



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월31일

(11) 등록번호 10-1478317

(24) 등록일자 2014년12월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 13/00 (2006.01) *C08J 3/20* (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01) *C08L 33/08* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7025110

(22) 출원일자(국제) 2008년04월30일

심사청구일자 2013년03월07일

(85) 번역문제출일자 2009년12월01일

(65) 공개번호 10-2010-0019472

(43) 공개일자 2010년02월18일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/003490

(87) 국제공개번호 WO 2008/135212

국제공개일자 2008년11월13일

(30) 우선권주장

10 2007 020 523.8 2007년05월02일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

JP2004091713 A*

JP2006037089 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

바이엘 이노베이션 게엠베하

독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 1

(72) 발명자

헬싱, 군터

독일 오펜탈 51519 인 데르 힐셰이드 16

(74) 대리인

특허법인아주양현

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 금속염 나노겔-함유 폴리머

(57) 요약

본 발명은 금속염 나노겔-함유 수성 분산액, 고형 중간체 산물 및 방수 플라스틱 제품의 제조방법에 관한 것으로, 이것에 의해, 예를 들어, 예를 들어, 항균 효과 혹은 장벽 효과를 발휘하고/하거나 산소, 수분, 화학 약품, 특히 기체상태의 화합물, 전자기 방사선 혹은 방사성 방사선에 대해서 흡수 능력을 지니는, 균질하게 분포된 제제를 지닌 신규한 제품의 간단한 제조를 가능하게 한다.

특허청구의 범위

청구항 1

금속 이온을 포함하는 수성 분산액(aqueous dispersion)(D-III)을 제조하는 방법으로서,

금속염 나노젤을 포함하는 수성 분산액(D-I)을, 중합물, 중축합물 혹은 중부가물의 수성 분산액(D-II)과 배합하는 단계를 포함하되,

상기 금속염 나노젤은, 등-체적 구(equal-volume sphere)의 직경이 500nm 이하이고, 적어도 1종의 음이온으로 하전된 폴리머 및, 상대 이온으로서, 적어도 1종의 금속 혹은 금속 착물의 양이온을 함유하는 폴리머 입자의 형태이며,

상기 음이온으로 하전된 폴리머는, 상기 폴리머에 존재하는 모노머의 총 몰량으로 환산해서, 공유결합된 음이온성 기를 1 내지 100 몰% 함유하고,

상기 상대 이온의 총 몰량 중, 2 그 이상의 원자가를 지닌 이온이 1 내지 100 몰%를 구성하는 것을 특징으로 하는, 금속 이온을 포함하는 수성 분산액의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속염 나노젤을 포함하는 수성 분산액(D-I)을 제조하기 위한 중합은, 적어도 1종의 이작용성 혹은 다작용성 가교 모노머의 존재 하에 수행되는 것을 특징으로 하는, 금속 이온을 포함하는 수성 분산액의 제조방법.

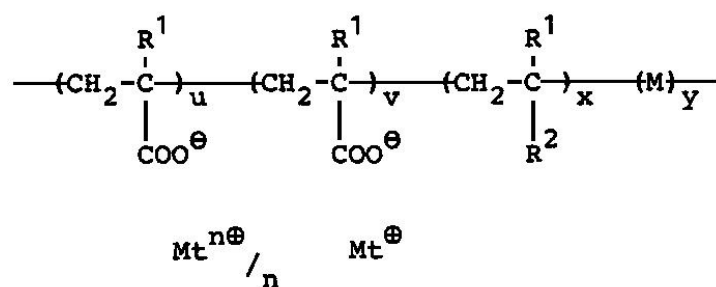
청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속염 나노젤을 포함하는 분산액(D-I)은, 우선 (i) 가교된 메타크릴산 에스터 단위 혹은 아크릴산 에스터 단위를 포함하는 분산액을 준비하는 단계, 그 후, (ii) 알칼리 금속 수산화물 혹은 수산화암모늄의 첨가에 의해 상기 에스터기에 대해서 적어도 부분적인 알칼리 가수분해를 수행하는 단계, 이어서, (iii) 상기 알칼리 금속 혹은 수산화암모늄 이온을 다가 이온으로 적어도 부분적으로 교체시키는 단계를 포함하는 적어도 3단계 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는, 금속 이온을 포함하는 수성 분산액의 제조방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 금속염 나노젤은 이하의 일반식의 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는, 금속 이온을 포함하는 수성 분산액의 제조방법:

[일반식]



식 중,

R¹은 수소, 메틸 또는 카복시메틸이고;

R²는 적어도 1종의 추가의 공중합성 혹은 공중합된 C-C 이중 결합을 지닌 유기 가교제 화합물의 라디칼이며;

M은 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산 에스터 또는 메타크릴산 에스터와 공중합성인 에틸렌성 불포화 모노머의 중합 단위이고;

$Mt^{n\oplus}$ 는 적어도 1종의 금속의 n 가의 금속 양이온으로, 이때의 n 은 2, 3 또는 4이며;

$Mt^{\oplus}$ 는 알칼리 금속 양이온 또는 암모늄 양이온이고;

u , v , x 및 y 는 각각 공중합체 중에 존재하는 중합된 모노머의 몰분율로, 구체적으로는

u 는 5 내지 99 몰%이고;

x 는 0.5 내지 10 몰%이며;

$v+y$ 는 0 내지 94.5 몰%이다.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 다가 금속 이온 $Mt^{n\oplus}$ 는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 납, 카드뮴, 주석, 수은, 비스무트, 금, 우라늄, 알루미늄, 안티몬, 세륨, 크롬, 유러퓴, 갈륨, 게르마늄, 인듐, 루테튬, 망간, 네오디뮴, 오스뮴, 팔라듐, 백금, 플루토늄, 라듐, 레늄, 로듐, 루비듐, 루테튬, 사마륨, 스칸듐, 탄탈, 텔루르, 테르븀, 탈륨, 토륨, 틀륨, 티타늄, 텅스텐, 우라늄, 바나듐, 이트륨 및 지르코늄 중 하나 이상의 이온이거나, 또는 이들 금속 이온이 착물 형태로 결합된 것을 특징으로 하는, 금속 이온을 포함하는 수성 분산액의 제조방법.

청구항 6

제1항에 기재된 방법에 의해 제조된 수성 분산액(D-III).

청구항 7

제6항에 있어서, 항균 효과를 지니는 것인 수성 분산액(D-III).

청구항 8

제6항의 수성 분산액으로부터 물을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 고형 중간체(solid intermediate)의 제조방법

청구항 9

제8항의 방법에 의해 제조된 고형 중간체.

청구항 10

제6항의 고형 중간체를 이들이 적어도 부분적으로 응결(coalescence)되는 조건 하에 두는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 내수성 산물(water-resistant product)의 제조방법.

청구항 11

제10항의 방법에 의해 제조된 내수성 산물.

청구항 12

제6항 또는 제7항의 수성 분산액, 제9항의 고형 중간체 및 제11항의 내수성 산물 중 하나 이상을 포함하는 물품(article) 혹은 제제(preparation).

청구항 13

제12항에 있어서, 주물(moldings), 코팅 재료, 필름 또는 플라스틱의 기능성 처리용의 마스터배치의 형태인 것인 물품 혹은 제제.

청구항 14

제12항의 물품 혹은 제제로 코팅된 필름.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 물품 혹은 제제는 항균 효과를 지니는 것인 물품 혹은 제제.

청구항 16

제12항에 있어서, 상기 물품 혹은 제제는 정전기 방지 효과를 지니는 것인 물품 혹은 제제.

청구항 17

제12항에 있어서, 상기 물품 혹은 제제는 광 필터 효과를 지니는 것인 물품 혹은 제제.

청구항 18

제12항에 있어서, 상기 물품 혹은 제제는 광학적으로 투명한 것인 물품 혹은 제제.

청구항 19

제12항에 있어서, 상기 물품 혹은 제제는 산소, 수분, 화학적 화합물, 기체상태의 화합물, 전자기 방사선 또는 방사성 방사선에 대해서 장벽 효과 및 흡수 효과 중 하나 이상을 지니는 것인 물품 혹은 제제.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 물품 또는 제제는 산소, 수분, 화학적 화합물, 기체상태의 화합물, 전자기 방사선 또는 방사성 방사선에 대해서 장벽용 및 산소, 수분, 화학적 화합물, 기체상태의 화합물, 전자기 방사선 또는 방사성 방사선의 흡수용 중 하나 이상의 용도인 물품 혹은 제제.

청구항 21

제12항에 있어서, 상기 제제는 도료, 스테인(stain), 프라이머(primer) 혹은 목재 방부제용인 제제.

