



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월24일
 (11) 등록번호 10-1719843
 (24) 등록일자 2017년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B65D 25/14 (2006.01) *C08J 9/30* (2006.01)
C09D 167/02 (2006.01) *C23C 2/00* (2006.01)
B29K 23/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7001724
 (22) 출원일자(국제) 2010년07월23일
 심사청구일자 2015년06월01일
 (85) 번역문제출일자 2012년01월20일
 (65) 공개번호 10-2012-0042857
 (43) 공개일자 2012년05월03일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/043086
 (87) 국제공개번호 WO 2011/011707
 국제공개일자 2011년01월27일
 (30) 우선권주장
 61/228,366 2009년07월24일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2009120642 A*
 JP58037061 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
 미국 48674 미시간주 미들랜드 다우 센터 2040
 (72) 발명자
 카인츠 베른하르트
 독일 77886 라우프 크세르티그니스트라쎄 18
 룬드가드 리차드
 미국 48642 미시간주 미들랜드 위스퍼링 오크 드
 라이브 919
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 김민석

(54) 발명의 명칭 **코팅된 용기 장치, 그의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 코팅된 용기 장치 및 그의 제조 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 코팅된 용기 장치는 (1) 금속 기재; 및 (2) 상기 금속 기재와 결합된 하나 이상의 가교된 코팅 층을 포함하며, 상기 하나 이상의 가교된 코팅 층은 상기 금속 기재의 하나 이상의 표면에 대한 1종 이상의 수성 분산액의 도포로부터 유도되고, 상기 1종 이상의 수성 분산액은 (a) 1종 이상의 베이스 중합체, (b) 1종 이상의 안정화제 및 (c) 선택적으로 1종 이상의 중화제, (d) 1종 이상의 가교제, 및 (e) 물을 포함한다.

(72) 발명자

말로트키 데이비드

미국 48640 미시간주 미들랜드 윈터그린 드라이브
3805

멕카 조디

미국 48642 미시간주 미들랜드 마운트 버논 코트
3211

디엘 찰스

미국 19422 펜실베이니아주 블루 벨 스플리트레일
레인 5

드럼라이트 레이

미국 48640 미시간주 미들랜드 이스트 올슨 로드
785

명세서

청구범위

청구항 1

금속 기재; 및

상기 금속 기재와 결합된 하나 이상의 가교된 코팅 층

을 포함하며, 상기 하나 이상의 가교된 코팅 층은 상기 금속 기재의 하나 이상의 표면에 대한 1종 이상의 수성 분산액의 도포로부터 유도되고, 상기 1종 이상의 수성 분산액은 1종 이상의 베이스 중합체, 1종 이상의 안정화제, 1종 이상의 가교제를 포함하고,

상기 베이스 중합체는 공단량체 또는 그래프트된 단량체로서 극성 기를 갖는 열가소성 폴리올레핀 중합체를 포함하고,

상기 안정화제는 극성 폴리올레핀이고, 압출기에서 물의 존재하에 있으며,

단, 상기 베이스 중합체는, ASTM D-974에 따라 측정시, 상기 안정화제보다 낮은 산가를 가지는,

코팅된 용기 장치.

청구항 2

금속 기재를 선택하는 단계;

1종 이상의 베이스 중합체, 1종 이상의 안정화제, 1종 이상의 가교제를 포함하는 1종 이상의 수성 분산액을 선택하는 단계;

상기 1종 이상의 수성 분산액을 상기 금속 기재의 하나 이상의 표면에 도포하는 단계;

상기 1종 이상의 수성 분산액으로부터 물의 적어도 일부분을 제거하는 단계;

이로써 상기 금속 기재와 결합된 하나 이상의 가교된 코팅 층을 형성하는 단계; 및

상기 코팅된 금속 기재를 코팅된 용기 장치로 형성하는 단계

를 포함하고,

상기 베이스 중합체는 공단량체 또는 그래프트된 단량체로서 극성 기를 갖는 열가소성 폴리올레핀 중합체를 포함하고,

상기 안정화제는 극성 폴리올레핀이고, 압출기에서 물의 존재하에 있으며,

단, 상기 베이스 중합체는, ASTM D-974에 따라 측정시, 상기 안정화제보다 낮은 산가를 가지는,

코팅된 용기 장치의 제조 방법.

청구항 3

금속 기재를 선택하는 단계;

상기 금속을 용기 장치로 형성하는 단계;

1종 이상의 베이스 중합체, 1종 이상의 안정화제, 1종 이상의 가교제를 포함하는 1종 이상의 수성 분산액을 선택하는 단계;

상기 1종 이상의 수성 분산액을 상기 용기 장치의 하나 이상의 표면에 도포하는 단계;

상기 1종 이상의 수성 분산액으로부터 물의 적어도 일부분을 제거하는 단계;

이로써 상기 용기 장치의 하나 이상의 표면과 결합된 하나 이상의 가교된 코팅 층을 형성하는 단계; 및

이로써 코팅된 용기 장치를 형성하는 단계

를 포함하고,

상기 베이스 중합체는 공단량체 또는 그래프트된 단량체로서 극성 기를 갖는 열가소성 폴리올레핀 중합체를 포함하고,

상기 안정화제는 극성 폴리올레핀이고, 압출기에서 물의 존재하에 있으며,

단, 상기 베이스 중합체는, ASTM D-974에 따라 측정시, 상기 안정화제보다 낮은 산가를 가지는, 코팅된 용기 장치의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 금속 기재가 프리-코팅된 금속 기재인 코팅된 용기 장치.

청구항 5

금속 기재; 및

상기 금속 기재와 결합된 하나 이상의 가교된 코팅 층

을 포함하며, 상기 하나 이상의 가교된 코팅 층은 상기 금속 기재의 하나 이상의 표면에 대한 1종 이상의 수성 분산액의 도포로부터 유도되고, 상기 1종 이상의 수성 분산액은 1종 이상의 베이스 중합체, 1종 이상의 안정화제, 1종 이상의 가교제를 포함하고,

상기 베이스 중합체는 공단량체 또는 그래프트된 단량체로서 극성 기를 갖는 열가소성 폴리올레핀 중합체를 포함하고,

상기 안정화제는 극성 폴리올레핀이고, 압출기에서 물의 존재하에 있으며,

단, 상기 베이스 중합체는, ASTM D-974에 따라 측정시, 상기 안정화제보다 낮은 산가를 가지는, 코팅된 밀폐 장치.

청구항 6

금속 기재를 선택하는 단계;

1종 이상의 베이스 중합체, 1종 이상의 안정화제, 1종 이상의 가교제를 포함하는 1종 이상의 수성 분산액을 선택하는 단계;

상기 1종 이상의 수성 분산액을 상기 금속 기재의 하나 이상의 표면에 도포하는 단계;

상기 1종 이상의 수성 분산액으로부터 물의 적어도 일부분을 제거하는 단계;

이로써 상기 금속 기재와 결합된 하나 이상의 가교된 코팅 층을 형성하는 단계; 및

상기 코팅된 금속 기재를 코팅된 밀폐 장치로 형성하는 단계

를 포함하고,

상기 베이스 중합체는 공단량체 또는 그래프트된 단량체로서 극성 기를 갖는 열가소성 폴리올레핀 중합체를 포함하고,

상기 안정화제는 극성 폴리올레핀이고, 압출기에서 물의 존재하에 있으며,

단, 상기 베이스 중합체는, ASTM D-974에 따라 측정시, 상기 안정화제보다 낮은 산가를 가지는, 코팅된 밀폐 장치의 제조 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 금속 기재가 프리-코팅된 금속 기재인, 코팅된 밀폐 장치.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 수성 분산액은 0.1 내지 5 마이크론의 입자 크기를 가지는, 코팅된 용기 장치.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 1종 이상의 수성 분산액은 1종 이상의 용매를 더 포함하는, 코팅된 용기 장치.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 극성 폴리올레핀을 포함하는 1종 이상의 안정화제는 에틸렌-아크릴산(EAA) 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 코팅된 용기 장치.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 가교제는 페놀-포름알데히드 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 히드록시알킬아미드 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 코팅된 용기 장치.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 가교제는 히드록시알킬아미드인, 코팅된 용기 장치.

청구항 13

제1항에 있어서, 압출기에서 중화제가 화학량적으로 과량인, 코팅된 용기 장치.

청구항 14

제5항에 있어서, 상기 수성 분산액은 0.1 내지 5 마이크론의 입자 크기를 가지는, 코팅된 밀폐 장치.

청구항 15

제5항에 있어서, 상기 1종 이상의 수성 분산액은 1종 이상의 용매를 더 포함하는, 코팅된 밀폐 장치.

청구항 16

제5항에 있어서, 상기 극성 폴리올레핀을 포함하는 1종 이상의 안정화제는 에틸렌-아크릴산(EAA) 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 코팅된 밀폐 장치.

청구항 17

제5항에 있어서, 상기 가교제는 페놀-포름알데히드 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 히드록시알킬아미드 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 코팅된 밀폐 장치.

청구항 18

제5항에 있어서, 상기 가교제는 히드록시알킬아미드인, 코팅된 밀폐 장치.

청구항 19

제5항에 있어서, 압출기에서 중화제가 화학량적으로 과량인, 코팅된 밀폐 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] <관련 출원과의 상호 참조>

[0002] 본 출원은, 발명의 명칭이 "코팅된 용기 장치, 그의 제조 방법"이고 그의 교시 내용이 하기에 전문이 재현된 것 처럼 본원에 참고로 포함되는, 2009년 7월 24일에 출원된 미국 가특허 출원 제61/228,366호로부터 우선권을 청구하는 비-가출원이다.

[0003] 본 발명은 코팅된 용기 장치 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 부식을 지연 또는 억제시키기 위한 금속에 대한 다양한 처리 및 예비처리 용액의 적용은 잘 확립되어 있다. 이것은 특히 금속 식품 및 음료 캔 뿐만 아니라, 비-식품 금속 용기 분야에서 그러하다. 코팅을 이러한 용기의 내부에 도포하여 내용물이 용기의 금속과 접촉하는 것을 방지한다. 금속과 식품 또는 음료 뿐만 아니라, 비-식품 물질 사이의 접촉은 금속 용기의 부식을 초래하여, 이러한 금속 용기의 식품 또는 음료 또는 비-식품 내용물을 오염시킬 수 있다. 부식은, 특히 식품 및 음료 제품이 고도의 산성 특성을 갖고/거나 높은 염 함량, 예컨대 루바브(rhubarb)-기재 생성물 또는 아이소토닉 음료(isotonic drink)를 가질 경우, 문제가 된다. 또한, 비-식품 물질, 예컨대 염모제의 강알칼리성 내용물은 금속, 예컨대 알루미늄과 반응할 수 있다. 또한, 예를 들어 식품 및 음료 캔의 내부에 도포된 코팅은, 식품의 충전 라인과 캔의 뚜껑 사이의 영역인 캔의 공간 부분에서의 부식을 방지하는데 도움을 준다. 코팅을 금속 용기의 외부에 도포하여 외부 환경에 대한 보호를 제공하거나, 충전제 및/또는 안료를 포함하는 장식 층을 제공할 수 있다. 부식 보호 이외에, 식품 및 음료 캔을 위한 코팅은 비독성 및 불활성이어야 하며, 내부 표면에 도포될 경우, 캔 중 식품 또는 음료의 맛 또는 외관, 예를 들어 색에 악영향을 끼치거나, 캔의 내용물의 오염에 기여해서는 안된다. "포핑(popping)", "블러싱(blushing)" 및/또는 "기포생성(blistering)"에 대한 저항성도 또한 요망된다. 특정 코팅이 코일 금속 원료, 예컨대 캔의 엔드(end)가 제조되는 코일 금속 원료, "캔 엔드 원료" 및 벨브 컵, 예를 들어 에어로졸 캔의 상부 엔드 상 도포를 위해 특히 적용가능하다. 캔 엔드 원료 상에 사용하도록 설계된 코팅은 엔드를 절단하고 코일 금속 원료 외부에서 스탬핑(stamping)하기 전에 도포되기 때문에, 또한 전형적으로 가요성이고/거나 신장성이다. 예를 들어, 캔 엔드 원료는 전형적으로 양면이 코팅된다. 그 후, 코팅된 금속 원료를 펀칭하고, 구슬 모양으로 만들거나 구부릴 수 있다. 또한, "포프-탑(pop-top)" 개방을 위해 스코어링(scoring)시킬 수 있고, 이어서 포프-탑 고리를 별도로 제조된 핀에 부착시킨다. 이어서, 엔드를 연부 롤링 공정에 의해 캔 몸체에 부착한다. 따라서, 캔 엔드 원료에 도포된 코팅은 전형적으로, 상기 논의된 다른 바람직한 특성 모두 또는 일부 이외에, 광범위한 제조 공정을 견딜 수 있도록 어느 정도의 인성 및 가요성을 갖는다. 과거에는 다양한 코팅, 예컨대 에폭시-기재 및 폴리비닐 클로라이드-기재, 예를 들어 오르가노졸 유형 코팅을 사용하여 금속 캔의 내부를 코팅함으로써 부식을 방지하였다. 그러나, 개선된 특성, 예컨대 부식성 매질 중 분해에 대한 저항성을 가질 뿐만 아니라, 적절한 수준의 가요성을 제공하는 식품 및 음료 캔 라이너 뿐만 아니라, 비-식품 용기 라이너가 요망되고 있다.

발명의 내용

- [0005] 본 발명은 코팅된 용기 장치 및 그의 제조 방법을 제공한다.
- [0006] 일 실시양태에서, 본 발명은 (1) 금속 기재; 및 (2) 상기 금속 기재와 결합된 하나 이상의 가교된 코팅 층을 포함하며, 상기 하나 이상의 가교된 코팅 층은 상기 금속 기재의 하나 이상의 표면에 대한 1종 이상의 수성 분산액의 도포로부터 유도되고, 상기 1종 이상의 수성 분산액은 (a) 1종 이상의 베이스 중합체, (b) 1종 이상의 안정화제, (c) 선택적으로 1종 이상의 중화제, (d) 1종 이상의 가교제, 및 (e) 물을 포함하는 코팅된 용기 장치를 제공한다.
- [0007] 별법의 실시양태에서, 본 발명은 또한 (1) 금속 기재를 선택하는 단계; (2) (a) 1종 이상의 베이스 중합체, (b) 1종 이상의 안정화제, (c) 선택적으로 1종 이상의 중화제, (d) 1종 이상의 가교제, 및 (e) 물을 포함하는 1종 이상의 수성 분산액을 선택하는 단계; (3) 1종 이상의 수성 분산액을 상기 금속 기재의 하나 이상의 표면에 도포하는 단계; (4) 1종 이상의 수성 분산액으로부터 물의 적어도 일부분을 제거하는 단계; (5) 이로써 상기 금속 기재의 하나 이상의 표면과 결합된 하나 이상의 가교된 코팅 층을 형성하는 단계; 및 (6) 코팅된 금속 기재를 코팅된 용기 장치로 형성하는 단계를 포함하는 코팅된 용기 장치의 제조 방법을 제공한다.
- [0008] 또다른 별법의 실시양태에서, 본 발명은 또한 (1) 금속 기재를 선택하는 단계; (2) 금속을 용기 장치로 형성하는 단계; (3) (a) 1종 이상의 베이스 중합체, (b) 1종 이상의 안정화제, (c) 선택적으로 1종 이상의 중화제, (d) 1종 이상의 가교제, 및 (e) 물을 포함하는 1종 이상의 수성 분산액을 선택하는 단계; (4) 1종 이상의 수성 분산액을 용기 장치의 하나 이상의 표면에 도포하는 단계; (5) 1종 이상의 수성 분산액으로부터 물의 적어도 일부분을 제거하는 단계; (6) 이로써 용기 장치의 하나 이상의 표면과 결합된 하나 이상의 가교된 코팅 층을 형성하는 단계; 및 (7) 이로써 코팅된 용기 장치를 형성하는 단계를 포함하는 코팅된 용기 장치의 제조 방법을 제공한다.
- [0009] 별법의 실시양태에서, 본 발명은 금속 기재가 프리-코팅된 금속 기재인 것을 제외하고는, 상기 실시양태 중 어느 것에 따른 코팅된 용기 장치, 코팅된 용기 장치의 제조 방법을 제공한다.

