



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년04월04일
(11) 등록번호 10-0818964
(24) 등록일자 2008년03월27일

(51) Int. Cl.
C08F 2/44 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2003-7004060
(22) 출원일자 2003년03월20일
심사청구일자 2006년09월15일
번역문제출일자 2003년03월20일
(65) 공개번호 10-2003-0040476
(43) 공개일자 2003년05월22일
(86) 국제출원번호 PCT/US2001/028990
국제출원일자 2001년09월17일
(87) 국제공개번호 WO 2002/24757
국제공개일자 2002년03월28일
(30) 우선권주장
60/234,263 2000년09월21일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US05883173 A
전체 청구항 수 : 총 46 항

(73) 특허권자
롭 앤드 하스 캄파니
미국 19106-2399 펜실바니아, 필라델피아, 인디펜
덴스 몰 웨스트 100
(72) 발명자
로라데니스폴
미국, 펜실바니아19446, 랜스테일, 히브너웨이1692
슬론로버트빅터
미국, 펜실바니아18951,
퀴컬타운,슬리피할로우로드1605
(74) 대리인
이은선, 최규팔

심사관 : 좌승관

(54) 고산성 수성 나노복합체 분산물

(57) 요약

본 발명은, 부분적으로, 산 함유 단량체 및 점토를 갖는 중합체 점토 나노 복합체에 관한 것이다. 일 구현에 있어서, 수성 중합체 점토 나노 복합체 분산물의 제조 방법이 제공되며, 이 방법은 최소 하나의 점토, 임의로 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체 및 임의로 최소 하나의 계면활성제를 포함하는 수성 분산물을 제공하는 단계; 단량체 혼합물내에 최소 10중량%의 산함유 단량체, 임의로 계면활성제를 포함하는 단량체 혼합물을 제공하는 단계; 상기 수성 분산물 및 상기 단량체 혼합물을 혼합하는 단계; 및 나노 복합체 분산물을 형성하기 위하여 단량체를 중합하는 단계를 포함하며, 이 때 상기 점토는 나노 복합체 내에서 최소 부분적으로 박리된다. 또한 본 발명은 증점제, 분산제, 플라스틱 첨가제, 접착제, 코팅제, 플렉소그래프 잉크, 오버프린트 바니쉬 및 건조 시멘트 분말 개질제와 같은 나노 복합체의 용도에 관한 것이다.

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 트리니다드토바고, 짐바브웨, 안티구와바부다, 벨리즈, 알제리, 모잠비크, 콜롬비아, 에콰도르, 필리핀

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨, 시에라리온

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 덴마크, 사이프러스, 독일, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 터키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 적도 기니

특허청구의 범위

청구항 1

최소 하나의 개질되지 않은 점토를 포함하는 수성 분산물을 제공하는 단계;
 단량체 혼합물내에 최소 10중량%의 산함유 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 제공하는 단계;
 상기 수성 분산물과 상기 단량체 혼합물을 혼합하는 단계; 및
 상기 단량체의 최소 일부를 중합하여 나노복합체 분산물을 형성하는 단계;
 를 포함하며,
 상기 나노 복합체 분산물내에서 상기 점토의 층이 완전히 또는 부분적으로 서로 분리되는,
 수성 중합체 점토 나노 복합체 분산물의 제조방법.

청구항 2

최소 하나의 개질되지 않은 점토를 포함하는 수성 분산물을 제공하는 단계;
 단량체 혼합물내에 최소 10중량%의 산함유 단량체 및 최소 하나의 점토를 포함하는 단량체 혼합물을 제공하는 단계;
 상기 수성 분산물과 상기 단량체 혼합물을 혼합하는 단계; 및
 상기 단량체의 최소 일부를 중합하여 나노복합체 분산물을 형성하는 단계;
 를 포함하며,
 상기 나노 복합체 분산물내에서 상기 점토의 층이 완전히 또는 부분적으로 서로 분리되는,
 수성 중합체 점토 나노 복합체 분산물의 제조방법.

청구항 3

최소 하나의 개질되지 않은 점토, 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체 및 단량체 혼합물내에 최소 10중량%의 산함유 단량체를 포함하는 수성 분산물을 제공하는 단계;
 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 제공하는 단계;
 상기 수성 분산물과 상기 단량체 혼합물을 혼합하는 단계; 및
 상기 단량체의 최소 일부를 중합하여 나노복합체 분산물을 형성하는 단계;
 를 포함하며,
 상기 나노 복합체 분산물내에서 상기 점토의 층이 완전히 또는 부분적으로 서로 분리되는,
 수성 중합체 점토 나노 복합체 분산물의 제조방법.

청구항 4

제 1항, 제 2항 또는 제 3항에 있어서, 상기 수성 중합체 점토 나노 복합체 분산물의 중화 단계를 부가적으로 포함하며, 상기 중화 단계는 중합 단계 후에 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1항, 제 2항 또는 제 3항에 있어서, 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체는 C_1-C_{18} 알킬(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 이소보닐(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에틸렌, 부타디엔, 비닐아세테이트, 비닐버사테이트, 스티렌, 비닐 방향족 단량체, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1항, 제 2항 또는 제 3항에 있어서, 상기 산함유 단량체는 메타크릴산 무수물, 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 아크릴옥시프로피온산, (메트)아크릴옥시프로피온산, 스티렌 술폰산, 에틸메타크릴레이트-2-술폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산; 포스포에틸메타크릴레이트; 상기 산함유 단량체의 상응하는 염 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1항, 제 2항 또는 제 3항에 있어서, 상기 단량체 혼합물은 상기 단량체 혼합물내에 최소 20중량%의 산함유 단량체를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 단량체 혼합물은 상기 단량체 혼합물내에 최소 40중량%의 산함유 단량체를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1항, 제 2항 또는 제 3항에 있어서, 상기 단량체 혼합물은 최소 하나의 폴리불포화 단량체를 부가적으로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 1항, 제 2항 또는 제 3항에 있어서, 상기 최소 하나의 폴리불포화 단량체는 디비닐벤젠, 디비닐피리딘, 디비닐톨루엔, 디알릴프탈레이트, 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디비닐자일렌, 디비닐에틸벤젠, 디비닐술폰, 디비닐케톤, 디비닐술폰, 알릴(메트)아크릴레이트, 디알릴말레이트, 디알릴푸마레이트, 디알릴 숙시네이트, 디알릴 카보네이트, 디알릴말로네이트, 디알릴옥살레이트, 디알릴아디페이트, 디알릴세바케이트, 디비닐세바케이트, 디알릴타르트레이트, 디알릴실리케이트, 트리알릴 트리카르발릴레이트, 트리알릴 아코니테이트, 트리알릴 시트레이트, 트리알릴 포스페이트, N,N-메틸렌 디메타크릴아미드, N,N-메틸렌디메타크릴아미드, N,N-에틸렌디아크릴아미드, 트리비닐벤젠, 및 글리콜, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 레소르시놀, 글리콜의 모노티오 및 디티오 유도체의 폴리비닐 에테르 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1항, 제 2항 또는 제 3항에 있어서, 상기 단량체 혼합물은 최소 하나의 결합성 단량체를 부가적으로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 1항, 제 2항 또는 제 3항에 있어서, 상기 최소 하나의 점토는 스멕타이트, 필로실리케이트, 몬모릴로나이트, 사포나이트, 베이텔라이트, 몬트로나이트, 헥토라이트, 스테벤사이트, 버미큘라이트, 카올리나이트, 할로사이트, 합성 필로실리케이트 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 1항, 제 2항 또는 제 3항에 있어서, 상기 단량체 혼합물은 사슬전달제를 부가적으로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

물 및 그에 분산된 중합체 점토 나노 복합체를 포함하고, 상기 나노 복합체는 중합체 제조에 사용된 모든 단량체의 중량을 기준으로 적어도 10중량%의 에틸렌계 불포화 산 함유 단량체의 중합물 및 최소 하나의 개질되지 않은 점토를 포함하는 중합체 라텍스를 포함하며, 상기 개질되지 않은 점토의 층은 중합체 라텍스의 중합 동안에 완전히 또는 부분적으로 서로 분리되는, 수성 나노 복합체 분산물.

청구항 15

제 14항의 수성 나노 복합체 분산물을 포함하는 증점제.

청구항 16

제 14항의 수성 나노 복합체 분산물을 포함하는 분산제.

청구항 17

제 14항의 수성 나노 복합체 분산물을 포함하는 바인더.

청구항 18

제 14항의 수성 나노 복합체 분산물을 포함하는 플렉소그래픽 잉크 조성물.

청구항 19

제 14항의 수성 나노 복합체 분산물을 포함하는 오버프린트 바니쉬.

청구항 20

제 14항의 수성 나노복합체 분산물의 건조 분말형태를 포함하는 건조 시멘트 분말 개질제.

청구항 21

제 14항의 수성 나노 복합체 분산물을 포함하며, 나노 복합체 분산물에서 총 건조 중합체 중량의 건조 중량을 기준으로 개질되지 않은 점토 0.1~200중량%를 포함하는 중합체 점토 나노 복합체 시트.

청구항 22

제 21항의 중합체 점토 나노 복합체 시트를 포함하는 수성 에멀전을 제공하는 단계;

최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 에멀전을 제공하는 단계;

상기 단량체 에멀전을 상기 수성 에멀전에 첨가하는 단계; 및

상기 단량체를 중합하여 수성 중합체 점토 나노 복합체 분산물을 형성하는 단계;

를 포함하는, 수성 중합체 점토 나노 복합체 분산물의 제조방법.

청구항 23

제 22항에 있어서, 상기 중합체 점토 나노 복합체 시트는 개질제에 의해 소수성 개질됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 24

제 22항에 있어서, 최소 하나의 수성 에멀전 혹은 단량체 에멀전은 상기 수성 중합체 점토 나노 복합체 분산물에서 총 건조 중합체 중량의 건조 중량을 기준으로 최소 하나의 개질되지 않은 점토 0.1~20%를 부가적으로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 25

최소 하나의 산함유 단량체의 중합 유니트 최소 10%를 포함하는 중합체 라텍스; 및

라텍스의 중합 동안에 점토의 층이 완전히 또는 부분적으로 서로 분리되는, 최소 하나의 개질되지 않은 점토를 포함하는 점토 분산물;

을 포함하며, 중합후에 나노 복합체 분산물의 점도는 중합체 라텍스 및 점토 분산물이 혼합된 나노 복합체 분산물보다 높은 수성 중합체 점토 나노 복합체 분산물.

청구항 26

제 25항에 있어서, 중화후 나노 복합체 분산물의 혼탁도는 중합체 라텍스 및 점토 분산물이 혼합되는 나노 복합

체 분산물보다 덜 혼탁함을 특징으로 하는 수성 중합체 점토 나노 복합체 분산물.

청구항 27

최소 하나의 개질되지 않은 점토 및 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 수성 분산물로부터 중합되는 중합체 코어; 및

상기 코어와 연결되며 단량체 혼합물 내에 최소 10중량%의 산함유 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 중합되는 중합체 셀;

을 포함하며, 중합체 코어 대 중합체 셀의 건조 중량 비율은 90:10~10:90인 중합체 점토 나노 복합체 조성물.

청구항 28

단량체 혼합물내에 최소 10중량%의 산함유 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 중합되는 중합체 코어; 및

상기 코어와 연결되며, 최소 하나의 개질되지 않은 점토 및 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 수성 분산물로부터 중합되는 중합체 셀;

을 포함하며, 상기 중합체 코어 대 상기 중합체 셀의 건조 중량 비율은 90:10~10:90인 중합체 점토 나노복합체 조성물.

청구항 29

최소 하나의 개질되지 않은 점토 및 수성 분산물내에서 최소 10중량%의 산 함유 단량체를 포함하는 수성 분산물로부터 중합되는 중합체 코어; 및

상기 코어와 연결되며, 최소 하나의 개질되지 않은 점토 및 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 중합되는 중합체 셀;

을 포함하며, 상기 중합체 코어 대 상기 중합체 셀의 건조 중량 비율은 90:10~10:90인 중합체 점토 나노복합체 조성물.

청구항 30

최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 중합되는 중합체 코어; 및

상기 코어와 연결되며, 수성 분산물내에서 최소 10중량%의 산 함유 단량체, 최소 하나의 개질되지 않은 점토 및 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 수성 분산물로부터 중합되는 중합체 셀;

을 포함하며, 상기 중합체 코어 대 상기 중합체 셀의 건조 중량 비율은 90:10~10:90인 중합체 점토 나노 복합체 조성물.

청구항 31

제 27항, 제 28항, 제 29항 또는 제 30항에 있어서, 상기 단량체 혼합물 혹은 수성 분산물 중 최소 하나는 최소 하나의 폴리불포화 단량체를 부가적으로 포함함을 특징으로 하는 중합체 점토 나노 복합체 조성물.

청구항 32

제 31항에 있어서, 상기 최소 하나의 폴리불포화 단량체는 알릴-, 메트알릴-, 비닐-, 및 아크릴, 메타크릴, 말레(모노- 및 디-에스테르), 푸마르(모노- 및 디-에스테르) 및 이타콘(모노- 및 디-에스테르)산의 크로틸-에스테르; 알릴-, 메트알릴-, 및 크로틸-비닐 에테르 및 티오에테르; N- 및 N,N-디-알릴, 크로틸-, 메트알릴-, 및 아크릴 및 메타크릴산의 비닐-아미드; N-알릴-, 메트알릴-, 및 크로틸-말레이미드; 3-부텐 및 4-펜텐산의 비닐에스테르; 디알릴 프탈레이트; 트리알릴 시아루레이트; 0-알릴, 메트알릴-, 크로틸-, 0-알킬-, 아릴-, P-비닐-, P-알릴-, P-크로틸, 및 P-메트알릴-포스포네이트; 트리알릴-, 트리메트알릴-, 및 트리크로틸-포스페이트; 0,0-디알릴-, 디메트알릴-, 및 디크로틸-포스페이트; 아크릴, 메타크릴 말레(모노- 및 디-에스테르), 푸마르(모노-, 및 디-에스테르) 및 이타콘(모노- 및 디-에스테르) 산의 시클로알케닐 에스테르; 비닐 에테르 및 티오에테르 시클로알케놀 및 시클로알켄 티올; 시클로알켄 카르복시산의 비닐 에스테르; 1,3-부타디엔, 이소프렌 및 다른 콘쥬게이트 디엔; 파라메틸스티렌; 클로로메틸스티렌; 알릴-, 메트알릴-, 비닐-, 및 크로틸-메르캅탄; 브로모트리클로로메탄; 브로모포름; 카본 테트라클로라이드; 및 카본 테트라브로마이드 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹

으로부터 선택됨을 특징으로 하는 중합체 점토 나노 복합체 조성물.

청구항 33

제 27항, 제 28항, 제 29항 또는 제 30항에 있어서, 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체는 C_1-C_{18} 알킬(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 이소보닐(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 아크릴로 나이트, 메타크릴로니트릴, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 에틸렌, 부타디엔, 비닐아세테이트, 비닐버사테이트, 스티렌, 비닐 방향족 단량체, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는 중합체 점토 나노 복합체 조성물.

청구항 34

제 27항, 제 28항, 제 29항 또는 제 30항에 있어서, 상기 중합체 코어의 T_g 는 $30^{\circ}C$ 이상임을 특징으로 하는 중합체 점토 코어 나노 복합체 조성물.

청구항 35

제 27항, 제 28항, 제 29항 또는 제 30항에 있어서, 상기 중합체 코어의 T_g 는 $30^{\circ}C$ 미만임을 특징으로 하는 중합체 점토 나노 복합체 조성물.

청구항 36

제 27항, 제 28항, 제 29항 또는 제 30항에 있어서, 상기 중합체 셸의 T_g 는 $30^{\circ}C$ 이상임을 특징으로 하는 중합체 점토 나노 복합체 조성물.

청구항 37

제 27항, 제 28항, 제 29항 또는 제 30항에 있어서, 상기 중합체 셸의 T_g 는 $30^{\circ}C$ 미만임을 특징으로 하는 중합체 점토 나노 복합체 조성물.

청구항 38

제 27항, 제 28항, 제 29항 또는 제 30항에 있어서, 상기 산함유 단량체는 메타크릴산 무수물, 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 아크릴옥시프로피온산, (메트)아크릴옥시프로피온산, 스티렌 술폰산, 에틸메타크릴레이트-2-술폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산; 포스포에틸 메타크릴레이트; 상기 산함유 단량체의 상응하는 염 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 중합체 점토 나노 복합체 조성물.

청구항 39

삭제

청구항 40

제 27항 내지 제30항 중 어느 한 항의 중합체 점토 나노 복합체 조성물을 포함하는 바인더.

청구항 41

제 27항 내지 제30항 중 어느 한 항의 중합체 점토 나노 복합체 조성물을 포함하는 플렉소그래프 잉크 조성물.

청구항 42

제 27항 내지 제30항 중 어느 한 항의 중합체 점토 나노 복합체 조성물을 포함하는 오버 프린트 바니쉬.

청구항 43

제 27항 내지 제30항 중 어느 한 항의 중합체 점토 나노 복합체 조성물의 건조 분말 형태를 포함하는 건조 시멘트 분말 개질제.

청구항 44

(a) 최소 10중량%의 산함유 단량체의 중합 유니트, 최소 하나의 개질되지 않은 점토, 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체 및 최소 하나의 개질제로 구성되는 수성 중합체 점토 나노 복합체 조성물을 포함하는 코어 단계 중합체(단 상기 점토는 셀 단계 중합체의 형성 전에 소수성 개질된다.); 및

(b) 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체의 중합 유니트 및 최소 하나의 점토를 포함하는 셀 단계 중합체;

를 포함하는 다-단계 에멀전 중합체의 수성 에멀전을 제공하는 단계;

상기 코어 단계 중합체의 최소 일부가 상기 셀 단계 중합체의 최소 일부와 접촉되도록 상기 코어 단계 중합체와 최소 하나의 팽윤제 및 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 팽윤시키는 단계;

건조에 따라 공동이 되는 중합체 점토 나노 복합체 입자를 형성하기 위하여 단량체를 중합하는 단계;

를 포함하는, 다수 공동의 중합체 점토 나노 복합체 입자의 제조방법.

청구항 45

최소 10중량% 이상이 산 함유 단량체인 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체의 중합 유니트를 포함하는 수성 에멀전 중합체를 최소 하나의 점토를 포함하는 수성 분산물과 혼합하는 단계; 및

산을 중화하는 단계;

를 포함하는 수성 중합체 점토 나노 복합체 분산물의 제조방법.

청구항 46

제 45항에 있어서, 상기 혼합단계는 상기 수성 에멀전 중합체의 중화전에 일어남을 특징으로 하는 방법.

청구항 47

제 45항에 있어서, 상기 수성 분산물은 최소 65℃의 온도로 가열됨을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 중합체 점토 수성 나노복합체 분산물 및 이를 제조 및 사용하는 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 예를 들어, 알칼리 팽창성 및 알칼리 용해성 증점제로 사용되는 산 함유 단량체 및 점토로부터 유도된 중합체 점토 나노복합체 분산물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 나노복합체 조성물을 예를 들어, 분산제, 바인더, 코팅제, 프린트 페이스트, 오버 프린트 바니쉬, 건조 분말 시멘트 조절제, 개인용 보호품, 가정용 혹은 산업용 세척제, 또는 플렉소그래픽 잉크와 같은 적용처에 사용하는 것에 관한 것이다.

배경기술

<2> 알칼리 팽창성 및 알칼리 용해성 증점 공중합체("AST")는 일반적으로 에틸렌계 불포화 단량체의 자유-라디칼 중합에 의해 생성되는 카르복실 작용성 공중합체이다. 참고문헌, Gregory D. Shaw, "Alkali-Swellable and Alkali-Soluble Thickener Technology", Polymers in Aqueous Media, American Chemical Society(1989), pp.457-494에는 AST 공중합체의 일반적인 개요가 제공되어 있다. 이들 공중합체는 저 pH에서 실질적으로 수 불용성이지만, 부분적이거나 완전한 중화시에는 물에 완전히 용해성이거나 실질적으로 팽창성이 될 수 있다. 여기서 사용된 용어, 중화는 적절한 염기의 첨가를 통해 그 시스템의 pH를 증가시키는 것과 관련된 것이다.

<3> AST 공중합체는 일반적인, 즉 결합 작용성이 없는 것 혹은 결합성인 것으로 구조적으로 분류될 수 있다. 두 부류간의 구조적 차이는 결합성 AST 공중합체가 보다 높은 정도의 증점 혹은 독특한 레올로지를 수성 용액에 제공할 수 있는 레올로지 특성에 차이를 형성한다. 이러한 ASTs중 하나는 여러가지의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 공중합될 수 있는 한편, 이들 단량체의 최소 하나는 카르복실산 함유 단량체와 같은 카르복실 작용기를 가져야 하며, 그리고 적절한 염기를 이용한 일부 혹은 완전한 중화시 수 팽창성 혹은 수 용해성을 그 공중합체에 제공할 수 있는 양으로 존재하여야 한다. 일반 AST 공중합체는 일반적으로 친수성 카르복실-함유 산 단량체에 부가적으로 하나 또는 그 이상의 소수성 공단량체를 함유한다. 결합성 AST 공중합체는 이와 반대로, 일반적으로 카르복실산 함유 단량체와 같은 카르복실 단량체, 소수성 단량체 및 부가적으로 결합성인 단량체를 함유한다.

만일 그 결합성 단량체가 원하는 pH-의존성 용해도에 대하여 적절한 친수성-소수성 밸런스를 부여할 수 있는 경우, 결합성 AST내의 소수성 단량체는 생략될 수 있다.

