



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0030538
(43) 공개일자 2017년03월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/06 (2006.01) *C08F 216/14* (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08K 5/06 (2013.01)
C08F 216/1416 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7001999

(22) 출원일자(국제) 2015년06월29일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2017년01월23일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/064652

(87) 국제공개번호 WO 2016/005214
국제공개일자 2016년01월14일

(30) 우선권주장
14176224.5 2014년07월09일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
바스프 에스이
독일 데-67056 루드빅샤펜

(72) 발명자
바이들 크리슈티안 후베르트
독일 67346 슈파이어 하인리히-나르예스-슈트라쎄
31
헬트 우베
독일 42553 펠버트 에밀-슈니빈트-슈트라쎄 5
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 중합체의 제조를 위한 공단량체로서의 반응성 단량체

(57) 요 약

본 발명은 공중합체 중 가소화제로서의 반응성 단량체의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 반응성 단량체를 사용하여 수득가능한 공중합체에 관한 것이다. 본 발명은 나아가 반응성 단량체를 사용하여 공중합체의 유리 전이 온도를 저하시키는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/0016 (2013.01)

(72) 발명자

마우스베르크 토마스

독일 42781 한 하이데벡 57

쾰러 질케 아니카

독일 68167 만하임 케퍼탈러슈트라쎄 15

슈나이더 베른트

독일 67125 단슈타트-샤우에른하임 슐레진슈트라쎄

9

호프만 카롤리나

독일 67061 루드비히사펜 아르눌프슈트라쎄 4

빈켈만 린다

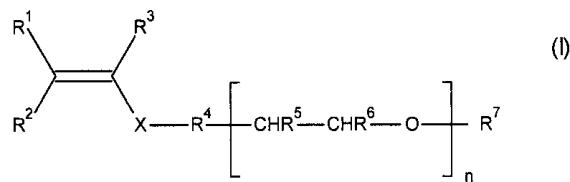
독일 42781 한 베를리너 슈트라쎄 42

명세서

청구범위

청구항 1

공중합체 중 가소화제로서의, 일반식 (I) 의 화합물의 용도:



[식 중,

R^1 , R^2 , R^3 은 서로 독립적으로, 동일하거나 상이하며, H 또는 $-\text{CH}_3$ 이고,

X 는 O 또는 $\text{C}_1\text{--C}_4$ -알콕시이고,

R^4 는 단일 결합, 또는 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{--C}_6$ -알킬렌이고,

R^5 , R^6 은 서로 독립적으로, 동일하거나 상이하며, H, $\text{C}_1\text{--C}_5$ -알킬, 또는 아릴이고,

R^7 은 서로 독립적으로, 동일하거나 상이하며, H 또는 $\text{C}_1\text{--C}_6$ -알킬이고, 및

n 은 0 내지 200 의 정수임].

청구항 2

제 1 항에 있어서, R^1 , R^2 , 및 R^3 이 H 인 용도.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, R^4 가 $-\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2$ 인 용도.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, R^5 가 H 이고, R^6 이 $-\text{CH}_3$ 인 용도.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, R^7 이 H 인 용도.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, X 가 O 인 용도.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체가 자유-라디칼 에멀젼 중합 반응으로 제조되는 용도.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (I) 의 화합물의 OH 가 (OH number) 가 2 mg KOH/g 내지 225 mg KOH/g, 바람직하게는 10 mg KOH/g 내지 225 mg KOH/g, 바람직하게는 20 mg KOH/g 내지 225 mg KOH/g, 특히 바람직하게는 50 mg KOH/g 내지 120 mg KOH/g 인 용도.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (I)의 화합물의 다분산도가 1.0 내지 2.0, 바람직하게는 1.0 내지 1.5, 특히 바람직하게는 1.0 내지 1.2 인 용도.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 화합물이 하나 이상의 올레핀계 불포화 화합물과 공중합되는 용도.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 올레핀계 불포화 화합물이 비닐방향족 화합물, 탄소수 3 내지 10의 에틸렌계 불포화 카르복실산, 탄소수 3 내지 10의 에틸렌계 불포화 카르복실산의 C₁-C₁₀-알킬 에스테르, 비닐 아세테이트, 에텐, 프로펜, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 탄소수 10 내지 250의 α -올레핀 (각각의 경우 순수한 형태 또는 이성질체 혼합물로서),

및 또한 SO₄²⁻함유 단량체 및 PO₄³⁻함유 단량체로 이루어진 군으로부터 선택되는 용도.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체의 유리 전이 온도를 5 내지 70 K 만큼 저하시키는 용도.

청구항 13

중합 반응 중, 사용되는 단량체의 전체 조성을 기준으로, 0.1 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 유효량의, 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 화합물을 첨가하는 것을 포함하는, 공중합체의 유리 전이 온도를 저하시키는 방법.

청구항 14

공중합체의 제조 방법으로서, 사용되는 단량체의 전체 조성을 기준으로, 0.1 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 유효량의, 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 화합물이 사용되는 제조 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 용도, 또는 제 13 항 또는 제 14 항에 따른 방법에 의해 제조될 수 있는 공중합체.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 공중합체 중 가소화제로서의 반응성 단량체의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 반응성 단량체를 사용하여 수득가능한 공중합체에 관한 것이다. 본 발명은 나아가 반응성 단량체를 사용하여 공중합체의 유리 전이 온도를 저하시키는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 본 발명의 기타 구현예는 청구항, 상세한 설명 및 실시예에서 확인할 수 있다. 당업자에게 명백할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 주제에 대하여 상기 언급된 및 하기에 제시되는 특징들은 각각의 경우 제시된 특정한 조합 뿐 아니라, 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 기타 조합으로도 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 주제의 특징 중 여러 개, 또는 사실상 전부가, 각각 바람직한, 및 특히 바람직한 정의를 갖는 본 발명의 구현예가 바람직하거나 또는 특히 바람직하다.

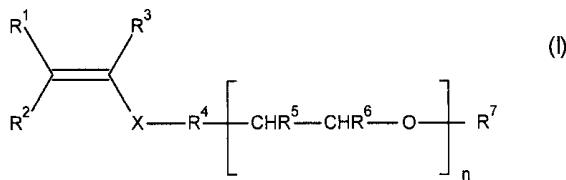
[0003] 히드록시부틸 비닐 에테르 (HBVE), 이소프레놀, 알릴 알코올 및 이들의 유도체와 같은 반응성 단량체가, 공중합

체의 합성을 위한 공단량체로서 사용될 수 있다.

