



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년08월04일
 (11) 등록번호 10-0910368
 (24) 등록일자 2009년07월27일

(51) Int. Cl.

C09K 3/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-7003933
 (22) 출원일자 2000년09월25일
 심사청구일자 2005년09월23일
 (85) 번역문제출일자 2002년03월26일
 (65) 공개번호 10-2002-0042846
 (43) 공개일자 2002년06월07일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2000/026222
 (87) 국제공개번호 WO 2001/23479
 국제공개일자 2001년04월05일
 (30) 우선권주장
 09/409,457 1999년09월30일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP04284236 A*

US5236982 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

오웬스 코닝

미국 오하이오주 43659 토레도 원 오웬스 코닝 파
크웨이

(72) 발명자

플라우트마틴씨

미국43023오하이오주그랜빌크놀드라이브230

프리스트제임스알

미국43830오하이오주나쉬포트세더코트이스트7285

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 조한솔

(54) 고흡수성 방수 코팅물

(57) 요 약

본 발명은, 물을 흡수하여 방수 효과를 제공하는 방수 코팅물로서, 상기 코팅물이 건조되면 물을 방출하는 방수 코팅물로 코팅된 물품, 및 그러한 코팅물을 이용하여 제조된 물품에 방수성 및 내부식성을 제공하는 단계에 관한 것이다. 상기 코팅물은, 고흡수성 수용성 고분자 전구체의 수용액, 임의로 점도 변형제, 및 임의로 윤활제를 함유하는 조성물을 물품의 표면 위에 도포하고, 고흡수성 고분자를 함유하는 코팅물을 형성하도록 경화시킴으로써, 형성된다.

(72) 발명자

스토틀러테이비드브이

미국43055오하이오주뉴아크샤론밸리로드1158

해거토마스피

미국43082

오하이오주웨스터빌레이크포인트드라이브1109

(81) 지정국

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

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

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

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

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

특허청구의 범위

청구항 1

하기를 함유하는 방수 코팅물로 도포된 하나 이상의 표면을 갖는 물품으로:

- 수용액 내에 수용성 고흡수성 고분자 전구체;
- 용액 또는 분산액의 형태로 제공되는 비-입자성 점도 변형제; 및
- 폴리에스테르, 우레탄, 에폭시, 라텍스 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 결합제;

상기 물품은 성형품, 적층물, 시트, 테이프, 매트, 로드, 케이블, 직조 섬유, 스크림 (scrim), 섬유-강화된 구조 자재, 주름형 (corrugated) 금속관, 목재 및 종이 제품, 강철 빔 및 건축 자재로 구성된 군으로부터 선택되고,

상기 고흡수성 고분자 코팅물은 수성 환경에 침잠될 때 초기 건조 중량의 400 배까지의 물을 흡수하는 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

고흡수성 수용성 고분자를 함유하는 방수 코팅물로서,

상기 고흡수성 고분자는 고분자 전구체, 및 폴리에스테르, 우레탄, 에폭시, 라텍스 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 결합제의 수용액으로서 수득되고 경화되어, 성형품, 적층물, 시트, 직조 섬유, 스크림 (scrim), 섬유-강화된 구조 자재, 주름형 금속관, 목재 및 종이 제품, 강철 빔 및 건축 자재로 구성된 군으로부터 선택되는 물품의 표면에 고흡수성 고분자 코팅물을 형성하고,

상기 고흡수성 수용성 고분자는 경화 후, 수성 환경에 침잠될 때 초기 건조 중량의 400 배까지의 물을 흡수하며, 코팅물이 건조되면 물을 방출하는 것을 특징으로 하는 방수 코팅물.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 코팅물은 첫 1 분 내에 건조 코팅물의 그램 당 탈이온수 50 그램 내지 건조 코팅물의 그램 당 탈이온수 340 그램의 팽윤 속도를 갖는 것을 특징으로 하는 방수 코팅물.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 상기 코팅물은 첫 1 분 내에 건조 코팅물의 그램 당 염수 33 그램 내지 건조 코팅물의 그램 당 염수 66 그램의 팽윤 속도를 갖는 것을 특징으로 하는 방수 코팅물.

청구항 12

제 9 항에 있어서, 상기 코팅물은 첫 1 분 내에 건조 코팅물의 그램 당 담수 126 그램의 팽윤 속도, 및 건조 코팅물의 그램 당 염수 50 그램의 팽윤 속도를 갖는 것을 특징으로 하는 방수 코팅물.

청구항 13

제 9 항의 방수 코팅물을 함유하는 물품.

청구항 14

제 11 항의 방수 코팅물을 함유하는 물품.

청구항 15

제 12 항의 방수 코팅물을 함유하는 물품.

청구항 16

고흡수성 수용성 고분자를 함유하는 방수 코팅물로서,

상기 고흡수성 고분자는 고분자 전구체, 및 폴리에스테르, 우레탄, 에폭시, 라텍스 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 결합제의 수용액으로서 수득되고 경화되어, 고흡수성 고분자를 형성하고, 고흡수성 고분자는 경화 후, 수성 환경에 침잠될 때 초기 건조 중량의 400 배까지의 물을 흡수하며, 코팅물이 건조되면 물을 방출하는 것을 특징으로 하는 방수 코팅물.

청구항 17

제 10 항의 방수 코팅물을 함유하는 물품.

