

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C09D 5/02

C09D 5/34

C08L 33/08

(45) 공고일자 1988년05월26일

(11) 공고번호 88-000855

|            |                                   |           |               |
|------------|-----------------------------------|-----------|---------------|
| (21) 출원번호  | 특1985-0007240                     | (65) 공개번호 | 특1986-0003309 |
| (22) 출원일자  | 1985년09월30일                       | (43) 공개일자 | 1986년05월23일   |
| (30) 우선권주장 | 656198 1984년10월01일 미국(US)         |           |               |
| (71) 출원인   | 롬 앤드 하스 캄파니 윌리엄 이. 람버트 3세         |           |               |
|            | 미합중국 펜실바니아 19105 필라델피아 인디펜던스 말웨스트 |           |               |

(72) 발명자 아더 데이비드 조르단

미합중국 펜실바니아 19118 필라델피아 롱필드로드 810

(74) 대리인 이준구, 백락신

**심사관 : 김능균 (특허공보 제1399호)****(54) 마스틱 또는 코오킹 조성물****요약**

내용 없음.

**명세서**

[발명의 명칭]

마스틱 또는 코오킹 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 도포하면 우연한 강수에 의하여 유실되는 것에 대한 저항성을 즉시 발휘하는 외부 표면용의 수성 코우팅과 코오킹 조성물에 관한 것이다. 본 조성물은 에멀션 중합 반응에 의하여 만들어지는 수불용성 라텍스 중합체의 수성분산, 음이온 중합체로 분산된 무기 안료, 그리고 아연 암노늄 착이온과 같은 불안정한 휘발성 배위자를 갖는 다가 착이온의 수용성 염으로 이루어진다.

본 발명은 외부표면용의 수성 코우팅과 코오킹 조성물에 관한 것이다. 외부 코우팅은 도장하는 순간부터 외부표면을 보호하기 위하여 일기 변화에 노출된다. 수성코우팅은 잘 알려진 여러가지 이유로 용매를 함유한 코우팅보다 우수하다. 수성 코우팅은 도장의 용이함, 독성 용매를 덜 발산함, 저렴한 재료 및 도장비용, 그리고 작업장과 도구의 용이한 청소라는 장점을 제공한다. 그러나, 수성 코우팅은 도포하는 동안 또는 도포 후 즉시 있을 수 있는 물에 의한 손상에 취약하다. 여름철 갑작스런 소나기가 여러시간 노동의 결과를 씻어가거나 그렇지 않으면 손상을 주고, 귀중한 자원을 낭비할 수 있다.

외부용 수성 코우팅은 바인더로서 수불용성 중합체 라텍스의 수성분산을 사용하여 제조할 수 있다. 도장후에, 수성 캐리어는 증발하고, 개개의 라텍스 입자는 응집하여 전체적인 필름을 형성한다. 어떤 경우에는 상대적으로 두껍게 도장해야 한다. 예를 들면, 공공용, 상업용 및 공업용 지붕을 보호하고 단열하기 위하여 사용되는 현장 시공형 폴리우레탄폼은 관행상 20~40mil(0.05~0.10cm) 급으로 비교적 두껍다. 이러한 코우팅을 종종 "루프마스틱(roofmastic)"이라 칭한다. 루프마스틱은 자주 한 작업 기간중 많은 면적의 도장을 허용하는 스프레이법으로 도장한다. 루프마스틱은 두껍게 칠하므로 주택용 페인트와 같은 여타의 중합체 라텍스 코우팅과 비교하여 상대적으로 느리게 증발 건조한다. 따라서, 루프마스틱은 예기치 않은 강수에 의하여 유실되는 데 대하여 특히 취약하다. 도장 후 즉시 또는 잠시후에 유실에 저항하는 (초기 유실 저항성) 수성 루프마스틱 또는 기타 외부용 수성 코우팅의 근본적인 필요성이 존재한다.

본 발명의 목적은 유실 저항성 외부 코우팅을 제공하는데 있다. 본 발명은, 루프마스틱을 포함하여, 강수에 의하여 씻겨 나가는데 대한 저항성을 즉시 발휘하는 외부용 수성 코우팅을 만드는데 사용되는 코우팅 바인더를 제공하는 장점이 있다. 본 발명은 도장공들로 하여금 중전의 수성 코우팅으로서는 작업이 어려울 일기 예보에도 불구하고 작업을 가능케하며, 노동과 도구의 생산성 시간과 가치를 증대시킨다.

본 발명은 또한 유실 저항성 수성 코오크(caulk)와 실란트(sealant)를 제공한다. 후술하는 바와 같은 이러한 또는 기타의 목적과 정점은 본 발명으로 충족할 수 있는데, 이는 에멀션 중합 반응에 의하여 만들어지는 수불용성 라텍스 중합체의 수성분산, 음이온 중합체로 분산된 무기 안료, 그리고 아연 암노늄 착이온과 같은 불안정한 휘발성 배위자를 갖는 다가 착이온의 수용성 염으로 이루어진 우수한 유실 저항성을 발휘하는 개량된 외부 코우팅 조성물이다.

또한 본 발명은 루프마스틱과 기타 코오크를 포함한 외부 코우팅 조성물의 유실 저항성 개량법을 제공한다. 이 방법은 새로 도포하는 조성물이 유실 저항성을 발휘하는데 필요한 시간을 단축하기에 충분한 효과적인 양의 수용성 다가 금속착염을 그러한 코우팅 조성물에 첨가하거나 정상으로 형성하는 것으로 되어있다.

본 발명의 조성물은 에밀션 중합 반응에 의하여 만들어지는 수불용성 라텍스 중합체의 수성분산, 음이온 중합체로 분산된 무기 안료, 그리고 아연 암모늄 착이온과 같이 불안정한 휘발성 배위자를 갖는 다가 착이온의 수용성염으로 이루어져 있다.

본 발명의 조성물은 특히 창고, 공장, 소매점, 병원, 학교 등과 같은 공업용, 상업용 및 공공용 건물의 지붕과 같이 수평면 또는 수평에 가까운 경사면에 도포했을 때, 외부 표면용 유실 저항성 코우팅으로 특별히 유용하다.

