



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월07일
(11) 등록번호 10-2310659
(24) 등록일자 2021년10월01일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/20 (2006.01) C08F 2/26 (2006.01)
C08F 218/08 (2006.01) C08F 228/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 2/20 (2013.01)
C08F 2/26 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7029260
- (22) 출원일자(국제) 2015년03월27일
심사청구일자 2020년02월21일
- (85) 번역문제출일자 2016년10월20일
- (65) 공개번호 10-2016-0140757
- (43) 공개일자 2016년12월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2015/050939
- (87) 국제공개번호 WO 2015/145174
국제공개일자 2015년10월01일
- (30) 우선권주장
1405627.9 2014년03월28일 영국(GB)
1421467.0 2014년12월03일 영국(GB)
- (56) 선행기술조사문헌
JP08120008 A
JP04227904 A
- (73) 특허권자
신쏘머 (유케이) 리미티드
영국, 씨엠20 2비에이치, 에섹스, 할로우, 템플필즈, 센트럴 로드
- (72) 발명자
차브롤, 버지니
영국, 씨엠20 2비에이치 에섹스 할로우, 템플필즈, 센트럴 로드, 신쏘머 (유케이) 리미티드
바티, 존
영국, 씨엠20 2비에이치 에섹스 할로우, 템플필즈, 센트럴 로드, 신쏘머 (유케이) 리미티드
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 32 항

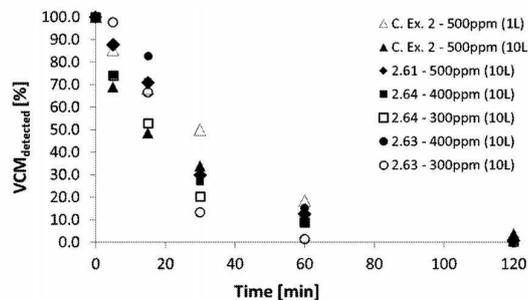
심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 **현탁중합반응을 위한 2차 현탁제**

(57) 요약

폴리머를 현탁중합반응에서 2차 현탁제로서의 사용함을 제공한다, 이 폴리머는 (i) 적어도 한개의 에스터-함유하는 모노머의 잔기들, 한 모노머 당 중합 가능한 한개의 탄소-탄소 이중 결합과 에스터 그룹을 포함하는 에스터-함유하는 모노머(들)을 포함하고, (ii) 적어도 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 한 개의 모노머의 잔기들, 한 모노머 당 중합 가능한 탄소-탄소 이중결합과 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터그룹, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하고 있는 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터그룹, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 함유하는 모노머(들)이며, 이 폴리머는 선택적으로 부분적으로 가수분해되어 상기 에스터그룹들의 일정 부분은 알코올 그룹들을 형성하고, 이 폴리머의 가수분해 정도는 0에서 30 mol%이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 218/08 (2013.01)

C08F 228/02 (2013.01)

(72) 발명자

쇼, 피터

영국, 씨엠20 2비에이치 에섹스 할로우, 템플필즈,
센트럴 로드, 신쏘머 (유케이) 리미티드

데이비스, 크리스토퍼

영국, 씨엠20 2비에이치 에섹스 할로우, 템플필즈,
센트럴 로드, 영국신쏘머 (유케이) 리미티드

파렐, 모니카

영국, 씨엠20 2비에이치 에섹스 할로우, 템플필즈,
센트럴 로드, 신쏘머 (유케이) 리미티드

명세서

청구범위

청구항 1

현탁중합반응에서 2차 현탁제용 폴리머이되,

상기 폴리머는

(i) 한 모노머 당 중합가능한 한 개의 탄소-탄소 이중 결합 및 에스터 그룹을 포함하는 적어도 하나의 에스터-함유하는 모노머의 잔기들; 및

(ii) 한 모노머 당 중합가능한 탄소-탄소 이중 결합 및 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터그룹, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는, 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹-함유하는 적어도 하나의 모노머의 하나 이상의 잔기들;

을 포함하며,

상기 폴리머는 가수분해되지 않거나, 부분적으로 가수분해되어 상기 에스터그룹들의 일정 부분은 알코올 그룹들을 형성하고, 상기 폴리머의 가수분해 정도는 5 mol% 이하인,

현탁중합반응에서 2차 현탁제용 폴리머.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리머는 에멀전용 폴리머인 것을 특징으로 하는 2차 현탁제용 폴리머.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리머의 용액을 현탁 중합 반응 혼합물에 첨가할 때 사용하는 것을 특징으로 하는 2차 현탁제용 폴리머.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머는 에멀전 중합으로 형성되거나, 상기 에멀전 폴리머로부터 유도된 것인 것을 특징으로 하는 2차 현탁제용 폴리머.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 폴리머는 씨드(seed) 존재하에 에멀전 중합으로 형성된 폴리머인 것을 특징으로 하는 2차 현탁제용 폴리머.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 씨드는 씨드폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 2차 현탁제용 폴리머.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머는 분산매체(dispersed media), 또는 용액에서 중합되어 만들어지거나 또는 벌크중합(bulk polymerisation)으로 만들어진 것을 특징으로 하는 2차 현탁제용 폴리머.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머는 한개 이상의 에스터-함유 모노머의 잔기들을 포함하는 것을 특징으로 하는 2차 현탁제용 폴리머.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에스터-함유 모노머는 에스터 그룹에 붙어 있는 중합 가능한 C=C그룹을 포함하고, 중합가능한 C=C그룹과 에스터 그룹 사이에는 링커 그룹이 없는 에스터-함유 모노머인 것을 특징으로 하는 2차 현탁제용 폴리머.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 에스터 그룹은 C=C그룹에 인접한 -O- 모이어티와 배열된 것을 특징으로 하는 2차 현탁제용 폴리머.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 에스터 그룹은 C=C그룹에 인접한 C=O 모이어티와 배열된 것을 특징으로 하는 2차 현탁제용 폴리머.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에스터-함유 모노머의 C=C는 1개 내지 3개 치환된 것을 특징으로 하는 2차 현탁제용 폴리머.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에스터-함유 모노머는 비닐 아세테이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 4-tert-부틸벤조에이트, 비닐-클로로포름 메이트, 비닐 신나메이트, 비닐 테카노에이트, 비닐 네오노나노에이트, 비닐 네오테카노에이트, 비닐 피발레이트, 비닐 푸로피오네이트, 비닐 스테아레이트, 비닐 트리플루오로아세테이트, 비닐 발레레이트, 메틸 비닐 아세테이트, 푸프로페닐 아세테이트, 메틸 푸로페닐 아세테이트, 에틸 푸로페닐 아세테이트, 부테닐 아세테이트, 메틸 부테닐 아세테이트, 비닐 푸로파노에이트, 푸로페닐 푸로파노에이트, 비닐 부티레이트, 비닐 헥사노에이트, 비닐 헵타노에이트, 비닐 옥타노에이트, 비닐 2-푸로필헵타노에이트, 비닐 노나노에이트, 비닐 네오노나노에이트, 또는 비닐 트리플루오로아세테이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 2차 현탁제용 폴리머.

청구항 14

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머는 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 하나 이상의 모노머의 잔기들을 포함하는 것을 특징으로 하는 2차 현탁제용 폴리머.

청구항 15

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 모노머는 중합가능한 C=C그룹과 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹 사이에 링커를 포함하는 것을 특징으로 하는 2차 현탁제용 폴리머.

청구항 16

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 모노머들은 소듐 비닐 설포네이트, 소듐 알릴 설포네이트, 2-메틸-2-프로펜-1-설포닉 에시드 소듐 염 및 2-아크릴아미도-2-메틸프로펜 설포닉 에시드 소듐염, 3-설포프로필(메스)아크릴레이트, 소듐 1-알릴옥시-2-하이드록시프로필 설포네이트, 아크릴릭 에시드나 메타 아크릴릭 에시드 또는 2 내지 10개의 탄소 원소를 가진 ω -알켄-1-설포닉 에시드의 선형 또는 측쇄형 C1-C10-알킬설포나마이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 2차 현탁제용 폴리머.

청구항 17

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

코폴리머가 상기 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 모노머들의 잔기들의 최대 5mol%를 포함하는 것을 특징으로 하는 2차 현탁제용 폴리머.

청구항 18

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

코폴리머가 상기 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 모노머들의 잔기들의 최대 3mol%를 포함하는 것을 특징으로 하는 2차 현탁제용 폴리머.

청구항 19

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

코폴리머가 상기 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 모노머들의 잔기들의 0.1 내지 1.5mol%를 포함하는 것을 특징으로 하는 2차 현탁제용 폴리머.

청구항 20

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

코폴리머가 적어도 하나의 에스터-함유 모노머 잔기 및 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포아마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 적어도 하나의 모노머의 잔기들의 중량으로 최소 90% 포함하고,

상기 에스터 잔기의 일부가 가수분해되어 가수분해 정도가 최대 60 mol% 되고, 상기 폴리머의 나머지는, 적어도 하나의 에스터-함유 모노머 잔기 및 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포아마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 적어도 하나의 모노머의 잔기들이 아닌, 다른 잔기들로 되어있는 것을 특징을 하는 2차 현탁제용 폴리머.

청구항 21

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가수분해 정도가 0인 것을 특징으로 하는 2차 현탁제용 폴리머.

청구항 22

비닐 화합물의 현탁중합을 위한 2차 현탁제 조성물이되,

상기 조성물은 하기를 포함하는 코폴리머의 용액 또는 에멀전을 포함하는 것을 특징으로 하는 비닐 화합물의 현탁중합을 위한 2차 현탁제 조성물:

(i) 한 모노머 당 중합가능한 한 개의 탄소-탄소 이중 결합 및 에스터 그룹을 포함하는 적어도 하나의 에스터-함유하는 모노머의 잔기들; 및

(ii) 한 모노머 당 중합가능한 탄소-탄소 이중 결합 및 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터그룹, 설포아마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는, 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포아마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹-함유하는 적어도 하나의 모노머의 하나 이상의 잔기들;

을 포함하며,

상기 폴리머는 가수분해되지 않거나, 부분적으로 가수분해되어 상기 에스터그룹들의 일정 부분은 알코올 그룹들을 형성하고, 상기 폴리머의 가수분해 정도는 5 mol% 이하.

청구항 23

하기를 포함하는 현탁중합반응 조성물:

중합될 하나 이상의 모노머들의 분산된 액적(droplet)이 있는 연속상;

하나 이상의 1차 현탁제; 및

코폴리머;

를 포함하는 적어도 하나의 2차 현탁제이되,

여기서, 상기 코폴리머는

(i) 한 모노머 당 중합가능한 한 개의 탄소-탄소 이중 결합 및 에스터 그룹을 포함하는 적어도 하나의 에스터-함유하는 모노머의 잔기들; 및

(ii) 한 모노머 당 중합가능한 탄소-탄소 이중 결합 및 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터그룹, 설포아마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는, 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포아마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹-함유하는 적어도 하나의 모노머의 하나 이상의 잔기들;

을 포함하며,

상기 폴리머는 가수분해되지 않거나, 부분적으로 가수분해되어 상기 에스터그룹들의 일정 부분은 알코올 그룹들을 형성하고, 상기 폴리머의 가수분해 정도는 5 mol% 이하.

청구항 24

제23항에 있어서,

상기 중합될 하나 이상의 모노머들은, 중합가능한 비닐(C=C)그룹을 포함하는 모노머 및 하나 이상의 코-모노머들을 포함하는 것을 특징으로 하는 현탁중합반응 조성물.

청구항 25

제23항 또는 제24항에 있어서,

1차 현탁제는 가수분해 정도가 70-90mol%되는 하나 이상의 폴리비닐 아세테이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 현탁중합반응 조성물.

청구항 26

제25항에 있어서,

상기 1차 현탁제가 하나 이상의 셀룰로즈에-기반 폴리머들을 포함하는 것을 특징으로 하는 현탁중합반응 조성물.

청구항 27

제23항 또는 제24항에 있어서,

상기 반응 조성물은 프리라디칼 첨가 중합에 적합한 것을 특징으로 하는 현탁중합반응 조성물.

청구항 28

제23항 또는 제24항에 있어서,

상기 반응 조성물은,

중합될 하나 이상의 모노머 100 중량부,

연속상 85 내지 130 중량부,

1차 현탁제 0.04 내지 0.22 중량부,

상기 폴리머를 포함하는 상기 2차 현탁제 0.001 내지 0.20 중량부 및

기폭제 0.03 내지 0.15 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 현탁중합반응 조성물.

청구항 29

제23항 또는 제24항에 있어서,

상기 조성물에 사용된 1차 현탁제의 중량이 상기 폴리머를 포함하는 2차 현탁제의 중량의 0.5배 이상인 것을 특징으로 하는 현탁중합반응 조성물.

청구항 30

제23항 또는 제24항에 있어서,

상기 조성물은,

중합될 하나 이상의 상기 모노머의 중량에 비해 상기 2차 현탁제를 100 내지 800ppm 포함하는 것을 특징으로 하는 현탁중합반응 조성물.

청구항 31

하기를 포함하는 현탁중합을 사용한 폴리머 제조방법:

2차 현탁제 존재하에 하나 이상의 모노머를 중합하는 단계이되,

상기 2차 현탁제는

(i) 한 모노머 당 중합가능한 한 개의 탄소-탄소 이중 결합 및 에스터 그룹을 포함하는 적어도 하나의 에스터-함유하는 모노머의 잔기들; 및

(ii) 한 모노머 당 중합가능한 탄소-탄소 이중 결합 및 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터그룹, 설포아마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는, 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포아마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹-함유하는 적어도 하나의 모노머의 하나 이상의 잔기들;

을 포함하며,

상기 폴리머는 가수분해되지 않거나, 부분적으로 가수분해되어 상기 에스터그룹들의 일정 부분은 알코올 그룹들을 형성하고, 상기 폴리머의 가수분해 정도는 5 mol% 이하.

청구항 32

제31항에 있어서,

상기 방법은 제23항 또는 제24항에 따른 반응조성물을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리머 제조방법.

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 현탁중합 반응을 위한 현탁제에 관한 것이다. 더 상세하게, 그러나 배타적은 아니고, 본 발명은 현탁중합 반응을 위한 2차 현탁제에 관한 것이다. 본 발명은 또한 폴리머를 현탁중합 반응들의 2차 현탁제로 사용하고, 현탁중합 반응 조성물, 현탁중합 반응을 수행하는 방법, 및 폴리머를 현탁중합 반응의 2차 현탁제로 사용하는 것에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 비닐 클로라이드의 현탁 중합과 같이, 현탁 중합 반응에서 1차 및 2차 현탁제들이 자주사용 된다. 1차 현탁제는 폴리머 입자들의 응집을 조절한다, 그러므로 주로 형성된 폴리머 입자들의 크기를 결정한다. 2차 현탁제는 전형적으로 폴리머 입자들의 입자 모양 및 다공성과 같은 2 차 성질들을 정의한다. 그러한 2차 현탁제는 전형적으로 부분적으로 가수분해 된 비닐 아세테이트들(전형적인 가수분해 정도가 35 내지 55mol%)을 포함한다. 부분적으로

가수분해 된 비닐 아세테이트의 생산은 폴리 아세테이트 생산 및 이어지는 부분 가수분해의 두 단계 공정이다. 그러므로 가수분해하지 않고 기능을 하는 2차 현탁제를 새로이 만들 필요가 요구 된다.

[0003] 본 발명은 위에 언급된 문제들을 완화시키는 방법을 찾고자하였다. 다른 한편으로, 또는 추가로, 본 발명은 현탁 중합 반응을 위한 다른 및/또는 개선된 2차 현탁제를 제공하는 방법을 찾고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 위에 언급된 문제들을 완화시키는 방법을 찾고자하였다. 다른 한편으로, 또는 추가로, 본 발명은 현탁 중합 반응을 위한 다른 및/또는 개선된 2차 현탁제를 제공하는 방법을 찾고자 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 첫 번째 관점에 따라, 폴리머를 현탁중합반응에서 2차 현탁제로서의 사용함을 제공하며, 이 폴리머는 (i) 적어도 한개의 에스터-함유하는 모노머의 잔기들을 포함하며, 에스터-함유하는 모노머(들)은 한 모노머 당 중합 가능한 한개의 탄소-탄소 이중 결합과 에스터 그룹을 포함하고, (ii) 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 적어도 하나의 모노머의 하나 또는 그 이상의 잔기들을 포함하며, 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터그룹, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹 포함하는 모노머(들)는, 한 모노머 당 중합가능한 탄소-탄소 이중결합과 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터그룹, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하며, 이 폴리머는 선택적으로 부분적으로 가수분해되어 상기 에스터그룹들의 일정 부분은 알코올 그룹들을 형성하고, 이 폴리머의 가수분해 정도는 0에서 60 mol%이다.

[0006] 의심을 피하기 위해, 가수분해 정도는 잔여 아세테이트(RA) 값으로부터 계산된다. 폴리머의 잔여 아세테이트(RA) 값은 알려진 과량의 0.1N 하이드록사이드 용액으로 환류하여 측정한다. 폴리머 없는 브랭크도 측정한다. 나머지 소듐 하이드록사이드는 0.1N 염산으로 페놀프탈레인을 지시약으로 사용하여 적정한다. 폴리머의 잔여 아세테이트(%RA)의 퍼센트를 아래의 방식에 따라 계산 한다.

[0007] 잔여 아세테이트(%(w/w)) = (VBlank - VTitre) x 0.86/샘플 무게

[0008] 가수분해정도(DH)는 다음의 방정식을 사용하여 계산되었다:

[0009] Degree of hydrolysis (mol%) = $100 \times \frac{1.9545(100-RA)}{[1.9545(100-RA)]-RA}$

[0010] 가수분해정도(mol%) = $100 \times \frac{1.9545(100-RA)}{[1.9545(100-RA)]-RA}$

[0011] 본 출원인은 상기 폴리머가, 가수분해 정도가 낮거나 또는 가수분해를 전혀 필요로 하지 않으면서 2차 현탁제로서 잘 작용한다는 것을 놀랍게도 발견했다.

[0012] 의심을 피하기 위해, "상기 에스터그룹의 일정 부분"이라는 용어는 모든 에스터 그룹들이 가수분해된 경우도 포함된다.

[0013] 방법에는 선택적으로 폴리머의 에멀전(유액)을 2차 현탁제로 사용하는 것을 포함한다. 다른 한편으로는, 폴리머는 용액 중합으로도 만들어 질수 있다. 의심을 피하기 위해, 폴리머는 에멀전 중합으로 만들어 질수 있으며 현탁 중합 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 폴리머는 에멀전으로서 첨가될 수 있다. 의심을 피하기 위해, 폴리머는 에멀전으로서 첨가될 수 있다, 그러나 일단 현탁 중합 반응 혼합물에 첨가되면 이 에멀전은 에멀전 성질을 유지할 수도 하지 못 할 수도 있다고 여기서 말한다. 다른 한편으로 또는 추가로, 폴리머는 에멀전 중합으로 만들어 질 수 있다. 폴리머는 예를 들면 물과 메탄올 혼합물과 같은 용매의 균일한 용액으로, 현탁 중합 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 다른 한편으로 또는 추가로, 폴리머의 건조된 입자로 현탁 중합 반응 혼합물에 첨가될 수 있으며, 이때 건조된 입자는 선택적으로 분산시켜 에멀전을 형성하게 할 수 있다. 폴리머의 건조된 입자는 선택적으로 폴리머를 에멀전 중합시키고 이어서 이 에멀전을 건조시켜 형성하게 할 수 있으며, 이로서 건조된 에멀전들이라고 알려진 형태를 형성한다. 다른 한편으로 또는 추가로, 폴리머는 예를 들면 콜로이드를 사용하여 용매에 에멀전으로 분산시키기도 한다.

[0014] 만약 폴리머가 에멀전 중합으로 만들어지면, 그때는 그 폴리머는 선택적으로 씨드(seed)를 포함한다. 상기 씨드

는 전형적으로 폴리머 입자 내부에 위치해 있다. 선택적으로 폴리머는 씨드 존재하에 에멀전 중합으로 만들어질 수 있다. 에멀전 중합에서 상기 씨드의 사용은 이 분야 기술에 익숙한 사람들에게는 알려져 있다. 이러한 씨드는 입자의 크기 및 입자 크기 분포를 조절하는데 사용된다. 상기 씨드는 전형적으로 충분한 양이 제공되며 그래서 거의 모든 폴리머의 성장이 씨드에서 또는 씨드 주위에서 자라게 된다. 씨드는 선택적으로 씨드폴리머를 포함한다. 씨드폴리머는 폴리머와 같은 필요는 없다, 즉, 씨드폴리머는 위에서 언급한 모노머 및 유황 (sulphur)-포함하는 모노머들을 포함하는 에스터의 잔기들을 함유할 필요는 없다. 씨드는 에멀전 중합에 사용되는 에멀전에 콜로이드적으로-안정되어야 한다. 이 씨드는 미리-합성이 되기도 한다. 다른 한편으로, 씨드는 직접 그 자리에서(in situ) 합성 되기도 한다. 한 예로, 씨드는 적어도 하나의 에스터-포함하는 모노머 와 적어도 설프오닐트, 설프오닉 에시드, 설프오닉 에스터, 설프오나마이드 또는 설프오닐 할라이드 그룹을 포함하는 하나의 모노머의 한개 또는 둘다로부터 형성될 수도 있다.

- [0015] 본 발명은 그러므로 앞에 언급한 에멀전 중합에 의해 만들어진 폴리머를 2차 현탁제로 사용하는 것을 제공한다. 에멀전 중합에 의해 만들어진 폴리머는 상당히 가수분해되지 못한다.
- [0016] 다른 한편으로 폴리머는 분산 매체, 또는 용액에서 중합, 또는 대량중합에 의해 만들어질 수 있다.
- [0017] 위에서 언급한대로, 폴리머는 하나 이상의 에스터-포함하는 모노머의 잔기들을 포함할 수 있다. 한 예로, 폴리머는 비닐 아세테이트 및 메틸 메타아크릴레이트 또는 비닐 아세테이트 및 디메틸 말레이트의 잔기들을 포함할 수 있다.
- [0018] 아래 에스터-포함하는 모노머에 관련한 서술은 폴리머 만드는데 사용되는 하나 또는 그 이상의 모노머들에 적용될 수 있다.
- [0019] 에스터-포함하는 모노머는, 선택적으로 링커를 통해 에스터 그룹에 붙는 폴리머가능한 C=C 그룹을 선택적으로 포함한다. 일반적으로, 폴리머가능한 C=C 그룹과 에스터 그룹 사이에는 링커 그룹이 없는 것이 바람직하다. 에스터 그룹은, 한 예로, 알케노익 에시드의 에스터를, 한 예로, 포함할 수 있다. 에스터 그룹은, 한 예로 아크릴릭 에시드의 에스터, 한예로 (메스)아크릴릭 에시드를 포함할 수 있다. 에스터 그룹은, 한 예로, 알케닐 알카노에이트를 포함할 수 있다.
- [0020] 에스터 그룹은 C=C 그룹에 인접하여 -O- 잔기로 (비닐 아세테이트와 같은 알케닐 알카노에이트들로서) 정해될 수 있거나, 또는 C=C 그룹에 인접하여 C=O 잔기로 (메틸 아크릴레이트 및 메틸 메사아크릴레이트 로서)정해될 수 있다.
- [0021] C=C 그룹은 선택적으로, 하나, 둘, 또는 세 위치에 치환될 수 있다. 예를 들어, 존재하는 각 치환체는 하나 또는 그 이상의 개수의 할로, 하이드록시, 또는 선택적으로 치환된 C1 내지 C6 알킬그룹으로 부터 선택되어 질 수 있다.
- [0022] 만약 폴리머가 부분적으로 가수분해 되어 적어도 에스터 그룹의 일부가 반응하여 알코올을 형성한다면, 이렇게 형성된 하이드록실 그룹의 적어도 5%, 선택적으로 적어도 20%, 선택적으로 적어도 50%, 선택적으로 적어도 70%, 선택적으로 적어도 80%, 선택적으로 적어도 90%, 및 선택적으로 거의 모두가 직접 폴리머에 부착된다. 이는 -O-부분이 직접 C=C 그룹에 부착되는 알케닐 알카노에이트 모노머를 사용하여 달성할 수 있다.
- [0023] 에스터-함유 모노머는 선택적으로 하나 또는 그 이상의 비닐 아세테이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 4-tert-부틸벤조에이트, 비닐-클로로포르메이트, 비닐 신나메이트, 비닐 테카노에이트, 비닐 네오노나노에이트, 비닐 네오테카노에이트, 비닐 피발레이트, 비닐 푸로피오네이트, 비닐 스테아레이트, 비닐 트리플루오로아세테이트, 비닐 발레레이트, 메틸 비닐 아세테이트, 푸로페닐 아세테이트, 메틸 푸로페닐 아세테이트, 에틸 푸로페닐 아세테이트, 부테닐 아세테이트, 메틸 부테닐 아세테이트, 비닐 푸로파노에이트, 푸로페닐 푸로파노에이트, 비닐 부티레이트, 비닐 헥사노에이트, 비닐 헵타노에이트, 비닐 옥타노에이트, 비닐 2-푸로필헵타노에이트, 비닐 노나노에이트, 비닐 네오노나노에이트, 비닐 트리플루오로아세테이트 를 포함한다. 한 예로 하나 또는 그 이상의 상기 언급된 모노머들은 이들이 50mol% 이상의 에스터-함유 모노머 양을 제공한다는 점에서 주요한 모노머가 될 수 있다. 추가적으로 또는 다른 한편으로, 하나 또는 그 이상의 상기 언급된 모노머들은 이들이 50mol% 이하의 에스터-함유 모노머 양을 제공한다는 점에서 소수의 모노머가 될수도 있다.
- [0024] 에스터-함유 모노머는 선택적으로 하나 또는 그 이상의 (메스)아크릴릭 에시드의 에스터를 포함할 수 있다. 예를들어, 폴리머가 에멀전 폴리머일 때는 이런 경우이다. 일반적으로, (메스)아크릴릭 에시드의 바람직한 알킬 에스터들은 C1-C10 알킬(메스)아크릴레이트, 바람직하게 C1-C10-알킬(메스)아크릴레이트들로부터 선택되어 질 수 있다. 그런 아크릴레이트 모노머들의 예들에는 n-부틸 아크릴레이트, 2차 (secondary)-부틸 아크릴레이트,

에틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 2-에틸-헥실 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 4-메틸-2-펜틸 아크릴레이트, 2-메틸부틸 아크릴레이트, 메틸 메스아크릴레이트, 부틸 메스아크릴레이트, n-부틸메스아크릴레이트, 이소부틸 메스아크릴레이트, 에틸 메스아크릴레이트, 이소프로필 메스아크릴레이트, 헥실 메스아크릴레이트, 2-에틸헥실 메스아크릴레이트, 시이클로헥실 메스아크릴레이트 및 세틸 메스아크릴레이트가 포함된다.

[0025]

다른 (메스)아크릴릭 에시드들의 에스터들에는 4-아세톡시펜에틸(메스)아크릴레이트, (메스) 아크릴로일 클로라이드, 4-(메스) 아크릴로일모르포린, 2-(4-벤조일-3-하이드록시펜옥시)에틸(메스)아크릴레이트, [2-((메스)아크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드, 벤질 2-프로필 (메스)아크릴레이트, sec-부틸 메스아크릴레이트, tert-부틸 (메스)아크릴레이트, 2-[[부틸아미노)카보닐]옥시]에틸(메스)아크릴레이트, tert-부틸 2-브로모 (메스)아크릴레이트, 4-tert-부틸사이클로헥실 (메스)아크릴레이트, 2-카복시에틸 (메스)아크릴레이트, 2-클로로에틸(메스)아크릴레이트, 디(에틸렌 글라이콜)에틸 에테르 (메스)아크릴레이트, 디(에틸렌 글라이콜)2-에틸헥실 에테르(메스)아크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸 (메스)아크릴레이트, 3-(디메틸아미노)프로필 (메스)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타-/헥사-(메스)아크릴레이트, 2-에톡시에틸 (메스)아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 2-에틸(메스)아크릴로일 클로라이드, 에틸 2-(브로모메틸)(메스)아크릴레이트, 에틸 cis-(β-시아노)(메스)아크릴레이트, 에틸렌 글라이콜 디사이클로펜틸 에테르(메스)아크릴레이트, 에틸렌 글라이콜 페닐 에테르(메스)아크릴레이트, 에틸 2-에틸(메스)아크릴레이트, 에틸 2-프로필(메스)아크릴레이트, 에틸 2-(트리메틸실릴메틸)(메스)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메스)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 (메스)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-펜옥시프로필 (메스)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메스)아크릴레이트, 이소보르닐(메스)아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 라우릴(메스)아크릴레이트, 메틸 2-아세트아미도 (메스)아크릴레이트, 테트라하이드로프로프릴(메스)아크릴레이트, 3-(트리메톡시실릴)프로필(메스)아크릴레이트, 3,5,5-트리메틸헥실(메스)아크릴레이트, 10-운데세닐(메스)아크릴레이트, 말레익 에시드, 말레익 안하이드라이드, 디메틸 말레에이트, 디에틸 말레에이트, 디프로필 말레에이트, 디부틸 말레에이트, 디2-에틸헥실 말레에이트 (및 말레익 에시드의 해당하는 반 에스터들), 푸말릭 에시드, 디메틸푸말릭 에시드, 디에틸 푸말레이트, 디프로필 푸말레이트, 디부틸 푸말레이트, 디 2-에틸 헥실 푸말레이트(및 푸말릭 에시드의 해당하는 반 에스터들), 메틸 α-브로모(메스)아크릴레이트, 메틸 2-(브로모에틸)(메스)아크릴레이트, 펜타브로모벤질(메스)아크릴레이트, 펜타브로모페닐(메스)아크릴레이트, 펜타플루오로페닐(메스)아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글라이콜)아크릴레이트, 메틸 2-(클로로메틸)(메스)아크릴레이트, 메틸 3-하이드록시-2-메틸렌부타레이트, 메틸 2-(트리플루오로메틸)(메스)아크릴레이트, 옥타데실 (메스)아크릴레이트, 및 폴리(에틸렌 글라이콜)메틸 에테르(메스)아크릴레이트가 포함된다. 한 예로 하나 또는 그 이상의 상기 언급된 모노머들은 이들이 50mol% 이상의 에스터-함유 모노머 양을 제공한다는 점에서 주요한 모노머가 될 수 있다. 추가적으로 또는 다른 한편으로, 하나 또는 그 이상의 상기 언급된 모노머들은 이들이 50mol% 이하의 에스터-함유 모노머 양을 제공한다는 점에서 소수의 모노머가 될 수도 있다.

[0026]

다른 모노머들의 잔기들은 코-모노머들로서 포함될 수 있으며, 에틸렌, 4-아세톡시펜에틸 아크릴레이트, 4-아크릴로일모르포린, 2-(4-벤조일-3-하이드록시펜옥시)에틸 아크릴레이트, [2-(아크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드, 벤질 2-프로필아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 2-[[부틸아미노)카보닐]옥시]에틸 아크릴레이트, tert-부틸 2-브로모아크릴레이트, 4-tert-부틸사이클로헥실 아크릴레이트, 2-카복시에틸 아크릴레이트, 2-클로로에틸 아크릴레이트, 디(에틸렌 글라이콜) 에틸 에테르 아크릴레이트, 디(에틸렌 글라이콜) 2-에틸헥실 에테르 아크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트, 3-(디메틸아미노)프로필 아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타-/헥사-아크릴레이트, 2-에톡시에틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 2-에틸아크릴로일 클로라이드, 에틸 2-(브로모에틸)아크릴레이트, 에틸 cis-(β-시아노)아크릴레이트, 에틸렌 글라이콜 디사이클로펜틸 에테르 아크릴레이트, 에틸렌 글라이콜 페닐 에테르 아크릴레이트, 에틸 2-에틸아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 에틸 2-프로필아크릴레이트, 에틸 2-(트리메틸실릴메틸)아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시-3-펜옥시프로필 아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, i 메틸 아크릴레이트 (i methyl acrylate), 소보르닐 아크릴레이아, 이소부틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 메틸 2-아세트아미도아크릴레이트, 테트라하이드로 프로프릴 아크릴레이트, 3-(트리메톡시실릴)프로필 아크릴레이트, 3,5,5-트리메틸헥실 아크릴레이트, 10-운데세닐 아크릴레이트, 메틸 메스아크릴레이트, 말릭 에시드, 말레익 안하이드라이드, 디메틸 말레에이트, 디에틸 말레에이트, 디프로필 말레에이트, 디부틸 말레에이트, 디 2-에틸헥실 말레에이트 (및 말레익 에시드의 해당하는 반 에스터들), 푸말릭 에시드, 디메틸 푸말레이트, 디에틸 푸말레이트, 디프로필 푸말레이트, 디부틸 푸말레이트, 디 2-에틸 헥실 푸말레이트 (및 푸말릭 에시드의 해당하는 반 에스터들), 메틸

α -브로모아크릴레이트, 메틸 2-(브로모메틸)아크릴레이트, 펜타브로모벤질 아크릴레이트, 펜타브로모페닐 아크릴레이트, 펜타플루오로페닐 아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글라이콜)아크릴레이트, 메틸 2-(클로로메틸)아크릴레이트, 메틸 3-하이드록시-2-메틸렌부티레이트, 메틸 2-(트리플루오로메틸)아크릴레이트 및 옥타데실 아크릴레이트, 및 폴리(에틸렌 글라이콜)메틸 에테르(메스)아크릴레이트가 포함된다.

