



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월28일

(11) 등록번호 10-1942777

(24) 등록일자 2019년01월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 220/06 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)

C08F 220/08 (2006.01) C08F 275/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7012841

(22) 출원일자(국제) 2012년11월07일

심사청구일자 2017년10월24일

(85) 번역문제출일자 2014년05월13일

(65) 공개번호 10-2014-0088877

(43) 공개일자 2014년07월11일

(86) 국제출원번호 PCT/US2012/063774

(87) 국제공개번호 WO 2013/070644

국제공개일자 2013년05월16일

(30) 우선권주장

13/644,600 2012년10월04일 미국(US)

61/558,802 2011년11월11일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP11130968 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

톰 앤드 하아스 컴퍼니

미국 펜실베니아 19426 칼리지빌 아콜라 로드 400

(72) 발명자

랜드, 찰스 제이.

미국 19125 펜실베니아 필라델피아 밀러 스트리트  
626

로도스키, 씨. 다미엔

미국 19335 펜실베니아 다우닝타운 브룩우드 드라  
이브 389

웨인스테인. 베리

미국 19025 펜실베니아 드레셔 블루버드 레인 419

(74) 대리인

특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 불포화 카복실산의 작은 입자크기 하이포포스파이트 텔로머

**(57) 요 약**

본 발명은 평균입자크기가 2  $\mu\text{m}$  내지 1  $\text{mm}$ , 바람직하게 5 내지 500  $\mu\text{m}$ 이고, 바람직하게 적어도 하나의 카복실산 무수물 그룹을 포함하는, 하나 이상의 불포화 카복실산 또는 무수물의 하나 이상의 인 산화물 텔로머 또는 코텔로머((코)텔로머)의 입자 또는 응집물을 포함하는 조성물을 제공한다. 또한, 본 발명은 인 산화물 산 또는 염화합물의 존재 하에 하나 이상의 불포화 카복실산의 모노머 혼합물을 수용액 첨가 중합하고 얻어진 코폴리머를 120 내지 230  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 건조하고 그의 입자크기를 감소시켜서 입자 또는 응집물을 제조하는 것을 포함하는 방법을 제공하고; 본 방법은 (코)텔로머 입자 또는 응집물을 하나 이상의 폴리에테르 폴리올, 알킬 폴리에테르 폴리올, 폴리에테르 아민 또는 알킬 폴리에테르 아민과 가열 하에 반응시켜서, 예를 들어 유동화제 또는 분산제로서 유용한 빗살모양 폴리머를 형성하는 것을 추가로 포함할 수 있다.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

평균입자크기가 5.9  $\mu\text{m}$  내지 215.2  $\mu\text{m}$ 인, 하나 이상의 불포화 카복실산 및 하나 이상의 불포화 카복실산 무수물의 하나 이상의 인 산화물 텔로머 또는 코텔로머((코)텔로머)의 입자 또는 응집물을 포함하는, 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 불포화 카복실산이 아크릴산 및 메타크릴산에서 선택되고, 상기 불포화 카복실산 무수물이 메타크릴릭 무수물인, 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 (코)텔로머가 1,000 내지 20,000의 중량평균분자량( $M_w$ )을 갖는, 조성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (코)텔로머가, (코)텔로머를 제조하기 위해 사용된 반응물의 총 중량에 대하여 20 내지 99.2 wt.%의, 카복실산 또는 염 그룹을 갖는 중합 단위의 중합 잔기를 포함하는, 조성물.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 (코)텔로머가, (코)텔로머 내 산성 중합 단위의 총 중량에 대하여 적어도 0.8 wt.% 및 최대 70 wt.%의 메타크릴릭 무수물 그룹을 포함하는, 조성물.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 (코)텔로머가, (코)텔로머를 제조하기 위해 사용된 반응물의 총 중량에 대하여 2 내지 20 wt.%의 포스포네이트 화합물, 하이포포스파이트 화합물 또는 그의 염을 포함하는, 조성물.

#### 청구항 7

하나 이상의 불포화 카복실산을, 인 산화물 산 또는 염 화합물의 존재 하에서 수용액 첨가 중합하고, 얻어진 폴리머 또는 코폴리머를 120 내지 230°C의 온도에서 건조하여 그의 입자크기를 감소시켜, 하나 이상의 불포화 카복실산 및 그 불포화 카복실산으로부터 유도된 무수물의 텔로머 또는 코텔로머 입자 또는 응집물을 제조하는 것을 포함하며, 여기서 상기 텔로머 또는 코텔로머 입자 또는 응집물이 5.9  $\mu\text{m}$  내지 215.2  $\mu\text{m}$ 의 평균입자크기를 갖는, 인 산화물 텔로머의 제조방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 건조가 분무 건조, 유동층 건조, 용융 압출, 또는 분무 건조 후 용융 압출을 포함하는, 방법.

#### 청구항 9

제7항에 있어서, 상기 입자크기 감소가 분쇄, 밀링, 마쇄, 파쇄, 크러싱 또는 크라이오그라인딩(cryo-grinding)을 포함하는, 방법.

#### 청구항 10

제7항에 있어서, 상기 텔로머 또는 코텔로머 입자 또는 응집물을 하나 이상의 폴리에테르 폴리올, 알킬 폴리에테르 폴리올, 폴리에테르 아민 또는 알킬 폴리에테르 아민과 가열 하에 반응시켜서 빗살모양 폴리머를 형성하는 것을 추가로 포함하는, 방법.

#### 청구항 11

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 불포화 카복실산과 무수물의 작은 입자크기 하이포포스파이트 텔로머(telomer)로부터 얻어진 빗살모양(comb) 폴리머에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 (메트)아크릴산과 메타크릴릭 무수물의 인 산화물 텔로머와 코텔로머(cotelomer), 및 이들로부터 빗살모양 폴리머를 제조하는 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 시멘트 혼합물을 위한 향상된 고급 감수 유동화제(superplasticizer)는 폴리(메타크릴산), p-MAA의 알킬 캡핑된(capped) 폴리(에틸렌 글리콜) 에스테르를 포함한다. 대개 이들은 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트와 메타크릴산(MAA)의 공중합, 또는 p-MAA의 메틸 캡핑된 폴리글리콜, 즉 Carbowax<sup>TM</sup>(The Dow Chemical Co., Midland, MI) 에스테르화에 의해 제조된다. 이러한 폴리머와 코폴리머는 일반적으로 황 함유 사슬 이동 중합반응 또는 고농도의 개시제(>>0.01 %)로 제조되어 15,000 달톤(dalton) 미만의 분자량을 갖는 폴리머를 생성한다. 그러나, 이러한 폴리머들은 열적으로 불안정하여 이들의 가공 용통성이 크게 한정되고 이 폴리머로부터 유동화제를 제조할 수 있는 용이성이 제한된다.