- <4> AST 공중합체는 또한 이들이 제조되는 중합기술에 의해 분류될 수 있다. 비-수성 혹은 비-에멀전 중합기술은 알칼리-팽창성 혹은 알칼리-용해성 비-에멀전("ASNE")으로 칭하는 일반 ASTs 또는 소수성적으로 개질된, 알칼리-팽창성 혹은 알칼리-용해성 비-에멀전("HASNE")을 칭하는 결합성 ASTs를 제조하는데 사용될 수 있다. 수계, 에멀전 중합기술은 알칼리-팽창성 혹은 알칼리-용해성 에멀전("ASE")을 칭하는 일반 ASTs 또는 소수성적으로 개질된, 알칼리-팽창성 혹은 알칼리-용해성 에멀전("HASE")을 칭하는 결합성 ASTs를 제조하는데 사용될 수 있다.
- <5> ASE 혹은 HASE 공중합체와 같은, 에멀전 중합기술에 의해 제조된 AST 공중합체는 전형적으로 카르복실산 단량체 10-80중량% 및 수용성 과황산염 개시제로 제조된다. 적용처에 따라, AST 공중합체가 고분자량, 고점도, 현저한 입자 팽창을 나타내며 중화시 저 고형분 퍼센트로 사용되는 것이 원하여질 수 있다. 전형적으로, 고산성 중합체는 배합물내에 있는 화합물이거나 첨가제이다. 또한, AST 공중합체는 강도, 인성, 블록, 프린트 및 먼지 픽업 저항성, 증진된 장벽 특성, 및 증진된 온도 및 화염 지연성과 같은 향상된 물리적 특성을 부여하는 것이 원하여질 수 있다. 강도 및 인성과 같은 특정 특성은 예를 들어, 오버프린트 바니쉬 적용처에는 유용하지만, 증점제와 같은 다른 적용처에는 불리하다.
- <6> AST 공중합체는 종종 예를 들어, 시스템의 흐름성을 감소시킴으로써 수성 시스템내의 점도를 증진시키기 위한 증점제와 같은 적용처에 사용된다. 증점제에 의해 부여된 증진된 점도는 적당한 흐름성 시스템에서 경미한 증점부터 겔과 같은 일반적인 고정 시스템까지의 범위일 수 있다. 이 기술분야에 사용되는 다수의 증점제는 천연 겔과 같은 천연 생성물로부터 합성되거나 유도되며, 이는 제조 및 많은 변화성을 부여하는데 비용이 많이 들게 한다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 점토계 미네랄과 같은 무기 증점제가 채택되었다. 그러나, 이러한 무기 증점제는 고강도, 자가-지지 겔을 제공할 수 없거나 조작 및 적하의 스트레스를 견딜 수 없는 것과 같은 여러 가지 문제가 있다. 이러한 점과 관련하여, 무기 증점제에 기초한 수성 겔은 이들이 수분을 잃기 시작함에 따라 균열되거나 부서질 수 있다.
- <7> 미국 특허 제 4,351,754호 공보(Dupre)에는 수 팽창성 점토 미네랄과 소수성 함유 단량체를 포함함으로써 특징되는 아크릴릭 혹은 메타크릴릭 산 에멀전 공중합체의 혼합물을 포함하는 수성 조성물용 HASE 증점제가 개시되어 있다. Dupre 발명에서, 점토 물질은 중화 전 혹은 후에 상기 공중합체와 블렌딩 혹은 혼합된다. 상기 혼합물에서 점토 미네랄과 아크릴릭 혹은 메타크릴릭 산 공중합체의 양은 원하는 증점도 및 강도, 탄성도 및 젤라틴 형태 수성 시스템의 가스성과 같은 다른 특성에 따라 달라진다. 그러나, Dupre 발명에는 아크릴릭 혹은 메타크릴릭 산 에멀전 공중합체의 중합 전에 점토 미네랄을 첨가하는 것이 개시되어 있지않다. 또한, Dupre에는 특히, 코어 셀 혹은 중합체 라텍스 시드 공중합체와 같은 연속 에멀전 중합기술에 의해 생성된 상분리 형태를 갖는 AST가 개시되어 있지않다.
- <8> 점토는 AST 공중합체의 물리적 특성, 특히 기계적 특성에서의 원하는 향상도를 항상 제공하지는 않는다. 이는 예를 들어, 그 물질 내에 있는 점토와 중합체사이 인터페이스 혹은 경계면에서 점토와 중합체간의 친화력 부족에 기인할 수 있다. 균일하게 분산된 경우 점토의 상대적으로 큰 표면적은 점토와 중합체사이의 보다 큰 경계면을 제공하며, 그리고 후속적으로 이러한 경계면에서 중합체 사슬의 이동성 감소에 의해 물리적 특성을 향상시킨다. 이와 반대로, 점토와 중합체사이의 친화력 부족은 농축된 점토의 포켓을 가짐으로써 그 중합체를 통해 균일하게 분산되기도 그 조성물의 강도에 악영향을 미친다. 점토와 중합체 사이의 친화력은 천연 점토가 일반적으로 친수성인 반면 상기 언급된 적용처에 사용되는 중합체와 같은 중합체들은 일반적으로 소수성인 사실과 연관된다.
- <9> 나노복합체는 그 구성분의 최소 하나가 나노미터 크기범위의 길이, 폭 혹은 두께와 같은 하나 또는 그 이상의 치수를 갖는 중합체 점토 조성물이다. 본 명세서에 사용된 용어 "나노복합체"는 중합체 분자가 최소 부분적으로 박리된 점토층사이에 존재하는 물질의 상태를 칭한다. 최근, 중합 매트릭스내에 분산된 1나노미터 두께의 실리케이트층을 갖는 몬모릴로나이트와 같은 층화 점토 물질을 함유하는 나노복합체가 중합체의 물리적 특성을 향상시키기 위한 수단으로 발달되어왔다. 물리적 혹은 기계적 특성을 효과적으로 향상시키기 위해, 점토는 전형적으로 점토와 중합체 사이의 보다 많은 경계면을 촉진시키고 이러한 경계면에서 점토와 중합체의 친화력을 증진시키도록 중합체를 통해 균일하게 분산된다. 또한, 만일 점토가 중합체를 통해 균일하게 분산되는 경우, 그 나노복합체 조성물에 보다 적은 점토 물질이 첨가되어도 나노복합체의 물리적 특성을 유지할 수 있다. 본 발명에서, 고산 함유 중합체는 점토가 벗겨지는 것을 도와 이에 따라 점토와 중합체사이의 친화력을 증진시킨다. 이는 특정 구체화에서 그 결과물인 중합체 점토 나노복합체의 혼탁도 감소 혹은 보다 높은 점도에 의해 입증된다.

- <10> 그 계면에서 점토와 중합체 사이의 친화력을 보다 촉진시키기 위해 그리고 그 중합체 내에 점토의 균일한 분산을 제공하기 위해, 점토의 층간 표면 화학은 실리케이트층에 보다 적은 친수성을 부여하도록 개질될 수 있다. 점토의 층간 표면 화학을 변환시키는 종래 방법은 중합체 내로 편입되기 전에 점토 분산물을 제조하는 데 있어 계면활성제 혹은 실란과 같은 개질제를 사용하는 것을 포함한다. 예를 들어, 계면활성제는 전형적으로 친수성 작용기(물 혹은 점토와 같은 극성 매체에 대한 친화성을 갖는 것) 및 소수성 작용기(오일 혹은 중합체와 같은 유기 분자에 대한 친화성을 갖는 것)를 갖는 분자를 포함한다. 계면활성제의 사용은 일반적으로 점토가 중합체 내에 분산되도록 한다. 본 명세서에 사용된, 용어 "소수성적으로 개질된 점토"는 계면활성제, 실란 혹은 다른 개질제와 같은 시약의 사용을 통해 개질된 표면 화학을 갖는 점토를 칭한다. 본 명세서에 사용된, 용어 "개질되지 않은 점토"는 개질제에 의해 소수성적으로 개질되지 않은 혹은 천연 상태로 사용되는 점토를 칭한다.
- <11> 점토에 보다 적은 친수성을 부여하는데 사용되는 전형적인 개질제는 이에 한정하는 것은 아니지만, 아미노산, 알킬암모늄 이온, 실란, 아미노메틸스티렌 혹은 리빙 자유 래디컬 중합 개시제("LFRP")를 포함한다. 나노복합체 합성에 적절한 다른 시약의 예는 참고문헌, M. Ogawa et al., "Preparation of inorganic-organic nanocomposites through intercalation of organoammonium ion layered silicate", Bull. Chem. Soc. Jpn., 70, 2593-2619(1997)에 제공되어 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.
- <12> 소수성적으로 개질된 점토를 사용하여 수성 분산물내에 나노복합체를 제조할 시에 마주치는 현저한 가공 곤란성이 있다. 이와 관련하여, 미국 특허 제 5,883,173호 공보(EIspass)에는 층화된 (점토)물질의 분산물 존재하에 라텍스 중합체를 중합 혹은 블렌딩하여 단일 스테이지 고무성 나노복합체 물질을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 제공된 수성 라텍스 공정에서, EIspass는 층화된 물질을 층 분리용으로서 오니움염과 같은 계면활성제를 이용하여 물에 분산시킨 다음, 단량체를 약 46시간동안 중합하여 그 중합체가 층사이에 삽입되도록 하는 것을 개시하고 있다. 층을 박리시키기 위해 계면활성제를 첨가하는 단계는 시간-소모적이다(예, EIspass는 26시간 동안 중합하기 전에, 점토, 계면활성제 및 단량체 슬러리를 20시간동안 혼합하는 것을 기술하고 있다.). 더욱이, 박리된 점토 분산물은 고 점도인 경향이 있어 가공문제를 일으킨다.
- <13> 소수성적으로 개질된 점토를 사용하는 다른 결점은 그 점토를 개질하기 위해 사용된 계면활성제, 특히 양이온 계면활성제가 중합체 라텍스 에멀전을 불안정화시킬 수 있다는 점이다. 점토를 분산시키는데 사용되는 오니움염과 같은 다수의 계면활성제들은 또한 에멀전화제이다. 일부 경우에, 이러한 오니움염 개질된 점토의 존재하에 안정한 중합체 라텍스의 제조시 극단적인 어려움에 부딪힐 수 있다. 이러한 오니움염 개질된 점토의 존재하에 이와 같은 에멀전을 안정하게 유지하기 위하여, 많은 양의 에멀전화제가 전형적으로 요구된다. 많은 양의 에멀전화제는 그 최종 사용시 중합체의 특성을 감퇴시킬 수 있다. 더욱이, 많은 양의 에멀전화제는 중합체 라텍스 입자의 형성에 악영향을 줄 수 있다. 비-균일한 중합체 라텍스 입자 형성은 에멀전 드롭렛 크기의 다양화를 이끌어 비-균일한 중합체 입자크기를 형성하게 한다. 또한 많은 양의 에멀전화제는 입자크기 분포를 보다 광범위하게 할 수 있는 "2차 입자"를 형성하게 할 수 있다. 또한 광범위한 입자크기 분포와 관련되어 에멀전의 전단 불안정성, 중합체 분자량의 다양성(중합체 공정 및 특성의 다양화를 이끔), 및 분말로 건조시 특성 감퇴(예, 소 중합체 입자의 존재로 생기는 더스트)와 같은 문제들이 종종 있다.
- <14> 상기 언급된 문제들은 에멀전 중합공정을 이용한 라텍스 중합체 입자의 형성을 악화시킨다. 특히, 상기 문제들은 다-단계 라텍스 중합체 입자의 형성을 악화시킨다. 이러한 문제에 민감한 다-단계 중합체 공정의 예는 "코어-셸"중합체 입자의 제조 및 점진적 단량체 첨가를 이용하는 혹은 "점진적-첨가(grad-add)" 공정을 포함한다.
- <15> 다-단계 중합체 공정은 종종 AST 함유 공중합체를 제조하는데 사용된다. 예를 들어, 미국 특허 제 4,916,171호 공보(Brown)에는 우수한 레올로지 및 용이한 적용성을 나타내는 코어-셸 중합체 및 그 조성물이 개시되어 있다. Brown에 개시된 코어-셸 중합체는 셸을 알칼리로 용해시 그 셸의 일부가 코어에 부착 혹은 연결되어 잔류하도록, 알칼리-불용성, 에멀전 중합체 코어 및 상기 코어에 부착 혹은 연결된 알칼리-용해성, 에멀전 중합체 셸을 갖는다. 이와 유사하게, 미국 특허 제 4,876,313호 공보(Lorah)에는 알칼리-불용성, 에멀전 중합체 코어 및 알칼리-용해성, 에멀전 중합체 셸을 갖는 코어-셸 중합체가 개시되어 있다. 상기 코어 및 셸 성분은 둘 또는 그 이상의 불포화 자리, 둘 또는 그 이상의 업스트랙터블(abstractable) 원자, 또는 하나 또는 그 이상의 불포화 자리 및 하나 또는 그 이상의 업스트랙터블 원자를 갖는 최소 하나의 다작용성 화합물의 존재하에서, 코어 혹은 셸을 에멀전 중합에 의해 화학적으로 함께 그래프팅된다. Brown 및 Lorah 모두에는, 특히 코어 및/또는 셸 조성물에 점토를 첨가하는 것을 개시하고 있지 않다. 그 중합 공정 전 혹은 도중에 점토를 첨가하는 것은 또한 이러한 코어-셸 중합체에 레올로지, 인성, 열 분해 저항성(즉, 상승된 온도에서 감소된 블록킹성) 및 내염성과 같은 특성 향상을 제공할 수 있는 것으로 여겨진다.

발명의 상세한 설명

- <16> 본 발명은 박리된 상태를 생성하기 위해 계면활성제와 같은 개질제의 사용을 필요로 하지 않는다. 따라서, 본 발명은 개질되지 않은 점토를 사용하여 알칼리 팽창성 혹은 알칼리 용해성, 수성 나노복합체 분산물의 제조와 관련된 상기 언급된 문제들을 해결한다. 따라서 에멀전 중합과 같은 수계 시스템 내에 개질되지 않은 점토를 편입하여 고산 함유 중합체 점토 나노복합체를 제조하는 것은 의외적인 것이며 예기치않은 것이다. 본 명세서에 사용된 용어, "고산"은 산 함유 단량체의 중합 유닛 10중량%이상 함유하는 중합체 점토 나노복합체와 관련된다. 바람직한 구체화로, 본 발명의 방법은 중화시 알칼리 용해성 혹은 알칼리 팽창성이며 그리고 입자크기, 안정성 및 고중합 속도의 조절성을 나타내는 중합체 점토 나노복합체를 제공한다. 본 발명의 방법은 산업 혹은 상업적 제조용으로 유용한 온도와 같은 반응 조건의 조절을 가능하게 한다. 본 발명의 방법은 또한 그 결과물인 수성 나노복합체 분산물의 점도 조절을 가능하게 하며, 이는 특히, 이에 한정하는 것은 아니지만 증점제, 바인더, 분산제, 플렉소그래픽 잉크, 오버프린트 바니쉬 및 건조 분말 시멘트 개질제와 같은 특정 적용처에 중요하다.
- <17> 본 발명의 방법에 따라 제조된 나노복합체는 바람직하게는, 예를 들어, 코팅제, 증점제, 분산제, 플라스틱 첨가제, 접착제, 프린트 페이스트, 개인용 보호용품, 가정용 혹은 산업용 세척제 혹은 플렉소그래픽 잉크와 같은 여러가지 조성물에 직접 사용하기에 적절한 형태로 적용될 수 있다. 본 발명의 중합체 점토 나노복합체는 장벽 특성, 유동성, 필름 형성능 등과 같은 보조적인 특성에 악영향이 거의 없거나 혹은 악영향없이 증가된 인성과 같은 0.1-20%의 점토 수준에 현저한 특성 향상도를 나타낸다. 이에 대해서, 통상의 복합체는 전형적으로 상당한 보강성을 보이기 위해 15 내지 30 %의 충전제를 필요로 한다. 이러한 수준의 충전제에서, 장벽 특성, 유동성, 필름 형성능 등과 같은 보조적인 특성은 감퇴된다.
- <18> 본 발명은 부분적으로 수성 시스템내 고산 함유 나노복합체 조성물 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명의 일 구체화로, 최소 하나의 점토, 임의로 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체 및 임의로 최소 하나의 계면활성제를 포함하는 수성 분산물을 제공하는 단계; 단량체 혼합물내에 최소 10중량%의 산 함유 단량체 및 임의로 최소 하나의 계면활성제를 포함하는 단량체 혼합물을 제공하는 단계; 상기 수성 분산물과 상기 단량체 혼합물을 혼합하는 단계; 및 상기 단량체의 최소 일부를 중합하여 나노복합체 분산물을 형성하는 단계를 포함하며, 여기서 상기 점토는 최소 부분적으로 박리되며 그리고/또는 상기 나노복합체 분산물내에 사이에 끼워지는, 수성 나노복합체 분산물 제조 방법이 제공된다. 특정 구체화로, 상기 단량체는 상기 혼합단계후 중합된다. 그러나, 이러한 단계는 여러가지의 다른 순서로 수행될 수 있는 것으로 이해된다. 예를 들어, 일 구체화로, 두번째 제공하는 단계 및 상기 혼합단계는 중합 단계 전 혹은 후에 수행될 수 있다.
- <19> 본 발명의 다른 구체화로, 최소 하나의 점토, 임의로 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체, 및 임의로 최소 하나의 계면활성제를 포함하는 수성 분산물을 제공하는 단계; 단량체 혼합물내에 최소 10중량%의 산 함유 단량체, 최소 하나의 점토, 및 임의로 최소 하나의 계면활성제를 포함하는 단량체 혼합물을 제공하는 단계; 상기 수성 분산물과 상기 단량체 혼합물을 혼합하는 단계; 및 상기 단량체의 최소 일부를 중합하여 나노복합체 분산물을 형성하는 단계;를 포함하며, 여기서 상기 점토는 최소 부분적으로 박리되며 그리고/또는 상기 나노복합체 분산물내에 사이에 끼워지는, 수성 나노복합체 분산물 제조 방법이 제공된다.
- <20> 본 발명의 다른 구체화로, 최소 하나의 점토, 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체, 단량체 혼합물내에 최소 10중량%의 산 함유 단량체, 및 임의로 최소 하나의 계면활성제를 포함하는 수성 분산물을 제공하는 단계; 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체 및 임의로 최소 하나의 계면활성제를 포함하는 단량체 혼합물을 제공하는 단계; 상기 수성 분산물과 상기 단량체 혼합물을 혼합하는 단계; 및 상기 단량체의 최소 일부를 중합하여 나노복합체 분산물을 형성하는 단계;를 포함하며, 여기서 상기 점토는 최소 부분적으로 박리되며 그리고/또는 상기 나노복합체 분산물내에 사이에 끼워지는, 수성 나노복합체 분산물 제조 방법이 제공된다.
- <21> 본 발명의 다른 구체화로, 중합체 점토 나노복합체 시드를 포함하는 수성 에멀전을 제공하는 단계(단, 상기 중합체 점토 나노복합체 시드는 본 발명의 방법에 따라 제조되며 그리고 나노복합체 분산물내에 총 건조 중합체 중량의 건조 중량을 기준으로 개질되지않은 점토 0.1-200중량%를 포함함); 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체, 임의로 최소 하나의 폴리불포화 단량체 및 임의로 계면활성제를 포함하는 단량체 에멀전을 제공하는 단계; 상기 수성 에멀전에 상기 단량체 에멀전을 첨가하는 단계; 및 상기 단량체를 중합하여 수성 중합체 점토 나노복합체 분산물을 형성하는 단계로 제조된 중합체 점토 나노복합체 분산물이 제공된다.
- <22> 특정 바람직한 구체화로, 상기 중합체 점토 나노복합체 시드는 개질제에 의해 소수성적으로 개질된다. 다른 구

체화로, 상기 수성 혹은 단량체 에멀전은 나아가 상 수성 중합체 점토 나노복합체 분산물내에 총 건조 중합체의 건조 중량을 기준으로 최소 하나의 개질되지않은 점토 0.1-200%를 포함할 수 있다.