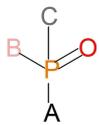
- [0027]
- [0028] 의심을 피하기 위해, 여기서 "모노머"라는 용어는 올리고머들 및 폴리머 가능한 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 폴리머들에 적용된다고 서술된다. 그러한 올리고머들은 다섯개 보다 적은 반복 유닛을 포함하고, 반면에 폴리머들은 다섯 또는 그 이상의 반복 유닛을 포함한다.
- [0029] 위에서 언급한대로, 폴리머는 선택적으로 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 하나 이상의 모노머로부터의 잔기들을 포함한다.
- [0030] 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 모노머에 관한 아래 서술은 폴리머를 만드는데 사용되는 하나 또는 그 이상의 모노머들에도 적용될 수 있다.
- [0031] 설포네이트, 설포닉 에시드, 또는 설포닉 에스터, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 모노머는 전형적으로 설포네이트(SO₃⁻) 그룹 (선택적으로 thebadau과 같은 염으로 제공), 설포닉 에시드(-SO₃H) 그룹, 설포닉 에스터(-SO₃R, 여기서 R은 어느 적절한 그룹이며, 예로, 선택적으로 치환된 알킬, 아릴, 또는 알케닐 일 수 있다)그룹, 설포나마이드(1차, 2차, 3 차), 또는 설포닐 할라이드 (-SO₃X, 여기서 X는 할로겐)에 선택적으로 링커를 통해 부착되는 폴리머 가능한 C=C을 포함한다.
- [0032] 일반적으로, 폴리머 가능한 C=C 그룹과 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹 사이에는 알킬렌 링커(선택적으로 치환 및 선택적으로 측쇄화), 선택적으로 메틸렌 링커그룹과 같은 C1-C6 알킬렌 그룹을 함유하는 알킬렌 링커와 같은 링커 그룹이 있는 것이 바람직하다.
- [0033] 링커 그룹은 10 원자들까지, 선택적으로 8 원자까지 및 선택적으로 5 원자까지 가진 체인을 포함 수 있다. 링커 그룹은 선택적으로 하나 또는 그 이상의 에테르 및/또는 2차 또는 3차 아미노 그룹들을 포함할 수 있다. 링커 그룹은 선택적으로 치환된다, 선택적으로 하나 또는 그 이상의 알킬, 할로 또는 하이드록실 그룹들로 치환된다.
- [0034] 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹들을 포함하는 모노머들의 예들에는 소듐 비닐 설포네이트, 소듐(메스)알릴 설포네이트, 소듐 알릴 설포네이트, 2-메틸-2-프로펜-1-설포닉 에시드 소듐 염 및 2-아크릴아미도-2-메틸프로펜 설포닉 에시드 소듐염, 3-설포프로필(메스)아크릴레이트, 소듐 α -메틸스타이렌 설포네이트, 소듐 에틸 스타이렌 설포네이트, 소듐 1-알릴옥시-2-하이드록시프로필 설포네이트를 포함한다.
- [0035] 마찬가지로, 아크릴릭 에시드 또는 메타아크릴릭 에시드의 직쇄 또는 측쇄 C1-C10-알킬설포나마이드들이 적절하다. 또한 2 내지 10 개의 원자를 가진 ω -알칸-1-설포닉 에시드들도 적절하다. 다른 예들에는 비닐설포닉 에시드, 알릴설포닉 에시드, 메틸알릴설포닉 에시드, 2-메스아크릴아미도-2-메틸프로판설포닉 에시드, 2-아크릴아미도에탄설포닉 에시드, 3-아크릴롤일옥시프로판설포닉 에시드, 2,2-에틸헥실아미도에탄설포닉 에시드 및 2-메스아크릴로일옥시프로판 설포닉 에시드, 소듐 4-비닐벤젠설포네이트 및 이들의 염들 및 에스터들이 포함된다.
- [0036] C=C 그룹은 선택적으로 하나, 둘, 세 위치들에서 치환될 수 있다. 한 예로, 존재하는 각 치환체는 선택적으로 할로, 하이드록시 또는 선택적으로 치환된 C1 내지 C6 알킬 그룹으로부터 하나 또는 그 이상이 선택 될 수 있다.
- [0037] 코폴리머는 하나 또는 그 이상의 에스터-함유 모노머들의 잔기의 양에 근거하여 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹들을 포함하는 하나 또는 그 이상의 모노머의 잔기들을 10mol%, 까지, 선택적으로 7mol% 까지, 선택적으로 5mol%, 선택적으로 3mol% 까지, 선택적으로 2mol%까지, 선택적으로 1mol% 까지, 선택적으로 적어도 0.1mol%, 선택적으로 적어도 1mol%, 선택적으로 적어도 1.5mol%, 선택적으로 1mol% 에서부터 10mol% 까지, 선택적으로 1mol% 에서부터 7mol% 까지, 선택적으로 2mol% 에서 7mol% 까지, 선택적으로 2mol% 에서부터 5mol% 까지, 선택적으로 0.1 에서부터 2mol% 까지 및 선택적으로 0.1 에서부터 1.5mol% 까지 포함할 수 있다.
- [0038] 코폴리머는 선택적으로 적어도 하나의 에스터-함유 모노머의 잔기가 아닌 모노머들의 잔기들 및 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹들을 포함하는 적어도 하나의 모노머의

잔기들을 포함한다.

[0039] 한 예로, 코폴리머는 에틸렌, 스타이렌, 알파-메틸 스타이렌, p-메틸 스타이렌, t부틸 스타이렌 또는 비닐 톨루엔과 같은 비닐 또는 비닐 아로마틱 모노머들의 잔기들을 선택적으로 포함한다. 코폴리머는 또한 하나 또는 그 이상의 용매, 체인전이제 및 기폭제의 잔기들을 포함하기도 한다.

[0040] 코폴리머는 선택적으로 적어도 하나의 에스터-함유 모노머의 잔기들의 무게의 90% (선택적으로 적어도 95% 및 선택적으로 적어도 98%) 및 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 적어도 하나의 모노머의 잔기들을 포함하고 있으며, 선택적으로 에스터 잔기들의 일부는 가수분해되어 가수분해 정도가 60mol% 까지 되도록 제공하며, 폴리머의 나머지는 적어도 하나의 에스터-함유 모노머의 잔기가 아닌 다른 잔기들 및 적어도 용매, 체인전이제 및 기폭제의 잔기들과 같은 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹의 한 모노머의 잔기들로 제공된다.

[0041] 폴리머는 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터 그룹, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 적어도 상기 한 모노머의 잔기(들) 이외에, 또는 대신에, 아래 화학식 (1)의 하나 또는 그 이상의 모노머의 하나 또는 그 이상의 잔기들을 포함할 수 있다.



[0042]

[0043] 화학식 (1)

[0044] 여기서 적어도 A, B 및 C 중 하나는 적어도 하나의 (및 선택적으로 단지 하나만) 폴리머가능한 탄소-탄소 이중결합을 포함하며, 적어도 A, B 및 C 중 하나는 -OH 또는 이들의 염 또는 에스터를 포함한다. 의심을 피하기 위해, 화학식 (1)에서 P는 인이고 O는 산소이다. 선택적으로, A, B 및 C 중 두 개는 -OH 또는 이들의 염 또는 에스터를 포함하고, 이 경우 상기 A, B 및 C 중 두 개는 같거나 또는 다를 수도 있다. 선택적으로, A, B 및 C 중 두 개는 적어도 한개(및 선택적으로 단지 하나만)의 폴리머가능한 탄소-탄소 이중결합을 포함하며, 이 경우 상기 A, B 및 C 중 두 개는 같거나 또는 다를 수도 있다.

[0045] 상기 -OH 그룹의 에스터는, 예를 들어, 알킬 에스터를 포함할 수 있다. 적어도 하나 (및 선택적으로 단지 하나만)의 폴리머 가능한 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 이 그룹(들)은 아크릴릭에시드 그룹(또는 이들의 에스터나 염), 아크릴아마이드 그룹,(또는 이들의 유도체)을 포함할 수 있고, 또는 예를 들어 비닐 또는 알릴 그룹을 포함할 수 있다.

[0046] 적어도 하나의 포스포닉에시드 그룹(또는 이들의 염 또는 에스터)을 포함하는 모노머(들)은 선택적으로 아래의 그룹을 구성하고 있는 것들부터 선택되어 질 수 있다; 비닐 (및 메틸 에스터), 2-프로판 포스포닉 에시드(및 디에틸 에스터), 포스포릭 에시드 2-하이드록시에틸 (메스)아크릴레이트 에스터, 2-(메스아크릴로일옥시)에틸 포스페이트, α-(디알킬포스포네이트) 아크릴레이트, β-(디알킬포스포네이트) 아크릴레이트, 디알킬포스포네이트 (메스)아크릴레이트, N-(디알킬포스포네이트)(메스)아크릴아미드, 디메틸(메스아크릴로일옥시)메틸 포스포네이트, 디알킬 비닐 포스포네이트 (디메틸 비닐 포스포네이트, 디에틸 비닐 포스포네이트, 디이소프로필 비닐 포스포네이트와 같은), 알릴포스포닉 에시드 및 알릴포스포닉 에시드 모노암모늄 염, 디메틸-1-알릴옥시메틸포스포네이트, 디알킬 비닐 에테르 포스포네이트(2-비닐옥시에틸 포스포네이트), 디에틸 2-부테닐포스포네이트, 비스(2-메스아크릴옥시에틸)포스페이트, 폴리에틸렌 글라이콜 모노메스아크릴레이트의 포스페이트 에스터들, 폴리 에틸렌 글라이콜 모노(메스)아크릴레이트의 포스페이트 에스터들, para-비닐벤질 포스포네이트, 디에틸벤질 포스포네이트, 및 이들의 염 및 에스터들.

[0047] 한 예로, 폴리머는 화학식 (1)의 하나 또는 그 이상의 모노머들의 잔기들을 포함할 수 있으며, 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터 그룹, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 상기 적어도 모노머의 잔기들을 상당히 가지지 않는다.

[0048] 한 예에서는, 코폴리머는 어느 의미 있을 정도까지 가수분해되지 않는다. 이 경우, 가수분해 정도는 선택적으로 10mol% 이하, 선택적으로 5mol% 이하 및 선택적으로 거의 0이다 청구자는 가수분해되지 않은 코폴리머는 비닐 화합물들의 현탁중합에서 2차 안정제로서 잘 수행할 수 있다는 것을 놀랍게도 발견했다.

- [0049] 만약 코폴리머가 가수분해되면, 가수분해 정도는 선택적으로 60mol% 보다 낮고, 선택적으로 10 에서 50mol% 까지, 선택적으로 10-50mol%, 선택적으로 10-45mol% 및 선택적으로 10-40mol%이다. 가수분해 정도는 선택적으로 10-30mol%이다. 그러므로 폴리머의 가수분해 정도는 0 에서부터 30mol% 까지 이다.
- [0050] 폴리머는 선택적으로 필수적으로 선형 폴리머다.
- [0051] 다른 한편으로는, 폴리머는 측쇄 폴리머 일수도 있다. 그러므로, 코폴리머는 한개 또는 그 이상의 다중불포화 모노머(polyunsaturated monomer)를 포함할 수 있으며, 각 다중불포화 모노머는 C=C 그룹과 같은 폴리머 가능한 불포화그룹들을 여러 개 포함한다. 상기 모노머들은 폴리머에 측쇄를 합병하게 할 수 있다.
- [0052] 적어도 하나(선택적으로 각각)의 다중불포화 모노머는 프리라디칼 기전에 의해 폴리머화될 수 있는 어떤 모노머도 포함할 수 있다. "모노머" 라는 용어는 또한 적절하게 반응성이 있는 올리고머들(전형적으로 5개 미만의 반복 유닛트를 포함하는), 또는 폴리머들(전형적으로 5개 미만의 적어도 하나의 (및 선택적으로 각각)다중불포화 모노머의 하나 또는 그 이상 (및 선택적으로 각각)의 탄소-탄소 이중 결합들은 (만약 있다면) 에틸레닉 탄소-탄소 이중 결합일수 있다. 반복 유닛트를 포함하는)를 포함 한다.
- [0053] 적어도 하나의 다중불포화 모노머는 한 분자당 적어도 두 개의 (및 선택적으로 적어도 3 개)폴리머화 가능한 (선택적으로 탄소-탄소)이중결합을 선택적으로 포함 할 수 있다.
- [0054] 적어도 하나의 다중불포화 모노머는 2가-불포화 모노머를 포함할 수 있다, 즉 2개 및 2개 미만을 포함하는, 폴리머가능한(선택적으로C-C) 이중결합을 포함할 수 있다. 적절한 2가-불포화 모노머들의 예들에는 디(메스)아크릴레이트 또는 디아크릴레이트들 및 디(메스)아크릴레이트들과 같은 디(메스)디알릴 화합물, 에틸렌 글라이콜 디(메스)아크릴레이트, 헥산디올 디(메스)아크릴레이트, 트리프로필렌 글라이콜 디(메스)아크릴레이트, 부탄디올 디(메스)아크릴레이트, 네오펜틸 글라이콜 디(메스)아크릴레이트, 디 에틸렌 글라이콜 디(메스)아크릴레이트, 트리에틸렌 글라이콜 디(메스)아크릴레이트, 디프로필렌 글라이콜 디(메스)아크릴레이트, 및 알릴(메스)아크릴레이트, 부타디엔, 디알릴 석시네이트, 디알릴 카보네이트, 디알릴 푸탈레이트 및 이들의 치환된 유사체와 같은 비닐 아크릴레이트들이 포함된다.
- [0055] 한 예로, 적어도 하나의 다중불포화 모노머는 3가-불포화 모노머를 포함할 수 있다, 즉 3개 및 3개 미만을 포함하는, 폴리머가능한 (선택적으로C-C) 이중결합을 포함할 수 있다. 3가-불포화 모노머들에는 트리프로필렌 글라이콜 트리(메스)아크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리(메스)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메스)아크릴레이트, 트리알릴-1,3,5-트리아진-2,4,6 (1H,3H,5H)-트리온(TTT), 또는 디알릴 말레이트를 포함 한다.
- [0056] 적어도 하나의 다중불포화 모노머는 4 개(및 단지 4개만)의 폴리머가능한 (선택적으로 C-C) 이중결합을 가진 4가-불포화 모노머를 포함할 수 있다. 4가-불포화 모노머들의 예들에는 펜타에리트리톨 테트라 (메스)아크릴레이트이 있다.
- [0057] 적어도 하나의 다중불포화 모노머는 5개(및 단지 5개만)의 폴리머가능한 (선택적으로 C-C) 이중결합을 가진 5가-불포화 모노머를 포함할 수 있다. 5가-불포화 모노머들의 예들에는;글루코즈 펜타(메스)아크릴레이트이 포함된다.
- [0058] 폴리머는 선택적으로 하나 또는 그 이상의 체인전이제들의 잔기를 포함할 수 있다. 그런 체인전이제들은 폴리머 무게를 조절하는데 사용될 수 있다. 하나 또는 그 이상의 체인전이제들에는 티올, 알코올 또는 카보닐을 함유하는 잔기들이 포함 될 수 있다. 티올은 한 예로, N-도데실 머르캡탄, tert-도데실 머르캡탄, tert-노닐 머르캡탄, 펜타에리트리톨 테트라키스(2-머르캡토아세테이트) 또는 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머르캡토프로피오네이트)를 포함할 수 있다.
- [0059] 체인전이제는 메탄올, 에탄올, 이소-프로필 알코올, 부타놀과 같은 알코올을 포함할 수 있고, 또는 체인전이제는 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 부틸 알데하이드, 펜타알데하이드, 헥실 알데하이드, 벤질 알데하이드, 아세톤, 메틸 에틸 케톤과 같은 카보닐 함유하는 화합물을 포함할 수 있다. 다른 적절한 체인전이제들은 예를 들어 "폴리머화의 키네틱스와 기전"("Kinetics and Mechanisms of Polymerization", Volume 1, part 1, Chapter 1-12 and Chapter 4-2 Part C, 1967, Marcel Dekker Inc)에서 찾아 볼 수 있다.
- [0060] 폴리머를 생산하는 과정에 사용되는 체인전이제의 양은 체인전이제 효율에 매우 많이 의존할 것이다. 효율적인 체인전이제들은 (티올들과 같이) 덜 효율적인 체인전이제들(이소프로필 알코올과 같은)보다 전형적으로 아주 적은 양이 제공 될수 있다.
- [0061] 폴리머는 선택적으로 하나 또는 그 이상의 폴리머 가능한 기폭제의 잔기들을 포함할 수 있다. 그러한 기폭제들

은 프리라디칼들을 만들어내는 능력이 있다. 기폭제는, 한 예로, 아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN), 아조비스(2-메틸부티로니트릴), 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 아조비스(4-시아노발레릭 에시드)와 같은 아조 억제제를 포함 하거나, 또는 퍼실페이트 (포타슘 퍼실페이트, 소듐 퍼실페이트, 또는 암모늄 퍼실페이트 와 같은), 하이드로젠 퍼옥사이드, tert- 부틸 하이드로젠 퍼옥사이드와 같은 산화제를 포함하거나, 또는 디라우릴 퍼옥사이드, 또는 tert-부틸 퍼옥시네오데카노에이트, 디벤조일 퍼옥사이드, 디큐밀 퍼옥사이드 (dicumyl peroxide), tert-부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트, tert-부틸 퍼옥시 디에틸 아세테이트 및 tert-부틸 퍼옥시 벤조에이트와 같은 오일에 녹을 수 있는 퍼옥시에스터, 디(n-프로필)퍼옥시디카보네이트, 디(2-에틸헥실)퍼옥시디카보네이트 또는 디(4-tert-부틸 사이클로헥실)퍼디카보네이트와 같은 퍼옥시디카보네이트, 또는 산화환원 커플제로서 하이드로젠 퍼옥사이드와 소듐 포름알데하이드 설폭시레이트, 또는 소듐 디티오나이트 또는 소듐 메타비스설파이트 또는 아스코르빅 에시드와 같은 환원제와 조합한 하이드로젠 퍼옥사이드를 포함할 수 있으며, 산화환원 기폭제들의 더 예들은 US2007/0184732, 특히 파라그래프 [0043] 또는 기폭제들의 조합에서 찾아 볼수 있다.

[0062] 광기폭제 시스템들의 예들은 US8603730, 특히 처방 6 및 7을 연결하는 텍스트에서에서 찾아 볼 수 있다. 선택적으로, 기폭제는 RAFT, ATRP 또는 NMP와 같이 조절되는 라디칼 중합을할 수 있게 하는 시스템을 포함할 수 있다.

[0063] 수 평균 분자량 Mn은 선택적으로 300,000 미만이고, 선택적으로 150,000 미만, 선택적으로 50,000 미만, 선택적으로 10,000 미만, 및 선택적으로 5,000 미만이다. 수 평균 분자량은 적어도 1,000 및 선택적으로 적어도 2,000 이다. 수 평균 분자량은 선택적으로 1,200 에서부터 200,000까지, 선택적으로 1,400 에서부터 150,000 까지 및 선택적으로 1,500 에서부터 120,000g/mol까지이다.

[0064] 무게 평균 분자량, Mw은 선택적으로 2,000,000 미만, 선택적으로 500,000 미만, 선택적으로 100,000 미만, 선택적으로 50,000 미만 및 선택적으로 25,000 미만이다. 무게 평균 분자량은 적어도 5000, 선택적으로 적어도 10,000 및 선택적으로 적어도 15,000이다. 무게 평균 분자량은 선택적으로 5,000 에서부터 50,000까지, 선택적으로 5,000으로부터 40,000까지, 선택적으로 8,000 부터 40,000까지 및 선택적으로 10,000으로부터 30,000g/mol 까지이다.

[0065] 위에 언급된 분자량들 Mw 및 Mn, 은 THF 용액에서 크기배제 크로마토그래피 (SEC) [겔삼투 크로마토그래피 (GPC)라고도 알려짐]로 측정된다. 샘플은 자동샘플기를 통해 PL-GPC-50®시스템 에 주입된다, 이 때 안정화된 THF를 이동상으로 사용하고 3개의 PL gel® 컬럼을 시리즈로 사용하고, 각 컬럼은 크기가 300mm x 7.5mm x 10 μm 이다. 이 시스템은 Mp 분자량이 6,035,000 - 580g/mol. 범위에 있는 에질런트 테크놀로지에서 제공된 폴리스타이렌 표준들, PS High Easivials,로 검정(calibrate) 한다. GPC 분석을 위한 샘플들은 이 용액 또는 에멀전을 20oC 로 있는 건조상자에서 건조하여 준비하였고, 그후 0.1g의 건조된 폴리머를 20mL 의 테트라하이드로푸란 (THF)에 녹였다.

[0066] K- 값을 정하기 위해 용액 또는 에멀전 중합으로 얻어진 건조된 폴리머 샘플의 용액 점성도를 측정하였다. 이 경우, K- 값 측정은 적절한 용매(전형적으로 메탄올 또는 에틸 아세테이트)의 폴리머 2% (w/v) 용액을 사용하여 20±0.2oC 의 수조에 평형되어 있는 "C" U-tube 비스코미터에서 수행되었다. 평형된 용액이 캐피러리의 두마커 사이를 흐르는데 걸리는 시간을 상대적인 용액 점성도 η_r 계산하는데 사용하였다.

$$\eta_r = \frac{\text{recorded flow time of the 2\% (w/v) solution}}{\text{recorded flow time of solvent}}$$

[0067]

[0068] K 값은 다음 식으로부터 유도되었다.

$$\log \eta_r = \left[k + \frac{75 \times k^2}{1 + 1.5 \times k \times c} \right] \times c$$

[0069]

[0070] 여기서 c 는 폴리머의 g/100mL 용액의 농도이다. 건조된 샘플 폴리머는 용액 또는 에멀전 (선택적으로 메탄올을 사용하여 용해시킴) 의 샘플을 20℃ 공기 흐름 하에서 건조 시켜 준비하였다.

[0071] 폴리머의 K-값(K-v)은 선택적으로 20 에서부터 90 까지, 선택적으로 25 에서부터 85까지, 선택적으로 30 에서부

터 80, 선택적으로 30 에서부터 40까지 및 선택적으로 70에서부터 80 까지이다.

- [0072] 폴리머는 하나 또는 그 이상의 응집 억제제들을 포함할 수 있다. 하나 또는 그 이상의 응집 억제제들은 하나 또는 그 이상의 또는 더 많은 계면 활성제들, 및 하나 또는 그 이상의, 때로는 이 분야 기술에 익숙한 사람들에게는 "콜로이드"로 알려진, 수용성 폴리머들을 포함할 수 있다. 응집 억제제들은 폴리머입자들의 응집을 억제하여 에멀전을 안정화 시킨다.
- [0073] 선택적으로, 계면 활성제는 음이온, 비이온, 또는 양이온이다.
- [0074] 계면활성제는 모노머들의 총 무게에 근거하여 (즉 에스터-함유 모노머(들) 및 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포아마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 모노머(들)) 선택적으로 0에서 20wt% 까지, 바람직하게는 0 에서 10wt% 까지, 더 바람직하게는 0 에서 5wt% 까지 무게의 일부 양을 사용할 수 있다. 계면활성제의 양은 위에서 정의 한대로 모노머들의 총 무게에 근거하여 선택적으로 0.1wt%, 선택적으로 0.5wt% 및 선택적으로 1wt%부터 포함될 수 있다. 계면활성제의 양은 총 모노머의 무게에 근거하여 선택적으로 2wt% 까지, 선택적으로 3wt% 까지, 선택적으로 5wt% 까지, 선택적으로 10wt% 까지 포함될수 있다. 폴리머는 계면활성제 없이도 합성될 수 있다.
- [0075] 하나 또는 그 이상의 계면활성제들 대신 또는 이외에 하나 또는 그 이상의 콜로이드들도 사용될 수 있다. 적절한 콜로이드들에는 부분적으로 아세틸화된 폴리비닐 알코올, 카제인, 하이드록시에틸 스타치, 카복시메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 및 검 아라빅과 같은 폴리하이드록시 화합물들이 포함 된다. 하나 또는 그 이상의 콜로이드들에는 폴리 비닐 알코올이 포함 될수도 있다. 일반적으로 이러한 보호적인 콜로이드들은 위에서 언급한 대로 총 모노머들의 무게에 근거하여 0 에서부터 10wt% 까지, 선택적으로 0 에서부터 5wt%까지의 양이 사용될수 있다. 콜로이드의 양은 위에서 정의 한대로 모노머들의 총 무게에 근거하여 선택적으로 0.1wt%, 선택적으로 0.5wt% 및 선택적으로 1wt%부터 포함될 수 있다. 계면활성제의 양은 총 모노머의 무게에 근거하여 선택적으로 2wt% 까지, 선택적으로 3wt% 까지, 선택적으로 5wt% 까지, 선택적으로 10wt% 및 선택적으로 20wt%까지 포함될수 있다. 폴리머는 콜로이드 없이도 합성될 수 있다.
- [0076] 위에 언급된 폴리머는 가수분해가 안되어도 현탁중합반응의 제 2차 현탁제로 성공적으로 사용될 수 있다는 것이 발견되었다. 가수분해 단계를 제거함으로써, 생산되는 최종 생산물의 톤당 적은 양의 비닐 아세테이트가 요구된다. 즉, 이 공정은 가수분해 공정을 통해 부분적으로 가수분해된 폴리비닐 아세테이트 2차 현탁제 생산하는 기존 공정보다 훨씬 원소 효율적인 공정이다.
- [0077] 폴리머는 에멀전 형태로 존재할 수 있다. 폴리머 입자의 크기는 선택적으로 40nm 내지 1000nm, 선택적으로 100nm 내지 800nm 및 선택적으로 200nm 내지 600nm 이다.
- [0078] 입자 크기는 어떠한 적절한 기술이든 사용하여 측정할 수 있다, 그러나 전형적으로 에멀전 입자들의 선명도-평균(intensity-average) 직경을 사용하여 측정한다. 이 방법은 온도 25°C에서 Zetasizer Nano-S®(말번 장비회사(Malvern Instruments Ltd))를 사용하여 Zetasizer 6.2® 소프트웨어를 사용하여 다이내믹 라이트 스캐터링(DLS)으로 측정되었다. 이 기기는 말번 장비회사(Malvern Instruments Ltd)에서 제공하는 물에서의 입자 크기 220 ±6nm를 보여주는 표준 폴리스타이렌 라텍스로 검증한다. 측정하기 전에 샘플은 디이온화된 물로 희석시킨다.
- [0079] 에멀전은, 초기에 만들어졌을 때는, 선택적으로 총 고체의 양의 적어도 5%, 선택적으로 적어도 15%, 선택적으로 적어도 35%, 선택적으로 70% 미만, 선택적으로 65% 미만 및 선택적으로 60% 미만을 가진다. 에멀전은 선택적으로 현탁중합제에 첨가 되기전에 희석된다.
- [0080] 선택적으로, 에멀전은 만들 때는 휘발성 성분들을 제거시켜 농축시킬 수 있다. 선택적으로 에멀전은 선행 기술에서 알려진 스프레이 건조 또는 소금을 사용한 응고 및 이어지는 여과와 같은 어떤 알려진 공정으로도 물이 없게할 수 있다. 선택적으로 건조된 폴리머는 건조된 가루가 "막힘 (blocking)"이 되는 것을 방지하기 위해 칼슘 카보네이트 또는 실리카와 같은 자유 흐름제(free flow agent)와 같이 제공될 수 있다.
- [0081] 선택적으로 에멀전은 이것이 처음 만들어졌을 때의 형태로 중합반응기에 직접 첨가되어 질 수 있으며, 또는 첨가되기 전에 공정중의 물(process water)로 희석 될 수 있거나, 예를 들어 1차 현탁제 용액과 같은 어느 수용성 시약이든 이의 흐름으로 반응기에서 희석시킬 수 있다.
- [0082] 선택적으로 건조된 에멀전은 반응기에 고체재료로 직접 첨가될 수 있으며, 선택적으로 건조된 에멀전 가루는 공정의 흐름(process streams)중 하나, 예를 들어 1차 현탁제용액에 첨가될 수도 있고, 또는 에멀전으로 다시-구

성되어 에멀전으로, 선택적으로 1차 현탁제 용액에 병합되어, 반응기에 첨가될 수도 있다.