본 조성물은 기존 지붕을 위한 현장 시공형 폴리우레탄폼 코우팅을 보호하기 위하여 사용되거나, 루핑 펠트와 아스팔트 또는 타르를 입힌 지붕 위에 도포할 수 있다. 엘라스토머 루프마스틱의 일반적인 설명에 대하여는 롬 앤드 하스사의 책자 [(Rohm and Haas Company publication 83 E4 (Feb. 1982) "The Elastomeric Roof Market 1981"]와 프랑켈의 논문 [L.S.Frankel et al., "Extending the Line of Acrylic Binders for Elastomeric Roof Mastics, "Resin Review V. 32 (No. 4, 1983)]을 보라. 더우기, 코우팅 기술계에서는 잘 알려져 있듯이, 적절한 색소대 바인더 비율로 적절한 레올로지 조절용 첨가제와 함께 혼합한 조성물은 라텍스 코오크 및 실란트로 사용할 수 있다.

본 발명의 조성물은 우수한 유실 저항성을 보인다.

다시 말해서, 코우팅 또는 코우킹 조성물을 도포한 후에 빗물 또는 기타 자연 또는 모조 강우에 의한 유실에 대하여 기존의 조성물보다 더 빨리 저항한다. 이러한 초기 유실 저항성은 안료 분산을 위하여 사용되는 음이온 중합체의 다가 금속이온 침전의 결과라고 믿어지며, 금속 착이온이 금속 이온과 결합시키는 여러가지 평형 상태를 통하여 변이하므로 다가 금속이온이 그러한 침전에 유효하다고 믿어진다. 배위자는 예를 들면, 코우팅 또는 코오크의 표면에서 대기 중으로 방출된다고 믿어진다. 그러나, 본 발명은 이러한 또는 여타의 설명 또는 그것에 관한 이론에 제한 받지 않는다.

아연 암모늄 착이온은 카르복실기를 함유하는 중합체 바인더용으로 잘 알려진 교차 결합제이며, 카르복실기가 붙은 중합체 라텍스 바인더를 함유할 수 있는 본 발명의 조성물이 암모늄을 방출할 때 이러한 교차 결합이 발생하는 것은 불가피하다. 그러나 이러한 조성물이 초기 저항성을 발휘하기 위하여 코우팅 조성물내에 그러한 중합체 라텍스의 존재가 반드시 필요조건은 아니며, 카르복실기가 없는 바인더가 사용될 수 있다.

본 발명의 조성물은 알칼리토 및 전이금속이온으로 부터 선택된 다가 금속이온과 암모니아와 유기 아민으로부터 선택된 배위자의 착이온의 수용성 염을 필요로 한다. 배위자가 금속이온 또는 부분적으로 해리된 금속 콤플렉스로부터 해리될 때 배위자 분자가 상대적으로 휘발성을 가지도록 배위자를 선택해야 한다. 더우기, 금속 이온 또는 부분적으로 해리된 금속 콤플렉스 및 배위자 분자에 대한 착이온의 해리속도 상수는 상대적으로 커야 한다. 이러한 두가지 조건을 만족할 때, 루프마스틱을 기저에 도포할 시에 착이온과 금속 또는 부분적으로 해리된 금속 콤플렉스와 배위자 분자 사이에 평형상태에서 상대적으로 빠른 전이가 발생한다. 루프마스틱 도포시에, 대기 중에 노출된 많은 표면적이 상대적으로 휘발성인 배위자로 하여금 루프마스틱 조성물로부터 환경 중에서 탈출하도록 허용한다고 믿어진다. 상대적으로 큰 금속 콤플렉스의 해리가 상수가 환경 중에 배위자 분자의 방출을 교대로 계속하는, 대기 중에 노출된 표면 근처의 루프마스틱 용매에 용해된 배위자 분자 풀(pool)의 보충과 콤플렉스의 계속적인 해리를 보증한다. 루프마스틱 내에 금속 착이온 농도가 감소함에 따라 금속 이온 농도가 증가하고, 결국 루프마스틱 내에 색소 분산제로서 사용되는 음이온 중합체를 불안정화하고 침전시키기에 효과적인 농도에 도달한다고 믿어진다. 유용한 금속이온으로는 Zn(II), Zr(II), Fe(II), Fe(III), V(III), Vo(II), Co(II), Mn(II), Ca(II), Mg(II), Ba(II), Sr(II), Cd(II), Cu(II)와 Pb(II)가 있다. Zn(II)가 바람직하다. 유용한 배위자로는 암모니아, 메틸아민, 트리메틸아민, 에틸아민, 이소프로필아민과 n-프로필아민이 있다. 다른 휘발성 아민도 사용할 수 있다. 암모니아가 바람직하다. 아연 암모늄 비카르보네이트를 사용할 수 있다.

그러나, 아연 암모늄 아세테이트 또는 아연 암모늄 니트레이트와 같은 여타의 다가 금속 착이온의 수용성 염도 사용 가능하다. 더우기, 아연암모늄 착염과 같은 수용성 다가 금속 착염의 혼합물도 사용 가능하다.

수용성 염을 코우팅 조성물에 넣기 전에 물에 용해하는 것이 편리할 때가 자주 있다. 이러한 용액은 과량의 암모니아도 함유할 수 있다. 다가 금속 착이온의 수용성염을 코우팅 또는 코오크바인더 기능을 나타내는 수불용성 중합체 라텍스의 수성 분산과 혼합한다. 첨가된 염을 함유하는 중합체 라텍스 분산은 계속하여 루프마스틱, 코오크, 또는 기타 코우팅 조성물을 만드는 데 사용된다. 다가 금속 콤플렉스를 만드는 대체 가능한 방법은 코우팅 배합 기술에 익숙한 사람에게는 이미 명백한 것이다.

외부 코우팅, 루프마스틱, 코오크 또는 실란트 조성물의 초기 유실 저항성을 개량하기 위하여 첨가해야 할 다가 금속 착염의 조성물을 만드는데 사용한 음이온 색소 분산제의 양, 곧 사용한 색소의 양과 종류에 좌우된다. 특정한 조성물에 필요한 최소 수준은 코우팅 화학자가 일상 실험을 통하여 쉽사리 결정할 수 있다. 지침 사항으로서, 중합체 분산제 상에 음이온 변화 일당량당 대체적으로 일당량의 착이온을 만들기엔 충분한 정도로 착염을 첨가할 때, 루프마스틱 조성물에 있어서 초기 유실 저항성이 상당히 증가함이 관찰된다.