- [0010] 방법의 실시양태에서, 본 발명은 1종 이상의 베이스 중합체가 1종 이상의 폴리올레핀을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시양태 중 어느 것에 따른 코팅된 용기 장치, 코팅된 용기 장치의 제조 방법을 제공한다.
- [0011] 방법의 실시양태에서, 본 발명은 1종 이상의 베이스 중합체가 에틸렌 기재 중합체 및 프로필렌 기재 중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 폴리올레핀을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시양태 중 어느 것에 따른 코팅된 용기 장치, 코팅된 용기 장치의 제조 방법을 제공한다.
- [0012] 방법의 실시양태에서, 본 발명은 1종 이상의 베이스 중합체가 60°C 초과와 결정성 용점을 갖는 1종 이상의 폴리올레핀을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시양태 중 어느 것에 따른 코팅된 용기 장치, 코팅된 용기 장치의 제조 방법을 제공한다.
- [0013] 방법의 실시양태에서, 본 발명은 1종 이상의 베이스 중합체가 90°C 초과와 결정성 용점을 갖는 1종 이상의 폴리올레핀을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시양태 중 어느 것에 따른 코팅된 용기 장치, 코팅된 용기 장치의 제조 방법을 제공한다.
- [0014] 방법의 실시양태에서, 본 발명은 1종 이상의 베이스 중합체가 100°C 초과와 결정성 용점을 갖는 1종 이상의 폴리올레핀을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시양태 중 어느 것에 따른 코팅된 용기 장치, 코팅된 용기 장치의 제조 방법을 제공한다.
- [0015] 방법의 실시양태에서, 본 발명은 1종 이상의 베이스 중합체가 120°C 초과와 결정성 용점을 갖는 1종 이상의 폴리올레핀을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시양태 중 어느 것에 따른 코팅된 용기 장치, 코팅된 용기 장치의 제조 방법을 제공한다.
- [0016] 방법의 실시양태에서, 본 발명은 1종 이상의 베이스 중합체가 130°C 초과와 결정성 용점을 갖는 1종 이상의 폴리올레핀을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시양태 중 어느 것에 따른 코팅된 용기 장치, 코팅된 용기 장치의 제조 방법을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명은 코팅된 용기 장치 및 그의 제조 방법을 제공한다.
- [0018] 본 발명에 따른 코팅된 용기 장치는 (1) 금속 기재; 및 (2) 상기 금속 기재와 결합된 하나 이상의 가교된 코팅층을 포함하며, 상기 하나 이상의 가교된 코팅층은 상기 금속 기재의 하나 이상의 표면에 대한 1종 이상의 수성 분산액의 도포로부터 유도되고, 상기 1종 이상의 수성 분산액은 (a) 1종 이상의 베이스 중합체, (b) 1종 이상의 안정화제, (c) 선택적으로 1종 이상의 중화제, (d) 1종 이상의 가교제, 및 (e) 물을 포함한다.
- [0019] 금속 기재로는 비제한적으로, 알루미늄 및 알루미늄 합금, 전해질 주석플레이트 냉간 압연 저 탄소 연강 ("ETP"), 전해질 크롬/크롬 옥사이드 코팅된 냉간 압연 저 탄소 연강 (ECCS) 및 임의의 다른 예비처리된 강철을 비롯한 하나 이상의 금속을 들 수 있다. 예비처리로는 비제한적으로, 인산, 지르코늄 포스페이트, 크롬 포스페이트 등 뿐만 아니라, 1차 부식 보호 및 개선된 접착력과 같은 이유를 위한 실란을 이용한 처리를 들 수 있다. 금속 기재는 시트, 스트립 또는 코일을 포함할 수 있다. 금속 기재는 하나 이상의 층을 포함할 수 있고, 각각의 층은 0.01 μm 내지 2 mm; 예를 들어, 0.01 μm 내지 1.5 mm; 또는 별법으로, 0.01 μm 내지 1 mm; 또는 별법으로, 0.01 μm 내지 0.5 mm; 또는 별법으로, 0.01 μm 내지 0.2 mm; 또는 별법으로, 0.01 μm 내지 0.1 mm; 또는 별법으로, 0.01 μm 내지 100 μm; 또는 별법으로, 0.01 μm 내지 50 μm; 또는 별법으로, 1 μm 내지 50 μm; 또는 별법으로, 1 μm 내지 15 μm 범위의 두께를 가질 수 있다. 기재는 1종 이상의 프리-코팅 조성물로 프리-코팅될 수 있다. 이러한 프리-코팅 조성물은 선택적으로, 비제한적으로, 1종 이상의 수지 결합제, 1종 이상의 수지 가교제, 1종 이상의 용매, 1종 이상의 첨가제 및 1종 이상의 안료를 더 포함할 수 있다. 예시적인 수지 결합제로는 비제한적으로, 에폭시, 폴리에스테르, 폴리비닐 클로라이드 함유 오르가노졸/비닐, 페놀, 알키드, 함유 수지(oleoresin), 아크릴 수지 등을 들 수 있다. 예시적인 가교제로는 비제한적으로, 페놀-포름알데히드 수지; 아미노-포름알데히드 수지 (비제한적으로, 우레아-포름알데히드, 멜라민 포름알데히드, 벤조구안아민 포름알데히드 포함), 무수물 수지, 블록화 이소시아네이트 수지 및 에폭시기 함유 수지 (비제한적으로, 에폭시 수지, 에폭시기 함유 폴리에스테르 포함), 아크릴 수지, 비닐 수지 등을 들 수 있다. 예시적인 용매 및 희석제로는 비제한적으로, 글리콜 에테르, 알코올, 방향족화합물, 예를 들어 방향족 탄화수소, 백유, 분지된 케톤 및 에스테르를 들 수 있다. 예시적인 첨가제로는 비제한적으로, 촉매, 윤활제, 습윤제, 소포제, 유동화제, 이형제, 슬립제(slip agent), 블로킹방지제, 황 얼룩을 마스킹하기 위한 첨가제, 안료 습윤/분산제, 침강 방지제, UV 안정화제, 접착 촉진제를 들 수 있다. 안료로는 비제한적으로, 티타늄 디옥사이드, 아연 옥사이드, 알루미늄 옥

시드, 아연 및 알루미늄을 들 수 있다. 또한, 기재는 1종 이상의 프리-코팅된 라미네이트 조성물로 프리-코팅 될 수 있다. 이러한 조성물은, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리에스테르 조성물을 포함할 수 있고, 필름 적층 공정 또는 용융-압출 코팅 공정을 통해 필름으로서 금속 표면 상에 도포될 수 있다.

[0020] 하나 이상의 코팅 층은 금속 기재의 하나 이상의 표면에 대한 1종 이상의 수성 분산액의 도포로부터 유도된다. 1종 이상의 수성 분산액은 제어된 압력 및 온도 조건하에 물 및 선택적으로 1종 이상의 중화제의 존재하에서 1종 이상의 베이스 중합체 및 1종 이상의 안정화제 및 1종 이상의 가교제의 용융-블렌딩 생성물을 포함한다. 별 방법으로, 1종 이상의 수성 분산액은 제어된 압력 및 온도 조건하에 물 및 선택적으로 1종 이상의 중화제의 존재하에서 1종 이상의 베이스 중합체 및 1종 이상의 안정화제의 용융-블렌딩 생성물 및 1종 이상의 가교제의 후 첨가를 포함한다.

[0021] **베이스 중합체**

[0022] 수성 분산액은 수성 분산액의 고체 함량의 총중량을 기준으로 1종 이상의 베이스 중합체 1 내지 99 중량%를 포함한다. 1 내지 99 중량%의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고 본원에 개시되며; 예를 들어, 중량%는 1, 5, 8, 10, 15, 20, 25 중량%의 하한으로부터 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95 또는 99 중량%의 상한일 수 있다. 예를 들어, 수성 분산액은 수성 분산액의 고체 함량의 총중량을 기준으로 1종 이상의 베이스 중합체 15 내지 99 또는 15 내지 90 또는 15 내지 80 또는 15 내지 75 또는 30 내지 70 또는 35 내지 65 중량%를 포함할 수 있다. 수성 분산액은 적어도 1종 이상의 베이스 중합체를 포함한다.

[0023] 베이스 중합체는, 예를 들어 열가소성 물질 및 열경화성 물질로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 1종 이상의 베이스 중합체는 1종 이상의 올레핀 기재 중합체, 1종 이상의 아크릴 기재 중합체, 1종 이상의 폴리에스테르 기재 중합체, 1종 이상의 에폭시 기재 중합체, 1종 이상의 열가소성 폴리우레탄 중합체, 1종 이상의 스티렌 기재 중합체, 1종 이상의 비닐 기재 공중합체, 1종 이상의 폴리아미드 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0024] 일 실시양태에서, 1종 이상의 베이스 중합체는 1종 이상의 폴리올레핀을 포함한다. 1종 이상의 폴리올레핀을 포함하는 1종 이상의 베이스 중합체는 1종 이상의 비-폴리올레핀 열가소성 물질 및/또는 1종 이상의 열경화성 물질을 더 포함할 수 있다. 이러한 추가의 비-폴리올레핀 베이스 중합체로는 비제한적으로, 1종 이상의 아크릴 기재 중합체, 1종 이상의 폴리에스테르 기재 중합체, 1종 이상의 에폭시 기재 중합체, 1종 이상의 열가소성 폴리우레탄 중합체, 1종 이상의 스티렌 기재 중합체, 1종 이상의 비닐 기재 공중합체, 1종 이상의 폴리아미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0025] 폴리올레핀의 예로는 비제한적으로, 전형적으로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리-1-부텐, 폴리-3-메틸-1-부텐, 폴리-3-메틸-1-펜텐, 폴리-4-메틸-1-펜텐, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-1-부텐 공중합체 및 프로필렌-1-부텐 공중합체로 나타내지는, 1종 이상의 알파-올레핀, 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 및 1-도데센의 단일중합체 및 공중합체 (엘라스토머 포함); 전형적으로 에틸렌-부타디엔 공중합체 및 에틸렌-에틸리렌 노르보르넨 공중합체로 나타내지는, 알파-올레핀과 공액 또는 비공액 디엔의 공중합체 (엘라스토머 포함); 및 전형적으로 에틸렌-프로필렌-부타디엔 공중합체, 에틸렌-프로필렌-디시클로펜타디엔 공중합체, 에틸렌-프로필렌-1,5-헥사디엔 공중합체 및 에틸렌-프로필렌-에틸리렌 노르보르넨 공중합체로 나타내지는, 2종 이상의 알파-올레핀과 공액 또는 비공액 디엔의 공중합체와 같은 폴리올레핀 (엘라스토머 포함); 에틸렌-비닐 화합물 공중합체, 예컨대 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체, 에틸렌-비닐 클로라이드 공중합체, 에틸렌 아크릴산 또는 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체 및 에틸렌-(메트)아크릴레이트 공중합체를 들 수 있다.

[0026] 특정 실시양태에서, 1종 이상의 폴리올레핀 베이스 중합체는, 중합체가 히드록실, 아민, 알데히드, 에폭시드, 에톡실레이트, 카르복실산, 에스테르 또는 무수물 기로 개질된 관능화된 폴리올레핀, 예컨대 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 단일중합체 또는 공중합체일 수 있다. 이러한 관능화된 폴리올레핀, 예컨대 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 단일중합체 또는 공중합체는, 예를 들어 베이커 휴즈, 인코포레이티드(Baker Hughes, Inc.)의 자회사인 베이커 페트롤라이트(Baker Petrolite)로부터 입수가능하다.

[0027] 예시적인 폴리올레핀으로는, 비제한적으로, 전형적으로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리-1-부텐, 폴리-3-메틸-1-부텐, 폴리-3-메틸-1-펜텐, 폴리-4-메틸-1-펜텐, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-1-부텐 공중합체 및 프로필렌-1-부텐 공중합체로 나타내지는, 1종 이상의 알파-올레핀, 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 및 1-도데센의 1종 이상의 열가소성 폴리올레핀 단일중합체 또는 공중합체를 들 수 있다. 이러한 예시적인 폴리올레핀은 800 g/몰 초과; 예를 들어

5,000 g/몰 초과; 또는 별법으로 50,000 g/몰 초과와 분자량을 가질 수 있다.

- [0028] 일 실시양태에서, 1종 이상의 폴리올레핀은 60°C 초과; 예를 들어, 95°C 초과; 또는 별법으로, 100°C 초과; 또는 별법으로, 120°C 초과; 또는 별법으로, 130°C 초과와 결정성 융점을 갖는다.
- [0029] 일 실시양태에서, 1종 이상의 베이스 중합체 중 적어도 하나는 공단량체 또는 그래프트된 단량체로서 극성기를 갖는 열가소성 극성 폴리올레핀 중합체를 포함한다. 예시적인 극성 폴리올레핀으로는 비제한적으로, 말레산 무수물 그래프트된 폴리에틸렌 단일중합체 또는 공중합체, 말레산 무수물 그래프트된 폴리프로필렌 단일중합체 또는 공중합체, 에틸렌-아크릴산 (EAA) 및 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 예컨대 더 다우 케미칼 컴퍼니(The Dow Chemical Company)로부터 시판되는 상표명 프리마코르(PRIMACOR; 상표명), 이.아이. 듀폰 디 네모아즈(E.I. DuPont de Nemours)로부터 시판되는 뉴크렐(NUCREL; 상표명) 및 엑손모빌 케미칼 컴퍼니(ExxonMobil Chemical Company)로부터 시판되는 에스코르(ESCOR; 상표명) 하에 이용가능한 것 및 각각 본원에 이러한 극성 폴리올레핀을 설명하는 정도로 참고로 포함되는 미국 특허 제4,599,392호, 제4,988,781호 및 제5,938,437호에 기재된 것들을 들 수 있다. 다른 예시적인 극성 폴리올레핀으로는 비제한적으로, 에틸렌 에틸 아크릴레이트 (EEA) 공중합체, 에틸렌 메틸 메타크릴레이트 (EMMA) 및 에틸렌 부틸 아크릴레이트 (EBA)를 들 수 있다.
- [0030] 일 실시양태에서, 극성 폴리올레핀 중합체는, 분산 공정에서 1종 이상의 중화제, 예를 들어 염기, 예컨대 알칼리 금속 수산화물, 암모니아 또는 유기 아민으로 중화될 수 있는 에틸렌-아크릴산 (EAA) 또는 에틸렌-메타크릴산 공중합체이다.
- [0031] 열가소성 물질은 비-폴리올레핀 열가소성 물질을 포함할 수 있다. 이러한 비-폴리올레핀 열가소성 물질은 중합체, 예컨대 폴리스티렌, 스티렌 공중합체 (엘라스토머 포함), ABS, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체, α-메틸스티렌-스티렌 공중합체, 스티렌 비닐 알코올, 스티렌 아크릴레이트, 예컨대 스티렌 메틸아크릴레이트, 스티렌 부틸 아크릴레이트, 스티렌 부틸 메타크릴레이트 및 스티렌 부타디엔 및 가교된 스티렌 중합체; 및 스티렌 블록 공중합체 (엘라스토머 포함), 예컨대 스티렌-부타디엔 공중합체 및 그의 수화물 및 스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체; 폴리비닐 화합물, 예컨대 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 비닐 클로라이드-비닐리덴 클로라이드 공중합체, 비닐 클로라이드와 비닐 아세테이트, 비닐 알코올, 말레산 무수물, 히드록시알킬 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트 등의 공중합체, 폴리메틸 아크릴레이트 및 폴리메틸 메타크릴레이트; 폴리아미드, 예컨대 나일론 6, 나일론 6,6, 및 나일론 12; 열가소성 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트 등; 에폭시 수지, 예컨대 폴리히드록시 에테르, 폴리히드록시아미노에테르 및 폴리히드록시 에스테르 등, 예를 들어 폴리히드록시에테르, 예컨대 비스페놀-A의 디글리시디에테르와 비스페놀-A의 반응 생성물 등, 예를 들어 비스페놀-A의 디글리시디에테르와 에탄올 아민의 반응 생성물로서 폴리히드록시아미노에테르 및 폴리히드록시에스테르, 예컨대 비스페놀-A의 디글리시디에테르와 이소프탈산 또는 테레프탈산의 반응 생성물 등; 폴리카르보네이트, 폴리페닐렌 옥사이드 등; 및 폴리-디시클로펜타디엔 중합체 및 관련된 중합체 (공중합체, 삼원공중합체)를 포함하는 유리질 탄화수소-기재 수지; 모노-올레핀 알코올을 갖는 포화 산의 에스테르, 예컨대 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 베르사테이트 및 비닐 부티레이트 등; 비닐 에스테르, 예컨대 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트 및 부틸 메타크릴레이트 등을 포함하는, 불포화 모노카르복실산의 에스테르; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴아미드, 이들의 혼합물; 개환 복분해 및 교차 복분해 중합 등에 의해 제조된 수지를 포함한다. 이러한 수지는 단독으로 또는 2종 이상의 조합으로 사용될 수 있다.
- [0032] 베이스 중합체로서 예시적인 (메트)아크릴레이트로는 비제한적으로, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트 및 이소옥틸 아크릴레이트, n-데실 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트 뿐만 아니라, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 2-히드록시프로필, 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트 및 아크릴아미드를 들 수 있다. 바람직한 (메트)아크릴레이트로는 비제한적으로, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 부틸 메타크릴레이트 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 아크릴아미드를 들 수 있다. 단량체로부터 중합될 수 있는 다른 적합한 (메트)아크릴레이트로는 아크릴 및 메타크릴 에스테르 단량체를 포함하는 저급 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트: 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레

이트, 데실 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-프로필 메타크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, sec-부틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 이소데실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 디시클로펜테닐 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트를 들 수 있다.

[0033] 소정의 실시양태에서, 베이스 중합체는, 예를 들어 에틸렌-알파 올레핀 공중합체, 프로필렌-알파 올레핀 공중합체 및 올레핀 블록 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 폴리올레핀을 포함할 수 있다. 특히, 일부 실시양태에서, 베이스 중합체는 1종 이상의 비-극성 폴리올레핀을 포함할 수 있다.

[0034] 특정한 구체적인 실시양태에서, 폴리올레핀, 예컨대 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 이들의 공중합체 및 이들의 블렌드 뿐만 아니라, 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원공중합체가 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 예시적인 올레핀 중합체로는, 예를 들어 미국 특허 제3,645,992호에 기재된 바와 같은 균일 중합체; 예를 들어, 미국 특허 제 4,076,698호에 기재된 바와 같은 고 밀도 폴리에틸렌 (HDPE); 불균일하게 분지된 선형 저 밀도 폴리에틸렌 (LLDPE); 불균일하게 분지된 선형 초저 밀도 폴리에틸렌 (ULDPE); 균일하게 분지된 선형 에틸렌/알파-올레핀 공중합체; 예를 들어, 미국 특허 제5,272,236호 및 제5,278,272호(개시 내용이 본원에 참고로 포함됨)에 개시된 방법에 의해 제조될 수 있는 균일하게 분지된 실질적으로 선형인 에틸렌/알파-올레핀 중합체; 및 고압 자유 라디칼 중합된 에틸렌 중합체 및 공중합체, 예컨대 저 밀도 폴리에틸렌 (LDPE) 또는 에틸렌 비닐 아세테이트 중합체 (EVA)를 들 수 있다.

[0035] 다른 특정 실시양태에서, 베이스 중합체는, 예를 들어 에틸렌 비닐 아세테이트 (EVA) 기재 중합체일 수 있다. 다른 실시양태에서, 베이스 중합체는, 예를 들어 에틸렌-메틸 아크릴레이트 (EMA) 기재 중합체일 수 있다. 다른 특정 실시양태에서, 에틸렌-알파 올레핀 공중합체는, 예를 들어 에틸렌-부텐, 에틸렌-헥센 또는 에틸렌-옥텐 공중합체 또는 혼성중합체일 수 있다. 다른 특정 실시양태에서, 프로필렌-알파 올레핀 공중합체는, 예를 들어 프로필렌-에틸렌 또는 프로필렌-에틸렌-부텐 공중합체 또는 혼성중합체일 수 있다.

[0036] 한 특정 실시양태에서, 베이스 중합체는 실질적으로 이소택틱 프로필렌 시퀀스(sequence)를 갖는 것을 특징으로 하는 프로필렌/알파-올레핀 공중합체일 수 있다. "실질적으로 이소택틱 프로필렌 시퀀스"는 시퀀스가 ¹³C NMR로 측정된 약 0.85 초과; 별법으로, 약 0.90 초과; 다른 별법으로, 약 0.92 초과; 및 또다른 별법으로, 약 0.93 초과인 이소택틱 3원소 (triad) (mm)를 갖는다는 것을 의미한다. 이소택틱 3원소는 당업계에 널리 알려져 있고, 예를 들어 미국 특허 제5,504,172호 및 국제 공보 제WO 00/01745호에 기재되어 있으며, ¹³C NMR 스펙트럼에 의해 측정된 공중합체 분자 사슬에서의 3원소 단위의 관점에서 이소택틱 시퀀스를 지칭한다.

