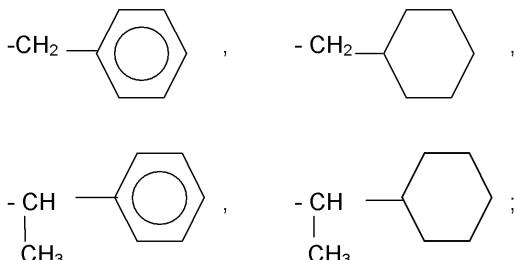
(b) 하나 이상의 안료;

(c) 물; 및

(d) 결과적으로 생성되는 조성물에 대해 동결-용해 안정성을 부여하는 양으로 존재하는 첨가제를 포함하며, 상기 첨가제가 하기 구조식 II A로 표시되는, 저 VOC 라텍스 코팅 조성물:



상기 식에서, R₁, R₂ 및 R₃는 하기 군으로부터 독립적으로 선택되고: 부틸, t-부틸, 이소부틸,



X는 2-8개의 탄소 원자를 가진 선형 또는 분지형 알킬렌 라디칼로부터 선택되는 2가 탄화수소 라디칼이고; n은 1-100의 정수이고; R₅는 OH, -OCH₃, -OC₂H₅, -OC₃H₇, -OC₄H₉, -OC₅H₁₁, -OC₆H₁₃, -Cl, -Br, -CN, 포스포네이트 (-PO₃⁻ M⁺), 포스페이트 (PO₄⁻ M⁺), 설페이트 (SO₄⁻ M⁺), 설포네이트 (SO₃⁻ M⁺), 카르복실레이트 (COO⁻ M⁺), 비이온성 기 및 4급 암모늄 이온으로부터 선택되고, M⁺은 양이온이다.

청구항 60

제59항에 있어서, n이 약 3 내지 약 80의 정수인 것을 특징으로 하는 라텍스 코팅 조성물.

청구항 61

제59항에 있어서, 상기 첨가제가 상기 폴리머를 기준으로 약 1.6 중량%보다 많은 양으로 존재하며, 상기 폴리머가 약 -15°C 내지 약 12°C의 유리전이온도()를 가지는 것을 특징으로 하는 라텍스 코팅 조성물.

청구항 62

제59항에 있어서, 상기 코팅 조성물이 약 6분보다 긴 오픈타임을 가지는 것을 특징으로 하는 라텍스 코팅 조성물.

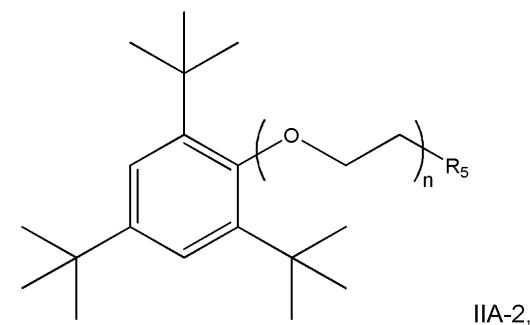
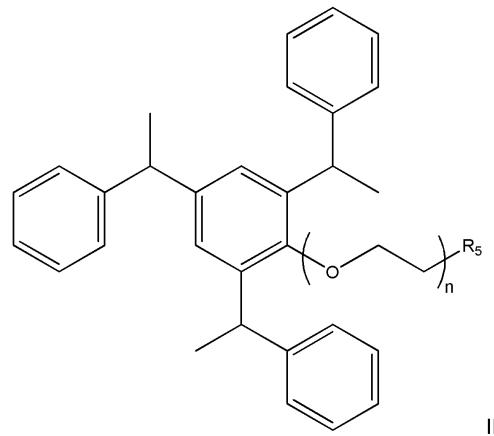
청구항 63

(a) 하나 이상의 라텍스 폴리머; 및

(b) 하나 이상의 안료;

(c) 물; 및

(d) 결과적으로 생성되는 조성물에 대해 동결-용해 안정성을 부여하는 양으로 존재하는 첨가제를 포함하며, 상기 첨가제가 하기 구조식 IIA-1 또는 IIA-2로 표시되는, 저 VOC 라텍스 코팅 조성물:



상기 식에서, n 은 1-100의 정수이고; R_5 는 OH , $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{OC}_3\text{H}_7$, $-\text{OC}_4\text{H}_9$, $-\text{OC}_5\text{H}_{11}$, $-\text{OC}_6\text{H}_{13}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{CN}$, 포스포네이트 ($-\text{PO}_3^{\text{-}} \text{M}^+$), 포스페이트 ($\text{PO}_4^{\text{-}} \text{M}^+$), 설페이트 ($\text{SO}_4^{\text{-}} \text{M}^+$), 설포네이트 ($\text{SO}_3^{\text{-}} \text{M}^+$), 카르복실레이트 ($\text{COO}^{\text{-}} \text{M}^+$), 비이온성 기 및 4급 암모늄 이온으로부터 선택되고, M^+ 은 양이온이다.

청구항 64

제63항에 있어서, n 이 약 3 내지 약 80의 정수인 것을 특징으로 하는 라텍스 코팅 조성물.

청구항 65

제63항에 있어서, 상기 첨가제가 상기 폴리머를 기준으로 약 1.6 중량%보다 많은 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 라텍스 코팅 조성물.

청구항 66

제63항에 있어서, 상기 폴리머는 약 -5°C - 약 0°C , 바람직하기로는 약 -5°C 내지 약 5°C 의 유리전이온도(T_g)를 가지는 것을 특징으로 하는 라텍스 코팅 조성물.

청구항 67

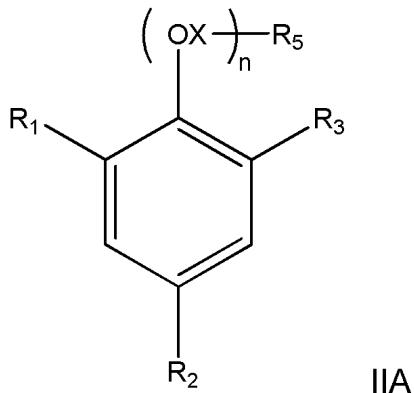
제63항에 있어서, 상기 폴리머는 약 190 nm 미만의 평균 입자크기를 가지는 것을 특징으로 하는 라텍스 코팅 조성물.

청구항 68

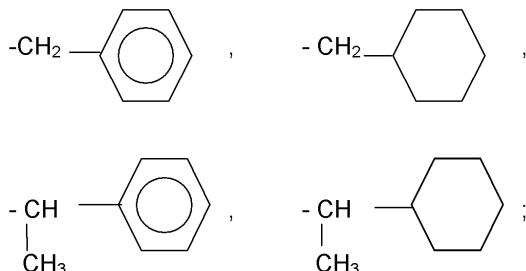
제63항에 있어서, 상기 라텍스 코팅 조성물은 약 6분보다 긴 오픈타임을 가지는 것을 특징으로 하는 라텍스 코팅 조성물.

청구항 69

저 VOC 코팅 조성물에 동결-용해 안정성을 부여하는 방법으로서, 상기 조성물에 하기 구조식 IIA로 표시되는 첨가제를 유효량 첨가하는 것을 포함하는 방법::



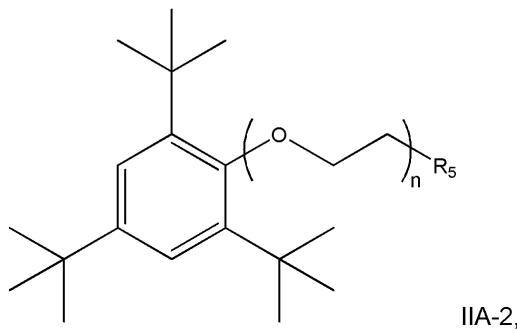
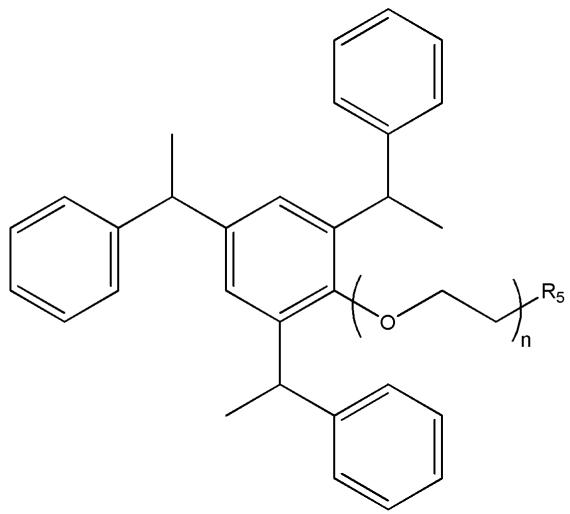
상기 식에서, R₁, R₂ 및 R₃는 하기 군으로부터 독립적으로 선택되고: 부틸, t-부틸, 이소부틸,



X는 2-8개의 탄소 원자를 가진 선형 또는 분지형 알킬렌 라디칼로부터 선택되는 2가 탄화수소 라디칼이고; n은 1-100의 정수이고; R₅는 OH, -OCH₃, -OC₂H₅, -OC₃H₇, -OC₄H₉, -OC₅H₁₁, -OC₆H₁₃, -Cl, -Br, -CN, 포스포네이트 ($-\text{PO}_3^- \text{M}^+$), 포스페이트 ($\text{PO}_4^- \text{M}^+$), 설페이트 ($\text{SO}_4^- \text{M}^+$), 설포네이트 ($\text{SO}_3^- \text{M}^+$), 카르복실레이트 ($\text{COO}^- \text{M}^+$), 비이온성 기 및 4급 암모늄 이온으로부터 선택되고, M^+ 은 양이온이다.

청구항 70

저 VOC 코팅 조성물에 동결-용해 안정성을 부여하는 방법으로서, 상기 조성물에 하기 구조식 IIA로 표시되는 첨가제를 유효량 첨가하는 것을 포함하는 방법::



상기 식에서, n 은 1-100의 정수이고; R_5 는 OH , $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{OC}_3\text{H}_7$, $-\text{OC}_4\text{H}_9$, $-\text{OC}_5\text{H}_{11}$, $-\text{OC}_6\text{H}_{13}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{CN}$, 포스포네이트 ($-\text{PO}_3^-\text{M}^+$), 포스페이트 (PO_4^-M^+), 설페이트 (SO_4^-M^+), 설포네이트 (SO_3^-M^+), 카르복실레이트 (COO^-M^+), 비이온성 기 및 4급 암모늄 이온으로부터 선택되고, M^+ 은 양이온이다.

명세서

기술분야

[0001]

관련 출원에 대한 교차 참조

[0002]

본 출원은 20008년 1월 18일자 미국 가출원 61/022,206, 2008년 1월 21일자 미국 가출원 61/022,443, 및 2008년 11월 21일자 미국 가출원 61/199,936에 대한 우선권을 주장하며, 이들 출원의 내용은 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.

[0003]

본 출원은 예를 들어 알록시화 트리스티릴페놀 및 알록시화 트리부틸페놀과 같은 알록시화 화합물의 특정 부류의 용도에 관한 것으로서, 페인트 및 종이 코팅 조성물과 같은 수성 코팅 조성물의 동결-융해 안정성 및 오픈타임(open time)을 개선하기 위한 이들의 용도에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 수성 라텍스 분산액, 수성 라텍스 바인더 및 수성 라텍스 페인트의 동결-융해 안정성을 개선하기 위한, 소정의 반응성 알록시화 화합물계 모노머, 표면 활성 알록시화 화합물 계면활성제 및 표면 활성 알록시화 화합물 첨가제의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0004]

라텍스 페인트는 내부 및 외부, 및 무광택, 반광택 및 유광택 어플리케이션을 포함한 다양한 용도로 이용되고 있다. 그러나, 페인트 및 수성 라텍스 분산액, 특히 저 VOC(low volatile organic compound) 페인트 및 라텍

스 분산액은 동결-용해 안정성이 부족하다는 문제가 있다. 이는 특히 수송 및 저장 중에 문제가 된다.

[0005] 동결-용해 과정, 불안정화 메커니즘 및 폴리머 구조를 포함하여 라텍스 동결-용해 (때로는 "F/T"라고도 칭함) 안정성에 대한 연구가 1950년 이래로 광범위하게 이루어져 왔다. 블랙클리는 동결에 의한 라텍스의 콜로이드 불안정화에 대해 포괄적으로 연구하였다(Blackley, D.C., *Polymer Lattices-Science and Technology*, 2nd Ed., Vol. 1, Chapman & Hall, 1997). 동결 과정은 얼음 결정의 형성을 초래하는 온도의 하강으로 시작된다. 얼음 결정 구조는 동결되지 않은 수 중의 라텍스 입자 농도를 점진적으로 증가시킨다. 결국 라텍스 입자는 성장하는 얼음 결정 구조의 압력에 의해 서로 접촉하게 되어 입자 응집 또는 입자간 응결을 초래하게 된다. 수성 매체 중의 안정한 라텍스 분산액 또는 동결-용해 안정성을 가진 라텍스 페인트를 만들기 위해 여러가지 접근 방법들이 이용되어 왔다. 예를 들어 글리콜 유도체와 같은 부동화제를 첨가하는 방법을 라텍스 페인트에 채택하여 동결-용해 안정성을 얻었다. 그 결과, 라텍스 페인트가 부동화제를 포함함으로써 동결 조건에 놓이게 된 후에도 페인트가 사용될 수 있게 되었다. 부동화제의 예로는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜이 있다.

[0006] 이와 관련하여 보센의 논문을 참고한다(Bosen, S.F., Bowles, W.A., Ford, E.A., and Person, B.D., *Antifreezes, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Ed., Vol. A3, VCH Verlag, pages 23-32, 1985). 그러나, VOC가 저농도이거나 없어야 한다는 요건은, 이용될 수 있는 글리콜 수준이 저하되어야 하거나 또는 제거되어야 한다는 것을 의미한다. 아슬라마조바는 아크릴레이트 라텍스의 내동결성(freeze resistance)을 연구하여 정전기가 라텍스 입자 상호작용의 잠재적인 에너지에 기여한다는 것을 밝혀내었다(Aslamazova, T. R., *Colloid Journal*, Vol. 61, No. 3, 1999, pp. 268-273). 콜로이드 표면에 대한 정전기 효과를 이용하면 하전된 라텍스 입자들간의 쿨롱 반발의 상호작용이 잠재 에너지를 증가시키게 된다. 전기적인 효과가 동결 및 용해 과정에서 라텍스 입자를 안정화시킨다.

[0007] 파르와하 등(Rajeev Farwaha et al. 미국특허 5,399,617)은 공중합가능한 양쪽성 계면활성제를 개시하고 또한 공중합가능한 양쪽성 계면활성제를 포함하는 라텍스 코폴리머가 라텍스 페인트에 동결-용해 안정성을 부여한다는 것을 개시하였다.

[0008] 자오 등(Cheng-Le Zhao et al. 미국특허 6,933,415B2)은 중합가능한 알콕시화 계면활성제를 포함하는 라텍스 폴리머를 개시하고 또한 저 VOC 수성 코팅이 우수한 동결-용해 안정성을 가진다는 것을 개시하였다.

[0009] 파라와하 등(Rejeev Farwaha et al. 미국특허 5,610,225)은 동결-용해 안정성을 가진 라텍스를 얻기 위해 길다란 폴리에틸렌 글리콜 구조를 가진 모노머를 이용하는 것에 대해 개시하였다.

[0010] 오쿠보 등(Masayoshi Okubo et al. 미국특허 6,410,655B2)은 에틸렌형 불포화 모노머를 포함하는 라텍스 폴리머의 동결-용해 안정성에 대해 개시하였다.

[0011] 부동화제로서 사용되는 첨가제는 부동화 목적으로는 효과적이지만 휘발성 유기화합물(VOC)이므로 점점 바람직하지 않게 된다. 기재에 라텍스 페인트를 적용하고 나면, VOC는 서서히 주위로 증발하게 된다.

[0012] 코팅 중의 VOC의 양의 저감을 요구하는 엄격한 환경적인 규제로 인해 VOC 함량이 실질적으로 저하된 또는 VOC가 없는 페인트 조제물을 제조하는 것이 바람직하며, 이는 특히 응결제 및 동결-용해제를 포함한다. 그러므로 라텍스 바인더 제조업자들은 페인트 및 코팅 산업의 요건을 충족시키기 위해 저 VOC 바인더를 개발해야만 했다. 그러나, 저 VOC 코팅 및 페인트는 관련 산업에서 정한 코팅 성능 스탠다드를 충족시키는 것 이상이어야 한다.

[0013] 건축용 코팅을 위한 전통적인 라텍스 바인더에 있어서, 유리 전이 온도는 10°C 내지 약 40°C이다. 그러나, 그러한 건축용 코팅은 통상 라텍스 바인더(즉, 약 10°C 내지 약 40°C 범위의 Tg를 가지고 있는 라텍스 바인더) 또는 부동화제를 연화시키기 위해 응결제를 필요로 하는 한편 응결제를 함유한다; 이들은 모두 전형적으로 고 VOC 용매이다. 그러므로, 이와 같이 고 Tg 라텍스 바인더를 가진 전통적인 건축용 코팅은 용매 없이는 저 VOC로 조제될 수 없다.

[0014] 저 VOC 어플리케이션(즉, 저 Tg) 바인더의 경우에 평균 Tg는 0°C에 가깝거나 그보다 낮다. 그러나, 저 Tg를 가진 라텍스 바인더는 기계적인 진단 뿐만 아니라 동결/용해 사이클을 거치게 될 때 그릿(grit)을 야기한다. 그 결과 코팅 필름은 완전히 건조된 후에도 더욱 연화되고 더욱 점성(tackiness)을 갖게 되고 블록킹(blocking) 효과 및 먼지 부착 효과가 나타나기가 쉽다. 또한, 그러한 저 Tg 라텍스 바인더 및 결과 생성되는 라텍스 페인트는 안정하지 않으며 저온 환경에서 저장 및 수송될 때 젤화된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 전술한 바와 같이, 저 T_g 라텍스 바인더와 저 VOC 페인트의 동결-융해 안정성을 수송, 저장 및 실제 어플리케이션에 매우 중요하다. 그러므로, 제로 또는 저 VOC 요건을 만족시키는 에멀젼 폴리머 기법을 이용하여 라텍스 페인트 및 라텍스 입자 분산액을 개발하고 동시에 그러한 페인트의 동결-융해 안정성을 회생시키지 않으면서 우수한 기계적 성능 및 필름 성능을 제공할 필요가 있다.