[0003] 유동화제는 또한 pMAA 같은 시판되고 있는 폴리카복실레이트 용액 폴리머 전구체의 알킬 또는 메틸 캡핑 폴리글리콜 에스테르화 또는 아미노폴리글리콜 아미드화에 의해서도 제조할 수 있다. 이러한 방법에서 사용자들은 대부분 용매 보조 종류, 진공 제거 또는, 미국 특허 제5670578호(Shawl)에 기술된 바와 같이 폴리산을 반응하기 전 불활성 가스 스파징(sparging)에 의해 모든 물을 제거한다.

[0004] Coatex S.A.S.의 미국 특허출원 공개 제2009/0182061A호(Mora 등)에서는 산 촉매 존재 하에서 분무 건조된 (메트)아크릴릭 카복실 그룹 함유 폴리머에 폴리옥시알킬화 측생 그룹을 그래프트하는 것을 기술하고 있다. 이 방법은 용매 없이 신속하고 낮은 비용의 가공이 가능하다고 기술하였다. (메트)아크릴릭 폴리머는 건조기에서 분무화(atomization)에 의해 분무 건조된다. 그러나, Moro 등에서 (pMAA) 폴리머와 코폴리머의 제조방법은 폴리옥시알킬 측쇄 형성 반응물의 분해로 유발된 2차 반응으로 인해 에스테르화 또는 아미드화에서 낮은 수율을 제공한다. 이러한 공정의 수율 때문에 이 방법은 실제에서는 바람직하지 않다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0005] 본 발명자들은, 예를 들어 유동화제, 레올로지 개질제 및 콜로이드성 안정화제로서 사용되는 빗살모양 폴리머를 제조하기 위해, 사용자들이 사용 전에 이들에서 물을 제거할 필요가 없도록 고체 또는 건조 형태로 반응성이 강한 폴리카복실레이트 용액 폴리머 전구체를 제공하는 문제를 해결하기 위해 노력하였다.

#### 과제의 해결 수단

[0006] 본 발명에 따라, 폴리카복실레이트 빗살모양 폴리머 전구체 조성물은 평균입자크기가 2  $\mu\text{m}$  내지 1  $\text{mm}$ , 또는 최대 700  $\mu\text{m}$ , 바람직하게 5  $\mu\text{m}$  이상, 바람직하게 10  $\mu\text{m}$  이상, 더욱 바람직하게 최대 500  $\mu\text{m}$ , 구체적으로 최대 175  $\mu\text{m}$ 인 불포화 카복실산 및 무수물의 하나 이상의 인 산화물 텔로머의 입자 또는 응집물을 포함한다. 폴리카복실레이트 빗살모양 폴리머 전구체는 (메트)아크릴산과 메트아크릴릭 무수물의 인 산화물 함유 텔로머 및 코텔로머이다.

[0007] 본 발명은 1,000 내지 20,000, 바람직하게 2,000 이상, 바람직하게 15,000 이하, 더욱 바람직하게 10,000 이하의 중량평균분자량( $M_w$ )을 갖는 불포화 카복실산의 인 산화물 (코)텔로머를 제공한다.

[0008] 본 발명의 인 산화물 (코)텔로머는 (코)텔로머를 제조하기 위해 사용된 반응물의 총 중량에 대하여 (i) 20 내지 100 wt.%, 바람직하게 40 wt.% 이상, 바람직하게 60 wt.% 이상, 또는 바람직하게 99.2 wt.% 이하, 더욱 바람직하게 90 wt.% 이하의, 카복실산 또는 염 그룹을 갖는 중합 단위의 중합 잔기를 포함한다.

[0009] 바람직하게, 본 발명의 인 산화물 (코)텔로머는 산성 중합 단위의 총 중량에 대하여 푸리에(Fourier) 변환 적외(FTIR) 분광법으로 측정된, 메타크릴릭 무수물 그룹 적어도 0.8 wt.%, 또는 2 wt.% 이상, 바람직하게 10 wt.% 이상, 더욱 바람직하게 20 wt.% 이상, 더더욱 바람직하게 30 wt.% 이상, 또는 최대 70 wt.%, 바람직하게 최대

50 wt.%를 포함한다.

[0010] 본 발명의 다른 측면에서, 인산화물(코)텔로머로부터 빗살모양 폴리머 전구체를 제조하는 방법은 하나 이상의 불포화 카복실산, 바람직하게 아크릴산 또는 메타크릴산의 모노머 혼합물을, 예를 들어 연쇄이동제(chain transfer agent)로서 인산화물 함유 화합물의 존재 하에서 수용액 중합하고, 얻어진 코폴리머를 건조하여 그의 입자크기를 감소하는 것을 포함한다.

[0011] 본 발명의 인산화물(코)텔로머의 건조는 분무 건조 및 용융 압출(melt extrusion)을 포함할 수 있다. 본 발명의 인산화물(코)텔로머의 입자크기를 감소하기 위해 당분야에서 공지된 방법, 예를 들어 분쇄, 밀링 또는 파쇄, 크러싱 또는 크라이오그라인딩(cryo-grinding)을 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명의 빗살모양 폴리머를 제조하는 방법은 인산화물(코)텔로머 입자 또는 응집물을 하나 이상의 폴리에테르 폴리올, 알킬 폴리에테르 폴리올, 폴리에테르 아민 또는 알킬 폴리에테르 아민과 가열 하에 반응시켜서 빗살모양 폴리머를 형성하는 것을 포함한다. 바람직하게, 이러한 반응은 표준교반탱크 뱃치 반응기, 연속 반응기, 예컨대 연속교반탱크 반응기, 압출기 또는 교환컬럼에서, 또는 고체상 조합 합성에 의해 일어날 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 측면에서, 빗살모양 폴리머는 골격 폴리머 분자량이 1,000 내지 20,000, 바람직하게 2,000 이상, 또는 바람직하게 15,000 이하, 더욱 바람직하게 10,000 이하인(메트)아크릴산의 인산화물 함유 골격 폴리머와 하나 이상의 폴리에테르 폴리올, 알킬 폴리에테르 폴리올, 폴리에테르 아민 또는 카복실산 에스테르 결합으로 골격에 결합된 알킬 폴리에테르 아민 층쇄를 포함한다.

