(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0018924
(43) 공개일자 2017년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 181/04 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 181/04 (2013.01)
C09D 175/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7001083
(22) 출원일자(국제) 2015년04월17일
심사청구일자 2017년01월13일
(85) 번역문제출일자 2017년01월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/026384
(87) 국제공개번호 WO 2015/195197
국제공개일자 2015년12월23일
(30) 우선권주장
62/013,675 2014년06월18일 미국(US)
14/689,071 2015년04월17일 미국(US)

(71) 출원인
피피지 인더스트리즈 오하이오 인코포레이티드
미국 오하이오주 44111클레블랜드 3800 웨스트 143 스트리이트
(72) 발명자
보우먼 마크 피
미국 펜실베니아주 15068 뉴 켄싱턴 프론테낙 드라이브 220
케이처 마크
미국 펜실베니아주 16117 엘우드 시티 한센 애비뉴 296
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인

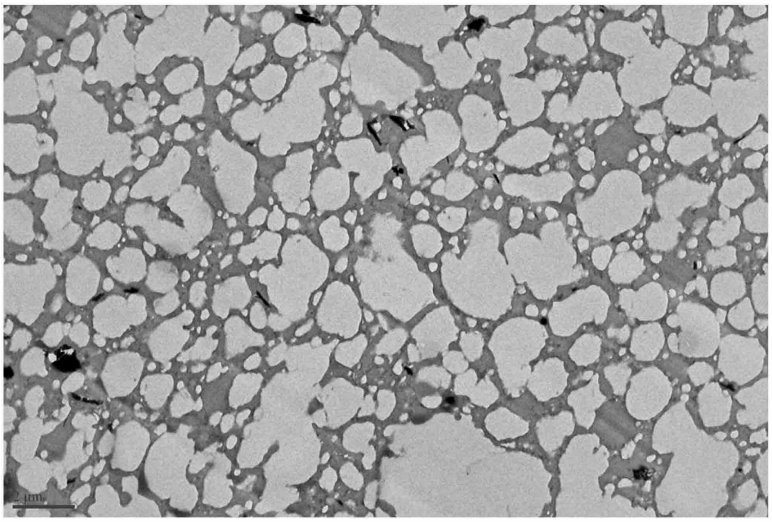
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **탄성 기체-장벽 코팅 조성물**

(57) 요 약

본 발명의 탄성 기체-장벽 코팅 조성물은, 수성 매질에 분산된 장벽 물질, 폴리설파이드, 및 상기 폴리설파이드와 반응성인 경화제를 포함한다. 상기 조성물이 기재에 적용되고 경화되어 코팅을 형성하는 경우, 상기 장벽 물질은 연속 상을 형성하고, 폴리설파이드 탄성중합체는 불연속 상을 형성한다. 또한, 장벽 물질을 갖는 연속 상 및 폴리설파이드 탄성중합체를 갖는 불연속 상을 포함하는 탄성 기체-코팅이 개시된다. 상기 탄성 기체-장벽 코팅 조성물로 적어도 부분적으로 코팅된 기재가 또한 개시된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09D 7/1216 (2013.01)
C09D 7/1233 (2013.01)
(72) 발명자
래키위츠 에드워드 에프
미국 펜실베니아주 15044 깁소니아 우드힐 드라이브 1193
마틴 록살라나
미국 펜실베니아주 15235 피츠버그 프랭크스타운 로드 9409
팔러 데니스 르로이
미국 펜실베니아주 15642 노쓰 헌팅던 버킹엄 플레이스 9980

명 세 서

청구범위

청구항 1

수성 매질에 분산된 장벽 물질;

폴리설파이드; 및

상기 폴리설파이드와 반응성인 경화제

를 포함하는 탄성 장벽 코팅 조성물로서,

상기 조성물이 기재에 적용되고 경화되어 코팅을 형성하는 경우, 상기 장벽 물질은 연속 상을 형성하고, 불연속 상으로서 폴리설파이드 탄성중합체가 형성되는, 탄성 장벽 코팅 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폴리설파이드가 머캅토 작용 기를 포함하는, 탄성 장벽 코팅 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 장벽 물질이 수성 폴리우레탄 분산액, 수성 폴리비닐리덴 클로라이드 공중합체 분산액, 또는 이들의 조합물을 포함하는, 탄성 장벽 코팅 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 장벽 물질이 추가로 무기 물질을 포함하는, 탄성 장벽 코팅 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 무기 물질이 판상(platy) 무기 충전제를 포함하는, 탄성 장벽 코팅 조성물.

청구항 6

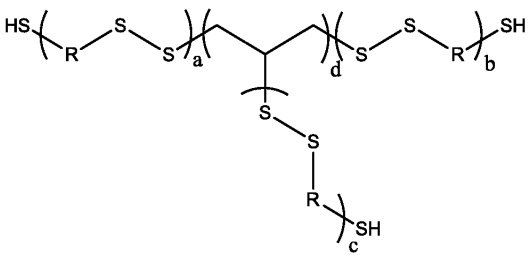
제 1 항에 있어서,

상기 폴리설파이드가 0℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는, 탄성 장벽 코팅 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 폴리설파이드가 하기 화학식 I로 나타내어지는, 탄성 장벽 코팅 조성물:



(I)

상기 식에서,

R은 -(CH_2-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-CH_2)-이고,

a + b + c + d는 1,000 이하의 수이다.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 경화제가 망간 다이옥사이드를 포함하는, 탄성 장벽 코팅 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 코팅 조성물이 거시적으로 균일한 혼합물을 형성하는, 탄성 장벽 코팅 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 폴리설파이드 및/또는 상기 장벽 물질과 반응성인 가교결합제를 추가로 포함하는 탄성 장벽 코팅 조성물.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 가교결합제가 카보다이이미드, 아지리딘, 또는 이들의 조합물을 포함하는, 탄성 장벽 코팅 조성물.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 조성물이 기재에 적용되고 경화되어 코팅을 형성하는 경우, 상기 코팅이, 파단 신율을 측정함으로써 결정시 -40℃에서 25% 이상의 탄성, 및 ASTM 방법 F1927-14에 따라 결정시 23℃에서 51 cc · mm/m^2 · 일 · atm의 투과도(permeance)를 갖는, 탄성 장벽 코팅 조성물.

청구항 13

제 1 항의 코팅 조성물로 적어도 부분적으로 코팅된 기재.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 코팅된 기재가 20℃의 온도에서 200% 이상의 파단 신율을 갖는, 기재.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 기재가 탄성 기재를 포함하는, 기재.

청구항 16

장벽 물질을 포함하는 연속 상; 및

폴리설파이드 탄성중합체를 포함하는 불연속 상

을 포함하는 탄성 장벽 코팅.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 코팅이, 파단 신율을 측정함으로써 결정시 -40℃에서 25% 이상의 탄성, 및 ASTM 방법 F1927-14에 따라 결정시 23℃에서 51 cc·mm/m^2·일·atm의 투과도를 갖는, 탄성 장벽 코팅.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 장벽 물질이 수성 폴리우레탄 분산액, 수성 폴리비닐리덴 클로라이드 공중합체 분산액, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 탄성 장벽 코팅.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 장벽 물질이 추가로 무기 물질을 포함하는, 탄성 장벽 코팅.

청구항 20

제 16 항에 있어서,

가교결합제를 사용하여, 하기 중 하나 이상이 가교결합되는, 탄성 장벽 코팅:

상기 장벽 물질 자체,

상기 폴리설파이드 탄성중합체 자체, 및

상기 장벽 물질과 상기 폴리설파이드.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 가교결합제가 카보다이이미드, 아지리딘, 또는 이들의 조합을 포함하는, 탄성 장벽 코팅.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 탄성 기체-장벽 코팅 조성물, 탄성 기체-장벽 코팅, 및 상기 탄성 기체-장벽 코팅 조성물로 코팅된 기재에 관한 것이다.

[0002] 정부 지원 공지

[0003] 본 발명은, 미국 에너지국에 의해 부여된 계약 번호 제 DE-EE-0005359 호 하에 정부 지원으로 수행되었다.

[0004] 관련 출원의 교차 참조

[0005] 본원은, 2014년 6월 18일자로 출원된 미국 특허 가출원 제 62/013,675 호를 우선권으로 주장하며, 이의 내용 전체를 본원에 참고로 인용한다.

배 경 기 술

[0006] 장벽 코팅은 통상적으로, 다양한 산업에서 증기, 기체 및/또는 화학물질 유입 및/또는 유출을 방지하기 위해 사용된다. 예를 들어, 장벽 코팅은 흔히, 타이어, 및 스포츠 용품(예컨대, 신발 및 공)에 사용되는 주머니에서 발견되는 물질을 코팅하는데 사용된다. 이해할 수 있는 바와 같이, 이러한 기재는 어느 정도의 가요성 및/또는 탄성을 유지해야 한다. 그러나, 상기 기재의 장벽 특성을 증가시키기 위해 사용되는 코팅은 상기 기재의 가요성 및/또는 탄성에 부정적인 영향을 미칠 수 있다.

