



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0068331
(43) 공개일자 2009년06월26일

(51) Int. Cl.

C09D 167/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7007703

(22) 출원일자 2009년04월15일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2009년04월15일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/081401

국제출원일자 2007년10월15일

(87) 국제공개번호 WO 2008/048932

국제공개일자 2008년04월24일

(30) 우선권주장

60/829,638 2006년10월16일 미국(US)

(71) 출원인

발스파 소싱 인코포레이티드

미국 55440-1461 미네소타주 미니애폴리스 피.오.
박스 1461 써드 애비뉴 사우스 901

(72) 발명자

니더스트, 제프리

미국 15656 펜실베이니아주 리치버그 선라이즈 드라이브 596

(74) 대리인

김영, 양영준

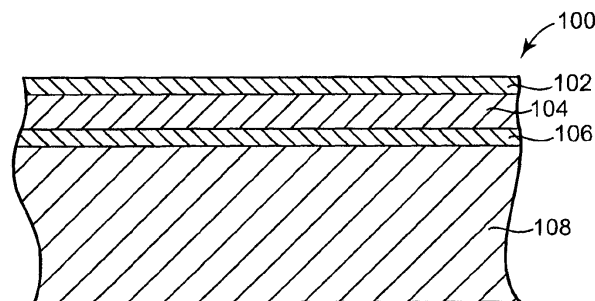
전체 청구항 수 : 총 40 항

(54) 코팅 방법 및 물품

(57) 요약

고체 상태 중합에 의해 증진가능한 열가소성 중합체를 적어도 하나의 이중 열가소성 중합체, 또는 유기 또는 무기 입상 충전제와 배합한다. 고체 상태 중합 이전의 배합물의 성질과 상이한 적어도 하나의 물리적 또는 화학적 성질을 가진 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물을 제공하기 위하여 배합물을 고체 상태 중합한다. 기관을 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물의 부착성 층으로 코팅한다. 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물을, 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물의 용융 점도와 유사한 용융 점도를 가진 열가소성 압출 중합체의 층과 공압출하고, 부착성 코팅물을 형성하기 위하여 기관에 적용할 수도 있다.

대표도 - 도10



특허청구의 범위

청구항 1

- a) 고체 상태 중합에 의해 증진가능한 열가소성 중합체를 제공하고,
- b) 열가소성 중합체를
 - i) 적어도 하나의 이중 열가소성 중합체, 또는
 - ii) 유기 또는 무기 입상 충전제
 와 배합하고;
- c) 증진가능한 열가소성 중합체를 고체 상태 중합하여, 고체 상태 중합 이전의 배합물의 성질과 상이한 적어도 하나의 물리적 또는 화학적 성질을 가진, 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물을 제공하고,
- d) 기관을 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물의 부착성 층으로 코팅하는 것을 포함하는, 부착성 코팅물로 기관을 코팅하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 증진가능한 열가소성 중합체가 축합 중합체를 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 증진가능한 열가소성 중합체가 알키드를 포함하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 이중 열가소성 중합체가 증진가능한 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 이중 열가소성 중합체가 증진가능하지 않은 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 증진가능한 열가소성 중합체를 적어도 하나의 이중 열가소성 중합체와 배합하는 것을 포함하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 증진가능한 열가소성 중합체가 폴리에스테르를 포함하고 이중 열가소성 중합체가 코폴리에스테르를 포함하는 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 증진가능한 열가소성 중합체가 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하고, 이중 열가소성 중합체가 코폴리에스테르를 포함하고, 개질 중합체 알로이가 고체 상태 중합 이전의 배합물의 용융 점도보다 큰 용융 점도를 갖는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 개질 중합체 알로이가 약 200 내지 300 °C의 온도 및 약 50 내지 500 Pa-sec의 전단 속도에서 이중 열가소성 중합체의 약 $\pm 15\%$ 이내의 용융 점도를 갖는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 증진가능한 열가소성 중합체 및 이중 열가소성 중합체가 배합 이전에 건조되지 않는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 증진가능한 열가소성 중합체와 유기 입상 충전제를 배합하는 것을 포함하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 증진가능한 열가소성 중합체를 무기 입상 충전제와 배합하는 것을 포함하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 무기 입상 충전제가 금속 산화물을 포함하는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 배합 단계가 용융-배합을 포함하는 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 고체 상태 중합 이전에 배합물을 펠릿화하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 16

- a) 선택된 온도 및 압출 속도에서 주어진 값의 용융 점도를 가진 제1 열가소성 중합체를 제공하고;
 - b) 고체 상태 중합에 의해 증진가능하고, 선택된 온도 및 압출 속도에서의 용융 점도가 상기 주어진 값과 충분히 달라 제1 및 제2 열가소성 중합체가 공압출될 수 없는 제2 열가소성 중합체를 제공하고;
 - c) 제2 열가소성 중합체를
 - i) 적어도 하나의 이중 열가소성 중합체, 또는
 - ii) 유기 또는 무기 입상 충전제
 와 배합하고;
 - d) 제2 열가소성 중합체를 고체 상태 중합하여, 선택된 온도 및 압출 속도에서의 용융 점도가 상기 주어진 값에 충분히 가까워 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물과 제1 열가소성 중합체가 공압출될 수 있는 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물을 제공하고;
 - e) 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물의 층 및 제1 열가소성 중합체의 층을 기관 위에 공압출하여 부착성 코팅물을 형성하는 것을 포함하는,
- 기관에 부착성 다층 코팅물을 적용하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 제2 열가소성 중합체가 축합 중합체를 포함하는 방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 제2 열가소성 중합체가 알키드를 포함하는 방법.

청구항 19

제16항에 있어서, 이중 열가소성 중합체가 증진가능한 것인 방법.

청구항 20

제16항에 있어서, 이중 열가소성 중합체가 증진가능하지 않은 것인 방법.

청구항 21

제16항에 있어서, 제2 열가소성 중합체를 적어도 하나의 이중 열가소성 중합체와 배합하는 것을 포함하는 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 제2 열가소성 중합체가 폴리에스테르를 포함하고, 이중 열가소성 중합체가 코폴리에스테르를

포함하는 방법.

청구항 23

제21항에 있어서, 제2 열가소성 중합체가 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하고, 이중 열가소성 중합체가 코폴리에스테르를 포함하고, 개질 중합체 알로이가 고체 상태 중합 이전의 배합물의 용융 점도보다 큰 용융 점도를 갖는 방법.

청구항 24

제16항에 있어서, 개질 중합체 알로이가 약 200 내지 300 °C의 온도 및 약 50 내지 500 Pa-sec의 전단 속도에서 제1 열가소성 중합체의 약 $\pm 15\%$ 이내의 용융 점도를 갖는 방법.

청구항 25

제16항에 있어서, 개질 중합체 알로이가 약 200 내지 300 °C의 온도 및 약 50 내지 500 Pa-sec의 전단 속도에서 제1 열가소성 중합체의 약 $\pm 5\%$ 이내의 용융 점도를 갖는 방법.

청구항 26

제16항에 있어서, 제2 열가소성 중합체를 유기 입상 충전제와 배합하는 것을 포함하는 방법.

청구항 27

제16항에 있어서, 제2 열가소성 중합체를 무기 입상 충전제와 배합하는 것을 포함하는 방법.

청구항 28

제27항에 있어서, 무기 입상 충전제가 금속 산화물을 포함하는 방법.

청구항 29

제16항에 있어서, 배합 단계가 용융-배합을 포함하는 방법.

청구항 30

제16항에 있어서, 기관이 스틸을 포함하는 방법.

청구항 31

적어도 하나의 층이 열가소성 중합체 및 (i) 적어도 하나의 이중 중합체 또는 (ii) 유기 또는 무기 입상 충전제를 포함하는 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물을 포함하고, 여기에서 열가소성 중합체는 고체 상태 중합에 의해 증진된 것이고, 배합물은 고체 상태 중합 이전의 배합물의 용융 점도보다 큰 용융 점도를 갖는 것인, 하나 이상의 중합체 층이 부착된 기관을 포함하는 코팅된 물품.

