



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년09월13일

(11) 등록번호 10-1898466

(24) 등록일자 2018년09월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 220/08 (2006.01) *C08F 2/38* (2006.01)
C08F 275/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7012731
 (22) 출원일자(국제) 2012년11월06일
 심사청구일자 2017년10월23일
 (85) 번역문제출일자 2014년05월12일
 (65) 공개번호 10-2014-0088875
 (43) 공개일자 2014년07월11일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2012/063674
 (87) 국제공개번호 WO 2013/070581
 국제공개일자 2013년05월16일
 (30) 우선권주장
 61/558,771 2011년11월11일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020080059094 A

(73) 특허권자
 롬 앤드 하스 캄파니
 미국 펜실베이니아 19426 칼리지빌 아콜라 로드 400
 (72) 발명자
 로도프스키 씨. 다미앵
 미국 펜실베이니아주 19335 다우닝타운 브룩우드
 드라이브 389
 랜드 찰스 제이.
 미국 펜실베이니아주 19125 필라델피아 밀러 스트
 리트 626
 와인스타인 배리
 미국 펜실베이니아주 19025 드레셔 블루버드 레인
 419
 (74) 대리인
 특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 폴리메타크릴산 무수물 텔로머

(57) 요약

본 발명은 중량 평균 분자량이 1,000 내지 20,000이고, 평균, 두개의 탄소 원자에 결합된 적어도 하나의 인 원자, 및 적어도 하나의 카복실산 또는 염 그룹을 가지는 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머를 제공한다.

명세서

청구범위

청구항 1

메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머를 포함하는 폴리머 조성물로서,

상기 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머가 1,000 내지 20,000의 중량 평균 분자량을 갖고, 메타크릴산 무수물 및 메타크릴산 또는 염 그룹을 가지며,

상기 하이포포스파이트가 염 형태 또는 유리 형태(free form)인,

폴리머 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 중량 평균 분자량이 2,000 내지 15,000의 범위인 폴리머 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머가 폴리머 중에 폴리머 백본의 탄소 원자에 결합된 인 원자를 평균 적어도 하나 가지는 폴리머 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머가 평균 i) 산성 중합 단위의 총 중량을 기준으로 30 내지 80%의 메타크릴산 또는 염 그룹 함유 중합 단위, 및 ii) 산성 중합 단위의 총 중량을 기준으로 평균 20 내지 70%의 메타크릴산 무수물 그룹을 가지며, 여기서 모든 백분율은 푸리에 변환 적외 (FTIR) 분광법으로 결정되는 폴리머 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 메타크릴산 무수물의 (코)텔로머가 반응물의 총 중량을 기준으로 2 내지 20 wt.%의 하이포포스파이트 화합물 또는 그의 염을 포함하는 폴리머 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 함유 (코)텔로머가 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 함유 호모텔로머 및 추가 모노머로 제조된 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 코텔로머에서 선택되는 폴리머 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 함유 (코)텔로머가 (코)텔로머 제조를 위해 사용된 하이포포스파이트를 포함하는 반응물 및 모노머의 총 중량을 기준으로 20 wt.% 초과 및 98 wt.% 이하의 메타크릴산 및 하이포포스파이트 화합물로부터 제조된 코텔로머인 폴리머 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 분말, 펠렛, 과립, 또는 비수성 담체중 현탁액의 형태인 폴리머 조성물.

청구항 9

하나 이상의 메타크릴산 (코)텔로머를 175 내지 230 °C의 온도에서 건조하는 것을 포함하는, 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 건조가 압출기, 니더 또는 니더 반응기, 유체층 건조기, 증발기, 또는 가열 믹서에서, 또는 분무 건조 후 상기한 것들 중 어느 하나에서 행해지는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 텔로머에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 메타크릴산 무수물의 포스페이트 및 하이포포스파이트 함유 텔로머 및 코텔로머, 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리(아크릴산) (pAA)과 달리, 폴리(메타크릴산) (pMAA)은 훨씬 더 높은 온도 (>200 °C)에서 사이클릭 무수물을 형성하며, 무수물은 온도가 250 °C를 넘어설 때까지 상당한 정도까지 탈카복실화하지 않고, 장기간 유지된다. 이와 같이 pMAA와 pAA는 어느 정도 열적 안정성에 현저한 차이가 있기 때문에, 두 폴리산 폴리머는 분산제로서의 상업적 용도가 서로 다르다. P-MAA는 높은 압력-온도 보일러에서 분산제로서 사용되며, pAA는 냉각수용 분산제 및 세정제 용도로서 유용하다 (Handbook of Industrial Water Conditioning, p. 90-91, 8th. Edition, 1980 Betz Laboratories, Inc., Trevose, PA). 이들 외견상 유사한 폴리산 폴리머를 비교한 공지의 열적 연구에 의하면, 분자량이 100,000을 초과하고 250,000 달톤에 가까운 고분자량 부가 폴리머는 그의 제조방법에서, 예컨대 연쇄 이동제(chain transfer agent)를 사용하여서는 분자량이 조절되지 않는 것으로 분석되었다.

