



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년04월17일
(11) 등록번호 10-0822674
(24) 등록일자 2008년04월10일

(51) Int. Cl.

C08F 2/44 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7004079

(22) 출원일자 2003년03월20일

심사청구일자 2006년09월14일

번역문제출일자 2003년03월20일

(65) 공개번호 10-2003-0048405

(43) 공개일자 2003년06월19일

(86) 국제출원번호 PCT/US2001/028994

국제출원일자 2001년09월17일

(87) 국제공개번호 WO 2002/24760

국제공개일자 2002년03월28일

(30) 우선권주장

60/234,263 2000년09월21일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US05883173 A1

전체 청구항 수 : 총 55 항

심사관 : 최차희

(54) 수정 나노 복합체 분산물: 방법, 조성물, 및 그 용도

(57) 요약

수정 나노 복합체 분산물의 제조에 다양한 에멀전 중합 절차를 이용하는 방법이 개시된다. 개시된 방법은 최소 부분적으로 박리된 개질되지 않은 점토 뿐만 아니라 최소 부분적으로 박리된 점토 분산물을 갖는 중합체 분산물의 혼합물의 존재하의 모두에서 원위치 중합을 포함한다. 개시된 나노 복합체 분산물은 코팅제, 접착제, 코르크, 밀폐제, 플라스틱 첨가제와 같은 다양한 물질의 제조에 유용하다. 중합체 점토 나노 복합체 분말의 제조 방법 및 플라스틱 수지 및 플라스틱 첨가제로서 이러한 분말의 용도가 또한 개시된다.

(72) 발명자

네글리아카테리나듀크스

미국, 테네시37660, 킹스포츠, 매놀코트1947

로라데니스폴

미국, 펜실바니아19446, 랜스테일, 히브너웨이1692

슬론로버트빅터

미국, 펜실바니아18951,

퀴컬타운, 슬리피할로우로드1605

(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 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 제 1수성 반응 혼합물을 제공하는 단계;

최소 하나의 개질되지 않은 점토를 갖는 최소 부분적으로 박리된 수성 점토 분산물 및 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 제 2수성 반응 혼합물을 제공하는 단계;

상기 제 1 수성 반응 혼합물과 상기 제 2수성 반응 혼합물을 합하는 단계; 및

상기 에틸렌계 불포화 단량체의 최소일부를 중합하는 단계

를 포함하며, 상기 제 1수성 반응 혼합물 혹은 제 2수성 반응 혼합물에서 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체는 산함유 단량체인, 수성 중합체 점토 나노 복합체 분산물의 제조방법.

청구항 2

최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 제 1수성 반응 혼합물을 제공하는 단계;

최소 하나의 개질되지 않은 점토를 갖는 최소 부분적으로 박리된 수성 점토 분산물 및 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 제 2수성 반응 혼합물을 제공하는 단계;

상기 제 1수성 반응 혼합물과 상기 제 2수성 반응 혼합물을 합하는 단계; 및

상기 에틸렌계 불포화 단량체의 최소 일부를 중합하는 단계

를 포함하며, 상기 중합체 점토 나노 복합체 분산물내의 중합체의 유리 전이 온도가 $-80\sim 50^{\circ}\text{C}$ 인 수성 중합체 점토 나노 복합체 분산물의 제조방법.

청구항 3

최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 제 1수성 반응 혼합물을 제공하는 단계;

최소 하나의 개질되지 않은 점토를 갖는 최소 부분적으로 박리된 수성 점토 분산물 및 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 제 2수성 반응 혼합물을 제공하는 단계;

상기 제 1수성 반응 혼합물과 상기 제 2수성 반응 혼합물을 합하는 단계; 및

상기 에틸렌계 불포화 단량체의 최소 일부를 중합하는 단계

를 포함하며, 상기 제 2수성 반응 혼합물을 중합 단계 도중에 점진적으로 상기 제 1수성 반응 혼합물과 합하는, 수성 중합체 점토 나노 복합체 분산물의 제조방법.

청구항 4

제 1, 2, 혹은 3항에 있어서,

상기 제 1 혹은 제 2수성 반응 혼합물 중 하나를 중합하여 입자 직경이 20~500나노미터인 제 1단계 에멀전 중합체 코어 입자를 제조하며, 상기 중합체는 상기 나노 복합체 분산물에서 총 건조 중합체 중량의 건조 중량을 기준으로 10~99%의 양으로 존재하며; 그리고

나머지 다른 수성 반응 혼합물을 중합하여 상기 코어 입자 주위에 제 2단계 에멀전 중합체 셸을 형성함을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1, 2, 혹은 3항에 있어서, 상기 수성 점토 분산물은 상기 수성 나노 복합체 분산물에서 단량체의 중량을 기준으로 0.1~20중량%의 점토 농도를 가짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1, 2, 혹은 3항에 있어서, 상기 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체는 C1-C18 알킬 메타크릴레이트, C1-C18 알킬 아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 이소보닐 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트,

알릴(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 아크릴산, 이타콘산, 메타크릴산, 부타디엔, 비닐아세테이트, 비닐버사테이트, 스티렌, 에틸렌, 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 비닐 방향족 단량체, 디비닐벤젠, 디비닐피리딘, 디비닐톨루엔, 디알릴프탈레이트, 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디비닐자일렌, 디비닐에틸벤젠, 디비닐술포, 디비닐케톤, 디비닐술폰, 디알릴말레이트, 디알릴 푸마레이트, 디알릴 숙시네이트, 디알릴 카보네이트, 디알릴 말로네이트, 디알릴 옥살레이트, 디알릴 아디페이트, 디알릴세바케이트, 디비닐세바케이트, 디알릴타르트레이트, 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, 펜타에리트리톨, 레소르시놀, 글리콜의 모노티오 및 디티오 유도체의 폴리비닐 에테르 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로 부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 산 함유 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 산 함유 단량체의 상응하는 염 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로 부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 50중량% 이하의 상기 산 함유 단량체는 상기 제 2수성 반응 혼합물에 존재하며, 나머지 산 함유 단량체는 상기 제 1 수성 반응 혼합물에 존재함을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 25중량% 이하의 상기 산함유 단량체가 상기 제 2수성 반응 혼합물에 존재하며, 잔여의 상기 산함유 단량체는 상기 제 1수성 반응 혼합물에 존재함을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 1, 2, 혹은 3항에 있어서, 상기 최소 하나의 점토는 스멕타이트, 필로실리케이트, 몬트모릴로나이트, 사포나이트, 베니델라이트, 몬트로나이트, 헥토라이트, 스테벤사이트, 버미큘라이트, 카올리나이트, 할로사이트, 합성 필로실리케이트 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로 부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1, 2 혹은 3항에 있어서, 상기 점토 분산물은 레독스-활성 다가 금속이온을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 11항에 있어서, 산화제를 상기 점토 분산물에 첨가함을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 11항에 있어서, 환원제를 상기 점토 분산물에 첨가함을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 11항에 있어서, 산화제 및 환원제를 상기 점토 분산물에 첨가함을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제 1, 2, 혹은 3항에 있어서,

상기 제 1수성 반응 혼합물의 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체는 유리 전이 온도가 25℃이하인 유리전이 온도를 갖는 고무상 제 1단계 코어 중합체 입자를 제공하도록 선택되며; 그리고

상기 제 2수성 반응 혼합물의 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체는 25℃ 이상의 유리전이 온도를 갖는 경질상 제 2단계 셸 중합체를 제공하도록 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제 1, 2, 혹은 3항에 따라 제조되는 수성 나노 복합체 분산물을 포함하는 플라스틱 첨가제 제조물.

청구항 17

제 1, 2, 혹은 3항의 방법에 따라 제조되는 수성 나노 복합체 분산물을 건조시켜 제조되는 나노 복합체 분말 제조물.

청구항 18

제 17항의 나노 복합체 분말 제조물을 포함하는 열가소성 수지 혹은 플라스틱 첨가제.

청구항 19

(a) 제 1단계 코어 중합체 10~90부; 및

(b) 제 2단계 나노 복합체 셸 90~10부

를 포함하는 코어-셸 나노 복합체 중합체 조성물.

청구항 20

제 19항에 있어서, 상기 제 2단계 나노 복합체 셸은:

(i) 최소 부분적으로 박리된 개질되지 않은 점토 0.1~20부, 및

(ii) 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 중합되는 중합체 80~99.9부를 포함함을 특징으로 하는, 코어-셸 나노 복합체 중합체 조성물.

청구항 21

제 20항에 있어서, 상기 (ii) 중합체는 C1-C18 알킬(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 이소보닐(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 알릴(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 아크릴산, 이타콘산, 메타크릴산, 에틸렌, 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 부타디엔, 비닐아세테이트, 비닐버사테이트, 스티렌, 비닐 방향족 단량체, 디비닐벤젠, 디비닐피리딘, 디비닐톨루엔, 디알릴 프탈레이트, 에틸렌(글리콜) 디(메트)아크릴레이트, 부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디비닐자일렌, 디비닐에틸벤젠, 디비닐술폰, 디비닐케톤, 디비닐술폰아이드, 디알릴말레이트, 디알릴 푸마레이트, 디알릴숙시네이트, 디알릴 카보네이트, 디알릴말로네이트, 디알릴 옥살레이트, 디알릴 아디페이트, 디알릴 세바케이트, 디비닐 세바케이트, 디알릴 타르트레이트, 디알릴 실리케이트, 트리알릴 트리카르발릴레이트, 트리알릴 아코니테이트, 트리알릴시트레이트, 트리알릴포스페이트, N,N-메틸렌디메타크릴아미드, N,N-메틸렌 디메타크릴아미드, N,N-에틸렌디아크릴아미드, 트리비닐벤젠 및 글리콜, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 레조르시놀, 글리콜의 모노티오 및 디티오 유도체의 폴리비닐 에테르 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는 코어-셸 나노 복합체 중합체 조성물.

청구항 22

제 20항에 있어서, 상기 최소 하나의 점토는 스멕타이트, 필로실리케이트, 몬트모릴로나이트, 사포나이트, 베이델라이트, 몬트로나이트, 헥토라이트, 스테벤사이트, 버미클라이트, 카올리나이트, 할로사이트, 합성 필로실리케이트 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는 코어-셸 나노 복합체 중합체 조성물.

청구항 23

평균 입자 직경이 20~500nm이며, 나노 복합체 분산물에서 총 건조 중합체 중량의 건조 중량을 기준으로 0.1~10%의 양으로 에멀전에 존재하는 다수의 중합체 시드를 포함하는 수성 에멀전을 제공하는 단계;

산함유 단량체인 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 제공하는 단계;

상기 단량체 혼합물과 상기 수성 에멀전을 합하는 단계;

최소 하나의 개질되지 않은 점토의 나노 복합체에서 총 건조 중합체 중량의 건조 중량을 기준으로 0.1~20%를 포함하는 수성 분산물을 상기 수성 에멀전에 첨가하는 단계; 및

중합체 점토 나노 복합체 분산물을 형성하기 위해 단량체의 최소 일부를 중합하는 단계를 포함하는 수성 나노 복합체 분산물의 제조방법.

청구항 24

평균 입자 직경이 20~500nm이며, 나노 복합체 분산물에서 총 건조 중합체 중량의 건조 중량을 기준으로 0.1~10%의 양으로 에멀전에 존재하는 다수의 중합체 시드를 포함하는 수성 에멀전을 제공하는 단계;

최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 제공하는 단계;

상기 단량체 혼합물과 상기 수성 에멀전을 합하는 단계;

나노 복합체에서 총 건조 중합체 중량의 건조 중량을 기준으로 0.1~20%를 포함하는 수성 분산물을 상기 수성 에멀전에 첨가하는 단계; 및

중합체 점토 나노 복합체 분산물을 형성하기 위해 단량체의 최소 일부를 중합하는 단계

를 포함하며, 상기 중합체 점토 나노 복합체 분산물내의 중합체의 유리전이 온도는 -80~50℃인 수성 나노 복합체 분산물의 제조방법.

청구항 25

평균 입자 직경이 20~500nm이며, 나노 복합체 분산물에서 총 건조 중합체 중량의 건조 중량을 기준으로 0.1~10%의 양으로 에멀전에 존재하는 다수의 중합체 시드를 포함하는 수성 에멀전을 제공하는 단계;

최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 제공하는 단계;

상기 단량체 혼합물 및 상기 수성 에멀전을 합하는 단계;

나노 복합체에서 총 건조 중합체 중량의 건조 중량을 기준으로 0.1~20%를 포함하는 수성 분산물을 상기 수성 에멀전에 첨가하는 단계; 및

중합체 점토 나노 복합체 분산물을 형성하기 위해 단량체의 최소 일부를 중합하는 단계

를 포함하며, 상기 수성 분산물을 중합단계 도중에 점진적으로 상기 에멀전에 첨가하는 수성 나노 복합체 분산물의 제조방법.

청구항 26

제 23, 24, 혹은 25항에 있어서, 상기 중합체 시드는 상기 단량체가 중합되는 동일한 반응기에서 형성됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 27

제 26항에 있어서, 상기 중합체 시드는 중층 점토의 건조 중량을 기준으로 0.1~200%를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 28

제 23, 24, 혹은 25항에 있어서, 상기 중합체 시드는 상기 단량체가 중합되는 상기 반응 용기에 도입됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 29

제 23, 24, 혹은 25항에 있어서, 상기 중합체 시드는 중층 점토의 건조 중량을 기준으로 0.1~20%를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 30

제 23 혹은 25항에 있어서, 상기 중합체 점토 나노 복합체 분산물내의 중합체의 유리전이 온도는 $-80\sim 140^{\circ}\text{C}$ 임을 특징으로 하는 방법.

청구항 31

제 23 혹은 25항에 있어서, 상기 중합체 점토 나노 복합체 분산물내의 중합체의 유리전이 온도는 $-80\sim 50^{\circ}\text{C}$ 임을 특징으로 하는 방법.

청구항 32

제 23, 24 혹은 25항에 있어서, 상기 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체는: C1-C18 알킬 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 이소보닐(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 알릴(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 아크릴산, 이타콘산, 메타크릴산, 부타디엔, 비닐아세테이트, 비닐버사테이트, 에틸렌, 스티렌, 비닐 방향족 단량체, 디비닐벤젠, 디비닐피리딘, 디비닐톨루엔, 디알릴 프탈레이트, 에틸렌 글리콜디(메트)아크릴레이트, 부틸렌 글리콜디(메트)아크릴레이트, 디비닐자일렌, 디비닐에틸벤젠, 디비닐술폰, 디비닐케톤, 디비닐술파이드, 디알릴말레이트, 디알릴푸마레이트, 디알릴숙시네이트, 디알릴 카보네이트, 디알릴말로네이트, 디알릴옥살레이트, 디알릴아디페이트, 디알릴세바케이트, 디비닐 세바케이트, 디알릴타르트레이트, 디알릴실리케이트, 트리알릴 트리카르발레이트, 트리알릴아코니테이트, 트리알릴시트레이트, 트리알릴포스페이트, N,N-메틸렌 디메타크릴아미드, N,N-메틸렌 디메타크릴아미드, 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 33

제 23, 24, 혹은 25항에 있어서, 상기 최소 하나의 점토는 스멕타이트 점토, 필로실리케이트, 몬트모릴로나이트, 사포나이트, 베이텔라이트, 몬트로나이트, 헥토라이트, 스테벤사이트, 버미큘라이트, 카올리나이트, 할로사이트, 합성 필로실리케이트 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 34

제 23, 24, 혹은 25항의 방법에 따라 제조되는 수성 나노 복합체 분산물을 포함하는 코팅제, 접착제, 코오킹, 혹은 밀폐제 제조물.

청구항 35

제 23, 24, 혹은 25항에 있어서, 상기 수성 분산물은 레독스-활성 다가 금속이온을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 36

제 35항에 있어서, 산화제를 상기 점토 분산물에 첨가함을 특징으로 하는 방법.

청구항 37

제 35항에 있어서, 환원제를 상기 점토 분산물에 첨가함을 특징으로 하는 방법.

청구항 38

제 35항에 있어서, 산화제 및 환원제를 상기 점토 분산물에 첨가함을 특징으로 하는 방법.

청구항 39

최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 중합되는 수성 에멀전 중합체를 혼합하는 단계를 포함하며, 상기 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체는 산함유 단량체이며 최소 하나의 개질되지 않은 점토의 에멀전 중합체의 건조 중량을 기준으로 0.1~20%인 수성 나노 복합체 분산물의 제조방법.

청구항 40

제 39항에 있어서, 상기 점토는 물에 예비 분산되며, 상기 점토는 물에서 최소 부분적으로 박리됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 41

제 39항에 있어서, 상기 중합체의 유리전이 온도는 $-80\sim 50^{\circ}\text{C}$ 임을 특징으로 하는 방법.

청구항 42

제 39항에 있어서, 상기 다른 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체는 C1-C18알킬(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 이소보닐(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 알릴(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 아크릴산, 이타콘산, 메타크릴산, 부타디엔, 비닐 아세테이트, 비닐 버사테이트, 스티렌, 에틸렌, 비닐 방향족 단량체, 디비닐 벤젠, 디비닐 피리딘, 디비닐톨루엔, 디알릴 프탈레이트, 에틸렌 글리콜디(메트)아크릴레이트, 부틸렌 글리콜디(메트)아크릴레이트, 디비닐자일렌, 디비닐에틸벤젠, 디비닐술폰, 디비닐케톤, 디비닐술폰아이드, 디알릴말레이트, 디알릴푸마레이트, 디알릴숙시네이트, 디알릴 카보네이트, 디알릴 말로네이트, 디알릴옥살레이트, 디알릴아디페이트, 디알릴 세바케이트, 디비닐세바케이트, 디알릴타르트레이트, 디알릴실리케이트, 트리알릴 트리카르발레이트, 트리알릴아코니테이트, 트리알릴시트레이트, 트리알릴포스페이트, N,N-메틸렌 디메타크릴아미드, N,N-메틸렌 디메타크릴아미드, N,N-에틸렌디아크릴아미드, 트리비닐벤젠, 및 글리콜, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 레소르시놀, 글리콜의 모노티오 및 디티오 유도체의 폴리비닐 에테르 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로 부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 43

제 39항에 있어서, 상기 최소 하나의 점토는 스팍타이트 점토, 필로실리케이트, 몬트모릴로나이트, 사포나이트, 베이델라이트, 몬트로나이트, 헥토라이트, 스테벤사이트, 버미큘라이트, 카올리나이트, 할로사이트, 합성 필로실리케이트, 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로 부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 44

제 39항의 방법에 따라 제조되는 수성 나노 복합체 분산물을 포함하는 코팅제, 접착제, 코오킹 혹은 밀폐제 제조물.

청구항 45

나노 복합체 분산물의 건조 중량을 기준으로 0.1~20%의 점토를 포함하는 최소 부분적으로 박리된 개질되지 않은 수성 점토 분산물을 제공하는 단계;

최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 상기 점토 분산물에 첨가하는 단계(단, 상기 단량체는 나노 복합체의 건조 중량을 기준으로 80~99.9%를 포함하며, 상기 최소 하나의 단량체는 산함유 단량체이다.)

중합체 점토 나노 복합체 분산물을 형성하기 위하여 상기 단량체를 중합하는 단계

를 포함하는 수성 나노 복합체 분산물의 제조방법.

청구항 46

나노 복합체 분산물의 건조 중량을 기준으로 0.1~20%의 점토를 포함하는 최소 부분적으로 박리된 개질되지 않은 수성 점토 분산물을 제공하는 단계; 및

나노 복합체 분산물의 건조 중량을 기준으로 80~99.9%를 포함하는 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 상기 점토 분산물에 첨가하는 단계; 및

중합체 점토 나노 복합체 분산물을 형성하기 위하여 상기 단량체를 중합하는 단계를 포함하며, 상기 중합체 점토 나노 복합체 분산물내의 중합체의 유리전이 온도는 $-80\sim 50^{\circ}\text{C}$ 인 수성 나노 복합체 분산물의 제조방법.

청구항 47

나노 복합체 분산물의 건조 중량을 기준으로 0.1~20%의 점토를 포함하는 최소 부분적으로 박리된 개질되지 않은

수성 점토 분산물을 제공하는 단계; 및

나노 복합체 분산물의 건조 중량을 기준으로 80~99.9%를 포함하는 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 상기 점토 분산물에 첨가하는 단계; 및

중합체 점토 나노 복합체 분산물을 형성하기 위하여 상기 단량체를 중합하는 단계를 포함하며, 상기 단량체는 중합단계 도중에 점진적으로 상기 점토 분산물에 첨가되는 수성 나노 복합체 분산물의 제조방법.

청구항 48

제 45항 내지 제47항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체의 유리전이 온도는 $-80\sim 50^{\circ}\text{C}$ 임을 특징으로 하는 방법.

청구항 49

제 45항 내지 제47항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체는: C1-C18알킬(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 이소보닐(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 알릴(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 아크릴산, 이타콘산, 메타크릴산, 부타디엔, 비닐 아세테이트, 비닐 비사테이트, 스티렌, 에틸렌, 비닐 방향족 단량체, 디비닐 벤젠, 디비닐 피리딘, 디비닐톨루엔, 디알릴 프탈레이트, 에틸렌 글리콜디(메트)아크릴레이트, 부틸렌 글리콜디(메트)아크릴레이트, 디비닐자일렌, 디비닐에틸벤젠, 디비닐술폰, 디비닐케톤, 디비닐술폰아이드, 디알릴말레이트, 디알릴푸마레이트, 디알릴숙시네이트, 디알릴 카보네이트, 디알릴말로네이트, 디알릴옥살레이트, 디알릴아디페이트, 디알릴 세바케이트, 디비닐세바케이트, 디알릴타르트레이트, 디알릴실리케이트, 트리알릴 트리카르발릴레이트, 트리알릴아코니테이트, 트리알릴 시트레이트, 트리알릴포스페이트, N,N-메틸렌 디메타크릴아미드, N,N-메틸렌 디메타크릴아미드, N,N-에틸렌디아크릴아미드, 트리비닐벤젠, 및 글리콜, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 레소르시놀, 글리콜의 모노티오 및 디티오 유도체의 폴리비닐 에테르 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로 부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 50

제 45항 내지 제47항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 최소 하나의 점토는 스멕타이트 점토, 필로실리케이트, 몬트모릴로나이트, 사포나이트, 베이델라이트, 몬트로나이트, 헥토라이트, 스테벤사이트, 버미큘라이트, 카올리나이트, 할로사이트, 합성 필로실리케이트 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로 부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 51

제 45항 내지 제47항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조되는 수성 나노 복합체 분산물을 포함하는 코팅제, 접착제, 코오킹 혹은 밀폐제 제조물.

청구항 52

제 45항 내지 제47항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 점토 분산물은 레독스-활성 다가 금속이온을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 53

제 52항에 있어서, 산화제를 상기 점토 분산물에 첨가함을 특징으로 하는 방법.

청구항 54

제 52항에 있어서, 환원제를 상기 점토 분산물에 첨가함을 특징으로 하는 방법.