청구항 22

제12항에 있어서, 상기 제제 또는 물품은 핸들, 유리 시트, 폴리머 시트, 안경 렌즈, 콘택트 렌즈, 식품 필름, 전자 보호 필름, 의약품 포장지, 스위치, 난간(railings), 키캡(keycaps), 키보드, 변기 뚜껑, 변기 술, 샤워 관련 부품(shower fitting), 전화 수화기, 어린이의 장난감, 플라스틱 장난감, 필름, 섬유, 직물, 텍스타일, 벽 코팅, 벽 커버, 실런트(sealants), 지붕널, 및 절연 재료, 식물 품종 개량(plant breeding)용의 컨테이너(containers) 및 장치, 또한, 무균 상태에서 유지되는 컨테이너 혹은 가장자리 깔개(surrounds), 페트리 접시, 수조, 송수관 혹은 단열 탱크; 또는 빈번하게 접촉되거나 세균이 접하기 쉬운 표면을 지닌 기타 제품; 또는 전기 전하, 산소, 수분, 화학적 화합물, 기체상태의 화합물, 전자기 방사선 혹은 방사성 방사선을 향하여 감도(sensitivity)를 지닌 제품용인 물품 또는 제제.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 금속염 나노겔을 포함하는 내수 중합물(water-resistant polymerization product), 중축합물 혹은 중부가(polyaddition)물을 제조하는 방법, 이러한 방법을 이용해서 제조가능한 생성물 혹은 산물(product), 및 주물(moldings), 코팅 재료, 필름 및 섬유로서, 혹은 플라스틱의 항균 처리용의 마스터배치(masterbatch)로서, 산소 장벽으로서, 수분 장벽으로서, 화학적 화합물의 장벽으로서 또는 전자기 방사선 혹은 방사성 방사선의 흡수용의 장벽으로서의 그들의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

US 6,226,890호 공보는 폴리머 바인더 및 분산에 의해 내포되어 있고 입자 크기가 0.1 내지 200 μm 인 건조제로 구성된 수분 장벽으로서의 피복을 개시하고 있다. 건조제로는, 예를 들어, 금속 산화물 또는 금속 할로겐화물이 특정되어 있다. 이들 분산액으로부터 얻어진 층의 단점은 높은 헤이즈(haze)이며, 이것은 이들을 광학적으로 투명한 재료 혹은 필름으로 이용하는 것을 방해한다.

- [0003] US 6,503,587호 공보는 분산에 의해 내포되어 있고 입자 크기가 1 내지 150 μ m인 철 입자로 폴리머를 피복하여 이루어진 산소 장벽을 개시하고 있다. 폴리머 속으로의 철 입자의 도입은 고비용이면서도 불편한 내포 공정을 필요로 한다. 게다가, 이들 혼합물에 의해 얻어진 피복은 탁하다.
- [0004] DE 101 46 050호 공보로부터, 접착제 및 코팅 재료 중의 살생물제(biocide)로서 금속염과 조합한 은 나노입자의 사용이 공지되어 있다. 해당 금속염은 은 나노입자의 효능을 증가시키는 것으로 일컬어지고 있다. 이러한 재료를 제조하기 위하여 당해 공보에 표시된 방법은 피복 내의 코팅 재료의 재현가능한 균질 분포에 관하여 불충분한 것으로 입증되어 있다.
- [0005] DE 19707221호 공보는 금속 이온을 포함하고, 다른 콜로이드계용의 보호 폴리머로서 이용되는 항균성 및 살진균성 폴리머 분산액을 개시하고 있다. 그 제조는 유화 중합 공정에 의한 아크릴산 등의 모노에틸렌성 불포화 모노카복실산 혹은 다이카복실산과 수불용성 중합가능한 화합물과의 직접 공중합에 의한 것이다. 금속 이온은 저용해도의 중금속염에 의한 처리에 의해 도입된다. 그러나, 금속염을 포함하여 이와 같이 해서 제조된 폴리머와 보호될 폴리머 분산액과의 배합 특성은 불충분한데, 그 이유는, 특히 금속 이온의 레벨이 비교적 높은 경우, 응집 사례가 빈번하여, 얻어지는 배합된 분산액은 불충분한 장기 안정성을 나타내기 때문이다. 따라서, 이 방법은 안정한 분산액의 제조를 위한 적합성이 단지 제한된다.
- [0006] DE 60102291호 공보는 항균 처리를 위하여 이온성 구리 산화물 입자를 포함하는 폴리머 재료를 개시하고 있다. 이 입자는 크기가 1 내지 10 μ m로, 폴리머의 표면으로부터 돌출하고 있다. 이들 입자로부터는 평활한 투명 플라스틱 표면 혹은 필름 표면이 얻어질 수 없다.
- [0007] DE 69806071호 공보는 산소-제거용 서브세그먼트(subsegments)를 포함하는 중축합물을 개시하고 있다. 그러나, 이들 재료로부터 산소용의 장벽층을 생성할 가능성은 크게 제한되는데, 그 이유는 사용될 수 있는 유일한 플라스틱이 이들 서브세그먼트를 고도로 포함하는 것이기 때문이다.
- [0008] DE 60108670호 공보는 비스-지방산 아마이드의 폴리머 속으로의 내포의 결과로서 냄새를 지닌 장벽 특성을 가진 폴리머 필름을 개시하고 있다. 이들 필름의 단점은 비스-지방산 아마이드용의 다수의 폴리머의 크게 제한된 상용성이다. 그러므로, 특히 보존 과정에서 또한 온도 변동 시 내포된 비스-지방산 아마이드가 삼출되는 경우가 있을 수 있다.
- [0009] US 4,426,438호 공보는 다가 금속 양이온을 포함하는 음이온성 공중합체(코폴리머) 및 포토그래픽 재료에의 그들의 용도를 개시하고 있다. 상기 공중합체는 투명 코팅 내에 바인더로서 수불용성 폴리머와 함께 이용된다. 이들 혼합물을 포함하는 필름 혹은 코팅은 감수성(water-sensitive) 혹은 수가용성(water-soluble)이어서, 강건한 용도 재료로서는 적합하지 않다.
- [0010] 따라서, 금속염 나노겔을 균질 분포로 포함하는 폴리머 산물을 제조하는 간단하고 비용 효율적인 방법이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

- [0011] 그러므로, 본 발명의 목적은 종래 기술의 단점을 지니지 않는 그러한 방법을 찾아내는 데 있다.
- [0012] 본 발명의 방법은 우선 금속염 나노겔의 수성 분산액(aqueous dispersion)을 중합물, 중축합물 혹은 중부가물의 수성 분산액과 배합하는 단계를 포함한다. 이 절차에서 형성된, 금속염 나노겔에 의해 변성된 수성 분산액은 예를 들어 코팅(즉, 피복) 목적을 위해 직접 이용될 수 있고, 그 후 단지 건조된다. 대안적으로, 건조는 배합 후 직접 일어날 수 있다. 본 발명에 따른 완성된 코팅 혹은 완성된 폴리머 산물은 건조 후 특히 후속의 간단한 가열에 의해 얻어지며, 폴리머 산물 중의 금속염 나노겔의 매우 양호한 균질 분포를 특징으로 한다. 수성 분산액은 또한 건조되어 중간체를 형성할 수도 있고, 이것에는 단지 그 후 원하는 코팅 및/또는 원하는 산물을 부여하기 위한 추가의 처리가 실시된다.
- [0013] 본 발명의 주제 및 그의 바람직한 실시형태는 독립 청구항 및 그에 부속하는 종속 청구항에 기술되어 있다.
- [0014] 본 발명은, 금속염 나노겔을 포함하는 수성 분산액(D-I)을, 중합물, 중축합물 혹은 중부가물의 수성 분산액(D-II)과 배합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 금속 이온을 포함하는 수성 분산액(D-III)의 제조방법을 제공하며, 내수성 산물(water-resistant product)은 건조에 이어, 특히 가열에 의해 상기 분산액(D-III)으로부터 얻어지는 것이 가능하다. 이와 같이 해서 제조가능한 내수성 산물은 그대로 이용될 수도 있고, 또는 조립체의 일부, 예를 들어, 내수 코팅 혹은 내수 구성요소일 수도 있다.