본 발명의 조성물에 사용되는 수불용성 라텍스 중합체의 수성 분산은 에밀션 중합 반응에 의하여 만들어진 것이다. 에밀션 중합 반응법은 기술계에 널리 알려져 있으므로 블랙키의 저서에 상술되어 있다. [D. C. Blackey, Emulsion Polymerization (Wiley, 1975)]. 본 조성물의 라텍스 중합체를 만들기 위하여 수중 분산 가능한 수불용성 중합체 라텍스를 산출하는 단량체 혼합물이면 어느 것이나 사용할 수 있다. 예를 들면, 비닐 아세테이트는 그 자신이 단량체로서 상당한 수용성을 갖는데, 비닐 아세

테이트의 단일 중합체는 수불용성 이므로 사용될 수 있다. 아크릴산과 메타크릴산의 알킬 에스테르와 같은 아크릴 단량체가 바람직하다. 본 발명의 라텍스 중합체를 만들기 위하여 사용 가능한 아크릴 단량체의 예를 들면 메틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, n-옥틸아크릴레이트, sec-부틸아크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, 및 시클로프로필메타크릴레이트와 같은 메타크릴산의 알킬 에스테르( $C_1 \sim C_8$ )와 아크릴산의 알킬 에스테르( $C_1 \sim C_8$ )를 포함한다.

본 발명의 조성물에 사용되는 에멀션 중합체를 만드는데 있어서, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 시트라콘산, 아크릴아미드 및 메타크릴아미드와 같이 상당한 수용성을 가진 소량의 불포화 알파, 베타-에틸렌 단량체들도 사용 가능하다. 기술계에 잘 알려져 있듯이, 수용성 단량체와 수불용성 단량체의 혼성 중합 반응으로 장기 라텍스 안정성, 분산성, 특정 기질에 대한 부착력 증가 등과 같은 우수한 물성을 가진 혼성 중합체를 얻을 수 있다.

본 발명에 사용되는 에멀션을 만들기 위하여 사용되는 산성 단량체는 말레산, 푸말산, 아코니트산, 크로톤산, 시트라콘산, 아크릴산의 아크릴로크시프로프리온 및 고급 올리고머, 아크릴산, 메타크릴산 및 이타콘산과 같은 불포화 알파, 베타-모노에틸레산이다.

혼성 중합 반응으로 본 발명의 수불용성 첨가 중합체를 만드는 불포화 모노에틸렌 산성 단량체의 예를 더들면, 불포화 지방족 디카르복실산의 부분 에스테르와 특히, 그러한 산의 절반 알킬에스테르가 있다. 그러한 부분 에스테르의 예를 들면 알킬기가 1 내지 6 탄소원자를 함유하는 이타콘산, 푸말산과 말레산의 절반 알킬에스테르가 있다. 이러한 화합물의 대표적인 종류로는 메틸산 이타코네이트, 부틸산 이타코네이트, 에틸산 푸마레이트, 부틸산 푸마레이트와 메틸산 말레이트가 있다.

에멀션 중합체는 스티렌, 비닐 톨루엔, 2-브로모-스티렌, o-브로모-스티렌, p-클로로-스티렌, o-메톡시스티렌, p-메톡시-스티렌, 알릴페닐 에테르, 알릴톨릴 에테르와 알파-메틸 스티렌과 같은 불포화 알파, 베타-에틸렌 방향족 단량체를 함유할 수 있다.

본 발명의 에멀션 중합체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 시스-및 트랜스-크로토니트릴,  $\alpha$ -시아노스티렌,  $\alpha$ -클로로아크릴로니트릴, 에틸비닐에테르, 이소프로필비닐에테르, 이소부틸 비닐 에테르, 및 부틸 비닐 에테르, 디에틸렌글리콜비닐 에테르, 데실비닐에테르, 비닐 아세테이트, 2-히드록시메틸메타크릴레이트, 2-히드록시메틸아크릴레이트, 3-히드록시프로필 메타크릴레이트, 부탄디올 아크릴레이트, 3-클로로-2-히드록시프로필 아크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트와 같은 히드록시알킬(메타)아크릴레이트, 2-메르캅토 프로필 메타크릴레이트와 같은 비닐 티올, 2-술포에틸 메타크릴레이트, 메틸비닐 설파이드, 및 프로필 비닐 설파이드와 같은 극성 또는 극성화 가능한 비이온족 친수성 단량체를 함유할 수 있다.

본 발명의 에멀션 중합체는 에스테르의 산자가 방향족 및 ( $C_1 \sim C_{18}$ ) 지방산으로부터 선택되는 단량체 비닐에스테르를 함유할 수 있다. 그러한 산을 예를 들면, 포름산, 아세트산, 프로피온산, n-부티르산, n-발레르산, 팔미트산, 스테아르산, 페닐아세트산, 벤조산, 클로로아세트산, 디클로로아세트산, r-클로로부티르산, 4-클로로벤조산, 2, 5-디메틸벤조산, o-톨루산, 2, 4, 5-트리메톡시벤조산, 시클로부탄 카르복실산, 시클로헥산 카르복실산, 1-(P-메톡시페닐) 시클로헥산카르복실산, 1-(P-톨릴)-1-시클로펜탄 카르복실산, 헥산노산, 미리스탄, 그리고 P-톨루산이 있다.

단량체군은 알릴 메타크릴레이트, 디비닐베젠, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타 크릴레이트 1, 6-헥산디올 디아크릴레이트, 1, 3-부틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸롤 프로판 트리아 크릴레이트, 트리메틸론 프로판 트리메타 크릴레이트 등과 같은 다관능기 단량체도 포함할 수 있다.

본 발명의 조성물에 사용되는 중합체를 만들기 위하여 종래의 에멀션 중합 반응 기술을 사용할 수 있다. 따라서 단량체는 음이온 또는 비이온 분산제로 유화되는데, 총 단량체의 중량에 대하여 약 0.5% 내지 10%가 사용될 수 있다. 산성 단량체는 수용성이므로 다른 단량체의 유화를 돕는 분산제의 역할을 한다. 암모늄 또는 칼륨 페르설파이드와 같은 자유 라디칼형 중합 개시제가 단독으로 또는 칼륨 메타비설파이드 또는 티오황산나트륨과 같은 촉진제와 함께 사용될 수 있다. 통상적으로 촉매라 칭하는 개시제와 촉진제는 혼성 중합할 단량체의 중량에 대하여 각각 0.5% 내지 2%의 비율로 사용될 수 있다. 열 및 산화환원 방법을 사용할 수 있다. 중합 온도는 편리한 대로 실온 내지 90°C, 또는 그 이상이다. 배치, 순차첨가, 연속 및 다단계 공정을 사용할 수 있다.

