(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0045930
(43) 공개일자 2014년04월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/08 (2006.01) *C08L 75/04* (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7028234
(22) 출원일자(국제) 2012년03월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년10월25일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2012/050689
(87) 국제공개번호 WO 2012/131362
국제공개일자 2012년10월04일
(30) 우선권주장
61/468,649 2011년03월29일 미국(US)
61/469,914 2011년03월31일 미국(US)

(71) 출원인
썬 케미칼 비.브이.
네덜란드 1382 엘브이 위스프 뤼웬벨드세웨그 3
(72) 발명자
칸, 살파라즈 아흐타르
영국 비알5 4에이에이 켄트 오핑턴 크레이 애비뉴 73
(74) 대리인
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 35 항

(54) 발명의 명칭 **폴리우레탄을 포함하는2-코트 차단시스템**

(57) 요 약

본질적으로 가스 및 수증기 차단특성을 가지는 수-분산성 또는 용매-용해성 폴리우레탄 수지의 코팅물 및 다가 금속양이온의 추가 코팅물을 이용하는 충전제를 첨가할 필요가 없이 전체 차단성능이 개선되는 2-코트 차단시스템.

특허청구의 범위

청구항 1

다가 금속양이온 또는 기타 가교제를 포함하는 제2 코팅물을, 폴리우레탄 수지를 포함하는 제1 코팅물 상부에 도포하는 단계로 구성되는 차단층 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 코팅물은 수-분산성 폴리우레탄 수지 또는 유기용매-용해성 폴리우레탄 수지를 포함하는, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 제1 코팅물은 폴리우레탄 수지 및 중화제의 조합을 포함하는, 방법.

청구항 4

a. 폴리우레탄 수지를 포함하는 제1 코팅물; 및 b. 다가 금속양이온 또는 기타 가교제를 포함하는 제2 코팅물로 구성되는, 제1항의 방법을 적용하기 위한, 2-코트 차단시스템.

청구항 5

제4항에 있어서, 제1 코팅물은 수성 또는 수-혼화 용매 중 폴리우레탄 수지의 분산액, 또는 제1 코팅물은 유기용매 중 폴리우레탄 수지의 용액인, 2-코트 차단시스템.

청구항 6

제5항에 있어서, 제1 코팅물은 수성 또는 수-혼화 용매 중 중화 폴리우레탄 수지의 분산액인, 2-코트 차단시스템.

청구항 7

제4항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 폴리우레탄 수지의 적어도 10중량%는 우레탄기, 및 존재한다면 요소기로 이루어지는, 2-코트 차단시스템.

청구항 8

제4항 내지 제7항 중 어느 하나의 항에 있어서, 폴리우레탄 수지는 디이소시아네이트 및 C_{2-10} 폴리올 및/또는 350 이하의 분자량 (Mr)의 폴리올에서 선택되는 하나 이상의 폴리올과의 반응생성물인, 2-코트 차단시스템.

청구항 9

제8항에 있어서, 하나 이상의 폴리올은 폴리히드록시산을 포함하는, 2-코트 차단시스템.

청구항 10

제4항 내지 제9항 중 어느 하나의 항에 있어서, 폴리우레탄 수지는 산기를 포함하는, 2-코트 차단시스템.

청구항 11

제4항 내지 제10항 중 어느 하나의 항에 있어서, 제1 코팅물이 코팅 중량 12 g/m^2 이하로 12 ㎛ 두께 코로나 표면 처리된 2축 배향 PET 필름에 도포되고 제2 코팅물이 제1 코팅물 상부에 도포될 때, 90% RH 및 23 ℃에서 산소투과도 (OTR)는 8 cm^3/m^2/일 이하인, 2-코트 차단시스템.

청구항 12

제4항 내지 제11항 중 어느 하나의 항에 있어서, 제1 코팅물이 코팅 중량 12 g/m^2 이하로 12 ㎛ 두께 코로나 표면 처리된 2축 배향 PET 필름에 도포되고 제2 코팅물이 제1 코팅물 상부에 도포될 때, 90% RH 및 38 ℃에서 투

습도 (MVTR)는 15 g/m^2/일 이하인, 2-코트 차단시스템.

청구항 13

제4항 내지 제12항 중 어느 하나의 항에 있어서, 제1 코팅물 및 제2 코팅물의 총 고형물 중 약 10 wt% 이하가 무기 층상 충전제 재료인, 2-코트 차단시스템.

청구항 14

제10항에 의해 정의되고 유기용매에 용해되는 폴리우레탄 수지를 포함하는, 제1항 방법의 제1 코팅물을 제조하는데 사용하기 위한 코팅조성물.

청구항 15

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 폴리우레탄 수지는 제7항 내지 제10항 중 어느 하나의 항에 의해 더욱 정의되는, 방법.

청구항 16

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 차단층은 제4항 내지 제13항 중 어느 하나의 항에 의한 2-코트 차단시스템을 이용하여 제조되는, 방법.

청구항 17

제1항, 제2항, 제3항, 제15항 또는 제16항 중 어느 하나의 항에 의한 방법에 따라 제조되는, 폴리우레탄 수지 및 다가 금속양이온 또는 기타 가교제의 생성물로 구성되는 차단층.

청구항 18

제17항에 있어서, 폴리우레탄 수지의 코팅 중량이 12 g/m^2 이하일 때 90% RH 및 23 ℃에서 산소투과도 (OTR)는 8 cm^3/m^2/일 이하인, 차단층.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서, 폴리우레탄 수지의 코팅 중량이 12 g/m^2 이하일 때 90% RH 및 38 ℃에서 투습도 (MVTR)는 15 g/m^2/일 이하인, 차단층.

청구항 20

기재상에 제17항 내지 제19항 중 어느 하나의 항에 의한 차단층을 포함하는 차단소재.

청구항 21

기재상에 피복되는 폴리우레탄 수지 및 약 5 wt% 이하의 무기 층상 충전제 재료로 구성되는 차단층을 포함하는 차단소재.

청구항 22

제20항 또는 제21항에 있어서, 폴리우레탄 수지의 코팅 중량이 12 g/m^2 이하일 때 90% RH 및 23 ℃에서 산소투과도 (OTR)는 8 cm^3/m^2/일 이하인, 차단소재.

청구항 23

제20항 내지 제22항 중 어느 하나의 항에 있어서, 폴리우레탄 수지의 코팅 중량이 12 g/m^2 이하일 때 90% RH 및 38 ℃에서 투습도 (MVTR)는 15 g/m^2/일 이하인, 차단소재.

청구항 24

다가 금속양이온 또는 기타 가교제를 포함하는 코팅조성물을 코팅층에 도포하는 단계를 포함하는, 기재상에 코팅된 폴리우레탄 수지를 포함하는 코팅층으로 구성되는 차단소재의 차단특성을 개선하기 위한 다가 금속양이온 또는 기타 가교제의 용도.

청구항 25

제24항에 있어서, 폴리우레탄 수지는 제7항 내지 제10항 중 어느 하나의 항에 의해 정의되는, 용도.

청구항 26

제24항 또는 제25항에 있어서, 다가 금속양이온 또는 기타 가교제를 포함하는 코팅조성물을 도포하는 단계는, 90% RH 및 23 ℃에서 cm^3/m^2/일 단위의 코팅층 산소투과도 (OTR)를 적어도 50% 감소시키는, 용도.

청구항 27

제24항 내지 제26항 중 어느 하나의 항에 있어서, 다가 금속양이온 또는 기타 가교제를 포함하는 코팅조성물을 도포하는 단계는, 90% RH 및 38 ℃에서 g/m^2/일 단위의 코팅층 투습도 (MVTR)를 적어도 10% 감소시키는, 용도.

청구항 28

제24항 내지 제27항 중 어느 하나의 항에 있어서, A/(B.C) > 2인, 용도.

식 중,

A = 23 ℃ 및 90% RH에서 폴리우레탄 수지를 포함하는 코팅층으로 피복된 기재로 구성되는 차단소재에 대한 g/m^2/일 단위의 산소투과도;

B = 23 ℃ 및 90% RH에서 코팅층에 피복되는 다가 금속양이온 또는 기타 가교제를 더욱 포함하는 차단소재에 대한 g/m^2/일 단위의 산소투과도; 및

C = 코팅층의 g/m^2 (건식) 단위의 코팅 중량.

청구항 29

제24항 내지 제28항 중 어느 하나의 항에 있어서, 코팅층 및 코팅조성물의 총 고형물 중 10 wt% 이하는 무기 층상 재료인, 용도.

청구항 30

식 A/(B.C) > 2에 따라 기재상에 도포된 폴리우레탄 수지를 포함하는 코팅층의 차단특성을 개선시키는 시스템.

식 중,

A = 23 ℃ 및 90% RH에서 코팅층에 대한 g/m^2/일 단위의 산소투과도;

B = 23 ℃ 및 90% RH에서 코팅층에 피복되는 다가 금속양이온 또는 기타 가교제를 포함하는 차단층에 대한 g/m^2/일 단위의 산소투과도; 및

C = 코팅층의 g/m^2 (건식) 단위의 코팅 중량.

청구항 31

제1항, 제2항, 제3항, 제15항 또는 제16항 중 어느 하나, 제17항 내지 제19항 중 어느 하나, 제20항, 제24항 내지 제28항 중 어느 하나, 또는 제30항에 있어서, 차단층의 약 5 wt% 이하는 무기 층상 충전제 재료인, 방법, 차단층, 차단소재, 용도 또는 시스템.

청구항 32

제1항, 제2항, 제3항, 제15항 또는 제16항 중 어느 하나, 제17항 내지 제19항 중 어느 하나, 제20항 내지 제23

항 중 어느 하나, 제24항 내지 제28항 중 어느 하나, 또는 제30항에 있어서, 차단층의 고형물의 2 wt% 이하는 무기 층상 충전제 재료인, 방법, 차단층, 차단소재, 용도 또는 시스템.

청구항 33

제1항 또는 제14항, 제17항 내지 제19항 중 어느 하나, 제20항 내지 제23항 중 어느 하나, 제24항 내지 제28항 중 어느 하나, 또는 제30항에 있어서, 차단층은 무기 층상 충전제 재료를 포함하지 않는, 방법, 차단층, 차단소재, 용도 또는 시스템.

청구항 34

제20항 내지 제23항 및 제31항 내지 제33항 중 어느 하나의 항에 의한 차단소재를 포함하는 적층필름.

청구항 35

제20항 내지 제23항 및 제31항 내지 제33항 중 어느 하나의 항에 의한 차단소재를 포함하는 포장재료.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다양한 재료, 특히 식품 및 약품용 포장 필름에 피복되고 차단특성을 부여하기 위한 차단코팅물에 관한 것이다. 차단코팅물은, 예를들면, 부착 형성되는 적층체 형성에 유용하다. 본 발명의 차단코팅물은 바람직하게는 수증기를 포함한 기체 투과를 차폐시키고 이에 따라 포장재의 기체 유입 및 유출 방지가 바람직한 포장재료에 특히 유용하다. 코팅물은 특히 높은 상대습도 환경에서 바람직하게는 기체 및/또는 수증기를 효과적으로 차단한다.

배 경 기 술

[0002] 합성 플라스틱 재료는 오랫동안 취급 및 습기으로 보호될 필요가 있는 식품 및 기타 재료 포장용으로 사용되었다. 그러나, 최근에는, 추가로, 많은 식품 및 기타 민감한 재료를 대기 산소 및 기타 기체로부터 보호할 필요성이 제기되고 있다. 기체, 증기, 냄새 및 기타 투과를 감소시키거나 억제시키는 차단필름 및 포장재료가 집중적으로 제기되었다. 공통의 차단조성물은 폴리에스테르, PVDC, 아크릴 중합체, 폴리아미드 및 기타 등을 포함한다. PVDC 피복 필름은 널리 사용되고 높은 상대습도에서도 우수한 산소 및 수증기 차단 특성을 보이므로, 기체 차단 특성이 불량한 광범위한 베이스 필름의 기체 차단을 개선시킨다.

[0003] 베이스 필름은 무엇보다도 폴리프로필렌, 나일론, 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 및 셀로판의 2축 연신 필름을 포함한다. 이들 기재는 때로 기체 유출 또는 유입 방지를 위한 다른 필름으로 적층되어 다양한 식품들을 싸거나 포장에 사용된다. 우수한 기체 차단으로 인하여 금속화 기재들 역시 포장 재료로 사용되었지만, 단점은 가격 및 유연성 불량으로 인한 차단금속층 파손으로 이어지고 대부분은 적층 구조체의 중간층으로 활용된다.

[0004] PVDC의 경우, 이들 포장재료는 비-산업부분, 가정에서 가정 쓰레기로 버려진다. 그러나, 소각될 때 독성 폐기물 및 유해 기체를 발생시킨다. 가장 큰 문제는 발암성인 염소 함유 부산물이다. 따라서, 다른 차단 중합체로 바꾸는 것이 매우 요망된다. 폴리비닐 알코올 및 공중합체 예컨대 에틸렌 비닐 알코올 공중합체는 우수한 산소 차단성능을 가지지만, 주변 상대습도에 크게 의존한다. 첨가제, 가교제 예컨대 실란, 다가 금속양이온, 및 판상 충전제를 포함하면 높은 상대습도에서 차단성능이 개선되지만 75% 이상의 상대습도에서 성능은 보통 감소된다.

[0005] 전형적인 주변 온도 및 상대습도 조건에서 식품을 보호하기 위하여, 차단코팅물은 예를들면 90% RH 및 23℃에서 <10 cc m^2/일의 산소투과도 (OTR); 및 90% RH 및 38℃에서 <10 gm m^2/일의 투습도 (MVTR)를 가져야 한다 (때로 포장 내부 환경을 변경시키는 기타 기체 예컨대 이산화탄소 역시 중요하다). 이러한 코팅물은 표면코팅물로 사용되거나 예를들면 식품 포장용도의 다중-층 적층구조체 일부로 포함된다.

[0006] 최근, 판상, 또는 판-유사 충전제를 포함하여 기체 차단특성을 개선시키는 기체 차단코팅물이 개발되었다. 이러한 판상 충전제는 전형적으로 무기층상재료이고, 층형 무기재료로 지칭되기도 하며, 일반적으로 높은 종횡비 (즉 재료의 단일 '시트' 길이 및 두께 비율)를 가지고, 예를들면 종횡비는 박리 형태에서 약 20 이상, 예컨대 20 내지 10,000이다. 통상 사용되는 무기층상재료의 종횡비는 약 50 이상 예를들면 약 100 이상이다. 무기층상재료는 나노미립자, 특히 나노미립자 클레이를 포함한다. 나노입자는 적어도 하나의 치수가 나노미터 범위, 즉

100 nm 이하인 입자이다. 판상 충전제로 적용되는 나노미립자는 전형적으로 최대 두께가 100 nm 이하, 예를들면, 최대 두께가 50 nm 이하, 예컨대 최대 두께가 20 nm 이하이다. 통상 사용되는 층형 무기재료의 예시로는 카올리나이트, 몬모릴로나이트, 아타풀자이트, 일라아트, 벤토나이트, 할로이사이트, 카올린, 미카, 질석, 규조토 및 산성백토, 가소 규산알루미늄, 수화 규산알루미늄, 마그네슘 알루미늄 실리케이트, 규산나트륨 및 규산마그네슘을 포함한다. 이러한 무기층상재료의 상업적 예시로는 Cloisite Na+ (Southern Clay), Bentone ND (Elementis). Microlite 963 및 Somasif ME100이다. 판상 (높은 종횡비) 미립자, 예컨대 클레이를 포함하면, 통상 기체 분자가 차단코팅물을 통과하기 위한 더욱 굴곡 경로를 형성함으로써 차단효과가 증가한다고 기체 차단코팅물 조제 기술자에게 잘 알려져 있다. 이러한 입자는 보통 나노입자로 분류되고, 최근 독성 및 식품 포장재료 적합성에 대한 관심이 높아지고 있다. 또한, 기체 차단특성이 개선되면, 때로 적층체 결합강도가 낮아진다.