청구항 18

제 16 항의 방수 코팅물을 함유하는 표면을 일부 이상 갖는 물품으로서, 상기 물품이 섬유성 물질을 함유하는 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 상기 섬유성 물질은 유리 섬유, 고분자 섬유, 카본 섬유, 천연 섬유 및 이들의 배합물로 이루어진 강화 섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 20

제 16 항의 방수 코팅물을 함유하는 표면을 일부 이상 갖는 물품으로서, 상기 물품이 강화 섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 상기 강화 섬유는 유리 섬유, 고분자 섬유, 탄소 섬유, 천연 섬유, 아라미드 섬유, 나일론 섬유, 케블라 섬유, 폴리에스테르 섬유, 폴리에틸렌 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 및 이들의 조합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 22

제 16 항에 있어서, 상기 고흡수성 고분자 코팅물은 첫 1 분 내에 건조 코팅물의 그램 당 탈이온수 50 그램 내지 건조 코팅물의 그램 당 탈이온수 340 그램의 팽윤 속도를 갖는 것을 특징으로 하는 방수 코팅물.

청구항 23

제 16 항에 있어서, 상기 고흡수성 고분자 코팅물은 첫 1 분 내에 건조 코팅물의 그램 당 염수 33 그램 내지 건조 코팅물의 그램 당 염수 66 그램의 팽윤 속도를 갖는 것을 특징으로 하는 방수 코팅물.

청구항 24

제 16 항에 있어서, 상기 고흡수성 고분자 코팅물은 첫 1 분 내에 건조 코팅물의 그램 당 담수 126 그램의 팽윤 속도, 및 건조 코팅물의 그램 당 염수 50 그램의 팽윤 속도를 갖는 것을 특징으로 하는 방수 코팅물.

명세서

기술 분야

- <1> 본 발명은 물을 신속하게 흡수할 수 있는 고강도 고흡수성 코팅물로서, 강화되거나 성형된 제품을 포함하나 이에 제한되지는 않는, 방수 표면을 필요로 하는 다양한 물품 및, 그러한 제품의 제조에 사용되는 강화 물질을 코팅하기에 적합한 코팅물에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 상기 코팅물은, 경화시 높은 수팽윤성을 갖는 고분자를 형성하는 고흡수성 고분자 전구체; 및 필름-형성 고분자를 함유하는 조성물로부터 형성된다. 상기 코팅 조성물은 점도-변형제를 추가 포함할 수 있다.
- <2> 또한, 본 발명의 사상은 고흡수성 코팅 조성물로 코팅된 물품에 관한 것으로서, 여기에는 강화 성형 제품 및 섬유성 강화 물질이 포함되며; 또한 그러한 코팅물을 도포하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 코팅물은 담수 및 염수 환경에서의 높은 수준의 수분 흡수성, 및 기질에 도포될 때 탁월한 전착성 및 코팅 능력을 나타낸다.

배경기술

- <3> 외부 환경에서 사용되는 물품의 노출된 표면 아래로의 수분의 공격으로 인한 열화 (deterioration)는 잘 알려진 문제점이다. 이러한 열화에는, 이들 물품에 사용된 강화용 섬유의 표면과 물의 반응으로 인한 산화성 열화 및 수분-기인성 부식이 포함된다. 예를 들어, 해수 환경에서는 침수에 수반되는 문제점들이 환경의 염분에 의해 특히 복잡해진다. 그러한 수성 환경에서의 염의 존재는 산화성 분해를 촉진시킨다. 무염분 환경, 예를 들면 높은 대기 중 습도를 갖는 환경에서는, 구조물 및 장비 표면을 수분-기인성 분해로부터 보호하기 위해, 방수 코팅물이 필요하다.
- <4> 상기한 열화에 영향을 받는 물품에는 높은 수분 또는 습도에 노출된 표면을 갖는 품목이 포함된다. 그러한 물품의 예로는, 광섬유 또는 통신 케이블과 같은 강화 로드 (rod) 및 케이블이 포함된다. 이들 통신 케이블은 종종 장기간에 걸쳐 지하에 묻혀 있거나 물 속에 잠겨 있는 상황에서 사용된다. 그러한 상황에서, 물에 의한 피해로부터의 보호는, 이러한 케이블의 구조적 보전 및 이들에게서 의도되는 기능 수행의 성공 여부에 매우 중요하다. 예를 들면, 통신 케이블은 경직성 또는 강화성 자재의 역할을 하는 유리 로드를 포함하는 심 (core)을 포함할 수 있다. 이러한 로드는 케이블의 강성 (rigidity)에 기여한다. 물이 침투하여 케이블 심에 접촉하는 경우, 케이블 하부구조의 부식 또는 화학적 열화를 초래할 수 있다.
- <5> 이러한 침수 피해에 수반되는 문제점을 극복하기 위해, 케이블 및 기타 강화 물품에 방수성을 제공하고 이들의 민감한 내부 표면을 주위 환경에 존재하는 물 또는 수증기와의 접촉으로부터 보호하려는 노력의 일환으로, 몇 가지 방법이 개발되었다. 이러한 발수성 (撥水性) 물품의 제조 기술에는 보호성 피복 재료로써 물품을 싸는 방법; 또는 보호되어야 하는 표면을 밀봉하는 방법 등이 포함된다. 밀봉 기술에는, 수분-흡수에 대한 내성을 제공하기 위해 물품의 표면 층을 화학적으로 조작하거나, 발수 코팅을 도포하는 등의 방법이 포함된다.
- <6> 표면을 보호성 피복 재료로 피복하는 기술은 통상적이다. 이는, 예를 들면 수분-차단 성능을 갖는 비투과성 고분자로 만들어진 랩 (wrap) 또는 테이프의 사용, 또는 수분-차단 고분자의 에멀젼 또는 용액을 사용한 랩핑용 물질의 처리를 포함한다. 피복 공정은 물품의 표면에 대한 화학적 화합물의 도포 또는 처리를 필요로 하지 않으며, 오히려 피복 재료에 의한 피복만으로 보호가 이루어진다.
- <7> 방수에 사용되는 코팅물은 전통적으로 물에 불용성이고 비투과성인 물질로 이루어졌으며, 이에 따라 침식하는 수분에 대한 물리적 배리어 (barrier)를 제공하였다. 그러한 배리어 코팅물에는, 유지류 또는 겔과 같은 물질이 포함되었다. 예를 들면, 케이블의 경우, 이러한 코팅물이 가압 압출에 의해 도포된다. 그러나, 이러한 종류의 코팅에는 특정한 단점이 수반된다. 유지류 또는 겔은 미끄러움 때문에 취급이 어렵고, 코팅된 물품에 좋지 않은 촉감을 준다. 이는 제조 공정에 있어서 고려되어야 할 중요한 요소인데, 이는 특히 접착 작업 중 케이