- [0083] 에멀전의 pH 는, 처음에 만들어졌을 때는, 선택적으로 9 이하, 선택적으로 7.5 이하, 선택적으로 6.5 이하, 선택적으로 4 내지 6 및 선택적으로 1 내지 2가 될 수 있다. 희석된 에멀전의 pH (현탁중합시약에 첨가되는 것 같이)는 에멀전의 희석에 따라 다를 것이다. 에멀전은 선택적으로 하나 또는 그 이상의 버퍼들을 포함한다. 버퍼들은 pH를 원하는 범위에 있게(예를 들어, 4 내지 6) 하며, 이렇게 함으로서 원하지 않는 폴리머의 가수분해가 일어나는 pH로 감소되는 것을 억제할 수도 있다.
- [0084] 에멀전의 점성도는 50Ps보다 적다, 선택적으로 30Ps 이하, 전형적으로 5Ps 미만, 전형적으로 1P 미만이다. 점성도는 Brookfield DV-ITM 비스코메터를 사용하여 스핀들1(spindle 1)으로 20℃ 에서 20rpm 으로 측정한다.
- [0085] 현탁중합반응은 이 분야 기술에 익숙한 사람들에게는 잘 알려져 있으며 IUPAC에서 정의한 것이다. 현탁중합은 폴리머가 모노머 또는 모노머-용매의 작은방울로 모노머 및 형성된 폴리머에 다 비-용매인 연속 상에서 형성되어지는 중합이다. 더욱이, 작은방울은 평균 직경이 1마이크론을 넘으며, 전형적으로 5마이크론 이상이며 선택적으로 10마이크론 이상이다. 이 정의는 Pure Appl Chem, vol. 83, no. 12, pp 2229-2259, Sept. 2011, "분산상에서의 폴리머 및 중합의 기술 "[Terminology of polymers and polymerisation in dispersed phases (IUPAC Recommendations 2011)]"에서 발견할 수 있다. 마찬가지로, 이 분야 기술에 익숙한 사람들은 "2차 현탁제 (secondary suspending agent)"란 용어를 이해할 것이다. 의심을 피하기 위해, 2차 현탁제는 "울만의 산업화학 백과사전 5판" A21권 717-742페이지, 1992([Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, vol. A21, pages 717-742, 1992, VCH Publishers Inc]에, 특히 721-723 페이지에, 서술되어 있다. 의심을 피하기 위해, 위에 언급된 참고 문헌은 "2차 현탁제(secondary suspending agent)" 대신 "2차 보호적 콜로이드들 (secondary protective colloids)"을 의미한다. 2차 보호적 콜로이드들에 관련하여 위에 언급된 문헌에서의 교훈은 여기서도 참고의 일부분이되었다. 2차 현탁제는 2차 안정제들로도 알려졌다.
- [0086] 본 발명의 두 번째 관점에 따르면, 비닐 화합물들의 현탁중합을 위한 2차 현탁제중합 조성물을 제공하며, 이 조성물은 코폴리머의 용액 또는 에멀전을 포함하며, 이 코폴리머의 용액 또는 에멀전을 용액은 (i)적어도 하나의 에스터-함유 모노머, 하나의 모노머 당 하나의 중합가능한 탄소-탄소 이중결합과 에스터 그룹을 포함하는 에스터-함유 모노머(들)의 잔기들을 포함하며 및 (ii) 적어도 설펜네이트, 설펜 에시드, 설펜 에스터, 설펜아마이드 또는 설펜 할라이드 그룹을 포함하는 적어도 한 개의 모노머의 한 개 또는 그 이상의 잔기들, 한 모노머 당 폴리머 가능한 탄소-탄소 이중결합과 설펜네이트, 설펜 에시드, 설펜 에스터그룹, 설펜아마이드 또는 설펜 할라이드 그룹을 포함하고 있는 설펜네이트, 설펜 에시드, 설펜 에스터그룹, 설펜아마이드 또는 설펜 할라이드 그룹 포함하는 모노머(들)을 포함하며, 이 폴리머는 선택적으로 부분적으로 가수분해되어 상기 에스터그룹들의 일정 부분은 알코올 그룹들을 형성하고, 이 폴리머의 가수분해 정도는 0에서 60 mol% 인것을 포함한다.
- [0087] 본 발명의 두 번째 관점에서 2차 현탁제 조성물에 사용되는 폴리머는 본 발명의 첫 번째 관점에서의 폴리머 사용과 관련하여 위에서 서술된 특징들을 포함할 수 있다. 마찬가지로, 사용되는 에멀전은 본 발명의 첫 번째 관점과 관련 되어 위에서 서술된 특징들을 포함할 수 있다. 예를 들어, 폴리머는 에멀전 중합으로 만들어질 수 있다. 만약 폴리머가 에멀전 중합으로 만들어지면, 그때는 폴리머는 씨드 (seed)를 포함할 수 있다.
- [0088] 본 발명의 세 번째 관점에 따라, 현탁 중합 반응 조성물을 제공하며, 이 조성물은 다음을 포함한다;
- [0089] 하나 또는 그 이상의 모노머들의 분산된 작은방울이 중합되는 연속 상;
- [0090] 하나 또는 그 이상의 1차 현탁제들; 및
- [0091] 적어도 코폴리머(선택적으로 코폴리머의 에멀전)를 포함하는 하나의 2차 현탁제로 이 코폴리머는(i) 적어도 하나의 에스터-함유 모노머 잔기들, 모노머 하나당 하나의 중합가능한 탄소-탄소 이중결합과 한 에스터 그룹을 포함하는 에스터-함유 모노머 잔기(들), 및 (ii) 설펜네이트, 설펜 에시드, 설펜 에스터, 설펜아마이드 또는 설펜 할라이드 그룹을 포함하는 적어도 한 개의 모노머의 한 개 또는 그 이상의 잔기들, 한 모노머당 폴리머 가능한 탄소-탄소 이중결합과 설펜네이트, 설펜 에시드, 설펜 에스터그룹, 설펜아마이드 또는 설펜 할라이드 그룹을 포함하고 있는 설펜네이트, 설펜 에시드, 설펜 에스터그룹, 설펜아마이드 또는 설펜 할라이드 그룹 포함하는 모노머(들)을 포함하며, 이 폴리머는 선택적으로 부분적으로 가수분해되어 상기 에스터그룹들의 일정 부분은 알코올 그룹들을 형성하고, 이 폴리머의 가수분해 정도는 0에서 60 mol% 인것을 포함한다.
- [0092] 코폴리머는 본 발명의 첫 번째 관점에 따라 폴리머의 용도와 관련되어 서술된 특징을 가질수 있다. 예를 들어,

폴리머는 에멀전중합으로 만들어 질수 있다.

- [0093] 중합될 하나 또는 그 이상의 모노머들은 중합가능한 비닐 (C=C)그룹 및 선택적으로 하나 또는 그 이상의 코-폴리머들을 포함하는 한 모노머를 포함할 수 있다. 한 예로, 모노머는 하나 또는 하나 이상의 비닐 할라이드 (비닐 클로라이드 또는 비닐리텐 클로라이드와 같은), 알케닐 알카노에이트 (비닐 아세테이트), 알킬 아크릴레이트 (에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 또는 2-에틸헥실 아크릴레이트와 같은), 알킬 메스아크릴레이트 (메틸 메스아크릴레이트 같은) 또는 아크릴로니트릴을 포함할 수 있다. 코-폴리머는 만약 존재한다면 전형적으로 "주 (메인)" 모노머보다 작은 양이 제공된다. 코-폴리머는 폴리머 체인에 따라 통계적인 분포 또는 고르지않은 (blocky) 분포로 모노머 유닛들을 가질 수 있다. 바람직하게는, 폴리(비닐 클로라이드)는 비닐 클로라이드/비닐 아세테이트 코폴리머와 같이 폴리(비닐 클로라이드)호모폴리머 및 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴 및/또는 알킬(메스)아크릴레이트를 가진 코-폴리머로부터 선택되어 진다. 예를 들어, PVC의 생산에서, 비닐 클로라이드는 비닐 아세테이트 및 비닐알코올을 포함할 수도 있는 코폴리머 보다 꽤 많은 양이 제공된다.
- [0094] 1차 현탁제는 전형적으로 70-90mol% 의 가수분해 정도를 가지고(현탁제는 그러므로 폴리(비닐 아세테이트)-코-폴리(비닐 알코올))있고, 부분적으로 가수분해 되는 폴리비닐 아세테이트 또는 폴리비닐 알코올들로도 알려진 폴리비닐 아세테이트들 선택적으로 하나 또는 그 이상 포함할 수 있다. 1차 현탁제는 한 개 이상의 성분을 가질 수 있다. 선택적으로, 1차 현탁제는 하이드록시프로필 메틸 셀룰로즈, 또는 하이드록시 에틸 셀룰로즈의 예와 같은 셀룰로즈폴리머를 포함할 수 있다. 1차 현탁제들의 구체적인 예들은 울만의 산업화학 백과사전에 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, 1992, page 722, Table 3), 열거되어 있으며, 이의 교훈이 여기서 참고로 일부분으로 포함되었다. 1차 현탁제는 하나 또는 그 이상의 셀룰로오즈-근거한 폴리머들을 포함할 수 있다. 1차 현탁제는 하나 또는 그 이상의 폴리 비닐 알코올들 및 하나 또는 그 이상의 셀룰로오즈-근거한 폴리머들을 포함할 수 있다. 하나 또는 그 이상의 폴리 비닐 알코올들의 양은 전형적으로 하나 또는 그 이상의 셀룰로오즈-근거한 폴리머들의 양보다 많다.
- [0095] 중합되는 모노머는 후리레디칼 중합을 사용하여 중합가능할 수 있으며, 그러므로 반응조성물은 후리레디칼 중합에 적합할 수 있다. 중합공정은 첨가 중합공정이 될수 있다. 중합공정은 조절되는 살아있는 레디칼 공정(living radical process)일 수 있다.
- [0096] 조성물은 선택적으로 하나 또는 그 이상의 기폭제들 및 더나가 하나 또는 그 이상의 2차 현탁제들을 포함한다. 연속상은 전형적으로 수성이다.
- [0097] 조성물은 선택적으로 하나 또는 그 이상의 중합될 모노머들의 무게로 100 파트, 연속상 (예, 물)의 무게로 85 내지 130 파트 (예, 무게로 90 내지 130 파트), 1 차 현탁제 무게로 0.04 내지 0.22 파트 (예, 무게로 0.05 내지 0.15), 상기 폴리머를 포함하는 상기 2차 현탁제 무게로 0.001 내지 0.20 파트, 및 기폭제 무게로 0.03 내지 0.15 파트 (예, 무게로 0.03 내지 0.12, 또는 무게로 0.03 내지 0.10 파트)를 포함 한다.
- [0098] 얻은 폴리(비닐 클로라이드) 알갱이들의 모양을 개선시키기 위해 더나가 다음과 같은 첨가제 하나 또는 그이상을 첨가할 수 있다;
- [0099] 하나 또는 그 이상의 더나가 2 차 현탁제들, 하나 또는 그 이상의 3차 현탁제들, 하나 또는 그 이상의 버퍼들, 산소, 하나 또는 그 이상의 체인-전이 또는 체인-화장제들, 및 하나 또는 그 이상의 체인-종결제들, 하나 또는 그 이상의 항산화제들, 및 하나 또는그 이상의 축척(build up) 억제제들. 1차 보호적 콜로이드들의 주 기능은 알갱이의 크기를 조절하는 것이지만, 이들은 또한 다공성 및 다른 형태적성질들에 영향을 준다. 더나가, 추가 양의 1차 현탁제 또는 다른 폴리비닐 알코올이 전체 밀도를 증강기키기 위해, 선택적으로 거품을 조절하기위해, 그리고 레진에서 열이력이 나빠지는 것을 방지하기 위해 중합 도중에 첨가될 수 있다.
- [0100] 모노머(들)에 용해되는 한 범위의 후리 레디칼 기폭제들이 사용될 수 있으며, 이 기폭제들에는 아조 기폭제들 및 벤조일 퍼옥사이드는 물론 디아세틸 퍼옥사이드들, 퍼옥사이드디카보네이트들, 및 알킬 퍼옥시에스터들이 포함된다. 다른 기폭제들의 혼합물도 또한 사용될 수 있다. 기폭제들의 구체적인 예들은 울만의 산업화학 백과사전에 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, 1992, page 723, Table 4) 열거되어 있으며, 이의 교훈이 여기서 참고로 일부분으로 포함되었다.
- [0101] 조성물은 선택적으로, 2차 현탁제보다 1차 현탁제의 무게가 더 많이 포함 된다. 조성물은 선택적으로, 1차 현탁제보다 2차 현탁제의무게가 더많이 포함된다.
- [0102] 조성물에 사용되는 1차 현탁제의 무게는 선택적으로 사용되는 2차 현탁제의 무게에 적어도 0.5 배, 선택적으로 적어도 1.0 배, 선택적으로 적어도 1.3 배, 선택적으로 적어도 1.5배, 선택적으로 적어도 1.8배, 선택적으로 적

어도 2.0배, 선택적으로 적어도 10 배, 선택적으로 적어도 30 배, 선택적으로 적어도 50배 및 선택적으로 적어도 90배이다.

- [0103] 조성물은 선택적으로 중합이 될 하나 또는 그 이상의 모노머들의 무게에 대비하여 20 내지 2000ppm의 상기 2차 현탁제를 포함하며, 선택적으로 50에서부터 1000까지, 선택적으로 100에서부터 800ppm까지, 선택적으로 100에서부터 600ppm까지, 및 선택적으로 200에서부터 500ppm까지 포함된다. 계산된 ppm의 양은 폴리머의 고체 함량에 근거하였다.
- [0104] 조성물은 선택적으로 하나 또는 그 이상의 기폭제들을 포함한다. 모노머(들)에 용해되는 한 범위의 후리 레디칼 기폭제들을 현탁중합 및 대량 중합에 사용될 수 있으며, 이 기폭제들에는 아조 기폭제 및 벤조일 퍼옥사이드는 물론 디아세틸 퍼옥사이드들, 퍼옥사이드디카보네이트들, 및 알킬 퍼옥시에스터들이 포함된다. 다른 기폭제들의 혼합물도 또한 사용될 수 있다. 기폭제들의 구체적인 예들은 울만의 산업화학 백과사전에 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, 1992, page 723, Table 4) 열거되어 있으며, 이의 교환이 여기서 참고로 일부분으로 포함되었다.
- [0105] 위에서 언급된 대로, 중합되는 하나 또는 그 이상의 모노머들은 선택적으로 비닐 클로라이드 및 선택적으로 코폴리머를 포함한다. 이 청구서 내에서는, 폴리(비닐 클로라이드)" 라는 용어는 비닐 클로라이드의 호모폴리머는 물론 비닐 클로라이드의 코폴리머도 포함된다, 이 코폴리머는 하나 또는 그 이상의 코모노머들의 무게로 60% 까지, 전형적으로 무게로 30%까지, 바람직하게는 무게로 20%, 더 바람직하게는 무게로 17% 까지 (모노머의 총 무게에 근거하여) 포함 된다.
- [0106] 전형적으로, 이 코모노머는 비닐리덴 클로라이드, 비닐 아세테이트, 메틸 (메스)아크릴레이트, 에틸 (메스)아크릴레이트, 프로필 (메스)아크릴레이트, 부틸(메스)아크릴레이트, t-부틸(메스)아크릴레이트, 2-에틸 헥실 (메스)아크릴레이트, 하이드록시알킬 아크릴레이트, (메스)아크릴릭 에시드, (메스)아크릴로니트릴, 비닐 이소부틸 에테르, 비닐 플루오라이드, 비닐리덴 플루오라이드, 말레익 안하이드라이드 및 이들의 에스터들, 에틸렌, 푸로필렌, 스타이렌 및 부타디엔 및 이들의 혼합물로부터 선택 된다. 코-폴리머는 폴리머 체인에 따라 통계적인 분포 또는 고르지않은(blocky) 분포로 모노머 유닛들을 가질 수 있다. 바람직하게는, 폴리(비닐 클로라이드)는 폴리(비닐 클로라이드)호모폴리머 및 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴 및/또는 알킬(메스)아크릴레이트를 가진 코-폴리머로부터 선택되어 진다, 그 예로 비닐 클로라이드/비닐 아세테이트코 코폴리머로, 전형적으로 중합되는 비닐 클로라이드 유닛 무게로 83 내지 93 % 와 중합되는 비닐 아세테이트 유닛 무게로 17 내지 7 %를 포함한다; 비닐 클로라이드/아크릴로니트릴 코폴리머로, 전형적으로 중합되는 비닐 클로라이드 유닛 무게로 40 내지 75 % 와 중합되는 아크릴로니트릴 유닛 무게로 25 내지 60%를 포함한다; 및 비닐 클로라이드/알킬 (메스)아크릴레이트 코폴리머로, 전형적으로 중합되는 비닐 클로라이드 유닛 무게로 98 내지 75 % 와 중합되는 알킬 (메스)아크릴레이트 유닛 무게로 2 내지 25%를 포함한다. 가장 바람직하게는, 폴리(비닐 클로라이드)는 폴리(비닐 클로라이드)호모폴리머이다.
- [0107] 본 발명의 네 번째 관점에서는 현탁중합을 사용하여 폴리머를 만드는 방법을 제공하며, 그 방법은 다음을 포함한다;
- [0108] 하나 또는 그 이상의 모노머들을 한 코폴리머 (및 선택적으로 코폴리머의 에멀전) 를 포함하는 2차 현탁제 존재하에 중합하는 것으로, 코 폴리머는 다음을 포함 한다;
- [0109] (i) 적어도 한개의 에스터-함유하는 모노머의 잔기들 포함하며, 에스터-함유하는 모노머(들)은 모노머 당 폴리머 가능한 한 개의 탄소-탄소 이중 결합과 에스터 그룹을 포함하고 (ii) 적어도 셀포네이트, 셀포닉 에시드, 셀포닉 에스터, 셀폰아마이드 또는 셀포닐 할라이드 그룹을 포함하는 적어도 한 개의 모노머의 한개 또는 그 이상의 잔기들을 포함하며, 이 모노머(들)은 한 모노머당 폴리머 가능한 탄소-탄소 이중결합과 셀포네이트, 셀포닉 에시드, 셀포닉 에스터그룹, 셀폰아마이드 또는 셀포닐 할라이드 그룹을 포함하고 있는 셀포네이트, 셀포닉 에시드, 셀포닉 에스터그룹, 셀폰아마이드 또는 셀포닐 할라이드 그룹 포함하고, 이 폴리머는 선택적으로 부분적으로 가수분해되어 상기 에스터그룹들의 일정 부분은 알코올 그룹들을 형성하고, 이 폴리머의 가수분해 정도는 0에서 60 mol%이다.
- [0110] 이 방법은 하나 또는 그 이상의 1차 현탁제들 존재하에 하나 또는 그 이상의 모노머들을 중합하는 것을 포함할 수 있다.
- [0111] 이 방법은 하나 또는 그 이상의 기폭제들 존재하에 하나 또는 그 이상의 모노머들을 중합하는 것을 포함할 수 있다.

- [0112] 이 방법은 하나 또는 그 이상의 다음 것들의 존재하에 하나 또는 그 이상의 모노머들을 중합하는 것을 포함할 수 있다;
- [0113] 하나 또는 그 이상 더 2차 현탁제들, 하나 또는 그 이상의 3차 현탁제들, 하나 또는 그 이상의 버퍼들, 산소, 하나 또는 그 이상의 체인-전이 또는 체인-확장제들, 및 하나 또는 그 이상의 체인-종결제들, 하나 또는 그 이상의 항산화제들 및 하나 또는 그 이상의 축적 억제제.
- [0114] 상기 2차 현탁제(들)은 본 발명의 첫 번째 관점에서의 용도와 관련하여 위에서 서술된 성질들과 특징들, 및 본 발명의 두 번째 및 세 번째 관점에서의 조성물들을 가질 수 있다.
- [0115] 상기 방법은 선택적으로 반응기에 연속상을 형성하는 액체(전형적으로 물)를 초기충전하고, 선택적으로 상기 2차 현탁제 및 선택적으로 하나 또는 그 이상의 첫 번째 현탁제를 제공하는 것을 포함한다. 중합될 하나 또는 그 이상의 모노머들이 그리고 나서 초기충전에 첨가된다.
- [0116] 선택적으로, 적어도 일부의 1차 현탁제 및 선택적으로 적어도 일부의 2차 현탁제는 중합될 하나 또는 그 이상의 모노머들과 동시에, 선택적으로 연속상을 형성하고 있는 액체의 일부 또는 전부가 들어 있는 미리-가열된 반응기에 첨가될 수 있다.
- [0117] 전형적으로, 반응기 내부 벽은 폴리(비닐 클로라이드)가 벽에 부착되는 것을 막기 위해 축적 억제제, 교반기, 냉각 케이지(만약 있다면), 및 흐름 조절장치(만약 있다면)로 코팅되어 있을 수도 있다.
- [0118] 선택적으로, 적어도 기폭제의 일부는 물 및 하나 또는 그 이상의 1차 현탁제들과 함께 또는 중합될 하나 또는 그 이상의 모노머들이 주입 후에 첨가될 수도 있다. 반응기 충전 후 또는 충전되는 동안에 내용물들은 전형적으로 온도 40 내지 70 °C 까지 가열되며 이때 기폭제 일부의 분해가 야기될 수도 있다.
- [0119] 어떤 경우들에서는, 반응은 강한 발열 반응이다, 이 경우에는 온도는 연속상 액체(선택적으로 1차 및/또는 2차 현탁제들)를 더 첨가하여 조절할 수 있거나, 또는 예를 들어 재킷, 내부 코일, 또는 응축기를 사용하여 열을 제거하여 조절할 수 있다. 교반은 반응내내 전형적으로 계속된다. 80 내지 90% 전환과 같이 전형적으로 80 내지 95%가 전환되었을 때 반응은 종료되며, 전형적으로 미리 결정된 압력에서, 보통 체인-종결제 첨가 및/또는 미반응 모노머를 배출시켜 종료된다.
- [0120] 본 발명의 4번째 관점에서의 방법은 본 발명의 3번째 관점에 따른 반응조성물을 형성하는 것을 포함할수 있다.
- [0121] 본 발명의 다섯 번째 관점에서는, 본 발명의 첫 번째 관점에서 2차 현탁제로서의 용도와 관련하여 정의된 대로의 폴리머(선택적으로 에멀전 중합으로 만들어진)가 제공된다. 물론 본 발명의 한 관점에 관련되어 서술된 특징은 본 발명의 다른 관점에 병합될 수 있다는 것은 고마운 일이다. 예를 들어, 본 발명의 네 번째 관점의 방법은 본 발명의 첫 번째 관점에서의 용도와 관련되어 서술된 어떤 특징도 병합할 수 있으며 반대의 경우도 마찬가지다.

발명의 효과

- [0122] 폴리머를 현탁중합반응에서 2차 현탁제로서의 사용함을 제공한다, 이 폴리머는 (i) 적어도 한개의 에스터-함유하는 모노머의 잔기들, 한 모노머 당 중합 가능한 한개의 탄소-탄소 이중 결합과 에스터 그룹을 포함하는 에스터-함유하는 모노머(들)을 포함하고, (ii) 적어도 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 한 개의 모노머의 잔기들, 한 모노머 당 중합 가능한 탄소-탄소 이중결합과 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터그룹, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하고 있는 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터그룹, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 함유하는 모노머(들)이며, 이 폴리머는 선택적으로 부분적으로 가수분해되어 상기 에스터그룹들의 일정 부분은 알코올 그룹들을 형성하고, 이 폴리머의 가수분해 정도는 0에서 30 mol%이다.

도면의 간단한 설명

- [0123] 도 1은 비닐 클로라이드 모노머 (VCM)(%)가 폴리비닐 아세테이트들/알코올을 예로 사용하여 본 발명의 예에 따라 만든 폴리비닐 클로라이드 폴리머들이 시간에 따라 어떻게 변하는가를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0124] 본 발명의 첫 번째 관점에 따라, 폴리머를 현탁중합반응에서 2차 현탁제로서의 사용함을 제공하며, 이 폴리머는

(i) 적어도 한개의 에스터-함유하는 모노머의 잔기들을 포함하며, 에스터-함유하는 모노머(들)은 한 모노머 당 중합 가능한 한개의 탄소-탄소 이중 결합과 에스터 그룹을 포함하고, (ii) 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 적어도 하나의 모노머의 하나 또는 그 이상의 잔기들을 포함하며, 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터그룹, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹 포함하는 모노머(들)은, 한 모노머 당 중합가능한 탄소-탄소 이중결합과 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터그룹, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하며, 이 폴리머는 선택적으로 부분적으로 가수분해되어 상기 에스터그룹들의 일정 부분은 알코올 그룹들을 형성하고, 이 폴리머의 가수분해 정도는 0에서 60 mol%이다.

[0125] 의심을 피하기 위해, 가수분해 정도는 잔여 아세테이트(RA) 값으로부터 계산된다. 폴리머의 잔여 아세테이트(RA) 값은 알려진 과량의 0.1N 하이드록사이드 용액으로 환류하여 측정한다. 폴리머 없는 브랭크도 측정한다. 나머지 소듐 하이드록사이드는 0.1N 염산으로 페놀프탈레인을 지시약으로 사용하여 적정한다. 폴리머의 잔여 아세테이트(%RA)의 퍼센트를 아래의 방식에 따라 계산 한다.

[0126] 잔여 아세테이트(%(w/w)) = (VBlank - VTitre) x 0.86/샘플 무게

[0127] 가수분해정도(DH)는 다음의 방정식을 사용하여 계산되었다:

[0128] Degree of hydrolysis (mol%) = $100 \times \frac{1.9545(100-RA)}{[1.9545(100-RA)]-RA}$

[0129] 가수분해정도(mol%) = $100 \times \frac{1.9545(100-RA)}{[1.9545(100-RA)]-RA}$

[0130] 본 출원인은 상기 폴리머가, 가수분해 정도가 낮거나 또는 가수분해를 전혀 필요로 하지 않으면서 2차 현탁제로서 잘 작용한다는 것을 놀랍게도 발견했다.

[0131] 의심을 피하기 위해, "상기 에스터그룹의 일정 부분"이라는 용어는 모든 에스터 그룹들이 가수분해된 경우도 포함된다.

[0132] 방법에는 선택적으로 폴리머의 에멀전(유액)을 2차 현탁제로 사용하는 것을 포함한다. 다른 한편으로는, 폴리머는 용액 중합으로도 만들어 질수 있다. 의심을 피하기 위해, 폴리머는 에멀전 중합으로 만들어 질수 있으며 현탁 중합 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 폴리머는 에멀전으로서 첨가될 수 있다. 의심을 피하기 위해, 폴리머는 에멀전으로서 첨가될 수 있다, 그러나 일단 현탁 중합 반응 혼합물에 첨가되면 이 에멀전은 에멀전 성질을 유지할 수도 하지 못 할 수도 있다고 여기서 말한다. 다른 한편으로 또는 추가로, 폴리머는 에멀전 중합으로 만들어 질 수 있다. 폴리머는 예를 들면 물과 메탄올 혼합물과 같은 용매의 균일한 용액으로, 현탁 중합 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 다른 한편으로 또는 추가로, 폴리머의 건조된 입자로 현탁 중합 반응 혼합물에 첨가될 수 있으며, 이때 건조된 입자는 선택적으로 분산시켜 에멀전을 형성하게 할 수 있다. 폴리머의 건조된 입자는 선택적으로 폴리머를 에멀전 중합시키고 이어서 이 에멀전을 건조시켜 형성하게 할 수 있으며, 이로서 건조된 에멀전들이라고 알려진 형태를 형성한다. 다른 한편으로 또는 추가로, 폴리머는 예를 들면 콜로이드를 사용하여 용매에 에멀전으로 분산시키기도 한다.

[0133] 만약 폴리머가 에멀전 중합으로 만들어지면, 그때는 그 폴리머는 선택적으로 씨드(seed)를 포함한다. 상기 씨드는 전형적으로 폴리머 입자 내부에 위치해 있다. 선택적으로 폴리머는 씨드 존재하에 에멀전 중합으로 만들어 질수 있다. 에멀전 중합에서 상기 씨드의 사용은 이 분야 기술에 익숙한 사람들에게는 알려져있다. 이러한 씨드는 입자의 크기 및 입자 크기 분포를 조절하는데 사용된다. 상기 씨드는 전형적으로 충분한 양이 제공되며 그래서 거의 모든 폴리머의 성장이 씨드에서 또는 씨드 주위에서 자라게 된다. 씨드는 선택적으로 씨드폴리머를 포함한다. 씨드폴리머는 폴리머와 같은 필요는 없다, 즉, 씨드폴리머는 위에서 언급한 모노머 및 유황 (sulphur)-포함하는 모노머들을 포함하는 에스터의 잔기들을 함유할 필요는 없다. 씨드는 에멀전 중합에 사용되는 에멀전에 콜로이드적으로-안정되어야 한다. 이 씨드는 미리-합성이 되기도 한다. 다른 한편으로, 씨드는 직접 그 자리에서(in situ) 합성 되기도 한다. 한 예로, 씨드는 적어도 하나의 에스터-포함하는 모노머 와 적어도 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 하나의 모노머의 한개 또는 둘다로부터 형성될 수도 있다.

[0134] 본 발명은 그러므로 앞에 언급한 에멀전 중합에 의해 만들어진 폴리머를 2차 현탁제로 사용하는 것을 제공한다. 에멀전 중합에 의해 만들어진 폴리머는 상당히 가수분해되지 못한다.

[0135] 다른 한편으로 폴리머는 분산 매체, 또는 용액에서 중합, 또는 대량중합에 의해 만들어질 수 있다.

- [0136] 위에서 언급한대로, 폴리머는 하나 이상의 에스터-포함하는 모노머의 잔기들을 포함할 수 있다. 한 예로, 폴리머는 비닐 아세테이트 및 메틸 메타아크릴레이트 또는 비닐 아세테이트 및 디메틸 말레이트의 잔기들을 포함할 수 있다.
- [0137] 아래 에스터-포함하는 모노머에 관련한 서술은 폴리머 만드는데 사용되는 하나 또는 그 이상의 모노머들에 적용될 수 있다.
- [0138] 에스터-포함하는 모노머는, 선택적으로 링커를 통해 에스터 그룹에 붙는 폴리머가능한 C=C 그룹을 선택적으로 포함한다. 일반적으로, 폴리머가능한 C=C 그룹과 에스터 그룹 사이에는 링커 그룹이 없는 것이 바람직하다. 에스터 그룹은, 한 예로, 알케노익 에시드의 에스터를, 한 예로, 포함할 수 있다. 에스터 그룹은, 한 예로 아크릴릭 에시드의 에스터, 한 예로 (메스)아크릴릭 에시드를 포함할 수 있다. 에스터 그룹은, 한 예로, 알케닐 알카노에이트를 포함할 수 있다.
- [0139] 에스터 그룹은 C=C 그룹에 인접하여 -O- 잔기로 (비닐 아세테이트와 같은 알케닐 알카노에이트들로서) 정해질 수 있거나, 또는 C=C 그룹에 인접하여 C=O 잔기로 (메틸 아크릴레이트 및 메틸 메사크릴레이트 로서)정해질 수 있다.
- [0140] C=C 그룹은 선택적으로, 하나, 둘, 또는 세 위치에 치환될 수 있다. 예를 들어, 존재하는 각 치환체는 하나 또는 그 이상의 개수의 할로, 하이드록시, 또는 선택적으로 치환된 C1 내지 C6 알칼그룹으로 부터 선택되어 질 수 있다.
- [0141] 만약 폴리머가 부분적으로 가수분해 되어 적어도 에스터 그룹의 일부가 반응하여 알코올을 형성한다면, 이렇게 형성된 하이드록실 그룹의 적어도 5%, 선택적으로 적어도 20%, 선택적으로 적어도 50%, 선택적으로 적어도 70%, 선택적으로 적어도 80%, 선택적으로 적어도 90%, 및 선택적으로 거의 모두가 직접 폴리머에 부착된다. 이는 -O-부분이 직접 C=C 그룹에 부착되는 알케닐 알카노에이트 모노머를 사용하여 달성할 수 있다.
- [0142] 에스터-함유 모노머는 선택적으로 하나 또는 그 이상의 비닐 아세테이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 4-tert-부틸벤조에이트, 비닐-클로로포르메이트, 비닐 신나메이트, 비닐 데카노에이트, 비닐 네오노나노에이트, 비닐 네오데카노에이트, 비닐 피발레이트, 비닐 푸로피오네이트, 비닐 스테아레이트, 비닐 트리플루오로아세테이트, 비닐 발레레이트, 메틸 비닐 아세테이트, 푸로페닐 아세테이트, 메틸 푸로페닐 아세테이트, 에틸 푸로페닐 아세테이트, 부테닐 아세테이트, 메틸 부테닐 아세테이트, 비닐 푸로파노에이트, 푸로페닐 푸로파노에이트, 비닐 부티레이트, 비닐 헥사노에이트, 비닐 헵타노에이트, 비닐 옥타노에이트, 비닐 2-푸로필헵타노에이트, 비닐 노나노에이트, 비닐 네오노나노에이트, 비닐 트리플루오로아세테이트 를 포함한다. 한 예로 하나 또는 그 이상의 상기 언급된 모노머들은 이들이 50mol% 이상의 에스터-함유 모노머 양을 제공한다는 점에서 주요한 모노머가 될 수 있다. 추가적으로 또는 다른 한편으로, 하나 또는 그 이상의 상기 언급된 모노머들은 이들이 50mol% 이하의 에스터-함유 모노머 양을 제공한다는 점에서 소수의 모노머가 될 수도 있다.
- [0143] 에스터-함유 모노머는 선택적으로 하나 또는 그 이상의 (메스)아크릴릭 에시드의 에스터를 포함할 수 있다. 예를 들어, 폴리머가 에멀전 폴리머일 때는 이런 경우이다. 일반적으로, (메스)아크릴릭 에시드의 바람직한 알킬 에스터들은 C1-C10 알킬(메스)아크릴레이트, 바람직하게 C1-C10-알킬(메스)아크릴레이트들로부터 선택되어 질 수 있다. 그런 아크릴레이트 모노머들의 예들에는 n-부틸 아크릴레이트, 2차 (secondary)-부틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 2-에틸-헥실 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 4-메틸-2-펜틸 아크릴레이트, 2-메틸부틸 아크릴레이트, 메틸 메사아크릴레이트, 부틸 메사아크릴레이트, n-부틸메사아크릴레이트, 이소부틸 메사아크릴레이트, 에틸 메사아크릴레이트, 이소푸로필 메사아크릴레이트, 헥실 메사아크릴레이트, 2-에틸헥실 메사아크릴레이트, 시이클로헥실 메사아크릴레이트 및 세틸 메사아크릴레이트가 포함된다.
- [0144] 다른 (메스)아크릴릭 에시드들의 에스터들에는 4-아세톡시펜에틸(메스)아크릴레이트, (메스) 아크릴로일 클로라이드, 4-(메스) 아크릴로일모르포르핀, 2-(4-벤조일-3-하이드록시펜옥시)에틸(메스)아크릴레이트, [2-((메스)아크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드, 벤질 2-프로필 (메스)아크릴레이트, sec-부틸 메사아크릴레이트, tert-부틸 (메스)아크릴레이트, 2-[[부팅아미노)카보닐]옥시]에틸(메스)아크릴레이트, tert-부틸 2-브로모 (메스)아크릴레이트, 4-tert-부틸사이클로헥실 (메스)아크릴레이트, 2-카복시에틸 (메스)아크릴레이트, 2-클로로에틸(메스)아크릴레이트, 디(에틸렌 글라이콜)에틸 에테르 (메스)아크릴레이트, 디(에틸렌 글라이콜)2-에틸헥실 에테르(메스)아크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸 (메스)아크릴레이트, 3-(디메틸아미노)푸로필 (메스)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타-/헥사-(메스)아크릴레이트, 2-에톡시에틸 (메스)아크릴레이트, 메틸

아크릴레이트, 2-에틸(메스)아크릴로일 클로라이드, 에틸 2-(브로모메틸)(메스)아크릴레이트, 에틸 cis-(β-시아노)(메스)아크릴레이트, 에틸렌 글라이콜 디사이클로펜틸 에테르(메스)아크릴레이트, 에틸렌 글라이콜 페닐 에테르(메스)아크릴레이트, 에틸 2-에틸(메스)아크릴레이트, 에틸 2-푸로필(메스)아크릴레이트, 에틸 2-(트리메틸실릴메틸)(메스)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메스)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 (메스)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-펜옥시푸로필 (메스)아크릴레이트, 2-하이드록시푸로필 (메스)아크릴레이트, 이소보르닐(메스)아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 라우릴(메스)아크릴레이트, 메틸 2-아세트아미도(메스)아크릴레이트, 테트라하이드로프루프릴(메스)아크릴레이트, 3-(트리메톡시실릴)푸로필(메스)아크릴레이트, 3,5,5-트리메틸핵실(메스)아크릴레이트, 10-운데세닐(메스)아크릴레이트, 말레익 에시드, 말레익 안하이드라이드, 디메틸 말레에이트, 디에틸 말레에이트, 디푸로필 말레에이트, 디부틸 말레에이트, 디2-에틸핵실 말레에이트 (및 말레익 에시드의 해당하는 반 에스터들), 푸말릭 에시드, 디메틸푸말릭 에시드, 디에틸 푸말레이트, 디푸로필 푸말레이트, 디부틸 푸말레이트, 디 2-에틸 핵실 푸말레이트(및 푸말릭 에시드의 해당하는 반 에스터들), 메틸 α-브로모(메스)아크릴레이트, 메틸 2-(브로모에틸)(메스)아크릴레이트, 펜타브로모벤질(메스)아크릴레이트, 펜타브로모페닐(메스)아크릴레이트, 펜타플루오로페닐(메스)아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글라이콜)아크릴레이트, 메틸 2-(클로로메틸)(메스)아크릴레이트, 메틸 3-하이드록시-2-메틸렌부티레이트, 메틸 2-(트리플루오로메틸)(메스)아크릴레이트, 옥타데실 (메스)아크릴레이트, 및 폴리(에틸렌 글라이콜)메틸 에테르(메스)아크릴레이트가 포함된다. 한 예로 하나 또는 그 이상의 상기 언급된 모노머들은 이들이 50mol% 이상의 에스터-함유 모노머 양을 제공한다는 점에서 주요한 모노머가 될 수 있다. 추가적으로 또는 다른 한편으로, 하나 또는 그 이상의 상기 언급된 모노머들은 이들이 50mol% 이하의 에스터-함유 모노머 양을 제공한다는 점에서 소수의 모노머가 될 수도 있다.