[0014] 바람직하게, 본 발명의 인산화물 텔로머는 폴리머 내에 터미널 또는 펜던트 그룹으로서 31-P NMR로 측정된, 폴리머 골격의 탄소 원자에 결합된 적어도 하나의 인원자를 평균적으로 갖는다. 폴리머 골격 내에서 적어도 하나의 인원자는 2개 탄소 원자에 탄소 사슬을 따라 있는 포스피네이트, 예컨대 디알킬 포스피네이트 또는 포스포네이트 말단으로서 결합할 수 있다.

[0015] 본 발명에 따라, 인산화물(코)텔로머는 텔로머를 제조하는데 사용된 반응물(즉, 모노머와 포스포네이트 또는 하이포포스파이트 화합물)의 총 중량에 대하여 2 내지 20 wt.%, 바람직하게 4 wt.% 이상, 바람직하게 15 wt.% 이하의 인산화물 함유 화합물을 포함한다(여기서 인산화물 함유 화합물은 포스포네이트 화합물, 예컨대 포스폰산 또는 이들의 무기염 또는 암모늄, 예를 들어 알칼리(토)금속, 예컨대 소듐염, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 디알킬 또는 트리알킬 또는 페닐 포스파이트, 예컨대 디에틸 포스파이트, 디메틸 포스파이트 하이드로겐, 또는 디페닐 포스파이트; 오르토아인산 또는 그의 염, 구체적으로 알칼리 금속염, 특히 소듐염; 또는 하이포포스파이트 화합물 또는 그의 염, 예를 들어 소듐 하이포포스파이트일 수 있다).

[0016] 인산화물(코)텔로머는 불포화 카복실산의 호모텔로머(즉, 메타크릴산과 연쇄이동제로서 작용할 수 있는 인산(phosphorus acid) 또는 하이포포스포러스산 화합물 및 이들의 염으로부터 제조)일 수 있다. 또한, 불포화 카복실산의 인산화물 코텔로머는 추가 모노머, 예컨대 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>18</sub> 알킬 아크릴레이트 및 스티렌 같은 비닐 모노머로 제조할 수 있다.

[0017] 본 발명의 폴리머 조성물은 불포화 카복실산 또는 무수물의 인산화물(코)텔로머를 분말, 펠릿, 또는 과립으로, 또는 비수성 담체, 예컨대 오일, 예를 들어 식물성 오일, 글리콜, 폴리글리콜, 에테르, 글리콜 에테르, 글리콜 에스테르 및 알코올 내에 바람직하게 50 wt.% 이상, 더욱 바람직하게 70 wt.% 이상의 고체 함량을 갖는 그의 혼탁액으로 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명은 하나 이상의 메타크릴산(코)텔로머를 120 내지 230 °C, 바람직하게 140 °C 이상, 바람직하게 220 °C 이하의 온도에서 건조하는 것을 포함하는 인산화물 텔로머의 제조방법을 포함한다. 건조는 압출기, 반죽기 또는 니더 반응기, 유동층 건조기, 증발기, 가열 막서 및 분무 건조 후 이들 중 어느 하나에서 발생할 수 있다.

[0019] 여기서 사용된, "산성 중합 단위"란 용어는 카복실릭 무수물, 카복실산 및 그의 염을 지칭한다. 메타크릴산의 카복실릭 무수물은 단일 텔로머 사슬을 따라 있는 인접 산성 중합 단위의 산성 작용기, 단일 텔로머 사슬을 따라 있는 원거리 산성 중합 단위의 산성 작용기 또는 개별 텔로머 사슬의 산성 작용기로부터 형성될 수 있다.

[0020] 여기서 사용된, 인산화물이란 용어는 +3 또는 +1 산화 상태의 인산화물을 지칭한다.

[0021] 여기서 사용된, "평균입자크기"란 용어는 레이저 회절 입자크기 분석으로 측정된 평균입자크기를 지칭한다.

[0022] 여기서 사용된 "모노머의 총 중량에 대해"란 용어는 첨가 모노머, 예컨대 불포화 카복실산 및 비닐 모노머의 총 중량을 지칭한다.

