(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0121459
(43) 공개일자 2012년11월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 20/10 (2006.01) *C08F 12/08* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *C09G 1/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0039288
(22) 출원일자 2011년04월27일
심사청구일자 2011년04월27일

(71) 출원인
김길우
서울특별시 영등포구 여의대방로 45, 2동 1203호 (신길동, 삼성아파트)
(72) 발명자
김길우
서울특별시 영등포구 여의대방로 45, 2동 1203호 (신길동, 삼성아파트)
(74) 대리인
최영규, 장순부

전체 청구항 수 : 총 9 항

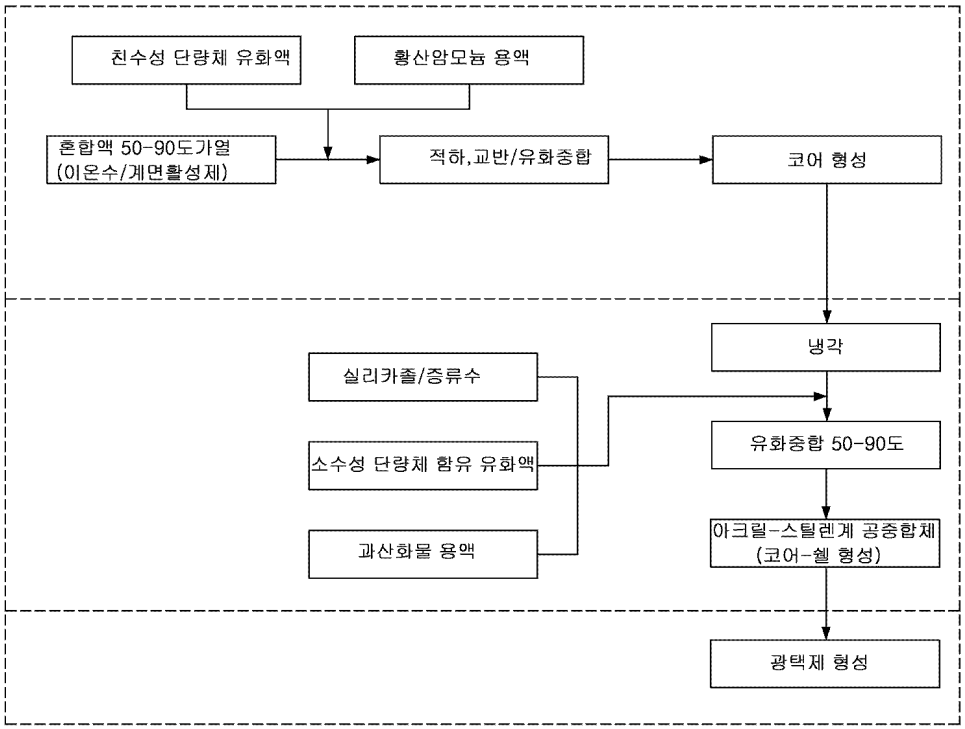
(54) 발명의 명칭 **실리카졸을 가교제로 하는 아크릴-스티렌계 공중합체 제조방법과, 이에 의해 제조된 아크릴-스티렌계 공중합체 및 이를 함유한 광택제 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 실리카졸을 가교제로 하는 아크릴-스티렌계 공중합체 제조방법과, 이에 의해 제조된 아크릴-스티렌계 공중합체 및 이를 함유한 광택제 조성물에 관한 것으로, 그 목적은 코어-쉘 구조의 아크릴-스티렌계 공중합체를 주성분으로 하고, 실리카졸을 가교제로 하여, 가교도를 높임으로서 내 세제성과 내구력이 우수한 실리카졸을 가교제로 하는 아크릴-스티렌계 공중합체 제조방법과, 이에 의해 제조된 아크릴-스티렌계 공중합체 및 이를 함유한 광택제 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명은 친수성 단량체 유화액에 황산암모늄 용액을 가하고 교반 반응시켜 유화중합에 의해 코어를 형성하는 코어형성단계; 상기 코어형성단계 후, 코어가 형성된 혼합물을 약 50℃로 냉각시키는 냉각단계; 상기 냉각단계후 냉각된 혼합물에 소수성 단량체가 함유된 혼합물, 과산화물 용액, 이온수 및 가교제로 실리카졸을 가하고, 재가열하여 유화중합에 의해 쉘을 형성하는 쉘형성단계; 상기 쉘형성단계 후, 코어-쉘이 형성된 혼합물을 상온으로 냉각하고, 암모니아수 또는 디에탄올 아민을 가하여 pH 8.0~pH 9.0으로 조절하는 pH조절단계를 통해 아크릴-스틸렌계 공중합체 조성물을 형성하도록 되어 있으며, 상기와 같이 형성된 아크릴-스티렌계 공중합체는 광택제 100 중량%내에 35~45중량% 혼합되도록 되어 있다.

대 표 도


친수성 단량체 유화액
황산암모늄 용액
혼합액 50-90도가열
(이온수/계면활성제)
적하,교반/유화중합
코어 형성
냉각
실리카졸/증류수
소수성 단량체 함유 유화액
과산화물 용액
유화중합 50-90도
아크릴-스틸렌계 공중합체
(코어-쉘 형성)
광택제 형성

특허청구의 범위

청구항 1

친수성 단량체 유화액에 황산암모늄 용액을 가하고 교반 반응시켜 유화중합에 의해 코어를 형성하는 코어형성단계;

상기 코어형성단계 후, 코어가 형성된 혼합물을 50℃로 냉각시키는 냉각단계;

상기 냉각단계후 냉각된 혼합물에 소수성 단량체가 함유된 혼합물, 과산화물 용액, 이온수 및 가교제로 실리카졸을 가하고, 재가열하여 유화중합에 의해 쉘을 형성하는 쉘형성단계;

상기 쉘형성단계 후, 코어-쉘이 형성된 혼합물을 상온으로 냉각하고, 암모니아수 또는 디에탄올 아민을 가하여 pH 8.0~pH 9.0으로 조절하는 pH조절단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카졸을 가교제로 하는 아크릴-스티렌계 공중합체 제조방법.

