



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년09월07일
(11) 등록번호 10-0756744
(24) 등록일자 2007년08월31일

(51) Int. Cl.

C08J 9/00 (2006.01) C08L 23/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-7003845

(22) 출원일자 2006년02월24일

심사청구일자 2006년03월30일

변역문제출일자 2006년02월24일

(65) 공개번호 10-2006-0041311

공개일자 2006년05월11일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/027641

국제출원일자 2004년08월25일

(87) 국제공개번호 WO 2005/021638

국제공개일자 2005년03월10일

(30) 우선권주장

60/497,527 2003년08월25일 미국(US)

60/548,493 2004년02월27일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

일본공개특허 평05-93009(1993.4.16)

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 15 항

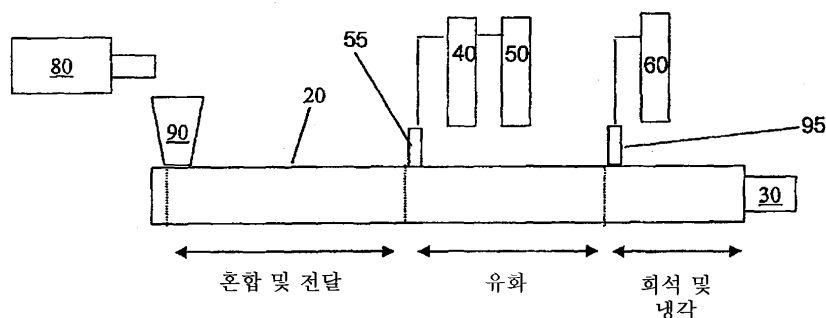
심사관 : 김계숙

(54) 수성 분산액

(57) 요약

본 발명은 1종 이상의 열가소성 수지; 1종 이상의 분산제; 및 물을 포함하는, 12 미만의 pH를 갖는 수성 분산액을, 1종 이상의 열가소성 수지; 1종 이상의 분산제; 및 물을 포함하는, 약 5 μ m 미만의 부피 평균 입도를 갖는 분산액과 함께 개시한다. 일부 분산액은 열가소성 수지의 중량을 기준으로 분산제를 약 4 중량% 미만으로 포함한다. 다른 분산액은 1종 이상의 프로필렌-풍부 알파-올레핀 혼성중합체; 1종 이상의 분산제; 및 물을 포함한다. 또한, 본 발명은 상기 분산액들을 제조하는 방법을 개시한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

스페쓰, 데이브

미국 48640 미시건주 미들랜드 에바마 1207

스트랜드버그, 게리

미국 48858 미시건주 마운트 플레즌트 더블유. 윈
로드 2256

딜, 찰스

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 듀베리 119

슈미트, 데일

미국 48642 미시건주 미들랜드 스워드 애비뉴 5301

마크, 케빈

미국 48640 미시건주 미들랜드 우드록 로드 1138

(56) 선행기술조사문헌

일본공개특허 2000-273260(2000.10.3)

일본공개특허 2002-241957(2002.8.28)

일본공개특허 2000-226466(2000.8.15)

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

(A) 1종 이상의 열가소성 수지; (B) 1종 이상의 분산제; 및 (C) 물을 포함하고, pH가 12 미만이며; 열가소성 수지가 에틸렌, C₄-C₂₀ 선형, 분지형 또는 고리형 디엔, 및 화학식 H₂C=CHR (R은 C₁-C₂₀ 선형, 분지형 또는 고리형 알킬기 또는 C₆-C₂₀ 아릴기임)로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 공단량체와 프로필렌의 공중합체를 포함하고, 프로필렌 공중합체가 에틸렌 함량 5 내지 25 중량% 및 프로필렌 함량 95 내지 75 중량%를 포함하는 프로필렌-풍부 알파-올레핀 혼성중합체이며, 상기 공중합체가

(a) 90 °C 미만의 융점;

(b) 탄성이 0.935M+12 이하이도록 하는 (탄성은 % 단위이며, M은 500% 인장 탄성율로서 MPa 단위임) 탄성 대 500% 인장 탄성율의 관계; 및

(c) 굴곡 탄성율이 $4.2e^{0.27M}+50$ 이하이도록 하는 (굴곡 탄성율은 MPa 단위이며, M은 500% 인장 탄성율로서 MPa 단위임) 굴곡 탄성율 대 500% 인장 탄성율의 관계를 갖는 수성 분산액.

청구항 9

(A) 1종 이상의 열가소성 수지; (B) 1종 이상의 분산제; 및 (C) 물을 포함하고, pH가 12 미만이며; 열가소성 수지가 에틸렌, C₄-C₂₀ 선형, 분지형 또는 고리형 디엔, 및 화학식 H₂C=CHR (R은 C₁-C₂₀ 선형, 분지형 또는 고리형 알킬기 또는 C₆-C₂₀ 아릴기임)로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 공단량체와 프로필렌의 공중합체를 포함하고, 프로필렌 공중합체가 프로필렌으로부터 유래된 단위, 및 에틸렌 및 C₄ 내지 C₂₀ 알파-올레핀으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 공단량체를 포함하며, 65 몰% 초과와 프로필렌 함량, 15,000 내지 200,000의 중량평균 분자량 (Mw), 1.5 내지 4의 중량평균 분자량/수평균 분자량 비 (Mw/Mn), 및 DSC에 의해 결정된 30 내지 80 J/g의 용해열을 갖는 프로필렌-풍부 알파-올레핀 혼성중합체인 수성 분산액.

청구항 10

제9항에 있어서, 프로필렌-풍부 알파-올레핀 혼성중합체가 프로필렌 에틸렌 혼성중합체인 수성 분산액.

청구항 11

삭제

청구항 12

제10항에 있어서, 프로필렌 에틸렌 혼성중합체가 5 중량% 내지 25 중량%의 에틸렌 함량을 갖는 수성 분산액.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

제10항에 있어서, 프로필렌 에틸렌 혼성중합체가 14.6 및 15.7 ppm에서 레지오-에리(regio-error)에 상응하는 동등한 강도의 ^{13}C NMR 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 프로필렌-에틸렌 공중합체인 수성 분산액.

청구항 33

(A) 1종 이상의 열가소성 수지; (B) 1종 이상의 분산제; 및 (C) 물을 포함하고, 12 미만의 pH 및 5 μm 미만의 평균 입도를 가지고, 분산제가 열가소성 수지의 중량을 기준으로 분산액의 4 중량% 미만이며; 상기 열가소성 수지가, (a) 14.6 및 15.7 ppm에서 레지오-에리에 상응하는 동등한 강도의 ^{13}C NMR 피크를 갖는 것을 특징으로 하며 (b) 에틸렌이 공중합체 중에 5 중량% 내지 25 중량%의 양으로 존재하고, 프로필렌이 공중합체 중에 95 중량% 내지 75 중량%의 양으로 존재하는 프로필렌-에틸렌 공중합체인 수성 분산액.

청구항 34

삭제

청구항 35

제8항 또는 제10항에 있어서, 프로필렌 에틸렌 혼성중합체가 비-메탈로센(nonmetallocene) 금속-중심 헤테로아틸 리간드 촉매를 사용해서 제조된 프로필렌-에틸렌 공중합체인 수성 분산액.

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

제8항 또는 제10항에 있어서, ^{13}C NMR로 측정된 프로필렌-풍부 혼성중합체의 이소탁틱 트리아드(isotactic triad)(mm)가 0.85를 초과하는 것을 특징으로 하는 수성 분산액.

청구항 58

제8항 또는 제10항에 있어서, ASTM D-790-97에 따라 측정된 혼성중합체의 굴곡 탄성율이 50 kpsi 미만인 수성 분산액.

청구항 59

제9항에 있어서, 혼성중합체의 용점이 140 °C 미만인 수성 분산액.

청구항 60

제10항에 있어서, 혼성중합체의 용점이 90 °C 미만인 수성 분산액.

청구항 61

제8항 또는 제10항에 있어서, 혼성중합체의 용해열이 80 J/g 미만인 수성 분산액.

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

제12항에 있어서, 프로필렌 에틸렌 혼성중합체가 14.6 및 15.7 ppm에서 레지오-에러(regio-error)에 상응하는 동등한 강도의 ^{13}C NMR 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 프로필렌-에틸렌 공중합체인 수성 분산액.

청구항 65

제12항에 있어서, 프로필렌 에틸렌 혼성중합체가 비-메탈로센(nonmetallocene) 금속-중심 헤테로아릴 리간드 촉매를 사용해서 제조된 프로필렌-에틸렌 공중합체인 수성 분산액.

청구항 66

제8항 또는 제9항에 있어서, 분산액의 pH가 7 내지 11인 것인, 수성 분산액.

명세서

기술분야

<1> <관련 출원에 대한 상호 참조>

<2> 본 출원은 2003년 8월 25일 출원된 미국 가출원 제60/497527호 및 2004년 2월 27일 출원된 미국 가출원 제60/548493호를 우선권으로 주장하며, 이들 문헌의 개시내용은 그 전체가 본원에 참고로 포함된다.

배경기술

<3> 여러 가지 종류의 열가소성 수지의 수성 분산액이 당업계에 알려져 있다. 그의 분산 매질로서 물을 사용하여 제조되는 수성 분산액은 분산 매질로 유기 용매를 사용하여 제조되는 분산액에 비해 인화성, 작업 환경, 취급 편의성 등의 면에서 매우 유리하기 때문에, 수성 분산액은 광범위한 분야에서 사용되어 왔다. 예를 들어, 수성 분산액을 기재, 예컨대 종이, 섬유, 목재, 금속 또는 플라스틱 성형품의 표면에 코팅 및 건조하는 경우, 형성된 수지 코팅물은 내수성, 내유성, 내약품성, 내부식성 및 가열 밀봉성(heat sealability)을 갖는 기재를 제공할

것이다.

