



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년07월09일
(11) 등록번호 10-2682336
(24) 등록일자 2024년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 5/02 (2006.01) B65D 25/14 (2006.01)
B65D 25/34 (2006.01) C08F 291/06 (2006.01)
C09D 121/02 (2006.01) C09D 187/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09D 5/027 (2013.01)
B65D 25/14 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7008916

(22) 출원일자(국제) 2018년08월31일

심사청구일자 2021년08월30일

(85) 번역문제출일자 2020년03월27일

(65) 공개번호 10-2020-0049814

(43) 공개일자 2020년05월08일

(86) 국제출원번호 PCT/US2018/049143

(87) 국제공개번호 WO 2019/046750

국제공개일자 2019년03월07일

(30) 우선권주장

62/553,309 2017년09월01일 미국(US)

62/725,204 2018년08월30일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2008001888 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 68 항

(73) 특허권자

에스더블유아이엠씨 엘엘씨

미국 44115 오하이오주 클리블랜드 웨스트 프로스펙트 애비뉴 101 미들랜드 빌딩 1100

(72) 발명자

오브라이언, 로버트 엠.

미국 15063 펜실베이니아주 모논가헬라 리지 로드 163

스튀텔베르크, 마르크

미국 66434 캔자스주 히아와타 노스 2번 스트리트 412

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 이상남

심사관 : 박정경

(54) 발명의 명칭 **멀티-스테이지 중합체 라텍스, 그러한 라텍스를 함유하는 코팅 조성물, 및 이로 코팅된 물품**

(57) 요약

식품 또는 음료 캔의 내부 또는 외부 부분을 포함한, 다양한 기재(substrate)를 코팅하는 데 유용한 수성 코팅 조성물이 제공된다. 상기 코팅 조성물은 멀티-스테이지(multi-stage) 라텍스를 포함하는 수지 시스템을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 멀티-스테이지 라텍스는 수분산성 중합체를 포함하는 수성 분산물의 존재 하에서 2개 이상의 스테이지를 유화 중합하는 단계를 포함하는 방법을 사용하여 형성된다. 소정의 바람직한 실시 형태에서, 수분산성 중합체는 폴리에테르 중합체이다.

(52) CPC특허분류

B65D 25/34 (2013.01)
C08F 2/22 (2013.01)
C08F 291/06 (2013.01)
C09D 121/02 (2013.01)
C09D 187/005 (2013.01)

(72) 발명자

데수사, 조셉 디.

미국 15233 펜실베이니아주 피츠버그 트레이시 스트리트 2001

스칸들라리, 마리 조

미국 15108 펜실베이니아주 카라오폴리스 윌리엄스 드라이브 103

코치, 니콜라우스

미국 15601 펜실베이니아주 그린스버그 브리지 애비뉴 950

폴린, 스티븐

미국 15003 펜실베이니아주 엠브리지 페어데일 애비뉴 782

후세인, 누스라

미국 15220 펜실베이니아주 피츠버그 엘리자베스 드라이브 300

(56) 선행기술조사문헌

JP2016065130 A*
US10113027 B2
US20130281574 A1
W02012170623 A2

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

수성 코팅 조성물로서,

수성 담체 액체 중에 수분산성 중합체 및 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 갖는 멀티-스테이지(multi-stage) 중합체 라텍스를 포함하는 수지 시스템을 포함하며, 상기 수분산성 중합체는 멀티-스테이지 중합체 라텍스 내로 혼입되거나, 멀티-스테이지 중합체 라텍스와 블렌딩되거나, 또는 둘 모두이고; 수성 담체 액체는 수성 담체 액체의 총 중량을 기준으로 5 중량% 초과 유기 용매를 함유하며; 수성 코팅 조성물은 식품 또는 음료 용기를 위한 스프레이성 조성물이고; 상기 라텍스는 하기 중 하나 또는 둘 모두를 갖는 것인, 수성 코팅 조성물:

(i) 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 적어도 20℃ 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 저 Tg 유화 중합된 스테이지, 또는

(ii) 중합의 종료 시점에서 공급되는 단량체들과 대비하여 중합의 시작 시점에서 공급되는 단량체들의 Tg 계산치에 있어서 적어도 20℃ 차이가 나는 구배 Tg.

청구항 2

식품 또는 음료 용기 또는 용기 구성요소로 형성되었거나 형성될 물품으로서,

적어도 한쪽 표면 상에 수성 코팅 조성물로부터 형성되는 코팅을 갖는 금속 기재(substrate)를 가지며, 상기 수성 코팅 조성물은

수성 담체 액체 중에 수분산성 중합체 및 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 갖는 멀티-스테이지 중합체 라텍스를 포함하는 수지 시스템을 포함하며, 상기 수분산성 중합체는 멀티-스테이지 중합체 라텍스 내로 혼입되거나, 멀티-스테이지 중합체 라텍스와 블렌딩되거나, 또는 둘 모두이고; 수성 담체 액체는 수성 담체 액체의 총 중량을 기준으로 5 중량% 초과 유기 용매를 함유하며; 수성 코팅 조성물은 식품 또는 음료 용기를 위한 스프레이성 조성물이고; 상기 라텍스는 하기 중 하나 또는 둘 모두를 갖는 것인, 물품:

(i) 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 적어도 20℃ 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 저 Tg 유화 중합된 스테이지, 또는

(ii) 중합의 종료 시점에서 공급되는 단량체들과 대비하여 중합의 시작 시점에서 공급되는 단량체들의 Tg 계산치에 있어서 적어도 20℃의 Tg 차이가 나는 구배 Tg.

청구항 3

식품 또는 음료 용기 또는 용기 구성요소를 코팅하기에 유용한 라텍스 분산물을 제조하기 위한 방법으로서,

(a) 수성 담체 액체 중에 수분산성 중합체의 수성 분산물을 제공하는 단계; 및

(b) 상기 수성 분산물의 존재 하에서 2개 이상의 스테이지를 유화 중합하여 멀티-스테이지 중합체 라텍스를 형성하는 단계로서, 상기 라텍스는 하기 중 하나 또는 둘 모두를 갖는 것인, 단계:

(i) 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 적어도 20℃ 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 저 Tg 유화 중합된 스테이지, 또는

(ii) 중합의 종료 시점에서 공급되는 단량체들과 대비하여 중합의 시작 시점에서 공급되는 단량체들의 Tg 계산치에 있어서 적어도 20℃의 Tg 차이가 나는 구배 Tg; 및

(c) 라텍스에 수성 담체 액체의 총 중량을 기준으로 5 중량% 초과 유기 용매를 첨가하는 단계를 포함하는, 방법

청구항 4

코팅된 식품 또는 음료 용기 또는 용기 구성요소를 제조하기 위한 방법으로서,

(a) 몸체 부분 및 단부 부분을 갖는 금속 식품 또는 음료 캔의 내부 표면 상에 수성 코팅 조성물을 스프레

이 적용하는 단계로서, 상기 수성 코팅 조성물은 수성 담체 액체 중에 수분산성 중합체 및 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 갖는 멀티-스테이지 중합체 라텍스를 포함하는 수지 시스템을 포함하며, 상기 수분산성 중합체는 멀티-스테이지 중합체 라텍스 내로 혼입되거나, 멀티-스테이지 중합체 라텍스와 블렌딩되거나, 또는 둘 모두이고; 수성 담체 액체는 수성 담체 액체의 총 중량을 기준으로 5 중량% 초과인 유기 용매를 함유하며; 수성 코팅 조성물은 식품 또는 음료 용기를 위한 스프레이성 조성물이고; 상기 라텍스는 하기 중 하나 또는 둘 모두를 갖는 것인, 단계:

(i) 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 적어도 20°C 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 저 Tg 유화 중합된 스테이지, 또는

(ii) 중합의 종료 시점에서 공급되는 단량체들과 대비하여 중합의 시작 시점에서 공급되는 단량체들의 Tg 계산치에 있어서 적어도 20°C의 Tg 차이가 나는 구배 Tg; 및

(b) 상기 코팅 조성물을 경화시켜 경질화된 코팅을 형성하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 5

코팅된 식품 또는 음료 용기 또는 용기 구성요소를 제조하기 위한 방법으로서,

(a) 식품 또는 음료 용기 또는 용기 구성요소의 적어도 한쪽 금속 기재 표면에 수성 코팅 조성물로부터 형성된 코팅을 적용하는 단계로서, 상기 수성 코팅 조성물은 수성 담체 액체 중에 수분산성 중합체 및 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 갖는 멀티-스테이지 중합체 라텍스를 포함하는 수지 시스템을 포함하며, 상기 수분산성 중합체는 멀티-스테이지 중합체 라텍스 내로 혼입되거나, 멀티-스테이지 중합체 라텍스와 블렌딩되거나, 또는 둘 모두이고; 수성 담체 액체는 수성 담체 액체의 총 중량을 기준으로 5 중량% 초과인 유기 용매를 함유하며; 수성 코팅 조성물은 식품 또는 음료 용기를 위한 스프레이성 조성물이고; 상기 라텍스는 하기 중 하나 또는 둘 모두를 갖는 것인, 단계:

(i) 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 적어도 20°C 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 저 Tg 유화 중합된 스테이지, 또는

(ii) 중합의 종료 시점에서 공급되는 단량체들과 대비하여 중합의 시작 시점에서 공급되는 단량체들의 Tg 계산치에 있어서 적어도 20°C의 Tg 차이가 나는 구배 Tg; 및

(b) 상기 코팅 조성물을 경화시켜 경질화된 코팅을 형성하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 아크릴 중합체, 폴리에테르 중합체, 폴리올레핀 중합체, 폴리에스테르 중합체, 폴리우레탄 중합체, 또는 이들의 혼합물 또는 공중합체를 포함하는, 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 폴리올레핀 중합체를 포함하는, 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 폴리에테르 중합체를 포함하는, 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 Tg 계산치가 적어도 60°C인 방향족 폴리에테르 중합체를 포함하는, 조성물.

청구항 10

제1항 또는 제9항에 있어서, 상기 수분산성 중합체는, 연장제, 및 방향족 다이올, 방향족 이산, 지방족 다이올, 지방족 이산, 지환족 다이올, 지환족 이산 또는 이들의 조합의 다이에폭사이드를 포함하는 반응물질들로부터 형성된 폴리에테르 중합체를 포함하는, 조성물.

청구항 11

제1항 또는 제9항에 있어서, 상기 수분산성 중합체는, 연장제, 및 방향족 다이올의 다이에폭사이드를 포함하는 반응물질들로부터 형성된 폴리에테르 중합체를 포함하는, 조성물.

청구항 12

제1항 또는 제9항에 있어서, 상기 수분산성 중합체는, 연장제, 및 오르토-치환된 2가 페놀의 다이에폭사이드를 포함하는 반응물질들로부터 형성된 폴리에테르 중합체를 포함하는, 조성물.

청구항 13

제1항 또는 제9항에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체를 포함하는, 조성물.

청구항 14

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 2개 이상의 유화 중합된 스테이지는 상기 수분산성 중합체의 존재 하에서 유화 중합되는, 조성물.

청구항 15

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 2개 이상의 유화 중합된 스테이지는 하나 이상의 중합성 계면활성제의 존재 하에서 유화 중합되는, 조성물.

청구항 16

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 2개 이상의 유화 중합된 스테이지는 비중합체 계면활성제의 사용 없이 유화 중합되는, 조성물.

청구항 17

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 멀티-스테이지 중합체 라텍스는 상기 라텍스를 제조하는 데 사용되는 중합성 단량체들의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 초과인 저분자량 계면활성제를 포함하지 않고 이로부터 유도되지 않는, 조성물.

청구항 18

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 산가가 40 내지 200 mg KOH/g인, 조성물.

청구항 19

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수분산성 중합체 대 유화 중합된 스테이지들의 중량비는 40:60 미만인, 조성물.

청구항 20

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 라텍스는, Tg 계산치가 30°C 미만인 저 Tg 유화 중합된 스테이지 및 Tg 계산치가 50°C 초과인 고 Tg 유화 중합된 스테이지를 갖는, 조성물.

청구항 21

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 라텍스는, Tg 계산치가 20°C 미만인 저 Tg 유화 중합된 스테이지 및 Tg 계산치가 60°C 초과인 고 Tg 유화 중합된 스테이지를 갖는, 조성물.

청구항 22

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 라텍스는, 상기 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 적어도 40°C 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 저 Tg 유화 중합된 스테이지를 갖는, 조성물.

청구항 23

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 라텍스는, 상기 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계

산치보다 적어도 60℃ 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 저 Tg 유화 중합된 스테이지를 갖는, 조성물.

청구항 24

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유화 중합된 스테이지들의 50 중량% 초과는 Tg 계산치가 적어도 40℃인, 조성물.

청구항 25

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유화 중합된 스테이지들 중 2개 이상은, 총 단량체들로 해서 Tg 계산치가 적어도 30℃인 단량체들로부터 형성되는, 조성물.

청구항 26

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수성 코팅 조성물은 총 수지 고형물을 기준으로 적어도 50 중량%의 상기 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 포함하는, 조성물.

청구항 27

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수성 코팅 조성물은 상기 코팅 조성물 중 총 수지 고형물을 기준으로, 중합된 에틸렌계 불포화 단량체 유래 수지 고형물이 70 중량% 초과로 함유되는, 조성물.

청구항 28

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유화 중합된 스테이지들 중 적어도 하나는 적어도 50 중량%의 하나 이상의 (메트)아크릴레이트를 포함하는 단량체들로부터 형성되는, 조성물.

청구항 29

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유화 중합된 스테이지들 중 적어도 하나는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 및 부틸 메타크릴레이트 중 하나 이상을 적어도 80 중량% 포함하는 단량체들로부터 형성되는, 조성물.

청구항 30

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유화 중합된 스테이지들 중 적어도 하나는 멀티-에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체들로부터 형성되는, 조성물.

청구항 31

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 라텍스는 구배 Tg를 갖는, 조성물.

청구항 32

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코팅 조성물에는 비스페놀 A, 비스페놀 F, 및 비스페놀 S 각각이 실질적으로 없는, 조성물.

청구항 33

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코팅 조성물은 할로젠화 단량체를 사용하여 제조되지 않는, 조성물.

청구항 34

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코팅 조성물에는 스티렌 및 치환된 스티렌 화합물이 실질적으로 없는, 조성물.

청구항 35

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코팅 조성물은 상기 라텍스를 제조하는 데 사용되는 중합성 단량체들의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 이하의 아크릴아미드-유형 단량체를 포함하거나 이로부터 유

도되는, 조성물.

청구항 36

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수성 코팅 조성물은 가교결합제를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 37

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수성 코팅 조성물은 페노플라스트 가교결합제를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 38

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수성 코팅 조성물은 점도(포드 컵(Ford Cup) #2, 25℃)가 20 내지 80초이고, 식품 또는 음료 캔을 위한 인사이드 스프레이(inside spray) 코팅 조성물인, 조성물.

청구항 39

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수성 코팅 조성물은, 355 mL no. 211 2-피스 드로잉 및 아이어닝된(drawn and ironed) 알루미늄 음료 캔의 내부 상에 캔당 115 밀리그램 코팅 중량으로 스프레이 적용되고, 188℃ 내지 199℃(캔 돔(dome)에서 측정됨)에서 55초 동안 경화될 때, 하기를 나타내는, 조성물:

(i) 50 ppm 미만의 전반적 추출(global extraction) 결과; 및

(ii) 상기 캔이 탈이온수 중 1% NaCl로 채워지고, 본 명세서에 개시된 초기 금속 노출(Initial Metal Exposure) 시험 방법에 따라 시험될 때 평균 3 mA 미만의 금속 노출.

청구항 40

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수성 코팅 조성물은, 355 mL no. 211 드로잉 및 아이어닝된 알루미늄 음료 캔의 내부 상에 캔당 115 밀리그램의 건조 필름 중량으로 스프레이 적용되고, 188℃ 내지 199℃(캔 돔에서 측정됨)에서 55초 동안 경화될 때, 121℃에서 압력 하에서 2% 시트르산 중에서의 레토르트 후에 ASTM D 3359 - 시험 방법(Test Method) B에 따라 시험될 때 9 또는 10의 하부 측벽 접착력 등급 값을 나타내는, 조성물:

청구항 41

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수성 코팅 조성물은, 355 mL no. 211 2-피스 드로잉 및 아이어닝된 알루미늄 음료 캔의 내부 상에 캔당 115 밀리그램 코팅 중량으로 스프레이 적용되고, 188℃ 내지 199℃(캔 돔에서 측정됨)에서 55초 동안 경화될 때, 본 명세서에 개시된 낙하 손상 후 금속 노출(Metal Exposure after Drop Damage) 시험에 따라 시험될 때 3.5 mA 미만의 금속 노출을 제공하는, 조성물.

청구항 42

제1항 및 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수성 코팅 조성물은, 355 mL no. 211 2-피스 드로잉 및 아이어닝된 알루미늄 음료 캔의 내부 상에 캔당 115 밀리그램 코팅 중량으로 스프레이 적용되고, 188℃ 내지 199℃(캔 돔에서 측정됨)에서 55초 동안 경화될 때, 네킹(necking) 후 금속 노출의 변화가 1.0 mA 미만인 것에 의해 나타나는 바와 같이 네킹 및 플랜징(flanging) 시험을 통과할 수 있는, 조성물.

청구항 43

제2항에 있어서, 상기 코팅 조성물은 경화되어 알루미늄 음료 캔의 내부 식품-접촉 코팅이 되는, 물품.

청구항 44

제2항에 있어서, 상기 코팅 조성물은 경화되고, 상기 용기는 패키징된 식품 또는 음료 제품을 추가로 포함하는, 물품.

청구항 45

제2항에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 아크릴 중합체, 폴리에테르 중합체, 폴리올레핀 중합체, 폴리에스테르 중합체, 폴리우레탄 중합체, 또는 이들의 혼합물 또는 공중합체를 포함하는, 물품.

청구항 46

제2항에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 폴리올레핀 중합체를 포함하는, 물품.

청구항 47

제2항에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 폴리에테르 중합체를 포함하는, 물품.

청구항 48

제2항에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 Tg 계산치가 적어도 60℃인 방향족 폴리에테르 중합체를 포함하는, 물품.

청구항 49

제2항 또는 제48항에 있어서, 상기 수분산성 중합체는, 연장제, 및 방향족 다이올, 방향족 이산, 지방족 다이올, 지방족 이산, 지환족 다이올, 지환족 이산 또는 이들의 조합의 다이에폭사이드를 포함하는 반응물질들로부터 형성된 폴리에테르 중합체를 포함하는, 물품.

청구항 50

제2항 또는 제48항에 있어서, 상기 수분산성 중합체는, 연장제, 및 방향족 다이올의 다이에폭사이드를 포함하는 반응물질들로부터 형성된 폴리에테르 중합체를 포함하는, 물품.

청구항 51

제2항 또는 제48항에 있어서, 상기 수분산성 중합체는, 연장제, 및 오르토-치환된 2가 페놀의 다이에폭사이드를 포함하는 반응물질들로부터 형성된 폴리에테르 중합체를 포함하는, 물품.

청구항 52

제2항 또는 제48항에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체를 포함하는, 물품.

청구항 53

제2항 및 제45항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 멀티-스테이지 중합체 라텍스는 상기 라텍스를 제조하는 데 사용되는 중합성 단량체들의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 초과와 저분자량 계면활성제를 포함하지 않고 이로부터 유도되지 않는, 물품.

청구항 54

제2항 및 제45항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 산가가 40 내지 200 mg KOH/g인, 물품.

청구항 55

제2항 또는 제45항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수분산성 중합체 대 유화 중합된 스테이지들의 중량비는 40:60 미만인, 물품.

청구항 56

제2항 및 제45항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 라텍스는, Tg 계산치가 30℃ 미만인 저 Tg 유화 중합된 스테이지 및 Tg 계산치가 50℃ 초과인 고 Tg 유화 중합된 스테이지를 갖는, 물품.

청구항 57

제2항 및 제45항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 라텍스는, 상기 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 적어도 40℃ 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 저 Tg 유화 중합된 스테이지를 갖는, 물품.

청구항 58

제2항 및 제45항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유화 중합된 스테이지들의 50 중량% 초과는 Tg 계산치가 적어도 40℃인, 물품.

청구항 59

제2항 및 제45항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수성 코팅 조성물은 총 수지 고형물을 기준으로 적어도 50 중량%의 상기 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 포함하는, 물품.

청구항 60

제2항 및 제45항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유화 중합된 스테이지들 중 적어도 하나는 적어도 50 중량%의 하나 이상의 (메트)아크릴레이트를 포함하는 단량체들로부터 형성되는, 물품.

청구항 61

제2항 및 제45항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유화 중합된 스테이지들 중 적어도 하나는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 및 부틸 메타크릴레이트 중 하나 이상을 적어도 80 중량% 포함하는 단량체들로부터 형성되는, 물품.

청구항 62

제2항 및 제45항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유화 중합된 스테이지들 중 적어도 하나는 멀티-에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체들로부터 형성되는, 물품.

청구항 63

제2항 및 제45항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 라텍스는 구배 Tg를 갖는, 물품.

청구항 64

제2항 및 제45항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코팅 조성물에는 비스페놀 A, 비스페놀 F, 및 비스페놀 S 각각이 실질적으로 없는, 물품.

청구항 65

제2항 및 제45항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코팅 조성물은 할로겐화 단량체를 사용하여 제조되지 않는, 물품.

청구항 66

제2항 및 제45항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코팅 조성물에는 스티렌 및 치환된 스티렌 화합물이 실질적으로 없는, 물품.

청구항 67

제2항 및 제45항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코팅 조성물은 상기 라텍스를 제조하는 데 사용되는 중합성 단량체들의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 이하의 아크릴아미드-유형 단량체를 포함하거나 이로부터 유도되는, 물품.

청구항 68

제2항 및 제45항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수성 코팅 조성물은 가교결합제를 추가로 포함하는, 물품.

발명의 설명

기술분야

배경기술

- [0001] 비스페놀 A는 다양한 특성 및 용도를 갖는 중합체를 제조하는 데 사용되어 왔다. 예를 들어, 비스페놀 A는 에피클로로하이드린과 반응되어 패키징 코팅에 유용한 중합체를 제공할 수 있다. 식품 또는 음료 용기 코팅에서의 소정의 비스페놀 A-유도된 중합체의 사용을 감소시키거나 없애고자 하는 요망이 있다. 비스페놀 A 없이 제조된 다수의 대체 코팅 조성물이 제안되어 왔지만, 일부 대체 조성물은 불충분한 코팅 특성, 예컨대 금속 기재(substrate)에 대한 불충분한 내부식성, 불충분한 가요성 또는 불충분한 인성을 나타내었다.
- [0002] 코팅 조성물이 식품 또는 음료 캔 코팅으로서 사용하기에 적합하기 위해 요구되는 코팅 성능 속성의 균형은 특히 엄격하며 다른 코팅 최종 용도에 비해 독특하다. 그러한 바와 같이, 다른 최종 용도를 위해 설계된 코팅은 전형적으로 식품 또는 음료 캔 코팅으로서 사용하기에 적합하지 않다.
- [0003] 예를 들어, 식품 또는 음료 용기 상에 사용하기 위한 코팅은 패키징된 식품 또는 음료 제품의 맛을 부적합하게 변경시키는 것을 피해야 하며, 또한 얇게 벗겨지거나 부스러기로 떨어져 나가서 패키징된 제품 내로 들어가는 것을 피해야 한다. 코팅은 또한 장기간(예를 들어, 수 년) 동안 화학적으로 공격적인 식품 또는 음료 제품(이들은 염, 산, 당, 지방 등을 포함한 복잡한 화학적 프로파일을 가질 수 있음)에 저항하여야 한다. 식품 또는 음료 용기 코팅은 또한 그 아래에 놓인 기재에 대한 우수한 접착력을 가져야 하고, 경화 후에 충분히 가요성인 상태로 유지되어야 하는데, 그 이유는, 후속 제조, 및 운송, 저장 또는 사용 동안의 (예를 들어, 떨어뜨림에 의한) 찌그러짐이 금속 기재를 변형되게 할 수 있으며, 이는 코팅의 휘어짐을 야기할 것이기 때문이다. 취성 코팅은 휨 동안 균열되어, 용기 금속을 패키징된 제품에 노출시킬 것이며, 이는 때때로 용기에서의 누출을 야기할 수 있다. 심지어 코팅 파괴의 낮은 가능성조차도, 상당수의 식품 및 음료 용기가 생산되는 것을 고려하면, 상당수의 용기가 누출되게 할 수 있다.
- [0004] 따라서, 당업계에 필요한 것은, 의도적으로 비스페놀 A를 사용하지 않고서 제조되지만, 식품 또는 음료 용기 상에의 그러한 코팅 조성물의 사용을 가능하게 할 코팅 특성들의 엄격한 균형을 나타내는 개선된 코팅 조성물임이 이해될 것이다.

발명의 내용

- [0005] 일 태양에서, 본 발명은 수성 코팅 조성물을 제공하며, 상기 수성 코팅 조성물은 수성 담체 액체 중에 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 갖는 멀티-스테이지 중합체 라텍스를 포함하며, 상기 라텍스는 하기 중 하나 또는 둘 모두를 가지며:
- [0006] (i) 고 유리 전이 온도("Tg") 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 적어도 20°C 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 저 Tg 유화 중합된 스테이지, 또는
- [0007] (ii) 중합의 종료 시점에서 공급되는 단량체들과 대비하여 중합의 시작 시점에서 공급되는 단량체들의 Tg 계산치에 있어서 적어도 20°C 차이가 나는 구배 Tg;
- [0008] 355 mL(12 미국 유체 온스(U.S. fluid oz.)) no. 211 2-피스 드로잉 및 아이어닝된(drawn and ironed) 알루미늄 음료 캔의 내부 상에 캔당 115 밀리그램 코팅 중량으로 스프레이 적용되고, 188°C 내지 199°C(캔 돔에서 측정됨)에서 55초 동안 경화될 때, 경화된 코팅 조성물은 하기를 나타낸다:
- [0009] (iii) 50 ppm 미만의 전반적 추출(global extraction) 결과; 및
- [0010] (iv) 상기 캔이 탈이온수 중 1% NaCl로 채워지고, 본 명세서에 개시된 초기 금속 노출(Initial Metal Exposure) 시험 방법에 따라 시험될 때 평균 3 mA 미만의 금속 노출.
- [0011] 다른 태양에서, 본 발명은 식품 또는 음료 용기 또는 용기 구성요소로 형성되었거나 형성될 물품을 제공하며, 상기 물품은 적어도 한쪽 표면 상에 수성 코팅 조성물로부터 형성되는 코팅을 갖는 금속 기재를 가지며, 상기 수성 코팅 조성물은
- [0012] 수성 담체 액체 중에 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 갖는 멀티-스테이지 중합체 라텍스를 포함하며, 상기 라텍스는 하기 중 하나 또는 둘 모두를 가지며:

- [0013] (i) 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 적어도 20°C 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 저 Tg 유화 중합된 스테이지, 또는
- [0014] (ii) 중합의 종료 시점에서 공급되는 단량체들과 대비하여 중합의 시작 시점에서 공급되는 단량체들의 Tg 계산치에 있어서 적어도 20°C 차이가 나는 구배 Tg;
- [0015] 355 mL(12 미국 유체 온스) no. 211 2-피스 드로잉 및 아이어닝된 알루미늄 음료 캔의 내부 상에 캔당 115 밀리그램 코팅 중량으로 스프레이 적용되고, 188°C 내지 199°C(캔 돔에서 측정됨)에서 55초 동안 경화될 때, 경화된 코팅 조성물은 하기를 나타낸다:
- [0016] (iii) 50 ppm 미만의 전반적 추출 결과; 및
- [0017] (iv) 상기 캔이 탈이온수 중 1% NaCl로 채워지고, 본 명세서에 개시된 초기 금속 노출 시험 방법에 따라 시험될 때 평균 3 mA 미만의 금속 노출.
- [0018] 다른 태양에서, 본 발명은 코팅된 식품 또는 음료 용기 또는 용기 구성요소를 제조하기 위한 방법을 제공하며, 상기 방법은
- [0019] (a) 몸체 부분 및 단부 부분을 갖는 금속 식품 또는 음료 캔의 내부 표면 상에 수성 코팅 조성물을 스프레이 적용하는 단계로서, 상기 수성 코팅 조성물은 수성 담체 액체 중에 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 갖는 멀티-스테이지 중합체 라텍스를 포함하며, 상기 라텍스는 하기 중 하나 또는 둘 모두를 갖는, 상기 단계:
- [0020] (i) 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 적어도 20°C 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 저 Tg 유화 중합된 스테이지, 또는
- [0021] (ii) 중합의 종료 시점에서 공급되는 단량체들과 대비하여 중합의 시작 시점에서 공급되는 단량체들의 Tg 계산치에 있어서 적어도 20°C 차이가 나는 구배 Tg; 및
- [0022] (b) 상기 코팅 조성물을 경화시켜 경질화된 코팅을 형성하는 단계로서,
- [0023] 상기 경질화된 코팅은 하기를 나타내는, 상기 단계를 포함한다:
- [0024] (iii) 50 ppm 미만의 전반적 추출 결과; 및
- [0025] (iv) 상기 캔이 탈이온수 중 1% NaCl로 채워지고, 본 명세서에 개시된 초기 금속 노출 시험 방법에 따라 시험될 때 평균 3 mA 미만의 금속 노출.
- [0026] 다른 태양에서, 본 발명은 코팅된 식품 또는 음료 용기 또는 용기 구성요소를 제조하기 위한 방법을 제공하며, 상기 방법은
- [0027] (a) 식품 또는 음료 용기 또는 용기 구성요소의 적어도 한쪽 금속 기재 표면에 수성 코팅 조성물로부터 형성된 코팅을 적용하는 단계로서, 상기 수성 코팅 조성물은 수성 담체 액체 중에 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 갖는 멀티-스테이지 중합체 라텍스를 포함하며, 상기 라텍스는 하기 중 하나 또는 둘 모두를 갖는, 상기 단계:
- [0028] (i) 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 적어도 20°C 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 저 Tg 유화 중합된 스테이지, 또는
- [0029] (ii) 중합의 종료 시점에서 공급되는 단량체들과 대비하여 중합의 시작 시점에서 공급되는 단량체들의 Tg 계산치에 있어서 적어도 20°C 차이가 나는 구배 Tg; 및
- [0030] (b) 상기 코팅 조성물을 경화시켜 경질화된 코팅을 형성하는 단계로서,
- [0031] 상기 경화된 코팅 조성물은
- [0032] (iii) 50 ppm 미만의 전반적 추출 결과를 나타내고;
- [0033] (iv) 건조 코팅 중량이 약 0.6 그램/제곱미터("gsm") 내지 약 13 gsm인, 상기 단계를 포함한다.
- [0034] 다른 태양에서, 본 발명은 수성 코팅 조성물을 제공하며, 상기 수성 코팅 조성물은
- [0035] 수성 담체 액체 중에 수분산성 중합체 및 멀티-스테이지 중합체 라텍스의 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 포함하는 수지 시스템을 포함하며, 상기 수분산성 중합체는 멀티-스테이지 중합체 라텍스 내로 혼입되거나, 멀

티-스테이지 중합체 라텍스와 블렌딩되거나, 또는 둘 모두이고; 상기 라텍스는 하기 중 하나 또는 둘 모두를 갖는다:

[0036] (i) 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 적어도 20℃ 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 저 Tg 유화 중합된 스테이지, 또는

[0037] (ii) 중합의 종료 시점에서 공급되는 단량체들과 대비하여 중합의 시작 시점에서 공급되는 단량체들의 Tg 계산치에 있어서 적어도 20℃ 차이가 나는 구배 Tg.

[0038] 다른 태양에서, 본 발명은 식품 또는 음료 용기 또는 용기 구성요소로 형성되었거나 형성될 물품을 제공하며, 상기 물품은 적어도 한쪽 표면 상에 수성 코팅 조성물로부터 형성되는 코팅을 갖는 금속 기재를 가지며, 상기 수성 코팅 조성물은

[0039] 수성 담체 액체 중에 수분산성 중합체 및 멀티-스테이지 중합체 라텍스의 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 포함하는 수지 시스템을 포함하며, 상기 수분산성 중합체는 멀티-스테이지 중합체 라텍스 내로 혼입되거나, 멀티-스테이지 중합체 라텍스와 블렌딩되거나, 또는 둘 모두이고; 상기 라텍스는 하기 중 하나 또는 둘 모두를 갖는다:

[0040] (i) 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 적어도 20℃ 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 저 Tg 유화 중합된 스테이지, 또는

[0041] (ii) 중합의 종료 시점에서 공급되는 단량체들과 대비하여 중합의 시작 시점에서 공급되는 단량체들의 Tg 계산치에 있어서 적어도 20℃ 차이가 나는 구배 Tg.

[0042] 다른 태양에서, 본 발명은 식품 또는 음료 용기 또는 용기 구성요소를 코팅하기에 유용한 라텍스 분산물을 제조하기 위한 방법을 제공하며, 상기 방법은

[0043] (a) 수분산성 중합체의 수성 분산물을 제공하는 단계; 및

[0044] (b) 상기 수성 분산물의 존재 하에서 2개 이상의 스테이지를 유화 중합하여 멀티-스테이지 중합체 라텍스를 형성하는 단계로서, 상기 라텍스는 하기 중 하나 또는 둘 모두를 갖는, 상기 단계를 포함한다:

[0045] (i) 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 적어도 20℃ 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 저 Tg 유화 중합된 스테이지, 또는

[0046] (ii) 중합의 종료 시점에서 공급되는 단량체들과 대비하여 중합의 시작 시점에서 공급되는 단량체들의 Tg 계산치에 있어서 적어도 20℃ 차이가 나는 구배 Tg.

[0047] 다른 태양에서, 본 발명은 코팅된 식품 또는 음료 용기 또는 용기 구성요소를 제조하기 위한 방법을 제공하며, 상기 방법은

[0048] (a) 몸체 부분 및 단부 부분을 갖는 금속 식품 또는 음료 캔의 내부 표면 상에 수성 코팅 조성물을 스프레이 적용하는 단계로서, 상기 수성 코팅 조성물은 수성 담체 액체 중에 수분산성 중합체 및 멀티-스테이지 중합체 라텍스의 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 포함하는 수지 시스템을 포함하며, 상기 수분산성 중합체는 멀티-스테이지 중합체 라텍스 내로 혼입되거나, 멀티-스테이지 중합체 라텍스와 블렌딩되거나, 또는 둘 모두이고; 상기 라텍스는 하기 중 하나 또는 둘 모두를 갖는, 상기 단계:

[0049] (i) 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 적어도 20℃ 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 저 Tg 유화 중합된 스테이지, 또는

[0050] (ii) 중합의 종료 시점에서 공급되는 단량체들과 대비하여 중합의 시작 시점에서 공급되는 단량체들의 Tg 계산치에 있어서 적어도 20℃ 차이가 나는 구배 Tg; 및

[0051] (b) 상기 코팅 조성물을 경화시켜 경질화된 코팅을 형성하는 단계를 포함한다.