본 발명에 사용되는 에멀션의 중합 반응에 적합한 유화제의 예로는 알킬, 아릴, 알카릴, 및 아랄킬 설포네이트, 설파이트, 및 폴리에테르 설파이트 ; 상응하는 포스페이트 및 포스포네이트 ; 및 알콜 실화된 지방산, 에스테르, 알코올, 아민, 아마이드 ; 및 알킬 페놀의 알칼리금속 및 암모늄염을 포함한다.

중합 혼합물 내에서 중합체 분자량을 조절하기 위하여 메르캅탄, 폴리메르캅탄과 폴리할로겐 화합물을 포함한 연쇄 전달제가 종종 바람직하다.

적절한 중합체 라텍스 바인더는 여러 판매처로부터 구입가능하다.

본 발명의 조성물에 사용되는 중합체 라텍스의 상대적인 양은 원하는 적용 분야에 좌우된다.

대체로, 무기 안료의 바인더에 대한 중량비는 1/1 내지 약 5/1, 바람직하기로는 약 1/1 내지 4/1이 될 것이다. 루프마스틱의 경우에, 안료 대 바인더 비는 약 1/1 내지 3/1이 될 것이나 약 2/1의 비율이 좋다. 코우팅 기술상 잘 알려져 있듯이, 안료 부피 농도를 임계안료 부피 농도 미만으로 유지하는 것이 바람직하다.

본 발명의 수성 라텍스에 근거한 마스틱, 코오크 또는 실란트용으로, 총 고체 함유량은 중량으로 약 50% 내지 90%, 되도록이면 약 60% 내지 85%가 될 것이다. 유용한 경점성을 얻는 한 가능하면 고체 함유량을 높게 유지한다.

본 명세서와 특허청구의 범위에 사용되는 "안료"라는 단어는 루틸과 아나타스 이산화 티타늄과 같이 미관상 및 기능상 특성을 부여하기 위하여 사용되는 무기 물질과 탄산칼슘과 같이 조성물을 채우기 위하여 사용되는 무기 물질("충전제")를 의미한다.

안료는 조성물 내에 원하는 경점성, 호제의 유무, 용매의 종류와 사용량등에 좌우되는 총 고형물의 10내 90중량 퍼센트 만큼 존재한다. 적절한 안료로는 루틸 및 아나타스 이산화 티타늄, 방해석, 석회암, 운모, 활석, 석면, 섬유 또는 분말, 구조토, 중정석, 알루미늄, 슬레이트분, 규산칼슘, 점토, 콜로이드상실리카, 탄산마그네슘, 규산마그네슘, 산화아연 등이 있다. 용매를 사용한 경우 용매, 안료와 중합체 고형물의 양은 코오킹 조성물로 하여금 반죽과 같은 경점성을 가지도록 하는 정도이다. 루프마스틱은 대략 80~120K.U. 정도로 약간 얇은 경점성을 가진다.

본 발명의 조성물에 사용되는 안료는 고속 분산기(Cowles 분산기)를 사용하여 분산한다. 폴리아크릴레이트 또는 폴리포스페이트와 같은 음이온 중합체가 분산 조제로서 분산을 안정화하는데 사용된다. 저급 알킬 아크릴레이트를 가진 아크릴산 및 /또는 메타크릴산의 혼성 중합체가 분산제로서 바람직하다. 무기 안료를 분산하기 위한 또 다른 바람직한 것으로서 칼륨 트리폴리포스페이트가 사용된다. 사용되는 분산제의 양은 조성물 단위 부피당 사용되는 안료의 표면적에 좌우된다. 코우팅 기술에 숙련된 사람이라면 편리한 방법으로 쉽게 사용량을 결정할 수 있다.

사용 가능한 음이온 분산제는 본 발명의 코우팅, 루프마스틱, 코오크 또는 실란트 조성물을 충전하거나 착색하는데 사용되는 무기 물질을 분산하기 위하여 사용되는 음이온으로 하전된 중합 물질이다. 나트륨 트리폴 리포스페이트(CAS Reg. No. 7758-29-4)은 칼륨 트리폴리포스페이트와 마찬가지로 선호하는 음이온 분산제이다. 폴리아크릴레이트 또한 선호하는 분산제이며, 폴리아크릴레이트와 폴리포스페이트의 배합물은 특히 바람직한 것이다. 다른 종류의 축합된 포스페이트, 즉,  $H_2O$  대  $P_2O_5$  비가 3 대 1미만인 탈수 중합된 0-포스페이트도 사용 가능하다. 나프탈렌, -포름알데히드 술폰화 된 축중합물을 포함한 술폰화 중합체, 폴리말레이트, 탄닌, 리그닌, 알기네이트, 글루코네이트, 글루코시드와 같은 천연 유도 분산제, 메틸렌 포스페이트를 포함한 유기 포스페이트가 사용될 수 있다. 사용하는 분산제의 특정한 종류와 양은 선택된 안료의 종류와 등급에 좌우될 것이며, 어떤 안료(예를 들면, 이산화티타늄)의 특정한 등급은 전분산된 형태로서 시중에서 입수 가능하다.

본 발명의 조성물 pH는 저장 기간 중 조기 결화를 방지하기 위해 충분히 높게 조절해야 한다. 일상 실험에 의하여 수락 가능한 최소 pH를 결정할 수 있다. 지침으로서, 하기 배합에 따라 만든 루프마스틱은 pH가 약 10.0 또는 그 이상일 때, 줄기로는 약 10.3 이상일 때 안정하다고 알려졌다. 초기 pH가 9.5인 몇 개 배합에서는 유실 저항성을 얻기 어렵다.

본 발명의 조성물은 재래의 코우팅 호제(thickener)로써 원하는 만큼 진하게 할 수 있다. 예를 들면, 메틸셀룰로스, 히드록시에틸 셀룰로스와 같은 셀룰로스 호제를 사용해도 된다. 다른 종류의 호제와 일련의 소수성 알칼리 가용성 에멀션과 같은 레올로지 조절제 또한 사용 가능하다. 사용하는 호제의 양은 만들고자 하는 코우팅 제품의 종류, 조성물의 안료/바인더 비율, 사용하는 호제의 종류와 등급, 도포방법 등에 좌우된다.