[0003] 특정의 유용한 폴리(메타크릴산) (pMAA) 폴리머 및 코폴리머는 시멘트 혼합물용 감수성 초가소화제로서 사용되고 있다. 이러한 (pMAA) 폴리머 및 코폴리머는 일반적으로 분자량이 100,000 달톤 훨씬 아래이고, (pMAA) 폴리머 및 코폴리머 상에 알킬 캡핑된 폴리(에틸렌 글리콜) 에스테르 측쇄를 포함하는 것으로 알려져 있다. 통상, 이러한 초가소화제는 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트와 메타크릴산 (MAA)의 공중합에 의해서나, (pMAA) 폴리머 및 코폴리머 제조 후 pMAA의 메틸 캡핑된 폴리글리콜 에스테르화에 의해 제조된다. 공지된 (pMAA) 폴리머 및 코폴리머는 분자량이 15,000 달톤 미만인 폴리머를 제공하기 위해 항상 함유 연쇄 이동 중합 또는 고농도 개시제 (>>> 0.01%)로 제조된다. 그러나, 이러한 폴리머는 열적 안정성이 없어서 그의 처리 유연성을 크게 제한하고, 그로부터 초가소화제를 만들 수 있는 용이성을 제한한다.

[0004] Coatex S.A.S. 소속의 수아우(Suau) 등에 의한 미국 특허 공보 제2010/0273923A호에 (메트)아크릴카복실 그룹 함유 폴리머 상에 폴리옥시알콕실화 측부 그룹을 항산화제의 존재 하에 건조 상태로 그래프팅하는 것이 개시되었다. 이 방법은 용매의 부재 하에 고 생산량으로 저비용 신속 처리가 가능하다고 언급되어 있다. (메트)아크릴 폴리머는 건조기에서 분무화에 의해 스프레이 건조된다. 수아우 등에 의한 (pMAA) 폴리머 및 코폴리머의 제조방법은 특별히 제한되지 않았고 ([0030] 참조), 열 안정성 문제가 있는 폴리머를 제공할 것으로 예상된다. 또한, 비용이 많이 드는 항산화제의 사용을 필요로 하여 상기 수아우에 의해 개시된 방법은 제안된 것보다 실제로 덜 바람직하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명자들은 열경화성 결합제에 유용하고 초가소화제, 리올로지 개질제 (rheology modifier) 및 콜로이드성 안정화제로서 사용되는 것과 같은 빗살모양 폴리머의 제조를 위해 수월하게 변형될 수 있는 열적으로 안정한 폴리머를 제공하는 문제를 해결하기 위해 모색하였다.

과제의 해결 수단

[0006] 발명의 설명

[0007] 본 발명은 중량 평균 분자량 (Mw)이 1,000 내지 20,000, 또는, 바람직하게는 2,000 이상, 또는, 바람직하게는 15,000 이하, 또는, 더욱 바람직하게는 10,000 이하인 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머를 포함하는 폴리머 조성물을 제공한다.

[0008] 본 발명에 따라, 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머는 카복실산 또는 염 그룹을 포함한다. 이 (코)텔로머는 평균 i) 산성 중합 단위의 총 중량을 기준으로 30 내지 80%, 바람직하게는 50% 미만 또는, 바람직하게는 35% 이상의 카복실산 또는 염 그룹 함유 중합 단위, 및 ii) 산성 중합 단위의 총 중량을 기준으로 20 내지 70%의 무수물 그룹을 포함하며, 여기서 모든 백분율은 푸리에 변환 적외 (FTIR) 분광법으로 측정된다.

[0009] 바람직하게는, 본 발명의 하이포포스파이트 (코)텔로머는 ³¹P NMR에 의해 결정된 것으로, 폴리머중에 말단 또

는 펜던트 그룹으로서 폴리머 백본의 탄소 원자에 결합된 인 원자를 평균 적어도 하나 가진다. 폴리머 백본중 적어도 하나의 인 원자는 예컨대 디알킬 포스피네이트와 같이, 탄소 사슬을 따라 포스파이트로서 2개의 탄소 원자에 결합될 수 있다.

