(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C09D 5/02
C09D 7/12

(45) 공고일자 1999년02월01일
(11) 등록번호 특0156742
(24) 등록일자 1998년07월24일

(21) 출원번호 특1990-011020
(22) 출원일자 1990년07월20일
(65) 공개번호 특1991-003050
(43) 공개일자 1991년02월26일

(30) 우선권주장 383,944 1989년07월21일 미국(US)
(73) 특허권자 롬 앤드 하스 컴퍼니 윌리암 이 램버트 3세

(72) 발명자 미합중국 펜실바니아 19105 필라델피아 인디펜던스 몰 웨스트 프랭크 랜디
미합중국 펜실바니아 19046 젠킨타운 러니메드 애비뉴 306 앤드류 머큐리오
미합중국 펜실바니아 19437 그위니드 밸리 로레인 드라이브 1021 로이 플린
미합중국 펜실바니아 19876 위링톤 스탈리온 로드 863

(74) 대리인 이주기

심사관 : 유호일

(54) 저장 안정성 급속 응고 수성 도료

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

저장 안정성 급속 응고 수정 도료

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 수성 도료, 특히 도포 후 급속히 건조하는 수성도로 표시용(road-marking)페인트에 관한 것이다.

용제를 기본으로 한 도로표시용 페인트의 대용물로서 수성도로 표시용 페인트를 제조하기 위한 다양한 시도들이 본 분야에 알려져 있다.

중요한 문제는 그 수성페인트가 충분히 빠르게 건조하지 않는다는 것이었다.

유럽 특허 출원 제 200249호에는 도로용 중합체 수성 분산물의 도포, 도료를 급속히 건조시키기 위해 수용성 염을 조성물과 결합시키는 것 및 도포 후 5분간의 소나기에 의한 세정에 저항하는 것 등이 나와있다.

이 발명에 의하면 두 가지 조성물을 살포하기 위해 여분의 장비를 사용해야 한다.

유럽 특허출원 제 0 066 108호에는 바인더가 순수한 아크릴수지, 카르복실화된 스티렌/디부틸 푸마르산 공중합체, 및 폴리프로필렌이민과 같은 중합체, 다관능 아민의 혼합물인 수성 도로표시용 조성물이 제시되어있다.

이 출원은 발표한 조성물이 더 많은 다관능 아민이 활성을 되찾기 위해 부가된 후 저장에 있어서 48시간 이상 안정하지 않다는 것을 보여준다.

본 발명을 요약하면 하기와 같다.

본 발명은 급속히 건조하는 도료 조성물을 제공하며, 도포후 즉시 방수성을 나타내며, 저장 후 에도 반응성이 유지된다.

이 수성 도료 조성물은 Tg가 약 0℃이상인 음이온계 안정화된 유화중합체, 유효량의 다관능 아민 및 다관능 아민이 본래의 비이온화된 상태로 되고 그것에 의해 도료내의 음이온계 안정화된 유화제 및 음이온성 성분들과 폴리아민의 상호작용을 제거하기에 충분히 높은 수치까지 조성물의 pH를 증가시키기 위한 유효량의 휘발성 염기를 함유한다.

본 발명의 한 면에서는, 수성 도로 표시용 페인트를 제공한다.

본 발명의 수성 도로 표시용 페인트는 아스팔트, 역청이나 콘크리트와 같은 다양한 조성물들을 콘크리트 혼합 충전재나 표면 포장재와 함께 또는 없이 포장한 도로, 주차장, 인도등에 선이나 심볼들을 표시하기

위해 사용할 수 있다.

본 수성 도로 표시용 페인트는 급속히 건조되며, 세정 및 타이어의 접지면 프린팅에 대해 빠른 저항성을 나타낸다.

본 발명을 상세히 설명하면 하기와 같다.

수성 도료 조성물은 하기의 성분으로 제조한다:

(a) 음이온계 안정화된 중합체 라텍스;

(b) 약 20내지 100중량의 %의 단량체 유니트가 아민기를 함유하는 단량체 유니트로부터 제조된 가용성이나 분산 가능한, 바람직하게는 가용성, 중합체;

(c) 다관능 아민이 본래의 비이온화된 상태로 되고 그것에 의해 도료내의 음이온계 안정화된 유화제 및 음이온성 성분들과 폴리아민의 상호작용을 제거하기에 충분히 높은 수치까지 조성물의 pH를 증가시키기 위한 유효량의 휘발성 염기. 휘발성 염기는 공기 건조 조건하에서 방출되기에 충분히 휘발되어야 한다.