- [0023] 여기서 사용된, 폴리머의 "반응물의 총 중량"이란 용어는 포스포네이트 또는 하이포포스파이트 화합물 또는 그의 염, 및 기타 연쇄이동체 화합물을 포함하는, 폴리머를 제조하기 위해 사용된 모노머 혼합물의 전체 고체 중량이다.
- [0024] 여기서 사용된, "푸리에 변환 적외(FTIR) 분광법"이란 용어는 ThermoNicolet<sup>TM</sup> 6700 FTIR (Thermo Fisher Scientific Waltham, MA) 분광계를 사용하여 가변 온도 Specac Golden Gate<sup>TM</sup> 다이아몬드 감쇠 전체 반사(diamond attenuated total reflectance)(ATR) 액세서리(Specac Inc (USA) Cranston, RI),  $4\text{ cm}^{-1}$  해상도에서의 데이터 수집 파라미터, 16 스캔 Happ-Genzel 아포디제이션(apodization) 및 비제로 충전(no zero-filling)으로 측정된 스펙트럼을 생성하는 것을 의미한다. ATR 액세서리를 원하는 온도로 예열하고, 이후 약 6000 달톤의 하이포포스파이트 메타크릴산 텔로머 수용액 필름을 ATR 결정에 캐스팅하였다. 시간에 따라 스펙트럼이 연속적으로 측정되었다.
- [0025] 여기서 사용된, "분자량" 또는 "M<sub>w</sub>"란 용어는 수성 젤투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해, 등용매 펌프, 진공 탈기장치(degasser), 다양한 주입크기의 자동샘플러, 및 컬럼 히터가 구비된 Agilent 1100 HPLC 시스템(Agilent Technologies, Santa Clara, CA)을 사용하여 측정된 중량평균분자량을 지칭한다. 검출기는 Refractive Index Agilent 1100 HPLC G1362A를 사용하였다. 중량평균분자량을 기록하기 위해 사용된 소프트웨어는 Agilent ChemStation, 버전 B.04.02와 Agilent GPC-추가 버전 B.01.01이었다. 컬럼 세트는 TOSOH Bioscience TSKgel G2500PWx1 7.8 mm ID X 30 cm, 7  $\mu\text{m}$  컬럼(P/N 08020)(TOSOH Bioscience USA South San Francisco, CA) 및 TOSOH Bioscience TSKgel GMPWx1 7.8 mm ID X 30 cm, 13  $\mu\text{m}$  (P/N 08025) 컬럼이었다. 이동상으로 MilliQ HPLC 용수 중의 20 mM 인산염 완충액, pH ~7.0을 사용하였다. 유속은 1.0 ml/minute으로 하였다. 일반적 주입부피는 20  $\mu\text{L}$ 이다. 시스템을 폴리(아크릴산), Na염(Mp 216 내지 Mp 1,100,000)과 American Polymer Standards(Mentor, OH)의 Mp 900 내지 Mp 1,100,000 표준품을 사용하여 보정하였다.
- [0026] 여기서 사용된, "(코)텔로머"란 용어는 호모텔로머와 코텔로머 모두를 지칭하며, 여기서 호모텔로머는 하나의 불포화 카복실산 모노머와, 하나 이상의 인 산화물 함유 화합물의 반응 생성물이다.
- [0027] 여기서 사용된, "wt.%"는 중량 백분율을 표시한다.
- [0028] 여기서 사용된, "31-P NMR"이란 용어는 40-45 % 고체의 폴리머 또는 텔로머 분석물의 수용액 0.4-0.5 g을 0.5 g의 D<sub>2</sub>O(Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO)에 첨가하고 혼합하여 제조된 폴리머 또는 텔로머 샘플의 분석을 의미하며, 혼합 후 용액 폴리머를 17.8 cm (7"), 500Mz NMR 튜브에 넣고 14705 Hz의 스위프 (sweep) 폭과 2초의 펄스 지연을 갖는 12000 어퀴지션(acquisition)으로 완전 분리된 Bruker 500 MHz 다크 NMR(Bruker, Billerica, MA)을 사용하여 분석한다.
- [0029] 기재된 모든 범위는 포괄적이고 조합가능하다. 예를 들어, 120 내지 230 °C, 바람직하게 140 °C 이상, 바람직하게 220 °C 이하로 기재된 온도는 120 내지 140 °C, 120 내지 220 °C, 140 내지 220 °C, 140 내지 230 °C, 120 내지 230 °C, 및 220 내지 230 °C의 온도를 포함한다.
- [0030] 달리 표시되지 않는 한, 모든 온도와 압력 단위는 실온과 표준 압력이다.
- [0031] 팔호를 포함하는 모든 어구는 포함된 팔호내 내용 및 그의 제외 중 어느 하나 또는 모두를 나타낸다. 예를 들어, "(코)텔로머"는 선택적으로 텔로머와 코텔로머를 포함한다.
- [0032] 본 발명자들은 불포화 카복실산 또는 그의 무수물에서 유래한 분무 건조된 인 산화물 (코)텔로머가 비-인 산화물(non-phosphorus oxide) 텔로머보다 훨씬 더 빠르고 보다 효과적으로 폴리올 아민 또는 폴리올 에테르와 반응하는 것을 발견하였다. 이러한 텔로머는 촉매와 안정화제를 필요로 하지 않는다. 또한, 불포화 카복실산 또는 무수물 및 알킬 폴리에틸렌 글리콜의 인 산화물 텔로머로부터 빗살모양 폴리머를 형성하는데 있어서, 텔로머 입자크기는 효능에서 중요한 역할을 한다. 5.9  $\mu\text{m}$  출발물질에서 215.2  $\mu\text{m}$  출발물질로 이동했을 때 동일한 반응 조건 하에서 에스테르화 수율의 적어도 25% 감소가 나타난다. 따라서, 본 발명의 인 산화물 (코)텔로머는 빗살모양 폴리머를 제조하는 개질에 특히 유리한 전구체이며, 왜냐하면 이들은 건조 형태로 수송될 수 있고 요구 조건, 예를 들어 고온 가열 하에서 신속하게 가공될 수 있기 때문이다.
- [0033] 또한, 작은 입자크기 인 산화물 (코)텔로머는 폴리올, 아미노-폴리올, 복잡 및 간단한 1차 및 2차 알코올과 아민 모두와 반응성을 나타낸다. 그 결과, 고품질의 생성물과 극소량 잔류하는 저분자량 알코올이 얻어진다. 이러한 반응성으로 인하여 본 발명의 (코)텔로머는 다양한 시멘트 혼합물 제품, 폴리머성 계면활성제 및 세제 보조제의 제조를 위한 다용도 중간체가 되며; 또한 이러한 반응성으로 인해 본 발명의 인 산화물 텔로머는 다양한

가교결합제와 유기 중량제, 예컨대 텍스트로스와의 열경화성수지 결합제; 및 안료 분산제로서 유용하다. 또한, 본 발명의 텔로머는 내분해성이 있으며, 저장 안정성 폴리머 조성물 또는 제제를 형성하기 위한 항산화제가 필요 없다.

[0034] 본 발명에 따른 작은 입자크기의 인 산화물 (코)텔로머는 폴리머 골격 내에 31-P NMR로 측정했을 때, 비닐 폴리머 골격 치환체를 갖는 포스피네이트 또는 포스포네이트 같은 터미널 그룹으로서 탄소 원자와 결합된 인 원자를 평균적으로 하나 이상 갖는다. 폴리머 골격 내의 적어도 하나의 인 원자는 2개 탄소 원자에 탄소 사슬을 따라 있는 포스파이트, 예컨대 2개 비닐 폴리머 골격 치환체를 갖는 디포스피네이트로서 결합할 수 있다. 이러한 폴리머들의 다양한 구조는 미국 특허 제5,294,686호(Fiarman 등)에 기술된 것과 같다.

