(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C09D 7/12

(45) 공고일자 2001년12월28일
(11) 등록번호 10-0306740
(24) 등록일자 2001년08월13일

(21) 출원번호 10-1994-0011092
(22) 출원일자 1994년05월20일

(65) 공개번호 특1994-0026167
(43) 공개일자 1994년12월09일

(30) 우선권주장 065,883 1993년05월20일 미국(US)

(73) 특허권자
롬 앤드 하스 캄파니
마크 에스. 아들러
미국 19106-2399 펜실바니아, 필라델피아, 인디펜덴스 몰 웨스트 100

(72) 발명자
윌리암크리스토퍼핀치
미국19422펜실바니아,블루벨,램즈게이트코트82
메리디스앤모건
미국19446펜실바니아,랜데데일,베델로우드2233
윌리엄대이비드엠몬스
미국19006펜실바니아,헌팅던밸리,홀콤브로우드1411

(74) 대리인
김종윤
손원
전준항

심사관 : 최승삼

(54) 수성분산물제조방법

요약

제1수성 매질내에 이산화티탄 안료입자를 분산시키고, 제2수성 매질내에 최소 하나의 디하이프록겐포스페이트 작용기를 갖는 선택된 중합체 라텍스 입자의 분산물을 제조하여 안정된 복합 라텍스-안료입자를 포함하는 코팅조성물이 제공된다.

상기 매질들은 혼합되고 상기 선택된 중합체 라텍스 입자가 상기 이산화티탄 입자상에 흡착된다.

그후 흡착을 중단시키기 위해 이염기성 포스페이트가 제공되어 복합입자를 안정화 시킨다.

이코팅조성물은 코팅제의 은폐도를 개선시킨다.

명세서

[발명의 명칭]

수성분산물 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 중합체 라텍스와, 이산화티탄(TiO_2, Titanium dioxide)을 포함한 수성 조성물의 제조방법에 관한 것이며, 보다 상세히는 코팅조성물로 사용하기 위해 제조된 수성조성물에 관한 것이다.

중합체 라텍스의 수성 분산물은 도료, 코팅제, 프라이머(primer), 유향(乳香), 콜크(caulks), 부직포용 결합제 및 접착제를 포함하여 여러가지 종류의 상업적으로 중요한 제품을 제조하는데 사용된다.

흔히 상기 중합체 라텍스는 수분 소멸시 연속상을 이루어 물품을 함께 결합시키고 또한 중요한 물리적 성질을 갖게 하기 위해 포함된다.

한편 이산화티탄(TiO_2)은 여러해동안 플라스틱 시이트와 필름에 불투명도를 부여하기 위한 안료로써 선택되어 왔다.

도료에 있어서 이산화티탄은 그 배합물의 가장 값비싼 성분으로써, 코팅제에 있어서 원하는 불투명도를 가지면서 동시에 이산화 티탄안료를 가능한 적게 사용하는 것이 코팅제 업계에서의 현안 문제인 것이다.

이같은 문제를 해결할 수 있는 한가지 방안은 빛을 산란시키기 위한 최적 평균입자 크기 및 입자크기 분포를 갖는 이산화티탄을 사용하는 것이다.

사용되는 이산화 티탄을 효과적으로 사용하는 다른 방법은 이 안료를 가능한 분산시키는 것이다.

집적되거나 응집된 이산화 티탄 안료 입자는 예를들어 피막 불투명도 및 착색제 포텐셜과 같은 코팅제의 효능을 저하시킨다.

도료나 코팅제의 불투명화도 혹은 은폐력은 건조된 피막에 있어서 티탄 안료입자 간격과 관련이 있다.

이산화 티탄의 광산란특성은 잘 알려져 있다.

불투명화를 위해 사용되는 이산화티탄 입자의 평균크기와 크기분포는 이산화티탄 제조업자에 의해 광산란이 최대가 되도록 최적화되었다.

광산란은 이산화티탄 안료 입자의 직경이 약 200-250 나노메터(nm)가 되고 작은 입자직경 순서에 따라 서로 멀리 떨어져서 인접한 입자간의 광산란 간섭을 최소화시킬때 최대가 된다.

그러나 실제로, 도료 배합물을 예로들면, 수용가능한 불투명도를 갖는 필름을 엎기 위해 중합체 코팅 부형제(vehicle) 내에 충분한 이산화 티탄 입자를 분산시켰을때 얻어지는 불투명도의 수준은, 그 피막을 통과하는 광로(光路)내에 있는 이산화티탄의 수에 하나의 이산화티탄 입자의 광산량 포텐셜을 곱함으로써 이론적으로 예측될 수 있는 것보다 훨씬 작은 것이다.

이 이론적 예측값과 실제 불투명도의 차이를 부분적으로 설명할 수 있는 다수의 인자들이 인지되었다.

만일 2 이상의 이산화티탄 입자가 실제 서로서로 접촉되어 있다면, 혹은 이들이 최적 간격보다 근접하여 있다고 하더라도, 이들 입자들은 마치 하나의 응집된 보다 큰 입자와 같이 작용하기 때문에 광산란이 감소되는 것이다.

이는 이산화 티탄 입자가 분산과정동안 정확히 해체되지(deaggregate) 않는 경우에 일어난다.

그러나 이산화 티탄 입자가 분산 과정동안 완전히 해체되더라도 입자가 최적으로 분산되지 않았다면 이론적으로 최대 산란을 얻을 수 없는 것이다.

"크라우딩(crowding)"이라고 부르는 관련현상으로 이산화티탄 안료입자는 단지 간격이 적음에 의해 요구되는 최적 상태보다 더 서로 가깝게 된다.

이 이용가능한 간격의 부족은 안료입자와 비슷한 크기를 갖거나 이보다 큰 입자를 갖는 다른 코팅 충전제 및 증량제에 의해 간격이 차지됨으로써 야기될 수 있다.

피막이 형성되기 전에 자연상태에서 미립형인 중합체 결합제의 경우에 있어서, 그 결합제 중합체 입자 자체는 특히 이들의 입자크기가 이산화 티탄 입자 크기와 같거나 클때 특히 안료입자를 크라우드(crowd, 밀집) 시킨다.

따라서 수성 코팅조성물에서는 이산화 티탄과 같은 무기물질을 보다 효과적으로 사용함으로써 불투명도 및 코팅조성물의 다른 특성을 개선시킬 필요는 계속 존재하는 것이다.

본 발명은 복합입자의 수성 분산물을 제조하는 제어된 흡착방법을 제공하며, 이 복합입자 각각은 이산화 티타늄상에 흡착된 복수의 선택된 중합체 라텍스 입자를 포함한다.

본 발명의 방법에서는 역으로 점도를 증가시킬 수 있는 복합입자의 장시간 응집을 피한다.

본 발명의 결과물인 복합입자는 코팅조성물, 도료 및 잉크와 같은 배합된 수성 조성물을 제조하는데 사용될 수 있으며 이들이 피막을 형성할때는 양호한 점도 안정성 및 제조동안의 엉김에 대한 저항성을 증진시킨다.

뿐만 아니라 은폐, 광택, 농후화 효율, 슬러리 혼화성, 유동 및 평준화, 색상 수용성, 색상 부유(color float), 시너리시스(gyneresis), 백화(whiteness), 금속손상 방지성 및 물자욱(water spot) 저항성과 같은 여러가지 코팅제 성질을 개선시킨다.

본 발명의 일 견지에 의한 방법은:

a)이산화티탄 안료 입자를 제1 수성 매질에 분산시키는 단계;

b)최소 하나의 디하이드로겐 포스페이트 작용기를 갖는 선택된 중합체 라텍스 입자를 제2 수성 매질에 분산 또는 현탁시키는 단계;

c)상기 이산화티탄 안료입자를 함유한 계 1 수성매질 및 상기 선택된 중합체 라텍스 입자를 함유하는 제2 수성매질을 혼합하는 단계;

d)상기 선택된 중합체 라텍스 입자가 상기 이산화티탄 입자상에 흡착되게하는 단계; 및

e)그 후, 상기 이산화티탄 입자상에의 상기 선택된 중합체 라텍스 입자의 계속적인 흡착을 제어하기 위해 상기 선택된 중합체 라텍스 입자와 이산화티탄 입자의 혼합물에 이염기성 포스페이트(dibasic phosphate)를 첨가하는 단계;를 포함하여 구성된다.

이 공정에서, 이산화티탄 입자는 제1 수성 매질내에서 분산되어 슬러리 혹은 안료 연마물을 이룬다.

이 단계는 안료슬러리("슬러리 등급 이산화티탄")를 부여하기 위해 안료 공급기에 의해 수행될 수 있으며, 혹은 코팅조성물이 제조되는 부위에서 슬러리를 제조하기 위해 건조등급(dry grade)의 이산화 티탄을 사용할 수 있다.

이어서 상기 제1 수성 분산물은 분산된 중합체 라텍스 입자를 포함하는 제2 수성 매질과 혼합된다. 바람직하게는, 상기 이산화 티탄을 함유한 상기 제1 수성분산물을 상기 중합체 라텍스 입자를 함유한 제2 수성 분산물에 첨가하는 것이 그 역순서보다 바람직하다.

이들 중합체 라텍스 입자는 공중합가능한 디하이드로겐-포스페이트 작용성 단량체를 포함하는 공중합 가능 단량체의 혼합물을 에멀션 중합하여 제조된 것들과 같이, 최소하나의 디하이드로겐 포스페이트를 갖는 것들로부터 선택된다.

이들 중합체 라텍스입자는 이산화 티탄 입자에 흡착하고 이들은 본 발명의 명세서 및 청구범위에서 "선택된 중합체 입자"로 임의로 불리운다.

그후 이 염기 포스페이트가 예를들어 수용성 인산염을 첨가함에 의해 이산화티탄과 선택된 중합체 라텍스 입자의 혼합물에 제공된다.

바람직하게는 상기 이염기 포스페이트를 점도의 연속증가를 막기에 효과적인 량으로 첨가하는 것이 좋다.

본 발명에 의한 공정의 다른 견지에서는, 이산화티탄 안료 입자를 이미 선택된 중합체 라텍스 입자를 함유한 수성매질에 직접 분산시킬 수 있다.

필요하다면, 선택된 중합체 라텍스 입자가 이산화티탄에 흡착되는 정도를 감소시키는 것으로 여겨지는 것은 피하는 것이 바람직하다. 예를들어 소디움 폴리아크릴레이트와 같은 폴리산의 염과 같이 큰 비율의 산-작용성 잔기를 포함하는 것과 같은 무기입자분산제를 사용할 수도 있다.

이같은 입자 분산제를 "강(强, strong) 분산제"라고 부를 수 있다.

다른 견지에 있어서, 본 발명은 a) 수성매질내에서 최소 하나의 디히아드로겐 포스페이트 관능기를 갖는, 선택된 중합체 라텍스 입자의 분산물 및 현탁물을 제조하는 단계; b) 상기 수성매질내에 이산화티탄 안료 입자를 분산시키는 단계; c) 상기 선택된 중합체 라텍스 입자가 상기 이산화티탄 입자상에 정해진 범위까지 흡착되게 하는 단계; 및 d) 그 후, 상기 이산화티탄 입자상에의 상기 선택된 중합체 라텍스 입자의 계속적인 흡착을 제어하기 위해 상기 선택된 중합체 라텍스 입자와 이산화티탄 입자의 혼합물에 유효량의 이염기성 포스페이트를 첨가하는 단계;를 포함하는 방법이 제공된다.

몇몇 경우에 있어서, 선택된 중합체 라텍스 입자가 이산화 티탄 입자에 흡착된 복합입자를 포함하는 완전히 배합된 코팅 조성물의 점도는 안정되지 않고 시간이 경과함에 따라 증가하는 경향이 있다는 것이 관찰되었다.

이 경향은 저장동안 선택된 중합체 라텍스 입자가 이산화티탄 입자에 계속하여 흡착되고 2 이상의 이산화티탄 입자를 포함하는 복합체의 응집물이 형성되는 것과 관련이 있는 것으로 믿어진다.

적용동안 원하는, 미리 정해진 점도 및/또는 유동성을 나타내도록 코팅 조성물이 자주 배합되기 때문에 저장동안의 계속되는 점도증가는 많은 적용처에 대하여 대체적으로 바람직하지 않은 것이다.

이같은 시스템에서의 점도 상승 제어는 비이온성 계면 활성제를 첨가하거나 및/또는 선택된 중합체 라텍스 입자의 입자 크기로 최적화하여 이산화티탄 입자에 대한 중합체 라텍스 입자의 입자 수 비율이 이산화 티탄표면을 흡착된 중합체 라텍스 입자가 최대한 덮도록 하며 성취될 수 있다.

그럼에도 불구하고 몇몇 등급의 이산화티탄 입자에서는 이염기 암모늄 포스페이트를 첨가함으로써 흡착 공정을 효과적으로 종결시킨다는 것을 발견하였다.

이와같이 본 발명의 일견지에 있어서는, 중합체 라텍스 입자가 정해진 정도로 혹은 정해진 시간동안 이산화티탄 입자에 흡착되게 한다.

약 10분 정도의 시간이면 이 경우에 충분하다.

바람직하게는 상기 흡착이 최소 약 30분간 계속하는 것이 좋으며, 전형적으로는 약 30분-4시간 정도이다.

이 지점에서 이 염기 포스페이트가 선택된 중합체 라텍스 입자와 이산화 티탄 입자의 혼합물에 제공된다.

바람직하게는, 상기 이염기성 포스페이트가 선택된 중합체 라텍스 입자의 흡착에 기여하는 것으로 믿어지는 점도증가를 제어하기에 효과적인 양으로 제공되는 것이 좋다.