- [0010] 본 발명에 따라, 메타크릴산 무수물의 (코)텔로머는 (코)텔로머 제조를 위해 사용된 반응물(즉, 모노머, 하이포포스파이트 화합물 및 연쇄 이동제)의 총 중량을 기준으로 2 내지 20 wt.%, 바람직하게는 4 wt.% 이상, 또는, 바람직하게는 15 wt.% 이하의 하이포포스파이트 화합물 또는 그의 염, 예를 들어, 소듐 하이포포스파이트를 포함한다.
- [0011] 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 함유 (코)텔로머는 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 함유 호모텔로머, 즉, 메타크릴산 및 하이포포스파이트 화합물의 반응물 만으로 만들어진 것, 및 추가의 모노머로 만들어진 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 코텔로머에서 선택된다.
- [0012] 본 발명에 따라, 메타크릴산 무수물의 코텔로머는 (코)텔로머 제조를 위해 사용된 하이포포스파이트를 포함하는 반응물 및 모노머의 총 중량을 기준으로 20 wt.% 초과 및 98 wt.% 이하, 바람직하게는 40 wt.% 이상, 또는, 더욱 바람직하게는 60 wt.% 이상의 메타크릴산과 하나 이상의 하이포포스파이트 화합물로부터 제조된 텔로머를 포함한다.
- [0013] 본 발명의 폴리머 조성물은 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머의 분말, 펠렛, 또는 그레놀(granule), 또는 비수성 담체, 예컨대 오일, 예를 들면 식물성 오일, 글리콜, 폴리글리콜, 에테르, 글리콜 에테르, 글리콜 에스테르 및 알콜중 그의 현탁물을 포함할 수 있다.
- [0014] 본 발명은 하나 이상의 메타크릴산의 (코)텔로머를 175 내지 230 °C, 바람직하게는 180 °C 이상 또는, 바람직하게는 220 °C 이하의 온도에서 건조하는 것을 포함하는, 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트(코)텔로머의 제조방법을 포함한다. 건조는 압출기, 니더 또는 니더 반응기, 유체층 건조기, 증발기, 가열 믹서 및 분무 건조 후 상기 어느 하나에서 행해질 수 있다.
- [0015] 본원에 사용된 용어 "산성 중합 단위"는 카복실산 무수물, 카복실산 및 그의 염을 가리킨다. 메타크릴산의 카복실산 무수물은 단일 (코)텔로머 사슬을 따라 인접 산성 중합 단위의 산성 작용기, 단일 (코)텔로머 사슬을 따라 원거리에 있는 산성 중합 단위의 산성 작용기, 또는 분리된 (코)텔로머 사슬의 산성 작용기로부터 형성될 수 있다.
- [0016] 본원에 사용된 용어 "모노머의 총 중량을 기준으로"란 추가 모노머, 예를 들어, 비닐 모노머의 총 중량을 가리킨다.
- [0017] 본원에 사용된 용어 "푸리에 변환 적외 (FTIR) 분광법"은 온도 가변성 Specac Golden GateTM 다이아몬드 ATR (attenuated total reflectance) 액세서리 (Specac Inc (USA) Cranston, RI), 4 cm⁻¹ 분할, 16 스캔 Happ-Genzel 아포다이제이션 및 비 영-충전의 데이터 수집 파라미터를 갖춘 ThermoNicoletTM 6700 FTIR (Thermo Fisher Scientific Waltham, MA) 분광기를 사용하여 측정되는 스펙트럼 산출을 의미한다. ATR 액세서리를 소정 온도로 예열한 후, 약 6000 달톤의 하이포포스파이트 메타크릴산 텔로머의 수용액 막을 ATR 크리스탈에 캐스팅한다. 스펙트럼이 시간에 따라 연속적으로 측정된다.
- [0018] 본원에 사용된 용어 "분자량" 또는 "Mw"는 등용매 펌프, 진공 디게서(vacuum degasser), 가변 주입 크기의 오토 샘플러(auto-sampler), 및 칼럼 히터를 구비한 Agilent 1100 HPLC 시스템(Agilent Technologies, Santa Clara, CA)을 사용하여 수성 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 결정된 중량 평균 분자량을 의미한다. 검출기로는 Refractive Index Agilent 1100 HPLC G1362A가 사용되었다. 중량 평균 분자량을 기록하기 위한 소프트웨어는 Agilent ChemStation, version B.04.02와 Agilent GPC-add on version B.01.01이었다. 칼럼 세트는 TOSOH Bioscience TSKgel G2500PWx1 7.8 mm ID X 30 cm, 7 μm 칼럼 (P/N 08020) (TOSOH Bioscience USA South San Francisco, CA) 및 TOSOH Bioscience TSKgel GMPWx1 7.8 mm ID X 30 cm, 13 μm (P/N 08025) 칼럼이다. MilliQ HPLC 물중 20 mM 인산염 완충제, pH ~7.0이 이동상으로 사용되었다. 유량은 1.0 ml/분이다. 전형적인 주입 부피는 20 μl이다. 폴리(아크릴산), Na 염 Mp 216 - Mp 1,100,000 및 Mp 900 - Mp 1,100,000 표준(American Polymer Standards (Mentor, OH) 제품)을 사용하여 시스템을 보정하였다.
- [0019] 본원에 사용된 용어 "31-P NMR"은 40 내지 45% 고체인 폴리머 또는 텔로머 분석물의 수용액 0.4 내지 0.5 g을 0.5 g의 D₂O (Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO)에 첨가한 뒤, 혼합하여 제조되고, 용액 폴리머를

