(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월06일
(11) 등록번호 10-1359775
(24) 등록일자 2014년01월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/38 (2006.01) *C08F 20/06* (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01) *C09J 133/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7017426
(22) 출원일자(국제) 2006년12월26일
심사청구일자 2011년12월12일
(85) 번역문제출일자 2008년07월17일
(65) 공개번호 10-2008-0087829
(43) 공개일자 2008년10월01일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/049284
(87) 국제공개번호 WO 2007/079080
국제공개일자 2007년07월12일
(30) 우선권주장
11/275,370 2005년12월28일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US05741542 A
US05753768 A
US05795650 A
US06624273 B1
전체 청구항 수 : 총 6 항

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
엘리스 마크 에프
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 334273엠 센터
스타크 피터 에이
미국 미네소타주 55016 코티지 그로브 조슬린 코트 사우스 7125
(74) 대리인
김성기, 김진희

심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 **비닐 단량체의 자유 라디칼 중합 방법**

(57) 요 약

자유 라디칼 중합성 비닐 단량체의 중합 방법은 중합체 생성물 중에 남아있을 수 있는 비-반응성 희석제의 존재하에 본질적 단열 조건 하에서 자유 라디칼 (공)중합성 비닐 단량체를 배치식 반응으로 중합하는 것을 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 배치식 반응기 내에

(i) 자유 라디칼 (공)중합성 비닐 단량체,

(ii) 적어도 하나의 열적 자유 라디칼 개시제, 및

(iii) 비-반응성 희석제

를 포함하는 비-불균일 혼합물을 제공하는 단계로서, 여기서 상기 혼합물은 20 중량% 미만의 용해된 용매를 포함하는 것인 단계와;

(b) 상기 혼합물을 이전에 탈산소화하지 않은 경우 상기 혼합물을 탈산소화하는 단계와;

(c) 상기 혼합물을 가열하여 적어도 하나의 열적 자유 라디칼 개시제로부터 개시제 라디칼을 생성함으로써 중합을 개시하는 단계와;

(d) 상기 혼합물을 배치로의 또는 배치로부터의 교환 에너지의 전체 절대 값이 중합 반응으로 인하여 유리되는 전체 에너지의 15% 미만인 단열 조건 하에서 중합시켜 적어도 부분적으로 중합된 혼합물을 생성하는 단계와;

(e) 상기 적어도 부분적으로 중합된 혼합물에 적어도 하나의 열적 자유 라디칼 개시제를 추가로 첨가하는 단계와;

(f) 상기 부분적으로 중합된 혼합물을 이전에 탈산소화하지 않은 경우 상기 혼합물을 탈산소화하는 단계와;

(g) 상기 부분적으로 중합된 혼합물을 배치로의 또는 배치로부터의 교환 에너지의 전체 절대 값이 중합 반응으로 인하여 유리되는 전체 에너지의 15% 미만인 단열 조건 하에서 추가로 중합시켜 더 중합된 혼합물을 생성하는 단계

를 포함하고, 여기서 단계 (d)의 적어도 부분적으로 중합된 혼합물에는 비-반응성 희석제를 추가로 첨가하는 비닐 단량체의 자유 라디칼 중합 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

(a) 배치식 반응기 내에

(i) 자유 라디칼 (공)중합성 비닐 단량체,

(ii) 적어도 하나의 열적 자유 라디칼 개시제, 및

(iii) 충전제

를 포함하는 혼합물을 제공하는 단계로서, 여기서 상기 혼합물은 20 중량% 미만의 용해된 용매를 포함하는 것인 단계와;

(b) 상기 혼합물을 이전에 탈산소화하지 않은 경우 상기 혼합물을 탈산소화하는 단계와;

(c) 상기 혼합물을 가열하여 적어도 하나의 열적 자유 라디칼 개시제로부터 개시제 라디칼을 생성함으로써 중합을 개시하는 단계와;

(d) 상기 혼합물을 배치로의 또는 배치로부터의 교환 에너지의 전체 절대 값이 중합 반응으로 인하여 유리되는 전체 에너지의 15% 미만인 단열 조건 하에서 중합시켜 적어도 부분적으로 중합된 혼합물을 생성하는 단계와;

(e) 상기 적어도 부분적으로 중합된 혼합물에 적어도 하나의 열적 자유 라디칼 개시제를 추가로 첨가하는 단계와;

(f) 상기 부분적으로 중합된 혼합물을 이전에 탈산소화하지 않은 경우 상기 혼합물을 탈산소화하는 단계와;

(g) 상기 부분적으로 중합된 혼합물을 배치로의 또는 배치로부터의 교환 에너지의 전체 절대 값이 중합 반응으로 인하여 유리되는 전체 에너지의 15% 미만인단열 조건 하에서 추가로 중합시켜 더 중합된 혼합물을 생성하는 단계

