



등록특허 10-2103756



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년04월23일

(11) 등록번호 10-2103756

(24) 등록일자 2020년04월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 20/08 (2006.01) C08F 30/02 (2006.01)

C08L 33/02 (2006.01) C08L 43/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0023486

(22) 출원일자 2014년02월27일

심사청구일자 2019년02월13일

(65) 공개번호 10-2014-0113347

(43) 공개일자 2014년09월24일

(30) 우선권주장

61/792,064 2013년03월15일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

EP00510831 A1

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

롬 앤드 하아스 컴패니

미국 펜실베이니아 19426 칼리지빌 아콜라 로드 400

다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨

미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취.

에이취. 다우 웨이 2211

(72) 발명자

랜드 찰스 제임스

미국 펜실베이니아주 19125 필라델피아 밀러 스트

리트 626

로도프스키 씨. 다미앵

미국 펜실베이니아주 19335 다우닝타운 브룩우드

드라이브 389

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김영국

(54) 발명의 명칭 폴리메타크릴산 무수물 텔로머

(57) 요약

본 발명은 중합 메타크릴산 및/또는 염 단위의 총 중량을 기준으로 아직까지 달성되지 않은 70 wt.% 초과, 또는 바람직하게는, 72 wt.% 이상, 및 99 wt.% 이하의 메타크릴산 무수물 그룹을 가지는 메타크릴산의 포스포러스산 그룹 및 메타크릴산 무수물 그룹 함유 텔로머 코폴리머 조성물을 제공한다. 이 조성물은 기존에 달성된 것보다 열 안정성이 더 높고, 액체 또는 용매의 제거를 필요로 하지 않아 처리가 용이하다.

(72) 발명자

류리크 수디르

미국 펜실베이니아주 19454 노쓰 웨일스 마르얀네
스 코트 2902

와인스타인 배리

미국 펜실베이니아주 19025 드레셔 블루버드 레인
419

오스월드 토마스

미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 허클베리 드라이브
323

(56) 선행기술조사문헌

EP00516346 A1

JP05202147 A

JP3343399 B2

US04681686 A

명세서

청구범위

청구항 1

코폴리머내 메타크릴산 중합 단위의 총 중량을 기준으로 평균 70 wt.% 초과 내지 99 wt.%의 메타크릴산 무수물 그룹을 가지며(모든 무수물의 비율은 적정으로 결정된다), 중량 평균 분자량(Mw)이 1,000 내지 100,000인, 메타크릴산 및/또는 그의 염의 적어도 하나의 포스포러스산 그룹 및 메타크릴산 무수물 그룹 함유 텔로머 코폴리머를 포함하는 폴리머 조성물.

청구항 2

◆청구항 2은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw)이 2,000 내지 40,000의 범위인 폴리머 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 메타크릴산 무수물의 텔로머 코폴리머가 평균 적어도 하나의 이미드 그룹을 가지는 폴리머 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 해당 코폴리머내 메타크릴산 중합 단위의 총 중량을 기준으로 72 wt.% 이상의 메타크릴산 무수물 그룹을 포함하는 폴리머 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 텔로머 코폴리머가 코텔로머 또는 코폴리머의 제조에 사용된 모노머의 총 중량을 기준으로 처리 조건하에서 가수분해에 대해 내성인 비닐 또는 아크릴 코모노머 0.1 내지 25 wt.%의 공중합 생성물인 폴리머 조성물.

청구항 6

◆청구항 6은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제5항에 있어서, 비닐 또는 아크릴 모노머가 아크릴아미드, 메타크릴아미드, C₁-C₆ 알킬 메타크릴아미드, C₁-C₆ 디알킬 메타크릴아미드, 스티렌 및 알파-메틸 스티렌, 설폰화 스티렌, 설폰화 아크릴아미드, 이소프로필아크릴아미드, t-부틸아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트, 시아노스티렌, 하이드록시스티렌, 에틸 아크릴레이트에서 선택되는 폴리머 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 텔로머 코폴리머가 텔로머 코폴리머의 제조에 사용된 반응물의 총 중량을 기준으로 2 내지 20 wt.%의 포스포러스산 화합물을 포함하는 폴리머 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항중 어느 한항에 있어서, 적어도 하나의 포스포러스산 그룹이 폴리머 백분의 탄소 원자에 결합되고, 하이포포스파이트, 그의 염, 알킬 포스피네이트, 디알킬 포스피네이트, 또는 이들의 혼합물인 폴리머 조성물.

청구항 9

◆청구항 9은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항 내지 제7항중 어느 한항에 있어서, 분말, 펠렛, 그라놀, 또는 비수성 담체중의 현탁물 형태인 폴리머 조성물.

청구항 10

메타크릴산의 텔로머 코폴리머를 190 내지 260 °C의 온도(모든 온도는 텔로머 코폴리머에 대한 것임)에서 전단 하에 용융하는 것을 포함하여, 코폴리머내 메타크릴산 중합 단위의 총 중량을 기준으로 평균 70 wt.% 초과 내지 99 wt.%의 메타크릴산 무수물 그룹(모든 무수물의 비율은 적정으로 결정된다)을 가지는 메타크릴산 및/또는 그의 염의 포스포러스산 그룹 및 메타크릴산 무수물 그룹 함유 텔로머 코폴리머를 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 텔로머 코폴리머내 메타크릴 카복시산 중합 단위의 총 중량을 기준으로 메타크릴산 무수물 그룹을 평균 70 wt.% 초과 내지 99 wt.%, 바람직하게는, 72 wt.% 이상, 또는 더욱 바람직하게는, 75 wt.% 이상 가지는 메타크릴산의 텔로머 코폴리머 및 그를 함유하는 조성물에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 하나 이상의 포스포러스산(phosphorus acid) 함유 그룹 또는 잔기, 바람직하게는, 하나 이상의 하이포포스파이트 그룹 또는 알킬 또는 디알킬 포스피네이트 그룹을 가지는 상기 코폴리머에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리(아크릴산) (pAA)과 달리, 폴리(메타크릴산)은 온도가 250 °C 이상에 이를 때까지 상당한 정도 또는 재생가능한 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 분산제 및 스케일 제거제(scale remover)로서 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 제조 방법에서, 예컨대 사슬이동제(chain transfer agent)를 사용하여서는 분자량이 조절되지 않는 것으로 분석되었다.