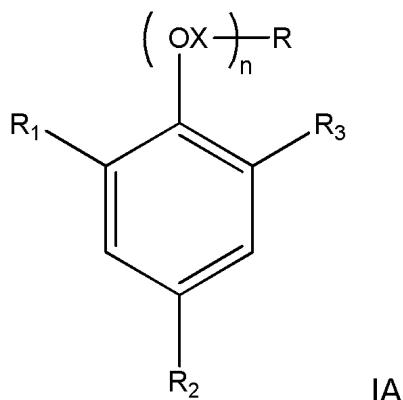
과제의 해결 수단

[0016] 본 발명은 예를 들어 알콕시화 트리스티릴페놀 또는 알콕시화 트리부틸페놀과 같이 별기한 소수성 기를 가진 알콕시화 화합물의 특정 부류의 용도에 관한 것으로서, 라텍스 바인더, 페인트 및 코팅의 동결-융해 안정성 뿐만 아니라 기타 다른 성질로서 예를 들어 오픈타임, 저온 필름 형성성, 열룩방지성, 필름의 광택성, 분산성, 응폐력 및 스크래치 방지성, 발포방지성, 블록킹 방지성, 부착성 및 물에 대한 감수성을 개선하기 위한 용도에 관한 것이다. 라텍스 분산액 및 페인트 조제물에 있어서 동결-융해 과정의 융해 과정 동안에, 고 T_g 를 가진 라텍스 입자들은 회수되기가 용이한 반면 상대적으로 저 T_g 를 가진 입자들은 겔화된 응집 또는 응결 상태로부터 회수될 수 없다.

[0017] 이론으로 구속하고자 하는 것은 아니지만, 본 발명은 연성 라텍스 입자의 표면 상에 보호층을 형성하기 위해 커다란 소수성 기의 입체 효과(steric effect)를 이용하여 라텍스 입자를 부분적으로 안정화시킨다. 라텍스 입자 상에 흡착된 또는 그라프트된 커다란 소수성 기 또는 라텍스 입자내로 공중합된 소수성 기는 라텍스 입자가 다른 연성 라텍스 입자의 표면에 접근하는 것을 방지하고 연성 라텍스 입자간의 이격 거리를 증가시킨다. 예를 들어 알콕시화 화합물 체인의 계면활성제로부터의 에틸렌옥사이드 유닛과 같은 알킬렌도 수성 매체와 상호 작용하는 충을 형성한다.

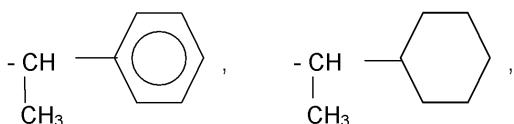
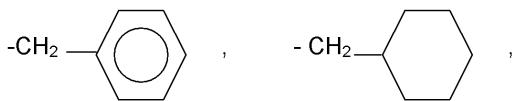
[0018] 알콕시화 화합물은 라텍스 바인더, 페인트 및 코팅의 동결-융해 안정성을 개선하기 위해 여러 가지 방법으로 이용될 수 있다. 본 발명은 라텍스 폴리머를 형성하기 위한 에멀젼 중합 공정에서 반응물로서 중합가능한 반응성 알콕시화 모노머를 이용할 수 있다. 본 발명은 라텍스 폴리머를 형성하기 위한 에멀젼 중합 공정에서 계면활성제(유화제)로서 본 명세서에 기재된 하나 이상의 표면 활성 알콕시화 화합물을 이용할 수 있다. 본 발명은 라텍스 폴리머 함유 수성 분산액 또는 농축액에 대한 첨가제로서 표면 활성 알콕시화 화합물을 이용할 수 있다.

[0019] 일 측면에서, 본 발명은 하나 이상의 제1 모노머와 하기 구조식 IA의 하나 이상의 중합가능한 반응성의 알콕시화 제2 모노머로부터 유도된 라텍스 폴리머이다:



[0020]

[0021] 상기 식에서, R₁, R₂ 및 R₃는 하기 군으로부터 독립적으로 선택되고: H, t-부틸, 부틸, 이소부틸,



[0022]

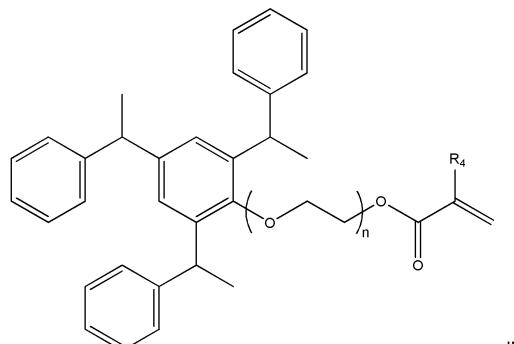
X는 2-8개의 탄소 원자를 가진 선형 또는 분지형 알킬렌 라디칼로부터 선택되는 2가 탄화수소 라디칼이고, n은 1-100의 정수이고, R은 에틸렌형 불포화 기를 포함한다. 일 구현예에 있어서, R은 아크릴레이트, C₁-C₆ 알킬 아크릴레이트, 알릴, 비닐, 말레이트, 이타코네이트 또는 푸마레이트일 수 있다. R은 또한 아크릴로, 메타크릴로, 아크릴아미도, 메타크릴아미도, 디알릴아미노, 알릴 에테르, 비닐 에테르, 알파-알케닐, 말레이미도, 스티레닐 및/또는 알파-알킬 스티레닐 기로부터 선택될 수도 있다.

[0024]

다른 구현예에서, R은 화학 구조: R^aCH=C(R^b)COO-를 가지며, R^a가 H이면, R^b는 H, C₁-C₄ 알킬, 또는 -CH₂COOX^c이고; R^a가 -C(O)OX^c이면 R^b는 H 또는 -CH₂C(O)OX^a; 또는 R^a가 CH₃이면 R^b는 H이고, X^a는 H 또는 C₁-C₄ 알킬이다. 다른 구현예에서, R은 화학 구조: -HC=CYZ 또는 -OCH=CYZ를 가지며, Y는 H, CH₃, 또는 Cl이고; Z는 CN, Cl, -COOR^c, -C₆H₄R^c, -COOR^d, 또는 -HC=CH₂이고; R^d는 C₁-C₈ 알킬 또는 C₂-C₈ 하이드록시 알킬이고; R^c는 H, Cl, Br, 또는 C₁-C₄ 알킬이다.

[0025]

다른 측면에서, 본 발명은 하나 이상의 제1 모노머와 하기 구조식 IB의 하나 이상의 제2 모노머로부터 유도된 라텍스 폴리머이다:



IB

[0026]

상기 식에서 n은 약 1-100의 정수이고, R₄는 H 및 C₁-C₆ 알킬로부터 선택된다. 일 구현예에 있어서, n은 약 3-80의 정수이고 전형적으로는 약 10-60의 정수이고, 더욱 전형적으로는 약 20-50의 정수이다. 일 구현예에 있어서, 상기 하나 이상의 제1 모노머는 아크릴산, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산, 메타크릴산 에스테르로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 아크릴계 모노머를 포함할 수 있다. 다른 구현예에 있어서, 상기 라텍스 폴리머는 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 비닐 클로라이드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 우레이도 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 분지형의 t-모노카르복시산의 비닐 에스테르, 이타콘산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 에틸렌 또는 C₄-C₈ 공액 디엔으로부터 선택된 하나 이상의 모노머로부터 유도될 수 있다.

[0028]

다른 구현예에 있어서, 본 발명의 조성물은 동결-융해 안정성을 가지고 있으며 그 폴리머는 약 -15°C 내지 약 15°C, 전형적으로는 약 -15°C 내지 약 12°C, 더욱 전형적으로는 약 -5°C 내지 약 5°C, 및 더욱 더 전형적으로는 약 -5°C 내지 약 0°C 범위의 유리 전이 온도((Tg)를 가지고 있다.

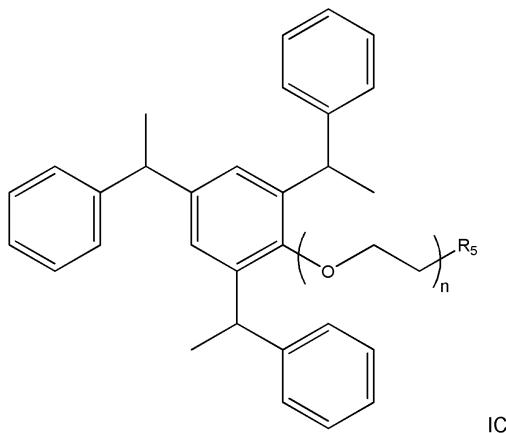
[0029]

다른 구현예에 있어서, 본 발명의 폴리머는 약 200 nm 미만의 평균 입자 크기(때로 평균 입자 직경, D₅₀이라고도 함)를 가지며, 보다 전형적으로는 약 190 nm 미만, 가장 전형적으로는 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기를 가진

다.

[0030] 또 다른 구현예에 있어서, 본 발명의 조성물은 동결-용해 안정성을 가지고 있으며 그 폴리머는 약 -15°C 내지 약 12°C의 Tg와 약 200 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 5°C의 Tg와 약 200 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 0°C의 Tg와 약 200 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -15°C 내지 약 12°C의 Tg와 약 190 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 5°C의 Tg와 약 190 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 0°C의 Tg와 약 190 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -15°C 내지 약 12°C의 Tg와 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 5°C의 Tg와 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 0°C의 Tg와 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기를 가진다.

[0031] 다른 측면에 있어서, 본 발명은 (a) 전술한 바와 같은 라텍스 폴리머 또는 본 명세서에 기술된 바와 같은 라텍스 폴리머; 및 (b) 물을 포함하는 라텍스 코팅 조성물이다. 이 라텍스 코팅 조성물은 살생물제, 계면활성제, 안료, 분산제 등을 포함하는 기타 첨가제/성분들을 포함할 수 있다. 상기 라텍스 코팅 조성물은 하기 구조식 IC의 에톡시화 트리스티릴페놀을 포함하는 동결-용해 첨가제를 더 포함할 수 있다:



[0032]

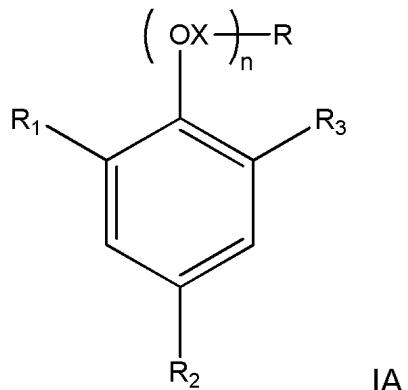
[0033] 상기 식에서, n은 1-100의 정수이며, R₅은 -OH, -OCH₃, -OC₂H₅, -OC₃H₇, -OC₄H₉, -OC₅H₁₁, -OC₆H₁₃, -Cl, -Br, -CN, 포스포네이트 (-PO₃⁻ M⁺), 포스페이트 (PO₄⁻ M⁺), 설페이트 (SO₄⁻ M⁺), 설포네이트 (SO₃⁻ M⁺), 카르복실레이트 (COO⁻ M⁺), 음이온성 기 또는 4급 암모늄 이온이며, M⁺는 H⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺ 또는 Li⁺ 등을 포함하는 양이온이다. 일 구현예에 있어서, n은 약 1-40의 정수이다.

[0034] 일 구현예에 있어서, 상기 라텍스 코팅 조성물은 상기 조성물에 동결-용해 안정성을 부여하기에 효과적인 양으로 동결-용해 첨가제를 함유한다. 일 구현예에 있어서, 상기 효과적인 양은 상기 폴리머를 기준으로 약 1.3 중량%보다 많으며, 전형적으로는 상기 폴리머를 기준으로 약 1.6 중량%보다 많다. 다른 구현예에 있어서, 상기 라텍스 코팅 조성물은 동결-용해 첨가제를 상기 폴리머를 기준으로 약 2 중량%보다 많은 양으로. 전형적으로는 상기 폴리머를 기준으로 약 4 중량%보다 많은 양으로 포함한다. 다른 구현예에 있어서, 상기 라텍스 코팅 조성물은 동결-용해 첨가제를 상기 폴리머를 기준으로 약 7.5 중량%보다 많은 양으로. 전형적으로는 상기 폴리머를 기준으로 약 8 중량%보다 많은 양으로 포함한다. 또 다른 구현예에서, 상기 라텍스 코팅 조성물은 동결-용해 첨가제를 상기 폴리머를 기준으로 약 10 중량%보다 많은 양으로 포함한다. 또 다른 구현예에서, 상기 라텍스 코팅 조성물은 동결-용해 첨가제를 상기 폴리머를 기준으로 약 20 중량%보다 많은 양으로 포함한다. 또 다른 구현예에서, 상기 라텍스 코팅 조성물은 동결-용해 첨가제를 상기 폴리머를 기준으로 약 1.6 내지 7.5 중량%의 양으로 포함한다.

[0035] 일 구현예에 있어서, 전술한 라텍스 코팅 조성물은 동결-용해 안정성을 가지고 있으며 그 라텍스 폴리머는 약 -20°C 내지 약 12°C의 Tg, 전형적으로는 약 -5°C 내지 약 5°C의 Tg, 더욱 더 전형적으로는 약 -5°C 내지 0°C의 유리 전이 온도를 가지고 있다. 다른 구현예에 있어서, 상기 라텍스 코팅의 라텍스 폴리머는 약 200 nm 미만의 평균 입자 크기를 가지며, 보다 전형적으로는 약 190 nm 미만, 가장 전형적으로는 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기를 가진다.

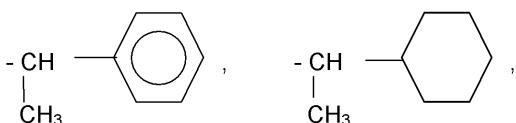
[0036] 또 다른 측면에서, 본 발명은 (1) 하나 이상의 제1 모노머와 (2) 하나 이상의 제2 모노머를 공중합하는 것을 포함하는 라텍스 폴리머의 제조방법이며, 상기 제2 모노머는 하기 구조식 IA의 중합가능한 반응성의 트리스티릴페

놀이다:



[0037]

[0038] 상기 식에서, R_1 , R_2 및 R_3 는 독립적으로 선택되고: H, t-부틸, 부틸, 이소부틸,

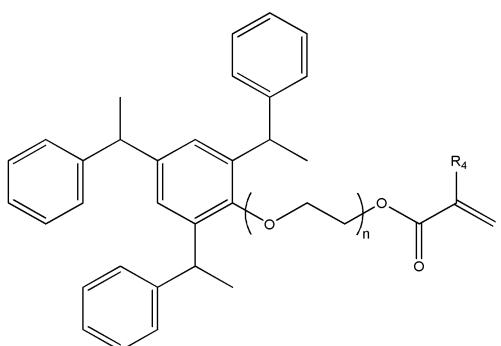


[0039]

[0040] X 는 2-8개의 탄소 원자를 가진 선형 또는 분지형 알킬렌 라디칼로부터 선택되는 2가 탄화수소 라디칼이고, n 은 1-100의 정수이고, R 은 에틸렌형 불포화 기를 포함한다. 일 구현예에 있어서, R 은 아크릴레이트, C_1-C_6 알킬 아크릴레이트, 알릴, 비닐, 말레이트, 이타코네이트 또는 푸마레이트일 수 있다. R 은 또한 아크릴로, 메타크릴로, 아크릴아미도, 메타크릴아미도, 디알릴아미노, 알릴 에테르, 비닐 에테르, 알파-알케닐, 말레이미도, 스티레닐 및/또는 알파-알킬 스티레닐 기로부터 선택될 수도 있다.

[0041]

또 다른 측면에서, 본 발명은 (1) 하나 이상의 제1 모노머와 (2) 하기 구조식 IB의 하나 이상의 제2 모노머를 공중합하는 것을 포함하는, 동결-용해 안정성을 가진 라텍스 폴리머의 제조방법이다:



[0042]

[0043] 상기 식에서 n 은 약 1-100의 정수이고, R_4 는 H 및 C_1-C_{10} 알킬, 전형적으로는 C_1-C_6 알킬로부터 선택된다.

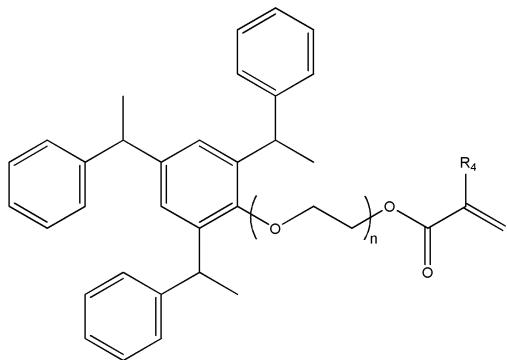
[0044]

일 구현예에 있어서, 전술한 두 가지 방법 중 하나 또는 양쪽 모두에서, 폴리머의 수성 분산액은 동결-용해 안정성을 가지고 있으며, 그 폴리머는 약 -20°C 내지 약 20°C , 더욱 전형적으로는 약 -15°C 내지 약 12°C , 가장 전형적으로는 약 -5°C 내지 약 0°C 범위의 유리 전이 온도(T_g)를 가지고 있다. 다른 구현예에 있어서, 전술한 두 가지 방법 중 하나 또는 양쪽에서 이용되는 폴리머는 약 200 nm 미만의 평균 입자 크기를 가지며, 보다 전형적으로는 약 190 nm 미만, 가장 전형적으로는 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기를 가진다.