[음이온계 안정화된 중합체]

음이온계 안정화된 유화중합체는 D.C.Blackley 저 유화중합: 이론과 실제(Emulsiion Polymerization: Theory and Practice, Wiley사, 1975년간) 및 F.A.Bovey등의 저서 유화중합(Emulsion Polymerization, Interscience Publishers사, 1965년간)과 같은 책에 나와 있는 공지의 방법으로 제조할 수 있다.

일반적으로, 음이온계 안정화된 라텍스 중합체는 메틸 아크릴산, 에틸 아크릴산, 부틸 아크릴산, 2-에틸헥실 아크릴산, 데실아크릴산, 메틸 메타아크릴산, 에틸 메타아크릴산, 부틸 메타아크릴산, 스티렌, 부타디엔, 에틸렌, 비닐 아세트산, 버세틱(Ver-satic)산의 비닐에스테르(체인길이가 C_9, C_{10} 및 C_{11}인 삼차 모노카르복실산, 비닐에스테르는 비닐버세트산 으로도 알려져 있다.)

염화 비닐, 비닐 피리딘, 염화 비닐리덴, 아크릴로니트릴, 클로로프렌, 아크릴산, 메타아크릴산, 이타콘산, 말레산 및 푸마르산과 같은 단량체들로 부터 제조된 중합체 또는 공중합체이다.

α-β 에틸렌계 불포화 단량체들의 중합체 및 공중합체들 그리고 그들의 에스테르들, 특히 아크릴 및 메타아크릴 에스테르들이 바람직하며, 본 명세서에 참고로 쓰인 롬 앤드 하스 컴퍼니(필라델피아, 펜실바니아 소재) 발행 아크릴 단량체들의 유화중합: 5월 1966(Emulsion Polymerization of Acrylic Monomers: May, 1966)에 주어진 방법들로 제조하는 것이 바람직하다.

분산된 라텍스 입자들의 음전하는 몇가지 방법으로 얻는데, 유화중합동안에 안정제로 음이온성 계면 활성제나 분산제가 사용되거나 중합후에 유화제에 부가되는 것이 가장 일반적이다.

물론, 비이온성 계면활성제가 이들 음이온계 안정화된 라텍스들의 중합 동안이나 후에 라텍스내에 존재할 수 도 있다.

유용한 계면활성제 및 분산제 중에는 지방산 로신 및 나프텐산의 염들, 나프탈렌 설폰산 및 저분자량의 포름알데히드의 농축 생성물, 적절한 친수성-친지성 밸런스를 가진 카르복실 중합체 및 공중합체들, 소디움 라우릴 설페이트와 같은 고급알킬 설페이트, 도데실벤젠 설폰산, 이소프로필벤젠 설폰산 나트륨이나 칼륨 또는 이소프로필나프탈렌 설폰산과 같은 알킬 아릴 설폰산; 디옥틸설포석신산 나트륨과 설포석신산, 옥틸 설포석신산 나트륨, N-메틸-N-팔미토일 타우르산 나트륨, 올레일이스에티온산 나트륨과 같은 알카리 금속 고급 알킬 석포석신산, 1내지 5개의 옥시에틸렌 유니트를 가진 t-옥틸페녹시-폴리에톡시에틸 황산 나트륨과 같은 알킬아릴폴리에톡시에탄올 황산 이나 설폰산의 알카리 금속염 및 본 분야에 공지되어져 있는 다양한 기타 음이온성 계면 활성제 및 분산제들이 있다.

음전하를 띤 라텍스의 또다른 형태는 알카리 금속이나 암모늄염과 같은 염형태로 될 수 있는 소량의 산성기들을 중합체에 포함시키므로써 얻어지는 것이다.

그와같은 산성기들의 예에는 혼합된 개시제 단편들, 말레산, 비닐설폰산, 크로톤산, 아크릴산, 메타아크릴산, 이타콘산등으로부터 유도된 것들이 있다.

중합체는 0℃이상의 유리 전이온도(Tg)를 가져야 한다. Tg가 0℃ 이하인 중합체들은 일반적으로 그것들이 너무 부드러워서 내마모성이 약하고 오염되기 쉬우므로 유용하지 못하다.

본 발명은 중심-외각 입자들과 같은 더 복잡한 형태의 중합체를 사용하여 실험될 수 도 있다.

이들 복잡한 중합체 형태들은 일반적으로 다양한 Tg를 나타내며, Tg값이 0℃이하를 나타낼 수 도 있다.

그러나 중합체의 평균 내지 유효한 Tg는 약 0℃이상이 되어야 한다.