청구항 32

제31항에 있어서, 열가소성 중합체가 축합 중합체를 포함하는 코팅된 물품.

청구항 33

제31항에 있어서, 열가소성 중합체가 알키드를 포함하는 코팅된 물품.

청구항 34

제31항에 있어서, 배합물이 열가소성 중합체 및 적어도 하나의 이중 중합체를 포함하는 코팅된 물품.

청구항 35

제34항에 있어서, 열가소성 중합체가 폴리에스테르를 포함하고 이중 중합체가 코폴리에스테르를 포함하는 코팅된 물품.

청구항 36

제31항에 있어서, 개질 중합체 알로이가 약 200 내지 300 °C의 온도 및 약 50 내지 500 Pa-sec의 전단 속도에서 이중 중합체의 약 $\pm 15\%$ 이내의 용융 점도를 갖는 코팅된 물품.

청구항 37

제31항에 있어서, 배합물이 열가소성 중합체 및 유기 입상 충전제를 포함하는 코팅된 물품.

청구항 38

제31항에 있어서, 배합물이 열가소성 중합체 및 무기 입상 충전제를 포함하는 코팅된 물품.

청구항 39

제38항에 있어서, 무기 입상 충전제가 금속 산화물을 포함하는 코팅된 물품.

청구항 40

제31항에 있어서, 기관이 스틸을 포함하는 코팅된 물품.

명세서

<1> 관련 출원과의 상호 참조

<2> 본 출원은 미국 가출원번호 60/829,638호 (2006년 10월 16일 출원, 출원인: Niederst, 발명의 명칭: "코팅 방법 및 물품") (그 전체내용이 여기에서 참고문헌으로 포함됨)의 우선권을 청구한다.

기술분야

<3> 본 발명은 열가소성 코팅물에 관한 것이다.

배경기술

<4> 성질들의 적절한 균형을 가진 열가소성 코팅물을 제조하는 것이 때로는 곤란하다. 열가소성 코팅물은 하나 이상의 잠재적으로 모순되는 특징, 예컨대 기초 기관 또는 기타 이웃한 표면에 대한 적절한 접착성; 다른 코팅 조성물과의 공압출성; 발유성, 발수성, 윤활성 또는 기타 표면-관련 성질; 저장 안정성; 강도, 내충격성 또는 탄성; 내화학약품성, 내마모성 또는 내후성; 낮은 비용; 또는 기타 원하는 성질을 필요로 할 수도 있다. 때때로, 하나의 재료가 주어진 응용을 위해 충분하지만, 종종 하나의 재료는 모든 필요한 성질을 갖지 않을 수 있다. 대부분의 통상적인 열가소성물질 공급업자들은 대 용량 제품의 생산을 강조하고 있고, 고객이 주문한 성질을 가진 특수 열가소성물질의 작은 용량을 제공하는 것을 내키지 않아 하거나 제조하지 못할 수도 있다. 따라서, 독특한 성능 속성을 가진 열가소성 중합체를 구하려고 하는 최종 사용자들은, 필요한 속성을 얻기 위하여, 2 이상의 통상적으로 입수가 가능한 제품들을 함께 배합하거나, 다층 라미네이트를 형성하거나, 특수 성분들을 첨가하거나, 또는 기타 잠재적으로 비용과 시간이 소모되는 수단을 취해야 할 수도 있다. 예를 들어, 허용가능한 용기 코팅물을 얻기 위해서, 용기 기관에 인접한 적절한 용기-부착 층 및 실제 용기 내용물에 인접한 적절한 보호 층을 사용하여 다층 코팅물을 형성하는 것이 필요할 수도 있다. 다양한 층들이 유사한 용융 점도를 갖지 않는 이상, 공압출 장치를 사용하여 이러한 다양한 층들을 동시-적용하는 것은 곤란할 수 있다.

<5> 발명의 요약

<6> 본 발명자들은, 이중 중합체들, 또는 중합체와 충전제를 용융-배합하고 그 후에 배합물을 고체 상태 중합하여, 원료 중합체(들), 원료 중합체들의 단순 배합물, 또는 원료 중합체와 충전제의 배합물의 성질보다 뛰어날 수 있는 하나 이상의 성질을 가진 개질 중합체 알로이(alloy) 또는 충전된 중합체 배합물을 제공할 수 있음을 알아내었다. 어떠한 이론에 의해 한정되기를 원하지 않지만, 고체 상태 중합 방법은 특유의 성질을 가진 새로운 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물을 제공하도록 원료 중합체(들)의 블록 또는 단편을 재배열할 수 있다. 통상적으로 입수가 가능한 열가소성 중합체로부터 제조하기 곤란할 수도 있는 특수 코팅물을 제조하기 위하여, 얻어진 개질 중합체 배합물이 사용될 수 있다.

<7> 본 발명자들은, 다른 경우에는 공압출에 의하여 형성하기 곤란할 수 있는 공압출된 다층 코팅물을 제조하기 위

하여, 이러한 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물을 사용할 수 있음을 알아내었다. 개개의 층들이 유사한 용융 점도, 예를 들어 선택된 압출 온도 및 압출 속도에서 서로 약 $\pm 15\%$ 이내의 용융 점도를 갖지 않는 이상, 통상적으로 바람직한 압출 속도로는 성공적인 열가소성 중합체의 공압출이 곤란할 수 있다. 이중 중합체들 또는 중합체와 충전제를 용융-배합하여 주어진 값보다 낮은 용융 점도를 가진 배합물을 형성하고, 배합물을 고체 상태 중합하여, 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물과 열가소성 중합체가 공압출될 수 있도록 상기 주어진 값에 충분히 가까운 용융 점도를 가진 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물을 제공하고, 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물 및 열가소성 중합체의 층들을 기관 위에 공압출하여 부착성 코팅물을 형성함으로써, 개시된 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물이 선택된 압출 온도 및 압출 속도에서 상기 주어진 값의 용융 점도를 가진 열가소성 중합체와 공압출될 수 있다.

<8> 따라서, 하나의 측면에서, 본 발명은

<9> a) 고체 상태 중합에 의해 증진가능한 열가소성 중합체를 제공하고,

<10> b) 열가소성 중합체를

<11> i) 적어도 하나의 이중 열가소성 중합체, 또는

<12> ii) 유기 또는 무기 입상 충전제

<13> 와 배합하고;

<14> c) 증진가능한 열가소성 중합체를 고체 상태 중합하여, 고체 상태 중합 이전의 배합물의 성질과 상이한 적어도 하나의 물리적 또는 화학적 성질을 가진, 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물을 제공하고,

<15> d) 기관을 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물의 부착성 층으로 코팅하는 것을 포함하는, 부착성 코팅물로 기관을 코팅하는 방법을 제공한다.

<16> 다른 측면에서, 본 발명은

<17> a) 선택된 온도 및 압출 속도에서 주어진 값의 용융 점도를 가진 제1 열가소성 중합체를 제공하고;

<18> b) 고체 상태 중합에 의해 증진가능하고, 선택된 온도 및 압출 속도에서의 용융 점도가 상기 주어진 값과 충분히 달라 제1 및 제2 열가소성 중합체가 공압출될 수 없는 제2 열가소성 중합체를 제공하고;

<19> c) 제2 열가소성 중합체를

<20> i) 적어도 하나의 이중 열가소성 중합체, 또는

<21> ii) 유기 또는 무기 입상 충전제

<22> 와 배합하고;

<23> d) 제2 열가소성 중합체를 고체 상태 중합하여, 선택된 온도 및 압출 속도에서의 용융 점도가 상기 주어진 값에 충분히 가까워 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물과 제1 열가소성 중합체가 공압출될 수 있는 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물을 제공하고;

<24> e) 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물의 층 및 제1 열가소성 중합체의 층을 기관 위에 공압출하여 부착성 코팅물을 형성하는 것을 포함하는,

<25> 기관에 부착성 다층 코팅물을 적용하는 방법을 제공한다.