- [0004] JP2006160829 A2 에는, 에멀젼 중합에서의 에멀젼화제용 출발 물질로서 간주될 수 있는 알케닐 폴리에테르의 제조가 기재되어 있다.
- [0005] EP2457973 A1 에는, 지하 광물성 오일 매장량 및 천연 가스 매장량의 개발, 이용, 및 완료에 있어서의 첨가제로서의 수가용성, 소수성 화합 공중합체의 용도가 기재되어 있다. 이러한 공중합체는 에틸렌계 불포화 알코올, 예를 들어 히드록시부틸 비닐 에테르의 알콕시화, 임의로 이어서 에테르화를 통해 제공되는 단량체를 포함할 수 있다.
- [0006] EP1069139 A2 에는, 수가용성 알릴 에테르 또는 비닐 에테르 거대단량체 존재 하에서의 올레핀계 불포화, 수불용성 화합물의 중합을 통한 수성 분산액의 제조가 기재되어 있다. 나아가, 에멀젼 중합 반응 또는 혼탁 중합 반응에서의 거대단량체의 용도가 기재되어 있다.
- [0007] DE3838030 A1 에는, 하나 이상의 올레핀계 불포화 폴리옥시알킬렌 알코올 부가물 또는 폴리에스테르 알코올 부가물과, 기타 단량체의 자유-라디칼 공중합을 통해 제조되는 공중합체가 기재되어 있다. 이러한 공중합체는 폴리이소시아네이트 중부가 생성물의 제조를 위한 제형 중 보조제 및/또는 첨가제로서 사용된다.
- [0008] WO 03/062288 A1 에는, 알칼리성 매질 중에 가용성이고, 화합성 단량체로서 HBVE 알콕실레이트 또는 이소프레놀 알콕실레이트를 포함하는, 화합성 중합체의 용도가 기재되어 있다.
- [0009] DE10163258 A1 에는, 알릴 폴리알킬렌 글리콜 에테르 카르복실레이트 및 비닐 폴리알킬렌 글리콜 에테르 카르복실레이트, 및 또한 에멀젼 중합에서의 공중합가능한 에멀젼화제 및 친수성 단량체로서의 이들의 용도가 기재되어 있다.
- [0010] WO 99/61494 A1 에는, 알릴계 단량체, 예를 들어 알릴 알코올 또는 알콕시화 알릴 알코올을 포함하는 공중합체의 제조가 기재되어 있다. 열가소성 중합체 중 반응성 가소화제로서의 이러한 공중합체의 용도가 기재되어 있다. 하지만, WO 99/61494 A1 에는, 특정 열가소성 중합체 중 이러한 반응성 가소화제의 어떠한 사용에도 개시되어 있지 않다.
- [0011] 본 발명의 맥락에서, 본 발명에 사용되는 반응성 공단량체는 특히 공중합체의 제조에서 가소화제로서 작용하는 것으로 확인되었다.
- [0012] 가소화제는, 플라스틱, 페인트, 코팅, 고무, 접착제, 및 필름의 사용 시 또는 이들의 추가 가공 중, 이들의 연성, 유연성, 순응성, 및 탄성을 증가시키기 위해 이들에 널리 첨가되는 물질이다. 가소화제는, 예를 들어, 저-휘발성 에스테르, 지방 오일, 가소화 수지, 또는 캠퍼 (camphor) 일 수 있다.
- [0013] 내부 가소화로서 공지된 것에서, 가소화제가 공중합의 맥락에서 도입된다. 이는, 플라스틱을 지속적으로 부드럽게 유지시키고, 가소화제가 물질로부터 확산에 의해 누출되지 않도록 한다. 예를 들어, 비닐 클로라이드는 20% 이하의 비닐 아세테이트와 중합된다. 비닐 클로라이드의 공중합을 위해 첨가되는 기타 단량체는, 말레산, 에텐, 메틸 비닐 에테르, 및 메틸 아크릴레이트이다.
- [0014] 에틸렌계 불포화 단량체의 에멀젼 중합은 종종 가소화 단량체로서 (메트)아크릴계 에스테르, 예를 들어 부틸 아크릴레이트 또는 2-에틸헥실 아크릴레이트를 사용한다.
- [0015] 선행 기술의 상기 언급된 가소화제 중 일부는, 일정 기간 후, 중합체로부터 밖으로 나오게 되는, 비교적 저 분자량을 갖는 분자이다 (VOC, 휘발성 유기 화합물). 이의 첫 번째 영향은, 일정 기간 후, 중합체가 취성을 갖게 된다는 것이고, 두 번째 영향은 물질 (예를 들어 DEHP) 이 유리되는 것으로, DEHP 에 대해서는 이의 독물학적 작용에 관련하여 논쟁의 여지가 있다.
- 발명의 내용**
- [0016] 따라서, 유리 전이 온도를 저하시킴으로써, 공중합체의 제조 및 사용 중 가소화 효과를 발휘하면서, 중합체로부터 확산에 의해 유의한 손실을 나타내지 않는 화합물로서; 이상적으로는, 독물학적 위험을 야기하지 않고 생분해성인 화합물이 요구되고 있다.
- [0017] 해결하고자 하는 기술적 과제는 본 명세서에 기재 및 제시된 바와 같이, 청구항, 상세한 설명 및 실시예를 통해 달성된다.

[0018]

본 발명은 공중합체 중 가소화제로서의 일반식 (I) 의 화합물의 용도를 제공한다:



[0019]

[식 중,

[0021]

R^1 , R^2 , R^3 은 서로 독립적으로, 동일하거나 상이하며, H 또는 $-CH_3$ 이고,

[0022]

X 는 O 또는 C_1-C_4 -알콕시이고,

[0023]

R^4 는 단일 결합, 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_6 -알킬렌이고,

[0024]

R^5 , R^6 은 서로 독립적으로, 동일하거나 상이하며, H, C_1-C_5 -알킬, 또는 아릴이고,

[0025]

R^7 은 서로 독립적으로, 동일하거나 상이하며, H 또는 C_1-C_6 -알킬이고, 및

[0026]

n 은 0 내지 200 의 정수임].

[0027]

달리 제시되지 않는 한, 하기 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , X, 및 n에 대한 모든 정의 및 언급은, 화학식 (I) 에서의 해당 위치 및 데이터에 관한 것이다.

[0028]

본 발명의 일반식 (I) 중 $[-CHR^5-CHR^6-O-]_n$ 단위는 블록 구조 및/또는 랜덤 조성을 가질 수 있고, 바람직하게는 프로필렌 옥시드 (PO) 단위이다. 화학식 (I) 중 $[-CHR^5-CHR^6-O-]_n$ 단위는 동일할 수 있으나, 반드시 동일한 것은 아니다. 예를 들어, 또한 이는, 각각, n 개의 PO 및 EO 단위를 갖는 동종의 PO 또는 에틸렌 옥시드 (EO) 사슬이거나, 또는 n 개의 (EO+PO) 단위를 갖는 이종의 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 (EO/PO) 사슬일 수 있으며, 여기서 EO/PO 는 블록, 교대, 또는 랜덤 분포를 가질 수 있다. 하나의 구현예에서, 화학식 (I) 중 단위 $[-CHR^5-CHR^6-O-]_n$ 는 동일하며, 이의 예는 PO 이다.

[0029]

일반식 (I) 의 화합물은 본 발명에서, 주로 자유-라디칼, 음이온성, 및 양이온성 중합, 바람직하게는 자유-라디칼 중합에 의해 제조되는 공중합체 중 가소화제로서 사용될 수 있다. 본 발명에서, 해당 중합 반응은 에멀젼, 용액, 또는 벌크, 예를 들어 에멀젼 중에서 일어날 수 있다. 따라서, 본 발명의 하나의 구현예에서, 화학식 (I) 의 화합물은 자유-라디칼 에멀젼 중합 반응으로 제조되는 공중합체 중 가소화제로서 사용된다.

[0030]

일반식 (I) 의 화합물의 본 발명의 용도의 또 다른 이점은, 본 명세서에 예로서 기재 및 제시된 바와 같이, 중합체 분산액의 점도를 감소시킬 수 있다는 점이다. 이는, 예를 들어 보다 높은 고체 함량을 갖는 분산액의 제조 가능성을 제공한다. 따라서, 제품이 보다 적은 물 및 보다 많은 활성 물질을 포함하기 때문에, 물류비용 (포장, 운송) 을 절약할 수 있다. 점도는 고체 함량이 상승할 수록 증가하기 때문에, 이는 지금까지 단지 제한된 범위에서만 가능했었다.

[0031]

용어 "중합", 및 특정한 중합 용어, 예컨대 "에멀젼 중합"은 또한 2 종 이상의 상이한 단량체가 사용되는 경우 사용되며, 본 발명의 목적을 위하여, 상기 용어는 또한 각각, 공중합 및 에멀젼 공중합을 포함한다.

[0032]

본 발명에 사용되는 화합물은, 본 명세서에 기재되고 실시예에 밝혀진 바와 같이, 이를 이용하여 제조된 공중합체에 대하여 가소화 작용을 하여, 공중합체의 유리 전이 온도를 저하시킨다. 여기서 본 발명의 용도의 이점은, 사용되는 화합물이 휘발성이 아니며, 양호한 생분해성을 갖는다는 점이다. 나아가, 이는 화산에 의한 공중합체로부터의 손실을 나타내지 않거나, 매우 적은 손실을 나타낸다.

[0033]

본 발명의 하나의 구현예에서, R^1 , R^2 , 및 또한 R^3 은 H 이다. 또 다른 구현예에서, R^1 및 R^2 는 H 이고, R^3 은 $-CH_3$ 이다.