[0003] 폴리(메타크릴산) (pMAA) 폴리머 및 코폴리머는 연강에 부식성이며, 그를 처리하기 위한 공지 방법은 이를 물에 용해시키거나, 용매에 분산시키는 것을 필요로 하는데, 이는 물 또는 용매 제거에 많은 비용이 들고 시간 소모가 크기 때문에 그의 처리 유연성을 크게 제한함으로써 그로부터 유용한 제품을 만들 수 있는 제조 용이성을 제한한다.

[0004] 최근, 수아우(Suau) 등에 의한 미국 특허 공보 제2010/0273923A호에 (메트)아크릴카복실 그룹 함유 폴리머를, 예컨대 스프레이 건조에 의해 건조 상태로 처리하는 것이 제안되었다. 그러나, 이러한 최근의 제안은 메타크릴산 무수물 그룹을 형성하지 않고; 스프레이 건조는 무수물 그룹 함유 폴리머를 제공할 것으로 예상되지 않는다. 오히려, 폴리(메타크릴산) 폴리머의 스프레이 건조는 그의 처리를 복잡하게 만들고 부식 상태로 남기는 결합수를 함유하는 무수 폴리(메타크릴산) 폴리머를 형성한다. 또한, 비용이 많이 드는 항산화제의 사용을 필요로 하여 상기 수아우에 의해 개시된 방법은 제안된 것보다 실제로 덜 바람직하다.

[0005] 방-치엔호(Bang-Chien Ho) 등은 [Journal of Polymer Science: Part A, Polymer Chemistry, Vol. 30, 2389-2397 (1992)]에서 "Thermal Degradation of Polymethacrylic Acid" 표제의 기사에 메타크릴산 무수물을 함유하는 폴리머를 제조하기 위해서 200 °C, 205 °C 및 210 °C에서의 등온 가열뿐만 아니라, 5 °C/분의 가열 증분으로 고분자량 폴리(메타크릴산)를 열무게분석(TGA)하는 것에 대해 개시하였다. 그러나, TGA 동안 메타크릴산 무수물 형성은 220 °C에서만 관찰되었고; 상기 기사는 TGA 및 등온 가열로부터 메타크릴산 무수물의 전환율이나 수율에 대해서는 기술하지 않았다. 생성물인 메타크릴산 무수물 그룹 함유 폴리머의 구조는 이상화되었으나, 입증되지 않았다. 또, 상기 발명자들은 폴리(메타크릴산)를 사용하여 메타크릴산의 무수물로의 전환 수율이 카복시산 중합 단위의 총 중량을 기준으로 60 wt.%를 훨씬 초과하지 않을 것임을 발견하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명자들은 결합수가 거의 없거나 전혀 없어서 부식성이 제한되고 폴리머 취급성이 개선된 매우 높은 메타크릴산 무수물 함량의 새로운 폴리(폴리메타크릴산 무수물) 폴리머 또는 코폴리머를 제공하는 문제를 해결하기 위

해 모색하였다.