[0007] 기재의 가요성 및/또는 탄성에 부정적인 영향을 미치지 않는 장벽 코팅을 개발하기 위해 상당한 노력이 들었다. 개선된 장벽 코팅이 개발되었지만, 이러한 코팅은 몇몇 단점을 나타낸다. 예를 들어, 저온 탄성을 달성하기 위해서는, 낮은 유리 전이 온도를 갖는 물질을 사용해야 한다. 낮은 유리 전이 온도를 갖는 물질은 불량한 산소/질소 기체-장벽이다. 이로써, 현행 장벽 코팅은 저온 탄성을 달성하면서 우수한 산소/질소 기체-장벽을 제공할 수 없다. 따라서, 저온 탄성 및 우수한 산소/질소 기체-장벽 성능을 둘 다 제공하는 개선된 장벽 코팅이 요구

된다.

발명의 내용

[0008] 본 발명은, 수성 매질에 분산된 장벽 물질, 폴리설파이드, 및 상기 폴리설파이드와 반응성인 경화제를 포함할 수 있는 탄성 장벽 코팅 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물이 기재에 적용되고 경화되어 코팅을 형성하는 경우, 상기 장벽 물질은 연속 상을 형성하고, 폴리설파이드 탄성중합체는 불연속 상을 형성한다.

[0009] 본 발명은 또한, 장벽 물질을 포함하는 연속 상 및 폴리설파이드 탄성중합체를 포함하는 불연속 상을 포함할 수 있는 탄성 기체-장벽 코팅에 관한 것이다. 또한, 본원에 기술된 탄성 장벽 코팅 조성물로 코팅된 기재가 개시된다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은, 본 발명에 따른 탄성 기체-장벽 코팅의 투과 전자 현미경(TEM) 사진이다.

도 2는, 도 1의 탄성 기체-장벽 코팅의 전계 방출 주사 전자 현미경(FESEM) 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 하기 상세한 설명을 위해, 달리 명확히 명시되는 경우를 제외하고는, 본 발명은 다양한 대안적 변형 및 단계 절차를 취할 수 있음을 이해해야 한다. 또한, 임의의 조작 실시예 또는 달리 지시되는 경우를 제외하고는, 예를 들어 명세서 및 청구범위에서 사용되는 성분들의 양을 나타내는 모든 수치는 모든 경우 "약"이라는 용어로 수식되는 것으로 이해해야 한다. 따라서, 달리 지시하지 않는 한, 하기 명세서 및 첨부된 청구범위에 개시된 수치 매개변수는 본 발명에 의해 수득되는 목적하는 특징에 따라 변할 수 있는 근사치이다. 적어도, 청구범위의 범주에 대한 균등론의 적용을 제한하지 않는 시도로서, 각각의 수치 파라미터는 적어도 보고된 유효 숫자의 자리수에 비추어 통상의 반올림 기법을 적용하여 해석되어야 한다.

[0012] 본 발명의 넓은 범주를 개시하는 수치 범위 및 파라미터는 근사값이지만, 특정 실시예에 개시된 수치 값은 가능한 정확하게 보고된다. 그러나, 본원의 임의의 수치 값은 이의 각각의 시험 측정에서 발견되는 표준 편차로부터 필연적으로 발생하는 특정 오차를 본질적으로 포함한다.

[0013] 또한, 본원에 언급된 임의의 수치 범위는 이에 포함된 모든 하위-범위를 포함하는 것으로 의도됨을 이해해야 한다. 예를 들어, "1 내지 10"의 범위는, 언급된 최소값 1과 언급된 최대값 10 사이(및 끝값 포함), 즉 1 이상의 최소값과 10 이하의 최대값을 갖는 모든 하위-범위를 포함하는 것으로 의도된다.

[0014] 본원에서, 달리 명시적으로 언급되지 않는 한, 단수의 사용은 복수를 포함하고, 복수는 단수를 포함한다. 또한, 본원에서, 특정 경우 "및/또는"이 명시적으로 사용될 수 있지만, 달리 명시되지 않는 한, "또는"의 사용은 "및/또는"을 의미한다. 또한, 달리 명시적으로 언급하지 않는 한, 본원에서 "하나"의 사용은 "적어도 하나"를 의미한다. 예를 들어 "하나의" 장벽 물질, 탄성중합체성 물질, 폴리설파이드, 경화제 등은 하나 이상의 이들 항목을 지칭한다. 또한, 본원에서 용어 "중합체"는 예비중합체, 올리고머 및 단독중합체 및 공중합체 둘 다를 의미한다. 용어 "수지"는 "중합체"와 상호교환적으로 사용된다.

[0015] 전술된 바와 같이, 본 발명은 탄성 기체-장벽 코팅 조성물에 관한 것이다. 상기 탄성 기체-장벽 코팅 조성물은 장벽 물질, 폴리설파이드, 및 상기 폴리설파이드와 반응성인 경화제를 포함할 수 있다. 본원에서 용어 "장벽 물질"은, 기재 위쪽에 제공되는 코팅에 사용되는 경우, 기재에 증기 장벽, 기체-장벽, 및/또는 화학적 장벽을 제공하는 물질을 지칭한다. "증기 장벽"은, 액체 및/또는 이의 증기에 대한 장벽 및/또는 낮은 투과도를 지칭한다. "기체-장벽"은, 산소, 질소, 이산화탄소, 및/또는 다른 기체에 대한 장벽 및/또는 낮은 투과도를 지칭한다. "화학적 장벽"은, 하나의 기재로부터 다른 기재로 및/또는 하나의 기재 내에서 이의 표면으로의 분자의 이동에 대한 장벽 및/또는 낮은 투과도를 지칭한다. 증기, 기체, 및/또는 화합물(들)의 투과에 대한 임의의 저항은, 본 발명에 따른 "장벽 코팅"으로서의 코팅이 되기에 충분하다.

[0016] 기재 및/또는 이의 상부의 임의의 코팅의 기체-장벽 특성은 전형적으로 산소 투과도("$P(O_2)$") 면에서 기술된다. "$P(O_2)$" 수치는, 환경들의 특정 세트 하에 기재 및/또는 코팅을 통과할 수 있는 산소의 양을 정량화하는 것이며, 일반적으로 cc · mm/m^2 · 일 · atm의 단위로 표시된다. 이는, 특정 온도 및 상대 습도(R.H.) 조건에서 1 기압의 분압차 하에 24시간의 기간에 걸쳐 1 mm 두께의 시료의 1 m^2 영역을 통해 투과하는 산소의 cm^3로서 측정

되는 투과의 표준 단위이다.

[0017] 상기 장벽 물질은 수성 매질에 분산된 장벽 물질을 포함할 수 있다. 본원에서 "수성 매질"은, 운반체(carrier)-유체의 총 중량을 기준으로 50 중량% 초과의 물을 포함하는 운반체-유체를 지칭한다. 운반체-유체는 운반체-유체의 총 중량을 기준으로 60 중량% 초과의 물, 70 중량% 초과의 물, 80 중량% 초과의 물, 90 중량% 초과의 물, 예컨대 100 중량%의 물을 포함할 수 있다. 상기 운반체-유체는 또한 운반체-유체의 총 중량을 기준으로 50 중량% 미만, 예컨대 25 중량% 미만, 15 중량% 미만, 5 중량% 미만의 유기 용매를 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 유기 용매의 비제한적인 예는 글리콜, 글리콜 에터 알코올, 알코올, 케톤, 글리콜 다이에터, 및 다이에스터를 포함한다. 유기 용매의 다른 비제한적인 예는 방향족 및 지방족 탄화수소를 포함한다.

[0018] 상기 장벽 물질은 유기 물질을 포함할 수 있다. 본원에서 "유기 물질"은, 탄소-함유 올리고머 및 중합체를 지칭한다. 이어서 수성 매질에 분산될 수 있는 상기 장벽 물질을 형성하는 데 사용되는 유기 물질은, 비제한적으로, 수성 폴리우레탄 분산액, 수성 폴리비닐리덴 클로라이드 공중합체 분산액, 및 이들의 조합물을 포함한다. 상기 장벽 물질을 형성하는데 사용될 수 있는 다른 유기 물질은, 비제한적으로, 수성 폴리아마이드 분산액, 수성 에틸렌 비닐 알코올 분산액, 및 이들의 조합물을 포함한다.

[0019] 상기 장벽 물질을 형성하는 데 사용될 수 있는 적합한 폴리우레탄의 비제한적인 예는, 미국 특허 제 8,716,402 호, 칼럼 2, 13행 내지 칼럼 4, 33행에 기술된 폴리우레탄을 포함하며, 상기 특허를 본원에 참고로 인용한다. 예를 들어, 미국 특허 제 8,716,402 호에 기술된 바와 같이, 적합한 폴리우레탄은, 폴리우레탄 수지의 총 고형분 중량을 기준으로, 메타-치환된 방향족 물질을 30 중량% 이상 포함하는 폴리우레탄을 포함할 수 있다.