[0045]

또 다른 측면에서, 본 발명은 (1) 하나 이상의 제1 모노머와 (2) 하기 구조식 IB의 하나 이상의 제2 모노머를

공중합하는 것을 포함하는, 동결-용해 안정성을 가진 라텍스 폴리머의 제조방법이다:



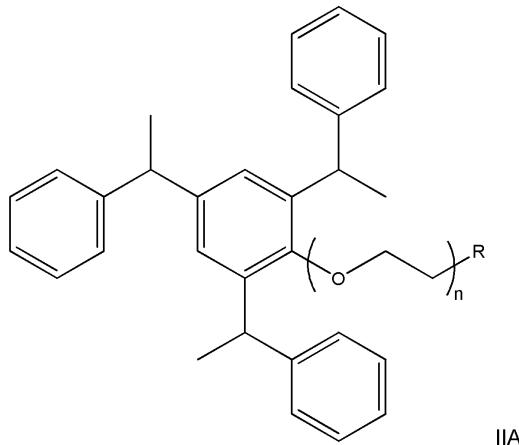
[0046]

IB

상기 식에서 n 은 약 1-100의 정수이고, R_4 는 H 및 C_1-C_8 알킬로부터 선택되고, 상기 폴리머는 약 $-15^\circ C$ 내지 약 $12^\circ C$ 의 T_g 와 약 200 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 $-5^\circ C$ 내지 약 $5^\circ C$ 의 T_g 와 약 200 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 $-5^\circ C$ 내지 약 $0^\circ C$ 의 T_g 와 약 200 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 $-15^\circ C$ 내지 약 $12^\circ C$ 의 T_g 와 약 190 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 $-5^\circ C$ 내지 약 $5^\circ C$ 의 T_g 와 약 190 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 $-5^\circ C$ 내지 약 $0^\circ C$ 의 T_g 와 약 190 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 $-15^\circ C$ 내지 약 $12^\circ C$ 의 T_g 와 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 $-5^\circ C$ 내지 약 $5^\circ C$ 의 T_g 와 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 $-5^\circ C$ 내지 약 $0^\circ C$ 의 T_g 와 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기를 가진다.

[0048]

또 다른 측면에서, 본 발명은 (a) 하나 이상의 라텍스 폴리머; (b) 하나 이상의 안료; (c) 물; 및 (d) 상기 폴리머를 기준으로 약 1.6 중량%보다 많은 양의 동결-용해 첨가제를 포함하는 저 VOC 라텍스 코팅 조성물이며, 상기 동결-용해 첨가제는 하기 구조식 IIA의 에톡시화 트리스티릴페놀을 포함한다:



[0049]

IIA

상기 식에서, n 은 1-100의 정수이며, R_5 은 $-OH$, $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-OC_3H_7$, $-OC_4H_9$, $-OC_5H_{11}$, $-OC_6H_{13}$, $-Cl$, $-Br$, $-CN$, 포스포네이트 ($-PO_3^- M^+$), 포스페이트 ($PO_4^- M^+$), 설페이트 ($SO_4^- M^+$), 설포네이트 ($SO_3^- M^+$), 카르복실레이트 ($COO^- M^+$), 음이온성 기 또는 4급 암모늄 이온이며, M^+ 는 H^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ 또는 Li^+ 등을 포함하는 양이온이다. 일 구현예에 있어서, n 은 약 1-40의 정수이다.

[0051]

일 구현예에 있어서, 상기 동결-용해 첨가제는 상기 폴리머를 기준으로 약 2 중량%보다 많은 양으로 상기 라텍스 코팅 조성물에 존재한다. 다른 구현예에 있어서, 상기 동결-용해 첨가제는 상기 폴리머를 기준으로 약 4 중량%보다 많은 양으로 상기 라텍스 코팅 조성물에 존재한다. 다른 구현예에 있어서, 상기 동결-용해 첨가제는 상기 폴리머를 기준으로 약 7.5 중량%보다 많은 양으로 존재한다. 또 다른 구현예에서, 상기 동결-용해 첨가제는 상기 폴리머를 기준으로 약 20 중량%보다 많은 양으로 존재한다. 또 다른 구현예에서, 상기 동결-용해 첨가제는 상기 폴리머를 기준으로 약 1.6 내지 7.5 중량%의 양으로 존재한다.

[0052]

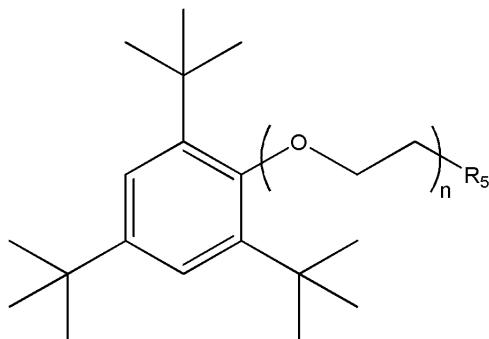
일 구현예에 있어서, 상기 라텍스 코팅 조성물 중의 상기 하나 이상의 라텍스 모노머는 약 $-15^\circ C$ 내지 약 $12^\circ C$ 의 T_g , 전형적으로는 약 $-5^\circ C$ 내지 약 $5^\circ C$ 의 T_g , 더욱 더 전형적으로는 약 $-5^\circ C$ 내지 $0^\circ C$ 의 유리 전이 온도를

가지고 있다.

200 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 0°C의 Tg와 약 200 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -15°C 내지 약 12°C의 Tg와 약 190 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 5°C의 Tg와 약 190 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -15°C 내지 약 12°C의 Tg와 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 0°C의 Tg와 약 190 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -15°C 내지 약 12°C의 Tg와 약 190 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 0°C의 Tg와 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기를 가지며, 상기 라텍스 코팅 조성물은 약 2분보다 긴 오픈타임, 약 4분보다 긴 오픈타임, 약 6분보다 긴 오픈타임, 또는 약 12분보다 긴 오픈타임을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0060] 또 다른 구현예에 있어서, 본 발명의 라텍스 코팅 조성물은 동결-융해 안정성을 가지고 있으며, 상기 동결-융해 첨가제는 상기 폴리머를 기준으로 약 1.8 내지 7.5 중량%의 양으로 상기 라텍스 코팅 조성물에 존재하며, 상기 폴리머는 약 -15°C 내지 약 12°C의 Tg와 약 200 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 5°C의 Tg와 약 200 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 0°C의 Tg와 약 200 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -15°C 내지 약 12°C의 Tg와 약 190 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 0°C의 Tg와 약 190 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -15°C 내지 약 12°C의 Tg와 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 0°C의 Tg와 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기를 가지며, 상기 라텍스 코팅 조성물은 약 2분보다 긴 오픈타임, 약 4분보다 긴 오픈타임, 약 6분보다 긴 오픈타임, 또는 약 12분보다 긴 오픈타임을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0061] 또 다른 측면에서, 본 발명은 (a) 하나 이상의 라텍스 폴리머; (b) 하나 이상의 안료; (c) 물; 및 (d) 상기 폴리머를 기준으로 약 1.6 중량%보다 많은 양의 동결-융해 첨가제를 포함하는 라텍스 코팅 조성물이며, 상기 동결-융해 첨가제는 하기 구조식 IIB의 에톡시화 트리부틸페놀을 포함한다:



IIB;

[0062]

[0063] 상기 식에서, n은 1-100의 정수이며, R₅는 -OH, -OCH₃, -OC₂H₅, -OC₃H₇, -OC₄H₉, -OC₅H₁₁, -OC₆H₁₃, -Cl, -Br, -CN, 포스포네이트 (-PO₃⁻ M⁺), 포스페이트 (PO₄⁻ M⁺), 설페이트 (SO₄⁻ M⁺), 설포네이트 (SO₃⁻ M⁺), 카르복실레이트 (COO⁻ M⁺), 음이온성 기 또는 4급 암모늄 이온이며, M⁺는 H⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺ 또는 Li⁺ 등을 포함하는 양이온이다. 일 구현예에 있어서, n은 약 1-40의 정수이다.

[0064] 일 구현예에 있어서, 상기 동결-융해 첨가제는 상기 폴리머를 기준으로 약 2 중량%보다 많은 양으로 상기 라텍스 코팅 조성물에 존재한다. 다른 구현예에 있어서, 상기 동결-융해 첨가제는 상기 폴리머를 기준으로 약 4 중량%보다 많은 양으로 존재한다. 다른 구현예에 있어서, 상기 동결-융해 첨가제는 상기 폴리머를 기준으로 약 7.5 중량%보다 많은 양으로 존재한다. 또 다른 구현예에서, 상기 동결-융해 첨가제는 상기 폴리머를 기준으로 약 20 중량%보다 많은 양으로 존재한다. 또 다른 구현예에서, 상기 동결-융해 첨가제는 상기 폴리머를 기준으로 약 1.6 내지 7.5 중량%의 양으로 존재한다.

[0065] 일 구현예에 있어서, 상기 라텍스 코팅 조성물 중의 상기 하나 이상의 라텍스 모노머는 약 -15°C 내지 약 12°C의 Tg, 전형적으로는 약 -5°C 내지 약 5°C의 Tg, 더욱 더 전형적으로는 약 -5°C 내지 0°C의 유리 전이 온도를 가지고 있다.

-15°C 내지 약 12°C의 Tg와 약 190 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 5°C의 Tg와 약 190 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 0°C의 Tg와 약 190 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -15°C 내지 약 12°C의 Tg와 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 5°C의 Tg와 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 0°C의 Tg와 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기를 가지며, 상기 라텍스 코팅 조성물은 약 2분보다 긴 오픈타임, 약 4분보다 긴 오픈타임, 약 6분보다 긴 오픈타임, 또는 약 12분보다 긴 오픈타임을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0073] 또 다른 구현예에 있어서, 본 발명의 라텍스 코팅 조성물은 동결-융해 안정성을 가지고 있으며, 상기 동결-융해 첨가제는 상기 폴리머를 기준으로 약 1.3 내지 7.5 중량%의 양으로 상기 라텍스 코팅 조성물에 존재하며, 상기 폴리머는 약 -15°C 내지 약 12°C의 Tg와 약 200 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 5°C의 Tg와 약 200 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 0°C의 Tg와 약 200 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -15°C 내지 약 12°C의 Tg와 약 190 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 5°C의 Tg와 약 190 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 0°C의 Tg와 약 190 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -15°C 내지 약 12°C의 Tg와 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 5°C의 Tg와 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 0°C의 Tg와 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기를 가지며, 상기 라텍스 코팅 조성물은 약 2분보다 긴 오픈타임, 약 4분보다 긴 오픈타임, 약 6분보다 긴 오픈타임, 또는 약 12분보다 긴 오픈타임을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0074] 본 발명의 상기 특징 및 그 외 특징과 잇점들은 하기 상세한 설명으로부터 당업자들에게 더욱 명백해질 것이다.

발명의 효과

[0075] 본 발명에 따르면, 알콕시화 화합물을 포함하는 수성 코팅 조성물(예를 들어 라텍스 페인트, 라텍스 분산액)이 글리콜과 같은 부동화제, 응결제 및 고 VOC 성분을 거의 또는 전혀 첨가하지 않아도 우수한 동결-융해 안정성을 가진 조성물로서 제조될 수 있다. 그러므로, 본 발명에 따르면, 종래의 수성 코팅 조성물보다 낮은 VOC 수준을 가지고 있으며, 따라서 환경적으로 더욱 바람직한 수성 코팅 조성물이 제조될 수 있다. 동결-융해 안정성 또는 동결-융해 안정하다는 것은 일반적으로 그 조성물/조제물이 3 또는 그 이상의 F/T 사이클, 전형적으로는 5 또는 그 이상의 F/T 사이클 안에 결화되지 않는다는 것을 의미하는 것으로 이해된다.

도면의 간단한 설명

[0076] 도 1은 에멀젼 중합 공정에서 여러 가지 상이한 유화 계면활성제를 사용하는 라텍스 바인더('514 출원의 상세한 설명에 따라 제조됨)의 유리 전이 온도(Tg)를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0077] 본 발명은 라텍스 바인더 및 페인트의 동결-융해 안정성을 개선하기 위해 에틸렌 옥사이드 체인을 가진, 예를 들어 알콕시화 트리스티릴페놀 또는 알콕시화 트리부틸페놀 등의 알콕시화 화합물의 특정 부류의 용도에 관한 것이다. 이러한 부류의 알콕시화 화합물은 기타 다른 성질로서 예를 들어 오픈타임, 저온 필름 형성성, 열룩방지성, 필름의 광택성, 분산성, 은폐력 및 스크래치 방지성, 밤포방지성, 블록킹 방지성, 부착성 및 물에 대한 감수성도 개선시킬 수 있다.

[0078] 본 명세서에서 사용된 용어 "알킬"은 포화 탄화수소 라디칼을 의미하는데, 이 라디칼은 직쇄, 분지쇄 또는 사이클형일 수 있으며, 그 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, n-헥실, 사이클로헥실이 있다.

[0079] 본 명세서에서 사용된 용어 "사이클로알킬"은 예를 들어 사이클로펜틸, 사이클로옥틸 및 아다만티닐과 같이, 하나 또는 그 이상의 사이클릭 알킬 고리를 포함하는 사이클로포화 탄화수소 라디칼을 의미한다.

[0080] 본 명세서에서 사용된 용어 "하이드록시알킬"은 알킬 라디칼, 특히 하이드록시기로 치환된 알킬 라디칼을 의미하며, 그 예로는 하이드록시메틸, 하이드록시에틸, 하이드록시프로필, 및 하이드록시데실이 있다.

[0081] 본 명세서에서 사용된 용어 "알킬렌"은 2가의 비고리형 포화 탄화수소 라디칼을 의미하는데, 그 예로는 메틸렌, 폴리메틸렌 및 알킬 치환 폴리메틸렌 라디칼 등이 있으며, 구체적인 예로는 디메틸렌, 테트라메틸렌 및 2-메틸 트리메틸렌이 있다.

[0082] 본 명세서에서 사용된 용어 "알케닐"은 예를 들어 에테닐, 1-프로페닐, 2-프로페닐과 같이 하나 또는 그 이상의

탄소-탄소 이중결합을 가진 불포화 직쇄, 분지쇄 또는 사이클형 탄화수소 라디칼을 의미한다.

[0083] 본 명세서에서 사용된 용어 "아릴"은 하나 또는 그 이상의 6-원 탄소 고리를 가진 1가의 불포화 탄화수소 라디칼을 의미하는데, 여기서 불포화는 3개의 공액 2중결합에 의해 표시되며, 고리의 하나 이상의 탄소가 하이드록시, 알킬, 알케닐, 할로, 할로알킬 또는 아미노로 치환될 수 있으며, 그 예로는 폐녹시, 폐닐, 메틸페닐, 디메틸페닐, 트리메틸페닐, 클로로페닐, 트리클로로메틸페닐, 아미노페닐이 있다.

[0084] 본 명세서에서 사용된 용어 "아랄킬"은 하나 이상의 기로 치환된 알킬기를 의미하는데, 그 예로는 폐닐메틸, 폐닐에틸, 트리페닐메틸이 있다.

[0085] 본 명세서에서 사용된, n 과 m 이각각 정수인 유기 기와 관련하여 용어 " (C_n-C_m) "은 하나의 기 당 n 개 내지 m 개의 탄소원자를 포함할 수 있는 기를 의미한다.

[0086] 본 명세서에서 사용된 용어 "에틸렌형 불포화"는 말단(예를 들어, α , β) x 탄소-탄소 이중 결합을 의미한다.

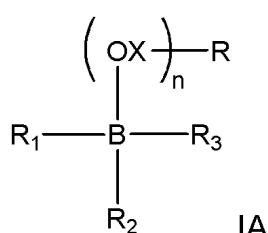
[0087] 본 발명은 종래의 수성 코팅 조성물에 비해 저-VOC 함량, 뛰어난 동결-용해 안정성 및 오픈타임 성질을 가진 라텍스 폴리머 및 라텍스 분산액 및 그 이용 방법을 포함한다. 이러한 라텍스 폴리머는 특정 부류의 알콕시화 화합물과 공중합된 또는 블렌드된 하나 이상의 라텍스 폴리머를 포함할 수 있다. 전형적으로 이러한 라텍스는 20 °C 미만, 더욱 전형적으로는 15°C 미만, 더욱 더 전형적으로는 5°C 미만의 Tg를 가진다. 더욱 전형적으로는, 상기 라텍스는 약 -15°C 내지 약 12°C의 Tg, 더욱 전형적으로는 약 -5°C 내지 약 5°C의 Tg, 더욱 더 전형적으로는 약 -5°C 내지 0°C의 Tg를 가지고 있다. 일 구현예에 있어서, 본 발명의 라텍스 폴리머는 약 1,000 내지 5,000,000, 전형적으로는 50,000 내지 2,000,000의 중량평균 분자량을 가진다. 다른 구현예에 있어서, 본 발명의 라텍스 폴리머는 약 10,000 내지 250,000의 중량평균 분자량을 가진다.

[0088] 본 발명은 종래의 수성 코팅 조성물에 비해 저-VOC 함량, 뛰어난 동결-용해 안정성 및 오픈타임 성질을 가진 수성 조성물을 제공한다. 본 발명의 수성 조성물은 예를 들어 알콕시화 트리스티릴페놀과 같은 특정 부류의 알콕시화 화합물과 공중합된 또는 블렌드된 하나 이상의 라텍스 폴리머를 포함하는 수성 폴리머 분산액이다. 일반적으로, 이러한 수성 조성물 또는 페인트에 라텍스 폴리머가, 반광택 조성물의 경우에는 조성물의 약 15 내지 40중량%, 무광택 조성물의 경우에는 약 5 내지 75중량%, 전형적으로는 약 5 내지 50중량%의 양으로 존재한다. 본 발명의 페인트 또는 그외 수성 조성물은 전형적으로 하나 이상의 안료를 더 포함한다.

[0089] 예를 들어 알콕시화 트리스티릴페놀 및/또는 트리부티릴페놀과 같은 특정 부류의 알콕시화 화합물들이 라텍스 바인더 및 페인트의 동결-용해 안정성을 개선하기 위해 여러가지 방법으로 이용될 수 있다. 본 발명에서는 라텍스 코모노머를 형성하기 위해 중합가능한 반응성 알콕시화 모노머, 라텍스 폴리머 형성 과정에서 존재하는 계면활성제로서 표면 활성 알콕시화 화합물, 및/또는 라텍스 폴리머 또는 코폴리머의 수성 분산액에 대한 첨가제로서 표면 활성 알콕시화 화합물을 이용할 수 있다.

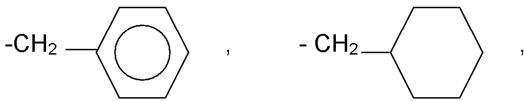
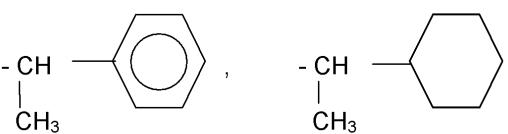
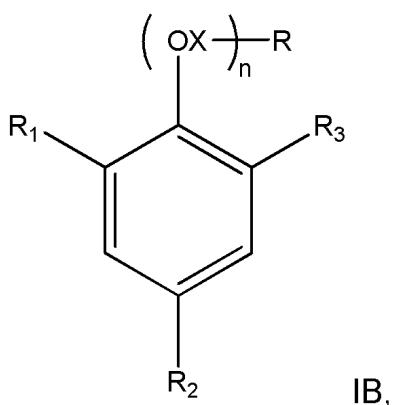
[0090] 반응성의 중합가능한 트리스티릴페놀 에톡실레이트

[0091] 일 구현예에 있어서, 하기 식 IA의 중합가능한 반응성 알콕시화 (제2) 모노머는 (제1 모노머)와 공중합되어 라텍스 폴리머의 골격을 형성할 수 있다.