상기 이염기성 포스페이트의 제공은 수용성 포스페이트염 바람직하게는 이염기성 암모늄 포스페이트와 같은 이염기성 염을 소량으로, 바람직하게는 (이산화티탄 고형분 기준으로) 약 0.25-2중량%를 첨가하여 수행하는 것이 좋다.

이염기성 포스페이트의 제공에 의해 특정 등급의 이산화티탄에 대한 흡착 공정을 효과적으로 종결시킬 수 있는 것으로 믿어지며, 이에 따라 이들 등급에 대하여 필요한 수준으로 흡착을 고정시킬 수 있는 것이다.

이와같이 본 발명을 이산화 티탄과 흡착된 중합체 라텍스 입자를 포함하는 복합 입자를 이용하여 배합된 제품의 저장 안정성을 증진시키는 수단을 제공한다.

이산화 티탄 입자는 수성 슬러리 및 건조 안료 모두의 형태로 구입 가능하며 의도하는 적용처에 따라 여러가지 표면 처리가 된 형태로도 구입 가능하다.

소디움 혹은 암모늄 폴리 전해질 분산제(poly electrolyte dispersants)와 같은 상업적으로 이용가능한 슬러리의 몇몇 성분은 중합체 라텍스 입자파 이산화티탄 입자 상에 흡착하는 것을 방해할 수 있다.

결국 흡착의 세기 및 범위는 이산화 티탄의 등급과 물리적 형태 및 사용되는 중합체 라텍스 입자의 동일성에 달려 있다.

본 발명은 은폐력을 증대시키고 다른 등급의 이산화 티탄에서 볼 수 있는 은폐편차를 감소시키는 수단을 제공한다.

선택된 중합체 라텍스 이외에도, 수성 조성물에 대한 적용처에 따라 다른 성분들을 첨가시킬 수 있다. 예컨데, 비교적 연질인 중합체 라텍스와 같은 피막-형성 결합제를 첨가시킬 수 있으며 기타 합착제, 보존제, 농조화제 및 레올로지 조절제와 같이 배합된 코팅 조성물을 제공하는데 사용되는 통상의 성분들을 첨가시킬 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 선택된 중합체 라텍스 입자들은, 예를들어 주위온도나 실온(즉 약 20-23℃)에서 적용되는 조성물의 경우에 최소 약 20℃, 보다 바람직하게는 35℃, 더욱 바람직하게는 최소 약 50℃의 유효 유리질 전이온도를 갖는 중합물질을 제공하는 단량체와 같이, 수성 조성물이 사용되는 온도에서 경질인 중합체를 제공하는 단량체로부터 중합되는 것이 바람직하다.

소결 코팅과 같이 보다 높은 온도에서의 적용에 대하여는 보다 높은 온도범위가 적절할 수 있다.

본 발명의 제2 실시예에서, 본 발명의 공정은 최소 2가지 형태의 중합체 라텍스 입자로된 혼합물을 제조하는데, 제1 형태는 선택된 중합체 라텍스 입자로써 유효 유리질 전이온도가 최소 약 20℃, 바람직하게는 최소 약 35℃, 보다 바람직하게는 최소 약 50℃인 것이다.

제2 형태의 중합체 라텍스 입자는 이산화 티탄 안료입자에 대한 결합제를 형성하기 위해 제공된다.

상기 혼합물은 개선된 불투명도를 나타내는 코팅 조성물과 같은 배합된 조성물을 제조하기 위해 사용될 수 있다.

본 발명의 바람직한 세 번째 실시예로서, 상기 선택된 중합체 라텍스는 약 -50 20℃의 비교적 낮은 유효 유리질 전이온도를 가지며, 이는 조성물에 대한 결합제로서의 역할을 한다.

또다른 실시예에서는 2이상의 연질의 중합체 입자가 결합제로써 사용되며, 이들중 하나 이상은 선택된 중합체 라텍스이다.

본 발명에 의해 제공되는 개선된 불투명도 및 기타 코팅특성들은 중합체 라텍스와 분산된 이산화티탄 안료를 포함하는 수성조성물 제조시 보다 큰 유연성을 이익적으로 제공한다.

예를들어 몇몇 경우에 있어서 본 발명의 방법은 바라는 불투명성을 제공하는데 필요한 이산화 티탄 안료의 량을 감소시키는 수단을 제공한다.

상기 선택된 중합체 라텍스가 코팅 조성물에 사용될때, 본 발명의 공정은 불투명성 혹은 은폐성, 틴트(tint)강도, 기계적 성질, "ICI" 혹은 "콘-및-플레이트"(고전단율) 점도, 광택 및 스크럽 저항성(scrub resistance)와 같은 개선된 코팅성질을 제공한다.

이 방법은 또한 주어진 이산화 티탄 안료수준에 대하여 불투명도(opacity)가 개선된 코팅을 제공하는 코팅 조성물을 제공한다.

본 발명의 방법에 의해 제공되는 중요한 개선점은 배합된 코팅조성물의 색수용성(color acceptance)이다.

마찬가지로 기계적 안정성, 화학적 안정성, 첨가된 착색제가 분리하는 경향, 및 금속손상에 대한 저항성에 있어서의 개선도 도모할 수가 있다.

본 발명의 공정에 사용되는 선택된 중합체 라텍스 입자는 코팅제 및 이로부터 형성된 도료의 성질을 개선시키는데 특히 유익하다.

선택적으로, 본 발명의 방법은 코팅제나 필름이 통상의 시스템과 거의 같은 효능을 가지나 값비싼 이산화 티탄 안료의 농도를 낮춤으로써 원가를 절감시킨다.

본 발명의 방법은 나아가 선택된 중합체 라텍스 입자를 이용하는, 수성 코팅 조성물을 포함한 완전히 배합된 수성 조성물의 제조 및 그 완전히 배합된 수성 조성물을 이용하여 코팅제 및 코팅된 물품을 형성함을 포함한다.

이하 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

본 발명의 방법은 수성매질내에서 선택된 중합체 라텍스 입자의 분산물이나 현탁물을 제조함을 의도한다.

이들 중합체 라텍스 입자는 분산된 이산화 티탄 입자상에 흡착되어 각각이 이산화 티탄 입자와 흡착된 중합체 라텍스 입자 모두를 포함하는 복합 입자를 제공하도록 선택된다.

이산화티탄 입자는 중합체 라텍스 입자의 흡착동안 및 흡착후, 즉 복합 입자로 변형되는 동안, 수성 매질내에서 분산된 채로 남아있다.

상기 선택된 중합체 라텍스 입자는 이산화 티탄 입자상에 강하게 흡착되게 선택될 수 있다.

어떤 경우에 있어서는, 이 선택된 중합체 라텍스 입자들은 이산화 티탄 입자상에 비가역적으로 흡착하는 것으로 믿어진다.

최소 몇몇 경우에는 앞서 흡착된 안료 분산제가 흡착된 중합체 라텍스 입자로 치환되는 것으로 믿어진다.

본 발명의 공정은 이산화 티탄 안료 입자를 포함하는 수성 조성물에 사용하기 위한 선택된 중합체 라텍스를 사용한다.

많은 경우, 이산화 티탄 안료입자는 폴리 전해질 분산제(polyelectrolyte dispersanta) 같은 안료분산제나 입체안정화제(steric stabilization agent)를 이용하여 먼저 분산된다.

이 공정은 이산화 티탄 입자에 선택된 중합체 라텍스 입자를 흡착시켜 완전히 배합된 코팅 조성물을 제조하기 위한 복합 입자를 형성시킴으로써, 고농도의 이산화 티탄 안료입자를 함유한 수성 기초 코팅제의 불투명도를 개선시키면서도 그 완전히 배합된 코팅 조성물의 장기간 보존 안정성을 증대시키는 선택된 중합체 라텍스 입자를 실용적으로 사용하는 방법에 관한 문제를 해결한다.

선택된 조성, 입자크기 및 표면전하를 갖는 중합체 라텍스 입자가 농축된 분산물에서 이산화 티탄 입자와 함께 본 발명의 방법에 효과적으로 사용될 수 있다.

이 선택된 중합체 라텍스 입자는 어떠한 초기에 흡착된 안료분산물의 존재하에 이산화티탄 입자의 표면에 흡착되어 그 기능을 하는 것으로 믿어진다.

본 발명에 의한 방법은 분자 기구의 특정 이론에 근거한 것은 아니나 이산화티탄 입자의 표면에 흡착된 초기 안료분산제는 수성 매질내에서의 초기 안료분산제와 평형상태에 있으며 이 초기 안료 분산제는 항상 이산화 티탄의 표면을 완전히 덮지는 않으며 이산화티탄 입자 표면의 최소 일부분에 선택된 중합체 라텍스 입자가 흡착될 수 있는 것으로 믿어진다.

바람직한 중합체 라텍스 입자는 초기 안료 분산제가 최소한 어느 정도까지 중합체 라텍스로 치환되도록 이산화 티탄 입자 표면에 본질적으로 비가역적으로 흡착되는 것으로 믿어진다.

그 중합체 라텍스는 이 강한 흡착력을 제공하도록 선택되는 것이 바람직하다. 이는 다른 방법으로 성취될 수 있다.

바람직한 일 실시예에 있어서, 중합체 라텍스는 2-히드록시에틸 메타크릴레이트의 디하이드로겐 포스페이트 에스테르와 같은 최소하나의 중합가능한 에틸렌계 불포화 디하이드로겐 포스페이트 에스테르를 포함하는 단량체 혼합물로 부터 중합된다. 이 공정은 코팅제 및 이로부터 형성된 피막의 불투명도(opacity), 광택, 고전단점도, 색현상, 투과율 및 기계적 성질을 개선시키는데 특히 유익하다.

선택적으로, 본 발명은 통상의 시스템과 거의 같은 성능을 가지나 이산화티탄 안료입자의 농도를 낮춤으로써 생산단가가 낮아지는 코팅제 및 피막의 배합을 가능하게 한다.

본 발명의 방법은 수성 코팅 조성물 및 도료가 흔히 배합되는 약 7-10의 알카리 pH 범위에서 특히 유익하다.

앞서 표면처리 공정을 거친 이산화티탄 입자들이 본 발명의 방법에 사용될 수 있다.

예를들어 A.Brisson등의 J.Coatings Tech. 63 59-65(1991)에 검토된 바와같이 알루미나 혹은 실리카 혹은 이들 양자 모두의 혼합물로 된 표면 코팅제를 제공하는 여러가지 형태의 우선 표면처리제와 함께 이산화티탄을 사용할 수 있다.

본 발명의 공정은 어느 정도는 선택된 중합체 라텍스 입자와 이산화티탄의 상대농도 및 입자크기에 따라 어느 정도 좌우된다고 믿어지며 최적 효능을 위하여는 보다 높은 이산화티탄 농도에서는 중합체 라텍스 입자가 보다 많이 요구된다.

바람직하게는 이 공정을 이용하여 제조된 완전히 배합된 제품에서는 최적 성질을 얻기 위하여 충분한 선택된 중합체 라텍스를 사용하는 것이 좋다.

선택된 중합체 라텍스 입자와 이산화 티탄 안료입자의 상대적 입자크기 및 상대적수 농도에 따라 몇몇 경우에서는 이산화 티탄 입자 상에 선택된 중합체 라텍스 입자가 흡착되어 복합 입자가 먼저 형성된 후 복합입자의 수성분산물의 점도나 복합 입자가 분산된 수성코팅 조성물의 점도에 상승이 있었다는 것이 발견되었다.

이 점도상승의 기구는 알려져 있지 않으나 이는 하나의 선택된 중합체 라텍스 입자에 의해 2개의 이산화 티탄 입자가 "가교(bridging)"됨에 의해서와 같이 복합입자가 응집되기 때문인 것으로 생각된다.

본 발명의 방법은 이익적으로 바람직하지 않은 상기 점도상승을 중단시키는 수단을 제공한다.

본 발명의 방법에 대한 기구는 완전히 이해되지는 않았으나 이산화티탄의 표면과 상호작용을 하는 저분자량의 이염기성 포스페이트와 같은 단일 작용기를 제공함으로써 선택된 중합체 라텍스 입자에 의한 "가교"가 방해되는 것으로 여겨진다.

바람직한 성질을 갖는 코팅 배합물 제조에 있어서는, 본 발명의 방법에 사용되는 선택된 중합체 라텍스가 코팅이나 필름에 대한 중합체 결합제로서 또한 기능할 필요는 없으나, 몇몇 경우에 있어서는 이것이 가능하거나 심지어 바람직할 수도 있다.

대신 다른 중합체 라텍스 물질, 바람직하게는 적용 조건하에서 양호한 필름 형성성질을 제공하는 경향이 있는 유리질 전이온도를 갖는, 이 제공되어 이 기능을 하게 할 수 있다.

"유리질 전이온도"란 비틀림 망상 분석(torsional braid analysis)등과 같은 기계적 방법으로 경험적으로 측정된 것이나 Fox 법에 의해 단량체 조성물로부터 계산된 것과 같은 2차상(相) 전이온도를 의미한다.

"유효유리질 전이온도"란 합작제, 용매등과 같은 저분자량 종류의 존재에 의해 변형된 것과 같은 중합체 물질의 2차상 전이온도를 의미한다.

대조적으로 선택된 중합체 라텍스의 기능은 중합체 바인더 라텍스와 이산화 티탄 안료입자에 의해 형성된 필름의 불투명도를 개선하는 것이다.

이 기능을 발휘하기 위하여, 선택된 중합체 라텍스 입자는 비교적 견고하고 적용조건하에서 비교적 높은 유효 유리질 전이온도, 예를들어 최소 약 20℃, 보다 바람직하게는 최소 약 35℃, 보다 더 바람직하게는 최소 약 50℃를 갖는 것이 바람직할 것이다.