[0020] 상기 장벽 물질은 또한 무기 물질을 포함할 수 있다. 본원에서 "무기 물질"은, 유기가 아닌(즉, 탄소계 물질을 포함하지 않는) 물질 및 성분을 지칭한다. 상기 무기 물질은 판상 무기 충전제를 포함할 수 있다. 본원에서 "판상 무기 충전제"는, 판상 형태의 무기 물질을 지칭한다. 용어 "판상"은, 구조에서 하나의 치수가 나머지 2개의 치수보다 실질적으로 더 작아서, 편평한 유형의 외관을 제공하는 구조를 지칭한다. 판상 무기 충전제는 일반적으로, 비교적 두드러진 비등척성(anisometry)을 갖는 적층된 라멜라, 시트, 소판 또는 플레이트 형태이다. 상기 무기 물질, 예컨대 판상 무기 충전제는 또한, 액체 및 기체의 투과도를 감소시킴으로써 생성 코팅의 장벽 성능을 개선할 수 있다.

[0021] 적합한 판상 무기 충전제는, 예를 들어 높은 종횡비를 갖는 충전제를 포함할 수 있다. 적합한 높은 종횡비의 판상 무기 충전제는, 예를 들어, 질석, 운모, 활석, 규회석, 녹니석, 금속 박편, 판상 점토, 및 판상 실리카를 포함한다. 이러한 충전제는 전형적으로 1 내지 20 마이크론, 2 내지 5 마이크론, 또는 2 내지 10 마이크론의 직경을 가진다. 상기 충전제의 종횡비는 5 이상:1, 예컨대 10 이상:1 또는 20 이상:1일 수 있다. 예를 들어, 운모 박편은 20:1의 종횡비를 가질 수 있고, 활석은 10:1 내지 20:1의 종횡비를 가질 수 있고, 질석은 200:1 내지 10,000:1의 종횡비를 가질 수 있다.

[0022] 또한, 상기 장벽 물질을 형성하는 물질은 반응성 작용 기가 실질적으로 없거나, 본질적으로 없거나, 완전히 없을 수 있다. 본원에서 "반응성 작용 기"는, 화학 반응에서 또다른 반응성 기와 하나 이상의 공유 결합을 형성하기에 충분한 반응성을 갖는 원자, 원자들의 그룹, 작용기 또는 기를 지칭한다. 또한, 이러한 맥락에서 용어 "실질적으로 없는"은, 상기 장벽 물질이 1000 ppm(part per million) 미만의 반응성 작용기를 함유함을 의미하고, "본질적으로 없는"은, 100 ppm 미만의 반응성 작용기를 함유함을 의미하고, "완전히 없는"은, 20 ppb(part per billion) 미만의 반응성 작용 기를 함유함을 의미한다. 이로써, 상기 장벽 물질은, 반응성 작용 기가 완전히 없는, 수성 분산된 폴리우레탄, 수성 분산된 폴리비닐리덴 클로라이드 공중합체, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 반응성 작용 기의 부재는, 상기 장벽 물질이 또다른 물질 또는 성분과 반응하는 것을 방지한다.

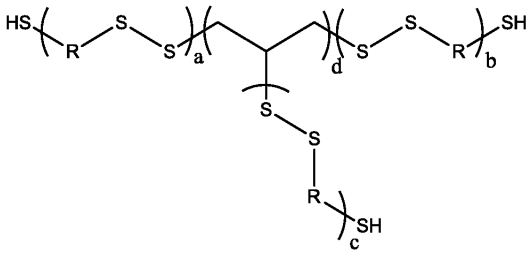
[0023] 다르게는, 상기 장벽 물질은 반응성 작용 기를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 장벽 물질은, 그 자체와 또는 또다른 성분(예컨대,가교결합제)과 반응성인 반응성 작용 기를 포함할 수 이다. 반응성 작용 기의 비제한적인 예는 머캅토 또는 티올 기, 하이드록실 기, (메트)아크릴레이트 기, 카복실산 기, 아민 기, 에폭사이드 기, 카바메이트 기, 아마이드 기, 우레아 기, 이소시아네이트 기(차단된 이소시아네이트 기 포함), 및 이들의 조합을 포함한다.

[0024] 상기 장벽 물질은, 상기 탄성 기체-장벽 코팅 조성물에 의해 형성된 코팅에 장벽 특성을 부여할 것이다. 그러나, 장벽 물질의 양을 증가시키면 코팅의 탄성이 더 낮아질 수 있다. 따라서, 상기 코팅 조성물에 사용되는 장벽 물질의 양은 사용자의 필요에 기초하여 결정될 수 있다. 예를 들어, 본원에 기술된 장벽 물질은 코팅 조성물의 총 고형분 중량을 기준으로 5 중량% 이상, 10 중량% 이상, 또는 15 중량% 이상을 차지할 수 있다. 본원에

기술된 장벽 물질은 코팅 조성물의 총 고형분 중량을 기준으로 75 중량% 이하, 50 중량% 이하, 35 중량% 이하, 또는 20 중량% 이하를 차지할 수 있다. 상기 장벽 물질은 또한, 코팅 조성물의 총 고형분 중량을 기준으로, 예컨대 5 중량% 내지 75 중량%, 5 중량% 내지 35 중량%, 또는 10 중량% 내지 20 중량%의 범위를 차지할 수 있다. 중량%는, 겔 투과 크로마토그래피로 결정된다.

[0025] 상기 탄성 기체-장벽 코팅 조성물은 또한, 최종 코팅 내의 탄성중합체성 물질로서 기능할 수 있는 폴리설파이드를 포함할 수 있다. 본원에서 "탄성중합체성 물질" 및 이와 유사한 용어는, 탄성 및/또는 가요성을 제공하는 물질을 지칭한다. "탄성" 및 이와 유사한 용어는, 비틀림 힘(distorting force)이 제거된 이후 그의 거의 원래 형태 또는 부피로 돌아가는 물질 또는 기재의 능력을 지칭한다. "가요성" 및 이와 유사한 용어는, 기계적 힘이 제거된 이후 그의 거의 원래 형태 또는 부피로 돌아가는 물질 또는 기재의 능력을 지칭한다. 상기 물질 및 기재는 가요성 및 탄성중합체성 둘 다이거나, 이들 중 하나일 수 있다.

[0026] 언급된 바와 같이, 본 발명의 탄성중합체성 물질은 폴리설파이드를 포함한다. "폴리설파이드"는, 중합체 주쇄 내에 및/또는 중합체 쇄 상의 말단 또는 펜던트 위치에 하나 이상의 다이설파이드 연결부, 즉, -[S-S]- 연결부를 함유하는 중합체를 지칭한다. 상기 폴리설파이드 중합체는 2개 이상의 황-황 연결부를 가질 수 있다. 상기 폴리설파이드는 또한 1급 다이설파이드와 더 고급 폴리설파이드, 예컨대 트라이- 및 테트라-폴리설파이드 연결부(S-S-S; S-S-S-S)의 혼합물을 포함할 수 있다. 또한, 상기 폴리설파이드는 머캅토 또는 티올 작용 기(-SH 기)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리설파이드는 하기 화학식 I로 제시될 수 있다:

[0027]  (I).

[0028] 화학식 I과 관련하여, R은 각각 독립적으로 $-(CH_2-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-CH_2)-$일 수 있고, a + b + c + d는 1,000 이하의 수일 수 있다.

[0029] 본 발명과 함께 사용될 수 있는 폴리설파이드는 또한 하기 화학식 II로 제시될 수 있다:

[0030] $H(SC_2H_4OCH_2OC_2H_4S)_nH$ (II)

[0031] 상기 식에서, n은 1,000 이하의 수일 수 있다.

[0032] 상기 탄성중합체성 물질로서 사용되는 폴리설파이드는, 시차 주사 열량계법으로 측정시 0℃ 미만의 유리 전이 온도(T_g)를 가질 수 있다. 상기 탄성중합체성 물질로서 사용되는 폴리설파이드는 또한 -10℃ 미만, -20℃ 미만, 또는 -30℃ 미만의 유리 전이 온도(T_g)를 가질 수 있다.

[0033] 비제한적인 적합한 폴리설파이드는 또한 상표명 티오플라스트(THIOPLAST, 등록상표)(아크조 노벨(Akzo Nobel, 독일 그라이쯔 소재)에서 공급되는, 머캅토 말단 기를 갖는 액체 폴리설파이드 중합체) 하에 시판된다.

[0034] 다른 적합한 폴리설파이드는, 문헌["Sealants" by Adolfas Damusis, Reinhold Publishing Corp., 1967, at pages 175-195]에 기술된 폴리설파이드를 포함할 수 있으며, 상기 문헌을 본원에 참고로 인용한다.

[0035] 상기 코팅 조성물은 또한, 폴리설파이드를 제외한 모든 다른 탄성중합체성 물질이 실질적으로 없거나, 본질적으로 없거나, 완전히 없을 수 있다. 이러한 문맥에서 용어 "실질적으로 없는"은, 상기 코팅 조성물이, 폴리설파이드를 제외한 모든 다른 탄성중합체성 물질을 1000 ppm 미만으로 함유함을 의미하고, "본질적으로 없는"은, 이를 100 ppm 미만으로 함유함을 의미하고, "완전히 없는"은, 이를 20 ppb 미만으로 함유함을 의미한다.