- <4> 열가소성 수지의 통상적인 수성 분산액은 수지 원료인 중합 가능한 단량체를 분산제의 존재 하에 수성 매질 중에 유화 중합으로 중합시키는 방법, 또는 용융된 열가소성 수지 및 수성 매질, 및 임의로 분산제를, 전단력을 인가하여 혼합하는 방법에 의해 제조되었다. 전자의 방법은 사용할 수 있는 중합 가능한 단량체의 수가 제한되어 있어, 제조할 수 있는 열가소성 수지의 수성 분산액의 종류가 제한된다는 단점이 있다. 전자의 방법은 또한 중합 반응의 조절이 복잡할 뿐만 아니라 장치가 복잡하다는 단점도 있다. 반면, 후자의 방법은 비교적 간단한 장치로 광범위한 수지에 적용할 수 있다.
- <5> <발명의 요약>
- <6> 일 측면에서 본 발명은 (A) 1종 이상의 열가소성 수지, (B) 1종 이상의 분산제 및 (C) 물을 포함하며 pH가 12 미만인 수성 분산액을 제공한다. 다른 측면에서 본 발명은 (A) 1종 이상의 열가소성 수지, (B) 1종 이상의 분산제 및 (C) 물을 포함하며 부피 평균 입도가 약 5 μm 미만인 수성 분산액을 제공한다. 상기 어느 한 측면에 따른 일부 분산액에 있어서, 분산제는 열가소성 수지의 중량을 기준으로 하여 약 4 중량% 미만을 차지한다. pH 12 이하의 일부 분산액에서, 분산액은 또한 부피 평균 입도가 약 5 μm 미만이다. 입도가 약 5 μm 미만인 일부 분산액은 또한 그의 pH가 12 미만이다. 또 다른 실시양태에서, 분산액의 pH는 12 미만이고, 그의 평균 입도는 약 5 μm 미만이며, 분산제는 열가소성 수지의 중량을 기준으로 하여 약 4 중량% 미만을 차지한다.
- <7> 일부 분산액에서, 열가소성 수지는 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 선형, 분지형 또는 고리형 디엔, 또는 에틸렌 비닐 화합물, 예컨대 비닐 아세테이트 및 화학식 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}$ (R은 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 선형, 분지형 또는 고리형 알킬기 또는 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 아릴기임)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 1종 이상의 공단량체와 에틸렌의 알파-올레핀 혼성중합체이다. 바람직한 공단량체로는 프로필렌, 1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 및 1-도데센을 들 수 있다. 일부 실시양태에서, 에틸렌의 혼성중합체의 밀도는 약 0.92 g/cc 미만이다.
- <8> 다른 실시양태에서, 열가소성 수지는 에틸렌, $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 선형, 분지형 또는 고리형 디엔 및 화학식 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}$ (R은 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 선형, 분지형 또는 고리형 알킬기 또는 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 아릴기임)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 1종 이상의 공단량체와 프로필렌의 혼성중합체를 포함한다. 바람직한 공단량체로는 에틸렌, 1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 및 1-도데센을 들 수 있다. 일부 실시양태에서, 공단량체는 혼성중합체의 약 5 중량% 내지 약 25 중량%가 존재한다. 일부 실시양태에서는 프로필렌-에틸렌 혼성중합체가 바람직하다.
- <9> 특정 실시양태에서 유용한 프로필렌의 혼성중합체의 일부는 에틸렌-유래의 단위 5 내지 25 중량% 및 프로필렌-유래의 단위 95 내지 75 중량%를 포함하는 프로필렌-풍부 알파-올레핀 혼성중합체이다. 일부 실시양태에서, 90°C 미만의 융점; 탄성이 0.935M+12 이하이도록 하는 (탄성은 % 단위이며, M은 500% 인장 탄성율로서 MPa 단위임) 탄성 대 500% 인장 탄성율과의 관계; 및 굴곡 탄성율이 $4.2e^{0.27M}+50$ 이하이도록 하는 (굴곡 탄성율은 MPa 단위이며, M은 500% 인장 탄성율로서 MPa 단위임) 굴곡 탄성율 대 500% 인장 탄성율과의 관계를 갖는 프로필렌-풍부 알파-올레핀 혼성중합체가 바람직하다. 일부 실시양태에서, 프로필렌-풍부 알파-올레핀 혼성중합체는 에틸렌-유래의 단위 6 내지 20 중량% 및 프로필렌-유래의 단위 94 내지 80 중량%를 포함한다. 다른 실시양태에서, 에틸렌-유래의 단위 8 내지 20 중량% 및 프로필렌-유래의 단위 92 내지 80 중량%를 포함하는 중합체가 바람직하다. 또 다른 실시양태에서, 중합체는 에틸렌-유래의 단위 10 내지 20 중량% 및 프로필렌-유래의 단위 90 내지 80 중량%를 포함한다.
- <10> 다른 실시양태에서, 프로필렌-풍부 알파-올레핀 혼성중합체는 에틸렌 및 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 알파-올레핀으로 이루어지는 군 중에서 선택되는 1종 이상의 공단량체와 프로필렌의 공중합체를 포함하며, 프로필렌 함량이 65 몰%를 초과하고, 중량 평균 분자량(Mw)은 약 15,000 내지 약 200,000이며, 중량 평균 분자량/수 평균 분자량의 비율(Mw/Mn)은 약 1.5 내지 약 4인 것이 바람직하다.
- <11> 일부 프로필렌-풍부 알파-올레핀 혼성중합체는 DSC에 의해 결정된 바로는 약 80 J/g 미만, 바람직하게는 약 8 내지 약 80, 또는 보다 바람직하게는 약 30 내지 약 80 J/g의 용해열을 갖는다.
- <12> 일부 실시양태에서, 1종 이상의 열가소성 수지의 결정화도는 약 50% 미만이다. 다른 실시양태에서, 결정화도는 약 5% 내지 약 45%, 또는 약 5% 내지 약 40%이다.

- <13> 임의의 적합한 분산제를 사용할 수 있다. 그러나 특정 실시양태에서, 분산제로는 1종 이상의 카르복실산, 1종 이상의 카르복실산의 염, 또는 카르복실산 에스테르 또는 카르복실산 에스테르의 염을 들 수 있다. 분산제로서 유용한 카르복실산의 일례는 몬탄산과 같은 지방산이다. 일부 바람직한 실시양태에서, 카르복실산, 카르복실산의 염, 또는 카르복실산 에스테르의 1종 이상의 카르복실산 단편 또는 카르복실산 에스테르 염의 1종 이상의 카르복실산 단편은 25개 미만의 탄소 원자를 갖는다. 다른 실시양태에서, 카르복실산, 카르복실산의 염, 또는 카르복실산 에스테르의 1종 이상의 카르복실산 단편 또는 카르복실산 에스테르 염의 1종 이상의 카르복실산 단편은 12 내지 25개의 탄소 원자를 갖는다. 일부 실시양태에서, 카르복실산, 카르복실산의 염, 또는 카르복실산 에스테르 또는 그의 염의 1종 이상의 카르복실산 단편은 15 내지 25개의 탄소 원자를 갖는 것이 바람직하다. 다른 실시양태에서, 탄소 원자의 개수는 25 내지 60개이다. 일부 바람직한 염은 알칼리 금속 양이온, 알칼리 토금속 양이온, 또는 암모늄 또는 알킬 암모늄 양이온으로 이루어지는 군 중에서 선택되는 양이온을 포함한다.
- <14> 또 다른 실시양태에서, 분산제는 에틸렌 카르복실산 중합체 및 그들의 염, 예컨대 에틸렌 아크릴산 공중합체 또는 에틸렌 메타크릴산 공중합체로 이루어지는 군 중에서 선택된다.
- <15> 다른 실시양태에서, 분산제는 알킬 에테르 카르복실레이트, 석유 술포네이트, 술포화된 폴리옥시에틸렌화 알코올, 황산화 또는 인산화된 폴리옥시에틸렌화 알코올, 중합체 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드/에틸렌 옥시드 분산제, 1차 및 2차 알코올 에톡실레이트, 알킬 글리코시드 및 알킬 글리세라이드로부터 선택된다.
- <16> 상기 열거된 분산제의 임의의 조합물을 사용하여 일부의 수성 분산액을 제조할 수도 있다.
- <17> 본원에 기재된 일부 분산액은 유리한 입도 분포를 갖는다. 특정 실시양태에서, 분산액은 부피 평균 입경(Dv)을 수 평균 입경(Dn)으로 나눈 것으로 정의되는 입도 분포가 약 2.0 이하이다. 다른 실시양태에서, 분산액의 입도 분포는 약 1.5 이하이다.
- <18> 본원에 기재된 일부 분산액의 평균 입도는 약 1.5 μm 미만이다. 다른 실시양태에서, 평균 입도는 약 0.05 내지 약 1.5 μm 이다. 또 다른 실시양태에서, 분산액의 평균 입도는 약 0.5 내지 약 1.5 μm 이다.
- <19> pH 12 미만의 분산액의 경우, 일부 분산액의 pH는 약 5 내지 약 11.5, 바람직하게는 약 7 내지 약 11, 더욱 바람직하게는 약 9 내지 약 11이다. pH는 염기(분산제)의 종류 또는 강도, 염기가 염 형태로 전환되는 전환도, 분산되는 열가소성 중합체의 종류, 및 용융 혼련(예컨대, 압출기) 처리 조건을 비롯한 많은 인자에 의해 조절될 수 있다. pH는 동일 반응계에서 조절되거나, 또는 카르복실산 분산제를 염 형태로 전환한 후 열가소성 수지에 첨가하여 분산액을 형성함으로써 조절될 수 있다. 이들 중에서, 동일 반응계에서 염을 형성하는 것이 바람직하다.
- <20> 바람직하게는, 분산액의 고형분 함량은 약 74 부피% 미만인 것을 특징으로 한다. 일부 분산액의 고형분 함량은 약 5 내지 약 74 부피%이다. 다른 분산액의 고형분 함량은 약 70 부피% 미만, 약 65 부피% 미만, 또는 약 5 내지 약 50 부피%이다.
- <21> 다른 측면에서, 본 발명의 실시양태는 (1) (A) 1종 이상의 열가소성 수지 및 (B) 1종 이상의 분산제를 용융 혼련하여 용융 혼련된 생성물을 제조하는 단계 및 (2) 상기 용융 혼련된 생성물을 희석하고, 얻어진 혼합물을 용융 혼련하여 평균 입도가 약 5 μm 미만인 수성 분산액을 형성하는 단계를 포함하는 수성 분산액의 제조 방법을 제공한다. 다른 실시양태는 (1) (A) 1종 이상의 열가소성 수지 및 (B) 1종 이상의 분산제를 용융 혼련하여 용융 혼련된 생성물을 제조하는 단계 및 (2) 상기 용융 혼련된 생성물을 희석하고, 얻어진 혼합물을 용융 혼련하여 pH가 12 미만인 수성 분산액을 형성하는 단계를 포함하는 수성 분산액의 제조 방법을 제공한다. 어느 하나의 측면에 따른 일부 방법에 있어서, 분산제는 열가소성 수지의 중량을 기준으로 하여 약 4 중량% 미만을 차지한다. pH가 12 이하인 분산액을 제공하는 일부 방법에서, 분산액은 또한 부피 평균 입도가 약 5 μm 미만이다. 입도가 약 5 μm 미만인 일부 분산액은 또한 그의 pH가 12 미만이다. 본 방법들에 관한 실시양태는 상술한 열가소성 수지 및 분산제를 사용한다. 또한 일부 실시양태에서, 본 방법들은 상술한 하나 이상의 특성을 갖는 분산액을 제공한다.
- <22> 다른 측면에서, 본 발명의 실시양태는 (A) 1종 이상의 프로필렌-풍부 알파-올레핀 혼성중합체, (B) 1종 이상의 분산제 및 (C) 물을 포함하는 수성 분산액을 제공한다. 바람직한 알파-올레핀은 에틸렌이며, 바람직하게는 약 5 내지 약 25 중량%의 양으로 존재한다. 이 측면에 따른 본 발명의 일부 실시양태에서, 프로필렌-풍부 알파-올레핀 혼성중합체는 ^{13}C NMR로 측정된 이소탁틱 트리어드(isotactic triad)(mm)가 약 0.85를 초과하는 것을 특징으로 한다. 이러한 프로필렌-풍부 알파-올레핀 혼성중합체의 일부는 에틸렌-유래의 단위 5 내지 25 중량% 및 프로필렌-유래의 단위 95 내지 75 중량%를 포함한다. 또한, 프로필렌-풍부 알파-올레핀 혼성중합체의 일부

는 (a) 90℃ 미만의 용점, (b) 탄성이 0.935M+12 이하이도록 하는 (탄성은 % 단위이며, M은 500% 인장 탄성율로서 MPa 단위임) 탄성 대 500% 인장 탄성율과의 관계, 및 (c) 굴곡 탄성율이 $4.2e^{0.27M}+50$ 이하이도록 하는 (굴곡 탄성율은 MPa 단위이며, M은 500% 인장 탄성율로서 MPa 단위임) 굴곡 탄성율 대 500% 인장 탄성율과의 관계를 갖는다. 일부 실시양태에서, 프로필렌-풍부 알파-올레핀 혼성중합체는 에틸렌-유래의 단량체 6 내지 20 중량% 및 프로필렌-유래의 단위 94 내지 80 중량%를 포함한다. 다른 실시양태에서, 에틸렌-유래의 단위 8 내지 20 중량% 및 프로필렌-유래의 단위 92 내지 80 중량%를 포함하는 중합체가 바람직하다. 또 다른 실시양태에서, 중합체는 에틸렌-유래의 단위 10 내지 20 중량% 및 프로필렌-유래의 단위 90 내지 80 중량%를 포함한다.