17.8 cm (7"), 500Mz NMR 튜브에 넣고, 14705 Hz의 탐색폭 및 2초의 펄스 지연을 갖는 12000 획득으로 완전 디커플링된 Bruker 500 MHz 다핵 NMR (Bruker, Billerica, MA)을 사용하여 분석된 폴리머 또는 텔로머 샘플 분석을 의미한다.

[0020] 본원에 사용된 용어 "wt.%"는 중량 퍼센트를 나타낸다.

[0021] 모든 범위는 끝점을 포함하고, 조합가능하다. 예를 들어, 175 내지 230 °C, 바람직하게는 180 °C 이상 또는, 바람직하게는 220 °C 이하로 표시된 온도는 175 내지 180 °C, 175 내지 220 °C, 180 내지 220 °C, 180 내지 230 °C, 및 175 내지 230 °C의 온도를 포함할 수 있다.

[0022] 달리 언급이 없으면, 모든 온도 및 압력 단위는 실온 및 표준 압력이다.

[0023] 괄호를 포함하는 모든 어구는 포함된 삽입 어구 및 그의 부재의 어느 하나 또는 둘 다를 나타낸다. 예를 들어, "(메트)아크릴레이트" 어구는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 선택적으로 포함한다.

[0024] 본 발명자들은 저 분자량 pMAA 및 코폴리머 제조에 사용된 모노머의 총 몰수를 기준으로 20 mol% 이상의 MAA를 함유하는 그의 코폴리머가 상응하는 고 분자량 pMAA 및 pMAA 코폴리머와 현저히 상이한 열 안정성 프로파일을 나타낸다는 것을 발견하였다. 하이포포스파이트의 부재 하에 제조된 저 분자량 pMAA, 예를 들면 중량 평균 분자량이 20,000 미만인 것, 및 그의 상응하는 코폴리머는 열적으로 안정하지 않으나, 하이포포스파이트 또는 그의 염의 존재 하에 중합에 의해 (코)텔로머로서 제조된 (코)폴리머는 열적으로 안정하다. 본 발명자들은 AA의 하이포포스파이트 텔로머의 열 안정성이 향상된 것은 관찰하지 못했다. 이들 텔로머가 무수물을 용이하게 형성하더라도, AA의 하이포포스파이트 텔로머 무수물은 과도 가열시 분해된다. 저 분자량 pMAA 및 코폴리머는 공업상 적용성이 중요하기 때문에, AA 및 MAA의 텔로머 간 이러한 열적 차이는 특히 흥미롭다. 본 출원에서 주안을 두는 특정 적용은 고체 폴리머 생성물을 제공하기 위한 이들의 열건조이다. MAA의 호모폴리머에서 건조 고체 폴리머는 70 몰% 이하의 무수물 그룹을 함유할 수 있다.

[0025] 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머는 열적으로 매우 안정하다. 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머는 하이포포스파이트의 부재 하에 제조된 폴리(메타크릴산) (pMAA) 폴리머 또는 그의 텔로머보다 상당히 낮은 온도, 대략 30 °C 낮은 온도에서 무수물을 형성한다. 또한, 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머로부터 형성된 폴리(무수물)은 넓은 온도 범위에 걸쳐 열적으로 안정하며, 하이포포스파이트 그의 염의 부재 하에 제조된 상응하는 (코)텔로머 메타크릴산 처럼 쉽게 탄화 및 분해되지 않는다. 그의 폴리(아크릴산) 또는 pAA 무수물 유사체와 달리, 본 발명의 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머는 분해 없이 열적 성형될 수 있다. 실제로, 아크릴산 (AA) 및 메타크릴산 (MAA)의 폴리머는 그의 열 안정성이 상당히 다르다. 그래서, 상응하는 폴리(아크릴산) (pAA)은 약 150 °C에서 사이클릭 무수물을 형성하고 더 가열 (약 175 °C)되면 탈가복실화하여 열 분해되고 탄화되지만; 본 발명의 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머는 300 °C를 넘어서까지 꽤 안정하다. 또, 그의 무수물 형성 온도보다 높은 온도에서 가열시, 본 발명의 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머는 백색의 플레이크 고체이다. 이는 이러한 가열후 갈변 또는 탄화되는 것으로 나타나는 메타크릴산 무수물의 머캡탄 또는 퍼설페이트 (코)텔로머 또는 폴리머와 상당히 다르다. 따라서, 본 발명의 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머는 건조 형태로 운송될 수 있고, 수조 조건, 예를 들면 고열하에 신속히 처리될 수 있기 때문에, 빗살모양 폴리머를 제조하는데 변형하기 위한 전구체로서 특히 매력적이다.