- [0015] 본 발명의 목적을 위한 내수성 산물은 가용성이 아니거나 혹은 수중 저팽윤성(low swellability)이라는 사실에서 특히 탁월하다. 비가용성이란 물로 24시간 처리하고 나서 실온에서 건조한 산물이 5중량% 이하, 바람직하게는 0.5중량% 이하의 중량감소를 보이는 것을 의미한다. 저팽윤성이란 산물을 물로 24시간 처리한 경우 중량 증가가 10중량% 이하, 바람직하게는 2중량% 이하인 것을 의미한다.
- [0016] 또, 본 발명은 중합물, 중축합물 혹은 중부가물의 입자와 금속염 나노겔을 포함하는 것을 특징으로 하는, 금속염 나노겔을 포함하는 수성 분산액을 제공하며, 이것은 바람직하게는 전술한 방법에 의해 제조된다.
- [0017] 또한, 본 발명은 금속염 나노겔을 포함하는 내수 중합물, 중축합물 혹은 중부가물을 제조하는 방법, 또한 이 방법에 의해 제조된, 주물, 코팅 재료, 필름 혹은 섬유로서, 또는 플라스틱의 항균 처리용의 마스터배치로서, 산소 장벽으로서, 수분 장벽으로서, 화학적 화합물용의 장벽으로서, 또는 전자기 방사선 혹은 방사성 방사선의 흡수용의 장벽으로서 이용하기 위한 산물을 제공한다.
- [0018] 본 발명의 목적을 위한 금속염 나노겔이란, 등-체적 구(equal-volume sphere)의 직경이 약 500 nm 이하이고, 적어도 1종의 음이온으로 하전된 폴리머와, 상대 이온으로서, 특히 적어도 1종의 금속 혹은 금속 착물의 양이온을 함유하는 모든 폴리머 입자를 의미한다. 상기 입자의 직경은 바람직하게는 200nm 이하, 더욱 바람직하게는 80nm 이하이다. 또한, 그들의 직경이 적어도 약 5 nm, 특히 적어도 약 10 nm인 경우 유리한 것으로 판명되었다. 특히 바람직한 폴리머 금속염 나노겔 입자는 약 5 nm 내지 약 200 nm의 등-체적 구의 직경을 지닌다.
- [0019] 본 발명의 방법에 적합한 금속염 나노겔을 포함하는 분산액(D-I)은 바람직하게는 적어도 이하의 3단계를 언급된 순서로 포함하는 방법으로 제조된다. 이들 방법의 단계의 전, 사이 및 후에, 예를 들어, 첨가제의 첨가, 농축 단계 혹은 세정 단계 등의 추가의 방법 단계를 수행하는 것이 가능하다.
- [0020] 단계 1에 있어서, 약 500 nm 이상의 입자 크기를 지닌 수성 가교된 아크릴산 혹은 메타크릴산 에스터 분산액을 제조된다. 이것은, 바람직하게는, 유화 공중합에 의해 제조되며, 이때, 적어도 1종의 에틸렌성 불포화 카복실산 에스터, 특히, 아크릴산 혹은 메타크릴산 에스터가 적어도 1종의 이작용성 혹은 다작용성 가교 모노머 및 적어도 1종의 유화제의 존재 하에 중합된다.
- [0021] 에틸렌성 불포화 카복실산 에스터로서는, 지방족, 특히 단쇄 알코올의 에스터를 이용하는 것이 특히 바람직하며, 여기서 단쇄란 알코올 잔기가 최대 12 C 원자, 바람직하게는 최대 6 C 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 4 C 원자를 포함하는 것을 의미한다.
- [0022] 특히 적합한 이작용성 혹은 다작용성 가교 모노머는 분자 중에 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 지닌 모노머이다. 이러한 모노머의 특히 유리한 예는, 알릴 에터 등의 알릴 화합물이며, 예를 들어, 그 중 테트라알릴옥시에테인은 특히 양호한 결과를 산출한다. 또한, 2개 이상의 이중 결합을 지닌 알켄 혹은 사이클로알켄이 특히 적합하다. 이에 대해서, 다이비닐벤젠 또는 이작용성 혹은 다작용성 아크릴레이트의 사용은 덜 유리한 것으로 입증되어 있다.
- [0023] 가교 모노머의 분획은, 총 모노머량에 의거해서, 바람직하게는 약 0.5 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 약 1 몰% 이상, 특히 바람직하게는 적어도 약 3 몰%이다. 작은 분획의 가교 모노머에 의해, 가수분해는 고점도 겔을 생성하며, 이것은 본 발명의 방법에 의한 추가의 처리에 매우 적합하지 않다. 그러나, 응집 없이 금속 이온 함유량을 최대화시키기 위하여, 가교 모노머는 바람직하게는 20몰% 이하, 특히 10 몰% 이하이다.
- [0024] 유화제로서, 음이온성 및/또는 비이온성 표면-활성 화합물은 특히 적합하지만, 양이온성 유화제는 그 만큼은 아니다.
- [0025] 유화 공중합은 바람직하게는 수성 매체 중에서 일어나며, 이때 물이 바람직하게는 우세하며, 이를 위해서, 이용되는 양 중에서 물과 혼화가능한 기타 용매를 약 50중량% 이하 함유하는 것이 가능하다.
- [0026] 단계 2에서, 단계 1에서 얻어진 가교된 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트 분산액은 예를 들어 알칼리 금속 수산화물 혹은 수산화암모늄 등의 염기성 화합물을 이용해서 가수분해된다. 이것에 의해 알칼리 금속 혹은 암모늄 상대 이온을 지닌 음이온성 나노겔이 생성된다.
- [0027] 단계 3에서, 상기 단계 2에서 도입된 알칼리 금속 혹은 암모늄 이온은 다가 양이온으로 대체된다. 이 이온 교환은, 특히 수용액 중에 존재하는 다가 금속의 수가용성 염의 첨가에 의해, 또는 다가 금속 이온에 의해 장전된 양이온 교환기에 의해 일어날 수 있다.
- [0028] 이러한 적어도 3단계 방법에 의해 생성된 금속염 나노겔을 함유하는 분산액(D-I)은 높은 양의 금속 이온의 내포

를 허용하고, 또한, 이들은, 다른 방식으로 제조된 분산액과는 대조적으로, 수성 분산액(D-II)과의 배합을 위해서 우수하게 적합한 것으로 판명되었으며, 이러한 정황에서, 이들은 응집이나 원치 않는 점도 증가를 일으키는 경향이 없어, 결과적으로, 원치않는 응집체 없이 장기 안정성을 지닌 분산액(D-III)을 얻는 것이 가능하게 되었다.

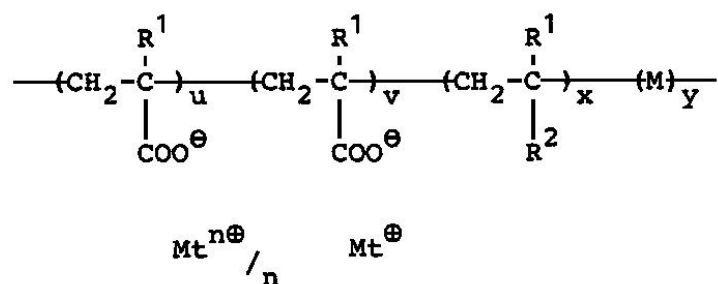
[0029] 폴리머에 존재하는 모노머의 총 몰량으로 환산해서, 음이온으로 하전된 폴리머는 전형적으로 공유 결합된 음이온성 기를 약 1 내지 100 몰%, 바람직하게는 약 20 내지 100 몰%, 더욱 바람직하게는 약 50 내지 85 몰% 함유한다.

[0030] 본 발명의 바람직한 일 실시형태에 있어서, 2 및/또는 그 이상의 원자가(valency)를 지닌 이온은, 상대 이온의 총 몰량 중, 바람직하게는 약 1 내지 100% 몰%, 특히 약 20 내지 100 몰%, 더욱 바람직하게는 약 50 내지 98 몰%를 구성한다. 상대 이온 100 몰%에 대한 나머지는, 예를 들어, 1가의 양이온(예컨대, 금속 이온, 금속 착물 혹은 암모늄 이온)에 의해 및/또는 폴리머에 공유 결합된 양성 기에 의해 형성된다.

[0031] 본 발명의 바람직한 다른 실시형태에 있어서, 상기 상대 이온은 Ag(+)를 약 1 내지 100 몰%, 특히 약 20 내지 100 몰% 포함한다.

[0032] 2가 혹은 다가 금속 이온을 지닌 본 발명의 바람직한 금속염 나노젤은 DE 3002287호 공보로부터 공지되어 있으며, 여기에 기재된 방법에 의해 제조될 수 있다. 바람직한 금속염 나노젤은 이하의 일반식으로 표시될 수 있다:

[0033] [일반식]



[0034]

[0035] 식 중,

[0036] R¹은 수소, 메틸 또는 카복시메틸이고;

[0037] R²는 적어도 1종의 추가의 공중합가능하거나 혹은 공중합된 C-C 이중 결합을 지닌 유기 가교제 화합물의 라디칼이며;

[0038] M은 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산 에스터 또는 메타크릴산 에스터와 공중합가능한 에틸렌성 불포화 모노머의 중합 단위이고;

[0039] Mt^{n⊕}는 적어도 1종의 금속의 n가의 금속 양이온으로, 이때의 n은 2, 3 또는 4이며;

[0040] Mt[⊕]는 특히 알칼리 금속 양이온 또는 암모늄 양이온이고;

[0041] u, v, x 및 y는 각각 공중합체 중에 존재하는 중합된 모노머의 몰분율로, 구체적으로는

[0042] u는 5 내지 99 몰%, 바람직하게는 10 내지 90 몰%이고;

[0043] x는 0.5 내지 10 몰%, 바람직하게는 1 내지 5 몰%이며;

[0044] v+y는 0 내지 94.5 몰%, 바람직하게는 0 내지 85 몰%이다.

[0045] 바람직하게 이용되는 금속 이온 Mt^{n⊕}는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 납, 카드뮴, 주석, 수은, 비스무트, 금, 우라늄, 알루미늄, 안티몬, 세륨, 크롬, 유러튬, 갈륨, 게르마늄, 인듐, 루테튬, 망간, 네오디뮴, 오스뮴, 팔라듐, 백금, 플루토늄, 라듐, 레늄, 로듐, 루비듐, 루테튬, 사마륨, 스칸듐, 탄탈, 텔루르, 테르븀, 탈륨, 토륨, 틀륨, 티타늄, 텅스텐, 우라늄, 바나듐, 이트륨 또는 지르코늄의 다가 이온

이다.