- <23> 다른 실시양태에서, 프로필렌-풍부 알파-올레핀 혼성중합체는 에틸렌 및 C₄ 내지 C₂₀ 알파-올레핀으로 이루어지는 군 중에서 선택되는 1종 이상의 공단량체와 프로필렌의 공중합체를 포함하며, 이 공중합체는 프로필렌 함량이 65 몰%를 초과하고, 중량 평균 분자량(Mw)은 약 15,000 내지 약 200,000이며, 중량 평균 분자량/수 평균 분자량의 비율 (Mw/Mn)은 약 1.5 내지 약 4이다.
- <24> 이 측면에 사용되는 열가소성 수지 또는 프로필렌-풍부 알파-올레핀 혼성중합체의 일부는 DSC로 측정되는 용해열이 약 80 J/g 미만, 바람직하게는 약 8 내지 약 80 J/g, 더욱 바람직하게는 약 8 내지 약 30 J/g이다.
- <25> 일부 실시양태에서, 프로필렌-풍부 알파-올레핀 혼성중합체의 결정화도는 약 50% 미만이다. 다른 실시양태에서, 결정화도는 약 5% 내지 약 45%, 또는 약 5% 내지 약 40%이다.
- <26> 또 다른 실시양태에서, 프로필렌-풍부 혼성중합체는 ASTM D-790-97에 따라 측정된 굴곡 탄성율이 약 50 kpsi 미만, 바람직하게는 약 40 kpsi 미만, 더욱 바람직하게는 약 30 kpsi 미만이다. 일부 분산액에서는, 굴곡 탄성율의 값이 작은 중합체가 바람직하다. 예를 들면, 일부 중합체의 굴곡 탄성율은 약 2 내지 약 15 kpsi, 특히 약 4 내지 약 10 kpsi이다.
- <27> 용점이 약 140℃ 미만, 바람직하게는 약 130℃ 미만, 더욱 바람직하게는 약 120℃ 미만인 프로필렌-풍부 혼성중합체 또는 열가소성 수지가 사용된다. 일부 바람직할 실시양태에서, 프로필렌-풍부 혼성중합체 또는 열가소성 수지의 용점은 약 90℃ 미만이다.
- <28> 본 발명의 이 측면의 실시양태에서 임의의 적합한 분산제를 사용할 수 있다. 그러나 특정 실시양태에서, 분산제로는 1종 이상의 카르복실산, 1종 이상의 카르복실산의 염, 카르복실산 에스테르 또는 카르복실산 에스테르의 염을 들 수 있다. 일부 바람직할 실시양태에서, 카르복실산, 카르복실산의 염, 카르복실산 에스테르 또는 그의 염의 1종 이상의 카르복실산 단편은 25개 미만의 탄소 원자를 갖는다. 다른 실시양태에서, 이러한 잔기는 12 내지 25개의 탄소 원자를 갖는다. 일부 실시양태에서는 15 내지 25개의 탄소 원자가 바람직하다. 또 다른 실시양태에서, 분산제로는 1종 이상의 카르복실산, 1종 이상의 카르복실산의 염, 카르복실산 에스테르 또는 그의 염의 1종 이상의 카르복실산 단편은 25 내지 60개의 탄소 원자를 갖는다. 일부 바람직한 염으로는 알칼리 금속 양이온, 알칼리 토금속 양이온, 또는 암모늄 또는 알킬 암모늄 양이온으로 이루어지는 군 중에서 선택되는 양이온을 들 수 있다.
- <29> 또 다른 실시양태에서, 분산제는 에틸렌 아크릴산 공중합체 또는 에틸렌 메타크릴산 공중합체와 같은 에틸렌 산중합체로 이루어지는 군 중에서 선택된다.
- <30> 다른 실시양태에서, 분산제는 알킬 에테르 카르복실레이트, 석유 술포네이트, 술포화된 폴리옥시에틸렌화 알코올, 황산화 또는 인산화된 폴리옥시에틸렌화 알코올, 중합체 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드/에틸렌 옥시드 분산제, 1차 및 2차 알코올 에톡실레이트, 알킬 글리코시드 및 알킬 글리세라이드로부터 선택된다.
- <31> 상기 열거된 분산제의 임의의 조합물을 사용하여 일부의 수성 분산액을 제조할 수도 있다.
- <32> 본원에 기재된 일부 분산액은 유리한 입도 분포를 갖는다. 특정 실시양태에서, 분산액은 부피 평균 입경(Dv)을 수 평균 입경(Dn)으로 나눈 것으로 정의되는 입도 분포가 약 2.0 이하이다. 다른 실시양태에서는, 분산액의 입도 분포가 약 1.5 이하이다.
- <33> 본원에 기재된 일부 분산액은 부피 평균 입도가 약 1.5 μm 미만인 입자를 포함한다. 다른 실시양태에서, 평균 입도는 약 0.05 내지 약 1.5 μm이다. 또 다른 실시양태에서, 분산액의 평균 입도는 약 0.5 내지 약 1.5 μm이다.
- <34> pH 12 미만의 분산액의 경우, 일부 분산액의 pH는 약 5 내지 약 11.5, 바람직하게는 약 7 내지 약 11, 더욱 바

람직하게는 약 9 내지 약 11이다.

<35> 바람직하게, 분산액의 고형분 함량은 약 74 부피% 미만인 것을 특징으로 한다. 일부 분산액의 고형분 함량은 약 5 내지 약 74 부피%이다. 다른 분산액의 고형분 함량은 약 70 부피% 미만, 약 65 부피% 미만, 또는 약 5 내지 약 50 부피%이다.

<36> 다른 측면에서, 본 발명의 실시양태는 (1) (A) 1종 이상의 프로필렌-풍부 알파-올레핀 혼성중합체 및 (B) 1종 이상의 분산제를 용융 혼련하여 용융 혼련된 생성물을 제조하는 단계 및 (2) 상기 용융 혼련된 생성물을 희석하고, 얻어진 혼합물을 용융 혼련하여 수성 분산액을 형성하는 단계를 포함하는 수성 분산액의 제조 방법을 제공한다. 특정 실시양태에서, 상기 방법은 용융 혼련된 생성물을 희석하여 pH가 12 미만인 수성 분산액을 제공하는 단계를 포함한다. 일부 방법은 평균 입도가 약 5 μm 미만인 분산액을 제공한다. 또 다른 실시양태에서, 상기 방법은 중합체의 중량을 기준으로 하여 약 4 중량% 미만의 분산제를 포함하는 분산액을 제공한다. 상기 방법들의 실시양태는 상술한 열가소성 수지 및 분산제를 사용한다. 또한 일부 실시양태에서, 상기 방법들은 상술한 하나 이상의 특성을 갖는 분산액을 제조한다.

<37> 또 다른 측면에서, 본 발명의 실시양태는 (A) 1종 이상의 열가소성 수지, (B) 1종 이상의 분산제 및 (C) 물을 포함하며, 상기 열가소성 수지는 에틸렌-유래의 단위 5 내지 25 중량% 및 프로필렌-유래의 단위 95 내지 75 중량%를 포함하는 프로필렌-풍부 알파-올레핀 혼성중합체를 포함하며, 상기 공중합체는 (a) 90°C 미만의 융점, (b) 탄성이 0.935M+12 이하이도록 하는 (탄성은 % 단위이며, M은 500% 인장 탄성율로서 MPa 단위임) 탄성 대 500% 인장 탄성율과의 관계, 및 (c) 굴곡 탄성율이 $4.2e^{0.27M}+50$ 이하이도록 하는 (굴곡 탄성율은 MPa 단위이며, M은 500% 인장 탄성율로서 MPa 단위임) 굴곡 탄성율 대 500% 인장 탄성율과의 관계를 갖는 것인 수성 분산액을 제공한다.

<38> 본 발명의 다른 측면에서, 일부 분산액은 각종 물품을 제조하는 데 적합하다. 이러한 물품의 일부로는 코팅물, 발포체 및 기포체(froth)뿐만 아니라 장식용 물품을 들 수 있다.

발명의 상세한 설명

<40> 후술하는 상세한 설명에서, 본원에 기재된 모든 숫자들은 "약" 또는 "대략"이라는 말이 함께 사용되는 지의 여부에 관계없이 근사값이다. 이들은 1%, 2%, 5%, 때때로 10 내지 20%까지 변할 수 있다. 하한(R_L) 및 상한(R_U)으로 수치 범위를 개시하는 경우라면, 이 범위에 속하는 모든 숫자가 구체적으로 개시되는 것이다. 특히, 이 범위 내의 하기 숫자들은 구체적으로 $R=R_L+k*(R_U-R_L)$ 로 개시된다 (여기서 k는 1%부터 100%까지 1%의 증분으로 변하는 변수이며, 즉 k는 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99% 또는 100%이다). 또한, 상기 정의된 바와 같이 2개의 R의 수치로 한정된 모든 수치 범위 또한 구체적으로 개시되는 것이다.

<41> 본 발명의 수성 분산액의 실시양태에 포함되는 열가소성 수지 (A)는 그 자체로는 수 중에 쉽게 분산되지 않는 수지이다. 일부 실시양태에서, 상기 수지는 분산액 중에 0 중량% 초과 내지 약 96 중량% 미만의 양으로 존재한다. 특정 실시양태에서, 수지는 분산액의 약 35 내지 약 65 중량%의 양으로 존재한다. 본원에 사용된 "수지"라는 용어는, 충전제, 안정화제, 안료 및 다른 성분과 함께 플라스틱을 형성하는 데 사용되는 폴리비닐 클로라이드, 폴리스티렌 및 폴리에틸렌과 같은 열가소성 물질, 및 폴리에스테르, 에폭시 및 실리콘과 같은 열경화성 물질과 같은 (이에 한정되지는 않음) 합성 중합체 또는 화학적으로 개질된 천연 수지를 포함하는 것으로 이해하여야 한다. 본원에 사용된 수지라는 용어에는 엘라스토머가 포함되고, 올레핀 중합체의 블렌드가 포함되는 것으로 이해된다. 일부 실시양태에서, 열가소성 수지는 반결정질 수지이다. "반결정질(semi-crystalline)"이라는 용어는 표준 시차 주사 열량계(DSC) 분석시 하나 이상의 흡열을 갖는 수지를 식별하기 위한 것이다. 일부 반결정질 중합체는 주사 온도가 최후의 흡열 최대값을 지나 증가함에 따라 비교적 완만한 기울기를 나타내는 DSC 흡열을 나타낸다. 이것은 일반적으로 생각되는 예리한 용점을 갖는 중합체라기보다는 용점 범위가 넓은 중합체임을 나타낸다. 본 발명의 분산액에 유용한 중합체 중 일부는 하나의 용점을 갖는 한편, 다른 중합체는 하나보다 많은 용점을 갖는다. 일부 중합체에서, 하나 이상의 용점은 중합체의 전부 또는 일부가 상당히 좁은 온도 범위, 예컨대 수 °C의 범위 내에서 용융할 정도로 예리할 수 있다. 다른 실시양태에서, 중합체는 약 20°C의 범위에 걸쳐 넓은 용융 특성을 나타낼 수 있다.

<42> 본 발명에 사용될 수 있는 열가소성 수지 (A)의 예로는, 통상적으로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리-1-부텐, 폴리-3-메틸-1-부텐, 폴리-3-메틸-1-펜텐, 폴리-4-메틸-1-펜텐, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-1-부텐 공중

합체, 및 프로필렌-1-부텐 공중합체로 대표되는, 알파-올레핀, 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 및 1-도데센의 단독 중합체 및 공중합체(엘라스토머 포함); 통상적으로 에틸렌-부타디엔 공중합체 및 에틸렌-에틸리텐 노르보르넨 공중합체로 대표되는, 알파-올레핀과 공액 또는 비공액 디엔의 공중합체(엘라스토머 포함); 및 통상적으로 에틸렌-프로필렌-부타디엔 공중합체, 에틸렌-프로필렌-디시클로펜타디엔 공중합체, 에틸렌-프로필렌-1,5-헥사디엔 공중합체 및 에틸렌-프로필렌-에틸리텐 노르보르넨 공중합체로 대표되는, 2중 이상의 알파-올레핀과 공액 또는 비공액 디엔의 공중합체와 같은 폴리올레핀(엘라스토머 포함); 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체, 에틸렌-비닐 클로라이드 공중합체, 에틸렌 아크릴산 또는 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체 및 에틸렌-(메트)아크릴레이트 공중합체와 같은 에틸렌-비닐 화합물 공중합체; 폴리스티렌, ABS, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체, α -메틸스티렌-스티렌 공중합체와 같은 스티렌계 공중합체(엘라스토머 포함); 및 스티렌-부타디엔 공중합체 및 그의 수화물, 및 스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체와 같은 스티렌 블록 공중합체(엘라스토머 포함); 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 비닐 클로라이드-비닐리덴 클로라이드 공중합체, 폴리메틸 아크릴레이트 및 폴리메틸 메타크릴레이트와 같은 폴리비닐 화합물; 나일론 6, 나일론 6,6, 및 나일론 12와 같은 폴리아미드; 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 같은 열가소성 폴리에스테르; 폴리카르보네이트, 폴리페닐렌 옥사이드 등이 포함된다. 이들 수지는 단독으로 또는 2중 이상의 조합물로 사용할 수 있다.

<43> 특정 실시양태에서, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 및 이들의 공중합체 및 이들의 블렌드와 같은 폴리올레핀, 및 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원 공중합체를 사용할 수 있다. 일부 실시양태에서, 바람직한 올레핀계 중합체로는 엘스톤(Elston)의 미국 특허 제3645992호에 기재된 균일 중합체, 앤더슨(Anderson)의 미국 특허 제4076698호에 기재된 고밀도 폴리에틸렌(HDPE); 불균일 분지화 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE); 불균일 분지화 초저밀도 폴리에틸렌(ULDPE); 균일 분지화 선형 에틸렌/알파-올레핀 공중합체; 예를 들어 그 방법에 대한 개시 내용이 본원에 참조로 포함되는 미국 특허 제5272236호 및 동 제5278272호에 개시된 방법으로 제조할 수 있는, 균일하게 분지화된 실질적으로 선형인 에틸렌/알파-올레핀 중합체; 및 고압 자유 라디칼 중합된 에틸렌 중합체 및 공중합체, 예컨대 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 에틸렌-아크릴산(EAA) 및 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 예컨대, 각각 그 전문이 본원에 참조로 포함되는 미국 특허 제4599392호, 동 제4988781호 및 동 제59384373호에 기재된 상표명 프리마코르(Primacor), 누크렐(Nucrel) 및 에스코르(Escor)로 시판되는 것들, 및 에틸렌-비닐 아세테이트(EVA) 공중합체를 들 수 있다. 각각 그 전문이 본원에 참조로 포함되는 미국 특허 제6538070호, 동 제6566446호, 동 제5869575호, 동 제6448341호, 동 제5677383호, 동 제6316549호, 동 제6111023호 또는 동 제5844045호에 기재된 중합체 조성물이 또한 일부 실시양태에서 적합하다. 물론, 중합체의 블렌드도 사용할 수 있다. 일부 실시양태에서, 블렌드는 2종의 상이한 지글러-나타 중합체를 포함한다. 다른 실시양태에서, 블렌드는 지글러-나타 및 메탈로센 중합체의 블렌드를 포함할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 본원에 사용되는 열가소성 수지는 2종의 상이한 메탈로센 중합체의 블렌드이다.

