



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0105682
 (43) 공개일자 2010년09월29일

(51) Int. Cl.
C08F 255/02 (2006.01) *C08F 2/22* (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01) *C09D 151/06* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-7015672
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2008년12월05일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2010년07월15일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2008/013423
 (87) 국제공개번호 WO 2009/078922
 국제공개일자 2009년06월25일
 (30) 우선권주장
 11/959,564 2007년12월19일 미국(US)

(71) 출원인
이스트만 케미칼 컴파니
 미합중국 테네시 37660 킹스포트 사우스 윌콕스
 드라이브 200
 (72) 발명자
레이놀즈 피터 웹
 미국 테네시주 37663 킹스포트 헤더뷰 코트 428
스타이크스 제임스 에이
 미국 테네시주 37659 존스보로우 글렌데일 알디
 776
 (74) 대리인
김창세

전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 접착력 증진제의 수성 분산액

(57) 요약

본 발명의, 수-불용성 폴리올레핀계 접착력 증진제의 수성 분산액은, 하나 이상의 올레핀형 불포화 단량체에 접착력 증진제를 용해시키고, 물, 계면활성제 및 기타 첨가제의 존재 하에 고 전단을 사용하여 미니-에멀전을 형성하고, 이어서 상기 단량체를 단량체-가용성이며 실질적으로 수-불용성인 라디칼 개시제와 함께 중합시킴으로써 형성된다. 중합된 생성물(물 중의, 폴리올레핀 접착력 증진제 및 중합된 단량체의 안정한 분산액(라텍스))은 폴리올레핀 기재에 대한 코팅의 접착력을 향상시키기 위한 프라이머 또는 첨가제로서 유용하다.

특허청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 접착력 증진제, 하나 이상의 에틸렌형 불포화 단량체, 하나 이상의 계면활성제 및 물을 포함하는 혼합물을 전단가공(shearing)하여 미니-에멀전(mini-emulsion)을 제조하는 단계; 및 단량체-가용성 개시제의 존재 하에 상기 미니-에멀전을 중합시켜 수성 조성물을 제조하는 단계를 포함하는, 수성 조성물 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 접착력 증진제를 상기 하나 이상의 에틸렌형 불포화 단량체에 용해시켜, 접착력 증진제/단량체 혼합물을 형성하고, 이어서 상기 접착력 증진제/단량체 혼합물을, 분산제 및 물을 포함하는 수성 매질에 분산시켜 혼합물을 형성하는, 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 약 50 내지 약 500 nm 크기 범위의 액적을 형성하는 고 전단가공 장치를 사용하여 전단가공을 수행함으로써 미니-에멀전을 형성하는, 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 접착력 증진제가 폴리올레핀을 포함하는, 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 폴리올레핀이 할로겐화된 것인, 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 할로겐이 염소인, 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 접착력 증진제가, 말레이트화되고 염소화된 폴리올레핀 또는 말레이트화된 폴리올레핀 중 하나 이상인, 방법.

청구항 8

제 4 항에 있어서, 상기 폴리올레핀이 다작용성 알코올로 개질된 것인, 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 다작용성 알코올이, 트라이메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 트라이메틸올프로판, 1,6-헥산다이올, 1,4-사이클로헥산다이올, 1,2-프로필렌 글라이콜, 1,4-사이클로헥산다이메탄올, 2,2,4-트라이메틸-1,3-펜탄다이올, 2-에틸-1,3-헥산다이올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판다이올, 다이에틸렌 글라이콜, 트라이에틸렌 글라이콜, 폴리에틸렌

글라이콜, 글리세롤, 폴리에스터 폴리올, 아크릴성 폴리올, 폴리우레탄폴리올, 글루코스, 수크로스, 2-아미노-1-프로판올, 에탄올아민, 1,3-프로필렌 글라이콜, 네오펜틸 글라이콜, 2,2-다이부틸-1,3-프로판다이올, 2-메틸-2-프로필-1,3-프로판다이올, 2,2-다이에틸-1,3-프로판다이올, 에틸렌글라이콜, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 트리스(하이드록시메틸)메틸아민, 2,2-다이메틸-3-아미노-1-프로판올, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 수성 조성물의 접착력 증진제 부분이 수성 조성물의 총 고형분을 기준으로 약 0.5 내지 약 60 중량%를 나타내는, 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 수성 조성물의 접착력 증진제 부분이 수성 조성물의 총 고형분을 기준으로 약 5 내지 약 40 중량%를 나타내는, 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 수성 조성물의 접착력 증진제 부분이 수성 조성물의 총 고형분을 기준으로 약 10 내지 약 30 중량%를 나타내는, 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 에틸렌형 불포화 단량체가, 스티렌계 단량체, 예컨대 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 비닐 나프탈렌, 비닐 톨루엔, 클로로메틸 스티렌 등; 에틸렌형 불포화 화합물, 예컨대 메틸 아크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 아이소부틸 아크릴레이트, 아이소부틸 메타크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 에틸헥실 메타크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트 글리시딜 메타크릴레이트, 카보다이미드 메타크릴레이트, 알킬 크로토네이트, 비닐 아세테이트, 다이-n-부틸 말레이트, 다이-옥틸말레이트, 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트, 다이아세톤 아크릴아마이드, 아크릴아마이드, 메타크릴아마이드, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 및 아크릴로나이트릴 등; 또는 질소-함유 단량체, 예컨대 3급-부틸아미노에틸 메타크릴레이트, 다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 다이에틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N'-다이메틸아미노프로필 메타크릴아마이드, 2-3급-부틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N'-다이메틸아미노에틸 아크릴레이트, N-(2-메타크릴로일옥시-에틸)에틸렌 우레아, 메타크릴아미도에틸에틸렌 우레아 등 중 하나 이상인, 방법

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 에틸렌형 불포화 단량체로부터의 중합체가 수성 조성물의 총 고형분을 기준으로 약 40 내지 약 99 중량%를 나타내는, 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 에틸렌형 불포화 단량체로부터의 중합체가 수성 조성물의 총 고형분을 기준으로 약 60 내지 약 95 중량%를 나타내는, 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 에틸렌형 불포화 단량체로부터의 중합체가 수성 조성물의 총 고형분을 기준으로 약 80 내지 약 96 중량%를 나타내는, 방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

상기 계면활성제가, 음이온성 계면활성제 및 비이온성 계면활성제로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 계면활성제인, 방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

상기 계면활성제가, 알칼리 알킬설페이트, 암모늄 알킬설페이트, 알킬 설펜산, 지방산, 옥시에틸화된 알킬페놀, 설포석시네이트 또는 유도체 중 하나 이상인, 방법.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

상기 계면활성제가 하나 이상의 중합성(polymerizable) 계면활성제인, 방법.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

상기 계면활성제가 수성 조성물의 총 고형분을 기준으로 약 0.10 내지 약 10 중량%를 나타내는, 방법.

청구항 21

제 1 항에 있어서,

상기 계면활성제가 수성 조성물의 총 고형분을 기준으로 약 0.3 내지 3 중량%를 나타내는, 방법.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

상기 개시제가, 2,2-아조비스아이스부티로나이트릴, 3급-부틸퍼옥시 2-에틸헥사노에이트, 아조 개시제(예컨대, AIBN), 암모늄 카보네이트, 수소 퍼옥사이드, 3급-부틸하이드로퍼옥사이드, 다이-벤조일 퍼옥사이드, 라우릴 퍼옥사이드, 다이-3급-부틸퍼옥사이드, 또는 벤조일 퍼옥사이드 중 하나 이상인, 방법

청구항 23

제 1 항에 있어서,

상기 혼합물이 하나 이상의 보조-안정화제를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 보조-안정화제가 헥사데칸 또는 헥사데칸올 중 하나 이상인, 방법.

청구항 25

제 1 항에 따른 방법으로 제조된 수성 조성물.

청구항 26

제 1 항의 수성 조성물을 포함하는 코팅.

청구항 27

제 26 항의 수성 조성물; 및 레올로지 조절제, 유동성 조절제, 연장제(extender), 반응성 유합 조제(coalescing aid), 가소제, 평탄화제, 안료 습윤 및 분산제, 계면활성제, 자외선(UV) 흡수제, UV 광 안정화제, 착색(tinting) 안료, 착색제, 소포제, 거품 방지제, 침강 방지제, 새그(sag) 방지제, 보형제(bodying agent), 스킨화 방지제(anti-skinning agent), 플러딩(flooding) 방지제, 플로팅 방지제, 살생제, 살진균제, 방미제(mildewcide), 부식 억제제, 증점제, 및 유합제로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 포함하는 코팅 조성물.