[0052] 다른 태양에서, 본 발명은 코팅된 식품 또는 음료 용기 또는 용기 구성요소를 제조하기 위한 방법을 제공하며, 상기 방법은

[0053] (a) 식품 또는 음료 용기 또는 용기 구성요소의 적어도 한쪽 금속 기재 표면에 수성 코팅 조성물로부터 형성된 코팅을 적용하는 단계로서, 상기 수성 코팅 조성물은 수성 담체 액체 중에 수분산성 중합체 및 멀티-스테이지 중합체 라텍스의 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 포함하는 수지 시스템을 포함하며, 상기 수분산성 중

합체는 멀티-스테이지 중합체 라텍스 내로 혼입되거나, 멀티-스테이지 중합체 라텍스와 블렌딩되거나, 또는 둘 모두이고; 상기 라텍스는 하기 중 하나 또는 둘 모두를 갖는, 상기 단계:

[0054] (i) 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 적어도 20°C 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 저 Tg 유화 중합된 스테이지, 또는

[0055] (ii) 중합의 종료 시점에서 공급되는 단량체들과 대비하여 중합의 시작 시점에서 공급되는 단량체들의 Tg 계산치에 있어서 적어도 20°C 차이가 나는 구배 Tg; 및

[0056] (b) 상기 코팅 조성물을 경화시켜 경질화된 코팅을 형성하는 단계를 포함한다.

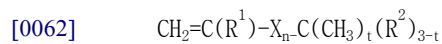
[0057] 다른 태양에서, 본 발명은 수성 분산물을 제공하며, 상기 수성 분산물은 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 갖는 멀티-스테이지 중합체 라텍스를 포함하고, 식품 또는 음료 캔의 금속 기재 상에 식품-접촉 코팅을 형성하는 데 사용하기에 적합하다. 라텍스는 하기 중 하나 또는 둘 모두를 갖는다: (i) "고" Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 적어도 20°C, 적어도 30°C, 적어도 35°C, 적어도 40°C, 적어도 50°C, 적어도 60°C, 또는 적어도 70°C 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 "저" Tg 유화 중합된 스테이지, 또는 (ii) 중합의 종료 시점에서 공급되는 단량체들과 대비하여 중합의 시작 시점에서 공급되는 단량체들의 Tg 계산치에 있어서 적어도 20°C 차이가 나는 구배 Tg. 일부 실시 형태에서, 멀티-스테이지 중합체 라텍스는 수분산성 중합체(예를 들어, 아크릴 중합체, 폴리에테르 중합체, 폴리올레핀 중합체, 폴리에스테르 중합체, 폴리우레탄 중합체, 또는 이들의 혼합물 또는 공중합체)를 포함하는 수지 시스템 내에 존재하며, 수분산성 중합체는 멀티-스테이지 중합체 라텍스 내로 혼입되거나, 멀티-스테이지 중합체 라텍스와 블렌딩되거나, 또는 둘 모두이다.

[0058] 일부 실시 형태에서, 상기 언급된 수성 코팅 조성물은 수성 담체 액체, 및 수성 담체 중에 분산된 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 갖는 멀티-스테이지 중합체 라텍스를 포함하는 수지 시스템을 포함하며, 상기 라텍스는 하기 중 하나 또는 둘 모두를 갖는다: (i) 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 적어도 20°C, 적어도 30°C, 적어도 35°C, 적어도 40°C, 적어도 50°C, 적어도 60°C, 또는 적어도 70°C 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 저 Tg 유화 중합된 스테이지, 또는 (ii) 중합의 종료 시점에서 공급되는 단량체들과 대비하여 중합의 시작 시점에서 공급되는 단량체들의 Tg 계산치에 있어서 적어도 20°C 차이가 나는 구배 Tg. 일부 실시 형태에서, 라텍스가 상기 (i)을 갖는 경우, 유화 중합된 스테이지들의 50 중량% 초과는 Tg 계산치가 바람직하게는 적어도 40°C, 적어도 50°C, 적어도 60°C, 적어도 70°C, 또는 적어도 80°C이다.

[0059] 일부 실시 형태에서, 상기 언급된 수성 코팅 조성물은 수성 담체 액체, 및 수분산성 중합체 및 멀티-스테이지 중합체 라텍스의 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 포함하는 수지 시스템을 포함한다. 수분산성 중합체는 바람직하게는 멀티-스테이지 중합체 라텍스 내로 혼입되거나, 멀티-스테이지 중합체 라텍스와 블렌딩되거나, 또는 둘 모두이다. 라텍스는 바람직하게는 하기 중 하나 또는 둘 모두를 갖는다: (i) 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 적어도 20°C, 적어도 30°C, 적어도 35°C, 적어도 40°C, 적어도 50°C, 적어도 60°C, 또는 적어도 70°C 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 저 Tg 유화 중합된 스테이지, 또는 (ii) 중합의 종료 시점에서 공급되는 단량체들과 대비하여 중합의 시작 시점에서 공급되는 단량체들의 Tg 계산치에 있어서 적어도 20°C 차이가 나는 구배 Tg.

[0060] 일부 실시 형태에서, 하기 화학식 I의 적어도 하나의 단량체 A가 유화 중합된 스테이지들 중 하나 이상을 제조하는 데 사용된다:

[0061] [화학식 I]



[0063] 상기 식에서,

[0064] R¹은 수소 또는 알킬 기, 더 전형적으로는 수소 또는 메틸 기이고;

[0065] n은 0 또는 1, 더 전형적으로는 1이고;

[0066] 존재하는 경우, X는 2가 연결 기; 더 전형적으로는 아미드, 카르보네이트, 에스테르, 에테르, 우레아, 또는 우레탄 결합; 그리고 더욱 더 전형적으로는 어느 하나의 방향성의 에스테르 결합(즉, -C(O)-O- 또는 -O-C(O)-)이고;

[0067] t는 0 내지 3이고;

- [0068] 존재하는 경우, 각각의 R²는 독립적으로, 선택적으로 자체가 분지형일 수 있는 유기 기, 더 전형적으로는, 선택적으로 하나 이상의 헤테로원자(예를 들어, N, O, P, Si 등)를 포함할 수 있는 알킬 기이고;
- [0069] 2개 이상의 R²는 선택적으로 서로 함께 환형 기를 형성할 수 있다.
- [0070] 일부 실시 형태에서, 하기 화학식 II의 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트가 유화 중합된 스테이지들 중 하나 이상을 제조하는 데 사용된다:
- [0071] [화학식 II]
- [0072] $CH_2=C(R^3)-CO-OR^4$
- [0073] 상기 식에서,
- [0074] R³은 수소 또는 메틸이고,
- [0075] R⁴는 알킬 기(바람직하게는 1 내지 16개의 탄소 원자를 함유함), 지환족 기, 아릴 기, 실란 기, 또는 이들의 조합이다.
- [0076] 일부 실시 형태에서, 상기 언급된 수성 코팅 조성물은 수성 담체 액체, 및 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 갖는 멀티-스테이지 중합체 라텍스를 포함하는 수지 시스템을 포함하며, 멀티-스테이지 라텍스는 수분산성 중합체의 수성 분산물의 존재 하에서 에틸렌계 불포화 단량체들을 유화 중합함으로써 형성된다. 라텍스는 바람직하게는 하기 중 하나 또는 둘 모두를 갖는다: (i) 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 적어도 20°C, 적어도 30°C, 적어도 35°C, 적어도 40°C, 적어도 50°C, 적어도 60°C, 또는 적어도 70°C 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 저 Tg 유화 중합된 스테이지, 또는 (ii) 중합의 종료 시점에서 공급되는 단량체들과 대비하여 중합의 시작 시점에서 공급되는 단량체들의 Tg 계산치에 있어서 적어도 20°C 차이가 나는 구배 Tg. 수분산성 중합체는 바람직하게는 폴리에테르 중합체를 포함한다.
- [0077] 일부 실시 형태에서, 상기 언급된 수성 코팅 조성물은 수성 담체 액체, 및 수분산성 중합체(예를 들어, 아크릴 중합체, 폴리에테르 중합체, 폴리올레핀 중합체, 폴리에스테르 중합체, 폴리우레탄 중합체, 또는 이들의 혼합물 또는 공중합체)의 존재 하에서 2개 이상의 스테이지(예를 들어, 저 Tg 스테이지 및 고 Tg 스테이지) 중에서 에틸렌계 불포화 단량체들을 유화 중합함으로써 형성된 멀티-스테이지 중합체 라텍스를 포함하는 수지 시스템을 포함하며, 유화 중합된 에틸렌계 불포화 단량체들은 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트(예를 들어, n-부틸 아크릴레이트), 및 부틸 메타크릴레이트(예를 들어, n-부틸 메타크릴레이트 중 2개 이상(예를 들어, 2개, 3개, 4개, 또는 5개)을 적어도 80 중량% 포함한다.
- [0078] 일부 실시 형태에서, 상기 언급된 코팅 조성물은 폴리에테르 화합물 또는 중합체를 약 10 중량% 미만, 약 5 중량% 미만, 약 1 중량% 미만으로 함유하거나 이를 함유하지 않는다. 일부 실시 형태에서, 상기 언급된 코팅 조성물에는 비스페놀 A, 비스페놀 F, 및 비스페놀 S 각각이 실질적으로 없거나 이를 함유하지 않는다. 일부 실시 형태에서, 상기 언급된 코팅 조성물에는 선택적으로 스티렌이 실질적으로 없거나 이를 함유하지 않는다.
- [0079] 또 다른 태양에서, 상기 언급된 코팅 조성물들 중 하나 이상이 상부에 배치된 기재(예를 들어, 금속 기재)가 또한 개시된다. 일부 실시 형태에서, 기재는, 개시된 본 발명의 코팅 조성물이 외부 표면 상에 적용되거나, 내부 표면 상에 적용되거나, 또는 둘 모두가 조합된 금속 식품 또는 음료 캔 또는 용기, 또는 이의 일부분(예를 들어, 트위스트-오프 마개 뚜껑, 캔 단부, 음료 캔 단부, 캔 측벽 본체 부분 및 하부 단부 부분 등)이다. 본 발명의 코팅 조성물의 소정의 실시 형태는 식품 또는 음료 캔(예를 들어, 알루미늄 음료 캔을 포함함)의 내부 상에의 스프레이 적용에 특히 적합한 것으로 밝혀졌다.
- [0080] 또 다른 태양에서, 본 발명은 식품 또는 음료 캔을 코팅하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 바람직하게는, 금속 기재를 식품 또는 음료 캔 또는 이의 일부분으로 형성하기 전에 또는 후에, 상기 언급된 코팅 조성물 중 하나 이상을 금속 기재의 표면에 적용(예를 들어, 스프레이 적용, 롤 코팅 등)하는 단계를 포함한다.
- [0081] 또 다른 태양에서, 본 발명은 식품 접촉 멀티-스테이지 라텍스 분산물 및 식품 접촉 멀티-스테이지 라텍스 분산물의 제조 방법을 제공한다. 바람직한 실시 형태에서, 상기 방법은 수분산성 중합체(예를 들어, 아크릴 중합체, 폴리에테르 중합체, 폴리올레핀 중합체, 폴리에스테르 중합체, 폴리우레탄 중합체, 또는 이들의 혼합물 또는 공중합체)의 수성 분산물을 제공하는 단계; 및 상기 수성 분산물의 존재 하에서 2개 이상의 라텍스 스테이지

지를 유화 중합하여 멀티-스테이지 중합체 라텍스를 형성하는 단계로서, 상기 라텍스는 하기 중 하나 또는 둘 모두를 갖는, 상기 단계를 포함한다: (i) 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 바람직하게는 적어도 20 °C, 적어도 30°C, 적어도 35°C, 적어도 40°C, 적어도 50°C, 적어도 60°C, 또는 적어도 70°C 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 저 Tg 유화 중합된 스테이지, 또는 (ii) 중합의 종료 시점에서 공급되는 단량체들과 대비하여 중합의 시작 시점에서 공급되는 단량체들의 Tg 계산치에 있어서 적어도 20°C 차이가 나는 구배 Tg.

[0082] 본 발명의 상기의 개요는 본 발명의 각각의 개시된 실시 형태 또는 모든 구현 형태를 기재하고자 하는 것은 아니다. 하기 설명은 예시적인 실시 형태를 더욱 구체적으로 예시한다. 본 출원 전체에 걸쳐 여러 곳에서, 예들의 목록을 통해 지침이 제공되며, 이 예들은 다양한 조합으로 사용될 수 있다. 각각의 경우에, 언급된 목록은 단지 대표적인 군으로서의 역할을 하며, 제한적이거나 배타적인 목록으로 해석되어서는 안 된다.

[0083] 본 발명의 하나 이상의 추가적인 실시 형태에 대한 상세사항이 하기의 상세한 설명에 기술된다. 본 발명의 다른 특징, 목적 및 이점이 상세한 설명으로부터 그리고 실시 형태로부터 명백할 것이다.

[0084] **선택된 정의**

[0085] 달리 명시되지 않는다면, 본 명세서에 사용되는 바와 같은 하기의 용어들은 이하에 제공되는 의미를 갖는다.

[0086] 단수형 용어("a", "an", "the"), "적어도 하나" 및 "하나 이상"은 상호교환 가능하게 사용된다. 따라서, 예를 들어, "단수형의" 폴리에테르 중합체를 포함하는 코팅 조성물은 이 코팅 조성물이 "하나 이상의" 폴리에테르 중합체를 포함함을 의미한다.

[0087] 용어 "아크릴레이트" 및 "아크릴"은 본 명세서에서 폭넓게 사용되며, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 또는 임의의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 화합물 중 하나 이상으로부터 제조된 물질을 포함한다. 따라서, 예를 들어, "아크릴레이트" 성분이 중합된 (메트)아크릴산으로 전적으로 이루어진 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체는 어떠한 (메트)아크릴레이트 단량체가 사용되지 않았더라도 여전히 "아크릴레이트" 성분을 포함할 것이다.

[0088] 용어 "비스페놀"은, 고리의 탄소 원자에 부착된 하이드록실 기를 각각 갖는 2개의 페닐렌 기를 가지며, 2개의 페닐렌 기의 고리는 어떠한 원자도 공동으로 공유하지 않는 다가 폴리페놀 단량체를 지칭한다.

[0089] 용어 "포함한다", "포함하는" 및 이들의 변형은 이들 용어가 설명 및 실시 형태에 나타나는 경우 제한적 의미를 갖지 않는다.

[0090] 용어 "2가 모노페놀"은 아릴 고리 또는 헤테로아릴 고리에 부착된 단지 2개의 하이드록실 기반을 포함하는 다가 모노페놀을 지칭한다.

[0091] 용어 "다이페놀"은 2개의 페닐렌 기가 각각 하나의 하이드록실 기를 갖는 폴리페놀을 지칭한다.

[0092] 용어 "이지 오픈(easy open) 단부"는 캔 단부(전형적으로, 식품 또는 음료 캔의 단부)를 지칭하는 것으로, 이는, (i) (일부 음료 캔 단부가 음용 주둥이(drinking spout)로서 기능하기 위한) 파열성 개봉 부분 및 (ii) 파열성 개봉 부분을 개봉하여 캔 내에 담긴 제품에 접근하기 위한 목적으로 당김 탭(pull tab)을 부착시키기 위한 리벳 처리된 부분을 포함한다.

[0093] 용어 "에스트로겐 활성" 또는 "에스트로겐 효능제 활성"은 내인성 에스트로겐 수용체, 전형적으로 내인성 인간 에스트로겐 수용체와의 상호작용을 통해 호르몬-유사 활성을 모방하는 화합물의 능력을 지칭한다.

[0094] 용어 "향미 스칼핑(flavor scalping)"은, 패키징된 품목의 향(aroma) 또는 다른 향미 성분이 패키징(예를 들어, 내부 음료 캔 코팅)에 의해 흡수되는 것으로 인한 또는 패키징 내에 담긴 식품 또는 음료가, 코팅 필름 파괴로 인해 일어날 수 있는 바와 같이, 패키징으로부터 바람직하지 않은 향 또는 다른 향미 성분을 흡수하는 것으로 인한 패키징된 품목의 품질 손실을 지칭한다.

[0095] 용어 "식품-접촉 표면"은 식품 또는 음료 제품과 접촉하거나, 또는 접촉하기에 적합한 물품(예를 들어, 식품 또는 음료 용기)의 표면을 지칭한다.

[0096] 라텍스 중합체 또는 입자 내로 혼입되는 수분산성 중합체와 관련하여 사용될 때, 용어 "혼입된"은 수분산성 중합체가 물리적으로 얽히게 되거나, 라텍스의 중합체 입자 내로 흡수되거나 또는 이와 공유적으로 결합되어, 수분산성 중합체와 라텍스가 세척 또는 분리와 같은 기법을 사용하여 용이하게 분리될 수 없도록 한 것을 의미한다.

[0097] 동일하거나 또는 상이할 수 있는 기는 "독립적인" 것으로서 지칭될 수 있다. 용어 "기"는 또한 단일 원자 모이

어티(moiety)를 포함한다. 따라서, 예를 들어, 할로젠 원자는 기일 수 있다.

- [0098] 용어 "저분자량"은 분자량이 약 2,000 미만 또는 약 1,000 미만인, 일반적으로 본질상 단량체 또는 올리고머인 물질을 지칭한다. 다양한 분자량을 갖는 분자들을 함유하는 올리고머 물질인 경우, 용어 저분자량은 수평균 분자량을 지칭한다.
- [0099] "(메트)아크릴레이트" 및 "(메트)아크릴산"에 사용되는 바와 같이, 용어 "(메트)"는 수소 또는 메틸 기가 단량체의 적절한 탄소 원자에 부착될 수 있음을 나타내는 것으로 의도된다. 예를 들어, "에틸 (메트)아크릴레이트"는 에틸 아크릴레이트 및 에틸 메타크릴레이트 둘 모두, 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0100] 라텍스 중합체와 관련하여 사용될 때 용어 "멀티-스테이지"는 2가지 이상의 단량체의 개별 장입을 사용하여 제조되었거나, 2가지 이상의 단량체의 변동하는(예를 들어, 연속적으로 변동하는) 장입을 사용하여 제조되었거나, 또는 2가지 이상의 단량체의 개별 장입 및 변동하는 장입의 조합을 사용하여 제조된 중합체를 의미한다. 무기 미립자 시드(예를 들어, 점토 또는 유리 입자)로서, 예비형성된 미립자 중합체 시드로서, 또는 계내(*in situ*)에서 형성된 미립자 시드 중합체로서 어느 것이든 간에, 최종 라텍스 내의 라텍스 중합체 고형물의 10 중량% 이하를 나타내는 "시드" 입자의 초기 라텍스 중합체 반응 혼합물 내의 존재는 멀티-스테이지 중합체의 스테이지를 제공하거나 또는 멀티-스테이지 중합체로서 그러한 시드 중합체를 사용하여 제조된 단일 스테이지 중합체를 설계하기 위한 기초를 제공하는 것으로 여겨지지 않을 것이다. 라텍스 조성물 내의 별개의 비-라텍스 중합체의 존재는 멀티-스테이지 중합체의 스테이지를 제공하거나 또는 멀티-스테이지 중합체로서 그러한 별개의 중합체를 사용하여 제조된 단일 스테이지 중합체를 설계하기 위한 기초를 제공하는 것으로 여겨지지 않을 것이다.
- [0101] 용어 "~ 상에"는, 표면 또는 기재 상에 적용되는 코팅과 관련하여 사용될 때, 표면 또는 기재에 직접적으로 적용되는 코팅 또는 간접적으로 적용되는 코팅 둘 모두를 포함한다. 따라서, 예를 들어, 기재 위에 놓인 프라이머 층에 적용된 코팅은 기재 상에 적용된 코팅을 구성한다.
- [0102] 용어 "또는"은 항목들, 선택들 또는 다른 가능성들의 세트에 대해 사용될 때, 그러한 항목들, 선택들 또는 다른 가능성들의 포괄적인 또는 배타적인 선택을 지칭한다.
- [0103] 용어 "페닐렌"은 (예를 들어, 수소 원자, 탄화수소 기, 산소 원자, 하이드록실 기 등을 포함하는) 임의의 치환기를 가질 수 있는 (예를 들어, 벤젠 기에서와 같은) 6-탄소 원자 아릴 고리를 지칭한다. 따라서, 예를 들어, 하기 아릴 기는 각각 페닐렌 고리이다: $-C_6H_4-$, $-C_6H_3(CH_3)-$, 및 $-C_6H(CH_3)_2(OH)-$. 게다가, 예를 들어, 나프탈렌 기의 각각의 아릴 고리는 페닐렌 고리이다.
- [0104] 용어 "다가 페놀"(이는 2가 페놀을 포함함)은 하나 이상의 아릴 기 또는 헤테로아릴 기(더 전형적으로는 하나 이상의 페닐렌 기) 및 동일하거나 상이한 아릴 고리 또는 헤테로아릴 고리에 부착된 2개 이상의 하이드록실기를 갖는 임의의 화합물을 광범위하게 지칭한다. 따라서, 예를 들어, 하이드로퀴논 및 4,4'-바이페놀 둘 모두는 다가 페놀인 것으로 간주된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 다가 페놀은 전형적으로 아릴 고리 내에 6개의 탄소 원자를 갖지만, 다른 크기의 고리를 갖는 아릴 기 또는 헤테로아릴 기가 사용될 수 있는 것으로 고려된다.
- [0105] 용어 "다가 모노페놀"은, (i) 아릴 고리 또는 헤테로아릴 고리에 부착된 2개 이상의 하이드록실기를 갖는 아릴 기 또는 헤테로아릴 기(더 전형적으로는 페닐렌 기)를 포함하며 (ii) 고리에 부착된 하이드록실기를 갖는 다른 아릴 고리 또는 헤테로아릴 고리는 전혀 포함하지 않는 다가 페놀을 지칭한다.
- [0106] 용어 "다가 폴리페놀"(비스페놀을 포함함)은, 각각 아릴 고리 또는 헤테로아릴 고리에 부착된 적어도 하나의 하이드록실기를 갖는 2개 이상의 아릴 기 또는 헤테로아릴 기를 포함하는 다가 페놀을 지칭한다.
- [0107] 용어 "폴리페놀"은, 6-탄소 고리 및 고리의 탄소 원자에 부착된 하이드록실기를 각각 포함하는 2개 이상의 페닐렌 기를 가지며, 페닐렌 기의 고리는 어떠한 원자도 공동으로 공유하지 않는 다가 물질을 지칭한다.
- [0108] 용어 "중합체"는 단일중합체 및 공중합체(예를 들어, 둘 이상의 상이한 단량체들의 중합체) 둘 모두를 포함한다. 유사하게, 달리 지시되지 않는 한, 예를 들어, "폴리에테르"와 같이 중합체 부류를 지정하는 용어의 사용은 단일중합체 및 공중합체(예를 들어, 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체)를 포함하는 것으로 의도된다.
- [0109] 용어 "바람직한" 및 "바람직하게는"은 소정 상황 하에서 소정 이득을 제공할 수 있는 실시 형태를 지칭한다. 그러나, 동일한 상황 또는 다른 상황 하에서, 다른 실시 형태가 또한 바람직할 수 있다. 또한, 하나 이상의 바람직한 실시 형태의 언급은 다른 실시 형태가 유용하지 않다는 것을 암시하지 않으며, 본 발명의 범주로부터 다

른 실시 형태를 배제하고자 하는 것은 아니다.

[0110] 특정 화합물을 함유할 수 있는 코팅 조성물과 관련하여 사용될 때 용어 "실질적으로 없는"은, 언급된 화합물이 코팅 내에서 이동성인지 또는 코팅의 성분에 결합되어 있는지에 관계없이, 코팅 조성물이 (0.1 중량% 미만에 상응하는) 1,000 ppm(백만분율) 미만의 언급된 화합물을 함유함을 의미한다. 특정 화합물을 함유할 수 있는 코팅 조성물과 관련하여 사용될 때 용어 "본질적으로 없는"은, 언급된 화합물이 코팅 내에서 이동성인지 또는 코팅의 성분에 결합되어 있는지에 관계없이, 코팅 조성물이 100 ppm(백만분율) 미만의 언급된 화합물을 함유함을 의미한다. 특정 화합물을 함유할 수 있는 코팅 조성물과 관련하여 사용될 때 용어 "본질적으로 완전히 없는"은, 언급된 화합물이 코팅 내에서 이동성인지 또는 코팅의 성분에 결합되어 있는지에 관계없이, 코팅 조성물이 5 ppm(백만분율) 미만의 언급된 화합물을 함유함을 의미한다. 특정 화합물을 함유할 수 있는 코팅 조성물과 관련하여 사용될 때 용어 "완전히 없는"은, 언급된 화합물이 코팅 내에서 이동성인지 또는 코팅의 성분에 결합되어 있는지에 관계없이, 코팅 조성물이 20 ppb(십억분율) 미만의 언급된 화합물을 함유함을 의미한다. 어구 "없는"(상기 언급된 어구들의 맥락 밖에서), "함유하지 않다", "함유하지 않는다", "어떠한 것도 포함하지 않는다" 등이 본 명세서에 사용될 때, 그러한 어구는, 존재할 수 있지만 의도적으로 사용되지 않은 미량의 관련된 구조 또는 화합물의 존재, 예를 들어 환경 오염물의 존재를 배제하는 것으로 의도되지 않는다. 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 구성분, 중합체, 제형 또는 다른 성분 내의 화합물의 양은 사용되는 출발 물질의 양 및 그러한 구성분, 중합체, 제형 또는 다른 성분을 제조할 때 얻어지는 수율에 기초하여 전형적으로 계산될 수 있다.

[0111] 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함된 모든 수를 포함한다(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등을 포함함). 게다가, 어떤 범위의 개시는 더 넓은 범위 내에 포함되는 모든 하위 범위의 개시를 포함한다(예를 들어, 1 내지 5는 1 내지 4, 1.5 내지 4.5, 4 내지 5 등을 개시함).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0112] 본 발명은 패키징 코팅, 특히 식품 또는 음료 캔 코팅을 제형화하는 데 사용하기에 특히 적합한, 멀티-스테이지 중합체 라텍스를 포함하는 코팅 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 코팅 조성물은 바람직하게는 수성 코팅 조성물이며, 이는 선택적으로 하나 이상의 유기 용매를 포함할 수 있다. 바람직한 실시 형태에서, 멀티-스테이지 중합체 라텍스는 수분산성 중합체와의 배합 상태로 제형화된다. 전형적으로, 멀티-스테이지 중합체 라텍스는 수분산성 중합체의 존재 하에서 형성된다. 이론에 의해 구애되고자 하지는 않지만, 수분산성 중합체는 멀티-스테이지 중합체 라텍스의 형성 및 안정성을 지지하기 위한 계면활성제로서 기능할 수 있는 것으로 여겨진다.

[0113] 과중합된 유화 중합된 아크릴을 갖는 에폭시-아크릴레이트 공중합체(에폭시-아크릴 공중합체로도 지칭됨)가 식품 또는 음료 캔 코팅에 사용되어 왔다. 그러한 시스템의 에폭시 중합체 부분은 통상적으로 BPA-기반이었으며(예를 들어, 비스페놀 A와 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르의 반응을 통해 형성된 중합체), 아크릴은 스티렌 함량이 풍부하였다. 일반적으로, 그러한 통상적인 에폭시-아크릴 시스템의 소정의 최종 용도의 중요 코팅 성능 속성(예를 들어, 식품 또는 음료 캔 코팅 최종 용도에 충분한 가요성)은 에폭시 중합체로부터 주로 유도되거나 심지어는 오로지 그로부터만 유도되며, 아크릴 함량은 주로 저렴한 충전제로서 기능하여 더 고가인 에폭시 중합체의 양이 최소화될 수 있게 하는 것으로 당업자에 의해 이해되었다. 그러한 통상적인 시스템 내의 아크릴 함량은 코팅 성능 특성에 거의 기여하지 않는 것으로 여겨졌기 때문에, 그러한 에폭시-아크릴 시스템 내의 에폭시 중합체의 양은 코팅 특성의 부적합한 분해를 피하기 위해 일반적으로 전체 수치 시스템의 약 50 중량%를 초과해야 하는 것으로 당업자에 의해 이해되었다.

[0114] 본 발명의 시스템은 놀랍게도, 코팅 특성들의 비견되는 균형을 여전히 달성하면서, 그러한 통상적인 시스템에 비해, 사용되는 에폭시 중합체의 양이 크게 감소될 수 있게 하였으며, 이때 일부 실시 형태에서는 BPA 또는 스티렌 어느 것도 사용하지 않은 것이 포함된다. 예를 들어, 하기 실시예 섹션에서는, 80 중량%의 총 "아크릴" 중합체 함량 및 단지 20 중량%의 폴리에테르 중합체 함량(이는, 예를 들어 이를 제조하는 데 사용되는 반응물로 인해, "에폭시" 중합체로도 지칭될 수 있음)으로 코팅 특성들의 적합한 균형을 나타내는 라텍스 수치 시스템이 예시되어 있다. 놀랍게도, 그러한 결과는 BPA 또는 스티렌 어느 것도 사용하지 않고서 달성되었는데, BPA 또는 스티렌은 대체 재료로 복제하기가 어려운 유익한 코팅 특성을 가져오는 것으로 당업자에 의해 일반적으로 인정되어 있는 것들이다.

[0115] 선행하는 단락에서, "아크릴 중합체 함량"과 관련하여 용어 "아크릴"은, 존재하는 중합된(유화 중합된 또는 달리 중합된) 에틸렌계 불포화 단량체의 양을 나타내는 것으로 폭넓게 해석되고자 한다. 그러한 에틸렌계 불포화 단량체는 전형적으로 비닐 단량체이다 - 그 중 일부 또는 전부는 전형적으로 (메트)아크릴산 또는 (메트)아크릴레이트이다. 코팅 조성물의 아크릴 중합체 함량의 대부분(예를 들어, 50 중량% 초과, 60 중량% 초과, 70 중량%

초과, 80 중량% 초과, 90 중량% 초과 등), 그리고 일부 실시 형태에서는 전부 또는 실질적으로 전부는 유화 중합된 에틸렌계 불포화 단량체(예를 들어, 저 Tg 유화 중합된 스테이지 및 고 Tg 유화 중합된 스테이지)를 포함한다. (예를 들어, 수분산성 중합체가 폴리에테르-아크릴레이트, 폴리에스테르-아크릴레이트 등인) 일부 실시 형태에서, 아크릴 중합체 함량은 또한 유기 용액 중합된 에틸렌계 불포화 단량체들을 포함하며, 이들 단량체는 전형적으로 하나 이상의 (메트)아크릴산 또는 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 바람직한 실시 형태에서, 아크릴 중합체 함량은 수분산성 중합체와, 유화 중합된 스테이지들을 형성하는 데 사용되는 단량체들의 합계 중량을 기준으로, 수지 시스템의 50 중량% 초과, 바람직하게는 적어도 60 중량%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 65 중량%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 70 중량%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 75 중량%, 그리고 최적으로는 80 중량% 또는 그 이상을 구성한다. 일부 실시 형태에서, 수지 시스템은 코팅 조성물 중 총 수지 고형물의 70 내지 100 중량%를 구성한다.

[0116] 이론에 의해 구애되고자 하지는 않지만, 본 발명의 라텍스 수지 시스템의 바람직한 실시 형태에 의해 나타나는, 탁월한 가요성을 포함한 코팅 특성들의 적합한 균형은, 라텍스 수지 시스템의 신규한 멀티-스테이지 구조로 인해, 매우 적은 양의 폴리에테르 중합체 또는 다른 수분산성 중합체를 사용할 때조차도 달성될 수 있는 것으로 여겨진다. 특히, 코팅 특성들의 원하는 균형을 달성하기에 충분히 상이한 Tg 값을 갖는 둘 이상의 상이한 유화 중합된 스테이지를 포함하는 멀티-스테이지 라텍스 수지 시스템이 바람직하게 사용된다. 그러한 Tg 차이는 다수의 접근법을 통해 달성될 수 있으며, 이들 중 일부가 하기에 설명된다.

[0117] 통상 멀티-스테이지 라텍스는 시차 주사 열량측정법("DSC")을 통해 측정될 때 단일 Tg 변곡점을 나타내지 않을 것이다. 예를 들어, 2가지 이상의 단량체의 개별 장입을 사용하여 제조된 멀티-스테이지 라텍스에 대한 DSC 곡선은 2개 이상의 Tg 변곡점을 나타낼 수 있다. 또한, 2가지 이상의 단량체의 연속적으로 변동되는 장입을 사용하여 제조된 멀티-스테이지 라텍스에 대한 DSC 곡선은 Tg 변곡점을 나타낼 수 없다. 추가의 설명으로서, 단일 단량체 장입 또는 2가지 단량체의 비변동 장입을 사용하여 제조된 단일 스테이지 라텍스에 대한 DSC 곡선은 단지 단일 Tg 변곡점만을 나타낼 수 있다. 때때로 단지 하나의 Tg의 변곡점이 관찰될 때, 라텍스가 멀티-스테이지 라텍스를 나타내는지의 여부를 결정하는 것이 어려울 수 있다. 그러한 경우에는, 더 자세히 검사 시에 추가의(예를 들어, 더 낮은 또는 더 높은) Tg 변곡점이 때때로 검출될 수 있거나, 또는 라텍스를 제조하는 데 사용되는 합성 계획(synthetic scheme)을 조사하여 멀티-스테이지 라텍스가 생성될 것으로 예상될지의 여부를 결정할 수 있다. 그러한 Tg 변곡점을 평가할 때에는, 라텍스 중합체 조성물에 또한 존재할 수 있는 비-라텍스 중합체의 변곡점을 배제하는 것이 필요할 수 있다.

[0118] 일부 실시 형태에서, 멀티-스테이지 라텍스 중합체는 "저" Tg 에틸렌계 불포화 단량체 성분 및 "고" Tg 에틸렌계 불포화 단량체 성분을 포함하는 구성분들로부터 형성된다. 저 Tg 단량체 성분 및 고 Tg의 단량체 성분은 서로에 대해 임의의 시간에 유화 중합될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 저 Tg 단량체 성분 또는 고 Tg 단량체 성분은 제1 스테이지에서 중합되고, 다른 하나의 단량체 성분은 제1 스테이지의 유화 중합이 완료된 후에 추후의 제2 스테이지에서 유화 중합된다. 다른 실시 형태에서, 제2 스테이지의 유화 중합은 제1 스테이지의 유화 중합의 완료 전에 개시될 수 있다. 임의의 적합한 Tg의 하나 이상의 추가의 에틸렌계 불포화 단량체 성분이 또한 선택적으로 사용될 수 있으며, 저 Tg 단량체 성분 또는 고 Tg 단량체 성분의 중합 전에, 후에, 사이에, 또는 동안에 유화 중합될 수 있다. 따라서, 일부 실시 형태에서, 멀티-스테이지 라텍스 중합체는 3개 이상의 유화 중합된 스테이지를 포함할 수 있다. 그러나, 일부 실시 형태에서 멀티-스테이지 라텍스 중합체의 유화 중합된 부분들은 고 Tg 에틸렌계 불포화 단량체 성분 및 저 Tg 에틸렌계 불포화 단량체 성분으로부터 각각 형성된 스테이지(전형적으로 2개의 스테이지)로 본질적으로 이루어진다.