[0037] 프로필렌/알파-올레핀 공중합체는 1 중량% 이상 (2 J/g 이상의 용해열) 내지 30 중량% (50 J/g 미만의 용해열)의 범위의 결정성을 가질 수 있다. 1 중량% (2 J/g 이상의 용해열) 내지 30 중량% (50 J/g 미만의 용해열)의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고 본원에 개시되며: 예를 들어, 결정성은 1 중량% (2 J/g 이상의 용해열), 2.5 중량% (4 J/g 이상의 용해열) 또는 3 중량% (5 J/g 이상의 용해열)의 하한 내지 30 중량% (50 J/g 미만의 용해열), 24 중량% (40 J/g 미만의 용해열), 15 중량% (24.8 J/g 미만의 용해열) 또는 7 중량% (11 J/g 미만의 용해열)의 상한일 수 있다. 예를 들어, 프로필렌/알파-올레핀 공중합체는 1 중량% 이상 (2 J/g 이상의 용해열) 내지 24 중량% (40 J/g 미만의 용해열) 범위의 결정성을 가질 수 있거나; 별법으로, 프로필렌/알파-올레핀 공중합체는 1 중량% 이상 (2 J/g 이상의 용해열) 내지 15 중량% (24.8 J/g 미만의 용해열)의 범위의 결정성을 가질 수 있거나; 별법으로, 프로필렌/알파-올레핀 공중합체는 1 중량% 이상 (2 J/g 이상의 용해열) 내지 7 중량% (11 J/g 미만의 용해열)의 범위의 결정성을 가질 수 있거나; 별법으로, 프로필렌/알파-올레핀 공중합체는 1 중량% 이상 (2 J/g 이상의 용해열) 내지 5 중량% (8.3 J/g 미만의 용해열)의 범위의 결정성을 가질 수 있다. 결정성은 시차 주사 열량법(DSC)을 통해 측정된다. 프로필렌/알파-올레핀 공중합체는 프로필렌로부터 유도된 단위 및 1종 이상의 알파-올레핀 공단량체로부터 유도된 중합체 단위를 포함한다. 프로필렌/알파-올레핀 공중합체를 제조하는 데 사용된 예시적인 공단량체는 C₂, 및 C₄ 내지 C₁₀ 알파-올레핀; 예를 들어, C₂, C₄, C₆ 및 C₈ 알파-올레핀이다. 프로필렌/알파-올레핀 공중합체는 1종 이상의 알파-올레핀 공단량체로부터 유도된 단위 1 내지 40 중량%를 포함한다. 1 내지 40 중량%로부터의 모든 개별 값 및 하위 범위가 본원에 포함되고 본원에 개시되며; 예를 들어 1종 이상의 알파-올레핀 공단량체로부터 유도된 단위의 중량%는 1, 3, 4, 5, 7 또는 9 중량%의 하한에서 40, 35, 30, 27, 20, 15, 12 또는 9 중량%의 상한일 수 있다. 예를 들어, 프로필렌/알파-올레핀 공중합체는 1종 이상의 알파-올레핀 공단량체로부터 유도된 단위 1 내지 35 중량%

를 포함하거나; 별법으로, 프로필렌/알파-올레핀 공중합체는 1종 이상의 알파-올레핀 공단량체로부터 유도된 단위 1 내지 30 중량%를 포함하거나; 별법으로, 프로필렌/알파-올레핀 공중합체는 1종 이상의 알파-올레핀 공단량체로부터 유도된 단위 3 내지 27 중량%를 포함하거나; 별법으로, 프로필렌/알파-올레핀 공중합체는 1종 이상의 알파-올레핀 공단량체로부터 유도된 단위 3 내지 20 중량%를 포함하거나; 별법으로, 프로필렌/알파-올레핀 공중합체는 1종 이상의 알파-올레핀 공단량체로부터 유도된 단위 3 내지 15 중량%를 포함한다.

[0038] 프로필렌/알파-올레핀 공중합체는 중량 평균 분자량을 수평균 분자량으로 나눈 값 (M_w/M_n)으로 정의되는 분자량 분포 (MWD)가 3.5 이하; 또는 별법으로, 3.0 이하; 또는 또다른 별법으로 1.8 내지 3.0이다. 이러한 프로필렌/알파-올레핀 공중합체는 본원에 참고로 포함되는 미국 특허 제6,960,635호 및 제6,525,157호에 보다 상세하게 기재되어 있다. 이러한 프로필렌/알파-올레핀 공중합체는 더 다우 케미칼 컴파니로부터 상표명 버시파이 (VERSIFY; 상표명) 하에 또는 엑손모빌 케미칼 컴파니로부터 상표명 비스타맥스(VISTAMAXX; 상표명) 하에 시판된다.

[0039] 일 실시양태에서, 프로필렌/알파-올레핀 공중합체는 추가로 (A) 프로필렌으로부터 유도된 단위 60 내지 100 미만, 바람직하게는 80 내지 99, 보다 바람직하게는 85 내지 99 중량%, 및 (B) 에틸렌 및/또는 C_{4-10} α -올레핀 중 적어도 하나로부터 유도된 단위 0 초과 내지 40, 바람직하게는 1 내지 20, 보다 바람직하게는 4 내지 16, 보다 더 바람직하게는 4 내지 15 중량%를 포함하고; 1000개의 총 탄소 당 평균 0.001개 이상, 바람직하게는 평균 0.005개 이상, 보다 바람직하게는 평균 0.01개 이상의 장쇄 분지를 함유하는 것을 특징으로 하며, 본원에서 사용된 "장쇄 분지"라는 용어는 단쇄 분지보다 탄소가 한(1)개 이상 큰 사슬 길이를 나타내고, 본원에서 사용된 "단쇄 분지"는 공단량체의 탄소수보다 두(2)개의 탄소가 적은 사슬 길이를 나타낸다. 예를 들어, 프로필렌/1-옥텐 혼성중합체는 길이가 일곱(7)개 이상의 탄소의 장쇄 분지를 갖는 골격을 갖지만, 이들 골격은 또한 길이가 단지 여섯(6)개의 탄소의 단쇄 분지를 갖는다. 장쇄 분지의 최대 수는 전형적으로 1000개의 총 탄소 당 3개의 장쇄 분지를 초과하지 않는다. 이러한 프로필렌/알파-올레핀 공중합체는 각각 본원에 참고로 포함되는, 미국 가특허 출원 제60/988,999호 및 국제 특허 출원 제PCT/US08/082599호에 보다 상세하게 기재되어 있다.

[0040] 다른 소정의 실시양태에서, 올레핀 블록 공중합체, 예를 들어 에틸렌 멀티블록 공중합체, 예컨대 국제 공보 제 W02005/090427호 및 미국 특허 출원 공보 제US 2006/0199930호(본원에 이러한 올레핀 블록 공중합체를 설명하는 정도로 참고로 포함됨)에 기재된 것이 베이스 중합체로서 사용될 수 있다. 이러한 올레핀 블록 공중합체는:

[0041] (a) 약 1.7 내지 약 3.5의 M_w/M_n , 하나 이상의 용점 T_m (°C), 및 밀도 d (g/cm³) (여기서, T_m 및 d 의 수치는 하기 관계식에 상응함:

[0042] $T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$)를 갖거나; 또는

[0043] (b) 약 1.7 내지 약 3.5의 M_w/M_n 을 갖고, 용해열 ΔH (J/g) 및 최고 DSC 피크와 최고 CRYSTAF 피크 사이의 온도 차로써 정의되는 델타량 ΔT (°C) (여기서, ΔT 와 ΔH 의 수치는 하기 관계를 갖고:

[0044] ΔH 가 0 초과 내지 130 J/g 이하인 경우, $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$,

[0045] ΔH 가 130 J/g 초과인 경우, $\Delta T \geq 48^\circ C$,

[0046] CRYSTAF 피크가 누적 중합체의 5% 이상을 사용하여 측정되고, 중합체 중 5% 미만이 식별가능한 CRYSTAF 피크를 갖는 경우, CRYSTAF 온도는 30°C(임)를 특징으로 하거나; 또는

[0047] (c) 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 압축 성형된 필름으로 측정된, 300% 변형률 및 1 사이클에서의 탄성 회복률 Re (%)를 특징으로 하고, 밀도 d (g/cm³)를 갖거나 (여기서, Re 와 d 의 수치는 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체가 실질적으로 가교 상이 없는 경우 하기 관계를 만족시킴:

[0048] $Re > 1481-1629(d)$); 또는

[0049] (d) TREF를 이용하여 분별시 40°C 내지 130°C에서 용리되는 분자 분획을 갖거나 (여기서, 상기 분획은 동일한 온도 사이에서 용리되는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 분획의 것보다 5% 이상 더 높은 공단량체 몰 함량을 갖는 것을 특징으로 하며, 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 동일한 공단량체(들)를 가지며 상기 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 것의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량 (전체 중합체 기준)을 가짐); 또는

[0050] (e) 25°C에서의 저장 모듈러스 $G'(25^\circ C)$, 및 100°C에서의 저장 모듈러스 $G'(100^\circ C)$ (여기서, $G'(25^\circ C)$ 대

G'(100℃)의 비는 약 1:1 내지 약 9:1의 범위임)를 갖는 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체일 수 있다. 이러한 올레핀 블록 공중합체, 예를 들어 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 또한

[0051] (a) TREF를 사용하여 분별될 경우 40℃ 내지 130℃에서 용리되는 분자 분획을 갖거나 (여기서, 상기 분획은 0.5 이상 약 1 이하의 블록 지수 및 약 1.3 초과 분자량 분포 (M_w/M_n)를 갖는 것을 특징으로 함); 또는

[0052] (b) 0 초과 내지 약 1.0 이하의 평균 블록 지수 및 약 1.3 초과 분자량 분포 (M_w/M_n)를 가질 수 있다.

[0053] 특정 실시양태에서, 베이스 중합체는, 예를 들어 공단량체 또는 그래프트된 단량체로서 극성기를 갖는 극성 중합체를 포함할 수 있다. 예시적인 실시양태에서, 베이스 중합체는, 예를 들어 공단량체 또는 그래프트된 단량체로서 극성기를 갖는 1종 이상의 극성 폴리올레핀을 포함할 수 있다. 예시적인 극성 폴리올레핀으로는 비제한적으로, 에틸렌-아크릴산 (EAA) 및 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 예컨대 더 다우 케미칼 컴퍼니로부터 시판되는 상표명 프리마코르(상표명), 이.아이. 듀폰 디 네모아즈로부터 시판되는 뉴크렐(상표명), 및 엑손모빌 케미칼 컴퍼니로부터 시판되는 에스코르(상표명) 하에 입수가능한 것, 및 각각 본원에 전문이 참고로 포함되는 미국 특허 제4,599,392호, 제4,988,781호 및 제5,938,437호에 기재된 것을 들 수 있다. 다른 예시적인 베이스 중합체로는 비제한적으로, 에틸렌 에틸 아크릴레이트 (EEA) 공중합체, 에틸렌 메틸 메타크릴레이트 (EMMA) 및 에틸렌 부틸 아크릴레이트 (EBA)를 들 수 있다.

[0054] 또한, 다른 에틸렌-카르복실산 공중합체가 사용될 수 있다. 또한, 1종 이상의 베이스 중합체가, 히드록실 에스테르기 또는 아마이드 등을 형성하기 위한 1종 이상의 극성 중합체 중 관능성 산기의 화학적 개질에 의해 유도될 수 있다. 당업자는 다수의 다른 유용한 중합체가 또한 사용될 수 있다는 것을 인지할 것이다. 또다른 베이스 중합체는 에틸렌 비닐 알코올 및 에틸렌 비닐 아세테이트 등으로서 공중합체를 포함할 수 있다.

[0055] 일 실시양태에서, 베이스 중합체는, 예를 들어 에틸렌-아크릴산 (EAA) 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 극성 폴리올레핀을 포함할 수 있고, 안정화제는, 예를 들어 에틸렌-아크릴산 (EAA) 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 극성 폴리올레핀을 포함할 수 있다; 단, 그러나 베이스 중합체는, 예를 들어 ASTM D-974에 따라 측정시 안정화제보다 낮은 산가를 가질 수 있다.

[0056] 특정 실시양태에서, 베이스 중합체는, 예를 들어 폴리에스테르 수지를 포함할 수 있다. 폴리에스테르 수지는 하나 이상의 에스테르 결합을 함유하는 중합체를 포함할 수 있는 열가소성 또는 열경화성 수지를 의미한다. 그것은 히드록실 관능성 또는 카르복실 관능성일 수 있다. 예를 들어, 폴리에스테르는 폴리카르복실산 또는 그의 무수물과 관련하여 물 과량의 지방족 디올 또는 글리콜을 사용하여 통상의 에스테르화 공정을 통해 제조될 수 있다. 트리올 또는 폴리올을 사용하여 분지된 폴리에스테르를 제공할 수 있다. 폴리에스테르의 제조에 사용될 수 있는 예시적인 글리콜, 트리올 및 폴리올로는 비제한적으로, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 및 고급 폴리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜 및 고급 폴리프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올 및 다른 부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 다른 펜탄 디올, 헥산디올, 데칸디올 및 도데칸디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 네오펜틸 글리콜, 펜타에리트리톨, 시클로헥산디메타놀, 약 500 이하의 mw를 갖는 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 글리콜, 이소프로필렌 비스(p-페닐렌-옥시프로판올-2) 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 일부 실시양태에서, 지방족 글리콜은 2 내지 약 8개의 탄소 원자를 함유할 수 있다.

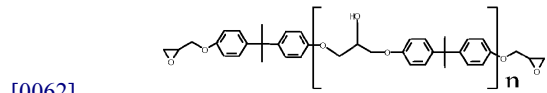
[0057] 폴리에스테르의 제조에 사용될 수 있는 예시적인 폴리카르복실산 또는 무수물로는 비제한적으로, 말레산, 말레산 무수물, 말론산, 푸마르산, 숙신산, 숙신산 무수물, 글루타르산 산, 아디프산, 2-메틸-1,6-헥산산, 피멜산, 수베르산, 도데칸디옥산, 프탈산, 프탈산 무수물, 5-tert 부틸 이소프탈산, 테트라히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산, 헥사히드로프탈산 무수물, 엔도메틸렌테트라히드로프탈산 무수물, 아젤라산, 세바스산, 테트라클로로-프탈산 무수물, 클로렌드산, 이소프탈산, 트리멜리트산 무수물, 테레프탈산, 나프탈렌 디카르복실산, 시클로헥산-디카르복실산 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 일부 실시양태에서, 알칸디옥산은 4 내지 12개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 또한, 폴리카르복실산의 에스테르화가능한 유도체, 예컨대 폴리카르복실산의 디메틸 에스테르 또는 무수물을 사용하여 폴리에스테르를 제조할 수 있는 것으로 이해된다.

[0058] 본 발명의 다른 실시양태는 지방족 디올을 함유한 폴리에스테르 수지, 예컨대 더 다우 케미칼 컴퍼니 (미국 미시간주 미들랜드 소재)로부터 입수가능한 우녹솔(UNOXOL; 상표명) (시스 및 트랜스 1,3- 및 1,4-시클로헥산디메탄올의 혼합물)을 사용한다.

[0059] 특정 실시양태에서, 베이스 중합체는, 예를 들어 에폭시 수지를 포함하는 열경화성 물질을 포함할 수 있다. 에폭시 수지는 분자 당 하나 이상의 인접한 에폭시 기, 즉 분자 당 하나 이상의 1,2-에폭시기를 갖는 조성물을 지칭한다. 일반적으로, 이러한 화합물은 하나 이상의 1,2-에폭시기를 갖는 포화 또는 불포화 지방족, 지환족, 방향족 또는 헤테로시클릭 화합물이다. 이러한 화합물은 원한다면 하나 이상의 비간섭 치환체, 예컨대 할로겐 원자, 히드록시기, 에테르 라디칼, 저급 알킬 등으로 치환될 수 있다. 또한, 1개 이상의 에폭시 함유 물질이 목적하는 에폭시 수지의 제조에서 조합될 수 있다.

[0060] 예시적인 에폭시는 본원에 참고로 포함되는 문헌 [The Handbook of Epoxy Resins by H.E. Lee and K. Neville published in 1967 by McGraw-Hill, New York] 및 미국 특허 제4,066,628호에 기재되어 있다.

[0061] 본 발명의 실시예에 사용될 수 있는 특히 유용한 화합물은 하기 화학식을 갖는 에폭시 수지이다:



[0063] 식 중, n은 0 이상의 평균 값을 갖는다.

[0064] 본 발명에 유용한 에폭시 수지는, 예를 들어 다가 페놀 및 다가 알코올의 글리시딜 폴리에테르를 포함할 수 있다. 본 발명의 예시로서, 본 발명에 사용될 수 있는 공지된 에폭시 수지의 예는, 예를 들어 레소르시놀, 카테콜, 히드로퀴논, 비스페놀, 비스페놀 A, 비스페놀 AP (1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐 에탄), 비스페놀 F, 비스페놀 K, 비스페놀 S, 테트라브로모비스페놀 A, 페놀-포름알데히드 노볼락 수지, 알킬 치환된 페놀-포름알데히드 수지, 페놀-히드록시벤즈알데히드 수지, 크레졸-히드록시벤즈알데히드 수지, 디시클로펜타디엔-페놀 수지, 디시클로펜타디엔-치환된 페놀 수지, 테트라메틸비페놀, 테트라메틸-테트라브로모비페놀, 테트라메틸트리브로모비페놀, 테트라클로로비스페놀 A 및 이들의 임의의 조합의 디글리시딜 에테르를 포함한다.

[0065] 본 발명에 특히 유용한 디에폭시드의 예는 2,2-비스(4-히드록시페닐) 프로판 (일반적으로 비스페놀 A라 부름)의 디글리시딜 에테르 및 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판 (일반적으로 테트라브로모비스페놀 A라 부름)의 디글리시딜 에테르를 포함한다. 임의의 2종 이상의 폴리에폭시드의 혼합물이 또한 본 발명의 실시예에 사용될 수 있다.

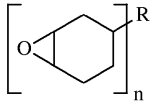
[0066] 다른 예시적인 디에폭시드는 2가 페놀의 디글리시딜 에테르, 예컨대 모두 본원에 참고로 포함되는 미국 특허 제 5,246,751호; 제5,115,075호; 제5,089,588호; 제4,480,082호 및 제4,438,254호에 기재된 것, 또는 디카르복실산의 디글리시딜 에스테르, 예컨대 미국 특허 제5,171,820호에 기재된 것을 포함한다. 다른 예시적인 디에폭시드는, 예를 들어 α ω-디글리시딜옥시이소프로필렌-비스페놀 기재 에폭시 수지 (D.E.R.(등록상표) 300 및 600 시리즈 에폭시 수지로 상업적으로 알려진, 미국 미시간주 미들랜드 소재 더 다우 케미칼 컴퍼니의 제품)를 포함한다.

[0067] 또한, 본 발명의 실시예에 사용될 수 있는 에폭시 수지는 2가 페놀의 디글리시딜 에테르와 2가 페놀의 반응, 또는 2가 페놀과 에피클로로하이드린의 반응 (또한 "태피(taffy) 수지"로 알려짐)에 의해 제조된 에폭시 수지를 포함한다.

[0068] 예시적인 에폭시 수지는, 예를 들어 비스페놀 A; 4,4'-술폰디페놀; 4,4'-옥시디페놀; 4,4'-디히드록시벤조페논; 레소르시놀; 히드로퀴논; 카테콜; 9,9'-비스(4-히드록시페닐)플루오렌; 4,4'-디히드록시비페놀 또는 4,4'-디히드록시-α-메틸스틸벤의 디글리시딜 에테르 및 디카르복실산의 디글리시딜 에스테르를 포함한다.

[0069] 다른 유용한 에폭시드 화합물은 지방족 에폭시드, 예컨대 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 디프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 1,4 부탄디올 디글리시딜 에테르, 네오펜틸글리콜 디글리시딜 에테르, 1,6 헥산디올 디글리시딜 에테르, 시클로헥산디메탄올 디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르, 글리세롤 트리글리시딜에테르 등을 포함한다.