[0035] 본 발명에 따라, 본 발명의 작은 입자크기 인 산화물 (코)텔로머는 일반적인 수용액 첨가 중합방법으로 인 산화물 함유 화합물과 개시제 화합물의 존재 하에 (메트)아크릴산(MAA)을 포스포네이트 또는 하이포포스파이트 사슬 이동 중합하고, 120 °C 이상, 최대 230 °C, 또는 140 °C 이상, 바람직하게 180 °C 이상, 및 바람직하게 220 °C 이하의 온도에서 이들을 탈수 건조하여 제조할 수 있다. 가열시간은 고온, 예컨대 압출기에서는 줄이고, 일반적 으로 5 분 내지 8 시간, 바람직하게 10 분 이상, 또는 바람직하게 2 시간 이하, 더욱 바람직하게 15 내지 30 분의 범위일 수 있고, 이후 건조 폴리머 입자크기를 감소시킨다.

[0036] 첨가 중합은 일반적인 수용액 중합방법으로 개시제, 예컨대 퍼설페이트염 또는 비스-니트릴 존재 하에 수행할 수 있다.

[0037] 초기 건조가, 예컨대 분무 건조 및 추가 가열처럼 가열로 이어지는 경우, 상기한 온도에서 5분 이상 또는 90분 까지, 바람직하게 60분 이하, 더욱 바람직하게 10 분 내지 30분 동안 추가 가열한다.

[0038] 불포화 카복실산의 폴리머, 예를 들어 중량평균분자량이 20,000 미만인 (메트)아크릴산 및 그의 상응하는 (코) 폴리머는 하이포포스파이트 또는 포스포네이트, 또는 그의 염 존재 하에서 중합에 의해 용이하게 (코)텔로머로서 제조된다.

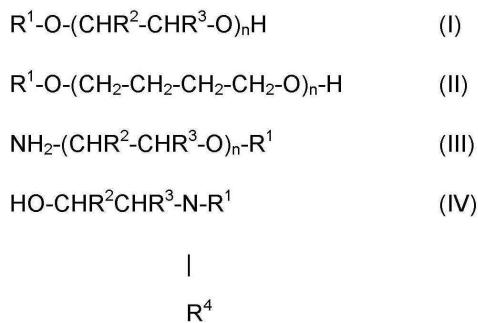
[0039] 적합한 건조방법은, 예컨대 단일 스크류 또는 트윈 스크류 압출기에서의 압출; 예컨대 단일 샤프트 또는 트윈 샤프트 니더 반응기, 밴버리(banbury) 믹서, 또는 Buss-Kneader 반응기 또는 단일 스크류 왕복 압출기/믹서에서의 반죽; 예컨대 와이프(wiped) 필름 증발기 또는 강하막식 증발기 용기에서의 증발; 예컨대 연속교반탱크반응기(CSTR) 또는 단일 및 트윈-로터 믹서, 예를 들어 PLOUGHSHARE™ 믹서(Littleford Day Inc., Florence, KY), 양팔 믹서, 시그마 블레이드 믹서, 또는 수직 고강도 믹서/흔화기에서의 가열 혼합; 유동층 건조기, 드럼 건조기 또는 벨트 건조기 같은 분무 건조와 결합된 추가적인 고온 건조의 조합에서 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0040] 본 발명의 작은 입자크기 인 산화물 (코)텔로머는 건조하여 입자크기를 감소시키는 몇 가지 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 입자크기를 감소시키는 적합한 방법에는, 예를 들어 분쇄, 볼 밀링, 크러싱(crushing) 및 마쇄가 있다.

[0041] 본 발명의 작은 입자크기 (코)텔로머는 그의 다양한 용도를 찾을 수 있으며, 예를 들어 폴리올, 폴리아민, 알칸 올아민, 폴리사카라이드 또는 환원당과 조합하여 열경화성수지 분말 결합제로서; 특히 염의 형태로 안료 분산제로서; 및 폴리에테르 폴리올, 알킬 폴리에테르 폴리올, 폴리에테르 아민 또는 알킬 폴리에테르 아민, 예컨대 알콕시(폴리)옥시알킬렌 에스테르 또는 아미드 측쇄, 예컨대 메톡시폴리에틸렌글리콜 에스테르 측쇄 하나 이상을 갖는 폴리카복실레이트 빗살모양 폴리머를 제조하기 위한 중간체로서 사용할 수 있다.

[0042] 본 발명의 작은 입자크기 텔로머에 적합한 알콕시(폴리)옥시알킬렌 작용성 측쇄는 1 내지 500, 바람직하게 150 이하 또는 6 이상, 또는 바람직하게 10 내지 50 옥시알킬렌 그룹을 가질 수 있다. 측쇄의 알콕시 그룹은 1 내지 20의 탄소 원자수를 가질 수 있다. 이러한 에스테르화와 아미드화는 메타크릴릭 무수물의 작은 입자크기 텔로머와 알킬 폴리에테르 폴리올, 예를 들어 알콕시(폴리)옥시알킬렌 글리콜 또는 이러한 글리콜의 아민을 함께 가열 및 혼합하는 일반적 방법이다.

[0043] 본 발명의 빗살모양 폴리머를 제조하는데 사용하기 위한 적합한 알킬 폴리에테르 폴리올, 폴리에테르 아민 또는 알킬 폴리에테르 아민은 다음 화학식 I, II, III 또는 IV의 화합물 중 하나 이상일 수 있다.



[0044]

[0045] 상기 식에서,  $\text{R}^1$ 은  $\text{C}_1\text{-C}_{50}$  알킬에서 선택되고;  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 는 독립적으로 H, 메틸 또는 에틸에서 선택되고;  $\text{R}^4$ 는 독립적으로  $\text{C}_1\text{-C}_{50}$  알킬, 하이드록시에틸, 아세톡시에틸, 하이드록시-이소프로필, 또는 아세톡시-이소프로필에서 선택되고; n은 1-230의 정수이다.