[0007] 폴리우레탄은 인쇄, 코팅 및 기타 등에 수년 동안 적용되었다. 포장분야에서, 일반적으로 4종의 중합체가 현재 사용된다.

[0008] · 첫째는 디이소시아네이트 및 긴 사슬 디올/트리올 (예를들면 PPG 1000, 1500, 2000; 또는 PTMO 1000, 2000 기타 등) 계열의 낮은 수평균분자량 (5000-25000) 폴리우레탄 '부가체'이며 유기용매 용해성이다. 이러한 유형의 중합체는 그 자체로 건식 필름을 형성하지 못하고 더욱 경성 및 취성의 수지 예컨대 니트로셀룰로오스 또는 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 가소화에 사용되어 형성 필름에 양호한 부착성 및 유연성을 부여한다.

[0009] · 두 번째 분류는 유기용매 용해성인 탄성 폴리우레탄이고 통상 디이소시아네이트 및 경성 및 연성 부분 도메인을 부여하여 건식필름 형성이 가능하게 하는 폴리올 조합 계열로 전형적으로 최소로 변성된 형태로 적층잉크 분야에서 사용된다. 산기를 용매 용해성 폴리우레탄 골격에 도입할 필요는 없고 실제 구현하지 않으며, 지금까지의 변성은 단지 수성시스템에서 안정성 달성을 위한 것이다.

[0010] · 세 번째 분류는 수성 폴리우레탄이다. 유용한 폴리우레탄 중합체는 수-불용성이므로 수중에 폴리우레탄을 분산시키기 위하여 분산 메커니즘을 도입하는 것이 필요하다. 가장 일반적인 방법은 중화 가능한 산기 또는 기타 음이온 친수기를 도입하는 것이다. 상업적 수성 폴리우레탄은 때로 아민, 예컨대 트리에틸아민으로 중화시켜, 사슬 연장 과정에서 분산을 조력하는 카르복실기를 중화시킨다. 수성 폴리우레탄 분산액은 서서히 건조되고 인쇄필름에 대한 기체 크로마토그래피를 이용한 공간부분 분석으로, 트리에틸아민 함량은 10 ppb 이상으로 검출된다. 특정 허용 이행 한계가 50 ppb로 증가될 것이 예측되지만, 더 많은 필름 중량 및 신속한 프레스 속도에서는 이러한 한계는 초과된다. 이러한 아민을 다른 휘발성 아민으로 교체하는 것이 가능하지만, 이러한 코팅물의 건조속도는 전형적으로 용매 용해성 폴리우레탄보다 느리고, 이는 코팅 속도 및 생산효율에 있어서 중요하다.

[0011] · 네 번째 분류는 입체적으로 안정한 폴리우레탄으로 물에서 가용하고, 인쇄 및 코팅작업에 적합하지 않다.

[0012] 지난 15년 동안 차단용도로 폴리우레탄을 사용하는 것은 여러 회사들 예컨대 PPG, Mitsubishi 및 Mitsui 및 기타에서 활발하게 연구되었고 모두 차단 폴리우레탄을 개발하였다고 발표하였다. 그러나, 이들 시스템을 평가하면, 예를들면 Mitsui의 WPB 341는 성능은 기대되지만, 높은 습도조건에서 표면 인쇄물 또는 적층구조체로서 높은 기체 및 수증기 차단을 보이지 않는다. 폴리우레탄 수지코팅물을 이용하여 양호한 기체 및/또는 습기 차단특성을 달성하기 위하여, 코팅조성물 중 무기충전제를 포함하거나, 베이스 필름을, 예를들면, 금속산화물 층으로 표면 처리하거나, 금속화 필름을 적용하여야 한다.

[0013] US 2005/0084686 A1 (Mitsui) 및 EP 1 674 529 A1 (Mitsui 및 Futamura) 및 US 6,569,533 B1 (Mitsui)은 예시적 수성 기체 차단코팅물이고 분산 폴리우레탄 수지 및 층형 무기재료를 포함한다. 유기용매-용해성 폴리우레탄 예비중합체로부터 산 분산기 예컨대 카르복실산기를 함유한 수성 폴리우레탄 분산액을 제조한다. 유기용매, 예컨대 메틸에틸케톤 또는 아세톤 중에서 이소시아네이트, 폴리올, 폴리히드록시산을 반응시켜 예비중합체를 제조한다. 이후 예비중합체를 유화시키고 디아민 또는 기타 사슬-연장제와 반응시켜 수성 코팅조성물을 형성한다. US 2005/0084686 A1 및 EP 1 674 529 A1의 분산 폴리우레탄 수지는 우레탄 및 요소기 농도가 25 내지 60 wt%이고 산가는 5 내지 100 mg KOH/g이다. 1-코트 시스템은 분산 폴리우레탄 및 박리 무기충전제, 예컨대 합성 미카 ME 100 또는 몬모릴로나이트 및 폴리아민 화합물 또는 실란 결합제로 제조한다. 1-코트 시스템은 표면 코트으로 또는 적층구조체 내에서 높은 기체 차단을 제공한다고 보고된다. 임의의 ME 100 또는 몬모릴로나이트가 함유되지 않은 폴리우레탄은 예를들면 식품 포장용 또는 PVDC에 대한 적절한 대체용으로 기체 또는 수증기 차단에 적합하지 않다.

[0014] US 2008/0070043 A1 (Toray)은 기체 차단 수지조성물을 보고하며 (A) 중합체 예를들면 폴리우레탄 및 (B) 유기

화합물, 예를들면 요소, , 활성수소를 가지는 관능기 및/또는 헤테로 원자를 가지는 극성 관능기를 함유한 (A) 및 (B) 양자로 구성된다. 양호한 기체 수증기 차단 특성을 달성하기 위하여, 무기층, 예컨대 금속산화물 층, 예를들면 알루미나-증착 표면이, 기체 차단 수지조성물 아래 베이스 필름에 도포될 필요가 있다.

[0015] 폴리우레탄과 동일 코팅층 내에서 동시적 또는, 다층 코팅시스템에서 폴리우레탄-함유 코팅층 상도 또는 하도로 개별코팅으로 다가 금속양이온이 폴리우레탄과 함께 널리 활용되었다. 이러한 코팅물에서, 금속양이온 기능은 폴리올 또는 폴리아민 또는 이들의 조합과 폴리이소시아네이트와의 경화를 개시하여 특정 특성 예컨대 경성 또는 광택을 부여하고 경화시간을 촉진하는 것이다. 개별 코팅물로 사용되는 다가 금속양이온은 또한 폴리우레탄 경도를 개선한다고 보고된다. US 7,655,718 B2 (Ecolab Inc.)는 이소시아네이트 및 폴리올로부터 폴리우레탄 형성을 개시 또는 개선하기 위한 금속양이온 사용의 예이다. 본 문서에는 예를들면 아연 탄산암모늄을 폴리올 또는 폴리아민 및 폴리이소시아네이트를 포함한 자가 경화성 폴리우레탄 전구체 조성물에 첨가함으로써 마루코팅물에서 폴리우레탄 경과를 개시 또는 개선하기 위한 아연 양이온 염 개시제 사용을 기술한다. 대안으로, 폴리우레탄 경화를 위한 탄산아연 또는 기타 개시제가 폴리우레탄을 함유한 것과는 별개 층인 무-이소시아네이트 하도에 존재할 수 있다. US 7,655,718 B2의 폴리우레탄은 산 관능기를 함유하지 않는다.

[0016] US 5,912,298 (Yuho Chemicals Inc.) 및 US 5,319,018 (Rohm 및 Hass)는 1-코트 코팅시스템으로 사용되는 산-함유 중합체 및 금속양이온 가교제로 구성되고 마루-코팅조성물을 보고하고 여기에서 중합체 및 가교제는 기재에 도포되기 전에 혼합된다.

[0017] 산 관능기를 포함한 반응성 중합체 및 금속양이온 가교제 모두를 포함한 1-코트 시스템은 상대적으로 느린 반응이 필요하고, 그렇지 않으면 도포 전에 코팅물 겔화가 진행된다. 신속한 경화가 요구되는 인쇄 및 코팅되는 포장재에 차단층으로서 느린 반응 조성물을 이용하는 것은 때로 실용적이지 못하다. 또한, 일단 혼합되면, 코팅조성물은 겔화 발생 전에 제한된 가용시간을 가진다. 따라서, 코팅조성물은 산 관능기를 포함한 반응성 중합체 및 금속양이온 가교제를 별도로 보관하고 필요할 때 코팅조성물이 일괄 제조되는 2-팩 시스템으로 공급될 필요가 있다. 때로 2-팩 시스템과 관련하여 상당한 낭비 소요가 있는데, 과잉 코팅조성물이 준비되고 나머지는 차후에 사용할 수 없기 때문이다. WO 2010/129028 A1 (Inmat)는 1-코트 시스템을 개시하고, 이에 의하면 코팅물은 (a) 제1 수성분산액으로 분산성 음이온 관능화 모재 수지; (b) 분산된 판상 광물충전제, 선택적으로 하나 이상의 첨가제를 포함하는 제2 수성분산액; (c) 상기 제1 또는 제2 수성 분산액 중 적어도 하나에 첨가되는 다가 금속양이온 가교제로 구성되며; (d) 제1 및 제2 수성분산액을 혼합하여 1-코트 복합시스템을 형성한다. WO 2005/093000 A1 (PPG)는 차단코팅물을 개시하고, 이는 적어도 30 wt% 금속-치환된 방향족 재료를 포함하는 폴리우레탄 수성 분산액을 포함한다. 차단코팅조성물은 코팅물을 열경화성으로 개변시키는 가교제를 포함한다. 적합한 가교제는 카르보디아미드, 아미노플라스트, 아지리딘, 아연/지르코늄 탄산암모늄 및 이소시아네이트를 포함한다고 보고한다. 피복 필름에 대한 양호한 차단특성은 무기충전제 예를들면 질석, 미카, 클레이, 예컨대 마이크로라이트 923 및 963을 사용하여 부여된다.

[0018] EP 2 172 500 A1 (Mitsubishi)은 1-코트 폴리우레탄 수지조성물을 개시하고, 여기에는 히드록실기를 가지는 활성수소화합물을 포함한다. 수지조성물은 전이금속양이온을 포함하여 메틸렌기 산화를 촉진시켜 산소-흡수기를 얻는다.

[0019] 이미 산기를 포함한 중합체의 기체 차단코팅물을 다가 금속이온을 함유한 조성물로 처리하는 것이 적용되어 차단코팅물 특성을 개선하였다. 그러나, 양호한 차단성능을 달성하기 위하여 판상 광물충전제가 요구된다. 예를들면, WO 2010/129032 A1 (Inmat)은 기체 차단필름을 개시하고, 이는 모재수지 및 판상 충전제를 포함한다. 이후 형성 필름을 다가 금속양이온 가교제로 표면 처리하여 잠재적으로 차단필름 차단성능을 감소시키는 습도 영향에 대하여 안정시킨다. 모재수지는 산기의 염을 포함하는 수-유화성 중합체이다. WO 2010/129032 A1 개시는 주로 술포폴리에스테르에 관한 것이지만, 폴리우레탄을 포함한 잠재적인 광범위한 중합체가 언급될 수 있다. US 2010/0136350 A1 (Kureha)은 기체 차단 다층구조체를 개시하고, 폴리카르복실산 중합체 및 실란 결합제에서 유래되는 실리콘함유 화합물을 포함하는 층 (A); 및 다가 금속화합물 예를들면 아연 화합물을 포함하는 층 (B)을 개시한다. 다가 금속양이온이 폴리카르복실산 중합체에 피복되는 2-코트시스템이 보고되고 기체를 차단시킨다고 보고한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 그러나, 기체 차단은 제1 코트의 일부인 폴리카르복실산 중합체에 첨가되는 실란결합제 예컨대 테트라메톡시실

란 또는 아미노프로필트리메톡시실란 존재에서만 충분히 달성된다. 실란결합제가 결여되면 제2 코트로서 다가 금속양이온이 존재하여도 기체 차단이 감소된다.

과제의 해결 수단

[0021] 본 발명자들은: (1) 폴리우레탄 함유 제1 코트; 및 (2) 다가 금속양이온 또는 기타 가교제 함유 제2 코트로 구성되는 2-코트 기체 및 수증기 차단시스템에서, 2종의 코팅물이 상승효과를 발취한다는 것을 알았다. 폴리우레탄-함유 코팅물의 차단특성은 다가 금속양이온 또는 기타 가교제 함유 제2 코팅물의 존재에 의해 향상된다. 뛰어난 기체 및 수증기 차단효과는 바람직하게는 낮은 필름 중량 및 전형적으로 차단특성을 높이기 위하여 적용되는 무기층상재료 충전제가 존재하지 않아도 달성될 수 있다. 바람직하게는, 폴리우레탄은 산기를 포함하며, 예를들면, 폴리우레탄 골격에 결합된다. 산기는 적합한 가교제, 예컨대 예를들면, 다가 금속 양이온과의 반응을 위한 관능기로 활용될 수 있다는 것을 알았다. 가교로 인하여 코팅물은 무기 층상재료를 포함하지 않고 우수한 기체 및 수증기 차단특성을 보인다. 또한 본 발명자들은 폴리우레탄 수지를 포함하는 코팅조성물이 기재에 적용되어 제1 코팅층을 제공하는 새로운 차단코팅물 제조방법을 개발하였다. 이어 가교제 예를들면 다가 금속양이온을 포함한 제2 코팅조성물이 제1 코팅물 위에 피폭된다. 폴리우레탄 수지는 바람직하게는 2-코트 시스템의 차단특성을 개선시키는 가교제 킬레이트화를 위한 템플레이트를 형성한다. 폴리우레탄은 수성분산액 또는 유기용매 중 용액으로 도포된다.

[0022] 제1 양태에서, 본 발명은 2-코트 차단시스템을 제공하며, 이는 폴리우레탄을 포함하는 제1 코팅물 및 다가 금속양이온 또는 기타 가교제를 포함하는 제2 코팅물로 구성된다. 바람직하게는, 제1 코팅물은 수중 또는 수-혼화 용매 함유 수성혼합물 중 폴리우레탄 분산액이다. 전형적으로, 수중 또는 수성 혼합물 중 분산액은 중화 폴리우레탄 수지분산액이다. 선택적으로, 제1 코팅물은 중화제를 포함한다. 대안으로, 본 발명 제1 양태의 2-코트 차단시스템은: 유기용매 중 폴리우레탄 수지 용액을 포함한 제1 코팅물, 및 다가 금속양이온 또는 기타 가교제를 포함한 제2 코팅물로 구성된다. 예를들면, 본 발명 제1 양태의 2-코트 차단시스템은: 수성 또는 수-혼화 용매 중 폴리우레탄 분산액 또는 유기용매 중 폴리우레탄 용액을 포함하는 제1 코팅물, 및 다가 금속양이온 또는 기타 가교제를 포함하는 제2 코팅물로 구성된다. 바람직하게는, 적어도 10 wt%의 폴리우레탄은 우레탄기 (-NH-C(O)-O-), 및 존재한다면 요소기 (-NH-C(O)-NH-)로 이루어진다. 바람직하게는, 폴리우레탄 수지는 산 관능기, 예를들면, 폴리우레탄 골격에 결합되는 펜던트 산기를 포함한다. 코팅 중량이 12 g/m^2 이하로 제1 코팅물이 기재 예컨대 12 g/m^2 두께의 코로나 표면 처리된 2축 배향 PET 필름에 피복될 때 바람직하게는 본 발명 제1 양태인 2-코트시스템의 산소투과도 (OTR)는 90% RH 및 23 ℃에서 8 cm^3/m^2/일 및/또는 이하이고 투습도 (MVTR)는 90% RH 및 38 ℃에서 15 g/m^2/일 이하이다.