[0070] 다른 유용한 에폭시드 화합물은 지환족 에폭시드를 포함한다. 지환족 에폭시드는, 예를 들어 하기 화학식으로 도시되는, 탄소 고리에 2개의 인접한 원자에 결합된 에폭시 산소를 갖는 포화 탄소 고리로 이루어진다:



[0071]

[0072]

[0073]

[0074]

[0075]

[0076]

[0077]

[0078]

[0079]

[0080]

식 중, R은 선택적으로 하나 이상의 헤테로원자 (예컨대, 비제한적으로, Cl, Br 및 S), 또는 탄소와 안정한 결합을 형성하는 원자 또는 원자들의 군 (예컨대, 비제한적으로, Si, P 및 B)을 포함하는 탄화수소기이고, n은 1 이상이다.

지환족 에폭시드는 모노에폭시드, 디에폭시드, 폴리에폭시드 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 본원에 참고로 포함되는 미국 특허 제3,686,359호에 기재된 임의의 지환족 에폭시드가 본 발명에 사용될 수 있다. 일례로, 본 발명에 사용될 수 있는 지환족 에폭시드는, 예를 들어 (3,4-에폭시시클로헥실-메틸)-3,4-에폭시-시클로헥산 카르복실레이트, 비스-(3,4-에폭시시클로헥실) 아디페이트, 비닐시클로헥센 모노시드 및 이들의 혼합물을 포함한다.

특정 실시양태에서, 베이스 중합체는, 예를 들어 상기 에폭시 수지 중 하나와 디옥산, 예컨대 비제한적으로, 아디프산, 2-메틸-1,6-헥산산, 피멜산, 수베르산, 도데칸디옥산, 프탈산, 5-tert 부틸 이소프탈산, 헥사히드로프탈산, 아젤라산, 세바스산, 이소프탈산, 테레프탈산, 나프탈렌 디카르복실산, 시클로헥산-디카르복실산 및 이들의 혼합물의 공동 반응에 의해 생성된 개질된 에폭시 수지를 포함하는 열경화성 물질을 포함할 수 있다.

특정 실시양태에서, 베이스 중합체는, 예를 들어 개질된 에폭시 수지를 포함하는 열경화성 물질을 포함할 수 있다. 개질은 에폭시 수지의 말단 에폭시기와 친핵성 기 함유 물질, 예컨대 카르복실기, 페놀 히드록실, 알킬 또는 글리콜산 히드록실, 티올, 아민 기 등의 반응에 의해 생성될 수 있다. 또한, 그것은 상기 에폭시기와 산, 예컨대 인산, 염화수소, 브롬화수소 등의 반응 생성물일 수 있다. 또한, 그것은 상기 에폭시기와 물 또는 페놀 화합물, 예컨대 비스페놀-A의 반응 생성물일 수 있다. 또한, 그것은 상기 에폭시기와 산 관능성 폴리에스테르 수지의 반응 생성물일 수 있다.

특정 실시양태에서, 베이스 중합체는, 예를 들어 열가소성 또는 열경화성 폴리우레탄 중합체를 포함할 수 있다. 이러한 폴리우레탄 중합체는 일반적으로 공지되어 있으며, 예를 들어 본원에 열가소성 폴리우레탄 중합체를 설명하는 정도로 참고로 포함되는 국제 공보 제2008/057878호에 추가로 기재되어 있다.

당업자는 상기 목록이 예시적인 베이스 중합체의 비-포괄적인 열거라는 것을 인지할 것이다. 본 발명의 범위는 단지 특허청구범위에 의해서만 제한되는 것으로 인지될 것이다.

특정 실시양태에서, 베이스 중합체는 열가소성 폴리아미드로 이루어진다. 이러한 폴리아미드 중합체는 일반적으로 공지되어 있으며, 예를 들어 나일론 66, 나일론 6, 나일론 610 및 나일론 11, 나일론 12 등이다.

안정화제

수성 분산액은 안정한 분산액의 형성을 촉진하기 위해, 적어도 1종 이상의 안정화제를 추가로 포함할 수 있다. 안정화제는 바람직하게는 외부 안정화제일 수 있다. 본 발명의 분산액은 분산액의 고체 함량의 총중량을 기준으로 1 내지 50 중량%의 1종 이상의 안정화제를 포함한다. 1 내지 45 중량%의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고 본원에 개시되며; 예를 들어, 중량%는 1, 3, 5, 10 중량%의 하한 내지 15, 25, 35, 45 또는 50 중량%의 상한일 수 있다. 예를 들어, 분산액은 1종 이상의 안정화제를 분산액의 고체 함량의 총중량을 기준으로 1 내지 25 중량%, 또는 별법으로 1 내지 35 중량%, 또는 별법으로 1 내지 40 중량%, 또는 별법으로 1 내지 45 중량%로 포함할 수 있다. 소정의 실시양태에서, 안정화제는 계면활성제, 중합체 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 특정 실시양태에서, 안정화제는 공단량체 또는 그래프트된 단량체로서 극성 기를 갖는 극성 중합체일 수 있다. 예시적인 실시양태에서, 안정화제는 공단량체 또는 그래프트된 단량체로서 극성 기를 갖는 1종 이상의 극성 폴리우레탄을 포함한다. 예시적인 중합체 안정화제로는 비제한적으로, 에틸렌-아크릴산 (EAA) 및 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 예컨대 더 다우 케미칼 컴파니로부터 시판되는 상표명 프리마코르(상표명), 이.아이. 듀폰 디 네모아즈로부터 시판되는 뉴크렐(상표명), 및 엑손모빌 케미칼 컴파니로부터 시판되는 에스코르(상표명) 하에 입수가 가능한 것, 및 각각 본원에 전문이 참고로 포함되는 미국 특허 제4,599,392호, 제4,988,781호 및 제5,938,437호에 기재된 것을 들 수 있다. 다른 예시적인 중합체 안정화제로는 비제한적으로, 에틸렌 에틸아크릴레이트 (EEA) 공중합체, 에틸렌 메틸 메타크릴레이트 (EMMA) 및 에틸렌 부틸 아크릴레이트 (EBA)를 들 수 있다. 다른 에틸렌-카르복실산 공중합체도 또한 사용될 수 있다. 당업자는 다른 다수의 유용한 중합체가 또한 사용될 수 있다는 것을 인지할 것이다.

- [0081] 특정 실시양태에서, 안정화제는 중합체가 히드록실, 아민, 알데히드, 에폭시드, 에톡실레이트, 카르복실산, 에스테르 또는 무수물 기로 개질된 관능화된 폴리올레핀, 예컨대 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 단일중합체 또는 공중합체일 수 있다. 이러한 관능화된 폴리올레핀, 예컨대 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 단일중합체 및 공중합체는, 예를 들어 상표명 리코센(LICOCENE) 4351 및 리코센 6452하에 클라리언트 코포레이션(Clariant Corporation)으로부터 및 베이커 휴즈, 인코포레이티드의 자회사인 베이커 페트롤라이트로부터 입수가 가능하다.
- [0082] 사용될 수 있는 다른 안정화제로는 비제한적으로, 12 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 장쇄 지방산, 지방산 염 또는 지방산 알킬 에스테르를 들 수 있다. 다른 실시양태에서, 장쇄 지방산 또는 지방산 염은 12 내지 40개의 탄소 원자를 가질 수 있다.
- [0083] 본 발명의 실시예에 유용할 수 있는 추가의 안정화제로는 비제한적으로, 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 또는 비이온성 계면활성제를 들 수 있다. 음이온성 계면활성제의 예로는 비제한적으로, 술포네이트, 카르복실레이트 및 포스페이트를 들 수 있다. 양이온성 계면활성제의 예로는 비제한적으로, 4급 아민을 들 수 있다. 비이온성 계면활성제의 예로는 비제한적으로, 에틸렌 옥시드를 함유하는 블록 공중합체 및 실리콘 계면활성제를 들 수 있다. 본 발명의 실시예에 유용한 안정화제는 외부 계면활성제 또는 내부 계면활성제일 수 있다. 외부 계면활성제는 분산액 제조 동안 베이스 중합체와 화학적으로 반응하지 않는 계면활성제이다. 본원에 유용한 외부 계면활성제의 예로는 비제한적으로, 도데실 벤젠 술포산의 염 및 라우릴 술포산 염을 들 수 있다. 내부 계면활성제는 분산액 제조 동안 베이스 중합체와 화학적으로 반응하는 계면활성제이다. 본원에 유용한 내부 계면활성제의 예는 2,2-디메틸올 프로피온산 및 그의 염을 포함한다. 본 발명의 실시예에 유용할 수 있는 추가의 계면활성제는 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 또는 이들의 조합을 포함한다. 각각 RTD 홀스타(Hallstar)로부터 입수가 가능한 OP-100 (나트륨 스테아레이트), OPK-1000 (칼륨 스테아레이트), 및 OPK-181 (칼륨 올레이트); 베이커 페트롤라이트로부터 입수가 가능한 유니시드(UNICID) 350; 각각 코그니스(Cognis)로부터 입수가 가능한 디스포닐(DISPONIL) FES 77-IS 및 디스포닐 TA-430; 각각 로디아(Rhodia)로부터 입수가 가능한 로다펙스(RHODAPEX) CO-436, 소프로포르(SOPROPHOR) 4D384, 3D-33 및 796/P, 로다칼(RHODACAL) BX-78 및 LDS-22, 로다팍 RE-610 및 RM-710, 및 수프라길(SUPRAGIL) MNS/90; 및 각각 미국 미시간주 미들랜드 소재 더 다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수가 가능한 트리톤(TRITON) QS-15, 트리톤 W-30, 다우팍스(DOWFAX) 2A1, 다우팍스 3B2, 다우팍스 8390, 다우팍스 C6L, 트리톤 X-200, 트리톤 XN-45S, 트리톤 H-55, 트리톤 GR-5M, 트리톤 BG-10 및 트리톤 CG-110을 비롯한 다양한 시판용 계면활성제가 본원에 개시된 실시양태에서 사용될 수 있다.
- [0084] 사용될 수 있는 추가의 안정화제는 에틸렌계 불포화 단량체, 예컨대 아크릴산 및/또는 메타크릴산 및 그의 (C₁-C₃₀) 에스테르 또는 아미드; 아크릴아미드/메타크릴아미드 및 그의 N-치환된 유도체; 아크릴로니트릴; 스티렌 및 치환된 스티렌 유도체로 이루어진 용액 또는 현탁액 중합체이다.
- [0085] 예시적인 중합체 안정화제로는 비제한적으로, 친양쪽성 공중합체 조성물(공중합체는 (i) 5 내지 95 중량%의 1종 이상의 친수성 단량체 및 (ii) 5 내지 95 중량%의 1종 이상의 공중합성 에틸렌계 불포화 소수성 단량체의 반응 생성물을 포함함)을 들 수 있다. 이러한 물질은 특히 중화될 때 수용성 또는 유화성이며, 콜로이드 안정화제로 작용할 수 있다. 예시적인 안정화제로는, 예를 들어 비제한적으로, 부틸아크릴레이트 및 라우릴메타크릴레이트를 들 수 있다.
- [0086] 친양쪽성 공중합체 조성물의 제조에 적합한 대표적인 비이온성 수용성 단량체로는 비제한적으로, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디에틸아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, N-비닐포름아미드, N-비닐메틸아세트아미드, N-비닐 피롤리돈, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, t-부틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, 알킬(메트)아크릴레이트, 예컨대 메틸(메트)아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 및 에틸아크릴레이트, 비닐 단량체, 예컨대 에틸렌, 스티렌, 디비닐벤젠, 디-이소부틸에틸렌, 비닐 아세테이트 및 N-비닐 피롤리돈, 및 알릴 단량체, 예컨대 알릴(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.
- [0087] 친양쪽성 공중합체 조성물의 제조에 적합한 대표적인 양이온성 수용성 단량체로는 비제한적으로, 아민 관능화된 단량체의 4급 암모늄 염, 예컨대 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디에틸아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, N-비닐포름아미드, N-비닐메틸아세트아미드, N-비닐 피롤리돈, t-부틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, 트리부틸암모늄 에틸(메트)아크릴레이트 TBAEMA, DMAEMA, DMAPMAM, 디알릴디메틸암모늄 클로라이드 (DADMAC), 메틸아크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드 (MAPTAC), 아크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드 (APTAC), N-비닐 피롤리돈, 비닐이미다졸, 폴리쿼터늄-11 및 폴리쿼터늄-4를 들

수 있다.

- [0088] **친양쪽성 공중합체 조성물의 제조에 적합한 "음이온성" 또는 "산-함유 단량체"**로는 비제한적으로, 카르복실산, 포스폰산, 포스핀산, 술폰산 및 술폰산 기를 함유하는 에틸렌계 불포화 단량체를 들 수 있다. 적합한 예로는 (메트)아크릴산, 말레산, 숙신산, 이타콘산, 비닐 포스폰산 및 비닐술폰산을 들 수 있다.
- [0089] **방법의 실시양태에서, 1종 이상의 안정화제는** 수지, 예컨대 아크릴 수지 또는 아크릴 단량체와 반응하여 폴리에스테르 아크릴레이트, 폴리아미드 아크릴레이트 에폭시 수지 아크릴레이트를 형성할 수 있는 폴리에스테르, 에폭시 수지, 폴리아미드 수지를 기재로 할 수 있다.
- [0090] **안정화제의 제조에 적합한 폴리에스테르 수지는, 예를 들어 통상의 에스테르화 촉매의 존재하에 승온에서 용매의 존재 또는 부재하에** 다가산 분자 (예를 들어, 적어도 2가 폴리카르복실산) 당 2개 이상의 카르복실기를 함유하는 다가산을 다가 알코올 (예를 들어, 적어도 2가 알코올) 중 2개 이상의 히드록실기를 함유하는 다가 알코올과 반응시킴으로써, 당업자에게 널리 공지된 통상의 절차에 따라 수득될 수 있다. **별법으로, 폴리카르복실산의 알킬 에스테르를 승온에서 통상의 에스테르화 촉매의 존재하에** 반응시킬 수 있다. 중합성 이중 결합을 함유하는 다가산 및/또는 중합성 이중 결합을 함유하는 다가 알코올을 사용함으로써 하나 이상의 중합성 이중 결합을 폴리에스테르에 포함시킬 수 있다.
- [0091] **안정화제로서 폴리에스테르 아크릴레이트는 폴리에스테르의 존재하에 공중합성 에틸렌계 불포화 단량체의 동일계 중합을 통해** 형성될 수 있다. 예로는 반응 유체의 존재 또는 부재하에 폴리에스테르와 비닐 단량체 및 비닐 에스테르 뿐만 아니라, 에틸렌계 불포화 모노- 또는 폴리관능성 산, 에틸렌계 불포화 모노- 또는 폴리관능성 산 에스테르, 아미드, 니트릴을 들 수 있다. 용매 중 폴리에스테르 아크릴레이트는 당업자에게 공지된 적합한 방법에 따라 건조될 수 있다.
- [0092] **안정화제의 제조에 적합한 에폭시 수지는, 폴리에폭시드를 적합한 폴리친핵체와 반응시킴으로써, 당업자에게 널리 공지되어 있는 통상의 절차에 따라** 얻어질 수 있다. 적합한 에폭시드로는 비제한적으로, 글리시딜 에테르, 및 다른 에폭시기 함유 분자를 들 수 있다. 적합한 폴리친핵체로는 비제한적으로, 다가 페놀, 및 폴리 페놀, 폴리티올, 지방족 폴리알코올 또는 다가산 또는 폴리아민을 들 수 있다. 예시적인 적합한 에폭시로는, 예를 들어 비제한적으로, 통상의 촉매의 존재하에 승온에서 용매의 존재 또는 부재하에 폴리글리시딜 에테르 분자 (예를 들어, 적어도 디글리시딜 에테르) 당 2개 이상의 글리시딜 에테르기를 함유하는 글리시딜 에테르와 다가 폴리페놀 (예를 들어, 적어도 2가 페놀 또는 디페놀) 중 2개 이상의 히드록실기를 함유하는 다가 페놀을 들 수 있다. 에폭시 수지의 또다른 부류는, 예를 들어 통상의 촉매의 존재하에 승온에서 용매의 존재 또는 부재하에 폴리글리시딜 에테르 분자 (예를 들어, 적어도 디글리시딜 에테르) 당 2개 이상의 글리시딜 에테르기를 함유하는 폴리글리시딜 에테르를 다가산 분자 (예를 들어, 적어도 2가 폴리카르복실산) 당 2개 이상의 카르복실기를 함유하는 다가산과 반응시킴으로써, 당업자에게 널리 공지된 통상의 절차에 따라 얻어질 수 있다.
- [0093] **안정화제의 제조를 위한 에폭시 아크릴레이트는 에폭시 수지의 존재하에 공중합성 에틸렌계 불포화 단량체의 동일계 중합을 통해** 형성될 수 있다. 예로는 비제한적으로, 반응 유체의 존재 또는 부재하에 에폭시 수지와 비닐 단량체 및 비닐 에스테르 뿐만 아니라, 에틸렌계 불포화 모노- 또는 폴리관능성 산, 에틸렌계 불포화 모노- 또는 폴리관능성 산 에스테르, 아미드, 니트릴을 들 수 있다. **별법으로, 중합체 산 관능성 아크릴 수지를 적합한 촉매의 존재하에 에폭시 수지와 반응시켜 에폭시 아크릴레이트를** 형성할 수 있다. 용매 중 에폭시 아크릴레이트는 당업자에게 공지된 적합한 방법에 따라 건조될 수 있다.

[0094] **중화제**

- [0095] **안정화제는 중화제로 부분적으로 또는 완전히 중화될 수 있다. 특정 실시양태에서, 안정화제, 예컨대 장쇄 지방산 또는 EAA의 중화율은 물 기준으로 25 내지 200%일 수 있거나; 별법으로, 물 기준으로 50 내지 150%일 수 있거나; 별법으로, 물 기준으로 50 내지 120%일 수 있거나; 별법으로, 물 기준으로 50 내지 110%일 수 있다. 예를 들어, EAA의 경우, 중화제는 염기, 예컨대 수산화암모늄 또는 수산화칼륨일 수 있다. 다른 중화제로는, 예를 들어 수산화리튬 또는 수산화나트륨을 들 수 있다. 또다른 별법에서, 중화제는, 예를 들어 카르보네이트일 수 있다. 또다른 별법에서, 중화제는, 예를 들어 임의의 아민, 예컨대 모노에탄올아민 또는 2-아미노-2-메틸-1-프로판올 (AMP)일 수 있다. 본원에 개시된 실시양태에 유용한 아민으로는 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 및 트리스 아미노(TRIS AMINO; 상표명) (각각 안구스(Angus)로부터 입수가능), 뉴트롤(NEUTROL; 상표명) TE (바스프(BASF)로부터 입수가능) 뿐만 아니라, 트리스프로판올아민, 디이소프로판올아민 및 N,N-디메틸에탄올아민 (각각 미국 미시간주 미들랜드 소재 더 다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수가능)을 들 수 있다. 다른 유용한**

아민으로는 암모니아, 모노메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 모노에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 모노-n-프로필아민, 부틸아민, 디부틸아민, 트리부틸아민, 디메틸 벤질 아민, 디메틸 n-프로필아민, N-메탄올 아민, N-아미노에틸에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, 모노이소프로판올아민, N,N-디메틸 프로판올아민, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 1,2-디아미노프로판, 트리스(히드록시메틸)-아미노메탄, 에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시프로필) 에틸렌디아민, N,N,N',N' 테트라메틸프로판디아민, 3-메톡시프로필 아민, 이미노 비스-프로필 아민 등을 들 수 있다. 일부 실시양태에서, 아민의 혼합물 또는 아민과 계면활성제의 혼합물이 사용될 수 있다. 일 실시양태에서, 중화제는 중합체 아민, 예를 들어 디에틸렌 트리아민일 수 있다. 당업자는 적절한 중화제의 선택이 제제화된 특정 조성물에 따라 달라질 수 있고, 이러한 선택이 당업자의 지식내에 포함된다는 것을 인지할 것이다. 일 실시양태에서, 250°C 미만의 비점을 갖는 아민이 중화제로서 사용될 수 있다.

