



등록특허 10-2080361



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월21일
(11) 등록번호 10-2080361
(24) 등록일자 2020년02월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/00 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C09J 123/10 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7034525
- (22) 출원일자(국제) 2013년05월16일
심사청구일자 2018년04월13일
- (85) 번역문제출일자 2014년12월09일
- (65) 공개번호 10-2015-0024829
- (43) 공개일자 2015년03월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2013/041320
- (87) 국제공개번호 WO 2013/191826
국제공개일자 2013년12월27일
- (30) 우선권주장
61/661,389 2012년06월19일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문현
JP2002235027 A*
JP2002003657 A*
US20030130400 A1
- *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
롭 앤드 하스 캄파니
미국 펜실베니아 19426 칼리지빌 아콜라 로드 400
- (72) 발명자
린던머스 데니스
미국 19002 펜실베니아주 앰뷸러 서스퀘한나 로드
649
그루버 조셀린
미국 19454 펜실베니아주 노스 웨일즈 스텝판 로
드 211
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김효석

(54) 발명의 명칭 수계 블렌드 조성물 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 수계 블렌드 조성물 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 의한 수계 블렌드 조성물은 (a) 물 및 임의로 1종 이상의 중화제의 존재하에서 1종 이상의 베이스 중합체와 1종 이상의 안정화제의 용융 블렌딩 생성물을 포함하며, 400 내지 1,500 nm 범위 내의 평균 부피 입도 직경 및 8 내지 11의 pH 범위를 갖는 수성 폴리올레핀 분산액; 및 (b) 폐놀-포름알데히드 수지, 히드록시알킬아미드 수지, 아미노-포름알데히드 수지, 에폭시기 함유 수지 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 분산액의 고형분 함유량을 기준으로 0.1 내지 50 중량% 포함되는 1종 이상의 가교제를 포함하며, 수계 블렌드 조성물의 중량을 기준으로 15 내지 70 중량% 범위 내의 고형분 함유량을 가지며, 수계 블렌드 조성물의 고형분 함유량의 총 중량을 기준으로 99.9 중량% 이하의 1 종 이상의 베이스 중합체를 포함하며, 8 내지 11 범위 내의 pH를 갖는다.

(72) 발명자

헤르메스 앤 알

미국 19002 펜실베니아주 앰블러 에지우드 437

드럼라이트 레이 이

미국 48640 미시건주 미들랜드 이스트 올슨 로드

785

명세서

청구범위

청구항 1

물 및 임의로 1종 이상의 중화제의 존재하에서 1종 이상의 베이스 중합체와 1종 이상의 안정화제의 용융 블렌딩 생성물을 포함하며, 400 내지 1,500 nm 범위 내의 평균 부피 입도 직경 및 8 내지 11의 pH 범위를 갖는 수성 폴리올레핀 분산액; 및

페놀-포름알데히드 수지, 히드록시알킬아미드 수지 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 분산액의 고형분 함유량을 기준으로 0.1 내지 50 중량% 포함되는 1종 이상의 가교제를 포함하며,

수계 블렌드 조성물의 중량을 기준으로 15 내지 70 중량% 범위 내의 고형분 함유량을 가지며, 수계 블렌드 조성물의 고형분 함유량의 중량을 기준으로 99.9 중량% 이하의 1종 이상의 베이스 중합체를 포함하며, 8 내지 11 범위 내의 pH를 갖는 수계 블렌드 조성물.

청구항 2

물 및 임의로 1종 이상의 중화제의 존재하에서 1종 이상의 베이스 중합체와 1종 이상의 안정화제의 용융 블렌딩 생성물을 포함하며, 400 내지 1,500 nm 범위 내의 평균 부피 입도 직경 및 8 내지 11의 pH 범위를 갖는 수성 폴리올레핀 분산액을 선택하고;

페놀-포름알데히드 수지, 히드록시알킬아미드 수지 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 가교제를 선택하고;

상기 수성 폴리올레핀 분산액과 상기 1종 이상의 가교제를 접촉시켜 수계 블렌드 조성물을 생성하는 것을 포함하며;

수계 블렌드 조성물의 중량을 기준으로 15 내지 70 중량% 범위 내의 고형분 함유량을 가지며,

수계 블렌드 조성물의 고형분 함유량의 중량을 기준으로 99.1 중량% 이하의 1종 이상의 베이스 중합체, 및 수계 블렌드 조성물의 고형분 함유량의 중량을 기준으로 0.1 내지 50 중량%의 1종 이상의 가교제를 포함하며, 8 내지 11 범위 내의 pH를 갖는 수계 블렌드 조성물의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 분산액이 75 내지 450 nm 범위 내의 평균 중량 입도 직경을 갖고, 아크릴 단량체의 중량을 기준으로 산 단량체 0.25 내지 5 중량% 범위 내의 산 레벨, 200,000 내지 5,000,000 g/몰 범위 내의 중량 평균 분자량, 및 7 내지 100°C 범위 내의 유리 전이 온도 (Tg)를 갖는 아크릴 고형분을 포함하는 아크릴 에멀젼을 더 포함하고, 상기 아크릴 에멀젼은 7 내지 9 범위 내의 pH를 갖는, 수계 블렌드 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제3항의 수계 블렌드 조성물로부터 얻은 필름.

청구항 5

기재 및, 상기 기재의 하나 이상의 면에 결합된 제4항의 필름을 포함하는 용기 장치.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 참조

[0002] 본원은 2012년 6월 19일자로 출원된 미국 가출원 제61/661,389호를 우선권 주장한다.

[0003] 발명의 분야

[0004] 본 발명은 수계 블렌드 조성물 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 발명의 배경

부식을 자연 또는 억제시키기 위하여 금속 기재에 다양한 처리 및 전처리 용액의 적용은 공지되어 있다. 이는 특히 금속 식품 및/또는 음료 용기, 예를 들면 캔뿐 아니라, 비-식품 금속 용기의 분야에서 특히 그러하다. 코팅은 통상적으로 상기 용기의 내부면에 적용되어 내용물이 용기의 금속 부분과 접촉되는 것을 방지한다. 금속 면과 식품 및/또는 음료뿐 아니라 비-식품 물질 사이의 접촉은 금속 용기의 부식을 초래할 수 있으며, 이는 그의 내용물의 오염시킬 수 있다. 부식은 식품 및/또는 음료 제품이 본래 산성이 강하거나 또는 루바브(rhubarb)계 또는 아이소토닉 음료 등의 높은 염 함유량을 함유하는 경우 특히 문제가 된다. 염모제 등의 비-식품 물질의 강 알칼리성 내용물은 또한 용기의 부분인 금속, 예를 들면 알루미늄과 반응할 수 있다. 예를 들면 식품 및/또는 음료 캔의 내부에 적용된 코팅은 또한 식품 제품의 채움선과 캔 뚜껑 사이의 공간인 캔의 상부 공간에서의 부식 방지를 돋는다. 코팅은 금속 용기의 외부에 적용되어 외부 환경에 대한 보호를 제공하고 및/또는 충전제 및/또는 안료를 포함하는 장식층을 제공할 수 있다. 부식 방지 이외에, 식품 및/또는 음료 캔을 위한 코팅은 비독성 및 불활성이어야만 하며, 내부면에 적용할 경우, 캔 내의 식품 및/또는 음료의 맛 또는 외관, 예를 들면 색상에 불리한 영향을 미치지 않아야만 하거나 또는 상기 내용물의 오염에 기여하여서는 안된다. "팝핑(popping)", "블러쉬(blushing)" 및/또는 "블리스터(blistering)"에 대한 내성 또한 요구된다. 특정한 코팅은 코일링 금속 스톡, 예컨대 캔의 단부가 생성된 코일링 금속 스톡, "캔 엔드(can end) 스톡" 및 밸브 캡, 예를 들면 에어로졸 캔의 상부 단부로의 적용예에 대하여 적용 가능하다. 캔 단부 스톡에 사용하도록 설계된 코팅은 단부 절단 전 적용되며, 코일링 금속 스톡으로부터 스템핑되므로, 이들은 또한 통상적으로 신축성 및/또는 신장성을 갖는다. 그러한 캔 단부 스톡은 통상적으로 양면에 코팅된다. 그후, 코팅된 금속 스톡을 천공시키고, 비드(beaded) 처리되거나 또는 굴곡될 수 있다. 이는 또한 "캔 고리(pop-top)" 개방을 위하여 스코어링 처리될 수 있으며, 그후 캔 고리를 별도로 제조한 편으로 연결된다. 그후, 단부를 엣지 롤링 프로세스에 의하여 캔 바디에 부착시킨다. 따라서, 캔 단부 스톡에 적용된 코팅은 상기 논의한 기타 바람직한 특징 중 일부 또는 전부 이외에 통상적으로 대규모 제조 공정을 견딜 수 있도록 특정한 정도의 인성 및 신축성을 지닐 수 있다. 다양한 코팅, 예컨대 에폭시계 및 폴리염화비닐계, 예를 들면 오르가노졸 타입 코팅은 과거에는 부식 방지를 위하여 금속 캔의 내부를 코팅하는데 사용되어 왔다. 그러나, 부식성 매체에서의 분해에 대한 내성 뿐 아니라, 적절한 레벨의 신축성 등의 개선된 성질을 제공할 수 있는 식품 및/또는 음료 캔 라이너뿐 아니라, 비-식품 용기 라이너에 대한 수요가 존재한다.

발명의 내용

[0007] 발명의 개요

[0008] 본 발명은 수계 블렌드 조성물 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

[0009] 한 실시양태에서, 본 발명은

[0010] (a) 물 및 임의로 1종 이상의 중화제의 존재하에서 1종 이상의 베이스 중합체와 1종 이상의 안정화제의 용융 블렌딩 생성물을 포함하며, 400 내지 1,500 nm 범위 내의 평균 부피 입도 직경 및 8 내지 11의 pH 범위를 갖는 수성 폴리올레핀 분산액; 및

[0011] (b) 폐놀-포름알데히드 수지, 히드록시알킬아미드 수지, 아미노-포름알데히드 수지, 에폭시 기 함유 수지 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 분산액의 고형분 함유량을 기준으로 0.1 내지 50 중량% 포함되는 1종 이상의 가교제를 포함하는 수계 블렌드 조성물을 제공하며,

- [0012] 수계 블렌드 조성물은 수계 블렌드 조성물의 중량을 기준으로 15 내지 70 중량% 범위 내의 고형분 함유량을 가지며, 수계 블렌드 조성물의 고형분 함유량의 중량을 기준으로 99.9 중량% 이하의 1종 이상의 베이스 중합체를 포함하며, 8 내지 11 범위 내의 pH를 갖는다.
- [0013] 대안의 실시양태에서, 본 발명은
- (1) 물 및 임의로 1종 이상의 중화제의 존재하에서 1종 이상의 베이스 중합체와 1종 이상의 안정화제의 용융 블렌딩 생성물을 포함하며, 400 내지 1,500 nm 범위 내의 평균 부피 입도 직경 및 8 내지 11의 pH 범위를 갖는 수성 폴리올레핀 분산액을 선택하고;
- (2) 폐놀-포름알데히드 수지, 히드록시알킬아미드 수지, 아미노-포름알데히드 수지, 에폭시 기 함유 수지 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 가교제를 선택하고;
- (3) 상기 수성 폴리올레핀 분산액과 상기 1종 이상의 가교제를 접촉시켜 수계 블렌드 조성물을 생성하는 것을 포함하며;
- [0017] 수계 블렌드 조성물의 중량을 기준으로 15 내지 70 중량% 범위 내의 고형분 함유량을 가지며,
- [0018] 수계 블렌드 조성물의 고형분 함유량의 중량을 기준으로 99.1 중량% 이하의 1종 이상의 베이스 중합체 및 수계 블렌드 조성물의 고형분 함유량의 중량을 기준으로 0.1 내지 50 중량%의 1종 이상의 가교제를 포함하며, 8 내지 11 범위 내의 pH를 갖는 수계 블렌드 조성물의 제조 방법을 추가로 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명의 상세한 설명
- [0020] 본 발명은 수계 블렌드 조성물 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0021] 한 실시양태에서, 본 발명은
- (a) 물 및 임의로 1종 이상의 중화제의 존재하에서 1종 이상의 베이스 중합체와 1종 이상의 안정화제의 용융 블렌딩 생성물을 포함하며, 400 내지 1,500 nm 범위 내의 평균 부피 입도 직경 및 8 내지 11의 pH 범위를 갖는 수성 폴리올레핀 분산액; 및
- (b) 폐놀-포름알데히드 수지, 히드록시알킬아미드 수지, 아미노-포름알데히드 수지, 에폭시 기 함유 수지 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 분산액의 고형분 함유량을 기준으로 0.1 내지 50 중량% 포함되는 1종 이상의 가교제를 포함하는 수계 블렌드 조성물을 제공하며,
- [0024] 수계 블렌드 조성물은 수계 블렌드 조성물의 중량을 기준으로 15 내지 70 중량% 범위 내의 고형분 함유량을 가지며, 수계 블렌드 조성물의 고형분 함유량의 중량을 기준으로 99.9 중량% 이하의 1종 이상의 베이스 중합체를 포함하며, 8 내지 11 범위 내의 pH를 갖는다.
- [0025] 대안의 실시양태에서, 본 발명은
- (1) 물 및 임의로 1종 이상의 중화제의 존재하에서 1종 이상의 베이스 중합체와 1종 이상의 안정화제의 용융 블렌딩 생성물을 포함하며, 400 내지 1,500 nm 범위 내의 평균 부피 입도 직경 및 8 내지 11의 pH 범위를 갖는 수성 폴리올레핀 분산액을 선택하고;
- (2) 폐놀-포름알데히드 수지, 히드록시알킬아미드 수지, 아미노-포름알데히드 수지, 에폭시 기 함유 수지 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 가교제를 선택하고;
- (3) 상기 수성 폴리올레핀 분산액과 상기 하나 이상의 가교제를 접촉시켜 수계 블렌드 조성물을 생성하는 것을 포함하며;
- [0029] 수계 블렌드 조성물의 중량을 기준으로 15 내지 70 중량% 범위 내의 고형분 함유량을 가지며,
- [0030] 수계 블렌드 조성물의 고형분 함유량의 중량을 기준으로 99.1 중량% 이하의 1종 이상의 베이스 중합체 및 수계 블렌드 조성물의 고형분 함유량의 중량을 기준으로 0.1 내지 50 중량%의 1종 이상의 가교제를 포함하며, 8 내지 11 범위 내의 pH를 갖는 수계 블렌드 조성물의 제조 방법을 추가로 제공한다.
- [0031] 수성 폴리올레핀 분산액 성분

