



등록특허 10-2422573



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년07월18일
(11) 등록번호 10-2422573
(24) 등록일자 2022년07월14일

(51) 국제특허분류 (Int. Cl.)
C09D 7/40 (2018.01) *C09C 1/36* (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 7/40 (2018.01)
C09C 1/3676 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0113501
(22) 출원일자 2015년08월11일
심사청구일자 2020년07월28일
(65) 공개번호 10-2016-0024760
(43) 공개일자 2016년03월07일
(30) 우선권주장
62/041,260 2014년08월25일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20130085222 A1
KR1020140025502 A
US20030045627 A1
EP2253677 A1

(73) 특허권자
톰 앤드 하아스 컴퍼니
미국 펜실베니아 19426 칼리지빌 아콜라 로드 400
(72) 발명자
류진원
미국 19403 펜실베이니아주 노리스타운 블루 버드
씨클 5006
헤르메스 앤 알.
미국 19002 펜실베이니아주 엠블러 에지우드 드라
이브 437
왕 원천
미국 19460 펜실베이니아주 피닉스빌 허드슨 드라
이브 250
(74) 대리인
특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 캡슐화 또는 중합체 흡착된 안료 및 텷다운 결합체를 포함하는 저 또는 무 VOC의 수성 코팅 조성물

(57) 요약

본 발명은 (i) 적어도 부분적으로 중합체 캡슐화된 불투명 안료, 중합체 불투명 안료 복합체 및 그의 혼합물에서 선택되고, 상기 불투명 안료는 측정 유리전이온도 (측정 Tg)가 5 °C 이하인 적어도 하나의 연질 중합체에 캡슐화 되고/되거나 그와 복합체로서 있는 입자 형태의 불투명제 조성물, 및, (ii) Tg가 적어도 30 °C이고 중량 평균 입자 크기가 120 nm 이하인 경질 결합체 중합체를 포함하고, 여기서 불투명제 조성물의 중량 평균 입자 크기 대 경질 결합체 중합체의 중량 평균 입자 크기의 비가 적어도 2:1 내지 12:1이며, 불투명제 조성물중 불투명 안료 대 연질 중합체 고체의 부피비가 2:5 내지 1:12인, 2 내지 25의 불투명 안료 부피 농도% (OPVC%)를 가지는, 무 VOC 코팅 조성물로서 유용한 수성 조성물을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C09D 201/00 (2013.01)

C09D 7/62 (2018.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(i) 적어도 부분적으로 중합체 캡슐화된 불투명 안료, 중합체 불투명 안료 복합체 및 그의 혼합물에서 선택되고,

상기 불투명 안료는 측정 유리전이온도 (측정 T_g)가 5°C 이하인 적어도 하나의 연질 중합체에 캡슐화되고/되거나 그와 복합체로서 존재하는,

입자 형태의 적어도 하나의 불투명제 조성물; 및

(ii) 측정 T_g 가 적어도 30°C 이고 중량 평균 입자 크기가 120 nm 이하인 적어도 하나의 경질 결합제 중합체; 를 포함하고,

여기서 불투명제 조성물의 중량 평균 입자 크기 대 경질 결합제 중합체의 중량 평균 입자 크기의 비는 적어도 2:1 내지 12:1이고,

불투명제 조성물중 불투명 안료 대 연질 중합체 고체의 부피비는 2:5 내지 1:12인,

2 내지 25의 불투명 안료 부피 농도% (OPVC%)를 가지는 수성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 20 이하의 OPVC%를 가지는 수성 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, (i) 적어도 하나의 불투명제 조성물중의 불투명 안료가 이산화티탄 (TiO_2)을 포함하는 수성 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, (i) 적어도 하나의 불투명제 조성물중의 연질 중합체가 0°C 이하의 측정 T_g 를 갖는 수성 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, (ii) 경질 결합제 중합체가 적어도 50°C 의 측정 T_g 를 갖는 수성 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, (i) 적어도 하나의 불투명제 조성물의 중량 평균 입자 크기가 260 nm 내지 1500 nm 인 수성 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, (i) 불투명제 조성물중의 연질 중합체 및 (ii) 경질 결합제 중합체가 각각 에멀젼 공중합체인 수성 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, (i) 불투명제 조성물중의 불투명 안료가 적어도 1.8의 굴절률 [nD (20°C)]을 갖는 수성 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, i) 불투명제 조성물중의 불투명 안료가 이산화티탄 (TiO_2)을 포함하는 수성 조성물.

청구항 10

중량 평균 입자 크기가 적어도 150 nm 내지 1200 nm인 적어도 하나의 불투명 안료의 수성 조성물을 제공하고,

(i) 1) 연질 중합체를 형성하기 위한 단량체 혼합물을 적어도 하나의 불투명 안료의 수성 조성물의 존재하여 수성 에멀젼 공중합하여 적어도 부분적으로 연질 중합체 캡슐화된 불투명 안료를 형성하거나,

2) 포스포러스산(phosphorus acid) 그룹 함유 연질 중합체의 수성 조성물을 적어도 하나의 불투명 안료의 수성 조성물과 배합하여 중합체 불투명 안료 복합체를 형성하거나, 또는

3) 이들의 조합

중 어느 한 공정에 의해 불투명제 조성물을 형성하고;

(ii) 불투명제 조성물을 경질 결합제 중합체와 배합하여 불투명 안료 부피 농도% (OPVC%)가 2 내지 25인 수성 조성물을 형성하는 것을 포함하는,

제1항에서 청구한 수성 조성물의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 우수한 내블록성 및 경도와 적정 광택을 가지는 코팅을 제공하는 DTM (direct-to-metal) 용도의 코팅 조성물을 제조하는데 사용하기 위한, 휘발성 유기 함량 (VOC)이 매우 낮거나 (<25 g/l) 또는 없는 수성 조성물에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 적어도 부분적으로 중합체 캡슐화된 불투명 안료, 중합체 불투명 안료 복합체 및 그의 혼합물에서 선택되고, 불투명 안료, 바람직하게는 TiO_2 가 측정 유리전이온도 (측정 Tg)가 5 °C 이하, 또는, 바람직하게는, 0 °C 이하인 적어도 하나의 연질 중합체에 캡슐화되고/되거나 그와 복합체로서 존재하는 입자 형태의 불투명제 조성물을 포함하고, Tg가 적어도 30 °C, 또는, 바람직하게는, 적어도 50 °C이고 중량 평균 입자 크기가 150 nm 이하, 또는, 120 nm 이하, 또는, 바람직하게는, 100 nm 이하인 적어도 하나의 경질 결합제 중합체 조성물을 추가로 포함하며, 또한 여기서 불투명제 조성물의 중량 평균 입자 크기대 경질 결합제 중합체의 중량 평균 입자 크기의 비가 적어도 2:1 및 최대 12:1, 또는, 10:1 이하, 또는, 바람직하게는, 적어도 3:1인, 25 이하, 또는, 바람직하게는, 20 이하의 불투명 안료 부피 농도% (OPVC%)를 가지는 수성 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

DTM 코팅은 그로부터 제조되는 코팅의 경도 및 내블록성의 확보를 위해 높은 유리전이온도 (Tg)를 가지는 종래 필수적인 중합체를 함유한다. 그러나 생성된 코팅은 전형적으로 높은 합체제(coalescent) 수준을 요하기 때문에, VOC 함량이 높아진다. 그의 높은 VOC 때문에, 많은 용매가 초기 막 형성 단계동안 코팅내에 갇힌채 남아 있어 코팅 막은 적어도 초기에 낮은 경도 및 좋지 않은 내블록성을 가지게 된다.

[0003]

앨렌(Allen) 등에 의한 미국특허공개 제2010/0298483 A1호는 중합체, 예컨대 수성 에멀젼 공중합체에 적어도 부분적으로 캡슐화된 평균 입자 직경 0.005 내지 5 미크론 (5 내지 5000 nm)의 불투명 안료뿐 아니라, 안료 캡슐화 중합체, 분리된 중합체, 또는 이 둘 다일 수 있는 결합제와 캡슐화 안료를 함유한, 코팅 또는 플라스틱에 유용한 중합체 조성물을 개시한다. 캡슐화 중합체는 가교화된 상을 함유하고, 모든 상의 Tg가 5 °C 이하인 다단 (multistage) 중합체일 수 있다. 상기 공보는 우수한 은폐 효율을 나타내는 안료를 제공하지만; 휘발성 유기 화합물 함량에 대해서나, 어떤 목적을 위해 저 VOC를 가지는 조성물을 전혀 개시하지 않았다. 상기 공보에서는 막 형성 도중 및 그 후에 우수한 경도 및 내블록성을 나타내는 조성물을 제공하지 못했다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004]

본 발명자들은 높은 경도와 우수한 내블록성을 가지는 코팅을 제공하는 무(0) 또는 매우 낮은 VOC (<25 g/l) 수성 조성물을 제공하려는 사안을 해결하기 위해 모색하였다.