[0096] **유체 매질**

[0097] 수성 분산액은 유체 매질을 더 포함한다. 유체 매질은 임의의 매질일 수 있고; 예를 들어, 유체 매질은 물일 수 있다. 본 발명의 분산액은 분산액의 총부피를 기준으로 15 내지 99 부피%의 물, 또는 별법으로 물 및 1종 이상의 유기 용매, 예를 들어 1종 이상의 수 혼화성 용매, 1종 이상의 수 비혼화성 용매 또는 이들의 조합의 혼합물을 포함한다. 특정 실시양태에서, 물 함량은 분산액의 총부피를 기준으로 30 내지 75, 또는 별법으로 35 내지 65, 또는 별법으로 40 내지 60 부피%의 범위일 수 있다. 분산액의 물 함량은 바람직하게는 고체 함량 (1종 이상의 베이스 중합체 + 안정화제)이 약 1 부피% 내지 약 99 부피%이도록 제어될 수 있다. 특정 실시양태에서, 고체 범위는 약 15% 내지 약 25%일 수 있다. 다른 특정 실시양태에서, 고체 범위는 25 부피% 내지 약 70 부피%일 수 있다. 다른 특정 실시양태에서, 고체 범위는 약 35 부피% 내지 약 65 부피%이다. 특정 다른 실시양태에서, 고체 범위는 약 40 부피% 내지 약 60 부피%이다.

[0098] **추가 성분**

[0099] 본 발명의 수성 분산액은 선택적으로 1종 이상의 결합제 조성물, 예컨대 아크릴 라텍스, 비닐 아크릴 라텍스, 스티렌 아크릴 라텍스, 비닐 아세테이트 에틸렌 라텍스 및 이들의 조합; 선택적으로 1종 이상의 충전제; 선택적으로 1종 이상의 첨가제, 예컨대 촉매, 습윤제, 소포제, 유동화제, 이형제, 슬립제, 블로킹방지제, 황 열폭을 마스킹하기 위한 첨가제, 안료 습윤/분산제, 침강 방지제, UV 안정화제, 접착 촉진제; 선택적으로 1종 이상의 윤활제, 예컨대 지방산 에스테르 왁스, 규소-기재 왁스, 불소-기재 왁스, 폴리에틸렌 또는 임의의 다른 유사한 폴리올레핀 왁스, 카나우바 왁스, 라놀린 왁스 등; 선택적으로 1종 이상의 부식 억제제, 예컨대 알루미늄 및 아연; 선택적으로 1종 이상의 안료, 예를 들어 티타늄 디옥사이드, 바륨 술페이트, 운모, 탄산칼슘, 실리카, 아연 옥사이드, 분쇄 유리, 알루미늄 삼수화물, 활석, 안티몬 트리옥사이드, 비산화 및 점토 등; 선택적으로 1종 이상의 공용매, 예를 들어 글리콜, 글리콜 에테르, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 모노이소부티레이트, 알코올, 무기 스피릿, 방향족 용매 및 벤조에이트 에스테르 등; 선택적으로 1종 이상의 분산제, 예를 들어 아미노알코올 및 폴리카르복실레이트; 선택적으로 1종 이상의 계면활성제; 선택적으로 1종 이상의 방부제, 예를 들어 살생물제, 방미제, 살진균제, 살조제 및 이들의 조합; 선택적으로 1종 이상의 증점제, 예를 들어 셀룰로스 기재 증점제, 예컨대 히드록시에틸 셀룰로스, 소수성 개질된 알칼리 가용성 에멀전 (하세(HASE) 증점제, 예컨대 우카 폴리포베(UCAR POLYPHOB) TR-116) 및 소수성 개질된 에톡실레이트화 우레탄 증점제 (HEUR); 또는 선택적으로 1종 이상의 추가의 중화제, 예를 들어 히드록시드, 아민, 암모니아 및 카르보네이트; 선택적으로 1종 이상의 용매 또는 용착제(coalescing agent)와 블렌딩될 수 있다.

[0100] 또한, 수성 분산액은 1종 이상의 분산액, 에멀전, 현탁액, 콜로이드 현탁액 등과 블렌딩될 수 있다.

[0101] **가교제**

[0102] 수성 분산액은 가교를 촉진시키기 위하여 적어도 1종 이상의 가교제를 더 포함할 수 있다. 본 발명의 수성 분산액은 분산액의 고체 함량의 총중량을 기준으로 1 내지 50 중량%의 1종 이상의 가교제를 포함한다. 1 내지 50 중량%의 모든 개별 값 및 하위 범위가 본원에 포함되고 본원에 개시되며; 예를 들어, 중량%는 1, 3, 5, 10, 15, 20 중량%의 하한 내지 10, 12, 15, 18, 20, 25, 30, 35, 40, 45 또는 50 중량%의 상한일 수 있다. 예를 들어, 분산액은 분산액의 고체 함량의 총중량을 기준으로 1 내지 18; 또는 별법으로, 1 내지 15; 또는 별법으로, 1 내지 12; 또는 별법으로, 1 내지 10; 또는 별법으로, 1 내지 20; 또는 별법으로, 1 내지 30; 또는 별법으로, 1 내지 40; 또는 별법으로, 1 내지 45; 또는 별법으로, 1 내지 50 중량%의 1종 이상의 가교제를 포함할 수 있다. 소정의 실시양태에서, 가교제는 비제한적으로, 페놀-포름알데히드 수지, 아미노-포름알데히드 수지(비제한적으로, 우레아-포름알데히드 수지, 멜라민 포름알데히드 수지, 벤조구안아민 포름알데히드 수지 포함), 무수물 수지, 에폭시기 함유 수지(비제한적으로, 에폭시 수지, 에폭시기 함유 폴리에스테르 포함) 또는

아크릴산 수지 및 블록화된 이소시아네이트 수지, 및 이들의 2종 이상의 조합일 수 있되, 단 이러한 가교제의 조합물은 상용성이다.

- [0103] 가교제는 분산액 제제에 함유된 반응성 관능기와 반응하여 그의 가교를 촉진시키는 화합물일 수 있다. 이러한 관능기는 베이스 중합체 뿐만 아니라, 안정화제 모두에 존재할 수 있다.
- [0104] 예를 들어, 반응성 관능기는 비제한적으로, 유리 또는 중화된 형태의 산 기, 예컨대 카르복실산기, 또는 또다른 성분, 예컨대 알코올기, 아미노기, 에폭시기 등에 의해 또다른 활성 수소를 갖는 임의의 관능기를 포함한다.
- [0105] 가교제 중 가교성 관능기는 베이스 중합체 또는 안정화제의 반응성 관능기와 반응할 수 있는 기이다. 예를 들어, 카르보다이미드기, 옥사졸린기, 이소시아네이트기, 에폭시기, 메틸올기, 알데히드기, 산 무수물기, 히드록시기, 아지리디닐기 또는 실란기가 가교에 사용될 수 있다.
- [0106] 산 관능기를 가교시키는 또다른 가능성은 상기 산 기와 다가 금속 이온 함유 물질, 예컨대 아연 옥시드의 반응에 의한 다가 금속 이온의 사용에 의한 것이다.
- [0107] 또한, 카르복실산은 강산의 촉매작용하에 다관능성 올레핀 불포화 물질과의 반응으로 가교될 수 있다. 또한, 다관능성 카르보네이트를 카르복실산과 반응시켜 이산화탄소의 유리를 갖는 에스테르 결합을 제공할 수 있다.
- [0108] 별법으로, 폴리올레핀 물질은, 과산화물의 첨가 또는 방사선, 예를 들어 전자 빔을 통해 개시되는 자유 라디칼 가교를 통해 가교될 수 있다.
- [0109] 가교성 관능기와 관련하여, 하나 이상이 가교제에 존재할 수 있다. 별법으로, 2개 이상의 가교성 관능기가 단 일 분자에 존재할 수 있다.
- [0110] 상기한 가교성 관능기를 갖는 가교제는 수 분산된 또는 수 분산성 또는 수용성 물질일 수 있다. 일 실시양태에서, 예시적인 가교제로는 비제한적으로, 분자 당 2개 이상 또는 수개의 옥사졸린기, 카르보다이미드기, 에폭시기, 이소시아네이트기, 메틸올기 등을 함유하는 수성 단량체 또는 중합체 물질을 들 수 있다.
- [0111] 예시적인 옥사졸린 가교제는 그의 분자에 2개 이상의 옥사졸린기를 갖는 수성 중합체이고, 물질은 옥사졸린기-함유 단량체 및 필요할 경우, 에틸렌 불포화 단량체를 중합시켜 수득될 수 있다. 별법으로, 또한 옥사졸린 가교제는 니트릴기와 아미노에탄올기 사이의 반응, 히드록실알킬아미드기의 탈수화 등에 의해 얻어질 수 있다.
- [0112] 2개 이상의 카르보다이미드기를 갖는 가교제는, 디이소시아네이트 화합물의 탈카르복실화 반응에 의해 수반되는 축합 반응에 의해 디이소시아네이트 화합물로부터 제조될 수 있다. 디이소시아네이트 화합물의 예로는 비제한적으로, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐디메틸메탄 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 헥산메틸렌 디이소시아네이트, 시클로헥산-1,4-디이소시아네이트, 크실렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 메틸시클로헥산 디이소시아네이트 및 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 또한, 이러한 화합물은 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0113] 일관능성 이소시아네이트는 수지 분자 사슬 길이를 제어하기 위하여 포함될 수 있으며, 예컨대 페닐 이소시아네이트, 톨릴 이소시아네이트, 시클로헥실이소시아네이트, 디메틸페닐 이소시아네이트, 부틸이소시아네이트 및 나프틸 이소시아네이트가 유용하다.
- [0114] 디이소시아네이트 물질은 히드록실기, 이미노기, 아미노기, 카르복실기, 머캅토기, 에폭시기 등을 갖는 지방족 화합물, 지환족 화합물 또는 방향족 화합물과 부분적으로 반응할 수 있다.
- [0115] 디이소시아네이트 화합물의 탈카르복실화에 의해 수반되는 축합 반응에서, 카르보다이미드화 촉매가 사용될 수 있다. 이러한 촉매로서, 예를 들어 포스폴렌 옥시드, 예컨대 1-페닐-2-포스폴렌-1-옥시드, 3-메틸-2-포스폴렌-1-옥시드, 1-에틸-2-포스폴렌-1-옥시드 및 이들의 3-포스폴렌 이성질체가 유용하다.
- [0116] 카르보다이미드기-함유 중합체를 수성 중합체로 전환시키기 위하여, 친수성 세그먼트가 카르보다이미드기-함유 중합체의 분자 구조에 제공된다. 예를 들어, 카르보다이미드기를 함유하는 수성 중합체는, 이소시아네이트기와 반응성을 갖는 관능기를 갖는 친수성 세그먼트를 제공함으로써 얻어질 수 있다. 친수성 세그먼트로서 디알킬아미노 알킬아민의 4급 암모늄 염 (예를 들어, 2-디메틸아미노에탄올의 4급 암모늄 염); 디알킬아미노 알킬아민의 4급 염 (예를 들어, 3-디메틸아미노-n-프로필아민); 하나 이상의 반응성 히드록실기를 갖는 알킬 술폰산 염 (예를 들어, 나트륨히드록시프로판술포네이트); 폴리에틸렌 옥시드 또는 말단이 알콕시기로 캡핑된 폴리에틸렌 옥시드 및 폴리프로필렌 옥시드(예를 들어, 말단 위치가 메톡시기 또는 에톡시기로 캡핑된 폴리에틸렌 옥시드)의

혼합물이 유용하다.

[0117] 에폭시기를 함유하는 수성 가교제로서, 소르비톨 폴리글리시딜 에테르, 글리세롤 트리글리시딜 에테르, 폴리글리세롤 폴리글리시딜에테르 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르, 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜 에테르, 폴리(프로필렌글리콜) 디글리시딜 에테르, 페놀 에틸렌옥시드 글리시딜 에테르 및 라우릴 알코올 에틸렌옥시드 글리시딜 에테르 등이 예시된다. 상기 이외에, 예로서 폴리옥시에틸렌 폴리올 화합물과 산 무수물 화합물 사이의 반응을 통해 얻어진 카르복시 화합물 및 그의 분자에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지를 반응시킴으로써 얻어진 수용성 에폭시 수지; 및 수용성 에폭시 수지 및 그의 분자에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지를 혼합함으로써 얻어진 자가-유화성 에폭시 수지 조성물이 언급된다. 이러한 수지는, 예를 들어 미국 미시간주 미들랜드 소재 더 다우 케미칼 컴파니로부터 상표명 XZ 92533.00, XZ 92598.00 및 XZ 92446.00 하에 입수될 수 있다. 무수물 화합물의 예로는 비제한적으로, 바람직하게는 방향족 무수물, 예컨대 프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물 및 피로멜리트산 무수물; 및 시클릭 지방족 무수물, 예컨대 말레산 무수물, 숙신산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 메틸 테트라히드로프탈산 무수물, 메틸 나딕산 무수물, 알케닐 숙신산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물 및 메틸 헥사히드로프탈산 무수물을 들 수 있다. 그의 분자에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지에 대해서는 어떠한 제한도 없으며, 2개 이상의 에폭시 관능기를 갖는 모든 공지된 에폭시 수지가 사용될 수 있다. 예로는 에피클로로히드린 및 다가 화합물로부터 수득된 폴리글리시딜 에테르, 예컨대 페놀 노볼락, 및 크레졸 노볼락 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 레조르시놀, 히드로퀴논 또는 카테킨; 알킬렌 옥시드-부가 비스페놀 A; 폴리알코올, 예컨대 폴리프로필렌 글리콜, 1,6-헥산디올, 트리메틸올 프로판, 글리세린, 시클로헥산디메타놀; 및 폴리카르복실산, 예컨대 아디프산, 프탈산, 이량체 산 등의 폴리글리시딜 에스테르 및 폴리글리시딜 아민이 있다.

[0118] 이소시아네이트기를 함유하는 수성 가교제는, 예를 들어: 각각 원료로서 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 및/또는 이소포론 디이소시아네이트를 함유하는 이소시아누레이트기-함유 폴리이소시아네이트, 우레토디온기-함유 폴리이소시아네이트, 우레토디온기/이소시아누레이트기 함유 폴리이소시아네이트, 우레탄기 함유 폴리이소시아네이트, 알로파네이트기 함유 폴리이소시아네이트, 뷰렛기 함유 폴리이소시아네이트, 카르보디이미드기 함유 폴리이소시아네이트 및 우레토디온기 함유 폴리이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 구성원을 주로 함유하는 폴리이소시아네이트; 및 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 하나 이상의 활성 수소기를 갖는 친수성 계면활성제 또는 3개 이상의 폴리-에틸렌 옥시드 단위를 함유하는 폴리에틸렌 에테르 알코올을, 원료로서 지방산 및 히드록실 함유 화합물의 탄소수의 합이 8 이상이고 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 하나 이상의 활성 수소기를 갖는 지방산 에스테르와 반응시킴으로써 얻어진 자가-유화성 폴리이소시아네이트이다. 상기 이외에, 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트 및/또는 이소포론 디이소시아네이트 및 활성 수소기-함유 화합물 사이의 반응에 의해 얻어진 우레탄기-함유 폴리이소시아네이트, 또는 이러한 디이소시아네이트 화합물의 알로파네이트화 반응, 카르보디이미드화 반응, 우레토디온화 반응 및 뷰렛화 반응에 의해 얻어진 폴리이소시아네이트가 언급될 수 있다.

[0119] 알데히드를 함유하는 적합한 가교제의 예는 수 분산된 또는 수 분산성 또는 수용성 페놀 포름알데히드 수지, 아미노 포름알데히드 수지 또는 이들의 조합이다.

[0120] 페놀 포름알데히드 가교제로는 비제한적으로, 알데히드와 페놀의 반응 생성물을 들 수 있다. 바람직한 알데히드는 비제한적으로, 포름알데히드 및 아세트알데히드이다. 광범위한 다양한 페놀, 예컨대 비제한적으로 페놀, 크레졸, p-페닐페놀, p-tert-부틸페놀, p-tert-아밀페놀, 시클로펜틸페놀, 크레실산, 비스페놀-A, 비스페놀-F 등 및 이들의 조합이 사용될 수 있다. 또한, 산 관능성 페놀이 페놀 포름알데히드 수지의 제조에 사용될 수 있다. 가교제는 비에테르화되거나, 알코올 또는 폴리올로 에테르화될 수 있다. 이러한 페놀 포름알데히드 수지는 물에 가용성이거나 자가-유화성일 수 있거나, 콜로이드 안정화제, 예컨대 폴리비닐 알코올의 사용에 의해 안정화될 수 있다.

[0121] 아미노 포름알데히드 가교제로는 비제한적으로, 알데히드와 아미노 또는 아미도 기 함유 분자의 반응 생성물을 들 수 있다. 예시적인 알데히드로는 비제한적으로, 포름알데히드 및 아세트알데히드를 들 수 있다. 광범위한 다양한 아미노 또는 아미도 기 함유 분자, 예컨대 비제한적으로 우레아, 멜라민, 벤조구안아민, 아세트구안아민, 글리콜우릴 등이 사용될 수 있다. 적합한 아미노 가교 수지로는 멜라민-포름알데히드, 우레아-포름알데히드, 벤조구안아민-포름알데히드, 아세트구안아민-포름알데히드, 글리콜우릴-포름알데히드 수지를 들 수 있다. 또한, 아미노 포름알데히드 수지의 메틸올기는 1가 지방족 알코올, 예컨대 메탄올 및/또는 n-부탄올의 군 중 적어도 하나로 부분적으로 또는 완전히 에테르화될 수 있다. 이러한 아미노 포름알데히드 수지는 물에 가용성이거나 자가-유화성일 수 있거나, 아미노 포름알데히드 분산액을 안정화시키기 위하여 사용될 수 있는

폴리비닐 알코올과 같은 콜로이드 안정화제의 사용에 의해 안정화될 수 있다.