[0145] 다른 모노머들의 잔기들은 코-모노머들로서 포함될 수 있으며, 에틸렌, 4-아세톡시펜에틸 아크릴레이트, 4-아크릴로일모르포린, 2-(4-벤조일-3-하이드록시펜옥시)에틸 아크릴레이트, [2-(아크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드, 벤질 2-푸로필아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 2-[[부틸아미노]카보닐]옥시]에틸 아크릴레이트, tert-부틸 2-브로모아크릴레이트, 4-tert-부틸사이클로핵실 아크릴레이트, 2-카복시에틸 아크릴레이트, 2-클로로에틸 아크릴레이트, 디(에틸렌 글라이콜) 에틸 에테르 아크릴레이트, 디(에틸렌 글라이콜) 2-에틸핵실 에테르 아크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트, 3-(디메틸아미노)푸로필 아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타-/핵사-아크릴레이트, 2-에톡시에틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 2-에틸아크릴로일 클로라이드, 에틸 2-(브로모에틸)아크릴레이트, 에틸 cis-(β-시아노)아크릴레이트, 에틸렌 글라이콜 디사이클로펜테닐 에테르 아크릴레이트, 에틸렌 글라이콜 페닐 에테르 아크릴레이트, 에틸 2-에틸아크릴레이트, 2-에틸핵실 아크릴레이트, 에틸 2-푸로필아크릴레이트, 에틸 2-(트리메틸실릴메틸)아크릴레이트, 핵실 아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시-3-펜옥시푸로필 아크릴레이트, 하이드록시푸로필 아크릴레이트, i 메틸 아크릴레이트 (i methyl acrylate), 소보르닐 아크릴레이아, 이소부틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 메틸 2-아세트아미도아크릴레이트, 테트라하이드로 프루프릴 아크릴레이트, 3-(트리메톡시실릴)푸로필 아크릴레이트, 3,5,5-트리메틸핵실 아크릴레이트, 10-운데세닐 아크릴레이트, 메틸 메스아크릴레이트, 말릭 에시드, 말레익 안하이드라이드, 디메틸 말레이트, 디에틸 말레이트, 디푸로필 말레이트, 디부틸 말레이트, 디 2-에틸핵실 말레이트 (및 말레익 에시드의 해당하는 반 에스터들), 푸말릭 에시드, 디메틸 푸말레이트, 디에틸 푸말레이트, 디푸로필 푸말레이트, 디부틸 푸말레이트, 디 2-에틸 핵실 푸말레이트 (및 푸말릭 에시드의 해당하는 반 에스터들), 메틸 α-브로모아크릴레이트, 메틸 2-(브로모메틸)아크릴레이트, 펜타브로모벤질 아크릴레이트, 펜타브로모페닐 아크릴레이트, 펜타플루오로페닐 아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글라이콜)아크릴레이트, 메틸 2-(클로로메틸)아크릴레이트, 메틸 3-하이드록시-2-메틸렌부티레이트, 메틸 2-(트리플루오로메틸)아크릴레이트 및 옥타데실 아크릴레이트, 및 폴리(에틸렌 글라이콜)메틸 에테르(메스)아크릴레이트가 포함된다.

[0146]

[0147] 의심을 피하기 위해, 여기서 "모노머"라는 용어는 올리고머들 및 폴리머 가능한 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 폴리머들에 적용된다고 서술된다. 그러한 올리고머들은 다섯개 보다 적은 반복 유닛을 포함하고, 반면에 폴리머들은 다섯 또는 그 이상의 반복 유닛을 포함한다.

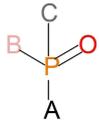
[0148] 위에서 언급한대로, 폴리머는 선택적으로 설펜네이트, 설펜닉 에시드, 설펜닉 에스터, 설펜아마이드 또는 설펜닐 할라이드 그룹을 포함하는 하나 이상의 모노머로부터의 잔기들을 포함한다.

[0149] 설펜네이트, 설펜닉 에시드, 설펜닉 에스터, 설펜아마이드 또는 설펜닐 할라이드 그룹을 포함하는 모노머에 관

련한 아래 서술은 폴리머를 만드는데 사용되는 하나 또는 그 이상의 모노머들에도 적용될 수 있다.

- [0150] 설포네이트, 설포닉 에시드, 또는 설포닉 에스터, 설포아마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 모노머는 전형적으로 설포네이트(SO₃⁻) 그룹 (선택적으로 thebadau과 같은 염으로 제공), 설포닉 에시드(-SO₃H) 그룹, 설포닉 에스터(-SO₃R, 여기서 R은 어느 적절한 그룹이며, 예로, 선택적으로 치환된 알킬, 아릴, 또는 알케닐 일 수 있다)그룹, 설포아마이드(1차, 2차, 3 차), 또는 설포닐 할라이드 (-SO₃X, 여기서 X는 할로겐)에 선택적으로 링커를 통해 부착되는 폴리머 가능한 C=C을 포함한다.
- [0151] 일반적으로, 폴리머 가능한 C=C 그룹과 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포아마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹 사이에는 알킬렌 링커(선택적으로 치환 및 선택적으로 측쇄화), 선택적으로 메틸렌 링커그룹과 같은 C1-C6 알킬렌 그룹을 함유하는 알킬렌 링커와 같은 링커 그룹이 있는 것이 바람직하다.
- [0152] 링커 그룹은 10 원자들까지, 선택적으로 8 원자까지 및 선택적으로 5 원자까지 가진 체인을 포함 수 있다. 링커 그룹은 선택적으로 하나 또는 그 이상의 에테르 및/또는 2차 또는 3차 아미노 그룹들을 포함할 수 있다. 링커 그룹은 선택적으로 치환된다, 선택적으로 하나 또는 그 이상의 알킬, 할로 또는 하이드록실 그룹들로 치환된다.
- [0153] 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포아마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹들을 포함하는 모노머들의 예들에는 소듐 비닐 설포네이트, 소듐(메스)알릴 설포네이트, 소듐 알릴 설포네이트, 2-메틸-2-프로판-1-설포닉 에시드 소듐 염 및 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설포닉 에시드 소듐염, 3-설포프로필(메스)아크릴레이트, 소듐 α-메틸스타이렌 설포네이트, 소듐 에틸 스타이렌 설포네이트, 소듐 1-알릴옥시-2-하이드록시프로필 설포네이트를 포함한다.
- [0154] 마찬가지로, 아크릴릭 에시드 또는 메타아크릴릭 에시드의 직쇄 또는 측쇄 C1-C10-알킬설포아미이드들이 적절하다. 또한 2 내지 10 개의 원자를 가진 ω-알칸-1-설포닉 에시드들도 적절하다. 다른 예들에는 비닐설포닉 에시드, 알릴설포닉 에시드, 메틸알릴설포닉 에시드, 2-메스아크릴아미도-2-메틸프로판설포닉 에시드, 2-아크릴아미도에탄설포닉 에시드, 3-아크릴롤일옥시프로판설포닉 에시드, 2,2-에틸헥실아미노에탄설포닉 에시드 및 2-메스아크릴로일옥시프로판 설포닉 에시드, 소듐 4-비닐벤젠설포네이트 및 이들의 염들 및 에스터들이 포함된다.
- [0155] C=C 그룹은 선택적으로 하나, 둘, 세 위치들에서 치환될 수 있다. 한 예로, 존재하는 각 치환체는 선택적으로 할로, 하이드록시 또는 선택적으로 치환된 C1 내지 C6 알킬 그룹으로부터 하나 또는 그 이상이 선택 될 수 있다.
- [0156] 코폴리머는 하나 또는 그 이상의 에스터-함유 모노머들의 잔기의 양에 근거하여 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포아마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹들을 포함하는 하나 또는 그 이상의 모노머의 잔기들을 10%mol%, 까지, 선택적으로 7mol% 까지, 선택적으로 5mol%, 선택적으로 3mol% 까지, 선택적으로 2mol%까지, 선택적으로 1mol% 까지, 선택적으로 적어도 0.1mol%, 선택적으로 적어도 1mol%, 선택적으로 적어도 1.5mol%, 선택적으로 1mol% 에서부터 10mol% 까지, 선택적으로 1mol% 에서부터 7mol% 까지, 선택적으로 2mol% 에서 7mol% 까지, 선택적으로 2mol% 에서부터 5mol% 까지, 선택적으로 0.1 에서부터 2mol% 까지 및 선택적으로 0.1 에서부터 1.5mol% 까지 포함할 수 있다.
- [0157] 코폴리머는 선택적으로 적어도 하나의 에스터-함유 모노머의 잔기가 아닌 모노머들의 잔기들 및 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포아마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹들을 포함하는 적어도 하나의 모노머의 잔기들을 포함한다.
- [0158] 한 예로, 코폴리머는 에틸렌, 스타이렌, 알파-메틸 스타이렌, p-메틸 스타이렌, t부틸 스타이렌 또는 비닐 툴루엔과 같은 비닐 또는 비닐 아로마틱 모노머들의 잔기들을 선택적으로 포함한다. 코폴리머는 또한 하나 또는 그 이상의 용매, 체인전이제 및 기폭제의 잔기들을 포함하기도 한다.
- [0159] 코폴리머는 선택적으로 적어도 하나의 에스터-함유 모노머의 잔기들의 무게의 90% (선택적으로 적어도 95% 및 선택적으로 적어도 98%) 및 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포아마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 적어도 하나의 모노머의 잔기들을 포함하고 있으며, 선택적으로 에스터 잔기들의 일부는 가수분해되어 가수분해 정도가 60mol% 까지 되도록 제공하며, 폴리머의 나머지는 적어도 하나의 에스터-함유 모노머의 잔기가 아닌 다른 잔기들 및 적어도 용매, 체인전이제 및 기폭제의 잔기들과 같은 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포아마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹의 한 모노머의 잔기들로 제공된다.
- [0160] 폴리머는 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터 그룹, 설포아마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 적어도 상기 한 모노머의 잔기(들) 이외에, 또는 대신에, 아래 화학식 (1)의 하나 또는 그 이상의 모노머의

하나 또는 그 이상의 잔기들을 포함할 수 있다.



- [0161]
- [0162] 화학식 (1)
- [0163] 여기서 적어도 A, B 및 C 중 하나는 적어도 하나의 (및 선택적으로 단지 하나만) 폴리머 가능한 탄소-탄소 이중결합을 포함하며, 적어도 A, B 및 C 중 하나는 -OH 또는 이들의 염 또는 에스터를 포함한다. 의심을 피하기 위해, 화학식 (1)에서 P는 인이고 O는 산소이다. 선택적으로, A, B 및 C 중 두 개는 -OH 또는 이들의 염 또는 에스터를 포함하고, 이 경우 상기 A, B 및 C 중 두 개는 같거나 또는 다를 수도 있다. 선택적으로, A, B 및 C 중 두 개는 적어도 한개(및 선택적으로 단지 하나만)의 폴리머 가능한 탄소-탄소 이중결합을 포함하며, 이 경우 상기 A, B 및 C 중 두 개는 같거나 또는 다를 수도 있다.
- [0164] 상기 -OH 그룹의 에스터는, 예를 들어, 알킬 에스터를 포함할 수 있다. 적어도 하나 (및 선택적으로 단지 하나만)의 폴리머 가능한 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 이 그룹(들)은 아크릴릭에시드 그룹(또는 이들의 에스터나 염), 아크릴아마이드 그룹,(또는 이들의 유도체)을 포함할 수 있고, 또는 예를 들어 비닐 또는 알릴 그룹을 포함할 수 있다.
- [0165] 적어도 하나의 포스포닉에시드 그룹(또는 이들의 염 또는 에스터)을 포함하는 모노머(들)은 선택적으로 아래의 그룹을 구성하고 있는 것들부터 선택되어 질 수 있다; 비닐 (및 메틸 에스터), 2-푸로펜 포스포닉 에시드(및 디에틸 에스터), 포스포릭 에시드 2-하이드록시에틸 (메스)아크릴레이트 에스터, 2-(메스아크릴로일옥시)에틸 포스페이트, α-(디알킬포스포네이트) 아크릴레이트, β-(디알킬포스포네이트) 아크릴레이트, 디알킬포스포네이트 (메스)아크릴레이트, N-(디알킬포스포네이트)(메스)아크릴아미드, 디메틸(메스아크릴로일옥시)메틸 포스포네이트, 디알킬 비닐 포스포네이트 (디메틸 비닐 포스포네이트, 디에틸 비닐 포스포네이트, 디이소프로필 비닐 포스포네이트와 같은), 알릴포스포닉 에시드 및 알릴포스포닉 에시드 모노암모늄 염, 디메틸-1-알릴옥시메틸포스포네이트, 디알킬 비닐 에테르 포스포네이트(2-비닐옥시에틸 포스포네이트), 디에틸 2-부테닐포스포네이트, 비스(2-메스아크릴옥시에틸)포스페이트, 폴리에틸렌 글라이콜 모노메스아크릴레이트의 포스페이트 에스터들, 폴리에틸렌 글라이콜 모노(메스)아크릴레이트의 포스페이트 에스터들, para-비닐벤질 포스포네이트, 디에틸벤질 포스포네이트, 및 이들의 염 및 에스터들.
- [0166] 한 예로, 폴리머는 화학식 (1)의 하나 또는 그 이상의 모노머들의 잔기들을 포함할 수 있으며, 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터 그룹, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 상기 적어도 모노머의 잔기들을 상당히 가지지 않는다.
- [0167] 한 예에서는, 코폴리머는 어느 의미 있을 정도까지 가수분해되지 않는다. 이 경우, 가수분해 정도는 선택적으로 10mol% 이하, 선택적으로 5mol% 이하 및 선택적으로 거의 0이다 청구자는 가수분해되지 않은 코폴리머는 비닐 화합물들의 현탁중합에서 2차 안정제로서 잘 수행할 수 있다는 것을 놀랍게도 발견했다.
- [0168] 만약 코폴리머가 가수분해되면, 가수분해 정도는 선택적으로 60mol% 보다 낮고, 선택적으로 10에서 50mol% 까지, 선택적으로 10-50mol%, 선택적으로 10-45mol% 및 선택적으로 10-40mol%이다. 가수분해 정도는 선택적으로 10-30mol%이다. 그러므로 폴리머의 가수분해 정도는 0에서부터 30mol% 까지 이다.
- [0169] 폴리머는 선택적으로 필수적으로 선형 폴리머다.
- [0170] 다른 한편으로는, 폴리머는 측쇄 폴리머 일수도 있다. 그러므로, 코폴리머는 한개 또는 그 이상의 다중불포화 모노머(polyunsaturated monomer)를 포함할 수 있으며, 각 다중불포화 모노머는 C=C 그룹과 같은 폴리머 가능한 불포화그룹들을 여러 개 포함한다. 상기 모노머들은 폴리머에 측쇄를 합병하게 할 수 있다.
- [0171] 적어도 하나(선택적으로 각각)의 다중불포화 모노머는 프리라디칼 기전에 의해 폴리머화될 수 있는 어떤 모노머도 포함할 수 있다. "모노머" 라는 용어는 또한 적절하게 반응성이 있는 올리고머들(전형적으로 5개 미만의 반복 유닛트를 포함하는), 또는 폴리머들(전형적으로 5개 미만의 적어도 하나의 (및 선택적으로 각각)다중불포화 모노머의 하나 또는 그 이상 (및 선택적으로 각각)의 탄소-탄소 이중 결합들은 (만약 있다면) 에틸렌 탄소-탄소 이중 결합일수 있다. 반복 유닛트를 포함하는)를 포함 한다.

- [0172] 적어도 하나의 다중불포화 모노머는 한 분자당 적어도 두 개의 (및 선택적으로 적어도 3 개) 폴리머화 가능한 (선택적으로 탄소-탄소) 이중결합을 선택적으로 포함 할 수 있다.
- [0173] 적어도 하나의 다중불포화 모노머는 2가-불포화 모노머를 포함할 수 있다, 즉 2개 및 2개 미만을 포함하는, 폴리머가능한(선택적으로 C-C) 이중결합을 포함할 수 있다. 적절한 2가-불포화 모노머들의 예들에는 디(메스)아크릴레이트 또는 디아크릴레이트들 및 디(메스)아크릴레이트들과 같은 디(메스)디알릴 화합물, 에틸렌 글라이콜 디(메스)아크릴레이트, 헥산디올 디(메스)아크릴레이트, 트리프로필렌 글라이콜 디(메스)아크릴레이트, 부타디올 디(메스)아크릴레이트, 네오펜틸 글라이콜 디(메스)아크릴레이트, 디 에틸렌 글라이콜 디(메스)아크릴레이트, 트리에틸렌 글라이콜 디(메스)아크릴레이트, 디프로필렌 글라이콜 디(메스)아크릴레이트, 및 알릴(메스)아크릴레이트, 부타디엔, 디알릴 석시네이트, 디알릴 카보네이트, 디알릴 푸탈레이트 및 이들의 치환된 유사체와 같은 비닐 아크릴레이트들이 포함된다.
- [0174] 한 예로, 적어도 하나의 다중불포화 모노머는 3가-불포화 모노머를 포함할 수 있다, 즉 3개 및 3개 미만을 포함하는, 폴리머가능한 (선택적으로 C-C) 이중결합을 포함할 수 있다. 3가-불포화 모노머들에는 트리프로필렌 글라이콜 트리(메스)아크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리(메스)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메스)아크릴레이트, 트리알릴-1,3,5-트리아진-2,4,6 (1H,3H,5H)-트리온(TTT), 또는 디알릴 말레이트를 포함 한다.
- [0175] 적어도 하나의 다중불포화 모노머는 4 개(및 단지 4개만)의 폴리머가능한 (선택적으로 C-C) 이중결합을 가진 4가-불포화 모노머를 포함할 수 있다. 4가-불포화 모노머들의 예들에는 펜타에리트리톨 테트라 (메스)아크릴레이트이 있다.
- [0176] 적어도 하나의 다중불포화 모노머는 5개(및 단지 5개만)의 폴리머가능한 (선택적으로 C-C) 이중결합을 가진 5가-불포화 모노머를 포함할 수 있다. 5가-불포화 모노머들의 예들에는; 글루코즈 펜타(메스)아크릴레이트이 포함된다.
- [0177] 폴리머는 선택적으로 하나 또는 그 이상의 체인전이제들의 잔기를 포함할 수 있다. 그런 체인전이제들은 폴리머 무게를 조절하는데 사용될 수 있다. 하나 또는 그 이상의 체인전이제들에는 티올, 알코올 또는 카보닐을 함유하는 잔기들이 포함 될 수 있다. 티올은 한 예로, N-도데실 머르캅탄, tert-도데실 머르캅탄, tert-노닐 머르캅탄, 펜타에리트리톨 테트라키스(2-머르캅토아세테이트) 또는 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머르캅토프로피오네이트)를 포함할 수 있다.
- [0178] 체인전이제는 메탄올, 에탄올, 이소-프로필 알코올, 부타놀과 같은 알코올을 포함할 수 있고, 또는 체인전이제는 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 부틸 알데하이드, 펜타알데하이드, 헥실 알데하이드, 벤질 알데하이드, 아세톤, 메틸 에틸 케톤과 같은 카보닐 함유하는 화합물을 포함할 수 있다. 다른 적절한 체인전이제들은 예를 들어 "폴리머화의 키네틱스와 기전"("Kinetics and Mechanisms of Polymerization", Volume 1, part 1, Chapter 1-12 and Chapter 4-2 Part C, 1967, Marcel Dekker Inc)에서 찾아 볼 수 있다.
- [0179] 폴리머를 생산하는 과정에 사용되는 체인전이제의 양은 체인전이제 효율에 매우 많이 의존할 것이다. 효율적인 체인전이제들은 (티올들과 같이) 덜 효율적인 체인전이제들(이소프로필 알코올과 같은)보다 전형적으로 아주 적은 양이 제공 될수 있다.
- [0180] 폴리머는 선택적으로 하나 또는 그 이상의 폴리머 가능한 기폭제의 잔기들을 포함할 수 있다. 그러한 기폭제들은 프리라디칼들을 만들어내는 능력이 있다. 기폭제는, 한 예로, 아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN), 아조비스(2-메틸부티로니트릴), 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 아조비스(4-시아노발레릭 에시드)와 같은 아조 억제제를 포함 하거나, 또는 퍼셀페이트 (포타슘 퍼셀페이트, 소듐 퍼셀페이트, 또는 암노늄 퍼셀페이트 와 같은), 하이드로젠 퍼옥사이드, tert- 부틸 하이드로젠 퍼옥사이드와 같은 산화제를 포함하거나, 또는 디라우릴 퍼옥사이드, 또는 tert-부틸 퍼옥시네오데카노에이트, 디벤조일 퍼옥사이드, 디큐밀 퍼옥사이드 (dicumyl peroxide), tert-부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트, tert-부틸 퍼옥시 디에틸 아세테이트 및 tert-부틸 퍼옥시 벤조에이트와 같은 오일에 녹을 수 있는 퍼옥시에스터, 디(n-프로필)퍼옥시디카보네이트, 디(2-에틸헥실)퍼옥시디카보네이트 또는 디(4-tert-부틸 사이클로헥실)퍼디카보네이트와 같은 퍼옥시디카보네이트, 또는 산화환원 커플제로서 하이드로젠 퍼옥사이드와 소듐 포름알데하이드 설펡시레이트, 또는 소듐 디티오나이트 또는 소듐 메타비스설펡시이트 또는 아스코르빅 에시드와 같은 환원제와 조합한 하이드로젠 퍼옥사이드를 포함할 수 있으며, 산화환원 기폭제들의 더 예들은 US2007/0184732, 특히 파라그래프 [0043] 또는 기폭제들의 조합에서 찾아 볼수 있다.
- [0181] 광기폭제 시스템들의 예들은 US8603730, 특히 처방 6 및 7을 연결하는 텍스트에서에서 찾아 볼 수 있다. 선택적

으로, 기폭제는 RAFT, ATRP 또는 NMP와 같이 조절되는 라디칼 중합을 할 수 있게 하는 시스템을 포함할 수 있다.

[0182] 수 평균 분자량 M_n 은 선택적으로 300,000 미만이고, 선택적으로 150,000 미만, 선택적으로 50,000 미만, 선택적으로 10,000 미만, 및 선택적으로 5,000 미만이다. 수 평균 분자량은 적어도 1,000 및 선택적으로 적어도 2,000이다. 수 평균 분자량은 선택적으로 1,200 에서부터 200,000까지, 선택적으로 1,400 에서부터 150,000 까지 및 선택적으로 1,500 에서부터 120,000g/mol까지이다.

[0183] 무게 평균 분자량, M_w 은 선택적으로 2,000,000 미만, 선택적으로 500,000 미만, 선택적으로 100,000 미만, 선택적으로 50,000 미만 및 선택적으로 25,000 미만이다. 무게 평균 분자량은 적어도 5000, 선택적으로 적어도 10,000 및 선택적으로 적어도 15,000이다. 무게 평균 분자량은 선택적으로 5,000 에서부터 50,000까지, 선택적으로 5,000으로부터 40,000까지, 선택적으로 8,000 부터 40,000까지 및 선택적으로 10,000으로부터 30,000g/mol 까지이다.

[0184] 위에 언급된 분자량들 M_w 및 M_n , 은 THF 용액에서 크기배제 크로마토그래피 (SEC) [겔삼투 크로마토그래피 (GPC)라고도 알려짐]로 측정된다. 샘플은 자동샘플기를 통해 PL-GPC-50®시스템 에 주입된다, 이 때 안정화된 THF를 이동상으로 사용하고 3개의 PL gel® 컬럼을 시리즈로 사용하고, 각 컬럼은 크기가 300mm x 7.5mm x 10 μ m 이다. 이 시스템은 M_p 분자량이 6,035,000 - 580g/mol. 범위에 있는 에틸렌트 테크놀로지에서 제공된 폴리스타이렌 표준들, PS High Easivials,로 검정(calibrate) 한다. GPC 분석을 위한 샘플들은 이 용액 또는 에멀전을 20°C 로 있는 건조상자에서 건조하여 준비하였고, 그후 0.1g의 건조된 폴리머를 20mL 의 테트라하이드로푸란 (THF)에 녹였다.

[0185] K- 값을 정하기 위해 용액 또는 에멀전 중합으로 얻어진 건조된 폴리머 샘플의 용액 점성도를 측정하였다. 이 경우, K- 값 측정은 적절한 용매(전형적으로 메탄올 또는 에틸 아세테이트)의 폴리머 2% (w/v) 용액을 사용하여 20±0.2°C 의 수조에 평형되어 있는 "C" U-tube 비스코미터에서 수행되었다. 평형된 용액이 캐피러리의 두마커 사이를 흐르는데 걸리는 시간을 상대적인 용액 점성도 η_r 계산하는데 사용하였다.

$$\eta_r = \frac{\text{recorded flow time of the 2\% (w/v) solution}}{\text{recorded flow time of solvent}}$$

[0186]

[0187] K 값은 다음 식으로부터 유도되었다.

$$\log \eta_r = \left[k + \frac{75 \times k^2}{1 + 1.5 \times k \times c} \right] \times c$$

[0188]

[0189] 여기서 c 는 폴리머의 g/100mL 용액의 농도이다. 건조된 샘플 폴리머는 용액 또는 에멀전 (선택적으로 메탄올을 사용하여 용해시킴) 의 샘플을 20°C 공기 흐름 하에서 건조 시켜 준비하였다.

[0190] 폴리머의 K-값(K-v)은 선택적으로 20 에서부터 90 까지, 선택적으로 25 에서부터 85까지, 선택적으로 30 에서부터 80, 선택적으로 30 에서부터 40까지 및 선택적으로 70에서부터 80 까지이다.

[0191] 폴리머는 하나 또는 그 이상의 응집 억제제들을 포함할 수 있다. 하나 또는 그 이상의 응집 억제제들은 하나 또는 그 이상의 또는 더 많은 계면 활성제들, 및 하나 또는 그 이상의, 때로는 이 분야 기술에 익숙한 사람들에게는 "콜로이드"로 알려진, 수용성 폴리머들을 포함할 수 있다. 응집 억제제들은 폴리머입자들의 응집을 억제하여 에멀전을 안정화 시킨다.

[0192] 선택적으로, 계면 활성제는 음이온, 비이온, 또는 양이온이다.

[0193] 계면활성제는 모노머들의 총 무게에 근거하여 (즉 에스터-함유 모노머(들) 및 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포나마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 모노머(들)) 선택적으로 0에서 20wt% 까지, 바람직하게는 0 에서 10wt% 까지, 더 바람직하게는 0 에서 5wt% 까지 무게의 일부 양을 사용할 수 있다. 계면활성제의 양은 위에서 정의 한대로 모노머들의 총 무게에 근거하여 선택적으로 0.1wt%, 선택적으로 0.5wt% 및 선택적으로 1wt%부터 포함될 수 있다. 계면활성제의 양은 총 모노머의 무게에 근거하여 선택적으로 2wt% 까지, 선택적으로 3wt% 까지, 선택적으로 5wt% 까지, 선택적으로 10wt% 까지 포함될 수 있다. 폴리머는 계면활성제 없이도

합성될 수 있다.