본 발명의 조성물은 또한 방부제, 향균제, 살균제, 부동제, 응집제, 소포제, 색소, 염료, 코솔벤트, 가소제, 부착 증진제와 같은 코우팅 첨가제를 포함하기도 한다.

본 발명의 조성물에는 다양한 도장 방법을 적용할 수 있다. 도장 방법은 조성물의 점도와 레올로지에 어느 정도 좌우된다. 본 발명의 루프마스틱은 외부 라텍스 페인트 보다 약간 큰 점도를 가지며, 이는 물공기 스프레이와 같은 스프레이법에 의하여 편리하게 도장한다. 붓, 롤러, 정전기 스프레이 등과 같은 여타의 방법도 적절히 사용할 수 있다. 코오크는 건(gun)으로 도포한다.

## 시험방법

### 루프마스틱의 유실 저항성

대략 3인치 × 6인치 (7.6cm × 15.2cm)의 알루미늄 판 위에 20mil(0.01cm) 두께 (젖음)의 루프마스틱 코우팅을 만든다. 이 코우팅들은 76°F(22°C), 대략 50% 상대 습도하에서 5분에서부터 5 또는 10 분씩 시간 간격을 두어 수차례 건조시킨다. 이는 동시에 5개의 코우팅을 만들고, 건조가 진행됨에 따라 원하는 건조 시간을 가지는 코우팅을 선택하여 시험하는 것이다. 각 건조 시간에 코우팅에 손으로 사용하는 가정용 분무기로써 미세한 물을 분무한다. 분무는 30초 간격으로 총 10회 반복한다. 10회 분무를 마친 후에 코우팅으로부터 흘러내리는 물이 백색의 재분산된 코우팅을 함유하지 않았다면, 주어진 건조 시간에 시험에 합격한 것으로(양호한 유실 저항성을 가진 것으로) 간주한다. 10회 분무 중 어느 한번이라도 코우팅으로부터 흘러내리는 물이 백색의 재분산된 코우팅을 함유한다면, 주어진 건조 시간에 불합격한 것으로 (유실 저항성이 빈약한 것으로)간주한다.

### 코오크의 유실 저항성

대략 3인치 × 6인치 (7.6cm × 15.2cm)의 알루미늄 판 위에 1인치 × <sup>1</sup>/<sub>2</sub>인치(2.5cm × 8.9cm) 크기를 가진 125mil(0.32cm) 두께(젖음)의 코오크 슬랩을 만든다. 이 코오크 슬랩들을 대략 50% 상대습도, 72°F(22°C)하에서 5분에 시작하여, 10분, 15분과 이후 매 15분마다 수차례 건조한다. 이는 동시에 여러개의 슬랩을 만들고, 건조가 진행됨에 따라 원하는 건조 시간을 가지는 코우팅을 선택하여 시험하는 것이다. 각 건조 시간에 코오크 슬랩이 부착된 알루미늄판 전체를 24시간 물에 침잠시킨 후에 재분산에 대한 저항성을 평가한다. 코오크 슬랩이 24시간 동안 재분산에 저항할 때 시험에 합격한 것으로 간주한다.

### 코오크의 경점성

표준 상태에서 조성물 시료와 6온스 폴리에틸렌 카아트리지에 적어도 16시간 조화시킨다. 조화시간의 말미에 공기를 장진한 카아트리지에 노즐 끝으로부터 조성물을 용량만큼 채우고, 이를 공기 동력식 코오킹 긴(Semco Sales & Service, Inc.)에 장진한다. 카아트리지에는 1/8인치 구경의 오리피스를 가진 표준 노즐(Semco)이 부착되어 있다. 조성물을 50psi 압력으로 빈용기에 발사하면서 스톱 위치로 오리피스로부터의 압출 시간을 잰다. 발사 시간을 초 단위로 기록한다.

본 발명은 다음 실시예에 의하여 설명하지만, 어떠한 경우라도 이에 의하여 제한하는 것은 아니다.

#### 라텍스 중합체의 제조방법

표준 방법을 에멀션 중합 반응에 의하여 중합체 A를 만든다. 생성된 라텍스 중합체의 수성 분산은 중량치로 총 고형물 55% 및 부틸 아크릴레이트 96.35%, 아크릴로니트릴 2%, 메타크릴산 1.65%의 단량체 조성물을 함유한다. 80~82℃에서 종자 유제에 음이온 계면활성제로 안정화 된 단량체 에멀션을 첨가함으로써 중합체를 만든다. 자유 라디칼 중합 반응은 중합 반응 중에  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 를 촉매로 공급한다. 중합체 라텍스 중에 잔여 단량체를 감소하기 위하여 산화 환원 촉매를 사용한다.

#### 루프마스틱 제조방법

루프마스틱은 다음 배합 I에 따른 표준 코우팅 기법에 의하여 만든다.

| 루프마스틱 배합 I                                                   |             |         |
|--------------------------------------------------------------|-------------|---------|
| 성 분                                                          | 기 능         | 중 량 (g) |
| 물                                                            | 운반체         | 178.1   |
| 히드록시에틸 셀룰로스<br>(Natrosol <sup>®</sup> 250 MXR <sup>1</sup> ) | 호제          | 4.4     |
| 음이온 중합체<br>(Tamol <sup>®</sup> 850 <sup>2</sup> )            | 분산제         | 5.0     |
| 에틸렌 글리콜                                                      | 용집제         | 15.6    |
| 놉코 엔엑스저(Nopco <sup>®</sup> NXZ <sup>3</sup> )                | 소포제         | 2.0     |
| KTPP                                                         | 폴리보스페이트 분산제 | 1.5     |
| 탄산칼슘(Duramite <sup>®</sup> 4)                                | 충전제 안료      | 443.4   |
| 산화 아연(Kadox <sup>®</sup> 515 <sup>5</sup> )                  | 반응 안료/안정제   | 49.3    |
| 이산화티타늄(TiPure <sup>®</sup> R-960 <sup>6</sup> )              | 은폐/반사       | 73.9    |

주) 1. 나트로솔(Natrosol<sup>®</sup>)은 미합중국 델라웨어주 윌밍턴 소재 허큘레스사(hercules, Inc., Wilmington, DE)의 등록 상표임.