청구항 28

제 27 항에 있어서,

상기 조성물이, 건축용 코팅, 유지(maintenance) 코팅, 농업용 코팅, 자동차용 코팅, 텍스타일 코팅, 잉크, 접착제, 또는 종이, 나무 및 플라스틱용 코팅에 유의적인(significant) 접착력 증진 특성을 제공하는, 코팅 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 코팅 조성물 분야, 특히 접착력 증진 프라이머 또는 첨가제로서 유용한 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 성형된 플라스틱 부품은 자동차, 트럭, 가정용 제품, 그래픽 아트 등에 널리 사용된다. 이러한 플라스틱 부품은 흔히, 폴리올레핀(예컨대, 폴리에틸렌, 에틸렌 공중합체, 폴리프로필렌, 프로필렌 공중합체), 및 다른 중합체와의 폴리올레핀 블렌드로부터 제조된다. 이러한 블렌드 중 하나가, 열가소성 폴리올레핀(TPO)(이는, 고무-개질된 폴리프로필렌임)이다. 이러한 플라스틱 부품은 흔히, 자동차, 기기 또는 다른 물품에 또한 존재할 수 있는 도색된 금속 부품의 색상과 어울리도록 도색되어야 한다. 전형적인 도료는 이러한 플라스틱 부품에 잘 부착되지 않는다. 따라서, 폴리올레핀 물질에 대한 도료의 접착력을 향상시키기 위해서는 접착력 증진 프라이머가 필요하다.

[0003] 염소화된 폴리올레핀, 특히 염소화되고 말레이트화된 결정성 폴리프로필렌 중합체가 이러한 목적에 효과적이지만, 이는, 방향족 또는 염소화된 용매 이외의 다른 것에는 매우 제한된 용해도를 갖는다. 염소화된 폴리올레핀의 염소 함량을 증가시킴으로써, 염소화된 폴리올레핀의 다양한 용매에서의 용해도를 향상시킬 수 있다. 그러나, 염소화된 폴리올레핀의 염소 함량을 증가시키는 것은 종종, 특히 습기 및 가솔린에 노출 후 불량한 코팅 접착력을 가져온다. 일반적으로, 24 중량% 초과 염소 함량은 습기 및 가솔린에 노출 후 불량한 접착력을 가져올 수 있다.

[0004] 자동차 및 기기 산업용 수계 도료 및 프라이머를 제공하고자 하는 시도가 있어왔지만, 이러한 시스템은 일반적으로 용매계 시스템만큼 효과적인 것으로 생각되지는 않는다. 따라서, 수계 시스템에서의 폴리올레핀계 접착력 증진제를 제공해야 하는 필요성이 당분야에 남아 있다.

발명의 내용

[0005] 수용성 폴리올레핀계 접착력 증진제의 수성 분산액은, 하나 이상의 에틸렌형 불포화 단량체에 접착력 증진제를 용해시키고, 물, 계면활성제 및 임의적으로 다른 첨가제의 존재 하에 고 전단을 이용하여 미니-에멀전(mini-emulsion)을 형성하고, 이어서 라디칼 개시제를 사용하여 상기 단량체를 중합시킴으로써 형성된다. 중합된 생성물(물 중의, 폴리올레핀 접착력 증진제 및 중합된 단량체의 안정한 분산액(라텍스))은, 폴리올레핀 기재에 대한 코팅의 접착력을 향상시키기 위한 프라이머 또는 접착제로서 유용하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0006] 본 발명의 조성물의 물질 및 방법을 개시하고 기술하기 전에, 본 발명은 기재된 경우를 제외하고는 특정 방법 또는 특정 조성물에 제한되지 않으며, 내용에 따라 다를 수 있음을 이해해야 한다. 또한, 사용되는 용어는 단지 특정 실시양태를 기술하기 위함이며, 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0007] 단수 형태는, 문맥상 명백히 달리 언급되지 않는 한, 복수 형태를 포함한다.
- [0008] "임의적인" 또는 "임의적으로"란, 그 다음에 기재된 사건 또는 상황이 발생할 수도 있고 발생하지 않을 수도 있음을 의미한다. 상기 표현은, 이러한 사건 또는 상황이 발생하는 경우 및 발생하지 않는 경우를 포함한다.
- [0009] 본원에서 범위는, 대략 하나의 특정 값으로부터, 및/또는 대략 또다른 특정 값까지로서 표현될 수 있다. 이러한 범위가 표현되는 경우, 또다른 실시양태는, 하나의 특정 값으로부터 및/또는 또다른 특정 값까지 및 상기 범위 내의 모든 조합인 것으로 이해되어야 한다.
- [0010] 본 출원의 전반에 걸쳐, 특허 또는 문헌이 언급되는 경우, 본 발명에 관련된 당분야의 기술을 더 자세히 기술하기 위해, 이러한 참고문헌이 본원에서 언급된 것과 모순되는 경우를 제외하고는, 상기 특허 또는 문헌의 내용 전체를 본원에 참고로 인용하는 것으로 의도된다.
- [0011] 본원에서 "올레핀"이라는 용어는, 하나 이상의 이중 결합을 갖는 불포화된 지방족 탄화수소(예컨대, 예를 들면 석유 분획을 크래킹함으로써 수득됨)를 의미한다. 올레핀의 특정 예는 비제한적으로, 프로필렌, 1-부텐, 1,3-부타다이엔, 아이소부틸렌 및 다이아이소부틸렌을 포함한다. "폴리올레핀"은, 올레핀으로부터 형성된 중합체이다. 이의 통상적인 예는 폴리프로필렌 및 폴리부틸렌이며, 열가소성 폴리올레핀(TPO)의 부류를 포함한다. 폴리올레핀은 단독중합체성 또는 공중합체성일 수 있다. 다양한 단독중합체성 할로겐화된 폴리올레핀은, 그중에서도 특히 이스트만 케미칼 캄파니(Eastman Chemical Company)로부터 입수가 가능하다. 할로겐화된 폴리올레핀은 할로젠 치환된 폴리올레핀이며, 전형적으로는 염소화되거나 브롬화된다.
- [0012] 본원에서 "중합체"라는 용어는, 단독중합체, 공중합체, 및/또는 삼원공중합체를 포함한다.
- [0013] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 수용성 폴리올레핀계 접착력 증진제의 수성 분산액은, 하나 이상의 접착력 증진제를 하나 이상의 에틸렌형 불포화 단량체에 용해시키고, 물, 계면활성제 및 임의적으로 다른 첨가제의 존재 하에 미니-에멀전을 형성하고, 이어서 라디칼 개시제(적합하게는 단량체-가용성이고 실질적으로 수-불용성 라디칼 개시제)를 사용하여 상기 단량체를 중합시킴으로써 형성된다. 중합된 생성물(물 중의, 폴리올레핀 접착력 증진제 및 중합된 단량체의 안정한 분산액(라텍스))은, 폴리올레핀 기재에 대한 코팅의 접착력을 향상시키기 위한 프라이머 또는 접착제로서 유용하다.
- [0014] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 수성 조성물을 제조하는 방법이 제공된다. 상기 방법은, 혼합물을 전단가공하여 미니-에멀전을 제조하는 단계, 및 개시제의 존재 하에 상기 미니-에멀전을 중합시켜 수성 조성물을 제조하는 단계를 포함한다. 상기 혼합물은 하나 이상의 접착력 증진제, 하나 이상의 에틸렌형 불포화 단량체, 하나 이상의 계면 활성제 및 물을 포함한다.
- [0015] 본원에서 "미니-에멀전 중합"이란, 중합체(특히, 폴리올레핀 중합체)를, 에틸렌형 불포화를 갖는 하나 이상의 단량체에 용해시켜 폴리올레핀/단량체 혼합물을 수득하고, 상기 폴리올레핀/단량체 혼합물을 수성 매질에 분산시켜 프리-에멀전(pre-emulsion)을 형성하고, 상기 프리-에멀전을 고 응력 기법으로 처리하여, 약 25 내지 약 500 nm의 평균 입자 크기를 갖는 작은 액적(본원에서 미니-에멀전으로 공지됨)을 형성하고, 이어서 상기 미니-에멀전을 자유 라디칼 에멀전 중합을 통해 중합하여, 수계 접착력 증진제로서 유용한 아크릴/폴리올레핀 하이브리드 라텍스 중합체를 생성하는 공정을 지칭한다.
- [0016] 하나의 양태에서, 본 발명은, 미니-에멀전 중합을 통해 제조된 수계 개질된 폴리올레핀 중합체(본원에서 하이브리드 라텍스로서 기술됨)에 관한 것이다. 상기 하이브리드 라텍스는, 내부에 하나 이상의 폴리올레핀 접착력 증진제가 용해된 하나 이상의 에틸렌형 불포화 단량체의 미니-에멀전의 중합으로부터 생성된다.
- [0017] 본 발명의 수계 라텍스에서, 상기 하이브리드 라텍스는 일반적으로 물에 분산된 입자로서 존재한다. 상기 입자는 일반적으로 형태가 구형일 수 있다. 상기 입자는 구조화되거나 구조화되지 않을 수 있다. 구조화된 입자는 비제한적으로 코어/셸 입자 및 구배(gradient) 입자를 포함한다. 코어/셸 중합체 입자는 또한, 다엽형, 피넛 셸, 도토리형 또는 라스베리형으로 제조될 수 있다. 예를 들어, 코어 부분은 입자 총 중량의 약 20 내지 약 80 중량%를 차지할 수 있으며, 셸 부분은 입자 총 중량의 약 80 내지 약 20 중량%를 차지할 수 있다. 상기 하이브

리드 라텍스의 평균 입자 크기는 약 25 내지 약 500 nm, 약 50 내지 약 400 nm, 또는 약 100 내지 약 300 nm 범위일 수 있다.