- [0194] 하나 또는 그 이상의 계면활성제들 대신 또는 이외에 하나 또는 그 이상의 콜로이드들도 사용될 수 있다. 적절한 콜로이드들에는 부분적으로 아세틸화된 폴리비닐 알코올, 카제인, 하이드록시에틸 스타치, 카복시메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 및 검 아라빅과 같은 폴리하이드록시 화합물들이 포함된다. 하나 또는 그 이상의 콜로이드들에는 폴리 비닐 알코올이 포함 될수도 있다. 일반적으로 이러한 보호적인 콜로이드들은 위에서 언급한 대로 총 모노머들의 무게에 근거하여 0 에서부터 10wt% 까지, 선택적으로 0 에서부터 5wt%까지의 양이 사용될수 있다. 콜로이드의 양은 위에서 정의 한대로 모노머들의 총 무게에 근거하여 선택적으로 0.1wt%, 선택적으로 0.5wt% 및 선택적으로 1wt%부터 포함될 수 있다. 계면활성제의 양은 총 모노머의 무게에 근거하여 선택적으로 2wt% 까지, 선택적으로 3wt% 까지, 선택적으로 5wt% 까지, 선택적으로 10wt% 및 선택적으로 20wt%까지 포함될수 있다. 폴리머는 콜로이드 없이도 합성될 수 있다.
- [0195] 위에 언급된 폴리머는 가수분해가 안되어도 현탁중합반응의 제 2차 현탁제로 성공적으로 사용될 수 있다는 것이 발견되었다. 가수분해 단계를 제거함으로써, 생산되는 최종 생산물의 톤당 적은 양의 비닐 아세테이트가 요구된다. 즉, 이 공정은 가수분해 공정을 통해 부분적으로 가수분해된 폴리비닐 아세테이트 2차 현탁제 생산하는 기존 공정보다 훨씬 원소 효율적인 공정이다.
- [0196] 폴리머는 에멀전 형태로 존재할 수 있다. 폴리머 입자의 크기는 선택적으로 40nm 내지 1000nm, 선택적으로 100nm 내지 800nm 및 선택적으로 200nm 내지 600nm 이다.
- [0197] 입자 크기는 어떠한 적절한 기술이든 사용하여 측정할 수 있다, 그러나 전형적으로 에멀전 입자들의 선명도-평균(intensity-average) 직경을 사용하여 측정한다. 이 방법은 온도 25℃에서 Zetasizer Nano-S®(말번 장비회사(Malvern Instruments Ltd))를 사용하여 Zetasizer 6.2® 소프트웨어를 사용하여 다이내믹 라이트 스캐터링(DLS)으로 측정되었다. 이 기기는 말번 장비회사(Malvern Instruments Ltd)에서 제공하는 물에서의 입자 크기 220 ±6nm를 보여주는 표준 폴리스타이렌 라텍스로 검정한다. 측정하기 전에 샘플은 디이온화된 물로 희석시킨다.
- [0198] 에멀전은, 초기에 만들어졌을 때는, 선택적으로 총 고체의 양의 적어도 5%, 선택적으로 적어도 15%, 선택적으로 적어도 35%, 선택적으로 70% 미만, 선택적으로 65% 미만 및 선택적으로 60% 미만을 가진다. 에멀전은 선택적으로 현탁중합제에 첨가 되기전에 희석된다.
- [0199] 선택적으로, 에멀전은 만들 때는 휘발성 성분들을 제거시켜 농축시킬 수 있다. 선택적으로 에멀전은 선행 기술에서 알려진 스프레이 건조 또는 소금을 사용한 응고 및 이어지는 여과와 같은 어떤 알려진 공정으로도 물이 없게할 수 있다. 선택적으로 건조된 폴리머는 건조된 가루가 "막힘(blocking)"이 되는 것을 방지하기 위해 칼슘 카보네이트 또는 실리카와 같은 자유 흐름제(free flow agent)와 같이 제공될 수 있다.
- [0200] 선택적으로 에멀전은 이것이 처음 만들어졌을 때의 형태로 중합반응기에 직접 첨가되어 질 수 있으며, 또는 첨가되기 전에 공정중의 물(process water)로 희석 될 수 있거나, 예를 들어 1차 현탁제 용액과 같은 어느 수용성 시약이든 이의 흐름으로 반응기에서 희석시킬 수 있다.
- [0201] 선택적으로 건조된 에멀전은 반응기에 고체재료로 직접 첨가될 수 있으며, 선택적으로 건조된 에멀전 가루는 공정의 흐름(process streams)중 하나, 예를 들어 1차 현탁제용액에 첨가될 수도 있고, 또는 에멀전으로 다시-구성되어 에멀전으로, 선택적으로 1차 현탁제 용액에 병합되어, 반응기에 첨가될 수도 있다.
- [0202] 에멀전의 pH 는, 처음에 만들어졌을 때는, 선택적으로 9 이하, 선택적으로 7.5 이하, 선택적으로 6.5 이하, 선택적으로 4 내지 6 및 선택적으로 1 내지 2가 될 수 있다. 희석된 에멀전의 pH (현탁중합시약에 첨가되는 것 같이)는 에멀전의 희석에 따라 다를 것이다. 에말전은 선택적으로 하나 또는 그 이상의 버퍼들을 포함한다. 버퍼들은 pH를 원하는 범위에 있게(예를 들어, 4 내지 6) 하며, 이렇게 함으로서 원하지 않는 폴리머의 가수분해가 일어나는 pH로 감소되는 것을 억제할 수도 있다.
- [0203] 에멀전의 점성도는 50Ps보다 적다, 선택적으로 30Ps 이하, 전형적으로 5Ps 미만, 전형적으로 1P 미만이다. 점성도는 Brookfield DV-ITM 비스코미터를 사용하여 스피들1(spindle 1)으로 20℃ 에서 20rpm 으로 측정한다.
- [0204] 현탁중합반응은 이 분야 기술에 익숙한 사람들에게는 잘 알려져 있으며 IUPAC에서 정의한 것이다. 현탁중합은 폴리머가 모노머 또는 모노머-용매의 작은방울로 모노머 및 형성된 폴리머에 다 비-용매인 연속 상에서 형성되어지는 중합이다. 더욱이, 작은방울은 평균 직경이 1마이크론을 넘으며, 전형적으로 5마이크론 이상이며 선택적으로 10마이크론 이상이다. 이 정의는 Pure Appl Chem, vol. 83, no. 12, pp 2229-2259, Sept. 2011, "분산상

에서의 폴리머들 및 중합의 기술 "[Terminology of polymers and polymerisation in dispersed phases (IUPAC Recommendations 2011)]"에서 발견할 수 있다. 마찬가지로, 이 분야 기술에 익숙한 사람들은 "2차 현탁제 (secondary suspending agent)"란 용어를 이해할 것이다. 의심을 피하기 위해, 2차 현탁제는 "올만의 산업화학 백과사전 5판" A21권 717-742페이지, 1992([Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, vol. A21, pages 717-742, 1992, VCH Publishers Inc]에, 특히 721-723 페이지에, 서술되어 있다. 의심을 피하기 위해, 위에 언급된 참고 문헌은 "2차 현탁제(secondary suspending agent)" 대신 "2차 보호적 콜로이드들 (secondary protective colloids)"을 의미한다. 2차 보호적 콜로이드들에 관련하여 위에 언급된 문헌에서의 교훈은 여기서도 참고의 일부분이 되었다. 2차 현탁제는 2차 안정제들로도 알려졌다.

[0205] 본 발명의 두 번째 관점에 따르면, 비닐 화합물들의 현탁중합을 위한 2차 현탁제중합 조성물을 제공하며, 이 조성물은 코폴리머의 용액 또는 에멀전을 포함하며, 이 코폴리머의 용액 또는 에멀전을 용액은 (i)적어도 하나의 에스터-함유 모노머, 하나의 모노머 당 하나의 중합가능한 탄소-탄소 이중결합과 에스터 그룹을 포함하는 에스터-함유 모노머(들)의 잔기들을 포함하며 및 (ii) 적어도 설펜네이트, 설펜 에시드, 설펜 에스터, 설펜아마이드 또는 설펜 할라이드 그룹을 포함하는 적어도 한 개의 모노머의 한 개 또는 그 이상의 잔기들, 한 모노머 당 폴리머 가능한 탄소-탄소 이중결합과 설펜네이트, 설펜 에시드, 설펜 에스터그룹, 설펜아마이드 또는 설펜 할라이드 그룹을 포함하고 있는 설펜네이트, 설펜 에시드, 설펜 에스터그룹, 설펜아마이드 또는 설펜 할라이드 그룹 포함하는 모노머(들)을 포함하며, 이 폴리머는 선택적으로 부분적으로 가수분해되어 상기 에스터그룹들의 일정 부분은 알코올 그룹들을 형성하고, 이 폴리머의 가수분해 정도는 0에서 60 mol% 인것을 포함한다.

[0206] 본 발명의 두 번째 관점에서 2차 현탁제 조성물에 사용되는 폴리머는 본 발명의 첫 번째 관점에서의 폴리머 사용과 관련하여 위에서 서술된 특징들을 포함할 수 있다. 마찬가지로, 사용되는 에멀전은 본 발명의 첫 번째 관점과 관련 되어 위에서 서술된 특징들을 포함할 수 있다. 예를 들어, 폴리머는 에멀전 중합으로 만들어질 수 있다. 만약 폴리머가 에멀전 중합으로 만들어지면, 그때는 폴리머는 씨드 (seed)를 포함할 수 있다.

[0207] 본 발명의 세 번째 관점에 따라, 현탁 중합 반응 조성물을 제공하며, 이 조성물은 다음을 포함한다;

[0208] 하나 또는 그 이상의 모노머들의 분산된 작은방울이 중합되는 연속 상;

[0209] 하나 또는 그 이상의 1차 현탁제들; 및

[0210] 적어도 코폴리머(선택적으로 코폴리머의 에멀전)를 포함하는 하나의 2차 현탁제로 이 코폴리머는(i) 적어도 하나의 에스터-함유 모노머 잔기들, 모노머 하나당 하나의 중합가능한 탄소-탄소 이중결합과 한 에스터 그룹을 포함하는 에스터-함유 모노머 잔기(들), 및 (ii) 설펜네이트, 설펜 에시드, 설펜 에스터, 설펜아마이드 또는 설펜 할라이드 그룹을 포함하는 적어도 한 개의 모노머의 한 개 또는 그 이상의 잔기들, 한 모노머당 폴리머 가능한 탄소-탄소 이중결합과 설펜네이트, 설펜 에시드, 설펜 에스터그룹, 설펜아마이드 또는 설펜 할라이드 그룹을 포함하고 있는 설펜네이트, 설펜 에시드, 설펜 에스터그룹, 설펜아마이드 또는 설펜 할라이드 그룹 포함하는 모노머(들)을 포함하며, 이 폴리머는 선택적으로 부분적으로 가수분해되어 상기 에스터그룹들의 일정 부분은 알코올 그룹들을 형성하고, 이 폴리머의 가수분해 정도는 0에서 60 mol% 인것을 포함한다.

[0211] 코폴리머는 본 발명의 첫 번째 관점에 따라 폴리머의 용도와 관련되어 서술된 특징을 가질수 있다. 예를 들어, 폴리머는 에멀전중합으로 만들어 질수 있다.

[0212] 중합될 하나 또는 그 이상의 모노머들은 중합가능한 비닐 (C=C)그룹 및 선택적으로 하나 또는 그 이상의 코-폴리머들을 포함하는 한 모노머를 포함할 수 있다. 한 예로, 모노머는 하나 또는 하나 이상의 비닐 할라이드 (비닐 클로라이드 또는 비닐리텐 클로라이드와 같은), 알케닐 알카노에이트 (비닐 아세테이트), 알킬 아크릴레이트 (에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 또는 2-에틸헥실 아크릴레이트와 같은), 알킬 메스아크릴레이트 (메틸 메스아크릴레이트 같은) 또는 아크릴로니트릴을 포함할 수 있다. 코-폴리머는 만약 존재한다면 전형적으로 "주 (메인)" 모노머보다 작은 양이 제공된다. 코-폴리머는 폴리머 체인에 따라 통계적인 분포 또는 고르지않은 (blocky) 분포로 모노머 유닛들을 가질 수 있다. 바람직하게는, 폴리(비닐 클로라이드)는 비닐 클로라이드/비닐 아세테이트 코폴리머와 같이 폴리(비닐 클로라이드)호모폴리머 및 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴 및/또는 알킬(메스)아크릴레이트를 가진 코-폴리머로부터 선택되어 진다. 예를 들어, PVC의 생산에서, 비닐 클로라이드는 비닐 아세테이트 및 비닐알코올을 포함할 수도 있는 코폴리머 보다 꽤 많은 양이 제공된다.

[0213] 1차 현탁제는 전형적으로 70-90mol% 의 가수분해 정도를 가지고(현탁제는 그러므로 폴리(비닐 아세테이트)-코-폴리(비닐 알코올))있고, 부분적으로 가수분해 되는 폴리비닐 아세테이트 또는 폴리비닐 알코올들로도 알려진

폴리비닐 아세테이트들 선택적으로 하나 또는 그 이상 포함할 수 있다. 1차 현탁제는 한 개 이상의 성분을 가질 수 있다. 선택적으로, 1차 현탁제는 하이드록시프로필 메틸 셀룰로오즈, 또는 하이드록시 에틸 셀룰로오즈의 예와 같은 셀룰로오스폴리머를 포함할 수 있다. 1차 현탁제들의 구체적인 예들은 울만의 산업화학 백과사전에 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, 1992, page 722, Table 3), 열거되어 있으며, 이의 교훈이 여기서 참고로 일부분으로 포함되었다. 1차 현탁제는 하나 또는 그 이상의 셀룰로오스-근거한 폴리머들을 포함할 수 있다. 1차 현탁제는 하나 또는 그 이상의 폴리 비닐 알코올들 및 하나 또는 그 이상의 셀룰로오스-근거한 폴리머들을 포함할 수 있다. 하나 또는 그 이상의 폴리 비닐 알코올들의 양은 전형적으로 하나 또는 그 이상의 셀룰로오스-근거한 폴리머들의 양보다 많다.

- [0214] 중합되는 모노머는 후리레디칼 중합을 사용하여 중합가능할 수 있으며, 그러므로 반응조성물은 후리레디칼 중합에 적합할 수 있다. 중합공정은 첨가 중합공정이 될수 있다. 중합공정은 조절되는 살아있는 레디칼 공정(living radical process)일 수 있다.
- [0215] 조성물은 선택적으로 하나 또는 그 이상의 기폭제들 및 더나가 하나 또는 그 이상의 2차 현탁제들을 포함한다. 연속상은 전형적으로 수성이다.
- [0216] 조성물은 선택적으로 하나 또는 그 이상의 중합될 모노머들의 무게로 100 파트, 연속상 (예, 물)의 무게로 85 내지 130 파트 (예, 무게로 90 내지 130 파트), 1 차 현탁제 무게로 0.04 내지 0.22 파트 (예, 무게로 0.05 내지 0.15), 상기 폴리머를 포함하는 상기 2차 현탁제 무게로 0.001 내지 0.20 파트, 및 기폭제 무게로 0.03 내지 0.15 파트 (예, 무게로 0.03 내지 0.12, 또는 무게로 0.03 내지 0.10 파트)를 포함 한다.
- [0217] 얻은 폴리(비닐 클로라이드) 알갱이들의 모양을 개선시키기 위해 더나가 다음과 같은 첨가제 하나 또는 그이상을 첨가할 수 있다:
- [0218] 하나 또는 그 이상의 더나가 2 차 현탁제들, 하나 또는 그 이상의 3차 현탁제들, 하나 또는 그 이상의 버퍼들, 산소, 하나 또는 그 이상의 체인-전이 또는 체인-화장제들, 및 하나 또는 그 이상의 체인-종결제들, 하나 또는 그 이상의 항산화제들, 및 하나 또는그 이상의 축적(build up) 억제제들. 1차 보호적 콜로이드들의 주 기능은 알갱이의 크기를 조절하는 것이지만, 이들은 또한 다공성 및 다른 형태적성질들에 영향을 준다. 더나가, 추가 양의 1차 현탁제 또는 다른 폴리비닐 알코올이 전체 밀도를 증강기키기 위해, 선택적으로 거품을 조절하기위해, 그리고 레진에서 열이력이 나빠지는 것을 방지하기 위해 중합 도중에 첨가될 수 있다.
- [0219] 모노머(들)에 용해되는 한 범위의 후리 레디칼 기폭제들이 사용될 수 있으며, 이 기폭제들에는 아조 기폭제들 및 벤조일 퍼옥사이드는 물론 디아세틸 퍼옥사이드들, 퍼옥사이드디카보네이트들, 및 알킬 퍼옥시에스터들이 포함된다. 다른 기폭제들의 혼합물도 또한 사용될 수 있다. 기폭제들의 구체적인 예들은 울만의 산업화학 백과사전에 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, 1992, page 723, Table 4) 열거되어 있으며, 이의 교훈이 여기서 참고로 일부분으로 포함되었다.
- [0220] 조성물은 선택적으로, 2차 현탁제보다 1차 현탁제의 무게가 더 많이 포함 된다. 조성물은 선택적으로, 1차 현탁제보다 2차 현탁제의무게가 더많이 포함된다.
- [0221] 조성물에 사용되는 1차 현탁제의 무게는 선택적으로 사용되는 2차 현탁제의 무게에 적어도 0.5 배, 선택적으로 적어도 1.0 배, 선택적으로 적어도 1.3 배, 선택적으로 적어도 1.5배, 선택적으로 적어도 1.8배, 선택적으로 적어도 2.0배, 선택적으로 적어도 10 배, 선택적으로 적어도 30 배, 선택적으로 적어도 50배 및 선택적으로 적어도 90배이다.
- [0222] 조성물은 선택적으로 중합이 될 하나 또는 그 이상의 모노머들의 무게에 대비하여 20 내지 2000ppm의 상기 2차 현탁제를 포함하며, 선택적으로 50에서부터 1000까지, 선택적으로 100에서부터 800ppm까지, 선택적으로 100에서부터 600ppm까지, 및 선택적으로 200에서부터 500ppm까지 포함된다. 계산된 ppm의 양은 폴리머의 고체 함량에 근거하였다.
- [0223] 조성물은 선택적으로 하나 또는 그 이상의 기폭제들을 포함한다. 모노머(들)에 용해되는 한 범위의 후리 레디칼 기폭제들을 현탁중합 및 대량 중합에 사용될 수 있으며, 이 기폭제들에는 아조 기폭제들 및 벤조일 퍼옥사이드는 물론 디아세틸 퍼옥사이드들, 퍼옥사이드디카보네이트들, 및 알킬 퍼옥시에스터들이 포함된다. 다른 기폭제들의 혼합물도 또한 사용될 수 있다. 기폭제들의 구체적인 예들은 울만의 산업화학 백과사전에 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, 1992, page 723, Table 4) 열거되어 있으며, 이의 교훈이 여기서 참고로 일부분으로 포함되었다.

- [0224] 위에서 언급된 대로, 중합되는 하나 또는 그 이상의 모노머들은 선택적으로 비닐 클로라이드 및 선택적으로 코폴리머를 포함한다. 이 청구서 내에서는, 폴리(비닐 클로라이드)" 라는 용어는 비닐 클로라이드의 호모폴리머는 물론 비닐 클로라이드의 코폴리머도 포함된다, 이 코폴리머는 하나 또는 그 이상의 코모노머들의 무게로 60% 까지, 전형적으로 무게로 30%까지, 바람직하게는 무게로 20%, 더 바람직하게는 무게로 17% 까지 (모노머의 총 무게에 근거하여) 포함 된다.
- [0225] 전형적으로, 이 코모노머는 비닐리덴 클로라이드, 비닐 아세테이트, 메틸 (메스)아크릴레이트, 에틸 (메스)아크릴레이트, 프로필 (메스)아크릴레이트, 부틸(메스)아크릴레이트, t-부틸(메스)아크릴레이트, 2-에틸 헥실 (메스)아크릴레이트, 하이드록시알킬 아크릴레이트, (메스)아크릴릭 에시드, (메스)아크릴로니트릴, 비닐 이소부틸 에테르, 비닐 폴루오라이드, 비닐리덴 폴루오라이드, 말레익 안하이드라이드 및 이들의 에스터들, 에틸렌, 푸로필렌, 스타이렌 및 부타디엔 및 이들의 혼합물로부터 선택 된다. 코-폴리머는 폴리머 체인에 따라 통계적인 분포 또는 고르지않은(blocky) 분포로 모노머 유닛트들을 가질 수 있다. 바람직하게는, 폴리(비닐 클로라이드)는 폴리(비닐 클로라이드)호모폴리머 및 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴 및/또는 알킬(메스)아크릴레이트를 가진 코-폴리머로부터 선택되어 진다, 그 예로 비닐 클로라이드/비닐 아세테이트코 코폴리머로, 전형적으로 중합되는 비닐 클로라이드 유닛트 무게로 83 내지 93 % 와 중합되는 비닐 아세테이트 유닛트는 무게로 17 내지 7 %를 포함한다; 비닐 클로라이드/아크릴로니트릴 코폴리머로, 전형적으로 중합되는 비닐 클로라이드 유닛트 무게로 40 내지 75 % 와 중합되는 아크릴로니트릴 유닛트 무게로 25 내지 60%를 포함한다; 및 비닐 클로라이드/알킬 (메스)아크릴레이트 코폴리머로, 전형적으로 중합되는 비닐 클로라이드 유닛트 무게로 98 내지 75 % 와 중합되는 알킬 (메스)아크릴레이트 유닛트 무게로 2 내지 25%를 포함한다. 가장 바람직하게는, 폴리(비닐 클로라이드)는 폴리(비닐 클로라이드)호모폴리머 이다.
- [0226] 본 발명의 네 번째 관점에서는 현탁중합을 사용하여 폴리머를 만드는 방법을 제공하며, 그 방법은 다음을 포함한다;
- [0227] 하나 또는 그 이상의 모노머들을 한 코폴리머 (및 선택적으로 코폴리머의 에멀전) 를 포함하는 2차 현탁제 존재하에 중합하는 것으로, 코 폴리머는 다음을 포함 한다;
- [0228] (i) 적어도 한개의 에스터-함유하는 모노머의 잔기들 포함하며, 에스터-함유하는 모노머(들)은 모노머 당 폴리머 가능한 한 개의 탄소-탄소 이중 결합과 에스터 그룹을 포함하고 (ii) 적어도 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터, 설포아마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하는 적어도 한 개의 모너머의 한개 또는 그 이상의 잔기들을 포함하며, 이 모노머(들)은 한 모노머당 폴리머 가능한 탄소-탄소 이중결합과 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터그룹, 설포아마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹을 포함하고 있는 설포네이트, 설포닉 에시드, 설포닉 에스터그룹, 설포아마이드 또는 설포닐 할라이드 그룹 포함하고, 이 폴리머는 선택적으로 부분적으로 가수분해되어 상기 에스터그룹들의 일정 부분은 알코올 그룹들을 형성하고, 이 폴리머의 가수분해 정도는 0에서 60 mol%이다.
- [0229] 이 방법은 하나 또는 그 이상의 1차 현탁제들 존재하에 하나 또는 그 이상의 모노머들을 중합하는 것을 포함할 수 있다.
- [0230] 이 방법은 하나 또는 그 이상의 기폭제들 존재하에 하나 또는 그 이상의 모노머들을 중합하는 것을 포함할 수 있다.
- [0231] 이 방법은 하나 또는 그 이상의 다음 것들의 존재하에 하나 또는 그 이상의 모노머들을 중합하는 것을 포함할 수 있다;
- [0232] 하나 또는 그 이상 더 2차 현탁제들, 하나 또는 그 이상의 3차 현탁제들, 하나 또는 그 이상의 버퍼들, 산소, 하나 또는 그 이상의 체인-전이 또는 체인-확장제들, 및 하나 또는 그 이상의 체인-종결제들, 하나 또는 그 이상의 항산화제들 및 하나 또는 그 이상의 축척 억제제.
- [0233] 상기 2차 현탁제(들)은 본 발명의 첫 번째 관점에서의 용도와 관련하여 위에서 서술된 성질들과 특징들, 및 본 발명의 두 번째 및 세 번째 관점에서의 조성물들을 가질 수 있다.
- [0234] 상기 방법은 선택적으로 반응기에 연속상을 형성하는 액체(전형적으로 물)를 초기충전하고, 선택적으로 상기 2차 현탁제 및 선택적으로 하나 또는 그 이상의 첫 번째 현탁제를 제공하는 것을 포함한다. 중합될 하나 또는 그 이상의 모노머들이 그리고 나서 초기충전에 첨가된다.
- [0235] 선택적으로, 적어도 일부의 1차 현탁제 및 선택적으로 적어도 일부의 2차 현탁제는 중합될 하나 또는 그 이상의

모노머들과 동시에, 선택적으로 연속상을 형성하고 있는 액체의 일부 또는 전부가 들어 있는 미리-가열된 반응기에 첨가될 수 있다.

[0236] 전형적으로, 반응기 내부 벽은 폴리(비닐 클로라이드)가 벽에 부착되는 것을 막기 위해 축적 억제제, 교반기, 냉각 케이지(만약 있다면), 및 흐름 조절장치(만약 있다면)로 코팅되어 있을 수도 있다.

[0237] 선택적으로, 적어도 기폭제의 일부는 물 및 하나 또는 그 이상의 1차 현탁제들과 함께 또는 중합될 하나 또는 그 이상의 모노머들이 주입 후에 첨가될 수도 있다. 반응기 충전 후 또는 충전되는 동안에 내용물들은 전형적으로 온도 40 내지 70 °C 까지 가열되며 이때 기폭제 일부의 분해가 야기될 수도 있다.

[0238] 어떤 경우들에서는, 반응은 강한 발열 반응이다, 이 경우에는 온도는 연속상 액체(선택적으로 1차 및/또는 2차 현탁제들)를 더 첨가하여 조절할 수 있거나, 또는 예를 들어 재킷, 내부 코일, 또는 응축기를 사용하여 열을 제거하여 조절할 수 있다. 교반은 반응내내 전형적으로 계속된다. 80 내지 90% 전환과 같이 전형적으로 80 내지 95%가 전환되었을 때 반응은 종료되며, 전형적으로 미리 결정된 압력에서, 보통 체인-종결제 첨가 및/또는 미반응 모노머를 배출시켜 종료된다.

[0239] 본 발명의 4번째 관점에서의 방법은 본 발명의 3번째 관점에 따른 반응조성물을 형성하는 것을 포함할수 있다.

[0240] 본 발명의 다섯 번째 관점에서는, 본 발명의 첫 번째 관점에서 2차 현탁제로서의 용도와 관련하여 정의된 대로의 폴리머(선택적으로 에멀전 중합으로 만들어진)가 제공된다. 물론 본 발명의 한 관점에 관련되어 서술된 특징은 본 발명의 다른 관점에 병합될 수 있다는 것은 고마운 일이다. 예를 들어, 본 발명의 네 번째 관점의 방법은 본 발명의 첫 번째 관점에서의 용도와 관련되어 서술된 어떤 특징도 병합할 수 있으며 반대의 경우도 마찬가지이다.

[0241] 본 발명은 지금부터 예시로만 서술될 것이다, 도 1을 참고로 첫째는 (파트 1에서)용액중합으로 만들어진 폴리머 관련하고 둘째는(파트 2에서) 에멀전 중합으로 만들어지는 폴리머에 관련되어 서술될 것이다.

[0242] 도 1은 비닐 클로라이드 모노머 (VCM)(%)가 폴리비닐 아세테이트들/알코올을 예로 사용하여 본 발명의 예에 따라 만든 폴리비닐 클로라이드 폴리머들이 시간에 따라 어떻게 변하는가를 보여준다.

[0243] 파트 1-용액 중합으로 만들어진 폴리머들

[0244] 표 1 - 비닐 아세테이트와 2-메틸-2-푸로펜-1-설포닉 에시드 소듐 염

표 1

| 생산물 | 이름 | Mw [g/mol] | 순도 [%] | CAS n° |
|--------|---------------------------|------------|--------|-----------|
| IPA | 이소프로판올 | 60.10 | ≥99 | 67-63-0 |
| MeOH | 메탄올 | 32.10 | ≥99 | 67-56-1 |
| NaMPSA | 2-메틸-2-푸로펜-1-설포닉 에시드 소듐 염 | 158.15 | 98% | 1561-92-8 |
| TBPEH | t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 | 216.30 | ≥99 | 3006-82-4 |
| VAc | 비닐 아세테이트 | 86.10 | ≥99 | 108-05-4 |

[0246] 표 1 - 재료들

[0247] 비닐 아세테이트 ("VAc")와 설포네이트 모노머, 2-메틸-2-푸로펜-1

[0248] 설포닉에시드 소듐염("NaMPSA"),의 코폴리머 가 표 2에 보여준 방법을 사용하여 합성되었다. MeOH는 메탄올, IPA는 이소프로필 알코올 및 TBPEH 는 유기 퍼옥사이드 기폭제인, t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트이다.

[0249] 간략하게, 초기단계에서는, NaMPSA, 메탄올, 이소프로필 알코올 및 비닐 아세테이트 를 반응기(1 리터 부피 반응기)에 넣고, 내용물을 교반하고, 질소를 흘려보내게 한다. 시약들은 가열시켜 환류(85oC)시켰다. 30 분동안 환류 시킨후 기폭제를 첨가하였다. 30 분 더 환류시킨후, "첨가 1" (비닐 아세테이트, 기폭제, 메탄올 및 이소프로필 알코올)이라고 라벨된 조성물 과 NaMPSA를 더 첨가(각각 별도로)하기 시작했다. 첨가 공정은 210 분 걸렸다. NaMPSA 와 "첨가 1"이라 라벨된 조성물을 다 첨가 한 후 30분후에 기폭제 를 더 첨가하고, 표 2에서 보여

주는 것과 같이 환류가 120분간 더 계속되었다.

표 2

[0250]

| | | |
|-----------------------|----------|--|
| 초기 단계 | 정량 | 방법 |
| NaMPSA (40% 물에) | 0.604 g | 달아서 반응기에 넣음 |
| MeOH | 41.67 g | 반응기 셋업, 교반기 교반을 95 rpm로 셋트, 질소 흐름 셋트시킴 |
| IPA | 91.67 g | 환류 (reflux)가 85 °C 로 표시될때까지 가열 |
| VAc | 120.02 g | |
| 기폭제 | 정량 | 방법 |
| TBPEH | 0.2748 g | 환류 시작 30분 후에 첨가 |
| 첨가 1 | 정량 | 방법 |
| VAc | 279.98 g | 기폭제 넣은후 30분 후에 첨가 1 및 첨가 2 넣기 시작 |
| TBPEH | 2.20 g | 210 분간에 걸쳐 넣기 |
| MeOH | 16.52 g | |
| IPA | 36.34 g | |
| 첨가2 | 정량 | 방법 |
| NaMPSA (40% in water) | 1.396 g | |
| 후- 첨가 | 정량 | 방법 |
| TBPEH | 0.048 g | 첨가 1 및 첨가 2 의 첨가가 완료 된 후 30분 후에 첨가 |
| | | 환류온도에서 2시간 가열 |
| | | 메탄올 증류하여 제거 |

[0251]

표 2- 2차 현탁제들로의 용도로 폴리머를 만드는데 사용되는 일반적인 방법.

[0252]

위의 방법은 여러다른 양의 NaMPSA으로, 분자량을 대략 일정하게 유지하기 위해 이소프로판올 수준조절 및, 전 환율을 모니터하면서 수행되었다.

표 3

[0253]

| 예시 번호 | 이론적 NaMPSA:VAc [% (w/w)] | 전환 [%] | K-값 |
|-------|--------------------------|--------|------|
| 1.1 | 0.2 | 100 | 19.7 |
| 1.2 | 0.5 | 100 | 22.0 |
| 1.3 | 1.0 | 99.8 | 22.2 |
| 1.4 | 2.0 | 97.5 | 24.8 |
| 1.5 | 4.1 | 86.2 | 21.0 |

[0254]

표 3 - 설포네이트 함량 대비 폴리머들의 성질들

[0255]

K- 값은, 위에 서술된 방법이지만 2% (w/v)폴리머 에틸 아세테이트 용액을 사용하여, 검량된 U-비스코미터로 1 회 점성도 측정으로 결정된다.

[0256]

용액의 점성도=기록된 (2% (w/v)용액이 흐른시간/기록된 에틸 아세테이트의 흐른시간)

[0257]

스케일-업의 폴리머 성질에 대한 효과를 조사하였으며, 그 결과들이 표 4에 보여준다. 표 2에 보여준 폴리머들을 얻기위하여 사용된 방법들이 4 리터 반응기와 시약들의 양을 4 배로 사용하여 그대로 재생되었다.

표 4

[0258]

| 예시번호 | 서술 | 이론적 NaMPSA:VAc [% (w/w)] | 전환 [%] | K-값 |
|------|----------------|--------------------------|--------|------|
| 1.6 | 예시 1.1.의 스케일-업 | 0.2 | 100 | 18.5 |

| | | | | |
|------|----------------------------------|-----|------|------|
| 1.7 | 2.15 배의 IPA를 사용한 예시 1.2 스케일-업 | 0.5 | 100 | 23.6 |
| 1.8 | 예시 1.3의 스케일-업 | 1.0 | 99.3 | 24.8 |
| 1.9 | 예시 1.4의 스케일-업 | 2.0 | 93.3 | 27.0 |
| 1.10 | 예시 1.5의 스케일-업 | 4.1 | 88.2 | 25.8 |

[0259] 표 4 -4 리터 반응기에 설포네이트 함량 대비 폴리머들의 성질들

[0260] 1 리터 스케일 및 4 리터 스케일에서 만들어진 폴리머들의 전환 수준들은 비교할 만하다. 스케일-업은 K-값을 증가시키는것으로 보여진다.

[0261] 폴리머에 병합된 실제 NaMPSA의 양은 HPLC 로 다음의 방법을 사용하여 잔여 NaMPSA 함량을 측정하여 정하였다:

[0262] 컬럼: Ascentis Express® C8 15cm*4.6mm, 2.7 μm (Sigma Supelco 에서 공급) 이동이동상: 아크릴로니트릴:미네랄제거된 물50:50 + 1 ml/리터 아세트 에시드 파장:190nm

[0263] 흐름속도:0.8ml/분

[0264] 컬럼온도:40℃

[0265] 런닝 시간:10 분

[0266] 0.1g 의 NaMPSA를 달아 100ml 볼루메트릭 플라스크 넣고 아크릴로니트릴:미네랄제거된물 50:50 용액으로 표시된 부분까지 넣어 1000ppm NaMPSA 표준을 준비하였다.이 스탭 용액으로부터 적절한 희석으로 100, 50, 10 및 5ppm NaMPSA 표준을 준비하였다. HPLC 바이알에 옮긴 이 표준들을 위의 조건들로 수행하였다.