2. 타몰(Tamol<sup>®</sup>) 롬 엔드 하스 캄파니(Rohm and Hass Co.)의 등록 상표임. 타몰

850(Tamol<sup>®</sup> 850) 분산제는 카르복실화 된 폴리엘렉트롤라이트의 나트륨염임.

3. 놉코(Nopco<sup>®</sup>)은 다이아몬드 샴록사(diamond Shamrock Corp.)의 등록 상표임.

4. 두라마이트(Duramite)은 미합중국 조지아주 카터스 빌 소재 톰슨-웨이만 엔드 캄파니(Thompson-Weiman & Co., Cartersville, GA.)의 상표임.

5. 카독스(Kadox<sup>®</sup>)은 미합중국 펜실베이니아주 베들레헴 소재 뉴저지징크사(New Jersey Zinc, Bethlehem, PA.)의 등록 상표임.

6. 타이퓨어(TiPure<sup>®</sup>)은 이.아이.듀퐁 드느무르사(E. I. DuPont de Nemours Co.)의 등록상표임. 상기 성분을 배합하여 고속 분쇄기로 15분간 분쇄한다.

다음 성분을 넣어 저속으로 분쇄한다 :

| 성 분                                                     | 기 능        | 중 량   |
|---------------------------------------------------------|------------|-------|
| 중합체A                                                    | 바인더        | 431.4 |
| 55% 총 고형물                                               |            |       |
| 텍사놀(Texanol <sup>®</sup> 7)                             | 용접제        | 7.3   |
| 스칸엠-8(Skane <sup>®</sup> M-8 <sup>®</sup> )             | 살균제        | 2.2   |
| 넵코 넥스지<br>(Nopco <sup>®</sup> NXZ <sup>®</sup> )        | 소포제        | 2.0   |
| 트리톤 엑스-405<br>(Triton <sup>®</sup> X-405 <sup>®</sup> ) | 비이온 계면 활성제 | 5.5   |
| NH <sub>4</sub> OH                                      | pH 조절      | 1.0   |
| 물                                                       |            | 41.1  |

주) 7. 텍사놀(Texanol<sup>®</sup>)은 미합중국 뉴욕주 로체스터 소재 이스트만 코닥사(Eastman Kodak, Rochester, NY)의 등록상표임.

8. 스칸(Skane<sup>®</sup>)은 롬 엔드 하스 캄파니(Rohm and Hass Company)의 등록 상표임.

9. 트리톤(Triton<sup>®</sup>)은 롬 엔드 하스 캄파니(Rohm and Hass Company)의 등록 상표임. 트리톤 엑스-405(Triton X-405) 계면 활성제는 옥틸 페닐 폴리에테르 알코올임(CAS Reg. No. 9036-19-5).

코오크 제조방법

코오크는 다음 배합 II에 따라서 표준 코우팅 배합 방법을 사용하여 만든다 :

| 코오크 배합 II                                                   |           |         |
|-------------------------------------------------------------|-----------|---------|
| 성 분                                                         | 기 능       | 중 량 (g) |
| 중합체A                                                        | 바인더       | 522.20  |
| 항균제(Proxel CRL <sup>1</sup> )                               | 방부제       | .11     |
| 트리톤 엑스-405<br>(Triton <sup>®</sup> X-405 <sup>®</sup> )     | 비이온 계면활성제 | 10.50   |
| 에틸렌 글리콜                                                     | 용접제       | 2.90    |
| 하드록시에틸 셀룰로스<br>(Natosol <sup>®</sup> 250 MXR <sup>3</sup> ) | 호제        | 5.80    |
| 나트륨 폴리포스페이트<br>(Calgon <sup>®</sup> T <sup>4</sup> )        | 안료 분산제    | 6.30    |
| 타몰 850 (Tamol <sup>®</sup> 850 <sup>5</sup> )               | 안료 분산제    | 1.50    |
| 탄산칼슘(Camel Tex <sup>6</sup> )                               | 안료        | 734.60  |
| 이산화 티타늄<br>(TiPure <sup>®</sup> R-901 <sup>7</sup> )        | 안료        | 16.50   |

주) 1. 포록셀 시알엘(Proxel CRL) 항균제는 미합중국 델라웨어 주 윌밍턴 소재 아이시아이 아메리카스사 (ICI Americas, Wilmington, DE)의 제품임.

2. 트리톤 엑스-405(Triton<sup>®</sup> X-405)계면 활성제는 옥틸 페닐 폴리에테르 알코올임.

3. 나트로솔(Natosol<sup>®</sup>)은 미합중국 델리웨어주 윌밍턴 소재 허큘레스사(Hercules, Inc., Wilmington, DE)의 등록 상표임.

4. 칼곤(Calgon<sup>®</sup>)은 미합중국 펜실바니아주 피츠버그 소재 피피지사(PPG. Inc., Pittsburgh, PA)의 등록 상표임.

5. 타몰(Tamol<sup>®</sup>)은 미합중국 펜실바니아주 필라델피아 소재 롬 앤드 하스 캄파니(Rohm and Hass Co., Philadelphia, PA)의 등록 상표임.

6. 카멜텍스(Camel Tex)는 미합중국 메릴랜드 타우슨 소재 해리 티.캠벨 선스사(Harry T. Campbell Sone' Corporation, Towson, MD)의 상표임. 카멜 텍스 확장 안료는 흡유량 지수 13~16, 평균 입자 직경 2~5 마이크론을 갖는다.

7. 타이퓨어(TiPure<sup>®</sup>)은 이.아이. 듀퐁드느무르사 (E. I. DuPont deNemours Co.)의 등록상표임. 상기 성분들을 시그마-블레이드 믹서에 넣고 고속으로 75분간 혼합한다. 그리고 다음 성분을 첨가하여 10분간 더 혼합한다 :

|                                            |         |       |
|--------------------------------------------|---------|-------|
| 광물성 신나<br>(Varsol No. 1 <sup>®</sup> )     | 코솔벤트    | 29.60 |
| 실란 지-6050<br>(Silane Z-6040 <sup>®</sup> ) | 유리부착증진제 | 0.42  |

주) 바르솔(Varson)은 미합중국 텍사스주 휴스턴 소재 엑슨 코포레이션(Exxon Corp., Houston, TX)의 상표임.