과제의 해결 수단

- [0007] 발명의 설명
- [0008] 1. 본 발명은 코폴리머내 메타크릴산 중합 단위의 총 중량을 기준으로 평균 70 wt.% 초과 내지 99 wt.%, 바람직하게는, 72 wt.% 이상, 또는 바람직하게는, 98 wt.% 이하, 또는 더욱 바람직하게는, 75 wt.% 이상의 메타크릴산 무수물 그룹을 가지며(모든 무수물의 비율은 적정으로 결정된다), 중량 평균 분자량 (M_w)이 1,000 내지 100,000, 또는 바람직하게는, 2,000 이상, 또는 바람직하게는, 40,000 이하, 또는 더욱 바람직하게는, 20,000 이하인 메타크릴산 및/또는 그의 염의 포스포러스산 그룹 및 메타크릴산 무수물 그룹 함유 텔로머 코폴리머를 포함하는 코폴리머 조성물을 제공한다.
- [0009] 본 발명에 따른 폴리머 조성물은 상응하는 코폴리머내 메타크릴산 중합 단위의 총 중량을 기준으로 72 wt.% 이상의 메타크릴산 무수물 그룹을 가진다.
- [0010] 2. 본 발명의 항목 1에 따라, 본 발명의 포스포러스산 그룹 및 메타크릴산 무수물 그룹 함유 코폴리머는 무수물 그룹으로 전환되지 않는 메타크릴산 및/또는 그의 염 그룹에 상응하는 메타크릴산 또는 염 그룹을 포함한다.
- [0011] 3. 본 발명의 항목 1 또는 2에 따라, 포스포러스산 그룹 및 메타크릴산 무수물 그룹 함유 텔로머 코폴리머는 코폴리머 제조를 위해 사용된 모노머의 총 중량을 기준으로 가수분해 저항성이거나, 처리 조건하에 원하는 유동성을 제공할 수 있는 비닐 또는 아크릴 코모노머가 0.1 내지 25 wt.%, 또는 바람직하게는, 10 wt.% 미만인 공중합 생성물을 포함할 수 있다. 이러한 코모노머는 바람직하게는 메타크릴아미드, 아크릴아미드, C_1 - C_6 알킬 메타크릴아미드, C_1 - C_6 디알킬 (메트)아크릴아미드, 스티렌 및 알파-메틸 스티렌, 설포화 스티렌, 예컨대 스티렌 설포산 및 그의 알칼리 금속 염, 아크릴로니트릴, 시아노스티렌, 하이드록시스티렌, 이소프로필아크릴아미드, t-부틸아크릴아미드, 설포화 아크릴아미드, 예컨대 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판 설포산 및 그의 알칼리 금속 염이다.
- [0012] 4. 바람직하게는, 본 발명의 항목 1, 2 또는 3중 어느 하나에서의 포스포러스산 그룹 및 메타크릴산 무수물 그룹 함유 텔로머 코폴리머는 폴리머중 말단 또는 펜던트 그룹으로서 폴리머 백본의 탄소 원자에 결합된 포스포러스 원자를 평균 적어도 하나 가진다. 폴리머 백본중 적어도 하나의 포스포러스 원자는 예컨대 디알킬 포스포네이트와 같이, 탄소 사슬을 따라 포스포이트로서 2개의 탄소 원자에 결합될 수 있거나, 예컨대 하이포포스포이트 또는 그의 염, 알킬 포스포네이트와 같이, 폴리머 백본의 하나의 탄소 원자에 결합될 수 있거나, 또는 폴리머 조성물은 폴리머 백본중에 2개의 탄소 원자에 결합된 적어도 하나의 포스포러스 원자를 가지는 폴리머와 폴리머 백본중에 그의 하나의 탄소 원자에 결합된 적어도 하나의 포스포러스 원자를 가지는 폴리머의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0013] 5. 본 발명의 항목 1, 2, 3 또는 4중 어느 하나에 따라, 포스포러스산 그룹 및 메타크릴산 무수물 그룹 함유 텔로머 코폴리머는 코폴리머 제조를 위해 사용된 반응물(즉, 모노머, 포스포러스산 그룹 함유 화합물 및 사슬이동제)의 총 중량을 기준으로 2 내지 20 wt.%, 바람직하게는, 4 wt.% 이상, 또는 바람직하게는, 15 wt.% 이하의 포스포러스산 화합물, 예컨대 하이포포스포이트 화합물 또는 그의 염, 예를 들면 소듐 하이포포스포이트를 포함한다.
- [0014] 6. 바람직하게는, 본 발명의 항목 1, 2, 3, 4 또는 5중 어느 하나에 따라, 본 발명의 포스포러스산 그룹 및 메타크릴산 무수물 그룹 함유 텔로머 코폴리머는 코폴리머 제조를 위해 사용된 모노머의 총 중량을 기준으로 100 wt.% 메타크릴산 및/또는 그의 염의 중합 생성물을 포함한다.
- [0015] 7. 바람직하게는, 본 발명의 항목 1, 2, 3, 4, 5 또는 6중 어느 하나에 따라, 본 발명의 포스포러스산 그룹 및 메타크릴산 무수물 그룹 함유 텔로머 코폴리머는 적어도 하나의 이미드 그룹을 추가로 포함한다.
- [0016] 8. 본 발명의 항목 1, 2, 3, 4, 5, 6 또는 7중 어느 하나에 따른 조성물은 메타크릴산 무수물, 또는 비수성 담체, 예컨대 오일, 예를 들면 식물성 오일, 글리콜, 폴리글리콜, 에테르, 글리콜 에테르, 글리콜 에스테르 및 알콜중 그의 현탁물의 형태로 중합 카복시산 단위를 평균 70 wt.% 초과 내지 99wt.%, 바람직하게는, 72 wt.% 이상, 또는 더욱 바람직하게는, 75 wt.% 이상 가지는 메타크릴산 및/또는 그의 염의 포스포러스산 그룹 함유 텔로머 코폴리머의 분말, 펠렛, 또는 그레놀(granule)을 포함할 수 있다.
- [0017] 9. 다른 측면으로, 본 발명은 메타크릴산 또는 그의 염의 텔로머 코폴리머를 190 내지 260 °C, 바람직하게는,

205 °C 이상 또는 바람직하게는, 220 °C 내지 250 °C의 온도에서 전단하에 용융하는 것을 포함하여, 코폴리머내 메타크릴산 중합 단위의 총 중량을 기준으로 평균 70 wt.% 초과 내지 99 wt.%, 바람직하게는, 72 wt.% 이상, 또는 바람직하게는, 98 wt.% 이하, 또는 더욱 바람직하게는, 75 wt.% 이상의 메타크릴산 무수물 그룹(모든 무수물 비율은 적정으로 결정된다)을 가지는 메타크릴산 또는 그의 염의 포스포러스산 그룹 함유 텔로머 코폴리머를 제조하는 방법을 포함한다(여기에서, 모든 온도는 텔로머 코폴리머에 대한 것이다). 바람직하게는, 메타크릴 카복시산의 코폴리머는 과량의 물 제거를 위해 예를 들어, 스프레이 건조 또는 오븐 건조 등에 의해 사전 건조된다.

[0018] 본원에 사용된 용어 "카복시산"은 카복실산 및 그의 염을 의미한다.

[0019] 본원에 사용된 용어 "코폴리머 제조를 위해 사용된 모노머의 총 중량을 기준으로"는 텔로머 코폴리머를 제조하기 위해 사용된 부가 모노머, 예컨대 비닐 또는 아크릴 모노머의 총 중량을 의미하나, 사슬이동제 또는 모든 텔로머화 포스포러스산 그룹 함유 반응물은 제외된다.

[0020] 본원에 사용된 용어 "메타크릴산 중합 단위"는 중합 형태의 메타크릴산 및/또는 그의 염을 의미한다.

[0021] 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 ChemStationTM, version B.04.02와 Agilent GPC-add, version B.01.01이었다. 칼럼 세트는 TOSOH Bioscience TSKgel G2500PWxl 7.8 mm ID X 30 cm, 7 μm 칼럼 (P/N 08020) (TOSOH Bioscience USA South San Francisco, CA) 및 TOSOH Bioscience TSKgel GMPWxl 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.

[0022] 본원에 사용된 용어 "포스포러스산 함유"는 본 발명의 텔로머 코폴리머중 포스포러스, 또는 차인산 또는 그의 염의 잔기를 의미한다.

[0023] 본원에 사용된 용어 "텔로머" 또는 "코텔로머"는 중량 평균 분자량이 2000 이하이고 텔로머화제로 작용하는 하나 이상의 포스포러스산 함유 화합물 잔기를 포함하는 폴리머 및 코폴리머를 의미하며, 상기 분자는 상기 언급된 분자량을 넘으면 하나 이상의 포스포러스산 함유 화합물 잔기를 함유할지라도 텔로머 코폴리머로서 칭해진다.