<44> 일부 특정 실시양태에서, 열가소성 수지는 프로필렌-기재 공중합체 또는 혼성중합체이다. 일부 실시양태에서, 프로필렌/에틸렌 공중합체 또는 혼성중합체는 실질적으로 이소탁틱 프로필렌 배열을 갖는 것이 특징이다. "실질적으로 이소탁틱 프로필렌 배열"이라는 용어 및 그와 유사한 용어는 ^{13}C NMR로 측정된 이소탁틱 트리어드(mm)가 약 0.85 초과, 바람직하게는 약 0.90 초과, 더욱 바람직하게는 약 0.92 초과, 가장 바람직하게는 약 0.93 초과인 것을 의미한다. 이소탁틱 트리어드는 당업계에서 널리 공지되어 있고, 예를 들어 미국 특허 제5504172호 및 WO 00/01745에는 ^{13}C NMR 스펙트럼으로 측정시 공중합체 분자쇄 중의 트리어드 단위와 관련하여 이소탁틱 배열에 관해 기재되어 있다. NMR 스펙트럼은 후술하는 것과 같이 측정한다. 바람직하게는, 수성 분산액이 프로필렌/에틸렌 혼성중합체를 포함할 경우, 에틸렌은 약 5 내지 약 25%(중량 기준)의 양으로 존재한다.

<45> ^{13}C NMR 분광법은 공단량체의 중합체로의 혼입 측정 및 프로필렌-기재 공중합체 중의 이소탁틱 트리어드 수준의 측정에 있어서 당업계에 알려진 다수의 기술 중 하나이다. 이 기술의 일례는 문헌 [Randall, Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2 & 3), 201-317 (1989)]에 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 공단량체 함량의 측정을 위한 기술로서 기재되어 있다. 올레핀 혼성중합체의 공단량체 함량을 측정하기 위한 기초적인 절차는 샘플 중의 상이한 탄소들에 상응하는 피크의 강도가 샘플 중의 총 기여 핵 수에 직접 비례하는 조건하에서 ^{13}C NMR 스펙트럼을 얻는 것을 포함한다. 상기 비례도를 보장하는 방법은 당업계에 공지되어 있으며, 펄스 후의 충분한 완화 시간 허용, 게이트드-디커플링(gated-decoupling) 기술, 완화제의 사용 등을 포함한다. 피크 또는 피크군의 상대 강도는 실제적으로는 그것을 컴퓨

터로 적분하여 얻는다. 스펙트럼을 얻고 피크를 적분한 후, 공단량체와 관련된 피크들을 지정한다. 이 지정은 공지된 스펙트럼 또는 문헌, 또는 모델 화합물의 합성 및 분석을 참조하거나, 또는 동위원소로 표지화된 공단량체를 사용하여 행할 수 있다. 공단량체의 몰%는 예를 들어 상기 랜달(Randall)의 문헌에 기재된 바와 같이, 혼성중합체 중의 모든 단량체의 몰수에 상응하는 적분에 대한 공단량체의 몰수에 상응하는 적분의 비로서 측정할 수 있다.

<46> ^{13}C 공명 주기인 100.4 MHz에 상응하는 베리안 유나이타 플러스(Varian UNITY Plus) 400MHz NMR 분광계를 사용하여 데이터를 수집한다. 획득(acquisition) 파라미터는 완화제의 존재하에 정량적 ^{13}C 데이터 획득을 보장하도록 선택한다. 데이터는 게이트드 1H 디커플링, 데이터 파일당 4000 트랜지언트(transient), 7초 펄스 반복 지연, 스펙트럼 폭 24,200 Hz 및 32K 데이터 포인트의 파일 크기를 이용하여 130°C로 가열된 프로브로 수집한다. 샘플은 크롬 아세틸아세토네이트 중 0.025 M인 테트라클로로에탄-d2/오르토디클로로벤젠의 50/50 혼합물(완화제) 약 3 mL를 10 mm NMR 튜브 중 0.4 g 샘플에 첨가하여 제조된다. 튜브의 윗공간은 순수한 질소로 치환하여 산소를 제거한다. 열충에 의해 개시되는 주기적 환류에 의해 튜브 및 그의 내용물을 150°C로 가열함으로써 샘플을 용해 및 균질화하였다.

<47> 바람직하게는, 프로필렌/에틸렌 혼성중합체는 결정화도가 약 50% 미만이고, ASTM D-790-97에 따라 측정된 굴곡 탄성율이 약 50 kpsi 미만, 바람직하게는 약 40 kpsi 미만, 특히 약 30 kpsi 미만이다. 바람직하게는, 프로필렌/에틸렌 혼성중합체의 용점은 약 140°C 미만, 바람직하게는 약 130°C 미만, 보다 바람직하게는 약 120°C 미만, 특히 약 90°C 미만이다. 분산액에 사용되는 프로필렌/에틸렌 혼성중합체는 또한 바람직하게는 80 J/gm 미만, 보다 바람직하게는 약 75 J/gm의 용해열을 가지며, 약 8 J/gm과 같이 낮을 수 있다.

<48> 일부 바람직한 분산액에서, 프로필렌-기재 공중합체는 2002년 5월 5일자로 출원된 미국 특허 출원 공개 제 10/139,786호에 기재된 비-메탈로센 금속-중심 헤테로아틸 리간드 촉매를 사용하여 제조한 프로필렌-에틸렌 공중합체를 포함한다 (상기 특허 문헌은 이러한 촉매에 관한 교시에 있어서 그 전문이 본원에 참조로 포함됨). 상기 비-메탈로센 금속-중심 헤테로아틸 리간드 촉매로 제조된 프로필렌-에틸렌 공중합체는 독특한 레지오-에러(regio-error)를 나타낸다. 레지오-에러는 약 14.6 및 약 15.7 ppm에 상응하는 ^{13}C NMR 피크에 의해 식별되는데, 이것은 프로필렌 단위의 성장 중합체 쇄로의 입체-선택성 2,1-삽입 에러의 결과로 생각된다. 상기 특히 바람직한 면에서, 이들 피크는 대략 동등한 강도를 가지며, 통상적으로는 단독 중합체 또는 공중합체 쇄 내로의 프로필렌 삽입의 약 0.02 내지 약 7 몰%를 나타낸다.

<49> 본 발명의 일부 면에서, 프로필렌-기재 공중합체의 중량 평균 분자량을 수 평균 분자량으로 나눈 (M_w/M_n) 분자량 분포(MWD)는 약 4 이하이고, 약 1.5로 낮을 수 있다.

<50> 중합체의 분자량 분포는 4개의 선형 혼합층 칼럼(폴리머 래버러토리즈 (Polymer Laboratories) (20-미크론 입도))이 구비된 폴리머 래버러토리즈 PL-GPC-220 고온 크로마토그래피 장치 상에서 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정한다. 오븐 온도는 160°C이고, 오토샘플러 고온 구역은 160°C, 가온 구역은 145°C이다. 용매는 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀 200 ppm을 함유하는 1,2,4-트리클로로벤젠이다. 유속은 1.0 mL/분이고, 주입량은 100 mL이다. 160°C에서 2.5시간 동안 온화하게 교반하여 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀 200 ppm을 함유하는 질소 퍼징된 1,2,4-트리클로로벤젠 중에 샘플을 용해시킴으로써 샘플의 약 0.2 중량% 용액을 주입용으로 제조한다.

<51> 분자량 측정은 분자량 분포가 좁은 10종의 폴리스티렌 표준물(폴리머 래버러토리즈, 580 내지 7,500,000 g/몰 범위의 이지칼(EasiCal) PS1)과 그들의 용출 부피를 이용하여 추정한다. 등가의 프로필렌-에틸렌 공중합체 분자량은 폴리프로필렌 및 폴리스티렌의 적절한 마크-호윙크(Mark-Houwink) 계수 (각각 문헌 [Th. G. Scholte, N. L. J. Meijerink, H. M. Schoffeleers, and A. M. G. Brands, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763-3782 (1984)] 및 문헌 [E. P. Otocka, R. J. Roe, N. Y. Hellman, P. M. Muglia, Macromolecules, 4, 507 (1971)]에 기재되어 있음)를 하기 마크-호윙크 방정식에 사용하여 측정한다.

<52> $\{N\} = KMa$

<53> 상기 식 중, $K_{pp} = 1.90\text{E-}04$, $a_{pp} = 0.725$ 및 $K_{ps} = 1.26\text{E-}04$, $a_{ps} = 0.702$.

<54> 본 발명의 일 실시양태에서, 본 발명에 사용되는 열가소성 수지는 본질적으로 동일하게 유지되는 T_{me} , 및 공중합체 중의 불포화 공단량체의 양이 증가됨에 따라 감소되는 T_{max} 를 갖는 DSC 곡선에 의해 특징된다. T_{me} 는 용융이

종료되는 온도를 의미하고, T_{max} 는 피크 용융 온도를 의미하며, 이들은 모두 최종 가열 단계로부터의 데이터를 이용한 DSC 분석으로부터 당업자가 측정한다. 상기 중합체에서, DSC 분석은 인덱스 및 탈이온수를 사용하여 교정된 TA 인스트루먼트즈, 인크. (TA Instruments, Inc.)의 모델 Q1000 DSC를 사용하여 측정할 수 있다.

<55> 일부 실시양태에서, 열가소성 중합체 조성물은 그 전문이 본원에 참조로 포함되는 미국 특허 제6525157호에 개시된 것이다. 이 특허 문헌에 기재된 중합체는 대다수의 프로필렌 및 소량의 에틸렌을 포함한다. 이들 중합체 조성물은 균질한 단일 선형 거대분자 공중합체 구조를 포함한다. 이들 중합체는 인접한 이소택틱 프로필렌 단위로 인해 제한된 결정화도를 가지며, 후술하는 바와 같은 용점을 갖는다. 이들은 일반적으로 탁티시티(tacticity) 및 공단량체 조성에 있어서의 분자간 불균일성이 실질적으로 없으며, 디엔을 실질적으로 함유하지 않는다. 이들은 또한 분자내 조성 분포의 불균일성도 실질적으로 없다.

<56> 본원에 기재된 분산액의 일부 실시양태에서, 공중합체는 하한이 5 중량% 또는 6 중량% 또는 8 중량% 또는 10 중량%이고 상한이 20 중량% 또는 25 중량%인 에틸렌으로부터 유래된 단위를 포함한다. 이들 실시양태는 또한 하한이 75 중량% 또는 80 중량%이고, 상한이 95 중량% 또는 94 중량% 또는 92 중량% 또는 90 중량%인 프로필렌으로부터 유래된 단위를 공중합체 중에 포함할 것이다. 이들 중량 백분율은 프로필렌 및 에틸렌으로부터 유래된 단위의 총 중량을 기준으로 한 것으로, 프로필렌으로부터 유래된 단위의 중량%와 에틸렌으로부터 유래된 단위의 중량%의 합은 100%이다. 이 범위 내에서, 상기 공중합체는 시차 주사 열량계(DSC)로 측정시 약간 결정질이고, 매우 유연하지만, 여전히 실질적인 인장 강도 및 탄성을 갖는다. 이하 본원에서 상세히 정의되는 탄성은 상기 공중합체의 신장으로부터의 치수 회복율이다. 공중합체에 대해 상기 한계보다 낮은 에틸렌 조성에서, 이러한 공중합체는 일반적으로는 결정질 이소택틱 프로필렌과 유사하게 결정질이며, 우수한 인장 강도를 갖지만, 유리한 유연성 및 탄성을 갖지 않는다. 공중합체 성분에 대해 상기 한계보다 더 높은 에틸렌 조성에서, 공중합체는 실질적으로 무정형이다. 더 높은 에틸렌 조성의 이러한 물질은 유연할 수 있지만, 이러한 조성은 인장 강도가 약하며, 탄성이 불량하다. 요컨대, 본 발명의 실시양태에 대한 상기 공중합체는 가황(vulcanization) 없이도 가황 고무의 특징인 유연성, 인장 강도 및 탄성을 나타낸다.