이와 같이 본 발명의 일 실시예는 코팅조성물과 같은 배합된 수성조성물 제조시 사용되는, 선택된 불투명도-개선 "경질" 중합체 라텍스 입자와 비선택된 필름-형성 "연질" 중합체 라텍스 입자의 수성혼합물을 제공한다.

본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 선택된 중합체 라텍스 입자는 그 자체로 완전히 배합된 수성조성물로 형성되는 생성물에 대한 결합제(binder)를 제공하지 않는다.

이들은 유동되어 필름을 형성함을 요하지 않기 때문에, 그 입자들은 결합제를 제공하기 위해 사용되는 것보다 경질의 것일 수 있다. 이와같이 중합체 입자는 결합제로써의 역활을 하기 위해 사용되는 중합체 입자보다 높은 유효 유리질 전이온도를 가질 수 있으며, 그리고/또는 경화수준의 교차 결합을 포함할 수 있다.

이 경우 중합체 라텍스는 표준에멀션 중합 기술에 의해서도 제조될 수 있으나 전형적으로는 피막-형성 결합제로서 사용하기에는 적합하지 않을 것이다.

본 발명에 사용되는 선택된 중합체 라텍스 입자와 이산화 티탄 안료 입자의 평균 입자크기 혹은 직경에 관하여는, 일반적으로 선택된 중합체 라텍스 입자의 평균직경이 약 20nm에서 이산화티탄 안료입자의 약 4배까지가 좋으며, 보다 바람직하게는 약 20nm에서 이산화 티탄 안료 입자 직경과 같은 크기까지가 좋다.

바람직한 일 실시예에 있어서, 선택된 "경질" 중합체 라텍스 입자의 경우, 평균 중합체 라텍스 직경이 약 30nm에서 100nm가 바람직하며, 약 50nm-80nm가 특히 바람직하다.

본 발명의 공정의 제2 바람직한 실시예에 있어서, 선택된 중합체 라텍스 입자 자신은 완전히 배합된 수성 조성물에 의해 형성된 생성물에 대한 결합제를 제공하지는 않는다.

이 경우 평균 중합체 라텍스 입자 직경은 80-600nm가 바람직하며, 135nm 미만이 보다 바람직하며, 입자크기 약 105nm가 특히 바람직하다.

이 경우 중합체 라텍스는 표준 에멀션 중합기술에 의해서도 제조될 수 있다.

선택된 중합체 라텍스 입자의 최적 크기는 어느 정도까지는 선택된 중합체 라텍스 입자에 편입된 작용기의 수준에 의존하는 것으로 여겨지며, 입자크기는 작용기의 수준과 역관계에 있다.

코팅 배합물에서의 이산화 티탄 입자(그리고 조성물내에 존재할 수 있는 기타 안료)의 농도는 배합물의 안료제적 농도로 표시된다. 배합물의 안료체적 농도(pigment volume concentration, 이하 ' PVC ' 라 한다)는 이산화 티탄과 기타 안료 뿐만 아니라 배합물에 존재하는 증량제 입자를 포함한 무기입자의 체적량을 이같은 무기입자에 배합물내의 중합체 라텍스 입자 고형분을 더한 값을 나눔으로써 정해지며, 퍼어센트(%)로 표시한다.

바람직하게는, 본 발명에 의해 제조된 조성물의 PVC는 약 5-60%, 보다 바람직하게는 10-50%이다.

배합물내의 안료입자, 증량제 입자 및 에멀션 중합체 입자의 전체 농도는 전형적으로 배합물에 대한 % 체적 고형분으로 나타내어진다.

퍼어센트 체적 고형분은 물과 같은 액체 부형제 내에서의 고형분의 희석정도를 나타내는 표현이다.

본 발명의 실시에 사용된 중합체 라텍스는 이분야에서 알려진 표준 에멀션 중합기술에 의해 제조된 중합체 라텍스 결합제에 유사한 관련된 단량체 조성 및 입자크기를 가질 수 있다.

선택된 중합체 라텍스 입자는 디하이드로겐 포스페이트-작용성 단량체와 같은 흡착-유발 작용기를 포함하는 종류의 공중합체를 제공하는 어떠한 방법에 의해서도 제조될 수 있다.

본 발명의 방법에 유익한 선택된 중합체 라텍스 입자는 여러가지 방법에 의해 제조될 수 있다.

이같은 방법중 한가지에 있어서, 중합체 라텍스가 중합되는 단량체 혼합물은 알콜이 중합가능 비닐기와 같은 중합 가능한 올레핀계 기(group)를 함유하는 알콜의 최소한가지 디하이드로겐 포스페이트 에스테르를 포함한다.

이같은 디하이드로겐 포스페이트 에스테르의 예로서는 알릴 포스페이트, 알릴 Cellosolve ® 포스페이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트 포스페이트, 비스(히드록시에틸) 퓨마레이트 혹은 이타코네이트 등의 모노-혹은 디(di)-포스페이트들을 들 수 있다.

특히 2-히드록시에틸 메타크릴레이트의 디하이드로겐 포스페이트 에스테르를 포함하는 단량체 혼합물로부터 중합된 중합체 라텍스 입자가 바람직하다.

Cellosolve는 Eastman Kodak Chemical Co.의 상표이다.

선택적으로 중합체 라텍스 입자는 중합후 이어서 작용화(관능화)시켜 제조되어 선택된 중합체 라텍스 입자를 부여한다.

이 분야에서 숙련된 자는 여러가지 합성방법을 사용하며 적절하게 작용화된 중합체 라텍스 입자를 제조할 수 있다.

예를들어 아민-작용성 중합체 라텍스를 염기성 조건하에서 에폭시와 포스페이트 작용기 모두를 포함하는 화합물과 반응시킬 수 있다.

마찬가지로 에폭시-작용성 라텍스를 포스페이트와 아미노기 모두를 갖는 화합물과 반응시킬 수도 있다.

이와같이 본 발명의 선택된 중합체 라텍스 입자와 이산화티탄 안료입자를 포함하는 수성 분산물, 코팅 조성물 및 안료 슬러리를 제공하며, 선택된 중합체 라텍스 입자는 디하이드로겐 포스페이트 에스테르 작용기를 포함한다.

이들 디하이드로겐 포스페이트 에스테르 작용기는 최소하나의 중합 가능한 디하이드로겐 포스페이트-작용성 단량체를 포함하는 단량체로부터 중합되는 중합체 라텍스 입자로부터 생성가능하며, 디하이드로겐 포스페이트 에스테르-작용성 중합체를 제조하는 다른 방법도 사용될 수 있다.

중합 가능한 디하이드로겐 포스페이트-작용성 단량체는 알콜의 디하이드로겐 포스페이트 에스테르로부터 선택될 수 있으며, 이 알콜은 중합 가능한 비닐기와 중합가능한 비-비닐 올레핀계기로부터 선택된 중합가능기를 포함한다.

상기 중합가능한 디하이드로겐 포스페이트-작용성 단량체는 2-히드록시에틸 메타크릴레이트의 디하이드로겐 모노에스테르 및 2-히드록시에틸 메타크릴레이트의 디하이드로겐 포스페이트 모노에스테르와 2-히드록시에틸메타크릴레이트의 인산 디에스테르의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

본 발명에 사용되는 중합체 라텍스는 현탁 중합이나 에멀션 중합과 같이 이 분야에서 알려진 어떠한 기술에 의해 제조될 수 있다.

에틸렌계 불포화단량체로부터 라텍스 중합체 입자의 수성 분산물을 제조하는 에멀션 중합 기술은 중합체 분야에서 잘 알려져 있으며, 단일(single) 및 멀티플(multiple)샷 배치공정(Shot batch process) 그리고 연속공정과 같은 어떠한 통상의 에멀션 기술도 사용될 수 있다.

필요하다면, 단량체 혼합물을 제조하여 중합 용기에 점진적으로 첨가할 수 있다.

중합 용기내의 단량체조성은 용기에 공급되는 단량체의 조성을 변경시키는 것에 의해서와 같이 중합도중에 변경시킬 수 있다.

단일 및 멀티플 단계 중합기술 모두 사용될 수 있다.

라텍스 중합체 입자는 이 분야에서 알려진 것과 같이 에멀션 중합에 의해 생성된 입자수를 제어하기 위하여 종자(seed) 중합체 에멀션을 이용하여 제조될 수 있다.

라텍스 중합체 입자의 입자크기는 이분야에서 알려진 것과 같은 초기 계면활성제 장입물을 조절하여 제어될 수 있다.

중합체 라텍스의 제조는 D.C.Blackley, Emulsion Polymerization(Wiley, New York, 1975)에 전체적으로 개시되어 있다.

아크릴 중합체 라텍스의 제조는 예를들어, Emulsion Polymerization of Acrylic Polymers, Bulletin, Rohm and Hass Company.에 기술되어 있다.

중합 개시제를 중합체 라텍스 입자 제조에 사용할 수 있다.

사용가능한 중합 개시제의 예로서는 중합온도에서 열분해하여 자유래디컬을 생성하는 중합 개시제를 포함한다.

이들의 예로서는 수용성 및 불용성 종류 모두를 포함한다.

사용가능한 자유래디컬-생성 개시제의 예로서는 암모늄이나 알카리 금속(칼륨, 나트륨 혹은 리튬) 퍼술페이트와 같은 퍼술페이트류; 2,2′-아조-비스(이소부티로니트릴), 2,2′-아조-비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 및 1-t-부틸-아조시아노시클로헥산과 같은 아조화합물; t-부틸 하이드로퍼옥사이드와 큐멘하이드로퍼옥사이드와 같은 하이드로퍼옥사이드류; 벤조일 퍼옥사이드, 카프리릴 퍼옥사이드, 디(di)-t-부틸퍼옥사이드, 에틸 3,3′-디(di)-(t-부틸퍼옥시) 부티레이트, 에틸 3,3′-디(t-아밀퍼옥시) 부티레이트, t-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 및 t-부틸 퍼옥시 피빌레이트 같은 퍼옥사이드류; t-부틸 퍼아세테이트, t-부틸 퍼프탈레이트 및 t-부틸퍼벤조에이트같은 퍼에스테르류; 및 디(1-시아노-1-메틸에틸)퍼옥시 디카보네이트와 같은 퍼카보네이트류; 퍼포스페이트류등을 들 수 있다.

중합개시제는 단독으로 혹은 레독스시스템의 산화성분으로써 사용될 수 있으며, 이는 또한 아스코르브산, 말산, 글리콜산, 옥살산, 락트산, 티오글리콜산과 같은 환원성분이나, 혹은 알카리 금속 술파이트 보다 상세히는 소디움 하이드로술파이트, 포타슘 하이포술파이트 및 포타슘 메타바이술파이트와 같은 하이드로술파이트, 하이포술파이트 혹은 메타바이술파이트, 혹은 소디움 포름알데히드 술폭실레이트를 포함한다. 상기 환원성분은 흔히 촉진제(accelerator)라고 부른다.

흔히 촉매, 촉매시스템 혹은 레독스 시스템이라고 부르는 개시제 및 촉진제는 공중합되는 단량체의 중량기준으로 각각 약 0.001-5% 비율로 사용될 수 있다.

코발트, 철, 니켈이나 구리의 염화물 및 황산염과 같은 촉진제가 소량으로 사용될 수 있다.

레독스 촉매 시스템의 예로서는 3차(tert)부틸 하이드로퍼옥사이드/소디움 포름알데히드 술폭실레이트/Fe(II), 및 암모늄 퍼술페이트/소디움 바이술파이트/소디움 하이드로술파이트/Fe(II) 등을 들 수 있다.

중합온도는 실온 약 90℃이며 통상적인 사용된 촉매시스템에 대하여 최적화될 수 있다.

필요하면 중합체 분자량을 제어하기 위하여 사슬 전달제를 사용할 수 있다.

사슬 전달제의 예로서는 메르캅탄, 폴리메르캅탄 및 폴리할로겐 화합물을 들 수 있다.

사용가능한 사슬 전달제의 예로서는 에틸 메르캅탄, n-프로필 메르캅탄, n-부틸 메르캅탄, 이소부틸 메르캅탄, t-부틸 메르캅탄, n-아밀 메르캅탄, 이소아밀 메르캅탄, t-아밀 메르캅탄, n-헥실 메르캅탄, 시클로헥실 메르캅탄, n-옥틸 메르캅탄, n-데실메르캅탄, n-도데실 메르캅탄과 같은 알킬메르캅탄; 이소프로판올, 이소부탄올, 라우릴 알콜 및 t-옥틸 알콜과 같은 알콜류; 카본 테트라 클로라이드, 테트라 클로로 에틸렌 및 트리클로로브로모에탄과 같은 할로겐화 화합물을 들 수 있다.

일반적으로 단량체 혼합물의 중량을 기준으로 약 0-10중량%가 사용될 수 있다.

중합체 분자량은 단량체에 대한 개시제의 비를 선택하는 것과 같이 이 분야에서 알려진 다른 기술에 의해 제어될 수 있다.

촉매 및/혹은 사슬 전달제는 별도의 혹은 같은 유체매질내에 용해되거나 분산되고 점차적으로 중합용기에 첨가될 수 있다.

순수상태이거나 유체매질에 용해되었거나 분산된 단량체를 촉매 및/혹은 사슬 전달제와 동시에 첨가할 수 있다.

중합분야에서 잘 알려진 바와같이 잔류 단량체를 중합 시키기 위하여 중합이 실질적으로 완료된 후 잔류 단량체를 "추적(chase)" 하기 위해 개시제 혹은 촉매량을 중합혼합물에 첨가시킬 수 있다.