9. 실란 Z-6060(Silans Z-6060)은 미합중국 마이애미주 미들랜드 소재 다우코닝코포레이션(Dow Corning Corporation, Midland, MI)의 제품임.

마지막으로, 다음 소포제를 첨가하고 5분간 더 혼합을 계속하여 동반 공기를 줄인다 :

놉코 엔엑스와이 1.10

(Nopco<sup>®</sup> NXY<sup>10</sup>)

주)10.놉코(Nopco<sup>®</sup>)은 다이아몬드 샴록사(Diamond Shamrock Corp.,)의 등록 상표임.

아연-암모늄 착화합물 용액의 제조방법

용성 아연-암모늄 착화합물의 용액은 다음 공식에 따라 만든다 :

|                   |            |         |
|-------------------|------------|---------|
| 아연 암모늄 비카르보네이트    | (아연 8.4%)  |         |
| 물                 |            | 2.80 g  |
| 암모늄 비카르보네이트       |            | 74.4 g  |
| 산화 아연             |            | 62.0 g  |
| 암모늄 히드록시드         |            | 176.0 g |
| 아연 암모늄 아세테이트      | (아연 8.42%) |         |
| 물                 |            | 21.8 g  |
| 아연 아세테이트(디히드레이트)  |            | 28.2 g  |
| 암모늄 히드록시드         |            | 50.0 g  |
| 아연 암모늄 니트레이트      | (아연 8.4%)  |         |
| 아연 니트레이트(헥사히드레이트) |            | 40.3 g  |
| 암모늄 히드록시드         |            | 59.7 g  |

[비교예 1]

전술한 루프마스틱 배합 I 에 따라서 루프마스틱을 만든다. 생성된 마스틱은 스토머(Stormer) 점도 개에서 측정하여 89K.U.(Krebs Units)의 개시 경점성을 가지며 전술한 시험 방법을 사용하여 유실 저항성을 발휘하는데 건조 시간을 80분을 요구한다. 50℃에서 30일 경화후 경점성은 85K.U.이다. 유실 저항성을 발휘하기 위한 건조 시간이 긴 점이 이전에 사용된 수성 루프마스틱의 전형이다.

[실시예 1]

물 41.1g이 아연 암모늄 비카르보네이트 용액 41.1g으로 대체된 것 외에는 전술한 루프마스틱 배합 I 에 따라서 루프마스틱을 만든다. 본 착화합물 용액의 제조방법은 전술하였다. 본 루프마스틱은 개시 경점성 88K.U., 50℃에서 30일 경과 후 경점성 96K.U.를 가지며 유실 저항성을 발휘하는데 건조

시간 10 내지 20분을 요구한다. 본 실시에는 첨가된 아연 착화합물이 루프마스틱의 유실 저항성에 미치는 영향을 설명해준다.

대체안으로, 금속 착화물이 정상으로 발생할 수 있다. 예를 들면 루프마스틱 배합 I 에 암모늄 비카르보네이트와 추가적인 수산화 암모늄을 첨가하는 것은 산화 아연이 이미 마스틱 배합의 한 성분이며 아연 이온의 공급원이 될 수 있으므로 아연 암모늄 착이온을 형성하는 결과가 된다.

[비교예 2]

타몰(Tamol<sup>®</sup>) 850 분산제 함량이 9.6g이고 KTPP를 생략한 것 외에는 루프마스틱 배합 I 에 따라서 루프마스틱을 만든다. 음이온 분산제의 당량수가 비교예 1에서와 동일하게 유지하도록 타몰(Tamol<sup>®</sup>) 850 분산제의 양을 맞춘다. 본 루프마스틱은 89K.U. 경점성을 가지며 유실 저항성을 발휘하는데 건조 시간 80분을 요구한다. 50℃에서 30일 경과후 경점성은 90K.U.이다.

[실시예 2]

물 41.1g이 아연 암모늄 비카르보네이트 용액 41.1g으로 대체된 것 이외에는 비교예 2와 같이 루프마스틱을 만든다. 본 루프마스틱은 개시 경점성 89K.U.를 가지며 유실 저항성을 발휘하는데 건조시간 20분을 요구한다. 50℃에서 30일 경과후 96K.U.이다. 본 실시예에서 초기 유실 저항성은 단지 폴리카르복실레이트 안료 분산제를 함유하는 루프마스틱에서 확보된다는 것을 보여준다.

[비교예3]

루프마스틱 배합 I 에 따라서 루프마스틱을 만든다. KTPP 함량은 3.1g이고 타몰(Tamol<sup>®</sup>) 850 분산제를 생략하였다. 음이온 분산제의 당량수가 비교예 1에서와 동일하게 유지하도록 KTPP의 양을 맞춘다. 본 루프마스틱은 개시 경점성 89K.U.을 가지며 유실 저항성을 발휘하는데 건조 시간 100분을 요구한다. 50℃에서 30일 경과후 경점성은 89K.U.이다.

[실시예 3]

물 44.1g이 아연 암모늄 비카르보네이트 용액 41.1g으로 대체된 것 이외에는 비교예 3과 같이 루프마스틱을 만든다. 본 루프마스틱은 개시 경점성 105K.U.를 가지며 유실 저항성을 발휘하는데 건조시간 5분을 요구한다.

본 루프마스틱의 더 높은 개시 경점성은, 상승된 온도에서 저장 중에 점도의 비교적 큰 증가가 그러하듯이, 한개 안정성을 나타낸다. 본 실시에는 초기 유실 저항성이 단지 폴리포스페이트 안료 분산제를 함유하는 루프마스틱에서 만들어 진다는 것을 보여준다.

[비교예 4]

단지 물 10.3g이 아연 암모늄 비카르보네이트 용액으로 대체된 것 이외에는 실시예 1과 같이 루프마스틱을 만들었다.

본 루프마스틱은 개시 경점성 82K.U.를 가지며 유실 저항성을 발휘하는데 건조시간 80분을 요구한다. 50℃에서 30일 경과 후 경점성은 79K.U.이다. 본 비교예는 실시예 1의 25퍼센트에 불과한 양의 착화합물은 본 경우에 사용된 특정 루프마스틱 배합에 있어서 유실 저항성을 개선하는데 부적합하다는 것을 보여준다.