[0267] 0.1g 의 샘플을 달아 10ml의 볼루메트릭 플라스크에 넣고, 아크릴로니트릴:미네랄 제거된 물 50:50 용액을 표시된 부분까지 넣어 샘플들은 준비하였다. 일단 샘플들이 용해되면, 이들을 Carrez® 정화 시약 키트 (Carrez® Clarification Reagent Kit (BioVision Inc.))로 처리하고, 결과로 얻어지는 침전물을 원심분리하였다. 상등액은 HPLS 바이알에 따라서 넣고 위에 조건들에서 실행하였다.

[0268] 폴리머에 병합된 NaMPSA의 퍼센트는 표 5 에서 보여준 대로 실제 NaMPSA 값 및 이론적인 NaMPSA 값으로부터 결정될 수 있다. 아래의 표 5에서 C. Ex. 1 는 비교 샘플이다.

표 5

[0269]

| 폴리머 예시 | 이론적NaMPSA 함량 [% (w/w _{VAc})] | 잔류 NaMPSA [%] | 실제 NaMPSA 함량 [% (w/w _{VAc})] | NaMPSA 병합 [%] |
|----------|--|--------------------------|--|---------------------|
| C. Ex. 1 | 0 | 0 | 0 | 100 |
| 1.1 | 0.2 | 0.002 | 0.198 | 99.0 |
| 1.7 | 0.5 | below detection limit | > 0.498 | > 99.6 |
| 1.11 | 1.3 | below detection limit | > 1.298 | > 99.8 |
| 1.12 | 1.6 | 0.01 | 1.59 | 99.4 |
| 1.4 | 2.0 | 0.43 | 1.57 | 78.5 |
| 1.13 | 3.0 | 0.03 | 2.97 | 99.0 |
| 1.5 | 4.1 | 1.31 | 2.83 | 68.4 |

[0270] 표 5 - 폴리머의 측정된 NaMPSA 함량 대 이론적 NaMPSA 함량

[0271] 표 6에서 보여주는것과 같이 위에 언급된 폴리머들의 분자량을 (수평균 분자량 M_n; 무게 평균 분자량, M_w) 측정하기 위해 GPC를 사용하였다.

표 6

| 예시 번호. | NaMPSA:VAc [% w/w] | 반응기 크기 [litre] | GPC 결과들 | | |
|----------|-----------------------|-------------------|------------------------|------------------------|-------|
| | | | M _n [g/mol] | M _w [g/mol] | PDI |
| C. Ex. 1 | 0 | 1 | 11,400 | 35,600 | 3.12 |
| Ex. 1.1 | 0.2 | 1 | 6,500 | 21,700 | 3.34 |
| Ex. 1.7 | 0.5 | 1 | 8,200 | 27,700 | 3.39 |
| Ex. 1.3 | 1.0 | 1 | 2,500 | 21,200 | 8.57 |
| Ex. 1.11 | 1.3 | 1 | 6,400 | 21,900 | 3.41 |
| Ex. 1.12 | 1.6 | 1 | 5,500 | 19,200 | 3.47 |
| Ex. 1.4 | 2.0 | 1 | 1,400 | 15,300 | 10.92 |
| Ex. 1.13 | 3.0 | 1 | 4,900 | 17,000 | 3.47 |
| Ex. 1.5 | 4.1 | 1 | 1,100 | 10,400 | 9.55 |
| Ex. 1.8 | 1.0 | 4 | 3,800 | 22,000 | 5.78 |
| Ex. 1.9 | 2.0 | 4 | 2,900 | 16,000 | 5.55 |
| Ex. 1.10 | 4.1 | 4 | 2,100 | 11,700 | 5.56 |
| C. Ex. 2 | n/a | - | 5,700 | 15,100 | 2.65 |

[0273] 표 6 - 2차 현탁제들로 사용될 코폴리머들의 분자량들

[0274] C. Ex. 2 는 Alcotex A522P® 이며, 가수분해가 낮은 표준 2차 현탁제로서, Synthomer (UK) Ltd.에서 공급된다.

[0275] Mw 및 Mn 은 크기배제크로마토그래피(SEC)(겔 삼투 크로마토그래피 GPC 로도 알려짐)로 THF용액에서 측정되었다. 샘플은 PL-GPC-50® 시스템 에 자동 샘플기로 주입시키고, 이때 안정화된 THF를 이동상으로 사용하고, 3개의 PL gel columns® 을 시리즈로 사용하였고, 각 컬럼은 300mm x 7.5mm x 10 μm 크기를 가진다. 이 시스템은 예지린트 테크놀로지 (Agilent Technologies)에서 공급되는 분자량 Mp 6,035,000 - 580g/mol 범위에 있는 폴리스타이렌 표준으로 검량하였다.

[0276] 설포네이션 수준이 높을수록 Mw 및 Mn 가 낮다는 것이 주목된다. 더우기, 다중분산지표(polydispersity index) (PDI)(Mw/Mn)가 상대적으로 높았다. 폴리머들을 테스트했을때 올리고머의 수준이 폴리머들이라고 알려진 생산물의 처방 한계에 있는 것으로 나타났다.

[0277] 예시 1.8에서 폴리머의 2차 에멀전이 생성되었다. 디스퍼밀 엘로라인 2075® 의 하이쉬어 디스퍼서[Dispermill Yellow-Line 2075® high shear disperser (Atpen Engineering NL.)}를 사용하여 2% (w/w) Alcotex® 88-47 수용액 (88mol% 가수분해된 폴리비닐 알코올로 Synthomer (UK) Ltd로부터 얻을 수 있음)을 6500 및 500 rpm 로 교반 시키면서 상의 전환이 관찰될 때까지 한 방울씩 에틸 아세테이트에 녹아 있는 예시 1.8의 폴리머 용액[50% (w/w) in ethyl acetate)]에 떨어 뜨렸다. 이렇게 얻어진 샘플은 남아 있는 에틸 아세테이트를 제거 하기위해 진공하에서 떼어내었다.

[0278] 1.B 용액중합으로 얻은 가수분해 되지 않은 코폴리머를 사용한 PVC 생산

[0279] 위에 언급된 방법에 따라 만들어진 폴리머들이 PVC 생산에 2차 현탁제로 사용되었다.

[0280] 중합은 1 리터 스테인레스 스틸 반응기에서 다음의 조건하에서 수행되었다.

표 7

| | |
|--|---------------------------------|
| 미네랄 제거된 물 | 350 g |
| 비닐 클로라이드 모노머 | 189 g |
| 디(4-tert-부틸사이클로헥실)퍼옥시디카보네이트 | 1,000 ppm (w/w) 고체로 비닐 클로라이드 위에 |
| 1차 현탁제 Alcotex [®] B72 (Synthomer (UK) Ltd.에서 공급), 가수분해정도 72.0-74.0 mole % 를 가진 폴리(비닐 알코올) 및 구획분포된 아세테이트 그룹들, 4% (w/w) 수용액 용액 | 950 ppm (w/w) 고체로 비닐 클로라이드 위에 |

| | |
|---|--------------------------------------|
| 2차 현탁제 Alcotex [®] 552P (Synthomer (UK) Ltd.에서 공급), 가수 분해 정도가 55 mole % 로 부분 가수분해된 폴리 (비닐 아세테이트), 및 무작위 분포된 아세테이트 그룹들, 40% (w/w) 수용액 또는 본 발명에서 특정한 예시의, 50-80 % (w/w) 메탄올 용액 | 450 ppm (w/w) 고체로 비닐 클로라이드 위에 |
| 소듐 바이카보네이트 (1% (w/w)메네탈제거된 물 용액) | 500-700 ppm (w/w) 고체로 비닐 클로라이드 위에 |

[0282] 표 7 - 1 리터 스케일에서의 PVC 생산의 일반적인 조건들

[0283] 미네랄이 제거된 물, 현탁제들, 버퍼 및 기폭제 모두를 1 리터 Buchi[®] 스텐레스 스틸 반응기에(이 반응기는 미리 Synthomer (UK) Ltd. 회사의 Alcotex[®] 225 축적억제제로 코팅 됨)충전시키고 장치로 어셈블하였다. 최종 알갱이 크기가 전형적인 상업적인 생산품과 일치 되도록 이 레세피들은 디자인되었다. 반응기는 그후 압력 테스트를 하고, 가스를 제거하여 대기압으로 하고 그리고 비닐 클로라이드 모노머를 질소 압력하에서 볼류메트릭 밤 (volumetric bomb)으로 충전시켰다. 비닐 클로라이드 현탁액을 750 rpm으로 교반하면서 준비하였다. 반응기는 750rpm 에서 교반시키면서 6 분내로 가열시켜 중합에 요구되는 온도 57° C 로 되게하였고, 750rpm 에서 교반은 계속시키면서 최대 압력을 기록하고 압력이 0.2 MPa 로 떨어진 후(냉각시키고 가스제거로 대기압이 되게함) 반응을 멈추게하였다. 반응기는 그 후 45분 동안 약 50 kPa의 진공에 있게하였다. 반응기 내용물들은 그 후 헐터 깔때기에 딸아 넣고 1% (w/w) 소듐 라우틸 설페이트 용액으로 두 번 세척하였다 (항정전기 처리로서). 샘플은 그후 순환 쉐인 오븐에서 50° C로 12 시간 놓아두어 건조 시켰다.

[0284] 결과로 얻어지는 PVC 샘플은 알갱이 크기(D50), 알갱이 크기 분포(GSD), 냉가소제 흡수(cold plasticiser absorption)(CPA), 크기밀도(bulk density) (BD) 및 팩킹 인자 (packing factor)(PF)들에 대해 분석되었다. 이 계수들의 측정은 아래에 논의 된다:

[0285] D50 - 이것은 알갱이 크기의 측정치이며(전형적으로 마이크론들로 주어진다), 다음과 같이 결정된다.

[0286] 12.5g의 레진을 달아 구멍이 각각 315, 250, 200, 160, 100 및 75 마이크론인 체(sieves) 및 75 마이크론 구멍의 체를 통과하는 어느것도 모으는 수집 수팬 의 스택 (stck)에 넣는다. 이 스택은 진탕기(바이브레이터)에서 안정되도록 하고 15분동안 흔든다. 각 체에 있는 레진의 무게를 기록하고, 각 값을 12.5 로 나누어 총무게 중 각 체에 걸린 부분을 측정한다. 이 값들의 로그 그래프에 플롯팅하고 무게의 50%가 도달하는 값을 정한다.

[0287] GSD - 알갱이 크기 분포. GSD 는 D50 알갱이 크기 측정에서 얻은 그래프를 사용하여 레진 무게의 16% 가 도달한 알갱이 크기, 및 레진 무게의 84%가 도달한 알갱이 크기를 측정한다. GSD 는 총 무게의 84%가 도달한 알갱이 크기와 총 무게의 16%가 도달한 알갱이 크기의 차이를 반으로 나누고 이결과를 D50로 나눈 값으로 계산한다.

[0288] BD - 크기밀도(bulk density) -일정 량의 레진을 액체상 건조기(fluid bed dryer)에 넣고 50oC 에서 1 시간 동안 건조시킨다. 레진을 1 시간 동안 냉각시킨다. 그 후 레진을 깔때기를 통해 정확히 100cm3의 스텐레스 스틸용기에 쏟아 부어 ASTM 1895B에 일치하게 한다. 날카로운 칼날로 레진 덩덕을 평평하게 하고, 용기의 무게를 단다. BD (bulk density)는 용기에 있는 무게와 부피로부터 계산 될수 있다.

[0289] CPA - CPA (cold plasticiser absorption)(냉 가소제 흡수)는 조심스럽게 2.5g 의 레진 및 4g의 디옥틸 프탈레이트 (가소제)를 달아 멤부레인을 함유하는 용기에 넣어 측정한다. 이 용기는 쉘렛을 입히고 3000rpm 에서 1 시간 동안 원심 분리시킨다 (ASTM 표준과 같은 값을 갖도록). 용기는 다시 무게를 달고 레진에 의해 흡수된 가소제의 무게를 측정한다. 레진의 무게에 대한 퍼센트 값을 계산할 수 있다.

[0290] PF - 팩킹인자(the packing fraction)는 레진의 알갱이들이 얼마나 서로 잘 팩킹되느냐의 측정 값이다. 이는 다음식으로 계산 된다:

$$PF = \frac{(1 + 0.014CPA)(0.1BD)}{1.4}$$

[0291]

[0292] 가수분해 안된 폴리비닐 아세테이트를 사용하여 생산된 PVC 폴리머들의 성질들이, C. Ex. 2 라고도 알려진, Alcotex[®] 552P, Synthomer (UK) Ltd에서 얻을 수 있는 상업적이고 전통적으로 부분 가수 분해된 폴리비닐 아세테이트 현탁제에, 근거한 실험의 수와 함께 표 8에 보여준다. 가수분해 안된 생산물들이 PVC 반응기에 메탄올 용

액의 형태로 첨가되었다. 표 8에 표시되어 있는 폴리머는 PVC 생산의 2차 현탁제로 사용 된다.

표 8

[0293]

| 예시번호 | 이론적 NaMPSA 수준 [% (w/w _{VAc})] | D ₅₀ [mm] | GSD | CPA [%] | BD [g/L] | PF |
|----------|--|-------------------------|------|------------|-------------|------|
| C. Ex. 2 | n/a | 144 | 0.32 | 33.6 | 464 | 48.7 |
| C. Ex. 2 | n/a | 129 | 0.30 | 30.4 | 485 | 49.5 |
| C. Ex. 2 | n/a | 130 | 0.28 | 29.9 | 464 | 47.7 |
| C. Ex. 1 | 0 | 168 | 0.33 | 27.1 | 493 | 48.6 |
| 1.1 | 0.2 | 134 | 0.24 | 34.3 | 469 | 49.6 |
| 1.7 | 0.5 | 126 | 0.25 | 28.7 | 473 | 47.4 |
| 1.3 | 1.0 | 167 | 0.31 | 34.1 | 448 | 47.3 |
| 1.3 | 1.0 | 164 | 0.28 | 33.1 | 477 | 49.9 |
| 1.11 | 1.3 | > 500 | N/D | N/D | N/D | N/D |
| 1.12 | 1.6 | > 500 | N/D | N/D | N/D | N/D |
| 1.4 | 2.0 | 156 | 0.30 | 33.7 | 460 | 48.4 |
| 1.4 | 2.0 | > 300 | N/D | N/D | N/D | N/D |
| 1.13 | 3.0 | >300 | N/D | N/D | N/D | N/D |
| 1.5 | 4.1 | 291 | N/D | N/D | N/D | N/D |
| 1.5 | 4.1 | > 300 | N/D | N/D | N/D | N/D |

[0294]

표 8 - 2차 현탁제 기능으로서의 1 리터 반응기에서 생산된 PVC 성질들

[0295]

N/D - 알갱이 크기 D₅₀ 가 250 마이크론보다 커서 성질들을 측정하지 않음을 표시.

[0296]

수정되지 않은 폴리비닐 아세테이트, (C.Ex.1)가 이 셋트의 실험들에서 대조군으로 사용되었다; 설포네이트 코폴리머의 첨가는 PVC 레진의 다공성을 증가시키고 알갱이 크기를 감소시켰다. 그러나 설포네이트된 코모노머의 양이 증가 함에 따라 알갱이 크기가 증가하는 경향이 있는 것이 뚜렷하다.

[0297]

만족스러운 알갱이 크기 값이 얻어진 곳에서, 가수분해 안된 설포네이트된 예시들을 C. Ex. 2 의 결과들과 비교는 견줄만한 CPA 값이 관찰되었음을 표시한다.

[0298]

CPA 값은 PVC 알갱이 내부의 접근 가능한 다공성을 반영하며, 그러므로 레진 사용시 가소성의 용이성 또는 중합 종료시 레진으로부터 VCM을 떨어뜨리는 용이성을 반영한다.

[0299]

10 리터 반응기에서 1리터 실험들과 동일한 일부의 폴리머들을 잠재적으로 2 차현탁제로 하여 스케일-업 실험이 수행되었다. 다음의 조건들이 이 스케일에서 사용되었다.

표 9

[0300]

| | |
|---|---------------------------------|
| 미네랄 제거된 물 | 3,800 g |
| 비닐 클로라이드 모노머 | 2,500 g |
| 디(4-tert-부틸사이클로헥실)퍼옥시디카보네이트, 40% (w/w)수용분산액을 4% (w/w)로 희석 | 1,000 ppm (w/w) 고체로 비닐 클로라이드 위에 |
| 1차 현탁제 Alcotex [®] B72 (Synthomer (UK) Ltd.에서 공급), 가수분해정도 72.0-74.0 mole % 를 가진 폴리(비닐 알코올) 및 구획분포된 아세테이트 그룹들, 4% (w/w) 수용액 용액 | 1,000 ppm (w/w) 고체로 비닐 클로라이드 위에 |
| 2차 현탁제 Alcotex [®] 552P (Synthomer (UK) Ltd.에서 공급), 가수 분해정도가 55 mole % 로 부분 가수분해된 폴리(비닐 아세테이트), 및 무작위 분포된 아세테이트 그룹들, 40% (w/w) 수용액 또는 본 발명에서 특정한 예시의, 4 % (w/w) 메탄올 용액 | 500 ppm (w/w) 고체로 비닐 클로라이드 위에 |
| 소듐 바이카보네이트 (1% (w/w)메네랄제거된 물 용액) | 200 ppm (w/w) 고체로 비닐 클로라이드 위에 |
| 2+3-tert-부틸-4-하이드록시아니졸 (hydroxyanisole) (0.2% (w/w) 메탄올에) | 20 ppm (w/w) 고체로 비닐 클로라이드 위에 |

[0301] 표 9 -10 리터 스케일에서의 PVC 생산의 일반적인 조건들

[0302] 압력 테스트후, 미네랄이제거된 물, 현탁제들, 및 버퍼 모두를 10 리터 스테레스 스틸 반응기에(이 반응기는 미리 Synthomer (UK) Ltd. 회사의 Alcotex® 225 축적억제제로 코팅 됨)충전시켰다. 이 레세피는 최종 알갱이 크기가 전형적인 상업적인 생산품과 일치 되도록 디자인되었다. 비닐 클로라이드 모노머를 질소 압력하에서 메스 플로 메터(mass flow meter)로 충전시켰다. 비닐 클로라이드 현탁액을 600rpm으로 교반하면서 준비하였다. 반응기는 600rpm 에서 계속 교반시키면서 온도 57° C 로 가열시켰다. 일단 배치의 내용물이 57° C에 도달되었을 때 기폭제르 질소 압력 하에서 충전시켰다.

[0303] 기폭제첨가 시 반응기 압력을 기록하고 압력이 0.2 MPa 로 떨어진 후(잠시 멈추고, 냉각시키고 가스제거로 대기압이 되게하여) 반응을 멈추게하였다. 반응기는 그 후 45분 동안 약 80 kPa의 진공에 있게하였다. 반응기 내용물들은 그 후 월터 깔때기에 딸아 넣고 1% (w/w) 소듐 라우릴 설페이트 용액으로 두 번 세척하였다 (항정전기 처리로서).

[0304] 이 실험들의 결과들을 표 10 에 보여준다.

표 10

| 예시 폴리머 번호 | 이론적 NaMPSA 수준 [% (w/w _{vac})] | D ₅₀ [mm] | GSD | CPA [%] | BD [g/L] | PF |
|-----------|---|----------------------|------|---------|----------|------|
| C. Ex. 2 | n/a | 150 | 0.30 | 30.8 | 470 | 48.0 |
| 1.1 | 0.2 | 135 | 0.25 | 27.4 | 536 | 53.0 |
| 1.1 | 0.2 | 146 | 0.26 | 25.2 | 522 | 50.4 |
| 1.7 | 0.5 | 186 | 0.33 | 28.0 | 507 | 50.4 |
| 1.3 | 1.0 | 168 | 0.35 | 28.4 | 477 | 47.7 |

[0306] 표 10 - 2차 현탁제 기능으로서 10 리터 반응기에서 생산된 PVC의 성질

[0307] 설포네이트된 폴리머들 대비 기존의 2차 현탁제들의 CPA 결과들의 비교는 크기밀도(bulk density)값들은 유사하거나 또는 높다고 하더라도 이들은 비슷하게 또는 약간 낮은 값을 나타낸다는 것을 보여준다.

[0308] 1.C -비닐 아세테이트와 NaMPSA의 부분 가수분해된 코폴리머들

[0309] 위에서 언급된 여러 폴리머들을 산 또는 염기 촉매를 사용하여 가수분해시켰다. 폴리 비닐 아세테이트의 가수분해는 이 분야 기술에 익숙한 사람들에게는 잘 알려져있다. 가수분해 관련 한 더 안내는 "폴리 비닐 알코올 개발" ("Polyvinyl alcohol developments", Edited by C.A. Finch, (C) 1992 John Wiley & Sons Ltd,)의 3장: 폴리비닐 아세테이트의 폴리비닐 알코올로의 가수분해, (F.L. Marten; C.W. Zvanut, p 57-77) 에서 찾아 볼수 있다. 얻은 가수 분해 값은 표 11에서 촉매, 시작 폴리머, 및 가수 분해 시간의 기능으로서 보여 준다.

표 11

| 예시 폴리머 번호. | 이론적 NaMPSA [% (w/w _{vac})] | 촉매 | 가수분해 수준 [%mol] | | | | |
|------------|--------------------------------------|----|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | | 30 분 | 60 분 | 90 분 | 120 분 | 150 분 |
| 1.7 | 0.5 | 산 | 27.7 | 32.4 | 38.7 | 44.6 | 48.1 |
| | | | Ex. 1.70 | Ex. 1.71 | Ex. 1.72 | Ex. 1.73 | Ex. 1.74 |
| 1.8 | 1.0 | 산 | - | 29.7 | 33.4 | 43.0 | 42.4 |
| | | | | Ex. 1.81 | Ex. 1.82 | Ex. 1.83 | Ex. 1.84 |
| 1.8 | 1.0 | 염기 | 16.2 | 23.8 | 29.7 | 33.8 | 35.0 |
| | | | Ex. 1.85 | Ex. 1.86 | Ex. 1.87 | Ex. 1.88 | Ex. 1.89 |
| 1.9 | 2.0 | 염기 | 24.1 | 31.4 | 34.4 | 34.6 | 36.6 |
| | | | Ex. 1.91 | Ex. 1.92 | Ex. 1.93 | Ex. 1.94 | Ex. 1.95 |
| 1.10 | 4.1 | 염기 | 26.2 | 31.3 | 25.2 | 25.6 | 27.4 |
| | | | Ex. 1.101 | Ex. 1.102 | Ex. 1.103 | Ex. 1.104 | Ex. 1.105 |
| 1.7 | 0.5 | 염기 | 14.5 | 17.0 | 26.5 | 20.0 | 22.0 |

| | | | | |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| Ex. 1.75 | Ex. 1.76 | Ex. 1.77 | Ex. 1.78 | Ex. 1.79 |
|----------|----------|----------|----------|----------|

[0311] 표 11 - 2차 현탁제 용도로서의 부분가수 분해된 폴리머들

[0312] 1.D 용액 중합으로 얻어진 갯분해된 코 폴리머를 사용한 PVC 생산

[0313] 표 11에서 동정된 몇몇의 예시들이 1 리터 스케일의 비닐 클로라이드 중합에서 2차 현탁제로서의 전망이 테스트되었으며, 그렇게 만들어진 PVC의 성질들이 표 12에 보여준다. 위에서 서술된 1 리터 반응기에서의 일반적인 방법이 사용되었다. 가수분해된 예시 폴리머들은 메탄올 용액들로 첨가되었다.

표 12

| 예시 폴리머 번호 | 특징 | D ₅₀ [mm] | GSD | CPA [%] | BD [g/L] | PF |
|-----------|------------------------------------|----------------------|------|---------|----------|-------|
| C. Ex. 2 | 표준 | 147 | 0.47 | 28.6 | 500 | 50.03 |
| C. Ex. 2 | 표준 | 136 | 0.36 | 30.0 | 482 | 48.91 |
| 1.73 | 0.5% (w/w) NaMPSA, 45mol% 산 가수분해 | 169 | 0.37 | 31.1 | 462 | 47.43 |
| 1.78 | 0.5% (w/w) NaMPSA, 20mol% 염기 가수 분해 | 132 | 0.24 | 30.1 | 483 | 49.03 |
| 1.86 | 1.0% (w/w) NaMPSA, 24mol% 염기 가수 분해 | 167 | 0.34 | 31.5 | 482 | 49.59 |
| 1.88 | 1.0% (w/w) NaMPSA, 34mol% 염기 가수 분해 | 171 | 0.34 | 33.3 | 493 | 51.64 |
| 1.92 | 2.0% (w/w) NaMPSA, 31mol% 염기 가수 분해 | > 300 | N/D | N/D | N/D | N/D |
| 1.94 | 2.0% (w/w) NaMPSA, 35mol% 염기 가수 분해 | 292 | N/D | N/D | N/D | N/D |

[0315] 표 12 - 부분 가수분해된 폴리머를 사용하여 만든 PVC의 성질들

[0316] N/D - 는 알갱이 크기 D₅₀ 가 250 마이크로론 보다 커서 성질이 측정되지 않음을 표시한다.

[0317] 설포네이트된 폴리머들의 CPA 값은 C. Ex. 2 대조군의 CPA 과 유사하며, 가수 분해정도가 감소 하면 감소하는 경향이 있다. 설포네이트된 폴리머들의 알갱이 크기 값은 샘플의 가수분해 정도에 의존하며, 일반적으로 가수분해 정도가 증가하면, 또한 설포네이션이 증가 하면 증가 된다. 부분 가수분해 된 폴리머들을 사용하여 생산된 PVC 들의 팩킹 부분 (packing fraction) 및 크기 밀도 (bulk density) 들은 적어도 표준 C. Ex. 2 폴리머를 사용하여 생산된 PVC의 팩킹 부분 및 크기 밀도와 유사하다.

[0318] 파트 2 -에멀전 중합으로 만들어진 폴리머들

[0319] 2.A - 에멀전 중합으로 만들어진 비닐 아세테이트와 2-메틸-2-프로펜 -1-설포닉 에시드 소듐 염의 코폴리머들.

표 13

| 생산물 | 이름 | Mw [g/mol] | 순도 [%] | CAS n° |
|-------------------------------|------------------------------|------------|--------|------------|
| AHPS | 3-알릴옥시-2-하이드록시-1-프로판설포닉 에시드 | 218.20 | 40 | 52556-42-0 |
| AMPS | 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설포닉 에시드 소듐염 | 229.23 | 50 | 5165-97-9 |
| A88-47 | 알코텍스 88-47 (Alcotex 88-47) | ~90 000 | ≥99 | 900-89-5 |
| H ₂ O ₂ | 하이들젠 퍼옥사이드 | 34.0 | 35 | 7722-84-1 |
| IPA | 이소프로판올 | 60.10 | ≥99 | 67-63-0 |
| MeOH | 메탄올 | 32.1 | ≥99 | 67-56-1 |
| NaMPSA | 2-메틸-2-프로펜-1-설포닉 에시드 소듐 | 158.1 | ≥98 | 1561-92-8 |
| NaPS | 소듐 퍼설파이트 | 238.1 | ≥98 | 7775-27-1 |

| | | | | |
|------|-------------------|--------|-----|------------|
| NDM | N-도데실 메르캅틴 | 202.4 | ≥98 | 112-55-0 |
| SB | 소듐 바이카보네이트 | 84.0 | ≥99 | 144-55-8 |
| SC | 소듐 시트레이트 | 214.1 | ≥99 | 18996-35-5 |
| SDBS | 소듐 도데실벤젠 설포네이트 | 348.5 | ≥99 | 25155-30-0 |
| SDHS | 소듐 디헥실설포석시네이트 | 388.45 | ~80 | 2373-38-8 |
| SDS | 소듐 도데실 설페이트 | 288.4 | ≥98 | 151-21-3 |
| SVS | 소듐 비닐 설페이트 | 130.10 | 25 | 3039-83-6 |
| tBHP | tert-부틸 하이드로퍼옥사이드 | 90.12 | 35 | 75-91-2 |
| VAc | 비닐 아세테이트 | 86.1 | ≥99 | 108-05-4 |
| VCM | 비닐 클로라이드 | 62.5 | ≥99 | 75-01-4 |

[0321] 표 13 - 재료들

[0322] 비닐 아세테이트("VAc")와 한 설포네이트, 2-메틸-2-푸로펜 -1-설포닉 에시드 소듐 염("NaMPSA")의 에멀전 코 폴리머들의 합성을 지금부터 서술한다.

[0323] 250g의 물(H₂O)과 필요로 하는 양의 NaMPSA 를 1 리터 반응기에 충전시키고 교반시키면서 70°C로 가열시켰다. 70°C에 도달했을 때, 10g의 NaPS (13.8% wt)의 수용액을 넣었다. 5분 후에 모노머(50g)의 IPA와 섞은 150g의 VAc와 40g의 NaPS (13.8% wt) 수용액을 별도로 한 시간에 걸쳐 천천히 첨가시켰다. 일단 이들의 첨가가 완료된 후, 50g의 물에 용해시킨 2g의 NaMPSA 용액을 반응기에 첨가시키고, 반응을 가열시키고 2시간 더 70°C에서 교반시키고, 바로 이어서 2시간 더 85°C에서('쿡킹 단계'로 알려짐) 교반시켰다.

[0324] NaMPSA의 몇몇 수준을 평가하고 그 값들을 표 2.1에 리스트하였다.

표 14

| 예시 번호. | NaMPSA:VAc [% (w/w)] | $K-v^i)$ | 최종 TSC [%] |
|-----------------------|----------------------|----------|------------|
| C. Ex. 3 | 0.3 | unstable | |
| C. Ex. 4 | 1.0 | unstable | |
| Ex. 2.1 | 1.3 | 30.3 | 23.2 |
| Ex. 2.2 | 1.7 | 36.0 | 24.1 |
| Ex. 2.3 ¹⁾ | 1.7 | 32.7 | 30.0 |
| Ex. 2.4 | 2.3 | 35.0 | 25.1 |
| Ex. 2.5 ²⁾ | 2.3 | 31.8 | 28.9 |
| Ex. 2.6 | 3.0 | 35.0 | 23.4 |
| Ex. 2.7 | 3.7 | 35.0 | 22.9 |
| Ex. 2.8 | 1.7 | 32.8 | 37.0 |

[0326] 표 14

[0327] i) MeOH에서 측정

[0328] ¹⁾ 25g의 물에 1g NaPS를 '쿡킹 단계에서 사용'

[0329] ²⁾ 4리터 반응기에서 스케일-업한 예시 4

[0330] 총고체함량(total solids content)(TSC)의 퍼센트는 IR 램프 하에서 2시간 동안 건조시키기 전과 후의 재료의 샘플의 무게로 결정하였다.

[0331]
$$TSC(\%) = \left(\frac{W3 - W1}{W2 - W1} \right) \times 100$$

[0332] 여기서

[0333] W1 = 샘플 용기의 무게

- [0334] W2 = 용기와 건조하기 전의 샘플 무게
- [0335] W3 = 용기의 무게와 건조한 후의 샘플 무게
- [0336] K-v 값은 위에서 언급된 대로 메탄올을 용매로 측정하였다.
- [0337] 위의 예시 2.8 은 VAc 를 포함하는 "씨드" 를 반응 시작시 반응기에 만들어지게 했다는 점에서 위에서 언급된 다른 예시들과 약간 다르다. 200g 물, NaMPSA (0.5g) 및 VAc (5g)을 1 리터 반응기에 충전시키고 교반하면서 70 ° C로 가열시켰다. 70° C에 도달했을 때, 4g 의 NaPS 의 수용액 (물50g)을 넣었다. 5 분 후에 모노머(50g 의 IPA 와 섞은 200g의 VAc)와 NaPS (3g) 수용액 (물 50g)을 별도로 한 시간에 걸쳐 천천히 첨가시켰다. 일단 이들의 첨가가 완료된 후, 하이드로젠 퍼옥사이드 용액 1mL (35% wt)을 반응기에 첨가시키고, 반응을 가열 시키고 2 시간 더 70° C 에서 교반시키고, 바로 이어서 2 시간 더 85° C 에서('쿡킹 단계' 로 알려짐) 교반시켰다.
- [0338] 예시들 2.1 내지 2.8의 pH는 다소 낮은 것으로 발견되었으며 이는 상승 된 온도에서 아세테이트그룹을 하이드록실 그룹으로 가수분해 시키는 원인이 될수 있다.
- [0339] 본 발명에 따라 높은 pH 를 가진 에멀전을 생성하기 위해 폴리머들이 버퍼 존재하에 더 합성되었다(표 15).
- [0340] 사용된 일반적인 방법이 지금 서술될 것이다.
- [0341] 250g 의 물과 3.5g의 NaMPSA 를 1 리터 반응기에 교반시키면서 70° C로 가열시켰다. 70° C에 도달했을 때, 10g 의 NaPS (7.4% wt)의 수용액을 넣었다. 5 분 후에 모노머(50g 의 IPA 와 섞은 150g의 VAc)와 40g의 NaPS (7.4% wt) 수용액을 별도로 한 시간에 걸쳐 천천히 첨가시켰다. 동시에 버퍼용액을 첨가시켰다 (그러나 다른 시간 스케일로). 모노머와 NaPS의 첨가 완료후, 1mL의 하이드로젠 퍼옥사이드(H2O2)가 첨가되고, 반응은 2 시간 더 70 ° C 에서 진행시키고 바로 이어서 2 시간 더 85° C 에서 진행시켰다.