[0024] 본원에 사용된 용어 "TGA" 또는 열무게분석은 물질을 정한 온도 증분(°C/분으로 정의)으로 가열하고, 물질의 가열동안 중량 손실 %를 측정함으로써, 질소 가스 또는 공기 환경에서 물질의 중량 손실 및 열 분해 온도를 측정하는 방법을 가리킨다.

[0025] 본원에 사용된 용어 "적정"은 임의의 주어진 텔로머 코폴리머에 대해 산가 결정, 별도의 무수물 함량 결정 및 산가에 대한 무수물 함량 결정 비교를 통해 텔로머 코폴리머중 산의 무수물로의 전환율 %를 결정하기 위한 적정을 의미한다. 전단하에 용융된 후 임의의 텔로머 코폴리머중 총 자유 카복실산 함량은 코폴리머내 무수물 그룹의 가수분해로 측정된다. 0.1-0.2 g 양의 각 텔로머 코폴리머 물질을 칭량하여 20 ml 유리 바이알에 넣는다. 여기에 10 ml의 탈이온(DI)수를 가하고, 바이알을 닫은 후, 밀폐된 바이알을 60 °C 오븐에서 12 시간동안 가열한다. 12 시간후, 바이알의 내용물을 0.5 N KOH (aq.)에 대해 적정하여 가수분해된 텔로머 코폴리머의 산가를 결정하고, 코폴리머내 총 자유 카복실 그룹을 KOH 몰로서 제공한다. 이어, 별도의 텔로머 코폴리머 0.1-0.2 g 샘플을 10 ml의 테트라하이드로푸란(THF) 및 0.2-0.3 g의 메톡시 프로필 아민(MOPA)과 반응시켜 동일 텔로머 코폴리머의 무수물 함량을 결정한다. MOPA는 무수물을 개방하여 그의 한쪽 측에서 반응하고, 다른 측은 카복실산으로 역전환된다. 각 시험 물질에 대해, 텔로머 코폴리머 샘플을 자석 교반바가 장착된 20 ml 유리 바이알에 가한다. 바이알을 닫고, 혼합물을 실온에서 밤새(약 18-24 시간) 교반한다. 이어, 15 ml의 DI수를 첨가하고, 혼합물을 0.5 N HCl (aq.)에 대해 적정하여 MOPA와의 반응후 텔로머 코폴리머에 남은 카복실산 그룹의 양을 제공한다 (0.5 N HCl 몰로서). 임의의 폴리머에 대해, 폴리머 생성물중 총 자유 카복실 그룹으로부터 MOPA와의 반응후 남은 산 그룹의 수를 제한 것이 반응한 MOPA의 양으로서, 즉 카복실산 그룹이 무수물 그룹으로 전환된 비율 %이다. 포스포러스산 그룹 함유 폴리(메타크릴산)의 경우, 무수물 그룹으로의 전환율 %는 폴리(메타크릴산) 또는 그의 염을 제조하는데 메타크릴산 모노머만이 사용되기 때문에, 간단하다. 코폴리머의 경우, 무수물 전환율 %는 코모노머 농도뿐 아니라 처리도중 자유 카복실 그룹의 임의적 가교화 할당으로 조정된다. 공정중 KOH 몰에

서 카복실 그룹 가교화 할당을 위해, 코폴리머 생성물의 총 자유 카복실산 함량을 얻기 위해 사용된 것과 동일한 방식으로 수성 0.5 N KOH에 대해 적정하여 출발 폴리(메타크릴산)의 총 자유 카복실산 함량을 결정한다; 양자간의 차이가 가교화된 카복실 그룹을 나타낸다. 이어, 코모노머 농도를 할당하기 위해, 전환율 %를 출발 코폴리머를 제조하기 위해 사용된 모노머의 총 중량을 기준으로 한 출발 물질의 제조를 위해 사용된 메타크릴산 또는 그의 염의 wt.%로 나누어 코폴리머내 메타크릴산 및/또는 그의 염의 총 wt.%를 기준으로 하고 총 코폴리머 고체 중량을 기준으로 하지 않는 전환율 %를 얻는다. 기기: Titrallab™ TIM865 Titration Manager (Radiometer Analytical SAS, France); 시약: 0.5 N KOH, 0.5 N HCl, 테트라하이드로푸란 (Sigma Aldrich St Louis, MO).