[0119] 저 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치는 바람직하게는, 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 적어도 20°C 더 낮거나, 적어도 30°C 더 낮거나, 적어도 35°C 더 낮거나, 적어도 40°C 더 낮거나, 적어도 50°C 더 낮거나, 적어도 60°C 더 낮거나, 또는 적어도 70°C 더 낮다. 편의상, 하기의 논의에서 용어 "스테이지(들)"는 "유화 중합된 스테이지(들)" 대신에 사용된다. 바람직하게는, 멀티-스테이지 라텍스에 존재하는 스테이지들 중 50 중량% 초과는 Tg 계산치가 적어도 40°C, 적어도 50°C, 적어도 60°C, 적어도 70°C, 또는 적어도 80°C이다.

[0120] 전형적으로, 고 Tg 스테이지의 Tg 계산치는 40°C 초과, 45°C 초과, 50°C 초과, 60°C 초과, 70°C 초과, 또는 80°C 초과일 것이다. 고 Tg 스테이지의 Tg는 특별히 제한되지 않지만, 전형적으로 이것은 약 105°C 이하일 것이다. 저 Tg 스테이지의 Tg 계산치는 전형적으로 40°C 미만, 더 전형적으로는 35°C 미만, 그리고 더욱 더 전형적으로 30°C 미만일 것이다. 일부 실시 형태에서, 저 Tg 스테이지의 Tg 계산치는 20°C 미만, 10°C 미만, 0°C 미만, 또는 심지어 -10°C 이하이다. 저 Tg 스테이지의 Tg 계산치는 전형적으로 약 -54°C 이상일 것이다.

- [0121] 소정의 바람직한 실시 형태에서, 고 Tg 스테이지의 Tg 계산치는 40℃ 초과이고, 저 Tg 스테이지의 Tg 계산치는 40℃ 미만이고, 고 Tg 스테이지의 Tg 값은 저 Tg 스테이지의 Tg 값보다 적어도 20℃ 더 크다. 일부 실시 형태에서, 고 Tg 스테이지의 Tg 계산치는 45℃ 초과이고, 저 Tg 스테이지의 Tg 계산치는 35℃ 미만이고, 고 Tg 스테이지의 Tg 값은 저 Tg 스테이지의 Tg 값보다 적어도 20℃ 더 크다. 일부 실시 형태에서, 고 Tg 스테이지의 Tg 계산치는 50℃ 초과이고, 저 Tg 스테이지의 Tg 계산치는 30℃ 미만이다. 일부 실시 형태에서, 고 Tg 스테이지의 Tg 계산치는 60℃ 초과이고, 저 Tg 스테이지의 Tg 계산치는 20℃ 미만이다. 일부 실시 형태에서, 고 Tg 스테이지의 Tg 계산치는 70℃ 초과이고, 저 Tg 스테이지의 Tg 계산치는 10℃ 미만이다.
- [0122] 특정 스테이지, 또는 스테이지들의 조합의 Tg는 폭스 방정식(Fox equation)을 사용하여 추정될(즉, 계산될) 수 있다. 예를 들어, 2개의 단량체 공급물로부터 제조된 중합체의 경우, 이론적 Tg는 하기와 같은 폭스 방정식을 사용하여 계산될 수 있다:
- [0123] $1/T_g = W_a/T_{ga} + W_b/T_{gb}$
- [0124] 여기서, T_{ga} 및 T_{gb} 는 단량체 "a" 및 "b"로부터 제조된 단일중합체의 각각의 유리 전이 온도이고;
- [0125] W_a 및 W_b 는 중합체 "a" 및 "b"의 각각의 중량 분율이다.
- [0126] 추가의 단량체 공급물 "c", "d" 등이 사용되는 경우, 추가의 분획 W_c/T_{gc} , W_d/T_{gd} 등이 상기 식의 우변에 추가된다. 달리 나타내지 않는 한, 본 명세서에 언급된 스테이지 또는 공중합체 Tg의 "계산치"는 폭스 방정식을 사용하여 계산된다. 또한, 계산은, 함께 반응되어 스테이지를 형성하는 모든 단량체에 기초하며, 단지 그러한 단량체들의 일부분에만 기초하지 않는다. 유화 중합된 에틸렌계 불포화 단량체 성분(예를 들어, 고 Tg 스테이지 또는 저 Tg 스테이지를 형성하는 데 사용되는 단량체 혼합물)이 단일중합체 Tg를 갖지 않는 하나 이상의 단량체를 (예를 들어, 이러한 단량체가 단일중합될 수 없기 때문에) 5 중량% 초과로 포함하는 경우, 폭스 방정식을 이용하는 대신에, 유화 중합된 에틸렌계 불포화 단량체 성분과 동일한 전체 단량체 조성물 및 DSC를 통해 측정된 실제 Tg를 사용하여 단일 스테이지 참조 라텍스가 제조될 수 있다. 유화 중합된 에틸렌계 불포화 성분이 단일중합체 Tg를 갖지 않는 하나 이상의 단량체를 5 중량% 이하로 포함하는 경우, 하나 이상의 그러한 단량체는 무시될 수 있고 Tg는 폭스 방정식에 의해 결정될 수 있다.
- [0127] 일부 실시 형태에서, 구배 Tg 접근법이 멀티-스테이지 라텍스 중합체, 또는 멀티-스테이지 라텍스 중합체의 일부분을 중합하는 데 사용될 수 있다. 구배 Tg 접근법이 사용되는 경우, 소정 라텍스 중합체의 경우 개별 Tg를 측정하는 것이 가능하지 않을 수 있고, 소정의 구배 Tg 라텍스 중합체는 거의 무한한 개수의 Tg 스테이지를 함유할 수 있음에 유의하여야 한다. 예를 들어, 고 Tg 단량체 조성물로 시작하여, 이어서 중합의 소정 시점에서 저 Tg 스테이지 단량체 조성물을 고 Tg 스테이지 단량체 공급물 내로 공급하기 시작할 수 있다(또는 그 반대로도 가능하다). 생성되는 멀티-스테이지 라텍스 중합체는 높은 것으로부터 낮은 것으로의 구배 Tg를 가질 것이다(또는 그 반대로도 가능할 것이다). "전력 공급" 공정은 그러한 조성물을 제조하는 데 사용될 수 있다. 구배 Tg 중합체는 또한 다수의 멀티-스테이지 Tg 중합체와 함께 사용될 수 있다. 한 예로서, 고 Tg 단량체 공급물(F1) 및 저 Tg 단량체 공급물(F2)을 제조할 수 있다. F1을 라텍스 반응기 베셀(vessel) 내로 공급하기 시작하고, 고 Tg "경질 스테이지" 단량체 조성물의 중합을 개시할 것이다. F1 공급 동안 소정 기간에서, F2를 F1 내로 공급할 것이며, 여기서 F2 공급 속도는 반응기 베셀 내로의 F1 + F2의 전체 공급 속도보다 더 빠르다. 결과적으로, 일단 F1 내로의 F2 공급이 완료되면, F1 + F2 단량체 공급 블렌드의 전체 Tg는 저 Tg "연질 스테이지" 단량체 조성물일 것이다. 구배 Tg 접근법이 사용되는 경우, 최종 중합체 내의 모든 단량체 및 이들 각각의 분획에 대한 폭스 방정식을 사용함으로써 복합 Tg가 계산될 수 있는데, 이때 이러한 계산은 어떤 스테이지 또는 스테이지들이 그러한 단량체를 함유할 수 있는지에는 관계없다. 일부 실시 형태에서, 복합 Tg는 적어도 0℃, 적어도 20℃, 적어도 30℃, 적어도 40℃, 또는 적어도 50℃이다. 그러한 구배 Tg 라텍스 중합체를 생성하는 데 사용되는 단량체들이 단일중합체 Tg를 갖지 않는 하나 이상의 단량체를 (예를 들어, 이러한 단량체가 단일중합되지 않기 때문에) 포함하는 경우, 비-구배 참조 라텍스가 동일한 전체 단량체 조성물을 사용하여 전력 비공급 방법으로 제조되고, 이를 사용하여 Tg를 측정할 수 있다.
- [0128] 구배 Tg 라텍스 중합체의 경우, 폭스 방정식을 사용하여 중합의 시작 시점에서 단량체 공급물로부터 제조된 공중합체에 대한 이론적 Tg를 계산하고, 그 결과를 중합의 종료 시점에서 단량체 공급물로부터 제조된 공중합체에 대해 계산된 이론적 Tg와 대비함으로써 Tg 차이가 결정될 수 있다. 그러한 구배 Tg 접근법을 사용하여 제조된 멀티-스테이지 중합체의 경우, 구배-공급된 단량체들의 중합의 종료 시점에서 공급되는 단량체들의 Tg 계산치와 대비하여 중합의 시작 시점에서 공급되는 단량체들의 Tg 계산치의 Tg 차이는 바람직하게는 적어도 20℃, 적어도

30℃, 적어도 35℃, 적어도 40℃, 적어도 50℃, 적어도 60℃, 또는 적어도 70℃이다.

[0129] 저 Tg 스테이지(들) 대 고 Tg 스테이지(들)의 임의의 적합한 중량비가 이용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 저 Tg 스테이지(들)에 대해 약간 내지 실질적인 대다수의 고 Tg 스테이지(들)가 사용된다. 전형적으로, 고 Tg 스테이지에 대한 저 Tg 스테이지의 중량비(즉, 저 Tg 스테이지:고 Tg 스테이지)는 5:95 내지 95:5, 더 전형적으로는 20:80 내지 70:30, 그리고 더욱 더 전형적으로는 25:75 내지 48:52일 것이다. 상기 중량비는 각각의 스테이지들을 생성하는 데 사용되는 에틸렌계 불포화 성분들(전형적으로 단량체들)의 중량을 기준으로 한다. 소정의 바람직한 실시 형태에서, 고 Tg 스테이지는 총 유화 중합된 스테이지(즉, 저 Tg 스테이지, 고 Tg 스테이지, 및 선택적으로 존재할 수 있는 임의의 추가 스테이지의 합계 중량)의 50 중량% 초과를 구성한다. 이론에 의해 구애되고자 하지는 않지만, 민감한 향미 제품(예를 들어, 소정의 향미제가 매우 낮은 농도로 존재하는 소정의 콜라) 또는 화학적으로 공격적인 식품 또는 음료 제품(예를 들어, 고산(high acid), 고염(high salt), 또는 고지방)에 노출되게 될 내부 캔 코팅은 충분한 양의 적합한 고 Tg 성분(예를 들어, 고 Tg 스테이지)의 포함으로부터 이익을 얻을 수 있다. 그러나, 그러한 상황에서의 난제는, 예를 들어 코팅 가요성을 포함한 코팅 특성들의 전체 균형을 보존하는 것이다. 역시, 이론에 의해 구애되고자 하지는 않지만, 충분한 양의 적합한 저 Tg 성분(예를 들어, 저 Tg 스테이지)의 포함은 다른 원하는 코팅 특성, 예컨대 가요성에 있어서의 부적합한 열화를 피하는 것을 도울 수 있는 것으로 여겨진다.

[0130] 임의의 적합한 에틸렌계 불포화 단량체 또는 단량체들의 조합이 멀티-스테이지 라텍스 중합체의 각각의 스테이지를 형성하는 데 사용될 수 있다. 전형적으로, 둘 이상의 단량체의 혼합물이 각각의 스테이지를 형성하는 데 사용된다. 바람직한 실시 형태에서, 코팅 조성물은 총 수지 고형물을 기준으로 적어도 50 중량%, 적어도 60 중량%, 적어도 70 중량%, 적어도 75 중량%, 또는 적어도 80 중량%의 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 포함한다. 일부 그러한 실시 형태에서, 코팅 조성물은, 총 수지 고형물에 대해 고 Tg 스테이지 및 저 Tg 스테이지를 형성하는 데 사용되는 반응물질들의 총량을 기준으로, 그러한 양의 고 Tg 스테이지 및 저 Tg 스테이지를 포함한다.

[0131] 본 명세서에 논의되는 바와 같이, 수지 시스템은 또한 선택적으로, 유화 중합 이외의 중합 기법(예를 들어, 자유 라디칼 유기 용액 중합)을 사용하여 중합된 것인 중합된 에틸렌계 불포화 단량체를 포함할 수 있다. 바람직한 실시 형태에서, 중합된 에틸렌계 불포화 단량체들의 총량은 코팅 조성물의 총 수지 고형물의 50 중량% 초과, 바람직하게는 60 중량% 초과, 더욱 더 바람직하게는 70 중량% 초과, 그리고 최적으로는 80 중량% 이상을 구성한다.

[0132] 일부 실시 형태에서, 고 Tg 스테이지 및 저 Tg 스테이지의 유화 중합된 단량체들은 코팅 조성물에 존재하는 중합된 에틸렌계 불포화 단량체들의 총량의 적어도 50 중량%, 적어도 60 중량%, 적어도 75 중량%, 또는 적어도 85 중량% 또는 그 이상을 구성한다.

[0133] 본 발명의 코팅 조성물은 바람직하게는 수분산성 중합체 및 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 포함하는 수지 시스템을 사용하여 제형화된다. 수분산성 중합체는 멀티-스테이지 중합체 라텍스 내로 혼입될 수 있거나, 멀티-스테이지 중합체 라텍스와 블렌딩될 수 있거나, 또는 둘 모두가 가능할 수 있다. 현재 바람직한 실시 형태에서, 2개 이상의 유화 중합된 스테이지는 수분산성 중합체의 존재 하에서 그러한 스테이지들을 제조하는 데 사용되는 단량체들을 유화 중합함으로써 형성된다.

[0134] 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체 성분이 수분산성 중합체와 별도로 중합될 수 있는 것으로 고려되지만, 바람직한 실시 형태에서, 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 제조하는 데 사용되는 에틸렌계 불포화 단량체 성분들은, 내부에 분산된 수분산성 중합체를 포함하는 수성 조성물 중에서 중합된다. 바람직하게는, 수분산성 중합체는 "중합체 계면활성제"로서 기능하여, 이것은 에틸렌계 불포화 단량체 성분들을 함유하는 2개 이상의 스테이지의 유화 중합을 지지하는 데 도움을 준다. 예로서, 단지 통상적인 외부 계면활성제의 도움으로만 수성 매체 중에 안정하게 분산가능한 중합체는 수분산성인 것으로 간주되지 않는다. 추가의 예로서, 단지 그러한 외부 계면활성제의 도움으로만 중합가능한 라텍스 중합체의 스테이지(예를 들어, 제1 스테이지)는 그 자체가 본 명세서에서 수분산성 중합체인 것으로 간주되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 멀티-스테이지 라텍스는 통상적인 비중합체 계면활성제의 사용 없이(예를 들어, 저분자량 계면활성제, 예컨대 소듐 라우릴 설페이트(288.4 g/mol), 소듐 도데실벤젠 설포네이트(348.5 g/mol), 다이옥틸 설포석시네이트 나트륨 염(444.5 g/mol), 아민-중화된 도데실 벤젠 설포산(326.5 g/mol, 이는 아민 분자량은 고려하지 않음), 예를 들어 에톡실화 지방 알코올 에테르 설페이트 나트륨 염(1.022 g/mol + 에틸렌 옥사이드 중량) 또는 다른 그러한 통상적인 계면활성제의 사용 없이) 수분산성 중합체의 존재 하에서 유화 중합된다. 따라서, 일부 실시 형태에서, 유화 중합된 에틸렌계 불포화 단

량체 성분, 및 종종 전체 수지 시스템은 저분자량 비중합체 계면활성제, 예를 들어 저분자량 음이온성, 양이온성 또는 비이온성 계면활성제를 포함하지 않고 이들로부터 유도되지 않는다. 임의의 그러한 계면활성제가 사용되는 경우, 이들의 총량은 라텍스의 중합 이전에 또는 중합의 시작 시점에서 시드 중합체를 제조하는 데 사용되는 임의의 단량체들의 중량을 배제하여, 라텍스를 제조하는 데 사용되는 중합성 단량체들의 총 중량의, 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 더 바람직하게는 0.25 중량% 이하, 그리고 가장 바람직하게는 0.1 중량% 이하이다. 그러한 계면활성제는 또한 바람직하게는 아민-작용성 계면활성제 또는 아민-중화된 계면활성제인데, 그 이유는, 아민은 베이킹 경화 조건 하에서 코팅으로부터 휘발되는 경향이 있기 때문이다.

[0135] 일부 실시 형태에서, 멀티-스테이지 라텍스는 또한, 또는 대신에, 하나 이상의 중합성 계면활성제의 존재 하에서 유화 중합된다. 적합한 중합성 계면활성제의 예에는 미국 특허 출원 공개 제2002/0155235호에 개시된 것들; 국제 특허 출원 공개 WO 2016/105504A1호; 및 일본 도쿄 소재의 Adeka Corporation으로부터 상표명 "REASOAP"로 구매가능한 것들, 일본 도쿄 소재의 Da-Ichi Kogyo Siyaku Co., Ltd.로부터 상표명 "NOIGEN" 및 "HITENOL"로 구매가능한 것들; 및 벨기에 브뤼셀 소재의 Solvay Rhodia로부터 상표명 "SIPOMER"로 구매가능한 것들이 포함된다. 중합성 계면활성제를 포함하는 실시 형태에서, 중합성 계면활성제는 반응물질 단량체들의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 초과, 약 1 중량% 초과, 약 2 중량% 초과, 또는 약 3 중량% 초과를 구성할 수 있다. 중합성 계면활성제는 또한, 라텍스의 중합 이전에 또는 중합의 시작 시점에서 시드 중합체를 제조하는 데 사용되는 임의의 단량체들의 중량을 배제하여, 라텍스를 제조하는 데 사용되는 중합성 단량체들의 총 중량을 기준으로 약 25 중량% 미만, 약 20 중량% 미만, 약 15 중량% 미만, 또는 약 10 중량% 미만을 구성할 수 있다.

[0136] 일부 실시 형태에서, 유화 중합된 에틸렌계 불포화 단량체 성분은 저분자량 계면활성제, 예를 들어 저분자량 음이온성 또는 비이온성 계면활성제를 주로 사용하거나 단지 이것만을 사용하여 유도된다. 그러한 저분자량 계면활성제의 농도는 임의의 다른 중합성 또는 중합체 계면활성제의 존재를 포함하여 반응물질 성분들의 유형 및 농도에 따라 달라질 수 있다. 저분자량 계면활성제를 포함하는 실시 형태에서, 저분자량 계면활성제는, 라텍스의 중합 이전에 또는 중합의 시작 시점에서 시드 중합체를 제조하는 데 사용되는 임의의 단량체들의 중량을 배제하여, 라텍스를 제조하는 데 사용되는 중합성 단량체들의 총 중량을 기준으로 약 0.01 중량% 초과, 약 0.05 중량% 초과, 또는 약 0.1 중량% 초과를 구성할 수 있다. 저분자량 계면활성제는 또한, 라텍스의 중합 이전에 또는 중합의 시작 시점에서 시드 중합체를 제조하는 데 사용되는 임의의 단량체들의 중량을 배제하여, 라텍스를 제조하는 데 사용되는 중합성 단량체들의 총 중량을 기준으로 약 10 중량% 미만, 약 7 중량% 미만, 또는 약 5 중량% 미만을 구성할 수 있다.

[0137] 임의의 적합한 양의 수분산성 중합체가 사용될 수 있다. 바람직한 실시 형태에서, 수분산성 중합체 대 유화 중합된 스테이지들의 중량비는 50:50 미만; 바람직하게는 40:60 미만; 그리고 더욱 더 바람직하게는 30:70 미만, 25:75 미만, 또는 20:80 미만이다.

[0138] 수분산성 중합체는 임의의 적합한 중합체 또는 중합체들의 조합일 수 있으며, 이에, 예를 들어 하나 이상의 아크릴 중합체, 폴리에스테르 중합체, 폴리에테르 중합체, 폴리올레핀 중합체, 폴리실리콘 중합체, 폴리우레탄 중합체, 또는 이들의 공중합체(예를 들어, 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체, 폴리에스테르-아크릴레이트 공중합체 등)가 포함된다. 전형적으로, 수분산성 중합체는 수성 매체 중에서 형성되지 않으며, 대신에, 예를 들어 용매 매체 중에서 형성되거나 무용매 공정으로 형성되고, 이어서, 예를 들어 중합체 상의 하나 이상의 기를 중화하여 그러한 기를 수분산성 기로 전환시킴으로서, 수성 매체 중으로 분산가능하게 되게 할 수 있다. 수분산성 중합체는 임의의 적합한 수분산(water-dispersing) 기 또는 기들을 가질 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "수분산 기"는 수가용화(water-solubilizing) 기를 또한 포함한다. 전형적으로, 수분산성 중합체는 하나 이상의 극성 기, 더 전형적으로는 하나 이상의 염 기(예를 들어, 음이온성 염 기, 예컨대 염기-중화된 산 또는 무수물 기 또는 양이온성 염 기, 예컨대 산-중화된 염기 기) 또는 염-형성 기(예를 들어, 염기 기 또는 산 또는 무수물 기)를 포함할 것이다. 바람직한 실시 형태에서, 수분산성 중합체는 산- 또는 무수물-작용성 중합체로서, 여기서는 바람직하게는 적합한 양의 산 또는 무수물 기가 적합한 염기, 더 바람직하게는 일시적 염기(예를 들어, 질소-함유 염기, 예컨대 암모니아 또는 아민)로 중화되어 있다.

[0139] 수분산성 중합체는, 그러한 중합체가 바람직하게는 물 중에 안정하게 분산될 수 있는 한, 임의의 적합한 산가를 가질 수 있다. 바람직한 산- 또는 무수물-작용성 수분산성 중합체는 중합체 1 g당 적어도 약 40, 더 바람직하게는 적어도 약 55, 그리고 더욱 더 바람직하게는 적어도 약 70 밀리그램(mg) KOH의 산가를 갖는다. 적합한 산가의 상한 범위는 특별히 제한되지 않지만, 전형적으로 산가는 중합체 1 g당 약 400 mg 미만, 더 전형적으로는 약 300 mg 미만, 그리고 더욱 더 전형적으로는 약 200 mg 미만의 KOH일 것이다. 본 명세서에서 언급되는 산가는 BS EN ISO 3682-1998 표준에 준하여 계산될 수 있거나, 또는 대안적으로 반응물질 단량체들에 기초하여 이론

적으로 결정될 수 있다.

[0140] 중화된 산 기의 예에는, 적합한 염기로 적어도 부분적으로 중화된 카르복실산 또는 카르복실산 무수물 기가 포함된다. 일시적 염기가 현재 바람직하며, 질소-함유 염기가 바람직하며, 아민(예를 들어, 1차, 2차, 또는 3차 아민)이 특히 바람직하다. 소정의 실시 형태에서, 아민은 3차 아민이다. 바람직하게는, 3차 아민은 트라이메틸 아민, 다이메틸에탄올 아민(다이메틸아미노 에탄올로도 알려져 있음), 메틸다이에탄올 아민, 트라이에탄올 아민, 에틸 메틸 에탄올 아민, 다이메틸 에틸 아민, 다이메틸 프로필 아민, 다이메틸 3-하이드록시-1-프로필 아민, 다이메틸벤질 아민, 다이메틸 2-하이드록시-1-프로필 아민, 다이에틸 메틸 아민, 다이메틸 1-하이드록시-2-프로필 아민, 트라이에틸 아민, 트라이부틸 아민, N-메틸 모르폴린, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 소정의 바람직한 실시 형태에서, 산- 또는 무수물-작용성 중합체는 물 중에서 아민으로 적어도 25% 중화된다.

[0141] 일부 실시 형태에서, 수분산성 중합체는 자유 라디칼 중합된 에틸렌계 불포화 단량체 성분(예를 들어, 스티렌-함유 또는 스티렌-무함유 비닐 부가 성분)을 포함한다. 바람직한 그러한 실시 형태에서, 비닐 부가 성분은 하나 이상의 산- 또는 무수물-작용성 단량체(예를 들어, 메타크릴산) 및 전형적으로 하나 이상의 (메트)아크릴레이트, 더 전형적으로는 하나 이상의 메타크릴레이트, 그리고 더욱 더 전형적으로는 하나 이상의 알킬 메타크릴레이트(예를 들어, 에틸 메타크릴레이트 또는 부틸 메타크릴레이트)를, 선택적으로 하나 이상의 아크릴레이트 또는 알킬 아크릴레이트(예를 들어, 에틸 아크릴레이트)와 조합하여 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체 혼합물로부터 형성되며, 단량체 혼합물은 수분산성 중합체의 존재 또는 부재 하에서 유기 용매 중에서 중합된다.

[0142] 일부 실시 형태에서, 수분산성 중합체는 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체(대안적으로 "폴리에테르-아크릴" 공중합체로 지칭됨), 더 바람직하게는, 선택적으로 스티렌으로부터 유도되는 어떠한 구조 단위도 함유하지 않는, 방향족 폴리에테르-아크릴레이트이다. 그러한 실시 형태에서, 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체를 형성하는 데 사용되는 폴리에테르 중합체는 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 적어도 30 중량%, 더 바람직하게는 적어도 50 중량%, 그리고 더욱 더 바람직하게는 적어도 60 중량% 또는 그 이상의 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체를 포함한다. 전형적으로, 폴리에테르 중합체는 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체의 95 중량% 미만, 더 전형적으로는 90 중량% 미만, 그리고 더욱 더 전형적으로는 85 중량% 미만을 구성할 것이다.

[0143] 일부 실시 형태에서, 수분산성 중합체는 인산염화(phosphated) 중합체일 수 있다. 그러한 수분산성 중합체의 예에는 옥시란 기를 갖는 중합체, 바람직하게는 옥시란 기를 갖는 방향족 폴리에테르 중합체와, 인산 또는 관련 화합물의 반응 생성물이 포함된다. 그러한 수분산성 중합체의 구체적인 예는 방향족 폴리에테르 포스페이트 에스테르 중합체이다. 그러한 인산염화 중합체는 원하는 분자량 및 수분산성 특성이 달성될 수 있게 하는 하나 이상의 다른 염 기를 추가로 포함할 수 있다.

[0144] 수분산성 중합체는 임의의 적합한 분자량을 가질 수 있다. 전형적으로, 수분산성 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 겔 투과 크로마토그래피("GPC") 및 폴리스티렌 표준물을 사용하여 결정될 때 적어도 1,500, 적어도 2,000, 적어도 3,000, 또는 적어도 4,000일 것이다. 전형적으로, 수분산성 중합체는 Mn이 50,000 미만, 20,000 미만, 10,000 미만, 또는 8,000 미만일 것이다.

[0145] 일부 실시 형태에서, 폴리에테르 중합체는 Tg 계산치가 적어도 30°C, 더 바람직하게는 적어도 60°C, 그리고 더욱 더 바람직하게는 적어도 70°C 또는 적어도 80°C이다. 전형적으로, 폴리에테르 중합체의 Tg는 150°C 미만, 더 전형적으로는 130°C 미만, 그리고 더욱 더 전형적으로는 110°C 미만일 것이다. 이와 관련하여, Tg는(예를 들어, 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체를 형성하기 전의) 폴리에테르 중합체 단독의 Tg 값을 지칭한다. 수분산성 중합체가 폴리에테르 중합체, 또는 폴리에테르 중합체를 포함하는 성분들로부터 형성되는 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체인 실시 형태에서, 폴리에테르 중합체는 전형적으로 수평균 분자량(Mn)이 적어도 2,000, 더 전형적으로는 적어도 3,000, 그리고 더욱 더 전형적으로는 적어도 4,000일 것이다. 폴리에테르 중합체의 분자량은 원하는 응용을 위해 필요한 만큼 클 수 있다. 그러나, 전형적으로 폴리에테르 중합체의 Mn은 약 11,000을 초과하지 않을 것이다. 일부 실시 형태에서, 폴리에테르 중합체는 Mn이 약 5,000 내지 약 8,000이다. 수분산성 중합체가 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체인 실시 형태에서, 전체 중합체의 분자량은 상기에 언급된 것보다 더 클 수 있지만, 폴리에테르 중합체 부분의 분자량은 전형적으로 전술된 바와 같을 것이다. 그러나, 전형적으로, 그러한 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체는 Mn이 약 20,000 미만일 것이다.

[0146] 다양한 산- 또는 무수물-작용성 단량체, 또는 이의 염이 수분산성 중합체 내로 혼입될 수 있으며; 이들의 선택은 원하는 최종 중합체 특성에 따라 좌우된다. 일부 실시 형태에서, 그러한 단량체는 에틸렌계 불포화이며, 더 바람직하게는 알파, 베타-에틸렌계 불포화이다. 본 발명에 적합한 에틸렌계 불포화 산- 또는 무수물-작용성 단

량체에는 반응성 탄소-탄소 이중 결합 및 산성 또는 무수물 기, 또는 이의 염을 갖는 단량체가 포함된다. 바람직한 그러한 단량체는 3 내지 20개의 탄소, 적어도 1개의 불포화 부위, 및 적어도 1개의 산 또는 무수물 기, 또는 이의 염을 갖는다.

[0147] 적합한 산-작용성 단량체는 이염기성 산의 에틸렌계 불포화 산(예를 들어, 일양성자성 또는 이양성자성), 무수물 또는 모노에스테르를 포함하며, 이들은 중합체를 제조하는 데 사용되는 선택적인 다른 단량체(들)와 공중합 가능하다. 예시적인 일염기성 산은 구조 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{COOH}$ 로 나타낸 것들이며, 여기서 R^5 는 수소, 또는 1 내지 6개의 탄소 원자의 알킬 기이다. 적합한 이염기성 산은 화학식 $\text{R}^6(\text{COOH})\text{C}=\text{C}(\text{COOH})\text{R}^7$ 및 화학식 $\text{R}^6(\text{R}^6)\text{C}=\text{C}(\text{COOH})\text{R}^8\text{COOH}$ 로 나타낸 것들을 포함하며, 여기서 R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 수소, 1 내지 8개의 탄소 원자의 알킬 기, 할로젠, 3 내지 7개의 탄소 원자의 사이클로알킬 기 또는 페닐 기이고, R^8 은 1 내지 6개의 탄소 원자의 알킬렌 기이다. 1 내지 8개의 탄소 원자의 알칸올을 갖는 이들 산의 하프-에스테르(half-ester)가 또한 적합하다.

[0148] 유용한 에틸렌계 불포화 산-작용성 단량체의 예에는, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 알파-클로로아크릴산, 알파-시아노아크릴산, 크로톤산, 알파-페닐아크릴산, 베타-아크릴옥시프로피온산, 푸마르산, 말레산, 소르브산, 알파-클로로소르브산, 안젤산, 신남산, p-클로로신남산, 베타-스테아릴아크릴산, 시트라콘산, 메사콘산, 글루타콘산, 아코니트산, 트라이카르복시에틸렌, 2-메틸 말레산, 이타콘산, 2-메틸 이타콘산, 메틸렌글루타르산 등, 또는 이들의 혼합물과 같은 산이 포함된다. 바람직한 불포화 산-작용성 단량체에는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 푸마르산, 말레산, 2-메틸 말레산, 이타콘산, 2-메틸 이타콘산, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 더 바람직한 불포화 산-작용성 단량체에는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 푸마르산, 말레산, 이타콘산, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 가장 바람직한 불포화 산-작용성 단량체에는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 크로톤산, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 적합한 에틸렌계 불포화 무수물 단량체의 예에는 상기 산으로부터 유도되는 (예를 들어, 순수한 무수물로서의 또는 이의 혼합물로서의) 화합물이 포함된다. 바람직한 무수물에는 아크릴산 무수물, 메타크릴산 무수물, 및 말레산 무수물이 포함된다. 필요하다면, 상기 산의 수성 염이 또한 사용될 수 있다.

[0149] 폴리에테르 중합체가 바람직한 수분산성 중합체이며, 방향족 폴리에테르 또는 다른 환형 기가 풍부한 폴리에테르가 바람직하며, 이는 바람직하게는 BPA, BPF, 및 BPS(이들의 에폭사이드를 포함함) 각각이 실질적으로 없거나 이를 함유하지 않으며, 이것이 특히 바람직하다. 그러한 폴리에테르 중합체는 전형적으로 2차 하이드록실 기, 더 전형적으로는 골격 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 세그먼트에 존재하는 2차 하이드록실 기를 포함한다. 바람직한 실시 형태에서, 폴리에테르 중합체는 (i) 지방족, 지환족, 또는 방향족 다이에폭사이드 및 (ii) 다이에폭사이드의 분자량을 구축하여 중합체를 형성할 수 있는 연장제 화합물을 포함하는 성분들로부터 유도된다. 상기 (i)과 (ii)는 적절한 비, 예컨대 약 1.05:1 내지 약 1:1.05의 화학량론적 비로 함께 반응될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 다이에폭사이드와 연장제는 유사한 구조 단위(예를 들어, 다이에폭사이드 내의 다이페놀의 잔기와, 연장제 내의 동일한 다이페놀의 잔기)를 함유한다. 다른 실시 형태에서, 다이에폭사이드와 연장제는 상이한 구조 단위(예를 들어, 다이에폭사이드 내의 다이페놀의 잔기와, 연장제 내의 상이한 다이페놀의 잔기)를 함유한다. 일부 실시 형태에서, 다이에폭사이드, 연장제 또는 둘 모두는 2개의 고리 산소 원자를 포함하되, 적어도 하나의 치환체 또는 결합(예를 들어, 아릴 고리에 대한 결합)이 고리 산소 원자에 대해 오르토 위치에 있다. 다른 실시 형태에서, 다이에폭사이드, 연장제 또는 둘 모두는 2개의 고리 산소 원자를 포함하되, 치환체 또는 결합이 고리 산소 원자에 대해 둘 모두의 오르토 고리 위치에 있다. 추가의 실시 형태에서, 다이에폭사이드, 연장제 또는 둘 모두는 2개의 고리 산소 원자를 포함하되, 어떠한 치환체 또는 결합도 고리 산소 원자에 대해 오르토 위치에 있지 않다.