청구항 2

청구항 1 에 있어서;

상기 실리카졸은 공중합체의 형성을 위한 단량체 총합 100 중량부에 대하여 5 내지 20 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 실리카졸을 가교제로 하는 아크릴-스티렌계 공중합체 제조방법.

청구항 3

청구항 1 에 있어서;

상기 코어형성단계는 이온수 150중량부에, 계면활성제 3.8~9중량부, 친수성 단량체 혼합물 380~400 중량부를 가하여 친수성 단량체 유화액을 형성하는 단계;

이온수 250 중량부에 계면활성제 28~35중량부, 황산암모늄 1.0~2.0 중량부를 가하여 황산암모늄 용액을 형성하는 단계;

이온수 450 중량부에 계면활성제 1.0~2.0 중량부를 가하여 혼합액을 형성하고, 혼합액을 질소기류하에서 50~90℃까지 가열하는 단계;

50~90℃로 가열되어 온도가 유지되는 혼합액을 교반하면서, 친수성 단량체 유화액, 황산암모늄 용액을 3시간 동안 적하시키고, 적하 완료후 40분 동안 교반반응하여 유화중합하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카졸을 가교제로 하는 아크릴-스티렌계 공중합체 제조방법.

청구항 4

청구항 3 에 있어서;

상기 친수성 단량체 혼합물은 100중량부를 기준으로 친수성 단량체 3~25중량부와 소수성 단량체 75~97중량부로 구성되고, 상기 친수성 단량체에는 다관능 친수성 단량체를 포함하며, 상기 다관능 친수성 단량체는 중합초기에 사용되는 친수성 단량체 100중량부에 대해서 20~100중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카졸을 가교제로 하는 아크릴-스티렌계 공중합체 제조방법.

청구항 5

청구항 4 에 있어서;

상기 다관능성 친수성 단량체는 이타콘산(itaconic acid) 또는, 퓨마르산(fumaric acid) 또는, 말레인산

(maleic acid)인 것을 특징으로 하는 실리카졸을 가교제로 하는 아크릴-스티렌계 공중합체 제조방법.

청구항 6

청구항 1 에 있어서;

상기 쉘형성단계는 이온수 300 중량부에, 계면활성제 12~18중량부, 소수성 단량체 혼합물 820~870 중량부를 가하여, 소수성 단량체 함유 유화액을 형성하는 단계;

이온수 250 중량부에 과산화물 1.8~2.5 중량부를 가하여 과산화물 용액을 형성하는 단계;

상기 냉각된 혼합물에 소수성 단량체 함유 유화액, 과산화물 용액, 이온수 및,가교제로 실리카졸을 가하고 이를 50~90℃ 재가열하여 유화중합하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카졸을 가교제로 하는 아크릴-스티렌계 공중합체 제조방법.

청구항 7

청구항 6 에 있어서;

상기 소수성 단량체 혼합물에 첨가되는 다중합성(가교성) 단량체로는 디비닐벤젠, 부타디엔, 디메틸부타디엔,메틸렌디페닐렌스말레이트 중에서 하나 이상을 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 실리카졸을 가교제로 하는 아크릴-스티렌계 공중합체 제조방법.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 실리카졸을 가교제로 하는 아크릴-스티렌계 공중합체.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 의해 제조된 아크릴-스티렌계 공중합체가 광택제 100중량%내에 35~45 중량% 혼합된 것을 특징으로 하는 실리카졸을 가교제로 하는 아크릴-스티렌계 공중합체를 함유한 광택제 조성물.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 실리카졸을 가교제로 하는 아크릴-스티렌계 공중합체 제조방법과, 이에 의해 제조된 아크릴-스티렌계 공중합체 및 이를 함유한 광택제 조성물에 관한 것으로, 친수성 단량체가 고농도(고형분 5~45wt%)로 포함된 코어와, 소수성 단량체가 고농도(고형분 5~45wt%)로 포함된 쉘구조로 구성된 코어-쉘 2중구조의 신규 아크릴-스티렌계 공중합체를 주성분으로 하고, 가교제로 실리카졸을 사용하여, 내구력 및 내세제성은 물론, 광택제로서 요구되는 제반특성이 우수한 실리카졸을 가교제로 하는 아크릴-스티렌계 공중합체 제조방법과, 이에 의해 제조된 아크릴-스티렌계 공중합체 및, 이를 함유한 광택제 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반 광택제 조성물에는 아크릴계 고분자가 주성분으로 함유되고, 이온 결합제로서 아연, 지르코늄, 또는 카드뮴과 같은 다가의 양이온성 중금속이온을 사용한다. 이 이온결합제로 사용된 다가의 양이온성 중금속이온은 수지내의 여러 극성관능기와 이온결합을 형성하여 내구력과 내세제성을 갖게 하고, 일정기간 사용한 후에는 알칼리성 세제를 사용하여 양이온성 중금속 가교 이온결합을 끊어줌으로써 물세척에 의한 수지의 제거가 가능한 장

점이 있어서 널리 실용화되고 있다.