[0036] 다르게는, 본 발명의 탄성중합체성 기체-장벽 코팅은 폴리설파이드 및 추가적 탄성중합체성 물질을 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 추가적 탄성중합체성 물질의 비제한적인 예는 아크릴로나이트릴, 천연 및 합성 고무, 예컨대 수성 부틸 고무 분산액, 스타이렌계 열가소성 탄성중합체, 폴리아마이드 탄성중합체, 열가소성 가황물, 가요성 아크릴 중합체, 및 이들의 조합물을 포함한다. 적합한 추가적 탄성중합체성 물질의 다른 비제한적인 예는 미국 특허 제 8,716,402 호, 칼럼 4, 34행 내지 칼럼 5, 2행에 기술되어 있으며, 상기 특허를 본원에 참고로 인

용한다.

[0037] 상기 탄성중합체성 물질은, 본 발명의 코팅 조성물에 의해 형성된 코팅에 가요성 및/또는 탄성을 부여할 것이다. 따라서, 상기 코팅 조성물에 사용되는 탄성중합체성 물질의 양은 사용자의 필요에 따라 결정될 수 있다. 예를 들어, 본원에 기술된 탄성중합체성 물질은, 코팅 조성물의 총 고형분 중량을 기준으로 5 중량% 이상, 10 중량% 이상, 15 중량% 이상, 25 중량% 이상, 또는 50 중량% 이상을 차지할 수 있다. 본원에 기술된 탄성중합체성 물질은, 코팅 조성물의 총 고형분 중량을 기준으로 80 중량% 이하, 75 중량% 이하, 또는 70 중량% 이하를 차지할 수 있다. 상기 탄성 물질은 또한, 코팅 조성물의 총 고형분 중량을 기준으로, 예컨대 5 중량% 내지 80 중량%, 25 중량% 내지 75 중량%, 또는 50 중량% 내지 70 중량% 범위를 차지할 수 있다. 상기 중량%는 표준 겔 투과 크로마토그래피로 결정된다.

[0038] 제시된 바와 같이, 상기 코팅 조성물은 또한, 적어도 상기 폴리설파이드와 반응성인 경화제를 포함할 수 있다. 본원에서 용어 "경화제"는, 더 높은 분자량의 폴리설파이드 탄성중합체를 형성하는 것을 적어도 돕는 물질을 지칭한다. 예를 들어, 본원에 기술된 코팅 조성물과 함께 사용되는 경화제는, 폴리설파이드와 관련된 머캅토 작용기와 반응하여 더 높은 분자량의 폴리설파이드 탄성중합체를 형성할 수 있다. 경화는 건도 도중에 일어날 수 있으며, 또한 상기 코팅은 주위 온도에서 경화될 수 있거나, 외부 자극, 예컨대, 비제한적으로, 열의 적용 하에 일어날 수 있다. 적합한 경화제의 비제한적인 예는 망간 다이옥사이드를 포함한다. 적합한 경화제의 다른 비제한적인 예는 퍼옥사이드, 및 적어도 머캅토 작용기를 다이설파이드로 산화시키는 것으로 당업자에게 공지된 다른 물질을 포함한다.

[0039] 상기 코팅 조성물은 또한 가교결합제를 포함할 수 있다. 본원에서 "가교결합제"는, 다른 작용 기와 반응성이고 화학적 결합을 통해 2개 이상의 단량체들 또는 중합체 분자들을 연결할 수 있는 2개 이상의 작용 기를 포함하는 분자를 지칭한다. 본원에 기술된 조성물과 함께 사용되는 가교결합제는 상기 폴리설파이드, 임의의 추가적 탄성중합체성 물질, 및/또는 하나 이상의 상기 장벽 물질과 반응할 수 있다. 본원에 기술된 조성물과 함께 사용될 수 있는 가교결합제의 비제한적인 예는 카보다이이미드, 아지리딘, 및 이들의 조합물을 포함한다. 카보다이이미드는 R-N=C=N-R'로 제시될 수 있으며, 이때 R 및 R'는 지방족 또는 방향족 기일 수 있다.

[0040] 본 발명의 코팅 조성물은 또한 다른 임의적 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅 조성물은 또한 착색제를 포함할 수 있다. 본원에서 "착색제"는, 조성물에 색 및/또는 다른 불투명도 및/또는 다른 시각적 효과를 제공하는 임의의 성분을 지칭한다. 착색제는 임의의 적합한 형태로, 예컨대 개별적인 입자, 분산액, 용액 및/또는 박편으로 상기 코팅에 첨가될 수 있다. 단일 착색제 또는 2종 이상의 착색제들의 혼합물이 본 발명의 코팅에 사용될 수 있다.

[0041] 예시적 착색제는 안료(유기 또는 무기), 염료, 및 틴트, 예컨대 도료 산업에서 사용되는 것들 및/또는 건조 색상 제조자 협회(Dry Color Manufacturers Association, DCMA)에서 열거된 것들뿐만 아니라 특수 효과 조성물을 포함한다. 착색제는, 예를 들어, 사용 조건 하에 불용성이지만 습윤성인 미분된 고체 분말을 포함할 수 있다. 착색제는 유기 또는 무기일 수 있으며, 응집되거나 응집되지 않을 수 있다. 착색제는 분쇄 비히클, 예컨대 아크릴 분쇄 비히클을 사용하여 상기 코팅 내로 혼입될 수 있으며, 상기 비히클의 사용은 당업자에게 친숙하다.

[0042] 예시적 안료 및/또는 안료 조성물은, 비제한적으로, 카바졸 다이옥사진 조질 안료, 아조, 모노아조, 다이아조, 나프톨 AS, 염 유형(박편), 벤즈이미다졸론, 이소인돌리논, 이소인돌린 및 다환형 프탈로시아닌, 퀸아크리돈, 페릴렌, 페리논, 다이케토피롤로 피롤, 티오인디고, 안트라퀴논, 인단트론, 안트라피리미딘, 플라반트론, 피란트론, 안탄트론, 다이옥사진, 트라이아릴카보늄, 퀴노프탈론 안료, 다이케토 피롤로 피롤 레드("DPPBO red"), 티타늄 다이옥사이드, 카본 블랙, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 용어 "안료" 및 "착색된 충전제"는 상호교환적으로 사용될 수 있다.

[0043] 예시적 염료는, 비제한적으로, 용매계 및/또는 수계 염료, 예컨대 프탈로 그린 또는 블루, 철 옥사이드, 비스무트 바나데이트, 안트라퀴논, 페릴렌, 및 퀸아크리돈을 포함한다.

[0044] 예시적 틴트는, 비제한적으로, 수계 또는 수-혼화성 운반체에 분산된 안료, 예컨대 데구사 인코포레이티드(Degussa, Inc.)로부터 시판되는 아쿠아-켐(AQUA-CHEM) 896, 및 이스트만 케미칼 인코포레이티드(Eastman Chemical, Inc.)의 정밀 분산 부문(Accurate Dispersion Division)으로부터 시판되는 카리스마 칼라런츠(CHARISMA COLORANTS) 및 맥시토너 인더스트리얼 칼라런츠(MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS)를 포함한다.

[0045] 본 발명의 코팅 조성물과 함께 사용될 수 있는 물질의 다른 비제한적인 예는 가소제, 내마모성 입자, 내부식성 입자, 부식 억제용 첨가제, 산화 방지제, 입체 장애 아민 광 안정화제, UV 광 흡수제 및 안정화제, 계면활성제,

유동 및 표면 제어제, 요변성제, 유기 공용매, 반응성 희석제, 촉매, 반응 억제제, 및 다른 통상적인 보조제를 포함한다.

[0046] 상기 수성 분산된 장벽 물질, 폴리설파이드, 경화제, 및 임의적으로, 본원에 기술된 다른 물질을 함께 혼합하여, 거시적으로 균일한 혼합물을 형성할 수 있다. 이들 성분을 혼합하는 방법은 제한되지 않으며, 코팅 분야에 공지된 방법을 포함할 수 있다. 본원에서 "거시적으로 균일한 혼합물"은, 거시적 수준에서 존재하는 성분들의 균등하고 일관성 있는 블렌드를 지칭한다. 이로써, 본원에 기술된 코팅 조성물은 함께 혼합된 후, 거시적으로 균일한 혼합물로서 기재에 적용되고, 경화되어, 코팅을 형성할 수 있다.