[0150] 적합한 연장제 화합물의 예에는 다이올, 이산, 및 산 및 하이드록실 기 둘 모두를 갖는 화합물이 포함된다. 다가 페놀(예를 들어, 2가 페놀)이 바람직한 연장제이며, 소정 실시 형태에서는 다가 모노페놀(예를 들어, 2가 모노페놀)이 바람직하다. 2가 모노페놀 화합물의 예에는 카테콜 및 치환된 카테콜(예를 들어, 3-메틸카테콜, 4-메틸카테콜, 4-tert-부틸 카테콜 등); 하이드로퀴논 및 치환된 하이드로퀴논(예를 들어, 메틸하이드로퀴논, 2,5-다이메틸하이드로퀴논, 트라이메틸하이드로퀴논, 테트라메틸하이드로퀴논, 에틸하이드로퀴논, 2,5-다이메틸하이드로퀴논, 트라이메틸하이드로퀴논, 테트라메틸하이드로퀴논, tert-부틸하이드로퀴논, 2,5-다이-tert-부틸하이드로퀴논 등); 레조르시놀 및 치환된 레조르시놀(예를 들어, 2-메틸레조르시놀, 4-메틸레조르시놀, 2,5-다이메틸레조르시놀, 4-에틸레조르시놀, 4-부틸레조르시놀, 4,6-다이-tert-부틸레조르시놀, 2,4,6-트라이-tert-부

틸레조르시놀 등); 및 이들의 변형체 및 혼합물이 포함된다. 2가 다이페놀 화합물의 예에는 4,4'-메틸렌비스(2,6-다이메틸페놀)(테트라메틸 비스페놀 F), 4,4'-(에탄-1,2-다이일)비스(2,6-다이메틸페놀), 4,4'-부틸리덴비스(2-t-부틸-5-메틸페놀), 4,4'-메틸렌비스(2,6-다이-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-(에탄-1,2-다이일)비스(2,6-다이메틸페놀), 테트라브로모비스페놀 A, 2,2'-바이페놀, 및 페놀 산소 원자에 대해 오르토 위치에 있는 고리-고리 가교 결합을 갖는 다른 가교된 2가 페놀 등이 포함된다. 다른 적합한 2가 다이페놀 화합물에는 미국 특허 출원 공개 제2015/0197597 A1호 및 국제 특허 출원 공개 WO 2018/125895 A1호에 기재된 것들이 포함된다. 모든 경우에 사용하기에 바람직하지는 않지만, 비스페놀 화합물, 예컨대 비스페놀 A, 비스페놀 F 및 비스페놀 S가, 예를 들어 원료 비용을 감소시키기 위하여, 일부 최종 용도에서, 일부 관할구역에서, 또는 다른 연장제 화합물과 혼합된 상태로 사용될 수 있다.

[0151] 적합한 다이에폭사이드의 예에는 치환된 2가 페놀(예를 들어, 오르토-치환된 2가 페놀, 예컨대 테트라메틸 비스페놀 F, 다이-tert-부틸하이드로퀴논, 2,2'-바이페놀, 및 페놀 산소 원자에 대해 오르토 위치에 있는 고리-고리 가교 결합을 갖는 다른 가교된 2가 페놀 등), 방향족 다이올(예를 들어, 벤젠 다이메탄올, 바닐릴 알코올, 푸란 다이메탄올 등), 방향족 이산(예를 들어, 아이소프탈산, 테레프탈산 등), 지방족 다이올, 지방족 이산, 지환족 다이올(예를 들어, 사이클로부탄 다이올, 예컨대 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄다이올 및 사이클로헥산 다이메탄올), 지환족 이산(예를 들어, 사이클로부탄 이산, 예컨대 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄 다이카르복실산), 및 이들의 조합의 (예를 들어, 다이글리시딜 에테르 또는 에스테르의) 다이에폭사이드가 포함된다. 다른 적합한 다이에폭사이드에는 미국 특허 출원 공개 제2015/0197597 A1호 및 국제 특허 출원 공개 WO 2017/079437 A1호 및 WO 2018/125895 A1호에 기재된 다이글리시딜 에테르 화합물이 포함된다. 모든 경우에 사용하기에 바람직하지는 않지만, 비스페놀 화합물, 예컨대 비스페놀 A, 비스페놀 F 및 비스페놀 S의 다이에폭사이드(예를 들어, 다이글리시딜 에테르)가, 예를 들어 원료 비용을 감소시키기 위하여, 일부 최종 용도에서, 일부 관할구역에서, 또는 다른 다이에폭사이드와 혼합된 상태로 사용될 수 있다.

[0152] 일부 실시 형태에서, 수분산성 중합체는 2가 페놀과, 2가 페놀의 다이에폭사이드를 포함하는 성분들의 반응 생성물이다(예를 들어, 적절한 비, 예컨대 약 1.05:1 내지 약 1:1.05의 화학양론적 비로 반응됨).

[0153] 적합한 폴리에테르 중합체의 예에는 미국 특허 제9,409,219 B2호에; 미국 특허 출원 공개 제2015/0021323 A1호, 제2015/0151878 A1호, 제2015/0197597 A1호, 제2016/0272576 A1호, 제2017/0051177 A1호, 제2017/0096521 A1호 및 제2017/0096579 A1호에; 그리고 국제 특허 출원 공개 WO 2017/079437 A1호 및 WO 2018/125895 A1호에 개시된 것들이 포함된다.

[0154] 일부 실시 형태(예를 들어, 수분산성 폴리에테르 중합체의 사용 없이 제조된 것들)에서, 개시된 라텍스 분산물, 수지 시스템 및 수성 코팅 조성물 중 하나 이상은 폴리에테르 화합물 또는 중합체를 함유하지 않는다. 다른 실시 형태에서, 그러한 폴리에테르 화합물 또는 중합체의 총량은 분산물, 수지 시스템 또는 코팅 조성물 중 총 고형물을 기준으로 10 중량% 미만, 5 중량% 미만 또는 1 중량% 미만일 것이다.

[0155] 물 중에서 환원성이 아닌 중합체는 당업자에게 잘 알려진 기법을 사용하여 수분산성으로 될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중합체(예를 들어, 방향족 폴리에테르 중합체 또는 다른 중합체)는 하나 이상의 수분산 기(예를 들어, 염 또는 염-형성 기)를 갖는 하나 이상의 재료(예를 들어, 단량체, 올리고머 또는 중합체)에 공유적으로 부착되어 중합체가 수분산성이 되게 한다. 염 기, 염-형성 기, 또는 수분산 기-함유 재료는, 예를 들어, (i) 중합체의 형성 전에, 그 동안에 또는 그 후에 계내에서 형성되거나, (ii) 예비형성된 또는 발생기(nascent)의 중합체와 반응되는 예비형성된 재료로서 제공되는 올리고머 또는 중합체일 수 있다. 공유 부착은, 예를 들어, 탄소-탄소 이중 결합을 수반하는 반응, 수소 추출(예를 들어, 미국 특허 제4,212,781호에 기재된 것과 같은 수소 추출을 통한 벤조일 피옥사이드 매개 그래프팅을 수반하는 반응을 통해), 또는, 예를 들어 축합 반응에서 일어나는 것과 같은 상보적 반응성 작용기의 반응을 통한 것을 포함한 임의의 적절한 수단을 통해 달성될 수 있다. 일 실시 형태에서, 중합체와 염 기- 또는 염-형성 기-함유 재료를 공유적으로 부착시키기 위하여 연결 화합물이 이용된다. 소정의 바람직한 실시 형태에서, 염 기 또는 염-형성 기를 갖는 하나 이상의 재료는 비닐 부가 성분(예를 들어, 비닐 부가 중합체)이며, 비닐 부가 성분은 전형적으로 아크릴 재료로서, 이러한 아크릴 재료는, 예를 들어 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 등 중 하나 이상을 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체 성분, 더 바람직하게는 산- 또는 무수물-작용성 아크릴 재료로부터 형성된다.

[0156] 일 실시 형태에서, 수분산성 중합체는 아민, 더 바람직하게는 3차 아민의 존재 하에서, 예비형성된 중합체(예를 들어, (a) 옥시란-작용성 중합체, 예컨대 옥시란-작용성 폴리에테르 중합체, 및 (b) 산-작용성 중합체, 예컨대 산-작용성 아크릴 중합체)로부터 형성될 수 있다. 필요하다면, 옥시란-작용성 중합체와의 반응 전에, 산-작용

성 중합체를 아민, 더 바람직하게는 3차 아민과 배합하여 이것을 적어도 부분적으로 중화시킬 수 있다.

[0157] 다른 실시 형태에서, 수분산성 중합체는, 옥시란-작용성 중합체(더 바람직하게는, 본 명세서에 기재된 폴리에테르 중합체)를 에틸렌계 불포화 단량체와 반응시켜 산-작용성 중합체를 형성한 다음, 이를, 예를 들어, 3차 아민과 같은 염기로 중화시켜 형성할 수 있다. 따라서, 예를 들어, 일 실시 형태에서, 수분산성 중합체는, 옥시란-작용성 중합체 상에 (예를 들어, 벤조일 퍼옥사이드를 사용하여) 산-작용성 아크릴 기를 그래프팅하는 기법을 기재하는 미국 특허 제4,285,847호 또는 제4,212,781호에 교시된 아크릴 중합 기법에 따라 형성될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 아크릴 중합은 중합체에 존재하는 불포화체와 에틸렌계 불포화 단량체의 반응을 통해 달성될 수 있다. 그러한 기법의 예에 대해서는, 예를 들어, 미국 특허 제4,517,322호 또는 미국 특허 출원 공개 제 2005/0196629호를 참조한다.

[0158] 다른 실시 형태에서, E-L-A 구조를 갖는 수분산성 중합체가 형성될 수 있으며, 여기서 "E"는 폴리에테르 중합체로부터 형성되는 중합체의 폴리에테르 부분이고, "A"는 중합체의 중합된 아크릴 부분이고, "L"은 E를 A에 공유적으로 연결시키는 중합체의 연결 부분이다. 그러한 중합체는, 예를 들어, (a) 바람직하게는 약 2개의 옥시란 기를 갖는 폴리에테르 중합체, (b) 바람직하게는, (i) 탄소-탄소 이중 결합, 건류게이트된 탄소-탄소 이중 결합 또는 탄소-탄소 삼중 결합 및 (ii) 옥시란 기와 반응할 수 있는 작용기(예를 들어, 카르복실 기, 하이드록실 기, 아미노 기, 아미도 기, 메르캡토 기 등)를 갖는 불포화 연결 화합물로부터 제조될 수 있다. 바람직한 연결 화합물은 12개 이하의 탄소 원자를 포함하며, 바람직한 그러한 연결 화합물의 예는 소르브산이다. 아크릴 부분은 바람직하게는 하나 이상의 염 기 또는 염-형성 기(예를 들어, α , β -에틸렌계 불포화 카르복실산 단량체에 존재하는 것과 같은 산 기)를 포함한다. 그러한 중합체는, 예를 들어, 상기에 언급된 미국 특허 제9,409,219 B2호, 미국 특허 출원 공개 제2015/0021323 A1호, 제2015/0151878 A1호, 제2016/0272576 A1호, 제2017/0051177 A1호, 제2017/0096521 A1호 및 제2017/0096579 A1호, 및 국제 특허 출원 공개 WO 2018/125895 A1호에 기재된 BPA- 및 BADGE-무함유 폴리에테르 중합체를 사용하여, 선택적으로 미국 특허 제5,830,952호 또는 미국 특허 출원 공개 제2010/0068433 A1호에 개시된 재료 및 기법과 조합하여 형성될 수 있다.

[0159] 아크릴 성분을 이용하여 중합체를 수분산성에 되게 하는 상기 접근법에서, 아크릴 성분은 전형적으로, 하나 이상의 α , β -불포화 카르복실산을 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체 혼합물로부터 형성되지만, 임의의 적합한 산- 또는 무수물-작용성 단량체가 사용될 수 있다. 하나 이상의 α , β -불포화 카르복실산은 바람직하게는 염기로 중화 후에 중합체가 수분산성이 되게 한다. 적합한 α , β -불포화 카르복실산 단량체는 본 명세서에서 앞서 언급된 것들 중 임의의 것을 포함한다. 멀티-스테이지 라텍스 중합체와 수분산성 중합체를 함께 블렌딩하는 것이 가능할 수 있지만, 현재 바람직한 실시 형태에서는, 에틸렌계 불포화 단량체 성분의 적어도 일부(및 일부 실시 형태에서는 전부)가 적어도 약간의 수분산성 중합체를 포함하는 수성 분산물 중에서 유화 중합된다.

[0160] 이론에 의해 구애되곤 하지 않지만, 본 발명의 멀티-스테이지 라텍스와 함께, 어떠한 폴리에테르 중합체, 또는 마찬가지로 어떠한 수분산성 중합체도 사용하지 않고서 식품 또는 음료 캔 코팅 분야에서의 소정의 최종 용도를 위한 바람직한 코팅 성능을 달성하는 것이 가능할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 현재 바람직한 실시 형태는 수분산성 중합체를 포함하며, 폴리에테르 중합체(예를 들어, 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체)가 바람직한 수분산성 중합체이다.

[0161] BPA 또는 스티렌이 사용될 수 있지만, 현재 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 코팅 조성물에는 (i) 스티렌 및 (ii) 비스페놀 A("BPA"), 비스페놀 F("BPF"), 및 비스페놀 S("BPS") 중 하나 이상이 실질적으로 없거나 이를 함유하지 않는다. 예로서, BPA, BPF, 및 BPS 각각이 실질적으로 없는 코팅 조성물은 반드시 또한 BPA의 다이글리시딜 에테르("BADGE"), BPF의 다이글리시딜 에테르, 및 BPS의 다이글리시딜 에테르 각각이 실질적으로 없다. 바람직한 실시 형태에서, 코팅 조성물은 식품 또는 음료 캔 코팅 최종 용도에서, 상당한 양의 BPA 및 스티렌 둘 모두를 이용하는 통상적인 에폭시-아크릴레이트 코팅 시스템에 비견되는 코팅 특성들의 균형을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 코팅 조성물에는 또한 치환된 스티렌 화합물(예를 들어, 알파-메틸스티렌, 메틸 스티렌(예를 들어, 2-메틸 스티렌, 4-메틸 스티렌, 비닐 톨루엔 등), 다이메틸 스티렌(예를 들어, 2,4-다이메틸 스티렌), 트랜스-베타-스티렌, 다이비닐벤젠 등)이 실질적으로 없거나 이를 함유하지 않는다. 일부 실시 형태에서, 코팅 조성물에는 비닐 방향족 화합물이 실질적으로 없거나 이를 함유하지 않는다.

[0162] 하나 이상의 (메트)아크릴레이트의 임의의 조합이 2개 이상의 유화 중합된 스테이지 내에 포함될 수 있다. 적합한 (메트)아크릴레이트는 본 명세서에 언급된 것들뿐만 아니라, 상기에 언급된 화학식 II의 구조를 갖는 것들 중 임의의 것을 포함한다:

[0163] [화학식 II]

- [0164] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)-\text{CO}-\text{OR}^4$
- [0165] 상기 식에서,
- [0166] R^3 은 수소 또는 메틸이고,
- [0167] R^4 는 알킬 기(바람직하게는 1 내지 16개의 탄소 원자를 함유함), 지환족 기, 아릴 기, 실란 기, 또는 이들의 조합이다.
- [0168] 필요하다면, R^4 는 하나 이상(예를 들어, 1 내지 3개)의 모이어티, 예컨대 하이드록시, 할로, 페닐, 및 알콕시로 선택적으로 치환될 수 있다. 적합한 (메트)아크릴레이트(예를 들어, 적합한 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함함)의 예에는 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 아이소프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 아이소부틸 (메트)아크릴레이트, 펜틸 (메트)아크릴레이트, 아이소아밀 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 데실 (메트)아크릴레이트, 아이소데실 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 페닐 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 아이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 노닐 (메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트 등, 이들의 치환된 변형체(예를 들어, 벤질 (메트)아크릴레이트 또는 페닐 (메트)아크릴레이트의 고리 치환된 변형체), 및 이들의 이성질체 및 혼합물이 포함된다.
- [0169] 하기의 논의에서는, 2개 이상의 유화 중합된 스테이지의 성분들에 관한 다양한 중량 백분율이 제공된다. 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 구체적으로 반대로 나타나지 않는 한, 이들 중량 백분율은 적절한 스테이지 또는 스테이지들을 형성하는 데 사용되는 반응물질들(전형적으로 단량체들)의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0170] 전형적으로, (메트)아크릴레이트(예를 들어, 하나의 (메트)아크릴레이트, 또는 둘 이상의 (메트)아크릴레이트의 혼합물)는 2개 이상의 스테이지 각각의 실질적인 부분을 구성할 것이다. 일부 실시 형태에서, (메트)아크릴레이트는 유화 중합된 스테이지들 중 적어도 하나를 형성하는 데 사용되는 단량체들(그리고, 일부 실시 형태에서는, 2개 이상의 스테이지를 형성하는 데 사용되는 총 단량체들)의 적어도 30 중량%, 적어도 50 중량%, 적어도 70 중량%, 적어도 85 중량%, 적어도 95 중량%, 또는 심지어 100 중량%를 구성할 수 있다. 상기에 언급된 중량 백분율은 특정 스테이지(들)에 존재하는 모든 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하며, 이는 이들 단량체 중 하나 이상이 하기에 기재되는 바와 같은 "단량체 A"로서 또한 간주될 수 있는지의 여부에 관계없이 그러하다. 일부 실시 형태에서, 하나 이상의 메타크릴레이트 단량체가 이 단락에 언급된 양으로 존재한다.
- [0171] 일부 실시 형태에서, 알킬 (메트)아크릴레이트는 유화 중합된 스테이지들 중 적어도 하나를 형성하는 데 사용되는 단량체들(그리고, 일부 실시 형태에서는, 2개 이상의 스테이지를 형성하는 데 사용되는 총 단량체들)의 적어도 30 중량%, 적어도 50 중량%, 적어도 70 중량%, 적어도 85 중량%, 적어도 95 중량%, 또는 심지어 100 중량%를 구성할 수 있다. 상기에 언급된 중량 백분율은 존재하는 모든 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하며, 이는, 모든 그러한 단량체가 또한 (메트)아크릴레이트라는 사실에 관계없이, 그리고 이들 단량체 중 하나 이상이 "단량체 A"로서 또한 간주될 수 있는지의 여부에 관계없이 그러하다.
- [0172] 일부 실시 형태에서, 유화 중합된 스테이지들 중 적어도 하나를 형성하는 데 사용되는 단량체들(그리고 일부 실시 형태에서는, 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 형성하는 데 사용되는 총 단량체들)은 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트(예를 들어, n-부틸 아크릴레이트), 및 부틸 메타크릴레이트(예를 들어, n-부틸 메타크릴레이트) 중 하나 이상(예를 들어, 1개, 2개, 3개, 4개, 또는 5개)을, 바람직하게는 적어도 50 중량%, 적어도 75 중량%, 또는 적어도 80 중량%로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 유화 중합된 스테이지들 중 적어도 하나를 형성하는 데 사용되는 단량체들(그리고 일부 실시 형태에서는, 개별적인 2개 이상의 유화 중합된 스테이지 각각을 형성하는 데 사용되는 단량체들)은 부틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 또는 둘 모두를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 유화 중합된 스테이지 각각을 형성하는 데 사용되는 단량체들은, (i) 둘 모두 n-부틸 메타크릴레이트, 및 에틸 메타크릴레이트 또는 메틸 메타크릴레이트 중 하나 또는 둘 모두와, (ii) 선택적으로, 에틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 또는 n-부틸 아크릴레이트 중 하나 이상을 포함한다.
- [0173] 일부 실시 형태에서, 하나 이상의 스테이지(예를 들어, 고 Tg 스테이지)를 형성하는 데 사용되는 단량체들에 존

재하는 (메트)아크릴레이트의 대부분(예를 들어, 50 중량% 초과, 60 중량% 이상, 70 중량% 이상, 80 중량% 이상, 90 중량% 이상, 95 중량% 이상 등), 또는 심지어 전부는 메타크릴레이트, 더 바람직하게는 알킬 메타크릴레이트이다. 바람직한 메타크릴레이트의 예에는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 및 이들의 이성질체(예를 들어, t-부틸 메타크릴레이트, 아이소-부틸 메타크릴레이트 등)가 포함된다. 게다가, 다이(메트)아크릴레이트 및 트라이(메트)아크릴레이트가 사용될 수 있으며, 바람직한 예에는 에탄다이올 다이메타크릴레이트, 프로판다이올 다이메타크릴레이트, 및 부탄다이올 다이메타크릴레이트(예를 들어, 1,3-부탄다이올 다이메타크릴레이트 및 1,4-부탄다이올 다이메타크릴레이트)가 포함된다.

[0174] 따라서, 일부 실시 형태에서, 하나 이상의 스테이지를 형성하는 데 사용되는 단량체들(예를 들어, 고 Tg 스테이지, 및 일부 실시 형태에서는 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 형성하는 데 사용되는 총 단량체들)은 적어도 30 중량%, 적어도 50 중량%, 적어도 70 중량%, 적어도 85 중량%, 또는 적어도 95 중량%의 하나 이상의 알킬 메타크릴레이트를 포함한다.

[0175] 일부 실시 형태(예를 들어, 소정의 스티렌-무함유 실시 형태)에서, 유화 중합된 스테이지들 중 적어도 하나를 형성하는 데 사용되는 단량체들은 지환족 기 또는 적어도 4개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소 기를 포함하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체(이하, 간략히 "단량체 성분 A" 또는 "단량체 A"로 총칭됨), 또는 둘 모두의 혼합물을 포함한다. 임의의 적합한 에틸렌계 불포화 단량체(들) A가 사용될 수 있지만, 그러한 단량체는 전형적으로 비닐 단량체, 예컨대 알킬 (메트)아크릴레이트, 사이클로알킬 (메트)아크릴레이트, 비닐 방향족 물질(예를 들어, 아릴 (메트)아크릴레이트를 포함함), 비닐 에스테르 등일 것이다. 하나 이상의 헤테로원자가 선택적으로 지환족 기 또는 C4 이상의 탄화수소 기에 존재할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 탄소 원자 및 수소 원자만이 지환족 기 또는 C4 이상의 탄화수소 기에 존재한다. C4 이상의 탄화수소 기는 임의의 적합한 구조를 가질 수 있지만, 일부 실시 형태에서는 선형 사슬 또는 분지형 선형 사슬이 바람직하며, 소정 실시 형태에서는 적어도 3개의 탄소 원자를 포함하는 최장 사슬을 갖는 선형 또는 분지형 선형 기가 특히 바람직하다. 명시된 기를 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트가 바람직한 그러한 단량체 A의 예이지만, 그러한 기를 갖는 임의의 적합한 유형 또는 유형들의 에틸렌계 불포화 단량체가 사용될 수 있다.

[0176] 어떠한 이론에 의해서도 구애되고자 하지 않지만, 지환족 기 또는 적어도 4개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기를 포함하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체의 포함은, 특히, 적합하게 높은 수준의 소수성을 부여하는 것을 도울 수 있는 것으로 여겨진다. 이는, 예를 들어, 내수성 또는 내레토르트성(retort resistance)을 향상시키고, 소정의 수성 패키징된 제품(예를 들어, 소정의 콜라)에 존재하는 저농도 향미제의 코팅 내로의 분배("스켈핑")를 감소시키는 것을 돕는다는 것과 같은 다수의 이유로 바람직할 수 있는 것으로 여겨진다. 부적합한 수준의 향미 스켈핑에 대한 저항성이 일반적으로 내부 캔 코팅에, 특히, 예를 들어 비교적 낮은 향미제 농도를 함유할 수 있는 소정의 콜라와 같은 제품을 패키징하는 데 사용될 수 있는 내부 음료 캔 코팅에 요구되는데, 여기서 향미제의 코팅 내로의 상당한 분배가 제품 향미의 지각가능한 변화를 초래할 수 있다.

[0177] 단량체 A 내에 포함시키기에 적합한 C4 이상의 탄화수소 기의 예에는 4개 이상, 5개 이상, 6개 이상, 7개 이상, 또는 8개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기가 포함되며, 바람직한 그러한 탄화수소 기는 부틸, 펜틸, 헥실, 및 이들의 이성질체(예를 들어, n-부틸, sec-부틸, t-부틸 등)이다. 그러한 단량체 A의 일부 구체적인 예에는 n-부틸 (메트)아크릴레이트, 아이소부틸 (메트)아크릴레이트, sec-부틸 (메트)아크릴레이트, tert-부틸 (메트)아크릴레이트, n-펜틸 (메트)아크릴레이트, 아이소펜틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 아이소데실 메타크릴레이트, 3,5,5-트라이메틸헥실 (메트)아크릴레이트, 이들의 유도체 및 이성질체, 및 이들의 조합이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 4 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 C4 이상의 탄화수소 기가 바람직하다. 어떠한 이론에 의해서도 구애되고자 하지 않지만, 긴 선형 탄소 사슬(예를 들어, C7 이상, 그리고 소정의 경우에 C5 또는 C6)을 갖는 단량체 A의 과도한 양의 포함은 소정의 내부 캔 코팅 적용에 있어서 부적합하게 낮은 유리 전이 온도를 갖는 라텍스를 생성할 수 있는 것으로 여겨진다. 임의의 적합한 지환족 기가 단량체 A에 사용될 수 있으며, 이에, 예를 들어 4원 고리, 5원 고리, 6원 고리, 또는 심지어 7원 고리 또는 더 고차의 고리를 갖는 지환족 기가 포함된다. 지환족 기는 또한 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭(예를 들어, 바이사이클릭, 트라이사이클릭, 테트라사이클릭 등)일 수 있다. 임의의 적합한 폴리사이클릭 기가 사용될 수 있으며, 이에, 예를 들어 가교 폴리사이클릭 고리 시스템(예를 들어, 노르보르난 기), 융합 폴리사이클릭 고리 시스템, 또는 이들의 조합(예를 들어, 트라이사이클로데칸 기)이 포함된다. 전형적으로, 고리(들)를 구성하는 원자는 탄소 원자이겠지만, 상기에 논의된 바와 같이, 하나 이상의 헤테로원자가 또한 고리 내에 존재할 수 있다. 지환족 기를 갖는 단량체 A의 예에는 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 4-tert-부틸사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 3,3,5-트라이메틸사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 아이소보르닐 (메트)아크릴

레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 이들의 변형체 및 이성질체, 및 이들의 혼합물이 포함된다.

- [0178] 일부 실시 형태에서, 부틸 (메트)아크릴레이트가 바람직한 단량체 A이다. 일부 실시 형태에서, 에틸렌계 불포화 단량체 성분은 부틸 아크릴레이트 및 부틸 메타크릴레이트 둘 모두를 포함한다. 일부 그러한 실시 형태에서, 부틸 아크릴레이트의 양에 대해 과량의 부틸 메타크릴레이트를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0179] 상기에 언급된 바와 같이, 일부 실시 형태에서 하기 화학식 I의 적어도 하나의 단량체 A가 유화 중합된 스테이지들 중 하나 이상을 제조하는 데 사용된다:
- [0180] [화학식 I]
- [0181] $CH_2=C(R^1)-X_n-C(CH_3)_t(R^2)_{3-t}$
- [0182] 상기 식에서,
- [0183] R^1 은 수소 또는 알킬 기, 더 전형적으로는 수소 또는 메틸 기이고;
- [0184] n 은 0 또는 1, 더 전형적으로는 1이고;
- [0185] 존재하는 경우, X 는 2가 연결 기; 더 전형적으로는 아미드, 카르보네이트, 에스테르, 에테르, 우레아, 또는 우레탄 결합; 그리고 더욱 더 전형적으로는 어느 하나의 방향성의 에스테르 결합(즉, $-C(O)-O-$ 또는 $-O-C(O)-$)이고;
- [0186] t 는 0 내지 3이고;
- [0187] 존재하는 경우, 각각의 R^2 는 독립적으로, 선택적으로 자체가 분지형일 수 있는 유기 기, 더 전형적으로는, 선택적으로 하나 이상의 헤테로원자(예를 들어, N, O, P, Si 등)를 포함할 수 있는 알킬 기이고;
- [0188] 2개 이상의 R^2 는 선택적으로 서로 함께 환형 기를 형성할 수 있다.
- [0189] 일부 실시 형태에서, t 는 1이고, R^2 기 둘 모두에 존재하는 탄소 원자의 총수는 6, 7, 또는 8이다. 그러한 단량체 A의 예에는 Hexion으로부터 구매가능한 VEOVA 9(Tg 70°C), VEOVA 10(Tg -3°C), 및 VEOVA 11(Tg -40°C) 단량체가 포함된다.
- [0190] 일부 실시 형태에서, t 는 0, 1, 또는 2이고, 적어도 하나의 R^2 는 분지형 유기 기, 더 전형적으로는 분지형 알킬 기이다. 따라서, 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 3차 또는 4차 탄소 원자를 포함하는 적어도 하나의 R^2 가 존재한다. VEOVA 9 단량체는 그러한 분지형 단량체의 예이다.
- [0191] 일부 실시 형태에서, 유화 중합된 스테이지들 중 적어도 하나(그리고 일부 실시 형태에서는, 2개 이상의 스테이지를 형성하는 데 사용되는 총 단량체들)는 적어도 30 중량%(“중량%”), 적어도 35 중량%, 적어도 40 중량%, 적어도 45 중량%, 또는 심지어 80 중량% 또는 그 이상의 하나 이상의 단량체 A를 포함한다. 사용되는 경우, 하나 이상의 단량체 A는 상한량이 제한되지 않지만, (특정 스테이지 내에, 또는 2개 이상의 스테이지를 형성하는 데 사용되는 총 단량체들 내에) 전형적으로 100 중량%, 더 전형적으로는 80 중량% 미만, 더욱 더 전형적으로는 75 중량% 미만, 그리고 더욱 더 전형적으로는 65 중량% 미만의 양으로 존재한다.
- [0192] 일부 실시 형태에서, 유화 중합된 스테이지들 중 적어도 하나를 형성하는 데 사용되는 단량체들(그리고 일부 실시 형태에서는, 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 형성하는 데 사용되는 총 단량체들)은, 적어도 4개의 탄소 원자를 포함하고 적어도 3개의 탄소 원자의 최장 사슬 길이를 갖는 선형 또는 분지형 탄화수소 기를 갖는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 적어도 20 중량%, 적어도 30 중량%, 적어도 35 중량%, 적어도 40 중량%, 또는 심지어 80 중량% 또는 그 이상으로 포함한다.
- [0193] 일부 실시 형태에서, 유화 중합된 스테이지들 중 적어도 하나를 형성하는 데 사용되는 단량체들은 C1-C3 탄화수소 기를 갖는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함한다. 메타크릴산의 알파-탄소에 부착된 메틸 기는 그러한 C1-C3 탄화수소 기로 간주되지 않는다. 유사하게, 비닐 단량체의 비닐 기는 그러한 C1-C3 탄화수소 기에 존재하는 것으로 간주되지 않는다. 바람직한 그러한 탄화수소 기에는 메틸, 에틸, 프로필, 및 아이소프로필 기가 포함된다. 그러한 단량체의 예에는 알킬 기(예를 들어, 상기 화학식 II에서의 R^4 기)가 C1-C3 알킬 기,

예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소-프로필, 및 이들의 혼합물인 알킬 (메트)아크릴레이트가 포함된다. C1-C3 탄화수소 기를 갖는 바람직한 그러한 단량체에는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 유화 중합된 에틸렌계 불포화 단량체 성분은, 예를 들어 적어도 10 중량%, 적어도 20 중량%, 적어도 30 중량%, 또는 적어도 40 중량%를 포함한 임의의 적합한 양의 그러한 단량체들을 포함할 수 있다. 전형적으로, C1-C3 탄화수소 기를 갖는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체들은 70 중량% 미만, 더 전형적으로는 60 중량% 미만, 그리고 더욱 더 전형적으로는 50 중량% 미만을 구성할 것이다.

[0194] 다작용성 단량체가 사용될 수 있으며, 멀티-에틸렌계 불포화 단량체가 바람직한 다작용성 단량체의 예이다. 적합한 멀티-에틸렌계 불포화 (메트)아크릴레이트의 예에는 아크릴산 또는 메타크릴산의 다가 알코올 에스테르, 예컨대 에탄다이올 다이(메트)아크릴레이트, 프로판다이올 다이(메트)아크릴레이트, 부탄다이올 다이(메트)아크릴레이트(예를 들어, 1,3-부탄다이올 다이(메트)아크릴레이트 및 1,4-부탄다이올 다이(메트)아크릴레이트), 헵탄다이올 다이(메트)아크릴레이트, 헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올에탄 트라이(메트)아크릴레이트 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올부탄 트라이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올헵탄 트라이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올헥산 트라이(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올 메탄 테트라(메트)아크릴레이트, 다이프로필렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올 헥산 트라이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 아이소소르바이드 다이(메트)아크릴레이트, 알릴 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 다이메타크릴레이트, 및 이들의 혼합물이 포함된다. (메트)아크릴레이트 이외의 멀티-에틸렌계 불포화 단량체의 예에는 다이알릴 프탈레이트, 다이비닐벤젠, 다이비닐톨루엔, 다이비닐나프탈렌, 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0195] 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 스테이지를 형성하는 데 사용되는 단량체들(그리고 일부 실시 형태에서는, 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 형성하는 데 사용되는 총 단량체들)은 소량의(예를 들어, 5 중량% 미만, 2 중량% 미만, 또는 1 중량% 미만)의 산- 또는 무수물-작용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함할 수 있다. 적합한 그러한 산- 또는 무수물-작용성 단량체의 예에는 본 명세서에 개시된 임의의 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체의 아크릴레이트 부분과 함께 사용하기 위한 것으로 개시된 것들 중 임의의 것이 포함될 수 있다.

[0196] 에틸렌계 불포화 단량체 성분은 또한 임의의 다른 적합한 단량체를 포함할 수 있다. 예를 들어, 적합한 다른 비닐 단량체에는 아이소프렌, 다이알릴프탈레이트, 컨쥬게이트된 부타디엔, 비닐 나프탈렌, 아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드(예를 들어, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-아이소부톡시메틸 아크릴아미드, N-부톡시메틸 아크릴아미드 등), 메타크릴로니트릴, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 스테아레이트 등, 및 이들의 변형체 및 혼합물이 포함될 수 있다.

[0197] 일부 실시 형태에서, 유화 중합된 에틸렌계 불포화 단량체 성분은 어떠한 옥시란-기 함유 단량체도 함유하지 않는다.

[0198] 현재 바람직한 실시 형태에서, 유화 중합된 에틸렌계 불포화 단량체 성분, 그리고 더 바람직하게는 전체 수지 시스템은 어떠한 아크릴아미드-유형 단량체(예를 들어, 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드)도 포함하지 않으며 이로부터 유도되지도 않는다. 임의의 그러한 단량체가 사용되는 경우, 이들의 총량은 수지 시스템을 제조하는 데 사용되는 중합성 단량체들의 총 중량의 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 그리고 더 바람직하게는 0.1 중량% 이하이다.

[0199] 유화 중합된 에틸렌계 불포화 단량체 성분은 선택적으로 스티렌 이외의 하나 이상의 비닐 방향족 화합물을 포함할 수 있다. 그러한 비닐 방향족 화합물은 치환된 스티렌 화합물 또는 다른 유형의 비닐 방향족 화합물(예를 들어, 본 명세서에 기재된 임의의 아릴 기-함유 에틸렌계 불포화 단량체, 예컨대 벤질 (메트)아크릴레이트 등)일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 스테이지를 형성하는 데 사용되는 단량체들(그리고 일부 실시 형태에서는, 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 형성하는 데 사용되는 총 단량체들)은 비닐 방향족 화합물이 만약 존재한다 하더라도 비닐 방향족 화합물을 20 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만 또는 1 중량% 미만으로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 라텍스를 형성하는 데 사용되는 단량체들에는 그러한 화합물이 실질적으로 없거나 이를 함유하지 않는다.