[0032] 본 발명의 수성 폴리올레핀 분산액 성분은 물 및 임의로 1종 이상의 중화제의 존재하에서 1종 이상의 베이스 중합체와 1종 이상의 안정화제의 용융 블렌딩 생성물을 포함하며, 폴리올레핀 분산액은 400 내지 1,500 nm 범위 내의 평균 부피 입도 직경; 8 내지 11의 pH 범위, 분산액의 중량을 기준으로 25 내지 75, 예를 들면 35 내지 65 중량% 범위 내의 고형분 함유량을 갖는다.

베이스 중합체

[0034] 수성 폴리올레핀 분산액은 수성 분산액의 고형분 함유량의 총 중량을 기준으로 99.9 중량% 이하의 1종 이상의 베이스 중합체를 포함한다. 99.9 중량% 이하의 모든 개개의 수치 및 하부범위는 본원에 포함되며 그리고 본원에 개시되어 있으며, 예를 들면 중량%는 25, 30, 35 또는 45 중량%의 하한으로부터 50, 55, 60, 65, 70, 75, 85, 90 또는 95 중량%의 상한일 수 있다. 예를 들면 수성 분산액은 수성 분산액의 고형분 함유량의 총 중량을 기준으로 25 내지 95 또는 35 내지 95 또는 35 내지 85 또는 45 내지 95 중량%의 1종 이상의 베이스 중합체를 포함할 수 있다. 수성 분산액은 적어도 1종 이상의 베이스 중합체를 포함한다. 베이스 중합체는 예를 들면 열가소성 재료일 수 있다. 1종 이상의 베이스 중합체는 1종 이상의 올레핀계 중합체를 포함할 수 있다.

[0035] 열가소성 재료의 예로는 통상적으로 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 공중합체에 의하여 나타낸 바와 같이 하나 이상의 α-올레핀, 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-헥센, 1-옥тен, 1-데센 및 1-도데센의 단독중합체 및 공중합체 (엘라스토머 포함); 통상적으로 에틸렌-부타디엔 공중합체 및 에틸렌-에틸리텐 노르보르넨 공중합체에 의하여 나타낸 바와 같이 α-올레핀과 공액 또는 비-공액 디엔의 공중합체 (엘라스토머 포함); 통상적으로 에틸렌-프로필렌-부타디엔 공중합체, 에틸렌-프로필렌-디시클로펜타디엔 공중합체, 에틸렌-프로필렌-1,5-헥사디엔 공중합체 및 에틸렌-프로필렌-에틸리텐 노르보르넨 공중합체에 의하여 나타낸 바와 같이 폴리올레핀 (엘라스토머 포함), 예컨대 2종 이상의 α-올레핀과 공액 또는 비-공액 디엔의 공중합체; 에틸렌-비닐 화합물 공중합체, 예컨대 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌-비닐 알콜 공중합체, 에틸렌-염화비닐 공중합체, 에틸렌 아크릴산 또는 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체 및 에틸렌-(메트)아크릴레이트 공중합체; 스티렌 공중합체 (엘라스토머 포함), 예컨대 폴리스티렌, ABS, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체, α-메틸스티렌-스티렌 공중합체, 스티렌 비닐 알콜, 스티렌 아크릴레이트, 예컨대 스티렌 메틸아크릴레이트, 스티렌 부틸 아크릴레이트, 스티렌 부틸 메타크릴레이트 및 스티렌 부타디엔 및 가교된 스티렌 중합체; 및 스티렌 불록 공중합체 (엘라스토머 포함), 예컨대 스티렌-부타디엔 공중합체 및 그의 수화물 및 스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체; 폴리비닐 화합물, 예컨대 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리텐, 염화비닐-염화비닐리텐 공중합체, 폴리메틸 아크릴레이트 및 폴리메틸 메타크릴레이트; 폴리아미드, 예컨대 나일론 6, 나일론 6,6 및 나일론 12; 열가소성 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트; 폴리카보네이트, 폴리페닐렌 옥시드 등; 및 폴리-디시클로펜타디엔 중합체 및 관련 중합체 (공중합체, 3원중합체)를 포함한 유리질 탄화수소계 수지; 포화 모노-올레핀, 예컨대 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 베르사테이트 및 비닐 부티레이트 등; 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트 및 부틸 메타크릴레이트 등을 포함한 비닐 에스테르, 예컨대 모노카르복실산의 에스테르; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴아미드, 그의 혼합물; 개환 복분해 및 교차 복분해 중합 등에 의하여 생성된 수지 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 이를 수지는 단독으로 사용될 수 있거나 또는 2종 이상을 조합하여 사용될 수 있다.

[0036] 베이스 중합체로서 예시의 (메트)아크릴레이트로는 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 메타크릴레이트뿐 아니라, 2-히드록시에틸 아크릴레이트 및 아크릴아미드를 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 바람직한 (메트)아크릴레이트는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 부틸 메타크릴레이트이다. 단량체로부터 중합될 수 있는 기타 적절한 (메트)아크릴레이트로는 아크릴 및 메타크릴 에스테르 단량체를 포함한 저급 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트: 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 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 메타크릴레이

트, 스테아릴 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 디시클로펜테닐 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트를 들 수 있다.

[0037] 선택된 실시양태에서, 베이스 중합체는 예를 들면 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 프로필렌- α -올레핀 공중합체 및 올레핀 블록 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 폴리올레핀 하나 이상을 포함할 수 있다. 특히, 선택된 실시양태에서, 베이스 중합체는 하나 이상의 비-극성 폴리올레핀을 포함할 수 있다.

[0038] 특정 실시양태에서, 폴리올레핀, 예컨대 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 그의 공중합체 및 그의 블렌드뿐 아니라, 에틸렌-프로필렌-디엔 3원중합체를 사용할 수 있다. 일부 실시양태에서, 예시의 올레핀 중합체로는 미국 특허 제3,645,992호에 기재된 바와 같은 균질한 중합체; 미국 특허 제4,076,698호에 기재된 바와 같은 고 밀도 폴리에틸렌 (HDPE); 불균질 분지형 선형 저 밀도 폴리에틸렌 (LLDPE); 불균질 분지형 초저 선형 밀도 폴리에틸렌 (ULDPE); 균질 분지형, 선형 에틸렌/ α -올레핀 공중합체; 예를 들면 그 개시내용이 본원에 참고로 포함되는 미국 특허 제5,272,236호 및 제5,278,272호에 개시된 방법에 의하여 생성될 수 있는 균질 분지형, 실질적으로 선형 에틸렌/ α -올레핀 중합체; 및 고압, 자유 라디칼 중합된 에틸렌 중합체 및 공중합체, 예컨대 저 밀도 폴리에틸렌 (LDPE) 또는 에틸렌 비닐 아세테이트 (EVA)를 들 수 있다.

[0039] 기타 특정한 실시양태에서, 베이스 중합체는 예를 들면 에틸렌 비닐 아세테이트 (EVA)계 중합체일 수 있다. 기타 실시양태에서, 베이스 중합체는 예를 들면 에틸렌-메틸 아크릴레이트 (EMA)계 중합체일 수 있다. 기타 특정한 실시양태에서, 에틸렌- α -올레핀 공중합체는 예를 들면 에틸렌-부텐, 에틸렌-헥센 또는 에틸렌-옥тен 공중합체 또는 인터폴리머일 수 있다. 기타 특정한 실시양태에서, 프로필렌- α -올레핀 공중합체는 예를 들면 프로필렌-에틸렌 또는 프로필렌-에틸렌-부텐 공중합체 또는 인터폴리머일 수 있다.

[0040] 한 실시양태에서, 베이스 중합체는 통상의 폴리프로필렌, 예컨대 프로필렌 단독중합체 및/또는 랜덤 프로필렌 공중합체 (RCP)일 수 있다. 프로필렌 단독중합체는 1 내지 100 g/10 분 범위 내의 용융물 유량 및 140°C 내지 170°C의 DSC 융점을 가질 수 있다. RCP는 120°C 내지 160°C, 예를 들면 130°C 내지 160°C 또는 141°C 내지 159°C 범위 내의 DSC 융점 및 1 내지 120 g/10 분, 예를 들면 5 내지 120 g/10 분 또는 11 내지 99 g/10 분 또는 19 내지 84 g/10 분 범위 내의 용융물 유량 (MFR) (ASTM-D 1238, (230°C/2.16 kg)에 의하여 측정함)을 가질 수 있다. 그러한 RCP 재료는 미국의 브라스켐 어메리카 인코포레이티드(Braskem America Inc.) 또는 포르모사 플라스틱스 코포레이션(Formosa Plastics Corporation)으로부터의 다양한 상표명 하에 시판 중이다.

[0041] 특정한 기타 실시양태에서, 베이스 중합체는 예를 들면 준결정성 중합체일 수 있으며, 110°C 미만의 융점을 가질 수 있다. 또다른 실시양태에서, 융점은 25 내지 100°C일 수 있다. 또다른 실시양태에서, 융점은 40 내지 85°C일 수 있다.

[0042] 하나의 특정한 실시양태에서, 베이스 중합체는 실질적으로 이소택틱 프로필렌 시퀀스를 갖는 것을 특징으로 하는 프로필렌/ α -올레핀 공중합체이다. "실질적으로 이소택틱 프로필렌 시퀀스"는 시퀀스가 약 0.85 초과; 별법으로 약 0.90 초과; 또다른 별법으로 약 0.92 초과; 및 또다른 별법으로 약 0.93 초과의 ^{13}C NMR에 의하여 측정된 이소택틱 트리애드 (mm)를 갖는다는 것을 의미한다. 이소택틱 트리애드는 당업계에 공지되어 있으며, 예를 들면 미국 특허 제5,504,172호 및 국제 공개 WO 00/01745에 기재되어 있으며, ^{13}C NMR 스펙트럼에 의하여 측정한 공중합체 분자쇄에서 트리애드 유닛에 관하여 이소택틱 시퀀스를 지칭한다.

[0043] 프로필렌/ α -올레핀 공중합체는 ASTM D-1238 (230°C/2.16 kg)에 의하여 측정시 0.1 내지 25 g/10 분 범위 내의 용융물 유량을 가질 수 있다. 0.1 내지 25 g/10 분로부터의 모든 개개의 수치 및 하부범위는 본원에 포함되며 그리고 본원에 개시되며; 예를 들면 용융물 유량은 0.1 g/10 분, 0.2 g/10 분, 0.5 g/10 분, 2 g/10 분, 4 g/10 분, 5 g/10 분, 10 g/10 분 또는 15 g/10 분의 하한 내지 25 g/10 분, 20 g/10 분, 18 g/10 분, 15 g/10 분, 10 g/10 분, 8 g/10 분 또는 5 g/10 분의 상한일 수 있다. 예를 들면 프로필렌/ α -올레핀 공중합체는 0.1 내지 20 g/10 분; 또는 0.1 내지 18 g/10 분; 또는 0.1 내지 15 g/10 분; 또는 0.1 내지 12 g/10 분; 또는 0.1 내지 10 g/10 분; 또는 0.1 내지 5 g/10 분 범위 내의 용융물 유량을 가질 수 있다.