청구항 55

제 52항에 있어서, 산화제 및 환원제를 상기 점토 분산물에 첨가함을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 일반적으로 중합체 점토 수성 나노 복합체 분산물 및 이의 제조 및 사용 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명은 수성 시스템에서 개질되지 않은 점토를 사용하여 중합체 점토 나노 복합체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 예를 들어, 열가소성 수지, 캡스톡, 코팅제, 밀폐제, 코르크, 접착제 및 플라스틱 첨가제로서 이러한 나노 복합체 조성물의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 열가소성 수지는 복합체를 제조하기 위하여 단독으로 혹은 다른 물질과 혼합하여 플라스틱 물질로 사용될 수 있다. 그러나, 플라스틱은 부서지기 쉽거나 혹은 충분한 강도가 떨어지기 때문에, 그 기계적 성질의 증가가 요구된다.
- <3> 열가소성 수지 개선 일 방법은 열가소성 수지의 기계적 및 용융처리성을 개질하기 위해 중합체 입자를 첨가하는 것이다. 예를 들어, 폴리비닐 클로라이드 수지(이후, "PVC")는 구조적 물질로의 사용에 특히 적합하게 하는 성질의 조합을 갖는다. 그러나, PVC는 부서지기 쉬울 수 있다. 이를 개선하기 위하여, PVC는 그 충격 강도를 증가시킬 수 있는 고무상을 갖는 중합체 입자와 혼합할 수 있다(예를 들어, 충격-개질제). 충격-개질된 PVC의 전형적인 용도는 건물의 벽판, 셔터, 창문 및 문틀의 기술적 프로파일, 레인 수송 시스템(예를 들어, 홈통, 수직홈통) 및 팬싱을 포함한다. 충격 개질제가 플라스틱 제조물의 충격-강도를 개선할 수 있으나, 개질된 플라스틱의 인장 및 굽힘 강도(예를 들어, 모듈러스)에서 공동으로 감소된다. 이에 따라, 모듈러스의 감소를 최소화하면서 충격 강도를 제공하는 열가소성 수지와 같은 플라스틱 제조물에 첨가제가 필요하다.
- <4> 복합체 물질에 있어서, 공-압출된 캡스톡층을 갖는 압출 가능한 열가소성 수지와 같은, 특정한 열가소성 수지가 보다 약한 플라스틱 기질을 갖는 제조물에 인성 및 강한 외부층을 제공하도록 사용될 수 있다. 압출 가능한 열가소성 수지의 예로는 이에 제한하는 것은 아니나, PVC, 클로리네이트된 폴리비닐 클로라이드("CPVC"), 고충격 폴리스티렌("HIPS"), 폴리프로필렌("PP"), 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌("ABS")를 포함한다. 풍화 및/혹은 물리적 충격으로부터 열가소성 수지를 방지하기 위하여, 예를 들어, 아크릴물질과 같은 캡스톡층은 PVC와 같은 기질을 공압출할 수 있다. 결과 복합체 물질은 증진된 내스크래치성, 충격 강도, 인장강도, 접착성, 외관성 및 내후성을 갖는다. 전형적으로 캡스톡 층은 기질 플라스틱보다 훨씬 얇으며, 복합체의 총두께의 10~25%일 수 있다(즉, 캡스톡 층 및 기질 플라스틱의 조합으로 정의되는 복합체).
- <5> 일반적으로 캡스톡 물질은 뛰어난 착색 보유 및 높은 기계적(예를 들어, 충격 및 인장)강도와 같은 예외적인 내후성을 포함하는 처리성 및 다른 물리적, 화학적 및 미적성질의 특정한 조합을 갖는다. 나아가, 캡스톡 물질은 광범위하게 사용되는 건축 물질과 같은 PVC를 제조하는 성질에 역효과를 미치지 않는다. 특히, 캡스톡 조성물은 이러한 물리적 성질 개선을 제공하기 위하여 전형적으로 강하며 인성이 있다. 다-단계 "코어-셸" 아크릴 중합체와 같은 라텍스 중합체가 캡스톡층에서 개질제로 사용될 수 있으나, 성질 증진을 위한 요구가 계속되고 있다.
- <6> 중합체 특성의 일 개선 방법은 복합체 물질을 제조하기 위하여 점토 물질을 중합체에 첨가하는 것이다. 그러나, 점토를 중합체에 편입시키는 것은 물성의 향상 특히 중합체의 기계적 성질에 바람직한 향상을 제공할 수 없다. 이는 예를 들어, 경계면 혹은 경계선에서 점토와 중합체 사이, 물질내의 점토와 중합체 사이의 친화성 부족으로 인한 것일 수 있다. 이에 관하여, 점토 및 중합체 사이의 친화성은 점토물질을 중합체 전체에 균일하게 분산시켜 결과 나노 복합체의 물성을 증진시킬 수 있다. 균일하게 분산되는 경우에, 상대적으로 넓은 점토의 표면적은 점토와 중합체 사이에 보다 많은 경계면을 제공할 수 있으며, 경계면에서 중합체 사슬의 유동성을 감소시켜 물성을 후속적으로 증진시킬 수 있다. 반대로, 점토와 중합체 사이의 친화성 결여는 중합체 전체에 균일하게 분산되기 보다는 농축된 점토의 포켓(pocket)을 갖음으로 조성물의 강도에 좋지 않은 영향을 미칠 수 있다. 점토 및 중합체 사이의 친화성은 일반적으로 점토는 원래 친수성이며, 이에 반해 상기된 적용에 사용되는 중합체는 일반적으로 소수성인 사실과 관련된다.
- <7> 점토 미네랄은 전형적으로 미-분쇄되며, 평판성(platy habit)을 갖는 수화된 알루미늄 실리케이트로 구성된다. 전형적인 점토 미네랄의 결정질 구조는 $\text{AlO}(\text{OH})_2$ 팔면체 층에 결합된 SiO_4 사면체 층의 결합으로 구성되는 다-중층(multi-layered) 구조이다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "갤러리(gallery)"는 중층 점토 미네랄의 내부층 공간을 의미한다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "d-중심간격(spacing)" 혹은 "기초 중심간격"은 단일층 두께 및 내부층 혹은 갤러리 두께의 합을 의미하며, 이는 다-층 미네랄의 반복 유니트이다. 점토 미네랄에 따라, 상기 갤러리는 물 및/혹은 포타슘, 소듐, 혹은 칼슘 양이온과 같은 다른 성분을 함유할 수 있다. 점토 미네랄은 이들의 성분 층 및 양이온의 혼합에 따라 변화된다. 사면체 그물구조에서 Si^{4+} 이온을 Al^{3+} 혹은 Fe^{3+} 로 치환하거나

혹은 팔면체 그물구조에서 다른 양이온을 Al^{3+} , Mg^{2+} , 혹은 Fe^{2+} 로 치환하는 것과 같은, 점토 미네랄의 양이온 동형치환이 전형적으로 일어나며, 점토 구조에 알짜 음전하를 부여할 수 있다. 물분자 혹은 소듐 혹은 포타슘 양이온과 같은 점토의 갤러리내에서 자연적으로 발생하는 원소는 이러한 알짜 음전하에 의해 점토층의 표면에 이끌린다.

<8> 나노 복합체는, 그 구성성분의 최소 하나가 나노미터 크기의 범위로 길이, 너비 혹은 두께와 같은 하나 이상의 차수를 갖는 조성물이다. 본 발명에서 사용되는 용어, "나노 복합체"는 중합체 분자가 최소 부분적으로 박리된 (exfoliated) 점토층 사이에 존재하는 물질의 상태를 의미한다. 최근, 중합체 매트릭스내에 분산된 약 1나노미터 두께의 실리케이트 층을 갖는 몬트모릴로나이트와 같은 중층 점토 물질을 함유하는 나노복합체가 중합체의 물성을 증진시키기 위한 수단으로서 발전되어 왔다. 물리적 혹은 기계적 성질을 효과적으로 증진시키기 위해, 상기 점토는 중합체 전체에 균일하게 분산되어 점토 및 중합체 사이의 보다 많은 경계면을 촉진시키며 그 경계면에서 점토와 중합체의 친화성을 증가시킨다. 나아가, 상기 점토가 중합체 전체에 균일하게 분산되는 경우에, 보다 적은 점토 물질이 나노 복합체의 물성에 역효과를 미치지 않으면서 나노 복합체 조성물에 첨가될 수 있다.

<9> 중합체-점토 나노 복합체는 몇몇 일반적인 종류: 삽입된 나노 복합체, 박리된 나노 복합체 혹은 이들의 혼합물 중 하나로 특징화될 수 있다. 본 발명에서 사용된 용어 "삽입된 (intercalated) 나노 복합체"란, 점토층 사이에 균일하게 삽입된 중합체로 이루어지는 나노 복합체를 의미한다. 본 발명에서 사용되는 용어 "박리된 (exfoliated) 나노 복합체"란, 1nm-두께의 점토 층이 미규모의 복합체 구조를 형성하는 매트릭스에 분산되는 나노복합체를 의미한다. 후자 종류의 복합체 혹은 박리된 나노복합체는 중합체에 이용가능한 점토층의 전체 표면을 형성하여 중합체-점토 상호작용을 최대화한다. 이러한 변형은 결과 중합체의 기계적 및 물리적 성질에 가장 큰 변화를 가져올 수 있다. 반대로, 본 발명에서 사용되는 용어 "통상적인 복합체"란, 상기 점토가 통상적인 층 전체로 작용하며, 나노-스케일로 분산되지 않는 복합체를 의미한다. 일반적으로 이러한 복합체는 박리된 나노 복합체에서 보여지는 기계적 및 물리적 특성의 향상이 기대되지 않는다. 본 발명의 특정한 구현에 있어서, 중합체 점토 나노복합체에서 점토의 몇몇 일부가 박리된 혹은 삽입된 복합체보다 큰 구조로 존재할 수 있다.

<10> 경계면에서 상기 점토와 상기 중합체 사이의 친화성을 더욱 증진시키며 중합체 내에 균일한 점토 분산물을 제공하기 위하여, 상기 점토의 내부층 표면 화학은 실리케이트 층을 덜 친수성으로 만들어 개질할 수 있다. 상기 점토의 내부층 표면 화학을 변형하는 통상적인 방법은 중합체 내에 편입시키기 전에 점토 분산물을 제조하기 위하여, 계면활성제 혹은 실란과 같은 개질제의 사용을 포함한다. 예를 들어, 계면활성제는 전형적으로, 친수성 작용(물 혹은 점토와 같은 극성 매질에 친화성을 갖음), 유기친화성 작용(오일 혹은 중합체와 같은 유기 분자에 친화성을 갖음)을 갖는 분자를 포함한다. 계면활성제의 용도는 중합체 내에 점토를 분산시키는 것이다. 본 발명에서 사용되는 용어 "소수성 개질된 점토"란, 계면활성제, 실란 혹은 다른 개질제와 같은 작용제의 사용으로 개질된 표면화학을 가질 수 있는 점토를 의미한다.

<11> 점토를 덜 친수성으로 만들기 위해 사용되는 전형적인 작용제는 이에 제한하는 것은 아니나, 아미노산, 알킬암모늄 이온, 실란, 아미노메틸스티렌 혹은 리빙(living) 자유 라디칼 중합 개시제("LFRP")를 포함할 수 있다. 나아가, 나노 복합체의 합성에 적합한 다른 작용제의 비-제한 예가 참고 문헌 M. Ogawa 등의 "Preparation of inorganic-organic nanocomposites through intercalation of organoammonium ions into layered silicates", Bull. Chem. Soc. Jpn., 70, 2593-2619(1997)에 제공된다.

<12> 아미노산 계면활성제는 기본적인 아미노기($-NH_2$) 및 산성 카르복시기($-COOH$)로 구성될 수 있는 분자이다. 산성 매질로 도입되는 경우, 양성자는 $-COOH$ 기로부터 분자내 NH_2 기로 이동될 수 있다. 양이온 교환은 형성되는 $-NH_3^+$ 작용기 사이에서 일어나며 자연적으로 발생하는 양이온(즉, Na^+ , K^+ 등)은 점토층 사이에 존재하는 것으로 여겨진다. 이는 $-NH_3^+$ 작용기가 자연 발생 양이온을 대신하는 독립층 사이에서 "샌드위치"되는 삽입된 상태가 된다. 본 발명에서 사용되는 용어 "삽입"이란, 점토 물질의 층 사이에 외부 분자, 원자 혹은 이온을 편입시키는 것을 의미한다. 삽입된 상태의 결과로서, 상기 점토는 유기친화성이 된다. 아미노산 계면활성제는 이들의 산 작용기가 층 사이에 삽입되는 ϵ -카프로락탐과 함께 중합될 수 있기 때문에, 폴리아미드 6-점토 혼성의 제조에 일반적으로 사용된다. 결과로서, 갤러리내(intragallery) 중합은 나노 복합체를 형성함으로써 중합체 매트릭스내의 점토를 박리한다.

<13> 옹염(onium salt)과 같은 알킬암모늄 이온 계면활성제는 나노 복합체 물질의 점토 분산물 제조에 일반적으로

사용된다. 전형적인 알킬암모늄 이온의 기본적인 화학식은 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3^+$ 이며, 이 때 n 은 1 내지 18이다. 또한 상기 알킬암모늄 이온은 삽입 상태가 되는 점토 플레이트렛(platelet) 사이에 존재하는 자연 발생 양이온과 바로 교환되는 것으로 여겨진다. 나아가, 상기 알킬 암모늄 이온은 점토 층 사이의 d-중간거리를 증가시킬 수 있으며, 또한, 다른 극성을 갖는 유기물질을 점토층 사이에 삽입시켜 점토의 표면 에너지를 낮출 수 있다.

<14> 또한, 실란은 불포화 폴리에스테르-점토 나노복합체의 합성에 사용될 수 있다. 실란은 유기실리콘 단량체 과이며, 이는 화학식 R-SiX_3 로 특징화될 수 있으며, 이 때, R은 유기작용기이며, 가수분해에 안정한 방법으로 실리콘에 결합되며, X는 가수분해에 의해 실라놀기로 전환될 수 있는 가수분해 가능한 기를 의미한다. 실란은 무기 표면에 결합을 형성하여 실리콘 혹은 알루미늄에 우선적으로 결합되는 수산화기를 갖는 점토와 같이 무기표면과 상호작용 하는 것으로 여겨진다.

<15> 소수성 개질된 점토는 나노 복합체 물질의 제조에 종종 사용되어 왔다. 아티클, Xavier Kornmann의("Kornmann"이라 함) "Synthesis and Characterization of Thermoset-Clay Nanocomposites"에서는 원위치 중합, 용융 삽입 혹은 용액-기초 중합 방법으로 소수성 개질된 점토를 사용하는 몇몇의 나노 복합체 합성 실시예가 제공된다. 원 위치(in-situ) 중합 방법에 있어서, 상기 아티클에서 "유기점토"로 언급되는 소수성 개질된 점토는 나노 복합체의 제조를 위해, 단량체에서 팽윤된 다음, 경화제를 첨가하거나 혹은 온도를 증가시켜 중합반응을 개시한다. 중합 반응이 점토의 박리를 일으키는 것으로 여겨진다. 용융 삽입 방법에 있어서, 나노 복합체를 제조하기 위하여 용융 열가소성 수지를 소수성 개질된 점토와 혼합한 다음, 유리전이 온도 이상의 온도에서 가열냉각한다. 마지막으로, 중합체 용융 삽입 방법에서, 상기 소수성 개질된 점토는 먼저 톨루엔 혹은 N,N-디메틸포름아미드와 같은 용매에서 팽윤된다. 그 후, 상기 중합체를 용매에 용해시키고 점토층 사이에 삽입시킨다. 그 후, 상기 용매를 증발시켜 결과 나노복합체로부터 제거한다.

<16> 아티클, Dong Choo Lee 및 Lee Wook Jang(이후, "Lee")등의 "Preparation and Characterization of PMMA-Clay Hybrid Composite by Emulsion Polymerization", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 61, No 7, August 15, 1996에서는 메틸 메타크릴레이트("MMA")단량체가 수상에 분산되며, 소듐 몬토모틸로나이트 점토의 존재하에서 수용성 라디칼 개시제와 중합되는 배치 에멀전 중합 방법이 논의된다. 상기 결과 중합체 점토 나노 복합체는 상승된 강도와 함께 보다 높은 Tg를 갖는다. 본 발명자는 중합체 점토 나노 복합체

<17> 소수성 개질된 점토를 사용하는 수성 분산물에서 나노 복합체의 제조시, 상당한 처리 어려움이 있다. 이에 대하여, Elspass등(이후, "Elspass")의 미국 특허 제 5,883,173에서는 중층(점토)물질의 분산물 존재하에서 라텍스 중합체를 중합하거나 혹은 혼합하여 단일 단계 고무상 나노 복합체 물질을 제조하는 방법이 개시된다. 제공되는 수성 라텍스 방법에 있어서, Elspass는 층 분리를 위해 오늄염과 같은 계면활성제를 물에 분산시킨 다음, 상기 단량체를 약 46시간동안 중합하여 중합체를 층 사이에 삽입시키는 것을 개시한다.

<18> 층을 박리하기 위한 계면활성제의 첨가 단계는 시간-낭비이다(예를 들어, Elspass는 점토, 계면활성제, 및 단량체 슬러리를 20시간동안 혼합하는 단계 후에 추가로 26시간동안 중합하는 단계를 개시한다.). 게다가, 상기 박리된 점토 분산물은 점성이 높아지며 처리 문제를 일으키는 경향이 있다. 본 발명의 방법은 Elspass에 의해 개시된 것보다 훨씬 빨라지며, 점도가 보다 낮아진다.

<19> 참고문헌, Huang등의 "Synthesis and Characterization of PMMA Nanocomposites by Suspension and Emulsion Polymerization", Amer. Chem. S.(2000)("Huang")에서는 서스펜션 중합 혹은 에멀전 중합으로 나노 복합체를 제조하기 위하여 소수성 개질된 점토의 사용이 개시된다. 서스펜션 중합 도중에, 상기 소수성 개질된 점토는 "서스펜션 안정화제"로 사용되며, 에멀전 중합 도중에, 상기 계면활성제는 에멀전화제로 사용되며, 상기 개질되지 않은 점토는 중합후에 첨가되었다. 결과 나노 복합체의 Tg가 너무 높기 때문에, 본 발명에 개시된 다양한 적용에서는 유용하지 않다. 나아가, 상기 나노 복합체는 수성 시스템 보다는 "용융 공정"에 의해 제조된다.

<20> 소수성 개질된 점토를 사용함에 있어, 또 다른 결점은 점토의 개질에 사용되는 작용제 특히, 양이온성 계면활성제가 중합체 라텍스 에멀전을 불안정화할 수 있다는 것이다. 또한 점토의 분산에 사용되는 오늄염과 같은 다양한 계면활성제는 에멀전화제이다. 몇몇 경우에 있어서, 이러한 오늄염 개질된 점토의 존재하에서 안정한 중합체 라텍스의 제조시 상당한 어려움이 경험될 수 있다. 오늄염의 존재하에서 이러한 에멀전을 안정하게 유지하기 위하여, 다량의 에멀전화제가 요구될 수 있다. 다량의 에멀전화제는 그 최종 용도에 있어서 중합체의 특성을 감소시킬 수 있다(예를 들어, 감소된 내수성). 게다가, 다량의 에멀전화제는 중합체 라텍스 입자의 제조에 좋지 않은 영향을 미칠 수 있다. 용액 기초 나노 복합체의 합성에 전형적으로 사용되는 개질제, 예를 들어, 디메틸 디(하이드로젠화된 탈로우) 암모늄은 수성 시스템에서 매우 소수성이며, 입자 크기 제어의 손실 혹은 라텍스 용

고를 일으킬 수 있다. 비-균일 중합체 라텍스 입자 형성은 다양한 에멀전 소적(droplet) 크기로 인해 비-균일 중합체 입자 크기가 결과 될 수 있다. 또한, 다량의 에멀전화제는 "2차 입자"를 형성할 수 있으며, 입자 크기 분포가 더욱 광범위해질 수 있다. 뿐만 아니라, 이러한 넓은 입자 크기 분포로 인하여, 분말(작은 중합체 입자의 존재로부터 결과되는 더스트)로 건조시, 에멀전의 시어 불안정성, 중합체 분자량의 변화성(중합체 공정 및 특성에서의 변화성) 및 특성의 감소와 같은 문제점이 발생한다.

<21> 상기된 문제점은 에멀전 중합 방법을 사용하여 라텍스 중합체 입자의 형성을 더욱 악화시킨다. 보다 상세하게, 상기된 문제점은 다-단계 라텍스 중합체 입자의 형성을 더욱 악화시킨다. 이러한 문제에 영향을 받기 쉬운 다-단계 중합체 공정의 예로는 "코어-셸" 중합체 입자의 제조 및 단계적인 단량체 첨가 혹은 "그래드-첨가(grad-add)" 공정을 사용하는 것을 포함한다.

<22> 본 발명은 박리된 상태를 만들기 위하여 계면활성제와 같은 개질제의 사용이 요구되지 않는다. 이에 따라, 본 발명은 개질되지 않은 점토를 사용하여 에멀전 중합체를 갖는 수성 나노 복합체 분산물의 제조와 관련된 상기된 문제점의 해결에 관한 것이다.

<23> 이와 같이, 에멀전 중합과 같은 수성 기초 시스템에서 개질되지 않은 점토를 편입시킨 중합체 점토 나노 복합체를 제조하는 것은 놀라우며 예상치 못한 것이다. 본 발명의 방법은 입자 크기, 안정성, 및 중합속도의 제어를 나타내는 중합체 점토 나노 복합체를 제공한다. 본 발명의 방법은 온도와 같은 반응 조건을 제어하며, 이는 산업용 혹은 상업용 제조에 이롭다. 또한 본 발명의 방법은 결과 수성 나노 복합체 분산물의 점도가 제어되며, 이로써 높은 점도로 인한 처리 문제점이 회피된다. 나아가, 본 발명은 예상되는 Tg의 증가없이 강도가 증가되는 연성 필름 형성 중합체 점토 나노복합체의 제조방법을 제공한다.

<24> 본 발명의 방법에 따라 제조되는 나노 복합체는 예를 들어, 코팅제, 밀폐제, 열경화성 플라스틱, 텍스타일, 텍스타일 바인더, 코르크, 접착제 및 플라스틱 첨가제와 같이 다양한 조성물로 바로 적합하게 사용되는 형태로 제공될 수 있다. 본 발명의 중합체 점토 나노 복합체는 점토 수준 0.1~20%에서 차단성, 가요성등과 같은 부수적인 성질에 역효과를 조금 가지거나 혹은 가지지 않는, 증가된 인장강도와 같이 충분한 성질 향상을 보여준다. 반대로, 통상적인 조성물은 충분한 보강을 위하여 충전제의 15~30%가 전형적으로 요구된다. 이러한 충전제의 수준에서, 차단성, 가요성등과 같은 부수적인 성질이 감소된다.

발명의 상세한 설명

<25> 본 발명은 부분적으로, 수성 시스템에서의 나노 복합체 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명의 일구현에 있어서, 수성 나노 복합체 분산물의 제조방법이 제공되며, 제 1 및 제 2수성 반응 혼합물에 제공되고, 합한 다음, 상기 제 1 및 제 2 수성 반응 혼합물에서 최소 부분의 상기 에틸렌계 불포화 단량체가 혼합된다. 상기 제 1수성 반응 혼합물은 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체 및 임의의 최소 하나의 계면활성제를 포함하며, 상기 제 2수성 반응 혼합물은 최소 하나의 가볍게 개질된 점토를 갖는 최소 부분적으로 박리된 수성 점토 분산물, 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체 및 임의의 계면활성제를 포함한다. 특정한 구현에 있어서, 상기 단량체는 합하는 단계 다음에 중합된다. 그러나, 이러한 단계는 다양한 다른 순서로 수행될 수 있는 것으로 이해된다. 예를 들어, 일구현에 있어서, 상기 제 2제공단계 및 합하는 단계는 중합 단계 전 혹은 후에 수행될 수 있다.

<26> 본 발명의 다른 구현에 있어서, 다수의 중합체 시드를 포함하는 수성 분산물을 제공하는 단계, 수성 에멀전을 분산물에 첨가하는 단계, 중합체 점토 나노 복합체 분산물을 제조하기 위하여 상기 단량체를 중합하는 단계를 포함하는 수성 나노 복합체 분산물의 제조방법이 제공되며, 상기 중합체 시드는 20~500나노미터의 평균 입자 직경을 가지며, 상기 나노 복합체 분산물의 총 건조 중합체 중량의 건조 중량을 기준으로 0.1~10%로 분산물에 존재한다. 상기 수성 분산물은 중층, 개질되지 않은 점토의 나노 복합체 분산물에서 총 건조 중합체 중량의 건조 중량을 기준으로 0.1~20%를 포함한다. 최소 부분의 단량체는 중합체 점토 나노 복합체 분산물을 형성하여 중합된다. 그러나, 이러한 단계는 다양한 다른 순서로 수행될 수 있다.