- [0034] 본 발명의 하나의 구현예에서, X는 0이다. 또 다른 구현예에서, X는 C₂-알콕시이다.
- [0035] 본 발명의 하나의 구현예에서, R⁴는 선형 C₄-알킬렌(부틸)이다. 또 다른 구현예에서, R⁴는 단일 결합이다.
- [0036] 본 발명의 하나의 구현예에서, R⁵ 또는 R⁶은 H이지만, R⁵ 및 R⁶이 둘 모두 H는 아니다. 하나의 바람직한 구현예에서, R⁵ 또는 R⁶은 -CH₃이다. 예를 들어, R⁵ 또는 R⁶ 중 하나는 H이고, 다른 나머지 모이어티 R⁵ 또는 R⁶은 -CH₃이다. 예를 들어, R⁵는 H일 수 있고, R⁶은 -CH₃일 수 있다.
- [0037] 본 발명의 하나의 구현예에서, R⁷은 H이다.
- [0038] n은 1 이상의 임의의 수, 예를 들어 4 내지 21, 5 내지 20, 7 내지 17, 또는 8 내지 12일 수 있다. 예를 들어, n은 10일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 하나의 특정 구현예에서, R¹, R², 및 또한 R³은 H이고, X는 0이고, R⁴는 선형 C₄-알킬렌(부틸)이고, R⁵는 H이고, R⁶은 -CH₃이고, 및 R⁷은 H이다. 본 발명의 하나의 특정 구현예에서, 화학식(I)의 화합물은 히드록시부틸 비닐 에테르이다.
- [0040] 본 발명의 또 다른 특정 구현예에서, R¹ 및 R²는 H이고, R³은 -CH₃이고, X는 C₂-알콕시이고, 및 R⁴는 단일 결합으로, 이는 이소프레놀 유도체로서 제시된다.
- [0041] 본 발명에 사용되는 화학식(I)의 화합물의 OH가(OH number)는, 2mg KOH/g 내지 225mg KOH/g, 바람직하게는 10mg KOH/g 내지 225mg KOH/g, 바람직하게는 20mg KOH/g 내지 225mg KOH/g, 특히 바람직하게는 50mg KOH/g 내지 120mg KOH/g일 수 있다. 여기서 OH가는 당업자에게 공지된 방법, 예를 들어 DIN 53240(용액번호)에 따라, 또는 바람직하게는 당업자에게 공지되어 있고 본 명세서에 예로서 기재된 바와 같이 TAI NMR을 이용하여 측정될 수 있다.
- [0042] 본 발명에 사용되는 화학식(I)에 따른 화합물의 다분산도는, 1.0 내지 2.0, 바람직하게는 1.0 내지 1.5, 특히 바람직하게는 1.0 내지 1.2, 매우 특히 바람직하게는 약 1.1일 수 있다. 다분산도는 당업자에게 공지된 방법에 의해, 바람직하게는 당업자에게 공지되어 있고 본 명세서에 예로서 기재된 바와 같이 GPC를 이용하여 측정될 수 있다.
- [0043] 화학식(I)에 따른 화합물은, 예를 들어 본 발명에서 하나 이상의 올레핀계 불포화 화합물(공단량체)와 공중합될 수 있다. 여기서, 특히 비닐방향족 화합물, 탄소수 3 내지 10의 에틸렌계 불포화 카르복실산, 탄소수 3 내지 10의 에틸렌계 불포화 카르복실산의 C₁-C₁₀-알킬 에스테르, 비닐 아세테이트, 에텐, 프로펜, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 및 탄소수 10 내지 250의 α-올레핀(각각의 경우 순수한 형태 또는 이성질체 혼합물로서)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물(공단량체)이 사용될 수 있다. 이러한 맥락에서 본 발명에서 가능한 기타 화합물(공단량체)은, 또한 SO₄-함유 단량체, 예를 들어 아릴아미도프로판솔폰산 및/또는 PO₄-함유 단량체, 예를 들어 비닐포스폰산일 수 있다. 본 발명의 목적을 위하여, 각각의 경우 하나 이상의 공단량체를 화학식(I)의 화합물과 공중합시킬 수 있다. 공중합 반응의 방법은 당업자에게 공지되어 있으며, 이는 특히 자유-라디칼 공중합, 예를 들어 에멀젼 중합을 포함한다.
- [0044] 상기 제시되고 여기서 추가로 밝혀진 바와 같이, 본 발명의 용도를 통해, 및 화학식(I)의 화합물을 사용하는 본 발명의 방법을 통해 가소화 효과를 달성할 수 있다. 본 발명의 목적을 위하여, "가소화제" 및 "가소화 효과"는 화학식(I)의 화합물을 포함하는 공중합체의 유리 전이 온도를 저하시키는 능력을 암시한다. 예를 들어, 본 발명에서, 공중합체의 제조 중, 이의 유리 전이 온도는 화학식(I)의 화합물의 사용에 의해 5 내지 70K 만큼 저하될 수 있다. 유리 전이 온도의 저하 정도는, 사용되는 기타 공단량체의 유리 전이 온도 및 화학식(I)의 공단량체의 사용량에 따라 달라진다. 보다 낮은 유리 전이 온도를 갖는 공단량체(해당 동종중합체 중)의 사용은, 유리 전이 온도를 보다 크게 저하시킨다. 또한, 낮은 유리 전이 온도를 갖는 공단량체의 보다 많은 양으로의 사용은, 공중합체의 유리 전이 온도를 보다 크게 저하시킨다.
- [0045] 유리 전이 온도의 측정 방법은 당업자에게 공지되어 있고, 또한 본원에 기재되어 있다. 본 발명의

맥락에서, 유리 전이 온도는 또한 본원에 예로서 밝혀진 바와 같이, 동적 주사 열량법 (dynamic scanning calorimetry) (DSC) 을 이용하여 측정하는 것이 바람직하다.

[0046] 공중합체 중 가소화제로서, 또는 공중합체의 유리 전이 온도를 저하시키기 위한 화학식 (I) 의 화합물의 기재된 본 발명의 용도에서 유추하여, 본 발명은 나아가 유리 전이 온도를 저하시키는 방법을 제공한다. 따라서, 화학식 (I) 의 화합물의 본 발명의 용도에 관한 모든 정의 및 설명은, 마찬가지로 화학식 (I) 의 화합물을 이용하여 유리 전이 온도를 저하시키는 방법에 유사하게 적용되며, 당업자가 용이하게 파악할 수 있는 바와 같이, 그 반대도 그렇다. 이러한 유형의 방법은 공중합 방법이며, 이는 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들어 하기와 같이 수행될 수 있다. 보다 높은 유리 전이 온도를 갖는 단량체를 먼저 본원에 기재된 바와 같은 화학식 (I) 의 화합물과 공중합시킨다. 본 발명에서, 수득된 공중합체는 화학식 (I) 의 화합물을 포함하지 않는 해당 단량체의 동종- 또는 공중합체보다 낮은 유리 전이 온도를 가질 수 있다. 공중합체의 유리 전이 온도는 통상적으로, 본 발명에서, 개별적인 단량체의 해당 값들 사이에 존재할 수 있다.

[0047] 사용되는 단량체의 전체 조성을 기준으로, 0.1 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 10 중량% 의 유효량의, 화학식 (I) 의 화합물이, 공중합체의 유리 전이 온도를 저하시키기 위한 본 발명의 방법에 첨가된다. 따라서, 공중합체의 유리 전이 온도는, 바람직하게는 5 내지 70 K 만큼 저하된다.

[0048] 본 발명의 공중합체는 당업자에게 공지된 방법에 의해, 예를 들어 자유-라디칼 공중합에 의해 제조될 수 있다. 여기서 자유-라디칼 공중합은 수성 또는 유기 용매, 또는 이들의 혼합물 중에서 일어날 수 있다. 무 (無)용매 공중합에 의한 제조 또한 가능하다. 공중합체에 대하여 사용될 수 있는 특정 제조 방법은, 자유-라디칼 에멀젼 중합이다. 예를 들어, 공단량체로서 하나 이상의 올레핀계 불포화 화합물을 사용할 수 있다. 여기서, 특히 비닐방향족 화합물, 탄소수 3 내지 10 의 에틸렌계 불포화 카르복실산, 탄소수 3 내지 10 의 에틸렌계 불포화 카르복실산의 C₁-C₁₀-알킬 에스테르, 비닐 아세테이트, 에텐, 프로펜, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 및 탄소수 10 내지 250 의 α-올레핀 (각각의 경우 순수한 형태 또는 이성질체 혼합물로서) 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물 (공단량체) 이 사용될 수 있다. 이러한 맥락에서 본 발명에서 가능한 기타 화합물 (공단량체) 은, 또한 SO₄-함유 단량체, 예를 들어 아릴아미도프로판술폰산 및/또는 PO₄-함유 단량체, 예를 들어 비닐포스폰산일 수 있다. 본 발명의 목적을 위하여, 각각의 경우 하나 이상의 공단량체를 화학식 (I) 의 화합물과 공중합시킬 수 있다.

[0049] 본 발명은 또한 화학식 (I) 의 화합물을 사용한 공중합체의 제조를 포함한다. 예를 들어, 여기서 단량체의 전체 조성을 기준으로, 0.1 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 10 중량% 의, 청구항 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 화합물이 사용된다. 하나의 구현예에서, 자유-라디칼 중합 반응, 예를 들어 자유-라디칼 에멀젼 중합 반응이 수행된다. 예를 들어, 공단량체로서 하나 이상의 올레핀계 불포화 화합물이 사용될 수 있다. 여기서, 특히 비닐방향족 화합물, 탄소수 3 내지 10 의 에틸렌계 불포화 카르복실산, 탄소수 3 내지 10 의 에틸렌계 불포화 카르복실산의 C₁-C₁₀-알킬 에스테르, 비닐 아세테이트, 에텐, 프로펜, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 및 탄소수 10 내지 250 의 α-올레핀 (각각의 경우 순수한 형태 또는 이성질체 혼합물로서) 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물이 사용될 수 있다. 이러한 맥락에서 본 발명에서 가능한 화합물 (공단량체) 은, 또한 SO₄-함유 단량체, 예를 들어 아릴아미도프로판술폰산 및/또는 PO₄-함유 단량체, 예를 들어 비닐포스폰산일 수 있다. 본 발명의 목적을 위하여, 각각의 경우 하나 이상의 공단량체를 화학식 (I) 의 화합물과 공중합시킬 수 있다.