- <23> 본 발명의 다른 구체화로, 본 발명의 방법에 따라 제조된, 증점제, 분산제, 바인더, 플렉소그래픽 잉크, 오버프린트 바니쉬 및 건조 분말 시멘트 개질제가 제공된다.
- <24> 본 발명의 다른 구체화로, 수성 중합체 점토 나노복합체 분산물이 제공된다. 상기 수성 중합체 점토 나노복합체 분산물은 적어도 10% 중합 유닛의 산 함유 단량체를 갖는 중합체 라텍스 및 적어도 부분적으로 상기 라텍스의 중합에 의해 박리되는 최소 하나의 점토를 포함하는 점토 분산물로 구성되며, 여기서 중합후 상기 나노복합체 분산물의 점도는 상기 중합체 라텍스 및 점토 분산물이 혼합되는 나노복합체 분산물보다 높다.
- <25> 본 발명의 다른 구체화로, 중합체 코어 및 상기 중합체 코어와 연결된 중합체 셸을 포함하며, 상기 중합체 코어 대 중합체 셸의 비율은 90:10-10:90인, 중합체 점토 나노복합체 조성물이 제공된다. 상기 중합체 코어는 최소 하나의 점토, 에틸렌계 불포화 단량체 및 임의로 최소 하나의 계면활성제를 포함하는 수성 분산물로 부터 중합된다. 상기 중합체 셸은 단량체 혼합물내에 최소 10중량%의 산 함유 단량체, 임의로 최소 하나의 점토 및 임의로 최소 하나의 계면활성제를 포함하는 단량체 혼합물로 부터 중합된다.
- <26> 본 발명의 다른 구체화로, 중합체 코어 및 상기 중합체 코어와 연결된 중합체 셸을 포함하며, 상기 중합체 코어 대 중합체 셸의 비율은 90:10-10:90인 중합체 점토 나노복합체 조성물이 제공된다. 상기 중합체 코어는 단량체 혼합물내에 최소 10중량%의 산 함유 단량체, 임의로 최소 하나의 점토, 및 임의로 최소 하나의 계면활성제를 포함하는 단량체 혼합물로부터 중합된다. 상기 중합체 셸은 최소 하나의 점토, 에틸렌계 불포화 단량체 및 임의로 최소 하나의 계면활성제를 포함하는 수성 분산물로 부터 중합된다.
- <27> 본 발명의 다른 구체화로, 중합체 코어 및 상기 중합체 코어와 연결된 중합체 셸을 포함하며, 여기서 상기 중합체 코어 대 중합체 셸의 비율은 90:10-10:90인 중합체 점토 나노복합체 조성물이 제공된다. 상기 중합체 코어는 최소 하나의 점토, 단량체 혼합물내에 최소 10중량%의 산 함유 단량체, 및 임의로 최소 하나의 계면활성제를 포함하는 수성 분산물로 부터 중합된다.
- <28> 본 발명의 다른 구체화로, 중합체 코어 및 상기 중합체 코어와 연결된 중합체 셸을 포함하며, 여기서 상기 중합체 코어 대 중합체 셸의 비율은 90:10-10:90인 중합체 점토 나노복합체 조성물이 제공된다. 상기 중합체 코어는 에틸렌계 불포화 단량체, 임의로 최소 하나의 점토 및 임의로 최소 하나의 계면활성제를 포함하는 단량체 혼합물로부터 중합된다. 상기 중합체 셸은 단량체 혼합물내에 최소 10중량%의 산 함유 단량체, 최소 하나의 점토 및 임의로 최소 하나의 계면활성제를 포함하는 수성 분산물로 부터 중합된다.
- <29> 본 발명의 다른 구체화로, 다-단계 에멀전 중합체의 수성 에멀전을 제공하는 것을 포함하는, 다수의 중공, 중합체 점토 나노복합체 입자 제조방법이 제공된다. 상기 다-단계 에멀전 중합체는: 최소 10중량%의 산 함유 단량체의 중합 유닛, 최소 하나의 개질되지않은 점토, 임의로 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체 및 최소 하나의 개질제로 구성된 수성 중합체 점토 나노복합체 조성물을 포함하며, 여기서 상기 점토는 셸 단계 중합체의 형성 전에 소수성적으로 개질되는, 코어 단계 중합체 및 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체의 중합 유닛을 포함하는 셸 단계 중합체를 포함한다. 상기 코어 단계 중합체는 최소 하나의 팽윤제 및 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 이용하여 상기 코어 단계 중합체의 최소 일부가 상기 셸 단계 중합체의 최소 일부와 접촉되는 식으로 팽창된다. 그 다음 상기 단량체는 중합되어 건조시 중공이 되는 중합체 점토 나노복합체 입자로 형성된다.
- <30> 본 발명의 다른 구체화로, 수성 에멀전 중합체를 최소 하나의 점토를 포함하는 수성 분산물과 혼합하는 것을 포함하며, 그 산이 중화되는 수성 나노복합체 분산물 제조방법이 제공된다. 상기 수성 에멀전 중합체는 최소 10중량% 혹은 그 이상의 단량체가 산 함유 단량체인 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체의 중합 유닛 및 임의로 최소 하나의 폴리불포화 단량체를 포함한다.
- <31> 본 발명의 이러한 견지 및 다른 견지는 하기 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다.
- <32> 바람직한 구체화의 상세한 설명
- <33> I. 일반
- <34> 본 발명은 에멀전 중합 시스템용으로 개질되지않은 점토를 사용하여 나노복합체 조성물, 입자, 콜로이드 및 분산물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 다-단계 및 점진-첨가 중합과 같은 여러가지 에멀전 중합방법이 점토층을 박리시키는데 양이온 계면활성제와 같은 개질제가 필요없는 나노복합체 중합 물질 제조에 유용함이 발견되었다. 본 발명은 입자크기, 분산 불안정성 혹은 전형적으로 종래기술에서 소수성적으로 개질된 점토를 사용하는 경우

접하게 되는 다른 속성들과 같은 가공 곤란성을 극복한다. 본 발명은 또한 이러한 수계 나노복합체 조성물을 예를 들어, 증점제, 분산제, 바인더, 코팅제, 프린트 페이스트, 개인용 보호용품, 가정용 혹은 산업용 세척제 또는 플렉소그래픽 잉크용으로 사용하는 것을 제공한다.

<35> 본 발명의 특정 구체화로, 상기 나노복합체는 에멀전계 중합기술을 통해 제조된다. 예를 들어, 수성 나노복합체 분산물의 제조와 관련하여, 둘 또는 그 이상의 별도의 수성 혼합물이 초기에 제조될 수 있으며, 그 다음 상기 혼합물 내에서 최소 일부 단량체의 다-단계 에멀전 중합이 후속된다. 본 발명은 주로 2단계의 텀으로 다-단계 중합을 기술하고 있으나, 2단계 이상의 단량체의 중합이 또한 예측되는 것으로 이해된다. 본 명세서에 사용된 용어 "단계", "다-단계" 및 "코어 셸"은 예를 들어, "단계화된(staged)" 및 "다-단계화된" 중합체를 얻기 위한 여러가지 수단을 개시하고 있는 미국특허 제 3,793,402호 공보, 제 3,971,835호 공보, 제 5,534,594호 공보 및 제 5,599,854호 공보에 나타난 의미와 같이 가능한 광범위한 의미를 포함하는 것으로 의도된다. 특정 구체화로, 제1 수성 혼합물은 수성 점토 분산물, 임의로 최소 하나의 단량체 혹은 단량체 혼합물 및 임의로 최소 하나의 계면활성제를 포함할 수 있으며, 한편 제2 수성 혼합물은 단량체 혼합물 및 임의로 최소 하나의 계면활성제를 포함할 수 있다. 상기 제1 수성 혼합물 및/또는 제2 수성 혼합물은 중합체 점토 나노복합체내에 중합체의 건조 중량을 기준으로 최소 10중량%의 산 함유 단량체를 포함한다. 다른 구체화로, 제1 수성 혼합물은 본 발명의 방법으로 제조된 중합체 점토 나노복합체 시드를 포함하는 수성 에멀전일 수 있으며 그리고 제2 수성 혼합물은 임의로 최소 하나의 부분적으로 박리된 점토 및 임의로 최소 하나의 단량체 혹은 단량체 혼합물을 포함하는 수성 분산물일 수 있다. 상기 용어 "수성 나노복합체 분산물"은 수성 혹은 수상을 포함하는 점토 및 중합체 나노복합체와 관련된다. 특정 구체화로, 제1 및 제2 수성 혼합물내 단량체 혼합물은 에멀전화될 수 있다. 본 발명의 일 구체화로, 수성 나노복합체 분산물내 단량체의 총량에 대한 점토의 퍼센트 중량은 0.05-20%, 바람직하게는 0.1-15%, 그리고 보다 바람직하게는 0.1-10%, 그리고 보다 바람직하게는 0.5-5%범위내일 수 있다.

<36> 상기 수성 나노복합체 분산물은 최소 일종의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 중합 유닛을 함유한다. 본 명세서에 사용된 용어 "로부터 유도된 유닛"은 알려진 중합기술에 따라 합성되며 그 구성 단량체 "로부터 유도된 유닛"을 함유하는 중합체 분자를 칭한다. 바람직하게는, 상기 에틸렌계 불포화 단량체는 수성 나노복합체 분산물내의 중합 유닛이 수 불용성인 것으로, 즉 수용해도가 낮거나 없는 것으로 선택된다. "수-불용성"이란 25-50°C에서 150밀리몰/리터이하의 수용해도를 갖는 것을 의미한다.

<37> 상기 단량체 혼합물의 제조는 전형적으로 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 물 및 계면활성제와 격렬히 혼합하는 것을 포함한다. 본 발명의 다른 구체화로, 상기 단량체는 "그대로", 즉 물없이 첨가된다. 단량체 혼합물내 단량체, 물 및 에멀전화제의 양은 예를 들어, 선택된 특정 단량체 및/또는 에멀전화제, 의도된 최종-용도 등에 따라 달라질 수 있다. 특정 구체화로, 단량체 혼합물내 단량체의 양은 바람직하게는 25-100중량%, 보다 바람직하게는 40-90중량%, 그리고 보다 바람직하게는 60-80중량%범위내이다. 만일 수계인 경우, 단량체 혼합물내 물의 양은 바람직하게는 에멀전화된 단량체 혼합물(예, 단량체, 에멀전화제 및 물)의 총 중량을 기준으로 0.1-75중량%, 보다 바람직하게는 10-60중량%, 그리고 보다 바람직하게는 20-40중량%범위내이다. 만일 첨가되는 경우 단량체내 에멀전화제의 양은 바람직하게는 0.01-10중량%, 보다 바람직하게는 0.05-2중량%, 그리고 보다 바람직하게는 0.1-1중량%범위내이다. 만일 상기 에멀전화제 양이 너무 낮은 경우, 그 단량체 에멀전 드롭렛 크기가 너무 커지거나 불안정한 에멀전을 형성할 수 있다. 만일 에멀전화제 양이 너무 높은 경우 과도한 에멀전화제가 중합 공정을 방해할 수 있다.

<38> 중합될 수 있는 단량체는 The Polymer Handbook, 3rd Edition, Brandrup and Immergut, Eds., Wiley Interscience, Chapter 2,(1989)에 나열된 것과 같이 이 기술분야에 일반적으로 알려진 어느 에틸렌계 불포화 단량체를 포함한다. 적절한 에틸렌계 불포화 단량체는 예를 들어, C₁-C₁₈ 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체(예, 메틸-, 에틸-, 프로필-, n-부틸-, sec-부틸-, tert-부틸, 펜틸-, 이소보닐-, 헥실-, 헵틸-, n-옥틸-, 2-에틸헥실-, 데실-, 언데실-, 도데실-, 라우릴, 세틸, 및 스테아릴-(메트)아크릴레이트 등); 비닐 방향족 단량체(예, 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 파라-메틸 스티렌, 클로로스티렌, 비닐 톨루엔, 디브로모스티렌, 트리브로모스티렌, 비닐 나프탈렌, 이소프로페닐 나프탈렌, 디비닐벤젠 등); 비닐 에스테르(예, 비닐 아세테이트; 비닐 버사테이트; 등); 비닐-불포화 카르복실산 단량체(예, 메타크릴산, 아크릴산, 말레산, 이타콘산); 질소-함유 비닐 불포화 단량체(예, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 및 C₁-C₁₈ 알킬(메트)아크릴아미드 등); 디엔(예, 부타디엔 및 이소프렌); 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 에틸렌 등을 포함한다. 본 명세서에 사용된 상기 용어 "(메트)아크릴레이트"는 메타크릴레이트 및 아크릴레이트의 에스테르 모두를 칭한다.

- <39> 원하는 내후성을 갖는 나노복합체 조성물 제조 목적으로서, 알킬(메트) 아크릴레이트의 종류로부터 선택된 단량체를 사용하는 것이 바람직하다. 저가이면서 상업적으로 이용가능한 수성 나노복합체 분산물을 제공할 목적으로서, 상기 에틸렌계 불포화 단량체는 C_1-C_{18} 알킬 메타크릴레이트, C_1-C_{18} 알킬 아크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 부타디엔, 비닐방향족 단량체 등으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 상기 수성 나노복합체 분산물을 코팅제 및 접착제용으로 사용할 목적으로는, C_1-C_{18} 알킬(메트)아크릴레이트 단량체; 아크릴산; 메타크릴산; 이타콘산; 비닐 아세테이트; 비닐 버사테이트; 비닐방향족 단량체 등을 사용하는 것이 바람직하다. 다양한 적용처에 수성 나노복합체 분산물을 제공할 목적으로는 상대적으로 저가이면서 상업적으로 이용가능한 n-부틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 스티렌, 부타디엔, 아크릴산, 및 메타크릴산 단량체를 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- <40> 상기 언급한 바와 같이, 상기 수성 혼합물은 단량체의 건조 중량을 기준으로 최소 10중량%의 산 함유 단량체를 포함한다. 바람직하게는, 상기 산 함유 단량체는 카르복실산 함유 단량체이다. 본 명세서에 사용된 용어 "산 함유 단량체"는 하나 또는 그 이상의 산 작용기 또는 예를 들어, 메타크릴릭 부수물, 말레산 무수물, 이타콘산 무수물 및 시트라콘산 무수물과 같은 무수물과 같은 산 형성가능한 작용기를 함유하는 어느 에틸렌계 불포화 단량체를 칭한다. 산 함유 단량체의 예는 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 크로톤산, 시트라콘산 및 푸마르산과 같은 카르복실산 생성 에틸렌계 불포화 단량체; 아크릴옥시프로피온산 및 (메트)아크릴옥시프로피온산; 스티렌 술폰산, 술폰산 비닐 나트륨, 술포에틸 아크릴레이트, 술포에틸 메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트-2-술폰산, 혹은 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산과 같은 술폰산-생성 단량체; 포스포에틸메타크릴레이트; 상기 산 함유 단량체의 상응하는 염; 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 상기 나노복합체 분산물의 적용처에 따라, 첨가되는 산 함유 단량체의 양은 중합체 점토 나노복합체내 중합체의 건조 중량의 10-95중량%, 바람직하게는 15-60중량%, 및 보다 바람직하게는 20-50중량%범위일 수 있다.
- <41> ASE 중합체 점토 나노복합체를 제조하는 것과 같은 본 발명의 특정 구체화에서, 하나 또는 그 이상의 폴리불포화 단량체가 상기 수성 혼합물에 첨가될 수 있다. 본 명세서에 사용된, 상기 폴리불포화 단량체는 가교제 또는 그라프트링커로 간주될 수 있다. 본 명세서에 사용된 용어 "가교제"는 동일한 타입의 중합체 분자사이에 둘 또는 그 이상의 공유결합을 형성할 수 있는 다-작용성 단량체를 가리킨다. 본 명세서에 사용된 용어 "그라프트링커"는 한 타입의 중합체 분자와 다른 타입의 중합체 분자 사이에 둘 또는 그 이상의 공유 결합을 형성할 수 있는 다-작용성 단량체를 가리킨다. 중합될 수 있는 단량체는 The Polymer Handbook, 4rd Edition, Brandrup and Immergut, Eds., Wiley Interscience, Chapter 2, (1998)에 나열된 바와 같은 이 기술분야에 일반적으로 알려진 어느 폴리불포화 단량체를 포함한다. 적절한 폴리불포화 단량체는 예를 들어, 디비닐벤젠, 디비닐피리딘, 디비닐톨루엔, 디알릴 프탈레이트, 에틸렌 글리콜 디아(메트)크릴레이트, 부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디비닐시클렌, 디비닐에틸벤젠, 디비닐술폰, 디비닐케톤, 디비닐술퍼드, 알릴 메타크릴레이트, 디알릴 말레이트, 디알릴 푸마레이트, 디알릴 숙시네이트, 디알릴 카보네이트, 디알릴 말로네이트, 디알릴 옥살레이트, 디알릴 아디페이트, 디알릴 세바케이트, 디비닐 세바케이트, 디알릴 타트트레이트, 디알릴 실리케이트, 트리알릴 트리카르발레이트, 트리알릴 아코니테이트, 트리알릴 시트레이트, 트리알릴 포스페이트, N,N-메틸렌 디메타크릴아미드, N,N-메틸렌 디메타크릴아미드, N,N-에틸렌디아크릴아미드, 트리비닐벤젠, 및 글리콜, 글리세롤, 펜타에리스리톨, 레소시놀, 글리콜의 모노티오 및 디티오 유도체의 폴리비닐 에테르, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 폴리불포화 단량체의 예로는 올리고에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 올리고에틸렌 글리콜 디메트-아크릴레이트, 트리메틸올-프로판 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디메트-아크릴레이트, 트리메틸올-프로판 트리아크릴레이트("TMPA") 또는 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트와 같은 알칸폴리올-폴리아크릴레이트 또는 알칸폴리올-폴리메타크릴레이트 및 알릴 아크릴레이트, 디알릴 말레이트 및 전형적으로 알릴 메타크릴레이트 등과 같은 불포화 카르복실산 알릴 에스테르를 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 부가적인, 폴리불포화 단량체의 예는 미국 특허 제 4,582,859호 공보에 제공되지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.
- <42> 첨가되는 폴리에틸렌계 불포화 단량체의 양은 중요하며 수성 나노복합체 분산물의 전체 조성에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 너무 낮은 수준의 폴리에틸렌계 불포화 단량체는 ASE 중합체 점토 내에서 과도한 용해도 및 불충분한 팽창성을 일으킬 수 있으며, 너무 높은 수준은 너무 단단하게 가교된 ASE 중합체 점토 나노복합체를 생성하여 그 마이크로겔 입자가 중화시 팽창되지않을 수 있다. 이러한 ASE 나노복합체 분산물과 같은 구체화에서, 첨가되는 폴리에틸렌계 불포화 단량체의 양은 전체 단량체의 0.01-5중량%, 바람직하게는 0.01-3중량% 그리고 보다 바람직하게는 0.01-1중량%범위일 수 있다. 코어 셸 중합체 점토 나노복합체와 같은 다른 구체화에서, 첨가되는 폴리에틸렌계 불포화 단량체의 양은 전체 단량체의 0.1-10중량%, 바람직하게는 0.1-5중량% 그리고 보다 바람직하게는 0.1-2중량%범위일 수 있다.

- <43> HASE 중합체 점토 나노복합체를 제조하는 것과 같은 본 발명의 특정 구체화에서, 하나 또는 그 이상의 결합성 단량체가 상기 수성 혼합물(들)에 첨가될 수 있다. 본 명세서에 사용된 "결합성 단량체"는 에티옥실레이션 혹은 폴리(에톡실레이션-프로폭실레이션)과 같은 친수성 세그먼트 및 말단 소수성 작용기를 갖는 단량체와 관련된다. 결합성 단량체는 통상적인 비이온 계면활성제의 히드록실 말단을 에틸렌계 불포화 단량체와 결합시킴으로써 제조될 수 있다. 결합성 단량체는 특히 말단 소수성의 타입, 에틸렌 불포화의 타입, 폴리(에티옥실레이션-프로폭실레이션)의 비율 및 정도, 그리고 성분-결합 작용기들을 변환시킴으로써 달라질 수 있다. 결합성 단량체의 예는 C_8-C_{30} 알킬페녹시 (에틸렌옥시) $_{6-100}$ 에틸(메트)아크릴레이트 및 C_8-C_{30} 알콕시 (에틸렌옥시) $_{6-50}$ 에틸(메트)아크릴레이트; C_8-C_{30} 알킬페녹시 에틸(메트)아크릴레이트; 및 C_8-C_{30} 알콕시 에틸(메트)아크릴레이트와 같은 계면활성 에스테르를 포함할 수 있다. 이에 한정하는 것은 아니지만, 에테르, 아마이드 및 우레탄과 같은 다른 결합이 이용될 수 있다. 이에 한정하는 것은 아니지만, C_8-C_{30} 카르복실산의 비닐 에스테르 및 (메틸)아크릴레이트의 C_8-C_{30} 알킬 에스테르와 같은 결합성 단량체가 또한 사용될 수 있다. 결합성 단량체의 예는 미국특허 제 4,421,902호 공보에 개시된 중합가능한 알킬 폴리(옥시에틸렌) 폴리(카르보닐옥시에틸렌)아크릴레이트; 미국특허 제 5,916,967호 공보에 개시된, 적어도 두개의 옥시알킬렌 유닛 및 70 옥시알킬렌 유닛 정도로 많은 옥시알킬렌 유닛을 갖는 알콕실레이트(C_8-C_{30}) 알킬, 알킬아릴, 폴리시클릭 히드록카르빌 혹은 복합 소수성 알코올의 (메트)아크릴산 에스테르; 및 미국 특허 제 6,063,857호 공보에 개시된 소수성 단량체를 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 첨가되는 결합성 단량체의 양은 전체 단량체의 1-20중량%, 바람직하게는 1-15중량%, 그리고 보다 바람직하게는 1-10중량%범위일 수 있다.
- <44> 특정 구체화로, 상기 수성 혼합물은 중합체 라텍스 혹은 중합체 라텍스 입자를 포함할 수 있다. 이러한 구체화에서, 상기 중합체 라텍스는 상기 언급된 단량체중 어느 것으로부터 제조되거나 중합될 수 있다. 바람직하게는, 상기 중합체 라텍스 혹은 중합체 라텍스 입자는 상기 점토 입자의 존재하에 수성 매체에서 중합될 수 있다. 일 구체화로, 상기 중합체 라텍스는 최소 하나의 중합가능한 산 함유 단량체를 포함하며, 여기서 상기 산 함유 단량체는 이타콘산 및 알코올의 디히드로젠 포스페이트 에스테르, 알코올 함유 중합가능 올레핀, 포스포릭산 혹은 메타크릴산으로 구성된 그룹으로부터 선택될 수 있는 단량체 혼합물을 사용하여 에멀전 중합에 의해 제조된다.
- <45> 본 발명의 중합체 라텍스 혹은 중합체 라텍스 입자에 사용되는 부가적인 단량체는 예를 들어, WO 93/12184호 공보(Vogel 등)에서 제공된다.
- <46> 상기 수성 혹은 단량체 혼합물은 또한 에멀전화제를 포함할 수 있다. 적절한 에멀전화제는 이에 한정하는 것은 아니지만, 알킬-, 아랄킬-, 알카릴- 술페이트 혹은 술포네이트의 염; 알킬-, 아릴-, 아랄킬-, 알카릴-폴리(알콕시알킬) 에테르; 알킬-, 아릴-, 아랄킬-, 알카릴- 폴리(알콕시알킬)술페이트; 포타슘 올레이트, 전형적으로 알킬 디페닐옥시디 디술포네이트와 같은 긴-사슬 지방산의 알칼리염; 등과 같은 에멀전 중합에 통상적으로 사용되는 것들을 포함한다. 바람직한 에멀전화제는 예를 들어, 도데실 벤젠 술포네이트 및 디옥실 술포숙시네이트를 포함한다. 나아가, 사용되는 에멀전화제는 단독 혹은 혼합으로 사용되는 비이온 혹은 음이온 에멀전화제일 수 있다. 비이온타입의 에멀전화제의 예는 tert-옥틸페녹시에틸폴리(39)-에톡시에탄올 및 노닐페녹시에틸폴리(40) 에톡시에탄올을 포함한다. 음이온 에멀전화제의 예는 황산 라우릴 나트륨, 도데실 벤젠 술포산 나트륨, tert-옥틸페녹시에톡시폴리(39)에톡시에틸 술페이트, 나트륨염을 포함한다.
- <47> 임의로, 최소 하나의 사슬전달제가 중합 동안 그 중합체의 분자량을 조절하기 위해 수성 혼합물 중 하나 또는 모두에 첨가될 수 있다. 사슬전달제의 예는 이에 한정하는 것은 아니지만, 메르캅탄, 폴리메르캅탄 및 폴리할로젠 화합물을 포함한다. 나아가, 사슬전달제의 예로는 에틸 메르캅탄, n-아밀 메르캅탄, 이소아밀 메르캅탄, t-아밀 메르캅탄, n-헥실 메르캅탄, 시클로헥실 메르캅탄, n-옥틸 메르캅탄, n-데실 메르캅탄, n-도데실 메르캅탄과 같은 알킬 메르캅탄; 메틸 메르캅토프로피오네이트 및 3-메르캅토프로피온산과 같은 메르캅토 카르복실산 및 이들의 에스테르; 이소프로판올, 이소부탄올, 라우릴 알코올 및 t-옥틸 알코올과 같은 알코올; 및 카본 테트라클로라이드, 테트라클로로에틸렌 및 트리클로로-브로모에탄과 같은 할로겐화 화합물을 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 일반적으로 단량체 혼합물의 중량을 기준으로 0-10중량%, 바람직하게는 0-5중량%, 그리고 보다 바람직하게는 0-3중량%가 사용될 수 있다. 또한 상기 중합체 분자량은 개시제 혹은 단량체의 비율을 선택하는 것과 같은 다른 기술에 의해 조절될 수 있다.
- <48> 수성 혼합물 중 하나 또는 모두는 적어도 일부의 단량체 중합전에 수성 점토 분산물을 포함할 수 있으며, 또는 상기 수성 점토 분산물은 중합이 완료된 후에 상기 수성 혼합물과 혼합될 수 있다. 상기 수성 점토 분산물은 수

성 중합체 점토 나노복합체 분산물내에 총 건조 중합체 중량을 기준으로 개질되지않은 점토를 0.1-200중량%, 보다 바람직하게는 1-60중량%, 보다 바람직하게는 1-45중량%, 그리고 가장 바람직하게는 1-25중량%로 포함할 수 있다. 상기 수성 점토 분산물내에 존재하는 물의 양은 70에서 거의 100중량%이다. 특정 구체화로, 상기 수성 점토 분산물은 또한 본 명세서에 개시된 단량체들과 같은, 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 포함할 수 있다.