[0047] 상기 코팅 조성물은 다양한 기재에 적용될 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅 조성물은 운동용 공, 예컨대 축구공, 농구공, 배구공, 미식축구 공, 라켓볼 공, 스쿼시 공, 비치볼, 테니스공, 골프공, 야구공 등; 공기주입식(inflatable) 래프트, 가구, 장난감 등; 에어 매트리스, 에어백, 에어 쇼크, 주머니(bladder), 비상 슬라이드, 구명 조끼, 의료 장비 및 장치, 예컨대 혈압 백, 카테터 등; 타이어, 예컨대 자전거 타이어, 자동차 타이어, 자전거 튜브, 산악(ultra-terrain) 자전거 타이어, 오토바이 타이어, 잔디 트랙터 타이어 등; 풍선, 부레(air bladder), 또는 다른 신발 제품, 포장 물질, 예컨대 병, 랩, 식품 또는 플라스틱 시트, 호스, 쓰레기 봉투, 플라스틱 전구, 소화기, LED 디스플레이, 플라즈마 TV, 낙하산, 스쿠버 탱크, 기체 실린더, 가요성 폼(foam), 경질 폼, 다른 파이프, 호스, 튜브 등; 건축학적 필요물품, 예컨대 창문, 지붕, 외장용 자재(siding) 등; 광섬유 케이블, 밀봉재 및 개스킷, 배터리, 의류 및 다른 직물, 수영장 라이너 및 커버, 온수 욕조, 탱크, 전자제품, 양동이, 및 들통에 적용될 수 있다.

[0048] 전형적으로, 상기 기재는 기체 투과도를 갖는 기재, 예컨대 중합체(예컨대 비제한적으로, 폴리에스터, 폴리올레핀, 폴리아마이드, 셀룰로스류, 폴리스타이렌, 폴리아크릴, 및 폴리카보네이트)를 포함하는 기재일 것이다. 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(에틸렌 나프탈레이트), 및 이들의 조합물이 특히 적합할 수 있다. 다른 전형적인 기재는, 가요성 및/또는 탄성을 나타내는 기재일 것이다. 전술된 바와 같이, 가요성 기재가 탄성 기재일 수도 있고 아닐 수도 있음이 이해될 것이다. 가요성 기재의 예는 비-강성 기재, 예컨대 열가소성 우레탄, 인조 가죽, 천연 가죽, 마감처리된(finished) 천연 가죽, 마감처리된 인조 가죽, 에틸렌 비닐 아세테이트 폼, 폴리올레핀 및 폴리올레핀 블렌드, 폴리비닐 아세테이트 및 공중합체, 폴리비닐 클로라이드 및 공중합체, 우레탄 탄성중합체, 합성 직물, 및 천연 직물을 포함한다. 탄성 기재는, 예를 들어, 고무를 포함한다. 용어 "고무"는 천연 또는 합성 탄성중합체성 고무 물질, 예컨대 비제한적으로, 아크릴 고무 및 나이트릴 고무를 포함한다.

[0049] 상기 코팅된 기재는 20℃의 온도에서 200% 이상의 파단 신율을 가질 수 있다. "파단 신율" 및 이와 유사한 용어는, 코팅이 파단 또는 균열 이전에 견딜 수 있는 신율의 양을 지칭한다. 파단 신율은, 온도 제어식 시험 챔버(미국 펜실베니아주 워싱턴 소재의 엔신거 인코포레이티드(Ensinger Inc.)에서 제조한 인스트론(Instron))를 갖는 인스트론(Instron) 4443으로 결정될 수 있다.

[0050] 본 발명의 코팅 조성물로부터 형성된 코팅은 당분야의 임의의 표준 수단, 예컨대 전기코팅, 분무, 정전기 분무, 침지, 롤링, 브러싱 등에 의해 적용될 수 있다. 본 발명의 코팅은 0.1 mil 내지 50 mil, 또는 1 mil 내지 30 mil, 또는 2 mil 내지 20 mil의 건조 필름 두께로 적용될 수 있다. 건조 필름 두께는 코팅 용도 및 사용자의 선호도에 따라 조절될 것이다.

[0051] 또한, 상기 탄성 기체-장벽 코팅 조성물은 기재에 적용되고, 경화되어, 투과 전자 현미경(TEM) 및 전계 방출 주사 전자 현미경(FESEM)으로 결정되는 바와 같이, 상기 장벽 물질을 포함하는 연속 상 및 폴리설파이드 탄성중합체를 포함하는 불연속 상을 갖는 탄성 기체-장벽 코팅을 형성할 수 있다. 본원에서 "연속 상"은, 제 2 불연속 또는 분산 상을 둘러싸는 제 1 상을 지칭한다. "불연속 상"은, 연속 상에 분산된 현탁된 입자 또는 액적을 지칭한다. 따라서, 상기 탄성 기체-장벽 코팅 조성물이 기재에 적용되고 경화되어 코팅을 형성하는 경우, 폴리설파이드 탄성중합체가 형성되고, 상기 장벽 물질을 포함하는 연속 상에 현탁된 입자로서 분산될 수 있다.

[0052] 도면을 참조하면, 도 1은, 하기 실시예 1 및 2에서 기술되는 탄성 기체-장벽 코팅의 투과 전자 현미경(TEM) 사진이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 폴리설파이드 탄성중합체는, 상기 장벽 물질(TEM 이미지의 어두운 회색 영역)을 포함하는 연속 상에 고체 입자(TEM 이미지의 흰색 영역)로서 분산된다. 상기 TEM 이미지는 또한 경화제(TEM 이미지에서 흑색의 작은 입자)의 잔류물의 존재를 보여준다.

[0053] 도 2는, 도 1에서 평가된 동일한 코팅의 전계 방출 주사 전자 현미경(FESEM) 이미지/분석이다. 도 2에 도시되고 확인되는 바와 같이, 상기 폴리설파이드 탄성중합체는, 상기 장벽 물질(FESEM 이미지의 더 밝은 연속 영역)을 포함하는 연속 상에 고체 입자(FESEM 이미지의 어두운 영역)로서 분산된다. 상기 FESEM 이미지는 또한 경화

제(FESEM 이미지의 흰색 작은 입자)의 잔류물의 존재를 보여준다.

[0054] 상기 탄성 기체-장벽 코팅 조성물은 기재에 적용되고, 경화되어, 저온 탄성 및 우수한 산소/질소 기체-장벽 성능을 둘 다 제공하는 탄성 기체-장벽 코팅을 형성할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 본원에 기술된 탄성 기체-장벽 코팅 조성물로부터 형성된 코팅은 -40℃ 정도로 낮은 온도에서 25% 이상의 탄성을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 상기 코팅은 또한 실온 근처(20℃ 내지 23℃) 및 그 이상의 온도에서 100% 이상의 탄성을 나타낸다. 탄성은, 시험 시편의 파단 이후 변화된 길이와 초기 길이 간의 비인 파단 신율을 측정함으로써 평가된다. 신율 데이터는, 온도 제어식 시험 챔버(미국 펜실베니아주 워싱턴 소재의 엔신거 인코포레이티드에서 제조한 인스트론)를 갖는 인스트론 4443으로 결정된다. 또한, 상기 탄성 기체-장벽 코팅은 또한, -40℃ 내지 100℃의 온도에서 우수한 산소 투과도를 나타낸다. 예를 들어, 상기 탄성 기체-장벽 코팅은, 모콘(Mocon) 모델 1/50(미국 미네소타주 미네아폴리스 소재의 모콘 인코포레이티드(Mocon Inc.))을 사용하여 ASTM 방법 F1927-14(이는, 23℃ 및 50% 상대 습도에서 O_2 투과율을 측정함)에 따라 수득된 산소 투과율 데이터를 사용하여 결정시 23℃에서 51 cc·mm/m^2·일·atm의 산소 투과도를 나타낼 수 있다. 따라서, 본 발명의 탄성 기체-장벽 코팅은 -40℃에서 25% 이상의 탄성 및 23℃에서 51 cc·mm/m^2·일·atm의 산소 투과도를 나타낼 수 있다.

[0055] 하기 실시예는 본 발명의 일반적 원칙을 보여주기 위해 제공된다. 본 발명이, 제시된 특정 실시예에 제한되는 것으로 간주되어서는 안된다. 달리 제시되지 않는 한, 실시예에서 모든 부 및 %는 중량에 대한 것이다.

[0056] **실시예 1**

[0057] 탄성 기체-장벽 코팅 조성물의 제조

[0058] 본 발명에 따른 탄성 기체-장벽 코팅 조성물을 하기와 같이 제조하였다.

[0059] 적절한 크기의 용기에, 3.65 g의 망간 다이옥사이드를 천천히 가하고, 35.0 g의 티오플라스트(등록상표) G12(머캅토 말단 기를 갖는 액체 폴리설파이드 중합체, 평균 분자량 4100 내지 4600 g/mol, 독일 그라이프 소재의 아크조 노벨로부터 시판됨)와 함께 교반하였다. 별도의 용기에, 3.5 g의 물을 3.5 g의 교반된 비와이케이(BYK, 등록상표)-425(액체 레올로지 제제, 우레아 개질된 폴리우레탄의 폴리프로필렌 글리콜 용액, 미국 코네티컷주 왈링포드 소재의 알타나(Altana)로부터 시판됨)에 천천히 가했다. 물 첨가가 완료되면, 계속 교반하고, 14.27 g의 폴리우레탄 분산액을 천천히 가했다. 첨가된 폴리우레탄 분산액은 미국 특허 제 8,716,402 호, 칼럼 9, 55행 내지 칼럼 10, 59행의 실시예 1 및 2에 따라 제조하였으며, 상기 특허를 본원에 참고로 인용한다.