블 취급의 용이성에 영향을 미치기 때문이다. 유지류 및 젤은 또한 저온 또는 고온에서 점도가 변한다. 이러한 점도 변화는 코팅물의 냉·해동 성능 및 이에 따른 안정성에 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 이러한 측면에서의 저조한 성능은 케이블의 안정한 성능에 영향을 미친다.

<8> 더욱 최근에는, 그 자체로도 어느 정도의 수분 흡수 능력이 있는, 비유지성, 방수 건조 코팅물이 개발되었다. 이러한 수분 흡수 능력은 코팅물이 민감한 표면과의 접촉을 방지하는 동시에, 물품과 접촉하는 수분을 흡수할 수 있게 한다. 이러한 건조 수분 차단 코팅물 중 흡수제 성분은 물과의 접촉시 팽윤하고 흡수하는, 건조 과립화 고흡수성 고분자이다. 고흡수성 고분자는 보통 팽윤 속도, 팽윤 용량 및 젤 강도 측면에서 특징지어진다. 이러한 건조 고흡수성 고분자의 통상적인 용도로는 우선 개인 위생용품, 식품 포장용품 및 유출 화학약품의 제거 조성물이 포함되나, 최근의 실험에서는 강화 케이블과 같은 다른 물품의 코팅물을 형성하는 데에 대한 이러한 건조 고분자의 사용이 포함되었다. 예를 들면, Hager에 허여된 미국특허 5,689,601 호에는, 하나 이상의 피복 고분자 박층으로 피복된 분말화 또는 과립화된 수용성 건조 수분차단 성분을 사용하는, 강화 섬유 제품용 건조 수분차단 코팅물이 개시되어 있다. 이러한 피복은 과립화 고분자에 의해 달성될 수 있는 수분 흡수 정도를 제한하며, 따라서 이러한 코팅물의 팽윤 용량이 제한된다.

<9> 건조 수분차단 케이블 코팅 분야에 통상 사용되는 고흡수성 고분자는 건조, 수불용성, 과립화 고분자로서, 얀(yarn), 바인더 및 테이프와 같은 각종 기질에 혼입된다. 또한, 상기 기질은 강화물의 형태로서 유리 섬유를 포함한다. 그러나, 상기한 바와 같이, 건조 과립화 차단제를 사용하여 형성된 코팅물은, 젤 강도의 최적화에 필수적으로 따르는 한정된 수팽윤 능력 및 팽윤 속도에 제한을 받는다. 표면 코팅물에 대한 문헌에서, 젤 강도는, 특히 상승된 수압에 노출되는 수성 환경에서 케이블이 사용되는 경우, 물이 케이블 축에 스며드는 것을 방지하는 능력으로 정의된다. 팽윤 능력은 고흡수성 고분자의 가교도에 직접적으로 관련이 있다. 가교도가 증가 할수록, 젤 강도도 증가하지만, 고분자의 팽윤 속도 및 팽윤 용량은 그에 비례하여 감소한다. 팽윤 속도는, 코팅물이 일정 시간에 걸쳐 흡수하는 물의 양으로 정의된다. 팽윤 용량은, 건조 중량의 측정치를 기준으로 하여, 코팅물에 의해 흡수되는 물 또는 액체의 최대량을 가리킨다. 따라서, 건조 과립화 수불용성 고분자로 만들어진 코팅물은, 팽윤 속도 및 팽윤 용량 측면에서 측정되는 수분 흡수 성능에 제한을 받는다.

<10> 일반적으로, 강화 섬유, 스트랜드(strand) 및 이러한 섬유성 물질로부터 제조되는 케이블과 같은 물품을 위한 코팅은 섬유성 물질의 표면에 도포된 후, 혹시 있을 수 있는 추후 가공 전에 경화된다. 코팅 도포의 수단은 일반적으로, 액체 코팅물이 사용되느냐 고체 입자성 코팅물이 도포되느냐에 따라 달라진다. 분말 코팅의 경우, 과립화된 수분-차단제를 사용하는 코팅 방법은 과립화 고분자의 사용에 직접적으로 관련된, 장시간 소비되고 인력 및 장비가 집중 투여되는 몇몇 공정을 포함한다. 이를 단계에는 결합 수지를 이용한 1회 이상의 처리, 및 유동층과 같은 장치를 사용하는 분말-코팅에서의 1회 이상의 분말 수지 도포가 필요하다.