- [0018] 본 발명에 따른 하이브리드 수지의 아크릴 부분의 유리 전이 온도(T_g)는 약 100°C 이하일 수 있다. 주위 온도에서 라텍스 필름의 형성이 바람직한 경우, 상기 유리 전이 온도는 바람직하게는 70°C 미만, 또는 약 20°C 내지 약 50°C이다.
- [0019] 하나의 양태에서, 본 발명은,
- [0020] (a) 하나 이상의 접착력 증진제를 하나 이상의 에틸렌형 불포화 단량체에 용해시켜, 폴리올레핀/단량체 혼합물을 수득하는 단계;
- [0021] (b) 접착력 증진제/단량체 혼합물을 수성 매질에 분산시켜 프리-에멀전을 형성하고, 상기 프리-에멀전에 전단을 적용하여, 약 25 nm 내지 약 500 nm의 평균 입자 크기를 갖는 미나-에멀전을 수득하는 단계; 및
- [0022] (c) 자유 라디칼 중합을 통해 상기 미나-에멀전을 에멀전 중합하는 단계
- [0023] 에 의해 제조된 라텍스 조성물을 제공한다.
- [0024] 하나의 실시양태에서, 상기 접착력 증진제는 폴리올레핀 접착력 증진제, 예를 들면 이스트만 케미칼 캄파니로부터 시판되는 할로겐화되고/되거나 말레이트화된 접착력 증진제(예컨대, 이스트만의 343-1 및 730-1) 또는 말레이트화된 폴리올레핀(염소화되지 않음)(예컨대, 이스트만의 440-1)이다.
- [0025] 하나의 실시양태에서, 상기 폴리올레핀 접착력 증진제는, 불포화된 카복실산 에스터, 불포화된 카복실산, 불포화된 카복실산 무수물, 비닐 단량체, 아크릴성 단량체, 또는 이들의 혼합물과 폴리올레핀을 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 이어서, 카복실화된 폴리올레핀은, 하나 이상의 염소화제와의 반응에 의해 염소화된다. 상기 염소화제는 폴리올레핀을 염소화시킬 수 있는, 임의의 당분야에 공지된 것일 수 있다. 그러나, 이러한 2가지 단계의 순서는 본 발명에 중요하지 않다. 본 발명에 유용한 염소화되고 카복실화된 폴리올레핀은 또한, 카복실-함유 화합물을 도입하기 전에 폴리올레핀을 염소화함으로써 제조될 수 있다. 염소화되고 카복실화된 폴리올레핀은 추가로, 하나 이상의 다작용성 알코올과 반응함으로써 개질될 수 있다.
- [0026] 하나의 실시양태에서, 상기 염소화되고 카복실화된 폴리올레핀은 추가로, 하나 이상의 다작용성 알코올과 반응할 수 있다. 적합한 알코올은 2개 이상의 하이드록실 기, 또는 상기 염소화되고 카복실화된 폴리올레핀과 우선적으로 반응할 수 있는 다른 작용 기 및 하나 이상의 하이드록실 기를 가질 것이다. 이러한 우선적 반응성 작용기는 아미노, 에폭시 등을 포함한다. 본 발명의 하나의 실시양태에서, 상기 다작용성 알코올의 하나 이상의 하이드록실 기는 본질적으로, 염소화되고 카복실화된 폴리올레핀과 반응하지 않은 채로 남아 있다.
- [0027] 다작용성 알코올의 예는 비제한적으로, 트라이메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 트라이메틸올프로판, 1,6-헥산다이올, 1,4-사이클로헥산다이올, 1,2-프로필렌 글라이콜, 1,3-프로필렌 글라이콜, 네오펜틸 글라이콜, 1,4-사이클로헥산다이메탄올, 2,2,4-트라이메틸-1,3-펜탄다이올, 2-에틸-1,3-헥산다이올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판다이올, 2,2-다이부틸-1,3-프로판다이올, 2-메틸-2-프로필-1,3-프로판다이올, 2,2-다이에틸-1,3-프로판다이올, 에틸렌 글라이콜, 다이에틸렌 글라이콜, 트라이에틸렌 글라이콜, 폴리에틸렌 글라이콜, 글리세롤, 폴리에스터 폴리올, 아크릴성 폴리올, 폴리우레탄폴리올, 글루코스, 수크로스, 2-아미노-1-프로판올, 에탄올아민, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 트리스(하이드록시메틸)메틸아민, 2,2-다이메틸-3-아미노-1-프로판올 등을 포함한다. 하나의 실시양태에서, 상기 다작용성 알코올은, 2-에틸-1,3-헥산다이올, 2,2,4-트라이메틸-1,3-펜탄다이올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판다이올, 네오펜틸 글라이콜, 및 1,6-헥산다이올을 포함하는 군으로부터 선택된다. 하나의 1급 하이드록실 기 및 하나의 2급 또는 3급 하이드록실 기를 갖는 다작용성 알코올, 및 중간 탄소 위치(C-2)에서 이중 치환된 1,3-프로판다이올에 기초한 다작용성 알코올이 특히 바람직하다. 특히 바람직한 다작용성 알코올은 비제한적으로, 2-에틸-1,3-헥산다이올, 2,2,4-트라이메틸-1,3-펜탄다이올, 1,2-프로필렌 글라이콜, 네오펜틸 글라이콜, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판다이올, 2,2-다이부틸-1,3-프로판다이올, 2,2-다이에틸-1,3-프로판다이올, 및 2-메틸-2-프로필-1,3-프로판다이올을 포함한다. 염소화되고 카복실화된 폴리올레핀을 개질하는 데 사용되는 폴리올의 양은 일반적으로, 염소화되고 카복실화된 폴리올레핀의 중량을 기준으로 약 0.01 내지 약 60 중량% 범위일 것이다.
- [0028] 본 발명에서 출발 물질로서 유용한 폴리올레핀은, 에틸렌과 탄소수 3 내지 약 10의 알파 올레핀으로부터 제조된 에틸렌 공중합체; 폴리프로필렌; 에틸렌 또는 탄소수 4 내지 약 10의 알파 올레핀으로부터 제조된 프로필렌 공중합체; 폴리(1-부텐); 에틸렌 또는 탄소수 3 내지 약 10의 알파 올레핀으로부터 제조된 1-부텐 공중합체; 에틸

렌 및/또는 탄소수 4 내지 약 10의 알파 올레핀으로부터 제조된 프로필렌 삼원 공중합체 등을 포함한다. 또한, 단일 폴리올레핀을 사용하지 않고, 전술된 폴리올레핀들의 혼합물이 사용할 수 있다.