[0200] 본 명세서에 기재된 유화 중합 반응의 조건과 관련하여, 멀티-스테이지 라텍스의 2개 이상의 스테이지(예를 들어, 고 Tg 스테이지 및 저 Tg 스테이지)는 바람직하게는 본 명세서에 기재된 하나 이상의 수분산성 중합체의 존재 하에서 수용성 자유 라디칼 개시제를 사용하여 수성 매체 중에서 중합된다. 현재 바람직하지는 않지만, 2개 이상의 스테이지의 유화 중합된 에틸렌계 불포화 성분들 중 일부(또는 심지어 전부)가 별도로 유화 중합되고, 이어서 나중에 하나 이상의 수분산성 중합체와 혼합될 수 있음이 또한 고려된다.

- [0201] 중합 온도는 전형적으로 0°C 내지 100°C, 바람직하게는 50°C 내지 90°C, 더 바람직하게는 70°C 내지 90°C, 그리고 더욱 더 바람직하게는 80°C 내지 85°C이다. 수성 매체의 pH는 통상 pH 5 내지 12로 유지된다.
- [0202] 자유 라디칼 개시제는, 예를 들어, 자유 라디칼 개시제로서 작용하는 것으로 알려진 하나 이상의 수용성 퍼옥사이드로부터 선택될 수 있다. 예에는 과산화수소 및 t-부틸 하이드로퍼옥사이드가 포함된다. 당업계에 잘 알려진 산화환원 개시제 시스템(예를 들어, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 에리트로브산, 및 제1철 착물)이 또한 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 벤조인과 과산화수소의 혼합물이 사용된다.
- [0203] 사용될 수 있는 중합 개시제의 추가의 예에는 중합 온도에서 열분해되어 자유 라디칼을 발생시키는 중합 개시제가 포함된다. 예에는 수용성 화학종 및 수불용성 화학종 둘 모두가 포함된다. 사용될 수 있는 자유 라디칼 개시제의 추가의 예에는 과황산염, 예컨대 암모늄 또는 알칼리 금속(칼륨, 나트륨 또는 리튬) 과황산염; 아조 화합물, 예컨대 2,2'-아조-비스(아이소부티로니트릴), 2,2'-아조-비스(2,4-다이메틸발레로니트릴), 및 1-t-부틸-아조시아노사이클로헥산; 하이드로퍼옥사이드, 예컨대 t-아밀 하이드로퍼옥사이드, 메틸 하이드로퍼옥사이드, 및 쿠멘 하이드로퍼옥사이드; 퍼옥사이드, 예컨대 벤조일 퍼옥사이드, 카프릴릴 퍼옥사이드, 다이-t-부틸 퍼옥사이드, 에틸 3,3'-다이(t-부틸퍼옥시) 부티레이트, 에틸 3,3'-다이(t-아밀퍼옥시) 부티레이트, t-아밀퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트, 및 t-부틸퍼옥시 피빌레이트; 퍼에스테르, 예컨대 t-부틸 퍼아세테이트, t-부틸 퍼프탈레이트, 및 t-부틸 퍼벤조에이트뿐만 아니라; 퍼카르보네이트, 예컨대 다이(1-시아노-1-메틸에틸)퍼옥시 다이카르보네이트; 퍼포스페이트 등; 및 이들의 조합이 포함된다.
- [0204] 중합 개시제는 단독으로 사용되거나 산화환원 시스템의 산화 성분으로서 사용될 수 있는데, 산화환원 시스템은 또한 바람직하게는 환원성 성분, 예컨대 아스코르브산, 말산, 글리콜산, 옥살산, 락트산, 티오글리콜산, 또는 알칼리 금속 아황산염, 더 구체적으로는 하이드로아황산염, 차아황산염 또는 메타중아황산염, 예컨대 하이드로아황산나트륨, 차아황산칼륨 및 메타중아황산칼륨, 또는 소듐 포름알데하이드 설폭실레이트, 및 이들의 조합을 포함한다. 환원성 성분은 빈번하게 가속제(accelerator) 또는 촉매 활성화제로 지칭된다.
- [0205] (만약 존재한다 하더라도) 개시제 및 가속제는 바람직하게는, 공중합될 단량체들의 중량을 기준으로 각각 약 0.001% 내지 5%의 비율로 사용된다. 필요하다면, 코발트, 철, 니켈 또는 구리의 클로라이드 및 설페이트 염과 같은 촉진제가 소량으로 사용될 수 있다. 산화환원 촉매 시스템의 예에는 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드/소듐 포름알데하이드 설폭실레이트/Fe(II), 및 과황산암모늄/중아황산나트륨/하이드로아황산나트륨/Fe(II)가 포함된다.
- [0206] 필요하다면, 사슬 전달제가 중합체 분자량을 제어하는 데 사용될 수 있다. 예시적인 사슬 전달제에는 메르캅탄 및 당업자에게 친숙할 다른 재료가 포함된다.
- [0207] 수분산성 중합체의 수성 분산물의 존재 하에서의 에틸렌계 불포화 단량체들의 중합 반응은 배치식, 단속식(intermittent) 또는 연속식 작업으로서 수행될 수 있다.
- [0208] 전형적으로, 반응기에 적절한 양의 물 및 수분산성 중합체를 장입한다. 전형적으로, 이어서 반응기를 자유 라디칼 개시 온도로 가열하고, 이어서 (예를 들어, 고 Tg 스테이지 또는 저 Tg 스테이지의) 제1 스테이지의 에틸렌계 불포화 단량체들을 장입한다. 또한, 약간의 수산화성 용매가 존재할 수 있다. 온도가 되면, 자유 라디칼 개시제를 첨가하고, 중합 온도에서 일정 기간 반응되게 하고, (만약 존재한다면, 제1 스테이지의) 나머지 에틸렌계 불포화 단량체 성분을 증분적으로 첨가하는데, 이때 중합 온도, 사용되는 특정 개시제, 및 중합되는 단량체의 유형 및 양에 따라 첨가 속도가 변동된다. 제1 스테이지 중합의 완료 후에 또는 그 전에, 제2 스테이지의 에틸렌계 불포화 단량체들(예를 들어, 고 Tg 스테이지 또는 저 Tg 스테이지 중 나머지 하나)을, 전형적으로 추가의 자유 라디칼 개시제와 함께 반응기에 장입한다. 모든 단량체들이 장입된 후에, 최종 가열을 수행하여 중합을 완료한다. 이어서, 반응기를 냉각하고, 라텍스를 회수한다. 앞서 논의된 바와 같이, 상기 방법은 또한 임의의 적합한 시간에 (예를 들어, 고 Tg 스테이지 및 저 Tg 스테이지에 더하여) 하나 이상의 추가의 선택적인 스테이지의 유화 중합을 포함할 수 있다. 상기 방법은 단지 대표적인 것이며, 다른 적합한 공정이 또한 사용될 수 있음이 이해되어야 한다.
- [0209] 필요하다면, 비중합체 계면활성제(또는 유화제)가 라텍스의 스테이지들 중 하나 이상의 유화 중합을 촉진시키는 데 이용될 수 있다. 그러한 계면활성제는 선택적으로 중합가능할 수 있으며, 수분산성 중합체 대신에 또는 그에 더하여 사용될 수 있다. 적합한 그러한 비중합체 계면활성제의 예가, 예를 들어 국제 특허 출원 공개 WO 2016/105504 A1호 및 WO 2017/112837 A1호에 제공되어 있다.
- [0210] 앞서 논의된 바와 같이, 바람직한 실시 형태에서, 수분산성 중합체 및 2개 이상의 유화 중합된 스테이지는 둘

모두 라텍스에 존재하며(예를 들어, 둘 모두는 동일한 라텍스 입자 또는 라텍스 공중합체에 존재하며), 이때 라텍스는 바람직하게는 수분산성 중합체의 존재 하에서 2개 이상의 스테이지를 유화 중합함으로써 형성된다. 수분산성 중합체와, 유화 중합된 스테이지들 중 하나 이상은 선택적으로 서로 공유적으로 부착될 수 있다. 유사하게, 2개 이상의 유화 중합된 스테이지(예를 들어, 고 Tg 스테이지 및 저 Tg의 스테이지)가 서로 공유적으로 부착될 수 있다.

- [0211] 본 발명의 코팅 조성물은 바람직하게는, 수분산성 중합체 및 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 함유하는 본 명세서에 기재된 수지 시스템의 적어도 필름 형성량을 포함한다. 코팅 조성물은, 코팅 조성물의 총 수지 고형물 중량에 대한 수분산성 중합체 및 2개 이상의 유화 중합된 스테이지의 고형물 중량을 기준으로, 전형적으로 적어도 10 중량%; 더 전형적으로는 적어도 20 중량%; 더욱 더 전형적으로는 적어도 50 중량%; 그리고 더욱 더 전형적으로는 적어도 75 중량%, 적어도 90 중량%, 또는 적어도 95 중량%의 수지 시스템을 포함한다. 코팅 조성물은, 코팅 조성물의 총 수지 고형물 중량에 대한 수분산성 중합체 및 2개 이상의 유화 중합된 스테이지의 고형물 중량을 기준으로, 100 중량% 이하, 더 전형적으로는 99 중량% 미만, 그리고 더욱 더 전형적으로는 95 중량% 미만의 수지 시스템(이는 바람직하게는 라텍스 수지 시스템임)을 포함한다.
- [0212] 전형적으로, 수지 고형물은 코팅 고형물의 적어도 30 중량%, 적어도 40 중량%, 또는 적어도 50 중량% 또는 그 이상을 구성할 것이다. 일부 실시 형태에서, 수지 고형물은 코팅 고형물의 전부 또는 실질적으로 전부(예를 들어, 90 또는 95 중량% 초과 또는 심지어 100 중량%)를 구성한다.
- [0213] 코팅 조성물은, 선택적으로 하나 이상의 첨가제의 첨가에 의해 또는 상이한 코팅 적용을 위한 레올로지 개질(예를 들어, 스프레이 코팅 적용을 위해 희석됨)에 의해, 라텍스 에멀전으로부터 제형화될 수 있다. 코팅 조성물이 하나 이상의 첨가제를 포함하는 실시 형태에서, 첨가제는 바람직하게는 라텍스 에멀전에, 또는 코팅 조성물로부터 형성되는 경화된 코팅에 악영향을 주지 않는다. 예를 들어, 그러한 선택적인 첨가제는, 조성물의 미적 특성을 향상시키기 위해서, 조성물의 제조, 가공, 취급 및 적용을 용이하게 하기 위해서, 그리고 코팅 조성물 또는 그로부터 생성되는 경화된 코팅의 특정한 기능적 특성을 추가로 개선하기 위해서 코팅 조성물에 포함될 수 있다.
- [0214] 그러한 선택적인 첨가제에는 예를 들어, 촉매, 염료, 안료, 토너, 연장제, 충전제, 윤활제, 부식방지제, 유동조절제, 요변제(thixotropic agent), 분산제, 산화방지제, 점착 촉진제, 광안정제, 경화제, 보조-수지(co-resin) 및 이들의 혼합물이 포함된다. 각각의 선택적인 첨가제는 바람직하게는 그의 의도된 목적을 충족시키기에 충분한 양으로, 그러나 코팅 조성물 또는 그로부터 생성되는 경화된 코팅에 악영향을 주지 않는 양으로 포함된다.
- [0215] 한 가지 바람직한 선택적인 첨가제는 경화 속도를 증가시키기 위한 촉매이다. 촉매의 예에는, 강산(예를 들어, 도데실벤젠 설포산(DBBSA; Cytec으로부터 CYCAT 600으로 입수가 가능함), 메탄 설포산(MSA), p-톨루엔 설포산(pTSA), 다이노닐나프탈렌 다이설포산(DNNSA), 및 트라이폴산), 4차 암모늄 화합물, 인 화합물, 및 주석, 티타늄, 및 아연 화합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 구체적인 예에는 테트라알킬 암모늄 할라이드, 테트라알킬 또는 테트라아릴 포스포늄 요오다이드 또는 아세테이트, 주석 옥토에이트, 아연 옥토에이트, 트라이페닐 포스핀, 및 당업자에게 알려진 유사한 촉매가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0216] 사용되는 경우, 촉매는 코팅 조성물의 총 고형물 중량을 기준으로 바람직하게는 적어도 약 0.01 중량%, 그리고 더 바람직하게는 적어도 약 0.1 중량%의 양으로 존재한다. 게다가, 사용되는 경우, 촉매는 코팅 조성물의 총 고형물 중량을 기준으로 바람직하게는 약 3 중량% 이하, 및 더 바람직하게는 약 1 중량% 이하의 비휘발성 양으로 또한 존재한다.
- [0217] 다른 유용한 선택적인 성분은, 코팅된 금속 기재의 시트에 윤활성을 부여함으로써 금속 마개 및 다른 코팅된 제작품의 제조를 용이하게 하는 윤활제(예를 들어, 왁스)이다. 바람직한 윤활제에는, 예를 들어, 카르나우바 왁스 및 폴리에틸렌-유형 윤활제가 포함된다. 사용되는 경우, 윤활제는, 코팅 조성물의 총 고형물 중량을 기준으로, 바람직하게는 적어도 약 0.1 중량%, 그리고 바람직하게는 약 2 중량% 이하, 그리고 더 바람직하게는 약 1 중량% 이하의 양으로 코팅 조성물에 존재한다.
- [0218] 다른 유용한 선택적인 성분은 유기규소 재료, 예컨대 실록산-기반 또는 폴리실리콘-기반 재료이다. 적합한 그러한 재료의 대표적인 예가 국제 특허 출원 공개 WO/2014/089410 A1호 및 WO/2014/186285 A1호에 개시되어 있다.
- [0219] 다른 유용한 선택적인 성분은 안료, 예를 들어, 이산화티타늄이다. 사용되는 경우, 안료는, 코팅 조성물의 총 고형물 중량을 기준으로, 약 70 중량% 이하, 더 바람직하게는 약 50 중량% 이하, 그리고 더욱 더 바람직하게는

약 40 중량% 이하의 양으로 코팅 조성물에 존재한다.

- [0220] 코팅 조성물은 하나 이상의 선택적인 경화제(예를 들어, 가교결합 수지, 이는 때때로 "가교결합제"로 지칭됨)를 또한 포함할 수 있다. 특정 가교결합제의 선택은 전형적으로, 제형화되는 특정 생성물에 따라 좌우된다. 예를 들어, 일부 코팅은 고도로 착색된다(예를 들어, 금색 착색된 코팅). 이러한 코팅은 전형적으로, 자체적으로 노르스름한 색상을 갖는 경향이 있는 가교결합제를 사용하여 제형화될 수 있다. 대조적으로, 백색 코팅은 일반적으로 비-황변 가교결합제를 사용하거나, 단지 소량의 황변 가교결합제만을 사용하여 제형화된다. 바람직한 경화제에는 BPA, BPF, BPS, 및 에폭시 노볼락 각각이 실질적으로 없거나 이를 함유하지 않는다.
- [0221] 임의의 잘 알려진 하이드록실-반응성 경화 수지가 사용될 수 있다. 예를 들어, 페노플라스트, 블로킹된 아이소시아네이트, 및 아미노플라스트 경화제뿐만 아니라, 이들의 조합이 사용될 수 있다. 게다가 또는 대안적으로, 카르복실-반응성 경화 수지가 사용될 수 있다.
- [0222] 페노플라스트 수지는 알데하이드와 페놀의 축합 생성물을 포함한다. 포름알데하이드 및 아세트알데하이드가 바람직한 알데하이드이다. 페놀, 크레졸, p-페닐페놀, p-tert-부틸페놀, p-tert-아밀페놀, 및 사이클로펜틸페놀과 같은 다양한 페놀이 사용될 수 있다.
- [0223] 아미노플라스트 수지는 포름알데하이드, 아세트알데하이드, 크로톤알데하이드, 및 벤즈알데하이드와 같은 알데하이드와 우레아, 멜라민, 및 벤조구아나민과 같은 아미노 또는 아미도 기-함유 물질의 축합 생성물이다. 적합한 아미노플라스트 가교결합 수지의 예에는 벤조구아나민-포름알데하이드 수지, 멜라민-포름알데하이드 수지, 에스테르화된 멜라민-포름알데하이드, 및 우레아-포름알데하이드 수지가 포함된다. 적합한 아미노플라스트 가교결합제의 한 가지 구체적인 예는, Cytec Industries, Inc.로부터 상표명 CYMEL 303으로 구매가능한, 완전히 알킬화된 멜라민-포름알데하이드 수지이다.
- [0224] 다른 일반적으로 적합한 경화제의 예는 블로킹되거나 블로킹되지 않은 지방족, 지환족, 또는 방향족 2가, 3가, 또는 다가 아이소시아네이트, 예를 들어, 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트(HMDI), 사이클로헥실-1,4-다이아이소시아네이트 등이다. 일반적으로 적합한 블로킹된 아이소시아네이트의 추가의 예에는 아이소포론 다이아이소시아네이트, 다이사이클로헥실메탄 다이아이소시아네이트, 톨루엔 다이아이소시아네이트, 다이페닐메탄 다이아이소시아네이트, 페닐렌 다이아이소시아네이트, 테트라메틸 자일렌 다이아이소시아네이트, 자일릴렌 다이아이소시아네이트의 이성질체, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 수평균 분자량이 적어도 약 300, 더 바람직하게는 적어도 약 650, 그리고 더욱 더 바람직하게는 적어도 약 1,000인 블로킹된 아이소시아네이트가 사용된다.
- [0225] 다른 적합한 경화제에는 벤족사진 경화제, 예컨대 벤족사진-기반 페놀 수지가 포함될 수 있다. 벤족사진-기반 경화제의 예는 미국 특허 출원 공개 제2016/0297994 A1호에 제공되어 있다.
- [0226] 알칸올아미드-유형 경화제가 또한 사용될 수 있다. 바람직한 그러한 경화제에는 베타-하이드록시알킬-아미드 가교결합제, 예컨대 EMS-CHEMIE AG에 의해 PRIMID 상표(예를 들어, PRIMID XL-552 및 QM-1260 제품)로 판매되는 것들이 포함된다.
- [0227] 코팅 조성물 중 경화제(예를 들어, 가교결합제)의 농도는 경화제의 유형, 베이킹 시간 및 온도, 공중합체 입자의 분자량에 따라 좌우될 수 있다. 사용되는 경우, 가교결합제는 전형적으로 최대 약 50 중량%, 바람직하게는 최대 약 30 중량%, 그리고 더 바람직하게는 최대 약 15 중량%의 양으로 존재한다. 사용되는 경우, 가교결합제는 전형적으로 적어도 약 0.1 중량%, 더 바람직하게는 적어도 약 1 중량%, 그리고 더욱 더 바람직하게는 적어도 약 1.5 중량%의 양으로 존재한다. 이들 중량 백분율은 코팅 조성물의 총 수지 고형물 중량을 기준으로 한다.
- [0228] 일부 실시 형태에서, 코팅 조성물은, 외부 가교결합제의 사용 없이(예를 들어, 페놀 가교결합제 없이) 경화될 수 있다. 추가적으로, 코팅 조성물에는 포름알데하이드 및 포름알데하이드-함유 물질이 실질적으로 없을 수 있고, 더 바람직하게는 이들 화합물이 본질적으로 없을 수 있고, 더욱 더 바람직하게는 이들 화합물이 본질적으로 완전히 없을 수 있고, 가장 바람직하게는 이들 화합물이 완전히 없을 수 있거나 이를 함유하지 않는다.
- [0229] 상기에 언급된 바와 같이, 바람직한 실시 형태에서, 개시된 코팅 조성물에는 (i) 스티렌, 및 (ii) 각각의 BPA, BPF, 및 BPS 중 하나 이상이 실질적으로 없거나 이를 함유하지 않는다. 게다가, 코팅 조성물에는 바람직하게는, 에스트로겐 효능제 활성이 4,4'-(프로판-2,2-다이일)다이페놀보다 크거나 같은, 2가 페놀 또는 다른 다가 페놀로부터 유도되는 임의의 구조 단위가 실질적으로 없거나, 완전히 없거나, 이를 함유하지 않는다. 더 바람직하게는, 코팅 조성물에는, 에스트로겐 효능제 활성이 BPS보다 크거나 같은, 2가 페놀 또는 다른 다가 페놀로부터 유도되는 임의의 구조 단위가 실질적으로 없거나, 완전히 없거나, 이를 함유하지 않는다. 일부 실

시 형태에서, 코팅 조성물에는 비스페놀로부터 유도되는 임의의 구조 단위가 실질적으로 없거나, 완전히 없거나, 이를 함유하지 않는다. 예로서, 비스페놀의 에폭사이드(예를 들어, 비스페놀의 다이글리시딜 에테르)로부터 유도되는 구조 단위는 비스페놀로부터 유도되는 구조 단위인 것으로 간주된다.

[0230] 더욱 더 바람직하게는, 코팅 조성물에는, 에스트로겐 효능제 활성이 4,4'-(프로판-2,2-다이일)비스(2,6-다이브로모페놀)보다 큰, 2가 페놀 또는 다른 다가 페놀로부터 유도되는 임의의 구조 단위가 실질적으로 없거나, 완전히 없거나, 이를 함유하지 않는다. 최적으로는, 코팅 조성물은, 에스트로겐 효능제 활성이 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판산보다 큰, 2가 페놀 또는 다른 다가 페놀로부터 유도되는 임의의 구조 단위가 실질적으로 없거나, 완전히 없거나, 이를 함유하지 않는다. 에스트로겐 효능제 활성은 적합한 컴피턴트(competent) 시험관내 (*in vitro*) 인간 에스트로겐 수용체 검정, 예컨대 MCF-7 세포 증식 검정("MCF-7 검정") 또는 일반적인 기준 화합물의 분석을 통해 MCF-7 검정 대신에 또는 이와 상관되어 사용될 수 있는 다른 검정을 사용하여 평가될 수 있다. 그러한 구조 단위 및 적용가능한 시험 방법에 대한 논의를 위해, 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제 2013/0316109 A1호를 참조한다.

[0231] 바람직한 실시 형태에서, 코팅 조성물은 할로겐화 단량체(유리 상태이든 중합된 것이든), 예컨대 염소화 비닐 단량체를 사용하여 제조되지 않는다. 추가의 바람직한 실시 형태에서, 코팅 조성물에는 할로겐화 단량체가 실질적으로 없거나, 완전히 없거나, 이를 함유하지 않는다.

[0232] 코팅 조성물은 또한 선택적으로, 상이한 코팅 적용을 위해 레올로지적으로 개질될 수 있다. 예를 들어, 코팅 조성물을 추가량의 수성 담체로 희석시켜, 코팅 조성물 내의 총 고형물 함량을 감소시킬 수 있다. 대안적으로, 수성 담체의 일부를 제거하여(예를 들어, 증발시켜) 코팅 조성물 중 총 고형물 함량을 증가시킬 수 있다. 코팅 조성물 중 최종 총 고형물 함량은 사용되는 특정 코팅 적용(예를 들어, 스프레이 코팅), 특정 코팅 용도(예를 들어, 내부 캔 표면용), 코팅 두께 등에 따라 달라질 수 있다.

[0233] 필요하다면, 코팅 조성물은 또한 하나 이상의 다른 선택적인 중합체, 예컨대 하나 이상의 아크릴 중합체, 알키드 중합체, 에폭시 중합체, 폴리올레핀 중합체, 폴리우레탄 중합체, 폴리실리콘 중합체, 폴리에스테르 중합체, 및 이들의 공중합체 및 혼합물을 포함할 수 있다.

[0234] 소정 스프레이 코팅 적용(예를 들어, 알루미늄 음료 캔을 포함하는, 예를 들어, 식품 또는 음료 캔을 위한 인사이드 스프레이(*inside spray*))을 위한 것과 같은 일부 실시 형태에서, 코팅 조성물은 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 약 5% 초과, 더 바람직하게는 약 10% 초과, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 15% 초과, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 25% 미만의 총 고형물 중량을 또한 가질 수 있다. 이들 실시 형태에서, 코팅 조성물은 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 약 40% 미만, 더 바람직하게는 약 30% 미만, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 25% 미만의 총 고형물 중량을 또한 가질 수 있다. 이들 실시 형태 중 일부에서, 코팅 조성물은 약 18% 내지 약 22% 범위의 총 고형물 중량을 가질 수 있다. 수성 담체가 코팅 조성물의 중량의 잔부를 구성할 수 있다.

[0235] 코팅 조성물의 수성 담체는 물을 포함하며, 하나 이상의 선택적인 유기 용매를 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 물은 수성 담체의 총 중량의 약 20 중량% 초과, 더 바람직하게는 약 35 중량% 초과, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 50 중량% 초과를 구성한다. 일부 실시 형태에서, 물은 수성 담체의 총 중량의 100% 이하, 더 바람직하게는 약 95 중량% 미만, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 90 중량% 미만을 구성한다.

[0236] 이론에 의해 구애되고자 하는 것은 아니지만, 적합한 양의 유기 용매를 포함하는 것은, 일부 실시 형태에서(예를 들어, 소정 코일 코팅 적용에 대해, 코팅 조성물의 유동 및 레벨링(*leveling*)을 변경하고, 블리스터링(*blistering*)을 제어하고, 코일 코팅기의 라인 속도를 최대화시키는 데) 유리할 수 있다. 따라서, 소정 실시 형태에서, 유기 용매는, 수성 담체의 총 중량을 기준으로, 수성 담체의 0 중량% 초과, 더 바람직하게는 약 5 중량% 초과, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 10 중량% 초과를 구성할 수 있다. 이들 실시 형태에서, 유기 용매는, 수성 담체의 총 중량을 기준으로, 수성 담체의 약 80 중량% 미만, 더 바람직하게는 약 65 중량% 미만, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 50 중량% 미만을 또한 구성할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 유기 용매는 수성 담체의 40 중량% 미만을 구성한다.

[0237] 코팅 조성물은 바람직하게는 주어진 코팅 적용에 적합한 점도를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 코팅 조성물은, 하기에 기재된 점도 시험(25°C에서 포드 점도 컵(*Ford Viscosity Cup*) #2)에 기초하여, 평균 점도가 약 20초 초과, 더 바람직하게는 25초 초과, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 30초 초과일 수 있다, 일부 실시 형태에서, 코팅 조성물은 또한, 하기에 기재된 점도 시험(25°C에서 포드 점도 컵 #2)에 기초하여, 평균 점도가 약 80초 미만, 더 바람직하게는 60초 미만, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 50초 미만일 수 있다.

- [0238] 본 발명의 코팅 조성물은 다양한 각종 코팅 기법(예를 들어, 스프레이 코팅, 롤 코팅, 세척 코팅, 딥핑(dipping) 등)을 사용하여 다양한 각종 기체에 적용될 수 있다. 바람직한 실시 형태에서, 코팅 조성물은 인사이드 스프레이 코팅으로서 용기 또는 그의 일부분 또는 구성요소에, 또는 그러한 용기의 내부의 일부 또는 전부가 될 기체 표면에 적용된다. 상기에 간략하게 기재된 바와 같이, 코팅 조성물로부터 형성된 경화된 코팅은 식품 및 음료 금속 캔(예를 들어, 2-피스 캔, 3-피스 캔 등) 상에 사용하기에 특히 적합하다. 2-피스 캔(예를 들어, 2-피스 맥주 또는 소다 캔 및 소정의 식품 캔)은 전형적으로 드로잉 및 아이어닝(drawn and ironing, "D&I") 공정에 의해 제조되며, 식품 및 음료 산업에서 점점 더 널리 사용되고 있다. 경화된 코팅은 식품 또는 음료 접촉 상황(본 명세서에서 "식품-접촉"으로 총칭됨)에서 사용하기에 또한 적합하며, 그러한 캔의 내부 또는 외부 상에 사용될 수 있다.
- [0239] 본 발명의 바람직한 코팅 조성물은 알루미늄 또는 강의 2-피스 드로잉 및 아이어닝된 음료 또는 식품 캔 상에 스프레이-적용된 내부 코팅을 형성하는 데 특히 적합하다.
- [0240] 개시된 코팅 조성물은 단일층 코팅 시스템의 층으로서, 또는 다층 코팅 시스템의 하나 이상의 층으로서 존재할 수 있다. 코팅 조성물은 프라이머 코트, 중간 코트, 탑 코트, 또는 이들의 조합으로서 사용될 수 있다. 특정 층 및 전체 코팅 시스템의 코팅 두께는 사용되는 코팅 재료, 기체, 코팅 적용 방법, 및 코팅된 물품의 최종 용도에 따라 달라질 것이다. 개시된 코팅 조성물로부터 형성된 하나 이상의 층을 포함하는 단일층 또는 다층 코팅 시스템은 임의의 적합한 전체 코팅 두께를 가질 수 있지만, 전형적으로 전체 평균 건조 코팅 중량이 약 0.6 그램/제곱미터("gsm") 내지 약 13 gsm, 그리고 더 전형적으로는 약 1.0 gsm 내지 약 6.5 gsm일 것이며, 선택된 코팅 중량은 종종 원하는 최종 용도에 좌우된다. 최소 평균 건조 필름 중량은 적합한 코팅 성능을 여전히 유지 하면서 적절한 커버리지를 보장하는 데 또한 중요하다. 예를 들어, 음료 캔의 경우, 전형적인 최소 건조 필름 중량은 맥주 음료 캔에 대해서는 약 1.6 그램/제곱미터(gsm)(전형적인 경화된 코팅 밀도에 대해 약 1.4 마이크로미터 또는 약 0.055 밀(mi)의 코팅 두께에 상응함); 소다 캔에 대해서는 약 2.3 gsm(약 2 마이크로미터 또는 약 0.079 밀에 상응함); 및 "하드-투-홀드(hard-to-hold)" 제품, 예컨대 스포츠 및 에너지 드링크, 와인, 믹서, 및 칵테일 드링크를 패키징하는 데 사용하도록 의도된 캔에 대해서는 약 3.4 gsm(약 3 마이크로미터 또는 약 0.117 밀에 상응함)이다. 식품 또는 음료 용기용 마개(예를 들어, 트위스트-오프 금속 마개) 상에 사용하기 위한 코팅 시스템은 평균 총 코팅 중량이 최대 약 5.2 gsm(약 4.6 마이크로미터 또는 약 0.18 밀에 상응함)일 수 있다. 스프레이된 주석도금강판(tinplate) 식품 캔의 경우, 전형적인 최소 건조 필름 중량은 약 5.4 gsm(약 4.8 마이크로미터 또는 약 0.19 밀에 상응함)이다. 다른 응용을 위한 최소 건조 필름 중량은 약 7.9 gsm(약 6.9 마이크로미터 또는 약 0.27 밀에 상응함), 약 9.5 gsm(약 8.4 마이크로미터 또는 약 0.33 밀에 상응함), 및 약 11.7 gsm(약 10.4 마이크로미터 또는 약 0.41 밀에 상응함)일 수 있다. 코팅 조성물이 드럼(예를 들어, 식품 또는 음료 제품과 함께 사용하기 위한 드럼) 상의 내부 코팅으로서 사용되는 소정의 실시 형태에서, 전형적인 최소 건조 필름 중량은 약 13 gsm(약 11.7 마이크로미터 또는 약 0.46 밀에 상응함)일 수 있다. 그러나, 경제성, 경화 속도 및 효율을 비롯한 이유로, 상기에 열거된 다양한 응용에 대한 최대 건조 코팅 중량은 또한 약 15 gsm(약 13.5 마이크로미터 또는 약 0.53 밀에 상응함) 미만일 수 있다.
- [0241] 강성 식품 또는 음료 캔 또는 이의 일부분을 형성하는 데 사용되는 금속 기체는 전형적으로 평균 두께가 약 125 마이크로미터 내지 약 635 마이크로미터의 범위이다. 전기 주석도금강, 냉간압연강, 및 알루미늄이 식품 또는 음료 캔 또는 이의 일부분을 위한 금속 기체로서 일반적으로 사용된다. 예를 들어, 패키징 물품을 형성하는 데 금속 포일 기체가 사용되는 실시 형태에서, 금속 포일 기체의 두께는 전술된 것보다 훨씬 더 얇을 수 있다.
- [0242] 개시된 코팅 조성물은 기체가, 예를 들어 식품 또는 음료 용기, 또는 이의 일부분과 같은 물품으로 형성되기 전에 또는 후에 기체에 적용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 식품 또는 음료 캔, 또는 이의 일부분을 형성하는 방법이 제공되며, 본 방법은 본 명세서에 기재된 코팅 조성물을 금속 기체에 적용하는 단계(예를 들어, 조성물을 평면 코일 또는 시트 형태의 금속 기체에 적용하는 단계), 조성물을 경질화시키는 단계, 및 (예를 들어, 스탬핑(stamping)을 통해) 기체를 패키징 용기 또는 이의 일부분(예를 들어, 식품 또는 음료 캔 또는 이의 일부분)으로 형성하는 단계를 포함한다. 예를 들어, 개시된 코팅 조성물의 경화된 코팅을 표면 상에 갖는 2-피스 또는 3-피스 캔 또는 이의 일부분, 예를 들어 리벳 처리된(riveted) 음료 캔 단부(예를 들어, 소다 또는 맥주 캔)가 그러한 방법에서 형성될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 식품 또는 음료 캔을 형성하는 방법이 제공되며, 본 방법은 패키징 용기 또는 이의 일부분(예를 들어, 식품 또는 음료 캔 또는 이의 일부분)을 제공하는 단계, 본 명세서에 기재된 코팅 조성물을 그러한 패키징 용기 또는 이의 일부분의 내부, 외부 또는 내부와 외부 둘 모두에 (예를 들어, 스프레이 적용, 딥핑 등을 통해) 적용하는 단계, 및 조성물을 경질화시키는 단계를 포함한다.
- [0243] 코팅 조성물을 기체 상에 적용한 후에, 예를 들어, 통상적인 방법 또는 대류적인 방법에 의한 오븐 베이킹, 또

는 코팅을 경화시키기에 적합한 증가된 온도를 제공하는 임의의 다른 방법을 포함하는 다양한 공정을 사용하여 조성물을 경화시킬 수 있다. 경화 공정은 개별 단계 또는 조합된 단계 중 어느 하나로 수행될 수 있다. 예를 들어, 기재를 주위 온도에서 건조시켜 코팅 조성물을 대부분 가교결합되지 않은 상태로 남겨둘 수 있다. 이어서, 코팅된 기재를 가열하여 조성물을 완전히 경화시킬 수 있다. 소정 경우에, 개시된 코팅 조성물은 하나의 단계에서 건조 및 경화될 수 있다.