[0044] 프로필렌/ α -올레핀 공중합체는 1 중량% 이상 (2 주울/그램 이상의 융해열) 내지 30 중량% (50 주울/그램 미만의 융해열) 범위 내의 결정화도를 갖는다. 1 중량% (2 주울/그램 이상의 융해열) 내지 30 중량% (50 주울/그램 미만의 융해열)로부터의 모든 개개의 수치 및 하부범위는 본원에 포함되며 그리고 본원에 개시되며; 예를 들면 결정화도는 1 중량% (2 주울/그램 이상의 융해열), 2.5 % (4 주울/그램 이상의 융해열) 또는 3 % (5 주울/그램 이상의 융해열)의 하한 내지 30 중량% (50 주울/그램 미만의 융해열), 24 중량% (40 주울/그램 미만의 융해열), 15 중량% (24.8 주울/그램 미만의 융해열) 또는 7 중량% (11 주울/그램 미만의 융해열)의 상한일 수 있다. 예

를 들면 프로필렌/ α -올레핀 공중합체는 1 중량% 이상 (2 주울/그램 이상의 용해열) 내지 24 중량% (40 주울/그램 미만의 용해열) 범위 내의 결정화도를 가질 수 있거나; 또는 별법으로 프로필렌/ α -올레핀 공중합체는 1 중량% 이상 (2 주울/그램 이상의 용해열) 내지 15 중량% (24.8 주울/그램 미만의 용해열) 범위 내의 결정화도를 가질 수 있거나; 또는 별법으로 프로필렌/ α -올레핀 공중합체는 1 중량% 이상 (2 주울/그램 이상의 용해열) 내지 7 중량% (11 주울/그램 미만의 용해열) 범위 내의 결정화도를 가질 수 있으며; 별법으로 프로필렌/ α -올레핀 공중합체는 1 중량% 이상 (2 주울/그램 이상의 용해열) 내지 5 중량% (8.3 주울/그램 미만의 용해열) 범위 내의 결정화도를 가질 수 있다. 결정화도는 시차 주사 열량계 (DSC) 방법에 의하여 측정된다. 프로필렌/ α -올레핀 공중합체는 프로필렌으로부터 유래하는 단위 및, 하나 이상의 α -올레핀 공단량체로부터 유래하는 중합체 단위를 포함한다. 프로필렌/ α -올레핀 공중합체를 제조하는데 사용되는 예시의 공단량체는 C₂ 및 C₄–C₁₀ α -올레핀; 예를 들면 C₂, C₄, C₆ 및 C₈ α -올레핀이다.

[0045] 프로필렌/ α -올레핀 공중합체는 하나 이상의 α -올레핀 공단량체로부터 유래하는 1 내지 40 중량%의 단위를 포함한다. 1 내지 40 중량%의 모든 개개의 수치 및 하부범위는 본원에 포함되며 그리고 본원에 개시되며; 예를 들면 하나 이상의 α -올레핀 공단량체로부터 유래하는 단위의 중량%는 1, 3, 4, 5, 7 또는 9 중량%의 하한 내지 40, 35, 30, 27, 20, 15, 12 또는 9 중량%의 상한일 수 있다. 예를 들면 프로필렌/ α -올레핀 공중합체는 하나 이상의 α -올레핀 공단량체로부터 유래하는 단위 1 내지 35 중량%를 포함하거나; 또는 별법으로 프로필렌/ α -올레핀 공중합체는 하나 이상의 α -올레핀 공단량체로부터 유래하는 단위 1 내지 30 중량%를 포함하거나; 또는 별법으로 프로필렌/ α -올레핀 공중합체는 하나 이상의 α -올레핀 공단량체로부터 유래하는 단위 3 내지 27 중량%를 포함하거나; 또는 별법으로 프로필렌/ α -올레핀 공중합체는 하나 이상의 α -올레핀 공단량체로부터 유래하는 단위 3 내지 20 중량%를 포함하거나; 또는 별법으로 프로필렌/ α -올레핀 공중합체는 하나 이상의 α -올레핀 공단량체로부터 유래하는 단위 3 내지 15 중량%를 포함한다.

[0046] 프로필렌/ α -올레핀 공중합체는 3.5 이하, 별법으로 3.0 이하 또는 다른 별법으로 1.8 내지 3.0의 중량 평균 분자량을 수평균 분자량으로 나눈 것 (M_w/M_n)으로 정의되는 분자량 분포 (MWD)를 갖는다.

[0047] 상기 프로필렌/ α -올레핀 공중합체는 본원에 참고로 포함된 미국 특허 제6,960,635호 및 제6,525,157호에 상세하게 추가로 기재된다. 상기 프로필렌/ α -올레핀 공중합체는 더 다우 케미칼 컴파니(The Dow Chemical Company)로부터 상표명 베시파이(VERSIFY)TM 하에 또는 엑손모빌 케미칼 컴파니(ExxonMobil Chemical Company)로부터 상표명 비스타맥스(VISTAMAXX)TM 하에 시판된다.

[0048] 한 실시양태에서, 프로필렌/ α -올레핀 공중합체는 (A) 프로필렌으로부터 유래하는 단위 60 내지 100 미만, 바람직하게는 80 내지 99, 보다 바람직하게는 85 내지 99 중량% 및 (B) 에틸렌 및/또는 C₄–C₁₀ α -올레핀 중 하나 이상으로부터 유래하는 단위 0 초과 내지 40, 바람직하게는 1 내지 20, 보다 바람직하게는 4 내지 16, 훨씬 보다 바람직하게는 4 내지 15 중량%를 포함하며; 그리고 총 1,000개의 탄소당 평균 0.001 이상, 바람직하게는 평균 0.005 이상, 보다 바람직하게는 평균 0.01 이상의 장쇄 분자를 함유하는 것을 추가의 특징으로 하며, 본원에서 사용한 바와 같이 용어 장쇄 분자는 단쇄 분자보다 1개 이상 더 많은 탄소의 쇄 길이를 지칭하며, 본원에서 사용한 바와 같이 단쇄 분자는 공단량체에서 탄소의 수보다 2개 더 적은 탄소의 쇄 길이를 지칭한다. 예를 들면 프로필렌/1-옥텐 인터폴리머는 길이가 7개 이상의 탄소의 장쇄 분자를 갖는 주쇄를 갖지만, 이들 주쇄는 또한 길이가 6개만의 탄소의 단쇄 분자를 갖는다. 장쇄 분자의 최대수는 통상적으로 총 탄소 1,000개당 장쇄 분자 3 개를 초과하지 않는다. 상기 프로필렌/ α -올레핀 공중합체는 각각 본원에 참고로 포함되는 미국 특허 출원 번호 60/988,999 및 국제 특허 출원 번호 PCT/US08/082599에 구체적으로 추가로 기재된다.

[0049] 특정 기타 실시양태에서, 베이스 중합체, 예를 들면 프로필렌/ α -올레핀 공중합체는 예를 들면 준결정성 중합체일 수 있으며, 110°C 미만의 용점을 가질 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 용점은 25 내지 100°C일 수 있다. 더욱 바람직한 실시양태에서, 용점은 40 내지 85°C일 수 있다.

[0050] 기타 선택된 실시양태에서, 올레핀 블록 공중합체, 예를 들면 에틸렌 다중-블록 공중합체, 예컨대 상기 올레핀 블록 공중합체를 기재하는 정도로 본원에 참고로 포함되는 국제 공개 번호 WO2005/090427 및 미국 특허 출원 공개 번호 2006/0199930에 기재된 것은 베이스 중합체로서 사용될 수 있다. 상기 올레핀 블록 공중합체는 에틸렌/ α -올레핀 인터폴리머일 수 있다:

[0051] (a) 약 1.7 내지 약 3.5의 M_w/M_n , 하나 이상의 용점 T_m (°C) 및 밀도 d (g/cm³)를 가지며 (여기서 T_m 및 d의 수치는 하기 관계에 해당함):

[0052] $T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$; 또는

[0053] (b) 약 1.7 내지 약 3.5의 M_w/M_n 을 가지며 그리고 용해열, ΔH (J/g) 및, 가장 높은 DSC 피크와 가장 높은 CRYSTAF 피크 사이의 온도차로서 정의되는 텔타 양, ΔT (°C)를 특징으로 하며 (여기서 ΔT 및 ΔH 의 수치는 하기 관계를 가짐):

[0054] 0 초과 내지 130 J/g 이하의 ΔH 의 경우 $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$

[0055] 130 J/g 초과의 ΔH 의 경우 $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$

[0056] (여기서 CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 5% 이상을 사용하여 구하며, 5% 미만의 중합체가 구별 가능한 CRYSTAF 피크를 갖는 경우 CRYSTAF 온도는 30°C임); 또는

[0057] (c) 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머의 압축 성형 필름을 사용하여 측정한 300% 변형 및 1 사이클에서의 탄성 회복율, Re (%)을 특징으로 하며 그리고 밀도, d (g/cm^3)를 가지며 (여기서 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머는 가교된 상이 실질적으로 없을 때 Re 및 d 의 수치는 하기 관계를 충족함):

[0058] $Re > 1481-1629(d)$; 또는

[0059] (d) 동일한 온도 사이에서 용출되는 필적하는 랜덤 에틸렌 인터폴리머 분율보다는 5% 이상 더 큰 몰 공단량체 함유량을 갖는 것을 특징으로 하는, TREF를 사용하여 분류시 40°C 내지 130°C에서 용출되는 문자 분율을 가지며 (여기서 상기 필적하는 랜덤 에틸렌 인터폴리머는 동일한 공단량체(들)를 가지며 그리고 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머의 10% 이내의 (전체 중합체를 기준으로) 용융 지수, 밀도 및 몰 공단량체 함유량을 가짐); 또는

[0060] (e) 25°C에서의 저장 탄성률, G' (25°C) 및 100°C에서의 저장 탄성률, G' (100°C)를 가지며, G' (25°C) 대 G' (100°C)의 비는 약 1:1 내지 약 9:1 범위내이다.

[0061] 상기 올레핀 블록 공중합체, 예를 들면 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머는 또한

[0062] (a) 분획이 0.5 이상 및 약 1 이하의 블록 지수 및 약 1.3 초과의 문자량 분포 M_w/M_n 를 갖는 것을 특징으로 하는 TREF를 사용하여 분류시 40°C 내지 130°C에서 용출되는 문자 분율을 가질 수 있거나; 또는

[0063] (b) 0 초과 및 약 1.0 이하의 평균 블록 지수 및 약 1.3 초과의 문자량 분포 M_w/M_n 를 가질 수 있다.

[0064] 특정 실시양태에서, 베이스 중합체는 예를 들면 공단량체 또는 그래프트 단량체로서 극성 기를 갖는 극성 중합체를 포함할 수 있다. 예시의 실시양태에서, 베이스 중합체는 예를 들면 공단량체 또는 그래프트 단량체로서 극성 기를 갖는 하나 이상의 극성 폴리올레핀을 포함할 수 있다. 예시의 극성 폴리올레핀으로는 에틸렌-아크릴산 (EAA) 및 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 예컨대 더 다우 케미칼 컴파니가 상표명 프리마코르(PRIMACOR)™ 하에 시판하는 것, 이.아이. 듀폰 드 네무아즈(E.I. DuPont de Nemours)가 시판하는 누크렐(NUCREL)™ 및 엑손모빌 케미칼 컴파니가 시판하는 에스코르(ESCOR)™ 및 각각 본원에 그 전문이 참고로 포함되는 미국 특허 제4,599,392호, 제4,988,781호 및 제5,938,437호에 기재된 것을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 기타 예시의 베이스 중합체로는 에틸렌 에틸 아크릴레이트 (EEA) 공중합체, 에틸렌 메틸 메타크릴레이트 (EMMA) 및 에틸렌 부틸 아크릴레이트 (EBA)를 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0065] 한 실시양태에서, 베이스 중합체는 예를 들면 에틸렌-아크릴산 (EAA) 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 극성 폴리올레핀을 포함할 수 있으며, 안정화제는 예를 들면 에틸렌-아크릴산 (EAA) 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 극성 폴리올레핀을 포함할 수 되, 단, 베이스 중합체는 예를 들면 ASTM D-974에 의하여 측정된 산가가 안정화제보다 낮아야 한다.

[0066] 당업자는 상기 리스트가 예시의 베이스 중합체의 비-포괄적인 리스트인 것으로 인식할 것이다. 본 발명의 범주는 특허청구범위에 의하여서만 제한되는 것으로 이해될 것이다.

안정화제

[0068] 본 발명에 의한 분산액은 적어도, 안정한 분산액의 형성을 돋기 위하여 본원에서 분산제로서 또한 지정되는 1종 이상의 안정화제를 더 포함할 수 있다. 안정화제는 바람직하게는 외부 안정화제일 수 있다. 본 발명의 분산액은 분산액의 고형분 함유량의 총 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%의 1종 이상의 안정화제를 포함한다. 1 내지

50 중량%의 모든 개개의 수치 및 하부범위는 본원에 포함되며 그리고 본원에 개시되며; 예를 들면 중량%는 1, 3, 5, 10 중량%의 하한 내지 15, 25, 35, 45 또는 50 중량%의 상한일 수 있다. 예를 들면 분산액은 분산액의 고형분 함유량의 총 중량을 기준으로 1 내지 25 또는 별법으로 1 내지 35 또는 별법으로 1 내지 40 또는 별법으로 1 내지 50 중량%의 1종 이상의 안정화제를 포함할 수 있다. 선택된 실시양태에서, 안정화제는 계면활성제, 중합체 또는 그의 혼합물일 수 있다. 특정 실시양태에서, 안정화제는 공단량체 또는 그래프트 단량체로서 극성 기를 갖는 극성 중합체일 수 있다. 예시의 실시양태에서, 안정화제는 공단량체 또는 그래프트 단량체로서 극성 기를 갖는 하나 이상의 극성 폴리올레핀을 포함한다. 예시의 중합체 안정화제로는 에틸렌-아크릴산 (EAA) 및 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 예컨대 더 나우 케미칼 컴파니가 상표명 프리마코르™ 하에 시판하는 것, 이.아이. 듀폰 드 네무아즈가 시판하는 누크렐™ 및 엑손모빌 케미칼 컴파니가 시판하는 에스코르™ 및, 본원에 그 전문이 참고로 포함되는 미국 특히 제4,599,392호, 제4,988,781호 및 제5,938,437호에 기재된 것을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 기타 예시의 중합체 안정화제로는 에틸렌 에틸 아크릴레이트 (EEA) 공중합체, 에틸렌 메틸 메타크릴레이트 (EMMA) 및 에틸렌 부틸 아크릴레이트 (EBA)를 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 기타 에틸렌-카르복실산 공중합체도 또한 사용될 수 있다. 당업자는 다수의 기타 유용한 중합체도 또한 사용될 수 있다는 것을 인지할 것이다. 상기 중합체는 예를 들면 클라리언트 코포레이션(Clariant Corporation)으로부터의 상표명 리코센(LICOGENE), 엑손모빌 케미칼 컴파니로부터의 엑셀로르(EXCELOR) 또는 웨스트레이크 케미칼 컴파니(Westlake Chemical Company)로부터의 에폴렌(Epolene)을 들 수 있다.