[0026] 또한, 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머는 폴리올, 아미노-폴리올 양자의 복합체 및 단순 일차 및 이차 알콜 및 아민과 반응성을 나타낸다. 이러한 반응성으로 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머는, 수 많은 시멘트 혼합물 제품, 폴리머성 계면활성제 및 세정제 빌더(builder) 제조에 용도가 매우 광범한 중간체로 제공된다; 이러한 반응성에 의해 또한 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머는 다양한 가교제 및 유기 증량제, 예컨대 텍스트로즈와 함께 열경화성 결합제; 및 안료 분산제로 유용할 수 있다.

[0027] 본 발명의 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머는 31-P NMR에 의해 결정된 것으로, 폴리머 백본중에 비닐 폴리머 백본 치환체를 가지는 포스피네이트 또는 포스포네이트와 같이 말단 그룹으로서 탄소 원자에 결합된 인 원자를 평균 적어도 하나 가진다. 폴리머 백본중 적어도 하나의 인 원자는 예컨대 두개의 비닐 폴리머 백본 치환체를 가지는 디알킬 포스피네이트와 같이, 탄소 사슬을 따라 포스파이트로서 2개의 탄소 원자에 결합될 수 있다. 이러한 폴리머의 다양한 구조가 US 5294686에 기술되어 있다.

[0028] 본 발명에 따라, 본 발명의 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머는 통상적인 수용액 중합 방법에 의해 메타크릴산 (MAA)을 하이포포스파이트 연쇄 이동 중합시킨 뒤, 이를 175 °C 이상, 및 250 °C 이하, 바람직

하계는 180 °C 이상, 및 바람직하게는 220 °C 이하의 온도에서 건조로 탈수시켜 제조될 수 있다. 가열 시간은 온도가 높을수록 짧으며, 일반적으로 5분 내지 8시간, 바람직하게는 10분 이상, 또는, 바람직하게는 2시간 이하, 더욱 바람직하게는 15 내지 75분이다. 초기 건조에 이어 가열이 뒤따르는 경우, 예컨대 스프레이 건조 및 추가 가열이 있는 경우, 추가 가열은 상기 나열된 온도에서 5분 이상에서 90분, 바람직하게는 70분 이하, 더욱 바람직하게는 10 내지 60분 동안 일어날 수 있다.

[0029] 본 발명의 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머는 다수의 공지 방법으로 제조될 수 있다. 적합한 건조 방법은 예를 들면, 단축 또는 이축 압출기에서 압출; 예컨대 단일 샤프트 또는 트윈-샤프트 니더 반응기, 뱅버리(banbury) 믹서, 또는 Buss-Kneader 반응기 또는 단축 왕복 압출기/믹서에서 니딩; 예컨대 와이프 필름(wiped film) 증발기 또는 강하 필름 증발기 베슬에서 증발; 예컨대 연속 교반 탱크 반응기 (CSTR) 또는 단일 및 트윈-로터 믹서, 예를 들어 PLOUGHSHARE™ 믹서(Littleford Day Inc., Florence, KY), 두팔 믹서, 시그마 블레이드 믹서, 또는 수직 고강도 믹서/컴파운더에서 가열 혼합; 드럼 건조기 또는 벨트 건조기와 같이 추가의 더 높은 온도 건조와 연결된 스프레이 건조를 포함할 수 있다.

[0030] 본 발명의 하이포포스파이트 (코)텔로머는, 예를 들어, 폴리올, 폴리아민, 알칸올아민, 폴리사카라이드 또는 환원 당과 조합하여 열경화성 분말 결합제; 안료 분산제, 특히 염 형태의 것; 및 하나 이상의 알콕시(폴리)옥시알킬렌 에스테르 또는 아마이드 측 사슬, 예컨대 메톡시폴리에틸렌글리콜 에스테르 측 사슬을 가지는 메타크릴산 무수물 또는 메타크릴산 빗살모양 폴리머 제조를 위한 중간체로서 용도가 다양하다.