[0003] 그러나, 광택제에 적용되었던 양이온성 중금속 가교제는 전용세제를 사용하지 않으면 제거가 불가능하기 때문에 제거과정중에 사용된 세척수에 용해되어서 그대로 하천에 유입되므로 수질오염 및 대기오염을 증가시키는 주요 원인으로 작용된다.

[0004] 또한, 일반적인 광택제 제조시에 포함되는 다가의 양이온성 중금속이온은 중금속 자체의 오염도 문제가 되지만, 유기물의 퇴적화를 촉진하여 각종 오염물질이 하천이나 호수의 바닥에 지속적으로 쌓이게 하는 원인 물질이 된다는데 그 심각성이 있는 등 여러가지 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해소하기 위한 것으로, 그 목적은 코어-쉘 구조의 아크릴-스티렌계 공중합체를 주성분으로 하고, 실리카졸을 가교제로 하여, 가교도를 높임으로서 내 세제성과 내구력이 우수한 실리카졸을 가교제로 하는 아크릴-스티렌계 공중합체 제조방법과, 이에 의해 제조된 아크릴-스티렌계 공중합체 및 이를 함유한 광택제 조성물을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 또다른 목적은 중합반응 초기에는 친수성 단량체가 포함된 혼합물을 사용하여 유화중합 반응에서 코어-쉘 이중구조의 아크릴-스티렌계 공중합체와 실리카졸을 함유시켜 얻은 내구성과 내세제성이 뛰어난 환경오염이 적은 광택제 조성물을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 또다른 목적은 실리카졸을 가교제로 하되, 별도의 물성개선을 위한 첨가제를 첨가하지 않아도 우수한 물성을 구비할 수 있는 아크릴-스티렌계 공중합체 제조방법과, 이에 의해 제조된 아크릴-스티렌계 공중합체 및 이를 함유한 광택제 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 친수성 단량체 유화액에 개시제 용액을 가하고 교반 반응시켜 유화중합에 의해 코어를 형성하는 코어 형성단계;

[0009] 상기 코어형성단계 후, 코어가 형성된 혼합물을 약 50℃로 냉각시키는 냉각단계;

[0010] 상기 냉각단계후 냉각된 혼합물에 소수성 단량체가 함유된 혼합물 및 가교제로 실리카졸을 가하고, 재가열하여 유화중합에 의해 쉘을 형성하는 쉘형성단계;

[0011] 상기 쉘형성단계 후, 코어-쉘이 형성된 혼합물을 상온으로 냉각하고, 암모니아수 또는 디에탄올 아민을 가하여 pH 8.0~pH 9.0으로 조절하는 pH조절단계를 통해 아크릴-스틸렌계 공중합체 조성물을 형성하고,

[0012] 상기 아크릴-스티렌계 공중합체는 광택제 100중량%내에 35~45중량% 혼합되도록 되어 있다.

발명의 효과

[0013] 이와 같이 본 발명은 환경오염이 적으면서 광택제가 갖추어야할 조건 내구력 향상과 내세제성 증가를 위해서 사용되는 다가의 양이온성 중금속이온을 사용하지 않고 실리카졸과 수지의 조성을 달리하여 공해가 적은 광택제 조성물을 개발하였다.

[0014] 즉, 본 발명은 코어셀 이중구조를 가지며 코어(core)부분에는 친수성 단량체를 포함하고 쉘(shell)부분에는 소수성 단량체를 포함하는 아크릴- 스티렌계 공중합체를 광택제 조성물의 주성분으로 사용되며 종래의 광택제 제조 시, 가교도를 높이는데 사용되던 아연이나 지르코늄, 카드뮴과 같은 양이온성 2가 중금속이온 대신에 나노입자의 실리카 졸을 이용하여 가교도를 높임으로서 내 세제성과 내구력이 우수한 광택제를 제조할 수 있다.

[0015] 이와 같이, 본 발명은 광택제 조성물에 사용되는 아크릴-스티렌계 공중합체 제조시에 중합진척도에 따라 단량체 혼합물의 조성 즉 다관능성 및 일관능성 단량체의 혼합비 및 친수성/ 소수성 단량체의 혼합비를 달리하는 다단

계 중합공정 및 가교제로 나노입자의 실리카졸을 사용할 경우, 제조된 최종 공중합체 미립자의 크기는 0.2~0.5㎛ 내외이거나 그 이하의 입경을 구비하고, 미세하면서도 균일하게 분산된 조성을 구비하며, 이와 같은 아크릴-스티렌계 공중합체는 광택제 100중량%내에 35~45중량% 혼합되어 내세제성 및 광택성이 우수하게 된다.

[0016] 또한, 본 발명은 아크릴-스티렌계 공중합체에 있어서, 소수성 단량체를 상대적으로 많이 함유하는 쉘은 소수성으로 인하여 공중합체의 내구력과 내세제성을 향상시키게 되고, 친수성 단량체를 상대적으로 많이 함유하는 코어는 알칼리수로 세척시 쉽게 용해되어 제거되도록 함으로써 제거가 용이하게 하는 장점을 구비한다.