<49> 상기 수성 점토 분산물용으로 적절한 점토는 인터칼레이팅(삽입)되거나 박리될 수 있는 어느 천연 혹은 합성층화된 미네랄을 포함한다. 이러한 점토의 예는 예를 들어, 층화된 실리케이트 미네랄을 포함한다. 사용될 수 있는 층화된 실리케이트 미네랄은 인터칼레이션 화합물을 형성할 수 있는 천연 및 합성 미네랄을 포함한다. 일부 천연 발생 미네랄의 예는 이에 한정하는 것은 아니지만 스펙타이트, 필로실리케이트, 몬모릴로나이트, 사포나이트, 바이텔라이트, 몬트로나이트, 헥토라이트, 스테벤시트, 버미큘라이트, 카올리나이트 및 할로사이트로 알려진 것들을 포함한다. 이러한 미네랄 중 몬모릴로나이트가 바람직하다. 합성 미네랄 혹은 합성 필로실리케이트의 일부 비-제한적 예는 LAPONITE®(노스캐롤라이나주 샬럿(Charlotte)시에 소재한 Laporte Industries, Ltd.), 메가디트 및 플루오로헥토라이트를 포함한다.

<50> 클레이는 전형적으로 클레이 표면의 네트 음전하에 결합되는 이들의 개리리내에 존재하는, 칼륨, 칼슘, 또는 나트륨과 같은 최소 하나의 천연 발생 양이온을 갖는다. 예를 들어, 몬모릴로나이트와 같은 점토는 나트륨 혹은 칼슘과 같은 천연 발생 양이온을 가질 수 있다. 용어 "나트륨 형태" 혹은 "칼슘 형태"는 각각 나트륨 혹은 칼슘 이온 교환가능한 양이온을 갖는 점토를 가리킨다.

<51> 점토의 양이온 교환 수용량("CEC")은 점토의 이온교환 수용량 혹은 점토 표면에 흡착될 수 있는 양전하의 총량과 관련되며, 이는 콜로이드 입자의 유니트 질량당 양전하의 틱으로 표기된다. 몇몇 예시적인 점토 물질의 CEC 값은 다음과 같다: 몬모릴로나이트 점토는 70-150meq/100g범위이며; 할로사이트 점토는 40-50meq/100g범위이며; 그리고 카올리나이트 점토는 1-10meq/100g 범위이다. 본 발명의 특정 구체화로, 상기 점토는 바람직하게는 보다 높은 CEC 값을 갖는 것이 선택된다. 바람직한 형태로, 본 발명에 사용되는 점토는 약 40meq/100이상의 CEC 수용량, 바람직하게는 약 70meq/100g이상의 CEC 수용량, 보다 바람직하게는 약 90meq/100이상의 CEC 수용량, 그리고 보다 바람직하게는 100meq/100g이상의 CEC 수용량을 갖는다. 본 발명의 특정 구체화로, 상기 점토의 CEC는 수용량은 최소 일부의 상기 단량체 중합전에 점토를 전기화학적으로 환원시킴으로서 증가될 수 있으며, 이는 점토와 나노복합체 분산물내 중합체의 친화력을 증가시킨다.

<52> 수성 점토 분산물은 최소 하나의 개질되지않은 점토를 포함하는 수성 점토 혼합물을 기계적 혼합에 의한 것과 같은 전단력을 가하여 그 점토를 부분적으로 및/또는 완전히 박리시켜 제조될 수 있다. 계면활성제와 같은 개질제를 필요로하지않고 최소 부분적으로 점토를 박리시키기 위하여 물에서 점토 입자의 물리적 고유특성을 붕괴시키는 여러 가지 고전단 방법이 또한 예상된다. 이러한 방법은 이에 한정하는 것은 아니지만, 울트라소니케이션, 메가소니케이션, 그라인딩/밀링, 고속 블렌딩, 호모게나이제이션 등을 포함한다. 특정 구체화로, 상기 수성 점토 분산물은 점토층을 박리하는 것을 더욱 보조하기 위해 10-150℃, 바람직하게는 20-100℃, 그리고 보다 바람직하게는 20-90℃의 범위인 온도에서 전단력이 가해질 수 있다. 이러한 고전단 방법이 본 발명의 방법에 사용될 수 있음에도 불구하고, 이러한 방법은 적어도 부분적으로 박리된 상태를 달성하는데 필요로 하지않는다. 본 발명의 상기 여러가지 구체화에서, 상기 점토는 박리된 점토층 및 비-박리된 점토 입자를 모두 포함할 수 있다.

<53> 본 발명에 있어서, 상기 수성 점토 분산물내 점토는 부분적으로 혹은 완전히 박리될 수 있다. 바람직하게는, 상기 점토는 최소 부분적으로 박리된 점토이다. 본 명세서에 사용된 용어 "최소 부분적으로 박리된 점토"는 일반적으로 그 층이 서로로부터 완전히 혹은 부분적으로 박리된 점토를 가리킨다. 이와 반대로, 용어 "비-박리된 점토"는 일반적으로 분리된 층으로 존재하지않는 클레이의 물리적 상태를 가리킨다. 용어 "인터칼레이팅된"은 일반적으로 중합체가 그 시스템내 점토의 층사이에 끼워진 상태를 가리킨다. 용어 "부분적으로 인터칼레이팅된"은 일반적으로 그 시스템내 점토층의 일부가 그 층과 다른 점토층사이에 중합체를 갖는 상태를 가리킨다. 어느 여러가지 타입의 중합체 및 점토 시스템이 본 발명에 사용될 수 있다.

<54> 전형적으로, 완전히("전체적으로") 박리된 점토의 수성 분산물은 수 퍼센트보다 높은 점토농도로 상당히 점성이며 그리고/또는 젤라틴성이다. 이러한 고점성 겔을 형성하는 점토의 정확한 중량%(농도)는 이에 한정하는 것은 아니지만 점토 타입, 온도, pH 등과 같은 다수의 인자에 따라 달라진다는 것은 이 기술분야의 숙련자에게 분명할 것이다. 전형적으로, 상기 점토 분산물은 점성 겔보다는 오히려 자유-흐름성 액체를 형성한다.

<55> 본 발명에서, 100% 완전미만의 박리화도, 즉 부분적인 박리(100%미만)로 제한되는 경우는 전형적으로 감소된 점성 및/또는 비-겔화 액체 상태를 갖는 점토 분산물을 제공한다. 나아가, 점토층으로 박리된 점토 부분은 전형적

으로 점성을 증가시키는데 큰 기여를 하는 반면 비-박리된 부분(즉, 점토 입자)은 점성 증가에 작은 기여를 한다. 이에 따라, 수성 점토 분산물내 부분적으로 박리된 총량은 전형적으로 분산물의 총 중량을 기준으로 수중량 % 미만, 바람직하게는 5% 이하, 보다 바람직하게는 4% 이하, 그리고 보다 바람직하게는 3% 이하이다. 상기 점토의 추가 박리가 에멀전 중합단계에서와 같은 후속 공정 동안 일어날 수 있다. 상기 수성 점토 분산물의 점성 감소는 이에 한정하는 것은 아니지만 폴리포스페이트와 같은 분산제에 의해 보조될 수 있다. 이들은 중합공정 동안 혹은 그 중합 생성물에 첨가될 수 있다.

<56> 종종, 고전단을 필요로 하지 않는 약한 기계적 혼합이 물에 적어도 부분적으로 박리된 점토의 분산물을 제공하기에 적절할 수 있다. 완전 박리된 점토가 반응매체에서 고점도 및/또는 겔의 존재와 관련된 가공문제를 야기시키는 경우, 그 박리도는 완전 미만으로 되어야 한다. 마찬가지로, 원하는 화학적 및 물리적 특성을 달성하기 위해, 점토는 최소 부분적으로 박리되어야 한다. 또한, 수성 환경에서 점토를 전단하는 단계는 전형적으로 그 수성 환경의 점성을 증가시킨다. 일반적으로, 박리도가 높을수록 점도는 증가한다.

<57> 점토의 박리도를 증가시키는 것외에, 수성 나노복합체 분산물내 점토 농도를 증가시키는 것은 또한 증가된 점성을 이끈다. 마지막으로, 점도는 반응매체의 희석 및 물과 같은 적절한 액체에 의한 점토 분산물의 희석에 의해 조절될 수 있다. 전형적으로, 중합단계(들)전에 희석에 의해 반응매체 및/또는 점토 분산물의 점도를 조절하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 본 발명의 나노복합체 내에 고수준의 점토 농축을 얻기 위해(예, 수성 나노복합체 분산물내 총 중합체 중량을 기준으로 5%이상의 점토 양), 반응매체는 그 점도를 감소시키기 위해 후속 중합단계 전에 충분한 양의 물로 희석될 수 있다. 특정 점도를 달성하는데 필요한 희석량은 이 기술분야의 숙련된 자에 의해 쉽게 결정될 수 있다. 전형적으로, 후속 반응물을 첨가하기전에 적절한 점도 범위를 얻기 위해, 반응매체의 고형분 농도는 50% 미만, 전형적으로 10-40%, 그리고 보다 전형적으로 20-30%로 조절될 수 있다. 특정 구체화로, 반응물을 첨가하기 전에 수성 분산물의 점도는 Brookfield Viscometer를 사용하고 분당 60회전에서 3 스펀들을 사용하여 측정시 최고 5,000센티푸아즈("cps")범위일 수 있다.

<58> 특정 구체화로, 계면활성제가 중합 전 혹은 후에 상기 수성 나노복합체 분산물에 첨가될 수 있다. 계면활성제는 또한 본 명세서에 기술된 방법에 따라 제조된 중합체 시드를 포함하는 수성 에멀전에 첨가되어 에멀전내 점토를 소수성적으로 개질할 수 있다. 전형적인 계면활성제는 친수성 헤드기 및 최소 하나의 올레오필릭 테일을 가지며, 여기서 상기 테일은 4-30탄소원자를 갖는 수소와 알킬, 알케닐, 및 알킬닐기로부터 선택된다. 이러한 계면활성제는 혼합물내 다른 계면활성제 혹은 그 수성 시스템내 다른 성분들의 혼화성에 따라 단독으로 혹은 혼합물과 같이 서로 혼합하여 사용될 수 있다. 본 발명에 사용되기에 적절한 예의 리스트는 McCucheson's Detergents and Emulsifiers(뉴저지주 글렌 록시에 소재한 MC Publishing Co.사 제품)에 제공된다.

<59> 전형적인 계면활성제는 비이온, 음이온, 양이온 및 양쪽성(쌍성) 계면활성제를 포함한다. 비이온 계면활성제는 수성 용액내 용해 혹은 분산시 전하를 갖지않는 계면활성제이다. 전형적인 비이온 계면활성제는 예를 들어, (C₆-C₁₈)알킬페놀 알콕실레이트(1-70, 바람직하게는 5-15 에틸렌옥시드 유니트를 갖는 t-옥틸 페놀 및 노닐페놀 에톡실레이트), (C₁₂-C₂₀)알칸올 알콕실레이트 및 에틸렌 옥시드와 프로필렌 옥시드의 블록 공중합체, 및 (C₄-C₁₈)알킬 글루코시드뿐만 아니라 알콕실화에 의해 이로부터 획득가능한, 알콕실화 생성물, 특히 알킬 글루코시드와 에틸렌 옥시드의 반응으로 획득가능한 것들을 포함한다. 음이온 계면활성제는 수성 용액에서 음으로 하전된 친수성 작용기를 갖는 계면활성제이다. 전형적인 음이온 계면활성제는 예를 들어, (C₈-C₁₈)알킬 카르복실산, (C₁₂-C₂₀)술폰산(도데실벤젠술폰산 나트륨과 같은 술폰화 알킬아릴 화합물), (C₁₀-C₂₀)황산 에스테르(황산 라우릴 및 세틸, 나트륨염과 같은 황산화 알코올), 인산 에스테르 및 이들의 염을 포함한다. 양이온 계면활성제는 수성 용액에 용해 혹은 분산되는 경우 그 작용기의 전하가 양인 친수성 작용기를 함유하는 것이다. 전형적인 양이온 계면활성제는 예를 들어, (C₁₂-C₂₀)아민 화합물(라우릴 피리디니움 클로라이드, 옥틸벤질트리메틸암모늄 클로라이드 및 도데실트리메틸암모늄 클로라이드) 및 산소 함유 아민을 포함한다. 또한 양이온 계면활성제는 예를 들어, 4차 암모늄, 4차 포스포늄, 또는 3차 술폰늄 양이온 혹은 지방족 모노-, 디-, 및 지방산 및 로진산으로부터 유도된 폴리아민을 포함하는 염과 같은 오이움염을 포함할 수 있다. 제공된 이러한 대표적인 계면활성제에서, 양전하는 일반적으로 아미노 혹은 4차 질소상에 체류한다. 예를 들어 코크아미도프로필 베타인과 같은 양쪽성 혹은 쌍성 이온 계면활성제는 산성 및 염기성 친수성기를 모두 함유하며 또한 본 발명에 사용될 수 있다.

<60> 본 발명의 특정 구체화로 사용될 수 있는 계면활성제의 예는 미국특허 제 4,473,675호 공보 및 제 2,531,427호 공보에서 찾아볼 수 있지만, 그 예는 이들로 제한되는 것은 아니다. 미국특허 제 4,473,675호 공보에는 디메틸 디(수소화 텔로우) 암모늄 화합물 및 10-90중량%의 디메틸 벤질(수소화 텔로우) 암모늄 화합물의 혼합물과 같은

4차 암모늄 화합물을 점토 개질에 사용하는 것이 개시되어 있다. 미국특허 제 2,531,427호 공보에는 RXH_y 타입 (암모늄의 이소로그이며 그리고 원소 X를 함유하며, 여기서 X는 암모늄, 포스포늄, 아르소늄, 및 스티보늄에서와 같이 5가; 옥소늄, 술포늄, 셀레늄 및 스타노늄 화합물에서와 같이 4가; 요오드늄 화합물에서와 같이 3가일 수 있으며 옥소늄, 카르보늄 또는 스티보늄의 첨가 화합물로 간주될 수 있음)으로 정의되는 오늄 화합물의 사용이 개시되어 있다. 미국 특허 제 2,531,427호 공보에 제공된 다른 화합물들은 지방족, 시클릭, 방향족, 및 헤테로시클릭 아민, 일차, 이차, 및 삼차 아민 및 폴리아민의 염, 및 트리페닐알킬 포스포늄-아소늄-스티보늄-할라이드, 혹은 디알킬-, 혹은 아릴-술포늄 및 셀레노늄 할라이드와 같은 일가 혹은 다가 오늄 화합물과 같은 4차 암모늄 화합물 및 2,5-디알킬 감마 피론 히드로클로라이드와 같은 피론을 포함한다.

<61> 상기 수성 혼합물 내에 에멀전 중합 동안 버퍼가 또한 존재할 수 있다. 버퍼는 일반적으로 이에 한정하는 것은 아니나, 중탄산 나트륨, 탄산 나트륨 혹은 아세트산 나트륨과 같은 약산의 염이다. 만일 첨가되는 경우 수성 혼합물 내에 존재할 수 있는 버퍼의 양은 중합체 사용된 총 단량체를 기준으로 0.01-5중량%범위일 수 있다. 암모니아 혹은 수산화 나트륨과 같은 일반적으로 보다 낮은 수준의 강 염기가 중합물의 pH를 조절하는데 사용될 수 있다. 이러한 시약은 중합단계 전, 도중 혹은 후의 어느 시기에 첨가될 수 있다. 버퍼는 또한 특정 단량체의 가수분해를 조절하는데 사용될 수 있으며, 중합 동안 미성숙 가교 정도(N-메틸올아크릴아미드 단량체가 사용되는 경우로서)에 영향을 주며, 개시제의 분해속도에 영향을 주며 그리고/또는 카르복실산 단량체 및 콜로이드 안정성을 조절하는 계면활성제의 해리 정도에 영향을 준다.

<62> II. 중합 기술

<63> 본 발명의 방법에 따라, 제1 및 제2 수성 혼합물 혹은 수성 에멀전 및 수성 점토 분산물은 바람직하게는 에멀전 중합을 통해 중합되어 알칼리 팽창성 혹은 알칼리 용해성, 고산 중합체 점토 나노복합체 분산물로 형성된다. 에멀전 중합기술은 R. G. Gilbert, Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach, Academic Press, NY(1st Edition, 1995) 및 El-Aasser, Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, John Wiley and Sons, NY(1997)에 일반적으로 기술되어 있다. 상기 에멀전 중합단계는 전형적으로 적절한 반응기에서 수행되며, 그 반응물(단량체, 개시제, 에멀전화제, 수성 점토 분산물, 및 임의의 사슬전달제)은 적절히 수성 매체에서 혼합, 혼합 및 반응되며, 이때 열이 반응기내로 그리고 외로 전이될 수 있다. 상기 반응물은 전형적으로 반응기내로 시간에 걸쳐, 연속적으로 서서히(반 일괄 공정에서와 같이, 점진적으로), 혹은 "샷(shot)"으로서 신속히(일괄적으로) 첨가된다. 전형적으로, 상기 반응물은 반응기에 점진적으로 첨가("점진-첨가")된다. 0.5-18시간, 바람직하게는 1-12시간, 보다 바람직하게는 2-6시간 범위의 기간에 걸쳐 수성 혼합물을 반응기에 점진 첨가하는 연속 공급이 반응 온도를 조절하기에 유용하다.

<64> 다른 구체화로, 본 발명의 수성 중합체 점토 나노복합체 분산물은 에멀전 중합외에 다른 기술을 통해 중합될 수 있다. 본 발명의 수성 중합체 점토 나노복합체 분산물은 배치, 용액, 서스펜션, 혹은 미니-에멀전 중합기술에 의해 중합될 수 있다. 예를 들어, 중합체 점토 나노복합체 분산물은 벌크 중합기술, 즉 첨가 용매 혹은 물 없이 중합하여 중합될 수 있다. 다른 구체화로, 만일 단량체의 중합열 또는 중합체의 점도가 너무 높은 경우에는 용액 중합 기술이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 상기 중합은 수성 매체에서 일어나지만, 다른 매체 혹은 용매가 사용될 수 있다. 그러나, 용액 중합이 갖는 일부 결점은 그 반응 종료시 혹은 사슬전달제와 분자량을 제한하는 용매와의 반응 종료시 용매를 제거하는 것일 수 있다.

<65> 본 발명의 다른 구체화로, 상기 중합체 점토 나노복합체 분산물은 서스펜션 중합에 의해 중합될 수 있다. 이러한 구체화에서, 단량체는 액체 매체에 기계적으로 분산되고 드롭렛으로 중합된다. 상기 액체 매체는 바람직하게는 물이나, 퍼플루오로카본과 같은 다른 매체가 또한 사용될 수 있다. 기계적 교반과 함께 하나 또는 그 이상의 안정화제를 서스펜션에 첨가하는 것은 단량체 드롭렛의 응집억제를 돕는다. 서스펜션 중합의 예는 George Odian, Principles of Polymerization, 2nd ed. John Wiley and Sons, NY(1981), pp 287-288에 제공되지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.

<66> 본 발명의 중합체 점토 나노복합체 콜로이드는 미니-에멀전 중합기술을 통해 제조될 수 있다. 본 명세서에 사용된 용어 "콜로이드"는 0.5-1 μ m범위의 수평균입자크기를 갖는 복합체를 가리킨다. 본 명세서에 사용된 용어 "미니-에멀전 중합"은 일반적으로 분산물내 단량체 드롭렛이 0.5-1 μ m크기내 범위인 안정한 서브미크론 오일-인-워터 분산물과 관련된 방법과 관련된다. 미니-에멀전 중합기술의 보다 상세한 기술은 "Mini-emulsion Polymerization" by E.D. Sudol et al., Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, John Wiley and Sons, NY(1997), pp.700-722에 제공된다. 참고문헌, Erdem et al., "Encapsulation of Inorganic Particles via Mini-emulsion Polymerization", Proc. Am. Chem. Soc.(Div Polym Mater Sci Eng) 1999, 80, 583 and

Erdem et al., "Encapsulation of Inorganic Particles via Mini-emulsion Polymerization. III. Characterization of Encapsulation", Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, vol. 38, 4441-4450(2000)은 미니-에멀전 중합을 위한 몇몇 예시적인 방법을 제공한다. 상기 분산물은 전형적으로 오일, 물, 계면활성제 및 임의로 공-계면활성제를 포함하는 시스템을 전단하여 획득된다. 상기 수성 분산물의 작은 드롭렛 크기에 기인하여, 미니-에멀전내 단량체 드롭렛은 입자 핵형성을 위한 주요 자리가 될 수 있다.