<57> 프로필렌 및 에틸렌은 본 발명의 실시양태의 공중합체를 제조하는데 사용될 수 있는 단량체이지만, 임의로 에틸렌은 상기 중합체에서, 예를 들면 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 또는 1-옥텐과 같은 C_4 내지 C_{20} 알파-올레핀으로 대체되거나 또는 그와 함께 부가될 수 있다.

<58> 본 발명의 일부 실시양태에서, 공중합체는 디엔-유래의 단위를 실질적으로 함유하지 않는다. 디엔은 화학적 가교결합 반응을 촉진시키기 위해 중합체 내에 혼입될 수 있는 비공액화된 디올레핀이다. "디엔을 실질적으로 함유하지 않는"은 디엔이 1% 미만, 또는 0.5% 미만, 또는 0.1% 미만, 또는 0.05% 미만, 또는 0%인 것으로 정의된다. 이러한 비율은 모두 공중합체에서 중량 비율이다. 디엔의 존재 또는 부재는 당업자에게 잘 알려진 적외선 기술에 의해 통상적으로 결정될 수 있다.

<59> 디엔의 공급원은 에틸렌과 프로필렌의 중합으로 부가된 디엔 단량체 또는 촉매 중 디엔의 사용을 포함한다. 이러한 디엔의 공급원은 중요하지 않지만, 공중합체 중에 디엔을 포함시키는 것에 대한 상기 기술된 제한들은 고려된다. 올레핀의 공중합체를 형성시키는데 있어서 공액화된 디엔-함유 메탈로센 촉매가 제안되어 왔다. 그러나, 이러한 촉매로부터 제조된 중합체는 촉매로부터 디엔을 혼입시킬 것이며, 이는 중합에서 다른 단량체를 혼입시키는 것과 일치한다.

<60> 본 발명의 실시양태에서, 중량평균 분자량 (M_w)이 15,000 내지 5,000,000 또는 20,000 내지 1,000,000이며 중량 분포 M_w/M_n (흔히, "다분산성 지수" (PDI)라 함)이 1.01, 1.5 또는 1.8의 하한에서 40 또는 20 또는 10 또는 5 또는 3의 상한에 이르는 범위인 열가소성 수지가 포함된다.

<61> 일부 분산액의 일부 프로필렌-풍부 중합체에 속하는 특성의 측정에서, 블렌드를 형성시키는데 있어서 2급 또는 3급 중합체 또는 중합체들은 실질적으로 존재하지 않는다. "실질적으로 없는"이란 10 중량% 미만, 또는 5 중량% 미만, 또는 2.5 중량% 미만, 또는 1 중량% 미만, 또는 0 중량%를 의미한다.

<62> 폴리에틸렌 중합체에 통상적으로 사용되는 분자량의 다른 척도는 중합체의 용융 지수이며, I_2 라고도 한다. 용융 지수는 분자량에 반비례하지만, 그 상관관계가 선형적이지는 않다. 폴리에틸렌의 경우, 용융 지수는 ASTM D-1238, 조건 190°C/2.16 kg에 따라 측정한다. 본 발명의 실시양태에 유용한 통상적인 열가소성 수지는 I_2 가 0.001 내지 1000 g/10분이다. 일부 실시양태에서, 열가소성 수지 (A)는 I_2 가 0.5 내지 500 g/10분이다. 다른 실시양태는 I_2 가 1 내지 300 g/10분인 열가소성 수지를 포함한다. 열가소성 수지에 적합한 I_2 는 용이한 용융 혼

련성 및 형성된 코팅물의 물성 면에서 선택해야 한다.

- <63> 용융 유속(MFR)은 폴리프로필렌 중합체의 분자량 측정의 또 다른 방법이다. 용융 지수와 유사하게, MFR도 분자량에 반비례하지만, 그 상관관계가 선택적이지는 않다. MFR은 통상적으로 ASTM D-1238, 조건 230℃/2.16 kg에 따라 측정한다. 본 발명의 실시양태에 유용한 통상적인 열가소성 수지의 MFR은 약 250 g/10분 미만이다. 일부 실시양태에서, 열가소성 수지 (A)의 MFR은 약 1 내지 약 200 g/10분이다. 다른 실시양태는 MFR이 5 내지 100 g/10분인 열가소성 수지를 포함한다.
- <64> <용점 및 결정화도>
- <65> 시차 주사 열량계(DSC)는 반결정질 중합체의 용융 및 결정화를 조사하는데 사용될 수 있는 통상의 기술이다. DSC 측정의 일반 원리 및 반결정질 중합체의 연구를 위한 DSC의 적용은 표준 문헌에 기재되어 있다 (예를 들면, 문헌 [E. A. Turi, ed., Thermal Characterization of Polymeric Materials, Academic Press, 1981]) 참조). 예를 들어, DSC 분석은 인듐 및 탈이온수를 사용하여 교정된 TA 인스트루먼트, 인크의 모델 Q1000을 사용하여 측정할 수 있다. 샘플을 230℃까지 신속하게 가열하여 3분 동안 유지하고, 10℃/분으로 -40℃까지 냉각하여 냉각 곡선을 얻는다. -40℃에서 3분 동안 유지한 후, 10℃/분으로 가열하면서 DSC 용융 흡열을 기록한다. 용점은 표준 TA DSC 소프트웨어를 사용하여 측정한다.
- <66> 프로필렌-풍부 중합체는 다수의 방법, 예컨대 잘 혼합된 연속 공급 중합 반응기에서 수행되는 단일 단계의 정상 상태 중합에 의해 제조할 수 있다. 용액 중합 이외에, 기상 중합 또는 슬러리 중합과 같은 다른 중합법을 사용할 수도 있다. 상기 중합체의 제조를 위한 적합한 방법에 대한 기타 세부사항은 그 전문이 본원에 참조로 포함되는 미국 특허 제6525157호에 기재되어 있다.
- <67> 통상적인 이소택틱 중합법은 비스(시클로펜타디에닐) 금속 화합물을 비롯한 촉매와, (1) 비배위 상용성 음이온 활성화제 또는 (2) 알루미늄 활성화제 중 하나의 존재하에서의 중합으로 이루어진다. 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 방법은 적합한 중합 희석제 중에서 에틸렌 및 프로필렌과 촉매를 접촉시키고 활성화하는 단계를 포함하며, 상기 촉매는 일 실시양태에서 키랄 메탈로센 화합물, 예컨대 미국 특허 제5198401호에 기재된 것과 같은 비스(시클로펜타디에닐) 금속 화합물을 포함한다. 미국 특허 제5391629호는 본원에 기재된 분산액에 적합한 일부 공중합체의 제조에 유용한 촉매를 또한 기재하고 있다. 기상 중합법은 예를 들어 미국 특허 제4543399호, 동 제4588790호, 동 제5028670호에 기재되어 있다. 본 발명의 실시양태에 사용되는 일부 공중합체의 제조에 유용한 메탈로센 촉매의 지지 방법은 미국 특허 제4808561호, 동 제4897455호, 동 제4937301호, 동 제4937217호, 동 제4912075호, 동 제5008228호, 동 제5086025호, 동 제5147949호 및 동 제5238892호에 기재되어 있다. 본 발명을 위한 상기 비스시클로펜타디에닐 메탈로센의 여러 예가 미국 특허 제5324800호, 동 제5198401호, 동 제5278119호, 동 제5387568호, 동 제5120867호, 동 제5017714호, 동 제4871705호, 동 제4542199호, 동 제4752597호, 동 제5132262호, 동 제5391629호, 동 제5243001호, 동 제5278264호, 동 제5296434호 및 동 제5304614호에 개시되어 있다. 비배위 음이온에 의해 활성화되는 메탈로센 양이온을 비롯한 배위 중합용 이온성 촉매에 대한 기재는 유럽 특허 출원 EP-A-0 277 003호, 동 EP-A-0 277 004호, 미국 특허 제5,198,401호 및 동 제5,278,119호, 및 WO 92/00333 등의 초기 연구에 나타난다. 활성 양성자를 함유하지 않으나 활성 메탈로센 양이온 및 비배위 음이온을 둘 다 발생시킬 수 있는 이온화 이온성 화합물의 사용이 또한 유럽 특허 출원 EP-A-0 426 637호, 동 EP-A-0 573 403호 및 미국 특허 제5387568호, 유럽 특허 출원 EP-A-0 427 697호 및 동 EP-A-0 520 732호에 공지되어 있다. 부가 중합을 위한 이온성 촉매는 또한 금속 산화성 기와 음이온기를 함께 함유하는 음이온성 전구체에 의해 전이 금속 화합물의 금속 중심을 산화시켜 제조할 수도 있다 (유럽 특허 출원 EP-A-0 495 375호 참조).
- <68> 일부 중합체는, 에틸렌 및 1종 이상의 C₄ 내지 C₂₀ 알파-올레핀으로 이루어지는 군 중에서 선택되는 1종 이상의 공단량체와 프로필렌을, 하나 이상의 반응기에서, 프로필렌 배열을 이소택틱 또는 신디오택틱 배향으로 혼입할 수 있는 메탈로센 촉매의 존재라는 중합 조건 하에 반응시켜, 프로필렌 함량이 65 몰% 이상이고, 여기서 바람직하게는 프로필렌 배열의 40% 이상이 이소택틱 또는 신디오택틱 배향이며, 용융 지수 (MI)가 약 7 내지 약 3000 dg/분인 제1 공중합체를 제조하는 단계를 포함하는 중합 방법으로 제조할 수 있다. 중합체의 일부 세부사항은 하기 단락들에서 설명한다.
- <69> 바람직하게는, 프로필렌-풍부 중합체 또는 중합체 블렌드는 60 내지 120 ℃, 보다 바람직하게는 80 내지 100 ℃의 용점을 갖는다. 또한, 중합체 또는 중합체 블렌드는 바람직하게는 에틸렌(또는 알파-올레핀, 예컨대 탄소수가 4 내지 20임)을 30 몰% 이하, 바람직하게는 3 내지 20 몰%, 보다 바람직하게는 7 내지 15 몰%의 양으로 포함한다. 여기에서, 에틸렌 또는 알파-올레핀은 프로필렌 단위 및 에틸렌 단위를 둘 다 포함하는 반결정질 렌

덤 공중합체의 일부를 형성하는 단위일 수 있으며, 예를 들면, 단일 공중합체(블렌드가 아님)를 사용할 경우에 그러하다. 별법으로, 이소타틱 폴리프로필렌을 폴리에틸렌과 블렌딩한 블렌드를 사용할 수 있으며, 이 경우 폴리에틸렌 중의 에틸렌 단위는 전체 중합체 블렌드의 30 몰% 이하이어야 한다. 하기에 더 상세히 논의된 바와 같이, 에틸렌 단위의 존재는 원하는 용점을 제공할 수 있지만, 그러한 동일한 에틸렌 단위는 MFR이 증가보다는 감소되는 정도로 가교결합을 유발할 수 있는 것으로 생각되며, 이러한 이유로, 에틸렌의 양은 제한되어야 한다.

<70> 다른 특정 실시양태에서, 분산액은 프로필렌-풍부 중합체 또는 중합체 블렌드를 포함하며, 이 때, 조성물은 바람직하게는 에틸렌 또는 탄소수 20 이하, 바람직하게는 탄소수 8 이하의 알파-올레핀 중 1종 이상을 프로필렌과 공중합하여 제조되고, 입체규칙성 폴리프로필렌 배열에서 유래된 결정화도가 약 2% 이상 및 약 65% 이하이고, 용점이 약 25℃ 내지 약 105℃인 랜덤 공중합체를 포함한다.

<71> 또 다른 특정 실시양태에서, 프로필렌-풍부 공중합체는 에틸렌 또는 탄소수 8 이하의 알파-올레핀 1종 이상을 프로필렌과 공중합하여 제조되고 입체규칙성 폴리프로필렌 배열에서 유래된 결정화도가 약 2% 이상 및 약 65% 이하이고 용점이 약 25℃ 내지 약 105℃인 랜덤 공중합체와 자유 라디칼 개시제의 반응 생성물이다.