<11> 액체 코팅물을 도포하는 수단에는, 예를 들면 섬유 또는 케이블을 수지 배스(bath)에 침수 또는 딥핑(dipping)시킨 후, 과량의 수지를 제거하여, 처리된 표면상에 일정한 층을 형성시키는 것이 포함될 수 있다. 스트랜드, 조사(roving) 또는 케이블의 경우에 제품은 연속성 필라멘트의 형태를 지니므로, 과량의 수지를 제거하기 위해 스트립퍼(stripiper) 금형에 통과시킬 수 있다. 대안적으로, 코팅물은 물품의 표면상에 분무될 수 있다. 물의 침투에 대한 우수한 방지 및 보호를 제공하기 위해 충분하도록 두꺼운 코팅층을 형성하기 위해서, 코팅 조성물은, 물품이 코팅 장치를 한 번 통과해도 적당하게 코팅될 수 있도록 충분히 점성이 높아야 한다. 그러나, 높은 점성에 더하여, 조성물은 또한, 물품의 표면에 일정한 코팅이 즉시 형성되게 하며 고분자-코팅된 섬유성 물품을 제조하는 데에 사용되는 코팅 장치, 금형 구멍 또는 기타 기계류의 막힘을 방지하기에 충분한 흐름 능력을 가져야 한다. 당 분야에서는 통상, 액체 코팅 조성물의 점도를 변형시키기 위해, 응집제 고분자 또는 전분과 같은 건조 입자성 성분이 사용되어 왔다. 그러한 조성물에 따르는 어려움은, 이러한 고체 성분을 첨가한 후에 수득한 조성물이 균일하지 않다는 것이다. 오히려, 조성물은 다양한 수준의 입자성 물질을 함유하는데, 이는 취급을 어렵게 하며 또한 조성물의 전착성(spreadability)을 손상시킨다.

<12> 따라서, 당 분야에서는, 탁월한 젤 강도 및 침습(wicking) 능력을 비롯하여 고도의 수분 흡수 및 동시에 빠른 팽윤 속도를 갖는, 강화 물품 또는 강화 물질에 도포하기 위한 수분차단 코팅 조성물이 필요하다. 동시에, 당 분야에서는 분말 고분자를 함유하지 않고, 그 결과 비싸고 노동 집약적인 도포 공정을 필요로 하지 않는 코팅 조성물이 또한 필요하다. 더욱이, 그러한 코팅 조성물은 우수한 전착성(spreadability) 및 표면 성능 특성을 나타내는 것이 바람직하다.

발명의 상세한 설명

<13> 발명의 요약

<14> 놀랍게도, 섬유성 강화 물질 및 하나 이상의 강화 섬유 물질을 함유하는 물품을 코팅하는 데에 사용되는 수용액에 고흡수성 고분자 전구체의 용액을 혼입함으로써, 탁월한 수팽윤성 및 빠른 팽윤 속도를 갖는 고흡수성 수분차단 코팅물을 형성시킬 수 있다는 것이 발견되었다. 고분자 전구체는 경화되면 고흡수성 고분자를 형성한다. 이 고흡수성 고분자를 함유하는 코팅물은 수성 환경에 노출될 때 실질적으로 순간적인 수분 흡수가 가능하다.

<15> 의도되는 적용에 따라, 고흡수성 코팅물은 점도-변형제의 첨가로 강화될 수 있다. 예를 들면, 코팅 조성물이 유리, 카본, 고분자 또는 이들의 혼합물을 함유하는 로드 또는 케이블에 도포되는 경우, 점성증진제(viscosifier)의 첨가는 제형에 탁월한 전착성을 부여한다. 코팅되는 물품이 더욱 유연한 제품이라서 도포 방법으로서 딥핑 또는 분무가 가능한 경우, 코팅물 제형의 점도는 이를 또는 유사 수단에 의해 도포될 수 있도록 감소될 수도 있다.

<16> 또다른 측면에서, 본 발명은 또한 섬유-강화된 성형 제품과 같은 물품의 표면상에, 또는 섬유성 강화 물질의 표면상에 코팅을 형성하는 방법에 관한 것이다. 일반적으로, 이 방법은 섬유, 스트랜드 또는 물품의 표면에 코팅 조성물을 도포하고, 이를 스트립퍼 금형에 통과시켜 과량의 코팅을 제거한 후, 건조 또는 경화시키는 단계들을 포함한다.

<17> 본 발명의 사상은 또한 수분-흡수성 코팅물을 사용하여 처리된 강화 섬유를 함유하는 물품에 관한 것이다.

<18> 본 발명의 바람직한 구현예의 상세한 설명

<19> 본 발명의 조성물은 방수되는 표면을 필요로 하는 물품 또는 물질의 표면에 고흡수성 코팅을 형성하기에 적합하며, 따라서 상기 코팅으로 처리된 표면 아래의 물질을 보호한다.

<20> 본원에서 사용되는 용어 "물품"은 구체적으로, 밑에 있는 구조를 수분에의 노출에 기인한 열화로부터 보호하기 위해 방수 코팅을 필요로 하는 표면을 갖는 임의의 제품 또는 물질을 포함하는 것으로 의도된다. 그러한 물품에는, 섬유-강화된 복합체 물품, 적층물, 시트, 당분야에 공지된 강화 섬유 물질, 및 이들 섬유 물질의 하나 이상을 집합적으로 또는 임의 유형의 매트릭스 내에 분산된 형태로 사용하여 제조된 제품을 포함하는 성형 물품이 포함된다. 상기 용어는 또한 건축용 자재 또는 장비 내에 사용되는 강화된 섬유 제품을 사용하여 제조된 물품을 포함한다.