[0050] 본 발명은 추가로 화학식 (I) 의 화합물의 본 발명에의 사용에 의해, 또는 본원에 기재되고 설정된 본 발명의 방법에 의해, 제조되거나 또는 제조될 수 있는 공중합체를 포함한다. 하나의 구현예에서, 이러한 공중합체는, 단량체의 전체 조성을 기준으로, 0.1 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 10 중량% 의, 청구항 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 화합물을 포함한다.

[0051] 에멀젼 중합에 의해 제조된 공중합체는, 예를 들어 페인트 및 코팅 중 결합제로서, 또는 감압성 접착제로서 사용될 수 있다. 본 발명의 기타 공중합체는 또한 고무 및 중합체성 물질의 성분으로서 사용될 수 있다.

[0052] 본 발명에 사용되는 공단량체는 유리 전이 온도의 저하를 통해 기재된 가소화 효과를 나타낼 뿐 아니라, 중합체 분산액의 점도에 영향을 미친다. 실시예에 밝혀진 바와 같이, 특정 제형 중 본 발명에 사용되는 공단량체의 용도는 분산액의 점도를 저하시키는 것이다. 이는 사용자에게 (점도의 변화 없이) 분산액의 고체 함량을 증

가시킬 수 있는 가능성을 제공한다.

[0053] 화학식 (I) 의 화합물은 당업자에게 공지된 방식, 예를 들어 불포화 알코올 (예를 들어, 베타적으로는 아니지만, 히드록시부틸 비닐 에테르 또는 이소프레놀) 의 알콕시화에 의해 제조될 수 있다. 이러한 유형의 방법은 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 DE 10 2007 057 927 A1 에 기재되어 있다.

[0054] 본원에서 표준 (예를 들어 DIN, EN) 에 관한 모든 데이터는, 2014 년 7 월 7 일자로 현재 유효한 버전에 관한 것이다.

[0055] 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것으로, 여기에 기재된 구현예로 제한하고자 하는 것이 아니다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0056] 실시예

[0057] 본 발명의 실시예

[0058] 1. 알콕실레이트의 합성

[0059] 1.1 HBVE + 5 PO

[0060] 1161.6 g (10 mol) 의 히드록시부틸 비닐 에테르 (HBVE) 및 20.3 g 의 포타슘 메탄올레이트 (메탄올 중 30%) 를, 프로펠러 교반기가 장착된 10 리터 오토클레이브에 충전하였다. 오토클레이브를 밀봉하고, 배기 (<20mbar) 후 질소의 도입을 3 회 반복하여 배기하였다. 이어서, 혼합물을 교반하면서 (100 rpm) 75°C 까지 가열하고, 메탄올을 제거하기 위하여, 다시 <20 mbar 까지 배기 (각각의 경우 20 분 동안) 및 질소로의 재충전을 4 회 반복하였다. 시스템을 110°C 의 온도까지 가열하고, 공급 압력을 질소를 이용하여 0.5 bar 로 조정하고, 총 게이지 압력을 5 bar 이하로 유지하면서 프로필렌 옥시드 (PO) 계량을 시작하였다. 약 23 시간 후, 모든 PO (2904 g, 50 mol) 를 시스템 내에 계량하였고, 반응을 추가 24 시간 동안 지속하였다. 반응 혼합물을 80°C 까지 냉각시키고, 액화를 목적으로 배기하고, 질소를 사용하여 진공을 해제하였다. 이어서, 시스템을 실온까지 냉각시키고, 안정화를 위해 0.4 g (100 ppm) 의 BHT (3,5-디-tert-부틸-4-히드록시톨루엔) 를 첨가하였다.

[0061] 총 생산량은 3960 g 이었다.

[0062] 특징 분석:

[0063] pH (EN 1262, 용액 C) = 11.8

[0064] OH 가 (DIN 53240) = 139.7 mg KOH/g

[0065] 다분산도 (GPC) = 1.07

[0066] 물 함량 (EN 13267) = 0.08%

[0067] 1.2 HBVE + 10 PO (1 단계 합성)

[0068] 2700 g (23.244 mol) 의 히드록시부틸 비닐 에테르 (HBVE) 및 16.9 g 의 포타슘 메탄올레이트 (메탄올 중 32%) (출발 알코올을 기준으로 2000 ppm 에 해당함) 를, 프로펠러 교반기가 장착된 20 리터 오토클레이브에 충전하였다. 오토클레이브를 밀봉하고, 배기 (<20mbar) 후 질소의 도입을 3 회 반복하여 배기하였다. 이어서, 혼합물을 교반하면서 (100 rpm) 75°C 까지 가열하고, 메탄올을 제거하기 위하여, 다시 <20 mbar 까지 배기 (각각의 경우 10 분 동안) 및 질소로의 재충전을 3 회 반복하였다. 시스템을 135 내지 140°C 의 온도로 가열하고, 공급 압력을 질소를 이용하여 0.5 bar 로 조정하고, 총 게이지 압력을 5 bar 이하로 유지하면서 프로필렌 옥시드 (PO) 계량을 시작하였다. 약 33 시간 후, 모든 PO (13 500 g) 를 시스템 내에 계량하였고, 반응을 추가 5 시간 동안 지속하였다. 반응 혼합물을 80°C 까지 냉각시키고, 액화를 목적으로 배기하고, 질소를 사용하여 진공을 해제하였다. 이어서, 4.6 g 의 아세트산 (100%) 을 사용하여 중화시키고, 안정화를 위해 0.7 g (100 ppm) 의 BHT (3,5-디-tert-부틸-4-히드록시톨루엔) 를 첨가하였다.

[0069] 총 생산량은 3960 g 이었다.

[0070] 특징 분석:

[0071] pH (EN 1262, 용액 C) = 6.9

[0072] OH 가 (DIN 53240) = 85.9 mg KOH/g

[0073] OH 가 (TAI NMR 로 측정 시) = 81.5 mg KOH/g

[0074] 다분산도 (GPC) = 1.077

[0075] 색수 (Color number) (Hazen, EN 1557) = 44

[0076] 물 함량 (EN 13267) = 0.2%

[0077] 1.3 HBVE + 8 PO (2 단계 합성)

[0078] 75 g (0.65 mol) 의 히드록시부틸 비닐 에테르 (HBVE) 및 0.47 g 의 포타슘 메탄올레이트 (메탄올 중 32%) (출발 알코올을 기준으로 0.20 중량% 에 해당함) 를, 크로스블레이드 (crossblade) 교반기가 장착된 1 리터 오토클레이브에 충전하였다. 오토클레이브를 밀봉하고, 배기 (<100 mbar) 및 질소의 도입을 3 회 반복하여 불활성화시켰다. 이어서, 혼합물을 교반하면서 (300 rpm) 80°C 까지 가열하고, 1 시간 동안 증류하여 메탄올을 제거하였다. 이어서, 시스템에 질소를 통하여 하고, 135 내지 140°C 의 온도로 가열하고, 이러한 온도에서 0.7 bar 의 질소 공급 압력을 확립하였다. 프로필렌 옥시드 (PO) 의 계량을 시작하고, 총 게이지 압력을 3.1 bar 이하로 유지하면서 계량을 수행하였다. 약 10 시간 후, 첫 번째 분량의 PO (182 ml; HBVE 기준으로 4 몰 당량) 를 시스템 내에 계량하였고, 반응을 추가 1 시간 동안 지속하였다. 이어서, 가열을 중단하고, 교반을 12 시간 동안 지속하였다. 혼합물을 대기압까지 감압하고, 추가로 3.2 g 의 포타슘 메탄올레이트 (메탄올 중 32%) (혼합물을 기준으로 0.45 중량% 에 해당함) 를 첨가하였다. 오토클레이브를 다시 배기 (<100 mbar) 및 질소의 도입을 3 회 반복하여 불활성화시켰다. 이어서, 혼합물을 교반하면서 (300 rpm) 80°C 까지 가열하고, 1 시간 동안 증류하여 메탄올을 제거하였다. 질소를 통하여 한 후, 시스템을 135 내지 140°C 로 가열하고, 이러한 온도에서 0.7 bar 의 질소 공급 압력을 확립하였다. 총 게이지 압력을 3 bar 이하로 유지하면서, 프로필렌 옥시드 (PO) 의 계량을 다시 시작하였다. 약 9 시간 후, 두 번째 분량의 PO (275 ml; 3.9 mol) 를 시스템 내에 계량하였고, 반응을 추가 4 시간 동안 지속하였다. 이어서, 시스템을 80°C 까지 냉각시키고, <100 mbar 에서 1 시간 동안 스트립핑 (stripping) 하였다. 이어서, 혼합물에 질소를 통하여 하고, 60°C 까지 냉각시키고, 안정화를 위해 1.0 g 의 아세트산 (90%), 및 또한 0.045 g 의 BHT 를 첨가하였다. 반응 혼합물을 30 분 동안 교반하고, 배출하였다.