[0023] 제2 양태에서, 본 발명은 차단층 제조방법을 제공하며, 다가 금속양이온 또는 기타 가교제를 포함한 코팅조성물을 폴리우레탄을 포함한 코팅물에 도포하는 단계로 구성된다.

[0024] 바람직하게는, 적어도 10 wt%의 폴리우레탄은 우레탄기 및 존재한다면 요소기로 이루어진다. 바람직하게는, 폴리우레탄은 산 관능기를 포함한다. 폴리우레탄은 바람직하게는 수-분산성 폴리우레탄 수지 및/또는 용매-용해성 폴리우레탄 수지이다. 본 발명의 제2 양태인 방법은, 예를들면, 본 발명 제1 양태의2-코트 차단시스템을 이용할 수 있으며, 제2 코팅물은 기재 상의 제1 코팅물에 피복되는 다가 금속양이온으로 구성된다. 본 발명의 제2 양태인 방법은, 예를들면, 폴리우레탄 수지, 예컨대 수-분산성 또는 용매-용해성 폴리우레탄을 포함하는 코팅물의 차단특성을 개선시킨다. 본 발명의 제2 양태인 방법은 선택적으로 본 발명 제1 양태의 제1 코팅물을 기재에 코팅하는 단계 및, 선택적으로, 코팅조성물을 경화하는 추가적인 단계를 포함할 수 있다. 예를들면, 본 발명의 제2 양태인 방법은 수성 또는 수-혼화 용매 중 폴리우레탄 분산액, 또는 유기용매 중 폴리우레탄 수지 용액을 기재에 도포하여 폴리우레탄-함유 코팅층을 형성하는 단계를 더욱 포함한다.

[0025] 제3 양태에서, 본 발명은 폴리우레탄 수지 및 다가 금속양이온 또는 기타 가교제의 조합 생성물을 포함한 차단층을 제공한다. 예를들면, 본 발명은 적어도 10 wt% 수분산성 폴리우레탄이 우레탄기, 및 존재한다면 요소기로 이루어진 수-분산성 폴리우레탄, 및 다가 금속양이온의 반응생성물; 또는 산 관능기를 함유한 용매-용해성 분산 폴리우레탄, 및 다가 금속양이온의 반응생성물을 조합한 차단층을 제공한다. 본 발명의 제3 양태인 차단층은, 예를들면, 본 발명 제1 양태인 2-코트 차단시스템으로부터 또는 본 발명의 제2 양태인 방법에 따라 제조된다. 본 발명의 제3 양태인 차단층에 존재하는 폴리우레탄 수지는 바람직하게는 본 발명 제1 양태에서와 같이 구성된다.

[0026] 제4 양태에서, 본 발명은 기재, 예를들면, 중합 필름 상의 폴리우레탄 수지를 포함한 차단소재를 제공한다. 본 발명의 제4 양태인 차단소재에 존재하는 차단층은, 예를들면, 본 발명의 제3 양태의 바람직하게는 차단층일 수 있고, 차단층은 실질적으로 무기 층상 충전제 재료를 포함하지 않고, 예컨대 약 무기 층상 충전제 재료를 5 wt% 이하로 포함한다. 차단소재는, 예를들면, 적층체에 포함될 수 있다. 본 발명의 제4 양태인 차단소재는, 예를들면, 포장재료, 예를들면, 적층체 내로 포함될 수 있다.

[0027] 제5 양태에서, 본 발명은 본 발명 제1 양태인 2-코트 차단시스템의 제1 코팅물로 사용하기에 적합한 코팅조성물을 제공한다. 본 발명의 제5 양태인 코팅조성물은 바람직하게는 유기용매 중 산 관능기를 포함한 폴리우레탄 수지 용액을 포함한다. 코팅조성물은 선택적으로 하나 이상의, 바람직하게는 가소제, 추가 수지, 분산제, 계면활성제, 연화제, 안정화제, 블로킹방지제, 필름형성제, 점착제 및 부착촉진제 중 적어도 하나를 더욱 포함한다.

[0028] 제6 양태에서, 본 발명은 본 발명 제1 양태에서 정의된 폴리우레탄 수지 함유 차단층의 차단특성 개선을 위한 다가 금속양이온의 용도, 폴리우레탄 수지를 포함한 코팅층에 다가 금속양이온 또는 기타 가교제를 포함한 코팅조성물을 피복하는 단계의 용도를 제공한다.

[0029] 제7 양태에서, 본 발명은 식 A/(B.C) > 2에 따라 기재상에 피복된 폴리우레탄 수지를 포함하는 코팅층의 차단특성을 개선시키는 시스템을 제공한다: 식 중,

[0030] A = 23 ℃ 및 90% RH에서의 코팅층에 대한 산소투과도, g/m^2/일;

[0031] B = 23 ℃ 및 90% RH에서의 코팅층에 피복되는 다가 금속양이온 또는 기타 가교제 포함 차단층에 대한 산소투과도, g/m^2/일; 및

[0032] C = 코팅층의 코팅 중량, g/m^2 (건식).

발명의 효과

[0033] 양호한 차단특성을 가지는 차단층을 획득하기 위하여 본 발명의 시스템에 무기 층상 재료 충전제, 예컨대 클레이를 첨가할 필요가 없다는 것을 알았다. 임의의 이론에 구속되지 않지만, 중합체 망 내부 자유 부피는 폴리우레탄 가교 및 폴리우레탄 골격에 대한 다가 금속 양이온 킬레이트화의 조합적 효과로 크게 줄어든다고 판단된다. 본 발명의 차단층에서, 투과 분자는 폴리우레탄/다가 금속양이온 망의 굴곡 경로를 따라 분산되고, 본 발명의 목적상 코팅물의 기체 및 습기 투과도는 크게 낮아진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 폴리우레탄

[0035] 용어 "폴리우레탄"이란 골격 내 다중 우레탄 (-NH-C(O)-O-) 결합 및, 선택적으로, 골격에서의 요소 결합 (NH-C(O)-NH-)을 포함하는 중합체를 지칭한다. 우레탄 결합에 더하여 요소 결합을 포함하는 폴리우레탄을 때로는 "폴리우레탄요소."라고 칭한다. 본원에 사용되는 용어 "폴리우레탄"은 일반적으로 폴리우레탄 및 폴리우레탄요소 모두를 포괄한다. 전형적으로, 존재한다면 요소 결합의 수는, 본 발명의 폴리우레탄에서 우레탄 결합 수보다는 적다. 일부 실시태양에서 본 발명의 폴리우레탄은 요소 결합을 가지지 않는다.

[0036] 바람직하게는, 본 발명의 제1 양태 및 제2 양태의 코팅물에 존재하는 폴리우레탄의 적어도 10 wt%는 우레탄기, 및 존재한다면 요소기로 이루어진다. 전형적으로, 총 우레탄기 및 요소기는 폴리우레탄의 20 내지 65 wt%이다. 바람직하게는, 본 발명의 폴리우레탄 수지의 20 내지 45중량%, 특히 25 내지 40 wt%는 우레탄기 및 요소기로 이루어진다. 본원에 기재된 우레탄기 및 요소기 비율을 가지는 폴리우레탄 수지가 금속양이온 가교제와 신속하게 반응한다는 것을 알았다. 따라서, 본 발명 2-코트시스템에서 상기 폴리우레탄 수지를 포함하는 코팅층 피복 즉시 발생하는 가교에 있어서 적합하다. 반대로, 폴리우레탄 및 가교제가 기재 피복 전에 조합되는 선행기술의 2-팩 코팅시스템에서 이용되는 폴리우레탄 수지 반응은 매우 느리다.

[0037] 바람직하게는, 폴리우레탄은 수-분산성 또는 용매-용해성이다. 수-분산성 폴리우레탄은 중화되면 수중 또는 수-혼화 용매에서 안정 분산액, 특히 수중에서 안정한 분산액을 형성하는 폴리우레탄 수지이다. 수-혼화 용매는 용매 혼합물, 예를들면 극성 유기용매, 예컨대 알코올, 특히 메탄올, 에탄올 및 프로판올의 혼합물이다. 수-혼화 용매의 혼합물은 바람직하게는 물을 포함한다. 바람직하게는 수-혼화 용매는 물 및 적어도 하나의 수-혼화 용매를 포함하는 수성 혼합물이다. 예를들면, 수-혼화 용매는 물 및 알코올, 예컨대 에탄올의 혼합물이다. 바람직하

게는, 본 발명에서 사용되는 폴리우레탄 수지는 25 ℃ 수-혼화 용매에서 적어도 5 g/l의 안정 분산액을 형성한다. 바람직하게는, 적어도 5 g/l의 수-분산성 폴리우레탄 수지는 25 ℃ 수중에서 안정한 분산액을 형성하고, 예를들면, 적어도 20 g/l의 수-분산성 폴리우레탄 수지는 25 ℃ 수중에서 안정한 분산액을 형성한다. 폴리우레탄이 적어도 7 일 동안 연속상에서 분산을 유지하면 분산액은 안정하다고 간주된다. 분산액은 바람직하게는 연속상으로서 수성 또는 수-혼화 용매 및 분산상으로서 폴리우레탄을 가지는 콜로이드이다. 분산액은 폴리우레탄 분산상이 액상인 에멀션이거나 또는 폴리우레탄 분산상이 고상인 졸일 수 있다.

[0038] 용매-용해성 폴리우레탄 수지는 유기용매 또는 유기용매 혼합물, 예컨대 케톤, 에스테르, 알코올 및 이들의 혼합물에 용해되는 수지이다. 전형적으로, 용매 용해성 폴리우레탄 수지는 물과 혼화되지 않는 유기용매에 용해된다. 바람직하게는 용매 용해성 폴리우레탄 수지는 메틸에틸케톤 또는 메틸에틸케톤 및 에틸아세테이트 혼합물, 예를들면 메틸에틸케톤 및 에틸아세테이트의 1 : 1 혼합물에 용해된다. 바람직하게는, 본 발명에 사용되는 폴리우레탄 수지의 용해도는 유기용매 또는 유기용매 혼합물 중 25 ℃에서 적어도 5 g/l이다. 바람직하게는, 본 발명에 사용되는 폴리우레탄 수지의 용해도는 1 : 1 메틸에틸케톤 /에틸아세테이트 중 25 ℃에서 적어도 5 g/l, 예를들면 1 : 1 메틸에틸케톤/에틸아세테이트 중 적어도 20 g/l이다. 본 발명에 사용되는 폴리우레탄 수지는 전형적으로 용해도가 1 : 1 메틸에틸케톤 /에틸아세테이트 중 25 ℃에서 100 g/l 또는 이상, 예를들면 1 : 1 메틸에틸케톤 /에틸아세테이트 중 25 ℃에서 약 400 내지 약 500 g/l 이상이다.

[0039] 본 발명에서 사용되는 폴리우레탄 중합체는 전형적으로 산기를 중합체 골격에, 예를들면, 펜던트 기로써 폴리우레탄 사슬에 포함한다. 산 관능기, 예컨대 본질적으로 기체 및 수증기 차단특성을 가지는 펜던트 카르복실레이트, 술포네이트 및 포스포네이트 기들을 가지는 골격의 임의의 폴리우레탄이 적용될 수 있다. 산기는, 바람직하게는, 가교제, 특히 다가 금속 양이온과의 반응을 위한 관능기로 활용된다. 본 발명의 폴리우레탄 수지에 존재하는 펜던트 산기는, 예를들면, 카르복실산기, 술폰산기 및 포스폰산기, 특히 자유 산 또는 염 형태의 카르복실기에서 선택된다. 수-분산성 폴리우레탄에서, 임의의 산기는 바람직하게는 중화되고 염 형태로 존재한다. 펜던트 산 관능기로서 카르복실산기, 바람직하게는 카르복실레이트기를 포함하는 폴리우레탄 수지가 본 발명 코팅물에 사용되기에 특히 적합하다는 것을 확인하였다.

[0040] 바람직하게는, 용매-용해성 폴리우레탄은, 예를들면, 폴리우레탄 골격에 결합되는 펜던트 산기로서 산 관능기를 포함한다. 본 발명자들은 산기가 용매-용해성 폴리우레탄 골격에 포함될 때, 적합한 가교제, 예컨대 예를들면 다가 금속 양이온과의 반응을 위한 관능기로 사용될 수 있다는 것을 확인하였다.

[0041] 수중 폴리우레탄 수지 분산능을 증가시키기 위하여, 중합체 골격에 존재하는 산기는 중화될 수 있다. 예컨대 수성용액에 존재하는 본 발명의 수-분산성 폴리우레탄 수지는, 전형적으로 중성화 수지이다. 전형적으로, 적어도 80%의 산기가 중화되고, 염 형태로 존재한다. 바람직하게는, 실질적으로 모든 산기, 예를들면 적어도 90%, 특히 적어도 95%가 염 형태이다 폴리우레탄은 선택적으로, 산기의 금속염 형태를 포함하고, 예컨대 1족 금속염, 예를들면, 리튬, 나트륨 또는 칼륨염, 또는 아민염, 예를들면 트리에틸아민염 또는 암모늄염 형태를 포함한다.

[0042] 본 발명에 사용되는 폴리우레탄의 수평균분자량 (Mn)은 전형적으로 약 800 내지 약 1000000, 예를들면 약 800 내지 약 200000, 특히 약 800 내지 약 100000 범위이다.

[0043] 전형적으로, 본 발명의 폴리우레탄의 산가는 2 내지 140 mg KOH/g이다. 바람직하게는, 폴리우레탄 산가는 적어도 약 5, 예를들면 적어도 약 10, 예컨대 적어도 약 15, 특히 적어도 약 16 mg KOH/g이다. 바람직하게는, 폴리우레탄 산가는 약 100 이하, 예를들면 약 70 이하, 예컨대 약 60 이하, 특히 약 50 이하, 특히 약 30 mg KOH/g 이하이다. 예를들면, 폴리우레탄 산가는 약 10 내지 70 mg KOH/g, 특히 약 15 내지 약 30 mg KOH/g이다. 전형적으로 산가는 ASTM D 974에 따라 측정한다. 본 발명에 사용되는 폴리우레탄의 산가는 폴리우레탄에 수 분산능이 부여되는 범위에서 선택될 수 있다.