[0017] 특히, 코어와 쉘을 구성하는 각각의 단량체 혼합물에 있어서 다관능성/일관능성 단량체의 혼합비 조절에 따라서 내구력과 내세제성을 향상시킬수 있는 바, 쉘에 집중적으로 포함된 다중합 가교성 공중합체의 공유결합성 가지구조(branch structure)에 중금속 이온가교를 시키게 되면 내세제성과 내구력의 증강효과를 보다 우수하게 발휘하는 작용을 하며, 반대로 코어에 포함된 다관능성 친수성 관능기는 알칼리 세척제에 의한 이온결합의 작용으로 보다 용이하게 수 용해성을 갖게 함으로써 상반된 두가지의 요구 특성을 각각의 작용조건에 따라 발휘하게 했던 중금속 가교제 대신 나노입자의 실리카졸을 이용하여 고성능의 수 분산성 광택제 수지의 제조가 가능하며 광택제에 요구되는 요구물성치 즉, 내세제성 및 내구력 증대가 가능하다.

[0018] 또한, 본 발명은 가교제로 실리카졸을 사용하도록 되어 있어, 금속가교도가 기존에 비해서 물성치 30%증가되고, 광택제 조성물 형성시, 광택도 증가(약10%상승효과 기존광택도 : 65 / 개선 후 : 75)되며, 지구력 증가, 연필경도 증가(3B- H로 상승됨), 내수성 증가, 내 긁힘성에 대한 효과 증가 및, 내 용제성에 대한 효과가 증가될 뿐 아니라, 왁스 소모량 감소효과 및 박리성 개선효과를 구비하며, 환경 오염이 적은 제품의 생산을 가능하게 할 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명은 가교제로 실리카졸을 사용하되, 물성개선을 위한 별도의 첨가제를 필요로하지 않아, 제조비용을 절감하고, 이를 통해 저비용, 친환경 제품을 생산할 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명에 따른 코어- 쉘 2중구조의 아크릴-스티렌계 공중합체의 제조공정은 중합 진척도에 따라 단량체의 조성 및 함량을 달리하는 다단계의 유화중합 공정을 거친다, 유화중합 공정에서 이러한 다단계의 중합공정은, 고분자 단량체의 반능성 비(reactivity ratio)의 차이를 이용한 기술로 중합되는 고분자 입자내에 코어-쉘 2중구조를 갖게 하는데 효과적으로 사용된다.

[0021] 또한, 본 발명에 따른 실리카졸을 가교제로 하는 아크릴-스티렌계 공중합체를 함유한 광택제 조성물은 관련 파급분야가 태양광 코팅분야, 내, 외장 도료분야, 차량, 선박분야, 친환경 수지분야는 물론, 가구등의 표면처리 또는 광택처리를 위하여 광범위하게 사용되는 기능성 광택제 조성물이다.

[0022] 또한, 본 발명의 광택제 조성물은 환경은 물론 광택제에 요구되는 요구물성치를 개선해주는 효과는 물론 기재의 표면 긁힘 방지 및 미끄럼 방지, 광택을 부여하는 등 많은 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1 은 본 발명에 따른 제조공정을 보인 블록예시도

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명은 아크릴과 스티렌계 공중합체와 이를 이용한 광택제 조성물 제조에 관한 것으로, 코어셀 이중구조를 가지며 코어(core) 부분에는 친수성 단량체를 포함하고 쉘(shell) 부분에는 소수성 단량체를 포함하는 아크릴-스티렌계 공중합체를 광택제 조성물의 주성분으로 사용되며 종래의 광택제 제조 시, 가교도를 높이는데 사용되던 아연이나 지르코늄, 카드뮴과 같은 양이온성 2가 중금속이온 대신에 나노입자의 실리카 졸을 이용하여 가교도를 높임으로서, 내 세제성과 내구력이 우수한 광택제를 제조할 수 있는 제반특성이 우수한 아크릴-스티렌계 공중합체를 제조하고, 이와 같이 제조된 아크릴-스티렌계 공중합체를 함유한 광택제 조성물에 관한 것이다.

[0025] 본 발명에 따른 아크릴-스티렌계 공중합체의 합성방법은 먼저, 이온수에 계면활성제를 용해시킨 다음 교반하면서 친수성 단량체가 함유된 혼합물을 첨가하고 혼합하여 단량체 유화액을 준비하고, 이와는 별도로 이온수에 황산암모늄을 용해시켜 개시제 용액을 준비한다.

[0026] 그런 다음, 계면활성제가 용해된 혼합액을 질소기류하에서 50~90℃로 가열, 바람직하게는 85~90℃로 가열하고, 여기에 상기에서 준비한 친수성 단량체 유화액과 개시제 용액을 교반하면서 첨가한다. 첨가가 끝난 후에도

계속 교반하여 미 반응물질 감소와 유화중합 ,탈취 및 코어를 형성시킨다.

[0027] 유화중합이 끝나면 냉각하고, 여기에 미리 준비한 소수성 단량체가 포함되어있는 혼합물과 이온수에 과산화물이 용해된 개시제 용액 및, 이온수와 가교제로 실리카졸을 가한 후, 이 혼합물을 50~90℃까지 재가열, 바람직하게는 85~90℃로 재가열하여 유화중합 함으로써 쉘을 형성한다.

[0028] 상기와 같은 유화중합이 끝나면, 유화물을 상온으로 냉각하고, 암모니아수 또는 디에탄올 아민을 가하여 중합물을 약알칼리(pH 8.0~9.0)로 조절하여, 아크릴-스티렌계 공중합체를 형성한다.

[0029] 이때, 상기 이온수는 물속에 녹아있는 미네랄을 제거한 물로, 2가이온 예로써 Mg, Fe, Ca 등등을 제거한 물을 의미한다.

[0030] 상기와 같이 형성된 본 발명의 아크릴-스티렌계 공중합체는 광택제 조성물에 함유시, 종래의 내구력과 내세제성 향상을 위하여 필연적으로 함유시켰던 다가의 중금속이온을 사용하지 않고도 보다 향상된 내구력과 내세제성을 나타나게 된다.