중합체 라텍스 입자의 응집은 전형적으로 중합 혼합물내에 안정화 계면활성제를 포함시킴으로써 억제된다.

일반적으로, 성장하는 라텍스 입자는 중합 분야에서 잘 알려진 바와같이 음이온성이나 양이온성 계면활성제 혹은 그 혼합물과 같은 하나 혹은 그 이상의 계면활성제에 의해 에멀션 중합동안 안정화된다.

에멀션 중합에 적절한 많은 계면활성제의 예가 매년 발간되는 Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers(MC Publishing Co., Glen Rock, NJ)에 주어져 있다. 보호 콜로이드와 같은 다른 형태의 안정화제 역시 사용될 수 있다.

그러나 중합 반응동안 사용되는 안정화 계면활성제나 기타 형태의 안정화제의 량 및 종류는 중합 반응의 수성 생성물이 본 발명의 공정의 연이은 불투명도 개선을 현저하게 방해하지 않도록 선택되어야 한다.

또한 대전된 개시제 부분과 공중합된 산-작용성 단량체와 같은 대전된 작용기를 갖는 공중합된 단량체는 결과물인 중합체 라텍스 입자의 안정성에 기여하는 것으로 알려져 있다.

안정화 계면활성제, 공중합된 강산성 단량체, 잔류 개시제 부분등 역시 본 발명의 공정의 연이은 불투명성 개선을 방해할 수 있다는 것을 주의하는 것은 중요한 것이다.

이같이 바라는 수준의 잔류 개시제 부분과 표면산을 제공하기 위해 중합조건을 조절하는 것은 본 발명의 공정에 사용하기 위한 중합체 라텍스 입자를 제공하는데 아주 중요할 수 있다.

본 발명의 공정에 유익한 중합체 라텍스는 예를들어 알킬 아크릴레이트와 메타크릴레이트와 같이 α, β-모노에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체와 같은 광범위한 중합 가능 단량체로부터 제조될 수 있다.

"아크릴 중합체 라텍스"란 아크릴기(-$COCH=CH_2$) 혹은 메타크릴기(-$COC(CH_3)=CH_2$)기를 포함하는 실질적으로 중합 가능 단량체로 이루어지는 단량체로부터 중합되고, 전체 단량체 중량기준으로 약 80중량% 이상의 (메트) 아크릴 단량체를 포함하는 중합체 라텍스를 의미한다.

중합체 라텍스의 혼합물 역시 사용될 수 있다.

본 발명의 공정에 사용될 수 있는 중합체 라텍스의 예로서는, 스티렌, 부타디엔, α-메틸스티렌, 비닐 톨루엔, 비닐나프탈렌, 에틸렌, 비닐아세테이트, 비닐버사테이트(Vinyl versatate), 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, 예를들어 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, n-옥틸(메트)아크릴레이트, n-데실(메트)아크릴레이트, n-도데실(메트)아크릴레이트, 데트라 데실(메트)아크릴레이트, n-아밀(메트)아크릴레이트, 네오펜틸(메트)아크릴레이트, 시클로펜틸(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 올레일(메트)아크릴레이트, 팔미틸(메트)아크릴레이트 및 스테아릴(메트)아크릴레이트와 같은 여러가지(메트)아크릴산의 (C_1-C_{20}) 알킬 에스테르,와 같은 에틸렌계 불포화 단량체; 에톡시에틸(메트)아크릴레이트 같은 알콕시알킬(메트)아크릴레이트; 에틸 말레이트, 디메틸 퓨마레이트, 트리메틸 아코니테이트 및 에틸메틸 이타코네이트와 같은 에틸렌계 불포화된 디(di)-및 트리카복실산과 무수물의 모노-, 디-, 및 트리알킬 에스테르; 로부터 중합된 것들을 포함한다.

여기서 사용되는 용어 "(메트)아크릴레이트"란 "아크릴레이트"와 "메타크릴레이트" 양자모두를 가르키며, (메트)아크릴은 "메타크릴"과 "아크릴" 양자모두를 가르킨다.

에틸렌계 불포화 단량체는 또한 중합체의 분자량 및 교차결합을 증대시키기에 효과적인 최소하나의 멀티-에틸렌계 불포화 단량체를 포함할 수 있다.

사용할 수 있는 멀티 에틸렌계 불포화 단량체의 예로서는 알킬(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리알킬렌 글리클 디(메트)아크릴레이트, 디알릴 프탈레이트, 트리메틸올프로판 트리(메틸)아크릴레이트, 디비닐벤젠, 디비닐톨루엔, 트리비닐벤젠 및 디비닐나프탈렌을 포함한다.

하나 혹은 그 이상의 중합 가능한 에틸렌계 볼포화기를 포함한다는 점에서 "작용성(functional)"인 이들 단량체에 덧붙여서 하나 또는 그 이상의 부가적인 작용기를 또한 포함하는 단량체들을 본 발명의 방법에 사용되는 중합체 라텍스를 제조하는데 사용될 수 있다.

이들 작용성 단량체중 중요한 부류는 산 작용기를 갖는 중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체로 만들어진 것들이다.

이들의 예로서는 아크릴산, 메타크릴산, β-아크릴옥시프로피온산 및 아크릴산, 에타크릴산, α-클로로아크릴산, α-비닐아크릴산, 크로톤산, α-페닐아크릴산, 신남산, 클로로신남산, β-스티릴아크릴산, 이타콘산, 및 말레산의 보다 높은 모노산성 올리고머 들을 포함한다.

본 발명의 공정에 사용되는 선택된 중합체 라텍스 입자는 디하이드로겐 포스페이트 에스테르-작용성 단량체와 같은 흡착-유발 작용기를 갖는 최소하나의 공중합 가능한 종류를 포함하는 단량체로부터 중합되어져야 한다.

디하이드로겐 포스페이트 작용성 단량체의 예로서는 알릴 포스페이트, 알릴 Cellosolve ® 포스페이트, 비스(히드록시-메틸) 퓨마레이트나 이타코네이트의 모노- 혹은 디포스페이트, 예를들어 Kayamer ® (Nihon Kayaku Co., Ltd.의 상표) PM-1, PM-2, PA-1 및 PA-2 단량체와 같은 2-히드록시(메트)아크릴레이트, 3-히드록시프로필(메트)아크릴레이트등을 포함하는 히드록시알킬(메트)아크릴레이트의 포스페이트와 같은 (메트)아크릴산 에스테르유도체와 같은 알콜이 또한 중합가능한 비닐이나 올레핀기를 함유하는 알콜의 디하이드로겐포스페이트에스테르를 포함한다.

사용가능한 디하이드로겐 포스페이트 에스테르 유도체의 예로서는 비닐 벤질포스페이트 및

$CH_2=CCH_3CO_2CH_2CH_2OPO(OH)_2$
$CH_2=CCH_3CO_2CH_2CH[OPO(OH)_2]CH_3$
$CH_2=CCH_3CO_2CH_2CH_2CH_2OPO(OH)_2$
$CH_2=CCH_3CO_2CH_2CHOHCH_2OPO(OH)_2$

를 들 수 있다.

다른 공중합 가능한, 흡착-유발 단량체는 공중합 가능한 포스포네이트-작용성 단량체를 들 수 있다.

공중합 가능한 포스포네이트-작용성 단량체의 예로서는 2-메타크릴아미도-2-메틸프로판포스폰산, 프로펜-2-포스폰산 및 α-포스포노스티렌을 들 수 있다.

바람직하게는 고도로 공중합 가능하고 중합된 라텍스 입자에 고비율로 편입된 흡착-유발 단량체가 좋다.

이와같이 디하이드로겐 프스페이트-작용성 단량체는 바람직한 것이다.

이와 같이 본 발명은 또한 선택된 중합체 라텍스 입자와 이산화티탄 안료입자를 포함하고, 그 선택된 중합체 라텍스 입자는 디하이드로겐 비닐벤질 포스페이트 및

$CH_2=CCH_3CO_2CH_2CH_2OPO(OH)_2$, $CH_2=CCH_3CO_2CH_2CH[OPO(OH)_2]CH_3$,

$CH_2=CCH_3CO_2CH_2CH_2CH_2OPO(OH)_2$, 및 $CH_2=CCH_3CO_2CH_2CHOHCH_2OPO(OH)_2$.

로 부터 선택된 최소하나의 공중합가능한 디하이드로겐 포스페이트-작용성 단량체를 포함하는 단량체로부터 중합되는, 수성분산물, 코팅 조성물 및 안료슬러리를 제공한다.

콜로이드안정성을 부여하기 위하여 중합체 라텍스 제조시 전형적으로 메타크릴산 및/혹은 아크릴산과 같은 산-작용성 공중합 가능 단량체를 소량 포함시킨다.

본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 사용되는 상기 선택된 중합체 라텍스는 바람직하게는 디하이드로겐 포스페이트 모노에스테르를 포함하여, (메트)아크릴산 에스테르의 최소하나의 인산 일부 에스테르 유도체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 중합된다.

본 발명의 방법에의해 제조되는 생성물이 의도하는 궁극 목적에 따라 다른 형태의 공중합 가능한 작용성 단량체 역시 포함될 수 있다.

예를들어 소량의 접착 촉진 공중합가능단량체를 포함시킬 수 있다.

다른 형태의 작용성 단량체의 예로서는 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트와 같은 히드록시-작용성 단량체, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트와 같은 아미노-작용성 단량체, 글리시딜 메타크릴레이트등과 같은 에폭시-작용성 단량체들을 들수 있다.

사용가능한 합성 중합체 라텍스의 예로서는 부틸 아크릴레이트/메틸 메타크릴레이트/산과 에틸아크릴레이트/메틸메타크릴레이트/산 공중합체 라텍스; 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체 라텍스를 포함하고 비닐 아세테이트 호모중합체와 공중합체 라텍스; 스티렌/부타디엔 공중합체 라텍스; 등을 들 수 있다.

이 중합체 라텍스가 또한 결합제로서 작용할때 코팅이나 피막의 최종성질을 얻기 위하여는 중합체 라텍스 결합제의 화학적 조성이 중요하나, 중합체 라텍스내의 산 작용기의 유리질 전이온도와 량 역시 본 발명의 목적에 중요하다.

선택된 중합체 라텍스의 입자크기, 입자크기 분포 및 분자량은 예를들어 이 분야에서 잘 알려진 바와같이 특정 개시제 및 사슬 전달시스템의 사용과 같이 특정 중합 공정에 따라 선택한다.

중합체 라텍스의 평균입자크기 및 분자량은 불투명도 개선 뿐만 아니라 완전히 배합된 수성 조성물에서 결합제로 사용시 중합체 라텍스의 성질에 관련되어서도 중요한 것이다.

바람직하게는, 본 발명의 방법에 사용되는 선택된 중합체 라텍스는 평균입자 직경이 이산화티탄 안료입자의 평균입자직경의 약 4배부터 20nm 까지 범위가 좋다.

예를들어 이산화티탄 입자의 평균입자 크기가 200nm 라면, 중합체 라텍스 입자의 평균입자 크기는 20-800nm 정도이어야 한다.

경질의 중합체 라텍스 입자, 바람직하게는 평균입자 직경이 50nm-80nm인, 가 본 발명에서 바람직하다.

평균입자 크기가 약 135nm 미만인 연질의 선택된 중합체 라텍스 입자 또한 바람직하며 평균입자 크기 105nm가 특히 바람직하다.

"평균입자 크기" 혹은 "평균입자 직경"이란 예를들어 Brookhaven Inatrument Corp의 Model BI-90 Particle Sizer로써 광산란 기술로 실험적으로 측정한 평균값을 의미한다.

본 발명의 바람직한 실시예에서, 중합체 라텍스의 입자 크기는 각 이산화티탄 입자의 표면이 흡착된 중합체 라텍스 입자로 효과적으로 덮히거나 포화되어 복합 입자를 형성할 수 있도록 이산화티탄 입자에 대한 중합체 라텍스 입자의 수비율이 안료체적 고형분의 정해진 수준에서 충분히 높게 조절되어, 흡착된 중합체 라텍스가 2 이상의 이산화티탄을 "가교(bridging)" 함으로써 바람직하지 않은 점도증가, 응집 등이 생기는 것을 감소시킨다.

이산화 티탄 입자가 흡착된 선택된 중합체 라텍스 입자로 "포화(Saturated)" 될때라도, 본 발명의 복합입자는 이산화티탄 입자의 표면을 중합체의 연속층이 둘러싸는 "캡슐화된" 입자는 포함하지 않는다.

선택된 중합체 라텍스가 임계 안료 체적 농도이하에서 배합된 반-광택도료나 무광도료(flat paint)에 대한 유일한 결합제로써 사용되는 경우에 있어서, 중합체 라텍스 입자에 대하여는 약 105nm의 입자크기가 바람직하다.

이 입자크기는 대부분 등급의 이산화 티탄 입자에 대하여 성공적인 반광택 및 무광도료의 배합을 성공적으로 할 수 있다는 것이 발견되었다.

이 조건하에서, 이 입자크기는 이산화티탄 입자가 포화되도록 충분한 수의 결합제 입자를 제공함으로써 가교 응김을 막는다고 생각된다.

만일 PVC가 너무 높게 되면, 혹은 제2의 비-흡착성 중합체 라텍스 결합제가 이 선택된 중합체 라텍스의 일부를 대체한다면, 다소의 가교응김과 오염성 그릿(grit)이 생길 수 있다.

이 염기성 포스페이트는 선택된 중합체 라텍스 입자와 이산화티탄 입자의 혼합물에 수용성 이염기 포스페이트염을 첨가함으로써, 제공될 수 있다.

사용가능한 수용성 이염기 포스페이트의 예로서는 이염기성 암모늄포스페이트, 이 염기성 소디움 포스페이트 및 이염기성 포타슘 포스페이트를 들 수 있다.