[0044] 폴리우레탄 제조

[0045] 폴리우레탄 수지의 주요 성분들은 본 분야에 잘 알려진 임의의 방법으로 형성될 수 있고, 예를들면, 제한적이지 않지만, 이소시아네이트를 폴리올 및, 선택적으로, 아민 화합물과 반응하여 예를들면 가열하여 형성한다. 반응 혼합물은 전형적으로 히드록실기 이외 관능기를 가지는 관능화 폴리올을 포함하고 이로써 극성기 및/또는 산기가 폴리우레탄 골격에 포함될 수 있다. 폴리우레탄이 수중 분산되도록, 반응 혼합물은 전형적으로 폴리우레탄의 수중 분산능을 높이는 분산성분을 포함한다. 분산성분은 전형적으로 관능화 폴리올, 예컨대 폴리히드록시산이고, 이것은 극성 관능기, 예컨대 산 관능기를, 폴리우레탄에 도입됨으로써 중합체 극성이 높아

진다. 폴리우레탄이 가교반응에 참여하기 위하여, 반응혼합물은 바람직하게는 반응성 가교성분을 포함한다. 전형적으로 산 관능기가 폴리우레탄에 포함되어 가교 반응, 예를들면 다가 금속양이온과의 반응에 참여하는 기가 제공된다. 가교성분은 전형적으로 폴리히드록시산이지만, 반응성 기들을 포함한 기타 폴리올 또는 폴리아민이 가교성분으로서 적용될 수 있다. 바람직하게는, 분산성분 및/또는 가교성분으로 인하여 산 관능기가 중합체에 포함된다. 대안으로, 산 관능기가 없는 폴리우레탄은 산 관능기가 삽입되도록 예를들면 보호되는 산 관능기의 보호기를 제거하여, 예컨대 에스테르를 가수분해하여 개질 가능하다. 반응혼합물 중 폴리히드록시산, 즉 산 관능기를 포함한 폴리올을 사용하는 것이, 산기를 폴리우레탄에 특히 효과적으로 도입하는 방법이고 이에 따라 극성 증가 및/또는 가교반응에 참여하는 반응성 기를 제공할 수 있다는 것을 알았다.

[0046] 폴리우레탄 수지는, 예를들면, (A) 이소시아네이트 및 (B) 폴리히드록시산을, 예를들면, 원하는 NCO 당량이 얻어질 때까지, 예를들면 이소시아네이트 값이 약 0.076 몰 당량 달성될 때까지 조합하여 형성된다. 반응혼합물은, 선택적으로, (C) 폴리올 성분 및/또는 (D) 사슬 연장제를 더욱 포함할 수 있다. 예시적 사슬 연장제는 아민, 예컨대 디아민을 포함한다. 미반응 NCO 기들은 잔류하여 사슬 연장제와 추가 반응될 수 있다. 본 발명의 폴리우레탄 수지는, 예를들면, 다음 성분들의 반응으로 제조된다: (A) 폴리이소시아네이트 화합물; (B) 폴리히드록시산; 및 (C) 폴리올 화합물. 폴리올 화합물 (C)은 히드록실기 이외 관능기를 포함하는 폴리올은 포함하지 않는다. 선택적으로, 반응혼합물에 존재하는 적어도 하나의 폴리올은 산 관능기가 결여된다. 따라서, 본 발명의 폴리우레탄 수지는, 예를들면, 다음 성분들의 반응으로 제조된다: (A) 폴리이소시아네이트 화합물; (B) 폴리히드록시산; 및 (C) 산 관능기가 결여되는 하나 이상의 폴리올 화합물을 포함한 폴리올 성분. 폴리우레탄 중 산 관능기 농도는, 예를들면, (B) 폴리히드록시산 및 (C) 산 관능기 결여 폴리올과의 적당한 균형을 선택하여 조절될 수 있다. 본 발명 제1 양태의 제1 코팅물 중 폴리우레탄은 전형적으로 하나 이상의 디이소시아네이트, 둘 이상의 폴리올 및, 선택적으로, 하나 이상의 아민 사슬 연장제의 반응생성물이고, 적어도 하나의 폴리올은 폴리히드록시산이고 (분산성분으로 기능) 적어도 하나의 폴리올은 산 관능기가 결여된다. 바람직하게는, (C) 산 관능기 결여 폴리올 대 (B) 폴리히드록시산의 비율은 1 : 5 내지 5 : 1, 특히 1 :4 내지 4: 1, 예를들면 1 :4 내지 1 : 1이다.

[0047] 본 발명 제1 양태의 실시예에서, 본 발명은 기체 및 수증기 차단 2-코트시스템을 제공하며 제1 코팅물은 수성 폴리우레탄 분산액이고, 우레탄기 및 요소기는 10중량% 이상, 바람직하게 기들의 총 농도는 20 - 65%이며, 이는 지방족, 방향족 또는 이들의 조합의 디이소시아네이트와 폴리올 및 분산성분 (예를들면 산기)과의 반응으로 제조된다.

[0048] 본 발명 제1 양태인 2-코트시스템, 본 발명의 제2 양태인 방법 및 본 발명의 제4 양태인 차단층에서 사용에 적합한 폴리우레탄 수지는 바람직하게는 다음성분들의 반응으로 획득된다 (i) 폴리이소시아네이트 화합물; (ii) 폴리히드록시카르복실산; (iii) C2-C12 폴리올; 및 선택적으로 (iv) 아민 사슬 연장제. 바람직하게는, 폴리이소시아네이트 화합물 (i)은 방향족 지방족 또는 지방족고리 폴리이소시아네이트이고 바람직하게는 총 폴리이소시아네이트 함량의 적어도 30 wt%는 이러한 고리 폴리이소시아네이트이다. 바람직하게는, 존재하는 폴리올의 적어도 90 wt%는 C_2-C_{12} 폴리올이다. 바람직하게는, 사슬 연장제는 적어도 하나의 암모니아, 암모니아 유도체, 디아민, 히드라진 또는 히드라진 유도체이다. 본 발명 사용에 특히 적합한 폴리우레탄은 EP 1 674 529 A1에 기재되고, 본 내용은 참조문헌으로 본원에 통합된다. 예를들면, 본 발명의 수지는 EP 1 674 529 A1의 단락 [0016] 내지 [0046]에 기재된 것 및 단락 [0072] 내지 [0075]에 기재된 수분산성 수지 PUD1, PUD2, PUD3 및 PUD4를 포함한다. 본 발명의 사용에 특히 적합한 용매 용해성 폴리우레탄 수지는 US 2005/0084686에 기재되고, 본 내용은 참조문헌으로 본원에 통합된다. 예를들면, 본 발명 수지는 US 2005/0084686 A1의 단락 [0024] 내지 [0038]에 기재된 것들 및 단락 [0066] 내지 [0073]에 기재된 용매 용해성 예비중합체의 예시적 수지 PUD1, PUD2, PUD3 및 PUD4를 포함한다.

[0049] 폴리우레탄 합성 또는 생성은 특정 공정에 제한되지 않고 본 분야의 당업자에게 알려져 있는 것이다. 폴리우레탄 수지 통상 생성방법인, 예컨대 아세톤, 아세토니트릴 및 메틸에틸케톤 방법 또는 예비중합체 방법이 적용될 수 있다. (A) 이소시아네이트 화합물; (B) 폴리히드록시산; (C) 및 필요하다면 폴리올 화합물의 반응은, 전형적으로 불활성 분위기 및 바람직하게는 수용성 유기용매인 불활성 용매에서 진행되어, 이소시아네이트 말단기를 가지는 예비중합체를 생성한다. 예비중합체를 바람직하게는 중화제로 중성화시키고, 수성매질에서 분산 또는 용해 및 사슬 연장된다. 본 단계에서, 중성화제, 예컨대 암모니아는, 동시에 차단제로 기능하여 임의의 휘발성 물질 제거 후 수평균분자량 500 내지 10000인 최종 수성 폴리우레탄을 전달한다. 대안으로, 분산 또는 용해되는 예비중합체 중성화 후, 사슬 연장제를 첨가하고 임의의 휘발성 물질 제거 후, 수평균분자량이 500 내지 1000000 예를들면 700 내지 600000, 특히 700 내지 500000인 수성 폴리우레탄이 전달된다. 전형적으로 예비중합체 생성

에 적용되는 수용성 유기용매는 아세톤, 아세토니트릴 및 메틸에틸케톤을 포함한다. 또한 주석화합물, 아민, 아연화합물 및 기타 등과 같은 촉매가 폴리우레탄 합성에 사용될 수 있다. 용해성 폴리우레탄은, 예를들면, 하기 절차에 따라 제조되어 실시예 폴리우레탄 PU 1-4를 생성한다 (또는 임의의 기타 폴리우레탄 합성방법이 본 분야에서 알려져 있다).

[0050] (A) 이소시아네이트 화합물.

[0051] 적합한 이소시아네이트는 폴리이소시아네이트, 특히 디이소시아네이트를 포함한다. 임의의 지방족, 지방족고리, 방향족 또는 방향지방족 이소시아네이트는 단독 또는 조합적으로 본 발명에 적용될 수 있다. 전형적으로 지방족 또는 방향족 디이소시아네이트 또는 이들의 조합물이 적용된다. 예시로는, 제한적이지 않지만, 시클로헥실 디이소시아네이트 (CHDI); 1,4 시클로펜탄 디이소시아네이트; 1,3 시클로펜탄 디이소시아네이트; 이소포란 디이소시아네이트 (IPDI); 디시클로헥실메탄 4,4'-디이소시아네이트 (H12MDI); 노보란 디이소시아네이트 (NBDI); m-테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트 (m-TMXDI); /p-테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트 (p-TMXDI); 1,2-디이소시아나토프로판; 1,3-디이소시아나토프로판; 1,6-디이소시아나토프로판 (헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 HDI); 1,4-부틸렌 디이소시아네이트; 리신 디이소시아네이트; 1,4-메틸렌 비스-(시클로헥실 이소시아네이트); 1,3-메틸렌 비스-(시클로헥실 이소시아네이트) 톨루엔 디이소시아네이트 (TDI) 및 이의 혼합물; m-자일릴렌 디이소시아네이트 (mXDI); /p-자일릴렌 디이소시아네이트 (pXDI). m- 또는 p-페닐렌 디이소시아네이트 및 이의 혼합물; 4,4'-디페닐 디이소시아네이트; 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트 (NDI) 4,4'-, 2,4'- 또는 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 이의 혼합물 (MDI); 4,4'-톨루이딘 디이소시아네이트 (TODI); 4,4'-디페닐에테르 디이소시아네이트; 트리메틸렌 디이소시아네이트; 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI); 펜타 메틸렌 디이소시아네이트; 1,2-, 2,3-, 또는 1,3-부틸렌 디이소시아네이트; 4,4'-, 2,4'- 또는 2,2'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 및 이의 혼합물 (수소화 MDI); 메틸-2,6-시클로헥산; 메틸-2,4-시클로헥산 2,4,4- 또는 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트; 및 2,6-디이소시아네이트메틸 카프로에이트를 포함한다. 중합체 사슬들 사이 자유 부피를 줄이고 분자간 상호작용 결과인 입체장애를 줄인다는 관점에서, 바람직하게는 이소시아네이트, 예를들면 디이소시아네이트가, 고리에 짧은 치환체 예를들면 C1-3 알킬기를 가지는 것이다. 바람직하게는 폴리우레탄은 방향족 디이소시아네이트 (예를들면 TDI, MDI 및 NDI); 방향지방족 디이소시아네이트 (예를들면, XDI, 및 TMXDI); 및 지방족고리 디이소시아네이트, 예를들면 IPDI; 수소화 XDI; 및 수소화 MDI를 단독 또는 조합하여 제조된다. 기체 및 수증기 차단특성을 보이는 폴리우레탄은 전형적으로 방향족 디이소시아네이트, 방향지방족 디이소시아네이트 및 지방족고리 디이소시아네이트를 단독 또는 조합으로 포함한다는 것을 확인하였다.

[0052] (B) 분산성분 / 가교성분.

[0053] 분산성분은 반응성기 예컨대 알코올 또는 아민기를 가지는 화합물이고, 이것으로 인하여 펜던트 산기로서 폴리우레탄에 포함되는 극성 관능기, 특히 산 관능기 예컨대 카르복실산기와 함께 화합물은 폴리우레탄 골격에 포함된다. 전형적으로 분산성분은 폴리히드록시산이다. 가교성분은 반응성기 예컨대 알코올 또는 아민기를 가지는 화합물이고, 이로 인하여 화합물은 예를들면 금속양이온 가교제와의 가교반응에 관여하는 추가 반응성 관능기와 함께 폴리우레탄 골격에 포함되고, 특히 적합한 가교기는 산 관능기 예컨대 카르복실산기이고 이는 펜던트 산기로서 폴리우레탄에 포함된다. 전형적으로 가교성분은 폴리히드록시산이다. 분산성분 및 가교성분은 동일 화합물일 수 있고 폴리우레탄에 극성을 제공할 목적 및 가교반응에 참여하는 관능기를 제공하는 이중 목적을 가진다. 폴리히드록시산은 이소시아네이트와 반응하는 히드록실기를 가지므로 폴리우레탄에 산기로서 포함되어 특히 중화될 때 수지 극성을 높이는 산 관능기를 폴리우레탄 수지에 제공하고 이것은 가교 반응에 참여한다. 상기된 바와 같이, 바람직하게는, 본 발명의 폴리우레탄 제조에 사용되는 적어도 하나의 폴리올은 산 관능기를 포함하는 폴리히드록시산이다. 폴리우레탄 산 관능기는 바람직하게는 중합체에 폴리히드록시산 (예를들면 반응혼합물에서 카르복실산, 술폰산, 포스폰산 단독 또는 조합물) 내포 (inclusion)에 의해 포함된다. 폴리히드록시카르복실산 (바람직하게는 디히드록시카르복실산)은 디히드록시C_{2-10}알칸-카르복실산, 예컨대 디메틸올프로피온산 및 디메틸올부탄산; 디히드록시C_{4-10}알칸-폴리카르복실산 또는 디히드록시C_{4-10}알칸-폴리카르복실산; 디히드록시C_{6-10}아렌-카르복실산, 예컨대 2,6-디히드록시벤조산; 및 기타 등이다. 이들 폴리히드록시산은 염 형태, 전형적으로 암모늄염, 아민염 (예를들면 트리알킬아민염), 및 금속염 (예를들면 나트륨염)로 사용될 수 있다.

[0054] (C) 폴리올 성분

[0055] 폴리올 성분은 바람직하게는 차단 관점에서 낮은 분자량을 가지는 디올로 구성된다. 분자량, 즉 통일된 원자량 단위로 폴리올 성분의 상대분자질량 (Mr)은 바람직하게는 700 이하, 예를들면, 350 이하, 특히 250 이하이다. 폴리올의 분자량은 메탄디올의 상대분자질량인 적어도 48이다. 전형적으로, 폴리올 성분은 분자량 (Mr) 약 50 내지 700, 예를들면 약 50 내지 350, 특히 약 50 내지 250인 폴리올을 포함하거나 이로 이루어진다. 폴리올은 전형적으로 C_2-C_{12} 폴리올, 예를들면, C_2-C_{12} 디올, 특히 C_2-C_{10} 폴리올, 예를들면, C_2-C_{10} 디올을 포함하거나 이로 이루어진다. 폴리우레탄 내부 경화 도메인 및 전체 자유 부피 감소가 바람직하다. 폴리올 (예를들면 디올) 성분은 바람직하게는 C_2-C_{12} 선형 또는 분지형 사슬을 포함하는 알킬렌 글리콜을 포함한다. 폴리올은 단독 또는 조합적으로 적용될 수 있다. 예시적 폴리올은, 제한적이지 않지만 지방족 글리콜, 예를들면 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2,4-디에틸-1,5-펜탄디올, 2,2,4-트리메틸펜탄-1,3-디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 1,5- 또는 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올; 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,11-운데칸디올 및 1,12-도데칸디올; 폴리에테르디올, 예컨대 폴리옥시C_2-C_4알킬렌 글리콜, 예를들면, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 펜타에틸렌 글리콜, 헥사에틸렌 글리콜, 헵타에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 테트라프로필렌 글리콜, 헥사프로필렌 글리콜, 헵타프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 트리부틸렌 글리콜 및 테트라부틸렌 글리콜; 방향지방족 디올 및 방향족 디올, 예를들면 비스페놀 A, 비스히드록시 에틸 테레프탈레이트, 카테콜, 레졸신, 히드로퀴논 및 1,3- 또는 1,4-자일릴렌디올 및 이의 혼합물; 지방족고리 디올, 예를들면, 수소화 비스페놀 A, 수소화 자일릴렌디올, 시클로헥산디올 및 시클로헥산-디메탄올; 폴리에스테르디올 예컨대 저분자량 디올 및 락톤의 부가생성물 및 저분자량 디올 및 디카르복실산의 반응생성물; 폴리카르보네이트디올, 예를들면, 저분자량 디올 및 단사슬 디알킬 카르보네이트의 반응생성물; 지방족고리 디올, 예를들면 C_5-C_{10} 지방족고리환 함유 C_5-C_{12} 지방족고리 디올을 포함한다.