- [0122] 수용성 또는 수 분산성이고 본 발명의 목적에 유용한 시판용 아미노-포름알데히드 수지로는 시멜(Cymel; 상표명) 301, 시멜(상표명) 303, 시멜(상표명) 370 및 시멜(상표명) 373 (모두 벨기에 브뤼셀 소재 시테크 서피스 스페셜티즈(Cytec Surface Specialties) 제품임)을 들 수 있다. 수지 물질을 형성하기 위하여 아미노 화합물과 반응시키기 위해 사용되는 다른 알데히드는 크로톤 알데히드, 아크롤레인, 또는 알데히드, 예컨대 헥사메틸렌-테트라민, 파르알데히드 등을 생성하는 화합물이다.
- [0123] 카르복실산기를 위한 가교제의 또다른 부류로는 수용성 히드록시알킬아미드 가교제, 예컨대 비스(N,N'-디히드록시에틸)아디프아미드 등이 있다. 이러한 화합물은 스위스 소재 EMS-프리미드(EMS-PRIMID)로부터 상표명 프리미드(상표명), 예를 들어 프리미드(상표명) XL-522, 프리미드(상표명) SF-4510 및 프리미드(상표명) QM-1260 하에 시판된다.
- [0124] 1종 이상의 가교제를 수성 분산액 제제 공정의 일부로서 수성 분산액에 첨가할 수 있거나; 별법으로, 1종 이상의 가교제를 분산액 제제 공정 후 수성 분산액에 첨가할 수 있다.
- [0125] 코팅된 용기에 함유되는 식품 또는 음료의 유형 및 필요한 코팅 특성에 따라, 몇가지 가교제를 조합하는 것이 유리할 수 있거나, 일부 가교제가 다른 것보다 더 적합할 수 있다. 일부 가교제는 모든 용도에 적합하지 않을 수 있다. 일부 가교제는 적절한 경화를 위하여 촉매의 첨가를 필요로 할 수 있다.
- [0126] 가교제는 가교제를 함유하지 않는 동일한 제제에 비해 MEK 이중 리브의 높은 값으로 나타내지는 열경화성 네트워크를 구축하는데 도움을 줄 것이다.
- [0127] **분산액의 형성**
- [0128] 수성 분산액은 당업자에게 인지된 임의의 수의 방법에 의해 형성될 수 있다. 분산 장비는 배치, 반-배치, 또는 연속 방식으로 작동될 수 있다. 혼합기의 예로는 회전자-고정자, 마이크로플루이다이저(microfluidizer), 고압 균질화기, 초음파, 충돌 제트(impinging jet), 코울즈(Cowles; 상표명) 블레이드, 행성형(planetary) 혼합기 및 용융 혼련 장치, 예컨대 압출기를 들 수 있다.
- [0129] 일 실시양태에서, 1종 이상의 베이스 중합체, 1종 이상의 안정화제를 물 및 선택적으로 1종 이상의 중화제, 예컨대 암모니아, 수산화칼륨, 아민, 또는 2종 이상의 조합과 함께 압출기에서 용융 혼련시켜 분산액을 형성한다. 또다른 실시양태에서, 1종 이상의 베이스 중합체 및 1종 이상의 안정화제를 배합한 후, 물 및 선택적으로 1종 이상의 중화제의 존재하에 압출기에서 용융 혼련시켜 분산액을 형성한다. 일부 실시양태에서, 분산액을 먼저 약 1 내지 약 20 중량%, 예를 들어 1 내지 5 중량% 또는 1 내지 3 중량%의 물을 함유하도록 희석시킨 후, 이어서 약 25 중량% 초과를 포함하도록 더 희석시킨다. 일 실시양태에서, 추가의 희석은 용매를 통해 수행될 수 있다.
- [0130] 당업계에 공지된 임의의 용융 혼련 수단이 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 혼련기, 밴버리(BANBURY; 등록상표) 혼합기, 1축 압출기 또는 다중축 압출기, 예를 들어 2축 압출기가 사용된다. 본 발명에 따른 분산액의 제조 방법은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 압출기, 특정 실시양태에서, 예를 들어 2축 압출기가 배압(back pressure) 조절기, 용융 펌프 또는 기어 펌프와 결합된다. 예시적인 실시양태는 또한 각각 펌프를 포함하는 염기 저장소 및 초기 물 저장소를 제공한다. 염기 및 초기 물의 원하는 양이 염기 저장소 및 초기 물 저장소 각각으로부터 제공된다. 임의의 적합한 펌프가 사용될 수 있지만, 일부 실시양태에서, 예를 들어 240 bar의 압력에서 약 150 cc/분의 유속을 제공하는 펌프가 염기 및 초기물을 압출기에 제공하도록 사용된다. 다른 실시양태에서, 액체 주입 펌프는 200 bar에서 300 cc/분 또는 133 bar에서 600 cc/분의 유속을 제공한다. 일부 실시양태에서, 염기 및 초기 물은 예열기에서 예열된다.
- [0131] 펠렛, 분말 또는 플레이크 형태의 1종 이상의 베이스 중합체가 공급기로부터 압출기의 유입구로 공급되며, 여기서 수지는 용융되거나 또는 배합된다. 1종 이상의 추가의 성분은 선택적으로 1종 이상의 베이스 중합체와 동시에 공급기를 통해 압출기로 공급되거나; 별법으로 1종 이상의 추가의 성분은 1종 이상의 베이스 중합체에 배합된 후 공급기를 통해 압출기로 공급될 수 있다. 별법으로, 추가의 1종 이상의 추가의 성분은 선택적으로 예열전화 구역 전에 유입구를 통해 1종 이상의 베이스 중합체를 포함하는 용융된 화합물에 계량투입될 수 있다. 일부 실시양태에서, 분산제는 수지를 통해 함께 1종 이상의 베이스 중합체에 첨가되고, 다른 실시양태에서, 분산제는 2축 압출기에 개별적으로 제공된다. 이어서, 수지 용융물은 혼합 및 운송 구역으로부터 압출기의 유화 구역으로 전달되고, 여기서 물 및 염기 저장소로부터 물 및 염기의 초기 양이 유입구를 통해 첨가된다. 일부 실시양태에서, 분산제는 물 스트림에 추가로 또는 단독으로 첨가될 수 있다. 일부 실시양태에서, 추가 희석수는

물 저장소로부터 물 유입구를 통해 압출기의 회석 및 냉각 구역에서 첨가될 수 있다. 전형적으로, 분산액은 냉각 구역에서 30 중량% 이상의 물로 회석된다. 추가로, 회석된 혼합물은 원하는 회석 수준에 도달될 때까지 수차례 회석될 수 있다. 일부 실시양태에서, 분산액은 압출기를 나온 후 적합한 열 교환기의 사용에 의해 더 냉각된다. 다른 실시양태에서, 물은 2축 압출기로 첨가되지 않고, 오히려 용융물이 압출기로부터 빠져나간 후 수지 용융물을 함유하는 스트립에 첨가된다. 이러한 방식으로, 압출기에서의 증기압 구축이 제거되고, 분산액은 2차 혼합 장치, 예컨대 회전자 고정자 혼합기에서 형성된다.

[0132] 또다른 실시양태에서, 수성 분산액은 용융 혼련 압출기의 사용없이 연속 고 전단 혼합기에서 형성될 수 있다. 이 실시양태에서, 1종 이상의 액체 또는 용융 베이스 중합체를 포함하는 제1 스트립이 적합한 액체 펌프, 예를 들어 시린지 펌프, 기어 펌프 또는 점진적인 공동 펌프로부터 연속 고 전단 혼합기로 공급된다. 제1 스트립은 제1 도관을 통해 유동하고, 제2 도관을 통해 유동되는 연속 수성 상을 함유하는 제2 스트립과 연속적으로 합쳐진다. 제1 및 제2 스트립은 선택적인 중화제와 함께 안정화제의 존재하에 분산기로 합쳐진다. 제제를 제1 또는 제2 스트립에 또는 별도의 스트립으로서 첨가할 수 있다. 물을 포함하는 제3 스트립을 분산기로부터 하류에서 첨가할 수 있다. 스트립의 유속을 조정하여 원하는 양의 중합체 상 및 고체%를 갖는 분산액을 얻는다. 분산기는 다수의 연속 인라인 혼합기, 예를 들어 이카(IKA) 고 전단 혼합기, 오크스(Oakes) 회전자 고정자 혼합기, 로스(Ross) 혼합기, 실버슨(Silverson) 혼합기, 또는 원심 펌프 중 어느 하나일 수 있다. 분산기의 rpm 설정을 사용하여 분산액 중 분산된 소수성 상의 입도를 제어하는데 도움을 줄 수 있다. 시스템을 가열하여 펌핑에 적합한 점도에서 중합체 및 중화제 성분을 제공할 수 있다. 스티밍 형성은, 배압 조절기, 기어 펌프, 계기 펌프, 또는 공정의 출구 근처의 다른 적합한 장치의 사용을 통해 압력을 제어함으로써 감소된다. 일부 실시양태에서, 분산액은 분산기를 나온 후 적합한 열 교환기의 사용에 의해 더 냉각된다.

[0133] 또다른 실시양태에서, 수성 분산액은, 혼합기가, 예를 들어 가압 탱크내에 배치되어 예를 들어 스티밍 형성을 감소시킬 수 있는 배치 또는 반-배치 고 전단 혼합기에서 형성될 수 있다. 분산액 전부 또는 적어도 일부분을 가공 동안 탱크로부터 제거하고, 선택적으로 적합한 열 교환기의 사용에 의해 냉각시킨다.

[0134] 수성 분산액의 제조 동안, 선택적으로 1종 이상의 충전제; 선택적으로 1종 이상의 첨가제, 예컨대 촉매, 습윤제, 소포제, 유동화제, 이형제, 슬립제, 블로킹방지제, 황 얼룩을 마스킹하기 위한 첨가제, 안료 습윤/분산제, 침강 방지제, UV 안정화제, 접착 촉진제; 선택적으로 1종 이상의 윤활제, 예컨대 지방산 에스테르 왁스, 규소-기재 왁스, 불소-기재 왁스, 폴리에틸렌 또는 임의의 다른 유사한 폴리올레핀 왁스, 카나우바 왁스, 라놀린 왁스 등; 선택적으로 1종 이상의 부식 억제제, 예컨대 알루미늄 및 아연; 선택적으로 1종 이상의 안료, 예를 들어 티타늄 디옥사이드, 운모, 탄산칼슘, 바륨 술페이트, 실리카, 아연 옥사이드, 분쇄 유리, 알루미늄 삼수화물, 활석, 안티몬 트리옥사이드, 비산화 및 점토 등; 선택적으로 1종 이상의 염료; 선택적으로 1종 이상의 공용매, 예를 들어 글리콜, 글리콜 에테르, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜타디올 모노이소부티레이트, 알코올, 무기 스피릿 및 벤조 에이트 에스테르 등; 선택적으로 1종 이상의 분산제, 예를 들어 아미노알코올 및 폴리카르복실레이트; 선택적으로 1종 이상의 계면활성제; 선택적으로 1종 이상의 소포제; 선택적으로 1종 이상의 방부제, 예를 들어 살생물제, 방미제, 살진균제, 살조제 및 이들의 조합; 선택적으로 1종 이상의 증점제, 예를 들어 셀룰로스 기재 증점제, 예컨대 히드록시에틸 셀룰로스, 소수성 개질된 알칼리 가용성 에멀전 (하세 증점제, 예컨대 우카 폴리포베 TR-116) 및 소수성 개질된 에톡실레이트화 우레탄 증점제 (HEUR); 또는 선택적으로 1종 이상의 추가의 중화제, 예를 들어 히드록시드, 아민, 암모니아 및 카르보네이트를 수성 분산액 제제에 첨가할 수 있거나; 별법으로, 분산액 제제 공정 후 분산액에 첨가할 수 있다.

[0135] 또한, 수성 분산액의 제조 동안, 1종 이상의 안정화제를 수성 분산액 제제에 첨가할 수 있거나; 별법으로, 분산액 제제 공정 후 분산액에 첨가할 수 있다.

[0136] 선택적으로, 1종 이상의 베이스 중합체의 분산 동안, 또다른 중합체 분산액 또는 에멀전이 분산액의 수성 상의 일부분으로서 사용될 수 있다. 예로는 비제한적으로, 아크릴산, 에폭시, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리올레핀, 폴리아미드 등 함유 분산액, 에멀전, 현탁액, 콜로이드 현탁액을 들 수 있다.

[0137] **코팅 도포 및 코팅된 용기 또는 밀폐 장치의 형성**

[0138] 수성 분산액을, 예를 들어 용기, 예를 들어 캔, 코팅 용품 또는 밀폐 장치 코팅 용품에 사용할 수 있다. 이러한 코팅된 용기 장치로는 비제한적으로, 캔, 예컨대 음료 캔, 식품 캔; 에어로졸 용기, 예컨대 비식품 제품을 위한 것, 예를 들어 헤어 스프레이, 염모제 또는 컬러 스프레이 래커; 드럼; 케그(keg); 페일(pail); 장식용 주석; 개방 트레이; 튜브, 병, 일체주조(monobloc) 등을 들 수 있다. 코팅된 밀폐 장치로는 비제한적으로, 캡, 뚜껑, 예컨대 요구르트 및 버터 용기용 알루미늄 박막 기재 뚜껑 또는 왕간 코르크 마개; 유리 병 및 병을 위한

클로저(closure), 예컨대 롤-온(roll-on) 클로저, 진공 클로저, 전취 방지형 클로저, 캔 클로저용 용이한 박리 뚜껑 및 캔을 위한 용이한 개방형 엔드 또는 통상의 엔드를 들 수 있다. 캔은 2조각 캔 또는 3조각 캔일 수 있다. 음료 캔으로는 비제한적으로, 맥주 캔, 카르보네이트화 연질 음료 캔, 에너지 음료 캔, 아이소토닉 음료 캔, 물 캔, 주스 캔, 차 캔, 커피 캔, 우유 캔 등을 들 수 있다. 식품 캔으로는 비제한적으로, 야채 캔, 과일 캔, 고기 캔, 수프 캔, 즉석 식사용 캔, 생선 캔, 식용 오일 캔, 소스 캔 등을 들 수 있다. 이러한 캔은 임의의 형상을 가질 수 있고; 예를 들어, 이러한 캔은 원통형, 정육면체형, 구형, 반구형, 병 형상, 긴 정육면체 형상, 얕은(shallow) 또는 높은(tall) 형상, 둥근 또는 직사각형 형상 또는 임의의 다른 적합한 형상을 가질 수 있다. 본 발명에 따른 코팅된 용기 장치는 임의의 통상의 방법을 통해 형성될 수 있다. 예를 들어, 코팅된 용기 장치는 스탬핑, 드로잉(drawing), 재드로잉(redrawing), 월 아이러닝(wall ironing), 굽힘, 비딩, 엠보싱(embossing), 데보싱(debossing), 플랜징(flanging), 네킹(necking), 연신, 블로우-연신 및 임의의 다른 적합한 통상의 방법을 통해 형성될 수 있다. 이러한 방법은 일반적으로 당업자에게 공지되어 있다. 수성 분산액을, 예를 들어 금속 기재, 예를 들어 금속 시트 또는 금속 호일에 도포한 후, 코팅된 기재를 코팅된 용기 장치 또는 코팅된 밀폐 장치로 형성할 수 있다. 별법으로, 금속 기재를 용기 장치 또는 밀폐 장치로 형성한 후, 용기 장치 또는 밀폐 장치를 1종 이상의 수성 분산액으로 코팅하여 코팅된 용기 장치 또는 코팅된 밀폐 장치를 형성할 수 있다. 코팅은 임의의 방법; 예를 들어 롤러 코팅, 분무 코팅, 분말 코팅, 침지 코팅, 전착 코팅, 인쇄, 워시 코팅, 플로우 코팅, 커튼 코팅을 통해 도포될 수 있다.

[0139] 금속 기재의 하나 이상의 표면에 도포된 1종 이상의 수성 분산액을 임의의 통상의 건조 방법을 통해 건조시킬 수 있다. 이러한 통상의 건조 방법으로는 비제한적으로, 공기 건조, 대류식 오븐 건조, 열기 건조 및/또는 적외선 오븐 건조를 들 수 있다. 건조 공정 동안, 1종 이상의 가교제를 포함하는, 1종 이상의 베이스 중합체, 안정화제 또는 이들의 조합의 가교가 수행될 수 있다. 추가의 경화는 방사선 경화, 예를 들어 전자-빔 경화에 의해 수행될 수 있다. 금속 기재의 하나 이상의 표면에 도포된 1종 이상의 수성 분산액을 임의의 온도에서 건조시킬 수 있고; 예를 들어, 베이스 중합체의 용점 온도 이상의 범위의 온도에서 건조시킬 수 있거나; 별법으로, 베이스 중합체의 용점 미만의 범위의 온도에서 건조시킬 수 있다. 금속 기재의 하나 이상의 표면에 도포된 1종 이상의 수성 분산액을 약 40분 미만, 예를 들어 20분 미만 또는 10분 미만 또는 5분 미만 또는 2분 미만 또는 1분 미만 또는 20초 미만 동안 약 60°F(15.5°C) 내지 약 700°F(371°C) 범위의 온도에서 건조시킬 수 있다. 약 60°F(15.5°C) 내지 약 700°F(371°C)로부터의 모든 개별 값 및 하위 범위가 본원에 포함되고 본원에 개시되며; 예를 들어, 금속 기재의 하나 이상의 표면에 도포된 1종 이상의 수성 분산액은 약 40분 미만, 예를 들어 20분 미만 또는 10분 미만 또는 5분 미만 또는 2분 미만 또는 1분 미만 동안 약 60°F(15.5°C) 내지 약 500°F(260°C) 범위의 온도에서 건조될 수 있거나, 별법으로, 금속 기재의 하나 이상의 표면에 도포된 1종 이상의 수성 분산액은 약 40분 미만, 예를 들어 20분 미만 또는 10분 미만 또는 5분 미만 또는 2분 미만 또는 1분 미만 동안 약 60°F(15.5°C) 내지 약 450°F(232.2°C) 범위의 온도에서 건조될 수 있다. 금속 기재의 하나 이상의 표면에 도포된 1종 이상의 수성 분산액의 온도를 약 40분 미만 동안 베이스 중합체의 용점 온도 이상의 범위의 온도로 상승시킬 수 있다. 약 40분 미만으로부터의 모든 개별 값 및 하위 범위가 본원에 포함되고 본원에 개시되며; 예를 들어, 금속 기재의 하나 이상의 표면에 도포된 1종 이상의 수성 분산액의 온도는 약 20분 미만 동안 베이스 중합체의 용점 온도 이상의 범위의 온도로 상승시킬 수 있거나, 별법으로, 금속 기재의 하나 이상의 표면에 도포된 1종 이상의 수성 분산액의 온도는 약 5분 미만 동안 베이스 중합체의 용점 온도 이상의 범위의 온도로 상승시킬 수 있거나, 또다른 별법에서, 금속 기재의 하나 이상의 표면에 도포된 1종 이상의 수성 분산액의 온도는 약 0.5 내지 300초 범위 동안 베이스 중합체의 용점 온도 이상의 범위의 온도로 상승시킬 수 있다. 또다른 별법에서, 금속 기재의 하나 이상의 표면에 도포된 1종 이상의 수성 분산액의 온도는 약 40분 미만 동안 베이스 중합체의 용점 온도 미만의 범위의 온도로 상승시킬 수 있다. 약 40분 미만으로부터의 모든 개별 값 및 하위 범위가 본원에 포함되고 본원에 개시되며; 예를 들어, 금속 기재의 하나 이상의 표면에 도포된 1종 이상의 수성 분산액의 온도를 약 20분 미만 동안 베이스 중합체의 용점 온도 미만의 범위의 온도로 상승시킬 수 있거나, 별법으로, 금속 기재의 하나 이상의 표면에 도포된 1종 이상의 수성 분산액의 온도를 약 5분 미만 동안 베이스 중합체의 용점 온도 미만의 범위의 온도로 상승시킬 수 있거나, 또다른 별법에서, 금속 기재의 하나 이상의 표면에 도포된 1종 이상의 수성 분산액의 온도를 약 0.5 내지 300초 범위 동안 베이스 중합체의 용점 온도 미만의 범위의 온도로 상승시킬 수 있다.