- [0029] 본 발명에 사용하기 적합한 폴리올레핀 접착력 증진제를 제조하는 방법의 예는 미국 특허 공개 제 2006/0074181 호에서 발견할 수 있으며, 상기 특허를 본원에 참고로 인용한다.
- [0030] 하나의 실시양태에서, 상기 폴리올레핀 접착력 증진제는 수성 조성물의 총 고형분을 기준으로 약 0.5 내지 약 60 중량%, 예를 들어 약 5 내지 약 40 중량%, 또는 약 10 내지 약 30 중량%의 양으로 상기 라텍스 중에 존재한다. 상기 중량%는, (접착력 증진제의 중량)/(접착력 증진제 및 단량체의 중량의 합)×100%이다.
- [0031] 하나의 실시양태에서, 상기 에틸렌형 불포화 단량체는 하나 이상의 에틸렌형 불포화 단량체들로부터 선택된다. 적합한 에틸렌형 불포화 단량체는, 예를 들어 비제한적으로, 스티렌계 단량체, 예컨대 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 비닐 나프탈렌, 비닐 톨루엔, 클로로메틸 스티렌 등; 에틸렌형 불포화 화합물, 예컨대 메틸 아크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 아이소부틸 아크릴레이트, 아이소부틸 메타크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 에틸헥실 메타크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트 글리시딜 메타크릴레이트, 카보다이이미드 메타크릴레이트, 알킬 크로토네이트, 비닐 아세테이트, 다이-n-부틸 말레이트, 다이-옥틸말레이트, 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트, 다이아세톤 아크릴아마이드, 아크릴아마이드, 메타크릴아마이드, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 및 아크릴로나이트릴 등; 또는 질소-함유 단량체, 예컨대 3급-부틸아미노에틸 메타크릴레이트, 다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 다이에틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N'-다이메틸아미노프로필 메타크릴아마이드, 2-3급-부틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N'-다이메틸아미노에틸 아크릴레이트, N-(2-메타크릴오일옥시-에틸)에틸렌 우레아, 메타크릴아미도에틸 에틸렌 우레아 등을 포함한다.
- [0032] 하나의 실시양태에서, 추가적인 공-단량체가 임의적으로 중합에 포함될 수 있다. 적합하게는, 상기 공-단량체는, (i) 중합 공정 동안 살아남고, (ii) 단량체 수지의 가교결합에 참여하거나 이를 촉진할 수 있는 임의의 펜던트 잔부일 수 있다. 또한, 상기 공-단량체는 산화 가교결합에 참여하거나 이를 촉진할 수 있어야 한다. 예를 들어, 자유 라디칼 플럭스를 생성하기 위한 자유 라디칼 공급원을 제공하는 경우, 잠재적 산화-작용성(LOF) 아크릴성 단량체가 사용될 수 있다. 상기 공-단량체의 LOF 기는 또한, 에틸렌형 불포화 기, 예컨대 비제한적으로 알릴 및 비닐 기를 가질 수 있다. 상기 공-단량체의 LOF 기는 또한 아세토아세톡시 잔부 또는 엔아민 잔부일 수 있다. 아세토아세틸 기로부터의 엔아민의 제조는 미국 특허 제 5,296,530 호, 제 5,494,975 호 및 제 5,525,662 호에 기술되어 있으며, 상기 특허들을 본원에 참고로 인용한다. 잠재적 산화-작용성(LOF) 기를 갖는 적합한 아크릴성 공단량체는 비제한적으로, 알릴 메타크릴레이트, 비닐 메타크릴레이트, 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시부텐일 메타크릴레이트, 말레산의 알릴 또는 다이알릴 에스터, 폴리(알릴 글리시딜 에터), 또는 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0033] 적합하게, LOF 아크릴성 단량체는, 하나 이상의 LOF 아크릴성 단량체와 에틸렌형 불포화 공-단량체의 혼합물로서 첨가된다. 전형적인 단량체는 미국 특허 제 6,333,378 호, 제 6,01,922 호, 제 5,869,590 호 및 5,539,73 호에서 발견할 수 있으며, 상기 특허들을 본원에 참고로 인용한다. 다작용성 또는 가교결합성 단량체, 예컨대 다이- 및 트라이(메트)아크릴레이트; 알릴 메타크릴레이트가 또한 사용될 수 있다.
- [0034] 하나의 양태에서, 본 발명은 수용성 단량체(예컨대, (메트)아크릴산 및 하이드록시에틸 또는 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트)를 비교적 수-불용성 단량체(예컨대, 스티렌, 부틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 스테아로일 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트)와 함께 사용한다.
- [0035] 다른 실시양태에서, 본 발명은 총 단량체 중량의 5% 미만의 (메트)아크릴산; 총 단량체 중량의 20% 미만의 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트; 목적하는 T_g를 수득하기 위한, 총 단량체 중량의 75% 초과, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트 및 스티렌의 조합을 사용한다. 본원에서 "(메트)아크릴레이트"란, 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트 에스터를 의미한다.
- [0036] 또한, 본 발명의 미니-에멀전 중합 방법에 따라, 상기 폴리올레핀/단량체 혼합물은 추가로, 하나 이상의 임의적인 중합체성 또는 수용성 고분자량 물질, 예컨대 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리에스터, 셀룰로스 에스터, 및 알키드로부터 선택되는 중합체를 포함할 수 있다. 이러한 추가적인 물질은 0 내지 약 1 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0037] 임의적으로, 본 발명의 하나의 실시양태에서, 상기 계면활성제는 미니-에멀전의 중합 동안 안정화제로서 수성

상에 첨가될 수 있다. 전형적으로, 상기 계면활성제는 액적/입자 안정성을 제공하지만, 최소 수성 상 핵생성(미셀형 또는 균질형)을 일으킨다. 상기 계면활성제는 임의의 통상적인 계면활성제이거나, 당분야에 공지된 계면활성제들의 조합일 수 있다. 적합한 계면활성제의 예는 비제한적으로, 알칼리 알킬설페이트, 암모늄 알킬설페이트, 알킬설포산, 지방산, 옥시에틸화된 알킬페놀, 나트륨 도데실 설페이트, 설포석시네이트 및 유도체, 또는 음이온성 또는 비이온성 계면활성제들의 임의의 조합을 포함한다. 하나의 실시양태에서, 상기 계면활성제는 음이온성 계면활성제이다. 다른 실시양태에서, 상기 계면활성제는 중합성 계면활성제, 예컨대 히텐놀(Hitenol) 20이다. 또다른 실시양태에서, 상기 계면활성제는 나트륨 도데실 설페이트 및 나트륨 비스(2-에틸헥실) 설포석시네이트 (에어로졸(Aerosol) OT-75)이다. 적합한 계면활성제의 추가의 목록은 논문[McCutcheon's Emulsifiers & Detergents, North American Edition, MC Publishing Co., Glen Rock, 30 N.J., 1997]에서 입수가능하다. 하나의 실시양태에서, 상기 계면활성제는 조성물의 총 고형분을 기준으로 약 0.1 내지 약 10 중량%, 다른 실시양태에서는 약 0.3 내지 약 3 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0038] 하이브리드 라텍스를 제조하는 미니-에멀전 중합 방법은 또한, 개시제, 환원제 또는 촉매를 필요로 할 수 있다. 적합한 개시제는 통상적인 개시제, 예를 들면 3급-부틸퍼옥시 2-에틸헥사노에이트, 아조 개시제, 예컨대 AIBN, 또는 암모늄 퍼설페이트, 암모늄 카보네이트, 수소 퍼옥사이드, 3급-부틸하이드로퍼옥사이드, 암모늄 또는 알칼리 설페이트, 다이-벤조일 퍼옥사이드, 라우릴 퍼옥사이드, 다이-3급-부틸퍼옥사이드, 2,2'-아조비스아이소부티로나이트릴, 벤조일 퍼옥사이드 등을 포함한다. 적합하게는, 상기 중합 개시제가 수용성 또는 단량체-가용성일 수 있다. 그러나, 더 우수한 접착 성능은 단량체-가용성 개시제를 사용하여 달성된다. 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 상기 개시제는, 단량체 혼합물에는 가용성이고 물에는 비교적 불용성인 것이다. 이러한 단량체-가용성 개시제의 예는, 조성물의 총 고형분을 기준으로 약 0.1 내지 약 6 중량%, 또는 약 0.3 내지 약 3 중량%의 양으로 존재하는, 3급-부틸퍼옥시 2-에틸헥사노에이트 및 아조 개시제(예컨대, AIBN)를 포함한다. 개시제가 단량체에 직접 첨가되는 경우, 이는 물에는 완전히 불용성일 수 있다. 단량체-가용성 개시제가 수성 반응 혼합물에 첨가되는 경우, 물을 통과하여 미니-에멀전 액적에 개시제를 전달하기 위해 소량의 수용성(약 1% 미만)이 필요할 수 있다.

[0039] 적합한 환원제는 중합 속도를 증가시키는 것이며, 예를 들어 나트륨 바이설파이트, 나트륨 하이드로설파이트, 나트륨 폼알데하이드 설폭실레이트, 아스코브산, 아이소아스코브산, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0040] 적합한 촉매는, 중합 반응 조건 하에 중합 개시제의 분해를 촉진하여 중합 속도를 증가시키는 화합물이다. 적합한 촉매는 전이 금속 화합물 및 건조제(drier)를 포함한다. 이러한 촉매의 예는 비제한적으로, 제1 철 설페이트 육수화물, 제1 철 클로라이드, 제2 구리 설페이트, 제2 구리 클로라이드, 코발트 아세테이트, 제1 코발트 설페이트 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0041] 본 발명의 다른 실시양태에서, 추가의 중합체 또는 소수성 성분이 임의적으로 상기 중합 방법에 사용될 수 있다. 중합에 사용되는 하나 이상의 에틸렌형 불포화 단량체(들) 또는 단량체들의 혼합물에 가용성인 임의의 중합체 또는 소수성 성분이 적합할 것이다. 적합하게는, 효과적인 액적 안정화를 제공하기 위해, 상기 중합체 또는 소수성 물질이 3000 이상의 중량 평균 분자량을 가져야 한다. 예를 들어 비제한적으로, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리스티렌, 폴리비닐 아세테이트, 또는 알키드와 같은 중합체 또는 중합체들의 혼합물이 사용될 수 있다. 이러한 중합체 또는 소수성 성분은 단량체의 중량을 기준으로 약 0.5 내지 약 60 중량%의 양으로 첨가될 수 있다. 전형적으로, 액적 안정화를 제공하기 위해서는 약 0.5 내지 약 5 중량%의 상기 중합체 또는 소수성 성분이 필요하다. 그러나, 첨가되는 소수성 성분의 양은 최종 생성물의 목적하는 특성에 기초하여 결정될 수 있다.