<27> 본 발명의 여전히 다른 구현에 있어서, 본 발명의 방법에 따라 제조되는 코팅제, 접착제, 코르크, 밀폐제, 플라스틱 첨가제, 열경화성 플라스틱, 텍스타일, 텍스타일 바인더, 및 열가소성 수지가 제공된다.

<28> 본 발명의 부가적인 구현에 있어서, 본 발명의 방법에 따라 제조되는 나노 복합체 중합체 입자 분산물을 건조하여 제조되는 중합체 점토 나노 복합체 분말이 제공된다.

<29> 본 발명의 부가적인 구현에 있어서, 제 1단계 코어 중합체 및 제 2단계 나노 복합체 셸을 포함하는 코어-셸 나

노 복합체 중합체 조성물이 제공된다. 이러한 구현에 있어서, 상기 제 2단계 나노 복합체 셀은 최소 부분적으로 박리된 개질되지 않은 점토의 최소 10부 및 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체 유니트로부터 유도되는 중합체의 최대 90부를 포함한다.

<30> 본 발명의 다른 구현에 있어서, 나노 복합체 분산물의 건조 중량을 기준으로 0.1~20%를 포함하는 최소 부분적으로 박리된 개질되지 않은 수성 점토 분산물을 제공하는 단계, 나노 복합체 분산물의 건조 중량을 기준으로 80~99.9%를 포함하는 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 점토 분산물에 첨가하는 단계, 및 중합체 점토 나노 복합체 분산물을 제조하기 위하여 단량체를 중합하는 단계를 포함하는 수성 나노 복합체 분산물의 제조방법이 제공된다.

<31> 본 발명의 부가적인 구현에 있어서, 수성 에멀전 중합체 및 최소 0.1%의 중층 개질되지 않은 점토를 포함하는 수성 나노 복합체 분산물의 제조방법이 제공된다.

<32> 이하 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

<33> 본 발명은 에멀전 중합 시스템의 개질되지 않은 점토를 사용하여 나노 복합체, 조성물, 입자, 콜로이드 및 분산물의 제조방법에 관한 것이다. 다-단계 및 그라드-첨가 중합과 같은 다양한 에멀전 중합 방법이 나노 복합체 중합체 물질의 제조에 유용하며, 계면활성제와 같은 개질제가 점토층의 박리를 위하여 사용되지 않는다는 것이 발견되었다. 본 발명은 이 기술분야의 소수성 개질된 점토의 사용으로 전형적으로 경험되는 입자 크기, 점도 혹은 다른 부수적인 성질과 같은 처리 어려움을 극복한다. 또한, 본 발명은 예를 들어, 코팅제, 밀폐제, 열경화성 수지, 텍스타일, 텍스타일 바인더, 코오크, 접착제 및 플라스틱 첨가제와 같이 수성 기초 나노 복합체 조성물의 용도를 제공한다.

<34> 본 발명의 특정한 구현에 있어서, 상기 나노 복합체는 에멀전-기초 중합기술로 중합된다. 예를 들어, 수성 나노 복합체 분산물의 제조에 있어서, 둘 이상의 분리 수성 반응 혼합물이 초기에 제조될 수 있으며, 이는 하나 혹은 모든 반응 혼합물내에서 단량체의 다-단계 에멀전 중합으로 수행된다. 본 발명은 주로 두 단계의 다-단계 중합을 논의하나, 두-단계 이상의 단량체 중합이 추가로 구성되는 것으로 여겨진다. 본 발명에서 사용되는 용어 "단계", "다-단계" 및 "코어-셀"은 예를 들어, 미국 특허 제 3,793,402, 3,971,835, 5,534,594 및 5,599,854에서의 의미와 같이 가능한 넓은 의미를 포함하는 것으로 의도되며, "단계된(staged)" 및 "다-단계된" 중합체를 달성하기 위한 다양한 수단이 개시된다. 제 1수성 반응 혼합물은 전형적으로 단량체 혼합물을 포함하며, 상기 제 2수성 반응 혼합물은 수성 점토 분산물 및 임의의 단량체 혼합물을 포함한다. 그러나 특정한 구현에 있어서, 제 1수성 반응 혼합물은 또한 수성 점토 분산물을 포함할 수 있다. 용어 "수성 나노 복합체 분산물"은 수성 혹은 수상을 부가적으로 포함하는 점토 및 중합체 나노 복합체에 관한 것이다. 특정한 구현에 있어서, 상기 제 1 및/혹은 제 2수성 반응 혼합물에서 단량체 혼합물은 에멀전화될 수 있다. 이러한 구현에 있어서, 제 1 및 제 2수성 반응 혼합물에서 단량체 혼합물은 동일한 단량체를 포함할 수 있거나 혹은 다른 단량체를 포함할 수 있다. 본 발명의 일구현에 있어서, 수성 나노 복합체 분산물내의 단량체의 총량을 기준으로 점토의 중량%는 0.05~20%, 바람직하게는 0.1~15%, 보다 바람직하게는 0.1~10%, 그리고 보다 더 바람직하게는 0.5~5%일 수 있다.

<35> 상기 수성 나노 복합체 분산물은 최소 일종류의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도되는 중합 유니트를 함유한다. 본 발명에서 사용되는 용어 "~로부터 유도되는 유니트"란, 알려진 중합 기술에 따라 합성되는 중합체 분자를 의미하며, 이 때 중합체는 그 성분 단량체"로부터 유도되는 유니트"를 함유한다. 바람직하게, 수성 나노 복합체 분산물내의 중합 유니트는 물 불용성이며 즉, 낮은 혹은 어떠한 물 용해도를 가지지 않도록 에틸렌계 불포화 단량체가 선택된다. "물- 불용성"이란, 단량체의 물용해도가 25~50℃의 온도에서 150밀리몰/리터 이하임을 의미한다.

<36> 전형적으로, 상기 단량체 혼합물의 제조는 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체와 물 및 임의의 에멀전화제를 격렬하게 혼합하는 것을 포함한다. 본 발명의 다른 구현에 있어서, 상기 단량체는 "니트"하게 첨가되며 즉, 물 없이 첨가될 수 있다. 상기 단량체 혼합물에서 단량체, 물, 및 에멀전화제의 양은 예를 들어, 특정한 단량체 및/혹은 선택되는 에멀전화제, 의도되는 최종-용도, 중합 기술등에 따라 변화될 수 있다. 특정한 구현에 있어서, 상기 단량체 혼합물에서 단량체의 양은 25~100중량%, 바람직하게는 40~90중량%, 보다 더 바람직하게는 60~80중량%이다. 수성 기초인 경우에, 상기 단량체 혼합물에서 물의 양은 에멀전화된 단량체 혼합물(예를 들어, 단량체, 에멀전화제, 및 물)의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.1~75중량%, 보다 바람직하게는 10~60중량%, 보다 더 바람직하게는 20~40중량%이다. 상기 단량체 혼합물에 에멀전화제가 첨가되는 경우, 그 양은 0.01~10중량%, 바람직하게는 0.05~2중량%, 그리고 보다 더 바람직하게는 0.1~1중량%이다. 상기 에멀전화제의 양이 너무 낮으면, 상기 단량체 에멀전 소적 크기는 너무 커지거나 혹은 불안정한 에멀전을 일으킬 수 있다. 상기 에멀전

의 양이 너무 많으면, 과량의 에멀전화제는 중합 반응과 상호작용할 수 있다.

<37> 중합될 수 있는 단량체는 The Polymer Handbook, 3rd Edition, Brandrup and Immergut, Eds., Wiley Interscience, Chapter 2, (1989)에 열거된 것과 같이 기술분야에 일반적으로 알려진 어떠한 에틸렌계 불포화 단량체를 포함한다. 적합한 에틸렌계 불포화 단량체로는 예를 들어, C₁-C₁₈ 알킬(메트)아크릴레이트 단량체(예를 들어, 메틸-, 에틸-, 프로필-, n-부틸-, sec-부틸-, tert-부틸-, 펜틸-, 이소보닐-, 헥실-, 헵틸-, n-옥틸-, 2-에틸헥실-, 데실-, 운데실-, 도데실-, 라우릴-, 세틸, 및 스테아릴-(메트)아크릴레이트 등); 비닐 방향족 단량체(예를 들어, 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 파라-메틸 스티렌, 클로로스티렌, 비닐 톨루엔, 디브로모스티렌, 트리브로모스티렌, 비닐나프탈렌, 이소프로페닐 나프탈렌, 디비닐벤젠등); 비닐 에스테르(예를 들어, 비닐 아세테이트; 비닐버사테이트; 등); 비닐-불포화 카르복시산 단량체(예를 들어, 메타크릴산, 아크릴산, 말레산, 이타콘산); 질소-함유 비닐 불포화 단량체(예를 들어, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 C₁-C₁₈ 알킬(메트)아크릴아미드등); 디엔(예를 들어, 부타디엔 및 이소프렌); 에틸렌, 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메트)아크릴레이트등을 포함한다. 본 발명에서 사용되는 용어 "(메트)아크릴레이트"란, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 모두의 에스테르를 칭한다.

<38> 바람직한 내후성을 갖는 나노 복합체 조성물의 제조에 있어서, 알킬(메트)아크릴레이트의 종류로부터 선택되는 단량체를 사용하는 것이 바람직하다. 저 비용의 상업적으로 이용 가능한 수성 나노 복합체 분산물의 제공에 있어서, 에틸렌계 불포화 단량체는 C₁-C₁₈ 알킬 메타크릴레이트, C₁-C₁₈ 알킬 아크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 부타디엔, 비닐 방향족 단량체등으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 코팅제 및 접착제를 제조하는 수성 나노 복합체 분산물의 사용에 있어서, C₁-C₁₈ 알킬(메트)아크릴레이트 단량체; 아크릴산; 메타크릴산; 이타콘산; 비닐 아세테이트; 비닐 버사테이트; 비닐 방향족 단량체등을 사용하는 것이 바람직하다. 상대적으로 낮은 비용 및 상업적 이용성으로 다양하게 적용되는 수성 나노 복합체 분산물의 제공에 있어서, n-부틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 스티렌, 부타디엔, 아크릴산 및 메타크릴산 단량체를 사용하는 것이 보다 더 바람직할 것이다.

<39> 중합체를 공유결합 가교하거나 및/혹은 다단계 중합체를 그래프트 링크(graft link)하는 것이 바람직한 경우에, 가교제 및/혹은 그래프트링커가 단량체 혼합물에 또한 포함될 수 있다. 본 명세서에서 사용된 용어 "가교제"는 동일한 종류의 중합체 분자 사이에서 둘 이상의 공유 결합을 형성할 수 있는 다-작용성 단량체를 칭한다. 본 발명에서 사용되는 용어 "그래프트 링커"는 다른 종류의 중합체 분자를 갖는 일종류의 중합체 분자 사이에서 둘 이상의 공유결합을 형성할 수 있는 다-작용성 단량체를 칭한다. 적합한 가교제 혹은 그래프트링커(graftlinker)로는 예를 들어, 디 비닐벤젠, 부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 올리고에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 올리고에틸렌 글리콜 디메트-아크릴레이트, 트리메틸올-프로판 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디메트-아크릴레이트, 트리메틸올-프로판 트리아크릴레이트("TMPA") 혹은 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및 알릴아크릴레이트, 디알릴말레이트, 및 일반적인 알릴메타크릴레이트등과 같은 불포화 카르복시산 알릴에스테르와 같은 알칸폴리올-폴리아크릴레이트 혹은 알칸폴리올-폴리메타크릴레이트를 포함한다.

<40> 특정한 바람직한 구현에 있어서, 상기 단량체 혼합물 내의 최소 하나의 단량체는 극성 단량체이다. 본 발명에서 사용되는 용어 "극성 단량체"란, 부분적으로 혹은 완전히 음전하를 갖는 단량체를 의미한다. 이러한 단량체의 예로는 이에 제한하는 것은 아니나, 카르복시산, 포스페이트 혹은 술페이트 작용기를 함유하는 단량체를 포함한다. 극성 단량체의 부가적인 예로는 하이드록실, 에스테르, 에테르, 알데히드 및 케톤 작용기를 포함하는 단량체이다. 바람직하게, 상기 극성 단량체는 카르복시산 함유 단량체이다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "산 함유 단량체"란, 하나 이상의 산 작용기 혹은 알데히드와 같은 산을 형성할 수 있는 작용기 예를 들어, 메타크릴산 무수물, 말레산 무수물, 혹은 이타콘산 무수물을 함유하는 어떠한 에틸렌계 불포화 단량체를 의미한다. 산 함유 단량체의 예로는 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산 및 푸마르산과 같은 카르복시산 함유 에틸렌계 불포화 단량체; 아크릴옥시프로피온산 및 (메트)아크릴옥시프로피온산; 스티렌 술폰산, 소디움 비닐 술포네이트, 술포에틸 아크릴레이트, 술포에틸 메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트-2-술폰산 혹은 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산과 같은 술폰산-함유 단량체; 포스포에틸메타크릴레이트; 상기 산 함유 단량체에 상응하는 염; 혹은 이들의 혼합물을 포함한다. 본 발명의 다른 구현에 있어서, 상기 극성 단량체는 부분적으로 혹은 완전히 음전하를 갖는 삼합체와 같은 극성 올리고머 혹은 불포화 올리고머에 관한 것이며, 이는 종말 불포화도와 같은 하나 이상의 불포화점을 갖는다. 본 발명의 특정한 구현에 있어서, 상기 극성 단량체는 염기에 용해될 수 있는(즉, 많은 CO₂H기를 함유하며, 알칼리 가용성인) 저분자량 중합체 안정화제를 포함한다. 이러한 극성 중

합체 안정화제의 비-제한 예에 있어서, Rohm and Haas, Inc, Philadelphia, PA로부터 제조되는 MOREZ™ 101 혹은 TAMOL™ 모듈을 포함한다. 이러한 구현에 있어서, 상기 시스템에서 극성 안정화제의 양은 15~50중량%일 수 있다.

<41> 특정한 구현에 있어서, 상기 수성 점토 분산물 혹은 제 2반응 혼합물은 음이온성 단량체인 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체의 단량체 혼합물을 포함할 수 있다. 바람직하게, 상기 음이온성 단량체는 산 함유 단량체이다. 이러한 구현에 있어서, 일부의 음이온성 단량체가 "스테이지"되며, 즉, 음이온성 단량체의 일부, 50% 이하, 바람직하게는 25% 이하, 보다 더 바람직하게는 10%이하가 점토가 함유되지 않은 상기 제 1수성 반응 혼합물에 첨가되며, 잔여의 음이온성 단량체가 상기 제 2수성 반응 혼합물에 첨가된다. 산-함유 단량체를 포함하는 구현에 있어서, 산 작용기는 점토 갤러리에서 평형을 유지시키며 중합 공정 도중에 그안에 잔류하는 것으로 여겨진다. 산 함유 단량체는 점토를 함유하는 수성 반응 혼합물의 점도 저하를 보조하며 중합체와 점토 표면의 친화성을 증가시킬 수 있다. 음이온성 단량체 첨가의 단계적인(staged) 방법은 상기 음이온 단량체를 제 1 수성 반응 혼합물에 연속(straight) 첨가하는 것에 비하여 물성을 증가시킬 수 있다.

<42> 산-함유 단량체가 단계적인(staged) 구현에 있어서, 점토를 함유하는 제 2수성 반응 혼합물에 스테이지된 산의 양은 상기 수성 나노 복합체 분산물에 장입된 총 산의 0~100%일 수 있다. 상기 제 2수성 반응 혼합물은 상기 수성 나노 복합체 분산물내의 산 함유 단량체의 1~50%, 바람직하게는 5~25%, 보다 더 바람직하게는 5~15%를 함유할 수 있다. 보다 높은 수준의 산(즉, 상기 수성 나노 복합체 분산물내의 총 단량체의 10%이상이 산 함유 단량체인 경우)을 사용하는 구현에 있어서 혹은 상기 중합체 분산물의 안정화에 음이온성 계면활성제를 사용하는 구현에 있어서, 낮은 %의 산 함유 단량체가 상기 제 2수성 반응 혼합물에 편입된다. 최적량의 산 함유 단량체는 상기 반응 혼합물의 조성물 및 산종류에 따라 달라지지만, 산 함유 단량체의 양은, 상기 점토의 CEC를 갖는 당량 및 2가(혹은 보다 높은 원자가)이온의 일반적인 수준이 될 것이며, 만약 존재한다면, 상기 제 2수성 반응 혼합물에 첨가된다. 따라서, 상기 중합체와 점토 사이의 친화성을 증가시키는 최적량은 일 점토산기, 일 2가이온, 및 일 산함유 단량체를 포함할 것이다. 상기 최적량은 점토로 중합체를 개질하기 위하여 제 2수성 반응 혼합물에 필요한 만큼의 산함유 단량체만이 사용될 것이며; 그 후, 상기 제 1수성 반응 혼합물내의 잔여량의 산함유 단량체는 중합체/점토 나노복합체 입자 성장의 안정화를 보조할 것이다.

<43> 예를 들어, 알킬 에톡실레이트된 계면활성제와 같은, 음이온성 중합체 안정화제가 사용되는 구현에 있어서, 상기 제 1수성 반응 단량체에 비하여 제 2수성 반응 혼합물내의 상대적인 산함유 단량체의 양은 나노 복합체의 산 함유 혼합물 총량 보다 높은 %가 될 것이다. 이러한 구현에 있어서, 상기 산함유 단량체는 중합체 입자의 안정화를 위한 것이 아닌 점토의 삽입 및 박리에 특히 도움이 된다.

<44> 특정한 구현에 있어서, 상기 반응 혼합물은 중합체 라텍스 혹은 중합체 라텍스 입자를 포함할 수 있다. 이러한 구현에 있어서, 상기 중합체 라텍스는 상기된 어떠한 단량체로부터 제조되거나 혹은 중합될 수 있다. 바람직하게, 상기 중합체 라텍스 혹은 중합체 라텍스 입자는 점토입자 없이 수성 매질에서 중합된다. 일 구현에 있어서, 상기 중합체 라텍스는 최소 하나의 중합가능한 산 함유 단량체를 포함하는 단량체를 사용하여 에멀전 중합으로 제조되며, 이 때 상기 산 함유 단량체는 이타콘산, 알콜의 디하이드로젠 포스페이트, 중합 가능한 올레핀기를 함유하는 알콜, 포스포릭산, 혹은 메타크릴산으로 구성되는 그룹으로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 중합체 라텍스 혹은 중합체 라텍스 입자에 사용되는 부가적인 단량체가 예를 들어, Vogel등의 WO 93/12184에 제공된다.

<45> 적합한 에멀전화제로는 이에 제한하는 것은 아니나, 알킬-, 아릴-, 아랄킬-, 알카릴- 술페이트 혹은 술포네이트의 염; 알킬-, 아릴-, 아랄킬-, 알카릴-폴리(알콕시알킬)에테르; 알킬-, 아릴-, 아랄킬-, 알카릴-, 폴리(알콕시알킬)술페이트; 포타슘 올레이트와 같은 긴-사슬 지방산의 알칼리염, 일반적인 알킬 디페닐옥사이드 디술포네이트; 등과 같이 에멀전 중합에 통상적으로 사용되는 것을 포함할 수 있다. 바람직한 에멀전화제로는 예를 들어, 도데실벤젠 술포네이트 및 디옥틸 술포숙시네이트를 포함할 수 있다.

<46> 상기 제 2수성 반응 혼합물은 수성 점토 분산물을 포함한다. 상기 수성 점토 분산물은 상기 수성 나노 복합체 분산물의 상기 단량체 중량을 기준으로 점토의 최소 0.05중량%, 일반적으로 0.1~20중량%, 보다 일반적으로는 0.1~15중량%, 보다 더 일반적으로는 0.1~10중량%, 그리고 가장 일반적으로 0.5~5중량%를 포함한다. 상기 수성 점토 분산물에 존재하는 물의 양은 70에서 거의 100중량%이다. 특정한 구현에 있어서, 상기 수성 점토 분산물은 본 발명에 개시된 상기 단량체와 같이 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 또한 포함할 수 있다. 바람직하게, 상기 혼합물내의 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체는 극성 단량체이다. 단량체 혼합물을 수성 점토 분산물에 첨가하는 구현에 있어서, 상기 수성 점토 분산물내의 단량체 중량%는 0.01~100중량%일 수 있다.

- <47> 본 발명의 특정한 구현에 있어서, 상기 수성상에서 점토의 중량%는 상기 수성 나노 복합체 분산물이 나노 복합체/중합체 상내로 편입됨에 따라 감소될 수 있다. 이러한 점토 농도의 감소는 중합체가 상기 나노 복합체 입자 내로 점토를 형성되며 편입됨에 따라(즉, 박리된 점토층 및/혹은 비-박리된 점토입자) 중합단계 도중에 일어날 수 있다.
- <48> 상기 수성 점토 분산물에 적합한 점토로는 삽입되거나 혹은 박리될 수 있는 어떠한 천연 혹은 합성 중층 미네랄을 포함한다. 이러한 점토의 예로는 예를 들어, 중층(layered) 실리케이트 미네랄을 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 중층 실리케이트 미네랄은 삽입 화합물을 형성할 수 있는 천연 및 합성 미네랄을 포함한다. 자연 발생 미네랄의 몇몇 예로는 이에 제한하는 것은 아니나, 스펙타이트, 필로실리케이트, 몬트모릴로나이트, 사포나이트, 베이델라이트, 몬트로나이트, 핵토라이트, 스테벤사이트, 버미큘라이트, 카올리나이트 및 할로사이트로 알려진 것을 포함한다. 상기 미네랄 중 바람직한 것은 몬트모릴로나이트이다. 합성 미네랄 혹은 합성 필로실리케이트의 비-제한적인 몇몇 예로는 Charlotte, North Carolina의 Laporte Industries, Ltd.로부터 제조되는 LAPONITE[®], 메가다이트 및 플루오로핵토라이트를 포함할 수 있다.
- <49> 점토는 전형적으로, 점토 표면의 알짜 음전하에 끌리는 갠리내에 존재하는 최소 하나의 자연 발생 양이온 혹은 포타슘, 칼슘, 혹은 소듐과 같은 제 1양이온을 갖는다. 예를 들어, 점토형 몬트모릴로나이트는 자연 발생 혹은 소듐 혹은 칼슘과 같은 제 1양이온을 가질 수 있다. 용어 "소듐 형" 혹은 "칼슘 형"은 각각 소듐 혹은 칼슘인 제 1양이온을 갖는 점토를 칭한다.
- <50> 상기 점토의 양이온성 교환 용량("CEC")은 상기 점토 표면에 흡수될 수 있는 점토의 이온 교환 용량 혹은 양전하의 총량에 관한 것이며, 이는 콜로이달 입자의 유니트 질량당 양전하로 표시된다. 몇몇 예시적인 점토 물질의 CEC 값은 다음과 같다: 몬트모릴로나이트 점토는 70~150meq/100g; 할로사이트 점토는 40~50meq/100g; 및 카올리나이트 점토는 1~10meq/100g이다. 본 발명의 특정한 구현에 있어서, 선택된 점토는 바람직하게 보다 높은 CEC 값을 갖는다. 보다 바람직한 형태에 있어서, 본 발명에 사용되는 점토는 40meq/100g이상의 CEC 용량, 바람직하게는 70meq/100g이상의 CEC 용량, 보다 바람직하게는 90meq/100g 이상의 CEC 용량, 그리고 보다 더 바람직하게는 100meq/100g이상의 CEC 용량을 가질 수 있다. 본 발명의 특정한 구현에 있어서, 상기 점토의 CEC 용량은 증가될 수 있으며, 이는 최소 일부의 단량체의 중합 전에 점토를 전자 화학적으로 감소시켜 나노 복합체 분산물내의 점토와 중합체의 친화성을 증가시킨다.
- <51> 수성 점토 분산물은 상기 점토를 부분적으로 및/혹은 완전히 박리하기 위하여 최소 하나의 개질되지 않은 점토를 포함하는 수성 점토 혼합물을 기계적 혼합과 같은 전단력에 적용하여 제조될 수 있다. 계면활성제와 같은 개질제가 요구되지 않으면서 점토를 최소 부분적으로 박리하기 위하여, 물에서 점토 입자의 물리적 보존을 파쇄하는 여러가지 고전단 방법이 또한 구상된다. 이러한 방법으로는 이에 제한하는 것은 아니나, 초음파처리, 메가음파처리, 연마/분쇄, 고속 혼합, 균질화(homogenization)등을 포함한다. 또한 상기 수성 분산물은 점토 층의 박리를 부가적으로 보조하기 위하여 10~150℃, 바람직하게는 20~100℃, 보다 바람직하게는 20~90℃의 온도에서 전단력을 적용할 수 있다. 이러한 고전단 방법은 본 발명의 방법에서 사용될 수 있으나, 이러한 방법은 최소 부분적으로 박리된 상태의 달성에 요구되지 않는다. 본 발명의 다양한 구현에 있어서, 상기 점토는 박리된 점토층 및 비-박리된 점토입자 모두를 포함할 수 있다. 본 발명의 특정한 구현에 있어서, 상기 점토 분산물의 균질화는 요구되지 않는다. 사실, 본 발명의 특정한 구현에 있어서, 분산물내의 점토량에 따라서 인장강도와 같은 물리적 특성의 바람직한 개선을 위하여 균질화가 필요하지 않을 수 있다.
- <52> 본 발명에서, 상기 수성 점토 분산물내의 점토는 부분적으로 혹은 완전히 박리될 수 있다. 바람직하게, 상기 점토는 최소 부분적으로 박리된 점토이다. 본 명세서에서 사용된 용어 "최소 부분적으로 박리된 점토"란, 일반적으로 층이 서로 완전히 혹은 부분적으로 분리되는 점토를 의미한다. 반대로, 용어 "비-박리된 점토"란, 일반적으로 분리된 층에 존재하지 않는 점토의 물리적 상태를 의미한다. 용어 "삽입된"이란, 일반적으로 중합체가 상기 시스템내의 점토층 사이에 삽입되는 상태를 의미한다. 용어 "부분적으로 삽입된"이란, 일반적으로 상기 시스템내의 몇몇 점토층이 층 사이에 중합체를 가지며, 다른 점토층은 그렇지 않는 상태를 의미한다. 어떠한 다양한 상태의 중합체 및 점토 시스템이 본 발명에서 사용될 수 있다.
- <53> 전형적으로, 완전히("완벽하게") 박리된 점토의 수성 분산물은 몇 %이상의 점토 농도에서 상당히 점성 및/혹은 겔라틴성이 된다. 이러한 높은 점성 겔을 형성하는 점토의 정확한 중량%(농도)는 이에 제한하는 것은 아니나, 점토 종류, 온도, pH등을 포함하는 여러가지 요인에 따라 좌우되는 것으로 기술분야의 숙련자에게 이해될 것이다. 전형적으로, 상기 점토 분산물은 점성 겔보다는 자유-유출 액체를 형성한다.