[0046] 화학식 (I) 화합물의 예는 알킬폴리알킬렌 글리콜이고, 예컨대 분자량이 350인 메틸폴리에틸렌 글리콜, 분자량이 500인 메틸폴리에틸렌 글리콜; 분자량이 750인 메틸폴리에틸렌 글리콜; 분자량이 1000인 메틸폴리에틸렌 글리콜; 분자량이 1500인 메틸폴리에틸렌 글리콜; 분자량이 2000인 메틸폴리에틸렌 글리콜; 분자량이 500 내지 10,000인 메틸폴리에틸렌 글리콜; 분자량이 10,000인 부틸폴리에틸렌 글리콜; 및 분자량이 1000인 이소데실폴리에틸렌 글리콜이나, 이에 한정되지는 않는다.

[0047] 빗살모양 폴리머를 제조하기 위한 적합한 알콕시(폴리)옥시알킬렌 글리콜은, 예를 들어 The Dow Chemical Company(Midland, MI)에서 상품명 CARBOWAX™로, Clariant(Clariant Corp., Charlotte, NC)에서 M-Type 및 B11/D21 Polyglycols로 시판하고 있다.

[0048] 화학식 I 및 II의 알킬 폴리에테르 폴리올과 화학식 III 및 IV의 알킬 폴리에테르 아민은 암모니아 또는 아민과 함께 빗살모양 폴리머의 제조에 사용될 수 있다. 적합한 아민은, 예를 들어 물질량이 최대 2000인 알킬아민 또는 물질량이 최대 5000인  $\text{C}_{30}$ -디알킬아민, 예를 들어 에틸아민, 부틸아민, 헥실아민, 옥틸아민; 지방 아민, 예컨대 스테아릴아민, 탈로(tallow) 지방 아민 및 팔미틸아민; 불포화 지방 아민, 예를 들어 올레일아민; 긴사슬 아민, 예컨대 물질량이 500 내지 2000인 폴리이소부텐아민; 알콕시알킬아민, 예컨대 2-메톡시에틸아민, 메톡시프로필아민; 알콕시화 알킬아민 또는 알콕시화 디알킬아민; 및 아미노 알코올, 예컨대 에탄올아민, 및 디에탄올아민이다.

### 발명의 효과

[0049] 본 발명의 작은 입자크기 텔로머로 제조된 빗살모양 폴리머는 광범위한 분야에서 다양하게 사용될 수 있다. 이러한 빗살모양 폴리머는 유동화제로서 사용할 수 있으며, 구체적으로 측쇄의 알콕시 그룹이 1 내지 4개 탄소 원자를 가지는 경우이다. 이러한 빗살모양 폴리머는 세제 조성물, 구체적으로 액체 세제 조성물의 보조제로서 특히 유용하다. 또한, 이러한 빗살모양 폴리머는 다양한 코팅제 분야에서 안료 분산제 등의 폴리머 분산제, 유동 매질의 미립자 물질을 혼탁하기 위한 혼탁화제 등으로 사용될 수 있다. 또한, 이러한 빗살모양 폴리머는 다양한 코팅제 분야, 예컨대 건축 코팅제, 선박 코팅제, 종이 코팅제, 캔(can) 코팅제, 섬유와 부직 물질의 결합제 및 코팅제, 롤 코팅제 등에서 폴리머성 결합제로서 사용될 수 있다. 게다가, 빗살모양 폴리머는 가죽 제조용 탄닝제(tanning agent) 및 레올로지 개질제와 중점제로서, 구체적으로 측쇄의 알콕시 그룹이 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 소수성인 경우에 사용할 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 설명하였다. 달리 표시되지 않는 한, 모든 부와 백분율은 중량을 기준으로 하며, 모든 온도는 섭씨 온도(°C)이다.

[0051] 다음과 같은 실험적 시험 방법이 사용되었다:

[0052] 크기배제크로마토그래피(SEC): Agilent 1100 Model 등용매 펌프, 자동샘플기, 탈기장치(Agilent Technologies, Santa Clara, CA) 및 주위 온도에서 작동하는 Waters 410 Model 시차 굴절계(Waters Corp., Milford, MA)로 구성되는 액체 크로마토그래피로 분리하였다. 시스템 제어, 데이터 수집 및 데이터 처리는 Cirrus® 소프트웨어 버

전 3.1(Polymer Laboratories, part of Agilent, Church Stretton, UK)을 사용하여 수행하였다.

[0053] SEC 분리는 다음을 사용하여 수행하였다: a) 20 mM NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, pH=7 중의 2개의 분석용 Plaquege1-OH<sup>TM</sup> 30A 컬럼(300x7.5mm ID(내부 직경)) 및 가드 컬럼(50x 7.5mm ID)(Agilent Technologies, Santa Clara, CA), b) 100 mM NH<sub>4</sub>Ac/MeOH 중의 3개의 Shodex Asahipak<sup>TM</sup> GF-310HQ + GF-510HQ + GF-710HQ 컬럼(300x7.8 mm ID)(Showa Denko KK, Kawasaki, Japan), 달리 표시되지 않는 한, 100  $\mu$ l의 샘플 용액을 SEC 분리용 컬럼 세트에 주입하였다.

[0054] 비교예를 포함한 실시예 1 내지 10의 합성:

[0055] MAA의 하이포포스파이트 텔로머를 수용액 중에서 중합된 메타크릴산으로부터 모노머의 총 중량에 대하여 9.0 중량%의 소듐 하이포포스파이트 수화물을 갖는 소듐 하이포포스파이트 존재 하에 형성하였다.

[0056] 실시예 1과 2의 폴리(메타크릴산) 전구체는 9.0 wt.%의 소듐 하이포포스파이트 존재 하에 수용액 중에서 메타크릴산을 반응시켜서 형성하였고, 모든 중량은 모노머(MAA) 충전량의 총 중량에 기초하였다. 실시예 3의 폴리(메타크릴산) 전구체를 13.0 wt.%의 소듐 퍼설페이트 개시제의 존재 하에 수용액 중에서 메타크릴산을 반응시켜서 형성하였고, 모든 중량은 모노머(MAA) 충전량의 총 중량에 기초하였다.