- [0046] 특히 바람직하게 이용되는 금속 이온 Mt^{n+} 는 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 납, 알루미늄, 팔라듐 또는 백금의 다가 이온이다.
- [0047] 상기 금속 이온은 수화물, 아민 착물 또는 기타 착물의 형태를 취할 수도 있다.
- [0048] 바람직한 일 실시형태에 있어서, 예컨대, 폴리머 물품, 필름 혹은 코팅 등의 본 발명에 따라 제조될 수 있는 내수성 산물은 광학적으로 투명하다. 본 발명의 목적을 위한 투명도는 필름 혹은 코팅 밑에 있는 문자, 화상 혹은 대상이 명확하게 인지가 가능한 것을 의미한다.
- [0049] 본 발명의 추가의 바람직한 실시형태에 있어서, 본 발명의 분산액은 항균 작용, 흡수 특성 혹은 장벽 특성을 지닌 본 발명의 대응하는 산물을 부여하기 위하여 도료, 스테인(stain), 프라이머(primer) 또는 목재 방부제에 첨가된다.
- [0050] 본 발명의 목적을 위한 수성 분산액은 그의 외부상(external phase)의 주된 구성성분으로서 물을 포함하는 분산액이다. 물은 수산화성 유기 용매, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, n-프로판올, 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 다이옥세인, 다이메틸포름아마이드, 포름아마이드 또는 N-메틸피롤리돈을 50중량% 이하, 바람직하게는 20중량% 이하의 정도로 함유할 수 있다.
- [0051] 폴리머 분산액은 또한 고비점 혹은 저비점의 수불용성 용매를 포함할 수 있다. 고비점 용매는 폴리머에 의거해서 0.01% 내지 50중량%의 양으로 이용된다. 특히 바람직하게는, 0.1% - 30중량%의 범위이다. 고비점 용매의 예로는 다이부틸 프탈레이트, 다이노닐 프탈레이트, 다이에틸헥실 프탈레이트 등의 프탈산 에스터; 트라이크레질 포스페이트 등의 인산 에스터; 다이옥틸 아디페이트 및 다이부틸 아디페이트 등의 아디프산 에스터를 들 수 있다. 저비점 용매는 폴리머에 의거해서 0.01% 내지 100중량%의 양으로 이용된다. 특히 바람직하게는 1.0% 내지 50중량%의 범위이다. 저비점 용매는 바람직하게는 나노규모의 은 입자 혹은 은 할로겐화물 입자를 포함하는 중합물, 중축합물 혹은 중부가물을 제조하는 본 발명의 방법 동안에만 이용된다. 건조 공정의 과정에 있어서, 이들은 물과 함께 재차 제거된다. 저비점 용매의 예로는 n-헥세인, n-헵테인, 사이클로헥세인, 아세트산 에틸, 아세트산 메틸, 염화메틸렌, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, 다이옥세인, 아세토나이트릴, 테트라하이드로퓨란, 클로로포름, 벤젠 및 톨루엔 등을 들 수 있다. 저비점 혼합물과 고비점 혼합물과의 혼합물의 이용도 가능하다.
- [0052] 중합물, 중축합물 혹은 중부가물에 대한 금속염 나노겔의 중량비는 광범위한 범위 내에서 변경가능하다. 바람직하게는, 중합물, 중축합물 혹은 중부가물에 대한 금속염 나노겔의 중량비는 0.5 내지 10^{-10} :1, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 10^{-6} :1의 비율이다.
- [0053] 본 발명의 분산액은, 예를 들어, 코팅을 위해 이용될 수 있고, 그 목적을 위해서 소정의 원하는 물품에 대해서 통상의 기술에 의해 도포될 수 있다. 예를 들어, 의료 기구는 분무, 침지 혹은 솔질 등의 표준 수법에 의해 항균적으로 코팅될 수 있고, 후술하는 바와 같이, 간단한 건조 및 가열에 의해 효율적인 항균 예방효과를 제공할 수 있다.
- [0054] 유리하게는, 핸들(예컨대, 문 손잡이 및 창문 손잡이) 등의 일상용품, 전등 스위치 등의 스위치, 계단 난간 등의 난간(railings), 예를 들어, 키캡(keycaps), 키보드, 변기 뚜껑, 변기 술, 샤워 관련 부품(shower fitting), 전화 수화기, 어린이의 장난감, 특히 플라스틱 장난감, 필름, 섬유, 직물, 텍스타일, 또는 본 발명에 따라서 보호를 위해 코팅되고/되거나 본 발명에 따라서 내수성 산물을 포함하고, 그 결과로서, 예를 들어, 그러한 표면에 대한 병원균의 다루기 힘든 부착이 예상되는, 기타 빈번하게 접촉되는 표면이 가능하다. 공공 영역 내, 특히 화장실 내, 특별히 수영장이나 병원 내에서, 이것은 상당한 감염 위험을 피하고, 일반적으로 필수인 살균을 대신할 수 있거나, 또는 적어도 그의 필요한 빈도를 저감시키거나 덜 공격적인 살균제를 허용할 수 있다.
- [0055] 빌딩 부분에 있어서, 본 발명의 분산액은 해당 본 발명의 분산액에 의한 벽 혹은 벽 커버의 처리에 의해 몰드 감염(mold infestation)을 억제하여 예방하기 위하여 유리하게 이용된다. 또, 유리하게는, 실런트(sealants), 지붕널 및 단열 재료는 그에 의해 항균처리된다.
- [0056] 또한, 식물 재배용의 용기, 즉, 컨테이너(containers) 및 기구, 또한, 일반적으로 무균 상태에서 유지되는 컨테이너, 예컨대, 펠트리 접시의 항균 처리를 본 발명의 분산액을 이용해서 수행하는 것도 유리하다.

- [0057] 또, 본 발명의 분산액은 산소, 수분 혹은 기타 기체 상태의 물질에 대해서 장벽 특성 및/또는 흡수 특성을 얻기 위하여 필름 혹은 물품을 코팅하는 데 이용된다. 금속염은 원하는 장벽 효과에 따라 선택된다. 예를 들어, 철(II) 염 나노겔을 지닌 본 발명의 분산액은 산소 혹은 오존 장벽으로서 이용된다. 구리(II) 및 아연(II) 염 나노겔을 지닌 코팅은 예컨대 황화수소, 머캅탄류, 아민류 혹은 암모니아 등의 불쾌한 냄새를 지닌 화합물을 위한 장벽으로서 적합하다. 탈수된 금속 이온을 지닌 층들은 적절한 수분 장벽이다. 예를 들어 납 이온 등의 중금속 이온을 지닌 층들은 방사선을 감쇠시키는 데 적합하다.
- [0058] 일상적인 실험에 의해 쉽게 얻어지는 금속 이온 및 재료의 잔류 수분 함유량의 적절한 선택에 의해, 규정된 정전기 방지 효과를 생성하기 위하여 본 발명의 재료를 이용하는 것도 가능하다.
- [0059] 또한, 흡광 금속 이온 및/또는 그의 착물에 의해 가시, UV 혹은 적외 영역에서 광 필터 효과를 달성하는 것도 가능하다.
- [0060] 마찬가지로, 상이한 금속 이온 및/또는 상이한 폴리머성 상대 이온을 지닌 본 발명의 분산액의 혼합물을 이용하는 것이 가능하다. 이와 같이 해서, 예를 들어, 장벽 특성을 지닌 살균 표면 등의 하나의 층에 복수의 기능성을 조합시키는 것도 가능하다.
- [0061] 장벽 목적을 위해 본 발명의 분산액을 이용하는 정황에 있어서, 장벽 코팅은 기타 공지의 장벽 재료, 또는 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 혹은 폴리염화비닐리덴 공중합체의 장벽 필름과 조합될 수도 있다. 예를 들어, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 필름은 에틸렌-비닐 알코올 공중합체의 공지의 저산소 투과성의 더 한층의 감소를 달성하기 위하여, 철(II) 이온을 포함하는 본 발명의 분산액으로 코팅되어 있을 수 있다.
- [0062] 본 발명에 따라서, 본 발명의 분산액으로부터 폴리머 물품 혹은 폴리머 코팅을 얻기 위하여, 우선 해당 분산액으로부터 물을 제거하여, 물 함유량을 20중량% 이하, 바람직하게는 10중량% 이하, 더욱 바람직하게는 5중량% 이하, 특히 1중량% 이하로 남긴다. 물의 제거는 바람직하게는 증류 혹은 건조, 예컨대, 대류 건조, 복사 건조, 벨트 건조, 분무 건조 혹은 동결 건조에 의해 수행된다.
- [0063] 이와 같이 해서 분산액으로부터 얻어진 고형 중간체(solid intermediate)는 마찬가지로 본 발명에 의해 제공되며, 후속의 사용을 위해 보관될 수 있거나, 또는 폴리머 물품을 제공하기 위해 직접 추가로 처리될 수도 있다. 또한, 상기 중간체를 분말 형태로 얻어 코팅 목적을 위해 이 형태로 적용하거나, 또는 초기에 이것을 재차 물 또는 불용성 혹은 낮은 정도로만 가용성인 용매 중에 현탁시키는 것도 가능하다. 게다가, 고형 중간체는, 용융 후, 과립으로 전환되어 그 형태로 보관되거나 추가로 처리될 수 있다.
- [0064] 본 발명의 바람직한 일 실시형태에 있어서, 상기 고형 중간체는, 본 발명의 중합물, 중축합물 혹은 중부가물에 부가해서, 수성 분산액 자체에 첨가될 수 있는 동시에 분산액의 건조 후 해당 중간체에 잔존하는 적어도 1종의 추가의 폴리머를 포함한다. 그러나, 바람직하게는, 상기 추가의 폴리머는 초기에 얻어진 고형 중간체와 혼합되어 바람직한 중간체를 제공한다. 상기 추가의 폴리머는 바람직하게는 나노규모의 폴리머성 금속염 입자와 함께 장전되지 않고, 배합의 결과로서, 원하는 효과의 더욱 정밀한 조절을 가능하게 한다.
- [0065] 상기 분산액에 대해 설명된 바와 같이, 상기 고형 중간체도, 예를 들어, 그의 유지 특성, 추가의 가공처리용의 능력, 냄새 혹은 기타 외관을 변형시키기 위하여, 의도된 용도에 따라 추가의 애주번트(adjuvant)와 혼합될 수 있다.
- [0066] 본 발명의 바람직한 다른 실시형태에 있어서, 상기 고형 중간체는, 이와 같이 해서 항균 작용, 장벽 특성, 전자기 방사선 흡수 혹은 방사성 방사선의 흡수를 지닌 본 발명의 대응하는 산물을 얻기 위하여, 도료, 코팅 재료, 스테인, 프라이머 혹은 목재 방부제에 첨가된다. 수성 도료 제형의 경우, 상기 중간체는 바람직하게는 고형의 분쇄된 형태로 분산에 의해 도료 속에 내포되거나, 또는 나노규모의 폴리머성 금속염 입자의 수성 분산액은 수계 도료와 함께 교반된다. 용매계 도료의 경우, 상기 중간체는 도료에 직접 용해되거나, 또는 미리 유기 용매 또는 용매 혼합물에 용해되고 나서, 도료와 함께 교반된다. 그 경우, 도료에 존재하는 용매 혹은 용매 혼합물을 이용하는 것이 유리하다.
- [0067] 본 발명에 따라서 고형 중간체를 위한 또한 그의 제제(preparation)를 위한 적합한 적용 분야는, 예를 들어, 분산액에 대해서 전술한 것과 동일하다.
- [0068] 상기 고형 중간체로부터, 본 발명에 따라서, 폴리머 혹은 폴리머 물품 혹은 폴리머 코팅은 적어도 부분적으로 응결(coalescence)되는 조건 하에 중간체를 적용시킴으로써 얻어진다.
- [0069] 상기 중간체가 예를 들어 과립 형태로 추가의 폴리머와 혼합되어 있을 경우, 폴리머 물품 혹은 폴리머 코팅은,