<21> 본 발명의 조성물로 코팅될 수 있는 물품에는, 유리, 고분자, 카본, 천연 섬유, 또는 이들의 배합물과 같은 섬유성 강화 물질이 포함될 수 있다. 바람직하게는, 고분자 섬유는, 아라미드 섬유, 나일론 섬유, 케블라 섬유, 폴리에스테르 섬유, 폴리에틸렌 섬유, 폴리프로필렌 섬유 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 섬유를 포함한다. 이들 섬유성 물질은, 연속적 형태 또는 절단된(chopped) 섬유, 스트랜드 또는 펠렛의 형태를 갖는 섬유, 스트랜드 또는 조사의 형태로서; 유리, 고분자 또는 천연 섬유로 이루어진 테이프, 매트 및 직물의 형태로서; 인발된(pultruded) 로드 또는 케이블, 적층물 및 기타 성형 물품과 같은 복합체의 형태로서 사용될 수 있다. 코팅은 또한, 광섬유 케이블에서 설치류 동물로부터의 보호를 위해 사용되는 주름형(corrugated) 금속관 및 테이프와 같은, 수분 침투에 내성을 갖는 표면을 필요로 하는 물품의 표면에 도포될 수 있다. 더욱이, 고흡수성 코팅물은, 통상적 강화 물질을 함유하지는 않으나, 그래도 상기 코팅물의 탁월한 수분-흡수성 보호 특성의 이익을 얻을, 물품의 표면에 도포될 수 있다. 본 발명의 적용에 의해 보호 강화될 수 있는 여러 물품 중, 성형 물품, 직조 섬유, 스크림(scrim), 목재 및 종이 제품, 및 강철 빔과 같은 건축 자재를 예로 들 수 있다.

<22> 한 구현예에서, 본 발명에 따른 코팅을 위한 물품에는, 강화 섬유 물질을 하나 이상의 성분요소로 포함하는 물품이 포함된다. 예로서, 인발(pultrusion) 공정에서 성형되는 물품이 포함된다. 예를 들면, 본 발명의 코팅물은, 적어도 부분적으로 강화 유리 섬유/고분자 복합체로 이루어진 인발된 로드 또는 케이블에 성공적으로 도포될 수 있다. 이러한 인발된 물품을 형성시키는 데에 사용될 수 있는 고분자에는, 에폭시, 폴리에스테르 및 비닐 에스테르와 같은 열경화성 수지가 포함된다. 인발된 물품의 고분자 성분은 또한 열처리된 열가소성 수지일 수도 있으나, 열경화성 수지가 바람직하다. 한 예로서, 비닐 에스테르와 같은 열경화성 에폭시 수지는 인발 공정 중 유리 스트랜드와 배합되어, 통신 케이블의 경직성 자재로서 사용될 수 있는 로드를 형성할 수 있다.

<23> 또다른 구현예로서, 상기한 첫 번째 종류의 섬유성 강화 제품의 예로는, 유리, 카본, 고분자 또는 이들의 혼합물과 같은 섬유-형성 물질로부터 제조된 스트랜드 또는 조사가 포함된다. 이들 제품용의 코팅물 제형은 바람직하게는 소량의 윤활제를 포함할 것이다.