[0069]

사용 가능한 기타 안정화제로는 12 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 장쇄 지방산, 지방산 염 또는 지방산 알킬 에스테르를 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 기타 실시양태에서, 장쇄 지방산 또는 지방산 염은 12 내지 40 개의 탄소 원자를 가질 수 있다.

[0070]

안정화제는 중화제로 부분 또는 완전 중화될 수 있다. 특정 실시양태에서, 안정화제, 예컨대 장쇄 지방산 또는 EAA의 중화는 물 기준으로 25 내지 200%일 수 있거나; 또는 별법으로 물 기준으로 50 내지 110%일 수 있다. 예를 들면 EAA의 경우, 중화제는 예를 들면 염기, 예컨대 수산화암모늄 또는 수산화칼륨일 수 있다. 기타 중화제로는 예를 들면 수산화리튬 또는 수산화나트륨을 들 수 있다. 또 다른 별법에서, 중화제는 예를 들면 카르보네이트일 수 있다. 또 다른 별법으로 중화제는 예를 들면 아민, 예컨대 모노에탄올아민 또는 2-아미노-2-메틸-1-프로판올 (AMP)일 수 있다. 본원에 개시된 실시양태에서 유용한 아민으로는 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 및 트리스(TRIS) 아미노 (각각 앵거스(Angus) 시판), 뉴트롤(NEUTROL) TE (바스프(BASF) 시판)뿐 아니라, 트리이소프로판올아민, 디이소프로판올아민 및 N,N-디메틸에탄올아민 (더 나우 케미칼 컴파니 시판, 각각 미국 미시간주 미들랜드 소재)을 들 수 있다. 기타 유용한 아민으로는 암모니아, 모노메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 모노에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 모노-n-프로필아민, 디메틸-n 프로필아민, N-메탄올 아민, N-아미노에틸에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, 모노이소프로판올아민, N,N-디메틸 프로판올아민, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 트리스(히드록시메틸)-아미노메탄, N,N,N'N'-테트라카스(2-히드록실플로필) 에틸렌디아민, 1,2-디아미노프로판을 들 수 있다. 일부 실시양태에서, 아민의 혼합물 또는 아민과 계면활성제의 혼합물을 사용할 수 있다. 당업자는 적절한 중화제의 선택이 배합된 특정 조성에 의존하며 그리고 그러한 선택은 당업자의 지식 범위내에 포함되는 것으로 이해할 것이다.

[0071]

본 발명의 실시에서 유용할 수 있는 추가의 안정화제로는 양이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제 또는 비이온계 계면활성제를 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 음이온계 계면활성제의 예로는 술포네이트, 카르복실레이트 및 포스페이트를 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 양이온계 계면활성제의 예로는 4차 아민을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 비이온계 계면활성제의 예로는 에틸렌 옥시드 및 실리콘 계면활성제를 함유하는 블록 공중합체를 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 실시에 유용한 안정화제는 외부 계면활성제 또는 내부 계면활성제일 수 있다. 외부 계면활성제는 분산 제조 중에 베이스 중합체로 화학적으로 반응하지 않는 계면활성제이다. 본원에서 유용한 외부 계면활성제의 예로는 도데실 벤젠 술폰산의 염 및 라우릴 술폰산 염을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 내부 계면활성제는 분산 제조 중에 베이스 중합체로 화학적으로 반응하지 않는 계면활성제이다. 본원에서 유용한 내부 계면활성제의 예로는 2,2-디메틸올 프로피온산 및 그의 염을 들 수 있다. 본 발명의 실시에서 유용할 수 있는 추가의 계면활성제로는 양이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제, 비이온계 계면활성제 또는 그의 조합을 들 수 있다. 다양한 시판 중인 계면활성제는 본원에 개시된 실시양태에서 사용될 수 있으며, 그의 예로는 알티디 홀스타(RTD Hallstar)가 각각 시판하는 OP-100 (스테아르산나트륨), OPK-1000 (스테아르산칼륨) 및 OPK-181 (올레산칼륨); 베이커 페트롤라이트(Baker Petrolite)가 시판하는 유니시드(UNICID) 350; 각각 코그니스(Cognis)가 시판하는 디스포닐(DISPOLIN) FES 77-IS 및 디스포닐 TA-430; 로디아(Rhodia)가 각각 시판하는 로다펙스(RHODAPEX) CO-436, 소프로포르(SOPROPHOR) 4D384, 3D-33 및 796/P, 로다칼(RHODACAL) BX-78 및 LDS-22, 로다팩(RHODAFAC) RE-610 및 RM-710 및 수프라길(SUPRAGIL)

MNS/90; 및 미국 미시간주 미들랜드에 소재하는 더 다우 케미칼 컴파니가 각각 시판하는 트리톤(TRITON) QS-15, 트리톤 W-30, 다우팩스(DOWFAX) 2A1, 다우팩스 3B2, 다우팩스 8390, 다우팩스 C6L, 트리톤 X-200, 트리톤 XN-45S, 트리톤 H-55, 트리톤 GR-5M, 트리톤 BG-10 및 트리톤 CG-110을 들 수 있다.

[0072] 유체 매체

[0073] 분산액은 유체 매체를 추가로 포함한다. 유체 매체는 물이다. 본 발명의 분산액은 분산액의 중량을 기준으로 35 내지 85 중량%의 물; 예를 들면 25 내지 75 중량%의 물 또는 별법으로 40 내지 60 중량%의 물 또는 별법으로 45 내지 55 중량%의 물을 포함한다. 분산액의 물 함유량은 고형분 함유량 (베이스 중합체 + 안정화제)이 분산액의 중량을 기준으로 약 25% 내지 약 75 중량%가 되도록 조절하는 것이 바람직할 수 있다.

[0074] 추가의 성분

[0075] 본 발명에 의한 수성 폴리올레핀 분산액은 임의로 하나 이상의 공용매, 예를 들면 글리콜, 글리콜 에테르, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 모노이소부티레이트, 알콜, 미네랄 스피릿 및 벤조에이트 에스테르; 임의로 하나 이상의 분산제, 예를 들면 아미노알콜 및 폴리카르복실레이트; 임의로 하나 이상의 계면활성제; 임의로 하나 이상의 산화방지제, 예컨대 힌더드 페놀, 예를 들면 웨타에리트리톨 테트라키스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나메이트), 임의로 하나 이상의 윤활제, 임의로 하나 이상의 소포제; 임의로 하나 이상의 가교제; 임의로 하나 이상의 방부제, 예를 들면 살생물제, 방미제, 살진균제, 살조제 및 그의 조합; 임의로 하나 이상의 점도증가제, 예를 들면 셀룰로스계 점도증가제, 예컨대 히드록시에틸 셀룰로스, 소수성 변경된 알칼리 가용성 에멀젼 (하세(HASE) 점도증가제, 예컨대 유카르 폴리포브(UCAR POLYPHOBE) TR-116) 및 소수성 변경된 에톡실화 우레탄 점도증가제 (HEUR); 또는 임의로 하나 이상의 추가의 중화제, 예를 들면 히드록시드, 아민, 암모니아 및 카르보네이트를 추가로 포함할 수 있다.

[0076] 수성 폴리올레핀 분산액 형성

[0077] 수성 폴리올레핀 분산액은 당업자에 의하여 인지되는 다수의 방법에 의하여 형성될 수 있다. 한 실시양태에서, 1종 이상의 베이스 중합체, 1종 이상의 안정화제는 물 및 중화제, 예컨대 암모니아, 수산화칼륨 또는 2종의 조합과 함께 압출기내에서 용융-혼련되어 분산액을 형성한다. 일부 실시양태에서, 분산액은 우선 약 1 내지 약 3 중량% 물을 함유하도록 희석한 후, 약 25 중량% 초과의 물을 포함하도록 추가로 희석된다.

[0078] 당업계에 공지된 임의의 용융-혼련 수단을 사용할 수 있다. 일부 실시양태에서, 혼련기, 밴버리(BANBURY)[®] 혼합기, 단축 스크류 압출기 또는 다중축 스크류 압출기, 예를 들면 2축 스크류 압출기를 사용한다. 본 발명에 의한 분산액의 제조 방법은 구체적으로 한정되지 않는다. 예를 들면 압출기, 특정 실시양태에서, 예를 들면 2 축 스크류 압출기를 배압 조절기, 용융물 펌프 또는 기어 펌프에 연결시킨다. 예시의 실시양태는 또한 각각 펌프를 포함하는 베이스 저장소 및 초기 물 저장소를 제공한다. 소정량의 베이스 및 초기 물은 베이스 저장소 및 초기 물 저장소로부터 각각 제공된다. 임의의 적절한 펌프를 사용할 수 있으나, 일부 실시양태에서 예를 들면 240 bar의 압력에서 약 150 cc/min의 흐름을 제공하는 펌프를 사용하여 베이스 및 초기 물을 압출기에 제공한다. 기타 실시양태에서, 액체 주입 펌프는 200 bar에서 300 cc/min 또는 133 bar에서 600 cc/min의 흐름을 제공한다. 일부 실시양태에서, 베이스 및 초기 물은 예열기내에서 예열된다.

[0079] 펠릿, 분말 또는 플레이크 형태의 1종 이상의 베이스 중합체를 수지가 용융되는 공급기로부터 압출기의 주입구로 공급한다. 일부 실시양태에서, 분산제를 수지를 통하여 그리고 수지와 함께 1종 이상의 베이스 중합체에 첨가되며, 기타 실시양태에서, 분산제는 2축 스크류 압출기에 별도로 제공된다. 그후, 수지 용융물을 혼합 및 전달 구역으로부터 압출기의 에멀젼 구역으로 전달되며, 여기서 물 및 베이스 저장소로부터의 초기량의 물 및 베이스는 주입구를 통하여 첨가된다. 일부 실시양태에서, 분산제는 물 스트림에 추가로 또는 독점적으로 첨가될 수 있다. 일부 실시양태에서, 추가로 희석수는 압출기의 희석 및 냉각 구역에서 물 저장소로부터 물 주입구를 통하여 첨가될 수 있다. 통상적으로, 분산액은 냉각 구역내에서 30 중량% 이상의 물로 희석된다. 게다가, 희석된 혼합물은 소정의 희석 레벨이 달성될 때까지 다수회 희석될 수 있다. 일부 실시양태에서, 물을 2축 스크류 압출기에 첨가하지 않지만, 그보다는 용융물이 압출기로부터 배출된 후 수지 용융물을 함유하는 스트림에 첨가한다. 이러한 방식에서, 압출기내의 증기압 증강은 배제되며, 분산액은 2차 혼합 장치, 예컨대 회전자 고정자 혼합기내에서 형성된다.

[0080] 한 실시양태에서, 수성 분산액의 제조 방법은 (1) 1종 이상의 베이스 중합체를 선택하는 단계; (2) 1종 이상의 안정화제를 선택하는 단계; (3) 물을 포함하는 액체 매체를 선택하는 단계; (4) 임의로 하나 이상의 중화제를 선택하는 단계; (5) 물 및 임의로 1종 이상의 중화제의 존재하에서 1종 이상의 베이스 중합체와 1종 이상의 안

정화제를 용융-블렌딩하는 단계; (6) 그에 의하여 에멀젼화된 혼합물을 형성하는 단계; (7) 임의로 열을 제거하면서 상기 에멀젼화된 혼합물을 추가의 희석수와 접촉시키는 단계; (8) 그에 의하여 상기 물 중에 분산된 고체입자를 형성하는 단계; 및 (9) 상기 분산액을 형성하는 단계를 포함한다.