- <54> 본 발명에서, 박리의 정도를 100% 미만으로 즉, 부분적 박리(100% 미만)로 제한함으로써 감소된 점성 및/혹은 비-겔화된 액체 상태를 갖는 점토 분산물이 전형적으로 제공한다. 따라서, 점토층내로 박리된 점토의 일부는 점성 증가에 대부분 기여를 하며, 비-박리된 부분(즉, 점토 입자)은 점성 증가에 큰 기여를 하지 않는다. 따라서, 수성 점토 분산물에서 부분적으로 박리된 점토의 총량은 전형적으로 분산물의 총중량을 기준으로 약 몇 중량% 이하, 바람직하게는 5중량% 이하, 보다 바람직하게는 4중량% 이하, 그리고 보다 더 바람직하게는 3중량% 이하이다. 상기 점토의 추가 박리는 에멀전 중합 단계에서와 같은 후속적인 처리 도중에 수행될 수 있다. 상기 수성 점토 분산물의 점성 감소는 이에 제한하는 것은 아니나, 폴리포스페이트와 같은 분산물에 의해 보조될 수 있는 것으로 이해된다. 이는 중합 공정 도중에 혹은 중합된 제조물에 첨가될 수 있다.
- <55> 종종, 고전단이 필요치 않은 적합한 기계적 혼합은 물내에 최소 부분적으로 박리된 점토의 분산물을 제공하는데 적합할 것이다. 완전 박리된 점토가 반응 매질에서 높은 점도 및/혹은 겔의 존재와 관련되는 처리 문제점을 야기하는 경우, 박리의 정도는 완전박리 이하여야 할 것이다. 이와 같이, 원하는 화학적 및 물리적 성질을 달성하기 위하여, 상기 점토는 최소 부분적으로 박리되어야 한다. 뿐만 아니라, 전형적으로 수성 환경에서 점토의 전단 단계는 수성 환경의 점성을 증가시킨다. 일반적으로, 박리의 정도가 증가되면 점성도 증가한다.
- <56> 상기 점토의 박리 정도의 증가 외에, 또한 상기 수성 나노 복합체 분산물내의 점토 농도의 증가가 점도를 증가시킬 수 있다. 말기에, 물과 같은 적합한 액체로 반응 매질 및/혹은 점토 분산물을 희석하여 점도를 조절할 수 있다. 전형적으로, 중합단계 전에 희석하여 반응 매질 및/혹은 점토 분산물의 점도를 조절하는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 나노 복합체에서 높은 수준의 풍부한 점토를 얻기 위하여(즉, 점토량이 상기 수성 나노 복합체 분산물내의 중합체 총중량을 기준으로 5% 이상), 상기 반응 매질은 후속적인 중합단계 전에 충분한 양의 물로 희석하여 점도를 감소시킬 수 있다. 특정한 점도 수준을 달성하기에 필요한 희석량은 이 기술분야의 기술자에 의해 쉽게 결정될 수 있다. 전형적으로, 후속적인 반응물을 첨가하기 전에 충분한 점도 범위를 얻기 위하여, 상기 반응 매질의 고형분 농도는 50% 미만, 전형적으로 10~40% 사이, 보다 더 전형적으로는 20~30% 사이로 조절될 수 있다. 특정한 구현에 있어서, 상기 반응물을 첨가하기 전에 상기 수성 분산물의 점도는 Brookfield 점도계를 사용하여 최대 5,000센티포이즈("cps")일 수 있으며, 이는 60rpm에서 #3 스펀들로 측정하였다.
- <57> 본 발명의 일구현의 제 3단계에 있어서, 상기 제 1 및 제 2수성 반응 혼합물 혹은 수성 혼합물 및 수성 점토 분산물은 다-단계 에멀전 중합된다. 이러한 다-단계 에멀전 중합은 바람직하게 둘이상의 단량체 혼합물의 연속적인 중합을 포함하며, 이 때 상기 제 1단량체 혼합물의 단량체는 중합체 입자 분산물을 제조하기 위하여 80% 이상, 바람직하게는 90%이상, 그리고 보다 더 바람직하게는 95%이상의 전환 정도로 중합된다. 이러한 중합은 중합체 입자를 포함할 수 있는 (예를 들어, 중합체 입자내에서 중합체 셀 둘레 혹은 도메인)부가 중합체를 제조하기 위해 및/혹은 코어셀 중합체와 같은 부가 중합체 입자를 형성하기 위해 중합체 입자 분산물의 존재하에서 잔여 극성 단량체를 함유하는 제 2단량체 혼합물의 중합에 의해 바람직하게 수행된다.
- <58> 본 발명의 또 다른 견지에 있어서, 상기 수성 분산물은 다단계 에멀전 중합 공정에 의해 제조될 수 있으며, 조성물이 다른 최소 두개의 단계가 연속 방식으로 중합된다. 이러한 방법은 일반적으로 최소 두개의 상호 호환성이 없는 중합체 조성물을 형성하며, 이에 따라 수성 나노 복합체 분산물에서 중합체 입자 내에 최소 두개의 상이 형성된다. 이러한 입자는 예를 들어, 코어/셀 혹은 코어/시이드 입자, 코어를 불완전하게 감싸는 셀상을 갖는 코어/셀 입자, 여러개의 코어를 갖는 코어/셀 입자 및 관통 그물구조 입자와 같은 다양한 기하학의 둘 또는 그 이상의 상으로 구성된다. 이러한 모든 경우에 있어서, 상기 입자의 표면적의 대부분은 최소 하나의 외부상으로 차지되며, 입자의 내부는 최소 하나의 내부상으로 차지될 것이다. 상기 수성 나노 복합체 분산물내에서 다-단계 에멀전 중합체의 각 단계는 상기 에멀전 중합체를 위해 본 발명에 개시된 동일한 단량체, 계면활성제, 레독스 개시 시스템, 사슬 전달제들을 포함할 수 있다. 이러한 다단계 에멀전 중합체의 제조에 사용되는 중합 기술은 예를 들어, 미국 특허 제 4,325,856; 4,654,397; 및 4,814,373에 개시된 바와 같이 잘 알려져 있다.
- <59> 이러한 단계 도중에, 제 1 및 제 2수성 반응 혼합물은 어느 한쪽의 순서로 다-단계 중합될 수 있는 것으로 고려되어야 한다. 건조 분말의 형태로 나노 복합체 조성물을 제조하기 위하여, 점토 함유 혼합물 혹은 제 2수성 반응 혼합물에서 단량체가 제 1수성 반응 혼합물의 단량체 다음에 중합되는 것이 바람직하다.
- <60> 본 발명의 일구현에 있어서, 상기 점토는 단량체 및 점토를 함유하는 상기 제 2반응 혼합물에서 단량체의 중합 도중에 최소 부분적으로 박리될 수 있다. 이러한 구현에 있어서, 상기 점토/단량체 혼합물은 상기 다-단계 중합의 제 1단계일 수 있으며, 상기 다-단계 중합체의 내부 중합체 코어 부분은 최소 일부의 점토를 바람직하게 함유할 것이다. 또 다른 구현에 있어서, 이러한 점토/단량체 혼합물은 상기 다-단계 중합의 제 2단계일 수

있으며, 상기 다-단계 중합체의 외부 중합체 셀 부분은 최소 부분의 점토를 일반적으로 함유할 것이다. 부가적인 구현에 있어서, 단계 모두는 점토를 함유할 수 있다.

<61> 상기 에멀전 중합 단계는 반응물(단량체, 개시제, 임의의 에멀전화제, 수성 점토 분산물, 및 임의의 사슬 전달제)이 수성 매질에서 적합하게 합쳐지고, 혼합되고 반응되며, 열이 반응기 내로 그리고 밖으로 전달될 수 있는 적합한 반응기에서 전형적으로 수행된다. 바람직하게 상기 반응물은 반응기내로 시간동안 천천히(세미-배치 공정처럼 단계적으로)연속적으로 첨가되거나 혹은 "샷(배치 와이즈)"처럼 빠르게 첨가된다. 전형적으로, 상기 반응물은 상기 반응기에 단계적으로 첨가된다("그라드-첨가").

<62> 다른 구현에 있어서, 본 발명의 나노 복합체 분산물은 에멀전 중합이 아닌 다른 기술로 중합될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 수성 나노 복합체 분산물은 서스펜션 중합 혹은 미니-에멀전 중합으로 중합될 수 있다.

<63> 본 발명의 특정한 구현에 있어서, 수성 나노 복합체 분산물의 제조 방법이 제공되며, 상기 방법은: 중합후에 나노 복합체를 제조하기 위하여 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체 및 개질되지 않은 점토를 포함하는 서스펜션을 서스펜션 중합으로 중합하는 단계를 포함하며, 이 때 상기 점토는 물에 분산된다. 서스펜션에 존재하는 단량체의 양은 서스펜션 내의 성분의 건조 중량을 기준으로 30~99중량%, 바람직하게는 45~99중량%, 보다 바람직하게는 60~98중량%이다. 본 발명에 사용되는 서스펜션 중합은 일반적으로, 액체 매질에 하나 이상의 단량체의 서스펜션을 분산하는 것을 포함하며, 이 때 상기 단량체는 소적으로 중합된다. 상기 액체 매질은 바람직하게는 물이나, 퍼플루오로카본과 같은 다른 매질이 또한 사용될 수 있다. 기계적 교반과 함께, 하나 혹은 그 이상의 안정화제를 서스펜션에 첨가하는 것은 단량체 소적 응집의 방지에 도움이 된다. 나아가 서스펜션 중합의 비-제한 예가 George Odian, Principle of Ploymerization, 2nd ed, John Wiley and Sons, NY(1981), pp 287-288에 제공된다.

<64> 본 발명에서, 분산물 중합은 다양한 서스펜션 중합이다. 그러나, 분산물 중합에 사용되는 개시제 및 분산제는 수용성일 수 있으며, 서스펜션 중합에서 상기 분산제는 액체 매질이 물인 경우에 물불용성일 수 있다. 본 발명의 특정한 구현에서 사용될 수 있는 물불용성, 무기 안정화제 혹은 분산제의 몇몇 비-제한 예로는 예를 들어, 하이드록시 애퍼타이트, 바륨 술페이트, 카올린, 및 마그네슘 실리케이트를 포함한다. 물불용성 안정화제 혹은 분산제의 예로는 예를 들어, 젤라틴, 메틸 셀룰로오스, 폴리(비닐)알콜, 및 폴리(메타크릴산)의 알칼리 염과 같은 유기 중합체 및 임의의 무기 전해질을 포함할 수 있다. 본 발명의 특정한 구현에 사용되는 부가적인 안정화제 혹은 분산제는 예를 들어, U.S. pat. No. 4,582,859에 제공된다. 바람직하게, 서스펜션 내에서 사용되는 안정화제는 물 혹은 다른 용매일 수 있는 액체 매질내에서 분산가능하거나 혹은 가용성이다. 상기 서스펜션에 첨가될 수 있는 안정화제 혹은 분산제의 양은 서스펜션내의 성분의 건조중량을 기준으로 0.01~10중량%, 바람직하게 0.01~5중량%, 보다 바람직하게는 0.01~2중량%이다. 임의로, 첨가될 수 있는 염의 양은 액체 매질내에서 단량체의 용해도를 감소시키기 위하여 0%에서 무제한이다. 상기 서스펜션에 첨가될 수 있는 개시제는 중합 기술 및 사용되는 액체 매질에 따라 변화된다. 중합 기술 및 사용되는 액체 매질에 따라, 상기 개시제는 수용성일 수 있다.

<65> 본 발명의 특정한 구현에 있어서, 중합체 점토 나노 복합체 콜로이드의 제조방법이 제공되며, 상기 방법은: 중합 후에, 나노 복합체 콜로이드를 제조하기 위하여 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체 및 소수성 개질된 점토를 포함하는 서스펜션을 미니-에멀전 중합으로 중합하는 단계를 포함하며, 이 때 상기 소수성 개질된 점토는 단량체에서 분산된다. 본 발명의 특정한 구현에 있어서, 중합체 점토 나노 복합체 콜로이드의 제조방법이 제공되며, 상기 방법은: 최소 하나의 계면활성제를 포함하는 수성 혼합물을 제공하는 단계; 점토 분산물을 제공하기 위하여 소수성 개질된 점토, 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체, 임의의 최소 하나의 계면활성제, 및 임의의 최소 하나의 공-계면활성제를 제공하는 단계; 단량체 점토 수성 분산물을 제공하기 위하여 교반 조건하에서 점토 분산물을 수성 혼합물에 첨가하는 단계; 상기 단량체 및 점토를 포함하는 다수의 미니-에멀전 소적을 제공하기 위해 상기 단량체 점토 수성 분산물을 처리하는 단계; 및 중합체 점토 나노 복합체 콜로이드를 제조하기 위해 상기 미니-에멀전 소적내에서 상기 단량체를 중합하는 단계를 포함한다.

<66> 본 발명에서 사용되는 용어 "콜로이드"는 수평균 입자 크기가 0.05~1 μ m인 복합체 입자를 칭한다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "미니-에멀전 중합"은 일반적으로 안정한 서브미크론 수중유 분산물을 포함하는 방법에 관한 것이며, 이 때 분산물내의 단량체 소적 크기는 0.05~1 μ m일 수 있다. 미니-에멀전 중합 기술의 추가 논의는 E.D Sudol등의 "Mini-emulsion Polymerization", Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, John Wiley and Sons, NY(1997), pp.700-722에 제공된다. 참고문헌, Erdem등의 "Encapsulation of Inorganic Particles via Mini-emulsion Polymerization", Proc. Am. Chem. Soc.(Div Polym Master Sci Eng) 1999, 80, 583 및

Erdem 등의 "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)에서는 미니-에멀전 중합의 몇몇 예시적인 방법이 제공된다. 상기 분산물은 오일, 물, 계면활성제, 및 임의의 공-계면활성제를 포함하는 시스템을 시어링(shearing)하여 전형적으로 얻어진다. 수성 분산물의 작은 소적 크기로 인해, 상기 미니-에멀전내의 단량체 소적은 입자 핵형성을 위한 우세한 사이트가 될 수 있다.

<67> 다양한 개시제 시스템이 자유 라디칼 개시의 기술분야에 알려져 있으며 본 명세서에 개시된 방법으로 사용될 수 있다. 상기 개시제 시스템의 선택은 사용되는 중합 기술에 따라 변화될 수 있다. 이에 제한하는 것은 아니나, 퍼슬페이트 염과 같은 열개시제가 사용될 수 있다. 선택적으로, 자유 라디칼 레독스 개시제 시스템이 또한 사용될 수 있다. 이러한 시스템의 예로는 예를 들어, 아조, 퍼옥사이드(예를 들어 하이드로겐 퍼옥사이드, t-부틸 하이드로겐 퍼옥사이드, t-아밀하이드로겐 퍼옥사이드)등과 같은 산화 작용제 혹은 산화제와 소듐 메타바이솔 파이트, 소듐 바이솔파이트, 소듐 술폰실레이트 포름알데히드, 소듐 디티오나이트, 이소아스코르브산, 소듐 하이드로술파이트, 2-하이드록시-2-술폰나토아세트산, 2-하이드록시술폰나토아세트산등과 같은 환원 작용제 혹은 환원제를 포함한다.

<68> 본 발명의 공정의 다양한 단계에서 전형적으로 사용되는 자유-라디칼 개시제는 10~100℃, 바람직하게는 20~95℃, 그리고 보다 바람직하게는 55~90℃의 온도범위에서 수행되는 자유-라디칼 레독스 중합에 통상적으로 사용되는 것이다. 100℃ 보다 높은 온도에서는 상승된 압력을 위해 고안된 장치를 사용하는 것이 가능하다. 레독스 개시를 포함하는 몇몇 구현에 있어서, 개시 온도는 레독스 개시를 위해 바람직하게는 85℃이하, 보다 바람직하게는 55℃이하로 유지된다. 퍼슬페이트 염을 포함하는 열개시를 포함하는 구현에 있어서, 80~90℃의 온도가 사용된다.

<69> 특정한 구현에 있어서, 본 발명은 점토 표면의 개질을 개시하며 점토 층 사이의 단량체 중합을 보조하기 위한 레독스 공정을 사용할 수 있다. 상대적으로 많은 점토 중량%, 전형적으로 2중량% 이상은 철, 구리, 망간등과 같은 레독스-활성 다가 금속이온을 포함하며, 이는 갬러리 및/혹은 점토의 표면층에 존재한다. 점토내의 고유의 혹은 상기 시스템에 첨가된 레독스-활성 다가 금속이온은 레독스-활성 개시제 성분으로부터 라디칼 발생을 촉진하기 위하여 사용될 수 있다. 상기 레독스 공정에 있어서, Fe^{II} 혹은 Fe^{III} 와 같은 금속이온을 함유하는 점토는 라디칼을 형성하기 위하여 각각 산화제 혹은 환원제의 존재하에서 반응될 수 있다. 레독스-유도된 라디칼은 점토 층 사이의 공간에서 혹은 점토의 표면에서 형성될 것이며, 점토의 삽입 및/혹은 박리를 촉진할 것이다. 나아가, 레독스 공정은 레독스가 없는 것보다 높은 필름 투명의 정도를 나타내는 중합체 점토 나노 복합체를 발생할 수 있다.

<70> 레독스 공정에 있어서, Fe^{II} 를 함유하는 점토를 산화제의 존재하에서 반응시키며, 화학적 환원제는 자연적 Fe^{III} 형태를 갖는 점토 및 임의의 계면활성제를 함유하는 수성 반응 혼합물에 첨가된다. 바람직하게, 첨가된 환원제의 양은 점토내에 함유된 모든 철의 물을 감소시키기에 충분한 양이다. 점토내의 Fe^{III} 의 Fe^{II} 형태로의 환원 확인은 상기 수성 반응 혼합물의 색변화를 관찰하여 알 수 있다. 상기 수성 반응 혼합물은 외관상 회색/녹색이 될 수 있다. 일단 상기 철이 환원되면, 화학적 환원제가 하나 이상의 단량체와 함께 상기 수성 반응 혼합물에 첨가된다. Fe^{II} 와 산화제의 상호작용은 전자화학적 반응을 일으키며, 점토의 철로부터 산화제로 전자가 이동된다. 산화제의 환원은 음이온 및 레독스 유도된 라디칼로 분배하기 위한 산화제를 유발하며, 그 후, 점토의 표면에서 혹은 점토 층 사이의 갬러리 공간에서 중합체 사슬의 중합을 개시할 수 있다. 이러한 방법에 있어서, 상기 레독스 개시 시스템은 중합체/점토 나노 복합체의 삽입 및/혹은 박리에 도움이 될 수 있다. 이러한 레독스 공정은 중합을 개시하거나 및/혹은 전체 나노 복합체 형성에 걸쳐 중합을 유지하기 위해 사용될 수 있다. 게다가, 상기 레독스 공정은 상기 점토의 CEC 값을 변경하기 위하여 사용될 수 있다.

<71> 선택적인 구현에 있어서, Fe^{III} 형태 점토는 환원제의 존재하에서 반응되며, 단량체 에멀전 시드는 자연 Fe^{III} 형태의 점토를 함유하는 수성 반응 혼합물에 첨가된다. 상기 환원제는 점토의 Fe^{III} 기와 상호작용하여 산화되며, 점토의 표면에서 혹은 가까이에서 라디칼의 형성 및 후속적인 중합 사슬 개시를 일으킬 수 있다. 일단 상기 시드형성이 완료되면, 상기 나노복합체 라텍스는 본 발명의 표준 방법에 따라 제조된다. 이러한 레독스 공정은 또한 중합을 개시하거나 및/혹은 전체 나노 복합체 형성에 걸쳐 중합을 유지하기 위해 사용될 수 있다. 게다가, 상기 레독스 공정은 점토의 CEC 값을 변경하기 위하여 사용될 수 있다.

<72> 특정한 구현에 있어서, 상기 레독스 시스템은 라디칼의 유일한 공급원이며, 중합체 사슬 성장은 철이 점토 표면

의 점토 판 혹은 교환공간으로 제한되는 범위로 점토 표면의 가까운 지역으로 제한되도록 유지될 수 있다. 또한, 환원제(소듐 술폰실레이트 포름알데히드, 이소아스코르브산등과 같은) 및 산화제(암모늄퍼설페이트, 하이드로젠퍼옥사이드, tert-부틸하이드로퍼옥사이드등과 같은)와 함께 점토에서 발견되거나 혹은 분리적으로 첨가되는 레독스-활성 다가 금속이온의 사용은 본 발명의 중합체/점토 나노 복합체의 제조에 유용하다.

<73> 본 발명의 일구현에 있어서, 상기 단량체는 시간에 걸쳐 반응기내로 배치-와이즈("샷")로 첨가될 수 있거나 혹은 연속적으로 공급될 수 있다. 반응기로의 수성 반응 혼합물의 단계적인 첨가에 의한 연속적인 공급 시간은 0.5~18시간, 바람직하게는 1~12시간, 그리고 보다 더 바람직하게는 2~6시간이며, 반응 온도의 제어에 유용하다.