- [0026] 본원에 사용된 용어 "wt.%"는 중량 퍼센트를 나타낸다.
- [0027] 모든 범위는 끝점을 포함하고, 조합가능하다. 예를 들어, 190 내지 260 °C, 바람직하게는, 205 °C 이상 또는 바람직하게는, 220 °C 내지 250 °C로 표시된 온도는 190 내지 260 °C, 190 내지 250 °C, 205 내지 250 °C, 205 내지 220 °C, 220 내지 250 °C, 및 220 내지 260 °C의 온도를 포함할 수 있다.
- [0028] 달리 언급이 없으면, 모든 온도 및 압력 단위는 실온 (22-23 °C) 및 표준 압력이다.
- [0029] 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.
- [0030] 본 발명자들은 이미 공지되거나 개시된 모든 폴리머 보다 폴리머중 카복시산, 염 또는 무수물 그룹의 총 중량을 기준으로 메타크릴산 무수물 비율이 더 높은 포스포러스산 그룹 및 메타크릴산 무수물 그룹 함유 텔로머 코폴리머를 발견하였다. 이 폴리머는 또한 공지 메타크릴산 무수물 함유 폴리머 보다 열적으로 훨씬 더 안정하며, 기지량의 무수물 그룹을 가지는 폴리(메타크릴산) 또는 폴리(메타크릴산) 코폴리머만큼 수용성이거나 감습성이 아니다. 전단하에 용융 처리로 포스포러스산 그룹 함유 폴리(메타크릴산)(pMAA), 그의 염 또는 이들의 염의 코폴리머를 처리하면 이들 pMAA 내 높은 비율의 카복실산 또는 염 그룹이 그의 상응하는 메타크릴산 무수물 그룹으로 전환되어 상응하는 폴리(폴리메타크릴산 무수물)(pMAAn) 유사체를 형성한다. 또, 산의 무수물로의 전환은 이미 알려졌거나 예상되는 것보다 시간이 훨씬 덜 든다. 또한, 생성된 텔로머 코폴리머는 열안정성 정도가 추가되며, 그에 따라 처리동안 잠재적 독성 분해 생성물 형성 및 메타크릴산 무수물 그룹의 손실없이 안전한 저장 및 처리가 가능하다. 예를 들어, 압출기에 의한 전도열 및 전단 인가는 pMAA의 오픈 건조와 비교하여 폴리메타크릴산을 폴리메타크릴산 무수물로 전환하는데 상당히 더 효과적인 것으로 나타났다.
- [0031] 따라서, 본 발명자들은 TGA로 입증된 바와 같이 문헌에서 보고된 온도보다 훨씬 낮은(약 40 °C 더 낮은) 처리 온도에서 폴리머를 처리하는 동안 메타크릴산 그룹을 메타크릴산 무수물 그룹으로 전환하는데 있어 예전에 결코 이룰 수 없었던, 예를 들어, (이를 함유하는 텔로머 코폴리머)의 70 wt.% 초과 내지 99 wt.% 정도로 높은 전환율을 달성하게 되었다. 호(Ho) 등에 의한 기사 참조. 포스포러스산 그룹 함유 pMAA의 텔로머 및 호모폴리머 처리시, 97 내지 99 wt.%의 메타크릴산 무수물 그룹 및 1 내지 3 wt.%의 메타크릴산 또는 염 그룹을 가지는 상응하는 텔로머 또는 폴리머의 형성도 가능하다.
- [0032] 본 발명의 포스포러스산 그룹 및 메타크릴산 무수물 그룹 함유 텔로머 코폴리머는 31-P NMR로 측정된 바, 비닐 폴리머 백본 치환체를 가지는 포스포네이트 또는 포스포네이트와 같이 말단 그룹으로서 탄소 원자에 결합된 포스포러스 원자를 폴리머 백본에 평균 적어도 하나 가진다. 폴리머 백본 중에 적어도 하나의 포스포러스 원자는 탄소 사슬을 따라 포스포이트로서 2개의 탄소 원자에 결합될 수 있으며, 예를 들면 2개의 비닐 폴리머 백본 치환체를 가지는 디포스포네이트이다. 이러한 폴리머의 다양한 구조가 미국 특허 제5,294,686호 및 5,256,746호에 기술되었다.
- [0033] 메타크릴산 및/또는 그의 염의 바람직한 포스포러스산 그룹 및 메타크릴산 무수물 그룹 함유 텔로머 코폴리머는 포스포러스산 그룹으로서 하이포포스포이트 그룹, 알킬 또는 디알킬 포스포네이트, 또는 그의 염으로부터 선택된 것을 함유한다. 메타크릴산의 하이포포스포이트 함유 코폴리머로부터 형성된 이러한 폴리(무수물)은 넓은 온도 범위에 걸쳐 열적으로 안정하며, 포스포러스산 그룹 화합물없이 제조된 상응하는 메타크릴산의 텔로머 또는 폴리머처럼 처리시에 쉽게 탄화하여 분해되지 않는다. 그의 폴리(아크릴산) 또는 pAA 무수물 유사체와 달리, 메타크릴산 및/또는 그의 염의 하이포포스포이트 함유 코폴리머는 분해없이 열적으로 형성될 수 있다. 실제로, 본 발명의 메타크릴산 무수물 그룹 함유 하이포포스포이트 코폴리머는 300 °C 넘어서까지 꽤 안정하다. 또, 그의 무수물 형성 온도 또는 탈수 온도 보다 높은 온도에서 가열시, 이 텔로머 코폴리머는 백색의 플레이크 고체이다. 이는 이러한 가열후 갈변 또는 탄화되는 것으로 나타나는 메타크릴산 또는 무수물의 머캡탄 또는 퍼설페이트 (코)텔로머 또는 폴리머와 상당히 다르다. 따라서, 본 발명의 메타크릴산 무수물 그룹 함유 텔로머 코

폴리머는 건조 형태로 운송될 수 있고, 수요 조건, 예를 들면 고열하에 신속히 처리될 수 있기 때문에, 예를 들어, 에스테르화, 폴리 에스테르화, 아마이드화 및 이미드화와 같은 추가 화학을 위한 전구체, 스케일 제거제로서 특히 매력적이다.

[0034] 포스포러스산 및 메타크릴산 무수물 그룹 함유 텔로머 코폴리머의 구조는 특별히 제한이 없다. 메타크릴산의 카복실산 무수물은 단일 코폴리머 사슬을 따라 인접 산성 중합 단위의 산성 작용기, 단일 코폴리머 사슬을 따라 원거리에 있는 산성 중합 단위의 산성 작용기, 또는 분리된 코폴리머 사슬의 산성 작용기로부터 형성될 수 있다.

[0035] 본 발명에 따라, 본 발명의 포스포러스산 그룹 함유 폴리(메타크릴산)(pMAA) 폴리머 또는 코폴리머 출발 물질은 포스포러스산 그룹 화합물, 예를 들면 하이포포스포러스산 및 그의 소듐 하이포포스파이트 염을 통해, 통상적인 수용액 중합 방법에 의한 메타크릴산(MAA)의 사슬연쇄중합후, 이를 전단하에 190 °C 이상, 및 260 °C 이하, 바람직하게는, 205 °C 이상, 및, 바람직하게는, 220 °C 내지 250 °C의 온도에서 용액 또는 건조 형태로 용융하여 제조할 수 있다. 70 wt.%를 초과한 카복시산 그룹을 전환하기 위한 가열 시간은 고온에서 더 짧으며, 일반적으로 30 초 내지 2 시간, 또는 바람직하게는, 1 분 이상, 또는 바람직하게는, 1 시간 이하, 더욱 바람직하게는, 3 분 이하이다. 온도는 단지 텔로머 코폴리머의 열 분해를 피해야 할 필요때문에 제한된다; 그러나, 시간 및 온도는 효율 및 저비용을 위해 용이하게 최적화될 수 있다. 당업자들이 이해하고 있는 바와 같이, 처리를 완료할 수 있는 속도는 처리 온도가 증가하면(다른 모든 것은 동일) 증가될 수 있다.