과제의 해결 수단

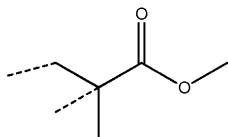
발명의 설명

- [0005] **발명의 설명**
- [0006] 1. 본 발명에 있어서, 수성 조성물은 (i) 적어도 부분적으로 중합체 캡슐화된 불투명 안료, 중합체 불투명 안료 복합체 및 그의 혼합물에서 선택되고, 바람직하게는 이산화티탄 (TiO_2)를 포함하는 불투명 안료는 측정 유리전이 온도 (측정 T_g)가 5 °C 이하, 예컨대 -60 °C 내지 5 °C, 또는, 바람직하게는, 0 °C 이하인 적어도 하나의 연질 중합체에 캡슐화되고/되거나 그와 복합체로서 존재하는 입자 형태의 적어도 하나의 불투명제 조성물, 및, (ii) 측정 T_g 가 적어도 30 °C, 또는, 바람직하게는, 적어도 50 °C이고 중량 평균 입자 크기가 140 내지 150 nm, 또는, 120 nm 이하, 또는, 바람직하게는, 50 nm 이상, 또는, 바람직하게는, 100 nm 이하인 적어도 하나의 경질 결합제 중합체 조성물을 추가로 포함하고, 또한 여기서 불투명제 조성물의 중량 평균 입자 크기대 경질 결합제 중합체의 중량 평균 입자 크기의 비가 적어도 2:1 및 최대 12:1, 또는, 10:1 이하, 또는, 바람직하게는, 적어도 3:1이며, 또한 총 (i) 불투명제 조성물중 불투명 안료 대 연질 중합체 고체의 부피비가 2:5 내지 1:12, 또는, 바람직하게는, 1:3 내지 1:9인, 2 내지 25, 또는, 바람직하게는, 20 이하의 불투명 안료 부피 농도% (OPVC%)를 가진다.
- [0007] 2. 본 발명에 있어서, 상기 1에서 (i) 적어도 하나의 불투명제 조성물은 중량 평균 입자 크기가 220 nm 내지 1500 nm, 또는, 바람직하게는, 260 nm 이상이다.
- [0008] 3. 본 발명에 있어서, 상기 1 또는 2에서 (i) 불투명제 조성물중 연질 중합체 및 (ii) 경질 결합제 중합체는 각각 에멀젼 공중합체이다.
- [0009] 4. 본 발명에 있어서, 상기 1 내지 3의 어느 하나에서 (i) 불투명제 조성물중 연질 중합체는 측정 T_g 가 5 °C 초과, 예를 들어, 측정 T_g 가 5 내지 60 °C인 임의 중합체를 20 wt.% 미만 포함한다.
- [0010] 5. 본 발명에 있어서, 상기 1 내지 4의 어느 하나에서 (i) 불투명제 조성물중 불투명 안료는 굴절률 [nD (20 °C)]이 적어도 1.8, 바람직하게는, 적어도 1.9이다.
- [0011] 6. 본 발명에 있어서, 상기 5에서 (i) 불투명제 조성물은 바람직하게는 불투명 안료로서 이산화티탄 (TiO_2)을 포함한다.
- [0012] 7. 본 발명에 있어서, 상기 1의 수성 조성물의 제조방법은 중량 평균 입자 크기가 적어도 150 nm 내지 1200 nm, 또는 200 nm 이상, 또는, 바람직하게는, 230 nm 이상인 적어도 하나의 불투명 안료의 수성 조성물을 제공하고, (i) 1) 연질 중합체를 형성하기 위한 단량체 혼합물을 적어도 하나의 불투명 안료의 수성 조성물의 존재하에 수성 에멀젼 공중합하여 적어도 부분적으로 연질 중합체 캡슐화된 불투명 안료를 형성하거나, 2) 포스포러스산 (phosphorus acid) 그룹 함유 연질 중합체의 수성 조성물을 적어도 하나의 불투명 안료의 수성 조성물과 배합하여 중합체 불투명 안료 복합체를 형성하거나, 또는 3) 이들의 조합중 어느 한 공정에 의해 불투명제 조성물을 형성하고; (ii) 불투명제 조성물을 경질 결합제 중합체와 배합하여 불투명 안료 부피 농도%가 2 내지 25, 또는, 바람직하게는, 20 이하인 수성 조성물을 형성하는 것을 포함한다.
- [0013] 8. 상기 7의 방법에 있어서, 불투명제 조성물의 경질 결합제 중합체 및 연질 중합체는 각각 에멀젼 공중합체이다.
- [0014] 9. 상기 7 또는 8의 어느 한 방법에 있어서, 불투명 안료의 굴절률 [nD (20 °C)]은 적어도 1.8, 또는, 바람직하게는, 적어도 1.9이다.
- [0015] 10. 상기 9의 방법에 있어서, 불투명 안료는 이산화티탄 (TiO_2)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 비율을 포함한 모든 범위, 물질의 성질 및 모든 종류의 입자 크기는 일체를 포함하며, 조합이 가능하다. 예를 들어, 40 내지 150 nm, 또는, 120 nm 이하, 또는, 바람직하게는, 50 nm 이상, 또는, 바람직하게는, 100 nm 이하의 경질 결합제 중합체의 중량 평균 입자 크기는 40 내지 150 nm, 40 내지 120 nm, 40 내지 100 nm, 40 내지 50 nm, 50 내지 150 nm, 50 내지 120 nm, 100 내지 120 nm, 100 내지 150 nm, 120 내지 150 nm, 또는, 바람직하게는, 50 내지 100 nm의 범위를 포함한다.
- [0017] 별도로 기술되어 있지 않으면, 모든 온도는 실온 (~20-25 °C)을 가리키고, 모든 압력은 표준압을 가리킨다.

- [0018] 팔호를 포함하고 있는 모든 어구는 그 안에 있는 삽입물을 포함하거나, 삽입물이 생략되거나, 또는 둘 다를 포함함을 의미한다. 예를 들어, "(메트)아크릴레이트" 어구는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 선택적으로 포함한다.
- [0019] 본 명세서에 사용된 용어 "아크릴"은 산, 에스테르, 아미드, 아민 또는 알콜 작용성 아크릴 단량체를 비롯하여 중합체를 제조하기 위해 사용된 단량체의 총 중량을 기준으로 50 wt.%를 초과한 아크릴 또는 메타크릴 단량체의 공중합 생성물인 임의의 중합체를 가리킨다. 이 중합체는 스티렌 및 비닐 에스테르 등의 비닐 단량체를 가지는 공중합체를 포함할 수 있다. 본 명세서에 사용된 용어 "스티렌 아크릴" 또는 "비닐 아크릴"은 공중합체를 제조하기 위해 사용된 단량체의 총 중량을 기준으로 각각 75 wt.%를 초과한 스티렌 및 아크릴 단량체 또는 비닐 및 아크릴 단량체가 공중합된 공중합체를 가리킨다.
- [0020] 본 명세서에 사용된 용어 "수성"은 물 또는 물과 적은 비율 (물 및 임의 용매의 총 중량을 기준으로 50 wt.% 이하)의 하나 이상의 수흔화성 용매의 혼합물을 의미한다.
- [0021] 본 명세서에 사용된 용어 "ASTM"은 ASTM International(West Conshohocken, PA 소재)의 발행물을 지칭한다.
- [0022] 본 명세서에 사용된 용어 "중합체 불투명 안료 복합체"는 적어도, 불투명 안료 입자의 표면상에 흡착된 다수의 에멀젼 중합체 입자를 가지는 불투명 안료 입자를 포함한다. 이들 입자는 불투명 안료 입자들을 혼합하고 에멀젼 중합체 입자들을 흡착하여 형성할 수 있다.
- [0023] 본 명세서에 사용된 용어 "적어도 부분적으로 중합체 캡슐화된 불투명 안료"는 주사전자현미경사진으로 결정되어 안료 입자 표면적의 적어도 50%가 연질 중합체 조성물과 접촉하여 있는 것을 의미한다; 바람직하게는 입자 표면적의 75% 초과, 더욱 바람직하게는 90% 초과, 및 가장 바람직하게는 100%가 연질 중합체 조성물과 접촉하여 있다.
- [0024] 본 명세서에 사용된 용어 "불투명 안료 부피 농도%" 또는 OPVC%는 다음 식으로 계산된 양을 가리킨다:
- $$OPVC(\%) = \frac{\text{불투명 안료(들)의 부피}}{\text{코팅의 총 건조 부피}} \times 100$$
- [0025] [0026] 본 명세서에 사용된 용어 "안료 부피 농도%" 또는 PVC%는 다음 식으로 계산된 양을 가리킨다:
- $$PVC(\%) = \frac{\text{불투명 안료(들)의 부피} + \text{충전제(들)의 부피} + \text{증량제의 부피}}{\text{코팅의 총 건조 부피}} \times 100$$
- [0027] [0028] 본 명세서에 사용된 용어 "측정 유리전이온도" 또는 "측정 Tg"는 달리 기술되어 있지 않으면, DSCQ2000 (TA Instrument, New Castle, DE)에서 20 °C/min의 속도로 가열하면서 -90 °C에서 150 °C를 스캔한 시차주사열량측정법 (DSC)으로 측정된 물질의 유리전이온도를 가리키며, 여기서 각 샘플 분석물은 측정 전에 오븐에서 60 °C로 밤새 건조된 뒤, 150 °C 까지 가열(단계식(ramped))되고, 150 °C에서 5 분간 평형화 후, -90 °C로 냉각된 다음, 20 °C/min의 가열 속도로 150 °C 까지 다시 단계식으로 가열된다. 측정 Tg는 20 °C/min의 가열 속도로 -90 °C에서 150 °C 까지 이차 가열한 스캔의 변곡점으로서 취해진다. 측정 Tg는 열 흐름 vs. 온도 곡선의 변곡점 또는 그에서 파생한 플롯에서의 최대값이다. 본 명세서에 사용된, 2 이상의 에멀젼 공중합체, 예컨대 두 연질 중합체의 에멀젼 공중합체 조성물의 측정 Tg는 주어진 중합체 조성물, 즉, 결합체 또는 캡슐화 중합체 조성물을 구성하는 이러한 모든 에멀젼 공중합체의 Tg들의 가중 평균이다. 예를 들어, Tg가 0 °C인 에멀젼 공중합체 80 wt.% 및 Tg가 20 °C인 에멀젼 공중합체 20 wt.%를 포함하는 연질 중합체 조성물의 Tg는 4 °C로 정의된다.
- [0029] 본 명세서에서, 주어진 물질 또는 조성물에 대해 사용된 용어 "고체" 또는 "총 고체"는 그 물질 또는 조성물 중에서 대기압 및 실온의 조건에서 비휘발성인 모든 물질을 지칭한다. 물, 암모니아 및 휘발성 용매는 용매로서 간주되지 않는다.
- [0030] 본 명세서에 사용된, 제시된 단량체의 "구조 단위"란 용어는 중합 후의 모노머 잔재를 가리킨다. 예를 들어, 메틸 메타크릴레이트의 구조 단위는 다음과 같이 나타내어지며, 여기서 점선은 중합체 백분에 대한 구조 단위의 결합 지점을 나타낸다:



[0031]

임의의 중합체, 공중합체, 안료, 중량제 또는 충전제에 대해 본 명세서에 사용된 용어 "중량 평균 입자 크기"는 별도로 기술되어 있지 않으면 BI-90+ 입도 분석기 (Brookhaven Instruments Corp. Holtsville, NY)를 사용하여 광산란시키고 입자 크기 분포의 중량 평균을 취해 측정된 입자 크기를 가리킨다. 본 명세서에 사용된, 2 이상의 상이한 물질의 임의 조성물, 예컨대 2 이상의 불투명 안료, 예를 들어 이산화티탄 및 산화지르콘의 불투명 안료 조성물의 중량 평균 입자 크기는 주어진 조성물을 구성하는 각 물질, 예를 들면 각 불투명 안료의 중량 평균 입자 크기의 가중 평균이다. 예를 들어, 중량 평균 입자 크기가 270 nm인 TiO_2 80 wt.% 및 중량 평균 입자 크기가 135 nm인 산화지르콘 20 wt.%를 포함하는 불투명 안료 조성물의 중량 평균 입자 크기는 243 nm로 정의된다.