[0060] 이어서, 물 중의 50% 다이메틸에탄올아민(DMEA)을 사용하여 pH 7로 중화된, 8.99 g의 다란(DARAN, 등록상표) 8550(폴리비닐리덴 클로라이드 공중합체 라텍스 분산액, 오웬스보로 스페셜티 폴리머 인코포레이티드(미국 켄터키주 오웬스보로 소재)로부터 시판됨)을 상기 교반된 혼합물에 적가하였다. 다란(등록상표) 8550의 첨가가 완료되면, 계속 교반하고, 50.0 g의 탈이온수를 가했다. 이어서, 이 혼합물을, 교반 하에 티오플라스트(등록상표) G12 및 망간 다이옥사이드 혼합물에 가하여, 거시적으로 균일한 혼합물을 형성하였다.

[0061] **실시예 2**

[0062] 탄성 기체-장벽 코팅

[0063] 실시예 1의 코팅 조성물을 드로우다운(drawdown) 막대를 사용하여 폴리프로필렌 기재에 적용하고, 실온에서 하루 동안 정치시키고, 이어서 140°F 오븐에 하루 동안 두었다. 경화된 코팅의 투과도 및 파단 신율을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 제시한다. 성분 조성은 함유된 고형분의 중량%로서 보고된다.

[0064] [표 1]

조성	O_2 투과도 [5] (cc·mm/m²·일·atm)	신율 -40℃ [6]	신율 23℃ [6]
67.6% 티오플라스트(등록상표) G12 [1] 7.1% MnO_2 6.8% 비와이케이(등록상표)-425 [2] 10% 폴리우레탄 분산액 [3] 8.6% 다란(등록상표) 8550 [4]	51.3	26%	416%

[1] 머캅토 말단 기 를 갖는 액체 폴리설파이드 중합체, 평균 분자량 4100 내지 4600 g/mol, 아크조 노벨(독일 그라이쯔 소재)로부터 시판됨.
[2] 액체 레올로지 제제, 우레아 개질된 폴리우레탄의 폴리프로필렌 글리콜 용액, 알타나(미국 코네티컷주 왈링포드 소재)로부터 시판됨.
[3] 미국 특허 제 8,716,402 호, 칼럼 9, 55 행 내지 칼럼 10, 59 행의 실시예 1 및 2 에 따라 제조됨.
[4] 폴리비닐리덴 클로라이드 공중합체 라텍스 분산액, 오웬스보로 스페셜티 폴리머 인코포레이티드(미국 켄터키주 오웬스보로 소재) 로부터 시판됨. 물 중 다이메틸에탄올아민(DMEA)의 50% 용액을 사용하여 pH 7 로 중화됨.
[5] 23℃ 및 50% 상대 습도에서 O_2 투과율을 측정하는 ASTM 방법 F1927-14 를 사용하여, 모콘 모델 1/50(모콘 인코포레이티드(미국 미네소타주 미네아폴리스 소재))으로 수득된 산소 투과율 데이터를 사용하여 결정됨.
[6] 시험 시편의 파단 이후 변화된 길이와 초기 길이 간의 비인, 자유 필름의 파단 신율(탄성을 평가하는데 사용됨). 신율 데이터는, 온도 제어된 시험 챔버(엔신거 인코포레이티드(미국 펜실베니아주 워싱턴 소재)에서 제조한 인스트론)를 갖는 인스트론 4443 으로 측정됨. 시험 속도는 5mm/분이고, 시료 폭은 13 mm 이고, 시료 두께는 0.1 mm 두께임.

[0065]

[0066] 표 1에 제시된 바와 같이, 실시예 1의 조성물로부터 형성된 탄성 기체-장벽 코팅 조성물은 23℃ 및 50% 상대 습도에서 우수한 산소 투과도를 가졌다. 도 1에 추가로 제시되는 바와 같이, 실시예 1의 조성물로부터 형성된 코팅은 또한 -40℃에서 우수한 탄성을 나타내고, 23℃에서 탁월한 탄성을 나타냈다.

[0067] 실시예 2의 코팅을 또한, 도 1에 도시된 투과 전자 현미경(TEM) 사진 및 도 2에 도시된 전계 방출 주사 전자 현미경(FESEM) 사진으로 평가하였다.

[0068] 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 폴리설파이드 탄성중합체는 상기 장벽 물질(TEM 이미지의 어두운 회색 영역)을 포함하는 연속 상에 고체 입자(TEM 이미지의 백색 영역)로서 분산된다. 상기 TEM 이미지는 또한 경화제(TEM 이미지에서 흑색의 작은 입자)의 잔류물의 존재를 보여준다.

[0069] 도 2에 도시되고 확인되는 바와 같이, 상기 폴리설파이드 탄성중합체는 상기 장벽 물질(FESEM 이미지의 더 밝은 연속 영역)을 포함하는 연속 상에 고체 입자(FESEM 이미지의 어두운 영역)로서 분산된다. FESEM 이미지는 또한 경화제(FESEM 이미지에서 백색의 작은 입자)의 잔류물의 존재를 보여준다.

[0070] **실시예 3 내지 12**

[0071] 추가적 탄성 기체-장벽 코팅의 평가

[0072] 실시예 3 내지 10은 상이한 탄성 기체-장벽 조성물 및 상기 조성물로부터 침착된 코팅을 예시한다. 상기 조성물을, 실시예 1에 기술된 절차에 따라 각각의 성분들을 사용하여 제조하였다. 달리 언급되지 않는 한, 각각의 조성물을 드로우다운 막대를 사용하여 폴리프로필렌 기재에 적용하고, 실온에서 하루 동안 정치시키고, 이어서 140°F 오븐에 하루 동안 두었다. 경화된 코팅의 산소 투과도 및 파단 신율을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 제시한다. 성분 조성은 함유된 고형분의 중량%로서 보고된다.

[0073] [표 2]

실시예	조성	O_2 투과도 [5]	신율 [6]	
			-40°C	-20°C
3 (대조군)	88.5% 티오플라스트(등록상표) G12 [1] 4.5% MnO_2 7% 비와이케이(등록상표)-425 [2]	169.6	394%	측정안됨
4	68% 티오플라스트(등록상표) G12 [1] 5% MnO_2 22% 폴리우레탄 분산액 [3] 5% 비와이케이(등록상표)-425 [2]	32.2	5.8%	23℃에서 503%
5	73.9% 티오플라스트(등록상표) G12 [1] 4.0% MnO_2 7.2% 비와이케이(등록상표)-425 [2] 14.9% 다란(등록상표) SL112 [7]	51.8	185%	측정안됨
6	68% 티오플라스트(등록상표) G12 [1] 7.0% MnO_2 5.0% 비와이케이(등록상표)-425 [2] 8.6% 폴리우레탄 분산액 [3] 7.4% 다란(등록상표) SL112 [7] 4% 아쿠알라스트(등록상표) BL100 [8]	54.4	85%	측정안됨
7	58.4% 티오플라스트(등록상표) G12 [1] 4.6% MnO_2 7% 비와이케이(등록상표)-425 [2] 24% 폴리우레탄 분산액 [3] 6% 아쿠알라스트(등록상표) BL100 [8] No Bake	48.1	27%	76%
8	58.2% 티오플라스트(등록상표) G12 [1] 4.6% MnO_2 7.2% 비와이케이(등록상표)-425 [2] 16.1% 폴리우레탄 분산액 [3] 13.8% 아쿠알라스트(등록상표) BL100 [8]	52.3	5.7%	측정안됨
9	73.4% 티오플라스트(등록상표) G12 [1] 4.6% MnO_2 7.0% 솔스퍼스(등록상표) 2700 [9] 8.1% 폴리우레탄 분산액 [3] 7.9% 다란(등록상표) SL112 [7]	65.6	11%	34%
10	61.9% 티오플라스트(등록상표) G12 [1] 6.4% MnO_2 6.4% 비와이케이(등록상표)-425 [2] 9.2% 폴리우레탄 분산액 [3] 7.8% 다란(등록상표) 8550 [4] 8.3% MICROLITE® 963 [10]	1.98	측정안됨	

[0074]

11	63.5% 티오플라스트(등록상표) G12 [1] 6.7% MnO_2 6.8% 비와이케이(등록상표)-425 [2] 9.2% 폴리우레탄 분산액 [3] 7.8% 다란(등록상표) 8550 [4]	100.6	38.4%
12	63.5% 티오플라스트(등록상표) G12 [1] 6.7% MnO_2 6.8% 비와이케이(등록상표)-425 [2] 9.2% 폴리우레탄 분산액 [3] 7.8% 다란(등록상표) 8550 [4] 5.0% 카보다이라이트(CARBODILITE, 등록상표) V-02-L2 [11]	85.7	22.8%

[7] 폴리비닐리덴 클로라이드 공중합체 라텍스 분산액, 오웬스보로 스페셜티 폴리머 인코포레이티드(미국 켄터키주 오웬스보로 소재)로부터 시판됨. 암모늄 하이드록사이드 용액을 사용하여 pH 7 내지 9 로 중화됨.