<74> 임의로, 최소 하나의 사슬 전달제는 상기 중합체의 분자량을 조절하기 위해 중합 도중에 편입될 수 있다. 사슬 전달제의 예로는 이에 제한하는 것은 아니나, 메르캅탄, 폴리메르캅탄 및 폴리할로젠 화합물을 포함한다. 나아가 사슬 전달제의 비-제한 예로는 에틸 메르캅탄, n-프로필 메르캅탄, n-부틸 메르캅탄, 이소부틸 메르캅탄, t-부틸 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 카르복시산 및 이들의 에스테르; 이소프로판올, 이소부탄올, 라우릴 알콜 및 t-옥틸 알콜과 같은 알콜; 및 카본 테트라클로라이드, 테트라클로로에틸렌 및 트리클로로-브로모에탄과 같은 할로젠화 화합물을 포함한다. 일반적으로, 상기 단량체 혼합물의 중량을 기준으로 0~10중량%가 사용될 수 있다. 또한 상기 중합체 분자량은 개시제 대 단량체의 비율을 선택하는 것과 같이 다른 기술에 의해 제어될 수 있다.

<75> 안정화 계면활성제는 중합체 라텍스 입자의 응집을 방지하기 위하여 하나 혹은 둘 모두의 상기 반응 혼합물에 첨가할 수 있다. 일반적으로, 상기 라텍스 입자 성장은 음이온성 혹은 비이온성 계면활성제 혹은 이들의 혼합물과 같은 하나 이상의 계면활성제에 의하여 에멀전 중합 도중에 안정화된다. 에멀전 중합에 적합한 계면활성제의 예는 연간 발행되는 McCutcheon's Detergents and Emulsifiers(MC Publishing Co., Glen Rock, N.J.)에 제공된다. 보호(protective) 콜로이드와 같은 다른 안정화제가 사용될 수 있다.

<76> 또한, 버퍼가 에멀전 중합 도중에 반응 혼합물에 존재할 수 있다. 일반적으로 버퍼는 이에 제한하는 것은 아니나, 소듐 바이카보네이트, 소듐 카보네이트 혹은 소듐 아세테이트와 같은 약산염이다. 반응 혼합물에서, 첨가되는 경우의 존재할 수 있는 버퍼의 양은 중합에 사용되는 총 단량체를 기준으로 0.01~5중량%일 수 있다. 일반적으로, 보다 낮은 수준의 암모니아 혹은 소듐 하이드록사이드와 같은 강염기가 중합의 pH를 조절하기 위하여 또한 사용될 수 있다. 이러한 작용제는 중합 단계의 전, 도중 혹은 후의 어떠한 시점에서 첨가될 수 있다. 나아가, 버퍼는 특정한 단량체의 가수분해를 제어할 수 있으며, 중합 도중 초기 가교의 정도에 영향을 미치며(N-메틸올아크릴아미드 단량체가 사용되는 경우), 개시제의 분해 속도에 영향을 미치며 및/혹은 콜로이드 안정성을 조절하는 카르복실레이트 산 단량체 및 계면활성제의 분해 정도에 영향을 미친다.

<77> 상기 단량체의 제 1혼합물은 원하는 입자 크기로 제어하기 위하여 예비-형성된 중합체 분산물("시드" 라텍스)의 존재하에서 중합될 수 있다. 또한 시드는 결과 중합체의 구조 및/혹은 형태 제어에 사용된다. 상기 "시드" 라텍스는 결과 에멀전 중합체의 원하는 용도에 따라 소입자를 포함할 수 있다. 특정한 구현에 있어서, 상기 입자는 평균 직경 200nm미만, 바람직하게는 100nm 미만, 보다 더 바람직하게는 65nm 미만을 가질수 있다. 다른 구현에 있어서, 보다 큰 에멀전 중합체 입자 크기가 바람직한 경우에는, 입자의 평균직경이 250nm 미만, 바람직하게는 200nm 미만, 그리고 보다 더 바람직하게는 110nm미만을 가질수 있다. 전형적인 시드 라텍스 입자는 다단계 나노 복합체의 제 1단계 혹은 시드된 단일 단계 나노 복합체 중합체의 제 1단계의 제조에 사용되는 단량체 조성물과 유사한 혹은 다른 조성물을 가질 수 있다. 상기 예비-형성된 중합체 분산물은 고무상 물질의 중합체 입자를 포함할 수 있으며 코어 중합체의 조성물과 같거나 혹은 다를 수 있다. 본 발명에서 사용되는 용어 "고무상(rubbery)"이란, 이의 유리전이 온도 이상의 중합체의 열역학적 상태를 의미한다. 선택적으로, 상기 시드는 경질의 비-고무상 중합체 입자(예를 들어, 폴리스티렌 혹은 폴리메틸 메타크릴레이트)를 포함할 수 있으며, Myers 등의 미국 특허 제 3,971,835에서 가르친 바와 같이 굴절률 조절에 사용될 수 있다.

본 발명의 특정 구현예에서 제 1 수성 반응 혼합물은 생성된 나노복합체 분산물에서 건조 중량체 중량의 건조 중량을 기준으로 0.1~20, 바람직하게 0.1~15, 그리고 더욱 바람직하게 0.1~10%의 범위에 해당하는 양으로 에멀전에 존재하는, 다수의 중합체 시드를 함유하는 에멀전을 포함한다. 전체 건조 중량체 중량의 건조 중량을 기준으로 중층 점토의 적어도 0.1~20%를 포함하는 수성 분산물은, 바람직하게 점진적인 기초로, 에멀전에 첨가된다. 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물은 수성 분산물 전에 또는 그와 함께 시드를 포함하는 에멀전과 회합된다. 그런 다음, 단량체의 적어도 일부분은 중합되어 중합체 점토 나노복합체 분산물을

형성하게 된다. 특정 구현예에서, 수성 에멀전의 중합체 시드는 단량체가 중합되는 동일한 반응기에서 형성된다. 상기 구현예에서, 수성 점토 분산물은 중층 점토의 건조 중량을 기준으로 200 중량%까지 포함할 수 있다. 반응기 내의 낮은 퍼센트의 고형물은 사용가능한 점토를 유지하면서 높은 점토 레벨을 첨가하게 한다.

<78> 본 발명의 또 다른 방법은 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체 및 가볍게 개질된 중층 점토를 함유하는 수성 분산물 대 하나 이상의 에멀전 중합체 시드의 단계적인 첨가 및 중합을 포함한다. 이러한 공정에 있어서, 상기 에멀전 중합체 시드는 바람직하게 20~500nm, 보다 바람직하게는 30~400nm, 보다 더 바람직하게는 40~300nm의 입자 직경을 갖는다. 상기 에멀전 중합체 시드는 상기 나노복합체 분산물에서 총 중합체 중량의 건조 중량을 기준으로 0.1~10%, 바람직하게는 0.5~8%, 보다 더 바람직하게는 1~5%이다. 부가적인 구현에서, 상기 중합체 시드는 상기 에멀전 중합체 시드의 총 중합체 중량의 건조 중량을 기준으로 최대 200%의 점토를 함유할 수 있다. 또한, 상기 중합체 시드는 중층 점토의 건조 중량을 기준으로 0.1~200%를 포함할 수 있다.

본 발명의 중합체 점토 나노 복합체 분산물 내의 중합체의 유리전이 온도는 바람직하게는 -80~140℃를 갖는다.

<79> 이러한 공정에서 상기 수성 분산물은 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체의 나노 복합체 분산물의 총 건조 중합체의 건조 중량을 기준으로 80~99.95%, 바람직하게는 85~99.9%, 그리고 보다 더 바람직하게는 90~99.9%를 함유하며, 가볍게 개질된 중층 점토의 상기 나노 복합체의 총 건조 중합체 중량의 건조 중량을 기준으로 0.05~25%, 바람직하게는 0.1~15%, 그리고 보다 더 바람직하게는 0.1~10%를 함유한다.

<80> 각 단계의 중합 후에, 상기 단량체의 중량을 기준으로 최소 95%, 바람직하게는 최소 97%, 그리고 보다 더 바람직하게는 최소 99%가 후속적인 중합 단계가 시작되기 전에 반응기에서 중합되는 것이 바람직하다.

<81> 상기 에멀전 중합체 시드는 분리 반응 용기에서 상기 단량체가 중합되거나 및/혹은 제조되는 동일한 반응 용기에서 제조될 수 있으며, 단량체가 중합되는 반응용기로 후속적으로 도입된다. 부가적인 구현에 있어서, 상기 중합체 시드는 최소 부분적으로 박리된, 개질되지 않은 중층 점토를 포함할 수 있다. 이러한 구현에 있어서, 점토의 양은 중합체 시드의 총 건조 중합체 중량의 건조 중량을 기준으로 0.05~20%, 바람직하게는 0.1~15%, 보다 바람직하게는 0.1~10%이다.

<82> 본 발명의 또 다른 방법은 수성 에멀전 중합체 및 중층 점토의 상기 에멀전 중합체의 건조 중량을 기준으로 0.1~10%를 혼합하여 수성 나노 복합체 분산물을 제조하는 것을 포함한다. 이러한 방법에 있어서, 상기 수성 에멀전 중합체는 에멀전 중합의 기술에 따라 에멀전 중합체를 제조하는 어떠한 잘 알려진 방법에 따라 전형적으로 제조된다. 이러한 방법의 일구현에 있어서, 상기 나노 복합체 분산물은 단계적인 첨가 "그라드-첨가" 방법으로 제조되는 것이 전형적이다. 이러한 구현에 있어서, 상기 나노 복합체 중합체는 고무상 코어 및 경질상 셸을 갖는 코어-셸 중합체 입자와 같은 다-단계 중합으로 제조되는 것이 또한 전형적이다. 이러한 구현에 있어서, 점토의 양은 상기 중합체 시드의 총 건조 중합체 중량의 건조 중량을 기준으로 0.05~20%, 바람직하게는 0.1~15%, 그리고 보다 더 바람직하게는 0.1~10%이다.

<83> 또한 본 발명은 중합 전에 혹은 부가적인 중합 단계에서 형성되는 나노 복합체 중합체 입자를 포함한다. 이러한 단계는 상기 점토를 함유하는 단계의 형성 전, 도중 혹은 후에 일어날 수 있다. 따라서, 상기 제 1단계 코어 중합체 입자는 고무상 중합체를 함유할 수 있다. 고무상 중합체 물질을 함유하는 나노 복합체의 수성 분산물은 플라스틱 첨가 충격 개질제; 캡스톡용의 가요성 및/혹은 우수한 강도를 갖는 열가소성 수지; 열가소성 탄성체; 코팅제, 코르크, 밀폐제 및 접착제등의 바인더와 같은 여러가지 적용에 유용하다.

<84> 고무성분을 갖는 물질의 제조에 있어서, 최소 하나의 성분 중합체 상의 유리 전이 온도는 사용온도(예를 들어, 주위온도에서 사용되는 적용을 위해 25℃) 미만인 바람직하다. 상기 유리 전이의 제어에 요구되는 단량체의 선택 및 양은 중합체 기술분야에 잘 알려진 Fox 방정식으로 쉽게 결정될 수 있다.

<85> 또한, 상기 중합체는 공중합체(예를 들어, 불규칙 공중합체, 블록 공중합체, 그라프트 공중합체, 스타 중합체 및 이들의 다양한 혼합물)를 제조하기 위하여 최소 하나의 상기된 어떠한 에틸렌계 불포화 공중합 가능한 단량체로부터 유도되는 최소 하나의 부가적인 중합체를 함유할 수 있다.

<86> 본 발명의 방법의 일구현에 있어서, 상기 제 1 수성 반응 혼합물을 중합하여 입자 직경이 20~7000나노미터, 바람직하게는 50~2000나노미터, 그리고 보다 더 바람직하게는 50~800나노미터를 갖는 제 1단계 에멀전 중합체 코어 입자를 제조할 수 있다. 이러한 구현에 있어서, 상기 중합체는 나노 복합체 분산물의 총 건조 중합체의 건조 중량을 기준으로 약 0.1~99%이며, 제 2수성 반응 혼합물을 중합하여 상기 코어 입자 주위에 제 2단계 에멀전 중합체 셸을 형성할 수 있다.

- <87> 예를 들어, 1,000나노미터 이상의 보다 큰 코어 셸 나노 복합체가 에멀전 중합이 아닌 다른 중합 기술로 형성될 수 있다. 이러한 보다 큰 코어 셸 나노 복합체는 본 발명에 개시된 서스펜션 중합 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 같이, "팽윤 기술"로 형성될 수 있다. 예를 들어, 라텍스는 통상적인 에멀전 중합 기술로 제조될 수 있다. 중합 후에, 상기 라텍스는 단량체 및 사슬 전달체와 팽윤된 다음, 상기 단량체를 수성 분산물에서 중합하여 올리고머를 제조하였다. 상기 올리고머 및 에멀전화제의 수성 분산물을 단량체와 팽윤시킨 다음 중합하여 보다 큰 입자가 제공된다. 가볍게 개질된 점토는 큰 코어 셸 나노 복합체를 제공하기 위해 공정 도중의 몇몇 시점에서 첨가될 수 있다. 이러한 보다 큰 코어 셸 나노 복합체는 그대로 유용하거나 혹은 예를 들어, 플라스틱 첨가제에서 코어로써 유용할 수 있다.
- <88> 본 발명의 다른 구현에 있어서, 코어-셸 형태를 갖는 나노 복합체 중합체 조성물은 고무상 제 1단계 중합체 및 제 2단계 나노 복합체 셸을 함유한다. 이러한 나노 복합체 중합체 조성물은 고무상 제 1단계 코어 중합체의 중량을 기준으로 1~99부, 바람직하게는 30~70부, 보다 바람직하게는 35~60부, 그리고 보다 더 바람직하게는 35~45부 및 제 2 단계 나노 복합체 셸의 중량을 기준으로 99~1부, 바람직하게는 70~30부, 보다 바람직하게는 40~65부, 그리고 보다 더 바람직하게는 55~65부를 함유할 수 있다. 본 발명에서 사용되는 용어 "부"는 "중량을 기준으로 하는 부"를 의미한다.
- <89> 상기 코어-셸 나노 복합체 중합체 조성물에서, 상기 고무상 제 1단계 코어 중합체는 최소 하나의 C_1-C_8 알킬 아크릴레이트 단량체로부터 유도되는 유니트의 45~99.9중량%, 바람직하게는 80~99.5중량%, 보다 더 바람직하게는 94~99.5중량%를 포함한다. 이러한 중합체는 또한, 최소 하나의 C_1-C_8 알킬 아크릴레이트 단량체와 다른 최소 하나의 에틸렌계 불포화 공중합 가능한 단량체로부터 유도되는 유니트의 0~35중량%, 바람직하게는 0~20중량%, 그리고 보다 더 바람직하게는 0~4.5중량%를 포함한다. 이러한 제 1단계 코어 중합체는 최소 하나의 가교제 혹은 그라프트링커로부터 유도되는 유니트의 중량을 기준으로 0.1~5중량%, 바람직하게는 0.1~2중량%, 보다 더 바람직하게는 0.5~1.5중량%를 부가적으로 포함한다.
- <90> 상기 코어-셸 나노 복합체 중합체 조성물에 있어서, 상기 제 2단계 나노 복합체 셸은 가볍게 개질된 점토의 중량 대 총 건조 중합체 중량의 퍼센트를 0.05~25%, 바람직하게는 0.2~15%, 보다 더 바람직하게는 0.5~10%를 가지며, 중합체 균형은 C_1-C_{18} 알킬(메트)아크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 부타디엔, 및 비닐 방향족 단량체로 구성되는 그룹으로 부터 선택되는 최소 하나의 에틸렌계 불포화 유니트로부터 유도된다. 이러한 구현에 있어서, 상기 셸은 전형적으로 경질이며; 경질 셸은 일반적으로 나노 복합체 중합체 조성물을 건조 분말 형태로 제공한다. 상대적으로 연질 셸을 함유하는 나노 복합체의 건조 분말 형태는 분말 제조의 분야에 알려진 대로 다양한 분말 플로우 보조제를 사용하여 제공될 수 있다. 게다가, 상기 셸은 상기 나노 복합체 중합체가 수성 분산물 형태(예를 들어, 코팅제, 접착제, 코오크, 밀폐제 및 플라스틱 첨가제)로 사용되는 경우 경질이거나 혹은 연질일 수 있다.
- <91> 본 발명의 상기 중합체 나노 복합체 분말은 또한 다양한 방법으로 나노 복합체 중합체 입자 분산물로부터 분리될 수 있다. 몇몇 비-제한적인 분말 분리 방법의 예로 분무-건조 혹은 응고를 포함한다. 상기 중합체 나노 복합체 입자를 분리하기 위한 부가적인 기술로는 예를 들어, 미국 특허 제 4,897,462에 개시된 기술을 포함한다. 이러한 기술은 편구형 제조물을 제조하기 위하여 분리되는 도중에 에멀전에 적용될 있으며, 건조시, 현저한 분말 플로우, 낮은 더스팅, 및 통상적으로 분리된 분말보다 높은 벌크 밀도를 나타낸다.
- <92> 나아가 상기 중합체 나노 복합체 분말은 분말 플로우 보조제의 중량을 기준으로 0~5부를 함유할 수 있다. 적합한 분말 플로우 보조제는 건조 분말 캡스톡 조성물의 회수에 사용되는 분무 건조 방법에 편입될 수 있다. 분말 플로우 보조제의 비제한적인 일예는 스테아르산-코팅된 칼슘 카보네이트이다. 또한, 참고 문헌, 미국 특허 제 4,278,576에서는 중합체 입자의 에멀전 분무 건조에 유용할 수 있는 플로우 보조제의 부가적인 예를 제공한다.
- <93> 본 발명의 방법은 열가소성 수지의 필수적인 처리 및 물리적 특성을 갖는 나노 복합체 수지 분말의 제조에 전형적으로 사용된다. 상기된 바와 같이, 상기 나노 복합체 중합체의 건조 분말은 습윤-케이이크 건조에 따른 분무 건조 혹은 응고로 입자를 회수하여 전형적으로 제조된다. 이러한 나노 복합체 중합체는 열가소성 수지로 사용될 수 있는 건조 분말 혼합물을 제조하기 위하여 적합한 분말 혼합 장치(예를 들어, 리본 혼합기)를 사용하여 함께 후속적으로 혼합되는 독립적인 분말로 분리되도록 회수될 수 있다. 선택적으로, 상기 분리된 가볍게 개질된 수성 점토 분산물 및 점토-자유 에멀전 중합체는 에멀전 상태에서 혼합될 수 있으며, 후속적으로 건조에 후속적인 공-분무 건조 혹은 응고에 의하여 혼합된 건조 분말 혼합물로 회수될 수 있다.

- <94> UV 안정화제, 안료, PVC 수지, 매트(matting) 작용제, 플로우 보조제, 처리 보조제, 윤활제, 충전제등과 같은 나노 복합체 수지 조성물에서 부가적인 성분은 나노 복합체 수지 분말과 함께 분말 혹은 액체 형태로 혼합될 수 있다. 이러한 성분은 예를 들어, 캡스톡 조성물을 위한 염기 수지로 사용될 수 있다. 예를 들어, UV 광안정화제와 같은 독립적인 첨가제가 에멀전화될 수 있으며, 상기 나노 복합체 수지 입자 분산물에 첨가되고 공-분무 건조된다. 선택적으로, 안료 분산물과 같은 에멀전화된 첨가제는 열 첨가 및 물을 제거시키는 적합한 혼합 장치에서 나노 복합체 수지 분말에 직접 첨가될 수 있다. PVC 습윤 케이크와 같이, 분말 혹은 수성-기초 나노 복합체 수지 입자 분산물과 함께 또한 혼합될 수 있다. 후속적인 건조에 의해 수행되는 에멀전-기초 첨가제 및 분말을 혼합한 거대 혼합물은 이 기술분야의 기술자에게 구상될 수 있다.
- <95> 다른 구현에 있어서, 중합체 나노 복합체 조성물의 펠렛형태가 구상된다. 이러한 펠렛은 예를 들어, 열가소성 필름, 시이트, 및 다른 다양한 제품의 제조에 사용될 수 있다. 몇몇 환경에 있어서, 상기 중합체 나노 복합체의 펠렛-형태는 분말을 사용하는 것보다 더 바람직하며, 더스트 형성과 같이 분말로 인한 일반적인 문제점이 회피된다. 따라서, 분말은 어떠한 적합한 플라스틱 펠렛화 장치 혹은 플라스틱 처리 기술에 알려진 다른 방법을 사용하여 펠렛을 형성할 수 있다. 이러한 펠렛 형성 단계는 혼합단계와 결합될 수 있으며, 상기 중합체 나노 복합체 수지 조성물의 성분은 화합(혼합)된 다음 표준 플라스틱 처리 장치를 사용하여 펠렛화될 수 있다.
- <96> 본 발명의 또 다른 방법은 수성 에멀전 중합체 및 가볍게 개질된 중층 점토의 상기 에멀전 중합체의 건조 중량을 기준으로 0.1~25%를 혼합하여 수성 나노 복합체 분산물을 제조하는 것을 포함한다. 이러한 방법에 있어서, 상기 수성 에멀전 중합체는 에멀전 중합의 기술에 따라 에멀전 중합체를 제조하는 어떠한 잘 알려진 방법에 따라 전형적으로 제조된다. 이러한 방법의 일구현에 있어서, 상기 나노 복합체 분산물은 단계적인 첨가 "그래드-첨가" 방법으로 제조되는 것이 전형적이다. 이러한 구현에 있어서, 상기 나노 복합체 중합체는 고무상 코어 및 경질상 셸을 갖는 코어-셸 중합체 입자와 같은 다-단계 중합으로 제조되는 것이 또한 전형적이다. 이러한 구현에 있어서, 점토의 양은 상기 중합체 시트의 총 건조 중합체 중량의 건조 중량을 기준으로 0.05~20%, 바람직하게는 0.1~15%, 그리고 보다 더 바람직하게는 0.1~10%이다.
- <97> 또 다른 구현에 있어서, 상기 점토는 물에 예비 분산되고 상기 수성 에멀전 중합체와 혼합된다. 어떠한 기계적 혼합 장치가 상기 점토 입자가 최소 부분적으로 박리되는 동안 적합할 수 있다. 보다 바람직하게, 상기 점토 입자는 상기 나노 복합체 분산물내의 점토를 균일하게 분산시키기 위해 혼합된다. 예를 들어, COWLESTM 기계적 혼합기를 사용하여 최대 25%의 점토를 함유하는 수성 점토 분산물의 제조에 사용될 수 있으나, 기계적 균질기를 사용하여 최대 0.1~10% 점토를 함유하는 수성 점토 분산물을 제조하는 것이 보다 바람직하다.
- <98> 본 발명의 수성 나노 복합체 점토-중합체 분산물은 역에멀전 중합을 사용하여 또한 제조될 수 있다. 상기 방법은 예를 들어, 미국 특허 제 3,284,393, 3,826,771, 4,745,154 및 그 참고문헌에 개시되며, 산 함유 중합체(고 혹은 저수준의 산)의 제조에 사용되는 경우, 점토를 이러한 중합의 수성상에 편입시킬 수 있다. 폴리아크릴아미드와 같은 점토로 개질된 다른 수용성 중합체가 이러한 방법으로 제조될 수 있다. 역 에멀전 중합 방법은 수용성 단량체 및 이들로 구성되는 혼합물을 기준으로 고분자량 중합체 혹은 공중합체를 얻을 수 있다. 이러한 단량체의 수용액은 수용액 에멀전화제에 의해 오일상으로 분산될 수 있으며 후속적으로 자유 라디칼 형성 조건에서 중합될 수 있다.
- <99> 상기 수성 나노 복합체 점토-중합체 분산물은 예를 들어, 코팅제, 밀폐제(sealants), 코르크(caulks), 접착제 및 플라스틱 첨가제로서 유용할 수 있다. 수성 나노 복합체 점토-중합체 분산물을 포함하는 코팅 조성물은 차단, 인쇄 및 내 더트 픽업성(dirt pick-up resistance), 증진된 차단성, 및 증진된 방염성과 같은 증진된 특성을 나타낼 수 있다. 부가적으로, 본 발명의 수성 나노 복합체를 포함하는 코팅 조성물은 필름의 형성을 위해 추가의 합착제(용매)가 요구되지 않으며, 건조된 필름에서 여전히 충분한 강도, 인성 및 낮은 점성(tack)을 유지하는 연질 바인더가 사용될 수 있다. 본 발명의 코팅 조성물의 적합한 적용은 건축용 코팅(특히 반-광택 및 광택을 위한 낮은 VOC 적용); 공장 적용 코팅(금속 및 목재, 열가소성 및 열경화성); 보수 코팅(예를 들어, 오버 메탈); 자동차 코팅; 콘크리트 지붕 타일 코팅; 탄성 지붕 코팅; 탄성 벽 코팅; 외부 절연 최종 시스템; 및 잉크를 포함한다. 나아가 수성 나노 복합체 분산물이 첨가제로서 코팅 적용에 제공되는 경우, 경도를 부여할 수 있는 것으로 이해된다. 상기 수성 나노 복합체 분산물은 불투명 중합체 및 공동 구형 안료에 추가 적용된다. 상기 수성 나노 복합체 분산물의 포함은 예를 들어, 보다 경질이며, 보다 내방괴성인 셸을 제공할 수 있으며, 섬유의 개질에 적합할 수 있다. 나아가, 수성 점토-중합체 나노 복합체 분산물 적용의 비-제한 예로는 광택제; 바인더(비직물용 바인더, 종이 코팅, 안료 인쇄 혹은 잉크젯과 같은); 접착제(압력 감응 접착제, 플로킹 접착제, 혹은 다른 물 기초 접착제와 같은); 플라스틱 첨가제; 이온 교환 수지; 헤어 고정액; 코르크; 교통 페

인트 및 밀폐제를 포함한다. 상기 수성 점토-중합체 나노 복합체 분산물은 상기 언급된 적용에 강도 및 인성을 부여할 수 있다.