코팅 조성물의 pH가 흔히 암모니아로 조절된다는 측면에서 이염기성 암모늄 포스페이트가 특히 바람직하다.

코팅 조성물을 적용한 후 암모니아가 증발함에 따라 코팅제의 감수성이 떨어지나 그렇지 않는 경우, 소디움(Na)이나 포타슘(K)과 같은 비휘발성염 이온으로 인해 코팅제의 감수성이 생길 것이다.

이 이염기성 포스페이트는 고체 이염기성 암모늄 포스페이트를 물에 용해시킴으로써, 일염기성 암모늄 포스페이트르부터, 인산과 암모니아로부터 수용액으로 제조될 수 있다.

이염기성 포스페이트의 다른 공급원으로서는 피로포스페이트와 헥사메타포스페이트와 같은 폴리포스페이트를 들 수 있다.

이산화티탄 안료는 최종 용도에 맞게 최적화되어 공급자로부터 구입가능하다.

이산화티탄 입자는 염소화공정이나 술페이트 공정으로 제조가능하며 그 제조방법은 표면성질을 포함하여 제품의 물리적 및 화학적 성질에 영향을 미친다.

이산화티탄 입자는, 실리카, 산화 알루미늄, 산화지르코늄 혹은 실리카와 산화 알루미늄의 혼합물과 같은 무기 표면 코팅을 이산화티탄 입자에 제공하도록 전처리 될 수 있다.

마찬가지로 유기코팅이 종종 이산화티탄 안료의 공급자에 의해 사용된다.

또한 실란이나 티타네이트같은 소분자 종류가 이산화티탄 입자의 표면에 흡착되어 반응함으로써 그 표면 부위를 화학적으로 변형시킬 수 있다.

이같은 종류의 예로서는 N-2-아미노에틸-3-아미노프로필 트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필-트리메톡시실란 및 비닐 트리아세톡시실란등을 들 수 있다.

선택적으로 다른 종류가 이산화티탄 안료입자의 표면에 단지 흡착될 수 있다.

이들중 가장 중요한 예로서는 통상의 안료분산제와 같은 저분자량 폴리전해질(polyelectrolytes)들을 들 수 있다.

본 발명의 공정의 실시는 사용된 이산화티탄의 특정 등급에 달려 있다.

무엇이 본 공정에 사용될 수 있는지 여부를 결정하는지는 이해되지 않으나 이산화 티탄의 표면특성이 중요한 것으로 믿어진다.

그럼에도 불구하고 특정등급의 이산화티탄에 대하여 코팅제 성질을 개선시키기 위해 본 발명의 방법이 사용될 수 있는지 여부는 쉽게 경험적으로 결정될 수 있다.

몇몇 등급의 이산화 티탄에 대하여는 첨가된 이염기 포스페이트가 흡착촉진제로써 이익적으로 작용한다는 것이 발견되었다.

이 경우 이산화 티탄 입자 분산물이나 선택된 중합체 라텍스 입자 분산물에, 이들이 혼합되기 전이나 이들이 혼합된 직후에, 이 염기성 포스페이트를 첨가함으로써 흡흡착율 및/또는 흡착정도를 증대시키는 것이 바람직하다.

일반적으로 본 발명의 공정에 의해 제조된 도료에서는 저수준의 비교적 약한 분산제가 바람직하다.

예를들어 선택된 중합체 라텍스 입자가 이산화티탄 입자의 표면에 흡착되기 위하여는 분산제와 효과적으로 혼화될 수 인어야 하기 때문에 건조등급의 이산화티탄안료에 대하여는 0.5% Tamol SG-1 이나 Tamol 1124가 바람직하다.

나아가 도료의 궁극적인 안정성은 흡착된 선택된 중합체 라텍스 입자에 의해 제공되기 때문에 고수준의 분산제는 필요로 하지 않는 것이다.

상업적 이산화 티탄 슬러리에 사용되는 분산제는 일반적으로 충분하다고 믿어지며, 슬러리 등급 이산화티탄 입자가 본 발명의 방법에 사용될때에는 부가적인 안료 분산제는 필요하지 않는 것으로 믿어진다.

역으로, 고수준의 높은 산 분산제 사용은 흡착을 효과적으로 봉쇄하는 것으로 믿어진다.

본 발명의 공정에 사용하기에 적합한 음이온성 폴리 전해질 안료분산제의 예로서는 공중합된 말레산을 포함하는 공중합체, 공중합된 아크릴산을 포함하는 공중합체, 공중합된 메타크릴산을 포함하는 공중합체등을 포함한다.

통상의 폴리 전해질 분산제의 존재는 본 발명의 불투명도 개선에 현저한 영향을 미친다.

약 0.5중량% 혹은 그 이하의 낮은 통상의 수용성 폴리전해질 분산제는 불투명도 개선에 그리 악영향을 끼치지 않으나 이들을 보다 고농도로 사용하는 경우 불투명도에 현저한 악영향을 끼칠 수 있는 것이다.

이는 이산화티탄 입자에 중합체 라텍스 입자의 흡착이 감소되는 것과 관련이 있는 것으로 믿어진다.

몇몇 경우에 있어서 이산화티탄 안료입자를 분산시키기 위해 안료분산제를 사용하지 않고 본 발명의 공정을 실시가능하나, 일반적으로 안료분산제를 사용하는 것이 바람직하다.

이산화티탄 안료입자에 대한 중합체 라텍스 입자의 흡착은 이산화티탄 안료입자 표면에 있는 흡착 부분의 형태 및 수준, 이산화티탄 안료입자의 표면상에서의 표면처리, 안료 및 결합제 표면적, 혼합물내에 존재하는 분산제의 수준 및 형태, 사용된 농조화제의 형태, 혼합물의 이온강도, 및 다른 분자의 존재여부가 복합적으로 기능하는 것으로 믿어진다.

이들 요소 모두가 흡착 수준에 관여함으로써 점도 및 점도 안정성, 은폐력, 광택 및 차단에 영향을 주는 것이다.

본 발명의 바람직한 실시예에서는 인산과 2-히드록시에틸 메타크릴레이트의 하나 혹은 그 이상의 일부에스테르와 같은 인산의 하나 혹은 그 이상의 에틸린계 중합 가능 유도체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 중합체 라텍스를 제조하기 위해 에멀션 중합방법이 사용된다.

상기 일부 에스테르의 예는 위에서 주어져 있으며 히드록시에틸 메타크릴레이트와 인산의 모노에스테르, 히드록시에틸 메타크릴레이트와 인산의 디에스테르, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

그 결과물인 인산에스테르-작용성 중합체라텍스 입자는 인산에스테르-작용성 단량체를 포함하지 않는 단량체 혼합물로 부터 제조한 중합체 라텍스와 비교해볼때 개선된 불투명성을 나타내는 것이다.

본 발명의 방법은 통상의 중합체 라텍스들을 사용하여 제조한 도료 배합물의 산란 상수와 비교해볼때 같은 PVC의 에멀션 도료 배합물을 함유한 이산화티탄의 은폐를 크게 증대시킬 수 있는 것이다(도료의 산란상수를 측정하여 판단할때).

그 개선점을 설명할 수 있는 다른 방법은 본 발명의 공정은 20% PVC 이산화티탄 도료 배합물의 PVC로 20% 이상이나 감소시키면서도 통상의 라텍스를 사용하여 얻은 것과 같은 산란상수 혹은 은폐도를 얻을 수 있다는 것이다.

더욱이 본 발명에 의해 제조된 도료배합물의 개선된 성질은 이같은 배합물에 전형적으로 사용되는 칼슘 카보네이트와 알루미노실리케이트같은 대형입자 증량제가 상당량 존재하더라도 얻어질 수 있는 것이다.

또한 본 발명의 방법을 사용하여 얻을 수 있는 개선된 은폐성은 코팅 배합물이 통상의 결합성(associative) 혹은 비결합성(non-associative)농조화와 함께 제조될때에 실현된다.

이 개선점은 선택된 농조화제에 달려 있다.

결합성 농조화제를 사용하여 얻을 수 있는 은폐력은 종종 히드록시에틸셀루로오즈(“HEC”)와 같은 통상이 농조화제를 사용하여 얻을 수 있는 것보다 크기 때문에, 결합성 농조화제를 사용하는 다른 코팅제에서 얻는 것보다 큰 은폐력 증대를 HEC와 같은 통상의 농조화제로써 본 발명의 공정을 사용하여 얻어질 수 있다.

그러나 셀루로오즈성 농조화제로 농화된 코팅 조성물들과 결합성 농조화제로 농조화된 것들 모두는 본 발명의 공정이 사용되면 거의 비슷한 은폐수준을 나타낸다.

이와같이 본 발명의 공정이 사용될때, 은폐수준은 사용되는 농조화제의 종류에 관계없는 것이다.

이 결과는 놀라운 것으로써 통상의 중합체 라텍스를 이용하여 도료를 배합할때 얻어지는 결과와는 반대인 것이다.

이같은 통상의 시스템에서는, 배합된 도료의 은폐성은 사용된 농조화제의 기능에 따라 크게 변화되는 것이다.

따라서 본 발명의 공정은 도료의 최종 은폐성에 역효과를 주는 농조화제의 선택에 그리 신경을 쓰지 않고 최종도료 배합물에 대한 농조화제를 선택하는데 선택의 폭을 넓혀주는 것이다.

몇몇 경우에 있어서 농조화제의 종류와 사용된 안료분산제의 형태와 흡착 효율사이에는 관계가 있는 것으로 보인다.

예컨데, 통상의 히드록시에틸 셀루로오즈 농조화제가 사용되면, Tamol 731과 같은 강산 안료분산제를 사용하는 것이 가능한 반면, 결합성 농조화제로 농조화된 동일한 도료는 흡착성을 갖지 못할 수가 있는 것이다.

본 발명에 따라 제조된 도료에 요구되는 농조화제의 수준은 통상의 도료에서 필요한 것보다 실질적으로 낮은 것으로 관찰되었다.

복합입자는 상응하는 이산화티타늄 입자보다 큰 유효체적을 갖는 것으로 보이며 이같이 하여 일반적으로 도료에 보다 높은 점도를 부여한다.

또한 복합입자의 약간의 느슨한 결합은 종종 관찰되는 고점도에 기인한다.

더욱이, 도료 배합물의 은폐를 개선시키는 이외에도, 본 발명의 방법은 색상수용성, 금속 손상저항성, 광택 및 도료배합물의 고전단점도 면에서 통상의 중합체 라텍스로 제조된 도료배합물에 비하여 우수할 뿐만 아니라 도료배합물의 내부식성도 개선시키는 것으로 밝혀졌다.

비교적 적은 입자크기를 갖는 이산화 티탄 입자에 덧붙여서, 200-250nm 정도의, 원료비용 절감을 위해 많은 형태의 코팅 배합물에 전형적으로 포함되는 대형입자 증량제 안료입자와 같은 다른 안료입자 역시 본 발명의 방법에서 이산화티탄 안료 입자에 부가하여 사용될 수 있다.

사용가능한 대형입자 크기 증량제 안료입자의 예로서는 칼슘카보네이트, 알루미노-실리케이트, 비정질 실리카등을 들 수 있다.

증량제 연마물은 선택된 중합체 라텍스 입자는 이산화티탄 입자의 혼합물을 1시간 동안 교반한 후 첨가하는 것이 바람직하다.

최소 몇몇 경우에 있어서, 증량제 연마물을 너무 일찍 부가하던지 혹은 이산화티타늄을 증량제와 함께 연마하는 경우 은폐력이 저하되는 것으로 밝혀졌으며, 이는 증량제와 결합된 여분의 분산제가 흡착을 방해하기 때문인 것으로 믿어진다.

증량제를 이산화티탄 연마물이나 슬러리와 함께 연마하는 것이 필요한 경우에는 분산제의 수준을 0.5% W/W 이하로 하는 것이 바람직하다.

마찬가지로, 이산화티탄 입자가 중합체 라텍스 분산제와 함께 연마되는 수성 매질은 글리콜 및 글리콜에테르와 같은 코팅분야에서 통상적인 물-혼화성 용매를 또한 포함할 수 있다.

사용되는 물-혼화성 용매의 예로서는 프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르등을 들 수 있다.

수성 코팅 조성물은 흔히 음이은적으로 대전된 라텍스 결합제가 집적되는 것을 막고 또한 기타 이유로 인해 알카리 pH에서 배합된다.

수성 코팅 조성물을 배합하는 원리는 예를들어 Formulation of Organic Coatings(N.I. Gaynes ed. D. Van Nostrad Co. Inc. Princeton, NJ 1967) pp 189-230에 검토되어있다.

본 발명은 선택된 중합체 라텍스 입자와 이산화 티탄 안료입자를 포함하는 수성 분산물을 제공하며, 이는 다양한 적응처에 사용될 수 있다.

몇몇 경우에 있어서, "연질"(약 -50℃ 20℃로 유효유리질 전이온도가 비교적 낮은) 중합체 라텍스가 다른 성분과 함께 분산물에 첨가될 수 있으며, 이 연질 중합체 라텍스는 조성물에 대한 결합제 역활을 한다.

종종 결합체-형성 라텍스 중합체 입자가 카복실 작용기를 함유한다.

안정된 조건하에서는, 이 카복실기가 이온화되어 그 결과 라텍스 입자표면에 전하를 띄게하여 라텍스를 정전기적으로 안정시켜 엉김을 방지한다.

흔히 휘발성염기, 전형적으로 암모니아,를 사용하여 코팅 조성물의 pH를 조절한다.