표 15

[0342]

| 예시 번호 | NaMPSA:VAc [% (w/w)] | NaPS:VAc [% (w/w)] | 버퍼:NaPS [% (w/w)] | 버퍼 첨가 | K-v ⁱ⁾ | 최종 pH |
|-------------------|----------------------|--------------------|-------------------|---------------------------|-------------------|-------|
| 2.9A | 2.30 | 5.3 | N/A | N/A | N/A | 1.7 |
| 2.9 | 1.75 | 2.0 | SB 100 SC 100 | t=30분 에 30분간 걸쳐서 주입 | 31.3 | 5.0 |
| 2.10 | 1.75 | 2.0 | SB 100 SC 100 | t=0에 1 시간 걸쳐서 주입 | 35.1 | 5.0 |
| 2.11 | 1.75 | 2.0 | SB 100 SC 100 | t=0에 2 시간 걸쳐서 주입 | NA | 5.3 |
| 2.12 ¹ | 1.75 | 2.0 | SB 100 SC 100 | t=0 에 over 2h | NA | 5.2 |
| 2.13 | 2.33 | 5.3 | SB 100 SC 100 | t=0 2 시간 걸쳐서 주입 | 26.3 | 5.3 |
| 2.14 ² | 1.75 | 2.4 | SB 67 SC 67 | t=0에 2 시간 걸쳐서 주입 | 26.8 | 6.1 |

[0343] 표 15

[0344] ⁱ⁾ MeOH 에서 측정

[0345] ¹⁾ H₂O₂ 가 첨가되지 않음

[0346] ²⁾ NaMPSA 주입: 250g H₂O, 1g NaMPS 초기. 250g VAc, 75g IPA, 50g 의 H₂O 에 있는 6g NaPS, 및 2.5g 의

NaMPSA, 4g 의 SB 및 50g H₂O 에 있는 4g의 SB 를 NaPS 용액에 한 시간에 걸쳐서 별도로 주입시켰다. 주입이 완료된 후 1mL 의 H₂O₂ 가 첨가되었고, 반응은 2시간 더 70°C 에서 및 2시간 더 85°C에서 반응되게하였다.

[0347] 표 15 에서 't=30분에서 30 분에 걸쳐서' 란 버퍼용액을 초기 모노머 및 기폭제를 충전한 후 30분지나서 첨가하기 시작하고 버퍼용액을 반응기에 30분 동안 첨가하는것으로 정의한다. 비슷하게, 't=0 분 1시간 걸쳐서'란 버퍼용액을 초기 모노머와 기폭제를 충전시킬 때 같은 시간에 첨가시키고, 버퍼용액을 1시간에 동안 반응기에 첨가하는 것으로 정의한다.

[0348] 최종 에멀전의 pH는 버퍼가 사용된 예시들에서는 5 보다 큰 것을 볼 수 있다.

[0349] 본 발명에 따라 사용되는 폴리머 에멀전의 더 예시는 NDM을 체인 전이제로 사용하여 합성되었다.

표 16

| 예시 번호 | NaMPSA:VAc [% (w/w)] | NaPS:VAc [% (w/w)] | CTA | CTA:VAc [% (w/w)] | K-v | pH |
|-------|-------------------------|-----------------------|-----|----------------------|-----|-----|
| 2.14A | 1.7 | 2.0 | NDM | 0.9 | 72 | 5.0 |

[0351] 표 16

[0352] 예시 2.14A 는 예시 2.14에 근거하였으나, NDM을 체인 전이제로 사용하였다. IPA 양을 줄이면 결과로 얻어지는 에멀전을 불안정화시키는 결과가 된다는 것이 발견되었다. IPA가 NDM로 대체되면 안정화된 에멀전이 제공되나, 결과의 폴리머들은 (예시 2.14의 폴리머는 제외하고) 메탄올에 불용성이라는 것이 발견되었다.

[0353] 위의 예시들의 에멀전들은 자체-안정화 된다, 즉 에멀전을 안정화 시키기 위해 계면활성제들 또는 콜로이드들을 첨가하지 않는다. 여러가지 면활성제들 및 콜로이드들을 사용하여 에멀전을 더 합성하였다.

[0354] 반응은 70° C 에서 250g H₂O, 3.5g NaMPSA, 1.5g 계면활성제, 150g VAc, 50g IPA, 물(H₂O) 50g 에 8g NaPS 로 수행되었다. VAc 및 IPA 용액을 1시간에 걸쳐 주입시키고, NaPS 용액도 마찬가지로 주입 시켰다. 그후, 첨가 종료시점에서 반응은 2시간 더 70oC 에서 및 2시간 더 85oC에서 반응되게하였다.

표 17

| 예시번호 | NaMPSA:VAc [% (w/w)] | 계면 활성제 | 계면 활성제:VAc [% (w/w)] | K-v ⁱ⁾ |
|-------------------|-------------------------|--------|-------------------------|-------------------|
| 2.15 ¹ | 2.3 | SDBS | 1.0 | 32.7 |
| 2.16 ² | 2.3 | SDBS | 1.0 | 32.8 |

[0356] ¹ - 예시 2.4 에 근거

[0357] ² - 예시 2.12에 근거

[0358] 표 17

[0359] SDBS 를 사용하여 형성된 에멀전은 안정한 것으로 발견되었고, 반면에 SDS 존재하에 제조된 폴리머들은 응고되었다.

[0360] 본 발명에 따른 용도를 위해 폴리머 에멀전은 폴리비닐 알코올 콜로이드, 이경우 Alcotex® 88-47 (Synthomer (UK) Ltd.에서 공급), 가수분해정도 86.7 - 88.7 mole % 및 점성도 45 - 49 mPa.s 를 가진 폴리(비닐 알코올), (4% (w/w) 수용액, 20oC) 를 사용하여 합성되었다. 콜로이드는 에멀전 포물라에 다른 방법들로 넣었다: 초기, 지연적으로 및 후-첨가 방법으로 넣었으며 그 결과는 표 18에 보여 준다.

[0361] 예시 2.17를 위해, 250g 의 물, 5g 의 VAc, 2g 의 Alcotex® 88-47 및 0.5g of NaMPSA를 1 리터 반응기에 섞고 70° C 에서 가열시켰다. 일단 70° C에 도달하면 10g의 NaPS (7.4% wt) 수용액을 넣는다. 5분 후에, 모노모 (50g 의 IPA와 섞은 200g의 VAc), 40g의 NaPS (7.4% wt) 수용액 및 4g 소듐 바아카보네이트, 4g의 소듐 시트레이트

및 3g의 NaMPSA 이 물 50g에 포함되어 있는 용액을 각각 별도로 한 시간에 걸쳐 지연 주입시킨다. 첨가들이 완료되면, 1mL의 H2O2 를 첨가하고 반응은 2 시간 더 70° C 에서 그리고 2 시간 더 85° C에서 가열 (cook)시킨다. 다른 예시들의 공정은 표 18에 보여준 대로이다.

표 18

[0362]

| 예시 번호 | | 2.17 | C. Ex. 100 ^{d)} | C. Ex. 101 ^{c)} | C. Ex. 102 ^{d)} | C. Ex. 103 ^{c)} | C. Ex. 104 ^{c)} | 2.18 | 2.19 | C. Ex. 105 ^{c)} | C. Ex. 106 ^{d)} |
|-------|--------------------------------|--------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------|--------|--------------------------|--------------------------|
| 초기 | H ₂ O [g] | 250 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| | NaMPSA [g] | 0.5 | 3.5 | 1 | 3.5 | 1 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 1.0 |
| | VAc [g] | 5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | A88 [g] | 2 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 주입 | VAc/IPA [g/g] | 200/50 | 250/75 | 250/75 | 250/75 | 250/75 | 300/75 | 150/50 | 200/50 | 250/50 | 250/50 |
| | NaPS/H ₂ O [g] | 4/50 | 6/50 | 6/50 | 6/50 | 6/50 | 6/50 | 8/50 | 8/50 | 4/50 | 4/50 |
| | SC/SB/H ₂ O [g/g/g] | 4/4/50 | 5/5/50 | 5/5/50 | 5/5/50 | 5/5/50 | 4/4/50 | - | - | 4/4/50 | 4/4/50 |
| | NaMPSA [g] | 3 | - | 2.5 | - | 2.5 | - | - | - | - | 2.5 |
| | A88/H ₂ O [g/g] | - | 2/50 | 2/50 | - | - | - | - | - | - | - |
| 후첨가 | A88/H ₂ O [g/g] | - | - | - | 2/50 | 2/50 | 4/50 | 3/50 | 2/50 | 4/50 | 4/50 |

[0363]

c) 응고됨

[0364]

d) 상온에서 저장시 불안정

[0365]

표 18

[0366]

예시 2.17의 에멀전은 TSC 35%, 95%의 전환, K-값 37, pH 5.0 를 보여준다. 표 18의 예시들과 비교예시들은 이 특별한 폴리머를 위해 초기 반응 혼합물에 일부의 콜로이드, 특히 반응이 버퍼된다면, 를 함유하는 것이 바람직하다는 것을 제시한다.

[0367]

한 에멀전은 IPA를 사용하지 않고 다른 폴리비닐 알코올 콜로이드를 사용하여 형성되었다. 예시 2.20의 에멀전 폴리머는 다음과 같이 합성되었다: 300g의 증류수 및 10g의 M5-88 (Celvol® 205 폴리비닐 알코올, Celanese corporation 에서 공급)을 1 리터 반응기 에 넣고 온도는 80° C에 셋팅 시켰다. 일단 이 온도에 도달되고 PVOH 가 완전히 용해되면, 200g 의 VAc을 ~2시간에 걸쳐 (1.79mL/분으로)첨가 시켰다. 동시에 다음의 용액들을 ~2시간에 걸쳐 (0.4mL/분으로)첨가 시킨다; i) 1g 의 NaPS 를 50g의 증류수 녹인 용액 및 ii) 1.2g 소듐 바이카보네이트, 1.2g 소듐 시트레이트, 2.5g 의NaMPSA 를 50g의 증류수에 녹인 용액. 첨가들이 완료된 후, 반응은 더 80oC에서 1 시간 더 가열(cooked) 시켰다. 에멀전 성질은 다음과 같다:

[0368]

GC: 1.5% VAc

[0369]

K-값: 74.3

[0370]

TSC: 35.8%

[0371]

pH: 4.7

[0372]

입자 크기: 440nm

[0373]

잔류 비닐 아세테이트 측정은 퍼킨엘머의 Turbomatrix® 헤드스페이스 샘플링 장치(Perkin Elmer Turbomatrix® headspace sampling device)를 사용하여 수행되었다. 0.5g/dmL 샘플을 달아 헤드스페이스 바이알에 넣었다. 1mL 의 물을 첨가 시키고 이어서 2mL 의 내부 표준(1,4-디옥산, Sigma Aldrich Co. LLC에서 공급)을 첨가시켰다. 헤드스페이스 바이알은 뚜껑을 꼭 닫고 헤드스페이스 케로졸에 넣기 전에 셰이커에 30분 동안 놓아두었다. 바이알

은 불꽃이온화 검출기(Flame Ionisation Detector) (FID)로 장치되어 있는 GC에 헤드스페이스 증기가 주입되기 전에 90oC 로 1 시간 가열시켰다.

[0374] 대체 콜로이드의 예시로, 셀룰로직 안정제가 사용되었으며, 그 조성은 (formulation) 다우 화학회사(The Dow Chemical Company)에서 공급된 하이드록시프로필 메틸 셀룰로즈 F50® 존재하에서 80° C에서 예시 2.20에 근거하였다.

표 19

| 예시 번호. | F50 [% (w/w _{VAc})] | 설포네이트드 모노머 [% (w/w _{VAc})] | TSC [%] |
|--------|-----------------------------------|--|------------|
| 2.20a | 5 | NaMPSA 1.75 | 33.5 |
| 2.20b | 2 | NaMPSA 1.75 | 33.7 |
| 2.20c | 2 | AMPS 1.75 | 33.7 |

[0376] 표 19

[0377] 본 발명에 따라 사용될 더 다른 폴리머들은 먼저 폴리비닐 아세테이트 씨드(seed)를 합성하고 그리고 나서 나머지 비닐 아세테이트, NaMPSA 및 소듐 퍼설파이트를 첨가시켜 만든다. 예시들이 표 20에 보여준다.

표 20

| 예시 번호 | 수정 | NaMPSA [% (w/w _{VAc})] | TSC _{theo} [%] | VAc _{GC} [%] | K-v ⁱ⁾ | PS [nm] |
|-------|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------|------------|
| 2.21 | 참고 | 1.75 | 35.8 | 1.53 | 74.3 | 440 |
| 2.22 | 배치로 바꿔 | 1.75 | 35.8 | 1.37 | 98.0 | 420 |
| 2.23 | 더 높은 TSC | 1.75 | 41.0 | 1.67 | 87.8 | 455 |
| 2.24 | 더 높은 NaMPSA% | 2.00 | 35.8 | NA | 94.5 | NA |
| 2.25 | SVS 0.25% (w/w _{VAc}) | 1.66 | 35.9 | 1.68 | 74.3 | 364 |
| 2.26 | SVS 1.75% (w/w _{VAc}) | 0 | 35.8 | NA | 81.9 | NA |
| 2.27 | AMPS 1.75% (w/w _{VAc}) | 0 | 35.8 | NA | 71.9 | NA |
| 2.28 | AHPS 1.75% (w/w _{VAc}) | 0 | 35.8 | NA | 80.0 | NA |
| 2.29 | MA80 1.1% (w/w _{VAc}) | 2.30 | 31.8 | 2.10 | 78 | 424 |
| 2.30 | MA80 1.1% (w/w _{VAc}) | 0 | 35.8 | 0.15 | 78 | 430 |

[0379] 표 20

[0380] SVS: 소듐 비닐 설포네이트

[0381] AHPS: 3-알릴옥시-2-하이드록시-1-푸로판설포닉 에시드

[0382] MA80: 소듐 디헥실 설포석시네이트

[0383] 표 20의 예시들은 NaMPSA 이외에 설포-함유 모노머들이 사용될 수 있다는 것을 보여준다. 표 20의 예멸전 폴리머들의 합성을 지금 아래에 서술한다.

[0384] 예시 2.21

[0385] 900g의 증류수를 4 리터 반응기에 넣고 온도는 80oC 에 셋팅 시켰다. 이 온도에 도달되면, 교반시키면서 (150rpm) 2.2g의 NaPS를 넣고 60g 의 VAc 를 ~30 분에 (2.14mL/분으로) 걸쳐 주입시켰다. 첨가가 끝나면 540g 의 VAc을 ~2시간에 걸쳐서 4.8mL/분으로 첨가시키고 동시에 다음 용액을 ~2시간에 걸쳐서 0.8mL/분으로 2 번 주입시켰다; i) 0.8g의 NaPS을 100g의 증류수에 및 ii) 0.75g의 소듐 바이카보네이트, 0.75g의 소듐 시트레이트, 10.5g의 NaMPSA 를 100g 증류수에 녹인 용액. 첨가들이 완료된 후, 반응은 80oC에서 1 시간 더 가열(cooked)

시켰다.

- [0386] 예시 2.22
- [0387] 0.75g의 소듐 시트레이트 및 0.75g의 소듐 바이카보네이트를 베치에 주입하는 것을 제외하고는 예시 2.21를 반복 한다.
- [0388] 예시 2.25
- [0389] 225g의 증류수를 1 리터 반응기에 넣고 온도는 80°C에 셋팅 시켰다. 이 온도에 도달되면, 교반 시키면서 (150rpm) 0.55g의 NaPS를 넣고, 15g의 VAc를 ~30 분에 (0.5mL/분으로) 걸쳐 주입시켰다. 첨가가 끝나면 135g의 VAc을 ~2시간에 걸쳐서 (1.2mL/분으로) 첨가시키고 동시에 다음 용액을 ~2시간에 걸쳐서 (0.2mL/분으로) 2 번 주입시켰다: i) 0.2g의 NaPS을 25g의 증류수에 및 ii) 0.2g의 소듐 바이카보네이트, 0.2g의 소듐 시트레이트, 2.5g의 NaMPSA 및 1.5g의 SVS를 25g 증류수에 녹인 용액. 첨가들이 완료된 후, 반응은 더 80°C에서 1 시간 더 가열(cooked) 시켰다.
- [0390] 예시 2.29
- [0391] 225g의 증류수, 0.2g의 소듐 바이카보네이트, 0.2g의 소듐 시트레이트를 1 리터 반응기에 넣고 온도는 80°C에 셋팅 시켰다. 이 온도에 도달되면, 교반 시키면서(150rpm) 0.55g의 NaPS를 넣고, 15g의 VAc를 ~30 분에 (0.5mL/분으로) 걸쳐 주입시켰다. 첨가가 끝나면 135g의 VAc을 ~2시간에 걸쳐서 1.2mL/분으로 첨가시키고 동시에 다음 용액을 ~2시간에 걸쳐서 0.2mL/분으로 2 번 주입시켰다: i) 0.2g의 NaPS을 25g의 증류수에, 및 ii) 3.5g의 NaMPSA 및 1.65g의 Aerosol MA-80 (소듐 디헥실 설펜소시네이트)을 25g 증류수에 녹인 용액. 첨가들이 완료된 후, 반응은 더 80°C에서 1 시간 더 가열(cooked) 시켰다.
- [0392] 예시 2.23
- [0393] 900g의 증류수, 1.3g의 소듐 바이카보네이트 및 1.3g의 소듐 시트레이트를 4 리터 반응기에 넣고 온도는 80°C에 셋팅시켰다. 이 온도에 도달되면, 교반시키면서(150rpm) 2.2g의 NaPS를 넣고 60g의 VAc를 ~30 분에 (2.14mL/분으로) 걸쳐 주입시켰다. 첨가가 끝나면 690g의 VAc을 ~2시간 40분에 걸쳐서 (4.6mL/분으로) 첨가시켰다; 동시에 다음 용액을 ~2시간 40분에 걸쳐서 (0.63mL/분으로) 2 번 주입시켰다: i) 1.1g의 NaPS을 100g의 증류수에 및 ii) 13.1g의 NaMPSA를 100g 증류수에 녹인 용액. 첨가들이 완료된 후, 반응은 80°C에서 1 시간 더 가열 (cooked) 시켰다.
- [0394] 예시 2.30
- [0395] 225g의 증류수, 0.2g의 소듐 바이카보네이트, 0.2g의 소듐 시트레이트를 1 리터 반응기에 넣고 온도는 80°C에 셋팅 시켰다. 일단 이 온도에 도달되면, 교반 시키면서(150rpm) 0.55g의 NaPS를 넣고, 15g의 VAc를 ~30 분에 (0.5mL/분으로) 걸쳐 주입시켰다. 첨가가 끝나면 135g의 VAc을 ~2시간에 걸쳐서 (1.2mL/분으로) 첨가시키고 동시에 다음 용액, 0.2g의 NaPS와 1.65g의 MA-80의 25g의 증류수용액, 을 ~2시간에 걸쳐서 0.2mL/분으로 주입시켰다. 첨가들이 완료된 후, 반응은 더 80°C에서 1 시간 더 가열(cooked) 시켰다.
- [0396] 예시 2.26
- [0397] 0.2g의 소듐 바이카보네이트, 0.2g의 소듐 시트레이트를 베치로 주입시키고 ii) 3g의 SVS (소듐 비닐 설포네이트)의 25g 증류수용액을 제외하고는 예시 2.25를 반복 한다.
- [0398] 예시 2.28
- [0399] 용액 ii) 6.5g의 3-알릴옥시-2-하이드록시-1-푸로판설포닉 에시드 (AHPS) 40%wt로 21g의 증류수의 용액을 제외하고는 예시 2.22를 반복한다.
- [0400] 예시 2.27
- [0401] 용액 ii) 5.25g의 2-아크릴아미노-2-메틸푸로판 설포닉 에시드 염(AMPS) 50%wt로 22.4g의 증류수 용액을 제외하고는 예시 2.28을 반복한다. 더 다른 실험들은 설펜-함유 모노머를 "씨드(seed)"에 병합시켜 수행하였다. 형성된 에멀전들을 안정화시키기 위해 폴리비닐 알코올이 사용되었다.
- [0402] 본 발명에 따른 용도로의 폴리머들의 더 다른 예시들은 더 높은 수준의 체이 전이제, 퍼설펜에이트를 사용하거나 또는 2차 기폭제 (하이드로젠 퍼옥사이드)를 첨가하여 합성되었다.

표 21

| 예시 번호. | 수정 | K-v |
|------------|--|-----|
| 2.22 | 참고 | 98 |
| 2.31 | NDM 0.5% (w/w _{VAc}) | 78 |
| 2.32 | NDM 0.6% (w/w _{VAc}) | 38 |
| 2.33 | NDM 1.0% (w/w _{VAc}) | 37 |
| 2.34 | NaPS 0.7% (w/w _{VAc}) | 66 |
| C. Ex. 200 | NaPS 1.0% (w/w _{VAc}) | 63 |
| C. Ex. 201 | NaPS 2.0% (w/w _{VAc}) | 54 |
| C. Ex. 202 | NaPS 5.0% (w/w _{VAc}) | 불안정 |
| 2.35 | H ₂ O ₂ 0.1% (w/w _{VAc}) | 48 |
| C. Ex. 203 | H ₂ O ₂ 0.5% (w/w _{VAc}) | 불안정 |

[0404] 표 21

[0405] 합성은 예시 2.22 에 근거하였다. 체인 전이제의 양을 증가시키면 K-값이 낮아지게되는 것으로 나타났다.

[0406] 본 발명에 따른 용도로의 폴리머들의 더 다른 예시들은 크로스-링킹 모노머, TTT (1,3,5-트리알릴-1,3,5-트리아진-2,4,6-트리온)을 사용하여 예시 2.22의 합성에 에 근거하여 합성되었다. 예시 2.36은 1% w/w TTT를 포함하고, 예시 2.37은 비닐 아세테이트위에 5% w/w TT 를 포함하며, 둘다 메탄올과 THF 에 불용성인 폴리머가 만들어진다.

[0407] 본 발명에 따른 용도로의 폴리머의 예시들은 VAc 이외의 다른 하나 또는 그 이상의 모노머들을 사용하여 합성되었으며 그 결과들은 아래 표 22에 보여진다.

표 22

| 예시 번호 | 모노머r | M _n [g/mol] | M _w [g/mol] | PDI |
|------------|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----|
| C. Ex. 300 | MMA | Unstable | | |
| 2.38 | MMA + NDM 1.75% (w/w _{MMA}) | 15,300 | 59,000 | 3.9 |
| 2.39 | MMA + BA (50/50) | 55,800 | 545,600 | 9.8 |
| 2.40 | BA | 52,300 | 487,000 | 6.3 |

[0409] 표 22

[0410] 여기서 MMA는 메틸 메스아크릴레이트이고, BA는 부틸 아크릴레이트이다. 모든 실험은 275g의 H₂O, 0.2g의 SB, 0.75g의 SC, 0.75g의 NaPS, 150g의 (혼합된) 아크릴레이트 모노머(들), 2.6g of NaMPSA)를 사용하여 80° C 에서 수행되었다.

[0411] 이 폴리머들은 메탄올에 불용성인 것으로 밝혀졌다. 그러므로 분자량 (M_w 및 M_n)데이터를 크기배제 크로마토그래피 (SEC)(겔 삼투 크로마토그래피, GPC 라고도 알려짐)로 THF 용액으로 측정했다. 샘플은 PL-GPC-50® 시스템에 자동샘플기로 주입 시켰다, 이때 안정화된 THF를 이동상으로 사용하였고 3개의 PL gel® 컬럼을 시리즈로 사용하였으며, 각 컬럼은 300mm x 7.5mm x 10 μm 크기를 가진다. 시스템은 아질런트 테크놀로지 (Agilent Technologies)에서 공급되는 Mp 분자량 6,035,000 - 580g/mol의 범위에 있는 폴리스타이렌 표준을 사용하여 검량하였다. 여기서 M_n = 수평균 분자량, M_w = 무게평균 분자량, 및 다중분산지표(polydispersity index) (PDI) 는 M_w/M_n.로 정의 한다.

[0412] 본 발명에 따른 용도로의 폴리머들의 더 다른 예시들은 씨드에 설포네이트 모노머의다른 비율, 다른 설포네이트 모노머 및 다른 고체 함량을 사용하여 합성되었다.

표 23

| 예시 번호 | 설포 모노머 [%(w/w _{VAc})] | 설포 모노머 [초기:지연 비율] | TSC [%] | k-v | pH |
|-------------|------------------------------------|----------------------|------------|------|-----|
| 2.41 | 0 | n/a | 33.0 | 61.6 | 4.7 |
| 2.42 (1) | NaMPSA; 2 | 1 : 2 | 17.1 | 49.2 | 7.0 |
| 2.43 | SVS; 2 | 1 : 2 | 36.2 | 41.6 | 4.7 |
| 2.44 | AMPS : 2 | 1 : 2 | 36.0 | 32.7 | 4.7 |
| 2.45 | NaMPSA; 2 | 2 : 1 | 35.5 | 59.7 | 4.7 |
| 2.46 | SVS; 2 | 2 : 1 | 35.5 | 45.7 | 5.0 |
| 2.47 | AMPS : 2 | 2 : 1 | 36.1 | 36.9 | 5.0 |
| 2.48 | NaMPSA: 2 | 3 : 0 | 32.0 | n/a | 5.0 |
| 2.49 | SVS; 2 | 3 : 0 | 35.4 | 37.3 | 5.0 |
| 2.50 | AMPS : 2 | 3 : 0 | 35.2 | 36.0 | 5.6 |
| 2.51 | NaMPSA: 2.5 | 1 : 2 | 32.9 | 73.0 | 5.4 |
| 2.52 | NaMPSA: 3.0 | 1 : 2 | 33.1 | 79.2 | 5.3 |
| 2.53 | NaMPSA: 5.0 | 1 : 2 | Unstable | | |
| 2.54 (2) | NaMPSA: 2 | 1 : 2 | 34.5 | 27.8 | 5.4 |
| 2.55 | NaMPSA: 2 | 1 : 2 | 48.5 | 34.6 | 5.5 |
| 2.56 (2) | NaMPSA: 2 | 1 : 2 | 48.7 | 44.5 | 5.5 |
| 2.57 (2) | AMPS:2 | 0 : 3 | 51.3 | 21.4 | 5.2 |
| 2.58 (2, 3) | AMPS:2 | - | 50.8 | 23.1 | 5.3 |
| 2.59 (2, 4) | AMPS:2 | 0 : 3 | 49.5 | 29.8 | 4.9 |

[0414] 1) pH 20% 소듐 바이카보네이트 수용액으로 조정

[0415] 2) 1% NDM %(w/w_{VAc})로

[0416] 3) 아래 설명한대로 설포네이트 모노머 첨가

[0417] 4) 아래 설명한대로 초기용액의 지연적 첨가

[0418] 표 23

[0419] 예시 2.42

[0420] 225g의 증류수, 2g의 소듐 바이카보네이트, 2g의 소듐 시트레이트 및 1g의 NaMPSA를 1리터 반응기에 넣고 온도는 80°C에 셋팅시켰다. 이 온도에 도달되면, 교반 시키면서(150rpm) 1g의 NaPS를 넣고, 15g의 VAc를 ~30분에 (0.5mL/분으로) 걸쳐 첨가시켰다. 첨가가 끝나면 135g의 VAc을 ~2시간에 걸쳐서 1.2mL/분으로 첨가시키고; 동시에 다음 용액들을 ~2시간에 걸쳐서 0.2mL/분으로 주입시켰다: i) 0.5g의 NaPS을 25g의 증류수에, ii) 2g의 NaMPSA의 25g 증류수에 녹인 용액. 첨가들이 완료된 후, 반응은 더 85°C에서 2시간 더 가열(cooked)시켰다.

[0421] 예시 2.57

[0422] 800g의 증류수, 10g의 소듐 바이카보네이트 및 10g의 소듐 시트레이트를 4리터 반응기에 넣고 온도는 80°C에 셋팅시켰다. 이 온도에 도달되면, 교반시키면서(150rpm) 6.72g의 NaPS를 넣고 48g의 VAc을 0.48g의 NDM과 함께 ~1시간에 (0.86mL/분으로) 걸쳐 첨가시켰다. 첨가가 끝나면, 912g의 VAc을 9.12g의 NDM와 함께 4시간 11분에 걸쳐서 (3.89mL/분으로) 첨가시켰다; 동시에 다음 용액들을 ~2시간에 걸쳐서 0.4mL/분으로 첨가시켰다: i) 2.88g의 NaPS을 100g의 증류수에 녹인 용액, ii) 38.4g의 AMPS를 62g 증류수에 녹인 용액. 첨가들이 완료된 후, 반응은 80°C에서 1시간 더 가열(cooked)시켰다.

[0423] 예시 2.58

[0424] 800g의 증류수, 10g의 소듐 바이카보네이트 및 10g의 소듐 시트레이트를 4리터 반응기에 넣고 온도는 80°C에 셋팅시켰다. 이 온도에 도달되면, 6.72g의 NaPS를 교반시키면서(150rpm) 넣고, 38.4g의 AMPS를 62g 증류수에 녹인 수용액을 ~5시간 11분에 걸쳐 0.3mL/분으로 첨가시켰다. 동시에 48g의 VAc을 0.48g의 NDM과 함께 ~1시간에 (0.86mL/분으로) 걸쳐 첨가시켰다. VAc-NDM 첨가 끝에, 912g의 VAc을 9.12g의 NDM와 함께 ~4시간 11분에 걸쳐서

(3.9mL/분으로) 첨가시켰고 2.88g의 NaPS의 100g의 증류수 용액을 ~2시간에 걸쳐 0.4mL/분으로 첨가시켰다. 첨가들이 완료된 후, 반응은 80°C에서 1 시간 더 가열(cooked) 시켰다.

[0425] 예시 2.59

[0426] 187g의 증류수, 1.25g의 소듐 바이카보네이트 및 1.25g의 소듐 시트레이트를 1 리터 반응기에 넣고 온도는 80°C에 셋팅시켰다. 이 온도에 도달되면, 1.58g의 NaPS를 12.5g의 증류수에 용해시키고 48g의 VAc을 0.48g의 NDM과 함께 ~ 1 시간에 (086mL/분으로) 걸쳐 교반시키면서(150rpm) 첨가시켰다. 1 시간 후, 첨가가 끝날때, 228g의 VAc을 2.28g의 NDM과 함께 ~4시간 11분에 걸쳐 첨가 시켰다; 동시에 다음 용액들을 ~4시간 11분에 걸쳐 첨가시켰다, i)0.72g NaPS의 25g 증류수용액, ii)9.6g AMPS의 15.4g 증류수 용액. 첨가들이 완료된 후, 반응은 80°C에서 1 시간 더 가열(cooked) 시켰다.