아민-함유 중합체 및 음이온계 안정화된 유화 중합체의 저장에 대해 안정한 조성물을 제조하기 위해서, 아민-관능중합체는 본질적으로 모든 아민 관능기들이 비이온성 상태에 있고, 게다가 음이온계 안정화된 라텍스와 상호 작용하지 않는 지점이나 근처까지 조성물의 PH를 증가시키기 위해 충분한 양의 휘발성 염기를 부가함에 의해 비이온성 상태에서 유지되어 진다.

이 시점에 도달하기 위해 필요한 휘발성 염기의 출발시점의 개산량(槪算量)은 라텍스 내의 모든 산기들(예를 들어 공중합화된 카르복실 함유 단량체; 계면화성제; 또는 개시제로 부터의 산 기들) 및 아민 염기의 짝산을 중화시키기위해 필요한 염기의 당량수로부터 계산 할 수 있다.

만약 아민이 충분히 비이온화되지 않는다면, 유화액은 점도 증가와 같은 육안으로 판단할 수 있는 불안정성의 징후나 현미경으로 관찰할 수 있는 입자 부유물, 초기단계의 응집/겔화등이 나타날 것이다.

1당량의 휘발성 염기(라텍스산과 폴리아민 적정량을 기준으로)는 보통 높은 수준의 휘발성 염기(~3내지

4당량)가 장시간의 안정을 위해 필요하더라도, 안정한 계를 얻기에 충분하다.

더 많은 양의 휘발성 염기가 도료의 빠른건조 특성을 감소시킬지라도 본 발명의 의도에서 이탈되지 않고 사용될 수 있다.

제조 공정에 사용된 장비에서 휘발성 염기가 생성물이 밀봉용기에 담겨진 후까지 부가될 때 어느 단계에서 증발에 의해 휘발성 염기를 손실할 기회가 나타난다면, 생성 장비에 부하된 휘발성 아민의 양은 손실량을 상쇄하기 위해 증가되어져야 한다.

도포후, 휘발성 염기는 증발하여 조성물의 pH가 저하된다.

조성물의 pH가 폴리아민의 양성자 첨가가 시작되는 시점까지 저하될 때, 폴리아민은 양이온성이 된다.

급속한 건조는 급속한 건조특성을 나타내는 정확한 기전이 정립되어있지는 않지만, 음이온계 안정화된 유화중합체의 존재하에 폴리아민의 양이온성 중합체로의 전환에 의해 시작되어 진다고 생각된다.

[다관능 아민]

본 발명의 조성물은 다관능 아민, 바람직하게는 약 20내지 100%, 바람직하게는 적어도 50중량 %의 아민 함유 단량체를 함유한 중합체를 포함한다. 아민 함유 단량체의 예로는 하기의 계(Class)들의 구성체들이 있다.

[아민계]

1. 아미노알킬 비닐 에테르나 설파이드의 알킬 기들은 직선형 체인이나 분기된 체인 형태이며, 2내지 3개의 탄소원자를 가지고, 질소원자는 1차, 2차 또는 3차 질소원자이다. (미국특허 제 2,879,178호)

후자의 경우, 잔여 수소원자중 하나는 알킬, 하이드록시알킬이나 알콕시알킬기로 치환되며, 알킬 성분은 1내지 4개의 탄소원자를 가지는데 바람직한 것은 단 하나의 탄소원자를 갖는 것이다.

상세한 예는 하기와 같다:

β-아미노에틸 비닐 에테르; β-아미노에틸 비닐 설파이드;

N-모노메틸-β-아미노에틸 비닐 에테르 또는 설파이드;

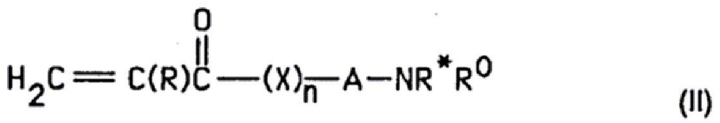
N-모노에틸-β-아미노에틸 비닐 에테르 또는 설파이드;

N-모노부틸-β-아미노에틸 비닐 에테르 또는 설파이드; 및

N-모노케틸-3-아미노프로필 비닐 에테르 또는 설파이드.

2. 하기의 구조식 II와 같은 아크릴아미드 또는 아크릴 에스테르.