[0244] 경화 조건은 적용 방법 및 의도된 최종 용도에 따라 달라질 것이다. 경화 공정은, 예를 들어 약 100°C 내지 약 300°C, 그리고 더 전형적으로는 약 177°C 내지 약 250°C 범위의 오븐 온도를 포함하는 임의의 적합한 온도에서 수행될 수 있다. 금속 코일이 코팅할 기재(예를 들어, 음료 캔 단부를 형성하기 위한 금속 코일)인 경우, 적용된 코팅 조성물의 경화는, 예를 들어, 코팅된 금속 기재를 적합한 기간에 걸쳐 바람직하게는 약 177°C 초과와 피크 금속 온도("PMT")로 가열함으로써 수행될 수 있다. 더 바람직하게는, 코팅된 금속 코일을 적합한 기간(예를 들어, 약 5 내지 90초) 동안 적어도 약 218°C의 PMT로 가열한다. 경화된(즉, 경질화된) 코팅은 바람직하게는 연속적인 경화된 코팅(즉, 적합하게 낮은 초기 금속 노출 값을 나타내며, 그럼으로써 기재가 효과적으로 코팅되었음을 나타내는 코팅)이다.

[0245] 일부 실시 형태에서, 코팅 조성물은 식품 또는 음료 캔(예를 들어, 2-피스 식품 또는 음료 캔)의 내부 상에 스프레이 적용되어 기재를 효과적으로 그리고 균일하게 코팅하여 연속적인 경화된 코팅을 형성할 수 있는 인사이드 스프레이 코팅 조성물이다.

[0246] 경화된 코팅에 대해 바람직한 Tg 값은 약 50°C 초과, 더 바람직하게는 약 60°C 초과, 더욱 더 바람직하게는 약 70°C 초과, 그리고 일부 실시 형태에서는 약 80°C 초과와 것들을 포함한다. 경화된 코팅에 대해 바람직한 Tg 값은 약 120°C 미만, 더 바람직하게는 약 115°C 미만, 더욱 더 바람직하게는 약 110°C 미만, 그리고 일부 실시 형태에서는 약 100°C 미만의 것들을 포함한다.

[0247] 의도된 식품 또는 음료 제품에 의한 코팅 침투를 추가로 방지하거나 달리 감소시키기 위하여, 경화된 코팅은 바람직하게는 적합하게 소수성이다. 예를 들어, 경화된 코팅은 주위 조건 하에서 시험될 때 탈이온수와의 접촉각이 약 80 초과, 더 바람직하게는 약 85 초과, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 90 초과일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 경화된 코팅은 상기 언급된 수준 이외의 접촉각을 가질 수 있다.

[0248] 일부 실시 형태에서, 경화된 코팅은 바람직하게는 식품 및 음료 용기를 위한 내부 식품-접촉 코팅(예를 들어, 인사이드 스프레이 코팅)으로서 사용하는 데 요구되는 특성을 나타낸다. 결과적으로, 맛 또는 독성 문제 또는 정부 규제 요건을 충족시키지 못할 가능성과 같은 인자들로 인해 식품-접촉 응용에 부적합한 재료의 사용을 피하는 것이 바람직할 것이다. 게다가, 그러한 코팅의 경우, 식품 및 음료 패키징 용기 및 용기 구성요소를 제조할 때 사용되는 비교적 짧은 오븐 경화 시간 동안(예를 들어, 코일 코팅의 경우 약 1분 미만, 인사이드 스프레이 음료 캔 코팅의 경우 약 2분 미만 또는 약 1분 미만, 및 식품 용기의 경우 10분 이하) 충분한 정도 및 다른 관련 경화된 필름 특성을 부여할 수 있는 경화 화학을 선택하는 것이 필요할 것이다. 이들 시간은 많은 다른 코팅 최종 용도에 전형적으로 사용되는 것들보다 훨씬 더 짧다. 또한, 그러한 코팅은 식품 및 음료 코팅에 사용되는 매우 얇은 필름 중량 및 두께로 적절한 성능을 제공할 필요가 있을 것이다. 이들 필름 중량 및 두께는 종종 많은 다른 코팅 최종 용도에 사용되는 필름 중량 및 두께의 1/10 이하이다.

[0249] 잠재적인 맛 및 독성 문제를 최소화하기 위한 일반적인 가이드로서, 개시된 멀티-스테이지 라텍스로부터 제조되는 경화된 식품-접촉 코팅은 하기의 전반적 추출(Global Extraction) 시험에 따라 바람직하게는 약 50 ppm 미만, 더 바람직하게는 약 25 ppm 미만, 더욱 더 바람직하게는 약 10 ppm 미만, 그리고 가장 바람직하게는 약 1 ppm 미만의 전반적 추출 값을 나타낸다. 이들 전반적 추출 값은 건축용 페인트 및 다른 주거용 또는 산업용 코팅 응용에 사용되는 전형적인 멀티-스테이지 라텍스 코팅 조성물을 배제하기에 충분히 엄격하다. 감소된 전반적 추출 값은 경화된 코팅 내의 이동성 또는 잠재적으로는 이동성인 화학종의 양을 제한함으로써 얻어질 수 있다. 따라서, 과도하게 낮은 수율을 야기하거나 바람직하지 않은 부반응으로 이어지는 반응 계획을 피하기 위하여; 단량체, 올리고머, 개시제, 가교결합제 및 촉매를 포함한 미반응되거나 소모되지 않은 화학종의 양을 제한하도록 적절한 화학양론을 선택하기 위하여; 용이하게 가수분해성인 화학종 또는 결합의 존재를 피하기 위하여; 멀티-스테이지 라텍스를 유화 중합하는 데 있어서, 통상적인 저분자량 유화 중합 계면활성제를 사용하기보다는 개시된 수분산성 중합체를 사용하기 위하여; 다른 저분자량 애주번트(adjutant)(예를 들어, 저분자량 산화방지제, 살생물제, 완충제, 합착제, 안료 또는 착색제를 위한 분산 보조제, 소포제, pH 조절제, 비수성 용매 및 공용매, 및 때때로 다양한 코팅 애주번트를 동반하는 기타 이동성 성분)의 사용을 제한하거나 피하기 위하여; 그리고 완전한 경화가 계획된 경화 사이클 이내에 일어나는 것을 보장하기 위하여, 통상 불순한 반응물질보다는

순수한 반응물질을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0250] 추가적으로, 경화된 코팅은 하기 초기 금속 노출 시험에 따라, 바람직하게는 약 5 밀리암페어(mA) 미만, 더 바람직하게는 약 2 mA 미만, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 1 mA 미만의 금속 노출을 나타낸다. 더 가요성인 코팅을 형성함으로써 감소된 금속 노출 값이 얻어질 수 있다. 단일 스테이지 라텍스를 사용하는 통상적인 라텍스-기반 코팅의 경우, 전형적으로 가요성과 향미 스캐핑에 대한 저항성 사이에 트레이드오프(tradeoff)가 있다. 즉, 허용되는 가요성을 갖는 경향이 있는 아크릴은 또한 부적합하게 높은 정도로 향미제를 스캐핑하는 경향이 있는 반면, 부적합한 정도로 향미제를 스캐핑하는 데 저항하는 경향이 있는 아크릴은 또한 부적합한 가요성을 갖는 경향이 있다. 코팅 특성들에 있어서의 이러한 트레이드오프는 스티렌을 사용하지 않고서 제조된 아크릴에 대해 특히 현저하다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 본 발명에서의 단일 스테이지 라텍스보다는 멀티-스테이지 라텍스의 사용은 그러한 트레이드오프의 정도를 감소시킴으로써, 심지어 스티렌을 사용하지 않고서 제조된 아크릴에 대해서조차도, 적절한 향미 스캐핑 저항성과 함께 만족스러운 가요성의 달성을 가능하게 하는 것으로 보인다.

[0251] 가요성은 인사이드 스프레이 코팅에 있어서, 그리고 많은 다른 식품 또는 음료 캔 코팅에 있어서 특히 중요한데, 코팅은 후경화 제조 단계(예를 들어, 네킹(necking) 및 돔(dome) 재형성) 동안 그리고 만약 캔이 수송 또는 사용 동안 합리적인 높이로부터 떨어지게 된다면 금속 기재와 함께 변형될 수 있게 된다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 경화된 코팅은 하기 낙하 손상 후 금속 노출(Metal Exposure After Drop Damage) 시험에 따라, 바람직하게는 약 10 mA 미만, 더 바람직하게는 약 3.5 mA 미만, 더욱 더 바람직하게는 약 2.5 mA 미만, 그리고 최적으로는 약 1.5 mA 미만의 금속 노출을 나타낸다.

[0252] 본 발명의 코팅 조성물은 또한 다른 코팅 응용에서 유용성을 제공한다. 이러한 추가적인 응용에는 워시 코팅(wash coating), 시트 코팅, 및 사이드 심 코팅(side seam coating)(예를 들어, 식품 캔 사이드 심 코팅)이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 다른 상업적인 코팅 적용 및 경화 방법, 예를 들어, 전기 코팅(electrocoating), 압출 코팅, 라미네이팅, 분말 코팅 등이 또한 고려된다. 코팅 조성물은, 예를 들어, 약물-접촉 표면에 대한 것을 비롯한, 정량 흡입기(metered-dose inhaler; "MDI")의 표면에 대한 것을 포함한, 의약품 또는 화장품 패키징 응용에서 또한 유용할 수 있다.

[0253] 하기 실시예에 기재된 것들과 같은 중합체 및 코팅 조성물은 하기를 포함한 다양한 시험을 사용하여 평가될 수 있다:

[0254] 1. 점도 시험

[0255] 이 시험은 레올로지적 목적을 위하여, 예를 들어, 스프레이성 및 다른 코팅 적용 특성을 위하여 라텍스 에멀전 또는 코팅 조성물의 점도를 측정한다. 이 시험은 포드 점도 컵 #2를 25°C에서 사용하여 ASTM D1200-88에 준하여 수행하였다. 결과는 초 단위로 측정한다.

[0256] 2. 경화 조건

[0257] 음료 인사이드 스프레이 베이킹의 경우, 경화 조건은 캔 돔에서 측정되는 온도를 188°C 내지 199°C(캔 돔에서 측정됨)에서 55초 동안 유지하는 것을 포함한다. 식품 캔 인사이드 스프레이 베이킹의 경우, 경화 조건은 캔 돔에서의 온도를 208°C 내지 218°C의 범위에서 2분 동안 유지하는 것을 포함한다. 음료 단부 코일 베이킹의 경우, 경화 조건은 명시된 시간 이내에 피크 금속 온도를 제공하기에 충분한 온도의 사용을 포함한다(예를 들어, 204°C에서 10초는, 예를 들어, 오븐 내에서, 그리고 204°C의 달성된 피크 금속 온도에서 10초를 의미한다).

[0258] 3. 음료 캔 인사이드 스프레이 시험

[0259] 구매가능한 예비형성된 알루미늄 D&I 캔의 내부에 대한 개시된 코팅 조성물의 스프레이-적용을 용이하게 하기 위하여, 각각의 코팅의 점도를, 포드 점도 컵(#2 오리피스)을 통한 각각의 코팅의 유량이 20 내지 80초의 범위가 되도록 감소시킨다. 이러한 점도 측정은 25°C의 온도에서 코팅 조성물의 깨끗하고 여과된 샘플에 의해 수행된다. 시험된 캔은 통상적인 355 mL(12 미국 유체 온스) no. "211" 직경 캔이다. Reynolds DG-250으로부터 구매가능한 실험실 규모 D&I 스프레이 유닛을 사용하여, 코팅 조성물을 캔당 115 밀리그램(건조 중량) 코팅 중량으로 스프레이-적용한다. 이러한 실험실 유닛은 상업용 D&I 음료 캔 스프레이 유닛의 효과적인 복제물로 간주된다. 적용된 코팅을 Ross Co.로부터 구매가능한 실험실 규모 D&I 캔 오븐을 사용하여 188°C 내지 199°C(캔 돔에서 측정됨)에서 55초 동안 경화시킨다.

[0260] 4. 식품 캔 인사이드 스프레이 시험

[0261] 구매가능한 예비형성된 주석도금강판 D&I 캔의 내부에 대한 개시된 코팅 조성물의 스프레이-적용을 용이하게 하기 위하여, 각각의 코팅의 점도를, 포드 점도 컵(#2 오리피스)을 통한 각각의 코팅의 유량이 20 내지 80초의 범위가 되도록 감소시킨다. 이러한 점도 측정은 25℃의 온도에서 코팅 조성물의 깨끗하고 여과된 샘플에 의해 수행된다. 시험 캔은 "300 x 407" 상업적 명칭을 갖는데, 이는 0.113 m 높이, 0.076 m 직경 및 0.032 m² 내부 면적에 상응한다. 시험된 캔은, 캔에 개선된 파쇄 저항성을 부여하는 통상적인 측벽 비딩(sidewall beading)을 포함한다. 게다가, 각각의 캔은 플랜지형이며, 이는 적절한 300 직경의 구매가능한 식품 캔 단부에 의한 캔의 효과적인 시밍 및 폐쇄를 가능하게 한다. H. L. Fisher Co.으로부터 구매가능한 실험실 규모 D&I 스프레이 유닛을 사용하여, 코팅 조성물을 캔당 250 내지 375 밀리그램(건조 중량) 코팅 중량으로 스프레이-적용한다. 이러한 실험실 유닛은 상업용 D&I 식품 캔 스프레이 유닛의 효과적인 복제물로 간주된다. 적용된 코팅을 Ross Co.로부터 구매가능한 실험실 규모 D&I 캔 오븐을 사용하여 208℃ 내지 218℃(캔에서 측정됨)에서 2분 동안 경화시킨다.

[0262] **5. 초기 금속 노출(Initial Metal Exposure)**

[0263] 때때로 "에나멜 레이터 시험(Enamel Rater Test)"으로 불리는 이 시험 방법은 캔과 전해질을 통한 전류 흐름을 측정함으로써 캔 내부 상의 건조 코팅의 커버리지 및 완전성을 평가한다. 캔을 전해질로 채우고 전극을 용액 중으로 하강시킨다. 일정 전압을 인가하고, 생성된 전류를 밀리암페어 단위로 측정한다. 전압 레벨, 노출 시간 및 전해질 용액은 모두 필요에 따라 변동될 수 있으며, 패키징 설비 또는 패키징 최종 사용을 포함한 인자들에 따라 상이할 수 있다. 대표적인 절차에서, 내부 "인사이드 스프레이" 코팅은 고압 에어리스 스프레이 및 최소 건조 필름 중량을 사용하여 적용되는데, 이때 최소 건조 필름은, 맥주 캔의 경우 1.6 그램/제곱미터(gsm); 소다 캔의 경우 2.3 gsm; "하드-투-홀드" 음료 제품, 예컨대 스포츠 드링크, 에너지 드링크, 와인, 믹서, 또는 칵테일"을 패키징하는 데 사용하도록 의도된 캔의 경우 3.4 gsm; 그리고 인사이드 스프레이 코팅된 주석도금강판 식품 캔의 경우 5.4 gsm이다.

[0264] 코팅된 캔을 탈이온수 중에 1 중량% 염화나트륨을 함유하는 실온 전해질 용액으로 채우고, 전기 프로브를 캔의 외부 상의 코팅되지 않은 전기 전도성 부분에 부착한다. 제2 프로브를 캔 내부의 전해질 용액의 가운데에 침지한다. 6.3 VDC의 일정 전압을 4초 동안 연속적으로 인가하고, Wilkens-Anderson Company에 의해 공급되는 WACO 에나멜 레이터(Enamel Rater) II 또는 유사한 시험기를 사용하여 평균 전류를 밀리암페어 단위로 측정한다. 캔의 내부 상에 어떠한 코팅되지 않은 금속이 존재하는 경우, 이들 2개의 프로브 사이에 전류가 통과하고 테스트에 의해 표시된다. 관찰된 전류는, 코팅으로 효과적으로 덮이지 않은 금속의 양에 정비례한다. 이 목적은 캔의 내부 상의 100% 코팅 커버리지를 달성하는 것인데, 이는 0 mA의 금속 노출 값을 가져올 것이다. 바람직한 코팅은 3 mA 미만의 금속 노출 값, 2 mA 미만의 더 바람직한 값, 및 1 mA 미만의 더욱 더 바람직한 값을 제공한다. 상업적으로 허용가능한 금속 노출 값은 전형적으로 평균 2 mA 미만이다.

[0265] **6. 낙하 손상 후 금속 노출**

[0266] 낙하 손상 저항성은 채워진 캔의 낙하를 모의하는 조건에 처한 후에 균열에 저항하는 코팅된 용기의 능력을 측정하며, 음료 용기 및 식품 용기 둘 모두에 사용될 수 있다. 균열의 존재는 초기 금속 노출 섹션에서 앞서 기재된 바와 같이, 전해질 용액을 통해 전류를 통과시켜 측정한다. 코팅된 용기를 전해질 용액(탈이온수 중 1% NaCl) 으로 채우고 초기 금속 노출을 기록한다. 전해질 용액을 제거하고, 이어서 캔을 실온의 수돗물로 채운다. "인사이드 스프레이" 음료 또는 식품 캔의 경우, 초기 금속 노출 시험에 기재된 필름 중량을 사용할 수 있다.

[0267] "탑(top)" 캔 단부를 포함하지 않는 물로 채워진 캔을 캔의 바닥을 아래로 하여, 내경이 2와 7/8 인치(7.3 센티미터)인 원통형 튜브를 통해 충격 췌기(impact wedge)(예를 들어, 상향으로 33도의 각을 이룬 경사면) 상에 낙하시킨다. 충격 췌기는 함몰부(dent)가 테두리 영역에 형성되도록 튜브에 대해 위치되며, 여기서 캔 바닥 단부가 측벽(전형적으로 음료 캔의 "차임(chime)"으로 명명됨)과 접하게 된다. 물로 채워진 캔을 (캔 바닥과 충격 췌기 상의 충격 지점 사이에서 측정된 바와 같은) 24 인치(61 센티미터) 높이로부터 경사진 평면 상으로 튜브를 통해 낙하시키며, 이는 차임 영역 내에 함몰부를 야기한다. 이어서, 캔을 180도 회전시키고, 이 과정을 반복한다.

[0268] 이어서, 물을 캔으로부터 제거하고, 금속 노출을 전술된 바와 같이 다시 측정한다. 손상이 없는 경우, 초기 금속 노출 값과 대비하여 어떠한 전류(mA) 변화도 관찰되지 않을 것이다. 전형적으로, 6회 또는 12회의 용기 실행의 평균을 기록한다. 낙하 전과 낙하 후에 대한 금속 노출 결과를 절대값으로 기록한다. 밀리암페어 값이

낮을수록, 코팅의 낙하 손상 저항성이 더 우수하다. 바람직한 코팅은 10 mA 미만의 낙하 손상 후 금속 노출 값, 3.5 mA 미만의 더 바람직한 값, 2.5 mA 미만의 더욱 더 바람직한 값, 그리고 1.5 mA 미만의 최적의 값을 제공한다.

[0269] 낙하 손상은 종종 "델타" 또는 " Δ " mA 값으로서 기록되는데, 이는 (상기 초기 금속 노출 시험을 사용하여 측정된) 낙하 손상 전에 측정된 초기 전류 통과에 대한 낙하 손상 시험 후에 측정된 전류 통과("금속 노출")에 있어서의 차이이다. 측정된 전류 통과 변화가 거의 없음(예를 들어, 1 mA 미만) 내지 전혀 없음이라는 것은 코팅이 최종 용도에 대해 우수한 가요성을 갖는다는 것을 나타낸다. 하기 실시예 섹션에서, 표 3 및 표 4에 기록된 낙하 손상 Δ 값은 4.0 gsm(이는 115 mg/캔에 상응함)의 인사이드 스프레이 코팅 건조 필름 중량을 사용하여 표준 12 온스(355 mL) 211 직경 알루미늄 음료 캔을 사용하여 수행하였다.

[0270] **7. 네킹 시험**

[0271] 이 시험은 상업적 네킹 공정 후의 필름의 가요성 및 접착력을 측정한다. 네킹은 용기의 밀봉을 가능하게 하는 용기 단부의 적용을 용이하게 하기 위해 행해지고, 일반적으로 음료 캔에 대해 수행된다. 이 시험은 권고된 필름 두께로 용기에 코팅을 적용하고 용기를 권고된 베이커에 노출시키는 것을 포함한다(상기 항목 2 내지 항목 4의 캔, 코팅, 및 베이커 명세를 참조함). 네킹 공정 전에, 전술된 바와 같은 전해질 용액을 사용하여 평가할 때, 샘플 캔은 전형적으로 1.0 mA 미만의 금속 노출 값(12개 캔의 평균)을 가질 것이다. 네킹 공정 후에, 캔은 12개의 네킹되지 않은 캔에 대한 평균과 비교하여 금속 노출의 증가를 나타내지 않아야 한다. 상승된 mA 값은 필름 파괴를 구성하는 필름에서의 파손을 나타낸다.

[0272] **8. 접착력**

[0273] 접착력 시험을 수행하여, 코팅된 기재에 코팅이 접착하는지를 평가한다. 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M Company로부터 입수가 가능한 SCOTCH 610 테이프를 사용하여, ASTM D 3359 - 시험 방법(Test Method) B에 따라 접착력 시험을 수행하였다. 접착력은 일반적으로 0 내지 10의 척도로 등급을 매기는데, 이때 등급 "10"은 접착 파괴(adhesion failure)가 없음(최상)을 나타내고, 등급 "9"은 코팅의 90%가 접착된 채로 남아 있음을 나타내고, 등급 "8"은 코팅의 80%가 접착된 채로 남아 있음을 나타내는 등등이다. 상용화가능한 코팅을 위해서는 10의 접착력 등급이 전형적으로 요구된다.

[0274] **9. 블러시 저항성(Blush Resistance)**

[0275] 블러시 저항성은 다양한 용액에 의한 공격에 저항하는 코팅의 능력을 측정한다. 전형적으로, 블러시는 코팅된 필름 내로 흡수되는 용액(예를 들어, 물)의 양으로 측정한다. 필름이 물을 흡수할 때, 필름은 일반적으로 뿌옇게 되거나 회색 보인다. 블러시는 일반적으로 0 내지 10의 척도를 사용하여 시각적으로 측정하는데, 이때 등급 "10"은 블러시가 없음(최상)을 나타내고 등급 "0"은 필름의 완전한 백화(whitening)(최악)를 나타낸다. 상용화가능한 코팅을 위해서는 7 이상의 블러시 등급이 전형적으로 요구되며, 최적으로는 9 내지 10이다.

[0276] **10. 내부식성**

[0277] 이 시험은 다양한 수준의 공격성의 용액에 의한 공격에 저항하는 코팅의 능력을 측정한다. 간단히 말하면, 주어진 코팅을 하기에 기재된 바와 같은 특정 용액에 노출시킨 다음, 하기에 또한 각각 기재된, 접착력 및 블러시 저항성에 대해 측정한다. 각각의 시험에 대해, 결과는 접착 저항성, 블러시 저항성, 또는 블러시 접착 저항성에 기초하여 0 내지 10의 척도를 사용하여 주어지며, 이때 등급 "10"이 최상이고 등급 "0"이 최악이다.

[0278] **A. 탈이온수**

[0279] 탈이온수를 82°C로 가열한다. 코팅된 패널을 가열된 용액에 30분 동안 담근 후에 꺼내어서, 행구고 건조한다. 이어서, 샘플을 앞서 기재된 바와 같이 접착력 및 블러시에 대해 평가한다.

[0280] **B. 아세트산 용액**

[0281] 탈이온수 중 아세트산($C_2H_4O_2$)의 3% 용액을 제조하고 100°C로 가열한다. 코팅된 패널을 가열된 용액에 30분 동안 담근 후에 꺼내어서, 행구고 건조한다. 이어서, 샘플을 앞서 기재된 바와 같이 접착력 및 블러시에 대해 평가한다.

[0282] **C. 시트르산 용액**

[0283] 탈이온수 중 시트르산($C_6H_8O_7$)의 2% 용액을 제조하고, 충분한 압력에 노출시키면서 가열하여 121°C의 용액 온도

를 달성한다. 코팅된 패널을 가열된 용액에 30분 동안 담근 후에 꺼내어서, 행구고 건조한다. 이어서, 샘플을 앞서 기재된 바와 같이 접착력 및 블러시에 대해 평가한다.

11. 저온살균

저온살균 시험은, 용기에 패키징된 상이한 유형의 식품 제품을 위한 가공 조건을 코팅이 얼마나 견디는지를 결정한다. 전형적으로, 코팅된 기재를 수조에 담그고 5 내지 60분 동안 65°C 내지 100°C 범위의 온도에서 가열한다. 본 평가를 위해, 코팅된 기재를 탈이온수조(deionized water bath) 내에 85°C에서 45분 동안 침지시키거나, 또는 탈이온수 중 아세트산(C₂H₄O₂)의 3% 용액 중에 100°C에서 30분 동안 침지시켰다. 이어서, 코팅된 기재를 수조에서 꺼내고 전술된 바와 같이 코팅 접착력 및 블러시에 대해 시험한다. 상용화가능한 코팅은 바람직하게는 완벽한 접착력 등급(등급 10) 및 5 이상, 최적으로는 9 내지 10의 블러시 등급으로 충분한 저온살균 저항성을 제공한다.

12. 유리 전이 온도("Tg")

먼저 액체 수지 조성물을 알루미늄 시트 패널 상에 적용하여 DSC 시험을 위한 샘플을 제조할 수 있다. 이어서, 패널을 Fisher ISOTEMP 전기 오븐 내에서 20분 동안 300°F(149°C)에서 베이킹하여 휘발성 물질을 제거한다. 실온으로 냉각한 후에, 패널로부터 샘플을 긁어내고, 칭량하여 표준 샘플 팬에 넣고, 표준 가열-냉각-가열 방법을 사용하여 DSC를 통해 분석한다. 샘플을 -60°C에서 평형을 이루게 하고, 이어서 20°C/min으로 200°C로 가열하고, -60°C로 냉각하고, 이어서 다시 20°C/min으로 200°C로 가열한다. 마지막 가열 사이클의 온도기록도(thermogram)로부터 유리 전이를 계산한다. 유리 전이는 전이의 변곡점에서 측정한다.

13. 향미 스칼핑

향미 스칼핑은 발명의 명칭이 "Latex Coating Composition Having Reduced Flavor Scalping Properties"인 국제 특허 출원 공개 2018/013766 A1호에 기재된 바와 같이 평가될 수 있다. 저장 동안 시험 용액으로부터 손실된 각각의 알데하이드의 양을 측정하고 원래의 농도의 %로서 계산한다. 향미 스칼핑은 현재의 산업 표준 코팅 제형과 대비하여 손실된 % 알데하이드로서 기록되며, 이때 기록된 높은 백분율 값은 낮은 백분율 값에 비해 바람직하다.

14. 전반적 추출

전반적 추출 시험은 잠재적으로 코팅 밖으로 및 코팅된 캔에 패키징된 식품 내로 이동할 수 있는 이동성 재료의 총량을 추정하도록 설계된다. 전형적으로, 코팅된 기재를 다양한 조건 하에서 물 또는 용매 블렌드에 노출시켜 주어진 최종 용도를 모의한다. 허용가능한 추출 조건 및 매체는 21 CFR § 175.300 단락 (d) 및 (e)에서 찾아볼 수 있다. FDA 규정에 의해 정해진 허용가능한 전반적 추출 한도는 50 ppm이다. 본 발명에 사용되는 추출 절차는 21 CFR § 175.300 단락 (e)(4)(xv)에 기재되어 있으며, 최악의 상황에서의 성능을 보장하기 위해 하기의 변경을 갖는다: (1) 알코올(에탄올) 함량을 10 중량%로 증가시키고, (2) 채워진 용기를 10일의 평형 기간 동안 37.8°C(100°F)에서 유지하였다. 이러한 조건은 식품 접촉 신고(Food Contact Notification)의 준비에 대한 FDA 간행물 "Guidelines for Industry"에 따른다.

코팅된 음료 캔을 10 중량% 에탄올 수용액으로 채우고 저온살균 조건(65.6°C, 150°F)에 2시간 동안 노출시킨 후에, 37.8°C(100°F)에서 10일의 평형 기간이 이어진다. 21 CFR § 175.300 단락 (e) (5)에 기재된 바와 같이 추출물의 양을 결정하고, 355 밀리리터의 부피를 갖는 44 제곱인치의 캔(단부가 없음)의 표면적에 기초하여 ppm 값을 계산하였다. 바람직한 코팅은 50 ppm 미만의 전반적 추출 결과, 10 ppm 미만의 더 바람직한 결과, 그리고 1 ppm 미만의 더욱 더 바람직한 결과를 제공한다. 가장 바람직하게는, 전반적 추출 결과는 최적으로는 검출 불가능하다.

식품 또는 음료 용기 상의 패키징 코팅으로서 이전에 사용되지 않은 (예를 들어, 건축용 또는 산업용 코팅 재료를 위한) 재료의 경우, 상기 절차를 사용하여 전반적 추출을 측정하는 것이 어려울 수 있는데, 그 이유는, 이전에는 그러한 코팅 재료는 식품 및 음료 패키징 코팅에 전형적으로 요구되는 낮은 코팅 중량 및 낮은 점도에서 적용되지 않았을 수 있기 때문이다. 또한, 이전에는 코팅 재료는 식품 및 음료 코팅에 전형적으로 사용되는 오븐 경화 절차를 사용하여 열경화되지 않았을 수 있다. 그러한 경우에, 대신에 재료는 전술된 바와 같이 재료를 음료 캔에 적용하되, 그의 기존 용도(예를 들어, 그의 건축 또는 산업적 용도)에 대해 개시되거나 권고된 바와 같은 코팅 중량 및 점도를 사용하여 적용한 후, 그의 기존 용도에 대해 개시되거나 권고된 바와 같이 코팅을 건조 또는 달리 경질화시키고, 이어서 재료가 무점착 상태에 도달한 후 1시간 이내에, 전술된 최악의 상황에 대한

시나리오 변경을 가한 상기에 언급된 21 CFR § 175.300 단락 (e)(4)(xv) 추출 절차를 건조된 코팅에 수행함으로써 평가될 수 있다. 예를 들어, 멀티-스테이지 라텍스를 함유하는 라텍스 벽 페인트의 경우, 페인트 제조자의 권고된 스프레이 페인팅 절차 및 점도를 사용하여 페인트를 적용하고, 적용된 코팅을 공기-건조시키고, 이어서 코팅이 무점착 상태에 도달한 후 1시간 이내에 추출 절차를 수행함으로써 전반적 추출이 결정될 필요가 있을 수 있다. 그렇게 적용되고, 건조되고 평가되는 벽 페인트 및 다른 산업용 코팅은 불완전한 경화 및 추출가능한 화학종, 예컨대 공용매, 저분자량 계면활성제, 합착제 및 다른 코팅 재료 애썬트와 같은 인자들로 인해 언급된 50 ppm 전반적 추출 한계치를 초과할 수 있다.

[0294] **실시예**

[0295] 본 발명의 범주 내의 많은 수정 및 변경이 당업자에게 명확할 것이기 때문에 본 발명은 단지 예시로서 의도되는 후속하는 실시예에서 더욱 자세히 설명된다. 달리 지시되지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다. 달리 지시되지 않는 한, 전술된 시험 방법을 사용하여 하기 표에 포함된 데이터를 생성하였다.

[0296] **실시예 1**

[0297] **예비형성된 아크릴 A**

[0298] 197.35 부의 빙상(glacial) 메타크릴산(MAA), 59.28 부의 n-부틸 메타크릴레이트(BMA), 88.88 부의 에틸 메타크릴레이트(EMA), 44.45 부의 에틸 아크릴레이트(EA), 113.36 부의 부탄올 및 12.63 부의 탈이온수("DI" 수)의 단량체 프리믹스를 별도의 베셀 내에서 제조하였다. 18.54 부의 LUPEROX 26 개시제 및 41.63 부의 n-부탄올("부탄올")의 개시제 프리믹스를 별도의 베셀 내에서 제조하였다. 반응기에는 교반기, 환류 응축기, 및 열전쌍이 구비되었으며, 이는 가열 및 냉각될 수 있고, 불활성 가스 또는 질소로 블랭킷되거나 이것이 스파징(sparging)될 수 있었다. 반응기에 141.39 부의 부탄올 및 6.94 부의 탈이온수를 첨가하였다. 교반하면서 그리고 베셀을 불활성 가스로 블랭킷한 상태에서, 내용물을 97°C로 가열하였다. 일단 온도가 되면, 1.03 부의 LUPEROX 26 개시제를 첨가하고 그 배치(batch)를 5분 동안 유지하였다. 5분 후에, 단량체 프리믹스 및 나머지 개시제 프리믹스를 2시간의 기간에 걸쳐 베셀에 첨가하였으며, 이 동안에 반응물질을 97°C 내지 100°C에서 유지하였다. 첨가가 완료되었을 때, 18.06 부의 부탄올을 사용하여 단량체 프리믹스 베셀을 반응기에 행구고, 6.03 부의 부탄올을 사용하여 개시제 프리믹스 베셀을 반응기에 행구었다. 배치를 98°C 내지 99°C에서 30분 동안 유지하고, 이후에 1.85 부의 LUPEROX 26 개시제를 첨가하고 1.86 부의 부탄올로 행구었다. 배치를 98°C에서 60분 동안 유지하고, 이후에 1.85 부의 LUPEROX 26의 두 번째 첨가를 수행하고, 1.86 부의 부탄올로 행구었다. 배치를 98°C 내지 100°C에서 2시간 동안 유지하였다. 2시간 유지 후에, 235.78 부의 부틸 셀로솔브 및 7.26 부의 탈이온수를 첨가하고, 반응기 내용물을 냉각한 후 반응기로부터 제거하였다. 생성된 아크릴 예비중합체는 메타크릴산/부틸 메타크릴레이트/에틸 메타크릴레이트/에틸 아크릴레이트의 단량체 비(중량부)가 50.6/15.2/22.8/11.4이고 폭스 방정식의 Tg 계산치가 90°C인 중합체를 제공한다. 부탄올 대 부틸 셀로솔브 비는 약 58/42(중량 기준)였다. 고형물 함량은 약 40.3%였으며, 이때 산가는 약 312 mg KOH/g 수지이고, 점도는 7700 센티푸아즈였다.

[0299] **실시예 2**

[0300] **예비형성된 아크릴 B**

[0301] 실시예 1에 대해 전술된 공정을 사용하여, 폭스 방정식의 Tg 계산치가 100°C이고 단량체 중량비가 60/15/10/15인 메타크릴산/부틸 메타크릴레이트/메틸 메타크릴레이트(MMA)/에틸 아크릴레이트를 사용하여 제2 예비형성된 아크릴을 제조하였다. 부탄올 대 부틸 셀로솔브 비를 약 76/24(중량 기준)로 조정하였다. 고형물 함량은 약 38.6%였으며, 이때 산가는 약 384 mg KOH/g 수지이고, 점도는 28,000 센티푸아즈였다.