<26> 다른 측면에서, 본 발명은, 적어도 하나의 층이 열가소성 중합체 및 (i) 적어도 하나의 이중 중합체 또는 (ii) 유기 또는 무기 입상 충전제를 포함하는 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물을 포함하고, 여기에서 열가소성 중합체는 고체 상태 중합에 의해 증진된 것이고, 배합물은 고체 상태 중합 이전의 배합물의 용융 점도보다 큰 용융 점도를 갖는 것인, 하나 이상의 중합체 층이 부착된 기관을 포함하는 코팅된 물품을 제공한다.

발명의 상세한 설명

<35> 용어 "중합체"는 랜덤, 블록, 그래프트 또는 기타 주쇄 배열을 가진 단독중합체, 공중합체 및 삼원공중합체 및 고급 중합체를 포함한다. 용어 "이중 중합체"란 상이한 물질의 배열을 함유한 주쇄를 가진 중합체 (예, 상이한 단량체들의 중합체) 및 동일한 물질의 상이한 배열을 함유한 주쇄를 가진 중합체 (예, 동일한 단량체의 랜덤 및 블록 공중합체)를 가리킨다. 용어 "유사 중합체"란 동일한 물질의 동일한 배열을 함유한 주쇄를 가진 중합체들

가리킨다. 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 ("PET") 및 폴리에틸렌 ("PE")에서 주쇄는 상이한 단량체들의 배열이고, PET 및 PE는 이중 중합체이다. 미사용(virgin) PET 및 재순환 PET는, 동일한 물질의 동일한 배열을 함유하지만 전형적으로 사슬 길이 및 산 값이 상이한 주쇄를 가진 중합체이다. 미사용 PET 및 재순환 PET는 유사 중합체이다.

- <36> 용어 "부착성"은, 기관 위의 코팅물 또는 층에 관해 사용될 때, 기관으로부터 직각으로 벗겨낸다면 코팅물이 파열될 것임을 의미한다.
- <37> 용어 "증진가능한"은, 중합체에 관해 사용될 때, 고체 상태 중합에 의해 중량 평균 분자량이 증가될 수 있는 중합체를 가리킨다.
- <38> 용어 "배합물" 및 "배합하는"이란 2개 이상의 중합체, 또는 중합체 및 유기 또는 무기 충전제를 적어도 하나의 육안으로 균질한 혼합물에 조합하는 임의의 공정 및 그러한 혼합물을 가리킨다. 용어 "용융-배합"이란 중합체의 배합물에 있는 적어도 하나의 중합체의 용점(T_m)에서 또는 그 이상에서 수행되는 임의의 배합 공정을 가리킨다.
- <39> 표현 "고체 상태 중합" 및 "고체 상태 중합하는"이란, 고체 상태로 유지하면서 열 적용을 통해 중합체의 중합을 촉진하는 (예를 들어 고유 점도를 증가시키는) 공정을 가리킨다.
- <40> 개시된 방법은 증진가능한 열가소성 중합체를 포함한다. 각종 증진가능한 중합체가 사용될 수도 있다. 대표적인 증진가능한 중합체는 축합 중합체 및 부가 중합체를 포함하고, 축합 중합체가 바람직하다. 하나 이상의 산 안하이드라이드, 폴리올 및 불포화 지방산을 함께 반응시킴으로써 형성되거나, 또는 하나 이상의 폴리올 및 오일의 혼합물을 에스테르교환반응시킴으로써 형성되는 알키드 폴리에스테르가 사용될 수도 있다. 대표적인 지방산은 탈수 피마자 지방산, 리놀렌 지방산, 리시놀렌 지방산, 대두 지방산 등; 및 이들의 부산물 및 조합물을 포함한다. 대표적인 오일은 카놀라 유, 피마자 유, 탈수 피마자 유, 코코넛 유, 옥수수 유, 면실유, 분쇄 견과 유, 아마인 유, 땅콩유, 리시넨 유, 잇꽃 유, 대두 유, 해바라기 유, 톨 유, 동 유, 호두 유, 목재 유 등과 같은 식물성 유; 어유, 라드, 가금류 지방, 수지 등과 같은 동물성 지방; 및 이들의 부산물 및 조합물을 포함한다. 다른 증진가능한 중합체는 폴리에스테르 및 코폴리에스테르, 예컨대 PET, 폴리부틸렌 테레프탈레이트("PBT"), 폴리에틸렌 나프탈레이트 ("PEN"), 폴리부틸렌 나프탈레이트 ("PBT"), 및 당업자에게 친숙한 기타 산 및 디올의 에스테르; 폴리락톤, 예컨대 폴리카프로락톤; 폴리메틸 메타크릴레이트 ("PMMA"); 스티렌/말레 안하이드라이드 ("SMA"); 폴리옥시메틸렌("POM"); 케톤, 예컨대 폴리에테르에테르케톤 ("PEEK") 및 폴리아릴에테르케톤 ("PAEK"); 열가소성 플루오로중합체; 폴리카르보네이트("PC"); 폴리우레탄; 폴리아릴레이트 ("PAR"); 폴리페닐렌 옥사이드 ("PPO"); 폴리아미드, 예컨대 나일론 6, 나일론 6,6, 나일론 11, 나일론 6,12 및 나일론 12; 이미드, 예컨대 폴리이미드 ("PI"), 폴리에테리미드 ("PEI") 및 폴리아미드이미드 ("PAI"); 폴리프탈아미드; 술폰, 예컨대 폴리술폰("PSu"), 폴리아릴술폰("PAS") 및 폴리에테르 술폰("PES"); 폴리아미노산; 폴리디메틸실록산; 이들의 혼합물; 및 고체 상태 중합을 방해하지 않는 그의 유도체 (예를 들어, 할로젠-치환된 중합체와 같이 적절히 치환된 중합체)를 포함한다. 개시된 배합물은 비-증진가능한 중합체를 포함할 수도 있다 (그러나, 포함하지 않아야 한다). 증진가능한 중합체와 배합될 수 있는 대표적인 비-증진가능한 중합체는 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 ("PE"), 폴리프로필렌 ("PP") 및 폴리부틸렌 ("PB"); 스티렌, 예컨대 폴리스티렌 ("PS"), 폴리 α-메틸 스티렌 및 스티렌/아크릴로니트릴 ("SAN"); 비닐, 예컨대 폴리비닐 클로라이드 ("PVC") 및 폴리비닐나프탈렌 ("PVN"); 및 이들의 혼합물을 포함한다. 증진가능한 중합체 및 비-증진가능한 중합체의 대표적인 혼합물은 에스테르와 올레핀의 혼합물 (예를 들어, PET 및 폴리에틸렌)을 포함한다. 바람직하게는, 이중 중합체들의 배합물에 있는 모든 중합체는 열가소성이고, 더욱 바람직하게는 이중 중합체들의 배합물에 있는 모든 중합체는 증진가능한 열가소성물질이다. 그러나, 원한다면 열가소성 및 비-열가소성 (예를 들어, 열경화성) 중합체를 함유한 배합물이 사용될 수도 있다.
- <41> 개시된 중합체를 함유하는 배합물은 다양한 비율로 그리고 임의의 원하는 순서로 조합될 수 있다. 예를 들어, 제1 및 제2 이중 중합체들의 배합물은 약 99 내지 약 1 중량%의 제1 중합체 및 약 1 내지 약 99 중량%의 제2 중합체, 약 95 내지 약 5 중량%의 제1 중합체 및 약 5 내지 약 95 중량%의 제2 중합체, 약 90 내지 약 10 중량%의 제1 중합체 및 약 10 내지 약 90 중량%의 제2 중합체, 또는 약 80 내지 약 20 중량%의 제1 중합체 및 약 20 내지 약 80 중량%의 제2 중합체를 함유할 수 있다. 개시된 배합물을 만들기 위하여, 2 이상 (예를 들어, 3 이상, 4 이상 또는 5 이상)의 이중 중합체들이 조합될 수도 있다. 이중 중합체들은 전형적으로 적어도 하나 이상의 물리적 또는 화학적 성질의 측면에서 상이할 것이다. 대표적인 성질은 분자량, 밀도, 유리 전이 온도(T_g), 용점(T_m), 고유 점도(IV), 용융 점도(MV), 용융 지수(MI), 결정성, 블록 또는 단편의 배열, 반응성 부위의 이용가