[0057] 실시예 7의 폴리(메타크릴산) 전구체를 9.0 wt.%의 소듐 하이포포스파이트 존재 하에 수용액 중에서 메타크릴산을 반응시켜서 형성하였고, 모든 중량은 모노머(MAA) 충전량의 총 중량에 기초하였다. 실시예 7A의 폴리머는 13.0 wt.%의 퍼설페이트 개시제 존재 하의 수용액 중합으로 형성된 pMAA ( $M_w$ ) ~6,500을 함유하는 퍼설페이트를 포함하였고, 모든 중량은 모노머(MAA) 충전량의 총 중량에 기초하였다.

[0058] 실시예 1, 2 및 3: 미세 입자크기 폴리카복실레이트

[0059] 물질들을 에스테르화하여 빗살모양 폴리머를 제조하였다. 먼저, ~6000의 중량평균분자량을 갖는 메타크릴산의 하이포포스파이트 텔로머를 150 °C에서 2시간 동안 가열하여 수분을 제거하여 실시예 1에서 사용하였다. 이후, pMAA를 함유하는 오븐 건조된 하이포포스파이트 일부를 200 °C에서 30분 동안 가열하여 산을 무수물(pMAAn)로 전환하였고, 이것을 실시예 2에서 사용하였다. 또한  $M_w$  6,500의 퍼설페이트 개시 pMAA를 실시예 3에서 사용하였다. 3종의 물질을 막자와 공이를 사용하여 분쇄한 후, Retsch(Newtown, PA) MM400 볼밀로 30 hz에서 2분 동안 추가 분쇄하였다. 건조 물질에 대하여 Beckman-Coulter(Brea, CA) LS 13 320 레이저 회절 입자크기 분석기 (Beckman-Coulter, Brea, CA)로 입자크기를 분석하였다. 얻어진 평균입자크기를 이하의 표 1에 기재하였다.

표 1: 입자크기 분석

실시예	물질	평균입자크기 ( $\mu$ m)
1	포스피네이트-pMAA	5.637
2	포스피네이트-pMAAn	5.944
3	퍼설페이트-pMAA	6.876

[0060]

[0061] Aldrich Chemicals(St. Louis, MO)의 2,000 분자량 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르(mPEG2K)로부터 빗살모양 폴리머를 제조하기 위해 하기 표 2에 나타낸 배합물을 오버헤드 교반기(290 RPMs), 온도계, 온도 조절기 및 가열 맨틀이 구비된 3구 플라스크(500mL)에 첨가하였다. 모든 반응은 N<sub>2</sub> 분위기 하에 수행되었다. mPEG2k를 플라스크에 첨가하고 70 °C로 가열하였고, 이 온도에서 폴리산 또는 폴리무수물을 용기에 첨가하였다. 이후, 오븐 건조된 텔로머 일부와 메틸 폴리에틸렌 글리콜(mPEG2K)을 140 °C로 가열하고 타이머를 작동하였다. 1시간 간격으로 샘플을 N<sub>2</sub> 퍼지 하에서 취하여 샘플의 중량을 바이알에 기록하였으며 약 1 그램이었다.

표 2: PCE 유동화제의 배합물

실시예	4	5	6
	중량 (g)		
(실시예 1 의) 포스피네이트 -pMAA	20.00		
(실시예 2 의) 포스피네이트 -pMAAn		20.00	
(실시예 3 의) 퍼설페이트 -pMAA			20.01
mPEG2K	140.01	140.01	140.02

[0062]

[0063] 상기한 표 2에 나타낸 각 실시예의 1시간 간격마다 샘플링된 물질(~1 g)을 20 g의 20 mM NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, pH=7(약 1:20 희석)에 첨가하였다. 샘플을 실온에서 ~16 시간 동안 기계식 교반기로 용해하였다. 다음날, 샘플을 20 mM NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, pH=7(약 1:25)로 약 1:500의 전체 희석비까지 추가 희석하였다.

[0064]

약 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500 및 2000 ppm 농도의 보정 표준품을 mPEG-2K로부터 제조하였고, mPEG-2K는 100% 고체를 갖는 것으로 추정되었다. 샘플과 표준품 둘 다를 0.45 μm PVDF(폴리비닐리덴 플루오라이드) 필터로 여과한 후, SEC 컬럼에 주입하였다.

[0065]

분리 분석 결과를 하기 표 3에 변환율(%) 또는 에스테르화된 mPEG량의 함수로서 나타내었다. T=0는 혼합물이 140 °C에 이르렀을 때 취해진 샘플이다.

표 3: 산/무수물과 mPEG2K의 에스테르화율

실시예	4	5	6
시간 (hr.)	변환율 (%)		
0	1	3	2
1	11	30	10
2	18	52	11
3	23	65	12
4	29	75	12.3
5	34	82	14

[0066]

[0067] 표 3에 나타낸 바와 같이, 대략 같은 분자량 폴리카복실레이트 텔로머에서 폴리카복실레이트 하이포포스파이트 텔로머 함유 pMAA(실시예 1)는 실시예 4에서 보이는 바와 같이 퍼설페이트 개시 pMAA(실시예 3)보다 2배 이상 효과적으로 에스테르화하며, 실시예 6의 에스테르화된 빗살모양 폴리머의 결과에서 입증되었다. 게다가, pMAAn의 인산화물 텔로머(실시예 2)는 실시예 5에서 보이는 바와 같이 실시예 6에 에스테르화 결과가 기재된 퍼설페이트 개시 pMAA(실시예 3)보다 5배 이상 효과적으로 에스테르화한다. 또한, 이는 폴리카복실레이트 또는 무수물 폴리머 및 폴리에테르 폴리올 성분이 70 °C에서 혼합되고 에스테르화는 용기가 140 °C의 반응온도에 이르기 전에 발생하기 때문인 것으로 보인다.

[0068]

실시예 7 및 7A: 수작업으로 분쇄된 작은 입자크기 인산화물 텔로머

[0069]

실시예 7과 7A의 폴리머는 각각 150 °C에서 2시간 동안 가열하여 수분을 제거하였다. 이후, 둘다 막자와 공이를

사용하여 손으로 분쇄하였다. 건조 물질의 입자크기를 평가하고 Beckman-Coulter LS 13 320 레이저 회절 입자크기 분석기 (Beckman-Coulter, Brea, CA)로 측정하였다. 그 결과를 표 4에 기재하였다.