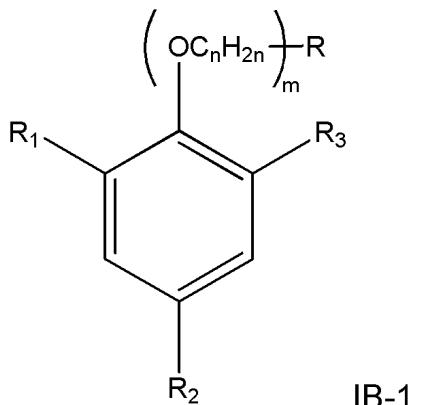
[0092]

[0093] 상기 식에서, B는 예를 들어 사이클로 헥실 고리 등의 5원 또는 6원 사이클로알킬 고리, 또는 예를 들어 벤젠 고리 등의 6원 고리를 가진 단일 고리 방향족 탄화수소이고,

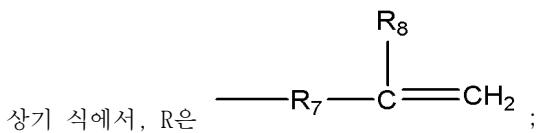
- [0094] 상기 식에서, R_1 , R_2 및 R_3 는 하기 군으로부터 독립적으로 선택되고: H, 부틸, t-부틸, 이소부틸,
- [0095] 
- [0096] 
- [0097] 단, R_1 , R_2 및 R_3 중의 하나가 H이거나 그 어느 것도 H가 아니며,
- [0098] X는 C_2H_4 , C_3H_6 , 또는 C_4H_8 또는 X는 2-8개의 탄소 원자를 가진 선형 또는 분지형 알킬렌 라디칼로부터 선택되는 2가 탄화수소 라디칼이고, n은 1-100의 정수, 예를 들어 약 4-80 또는 8-25의 정수이고, R은 에틸렌형 불포화기이다. 일 구현예에 있어서, n은 4-80의 정수이다. 일 구현예에 있어서, n은 4-60의 정수이다, 일 구현예에 있어서, n은 10-50의 정수이다. 일 구현예에 있어서, n은 10-250의 정수이다.
- [0099] 전형적으로, R은 아크릴레이트, 예를 들어 메타크릴레이트와 같은 C_1-C_6 알킬 아크릴레이트, 알릴, 비닐, 말레이트, 이타코네이트 또는 푸마레이트를 포함하며, 전형적으로 R은 아크릴레이트, 또는 메타크릴레이트이다.
- [0100] 중합가능한 작용기 R로서 적절한 것은 예를 들어 아크릴로, 메타크릴로, 아크릴아미도, 메타크릴아미도, 디알릴아미노, 알릴 에테르, 비닐 에테르, 알파-알케닐, 말레이미도, 스티레닐 및/또는 알파-알킬 스티레닐 기를 포함한다.
- [0101] 예를 들어, 중합가능한 작용기 R로서 적절한 것은 화학 구조: $R^aCH=C(R^b)COO-$ 를 가지며, R^a 가 H이면, R^b 는 H, C_1-C_4 알킬, 또는 $-CH_2COOX^c$ 이고; R^a 가 $-C(O)OX^c$ 이면 R^b 는 H 또는 $-CH_2C(O)OX^a$; 또는 R^a 가 CH_3 이면 R^b 는 H이고, X^a 는 H 또는 C_1-C_4 알킬이다.
- [0102] 예를 들어, 중합가능한 작용기 R로서 적절한 또 다른 예는 화학 구조: $-HC=CYZ$ 또는 $-OCH=CYZ$ 를 가지며, Y는 H, CH_3 , 또는 Cl이고; Z는 CN, Cl, $-COOR^c$, $-C_6H_4R^c$, $-COOR^d$, 또는 $-HC=CH_2$ 이고; R^d 는 C_1-C_8 알킬 또는 C_2-C_8 하이드록시 알킬이고; R^c 는 H, Cl, Br, 또는 C_1-C_4 알킬이다.
- [0103] 전형적으로, 상기 모노머는 하기 구조식 IB를 가진다:
- [0104] 
- [0105] 상기 식에서 R, R_1 , R_2 , R_3 , X 및 n은 구조식 IA의 구조에 대해 정의된 바와 같다. 필요한 경우, 구조식 IB로 표시된 방향족 고리는 포화될 수 있다. 예를 들어, 그러한 포화 모노머는 R 위치가 H인 모노머 형태를 포화시킨 다음 R 위치의 H를 전술한 R 기의 다른 하나로 치환시킴으로써 만들어 질 수 있다.

[0106]

일 구현예에 있어서, 적어도 하나의 모노머가 구조식 IB-1의 제2 모노머와 공중합될 수 있다.



[0107]



[0109]

R₁, R₂ 및 R₃은 각각 H, 분지형 (C₃-C₈ 알킬), 분지형 (C₄-C₈) 알켄 또는 R₅-R₆-O]고;

[0110]

R₅는 아릴 또는 (C₆-C₈) 사이클로알킬이고,

[0111]

R₆는 (C₁-C₆) 알킬렌이고,

[0112]

R₇은 2가의 연결 기, O, (C₁-C₆) 알킬렌, $\begin{array}{c} O \\ || \\ R_9-C \end{array}$, 또는 존재하지 않으며,

[0113]

R₈은 H 또는 메틸이고,

[0114]

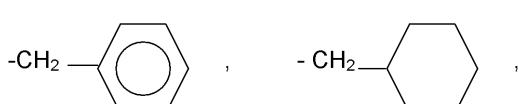
R₉은 O 또는 NR₁₀O]고,

[0115]

R₁₀은 H 또는 (C₁-C₄) 알킬이고; n은 2-4의 정수이고, m은 1-100의 정수이다.

[0116]

일 구현예에서, R₁, R₂ 및 R₃는 독립적으로 하기 군으로부터 선택되고: -H, 부틸, t-부틸, 이소부틸,

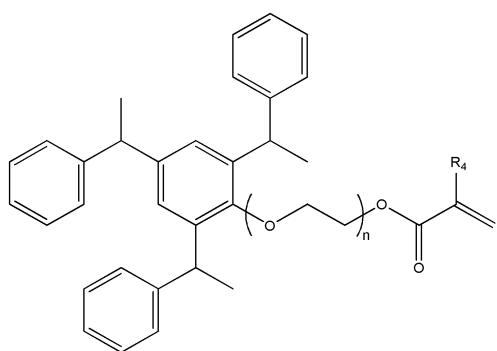


[0117]

[0118] 일 구현예에서, R은 아크릴레이트, C₁-C₆ 알킬 아크릴레이트, 알릴, 비닐, 말레이트, 이타코네이트 또는 푸마레이트일 수 있다. 일 구현예에서, R은 아크릴로, 메타크릴로, 아크릴아미도, 메타크릴아미도, 디알릴아미노, 알릴 에테르, 비닐 에테르, 알파-알케닐, 말레이아미도, 스티레닐 및/또는 알파-알킬 스티레닐 기 중 적어도 하나이다.

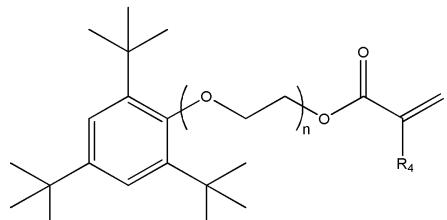
[0119]

다른 구현예에 있어서, 제2 모노머는 에톡시화 트리부틸페놀이다. 다른 구현예에 있어서, 모노머는 에톡시화 트리스티릴페놀이다. 중합가능한 반응성의 에톡시화 트리스티릴페놀은 구조식 IC를 가지며, 중합가능한 반응성의 에톡시화 트리부틸페놀은 구조식 IC-1을 가지며, 각각 다음과 같다.



[0120]

IC;



[0121]

IC-1

[0122]

식에서, n은 1-100의 정수 예를 들어 4-60 또는 8-25의 정수이고;

[0123]

R₄는 H, C₁-C₈ 하이드록시알킬, C₁-C₆ 알킬, 예를 들어, CH₃ 또는 C₂H₅이다.

[0124]

그러므로, 반응성의 중합가능한 에톡시화 트리스티릴페놀 모노머는 트리스티릴페놀 부분, 알킬렌 옥사이드 부분 및 중합을 위한 반응성의 치환 또는 비치환 아크릴 말단 기를 가지고 있다. 마찬가지로, 반응성의 중합가능한 에톡시화 트리부틸페놀 모노머는 트리부틸페놀 부분, 알킬렌 옥사이드 부분 및 중합을 위한 반응성의 치환 또는 비치환 아크릴 말단 기를 가지고 있다. 필요한 경우, 구조식 IC 또는 IC-1으로 표시된 에틸렌 옥사이드 기는 전술한 -(OX)- 기로 치환되어 알콕시화 트리스티릴페놀 또는 트리부틸페놀을 각각 형성하고, -C(O)-CHR₄CH₂ 말단 기는 알릴, 비닐, 말레이트, 이타코네이트 또는 푸마레이트로 치환될 수 있다.

[0125]

다른 용도로서 트리스티릴페놀 에톡실레이트는 미국 특허 6,146,570, WO 98/012921 및 WO 98/045212에 기재되어 있으며, 이를 문현은 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.

[0126]

필요하다면, 구조식 IC의 스티릴 기의 방향족 고리는 포화될 수 있다.

[0127]

구조식 IA, IB, IC 및/또는 IC-1의 반응성의 중합가능한 알콕시화 모노머가 라텍스 폴리머의 골격에 공중합될 때, 라텍스 폴리머는 혼합물로부터 만들어지는데, 이 혼합물에서 트리스티릴페놀 또는 트리부틸페놀 모노머는 코폴리머를 형성하는데 사용되는 모노머 100 중량부 당 1-20 중량부, 더욱 전형적으로는 2-15 중량부, 2-8 중량부 또는 2-6 중량부이다. 일 구현예에서, 구조식 IC 및 IC-1의 반응성의 중합가능한 알콕시화 모노머가 모두 사용되어 라텍스 폴리머의 골격에 공중합될 수 있다.

[0128]

기타 다른 모노머들

[0129]

중합가능한 트리스티릴페놀 모노머 및/또는 중합가능한 트리부틸페놀 모노머 외에도 페인트와 같은 수성 코팅 조성물에 사용되는 적어도 하나의 라텍스 폴리머의 성분으로서 사용되는 모노머들이 있다. 이 부분에 대한 설명을 위해 라텍스 폴리머 형성에 사용될 수 있는 다른 모노머들을 라텍스 모노머라고 한다. 전형적으로 이러한 기타 라텍스 모노머들은 아크릴산, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산, 및 메타크릴산 에스테르로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 아크릴계 모노머를 포함한다. 또한, 라텍스 폴리머를 제조하기 위한 이러한 기타 모노머들은 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 비닐 클로라이드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 우레이도 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 분지형의 t-모노카르복시산의 비닐 에스테르 (예: Shell Chemical Company의 VEOVA 또는 상표로 상업적으로 입수 가능하거나 또는 ExxonMobil Chemical Company가 EXXAR Neo Vinyl Ester로 판매하는 비닐 에스테르), 이타콘산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산 및 에틸렌으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 모노머로부터 임의적으로 선택될 수 있다. 또한 1,3-부타디엔, 이소프렌 및 클로로크렌과 같은 C₄-C₈ 공액 디엔을 포함할 수도 있다. 전형적으로는 이러한 모노머는 n-부틸 아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 스티렌 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 모노머를 포함한다. 라텍스 폴리머는 전형적으로 순수한 아크릴(주 모노머로서 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴레이트 에스테르 및/또는 메타크릴레이

트 에스테르를 포함함); 스티렌 아크릴(주 모노머로서 스티렌 및 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴레이트 에스테르 및/또는 메타크릴레이트 에스테르를 포함함); 비닐 아크릴(주 모노머로서 비닐 아세테이트 및 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴레이트 에스테르 및/또는 메타크릴레이트 에스테르를 포함함); 및 아크릴화 에틸렌 비닐 아세테이트 코폴리머(비닐 아크릴(주 모노머로서 에틸렌, 비닐 아세테이트 및 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴레이트 에스테르 및/또는 메타크릴레이트 에스테르를 포함함). 이들 모노머는 또한 당해 기술분야의 당업자들에 의해 용이하게 이해되는 바와 같이 아크릴아미드 및 아크릴로니트릴과 같은 다른 주 모노머 및 이타콘산 및 우레이도 메타크릴레이트와 같은 하나 이상의 작용성 모노머를 포함할 수도 있다. 특히 바람직한 구현예에서, 라텍스 폴리머는 부틸 아크릴레이트 및 메틸 메타크릴레이트를 포함하는 모노머로부터 유래된 부틸 아크릴레이트/메틸 메타크릴레이트 코폴리머와 같은 순수한 아크릴이다.

[0130] 일 구현예에 있어서, 식 IA, IB, IC 및/또는 IC-1으로 표시되는 반응성의 중합가능한 알록시화 모노머가 사용되어 반응 조건 하에 "기타 다른 모노머들"이라는 제목 하에 열거된 하나 이상의 모노머와 공중합되어 라텍스 폴리머의 골격이 형성된다. 다른 구현예에 있어서, 식 IA, IB, IC 및/또는 IC-1으로 표시되는 반응성의 중합가능한 알록시화 모노머가 사용되어 반응 조건 하에 "기타 다른 모노머들"이라는 제목 하에 열거된 둘 이상의 모노머와 공중합되어 라텍스 폴리머의 골격이 형성된다. 다른 구현예에 있어서, 식 IA, IB, IC 및/또는 IC-1으로 표시되는 하나 이상의 반응성의 중합가능한 알록시화 모노머가 사용되어 반응 조건 하에 "기타 다른 모노머들"이라는 제목 하에 열거된 하나 이상의 모노머와 공중합되어 라텍스 폴리머의 골격이 형성된다.

[0131] 라텍스 폴리머 분산액은 전형적으로 약 30-75%의 고형물 및 약 70-650 nm의 평균 라텍스 입자크기를 가지고 있다. 다른 구현예에서, 본 발명의 라텍스 폴리머는 약 400 nm 미만의 평균 입자크기, 전형적으로는 약 200 nm 미만의 평균 입자크기, 더욱 전형적으로는 190 nm 미만의 평균 입자크기, 가장 전형적으로는 약 175 nm 미만의 평균 입자크기를 가진다. 다른 구현예에서, 이 폴리머는 약 75 nm 내지 약 400 nm의 평균 입자크기를 가진다.

[0132] 라텍스 폴리머는 전형적으로 수성 코팅 조성물에 약 5-약 60 중량%, 더욱 전형적으로는 약 8-40 중량%(즉, 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 한 건조 라텍스 폴리머의 중량%)의 양으로 존재한다.

[0133] 본 발명의 폴리머를 함유하는 수성 코팅 조성물은 전술한 바와 같이 부동화제를 첨가할 필요 없이 또는 소량의 부동화제의 첨가로 동결-용해 안정성을 가지고 있다. 그러므로, 본 발명에 따르면, 종래의 수성 코팅 조성물보다 낮은 VOC 수준을 가지고 있으며, 따라서 환경적으로 더욱 바람직한 수성 코팅 조성물이 제조될 수 있다.

[0134] 다른 구현예에 있어서, 생성된 라텍스 폴리머는 후술하는 바와 같이 본 발명의 애멸전 계면활성제 및/또는 본 발명의 동결-용해 첨가제와 함께 수성 코팅 조성물에 포함될 수 있다. 동결-용해 첨가제의 첨가가 수성 코팅 조성물의 VOC 수준에 전혀 또는 그다지 영향을 주지 않으므로 종래의 수성 코팅 조성물보다 낮은 VOC 수준을 가진 수성 코팅 조성물이 제조될 수 있다. 이러한 구현예에서, 라텍스 코팅 조성물은 본 명세서와 기술된 바와 같은 동결-용해 첨가제를 폴리머 중량의 약 1.3 중량%보다 많은 양으로 포함한다. 다른 구현예에서, 라텍스 코팅 조성물은 본 명세서와 기술된 바와 같은 동결-용해 첨가제의 약 1.6 중량%보다 많은 양으로 포함한다. 다른 구현예에서, 라텍스 코팅 조성물은 본 명세서와 기술된 바와 같은 동결-용해 첨가제를 폴리머 중량의 약 2 중량%보다 많은 양으로 포함한다. 다른 구현예에서, 라텍스 코팅 조성물은 본 명세서와 기술된 바와 같은 동결-용해 첨가제를 폴리머 중량의 약 4 중량%보다 많은 양으로 포함한다. 다른 구현예에서, 라텍스 코팅 조성물은 본 명세서와 기술된 바와 같은 동결-용해 첨가제를 폴리머 중량의 약 7.5 중량%보다 많은 양으로 포함한다. 다른 구현예에서, 라텍스 코팅 조성물은 본 명세서와 기술된 바와 같은 동결-용해 첨가제를 폴리머 중량의 약 8 중량%보다 많은 양으로 포함한다. 다른 구현예에서, 라텍스 코팅 조성물은 본 명세서와 기술된 바와 같은 동결-용해 첨가제를 폴리머 중량의 약 1.6-7.5 중량%의 양으로 포함한다. 다른 구현예에서, 라텍스 코팅 조성물은 본 명세서와 기술된 바와 같은 동결-용해 첨가제를 폴리머 중량의 약 1.6-45 중량%, 전형적으로는 폴리머 중량의 약 1.6-35 중량%의 양으로 포함한다.

[0135] 또 다른 구현예에 있어서, 본 발명의 폴리머는 동결-용해 안정성을 가지고 있으며 약 -15°C 내지 약 12°C의 Tg 와 약 200 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 5°C의 Tg와 약 200 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 0°C의 Tg와 약 200 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -15°C 내지 약 12°C의 Tg와 약 190 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 5°C의 Tg와 약 190 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -15°C 내지 약 12°C의 Tg와 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 0°C의 Tg와 약 190 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -15°C 내지 약 12°C의 Tg와 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 5°C의 Tg와 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 0°C의 Tg와 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기를 가진다.