[0036] 본 발명의 메타크릴산 무수물 그룹 함유 폴리머를 제조하는데 유용한 메타크릴산의 코폴리머 및 코텔로머 제조에 사용하기에 적합한 코모노머는 메타크릴아미드 및 알킬 또는 디알킬 (메트)아크릴아미드 또는 스티렌과 같이, 처리(전단하에 용융) 조건하에서 가수분해 내성이거나, C₁-C₆ 알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들면 에틸 아크릴레이트와 같이 사용시 원하는 유동성을 제공하는 임의의 비닐 또는 아크릴 모노머일 수 있다. 공중합 (메트)아크릴아미드 또는 그의 (디)알킬 아미드를 함유하는 텔로머 코폴리머는 중합 및 전단하에 용융에 의한 처리시 아미드 또는 이미드 함유 그룹, 예컨대 말론아미드, 말론이미드, 숙신아미드, 숙신이미드, 아디프아미드 및/또는 아디프이미드를 형성할 것이다.

[0037] 본 발명의 텔로머 코폴리머 제조에 사용하기 위한 폴리(메타크릴산) 출발 물질을 제조하는데 적합한 코모노머 성질과 관련하여, 예컨대 스티렌과 같이 수용성이 아닌 임의의 코모노머를 너무 많이 첨가하게 되면 용액 중합이 어려울 수 있거나, 느린 반응 속도론을 나타내는 모노머 혼합물로 될 것이다. 임의의 코모노머를 너무 많이 사용하면, 고비용의 메타크릴산 무수물 그룹을 이룰 수 없고, 이러한 그룹에 의해 부여되는 상응하는 열 안정성을 달성할 수 없다.

[0038] 본 발명의 메타크릴산 무수물 그룹 함유 텔로머 코폴리머는 폴리(메타크릴산) 출발 물질로부터 물질의 전단 및 가열을 포함하는 임의의 공지 용융 공정 방법으로 제조될 수 있다. 당업자들이 이해하고 있는 바와 같이, "전단"은 전단하에 용융되는 기재 물질이 처리시 전단 장치, 요소 또는 믹서에 대해 저항성을 제공하고, 처리동안 적어도 일부 기재 물질이 항상 전단 장치에 존재할 것임을 의미한다. 적합한 용융 공정 방법은 열가소성, 열탄성 또는 열경화성 폴리머 또는 이들의 혼합물을 전단, 혼합, 배합, 가공 또는 제조하기 위해 당업계에 알려진 임의의 연속 또는 배치 공정 방법을 포함할 수 있다. 이 방법은 예를 들면, 예컨대 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 PLOUGHSHARETM 믹서 (Littleford Day Inc., Florence, KY), 두팔 믹서, 시그마 블레이드 믹서, 또는 수직 고강도 믹서/컴파운더에서 가열 혼합; Brabender Plasticorder 롤밀에서의 처리를 포함한다. 필수적이지는 않지만, 하나 이상의 포트를 구비한 압출기 또는 혼합 베슬이 특히 바람직한 용융 믹서이다.

[0039] pMAA는 용융물을 거쳐 고체 무수물(pMAAn)을 형성하기 때문에, 무수물 형성전 또는 그 도중에 임의의 탈수 기술, 예컨대 탈수 압출, 오븐 건조, 용매 침전 또는 용융물 형성전 스프레이 건조가 이용될 수 있다.

[0040] pMAA 탈수동안(즉, pMAAn으로 전환됨으로써) 방출된 물의 제거는 진공 및/또는 불활성 기체 퍼징과 같은 수단으로 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0041] 본 발명의 포스포러스산 그룹 및 메타크릴산 무수물 그룹 함유 텔로머 코폴리머는 폴리올 및 아미노-폴리올과

반응성을 나타낸다. 이러한 반응성으로 메타크릴산 무수물의 텔로머 코폴리머는 폴리머성 계면활성제 및 세정제 빌더(builder) 제조에 용도가 매우 광범한 중간체로 제공된다; 이러한 반응성에 의해 또한 메타크릴산 무수물의 하이포포스파이트 텔로머 폴리머는 다양한 가교제 및 유기 증량제, 예컨대 텍스트로즈와 함께 열경화성 결합제; 및 안료 분산제로 유용하다.

[0042] 본 발명의 메타크릴산 무수물 그룹 함유 텔로머 코폴리머는 예를 들어, 폴리올, 폴리아민, 알칸올아민, 폴리사카라이드 또는 환원당과 함께 열경화성 분말 결합제로서; 및 특히 염의 형태로 분산제로서 용도가 다양하다.

[0043] 본 발명은 각종 적용에서 용도가 다양하다. 이러한 폴리머는 세정제 조성물, 특히 분말 및 액체 세정제 조성물에서 빌더, 스케일 제거제, 폴리머성 분산제, 예컨대 다양 코팅 적용에서 안료 분산제, 유체 매질에서 미립자 물질의 현탁을 위한 현탁제 등으로서 특히 유용하다. 또한 폴리머는 직물 및 부직 물질용의 폴리머 결합제, 예컨대 루핑 성글(roofing shingle)용 섬유유리 매트 및 절연용 배팅(batting) 물질 등으로서의 용도가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 이하 실시예로 본 발명을 설명한다. 달리 제시되지 않으면, 모든 부 및 퍼센트는 중량에 의하고, 모든 온도는 °C이다.

[0045] 합성 실시예 A: 98 °C로 가열한 5L 반응 베슬에서 메타크릴산을 메타크릴산 모노머의 총 중량을 기준으로 9.0 wt.% 양의 소듐 하이포포스파이트 하이드레이트 존재하에 수용액에서 교반하여 5,300 중량 평균 MW의 pMAA 텔로머 폴리머를 중합하였다. 생성된 폴리머를 하기 표 1에서 실시예 1, 2, 3 및 4로 보고된 물질로 가공하였다.