[0302] **실시예 3**

[0303] **수계 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체 베이스 분산물**

[0304] 가열 및 냉각될 수 있고, 불활성 가스 또는 질소로 블랭킷되거나 이것이 스파징될 수 있고, 진공일 수 있는, 교반기, 환류 응축기, 및 열전쌍이 구비된 반응기에 하기를 첨가하였다: 1204.12 부의 테트라메틸 비스페놀 F의 다이글리시딜 에테르, 295.1 부의 하이드로퀴논, 0.71 부의 에틸트라이페닐 포스포늄 요오다이드, 35.23 부의 카르비톨, 및 131.36 부의 부틸 셀로솔브. (테트라메틸 비스페놀 F의 다이글리시딜 에테르의 적합한 제조는, 예를 들어, 국제 특허 출원 공개 WO 2017079437 A1호에 기재되어 있다.) 교반하면서 그리고 베셀을 불활성 가스로 블랭킷한 상태에서, 내용물을 155°C로 가열하였다. 진공을 인가하여 환류를 생성하였을 때 시스템을 발열시켜 181°C에 이르게 하여 피크 온도를 최대 약 194°C로 제어하였다. 일단 피크 온도가 달성되었으면, 30분 유지

가 시작되었으며, 온도가 떨어지게 하고 압력이 대기압으로 복귀되었다. 30분 유지 후에, 0.08 부의 에틸트라이페닐 포스포늄 요오다이드를 첨가하였다. 피크 온도로부터 1시간 후에, 고체 수지 100 g당 0.039 당량의 에폭시 값이 달성될 때까지 매 30분마다 샘플을 취하였다. 원하는 에폭시 값에서, 144.15 부의 부틸 셀로솔브 및 64.15 부의 핵실 셀로솔브를 첨가하고, 온도가 떨어지게 하였다. 이어서, 1617.58 부의 실시예 1의 예비형성된 아크릴 A를 첨가하였다. 일단 넣었으면, 재료를 92.98 부의 부틸 셀로솔브로 행구었다. 온도를 99℃로 조정하면서, 내용물을 30분 동안 혼합하였다. 30분 후에, 194.43 부의 탈이온수를 첨가하고, 온도를 93℃로 조정하였다. 온도가 되면, 142.87 부의 다이메틸 에탄올 아민("DMEOA")을 5분에 걸쳐 첨가하였다. 이어서, 배치를 96℃ 내지 101℃에서 1시간 동안 유지하였다. 이 시간의 종료 시점에서, 임의의 외부 가열을 끄고, 교반을 증가시키고, 1982.62 부의 탈이온수를 50분에 걸쳐 균일하게 첨가하였다. 물을 넣은 후, 추가 2768.62 부의 탈이온수를 30분에 걸쳐 첨가하였다. 일단 모든 물을 넣었으면, 배치를 30분 유지하여 균일성을 보장하였다. 이는 23.9% 고형물, 88.7 mg KOH/g 수지 산가, 6.52 pH, 0.17 마이크로미터 입자 크기 및 35초 #4 포드 점도를 갖는 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체의 수계 분산물을 생성하였다.

[0305] **실시예 4**

[0306] **대안적인 수계 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체 베이스 분산물**

[0307] 가열 및 냉각될 수 있고, 불활성 가스 또는 질소로 블랭킷되거나 이것이 스파징될 수 있고, 진공이 인가될 수 있는, 교반기, 환류 응축기, 및 열전쌍이 구비된 반응기에 하기를 첨가하였다: 1202.92 부의 테트라메틸 비스페놀 F의 다이글리시딜 에테르, 289.64 부의 하이드로퀴논, 0.71 부의 에틸트라이페닐 포스포늄 요오다이드, 및 165.84 부의 부틸 셀로솔브. 교반하면서 그리고 베셀을 불활성 가스로 블랭킷한 상태에서, 내용물을 145℃로 가열하였다. 시스템을 발열시켜 184℃에 이르게 하였다. 일단 피크 온도가 달성되었으면, 30분 유지가 시작되었으며, 온도가 떨어지게 하였다. 30분 유지 후에, 0.08 부의 에틸트라이페닐 포스포늄 요오다이드를 첨가하였다. 피크 온도로부터 1시간 후에, 고체 수지 100 g당 0.039 당량의 에폭시 값이 달성될 때까지 매 30분마다 샘플을 취하였다. 원하는 에폭시 값에서, 236.04 부의 부틸 셀로솔브 및 63.9 부의 핵실 셀로솔브를 첨가하고, 온도가 떨어지게 하였다. 이어서, 1964.03 부의 실시예 2의 예비형성된 아크릴 B를 첨가하였다. 내용물을 15분 동안 혼합하고, 이어서 121.25 부의 탈이온수를 첨가하였다. 배치를 추가 5분 동안 혼합하고, 이어서 174.25 부의 다이메틸 에탄올 아민을 5분에 걸쳐 첨가하였다. 이어서, 배치를 98℃ 내지 101℃에서 90분 동안 유지하였다. 90분 유지의 종료 시점에서, 임의의 외부 가열을 끄고, 교반을 증가시키고, 1973.91 부의 탈이온수를 50분에 걸쳐 균일하게 첨가하였다. 물을 넣은 후, 추가 3807.40 부의 탈이온수를 약 40분에 걸쳐 첨가하였다. 일단 모든 물을 넣었으면, 배치를 30분 유지하여 균일성을 보장하였다. 이는 23.1% 고형물, 113.6 mg KOH g/수지 산가, 6.52 pH, 및 약 9100 센티푸아즈 점도를 갖는 수계 분산물을 생성하였다.

[0308] **비교예 5**

[0309] **단일 스테이지 유화 중합 연장을 갖는 수계 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체 분산물**

[0310] 실시예 3에서의 반응기의 내용물을 85℃로 가열하였다. 온도가 되면, 373.9 부의 부틸 메타크릴레이트, 467.79 부의 에틸 메타크릴레이트, 및 93.34 부의 부틸 아크릴레이트를 약 60분에 걸쳐 첨가하였다. 사용된 단량체들은, 폭스 방정식의 Tg 계산치가 30℃이고 중량비가 40/50/10인 부틸 메타크릴레이트/에틸 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트였다. 단량체 첨가가 완료되었을 때, 345.56 부의 탈이온수를 사용하여 잔류 단량체 혼합물을 반응기 내로 행구었다. 82℃에서 반응기의 내용물에, 7.33 부의 벤조인 및 7.33 부의 34% 과산화수소를 첨가하고, 7.59 부의 탈이온수로 반응기 내로 행구었다. 배치를 2시간 동안 유지하고, 온도가 88℃로 증가되게 하였다. 2시간 후에, 2.0 부의 벤조인 및 2.0 부의 34% 과산화수소를 첨가하고, 7.59 부의 탈이온수로 반응기 내로 행구었다. 배치를 1시간 동안 온도에서 유지하고, 이어서 냉각하였다. 이는 30.8% 고형물, 63.0 산가, 6.42 pH, 0.21 마이크로미터 평균 입자 크기 및 73초 #4 포드 점도의 수계 분산물을 생성하였다.

[0311] **실시예 6**

[0312] **감소된 폴리에테르 함량을 위한 멀티-스테이지 유화 중합 연장을 갖는 수계 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체 분산물**

[0313] 가열 및 냉각될 수 있고, 불활성 가스 또는 질소로 블랭킷되거나 이것이 스파징될 수 있는, 교반기, 환류 응축기, 및 열전쌍이 구비된 반응기에 714.34 부의 실시예 5 및 189.04 부의 탈이온수를 첨가하였다. 교반하면서

그리고 베셀을 불활성 가스로 블랭킷한 상태에서, 재료를 75℃ 내지 82℃로 가열하였다. 온도가 되면, 8.78 부의 부틸 메타크릴레이트, 74.43 부의 에틸 메타크릴레이트, 및 4.35 부의 부틸 아크릴레이트를 첨가하였다. 이는, 폭스 방정식의 Tg 계산치가 51℃이고 중량비가 10/85/5인 부틸 메타크릴레이트/에틸 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트의 단량체 블렌드였다. 단량체 첨가가 완료되었을 때, 4.52 부의 탈이온수를 사용하여 잔류 단량체 혼합물을 반응기 내로 행구었다. 82℃에서 반응기의 내용물에, 0.73 부의 벤조인 및 0.73 부의 34% 과산화수소를 첨가하고, 0.76 부의 탈이온수로 반응기 내로 행구었다. 배치를 2시간 동안 유지하고, 온도가 85℃로 증가되게 하였다. 2시간 후에, 0.20 부의 벤조인 및 0.20 부의 34% 과산화수소를 첨가하고, 0.76 부의 탈이온수로 반응기 내로 행구었다. 배치를 1시간 유지하고, 이후에 0.20 부의 벤조인 및 0.20 부의 34% 과산화수소를 첨가하고, 0.76 부의 탈이온수로 반응기 내로 행구었다. 배치를 1시간 동안 온도에서 유지하고, 이어서 냉각하였다. 이는 30.7% 고형물, 43.2 산가, 6.48 pH, 0.22 마이크로미터 평균 입자 크기 및 21초 #4 포트 점도를 갖는 수계 분산물을 생성하였다.

[0314] 실시예 7 내지 실시예 9

[0315] 추가적인 멀티-스테이지 라텍스-함유 수지 시스템

[0316] 실시예 6에 기재된 방법을 사용하여 3개의 추가적인 수지 시스템 실시예(즉, 실시예 7 내지 실시예 9)를 제조하였다. 실시예 6과 유사하게, 비교예 5의 단일 스테이지 라텍스의 존재 하에서 고 Tg 스테이지("스테이지 2")를 유화 중합하여 멀티-스테이지 라텍스를 포함하는 수지 시스템을 생성함으로써 실시예 7 내지 실시예 9의 수지 시스템을 제조하였다. 하기 표 1은, 단지 단일 유화 중합된 스테이지만을 포함하고 더 높은 폴리에테르 수준을 포함하는 비교예 5에 대해 이들 시스템 및 실시예 6을 비교한다. 달리 지시되지 않는 한, 표 1에서의 양은 모두 중량부이다. 특정 라텍스를 제조하는 데 사용되는 수계 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체 분산물에 존재하는 폴리에테르 중합체 부분 및 아크릴 중합체 부분의 중량 기여는 "전체 % 폴리에테르" 및 "% 예비형성된 아크릴"로서 별개로 나타나 있다. 제1 유화 중합된 스테이지 및 제2 유화 중합된 스테이지 각각의 중량 기여는 "% 스테이지 1" 및 "% 스테이지 2"로 각각 지칭된다. 중합된 에틸렌계 불포화 단량체들의 전체 백분율(즉, 예비형성된 아크릴 및 단일 스테이지 또는 멀티-스테이지 라텍스로부터의 기여)은 "전체 % 아크릴"로 기록된다. 실시예 6 내지 실시예 9에서, 스테이지 1은 저 Tg 유화 중합된 스테이지에 상응하고, 스테이지 2는 고 Tg 유화 중합된 스테이지에 상응하고, 저 Tg 스테이지는 고 Tg 스테이지 전에 유화 중합되었다.

[0317] [표 1]

	비교예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
전체 % 폴리에테르	49	35	35	35	35
% 예비형성된 아크릴	21	15	15	15	15
% 스테이지 1	30	21.4	21.4	21.4	21.4
% 스테이지 2	0	28.6	28.6	28.6	28.6
스테이지 1:스테이지 2 중량비	100:0	43:57	43:57	43:57	43:57
스테이지 1 단량체 중량비	EMA 50 BMA 40 BA 10	EMA 50 BMA 40 BA 10	EMA 50 BMA 40 BA 10	EMA 50 BMA 40 BA 10	EMA 50 BMA 40 BA 10
스테이지 1 Tg	30℃	30℃	30℃	30℃	30℃
스테이지 2 단량체 중량비	NA	EMA 85 BMA 10 BA 5 MMA 0	EMA 25 BMA 35 BA 5 MMA 35	EMA 10 BMA 30 BA 5 MMA 55	EMA 0 BMA 20 BA 5 MMA 75
스테이지 2 Tg	NA	51℃	51℃	60℃	72℃
델타 Tg	NA	21℃	21℃	30℃	42℃
전체 % 아크릴	51	65	65	65	65
% 고형물	30.8%	30.7%	30.5%	30.6%	30.4%
산가 (mg KOH/g 수지)	63	43.2	43.8	43.3	44.7
pH	6.4	6.5	6.5	6.5	6.5
평균 입자 크기 (마이크로미터)	0.21	0.22	0.22	0.23	0.23
점도 (#4 포트)	73"	21"	20"	19"	19"

[0318]

[0319] 수지 시스템 실시예 10 내지 실시예 19

[0320] 추가적인 멀티-스테이지 라텍스-함유 수지 시스템

[0321] 하기 공정을 사용하여 실시예 10 내지 실시예 19 각각의 수지 시스템을 생성하였다. 지시된 양은 실시예 13을

생성하는 데 사용된 양이었다. 나머지 실시예 10 내지 실시예 12 및 실시예 14 내지 실시예 19에 사용된 성분들의 각각의 양은 실시예 13의 양과 함께 하기 표 2에 나타나 있다. 표 2에 나타낸 바와 같이, 상이한 단량체 비, 상이한 중합체 Tg 및 상이한 스테이지 2 대 스테이지 1 비를 제공하도록 다양한 실시예에 대해 조정을 수행하였다.

[0322] 가열 및 냉각될 수 있고, 불활성 가스 또는 질소로 블랭킷되거나 이것이 스퍼징될 수 있는, 교반기, 환류 응축기, 및 열전쌍이 구비된 반응기에 399.5 부의 실시예 4 공중합체 및 114.0 부의 탈이온수를 첨가하였다. 교반하면서 그리고 베셀을 불활성 가스로 블랭킷한 상태에서, 혼합물을 81°C로 가열하였다. 온도가 되면, 16.25 부의 부틸 메타크릴레이트, 16.25 부의 부틸 아크릴레이트, 및 9.0 부의 메틸 메타크릴레이트를 첨가하였다. 이는, 폭스 방정식의 Tg 계산치가 -2°C이고 비가 39/39/22인 부틸 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트/메틸 메타크릴레이트의 단량체 블렌드이다. 단량체 첨가가 완료되었을 때, 31.25 부의 탈이온수를 사용하여 잔류 단량체 혼합물을 반응기 내로 행구었다. 82°C에서 반응기의 내용물에, 0.75 부의 벤조인을 35.0 부의 탈이온수로 반응기 내로 행구었다. 배치를 82°C로 가열하고, 0.75 부의 34% 과산화수소를 첨가하였다. 배치를 1시간 동안 유지하고, 온도가 88°C로 증가되게 하였다. 1시간 유지 후에, 중합체로의 단량체의 전환율은 93%인 것으로 결정되었다. 추가 1시간 유지 후에, 샘플을 취하고, 75 부의 탈이온수를 반응기에 첨가하였다. 샘플은 95%의 단량체가 중합체로 전환된 것으로 결정되었다. 배치를 82°C로 가열하고, 11.87 부의 부틸 메타크릴레이트, 5.87 부의 부틸 아크릴레이트, 및 100.75 부의 메틸 메타크릴레이트의 단량체 블렌드를 첨가하였다. 이 블렌드는, 폭스 방정식의 Tg 계산치가 82°C이고 비가 10/5/85인 부틸 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트/메틸 메타크릴레이트를 갖는다. 단량체 첨가가 완료되었을 때, 81.25 부의 탈이온수를 사용하여 잔류 단량체 혼합물을 반응기 내로 행구었다. 이어서, 0.87 부의 벤조인 및 0.87 부의 34% 과산화수소를 첨가하고, 37.0 부의 탈이온수로 반응기 내로 행구었다. 배치를 1시간 유지하고, 이후에 0.12 부의 벤조인 및 0.12 부의 34% 과산화수소를 첨가하고, 7.37 부의 탈이온수로 반응기 내로 행구었다. 배치를 온도에서 90분 동안 유지하였다. 이어서, 0.12 부의 벤조인 및 0.12 부의 34% 과산화수소를 첨가하고, 7.37 부의 탈이온수로 반응기 내로 행구었다. 배치를 2시간 동안 유지하고, 이어서 냉각하였다. 이는 30.0% 고형물, 35.8 mg KOH/g 수지 산가 및 0.34 마이크로미터 평균 입자 크기의 재료를 생성하였다.

[0323] 하기 표 2는 실시예 10 내지 실시예 19의 수지 시스템의 조성 구성을 비교한다. 달리 지시되지 않는 한, 표 2에서의 양은 모두 중량부이다. 표 2에서, 폴리에테르 중합체 부분 및 아크릴 중합체 부분의 중량 기여는 표 1에 사용된 것과 동일한 명명법을 사용하여 나타나 있다. 실시예 10 내지 실시예 19에서, 스테이지 1은 저 Tg 유화 중합된 스테이지에 상응하고, 스테이지 2는 고 Tg 유화 중합된 스테이지에 상응하고, 저 Tg 스테이지는 고 Tg 스테이지 전에 유화 중합되었다.

[0324] [표 2]

	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18	실시예 19
% 폴리에테르	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
% 예비형성된 아크릴	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
% 스테이지 1	30	21.4	21.4	30	21.4	25	30	21.4	30	25
% 스테이지 2	39.4	48	48	39.4	48	44.4	39.4	48	39.4	44.4
전체 % 아크릴	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
스테이지 1:스테이지 2 중량비	43:57	31:69	31:69	43:57	31:69	36:64	43:57	31:69	43:57	36:64
스테이지 1 단량체 중량비	BMA 42 MMA 40 BA 18	BMA 72 MMA 10 BA 18	BMA 42 MMA 40 BA 18	BMA 72 MMA 10 BA 18	BMA 72 MMA 10 BA 18	BMA 57 MMA 25 BA 18	BMA 42 MMA 40 BA 18	BMA 42 MMA 40 BA 18	BMA 72 MMA 10 BA 18	BMA 57 MMA 25 BA 18
스테이지 1 Tg	29°C	9°C	29°C	9°C	9°C	19°C	29°C	29°C	9°C	19°C
스테이지 2 단량체 중량비	BMA 32 MMA 63 BA 5	BMA 32 MMA 63 BA 5	BMA 10 MMA 85 BA 5	BMA 10 MMA 85 BA 5	BMA 10 MMA 85 BA 5	BMA 20 MMA 75 BA 5	BMA 10 MMA 85 BA 5	BMA 32 MMA 63 BA 5	BMA 32 MMA 63 BA 5	BMA 20 MMA 75 BA 5
스테이지 2 Tg	62°C	62°C	82°C	82°C	82°C	72°C	82°C	62°C	62°C	72°C
델타 Tg	33°C	53°C	53°C	73°C	73°C	53°C	53°C	33°C	53°C	53°C
% 고형물	39.9%	30.0%	30.2%	30.0%	29.9%	29.7%	29.7%	29.9%	29.9%	29.9%
산가 (mg KOH/g 수지)	35.8	35.2	35.0	35.8	35.6	35.0	35.5	35.0	35.0	35.2
평균 입자 크기 (마이크로미터)	0.32	0.34	0.35	0.34	0.35	0.31	0.32			

[0325]

[0326] 최종(Finish) 실시예 6 내지 최종 실시예 9

[0327] 인사이드 스프레이 코팅 조성물

[0328] 비교예 5 및 실시예 6 내지 실시예 9 각각의 수지 시스템을 사용하여 인사이드 스프레이 음료 캔 코팅 조성물을 제형화하였다. 생성된 인사이드 스프레이 코팅 조성물은 하기 표 3에 "최종" 실시예 6 내지 최종 실시예 9로 나타나 있고, 비교예 5를 사용하여 제조된 인사이드 스프레이 코팅 조성물과 대비하여 소정 코팅 성능 특성이 기록되어 있다. 특정 최종 실시예 번호는 인사이드 스프레이 코팅 조성물 내로 혼합되는 지시된 수지 시스템에

상응한다.

[0329] [표 3]

	최종 비교예 5	최종 실시예 6	최종 실시예 7	최종 실시예 8	최종 실시예 9
비교예 5	63.7	63.8	64.2	64.1	64.5
실시예 6	0	63.8	0	0	0
실시예 7	0	0	64.2	0	0
실시예 8	0	0	0	64.1	0
실시예 9	0	0	0	0	64.5
달이온수	30.1	27.4	27.0	27.2	26.8
부틸 셀로솔브	2.7	4.1	4.1	4.1	4.1
아밀 알코올	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
부틸 알코올	0	1.1	1.1	1.1	1.1
DMEA	필요한 대로	필요한 대로	필요한 대로	필요한 대로	필요한 대로
제형화된 % 비휘발성 물질	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5
점도	36"	43"	41"	41"	39"
낙하 손상 Δ (mA)	0.2	0.4	0.5	0.1	0.1
Tg 측정치 (°C)	44/106	45/102	61/103	40/70/102	39/79/103
스캘핑, %	96	77	87	89	92
시트르산 블러시 SW	10	6	6	6	6

[0330]

[0331]

최종 비교예 5의 경우, 2개의 Tg 값이 관찰되었으며, 이때 44°C 값은 단일 스테이지 라텍스에 기인하고, 106°C 값은 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체 분산물에 기인하였다.

[0332]

표 3에서와 같이, 실시예 10 내지 실시예 19 각각의 수치 시스템을 사용하여 인사이드 스프레이 음료 캔 코팅 조성물을 또한 제형화하였다. 생성된 인사이드 스프레이 코팅 조성물은 하기 표 4에 "최종" 실시예 10 내지 최종 실시예 19로 나타나 있고, 소정 코팅 성능 특성이 기록되어 있다. 특정 최종 실시예 번호는 인사이드 스프레이 코팅 조성물 내로 혼입되는 지시된 수치 시스템에 상응한다.

[0333]

[표 4]

최종 실시예	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
중합체	65.6	65.4	64.9	65.4	65.6	66.0	66.0	65.6	65.6	65.6
% 폴리에테르	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
% 아크릴	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
달이온수	23.6	23.8	24.2	23.6	23.6	23.2	23.2	23.6	23.6	23.6
부틸 셀로솔브	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
아밀 알코올	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
부틸 알코올	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
DMEA	필요한 대로	필요한 대로	필요한 대로	필요한 대로	필요한 대로	필요한 대로	필요한 대로	필요한 대로	필요한 대로	필요한 대로
제형화된 % NV	18.5	19.0	18.5	18.5	18.5	18.0	18.5	18.5	18.0	19.5
점도 (초)	62"	55"	52"	37"	38"	39"	41"	41"	41"	57"
낙하 손상 Δ (mA)	1.5	0.1	68.8	0.2	25	34.6	62.1	24.9	0.4	11.8
Tg 측정치 (°C)	44/77/101	18/82/102	45/102	13/102	17/101	34/94/103	41/103	46/77/104	17/82/104	30/93/107
스캘핑, %	68	80	97	93	99	91	88	80	74	90
시트르산 SW 블러시	7	6	8	6	8	8	9	9	8	8

[0334]

[0335]

표 3 및 표 4에 포함된 코팅 성능 데이터에 의해 나타난 바와 같이, 멀티-스테이지 라텍스의 사용은 폴리에테르 중합체 수준의 실질적인 감소를 가능하게 하였으며, 아울러, 소정의 중요한 최종 용도 성능 속성의 보존과 함께 아크릴 수준의 상응하는 증가를 가능하게 하였다. 이들 속성은 낙하 손상 후의 금속 노출 값의 낮은 변화, 및 대조예(즉, 최종 비교예 5이며, 예를 들어 최종 실시예 13과 비교) 대비 향미 스캘핑에 대한 비견되는 저항성에 의해 나타나는 바와 같은 가요성을 포함하였다. 특히, 몇몇의 최종 실시예에서는 대조예에 비견되는 가요성이 달성되었는데, 이는, 대조예 수치 시스템은 49 중량%의 폴리에테르 및 51 중량%의 아크릴을 포함하는 반면, 최종 실시예 수치 시스템은 20 내지 35 중량%의 폴리에테르 및 65 내지 80 중량%의 아크릴을 함유하였음에도 불구하고 그리고 그러하였다. 놀랍게도, 수치 시스템이 80 중량% 정도로 많은 아크릴을 함유한 많은 최종 실시예에서조차도 우수한 가요성이 달성되었다. 이러한 결과는 유의하였는데, 그 이유는 상기에 논의된 바와 같이, 전형적으

로, 통상적인 아크릴 시스템에서는, 특히 스티렌을 사용하지 않고서 제조된 아크릴의 경우, 가요성과 향미 스켈핑에 대한 저항성 사이에 트레이드오프가 있기 때문이다.

[0336] 실시예 10 내지 실시예 19의 멀티-스테이지 라텍스 시스템과 유사하지만, 고 Tg 스테이지 및 저 Tg 스테이지 중 하나 또는 둘 모두에 소량의 멀티-에틸렌계 불포화 단량체(예를 들어, 1,4-부탄다이올 다이메타크릴레이트)를 포함한 추가의 멀티-스테이지 라텍스 시스템을 또한 생성하였다. 그러한 멀티-에틸렌계 단량체의 포함은 수지 시스템으로부터 제형화된 인사이드 스프레이 음료 캔 코팅의 내부식성 및 블러시 저항성 둘 모두를 개선할 수 있으면서, 이러한 코팅의 유리한 낙하 손상 저항성 또는 향미 스켈핑 저항성 특성 중 어느 하나에도 부정적인 영향을 주지 않는 것으로 관찰되었다(데이터는 나타내지 않음). 그러한 유익한 특성은, 예를 들어, 모든 유화 중합된 스테이지들을 생성하는 데 사용되는 단량체들의 총 중량(예를 들어, 저 Tg 스테이지 및 고 Tg 스테이지를 형성하는 데 사용되는 단량체들의 총 중량)에 대한 멀티-에틸렌계 불포화 단량체의 중량을 기준으로 약 2.5 내지 약 5 중량%의 멀티-에틸렌계 불포화 단량체(예를 들어, 1,4-부탄다이올 다이메타크릴레이트)를 포함한 수지 시스템에 대해 관찰되었다.

[0337] 실시예 20

[0338] 저분자량 계면활성제를 사용하여 제조된 구배 Tg 라텍스

[0339] 가열 및 냉각될 수 있고, 불활성 가스 또는 질소로 블랭킷되거나 이것이 스파징될 수 있는, 교반기, 환류 응축기, 및 열전쌍이 구비된 반응기에, 318.6 부의 탈이온수 및 9.6 부의 RHODAPON UB(29 내지 30% 활성 소듐 라우릴 설페이트, CAS No. 68585-47-7, Solvay로부터 구매가능함)를 첨가한다. 교반하면서 그리고 베셀을 불활성 가스로 블랭킷한 상태에서, 혼합물을 80°C로 가열한다. 별도의 베셀 내에서, 52.8 부의 탈이온수, 4.2 부의 RHODAPON UB, 119.4 부의 부틸 메타크릴레이트, 29.9 부의 부틸 아크릴레이트, 14.9 부의 메틸 메타크릴레이트 및 1.7 부의 메타크릴산의 혼합물을 제조한다. 사용된 단량체들은, 폭스 방정식의 Tg 계산치가 9.6°C이고 중량비가 72/18/9/1인 부틸 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트/메틸 메타크릴레이트/메타크릴산이다. 이 혼합물은 중합성 단량체 예비-에멀전 1(ME-1)을 나타낸다. 제2 베셀 내에서, 71.3 부의 탈이온수, 5.4 부의 RHODAPON UB, 21.7 부의 부틸 메타크릴레이트, 10.9 부의 부틸 아크릴레이트, 171.6 부의 메틸 메타크릴레이트, 19.7 부의 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA) 및 2.2 부의 메타크릴산의 혼합물을 제조한다. 사용된 단량체들은, 폭스 방정식의 Tg 계산치가 78.0°C이고 중량비가 10/5/75.2/8.8/1인 부틸 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트/메틸 메타크릴레이트/HEMA/메타크릴산이다. 이 혼합물은 중합성 단량체 예비-에멀전 2(ME-2)를 나타내며, 그의 HEMA 함량은 적합한 가교결합제(예를 들어, 페놀 또는 멜라민 수지)를 사용하여 필름 가교결합을 용이하게 한다. 반응기 온도가 80°C에 도달할 때, 50 부의 탈이온수 중에 용해된 1.9 부의 과황산암모늄을 첨가한다. 5분 유지 후에, ME-1을 240분에 걸쳐 반응기 내로 직접 공급한다. 동시에, ME-2를 225분에 걸쳐 ME-1 베셀 내로 공급한다. 240분 후에, 40 부의 탈이온수를 사용하여 ME-1 베셀 및 ME-2 베셀의 잔존 내용물을 반응기 내로 행군다. 배치를 약 70°C로 냉각하면서 추가 30분 동안 유지한다. 일단 배치 온도가 약 70°C에 도달하면, 25 부의 탈이온수 중 0.95 부의 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드의 용액을 첨가한 후, 즉시 25 부의 탈이온수 중에 용해된 0.43 부의 에리트로브산의 용액을 첨가한다. 배치를 30분 동안 온도에서 유지하고, 이어서 냉각한다. 일단 배치가 40°C 이하로 냉각되면, 충분한 다이메틸아미노 에탄올을 첨가하여 pH를 약 8.0으로 상승시킨다. 라텍스를 100 마이크로미터 필터 백을 통해 여과한다. 생성된 구배 Tg 라텍스는 약 40% 고형물을 함유하고 pH가 약 8일 것이다.

[0340] 실시예 21

[0341] 저분자량 계면활성제를 사용하여 제조된 구배 Tg 라텍스

[0342] 가열 및 냉각될 수 있고, 불활성 가스 또는 질소로 블랭킷되거나 이것이 스파징될 수 있는, 교반기, 환류 응축기, 및 열전쌍이 구비된 반응기에, 318.0 부의 탈이온수 및 10.0 부의 RHODAPON UB를 첨가한다. 교반하면서 그리고 베셀을 불활성 가스로 블랭킷한 상태에서, 혼합물을 80°C로 가열한다. 별도의 베셀 내에서, 55.2 부의 탈이온수, 4.3 부의 RHODAPON UB, 125.0 부의 부틸 메타크릴레이트, 31.3 부의 부틸 아크릴레이트, 11.9 부의 메틸 메타크릴레이트, 3.9 부의 HEMA 및 1.7 부의 메타크릴산의 혼합물을 제조한다. 사용된 단량체들은, 폭스 방정식의 Tg 계산치가 8.9°C이고 중량비가 72/18/6.8/2.2/1인 부틸 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트/메틸 메타크릴레이트/HEMA/메타크릴산이다. 이 혼합물은 중합성 단량체 예비-에멀전 1(ME-1)을 나타낸다. 제2 베셀 내에서, 72.2 부의 탈이온수, 5.7 부의 RHODAPON UB, 22.4 부의 부틸 메타크릴레이트, 11.4 부의 부틸 아크릴레이트, 185.6 부의 메틸 메타크릴레이트, 6.6 부의 HEMA 및 2.3 부의 메타크릴산의 혼합물을 제조한다. 사용된 단량체들은, 폭스 방정식의 Tg 계산치가 81.0°C이고 중량비가 10/5/81.2/2.8/1인 부틸 메타크릴레이트/부틸 아크

릴레이트/메틸 메타크릴레이트/HEMA/메타크릴산이다. 이 혼합물은 중합성 단량체 예비-에멀전 2(ME-2)를 나타낸다. 반응기 온도가 80℃에 도달할 때, 50 부의 탈이온수 중에 용해된 2.0 부의 과황산암모늄을 첨가한다. 5분 유지 후에, ME-1을 240분에 걸쳐 반응기 내로 직접 공급한다. 동시에, ME-2를 225분에 걸쳐 ME-1 베셀 내로 공급한다. 240분 후에, 40 부의 탈이온수를 사용하여 ME-1 베셀 및 ME-2 베셀의 잔존 내용물을 반응기 내로 행군다. 배치를 약 70℃로 냉각하면서 추가 30분 동안 유지한다. 일단 배치 온도가 약 70℃에 도달하면, 25 부의 탈이온수 중 0.97 부의 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드의 용액을 첨가한 후, 즉시 25 부의 탈이온수 중에 용해된 0.44 부의 에리트로브산의 용액을 첨가한다. 배치를 30분 동안 온도에서 유지하고, 이어서 냉각한다. 일단 배치가 40℃ 이하로 냉각되면, 충분한 다이메틸에탄올 아민을 첨가하여 그의 pH를 약 8.0으로 상승시킨다. 라텍스를 100 마이크로미터 필터 백을 통해 여과한다. 생성된 구배 Tg 라텍스는 약 40% 고형물을 함유하고 pH가 약 8일 것이다.

[0343] 실시예 22

[0344] 수분산성 중합체 계면활성제를 사용하여 제조된 구배 Tg 라텍스

[0345] 가열 및 냉각될 수 있고, 불활성 가스 또는 질소로 블랭킷되거나 이것이 스파징될 수 있는, 교반기, 환류 응축기, 및 열전쌍이 구비된 반응기에 399.5 부의 실시예 4 공중합체 및 220.3 부의 탈이온수를 첨가한다. 교반하면서 그리고 베셀을 불활성 가스로 블랭킷한 상태에서, 혼합물을 82℃로 가열한다. 별도의 베셀 내에서, 65.15 부의 부틸 메타크릴레이트, 16.29 부의 부틸 아크릴레이트, 9.05 부의 메틸 메타크릴레이트 및 0.75 부의 벤조인의 혼합물을 제조한다. 사용된 단량체들은, 폭스 방정식의 Tg 계산치가 9℃이고 중량비가 72/18/10인 부틸 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트/메틸 메타크릴레이트이다. 이 혼합물은 스테이지 1 중합성 단량체들을 나타낸다. 다른 베셀 내에서, 1.62 부의 34% 과산화수소 및 72 부의 탈이온수를 혼합함으로써 개시제 용액을 제조한다. 또 다른 베셀 내에서, 11.87 부의 부틸 메타크릴레이트, 5.87 부의 부틸 아크릴레이트, 100.75 부의 메틸 메타크릴레이트 및 0.87 부의 벤조인의 혼합물을 제조한다. 사용된 단량체들은, 폭스 방정식의 Tg 계산치가 82℃이고 중량비가 10/5/85인 부틸 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트/메틸 메타크릴레이트이다. 이 혼합물은 스테이지 2 중합성 단량체들을 나타낸다. 반응기 온도가 81℃에 도달할 때, 스테이지 1 단량체 혼합물 및 개시제 용액은 240분에 걸쳐 반응기 내로 별개로 공급된다. 동시에, 스테이지 2 단량체 혼합물을 225분에 걸쳐 스테이지 1 단량체 혼합물 내로 공급한다. 240분 후에, 81.25 부의 탈이온수를 사용하여 스테이지 1 단량체 혼합물 베셀 및 스테이지 2 단량체 혼합물 베셀 둘 모두를 반응기 내로 행군다. 82℃에서 반응기의 내용물에, 0.12 부의 벤조인 및 0.12 부의 34% 과산화수소를 첨가하고, 7.37 부의 탈이온수로 반응기 내로 행군다. 배치를 30분 동안 유지하고, 발열되게 한다. 30분 후에, 0.12 부의 벤조인 및 0.12 부의 34% 과산화수소를 첨가하고, 7.37 부의 탈이온수로 반응기 내로 행군다. 배치를 1시간 동안 온도에서 유지하고, 이어서 냉각한다. 생성된 구배 Tg 라텍스는 약 30% 고형물을 함유하고, 산가가 약 36 mg KOH/g이고 평균 입자 크기가 0.3 마이크로미터일 것이다.