[0079] 특징 분석:

[0080] pH (DIN 19268; 에탄올/증류수 (1:1) 중 5%, 23°C) = 5.0

[0081] OH 가 (DIN 53240)= 94 mg KOH/g

[0082] 1.4 HBVE + 10 PO (2 단계 합성)

[0083] 580 kg (4.99 kmol) 의 히드록시부틸 비닐 에테르 (HBVE) 및 4.4 kg 의 포타슘 메탄올레이트 (메탄올 중 32%) (출발 알코올을 기준으로 0.24 중량% 에 해당함) 를, 크로스블레이드 교반기가 장착된 4.4 m³ 반응기에 충전하였다. 내부 온도 80°C 까지 가열하면서, 반응기를 <100 mbar 까지 배기하였다. 이어서, 교반하면서 30 분 동안 증류하여 약 3 kg 의 메탄올을 제거하였다. 이어서, 질소를 사용하여 진공을 해제하고, 산소 함량이 <0.3% 에 이를 때까지 배기 및 질소의 도입을 반복하였다. 이어서, 시스템을 135 내지 140°C 의 온도로 가열하고, 이러한 온도에서 0.3 bar 의 질소 공급 압력을 확립하였다. 프로필렌 옥시드 (PO) 의 계량을 시작하고, 총 게이지 압력을 1.4 bar 이하로 유지하면서 계량을 수행하였다. 약 14.5 시간 후, 첫 번째 분량의 PO (830 kg, 14.39 kmol; HBVE 를 기준으로 3 몰 당량) 를 시스템 내에 계량하였고, 반응을 추가 2 시간 동안 지속하였다. 이어서, 시스템을 75°C 까지 냉각시키고, 동시에 감압하였다. 이어서, 추가로 57 kg 의 포타슘 메탄올레이트 (메탄올 중 32%) (혼합물을 기준으로 1.29 중량% 에 해당함) 를 첨가하였다. 반응기를 <100 mbar 까지 배기하고, 140°C 까지 가열하였다. 이러한 절차 중, 약 1 시간 동안 증류하여 약 39 kg 의 메탄올을 제거하였다. 질소를 사용하여 진공을 해제하고, 0.05 bar 의 게이지 압력을 확립하였다. 이어서, 총 게이지 압력을 1.4 bar 이하로 유지하면서, 프로필렌 옥시드 (PO) 의 계량을 다시 시작하였다. 약 13 시간 후, 두 번째 분량의 PO (1910 kg, 32.89 kmol; HBVE 를 기준으로 7 몰 당량) 를 시스템 내에 계량하였고, 반응을 추가 2 시간 동안 지속하였다. 이어서, 시스템을 90°C 까지 냉각시키고, 15 m³/h 의 질소 유량으로 <100 mbar 에서 2 시간 동안 스트립핑하였다. 이어서, 혼합물에 질소를 통하여 하고, 50°C 까지 냉각시키고, 안정화를 위해 16.8 kg (0.28 kmol) 의 아세트산 (100%), 및 또한 3.5 kg 의 BHT 를 첨가하였다. 반응 혼합물을 30 분 동안 교반하고, 배출하였다.

[0084] 특징 분석:

[0085] pH (DIN 19268; 에탄올/증류수 (1:1) 중 5%, 23°C) = 6.8

[0086] OH 가 (DIN 53240) = 93.6 mg KOH/g

[0087] OH 가 (TAI NMR 로 측정 시) = 81.2 mg KOH/g

[0088] 색수 (Hazen, EN 1557) = 3.1

[0089] 다분산도 (GPC) = 1.098

[0090] 물 함량 (EN 13267) = 0.73%

[0091] 점도 (23°C, Stabinger, 동점도 (kinematic)) = 55 mm²/sec

[0092] 1.5 HBVE + 10 BuO

[0093] 348.9 g (3.0 mol) 의 히드록시부틸 비닐 에테르 (HBVE) 및 7.5 g 의 포타슘 tert-부탄올레이트를, 앵커 (anchor) 교반기가 장착된 5 리터 오토클레이브에 충전하였다. 오토클레이브를 밀봉하고, 질소의 도입 (압력 5 bar 이하) 후 감압을 3 회 반복하여 불활성화시켰다. 이어서, 혼합물을 교반하면서 (150 rpm) 120°C 까지 가열하고, 총 1730 분에 걸쳐 2160 g (30.0 mol) 의 부틸렌 옥시드를 시스템 내에 계량하였다. 첨가가 종결되면, 일정한 압력에서 추가 4 시간 동안 교반을 지속하였다. 반응 혼합물을 80°C 까지 냉각시키고, 탈휘발화를 위해 30 분 동안 질소로 풀러싱하였다. 생성물을 배출하고 (수율 2478 g), 중화/탈염을 위해 3 중량% 의 Ambosol 과 혼합하고, 생성물을 압력-필터 칼대기를 통해 여과하였다.

[0094] 특징 분석:

[0095] pH (EN 1262, 용액 B) = 6.1

[0096] OH 가 (TAI NMR 로 측정 시) = 76 mg KOH/g

[0097] 다분산도 (GPC) = 1.08

[0098] 1.6 HBVE + 10 PeO

[0099] 348.9 g (3.0 mol) 의 히드록시부틸 비닐 에테르 (HBVE) 및 8.8 g 의 포타슘 tert-부탄올레이트를, 앵커 교반기가 장착된 5 리터 오토클레이브에 충전하였다. 오토클레이브를 밀봉하고, 질소의 도입 (압력 5 bar 이하) 후 감압을 3 회 반복하여 불활성화시켰다. 이어서, 혼합물을 교반하면서 (150 rpm) 120°C 까지 가열하고, 총 1210 분에 걸쳐 2580 g (30.0 mol) 의 펜텐 옥시드를 시스템 내에 계량하였다. 첨가가 종결되면, 일정한 압력에서 추가 10 시간 동안 교반을 지속하였다. 반응 혼합물을 80°C 까지 냉각시키고, 탈휘발화를 위해 30 분 동안 질소로 풀러싱하였다. 생성물을 배출하고, 잔류 펜텐 옥시드를 회전식 증발기로 옮겼다. 중화/탈염을 위해 3 중량% 의 Ambosol 과 혼합하고, 혼합물을 압력-필터 칼대기를 통해 여과하였다. 수율은 2985 g 이었다.

[0100] 특징 분석:

[0101] pH (EN 1262, 용액 B) = 6.6

[0102] OH 가 (TAI NMR 로 측정 시) = 69 mg KOH/g

[0103] 1.7 HBVE + 11 EO

[0104] 755.95 g (6.5 mol) 및 6.1 g 의 포타슘 메탄올레이트 (메탄올 중 30%) 를, 앵커 교반기가 장착된 5 리터 오토클레이브에 충전하였다. 오토클레이브를 밀봉하고, 배기 (<20 mbar) 및 질소의 도입을 3 회 반복하여 불활성화시켰다. 이어서, 혼합물을 교반하면서 (100 rpm) 75°C 까지 가열하고, 메탄올을 제거하기 위하여, 다시 <20 mbar 까지 배기 (각각의 경우 20 분 동안) 및 질소로의 재충전을 4 회 반복하였다. 이어서, 시스템을 150°C 의 온도까지 가열하고, 0.5 bar 의 질소 공급 압력을 확립하고, 총 계이지 압력을 5 bar 이하로 유지하면서 에틸렌 옥시드 (EO) 의 계량을 시작하였다. 약 5 시간 후, 모든 EO (3146 g, 71.5 mol) 를 시스템 내에 계량하였고, 반응을 추가 1 시간 동안 지속하였다. 반응 혼합물을 80°C 까지 냉각시키고, 탈휘발화를 위해 배기하고, 질소를 사용하여 진공을 해제하였다. 이어서, 시스템을 실온까지 냉각시켰다. 중화/탈염을 위해 3 중량% 의 Ambosol 과 혼합하고, 혼합물을 압력-필터 칼대기를 통해 여과하였다.