[0033]

본 명세서에 사용된 "wt.%" 어구는 중량 퍼센트를 나타낸다.

[0034]

캡슐화 불투명 안료 또는 중합체 불투명 안료 복합체내 불투명 안료 대 연질 중합체 고체의 부피비는 다음과 같이 결정된다:

[0035]

((불투명 안료의 중량) / (불투명 안료의 밀도)) / ((불투명 조성물내 연질 중합체의 중량) / (연질 중합체의 밀도)).

[0036]

본 발명은 VOC가 훨씬 더 높은 통상적인 페인트보다 퀴니히 경도가 더 높고 내블록성이 더 좋은 코팅을 제공하는 무 VOC 코팅 조성물을 제조하는데 유용한 수성 조성물을 제공한다. 본 발명에서, 안료 캡슐화 중합체는 측정 Tg로 결정되어 연질이고, 반면에 렛다운 결합체는 측정 Tg로 결정되어 경질이다. 추가로, 렛다운 경질 결합체 중합체는 캡슐화 불투명 안료 입자에 비해 상대적으로 입자 크기가 작다. 본 발명의 조성물은 또한 불투명 안료, 연질 중합체 및 경질 중합체가 동일량으로 동일 조합을 이루지만, 캡슐화 또는 복합체 형태의 불투명 안료가 존재하지 않는 조성물보다 고광택의 코팅을 제공한다. 예를 들어, 총 불투명 안료 고체 대 연질 중합체의 부피비가 1:3인 불투명제 조성물을 포함하는 무 VOC 수성 조성물로부터 제조된 코팅은 18% PVC 제형에 어떠한 합체제 없이도 우수한 코팅 성질을 나타낸다. 생성된 코팅은 일반적인 고 VOC 페인트보다 내블록성이 더 좋고 퀴니히 경도가 더 높은 것으로 나타났다.

[0037]

연질 중합체 또는 경질 결합체 중합체로서 유용한 중합체는 소정의 측정 Tg를 가지는 임의의 것일 수 있다. 이러한 중합체는 개시제 또는 산화환원 촉매, 및 하나 이상의 계면활성제 또는 유화제의 존재하에 아크릴, 스티렌, 또는 비닐 중합체의 수성 에멀젼 중합; 폴리우레탄을 제조하기 위한 이소시아네이트 및 활성 수소 화합물의 공기 용매 중합; 폴리에스테르 또는 폴리아미드를 제조하기 위한 락톤, 락탐, 또는 폴리산과 폴리올 및 또는 폴리아민의 공기 벌크 중합을 비롯하여, 당업자들에게 주지인 통상적인 중합 방법으로 형성된다. 적합한 중합체는 또한 일반적으로 연질 중합체인 유기폴리실록산을 포함하여 상업적으로 입수할 수 있다.

[0038]

본 발명의 경질 결합체 중합체 또는 연질 중합체로서 적합한 아크릴 에멀젼 공중합체는 당업계에 공지되어 있다. 당업계에 공지된 바와 같이, 단량체 혼합물은 측정 Tg와 거의 동일할 것인 소정 계산 Tg를 제공하도록 선택된다. 연질 에멀젼 공중합체는 연질 비닐 또는 아크릴 단량체, 예컨대 부틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 및 지방 (메트)아크릴레이트, 예컨대 라우릴 메타크릴레이트의 어느 하나 이상을 포함하는 단량체 혼합물의 에멀젼 공중합 생성물을 포함한다. 경질 결합체 에멀젼 중합체는 경질 비닐 또는 아크릴 단량체, 예컨대 스티렌, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트 및 (메트)아크릴로니트릴의 어느 하나 이상을 포함하는 단량체 혼합물의 에멀젼 공중합 생성물을 포함한다.

[0039]

에멀젼 공중합체는 에멀젼 공중합체를 제조하기 위해 사용되는 모든 단량체의 중량을 기준으로 0.1 내지 5 wt.%의 적어도 하나의 부가 종합 가능한 카복실산 단량체, 예컨대 메타크릴산을 단량체 혼합물에 포함시켜 안정화시킬 수 있다.

[0040]

본 발명의 불투명제 조성물 (i) 내 연질 중합체는 바람직하게는 에멀젼 공중합체, 예컨대 아크릴, 스티렌-아크릴, 또는 비닐 아크릴 중합체이다.

[0041]

바람직하게는, 연질 중합체는 스티렌 또는 메타크릴레이트, 예컨대 메틸 메타크릴레이트 또는 에틸 메타크릴레이트; 및 아크릴레이트, 예컨대 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-프로필헵틸 아크릴레이트, 또는 2-에틸헥실 아크릴레이트의 구조 단위를 포함한다.

- [0042] 본 발명의 연질 중합체를 형성하기 위해 중합되는 연질 단량체 혼합물을 바람직하게는 a) 아크릴레이트 단량체 및 메타크릴레이트 단량체 또는 스티렌 단량체, 또는 이들의 조합; b) 메타크릴레이트 단량체, 아크릴레이트 단량체, 및 비닐 아세테이트 단량체; 또는 c) 비닐 아세테이트 단량체 및 에틸렌 단량체를 포함한다.
- [0043] 에멀젼 중합체 입자 크기는 당업계에 공지된 바와 같이, 더 많은 유화제 또는 계면활성제를 사용하거나, 중합 매질의 전단 속도를 증가시키거나, 또는 이 둘다에 의해 감소시킬 수 있다.
- [0044] 본 발명의 불투명제 조성물 (i)에 따라 사용하기에 적합한 연질 중합체는 측정 Tg가 5 °C 이하 또는, 바람직하게는, 0 °C 이하이며 불투명 안료 표면상에 캡슐화 또는 흡착될 수 있다. 연질 중합체의 중량 평균 입자 크기는 60 내지 240 nm, 또는, 바람직하게는, 70 내지 150 nm 범위일 수 있다. 연질 중합체 입자 크기가 너무 작으면, 불투명 안료상에 연질 중합체 층이 너무 얇아 본 발명의 조성물내 캡슐화 및 복합 불투명 안료 입자의 분포가 비효율적으로 된다. 연질 중합체 입자 크기가 너무 크면, 효율적인 불투명 안료 피복을 이룰 수 없어서 조성물의 은폐 효율이 제한되고 그의 제형 유연성이 제한된다.
- [0045] 본 발명의 경질 결합제 공중합체 (ii)는 150 nm 이하, 또는, 바람직하게는, 40 내지 120 nm, 예컨대 50 내지 100 nm의 작은 중량 평균 입자 크기, 및 30 °C 이상 또는, 바람직하게는, 50 °C 이상의 측정 Tg를 가진다.
- [0046] 본 발명의 불투명제 조성물 (i)을 제조하는데 사용하기에 적합한 불투명 안료는 중량 평균 입자 크기가 바람직하게는, 150 nm 내지 500 nm, 또는, 가장 바람직하게는 200 nm 내지 350 nm인 입자를 포함한다. 이러한 불투명 안료의 중량 평균 입자 크기는 본 명세서에 정의된 바와 같이 측정할 수 있거나, 또는 이러한 불투명 안료 입자의 평균 직경은 안료 입자 공급처에 의해 제공된다. 적합한 TiO₂ 입자는 대략 270 nm 정도의 중량 평균 입자 크기를 가진다.
- [0047] 본 발명의 불투명제 조성물 (i)에 따른 적합한 불투명 안료는 굴절률 [nD (20 °C)]이 적어도 1.8, 바람직하게는, 적어도 1.9, 또는 더욱 바람직하게는, 적어도 2.0이다. 다양한 물질에 대한 굴절률이 [CRC Handbook of Chemistry and Physics, 80th Edition, D. R. Lide, editor, CRC Press, Boca Raton, Fla., 1999, pages 4-139 to 4-146]에 기술되었다.
- [0048] 본 발명의 불투명제 조성물 (i)를 제조하는데 사용하기에 적합한 불투명 안료 입자는 산화아연, 산화안티몬, 산화지르콘, 산화크롬, 산화철, 산화납, 황화아연, 리소폰, 및 이산화티탄 형태들, 예컨대 예추석 및 금홍석을 포함한다. 바람직하게는, 안료 입자는 이산화티탄 및 산화납중에서 선택된다. 더욱 바람직하게는, 안료 입자는 금홍석 이산화티탄 및 예추석 이산화티탄중에서 선택된다. 가장 바람직하게는, 안료 입자는 금홍석 이산화티탄중에서 선택된다. 2종의 상이한 물질 형태, 예컨대 금홍석 및 예추석 이산화티탄을 함유하는 불투명제 조성물은 2 이상의 상이한 안료를 가지는 것으로 간주된다.
- [0049] 본 발명의 불투명제 조성물은 적어도 부분적으로 연질 중합체 캡슐화된 불투명 안료, 연질 중합체 불투명 안료 복합체, 또는 그의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0050] 바람직하게는, 본 발명의 불투명제 조성물 (i)에서, 불투명 안료, 예컨대 TiO₂ 입자는, 본 발명의 연질 중합체로 완전히 캡슐화되거나, 그에 본 발명의 연질 중합체가 흡착하여 피복됨으로써 30 nm, 더욱 바람직하게는 50 nm, 내지 200 nm, 더욱 바람직하게는 160 nm 범위의 셀 두께를 가지게 된다.
- [0051] 본 발명의 불투명제 조성물 (i)의 제조방법은 당업자들에 공지되었다. 중합체 불투명 안료 복합체 및 그의 제조 방법에 대한 설명은, 예를 들어, 미국특허 제5,509,960호; 미국특허 제6,080,802호; 미국특허 제7,265,166호; 및 미국특허 제7,081,488호에서 확인할 수 있다. 상업적으로 입수할 수 있는 중합체 불투명 안료 복합체의 예로서는 EVOQUE™ 예비복합체 중합체 (The Dow Chemical Company, Midland, MI)를 들 수 있다. 적어도 부분적으로 중합체 캡슐화된 불투명 안료의 예가, 예를 들어, 미국특허공개 제2003/0018103A1호에 기술되었다. 중합체 캡슐화된 불투명 안료 또는 TiO₂ 입자의 예가 미국특허 제4,421,660호; 앤런(Allen) 등에 의한 미국특허공개 제2010/0298483호, EP2161304 (A1)호 및 EP1802662 (B1)호에 기술되었다.
- [0052] 중합체내에 불투명 안료 입자를 완전히 캡슐화하기 위한 바람직한 일반적인 방법은 (a) i) 불투명 안료 입자, 예를 들면 TiO₂, 및 양쪽성 중합체, 예컨대 황산 및 아민 작용성 그룹을 가지는 것의 수성 분산물; ii) 음이온 성 계면활성제; 및 iii) 소듐 스티렌 설포네이트의 혼합물을 형성하고; (b) (a)의 혼합물에 산화환원 개시제 시스템을 첨가한 후; (c) 중합되는 경우 소정의 측정 Tg를 가지는 연질 중합체를 형성할 하나 이상의 에틸렌적 불포화 단량체, 예컨대 아크릴 또는 비닐 단량체의 수성 분산물을 첨가하고; (d) (c)에서의 하나 이상의 단량체를

중합하여 연질 중합체 캡슐화된 불투명 안료 입자의 수성 분산물을 형성하는 단계를 포함한다.