능성, 다양한 기체 또는 액체에 대한 반응성, 산 값, 표면 에너지, 소수성, 소유성, 수분 또는 산소 침투성, 투명성, 내열성, 태양광 또는 자외선 에너지에 대한 저항성, 금속 또는 플라스틱을 포함한 기관에 대한 접착성 및 재활용성을 포함할 수 있다. 용융 점도는 이중 중합체들의 배합물을 고체 상태 중합함으로써 변할 수 있는 특히 유용한 성질이고, 이에 의해 약 200 내지 300 °C의 온도 및 약 50 내지 500 Pa-sec의 전단 속도에서 예를 들어 약 $\pm 50\%$ 이상, 약 $\pm 10\%$ 이상 또는 약 $\pm 5\%$ 이상만큼 다른 용점을 가진 이중 중합체들로부터 바람직한 중합체 알로이를 제조할 수 있다. 절대 척도로 측정된 성질에 대하여, 이중 중합체 성질들은 예를 들어 약 $\pm 5\%$, 약 $\pm 10\%$, 약 $\pm 15\%$, 약 $\pm 25\%$, 약 $\pm 50\%$, 또는 약 $\pm 100\%$ 이상만큼 상이할 수 있다. 이중 중합체들은 박편, 펠릿, 분말 또는 용융물을 포함한 어떠한 편리한 형태로도 존재할 수 있다. 이중 중합체들은 배합에 앞서서 임의로 건조될 수 있다. 일부 경우에, 건조를 유리하게 피할 수도 있고, 따라서 처리 시간 및 장치 비용을 상당히 절감할 수 있다.

<42> 개시된 증진가능한 열가소성 중합체를 그 대신에 또는 또한 유기 또는 무기 입상 충전제와 배합할 수도 있다. 중합체 입자 (예를 들어, 중합체 나노입자), 미세화 유기 중합체, 예컨대 미세화 폴리테트라플루오로에틸렌, 히드로겔, 코어-셸 중합체 체계, 외피에 싸인 중합체 체계 및 당업자에게 친숙한 기타 유기 충전제를 포함하여, 다양한 유기 충전제가 사용될 수 있다. 금속 산화물, 예컨대 이산화티타늄, 이산화규소, 산화철, 산화아연, 산화 안티몬 및 산화 지르코늄 (금속 산화물 나노입자 포함); 금속 황화물 및 금속 황산염, 예컨대 황화 카드뮴, 황화 아연, 황산바륨, 및 리토포; 금속 질화물, 예컨대 질화 붕소; 금속 옥시클로라이드, 예컨대 비스무트 옥시클로라이드; 시에나토 또는 엄버 (점토 나노입자 포함)와 같은 점토를 포함한 토류 화합물; 탄산칼슘; 탈크; 규회석; 및 당업자에게 친숙한 기타 무기 충전제를 포함한 다양한 무기 충전제가 사용될 수도 있다. 개시된 증진가능한 열가소성 중합체 및 충전제를 다양한 비율로 조합할 수도 있다. 예를 들어, 중합체 및 충전제의 배합물은 약 15 내지 약 99.9 중량% 중합체 및 약 85 내지 약 0.1 중량% 충전제, 약 30 내지 99.9 중량% 중합체 및 약 70 내지 약 0.1 중량% 충전제, 또는 약 50 내지 약 99.9 중량% 중합체 및 약 50 내지 약 0.1 중량% 충전제를 함유할 수도 있다. 하나의 예로서, 특히 밝고 흰색이 식품-관련 제품의 판매에 도움이 되는 위생적이고 깨끗한 환경을 암시하는 식품 포장을 위하여, 때때로 캔 코팅장치에 의해 착색된 필름이 요구된다. 예를 들어, 이산화티타늄과 같은 백색화 제를 코팅 층의 하나 또는 모두에 첨가함으로써 적절한 흰색 코팅물이 얻어질 수 있다. 필요한 광학 성질 및 성능을 달성하기 위하여 높은 착색 수준이 요구될 수도 있다 (예를 들어 40 중량% 이상).

<43> 이중 중합체들 또는 중합체와 충전제의 개시된 배합물은 하나 이상의 보조제를 함유할 수 있다. 대표적인 보조제는 계면활성제, 소포제, 습윤화제, 레벨링제, pH 변형제, 용매, 향균제, UV 흡수제, 광 안정화제, 항산화제, 향료 및 접착 촉진제를 포함한다. 이들 및 기타 유용한 보조제는 당업자에게 명백할 것이다.

<44> 당업자에게 친숙한 장치 및 기술을 사용하여 개시된 배합물을 조합할 수 있다. 용융-배합이 바람직하지만, 요구되지는 않는다. 배합물은 균질한 것이 바람직하지만 균질성이 요구되지는 않는다. 이중 중합체들 또는 중합체와 충전제를 배합하기 위해 한가지 편리한 방법은, 성분들을 압출기, 예를 들어 단축 압출기 또는 다축 압출기에서 조합하는 것이다. 압출기를 그의 길이를 따라 하나 이상의 위치에서 예를 들어 배합물에 있는 이중 중합체들의 적어도 하나, 바람직하게는 전부의 Tm보다 높은 온도까지 가열할 수 있다.

<45> 배합물을 고체 상태 중합하기 전에, 배합물을 미세하게 분할할 수도 있다 (당업자에게 친숙한 장치 및 기술을 사용하여 펠릿화하거나 입상화하거나 또는 박편으로 만든다). 미세하게 분할된 배합물을, 원한다면 고체 상태 중합될 수 있는 시간까지 저장할 수도 있고, 원한다면 결정화를 촉진하기 위해 가열 또는 냉각과 같은 임의의 중간 단계로 처리할 수도 있다.

<46> 당업자에게 친숙한 장치 및 기술을 사용하여 고체 상태 중합을 수행할 수 있다. 한가지 편리한 방법은, 불활성 또는 비반응성 대기 (예를 들어, 아르곤 또는 질소) 중에서, 비개질 배합물의 성질과 상이한 적어도 하나의 물리적 또는 화학적 성질을 가진 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물을 제공하기에 충분한 시간 동안 배합물의 용점 미만 또는 그의 주 성분의 용점 미만의 온도 (예를 들어, 약 150 °C 내지 약 250 °C, 약 170 °C 내지 220 °C 또는 약 180 °C 내지 약 210 °C의 온도)까지 가열된 적절한 밀봉 용기에 펠릿화된 배합물을 넣는 것이다. 이러한 시간은 예를 들어 약 2 내지 약 24시간, 약 5 내지 약 20시간 또는 약 8 내지 약 16시간일 수 있다.