[0042] 접착력 증진제, 에틸렌형 불포화 단량체, 물 및 임의적인 계면활성제 또는 임의적인 소수성 성분을 임의의 순서로 조합하여 프리-에멀전을 제조할 수 있다. 그러나, 이러한 모든 성분은 전단가공 전에는 존재해야 한다.

[0043] 또다른 실시양태에서, 에멀전 중합은, 조성물의 총 고형분을 기준으로 0 내지 약 6 중량%의 임의적인 보조-안정화제, 예를 들면 수용성 저분자량 화합물, 예컨대 헥사데칸 및 헥사데칸올의 존재 하에 수행될 수 있다.

[0044] 또다른 실시양태에서, 상기 수계 접착력 증진제 조성물은 추가로, pH를 조절하기 위한 산 및 염기; 살생제; 거품 방지제; 대전 방지제; 점도 개질제; 유합제; 전형적으로, CPO를 안정화시키기 위해 사용되는 안정화제; 분자량을 개질시키기 위한 쇠 전달제, 특히 조성물의 총 고형분을 기준으로 0 내지 약 10 중량% 양의 머캅탄을 포함할 수 있다.

[0045] 미니-에멀전 중합 방법은 주로, 중합 전에 단량체-물-계면활성제 에멀전에 고 전단이 적용된다는 점에서 에멀전

중합과 다르다. 본 발명에 따르면, 고 응력 기법에 의해 응력 또는 전단이 계면활성제, 폴리올레핀, 하나 이상의 단량체 및 물의 혼합물에 적용되어 미니-에멀전을 형성한다. "고 응력 기법"이란, 약 25 nm 내지 약 500 nm, 약 50 내지 약 400 nm, 또는 약 100 내지 약 300 nm의 평균 입자 크기를 갖는 액적 또는 입자를 수득하기에 적합한 기법을 지칭한다.

[0046] 상기 입자를 형성하기 위해 고 전단을 제공하는 하나의 방법은, 미국 매사추세츠주 소재의 마이크로플루יד릭스 코포레이션(Microfluidics Corporation)으로부터 입수가 가능한 마이크로플루다이저(MICROFLUIDIZER, 등록상표) 유화기(emulsifier)를 사용하는 것이다. 이 장치는 고압(25,000 psi 이하) 펌프 및 상호작용 챔버(여기서, 유화가 일어남)로 이루어진다. 일반적으로, 상기 혼합물은 5,000 내지 15,000 psi의 압력으로 1회 이상 상기 유화기를 통과한다. 더 작은 평균 입자 크기 또는 더 좁은 범위의 입자 크기 분포를 달성하기 위해 다중 통과가 사용될 수 있다.

[0047] "응력"은, 단위 면적 당의 힘으로 기술된다. 유화기가 유화 전 혼합물에 응력을 가하는 메커니즘은 잘 주지되어 있지 않지만, 하나보다 많은 방식으로 응력이 가해질 수 있다. 응력을 가할 수 있는 하나의 방법은 전단(이는, 하나의 층 또는 평면이 인접한 평행한 평면과 평행하게 움직이도록 하는 힘을 의미함)에 의한 것이다. 응력은 또한, 벌크 압축 응력으로서 모든 방향으로부터 가해질 수 있다. 이 경우, 응력은 임의의 전단 없이 가해질 수 있다. 강한 응력을 생성하는 다른 방식은 공동화(cavitation)이며, 이는, 액체 내의 압력이 증발을 유발할 정도로 충분히 낮아지는 경우 일어난다. 증기 방울의 형성 및 붕괴는 단시간에 걸쳐 격렬하게 일어나서, 강한 응력을 생성한다. 이론에 구속되고자 하지 않으면서, 전단 및 공동화 모두가, 상기 경우 유화 전 혼합물을 미립자화하는 응력을 생성하는 데 기여할 수 있다. 본원에서 "응력"이라는 용어는, 목적하는 미니-에멀전을 달성할 수 있는 임의의 방식을 포함하는 것으로 의도된다.

[0048] 미니-에멀전을 형성하기 위한 고 전단을 수득하는 다른 방법은, 예를 들면 교반 막대에 의해 제공되는 벌크 혼합과 함께, 피셔(Fisher) 300 와트 소닉(Watt Sonic) 분쇄기(dismembrator)(미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 피셔 사이언티픽 캄파니(Fisher Scientific Company)에서 제조되고 이로부터 유통됨)를 사용하여 약 60% 출력(180 W)로 약 5분 동안 초음파 에너지 또는 초음파처리를 이용하는 것이다. 필요한 경우, 다른 고 전단 혼합 장비, 예컨대 콜로이드 밀(mill) 또는 균질화기가 사용될 수 있다(본원에서 기술된 초음파 분쇄기는 실험실 스케일에 적합함. 콜로이드 밀 또는 균질화기는 생산 스케일에 적합함). 일반적으로, 적당한 벌크 혼합과 함께 국부적인 고 전단을 생성할 수 있는 장비가 사용될 수 있다.

[0049] 따라서, 본원에 기술된 바와 같은 미니-에멀전 중합 조건 하에, 폴리올레핀은 하나 이상의 에틸렌형 불포화 단량체에 용해될 수 있다(각각 본원에 기술된 바와 같음). 본 발명에 따르면, 폴리올레핀을 가한 후, 정치 시 분명한 상 분리 없이 투명물에서 약간 불투명한 용액 혼합물이 형성되는 경우에는(즉, 용액이 실질적으로 균질한 것으로 나타남), 폴리올레핀은 상기 단량체에 "용해되거나" 또는 가용성인 것으로 간주된다. 이어서, 생성 혼합물은 수성 매질에 분산되어 프리-에멀전을 형성한다. 상기 수성 매질은, 상기 중합 조건, 예를 들어 물/계면활성제 용액에 사용되는 당분야에 공지된 임의의 수성 매질일 수 있다. 적합한 계면활성제의 예는 비제한적으로, 나트륨 도데실 설페이트, 터지톨(TERGITOL) 15S-40, 에어로졸(AEROSOL) OT-NY, 및 다우팩스(DOWFAX) 2A1를 포함한다. 중합성 계면활성제도 사용될 수 있다. 이어서, 프리-에멀전은 고 전단 장비를 사용하여 응력을 받거나 전단가공되어 미니-에멀전을 형성한다. 중합 전에 에멀전을 전단가공하여 작은 액적을 형성하는 것은 미세한 핵형성 부위, 및 액적 내에서 발생하는 후속적 중합을 유발하는 것으로 생각된다. 결과적으로, 액적으로부터의 단량체의 이송 및 용매계 폴리올레핀의 침전이 방지되는 것으로 생각된다. 상기 미니-에멀전의 액적은 전형적으로 약 25 내지 약 500 nm 크기 범위이다. 이어서, 상기 미니-에멀전은 아크릴성 라텍스를 형성하기 위한 통상적인 에멀전 중합 기술을 사용하여 중합될 수 있다.

[0050] 요구되는 입자 크기 분포가 달성되도록 충분한 응력이 가해지는 한, 유화 전 혼합물에 응력을 가하는 다른 방식이 사용될 수 있다. 본 발명의 목적을 위해, 평균 액적 또는 입자 크기는 전형적으로 약 25 내지 약 500 nm, 약 50 nm 내지 약 400 nm, 또는 약 100 내지 약 300 nm이다. 중합 후, 중합체 액적 또는 입자의 20% 미만이 약 300 nm 초과인 평균 직경을 갖는 것이 바람직하다.