[0053] (d)의 단계 후 다음 임의 단계를 포함하는 것이 또한 바람직할 수 있다: (e) (d)의 분산물에 바람직하게는 메타크릴레이트 또는 스티렌 단량체, 또는 이들의 조합, 및 아크릴레이트 단량체를 포함하는 하나 이상의 단량체의 제2 수성 분산물을 첨가하고; (f) (e)로부터의 하나 이상의 단량체를 중합하여 제1 중합체를 적어도 부분적으로 캡슐화하는 제2 중합체의 수성 분산물을 형성하는 단계.

[0054] 상기 공정에서 (a) (i)의 수성 불투명 안료 분산물내 양쪽성 중합체는 아민 작용기 및 산 작용기를 함유하는 불투명 안료 입자의 중합성 분산제이다.

[0055] 바람직하게는, 양쪽성 중합체는 에틸렌적 불포화 아민 작용성 단량체 및 에틸렌적 불포화 황산 작용성 단량체의 공중합으로 제조된다. 적합한 에틸렌적 불포화 아민 작용성 단량체의 예는 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 디메틸아미노프로필 메타크릴아미드, 디메틸아미노프로필 아크릴아미드, i-부틸아미노에틸 메타크릴레이트 및 i-부틸아미노에틸 메타크릴레이트, 바람직하게는, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 (DMAEMA)를 포함한다. 적합한 에틸렌적 불포화 황산 작용성 단량체의 예는 설포에틸 메타크릴레이트, 설포에틸 아크릴레이트, 설포프로필 메타크릴레이트, 설포프로필 아크릴레이트, 스티렌 설폰산, 비닐 설폰산, 2-메타크릴아미도-2-메틸 프로판설폰산, 및 2-아크릴아미도-2-메틸 프로판설폰산, 및 그의 염, 바람직하게는, 2-아크릴아미도-2-메틸 프로판설폰산 또는 설포에틸 메타크릴레이트를 포함한다.

[0056] 적합한 음이온성 계면활성제는 소듐 도데실벤젠 설포네이트 (SDS), 도데실 알릴 설포숙시네이트 또는 소듐 라우레트 설페이트를 포함한다.

[0057] 본 명세서에 사용된 용어 "황산-작용성 단량체"는 적어도 하나의 자유 래디칼 중합성 비닐 그룹, 및 적어도 하나의 황산 부분을 함유하는 임의의 단량체를 포함하도록 의도된다. 본 명세서에 사용된 용어 "황산 부분"은 하기 임의의 잔기를 포함하도록 의도된다: -S(O)₂(OH), -OS(O)₂(OH), -OS(O)(OH), -S(O)(OH). 또한 용어 "황산 부분"에는 상기 잔기의 염들도 포함된다. 본 명세서에 사용된 용어 "수용성 황산 작용성 제1 중합체"는 황산-작용성 제1 중합체가 25 °C 및 5 이하의 pH에서 물에 적어도 5 중량%가 용해됨을 의미한다. 황산-작용성 제1 중합체는 적어도 3개의 황산 부분을 가지는 임의의 중합체일 수 있다.

[0058] 본 명세서에 사용된 용어 "산화환원 개시제 시스템"은 환원제, 산화제 및 금속 이온 촉매의 조합을 가리킨다. 적합한 산화제의 예는 퍼설페이트, 예컨대 암모늄 및 알칼리 금속 퍼설페이트; 하이드로퍼옥사이드, 예컨대 i-부틸 하이드로퍼옥사이드 및 큐멘 하이드로퍼옥사이드; 퍼옥사이드, 예컨대 벤조일 퍼옥사이드, 카프릴릴 퍼옥사이드, 및 디-i-부틸 퍼옥사이드; 퍼에스테르, 예컨대 i-부틸 퍼아세테이트, i-부틸 퍼프탈레이트, 및 i-부틸 퍼벤조에이트; 퍼카보네이트; 및 퍼포스페이트를 포함한다. 적합한 환원제의 예는 아스코르브산, 이소아스코르브산, 말산, 글리콜산, 옥살산, 락트산, 및 티오글리콜산; 알칼리 금속 하이드로설파이트, 예컨대 소듐 하이드로설파이트; 하이포설파이트, 예컨대 포타슘 하이포설파이트; 또는 메타바이설파이트, 예컨대 포타슘 메타바이설파이트; 및 소듐 포름알데히드 설포실레이트를 포함한다. 적합한 촉진제는 소량으로 사용되는 코발트, 철, 니켈 및 구리의 할로겐화물 및 설페이트 염을 포함한다. 바람직한 산화환원 개시제 시스템의 예는 i-부틸 하이드로퍼옥사이드/이소아스코르브산/Fe⁺²이다.

[0059] 바람직하게는, 촉진제는 산화제 및 환원제의 첨가 전에 첨가된다. 산화제 및 환원제는 단량체 첨가 동안 래디칼 유량을 비교적 고른 수준으로 유지하도록 서서히 첨가하는 것이 또한 바람직하다.

[0060] 수성 안료 분산물이 형성되는 임의 경우에, 분산물은 유리하게는 불투명 안료를 안료 분산제 중합체의 수성 분산물에 그라인딩을 수반하면서 천천히 첨가하여 제조된다. 수성 불투명 안료 분산물의 바람직한 고체 함량은 불투명 안료, 중합체 분산제, 및 물의 중량을 기준으로 70 내지 80 wt.%의 범위이다.

[0061] 본 발명의 불투명제 조성물 (i)로서 적합한 중합체 캡슐화된 불투명 안료를 형성하기 위한 상기 방법의 일 구체 예에서, 불투명 안료 입자는 중량 평균 입자 직경이 0.005 내지 5 미크론이고, 상기 안료 입자의 중량을 기준으로 0.1 내지 25 중량%의 수용성 황산 작용성 중합체와 수성 매질에 분산된다. 연질 중합체는 적합한 단량체 혼합물을 분산된 안료 입자 및, 바람직하게는, 음이온성 계면활성제의 존재하에 에멀젼 중합하여 분산된 안료 입자를 적어도 부분적으로 캡슐화한 연질 중합체를 상기 안료 입자의 중량을 기준으로 10 내지 200 중량% 제공함으로써 형성된다. 황산 작용성 중합체는, 바람직하게는, 양쪽성이며, 에틸렌적 불포화 아민 작용성 단량체 및 에틸렌적 불포화 황산 작용성 단량체, 예컨대 상술된 것의 공중합으로 제조된다.

[0062] 본 발명의 불투명제 조성물 (i)로서 적합한 중합체 캡슐화된 불투명 안료를 제조하기 위한 다른 방법은 불투명

안료와 연질 중합체의 총 고체를 기준으로 1 wt.% 내지 90 wt.%, 바람직하게는, 10 내지 75 wt.%, 또는, 더욱 바람직하게는, 20 내지 60 wt.%의 하나 이상의 불투명 안료를 에멀젼 공중합체 형태의 하나 이상의 연질 중합체와 총 고체를 기준으로 0 내지 3.0 wt.%, 바람직하게는, 1.0 wt.% 이하의 부동화제, 예를 들어, 다가 금속 또는 화합물, 염 또는 수산화물, 예컨대 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 존재하에 혼합하여 총 고체 함량이 60 wt.% 이상인 습윤 혼합물을 형성한 뒤, 습윤 혼합물을 건조하여 과립상 중합체 캡슐화된 불투명 안료 입자를 형성하는 것을 포함한다. 이 방법에서는, 에멀젼 공중합체(들)로부터의 물 이외에 첨가된 물이 존재하지 않기 때문에, 짧은 건조 시간 후 유동가능한 중합체 캡슐화된 불투명 안료 입자를 얻는 것이 가능하다. 습윤 혼합물은, 바람직하게는, 유동층 건조기 또는 시멘트 막서에서 주위 또는 높은 온도에서 빠르게 건조될 수 있다.

[0063] 본 발명의 중합체 불투명 안료 복합체를 형성하기 위한 적합한 방법에서는 에멀젼 중합에 의해 이미 형성된 연질 중합체를 수성 안료 분산물과 혼합하여 연질 중합체를 안료상에 흡착시키는데, 상기 수성 안료 분산물에 있어서 안료는, 예컨대 음이온성 계면활성제 또는 음이온성 안료 분산제, 예를 들어, 폴리아크릴산 또는 염 분산제에 사용으로 단일응고에 대해 안정화되고, 추가로 연질 중합체와 안료 분산물은 동일한 표면 전하를 가지며 연질 중합체는 안료 분산물보다 더 높은 이온 전하 밀도 또는 제타 전위를 가진다. 본 발명의 중합체 불투명 안료 복합체를 제조하기 위한 이 방법에서, 수성 매질중 연질 중합체의 제타 전위는 -20 mV , 또는, 바람직하게는, 적어도 -40 mV 범위이고 수성 매질중 불투명 안료, 예를 들면 이산화티탄 입자의 제타 전위보다 절대값이 더 크다 (즉, 더 음성적이다).

[0064] 중합체 불투명 안료 복합체가 자체로 하나 이상의 phosph를 함유하는 연질 중합체를 포함하는 경우, 경질 결합제 중합체는 강산의 중합 잔기, 예컨대 황산 단량체 또는 포스포러스산-단량체가 없다.

[0065] 본 명세서에 사용된 용어 "제타 전위"는 간접적으로, 또는 광학 현미경에 의해 직접 외부 전기장의 영향하에서 주어진 안료 분산물, 중합체 분산물 또는 에멀젼 중합체의 입자 이동을 관찰하는 전기이동으로 측정된 mV 의 값을 의미한다. 이어 측정된 입자 속도 또는 이동도를 제타 전위를 계산하는데 이용한다. 측정은 낮은 농도 (예를 들어, 0.1 % w/w 이하)에서 행해지기 때문에, 샘플은 흔히 적절한 희석제, 예컨대 표준 기준 용액, 또는 여과, 원심분리, 또는 다른 방법으로 얻은 샘플 고유의 연속상 ("세럼(serum)")의 분취액으로 실질적으로 희석되어야 한다. 예를 들어, [R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science* (Academic Press, 1981)] 참조.