[실시예 4]

단지 물 15.5g이 아연 암모늄 비카르보네이트 용액으로 대체된 것 이외에는 실시예 1과 같이 루프마스틱을 만든다.

본 루프마스틱은 개시 경점성 80K.U.를 가지며 유실 저항성을 발휘하는데 건조시간 70분을

1  
—  
2

요구한다. 50℃에서 30일 경과후 경점성은 80K.U.이다. 본 실시예는 2의 37 퍼센트에 불과한 양의 아연 착화합물은 본 특정한 루프마스틱 배합에서, 비록 적은 개선은 있을지라도, 유실 저항성을 대폭 개선하는데 부적합하다는 것을 보여 준다.

[실시예 5]

단지 물 20.5g이 아연 암모늄 비카르보네이트 용액으로 대체된 것 이외에는 실시예 1과 같이 루프마스틱을 만든다.

본 루프마스틱은 개시 경점성 84K.U.를 가지며 유실 저항성을 발휘하는데 50분을 요구한다. 50℃에서 30일 경과후 경점성은 85K.U.이다. 본 실시예는 본 특정한 루프마스틱 배합에서 개선된 유실 저항성을 주기 위하여 상당한 시간 단축을 얻게하는 아연 착화합물의 하방 한계는 루프마스틱에서 음이온 물질을 기준으로 하여 대략 1/2당량이라는 점을 보여준다.

[실시예 6]

물 41.1g이 생략되고 아연 암모늄 비카르보네이트 용액 82.2g이 첨가된 것 이외에는 실시예 1과 같이 루프마스틱을 만든다. 본 루프마스틱은 개시 경점성 79K.U.를 가지며 유실 저항성을 발휘하는데 건조시간 5분을 요구한다.

50℃에서 30일 경과 후 경점성은 89K.U.이다.

본 실시예는 루프마스틱에서 과량의 아연 착화합물을 사용할 때 총 음이온 물질을 기준으로 하여 동일한 당량의 아연과 음이온에 의하여 만들어진 것에 비하여 유실 저항성이 개선되지 않음을 보여준다.

#### [실시예 7]

아연 암모늄 비카르보네이트 용액 41.1g 대신에 아연 암모늄 니트레이트 용액 41.1g을 사용한 것 이외에는 실시예1과 같이 루프마스틱을 만들었다. 본 루프마스틱은 개시 경점성 83K.U.를 가지며 유실 저항을 발휘하는데 건조시간 5분을 요구한다. 50℃에서 30일 경과 후 경점성은 93K.U.이다. 본 실시예에는 초기 유실 저항성을 유지하면서 아연 암모늄 비카르보네이트 대신에 여타의 아연 암모늄 착염을 쓸 수 있다는 점을 보여 준다.

#### [실시예 8]

41.1g의 아연 암모늄 비카르보네이트 또는 아연 암모늄 니트레이트 용액 대신에 41.1g의 아연 암모늄 아세테이트 비카르보네이트 용액을 사용한 것 이외에는 실시예1 및 7과 동일하게 루프마스틱을 만들었다. 본 루프마스틱은 개시 경점성 84K.U.를 가지며 유실 저항성을 발휘하는데 건조시간 5분을 요구한다. 50℃에서 30일 경과 후 경점성은 90K.U.이다. 본 실시예도 또한 초기 유실 저항성을 유지하면서 아연 암모늄 비카르보네이트 대신에 여타의 아연 암모늄 착염을 쓸 수 있다는 점을 보여준다.

#### [비교예 5]

코오크 배합II에 따라서 코오크를 만든다. 본 코오크의 측정결과 10.4초의 경점성을 가지며 유실 저항성을 발휘하는데 90분 이상을 요구한다.

#### [실시예 9]

코오크 경점성을 비교예5와 대략적으로 동일하게 유지하기 위하여 셀룰로오스 호제의 양을 8.70g으로 높이고 개시 혼합물에 다음의 추가적인 성분을 첨가한 것 이외에는 코오크 배합II에 따라서 코오크를 만든다 :

|                 |        |
|-----------------|--------|
| 산화아연(kadox 515) | 10.20g |
| 암모늄 비카르보네이트     | 12.20  |
| 암모늄 히드록시드       | 29.00  |

이러한 성분은 착염의 용액을 만드는데 사용하는 것과 동일한 비율로 첨가된다. 용액으로서 첨가한 다기 보다 자체로서 착화합물의 발생은 코오크 고형물 감소를 최소화 하는 잇점을 가진다. 본 코오크는 경점성 8.4초를 가지며 유실 저항성을 발휘하는데 5내지 10분을 요구한다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

마스틱 또는 코오킹 조성물에 있어서, 에멀션 중합 반응에 의하여 만들어진 수불용성 라텍스 중합체의 수성분산, 음이온 중합체로 분산된 안료, 그리고 아연 암모늄 착이온의 수용성 염으로 이루어져 있으며, 전술한 루프마스틱의 안료 대 바인더 비율이 1.0~2.5인 우수한 저항성을 나타내는 개선된 마스틱 또는 코오킹 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 조성물의 pH가 10.0이상인 마스틱 또는 코오킹 조성물.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 조성물의 pH가 10.2인 마스틱 또는 코오킹 조성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서 전술한 중합체 분산제에 의한 음이온 총 변화 당량에 대한 전술한 아연 이온의 변화 당량이 0.5이상인 마스틱 또는 코오킹 조성물.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 전술한 당량 비율이 0.8~1.5인 마스틱 또는 코오킹 조성물.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 전술한 당량 비율이 1인 마스틱 또는 코오킹 조성물.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 전술한 음이온 중합체 분산제가 폴리포스페이트, 아크릴산의 혼성 중합체, 그리고 (C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)알킬 아크릴레이트로 부터 선택된 하나 이상의 단량체, 그리고 이들의 혼합물인 마스틱 또는 코오킹 조성물.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 전술한 음이온 중합체 칼륨 트리폴리포스페이트와 아크릴산의 혼성 중합체와

(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)알킬 아크릴레이트로 부터 선택된 하나 이상의 단량체의 혼합물인 마스틱 또는 코오킹 조성물.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 아연 암모늄 착이온의 수용성 염이 아연 암모늄 비카르보네이트, 아연 암모늄 니트레이트와 아연 암모늄 아세테이트로 부터 선택되는 마스틱 또는 코오킹 조성물.