- <100> 본 발명의 일구현에 있어서, 상기 수성 나노 복합체 분산물은 건조에 따라 필름을 형성할 수 있다(예를 들어, 코팅제 및 접착제). 이러한 구현에 있어서, 상기 나노 복합체의 중합체는 -80~50℃의 유리전이 온도를 갖는 것이 바람직하다. 유리전이 온도는 Fox 방정식(T.G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., Vol. 1, Issue No. 3, page 123(1956)을 참고)을 사용하여 계산할 수 있다.
- <101> 본 발명의 다른 구현에 있어서, 수성 나노 복합체 분산물을 함유하는 코오킹 및 밀폐제 조성물이 제공된다. 상기된 코팅 조성물의 다양한 성분, 공정 및 용도가 이러한 나노 복합체-함유 코오킹 및 밀폐제 조성물에 바람직하게 적용가능하다. 게다가, 코오킹 및 밀폐제 조성물은 바람직하게, 페이스트-형 또는 겔-형 경점성을 가지며, 바람직하게는 코팅을 하는 것보다 높은 점도를 갖는다. 따라서, 코오크 및 밀폐제는 에멀전 중합체로부터 코오크 및 밀폐제를 제조하는 기술분야에 알려진 일반적인 배합에 따라 본 발명의 수성 나노 복합체 분산물을 사용하여 제조될 수 있다. 이러한 구현에 있어서, 코오크 및 밀폐제는 기술분야에 알려진 방법에 따라 수성 나노 복합체 분산물과 함께 충전제를 혼합하여 제조할 수 있다.
- <102> 본 발명의 몇몇 구현에 있어서, 상기 수성 나노 복합체 분산물은 가소제 혹은 합착제의 첨가 혹은 첨가없이 건조에 따라 필름을 바람직하게 형성한다(예를 들어, 코팅제 및 접착제). 이러한 구현에 있어서, 상기 나노 복합체의 중합체는 -80~10℃의 유리 전이 온도를 갖는 것이 바람직하다.
- <103> 본 발명의 일 구현에 있어서, 수성 나노 복합체 분산물을 함유하는 코팅 조성물이 제조된다. 본 발명의 코팅 조성물은 예를 들어, 건축용 코팅, 보수 코팅, 공장-적용되는 코팅, 자동차 코팅, 탄성벽 혹은 지붕 코팅, 외부 절연 최종 시스템 코팅, 종이 혹은 종이판 코팅, 오버 프린트 바니쉬, 직물 코팅 및 백코팅, 가죽 코팅, 시멘트 지붕 타일 코팅, 및 교통 페인트로서 기술분야에 개시될 수 있는 코팅 혹은 페인트 조성물을 포함할 수 있다. 선택적으로, 상기 코팅 혹은 페인트 조성물은 투명한 코팅, 플랫폼 코팅, 사틴 코팅, 반-광택 코팅, 광택 코팅, 프리머, 텍스처 코팅등으로 개시될 수 있다. 이러한 구현에 있어서, 상기 나노 복합체의 중합체는 유리전이온도가 0~70℃인 것이 바람직하다.
- <104> 나아가 본 발명의 코팅 조성물은 예를 들어, 이산화 티타늄, 산화철, 산화아연, 마그네슘 실리케이트, 칼슘 카보네이트, 유기 및 무기 착색 안료 및 중중점도가 아닌 점토와 같은 안료 및/혹은 충전제를 포함할 수 있다. 이러한 착색 코팅 조성물은 바람직하게 부피 기준으로 3~70% 안료, 보다 바람직하게는 부피를 기준으로 15~60% 이산화 티타늄을 함유한다. 상기 코팅 조성물은 코팅 기술분야에 잘 알려진 다양한 기술로 제조될 수 있다. 먼저, 임의의 최소 하나의 안료가 COWLESTM 혼합기와 같은 고전단 혼합하의 수성 매질에서 분산되며, 선택적으로, 최소 하나의 예비 분산된 안료가 사용될 수 있다. 그 후, 상기 수성 나노 복합체 분산물은 필요하다면 저전단 교반하에서 다른 코팅 보조제와 함께 첨가될 수 있다. 선택적으로, 상기 수성 나노 복합체 분산물은 임의의 안료 분산 단계에 포함될 수 있다. 또한, 상기 코팅 조성물은 예를 들어, 태키퍼라이어(tackifier), 에멀전화제, 합착제, 가소제, 버퍼, 중화제, 농화제 혹은 리올로지 개질제, 보습제, 열-, 수분-, 광-, 및 다른 화학적 혹은 에너지-경화제를 포함하는 가교제, 습윤제, 살생물제, 가소제, 향거품제, 착색제, 왁스, 물 기피제, 슬립 혹은 흠집 보조제, 항-산화제등과 같은 통상적인 코팅 보조제를 포함할 수 있다. 본 명세서에 개시된 상기 코팅 조성물 뿐만 아니라 수성 나노 복합체 분산물은 최소 하나 이상의 부가 중합체, 바람직하게는 이에 제한하는 것은 아니나, 고흡분 입자, 단일공극을 갖는 입자 혹은 다중공극 입자와 같은 중합체 안료를 포함하는 필름-형성 및 비-필름-형성 에멀전 중합체로부터 선택되는 부가적인 에멀전 중합체를 또한 함유할 수 있다. 본 발명의 코팅 조성물이 첨가되는 경우, 이러한 부가적인 중합체는 상기 나노 복합체 분산물의 총 건조 중합체 중량의 건조 중량을 기준으로 0~200%의 수준으로 존재할 수 있다.
- <105> 상기 코팅 조성물의 고흡분 함량은 10부피%~약 70부피%일 수 있다. 상기 코팅 조성물의 점도는 Brookfield 점도계로 측정하여 0.05~100 파스칼초(Pa.s), 혹은 50~100,000 센티포이스(cP)일 수 있으며; 다른 적용 방법에 적합한 점도는 적당히 변화된다.
- <106> 상기 코팅 조성물은 예를 들어, 롤코팅, 닥터-블레이드 적용, 인쇄방법, 공기 분무, 공기-보조 분무, 무공기 분무, 고체적 저압력 분무, 공기-보조 무공기 분무, 공기 나이프 코팅, 트레일링 블레이드 코팅, 커튼 코팅 및 압출과 같은 브러싱 및 분무방법과 같은 통상적인 적용 방법으로 적용될 수 있다.
- <107> 상기 코팅 조성물은 예를 들어, 종이 혹은 종이판; 압밀된 목재 생산물; 유리; 플라스틱; 목재; 금속; 프라임된 혹은 미리 인쇄된 표면; 풍화된 표면; 지방족 기질; 세라믹; 가죽; 및 "그린" 혹은 경화된 형태, 콘크리트, 석

고 및 도장물질에서 시멘트와 같은 수경성 기질과 같은 기질에 적용될 수 있다. 상기 기질에 적용되는 코팅 조성물은 전형적으로 10~95℃의 온도에서 건조되거나 혹은 건조시킨다.

<108> 본 발명의 다른 구현에 있어서, 수성 나노 복합체 분산물을 함유하는 접착제 조성물이 평가된다. 상기 접착제 조성물은 예를 들어, 압력 감응 접착제, 라미네이팅 접착제, 패키징(packaging) 접착제, 고온 용융 접착제, 반응성 접착제, 플로킹(flocking) 접착제 및 가요성 혹은 경성 산업용 접착제로서 기술분야에 알려진 것을 포함할 수 있다. 이러한 구현에 있어서, 상기 나노 복합체의 중합체는 -80~80℃의 유리전이 온도를 갖는다. 전형적으로, 상기 접착제는 임의의 안료 및 코팅 보조제로서 본 발명에 열거된 임의의 보조제를 혼합하여 제조한다. 전형적으로 상기 접착제 조성물은 필름, 시이트, 및 강화된 플라스틱 복합체와 같은 플라스틱 복합체; 금속 호일; 직물; 금속; 유리; 시멘트성 기질; 및 목재 혹은 목재 복합체를 포함하는 기질에 적용된다. 전형적으로 기질에 적용은 트랜스퍼 롤 코우터, 혹은 예를 들어, 수동 적용 장치에 의한 기계에 영향을 받는다.

<109> 본 발명의 또 다른 구현에 있어서, 수성 나노 복합체 분산물을 함유하는 코오크 혹은 밀폐제 조성물이 평가된다. 이러한 구현에 있어서, 상기 나노 복합체의 중합체는 -80~0℃의 유리전이 온도를 갖는다. 코오크 혹은 밀폐제 조성물은 안료와 코팅 보조제로서 적합한 상기 열거된 임의의 보조제를 혼합하여 전형적으로 제조된다. 상기 코오크 및 밀폐제 조성물은 70wt%와 같이 높은 고형분 함량 수준에서 제조되며, 최종적으로 건조시 수축을 최소화하기 위하여 겔-형 혹은 페이스트-형 점도를 갖을 수 있다. 전형적으로 코오크 및 밀폐제 조성물은 금속; 유리; 시멘트성 기질; 목재 혹은 목재 복합체; 및 이들의 조합을 포함하는 기질을 채우거나 및/혹은 밀봉 접합하기 위해 적용되며, 전형적으로 주위 조건에서 건조시킨다.

<110> 본 발명의 다른 구현에 있어서, 수성 나노 복합체 분산물을 함유하는 잉크 조성물이 평가된다. 상기 잉크 조성물은 예를 들어, 플렉서 잉크, 그라비아 잉크, 잉크젯 잉크, 및 안료 인쇄 페이스트로서 이 기술분야에 알려진 것을 포함할 수 있다. 이러한 구현에 있어서, 상기 나노 복합체의 상기 중합체는 -50~50℃의 유리전이온도를 갖는다. 전형적으로, 상기 잉크는 임의의 안료, 예비 분산된 안료 혹은 염료 및 상기 코팅 보조제로 열거된 임의의 보조제를 혼합하여 제조된다. 전형적으로 상기 잉크 조성물은 필름, 시이트 및 강화된 플라스틱 복합체와 같은 플라스틱 기질; 종이 혹은 종이판; 금속 호일; 직물; 금속; 유리; 의복; 및 목재 혹은 목재 복합체를 포함하는 기질에 적용된다. 전형적으로 기질 적용은 플렉서 블랭킷, 그라비아 롤, 실크 스크린에 의한 기계에 영향을 받는다.

<111> 본 발명의 또 다른 구현에 있어서, 수성 나노 복합체 분산물을 함유하는 비직물 패브릭 바인더가 평가된다. 상기 비직물 바인더 조성물은 예를 들어, 이 기술분야에 알려진 와이프 및 인터라이닝과 같은 소비자 및 산업용 비직물용 바인더, 파이버필(fiberfill) 및 파이버글라스와 같은 절연 비직물용 바인더 및 오일 필터 종지와 같은 비직물 및 종이용 바인더/강화제와 같은 것을 포함할 수 있다. 이러한 구현에 있어서, 상기 나노 복합체 중합체는 -60~50℃의 유리전이 온도를 갖는 것이 바람직하다. 전형적으로 상기 비직물 패브릭 바인더는 임의의 안료 및 본 발명에 열거된 적합한 코팅 보조제로 임의의 보조제를 혼합하여 제조한다. 상기 비직물 패브릭 바인더 조성물은 종이 및 레이온과 같은 셀룰로오스 섬유; 폴리에스테르, 아라미드 및 나일론과 같은 합성 섬유; 유리 섬유 및 이들의 혼합물로부터 제조되는 비직물을 포함하는 기질에 전형적으로 적용된다. 기질에 적용은 포화 베스, 롤 코우터, 스프레이등에 의한 기계에 전형적으로 영향을 받는다.

<112> 본 발명의 또 다른 구현에 있어서, 수성 나노 복합체 분산물을 함유하는 광택제가 평가된다. 상기 광택제 조성물은 예를 들어, 바닥 광택제, 가구 광택제, 및 자동차 광택제로서 이 기술분야에 알려진 것을 포함할 수 있다. 이러한 구현에 있어서, 상기 나노 복합체의 중합체는 0~50℃의 유리전이 온도를 갖는 것이 바람직하다. 상기 광택제는 임의의 안료 및 본 발명에 열거된 코팅 보조제로 적합한 임의의 보조제, 특히, 왁스를 혼합하여 전형적으로 제조된다. 상기 광택제 조성물은 목재, 비닐 혹은 폴리우레탄 플로어링, 세라믹 타일, 페인트된 금속등을 포함하는 기질에 전형적으로 적용된다. 기질에 적용은 전형적으로 분무, 롤러, 모프등에 의해 영향을 받는다.

<113> 본 발명의 또 다른 구현에 있어서, 수성 나노 복합체 분산물을 함유하는 플라스틱 첨가제가 평가된다. 상기 플라스틱 첨가제 조성물은 예를 들어, 처리 보조제 및 충격 조절제로 기술분야에 알려진 것을 포함할 수 있다. 이러한 구현에 있어서, 상기 나노 복합체의 중합체는 -50~50℃의 유리전이온도를 갖는 것이 바람직하다. 상기 플라스틱 첨가제는 임의의 안료 및 본 발명에 열거된 코팅 보조제로 적합한 임의의 보조제를 혼합하고, 분말형태로 조성물을 건조시켜 전형적으로 제조된다. 상기 플라스틱 첨가제 조성물은 분쇄 혹은 압출로 예를 들어, 폴리비닐 클로라이드, 폴리메틸 메타크릴레이트 및 폴리프로필렌과 같은 플라스틱과 전형적으로 혼합된다.

<114> 본 발명의 부가적인 견지에 있어서, 수성 나노 복합체 분산물 및/혹은 나노 복합체 입자를 편입하는 디지털 이미징 조성물이 평가된다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "디지털 이미징(imaging)"은 기질상에 이미지를 재생시

키는 조성물에 관한 것이다. 디지털 이미징 조성물에 적합한 적용은 잉크 젯 프린터 혹은 유사한 적용을 위한 제로그래피 혹은 조성물과 같은 전자 사진용 토너를 포함한다. 디지털 이미징 조성물용 Tg 및 입자 크기는 이의 사용 방법 혹은 사용 시스템에 따라 변화된다. 일반적으로, 잉크젯용 디지털 이미징 조성물은 전자 사진 적용의 디지털 이미징 조성물용 입자크기 및 Tg에 비하여 보다 낮은 입자 크기 및 Tg를 가질 수 있다. 예를 들어, 전형적인 잉크젯용 Tg값은 45~60℃이며, 전자 사진용 Tg 값은 55~85℃의 범위일 수 있다. 나아가, 디지털 이미징 조성물의 점도, 표면 장력, 및 pH와 같은 비-제한적 변수는 상기 조성물의 최종 용도에 따라 조정될 수 있다.

<115> 본 발명의 또 다른 견지에 있어서, 상기 나노 복합체의 에멀전 중합체는 다단계 에멀전 중합 공정에 의해 제조될 수 있으며, 조성물이 다른 최소 두개의 단계가 연속 방식으로 중합된다. 이러한 방법은 일반적으로 최소 두개의 상호 호환성이 없는 중합체 조성물을 형성하며, 중합체 입자 내에 최소 두개의 상이 형성된다. 이러한 입자는 예를 들어, 코어/셸 혹은 코어/시이드 입자, 코어를 불완전하게 감싸는 셸상을 갖는 코어/셸 입자, 여러개의 코어를 갖는 코어/셸 입자 및 관통 그물구조 입자와 같은 다양한 기하학의 둘 또는 그 이상의 상으로 구성된다. 이러한 모든 경우에 있어서, 상기 입자 표면적의 대부분은 최소 하나의 외부상으로 차지되며, 입자의 내부는 최소 하나의 내부상으로 차지될 것이다. 상기 다-단계 에멀전 중합체의 각 단계는 상기 에멀전 중합체를 위해 본 발명에 개시된 동일한 단량체, 계면활성제, 사슬 전달제들을 포함할 수 있다. 다-단계(multi-staged) 중합체 입자에 있어서, 본 발명의 목적을 위한 Tg는 단계 혹은 그 상의 수를 고려하지 않고 에멀전 중합체의 전체 조성물을 사용하여 Fox 방정식으로 계산된다. 이러한 다단계 에멀전 중합체의 제조에 사용되는 중합 기술은 예를 들어, 미국 특허 제 4,325,856; 4,654,397; 및 4,814,373에 개시된 바와 같이 잘 알려져 있다.

<116> 본 발명의 다른 견지에 있어서, 상기 나노 복합체의 상기 에멀전 중합체는 에멀전 중합 방법으로 제조될 수 있으며, 바이모달 혹은 멀티모달 입자 크기 분포를 형성하기 위하여 미국 특허 제 4,247,438; 4,657,966; 및 5,498,655에 가르친 바대로 실행되며, 바이모달 혹은 멀티모달 분자량 분포는 미국 특허 제 4,501,845 및 5,990,228에 가르치고 있으며, 혹은 예를 들어 로드와 같은 비구형 입자는 미국 특허 제 5,369,163에 가르치고 있으며, 멀티로벌(multilobal) 입자는 미국 특허 제 4,791,151에서 가르치고 있다.

<117> 본 발명의 다른 견지에 있어서, 상기 나노 복합체의 에멀전 중합체는 건조시 예를 들어, 단일 공극을 갖는 입자, 다중 공극 입자, 공극 및 중합체(중합체 "스폰지")의 침투 망상구조를 갖는 입자최소 하나의 공극과 같은 최소 하나의 공극을 함유하는 입자의 제조 방법으로 제조될 수 있다.

<118> 본 발명의 또 다른 견지에 있어서, 상기 중합체 라텍스의 상기 에멀전 중합체는 바인더 작용성을 제공하는 단계 대신 혹은 첨가 방식으로 작용할 수 있는 입자를 생성하는 방법으로 제조될 수 있다. 알칼리-가용성, 산-가용성, 및 소수성-개질된 에멀전 중합체와 같은 안료 분산제 혹은 농화제/리올로지 개질제로 작용하는 에멀전 중합체가 평가된다.

실시예

<119> 표 1은 실시예 및 레퍼런스 조성물의 요약을 제공한다. 표 1의 조성물은 그 조성물이 단독 혹은 다-단계 중합되는지, 첨가된 개질되지않은 점토의 중량 퍼센트, 및 그 점토가 수성 에멀션 공중합체와 함께 물리적 블렌딩으로 존재하거나(본 명세서에서 "혼합된" 것으로 간주됨) 혹은 중합도중 존재하는지(본 명세서에서 "원 위치"로 간주됨)에 따라 달라진다. 상기 점토와 상기 공중합체의 물리적 블렌딩 및 점토 판의 존재하에 아크릴 단량체의 원 위치 중합은 모두 수성 에멀션 매질에서 수행된다.

<120> 표 II-VI는 실시예 중합체 점토 나노복합체 및 레퍼런스 조성물을 포함하는 얇은 중합체 필름의 유전 완화의 비교를 제공한다. 이러한 실시예 및 레퍼런스 조성물은 상기 중합체 점토 나노복합체와 중합체 레퍼런스 조성물사이의 기계적 특성 차이를 나타내기위해 동일한 알루미늄 기질상에서 혹은 테스트 쿠폰상에서 캐스팅된다. 유전 완화 분광법 측정치는 Solartron Frequency Response Analyzer Model 1260(Solartron Instruments, Inc., Allentown, Pennsylvania)를 이용하여 획득되었다. 본 명세서에서 유전 저장 인자로 간주되는, 유전 완화 인자는 그 조성물의 동력 기계적 저장 모듈과 관련된다.

<121> 표 II는 반응 혼합물내에 개질되지않은 소디움 몬트모릴로니트 5중량%를 포함하는 2 중합체 점토 나노복합체 조성물과 함께 메틸 메타크릴레이트("MMA")와 부틸 아크릴레이트("BA")의 50:50 블렌드를 포함하는 단일 단계 공중합체의 유전 완화 측정치를 비교한다. 상기 2 중합체 점토 나노복합체 조성물은 점토가 중합도중 원 위치로 존재하였는지 혹은 혼합되었는지에 따라 다르다. 일반적으로 상기 점토가 없는 레퍼런스 조성물에 비교하여 두가지 모든 중합체 점토 나노복합체 조성물은 기계적 특성 향상이 있는 한편, 혼합된 점토를 갖는 중합체 점토 나노복합체 조성물에서 유전 저장 인자의 증가가 보다 뚜렷하다. 그러나, 점토가 혼합된 중합체 점토 나노복합

체 조성물은 중합도중 형성된 중합체 점토 나노복합체 조성물에 비하여 투명하지않은 필름을 형성한다.