[0136]

식 IA, IB, 또는 IC로 표시되는 반응성의 중합가능한 알콕시화 모노머를 포함하는 라텍스 폴리머는 중합가능한 또는 중합불가능한 이온성 또는 비이온성의 계면활성제와 함께 수성 코팅 조성물에 사용될 수 있다. 특히, 하나 이상의 개시제와 하나 이상의 식 IA, IB, IC 또는 IC-1으로 표시되는 반응성의 중합가능한 알콕시화 모노머의 존재하에서 라텍스 바인더를 형성하는데 사용되는 모노머들을 반응기에 공급하고 이를 모너머들을 중합시킴으로써 유화중합 공정에 의해 폴리머 라텍스 바인더가 제조될 수 있다. 폴리머 라텍스 바인더를 제조하기 위해 반응기에 공급되는 모노머들은 전형적으로 아크릴산, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 및 메타크릴산 에스테르로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 아크릴계 모노머를 포함한다. 또한, 이러한 기타 모노머들은 스티렌, 비닐 아세테이트 또는 에틸렌을 포함할 수 있다. 이들 모노머들은 또한 스티렌, [알파]-메틸 스티렌, 비닐 클로라이드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 우레이도 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 분지형의 t-모노카르복시산의 비닐 에스테르, 이타콘산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산 및 에틸렌으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 모노머를 포함할 수 있다. 또한 1,3-부타디엔, 이소프렌 또는 클로로크レン과 같은 C₄-C₈ 공액 디엔을 포함할 수도 있다. 전형적으로는 이러한 모너머는 n-부틸 아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 스티렌 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 모노머를 포함한다. 개시제는 암모늄 또는 포타슘 페설레이트와 같은 유화 중합에 이용되는 것으로 당업계에 공지된 임의의 개시제 또는 전형적으로 산화제와 환원제를 포함하는 리독스 시스템일 수 있다. 통상적으로 사용되는 리독스 개시제 시스템은 문헌에 기재되어 있다(예: A.S. Sarac in Progress in Polymer Science 24(1999), 1149-1204).

[0137]

폴리머 라텍스 바인더는 먼저 개시제와 물을 포함하는 개시제 용액을 제조함으로써 제조될 수 있다. 라텍스 폴리머를 형성하는데 사용되는 모노머들 중 적어도 일부와, 하나 이상의 계면활성제(유화제), 물 및 NaOH와 같은 추가 첨가제를 포함하는 모노머 프리-에멀젼도 제조될 수 있다. 모노머 프리-에멀젼 중의 하나 이상의 계면활성제로는 본 발명의 반응성의 중합가능한 알콕시화 모노머 중 어느 것이라도 이용가능하다. 개시제 용액과 모노머 프리-에멀젼을 정해진 시간(예: 1.5 내지 5시간) 동안 반응기에 지속적으로 부가하여 모노머의 중합반응을 야기하여 라텍스 폴리머를 제조한다. 전형적으로는 모노머 프리-에멀젼을 부가하기 전에 개시제 용액의 적어도 일부를 반응기에 부가한다. 개시제 용액과 모노머 프리-에멀젼을 부가하기에 앞서서 폴리 스티렌 씨드 라텍스와 같은 씨드 라텍스를 반응기에 부가할 수도 있다. 또한, 모노머 프리-에멀젼에 포함되지 않은 임의의 모노머, 물, 하나 이상의 계면활성제를 개시제 부가 이전에 반응기에 부가한 다음 모노머 프리-에멀젼을 부가할 수도 있다. 적어도 폴리머 라텍스 바인더를 제조하기 위해 모든 모노머들을 공급할 때까지 반응기는 상승된 온도에서 가동된다. 폴리머 라텍스 바인더가 제조되면, 전형적으로는 화학적으로 스트리핑 처리됨으로써 잔류 모노머 함량을 줄인다. 전형적으로는, 페옥사이드(예: t-부틸하이드로페옥사이드)와 같은 산화제 및 환원제(예: 소듐 아세톤 바이설페이트) 또는 다른 리독스 쌍(예: A.S. Sarac in Progress in Polymer Science 24(1999), 1149-1204)을 상승된 온도에서 정해진 시간(예: 0.5시간) 동안 라텍스 바인더에 지속적으로 부가함으로써 화학적으로 스트리핑 처리된다.

[0138]

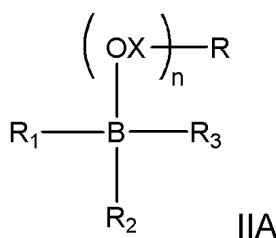
수성 코팅 조성물은, 예를 들어 종이, 목재, 콘크리트, 금속, 유리, 세라믹, 플라스틱, 석고 및 아스팔트 코팅, 지붕용 펠트, 발포 폴리우레탄 단열재와 같은 지붕 재료, 또는 페인트처리된, 프라임처리된, 하지도장처리된, 낡은 또는 풍화된 기재와 같은 다양한 재료에 적용될 수 있다. 본 발명의 수성 코팅 조성물은 예를 들어, 브러시, 롤러, 냅, 에어스프레이 또는 무연 스프레이, 정전 스파레이 등과 같은 당업계에 잘 알려진 다양한 기법에 의해 재료에 적용될 수 있다.

[0139]

표면 활성 화합물(유화제)을 포함하는 라텍스 폴리머 조성물

[0140]

다른 구현예에 있어서, 구조식 IIA의 표면 활성 화합물이 라텍스 폴리머를 제조하기 위해 이용되는 유화 중합 반응에 유화제로서 사용될 수 있다.

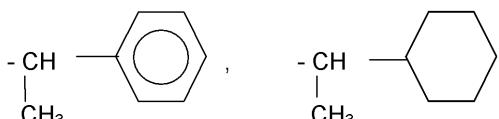
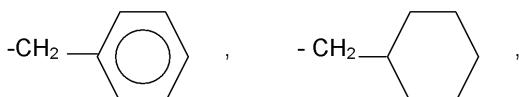


[0141]

상기 식에서, B는 사이클로헥실 고리와 같은 5원 또는 6원 사이클로알킬 고리 또는 벤젠 고리와 같은 6원 고리

를 가진 방향족 탄화수소이고,

[0143] 상기 식에서, R_1 , R_2 및 R_3 는 하기 군으로부터 독립적으로 선택되고: H, t-부틸, 부틸,



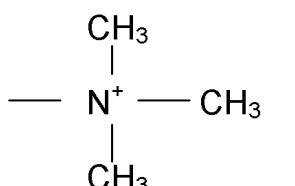
[0144] 단, R_1 , R_2 및 R_3 중의 하나가 H이거나 그 어느 것도 H가 아니며,

[0146] X는 C_2H_4 , C_3H_6 , 및 C_4H_8 로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상이거나 또는 X는 2-8개의 탄소 원자를 가진 선형 또는 분지형 알킬렌 라디칼로부터 선택되는 2가 탄화수소 라디칼이고, n은 1-100의 정수, 예를 들어 약 3-80, 4-50 또는 8-25의 정수이고,

[0147] R은 에틸렌형 불포화 기이다. 일 구현예에 있어서, n은 4-80의 정수이다. 일 구현예에 있어서, n은 4-60의 정수이다, 일 구현예에 있어서, n은 10-50의 정수이다. 일 구현예에 있어서, n은 10-25의 정수이다.

[0148] 전형적으로, R은 OH, $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-OC_3H_7$, $-OC_4H_9$, $-OC_5H_{11}$, $-OC_6H_{13}$, $-Cl$, $-Br$, $-CN$, 포스포네이트 ($-PO_3^- M^+$), 포스페이트 ($PO_4^- M^+$), 설페이트 ($SO_4^- M^+$), 설포네이트 ($SO_3^- M^+$), 카르복실레이트 ($COO^- M^+$), 비이온성 기 또는 4급 암모늄 이온이고, M^+ 은 H^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ 또는 Li^+ 등의 양이온이다.

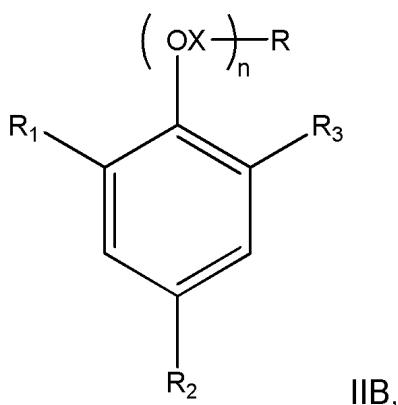
[0149] 일 구현예에 있어서, R_5 는 4급 암모늄 이온이다.



[0150]

[0151] 일 구현예에 있어서, n은 4-80의 정수이다. 일 구현예에 있어서, n은 4-60의 정수이다. 일 구현예에 있어서, n은 10-50의 정수이다. 일 구현예에 있어서, n은 10-25의 정수이다.

[0152] 전형적으로 알콕시화 표면 활성 화합물은 하기 식 IIB로 표시된다:

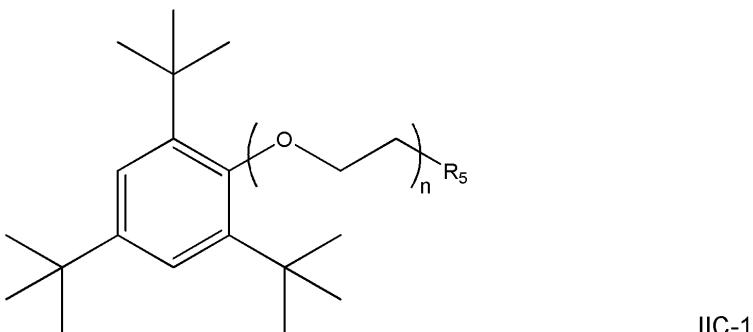
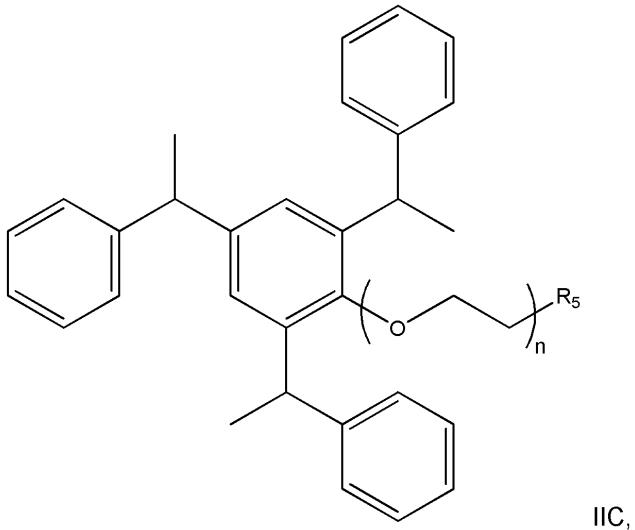


[0153]

[0154] 상기 식에서, R, R_1 , R_2 , R_3 , X 및 n은 식 IIA의 구조에 대해 정의한 바와 같다. 필요한 경우, 구조식 IIB의

방향족 고리는 포화될 수 있다.

[0155] 보다 전형적으로는, 에톡시화 트리스티릴페놀과 같은 표면 활성 알콕시화 트리스티릴 폐놀 또는 에톡시화 트리부틸페놀과 같은 표면 활성 알콕시화 트리부틸 폐놀은 라텍스 폴리머를 제조하는데 이용되는 유화 중합반응에 유화제로서 사용될 수 있다. 표면 활성 에톡시화 트리스티릴 폐놀은 구조식 IIC로 표시되며, 표면 활성 에톡시화 트리부틸 폐놀은 구조식 IIC-1으로 각각 다음과 같이 표시된다:

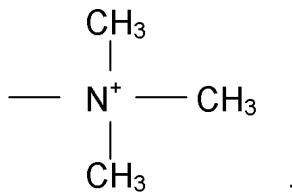


[0156]

상기 식에서, n 은 1-100의 정수, 예를 들어 4-60 또는 8-25의 정수이고, R_5 는 OH , $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{OC}_3\text{H}_7$, $-\text{OC}_4\text{H}_9$, $-\text{OC}_5\text{H}_{11}$, $-\text{OC}_6\text{H}_{13}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{CN}$, 포스포네이트 ($-\text{PO}_3^-\text{M}^+$), 포스페이트 (PO_4^-M^+), 설피아트 (SO_4^-M^+), 설포네이트 (SO_3^-M^+), 카르복실레이트 (COO^-M^+), 비이온성 기 또는 4급 암모늄 이온이고, M^+ 은 H^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ 또는 Li^+ 등의 양이온이다.

[0158]

일 구현예에 있어서, R_5 는 4급 암모늄 이온이다.



[0159]

[0160] 일 구현예에 있어서, n 은 4-80의 정수이다. 일 구현예에 있어서, n 은 4-60의 정수이다. 일 구현예에 있어서, n 은 10-50의 정수이다. 일 구현예에 있어서, n 은 10-25의 정수이다.

[0161]

라텍스 폴리머를 형성하기 위한 유화 중합반응에 표면 활성 에톡시화 트리스티릴페놀 또는 에톡시화 트리부틸페놀이 유화제로서 사용될 때, 라텍스 폴리머는 사용되는 표면 활성 유화제를 포함하는 혼합물로부터 만들어진다.

일 구현예에 있어서, 유화제는 라텍스 폴리머를 형성하는데 사용되는 폴리머 또는 모노머들의 중량에 대해 약 1.3 중량%보다 많은 양, 라텍스 폴리머를 형성하는데 사용되는 폴리머 또는 모노머들의 중량에 대해 약 1.6 중량%보다 많은 양, 전형적으로는 라텍스 폴리머를 형성하는데 사용되는 폴리머 또는 모노머들의 중량에 대해 약 2 중량%보다 많은 양, 더욱 전형적으로는 라텍스 폴리머를 형성하는데 사용되는 폴리머 또는 모노머들의 중량에 대해 약 4 중량%보다 많은 양, 가장 전형적으로는 라텍스 폴리머를 형성하는데 사용되는 폴리머 또는 모노머들의 중량에 대해 약 7.5 중량%보다 많은 양으로 부가된다. 다른 구현예에서, 라텍스 코팅 조성물은 라텍스 폴리머를 형성하는데 사용되는 폴리머 또는 모노머들의 중량에 대해 약 8 중량%보다 많은 양 또는 라텍스 폴리머를 형성하는데 사용되는 폴리머 또는 모노머들의 중량에 대해 약 10 중량%보다 많은 양으로 유화제를 포함한다. 다른 구현예에서, 부가되는 유화제는 라텍스 폴리머를 형성하는데 사용되는 폴리머 또는 모노머들의 중량에 대해 약 1.6-7.5 중량%이다. 다른 구현예에서, 부가되는 유화제는 라텍스 폴리머를 형성하는데 사용되는 폴리머 또는 모노머들의 중량에 대해 약 1.6-45 중량%, 전형적으로는 라텍스 폴리머를 형성하는데 사용되는 폴리머 또는 모노머들의 중량에 대해 약 1.6-35 중량%이다.

- [0162] 필요하다면, 식 IIC 또는 IIC-1으로 표시되는 에틸렌 옥사이드의 에틸렌 옥사이드 반복단위가 알콕시화 트리스 티릴페놀 또는 알콕시화 트리부틸페놀을 형성하기 위해 전술한 -(OX)-기로 치환될 수 있다.
- [0163] 상기 적어도 하나의 라텍스 폴리머를 형성하는데 사용되는 전형적인 모노머(때로 제1 모노머 또는 제3 모노머라 함)는 상기 "기타 다른 모노머들"이라는 제목하에 설명되어 있다.
- [0164] 전술한 바와 같이, 폴리머 라텍스 바인더는 먼저 개시제와 물을 포함하는 개시제 용액을 제조함으로써 제조될 수 있다. 라텍스 폴리머를 형성하는데 사용되는 모노머들 중 적어도 일부와, 하나 이상의 계면활성제(유화제), 물 및 NaOH와 같은 추가 첨가제를 포함하는 모노머 프리-에멀젼도 제조될 수 있다. 모노머 프리-에멀젼 중의 하나 이상의 계면활성제로는 본 발명의 표면 활성 알콕시화 화합물 중 어느 것이라도 이용가능하다. 그러므로, 알콕시화 화합물이 유화제로서 사용되어, 폴리머 라텍스 바인더를 형성하는, 다른 모노머들과 공중합되는 반응물이 아니라, 블렌더를 형성된다. 개시제 용액과 모노머 프리-에멀젼을 정해진 시간(예: 1.5 내지 5시간) 동안 반응기에 지속적으로 부가하여 모노머의 중합반응을 야기하여 라텍스 폴리머를 제조한다. 전형적으로는 모노머 프리-에멀젼을 부가하기 전에 개시제 용액의 적어도 일부를 반응기에 부가한다. 개시제 용액과 모노머 프리-에멀젼을 부가하기에 앞서서 폴리 스티렌 씨드 라텍스와 같은 씨드 라텍스를 반응기에 부가할 수도 있다. 또한, 모노머 프리-에멀젼에 포함되지 않은 임의의 모노머, 물, 하나 이상의 계면활성제를 개시제 부가 이전에 반응기에 부가한 다음 모노머 프리-에멀젼을 부가할 수도 있다. 적어도 폴리머 라텍스 바인더를 제조하기 위해 모든 모노머들을 공급할 때까지 반응기는 상승된 온도에서 가동된다. 폴리머 라텍스 바인더가 제조되면, 전형적으로는 화학적으로 스트리핑 처리됨으로써 잔류 모노머 함량을 줄인다. 전형적으로는, 퍼옥사이드(예: t-부틸하이드로페옥사이드)와 같은 산화제 및 환원제(예: 소듐 아세톤 바이설페이트) 또는 다른 리독스 쌍(예: A.S. Sarac in Progress in Polymer Science 24(1999), 1149-1204)을 상승된 온도에서 정해진 시간(예: 0.5시간) 동안 라텍스 바인더에 지속적으로 부가함으로써 화학적으로 스트리핑 처리된다. 라텍스 바인더의 pH는 조정가능하며, 화학적 스트리핑 처리 후 살생물제 또는 기타 첨가제를 첨가한다.
- [0165] 유화 중합 반응 혼합물에 표면 활성 알콕시화 화합물 계면활성제(유화제)를 포함시킴으로써 코팅 조성물이 수성 코팅 조성물의 동결-융해 안정성을 바람직한 수준으로 유지하면서 보다 낮은 VOC 함량을 가질 수 있게 된다.
- [0166] 수성 라텍스 분산액에 대한 첨가제
- [0167] 다른 구현예에 있어서, 구조식 IIA, IIB, IIC 또는 IIC-1으로 표시되는 전술한 표면 활성 알콕시화 화합물(때로는 동결-융해 첨가제라고도 함)이 이미 형성된 라텍스 폴리머의 수성 분산액에 첨가제로서 사용될 수 있다. 이러한 동결-융해 첨가제는 수성 코팅 조성물의 제조 공정에서 임의의 시점, 예를 들어 유화공정, 조제화 공정 등의 임의의 시점에서 부가될 수 있는 것으로 이해된다. 또한, 동결-융해 첨가제는 수성 코팅 조성물 또는 그 농출액에 후부가(post-addition)될 수 있다.
- [0168] 이로 인해 표면 활성 알콕시화 화합물과 라텍스 폴리머를 포함하는 수성 조성물이 생성된다. 이미 형성된 수성 라텍스 분산액에 표면 활성 알콕시화 화합물이 첨가제로서 사용되는 경우에, 결과적으로 형성되는 조성물은 라텍스 폴리머를 형성하는데 사용되는 모노머 100 중량부에 대해 약 1-10 중량부, 전형적으로는 2-8 또는 2-6 중량부의 양으로 알콕시화 화합물 첨가제를 포함한다.
- [0169] 라텍스 폴리머를 형성하는데 사용되는 전형적인 모노머들은 "기타 다른 모노머들"이라는 제목 하에 전술한 것들이며 전술한 바와 같이 본 발명의 반응성 모노머와 공중합될 수 있다.