특히 추가의 폴리머가 유력한 경우, 해당 추가의 폴리머에 대한 통상의 가공처리 과정으로 제조될 수 있다. 중간체의 과립 혹은 분말은, 바람직하게는, 추가의 폴리머의 과립과 혼합될 수 있고, 용융 후, 압출, 공압출, 방사 혹은 사출 성형 등의 공지의 방법에 의해 추가로 가공처리되어, 필름, 섬유, 시트, 봉 혹은 필라멘트를 제공할 수 있다. 공압출에 의해 제조된 다중 필름의 경우, 바람직하게는 단지 외부층이 살균적으로 처리되거나 혹은 장벽 기능을 지니도록 제공된다. 추가의 폴리머의 예로는 폴리에스터, PET, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 폴리아마이드, 폴리알킬렌, 에컨대, PE, PP, 폴리스타이렌, 폴리(메타)아크릴레이트, ABS, 셀룰로스 트리아세테이트, 플루오로폴리머, 폴리에터, POM, 및 엘라스토머를 들 수 있다.

[0070] 본 발명에 따라서 폴리머 물품 혹은 폴리머 코팅에 적합한 적용 분야는, 예를 들어, 분산액에 대해 위에서 설명된 것과 동일하다. 예를 들어, 문 손잡이, 창문 손잡이, 유리 시트, 플라스틱 시트, 안경 렌즈, 콘택트 렌즈, 식품 필름, 전자 보호 필름, 의약품 포장지, 전등 스위치, 난간, 키보드, 변기 뚜껑, 변기 술, 샤워 관련 부품, 전화 수화기, 어린이의 장난감, 특히 플라스틱 장난감, 필름, 섬유, 직물, 텍스타일 혹은 빈번하게 접촉되는 기타 표면, 벽 코팅, 벽 커버, 실런트, 지붕널, 및 절연 재료, 품종 개량(plant breeding)용의 컨테이너 및 장치, 또한, 일반적으로는, 무균 상태에서 유지되는 컨테이너 혹은 가장자리 깔개(surrounds), 예를 들어, 페트리 접시, 수조, 송수관 혹은 단열 탱크(insulation tank) 등으로 예시되는 항균적으로 처리된 일용 물품 등의 제품의 경우, 예를 들어, 폴리머 물품은 당해 제품이 본 발명의 폴리머로 적어도 부분적으로 구성되거나 그에 의해 코팅된 경우의 본 발명의 물품이다.

[0071] 본 발명의 방법에 의해 제조된 산물은 폴리머, 예를 들어, 안정제, UV 흡수제, 염료, 광증백제, 금속 혹은 금속 산화물 나노입자, 가소제, 활제 혹은 안료를 위해 전형적으로 이용되는 첨가제와 혼합될 수 있다. 상기 첨가제는 제조 방법 동안 혹은 그 후에 첨가될 수 있다.

[0072] 본 발명의 방법에 의해 제조된 산물은 다른 중합물, 중축합물 혹은 중부가물과 배합될 수 있다. 코팅 방법 혹은 공압출법에 의해, 단지 상부층 및/또는 하부층이 나노규모의 폴리머 금속염 입자를 포함하는 필름을 제조하는 것도 가능하다.

[0073] 본 발명의 방법에 의해 제조된 산물은 물의 잔류 분획을 추가로 포함할 수 있다. 물 분획은, 중합물, 중축합물 혹은 중부가물에 의거해서, 바람직하게는 10 중량% 이하, 특히 2 중량% 이하이다. 본 발명의 산물이 수분 장벽으로서 이용될 경우, 물 분획은 바람직하게는 0.1 중량% 이하이다.

[0074] 본 발명의 분산액으로부터 물을 제거하고, 응결을 개시시키는 것은 또한 하나의 방법 단계, 예를 들어 충분히 고온에서 수행될 수 있다. 중합물, 중축합물 혹은 중부가물의 유리전이온도 혹은 용점이 실온 이하인 경우, 가열은 절대적으로 필요한 것은 아니다. 이어서, 응결은 실온에서 일어날 수 있다.

[0075] 응결이란 중간체 중에 존재하는 폴리머 입자가 함께 느리게 유동하여 서로 결합 혹은 융합하는 것을 의미하며, 그 현상은 광 혹은 전자 현미경 하에서 뚜렷하게 볼 수 있다. 이 과정은 막-형성이라고도 칭해진다. 바람직하게는, 개수에 의거해서, 입자의 적어도 20%, 더욱 바람직하게는 입자의 적어도 50%, 더욱더 바람직하게는 입자의 적어도 70%가 응결된다.

[0076] 응결은 예를 들어 압력에의 노출에 의해 유발될 수 있지만, 중간체를 응결을 일으키기 위하여 충분히 높은 온도에 노출시키는 것이 바람직하다.

[0077] 이 작업은 통상 중합물, 중축합물 혹은 중부가물의 유리전이온도 이상에서, 특히 그 근방 내지 그의 용점 이상에서 일어난다.

[0078] 본 발명의 분산액을 제조하는 데 이용되는 중합물, 중축합물 혹은 중부가물의 수성 분산액은 공지되어 있고, 이것은 또한 폴리머 라텍스의 명칭 하에 문헌에 기술되어 있다.

[0079] 중합물의 수성 분산액은, 예를 들어, 문헌 "Giesla Henrici-Olive-S. Oliver Polymerisation Verlag Chemie 1969 section 1.11.3. Emulsionpolymerisation"에 기재된 바와 같은 유화 중합 공정에 의해 얻어질 수 있다. 소위 모노머라고도 칭해지는 에틸렌성 불포화 화합물은, 예를 들어, 팔미트산나트륨 혹은 C₁₂-C₁₄-황산염 등의 유화제의 물 속에서의 첨가에 의해 도입된다. 상기 중합은 수가용성 개시제를 이용해서 시작된다. 상기 중합은 모노머 액적에서라기보다는 오히려 유화제로부터 형성된 마이셀(micelles)에서 일어난다. 폴리머는 미세하게 분쇄된 분산액 혹은 라텍스로서 얻어진다. 이용된 모노머 혹은 모노머 혼합물에 따라, 상이한 폴리머 혹은 공중합체 격자가 얻어진다. 유화제의 특성 및 양은 라텍스 입자의 크기를 제어한다. 폴리머 격자 혹은 공중합체 격자를 제조하기 위한 모노머의 예로는