[0051] 전술된 바와 같이, 상기 폴리올레핀은 특히, 불량한 도로 접착력을 갖는 기재의 코팅을 위한 프라이머로서 유용하다. 따라서, 상기 수지는, 예를 들어 플라스틱 기재에 적용되고, 건조되고, 통상적인 탑코트 코팅 조성물이 거기에 적용될 수 있다. 다르게는, 본 발명의 조성물을 다양한 코팅 조성물과 블렌딩하여 상기 기재의 코팅에 유용한 자가-프라이밍(self-priming) 조성물을 수득할 수 있다. 이 경우, 상기 탑코트 조성물은, 전형적으로 임의의 수의 통상적인 수지(예컨대, 폴리에스터, 알킬, 우레탄, 멜라민, 알키드 등)로 이루어진 임의의 코팅

조성물일 수 있다. 또한, 상기 조성물은 추가로, 하나 이상의 전형적인 코팅 첨가제를 포함할 수 있다. 따라서, 본 발명의 추가의 양태로서, 본 발명의 하이브리드 라텍스를 포함하고, 하나 이상의 코팅 첨가제, 예를 들면 레벨링제, 레올로지 조절제, 유동성 조절제(예컨대, 실리콘), 플루오로탄소 또는 셀룰로스 화합물; 고도로 가교결합된 입자를 갖는, 중화된 카복실산-함유 라텍스 입자; 유합성 증점제; 평탄화제; 안료 습윤 및 분산제 및 계면활성제; 자외선(UV) 흡수제; 자외선 광 안정화제; 착색(tinting) 안료; 소포제 및 거품방지제; 침강 방지제, 새그(sag) 방지제 및 보딩(boding)제; 스킨화 방지제(anti-skinning agent); 플러딩(flooding) 방지제 및 플로팅 방지제; 살진균제 및 방미제(mildewcide); 부식 억제제; 증점제; 또는 유합제를 추가로 포함하는 코팅 조성물이 제공된다. 이러한 첨가제의 특정 예는 문헌[Raw Materials Index, published by the National Paint & Coatings Association, 1500 Rhode Island Avenue, N.W., Washington, D.C. 20005]에서 발견할 수 있다.

[0052] 평탄화제의 예는, 더블유.알. 그레이스 앤 캄파니(W. R. Grace & Company)의 데이비슨 케미칼 디비전(Davison Chemical Division)으로부터 실로이드(SYLOID, 등록상표)라는 상표명 하에 입수가 가능한 합성 실리카; 허큘레스 인코포레이티드(Hercules Inc.)로부터 허코플라트(HERCOFLAT, 등록상표)라는 상표명 하에 입수가 가능한 폴리프로필렌; 및 제이.엠. 후버 코포레이션(J. M. Huber Corporation)으로부터 제올렉스(ZEOLEX, 등록상표)라는 상표명 하에 입수가 가능한 합성 실리케이트를 포함한다.

[0053] 분산제 및 계면활성제의 예는 나트륨 비스(트라이테실) 설펜시네이트, 다이(2-에틸헥실) 나트륨 설펜시네이트, 나트륨 다이헥실설펜시네이트, 나트륨 다이사이클로헥실 설펜시네이트, 다이아밀 나트륨 설펜시네이트, 나트륨 다이아이소부틸 설펜시네이트, 이나트륨 아이소테실 설펜시네이트, 설펜시산의 이나트륨 에톡실화된 알코올 반-에스터, 이나트륨 알킬 아미도 폴리에톡시 설펜시네이트, 사나트륨 N-(1,2-다이카복시-에틸)-N-옥타데실 설펜시나메이트, 이나트륨 N-옥타데실설펜시나메이트, 설펜시화되고 에톡실화된 노닐페놀, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올 등을 포함한다.

[0054] 점도, 현탁 및 유동성 조절제의 예는, 폴리아미노아마이드 포스페이트, 폴리아민 아마이드의 고분자량 카복실산 염, 및 불포화 지방산의 알킬렌 아민 염이며, 모두 미국 비와이케이 케미(BYK Chemie)로부터 안티 테라(ANTI TERRA, 등록상표)라는 상표명 하에 입수가 가능하다. 추가의 예는 폴리실록산 공중합체, 폴리아크릴레이트 용액, 셀룰로스 에스터, 하이드록시에틸 셀룰로스, 소수성-개질된 하이드록시에틸 셀룰로스, 하이드록시프로필 셀룰로스, 폴리아마이드 왁스, 폴리올레핀 왁스, 카복시메틸 셀룰로스, 암모늄 폴리아크릴레이트, 나트륨 폴리아크릴레이트, 및 폴리에틸렌 옥사이드를 포함한다. 다른 증점제의 예는 메탄/에틸렌 옥사이드 유합성 증점제 및 수용성 카복실화된 증점제, 예를 들면 유니온 카바이드(Union Carbide)로부터 우카 폴리포브(UCAR POLYPHOB)라는 상표명 하에 시판되는 것들을 포함한다.

[0055] 몇몇 독점적인 거품 방지제는, 예를 들어 부크만 레보라토리즈 인코포레이티드(Buckman Laboratories Inc.)의 브루브레이크(BRUBREAK)라는 상표명; 미국 비와이케이 케미(BYK Chemie)의 비와이케이(BYK, 등록상표)라는 상표명; 헨켈 코포레이션/코팅 케미칼스(Henkel Corp./Coating Chemicals)의 포마스터(FOAMASTER, 등록상표) 및 노퍽(NOPCO, 등록상표)라는 상표명; 애쉬랜드 케미칼 캄파니(Ashland Chemical Company)의 드루 인더스트리얼 디비전(Drew Industrial Division)의 드루플러스(DREWPLUS, 등록상표)라는 상표명; 트로이 케미칼 코포레이션(Troy Chemical Corporation)의 트로이솔(TROYSOL, 등록상표) 및 트로이키드(TROYKYD, 등록상표)라는 상표명; 및 유니온 카바이드 코포레이션(Union Carbide Corporation)의 새그(SAG, 등록상표)라는 상표명 하에 시판된다.

[0056] 진균제, 방미제 및 살생제의 예는 4,4-다이메틸옥사졸리딘, 3,4,4-트라이메틸옥사졸리딘, 개질된 바름 메타보레이트, 칼륨 N-하이드록시-메틸-N-메틸다이티오카바메이트, 2-(티오시아노메틸티오)벤조티아졸, 칼륨 다이메틸다이티오카바메이트, 아다만탄, N-(트라이클로로메틸티오)프탈이미드, 2,4,5,6-테트라클로로아이소프탈로나이트릴, 오르쏘페닐 페놀, 2,4,5-트라이클로로페놀, 데하이드로아세트산, 구리 나프테네이트, 구리 옥테이트, 유기 비소 화합물, 트라이부틸 주석 옥사이드, 아연 나프테네이트, 및 구리 8-퀴놀리네이트를 포함한다.

[0057] UV 흡수제 및 UV 광 안정화제는, 치환된 벤조페논, 치환된 벤조트리아졸, 입체장애 아민, 입체장애 벤조에이트(아메리칸 시안아미드 캄파니(American Cyanamid Company)로부터 시아소브(CYASORB) UV라는 상표명 하에 시판됨), 다이에틸-3-아세틸-4-하이드록시-벤질-포스포네이트, 4-도데실옥시-2-하이드록시 벤조페논, 및 레조르시놀 모노벤조에이트를 포함한다.

[0058] 전술된 바와 같은 도료 또는 코팅 첨가제는 상기 코팅 조성물의 비교적 적은 부분, 예를 들면 조성물의 성분들의 총 중량을 기준으로 약 0.05 내지 약 5.00 중량%를 형성한다.