[0346] 본 발명은 하기 실시 형태에 추가로 개시되어 있다.

[0347] 1. 수성 코팅 조성물로서,

[0348] 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 갖는 멀티-스테이지 중합체 라텍스 - 상기 라텍스는 하기 중 하나 또는 둘 모두를 가지며: (i) 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 적어도 20℃, 적어도 30℃, 적어도 35℃, 적어도 40℃, 적어도 50℃, 적어도 60℃, 또는 적어도 70℃ 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 저 Tg 유화 중합된 스테이지, 또는 (ii) 구배 Tg; 단, 상기 라텍스가 (i)을 갖는 경우, 상기 유화 중합된 스테이지들의 50 중량% 초과하는 Tg 계산치가 바람직하게는 적어도 40℃, 적어도 50℃, 적어도 60℃, 적어도 70℃, 또는 적어도 80℃임 -; 및

[0349] 수성 담체 액체를 포함하며,

[0350] 상기 수성 코팅 조성물은 식품 또는 음료 캔 코팅 조성물인, 수성 코팅 조성물.

[0351] 2. 수성 코팅 조성물로서,

[0352] 수분산성 중합체 및 멀티-스테이지 중합체 라텍스의 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 포함하는 수지 시스템 - 상기 수분산성 중합체는 멀티-스테이지 중합체 라텍스 내로 혼입되거나, 멀티-스테이지 중합체 라텍스와 블렌딩되거나, 또는 둘 모두이고; 상기 라텍스는 하기 중 하나 또는 둘 모두를 가짐: (i) 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 적어도 20℃, 적어도 30℃, 적어도 35℃, 적어도 40℃, 적어도 50℃, 적어도 60℃, 또는 적어도 70℃ 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 저 Tg 유화 중합된 스테이지, 또는 (ii) 구배 Tg -; 및

- [0353] 수성 담체 액체를 포함하며,
- [0354] 상기 수성 코팅 조성물은 식품 또는 음료 캔 코팅 조성물인, 수성 코팅 조성물.
- [0355] 3. 실시 형태 2에 있어서, 상기 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 형성하는 데 사용되는 단량체들은 상기 수분산성 중합체의 존재 하에서 유화 중합되는, 코팅 조성물.
- [0356] 4. 실시 형태 2 또는 실시 형태 3에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 아크릴 중합체, 폴리에테르 중합체, 폴리올레핀 중합체, 폴리에스테르 중합체, 폴리우레탄 중합체, 또는 이들의 혼합물 또는 공중합체를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0357] 5. 수성 코팅 조성물로서,
- [0358] 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 갖는 멀티-스테이지 중합체 라텍스를 포함하는 수지 시스템 - 상기 멀티-스테이지 라텍스는 수분산성 중합체의 수성 분산물의 존재 하에서 에틸렌계 불포화 단량체들을 유화 중합함으로써 형성되며,
- [0359] 상기 라텍스는 하기 중 하나 또는 둘 모두를 가지며: (i) 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 적어도 20°C, 적어도 30°C, 적어도 35°C, 적어도 40°C, 적어도 50°C, 적어도 60°C, 또는 적어도 70°C 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 저 Tg 유화 중합된 스테이지, 또는 (ii) 구배 Tg,
- [0360] 상기 수분산성 중합체는 폴리에테르 중합체를 포함함 -; 및
- [0361] 수성 담체 액체를 포함하며,
- [0362] 상기 수성 코팅 조성물은 식품 또는 음료 캔 코팅 조성물인, 수성 코팅 조성물.
- [0363] 6. 실시 형태 2 내지 실시 형태 5 중 어느 하나에 있어서, 상기 라텍스가 (i)을 갖는 경우, 상기 유화 중합된 스테이지들의 50 중량% 초과는 Tg 계산치가 적어도 40°C, 적어도 50°C, 적어도 60°C, 적어도 70°C, 또는 적어도 80°C인 것을 조건으로 하는, 코팅 조성물.
- [0364] 7. 수성 코팅 조성물로서,
- [0365] 수분산성 중합체(예를 들어, 폴리에테르 중합체)의 존재 하에서 2개 이상의 스테이지(예를 들어, 저 Tg 스테이지 및 고 Tg 스테이지) 중에서 에틸렌계 불포화 단량체들을 유화 중합함으로써 형성된 멀티-스테이지 중합체 라텍스를 포함하는 수지 시스템 - 상기 유화 중합된 에틸렌계 불포화 단량체들은 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트(예를 들어, n-부틸 아크릴레이트), 및 부틸 메타크릴레이트(예를 들어, n-부틸 메타크릴레이트) 중 2개 이상(예를 들어, 2개, 3개, 4개, 또는 5개)을 적어도 80 중량% 포함함 -; 및
- [0366] 수성 담체 액체를 포함하며,
- [0367] 상기 코팅 조성물은 식품 또는 음료 캔 코팅 조성물인, 수성 코팅 조성물.
- [0368] 8. 실시 형태 2 내지 실시 형태 7 중 어느 하나에 있어서, 상기 수지 시스템은 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도되는 단위를, 상기 수분산성 중합체 및 상기 유화 중합된 스테이지들을 형성하는 데 사용되는 단량체들의 합계 중량을 기준으로 적어도 60 중량%, 적어도 65 중량%, 적어도 70 중량%, 적어도 75 중량%, 또는 적어도 80 중량%로 포함하는, 코팅 조성물.
- [0369] 9. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치는 40°C 초과이고, 상기 저 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치는 40°C 미만인, 코팅 조성물.
- [0370] 10. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치는 45°C 초과이고, 상기 저 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치는 35°C 미만인, 코팅 조성물.
- [0371] 11. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치는 50°C 초과이고, 상기 저 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치는 30°C 미만인, 코팅 조성물.
- [0372] 12. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치는 60°C 초과이고, 상기 저 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치는 20°C 미만인, 코팅 조성물.
- [0373] 13. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치는 70°C 초과이고,

상기 저 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치는 10℃ 미만인, 코팅 조성물.

- [0374] 14. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 저 Tg 유화 중합된 스테이지는 상기 고 Tg의 유화 중합된 스테이지 전에 유화 중합되는, 코팅 조성물.
- [0375] 15. 실시 형태 1 내지 실시 형태 13 중 어느 하나에 있어서, 상기 저 Tg 유화 중합된 스테이지는 상기 고 Tg의 유화 중합된 스테이지 후에 유화 중합되는, 코팅 조성물.
- [0376] 16. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 고 Tg의 유화 중합된 스테이지에 대한 상기 저 Tg 유화 중합된 스테이지의 중량비는 5:95 내지 95:5, 20:80 내지 70:30, 또는 25:75 내지 48:52의 범위인, 코팅 조성물.
- [0377] 17. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 유화 중합된 스테이지들 중 적어도 하나를 형성하는 데 사용되는 단량체들(그리고 일부 실시 형태에서는 상기 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 형성하는 데 사용되는 총 단량체들)은 적어도 30 중량%, 적어도 50 중량%, 적어도 70 중량%, 적어도 85 중량%, 또는 적어도 95 중량% (또는 심지어 100 중량%)의 하나 이상의 (메트)아크릴레이트를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0378] 18. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 유화 중합된 스테이지들 중 적어도 하나를 형성하는 데 사용되는 단량체들(그리고 일부 실시 형태에서는 상기 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 형성하는 데 사용되는 총 단량체들)은 적어도 30 중량%, 적어도 50 중량%, 적어도 70 중량%, 적어도 85 중량%, 또는 적어도 95 중량% (또는 심지어 100 중량%)의 하나 이상의 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0379] 19. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 유화 중합된 스테이지들 중 적어도 하나를 형성하는 데 사용되는 단량체들(그리고 일부 실시 형태에서는 상기 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 형성하는 데 사용되는 총 단량체들)은 적어도 30 중량%, 적어도 50 중량%, 적어도 70 중량%, 적어도 85 중량%, 또는 적어도 95 중량%의 하나 이상의 알킬 메타크릴레이트를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0380] 20. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 유화 중합된 스테이지들 중 적어도 하나를 형성하는 데 사용되는 단량체들(그리고 일부 실시 형태에서는 상기 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 형성하는 데 사용되는 총 단량체들)은, 지환족 기 또는 적어도 4개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 탄화수소 기를 갖는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 적어도 30 중량%, 적어도 35 중량%, 적어도 40 중량%, 또는 적어도 45 중량%, 또는 심지어 80 중량% 또는 그 이상으로 포함하는, 코팅 조성물.
- [0381] 21. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 유화 중합된 스테이지들 중 적어도 하나를 형성하는 데 사용되는 단량체들(그리고 일부 실시 형태에서는, 상기 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 형성하는 데 사용되는 총 단량체들)은, 적어도 4개의 탄소 원자를 포함하고 적어도 3개의 탄소 원자의 최장 사슬 길이를 갖는 선형 또는 분지형 탄화수소 기를 갖는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 적어도 20 중량%, 적어도 30 중량%, 적어도 35 중량%, 적어도 40 중량%, 또는 심지어 80 중량% 또는 그 이상으로 포함하는, 코팅 조성물.
- [0382] 22. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 유화 중합된 스테이지들 중 적어도 하나를 형성하는 데 사용되는 단량체들(그리고 일부 실시 형태에서는, 상기 개별적인 2개 이상의 유화 중합된 스테이지 각각을 형성하는 데 사용되는 단량체들)은 하나 이상의 C1-C3 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0383] 23. 실시 형태 22에 있어서, 상기 하나 이상의 C1-C3 알킬(메트)아크릴레이트는 에틸 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 또는 이들의 조합을 포함하는, 코팅 조성물.
- [0384] 24. 실시 형태 20 내지 실시 형태 23 중 어느 하나에 있어서, 상기 유화 중합된 스테이지들 중 적어도 하나를 형성하는 데 사용되는 단량체들(그리고 일부 실시 형태에서는, 상기 개별적인 2개 이상의 유화 중합된 스테이지 각각을 형성하는 데 사용되는 단량체들)은 상기 지환족 기 또는 적어도 4개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 탄화수소 기를 갖는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체 및 상기 하나 이상의 C1-C3 알킬 (메트)아크릴레이트 둘 모두를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0385] 25. 실시 형태 1 내지 실시 형태 6 또는 실시 형태 8 내지 실시 형태 24 중 어느 하나에 있어서, 상기 유화 중합된 스테이지들 중 적어도 하나를 형성하는 데 사용되는 단량체들(그리고 일부 실시 형태에서는, 상기 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 형성하는 데 사용되는 총 단량체들)은 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트(예를 들어, n-부틸 아크릴레이트), 및 부틸 메타크릴레이트(예를 들어, n-부틸 메타크릴레이트) 중 하나 이상(예를 들어, 1개, 2개, 3개, 4개, 또는 5개)을 적어도 80 중량%로 포함하는, 코팅 조성물.

- [0386] 26. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 유화 중합된 스테이지들 중 적어도 하나를 형성하는 데 사용되는 단량체들(그리고 일부 실시 형태에서는, 상기 개별적인 2개 이상의 유화 중합된 스테이지 각각을 형성하는 데 사용되는 단량체들)은 부틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 또는 둘 모두를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0387] 27. 실시 형태 26에 있어서, 상기 적어도 하나의 유화 중합된 스테이지를 형성하는 데 사용되는 단량체들, 그리고 일부 실시 형태에서는, 상기 개별적인 2개 이상의 유화 중합된 스테이지 각각을 형성하는 데 사용되는 단량체들은, 둘 모두 n-부틸 메타크릴레이트, 및 에틸 메타크릴레이트 또는 메틸 메타크릴레이트 중 하나 또는 둘 모두를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0388] 28. 실시 형태 27에 있어서, 상기 적어도 하나의 유화 중합된 스테이지를 형성하는 데 사용되는 단량체들, 그리고 일부 실시 형태에서는, 상기 개별적인 2개 이상의 유화 중합된 스테이지 각각을 형성하는 데 사용되는 단량체들은 에틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 또는 n-부틸 아크릴레이트 중 하나 이상을 추가로 포함하는, 코팅 조성물.
- [0389] 29. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 유화 중합된 스테이지들 중 적어도 하나를 형성하는 데 사용되는 단량체들은 멀티-에틸렌계 불포화 단량체(예를 들어, 멀티-에틸렌계 불포화 (메트)아크릴레이트)를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0390] 30. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 코팅 조성물에는 비스페놀 A, 비스페놀 F, 및 비스페놀 S 각각이 실질적으로 없거나, 완전히 없거나, 이를 함유하지 않는, 코팅 조성물.
- [0391] 31. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 코팅 조성물은 할로겐화 단량체를 사용하여 제조되지 않거나, 할로겐화 단량체가 실질적으로 없거나, 완전히 없거나, 이를 함유하지 않는, 코팅 조성물.
- [0392] 32. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 코팅 조성물에는 스티렌이 실질적으로 없거나, 완전히 없거나, 이를 함유하지 않으며, 선택적으로 또한, 치환된 스티렌 화합물이 실질적으로 없거나, 완전히 없거나, 이를 함유하지 않는, 코팅 조성물.
- [0393] 33. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 수지 시스템(및 선택적으로 상기 코팅 조성물)에는 비닐 방향족 화합물이 실질적으로 없거나, 완전히 없거나, 이를 함유하지 않는, 코팅 조성물.
- [0394] 34. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 형성하는 데 사용되는 총 단량체들의 Tg 계산치는 적어도 0°C, 적어도 20°C, 적어도 30°C, 적어도 40°C, 또는 적어도 50°C인, 코팅 조성물.
- [0395] 35. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 저 Tg 유화 중합된 스테이지 및 상기 고 Tg 유화 중합된 스테이지(및 선택적으로 임의의 추가의 선택적인 유화 중합된 스테이지)를 형성하는 데 사용되는 단량체들은 단일 중합체 Tg를 갖지 않는 어떠한 단량체도 포함하지 않는, 코팅 조성물.
- [0396] 36. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 저 Tg 유화 중합된 스테이지 및 상기 고 Tg 유화 중합된 스테이지를 형성하는 데 사용되는 단량체들은, 만일 존재한다 하더라도, 단일중합체 Tg를 갖지 않는 단량체를, 상기 저 Tg 스테이지 및 상기 고 Tg 스테이지를 형성하는 데 사용되는 단량체들의 총 중량을 기준으로 5 중량% 미만으로 포함하는, 코팅 조성물.
- [0397] 37. 실시 형태 2 내지 실시 형태 36 중 어느 하나에 있어서, 상기 수지 시스템은 상기 수분산성 중합체 및 상기 2개 이상의 유화 중합된 에틸렌계 불포화 단량체로 본질적으로 이루어지는, 코팅 조성물.
- [0398] 38. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 2개 이상의 유화 중합된 스테이지는 상기 저 Tg 유화 중합된 스테이지 및 상기 고 Tg 유화 중합된 스테이지로 본질적으로 이루어지는, 코팅 조성물.
- [0399] 39. 실시 형태 2 내지 실시 형태 36 중 어느 하나에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 하나 이상의 중화된 산 또는 염기 기를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0400] 40. 실시 형태 2 내지 실시 형태 39 중 어느 하나에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도되는 하나 이상의 구조 단위, 더 전형적으로는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트로부터 유도되는 하나 이상의 구조 단위를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0401] 41. 실시 형태 40에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 산- 또는 무수물-작용성 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도되는 하나 이상의 구조 단위를 포함하는, 코팅 조성물.

- [0402] 42. 실시 형태 39 내지 실시 형태 41 중 어느 하나에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 하나 이상의 암모니아-중화된 또는 아민-중화된 산 또는 무수물 기를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0403] 43. 실시 형태 2 내지 실시 형태 42 중 어느 하나에 있어서, 상기 수분산성 중합체 대 유화 중합된 스테이지들의 중량비는 50:50 미만, 40:60 미만, 30:70 미만, 25:75 미만, 또는 20:80 미만인, 코팅 조성물.
- [0404] 44. 실시 형태 2 내지 실시 형태 43 중 어느 하나에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 Tg 계산치가 적어도 60°C, 적어도 70°C, 적어도 80°C, 또는 80 내지 110°C인 폴리에테르 중합체를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0405] 45. 실시 형태 2 내지 실시 형태 44 중 어느 하나에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 방향족 폴리에테르 중합체를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0406] 46. 실시 형태 2 내지 실시 형태 45 중 어느 하나에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 수평균 분자량이 적어도 2,000, 적어도 3,000, 또는 적어도 4,000인, 코팅 조성물.
- [0407] 47. 실시 형태 2 내지 실시 형태 46 중 어느 하나에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 유기 용액 중합된 중합체를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0408] 48. 실시 형태 2 내지 실시 형태 47 중 어느 하나에 있어서, 상기 수분산성 중합체는, 연장제 및 다이에폭사이드를 포함하는 반응물질들로부터 형성된 폴리에테르 중합체를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0409] 49. 실시 형태 48에 있어서, 상기 다이에폭사이드는 2가 페놀의 다이에폭사이드를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0410] 50. 실시 형태 49에 있어서, 상기 2가 페놀은 오르토-치환된 2가 페놀을 포함하는, 코팅 조성물.
- [0411] 51. 실시 형태 50에 있어서, 상기 오르토-치환된 2가 페놀의 다이에폭사이드는 테트라메틸 비스페놀 F의 다이에폭사이드(예를 들어, 테트라메틸 비스페놀 F의 다이글리시딜 에테르)를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0412] 52. 실시 형태 50에 있어서, 상기 오르토-치환된 2가 페놀의 다이에폭사이드는 2,2'-바이페놀, 또는 페놀 산소 원자에 대해 오르토 위치에 있는 고리-고리 가교 결합을 갖는 다른 가교된 2가 페놀의 다이에폭사이드를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0413] 53. 실시 형태 48에 있어서, 상기 다이에폭사이드는 방향족 다이올(예를 들어, 벤젠 다이메탄올, 바닐릴 알코올, 푸란 다이메탄올 등), 방향족 이산(예를 들어, 아이소프탈산, 테레프탈산 등), 지방족 다이올, 지방족 이산, 지환족 다이올(예를 들어, 사이클로부탄 다이올, 예컨대 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄다이올), 지환족 이산(예를 들어, 사이클로부탄 이산, 예컨대 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄 다이카르복실산), 또는 이들의 조합의 다이에폭사이드를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0414] 54. 실시 형태 48 내지 실시 형태 53 중 어느 하나에 있어서, 상기 연장제는 2가 페놀을 포함하는, 코팅 조성물.
- [0415] 55. 실시 형태 54에 있어서, 상기 연장제는 2가 모노페놀을 포함하는, 코팅 조성물.
- [0416] 56. 실시 형태 55에 있어서, 상기 2가 모노페놀은 하이드로퀴논을 포함하는, 코팅 조성물.
- [0417] 57. 실시 형태 54에 있어서, 상기 연장제는 2,2'-바이페놀, 또는 페놀 산소 원자에 대해 오르토 위치에 있는 고리-고리 가교 결합을 갖는 다른 가교된 2가 페놀을 포함하는, 코팅 조성물.
- [0418] 58. 실시 형태 2 내지 실시 형태 50 및 실시 형태 53 내지 실시 형태 56 중 어느 하나에 있어서, 상기 수분산성 중합체(및 선택적으로 상기 코팅 조성물)에는 비스페놀로부터 유도되는 임의의 구조 단위가 실질적으로 없거나, 완전히 없거나, 이를 함유하지 않는, 코팅 조성물.
- [0419] 59. 실시 형태 2 내지 실시 형태 58 중 어느 하나에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 폴리에테르 중합체 및 비닐 부가 성분 둘 모두를 포함하는 공중합체를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0420] 60. 실시 형태 59에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0421] 61. 실시 형태 59 또는 실시 형태 60에 있어서, 상기 비닐 부가 성분은 (i) (메트)아크릴산 및 (ii)(메트)아크릴레이트 둘 모두를 포함하는 단량체 혼합물로부터 형성되는, 코팅 조성물.
- [0422] 62. 실시 형태 60 또는 실시 형태 61에 있어서, 상기 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체는 3차 아민의 존재

하에서 산- 또는 무수물-작용성 아크릴레이트 중합체와 반응된 옥시란-작용성 폴리에테르 중합체의 반응 생성물을 포함하는, 코팅 조성물.

- [0423] 63. 실시 형태 60 내지 실시 형태 62 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체를 형성하는 데 사용되는 폴리에테르 중합체는 상기 폴리에테르-아크릴레이트 공중합체의 30 내지 95 중량%를 구성하는, 코팅 조성물.
- [0424] 64. 실시 형태 2 내지 실시 형태 63 중 어느 하나에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 산가가 40 내지 200 mg KOH/g인, 코팅 조성물.
- [0425] 65. 실시 형태 2 내지 실시 형태 64 중 어느 하나에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 2차 하이드록실기를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0426] 66. 실시 형태 2 내지 실시 형태 65 중 어느 하나에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 세그먼트를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0427] 67. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 코팅 조성물에는 비스페놀 A, 비스페놀 F, 및 비스페놀 S 각각이 실질적으로 없거나, 완전히 없거나, 이를 함유하지 않는, 코팅 조성물.
- [0428] 68. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 코팅 조성물은 점도(포드 컵 #2, 25°C)가 20 내지 80초이고, 식품 또는 음료 캔을 위한 인사이드 스프레이 코팅 조성물인, 코팅 조성물.
- [0429] 69. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 코팅 조성물은, 355 mL no. 211 드로잉 및 아이어닝된 알루미늄 음료 캔의 내부 상에 캔당 115 밀리그램의 건조 필름 중량으로 스프레이 적용되고, 188°C 내지 199°C(캔 돔에서 측정됨)에서 55초 동안 경화될 때, 121°C에서 압력 하에서 2% 시트르산 중에서의 레토르트 후에, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M Company로부터 입수가능한 SCOTCH 610 테이프를 사용하여, ASTM D 3359 - 시험 방법 B에 따라 시험될 때 9 또는 10의 하부 측벽 접착력 등급 값을 나타내는, 코팅 조성물.
- [0430] 70. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 코팅 조성물은, 355 mL no. 211 드로잉 및 아이어닝된 알루미늄 음료 캔의 내부 상에 캔당 115 밀리그램의 건조 필름 중량으로 스프레이 적용되고, 188°C 내지 199°C(캔 돔에서 측정됨)에서 55초 동안 경화될 때, 탈이온수와의 접촉각이 약 80 초과, 더 바람직하게는 약 85 초과, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 90 초과를 나타내는, 코팅 조성물.
- [0431] 71. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 수지 시스템은 상기 코팅 조성물 중 수지 고형물의 총 중량에 대한 상기 수분산성 중합체와 상기 2개 이상의 유화 중합된 스테이지의 합계 중량을 기준으로 상기 코팅 조성물의 적어도 10 중량%, 적어도 20 중량%, 적어도 50 중량%, 적어도 75 중량%, 적어도 90 중량%, 또는 적어도 99 중량%를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0432] 72. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 코팅 조성물은 가교결합제를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0433] 73. 실시 형태 72에 있어서, 상기 가교결합제는 페노플라스트를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0434] 74. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 수성 담체 액체는 적어도 50 중량%의 물을 포함하는, 코팅 조성물.
- [0435] 75. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 코팅 조성물은 5 중량% 내지 40 중량% 고형물, 더 전형적으로는 10 중량% 내지 30 중량% 고형물, 및 15 중량% 내지 25 중량% 고형물을 포함하는, 코팅 조성물.
- [0436] 76. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 코팅 조성물은 총 수지 고형물을 기준으로 적어도 50 중량%의 상기 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 포함하는, 코팅 조성물.
- [0437] 77. 실시 형태 2 내지 실시 형태 76 중 어느 하나에 있어서, 상기 코팅 조성물은, 상기 수분산성 중합체와 상기 2개 이상의 유화 중합된 스테이지들의 합계 중량을 기준으로 하여 상기 수분산성 중합체 및 상기 2개 이상의 유화 중합된 스테이지를 총 수지 고형물을 기준으로 적어도 50 중량%, 적어도 75 중량%, 적어도 90 중량%, 또는 적어도 95 중량%로 포함하는, 코팅 조성물.
- [0438] 78. 실시 형태 2 내지 실시 형태 77 중 어느 하나에 있어서, 상기 중합된 에틸렌계 불포화 단량체들의 총량은 상기 코팅 조성물의 총 수지 고형물의 50 중량% 초과, 바람직하게는 60 중량% 초과, 더욱 더 바람직하게는 70 중량% 초과, 그리고 최적으로는 80 중량% 이상을 구성하는, 코팅 조성물.

- [0439] 79. 실시 형태 78에 있어서, 상기 고 Tg 및 상기 저 Tg의 유화 중합된 단량체들은 상기 코팅 조성물에 존재하는 상기 중합된 에틸렌계 불포화 단량체들의 총량의 적어도 50 중량%, 적어도 60 중량%, 적어도 75 중량%, 또는 적어도 85 중량% 또는 그 이상을 구성하는, 코팅 조성물.
- [0440] 80. 실시 형태 2 내지 실시 형태 79 중 어느 하나에 있어서, 중합된 에틸렌계 불포화 단량체들은 수분산성 중합체와, 중합된 에틸렌계 불포화 단량체들의 총 합계 중량의 적어도 60 중량%, 적어도 65 중량%, 적어도 70 중량%, 적어도 75 중량%, 또는 적어도 80 중량%를 구성하는, 코팅 조성물.
- [0441] 81. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 코팅 조성물은, 355 mL no. 211 2-피스 드로잉 및 아이어닝된 알루미늄 음료 캔의 내부 상에 캔당 115 밀리그램 코팅 중량으로 스프레이 적용되고, 188°C 내지 199°C(캔 돔에서 측정됨)에서 55초 동안 경화될 때, 본 명세서에 개시된 낙하 손상 후 금속 노출 시험에 따라 시험될 때 3.5 mA 미만의 금속 노출을 제공하는, 코팅 조성물.
- [0442] 82. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 코팅 조성물은, 355 mL no. 211 2-피스 드로잉 및 아이어닝된 알루미늄 음료 캔의 내부 상에 캔당 115 밀리그램 코팅 중량으로 스프레이 적용되고, 188°C 내지 199°C(캔 돔에서 측정됨)에서 55초 동안 경화될 때, 네킹 후 금속 노출의 변화가 1.0 mA 미만, 더 바람직하게는 0.1 mA 미만의 변화, 그리고 더욱 더 바람직하게는 측정가능한 변화가 없는 것에 의해 나타나는 바와 같이 네킹 및 플랜징(flanging) 시험을 통과할 수 있는, 코팅 조성물.
- [0443] 83. 임의의 선행하는 실시 형태의 코팅 조성물로부터 형성되는 경화된 코팅이 금속 기재의 적어도 일부분 상에 배치된, 식품 또는 음료 캔, 또는 이의 일부분.
- [0444] 84. 실시 형태 83에 있어서, 전체 평균 건조 코팅 필름 중량이 1.0 내지 6.5 그램/제곱미터인, 식품 또는 음료 캔, 또는 이의 일부분.
- [0445] 85. 실시 형태 83 또는 실시 형태 84에 있어서, 상기 금속 기재는 평균 두께가 125 내지 635 마이크로미터인, 식품 또는 음료 캔, 또는 이의 일부분.
- [0446] 86. 실시 형태 82 내지 실시 형태 84 중 어느 하나에 있어서, 상기 코팅은 알루미늄 음료 캔의 내부 식품-접촉 코팅인, 식품 또는 음료 캔, 또는 이의 일부분.
- [0447] 87. 실시 형태 83 내지 실시 형태 86 중 어느 하나에 있어서, 상기 경화된 코팅은 탈이온수와의 접촉각이 약 80 초과, 더 바람직하게는 약 85 초과, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 90 초과를 나타내는, 식품 또는 음료 캔.
- [0448] 88. 실시 형태 83 내지 실시 형태 87 중 어느 하나에 있어서, 패키징된 식품 또는 음료 제품이 담긴, 식품 또는 음료 캔.
- [0449] 89. 식품 또는 음료 캔의 코팅 방법으로서, 금속 기재를 식품 또는 음료 캔 또는 이의 일부분으로 형성하기 전에 또는 후에, 실시 형태 1 내지 실시 형태 82 중 어느 하나의 코팅 조성물을 상기 금속 기재의 표면에 적용하는 단계를 포함하는, 방법.
- [0450] 90. 실시 형태 89에 있어서, 상기 코팅 조성물은 측벽 몸체 부분 및 단부 부분을 포함하는 캔의 내부 표면 상에 스프레이 적용되는, 방법.
- [0451] 91. 실시 형태 89 또는 실시 형태 90에 있어서, 상기 캔은 알루미늄 음료 캔인, 방법.
- [0452] 92. 실시 형태 1의 멀티-스테이지 중합체 라텍스 또는 실시 형태 2 내지 실시 형태 81 중 어느 하나의 수지 시스템.
- [0453] 93. 비스페놀 A, 비스페놀 F, 및 비스페놀 S 각각이 실질적으로 없거나, 완전히 없거나, 이를 함유하지 않고, 또한 선택적으로, 스티렌이 실질적으로 없거나, 완전히 없거나, 이를 함유하지 않는 라텍스 분산물의 제조 방법으로서,
- [0454] 수분산성 중합체(예를 들어, 임의의 선행하는 실시 형태의 수분산성 중합체)의 수성 분산물을 제공하는 단계; 및
- [0455] 상기 수성 분산물의 존재 하에서 2개 이상의 스테이지를 유화 중합하여 멀티-스테이지 중합체 라텍스를 형성하는 단계로서, 상기 라텍스는 하기 중 하나 또는 둘 모두를 갖는, 상기 단계를 포함하는, 방법: (i) 고 Tg 유화 중합된 스테이지의 Tg 계산치보다 바람직하게는 적어도 20°C, 적어도 30°C, 적어도 35°C, 적어도 40°C, 적

어도 50℃, 적어도 60℃, 또는 적어도 70℃ 더 낮은 Tg 계산치를 갖는 저 Tg 유화 중합된 스테이지, 또는 (ii) 구배 Tg.

- [0456] 94. 실시 형태 93에 있어서, 상기 수분산성 중합체는 폴리에테르 중합체를 포함하는, 방법.
- [0457] 95. 실시 형태 93에 있어서, 상기 폴리에테르 중합체는 염기-중화된 산 기, 산-중화된 염기 기, 또는 이들의 조합을 갖는 방향족 폴리에테르 중합체를 포함하는, 방법.
- [0458] 96. 실시 형태 93 내지 실시 형태 95 중 어느 하나에 있어서, 상기 수분산성 중합체 대 유화 중합된 스테이지들의 중량비는 50:50 미만, 40:60 미만, 30:70 미만, 25:75 미만, 또는 20:80 미만인, 방법.
- [0459] 97. 실시 형태 93 내지 실시 형태 95 중 어느 하나에 있어서, 중합된 에틸렌계 불포화 단량체들은 수분산성 중합체와, 중합된 에틸렌계 불포화 단량체들의 총 합계 중량의 적어도 60 중량%, 적어도 65 중량%, 적어도 70 중량%, 적어도 75 중량%, 또는 적어도 80 중량%를 구성하는, 방법.
- [0460] 98. 실시 형태 93 내지 실시 형태 97 중 어느 하나에 있어서, 상기 저 Tg 유화 중합된 스테이지는 상기 고 Tg의 유화 중합된 스테이지 전에 유화 중합되는, 방법.
- [0461] 99. 실시 형태 93 내지 실시 형태 97 중 어느 하나에 있어서, 상기 저 Tg 유화 중합된 스테이지는 상기 고 Tg의 유화 중합된 스테이지 후에 유화 중합되는, 방법.
- [0462] 100. 실시 형태 93 내지 실시 형태 99 중 어느 하나로부터 생성되는 라텍스 분산물.
- [0463] 101. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 유화 중합된 에틸렌계 불포화 단량체 성분, 그리고 더 바람직하게는 상기 라텍스 전체는, 상기 라텍스를 제조하는 데 사용되는 상기 에틸렌계 불포화 단량체 성분 및 중합성 단량체들의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 이하, 그리고 더 바람직하게는 0.1 중량% 이하의 저분자량 계면활성제를 포함하거나 이로부터 유도되는, 코팅 조성물, 캔, 방법, 중합체 라텍스 또는 라텍스 분산물.
- [0464] 102. 실시 형태 1 내지 실시 형태 100 중 어느 하나에 있어서, 상기 유화 중합된 에틸렌계 불포화 단량체 성분, 그리고 더 바람직하게는 상기 라텍스 전체는 주로 또는 오로지 저분자량 계면활성제만을 사용하여 유도되는, 코팅 조성물, 캔, 방법, 중합체 라텍스 또는 라텍스 분산물.
- [0465] 103. 임의의 선행하는 실시 형태에 있어서, 상기 유화 중합된 에틸렌계 불포화 단량체 성분, 그리고 더 바람직하게는 상기 라텍스 전체는 또한 또는 대신에, 하나 이상의 중합성 계면활성제의 존재 하에서 유화 중합되는, 코팅 조성물, 캔, 방법, 중합체 라텍스 또는 라텍스 분산물.
- [0466] 104. 임의의 선행하는 청구항에 있어서, 상기 유화 중합된 에틸렌계 불포화 단량체 성분, 그리고 더 바람직하게는 상기 라텍스 전체는, 상기 라텍스를 제조하는 데 사용되는 상기 에틸렌계 불포화 단량체 성분 및 중합성 단량체들의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 이하, 그리고 더 바람직하게는 0.1 중량% 이하의 아크릴아미드-유형 단량체를 포함하거나 이로부터 유도되는, 코팅 조성물, 캔, 방법, 중합체 라텍스 또는 라텍스 분산물.
- [0467] (실시예에서 사용되는 원료 및 구성분에 대한 재료 안전성 데이터 시트, 기술 데이터 시트 및 제품 브로슈어를 포함하여) 모든 특허, 특허 출원, 및 간행물, 및 본 명세서에 인용된 전자적으로 입수가능한 자료의 완전한 개시내용이 마치 개별적으로 포함된 것처럼 본 명세서에 참고로 포함된다. 전술한 상세한 설명 및 실시예들은 단지 이해의 명료성을 위해 제시되었다. 이로부터의 어떠한 불필요한 제한도 없음이 이해되어야 한다. 당업자에게 자명한 변화가 실시 형태에 의해 규정되는 본 발명 내에 포함될 것이므로, 본 발명은 제시되고 설명된 정확한 세부 사항으로 한정되지 않는다. 본 명세서에 예시적으로 개시된 발명은, 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 구체적으로 개시되지 않은 임의의 요소의 부재 하에서 적합하게 실시될 수 있다.