[0081] 가교제

수성 베이스 블렌드 조성물은 가교를 돋기 위하여 적어도 1종 이상의 가교제를 더 포함한다. 수성 베이스 블렌드 조성물은 분산액의 고형분 함유량의 총 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%의 1종 이상의 가교제를 포함한다. 예를 들면 수성 베이스 블렌드 조성물은 수성 베이스 블렌드 조성물의 고형분 함유량의 총 중량을 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 포함한다. 선택된 실시양태에서, 가교제로는 폐놀-포름알데히드 수지; 히드록시알킬아미드 수지; 우레아-포름알데히드 수지, 멜라민 포름알데히드 수지, 벤조구아나민 포름알데히드 수지, 무수물 수지를 비롯한 (이에 한정되지 않음) 아미노-포름알데히드 수지; 에폭시 수지, 에폭시 기 함유 폴리에스테르 또는 아크릴 수지 및 블록 이소시아네이트 수지를 비롯한 (이에 한정되지 않음) 에폭시 기 함유 수지 및, 그의 2종 이상의 조합을 들 수 있으며, 단, 상기 가교제의 조합은 상용성이어야만 한다.

[0083] 가교제는 수성 베이스 블렌드 조성물 배합물 중에 함유된 반응성 작용기와 반응하여 상기 작용기 사이의 가교를 도울 수 있는 화합물일 수 있다. 상기 작용기는 베이스 종합체뿐 아니라, 안정화제 모두 중에 존재할 수 있다.

[0084] 예를 들면 반응성 작용기는 유리 또는 중화된 형태의 산 기, 예컨대 카르복실산 기 또는, 또다른 성분에 의한 또다른 활성 수소를 갖는 임의의 작용기, 예컨대 알콜 기, 아미노 기, 에폭시 기 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0085] 가교제에서의 가교성 작용기는 베이스 종합체 및/또는 안정화제의 반응성 작용기와 반응 가능한 기이다. 예를 들면 카르보디아미드 기, 옥사졸린 기, 이소시아네이트 기, 히드록시알킬아미드 기, 에폭시 기, 메틸올 기, 알데히드 기, 산 무수물 기, 히드록시 기, 아자리디닐기 또는 실란 기는 가교제로서 사용될 수 있다.

[0086] 산 작용기 가교의 또다른 가능성은 전술한 산 기와 다가 금속 이온 함유 물질, 예컨대 산화아연의 반응에 의한 다가 금속 이온의 사용에 의한 것이다.

[0087] 카르복실산은 또한 강산의 촉매작용 하에서 다중작용성 올레핀 불포화 물질과의 반응에서 가교될 수 있다. 다중작용성 카르보네이트는 또한 카르복실산과 반응하여 이산화탄소를 방출하면서 에스테르 결합을 생성할 수 있다.

[0088] 별법으로 폴리올레핀 물질은 자유 라디칼 가교에 의하여 가교되고, 퍼옥시드의 첨가에 의하여 또는 예를 들면 전자 범의 조사에 의하여 개시될 수 있다.

[0089] 가교성 작용기에 관하여, 가교제에는 1개 이상이 존재할 수 있다. 별법으로 2개 이상의 가교성 작용기가 단일 분자내에 존재할 수 있다.

[0090] 상기 기재된 가교성 작용기를 갖는 가교제는 수분산된 또는 수분산성 또는 수용성 물질일 수 있다. 한 실시양태에서, 예시의 가교제는 2개 이상의 옥사졸린 기, 카르보디아미드 기, 히드록시알킬아미드 기, 에폭시 기, 이소시아네이트 기, 메틸올 기 등 또는 문자당 이들 기 수개를 함유하는 수성 단량체 또는 종합체 물질을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0091] 예시의 옥사졸린 가교제는 그의 문자내에서 2개 이상의 옥사졸린 기를 갖는 수성 종합체이며, 물질은 옥사졸린 기-함유 단량체 및 필요할 경우 에틸렌형 불포화 단량체를 중합시켜 얻을 수 있다. 대안으로, 옥사졸린 가교제는 또한 니트릴 기 및 아미노에탄올 기 사이의 반응, 히드록실알킬아미드 기 등의 탈수에 의하여 얻을 수 있다.

[0092] 2개 이상의 카르보디아미드 기를 갖는 가교제는 디이소시아네이트 화합물의 탈카르복실화 반응에 의하여 수반되는 축합 반응에 의하여 디이소시아네이트 화합물로부터 생성될 수 있다. 디이소시아네이트 화합물의 예로는 1,5-나프탈렌 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, 크실릴렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 메틸시클로헥산 디이소시아네이트 및 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 이들 화합물은 또한 혼합물로서 사용될 수 있다.

- [0093] 단일작용성 이소시아네이트는 수지 분자쇄 길이를 조절하기 위하여 포함될 수 있으며, 예컨대 페닐 이소시아네이트, 툴릴 이소시아네이트, 시클로헥실이소시아네이트, 디메틸페닐 이소시아네이트, 부틸이소시아네이트 및 나프틸 이소시아네이트가 유용하다.
- [0094] 디이소시아네이트 물질은 히드록실 기, 아미노 기, 카르복실 기, 머캅토 기, 에폭시 기 등을 갖는 지방족 화합물, 알리시클릭 화합물 또는 방향족 화합물과 부분 반응될 수 있다.
- [0095] 디이소시아네이트 화합물의 탈카르복실화에 의하여 수반되는 축합 반응에서, 카르보디이미드화 촉매를 사용할 수 있다. 상기 촉매로서 예를 들면 포스폴렌 옥시드, 예컨대 그의 1-페닐-2-포스폴렌-1-옥시드, 3-메틸-2-포스폴렌-1-옥시드, 1-에틸-2-포스폴렌-1-옥시드 및 3-포스폴렌 이성질체가 유용하다.
- [0096] 카르보디이미드 기-함유 중합체를 수성 중합체로 전환시키기 위하여, 카르보디이미드 기-함유 중합체의 분자 구조에 친수성 분절이 제공된다. 예를 들면 카르보디이미드 기를 함유하는 수성 중합체는 이소시아네이트 기와의 반응성을 갖는 작용기를 갖는 친수성 분절을 제공하여 얻을 수 있다. 친수성 분절로서 디알킬아미노 알킬아민의 4차 암모늄 염 (예를 들면 2-디메틸아미노에탄올의 4차 암모늄 염); 디알킬아미노 알킬아민의 4차 염 (예를 들면 3-디메틸아미노-n-프로필아민); 1개 이상의 반응성 히드록실 기를 갖는 알킬 술폰산 염 (예를 들면 소듐히드록시프로판술포네이트); 말단이 알콕시 기로 캡핑된 폴리에틸렌 옥시드 또는 폴리에틸렌 옥시드의 혼합물 및, 폴리프로필렌 옥시드 (예를 들면 말단 위치가 메톡시 기 또는 에톡시 기로 캡핑됨)가 유용하다.
- [0097] 에폭시 기를 함유하는 수성 가교제로서, 소르비톨 폴리글리시딜 에테르, 글리세롤 트리글리시딜 에테르, 폴리글리세롤 폴리글리시딜에테르 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르, 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜 에테르, 폴리(프로필렌글리콜) 디글리시딜 에테르, 폐놀 에틸렌옥시드 글리시딜 에테르 및 라우릴 알콜 에틸렌옥시드 글리시딜 에테르 등을 예로서 들 수 있다. 상기 이외에, 폴리옥시에틸렌 폴리올 화합물 및 산 무수물 화합물 사이의 반응에 의하여 얻은 카르복시 화합물을 반응시켜 얻은 수용성 에폭시 수지 및 그의 분자에 2개 이상의 에폭시 기를 갖는 에폭시 수지; 및 수용성 에폭시 수지 및 그의 분자에 2 개 이상의 에폭시 기를 갖는 에폭시 수지를 혼합하여 얻은 자가-에멀젼화성 에폭시 수지 조성물을 들 수 있다. 상기 수지는 예를 들면 미국 미시간주 미들랜드에 소재하는 더 다우 케미칼 컴파니로부터 XZ 92533.00, XZ 92598.00 및 XZ 92446.00의 상표명 하에 얻을 수 있다. 무수물 화합물의 예로는 바람직하게는 방향족 무수물, 예컨대 프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물 및 퍼로멜리트산 무수물; 및 시클릭 지방족 무수물, 예컨대 말레산 무수물, 숙신산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 메틸 테트라하이드로프탈산 무수물, 메틸 나드산 무수물, 알케닐 숙신산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물 및 메틸 헥사하이드로프탈산 무수물을 들 수 있으나, 구체적으로 이에 한정되지 않는다. 그의 분자에 2개 이상의 에폭시 기를 갖는 에폭시 수지에는 제한이 없으며, 에폭시 작용자가 2 이상인 모든 공지된 에폭시 수지를 사용할 수 있다. 그의 예로는 에피클로로히드린 및 다가 화합물, 예컨대, 폐놀 노볼락 및 크레졸 노볼락 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 레소르시놀, 히드로퀴논 또는 카테킨으로부터 얻은 폴리글리시딜 에테르; 알킬렌 옥시드-부가된 비스페놀 A; 폴리알콜, 예컨대 폴리프로필렌 글리콜, 1,6-헥산디올, 트리메틸올 프로판, 글리세린, 시클로헥산디메탄올; 및 폴리카르복실산, 예컨대 아디프산, 프탈산, 이량체 산 등의 폴리글리시딜 에스테르 및 폴리글리시딜 아민을 들 수 있다.
- [0098] 이소시아네이트 기를 함유하는 수성 가교제는 예를 들면 각각 원재료로서 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 및/ 또는 이소포론 디이소시아네이트를 함유하는, 이소시아누레이트 기-함유 폴리이소시아네이트, 우레토디온 기-함유 폴리이소시아네이트, 우레토디온 기/이소시아누레이트 기 함유 폴리이소시아네이트, 우레탄 기 함유 폴리이소시아네이트, 알로파네이트 기 함유 폴리이소시아네이트, 비우레트 기 함유 폴리이소시아네이트, 카르보디이미드 기 함유 폴리이소시아네이트 및 우레토디온 기 함유 폴리이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 물질 1종 이상을 주로 함유하는 폴리이소시아네이트; 및 폴리-에틸렌 옥시드 단위 3개 이상을 함유하는 폴리에틸렌 에테르 알콜 또는 이소시아네이트 기와 반응할 수 있는 활성 수소 기 1개 이상을 갖는 친수성 계면활성제와, 원료로서 지방산 및 히드록실 함유 화합물의 단소의 수의 합이 8 이상이며 그리고 이소시아네이트 기와 반응할 수 있는 활성 수소 기 1개 이상을 갖는 지방산 에스테르를 반응시켜 얻은 자가-에멀젼화성 폴리이소시아네이트를 들 수 있다. 상기 이외에, 이를 디이소시아네이트 화합물의 알로파네이트화 반응, 카르보디이미드화 반응, 우레토디온화 반응 및 비우레트화 반응에 의하여 얻은 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트 및/또는 이소포론 디이소시아네이트 및 활성 수소 기-함유 화합물 또는 폴리이소시아네이트 사이의 반응에 의하여 얻은 우레탄 기-함유 폴리이소시아네이트를 들 수 있다.
- [0099] 알데히드로부터 유래하는 적절한 가교제의 예로는 수-분산된 또는 수-분산성 또는 수용성 폐놀 포름알데히드 수지, 아미노 포름알데히드 수지 또는 그의 조합을 들 수 있다.