<72> 본 발명의 또 다른 구체적인 실시양태에서, 분산액은 용점이 약 40℃ 내지 140℃, 보다 바람직하게는 80℃ 내지 110℃인 랜덤 중합체를 포함한다. 230℃에서의 용융 유속으로 측정되는 점도는 2 내지 5600, 보다 바람직하게는 70 내지 370, 가장 바람직하게는 300 내지 1800이어야 한다. 상응하게, 190℃에서 측정된 용융 지수는 20 내지 1500, 보다 바람직하게는 40 내지 1000, 가장 바람직하게는 100 내지 500이어야 한다. 또한, 실온에서 중합체의 인장 신도는 50% 초과, 보다 바람직하게는 100% 초과, 가장 바람직하게는 300% 초과이어야 한다. 바람직하게는, 랜덤 공중합체는 프로필렌 단위를 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상의 양으로 함유하고, 프로필렌 단위가 ¹³C NMR로 측정시 바람직하게는 주로 이소타틱 배열(80%가 넘는 단위가 이소타틱 펜타드임)인 저분자량 공중합체이다. 랜덤 공중합체는 긴 분지쇄를 가지므로 요망되는 유연학적 특성을 위한 보다 큰 가요성을 제공한다.

<73> 또 다른 분산액은 에틸렌-프로필렌 공중합체를 이소타틱 폴리프로필렌과 함께 블렌딩한 물리적 블렌드를 함유하는 폴리올레핀 조성물을 포함할 수 있다. 에틸렌-프로필렌 공중합체는 바람직하게는 키랄 메탈로센 촉매를 사용하는 용액 중합에 의해 유도될 수 있다. 이러한 에틸렌-프로필렌 공중합체는 바람직하게는 이소타틱 프로필렌 배열에서 유래된 결정화도를 갖는다. 그러한 블렌드 조성물에서, 공중합체의 조성물은 30 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량% 이하의 에틸렌을 포함한다. 그러한 공중합체는 선형 또는 분지형일 수 있다. 상기 블렌드는 바람직하게는 실질적인 양, 적어도 약 5 내지 10 중량%의 이소타틱 폴리프로필렌을 함유한다. 특정 실시양태에서, 블렌드는 이소타틱 폴리프로필렌을 약 50 중량% 이하, 또는 별법으로 약 80 중량% 이하의 양으로 포함할 수 있다. 블렌드는 또한 반응기 공중합체 및 내충격성 공중합체와 같은 다른 올레핀-기재 중합체를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 기재한 블렌드의 사용은 이소타틱 폴리프로필렌의 존재로 인한 유리한 용융온도를 제공할 뿐만 아니라, 공중합체에 별도의 분자 구조를 제공하므로, 접착제 조성물의 유연성, 탄성 및 가요성을 개선한다.

<74> 또 다른 실시양태에서, 일부 분산액은 에틸렌 및(또는) 프로필렌과, C₄ 내지 C₁₀ 올레핀, 바람직하게는 알파-올레핀, 보다 바람직하게는 C₄ 내지 C₈ 알파-올레핀, 가장 바람직하게는 n-부텐, n-헥센 및 n-옥텐으로부터 선택된 다른 단량체의 공중합체 및 혼성중합체로부터 선택된 열가소성 수지를 포함한다. 열가소성 수지의 에틸렌 또는 프로필렌 함량은 수지의 약 2 내지 98 중량%이다.

<75> 일부 실시양태에서, 에틸렌이 중합체의 약 98 내지 65%를 차지하는 주로 에틸렌에 기재한 폴리올레핀이 선택된다. 다른 실시양태에서는 프로필렌이 중합체의 약 98 내지 65%를 차지하는 주로 프로필렌에 기재한 폴리올레핀이 선택된다. 선택된 공단량체(들)이 중합체의 나머지를 구성한다.

<76> 일부 상기 실시양태에서, 에틸렌 중합체는 하기의 특징 및 특성을 갖는다. 1) 표준 시차 주사 열량계(DSC) 분석에서 하나 이상의 흡열이 관찰됨에 의해 측정되는 결정화도, 2) 약 30 내지 약 0.1 g/10분, 바람직하게는 25 내지 0.25 g/10분, 보다 바람직하게는 22 내지 0.5 g/10분, 가장 바람직하게는 18 내지 0.75 g/10분의 용융 지수, 및 3) 약 0.845 내지 약 0.925 g/cc, 바람직하게는 0.851 내지 0.91 g/cc, 보다 바람직하게는 0.855 내지 0.905 g/cc, 가장 바람직하게는 0.86 내지 0.90 g/cc의 밀도 (ASTM D-792에 따라 측정).

<77> 본 발명의 실시양태에서 사용하기에 특히 적합한 일 부류의 수지는 에틸렌이 공중합체의 약 90 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 85 내지 55 중량%를 차지하고, 1-옥텐 또는 1-부텐이 약 10 내지 약 50 중량%, 보다 바람

직하게는 약 15 내지 45 중량%이고, 용융 지수가 약 0.25 내지 약 30 g/10분, 보다 바람직하게는 0.5 내지 20 g/10분인, 에틸렌과 1-옥텐 또는 1-부텐의 공중합체이다. 별법으로, 단일 중합체 대신, 상기 물성을 갖는 중합체의 블렌드를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 범위를 벗어나는 상대적으로 높은 MI를 갖는 제1 중합체를 상대적으로 낮은 MI의 다른 중합체와 블렌딩하여, 조합된 MI 및 블렌드의 평균 밀도가 상기 표시한 범위 내에 들도록 하는 것이 바람직할 수 있다.

<78> 열가소성 수지 이외에, 본원에 기재된 분산액은 분산제를 포함한다. 임의의 분산제를 본 발명의 실시양태에 사용할 수 있다. 본원에 사용되는 용어 "분산제"는 분산액의 형성 및(또는) 안정화를 보조하는 제제를 의미한다. 일부 분산제는 유화액을 형성하는데 사용할 수도 있으며, 그 전문이 본원에 참조로 포함되는 문헌 [Paul Becher, Emulsions: Theory and Practice, 3rd edition, Oxford University Press, New York, 2001]에 상세히 기재되어 있다. 분산제는 일반적으로 세 가지 부류, 즉 1) 표면 활성 물질, 2) 천연 물질, 3) 미분된 고체로 나뉜다. 계면활성제라고도 하는 표면 활성제는 2종의 비혼화성 액체 상 사이의 계면 장력을 감소시키는 물질이다. 이것은 분자 중의 친수성 기에 따라 음이온성, 양이온성, 비이온성 또는 양성(양쪽성)으로 분류된다. 시판되는 분산제의 예는 매년 발행되는 문헌 [McCutcheon, McCutcheon's Emulsifiers and Detergents, Glen Rock, NJ]에서 찾아볼 수 있다. 천연 물질의 예로는 인지질, 스테롤, 라놀린, 수용성 검, 알기네이트, 카라기닌 및 셀룰로오스 유도체를 들 수 있다. 미분된 고체의 예로는 금속의 염기성 염, 카본 블랙, 분체 실리카 및 다양한 점토(주로 벤토나이트)를 들 수 있다.

<79> 일부 실시양태에서, 카르복실산 또는 카르복실산염을 분산제로서 사용한다. 통상적인 염으로는 지방산의 알칼리 금속염 또는 알칼리 토금속염이 포함된다. 다른 염으로는 카르복실산의 암모늄염 또는 알킬 암모늄염이 포함된다. 일부 실시양태에서, 카르복실산 또는 그의 염은 12 내지 25개 미만의 탄소 원자를 갖는다. 분산제가 염인 경우, 탄소수는 카르복실산 단편과 관계된 탄소 원자를 가리킨다. 다른 실시양태에서, 염은 15 내지 25개의 탄소 원자를 갖는 지방산 단편으로 형성된다. 특정 실시양태는 에루크산의 알칼리 금속염을 사용한다. 에루크산은 탄소수 22의 카르복실산이다. 일부 실시양태는 약 40 내지 약 50%의 에루크산 및 주로 탄소수 18의 쇄로 이루어진 나머지를 함유하는 천연 오일인 평지씨유 형태의 에루크산을 사용한다. 에루크산의 알칼리 금속염이 또한 일부 실시양태에서 유용하다.

<80> 본 발명의 일부 실시양태는 지방산의 에스테르로부터 유래된 지방산 또는 그의 염을 사용한다. 상기 에스테르를 구성하는 알코올 잔기는 바람직하게는 2 내지 30, 가장 바람직하게는 6 내지 20개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 그러한 잔기는 선형 또는 분지형 잔기일 수 있고, 탄소수가 서로 상이한 2종 이상의 잔기의 혼합물일 수도 있다. 예시적인 상기 알코올 잔기로는 탄소수 10 내지 20의 고급 알코올 잔기, 예컨대, 세틸 알코올, 스테아릴 알코올 및 올레일 알코올을 들 수 있다. 일부 실시양태는 에루크산의 에스테르 왁스를 사용한다.

<81> 특정 실시양태에서, 탄소수 25 미만의 지방산의 염은 탄소수 25 미만의 지방산을 중화시키거나, 또는 탄소수 25 미만의 지방산의 에스테르를 검화시켜 제조된다.

<82> 다른 실시양태에서, 분산제는 에틸렌 아크릴산 공중합체일 수 있다. 또 다른 실시양태는 알킬 에테르 카르복실레이트를 분산제로 사용한다. 일부 실시양태에서, 석유 술포네이트가 유용하다. 다른 실시양태에서, 분산제는 술포화 또는 폴리옥시에틸렌화 알코올이다. 또 다른 실시양태에서, 황산화 또는 인산화 폴리옥시에틸렌화 알코올이 적합하다. 폴록사머로 알려진 중합체성 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드/에틸렌 옥시드 분산제를 분산제로서 사용한다. 1차 및 2차 알코올 에톡실레이트도 또한 일부 분산액에 적합하다. 알킬 글리코시드 및 알킬 글리세리드가 일부 분산액에 사용된다. 물론, 이들 분산제의 조합물도 적합하다.

<83> 본원에 기재된 수성 분산액의 실시양태는 상기 성분들 외에 물을 함유한다. 탈이온수가 통상적으로 바람직하다. 일부 실시양태에서, 과도한 경도를 갖는 물은 적합한 분산액의 형성에 바람직하지 않은 영향을 끼칠 수 있다. 특히, 고농도의 알칼리 토류 이온, 예를 들면 Ca^{2+} 을 함유하는 물은 피해야 한다. 본원에 사용된 "분산액"이라는 용어는 연속된 액상 매질 중에 미분된 고체 또는 액체를 가리킨다. 수성 분산액은 연속된 액상 매질이 물인 분산액이다. 본원에서 본 발명의 조성물과 관련하여 사용된 "분산액"이라는 용어는, 열가소성 수지 및 분산제를 사용하여 제조한 본질적으로 액체인 물질의 유화액 및 고체 입자들의 분산액을 둘 다 포함한다. 상기 고체 분산액은 예를 들면 진술한 바와 같이 유화액을 제조한 후, 유화액 입자들을 다양한 수단으로 고화시켜 얻을 수 있다. 즉, 성분들을 배합할 경우, 일부 실시양태는 분산제의 함량이 0.5 내지 30 중량%이고, (C) 물의 함량이 열가소성 중합체 100 중량부 당 1 내지 35 중량%이고, (A) 및 (B)의 총 함량이 65 내지 99 중량%인 수성 분산액을 제공한다. 일부 실시양태에서, 분산제는 중합체 100 중량부를 기준으로 2 내지 20 중량부이다. 일부 실시양태에서, 분산제의 양은 열가소성 중합체의 중량을 기준으로 하여 약 4 중량% 미만이다. 일부

실시양태에서, 분산제는 열가소성 중합체 사용량을 기준으로 약 0.5 내지 3 중량%를 차지한다. 다른 실시양태에서, 약 1.0 내지 약 3.0 중량%의 분산제를 사용한다. 분산제가 카르복실산인 경우에는 분산제가 약 4 중량% 미만인 실시양태가 바람직하다.

<84> 본 발명의 일부 실시양태의 한 가지 특징은 분산액이 작은 입도를 갖는다는 것이다. 통상적으로 평균 입도는 약 5 μm 미만이다. 일부 바람직한 분산액의 평균 입도는 약 1.5 μm 미만이다. 일부 실시양태에서, 평균 입도의 상한은 약 4.5 μm , 4.0 μm , 3.5 μm , 3.75 μm , 3.5 μm , 3.0 μm , 2.5 μm , 2.0 μm , 1.5 μm , 1.0 μm , 0.5 μm 또는 0.1 μm 이다. 일부 실시양태는 평균 입도의 하한이 약 0.05 μm , 0.7 μm , 0.1 μm , 0.5 μm , 1.0 μm , 1.5 μm , 2.0 μm 또는 2.5 μm 이다. 즉, 일부 실시양태는 예를 들어 평균 입도가 약 0.05 내지 약 1.5 μm 이다. 반면 다른 실시양태에서, 분산액 중의 입자의 평균 입도는 약 0.5 내지 약 1.5 μm 이다. 구형이 아닌 입자의 경우, 입경은 입자의 장축과 단축의 평균이다. 입도는 코울터(Coulter) LS230 광산란 입도 분석기 또는 다른 적합한 장치에서 측정할 수 있다.