<47> 얻어진 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물을 스틸 (예를 들어, 무-주석 스틸, 주석-도금 스틸 및 아연화 스틸), 알루미늄 (예를 들어, 알루미늄 판 및 알루미늄 호일), 주석, 아연, 플라스틱, 목재 제품 (예, 종이, 판지, 왁스를 입힌 판지, 섬유판), 시멘트판, 및 당업자에게 친숙한 기타 기관을 포함하여, 다양한 경질 또는 가요성 고체 또는 도금된 기관에 적용할 수도 있다. 용기 및 기타 포장 재료, 건축 자재, 탈것 및 당업자

에게 친숙한 기타 목적을 포함하여 다양한 목적을 위하여 코팅된 기관을 사용할 수도 있다. 사용될 때, 코팅된 기관은 당업자에게 친숙한 다양한 성능 표준을 충족하는 것이 필요할 수도 있다. 예를 들어, 날개다랑어, 연어 등과 같은 어류를 위해 사용되는 안을 댄 스틸 용기를 형성하기 위해 사용될 때, 용기는 살균 (예를 들어, 1 대 기압 및 121 °C에서 90분 동안 가압 증기로의 노출)을 견디고 허용가능한 저장 수명 (예를 들어, 12 내지 24시간)을 제공하는 것이 필요할 수도 있다.

<48>

개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물의 단일 층을 기관에 적용하고, 이에 의해 도 8에서 물품(80)과 같은 코팅된 물품을 제공할 수도 있으며, 여기에서 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체의 얇은 층(82)이 위에 놓여 있고 기관(84)에 부착되어 있다. 예증된 구현양태에서, 기관(84)이 플라스틱 기관이지만, 당업자에게 인지되는 바와 같이 기관(84)은 다양한 재료로 만들어질 수 있다. 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물의 다수 층들이 기관에 적용될 수도 있으며, 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물의 하나 이상의 층과 이종 중합체의 하나 이상의 층일 수도 있다. 예를 들어, 얻어진 코팅된 물품은 도 9에서의 물품(90)과 같을 수도 있고, 여기에서 비개질 중합체의 더욱 두꺼운 층(92)이 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체의 더욱 얇은 층(94) 위에 놓여 있고 또한 기관(96)에 부착되어 있다. 얻어진 코팅된 물품은 도 10에서 물품(100)과 유사할 수도 있고, 여기에서 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물의 더욱 얇은 층(102)이 비개질 중합체의 더욱 두꺼운 층(104) 위에 놓여 있고, 이것이 다시 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 및 기관(108)의 더욱 얇은 층(106) 위에 놓여 있다. 당업자라면, 개시된 층들의 다른 수 및 배열이 가능하다는 것을 이해할 것이다. 도 9 및 도 10에서 도시된 구현양태에서, 기관(84)은 플라스틱 기관이지만, 당업자에 의해 이해될 수 있듯이 기관(84)은 각종 재료로부터 만들어질 수 있다. 따라서, 코팅된 기관은 단일 층, 2개 층, 3개 층, 4개 층, 5개 층 또는 심지어 더 많은 층 (예를 들어, 10 또는 11개 층)을 가질 수 있다. 중합체 층은 다양한 두께, 예를 들어 약 1 마이크로미터 내지 약 10 밀리미터, 약 1 마이크로미터 내지 약 1 밀리미터, 또는 약 1 마이크로미터 내지 약 100 마이크로미터를 가질 수 있다. 층들은 연속적으로 또는 모두 한번에 적용될 수 있다. 예를 들어, 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물을, 원하는 압출 온도 및 압출 속도에서의 용융 점도가 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물의 용융 점도에 충분히 근접하여 양쪽을 동시에 공압출할 수 있도록 하는 용융 점도를 가진 이종 열가소성 압출 중합체와 함께 압출할 수 있다. 상기 언급된 다양한 열가소성 중합체를 포함하여, 다양한 이종 열가소성 압출 중합체가 사용될 수 있다. 이종 열가소성 압출 중합체는 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물에서의 중합체와 상이하거나 그와 동일할 수 있다. 예를 들어, 이종 열가소성 압출 중합체는 2성분 중합체 알로이에 있는 고-융점의 2개의 이종 중합체와 동일할 수 있다.

<49>

개별 층들의 용융 점도는 바람직하게는 선택된 압출 온도 및 압출 속도에서 서로의 약 $\pm 15\%$ 이내, $\pm 10\%$ 이내 또는 $\pm 5\%$ 이내이다. 용융 점도 및 따라서 하나 이상의 공압출되는 층의 유동 속도가 다른 공압출되는 층의 것과 실질적으로 상이하다면, 적용된 코팅물이 하나 이상의 필름 형성 또는 필름 적용 결함을 나타낼 수 있고, 이에 의해 불량한 외관 또는 성능이 얻어진다. 본 발명자들은, 매우 근접하게 조화된 층 점도 값을 가진 공압출 시스템이 고 품질 필름 형성 또는 필름 적용 성질을 나타낸다는 것을 알아내었다. 전형적인 통상적으로 입수가 가능한 중합체가 공압출 시스템에서 사용될 때, 주어진 점도 요건에 조화되는 재료의 선택이 상당히 제한될 수 있다. 따라서, 기존의 공압출 시스템은 매우 근접하게 조화된 용융 점도를 가질뿐만 아니라 매우 유사한 기타 물리적 및 화학적 성질을 가진 재료의 층들을 사용할 것이다. 이러한 시스템은 넓은 성능 특징을 제공하지 않을 수 있고, 진정한 다층 시스템보다는 단일 재료의 두꺼운 단층을 더욱 잘 성취하는 경향이 있다.

<50>

제형업자들은 주어진 층 또는 층들에서 여러 재료들을 배합함으로써 공압출된 필름의 작업 성질을 확대하는 것을 추구하여 왔다. 이러한 배합은 하나의 층에서 달성될 수 없는 화학적 또는 물리적 성질의 혼합을 제공하기 위한 것이다. 층 제형은 예를 들어 전형적으로 예비-배합 (사전-배합)되고 이어서 하나의 뚜렷한 층을 제공하기 위한 필름 형성 장치에 첨가되는 2 이상의 재료들을 함유할 수 있다. 본 발명자들은, 아마도 사전-배합 공정 동안에 겪게 되는 기계적 전단, 열, 수분 또는 기타 인자의 효과에 기인하여, 사전-배합이 배합된 재료의 점도에 좋지 않은 영향을 미칠 수 있음을 알아내었다. 예를 들어, 매우 유사한 용융 점도를 가진 2개의 재료가 사전-배합될 때, 얻어지는 배합물은 어느 하나의 출발 재료의 용융 점도보다 훨씬 낮은 용융 점도를 가질 수 있다. 이러한 감소된 용융 점도는, 층에서 재료의 사전-배합된 배합물을 사용하여 공압출된 필름이 형성될 수 있는 정도를 상당히 제한할 수 있다. 중합체 및 입상 충전제가 사전-배합될 때, 용융 점도에서의 유사한 감소가 관찰될 수 있다.

<51>

개시된 공정을 통해 통상적으로 공급되는 제품으로부터 입수될 수 없는 성질을 가진 특허 중합체 알로이 및 충전된 중합체 배합물을 제조할 수 있다. 중합체 알로이의 하나 이상의 성질은 예를 들어 순수한 출발 물질 또는 그의 단순 배합물로는 입수될 수 없거나, 또는 그들의 상응하는 성질보다 뛰어나다. 개시된 공정은, 최종 제품

에서 최종 사용자에 의해 요망되는 일부 성질을 가지고 있지만 최종 제품에서 요구되는 일부 성질(예를 들어, 적절한 용융 유동 속도)은 부족할 수도 있는 단일 고체 펠릿을 형성하기 위하여, 몇몇 출발 물질들을 용융 배합 공정을 통해 조합할 수 있다. 더욱 만족스러운 전체 성질 및 공압출 시스템에서 다른 층과의 양호한 친화성을 가진 개질 중합체 알로이 또는 충전된 중합체 배합물을 제공하기 위하여, 고체 상태 중합을 사용하여 펠릿의 성질을 변형시킬 수 있다.