[0046] 합성 실시예 B: 98 °C로 가열한 5L 반응 베슬에서 메타크릴산을 모노머의 총 중량을 기준으로 4.0 wt.% 양의 소듐 하이포포스파이트 하이드레이트 존재하에 수용액에서 교반하여 16,000 중량 평균 MW의 pMAA 텔로머 폴리머를 중합하였다. 생성된 폴리머를 하기 표 1에서 실시예 5으로 보고된 물질로 가공하였다.

[0047] 합성 실시예 C: 98 °C로 가열한 5L 반응 베슬에서 90 wt.% 메타크릴산과 10 wt.% 메타크릴아미드 모노머의 혼합물을 모노머의 총 중량을 기준으로 6.0 wt.% 양의 소듐 하이포포스파이트 하이드레이트 존재하에 수용액에서 교반하여 10,000 중량 평균 MW의 텔로머 코폴리머를 중합하였다. 코폴리머의 중량 평균 분자량을 GPC로 측정하였더니 ~10,000이었다. 생성된 폴리머를 하기 표 1에서 실시예 6으로 보고된 물질로 가공하였다.

[0048] 합성 실시예 A, B 및 C로부터의 각 물질을 스프레이 건조에 의해 (실시예 A) 및 2 시간동안 150 °C 오븐 (실시예 B 및 C)에서 사전건조하여 건조 폴리(메타크릴산) 물질을 형성하고, 전단하에 용융시켰다.

[0049] 실시예 1 내지 6: 용융 혼합으로 포스포러스산 그룹 및 메타크릴산 무수물 그룹 함유 텔로머 코폴리머의 형성

[0050] 온도 및 속도 제어를 포함하는 혼합, 및 데이터 기록을 Haake PolyLab System™ 모델 P300(Thermo Electron, Karlsruhe, Germany)을 사용하여 수행하였다; 상기 시스템은 (a) R600 보울(로터를 제외한 챔버 용적 120 mL), 이어서 3:2 비로 설계된 엠티전식 롤러 로터(Rheomix™ 3000E)를 갖춘 Haake Rheomix™ 600P, (b) 로터 사이에 수립된 토크를 측정하기 위해 사용되는 Haake Rheocord™ 및 (c) 시스템의 일부로서 제공되고 로터 속도, 온도를 제어하고 토크, 장비 및 용융 온도를 기록하기 위해 사용되는 제어 소프트웨어(Polylab™ Monitor V 4.18)를 포함하고 있다.

[0051] Rheomix 보울을 185 °C로 가열하였다. 이어, 하기 표 1에 언급된 35 g의 건조 폴리(메타크릴산) 물질을 보울에 첨가하고, 혼합 보울 온도를 190 °C로 설정하였다. 물질을 50 rpm(로터 속도)에서 스파이크 및 토크 강하로 나타나는 바와 같이 용융될 때까지 회전하였다(10 내지 40 분). 그 다음에, 15 g의 폴리머를 추가하고, 가해진 힘과 존재하는 용융물의 혼합을 나타내는 두번째 토크 스파이크가 관찰된 후 질소 퍼지를 보울에 위치시켰다. 이어, 폴리머를 10 분동안 혼합하였다. 혼합 보울의 온도를 정한 설정 온도까지 올리고, 폴리머를 30 분동안 혼합하였다. 처리동안 폴리머의 온도를 PolyLab 시스템 및 관련 소프트웨어를 사용하여 추적하였다. 이 시점에, 보울을 분리하고, 식도록 방치하여 폴리머를 고화시켰다. 이는 주변 랩 분위기 노출로 행해졌다. 이 시점에 고체 물질의 샘플을 분석을 위해 취하고, 다음 시험에 적용하였다:

[0052] 무수물 형성 확인: 용융 혼합후, 생성된 각 조성물을 절구공이를 사용하여 근사 평균 입자 크기 200 마이크로론이 되게 손으로 뺐었다. 약 2 g의 뺐은 각 물질을 FTIR 벤치 기기(Thermo Fisher Nicolet™ 38FT-IR, Fisher Scientific)에 연결된 ATR 샘플링 유닛(Thermo Fisher Smart DuraSamplIR™, Fisher Scientific, Pittsburgh,

PA)의 크리스탈 상에 놓고 적외선 스펙트럼을 수집하였다. 소프트웨어(Thermo Fisher OMNIC™)를 사용하고 샘플 스펙트럼의 1800-1700 cm⁻¹ 영역에 특별히 초점을 맞추어 스펙트럼을 분석하였다. 1800 cm⁻¹ 및 1750 cm⁻¹에서 피크의 존재는 pMAA가 pMAAn으로 전환되었음을 가리킨다. 또한, 1700 cm⁻¹에서의 카복실산 피크가 감소하거나, 또는 단지 1750 cm⁻¹에서의 피크와 쇼울더를 이루었다.

[0053] 분해 분석: 겔 투과 크기 배제 크로마토그래피(GPC Mw)를 각 실시예에 대해 행하여 열 분해(예를 들면 백본 분리)가 일어나지 않은 것을 확인하였다. 최종 물질(pMAA로 재수화된 pMAAnr)의 분자량을 출발 pMAA와 비교하여 열 분해가 일어나지 않았음을 확인하였다.