[0031] 도 1 은 본 발명에 따른 아크릴-스티렌계 공중합체의 제조공정을 보인 블록예시도를 도시한 것으로,

[0032] 본 발명은 친수성 단량체 유화액에 황산암모늄 용액을 가하고 교반 반응시켜 유화중합에 의해 코어를 형성하는 코어형성단계;

[0033] 상기 코어형성단계 후, 코어가 형성된 혼합물을 약 50℃로 냉각시키는 냉각단계;

[0034] 상기 냉각단계후 냉각된 혼합물에 소수성 단량체가 함유된 혼합물, 과산화물 용액, 이온수 및 가교제로 실리카졸을 가하고, 재가열하여 유화중합에 의해 쉘을 형성하는 쉘형성단계;

[0035] 상기 쉘형성단계 후, 코어-쉘이 형성된 혼합물을 상온으로 냉각하고, 암모니아수 또는 디에탄올 아민을 가하여 pH 8.0~pH 9.0으로 조절하는 pH조절단계를 통해 아크릴-스틸렌계 공중합체 조성물을 형성하도록 되어 있으며,

[0036] 상기와 같이 형성된 아크릴-스티렌계 공중합체는 광택제 100중량%내에 35~45중량% 혼합되도록 되어 있다.

[0037] 상기 코어형성단계는 이온수 150중량부에 대하여, 계면활성제 3.8~9중량부, 친수성 단량체 혼합물 380~400 중량부를 가하여 친수성 단량체 유화액을 형성하는 단계;

[0038] 이온수 250 중량부에 계면활성제 28~35중량부, 황산암모늄 1.0~2.0 중량부를 가하여 황산암모늄 용액을 형성하는 단계;

[0039] 이온수 450 중량부에 계면활성제 1.0~2.0 중량부를 가하여 혼합액을 형성하고, 혼합액을 질소기류하에서 50~90℃까지 가열하는 단계;

[0040] 50~90℃로 가열되어 온도가 유지되는 혼합액을 교반하면서, 친수성 단량체 유화액, 황산암모늄 용액을 약 3시간동안 적하시키고 적하 완료후 약 40분 동안 교반반응하여 유화중합하는 단계;를 포함한다.

[0041] 상기 쉘형성단계는 이온수 300 중량부에, 계면활성제 12~18중량부, 소수성 단량체 혼합물 820~870 중량부를 가하여, 소수성 단량체 함유 유화액을 형성하는 단계;

[0042] 이온수 250 중량부에 과산화물 1.8~2.5 중량부를 가하여 과산화물 용액을 형성하는 단계;

[0043] 상기 냉각된 혼합물에 소수성 단량체 함유 유화액, 과산화물 용액, 이온수 및, 실리카졸을 가하고 이를 50~90℃ 재가열하여 유화중합하는 단계;를 포함한다.

[0044] 상기 코어형성단계시, 친수성 단량체 혼합물은 100중량부를 기준으로 친수성 단량체 3~25중량부와 소수성 단량체 75~97중량부로 구성된다. 이때, 친수성 단량체에는 다관능 친수성 단량체가 포함되며, 상기 다관능 친수성 단량체는 중합초기에 사용되는 친수성 단량체 100중량부에 대해서 20~100중량부 범위내로 포함시키는 것이 바람직하다.

[0045] 상기 쉘형성단계시, 소수성 단량체 혼합물은 친수성 단량체를 3%중량 이하로 포함하거나 혹은 전혀 포함하지 않는 것이 바람직하며, 소수성 단량체에는 다중합성(가교성) 단량체가 필수적으로 포함되어야 한다.

[0046] 상기 다중합성 단량체는 소수성 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여, 0.1~2.0중량부 범위내로 포함시키는 것이 바람직하다.

[0047] 본 발명에 따른 유화중합 공정에 사용되는 다관능성 친수성 단량체로는 이타콘산(itaconic acid) 퓨마르산(fumaric acid) 말레인산(maleic acid) 뮤콘산(muconic acid) 아콘산(aconitic acid)등의 카르복실산 그룹이 2개 이상 포함된 혼합물 중에서 하나 또는 그 이상을 함께 사용하며, 다관능성 친수성 단량체로서 이타콘산, 퓨마르산, 말레인산을 사용하는 것이 바람직하다.

[0048] 또한, 일관능성 친수성 단량체로는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 히드록시에틸메타아크릴레이트 등의 카르복실산 그룹이 1개 포함된 혼합물 중에서 선택하여 하나 또는 그 이상을 사용하며, 일관능성 친수성 단량체로 아크릴산, 메타크릴산을 사용하는 것이 바람직하다.

[0049] 또한, 소수성 단량체 혼합물에 첨가되는 다중합성(가교성) 단량체로는 디비닐벤젠, 부타디엔, 디메틸부타디엔, 메틸렌디페닐렌스말레이트 중에서 하나 또는 그 이상을 함께 사용하는 것이 바람직하다.

[0050] 또한, 소수성 단량체로는 스티렌계, 아크릴계, 올레핀계, 아크릴로니트릴계, 알릴계 및 기타 비닐 단량체가 사용될 수 있으나, 스티렌계 단량체와 아크릴계 단량체를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 스티렌계 단량체로는 스티렌, p-메틸스티렌, m-메틸스티렌, o-메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 2,5- 디메틸스티렌, 3,4-디메틸스티렌, p,t-부틸스티렌중에서 하나 또는 그 이상을 사용하는 것이 바람직하고, 스티렌,p-메틸스티렌 단량체를 사용하는 것이 더 효과적이다.