[0066] 바람직하게는, 연질 중합체 입자의 제타 전위의 절대값은 적어도 약 20 mV 및 더욱 바람직하게는 적어도 약 40 mV 인데 반해, 불투명 안료 입자의 제타 전위의 절대값은 적어도 약 5 mV 및 더욱 바람직하게는 적어도 약 20 mV 이다.

[0067] 바람직하게는, 본 발명에 따른 중합체 불투명 안료 복합체를 제조하는데 유용한 수성 안료 분산물내 불투명 안료의 제타 전위 또는 전하 밀도는 안료의 표면 전하를 제한하기 위해 하나 이상의 비이온성 콜로이드성 안정제, 예컨대 폴리비닐 알콜 또는 하이드록시에틸 셀룰로스를 조합하고, 안료 분산물의 제타 전위 또는 전하 밀도를 발생시키기 위해 필요에 따라 하나 이상의 음이온성 분산제 또는 계면활성제를 사용하여 조절된다. 따라서 예를 들어, 수성 안료 분산물중, 비이온성 콜로이드성 안정제 고체 중량 대 총 음이온성 분산제 또는 계면활성제 고체 중량의 비는 전하 밀도를 조절하기 위해 1:10 내지 20:1의 범위일 수 있다.

[0068] 본 발명에 따른 중합체 불투명 안료 복합체를 제조하기 위해 불투명 안료상에서의 흡착을 위해 충분한 제타 전위 또는 전하 밀도를 가지는 적합한 연질 중합체는 연질 중합체를 제조하기 위해 사용되는 단량체의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 5 wt.%의 적어도 하나의 포스포러스산 단량체, 포스포러스산 완전-에스테르 그룹 함유 단량체, 폴리산 측쇄 그룹을 함유하는 단량체, 예를 들면 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트의 폴리아크릴산 에스테르, 또는 그의 혼합물을 비롯한 단량체 혼합물로부터 형성될 수 있다.

[0069] 적합한 포스포러스산 단량체는 인산이수소-작용성 단량체, 예컨대 알콜의 인산이수소 에스테르 (여기서 알콜은 또한 중합가능한 비닐 또는 올레핀 그룹을 함유한다), 예컨대 비스(하이드록시-메틸)푸마레이트 또는 이타코네이트의 알릴 포스페이트, 모노- 또는 디포스페이트, (메트)아크릴산 에스테르의 유도체, 예컨대, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트 등을 포함한 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트의 포스페이트를 포함한다. 그밖의 적합한 포스포러스산 단량체는 포스포네이트 작용성 단량체, 예컨대 WO 99/25780 A1호에 기재된 것이고, 비닐 포스폰산, 알릴 포스폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판포스폰산, a-포스포노스티렌, 2-메틸아크릴아미도-2-메틸프로판포스폰산을 포함한다. 추가로 적합한 포스포러스산 단량체는 1,2-에틸렌적 불포화 (하이드록시)포스피닐알킬(메트)아크릴레이트 단량체, 예컨대 미국특허 제4,733,005호에 기재된 것이고, (하이드록시)포스피닐메틸 메타크릴레이트를 포함한다. 그밖의 또다른 적합한 포스포러스산 단량체는 2-포스포에틸(메트)아크릴레이트, 2-포스포프로필(메트)아크릴레이트, 3-포스포프로필(메트)아크릴레이트,

및 3-포스포-2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트를 포함한 인산이수소 단량체이다.

[0070] 바람직하게는, 중합체 불투명 안료 복합체를 제조하는데 있어 연질 중합체는 연질 중합체를 제조하기 위해 사용되는 단량체의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 5 wt.%의 적어도 하나의 포스포러스산 작용성 단량체, 예컨대 알콜의 인산이수소 에스테르 (여기서 알콜은 중합가능한 비닐 또는 올레핀 그룹을 포함하며; 예로서 알릴 포스페이트, 알킬 글리콜 에테르 포스페이트, 하이드록시에틸 메타크릴레이트 포스페이트, 비스(하이드록시에틸) 푸마레이트 또는 이타코네이트의 모노- 또는 디- 포스페이트를 포함한다)를 포함하는 단량체 혼합물을 에멀젼 중합하여 형성된다. 더욱 바람직하게는, 포스포러스산 단량체는 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트의 인산이수소 에스테르이다.

[0071] 본 발명의 중합체 불투명 안료 복합체를 제조하는데 방법에 있어서, 수성 안료 분산물을 추가로 총 안료 분산물 고체를 기준으로 최대 5 wt.%의 커플링제, 예컨대 아미노-작용성 알록시실란을 포함할 수 있다.

[0072] 본 발명의 조성물은 금속, 플라스틱, 콘크리트, 목재, 아스팔트, 텔, 종이, 가죽, 고무, 폼 또는 직물을 포함하는 적합한 기재 또는 밀칠된 기재에 대한 코팅, 접착제 또는 실린트로서 유용하다.

실시예

[0073] 다음 실시예는 설명만을 목적으로 하는 것이며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하지 않는다.

[0074] 약어 (하기에 별도로 언급된 경우 제외): SDS = 소듐 도데실벤젠 설포네이트 (23 wt.%); BA = 부틸 아크릴레이트; SSS = 소듐 스티렌 설포네이트; EHA = 에틸헥실 아크릴레이트; MMA = 메틸 메타크릴레이트; BHP = i-부틸 하이드로페온사이드; MAA = 빙(Glacial) 메타크릴산; EDTA = 에틸렌 디아민 테트라아세트산; ALMA = 알릴 메타크릴레이트; IAA = 이소아스코르브산; DI = 탈이온된; PEM = 포스포에틸 메타크릴레이트 (65 wt.% 활성); AAEM = 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트; AA = 아크릴산; AN = 아크릴로니트릴; P-산 = 포스포러스산 그룹 함유.

[0075] 하기 표 1에 나타낸 연질 중합체 1 및 2와 하기 표 2에 나타낸 경질 중합체를 사용하여 본 발명에 따른 중합체 불투명 안료 복합체를 제조하였다. 하기 표 1에 나타낸 연질 중합체 3 및 4는 비교용이다. 하기 표 3에 나타낸 중합체 1B는 연질/경질 2-단계 아크릴 중합체이다.

표 1

중합체 불투명 안료 복합체의 제조를 위한 연질 중합체

실시예	조성	고체	pH	PS (nm)	Tg (°C)
연질 중합체 1	63 EHA/33.8 MMA/3.2 PEM	42.8%	9.46	74.8	-20
연질 중합체 2	63 EHA/33.8 MMA/3.2 PEM	42.9%	9.53	108.8	-21
연질 중합체 3	63 EHA/35 MMA/2.0 AA	42.5%	9.36	71.5	-19
연질 중합체 4	63 EHA/35 MMA/2.0 AA	42.9%	9.39	111.6	-19

표 2

경질 중합체

실시예	조성	고체	pH	PS (nm)	Tg (°C)
경질 중합체 1 ¹	스티렌/EHA/MMA/MAA	45%	7.5	80	35
경질 중합체 2 ²	스티렌/EHA/AN/MAA	41.5%	7.6	80	52

[0076]¹: 공중합된 산 mer 함량이 5 wt.% 이하인 수성 스티렌-아크릴 에멀젼 중합체;

[0077]²: 공중합된 산 mer 함량이 5 wt.% 이하인 수성 스티렌-아크릴 에멀젼 중합체.

표 3

[0081]

연질/경질 2-단계 비교 결합체 중합체

실시예	조성	T.S.%	pH	PS (nm)
중합체 1B ¹	스티렌/EHA/MMA/AAEM/PEM	50-51%	8.50-9.50	120-150

[0082]

¹: 스티렌/EHA/MMA/AAEM/PEM (계산 $T_g = 11$ °C)를 포함하는 중합 단계 60%와, 스티렌/EHA/MMA/AAEM/PEM (계산 $T_g = 35$ °C)를 포함하는 중합 단계 40%를 가지는 수성 아크릴 2-단계 에멀젼 중합체. 중합체들의 T_g 는 단량체 M1 및 M2의 공중합체의 T_g 계산을 위해, 계산 $T_g = w(M1) \times T_g(M1) + w(M2) \times T_g(M2)$ 가 되도록 계산되었으며, 여기서 계산 T_g 는 공중합체에 대해 계산된 유리전이온도이고, $w(M1)$ 은 공중합체내 단량체 M1의 중량 분율이고, $w(M2)$ 는 공중합체내 단량체 M2의 중량 분율이며, $T_g(M1)$ 은 M1 단일중합체의 유리전이온도이고, $T_g(M2)$ 는 M2 단일중합체의 유리전이온도이며, 모든 온도는 켈빈 온도이고 계산 후 °C로 변환된다.

[0083]

연질 중합체 1 합성 실시예:

[0084]

87 °C에서 질소 분위기하에 1350 g의 탈이온 (DI) 수에 35.5 g의 음이온성 계면활성제 A (C_{12-14} 를 가지는 31 wt.% 활성 에톡실화된 (EO) 알킬 에테르 설페이트, 소듐 염, CAS-No.68891-38-3; EP 공개 EP2426166 A2호의 실시예 1에서와 같은 BASF 제품), 45 g DI 수, 60.5 g의 단량체 혼합물 1, 50 g DI 수에 용해된 6.5 g의 과황산암모늄을 첨가하여 반응 혼합물을 형성하였다. 하기 표에 나타낸 나머지 단량체 믹스 1을 75 g DI 수에 용해된 2.8 g 과황산암모늄의 용액과 함께 110 분간 첨가하였다. 중합이 끝나면, 19.8 g의 30% 수산화암모늄 용액, 10 g DI 수중 0.01 g $FeSO_4$, 1.5 g DI 수중 0.02 g의 EDTA, 40 g의 DI 수에 용해된 2.1 g의 t-부틸하이드로페온사이드, 및 40 g의 DI 수에 용해된 1.5 g의 이소아스코르브산을 첨가하였다. 추가 34.2 g의 30% 수산화암모늄을 첨가하여 pH를 9.46으로 상승시켰다. 생성된 연질 중합체 1은 고체 함량이 42.3%이고 입자 크기가 75 nm이었다.

표: 단량체 혼합물 1

성분	그램
DI 수	450.00
음이온성 계면활성제 A (31% 활성)	36.50
2-에틸헥실 아크릴레이트	1071.00
메틸 메타크릴레이트	574.60
포스포에틸 메타크릴레이트	34

[0085]

연질 중합체 2 합성 실시예:

[0086]

반응 혼합물에 첨가된 FeS 32의 양이 3.6 g인 것만을 제외하고 연질 중합체 1 합성 실시예에서와 같이 제조되었다. 단량체 혼합물 2는 하기 표에 나타내었다. 생성된 중합체는 상기 표 1에 나타낸 바와 같은 고체 함량 및 입자 크기를 가졌다.