화학식 1



(II)

상기식에서,

R은 H 또는 CH_3 이고;

n은 0 또는 1이며;

x는 O or N(H)이다;

n이 0일 때, A는 O(CH2)x 이며, 여기에서 x는 2내지 3, 또는(O-알킬렌)y인데, (O-알킬렌)y는 분자량이 약 88내지 348인 폴리(옥시알킬렌)기이며, 개개의 알킬렌 래디칼들은 동일하거나 다르며, 에틸렌이나 프로필렌이다; 또한

n이 1일 때, A는 탄소수 2내지 4의 알킬렌기이며;

R* 은 H, 메틸 또는 에틸이고;

R^1은 H, 메틸 또는 에틸이며;

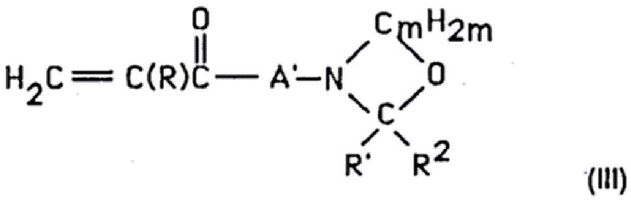
R^0는 H, 페닐, 벤질, 메틸벤질, 사이클로헥실 또는 (C_1-C_6)알킬이다.

구조식 II의 화합물의 예는 하기와 같은 것이 있다: 디메틸아미노에틸아크릴산 이나 메타아크릴산; β-아미노에틸아크릴산이나 메타아크릴산; N-β-아미노에틸 아크릴아미드나 메타아크릴아미드; N-(모노메틸아미노에틸)-아크릴아미드나 메타아크릴아미드; N-(모노-n-부틸)-4-아미노부틸 아크릴산이나 메타아크릴산; 메타아크릴옥시에톡시에틸아민; 및 아크릴옥시프로폭시프로폭시프로필아민.

3. N-아크릴옥시알킬-옥사졸리딘과 N-d아크릴옥시알킬 테트라하이드로-1, 3-옥사진 및 알킬 연쇄가 알콕

시알킬 및 폴리(알콕시-알킬)로 치환된 상응하는 조성물, 이들모두는 하기의 구조식 III으로 표현된다;

화학식 2



(III)

상기식에서,

R은 H 또는 CH_3 이고;

m은 2내지 3의 값을 갖는 정수이며;

R^1 은 R' 에 직접 결합되지 않을 때, 수소, 페닐, 벤질 및(C_1 -C12)알킬기로부터 선택되며;

R^2 는 R`에 직접 결합되지 않을 때, 수소 및 (C_1-C_4) 알칼기로부터 선택되고;

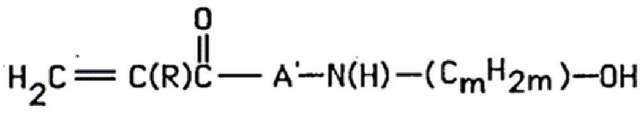
R' 과 R^2 는, 직접 함께 결합되었을 때, 구조식내의 고리의 부착된 탄소원자와 함께 5-내지 6-탄소고리를 형성하는데. 이를테면, R' 과 R^2 는, 함께 결합되었을 때, 펜타메틸렌 및 테트라메틸렌으로부터 선택되며;

A`은 O(CmH_2m)-또는 (O-알킬렌)n이며, (O-알킬렌)n은 분자량이 88내지 348인 폴리(옥시알킬렌)기이고, 개개의 알킬렌 래디칼들은 동일하거나 다르며, 에틸렌이나 프로필렌이다.

구조식 III의 화합물들은 다양한 조건하에서 이차아민들로 가수분해할 수 있다.

가수분해는 하기의 구조식 IV을 갖는 생성물들을 생성한다.

화학식 3



(IV)

구조식 III의 화합물들은 공동출원인 미국특허 제 3,037,006호 및 제 3,502,627호에 나와있으며, 그것들의 상응하는 외국출원 및 특허들 그리고 거기에 나와있는 단량체 화합물의 어느것도 본 발명의 조성물에 사용되는 공중합체들의 제조에 사용될 수 있다.

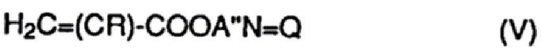
구조식 III의 화합물의 예는 하기와 같다.

옥사졸리디닐에틸 메타아크릴산; 옥사졸리디닐에틸 아크릴산; 3-(r-메타아크릴옥시프로필)-테트라하이드로-1, 3-옥사진; 3-(β-메타아크릴옥시에틸)-2,2-펜타메틸렌-옥사졸리딘; 3-(β-메타아크릴옥시에틸-2-메틸-2-프로필옥사졸리딘; N-2-(2-아크릴옥시에톡시)에틸-옥사졸리딘; N-2-(2-메타아크릴옥시에톡시)에틸-옥사졸리딘; N-2-(2-메타아크릴옥시에톡시)에틸-5-메틸-옥사졸리딘; N-2-(2-아크릴옥시에톡시)에틸-5-메틸-옥사졸리딘; 3-[2-(2-메타아크릴옥시에톡시)에틸]-2,2-펜타-메틸렌-옥사졸리딘; 3-[2-(2-메타아크릴옥시에톡시)에틸]-2-2-디메틸옥사졸리딘; 3-[2-(2-메타아크릴옥시에톡시)에틸]-2-페닐-옥사졸리딘.