[0031] 본 발명의 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머를 위한 적합한 알콕시(폴리)옥시알킬렌 작용성 측 사슬은 1 내지 500개, 바람직하게는 100개 이하 또는 6개 이상, 또는, 바람직하게는 10 내지 50개의 옥시알킬렌 그룹을 가질 수 있다. 측 사슬의 알콕시 그룹은 1 내지 20개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 이러한 에스테르화 및 아마이드화는 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머와 알콕시(폴리)옥시알킬렌 글리콜 또는 상기 글리콜의 아민의 가열 및 혼합을 포함하는 통상적인 공정이다. 이들 알콕시(폴리)옥시알킬렌 측 사슬은 Dow Chemical Company (Midland, MI)로부터 CARBOWAX™의 상표명으로, 및 Clariant로부터 M-Type 및 B11/D21 폴리글리콜 (Clariant Corp., Charlotte, NC)로서 입수가능하다.

발명의 효과

[0032] 본 발명의 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머로부터 제조된 빗살모양 폴리머는 각종 적용에서 용도가 다양하다. 이러한 빗살모양 폴리머는, 특히 측 사슬의 알콕시 그룹이 1 내지 4개의 탄소 원자를 가지는 경우 추가소화제로서 용도가 있다. 이러한 빗살모양 폴리머는 스위프트(Swift) 등에 의한 미국 특허 제 4,797,711호에 기술된 바와 같이, 세정제 조성물, 특히 액체 세정제 조성물에서 빌더(builder)로서 특히 유용하다. 또한, 상기 빗살모양 폴리머는 다양한 코팅 적용용의 안료 분산제와 같은 분산제, 유체 매질에서 미립 물질 현탁을 위한 현탁제 등의 폴리머 분산제로서 사용될 수 있다. 또, 상기 빗살모양 폴리머는 각종 코팅 적용용의 폴리머 분산제, 예컨대 건축용 코팅, 해양 코팅, 종이 코팅, 캔 코팅, 직물 및 부직물용 결합제 및 코팅, 롤 코팅 등으로서의 용도가 있다. 그밖에, 빗살모양 폴리머는 가죽 제조시 무두질제, 및, 특히 8 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 측 사슬의 알콕시 그룹이 소수성인 경우 리올로지 개질제 및 농후제로서의 용도가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하 실시예로 본 발명을 설명한다. 달리 제시되지 않으면, 모든 부 및 퍼센트는 중량에 의하고, 모든 온도는 °C이다.

[0034] 합성 실시예 1, 2, 및 비교 실시예 1A, 3A, 4A, 5A

[0035] pMAA 폴리머를 소듐 하이포포스파이트의 존재 하에 수용액에서 다음의 비율로 중합하여 실시예 1 및 2의 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 텔로머를 형성하였다:

[0036] 오버헤드 교반, 환류 응축기, 질소 주입구, 열전쌍, 구배 첨가 펌프 및 가열 맨틀을 Jack-O-Matic™ 포트 리프터(Glas-Col, LLC Terre Haute, IN)와 함께 갖춘 3 ℓ 둥근 바닥 플라스크에서 메타크릴산을 각각 8.8 wt.% 및 11.0 wt.%의 소듐 하이포포스파이트의 존재 하, 및 각각 3.0 wt.% 및 4.0 wt.%의 과황산나트륨 개시제의 존재 하에 95 °C에서 가열, 점진적 첨가 및 2시간 동안 교반으로 반응시켜 실시예 1 및 2의 전구체 폴리(메타크릴산)을 형성하였다 (모든 중량은 모노머 (MAA) 충전물의 총 중량을 기준으로 함).

[0037] 실시예 1 및 2의 제조에 대해 기술된 바와 같은 용기에서 메타크릴산을 개시제로서 13.0 wt.%의 과황산나트륨

(총 모노머 중량 기준)의 존재 하에 95 ℃에서 가열, 2시간 동안 과황산나트륨의 점진적 첨가, 이어 95 ℃에서 30분 유지로 반응시켜 실시예 1A의 폴리(메타크릴산)을 형성하였다.

[0038] 메타크릴산을 개시제로서, 모노머의 총 중량을 기준으로 10.0 wt.%의 과황산나트륨의 존재 하에서 상기 실시예 1 및 2에 대해 기술된 바와 같은 반응기에서 그의 반응 조건으로 반응시켜 실시예 3A의 폴리(메타크릴산)을 형성하였다.