<67> 미니-에멀전내 단량체 드롭렛의 안정성은 임의의 공안정화제와 함께 안정화제의 사용으로 증가될 수 있다. 상기 안정화제는 예를 들어, 본 명세서에 언급된 어느 계면활성제를 포함할 수 있다. 공안정화제가 사용되는 구체화에서, 상기 공안정화제는 바람직하게는 예를 들어, 세틸 알코올, 헥산 또는 헥사데카놀과 같은 저분자량, 수 불용성 화합물이다. 상기 혼합물에 첨가될 수 있는 계면활성제의 양은 혼합물내 단량체의 중량을 기준으로, 0.1-10중량%, 바람직하게는 0.5-5중량%, 그리고 보다 바람직하게는 1-4중량%이다. 만일 상기 혼합물에 첨가되는 경우 공안정화제의 양은 혼합물내 단량체의 중량을 기준으로 0.1-15중량%, 바람직하게는 1-10중량%, 그리고 보다 바람직하게는 2-8중량%이다.

<68> 여러가지 개시제 시스템은 자유 래디칼 개시의 기술분야에 알려져 있으며 이는 본 명세서에 기술된 중합 방법에 사용될 수 있다. 개시제 시스템의 선택은 사용되는 중합기술에 따라 달라질 수 있다. 이에 한정하는 것은 아니지만, 과황산염과 같은 열 개시제가 사용될 수 있다. 택일적으로, 또한 자유 래디칼 레독스 개시제 시스템이 사용될 수 있다. 이러한 시스템의 예는 메타이아황산 나트륨, 아황산수소 나트륨, 소듐 술폰실레이트 포름알데히드, 소듐 디티오나이트, 이소아스코르브산, 차아황산 나트륨, 2-하이드록시-2-술폰나토아세트산, 2-하이드록시술폰나토아세트산 등과 같은 환원제 혹은 리덕턴트와 결합되어진 예를 들어, 과황산염, 아조, 퍼옥시드(예, 히드로젠 퍼옥시드, t-부틸 히드로퍼옥시드, t-아밀히드로퍼옥시드) 등과 같은 산화제 혹은 옥시던트를 포함한다.

<69> 전형적으로 상기 방법의 여러가지 단계에 사용되는 자유-래디칼 개시제는 10-100℃, 바람직하게는 20-95℃, 그리고 보다 바람직하게는 55-90℃의 온도범위내에서 수행되는 자유-래디칼 레독스 중합체 통상적으로 사용되는 것들이다. 100℃보다 높은 온도는 증강된 압력용으로 고안된 장치를 사용하여 가능하다. 레독스 개시와 관련된 일부 구체화로, 개시온도는 레독스 개시를 위해 바람직하게는 85℃이하로, 보다 바람직하게는 55℃이하로 유지하는 것이 바람직하다. 퍼솔페테이트염을 이용한 열 개시와 관련된 다른 구체화로, 80-90℃범위내 온도가 사용된다.

<70> 특정 구체화로, 본 발명은 점토 표면의 개질을 개시하고 점토층 사이의 단량체 중합을 돕기 위해 레독스 공정을 사용할 수 있다. 전형적으로 2중량%이상의 상대적으로 큰 퍼센트 점토 중량은 철, 구리, 망간 등과 같은 레독스-활성 다가 금속이온을 포함한다. 점토내에 내재하거나 상기 시스템에 첨가되는 이러한 레독스-활성 다가 금속이온은 레독스-활성 개시제 성분으로부터 래디칼 발생을 촉진시키기 위해 사용될 수 있다. 상기 레독스 공정에서, Fe^{II} 혹은 Fe^{III} 와 같은 금속이온을 함유하는 점토는 각각, 산화제 혹은 환원제의 존재하에 반응되어 래디칼을 형성한다. 레독스-유도 래디칼은 점토층사이의 공간내에 혹은 점토 표면에 형성되어 점토의 인터칼레이션 및/또는 박리를 촉진할 것이다. 나아가, 레독스 공정은 레독스가 없는 경우보다 높은 필름 투명도를 나타내는 중합체 점토 나노복합체를 생성할 수 있다.

<71> 산화제의 존재하에 점토와 Fe^{II} 가 반응되는 레독스 공정에서, 천연 Fe^{III} 형태의 점토 및 임의로 계면활성제를 함유하는 수성 혼합물에 화학적 환원제가 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 첨가되는 환원제의 양은 그 점토내에 함유된 모든 물의 철을 감소시키기 위해 충분한 양이다. Fe^{III} 에서 Fe^{II} 형태로 점토 환원의 확인은 상기 수성 혼합물의 색 변화를 관찰하여 이루어질 수 있다. 상기 수성 혼합물은 회색/녹색으로 나타난다. 철이 환원되면, 화학적 산화제가 하나 또는 그 이상의 단량체와 함께 상기 수성 혼합물에 첨가된다. Fe^{II} 와 산화제의 상호작용은 전기화학 반응을 일으키며 이는 점토와 연결된 철의 전자를 산화제로 나른다. 상기 산화제의 환원은 산화제를 음이온 및 레독스 유도 래디칼로 분리시키며 이는 그 점토의 표면에서 혹은 점토층사이 갤러리 공간에서 중합체 사슬을 개시할 수 있도록 한다. 이러한 방식으로, 상기 레독스 개시제 시스템은 중합체/점토 나노복합체의 인터칼레이션 및/혹은 박리에 유용할 수 있다. 이러한 레독스 공정은 상기 중합을 개시하기 위해 및/또는 전체 나노복합체 형성동안 그 중합을 유지하기 위해 사용될 수 있다. 또한, 상기 레독스 공정은 점토의 CEC 값을 변환시키는데 사용될 수 있다.

<72> 택일적인 구체화로, Fe^{III} 형태 점토는 환원제의 존재하에 반응되고 단량체 에멀전 시드가 천연 Fe^{III} 형태의 점

토를 함유하는 수성 혼합물에 첨가된다. 상기 환원제는 점토의 Fe^{III} 기와 상호작용하고 산화되며, 이는 점토의 표면에서 혹은 그 근처에서의 래디컬 형성 및 후속적인 중합체 사슬 개시를 일으킨다. 시드 형성이 완료되면, 본 명세서에 기술된 표준방법에 따라 나노복합체 라텍스가 형성된다. 이러한 레독스 공정은 또한 중합을 개시하기 위해 그리고/또는 전체 나노복합체 형성 동안 그 중합을 유지시키기 위해 사용될 수 있다. 또한, 상기 레독스 공정은 점토의 CEC 값을 변환하는 데 사용될 수 있다.

<73> 상기 레독스 시스템이 래디컬의 단독 공급원인 경우 특정 구체화로, 중합체 사슬 성장은 점토 표면 근처의 영역이 철이 점토 플레이트에 혹은 점토 표면상의 교환 공간에 가두어지는 범위로 제한되는 영역까지 계속될 수 있다. 상기 점토내에 발견되거나 혹은 별도로 첨가되는 레독스-활성 다가 금속이온과 함께 환원제(소듐 술폰실레이트 포름알데히드, 이소아스코르브산 등) 및 산화제(과황산 암모늄, 과산화 수소, tert-부틸 히드로퍼옥사이드 등)의 사용은 또한 본 발명의 중합체/점토 나노복합체 제조에 유용한 방법이다.

<74> 본 발명의 특정 구체화로, 제1 및 제2 수성 혼합물, 또는 수성 분산물이나 에멀전 및 단량체 혼합물은 다-단계 에멀전 중합된다. 이러한 다-단계 에멀전 중합은 바람직하게는 제1 단량체 혼합물의 단량체가 중합체 입자 분산물을 형성하는 전환율이 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 그리고 보다 바람직하게는 95% 이상으로 중합되는, 둘 또는 그 이상의 단량체 혼합물의 연속 중합을 포함한다. 이러한 중합은 바람직하게는 그 중합체 입자와 연결될 수 있는 부가적인 중합체(예, 그 중합체 입자 주변의 중합체 쉘 혹은 그 중합체 입자내 도메인) 및/또는 부가적인 중합체 입자를 형성하기 위해 상기 중합체 입자 분산물의 존재하에 점토 분산물을 함유하는 부가적인 단량체 혼합물의 중합이 뒤따른다.

<75> 본 발명의 다른 견지로, 수성 분산물은 다단계 에멀전 중합 공정에 의해 제조될 수 있으며, 여기서 조성이 다른 최소 2단계는 연속 형태로 중합된다. 이러한 공정은 보통 최소 2개의 서로 혼화불가능한 중합체 조성물의 형성을 이끌며, 이에 따라 상기 수성 나노복합체 분산물에서 중합체 입자내에 최소 2개의 상 형성이 이루어진다. 이러한 입자는 예를 들어, 코어/쉘 혹은 코어/쉬스 입자, 코어를 불완전하게는 감싸는 쉘상을 갖는 코어/쉘 입자, 다수의 코어를 갖는 코어/쉘 입자 및 이러한 코어 및 쉘과 같은 둘 또는 그 이상의 상이 서로 연결된 상호침투 네트워크 입자와 같은 둘 또는 그 이상의 여러가지 외형으로 이루어진다. 본 명세서에 사용된, 용어 "연결된"은 코어의 최소 일부와 쉘의 최소 일부가 서로 공유적으로 혹은 비-공유적으로 연결된 중합체 점토 나노복합체 입자내에서 코어와 쉘의 관계에 관련된 것이다. 수성 나노복합체 분산물내 다-단계 에멀전 중합체의 각 단계는 상기 에멀전 중합체에 대하여 본 명세서에 개시된 것과 동일한 단량체, 계면활성제, 레독스 개시제 시스템, 사슬 전달제 등을 함유할 수 있다. 이러한 다단계 에멀전 중합체를 제조하는데 사용되는 중합기술은 예를 들어, 미국 특허 제 4,325,856호 공보; 제 4,654,397호 공보; 제 4,814,373호 공보; 제 4,876,313호 공보; 제 4,916,171호 공보; 제 5,454,695호 공보; 및 제 6,252,004호 공보와 같이 이 기술분야에 잘 알려져 있다. 이러한 단계 동안, 제1 및 제2 수성 혼합물은 어느 순서로 다-단계 중합될 수 있음이 인정되어야 한다. 나노복합체 조성물을 건조 분말 형태로 제조하기 위해서는 점토-함유 혼합물 혹은 제2 수성 혼합물내 단량체(들)은 제1 수성 혼합물내 단량체(들) 후에 중합되는 것이 바람직하다.

<76> 본 발명의 일 구체화로, 상기 점토는 단량체 및 개질되지 않은 점토를 함유하는 수성 혼합물 내에서 단량체의 중합 동안 최소 부분적으로 박리될 수 있다. 이러한 구체화에서, 수성 점토 및 단량체 혼합물은 다-단계 중합체의 내부 중합체 코어부분이 바람직하게는 최소 일부의 개질되지않은 점토를 함유하도록 다-단계 중합의 제1 단계일 수 있다. 다른 구체화로, 수성 점토 및 단량체 혼합물은 다-단계 중합체의 외부 중합체 쉘부분이 전형적으로 최소 일부의 개질되지않은 점토를 함유하도록 다-단계 중합의 제2 단계일 수 있다. 다른 구체화로, 두 단계 모두 개질되지않은 점토를 함유할 수 있다.

<77> 본 발명의 방법의 일 구체화로, 상기 제1 수성 혼합물은 중합되어 20-7000나노미터, 50-2000나노미터, 그리고 보다 바람직하게는 50-800나노미터의 입자 직경을 갖는 제1 단계 에멀전 중합체 코어 입자를 형성한다. 이러한 구체화에서, 상기 코어 중합체는 나노복합체 분산물내 총 건조 중합체 중량의 건조 중량을 기준으로 0.1-99%, 바람직하게는 5-95%, 보다 바람직하게는 10-90%이며, 그리고 제2 수성 혼합물은 중합되어 상기 코어 입자 주변의 제2 단계 에멀전 중합체를 형성한다.

<78> 1,000나노미터 혹은 그 이상과 같이 보다 큰 코어 쉘 나노복합체는 에멀전 중합이외의 다른 중합기술에 의해 형성될 수 있다. 이러한 보다 큰 코어 쉘 나노복합체는 본 명세서에 개시된 바와 같은 서스펜션 중합을 통해 혹은 예를 들어, "Aqueous Dispersions of Polymer-Oligomer Particles", Polymer Colloids II, Robert Fitch editor, Plenum Press, New York, N.Y., 1980, pp.83-93에 개시된 기술과 같은 "팽창기술"을 통해 형성될 수 있다. 예를 들어, 라텍스는 통상의 에멀전 중합기술에 의해 제조될 수 있다. 중합 후, 그 다음 상기 라텍스는

단량체 및 사슬전달제로 팽창되며 그리고 그 다음 상기 단량체는 중합되어 수성 분산물내에 올리고머를 형성한다. 그 다음 상기 올리고머 및 에멀전화제의 수성 분산물은 단량체로 팽창되고 중합되어 보다 큰 크기의 입자를 제공한다. 큰 코어 셀 나노복합체를 제공하기 위해 점토는 상기 공정 동안 일부 지점에 첨가될 수 있다. 이러한 보다 큰 코어 셀 나노복합체는 그 자체로 유용하거나 예를 들어 플라스틱 첨가제에서 코어로 유용할 수 있다.

<79> 본 발명의 다른 구체화로, 코어-셀 형태를 갖는 나노복합체 중합체 조성물은 고무성 제1 단계 중합체 및 제2 단계 나노복합체 셀을 함유하는 것으로 제공된다. 이러한 나노복합체 중합체 조성물은 고무성 제1 단계 코어 중합체의 중량을 기준으로 1-99부, 바람직하게는 30-70부, 보다 바람직하게는 35-60부, 그리고 보다 바람직하게는 35-45부 그리고 제2 단계 나노복합체 셀의 중량을 기준으로 99-1부, 바람직하게는 70-30부, 보다 바람직하게는 40-65부, 그리고 보다 바람직하게는 55-65부 함유될 수 있다. 본 명세서에 사용된 용어 "부"는 "중량을 기준으로 한 부"를 의미하는 것으로 의도된다.

<80> 상기 코어-셀 나노복합체 중합체 조성물에서, 상기 고무성 제1 단계 코어 중합체는 최소 하나의 C_1-C_8 알킬 아크릴레이트 단량체로 부터 유도된 유닛 45-99.9중량%, 바람직하게는 80-99.5중량%, 그리고 보다 바람직하게는 94-99.5중량%를 함유한다. 이들 중합체는 또한 상기 최소 하나의 C_1-C_8 알킬 아크릴레이트 단량체와 다른 최소 하나의 에틸렌계 불포화 공중합가능한 단량체로 부터 유도된 유닛 0-35중량%, 바람직하게는 0-20중량%, 그리고 보다 바람직하게는 0-4.5중량%를 함유한다. 이러한 제1 단계 코어 중합체는 나아가 최소 하나의 폴리불포화 단량체로 부터 유도된 유닛의 중량을 기준으로 0.1-5중량%, 바람직하게는 0.1-2중량%, 그리고 보다 바람직하게는 0.5-1.5중량%를 함유한다.

<81> 상기 코어-셀 나노복합체 중합체 조성물에서, 상기 제2 단계 나노복합체 셀은 C_1-C_{18} 알킬 (메트)아크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 부타디엔 및 비닐 방향족 단량체로 구성된 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 에틸렌계 불포화 유닛로부터 유도된 중합체 발란스와 함께, 총 단량체 및 점토 중량에 대한 개질되지않은 점토의 퍼센트 중량을 0.05-20%, 바람직하게는 0.2-15%, 그리고 보다 바람직하게는 0.5-10% 범위내로 갖는다. 이러한 구체화에서 상기 셀은 전형적으로 단단하며; 단단한 셀은 일반적으로 상기 나노복합체 중합체 조성물을 건조 분말 형태로 제공되도록 한다. 상대적으로 유연한 셀을 함유하는 나노복합체의 건조 분말 형태는 분말 제조 분야에 알려진 바와 같은 여러가지 분말 흐름 조절을 사용하여 제공될 수 있다. 더욱이, 상기 셀은 단단하거나 혹은 만일 그 나노복합체 중합체가 수성 분말물 형태로 사용되는 경우(예, 코팅제, 접착제, 코크스, 봉합제 및 플라스틱 첨가제) 유연할 수 있다.

<82> 본 발명의 다른 구체화로, 상기 중합체 코어 혹은 셀 조성물은 최소 하나의 점토, 에틸렌계 불포화 단량체, 및 임의로 최소 하나의 계면활성제를 포함하는 수성 분산물로부터 중합될 수 있다. 또한, 상기 중합체 코어 혹은 셀 조성물은 최소 10중량%의 산 함유 단량체를 함유할 수 있다. 나아가, 상기 중합체 코어 혹은 셀 조성물은 폴리불포화 단량체를 함유할 수 있다. 바람직한 구체화로, 상기 폴리불포화 단량체는 예를 들어, 아크릴, 메타크릴, 말레(모노- 및 디-에스테르), 푸마르(모노- 및 디-에스테르) 및 이타콘(모노- 및 디-에스테르) 산의 알릴-, 메탈릴-, 비닐-, 및 크로틸-에스테르; 알릴-, 메탈릴-, 및 크로틸-비닐 에테르 및 티오에테르; 아크릴 및 메타크릴 산의 N- 및 N,N-디-알릴-, 크로틸-, 메탈릴-, 및 비닐-아미드; N-알릴-, 메탈릴-, 및 크로틸-말레이미드; 3-부테노 및 4-펜테노 산의 비닐 에스테르; 디알릴 프탈레이트; 트리알릴 시아누레이드; O-알릴, 메탈릴-, 크로틸-, O-알킬-, 아릴-, P-비닐-, P-알릴, P-크로틸-, 및 P-메탈릴-포스포네이트; 트리알릴-, 트리메탈릴-, 및 트리크로틸-포스페이트; O,O-디알릴-, 디메탈릴-, 및 디크로틸-포스페이트; 아크릴, 메타크릴 말레(모노- 및 디-에스테르), 푸마르(모노- 및 디-에스테르), 및 이타콘(모노- 및 디-에스테르) 산의 시클로알케닐 에스테르; 비닐 에테르 및 티오에테르 시클로알케놀 및 시클로알케놀 티올; 시클로알케 카복실산의 비닐 에스테르; 1,3-부타디엔, 이소프렌 및 다른 접합 디엔; 파라메틸스티렌; 클로로메틸스티렌; 알릴-, 메탈릴-, 비닐-, 및 크로틸-메르캅탄; 브로모트리클로로메탄; 브로모포름; 카본 테트라클로라이드; 및 카본 테트라브로마이드와 같은 그라프트-결합 단량체를 포함할 수 있다.

<83> 상기 산 함유 단량체를 함유하는 수성 분산물로부터 중합된 중합체 코어 혹은 셀은 30°C 이상의 Tg를 나타내는 반면, 상기 산 함유 단량체없이 혹은 상기 산 함유 단량체 10중량%미만으로 중합된 중합체 코어 혹은 셀은 30°C 이하의 Tg를 나타낸다. 유리전이온도는 Fox 식을 사용하여 계산될 수 있다(참조 T.G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., Vol. 1, Issue No. 3, p123(1956)). 특정 구체화로, 상기 고산-함유 코어는 셀 내로 확산되거나 편입될 수 있다.

<84> 본 발명의 특정 구체화로, 상기 제1 수성 혼합물 혹은 수성 에멀전은 원하는 입자크기를 조절하기 위해 예비-형

성된 중합체 분산물("시드" 라텍스)을 포함할 수 있다. 시드는 또한 전형적으로 그 결과물인 중합체의 구조 및/또는 형태를 조절하는데 사용된다. 상기 "시드" 라텍스는 그 결과물인 에멀전 중합체의 원하는 용도에 따라 작은 입자를 포함할 수 있다. 특정 구체화로, 상기 입자는 200nm미만, 바람직하게는 100nm미만, 그리고 보다 바람직하게는 65nm미만의 평균 입경을 갖는다. 보다 큰 에멀전 중합체 입자크기가 원하여지는 경우와 같은 다른 구체화로, 상기 입자는 250nm미만, 바람직하게는 200nm미만, 그리고 보다 바람직하게는 110nm미만의 평균 입경을 갖는다. 전형적인 시드 라텍스 입자는 상기 다단계 나노복합체의 제1 단계 혹은 시딩된 단일 단계 나노복합체 중합체의 제1 단계를 제조하는데 사용된 단량체의 조성과 같거나 다른 조성을 가질 수 있다. 상기 "시드" 라텍스는 본 명세서에 개시된 방법으로부터 제조된 수성 중합체 점토 나노복합체 분산물일 수 있다. 상기 예비-형성된 중합체 분산물은 고무성 물질의 중합체 입자를 포함할 수 있으며, 이는 상기 코어 중합체와 조성이 같거나 다를 수 있다. 본 명세서에 사용된 용어 "고무성"은 그 유리전이온도이상의 중합체의 열역학적 상태를 나타낸다. 택일적으로, 상기 시드는 미국 특허 3,971,835호 공보(Myers 등)에 개시되어 있는 바와 같이 굴절률을 조절하는데 사용될 수 있는, 단단한 비-고무성 중합체 입자(예, 폴리스티렌 혹은 폴리메틸 메타크릴레이트)를 포함할 수 있다.

<85> 본 발명의 일 구체화로, 수성 중합체 점토 나노복합체 분산물은 중합체 시드 및 최소 하나의 개질제를 포함하는 수성 에멀전에 단량체 에멀전을 첨가, 바람직하게는 점진 첨가하여 제조된다. 이러한 구체화에서 상기 단량체 에멀전은 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체 혹은 본 명세서에 기술된 다른 단량체를 포함할 수 있다. 예시적인 개질제는 점토를 소수성적으로 개질시키는데 사용되는 개질제, 즉, 본 명세서에 개시된 계면활성제, 실란 등 중 어느 것일 수 있다. 이러한 구체화에서 상기 중합체 시드는 본 발명의 방법에 따라 제조된 고상성, 수성 중합체 점토 나노복합체 분산물일 수 있다. 상기 중합체 시드는 개질제의 첨가를 통해 개질될 수 있다. 수성 매체를 통한 개질제의 수송은 이에 한정하는 것은 아니지만 비이온 계면활성제 혹은 β -시클로텍스트린과 같은 시클로텍스트린과 같은 수송제를 통해 촉진될 수 있다.