를 포함하고, 여기서 단계 (d)의 적어도 부분적으로 중합된 혼합물에는 충전제를 추가로 첨가하는 비닐 단량체의 자유 라디칼 중합 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

(a) 배치식 반응기 내에

(i) 자유 라디칼 (공)중합성 비닐 단량체, 및

(ii) 적어도 하나의 열적 자유 라디칼 개시제

를 포함하는 비-불균일 혼합물을 제공하는 단계로서, 여기서 상기 혼합물은 20 중량% 미만의 용해된 용매를 포함하는 것인 단계와;

(b) 상기 혼합물을 이전에 탈산소화하지 않은 경우 상기 혼합물을 탈산소화하는 단계와;

(c) 상기 혼합물을 가열하여 적어도 하나의 열적 자유 라디칼 개시제로부터 개시제 라디칼을 생성함으로써 중합을 개시하는 단계와;

(d) 상기 혼합물을 배치로의 또는 배치로부터의 교환 에너지의 전체 절대 값이 중합 반응으로 인하여 유리되는 전체 에너지의 15% 미만인 단열 조건 하에서 중합시켜 적어도 부분적으로 중합된 혼합물을 생성하는 단계와;

(e) 상기 적어도 부분적으로 중합된 혼합물에 적어도 하나의 열적 자유 라디칼 개시제를 추가로 첨가하는 단계와;

(f) 상기 부분적으로 중합된 혼합물을 이전에 탈산소화하지 않은 경우 상기 혼합물을 탈산소화하는 단계와;

(g) 상기 부분적으로 중합된 혼합물을 배치로의 또는 배치로부터의 교환 에너지의 전체 절대 값이 중합 반응으로 인하여 유리되는 전체 에너지의 15% 미만인 단열 조건 하에서 추가로 중합시켜 더 중합된 혼합물을 생성하는 단계

를 포함하고, 여기서 단계 (d)의 적어도 부분적으로 중합된 혼합물에는 비-반응성 희석제를 추가로 첨가하는 비닐 단량체의 자유 라디칼 중합 방법.

청구항 6

제1항 또는 제5항에 있어서, 비-반응성 희석제는 가소제 및 점착 부여제로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 자유 라디칼 중합 방법.

청구항 7

(a) 배치식 반응기 내에

(i) 자유 라디칼 (공)중합성 비닐 단량체, 및

(ii) 적어도 하나의 열적 자유 라디칼 개시제

를 포함하는 혼합물을 제공하는 단계로서, 여기서 상기 혼합물은 20 중량% 미만의 용해된 용매를 포함하는 것인 단계와;

(b) 상기 혼합물을 이전에 탈산소화하지 않은 경우 상기 혼합물을 탈산소화하는 단계와;

(c) 상기 혼합물을 가열하여 적어도 하나의 열적 자유 라디칼 개시제로부터 개시제 라디칼을 생성함으로써 중합을 개시하는 단계와;

(d) 상기 혼합물을 배치로의 또는 배치로부터의 교환 에너지의 전체 절대 값이 중합 반응으로 인하여 유리되는

전체 에너지의 15% 미만인 단열 조건 하에서 중합시켜 적어도 부분적으로 중합된 혼합물을 생성하는 단계와;

(e) 상기 적어도 부분적으로 중합된 혼합물에 적어도 하나의 열적 자유 라디칼 개시제를 추가로 첨가하는 단계와;

(f) 상기 부분적으로 중합된 혼합물을 이전에 탈산소화하지 않은 경우 상기 혼합물을 탈산소화하는 단계와;

(g) 상기 부분적으로 중합된 혼합물을 배치로의 또는 배치로부터의 교환 에너지의 전체 절대 값이 중합 반응으로 인하여 유리되는 전체 에너지의 15% 미만인 단열 조건 하에서 추가로 중합시켜 더 중합된 혼합물을 생성하는 단계

를 포함하고, 여기서 단계 (d)의 적어도 부분적으로 중합된 혼합물에는 충전제를 추가로 첨가하는 비닐 단량체의 자유 라디칼 중합 방법.