- <24> 본 발명의 코팅물의 방수성은, 무독성, 환경친화적인 고흡수성 고분자 전구체의 용액과, 기질 물품을 코팅하는데에 사용되는 결합제 수지를 배합함으로써 수득한다. 이 전구체에 의해 형성된 고흡수성 고분자는 놀라울 만큼 높은 수분 흡수 능력을 가지는 동시에, 증가된 가교의 결과로서, 경화된 코팅물의 높은 젤 강도를 유지한다. 앞에서 언급한 바와 같이, 이 고분자는 특이하게 다량의 물을 흡수함으로써, 방수를 제공한다. 보호되어야 할 물품의 코팅된 표면에 물이 접촉하면, 코팅물은 물을 흡수하고 부피가 증가한다. 물을 흡수함으로써, 코팅물은 수분이 효과적으로 스며들어 퍼지게 하여, 보호되는 물품의 내부 표면이 수분과 접촉하는 것을 방지한다. 그 결과, 민감한 내부 표면은 건조하게 유지되고, 침수로 인한 열화로부터 보호된다. 본 발명의 코팅물은, 코팅층 아래로의 수분 침투를 방지하기 위하여 물을 흡수함으로써, 특이하게 방수 보호를 달성한다. 이 기능은 당 분야에서 더 흔히 알려진, 불투과성 배리어를 형성함으로써 기질을 보호하는 배리어 코팅물에 의해 달성되는 종류의 보호와는 명백히 상이하다.
- <25> 본 발명의 코팅물에 사용되는 무독성, 환경친화적 고흡수성 고분자 전구체는, 코팅 혼합물 중의 사용을 위한 수용액을 형성할 수 있고, 다량의 물의 신속한 흡수 및, 이어서 코팅물이 건조될 때 고분자 그 자체의 손실 없이 탈수를 가능하게 하는 팽윤 용량 및 팽윤 속도를 경화시에 갖는 임의의 고분자로부터 선택될 수 있다. 본 코팅물 중의 사용에 적합한 고분자 전구체는, 코팅물이 강화 섬유 또는 스트랜드에 도포되고 경화될 때, 초기 건조 중량의 약 400 배까지의 팽윤 용량을 나타낼 것이다.
- <26> 본 발명 중의 사용을 위한 고흡수성 고분자 전구체는, 앞서 언급한 바와 같이, 예를 들면 다량의 물을 흡수 및 탈수하는 필요 능력을 갖는 수용성 폴리아크릴레이트의 군으로부터 선택될 수 있다. 고흡수성 고분자 전구체는 바람직하게는 음이온성 형태로서, 해당 알칼리의 염 또는 알칼리 금속 염으로서 사용된다. 고분자 염은 외관이 맑거나 또는 약간 흐린 수용액의 형태를 갖는다. 바람직한 고체 함량은 30 내지 35 중량%의 범위 내이다. 용액은 또한 비중이 약 1.1 g/mm³이고, 점도가 약 20°C에서 약 1000 mPas이다. 용액은 통상 약간 음이온성이고, pH가 약 6 내지 약 8이다. 사용가능한 고흡수성 고분자 전구체의 한 예는 수용액 중의 수용성 음이온성 폴리아크릴레이트이다. 본 발명의 고팽윤성, 고흡수성 고분자를 함유하는 코팅물은, 건조 중량의 600 배 이하의 팽윤 속도를 나타내며 상당히 다량의 물을 흡수할 것으로 생각할 수 있다.
- <27> 점도-변형제 또한 코팅 조성물에 첨가될 수 있다. 이 점성증진제의 역할은, 물품의 코팅을 적당하게 하는 일정한 전착성을 나타내는 것이다. 예를 들면, 인발된 물품의 코팅에 있어서, 코팅된 물품은 종종 스트립퍼 금형에 통과된다. 따라서, 점도는, 우수한 흐름 능력을 제공하고, 코팅 장치 및 금형 구멍의 막힘을 방지하기에 충분해야 한다. 점도-변형제는 불용성 분말 성분이 아니라, 오히려 코팅 조성물에 용이하게 혼입될 수 있는 고분자 용액 또는 분산액이다. 따라서, 당 분야에서 이미 공지된 수분 차단 코팅과 달리, 본 발명의 코팅 조성물은 실질적으로 입자성 성분이 없는 진용액 (true solution)의 형태를 갖는다. 알킬 셀룰로오스 또는 아크릴아미드 고분자와 같이, 진용액을 형성할 수 있는 점도 변형제가 본 발명의 코팅물에 사용될 수 있다. 본 코팅물에 사용하기에 적합한 점성증진제는 수용액 중 폴리아크릴아미드이다. 폴리아크릴아미드 용액이 특히 적합한데, 이는 고흡수성 고분자 전구체 용액 및 필름-형성 결합제 성분과의 상용성 때문이다.
- <28> 본 발명의 코팅 조성물에 사용되는 결합제 성분에는, 강화된 섬유-함유 제품용 코팅 조성물 중에 결합제로서 통상적으로 사용되는 임의의 고분자성 물질이 포함될 수 있다. 결합제는 바람직하게 열경화성 수지, 또는 코팅의 유연성을 증진시키는 열가소성 특성을 얼마간 갖는 열경화성 수지인 필름 형상 고분자 또는 고분자 라텍스를 포함한다. 필름-형성 결합제는 또한 수분-흡수성 고분자와 호환적이고 점도-변형제와 호환적이어야 하는데, 이는 코팅 조성물 중의 성분의 조합을 증대시키고, 또한 한 번 도포되면 코팅물의 표면으로의 접착을 촉진시켜야 하기 때문이다. 필름-형성제는, 코팅이 경화된 후 바람직하게는 표면의 끈적거림 또는 코팅의 박리가 없는 강한 필름을 추가로 제공한다. 결합제에 함유된 필름-형성 고분자는, 예를 들면 폴리에스테르, 우레탄, 에폭시, 라텍스 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 라텍스는 또한 아크릴계 라텍스, 스티렌-부타디엔 라텍스 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 결합제는, 건조된 후 수분-흡수성 고분자의 처리된 표면으로의 접착을 촉진시키는 필름-형성 우레탄이다. 바람직한 필름-형성 결합제의 한 예는, Witco Chemical Co. 사로부터 입수가능한 폴리우레탄 필름-형성제인 Witcobond W320이다.
- <29> 선택적으로, 코팅 조성물은 또한 윤활제 및 습윤제로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 함유할 수 있다. 윤활제는 후속 공정에서 고분자-함침된 스트랜드의 취급을 용이하게 하기 위해 첨가된다. 코팅이 유리 스트랜드와 같은 섬유 강화물에 도포되는 경우, 스트랜드의 경직성을 감소시켜 수분 흡수의 속도를 증가시키기 위해 윤활제가 바람직하게 첨가된다.
- <30> 습윤제는 분산액과 섬유 표면간의 접촉을 용이하게 하기 위해 첨가된다. 사이징 (sizing) 조성물의 다른 성분

과 상용성인 통상적 습윤제는 아무 것이나 사용될 수 있다.