- [0080] 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 메타크릴산 염, 아크릴로나이트릴,
- [0081] α -클로로아크릴로나이트릴, 메타크릴로나이트릴,
- [0082] 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트, N-비닐-2-피롤리돈, 1,3-뷰타다이엔,
- [0083] 비닐 에터, 아크릴아마이드, 알릴 알코올, N-메틸올아크릴아마이드,
- [0084] 펜틸 아크릴레이트, n-뷰틸 아크릴레이트, 벤질 아크릴레이트,
- [0085] 1-뷰틸 메타크릴레이트, 5-메틸-1,3,6-헵타트라이엔,
- [0086] 1,1-다이하이드로퍼플루오로뷰틸 아크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트,
- [0087] 3-옥소-n-뷰틸 아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트,
- [0088] 사이클로펜틸 아크릴레이트, 세틸 아크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트,
- [0089] 사이클로펜타다이엔, 2-노보닐메틸 아크릴레이트, 2-노보닐메틸 메타크릴레이트,
- [0090] 에틸 메타크릴레이트, 에틸렌, 클로로스타이렌, 아이소뷰틸 아크릴레이트,
- [0091] 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트,
- [0092] 2-아이소보닐 메타크릴레이트, 클로로프렌, n-뷰틸 메타크릴레이트,
- [0093] 아이소뷰틸 메타크릴레이트, 3-옥소-n-뷰틸 메타크릴레이트,
- [0094] 아이소프로필 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트,
- [0095] 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 메틸 비닐 케톤, n-옥틸 아크릴레이트,
- [0096] n-옥타데실 아크릴레이트, n-옥타데실 메타크릴레이트,
- [0097] 2-에톡시에틸 아크릴레이트, 2-에톡시에틸 메타크릴레이트,
- [0098] n-옥틸 메타크릴레이트, 2-메톡시에틸 메타크릴레이트,
- [0099] 2-메톡시에틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트,
- [0100] 다이사이클로펜테닐 아크릴레이트,
- [0101] 2,2,2-트라이플루오로에틸-n-헥실 아크릴레이트, 스타이렌,
- [0102] sec-뷰틸 아크릴레이트, p-브로모스타이렌, p-클로로스타이렌,
- [0103] p-플루오로스타이렌, m-클로로스타이렌, 네오헥실 아크릴레이트,
- [0104] 비닐 아세테이트, 염화비닐, 염화비닐리덴, m- 및 p-비닐톨루엔,
- [0105] α -메틸스타이렌, 아크릴산, 메타크릴산, 비닐-설폰산 Na염,
- [0106] 모노메틸 이타코에이트, p-스타이렌-설폰산 Na염,
- [0107] 2-아크릴아미도-2-메틸프로페인-설폰산 Na염, 메틸렌비스아크릴아마이드,
- [0108] 에틸렌 다이메타크릴레이트, 다이비닐벤젠, 알릴 아크릴레이트,
- [0109] 에틸리덴 다이아크릴레이트, 1,6-헥사메틸렌 다이메타크릴레이트,
- [0110] 2-아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트, 메타크릴산, 아크릴산, 메타크릴아마이드
- [0111] 및 트라이알릴 아이소사이아누레이트 등을 들 수 있다. 또한, 특정 구조를 지닌 격자, 예컨대, 코어-셸 격자 혹은 그래프트 공중합체 구조를 지닌 격자도 적합하다.
- [0112] 폴리에스터 격자 및 코폴리에스터 격자로도 칭해지는 폴리에스터 및 코폴리에스터의 분산액은 예를 들어 EP 78559호 공보 및 EP 29620호 공보에 공지되어 있다. 코폴리에스터 격자는 이작용성 혹은 다작용성 알코올과 이작용성 혹은 다작용성 카복실산 또는 다작용성 카복실산 유도체로부터의 중축합에 의해 제조된다. 다이카복실산 혹은 다이카복실산 유도체의 예로는 테레프탈산, 다이메틸 테레프탈레이트, 숙신산, 말레산, 다이메틸 아

디페이트, 사이클로헥세인다이카복실산, 다이메틸 프탈레이트를 들 수 있다. 다작용성 알코올의 예로는 글라이콜, 뷰테인다이올, 헥세인다이올, 네오펜틸 알코올을 들 수 있다. 유화가능한 혹은 자체-유화(self-emulsifying) 코폴리에스터를 제조하기 위하여, 추가로, 예를 들어, 설포아이스프탈산 혹은 나트륨 다이메틸 5-설포아이스프탈산 등의 카복실기 혹은 설포기를 함유하는 다이카복실산 혹은 다이카복실산 에스터가 이용된다.

[0113] 이들 코폴리에스터는 자체-유화 공정에서 수성 분산액을 형성하는 데 적합하다. 코폴리에스터는 저비점 용매 중에 용해된다. 이어서, 물 및 유화제가 첨가되고, 그 후, 용매가 증발에 의해 제거된다. 이와 같이 해서, 미세하게 분산된 코폴리에스터 격자가 분산 장치를 사용하는 일없이 얻어진다.

[0114] 본 발명의 목적을 위해 적합한 중부가물은 바람직하게는 이온 변성되어 있다. 특히, 아이오노머 중부가물 혹은 중축합물이 이용된다. 아이오노머 중부가물은 US 6,313,196호 공보 및 EP 049399호 공보로부터 공지되어 있다.

[0115] 본 발명에 따라서 이용되는 아이오노머 중부가물 혹은 중축합물은, 100 g 당, 이온성 기 및/또는 이온성 기로 변환될 수 있는 기를 4 내지 180 밀리당량, 바람직하게는 4 내지 100 밀리당량, 또한, 필요한 경우, 폴리에스터쇄 내에 내포되는(이때, 폴리에스터쇄는 펜던트식으로(pendant ly) 혹은 주쇄에 존재하는 것이 가능함) 식 $-CH_2-CH_2-O-$ 의 알킬렌 옥사이드 단위를 1 내지 20중량% 함유한다.

[0116] 본 발명에 따라서 이용될 수 있는 아이오노머 중부가물 혹은 중축합물(이하에서 "아이오노머 생성물"이라 칭함)로는 폴리우레탄, 폴리에스터, 폴리아마이드, 폴리우레아, 폴리카보네이트, 폴리아세탈 혹은 폴리에터, 또한, 2개 이상의 폴리머 타입에 동시에 속하는 추가의 아이오노머 생성물, 예컨대, 폴리에스터-폴리우레탄, 폴리에터-폴리우레탄 혹은 폴리에스터-폴리우레아를 들 수 있다.

[0117] 본 발명에 따라서 이용되는 종류의 아이오노머 생성물은 그 자체로 공지되어 있고, 예를 들어, 문헌들 [Angewandte Makromolekulare Chemie 26 (1972), pages 45 to 106; Angewandte Makromolekulare Chemie 82 (1979), pages 53 ff.; 및 J. Oil. Col. Chem. Assoc. 53 (1970), page 363]에 기술되어 있다. 또한, 적절한 아이오노머 생성물의 기재는 독일 공개 명세서(DE-A-)26 37 690, DE-A-26 42 973, DE-A-26 51 505, DE-A-26 51 506, DE-A-26 59 617, DE-A-27 29 245, DE-A-27 30 514, DE-A-27 32 131, DE-A-27 34 576, 및 DE-A-28 11 148호에서 발견할 수 있다.

[0118] 음이온성 기를 지닌 아이오노머 생성물이 바람직하다. 본 발명의 방법을 위해 특히 적합한 아이오노머 생성물은 DE-B2-1 472 746호 공보에 기재되어 있다. 이들 아이오노머 생성물은 2개 이상의 반응성 수소 원자를 지닌 분자량이 300 내지 10,000인 화합물, 폴리아이소시아나이드, 및, 필요한 경우, 반응성 수소 원자를 지닌 사슬 연장제로부터 얻어진 폴리우레탄에 의거하고 있다. 이들 폴리우레탄의 제조에 있어서, 혹은 후속으로 이들이 여전히 함유하는 아이소시아나이드기는 적어도 1개의 활성 수소 원자 및 적어도 1개의 염유사 기(saltlike group) 혹은 염 형성 가능한 기를 지닌 화합물과 반응된다. 염 형성 가능한 기를 지닌 화합물이 이용될 경우, 얻어지는 음이온성 폴리우레탄은 이어서, 그 자체로 공지된 방법으로 적어도 부분적인 변환이 실시되어 염 형성이 행해진다.

[0119] "염유사 기"란 용어는 바람직하게는 이하의 부분, 즉, $-SO_3^-$ 혹은 $-COO^-$ 로 이해된다.

[0120] 음이온성 폴리우레탄을 제조하기 위한 적절한 출발 성분은 예를 들어 이하에 기재된 화합물이다:

[0121] I. 활성 수소 원자를 지닌 화합물

[0122] 이들 화합물은 실질적으로 선형이며, 약 300 내지 10,000, 바람직하게는 500 내지 4,000의 분자량을 지닌다. 그 자체로 공지된 화합물은 말단 하이드록실기 및/또는 아미노기를 지닌다. 폴리하이드록실 화합물, 예컨대, 폴리에스터, 폴리아세탈, 폴리에터, 폴리아마이드 및 폴리에스터-아마이드가 바람직하다. 이들 화합물의 하이드록실 개수는 약 370 내지 10, 특히 225 내지 28에 상당한다.

[0123] 폴리에터로는 예를 들어 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 테트라하이드로퓨란 혹은 뷰틸렌 옥사이드의 중합물, 또한 이들의 공중합물 혹은 그래프트 중합물, 나아가서는 다가 알코올 혹은 그의 혼합물의 축합에 의해 얻어진 축합물, 및 다가 알코올의 알콕실화에 의해 얻어진 생성물을 들 수 있다.

[0124] 적절한 폴리아세탈로는, 예를 들어, 헥세인다이올 및 포르말데하이드로부터 제조될 수 있는 화합물을 들 수 있다. 적절한 폴리에스터, 폴리에스터아마이드 및 폴리아마이드는 다염기성 포화 카복실산 및 다가 포화 알코올,

아미노 알코올, 다이아민, 및 이들의 혼합물로부터 얻어진 주된 직쇄 축합물이다.

[0125] 또한, 우레탄기 혹은 유레아기를 이미 함유하는 폴리하이드록실 화합물을 이용하는 것도 가능하고, 또한, 피마자유 혹은 카보수화물 등의 비변성 혹은 변성 천연 폴리올을 이용하는 것도 가능하다.

[0126] 상기 방법 생성물의 친지성 혹은 소수성 및 기계적 특성을 변화시키기 위하여, 상이한 폴리하이드록실 화합물의 혼합물이 이용될 수 있는 것도 이해할 수 있을 것이다.