[8] 부틸 고무의 음이온성 유탁액, 로드 코포레이션(Lord Corp., 미국 노쓰 캐롤라이나주 캐리 소재)으로부터 시판됨.

[9] 중합체성 분산제, 루브리졸 코포레이션(Lubrizol Corp., 미국 오하이오주 위클리프 소재)으 로부터 시판됨.

[10] 질석 분산액, 더블유. 알. 그레이스 앤 캄파니(W.R. Grace & Co., 미국 메사추세츠주 캠브리지 소재) 로부터 시판됨.

[11] 카보다이이미드 가교결합제, 니쉰보 케미칼 인코포레이티드(Nisshinbo Chemical Inc., 일본 도쿄 소재) 로부터 시판됨.

[0075]

[0076] 표 2에 제시된 바와 같이, 실시예 3은 대조군(이때, 코팅을 제조하는데 사용되는 조성물은 장벽 물질을 함유하지 않음)을 제공한다. 결과적으로, 산소 투과도는 매우 불량하였지만, 탄성은 탁월하였다.

[0077] 실시예 4는, 수성 폴리우레탄 분산액은 포함하지만 폴리비닐리덴 클로라이드 공중합체 라텍스 분산액은 없는 장벽 물질을 포함하는 조성물로부터 형성된 코팅을 제공한다. 실시예 5는, 폴리비닐리덴 클로라이드 공중합체 라텍스 분산액은 포함하지만 수성 폴리우레탄 분산액은 없는 장벽 물질을 포함하는 조성물로부터 형성된 코팅을 제공한다.

[0078] 실시예 6 내지 8은, 추가적 탄성중합체인 수성 부틸 고무 분산액(이는, 상기 폴리설파이드와 함께 사용됨)을 함유하는 조성물로부터 형성된 코팅을 예시한다. 따라서, 실시예 6 내지 8로부터, 탄성 기체-장벽 코팅은, 폴리설파이드와 함께 사용되는 추가적 탄성중합체성 물질로 형성될 수 있다.

[0079] 상이한 첨가제의 사용을 예시하기 위해, 실시예 9는, 중합체성 분산제를 갖는 조성물로부터 형성된 코팅을 보여준다. 실시예 10은, 판상 무기 충전제를 포함하는 코팅을 예시한다. 표 2에 제시된 바와 같이, 판상 무기 충전제는 장벽 성능을 개선하였다.

[0080] 실시예 11 및 12는, 가교결합제를 사용한 효과를 예시한다. 실시예 11은, 가교결합제를 제외하고는 실시예 12와 동일한 성분을 포함한다. 실시예 12는 카보다이이미드 가교결합제의 사용을 예시한다. 표 2에 도시된 바와 같이, 실시예 12의 코팅(이는 가교결합제를 포함함)은 실시예 11의 코팅(이는 가교결합제를 포함하지 않음)에 비해 더 우수한 장벽 특성을 나타냈다.

[0081] **실시예 13**

[0082] 장벽 물질 증가 효과

[0083] 실시예 13은, 장벽 물질의 증가된 양을 갖는 탄성 기체-장벽 코팅의 산소 투과도 및 저온 탄성에 대한 효과를 예시한다. 시료 A 내지 G의 조성물을, 실시예 1에 기술된 절차에 따라 각각의 성분들을 사용하여 제조하였다. 달리 언급되지 않는 한, 각각의 조성물을 드로우다운 막대를 사용하여 폴리프로필렌 기재에 적용하고, 실온에서 하루 동안 정치시키고, 이어서 140°F 오븐에 하루 동안 두었다. 경화된 코팅의 산소 투과도 및 파단 신율을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 제시한다. 성분 조성은 함유된 고형분의 중량%로서 보고된다.

[0084] [표 3]

시료	조성	O_2 투과도 [5]	신율 [6]	
			-40°C	0°C
A	80.3% 티오플라스트(등록상표) G12 [1] 7.2% MnO_2 6.0% 비와이케이(등록상표)-425 [2] 3.5% 폴리우레탄 분산액 [3] 2.9% 다란(등록상표) SL112 [7]	182	379%	466%
B	79.0% 티오플라스트(등록상표) G12 [1] 7.5% MnO_2 3.5% 비와이케이(등록상표)-425 [2] 5.4% 폴리우레탄 분산액 [3] 4.6% 다란(등록상표) SL112	99.3	396%	측정안됨
C	73.4% 티오플라스트(등록상표) G12 [1] 4.6% MnO_2 7.0% 비와이케이(등록상표)-425 [2] 8.1% 폴리우레탄 분산액 [3] 6.9% 다란(등록상표) SL112 [7]	91.9	71%	측정안됨
D	68.5% 티오플라스트(등록상표) G12 [1] 4.0% MnO_2 6.9% 비와이케이(등록상표)-425 [2] 11.1% 폴리우레탄 분산액 [3] 9.5% 다란(등록상표) SL112 [7]	78.3	35%	318%
E	63.9% 티오플라스트(등록상표) G12 [1] 3.5% MnO_2 6.9% 비와이케이(등록상표)-425 [2] 13.9% 폴리우레탄 분산액 [3] 11.8% 다란(등록상표) SL112 [7]	45.7	2.7%	60%
F	58.4% 티오플라스트(등록상표) G12 [1] 4.6% MnO_2 7.0% 비와이케이(등록상표)-425 [2] 16.2% 폴리우레탄 분산액 [3] 13.8% 다란(등록상표) SL112 [7]	34.3	3.2%	230%
G	35.5% 티오플라스트(등록상표) G12 [1] 7.5% MnO_2 7.0% 비와이케이(등록상표)-425 [2] 27% 폴리우레탄 분산액 [3] 23% 다란(등록상표) SL112 [7]	8.5	8.1%	측정안됨

[0085]

[0086] 표 3에 제시된 바와 같이, 본 발명에 따른 탄성 기체-장벽 코팅 조성물에서 장벽 물질의 양을 증가시키면, 장벽 성능은 개선되지만, 저온에서의 탄성은 감소된다.

[0087] 본 발명은 또한 하기 항목에 관한 것이다.

[0088] 항목 1: 수성 매질에 분산된 장벽 물질; 폴리설파이드; 및 상기 폴리설파이드와 반응성인 경화제를 포함하는 탄성 장벽 코팅 조성물로서, 상기 조성물이 기재에 적용되고 경화되어 코팅을 형성하는 경우, 상기 장벽 물질은 연속 상을 형성하고, 불연속 상으로서 폴리설파이드 탄성중합체가 형성되는, 탄성 장벽 코팅 조성물.

[0089] 항목 2: 항목 1에 있어서, 상기 폴리설파이드가 머캅토 작용 기를 포함하는, 탄성 장벽 코팅 조성물.

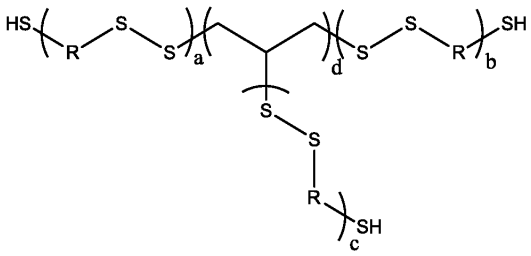
[0090] 항목 3: 항목 1 또는 2에 있어서, 상기 장벽 물질이 수성 폴리우레탄 분산액, 수성 폴리비닐리덴 클로라이드 공중합체 분산액, 또는 이들의 조합물을 포함하는, 탄성 장벽 코팅 조성물.

[0091] 항목 4: 항목 1 내지 3 중 하나에 있어서, 상기 장벽 물질이 추가로 무기 물질을 포함하는, 탄성 장벽 코팅 조성물.

[0092] 항목 5: 항목 4에 있어서, 상기 무기 물질이 판상 무기 충전제를 포함하는, 탄성 장벽 코팅 조성물.

[0093] 항목 6: 항목 1 내지 5 중 하나에 있어서, 상기 폴리설파이드가 0℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는, 탄성 장벽 코팅 조성물.

[0094] 항목 7: 항목 1 내지 6 중 하나에 있어서, 상기 폴리설파이드가 하기 화학식 I로 나타내어지는, 탄성 장벽 코팅 조성물:



[0095] (I)

[0096] 상기 식에서,

[0097] R은 $-(CH_2-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-CH_2)-$이고,

[0098] a + b + c + d는 1,000 이하의 수이다.

[0099] 항목 8: 항목 1 내지 7 중 하나에 있어서, 상기 경화제가 망간 다이옥사이드를 포함하는, 탄성 장벽 코팅 조성물.

[0100] 항목 9: 항목 1 내지 8 중 하나에 있어서, 상기 코팅 조성물이, 거시적으로 균일한 혼합물을 형성하는, 탄성 장벽 코팅 조성물.