[0039] 메타크릴산을 개시제로서, MAA의 총 중량을 기준으로 10.0 wt.%의 과황산나트륨의 존재 하에서 상기 실시예 1 및 2에 대해 기술된 바와 같은 방식으로 반응시켜 실시예 4A의 폴리(메타크릴산)을 형성하였다.

[0040] 메타크릴산을 개시제로서, MAA의 총 중량을 기준으로 8.0 wt.%의 과황산나트륨 (BOM)의 존재 하에서 상기 실시예 1 및 2에 대해 기술된 바와 같은 방식으로 반응시켜 실시예 5A의 폴리(메타크릴산)을 형성하였다.

[0041] 시험되는 텔로머 및 폴리머의 피크 무수물 전환 온도, 시험되는 텔로머 및 폴리머의 열 안정성, 및 산의 무수물로의 전환 속도를 결정하기 위해 본 발명의 실시예 1 및 2의 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머 및 메타크릴산 무수물의 비교 실시예 폴리머를 하기 표에 기술된 바와 같이 건조하여 제조하였다.

[0042] 실시예 1 및 1A: 폴리-메타크릴산 (pMAA) 폴리머에 대한 피크 무수물 전환 온도 결정:

[0043] 실시예 1A 비교 pMAA 호모폴리머 (Mw 6000, 하이포포스파이트 없음) 및 또한 메타크릴산 무수물 (Mw 6000)과 소듐 하이포포스파이트 (SHP, 8.8 wt.%, 모노머의 총 중량 기준)의 실시예 1 하이포포스파이트 호모텔로머에 대해 TGA Q500 (TA Instruments, New Castle, DE) 열중량 분석 (TGA) 장비를 이용하였다. TGA 시험 전 샘플을 동결 건조시켰다. 양 샘플을 N₂에서 가열하고, 30 ℃에서 부터 20 ℃/분의 가열 증분으로 110 ℃ 까지 가열한 뒤, 샘플의 추가 건조를 위해 110 ℃에서 30분 동안 유지하였다. 유지 후, 샘플을 20 ℃/분으로 300 ℃ 까지 가열하였다. 물 형태의 중량 손실로 무수물 형성을 알 수 있는데, 이는 유도체 중량 손실의 증가에 이어 무수물 형성 후 일정한 값으로 감소 및 폴리머 분해 동안에만 다시 상승하는 것으로 나타난다. 하기 표 1은 분당 유도체 중량 손실 또는 퍼센트 중량 손실을 나타낸다.

표 1

[0044]

온도 (℃)	유도체 중량 손실 (%/min)	
	실시예 1	실시예 1A*
140	0.39	0.11
150	0.71	0.17
160	1.14	0.26
170	2.00	0.39
180	4.74	0.58
190	4.04	0.88
200	0.33	1.42
210	0.18	4.21
220	0.29	4.13
230	0.55	2.28
240	1.14	1.74
250	1.63	1.28
260	1.69	1.24

[0045] 상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1의 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 텔로머는 (물의) 중량 손실로 나타나는 바와 같이 약 180 ℃에서 무수물을 형성한다. 실시예 1 하이포포스파이트 텔로머의 피크 물 손실은 184.29 ℃에서 일어나고, 이때 유도체 중량 손실값은 5.484 %/min이다. 이에 반해, 비교 실시예 1A 폴리머는 약 210 ℃ 또는 그 이상이 될 때까지 무수물을 형성하지 않는다. 비교 실시예 1A의 pMAA 폴리머에 대한 피크 물 손실은 214.48 ℃에서 훨씬 높고, 이 온도에서 피크 유도체 중량 손실은 4.914 %/min로 훨씬 낮다; 따라서, 실시예 1 텔로머에서 무수물 형성 비율은 214 ℃에서 실시예 1A 폴리머의 무수물 형성 비율보다 184 ℃에서 실제로 더 높다. 따라서, 실시예 1 텔로머에 도입된 하이포포스파이트는 무수물 형성을 현저하게 촉진하며, 이 경우 피크 무수물 형성 온도는 30 ℃로 저하된다. 또한, 가열이 계속됨에 따라, 실시예 1 텔로머의 중량 손실은 최고 240 ℃ 까지 거의 없으며, 안정하다. 한편, 비교 실시예 1A 폴리머는 200 내지 210 ℃

및 그를 넘어서까지 중량을 계속해서 잃으며, 가열시 추가 중량 손실로 탄화될 때까지 계속해서 분해된다. 따라서, 상기 표 1에서 보여지는 바와 같이, 하이포포스파이트 텔로머는 탈수 후 열적으로 안정하다; 그의 중량 손실은 최고 240 °C 까지 안정하다. 이에 반해, 비교 실시예 1A 폴리머는 탈수를 통해 질량 손실을 보이며, 탄화를 나타낸다.