- [0105] 총 생산량은 3850 g 이었다.
- [0106] 특징 분석:
- [0107] pH (EN 1262, 용액 B) = 6.1
- [0108] OH 가 (DIN 53240) = 97.0 mg KOH/g
- [0109] 다분산도 (GPC) = 1.07
- [0110] 일반 분석 방법:
- [0111] 젤 투과 크로마토그래피 (GPC): DIN 55672-1 기준
- [0112] 기기
- [0113] 분리 컬럼: Polymer Laboratories Ltd., Shropshire, GB
- [0114] 펌프: Merck GmbH, 64239 Darmstadt
- [0115] UV 검출기: L4000 (254 nm), Merck GmbH, 64239 Darmstadt
- [0116] RI 검출기: ERC 7515 B, ERC GmbH, 93087 Alteglofsheim
- [0117] 평가: Polymer Standard Service (PSS), 55023 Mainz
- [0118] 주입: S 5200 오토샘플러, Duratec, 68799 Reilingen
- [0119] 탈휘발기: S 7505 (진공 탈휘발화), Duratec, 68799 Reilingen
- [0120] 각종 분자 크기 범위에 대한 컬럼 세트:
- [0121] 컬럼 세트 A: 4 종 (quadruple) 300 x 7.5 mm; 5 μ m, 2 x 500 Å, 100 Å, 50 Å
- [0122] 단일 분석 예비컬럼; 5 μ m; 혼합겔
- [0123] 컬럼 세트 B: 4 종 300 x 7.5 mm; 5 μ m, 2 x 10000 Å, 2 x 1000 Å
- [0124] 단일 분석 예비컬럼; 5 μ m; 혼합겔
- [0125] 온도 조절: 2 가지 세트 모두 온도-제어 오븐 내에서 30°C 에서
- [0126] 펌프 / 유량: L-6200 / 1ml/min
- [0127] 시약
- [0128] 용리액: 크로마토그래피용 등급 테트라히드로푸란 (활성탄 필터가 장착된 2.5 l 갈색 유리병으로 제공됨)
- [0129] 샘플 용량: 20 μ l
- [0130] 샘플 농도: 내부 표준 용액 중 1%
- [0131] 내부 표준 용액: 0.1% 의 분석용 등급 톨루엔으로 도핑된 테트라히드로푸란
- [0132] 보정: ReadyCal kits (폴리스티렌, PSS)
- [0133] 1. Mp 266 내지 67 500 g/mol (컬럼 세트 A)
- [0134] 2. Mp 376 내지 2 570 000 g/mol (컬럼 세트 B)
- [0135] 방법
- [0136] 무수 샘플 (함량 < 1%) 을 내부 표준 용액 중에 1% 강도로 용해시키고, 필요한 경우 여과하고, 오토샘플러를 이용하여 분리 컬럼 상에 주입하였다. 검출된 피크의 세기 및 위치를 평가하였다.
- [0137] 계산
- [0138] 데이터 기록 / 평가: WINGPC (PSS)
- [0139] 출력물에는 특히 하기 데이터가 포함되어 있다:

- [0140] - 분포 곡선
- [0141] - 수 평균 Mn
- [0142] - 중량 평균 Mw
- [0143] - 다분산도 D
- [0144] - 피크 최대치에서의 몰 질량 Mp
- [0145] TAI NMR 에 의한 OH 가 측정:
- [0146] CDCl₃ 및 TAI (트리클로로아세틸이소시아네이트) 중에서의 400 MHz ¹H NMR
- [0147] 방법은, 특히 [V.W. Goodlett, Analytical Chemistry, vol. 37, No. 3, pages 431 - 432] 에 기재되어 있다.
- [0148] I. 에멀젼 중합 방법
- [0149] II.1 유리 전이 온도를 측정하기 위한 스티렌/아크릴레이트 제형의 에멀젼 중합
- [0150] 장치: 온도 조절용 수조 중에 침지되어 있고 앵커 교반기가 장착된, 1.7 리터 유리 반응 용기. 또한 공급물을 제공하기 위한 2 개의 저장 용기 (단량체 프리믹스 (premix) 용 교반식 용기 하나, 및 개시제 용액용 비(非)교반식 용기 하나). 공급 용기에는 시스템 내로 계량되는 양을 정확하게 측정할 수 있는 청량 장치가 매달려 있음. 계량은 압축 공기 밸브에 의해 제어되는 공급 용기 내 작은 게이지 압력을 이용하여 달성됨. 내부 반응기 온도, 수조 온도, 및 공급물을 컴퓨터 프로그램으로 제어됨.
- [0151] 공단량체 시스템: 스티렌, n-부틸 아크릴레이트 (대안적으로 HBVE+10 PO (실시예 1.2 와 같음)), 메타크릴산 (Screening 1, Karolina)
- [0152] 방법:
- [0153] 공단량체 프리믹스의 제조:
- [0154] 스티렌 (A g), n-부틸 아크릴레이트 (B g) (대안적으로 HBVE+10 PO (실시예 1.2 와 같음) C g), 메타크릴산 (15 g), 탈이온수 (450 g) 및 음이온성 에멀젼화제 (BASF SE 사의 Disponil[®] FES 32 - 4 개의 EO 를 갖는 C₁₂C₁₄ 지방 알코올 에테르 술페이트의 수성 용액 - 20 g 의 활성 물질에 해당함) 를 혼합하고, 교반식 공급 용기 1 에 충전하였다.
- [0155] 정확한 양 A, B, 및 C 에 대해서는, 표 1 참조.
- [0156] 개시제 용액의 제조:
- [0157] 4 g 의 소듐 메타바이솔파이트 (Na₂SO₅) 를 100 g 의 탈이온수 중에 용해시켰다. 이러한 용액을 제 2, 비교 반식, 공급 용기 2 에 충전하였다.
- [0158] 반응:
- [0159] 250 g 의 탈이온수 중의 4 g 의 포타슘 페옥소디솔페이트 (K₂S₂O₈) 의 용액을 반응 용기에 충전하고, 225 g 의 예비-에멀젼을 공급 용기 1로부터 시스템 내에 계량하였다. 이러한 혼합물을 60°C 까지 가열하고, 상기 온도에 도달하면, 8 g 의 개시제 용액을 공급 용기 2로부터 시스템 내에 계량하였다. 60°C 에서 5 분 동안 교반한 후, 공급 용기 1로부터의 예비-에멀젼 및 공급 용기 2로부터의 개시제의 계량을 동시에 시작하였다. 예비-에멀젼을 150 분의 기간에 걸쳐 시스템 내에 계량하였고, 개시제를 160 분의 기간에 걸쳐 시스템 내에 계량하였다. 전체 계량 기간 동안 내부 온도를 60°C 로 유지하였다. 개시제 공급이 완료되면, 내부 온도를 65°C 까지 증가시키고, 이러한 수준으로 60 분 동안 유지시켰다. 분산액의 부가적인 안정화를 위하여, 26 g 의 C₁₆C₁₈ 지방 알코올 에톡실레이트 (18 개의 EO 포함) 를 이러한 후-반응 단계에서 - 약 30 분 후 첨가하였다.
- [0160] 분산액을 실온까지 냉각시키고, 25% 수성 암모니아 용액을 이용하여 pH 를 7 내지 8 로 조정하였다.
- [0161] 후처리 및 분석:

[0162] 분산액을 150 마이크로미터 필터를 이용하여 팩 (pack)에 옮겼다.

표 1

| 투입 중량[g] | | | | 유리 전이 온도 (T_g) [°C] |
|------------|-----------------------|------------------|-------|-------------------------|
| 스티렌 (A) | n-부틸 아크릴레이트 (B) | HBVE+10PO (C) | 메타크릴산 | |
| 800 | 0 | 0 | 15 | 92 |
| 600 | 200 | 0 | 15 | 56 |
| 400 | 400 | 0 | 15 | 20 |
| 200 | 600 | 0 | 15 | -15 |
| 0 | 800 | 0 | 15 | -46 |
| 600 | 0 | 200 | 15 | 51 |
| 400 | 0 | 400 | 15 | 16 |
| 200 | 0 | 600 | 15 | -67 |

[0164] II.2 에멀젼 특성을 측정하기 위한 스티렌/아크릴레이트 제형의 에멀젼 중합

[0165] 장치: 온도 조절용 수조 중에 침지되어 있고 앵커 교반기가 장착된, 1.7 리터 유리 반응 용기. 또한 공급물을 제공하기 위한 2 개의 저장 용기 (단량체 프리믹스용으로 교반식 용기 하나, 및 개시제 용액용으로 비교반식 용기 하나). 공급 용기에는 시스템 내로 계량되는 양을 정확하게 측정할 수 있는 청량 장치가 매달려 있음.

계량은 압축 공기 밸브에 의해 제어되는 공급 용기 내 작은 게이지 압력을 이용하여 달성됨. 내부 반응기 온도, 수조 온도, 및 공급물을 컴퓨터 프로그램으로 제어됨.