[0427] 500 리터(0.5T) 및 1000 리터(1.0T) 반응기들에서는 다른 조성들이 스케일-업되었다

표 24

| 샘플 | 반응기 | TSC [%] | RVT [cP] | pH | PS [nm] | M _n [g/mol] | M _w [g/mol] | PDI |
|------|-------|---------|----------|------|---------|------------------------|------------------------|------|
| 2.60 | 0.5 T | 35.2 | 15.0 | 4.43 | 240 | 111,900 | 1,430,100 | 12.8 |
| 2.61 | 0.5 T | 36.3 | 3.0 | 5.3 | 320 | 40,600 | 267,600 | 6.6 |
| 2.62 | 1.0 T | 36.0 | 8.0 | 5.3 | 326 | - | - | - |
| 2.63 | 1.0 T | 41.0 | 23.5 | 5.0 | 213 | 16,500 | 87,200 | 5.3 |
| 2.64 | 0.5 T | 51.0 | 33.5 | 5.1 | 312 | 19,500 | 102,300 | 5.3 |
| 2.65 | 1.0 T | 49.8 | 113.5 | 5.1 | 195 | 21,300 | 108,800 | 5.1 |
| 2.66 | 1.0 T | 53.7 | 588.0 | 5.2 | 205 | 17,200 | 117,700 | 6.9 |
| 2.67 | 1.0 T | 53.4 | 268.0 | 5.1 | 233 | 26,000 | 118,100 | 4.6 |

[0429] 표 24

[0430] 예시 2.60

[0431] 277.7kg의 증류수, 0.292kg의 소듐 바이카보네이트 및 0.292kg의 소듐 시트레이트를 반응기에 넣고 온도는 80°C에 셋팅시켰다. 이 온도에 도달되면, 6.408kg의 증류수에 용해 시킨 0.641kg의 NaPS를 교반시키면서 첨가시켰다. 17.494kg의 VAc을 ~30분에 걸쳐서 첨가시켰다. 첨가가 끝날때, 157.445kg의 VAc을 ~2시간에 걸쳐서 첨가시키고, 동시에 다음 용액들을 ~2시간에 걸쳐 첨가시켰다, i)0.233kg NaPS의 21.696kg 증류수용액, ii)7.013kg AMPS의 14.916kg 증류수용액. 첨가들이 완료된 후, 반응은 80°C에서 1 시간 더 가열(cooked) 시켰다. 65°C에서, 0.053kg의 tBHP를 충전시키고, 10분후에, 0.534kg의 증류수에 용해시킨 0.053kg의 아스코르빅 에시드를 10분에 걸쳐 첨가시켰다.

[0432] 예시 2.61

[0433] 271.59kg의 증류수, 2.355kg의 소듐 바이카보네이트 및 2.355kg의 소듐 시트레이트 및 4.716kg의 AMPS를 반응기에 넣고 온도는 80°C에 셋팅시켰다. 이 온도에 도달되었을 때, 11.773 kg의 증류수에 용해 시킨 1.177kg의 NaPS를 교반시키면서 첨가시켰다. 17.659kg의 VAc을 ~30분에 걸쳐서 첨가시켰다. 첨가가 끝날 때, 158.929kg의 VAc을 ~2시간에 걸쳐서 첨가시키고, 동시에 다음 용액들을 ~2시간에 걸쳐 첨가시켰다, i)0.589kg NaPS의 16.688kg 증류수 용액, ii) 2.359kg AMPS의 14.916kg 증류수 용액. 첨가들이 완료된 후, 반응은 80°C에서 1 시간 더 가열(cooked) 시켰다. 65°C에서 0.053kg의 tBHP를 충전시키고, 10분 후에, 0.534kg의 증류수에 용해 시킨 0.053kg의 아스코르빅 에시드를 10분에 걸쳐 첨가시켰다.

[0434] 예시 2.62

[0435] 0.5T 반응기 대신 1T 반응기로 스케일-업하여 예시 2.61를 반복하였다.

[0436] 예시 2.63

[0437] 520kg의 증류수, 4.16kg의 소듐 바이카보네이트, 4.16kg의 소듐 시트레이트를 반응기에 넣고 온도는 80°C에 셋팅시켰다. 이 온도에 도달되었을 때, 3kg의 증류수에 용해 시킨 2.8kg의 NaPS를 교반 시키면서 첨가시켰다.

0.2kg의 NDM와 섞은 20kg의 VAc을 ~1 시간에 걸쳐서 첨가시켰다. 첨가가 끝날 때, 3.8kg의 NDM과 섞은 380 kg의 VAc을 ~4시간에 걸쳐서 첨가시키고, 동시에 다음 용액들을 ~4시간에 걸쳐 첨가시켰다, i)1.2kg NaPS의 27.6kg 증류수 용액, ii) 16kg AMPS의 12.8kg 증류수 용액. 첨가들이 완료된 후, 반응은 80oC에서 1시간 더 가열(cooked) 시켰다. 65oC에서 0.15kg의 tBHP를 충전시키고 10분 후에, 2.8kg의 증류수에 용해 시킨 0.2kg의 아스코르빅 에시드를 10분에 걸쳐 첨가시켰다. 30oC에서 0.1kg의 항거품제 및 0.686kg의 H2O2를 첨가시켰다.

[0438] 예시 2.64

[0439] 215.1kg의 증류수, 2.486kg의 소듐 바이카보네이트, 2.48kg의 소듐 시트레이트를 반응기에 넣고 온도는 80oC에 셋팅시켰다. 이 온도에 도달되었을 때, 1.673kg의 NaPS를 교반 시키면서 첨가시켰다. 0.12kg의 NDM와 섞은 11.95kg의 VAc을 ~1 시간에 걸쳐서 첨가시켰다. 첨가가 끝날 때, 2.271kg의 NDM과 섞은 227.05kg의 VAc을 ~4시간에 걸쳐서 첨가시키고, 동시에 다음 용액들을 ~4시간에 걸쳐 첨가시켰다,

[0440] i)0.717kg NaPS의 16.491 kg 증류수 용액, ii) 16kg AMPS의 12.8kg 증류수 용액. 첨가들이 완료된 후, 반응은 80oC에서 1시간 더 가열(cooked) 시켰다. 65oC에서 0.089kg의 tBHP를 충전시키고 10분 후에, 0.621kg의 증류수에 용해 시킨 0.086kg의 아스코르빅 에시드를 10분에 걸쳐 첨가시켰다.

[0441]

[0442] 예시 2.65

[0443] 반응 마지막에 30oC에서 0.1kg의 항거품제 및 0.403kg의 H2O2를 첨가시킨 것을 제외하고는 0.5T 반응기 대신 1T 반응기에서 스케일-업시켜 예시 2.63을 반복하였다.

[0444] 예시 2.66

[0445] 390kg의 증류수, 5.4kg의 소듐 바이카보네이트, 5.4kg의 소듐 시트레이트를 반응기에 넣고 온도는 80oC에 셋팅 시켰다. 이 온도에 도달되었을 때, 3.64 kg의 NaPS를 교반 시키면서 첨가시켰다. 0.26kg의 NDM와 섞은 26kg의 VAc을 ~1 시간에 걸쳐서 첨가시켰다. 첨가가 끝날 때, 4.94kg의 NDM과 섞은 494kg의 VAc을 ~4시간에 걸쳐서 첨가시키고, 동시에 14.56kg의 증류수에 있는 20.8kg의 AMPS를 ~4시간에 걸쳐 첨가시켰고, 33.8kg의 증류수에 있는 1.56kg의 NaPS를 ~4시간 15분에 걸쳐 첨가시켰다. NaPS 용액 첨가가 완료된 후, 반응은 85oC에서 1시간 더 가열(cooked) 시켰다. 75oC 및 65oC에서, 0.193kg의 tBHP를 충전시키고 10분 후에, 1.352 kg의 증류수에 용해 시킨 0.169kg의 아스코르빅 에시드를 10분에 걸쳐 첨가시켰다. 30oC에서, 0.13kg의 항거품제 및 0.446kg의 H2O2를 첨가시켰다.

[0446] 예시 2.67

[0447] 390kg의 증류수, 5.4kg의 소듐 바이카보네이트, 5.4kg의 소듐 시트레이트를 반응기에 넣고 온도는 80oC에 셋팅 시켰다. 이 온도에 도달되었을 때, 3.64 kg의 NaPS를 교반 시키면서 첨가시켰다. 0.31kg의 NDM와 섞은 26kg의 VAc을 ~1 시간에 걸쳐서 첨가시켰다. 첨가가 끝날 때, 5.928kg의 NDM과 섞은 494kg의 VAc을 ~4시간에 걸쳐서 첨가시키고, 동시에 14.56kg의 증류수에 있는 20.8kg의 AMPS를 ~4시간에 걸쳐 첨가시켰고, 33.8kg의 증류수에 있는 1.56kg의 NaPS를 ~4시간 15분에 걸쳐 첨가시켰다. NaPS 용액 첨가가 완료된 후, 반응은 85oC에서 1시간 더 가열(cooked) 시켰다. 75oC에서, 0.193kg의 tBHP를 충전시키고 10분 후에, 1.352 kg의 증류수에 용해 시킨 0.156kg의 아스코르빅 에시드를 10분에 걸쳐 첨가시켰다. 30oC에서, 0.13kg의 항거품제 및 0.446kg의 H2O2를 첨가시켰다.

[0448] 일반적으로, 씨드 단계공정을 사용하여 얻은 에멀전들은 동결-해동 사이클(에멀전 샘플(2mL)을 2 시간 동안 얼리고 그 후 해동시킨다. 이 사이클을 3 번 반복하고 안정성을 육안으로 평가 한다)에 대해 좋은 안정성을 생산한다.

[0449] 더나가. 이들 에멀전들은 또한 절단 안정성을 보여 준다 [에멀전을 튜브 (직경=0.8mm)에 30%, 20% 및 10%의 TSC에서 1 시간 동안 10, 20, 30 및 40 mL/분으로 펌핑하여 측정한다 :점성도는 실험 전후에 비스코메터 (Brookfield DV-I viscometer®)를 사용하여 측정하였다. 이 측정은 25oC에서 스피ndl1 (spindle 1)으로 수행되며 안정성은 ±2mPas 내에 잔류하는 측정값으로 정의한다.

[0450] 2.B 에멀전 중합으로 얻어진 비가수분해 코폴리머를 사용한 PVC 생산

[0451] 지금 서술되는 것과 같이 위에 언급된 폴리머들은 비닐 글로라이드의 현탁중합에서 2차 현탁제로사용된다.

[0452] 반응들은 다음의 조건들을 사용하여 PVC 파이롯 플랜트(Pilot Plant) 1 리터 Buchi® 스테인레스 스틸 반응기에서 수행되었다.

[0453] 온도: 57°C

[0454] 교반기 속도: 750rpm

[0455] 교반기 타입: 표준(공급 된대로)

표 25

| | | |
|--------|---|----------------------------------|
| [0456] | 미네랄 제거된 물 | 350g |
| | 비닐 클로라이드 모노머 | 189g |
| | 디(4-tert-부틸사이클로헥실)퍼옥시디카보네이트 | 1,000 ppm (w/w) 고체로 비닐 클로라이드 위에 |
| | 1차 현탁제 Alcotex [®] B72 (Synthomer (UK) Ltd.에서 공급), 가수분해 정도 72.0-74.0 mole % 를 가진 폴리(비닐 알코올) 및 구획분포된 아세테이트 그룹들, 4% (w/w) 수용액 용액 | 1,000 ppm (w/w) 고체로 비닐 클로라이드 위에 |
| | 2차 현탁제, 본 발명의 특정한 예시 | 여러변화있는 ppm (w/w) 고체로 비닐 클로라이드 위에 |
| | 소듐 바이카보네이트 (1% (w/w)미네랄제거된 물 용액) | 800 ppm (w/w) 고체로 비닐 클로라이드 위에 |

[0457] 표 24

[0458] 미네랄이제거된 물, 현탁제들, 버퍼 및 기폭제 모두를 1 리터 Buchi® 스테인레스 스틸 반응기에(이 반응기는 미리 Synthomer (UK) Ltd. 회사의 Alcotex® 225 축적억제제로 코팅 됨)충전시키고 장치로 어샘플하였다. 최종 알갱이 크기가 전형적인 상업적인 생산품과 일치 되도록 이 레세피들이 디자인되었다. 반응기는 그 후 압력 테스트를 하고, 가스를 제거하여 대기압으로 하고 그리고 비닐 클로라이드 모노머를 질소 압력하에서 볼류메트릭 밤(volumetric bomb)으로 충전시켰다. 비닐 클로라이드 현탁액을 750 rpm으로 교반하면서 준비하였다. 반응기는 750rpm 에서 교반시키면서 6 분내로 가열시켜 중합에 요구되는 온도 57° C 로 되게하였고, 최대 압력이 기록될 때까지 이를 계속 유지시켰고, 압력이 0.2 MPa 로 떨어진 후(냉각시키고 가스제거로 대기압이 되게함) 반응을 멈추게하였다. 반응기는 그 후 45분 동안 약 50 kPa의 진공에 있게하였다. 반응기 내용물들은 그 후 필터 깔때기에 쏟아 넣고 1% (w/w) 소듐 라우릴 설페이트 용액으로 두 번 세척하였다 (항정전기 처리로서). 샘플은 그후 순환 쉘 오븐에서 50° C로 12 시간 놓아두어 건조 시켰다.

[0459] 결과로 얻어지는 PVC 샘플들은 알갱이 크기(D50), 알갱이 크기 분포(GSD), 냉가소제 흡수(cold plasticiser absorption)(CPA), 크기밀도(bulk density) (BD) 및 팩킹 인자 (packing factor)(PF)들에 대해 분석되었다. 이 계수들의 측정은 파트 1 에서 논의 된다.

표 26

| 예시 번호 | 설포모노머:VAc [% (w/w)] | D ₅₀ [mm] | GSD | CPA [%] | BD [g/L] | PF |
|----------------|---------------------|----------------------|------|---------|----------|------|
| C. Ex. 400 * | N/A | 166 | 0.26 | 23.6 | 513 | 49.7 |
| C. Ex. 2 ** | N/A | 134 | 0.38 | 29.0 | 511 | 51.4 |
| C. Ex. 401 (1) | N/A | 152 | 0.27 | 22.5 | 492 | 47.1 |
| C. Ex. 402 (2) | N/A | 224 | 0.28 | 28.2 | 547 | 54.5 |
| 2.41 | 0 | 214 | 0.61 | 27.6 | 526 | 52.1 |
| 2.2 | 1.7 | 145 | 0.29 | 21.2 | 511 | 47.8 |
| | | 159 | 0.23 | 22.2 | 533 | 51.4 |
| 2.3 | 1.7 | 126 | 0.21 | 34.1 | 467 | 49.3 |
| 2.4 | 2.3 | 124 | 0.21 | 31.3 | 461 | 47.9 |
| | | 126 | 0.20 | 32.2 | 451 | 48.7 |
| 2.5 | 2.3 | 130 | 0.21 | 34.8 | 468 | 49.9 |
| 2.6 | 3.0 | 147 | 0.25 | 28.3 | 495 | 50.9 |
| 2.7 | 3.7 | 125 | 0.20 | 23.6 | 506 | 48.7 |

| | | | | | | |
|-------|------|-----|------|------|-----|------|
| 2.10 | 1.75 | 151 | 0.24 | 28.4 | 505 | 50.4 |
| 2.14A | 1.70 | 122 | 0.21 | 33.8 | 439 | 46.2 |
| 2.15 | 2.3 | 불안정 | | | | |
| 2.17 | 1.75 | 132 | 0.22 | 35.5 | 465 | 49.8 |
| 2.18 | 2.30 | 125 | 0.20 | 31.0 | 459 | 47.1 |
| 2.19 | 1.75 | 150 | 0.40 | 33.6 | 456 | 47.9 |
| 2.20 | 1.70 | 134 | 0.21 | 29.4 | 504 | 50.8 |
| 2.21 | 1.66 | 127 | 0.19 | 28.8 | 451 | 46.2 |
| 2.24 | 2.00 | 197 | 0.22 | 23.2 | 519 | 51.9 |
| 2.25 | 2.00 | 130 | 0.21 | 29.4 | 504 | 50.8 |
| 2.26 | 1.70 | 123 | 0.21 | 27.4 | 508 | 50.2 |
| 2.27 | 1.75 | 123 | 0.22 | 33.0 | 457 | 47.7 |
| 2.28 | 1.73 | 159 | 0.25 | 26.8 | 508 | 49.8 |
| 2.29 | 3.20 | 127 | 0.20 | 31.6 | 462 | 47.7 |
| 2.30 | 0.88 | 150 | 0.40 | 28.6 | 508 | 50.8 |
| 2.32 | 1.73 | 270 | 0.18 | 24.2 | 528 | 50.5 |
| 2.39 | 1.73 | 141 | 0.25 | 29.2 | 503 | 50.6 |
| 2.42 | 2.00 | 165 | 0.25 | 25.3 | 494 | 47.8 |
| | | 176 | 0.24 | 27.4 | 483 | 47.7 |
| 2.45 | 2.00 | 169 | 0.23 | 25.4 | 517 | 50.0 |
| 2.47 | 2.00 | 163 | 0.23 | 26.2 | 500 | 48.8 |
| 2.48 | 2.00 | 126 | 0.21 | 29.6 | 481 | 48.5 |
| 2.54 | 2.00 | 126 | 0.19 | 27.0 | 477 | 47.0 |
| 2.55 | 2.00 | 130 | 0.19 | 30.0 | 474 | 48.1 |
| 2.56 | 2.00 | 164 | 0.23 | 30.1 | 450 | 46.7 |

[0461] 표 26

[0462] *2차 현탁제 없음

[0463] ** 평균 결과들

[0464] ¹. C. Ex. 401 는 고체 폴리비닐 아세테이트, M30[®], Synthomer (UK) Ltd 에서 공급, Mw = 85,000 g/mol

[0465] ². C. Ex. 402 는 아크릴릭 코폴리머 분산 acrylic co폴리머 dispersion, Plectol[®] R760, Synthomer (Deutschland) GmbH 에서 공급,

[0466] 표 26 에서, 예시 번호는 2차 현탁제로 사용되는 폴리머의 동일성을 제시하며,

[0467] 이 폴리머는 본 발명에 따른다. 폴리머는 비닐 클로라이드에 기준하여 500ppm 수준으로 충전되며, C. Ex. 402는 예외로 비닐 클로라이드에 기준하여 폴리머+안정제로 500ppm으로 충전된다.

[0468] 표 26의 데이터들은 예시들의 예멀전 폴리머들이 2차 현탁제로, 특히 비닐 클로라이드의 현탁 중합과 관련하여, 성공적으로 사용될 수 있다는 것을 명확히 보여준다. 예시들의 폴리머들을 사용하여 생산된 폴리머의 CPA 값들은 C. Ex. 2.에서와 같은 기존의 2차 현탁제를 사용하여 합성한 폴리머가 보여준 CPA 값과 견줄만하며, 많은 경우에 더 좋다.

[0469] CPA 값은 2차 현탁제에서 설퍼-함유 모노머의 양에 따라 변하는 것으로 보이며, 설퍼-함유 모노머의 함량은 약 2- 3%(w/w)가 최적값이다. 더 나아가, 예시들의 폴리머를 사용하여 만든 PVC의 알갱이 크기 분포는(GSD) 전형적으로 기존의 2차 현탁제를 사용하여 만든 PVC의 (GSD)보다 낮다.

[0470] 씨드 단계공정으로 얻은 샘플들 역시 sPVC (비닐 클로라이드 모노머의 현탁 중합)에서 테스트되었다; 그 외에, 조성에 낮은 양의 2차현탁제에 대해서도 평가되었다.

표 27

| 예시 번호. | 충전된(Charged) [ppm] | D ₅₀ [mm] | GSD | CPA [%] | BD [g/L] | PF |
|-------------|-----------------------|-------------------------|------|------------|-------------|------|
| C. Ex. 400* | 0 | 166 | 0.26 | 23.6 | 513 | 49.7 |

| | | | | | | |
|------------|-----|-----|------|------|-----|------|
| C. Ex. 2** | 500 | 134 | 0.38 | 29.0 | 511 | 51.4 |
| 2.42 | 500 | 165 | 0.25 | 25.3 | 494 | 47.8 |
| | | 176 | 0.24 | 27.4 | 483 | 47.7 |
| 2.42 | 400 | 140 | 0.34 | 30.4 | 481 | 49.1 |
| 2.42 | 310 | 124 | 0.22 | 30.0 | 493 | 50.1 |
| 2.47 | 500 | 163 | 0.23 | 26.2 | 504 | 48.9 |
| 2.47 | 400 | 127 | 0.19 | 30.4 | 471 | 48.0 |
| 2.55 | 500 | 130 | 0.19 | 30.0 | - | - |
| 2.55 | 400 | 125 | 0.19 | 32.0 | 488 | 50.4 |
| 2.55 | 350 | 123 | 0.22 | 29.2 | 459 | 46.2 |
| 2.60 | 500 | 223 | 0.62 | 26.2 | 491 | 47.9 |
| 2.60 | 300 | 123 | 0.21 | 30.2 | 499 | 50.8 |
| 2.61 | 500 | 163 | 0.22 | 25.6 | 504 | 48.9 |
| 2.61 | 400 | 127 | 0.19 | 30.4 | 471 | 48.0 |
| 2.61 | 300 | 131 | 0.15 | 29.4 | 489 | 49.3 |
| 2.62 | 400 | 122 | 0.24 | 32.8 | 482 | 50.3 |
| 2.63 | 500 | 115 | 0.25 | 34.2 | 478 | 50.5 |
| 2.63 | 400 | 121 | 0.24 | 33.8 | 468 | 49.2 |
| 2.63 (1) | 400 | 124 | 0.20 | 30.2 | 497 | 50.5 |
| 2.63 | 300 | 121 | 0.23 | 32.4 | 501 | 52.0 |
| 2.64 | 500 | 127 | 0.19 | 29.4 | 497 | 49.9 |
| 2.64 | 400 | 123 | 0.24 | 30.2 | 493 | 50.1 |
| 2.64 (1) | 400 | 124 | 0.21 | 31.6 | 495 | 51.0 |
| 2.64 | 300 | 135 | 0.24 | 29.3 | 490 | 49.4 |
| 2.65 | 500 | 114 | 0.28 | 22.6 | 520 | 48.9 |
| 2.65 | 300 | 123 | 0.22 | 20.2 | 530 | 52.7 |
| 2.66 | 500 | 130 | 130 | 32.2 | 495 | 51.3 |
| 2.66 | 400 | 135 | 135 | 29.2 | 509 | 51.2 |
| 2.66 | 300 | 137 | 0.25 | 29.8 | 512 | 51.8 |
| 2.67 | 500 | 134 | 0.21 | 29.8 | 501 | 50.8 |

[0472] 표 27

[0473] * 2차 현탁제 없음

[0474] ** 평균 결과들

[0475] (1)- MeOH에 용해된 에멀전

[0476] 표 27의 결과들은 씨드 존재하에 생산된 폴리머의 에멀전이 낮은 양들에서 잘 수행한다는 것을 제시한다.

[0477] 일반적으로, 좋은 알갱이 크기 조절이 관찰되었다. 큰 스케일 (1T)로 생산된 폴리머들은 실험실 스케일에서 생산된 폴리머들과 비슷한 방식으로 작용한다.

[0478] 본 발명의 폴리머를 사용하여 10 리터 반응기에서 PVC가 합성되었으며, 그 실험결과들이 표 28에 보여준다.

표 28

| 예시 번호o. | 충전(Charge d) [ppm] | D ₅₀ [mm] | GSD | CPA [%] | BD [g/L] | PF |
|-----------|-----------------------|-------------------------|------|------------|-------------|------|
| C. Ex. 2 | 500 | 136 | 0.27 | 30.2 | 497 | 50.5 |
| C. Ex. 2* | 500 | 135 | 0.29 | 28.8 | 505 | 50.6 |
| 2.61 | 500 | 153 | 0.24 | 27.2 | 515 | 51.0 |
| 2.61 | 400 | 139 | 0.26 | 26.4 | 523 | 51.1 |
| 2.63 | 500 | 120 | 0.25 | 27.4 | 502 | 49.6 |
| 2.63 | 400 | 171 | 0.25 | 25.8 | 543 | 52.8 |
| 2.63 | 300 | 156 | 0.24 | 26.0 | 545 | 53.1 |
| 2.64 | 500 | 138 | 0.26 | 27.4 | 533 | 52.7 |
| 2.64 | 400 | 152 | 0.26 | 25.8 | 543 | 52.8 |

| | | | | | | |
|-------|-----|-----|------|------|-----|------|
| 2.64 | 300 | 175 | 0.19 | 24.6 | 545 | 52.3 |
| 2.65 | 500 | 166 | 0.24 | 28.0 | 527 | 52.7 |
| 2.65 | 400 | 153 | 0.24 | 27.0 | 539 | 53.0 |
| 2.65* | 400 | 145 | 0.27 | 27.2 | 544 | 53.7 |
| 2.65 | 300 | 156 | 0.24 | 27.6 | 538 | 53.2 |

- [0480] * 상당수준의 산소 존재 하에서
- [0481] 표 28
- [0482] 10 리터 PVC 파이프 플랜트에서 얻은 데이터는 설폰화된 PVAc 2차 현탁제를 가진 PVC 레진으로부터 얻은 알갱이 크기 값이 130 내지 180 μm의 범위에 있음을 보여 주며, CPA 값들은 24-28%로, 이는 기존의 2차 현탁제, C. Ex. 2,에 가깝지만 이들 제조과정에서 더 좋은 원자효율의 장점을 가지며 실질적으로 용매가 없는 장점을 가진다는 것을 보여준다.
- [0483] 본 발명이 서술되고 특별한 예시들로 보여주는 동안, 이 분야기술에 익숙한 일반 사람들은 본 발명이 여기에서 보여주지 않은 많은 다른 변형들 가져오게 할 것이라는 것을 알것이다. 예시만으로, 몇 가능한 변형들을 지금 서술 한다. 위의 예시들은 폴리머들을 PVC의 제조에서 2차 현탁제들로 사용하는 것을 보여준다. 폴리머들은 다른 폴리머들을 제조하는데 사용될 수도 있다. 2차 현탁제로서 사용되는 폴리머는 위의 예시에서 서술된 조성과 다른 조성을 가질 수 있다.
- [0484] 10 리터 반응기에서 설폰화된 PVAc로 얻은 PVC 레진들에 대한 VCM 탈착 키네틱(VCM desorption kinetics)기 수행되었으며, 여러 로딩들에서 C. Ex. 301 와 비교되었다.
- [0485] 반응 후 레진은 여과 시켰고 70o C 오븐에서 건조시켰다. 샘플들을 0, 5, 15, 30, 60 및 120분에서 꺼냈다. 첫 번째 세 샘플 0, 5, 15분 샘플을 위해(0.1g의 PVC 샘플을 10mL 의 사이클로헥사논에 용해시킴), 반면에 30, 60 및 120분 샘플들에서는 0.25g 의 PVC를 10mL 의 사이클로헥사논에 용해 시켰다. 사이클로헥사논을 첨가한후 샘플은 PVC가 녹을때까지 교반시키게 놓아 두었다.
- [0486] 각 샘플에 있는 잔여 VCM을, 검출 한계 1ppm 및 정량 한계 50ppm으로 하여 GC 헤드스페이스 방법(GC headspace method)으로 측정하였다. 0.1/0.25g 의 PVC 샘플을 20mL의 헤드스페이스 바이알에 10ml의 사이클로헥산온에 용해시켰다. PDMS 카복센 SPME 화이버 (PDMS carboxen SPME fibre®)(Supelco에서 공급)를 사용하여 VCM 을 바이알의 헤드스페이스로부터 50oC 에서 30분동안 추출했다.
- [0487] SPME 화이버는 그 후 Shimadzu GC-MS® 인젝터(injector)에 3분 동안 탈착시키고 60M HP-5 (1.25mm + 1 μm)® 컬럼 (sAgilent Technologies Inc.에서 공급)을 사용하여 진행 (run)시켰다. DCM 표준들을 100-0.1ppm 에서 준비하고 Shimadzu GC-MS®에 직접 주입하고 같은 방법으로 진행시켰다.
- [0488] 여러 폴리머들을 2차 현탁제들로 사용하여 생산된 PVC 레진의 시간 대비VCM(%)을 위한 탈착실험들의 결과들도 도 1에 보여준다. (C. Ex. 2 (△ - 1 리터 반응기 (▲ - 10리터 반응기), 예시 2.61 (◆- 500ppm, 10 리터 반응기), 예시 2.64 (■ - 400ppm, 10리터 반응기, □ - 300ppm, 10리터 반응기) 및 예시 2.63 (● - 400ppm, 10L 반응기, ○- 300ppm, 10 리터 반응기).
- [0489] 도 1에 보여 준대로, 모든 샘플들은 탈착 최초 20분 동안은 그 반응이 비슷하다. 30분 및 그 다음 시점에서는 설폰화된 PVAc 의 존재하에서 생산된 PVC 레진은 표준 2차로 생산된 것보다 VCM % 값이 더 낮다. 후자의 PVC는 가장 높은 CPA를 (표 28 (30.2%))가진다는 것을 주목해야 한다. 게다가, 도 1은 VCM 탈착은 본 발명의 설폰화된 폴리머를 400ppm 또는 300ppm 로 사용하여 생산된 PVC 레진들이 더 효율적이었음을 제시한다.
- [0490] 본 청구에서 보여준 PVC 중합 예시들은 '냉 충전'이라고 알려진 형태로, 1차 및 2차 현탁제들이 충전순서 시작 할 때 존재한다. 다른 방법들도 알려졌다. 보통, 물, 보호적콜로이드(들) 및 더나가 선택적인 첨가제들이 반응기에 첫 번째로
- [0491] 충전되고 그리고 나서 액체화된 비닐 클로라이드 모노머 및 선택적인 코모노머(들)이 첨가된다. 선택적으로, 보호적 콜로이드의 충전은 수용상 일부 또는 전부를 포함하는 미리 가열된 반응기에 비닐 클로라이드 모노머와 동시에 할 수 있다.
- [0492] 선택적으로, 보호적 콜로이드의 충전은 미네랄이 제거된 뜨거운 물 일부 또는 전부와 동시에 할 수 있으며 이 때 뜨거운 물은 물, 콜로이드(들) 및 모노머(비닐 클로라이드와 같은)가 반응기에 충전되었을 때 반응기가 요구

되는 중합온도 또는 거의 가까운 온도에 있도록 수용상을 형성하게 한다. 이 공정은 '온 충전(hot charging)' 이라고도 알려졌다. 그 후 선택적으로 기폭제가 반응기에 충전된다.

- [0493] 폴리비닐 알코올 2차 현탁제는 1차 보호적 콜로이드들 및 다른 2차 및 3차 보호적 콜로이드들과 같은 다른 보호적 콜로이드들과 병행하여 사용될 수 있다. 특정한 보호적 콜로이드들의 예시들이 울만의 산업화학 백과사전에 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, 1992, page722, Table 3) 리 스트 되어 있다.
- [0494] 본 발명이 서술되고 특별한 예시들로 보여주는 동안, 이 분야기술에 익숙한 일반 사람들은 본 발명이 여기에서 보여주지 않은 많은 다른 변형들 가져오게 할 것이라는 것을 알 것이다. 예시만므로, 몇 가능한 변형들을 지금 서술한다.
- [0495] 위의 예시들은 폴리머들을 PVC의 제조에서 2차 현탁제들로 사용하는 것을 보여 준다. 폴리머들은 다른 폴리머들을 제조하는데 사용될 수도 있다.
- [0496] 2차 현탁제로서 사용되는 폴리머는 위의 예시에서 서술된 조성과 다른 조성을 가질 수 있다.
- [0497] 선행하는 서술에서는, 알려진, 분명한 또는 예견할 수 있는 것과 동등한 것들의 정수들 또는 요소들이 언급되었으며, 그런 동등한 사항들이 개별적으로 여기에서 설명된 것 같이 병합되었다. 본 발명의 진실 된 범위를 결정하기 위한 청구사항에는 참고가 있어야 하며, 이는 어떤 동등한 사항이든 포괄되도록 설명되어야 한다. 독자들이 바람직하고, 유리하고, 편리하고, 또는 이와 비슷하다 라고 서술된 본 발명의 정수들 또는 특징들이 선택적이며, 독립된 청구항들의 범위에 국한하지는 않는 다는 것을 알아주면 고마울 것이다. 게다가, 그러한 선택적인 정수들 또는 특징들은, 발명의 몇몇 예시들에서는 유익할 가능성이 있는 반면에, 바람직하지 않고, 그러므로 다른 예들에서는 없을 수도 있다는 것을 이해해야 한다.

도면

도면1