[0051] 상기 아크릴계 단량체는 메틸메타아크릴레이트, 부틸메타아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸아크릴레이트,2-에틸헥실아크릴레이트, 데실아크릴레이트중에서 하나 또는 그 이상을 사용하는 것이 좋다, 메틸메타 아크릴레이트,부틸메타아크릴레이트, 메틸메타아크릴레이트 또는 부틸아크릴레이트 중에서 선택하여 사용하는 것이 좋다.

[0052] 상기 계면활성제는 수지입자의 수분산 안정화를 위한 것으로, 음이온 계면활성제를 사용한다. 이러한 계면활성제는 단량체 총사용량 100중량부에 대하여 1~10중량부를 사용하는 것이 바람직하다. 만일, 계면활성제를 상기 범위 미만으로 사용하면 중합계 내의 수분산 입자의 안정성이 저하되어 중합체 덩어리가 형성되거나 입자가 지나치게 비대해질 뿐만 아니라, 광택제 조성물 형성 후 피도체에 대한 퍼짐성(leveling)이 떨어지는 문제점이 발생될 수 있다 반면에 계면활성제 함량이 상기 범위를 초과할 경우, 중합공정에서 기포의 발생이 많아지거나 피도체에 도포 후에 내마모성 및 내수성이 떨어지는 문제가 발생된다.

[0053] 또한, 상기 계면활성제는 비이온계 계면활성제 화합물이 사용될 수 있으나, 상기 비이온계 계면활성제는 유화입자의 크기가 크고 상대적인 수 분산 안정화 효과가 떨어지므로 음이온 계면활성제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0054] 본 발명에서 중합개시제는 유화중합 공정에서 수용성 라디칼 개시제를 사용하는데 과황산 화합물이나 과산화물을 사용하는 것이 바람직하며, 중합 온도에서 반감기가 0.3~30시간인 것을 선택하여 하나 또는 그 이상을 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 다단계 중합공정에서 중합진척도에 따라 서로 다른 종류의 중합개시제를 사용함으로써 중합조건의 효과를 최적화 시킬 수 있다. 이러한 개시제는 단량체 총 사용량 100중량부에 대하여 0.2~3.0 중량부를 사용하는 것이 바람직하다.

[0055] 또한, 중합온도는 물을 분산 용매로 사용하는 중합공정의 특성상 50~95℃의 온도범의 내에서 중합하는 것이 바람직하고, 85~95℃의 온도 범위 내에서 중합하는 것이 더욱 바람직하다. 이와 같은 유화중합물에 의하여 생성되는 공중합체는 코어-쉘의 2중구조를 가지며, 그 입자의 크기는 대개 지름이 0.2~05㎛ 내외이거나 혹은 그 이

하의 미립자 입자로 제조됨으로써 미세하면서도 균일하게 분산된 조성차이를 통한 독특한 물리적 특성을 나타내는 광택제 제조용 폴리머가 제조된다.

[0056] 상기 실리카졸은 규산소다($Na_2O \cdot nSiO_2$) 등의 알칼리 실리케이트 화합물로부터 알칼리(Na_2O)를 제거시켜 얻는 실리카 콜로이드 수용액을 말하는 것으로, 상기 실리카졸은 공중합체의 형성을 위한 단량체 총합 100중량부에 대하여 5 내지 20 중량부로 포함되는 것이 바람직하다.

[0057] 상기 실리카졸은 함량이 5 중량부 미만일 경우, 충분히 높은 가교밀도를 갖는 보호막을 얻기 어렵고, 보호막의 각종 내성 저하 즉, 실리카졸을 통한 내열성과 충격강도의 개선효과가 매우 미비하게 된다. 또한, 실리카졸은 함량이 20 중량부를 초과하면, 상용성이 저하되어 얻어지는 보호막의 표면이 불균일화되어, 그 결과 보호막이 뿌옇게 보이고, 성질이 불안정해지거나 밀착성이 저하되기 쉽고, 공중합체의 가공성, 내화학성, 내충격성이 저하된다.

[0058] 상기와 같은 실리카졸은 아크릴-스틸렌계 공중합체 수지에 잘 분산되어 물리적 윤활작용을 함으로써 충격강도 및 내열성이 우수한 광택제 조성물을 얻을 수 있다.

[0059] 또한, 상기 실리카졸은 저분자량의 실리카와 고분자량의 실리카가 혼합되어 있는 상태를 구비하며, 이와 같은 실리카졸은 입경 10㎚ 이하의 저분자량의 실리카 성분이 대부분 친수성 단량체 함유 혼합물에 흡착되고, 고분자량의 실리카 입자만을 포함하는 졸로 농축되어, 저분자량의 실리카졸에 비해 안정한 상태를 유지함은 물론 경화시 우수한 물성을 제공하게 된다.

[0060] 또한, 본 발명에 따른 유화중합을 수행함에 있어 일반적으로 사용되는 분자량 조절제, 보다 엄밀하게 분자량 강하제로는 머캅탄을 주로 사용하는데 이 단량체의 총사용량 100중량부에 대하여, 0.1~3.0중량부를 사용하는 것이 적당하다, 또 다단계 중합공정에서 함량을 달리하여 사용하는 것도 무방하다.

[0061] 이하 본 발명을 실시예에 의해 설명하면 다음과 같다.