4. 가수분해에 의해 쉽게 아민을 생성하는 단량체들의 중합체들은 아민 함유 성분으로 또는 본 바인더 조성물의 아민 함유 성분 중합체를생성하기 위해 유용하다.

그와같은 단량체들의 예로는 하기의 고조식 V와 VI의 것들과 같은 아크릴옥시-케트이민 및 -알드이민이 있다:

화학식 4



(V)

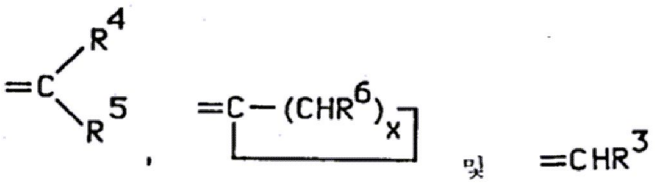
화학식 5

$$H_2C = C(R)\text{-}CO\text{-}(D)_{n^0-1} - (B)_{n'-1} - (A^o)_{n^o-1} - N = Q \qquad (VI)$$

상기식에서,

R은 H 또는 CH_3 이고;

Q는



에서 선택된 것이며;

R^6은 H 또는 하나의 CHR^6 유니트내의 메틸이 될 수 있으며;

R^5는 (C_1 -C_{12})-알킬 및 사이클로헥실기들로부터 선택되며;

R^4 는 (C_1 -C_{12})-알킬 및 사이클로헥실로부터 선택되며;

R^3 는 페닐, 할로페닐, (C_1 -C_{12})-알킬, 사이클로헥실, 및

(C_1 -C_4)알콕시페닐기들로부터 선택되고;

A는 (C_1 -C_{12})알킬렌기이며;

A^0, B 및 D는구조식-OCH(R^7)-CH(R^7)-,여기에서 R^7은 H, CH_3 또는 C_2H_5, 을 갖는 동일하거나 다른 옥시알킬렌 기들이며;

x는 4내지 5의 값을 갖는 정수이고;

n^0는 1내지 200의 값을 갖는 정수이고;

n는 1내지 200의 값을 갖는 정수이고;

n은 1내지 200의 값을 갖는 정수이며;

n^0-1, n`-1 및 n-1의 총계는 2내지 200의 값이다.

구조식 V 및 VI의 화합물의 예는 다음과 같다:

2-[4-(2,6-디메틸헵틸리덴)-아미노]-에틸 메타아크릴산

3-[2-(4-메틸펜틸리덴)-아미노]-프로필 메타아크릴산

β-(벤질리덴아미노)-에틸 메타아크릴산

3-[2-(4-메틸펜틸리덴)-아미노]-에틸 메타아크릴산

2-[4-(2,6-디메틸헵틸리덴)-아미노]-에틸 아크릴산

12-(사이클로펜틸리덴-아미노)-도데실 메타아크릴산

N-(1,3-디메틸부틸리덴)-2-(2-메타아크릴옥시에톡시)-에틸아민

N-(벤질리덴)-메타아크릴옥시에톡시에틸아민

N-(1,3-디메틸부틸리덴)-2-(2-아크릴옥시에톡시)-에틸아민

N-(벤질리덴)-2-(2-아크릴옥시에톡시)에틸아민.

구조식 V와 VI의 화합물들은 산, 중성 또는 알카리 수성매질에서 구조식들의 -N=Q기들이 $-NH_2$ 및 O=Q로 되는 상응하는 일차 아민들이나 염들을 생성하기 위해 가수분해 된다.

구조식 V 및 VI의 화합물들은 미국특허 제 3,037,969호와 제 3,497,485호에 나와있으며, 거기에 나와있는 어떤 단량체 화합물들도 본 발명의 조성물의 수용성 중합체 부분에 사용되는 공중합체들의 제조에 사용될 수 있다.

[중합체 용해도에 대한 설명]

수용성 아민 함유 중합체들은 완전하게 가용성인 중합체 및 부분적으로 가용성인 중합체들을 포함한다.

수용성 아민 함유 중합체는 유리-염기, 중성액내에서 또는 염형태로 완전히 용해될 수 있는 중합체를 뜻한다.

몇몇 중합체들은, 다른것들이 pH 5내지 10이상의 범위에서 용해되는 반면, 모든 pH에서 용해될 수 있다.