<86> 본 발명의 다른 방법은 산 함유 단량체인 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체, 및 임의로 폴리불포화단량체 및 개질되지않은, 중화된 점토를 포함하는 수성 분산물을 하나 또는 그 이상의 에멀전 중합체 시드 및 계면활성제와 같은 최소 하나의 개질제를 포함하는 수성 에멀전에 점진적 첨가 및 중합하는 것을 포함한다. 특정 구체화로, 상기 에멀전 중합체 시드는 본 명세서에 개시된 어느 방법에 의해 제조될 수 있다. 상기 에멀전 중합체는 바람직하게는 20-500nm, 보다 바람직하게는 30-400nm, 그리고 보다 바람직하게는 40-300nm의 입자 직경을 갖는다. 상기 에멀전 중합체 시드는 상기 수성 에멀전내 총 중합체 중량의 건조 중량을 기준으로 0.1-10%, 바람직하게는 0.5-8%, 보다 바람직하게는 1-5%이다. 중합체 시드가 점토를 함유하지않을 수 있는 한편, 이러한 구체화는 또한 상기 중합체 시드는 상기 나노복합체 분산물내 총 중합체 중량의 건조 중량을 기준으로 최고 200% 점토를 함유할 수 있다.

<87> 상기 수성 에멀전은 상기 수성 분산물과 혼합되고 상기 단량체는 이에 따라 중합되어 수성 중합체 점토 나노복합체 분산물을 형성한다. 각 단계의 중합후, 단량체의 중량을 기준으로 최소 95%, 바람직하게는 최소 97%, 그리고 보다 바람직하게는 최소 99%가 후속적인 중합 단계가 시작되기전에 반응기내에서 중합되는 것이 바람직하다.

<88> 상기 에멀전 중합체 시드는 동일한 반응기 용기내에서 형성될 수 있으며, 여기서 단량체는 별도의 반응기 용기내에서 중합 및/또는 제조되고 후속적으로 상기 단량체가 중합되는 반응기 용기로 도입된다. 다른 구체화로, 상기 중합체 시드는 최소 부분적으로 박리되고 개질되지않은 중화 점토를 함유할 수 있다. 이러한 구체화에서, 점토의 양은 중합체 시드내 총 건조 중합체의 건조 중량을 기준으로 0.01-200%, 바람직하게는 1-60%, 보다 바람직하게는 1-45%, 그리고 보다 바람직하게는 1-25%의 범위내이다. 상기 수성 에멀전의 중합체 시드가 단량체가 중합되는 동일한 반응 용기내에서 형성되는 경우의 구체화에서, 상기 수성 점토 분산물은 중화 점토의 건조 중량을 기준으로 최고 200중량% 포함할 수 있다. 반응기 용기내에서 보다 낮은 퍼센트 고형분은 사용가능한 점토를 유지하면서 보다 높은 점토 수준으로 첨가하는 것을 가능하게 한다.

<89> 본 발명은 또한 중합 혹은 첨가 중합 단계전에 형성되는 나노복합체 중합체 입자를 포함한다. 이러한 단계는 상기 점토를 함유하는 단계의 형성 전, 도중 혹은 후에 일어날 수 있다. 따라서, 제1 단계 코어 중합체 입자는 고무성 중합체를 함유할 수 있다. 고무성 중합체 물질을 함유하는 나노복합체의 수성 분산물은 플라스틱 첨가 충격 조절제; 캡스톡 적용품용과 같은 유연성 및/또는 우수한 충격 강도를 갖는 열가소성 플라스틱 수지; 열가소성 플라스틱 탄성 중합체; 코팅제, 코크스, 밀봉제 및 접착제 등을 위한 바인더와 같은 다수의 적용처에 유용하다. 고무성 성분을 갖는 물질을 제조하는 데 있어, 최소 하나의 성분 중합상의 유리전이온도는 그 사용 온도(예, 주위조건에서 사용시 적용되는 25℃) 미만이 되는 것이 바람직하다. 유리전이온도를 조절하는데 요구

되는 단량체의 선택 및 양은 중합체 기술분야에 잘 알려진 Fox 식의 사용으로 쉽게 결정될 수 있다.

- <90> 상기 중합체는 또한 공중합체(예, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 그라프트 공중합체, 스타 공중합체 및 이들의 여러가지 조합)를 형성하기 위해 상기 언급된 에틸렌계 불포화 공중합가능한 단량체 중 어느 최소 하나로부터 유도된 최소 하나의 부가 중합체를 함유할 수 있다.
- <91> 본 발명의 중합체 나노복합체 분말은 또한 여러가지 방식으로 상기 나노복합체 중합체 입자로부터 분리될 수 있다. 분말 분리 방법의 일부 예는 분무-건조 혹은 응집을 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 상기 중합체 나노복합체 입자를 분리하는 부가적인 기술은 예를 들어, 미국 특허 제 4,897,462호 공보에 개시된 기술들을 포함한다. 또한 이러한 기술은 분리 동안 상기 에멀전에 적용되어 건조시 통상적으로 분리된 분말보다 현저한 분말 흐름성, 낮은 더스팅 및 보다 높은 벌크 밀도를 나타내는 구상 생성물을 생성할 수 있다.
- <92> 상기 중합체 나노복합체 분말은 분말 흐름 보조제의 중량을 기준으로 0-5부 함유될 수 있다. 적절한 분말 흐름 보조제는 건조 분말 캡스톡 조성물을 회수하는데 사용되는 분무 건조 공정에 편입될 수 있다. 분말 흐름 보조제의 예는 스테아르산-코팅된 칼슘 카보네이트를 들 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 참고문헌인 미국 특허 제 4,278,576호 공보는 중합체 입자의 에멀전을 분무 건조하는데 유용한 흐름 보조제의 부가적인 예를 제공한다.
- <93> 본 발명의 방법은 전형적으로 열가소성플라스틱 수지의 필수적인 공정 및 물리적 특성을 갖는 나노복합체 수지 분말을 제조하는데 유용하다. 상기 기술된 바와 같이, 상기 나노복합체 중합체의 건조 분말은 전형적으로 분무 건조 혹은 응집후 습윤-케이크 건조에 의해 그 입자를 회수하여 제조된다. 이러한 나노복합체 중합체는 열가소성플라스틱 수지로 사용될 수 있는 건조 분말 혼합물을 제조하는데 적절한 분말 혼합 장치(예, 리본 블렌더)를 사용하여 실질적으로 서로 혼합되는 각각의 분말로 별도로 회수될 수 있다. 택일적으로, 별도의 개질되지 않은 수성 점토 분산물 및 점토가 없는 에멀전 중합체는 에멀전 상태로 혼합될 수 있으며 후속적으로 공-분무(co-spray) 건조 혹은 공응집후 건조에 의해 혼합된 건조 분말 블렌드로 회수될 수 있다.
- <94> UV 안정화제, 안료, PVC 수지, 매팅제, 흐름 보조제, 공중 보조제, 윤활제, 필러 등과 같은 나노복합체 수지 조성물내에 부가적인 성분들이 나노복합체 수지 분말내에 분말 혹은 액체 형태로 혼합될 수 있다. 이러한 성분들은 예를 들어, 캡스톡 조성물용 기초 수지 내에 사용될 수 있다. 예를 들어, UV 광 안정화제와 같은 별도의 첨가제는 에멀전화되고, 상기 나노복합체 수지 입자 분산물에 첨가되고 공-분무-건조될 수 있다. 택일적으로, 안료 분산물과 같은 에멀전화 첨가제는 가열 및 물 제거가 가능한 적절한 혼합 장치에서 나노복합체 수지 분말에 직접 첨가될 수 있다. 이와 마찬가지로, PVC 습윤케이크는 또한 분말 혹은 수계 나노복합체 수지 입자 분산물과 함께 혼합될 수 있다. 여러 가지 조합의 에멀전계 첨가제와 분말 혼합 후 건조가 이 기술분야의 숙련자에게 예측될 수 있다.
- <95> 다른 구체화로 펠렛화된 형태의 중합체 나노복합체 조성물이 예측된다. 이러한 펠렛은 예를 들어, 열가소성 플라스틱 필름, 시트 및 다른 여러 가지 물품 제조에 사용될 수 있다. 일부 환경에서, 더스트 형성과 같은 분말에 대한 특정 문제를 피하기 위해 펠렛-형태의 중합체 나노복합체가 분말-형태를 사용하는 경우보다 더 바람직할 수 있다. 이에 따라, 분말은 어느 적절한 플라스틱 펠렛화 장치 혹은 플라스틱 가공분야에 알려진 다른 방법을 사용하여 펠렛으로 형성될 수 있다. 이러한 펠렛 형성단계는 혼합단계와 조합될 수 있으며, 여기서 중합체 나노복합체 수지 조성물의 성분은 화합(혼합)된 다음 표준 플라스틱 가공 장치를 사용하여 펠렛화된다.
- <96> 본 발명의 수성 나노복합체 점토-중합체 분산물은 또한 역 에멀전 중합을 이용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 제 3,284,393호 공보; 제 3,826,771호 공보; 제 4,745,154호 공보 및 그 안에 수반된 참고문헌에 기술된 방법이 산 함유 중합체(고 혹은 저 수준의 산)를 제조하는데 사용된 경우 이들의 중합물의 수성 상내로 점토를 편입시키는데 이용될 수 있다. 폴리아크릴아미드와 같이, 점토에 의해 개질된 다른 수 용해성 중합체가 이러한 방법으로 제조될 수 있다. 역 에멀전 중합방법은 수 용해성 단량체들 및 이들을 포함하는 혼합물에 기초한 고분자 중합체 혹은 공중합체를 생성할 수 있다. 이러한 단량체의 수성 용액은 오일 에멀전화 내에 물을 사용하여 오일상으로 분산될 수 있으며 후속적으로 자유 래디칼 형성 조건하에서 중합될 수 있다.
- <97> 본 발명의 다른 견지로, 상기 나노복합체의 에멀전 중합체는 미국 특허 제 4,247,438호 공보; 제 4,657,966호 공보; 및 제 5,498,655호 공보에 개시되어 있는 바와 같은, 바이모달 혹은 멀티모달 입자크기분포, 미국 특허 제 4,501,845호 공보 및 제 5,990,228호 공보에 개시된 바와 같은, 바이모달 혹은 멀티모달 분자량 분포, 혹은 예를 들어, 미국특허 제 5,369,163에서 가르치고 있는 바와 같은 로드와 같은 비 구형 입자 및 미국 특허 제 4,791,151호 공보에 개시된 바와 같은 멀티로벌 입자를 생성하는 방식으로 수행되는 에멀전 중합에 의해 제조될

수 있다.

<98> 본 발명의 다른 견지로, 홀로우 중합체 점토 나노복합체 혹은 불투명 중합체 점토 나노복합체는 건조시 예를 들어, 단일 공극을 갖는 입자, 다공극 입자 및 공극과 중합체(중합체 "스폰지")의 상호침투 그물망을 갖는 입자와 같은 최소 하나의 공극을 함유하는 입자를 생성하는 방법에 의해 제조될 수 있다. 이와 관련하여, 상기 홀로우 중합체 점토 나노복합체는 예를 들어 미국특허 제 4,468,498 호 공보; 제 5,545,695호 공보; 및 제 6,252,004호 공보 및 이에 수반된 참고문헌에 개시된 어느 방법을 통해 형성될 수 있다. 바람직하게는, 상기 홀로우 중합체 점토 나노복합체는 산 함유 단량체 최소 10중량%의 중합 유닛, 최소 하나의 개질되지않은 점토, 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체, 및 최소 하나의 개질제로 구성된 수성 중합체 점토 나노복합체 조성물을 포함하는 코어 단계 중합체; 및 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체의 중합 유닛을 포함하는 쉘 단계 중합체를 포함하는 다-단계 에멀전 중합체의 수성 에멀전을 제공하여 형성된다. 상기 점토는 바람직하게는 쉘 단계 중합체의 형성 전에 계면활성제와 같은 개질제를 통해 소수성적으로 개질된다. 그 다음 코어 단계 중합체는 최소 하나의 팽윤제 및 임의로 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 이용하여 코어 단계 중합체의 최소 일부가 쉘 단계 중합체의 최소 일부에 접촉하여 팽창된다. 상기 팽윤제는 상기 단량체를 중합하여 건조시 중공되는 중합체 점토 나노복합체 입자를 형성하는 것을 포함할 수 있다.

<99> 상기 산 함유 단량체에 부가적으로, 적절한 에틸렌계 불포화 단량체는 스티렌, α -메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, t-부틸 스티렌, 비닐톨루엔, 에틸렌, 비닐 아세테이트, 염화 비닐, 염화 비닐리덴, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 올레일 (메트)아크릴레이트, 팔미틸 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산의 (C_1 - C_{20}) 알킬 혹은 (C_3 - C_{20}) 알케닐 에스테르를 포함할 수 있다. 또한 상기 코어는 임의로 코어의 총 중량을 기준으로, 폴리에틸렌계 불포화 단량체 20중량% 미만, 바람직하게는 0.1-3중량% 함유할 수 있다.

<100> 단일 단계 공정 혹은 여러 단계를 포함한 공정에 의해 획득된 코어는 팽창되지않은 조건에서 직경 50nm-1.0미크론, 바람직하게는 100-300nm의 평균 입자 크기를 갖는다. 만일 상기 코어가 시드 중합체로부터 획득된 경우, 상기 시드 중합체는 30-200nm의 평균 입자 크기를 갖는다.

<101> 이미 언급된 바와 같이, 상기 코어 단계 중합체는 최소 하나의 팽윤제 및 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 이용하여 상기 코어 단계 중합체의 최소 일부가 상기 쉘 단계 중합체의 최소 일부와 접촉하여 팽창된다. 상기 코어의 팽창 혹은 확장은 상기 코어의 외부 주변을 상기 쉘의 내부 주변의 공극내로 부분 합병하는 것을 포함하며 또한 상기 쉘 및 전체 입자 전부에 걸친 부분 확장 혹은 팽창을 포함할 수 있다. 적절한 팽윤제는 다단계 에멀전 중합체 및 단량체의 존재하에 상기 쉘을 투과할 수 있으며 상기 코어를 팽창할 수 있는 것들을 포함한다. 팽윤제는 수성이거나 가스성, 휘발성이거나 고정된 염기 혹은 이들의 혼합물일 수 있다. 적절한 팽윤제는 암모니아, 수산화 암모늄, 및 모폴린, 트리메틸아민 및 트리에틸아민 등과 같은 휘발성 저급 지방족 아민과 같은 휘발성 염기; 수산화 칼륨, 수산화 리튬, 아연 암모늄 복합체, 구리 암모늄 복합체, 은 암모늄 복합체, 수산화 스트론튬, 수산화 바륨 등과 같은 고정된 혹은 퍼머넌트 염기를 포함한다. 팽윤제의 양은 코어의 완전한 중화를 제공하기에 필요한 양보다 적거나 같거나 혹은 그보다 높을 수 있다. 바람직하게는, 팽윤제의 양은 중화될 수 있는 코어내 작용기의 당량을 기준으로 75-300%, 보다 바람직하게는 90-250% 범위이다. 또한 다단계 에멀전 중합체가 상승된 온도에 있는 동안, 바람직하게는 쉘 중합 온도의 10℃내 온도에 있는 동안 하나 또는 그 이상의 팽윤제를 다단계 에멀전 중합체에 첨가하는 것이 바람직하다. 팽창은 일반적으로 본 명세서에 개시된 단량체들과 같은 에틸렌계 불포화 단량체의 존재하에서, 상승된 온도의 조건하에서 매우 효과적이며 실질적인 중합은 일어나지 않는다. 이러한 조건하에서, 팽창은 일반적으로 하나 또는 그 이상의 팽윤제 첨가 후 30분 내에, 바람직하게는 20분내에, 가장 바람직하게는 10분내에 완료된다. 상기 코어 단계 중합체가 팽창된 후, 그 다음 상기 단량체는 중합되어 건조후 중공되는 중합체 점토 나노복합체 입자를 형성한다.

<102> 상기 고산성, 수성 중합체 점토 나노복합체는 중화제 혹은 염기성 화합물을 통해, 바람직하게는 중합단계가 완료된 후, 사용되기 전에 중화된다. 증점제 조성물의 수성 분산물의 pH를 7 또는 그 이상으로 증가시키기에 적절한 어느 알칼리 물질이 이용될 수 있다. 적절한 중화제는 예를 들어, 나트륨, 칼륨 혹은 리튬 수산화물과 같은 알칼리; 트리에틸 아민 혹은 트리에탄올 아민과 같은 휘발성 아민; 혹은 단독이나 혼합으로 사용되는 수산화 암모늄을 포함한다. 다른 예시적인 중화제는 이에 한정하는 것은 아니지만, 일차, 이차 혹은 삼차 아민, 또는 피리딘 염기 혹은 단독이나 혼합으로 사용되는 4차 암모늄의 수산화물과 같은 수용성 염기를 포함한다. 상기 중화

제는 중화제가 함유된 수용액을 상기 분산물 내로 혼합하여 상기 중합체 점토 나노복합체 분산물에 첨가될 수 있다. 택일적으로, 상기 중화제는 그대로 첨가될 수 있다. 중화단계는 필요에 따라 pH 13 정도로 높은 pH로 수행될 수 있지만, 약 7을 넘는 중화는 특별한 잇점이 없다. 증점제와 같은 특정 적용처에 대하여, 최소 약 0.5당량의 그 공중합체 중화용 시약이 효과적이거나, 중화도와 점도 증가 사이의 관계가 선형이 되는 것으로 여겨지기 때문에 원하는 증점제 효과에 따라 그 이상의 혹은 그보다 적은 중화제가 사용될 수 있다.

<103> 본 발명의 다른 방법은 산 함유 단량체 최소 10중량% 혹은 그 이상 및 최소 하나의 폴리불포화 단량체를 포함하는 수성 에멀전 중합체와 상기 에멀전 중합체의 건조 중량을 기준으로 중화된 점토 0.1-10%를 포함하는 수성 분산물을 혼합하여 수성 나노복합체 분산물을 제조하는 것을 포함한다. 이 방법에서, 상기 수성 에멀전 중합체는 전형적으로 에멀전 중합 기술분야에 따라 에멀전 중합체를 제조하는 여러가지 알려진 어느 방법에 따라 제조된다. 이 방법의 일 구체화로, 상기 나노복합체 분산물은 점진적 첨가 "점진-첨가(grad-add)" 공정을 이용하여 제조되는 것이 전형적이다. 이 구체화에서, 상기 나노복합체 중합체는 고무성 코어 및 경성 쉘을 갖는 코어-쉘 중합체 입자와 같은 다-단계 중합에 의해 제조되는 것이 또한 전형적이다. 이 구체화에서, 점토의 양은 상기 중합체 점토 나노복합체 시드내 총 건조 중합체 중량의 건조 중량을 기준으로 0.05-20%, 바람직하게는 0.1-15%, 그리고 보다 바람직하게는 0.1-10%범위내이다.

<104> 이러한 구체화에서 개질되지않은 중화 점토의 혼합단계는 바람직하게는 계면활성제와 같은 개질제에 대한 필요 없이 완료된다. 다른 구체화로, 상기 점토는 물에 예비분산되고 상기 수성 에멀전 중합체와 혼합된다. 점토 입자가 최소 부분적으로 박리될 수 있는 한 어떠한 기계적 혼합 장치도 적절할 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 점토 입자는 상기 나노복합체 분산물내에 점토를 균일하게 분산되도록 혼합된다. 예를 들어, COWLES®기계적 혼합기가 최고 20% 점토를 함유하는 수성 점토 분산물을 제조하는데 사용될 수 있으나, 기계적 호모게나이저를 이용하여 0.1-10% 점토를 함유하는 수성 점토 분산물을 제조하는 것이 바람직하다.

<105> 본 발명의 특정 바람직한 구체화로, 점토의 수성 분산물은 중화단계 전에 첨가된다. 이러한 구체화에서, 점토는 낮은 pH에서 보다 잘 분산되는 것으로 여겨진다. 점토의 수성 분산물이 중화단계후 첨가되는 경우의 구체화에서, 점토 혼합물은 혼합단계전에 65℃ 혹은 그 이상의 온도로 가열된 물에 분산되는 것이 바람직하다.

<106> 본 발명의 특정 구체화로, 하나 또는 그 이상의 단량체와 점토 분산물을 포함하는 수성 혼합물의 최소 일부는 본 명세서에 개시된 어느 기술을 통해 중합되어 수성 중합체 점토 나노복합체 분산물을 제공한다. 그 결과물인 수성 중합체 점토 분산물은 최소 하나의 산 함유 단량체 최소 10% 중합 유니트, 및 점토층이 라텍스의 중합에 의해 최소 부분적으로 박리된 최소 하나의 점토를 포함하는 점토 분산물을 갖는 중합체 라텍스를 포함한다. 중합후 이 나노복합체 분산물의 점도는 상기 중합체 라텍스와 상기 점토 분산물이 혼합된 것과 동일한 조성의 비교 나노복합체 분산물보다 높다. 또한, 중합후 나노복합체 분산물의 혼탁도 혹은 광 산란성은 상기 중합체 라텍스와 점토 분산물이 혼합되는 비교 나노복합체 분산물보다 적다.

<107> III. 적용

<108> 본 발명의 알칼리 팽창성 혹은 알칼리 용해성, 수성 나노복합체 점토-중합체 분산물은 고수준의 산 작용기를 편입하는 여러가지 적용처에 사용될 수 있다. 이러한 중합체 조성물은 수계 시스템에 증점제(참조예, 미국 특허 제 4,421,902호 공보 및 그 참고문헌), 분산제(참조예, 미국 특허 제 5,326,843호 공보 및 제 3,037,952호 공보 및 그 참고문헌) 및 바인더(참조예, 미국 특허 제 5,326,843호 공보)와 같은 첨가제뿐만 아니라 코팅제, 잉크, 접착제 등에 유용하다. 본 발명의 방법에 따라 제조된 나노복합체 조성물이 고산성 중합체 조성물내에 편입되는 경우, 그 결과물인 중합체는 경도가 증가한다. 이는 페인트 조성물에 사용시 증진된 블록 저항성(즉, 그 코팅제가 그 자체 혹은 다른 물품을 고착시키지 않는 특성)과 같은 특성을 부여한다. 상기 나노복합체 조성물이 바인더 조성물에 첨가되는 경우, 완전히 혹은 부분적으로 고산성 중합체로 구성된 잉크 바인더는 증진된 열 봉합 저항성(상승한 온도에서의 블록 저항성) 및 인성을 나타낼 것이다. 고산성 중합체를 이용하는 다른 구체화에서, 본 발명의 나노복합체 조성물은 건조 분말 중합체 시멘트 개질제(예, EP0654454 및 그 참고문헌)로서 사용될 수 있다.