[0062] 실시예 1

[0063] 폴리머 제조 예 : 코어-쉘 2중구조의 공중합체 제조

[0064] 우선 1단계(코어형성) 중합을 위하여 모터 교반이 가능한 2의 3구 플라스크를 준비하고 이온수150㎖에 계면활성제(스테판 제조, es-430) 7.5g을 용해시키고 교반하면서 이타콘산, 메타아크릴산, 스티렌, 메틸메타아크릴레이트,부틸아크릴레이트를 표1에 기재한 바와 같은 함량으로 가하여 단량체 유화액을 마련한다.

[0065] 이와는 별도로 1ℓ의 3구 플라스크를 준비한 후 이온수 250㎖에 계면활성제 (ES-430)30g과 황산암모늄 개시제 1.5g을 용해시켜 용액을 준비한다.

[0066] 그런 다음, 질소 투입기가 연결된 냉각관과 모터교반기, 온도계, 적하깔대기가 장치된 5ℓ의 반응기를 준비하고 1.5g의 계면활성제(ES-430)가 용해된 이온수 450㎖를 가한 다음, 질소기류하에서 85℃까지 가열하여 온도를 유지시키면서 약 3시간에 걸쳐서 미리 준비한 단량체 유화액과 개시제 용액을 모터의 교반하에 소량씩 적하시킨다. 적하를 완료한 다음, 40분동안 교반하여 반응을 추가적으로 진행시킨다.

[0067] 그런 다음, 반응기 온도를 50℃로 냉각시키고 2단계의 단량체 혼합물과 이온수 25㎖를 투입한다. 2단계(쉘형성)의 단량체 혼합물은 이온수 300㎖, 계면활성제(ES-430) 15g을 넣고,디비닐벤젠, 스티렌, 메틸메타 아크릴레이트를 아래의 [표1]에 제시된 함량대로 첨가하고, 가교제로 실리카졸15g을 첨가한다. 상기 2단계 단량체 혼합물 투여 시 T- 부틸하이드로퍼옥사이드 2g을 이온수에 용해시킨 용액을 투입한다.

[0068] 중합 반응기의 온도를 85℃로 조절하여 한시간 동안 유지한 후 상온까지 냉각시키고 10~20㎖의 암모니아수를 이용하여 pH를 약알칼리(pH 8.5~9.0)상태로 조절시켜 광택제 조성물을 위한 수지를 제조하였다.

[0069] 제조비교예 : 다관능성 단량체가 포함되지않은 균일상 공중합체 제조

[0070] 상기 폴리머 제조예와 동일한 단량체 조성을 사용한 일단계의 유화중합 과정을 수행하되, 다만 다관능성 공중합

단량체(다중합성 단량체 포함)를 사용하지 않는 균일상의 아크릴-스티렌계 공중합체를 제조하였다. 중합을 위해서 우선 모터 교반이 가능한 4ℓ의 3구 플라스크를 준비하고 이온수 800㎖에 계면활성제(ES-430)23g을 용해시키고 교반하면서 [표1]에 기재된 함량으로 메타크릴산, 스티렌,메틸메타아크릴레이트, 부틸아크릴레이트를 가하여 단량체 유화액을 만든다.

[0071] 이와는 별도로 1ℓ의 3구 플라스크에 이온수 450㎖에 계면활성제(ES-430) 54g과 과황산암모늄 개시제 5g을 용해시켜 개시제 용액을 마련한다. 이후 상기의 제조예의 5ℓ 반응기에 1.5g의 계면활성제(ES-430)가 용해된 이온수 450㎖를 가한 다음, 질소기류하에서 85℃까지 가열하고 온도를 유지하면서 약 4시간에 걸쳐서 미리 준비된 단량체 유화액과 개시제 용액을 모터 교반하에 소량씩 투입하고, 투입 완료 후 1시간동안 교반하여 추가반응을 유지시킨다.

[0072] 중합반응기의 온도를 85℃로 조절하여 1시간동안 유지한 후 상온까지 용액의 온도를 냉각시키고 10~20㎖의 암모니아수를 이용하여 pH를 약알칼리(pH8.5~9.0)상태로 조절시켜 제조비교예의 광택제 조성물을 위한 수지를 제조하였다.

[0073] [표1]

[0074]

단량체의 조성(g)		폴리머 제조예(본 발명)			제조비교예	
		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
1단계 중합	이타콘산	15	19	38	-	-
	메타크릴산	27	22	-	27	43
	스티렌	100	100	100	450	450
	메틸메타아크릴레이트	150	150	150	650	650
	부틸아크릴레이트	100	100	100	100	100
2단계 중합	디비닐 벤젠	5	5	7	-	-
	스티렌	350	350	350	-	-
	메틸메타아크릴레이트	500	500	500	-	-

[0075] 실시예 2

[0076] 광택제 조성물의 제조

[0077] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 공중합체 수지에, 폴리프로필렌 왁스 에멀젼, 알칼리 가용성 수지,가소제 피막형성조제, 소포제, 방부제, 평활제, 미끄럼방지제 등 다양한 첨가제(공지의 광택제 첨가제)를 가하여 다음 [표2]에 표시된 바와 같이 함량비로 배합하여 광택제 조성물을 제조하였다.

[0078] 그리고, 제조된 광택제 조성물을 염화비닐계 타일이 시공된 바닥에 3회 도포 하였다, 조건은 가로 2m ×세로 2m의 넓이에 왁스를 1회 도포 후 30분간 건조 후 광택도 측정 2차, 3차 도포하여 시편을 만든 다음, 24시간 경과 후 제작된 시편에 통행량이 1일 500인 이상인 지역에 설치 일주일간 통행 시험을 마친 다음 광택도 및 블랙 힐 마크 수 ,지구력 테스트를 3회 이상 실시 평가하여 평균값을 얻어냈다.