다른 아민 함유 중합체들은 일반적으로 높은 pH에서 불용성이거나 특히 pH 범위가 약 5내지 약 7인 산성 pH값에서 부분적으로 용해된다.

부분적으로 가용된다는 것은 몇몇 중합체들이 물에 용해되는 상태뿐만 아니라, 전 중합체가 개개의 분자들이 미셀이나 집합체, 일반적으로 고도로 팽윤된 집합체들의 형태로 용해되는 상태를 의미한다.

후자는 종종 콜로이드 용액이라고 불리워진다.

대부분의 중합체가 산성 pH에서 용해되는 것이 바람직하다.

[아민 중합체 제조]

일반적으로, 아민 함유 중합체들은 본 분야에 일반적으로 공지된 것, 예를 들어 미국 특허 제 4,119,600호에 나와있는 것과 같이, 특별한 중합체를 찾아 중성, 알카리성이나 산성의 수성매질에서 중합시켜 얻을 수 있다.

일반적으로, 중합은 아세트산이나 염산과 같은 산을 소량 함유하는 유기나 무기 수성 매질에서 수행된다.

아민 함유 중합체에는 메틸 아크릴산, 아크릴아미드 및 메타아크릴아미드와 같은 하나이상의 모노에틸렌계 불포화 단량체 들을 80중량 %이상 가진 공중합체들이 포함된다.

소량의 비교적 불용성인 공단량체 들은 수용성 중합체를 얻기 위해 사용될 수도 있다.

불용성 중합체들은 더 많은 양의 이들 공단량체들을 함유한다.

그와같은 단량체 들은, 예를 들면 (C_1 -C_{18})알콜과의 아크릴산 에스테르와 (C_1 -C_{18})알콜과의 메타아크릴산 에스테르, 특히 (C_1 -C_4)알칸올; 스티렌, 비닐톨루엔, 비닐아세트산, 염화 비닐, 염화비닐리덴, 치환된 스티렌, 부타디엔, 치화된 부타디엔, 에틸렌; 및 아크릴산이나 메타아크릴산의 니트릴 및 아미드이다.

주어진 아민 함유 중합체를 제조하는데 사용된 특별한 공단량체나 공단량체들은 공중합체를 제조하기위해 사용된 아민 함유단량체의 비율에 좌우된다.

중합체들은 이렇게 해서 음이온성 및, 임의로, 비이온성 비닐단량체들의 중합체들이나 공중합체들이 된다.

음이온성 단량체들의 예로는 아민 및 이민이 있다;

기타 단량체들은 비이온성이다.

이들 수용성 공중합체들은 사용된 단량체들내의 불순물 때문에 또는 합성, 저장 또는 사용중에 가수분해의 범위를 작게 하기 위해 미량 존재하는 것 보다 산기들을 함유하지 않는다.

[휘발성 염기]

사용된 휘발성 염기의 타입과 양은 조성물의 pH를 다관능 아민이 비이온화된 시점까지 증가시키고, 음이온계 안정화된 유화액과의 상호작용을 피하기 위해 충분한 것이어야만 한다.

바람직한 휘발성 염기는, 단독 휘발성 염기로 사용되거나 기타 휘발성 또는 비휘발성 염기들의 혼합물내에 사용되는 암모니아이다.

사용될 수 있는 기타 휘발성 염기들은 모르폴린, 저급 알킬 아민, 2-디메틸아미노에탄올, N-메틸 모르폴린, 에틸렌 디아민 등이다.

본 분야에 공지된 충전재, 증량제, 안료 및 기타 부가제들이 본 발명의 조성물에 또한 사용될 수 있다.

만약 색소가 교통 표지용 페인트조성물에 사용된다면, 전형적으로 안료 함량이 50내지 60%인 범위내에서 사용된다.

사용될 수 있는 안료의 예로는 점토, 탄산칼슘, 활석, 이산화 티타늄, 카본 블랙 및 다양한 색소들이 있다.

조성물의 pH수정을 피하고, 저장 안정성이나 pH완충작용을 방해하는 범위, 도포후 pH가 폴리아민의 양성자 첨가를 개시하기 위해 충분하게 저하되지 않는 범위를 위해 부가제의 타입 및 양을 선택할 때 주의를 해야한다.

예를들면 폴리아민과 충전재로 비교적 낮은 pKa 및 너무많은 양의 탄산칼슘을 사용해서 제조한 페인트는 상당히 연장된 경화 시간을 나타낸다.