[0127] **II. 폴리아이소사이아네이트**

[0128] 적절한 폴리아이소사이아네이트는 모든 방향족 및 지방족 다이아이소사이아네이트, 예를 들어, 1,5-나프틸렌 다이아이소사이아네이트, 4,4'-다이메틸메테인 다이아이소사이아네이트, 4,4'-다이페닐다이메틸메테인 다이아이소사이아네이트, 다이- 및 테트라-알킬다이메틸메테인 다이아이소사이아네이트, 4,4'-다이벤질 다이아이소사이아네이트, 1,3-페닐렌 다이아이소사이아네이트, 1,4-페닐렌 다이아이소사이아네이트, 톨릴렌 다이아이소사이아네이트의 이성질체, 혼합물로 적절한 경우, 바람직하게는 지방족 다이아이소사이아네이트, 뷰테인 1,4-다이아이소사이아네이트, 헥세인 1,6-다이아이소사이아네이트, 다이사이클로헥실메테인 다이아이소사이아네이트, 사이클로헥세인 1,4-다이아이소사이아네이트, 및 아이소포론 다이아이소사이아네이트이다.

[0129] **III. 사슬 연장제**

[0130] 반응성 수소 원자를 지닌 사슬 연장제로는 다음과 같은 것들을 들 수 있다:

[0131] 1. 통상의 글라이콜류, 예컨대, 에틸렌 글라이콜, 혹은 에틸렌 글라이콜, 뷰테인다이올, 프로페인-1,2-다이올, 프로페인-1,3-다이올, 네오펜틸-글라이콜, 헥세인다이올, 비스하이드록시메틸사이클로헥세인의 축합물;

[0132] 2. 지방족, 지환식 또는 방향족 다이아민류, 예컨대, 에틸렌다이아민, 헥사메틸렌-다이아민, 1,4-사이클로헥실다이아민, 벤지딘, 다이아미노다이메틸메테인, 페닐렌다이아민의 이성질체, 하이드라진, 암모니아;

[0133] 3. 아미노 알코올류, 예컨대, 에탄올아민, 프로판올아민, 뷰탄올아민;

[0134] 4. 다작용성 아민류 혹은 하이드록실 화합물, 예컨대, 다이에틸렌트라이아민, 트라이에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 헥사에틸렌헵타민, 글라이세롤, 펜타에리트리톨, 1,3-다이아미노아이스프로판올, 1,2-다이아미노프로판올, 모노옥스알킬화 폴리아민, 예컨대, N-옥스에틸에틸렌다이아민, N-옥스에틸하이드라진, N-옥스에틸헥사메틸렌다이아민;

[0135] 5. 물.

[0136] **IV. 염형성 가능한 화합물**

[0137] 1. 기존의 산성 부분을 지닌 화합물.

[0138] a) 하이드록시산류, 예컨대, 글라이세르산, 락트산, 트라이클로로락트산, 말산, 다이옥시말레산, 다이옥시피마르산, 타르타르산, 다이옥시타르타르산, 시트르산, 다이메틸올프로피온산, 및 다이메틸올뷰티르산, 지방족, 지환식, 방향족 혹은 보속환식 모노- 및 다이아미노카복실산류, 예컨대, 글라이신, α-알라닌, β-알라닌, 6-아미노카프로산, 4-아미노뷰티르산, 모노- 및 다이아미노벤조산 이성질체, 모노- 및 다이아미노나프토산 이성질체;

[0139] b) 하이드록시설포산류 혹은 카복시설포산류; 2-하이드록시에테인설포산, 2-페놀설포산, 3-페놀설포산, 4-페놀설포산, 2,4-페놀설포산, 설포아세트산, m-설포벤조산, p-설포벤조산, 벤조-1-산-3,5-다이설포산, 2-클로로-벤조-1-산-4-설포산, 2-하이드록시-벤조-1-산-5-설포산, 나프톨-1-설포산, 나프톨-1-다이설포산, 8-클로로나프톨-1-다이설포산, 나프톨-1-트라이설포산, 나프톨-2-설포-1-산, 및 나프톨-2-트라이설포산;

[0140] c) 아미노설포산류; 아미도설포산, 하이드록시아민모노설포산, 하이드라진다이설포산, 설파닐산 (sulfanilic acid), N-페닐아미노메테인설포산, 4,6-다이클로로아닐린-2-설포산, 1,3-페닐렌다이아민-4,6-다이설포산, 나프틸렌아민-1-설포산, 나프틸아민-2-설포산, 나프틸아민다이설포산, 나프틸아민트라이설포산, 4,4'-다이(p-아미노벤조일아미노)다이페닐유레아-3,3'-다이설포산, 페닐하이드라진-2,5-다이설포산, 타우린, 메틸타우린, 뷰틸타우린, 3-아미노벤조-1-산-5-설포산, 3-아미노톨루엔-N-메테인설포산, 4,6-다이아미노벤젠-1,3-다이설포산, 2,4-다이아미노톨루엔-5-설포산, 4,4'-다이아미노다이페닐-2,2'-다이설포산, 2-아미노페놀-4-설포산, 4,4'-다이아미노다이페닐 에터-2-설포산, 2-아미노-아니솔-N-메테인설포산, 2-아미노다이페닐아민설포산, 에틸렌 글라이콜 설포산, 2,4-다이아미노벤젠설포산, N-설포네이트에틸에틸렌아민;

[0141] d) 하이드록시- 혹은 아미노카복실산 및 설포산류, 폴리카복실산 및 폴리설포산류로는, 예컨대, 아크릴산, 메타

크릴산, 비닐설폰산, 스타이렌설폰산 등의 불포화 산류의, 및, 아크릴로나이트릴 등의 불포화 나이트릴류의, 예컨대, 말레산, 프탈산, 숙신산 무수물 등의 환식 다이카복실산 무수물의, 설포아세트산 및 *o*-설포벤조산 무수물의 설포카복실산 무수물의, β -프로피오락톤, γ -뷰티로락톤 등의 락톤류의 (임의선택적으로 가수분해된) 부가 생성물; 예컨대 1,2-에틸렌다이아민, 1,6-헥사메틸렌다이아민, 페닐렌다이아민 이성질체, 다이에틸렌트라이아민, 트라이에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민 등의 지방족 혹은 방향족 아민과, 카빌 황산염 등의 삼산화황과 올레핀과의 반응 생성물의, 예컨대, 글리시드산, 2,3-에폭시프로페인 설폰산 등의 에폭시카복실산 및 -설폰산류의, 1,3-프로페인 설통, 1,4-뷰테인 설통, 1,8-나프틸 설통 등의 설통류의, 글라이콜 황산염 등의 환식 황산염의, 벤젠-1,2-다이설폰산 무수물 등의 다이설폰산 무수물의 부가 생성물, 및, 또한 알릴 알코올, 말레산, 말레산 비스-에틸렌 및 비스-프로필렌 글라이콜 에스테르 등의 올레핀성 불포화 화합물과 아황산수소나트륨과의 부가 생성물;

e) 하이드라진카복실산.

2. 염유사 기 혹은 개환 후 염형성 가능한 기를 지니는 3 내지 7개의 고리원을 지닌 반응성 화합물:

a) 다이카복실산 무수물, 예컨대, 숙신산 무수물, 말레산 무수물, 임의선택적으로, 수소화된 프탈산 무수물;

b) 테트라카복실산 이무수물, 예컨대, 1,2,4,5-벤젠테트라카복실산 무수물;

c) 다이설폰산 무수물, 예컨대, 벤젠-1,2-다이-설폰산 무수물;

d) 설포카복실산 무수물, 예컨대, 설포아세트산 무수물, *o*-설포벤조산 무수물;

e) 설통류, 예컨대, 1,3-프로페인 설통, 1,4-뷰테인 설통, 1,8-나프틸설통;

f) 락톤류, 예컨대, β -프로피오락톤, γ -뷰티로락톤;

g) 에폭시카복실산, 예컨대, 임의 선택적으로 그들의 알카리 금속염의 형태로 글리시드산;

h) 에폭시설폰산류, 예컨대, 임의선택적으로 그들의 알카리 금속염의 형태의 2,3-에폭시프로페인-1-설폰산, 또한, 에폭시알데하이드류와 알칼리 금속 수소 아황산염의 부가물, 예컨대, 글라이시드알데하이드의 비스설포이트 화합물.

상기 산성 부분은 이하에 언급된 화합물: 즉, 무기 염기, 염기성 화합물, 또는 염기를 제거한 화합물, 예컨대 1가의 금속 수산화물, 금속 탄산염, 및 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소나트륨 등의 금속 산화물과의 반응에 의해 통상의 방식으로 염 형성으로 변환될 수 있다. 또한, 유기 염기, 예를 들어, 3차 아민, 예컨대, 트라이메틸아민, 트라이에틸아민, 다이메틸아민에탄올, 다이메틸아민프로판올, 암모니아 등.

적절한 구조적인 성분은, 또한, 예를 들어, 폴리에스테르쇄 내에 내포된 에틸렌 옥사이드 단위를 지닌 1가 혹은 2가 알코올이다.

이 종류의 단작용성의 비이온 친수성 폴리에테르도 사용될 경우, 2개 이상의 작용기를 지닌 구조적 성분의 동반 이용을 통해서 너무 이른 사슬 종결을 방지하는 것이 유리할 경우도 있다. 상기 언급된 일반식의 단작용성 폴리에테르는, 예를 들어, 미국 특허 제3,905,929호, 제4,190,566호 또는 제4,237,264호 공보에 기재된 바와 같이 그 자체로 공지된 방법에 의해 제조된다.