[0079] 이외에 평가항목에 대해서는 ASTM 과 KS에 규정된 관련 시험방법을 기준하여 각각의 시험방법으로 평가하였다.

[0080] (1) 광택도 : ASTM D 1455 및 KS 2743의 광택계를 사용한 방법(가시광선 광원 60 각도) 으로 평가하였다.

[0081] (2) 내세제성 : ASTM D 3207에 준한 방법으로 평가하였다.

[0082] (3) 제거특성 : ASTM D1792에 준한 방법으로 평가하였다

[0083] (4)내 수성테스트 : KS 2743에 준한 방법으로 평가하였다.

[0084] [표2]

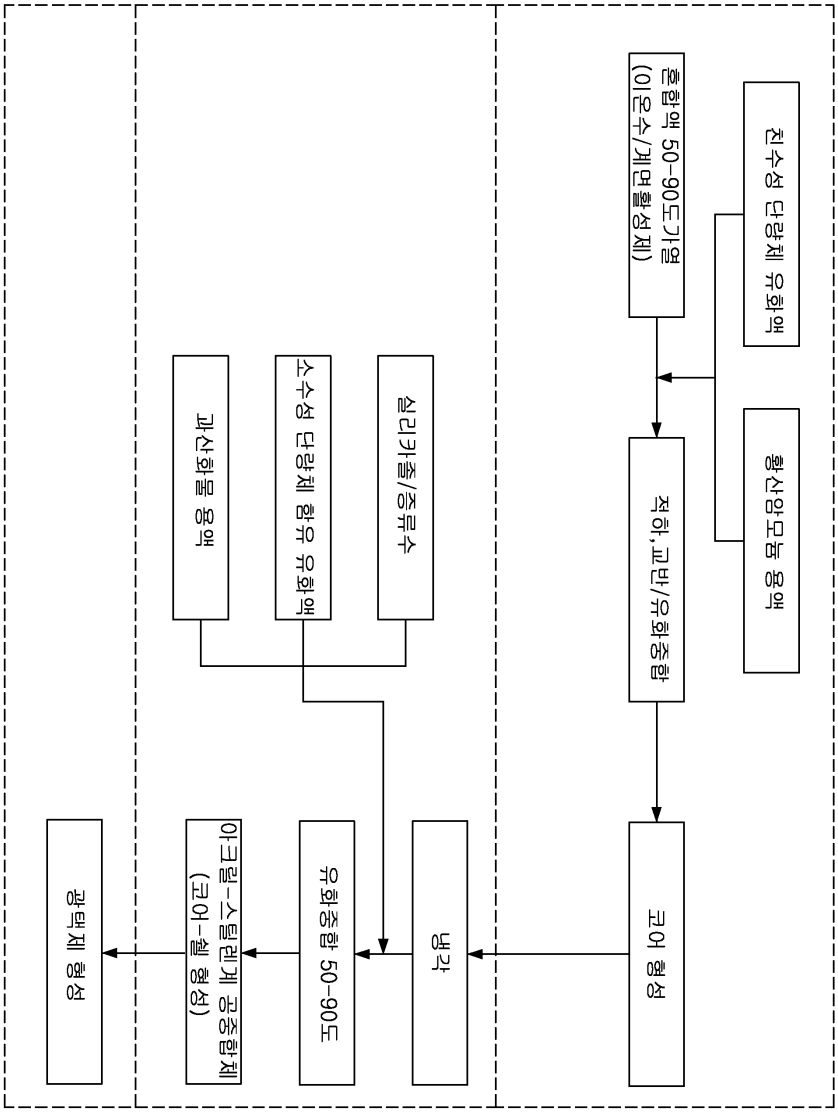
광택제조성성분 (중량%)		실시예			비교예	
아크릴-스티렌계공중합체	종류	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
	사용량	38.5	39.5	41.00	38.5	39.5
왁스에멀젼	E-43	6.5	3.0	2.8	6.50	3.0
	AC-392	-	3.75	4.25		3.75
알칼리 가용성 수지RM-85		3.6	3.2	2.80	3.60	3.20
증류수		43.37	41.07	38.22	43.37	41.07
가소제	KP-140	1.5	1.50	1.80	1.50	1.50
	DBP	-	0.45	0.60	-	0.45
평활제	FC-129 (1%)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
소포제	SWS-211	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
피막제	디에틸렌글리콜에틸에테르	5.00	5.50	6.00	5.00	5.50
	디프로필렌글리콜메틸에테르	0.50	1.00	1.50	0.50	1.00
물성치	광택도	70.5	72.4	74.5	48.8	45.3
	내세제성	우수	양호	매우우수	불량	불량양호
	박리성	양호	우수	매우우수	양호	양호
	블랙힐마크성	매우우수	매우우수	매우우수	양호	양호
	내수성	우수	우수	매우우수	양호	양호
(1) 허니웰 (4)FMC사 (7)와커 실리콘사		(2)허니웰 (5)애경화학 (8)알드리치			(3)도요잉크 (6)3M사 (9)다우케미칼	

[0085]

[0086] 본 발명은 상술한 특정의 바람직한 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위내에 있게 된다.

도면

도면1


혼합액 50-90도가열
(이온수/계면활성제)
친수성 단량체 유화액
적하,교반/유화중합
황산암모늄 용액
코어 형성
냉각
실리카졸/증류수
소수성 단량체 함유 유화액
과산화물 용액
유화중합 50-90도
아크릴-스틸렌계 공중합체
(코어-쉘 형성)
광택제 형성