교통 표지용 페인트 조성물은 전형적으로 35내지 70부피 %의 고형물 함량 및 약 70크랩(kreb) 유니트 내지 약 100크랩 유니트의 점도를 갖는다. 본 발명에 따른 도료들은 또한 유지(maintenance)용 도료, 주택

용 페인트등과 같은 외장용 도료로 유용하다.

하기의 실시예들은 본 발명의 몇가지 양상을 설명한 것이며, 명세서와 청구범위에 기술된 본 발명의 영역을 제한하는 것으로 해석해서는 안된다.

[약어 설명]

AM =아크릴아미드

DMAEMA =디메틸아미노에틸메타아크릴산

DMAPMA =디메틸아미노프로필메타아크릴아미드

HEMA =하이드록시에틸메타아크릴산

MMA =메틸메타아크릴산

OXEMA =옥사졸리디노에틸메타아크릴산

p-OXEMA =폴리-옥사졸리디노에틸메타아크릴산

[페인트의 제조]

테스트용 페인트는 하기의 표준 페인트 조성에 따라 하기의 분쇄 성분에 적혀 있는 성분들을 함께 분쇄하고, 나머지 성분들을 이완 단계에서 부가하여 제조했다.

유화액은 Tg가 20℃이고, 입자크기가 200nm인 부틸 아크릴산, 메틸 메타아크릴산 및 메타아크릴산의 음이온성 공중합체였다.

분쇄(grind) 성분	양(lbs/103 gals)
유화액(50% 고형물)	457.9
물	28.4
타몰(Tamol)850	7.1
트리톤(Triton) CF-10	2.8
드류(Drew) L-493	1.0
티퓨어(Tipure)R900	100.0
실버본드(Silverbond)B	156.3
스노우후레이크(Snowflake)-(탄산칼슘)	595.9
이완	
텍사놀	22.9
메탄올	15.0
드류(Drew) L-493	2.0
하이드록시에틸 셀룰로오스	15.0
250MR (2.5% 수용액)	
	1,404.3

[테스트방법에 대한 설명]

[건조시간 테스트]

이 테스트는 실온에서의 유기 도료의 건조에 관한 표준시험인 ASTM D1640과 비슷하다.

테스트 필름은 비침투성 기판(유리판이나 금속패널)상에 적당한 수단을 이용해서젖은 필름 두께가 0.012 ± 0.001인치가 되도록 도포 한다.

ASTM 테스트법은 단지 극미한 엄지손가락의 압력을 사용해서 조절된다.

엄지손가락은 필름과 접촉하는 동안 90° 각도로 움직이도록 한다.

이 움직임이 필름을 파손시키지 않는 건조시간이 기록된다.

[조기 세척 저항성]

테스트 필름은 건조 시간 테스트 필름과 동일한 방법으로 제조한다.

필름을 78° F, 50% 관계습도에서 15분간 건조시킨 후, 샘플들을 수돗물이 페인트 필름의 표면에 거의 직

각내지 예각으로 닿도록 차가운 수돗물(수도꼭지 압력이 시간당 170-200갤런)아래 놓았다.

샘플들은 수돗물아래에서 5분의 시간동안 방치했다.

이 시간의 마지막에 샘플들은 테스트용 유수로부터 치워지고, 육안으로 검사하여 평가되었다.

명백한 결과가 나타나지 않은 샘플들은 통과 판정이 내려졌고, 필름에 약간의 분열이 나타난 샘플은 제외되었으며, 필름에 균열이 나타났거나 필름이 벗겨진 샘플은 실패된 것으로 평가했다.

[내마모성]

건조두께가 3.5mils인 필름들을 제조하여 77° F ± 2° F 및 관계습도 40-55%에서 24시간 동안 응고 시켰다.

필름은 ASTM D2486에 따라 시험되었다.

페인트 필름의 영역이 제거되었을 때까지의 문지른 회수를 기록했다.

[열 숙성 테스트]

1파인트(pint)의 테스트 페인트를 밀봉 캔에 담고 120° F 밀봉순환 오븐에서 일주일 동안 저장했다.

캔을 오븐에서 꺼내 페인트를 관찰했다.

페인트가 여전히 유동체이고, 고형화나 분리의 명백한 징후들이 나타나지 않았다면 통과된 것으로 판단한다.

[실시예]

[비교예 A-저장 불안정성 페인트를 생성하는 음이온성. 중합체 라텍스에 폴리아민을 부가하는 것]

상술한 조성에 따라 페인트 조성물을 제조하기 위해, 10 1bs 의 p-OXEMA(고형물 28.5%)를 부가했다.

이 페인트의 농도는 주변온도에서 16시간 숙성함에 따라 유동체 혼합물에서 응고된 덩어리로 바뀌었다.