이 종류의 구조적 성분은 추가의 국소적인 친수화, 전해질 안정성 동결 안정성 및 향상된 윤활 특성을 지닌 본 발명에 따라서 이용하기 위한 폴리우레탄을 제공한다.

폴리아이소시아네이트의 양은 바람직하게는 아이소시아네이트기와 반응성인 기의 모두가 반응을 수행하도록 선택된다.

반응은, 적절한 경우 용매를 동반 사용하여 수행되며, 그 경우, 용매로는 예를 들어 120℃ 이하의 비점을 지닌 저비점 용매, 예컨대 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 아세토나이트릴, 테트라하이드로퓨란, 및 다이옥세인이 바람직하게 적합하고, 또한 임의선택적으로, 비율적으로 물을 함유할 수도 있다. 이용되는 무기 염기 및 아이소시아네이트 기를 지닌 반응성인 적어도 1개의 수소 그리고 적어도 1개의 염유사 기 혹은 염 형성 가능한 기를 지닌 화합물용의 용매는, 임의선택적으로 유기 용매의 첨가 없이 물일 수 있다.

우세하게 직쇄의 고분자량인 음이온성 폴리우레탄은 일반적으로 기술된 극성 용매 내 다소 유백색 용액에 대해서 선명하게 얻어진다. 그들의 고체 함유량은 이온성 폴리우레탄으로 환산해서 약 5 내지 50중량%이다. 폴리

에스터-폴리우레탄 혹은 폴리에터-폴리우레탄을 이용하는 것이 바람직하다.

[0159] 본 발명에 따라서 이용되는 중합물, 중축합물 혹은 중부가물의 분산액의 평균 입자 크기는 30 nm 내지 1,000 nm의 범위, 바람직하게는 50 nm 내지 200 nm의 범위이다. 단일분산(homodisperse) 분산액 및 다분산(polydisperse) 분산액이 모두 이용될 수 있다.

[0160] 본 발명에 따라서 이용되는, 금속염 나노겔(따라서 내수성)을 함유하는 중합물, 중축합물 혹은 중부가물의 제조는 이하의 실시예에 예시되어 있다.

실시예

[0161] 중합물, 중축합물 혹은 중부가물의 수성 분산액(D-II)의 제조

[0162] 폴리머 분산액 1

[0163] 반응계를 통해 질소를 반송하면서, 다우 케미컬사(Dow Chemical Company)로부터의 유화제인 Dowfax 2A1 1.0 g 및 물 350 g의 용액을 90℃로 가열하였다. 동시에 pH 6 - 7에서, 이 용액에, a) 메틸 메타크릴레이트 20 g 및 뷰틸 아크릴레이트 30 g의 혼합물, 그리고 b) pH 7로 조정된 1% 강도의 아조비스사이아노발레르산 수용액 50 g을 2시간에 걸쳐서 계량하였다(metered). 그 후, 상기 반응계를 90℃에서 4시간 이상 교반하였다. 물 50 g의 증류 제거에 의해 미세하게 분배된(finely divided) 라텍스를 얻었다. 고체 함유량은 물의 첨가에 의해 조정되었다.

[0164] 데이터: 고체: 10중량%

[0165] 입자 크기: 75 nm

[0166] 폴리머 분산액 2

[0167] 반응계를 통해 질소를 반송하면서, 도데실벤젠설포네이트 800 mg 및 물 250 g의 용액을 90℃로 가열하였다. 동시에, pH 6 - 7에서, 이 용액에, 스타이렌 50 g 및 pH 7로 조정된 1% 강도의 과산화이황산칼륨 수용액 50 g을 2시간에 걸쳐서 계량하였다. 그 후, 이 시스템을 90℃에서 4시간 이상 교반하였다. 물 40 g의 증류 제거에 의해 미세하게 분배된 폴리스타이렌 라텍스를 얻었다. 고체 함유량은 물의 첨가에 의해 조정되었다.

[0168] 데이터: 고체: 15중량%

[0169] 입자 크기: 60 nm

[0170] 폴리머 분산액 3

[0171] 헥세인다이올/네오펜틸글라이콜 폴리아디페이트 407.4 g(0.2396 몰)을 수류 진공(water jet vacuum) 하에 120℃에서 탈수하였다. 70 내지 80℃에서, 1,6-다이아이소시아나토헥세인 77.7 g(0.4625 몰)을 가하고, 이 혼합물을 100℃에서 1.5시간 동안 교반하였다. 얻어진 프레폴리머의 NCO 함유량은 3.4%였다. 아세톤 중 33% 용해 후, 50℃에서 2-아미노에틸-β-아미노프로피온산 Na염(수중 39.5% 강도) 75.0 g(0.1924 몰)을 가하고 나서, 7분 후에 완전히 탈염된 물 1,160 mL를 분산시켰다. 수류 진공 하에 아세톤의 증류 제거에 의해 매우 미세하게 분배된 분산액을 얻었다.

[0172] 데이터: 고체: 30중량%

[0173] 입자 크기: 60 nm

[0174] 3-단계 공정에 의한 금속염 나노겔을 함유하는 수성 분산액(D-I)의 제조

[0175] 단계 1

[0176] 질소 하에, 소듐 도데실 다이페닐 에터 다이설포네이트의 45% 강도의 수용액 23 g을 탈이온수 3,400 g에 가하였다. 다음에, 75℃에서 그리고 격렬하게 교반하면서, 메틸 아크릴레이트 1,245 g의 모노머 혼합물 200 g 및 신선하게 증류된 트라이비닐사이클로헥세인 100 g을 가하였다. 10분 후, 물 260 g 중의 과산화이황산칼륨 8.25 g의 용액 88 g, 이어서, 80 내지 83℃에서, 동시에 상기 개시제 용액의 나머지를 가하였다. 30분 후, 이 혼합물을 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드 88 mg과 소듐 도데실 다이페닐 에터 다이설포네이트 440 mg의 증류수 4.5 g 중의 용액과 혼합하고, 또한, 아스코르브산 800 mg의 증류수 87 g 중의 용액과 혼합하고, 80 내지 83℃에서 2시간 동안 계속 교반하였다. 소량의 석출된 폴리머를 여과에 의해 제거한 결과, 가교된 아크릴레이트

라텍스가 얻어졌다.

단계 II

단계 I에 따라 제조된 라텍스 2,560 g을 증류수 4,000 g 중의 수산화 칼륨 101 g과 혼합하고, 7시간 교반 후, 더욱 물 875 ml 중의 수산화칼륨 223 g과 혼합하고, 그 후, 이 혼합물을 pH 10이 될 때까지 20시간 이상 끓는 점에서 교반하였다. 얻어진 라텍스 중의 아크릴레이트 단위는 칼륨염의 형태였다. 이 라텍스를 투석하여, 고체 함유량을 15중량%로 조정하였다.

단계 III

A: 구리(II) 염 나노젤을 함유하는 분산액

15중량%의 고체 함유량을 지닌 단계 II로부터의 라텍스 50 g을, 물 10.0 g 중의 황산구리(II) 오수화물 0.50 g의 용액과 함께 30분에 걸쳐 교반하였다. 이것에 의해, 구리(II) 이온을 함유하는 나노젤이 수성 분산액의 형태로 얻어졌다.

B: 철(II) 염 나노젤을 함유하는 분산액

15중량%의 고체 함유량을 지닌 단계 II로부터의 라텍스 500 g을, 물 250 ml 중의 염화철(II) 사수화물 12.3 g의 용액과 함께 질소 하에 30분에 걸쳐 교반하였다. 이어서, 얻어진 분산액을 48시간 투석하였다. 이것에 의해, 철(II) 이온을 함유하는 나노젤이 수성 분산액의 형태로 얻어졌다.

사용예 1

폴리머 분산액 3 10 g을 물 10 g으로 희석시켰다. 구리(II) 이온을 함유하는 수성 분산된 나노젤 A 5 g을 교반 하에 적가하였다. 이것에 의해 구리(II) 이온을 함유하는 코팅 수용액((D-III) 타입의 분산액)이 얻어졌다.

이 코팅 용액을 수동 닥터 블레이트를 이용해서 PET 필름에 코팅하고 실온에서 건조시켰다. 그 결과, 구리(II) 이온을 함유하는 담청색의 완전히 투명한 필름이 얻어졌다. 이 필름은 내수성 및 살생물성이고, 암모니아 및 아민에 대해서 장벽 효과를 발휘하였다. 구리 이온은 이 필름의 코팅 중에 균질하게 분포되어 있었다.

사용예 2

폴리머 분산액 1 40g을, 구리(II) 이온을 함유하는 수성 나노젤 A 5 g과 교반하면서 적가 혼합하였다. 이것에 의해 구리(II) 이온을 함유하는 코팅 수용액((D-III) 타입의 분산액)이 얻어졌다.

이 코팅 용액을 수동 닥터 블레이트를 이용해서 폴리카보네이트 필름에 코팅하고 60℃에서 건조시켰다. 그 결과, 내수성 및 살생물성인 구리(II) 이온을 함유하는 담청색의 완전히 투명한 필름이 얻어졌다. 구리 이온은 상기 필름의 코팅에 균질하게 분포되어 있었다.