[0166] 공단량체 시스템: 스티렌, n-부틸 아크릴레이트 (대안적으로 HBVE+10 PO (실시예 1.2 와 같음)), 메타크릴산 (Screening 1, Linda)

[0167] 방법:

[0168] 공단량체 프리믹스의 제조:

[0169] 스티렌 (A g), n-부틸 아크릴레이트 (B g) (대안적으로 HBVE+10 PO (실시예 1.2 와 같음) C g), 메타크릴산 (15 g), 탈이온수 (450 g) 및 음이온성 에멀젼화제 (BASF SE 사의 Disponil[®] FES 77 - 30 개의 EO 를 갖는 C₁₂C₁₄ 지방 알코올 에테르 술페이트의 수성 용액 - 20 g 의 활성 물질에 해당함) 를 혼합하고, 교반식 공급 용기 1 에 충전하였다.

[0170] 정확한 양 A, B, 및 C에 대해서는, 표 2 참조.

[0171] 개시제 용액의 제조:

[0172] 4 g 의 소듐 메타바이솔파이트 (Na₂SO₅) 를 100 g 의 탈이온수 중에 용해시켰다. 이러한 용액을 제 2, 비교 반식, 공급 용기 2 에 충전하였다.

[0173] 반응:

[0174] 250 g 의 탈이온수 중의 4 g 의 포타슘 페옥소디술페이트 (K₂S₂O₈) 의 용액을 반응 용기에 충전하고, 225 g 의 예비-에멀젼을 공급 용기 1로부터 시스템 내에 계량하였다. 이러한 혼합물을 60°C 까지 가열하고, 상기 온도에 도달하면, 8 g 의 개시제 용액을 공급 용기 2로부터 시스템 내에 계량하였다. 60°C에서 5 분 동안 교반한 후, 공급 용기 1로부터의 예비-에멀젼 및 공급 용기 2로부터의 개시제의 계량을 동시에 시작하였다.

예비-에멀젼을 150 분의 기간에 걸쳐 시스템 내에 계량하였고, 개시제를 160 분의 기간에 걸쳐 시스템 내에 계량하였다. 전체 계량 기간 동안 내부 온도를 60°C로 유지하였다. 개시제 공급이 완료되면, 내부 온도를 65°C 까지 증가시키고, 이러한 수준으로 60 분 동안 유지시켰다.

[0175] 분산액을 실온까지 냉각시키고, 25% 수성 암모니아 용액을 이용하여 pH 를 7 내지 8로 조정하였다.

[0176] 후처리 및 분석:

[0177] 분산액을 150 마이크로미터 필터를 이용하여 팩에 옮겼다.

[0178] 응집물 (coagulate)의 측정: 필터 내 수집된 응집물을 탈이온수로 세정하고, 50°C에서 24 시간 동안 건조시켰다. 이를 교반기 및 온도계에서 굽어낸 응집물과 함께 청량하고, 직물 내에서 가볍게 두드리면서 건조시켰다. 응집물의 양을 총 이론적 건조 함량의 %로서 표시하였다.

[0179] 전환율: HR 83 Mettler Toledo 할로겐 수분 분석기 내에서 150°C에서 20분 동안 약 5g을 건조시켜, 분산액의 건조 함량을 측정하였다. 측정된 건조 함량 및 이론적 건조 함량으로부터 산출된 뜻을 전환율(%)로서 표시하였다.

[0180] 입자 크기: LS 13320 Beckman Coulter 회절 입자 크기 분석기 내에서 레이저 회절을 이용하여 입자 크기를 측정하였다. 기기 상에서 측정된 d_{50} 값을 입자 크기 (nm로서)로서 표시하였다.

[0181] 점도: RV 스픈들 세트 (스핀들 1) 가 장착된 Brookfield DV-II+ 점도계를 이용하여 역학적 점도 (dynamic viscosity)를 측정하고, [mPas]로서 표시하였다.

표 2

| 투입 중량[g] | | | | 전환율 | 응집률 | 입자 크기 | 점도 |
|------------|-----------------------------|------------------|-------|------|-----|-------|--------|
| 스티렌 (A) | η -부틸 아크릴레이트 (B) | HBVE+10PO (C) | 메타크릴산 | [%] | [%] | [nm] | [mPas] |
| 400 | 400 | 0 | 15 | 97.8 | 0.7 | 175 | 200 |
| 400 | 0 | 400 | 15 | 94.7 | 2.2 | 105 | 75 |
| 400 | 200 | 200 | 15 | 98.1 | 0.4 | 135 | 75 |
| 600 | 0 | 200 | 15 | 97.5 | 0.8 | 135 | 100 |

[0182]

표 3

| 투입 중량[g] | | | | 전환율 | 응집률 | 입자 크기 | 점도 |
|------------|-----------------------------|------------------|-------|------|-----|-------|--------|
| 스티렌 (A) | η -부틸 아크릴레이트 (B) | HBVE+10PO (C) | 메타크릴산 | [%] | [%] | [nm] | [mPas] |
| 400 | 400 | 0 | 15 | 97.8 | 0.7 | 175 | 200 |
| 400 | 0 | 400 | 15 | 94.7 | 2.2 | 105 | 75 |
| 400 | 200 | 200 | 15 | 98.1 | 0.4 | 135 | 75 |
| 600 | 0 | 200 | 15 | 97.5 | 0.8 | 135 | 100 |

[0183]

II.3 비닐 아세테이트 공종합체 제형의 에멀젼 종합

[0184] 장치: 온도 조절용 수조 중에 침지되어 있고 앵커 교반기가 장착된, 1.7리터 유리 반응 용기. 또한 공급물을 제공하기 위한 2개의 저장 용기 (단량체 프리믹스용으로 교반식 용기 하나, 및 개시제 용액용으로 비교반식 용기 하나). 공급 용기에는 시스템 내로 계량되는 양을 정확하게 측정할 수 있는 칭량 장치가 매달려 있음. 계량은 압축 공기 밸브에 의해 제어되는 공급 용기 내 작은 게이지 압력을 이용하여 달성됨. 내부 반응기 온도, 수조 온도, 및 공급물은 컴퓨터 프로그램으로 제어됨.

[0185] 공단량체 시스템: 비닐 아세테이트, Momentive Specialty Chemicals Inc. 사의 VeoVA 10[®] (대안적으로 HBVE+10PO (실시예 1.2와 같음)), 아크릴산 (Screening 4, Karolina)

[0187] 방법:

[0188] 공단량체 프리믹스의 제조:

[0189] 비닐 아세테이트 (A g), VeoVA 10[®] (B g) (대안적으로 HBVE+10PO (실시예 1.2와 같음) C g), 아크릴산 (9g), 탈이온수 (355g), 디소듐 테트라보레이트 (4g), 음이온성 에멀젼화제 (BASF SE 사의 Disponil[®] FES 32-4개의 EO를 포함하는 $C_{12}C_{14}$ 지방 알코올 에테르 술페이트의 수성 용액 - 2g의 활성 물질에 해당함), 및 비이온성 에멀젼화제 (BASF SE 사의 Disponil[®] A 3065 - 30개의 EO를 갖는 개질된 $C_{12}C_{14}$ 지방 알코올 에톡실레이트의 수성 용액 - 20g의 활성 물질에 해당함)를 혼합하고, 교반식 공급 용기 1에 충전하였다.

[0190] 정확한 양 A, B, 및 C에 대해서는, 표 2 참조.

[0191] 개시제 용액의 제조:

[0192] 3.2g을 70g의 탈이온수 중에 용해시켰다. 이러한 용액을 제 2, 비교반식, 공급 용기 2에 충전하였다.

[0193] 반응:

[0194] 총 395g의 탈이온수 중의, 0.8g의 포타슘 퍼옥소디솔페이트 ($K_2S_2O_8$), 0.4g의 디소듐 테트라보레이트 ($Na_2B_4O_7$), 및 음이온성 에멀젼화제 (BASF SE 사의 Disponil[®] FES 32-4개의 EO를 포함하는 $C_{12}C_{14}$ 지방 알코

올 에테르 슬레이트의 수성 용액 - 2.6 g 의 활성 물질에 해당함) 의 용액을, 반응 용기에 충전하였다. 이 러한 혼합물을 80°C 까지 가열하고, 상기 온도에 도달하면, 공급 용기 1로부터의 예비-에멀젼 및 공급 용기 2로부터의 개시제의 계량을 동시에 시작하였다. 예비-에멀젼을 180 분의 기간에 걸쳐 시스템 내에 계량하였고, 개시제를 190 분의 기간에 걸쳐 시스템 내에 계량하였다. 전체 계량 기간 동안 내부 온도를 80°C로 유지하였다. 개시제 공급이 완료되면, 내부 온도를 교반 하에서 추가 60 분 동안 80°C로 유지하였다. 이 러한 후-반응 단계에서 - 약 30 분 후 - 분산액의 부가적인 안정화를 위하여, 27 g의 C₁₆C₁₈ 지방 알코올 에톡실레이트 (18 개의 EO 포함) 를 첨가하였다.