[실시예 1]

[저장 안전성 페인트를 생성하는 휘발성 염기의 부가]

비교예의 공정이 3.9 1bs의 수산화 암모늄(28%)이 p-OXEMA전에 부가되는 것을 제외하고는 반복되었다.

페인트는 실온 저장되었을때에도 유동체로 남았고 열숙성 테스트를 통과했다.

[실시예 2]

[다양한 수준의 폴리아민]

테스트 페인트는, 매개 고형물을 기준으로 해서 중량당 %로 표에 제시한 양으로, 실시예 1에서와 같이, 폴리아민(p-OXEMA)을 부가하여 제조했다.

페인트를 기판에 도포하고 테스트했다.

어떤 아민 함유 중합체도 들어 있지 않은 표준 페인트가 대조용으로 사용되었다.

결과는 하기의 표에 나와있다.

[표 1]

폴리아민의 수준

(%매개 고형물에 대한 고형물)	조기세척 저항성	내마모특성
대조용	실패	950회
0.27% p. OXEMA	제외	----
0.62% p. OXEMA	통과	760회
1.25% P. OXEMA	통과	950회
2.5% P. OXEMA	통과	910회

상기의 데이터는 아민 관능 종합체가 내마모 특성들과 함께 조기 세척 저항성을 나타냄을 보여준다.

또한, 건조시간테스트에서 10분내에 건조된 1.25% p-OXEMA 함유 페인트가 폴리아민을 함유하지 않은 대조용 페인트의 20분의 건조시간과 비교되었다.

[실시예 3]

[다양한 아민 함유 단량체들의 중합체 및 공중합체 용도를 보여주는 것]

페인트는 실시예 1의 공정에 따라 지시된 아민 함유 중합체를 사용해서 제조했다.

어떤 아민 함유 중합체도 함유하지 않는 페인트가 대조용으로 사용되었다.

셈플들은 매개 고형물을 기준으로 해서 중량당 %로 측정하여 표에 제시한 양으로, 표준 조성물에 아민 함유 중합체를 부가하여 제조했다.

샘플 유화액은 기판에 도포하고 테스트했다.

결과는 하기의 표에 나와 있다.

[표 2]

표시용 페인트 조성물에 쓰인 폴리아민의 타입(1.25% s/s)	조기세척 저항성	120 F에서 7일간숙성
폴리아민 없음	실패	통과
pOXEMA	통과	통과
OXEMA/HEMA 50/50	통과	통과
OXEMA/MMA 70/30	통과	통과
DMAPMA/AM 70/30	통과	통과
DMAPMA/HEMA 70/30(0.44% s/s)	통과	통과
pDMAEMA	통과	통과

상기의 데이터는 본 발명에 따른 표시용 페인트가 조기 세척 저항성을 가지며, 상승된 온도하에서의 저장에도 안정함을 보여준다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기의 것들을 포함하는 도료 조성물: a) Tg가 0℃이상인 음이온계 안정화된 유화 중합체; b) 아민기를 함유한 20 내지 100중량%의 단량체 유니트를 갖는 다관능 아민; 여기서 다관능 아민의 양은 상기 a)의 유화 고형물 중량 100부당 0.25내지 10부임. c) 모든 다관능 아민이 본래의 비이온화된 상태로 되는 시점까지 조성물의 pH를 증가시키기에 충분한 양의 휘발성 염기.

청구항 2

제1항에 있어서, 다관능 아민의 양이 유화 고형물 중량 100부당 약 0.4 내지 5부인 도료조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 다관능 아민의 양이 유화 고형물 중량 100부당 약 0.6 내지 약 2.5부인 도료조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 다관능 아민이 폴리옥사졸리디노에틸 메타아크릴산인 도료조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 다관능 아민 중합체가 디메틸 아미노 프로필메타아크릴아미드를 포함한 도료조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 다관능 아민 중합체가 옥사졸리디노에틸메타아크릴산을 포함한 도료조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 다관능 아민 종합체가 디메틸아미노 에틸메타아크릴산을 포함한 도료조성물.

청구항 8

하기의 것을 포함하는 저장 안정성 급속 응고 수성 교통표지용 페인트; a) Tg가 0℃이상인 음이온계 안정화된 유화 중합체; b) 아민기를 함유한 20 내지 100중량%의 단량체 유니트를 갖는 다관능 아민; 여기서 다관능 아민의 양은 상기 a)의 유화 고형물 중량 100부당 0.25 내지 10부임. c) 모든 다관능 아민이 본래의 비이온화된 상태로 되는 시점까지 조성물의 pH를 증가시키기에 충분한 양의 휘발성 염기.