실시예

<52> 본 발명은 하기 비-제한적 실시예에서 더욱 예증되며, 여기에서 모든 부 및 퍼센트는 달리 나타내지 않는 한 중량 기준이다.

<53> 비교예 1

<54> 배합된 제1 및 제2 중합체

<55> 코사(KOSA)TM 1101E 고속-결정화 PET ("CPET", 인비스타 제품) 및 다이나폴(DYNAPOL)TM P1500HV 부분 결정성 코폴리에스테르 (테구사 제품)의 예비-건조된 샘플 (수분 < 100 ppm, 카알-피셔 분석에 의함)을 50:50 비율로 조합하고, ZSK 이축 압출기 (위너 & 프레이더러(Werner & Pfleiderer)제품)로 배합하고 작은 원통형 펠릿으로 펠릿화하였다. 코사 1101E CPET는 병(bottle) 등급의 0.8 고유 점도(IV) 열가소성 중합체이다. 이것은 상당히 경질이고 내구성이 있지만, 무-주석 스틸과 같은 기관에 대해 비교적 낮은 접착성을 갖는다. 다이나폴(DYNAPOL) P1500HV 코폴리에스테르 수지는 무-주석 스틸과 같은 기관에 대해 양호한 접착성을 갖지만 코사 1101E CPET에 비해 훨씬 낮은 용융 점도를 지닌 연질의 접착성 수지이다.

<56> 코네어(CONAIR)TM 건조기 (Conair Corp.)를 사용하여 펠릿화 배합물을 건조시키고 (수분<100 ppm, 카알 피셔 분석에 의함), 다이니스코(DYNISCO)TM LCR7000 모세관 유동계를 사용하여 260 °C에서의 용융 점도에 대해 분석하였다. 또한, 건조된 코사 1101E CPET의 기준 샘플을 분석하였다. 도 1은, 기준 샘플(곡선 1) 및 배합물(곡선2)에 대한 점도 대 전단 곡선을 나타낸다. 하기 표 1에 기재된 것은 기준 샘플 및 배합물에 대하여 용융 유동 속도, 전단 점도 및 무-주석 스틸에 대한 접착성의 비교이다. 접착성은 0 내지 10의 등급을 사용하여 정량적인 기초로 평가되고, 등급 10이 100% 접착성에 상응한다.

표 1

<57>

용융 점도 데이터 (260°C)			
	기준 (100% 코사 1101E CPET; 곡선 1)	배합물 (50% 코사 1101E CPET/50% 다이나폴 P 1500HV; 곡선 2)	% 차이
용융 유동 속도 (g/10분)	6.245	15.951	+155%
점도 (100 s ⁻¹)	974 Pa-s	460 Pa-s	-53%
점도 (200 s ⁻¹)	819 Pa-s	414 Pa-s	-49%
점도 (500 s ⁻¹)	611 Pa-s	339 Pa-s	-45%
접착성 (무-주석 스틸)	7	10	+40%

<58> 표 1의 데이터는, 배합물에 다이나폴(DYNAPOL) P1500HV 중합체를 포함시키면, 무-주석 스틸에 대한 접착성을 상당히 개선시킴을 나타낸다. 그러나, 배합물 용융 점도는 100% 코사 PET의 용융 점도보다 상당히 낮고, 허용가능한 공압출을 위한 ±15% 가이드라인을 벗어날 것이다. 따라서, 배합물은, 그의 증가된 접착성에도 불구하고, 공압출된 다층 코팅물에서 코사 PET의 층에 인접한 접착 층으로서 유용하지 않을 것이다. 이러한 통상적으로 이용가능한 재료는, 무-주석 스틸에 부착시키고자 하는 공압출된 다층 코팅물에서 사용할 수 있기에 적절한 성질을 갖지 않는 것으로 보인다.

<59> 실시예 1

<60> 고체 상태 중합시킨 배합된 제1 및 제2 중합체

<61> 비교예 1 펠릿화 배합물을 약 760 mmHg의 진공 하에서 200 °C에서 16시간 동안 고체 상태 중합하였다. 얻어진 중합체 알로이 펠릿을 건조시키고 비교예 1의 방법을 사용하여 용융 점도에 대해 분석하였다. 건조된 코사

1101E CPET의 기준 샘플을 분석하였다. 도 2는 기준 샘플 (곡선 1) 및 고체 상태 중합된 배합물 (곡선 2)에 대한 점도 대 전단 곡선을 나타낸다. 하기 표 2에 기재된 것은 기준 샘플 및 고체 상태 중합된 배합물에 대한 용융 유동 속도, 전단 점도 및 무-주석 스틸에 대한 접착성의 비교이다.

표 2

<62>

용융 점도 데이터 (260℃)			
	기준 (100% 코사 1101E CPET; 곡선 1)	중합체 알로이 (50% 코 사 1101E CPET/50% 다이 나폴 P 1500HV; 곡선 2)	% 차이
용융 유동 속도 (g/10분)	6.245	6.241	-0.10%
점도 (100 s-1)	974 Pa-s	954 Pa-s	-2.1%
점도 (200 s-1)	819 Pa-s	789 Pa-s	-3.7%
점도 (500 s-1)	611 Pa-s	573 Pa-s	-6.2%
접착성 (무-주석 스틸)	7	10	+40%

<63>

표 2의 데이터는, 배합물의 고체 상태 중합이 비교예 1에서 관찰된 무-주석 스틸에 대해 개선된 접착성을 유지함을 보여주고 있다. 또한, 고체 상태 중합은 허용가능한 공압출을 위한 용융 점도 가이드라인을 충족하기에 충분하게 용융 점도를 증가시켰다.

<64>

비교예 2

<65>

3층 공압출 시스템

<66>

코사 1101E CPET (실시에 1에서 사용된 0.8 dl/g IV 폴리에스테르) 및 이스타르(EASTAR)TM 6763 글리콜-개질 PET ("PETG", 이스트만 케미칼 컴퍼니로부터의 0.78 dl/g IV 폴리에스테르)의 샘플을 카알-피셔 분석에 의해 약 50 ppm의 수분 값으로 건조시키고, 260 °C에서의 용융 점도에 대해 시험하였다. 결과를 도 3에 나타내고, 이것은 코사 1101E CPET (곡선 1) 및 이스타르TM 6763 PETG (곡선 2)에 대한 점도 대 전단 곡선을 나타낸다. 용융 점도 측정을 기초로 하여, 어느 한쪽의 재료의 층들이 또는 양쪽 재료의 배합물을 함유하는 층들이, 주어진 온도 및 전단 속도에서, 공압출될 수 있도록 충분히 유사한 용융 점도를 나타낼지 추측할 수 있다. 이러한 가정을 시험하기 위하여, 하기 표 3에 나타난 제형을 제조하였다.

표 3

<67>

층	두께	제형
상층	4μm	75% 코사 1101E CPET + 25% 이스타르 6763 PETG
중간층	12μm	100% 코사 1101E CPET
하층	4μm	25% 코사 1101E CPET + 75% 이스타르 6763 PETG

<68>

건조된 코사 1101E CPET 및 이스타르 6763 PETG 중합체의 펠릿을 265 내지 280 °C의 온도의 통상적인 75 mm 이축 압출기에 공급함으로써 상층 및 하층 제형을 사전-배합하였다. 얻어진 압출된 중합체 배합물을 펠릿으로 형성하고, 결정화하고, 50 ppm 미만의 수분 값까지 건조시키고 (카알-피셔 분석에 의해), 260 °C에서의 용융 점도에 대해 시험하였다. 결과를 도 4에 나타내고, 이것은 100% 코사 1101E CPET 중간층 (곡선 1), 75% 코사 1101E CPET + 25% 이스타르 6763 PETG 상층 (곡선 2), 및 25% 코사 1101E CPET + 75% 이스타르 6763 PETG 하층 (곡선 3)에 대한 점도 대 전단 곡선을 나타낸다. 데이터는, 사전-배합 공정 동안에 상층 및 하층에서 용융 점도의 매우 실질적인 감소가 일어나고, 사전-배합된 상층 및 하층의 용융 점도가 코사 1101E CPET 중간층의 용융 점도보다 훨씬 낮다는 것을 보여주고 있다. 필름 형성 또는 적용 결함을 겪지 않으면서 3개 층의 성공적인 공압출을 수행하기란 곤란하다.