- [0059] 본 발명의 다른 양태로서, 조성물의 성분들의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 70 중량%, 예를 들어 약 30 내지 약 60 중량%의 농도로 하나 이상의 안료 및/또는 충전제를 추가로 포함하는 상기 개시된 바와 같은 코팅 조성물이 제공된다.
- [0060] 본 발명에 개시된 코팅 조성물에 사용하기 적합한 안료는, 표면 코팅 기술 분야의 숙련자에게 주지된 전형적인 유기 및 무기 안료, 특히 문헌[the Colour Index, 3d Ed., 2d Rev., 1982, published by the Society of Dyers and Colourists in association with the American Association of Textile Chemists and Colorists]에 개시된 바와 같은 것들이다. 그 예는 비제한적으로, CI 피그먼트 화이트 6(티탄 다이옥사이드); CI 피그먼트 레드 101(적색 철 옥사이드); CI 피그먼트 옐로우 42, CI 피그먼트 블루 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4 (구리 프탈로시아닌); CI 피그먼트 레드 49:1; 및 CI 피그먼트 레드 57:1을 포함한다.
- [0061] 본 발명에 개시된 코팅 조성물에 유용한 계면활성제의 한 그룹은 비이온성 계면활성제로서 대략적으로 기술될 수 있다. 상기 계면활성제는 500 이상까지의 분자량을 가질 수 있고, 중합체성 물질을 포함할 수 있다. 상기 계면활성제는, 다양한 극성 기를 함유하는 물질을 함유하며, 따라서 상기 분자의 일부분은 친수성이고 상기 분자의 다른 부분은 소수성이다. 이러한 물질의 예는 폴리에틸렌옥시 폴리올 및 에톡실화된 알킬 페놀을 포함한다. 특히 바람직한 부류의 계면활성제는 알킬 페녹시 폴리(에틸렌옥시) 알코올, 1급 에톡실화된 알코올 및 2급 에톡실화된 알코올을 포함한다. 적합하게, 상기 계면활성제는, 탄소수 12 내지 15의 1급 에톡실화된 알코올 또는 탄소수 11 내지 15의 2급 에톡실화된 알코올이다. 알킬 페녹시 폴리(에틸렌옥시) 알코올의 예는 론 폴렌크(Rhone Poulenc)에서 시판되는 이계팔(IGEPAL, 등록상표) CO-710을 포함한다. 1급 에톡실화된 알코올은 셸 케미칼 캄파니(Shell Chemical Company)에서 시판되는 네오돌(NEODOL, 등록상표) 25-9 및 네오돌(등록상표) 25-12를 포함한다. 2급 에톡실화된 알코올의 예는 유니온 카바이드 캄파니에서 시판되는 터지톨(TERGITOL, 등록상표) 15-S-9 및 터지톨(등록상표) 15-S-15를 포함한다. 적합하게, 계면활성제의 양은, 개질되고 염소화되고 카복실화된 폴리올레핀의 중량을 기준으로 0 내지 50 중량% 범위, 예컨대 0 내지 25 중량% 범위이다. 계면활성제의 다른 예는 미국 특허 제 5,663,266 호에 기술되어 있는 것들을 포함하며, 상기 특허를 본원에 참고로 인용한다.
- [0062] 물의 양은 폭넓게 변할 수 있으며, 사용되는 물의 양에 대한 상한치는 없다. 물의 양에 대한 하한치는 존재할 수 있는데, 그 이유는, 성분들의 혼합물을 형성하기 위해서는 충분한 물이 조성물 중에 존재해야 하기 때문이다. 하나의 실시양태에서, 조성물의 총 중량을 기준으로 50 중량% 이상의 물이 조성물 중에 존재한다. 다른 실시양태에서, 조성물의 총 중량을 기준으로 약 50 내지 90 중량%의 물이 조성물 중에 존재한다.
- [0063] 본 발명의 조성물은, 예를 들어 도색 전의 플라스틱 및 금속 기재를 위한 프라이머에 유용하다. 상기 조성물의 분산액은 제조 시 기재에 적용되거나, 추가적으로 물로 희석될 수 있다. 상기 수계 물질들은 둘 다, 분무 적용, 침지, 또는 기재 상에 조성물의 균일한 코팅을 허용하는 임의의 다른 이용가능한 수단에 의해 기재에 적용될 수 있다. 이어서, 후속적인 탑코트, 예컨대 도료, 접착제 및 잉크가 본 발명의 프라이머의 상부에 적용될 수 있다.
- [0064] 필요한 경우, 수계 코팅 조성물에 공용매가 사용될 수 있다. 이 경우, 본 발명의 수계 조성물에 적합한 공용매는 에탄올, n-프로판올, 아이소프로판올, n-부탄올, 2급-부탄올, 아이소부탄올, 에틸렌 글라이콜 모노부틸 에터, 프로필렌 글라이콜 n-부틸 에터, 프로필렌 글라이콜 메틸 에터, 프로필렌 글라이콜 모노프로필 에터, 다이프로필렌 글라이콜 메틸 에터, 다이아세톤 알코올, 및 다른 수-혼화성 용매를 포함한다.
- [0065] 상기 조성물은 또한, 도료 탑코트용 첨가제로서 사용될 수 있다. 이 경우, 상기 조성물은 기재에 적용되기 전에 코팅에 첨가될 수 있다.
- [0066] 전술된 바와 같은 도료 또는 코팅 첨가제는 코팅 조성물의 비교적 적은 부분, 적합하게는, 조성물의 성분들의 총 중량을 기준으로 약 0.05 내지 약 5.00 중량%를 형성한다.
- [0067] 본 발명의 추가의 양태로서, 조성물의 성분들의 총 중량을 기준으로 약 0.5 내지 약 50 중량%, 예컨대 약 5 내지 약 30 중량%의 농도로 하나 이상의 안료 및/또는 충전제를 추가로 포함하는 접착력 증진제 코팅 조성물이 제공된다.
- [0068] 본 발명에 개시된 코팅 조성물에 사용하기 적합한 안료는, 표면 코팅 기술 분야의 숙련자에게 주지된 전형적인 유기 및 무기 안료, 특히 문헌[the Colour Index, 3d Ed., 2d Rev., 1982, published by the Society of Dyers and Colourists in association with the American Association of Textile Chemists and Colorists]에 개시된 것들이다. 그 예는 비제한적으로, CI 피그먼트 블랙 7(카본 블랙), CI 피그먼트 화이트 6(티탄 다이옥사이드)

드); CI 피그먼트 레드 101(적색 철 옥사이드); CI 피그먼트 옐로우 42, CI 피그먼트 블루 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4(구리 프탈로시아닌); CI 피그먼트 레드 49:1; 및 CI 피그먼트 레드 57:1를 포함한다.

[0069] 본 발명의 접착력 증진제 코팅 조성물, 및 자가-프라이밍 조성물을 형성하기 위한 통상적인 코팅 조성물과 상기 코팅 조성물의 전술된 바와 같은 블렌드는, 분무 적용, 침지, 또는 강화된 비-올레핀 기재 상에 접착력 증진제 코팅 조성물의 균일한 코팅을 허용하는 임의의 다른 이용가능한 수단에 의해 기재에 적용될 수 있다.

[0070] 본 발명은 이의 바람직한 실시양태의 하기 실시예에 의해 추가적으로 예시될 수 있지만, 이러한 실시예는 단지 예시의 목적으로 포함되는 것이며 본 발명의 범주를 한정하고자 하는 것이 아님을 이해할 것이다.

[0071] [실시예]

[0072] **실시예 1**

[0073] 229 g의 부틸 메타크릴레이트, 59 g의 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 126 g의 CP 343-1의 용액을 50 내지 60°C에서 제조하였다. 253 g의 물, 4.2 g의 나트륨 도데실 설페이트, 2.0 g의 50% 수산화 나트륨, 4.2 g의 50% 나트륨 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설포네이트(루브리졸(Lubrizol) 2405 - AMPS) 수용액 및 5.9 g의 메타크릴산의 용액을 자켓형 플라스크에 넣고, 차가운(15°C) 수돗물을 상기 자켓을 통해 순환시켰다. 이 수용액을 기계적 균질화기(재순환 헤드를 갖는, 이카 레보르테크닉 울트라-투락스 T50 베이직(IKA Labortechnik Ultra-Turrax T50 Basic))로 교반하면서, 단량체와 CP 343-1의 용액을 여기에 가하였다. 6으로 설정된 속도(10,000 rpm)로 15분 동안 전단가공함으로써, 미니-에멀전을 형성하였다. 상기 미니-에멀전의 pH는 5.0이었으며, 0.1% 나트륨 도데실 설페이트 중의 광 산란(마이크로트랙(Microtrac))에 의한 입자 크기(mv)는 498 nm였다.

[0074] 순환되는 물로 가열되고 질소 주입구, 온도계 및 기계적 교반기를 구비한 1 L 자켓형 반응기 내에서 중합을 수행하였다. 이 반응기에 240 g의 물을 채우고, 질소로 퍼지하고, 85 내지 90°C로 가열하였다. 이어서, 이전 단계에서 형성된 미니-에멀전을 약 120분에 걸쳐 가하였다. 동시에, 2.0 g의 3급-부틸 퍼옥타이트, 0.5 g의 나트륨 도데실 설페이트 및 46 g의 물의 분산액을 120 분에 걸쳐 가하였다. 이어서, 상기 반응기의 내용물을 85 내지 90°C에서 1시간 동안 유지하고, 냉각시키고, 100 매쉬 스크린을 통해 여과하였다. 이 유백색 저점도 생성물은 5.8의 pH, 429 nm의 입자 직경, 41.7% NVM을 가졌다.

[0075] 생성물의 접착력 향상능을 실시예 4에서와 같이 평가하였다. 대조구 샘플은 접착력 증진제 없이 시판 제품(CP 310W)을 함유하였다. 각각의 %는 3회 측정의 평균이다.

[0076] 1액형 탑코트: 대조구 샘플은 실시예 1과 시판 제품의 비교를 제공한다.

접착력 증진제	초기 접착력	24 시간 습도	48 시간	72 시간	168 시간	216 시간	
없음	0%	--	--	--	--	--	
실시예 1	100%	97% 8D	99% 8D	100% 8D	97% 8D	93% 8D	
대조구	100%	100% 8D	100% 8D	100% 8D	100% 8D	100% 8D	

[0077]

[0078] 2액형 탑코트: 실시예 1이 대조구(이는 전형적으로, 2액형 탑코트를 사용한 우리의 평가에서 성능이 좋지 않음)에 비해 성능이 우수했다.