[0056] 바람직하게는, 저분자량 디올, 예컨대 C_2-C_{10} 디올, 예를들면, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 헵탄디올, 옥탄디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 및 디프로필렌 글리콜이 단독 또는 조합적으로 적용되어, 본 발명의 폴리우레탄 수지를 제조한다. 에틸렌 글리콜, 1,2- 또는 1,3 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜을 단독 또는 조합으로 포함하는 C_2-C_6 디올이 특히 적합한 것으로 확인되었다. 분자량 (Mr) 700 이하, 예를들면, 350 이하, 특히 250 이하의 저분자량 디올이, 유리한 기체 및 수증기 차단특성을 가지는 코팅물을 제공한다는 것을 확인하였다.

[0057] 본원에 기재된 폴리올의 특징은 (C) 산 관능기 결여 임의의 선택적 폴리올 및 (B) 가교성분 및/또는 분산성분으로 사용되는 폴리히드록시산 양자에 적용 가능하다. 따라서, (B) 폴리히드록시산은 바람직하게는 예를들면, 탄소수 12 이하 및/또는 분자량 700 이하의 단-사슬/저분자량 폴리올이다.

[0058] 본 발명의 폴리우레탄 수지에서 단-사슬/저분자량 폴리올을 사용하면 수지의 양호한 차단능력에 기여할 수 있다는 것을 알았다. 예를들면, 탄소수 12 이하 및/또는 분자량이 700 이하의 폴리올 성분을 가지는 폴리우레탄이 사용될 때, 차단특성 개선이 확인된다.

[0059] (D) 사슬 연장제

[0060] 임의의 이소시아네이트 말단기가 잔류하면 폴리우레탄 사슬은 연장될 수 있다. 사슬연장제는 본 발명에 따라 단독 또는 조합 사용 가능하다. 적합한 사슬 연장제는 아민, 예컨대 디아민, 특히 이관능성 화합물, 예컨대 2차 디아민 및 단일- 또는 다중 관능성 1차 아민을 포함한다. 예시로는, 제한적이지 않지만 활성수소원자를 가지는 함-질소 화합물; 암모니아; 암모니아 함유 유도체; 에틸아민; 이소프로필아민; N-메틸에탄올아민; 디아민 및 히드라진 및 히드라진 외에 지방족 디아민으로서; 에틸렌디아민; 트리메틸렌디아민; 테트라메틸렌디아민; 펜타메틸렌디아민; 헥사메틸렌디아민; 프로필렌디아민; 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디아민; 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민 및 옥타메틸렌디아민을 포함하는 히드라진 유도체를 포함한다. 방향족 아민으로서, m 또는 p-페닐렌디아민; 1,3- 또는 1,4-자일릴렌디아민 또는 이의 혼합물. 지방족고리 디아민으로서, 수화 자일릴렌디아민, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 이소포론디아민, 비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)메탄. 디아민 함유 임의의 히드록실기, 2-히드라진에탄올, 2-(2-아미노에틸)아미노에탄올, 2-히드록시에틸아미노프로필아민 또는 히

드록실을 가지는 기타 디아민, γ-(2-아미노에틸)아미노프로필 디메틸옥시실란; γ-(2-아미노에틸)아미노프로필 트리메톡시 실란; 또는 기타 분자내 규소를 가지는 실란 결합제가 사용된다. 바람직하게는, 탄소수 9 이하, 예를들면 2 내지 9, 특히 2 내지 7의 사슬 연장제가 사용된다. 폴리우레탄 합성에서 저분자량 사슬 연장제를 사용하여 기체 및 수증기 특성이 양호한 코팅물을 얻었다.

[0061] 폴리우레탄 중성화

[0062] 일부 적용에 있어서 폴리우레탄에 존재하는 산기 또는 기타 음이온 친수기를 중화시키는 것이 바람직하다. 폴리우레탄 산기 또는 기타 음이온 친수기 중화는 중화제를 단독 또는 조합적으로 처리하여 달성된다. 바람직하게는, 예를들면 본 발명 제1 양태의 2-코트시스템의 제1 코팅물에서 폴리우레탄은 중화제와 조합된다. 통상의 염기, 예컨대 암모니아; 암모니아 함유 유도체; 에틸아민; 이소프로필아민; 3차 아민 (예를들면 트리알킬아민 예컨대 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민); 알카놀아민, 예컨대 디메틸에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 트리에탄올아민, 트리이소프로판올아민; 및 헤테로시클릭 아민 예컨대 몰포린, 메틸몰포린 및 기타 등이 중화제로 사용된다. 폴리우레탄 산기 중화의 다른 방법이 당업자에게 알려져 있다. 중성화제는 휘발성 염기, 예컨대 트리C_{1-3}알킬아민, 예를들면 트리에틸아민, 휘발성 아미노 알코올, 예를들면 디메틸에탄올아민, 또는 특히 암모니아인 것이 바람직하다.

[0063] 중성화로 인하여 때로 수지의 수 분산성이 높아진다. 폴리우레탄이 수성 분산액으로 사용될 때, 본 발명의 폴리우레탄에 존재하는 산기 또는 기타 음이온 친수기, 예컨대 폴리히드록시산 분산성분의 결합으로 폴리우레탄 골격에 도입된 산 관능기는, 바람직하게는 중화되어, 수지의 수 분산능력을 증가시킨다. 전형적으로, 수성 분산액에 사용되는 폴리우레탄에 존재하는 적어도 80%의 산 관능기가 중성화 염의 형태이다. 따라서, 수성 또는 수-혼화 용매 중의 폴리우레탄 수지 분산액을 포함하는 본 발명의 코팅조성물 및 2-코트 시스템은 전형적으로 폴리우레탄 수지를 중화시키는 중화제를 포함한다. 예를들면, 폴리우레탄은 염으로 존재하고, 중성 또는 알칼리성 pH를 가지고 및/또는 코팅조성물은 염기를 포함한다. 전형적으로, 수-분산성 폴리우레탄 수지는 염의 형태로 산 관능기를 포함한다.

[0064] 중성화는 때로 전형적으로 자유 산으로 사용되는 용매-용해성 우레탄 수지에 대하여는 필요하지 않다. 따라서, 유기용매 중 폴리우레탄 용액을 포함하는 본 발명의 코팅조성물 및 2-코트 시스템은 전형적으로 자유산으로서 폴리우레탄을 포함하며, 산성 pH를 가지고 및/또는 염기를 포함하지 않는다.

[0065] 말단 블로킹제

[0066] 폴리우레탄 합성에 사용되는 말단 (End) 블로킹제는 이소시아네이트 잔기 일부를 형성하고 및/또는 우레탄 예비중합체의 임의의 반응성 이소시아네이트기를 종결시키기 위하여 사용된다. 말단 블로킹제는 폴리우레탄 중합체 분자량 조절에 사용된다. 예를들면 말단 블로킹제는 폴리우레탄 분자량을 달톤 단위로 수평균분자량 (Mn) 500 내지 10000로 조절하기 위하여 사용된다. 또한, 말단 블로킹제는 동시에 중성화제로 사용된다. 중성화제 사용될 수 있는 예시적 말단 블로킹제는 당업자에게 알려져 있고, 예를들면, 1차 아민 화합물 예컨대 암모니아; 메틸아민; 디메틸아민; 에틸아민; 디에틸아민; 이소프로필아민; 히드록실아민; 모노에탄올아민; 2차 아민 화합물 예컨대 2-아미노-2-히드록시메틸프로판-1,3-디올; 3-아미노-1-프로판올; 디에틸아민; 디이소프로필아민; N-메틸에탄올 및 기타 등을 포함한다. 휘발성 및 이소시아네이트 잔기 및/또는 우레탄 예비중합체의 이소시아네이트기와의 반응성, 및 폴리우레탄 산기 또는 기타 음이온 친수기의 중성화 용이성으로 인하여 말단 블로킹제 및 동시에 중성화제로서 암모니아가 바람직하다.

[0067] 제1, 폴리우레탄-함유, 코팅물

[0068] 바람직하게는, 본 발명의 2-코트시스템의 제1 코팅물은 기재에 즉시 피복될 수 있는 코팅조성물이다. 대안으로 2-코트시스템의 제1 코팅물은, 예를들면, 희석제, 예컨대 용매로 희석된 후, 기재에 도포될 수 있다. 폴리우레탄 분산액 또는 유기용매 중 폴리우레탄 용액을 포함하는 본 발명 제1 양태인 2-코트시스템의 제1 코팅물은 기재에 거의 임의의 공지 적층 방법 (예를들면 롤러 코팅, 분사, 액침, 솔질, 그라비아, 플렉소그래피, 리소그래피, 스크린, 기타 등)으로 도포되어 코팅을 제공한다. 폴리우레탄 수지를 포함하는 코팅조성물은 전형적으로 점도가 25 ℃에서 10 내지 200 mPa.s 또는 25 ℃에서 잔컵 #2로 17-60초이다. 예를들면, 수성 폴리우레탄 분산액

은 바람직하게는 적용 점도가 대략 18초 (쟌컵 2)이다. 이러한 점도는 플렉소 및 그라비아 인쇄에 적합하다. 필요하다면, 점도는 코팅적용방법에 따라 합성 과정 또는 합성 후에 폴리우레탄 농도를 변경시켜 조절되고, 바람직한 적용 점도가 달성된다. 예를들면, 점도는 분산단계에서, 탈이온수 함량을 조절하여 조절될 수 있다. 유사하게, 유기용매 중 수지 용액의 점도는 유기용매를 첨가 또는 증발시켜 조정한다. 대안으로, 2-코트시스템은 기존 수성 폴리우레탄 분산액 (예를들면 상업적 입수 가능 재료)를 이용하고, 이것은 공급된 대로 또는 적층 방법에 적합한 점도로 변성시켜 사용한다. 물을 주요 액체 운반체 (vehicle)로 포함하는 본 발명의 수성 코팅조성물은 수 혼화 유기용매를 포함할 수 있다. 또한 코팅조성물은 바람직하게는 첨가제 예컨대 가소제, 기타 수지, 분산제, 계면활성제, 연화제, 안정화제, 블로킹방지제, 필름-형성제, 점착제 및 부착촉진제를 포함한다.

[0069] 제1 코팅물은, 예를들면, 수성 폴리우레탄 분산액이다. 수분산성 폴리우레탄 및 물 이외에, 수성 폴리우레탄은, 선택적으로, 추가 성분들을 포함한다. 대안으로, 제1 코팅물은 유기용매 중 용매 용해성 폴리우레탄 용액이다. 용매 용해성 폴리우레탄 및 유기용매 외에도, 폴리우레탄 용액은, 선택적으로, 추가 성분들을 포함한다. 제1 코팅물은, 예를들면, 본 발명의 제5 양태인 코팅조성물이며, 폴리우레탄 수지 용액으로 구성되고, 유기용매 중 산관능기를 포함한다. 적합한 유기용매는 케톤, 알코올 및 에스테르, 예컨대 아세톤, 에틸 아세테이트, 에탄올, 이소프로필 알코올, n-프로판올, 프로필 아세테이트, 및 N-메틸피롤리돈을 포함한다.

[0070] 코팅조성물, 특히 유기용매 중 용해된 용매 용해성 폴리우레탄 수지를 포함하는 코팅조성물은, 또한 바람직하게는 하나 이상의 가소제, 추가 수지, 왁스, 분산제, 계면활성제, 연화제, 안정화제, 블로킹방지제, 대전방지제, 필름형성제, 점착제 및 부착촉진제를 포함하며, 특히 하나 이상의 가소제, 블로킹방지제, 부착촉진제, 대전방지제 또는 왁스를 포함한다. 예를들면, 코팅조성물은 유기용매 및 하나 이상의 가소제, 분산제 또는 계면활성제 및 부착촉진제를 포함한다. 당업자에게 알려진 기타 첨가제 역시 수성 또는 용매-기재의 코팅조성물에 포함될 수 있다. 기체 및 수증기 차단이 심하게 손상되지 않는다면 본원의 차단코팅물은 선택적으로 첨가제를 포함한다. 이러한 첨가제는 항산화제, 풍화제, 열안정화제, 증점제, UV 흡수제, 산소포획제, 산소센서, 착색제 및 기타 등을 포함한다. 이들은, 예를들면, 차단코팅물 총 중량에 대하여 최대 30% 포함된다. 착색제 경우, 사용량은 더 높을 수 있다. 적합한 착색제는 제한적이지 않지만 유기 또는 무기안료 및 색소를 포함한다. 색소는 제한적이지 않지만 아조 색소, 안트라퀴논 색소, 크산텐 색소, 아진 색소, 이들의 조합 및 기타를 포함한다. 유기안료는 하나 또는 안료 조합물일 수 있고, 예컨대 Pigment Yellow 번호 12, 13, 14, 17, 74, 83, 114, 126, 127, 174, 188; Pigment Red 번호 2, 22, 23, 48: 1, 48:2, 52, 52: 1, 53, 57: 1, 112, 122, 166, 170, 184, 202, 266, 269; Pigment Orange 번호 5, 16, 34, 36; Pigment Blue 번호 15, 15:3, 15:4; Pigment Violet 번호 3, 23, 27; 및/또는 Pigment Green 번호 7를 포함한다. 무기안료는 다음 비-제한적 안료 중 하나일 수 있다 안료: 산화철, 산화티타늄, 산화크롬, 철 암모늄 페로시안화물, 산화철 블랙, Pigment Black 번호 7 및/또는 Pigment White 번호 6 및 7을 포함한다. 기타유기 및 무기 안료 및 색소도 적용될 수 있고, 원하는 색상을 얻도록 조합할 수 있다.

[0071] 폴리우레탄 수지를 포함하는 코팅조성물의 전체 고형량 (w/w)은 전형적으로 0.5 - 50%, 바람직하게는 5 - 40%, 예를들면, 15 - 35% 또는 5 - 31 %, 특히 15 - 31%이다.

[0072] 수성 폴리우레탄 수지 분산액의 pH는 7 - 14, 바람직하게는 8 - 13이다. 전형적으로 수-분산성 폴리우레탄 수지의 pH는 8 - 11이다. 바람직하게는, 수-분산성 수지는 중성 수지이고, 예를들면 본 발명의 2-코트시스템의 제1 코팅물 또는 본 발명의 코팅조성물로 사용되는 수중 수지 분산액의 pH는 약 6 내지 12, 전형적으로 약 6.5 내지 약 11, 예를들면 약 7 내지 약 11이다. 본원에서 언급된 모든 pH 값은 25 ℃에서 측정된 것이다.