<69>

실시에 2

<70>

고체 상태 중합된 중간 층을 가진 3개 층 공압출 시스템

<71>

실시에 1의 방법을 사용하여, 비교예 2 펠릿화 사전-배합된 배합물을 약 760 mmHg의 진공 하에서 200 °C에서 12 시간 동안 고체 상태 중합하였다. 얻어진 고체 상태 중합된 중합체 알로이를 260 °C에서의 용융 점도에 대해

시험하였다. 결과를 도 5에 나타내고, 이것은 100% 코사 1101E CPET 중간 층 (곡선 1), 고체 상태 중합된 75% 코사 1101E CPET + 25% 이스타르 6763 PETG 상층 (곡선 3), 및 고체 상태 중합된 25% 코사 1101E CPET + 75% 이스타르 6763 PETG 하층 (곡선 2)에 대한 점도 대 전단 곡선을 나타낸다. 데이터는, 고체-상태 중합된 상층 및 하층 배합물의 용융 점도가 코사 1101E CPET 중간층의 용융 점도와 근접하게 조화되고, 모든 3개 층의 동시 공압출이 함께 성공될 것임을 보여주고 있다. 이것은 모든 3개 층을 무-주석 스틸의 연속 코일 위에 공압출함으로써 입증되었다. 코팅된 스틸을, 내부 코팅물을 형성하는 공압출된 층을 가진 얇은 내장을 뺀 어류 캔으로 조립하였다. 캔에 곱사 연어 또는 날개다랑어로 채우고, 121 °C에서 90분 동안 살균하고, 18개월 동안 38 °C 고온 실에서 보관하고, 개봉하여 코팅 성능을 평가하였다. 비교 목적을 위해, 발스파르 인코포레이티드 (Valspar Inc.)로부터의 통상적인 캔 코팅 제형을 사용하여 코팅된 캔을 유사하게 평가하였다. 0 내지 100% 평가 등급을 사용하여 코팅 접착성을 평가하고, 100%의 등급은 육안으로 접착성의 손실이 없음을 나타내었다. 또한, 오염, 붉어짐 및 검은색 황화물 축적을 육안으로 평가하였다. 결과를 하기 표 4 및 표 5에 나타낸다.

표 4

<72>

곱사 연어 통조림		
코팅물 변수	통상적인 코팅물	실시에 2 공압출된 코팅물
접착성		
하부 옆벽면	100%	100%
중간 옆벽면	100%	100%
상부 옆벽면	100%	100%
오염		
하부 옆벽면	없음	없음
중간 옆벽면	없음	없음
상부 옆벽면	없음	없음
붉어짐		
하부 옆벽면	없음	없음
중간 옆벽면	없음	없음
상부 옆벽면	없음	없음
검은색 황화물 축적/위치	없음/없음	없음/없음

표 5

<73>

날개다랑어 통조림		
코팅물 변수	통상적인 코팅물	실시에 2 공압출된 코팅물
접착성		
하부 옆벽면	100%	100%
중간 옆벽면	100%	100%
상부 옆벽면	100%	100%
오염		
하부 옆벽면	없음	없음
중간 옆벽면	없음	없음
상부 옆벽면	약간	없음
붉어짐		
하부 옆벽면	없음	없음
중간 옆벽면	없음	없음
상부 옆벽면	없음	없음
검은색 황화물 축적/위치	약간/윗공간	없음

<74> 표 4 및 표 5의 데이터는, 실시예 2의 공압출된 3-층 필름이, 보호 코팅물로서의 뛰어난 성능을 제공하면서, 경질 무-주석 스틸 기관에 성공적으로 적용되고, 캔으로 형성되고, 살균되고, 식품과 접촉된 상태로 오래 저장될 수 있음을 나타낸다.

<75> **비교예 3**

<76> **착색 코팅물**

<77> 압출기를 사용하여, 40 중량% TiONA™ 188 이산화티타늄 (밀레니움 케미칼스)을 60 중량% 코사 1101E CPET 내에 사전-배합하여, 실시예 2에서 사용된 중간 층의 백색 변형체를 제공하였다. 사전-배합 단계는 얻어지는 충전된 중합체 배합물에서 용융 점도의 실질적인 감소를 일으켰다. 충전된 중합체 배합물을 펠릿으로 형성하고, 결정화하고, 50 ppm 미만의 수분 값 (카알-피셔 분석)으로 건조시키고, 260 °C에서 용융 점도에 대해 시험하였다. 결과를 도 6에 나타내고, 이것은 60% 코사 1101E CPET + 40% 이산화티타늄 중간 층 (곡선 3), 75% 코사 1101E CPET + 25% 이스타르 6763 PETG 상층 (곡선 1), 및 25% 코사 1101E CPET + 75% 이스타르 6763 PETG 하층 (곡선 2)에 대한 점도 대 전단 곡선을 나타낸다. 데이터는, 사전-배합 공정 동안에 중간 층 용융 점도의 매우 실질적인 감소가 일어나고, 사전-배합된 상층 및 하층의 용융 점도가 충전된 코사 1101E CPET 중간 층의 용융 점도보다 높다는 것을 보여주고 있다. 필름 형성 또는 적용 결함을 겪지 않으면서 3개 층의 성공적인 공압출을 수행하기란 곤란하다.

<78> **실시예 3**

<79> **고체 상태 중합된 착색 중간 층을 가진 3층 공압출 시스템**

<80> 실시예 1의 방법을 사용하여, 비교예 3 펠릿화 사전-배합된 중간층 조성물을 약 760 mmHg의 진공 하에서 190 °C에서 16 시간 동안 고체 상태 중합하였다. 얻어진 고체 상태 중합된 충전된 중합체 배합물을 260 °C에서의 용융 점도에 대해 시험하였다. 결과를 도 7에 나타내고, 이것은 고체 상태 중합된 60% 코사 1101E CPET + 40% 이산화티타늄 중간 층 (곡선 1), 고체 상태 중합된 75% 코사 1101E CPET + 25% 이스타르 6763 PETG 상층 (곡선 3), 및 고체 상태 중합된 25% 코사 1101E CPET + 75% 이스타르 6763 PETG 하층 (곡선 2)에 대한 점도 대 전단 곡선을 나타낸다. 데이터는, 고체-상태 중합된 상층 및 하층 배합물의 용융 점도가 착색된 중간층의 용융 점도와 근접하게 조화되고, 모든 3개 층의 동시 공압출이 함께 성공될 것임을 보여준다.

<81> 본 발명에서 벗어나지 않으면서 본 발명의 다양한 변형 및 변화가 당업자에게 명백할 것이다. 따라서, 본 발명이 상기 기재된 예증을 위한 구현양태에 제한되지 않는다는 것을 이해해야 한다.

도면의 간단한 설명

<27> 도 1은, 비교예 1에서 사용된 것과 같이, 통상적인 열가소성 중합체 및 열가소성 중합체 배합물에 대해 260 °C에서 겔보기 전단 점도 대 겔보기 전단 속도의 그래프이다.

<28> 도 2는, 실시예 1에서 사용된 것과 같이, 통상적인 열가소성 중합체 및 고체 상태 중합된 열가소성 중합체 배합물에 대해 260 °C에서 겔보기 전단 점도 대 겔보기 전단 속도의 그래프이다.