표: 단량체 혼합물 2

성분	그램
DI 수	450.00
음이온성 계면활성제 A (31% 활성)	68.4
2-에틸헥실 아크릴레이트	1071.00
메틸 메타크릴레이트	574.60
포스포에틸 메타크릴레이트	34

[0087]

연질 중합체 3 합성 실시예:

[0088]

87 °C에서 질소 분위기하에 1350 g의 탈이온 (DI) 수에 35.5 g의 음이온성 계면활성제 A (31% 활성), 45 g DI 수, 60.5 g의 단량체 혼합물 3, 50 g DI 수에 용해된 6.5 g의 과황산암모늄을 첨가하여 반응 혼합물을 형성하였다. 하기 표에 나타낸 나머지 단량체 믹스 3을 75 g DI 수에 용해된 2.8 g 과황산암모늄의 용액과 함께 110 분간 첨가하였다. 중합이 끝나면, 19.8 g의 30% 수산화암모늄 용액, 10 g DI 수중 0.01 g $FeSO_4$, 1.5 g DI 수중 0.02 g의 EDTA, 40 g의 DI 수에 용해된 2.1 g의 t-부틸하이드로페온사이드, 및 40 g의 DI 수에 용해된 1.5 g의 이소아스코르브산을 첨가하였다. 추가 15 g의 30% 수산화암모늄을 첨가하여 pH를 9.36으로 상승시켰다. 생성된 중합체는 상기 표 1에 나타낸 바와 같은 고체 함량 및 입자 크기를 가졌다.

표: 단량체 혼합물 3

성분	그램
DI 수	450.00
음이온성 계면활성제 A (31% 활성)	36.50
2-에틸헥실 아크릴레이트	1071.00
메틸 메타크릴레이트	595
아크릴산	34

[0091]

연질 중합체 4 혼합 실시예:

[0093]

연질 중합체 4는 반응 혼합물에 첨가된 Fes 32의 양이 3.6 g인 것만을 제외하고 연질 중합체 3와 유사한 방식으로 제조되었다. 단량체 혼합물 4는 하기 표에 나타내었다. 생성된 중합체는 상기 표 1에 나타낸 바와 같은 고체 함량 및 입자 크기를 가졌다.

표: 단량체 혼합물 4

성분	그램
DI 수	450.00
음이온성 계면활성제 A (31% 활성)	68.40
2-에틸헥실 아크릴레이트	1071.00
메틸 메타크릴레이트	595
아크릴산	34

[0094]

하기 표 4 및 5에 나타낸 바와 같이, 제시한 결합제 중합체에서 성분들을 렛다운하여 상기 표에 나타낸 중합체들을 본 발명 및 비교 코팅 제형으로 제형화하였다. 하기 표 4에서의 코팅 제형을 제조하기 위해, IKA RW 16 기본 오버헤드 교반기 (IKA Works, Inc., Wilmington, NC)를 사용하였다. 결합제 중합체, 물 및 BYK-028 소포제를 오버헤드 교반기를 사용해 배합하였다. TiPureTM R-746 금홍석 이산화티탄 (DuPont, Wilmington, DE) 슬러리를 중합체 에멀젼 혼합물에 오버헤드 교반기로 교반하면서 첨가하고, 10 분동안 교반하였다. 합체제, 아질산나트륨 (물중 15% w/w), ACRYSOLTM RM-2020NPR 리올로지 개질제, 및 ACRYSOLTM RM-8W 리올로지 개질제를 순서대로 교반하에 첨가하였다. 하기 표 5에서의 코팅 제형을 제조하기 위해, 결합제 중합체, 물 및 소포제를 IKA RW 16 기본 오버헤드 교반기를 사용해 배합하고, 표 5에 나타낸 OPVC%를 제공하기에 필요한 양으로 TiO₂ (TiPureTM R-746, DuPont) 금홍석 이산화티탄 슬러리를 중합체 에멀젼 혼합물에 오버헤드 교반기로 교반하면서 첨가한 뒤, 10 분동안 교반하였다. 경질 중합체, 아질산나트륨 (물중 15% w/w), ACRYSOLTM RM-2020NPR 리올로지 개질제, 및 ACRYSOLTM RM-8W 리올로지 개질제를 이어서 교반하에 첨가하였다. 하기 표 5의 코팅 제형에서 다수의 제시된 연질 중합체 입자를 TiO₂ 입자상에 흡착시켜 중합체 불투명 안료 복합체를 제조하였다.

표 4

비교 중합체 결합제 실시예 19C에 대한 코팅 제형

물질명	중량 (1b)
중합체 1B (2-단계 연질-경질 결합제 중합체)	50.12
암모니아수 15% w/w	0.25
BYK-028 소포제 ¹ (폴리실록산 및 폴리글리콜내 소수성 고체의 혼합물)	0.10
TiPure ^{TM, 2} R-746 금홍석 이산화티탄 슬러리 (수중 76.5 w/w%)	26.99
Texanol ^{TM, 3} 에스테르 알콜 (2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 모노(2-메틸프로파노에이트)	0.76
Dowanol ^{TM, 4} DPM (디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르)	2.28
아질산나트륨 (수중 15% w/w)	0.89
ACRYSOL ^{TM, 4} RM-2020NPR 리올로지 개질제, 소수성으로 개질된 에틸렌 옥사이드 우레탄 (HEUR) 중합체	0.75
ACRYSOL ^{TM, 4} RM-8W 리올로지 개질제, 소수성으로 개질된 에틸렌 옥사이드 우레탄 (HEUR) 중합체	0.16
물	17.71
총	100
총 OPVC%	18
부피 고형분	35
중량 고형분	46
일반 VOC, 물 제외	95 /1

1. BYK-Chemie GmbH, Germany

2. 금홍석 이산화티탄 슬러리 (중량 평균 입자 크기 285 nm, DuPont, Wilmington, DE); 3. Eastman Chemicals, Kingsport TN; 4. Dow Chemical Company, Midland, MI.

[0096]

표 5

코팅 제형

실시예	1	2	3C	4C	5	6	7C	8C
물질 또는 특성								
OPVC%	18	18	18	18	18	18	18	18
%부피 고형분	35	35	35	35	35	35	35	35
%중량 고형분	47	47	47	47	47	47	47	47
일반 VOC (g/1) (물 제외)	0	0	0	0	0	0	0	0
연질 중합체 1	35.76				35.71			
연질 중합체 2		35.68				35.65		
연질 중합체 3			36.01				35.87	
연질 중합체 4				35.68				35.56
TiO ₂	26.67	26.68	26.67	26.68	26.64	26.66	26.58	26.59
경질 중합체 1	23.49	23.49	23.49	23.49				
경질 중합체 2					25.61	25.62	25.54	25.55
소포제	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
아질산나트륨 (수중 15% w/w)	0.88	0.88	0.88	0.88	0.93	0.88	0.98	0.90
Acrysol TM RM-2020 NPR 리올로지 개질제	0.71	0.71	0.70	0.71	0.79	0.80	0.79	0.79
Acrysol TM RM-8W 리올로지 개질제	0.20	0.20	0.20	0.20	0.27	0.24	0.44	0.49
물	12.20	12.27	11.96	12.27	9.95	10.05	9.73	10.02
총	100	100	100	100	100	100	100	100

[0097]

[0098] 생성된 수성 코팅 조성물을 254 미크론 폴리테트라플루오로에틸렌 라텍스 막 어플리케이터를 사용하여 크로메이트 전처리된 알루미늄 패널상에 코팅으로 만들고, 22 °C의 설정 온도, 50% 상대습도 (RH) 및 1 atm 압력 (대기 압)을 구비한 온도 제어실 (CTR)에서 건조시켰다. 생성된 코팅을 다음과 같이 시험하였다:

[0099] 시험 방법:

[0100] 광택: 지정 코팅을 CTR에서 하루 (24 시간) 건조한 후, BYK Gardner (BYK-Gardner GmbH, Germany) 제품의 마이크로-TRI-광택계를 사용하여 지정된 각도에서 광택을 측정하였다. 본 명세서에서 보고된 각 값은 동일자 동일 코팅의 서로 다른 위치에서의 세 측정치의 평균이다.

[0101] 경도: TQC SP0500 진자 경도 테스터 (TQC-USA Inc., Metamora, Michigan)를 사용하여 ASTM D4366-95 (1995)에 따라 지정 코팅에서 진자 (쾨니히) 경도를 측정하였다. 진자 경도 측정 전에, 막을 CTR에서 1 일 및 7 일 건조시켰다. 결과를 초 단위로 보고하였다. 수치가 높을수록 진자 경도가 더 높음을 의미한다.

[0102] 내블록성: 온도 제어실 (CTR)에서 1 일 또는 7 일 건조시킨 후 측정을 행하였는데, 각 코팅에서 3.81 cm 정사각형을 쌍으로 절단하고, 대면하여 위치시킨 후, 다음 두 방식중 하나로 시험하였다: a) CTR에서 실온으로 하룻밤 및 b) 50 °C 오븐에서 1/2 시간. 각 시험에서, #8 스토퍼와 1 킬로그램의 무게를 정사각형 위에 두었다. 평가는 정사각형의 상호 분리 용이성 및 분리 후 코팅 표면상의 손상에 기초한다. 평가는 0 내지 10 범위의 등급으로 매겨졌는데, 0은 가장 나쁜 등급으로서, 정사각형을 막을 완전히 손상시키지 않고는 분리할 수 없었음을 의미하고; 10은 가장 좋은 등급으로, 1 kg의 무게 제거후 어떤 힘없이도 정사각형을 분리할 수 있었음을 의미한다. 내블록성 값이 6 이상이면 허용된다.

[0103] 최소 막 형성 온도 (MFFT): 주어진 물질의 MFFT를 Rhopoint MFFT 기기 (Rhopoint Instruments, UK)를 사용하여 측정하였다. 캡 크기가 381 미크론 (15 mil)인 2.54 cm (1 인치) 큐브 Sheen 막 어플리케이터를 사용하여 막을 온도 구배 플레이트 위에 놓인 Scotch™ 테이프 (3M, Minneapolis, MN) 상에 드로우다운하였다. 시작적 MFFT는 막의 시작적 크래킹 및/또는 가루 같은 외관이 보이지 않는 최저 온도로서 결정되었다. 기계적 MFFT는 테이프를 고온단으로부터 플레이트에 수직하여 천천히 잡아 당길때 막의 연속 크래킹이 시작되는 온도로서 결정되었다.