- <31> 본 발명의 코팅물이 강화 섬유 스트랜드의 표면에 도포되고 경화되면, 이들은 수팽윤성 고분자의 초기 건조 중량의 약 400 배까지의 팽윤 용량을 나타낸다. 바람직하게는, 이러한 종류의 용도를 위한 팽윤 용량은 수팽윤성 고분자의 초기 건조 중량의 약 200 내지 약 400 배이다. 코팅물이 로드 또는 케이블과 같은 물품의 표면에 도포되고 경화되면, 팽윤 용량은 수팽윤성 고분자의 초기 건조 중량의 120 배까지의 범위 내이다. 본원에서는 팽윤 용량은 수팽윤성 고분자의 초기 건조 중량의 약 50 내지 약 100 배이다.
- <32> 코팅의 팽윤 속도 또한 높아야 한다. 본 발명의 코팅물은, 예컨대 담수 환경을 모사하기 위해 탈이온수를 사용하는 경우, 고분자 및 섬유 기질의 총 중량을 기준으로 첫 1 분간 약 50 g중 내지 약 340 g중 (약 300 % 내지 약 2000 %)의 물의 정도로 매우 높은 팽윤 속도를 나타낸다. 팽윤 속도는 다양한 담수 환경 중에 이온성 종 또는 기타 첨가제의 존재의 여부에 따라, 상기 범위로부터 조금 바뀔 수도 있다. 그러나, 일반적으로, 담수에서는 팽윤 속도는 해수 환경과 같은 염수 용액에서 달성될 수 있는 것보다 더 높다. 염수 환경에서는, 예를 들면, 수분 흡수율은 코팅이 사용되는 수성 환경의 염도에 따라 바뀐다. 통상적으로, 본 발명의 코팅물은 첫 1 분간 그램 당 염수 약 33 그램 내지 그램 당 염수 약 66 그램 (약 300 % 내지 약 760 %)의 흡수율을 나타낸다. 그러나, 코팅이 담수 또는 염수 환경에서 사용되는가에 따라, 팽윤 속도로 측정되는 그의 성능은 당 분야에서 공지된 건조 수분 차단 코팅물에 의해 앞서 달성된 것보다 훨씬 높다. 바람직한 구현예에서는, 본 발명의 방수 코팅은 노출 첫 1 분간, 건조 코팅물의 그램 당 탈이온수 약 126 그램, 또는 건조 코팅물의 그램 당 염수 약 50 그램을 흡수하는 능력을 갖는다.
- <33> 본 발명의 코팅 조성물의 제조방법에 있어서, 성분들은 액체 형태로 배합되어 코팅 용액으로 제조된다. 고흡수성 고분자 전구체의 용액을 먼저 균일성을 확실히 하기 위해 교반하고, 이어서 혼합 탱크에 넣는다. 이어서, 탈이온수를 탱크에 첨가하고, 원한다면 윤활제를 이어서 도입한다. 그후, 수성 에멀젼의 형태인 폴리우레탄을 탱크로 펌핑한다. 점도-변형제를 먼저 예비혼합하여 1 중량% 수용액을 형성하고, 상기 수용액의 충분한 양을 혼합 탱크에 첨가한다. 마지막 단계로서, 혼합물을 가열없이 교반하면, 수득한 조성물은 도포할 수 있게 된다.
- <34> 상기 조성물을, 액체 코팅을 도포하기에 적당한 수단에 의해, 코팅될 물품의 표면에 접촉시킨다. 예를 들면, 강화 섬유 스트랜드를 수지 배스에 통과시킴으로써, 코팅 조성물을 도포할 수 있다. 대안적으로, 분무, 침수 또는 액체 코팅물을 물품의 전 표면과 접촉시킬 수 있는 임의의 기타 수단에 의해, 코팅 조성물을 코팅될 물품에 도포한다. 이어서, 추가적 가공 수단을 사용하여, 코팅층의 고르고 적절한 분포를 확신시킨다. 예를 들면, 코팅 조성물로 코팅된 섬유 스트랜드 또는 로드를 스트립퍼 금형에 통과시킨다.
- <35> 코팅된 물품은 이어서 건조하고 경화시킨다. 고흡수성 고분자 전구체로 코팅된 물품은 212°F (100°C)로 상당한 양의 물을 증발시키기에 충분한 시간동안 가열할 수 있다. 고분자 전구체-코팅된 물품을 이어서 대략 280°F (138°C)로 가열하여, 가교에 의해 고분자를 경화시킨다. 통상적으로, 대략 300°F (149°C) 초과로 가열된 고분자는 바람직한 고흡수성 특성을 손실한다. 건조/경화 단계는 인-라인 (in-line) 오븐에서 수행할 수 있다. 약 600°F (316°C)로 고정된 38 피트 (11.58 미터) 길이의 오븐에서, 고분자를 분 당 380 내지 490 피트 (115 내지 149 미터)로, 바람직하게는 분 당 440 내지 465 피트 (134 내지 142 미터)로 경화시킨다.
- <36> 본원에 명시된 방수 코팅을 갖는, 유리 섬유로 강화된 물품은, 수분 또는 수증기에 노출되기 쉽고, 내구성이 있고 탄력성이 있으며 유연하며 우수한 방수성을 갖는 코팅물의 형성을 필요로 하는 적용분야에 사용될 수 있다. 하기 실시예들은 본 발명의 범위에 대하여 대표적이긴 하나, 이를 한정하지는 않는다.

실시 예

- <37> 필름-형성 결합제 고분자, 수분-흡수성 고분자 전구체 용액 및 폴리아크릴아미드 용액을 배합함으로써, 표본 코팅 제형을 제조하였다. 이어서, 코팅 조성물을 침수 (flooding) 공정을 사용하여 인발된 유리-비닐 에스테르 로드에 도포하였다. 코팅 조성물을 도포한 후, 로드를 원하는 구멍 크기의 스트립퍼에 통과시켜, 로드의 표면에 증착된 코팅 조성물의 양을 조절하였다. 이어서, 로드를 가열하여 수분을 증발시킨 후, 약 270°F (132°C)로 추가 가열하여, 코팅을 경화시키고, 고흡수성 고분자 전구체를 활성화하였다.
- <38> 실시예 1
- <39> 본 실시예에서는, 하기의 성분들을 하기의 비율로 혼합함으로써, 인발된 유리/고분자 로드의 처리용 코팅 조성물을 제형화하였다:
- <40> 고흡수성 폴리아크릴레이트 전구체 용액 (수성) 33.3 중량%, (Stockhausen Inc. 사에서 판매하는 Stockhausen

Cabloc FL 또는 Emerging Technologies Inc. (ETI) 사에서 판매하는 Product XP-99.01);

<41> 우레탄 필름-형성 고분자 25.0 중량% (Witco Chemical Co. 사로부터 입수가능한 Witcobond W290H); 및

<42> 1 중량% 아크릴아미드 수용액 41.7 중량% (Ashland Chemical Inc. 사에서 판매하는 Drewfloc 270).