- <122> 표 III은 개질되지 않은 소디움 몬트모릴로니트 점토 판과 함께 수성 에멀션 중합체와 혼합된 아크릴 공중합체, p(BA/MMA=88:12)의 유전 완화 스펙트라를 제공한다. 스펙트라는 상기 중합체 나노복합체의 유전 저장 인자가 레퍼런스 공중합체보다 높음을 보여준다. 유전 저장 인자의 증가는 상기 점토 입자의 존재로 인해 상기 공중합체의 기계적 모듈 증가에 기여할 수 있다.
- <123> 표 IV는 레퍼런스 공중합체, p(BA/MAA=98:2) 및 여러가지 양의 개질되지않은 소디움 몬트모릴로니트와 물리적으로 혼합된 동일한 공중합체를 포함하는 2 중합체 점토 나노복합체 조성물에 대한 유전 완화 스펙트라를 제공한다. 표 IV는 유전 저장 인자는 조성물내 점토의 양 증가에 따라 마찬가지로 증가함을 보여준다.
- <124> 표 V는 레퍼런스 공중합체, p(BA/MAA=50:50) 및 여러가지 양의 개질되지않은 소디움 몬트모릴로니트와 물리적으로 혼합된 동일한 공중합체를 포함하는 3 중합체 점토 나노복합체 조성물에 대한 유전 완화 스펙트라를 제공한다. 표 V는 또한 유전 저장 인자는 조성물내 점토의 양 증가에 따라 증가함을 보여준다.
- <125> 표 VI은 레퍼런스 조성물 및 코어-셸 형태를 갖는 중합체의 원 위치 중합 및 동일한 중량퍼센트의 개질되지않은 점토와 혼합된 블렌드로 부터 유도된 2 중합체 점토 나노복합체의 유전 저장 인자의 비교를 제공한다. 예를들어, 코어-셸 중합-점토 복합체는 코어: 가교된 부틸아크릴레이트(BA/ALMA=99:1) 40% 및 셸, 메틸 메타크릴레이트-부틸아크릴레이트 공중합체(MMA/BA=95:5)로 구성된 중합체로부터 제조된다. 소디움 몬트모릴로니트로부터 유도된 점토 판은 그래프트 중합전에 상기 코어-셸 중합체의 고무성 코어까지 에멀션화된 제2 단계(셸) 단량체 혼합물내로 분산된다. 상기 중합체 셸내에 박리된 점토층의 존재는 X-선 회절(XRD) 기술을 이용하여 확인되었다.
- <126> **장치 및 일반적인 일-단계 에멀션 중합 방법**
- <127> 최소 일부 박리된, 개질되지않은 2.22% 소디움 몬트모릴로니트(점토)의 스톡 용액이 호로게나이제이션 공정으로 제조되었다. Nanocor, Arilington Heights, Illinois에 의해 판매되는 소디움 몬트모릴로니트의 상표명인 "PGV" 혹은 Southern Clay Products, Gonzales, Texas로 부터 이용가능한 소디움 점토의 상표명 "sodium closite"와 같은 여러가지 상업적 공급원의 다른 개질되지않은 점토가 또한 이용가능하다. 부분 박리는 XRD를 통해 호모게나이제이션도중 스톡 용액의 점도 증가를 관찰하고 그 결과물인 중합체-점토 나노복합체내에서 비-박리된, 인터칼레이팅된 점토 입자의 존재를 관찰하여 이루어졌다. 10g의 점토량을 탈이온수 440g에 첨가하여 수성 점토 분산물을 형성하였다. 그 분산물을 가장 작은 샤프트를 이용하여 Cyclone IQ2 마이크로프로세서 조절 기계 호모게나이저를 이용하여 20,000rpm에서 2시간동안 균질화하였다. 상기 점토 분산물은 덩어리로 잔류하기때문에, 균질화 공정은 동일한 시간 동안 및 동일한 속도에서 보다 큰 샤프트로 반복되었다. 이 2.22% 점토 분산물은 이후 상기 에멀션 중합공정에 사용되었다.
- <128> 상기 점토 분산물의 존재하에서 에멀션 중합공정의 초기단계는 반응 혼합물을 제공하는 것이었다. 단량체 혼합물 + 에멀션화제, 소디움 라우릴 술페이트(SLS) 용액, 및 점토 분산물을 20,000rpm에서 최대 2분동안 균질화되었다. 그 혼합물은 단량체 30.6중량%, 상기 2.22중량%의 수성 점토 분산물 68.83중량% 및 28중량%의 SLS 용액 0.58중량%를 포함하였다. 그 다음 이러한 균질화된 반응 혼합물 + 탈이온수 세정액 33g을 교반기, 가열 맨틀, 환류 콘덴서 및 질소 스위프가 장착된 500ml 둥근 바닥 유리 용기에 첨가하였다. 소디움 퍼슬페이트 0.59중량% 및 탈이온수 99.41중량%로 구성된 개시제를 실은 조건하에 140rpm으로 교반하면서 상기 반응 혼합물에 첨가하였다. 추가로 탈이온수 30g을 반응 용기에 첨가하였다. 전체 혼합물을 60℃로 가열하였으며 그 반응은 발열되었다. 발열 피크 온도에서, 그 반응은 1시간동안 80℃로 유지되었다. 반응 혼합물을 냉각하고, 여과하고 그리고 총 고형분 및 입자크기에 대하여 테스트하였다.
- <129> **레퍼런스 예 1(단일 단계 50 MMA/50 BA 공중합체, 점토 없음)**
- <130> 상기 기술된 에멀션 중합공정이 메틸 메타크릴레이트("MMA") 및 부틸 아크릴레이트("BA")를 50:50비율로 포함하는 단량체 혼합물을 중합하는데 사용되었다. 점토 분산물은 존재하지않았다. 상기 에멀션의 일부를 0.002cm 두께 알루미늄 시트상에서 코팅하여 0.013cm 두께 필름을 수득하였다. 필름과 기질 혹은 라미네이트의 전체 배열은 75℃에서 진공오븐내에 밤새 건조되었다. 건조후, 2.4439cm² 표면적의 디스크를 라미네이트로부터 잘라내고 유전 완화 분광법을 이용하여 조사하였다. 그 조사 결과를 표 II에 제공한다.

- <131> 실시예 1(5% 점토를 갖는 50 MMA/50 BA의 단일 단계, 원 위치 공중합)
- <132> MMA 및 BA를 50:50중량비의 50:50 및 수성 점토 분산물의 단량체 혼합물을 포함하는 반응 혼합물을 상기 기술된 에멀션 중합공정을 이용하여 중합하여 건조 중량을 기준으로 5% 점토를 함유하는 나노복합체 분산물을 수득하였다. 상기 중합체 입자의 최종 크기는 92nm이었다. 상기 나노복합체 분산물의 총 고형분 함량은 23.16중량%이었다. 상기 나노복합체 분산물의 일부를 0.002cm 두께 알루미늄 시트상에서 코팅하여 0.015cm 두께 필름을 수득하였다. 필름과 기질의 전체 배열은 75℃에서 진공오븐내에 밤새 건조되었다. 건조후, 2.4439cm² 표면적의 디스크를 라미네이트로부터 잘라내고 유전 완화 분광법을 이용하여 평가하였으며 그 결과를 표 II에 제공한다. 표 II에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 조성물에 대한 유전 저장 인자는 레퍼런스 예 1의 최소 2배이다.
- <133> 실시예 2(5% 점토와 혼합된 50 MMA/50 BA 공중합체 분산물)
- <134> 에멀션 제조된 레퍼런스 예 1의 공중합체를 적절한 양의 수성 점토 분산물과 혼합하여 건조 중량을 기준으로 5% 점토를 함유하는 나노복합체 분산물을 수득하였다. 상기 혼합물을 일반 에멀션 방법에 기술된 방법으로 완전히 균질화하였다. 그 균질 혼합물의 일부를 0.002cm 두께 알루미늄 시트상에 코팅하여 0.004cm 두께 필름을 수득하였다. 필름과 기질의 전체 배열은 75℃에서 진공오븐내에 밤새 건조되었다. 건조후, 2.4439cm² 표면적의 디스크를 라미네이트로부터 잘라내고 유전 완화 분광법을 이용하여 유전 저장 인자의 향상에 대하여 평가하였다. 표 II에 제공된 데이터는 그 유전 저장 인자가 레퍼런스 예 1보다 조금 높음을 나타낸다.
- <135> 레퍼런스 예 2(88 MMA/12 BA의 단일 단계 공중합, 점토 없음)
- <136> 에멀션 제조된 조성물, p(MMA/BA=88:12)의 공중합체를 0.002cm 두께 알루미늄 시트상에 코팅하여 0.005cm 두께 필름을 수득하였다. 필름과 기질("라미네이트")의 전체 배열은 75℃에서 진공오븐내에 밤새 건조되었다. 건조후, 2.4439cm² 표면적의 디스크를 라미네이트로부터 잘라내고 유전 완화 분광법을 이용하여 유전 저장 인자의 향상에 대하여 평가하였다. 표 III은 상기 레퍼런스 조성물에 대한 유전 저장 인자를 제공한다.
- <137> 실시예 3(5% 점토 분산물과 혼합된 88 MMA/12 BA 공중합체 분산물)
- <138> 에멀션 제조된 조성물, p(MMA/BA=88:12)의 공중합체의 일부를 적절한 양의 수성 점토 분산물과 혼합하여 혼합물 내 점토의 건조 중량을 기준으로 5%의 개질되지않은 점토를 함유하는 나노복합체 분산물을 수득하였다. 상기 혼합물을 일반 에멀션 방법에 기술된 방법으로 완전히 균질화하였다. 그 균질 혼합물의 일부를 0.002cm 두께 알루미늄 시트상에 코팅하여 0.004cm 두께 필름을 수득하였다. 필름과 기질의 전체 배열은 75℃에서 진공오븐내에 밤새 건조되었다. 건조후, 2.4439cm² 표면적의 디스크를 라미네이트로부터 잘라내고 유전 완화 분광법을 이용하여 유전 저장 인자의 향상에 대하여 평가하였다. 표 III에 나열된 데이터는 그 유전 저장 인자가 레퍼런스 예 2 중합체보다 조금 높음을 나타낸다.
- <139> 실시예 4-6(0%, 2% 및 5% 점토와 혼합된 98 MMA/2 BA 공중합체 분산물)
- <140> 에멀션 제조된 조성물 p(MMA/BA=98:2)의 공중합체를 적절한 양의 수성 점토 분산물과 혼합하여 중합체 점토 혼합물의 총 중량을 기준으로 0%, 2% 및 5%의 총 점토(각각 실시예 4, 5, 및 6)를 수득하였다. 상기 혼합물을 일반 에멀션 방법에 기술된 방법으로 완전히 균질화하였다. 그 나노 중합체 에멀션 및 균질 혼합물의 일부를 각각 0.002cm 두께 알루미늄 시트상에 코팅하여 실시예 4, 5, 및 6에 대하여 각각 0.015cm, 0.021cm 및 0.034cm 두께 필름을 수득하였다. 필름과 기질의 전체 배열은 75℃에서 진공오븐내에 밤새 건조되었다. 건조후, 2.4439cm² 표면적의 디스크를 라미네이트로부터 잘라내고 유전 완화 분광법을 이용하여 유전 저장 인자의 향상에 대하여 평가하였다. 표 IV에 나열된 데이터는 그 유전 저장 인자가 점토 증가량에 따라 증가함을 나타낸다.
- <141> 실시예 7-10(0%, 5%, 10% 및 20% 점토와 혼합된 50 MMA/50 BA 공중합체 분산물)
- <142> 에멀션 제조된 조성물 p(MMA/BA=50:50)의 공중합체를 적절한 양의 점토 분산물과 혼합하여 중합체 점토 혼합물의 총 중량을 기준으로 0%, 5%, 10% 및 20%의 총 점토(각각 실시예 7, 8, 9 및 10)를 수득하였다. 상기 혼합물을 일반 에멀션 방법에 기술된 방법으로 완전히 균질화하였다. 그 나노 중합체 에멀션 및 균질 혼합물의 일부를

각각 0.002cm 두께 알루미늄 시트상에 코팅하여 각각 0.013cm, 0.004cm 및 0.007cm 및 0.006cm 두께 필름을 수득하였다. 필름과 기질의 전체 배열은 75℃에서 진공오븐내에 밤새 건조되었다. 건조후, 2.4439cm² 표면적의 디스크를 라미네이트로부터 잘라내고 유전 완화 분광법을 이용하여 유전 저장 인자의 향상에 대하여 평가하였다. 표 V에 나열된 데이터는 그 유전 저장 인자가 일반적으로 점토 증가량에 따라 증가함을 나타낸다.

<143> 2단계 중합체 제조용 장치 및 일반 방법

<144> 2 단계(코어-셸) 중합체는 51부 에틸 아크릴레이트("EA"), 49부 MMA 및 1부 MAA로 부터 유도된 40nm 직경 중합체로 개시하는 40:60 코어:셸 점진 공급 에멀션 중합공정에 의해 5-L 스케일로 제조되었다. 점토를 갖는 중합체는 간단한 수동 교반을 통해 단량체 에멀션을 우선 예비-에멀션화한 다음 10g의 점토를 갖는 그 혼합물을 Cyclone IQ² 기계적 호모게나이저로 20,000 rpm에서 2분간 균질화하였다.

<145> 각각의 2 단계 공중합체 반응은 탈이온수 99.96% 및 아세트산 0.045를 교반기, 가열 맨틀, 환류 콘덴서, 질소 스파지 튜브 및 단량체 에멀션과 촉매 공급용 공급 튜브가 장착된 5-L 둥근 바닥 플라스크에 첨가하여 수행되었다. 150rpm으로 설정된 교반을 하면서, 그 혼합물은 1시간동안 질소로 스파지되고 50℃로 가열되었다. 질소 스파지는 스위프로 변화하였으며, 소디움 포름알데히드 술폰실레이트(SSF) 1.92% 및 탈이온수 64.26%로 구성된 활성제 용액을 상기 반응 용기에 첨가한 후 탈이온수 33.82% 세정액을 첨가하였다. 그 다음 61.6% 중합체 시드 샷을 38.4% 탈이온수 세정액과 함께 첨가하였다. 그 반응 혼합물의 온도는 상기 단량체 에멀션과 촉매의 점진 공급을 시작하기전에 50℃에 이르렀다.

<146> 제1 단계 단량체 에멀션은 부틸 아크릴레이트(BA) 81.1%, 알릴 메타크릴레이트(ALMA) 0.82%, 23% 용액의 DS-4 1.71% 혹은 75% 용액의 디옥틸 술폰숙시네이트 1.71% 및 탈이온수 16.37%로 구성되었다. 제1 단계 촉매 공급물은 테르트-부틸 히드로퍼옥시드(t-BHP) 1.71% 및 탈이온수 98.29%로 구성되었다. 50℃ 설정온도에서, 그 가열을 중단하고 그 반응 혼합물을 발열성 관찰을 위해 모니터링하였다. 상기 단량체 에멀션 및 촉매 공급은 동시에 시작되었다. 상기 단량체 에멀션 및 촉매 용액은 모두 90분의 기간으로 공급이 설정되었다. 상기 단량체 에멀션 공급은 9.63g/min의 속도로 공급되었으며, 그리고 t-BHP 개시제 공급은 0.4g/min의 속도로 운반되었다. 에멀션화된 단량체 혼합물 공급 80분의 마지막에, 나머지 126.9g의 에멀션을 반응 용기에 첨가하였다. 상기 단량체 공급후 30g 탈이온수, 라인 세정 공급물을 상기 반응기에 첨가하였다. 개시제 공급의 마지막에, 15g의 탈이온수, 라인 세정 공급물을 상기 반응기에 공급하였다. 모든 라인 세정액이 첨가된 후, 제1 단계 라텍스는 입자크기 및 중합체 전환율에 대하여 샘플링되었다.

<147> 상기 중합의 제2 단계에 있어서, 제1 단계 반응 혼합물은 170rpm으로 교반되었다. SSF 2.62%, 탈이온수 86.91% 및 탈이온수 세정액 10.47%로 구성된 단계 2 활성제 용액을 상기 반응물에 첨가하였다. 120분후에 단량체 에멀션 및 개시제, t-BHP 공급을 시작하였다. 점토를 갖는 원 위치 중합용 단량체 에멀션은 MMA 69.74%, BA 3.67%, 탈이온수 24.47%, 23% 용액의 DS-4 1.28% 혹은 75% 용액의 디옥틸 술폰숙시네이트 1.71%, n-도데실 메르캅탄(n-DDM) 0.15% 및 점토 0.7%로 구성되었다. 점토가 없는 실시예용 단량체 에멀션은 MMA 70.23%, BA 3.70%, 탈이온수 24.64%, 23% 용액의 DS-4 1.29%, n-DDM 0.15% 및 점토 0%로 구성되었다. 촉매 용액은 t-BHP 11.1% 및 탈이온수 88.9%로 이루어졌다. 단량체 에멀션은 11.9g/min의 속도로 공급되었으며 개시제는 0.562g/min의 속도로 공급되었다. 반응 코스도중, 만일 반응온도가 65℃이하로 떨어지는 경우 반응용기에 열을 가하였다. 공급 마지막에, 단량체 에멀션에 대하여 탈이온수 30g의 세정 공급물 및 15g의 탈이온수를 첨가하였다. 그 반응 혼합물은 냉각 및 여과되기전 그 피크 온도로 30분간 유지되었다.

<148> 레퍼런스 예 3: (40(99 BA/1 ALMA))/60(95 MMA/5 BA)의 다단계 공중합, DOSS 에멀션화제 포함, 점토 없음

<149> 상기 2단계 공중합체에 대하여 기술된 에멀션 중합 공정을 이용하여, 60:40의 비율을 갖는 메틸 메타크릴레이트:부틸 아크릴레이트로 구성된 2단계 공중합체를 합성하여 204nm 평균 입자를 갖는 중합체 라텍스(점토 무함유)를 수득하였다. 상기 중합공정에 사용된 에멀션화제는 75% 용액의 디옥틸 술폰숙시네이트 소디움 염 1.28%이었다. 상기 에멀션의 총 고형분 함량은 48.55중량%이었다. 상기 에멀션의 일부를 0.002cm 두께 알루미늄 시트상에 코팅하여 0.069cm 두께 필름을 수득하였다. 필름과 기질의 전체 배열은 75℃에서 진공오븐내에 밤새 건조되었다. 건조후, 2.7318cm² 표면적의 디스크를 라미네이트로부터 잘라내고 유전 완화 분광법을 이용하여 유전 저장 인자의 크기정도에 대하여 평가하였다. 표 VI에 나열된 데이터는 그 유전 저장 인자의 값을 나타

낸다. 기계적 특성의 리스트가 표 VII에 주어진다.

- <150> 실시예 11(40(99 BA/1 ALMA)//60(95 MMA/5 BA)의 다단계 공중합, DOSS 에멀션화제 포함, 제2 단계에서 0.7% 점토 포함)
- <151> 상기 2단계 공중합체에 대하여 레퍼런스 예 3에 기술된 에멀션 중합 공정을 이용하여, 60:40의 비율을 갖는 MMA:BA로 구성된 2단계 공중합체를 제조하였다. 상기 공중합체는 점토 0.7중량%의 존재하에 합성되어 204nm 평균 입자를 갖는 중합체 라텍스를 수득하였다. 상기 중합공정에 사용된 에멀션화제는 75% 용액의 디옥틸 술포숙시네이트 소디움염(DOSS) 1.28%이었다. 상기 에멀션의 총 고형분 함량은 48.55중량%이었다. 상기 에멀션의 일부를 0.002cm 두께 알루미늄 시트상에 코팅하여 0.047cm 두께 필름을 수득하였다. 필름과 기질의 전체 배열은 75℃에서 진공오븐내에 밤새 건조되었다. 건조후, 1.4935cm² 표면적의 디스크를 라미네이트로부터 잘라내고 유전 완화 분광법을 이용하여 유전 저장 인자의 크기정도에 대하여 평가하였다. 표 VI에 나열된 데이터는 그 유전 저장 인자가 레퍼런스 실시예 3에 나타난 중합체에 대한 유전 저장인자 크기의 최소 2배임을 나타낸다. 표 VII에 나열된 기계적 특성은 유전 저장 인자의 향상을 뒷받침한다.
- <152> 레퍼런스 예 4(40(99 BA/1 ALMA)//60(95 MMA/5 BA)의 다단계 공중합, DDBS 에멀션화제 포함, 점토 없음)
- <153> 상기 2단계 공중합체에 대하여 기술된 에멀션 중합 공정을 이용하여, 60:40의 비율을 갖는 MMA:BA로 구성된 2단계 공중합체를 제조하였다. 상기 공중합체는 점토의 부재하에 합성되어 204nm 평균 입자를 갖는 중합체 라텍스를 수득하였다. 상기 중합공정에 사용된 에멀션화제는 75% 용액의 도데실 벤젠 술포네이트(DDBS) 1.28%이었다. 상기 에멀션의 총 고형분 함량은 48.55중량%이었다. 그 기계적 특성을 표 VII에 나열하였다.
- <154> 실시예 12(40(99 BA/1 ALMA)//60(95 MMA/5 BA)의 다단계 공중합, DDBS 에멀션화제 포함, 제2 단계에서 0.7% 점토 포함)
- <155> 에멀션으로 DOSS대신 DDBS가 사용된 것을 제외하고 실시예 11에 따라 다단계 나노복합체 분산물을 제조하였다. 표 VII에 나열된 기계적 특성은 DDBS를 사용하는 것이 다단계 나노복합체 분산물에서 DOSS를 사용하는 것보다 증진된 다이내믹 충격 강도(Dynatup Impact strength)를 제공함을 보여준다.
- <156> 실시예 13(점토 0.6%와 혼합된 40(99 BA/1 ALMA)//60(95 MMA/5 BA) 코어-셸 공중합체 분산물)
- <157> 이 실시예에서, 2단계 공중합체에 대하여 상기 기술된 에멀션 중합공정을 이용하여 60:40비율을 갖는 MMA:BA로 구성된 2단계 공중합체를 제조하였다. 상기 공중합체는 점토의 부재하에 합성되어 204nm 평균 입자를 갖는 중합체 라텍스를 수득하였다. 상기 중합공정에 사용된 에멀션화제는 75% 용액의 도데실 벤젠 술포네이트 1.28%이다. 상기 에멀션의 총 고형분 함량은 48.56중량%이었다. 상기 에멀션의 일부를 균질한 수성 점토 분산물과 혼합하여 0.6%의 중합체 점토 혼합물을 수득하였다. 상기 혼합물을 일반 에멀션 방법에 기술된 방법에 의해 완전히 균질화하였다. 상기 에멀션의 일부를 0.002cm 두께 알루미늄 시트상에 코팅하여 0.104cm 두께 필름을 수득하였다. 필름과 기질의 전체 배열은 75℃에서 진공오븐내에 밤새 건조되었다. 건조후, 2.4885cm² 표면적의 디스크를 라미네이트로부터 잘라내고 유전 완화 분광법을 이용하여 유전 저장 인자의 크기정도에 대하여 평가하였다. 표 VI에 나열된 데이터는 그 유전 저장 인자가 레퍼런스 실시예 3에 나타난 중합체에 대한 유전 저장인자 크기의 최소 2배임을 나타낸다. 닥트 충격 에너지가 저하된, 표 VII에 나열된 기계적 특성은 상대적으로 낮은 유전 저장 인자와 일치한다.
- <158> [표 I]: 조성물 요약

<159>

실시예	단계 I 중합체	단계 II 중합체	%중량 점토	점토 첨가
Ref. 1	p(MMA/BA=50:50)	-	0.0	-
Ref. 2	p(MMA/BA=88:12)	-	0.0	-
1	p(MMA/BA=50:50)	-	5.0	원 위치
2	p(MMA/BA=50:50)	-	5.0	혼합

3	p(MMA/BA=88:12)	-	5.0	혼합
4	p(MMA/BA=98:2)	-	0.0	-
5	p(MMA/BA=98:2)	-	2.0	혼합
6	p(MMA/BA=98:2)	-	5.0	혼합
7	p(MMA/BA=50:50)	-	0.0	혼합
8	p(MMA/BA=50:50)	-	5.0	혼합
9	p(MMA/BA=50:50)	-	10.0	혼합
10	p(MMA/BA=50:50)	-	20.0	혼합
Ref. 3	40부 p(BA-ALMA=99:1)	60부 p(MMA/BA=95:5)	0.0	-
11	40부 p(BA-ALMA=99:1)	60부 p(MMA/BA=95:5)	0.7	원 위치 단계 II
Ref. 4	40부 p(BA-ALMA=99:1)	60부 p(MMA/BA=95:5)	0.0	-
12	40부 p(BA-ALMA=99:1)	60부 p(MMA/BA=95:5)	0.7	원 위치 단계 II
13	40부 p(BA-ALMA=99:1)	60부 p(MMA/BA=95:5)	0.6	혼합

[표 II]: p(MMA/BA=50:50) + 점토 시스템에서 단일 단계 공중합체 및 복합체의 유전 완화

주파수(Hz)	E'		
	레퍼런스 예 1(점토 무함유)	실시예 1(5% 원 위치 점토)	실시예 2(5% 혼합 점토)
1.00E+06	2.58E-13	6.29E-13	8.93E-13
3.16E+05	5.38E-13	7.54E-13	1.25E-12
1.00E+05	6.86E-13	8.29E-13	1.44E-12
3.16E+04	7.10E-13	8.87E-13	1.50E-12
1.00E+04	7.18E-13	9.62E-13	1.56E-12
3.16E+03	7.56E-13	1.06E-12	1.66E-12
1.00E+03	6.80E-13	1.18E-12	1.75E-12

[표 III]: p(MMA/BA=88:12) + 점토 시스템에서 단일 단계 공중합체 및 복합체의 유전 완화

주파수(Hz)	E'	
	레퍼런스 예 2(점토 무함유)	실시예 3(5% 혼합 점토)
1.00E+06	5.90E-13	5.79E-13
3.16E+05	7.07E-13	9.35E-13
1.00E+05	7.61E-13	1.14E-12
3.16E+04	7.72E-13	1.24E-12
1.00E+04	7.73E-13	1.36E-12
3.16E+03	7.82E-13	1.55E-12
1.00E+03	7.95E-13	1.78E-12