표 6

【표 6a】

코팅 성능

실시예	제형		OPVC%	VOC	MFFT (시작적 / 기계적) (°C)
19C	중합체 1B	연질-경질 2-단계	18	94	<0 / 5.7
1	경질 중합체 1	P-산	18	0	<0 / 7
2	경질 중합체 1	P-산	18	0	<0 / 7.6
3C	경질 중합체 1	비 P-산	18	0	<0 / 8.2
4C	경질 중합체 1	비 P-산	18	0	<0 / 5.6

【표 6b】

코팅 성능

실시예	쾨니히 경도, 1 일	쾨니히 경도, 7 일	RT 블록, 1 일	핫 블록, 1 일	RT 블록, 7 일	핫 블록, 7 일	20° 광택	60° 광택
19C	10.0	18.6	3	2	8	3	69	84
1	11.4	15.6	6	3	8	4	53	80
2	12.9	17.0	6	2	8	3	58	80
3C	14.3	16.9	7	3	8	3	37	72
4C	14.3	17.7	7	2	8	3	31	69

[0105]

[0106] 상기 표 6a 및 6b에 나타낸 바와 같이, 비교 실시예 19C에서는 연질 및 경질 중합체 단계들을 갖는 2-단계 결합

제가 선택되었다. 그러나, 이 중합체 (중합체 1B)는 제형화를 위해 100 g/L 정도의 상대적으로 높은 수준의 합체제를 필요로 한다. 본 발명자들은 무 VOC에서 유사 또는 더 나은 성능을 이를 수 있었다. 경질 결합제 중합체를 가진 중합체 불투명 안료 복합체를 함유하는 본 발명의 실시예 1 및 2는 둘 다 현저히 개선된 초기 실온 내블록성 (코팅 후 1 일) 및 1 일 (초기) 케니히 경도에서 14% (실시예 1) 내지 29% (실시예 2) 개선을 나타내었다. 실시예 3C 및 4C는 실시예 1 및 2와 동일한 양의 연질 중합체, 불투명 안료, 및 경질 중합체를 함유하지만, 연질 중합체는 복합체 형성을 위해 TiO₂ 입자상에 흡착하지 못했다. 생성된 페인트는 중합체 불투명 안료 복합체를 함유하는 실시예 1 및 2에 비해 훨씬 더 낮은 광택을 가졌다. 비교 조성물은 본 발명의 조성물과 동일한 양의 불투명 안료를 가졌으며 연질 단계 및 경질 단계를 가지는 한 중합체 (SHE 중합체)와 전체량이 동일하였다.

【표 6c】

코팅 성능

실시예	중합체		OPVC%	VOC	MFRT (시각적 / 기계적) (°C)
19C	중합체 1B	2-단계	18	94	<0 / 5.7
5	경질 중합체 2	P-산	18	0	<0 / 2.0
6	경질 중합체 2	P-산	18	0	<0 / 2.6
7C	경질 중합체 2	비 P-산	18	0	<0 / 1.0
8C	경질 중합체 2	비 P-산	18	0	<0 / <0

[0107]

【표 6d】

코팅 성능

실시예	케니히 경도, 1 일	케니히 경도, 7 일	RT 블록, 1 일	핫 블록, 1 일	RT 블록, 7 일	핫 블록, 7 일	20° 광택	60° 광택
19C	10.0	18.6	3	2	8	3	69	84
5	15.8	20.0	8	7	9	8	39	71
6	17.2	21.4	9	7	9	8	31	66
7C	17.2	21.5	8	7	9	8	14	54
8C	15.7	20.0	9	5	9	8	16	55

[0108]

상기 표 6c 및 6d에 나타낸 바와 같이, 경질 결합제 중합체를 가진 중합체 불투명 안료 복합체를 함유하는 본 발명의 실시예 5 및 6은 둘 다 현저히 개선된 초기 실온 내블록성 (코팅 후 1 일) 및 1 일 (초기) 케니히 경도에서 58% (실시예 5) 내지 72% (실시예 6) 개선을 나타내었다. 실시예 7C 및 8C는 실시예 5 및 6과 동일한 양의 연질 중합체, 불투명 안료, 및 경질 중합체를 함유하지만, 연질 중합체는 복합체 형성을 위해 TiO₂ 입자상에 흡착하지 못했다. 생성된 페인트는 중합체 불투명 안료 복합체를 함유하는 본 발명의 실시예 5 및 6에 비해 훨씬 더 낮은 광택을 가졌다. 비교 조성물은 본 발명의 조성물 (실시예 5 내지 6)과 동일한 양의 불투명 안료를 함유하였다. 본 발명의 조성물은 측정 Tg가 52 °C인 바람직한 경질 결합제 중합체를 함유하였다.

[0109]

합성 실시예 5: 중합체 캡슐화된 TiO₂ 입자의 제조

[0110]

페들 교반기, N₂-주입구, 환류 응축기, 가열 맨틀 및 열전쌍이 장치된 5-L 4구 동근바닥 플라스크에 1972.5 g의 TiO₂ (중량 평균 입자 크기 = 285 nm) 양쪽성 중합체 슬러리 (기본적으로 미국특허 공개 제2010/0298483A1호의 실시예 1에 기술된 바와 같이 제조됨; 73 wt.% 고체)를 채웠다. 혼합물을 N₂로 퍼징하면서 50 °C로 가열하고, 플라스크에 DI 수 (36.5 g)에 혼합된 SDS (15 g) 용액, SSS 용액 (45.5 g DI 수 중 12 g), 0.15 wt.% 수성 황산 철(II) 용액의 수용액 (25.5 g), 및 1 wt.% 수성 EDTA 용액 (0.98 g)을 각각 순차적으로 첨가하였다. 공동-공급물 #1 (204 g DI 수에 용해된 15 g BHP) 및 공동-공급물 #2 (204 g DI 수에 용해된 8.4 g IAA)를 플라스크에 2 g/min의 속도로 공급하였다. 공동-공급물 첨가 개시 2 분 후, 단량체 에멀젼 (ME, DI 수 (237.8 g), SDS (27.8 g), EHA (594.8 g), MMA (456.8 g), 및 MAA (10.5 g)를 혼합하여 제조)을 반응기에 17.7 g/min의 속도로 공급하였고, 플라스크 온도가 68 °C로 발열되도록 두었다. ME 첨가를 마친 후, 단량체 에멀젼 용기를 54.8 g 탈이온수로 플라스크에 헹구었다. 공동-공급물 첨가를 완료시까지 25 분동안 계속하였다. 플라스크를 45 °C로 냉각하고, 암모니아수 (14.3 g, 28% w/w)를 첨가하였다. 실온으로 냉각 후, 내용물을 여과하여 겔을 모두 제거하였다. 여과된 분산물을 고체 함량이 60.1%이고 전조 겔이 27 ppm인 것으로 나타났다.

[0111]

하기 표 7에 나타낸 중합체 캡슐화된 불투명 안료 9 내지 11을 상기 합성 실시예 5에 기술된 방법을 이용하여

합성하였다. EHA vs. MMA 비 및 TiO_2 대 단량체 비는 표 7에 따라 달라졌다.

표 7

중합체 캡슐화된 불투명 안료

실시예	연질 중합체 쉘 조성물	TiO_2 대 연질 중합체 부피비	Tg^1 (°C)	입자 크기 ² (nm)	T.S.%	pH
9	56 2-EHA / 43 MMA / 1 MAA	1:3	-2.7	454	60.1	8.8
10	63 2-EHA / 36 MMA / 1 MAA	1:3	-15.8	459	60.1	8.8
11	56 2-EHA / 43 MMA / 1 MAA	1:2	-1.7	409	61.4	8.6
12	63 2-EHA / 36 MMA / 1 MAA	1:2	-15.5	414	61.2	8.6

¹. 측정 Tg ;

². 입자 크기는 TiO_2 의 중량 평균 입자 크기 (285 nm) 및 TiO_2 대 연질 중합체 캡슐화제의 부피비를 사용하여 결정하였으며, 모든 입자는 구형이고 균일한 쉘 두께를 가지는 것으로 간주하였다.

합성 실시예 6: 대조 연질 중합체의 제조

쐐들 교반기, N_2 -주입구, 환류 응축기, 가열 맨틀 및 열전쌍이 장치된 5-L 4구 등근바닥 플라스크에 400 g의 DI 수를 채웠다. 플라스크의 내용물을 N_2 로 페징하면서 50 °C로 가열하고, 플라스크에 중탄산나트륨 용액 (25 g DI 수중 3.3 g), 100 nm 입자 크기를 가지는 91.5 g의 44.5% 고체 함량 중합체 예비형성 에멀젼, 및 0.15% 황산철 (II) 용액의 수용액 (38 g)을 각각 순차적으로 첨가하였다. 공동-공급물 #1 (215 g DI 수에 용해된 22.6 g BHP) 및 공동-공급물 #2 (2354 g DI 수에 용해된 12.7 g IAA)를 플라스크에 1.6 g/min의 속도로 공급하였다. 공동-공급물 용액 첨가의 개시 2 분 후, 단량체 에멀젼 (ME, DI 수 (250 g), SDS (63.7 g, 23% 용액), EHA (912.1 g), MMA (700.4 g), 및 MAA (16.3 g)를 혼합하여 제조)을 반응기에 8.8 g/min의 속도로 공급하였다. 단량체 에멀젼 공급의 개시 10 분 후, 공급 속도를 17.7 g/min로 증가시켰으며, 플라스크 온도가 68 °C로 발열되도록 두었다. ME 첨가를 마친 후, 단량체 에멀젼 용기를 30 g 탈이온수로 플라스크에 행구었다. 공동-공급물 첨가를 완료시까지 25 분동안 계속하고, 플라스크를 식혔다. 플라스크가 30 °C로 식어지면, 4.6 g 암모니아수 (28% w/w)를 적가하였다. 실온으로 냉각 후, 내용물을 여과하여 젤을 모두 제거하였다. 여과된 분산물은 입자 크기가 319 nm, 고체 함량이 55.4%, pH가 8.58, 건조젤이 10 ppm인 것으로 나타났다.

하기 표에 나타낸 8에 나타낸 대조 중합체 2C 및 3C를 상기 합성 실시예 6에 기술된 방법을 이용하여 합성하였다. EHA vs. MMA 비는 표 8에 따라 달라졌다.

표 8

대조 연질 중합체

실시예	조성	Tg (°C)	입자 크기 (nm)	T.S.%	pH
중합체 2C	56 2-EHA / 43 MMA / 1 MAA	-2.5	319	55.4	8.5
중합체 3C	63 2-EHA / 36 MMA / 1 MAA	-10.7	320	55.2	8.5

하기 표 9에 나타낸 중합체 1E를 미국특허 제8,653,180 B2호의 실시예 A1에서와 같이 통상적인 에멀젼 중합에 의해 합성하였다.