[0054] 산가를 통해 폴리(폴리메타크릴산 무수물) (pMAAn) 폴리머에서 산이 무수물로 전환된 %를 결정하기 위한 적정: 0.1 내지 0.2 g의 물질 샘플의 무게를 달고, 10 ml 탈이온(DI)수가 첨가된 20 ml 유리 바이알에 넣은 후, 바이알 내용물을 수성 0.5 N KOH에 대해 적정하여 산가 및 0.5 N KOH 몰로서 출발 물질중 총 자유 카복실 그룹을 결정하여 출발 폴리(메타크릴산) 또는 폴리(메타크릴산) 코폴리머 물질의 총 자유 카복실산 함량을 측정하였다. 코폴리머 생성물의 총 자유 카복실산 함량을 무수물의 가수분해로 측정하였다. 0.1-0.2 g 양의 각 텔로머 코폴리머 물질을 무게를 달고, 20 ml 유리 바이알에 넣은 후, 뚜껑을 닫았다. 여기에 10 ml의 (DI)수를 첨가하고, 뚜껑을 닫은 바이알을 60 °C 오븐에서 12 시간동안 가열하였다. 12 시간후, 바이알을 0.5 N KOH(수성)에 대해 적정하여 가수분해된 텔로머 코폴리머의 산가를 결정하고, 0.5 N KOH 몰로서 폴리머내 총 자유 카복실 그룹을 나타내었다. 이어, 각 텔로머 코폴리머 물질의 별도의 샘플을 메톡시 프로필 아민(MOPA)과 반응시켜 무수물 함량을 측정하였다. 각 시험 물질에 대해, 0.1-0.2 g의 각 텔로머 코폴리머 물질 샘플을 무게를 달고 10 ml의 테트라하이드로푸란(THF)과 함께 놓아 둔 후, 0.2-0.3 g의 MOPA를 자석 교반바가 장치된 20 ml 유리 바이알에 첨가하였다. 바이알 뚜껑을 닫고, 혼합물을 실온에서 밤새(약 18-24 시간) 교반하였다. 그 후, 15 ml의 DI수를 첨가하고, 혼합물을 0.5 N HCl(수성)에 대해 적정하여 무수물 함량을 측정하였다. 이 적정으로 MOPA와의 반응후 텔로머 코폴리머에 잔류하는 총 카복실산 그룹수를 결정하고, 0.5 N HCl 몰로서 나타내었다. 상기 수를 몰로서 코폴리머 생성물의 총 자유 카복실산 함량으로 나누어 전환율 %를 얻었다. 코폴리머의 경우, 가교된 카복실 그룹(출발 물질의 총 자유 카복실산 함량에서 코폴리머 생성물의 총 자유 카복실산 함량을 제한 것으로 결정) 및 MOPA와의 반응후 잔류하는 카복실산 그룹(0.5 N HCl 몰로서 표시)을 제하여 반응된 MOPA 그룹 수만을 제공하였다; 이 수의 배가 몰로서 형성된 무수물 그룹의 수이다. 이어, 총 전환율 출발 물질의 제조에 사용된 메타크릴산 또는 그의 염의 wt.%(출발 코폴리머의 제조에 사용된 모노머의 총 중량 기준)로 나누어 메타크릴산 및/또는 그의 염의 양에 기초한 전환율 %를 얻었다. 기기: Titralab™ TIM865 Titration Manager(Radiometer Analytical SAS, France) 시약: 0.5 N KOH, 0.5 N HCl, 테트라하이드로푸란(Sigma Aldrich, St Louis, MO).

[0055] 하기 표에 사용한 폴리머 및 그의 노출 조건을 나타내었다.

표 1

본 발명의 폴리머 조성물 및 분석

실시예	폴리머	온도 (°C) (설정)	폴리머의 온도 범위 (°C)	무수물 전환율 (%)
1	pMAA 5,300 Mw (9% SHP)	225	204-224	83.92
2	pMAA 5,300 Mw	235	209-229	88.22
3	pMAA 5,300 Mw	245	209-239	91.20
4	pMAA 5,300 Mw	255	211-246	97.28
5	pMAA 16,000 Mw (4% SHP)	225	212-228	96.84
6	pMAA-co-MAm (6% SHP)	225	212-239	82.26

[0056]

[0057] 상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 각 (코)폴리머 조성물은 중합 메타크릴산 및/또는 염 모노머 그룹의 총 중량을 기준으로 거의 84 wt.% 내지 97 wt.% 초과 메타크릴산 무수물 그룹을 함유한다. 표 1의 결과는 예상치 못한 산의 무수물 그룹으로의 전환율을 나타낸다. 또, 각 생성물은 회백색이다; 이는 열 안정성이고 열 분해가 없음을 나타낸다.

[0058] 상기 각 실시예에 사용된 폴리머의 열 안정성을 확인하기 위해, 용융 혼합후 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 수

행하고 열 분해가 없음을 입증하였다. 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0059] 무수물 그룹 함유 텔로머 코폴리머에 대한 GPC 절차: 각 지정 (코)폴리머 샘플 10-20 mg을 5 ml의 인산염 완충 용액에 용해시켰다. 생성된 용액을 60 °C 오븐에서 가열하여 무수물을 다시 산으로 되돌렸다. 이어, 용액을 0.45 마이크론 필터를 통해 여과하고, Agilent 1100 시리즈 수성 HPLC 분석기(Agilent Technologies, Santa Clara, CA)에 주입하였다. 하기 표 2에 보고된 값은 중량 평균 분자량(Mw)이다.

[0060] 하기 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 무수물 그룹 전환전 대조 실시예 A, B 및 C에서 메타크릴산 그룹 함유 폴리머의 분자량과 무수물이 재수화된 후 분자량은 같았으며, 이는 GPC Mw 실험 오차 범위내이다. 따라서, 혼합 장치의 설정 온도에서(열 정격) 열 처리동안 실시예 1-6에서 어떤 폴리머 및 코폴리머도 열 분해는 없었다. 이는 또한 열 처리후 탈카복실화를 보이지 않는 상기 산가 결정에 의해서도 확인되었다.

표 2

[0061] 열 안정성 확인

실시예	출발 물질	열 정격후 산으로 재수화	Mw (GPC)
A (대조군)	pMAA 5,000 Mw	NA	5,345
1	pMAA 5,000 Mw	225 °C	5,366
2	pMAA 5,000 Mw	235 °C	5,290
3	pMAA 5,000 Mw	245 °C	5,270
4	pMAA 5,000 Mw	255 °C	5,340
B (대조군)	pMAA 16,000 Mw	NA	15,763
5	pMAA 16,000 Mw	225 °C	16,300
C (대조군)	pMAA-co-MAm	NA	10,076
6	pMAA-co-MAm	225 °C	10,496