[0101] 항목 10: 항목 1 내지 9 중 하나에 있어서, 상기 폴리설파이드 및/또는 상기 장벽 물질과 반응성인 가교결합제를 추가로 포함하는 탄성 장벽 코팅 조성물.

[0102] 항목 11: 항목 10에 있어서, 상기 가교결합제가 카보다이이미드, 아지리딘, 또는 이들의 조합물을 포함하는, 탄성 장벽 코팅 조성물.

[0103] 항목 12: 항목 1 내지 11 중 하나에 있어서, 상기 조성물이 기재에 적용되고 경화되어 코팅을 형성하는 경우, 상기 코팅이, 파단 신율을 측정함으로써 결정시 -40℃에서 25% 이상의 탄성, 및 ASTM 방법 F1927-14에 따라 결정시 23℃에서 51 cc·mm/m^2·일·atm의 투과도를 갖는, 탄성 장벽 코팅 조성물.

[0104] 항목 13: 항목 1 내지 12 중 어느 하나의 코팅 조성물로 적어도 부분적으로 코팅된 기재.

[0105] 항목 14: 항목 13에 있어서, 상기 코팅된 기재가 20℃의 온도에서 200% 이상의 파단 신율을 갖는, 기재.

[0106] 항목 15: 항목 13 또는 14에 있어서, 상기 기재가 탄성 기재를 포함하는, 기재.

[0107] 항목 16: 장벽 물질을 포함하는 연속 상; 및

[0108] 폴리설파이드 탄성중합체를 포함하는 불연속 상

[0109] 을 포함하는 탄성 장벽 코팅.

[0110] 항목 17: 항목 16에 있어서, 상기 코팅이, 파단 신율을 측정함으로써 결정시 -40℃에서 25% 이상의 탄성, 및 ASTM 방법 F1927-14에 따라 결정시 23℃에서 51 cc·mm/m^2·일·atm의 투과도를 갖는, 탄성 장벽 코팅.

[0111] 항목 18: 항목 16 또는 17에 있어서, 상기 장벽 물질이 수성 폴리우레탄 분산액, 수성 폴리비닐리덴 클로라이드 공중합체 분산액, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 탄성 장벽 코팅.

[0112] 항목 19: 항목 16 내지 18 중 어느 하나에 있어서, 상기 장벽 물질이 추가로 무기 물질을 포함하는, 탄성 장벽 코팅.

[0113] 항목 20: 항목 16 내지 19 중 어느 하나에 있어서, 가교결합제를 사용하여, 하기 중 하나 이상이 가교결합되는, 탄성 장벽 코팅:

[0114] 상기 장벽 물질 자체,

[0115] 상기 폴리설파이드 탄성중합체 자체, 및

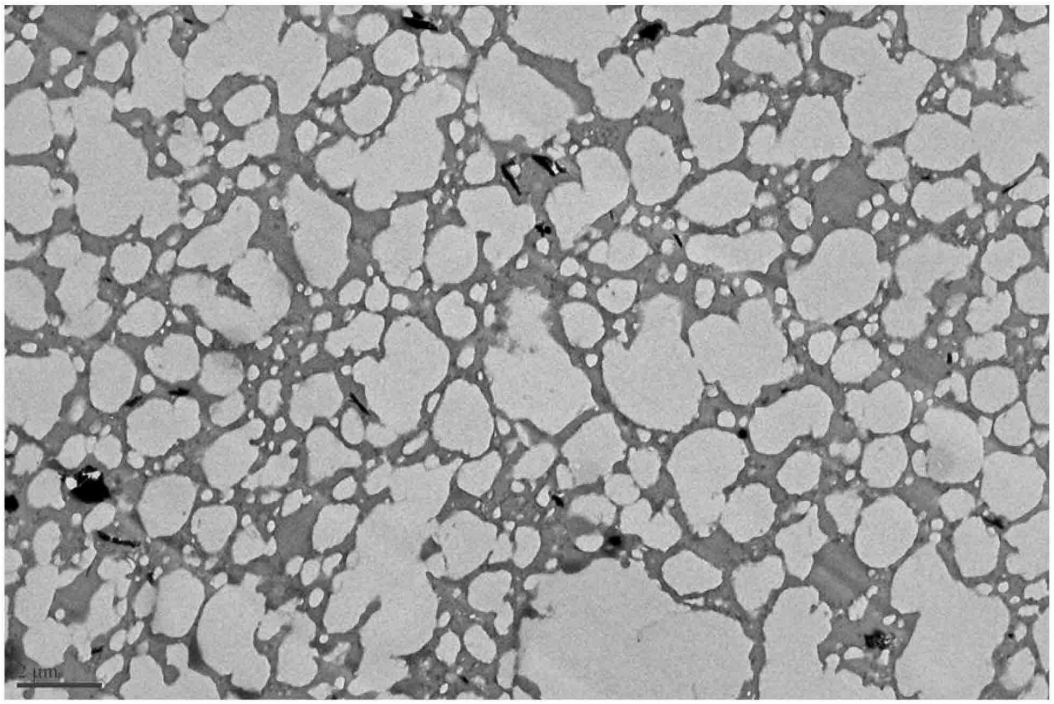
[0116] 상기 장벽 물질과 상기 폴리설파이드.

[0117] 항목 21: 항목 20에 있어서, 상기 가교결합제가 카보다이이미드, 아지리딘, 또는 이들의 조합물을 포함하는, 탄성 장벽 코팅.

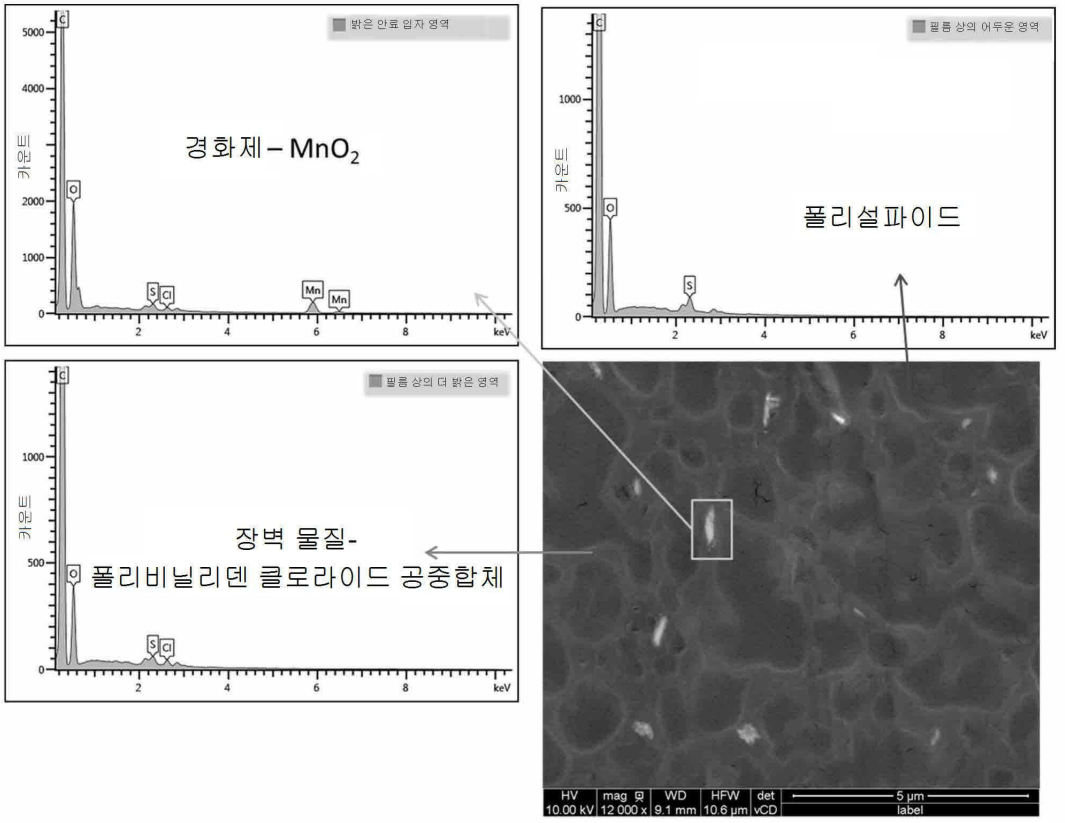
[0118] 본 발명의 특정 실시양태가 예시의 목적으로 전술되었지만, 첨부된 청구범위에 정의된 바와 같은 본 발명으로부터 벗어나지 않고, 당업자가 본 발명의 세부사항의 다양한 변형을 수행할 수 있음이 자명할 것이다.

도면

도면1



도면2


밝은 안료 입자 영역
경화제 – MnO_2
카운트
keV
필름 상의 어두운 영역
폴리설파이드
필름 상의 더 밝은 영역
장벽 물질-
폴리비닐리덴 클로라이드 공중합체
HV 10.00 kV
mag 12 000 x
WD 9.1 mm
HFW 10.6 µm
det vCD
5 µm
label