코팅될 기질에 이 코팅 조성물을 적용하면, 이 휘발성 염기는 소실되고 코팅 조성물의 pH는 떨어져 결합제의 라텍스 입자를 불안정하게 하여 집적을 부추겨 연속 결합제 피막을 형성한다.

결합제-형성 중합체 라텍스 입자 선택된 중합체 라텍스 입자, 및 이산화 티탄 안료 입자 이외에도, 본 발명의 공정에 의해 제조된 수성 코팅 조성물은 전형적인 코팅제 성분을 함유할 수 있다.

예를들어 이들은 칼슘 카보네이트, 비정질 실리카 등과 같은 앞서 언급된 증량제; 소포제; 산화아연, 2-N-옥틸-4-이소티아졸-3-one 및 페닐 머큐릭 아세테이트(phenyl mercuric acetate)와 같은 살균제; 디에틸렌 글리콜 오노에틸에테르아세테이트 및 에틸렌글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트 같은 합착제; 디부틸 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트 등의 디알킬 프탈레이트같은 가소제; 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜과 디에틸렌 글리콜 같은 냉동-융해 안정화제; 지방산의 폴리에틸렌 옥실레이트, 알카놀, 알킬페놀과 글리콜과 같은 비이온성 습윤제; 폴리전해질 안료분산제; 폴리전해질 및 셀루로우즈 농조화제와 같은 농조화제; 결합성 농조화제와 같은 리올로지 조절제; 착색안료와 염료와 같은 착색제; 방향제; 공용매등을 포함한다.

첨가순서에 대하여는, 중합체 라텍스 입자에 대한 이산화 티탄 입자의 일시적 "과잉" 상태가 있고, 이산화 티탄 입자의 과잉에 의해 중합체 라텍스 입자의 가교 엉김을 통해 그릿(grit) 형성 가능성을 막는다는 점에서 선택된 중합체 라텍스 입자의 수성 분산물에 이산화 티탄 안료 연마물 혹은 슬러리를 첨가하는 것이 그 반대 순서보다 바람직하다.

또한 복합 입자를 이용하여 제조되는 도료는 통상의 도료보다 큰 유효 체적 고형분을 갖기 때문에 프로필렌 글리콜, 과잉의 물 등과 같은 도료의 렛다운(letdown) 성분들은 도료의 체적 고형분이 제조동안 임계수준을 넘지 않도록 이산화 티탄 연마물 혹은 슬러리를 첨가하기 전에 중합체 라텍스 입자의 수성 분산물에 첨가하는 것이 바람직하다.

이하 본 발명을 실시예에 따라 설명한다.

실시예에서 특히 언급되지 않는 한 퍼어센트 조성은 중량기준이다.

시료조성물을 평가하기 위하여 다음 시험 방법을 사용하였다.

흡착은 다음과 같이 측정하였다 :

도료 4gr은 50ml 원심튜브내에서 Acrysol RM-1020, Acrysol RM-825 및 물로된 예비 혼합물 31gr으로 희석시킨다.

농조화제 예비 혼합물은 Acrysol RM-1020 7gr, Acrysol RM-825 2gr 및 물 130gr으로 만들고 그 농조화제 수준을 전형적인 도료의 연속상으로 맞추었다.

이도료를 Sorval SS-3 원심분리기를 사용하여 5000RPM 에서 60분간 원심분리시켰다.

경질 팩(hard pack)을 천천히 세척하는데 이용된 최상부층 및 2분획 물을 평량하였다.

상부층 고형분으로부터 희석 혼합물내의 농조화제 중량 원래의 4gr 도료시료 내의 결합제 및 TiO_2의 중량을 평량하고 그 상부층내에 포함되지 않은 즉 흡착되지 않은 결합제의 량을 계산한다.

이 계산은 도료내의 수용성 물질에 대한 보정을 하지 않으며 경질 팩내의 연속상(상부층)에 대하여도 하지 않는다.

그러나 이들 어느 보정값도 크지 않는 것으로 믿어진다.

값은 TiO_2 gr당 흡착된 결합제 mg으로 보고된다.

은폐력은 ASTM D-2805-70으로부터 유도되고 표준 유리플레이트를 사용하도록 변형시킨 방법을 사용하여 측정하였다.

얇은 피막을 3번 밑으로 바르고, 한번 두꺼운 피막을 발랐다.

광택은 3mil Bird 필름 적용기를 사용하여 코팅된 Leneta 5C 챠트상에 Glossguard II 광택계를 사용하여 ASTM D-523-89에서 유도된 방법으로 20 및 60° 에서 측정하였다.

측정전 시료들을 평탄하고 경질의 표면상에 놓았다.

그릿(Grit)은 육안 및 저-출력(Bausch and Lamb 10X) 광학현미경으로 평가하였다. 평형된 KU 점도(저전단 점도)는 ASTM D-562-81에서 유도된 방법으로 측정하였다.

평형된 값은 열-노화 냉동-융해 및 롤러 안정성 시료를 측정시 발생하였다.

값은 수동전단(Hand-Sheared, HS) 및 2분간 교반기 전단(SH)으로 기록되었다.

평형된 ICI 점도(고전단 점도)는 ASTM D-3205-77에서 유도된 방법으로 측정되었다.

평형된 값은 열-노화되고, 냉동-융해 및 롤러 안정성 시료를 측정하였을때 하였다.

평형된 Brookfield 점도는 Brookfield Viscometer Model LVT를 사용하여 ASTM D-2196-68로부터 유도된 방법으로 측정되었다.

평형된 값은 열-노화된 시료를 60rpm 에서 스핀들 4를 사용했을때 생성되었다.

열노화(heat age) 점도는 ASTM D-562-55로부터 유도된 방법으로 측정하였다.

시료를 140°F 오븐내에서 240시간 열노화시켰다.

값은 전단(Sheared) KU(SHKU)와 열노화시료에 대한 그 전단 KU에서 평형시료의 것을 뺀값(△SHKU)으로 기록된다.

ICI 값도 마찬가지로 기록된다.

열 노화시의 시네르시스는 도료의 최상단 투명층의 량에 대하여 정량적으로 등급을 매겼다.

냉동-융해 안정성은 시료를 일련의 5 냉동/융해 사이클을 거치게하여 측정하였다.

기록된 값은 전단 KU(SHKU) 및 냉동융해시료에 대한 그 전단 KU에서 평형시료의 값을 뺀 것(△SHKU)이다.

도료가 유체상태로 있는가를 확인하기 위해 매 사이클마다 체크하였다.

5 사이클후 점도를 측정하였다.

내 긁힘성(Scrub resistance)는 ASTM D-2486-74A에서 유도된 방법으로 측정하였다.

챠트가 보이는 제1 부위점(제1 Cut) 및 하나의 전체 챠트선이 심(Shim)폭을 지나 보이는 점(제1 Line)을 기록하였다.

내 긁힘성은 이점에서 중단하였다.

접착 및 내기포성은 ASTM D-246-74A 에서 유도된 방법으로 측정하였다.

4시간 간격으로 붓칠한 2코팅물을 알키드(Duron Green), 콜크상 아크릴, 및 콜크상 유성보드에 적용하였다.

이들 보드들은 안개박스(fog box)내에 놓기전 1일 및 7일간 건조시켰다.

안개박스내에서 1시간 및 5시간 방치한 후 기포발생에 대한 등급을 매겼다.

접착성은 크로스 해치(XH) 및 나이프 필(Knife peel)(KP)방법으로 안개박스내에서 5시간 방치시킨 후 시험하였다.

[실시예 A]

전형적인 통상의 20% PVC 광택도로(비교예 A)를 다음 배합율에 따라 제조하였다.

성 분	중량(g)
물	30
프로필렌글리콜	20
Colloid™ 643 소포제	1
Tamol® 731 분산제(25% 고형분)	8.19
Ti-Pure® R-900 이산화티탄	204.72

Colloid는 Rhone-Poulenc Corp의 상표이다.

Tamol 731은 중합체 카복실산의 나트륨염, 폴리카복실레이트 분산제이다(Tamol은 Rohm and Haas Company의 상표이다).

Ti-Pure는 Du Pont de Nemours Co.의 상표이다.

Ti-Pure R-900은 금홍석 이산화티탄의 코팅제 등급이다.

이들 성분들은 고속 디스크 분산기에서 연마되어 안료 연마제로 되었으며 저속으로 다음과 함께 투입되었다.

성 분	중량(g)
Rhoplex® AC-61 중합체 라텍스	493.75
Colloid 643 소포제	4
Texanol® 합착제	22.96
Triton® GR-7M 계면활성제	2
프로필렌 글리콜	59
Nuosept® 95 보존제	6
물 및 Natrosol® 250 MR 셀루로오즈성 농조화제	165.07

Rhoplex는 Rohm and Haas Company의 상표이다.

Texanol은 Eastman Kodak Co.의 상표이다.

Triton은 Union Carbide Company의 상표이다.

Nuosept는 Nuodex, Inc의 상표이다.

Natrosol은 Hercules, Inc.의 상표이다.

혼합물은 셀루로오즈성 농조화제와 수용액을 첨가하여 Stormer 점을 80KU로 농조화시켰으며, 혼합물의 pH는 암모니아를 첨가하여 9로 조절하였다.

실시예 A를 제공하기 위해, Rhoplex AC-61 493.75gr을 Rhoplex AC-61 419.66gr과 유리질전이온도 65℃, 입자크기 71nm이고, 6% 포스포에틸 메타크릴레이트를 갖는 중합체 라텍스(Latex A, 37.4% 고형분) 92.04gr으로 된 혼합물로 대체한 것을 제외하고는 비교예 A의 도료배합공정을 반복실시하였다.

전체 물량은 최종 도료내의 전체 고형분이 같도록 조절하였다.

ASTM D 2805-70의 변형을 이용하여 모든 도료에 대한 Kebelka-Munk 산란 상수를 측정하였다.

그 결과를 표 1에 나타내었다.

실시예	분산제	결합제	산란점수
비교예 A	1% Tamol 731	AC-61	7.26
A	1% Tamol 731	AC-61/LATEX A	7.77

상기 표 1의 결과는 통상의 라텍스와 혼합시켰을때 포스포에틸메타크릴레이트를 갖는 중합체 라텍스(실시예 A)는 Kubelka-Munk 산란상수로 반사시 통상의 라텍스와 비교하여 불투명도를 개선시킴을 보여준다.

[실시예 B]

1.3중량%의 메타크릴산과 1중량% 포스포에틸 메타크릴레이트(Latex B)를 포함하는 단량체로부터 단일-단계, 점진-부가 열공정을 이용하여, 계산된 유리질 전이온도 약 14℃, 입자크기 161nm 이고 전체 고형분 45%인 아크릴레이트 중합체 라텍스 에멀션을 제조하였다.

Ti-Pure R-900 이산화티탄 200중량부, Tamol 731 안료분산제 8 중량부, Colloid 643 소포제 1 중량부, 프로필렌 글리콜 20중량부 및 물 30중량부를 고속으로 연마하여 안료 연마물을 제조하였다.

상기 Latex B 495.6 중량부를 물 7.57중량부 및 Texanol 22.64 중량부와 함께 저속으로 혼합하였다.

이어서 이 Latex B/Texanol 혼합물에 Triton X-405 계면활성제 9.70중량부, 물 49.57중량부, Colloid 643 소포제 4중량부, 프로필렌 글리콜 59중량부, 및 Nuosept 95 보존제 6중량부를 첨가하였다.

이 혼합물에 상기 연마물을 첨가하고, 이어서 Natrosol 250MR 히드록시셀룰로오즈 농조화제 5% 수용액 100.4 중량부를 첨가하여 PVC 20%, 계산된 체적 고형분 32%, 계산된 중량 고형분 42.1%인 도료(실시예 B)를 얻었다.

이 도료의 은폐도 및 광택을 평가하여 비슷한 공정을 이용하나 포스포에틸 메타크릴레이트를 사용하지 않은 중합체 라텍스로 제조한 규준도료(비교예 B)와 비교하였으며, 그 결과를 하기표 2에 나타내었다.

표 2는 본 발명의 공정을 사용하여 은폐도 및 광택이 개선되었음을 보여준다.

실시예	은폐도	20° 광택	60° 광택
비교예 B	6.9	14	54
B	7.8	24	63

[실시예 C]

85℃에서 질소분위기하에 교반한 탈이온수 1300gr에 탈이온수 24gr에 용해시킨 암모늄 퍼술페이트 4gr과 종자 라텍스 60gr를 첨가하였다.

탈이온수 600g, Siponate DS-4 28gr, 부틸아크릴레이트 900gr, 메틸메타크릴레이트 876.6gr 및 메타크릴산 23.4gr으로부터 제조된 단량체 에멀션을 85℃로 유지하면서 탈이온수 100g내에 용해시킨 암모늄 퍼술페이트 2gr과 함께 200분에 걸쳐 첨가하였다.

반응완료후 분산물을 냉각시키고 여과하였다.

이 생성물(Latex C)는 고형분 45.6%, pH 3이였고 평균직경을 196nm 였다.

메틸메타크릴레이트 18gr을 동일한량의 Kayamer(Nihon Kayaku Co. Ltd.의 상표) PM-1(히드록시에틸 메타크릴레이트와 인산의 모노에스테르 약 52%와 디에스테르 33%를 함유한 단량체 혼합물)로 대체한 것을 제외하고는 Latex C 제조에 사용된 공정을 반복 실시하였다.

생성물(Latex D)은 고형분 46,1%, pH 2.6 이였으며 평균입자 크기는 185nm 였다.

탈이온수 180gr, Tamol 731 분산제(25% 고형분) 7.2gr, Nopco NXZ 소포제 3.0gr, Ti-Pure R-902 600gr 및 Colortrend lamp black 분산을 30gr으로부터 착색된 이산화티탄 분산물을 제조하였다.