표 4: 입자크기 분석

실시예	평균입자크기 ( $\mu\text{m}$ )
7	562.9
7A	744.4

[0070]

[0071] 실시예 8, 8A, 8B, 8C, 9 및 9A: 유동화제 반응물의 배합물

표 5에서 보이는 바와 같이, 유동화제 반응물의 배합물은 폴리에테르 측쇄 형성 반응물과 실시예 7과 7A의 건조 폴리머로 구성되고, 2,000  $M_w$  폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르(mPEG2K)(Aldrich Chemicals, St. Louis, MO) 및 mPEG 5,000 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르(mPEG2K)(Aldrich Chemicals, St. Louis, MO) p-톨루엔설폰산 1수화물(p-TSA, 순도 >98.5%, 고체, Aldrich) 및 수산화리튬(순도 >98%, 고체)(Aldrich); 및 Irganox<sup>TM</sup> 5057 안정화제(BASF, Vandalia, IL)를 포함한다.

표 5: 배합물

실시예	8	9	9A	9B	10	10A
실시예 2의 건조된 폴리머	8					
실시예 7의 건조된 폴리머		8			20	
실시예 7A의 건조된 폴리머			8	8		20
mPEG 2,000					140	140
mPEG 5,000	140	140	140	140		
LiOH					0.35	
Irganox 5057				0.09		0.29
p-TSA			0.22	0.22		

[0073]

[0074] 각 배합물의 성분들을 오버헤드 교반기, 환류응축기, 질소 유입구, 온도 조절기에 연결된 온도계, 진공 라인 및 Jack-O-Matic<sup>TM</sup> 포트 리프터(Glas-Col, LLC Terre Haute, IN)가 있는 가열 맨틀이 구비된 3구 500 mL 등근바닥 플라스크에 첨가하였다. 모든 반응물들을 질소 분위기 하에서 80 °C로 가열하였다. 반응물들을 10분 동안 80 °C로 유지하고 질소를 차단한 후, 진공을 개시하였다. 이후, 혼합물을 180 °C로 가열하고 타이머를 작동하였다. 30분, 1시간 및 2시간에 샘플들을 질소 퍼지 하에서 취하여 이들의 변환율을 계산하였다.

[0075]

SEC 분석용 샘플을 약 1:500 희석비로 20 mM NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, pH=7로 제조하였다. 배합물들로부터 mPEG 2K 및 mPEG 5K를 사용하여 약 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500 및 2000 ppm의 농도로 100% 고체를 사용하는 보정 표준품을 제조하였다. 따라서, mPEG 2K는 실시예 10과 10A에서 그의 변환율을 측정하기 위해 사용된 반면, mPEG 5K는 실시예 8, 9, 9A 및 9B에서 동일한 용도로 사용되었다. 샘플과 표준품을 모두 0.45 $\mu\text{m}$  PVDF 필터를 사용하여 여과하고 SEC 컬럼에 주입하였다. 추가적으로, 실시예 9, 9A, 9B 및 mPEG 5K 표준품을 100 mM NH<sub>4</sub>Ac/MeOH를 대체 용매로 하여 제조하고, 이들에 대해 SEC를 다시 수행하였다.

[0076]

mPEG 2K 잔여량을 보정 곡선을 사용하여 SEC로 측정하였다. mPEG 2K 변환율을 계산식 (1 - mPEG의 잔류 농도 /mPEG의 출발 농도) x100에 따라 측정하여 변환율(%)을 얻었다. 결과를 표 6에 나타내었다.

표 6: 무수물과 mPEG의 에스테르화율

실시예	반응시간	변환율 (%)	분해율 (%)
8	30 min	59	-
	1hr	74	-
	2hr	84	-
9	30 min	2	25
	1hr	0	33
	2hr	0	52
9A*	30 min	0	14
	1hr	2	23
	2hr	3	37
9B*	30 min	1	6
	1hr	1	12
	2hr	2	24
10	30 min	5	-
	1hr	54	-
	2hr	85	-
10A*	30 min	6	-
	1hr	12	-
	2hr	20	-

\* 비교예

[0077]

표 6의 변환율과 분해 수치에서 입증된 바와 같이, mPEG 5,000은 9, 9a, 및 9b에서 반응하지 않았으며 심각하게 분해되었다. p-MAA 실시예와 달리, 실시예 8 (pMAAn)은 5,000 mw MPEG 물질과 급속하게 에스테르화하였다. 실시예 9, 9a, 및 9b에 있어서, mPEG 5K를 100 mM NH<sub>4</sub>Ac/MeOH로 제조하였으며, SEC는 6 내지 52% 범위의 mPEG 5K의 실질적 분해 및 0 내지 3%의 매우 낮은 변환값을 나타내었다. mPEG 5K 분해도는 실시예 9B에서 가장 낮았고 Irganox<sup>TM</sup> 5057을 억제제로서 사용하기 때문인 것으로 보인다. 실시예 8은 이전에 언급된 실시예 9, 9a, 및 9b처럼 분해에 대해 측정하지 않았으나, 실시예 8의 에스테르화 분석으로부터의 용출 곡선은 NH<sub>4</sub>Ac/MeOH SEC 분석에서 나타난 바와 같은 심각한 분해가 있는 실시예 9, 9a, 및 9b에서 보여진 mPEG 5,000 피크의 현저한 확장은 나타나지 않았다.

[0079]

표 6은 또한 반응성이 클수록 mPEG Mw가 더 낮아져서 실시예 10의 폴리메타크릴산(pMAA)의 인 산화물 텔로머가 실시예 10A의 폐설레이트 함유 pMAA와 비교하여 4배 이상의 에스테르 측정을 얻는 것을 나타내고 있다. 또한, 실시예 10A의 비교에 포함된 항산화제와 리튬 촉매는 포스피네이트 개시 pMAA와 비교하여 수율(75% 미만)을 개선하지 못한 것으로 보인다.