접착력 증진제	초기 접착력	24 시간 습도	48 시간	72 시간	168 시간	216 시간	
없음	0%	--	--	--	--	--	
실시에 1	100%	100% 8D	100% 8D	100% 8D	95% 8D	100% 8D	
대조구	100%	48% 8D	12% 8D	9% 8D	5% 6D	3% 6D	

[0079]

[0080]

실시에 2 (비교예)

[0081]

기계적 균질화기, 및 이어서 단량체-가용성 개시제를 사용하는 반-연속식 중합을 사용한 미니-에멀전 제조의 일 반 절차

[0082]

262 g의 부틸 메타크릴레이트, 67 g의 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 84 g의 CP 730-1의 용액을 50 내지 55℃에서 제조하였다. 253 g의 물, 4.2 g의 나트륨 도데실 설페이트, 2.0 g의 50% 수산화 나트륨, 4.2 g의 50% 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설포네이트(루브리졸 2405 - AMPS) 수용액 및 6.7 g의 메타크릴산의 용액을 자켓형 플라 스크에 넣고, 차가운(15℃) 수돗물을 상기 자켓을 통해 순환시켰다. 이 수용액을 기계적 균질화기(재순환 헤드 를 갖는, 이카 레보르테크닉 울트라-투락스 T50 베이직)로 교반하면서, 단량체와 CP 730-1의 용액을 여기에 가 하였다. 6으로 설정된 속도(10,000 rpm)로 14분 동안 전단가공함으로써, 미니-에멀전을 형성하였다. 상기 미 니-에멀전의 pH는 5.3이었으며, 0.1% 나트륨 도데실 설페이트 중의 광 산란(마이크로트랙)에 의한 입자 크기 (mv)는 422 nm였다. 상기 미니-에멀전을 20℃로 냉각시키고, 2.0 g의 3급-부틸 퍼옥사이드(단량체-가용성 라디 칼 개시제)를 가하고, 이 미니-에멀전을 얼음 및 물 중에서 차갑게 유지하면서 터빈 블레이드를 사용하여 20분 동안 교반하였다.

[0083]

순환되는 물로 가열되고 질소 주입구, 온도계 및 기계적 교반기를 구비한 1 L 자켓형 반응기 내에서 중합을 수 행하였다. 이 반응기에 240 g의 물 및 4.2 g의 루브리졸 2405 AMPS를 채우고, 질소로 퍼지하고, 85 내지 90℃ 로 가열하였다. 이전 단계에서 형성된 미니-에멀전을 약 93분에 걸쳐 가하였다. 이어서, 상기 반응기의 내용 물을 85 내지 90℃에서 1시간 동안 유지하고, 냉각시키고, 100 매쉬 스크린을 통해 여과하였다. 이 유백색 저 점도 생성물은 5.8의 pH, 382 nm의 입자 직경, 43.8% NVM을 가졌다.

[0084]

실시에 3 (비교예)

[0085]

실시에 2와 동일하지만 수용성 개시제를 사용하는 절차

[0086]

262 g의 부틸 메타크릴레이트, 67 g의 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 84 g의 CP 730-1의 용액을 50 내지 55℃에서 제조하였다. 253 g의 물, 4.2 g의 나트륨 도데실 설페이트, 2.0 g의 50% 수산화 나트륨, 4.2 g의 50% 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설포네이트(루브리졸 2405 - AMPS) 수용액 및 6.7 g의 메타크릴산의 용액을 자켓형 플라 스크에 넣고, 차가운(15℃) 수돗물을 상기 자켓을 통해 순환시켰다. 이 수용액을 기계적 균질화기(재순환 헤드 를 갖는, 이카 레보르테크닉 울트라-투락스 T50 베이직)로 교반하면서, 단량체와 CP 730-1의 용액을 여기에 가 하였다. 6으로 설정된 속도(10,000 rpm)로 14분 동안 전단가공함으로써, 미니-에멀전을 형성하였다. 상기 미 니-에멀전의 pH는 5.0이었으며, 0.1% 나트륨 도데실 설페이트 중의 광 산란(마이크로트랙)에 의한 입자 크기 (mv)는 419 nm였다.

[0087]

순환되는 물로 가열되고 질소 주입구, 온도계 및 기계적 교반기를 구비한 1 L 자켓형 반응기 내에서 중합을 수 행하였다. 이 반응기에 240 g의 물 및 4.2 g의 루브리졸 2405 AMPS를 채우고, 질소로 퍼지하고, 80℃로 가열하 였다. 중합 개시 시에, 0.7 g의 나트륨 퍼셀레이트와 10 g의 물의 혼합물을 상기 반응기에 가하였다. 이전 단 계에서 형성된 미니-에멀전을 약 111분에 걸쳐 가하였다. 동시에, 0.7 g의 나트륨 퍼셀레이트와 35 g의 물의 혼합물을 90 분에 걸쳐 가하였다. 이 반응기의 내용물을 85 내지 90℃에서 1시간 동안 유지하고, 냉각시키고, 100 매쉬 스크린을 통해 여과하였다. 이 유백색 저점도 생성물은 5.3의 pH, 187 nm의 입자 직경, 44.3% NVM을 가졌다.

[0088] **실시예 4**

[0089] 열가소성 폴리올레핀 패널용 수계 접착력 증진 프라이머로서, 본 발명의 수성 조성물을 사용하는 일반 절차

[0090] 실시예 4는 실시예 2 및 3의 비교를 제공하며, 실시예 2의 유용성 개시체가 수용성 개시체를 사용하는 실시예 3에 비해 더 우수한 접착력을 갖는 생성물을 제공함을 보여준다.

[0091] 물을 가함으로써, 실시예 2 및 3의 생성물을 20% NVM로 환원시켰다. 기재는 2 in × 6 in 열가소성 폴리올레핀 패널(미국 48122 미시간주 델빈테일 프란시스 스트리트 17271 소재의 스탠다드 플라크 인코포레이티드(Standard Plaque Inc.)로부터의 솔베이 시퀀(Solvay Sequel) 1440, 로트 1661797, 코드 55454BH). 모든 실험은 3회 수행하였다. 패널을 아이스프로판올로 와이핑하고, 공기 건조하였다. 물 중의 희석된 접착력 증진제의 분산액을 상기 패널 상에 분무하였다. 이 패널을 주위 조건에서 약 3분 동안 건조하고, 다시 분무하였다. 실온에서 건조한 후, 상기 패널을 탐코트로 분무하였다.

[0092] 1액형(1K) 베이스코트는 듀폰(Dupont) 1K/1K 베이스코트 코드 872-DF716, 클리어코트 코드 RK-3939였다. 2액형(2K) 베이스코트는 레드 스팟(Red Spot) 2K/2K 베이스코트 코드 206LE20849 붐(bom), 투명 코트 코드 379521654CC였다.

[0093] 상기 베이스코트를 50 psi의 압력에서 분무하고, 상기 클리어코트를 45 psi의 압력에서 분무하였다. 1K 패널을 170°F에서 40분 동안 경화시켰다. 2K 패널을 250°F에서 40분 동안 경화시켰다. 이어서, 이 패널들을 약 70°F /50% 습도에서 7 내지 10일 동안 정치시킨 후, 평가를 수행하였다.

[0094] ASTM D3359B에 따라 크로스헤칭된(crosshatched) 테이프 시험을 이용하여, 경화된 패널을 평가하였다. 결과는, 기재 상에 남아 있는 코팅의 %로서 보고된다. 초기 접착력 평가 후, 코팅된 패널을 클리브랜드(Cleveland) 습도 캐비닛에 두었다. 클리브랜드 습도에 노출 후의 접착력을 ASTM D4585(120°F)에 따라 평가하고, 코팅 시스템의 부풀음(blistering)을 ASTM D-714에 따라 결정하였다. 접착력 결정에 사용된 테이프는 퍼마셀(Permacel) 99였다.

[0095] 1액형 탐코트용 프라이머로서 실시예 2 및 3의 비교를 하기 제시한다. 보고된 %는 2개의 판독치의 평균이다.

접착력 증진제	초기 접착력	24 시간 습도	48 시간	72 시간	168 시간	216 시간	336 시간
실시예 2	100%	100% 8D	18% 8D	12% 8D	3% 8D	3% 8D	0% 8D
실시예 3	95%	0% 8D	0% 8D	--	--	--	--

[0096]

[0097] 2액형 탐코트용 프라이머로서 사용되는 경우, 실시예 2 및 3에 의해 제공된 접착력 비교를 하기 제시한다. 단량체-가용성 개시체를 사용하여 제조된 라텍스의 성능이 더 우수하였다. 보고된 %는 2개의 판독치의 평균이다.

접착력 증진제	초기 접착력	24 시간 습도	48 시간	72 시간	168 시간	216 시간	336 시간
실시예 2	55%	30% 8D	47% 8D	38% 8D	72% 8D	47% 8D	35% 8D
실시예 3	0%	0% 8D	0% 8D	--	--	--	--

[0098]

[0099] 본 발명이 특히 이의 바람직한 실시양태에 대해 자세히 기술되었지만, 본 발명의 진의 및 범주 내에서 변화 및 변형이 수행될 수 있음을 이해할 것이다.