표 9

[0121]

경질 결합체 중합체

실시예	조성	측정 Tg (°C)	입자 크기 (nm)	T.S.%	pH
중합체 1E	스티렌/EHA/MMA/ AAEM /PEM	35	75	45.4	9.4

[0122]

하기 표 10, 11, 및 12에 나타낸 바와 같이, 제시된 결합체 중합체에서 성분들을 엣다운하여 제시된 중합체를 본 발명 및 비교 코팅 제형으로 제형화하였다. 중합체 캡슐화된 불투명 안료 9 및 10을 0 VOC 및 18 OPVC%로 제시된 경질 중합체와 제형화하였으며, 생성된 페인트는 낮은 MFPT (<10 °C)를 나타내었다. 다른 한편, 0 VOC 및 18 OPVC%로 경질 중합체와 제형화된 중합체 캡슐화된 불투명 안료 11 및 12는 우수한 막 형성을 이루기 위해서 약 100 g/L VOC가 필요하였다. 코팅 제형의 제조를 위해, IKA RW 16 기본 오버헤드 교반기 (IKA Works, Inc., Wilmington, NC)를 사용하였다.

표 10

[0123]

경질 중합체 1을 가진 코팅 제형

물질 또는 특성	실시예 >>	15	16C	17	18C
OPVC%		18.00	18.00	18.00	18.00
부피 고형분		35.00	35.00	35.00	35.00
중량 고형분		46.79	46.69	46.79	46.69
일반 VOC (g/l) (물 제외)		0	0	0	0
중합체 캡슐화된 불투명 안료 9		60.08			
중합체 캡슐화된 불투명 안료 10				60.08	
경질 중합체 1		22.79	22.84	22.78	22.83
소포제 (BYK-028)		0.10	0.10	0.10	0.10
TiO ₂ (TiPure TM R-746)			26.77		26.77
중합체 2C			27.98		
중합체 3C					28.08
아질산나트륨 (수중 15% w/w)		0.88	0.88	0.88	0.88
물		15.05	20.44	15.04	20.12
암모니아수 (15 wt.%)		0.11	0.00	0.11	0.19
Acrysol TM RM-2020 NPR 리올로지 개질제 (HEUR)		0.78	0.79	0.78	0.79
Acrysol TM RM-8W 리올로지 개질제 (HEUR)		0.20	0.20	0.23	0.24
총 중량		100	100	100	100

표 11

[0124]

경질 중합체 2를 가진 코팅 제형

물질 또는 특성	실시예 >>	22	23	26C	27C
OPVC%		18	18	18	18
부피 고형분		35	35	35	35
중량 고형분		46.86	46.86	46.77	46.77
일반 VOC (g/l) (물 제외)		0	0	0	0
중합체 캡슐화된 불투명 안료 9		60.03			
중합체 캡슐화된 불투명 안료 10			60.04		
경질 중합체 2		24.90	24.91	24.96	24.78
BYK-028 소포제		0.10	0.10	0.10	0.10
TiPure TM R-746 TiO ₂				26.76	26.76
중합체 2C				27.94	
중합체 3C					28.18
아질산나트륨 (수중 15% w/w)		0.88	0.88	0.88	0.88
물		12.73	12.74	17.98	17.93
암모니아수 (15 wt.%)		0.27	0.28	0.25	0.25

Acrysol RM-2020 NPR 리올로지 개질제 ¹	0.79	0.79	0.84	0.84
Acrysol RM-8W 리올로지 개질제 ¹	0.29	0.26	0.29	0.29
총 중량	100	100	100	100

[0125] ¹. HEUR 중합체

표 12

중합체 1E를 가진 코팅 제형

물질 또는 특성	실시예 >>	20	21	24C	25C
PVC		18	18	18	18
부피 고형분		35	35	35	35
중량 고형분		47.08	47.08	46.99	46.99
일반 VOC (g/1) (물 제외)		0	0	0	0
안료 9		59.77			
안료 10			59.77		
결합제 1E		23.88	23.88	23.96	24.01
BYK-028 소포제		0.10	0.10	0.10	0.10
TiPure TM R-746 TiO ₂				26.63	26.63
중합체 2C				27.78	
중합체 3C					27.84
아질산나트륨 (수중 15% w/w)		0.88	0.88	0.88	0.88
물		14.21	14.18	19.36	19.25
암모니아수 (15 wt.%)		0.24	0.27	0.24	0.24
Acrysol RM-2020 NPR 리올로지 개질제 ¹		0.78	0.78	0.81	0.81
Acrysol RM-8W 리올로지 개질제 ¹		0.15	0.15	0.23	0.22
총 중량		100	100	100	100

[0127] ¹. HEUR 중합체

[0128] 하기 표 13a 및 13b에서 보여지는 바와 같이, 결합제 중합체 1B는 제형화를 위해 100 g/L 정도의 상대적으로 높은 수준의 합체제를 필요로 한다. 본 발명자들은 무 VOC에서 유사 또는 더 나은 성능을 이룰 수 있었다. 특히, 실시예 15 및 17의 1-일 켜니히 경도 및 실온 내불룩성이 실시예 19C에 비해 훨씬 좋았다. 실시예 16C 및 18C 대조군은 연질 및 경질 중합체와 TiO₂의 블렌드로서, 본 발명에 비해 훨씬 더 낮은 광택을 가졌으며, 실제 적용을 위해 실용적이지 않았다.

【표 13a】

연질-경질 2-단계 (SHE) 중합체 및 블렌드와 비교한 성능

실시예	물질	OPVC%	VOC (g/l)	MFET (가시적 / 기계적) (°C)
15	중합체 캡슐화된 불투명 안료 9 + 경질 중합체 1	18	0	<0 / 9
16C	TiO ₂ + 중합체 2C+ 경질 중합체 1	18	0	<0 / 2.3
17	중합체 캡슐화된 불투명 안료10 + 경질 중합체 1	18	0	<0 / 3.4
18C	TiO ₂ + 중합체 3C + 경질 중합체 1	18	0	<0 / 2.3
19C*	중합체 1B (SHE 중합체)	18	94	<0 / <0

【표 13b】

SHE 중합체 및 블렌드와 비교한 성능

실시예	쾨니히 경도, 1 일	쾨니히 경도, 7 일	RT 블록 1 일	핫 블록 1 일	RT 블록 7 일	핫 블록 7 일	20° 광택	60° 광택
15	23.1	21.6	8	3	8	2	60	81
16C	21.6	21.1	7	3	8	3	11	52
17	17.2	16.6	7	3	7	2	62	82
18C	27.4	25.9	6	4	8	4	11	51
19C*	10	15.8	3	3	8	3	68	84

[0129]

* 표 13a 및 13b에서 실시예 19C 조성물은 별도로 제형화하고 시험되었으며, 따라서 데이터는 표 6b 및 6d와 다르다.

[0131]

상기 표 13A에 나타낸 바와 같이, 실시예 15 및 17의 본 발명의 조성물은 무 VOC에서 제형화되어 무 VOC인 어떤 비교 (실시예 16C 및 18C) 보다도 더 좋은 코팅 광택을 나타내는 저장 안정성 조성물을 제공할 수 있었다. 상기 표 13b에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 조성물은 어떤 비교 실시예 보다도 더 좋은 1-일 내블록성과 실시예 19C의 비교 SHE 중합체보다 더 빠른 경도 전개를 나타내었다. 불투명 안료의 독립적인 캡슐화가 없는 실시예 19C 대조군은 SHE 중합체가 포스포러스산 그룹을 가져 안료 복합체를 형성할 수 있지만, 좋지 않은 광택 발생을 보였다.

[0132]

하기 표 14a 및 14b에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 코팅 제형을 다음과 같이 제형화하였다.

【표 14a】

코팅 성능

실시예	제형	OPVC%	VOC (g/L)	MFFT (가시적 / 기계적) (°C)
20	중합체 캡슐화된 불투명 안료 9 + 결합제 1E	18	0	<0 / 4.9
21	중합체 캡슐화된 불투명 안료 10 + 결합제 1E	18	0	<0 / 0
22	중합체 캡슐화된 불투명 안료 9 + 경질 중합체 2	18	0	1.4 / 3.6
23	중합체 캡슐화된 불투명 안료 10 + 경질 중합체 2	18	0	<0 / 4.7
24C	TiO ₂ + 중합체 2C+ 결합제 1E	18	0	0.4 / 4.5
25C	TiO ₂ + 중합체 3C + 결합제 1E	18	0	<0 / 3.7
26C	TiO ₂ + 중합체 2C + 경질 중합체 2	18	0	<0 / 3.2
27C	TiO ₂ + 중합체 3C+ 경질 중합체 2	18	0	<0 / 0.6

【표 14b】

코팅 성능

실시예	쾨니히 경도, 1 일	쾨니히 경도, 7 일	RT 블록 1 일	핫 블록 1 일	RT 블록 7 일	핫 블록 7 일	20° 광택	60° 광택
19C*	9.2	18.0	3	2	7	4	69	85
20	20.6	22.6	8	3	8	6	52	75
21	15.9	17.9	8	7	8	7	53	75
22	23.9	25.9	9	6	9	7	36	67
23	18.6	20.6	8	7	9	8	34	67
24C	25.3	28.6	8	7	8	7	14	51
25C	20	23.3	7	6	8	7	5	27
26C	25.9	27.9	9	3	10	4	3	21
27C	19.9	21.9	8	3	9	3	3	17

* 실시예 19C 조성물은 표 14b에서 별도로 시험되었으며, 따라서 데이터는 표 13a 및 13b와 다르다.

[0133]

상기 표 14a 및 14b에 나타낸 바와 같이, 연질 중합체 캡슐화된 안료 및 경질 결합제 중합체의 사용으로 코팅은 무 VOC로 제형화될 수 있었다. 실시예 19C에서 결합제 중합체 1B는 TiO₂ 표면상에 흡착되어 중합체 불투명 안료 복합체를 형성할 수 있었지만, 1 일 경도 전개 및 내블록성이 좋지 않았다. 실시예 24C, 25C, 26C 및 27C에서 중합체 캡슐화된 안료없이 연질 및 경질 중합체를 조합한 경우 실시예 19C에서의 코팅보다 더 허용적인 1-일 내블록성 및 경도 전개를 나타내지만; 본 발명의 중합체 캡슐화된 안료 조성물이 훨씬 더 좋은 코팅 광택성을 나타내었다.