- [0100] 폐놀 포름알데히드 가교제는 알데히드와 폐놀의 반응 생성물을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 바람직한 알데히드로는 포름알데히드 및 아세트알데히드를 들 수 있으나, 배타적인 것은 아니다. 다양한 폐놀을 사용할 수 있으며, 예컨대 폐놀, 크레졸, p-페닐페놀, p-tert-부틸페놀, p-tert-아밀페놀, 시클로펜틸페놀, 크레실산, 비스페놀-A, 비스페놀-F 등 및 그의 조합을 들 수 있으나, 배타적인 것은 아니다. 또한, 산 작용성 폐놀은 폐놀 포름알데히드 수지의 제조에 사용될 수 있다. 가교제는 알콜 또는 폴리올로 에테르화되거나 또는 에테르화되지 않을 수 있다. 이들 폐놀 포름알데히드 수지는 물 중에서 가용성 또는 자가-에멀젼화성일 수 있거나 또는 콜로이드 안정화제, 예컨대 폴리비닐 알콜을 사용하여 안정화될 수 있다.
- [0101] 아미노 포름알데히드 가교제로는 알데히드와 아미노 또는 아미도 기 함유 분자의 반응 생성물을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 예시의 알데히드로는 포름알데히드 및 아세트알데히드를 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 다양한 아미노 또는 아미도 기 함유 분자를 사용할 수 있으며, 예컨대 우레아, 멜라민, 벤조구아나민, 아세토구아나민, 글리콜우릴 등을 들 수 있으나, 배타적인 것은 아니다. 적절한 가교 수지로는 멜라민-포름알데히드, 우레아-포름알데히드, 벤조구아나민-포름알데히드, 아세토구아나민-포름알데히드, 글리콜우릴-포름알데히드 수지를 들 수 있다. 또한, 아미노 포름알데히드 수지의 메틸을 기는 1가 지방족 알콜, 예컨대 메탄올 및/또는 n-부탄올의 기 중 하나 이상으로 부분 또는 완전 에테르화될 수 있다. 이들 아미노 포름알데히드 수지는 물 중에서 가용성 또는 자가-에멀젼화성일 수 있거나 또는 콜로이드 안정화제, 예컨대 폴리비닐 알콜을 사용하여 아미노 포름알데히드 분산액을 안정화시킬 수 있다.
- [0102] 수용성 또는 수분산성이며 그리고 본 발명의 목적에 유용한 시판 중인 아미노-포름알데히드 수지로는 사이멜(Cymel)™ 301, 사이멜™ 303, 사이멜™ 370 및 사이멜™ 373 (모두 벨기에 브뤼셀에 소재하는 사이텍 서퍼스 스페셜티즈(Cytec Surface Specialties)의 제품임)을 들 수 있다. 아미노 화합물과 반응하여 수지상 물질을 형성하는데 사용되는 기타 알데히드로는 크로톤 알데히드, 아크릴레이인 또는, 알데히드, 예컨대 헥사메틸렌-테트라민, 파르알데히드 등을 생성하는 화합물을 들 수 있다.
- [0103] 카르복실산 기에 대한 가교제의 또다른 유형으로는 수용성 히드록시알킬아미드 가교제, 예컨대 비스(N,N'-디히드록시에틸)아디파미드 등을 들 수 있다. 상기 화합물은 스위스에 소재하는 이엠에스-프리미드(EMS-PRIMID)로부터의 프리미드(PRIMID)™의 상표명 하에 시판 중인 가교제 수지, 예를 들면 프리미드™ XL-522, 프리미드™ SF-4510 및 프리미드™ QM-1260이다.
- [0104] 1종 이상의 가교제는 수성 분산액 배합 공정의 일부로서 수성 폴리올레핀 분산액에 첨가될 수 있거나; 또는 별법으로 1종 이상의 가교제는 수성 폴리올레핀 분산액 후분산 배합 공정에 첨가될 수 있거나; 또는 또다른 별법으로 1종 이상의 가교제는 본원에 추가로 기재된 바와 같이 수성 베이스 블랜드 조성물에 첨가될 수 있다.
- [0105] 코팅된 용기에 수용하고자 하는 식품 및/또는 음료의 유형 및 필요시 코팅 성질에 의존하여, 수개의 가교제를 조합하는 것이 이로울 수 있거나 또는 일부 가소제가 다른 것보다 더 적합할 수 있다. 일부 가교제는 모든 적용예에 적합하지 않을 수도 있다. 일부 가교제는 적절한 경화를 위하여 촉매의 첨가를 필요로 할 수 있다.
- [0106] 가교제는 가교제를 함유하지 않는 동일한 배합물을 비하여 더 높은 값의 MEK 이중 마찰로 나타나는 열경화성 네트워크를 증강시키는 것을 도울 것이다.
- [0107] 임의의 아크릴 에멀젼 성분
- [0108] 아크릴 에멀젼 성분은 아크릴 에멀젼의 중량을 기준으로 20 내지 70, 예를 들면 40 내지 60 또는 별법으로 45 내지 60, 중량%의 아크릴 고형분을 포함할 수 있다. 아크릴 에멀젼 중에 존재하는 아크릴 고형분은 75 내지 450, 예를 들면 115 내지 375 또는 별법으로 150 내지 300 nm 범위 내의 평균 중량 입도 직경을 갖는다. 아크릴 에멀젼 성분 중에 존재하는 아크릴 중합체는 아크릴 단량체의 총 중량을 기준으로 산 단량체 0.25 내지 5, 예를 들면 0.25 내지 3 또는 별법으로 0.5 내지 2.5 또는 별법으로 1 내지 2 중량% 범위 내의 산 레벨을 갖는다. 아크릴 에멀젼 성분 중에 존재하는 아크릴 중합체는 200,000 내지 5,000,000 g/몰, 예를 들면 200,000 내지 1,000,000 g/몰 또는 별법으로 200,000 내지 750,000 g/몰 범위 내의 중량 평균 분자량을 갖는다. 아크릴 에멀젼 성분 중에 존재하는 아크릴 중합체는 0 내지 100°C, 예를 들면 7 내지 100°C 또는 별법으로 10 내지 80°C 또는 별법으로 20 내지 65°C 범위 내의 유리 전이 온도 (Tg)를 갖는다. 본 발명의 아크릴 에멀젼 성분은 7 내지 10, 예를 들면 7 내지 9 범위 내의 pH를 갖는다.
- [0109] 본 발명의 상이한 실시양태에서, 아크릴 에멀젼 성분은 아크릴 단량체의 중량을 기준으로 0.25 내지 5, 예를 들면 0.25 내지 3 또는 별법으로 0.5 내지 2.5 또는 별법으로 1 내지 2 중량%의 공중합된 에틸렌형 불포화 카르복실산 단량체, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 푸마르산, 말레산, 모노메틸

이타코네이트, 모노메틸 푸마레이트, 모노부틸 푸마레이트 및 말레산 무수물을 함유할 수 있다.

[0110] 적절한 모노-에틸렌형 불포화 산 또는 2산 단량체로는 예를 들면 (메트)아크릴산, 이타콘산, 모노메틸 이타코네이트, (메트)아크릴옥시프로피온산, 아코니트산, 푸마르산, 크로톤산, 말레산, 그의 무수물, 예를 들면 말레산 무수물; 모노메틸 말레이트; 모노알킬 이타코네이트; 모노알킬 푸마레이트, 예를 들면 모노메틸 푸마레이트; 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산; 비닐 술폰산; 스티렌 술폰산; 1-알릴옥시-2-히드록시프로판 술폰산; 알킬 알릴 술폰산; 술폰에틸 (메트)아크릴레이트; 포스포알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대 포스포에틸 (메트)아크릴레이트; 포스포디알킬 (메트)아크릴레이트; 및 알릴 포스페이트를 들 수 있다. 바람직한 산 단량체는 (메트)아크릴산, 이타콘산, 푸마르산 및 말레산을 들 수 있다.

[0111] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 아크릴 에멀젼 성분은 아크릴 단량체의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하의 공중합된 다중-에틸렌형 불포화 단량체, 예컨대, 예를 들면 알릴 메타크릴레이트, 디알릴 프탈레이트, 1,4-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,2-에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 및 디비닐 벤젠을 함유할 수 있다.

[0112] 한 실시양태에서, 아크릴 에멀젼 중합체, 예를 들면 단독중합체 또는 공중합체는 예를 들면 단량체 성분, 물 및 계면활성제 (사용시)를 반응 용기에 한꺼번에 또는 점진적으로 충전하고, 용기를 불활성 기체, 예를 들면 질소로 페징하고, 용기를 50 내지 100°C 범위 내의 반응 온도로 가열하여 생성될 수 있다. 반응 용기가 소정 반응 온도에 도달할 경우, 하나 이상의 개시제를 반응 용기에 첨가한다. 반응은 종합 공정을 완료하기에 충분한 기간, 예를 들면 1 내지 4 시간 범위 내의 기간 동안 지속한다. 반응이 거의 완료 또는 완료시, 반응 용기 및 그 내부에 함유된 반응 내용물을 냉각시킨다. 이러한 합성은 물 중의 중합체, 예를 들면 단독중합체 또는 공중합체를 포함하는 수성 중합체 조성물을 생성한다. 일부 경우에서, 조성물은 유백색 에멀젼의 외관을 가지며, 기타의 경우에는 맑거나 또는 뿐연 용액으로 보인다.

[0113] 공중합체의 제조 방법은 (메트)아크릴레이트, 폴리스티렌일 수 있는 씨드 또는 에멀젼의 입자 크기를 제어하는데 유용한 기타 씨드의 사용을 포함할 수 있다. 당업계에서 공지되어 있는 바와 같이, 초기 씨드의 조절은 생성된 공중합체에서 입도의 범위를 조절하는데 사용될 수 있다.

[0114] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 그의 혼합물을 의미하며, 본원에서 사용된 용어 "(메트)아크릴"은 아크릴, 메타크릴 및 그의 혼합물을 의미한다.

[0115] 적절한 모노-에틸렌형 불포화 단량체로는 비이온계 단량체, 예를 들면 (메트)아크릴 에스테르 단량체, 예를 들면 C₁-C₃₀ (시클로)알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들면 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 테실 아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트; (메트)아크릴아미드, 치환된 (메트)아크릴아미드, 예컨대 N-알킬 (메트)아크릴아미드 및 N,N-디알킬 (메트)아크릴아미드; 에틸렌; 프로필렌; 스티렌 및 치환된 스티렌; 부타디엔; 비닐 에스테르, 예컨대 비닐 아세테이트 및 비닐 부티레이트; 염화비닐, 비닐 톨루엔 및 비닐 벤조페논; (메트)아크릴로니트릴; 및 할로겐화비닐리덴, 예컨대 염화비닐리덴을 들 수 있다. 적절한 이온성 및 친수성 모노-에틸렌형 불포화 단량체로는 예를 들면 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트; 글리시딜 (메트)아크릴레이트; 모노-에틸렌형 불포화 산 단량체; 아세토아세톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 아세토아세톡시알킬 (메트)아크릴레이트; 아민-기 함유 단량체, 예컨대 비닐 이미다졸, 2-(3-옥사졸리디닐)에틸 (메트)아크릴레이트 및 아민-작용성 (메트)아크릴레이트, 예컨대 tert-부틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트 및 N,N-디메틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트; N-비닐 피롤리돈; 소듐 비닐 술포네이트; 포스포에틸 (메트)아크릴레이트; 아크릴아미도 프로판 술포네이트; 디아세톤 아크릴아미드; 에틸렌우레이도-작용성 단량체; 이소시아나토알킬 (메트)아크릴레이트 및 알릴 아세토아세테이트를 들 수 있다.

[0116] 음이온계, 비이온계 및 양쪽성 표면 활성제, 즉 계면활성제는 공중합체 합성 공정에 사용될 수 있다.

[0117] 아크릴 에멀젼은 예를 들면 열, 산화환원 (산화환원 촉매 사용), 광화학 및 전기화학 개시를 비롯한 자유 라디칼 중합에 의하여 중합될 수 있다. 적절한 자유 라디칼 개시제 또는 산화제로는 예를 들면 과황산염, 예를 들면 암모늄 및/또는 알칼리 금속 과황산염; 퍼옥시드, 예를 들면 소듐 또는 포타슘 히드로퍼옥시드, t-알킬 퍼옥시드, t-알킬 히드로퍼옥시드, 디쿠밀 히드로퍼옥시드; 또는 t-알킬 퍼에스테르 (여기서 t-알킬 기는 5개 이상의 탄소 원자를 포함함); 과봉산 및 그의 염, 예를 들면 과봉산나트륨; 과인산 및 그의 염; 과망간산칼륨; 및 퍼옥시이황산의 암모늄 또는 알칼리 금속 염을 들 수 있다. 상기 개시제는 단량체의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 3.0 중량% 범위 내의 양으로 사용될 수 있다.