[0195] 분산액을 실온까지 냉각시키고, 25% 수성 암모니아 용액을 이용하여 pH 를 7 내지 8로 조정하였다.

[0196] 후처리 및 분석:

[0197] 분산액을 150 마이크로미터 필터를 이용하여 팩에 옮겼다.

[0198] 유리 전이 온도를 동적 주사 열량법 (DSC) 을 이용하여 측정하였다. 이를 위하여, 분산액을 캐스팅하고, 밤새 필름화한 후, 진공에서 120°C에서 1시간 동안 건조시켰다. 측정을 위해 약 9 mg의 재료를 사용하였고, 실제 측정 전, 이를 150°C에서 신속하게 냉각시켰다. 후속 측정을 위해 사용된 가열 속도는 20 K/min 이었다.

표 4

| 투입 중량[g] | | | |
|------------------------|----------------------|----------------------|------------------------------------|
| 비닐 아세테이트 (A) [g] | VeoVA 10® (B) [g] | HBVE+10PO (C) [g] | 유리 전이 온도 (T _g) [°C] |
| 670 | 170 | 0 | 23 |
| 500 | 340 | 0 | 14 |
| 333 | 507 | 0 | 4 |
| 0 | 840 | 0 | -5 |
| 840 | 0 | 0 | 31 |
| 670 | 0 | 170 | 10 |
| 500 | 0 | 340 | -22 |
| 333 | 0 | 507 | -56 |

[0199]

표 5

| 투입 중량[g] | | | | |
|------------------------|----------------------|----------------------|------|------------------------------------|
| 비닐 아세테이트 (A) [g] | VeoVA 10® (B) [g] | HBVE+10PO (C) [g] | 아크릴산 | 유리 전이 온도 (T _g) [°C] |
| 670 | 170 | 0 | 9 | 23 |
| 500 | 340 | 0 | 9 | 14 |
| 333 | 507 | 0 | 9 | 4 |
| 0 | 840 | 0 | 9 | -5 |
| 840 | 0 | 0 | 9 | 31 |
| 670 | 0 | 170 | 9 | 10 |
| 500 | 0 | 340 | 9 | -22 |
| 333 | 0 | 507 | 9 | -56 |

[0200]

II.3 아크릴레이트 단독 제형의 에멀젼 중합

[0201] 장치: 앵커 교반기가 장착된 1.7 리터 유리 반응 용기. 온도 조절은 온도 조절 장치를 이용하여, 용기의 재킷에 의해 달성됨. 또한 공급물을 제공하기 위한 2개의 저장 용기 (단량체 프리믹스용으로 교반식 용기 하나, 및 개시제 용액용으로 비교반식 용기 하나). 공급 용기에는 시스템 내로 계량되는 양을 정확하게 측정 할 수 있는 칭량 장치가 매달려 있음. 계량은 압축 공기 벨브에 의해 제어되는 공급 용기 내 작은 게이지 압력을 이용하여 달성됨. 내부 반응기 온도, 수조 온도, 및 공급물은 컴퓨터 프로그램으로 제어됨.

[0203] 공단량체 시스템: 메틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 (대안적으로 HBVE+10 PO (실시예 1.2 와 같음)), 메타크릴산

[0204] 방법:

[0205] 공단량체 프리믹스의 제조:

[0206] 메틸 메타크릴레이트 (A g), 2-에틸헥실 아크릴레이트 (B g), HBVE+10 PO (실시예 1.2 와 같음) C g, 메타크릴산 (15 g), 탈이온수 (268.44 g) 및 음이온성 에멀젼화제 (BASF SE 사의 Disponil® FES 32 - 4 개의 EO 를 포함하는 C₁₂C₁₄ 지방 알코올 에테르 슬레이트의 수성 용액 - 5 g 의 활성 물질에 해당함) 를 혼합하고, 교반식 공

급 용기 1에 충전하였다.

[0207] 정확한 양 A, B, 및 C에 대해서는, 표 1 참조.

[0208] 개시제 용액의 제조:

[0209] 3 g의 포타슘 페옥소디슬레이트 ($K_2S_2O_8$)를 60 g의 탈이온수 중에 용해시켰다. 이러한 용액을 제 2, 비교 반식, 공급 용기 2에 충전하였다.

[0210] 반응:

[0211] 405 g의 탈이온수 중의, 0.4 g의 포타슘 페옥소디슬레이트 ($K_2S_2O_8$), 0.8 g의 소듐 히드로겐카르보네이트 ($NaHCO_3$), 및 36.42 g의 음이온성 에멀젼화제 (BASF SE 사의 Disponil[®] FES 32 - 4 개의 EO를 포함하는 $C_{12}C_{14}$ 지방 알코올 에테르 슬레이트의 수성 용액 - 11 g의 활성 물질에 해당함)의 용액을, 반응 용기에 충전하였다. 공급 용기 1로부터의 예비-에멀젼 및 공급 용기 2로부터의 개시제의 계량을 동시에 시작하였다. 예비-에멀젼을 80 분의 기간에 걸쳐 시스템 내에 계량하였고, 개시제를 90 분의 기간에 걸쳐 시스템 내에 계량하였다. 전체 계량 기간 동안 내부 온도를 85°C로 유지하였다. 개시제 공급이 완료되면, 내부 온도를 85°C로 유지시키고, 60 분 동안 교반을 지속하였다.

[0212] 분산액을 실온까지 냉각시키고, 30 g의 탈이온수 중의 8.8 g의 소듐 히드로겐카르보네이트의 용액을 첨가하였다.

[0213] 후처리 및 분석:

[0214] 분산액을 150 마이크로미터 필터를 이용하여 팩에 옮겼다.

[0215] 응집물의 측정: 필터 내 수집된 응집물을 탈이온수로 세정하고, 50°C에서 24 시간 동안 건조시켰다. 이를 교반기 및 온도계에서 굽어낸 응집물과 함께 청량하고, 직물 내에서 가볍게 두드리면서 건조시켰다. 응집물의 양을 총 이론적 건조 함량의 %로서 표시하였다.

[0216] 전환율: HR 83 Mettler Toledo 할로겐 수분 분석기 내에서 150°C에서 20 분 동안 약 5 g을 건조시켜, 분산액의 건조 함량을 측정하였다. 측정된 건조 함량 및 이론적 건조 함량으로부터 산출된 봉을 전환율 (%로서)로서 표시하였다.

[0217] 입자 크기: LS 13320 Beckman Coulter 회절 입자 크기 분석기 내에서 레이저 회절을 이용하여 입자 크기를 측정하였다. 기기 상에서 측정된 d_{50} 값을 입자 크기 (nm로서)로서 표시하였다.

[0218] 점도: RV 스픈들 세트 (스핀들 1)가 장착된 Brookfield DV-II+ 점도계를 이용하여 20 rpm에서 실온에서 역학적 점도를 측정하고, [mPas]로서 표시하였다.

표 6

| 투입 중량[g] | | | 전환율 | 응집물 | 입자 크기 | 점도 |
|----------------------|-------------------------|------------------|------|-----|-------|--------|
| 메틸 메타크릴레이트 (A) | 2-에틸헥실 아크릴레이트 (B) | HBVE+10PO (C) | [%] | [%] | [nm] | [mPas] |
| 410 | 360 | 0 | 100 | 1.6 | 80 | 4310 |
| 410 | 180 | 180 | 96.5 | 2.6 | 91 | 343 |
| 590 | 0 | 180 | 98.6 | 1.1 | 95 | 216 |

표 7

| 투입 중량[g] | | | | 전환율 | 응집물 | 입자 크기 | 점도 |
|----------------------|-------------------------|-------------------|-------|------|-----|----------|--------|
| 메틸 메타크릴레이트 (A) | 2-에틸헥실 아크릴레이트 (B) | HBVE+ 10PO (C) | 메타크릴산 | [%] | [%] | [nm] | [mPas] |
| 410 | 360 | 0 | 15 | 100 | 1.6 | 80 | 4310 |
| 410 | 180 | 180 | 15 | 96.5 | 2.6 | 91 | 343 |
| 590 | 0 | 180 | 15 | 98.6 | 1.1 | 95 | 216 |

[0221] 동적 주사 열량법 (DSC)

[0222] 조사하고자 하는 샘플/분산액을 캐스팅하고, 실온에서 밤새 건조시켰다. 약 6-9 mg의 건조된 샘플을 사용하여 측정하였다. 측정 전, 샘플을 120°C 내지 150°C의 온도로 가열하고, 신속하게 냉각시켰다. 이어

서, 샘플을 20 K/min 의 가열/냉각 속도로 측정하였다.

[0223] 사용된 기기는 TA Instruments 사의 DSC Q2000 이었다.