[0140] 코팅된 금속 기체는 1종 이상의 통상의 코팅 조성물로 더 코팅될 수 있거나, 하나 이상의 다른 층으로 더 적층될 수 있다. 이러한 통상의 코팅 조성물은 일반적으로 당업자에게 공지되어 있고, 비제한적으로, 에폭시 수지 코팅 조성물, 아크릴레이트 기재 코팅 조성물 및 폴리에스테르 기재 코팅 조성물을 포함할 수 있다. 적층 공정은 일반적으로 공지되어 있고, 예시적인 적층 층으로는 비제한적으로, 폴리에스테르 라미네이트, 폴리올레핀 기

재 라미네이트, 예컨대 폴리프로필렌 라미네이트를 들 수 있다.

[0141] 하나 이상의 가교된 코팅 층으로서 금속 기재, 예를 들어 프리-코팅된 기재의 하나 이상의 표면에 도포된 1종 이상의 수성 분산액은 ASTM-D 3359-08에 따라 측정시 적어도 3B; 예를 들어 5B의 크로스 절단 접착력 등급을 가질 수 있다. 하나 이상의 가교된 코팅 층으로서 금속 기재의 하나 이상의 표면에 도포된 1종 이상의 수성 분산액은 10 이상의 메틸 에틸 케톤 (MEK) 이중 러브(rub) 등급일 수 있다. 하나 이상의 가교된 코팅 층으로서 금속 기재의 하나 이상의 표면에 도포된 1종 이상의 수성 분산액은 가드너(Gardner) "코베랄(COVERALL)" 굽힘 시험기 IG 1125를 통해 측정시 90% 이상의 웨지 굽힘 통과(wedge bend pass) 등급을 가질 수 있다.

[0142] <실시예>

[0143] 하기 실시예는 본 발명을 예시하지만, 본 발명의 범위를 제한하려는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 금속 기재의 하나 이상의 표면에 도포된 1종 이상의 수성 분산액이 개선된 코팅 층 가요성 뿐만 아니라 금속 기재에 대한 개선된 코팅 층 접착력을 제공한다는 것을 증명한다.

[0144] **본 발명의 수성 분산액 A의 제조**

[0145] 표 I에 열거된 제제 성분을 바탕으로 하기 절차에 따라 수성 분산액 A를 제조하였다. 베이스 중합체로서, 약 9 내지 10 중량% 범위의 아크릴산 함량 및 약 1.3 내지 1.6 g/10분 (ASTM D 1238, 190°C/2.16 Kg) 범위의 용융 지수를 갖는 에틸렌 아크릴산 공중합체인, 더 다우 케미칼 컴파니로부터 입수가 가능한 프리마코르(상표명) 1410 (CAS 번호 9010-77-9) 및 안정화제로서, 약 19.5 내지 21.5 중량% 범위의 아크릴산 함량 및 약 300 g/10분 (ASTM D 1238, 190°C/2.16 Kg)의 용융 지수를 갖는 에틸렌 아크릴산 공중합체인, 더 다우 케미칼 컴파니로부터 입수가 가능한 프리마코르(상표명) 5980i (CAS 번호 9010-77-9)를, 이들이 전달되어 용융되는 제어된 속도 공급기에 의해 직경 25 mm의 2축 압출기로 공급하였다. 압출기 온도 프로필을, 초기 물 및 중화제로서 AMP-95, 아미노-2-메틸-1-프로판올 (95%) (CAS 번호 124-68-5)의 첨가 전에 약 160°C로 램핑(ramping)시킨 후, 회석수를 첨가한 후, 압출기의 말단부에 의해 100°C 미만의 온도로 다시 냉각시켰다. 압출기 속도는 약 450 rpm이었다. 아민 염기 및 물을 함께 혼합하고, 초기 물 도입 지점에서 압출기로 공급하였다. 회석수를 제2 펌프를 통해 공급하고, 압출기의 회석 구역으로 도입하였다. 초기 물 및 회석수 스트림을 선택적으로 압출기의 온도로 예열하였다. 압출기 출구에서, 배압 조절기를 사용하여 압출기 배럴 내부에서 적절한 압력으로 조정하여 작동 온도에서 스팀 형성을 감소시켰다. 생성된 분산액을 냉각시키고, 200 마이크로미터 필터를 통해 여과하였다.

[0146] **본 발명의 수성 분산액 B의 제조**

[0147] 표 I에 열거된 제제 성분을 바탕으로 하기 절차에 따라 수성 분산액 B를 제조하였다. 베이스 중합체로서, 약 6 내지 7 중량% 범위의 아크릴산 함량 및 약 2.2 내지 2.8 g/10분 범위의 용융 지수를 갖는 에틸렌 아크릴산 공중합체인, 더 다우 케미칼 컴파니로부터 입수가 가능한 프리마코르(상표명) 1321 (CAS 번호 9010-77-9) 및 추가의 베이스 중합체로서, 약 0.958 내지 0.962 g/cm³ 범위의 밀도 및 약 24 내지 36 g/1분 범위의 용융 지수를 갖는 고 밀도 폴리에틸렌인 더 다우 케미칼 컴파니로부터 입수가 가능한 HDPE 30460M (CAS 번호 26211-73-8) 및 안정화제로서, 약 19.5 내지 21.5 중량% 범위의 아크릴산 함량 및 약 300 g/10분 (ASTM D 1238, 190°C/2.16 Kg)의 용융 지수를 갖는 에틸렌 아크릴산 공중합체인, 더 다우 케미칼 컴파니로부터 입수가 가능한 프리마코르(상표명) 5980i (CAS 번호 9010-77-9)를, 이들이 전달되어 용융되는 제어된 속도 공급기에 의해 직경 25 mm의 2축 압출기로 공급하였다. 압출기 온도 프로필을, 초기 물 및 중화제로서 AMP-95, 아미노-2-메틸-1-프로판올 (95%) (CAS 번호 124-68-5)의 첨가 전에 약 160°C로 램핑시킨 후, 회석수를 첨가한 후, 압출기의 말단부에 의해 100°C 미만의 온도로 다시 냉각시켰다. 압출기 속도는 약 450 rpm이었다. 아민 염기 및 물을 함께 혼합하고, 초기 물 도입 지점에서 압출기로 공급하였다. 회석수를 제2 펌프를 통해 공급하고, 압출기의 회석 구역으로 도입하였다. 초기 물 및 회석수 스트림을 선택적으로 압출기의 온도로 예열하였다. 압출기 출구에서, 배압 조절기를 사용하여 압출기 배럴 내부에서 적절한 압력으로 조정하여 작동 온도에서 스팀 형성을 감소시켰다. 생성된 분산액을 냉각시키고, 200 마이크로미터 필터를 통해 여과하였다.

[0148] **본 발명의 수성 분산액 C의 제조**

[0149] 표 I에 열거된 제제 성분을 바탕으로 하기 절차에 따라 수성 분산액 C를 제조하였다. 베이스 중합체로서, 약 6 내지 7 중량% 범위의 아크릴산 함량 및 약 2.2 내지 2.8 g/10분 (ASTM D 1238, 190°C/2.16 Kg) 범위의 용융 지수를 갖는 에틸렌 아크릴산 공중합체인, 더 다우 케미칼 컴파니로부터 입수가 가능한 프리마코르(상표명) 1321 (CAS 번호 9010-77-9) 및 안정화제로서, 약 19.5 내지 21.5 중량% 범위의 아크릴산 함량 및 약 300 g/10분 (ASTM D 1238, 190°C/2.16 Kg)의 용융 지수를 갖는 에틸렌 아크릴산 공중합체인, 더 다우 케미칼 컴파니로부터

입수가능한 프리마코르(상표명) 5980i (CAS 번호 9010-77-9)를, 이들이 전달되어 용융되는 제어된 속도 공급기에 의해 직경 25 mm의 2축 압출기로 공급하였다. 압출기 온도 프로필을, 초기 물 및 중화제로서 DMEA, 2-디메틸 아미노 에탄올 (100%) (CAS 번호 108-01-0)의 첨가 전에 약 160°C로 램핑시킨 후, 희석수를 첨가한 후, 압출기의 말단부에 의해 100°C 미만의 온도로 다시 냉각시켰다. 압출기 속도는 약 450 rpm이었다. 아민 염기 및 물을 함께 혼합하고, 초기 물 도입 지점에서 압출기로 공급하였다. 희석수를 제2 펌프를 통해 공급하고, 압출기의 희석 구역으로 도입하였다. 초기 물 및 희석수 스트림을 선택적으로 압출기의 온도로 예열하였다. 압출기 출구에서, 배압 조절기를 사용하여 압출기 배럴 내부에서 적절한 압력으로 조정하여 작동 온도에서 스팀 형성을 감소시켰다. 생성된 분산액을 냉각시키고, 200 마이크로미터 필터를 통해 여과하였다.

[0150] **본 발명의 수성 분산액 D의 제조**

[0151] 분산액 D를 표 I에 열거된 제제 성분을 사용한 것을 제외하고는, 분산액 A와 유사한 방식으로 제조하였다.

[0152] **추가된 본 발명의 수성 분산액 S1 내지 28의 제조**

[0153] 추가된 본 발명의 분산액 S1 내지 28을 표 I에 열거된 제제 성분을 사용한 것을 제외하고는, 분산액 A와 유사한 방식으로 제조하였다.

[0154] **멜라민 포름알데히드 가교제를 갖는 제제를 기재로 한 코팅의 제조**

[0155] 분산액 A 내지 D를, 실온, 약 25°C하에 약 1분 동안 R-1302 교반기로 레벨 5에서 IKA RW 16 전기 교반 교반기를 사용하여 비커에서 가교제로서 벨기에 브뤼셀 소재 시테크 서피스 스페셜티즈로부터 입수가능한 시멜(상표명) 327 (CAS 번호 9003-08-1), 멜라민 포름알데히드 수지와 혼합하여 완성된 제제를 얻었다. 혼합물을 기포가 소멸될 때까지 정치시켰다. 수성 분산액 A 내지 D 및 가교제로서 시멜(상표명) 327의 조합물을 기재로 하는 코팅 제제에 대한 상세한 사항을 표 II에 보고하였다.

[0156] **페놀 가교제를 갖는 제제를 기재로 한 코팅의 제조**

[0157] 본 발명의 제제 실시예 5:

[0158] 단계 1: 페놀 가교제 블렌드 분산액의 제조:

[0159] XZ 95320.02 실험용 에폭시 경화제 20 g, 페노두르(Phenodur; 상표명) PR 401 페놀 수지 20 g 및 디메틸 에탄올 아민 0.75 g을 IKA RE-166 전기 교반 교반기 및 프로펠러-블레이드 교반기로 약 2000 rpm에서 교반하에 혼합하였다. 이어서, 물 18.0 g을 상 역전이 일어날 때까지 교반하에 천천히 첨가하였다. 생성된 에멀전은 41.1%의 고체 함량을 가졌다.

[0160] XZ 95320.02 실험용 에폭시 경화제는 미국 미시간주 미들랜드 소재 더 다우 케미칼 컴파니로부터 입수가능하다. 페노두르(상표명) PR 401 페놀 수지는 벨기에 브뤼셀 소재 시테크 서피스 스페셜티즈로부터 입수가능하다.

[0161] 단계 2: 최종 제제의 제조

[0162] 본 발명의 분산액 D 25.46 g을 실온, 약 25°C하에 약 1분 동안 R-1302 교반기로 레벨 5에서 IKA RW 16 전기 교반 교반기를 사용하여 비커에서 상기 페놀 가교제 분산액 4.44 g과 혼합하여 최종 제제를 얻었다.

[0163] 단계 3: 라셀스테인(Rasselstein)에 의해 제공된, 약 10 cm 내지 20 cm의 크기를 갖는 등급 TS-245 표준 마무리를 갖는 주석 플레이트 패널을 아세톤으로 세척한 후, 건조시켰다. 코팅 제제 약 3 g을 30 마이크로미터의 나선형 저하(drawdown) 막대를 통해 주석 플레이트 패널에 도포하여 주석 플레이트 패널의 한 표면을 코팅시켰다. 그 후, 패널을 대류식 오븐에 넣어 200°C에서 3분 동안 경화시켰다. 코팅은 약간 흐릿하였다. 코팅 제제에 대한 상세한 사항은 표 III에 열거되어 있다.

[0164] 본 발명의 제제 실시예 6:

[0165] 아크릴산 수지 조성물을 갖는 코팅의 제조

[0166] 단계 1: 디메틸 아미노 에탄올을 물과 혼합하여 50% 수용액을 형성하였다.

[0167] 단계 2: 단계 1의 수성 디메틸 아미노 에탄올 용액 (50%) 2.14 g을 실온, 약 25°C하에 약 1분 동안 R-1302 교반기로 레벨 5에서 IKA RW 16 전기 교반 교반기를 사용하여 비커에서 프리말(PRIMAL; 상표명) E 3203 아크릴산 에멀전 4.65 g에 천천히 첨가하였다. 고 점도 분산액을 수득하였다.

[0168] 단계 3: 프리미드(PRIMID; 상표명) XL 552 가교제를 물에 용해시켜 50% 수용액을 형성하였다.

- [0169] 단계 4: 단계 2의 생성된 혼합물 6.72 g을 실온, 약 25℃하에 약 1분 동안 R-1302 교반기로 레벨 5에서 IKA RW 16 전기 교반 교반기를 사용하여 비커에서 분산액 D 24.48과 혼합하였다. 이어서, 단계 3의 프리미드(상표명) XL-552 용액 (50%) 2 g을 실온, 약 25℃하에 약 1분 동안 R-1302 교반기로 레벨 5에서 IKA RW 16 전기 교반 교반기를 사용하여 첨가하였다.
- [0170] 프리말(상표명) E-3203은 미국 미시간주 미들랜드 소재 더 다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수가가능하고; 프리미드(상표명) XL 552는 스위스 도넛 소재 EMS 케미로부터 입수가가능하다.
- [0171] 라셀스테인에 의해 제공된, 약 10 cm 내지 20 cm의 크기를 갖는 등급 TS-245 표준 나무리를 갖는 주석 플레이트 패널을 아세톤으로 세척한 후, 건조시켰다. 코팅 제제 약 3 g을 30 마이크로미터의 나선형 저하 막대를 통해 주석 플레이트 패널에 도포하여 주석 플레이트 패널의 한 표면을 코팅시켰다. 그 후, 패널을 대류식 오븐에 넣어 200℃에서 3분 및 6분 동안 경화시켰다. 코팅 결과에 대한 상세한 사항은 표 IV에 열거되어 있다.
- [0172] 본 발명의 제제 실시예 7:
- [0173] 57.5% nv에서 XZ 92546.00 실험용 에폭시 노블락 에멀전 1.74 g을 실온, 약 25℃하에 약 1분 동안 R-1302 교반기로 레벨 5에서 IKA RW 16 전기 교반 교반기를 사용하여 비커에서 본 발명의 분산액 D 31.47 g과 혼합하여 최종 제제를 얻었다.
- [0174] 라셀스테인에 의해 제공된, 약 10 cm 내지 20 cm의 크기를 갖는 등급 TS-245 표준 나무리를 갖는 주석 플레이트 패널을 아세톤으로 세척한 후, 건조시켰다. 코팅 제제 약 3 g을 30 마이크로미터의 나선형 저하 막대를 통해 주석 플레이트 패널에 도포하여 주석 플레이트 패널의 한 표면을 코팅시켰다. 그 후, 패널을 대류식 오븐에 넣어 200℃에서 3분 동안 경화시켰다. 코팅 결과에 대한 상세한 사항은 표 V에 열거되어 있다.
- [0175] **폴리에스테르 수지 제제로 코팅된 주석플레이트 패널의 제조**
- [0176] 실온에서 72시간 동안 다수의 회전 막대 상에서 회전하는 밀봉된 유리 병에서 디나폴(Dynapol; 상표명) 952 폴리에스테르 23.28 g 및 SI 그룹으로부터의 SFC 112/65 3.98 g을 솔베소(Solvesso; 상표명) 100 방향족 용매 52 중량부와 다우아놀(Dowanol; 상표명) PMA 글리콜 에테르 48 중량부의 혼합물 43.23 g과 혼합하였다. 이어서, 인산 (다우아놀(상표명) 글리콜 에테르 중 25%) 0.181 g을 첨가하고, 유리를 추가의 24시간 동안 회전시켰다. 디나폴은 에보니크(Evonik)의 상표이다. 솔베소는 엑손모빌의 상표이고, 다우아놀은 더 다우 케미칼 컴퍼니의 상표이다.
- [0177] 라셀스테인에 의해 제공된, 약 10 cm 내지 20 cm의 크기를 갖는 등급 TS-245 표준 나무리를 갖는 주석 플레이트 패널을 아세톤으로 세척한 후, 건조시켰다. 코팅 제제 약 3 g을 30 마이크로미터의 나선형 저하 막대를 통해 주석 플레이트 패널에 도포하여 주석 플레이트 패널의 한 표면을 코팅시켰다. 그 후, 패널을 대류식 오븐에 넣어 200℃에서 10분 동안 경화시켰다. 코팅은 3.9 마이크로미터의 두께 및 15의 MEK DR을 가졌다.
- [0178] **프리-코팅된 패널 상 코팅 도포**
- [0179] 상기 폴리에스테르 기재 제제로 코팅된 주석 플레이트 패널을 추가의 세척없이 사용하였다. 본 발명의 코팅 제제 4 약 3 g을 30 마이크로미터의 나선형 저하 막대를 통해 폴리에스테르 코팅 상에 코팅하였다. 그 후, 패널을 대류식 오븐에 넣어 200℃에서 3분 동안 경화시켰다.
- [0180] 코팅된 주석 플레이트 패널을 하기 절차에 따라 코팅 두께, 웨지 굽힘, 살균 전 MEK DR (메틸 에틸 케톤 이중 러브) 크로스 절단 접착력 및 물에서 살균 후 크로스 절단 접착력 및 블러시에 대해 시험하였다. 결과를 표 VI에 보고하였다.
- [0181] **비코팅된 패널의 코팅 도포**
- [0182] 라셀스테인에 의해 제공된, 약 10 cm 내지 20 cm의 크기를 갖는 등급 TS-245 표준 나무리를 갖는 주석 플레이트 패널을 아세톤으로 세척한 후, 건조시켰다. 본 발명의 코팅 제제 1 내지 3 약 3 g을 개별적으로 30 마이크로미터의 나선형 저하 막대를 통해 주석 플레이트 패널에 도포하여 주석 플레이트 패널의 한 표면을 코팅시켰다. 그 후, 패널을 대류식 오븐에 넣어 경화시켰다. 경화 조건을 표 VII에 보고하였다.
- [0183] 코팅된 주석 플레이트 패널을 하기 절차에 따라 코팅 두께, 웨지 굽힘, 살균 전 MEK DR (메틸 에틸 케톤 이중 러브) 크로스 절단 접착력 및 살균 후 크로스 절단 접착력 및 블러시에 대해 시험하였다. 결과를 표 VII에 보고하였다.