<29> 도 3은, 비교예 2에서 사용된 것과 같이, 2개의 통상적인 열가소성 중합체에 대해 260 °C에서 겔보기 전단 점도 대 겔보기 전단 속도의 그래프이다.

<30> 도 4는, 도 3에 나타난 열가소성 중합체의 2개의 사전-배합된 배합물에 대해 260 °C에서 겔보기 전단 점도 대 겔보기 전단 속도의 그래프이다.

<31> 도 5는, 실시예 2에서 사용된 것과 같이, 도 4에 나타난 배합물 및 배합물을 고체 상태 중합한 후에 배합물 내에 있는 중합체들의 하나에 대해, 260 °C에서 겔보기 전단 점도 대 겔보기 전단 속도의 그래프이다.

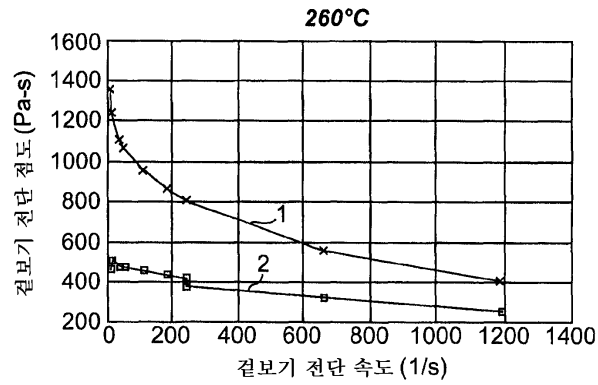
<32> 도 6은, 비교예 3에서 사용된 것과 같이, 충전된 열가소성 중합체 및 2개의 고체 상태 중합된 열가소성 중합체 배합물에 대해, 260 °C에서 겔보기 전단 점도 대 겔보기 전단 속도의 그래프이다.

<33> 도 7은, 충전된 열가소성 중합체를 고체 상태 중합한 후에 도 6에 나타난 열가소성 재료에 대해 260 °C에서 겔보기 전단 점도 대 겔보기 전단 속도의 그래프이다.

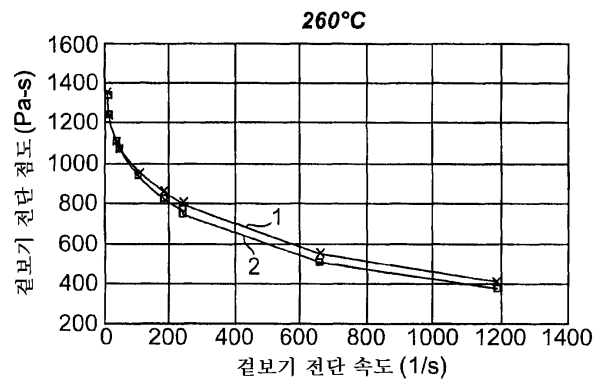
<34> 도 8 내지 도 10은 다양한 기판 위에서 부착성 열가소성 코팅물의 개략적인 단면도이다.

도면

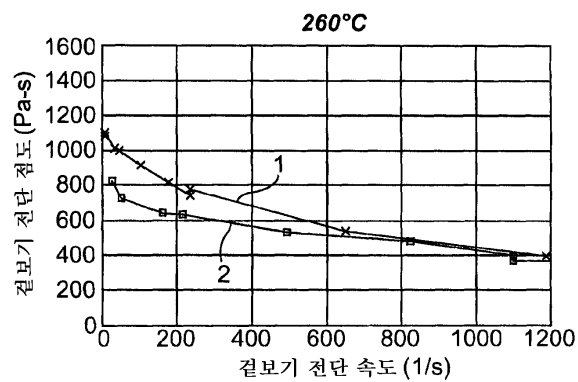
도면1



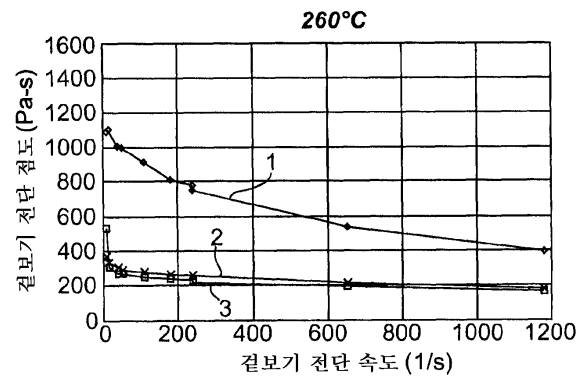
도면2



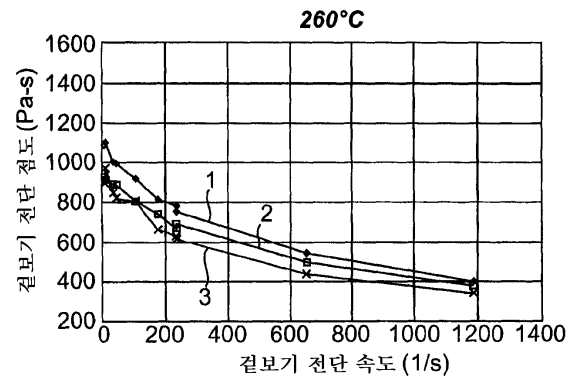
도면3



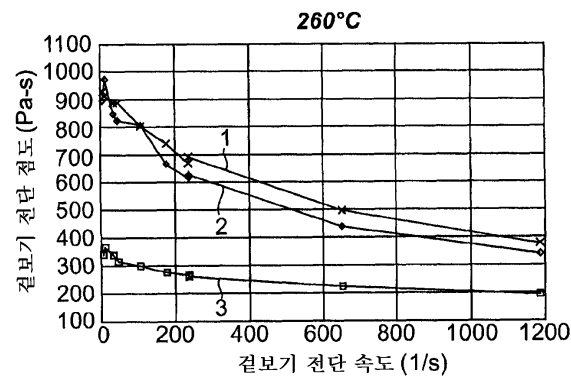
도면4



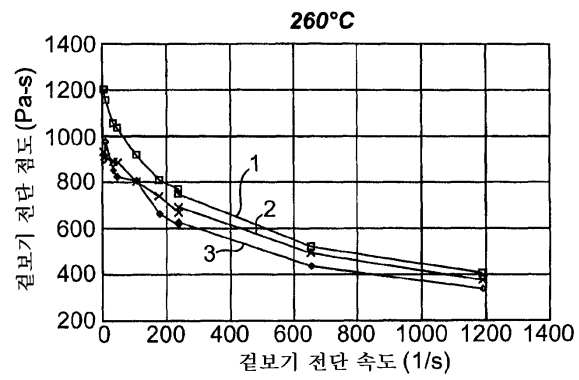
도면5



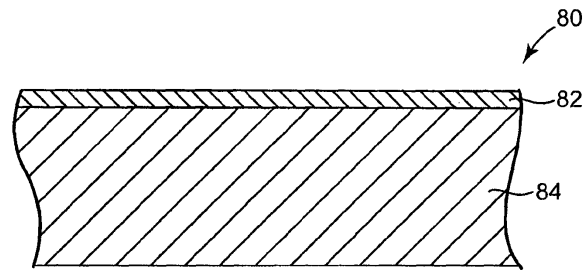
도면6



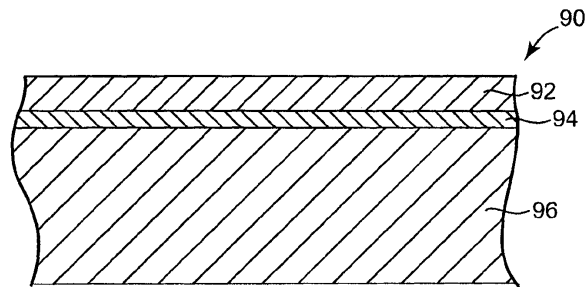
도면7



도면8



도면9



도면10