[0046] 실시예: 폴리-메타크릴산 (pMAA) 폴리머 및 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 (코)텔로머의 열 안정성 결정:

[0047] 알루미늄 팬에서 약 0.5 g의 수성 폴리머 용액 (50 wt% 고체)에 2 g의 탈이온수를 첨가하여 박막을 제공하였다. 팬을 150 °C에서 60분 동안 가열하여 물질을 완전히 건조시켰다; 이어, 건조 물질을 200 °C에서 30분 동안 가열하였다. 가열 후, 팬을 오븐에서 제거하고, 최종 생성물의 색을 다음 스케일에 따라 등급을 매겼다: 백색-0, 황갈색-1, 담갈색-2, 갈색-3. 이러한 방식에 의한 물질 및 시험 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0048] 200 °C에서 30분 후 p-MAA 폴리머의 색상 변화

물질	Mw (wt. 평균)	색상
실시예 1	6000	0
실시예 1A *	6000	3
실시예 2	3500	0
실시예 3A *	7500	1
실시예 4A*	7500	2
실시예 5A*	10000	1

[0049] * 비교 실시예

[0050] 상기 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1 및 2에 따른 메타크릴산 무수물의 3500 Mw 및 6000 Mw 하이포포스파이트 텔로머는 200 °C에서 안정하다. 이에 반해, 비교 실시예 1A, 3A, 4A 및 5A의 비교 실시예 pMAA 폴리머, 특히 더 낮은 분자량의 비교 실시예 1A의 비교 폴리머는 갈색이다; 이는 분해의 특징이다. 따라서, 하이포포스파이트 없이 제조된 비교 실시예 폴리(메타크릴산) 폴리머는 변색을 일으킨다. 색상 변화, 특히 암화는 보통 폴리머에서 분해 지표이다. 따라서, 특히 메타크릴산 무수물의 더 낮은 분자량의 하이포포스파이트 (코)텔로머에 대한 열 안정성이 현저히 개선된다.

[0051] 실시예 4: 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 텔로머에 대한 무수물 전환 속도 결정:

[0052] 메타크릴산의 하이포포스파이트 텔로머의 폴리머 무수물로의 전환은 푸리에 변환 적외 (FTIR) 분광법으로 추적할 수 있다. 온도 가변성 Specac Golden Gate™ 다이아몬드 ATR 액세서리(Specac Inc (USA) Cranston, RI)를 갖춘 ThermoNicolet™ 6700 FTIR (Thermo Fisher Scientific Waltham, MA) 분광기를 사용하여 스펙트럼을 측정하였다. 데이터 수집 파라미터는 4 cm⁻¹ 분할, 16 스캔 Happ-Genzel 아포다이제이션 및 비 영-충전이다. ATR 액세서리를 소정 온도로 예열한 후, 약 6000 달톤의 하이포포스파이트 메타크릴산 텔로머의 수용액 막을 ATR 크리스탈에 캐스팅하였다. 스펙트럼을 시간에 따라 연속적으로 측정하였다.

[0053] FT-IR로는 산 (1704 cm⁻¹)의 무수물 (1756 및 1799 cm⁻¹)로의 전환 측정이 용이하다. 두 작용 그룹의 흡수비로 카복실산 및 무수물의 상대량이 측정된다. 데이터로부터 결정된 속도 프로파일을 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0054] 산의 무수물로의 전환 속도 (1703 cm⁻¹에서 무수물 + 산 피크의 합에 대해 정규화된 1799 cm⁻¹에서의 무수물 피크).

샘플: 실시예 1 텔로머	IR 피크 높이 (정규화)	
시간(분)	180°C	200°C
0	0.02	0.12
5	0.17	0.64

10	0.27	0.64
15	0.41	0.64
20	0.50	0.64
25	0.53	0.64

[0055]

속도 프로파일은 무수물 형성이 열적 의존성임을 제시한다. 최대 피크 높이는 200℃에서 가리키는 0.64이며, 생성된 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 텔로머는 텔로머내 총 산성 그룹수를 기준으로 64%의 무수물 그룹을 가진다. 180℃ 초과 온도가 유용하며, 바람직하게는 신속한 무수물 형성을 위해 200℃ 이상이다. 더 낮은 온도도 사용될 수 있지만, 반응 기간이 연장되며, 예를 들면 180℃에서 전환을 위해 약 15 내지 30분이다. (20℃/분)으로 300℃ 까지 온도를 증사시킨 결과 무수물 형성은 실시예 1 텔로머에 대해 약 170℃에서 시작됨을 알 수 있으며, 상기 표 1을 참조할 수 있다.