<85> 분산액 중의 입자를 특징짓는 또 다른 파라미터는 본원에서 부피 평균 입경(Dv)을 수 평균 입경(Dn)으로 나눈 것으로 정의되는 입도 분포이다. 일부 실시양태는 입도 분포가 약 2.0 이하인 것이 특징이다. 다른 실시양태에서, 분산액의 입도 분포는 약 1.9 미만, 1.7 미만, 또는 1.5 미만이다.

<86> 또 다른 특정 실시양태에서, 수성 분산액은 (A) 열가소성 수지를 포함하는 고형분 함량의 농도가 10 내지 70%이다. 고형분 함량의 다른 척도는 부피 기준이다. 일부 실시양태에서, 분산액의 고형분 함량은 약 74 부피% 미만이다. 다른 분산액의 고형분 함량은 약 5 내지 약 74 부피%이다. 일부 실시양태에서, 분산액의 고형분 함량은 약 70 부피% 미만, 약 65 부피% 미만, 또는 약 5 내지 약 50 부피%이다.

<87> 본원에 기재된 일부 분산액의 한 가지 특징은 분산액의 적합한 용도에 영향을 줄 수 있는 pH이다. 통상적으로, 분산액의 pH는 12 미만이다. 바람직하게는, pH는 약 5 내지 약 11.5, 바람직하게는 약 7 내지 약 11, 보다 바람직하게는 약 9 내지 약 11이다. 그러나, pH의 하한이 약 5, 약 6, 약 7, 약 8, 약 9, 약 10 또는 약 11인 분산액도 생각할 수 있다. pH의 상한이 약 6, 약 7, 약 8, 약 9, 약 10, 약 11 또는 약 12인 분산액을 생각할 수 있다.

<88> 임의의 방법을 사용할 수 있으나, 본원에 기재된 분산액을 제조하기 위한 한 가지 편리한 방법은 용융 혼련이다. 당업계에 알려진 임의의 용융 혼련 수단을 사용할 수 있다. 일부 실시양태에서, 혼련기, 뱅버리(Banbury) 혼합기, 단축 스크류 압출기, 또는 다축 스크류 압출기를 사용한다. 용융 혼련은 열가소성 수지(A)의 용융 혼련에 통상적으로 사용되는 조건 하에 수행할 수 있다. 본 발명에 따른 분산액의 제조 방법은 특별히 제한되지 않는다. 한 가지 바람직한 방법은 예를 들어 미국 특허 제5756659호 및 미국 특허 출원 제20010011118호에 따른 상기 성분들의 용융 혼련을 포함하는 방법이다. 바람직한 용융 혼련기는 예를 들어 2개 이상의 스크류를 가지며, 스크류의 임의 위치에 혼련 블록을 추가할 수 있는 다축 스크류 압출기이다. 요망될 경우, 압출기에 제1 재료 공급구 및 제2 재료 공급구, 및 추가의 제3 및 제4 재료 공급구를 차례대로 상류에서 하류로 혼련되는 재료의 유동 방향을 따라 제공할 수 있다. 또한 원할 경우, 진공 배기구를 압출기의 임의 위치에 추가할 수 있다. 일부 실시양태에서, 분산액을 먼저 물 약 1 내지 약 3 중량%를 함유하도록 희석한 후, 이어서 25 중량%를 초과하는 물을 포함하도록 추가로 희석한다. 일부 실시양태에서, 추가의 희석은 물이 약 30 중량% 이상인 분산액을 제공한다. 용융 혼련에 의해 얻어진 수성 분산액에 에틸렌-비닐 화합물 공중합체의 수성 분산액, 또는 분산제를 추가로 보충할 수 있다.

<89> 도 1은 본 발명의 상기 압출 장치의 실시양태를 개략적으로 도시한다. 압출기(특정 실시양태에서는 2축 스크류 압출기) (20)은 배압 조절기, 용융 펌프 또는 기어 펌프 (30)에 커플링된다. 실시양태는 또한, 각각 펌프(나타내지 않음)를 내장하는 염기 저장소 (40) 및 초기 물 저장소 (50)를 제공한다. 원하는 양의 염기 및 초기 물을 염기 저장소 (40) 및 초기 물 저장소 (50)으로부터 각각 공급한다. 임의의 적합한 펌프를 사용할 수 있으나, 일부 실시양태에서, 240 바아의 압력에서 약 150 cc/분의 유속을 제공하는 펌프를 사용하여 염기 및 초기 물을 압출기 (20)에 공급한다. 다른 실시양태에서, 액체 주입 펌프는 200 바아에서 300 cc/분, 또는 133 바아에서 600 cc/분의 유속을 제공한다. 일부 실시양태에서, 염기 및 초기 물은 예열기로 예열한다.

<90> 펠렛, 분체 또는 플레이크 형태의 수지를 공급기 (80)으로부터 압출기 (20)의 유입구 (90)으로 공급하여 수지를 용융 또는 배합한다. 일부 실시양태에서는, 분산제를 수지와 함께 개구를 통해 수지에 첨가하고, 다른 실시양태에서는 분산제를 별도로 2축 스크류 압출기 (20)에 공급한다. 이어서, 수지 용융물을 혼합 및 이송 대역에서 압출기의 유화 대역으로 운반하여, 저장소 (40 및 50)로부터 물 및 염기의 초기량을 유입구 (55)를 통해 첨가한다. 일부 실시양태에서, 분산제를 수 스트림에 추가로 또는 단독으로 첨가할 수도 있다. 일부

실시양태에서, 유화된 혼합물을 압출기 (20)의 회석 및 냉각 대역에서 저장소 (60)으로부터 유입구 (95)를 통해 추가의 물로 더 회석한다. 통상적으로, 분산액은 냉각 대역에서 30 중량% 이상의 물로 회석된다. 또한, 회석된 혼합물은 목적하는 회석 수준이 달성되기까지 임의의 횟수로 회석할 수 있다. 일부 실시양태에서는, 물을 2축 스크류 압출기 (20) 내에 첨가하지 않고, 용융물이 압출기로부터 나온 후, 수지 용융물을 함유하는 스트림에 첨가한다. 이 방식에서는 압출기 (20) 내의 스트림 압력 증가가 없어진다.

- <91> 일부 실시양태에서, 염기성 물질 또는 그의 수용액, 수성 분산액 또는 수슬러리를 공정의 임의 지점에서, 바람직하게는 압출기에서 분산액에 첨가한다. 통상적으로, 염기성 물질은 수용액으로서 첨가한다. 그러나 일부 실시양태에서는, 그것을 다른 편리한 형태, 예컨대 펠렛 또는 과립으로서 첨가한다. 일부 실시양태에서, 염기성 물질 및 물을 압출기의 분리된 유입구들을 통해 첨가한다. 용융 혼련 공정에서 중화 또는 검화에 사용할 수 있는 염기성 물질의 예로는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속, 예컨대 나트륨, 칼륨, 칼슘, 스트론튬, 바륨; 무기 아민, 예컨대, 히드록실아민 또는 히드라진; 유기 아민, 예컨대 메틸아민, 에틸아민, 에탄올아민, 시클로헥실아민, 테트라메틸암모늄 히드록시드; 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 옥시드, 히드록시드 및 히드라이드, 예컨대, 나트륨 옥시드, 나트륨 퍼옥시드, 칼륨 옥시드, 칼륨 퍼옥시드, 칼슘 옥시드, 스트론튬 옥시드, 바륨 옥시드, 나트륨 히드록시드, 칼륨 히드록시드, 칼슘 히드록시드, 스트론튬 히드라이드, 바륨 히드록시드, 나트륨 히드라이드, 칼륨 히드라이드, 칼슘 히드라이드; 및 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 약산염, 예컨대, 나트륨 카르보네이트, 칼륨 카르보네이트, 나트륨 히드로겐카르보네이트, 칼륨 히드로겐카르보네이트, 칼슘 히드로겐카르보네이트, 나트륨 아세테이트, 칼륨 아세테이트, 칼슘 아세테이트; 또는 암모늄 히드록시드가 포함된다. 특정 실시양태에서, 염기성 물질은 알칼리 금속의 히드록시드 또는 알칼리 금속의 히드록시드이다. 일부 실시양태에서, 염기성 물질은 칼륨 히드록시드, 나트륨 히드록시드 및 이들의 조합물 중에서 선택된다.
- <92> 수성 분산액은 다양한 절차, 예컨대 분무 코팅, 커튼 유동 코팅, 롤 코터나 그라비아 코터에 의한 코팅, 브러쉬 코팅, 침지에 의해 기재 상에 코팅될 수 있다. 코팅은 코팅된 기재를 50 내지 150℃에서 1 내지 300초 동안 가열하여 건조시키는 것이 바람직하지만, 임의의 적합한 수단으로 건조를 행할 수 있다.
- <93> 코팅용 기재는 열가소성 수지, 예를 들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리카르보네이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리페닐렌 술피드, 폴리술폰, 방향족 폴리에스테르, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리에테르 술폰, 및 폴리에테르 이미드의 필름을 포함할 수 있다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리아미드 및 폴리카르보네이트를 포함하는 필름이 바람직하며, 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 필름이 가장 바람직하다. 전형적으로, 필름은 0.5 내지 50 미크론 범위의 두께를 갖지만, 어떤 것들은 1 내지 30 미크론의 두께를 갖는다.
- <94> 본원에 기재된 분산액의 일부 실시양태는 우수한 내수성, 내유성 또는 내약품성을 나타내는 코팅물을 형성할 수 있다. 일부 실시양태는 비극성 재료에 접착성을 나타내며, 따라서, 본 발명의 수성 분산액을 종이, 섬유, 목재, 금속 또는 플라스틱 성형품과 같은 기재의 표면 상에 코팅 및 건조하는 경우, 생성되는 수지 코팅물은 기재에 내수성, 내유성, 내약품성, 내부식성 및 가열 밀봉성을 제공할 것이다. 본원에 기재된 일부 분산액으로부터 얻어진 코팅물은 우수한 내습성, 발수성, 종이, 특히 물 및(또는) 그리스 차단 및 잉크 접착 코팅 층, 금속, 유리, 목재, 섬유(천연 섬유 및 합성 섬유) 및 부직포에 대한 열접착성, 열전달성, 내마모성, 내충격성, 내후성, 내용매성, 가요성 및 고주파 제조에의 적응성을 나타낸다. 일부 분산액은 식물 침지를 비롯한 텍스타일 코팅물의 형성에 특히 알맞다. 일부 분산액은 또한 카펫 배킹층으로 사용하기에 적합하다. 건축 작업용 코팅 및 비료 펠렛 상의 방출 제어 코팅 또는 마찰계수와 같은 표면 특성을 조절하는 코팅을 생각할 수 있다. 부가적으로, 본원과 동시에 출원된 특허출원 (발명의 명칭: "Froths and Durable Foams of Dispersed Olefin Polymers and articles Prepared from Same")에 기재된 바와 같이, 일부 분산액을 사용하여 안정한 기포체 및 발포체를 제조할 수 있다.
- <95> 본원에 기재된 일부 수성 분산액은 코팅된 벽지를 위한 코팅 조성물 중의 결합제, 섬유 코팅제(섬유의 강도, 흡습성 또는 발수성 개선용), 건축용 그물, 나일론, 폴리에스테르 또는 유리 섬유용 사이징제, 종이 또는 부직포의 사이징제/가열접착제, 및 종이 또는 필름에 가열 밀봉성을 부여하는 제제, 멸균지의 가열접착제, 잉크 또는 코팅 조성물의 결합제, 잉크젯 프린터용에 적합한 종이 또는 필름의 표면 코팅제, 자동차 코팅 조성물의 칩핑 저항성(chipping resistance) 개선용 제제 등으로서 사용된다.
- <96> 일부 실시양태에서, 수성 분산액은 본 발명의 목적에 부정적 영향을 주지 않는 양으로 부가 성분들을 갖는다. 예시적인 부가 성분들로는 코팅 성능 개선을 위한 수용성 아미노 수지, 예컨대 수용성 펄라민 수지 및 수용성 벤조구아나민 수지 및 수용성 에폭시 수지; 분산액의 점도 조절 및 안정성 개선을 위한 유기 증점제, 예컨대 폴

리비닐 알코올, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리비닐 메틸에테르, 폴리에틸렌 옥시드, 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴산, 카르복시 메틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스 및 히드록시에틸 셀룰로오스, 및 무기 증점제, 예컨대 이산화규소, 활성 점토 및 벤토나이트; 분산액의 안정성을 개선하기 위한 비이온성 분산제 및 음이온성 분산제 및 수용성 다가 금속염; 방청제, 곰팡이 방지제, UV 흡수제, 열안정화제, 발포제, 소포제 등의 기타 첨가제; 티탄백, 적색 산화철, 프탈로시아닌, 카본 블랙, 퍼머넌트 옐로우(permanent yellow)와 같은 안료; 칼슘 카르보네이트, 마그네슘 카르보네이트, 바륨 카르보네이트, 탈크, 알루미늄 히드록시드, 칼슘 술페이트, 카올린, 운모, 석면 및 칼슘 실리케이트와 같은 충전제를 들 수 있다.