[0170]

본 발명은 또한 라텍스 바인더 조성물의 제조 방법을 포함하며, 이 방법은 구조식 IIA, IIB, IIC 및/또는 IIC-1으로 표시되는 하나 이상의 표면 활성 알콕시화 화합물을 계면활성제를 라텍스 폴리머의 수성 분산액에 부가하여 라텍스 바인더를 형성하는 단계를 포함한다. 생성되는 라텍스 바인더에 하나 이상의 안료 및 기타 첨가제를 임의의 순서로 혼합하여 수성 코팅 조성물을 제조할 수 있다. 구조식 IIA, IIB, IIC 및/또는 IIC-1으로 표시되는 하나 이상의 표면 활성 알콕시화 화합물을 라텍스 폴리머에 부가하면 혼합물의 동결-용해 안정성은 바람직한 수준으로 유지되면서 VOC 함량이 보다 낮은 혼합물이 형성된다.

[0171]

다른 구현예에 있어서, 구조식 IIA, IIB, IIC 또는 IIC-1으로 표시되는 전술한 표면 활성 화합물(때로는 동결-용해 첨가제라고도 함)이 페인트 또는 수성 코팅 조성물의 제제화 공정에 첨가제로서 사용될 수 있다. 제제화란 첨가제가 베이스 수성 라텍스 폴리머 분산액에 부가되어 페인트 또는 코팅과 같은 최종 제품으로 만들어지는 단계이다. 수성 라텍스 코팅 분산액과 같이 이미 형성된 페인트 또는 수성 코팅 조성물에 표면 활성 알콕시화 화합물이 첨가제로서 사용되는 경우에, 결과적으로 생성되는 조성물은 알콕시화 화합물 첨가제를 전형적으로는 라텍스 폴리머의 형성에 사용되는 폴리머 또는 모노머들의 중량에 대해 약 1.3 중량%보다 많은 양, 더욱 전형적으로는 라텍스 폴리머의 형성에 사용되는 폴리머 또는 모노머들의 중량에 대해 약 1.6 중량%보다 많은 양, 더욱 더 전형적으로는 라텍스 폴리머의 형성에 사용되는 폴리머 또는 모노머들의 중량에 대해 약 2 중량%보다 많은 양, 더욱 더 전형적으로는 라텍스 폴리머의 형성에 사용되는 폴리머 또는 모노머들의 중량에 대해 약 4 중량%보다 많은 양, 가장 전형적으로는 라텍스 폴리머의 형성에 사용되는 폴리머 또는 모노머들의 중량에 대해 약 7.5 중량%보다 많은 양으로 포함한다. 다른 구현예에서, 라텍스 코팅 조성물은 라텍스 폴리머를 형성하는데 사용되는 폴리머 또는 모노머들의 중량에 대해 약 1.6-7.5 중량%의 양으로 표면 활성 알콕시화 화합물을 포함한다. 다른 구현예에서, 라텍스 코팅 조성물은 라텍스 폴리머를 형성하는데 사용되는 폴리머 또는 모노머들의 중량에 대해 약 1.6-45 중량%, 전형적으로는 약 1.6-35 중량%의 양으로 표면 활성 알콕시화 화합물을 포함한다. 안료는 전형적인 첨가제이며, 예를 들어 원료 수성 라텍스 폴리머 분산액으로부터 페인트로 제제화하는 공정에 부가된다.

[0172]

본 발명의 수성 코팅 조성물은 동결-용해 안정성을 가지고 있으며, 동결-용해 첨가제는 폴리머 중량 대비 전술한 바와 같은 양으로 수성 코팅 조성물에 존재하며, 그 폴리머는 약 -15°C 내지 약 12°C의 Tg와 약 200 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 5°C의 Tg와 약 200 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 0°C의 Tg와 약 200 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -15°C 내지 약 12°C의 Tg와 약 190 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 5°C의 Tg와 약 190 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 0°C의 Tg와 약 190 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -15°C 내지 약 12°C의 Tg와 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 5°C의 Tg와 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기, 또는 약 -5°C 내지 약 0°C의 Tg와 약 175 nm 미만의 평균 입자 크기를 가진다. 전술한 바와 같이, 평균 입자크기는 전형적으로는 약 75 nm 내지 400 nm 이다. 이러한 수성 코팅 조성물은 약 2분보다 긴 오픈타임, 약 4분보다 긴 오픈타임, 약 6분보다 긴 오픈타임, 또는 약 12분보다 긴 오픈타임을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0173]

본 발명은 또한 페인트 또는 수성 코팅 조성물의 제조 방법을 포함하며, 이 방법은 구조식 IIA, IIB, IIC 및/또는 IIC-1으로 표시되는 하나 이상의 표면 활성 알콕시화 화합물을 하나 이상의 안료 및 기타 첨가제를 포함하는 수성 코팅 조성물 또는 페인트의 제제화 공정에 부가하여 최종적인 페인트 또는 수성 코팅 조성물을 제조하는 단계를 포함한다. 표면 활성 알콕시화 화합물 계면활성제(유화제)를 페인트 또는 수성 코팅 조성물의 제제화 공정에 부가하면 수성 코팅 조성물의 동결-용해 안정성은 바람직한 수준으로 유지되면서 VOC 함량이 보다 낮은 코팅 조성물이 형성된다.

[0174]

기타 다른 첨가제들

[0175]

본 발명의 수성 코팅 조성물은 예를 들어 아크릴계 모노모 및/또는 전술한 다른 라텍스 모노머 등의 적어도 하나의 모노머로부터 유래된 하나 이상의 라텍스 폴리머를 포함한다. 본 발명의 수성 코팅 조성물은 조성 코팅 조성물 총 중량에 대해 부동화제를 2 중량%보다 작은 양으로, 전형적으로는 1 중량%보다 작은 양으로 포함한다. 보다 전형적으로는, 수성 코팅 조성물은 부동화제를 실질적으로 포함하지 않는다.

[0176]

수성 코팅 조성물은 전형적으로 하나 이상의 안료를 포함한다. "안료"라는 용어는 본 명세서에서 안료, 중량제 및 충전제와 같은 비-필름 형성 고체를 포함하는 의미이다. 적어도 하나의 안료는 전형적으로는 TiO_2 (아나타제 형 및 루타일형 모두), 클레이(알루미늄 실리케이트), $CaCO_3$ (그라운드 및 침전형 모두), 알루미늄 옥사이드, 실리콘 다이옥사이드, 마그네슘 옥사이드, 탈크(마그네슘 실리케이트), 바라이트(바륨 설페이트), 징크 옥사이드, 징크 설페이트, 소듐 옥사이드, 포타슘 옥사이드 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 적절한 혼

합물은 MINEX(Unimin Specialty Minerals로부터 상업적으로 입수가능한 실리콘, 알루미늄, 소듐 및 포타슘의 옥사이드), CELITES(Celite Company로부터 상업적으로 입수가능한 알루미늄 옥사이드 및 실리콘 다이옥사이드), ATOMITES(English China Clay Internation로부터 상업적으로 입수가능함), 및 ATTAGELS(Engelhard로부터 상업적으로 입수가능함)라는 이름으로 각각 판매되는 것들과 같은 금속 옥사이드의 블렌드를 포함한다. 더욱 전형적으로는, 상기 하나 이상의 안료는 TiO_2 , $CaCO_3$ 또는 클레이를 포함한다. 일반적으로, 안료의 평균 입자크기는 약 0.01 내지 약 50 마이크론이다. 예를 들어, 수성 코팅 조성물에 사용되는 TiO_2 입자는 전형적으로 약 0.15 내지 약 0.40 마이크론의 평균 입자크기를 가진다. 안료는 분말 또는 슬러리 형태로 수성 코팅 조성물에 부가될 수 있다. 안료는 전형적으로는 약 5 내지 약 50 중량%, 더욱 전형적으로는 약 10 내지 약 40 중량%의 양으로 수성 코팅 조성물에 존재한다.

[0177] 코팅 조성물은 선택적으로 하나 이상의 필름 형성 조제 또는 응결제와 같은 첨가제를 포함할 수 있다. 적절한 필름 형성 조제 또는 응결제는 고비점 극성 용매와 같은 건조 지연제 및 가소제를 포함한다. 예를 들어 분산제, 추가적인 계면활성제(즉, 습윤제), 레올로지 개질제, 소포제, 증점제, 살생물제, 방미제(mildewcide), 유색 안료 및 염료와 같은 착색제, 왁스, 퍼퓸, 공용매 등과 같은 기타 종래의 코팅 첨가제로 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 예를 들어, 비이온성 및/또는 이온성(예: 음이온성 또는 양이온성) 계면활성제가 폴리머 라텍스를 제조하는데 사용될 수 있다. 이러한 첨가제들은 전형적으로는 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0 내지 약 15 중량%, 더욱 전형적으로는 약 1 내지 약 10 중량%의 양으로 수성 코팅 조성물에 존재한다.

[0178] 전술한 바와 같이, 일부 구현예에서 수성 코팅 조성물은 수성 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 2 중량% 미만의 부동화제를 포함할 수 있다. 부동화제의 예로는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤(1,2,3-트리하이드록시프로판), 에탄올, 메탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올 및 FTS-365(Invacchem Specialty Chemicals의 동결-용해 안정화제) 등이 있다. 더욱 전형적으로는 수성 코팅 조성물은 1.0 중량% 미만의 부동화제를 포함하거나 부동화제를 실질적으로 포함하지 않는다(예를 들어 0.1 중량% 미만으로 포함). 따라서, 본 발명의 수성 코팅 조성물은 전형적으로 약 100 g/L 미만, 더욱 전형적으로 약 50 g/L 이하의 VOC를 포함한다. 본 발명의 수성 코팅 조성물이 부동화제를 거의 EH는 전혀 포함하지 않음에도 불구하고 당업계에서 바람직한 수준의 동결-용해 안정성을 가지고 있다.

[0179] 예를 들어, 본 발명의 수성 코팅 조성물에 대해 ASTM D2243-82 또는 ASTM D2243-95에 따라 응결 없이 동결-용해 사이를 시험을 수행할 수 있다.

[0180] 본 발명의 수성 코팅 조성물의 나머지 성분은 물이다. 폴리머 라텍스 분산액 및 수성 코팅 조성물의 다른 성분들에 많은 양의 물이 존재한다고 하더라도 물은 일반적으로 수성 코팅 조성물에 별도로 첨가된다. 전형적으로는 수성 코팅 조성물은 약 10 내지 약 85 중량%, 더욱 전형적으로는 약 35 내지 약 80 중량%의 물을 포함한다. 달리 말하면, 수성 코팅 조성물의 총 고형물은 전형적으로 약 15 내지 약 90 중량%, 더욱 전형적으로는 약 20 내지 약 65 중량%이다.

[0181] 코팅 조성물은, 건조된 코팅이 건조된 폴리머성 고형물 10 부피% 이상 및 추가적으로 안료 형태의 비 폴리머성 고형물 5-90 부피%를 포함하도록, 제제화되는 것이 전형적이다. 건조된 코팅은 또한 코팅 조성물의 건조시 증발되지 않는, 가소제, 분산제, 계면활성제, 레올로지 개질제, 소포제, 증점제, 살생물제, 방미제, 착색제, 왁스 등과 같은 첨가제를 포함할 수도 있다.

[0182] 본 발명의 바람직한 일 구현예에 dLTdj서, 수성 코팅 조성물은 아크릴산, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산, 메타크릴산 에스테르로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 아크릴계 모노머 및 중합가능한 알콕시화 계면활성제로부터 유래된 하나 이상의 라텍스 폴리머, 하나 이상의 안료 및 물을 포함하는 라텍스 페인트 조성물이다. 전술한 바와 같이, 하나 이상의 라텍스 폴리머는 순수한 아크릴, 스티렌 아크릴, 비닐 아크릴 또는 아크릴화 에틸렌 비닐 아세테이트 코폴리머일 수 있다.

[0183] 본 발명은 또한 하나 이상의 모노머로부터 유래되고 전술한 바와 같이 하나 이상의 트리스티릴페놀과 공중합 및/또는 블렌드된 하나 이상의 라텍스 폴리머와 하나 이상의 안료를 함께 혼합함으로써 수성 코팅 조성물을 제조하는 방법을 포함한다. 전형적으로는, 라텍스 폴리머는 라텍스 폴리머 분산액의 형태로 되어 있다. 전술한 첨가제는 라텍스 폴리머, 안료 또는 이들의 조합에 적절한 임의의 순서로 부가될 수 있다. 페인트 제제의 경우에는 수성 코팅 조성물이 전형적으로 7-10의 pH를 가진다.

[0184] 이하 비제한적인 하기 실시예에 의해 본 발명이 보다 상세하게 설명될 것이다. 전술한 바와 같이, 본 발명은 (I) 라텍스 폴리머 형성 공정에서 존재하게 되는 계면활성제(유화제)로서 표면 활성 알콕시화 화합물, (II) 라

텍스 코모노머를 형성하기 위해 중합가능한 반응성의 알콕시화 모노머, 및/또는 (III) 라텍스 폴리머 또는 코폴리머의 수성 분산액에 대한 첨가제로서 표면 활성 알콕시화 화합물을 이용할 수 있다.

[0185] **실시예**

[0186] 하기 실시예 1 및 그것의 부속 실시예들은 라텍스 폴리머 형성 공정에서 존재하게 될 계면활성제(유화제)로서 사용되는 표면 활성 알콕시화 화합물에 대해 설명할 것이다.

[0187] **실시예 1**

[0188] 동결-용해 안정성 연구- 실시예 1은 대조군과 본 발명의 조성물을 비교한 것이며, 본 발명의 조성물은 다양한 농도의 TSP-EO 및 1% MAA(메타크릴산)을 포함한다. TSP-EO는 R이 H인, 전술한 구조식 IIC에 따른 표면 활성 에톡시화 트리스티릴페놀이다.

[0189] 본 발명의 샘플 1은 2% TSP-EO, 1% MAA를 포함하며; 본 발명의 샘플 2는 4% TSP-EO, 1% MAA를 포함하며, 본 발명의 샘플 3은 6% TSP-EO, 1% MAA를 포함하도록 준비하였다. 표 1은 본 발명의 일 구현예에 따라 4% TSP-EO 및 1% MAA를 포함하는 샘플 2의 성분들을 나타낸다.

[0190]

표 1

표 1 샘플 2 성분		
Recipe	성분 중량 (g)	% BOTM
케틀 쳐지(Kettle Charge)		
탈이온수	200.00	
모너머 에멀젼		
탈이온수	176.25	
알킬설페이트 계면활성제	18.75	1.50
비이온성 계면활성제	5.00	0.50
TSP - EO	20.00	4.00
메틸메타크릴레이트(MMA)	200.00	40.00
부틸아크릴레이트(BA)	295.00	59.00
(메틸아크릴산) MAA	5.00	1.00
개시제 용액		
탈이온수	98.00	
암모늄퍼설페이트	2.00	0.40
총량	1020.00	106.40
총량	1020.00	
이론적 고체 함량=		

[0192]

"BOTM" 은 "Based On Total Monomer"의 약자이다. 모노머 에멀젼은 라텍스 제조를 위한 전형적인 모노머들을 함유한다. 준술한 바와 같이, TSP-EO는 R이 H인 전술한 구조식 IIC에 따른 알콕시화 체인에서 약 10-50개의 에틸렌 옥사이드 기를 가진 표면 활성 트리스티릴페놀을 포함한다. Rhodacal A-246/L 및 ABEX는 Rhodia Inc.(크랜베리, 뉴저지)로부터 입수 가능한 유화제이다.

[0193]

표 2는 이 실시예에서 테스트된 대조군에 이용된 성분들을 나타낸다.