28% 암모니아수를 사용하여 Latex C와 Latex D 시료의 pH를 9로 조절하고 이를 이용하여 PVC 14%의 Ti-Pure R-902 안료로 도료를 배합하는데 사용하였다(비교예 C 및 실시예 C):

R-902 분산물 29.5gr에 물 7.8gr, pH 9 Latex C 83.9gr Texanol 합착제 2.6gr, 프로필렌 글리콜 7.2gr 및 Natrosol 250MR 히드록시에틸 셀루르오즈 농조화제 2.5% 수용액 240.0gr을 첨가하였다.

마찬가지로 오직 82.8gr Latex D 및 물 8.9gr을 소모하였다.

이 2가지 도료를 7일간 방치한 후 45°/0° 반사계(Colorguard, Gardner Instruments)를 사용하여 Y-반사율을 측정하였다.

광산란 이론으로부터, 상간상수 S와 흡착상수 K의 비는 다음식으로 주어진다.

$S/K = 2R/(1-R)^2$

여기서 R은 건조도료 피막의 무한대 두꺼운 층으로부터의 반사율이다.

주어진 이산화 티탄 PVC에서, 동일하게 착색된 도료피막의 Y-반사차이는 단지 이산화 티탄 산란 효율의 차이로부터 비롯된다.

이산화티탄의 산란을 지배하는 반면, 착색제는 일정한 것으로 여겨지는 흡착을 지배한다.

이 2가지 동일하게 착색된 도료가 나타내는 산란상수의 % 차이는 다음과 같이 주어진다.

$\{(S_2 - S_1)/S_1\} \times 100 = \{(R_2(1-R_2)^2/R_1(1-R_2)^2)1\} \times 100$

결과를 표 3에 나타내었다.

실시예	라텍스	Y-반사율
비교예 C	C	0.504
C	D	0.540

이들 결과에 의하면 포스페이트-함유 결합제(Latex D)는 표준 결합제(Latex C)에 비교하여 Y-반사율이 증가됨을 나타내며, 이는 건조도료 피막에서의 이산화티탄의 산란 효율이 25% 증가됨을 의미하는 것이다.

[실시예 1-8]

다음 배합에 따라 전형적인 통상의 20% PVC 반-광택도료(실시예 2)를 제조하였다.

Triton ® X-405 비이온성 계면활성제 11.34gr

Texanol ® (Texanol은 Eastman Kodak Co.의 상표이다)

합착제 26.40gr

Colloid 643 소포제 4.01gr

프로필렌글리콜 65.11gr 및

Nuosept ® (Nuosept는 Nuodex Inc.의 상표이다) 95 보존제 6.01gr을 포함하여 예비혼합물을 제조하고, 그 예비혼합물을 평균입자 크기가 107nm이고 공중합 가능한 디하이드로겐 포스페이트 작용성 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 에멀션 중합하여 제조한 아크릴 중합체 라텍스(45.8 중량% 고형분)(Latex E)의 수성 분산을 576.5gr내에 혼합하였다.

그후 물 19.8g을 첨가하였다.

Ti-Pure ® R-942(Ti-Pure는 Du Pont de Nemours Ce의 상표이다) 이산화티탄 슬러리 306.7gr을 측정한 후 그 중합체 라텍스 분산물에 천천히 혼합하였다.

이어서 Acrysol ® RM-1020 리올로지 변형제 17.03gr, 물 8.84gr 및 암모니아수(28 중량%) 0.88gr을 첨가하여 계산된 안료 체적 농도 20%, 계산된 체적 고형분 36.5%, 그리고 계산된 중량 고형분 49.6%인 도료 조성물을 얻었다.

Acrysol은 Rohm and Company의 상표이다.

예비혼합후 물 대신 10중량%의 이염기성 암모늄 포스페이트(디암모늄 하이드로겐 포스페이트, CAS Reg. No. 7783-28-0) 수용액 19.8gr을 대체한 것을 제외하고는 상기 공정을 반복실시하였다.

마찬가지로 동일한 량의 암모늄 술페이트 및 암모늄 벤조에이트 10% 수용액을 각각 대체하여 실시예 3 및 4를 제조하였다.

실시예 5는 슬러리, 결합제 및 예비혼합물(농조화제 없이)을 예비 혼합 직후가 아닌 이 염기성 암모늄 포스페이트 수용액을 첨가하기 전에 저속으로 1시간 30분에 걸쳐 혼합한 후에 까지 기다려서 제조하였다.

그후 농조화제를 첨가하였다.

마찬가지로 실시예 6,7 및 8은 물, 암모늄 술페이트 수용액 및 암모늄 벤조에이트 수용액을 각각 실시예 5에 사용한 이염기성 암모늄 포스페이트 수용액으로 대체 사용하여 제조하였다.

그 도료를 적절한 속도로 2분간 기계 교반한 후 Stormer 점도계를 사용하여 저전단 점도를 주기적으로 측정하고 Krebs 단위로 기록하였다.

고전단 점도는 콘 및 플레이트(cone-and-plate) ICI 점도계를 사용하여 측정하였다.

그 결과를 상기 주기적 점도측정값과 함께 표 A에 나타내었다.

이들 결과에 따르면 이 염기성 암모늄 포스페이트 첨가(실시예 1 및 5)는 규준(실시예 2 및 6)에 비해 흡착을 방해하며, 반면 술페이트(실시예 3과 7) 및 벤조에이트(실시예 4 및 8)는 흡착을 증진시킴을 나타낸다.

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
흡착(mg/g)				
4-6시간	120	270	340	320
5 일	156			
12 일	146			
점도(KU/ICI)				
20 분	80/1.15	87/1.20	94/1.45	88/1.35
5-6 시간	85/1.25	92/1.42	98/1.65	95/1.50
1 일	88/1.28	96/1.50	101/1.70	98/1.63
5 일	89/1.35	98/1.62	102/1.75	99/1.70
12 일	89/1.40	97/1.64		

	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
흡착(mg/g)				
4-6 시간	300	290	360	330
1 일	292	326	386	357
5 일	274	321	380	359
점도(KU/ICI)				
20 분	94/1.40	91/1.32	94/1.45	91/1.45
5-6 시간	93/1.42	91/1.40	99/1.60	95/1.45
1 일	95/1.43	95/1.48	101/1.70	97/1.65
5 일	95/1.45	98/1.60	102/1.75	99/1.70
12 일	94/1.50	96/1.64	100/1.85	99/1.78

[실시예 9-11]

실시예 9 및 10을 각각 제조하기 위해 실시예 1 및 5의 공정을 반복 수행하였다.

실시예 11은 실시예 2와 같은 공정으로 제조하였다.

실시예 9 및 11에서는 예비 혼합물에 이염기성 암모늄포스페이트와 물을 첨가하였다.

비교예 1은 실시예 6의 공정에 따라 제조되었으나, 도료를 1시간 30분간 혼합한 후 이산화 티탄 고형분에 1중량% 분산제 고형분을 제공하기에 충분한 량의 Tamol® (Tamol은 Rohm and Haas Company의 상표이다) 731 폴리카복실레이트 분산제 25중량x 수용액을 첨가하였다.

비교예 2는 상업적 아크릴 중합체 라텍스 결합제에 기초한 반-광택 도료 규준시료이다.

실시예 9-11 및 비교예 1 및 2의 흡착과 점도안정성을 상기와 같이 측정하였으며 그 결과를 표 B에 기록하였다.

또한 5회 냉동-융해 사이클을 거친 후 점도를 모니터링하여 냉동-융해 안정성을 측정하였으며, 은폐, 광택(20°/60°), 그릿(grit) 및 알키드에 대한 접착 및 기포발생 뿐만 아니라 60℃에서 10일간 시료를 열노화시킨 후의 은폐 및 광택, 점도, 중합체 라텍스 흡착등을 상기한 바와같은 방법으로 측정한 후 표 B와 C에 나타내었다.

이들 결과에 의하면 이염기성 암모늄 포스페이트는 상업적 물질에 대한 많은 주요 성질에 비길만한 도료를 제공하도록 점도증가를 제어하면서도 광택 및 은폐도를 증진시킴을 보여준다.

	실시예 9	실시예 10	실시예 11	비교예 1	비교예 2
흡착(mg/g)					
1 일	80	221	237	301	
5 일	78	263	232	292	
점도(KU/ICI)					
10 분	83/1.25	91/1.41	86/1.28	90/1.30	94/1.40
1.5 시간	84/1.20		89/1.30	91/1.33	97/1.38
4 시간	83/1.22	90/1.39	91/1.35	93/1.45	95/1.40
7 시간	83/1.25		93/1.41	94/1.41	96/1.40
1 일	86/1.25	90/1.41	96/1.45	97/1.51	96/1.41
2 일	88/1.25	90/1.42	98/1.55	97/1.55	97/1.41
5 일	85/1.28		98/1.58	98/1.67	96/1.45
1 주	85/1.30		97/1.65	101/1.70	96/1.41
2 주	86/1.31	93/1.45	105/1.75	104/1.75	96/1.49
은폐도	7.7	8.2	8.4		6.6
광택(20/60)	25/63	25/62	24/62	27/63	18/59
그릿(Grit)	trace	trace	trace		trace
열노화시료 :					
점도	86/1.45	93/1.62	93/1.67	93/1.69	101/1.48
흡착	55	179	319	371	
은폐	7.8	8.1	8.4		6.4
광택	34/70	33/69	30/66		22/63
냉동-융해시료					
점도			102		99
ICI 점도			1.75		1.58

	실시예 9	실시예 10	실시예 11	비교예 1	비교예 2
알키드 기포 (Alkyd Blister) (8주된 보드)					
1일 건조, 1 시간	10	10	10	10	10
1일 건조, 5 시간	10	10	10	10	10
7일 건조, 1 시간	10	10	10	10	10
7일 건조, 5 시간	10	10	10	10	10
알키드 점착 (8주된 보드)					
1일 건조, 5시간 (KH/KP)	10/2	10/5	7/0	4/0	9.9/5
7일 건조, 5시간 (KH/KP)	10/7	10/7	10/8	10/8	10/8
알키드 기포 (11주된 보드)					
1 일 건조, 1시간	10	10	10	10	10
1 일 건조, 5시간	10	10	10	8F	10
7 일 건조, 1시간	10	10	10	10	10
7 일 건조, 5시간	10	10	10	10	10
알키드 점착 (11주된 보드)					
1일 건조, 5 시간 (KH/KP)	10/7	9.7/2	0/0	0.0	10/3
7일 건조, 5 시간 (KK/KP)	10/6	9.9/6	9.6/5	10/7	9.8/8

[실시예 5-6]

실시예 12-14 및 비교예 3 및 4를 제조하기 위하여 실시예 9-11 및 비교예 1 및 2의 공정을 각각 반복실시하였으나, 단지 Ti-Pure R-742 이산화티탄 슬러리를 Ti-Pure R-942 이산화 티탄 슬러리와 대체하였다.

실시예 9-11 및 비교예 3 및 4의 흡착성과 점도안정성 및 여러가지 도료 적용과 특성을 앞서와 같이 측정한 후 표 D 및 E에 나타내었다.

이 결과에 의하면 이염기암모늄 포스페이트에 의한 점도증가의 제어는 특정등급의 이산화티탄 안료에 한정되지 않으며 점도증가가 이 방법으로 제어될 수 있는지 여부가 경험적으로 측정될 수 있음을 나타낸다.

	실시예 12	실시예 13	실시예 14	비교예 3	비교예 4
흡착(mg/g)					
1 일	-17	192	200	352	
7 일		128	268		
1 개월	-50		334	427	
5 주	-46	147	352		
점도(KU/ICI)					
10 분	76/1.18	90/1.45	82/1.20	90/1.40	91/1.45
1.5 시간		90/1.35		94/1.35	93/1.40
4 시간	76/1.10		87/1.12	95/1.40	
7 시간					
1 일	77/1.10	86/1.41	95/1.41	100/1.50	95/1.45
2 일	76/1.10	86/1.31	94/1.42		96/1.41
5 일	79/1.10	89/1.30	105/1.51	105/1.60	100/1.53
1 주	77/1.10	85/1.30	104/1.60		97/1.45
3 주	78/1.10	86/1.32	106/1.78	108/1.80	98/1.50
은폐도	6	7.7	8.3	8.6	6.3
광택(20/60)	23.4/65.5	32.5/70.9	35.4/71.7	36.9/71.6	26.3/67.9
그릿(Grit)	미함	미함	미함	미함	미함
열노화시료 :					
점도	88/1.38	103/1.80	110/2.10	114/2.10	107/1.60
흡착	-3	244	403	657	
은폐도	7.1	8	8.1	8.5	7.1
광택	43.8/79.2	39.5/74.8	35.5/70.0	43.2/74.9	23.2/64.6
시너리시스 (Syneresis)	심함	심함	심함	심함	심함
냉동-융해시료					
Stormer점도			109	101	
ICI 점도			1.72	1.62	

	실시예 12	실시예 13	실시예 14	비교예 3	비교예 4
알키드기포(Alkyd Blister) (8주된보드)					
1일 건조, 1시간	10	10	10	10	10
1일 건조, 5시간	10	10	10	10	10
7일 건조, 1시간	10	10	10	10	10
7일 건조, 5시간	10	10	10	10	10
알키드 접착(8주된 보드)					
1일 건조, 5시간 (XH/KP)	10/3	9.8/5	9/2	40/0	9.8/3
7일 건조, 5시간 (XH/KP)	10/7	10/7	10/8	10/7	9.8/7
알키드 기포(11주된 보드)					
1일 건조, 1시간	10	10	10	10	10
1일 건조, 5시간	10	10	10	8F	10
7일 건조, 1시간	10	10	10	10	10
7일 건조, 5시간	10	10	10	10	10
알키드 접착(11주된 보드)					
1일 건조, 5시간 (XH/KP)	9/1	1/0	0/0	0/0	9/1
7일 건조, 5시간 (XH/KP)	10/5	10/4	95.5	98.5	6/4

[실시예 15-30]

다수의 다른 등급의 이산화티탄을 그들의 표면코팅의 동일성, 수성분산물의 pH(즉 수중의 이산화티탄), 오일 흡착값, 평균입자크기, 염화물 혹은 술페이트 공정여부 및 상업적 제품내의 이산화티탄의 중량% 등과 같은 이들의 주요 물리적 및 화학적 성질과 함께 표 F에 열거하였다.