- [0118] 적절한 산화환원 촉매는 적절한 환원제와 함께 산화제 하나 이상을 포함한다. 적절한 환원제로는 예를 들면 단량체의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5.0 중량%의 양으로 사용될 수 있는 소듐 술폭실레이트 포름알데히드; (이소)아스코르브산; 황-함유 산의 알칼리 금속 및 암모늄 염, 예컨대 (중)아황산나트륨, 티오황산나트륨, 차아황산나트륨, (수)황화나트륨 또는 디티온산나트륨; 포르마딘술핀산; 히드록시메탄술폰산; 소듐 2-히드록시-2-술피나토아세트산; 아세톤 바이솔파이트; 아민, 예컨대 에탄올아민, 글리콜산; 글리우실산 수화물; 락트산; 글리세르산, 말산; 타르타르산; 및 그의 염을 들 수 있다.
- [0119] 철, 구리, 망간, 은, 백금, 바나듐, 니켈, 크롬, 팔라듐 또는 코발트의 산화환원 반응 촉매화 금속 염은 상기 중합체의 제조를 위하여 첨가될 수 있다. 사용된 촉매 금속 염의 통상의 레벨은 0.01 ppm 내지 25 ppm 범위내이며, 단량체의 총 중량을 기준으로 1.0 중량% 이하 범위내일 수 있다. 2종 이상의 촉매 금속 염의 혼합물도 또한 유용하게 사용될 수 있다. 촉매 금속 염과 함께 사용될 수 있는 퀄레이트화 리간드로는 다좌배위자 아미노카르복실레이트 리간드, 예를 들면 니트릴로트리아세트산 (NTA, 4좌배위자 리간드), 에틸렌 디아민 디아세트산 (EDDA, 4좌배위자 리간드), N-(히드록시에틸) 에틸렌 디아민 트리아세트산 (HEDTA, 5좌배위자 리간드) 및 에틸렌 디아민 테트라아세트산 (EDTA, 6좌배위자 리간드)을 들 수 있다.
- [0120] 임의의 중합에서 임의의 단량체는 물 중의 애멸견으로서 또는 물 중의 애멸견으로서가 아닌 니트 상태로 첨가될 수 있다. 단량체는 반응 기간에 걸쳐 선형 또는 비선형으로 연속적으로 또는 1회 이상의 첨가로 또는 그의 조합으로 첨가될 수 있다. 적절한 계면활성제로는 양이온계, 음이온계 및 비이온계 계면활성제를 들 수 있다. 음이온계 안정화된 애멸견 중합체는 하나 이상의 비이온계 계면활성제와 함께 음이온계 계면활성제 또는 그의 혼합물에 의하여 안정화될 수 있다. 통상의 계면활성제는 단량체의 중합 이전에, 도중에 그리고 이후에 애멸견 중합계를 안정화시키는데 사용될 수 있다. 이를 통상의 계면활성제는 일반적으로 중합에서 단량체의 총 중량을 기준으로 0.1 % 내지 6 중량%의 레벨로 존재할 것이다. 1종 이상의 음이온계, 비이온계 또는 양쪽성 계면활성제 또는 그의 혼합물을 사용할 수 있다. 음이온계 애멸견화제의 예로는 소듐 라우릴 슬레이트, 소듐 도데실 벤젠 술포네이트, 디옥틸술포숙시네이트, 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 슬레이트, 소듐 도데실 디페닐옥시드 디술포네이트 및 기타 디페닐술포네이트 유도체 및 tert-옥틸펜옥시에톡시폴리(39)에톡시에틸 슬레이트의 나트륨 염을 들 수 있다. 유리 산 형태 그리고 기타 반대이온과의 염 형태로 계면활성제, 예를 들면 도데실벤젠 술폰산 및 도데실벤젠 술폰산 암모늄 염을 또한 사용할 수 있다.
- [0121] 한 실시양태에서, 아크릴 애멸견은 단일 단계 또는 다단계 중합체일 수 있다. 또한 한 성분은 더 높은 Tg (경질)를 갖는 다른 성분에 비하여 더 낮은 Tg (연질)를 가지며, 한 성분은 다른 성분의 존재하에서 중합되는 경질-연질 중합체 입자로서 지칭되는 아크릴 애멸견 중에 존재하는 다단계 아크릴 중합체를 생성하는데 사용되는 중합 기법은 당업계에 공지되어 있다. 경질-연질 중합체 입자는 통상적으로 다단계 수성 애멸견 중합 공정에 의하여 생성되며, 여기서 조성이 상이한 2 이상의 단계는 순차적 방식으로 중합된다. 경질-연질 중합체 입자를 생성하기에 적절한 다중-단계 중합 기법은 예를 들면 미국 특허 제4,325,856호, 제4,654,397호 및 4,814,373호에 개시되어 있다. 경질-연질 중합체를 생성하기 위한 다단계 중합 공정에서, 연질 중합체 또는 경질 중합체는 물 중의 제1의 중합체 입자의 분산에 이어서 제1의 중합체 입자의 존재하에서 다른 중합체 (경질 중합체 또는 연질 중합체 각각)의 중합에 의하여 경질-연질 입자를 제공하여 생성된다.
- [0122] 또한, 아크릴 애멸견은 Tg가 상이한 2종 이상의 아크릴 애멸견의 블렌드일 수 있으며, 여기서 2 이상의 Tg 사이의 차이는 10°C 이상이다.
- [0123] 본원에서 사용된 바와 같이, 다른 의미로 명시하지 않는다면, 아크릴 애멸견 및 그의 성분에 관하여 (아크릴 애멸견의 경우) 용어 "평균 입도"는 브룩헤이븐 인스트루먼츠 코포레이션(Brookhaven Instruments Corp.) (미국 뉴욕주 헐츠빌 소재)의 BI-90 입도 분석기를 사용하여 광산란 (LS)에 의하여 측정시의 입도를 의미한다.
- [0124] 본원에서 사용된 바와 같이, 다른 의미로 명시하지 않는다면, (아크릴 애멸견의 경우) 어구 "분자량"은 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA) 또는 폴리스티렌 (PS) 표준물질에 대한 젤 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의하여 측정시의 중량 평균 분자량을 지칭한다.
- [0125] 본원에서 사용된 바와 같이, 다른 의미로 명시하지 않는다면, 아크릴 애멸견 및 그의 성분에 관하여 중합체의 용어 "Tg" 또는 "유리 전이 온도"는 하기 팍스(Fox) 방정식 (문헌[T. G. Fox, *Bull. Am. Physics Soc.*, Volume 1, Issue No. 3, page 123 (1956)])을 사용하여 계산한 중합체의 Tg를 지칭한다:

$$\frac{1}{Tg} = \frac{w_1}{Tg_{(1)}} + \frac{w_2}{Tg_{(2)}}$$

[0126]

[0127] 공중합체의 경우, w_1 및 w_2 는 2종의 공단량체의 중량 분율을 지칭하며, $Tg_{(1)}$ 및 $Tg_{(2)}$ 는 2종의 해당 단독중합체의 유리 전이 온도를 지칭한다. 다양한 단독중합체의 Tg 는 예를 들면 문헌[Polymer Handbook, edited by J. Brandrup and E. H. Immergut, Interscience Publishers]에서 찾아볼 수 있다. 아크릴 에멀젼 및 그의 성분에 관한 중합체의 "실험 Tg "는 Tg 값으로서 온도 전이에 대한 열류에서의 중간점을 사용한 시차 주사 열량계 (DSC)에 의하여 측정한다. DSC 측정에 대한 통상의 가열 속도는 20°C/분이다.

[0128]

수계 블렌드 조성물의 형성

[0129]

상기 기재된 바와 같은 다양한 수성 폴리올레핀 분산액 성분은 다양한 수단, 예를 들면 혼합기, 예컨대 인-라인 혼합기로도 또한 공지된 정적 혼합기 또는 진탕 탱크에 의하여 함께 블렌딩되어 수계 블렌드 조성물을 형성한다. 수계 블렌드 조성물은 하나 이상의 코팅 배합 성분, 예컨대 하나 이상의 용매, 하나 이상의 촉매, 하나 이상의 산화방지제, 하나 이상의 윤활제 및 하나 이상의 추가의 코팅 배합물 성분 및 그의 조합을 첨가하여 코팅 조성물로 추가로 배합할 수 있다. 하나 이상의 코팅 배합물 성분은 수계 블렌드 조성물을 생성한 후 수계 블렌드 조성물에 첨가될 수 있거나 또는 별법으로 하나 이상의 코팅 배합물 성분은 수계 블렌드 조성물 또는 그의 성분, 즉 수성 폴리올레핀 분산액의 제조 중에 첨가될 수 있다.

[0130]

코팅 적용예 및 코팅된 용기 또는 폐쇄 장치의 형성

[0131]

본 발명의 수계 블렌드 조성물은 예를 들면 용기, 예를 들면 캔, 코팅 적용예 또는 폐쇄 장치 코팅 적용예에 사용될 수 있다. 그러한 코팅된 용기 장치는 캔, 예컨대 음료캔, 식품캔; 에어로졸 용기, 예컨대 비-식료품, 예를 들면 헤어 스프레이, 염모제 또는 컬러 스프레이 래커용 용기; 드럼; 케그; 들통; 장식용 깡통; 오픈 트레이; 튜브; 병; 모노블록; 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 코팅된 폐쇄 장치로는 캡, 뚜껑, 예컨대 요거트 및 버터 용기용 알루미늄박에 기초한 뚜껑 또는 왕관 롤크 마개; 유리 자(jar) 및 병용 마개 (closure), 예컨대 롤-온 마개, 진공 마개, 절취 방지형 마개, 캔 마개용 이지 페일(easy peel) 뚜껑 및 캔용 이지 오픈 엔드(easy open end) 또는 캔용 통상의 엔드를 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 캔은 2 피스 캔 또는 3 피스 캔일 수 있다. 음료 캔은 맥주캔, 탄산 청량 음료 캔, 에너지 드링크 캔, 아이소토닉 드링크 캔, 물 캔, 쥬스 캔, 티 캔, 커피 캔, 밀크 캔 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 식품 캔은 야채 캔, 과일 캔, 미트 캔, 스프 캔, 인스턴트 식품 캔, 생선 캔, 식용유 캔, 소스 캔 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 캔은 임의의 형상을 가질 수 있으며, 예를 들면 상기 캔은 원통형 형상, 입방체, 구체, 반-구체, 병 형상, 세장형 입방체 형상, 알거나 또는 긴 형상, 둥글거나 또는 직사각형 형상 또는 임의의 기타 적절한 형상을 가질 수 있다. 본 발명에 의한 코팅된 용기 장치는 임의의 통상의 방법에 의하여 형성될 수 있다. 예를 들면 코팅된 용기 장치는 스템핑, 드로잉, 재드로잉, 월 아이어닝(wall ironing), 벤딩, 비딩, 엠보싱, 디보싱, 플랜징, 넥킹(necking), 연신, 블로우-연신 및 임의의 기타 적절한 통상의 방법에 의하여 형성될 수 있다. 상기 방법은 일반적으로 당업자에게 공지되어 있다. 수계 블렌드 조성물은 예를 들면 금속 기재, 예를 들면 금속 시트 또는 금속 호일에 적용한 후, 코팅된 기재를 코팅된 용기 장치 또는 코팅된 폐쇄 장치로 형성할 수 있다. 별법으로 금속 기재는 용기 장치 또는 폐쇄 장치로 형성될 수 있으며, 그후 용기 장치 또는 폐쇄 장치는 하나 이상의 수계 블렌드 조성물로 코팅하여 코팅된 용기 장치 또는 코팅된 폐쇄 장치를 형성한다. 코팅은 임의의 방법, 예를 들면 롤러 코팅, 스프레이 코팅, 분말 코팅, 침지 코팅, 전착 코팅, 프린팅, 하도 코팅, 플로우 코팅 및/또는 커튼 코팅에 의하여 적용될 수 있다.

[0132]

금속 기재의 하나 이상의 표면에 적용된 하나 이상의 수계 블렌드 조성물은 임의의 통상의 건조 방법에 의하여 건조될 수 있다. 상기 통상의 건조 방법으로는 공기 건조, 대류 오븐 건조, 열풍 건조 및/또는 적외선 오븐 건조를 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 건조 공정 중에, 1종 이상의 가교제를 포함하는 1종 이상의 베이스 중합체, 안정화제 또는 그의 조합의 가교가 발생될 수 있다. 추가의 경화는 방사선 경화, 예를 들면 전자빔 경화에 의하여 발생될 수 있다. 금속 기재의 하나 이상의 면에 적용된 하나 이상의 수계 블렌드 조성물은 임의의 온도에서 건조될 수 있다. 금속 기재의 하나 이상의 면에 적용된 하나 이상의 수계 블렌드 조성물은 약 60°F (15.5°C) 내지 약 700°F (371°C) 범위 내의 온도에서 약 40 분 미만, 예를 들면 20 분 미만, 10 분 미만, 5 분 미만, 2 분 미만, 1 분 미만, 20 초 미만의 기간 동안 건조시킬 수 있다. 약 60°F (15.5°C) 내지 약 700°F (371°C)로부터의 모든 개개의 수치 및 하부범위는 본원에 포함되며 그리고 본원에 개시되며; 예를 들면 금속 기

재의 하나 이상의 면에 적용된 하나 이상의 수계 블렌드 조성물은 약 60°F (15.5°C) 내지 약 500°F (260°C) 범위 내의 온도에서 약 40 분 미만, 예를 들면 20 분 미만, 10 분 미만, 5 분 미만, 2 분 미만, 1 분 미만의 기간 동안 건조될 수 있거나 또는 별법으로 금속 기재의 하나 이상의 면에 적용된 하나 이상의 수계 블렌드 조성물은 약 60°F (15.5°C) 내지 약 450°F (232.2°C) 범위 내의 온도에서 약 40 분 미만, 예를 들면 20 분 미만, 10 분 미만, 5 분 미만, 2 분 미만, 1 분 미만의 기간 동안 건조시킬 수 있다.

[0133] 코팅된 금속 기재는 하나 이상의 통상의 코팅 조성물로 더 코팅될 수 있거나 또는 하나 이상의 다른 층에 추가로 적층될 수 있다. 상기 통상의 코팅 조성물은 일반적으로 당업자에게 공지되어 있으며, 이의 예로는 에폭시 수지 코팅 조성물, 아크릴레이트계 코팅 조성물 및 폴리에스테르계 코팅 조성물을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 적층 방법은 일반적으로 공지되어 있으며, 예시의 적층물 중은 폴리에스테르 적층물, 폴리올레핀계 적층물, 예컨대 폴리프로필렌 적층물을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0134] 금속 기재의 하나 이상의 면에 적용된 하나 이상의 수계 블렌드 조성물은 ASTM-D 3359-08에 의하여 측정한 적어도 3B; 예를 들면 5B의 크로스 컷 부착력 등급을 가질 수 있다. 금속 기재의 하나 이상의 면에 적용된 하나 이상의 수계 블렌드 조성물은 10 이상의 메틸 에틸 케톤 (MEK) 이중 마찰 등급을 가질 수 있다. 금속 기재의 하나 이상의 면에 적용된 하나 이상의 수계 블렌드 조성물은 가드너(Gardner) "커버올(COVERALL)" 벤드 테스트기 IG 1125에 의하여 측정한 90% 이상의 웨지 벤드 패스 등급을 가질 수 있다.

실시예

[0136] 하기 실시예는 본 발명을 예시하지만, 이로써 본 발명의 범주를 한정하고자 하는 것은 아니다.