표 2

표 2 대조군 성분		
Recipe:	성분 중량(g)	% BOTM
케틀 쳐지		

탈이온수	320.00	
모노머 에멀젼		
탈이온수	282.00	
알킬설페이트 계면활성제	30.00	1.50
비이온성 계면활성제	8.00	0.50
메틸메타크릴레이트(MMA)	320.00	40.00
부틸아크릴레이트(BA)	472.00	59.00
(메틸아크릴산) MAA	8.00	1.00
개시제 용액		
탈이온수	156.80	
암모늄페설페이트	3.20	0.40
총량	1600.00	102.40
총량1		
이론적 고체 합량 =		

- [0195] 반응 순서: 대조군과 샘플 1, 2, 및 3의 성분들을 다음과 같은 유화 중합반응 공정에서 이용하였다.
- [0196] 1. 질소를 퍼징하면서 케틀 쟈지를 약 80°C로 가열한다. 공정 내내 질소 블랭킷을 유지한다.
- [0197] 2. 전술한 레시피에 따라 모노머 에멀젼과 개시제 용액을 준비한다.
- [0198] 3. 약 80°C에서 개시제 용액과 모노머 에멀젼을 케틀에 부가한다.
- [0199] 4. 약 80°C에서 약 10-20분간 유지한다.
- [0200] 5. 반응 온도를 약 80±1°C로 유지하면서 3시간에 걸쳐 모노머 에멀젼과 개시제 용액의 나머지를 천천히 부가한다.
- [0201] 6. 모노머 에멀젼과 개시제 용액의 부가가 완료된 후, 반응 혼합물의 온도를 약 85°C로 올리고 30분 동안 유지한다.
- [0202] 7. 반응기 내용물을 약 30°C 아래로 냉각한다. 최종 반응의 pH를 8-9로 조절한다.
- [0203] 8. 100 메시 필터를 통해 배치(batch)를 여과하고 특성화 실험을 위해 밀폐된 용기에 저장한다.
- [0204] 9. 샘플 1은 4% TSP-EO를 함유하고 있었다. 2% TSP-EO 및 6% TSP-EO 샘플에 대해서도 실험을 반복하였는데, 그 결과는 TSP-EO의 양을 제외하고는 4% TSP-EO 샘플과 동일하였다.
- [0205] 표 3은 대조군, 2% TSP-EO 샘플(샘플 1), 4% TSP-EO 샘플(샘플 2), 및 6% TSP-EO 샘플(샘플 3)의 결과를 나타낸다. 폴리머 분산액과 조제된 페인트의 동결-융해 안정성은 ASTM 표준 시험방법 D2243-95에 따라 측정되었다. 라텍스 또는 조제된 페인트들에 대해 1/2 파인트(pint)를 이용하여 실험하였다. 샘플을 17시간에 걸쳐 0°F(-18도씨)에서 냉동고에 보관한 다음 냉동고로부터 꺼내어 실온에서 7시간 동안 융해되도록 놓아 두었다. 라텍스 또는 페인트가 응결될 때 까지 또는 최대 5 사이클 동안 동결-융해 사이클을 계속하였다.

표 3

표 3				
	대조군	2% TSP - EO (샘플1)	4% TSP - EO (샘플 2)	6% TSP - EO (샘플 3)
1. 응결체 (총 라텍스 기준)	0.5	17	0.5	0.5
2. 중화 후 수성 라텍스 분산액의 pH	8.86	8.83	8.9	8.81

3. 분산액 중의 라텍스 고형물, %	50.78	49.94	51.1	51.6
4. 수성 라텍스 폴리머 분산액의 브룩필드 점도				
사용된 스피드/인스트루먼트	LV3/ LVT Model	LV3/ LVT Model	LV3/ LVT Model	LV3/ LVT Model
60 rpm (cps)	100	90	70	70
5. 입자 크기				
중량평균	180.6	172.8	164.2	156.3
표준편차. %	11.73	6.73	9.8	9.9
6. 동결-융해 안정성				
사이클 1 (cps)	겔화됨	400	600	1560
사이클 2		520	680	1500
사이클 3		500	580	1300

[0207] 표 3은 본 발명의 첨가제가 대조군은 겔화되는 조건에서 겔화를 방지한 것을 보여주고 있다. 라텍스 제조 공정의 부산물로서 응결 입자들이 형성된다. 당업계에서 일반적으로 공지된 DSC 방법을 이용하여 측정된 라텍스의 Tg는 3.63°C였다.

[0208] 실시예 1-1

[0209] 약 6개의 에틸렌 옥사이드 기 내지 약 60개의 에틸렌 옥사이드 기를 가진 다양한 음이온성 또는 비이온성 에톡시화 트리스티릴페놀(TSP) 화합물에 대해 전술한 방법에 따라 반응을 실시했다.

표 4

[0210]

첨가제	동결-융해 안정성					
	점도 (KU) ¹	출발 점도	1 사이클	2 사이클	3 사이클	4 사이클
TSP-EO #1	102.4	103.8	104.3	104	104	105.4
TSP-EO #2	98.3	101.9	102.2	101.2	100.2	101.3
TSP-EO #3	82.9	86.6	88.8	89.4	90.4	91.5
TSP-EO #4	78	88.3	90.2	91.6	93.3	101.4
TSP-EO #5	78.4	82	86.4	86	85.4	87.1
TSP-EO #6	80.8	91.9	95.1	96.2	96.5	97.6
에톡시화 노닐페놀 ³	95.5	측정불가 (겔화됨)				
대조군 (저 VOC 상업적 페인트)	121.1	측정불가 (겔화됨)				

주:

1. 첨가제 주입 수준1: 페인트 총량의 1.0 중량%
2. 수성의 상업적 페인트:
중량/갤런: 10.24 파운드/갤런;
pH: 8.67;
VOC: < 50 g/L;
60도에서의 광택: 52.
3. 9EO에 부착된 노닐페놀 모이어티

[0211] 실시예 2는 국제공개번호 WO 2007/117512(이하, 때로 "'512 출원" 또는 "Stepan"이라고도 칭함)과의 비교로서 본 발명의 비교 실시예를 나타낸다.

[0212] 실시예 2

[0213] '512 출원(p. 20)에 따라 씨드 라텍스를 제조하였다.

[0214] 소듐라우릴설페이트(SLS)를 이용한 씨드 라텍스 조제물

[0215]

표 5

조제물:	
물	50
설페이트*: (29.5)	2.44
모노머:	
스티렌	7.2
MMA	12.24
BA	15.84
AA	0.72
총량	100
개시제 용액	
암모늄퍼설페이트	0.26
물	14

[0217] 반응 순서: 1. 150g의 물과 7.32g의 계면활성제(SLS)를 케틀에 넣고 약 83°C로 가열한다. 2. 42.87g의 개시제 용액을 부가한다. 3. 108g의 모노머 혼합물을 케틀에 부가하고 83°C에서 2-3 시간 동안 유지한다. 4. 유화 중합 공정 중에 입자 크기를 측정한다. 5. 실온으로 냉각하고 추후의 사용을 위해 씨드 라텍스를 보관한다. 씨드 라텍스의 활성 중량%는 36 중량% 였다.

[0218] 표 6 및 7은 계면활성 유화제로서 약 10-40개의 에틸렌 옥사이드 기를 가진 TPS와 조합된 SLS 및 SLS(대조군)을 이용한 스티렌 아크릴 라텍스 폴리머의 유화 중합반응을 나타낸다.

표 6

표 6 스티렌 아크릴 라텍스 폴리머 - 소듐라우릴설페이트 (Control)			
Recipe:	성분 중량 (g)	% BOTM	
케틀 쳐지			
탈이온수	220.00		
NaHCO ₃ 용액	25.00		
스티렌-아크릴 씨드	30.00		
모노머 에멀젼			
탈이온수	150.00		
소듐라우릴설페이트	11.19	0.65	
TSP	0	0.00	
스티렌	100.00	20.00	
MMA	170.00	34.00	
BA	220.00	44.00	
AA	10.00	2.00	
개시제 용액			
탈이온수	95.50		
암모늄퍼설페이트	3.50	0.70	

NaHCO ₃ 용액		
NaHCO ₃ 용액	125.00	
총량	1160.19	
총량	1160.19	
이론적 고형물 함량% =		
스케일-업 팩터 =		
씨드 = ME	30.00	
IS	20.00	

표 7

표 7		
스티렌 아크릴 라텍스 폴리머 - 소듐라우릴설페이 & TSP -EO		
Recipe:	성분 중량 (g)	% BOTM
케틀 쳐지		
탈이온수	220.00	
NaHCO ₃ 용액	25.00	
스티렌-아크릴 씨드	30.00	
모노머 에멀젼		
탈이온수	150.00	
소듐라우릴설페이트	11.19	0.65
TSP - EO	6.5	1.3
스티렌	100.00	20.00
MMA	170.00	34.00
BA	220.00	44.00
AA	10.00	2.00
개시제 용액		
탈이온수	95.50	
암모늄퍼설페이트	3.50	0.70
NaHCO₃ 용액		
NaHCO ₃ 용액	125.00	
총량	1166.69	
총량	1166.69	
이론적 고형물 함량% =		
스케일-업 팩터 =		
씨드 = ME	30.00	
IS	20.00	

[0220] 반응 순서(표 6 및 7에 대한 반응 순서):

[0222] 1) 물과 25g의 NaHCO₃ 용액과 30g의 씨드 라텍스를 케틀에 넣고 질소를 퍼징하면서 150 rpm의 교반 속도로 교반 하에 케틀을 약 83°C로 가열한다. 공정 내내 질소 블랭킷을 유지한다. 2) 전술한 레시피에 따라 모노머 에멀젼과 개시제 용액을 준비한다. 3) 약 83°C에서 20.2% 개시제 용액(20.0g)dmf 부가하고 8분간 유지한다. 4) 반응 온도를 약 83±1°C로 유지하면서 약 180분에 걸쳐 나머지 모노머 에멀젼을 공급한다. 5) 모노머 부가하고 10분 후, 125g의 NaHCO₃ 용액을 180분 동안 공급했다. 6) 부가 후, 반응 온도를 약 83°C로 올리고 83±1°C에서 60분 동안 유지한다. 7) 배치를 30°C 아래로 냉각하고 진한 암모늄아이드록사이드 용액(28%)으로 pH를 8.5±1로 조절한다. 8) 100 메시 필터를 통해 배치를 여과하고 특성화 실험을 위해 밀폐된 용기에 저장한다.

[0223] 9. 샘플 1은 4% TSP-EO를 함유하고 있었다. 2% TSP-EO 및 6% TSP-EO 샘플에 대해서도 실험을 반복하였는데, 그

결과는 TSP-E0의 양을 제외하고는 4% TSP-E0 샘플과 동일하였다.

표 8

[0224]

표 8 - 계면활성 유화제로서 TPS와 조합된 SLS 및 SLS(대조군)을 이용한 스티렌 아크릴 라텍스 폴리머의 특성에 대한 평가		
	대조군-소듐라우릴설페이트(SLS)를 가진 폴리머	SLS + TSP-E0를 가진 폴리머
특성:		
%응결체	0.08	0.21
%고형물	44.27	45.33
%전화	98.16	100
pH (초기)	5.10	5.05
pH (조정)	8.50	8.50
입자크기 (nm)	200.7	200
점도 (cps)	100	80
LV3, 60		
F/T 사이클	Yes	Yes

[0225]

표 9은 계면활성 유화제로서 각각 TPS와 조합된 SLS 및 TSP와 조합된 TDA 소듐설페이트를 이용하는 것에 대한 비교로서 SLS(대조군) 및 TDA 소듐설페이트(대조군)을 이용하는 경우의 라텍스 바인더의 동결-융해 안정성을 나타낸다.

표 9

[0226]

라텍스 바인더	표 9 - 라텍스의 동결-융해 안정성					
	점도 (cPs, 브룩필드) (LV4, 60rpm)					
	초기 점도	1 사이클	2 사이클	3 사이클	4 사이클	5 사이클
라텍스 바인더-SLS	150	950	900	600	650	550
라텍스 바인더-SLS/TSP-E0	150	700	650	550	550	550
라텍스 바인더-TDA 소듐설페이트	150	800	650	700	600	510
라텍스 바인더-TDA 소듐설페이트/TSP-E0	150	600	500	550	550	500

[0227]

표 8 및 9을 참조하면, 표 5(유화 계면활성제로서 소듐 라우릴설페이트 이용) 및 표 6(유화 계면활성제로서 소듐 라우릴설페이트 및 TSP 이용)에서 제조된 라텍스 폴리머 분산액은 모두 동결-융해(F/T) 안정성을 나타낸다. 당업계에서 일반적으로 공지된 DSC 방법을 이용하여 표 6 및 7의 라텍스 분산액을 T_g 를 측정한 결과는 약 24-27°C 였다.

[0228]

도 1을 참조하면, '512 출원에서 제조된 다양한 라텍스 폴리머들의 T_g 가 나타나 있다: (1) SLS를 이용하여 라텍스 폴리머를 유화중합한 경우 T_g 는 약 26.5°C; (2) 계면활성 유화제로서 TSP-E0와 함께 SLS를 이용하여 라텍스 폴리머를 유화중합한 경우 T_g 는 약 25.3°C; (3) TDA 용액을 이용하여 라텍스 폴리머를 유화중합한 경우 T_g 는 약 24.5°C; 및 (4) 계면활성 유화제로서 TSP-E0와 함께 TDA를 이용하여 라텍스 폴리머를 유화중합한 경우 T_g 는 약 26.5°C.

[0229]

하기 실시예 3 및 그것의 부속 실시예들은 라텍스 코폴리머 또는 폴리머를 형성하는 데 사용되는 본 발명의 중합가능한 반응성의 알콕시화 모노머(반응성 모노머)에 대해 설명할 것이다.

[0230]

실시예 3

[0231] 하기 실시예들은 라텍스 제조시 반응성 모노머로서 사용되는 트리스티릴페놀 (TSP) 에톡실레이트 및 트리부틸페놀(TBP) 에톡실레이트의 이용에 관한 것이다.

[0232] 실시예 3-1 - 라텍스 폴리머의 제조

[0233] 표 9를 참조하면, 대조군 라텍스 폴리머는 TSP/TBP 에톡시화 모노머를 사용하지 않고 유화중합을 통해 제조되었다. 표 10을 참조하면 본 발명의 TSP 에톡시화 모노머 및 TBP 에톡시화 모노머를 사용하여 유화중합을 통해 라텍스 폴리머가 제조되었다. 라텍스 폴리머의 제조공정의 순서는 다음과 같았다:

[0234] 질소를 펴징하면서 케틀 쟈지를 가열한다. 이 공정 내내 질소 블랭킷을 유지한다. 모노머 에멀젼과 개시제 용액을 준비한다. 개시제 용액과 모노머 에멀젼을 부가한다. 일정 온도를 유지하고 모노머 에멀젼과 개시제 용액의 나머지를 공급한다. 반응기를 30°C보다 낮은 온도로 냉각한 다음 얇은 무명천을 통해 배치를 여과한다.

표 10

표 10 TSP/TBP 에톡시화 모노머를 이용하지 않은 유화중합		
Recipe:	성분 중량 (g)	% BOTM
케틀 쟈지		
탈이온수	320.00	
모노머 에멀젼		
탈이온수	282.00	
알킬설페이트계면활성제	30.00	1.50
비이온성 계면활성제	8.00	0.5
MMA	320.00	40.00
BA	472.00	59.00
MAA	8.00	1.00
개시제 용액		
탈이온수	156.80	
암모늄퍼설페이트	3.20	0.40
추적제 용액		
총량	1600.00	
총량	1600.00	
이론적 고형물 함량% =		
스케일-업 팩터 =		
씨드 = ME	56.00	
IS	40.00	

표 11

표 11 TSP/TBP 에톡시화 모노머를 이용한 유화중합		
Recipe:	성분 중량 (g)	% BOTM
케틀 쟈지		
탈이온수	200.00	
모노머 에멀젼		
탈이온수	176.25	
알킬설페이트계면활성제	18.75	1.50
비이온성 계면활성제	5.00	0.50

TSP-E0	16.60	2.00
MMA	200.00	40.00
BA	295.00	59.00
MAA	1.68	1.00
개시제 용액		
탈이온수	98.00	
암모늄퍼설페이트	2.00	0.40
추적제 용액		
총량1	1013.28	
총량	1013.28	
이론적 고형물 함량% =		
스케일-업 팩터 =		
TLem = ME	35.66	
IS	25.00	

[0237] 실시예 3-2 - 페인트 조제

[0238] 표 12, 13 및 14은 라텍스로서 각각 상업적으로 입수가능한 저 VOC 페인트(그 폴리머 라텍스가 2.4°C의 T_g , 130-160의 D_{50} 을 가지고 있음), 순수한 아크릴, 및 본 발명에 따라 합성된 라텍스를 이용한 페인트 조제물을 나타낸다.

표 12

[0239]

표 12 - 페인트 조제물 (대조군) - 상업적으로 입수가능한 저 VOC 페인트 (Comm. Paint)

원료 물질	파운드	갤런	중량%
Pigment Grind			
물	80	9.62	9.560
에틸렌글리콜	0	0	0
AMP-95	1	0.13	0.10
Rhodoline 286N	8	0.91	0.76
Antarox BL-225	4	0.48	0.38
Rhodoline 643	0.5	0.06	0.05
Attagel 50	5	0.253	0.48
이산화티탄 Tiona 595	230	7	22.0
물	89.6	10.77	6.64
소계	418.1	29.22	
Letdown			

상업적 라텍스 (미공개)	480	54.2	45.9
텍사놀	0	0	0
Rhodoline 643	2.5	0.41	0.29
Aquaflow NHS310	28	3.23	2.68
물	95	11.42	9.1
Acrysol TM SCT-275	14	1.634	0.67
Polyphase 663	4	0.418	0.38
총량	1041.6	100.53	100.0

표 13

[0240]

표 13 - 페인트 조제물 (대조군) - 순수 아크릴

R원료 물질	파운드	갤런	중량%
Pigment Grind			
물	80	9.62	9.560
에틸렌글리콜	0	0	0.00
AMP-95	1	0.13	0.10
Rhodoline 286N	8	0.91	0.76
Antarox BL-225	4	0.48	0.38
Rhodoline 643	0.5	0.06	0.05
Attagel 50	5	0.253	0.48
이산화티탄 Tiona 595	230	7	22.0
물	89.6	10.77	6.64
소계	418.1	29.22	
Letdown			
순수 아크릴 - 대조군	480	54.2	45.9
텍사놀	0	0	0.0
Rhodoline 643	2.5	0.41	0.29

Aquaflow NHS310	28	3.23	2.68
물	95	11.42	9.1
Acrysol TM SCT-275	14	1.634	0.67
Polyphase 663	4	0.418	0.38
총량	1041.6	100.53	100.0

표 14

[0241]

표 14 -페인트 조제물 - TSP 에톡실레이트 유닛을 가진 합성 라텍스

원료 물질	파운드	갤런	중량%
Pigment Grind			
물	80	9.62	9.560
에틸렌글리콜	0	0	0.00
AMP-95	1	0.13	0.10
Rhodoline 286N	8	0.91	0.76
Antarox BL-225	4	0.48	0.38
Rhodoline 643	0.5	0.06	0.05
Attagel 50	5	0.253	0.48
이산화티탄 Tiona 595	230	7	22.0
물r	89.6	10.77	6.64
소계	418.1	29.22	
Letdown			
라텍스-2% - TSP/TBP 반 응성 모노머	480	54.2	45.9
택사놀	0	0	0.0
Rhodoline 643	2.5	0.41	0.29
Aquaflow NHS310	28	3.23	2.68
물	95	11.42	9.1
Acrysol TM SCT-275	14	1.634	0.67
Polyphase 663	4	0.418	0.38

총량	1041.6	100.53	100.0
----	--------	--------	-------

[0242]

표 15는 저 Tg 상업적 라텍스, 순수한 아크릴 라텍스 및 3-80개의 에톡실레이트 기를 가진 다양한 TSP/TBP 에톡시화 모노머를 이용한 전술한 페인트 조제물의 페인트 특성을 나타낸다.