이산화티탄 등급	코팅	H	오일흡착	평균입자크기	TiO_2	$\%TiO_2$
건조등급 :						
TiPure R-700	Al/org	7.3	12.5	.27	염화물	97
TiPure R-900	Al	9.5	16	.31	"	94
TiPure R-902	Al/ls	8.7	17	.32	"	91
TiPure R-960	Al/high ls	7.4	18	.34	"	89
Tiona RCL-535	Al(org?)	7-9	14-18			95
Tioxide R-HD2	Al/org		20		술페이트	94.5
Tioxide R-HD6X	Al/org		18	.22		95
Tioxide TR-92	Al/Zr/org		18	.23		93.5
Titanox 2101	Al/Si		20		술페이트	92
슬러리등급						
R-942						
(slurry 902)	Al/Si	8.7	17	.32	염화물	91
RCS-535						
(slurry535)	Al/(org?)	7-9	14-18			95
RCS-9						
(slurry RCL-9)	Al	6.5-8.5				94
R-HD6X slurry	Al/org		18	.22		95
Kronos 4102						
(slurry 2102)	Al/Zr	7-8.3	16			94

Tioxide는 Tioxide, Inc.의 상표이다.

Titanox는 Kronos, Inc.의 "

Tiona는 SCM Chemical의 "

Kronos는 Kronos, Inc의 "

반-광택 건조등급 도표는 본 발명의 공정, 상기 이산화티탄 안료 및 다음 배합률을 이용하여 제조 되었다.

성 분	중량
중합체 아크린 라덱스 (47.2% 고형분)	492.60
Triton® X-405 비이온성 계면활성제	9.96
예비혼합물	
Kathon LX 1.5 보존제	1.80
프로필렌 글리콜	64.93
물	47.95
Texanol® 합착제	24.28
이산화티타늄 슬러리(76.5% w/w solids)	330.47
Ropaque® OP-62 불투명 중합체	28.77
1.5시간 혼합후 첨가	
이염기성 암모늄 포스페이트(10% w/w)	17.44
Foamaster VL 소포제	2.00
아크릴 RM-1020 리올로지 변형제/농조화제	18.91
물	16.09

성분들의 첨가순서는 상기 주어진 순서대로였으며 안료슬러리 첨가와 이염기성 암모늄 포스페이트 수용액 첨가 사이에는 1시간 30분이 경과되었다.

건조 등급 도료는 배합물내에 DAP 없이 0.5% Tamol SG-1 연마물로부터 만들었다.

만일 높은 KU 정도문제가 즉시 명백했다면, 도료는 연마물 혼합전에 0.69% DAP(이산화티탄 기준으로 한 w/w)를 첨가하여 제조하였다.

점도 문제가 즉시 명백하지 않았다면 "SG-1/DAP" 도료는 연마물과 결합제를 함께 먼저 혼합시킨 1시간 30분 DAP를 첨가하여 제조하였다.

점도의 점진증가에 의해 판단시 SG-1 도료가 불충분한 것으로 나타나면 Tamol SG-1보다 강한 분산제인 0.5% Tamal 1124로 대체 하여 공정을 반복 수행하였다.

만일 반대로 Tamol 1124가 불충분한 것으로 나타나면, 0.5% 시트르산과 0.05% Tamol 731 분산제의 혼합물로 대체하여 반복수행하였다.

슬러리 배합물중 어느것도 점도 문제를 야기하지 않았다는 점에서 슬러리 배합물을 사용하는 공정이 보다 간단하였다.

따라서 각 슬러리, 하나는 DAP 없이 하나는 1.5 시간후 DAP를 첨가한,로 2가지 도료를 만들었다.

농조화제 수준은 대강 85-105KU 초기점도를 부여하도록 조절되었고 일정한 체적 고형분을 제공하도록 물을 첨가하였다.

통상의 배합율을 사용하여 건조 및 슬러리 등급 규준시료를 제조하였다.

상기 배합된 도료 각각을 상업적 아크릴 라텍스 반-광택 결합제, Rhoplex ® SG-10M을 사용하여 제조된 각각의 규준시료와 은폐도, 광택, 실온에서의 점도 안정성, 및 실온에서의 시너리시스에 대하여 비교하였다.

Rhoplex는 Rohm and Haas Company의 상표이다.

이들 평가 결과를 하기 표G에 나타내었다.

실시예	등급	분산제	DAP 첨가	은폐도증가	광택증가	시너리스	농조화제	점도안정성
	건조등급							
15	DuPont R-700	SG-1	1.5 시간	+2%	+6	++	+	양호
16[1]	DuPont R-900	시트르산	즉시	+10%	-6	=	+	양호
17	DuPont R-902	SG-1	없음	+6%	+11	++	+	양호
18	DuPont R-960	1124	즉시	+4%	+0	+	+	양호
19	Tiona RCL-535	SG-1	없음	+7%	+18	++	+	양호
20	Tioxide R-HD2	1124	1.5 시간	+5%	+6	+	=	최저
21	Tioxide R-HD6X	SG-1	1.5 시간	+8%	+13	++	+	양호
22	Tioxide TR-92	시트르산	즉시	+17%	+14	++	+	양호
23	Titanox 2101	1124	1.5 시간	+10%	+0	=	+	양호
	슬러리 등급 :							
24	Tipure R-942 (slurry 902)	없음	1.5 시간	+31%	+15	+	+	양호
25	Tioxide RCS-535 (slurry 535)	없음	1.5 시간	+14%	+16	+	+	양호
26	Tioxide RCS-6 (slurry RCL-9)	없음	1.5 시간	+20%	+17	+	+	견합음
27	Tioxide R-HD6X slurry	없음	1.5 시간	+ 7%	+18	=	+	양호
28	Kronos 4102 (slurry 2102)	없음	1.5 시간	+ 0%	+ 0	-	+	양호

실시예 16과 그 규준시료는 불투명중합체를 포함하지 않는 배합으로 제조되었다.

중합체 라텍스 결합제는 비슷하였으나 이표의 다른 실시예에 사용된 것들과는 같지 않았다.

시험된 14등급의 이산화티탄중, 평형상태에서 점도증가가 수분가능한 (1일 및 1주 사이에 5이하의 KU 변화, ICI에서 0.3유니트 미만의 변화) 배합물은 13등급에 대하여 발견되었다.

이들 13가지 등급중 2개를 제외한 모두는 4% [R-960] - 31%[R-942]범위의 현저한 은폐도 증가를 보였다.

이들 은폐도 증가와 병행하여 20° 광택에서 18포인트, 60° 광택에서 22 포인트의 광택 증가를 보였다.

또한 실온 시너리시스가 시험된 14등급중 10등급에서 개선되었다.

그 결과는 슬러리 등급에서 특히 우수하였다.

일반적으로 슬러리 등급에서의 우수한 결과는 슬러리에 아무런 분산제가 첨가되지 않았을 때 얻어졌다.

건조등급에서는, 0.5% 분산제가 충분하였고, Tamol 1124 혹은 시트르산 분산제는 종종 부가적인 실온 점도 안정성을 제공하였다.

흡착에 대한 DAP의 효과는 변화되었으나, 전체적으로 이익적이었다.

그러나 몇몇 경우에 있어서, 초기에 첨가시 보다 효과적이었으며, 다른 경우에는 이산화티탄 입자와 선택된 중합체 라텍스 입자가 최초 1시간 정도 혼합된 후 첨가시 보다 효과적이었다.

Tamol SG-1 분산된 건조 이산화티탄등급과 슬러리 등급의 은폐성을 선택된 중합체 라텍스, Latex F.에 사용시 별 변화는 없었다.

이와같이 본 발명은 다른 형태의 이산화티탄, 이산화티탄분산물(건조연마된것 및 슬러리) 및 이산화 티탄 롯트(lots) 사이의 성능차이를 최소화 하는 수단을 이익적으로 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

a) 이산화티탄 안료 입자를 제1 수성 매질에 분산시키는 단계; b) 최소 하나의 디하이드로겐 포스페이트 작용기를 갖는 선택된 중합체 라텍스 입자를 제2 수성 매질에 분산 또는 현탁시키는 단계; c) 상기 이산화티탄 안료입자를 함유하는 제1 수성매질 및 상기 선택된 중합체 라텍스 입자를 함유하는 제2 수성매질을 혼합하는 단계; d) 상기 선택된 중합체 라텍스 입자가 상기 이산화티탄 입자상에 흡착되게 하는 단계; 및 e) 그 후, 상기 이산화티탄 입자상에의 상기 선택된 중합체 라텍스 입자의 계속적인 흡착을 제어하기 위해 상기 선택된 중합체 라텍스 입자와 이산화티탄 입자의 혼합물에 이염기성 포스페이트(dibasic phosphate)를 이산화티탄 고형분 기준으로 0.25 2중량%로 첨가하는 단계;를 포함하여 구성되는 수성분산물 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 이염기성 포스페이트는 상기 선택된 중합체 라텍스입자와 이산화티탄 입자의 혼합물에 수용성 포스페이트 염을 첨가하여 제공됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 수용성 포스페이트염은 이염기성 암모늄 포스페이트임을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 선택된 중합체 라텍스 입자는 최소 하나의 공중합가능한 디하이드로겐 포스페이트-작용성 단량체를 포함하는 단량체를 중합시켜 제조됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제2항에 있어서, 상기 포스페이트염은 상기 이산화티탄 안료 입자와 선택된 중합체 라텍스 입자를 함유한 수성 매질을 먼저 혼합한 후, 최소 약 10분 후에 첨가됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 포스페이트염은 이산화티탄 안료 입자와 선택된 중합체 라텍스 입자를 함유한 수성매질들을 먼저 혼합한 후 약 30분-4시간 연장하는 시간동안 첨가됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 선택된 중합체 라텍스 입자의 평균 입자크기는 80-135nm 임을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 선택된 중합체 라텍스 입자의 평균 입자크기는 105nm임을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 선택된 중합체 라텍스는 디하이드로겐포스페이트 에스테르 작용기를 포함하며, 상기 선택된 중합체 라텍스는 2-히드륵시에틸 메타크릴레이트의 인산모노에스테르, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트의 인산디에스테르, 3-히드록시프로필 메타크릴레이트의 인산모노에스테르, 3-히드록시프로필 메타크릴레이트의 인산디에스테르, 디하이드로겐 비닐 벤질 포스페이트, $CH_2=CCH_3CO_2CH_2CH[OPO(OH)_2]CH_3$ 및 $CH_2=CCH_3CO_2CH_2CHOHCH_2OPO(OH)_2$로 구성되는 그룹에서 선택된 최소 하나의 중합가능한 디하이드로겐 포스페이트 작용성 단량체를 포함하는 단량체로부터 중합됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 선택된 중합체 라텍스의 유효 유리질 전이온도는 20 65℃임을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 선택된 중합체 라텍스의 유효 유리질 전이온도는 50 65℃임을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

제1항에 있어서, 상기 선택된 중합체 라텍스 입자의 평균입자크기는 20nm에서 이산화티탄 안료 입자의 평균 입자크기의 약 4배까지임을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 선택된 중합체 라텍스 입자의 평균입자 크기는 상기 이산화티탄의 안료입자의 평균입자 크기의 약 절반에서부터 상기 이산화티탄 안료입자의 평균입자 크기와 같은 범위에 있음을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제1항에 있어서, 상기 선택된 중합체 라텍스의 유효 유리질 전이온도는 -50 20℃이며, 그 평균 입자크기는 상응하는 코팅물에 대하여 정해진 안료 체적농도에서, 복합 입자 형성시 각 이산화티탄 입자의 표면을 덮기에 충분하게 제공됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

제1항에 있어서, 나아가 중합체 라텍스 결합제 입자의 수성분산물을 상기 선택된 중합체 라텍스 입자 및 이산화티탄 안료입자를 포함하는 수성분산물과 혼합시킴을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.

청구항 1항의 방법에 따라 제조된 코팅조성물.

청구항 17.

제16항에 있어서, PVC 약 5-60%를 함유함을 특징으로 하는 코팅조성물.

청구항 18.

제17항에 있어서, PVC 약 10-15%를 함유함을 특징으로 하는 코팅조성물.

청구항 19.

a) 수성매질내에서 최소 하나의 디히아드로겐 포스페이트 관능기를 갖는 선택된 중합체 라텍스 입자의 분산물 및 현탁물을 제조하는 단계; b) 상기 수성매질내에 이산화티탄 안료 입자를 분산시키는 단계; c) 상기 선택된 중합체 라텍스 입자가 상기 이산화티탄 입자상에 정해진 범위까지 흡착되게 하는 단계; 및 d) 그 후, 상기 이산화티탄 입자상에의 상기 선택된 중합체 라텍스 입자의 계속적인 흡착을 제어하기 위해 상기 선택된 중합체 라텍스 입자와 이산화티탄 입자의 혼합물에 이염기성 포스페이트를 이산화티탄 고형분 기준으로 0.25-2중량%첨가하는 단계;를 포함하여 구성되는 수성분산물 제조방법.