실시예

<제조예 1>

듀폰(DuPont)에서 시판하는, 비닐 아세테이트 함량이 약 28 중량%이고, 밀도가 약 0.95 g/cm³(ASTM D-792)이고, 용융 지수가 약 6 g/10분(ASTM D1238에 따라 190℃ 및 2.16 kg으로 측정)이고, 용점이 약 73℃(ASTM D3417에 따라 측정)인 열가소성 에틸렌-비닐 아세테이트 100 중량부, 및 C₃₂ 카르복실산(베이커-페트롤라이트(Baker-Petrolite)가 제조한 유니시드(Unicide) 425, 산가: 97 mg KOH/g) 4.2 중량부를 180℃의 2축 스크류 압출기에서 8.3 kg/시의 속도로 용융 혼련하였다.

수지/계면활성제를 용융 혼련한 후, 4.6 중량% 칼륨 히드록시드의 수용액을 0.9 kg/시의 속도(총 혼합물의 10 중량%의 비율)로 하류 주입구에 연속적으로 공급하였다. 이어서, 이 수성 분산액을 압출기에서 배출하기 전에 5.7 kg/시의 속도의 추가의 물로 희석하였다. pH 10.7에서 고형분 함량이 56 중량%인 수성 분산액이 얻어졌다. 코울터 LS230 입자 분석기로 측정한 분산된 중합체 상은 부피 평균 직경이 0.56 마이크론이고, 입도 분포(dv/dn)가 1.45였다.

<제조예 2>

듀폰 다우 엘라스토머스(DuPont Dow Elastomers)에서 시판하는, 옥텐 함량이 약 38 중량%이고, 밀도가 약 0.87 g/cm³(ASTM D-792)이고, 용융 지수가 약 5 g/10분(ASTM D1238에 따라 190℃ 및 2.16 kg으로 측정)이고, Mw/Mn이 약 2.0이고, 용점이 약 63℃(주사 속도가 약 10℃/분인 DSC로 측정)인 열가소성 에틸렌/1-옥텐 공중합체 100 중량부, 및 C₁₈/C₁₆ 카르복실산(CK 위트코(CK Witco)가 제조한 인더스트렌(Industrene) 106, 산가: 200 mg KOH/g) 3.1 중량부를 125℃의 2축 스크류 압출기에서 7.9 kg/시의 속도로 용융 혼련하였다.

수지/계면활성제를 용융 혼련한 후, 23.9 중량% 칼륨 히드록시드의 수용액을 0.2 kg/시의 속도(총 혼합물의 2.5 중량%의 비율)로 하류 주입구에 연속적으로 공급하였다. 이어서, 이 수성 분산액을 압출기에서 배출하기 전에 5.4 kg/시의 속도의 추가의 물로 희석하였다. 얻어진 분산액을 추가로 희석하기 위해, 혼합물이 압출기에서 배출된 후에 추가의 물을 0.7 kg/시의 속도로 첨가하였다. pH 9.6에서 고형분 함량이 56 중량%인 수성 분산액이 얻어졌다. 코울터 LS230 입자 분석기로 측정한 분산된 중합체 상은 부피 평균 직경이 2.04 마이크론이고, 입도 분포(dv/dn)가 1.18이었다.

<제조예 3>

듀폰 다우 엘라스토머스에서 시판하는, 옥텐 함량이 약 38 중량%이고, 밀도가 약 0.87 g/cm³(ASTM D-792)이고, 용융 지수가 약 5 g/10분(ASTM D1238에 따라 190℃ 및 2.16 kg으로 측정)이고, Mw/Mn이 약 2.0이고, 용점이 약 63℃(주사 속도가 약 10℃/분인 DSC로 측정)인 열가소성 에틸렌/1-옥텐 공중합체 100 중량부, 및 C₂₂/C₁₈ 카르복실산(몬타나 스페셜티 밀즈(Montana Specialty Mills)가 제조한 에루크산 함량이 높은 평지씨유, 산가: 97 mg KOH/g) 3.6 중량부를 150℃의 2축 스크류 압출기에서 5.0 kg/시의 속도로 용융 혼련하였다.

수지/계면활성제를 용융 혼련한 후, 16.3 중량% 칼륨 히드록시드의 수용액을 0.1 kg/시의 속도(총 혼합물의 2.0 중량%의 비율)로 하류 주입구에 연속적으로 공급하였다. 이어서, 이 수성 분산액을 압출기에서 배출하기 전에 3.2 kg/시의 속도의 추가의 물로 희석하였다. 얻어진 분산액을 추가로 희석하기 위해, 혼합물이 압출기에서 배출된 후에 추가의 물을 0.8 kg/시의 속도로 첨가하였다. pH 10.7에서 고형분 함량이 55 중량%인 수성 분산액이 얻어졌다. 코울터 LS230 입자 분석기로 측정한 분산된 중합체 상은 부피 평균 직경이 1.11 마이크론이고, 입도 분포(dv/dn)가 1.85이었다.

<제조예 4>

듀폰 다우 엘라스토머스에서 시판하는, 옥텐 함량이 약 38 중량%이고, 밀도가 약 0.87 g/cm³(ASTM D-792)이고,

용융 지수가 약 5 g/10분(ASTM D1238에 따라 190℃ 및 2.16 kg으로 측정)이고, Mw/Mn이 약 2.0이고, 용점이 약 63℃(주사 속도가 약 10℃/분인 DSC로 측정)인 열가소성 에틸렌/1-옥텐 공중합체 100 중량부, 및 C₂₆ 카르복실산(베이커-페트롤라이트가 제조한 유니시드 350, 산가: 115 mg KOH/g) 3.1 중량부를 150℃의 2축 스크류 압출기에서 9.7 kg/시의 속도로 용융 혼련하였다.

<108> 수지/계면활성제를 용융 혼련한 후, 12.5 중량% 칼륨 히드록시드의 수용액을 0.2 kg/시의 속도(총 혼합물의 2.0 중량%의 비율)로 하류 주입구에 연속적으로 공급하였다. 이어서, 이 수성 분산액을 압출기에서 배출하기 전에 7.5 kg/시의 속도의 추가의 물로 희석하였다. pH 10.8에서 고형분 함량이 56 중량%인 수성 분산액이 얻어졌다. 코울터 LS230 입자 분석기로 측정한 분산된 중합체 상은 부피 평균 직경이 0.79 미크론이고, 입도 분포(dv/dn)가 1.95였다.

<109> <제조예 5>

<110> 에틸렌 함량이 약 12.7 중량%이고, 밀도가 약 0.864 g/cm³(ASTM D-792)이고, 용융 유속이 약 23 g/10분(ASTM D1238에 따라 230℃ 및 2.16 kg으로 측정)이고, 용점이 약 60 내지 70℃이고, Mw/Mn이 약 2.0이고, 굴곡 탄성율이 약 4 kpsi이며, 다우 케미컬(Dow Chemical)사에서 시판되는 열가소성 프로필렌-에틸렌 공중합체 100 중량부, 및 C₂₆ 카르복실산(베이커-페트롤라이트가 제조한 유니시드 350, 산가: 115 mg KOH/g) 6.4 중량부를 150℃의 2축 스크류 압출기에서 1.6 kg/시의 속도로 용융 혼련하였다.

<111> 수지/계면활성제를 용융 혼련한 후, 25 중량% 칼륨 히드록시드의 수용액을 0.08 kg/시의 속도(총 혼합물의 4.8 중량%의 비율)로 하류 주입구에 연속적으로 공급하였다. 이어서, 이 수성 분산액을 압출기에서 배출하기 전에 1.5 kg/시의 속도의 추가의 물로 희석하였다. pH 11.6에서 고형분 함량이 51 중량%인 수성 분산액이 얻어졌다. 코울터 LS230 입자 분석기로 측정한 분산된 중합체 상은 부피 평균 직경이 0.61 미크론이고, 입도 분포(dv/dn)가 1.31이었다.

<112> <제조예 6>

<113> 공단량체 함량이 약 9 중량%이고, 용점이 86℃이고, 용융 유속이 약 25 g/10분(ASTM D1238에 따라 230℃ 및 2.16 kg으로 측정)이고, Mw/Mn이 약 2.0이며, 다우 케미컬(Dow Chemical)사에서 시판되는 열가소성 프로필렌-에틸렌 공중합체 100 중량부, 및 접착성우 케미칼 캄파니(The Dow Chemical Company)에서 상표명 프리마코르 5980i로 입수 가능한, ASTM D1238에 따라 125℃/2.16 kg으로 측정한 용융 지수가 약 15 g/10분(이것은 ASTM D1238에 따라 190℃/2.16 kg으로 측정한 경우의 약 300 g/10분과 등가임), 아크릴산 함량이 약 20.5 중량%이고, DSC 용점이 약 77℃인 에틸렌 아크릴산 공중합체 42.9 중량부를 170℃의 2축 스크류 압출기에서 4.3 kg/시의 속도로 용융 혼련하였다.

<114> 수지/계면활성제를 용융 혼련한 후, 11.7 중량% 칼륨 히드록시드 수용액을 1.6 kg/시의 속도(총 혼합물의 27.1 중량%의 비율)로 하류 주입구에 연속적으로 공급하였다. 이어서, 이 수성 분산액을 압출기에서 배출하기 전에 2.7 kg/시의 속도의 추가의 물로 희석하였다. 얻어진 분산액을 추가로 희석하기 위해, 혼합물이 압출기로부터 배출된 후에 추가의 물을 2.3 kg/시의 속도로 첨가하였다. pH 9.9에서 고형분 함량이 41 중량%인 수성 분산액이 얻어졌다. 코울터 LS230 입자 분석기로 측정한 분산된 중합체 상은 부피 평균 입도가 0.86 미크론이고, 입도 분포(dv/dn)가 1.48이었다.

<115> 상기 입증된 바와 같이, 본 발명의 실시양태는 많은 용도로 유용한 신규 분산액을 제공한다. 일부 경우에서, 신규 분산액은 다음과 같은 이점들 중 하나 이상을 갖는다: 먼저, 일부 신규 분산액은 우수한 내구성 갖는다. 어떤 분산액들은 개선된 부착 특성을 나타내며, 다른 것들은 우수한 인성 및 내구성뿐만 아니라 개선된 부착성을 가질 수 있다. 다른 분산액들은 용융-압출 공정에서 가공하기가 더 쉽다. 특히, 일부 분산액들은 사용된 중합체들의 낮은 용점으로 인해 가공하기가 더 쉽다. 일부 분산액들은 낮은 황색화 특징을 갖는다. 기타 특징들 및 추가의 이점들은 당업계의 숙련자들에게 분명하다.

<116> 본 발명은 제한된 수의 실시양태에 대해 기재하고 있지만, 일 실시양태의 구체적인 특징이 본 발명의 다른 실시양태에 반드시 속하는 것은 아니다. 하나의 실시양태가 본 발명의 모든 측면을 대표하지는 않는다. 또한, 이로부터 변경 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 본원에 기재된 분산액은 다른 성분을 포함할 수 있다. 다양한 첨가제도 하나 이상의 특성을 더 강화하는 데 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 분산액은 본원에 구체적으로 열거되지 않은 임의의 첨가제를 실질적으로 포함하지 않는다. 본원에 기재된 분산액의 일부 실시양태는 열거된 성분으로 이루어지거나, 이들을 주성분으로 한다. 또한, 본원에 기재된 방법의 일부 실시양태는 열거된

단계로 이루어지거나, 주로 이들 단계로 이루어져 있다. 하기 청구항은 본 발명의 범위 내에서 변경 및 변형을 모두 포함한다.

도면의 간단한 설명

<39> 도 1은 본 발명의 실시양태를 제조하는 데 사용되는 통상적인 용융 압출 장치의 개략도이다.

도면

도면1