수성 폴리올레핀 분산액 A (POD A)의 제조

[0138] 수성 폴리올레핀 분산액 A (POD A)는 하기 표 1에 제시된 배합 성분에 기초하여 하기 절차에 의하여 생성하였다. 베이스 중합체로서 더 다우 케미칼 컴파니가 시판하는 대략 32 내지 38 g/10 분 (ASTM D 1238, 230°C/2.16 kg) 범위 내의 용융 지수를 갖는 폴리프로필렌인 PP 6D43, 제1의 안정화제로서 더 다우 케미칼 컴파니가 시판하는 대략 19.5 내지 21.5 중량% 범위 내의 아크릴산 함유량 및 약 300 g/10 분 (ASTM D 1238, 190°C /2.16 kg)의 용융 지수를 갖는 에틸렌 아크릴산 공중합체인 프리마코르™ 5980i (CAS No. 9010-77-9) 및, 제2의 안정화제로서 클라리언트 코포레이션이 시판하는 약 130 내지 150°C의 연화점을 갖는 말레산 무수물 그래프팅 폴리프로필렌인 리코센 6452를, 전달 및 용융시키는 조절된 속도 공급기에 의하여 25 mm 직경의 2축 스크류 압출기에 공급하였다. 압출기 온도 프로파일은 중화제로서 초기 물 및 DMEA, 디메틸에탄올아민 (CAS No. 108-01-0)의 첨가전 약 160°C까지 상승시킨 후, 희석수를 첨가한 후 압출기의 단부에서 100°C 미만의 온도로 다시 냉각시켰다. 압출기 속도는 약 1,200 rpm이었다. 아민 중화와 물을 함께 혼합하고, 초기 물 주입점에서 압출기에 공급하였다. 희석수를 제2의 펌프를 통하여 공급하고, 압출기의 희석 구역으로 주입하였다. 초기 물 및 희석수 스트림을 임의로 압출기 온도로 예열시켰다. 압출기 출구에서, 역류압 조절기를 사용하여 압출기 배럴 내부의 적절한 압력으로 조절하여 작동 온도에서 증기 형성을 감소시켰다. 생성된 분산액을 냉각시키고, 200 마이크로미터 필터를 통하여 여과하였다.

표 1

수성 분산액	베이스 중합체 (g/min)	제1의 안정화제 (g/min)	제2의 안정화제 (g/min)	중화제 (ml/min)	초기 물 속도 (ml/min)	희석수 속도 (ml/min)	평균 입도 직경 (마이크로미터)
POD A	6D43 폴리프로필렌 (212)	프리마코르™ 5980i (68)	리코센™ 6452 (23)	DMEA (31)	70	240	1.0

[0139]

코팅 조성물 1-11의 제조

[0140] 가교제 (즉, 프리미드 QM1260 또는 폐놀성 GPRI 4003)를 실험실 혼합기에서 혼합하여 중간 전단에서 수성 폴리올레핀 분산액 A ("POD A")에 첨가하여 수성 분산액 블렌드 1-11을 형성하였다. 수계 블렌드 조성물 1-11을 약 5 분 동안 혼합한 후, 염기성 (pH 9-10) 물에 이어서 부탄올/부틸 셀로솔브의 용매 블렌드 (1:1 비)를 수계 블렌드 조성물 1-11에 중간 전단 하에서 서서히 첨가하였다. 아민 중화된 도데실벤젠 술폰산 (DDBSA) 촉매 (네이큐어(Nacure) 5925)를 폐놀성 수지와 함께 사용하고, 이때 중간 전단 하에서 첨가하고, 추가의 약 5 분 동안 추

가로 혼합하였다. 용매 블렌드는 또한 높은 경화 온도에서 폴리올레핀 분산액을 보호하는데 사용된 이르가녹스 (Irganox)TM 1010, 산화방지제를 함유하였다. 4 온스의 입구가 넓은 유리 병에서 테플론(Teflon) 패들 블레이드 교반기를 사용하여 모든 혼합을 완료하였다. 염기성 물은 787 g 탈이온수 및 2.36 g 디메틸에탄올아민 (DMEA)을 함유하였으며, 약 9-10의 pH를 가졌다. 용매 블렌드는 152 g 부탄올, 152 g 부틸 셀로솔브 및 0.14 g 이르가녹스 1010을 포함하였다. 코팅 조성물 배합 성분은 하기 표 2 (프리미드 QM 1260와의 코팅 배합물) 및 표 3 (페놀 수지 GPRI 4003과의 코팅 배합물)에 보고한다.

표 2

코팅 조성물	POD 양 (g)	프리미드 :산 비	프리미드 양 (g)	물 양 (g)	용매 블렌드 양 (g)	총 배합량 (g)	총 배합 고형분 %	샘플 외관
1	25.00	1:1	0.72	25.79	8.96	60.47	20	균질함
2	25.00	0.75:1. 0	0.54	25.79	8.96	60.29	20	균질함
3	25.00	0.5:1.0	0.36	25.79	8.96	60.11	20	균질함
4	25.00	0.25:1. 0	0.18	25.79	8.96	59.93	20	균질함
5	25.00	0.2:1.0	0.14	25.79	8.96	59.89	20	균질함
6	25.00	0.1:1.0	0.07	25.79	8.96	59.82	20	균질함
7	50.00	0.05:1. 0	0.07	51.58	17.93	119.57	20	균질함
8	15.00	없음	0.00	15.47	5.38	35.85	20	균질함

[0142]

표 3

코팅 배합물	POD 양 (g)	GPRI 4003 레벨 (고형분 기준)	GPRI 4003 양 (g)	네이큐어 5925 양 (g)	물 양 (g)	용매 블렌드 양 (g)	총 배합량 (g)	총 배합 고형분 %	샘플 외관
9	17.50	30%	7.56	0.06	25.72	8.96	59.81	20	상당한 침전
10	20.00	20%	5.04	0.06	25.75	8.96	59.81	20	약간의 침전
11	22.50	10%	2.52	0.06	25.77	8.96	59.81	20	약간의 침전

[0143]

코팅 적용 예

[0144]

알루미늄 패널 (을 포일즈(Al Foils)로부터의 .009×4"×12"로 측정된 캔 스톡 클린 알루미늄)을 아세톤으로 세정하고, 건조시켰다. 약 3 g의 각각의 본 발명의 코팅 배합물 1-11을 3.6 밀 #36 권선 드로우다운 바아를 통하여 알루미늄 패널에 각각 적용하여 알루미늄 패널의 한면을 코팅하였다. 각각의 코팅 조성물 1-11을 생성한 후 약 1 시간에 코팅 적용을 완료하였다. 그후, 패널을 대류 오븐내에서 솔리드 알루미늄 판의 덩어리에 넣어서 130 초 동안 400°F에서 경화시켰다. 코팅된 알루미늄 패널을 하기 기재된 절차에 의하여 코팅 두께, 살균 (레토르트) 전 크로스 컷 부착력, 살균 (레토르트) 후 크로스 컷 부착력 및 블러쉬(blush)에 대하여 테스트하였다. 결과를 하기 표 4에 보고한다.

표 4

코팅 배합	주	코팅 두께 (마이크로미터)	건식 부착력	코팅 외관 (락트산 레토르트 후 불러쉬)	습식 부착력 (121°C에서 락트산 레토르트 30분 후)	코팅 외관 (물 레토르트 후 불러쉬)	습식 부착력 (129°C에서 물 레토르트 30분 후)
1	1:1 프리미드	12.0	5B	5	3B	5	5B
2	0.75:1 프리미드	12.5	5B	5	4B	5	5B
3	0.5:1.0 프리미드	11.2	5B	5	5B	5	5B
4	0.25:1 프리미드	10.8	5B	5	5B	5	5B
5	0.2:1 프리미드	10.0	5B	5	5B	5	5B
6	0.1:1 프리미드	11.8	5B	4	5B	4	3B
7	0.05:1 프리미드	10.5	4B	5	3B	3	0B
8	POD 단독	11.3	5B	4	0B	4	0B
9	30% 페놀	10.3	5B	5	4B	5	4B
10	20% 페놀	10.2	5B	5	5B	5	5B
11	10% 페놀	9.6	5B	5	5B	5	3B

[0146]

테스트 방법

[0148]

테스트 방법은 하기를 포함한다:

[0149]

레토르트 전 크로스-컷 부착력 (건식 부착력)

[0150]

ASTM-D 3359-02, 테이프 테스트, 방법 B에 의한 부착력 측정에 의하여 새로 부러뜨린 면도날 및 스테인레스 스틸 템플레이트를 사용하여 11개의 라인을 스코어링하여 크로스-컷 부착력을 측정한다. 이러한 방법은 필름으로 생성된 컷에 테이프 (등급: 3엠 410M 이중 코팅 종이 테이프)를 적용 및 제거하여 금속 기재에 코팅 필름의 부착력을 평가하기 위한 절차를 제공한다. 그리드의 위에 그리고 그리드의 부위에서 테이프 조각의 중심을 손가락으로 부드럽게 배치한다. 필름과의 우수한 접착을 보장하기 위하여, 테이프를 압설자로 강하게 마찰시킨다. 90 ± 30 초 이내의 적용으로 자유 단부를 잡아서 테이프를 제거하고, 가능한한 180° 의 각도에 가깝게 신속히 당긴다 (홱 잡아당기지는 않는다). 조명이 있는 확대경을 사용하여 기재로부터 코팅을 제거하기 위한 그리드 부위를 조사한다. 하기 표 A에서의 등급에 따라 부착력을 평가한다.

[0151]

레토르트후 크로스 컷 부착력 (습식 부착력)

[0152]

물 레토르트 노출 전 건조 패널에 크로스 컷 부착력을 테스트하는 것 이외에, 오토클레이브로부터 제거 1 시간 이내에 크로스-컷 부착력 테스트를 실시하고, 크로스 컷 부착력 부문에 기재된 바와 같이 부착력에 대하여 평가한다. 부착력은 하기 표 A에 제시된 등급에 의하여 평가한다.

[0153]

<표 A>

크로스-컷 부착력 평가 등급

5B	컷의 모서리가 완전하게 떨어지며; 격자의 정방형체가 떨어지지 않음
4B	코팅의 작은 박편이 교차부에서 떨어졌으며, 부위의 5% 미만이 영향을 받음
3B	코팅의 작은 박편이 모서리를 따라 그리고 컷의 교차부에서 떨어졌음. 영향을 받은 부위는 격자의 5-15%임
2B	모서리를 따라 그리고 정방형체의 부분에서 코팅이 박편이 되었음. 영향을 받은 부위는 격자의 15-35%임
1B	커다란 리본에서 컷의 모서리를 따라 박편이 되었으며, 전체 정방형체가 떨어졌음. 영향을 받은 부위는 격자의 35-65%임
0B	박편 형성 및 떨어짐이 1B보다 심각함

[0154]

내레토르트성 (물)

[0155]

코팅된 패널을 제2의 용기 트레이에 보관된 개개의 가압 유리 비이커 내의 물에 담그고, 129°C에서 30 분 동안 레토르트 처리하는 투트나우어(Tuttnauer) 10" 직경×18" 깊이의 챔버 오토클레이브 모델 1 Z-TUT-EZ-10에 넣었

다. 패널을 꺼내고, 물로 헹구고 건조시켰다. 그후, 코팅 외관을 하기 표 B에 제시된 바와 같이 블러쉬 (코팅의 흰색 외관)에 의하여 측정시 1-5의 등급 (5-최고, 1-최저)으로 평가하였다.

[0157] 내레토르트성 (락트산)

코팅된 패널을 제2의 용기 트레이에 보관된 개개의 가압 유리 비이커 내의 2% 락트산에 담그고, 121°C에서 30분 동안 레토르트 처리하는 투트나우어 10" 직경×18" 깊이의 챔버 오토클레이브 모델 1 Z-TUT-EZ-10에 넣었다. 패널을 꺼내고, 물로 헹구고 건조시켰다. 그후, 코팅 외관을 하기 표 B에 제시된 바와 같이 블러쉬 (코팅의 흰색 외관)에 의하여 측정시 1-5의 등급 (5-최고, 1-최저)으로 평가하였다.

[0159] <표 B>

레토르트 처리후 코팅 외관 평가 등급

5	블러쉬 없음
4	매우 적은 블러쉬
3	약간의 블러쉬
2	블러쉬
1	강한 블러쉬

[0160]

[0161] 코팅 두께

바이코-테스트(Byko-Test) 8500 코팅 두께 게이지를 사용하여 비-철 기부에 적용된 비자성 코팅의 전조 필름 두께의 비-파괴 측정인 ASTM-D 1186-93에 의하여 코팅 두께를 측정하였다. 코팅이 없는 표준 알루미늄 패널을 교정(calibration)에 사용하였다. 코팅된 패널의 코팅 두께는 10회 측정 범위로 보고하였으며, 여기서 코팅된 패널의 코팅 두께의 각각의 측정은 표준 패널의 코팅의 두께, 즉 0에 대한 비-철 재료에 대한 프로브를 사용하여 측정하였다. 측정된 두께를 마이크로미터 단위로 보고하였다.

[0163] 본 발명은 그의 정신 및 근본적인 속성으로부터 벗어남이 없이 다른 형태로 구체화될 수 있으며, 따라서, 본 발명의 범주를 나타내는 바와 같이 상기 명세서보다는 첨부된 특허청구범위를 참조하여야 한다.