<109> 본 발명의 일 구체화로, 수성 나노복합체 분산물을 함유하는 코팅 조성물이 제조된다. 수성 나노복합체 점토-중합체 분산물을 포함하는 코팅 조성물은 블록, 프린트 및 더트 픽-업 저항성, 증진된 장벽 특성 및 증진된 내염성과 같은 향상된 특성을 나타낼 수 있다. 부가적으로, 본 발명의 수성 나노복합체를 포함하는 코팅 조성물은 필름 형성을 위해 부가적인 유합체(용매)를 필요로 하지 않고 보다 유연한 바인더를 이용할 수 있으며, 그리고 건조된 필름에서 충분한 경도, 인성 및 보다 낮은 태크를 유지하는 능력을 갖는다. 본 발명의 코팅 조성물은 예를 들어, 건축 코팅제, 보수 코팅제, 공장-적용 코팅제, 자동차 코팅제, 탄성중합 막 혹은 루프 코팅제, 외부

절연 마감 시스템 코팅제, 페이퍼 혹은 페이퍼보드 코팅제, 오버프린트 바니쉬, 식물 코팅제 및 백코팅제, 가죽 코팅제, 시멘트성 루프 코팅제, 및 교통용 페인트와 같은 분야에 기술될 수 있는 코팅제 혹은 페인트 조성물을 포함할 수 있다. 택일적으로, 상기 코팅제 혹은 페인트 조성물은 투명 코팅제, 플랫 코팅제, 사틴 코팅제, 반-광택 코팅제, 광택 코팅제, 프라이머, 식물 코팅제 등으로 기술될 수 있다. 이러한 구체화에서, 상기 나노복합체의 중합체는 0-70℃범위의 유리전이온도를 갖는 것이 바람직하다.

<110> 본 발명의 코팅제 조성물은 나아가 예를 들어, 이산화 티타늄, 철 산화물, 아연 산화물, 규산 마그네슘, 탄산 칼슘, 유기 및 무기 착색 안료, 및 충화된 점토 이외의 다른 점토와 같은 안료 및/또는 필러(충진제)를 포함할 수 있다. 이러한 안료첨가된 코팅 조성물은 전형적으로부피 기준으로 3-70% 안료 또는 보다 바람직하게는 부피 기준으로 15-60% 이산화 티타늄을 함유한다. 상기 코팅 조성물은 코팅 기술분야에 잘 알려진 기술에 의해 제조될 수 있다. 우선, 임의로, 최소 하나의 안료가 COWLES®혼합기와 같은 고전단 혼합기하에서 수성 매체내에 분산되거나 혹은 택일적으로 최소 하나의 예비분산된 안료가 사용된다. 그 다음, 상기 수성 나노복합체 분산물은 필요에 따라 다른 코팅 보조제와 함께 저전단 교반하에 첨가될 수 있다. 택일적으로, 상기 수성 나노복합체 분산물은 임의의 안료 분산단계에 포함될 수 있다. 상기 코팅 조성물은 또한 예를 들어, 텍스파이어, 에멀전화제, 유합제, 가소제, 버퍼, 중화제, 증점제 혹은 레올로지 조절제, 보습제, 열-, 수분-, 광- 및 다른 화학적- 혹은 에너지-경화성 에이전트를 포함하는 가교제, 습윤제, 살균제, 가소제, 거품방지제, 착색제, 왁스, 방수제, 슬립 혹은 마르 보조제, 산화방지제 등과 같은 통상적인 코팅 보조제를 함유할 수 있다. 본 명세서에 기술된 수성 나노복합체 분산물에 부가적으로, 상기 코팅 조성물은 또한 최소 하나의 부가적인 중합체를 함유할 수 있으며, 바람직하게는 이에 한정하는 것은 아니지만, 고형 입자, 단일 공극을 갖는 입자 혹은 다공극 입자와 같은 중합 안료를 포함하는 필름-형성 및 필름을 형성하지않는 에멀전 중합체로부터 선택된 부가적인 에멀전 중합체를 함유할 수 있다. 이러한 부가적인 중합체는 만일 본 발명의 코팅 조성물에 첨가되는 경우, 상기 나노복합체 분산물 내 총 건조 중합체의 건조 중량을 기준으로 10-200%의 수준으로 존재할 수 있다.

<111> 상기 코팅 조성물의 고형분 함량은 10-70부피%일 수 있다. 상기 코팅 조성물의 점도는 Brookfield 점도측정기를 이용하여 측정시 0.05-100 파스칼 세컨드(Pa.s) 혹은 50-100,000 센티푸아즈(cP)일 수 있으며, 다른 적용방법에 적절한 점도는 상당히 달라질 수 있다.

<112> 상기 코팅 조성물은 이에 한정하는 것은 아니지만 브러싱 및 분무 방법, 롤 코팅, 닥터-블레이드 적용, 프린팅 방법, 공기-원자화 분무, 공기-보조 분무, 무공기 분무, 고 체적 저 압력 분무, 공기-보조 무공기 분무, 에어 나이프 코팅, 트레일링 블레이드 코팅, 커튼 코팅 및 압출과 같은 통상적인 적용방법에 의해 적용될 수 있다.

<113> 상기 코팅 조성물은 예를 들어, 페이퍼 혹은 페이퍼보드; 강화된 목재품; 유리; 플라스틱; 목재; 금속; 프라임드 혹은 이전에 페인트칠된 표면; 풍화된 표면; 아스팔트 표면; 세라믹; 가죽; 및 "그린" 혹은 경화 형태의 시멘트, 콘크리트, 석고 및 치장벽토와 같은 수경성 기질과 같은 기질에 적용될 수 있다. 상기 기질에 적용되는 코팅 조성물은 전형적으로 10-95℃의 온도에서 건조되거나 건조되도록 한다.

<114> 본 발명의 다른 구체화로, 수성 나노복합체 분산물을 함유하는 접착제 조성물이 예측된다. 상기 접착제 조성물은 예를 들어 감압성 접착제, 라미네이팅 접착제, 패키징 접착제, 핫 멜트 접착제, 반응성 접착제, 플록킹 접착제 및 가요성 혹은 경성 산업용 접착제와 같은 분야에 알려진 것들을 포함할 수 있다. 이러한 구체화에서 상기 나노복합체의 중합체는 -80~ 80℃범위의 유리전이온도를 갖는 것이 바람직하다. 상기 접착제는 전형적으로 임의의 안료와 본 명세서에서 코팅 보조제로서 나열된 임의의 보조제를 혼합하여 제조된다. 상기 접착제 조성물은 전형적으로 필름, 쉬트, 및 강화 플라스틱 복합체와 같은 플라스틱 기질; 금속 호일; 식물; 금속; 유리; 시멘트 성 기질; 및 목재 혹은 목재 복합체를 포함하는 기질에 적용된다. 상기 기질의 적용은 전형적으로 예를 들어 트랜스퍼 롤 코터에 의해 혹은 수동 적용장치에 의해 기계에서 이루어진다.

<115> 본 발명의 다른 구체화로, 수성 나노복합체 분산물을 함유하는 코크 혹은 밀봉제 조성물이 예측된다. 이러한 구체화에서 상기 나노복합체의 중합체는 -80~ 0℃범위의 유리전이온도를 갖는 것이 바람직하다. 상기 코크 혹은 밀봉제 조성물은 전형적으로 안료와 본 명세서에서 코팅 보조제로서 나열된 임의의 보조제를 혼합하여 제조된다. 상기 코크 및 밀봉제 조성물은 전형적으로 건조시 수축을 최소화하기 위해 70중량% 이상과 같은 고 고형분 함량으로 제조되며, 이는 겔-성 혹은 페이스트-성 경도를 갖는다. 코크 및 밀봉제 조성물은 전형적으로 금속; 유리; 시멘트 성 기질; 목재 혹은 목재 복합체; 및 이들의 혼합물을 포함하는 기질의 접합부를 채우거나 그리고/혹은 밀봉하는데 적용되며 전형적으로 주위 조건하에서 건조된다.

<116> 본 발명의 다른 구체화로, 수성 나노복합체 분산물을 함유하는 잉크 조성물이 예측된다. 상기 잉크 조성물은 예를 들어, 플렉소그래픽 잉크, 그라비아 잉크, 잉크 젯 잉크 및 안료 프린팅 페이스트와 같은 분야에 알려진 것

들을 포함할 수 있다. 이러한 구체화에서 상기 나노복합체의 중합체는 -50~ 50℃범위의 유리전이온도를 갖는 것이 바람직하다. 상기 잉크는 전형적으로 임의의 안료, 예비분산된 안료 혹은 염료 및 본 명세서에서 코팅 보조제로서 나열된 임의의 보조제를 혼합하여 제조된다. 상기 잉크 조성물은 전형적으로 필름, 쉬트 및 강화 플라스틱 복합체와 같은 플라스틱 기질; 페이퍼 혹은 페이퍼보드; 금속 호일; 직물; 금속; 유리; 천; 및 목재 혹은 목재 복합체를 포함하는 기질에 적용된다. 상기 기질로의 적용은 전형적으로 플렉소그래픽 블랭킷, 그라비아 롤 및 실크 스크린에 의해 기계상에서 이루어진다.

<117> 본 발명의 다른 구체화로, 수성 나노복합체 조성물을 함유하는 부직포 섬유 바인더가 예측된다. 상기 부직포 섬유 바인더 조성물은 예를 들어, 와이프 및 인터라이닝과 같은 소비자 및 산업용 부직포용 바인더, 화이버필 및 섬유유리와 같은 절연 부직포용 바인더, 및 오일 필터 페이퍼와 같은 부직포 및 페이퍼용 바인더/강화제와 같은 분야에 알려진 것들을 포함한다. 이러한 구체화에서 상기 나노복합체의 중합체는 -60~ 50℃범위의 유리전이온도를 갖는다. 상기 부직포 섬유 바인더는 전형적으로 임의의 안료, 및 본 명세서에서 코팅 보조제로서 나열된 임의의 보조제를 혼합하여 제조된다. 상기 부직포 섬유 바인더 조성물은 전형적으로 페이퍼 및 레이온과 같은 셀룰로스 섬유; 폴리에스테르, 아라미드 및 나일론과 같은 합성 섬유; 유리섬유 및 이들의 혼합물로부터 형성된 부직포를 포함하는 기질에 적용된다. 상기 기질로의 적용은 전형적으로 포화 배쓰, 롤 코터, 분무기 등에 의해 기계상에서 이루어진다.

<118> 본 발명의 다른 구체화로, 수성 나노복합체 분산물을 함유하는 광택제가 예측된다. 상기 광택제 조성물은 예를 들어, 바닥 광택제, 가구 광택제 및 자동차 광택제와 같은 분야에 알려진 것들을 포함할 수 있다. 이러한 구체화에서, 상기 나노복합체의 중합체는 0~50℃범위의 유리전이온도를 갖는 것이 바람직하다. 상기 광택제는 전형적으로 임의의 안료, 및 본 명세서에서 코팅 보조제로서 나열된 임의의 보조제, 특히 왁스를 혼합하여 제조된다. 상기 광택제 조성물은 전형적으로 목재, 비닐 혹은 폴리우레탄 바닥, 세라믹 타일, 페인트칠된 금속 등을 포함하는 기질에 도포된다. 상기 기질로의 도포는 전형적으로 분무, 롤러, 모프 등에 의해 수행된다.

<119> 본 발명의 다른 구체화로, 수성 나노복합체 분산물을 함유하는 플라스틱 첨가제가 예측된다. 상기 플라스틱 첨가제 조성물은 예를 들어, 가고 보조제 및 충격 조절제와 같은 분야에 알려진 것들을 포함할 수 있다. 이러한 구체화에서, 상기 나노복합체의 중합체는 -50~50℃범위의 유리전이온도를 갖는 것이 바람직하다. 상기 플라스틱 첨가제는 전형적으로 임의의 안료, 및 본 명세서에서 코팅 보조제로서 나열된 임의의 보조제를 혼합하고, 그리고 전형적으로 그 조성물을 분말형태로 건조하여 제조된다. 상기 플라스틱 첨가제 조성물은 전형적으로 밀링 혹은 압출에 의해 예를 들어, 폴리염화비닐, 폴리메틸 메타크릴레이트 및 폴리프로필렌과 같은 플라스틱과 혼합된다.

<120> 본 발명의 다른 건지로, 수성 나노복합체 분산물 및/또는 나노복합체 입자가 편입된 디지털 이미징 조성물이 예측된다. 본 명세서에 사용된 용어 "디지털 이미징"은 일반적으로 이미지를 기질상에 재생하는 조성물에 관련된 것이다. 디지털 이미징 조성물용으로 적절한 적용처는 제로그래피와 같은 전자사진용 토너 또는 잉크 젯 프린터용 조성물 혹은 이와 유사한 적용처를 포함한다. 디지털 이미징 조성물을 위한 Tg 및 입자크기는 그 사용 방법 혹은 시스템에 따라 달라진다. 일반적으로, 잉크 젯 적용용 디지털 이미징 조성물은 전기사진 적용용 디지털 이미징 조성물에 대한 입자크기 및 Tg에 비하여 낮은 입자크기 및 Tg를 갖는다. 예를 들어, 전형적인 잉크 젯 적용용 Tg 값은 45~60℃범위인 반면, 전기사진용 Tg 값은 55~85℃범위일 수 있다. 나아가, 디지털 이미징 조성물의 점도, 표면장력 및 pH와 같은 변수는 그 조성물의 최종 용도에 기초하여 조절될 수 있고, 상기 변수는 이들로 제한되는 것은 아니다.

실시예

<121> 실시예 1: 4.5%의 개질되지 않은 점토를 포함하는 알칼리 가용성 수지

<122> 라텍스는 다음 방법으로 합성되었다: 비어있는 반응기 케틀에 탈이온수 460.8g, 음이온성 계면활성제(33% 수용액) 0.90g, 및 개질되지 않은 나트륨 몬모릴로나이트 점토(일리노이주 알링턴 하이트시에 소재한 Nanocor사에 제품인 상품명 "PGV Clay") 7.0g(4.5중량%)를 교반하면서 장입하였다. 상기 케틀의 장입물을 85℃로 가열하고 10분간 유지한 다음, DI 수 15.0g에 용해된 아세트산 나트륨 1.2g의 용액을 첨가하면서, 85℃에서 추가로 5분 동안 반응기 장입물을 교반, 가열, 유지하였다. 별도의 용기에서, 물 44.2g, 음이온성 계면활성제(33% 수용액) 8.2g, 스티렌 15.0g, 메틸메타크릴레이트("MMA") 97.5g, 메타크릴산("MAA") 37.5g, 및 알킬 메르캅탄 0.051몰을 함유하는 단량체 에멀전을 형성하여 겔침투 크로마토그래피("GPC")로 측정하여 MN 3000~4000 및 MW 9000~12000이 되도록 분자량을 제어하였다. 단량체 에멀전의 양 8.40g을 케틀에 첨가하여 중합체 시드를 형성하였다. 그 후, 물 7.5g에 용해된 과황산 나트륨 0.75g을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상기 단량체 에멀전을 점

진적으로 케틀에 공급하고 반응기 온도를 85℃로 유지하였다. 단량체 공급이 완료된 후, 상기 배치를 65℃로 냉각하였다. 65℃에 도달하면, 황산 제 1철(0.15% 수성) 1.9g을 반응기에 첨가하였다. 그 후, 물 5.5g에 용해된 70% tert-부틸 하이드로퍼옥사이드를 물 3.75g에 용해된 소듐 술포실레이트 포름알데히드의 양 0.09g과 함께 첨가하였다. 그 후, 물 5.5g에 용해된 70% tert-부틸하이드로퍼옥사이드 0.75g을 첨가하였다. 냉각한 후에, 샘플을 325메쉬 스크린으로 여과하여 응집된 물질의 어떠한 큰 조각을 제거하였으며, 측정가능한 양은 존재하지 않았다. 얻어진 라텍스는 22% 고형분 함량, pH 4.2, 입자 크기 156nm를 가졌다. 상기 라텍스를 pH 9.5로 중화하였다. 암모니아 중화된, 중합체 점토 나노 복합체의 점도를 표 1에 나타내었다.

<123> 비교예 2: 개질되지 않은 점토를 포함하지 않는 알칼리 가용성 수지

<124> 라텍스는 어떠한 점토가 상기 반응 케틀에 첨가되지 않은 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 제조되었다. 반응 케틀에 첨가되는 탈이온수의 초기 양을 감소시켜 40% 고형분 라텍스를 제조하였다.

<125> 실시예 3 내지 4: 10% 및 15%의 개질되지 않은 점토를 포함하는 알칼리 가용성 수지

<126> 두개의 라텍스는 상기 반응 케틀에 중합체 고형분을 기준으로 개질되지 않은, 나트륨 몬모릴로나이트 PGV 점토의 각각 10중량%, 및 15중량%를 첨가하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. 상기 라텍스를 pH 9.5로 중화하였다. 얻어진 암모니아 중화된 중합체 점토 나노 복합체의 점도를 다음 표 1에 나타내었다.

<127> 실시예 5 내지 7: 알칼리 가용성 수지-점토와 혼합된 개질되지 않은 점토 -중화 전에 첨가

<128> 실시예 2의 생성물을 중합체 고형분을 기준으로 4.5중량%(실시예 5), 10중량%(실시예 6) 및 15중량%(실시예 7) 점토 수준의 개질되지 않은, 나트륨 몬모릴로나이트 PGV 점토와 혼합하였다. 상기 점토를 85℃에서 4시간동안 DI수(95g 점토/905g DI 수)와 교반하여 수성 점토 분산물을 형성하였다. 그 후, 상기 수성 점토 분산물을 실시예 2의 라텍스 생성물과 교반하여 혼합하였다. 그 후, 상기 혼합물을 pH 9.5로 중화하였다. 암모니아 중화된 결과 중합체 점토 나노 복합체의 점도를 다음 표 1에 나타내었다.

<129> 실시예 8 내지 10: 중화된 알칼리 가용성 수지와 혼합된 개질되지 않은 점토-중화후에 점토 첨가

<130> 실시예 2의 알칼리 가용성 수지를 약 28%의 고형분으로 수산화 암모늄에 의해 중화하여 pH 9.5가 되었다. 개질되지 않은, 나트륨 몬모릴로나이트 PGV 점토를 충분한 물과 함께 중합체 고형분을 기준으로 4.5중량%(실시예 8), 10중량%(실시예 9) 및 15중량%(실시예 10)의 점토 수준으로 수지를 중화하여 21% 고형분 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 85℃에서 4시간동안 가열하고 교반한 다음, 냉각하였다. 상기 암모니아 중화된, 중합체 점토 혼합물의 점도를 다음 표 1에 나타내었다.

<131> 실시예 11 내지 12: 중화된 알칼리 가용성 수지와 혼합된 개질되지 않은 점토-가열된 물에서 분산된 점토

<132> 실시예 2의 알칼리 가용성 수지를 약 28%의 고형분에서, pH 9.5로 암모니아 하이드록사이드로 중화하였다. 개질되지 않은, 나트륨 몬모릴로나이트 PGV 점토의 양 95g을 DI 수의 양 905g에 첨가하고 85℃에서 4시간동안 교반하여 부분적으로 박리된 점토의 수성 분산물을 얻었다. 이러한 점토 분산물을 충분한 물과 함께 중합체 고형분 상의 4.5%(실시예 11), 및 10%(실시예 12)의 점토 수준으로 실시예 2의 중화된 수지(암모니아 하이드록사이드로 중화, 약 28% 고형분, pH 9.5)와 혼합하여, 21% 고형분 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 2시간동안 교반하였다. 암모니아 중화된 중합체/점토 혼합물의 점도를 다음 표 1에 나타내었다.

<133> 점도 데이터 - 표 1

<134> 상기 실시예의 샘플 점도를 Brookfield 점도계(스핀들 4, 60rpm)를 사용하여 평형상태 후에, 25℃의 온도에서 측정하였다.

표 1

<135> 점도 데이터

실시예	점토 첨가방법	점토 중량%	점도(cps)	고형분 퍼센트
1	원위치(in situ)	4.5	240	21
비교예 2	--	--	240	27
3	원위치	10	3900	21

4	원위치	15	8600	21
5	혼합	4.5	240	21
6	혼합	10	1100	21
7	혼합	15	4200	21
8	혼합	4.5	10	21
9	혼합	10	10	21
10	혼합	15	10	21
11	혼합	4.5	20	21
12	혼합	10	85	21

<136> 삭제

<137> 삭제

<138> 표 1에서와 같이, 실시예 3 및 4 혹은 점토가 중합전에 원위치(in situ)에 존재하는 라텍스는 실시예 6 및 7 혹은 점토가 중화되지 않은 라텍스와 혼합되는 것보다 고온수에서 분산되는 라텍스와 비교하여 보다 높은 점도를 나타낸다. 실시예 6 및 7에 비하여 실시예 3 및 4의 보다 높은 점도는 이러한 나노 복합체가 중합 단계 도중에 일어날 수 있는 보다 박리된 점토를 함유함을 나타낼 수 있다. 부가적으로, 실시예 1, 3 및 4의 시험 시편의 육안 관찰로 실시예 5, 6 및 7보다는 덜 혼탁(hazy)하였으며, 나아가 중합 단계는 점토의 박리를 보조하는 것을 보여주었다. 실시예 1 및 5의 샘플의 점도는 샘플 모두가 고형분 수준, 점토 박리 등과 같은 요인에 덜 민감한 지역에서 점토를 생성하는 고형분 수준에서 일어날 수 있기 때문에 동일한 값이다. 실시예 1, 3, 및 4의 샘플은 또한 오버 프린트 마니쉬에서 내열밀폐성 혹은 차단성과 같은 우수한 성질이 되는 보다 높은 Tg 및 인성을 나타낼 것이다. 그러나, 이러한 조성물의 보다 높은 점도는 보다 낮은 점도 및 농도를 원하는 경우의 특정 적용에 있어서 이롭지 않을 수 있다.

<139> 실시예 8 내지 12 샘플의 보다 낮은 점도는 혼합 방법이 나노 복합체의 형성에 중요하다는 것을 보여준다. 보다 높은 점도는 점토가 pH 9이상의 중화된 조성물에 첨가되는 경우보다는 2~6의 낮은 pH 범위에서 첨가되는 경우에 얻어진다. 높은 pH는 박리를 방지하거나 혹은 최소화하며, 실시예 5 내지 7의 낮은 pH 조건은 박리를 촉진하는 것으로 여겨진다.