표 15

표 15	상업적 라텍스	순수 아크릴	R-TSP #1	R-TSP #2	R-TSP #3	R-TSP #4	R-TSP #5	R-TSP #6	R-TSP #7	R-TBP #1	R-TBP #2
점도:											
초기 KU	106.8	103	101.5	100.3	97	84.5	80.1	95.6	86.6	98.6	88.4
초기 ICI	1.2	1.4	1.6	1.5	1.6	1.3	1.4	1.3	1.4	1.7	1.4
점도, 평형											
KU	113.4	106.3	103.8	103.1	99.4	88.7	82.3	93.6	87.1	101	93.8
ICI	1.3	1.4	1.6	1.6	1.4	1.2	1.4	1.4	1.3	1.6	1.2
pH	8.3	8.55	8.47	8.6	8.42	8.51	8.55	8.54	8.44	8.55	8.45
WPG	10.42	10.36	10.39	10.4	10.38	10.28	10.34	10.32	9.88	10.27	10.35
광택- 20/60/85	20.1 /57.9/ 5	21.2/ 60.3/ 88.4	19.2/ 56.9/ 86.4	21.7/ 60.8/ 89.6	20.3/ 59.2/ 87.3	20.8/ 59/ 87.8	21.3/ 59.9/ 88.4	12.3/ 52.6/ 81.6	2.9/ 21.5/ 40.6	16.5/ 54.5/ 87.6	17.0/ 54.8/ 87.5

[0244]

상업적 라텍스 및 순수 아크릴 라텍스를 이용한 페인트 조제물은 단지 1 F/T 사이클 후에 겔화된 반면 여러 가지 TSP/TBP 에톡시화 모노머를 포함한 라텍스를 이용한 조제물은 F/T 안정성을 나타내었다.

[0245]

실시예 3-3

[0246]

대조군 라텍스(순수 아크릴), 상업적으로 입수 가능한 저 Tg 라텍스, 및 본 발명의 TSP 반응성 모노머를 이용한 페인트의 특성에 대해 시험하였다. 사용한 라텍스를 달리 하여 생성된 페인트 조제물들은 F/T 안정성 이외에는 서로 필적할만한 특성을 나타내었다. 따라서, 본 발명의 라텍스 폴리머에 반응성 TSP 및 TBP 모노머 에톡실레이트를 이용하여 F/T 안정성을 부여하는 것이 페인트 조제물의 다른 바람직한 특형에는 영향을 주지 않는 것을 알 수 있다(10이 최고점수이고, 1이 최저점수이다).

표 16

표 16 페인트 특성				
	대조군-순수 아크릴	벤치마크-저 VOC 상업적 페인트	R-TSP-E0 #1	R-TSP-E0 #2
WPG	9.35	10.03	9.6	9.37
pH	8.55	8.3	8.54	8.49
점도	77	109	94	77
ICI	1.00	1.60	1.05	1.05
광택- @20/60/85	16.5/54.3/90.7	21.2/60.6/92.9	17.2/56.4/86.4	15.3/55.5/95.3
굴절율	93.9	94	93.5	93.8
콘트라스트비	0.972	0.977	0.972	0.971
저온필름형성, 40°F				
밀봉상태	10	10	10	10
개봉상태	10	10	10	10
계면활성제 리칭				

24 시간 건조	8	7	7	8
3 일 건조	8	7	7	8
7 일 건조	9	7	7	8
폼Dab 테스트	9	9	9	9
레벨링-	10	8	9	8
ASTM D4062				
블록내성, ASTM D 4946				
RT	7	7	7	7
건조 부착, 7일				
알루미늄	0B	2B	1B	2B
알키드	5B	5B	5B	4B
오픈타임, 분				
0	10	10	10	10
2	10	10	10	10
4	9	8	9	9
6	8	7	8	8
8	8	6	7	6
10	7	5	5	5
12	6	4	4	4
14	5	3	3	3
착색도				
E 착색제	9	10	8	10
B 착색제	9	10	7	10

[0248] 표 17은 대조군(순수 아크릴 라텍스)에 대한 본 발명의 라텍스의 내세척성(scrub resistance)을 나타낸다.

표 17

표 17 - 내세척성 비교				
내세척성	R-TSP-E0 #1	대조군	R-TSP-E0 #2	대조군
Run 1	838	1393	978	1206
Run 2	818	1370	1086	1337

[0250] 표 18은 대조군(저 VOC의 상업적으로 입수가능한 페인트 조제물 (Comm. Latex))에 대한 본 발명의 라텍스의 내세척성(scrub resistance)을 나타낸다.

표 18

표 18 - 내세척성 비교				
내세척성	R-TSP-E0 #1	대조군	R-TSP-E0 #2	대조군
Run 1	736	2218	1078	1897
Run 2	838	2115	943	1930

[0252] 표 19은 대조군(순수 아크릴 라텍스)에 대한 본 발명의 라텍스의 얼룩 제거성)을 나타낸다.

표 19

표 19 - 얼룩 제거성				
얼룩 제거	R-TSP-E0 #1	대조군	R-TSP-E0 #2	대조군
퍼플 크레용	10	10	10	10

연필	10	10	10	10
붉은 립스틱	6	7	6	7
볼펜(블랙)	5	5	5	5
위셔블마커(블랙)	7	7	7	7
스탠포드하이라이트(황색)	10	10	10	10
머스타드(Gulden)	6	6	6	6
커피	6	6	5	6
적포도주	4	5	5	5

[0254] 표 20는 대조군(저 VOC의 상업적으로 입수가능한 페인트 조제물 (저 Tg Comm. Latex))에 대한 본 발명의 라텍스의 열룩 제거성을 나타낸다.

표 20

표 20 - 열룩 제거성				
열룩 제거	R-TSP-EO #1	대조군	R-TSP-EO #2	대조군
퍼플 크레용	10	10	10	10
연필	10	10	10	10
붉은 립스틱	6	7	7	7
볼펜(블랙)	4	5	5	6
위셔블마커(블랙)	7	7	7	7
스탠포드하이라이트(황색)	10	10	10	10
머스타드(Gulden)	5	5	5	5
커피	6	6	6	6
적포도주	4	4	4	4

[0256] 하기 실시예 4 및 그 부속 실시예들은 라텍스 폴리머 또는 코폴리머의 수성 분산액에 하나 이상의 첨가제로서 표면 활성 알콕시화 화합물을 이용하는 것과 관련하여 본 발명을 설명한다.

[0257] 실시예 4

[0258] 첨가제로서의 표면 활성 알콕시화 화합물

[0259] 3-80개보다 많은 에틸렌 옥사이드 기를 가진 비이온성 TSP 계면활성제를 순수한 아크릴-화이트 베이스에 10파운드/100갤런의 양으로 부가하였으며, 조제물은 동결-안정성을 나타내었다.

[0260] 표 21은 F/T 첨가제로서 (순수 아크릴-화이트 베이스 중) 본 발명의 음이온성 TSP 계면활성제(10 파운드/100 갤런)를 사용한 경우의 특성을 나타낸다.

표 21

상업적 반광택 페인트((음이온성)F/T 첨가제 양은 가변적)	표 21- 저 VOC 페인트의 동결-용해 안정성					
	Stormer 점도 (Krebs Unit, KU)					
	초기점도	1 사이클	2 사이	3 사이클	4 사이클	5 사이클
TSP-EO 포스페이트에스 테르염	82.9	86.6	88.8	89.4	90.4	91.5
저 비이온성 TSP-EO 포스페이트염	77.8	85.6	87.4	88.0	89.6	91.2
TSP-EO TEA 염	81.7	91.0	93.5	94.0	95.5	97.9
TSP-EO 암모늄설페이트염	78.0	88.3	90.2	91.6	93.3	101.4
TSP-EO 포타슘염 1	76.6	84.8	85.1	86.2	85.9	86.7
TSP-EO 포타슘염 2	81.3	90.7	92.6	93.8	93.3	94.7
TSP-EO-PO	81.3	92.6	95.3	97.8	102.2	104.9

[0262]

실시예 4-1

[0263]

표 22은 본 발명의 TSP 에톡실레이트가 바인더의 입자크기에 미치는 영향을 나타낸다. 평균 입자크기는 DLS(Dynamic Light scattering) 방법에 따라 장치(Zetasizer Nano ZS device)를 이용하여 측정하였다. DLS 방법은 입자로부터의 레이저 광의 산란을 관찰하고, 확산 속도를 측정하고 Stokes-Einstein 관계식을 이용하여 레이저 광의 산란으로부터 입자크기를 유도해내는 과정으로 되어 있다.

표 22

TSP	저 VOC Comm. Paint (3.0 wt%)	표 22 - TSP 에톡실레이트가 저 Tg 바인더의 입자크기에 미치는 영향					
		평균 입자크기 (nm)					
		초기점도	1 사이클	2 사이클	3 사이클	4 사이클	5 사이클
TSP-E0 A	220.75 + 6.62	142.8	137.5	149.9	154.3	158.8	145.4
TSP-E0 B	220.75 + 8.28	146.9	161.1	158.3	169.7	164.2	189.0

[0265]

실시예 4-2

[0266]

표 23는 본 발명의 TSP 에톡실레이트의 양이 저 VOC 페인트의 F/T 안정성에 미치는 영향을 나타낸다.

표 23

TSP-E0 (건조 폴리머 중 량 기준)	표 23 - TSP-E0의 양이 저 VOC 반광택 페인트의 F/T 안정성에 미치는 영향					
	점도(Krebs Units, KU)					
	초기점도	1 사이클	2 사이클	3 사이클	4 사이클	5 사이클
0	115.4	Gel	--	--	--	--
0.86	114.6	126.3	gel	--	--	--
1.30	101.4	128.7	> 140	gel	--	--
1.71	110.5	109	113.6	120.2	129.3	gel
2.57	106.6	102.3	103.8	103.8	106.9	109.2
3.43	105.1	102.3	102.6	102.6	103.8	105.8
4.29	104.1	100.9	101.4	101.2	102.3	104.1
8.00	93.2	97.5	98.5	98.8	100.3	101.2

[0268]

표 24을 참조하면, 본 발명의 TSP-E0를 사용한 경우 폴리머 총량을 기준으로 약 1.3% 이상의 함량으로 사용한 경우에 F/T 안정성이 관찰된다.

표 24

TSP-E0 (건조 폴리머 중량 기준)	표 24 - TSP-E0의 양이 저 VOC 무광택 페인트의 F/T 안정성에 미치는 영향					
	Viscosity (Krebs Units, KU)					
	초기점도	1 사이클	2 사이클	3 사이클	4 사이클	5 사이클
280.5 + 0.00	104.8	gel	--	--	--	--
280.5 + 0.56	102.4	108.6	116.6	122	131.4	136
280.5 + 1.11	100.4	104.2	108.5	111.8	117.5	120.5
280.5 + 1.67	98.5	100.1	102.4	104	106.7	109.6
280.5 + 2.22	96	97.2	98.5	99.7	102	104.2
280.5 + 2.78	95.5	95.4	96.4	97.3	99.2	100.3

[0270] 실시예 4-3

[0271] 저 VOC 또는 제로 VOC의 상업적인 페인트에 TSP 에폭실레이트를 다양한 양으로 부가하여 동결 융해 안정성을 테스트하였다. 표 25는 본 발명의 TSP-E0가 VOC/제로 VOC의 상업적인 페인트의 동결 융해 안정성에 미치는 영향을 나타낸다.

표 25

[0272] Low/Zero VOC 상업적 페인트	표 25 - 동결 융해 안정성에 대한 평가						
	출발 점도			동결-융해 안정성			
	대조군	10.01bs/ 100 gals	15.0 lbs/ 100 gals	점도, (KU) 1, 2, 3, 4, 및 5 사이클 후	대조군	10.01bs/100 gals (첨 가된 F/T 첨가제)	15.0 lbs/100 gals (첨가된 F/T 첨가제)
페인트 1 (0 VOC로 광고됨)	112.1	91.2	88.3	130/ >140/ 140.0/ 139.4/ 139.2	101.9/ 116.2/ 123.1/ 102.2/ 102.6	88.3/ 98.3/ 121.8/ 103.8/ 100.7	
페인트 2 (37g/L로 광고됨)	109.2	98.5	95	겔/ --	105.2/ 106.5/ 102.9/ 100.9/ 100.0	95.6/ 95.7/ 93.8/ 94.3/ 94.4	
페인트 3 (0 VOC로 광고됨)	102.3	80.8	73.8	겔/ --	91/ 107.8/ 108.0/ 108.6/ 111.4	85.9/ 99.8/ 99.9/ 99.2/ 100.0	
페인트 4 (저 VOC로 광고됨)	99.9	97.6	101.1	겔/ --	123.8/ gel/ --	126.4/ gel/ --	
페인트 5 (41 g/L로 광고됨)	108.4	86.6	80.8	겔/ --	120.1/겔/ --	106.9/ 89.4/ 115.2/ 117.1/ 118.2	
페인트 6 (0 VOC로 광고됨)	111.5	93.7	87.2	겔/ --	겔/ --	98.6/ 107.6/ 99.4/ 100.4/ 99.5	
페인트 7 (0 VOC로 광고됨)	105.5	87	85	겔/ --	96.5/ 114.5/ 107.7/ 106.9/ 107.3	92.4/ 109.4/ 103.8/ 106.2/ 104.9	
페인트 8 (0 VOC로 광고됨)	102.7	84	79.3	121.1/ gel/ --	86.3/ 97.7/ 97.1/ 91.3/ 92.2	82.8/ 96.1/ 85.9/ 88.0/ 88.4	
페인트 9 (50 g/L로 광고됨)	119.4	89.8	87.6	겔/ --	126.2/ gel/ --	127.1/ gel/ --	
페인트 10 (50 g/L로 광고됨)	112.5	88.7	83.2	겔/ --	93.7/ 93.7/ 92.0/ 94.1/ 91.0	87.8/ 93.5/ 86.3/ 86.6/ 86.7	
페인트 11 (50 g/L로 광고됨)	107.2	91	84.8	겔/ --	겔/ --	102.2/ 98.4/ 95.0/ 95.6/ 94.5	
페인트 12 (50 g/L로 광고됨)	120.6	95.1	84.3	겔/ --	114.3/ 겔/ --	94.4/ 109.4/ 102.0/ 102.5/ 102.5	

[0273] 실시예 4-5

[0274] 오픈타임-표 26 및 27은 각각 TSP 에톡실레이트 비이온성 계면활성제가 저 VOC 페인트의 오픈타임에 미치는 영향 및 TSP 에톡실레이트 음이온성 계면활성제가 저 VOC 페인트의 오픈타임에 미치는 영향을 나타낸다. 오픈타임은 일반적으로 페인트 도포 후 추가적인 페인트 영역("웨트 에지(wet edge)"에서)과 블렌드 가능한 기간 동안의 인터벌로서 이해된다. 오픈타임은 새로이 도포된 페인트 층이 브러시 자국이나 그밖의 조작 표시가 건조 필름에 보일 수 있게 되기 전에 작업가능한 상태에 있는 시간의 양을 의미한다. 오픈타임을 측정하는 방법은 일반적으로 다음과 같다: 블랙 스크립 테스트 페이퍼상에 필름 (10 mils)을 드로잉한다. 그런 다음, 연필의 지우개 끝으로 2 인치 간격으로 페인트 필름에 크로스 해치를 만든다. 첫번째 크로스 해치에 대해 한 방향으로 15회 붓질한다; 이 동작을 이어지는 각각의 크로스 해치에 대해 2분 간격으로 반복한다. 48시간 후, 드라이 필름에 대해 크로스 해치의 흔적을 인지할 수 있는 가장 빠른 시간을 조사한다. 이 실험을 일정한 습도 및 실온에서 실시한다. 페인트 조제물이 4분보다 긴 오픈타임, 전형적으로는 6분보다 긴 오픈타임을 가지는 것이 바람직하다.

[0275] 시약(비이온성 및 음이온성 계면활성제)의 양은 페인트 256g 당 약 2.5 내지 약 4.25g으로 다양하였다.

표 26

표 26 - 오픈타임 특성에 대한 평가			
시약 (비이온성 계면활성제)	출발 점도 (KU)	오픈타임 (분)	
		샘플	대조군
TSP-EO #1	89.9	> 14	4
TSP-EO #2	85	> 14	4
TSP-EO #3	82	14	2 to 4
TSP-EO #4	81.2	> 14	4
TSP-EO #5	89.9	4	2

표 27

표 27 - 오픈타임 특성에 대한 평가			
시약 (음이온성 계면활성제)	출발 점도 (KU)	오픈타임 (분)	
		샘플	대조군
TSP-EO TEA 염	83.3	14	2-4
TSP-EO 암모늄설피이트염	83.5	8-10	2
TSP-EO 포타슘염 1	86.4	8-12	2
TSP-EO-PO	83.5	> 14	4

[0278] 표 26 및 27을 참조하면, 각각 비이온성 TSP 첨가제 또는 음이온성 TSP 첨가제를 사용하는 경우에 오픈타임이 크게 증가되는 것으로 나타난다.

[0279] 전술한 상세한 설명에서, 본 발명을 실시할 수 있도록 바람직한 구현예에 대해 상세히 설명하였다. 본 발명이 그러한 특별한 바람직한 구현예를 참고로 기술되어있기는 하지만, 본 발명이 이를 바람직한 구현예로 제한되지는 않는 것으로 이해될 것이다. 오히려, 본 발명은 상세한 설명으로부터 명백하게 되는 수많은 변경예, 변형예 및 등가물도 포함할 것이다. 당업자들이 본 발명의 상세한 설명을 읽는다면 그로부터 변경예 및 변형예를 만들어 낼 수 있을 것이다. 이러한 변경예 및 변형예는 첨부된 특허청구범위의 정신 및 범주에 포함된다.

[0280]

도면

도면1

Aexo