[0184] **비교예 실험**

[0185] 라셀스테인에 의해 제공된, 약 10 cm 내지 20 cm의 크기를 갖는 등급 TS-245 표준 마무리를 갖는 주석 플레이트 패널을 아세톤으로 세척한 후, 건조시켰다. 표 IV에 열거된 본 발명의 분산액 약 3 g을 30 마이크로미터의 나선형 저하 막대를 통해 주석 플레이트 패널에 도포하여 주석 플레이트 패널의 한 표면을 코팅시켰다. 그 후, 패널을 대류식 오븐에 넣어 경화시켰다. 경화 조건 및 시험 결과를 표 VIII에 보고하였다.

[0186] 코팅된 주석 플레이트 패널을 하기 절차에 따라 코팅 두께, 웨지 굽힘, 살균 전 MEK DR (메틸 에틸 케톤 이중 러브) 크로스 절단 접착력 및 물에서 살균 후 크로스 절단 접착력 및 블러시에 대해 시험하였다.

[0187] **시험 방법**

[0188] 시험 방법은 하기를 포함하였다:

[0189] **크로스-절단 접착력**

[0190] 크로스-절단 접착력을, 에릭센(Erichsen) 크로스-절단 시험기 EPT 675R을 사용하여 테이프 시험, 방법 B.에 의해 접착력을 측정하는 ASTM-D 3359-08에 따라 측정하였다. 이 방법은 필름으로 제조된 절단물 상에 테이프 (등급: TESA 4124 클리어)를 적용 및 제거함으로써 금속 기재에 대한 코팅 필름의 접착력을 평가하는 절차를 제공한다. 테이프 조각의 중심을 손가락으로 그리드 상에 그리드의 매끄러운 영역에 소정 장소에 놓는다. 필름과의 양호한 접촉을 보장하기 위하여, 테이프를 확실하게 문지른다. 도포한 지 90±30초 이내에, 자유 단부를 잡고, 그것을 가능한 한 180도의 각도 근처로 신속하게 (잡자기 잡아당기지 않음) 당김으로써 테이프를 제거한다. 예시된 확대 렌즈를 사용하여 기재 또는 이전 코팅으로부터 코팅의 제거를 위한 그리드 면적을 조사한다. 하기 스케일에 따라 접착력의 등급을 매긴다.

5B	절단물의 연부는 완전히 매끄러움; 사각형 격자는 분리되지 않음.
4B	코팅의 소형 플레이크가 교차 지점에서 분리됨; 면적의 5% 미만이 영향을 받음.
3B	코팅의 소형 플레이크가 절단물의 교차점에서 연부를 따라 분리됨. 영향 받은 면적은 격자의 5 내지 15%임.
2B	코팅은 사각형의 일부분 상에서 연부를 따라 플레이킹됨. 영향 받은 면적은 격자의 15 내지 35%임.
1B	코팅은 큰 리본 중 절단물의 연부를 따라 플레이킹되고, 전체 사각형이 분리됨. 영향 받은 면적은 격자의 35 내지 65%임.
0B	플레이킹 및 분리가 1B보다 나쁨.

[0191]

[0192] **물에서 살균**

[0193] 코팅된 패널을 가압성 금속 용기에서 물에 침지시키고, 살균기 오토맷(Automat) V에 넣고, 여기서 129℃에서 30분 동안 멸균시켰다. 그 후, 가압 용기를 냉수를 갖는 봉쇄 용기에 넣고, 가압 용기의 온도를 개방 전에 50℃ 미만의 범위의 온도로 저하시켰다. 패널을 제거하고, 건조시켰다. 이어서, 블러시 외관의 등급을 매겼다. 블러시는 코팅의 백색 외관을 칭한다. 코팅이 임의의 블러시를 나타내지 않을 경우, 등급은 블러시 없음이고; 그렇지 않을 경우, 그것은 매우 약간의 블러시, 약간의 블러시, 블러시 또는 강한 블러시로 등급이 매겨질 것이다.

[0194] **락트산에서 살균**

[0195] 코팅된 패널을 가압성 금속 용기 중 2% 락트산 용액에 침지시키고, 살균기 오토맷 V에 넣고, 여기서 121℃하에 30분 동안 멸균시켰다. 그 후, 가압 용기를 냉수를 갖는 봉쇄 용기에 넣고, 가압 용기의 온도를 개방 전에 50℃ 미만의 범위의 온도로 저하시켰다. 패널을 제거하고, 건조시켰다. 이어서, 블러시 외관에 대한 등급을 매겼다. 블러시는 코팅의 백색 외관을 칭한다. 코팅이 임의의 블러시를 나타내지 않을 경우, 등급은 블러시 없음이고; 그렇지 않을 경우, 그것은 매우 약간의 블러시, 약간의 블러시, 블러시 또는 강한 블러시로 등급이 매겨질 것이다.

[0196] **MEK 이중 러브**

- [0197] 1230±10 g의 중량을 갖는 반구형 해머의 편평한 말단을 사용하였다. 공칭 조직 "VILEDA 3168"을 해머 말단 둘레로 구부렸다. 그것을 메틸 에틸 케톤 (MEK)으로 함침시켰다. 해머를 코팅과 접촉시키고, 전체 코팅 상에서 앞뒤로 이동시켰으며, 여기서 전체 코팅 상에서 앞뒤로의 한번의 이동은 1 이중 러브로 간주된다. 추가의 압력을 해머에 가하지 않았다. 모든 10 이중 러브 후, 조직을 재함침시켰다. 이중 러브 단계는 코팅이 벗겨질 때까지, 즉 금속 기재의 적어도 일부분이 노출될 때까지 반복되었다. 이중 러브 단계가 100 이중 러브에 이를 경우, 시험을 종결시키고, 100 이중 러브를 최종 결과로 보고하였다.
- [0198] **웨이 굽힘**
- [0199] 가드너 "코베탈" 굽힘 시험기 IG 1125를 통해 웨이 굽힘을 측정하였다. 이 시험에 사용된 장치는 2부분으로 이루어져서 그것을 굽힘기로 전환시켰다. 강철 로드(맨드럴)를 베이스의 앞부분에 설치하였다. 폭 100 mm의 코팅된 시험 패널을 3 mm의 로드 맨드럴 상에서 구부리고; 따라서 코팅은 굽힘부의 외부 상에서 나타났다. 구부러진 패널을 웨이 맨드럴에 삽입하였다. 임팩터, 즉 금속 추를 7인치의 높이로 상승시킨 후, 떨어뜨렸다. 임팩터를 그의 제1 바운스(bounce) 상에서 회수하고, 고정시켰다. 패널에서 원통형으로 접힌 부분을 원뿔 형상으로 압박하였다. 코팅된 패널의 연부를 황산구리의 용액 (황산구리 10 g, 물 90 g 및 황산 3 g의 혼합물)으로 문질렀다. 코팅이 균열되는 임의의 지점에서 어두운 반점이 나타났으며, 이것은 실패를 나타내었다. 100 mm의 웨이 굽힘의 길이를 따라 온전한 영역의 길이를 밀리미터로 측정하고 통과율%로 표현하였다.
- [0200] **코팅 두께**
- [0201] 코팅 두께를 페르마스콥프(PERMASCOPE) D-211D, 코팅 두께 게이지를 사용하여 제1철 염기에 적용된 비자성 코팅의 건조 필름 두께의 비-과과 측정, ASTM-D 1186-01에 따라 측정하였다. 임의의 코팅을 갖지 않는 표준 패널을 보정용으로 사용하였다. 코팅된 패널의 코팅의 두께는 평균 10회 측정되었으며, 코팅된 패널의 코팅의 두께의 각각의 측정은 표준 패널의 코팅의 두께에 대한 제1철 물질에 대한 프로브(즉, 0)를 사용하여 측정되었다. 측정된 두께는 마이크로미터로 보고되었다.
- [0202] **중화도**
- [0203] 중화율%은 염기로 중화된 수지 용융물 중 아크릴산기의 양의 계산치였다.
- [0204] **입도 측정**
- [0205] 입도는 쿨터(Coulter) LS-230 입도 분석기 (베크만 쿨터 코퍼레이션(Beckman Coulter Corporation))로 측정하였다.
- [0206] **고체% 측정**
- [0207] 고체%를 마이크로과 고체 분석기를 사용하여 측정하였다.
- [0208] 본 발명은 그의 취지 및 본질적 특성으로부터 벗어나지 않고도 다른 형태로 구현될 수 있고, 따라서 본 발명의 범위를 나타내는 것으로는 상술한 명세서보다는 첨부된 특허청구범위를 참조해야 한다.

수정 분산액	베이스 중합체 (g/분)	안정화제 (g/분)	추가 베이스 중합체 (g/분)	중화제 (ml/분)	초기 물 속도 (ml/분)	회색수 속도 (ml/분)	평균 입도 직경 (마이크로 미터)
A	포리마코르™ 1410 (49)	포리마코르™ 5980i (21)	없음	AMP-95™ (12.4)	33	130	0.4
B	포리마코르™ 1321 (18.8)	포리마코르™ 5980i (25)	HDPE 30460M (6.2)	AMP-95™ (8.5)	12	160	0.8
C	포리마코르™ 1321 (35)	포리마코르™ 5980i (15)	없음	DMEA (7.2)	25	95	1.2
D	포리마코르™ 1410 (47.6)	포리마코르™ 5980i (20.4)	없음	DMEA (11.2)	33	120	0.3
S1	109MFR Exp 폴리프로펠렌 (52.9)	포리마코르™ 5980i (22.7)	없음	DMEA (7.55)	20.6	80	2.1
S2	109MFR Exp 폴리프로펠렌 (52.9)	포리마코르™ 5980i (17.0)	에플렌 ™ E-25 (5.7)	DMEA (6.08)	19	80	2.0
S3	D118.01 폴리프로펠렌 (47.3)	포리마코르™ 5980i (22.7)	에플렌 ™ E-25 (5.7)	DMEA (7.79)	24.68	80	8.85
S4	포리마코르™ 1321 (42)	포리마코르™ 5980i (18)	없음	AMP-95™ (13.5)	30	102	0.7
S5	포리마코르™ 1321 (25.7)	포리마코르™ 5980i (7.5)	HDPE 30460M (3.8)	DMEA (3.1)	17	50	1.3

△
 1000000000

[0209]

[0210]

S6	포린마코르™ 1321 (26.9)	포린마코르™ 5980i (7.5)	HDPPE 30460M (4.0)	DMEA (5.8)	17	35	1.7
S7	포린마코르™ 1410 (45.8)	포린마코르™ 5980i (19.3)	없음	DMEA (11.4)	32	94	1.2
S8	포린마코르™ 1410 (45)	포린마코르™ 5980i (15)	없음	DMEA (15.2)	30	115	0.9
S9	포린마코르™ 1410 (30)	포린마코르™ 5980i (30)	없음	DMEA (13)	29	100	0.3
S10	포린마코르™ 1430 (80)	포린마코르™ 5980i (20)	없음	DMEA (9.8)	50	160	0.3
S11	포린마코르™ 1430 (80)	포린마코르™ 5990 (20)	없음	DMEA (9.8)	49	173	0.3
S12	포린마코르™ 3150 (29)	포린마코르™ 5980i (20)	없음	DMEA (6.8)	20	55	1.5
S13	포린마코르™ 3440 (42)	포린마코르™ 5980i (18)	없음	AMP-95™ (10.4)	30	114	0.55
S14	포린마코르™ 3460 (48)	포린마코르™ 5980i (12)	없음	AMP-95™ (8.6)	30	102	0.35
S15	HDPPE 30460M (35)	포린마코르™ 5980i (35)	없음	AMP-95™ (19.4)	20	220	1.0
S16	HDPPE DMDA-8965 (30)	포린마코르™ 5980i (20)	없음	DMEA (10)	17	64	0.8

S17	6D43 폴리프로필렌 (79.4)	포리마코르™ 5980i (25.5)	리코세 ™ 6452 (8.5)	DMEA (9.64)	24.7	110	1.0
S18	6D43 폴리프로필렌 (52.9)	포리마코르™ 5980i (17.0)	리코세 ™ 6452 (5.7)	DMEA (6.35)	14.31	80	0.84
S19	6D43 폴리프로필렌 (61)	포리마코르™ 5980i (5.7) 및 케헨산 (3.0)	리코세 ™ 6452 (5.7)	DMEA (4.01)	12.84	75	2.48
S20	6D43 폴리프로필렌 (52.9)	포리마코르™ 5980i (11.3)	리코세 ™ 6452 (11.3)	DMEA (4.99)	13.02	83	1.45
S21	6D43 폴리프로필렌 (52.9)	포리마코르™ 5980i (22.7)	없음	AMIP-95™ (6.07)	19.97	85	2.57
S22	6D43 폴리프로필렌 (52.9)	포리마코르™ 5990 (22.7)	없음	28% 암모니아 (5.13)	16.79	70	3.67
S23	6D43 폴리프로필렌 (52.9)	포리마코르™ 5980i (22.7)	없음	1.2 디아미노 포도환 (2.72)	14.93	70	2.29
S24	6D43 폴리프로필렌 (52.9)	누크렐™ 2806 (22.7)	없음	DMEA (6.6)	17.87	90	1.06
S25	6D43 폴리프로필렌 (52.9)	누크렐™ 2806 (22.7)	없음	1.2 디아미노 포도환 (2.93)	14.88	80	1.37
S26	6D43 폴리프로필렌 (52.9)	포리마코르™ 5980i (17.0)	에플렌 ™ E-25 (5.7)	DMEA (6.05)	18.98	80	1.98
S27	6D43 폴리프로필렌 (52.9)	포리마코르™ 5980i (17.0)	포리마코르 ™ 3340 (5.7)	DMEA (5.3)	14.33	80	2.59
S28	6D43 폴리프로필렌 (47.3)	포리마코르™ 5980i (22.7)	엑셀로르 ™ PO1020 (5.7)	DMEA (7.75)	23.25	80	1.6

[0213]

표 II

코팅 체계	분산액	분산액의 NV[%]*	가교제	가교제의 NV[%]*	분산액 중량 [g]	가교제 중량 [g]	체계의 총중량 [g]	체계의 NV[%]*
1	A	33.3	시켈™ 327	90	30.03	0.58	30.61	34.4
2	B	29.3	시켈™ 327	90	34.13	0.58	34.71	30.3
3	C	29.6	시켈™ 327	90	33.78	0.58	34.36	30.6
4	D	28.6	시켈™ 327	90	33.22	0.56	33.78	29.6

*NV = 비-휘발성 물질 또는 고체 함량

[0214]

[0215]

경화된 필름 가교제

[0216]

<표 III>

10	코팅된 기체	계 시 에	경화 조건 [°C/분]	총 코팅 두께 평균 [마이크로 미터]	실온 전 크로스 링크 접착력 손실	말려서 실온 후 크로스 링크 접착력 손실	말려서 실온 후 블러시	웨지 균열 [불과율 %]	MEK DR	라트산에서 실온 후 크로스 링크 접착력 손실	라트산에서 실온 후 블러시
			200 / 3	5.9	5B	5B	블러시 없음	100%	100	5B	블러시 없음

[0217]

[0218]

아크릴 수지와 의 블렌드

<표 IV>

코팅된 기재	본 발명의 본산액	경화 조건 [°C/분]	평균 코팅 두께 [마이크로 미터]	실관 전 크로스 링크 강도 [MPa]	물에서 실관 후 크로스 링크 강도 [MPa]	물에서 실관 후 블러시	해지 강도 [MPa]	MELK DPR	실관 전 크로스 링크 강도 [MPa]	실관 후 크로스 링크 강도 [MPa]	실관 후 블러시
11	6	200 / 3	5.4	5B	5B	블러시 없음	100%	100	5B	5B	약간의 블러시
12	6	200 / 6	5.9	5B	5B	블러시 있음	100	100	5B	5B	매우 약간의 블러시

에폭시와의 블렌드

[0219]

[0220]

[0221]

< 표 1 >

13	표면 기재	발명의 본산액	경화 조건 [°C/분]	평균 표면 두께 [마이크로 미터]	시험 전 크로스 절단 시험 손실	물에서 시험 후 크로스 절단 시험 손실	물에서 시험 후 블러시	웨이 결함 [통과율 %]	MEK DR	시험 전 크로스 절단 시험 손실	시험 후 블러시
			200 / 3	5.5	5B	5B	블러시 없음	100%	100	5B	약간의 블러시

오버코팅된 폴리이소프렌 코팅된 필름

[0222]

[0223]

[0224]

<표 VI>

9	코팅된 기재	계제 실시에	경화 조건 [°C/분]	중-코팅 평균 두께 [마이크로 미터]	살균 전 결단 크로스 선택력 손실	물에서 살균 후 결단 크로스 선택력 손실	물에서 살균 후 블러시	웨이 검출 [통과율%]	MEK DR
		4	200 / 3	8.0	5B	5B	블러시 없음	100%	63

[0225]

[0226]

<표 VII>

코팅된 기재	계열 번호	경화 조건 [°C/분]	평균 코팅 두께 [마이크로 미터]	물에서 살균 전 크로스 결합력 단위	물에서 살균 후 크로스 결합력 단위	물에서 살균 후 블러시	웨이 균열 [통과율%]	MEK DR
	1	200 / 3	4.4	5B	5B	블러시 없음	100%	56
	2	200 / 3	3.9	5B	5B	블러시 없음	100%	30
	3	200 / 3	5.6	5B	5B	블러시 없음	100%	>100
	4	150 / 5	4.3	5B	5B	블러시 없음	100%	99
	5	150 / 5	3.9	5B	5B	블러시 없음	100%	50
	6	150 / 5	5.2	4B	4B	블러시 없음	100%	>100

비교예

[0227]

[0228]

[0229]

<표 VIII>

코팅된 기체	제제 실시에	경화 조건 [°C/분]	평균 코팅 두께 [마이크로 미터]	삼공 전 크로스 절삭력 손실	물에서 삼공 후 크로스 절삭력 손실	물에서 삼공 후 블러시	웨이 곱힘 [동과율%]	MEK DR
7	A	150 / 5	5.0	5B	5B	블러시 없음	100%	23
8	D	200 / 3	5.0	5B	5B	약간의 블러시	100%	27

[0230]

[0231]