[표 IV]: p(MMA/BA=98:2)+혼합 점토 시스템의 유전 완화

주파수(Hz)	E'		
	레퍼런스 예 4(0% 점토)	실시예 1(5% 원 위치 점토)	실시예 2(5% 혼합 점토)
1.00E+06	4.80E-13	5.32E-13	1.52E-12
3.16E+05	8.21E-13	1.02E-12	2.55E-12
1.00E+05	1.00E-12	1.28E-12	3.16E-12
3.16E+04	1.02E-12	1.33E-12	3.47E-12

1.00E+04	1.04E-12	1.35E-12	3.86E-12
3.16E+03	1.06E-12	1.38E-12	4.42E-12
1.00E+03	1.08E-12	1.42E-12	5.22E-12

[표 V]: p(MMA/BA=50:50)+혼합 점토 시스템에서 단일 단계 공중합체 및 복합체의 유전 완화

	E'			
주파수(Hz)	레퍼런스 예 7 0% 점토	실시예 8 5% 점토	실시예 9 10% 점토	실시예 10 20% 점토
1.00E+06	2.58E-13	6.29E-13	8.28E-13	1.47E-12
3.16E+05	5.38E-13	7.54E-13	1.08E-12	1.76E-12
1.00E+05	6.68E-13	8.29E-13	1.25E-12	1.92E-12
3.16E+04	7.10E-13	8.87E-13	1.39E-12	2.03E-12
1.00E+04	7.18E-13	9.62E-13	1.60E-12	2.16E-12
3.16E+03	7.56E-13	1.06E-12	1.88E-12	2.28E-12
1.00E+03	6.80E-13	1.18E-12	2.36E-12	2.35E-12

[표 VI]: 40(90 BA/1 ALMA)//60(95 MMA/5 BA)+점토 시스템에서 다단계 공중합체 및 복합체의 유전 완화

	E'		
주파수(Hz)	레퍼런스 예 3 (점토 무함유)	실시예 11 (0.7% 원 위치 점토)	실시예 13 (0.6% 혼합 점토)
1.00E+06	3.26E-13	9.40E-13	3.84E-13
3.16E+05	4.84E-13	1.14E-12	6.46E-13
1.00E+05	4.73E-13	1.12E-12	6.27E-13
3.16E+04	4.62E-13	1.11E-12	6.26E-13
1.00E+04	4.69E-13	1.10E-12	6.44E-13

[표 VII]: 다단계 나노복합체 물질의 기계적 시험 결과

실시예 (주 1)	레퍼런스 예 3		실시예 11		레퍼런스 예 4		실시예 12		실시예 13	
	값	표준편차	값	표준편차	값	표준편차	값	표준편차	값	표준편차
다이내믹 충격(D3763), 1/8" 플레이트, n=5										
충격 에너지(ft-lb)	8.7	1.5	9.3	2.5	8.1	1.4	11.7	1.2	5.4	0.7
% 역탄성	0		0		20		0		0	
노치										
이오조드 (D256), n=5										
1/8" 이오조드 (ft-lb/in)	1.41	0.11	1.48	0.06	1.45	0.19	1.48	0.02	1.18	0.03
% 탄성	0		0		0		0		0	
1/4" 이오조드 (ft-lb/in)	0.75	0.07	0.89	0.06	0.89	0.11	0.89	0.09	0.51	0.03
% 탄성	0		0		0		0		0	
인장충격(D1822), n=5										
강도 (ft-lb)	99.3	9.5	131.7	33.8	89.7	19.7	99.6	21.3	84.6	14.9
인장특성(D638) Type 5, n=5										
수율 (%)	5.4	0.1	5.3	0.1	5.9	0.7	5.7	0.1	5.8	0.2
(psi)	4198	33	3924	30	4358	172	4578	44	4658	31
최대 (%)	79.1	7.4	85.2	13.3	101.3	6.2	69.3	6.9	95.0	8.1
(psi)	4655	224	4530	319	5174	144	5190	211	5202	2
브레이크 (%)	79.5	6.7	85.4	12.8	101.3	6.2	69.5	6.6	95.1	8.0
(psi)	4648	236	4526	327	5174	144	5184	223	5198	265
탄모듈 (psi)	185,425	1,276	173,800	1,751	187,140	11,408	204,600	3,130	195,920	5,116
균형특성 (D790), n=5										
모듈 (psi)	160,013	3,048	145,742	2,404	166,618	468	162,684	1,058	178,726	1,101
DTUL (D648), @264 psi, n=2										
DTUL (°C)	59.8	1.8	58.1	0.8	62.3	1.6	61.6	1.3	64.8	1.5
특정 경도 (D785), R 스케일, n=3										
특정 (R)	49.6	1.0	34.9	4.3	63.9	1.7	53.7	1.5	68.2	1.7

주 1: 에멀션은 본질로 오븐 건조하여, 펠렛화되고 그리고 플레이트로 사출형성 되었다.

레퍼런스 예 14

라텍스는 하기 방법을 통해 합성되었다: 빈 반응기 용기에 DI 수 436.00g, 음이온 계면활성제(30% 수용액) 5.08g, 및 소디움 카보네이트 3.10g을 첨가하였다. 물 626.60g, 음이온 계면활성제(30% 수용액) 36.90g, 부틸 아크릴레이트 654.67g, 메틸 메타크릴레이트 350.00g, 및 메타크릴산 15.10g을 함유하는 단량체 에멀션이 형성 되었다. 그 용기 내용물을 85℃로 가열하였다. 상기 단량체 에멀션의 55.80g 양을 상기 용기에 첨가하여 중합체 시드를 형성하였다. 그 다음, 암모늄 퍼술페이트(물 28g에 용해된) 4.03g을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상기 단량체 에멀션을 상기 용기에 공급하였으며 85℃의 반응기 온도가 유지되었다. 단량체 공급이 완료된 후, 그 배치를 65℃로 냉각하였으며, 65℃에 이르렀을때 철 술페이트(0.15% 수성) 5.58g을 상기 반응기에 첨가하였다. 그 다음 물 20g내에 용해된 70% 테르트-부틸 히드로퍼옥시드 1.12g을 물 20.00g내에 용해된 이소아스코르브산 0.56g과 함께 첨가하였다. 그 온도를 45℃이하로 감소시켰다. 상기 배치의 pH를 암모늄 히드록시드(28% 수성)를 이용하여 7.5로 증가시키고 살균제(물 6.20g을 함유한 Kathon LX(1.4% 수성))를 첨가하였다. 그 시료를 100메쉬 스크린을 통해 여과하여 어느 큰 조각의 응집물을 제거하였다.

실시예 15

레퍼런스 예 14에 기술된 중합방법에 따라 반응기내에 개질되지않은 점토 5%(장입된 단량체 중량을 기준으로)를 갖는 나노복합체 분산물을 제조하였다. 단량체 에멀션 장입물 55.80g을 상기 용기에 첨가하여 중합체 시드를 형성한 후, 점토를 격렬한 교반을 하면서 남아있는 단량체에 도입하고 이를 상기 반응기에 공급하였다.

실시예 16

레퍼런스 예 14에서와 같이 제조된 라텍스의 블렌드를 PR0250(Pro Scientific Monroe, Connecticut)를 이용하여 1시간동안 5% 필로실리케이트로 균질화하였다.

실시에 14-16에 대한 적용 테스트 결과

실시에 14-16에서 각각의 "배합되지않은" 코팅제의 필름이 제조되었다. 배합되지않은 코팅제에 대한 인장강도 및 신장을 데이터는 Instron Model 1122 장치(Instron Corporation, Canton, Massachusetts)를 이용하여 수집되었다. 시료는 5.08cm/min의 속도로 당겨졌다. 시료 데이터는 각 시료 필름의 필름 두께, 폭, 및 중량에 대하여 보정되었다. 테스트되는 시료를 고정하는 클램프사이의 초기 거리는 2.54cm이다. 실험은 온도 22℃ 및 습도 수준 50%로 조절된 환경실에서 수행되었다. 인장력 측정치는 표 VIII에 제공된다.

표 VIII: 나노복합체 필름의 인장 측정

실시에	인장 _{max} /신장	인장강도/신장 _{max}
	인치당 lbs/%	인치당 lbs/%
14(대조구)	211/920	21/3200
15(원 위치)	517/660	501/740
16(블렌드)	548/940	539/985

배합된 코팅제는 실시에 14-16의 분산물을 이용하여 제조되었으며, 그리고 레올로지 개질제("RM") 요구량은 광택도 및 평균 내스크러브성에 대하여 테스트되었다. RM 요구량은 배합된 페인트가 약 90 KU 유닛 또는 ICI 점도 스케일에서 1.3의 점도를 이루도록 배합된 페인트의 100파운드당 필요한 레올로지 개질제의 중량으로 측정되었다. 광택도는 ASTM D-523-89에 따라 20도 및 60도 각도에서 드로우 다운 차트로 측정되었다. 내스크러브성은 ASTM D-2486-74A에 따라 측정되었다. 그 측정치를 표 IX에 기록하였다.

표 IX의 결과는 실시에 15 및 16의 수성 나노복합체 점토 분산물로 제조된 배합 코팅제의 RM 요구량은 점토없이 제조된 배합 코팅제에 비하여 상당히 낮은 RM 요구량을 가짐을 나타내며, 이는 일부 적용처에서 향상성을 제공하는 것이다. 광택도 결과는 실시에 15의 원-위치-제조된 나노복합체 분산물은 실시에 14의 비-점토 분산물과 동일하거나 조금 높은 광택도를 제공하는 한편, 실시에 16의 블렌드-제조된 분산물은 보다 낮은 광택도를 제공한다. 레퍼런스 예 14의 비-점토 분산물로 제조된 배합 코팅제의 평균 내스크러브성과 비교하여, 실시에 15의 원-위치-제조된 나노복합체 분산물은 2배의 평균 내스크러브성을 제공하는 한편, 실시에 16의 블렌드-제조된 분산물은 거의 3배의 평균 내스크러브성을 제공한다.

[표 IX]: 나노복합체 코팅제의 특성

실시에	RM 요구량 2020npr ^(a) /8W ^(b) (lbs)	광택도 20/60	평균 스크러브
Ref. 14	25/3.8	20/64	320
실시에 15(원-위치)	10/0	20/67	645
실시에 16(블렌드)	20.4/0	9/52	926

^(a) ACRY SOL(TM) RM-2020NPR, Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania

^(b) ACRY SOL(TM) RM-8W, Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania

실시에 17-21

실시에 17-21은 중합체-점토 나노복합체 분산물을 제조하는 여러가지 방법이 본 발명의 방법을 이용하여 가능함

을 보여준다. 이들 실시예에서, 나노복합체 분산물은 PGV 개질되지않은 몬트모릴로니트 점토(Nanocor, Inc., Arlington Heights, Illinois)와 함께 레퍼런스 예 14의 중합에 따라 하기 공정 변화를 이용하여 제조되었다:

1) 균질화없이 합성(단지 기계적 교반): 점토는 전형적으로 초기 반응기 물에 첨가되고 시드중합 전 및 후에 단순한 기계적 혼합으로 분산된다. 점토를 함유하지않는 에멀션화된 단량체 혼합물은 전형적으로 상기 반응 혼합물에 동시-공급되어 나노복합체 중합체 입자를 성장시킨다.

2) 초기 반응기 물에 첨가된 점토 및 균질화를 이용한 합성: 점토를 함유하지않는 에멀션화된 단량체 혼합물은 전형적으로 후속적으로 동시-공급되어 나노복합체 중합체 입자를 성장시킨다.

[표 X]: 점토 첨가의 여러가지 방법

실시예 #	점토 첨가 방법
Ref. 14	-
17	에멀션화된 단량체 혼합물내 균질화됨
18	중합체 시드 형성전 반응기 물내에 5% PGV 점토의 기계적 교반, 균질화 없음.
18B(레독스 공정)	85℃로 가열한 후, 및 중합체 시드 형성전에, 반응기 물내에 5% PGV 점토의 첨가전에 반응기에 소듐 히드로술페이트 2.65g 및 DI 수 20g(단지 기계적 교반) 첨가.
18C(단계화된 산)	중합체 시드 형성전 반응기 물에 5% PGV 점토의 첨가(단지 기계적 교반). PGV 점토 다음, 단량체 에멀션 시드 55.80g이 장입되기전에 MAA의 1/2(7.55) 첨가. 나머지 MAA는 일반적으로 상기 단량체 에멀션에 첨가된다.
18D(레독스 공정 및 단계화된 산)	85℃로 가열한 후, 및 중합체 시드 형성전에, 반응기 물내에 5% PGV 점토의 첨가전에 반응기에 소듐 히드로술페이트 2.65g 및 DI 수 20g 첨가(단지 기계적 교반). PGV 점토다음, 단량체 에멀션 시드 55.80g이 장입되기전에 MAA의 1/2(7.55) 첨가. 나머지 MAA가 일반적으로 상기 단량체 에멀션에 첨가된다.
18E(단계화된 산 그 다음 레독스 공정)	중합체 시드 형성전 반응기 물에 5% PGV 점토의 첨가(단지 기계적 교반). PGV 점토다음, 단량체 에멀션 시드 55.80g이 장입되기전에 MAA의 1/2(7.55) 첨가. 단계화된 산 다음, 그리고 암모늄 퍼술페이트 전에 반응기에 소듐 히드로술페이트 2.65g 및 DI 수 20g 첨가
19	중합체 시드 형성후 반응기 물에서 5% PGV의 기계적 교반, 균질화 없음.
20	반응기 물에서 2% PGV 점토 균질화(시드 형성전)
21	반응기 물에서 5% PGV 점토 균질화(시드 형성전)

상기 기술된 공정 변화에 따라 제조된 나노복합체 분산물의 배합되지않은 코팅제로부터 제조된 필름의 인장강도 및 신장율 데이터는 Tinius Olsen Benchtop Universal Testing Machine(Tinius Olsen Testing Machine Company, Willow Grove, Pennsylvania)상에서 수집되었다. 필름은 5.08cm/min의 속도로 당겨졌다. 시료 데이터는 각 시료 필름의 필름 두께, 폭, 및 중량에 대하여 보정되었다. 테스트되는 시료를 고정하는 클램프사이의 초기 거리는 2.54cm이다. 실험은 온도 22℃ 및 습도수준 50%로 조절된 환경실에서 수행되었다. 인장력 측정치는 하기 표에 제공된다.

[표 XI]: 인장 측정치

실시예 #	점토 수준 및 타입	인장 _{max} /신장
Ref.	점토 무함유	58.8psi/1067%
14		
17	5% PGV	84.9psi/1085%
18	5% PGV	84.0psi/1110%
18B	5% PGV	205.0psi/947%
18C	5% PGV	186.4psi/948%
18D	5% PGV	245.0psi/1136%
18E	5% PGV	167.0psi/1283%
19	5% PGV	78.8psi/1163%

20	2% PGV	84.0psi/1253%
21	5% PGV	109.3psi/1225%

¹ 29.2psi/3180% 및 75psi/1578% 값의 평균

인장_{max} 값은 +/-3psi이다.

표 XI에 나타낸 바와 같이, 환원-산화 반응이 점토내 Fe의 환원을 이용하여 촉진되어 실시예 18B에서와 같이 래디컬을 형성하며, 그 환원-산화 반응은 실시예 18D에서와 같이 단계화된 산과 함께 촉진된, 중합체 점토 나노복합체 조성물은 동일한 단량체로부터 중합된 중합체들 및 중합체 점토 나노복합체 조성물과 비교하여 인장 특성에서 극적인 향상성을 나타내었다.

실시예 22

98.1 BA/1.9 MAA 라텍스가 하기 방법을 통해 합성되었다: 빈 반응기 용기에 DI 수 650.00g, 중합체 예비형성물(45% 고형 라텍스) 26.30g, 및 소듐 카보네이트 0.90g을 첨가하였다. 단량체 에멀션은 물 1200.00g, 음이온 계면활성제(23% 수용액) 17.90g, 부틸 아크릴레이트 1748.00g, 및 메타크릴산 32.60g을 이용하여 형성되었다. 그 다음, 암모늄 퍼설페이트 7.60g 및 소듐 카보네이트(총 182.00g의 물에 용해된)를 점진적으로 첨가하여 중합을 개시하였다. 상기 단량체 에멀션을 상기 용기에 공급하였으며 85℃의 반응기 온도를 유지하였다. 공급이 완료된 후, 그 배치를 65℃로 냉각하였으며, 65℃에 이르렀을때 철 술페이트(0.15% 수성) 0.80g을 베르센(0.1% 수성) 1.20g과 함께 상기 반응기에 첨가하였다. 그 다음, 물 45g내에 용해된 70% 테르트-부틸 히드로퍼옥시드 4.00g을 물 45.00g내에 용해된 소듐 술폰실레이트 포름알데히드 2.00g과 함께 첨가하였다. 그 다음 그 온도를 45℃이하로 낮추었다. 상기 배치의 pH를 암모늄 히드록시드(28% 수성)를 이용하여 7.5로 증가시키고 살균제(물 6.20g을 함유한 Kathon LX(1.4% 수성))를 첨가하였다. 그 시료를 100메쉬 스크린을 통해 여과하여 어느 큰 조각의 응집물을 제거하였다.

실시예 23

반응기내에 개질되지않은 필로실리케이트 점토 2%(장입된 단량체 중량을 기준으로)의 첨가와 함께 실시예 22의 방법에 따라 나노복합체 분산물을 제조하였다. 격렬한 교반을 하면서 상기 점토를 상기 단량체 에멀션에 도입하고 이를 상기 반응기에 공급하였다.

실시예 24

실시예 22에서와 같이 제조된 라텍스의 블렌드를 PR0250(Pro Scientific Monroe, Connecticut)를 이용하여 1시간동안 2% 개질되지않은 필로실리케이트 점토로 균질화하여 혼합된 나노복합체 분산물을 제조하였다.

실시예 22-24에 대한 적용 테스트 결과

실시예 22-24의 수성 나노복합체 분산물은 하기 방법에 따라 감압 접착제(pressure sensitive adhesives)로서 테스트되었다: 필(Peel): 180° 각도에서 단일 코팅된 감압 테이프의 PSTC-1 필 접착성(PSTC=감압 테이프 카운실, 401 N. Michigan Avenue, #00, Chicago, IL 60611). 루프 택: 루프 택용 ASTM D6195 표준시험방법. 전단: 지속된 전단 로딩하에 감압 물품의 파괴에 이르는 시간에 대한 ASTM D6463 표준시험방법(1"x1"x1kg(2.54cm x 2.54cm x 1kg) 혹은 0.5" x 1" x 1kg(1.27cm x 2.54cm x 1kg) 테스트 형태를 이용). 그 PSA 특성을 표 XII에 제공한다.

[표 XII]: 나노복합체 감압 접착제의 특성

실시예	180° 필 SS		전단 0.5"x1", 1kg	루프 택	
	(oz./in)	(N/12.7mm)	시간	(oz.)	(N)
22(대조구)	24.0	6.7	6.7	36.7	10.2
23(원 위치)	22.8	6.3	14.2	35.2	9.8
24(블렌드)	18.8	5.2	10.5	24.9	6.9

실시예 25-28: 코팅제의 더트 픽업(dirt pickup) 저항성

본 발명에 따라 제조된 코팅제 뿐만아니라 상업적으로 이용가능한 비교 코팅제가 콘크리트 루프 타일에 적용되고 더트 픽업 저항성에 대하여 테스트되었다. 실시예 15(원-위치 점토로 제조된 수성 나노복합체 분산물) 및 레퍼런스 예 14(점토가 함유되지않은 분산물)(각각, 실시예 25 및 레퍼런스 예 25를 지칭함)에 기술된 방법에 따라 루핑 타일 배합용 수성 나노복합체 분산물을 제조하였다. 이들 분산물은 하기 단량체 양: BA 452.25g, MMA 537.68g, 및 MAA 15.10g 으로 제조되어 45.0 BA/53.5 MMA/1.5 MAA의 공단량체 비율을 갖는 중합체를 제공하였다. 각각의 상기 나노복합체 및 레퍼런스 분산물의 콘크리트 배합물 및 배합 시료의 제조는 예를들어 미국특허 제 5,718,943에 기술되어 있다.

ASTM 표준 시험 제 D3719-78은 루핑 타일 코팅제 시험용으로 하기와 같이 변형되었다: 배합된 코팅제는 알루미늄 패널상에 4 mil bar로 드로우 다운되었다. 그 필름을 밤새 건조하였다. 슬러리 코팅된 패널은 건조된 다음 140°F 오븐에 1시간동안 놓여졌다. 그 다음 상기 패널을 실온으로 되돌렸다. 상기 패널은 가벼운 마찰과 치즈클로쓰 패드를 가지로 미온수하에 세척되었다. 공기건조후 상기 필름은 더트 픽업 저항성(DPUR)에 대하여 평가되었으며, 0-10 스케일로 등급을 매기었다; 0은 철 산화물의 제거가 없거나 더트 픽업 저항성이 없는 것이며 10은 철 산화물의 완전한 제거 혹은 현저한 더트 픽업 저항성이 있는 것이다. DPUR 결과(표 XIII)는 나노복합체 점토 분산물로 제조된 코팅제(실시예 25)는 점토로 제조되지않은 유사한 레퍼런스 코팅제(레퍼런스 예 26) 뿐만아니라 비교적인 상용 코팅제(비교예 27 및 28)보다 현저히 우수한 DPUR을 가짐을 보여준다.

[표 XIII]: 코팅제의 DPUR

배합된 코팅제에 대한 수성 분산물의 공급원	DPUR 등급
실시예 25	8.5
레퍼런스예 26	7.0
비교예 27	6.0
PRIMAL (TM) ^a MRB-102K, 무점토	
비교예 28	5.0
PRIMAL (TM) ^a MLT#4, 무점토	

^a PRIMAL은 Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania.

실시예 29: 레독스 공정 공급

라텍스는 하기 방법을 통해 합성된다. 빈 반응기 용기에 DI 수 436.00g, PGV 소디움 몬트모릴로니트 점토 24.40g, 음이온 계면활성제(30% 수용액) 5.08g, 및 소디움 카보네이트 3.10g을 장입한다. 별도의 용기에 물 626.60g, 음이온 계면활성제(30% 수용액) 36.90g, 부틸 아크릴레이트 654.67g, 메틸 메타크릴레이트 350.00g 및 메타크릴산 15.10g을 함유하는 단량체 에멀션을 형성한다. 반응기 용기 내용물을 85°C로 가열한다. 상기 단량체 에멀션 55.80g을 상기 반응기 용기에 첨가하여 중합체 시드를 형성한다. 3개의 공간적으로 분리된 주입구를 통해, 상기 단량체 에멀션을 물 40g내에 용해된 70% 테르트-부틸 히드로퍼옥사이드 2.0g 및 물 40g내에 용해된 이소아스코르브산 2g의 수용액과 함께 상기 반응기내로 공급하고 65°C의 반응기 온도를 유지한다. 상기 단량체 공급이 완료된 후, 철 술페이트(0.15% 수성) 5.58g을 상기 반응기에 첨가한다. 그 다음, 물 20g내에 용해된 70%

테르트-부틸 히드로퍼옥시드 1.12g을 물 20.00g내에 용해된 이소아스코르브산 0.56g과 함께 첨가한다. 그 온도를 45℃이하로 낮춘다. 그 배치의 pH를 암모늄 히드록시드(28% 수성)를 이용하여 7.5로 증가시키고 살균제(물 6.20g이 함유된 Kathon LX(1.4% 수성) 4.77g)를 첨가한다. 그 시료를 100메쉬 스크린을 통해 여과하여 어느 큰 조각의 응집물을 제거한다. 그 결과물인 중합체 점토 나노복합체는 상기 레독스 공정을 포함하지않는 나노복합체 혹은 중합체보다 높은 정도의 필름 투명성을 나타낸다.