실시예 2

<44> 본 인발된 로드용 코팅 조성물에는 하기의 성분들을 배합하였다:

<45> Stockhausen 63815 고흡수성 폴리아크릴레이트 전구체 용액 28.6 중량%;

<46> 우레탄 필름-형성 고분자 35.7 중량% (Witco Chemical Co. 사로부터 입수가능한 Witcobond W320); 및

<47> Drewfloc 270의 1 중량% 수용액 35.7 중량%.

실시예 3 - 방수 시험

<49> 표본 코팅 조성물을 하기의 제형에 따라 제조하였다:

<50> Stockhausen 63815 고흡수성 폴리아크릴레이트 전구체 용액 40.0 중량%;

<51> Witcobond W320 폴리우레탄 필름-형성 고분자 7.5 중량%;

<52> Henkel Corp. 사로부터 입수가능한 술폰화 미네랄 오일인 Emerlube 7440 2.0 중량%;

<53> Drewfloc 270의 1 중량% 수용액 2.0 중량%; 및

<54> 탈이온수 48.5 중량%.

<55> 광섬유 용도로 디자인된 유리 섬유 강화물 스트랜드에 조성물을 도포하였다. 이후, 강화물을 탈이온수 또는 1 중량% 염수 용액에 담궜다. 0 내지 20 분 범위의 시간 간격에 걸친 팽윤 백분율 또는 중량 증가를 측정함으로써, 담수 및 해수 환경 모두에서의 팽윤 속도를 측정하였다. 비교로서, 과립화 고분자 분말을 사용하여 건조 수분 차단 코팅물로 코팅된 스트랜드 또한 동일한 시간동안 담수 및 염수 환경 모두에 담겼다.

<56> 본 발명에 따라 코팅되고 탈이온수 또는 담수에 담궈진 스트랜드는, 첫 1 분간, 건조, 과립화 고분자로 코팅된 로드의 팽윤 속도보다 7 배까지 빠른 팽윤 속도를 나타내었다. 팽윤 용량 또는 팽윤의 총량은 건조 코팅에 비해 270 %까지 더 높았다. 염수 환경에서는, 본 발명의 코팅이 노출 첫 1 분간, 건조 과립화 코팅보다 6 배 초과로 더 빠른 팽윤 속도를 나타내었다. 코팅은 또한 건조 코팅보다 50 %까지 더 큰 팽윤 용량을 나타내었다.

<57> 이들 결과는, 상기물들이 장기간에 걸쳐 담수 또는 해수 환경에 노출되는 물품에 도포될 때, 본 발명의 코팅 용액이 우월한 수분 흡수, 및 이에 따라 우월한 방수 효과를 달성한다는 것을 명백히 나타낸다.

실시예 4 및 5

<59> 본 발명의 코팅물을 스트랜드 또는 조사와 같은 강화 섬유 물질에 도포하는 경우의 효능을 측정하기 위해 추가 조사하였다. 유리 강화 섬유의 스트랜드를 코팅물로 코팅하고, 코팅 및 섬유의 총 중량을 기준으로 계산된 경시적 팽윤 백분율을 측정하였다. 또한 비교로서, 건조, 과립성 코팅물로 코팅된 스트랜드를 시험하여, 코팅물의 팽윤 속도를 측정하였다. 실시예 4에서는, 강화물을 탈이온수에 담겼다. 실시예 5에서는, 강화물을 1 중량 % 염화나트륨 용액에 노출시켰다. 수득된 결과를 하기 표 1 및 2에 포함하였다:

표 1

실시예 4 - 틸이온수에서의 수분 흡수

시간 (분)	팽윤 속도 ^a (% 팽윤 / 시간)	
	실시예 4	비교 샘플
0	0	0
0.033	612	86
0.0833	677	119
0.1666	730	168
0.25	nr ¹	210
0.333333	745	nr
0.5	751	264
0.666666	754	nr
0.83333	758	nr
1	762	336
1.5	770	nr
2	778	nr
5	810	480
10	865	575
20	975	650

¹nr = 측정하지 않음

- 팽윤 속도는 단위 시간 당 코팅된 스트랜드의 중량변화의 백분율로서 측정하였다.

<60>

표 2실시예 5 - 1 중량% 염화나트륨 용액에서의 수분 흡수
(대략적인 해양 염수 환경)

시간 (분)	팽윤 속도 ^a (% 팽윤 / 시간)	
	실시예 5	비교 샘플
0	0	0
0.030	225	38
0.0833	237	47
0.25	265	81
0.5	276	88
1	295	99
2	312	118
5	325	140
10	350	142
20	415	158

<61>

<62> 본 출원인의 발명은 본원에 구체적으로 기재되지 않은 다른 많은 구현예를 포함하는 것으로 여겨지며, 따라서 본 기재는 상기 실시예 또는 바람직한 구현예에 제한되는 것으로 해석되지 않아야 한다.