<140> 실시예 13: 고수준의 점토(25%)를 갖는 알칼리 가용성 수지

<141> 25% 점토 수준을 단량체의 건조 중량을 기준으로 반응에 첨가하는 것을 제외하고 실시예 1에 따라 라텍스를 제조하였다. 상기 반응 케틀내의 DI수의 양을 증가시켜 22% 고형분 라텍스를 제조하였다. 냉각 후에, 상기 샘플을 325메쉬 스크린으로 여과하여 어떠한 큰 조각의 응집 물질을 제거하였으며, 측정 가능한 양이 존재하지 않았다. 얻어진 라텍스는 고형분 함량 21.7%, pH 4.2, 및 입자 크기 294nm를 가졌다. pH 9.0 이상 및 약 21%의 고형분 수준에서 수산화 암모늄에 의한 중화시, 점성 겔이 된다. 보다 고가인 천연점토, 라포나이트와 같은 합성 점토는 물에서 효과적으로 박리되지 않는 것은 예상치 못한 것이다.

<142> 실시예 14: 고수준의 점토(60%)를 갖는 알칼리 가용성 수지

<143> 라텍스를 60% 점토 수준이 단량체의 건조 중량을 기준으로 반응에 첨가되는 것을 제외하고 실시예 1에 따라 제조되었다. 반응 케틀내의 DI 수의 양을 증가시켜 12% 고형분 라텍스를 제조하였다. 냉각 후에, 샘플을 325메쉬 스크린으로 여과하여 어떠한 큰 조각의 응집 물질을 제거하였으며, 어떠한 측정가능한 양이 존재하지 않았다. 얻어진 라텍스는 고형분 함량 11.8%, pH 4.1, 및 입자 크기 292nm였다. pH 9.0 이상 및 약 10%의 고형분 수준에서 수산화 암모늄에 의한 중화시, 겔이 형성되었다. 이는 얻어진 라텍스 내의 점토가 매우 박리되었음을 나타낸다. 보다 고가인 천연점토, 라포나이트와 같은 합성 점토는 물에서 효과적으로 박리되지 않는 것은 예상치 못한 것이다.

<144> 실시예 15: 원위치 개질되지 않은 점토를 갖는 HASE 중합체

- <145> 예시적인 HASE(소수성 개질된 알칼리 팽윤성 에멀전) 중합체의 연속을 미국 특허 제 4,421,902호 공보에 개시된 에멀전 중합방법으로 제조하였으며, 개질되지 않은 나트륨 몬모틸로나이트 PGV 점토의 수준을 0%, 5%, 10%, 15%, 및 20%로 증가시켰다. 상기 점토를 초기 케틀 장입물에 첨가하였다. 상기 중합체 점토 나노 복합체 내의 얻어진 중합체 조성물은 50에틸아크릴레이트("EA")/40MAA/10라우릴 폴리(옥시에틸렌)아크릴레이트이며, 이때 폴리(옥시에틸렌)아크릴레이트는 평균 23개의 에틸렌옥사이드 유닛을 함유한다. 알킬 메르캅탄의 양 0.001몰은 분자량을 제어하기 위해 중합 전에 단량체를 포함한다. 생성물이 교반 가능하며 부을 수 있는 점도를 가지도록 보다 높은 점토 수준을 함유하는 중합체가 되도록 부가적인 물을 케틀 장입물에 첨가하였다. 수산화 암모늄으로 물에서 1%의 고형분 및 pH 9.5로 중화되는, 각 예시적인 조성물은 증가된 점토 수준을 갖는 증가된 점성을 나타내었다. 나아가, 상기 중합체 점토 나노 복합체 분산물은 농축 액체 세정제와 같은 특정 적용에 바람직한 수득 포인트를 갖는 리올로지를 나타낸다.
- <146> 실시예 16: 개질되지 않은 점토 혼합된 HASE 중합체
- <147> 개질되지 않은 나트륨 몬모틸로나이트 PGV 점토의 증가된 수준 0%, 5%, 10%, 및 20%로 실시예 15의 동일한 화학 조성물의 예시적인 HASE의 혼합물 연속을 실시예 5 내지 7에 개시된 방법으로 제조하였다. 암모니아 하이드록사이드로 물에서 1% 고형분 및 pH 9.5로 중화되는 각 샘플은 증가된 점토 수준과 함께 증가된 점도를 나타내었다. 또한, 산함유 중합체는 농축 액체 세정제와 같은 적용에 바람직한 수득 포인트를 갖는 리올로지를 나타내었다. 실시예 15의 유사한 샘플과 비교하여, 실시예 16의 샘플은 보다 낮은 점도를 나타낼 것이다. 원위치 기술로부터 결과되는 보다 큰 농축 효과는 이러한 중합체/점토 나노 복합체로의 경로에 바람직하다.
- <148> 실시예 17: 개질되지 않은 점토 원-위치 ASE 중합체
- <149> 예시적인 ASE(알칼리 팽윤성 에멀전) 중합체의 연속을 개질되지 않은 나트륨 몬모틸로나이트 PGV 점토의 0%, 5%, 10%, 15%, 및 20%의 증가수준으로, 미국 특허 제 4,421,902호 공보에 개시된 에멀전 중합 방법으로 제조하였다. 상기 점토를 초기 케틀 장입물에 첨가하였다. 상기 중합체 점토 나노 복합체내의 얻어진 중합체의 조성물은 60EA/40MAA이다. 상기 점토는 초기 장입물에 포함된다(물 및 단량체 에멀전내로 도입되는 경우 유사한 결과가 얻어질 수 있으나, 얻어진 점도는 단량체 에멀전을 다루기 어렵게 한다.). 생성물이 교반하며 부을 수 있는 점도를 가지도록 보다 높은 점토 수준을 함유하는 중합체가 되도록 부가적인 물을 케틀 장입물에 첨가하였다. 수산화 암모늄으로 물에서 1%의 고형분 및 pH 9.5로 중화되는, 각 예시적인 조성물은 증가된 점토 수준을 갖는 증가된 점성을 나타내었다. 나아가, 상기 중합체 점토 나노 복합체 분산물은 농축 액체 세정제와 같은 특정 적용에 바람직한 수득 포인트를 갖는 리올로지를 나타낸다.
- <150> 실시예 18: 개질되지 않은 점토 혼합된 ASE 중합체
- <151> 개질되지 않은 PGV 점토(일리노이주 알링턴 하이츠에 소재한 Nanocor사 제품)의 증가된 수준, 0%, 5%, 10%, 15%, 및 20%로 실시예 17의 동일한 화학 조성물의 예시적인 ASE 중합체의 혼합물 연속을 실시예 5 내지 7에 개시된 방법으로 제조하였다. 수산화 암모늄으로 물에서 1%의 고형분 및 pH 9.5로 중화되는, 각 예시적인 조성물은 증가된 점토 수준을 갖는 증가된 점성을 나타내었다. 또한, 중합체를 함유하는 점토는 농축 액체 세정제와 같은 특정 적용에 바람직한 수득 포인트를 갖는 리올로지를 나타낸다. 실시예 17에서 유사한 샘플과 비교하여, 실시예 18의 샘플은 보다 낮은 점도를 나타낼 것이다. 원위치 기술로부터 결과되는 보다 큰 농축효과는 이러한 중합체/점토 나노 복합체에 바람직하다.
- <152> 실시예 19: 에멀전 중합체로 점토를 전달하는 고산성 시드의 사용
- <153> 라텍스를 다음 방법으로 합성하였다: 비어있는 반응기 케틀에 DI수의 양 167g, 실시예 13의 에멀전 중합체의 양 100g을 교반하면서 장입하였다. 별도의 용기에서, 물 55.0g, 음이온성 계면활성제(100% 고형분) 1.1g, 부틸아크릴레이트 132g, 메틸메타크릴레이트 84.7g 및 메타크릴산 3.3g을 함유하는 단량체 에멀전을 형성하였다. 반응기 장입물을 85℃로 가열하고 DI 수 50g에 용해된 과황산 암모늄 1.1g을 첨가하였다. 상기 단량체 에멀전을 케틀에 공급하고, 반응기 온도를 85℃로 유지하였다. 단량체 공급 완료 후에, 상기 배치를 65℃로 냉각하였다. 65℃에 도달하면, 황산 제 1철(0.15% 수성) 1.9g을 반응기에 첨가하였다. 그 후, 물 5.5g에 용해된 70% tert-부틸 하이드로퍼옥사이드 0.19g을 물 3.75g에 용해된 소디움 술폰실레이트 포름알데히드의 양 0.09g과 함께 첨가하고, 20분 동안 60℃에서 유지하였다. 이후에, 물 5.5g에 용해된 70% tert-부틸 하이드로퍼옥사이드의 양 0.75g을 첨가하였다. 냉각후에, 상기 샘플을 여과하여 어떠한 큰 조각의 응집물질을 제거하였다. 얻어진 라텍스는 약 42%의 고형분 함량 및 약 600nm의 입자크기를 가질 것이다. 이러한 라텍스의 필름은 점토가 없는 물질보다 높은 인장강도, 보다 낮은 삼투성, 보다 큰 난연성 및 낮은 표면 점성을 나타낼 것이다. 필름을 형성하기 위한 라텍스의

성질은 점토에 의해 억제되지 않는다.

<154> 실시예 20: 코어 셸 중합체를 제조하기 위한 알칼리 가용성 수지/점토 나노 복합체의 사용

<155> 라텍스를 다음 방법으로 합성하였다: 비어있는 반응기 케틀에 실시예 1의 에멀전 중합체의 양 500g을 교반하면서 첨가하였다. 물 30.0g, 음이온성 계면활성제(100% 고형분) 0.5g, 부틸아크릴레이트 71.5g, 및 메틸메타크릴레이트 38.5g을 함유하는 단량체 에멀전을 형성하였다. 반응기 장입물을 85℃로 가열하고 DI 수 50g에 용해된 과황산 암모늄 0.5g을 첨가하였다. 상기 단량체 에멀전을 케틀에 공급하고, 반응기 온도를 85℃로 유지하였다. 단량체 공급의 완료 후에, 상기 배치를 65℃로 냉각하였다. 65℃에 도달하면, 황산 제 1철(0.15% 수성) 1.9g을 반응기에 첨가하였다. 그 후, 물 5.5g에 용해된 70% tert-부틸하이드로퍼옥사이드 0.19g을 물 3.75g에 용해된 소듐 술폰실레이트 포름알데히드의 양 0.09g과 함께 첨가하고, 20분 동안 60℃에서 유지하였다. 이후에, 물 5.5g에 용해된 70% tert-부틸하이드로퍼옥사이드의 양 0.75g을 첨가하였다. 냉각후에, 상기 샘플을 여과하여 어떠한 큰 조각의 응집물질을 제거하였다. 얻어진 라텍스는 약 31%의 고형분 함량 및 약 196nm의 입자크기를 가질 것이다. 알칼리 가용성 수지의 보다 큰 친화성으로 인해, 코어/셸 입자를 형성하는 입자의 표면에 잔류할 것이다. 이러한 종류의 중합체의 중화는 이러한 오버프린트 바니쉬와 같은 적용에 유용하다. 이러한 라텍스의 필름은 점토가 없는 물질보다 보다 높은 인장 강도, 보다 낮은 삼투성, 및 보다 큰 난연성 및 내열밀폐성(차단성)을 나타낼 것이다. 필름을 형성하기 위한 라텍스의 성질은 점토에 의해 억제되지 않는다.

<156> 실시예 21: 소수성 개질을 포함하는 에멀전 중합체에 점토를 전달하는 고산성 시드의 사용

<157> 라텍스는 다음 방법으로 합성된다: 비어있는 반응기 케틀에 DI수 167g, 및 실시예 13의 에멀전 중합체의 양 100g을 교반하면서 첨가하였다. 그 후, 탈이온수 42g에 용해된 테트라부틸암모늄 아세테이트의 양 1.96g을 교반하면서 반응기에 첨가하였다. 별도의 용기에서, 물 55.0g, 음이온성 계면활성제(100% 고형분) 1.1g, 부틸아크릴레이트 132g, 메틸메타크릴레이트 84.7g 및 메타크릴산 3.3g을 함유하는 단량체 에멀전을 형성하였다. 반응기 장입물을 85℃로 가열하고 DI 수 50g에 용해된 과황산 암모늄 1.1g을 첨가하였다. 상기 단량체 에멀전을 케틀에 첨가하고, 반응기 온도를 85℃로 유지하였다. 단량체 공급의 완료 후에, 상기 배치를 65℃로 냉각하였다. 65℃에 도달하면, 황산 제 1철(0.15% 수성) 1.9g을 반응기에 첨가하였다. 그 후, 물 5.5g에 용해된 70% tert-부틸하이드로퍼옥사이드 0.19g을 물 3.75g에 용해된 소듐 술폰실레이트 포름알데히드의 양 0.09g과 함께 첨가하고, 20분 동안 60℃에서 유지하였다. 이후에, 물 5.5g에 용해된 70% tert-부틸하이드로퍼옥사이드의 양 0.75g을 첨가하였다. 냉각후에, 상기 샘플을 여과하여 어떠한 큰 조각의 응집물질을 제거하였다. 얻어진 라텍스는 약 42%의 고형분 함량 및 약 600nm의 입자크기를 가질 것이다. 이러한 종류의 중합체의 중화는 이러한 오버프린트 바니쉬와 같은 적용에 유용하다. 이러한 라텍스의 필름은 점토가 없는 물질보다 보다 높은 인장 강도, 보다 낮은 삼투성, 보다 큰 난연성 및 보다 낮은 표면 점성을 나타낼 것이다. 필름을 형성하기 위한 라텍스의 성질은 점토에 의해 억제되지 않는다.

<158> 실시예 22: 소수성 개질을 포함하는 에멀전 중합체에 점토를 전달하는 고산성 시드의 사용

<159> 라텍스는 다음 방법으로 합성되었다: 비어있는 반응기 케틀에 DI수 167g, 및 실시예 13의 에멀전 중합체의 양 100g을 교반하면서 첨가하였다. 그 후, 20% 수성 벤질 트리메틸 암모늄 하이드록사이드 용액의 양 5.4g을 교반하면서 반응기에 첨가하였다. 별도의 용기에서, 물 55.0g, 음이온성 계면활성제(100% 고형분) 1.1g, 부틸아크릴레이트 132g, 메틸메타크릴레이트 84.7g 및 메타크릴산 3.3g을 함유하는 단량체 에멀전을 형성하였다. 반응기 장입물을 85℃로 가열하고 DI 수 50g에 용해된 과황산 암모늄 1.1g을 첨가하였다. 상기 단량체 에멀전을 케틀에 첨가하고, 반응기 온도를 85℃로 유지하였다. 단량체 공급의 완료 후에, 상기 배치를 65℃로 냉각하였다. 65℃에 도달하면, 황산 제 1철(0.15% 수성) 1.9g을 반응기에 첨가하였다. 그 후, 물 5.5g에 용해된 70% tert-부틸하이드로퍼옥사이드 0.19g을 물 3.75g에 용해된 소듐 술폰실레이트 포름알데히드의 양 0.09g과 함께 첨가하고, 20분 동안 60℃에서 유지하였다. 이후에, 물 5.5g에 용해된 70% tert-부틸하이드로퍼옥사이드의 양 0.75g을 첨가하였다. 냉각후에, 상기 샘플을 여과하여 어떠한 큰 조각의 응집물질을 제거하였다. 얻어진 라텍스는 약 42%의 고형분 함량 및 약 600nm의 입자크기를 가질 것이다. 이러한 라텍스의 필름은 점토가 없는 물질보다 보다 높은 인장 강도, 보다 낮은 삼투성, 보다 큰 난연성 및 보다 낮은 표면 점성을 나타낼 것이다. 필름은 소수성 개질되지 않은 점토를 사용하는 것보다 낮아진 수감도를 나타낸다. 필름을 형성하는 라텍스의 성질은 점토에 의해 억제되지 않는다.

<160> 실시예 23: 소수성 개질을 포함하는 에멀전 중합체에 점토를 전달하는 고산성 시드의 사용

<161> 라텍스는 다음 방법으로 합성되었다: 비어있는 반응기 케틀에 DI수 167g, 및 실시예 13의 에멀전 중합체의 양

100g을 교반하면서 첨가하였다. 그 후, 75% 활성 디메틸 디(하이드로겐화된 탈로우) 암모늄 클로라이드 0.86g을 갖는 계면활성제, 77% 활성 디메틸벤질(하이드로겐화된 탈로우) 암모늄 클로라이드 0.21g, 및 Triton X-405(70% 비이온성 계면활성제, Union Carbide) 20g의 혼합물을 교반과 함께 반응기에 첨가하였다. 물 55.0g, 음이온성 계면활성제(100% 고형분) 1.1g, 부틸아크릴레이트 132g, 메틸메타크릴레이트 84.7g 및 메타크릴산 3.3g을 함유하는 단량체 에멀전을 형성하였다. 반응기 장입물을 85℃로 가열하고 DI 수 50g에 용해된 과황산 암모늄 1.1g을 첨가하였다. 상기 단량체 에멀전을 케틀에 첨가하고, 반응기 온도를 85℃로 유지하였다. 단량체 공급의 완료 후에, 상기 배치를 65℃로 냉각하였다. 65℃에 도달하면, 황산 제 1철(0.15% 수성) 1.9g을 반응기에 첨가하였다. 그 후, 물 5.5g에 용해된 70% tert-부틸하이드로퍼옥사이드 0.19g을 물 3.75g에 용해된 소듐 술폭실레이트 포름알데히드의 양 0.09g과 함께 첨가하고, 20분 동안 60℃에서 유지하였다. 이후에, 물 5.5g에 용해된 70% tert-부틸하이드로퍼옥사이드의 양 0.75g을 첨가하였다. 냉각후에, 상기 샘플을 여과하여 어떠한 큰 조각의 응집물질을 제거하였다. 얻어진 라텍스는 약 42%의 고형분 함량 및 약 600nm의 입자크기를 가질 것이다. 이러한 라텍스의 필름은 점토가 없는 물질보다 보다 높은 인장 강도, 보다 낮은 삼투성, 보다 큰 난연성 및 보다 낮은 표면 점성을 나타낼 것이다. 필름은 소수성 개질되지 않은 점토를 사용하는 것보다 낮은 수감도를 나타낸다. 필름을 형성하는 라텍스의 성질은 점토에 의해 억제되지 않는다.

<162> 실시예 24: 소수성 개질을 포함하는 에멀전 중합체에 점토를 전달하는 고산성 시드의 사용

<163> 라텍스는 다음 방법으로 합성되었다: 비어있는 반응기 케틀에 DI수 167g, 및 실시예 13의 에멀전 중합체의 양 100g을 교반하면서 첨가하였다. 그 후, 75% 활성 디메틸 디(하이드로겐화된 탈로우) 암모늄 클로라이드 0.86g을 갖는 계면활성제, 77% 활성 디메틸벤질(하이드로겐화된 탈로우) 암모늄 클로라이드 0.21g, 및 베타-시클로텍스트린 10g의 혼합물을 교반과 함께 반응기에 첨가하였다. 물 55.0g, 음이온성 계면활성제(100% 고형분) 1.1g, 부틸아크릴레이트 132g, 메틸메타크릴레이트 84.7g 및 메타크릴산 3.3g을 함유하는 단량체 에멀전을 형성하였다. 반응기 장입물을 85℃로 가열하고 DI 수 50g에 용해된 과황산 암모늄 1.1g을 첨가하였다. 상기 단량체 에멀전을 케틀에 첨가하고, 반응기 온도를 85℃로 유지하였다. 단량체 공급의 완료후에, 상기 배치를 65℃로 냉각하였다. 65℃에 도달하면, 황산 제 1철(0.15% 수성) 1.9g을 반응기에 첨가하였다. 그 후, 물 5.5g에 용해된 70% tert-부틸하이드로퍼옥사이드 0.19g을 물 3.75g에 용해된 소듐 술폭실레이트 포름알데히드의 양 0.09g과 함께 첨가하고, 20분 동안 60℃에서 유지하였다. 이후에, 물 5.5g에 용해된 70% tert-부틸하이드로퍼옥사이드의 양 0.75g을 첨가하였다. 냉각후에, 상기 샘플을 여과하여 어떠한 큰 조각의 응집물질을 제거하였다. 얻어진 라텍스는 약 42%의 고형분 함량 및 약 600nm의 입자크기를 가질 것이다. 이러한 라텍스의 필름은 점토가 없는 물질보다 보다 높은 인장 강도, 보다 낮은 삼투성, 보다 큰 난연성 및 보다 낮은 표면 점성을 나타낼 것이다. 필름은 소수성 개질되지 않은 점토를 사용하는 것보다 낮은 수감도를 나타낸다. 필름을 형성하는 라텍스의 성질은 점토에 의해 억제되지 않는다.

<164> 실시예 25: 불투명 중합체 및 다른 코어 셸 실시예

<165> 예를 들어, 미국 특허 제 6,252,004호 공보, 제 5,545,695호 공보 및 제 4,468,498호 공보의 방법을 사용하여, 고산성, 코어 셸 중합체의 연속물을 5-90%(코어 단량체 중량을 기준으로) 나트륨 몬모릴로나이트(PGV Clay; 미국 일리노이주 알링턴 하이츠시에 소재하는 Nanocor사 제품)의 양으로 변화시켜 제조하였다. 실시예 21-23의 기술 및 작용제를 사용하여, 점토를 셸 단계의 첨가 전에 소수성 개질하였다. 상기 코어를 염기성 팽윤제로 팽윤시키고 경질 셸로 캡슐화하는 경우, 얻어진 공극 중합체는 필름뿐만 아니라, 이에 제한하는 것은 아니나, 섬유 방사를 위한 중합체 용융과 같은 역환경에서 공극의 개선된 방지가 얻어지는 보다 경질의 셸을 갖는다. 상기 셸이 실온 혹은 그 근처에서 필름을 형성하기에 충분히 경질인 경우, 이러한 라텍스의 필름은 점토가 없는 필름과 비교하여 보다 높은 인장-강도, 보다 낮은 삼투성, 보다 큰 난연성 및 보다 낮은 표면 점성을 나타낼 것이다. 나아가, 이러한 필름은 소수성 개질되지 않은 점토를 사용하는 것보다 낮은 수감도를 나타낼 수 있다. 게다가, 필름을 형성하는 라텍스의 성능은 점토에 의해 억제되지 않는다.