[0073] 본 발명의 일 실시태양에서 바람직하게는 우레탄기 및 요소기가 10 중량% 이상인 (바람직하게는 기들의 총 농도는 20 - 65%) 용매 용해성 폴리우레탄 수지 코팅물이 제공되고, 바람직하게는 지방족 또는 방향족 디이소시아네이트 (또는 이들의 조합) 및 반응성 관능기 예컨대 예를들면 폴리올, 폴리아민 및 폴리히드록시산 (예를들면 카르복실산, 술폰산, 포스포네이트/포스폰산 폴리히드록시산기 성분) 반응으로 제조된다.

[0074] 제2, 가교제-함유, 코팅물

[0075] 본 발명의 폴리우레탄을 포함하는 제1 코팅물 외에도, 본 발명 제1 양태의 2-코트시스템은 가교제, 전형적으로 다가 금속양이온을 포함하는 제2 코팅물을 포함한다.

[0076] 다가 금속양이온은 형식전하가 +2 이상인, 예를들면 +2, +3 또는 +4의 금속이온이다. 적합한 다가 금속 양이온

은 알칼리토금속 예컨대 베릴륨, 마그네슘, 칼슘; 및 전이금속, 예컨대 티타늄, 망간, 철, 코발트, 구리, 니켈, 지르코늄, 크롬, 아연 및 알루미늄 및 규소 및 이들의 산화물, 탄산염 및 기타 등을 포함한다. 아연 양이온(Zn^{2+})이 특히 바람직하고 제2 코팅물은 바람직하게는 산화아연, 탄산아연 및 기타 아연염을 포함한다. 다가 금속양이온은 첨가제, 예를들면 계면활성제, 예컨대 상업적으로 입수되는 Pluronics, Tetronics, Tritons, BYK, Tergitol 및 기타 등과 함께 사용된다. 바람직하게는, 첨가제는 금속양이온을 용액 또는 현탁액으로 유지시킨다. 본 발명을 특정 이론에 국한시키는 것은 아니지만, 뛰어난 차단 성능은, (1) 다가 금속 양이온 및 용매 용해성 폴리우레탄의 산기 사이 가교 메커니즘 및 (2) 다가 금속이온 및 폴리우레탄의 우레탄기 골격 사이 2차 킬레이트화의 상승작용으로 가능하다.

[0077] 제2, 다가 금속이온-함유, 코팅물은 바람직하게는 제1 폴리우레탄 함유 코팅물 상부에 도포된다. 단일 폴리우레탄-함유 코팅물 및 단일 다가 금속이온-함유 코팅물이 적용될 수 있지만, 대안으로 하나 또는 양 코팅물의 다중 층들이 임의의 순서대로 도포될 수 있다. 예를들면, 본 발명의 차단층은 폴리우레탄-함유 코팅물 및 다가 금속이온-함유 코팅물의 교번 층을 포함하는 본 발명의 둘 이상의 2-코트시스템을 포함할 수 있다. 제2 코팅물은 전형적으로 다가 금속이온 선택적으로 계면활성제 또는 기타 첨가제가 분산 또는 용해되는 액체 운반체를 포함한다. 다가 금속 양이온은 전형적으로 제2 코팅조성물에 용해된다. 2-코트시스템의 제2 코트는 바람직하게는 다가 금속 양이온 용액, 예를들면, 아연 양이온 용액이다. 제2 코팅조성물은 전형적으로 수성 조성물이고 액체 운반체는 주로 물이지만, 유기용매가 주요 액체 운반체로 사용되거나 주요 수성 운반체 중 소수성분으로 포함될 수 있다.

[0078] 금속양이온 또는 기타 가교제 함유 제2 코팅물의 고형량은 전형적으로 0.5 - 50%, 바람직하게는 15 - 30%, 예를들면 2-25%, 특히 20 - 25%이다. 바람직하게는, 다가 금속양이온 또는 기타 가교제는 제2 코팅물에서 0.5 - 50%, 바람직하게는 15 - 30%, 예를들면 2 - 25%, 특히 20 - 25% 수준으로 존재한다. 제2 코팅물 중 가교제는 바람직하게는 코팅 중량 20 g/m^2 이하, 예를들면 15 g/m^2 이하, 특히 10 g/m^2 이하로 도포된다. 가교제 코팅 중량이 약 6 g/m^2 이하인 경우 폴리우레탄 코팅물의 차단 성능을 실질적으로 개선하는데 충분하다는 것을 확인하였다.

[0079] 차단시스템, 층 및 재료

[0080] 본 발명 제1 양태인 2-코트시스템은 폴리우레탄 수지 포함 제1 코팅물 및 가교제 포함 제2 코팅물로 구성된다. 본 발명 제1 양태인 시스템은 바람직하게는 (i) 수분산성 폴리우레탄의 수성 분산액을 포함하거나 유기용매 중 용매 용해성 폴리우레탄 용액을 포함하는 제1 코팅물; 및 (ii) 다가 금속양이온을 포함하는 제2 코팅물로 구성된다.

[0081] 제1 코팅물 및 제2 코팅물은 기재에 독립적으로 도포된다. 전형적으로 제1 코팅물이 기재에 일차로 피복되고 제2 코팅물이 이후 제1 코팅물의 층에 도포되지만, 역순도 가능하다. 제1 코팅물은, 바람직하게는, 예를들면 수중 폴리우레탄 분산액 또는 유기용매 중 폴리우레탄 용액을 포함한 코팅물로서 제1 팩으로 공급되고, 제2 코팅물은, 바람직하게는, 예를들면 금속이온 및 액체 운반체를 포함하는 코팅조성물로서 제2 팩으로 공급된다. 2종의 코팅물 외에도, 본 발명 제1 양태인 시스템은 시스템 사용방법을 설명한 지시서를 포함한다. 예를들면, 지시서에는 본 발명의 제2 양태인 방법으로 본 발명 제1 양태인 2-코트시스템 사용을 설명하거나 본 발명의 제3 양태인 차단층 제조방법을 설명한다.

[0082] 2-코트 차단시스템을 제조할 때, 폴리우레탄이 금속 양이온과 신속하게 반응하는 것이 바람직하다는 것을 알았다. 신속한 반응으로 차단코팅물을 포함한 물질 취급이 용이해진다. 또한, 액체 운반체가 증발 및/또는 가교제를 용액 또는 현탁액 중 유지시키는 임의의 첨가제가 증발되기 전에 금속양이온이 신속하게 반응하므로 신속한 반응이 바람직하다. 금속 양이온을 용액 및/또는 현탁액 중에 유지시키는 휘발성 첨가제, 예컨대 암모니아가 차단층이 형성된 후 잔류하지 않으므로 바람직하다. 그러나, 휘발성 첨가제가 사용된다면 증발로 인하여 첨가제가 기능하기에 충분한 양으로 존재할 때 가교제는 신속하게 폴리우레탄과 반응하여야 한다. 예컨대 본원에 기재된 폴리우레탄, 특히 본원에 기재된 우레탄기/요소기 및/또는 본원에 기재된 저분자량/짧은 사슬 폴리올 성분 비율을 가지는 폴리우레탄은 금속 양이온과 신속하게 반응한다는 것을 알았다. 따라서, 제1 코팅물 중 폴리우레탄 및 제2 코팅물 중 금속 양이온 사이 신속한 가교 반응이 일어나는 본 발명에 의해 효과적인 2-코트 시스템이 제공된다. 반대로, 공지된 1-코트, 2-팩 시스템에 사용되는 폴리우레탄은 금속 양이온 및 기타 가교제와 서서히 반응한다. 이로 인하여 폴리우레탄 및 가교제는 기재 도포 전에 즉시 겔화 없이 혼합되지만, 가교제를 코팅조성

물과 별도로 도포할 수 없다.

[0083] 본원의 일 실시태양은 (1) 내재적인 기체 및 수증기 차단 특성을 가지고 가교 반응용 반응성 관능기 (반응성 관능기는 예를들면 폴리히드록시산 예컨대, 카르복실산, 술폰산, 포스포네이트/포스폰산 및 기타 등을 포함)를 포함한 수분산성 폴리우레탄으로 구성된 제1 코트; 및 (2) 하나 이상의 다가 금속 양이온으로 구성된 제2 코트에 기반하는2-코트 기체 및 차단시스템이다.

[0084] 본 발명의 시스템은 전형적으로 플라스틱 적층체에 양호한 적층체 결합 강도로 표면 피복 또는 일체화될 때 우수한 차단을 제공한다.

[0085] 차단층의 기체 및 수증기 차단특성을 개선하기 위하여 어떠한 미립자, 예컨대 층형 무기재료도 필요하지 않다는 것을 알았다. 바람직하게는, 본 발명의 2-코트 차단시스템 또는 차단층 고형물의 10 wt% 이하, 바람직하게는 5 wt% 이하, 특히 2 wt% 이하는 무기 층상재료일 수 있다. 본 발명 제1 양태의 2-코트 차단시스템 및 본 발명의 제3 양태인 차단층은 바람직하게는 실질적으로 무기 층상 화합물이 존재하지 않고 예를들면, 많아야 1 wt% 이하의 무기 층상화합물을 포함한다. 층상 또는 층형 무기화합물은 차단코팅물에 전형적으로 사용되어 기체 분산 굴곡 경로를 제공하는 판상, 또는 판-유사 충전제이다. 이러한 무기재료는 전형적으로 높은 종횡비, 예를들면 박리 형태에서 약 20 이상, 예컨대 20 내지 10,000을 가진다. 바람직하게는, 본 발명인 2-코트 차단시스템 고형물의 10 wt% 이하는 종횡비가 약 20 이상인 무기 층상재료이고, 바람직하게는 5 wt% 이하, 더욱 바람직하게는 2 wt% 이하, 특히 1 wt% 이하는 종횡비가 약 20 이상인 무기 층상화합물이다. 바람직하게는, 본 발명의 2-코트 차단시스템, 코팅조성물 또는 차단층 고형물의 10 wt% 이하는 나노미립자 재료이고, 바람직하게는 5 wt% 이하, 더욱 바람직하게는 2 wt% 이하, 특히 1 wt% 이하이다. 나노미립자 재료는 적어도 하나의 치수가 나노미터 범위, 즉 100 nm 이하이다. 임의의 표면 인쇄, 제조물 또는 적층구조체에서 2-코트시스템은 충전제 없이도 (예를들면 Cloisite Na+, 마이크로라이트 963 및 Somasif ME 100 및 기타 등) 0-100% RH, 특히 0-90% RH에서 산소투과도 및 투습도 각각에 대하여 놀라운 기체 및 수증기 차단 특성을 제공한다는 것을 알았다.

[0086] 본 발명 제1 양태인 2-코트 차단시스템 및 본 발명 제3 양태인 차단층은 예를들면, 기재 적층 후, 예컨대 12 ㎛ 두께 코로나 표면 처리된 2축 배향 PET 필름에 피복된 후 폴리우레탄 수지 코팅 중량이 12 g/m^2 이하에서 바람직하게는 90% RH 및 23 ℃에서 산소투과도 (OTR)는 8 cm^3/m^2/일 이하, 바람직하게는 6 cm^3/m^2/일 이하, 특히 5 cm^3/m^2/일 이하, 및/또는 90% RH 및 38 ℃에서 투습도 (MVTR)는 15 g/m^2/일 이하, 바람직하게는 12 g/m^2/일 이하, 특히 10 g/m2/일 이하이다. 바람직하게는, 기재 도포 후 본 발명 제1 양태인 2-코트 차단시스템 및 본 발명의 제3 양태인 차단층의 OTR은 90% RH 및 23 ℃에서 < 6 cm3/m2/일, 및 90% RH 및 38 ℃에서 MVTR은 < 10 g/m2/일이다. 유사하게, 본 발명의 제4 양태인 차단소재는 바람직하게는 90% RH 및 23 ℃에서 OTR은 < 6 cm3/m2/일, 및 90% RH 및 38 ℃에서 MVTR은 < 10 g/m2/일이다. 바람직하게는, 상기 차단특성은 폴리우레탄 코팅물 필름 중량이 10 g/m2 이하, 바람직하게는 8 g/m2 이하, 특히 약 7 g/m2 이하, 예를들면 약 4 내지 약 6 g/m2일 때 획득된다. 바람직하게는, 상기 차단특성은 금속양이온 또는 기타 가교제의 필름 중량이 10 g/m2 이하, 바람직하게는 8 g/m2 이하, 특히 약 7 g/m2 이하, 예를들면 약 4 내지 약 6 g/m2일 때 얻어진다. 본 발명의 2-코트시스템을 이용하면, 낮은 필름중량에서 전형적으로 차단특성 촉진을 위하여 적용되는 판상 충전제 없이 뛰어난 기체 및 수증기 차단이 달성된다는 것을 알았다. 본 발명의 차단층은 판상 미립자 없이도 양호한 차단특성을 보인다는 것을 알았다. 바람직하게는, 본 발명 제1 양태인 2-코트 차단시스템, 및 따라서 본 발명의 제3 양태인 차단층 및 본 발명의 제4 양태인 차단소재는 실질적으로 무기 층상화합물을 가지지 않는다. 바람직하게는, 2-코트시스템 또는 차단층 고형물의 10 wt% 이하, 더욱 바람직하게는 5 wt% 이하, 특히 2 wt% 이하는 무기 층상재료이다.

[0087] 본 발명의 2-코트시스템, 코팅조성물 또는 차단층은 일부 고분자 기재와 같이 예비-처리가 필요한 것을 포함한 임의의 표면 또는 피-코팅 제조물에 도포될 수 있다. 2-코트시스템의 2종의 상이한 성분들을 변경시킴으로써 (예를들면 점도 및 유변학적 변경 등), 코팅물을 임의의 표면 또는 제조물에 당업자에게 공지된 임의의 방법으로, 제한됨이 없이, 예를들면 롤러 코팅, 분사, 액침, 솔질, 그라비아, 플렉소그래피, 및 기타 등으로 코팅할 수 있다. 2-코트시스템으로 피복되는 기재는 다양한 최종 사용 분야, 예를들면 부패성 식품, 기체 또는 습기 민감성 재료, 전자소자 및 기타 등의 포장에 적합하다. 본 발명의 바람직한 코팅물 용도는 비-금속화 기재, 예컨대 Mylar 800, Mylar 813, OPA (나일론) 및 MB400 (OPP)이지만, 그러나 2-코트시스템 및 차단층은 임의의 특정 표면, 기재 또는 제조물에 국한되는 것은 아니다. 본 발명의 2-코트시스템, 코팅조성물 또는 차단층으로 도포된 기재는 다양한 최종 사용 용도, 예를들면 부패성 식품, 기체 또는 습기 민감성 재료, 전자소자 및 기타 등의 포

장에 적합하다.

[0088] 본 발명의 차단층은 전형적으로 수-분산성 폴리우레탄 또는 용매-용해성 폴리우레탄 및 다가 금속양이온의 조합 생성물을 포함한다. 예를들면, 차단층은 폴리우레탄 및 다가 금속양이온의 조합 생성물을 포함하고, 여기에서 적어도 10 wt%의 폴리우레탄은 우레탄기, 및 존재한다면 요소기로 이루어진다. 폴리우레탄은 다가 금속 양이온과 조합되면, 예를들면, 가교 반응에서 반응하고, 폴리우레탄 및 다가 금속양이온의 조합 생성물은 반응 생성물이다. 대안으로 또는 부가하여, 다가 금속 양이온은 폴리우레탄과 킬레이트화 되고, 폴리우레탄 및 다가 금속양이온의 조합 생성물은 다가 금속 양이온이 폴리우레탄 골격과 킬레이트화 된 조성물일 수 있다.

[0089] 제6 양태에서, 본 발명은 제1 코팅물의 코팅층 차단 특성 개선을 위한 제2 코팅물의 용도 및 제2 코팅물을 기재상 제1 코팅물에 도포하는 단계의 용도를 제공한다. 바람직하게는, 다가 금속양이온 또는 기타 가교제를 포함하는 코팅조성물을 도포하는 단계는 90% RH 및 23 ℃에서 cc/m2/일 단위의 코팅층 산소투과도 (OTR)를 적어도 20%까지, 바람직하게는 적어도 40% 및 특히 적어도 60%까지 낮추고 및/또는 90% RH 및 38 ℃에서 g/m2/일 단위의 코팅층 투습도 (MVTR)를 적어도 10%까지 바람직하게는 적어도 20% 및 특히 적어도 30%까지 낮춘다. 바람직하게는, 다가 금속양이온 또는 기타 가교제를 포함한 코팅조성물 도포 단계는 90% RH 및 23 ℃에서 cm3/m2/일 단위의 코팅층 산소투과도 (OTR)를 적어도 4-배, 예를들면 적어도 6-배, 특히 적어도 8-배 감소시키고; 및/또는 90% RH 및 38 ℃에서 g/m2/일 단위의 코팅층 투습도 (MVTR)를 적어도 2-배, 예를들면 적어도 3-배, 특히 적어도 4-배 감소시킨다. OTR 및/또는 MVTR에서의 상기 감소는, 예를들면, 12 ㎛ 두께의 코로나 처리 2축 배향 PET 필름, 예컨대, 예를들면 Mylar 800 PET 필름에 대하여 적용하여 획득될 수 있다. OTR 및/또는 MVTR은, 예를들면, 6 g/m2의 가교제 코팅물이, 예를들면, 수성 코팅물로서 #1 K-바를 이용하여 피복될 때 상기 백분율로 감소된다.

[0090] 본 발명의 제6 양태인 용도 및 본 발명의 제7 양태인 시스템은 바람직하게는 폴리우레탄 수지를 포함한 코팅층의 차단 특성을 다음과 같이 개선시킨다:

[0091] A/(B.C) > 2, 식 중:

[0092] A = 23 ℃ 및 90% RH에서 폴리우레탄 수지를 포함하는 코팅층으로 피복된 기재로 구성되는 차단소재에 대한 g/m2/일 단위의 산소투과도;

[0093] B = 23 ℃ 및 90% RH에서 코팅층에 피복되는 다가 금속양이온 또는 기타 가교제를 더욱 포함하는 차단소재에 대한 g/m2/일 단위의 산소투과도; 및

[0094] C = 폴리우레탄 수지를 포함하는 코팅층의 g/m2 (건식) 단위의 코팅 중량.

[0095] 바람직하게는 A/(B.C) > 2.5. 더욱 바람직하게는, A/(B.C) > 5, 예를들면 > 10.

[0096] 상기 OTR은, 예를들면, 12 ㎛ 두께의 코로나 처리 2축 배향 PET 필름, 예컨대, 예를들면 Mylar 800 PET 필름에 대하여 적용하여 획득될 수 있다. OTR 값 B는, 예를들면, 가교제를 코팅 중량 10 g/m2 이하, 예를들면, 8 g/m2 이하로 연속 도포하여 얻어진다.

[0097] 본 발명의 제6 양태인 용도 및 본 발명의 제7 양태인 시스템은 바람직하게는 폴리우레탄 수지를 포함한 코팅층의 차단 특성을 다음과 같이 개선시킨다:

[0098] A/(B.C.D) > 0.3, 식 중:

[0099] A = 23 ℃ 및 90% RH에서 폴리우레탄 수지를 포함하는 코팅층으로 피복된 기재로 구성되는 차단소재에 대한 산소투과도;

[0100] B = 23 ℃ 및 90% RH에서 차단코팅층에 피복되는 다가 금속양이온 또는 기타 가교제를 더욱 포함하는 차단소재에 대한 산소투과도;

[0101] C = 폴리우레탄 수지를 포함하는 코팅층의 g/m2 (건식) 단위의 코팅 중량; 및

[0102] D = 가교제를 포함하는 코팅층의 g/m2 (건식) 단위의 코팅 중량.

[0103] 바람직하게는 A/(B.C.D) > 0.4. 더욱 바람직하게는, A/(B.C.D) > 0.8, 예를들면 > 1.3.

[0104] 상기 OTR은, 예를들면, 12 ㎛ 두께의 코로나 처리 2축 배향 PET 필름, 예컨대, 예를들면 Mylar 800 PET 필름에 대하여 적용하여 획득될 수 있다.

[0105] 피복 샘플 OTR은, 예를들면, Mocon Oxtran 2/21 기체 투과시험기로 23 ℃ 및 90% 상대습도 (RH)에서 측정한다.

피복 샘플 MVTR은, 예를들면, Mocon Permatran-W 3/33 시험기로 38 ℃ 및 90% RH에서 측정한다. OTR은, 예를들면, 전량센서를 이용한 플라스틱 필름 및 시트를 통과하는 산소 기체 투과도를 위한 ASTM D3985 표준시험법으로 측정한다. 기타 적합한 시험방법으로는 전량검출기를 이용한 제어된 상대습도에서 차단 재료 통과 산소 기체 투과도, 투과능 및 투습 결정을 위한 ASTM F1927 표준시험법 및 여러 센서들을 이용한 플라스틱 필름 및 시트를 통과하는 산소 기체 투과도를 위한 ASTM F2622 표준시험법을 포함한다. MVTR은, 예를들면, 피변조 적외선센서를 이용한 플라스틱 필름 및 시트 통과 수증기 투과도를 위한 ASTM F 1249-06 표준시험법으로 측정한다. 기타 적합한 시험방법은 동적 상대습도 측정을 이용한 시트 재료의 수증기 투과도를 위한 ASTM E398-03 표준시험법 및 플라스틱 필름 및 시트의 기체 투과능 특성 결정을 위한ASTM D1434 표준시험법을 포함한다.

[0106] 본원에서, 기체 차단 특성은 산소 차단 특성으로 표기된다. 그러나, 산소투과도 (OTR)로 표현되는 산소 차단특성은 단지 조성자(formulator)가 최종 사용 재료 (예를들면 식품 포장지)으로부터 유출을 방지하고자 하는 거의 임의의 기체 물질에 대한 차단 저항을 표시하는 시험일뿐이라는 것을 이해하여야 한다. 이는, 제한적이지 않지만, 무엇보다도 질소, 이산화탄소 및 기타 기체, 물, 향기 및/또는 방향족 화합물을 포함한다.

[0107] 본원의 차단코팅물의 일부 이점들은 다음을 포함하는 것으로 확인되었다:

[0108] · 기체 및 수증기 차단 촉진을 위한 나노미립자 불요, 건강상의 우려를 감소.

[0109] · PVDC-유형의 코팅물 또는 압출 필름 추방으로, 본 발명의 코팅물을 포함한 포장재료는 더욱 환경친화적이다.

[0110] · 폴리우레탄은 잠재적으로 잔류하여 포장 또는 제조물 내부에서 이동 문제를 일으키는 트리에틸아민을 포함하지 않는다.

[0111] · 본 발명의 코팅물은 낮은 필름 중량으로, 예를들면 약 4 - 6 gsm 습식 (wet)으로 도포된다.

[0112] · 다가 금속양이온은 낮은 필름 중량으로, 예를들면 약 4 gsm 습식으로 도포된다.

[0113] · 뛰어난 기체 및 수증기 차단 특성 부여.

[0114] · 신속한 건조시간

[0115] · 열 경화 불요.

[0116] 본 발명은 바람직한 실시태양을 포함하여 상세히 설명되었다. 그러나 당업자는 본 발명을 이해하고 본 발명의 범위 및 사상에 속하는 본 발명의 변경 및/또는 개선을 이룰 수 있을 것이라는 것을 이해하여야 한다.

[0117] 실시예들

[0118] 다음 실시예들은 본 발명을 설명하기 위한 것이다. 다음 실시예들은 본 발명의 특정 양태들을 설명하는 것이고 어떠한 경우에도 본 발명의 범위를 제한하려는 의도는 아니고 이렇게 해석되어서도 아니된다.

[0119] 23 ℃ 및 90% 상대습도 (RH)에서의 피복 샘플 산소투과도를 Mocon Oxtran 2/21 기체 투과시험기로 측정하였다. 38 ℃ 및 90% RH에서의 피복 샘플 투습도를 Mocon Permatran-W 3/33 시험기로 측정하였다. 모든 경우에서 적용된 기재는 코로나 방전 처리된 Mylar 800 (12 ㎛ 게이지), 배향 폴리아미드 (30 ㎛ 게이지), 또는 폴리프로필렌 (예를들면 MB400 23 ㎛ 게이지)였다. 코팅물을 No. 0 및 No. 1 K-bar (각각 4 gsm 및 6 gsm 습식)로 도포하고 점착이 없어질 때까지 가온 공기 중에 건조하였다 (실험실 인쇄물은 헤어드라이어로 건조시켰다). 각각의 경우에, 바람직한 구성인 용매 용해성 폴리우레탄 이어 금속양이온 용액을 도포하였다. 그러나, 순서가 바뀔 수 있다 (즉 양이온 용액을 먼저 인쇄하고 폴리우레탄을 그 위에 인쇄). 바람직한 실시태양은 우레탄 및 양이온 각각에 대한 단일 코팅으로 상승효과가 있는 2-코트시스템을 형성하는 것이지만, 본원은 이에 국한되지 않는다. 다른 실시태양들에서, 폴리우레탄 및 양이온의 다층들이 임의의 회수 또는 순서로 피복될 수 있다. 따라서, 본원은 설명되는 바와 같이 폴리우레탄 단일 코팅 및 양이온 단일 코팅에 제한되지 않고, 양호한 기체 및 수증기 특성을 달성하기 위하여 적어도 각각의 하나의 코팅층이 필요하다.

[0120] 표면 처리는 결합강도 개선을 위하여 알려진 방법이고 당업자에게 알려진 임의의 방법 (코로나, 화염, 플라즈마, 기타 등)이 적용될 수 있다. 그러나, 표면 처리는 선택적이고 필수적인 것은 아니다. 비-표면 처리 기재에서 생성된 적층체가 허용 가능한 결합강도 성능을 보인다면 표면 처리되지 않은 기재를 사용할 수 있다. 본 실시예들에서, 2-코트시스템을 코로나 표면 처리된 기재에 도포하여 적층체를 준비하였다. 건조된 2-코트시

스템 상부에 접착제를 바르고 30 ㎛ 게이지 폴리(에텐) 처리면에 적층하였다. Coim에서, 접착제 NC250A는 Catalyst CA 350와 함께 입수하였고, 제조업자 지시서에 따라 준비하여 최종 건조 필름 중량이 약 2.5 gsm가 되도록 도포하였다. 적층체를 7일 동안 35 ℃에 보관하여 이소시아네이트-기반의 접착제를 완전 경화하였다. 적층체를 대상으로 결합강도 (N/15 mm) 및 산소 차단특성을 시험하였다.

[0121] 용매 용해성 폴리우레탄

[0122] 내재적 기체 및 수증기 차단특성을 가지는 용매 용해성 폴리우레탄 (PU) 합성. PU 평균 분자량은 용매, 시약함량, 촉매 및 폴리올 유형 기타 등에 따라 가변적이지만, 본 발명의 용매 용해성 폴리우레탄에 대하여, 분자량은 바람직하게는 500 - 900000, 더욱 바람직하게는 약 500 내지 600000, 가장 바람직하게는 500 내지 150000이다.

[0123] PU 1: 용매인 78.7 부의 메틸에틸케톤 중 2.78 부의 1,3-비스(이소시아나토메틸)벤젠, 6.97 부의 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 9.77 부의 폴리올 예를들면 비스히드록시에틸 테레프탈레이트 및 1.76 부의 2,2-디메틸올 프로피온산을 용기에 충전하였다. 용기를 질소 퍼징시키고 80 ℃에서 미반응 이소시아네이트가 남지 않을 때까지 3 내지 10 시간 교반하였다.

[0124] PU 2: 용매인 76.34 부의 메틸에틸케톤 중 2.96 부의 1,3-비스(이소시아나토메틸)벤젠, 8.4 부의 이소포론 디이소시아네이트, 10.4 부의 폴리올 예를들면 비스히드록시에틸 테레프탈레이트 및 1.82 부의 2,2-디메틸올 프로피온산을 용기에 충전하였다. 용기를 질소 퍼징시키고 80 ℃에서 미반응 이소시아네이트가 남지 않을 때까지 3 내지 10 시간 교반하였다.

[0125] PU 3: 용매인 75.2 부 메틸에틸케톤 중 2.91 부의 1,3-비스(이소시아나토메틸)벤젠, 9.87 부의 메틸렌-비스(4-시클로헥실 이소시아네이트), 10.23 부의 폴리올 예를들면 비스히드록시에틸 테레프탈레이트 및 1.79 부의 2,2-디메틸올 프로피온산을 용기에 충전하였다. 용기를 질소 퍼징시키고 80 ℃에서 미반응 이소시아네이트가 남지 않을 때까지 3 내지 10 시간 교반하였다.

[0126] PU 4: 용매인 72.65 부의 메틸에틸케톤 중 14.66 부의 메틸렌-비스(4-시클로헥실 이소시아네이트), 10.65 부의 폴리올 예를들면 비스히드록시에틸 테레프탈레이트 및 2.04 부의 2,2-디메틸올 프로피온산을 용기에 충전하였다. 용기를 질소 퍼징시키고 80 ℃에서 미반응 이소시아네이트가 남지 않을 때까지 3 내지 10 시간 교반하였다.

[0127] 수-분산성 폴리우레탄

[0128] 내재적 기체 및 수증기 차단특성을 가지는 수-혼화 용매 중 폴리우레탄 (PU) 분산액 제조.

[0129] PU 5: 용매인 64.6 부의 메틸에틸케톤 중5.8 부의 이소포란 디이소시아네이트, 11.9 부의 메틸렌-비스(4-시클로헥실 이소시아네이트), 12.9 부의 폴리올 예를들면 비스히드록시에틸 테레프탈레이트 및 1.7 부의 2,2-디메틸올 프로피온산을 용기에 충전하였다. 용기를 질소 퍼징시키고 80 ℃에서 원하는 이소시아네이트 값이 0.0398 몰 당량이 될 때까지 (적정으로 측정) 3 내지 10 시간 교반하였다. 반응 온도를 50 ℃으로 내리고 사슬 연장제로서 3.2 부의 2[2-아미노에틸)아미노]에탄올을 첨가하였다. 30 분 후 90 그램의 에탄올을 첨가하고 반응물을 추가 30 분 동안 교반하였다. 13 그램의 탈이온수를 첨가하고 반응물을 실온으로 냉각하였다. 메틸에틸케톤을 감압하에 제거하고 고형물 41% 및 산가 17.8 mg KOH.g^{-1}의 폴리우레탄 분산액 (PU5)을 얻었다.

[0130] PU 6: 용매인 8.76 부의 메틸에틸케톤 중 4.98 부의 1,3-비스(이소시아나토메틸)벤젠, 10.28 부의 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 2.71 부의 에틸렌 글리콜 및 1.47 부의 2,2-디메틸올 프로피온산을 용기에 충전하였다. 용기를 질소 퍼징시키고 80 ℃에서 원하는 이소시아네이트 값이 0.076 몰당량이 될 때까지 3 내지 5 시간 교반하였다. 형성된 예비중합체를 40 - 50 ℃로 냉각시키고 1.05 부의 트리에틸아민으로 중화시켰다. 예비중합체를 40 분 동안 40 - 50 ℃에서 교반 후, 예비중합체를 25 - 30 ℃로 식히고 분산-CV 교반기를 이용하여 2000 rpm로 68.42 부의 탈이온수에 분산시켰다. 2.33 부의 2[2-아미노에틸)아미노]에탄올을 사슬 연장제로서 첨가하였다. 완료 후, 메틸에틸케톤을 감압 제거하고, 고형물 31% 및 산가 24.3 mg KOH.g^{-1}의 수성 폴리우레탄 분산액 (PU1)을 얻었다.

[0131] Takelac WPB-341은 Mitsui Chemicals, Inc. 에서 입수한 상업적 폴리우레탄 수지이다. EP 1 674 529에 기술된

예시적 수지 PUD1은 Takelac WPB-341와 유사하다.

[0132] 차단코팅물

[0133] 상기 비교 실시예들에서, 상기 폴리우레탄을 기재 필름에 피복시키고 차단특성을 측정하였다. 본 발명의 차단코팅물 실시예에서, 다가 금속양이온 코팅물을 추가로 폴리우레탄 코팅층에 도포하고 차단특성을 다시 측정하였다.

[0134] 다가 금속 양이온을 수성 용액으로 입수하거나 및/또는 유기용매로 조정하였다. 대안으로, 금속 양이온을 용매 기반 시스템으로 입수하였다. 표 1 및 2에 제시된 실시예들에서, BASF에서 입수한 23 wt% ZnO 용액을 가교 및/또는 골격 킬레이트화 조제로 사용하였다. ZnO 용액의 코팅 중량은 #1 K-바로 도포된 6 gsm이었다.

[0135] 표 1: 표면 코팅물의 산소투과도 및 투습도

표 1

[0136]

실시예	고체	PU	기재	금속 양이온	OTR 90% RH, 23℃	MVTR 90% RH, 38℃
미-도포 Mylar 800 PET	-	-	Mylar 800 PET	-	100-112	35-40
미-도포 OPP (MB400)	-	-	OPP MB400	-	>1500	4-8
실시예 1A: 비교 (양이온-무)	19	1	Mylar 800 PET	무	88	42
실시예 1B: 본 발명 (양이온-유)	19	1	Mylar 800 PET	ZnO	3	9
*실시예 1C: 본 발명 (양이온-유)	19	1*	Mylar 800 PET	ZnO	5	8
실시예 1D: 본 발명 (양이온-유)	19	1	OPP MB400	ZnO	3.7	1.8
실시예 1E: 본 발명 (양이온-유)	19	1	OPA	ZnO	1.3	10.9
실시예 2A: 비교 (양이온-무)	28	2	Mylar 800 PET	무	91	38
실시예 2B: 본 발명 (양이온-유)	28	2	Mylar 800 PET	ZnO	11.2	14
실시예 3A: 비교 (양이온-무)	31	3	Mylar 800 PET	무	86	45
실시예 3B: 본 발명 (양이온-유)	31	3	Mylar 800 PET	ZnO	9.23	11.9
실시예 4A: 비교 (양이온-무)	27	4	Mylar 800 PET	무	98	44
실시예 4B: 본 발명 (양이온-유)	27	4	Mylar 800 PET	ZnO	1.8	16
실시예 5A: 비교 (양이온-무)	41	5	Mylar 800 PET	무	76	42
실시예 5B: 본 발명 (양이온-유)	41	5	Mylar 800 PET	ZnO	4.3	14

[0137] *실시예 1C PU 1은 에탄올 중 암모니아 (20-40%)로 중화됨

[0138] 표 1에 도시된 결과는 본원의 2-코트시스템이 적용될 때 우수한 기체 및 수증기 차단특성을 보인다. 각각의 경우에, PU 및 금속양이온 코팅물을 IK-바를 이용하여 코팅 중량 6 gsm 도포하였다.

[0139] 미-도포 Mylar 800 PET 필름의 산소 차단특성은 다음과 같다: 23 ℃ 및 90% RH에서 12 um 두께 필름은 OTR가 약 100-112 cm3/m2/일이다. Mylar 800 PET 필름의 수증기 차단특성은 다음과 같다: 38℃ 및 90% RH에서 12 ㎛ 두께 PET의 MVTR은 약 35-40 g/m2/일이다.

[0140] 임의의 미립자가 없는 폴리우레탄 수지, 예를들면 상기와 같이 제조되고 단일 코팅으로 도포된 PU1 (실시예 1 A)은 90% RH에서 충분한 차단특성을 제공하지 않는다. 그러나, 본 실시예에서 폴리우레탄 분산액 코팅물 상부에 6 gsm 습식으로 ZnO 용액이 도포되면 (실시예 IB), 산소투과도는 29배, 투습도는 4.7배 감소된다.

[0141] OPA 기재에 대하여도 유사 결과를 얻었고 OPP (MB400)에 대하여는 더욱 인상적이다. MB400 미-도포 필름 산소 차단특성 (23 ㎛ 두께, 23℃, 90% RH)은 >1500 cm3/m2/일이다. 따라서, 베이스 필름 MB400의 OTR 기체 차단 특성은 3 ㎛ 두께 차단코팅물인 2-코트 시스템에 의해 거의 400배 감소한다. MB400 미-도포 필름의 수증기 차단 특성은 다음과 같다: 38℃ 및 90% RH에서 23 ㎛ 두께 MB400의 MVTR은 약 4-8 g/m2/일이다. 따라서, MVTR은 2-코트시스템에 의해 MB400 베이스 필름과 비교하여, >50% 감소한다.

[0142] 표 2: 예시적 폴리우레탄 분산액 PU6 및 상업적 폴리우레탄 분산액에 의한 표면 코팅물의 산소투과도 및 투습도.

표 2

[0143]

실시예	PU	암모니아로 중화	PU 코팅중량	기재	금속 양이온	OTR 90% RH, 23℃	MVTR 90% RH, 38℃
미-도포 (대조)		-	-	Mylar 800 PET	-	100-112	35-40
실시예 6A (비교)	PU6	예	#1K-바 (6 gsm)	Mylar 800 PET	무	73	27
실시예 6B (본 발명)	PU6	예	#1K-바 (6 gsm)	Mylar 800 PET	유	4.5	6
실시예 7A (비교)	Takelac WPB-341	아니오	#1K-바 (6 gsm)	Mylar 800 PET	무	70	33
실시예 7B (본 발명)	Takelac WPB	아니오	#1K-바 (6 gsm)	Mylar 800 PET	유	2.91	6
실시예 8A (비교)	Takelac WPB	예	#1K-바 (6 gsm)	Mylar 800 PET	무	68	32
실시예 8B (본 발명)	Takelac WPB	예	#1K-바 (6 gsm)	Mylar 800 PET	유	0.34	5.6
실시예 10 (본 발명)	Takelac WPB	예	#0K-바 (4 gsm)	Mylar 800 PET	유	1.4	8.2
실시예 11 (본 발명)	Takelac WPB	예	#1K-바 (6 gsm)	OPA	유	0.22	11.1
실시예 12 (본 발명)	Takelac WPB	예	#1K-바 (6 gsm)	OPP	유	1.68	2.2
실시예 13 (본 발명)	Joncryl 90	예	#1K-바 (6 gsm)	Mylar 800 PET	유	9.5	46

[0144] 주석: 트리에틸아민을 함유한 상업적 Takelac WPB-341의 실시예들 7A 및 7B을 제외하고 표 2의 모든 실시예들은 암모니아로 중화되었다. Takelac WPB-31의 실시예들 8A 및 8B의 경우, 트리에틸아민을 제거하고 암모니아로 교체하였다. 모든 경우에서 폴리우레탄 코팅물 고형량은 31이었다.

[0145] 표 2의 결과는 본원의 2-코트시스템을 적용할 때 우수한 기체 및 수증기 차단특성을 보인다.

[0146] 미-도포 Mylar 800 PET 필름의 산소 차단특성은 다음과 같다: 23 ℃ 및 90%에서 RH 12 ㎛ 두께 필름의 OTR은 약 100-112 cc/m2/일이다. Mylar 800 PET 필름의 수증기 차단 특성은 다음과 같다: 38℃ 및 90% RH에서 12 ㎛ 두

께 PET의 MVTR은 약 35-40 g/m2/일이다.

[0147] 임의의 미립자가 없는 폴리우레탄 수지, 예를들면 상기와 같이 제조되고 단일 코팅으로 도포된 PU6 (실시예 6A)은 90% RH에서 충분한 차단특성을 제공하지 않는다. 그러나, 본 실시예에서 폴리우레탄 분산액 코팅물 상부에 6 g/m2 습식으로 ZnO 용액이 도포되면 (실시예 6B), 산소투과도는 16배, 투습도는 4.5배 감소된다.

[0148] Mitsui Takelac WPB-341, 상업적 기체 차단 폴리우레탄 분산액을 동일 코팅중량 및 고형량으로 도포하고 실시예들 6A 및 6B와 동일 조건에서 시험하였다. 단일 코팅물로서, 실시예 7A는 실시예 6A와 같이 유사한 (불충분한) 산소 및 수증기 차단을 보인다. WPB-341 상부에 6 gsm 습식으로 ZnO 용액을 도포하면, 산소투과도는 24배 및 투습도는 5.5배 감소된다 (실시예 7B).

[0149] 유사하게, 암모니아로 중화되는 상업적 차단 폴리우레탄 코팅 이어 ZnO 용액 6 gsm 습식 도포되면 (실시예 8B), 단일 코팅물 (실시예 8A)과 비교하면 산소투과도는 인상적으로 200배 및 투습도는 거의 6배 감소한다. 미-도포 Mylar 800 베이스 필름과 비교하여, 실시예 8B의 기체 차단 특성은 OTR은 거의 300배 감소 및 MVTR은 대략 7배 감소한다.

[0150] OPA 기재에 대하여도 유사 결과를 얻었고 OPP (MB400)에 대하여는 더욱 인상적이다. MB400 미-도포 필름 산소 차단특성 (23 ㎛ 두께, 23℃, 90% RH)은 >1500 cm3/m2/일이다. 따라서, 베이스 필름 MB400의 OTR 기체 차단 특성은 3 ㎛ 두께 차단코팅물인 2-코트 시스템에 의해 거의 900배 감소한다. MVTR은 베이스 필름, 미-도포 MB400 (OPP)와 비교하여 >50% 감소한다.

[0151] 임의의 특정 이론에 구속되지 않지만, ZnO는 폴리우레탄 코팅물로 침투될 정도로 표면에 있는 폴리우레탄의 카르복실기와 가교하여, 코팅물 내부 및/또는 코팅물 표면 아래의 카르복실기로 접근하는 것이 가능하다. ZnO 및 우레탄 골격 사이에 킬레이트화를 의미하는 2차적 메커니즘이 코팅물 내부에서 일어난다. 이로 인하여 중합체 코팅물 내부에 자유 부피가 크게 줄어들고 뛰어난 기체 및 차단 특성으로 이어진다. 카르복실기의 메커니즘 또는 기능 및 우레탄 골격과의 킬레이트화를 더욱 이해하기 위하여, Joncryl 90 (임의의 우레탄기가 없는 아크릴 에멀션)을 ZnO 용액으로 상도하였고 (실시예 13), 차단 특성 개선을 보이지 않았다.

[0152] 전통적으로, 폴리우레탄은 다양한 표면 및 기재에 대한 우수한 부착 및 적층 결합강도를 보였다. 시험을 통하여 본 발명의 2-코트시스템의 결합강도를 측정하였다.

[0153] 표 3: 실시예들 1B 및 6B의 코팅시스템을 이용한 다양한 기재에 대한 적층 결합강도

표 3

[0154]

기재	차단시스템	PE에 대한 적층결합강도 N/15mm
PET 12 ㎛	(1) PU1, (2) ZnO 용액	2.0
OPP 12 ㎛	(1) PU1, (2) ZnO 용액	1.8
PET 12 ㎛	(1) PU6, (2) ZnO 용액	1.8
OPP 12 ㎛	(1) PU6, (2) ZnO 용액	1.5
OPA 30 ㎛	(1) PU6, (2) ZnO 용액	5.3 (FT)

[0155] 주석: 적층 결합강도가 >1 N/15mm이면 허용 결과로 간주된다. 결합강도 시험에서, 폴리에스테르 필름 (FT) 찢어짐은 결합강도가 3.0 N/15mm을 초과할 가능성이 높다는 것을 의미한다. OPA에서, 표 2에 제시된 바와 같이, 필름 찢어짐은 결합강도 5.3에서 발생하였고, 이는 실제 결합강도는 > 5.3일 것이고, 허용 결과에 대한 한계값 훨씬 이상이다.

[0156] 표 3은 폴리우레탄과 상승적으로 작용하여 양호한 기체 및 습기 차단 특성을 제공하고 또한 양호한 결합강도 특성을 가지는 적층구조체를 생성하는 ZnO을 활용한 2-코트 시스템을 확인하는 것이다.

[0157] 표 4: 실시예들 1B 및 6B (본 발명인 2-코트 시스템)로 제조되는 적층체 및 실시예들 1A 및 6A (양이온 코팅물이 없음)로 제조되는 적층체의 OTR 및 MVTR 값들

표 4

[0158]

적층구조체	적층접착제	차단시스템	적층체 OTR cc/[m2-일] 90% RH, 23℃	적층체 MVTR gm/[m2-일] 90% RH, 38℃
PET:PU1:접착제:PE (비교)	NC250A	단지 PU1	95	6.5
OPP:PU1:접착제:PE (비교)	NC250A	단지 PU1	1200	3.5
PET:PU1:ZnO:접착제:PE (발명)	NC250A	2-코트시스템 (PU1+ZnO)	1.8	2.8
OPP:PU1:ZnO:접착제:PE (발명)	NC250A	2-코트시스템 (PU1+ZnO)	5.7	2.1
PET:PU6:접착제:PE (비교)	NC250A	단지 PU6	9.5	6.5
OPP:PU6:접착제:PE (비교)	NC250A	단지 PU6	1200	3.5
PET:PU6:ZnO:접착제:PE (발명)	NC250A	2-코트시스템 (PU6+ZnO)	1.8	2.8
OPP:PU6:ZnO:접착제:PE (발명)	NC250A	2-코트시스템 (PU6+ZnO)	5.7	2.1

[0159] 모든 적층체에서 COIM, Settimo Milanese, Italy에서 입수되는 NC250A 및 CA350 (Novacote 250 A: B (CA350) 비율 20: 1) 2-성분 폴리우레탄 접착제를 40% 비-휘발성 고형에서 12gsm 습식으로 도포되는 접착제로 사용하였다.

[0160] 표 4는 본원의 2-코트시스템으로 제조되는 접착제를 포함한 완전한 형성 적층체는 양호한 기체 및 수증기 차단 특성을 보이지만, (양이온 코팅물 없는) 폴리우레탄 분산액 단독으로 제조된 것들은 양호한 기체 및 증기 차단 특성을 보이지 않는다는 것을 확인하는 것이다.