청구항 8

제1항, 제3항, 제5항 또는 제7항 중 어느 하나의 항의 자유 라디칼 중합 방법에 따라 제조된 감압 접착제.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 배치식 반응기(batch reactor)에서 비닐 단량체를 자유 라디칼 중합하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 예를 들어 접착제로서 유용한 비닐 단량체의 중합체는 본질적 단열 반응 조건 하에서 배치식 반응기에서 벌크 자유 라디칼 중합에 의해 제조될 수 있다 (예를 들어, 미국 특허 제5,986,011호 참조). 몇몇 상황에서, 용매를 당해 배치에 첨가하는 것이 유리할 수 있다. 예를 들어 배치에서의 열부하의 감소를 위하여, 또는 중합 마지막에 중합체의 점도를 감소시켜 배출 또는 후속 처리를 돕기 위하여 용매가 이용될 수 있다. 전형적으로, 이용되는 모든 용매는 중합체 생성물로부터 제거되어야 한다. 예를 들어, 반응 혼합물의 배출 후, 추출기-압출기와 같은 장치를 사용하여 배치에 첨가된 모든 용매를 제거할 수 있다. 용매 취급은 또한 비용이 많이 들 수 있으며, 그 이유는 가외의 설비가 재사용을 위한 용매의 포획에 필요할 수도 있거나, 용매가 대기로 배출되는 것을 방지하기 위하여 열산화기(thermal oxidizer)와 같은 다른 포획 방법이 필요할 수도 있기 때문이다.

[0003] 흔히, 용해된 중합체 생성물은, 예를 들어 중합체를 압출하면서 가소제 및 점착 부여제와 같은 첨가제 중에 혼합함에 의해 상기 생성물이 그의 최종 용도에 보다 적합해지도록 하기 위하여 (예를 들어 취성이 감소되거나 점착성이 증가되도록) 추가로 처리된다.

[0004] 발명의 개요

[0005] 전술한 내용을 고려하면, 비닐 단량체의 (공)중중합체의 제조 방법이 필요하다는 것이 인정되며, 여기서, 상기 중합은 중합체 생성물 중에 남아있을 수 있는 비-반응성 희석제의 존재 하에 일어난다. 더욱이, 비-반응성 희석제가 중합체 생성물의 특성을 변경하여 중합체 생성물이 그의 의도되는 용도에 더 적합해지도록 하기 위한 것이라면, 이것이 유리하다는 것이 인정된다.

[0006] 본 발명은 중합체 생성물 중에 남아있을 수 있는 비-반응성 희석제의 존재 하에 비닐 단량체를 자유 라디칼 중합하는 방법을 제공한다. 본 방법은

[0007] (a) 배치식 반응기 내에 (i) 자유 라디칼 (공)중합성 비닐 단량체, (ii) 적어도 하나의 열적 자유 라디칼 개시제, 및 (iii) 선택적 비-반응성 희석제를 포함하는 비-불균일 혼합물을 제공하는 단계로서, 여기서 상기 혼합물은 약 20 중량% 미만의 용해된 용매를 포함하는 것인 단계와;

[0008] (b) 상기 혼합물을 이전에 탈산소화하지 않은 경우 혼합물을 탈산소화하는 단계와;

[0009] (c) 상기 혼합물을 충분한 온도로 가열하여 적어도 하나의 열적 자유 라디칼 개시제로부터 충분한 개시제 라디칼을 생성하여 중합을 개시하는 단계와;

[0010] (d) 본질적 단열 조건 하에서 상기 혼합물을 중합시켜 적어도 부분적으로 중합된 혼합물을 생성하는 단계와;

[0011] (e) 적어도 부분적으로 중합된 혼합물에 적어도 하나의 열적 자유 라디칼 개시제를 추가로 첨가하는 단계와;

[0012] (f) 상기 혼합물을 이전에 탈산소화하지 않은 경우 부분적으로 중합된 혼합물을 탈산소화하는 단계와;

[0013] (g) 본질적 단열 조건 하에서 부분적 중합 혼합물을 추가로 중합시켜 더 중합된 혼합물을 생성하는 단계를 포함하며,

[0014] 여기서, 단계 (a)의 비-불균일 혼합물이 비-반응성 희석제를 포함하지 않는 경우 단계 (d)의 적어도 부분적으로 중합된 혼합물에 비-반응성 희석제를 추가로 첨가하고,

[0015] 단계 (a)의 비-불균일 혼합물이 비-반응성 희석제를 포함하는 경우 단계 (d)의 적어도 부분적으로 중합된 혼합물에 비-반응성 희석제를 선택적으로 추가로 첨가한다.

[0016] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "희석제"에서는 용매, 예를 들어 휘발성 용매, 예를 들어 톨루엔, 에틸 아세테이트 및 아세톤이 특별히 배제되는데, 상기 용매는 전형적으로 중합체 생성물로부터 제거된다. 용어 "비-반응성"은 베이스(base) 공중합체의 공단량체와 동시 반응할 수 있는 자유 라디칼 반응성 에틸렌계 불포화 기, 또는 단량체의 중합 동안 사슬 전달을 유의하게 억제하거나 단량체 중합을 유의하게 억제하는 작용기를 포함하지 않는 희석제 (또는 충전제)를 말한다.

[0017] 비-반응성 희석제는 반응열의 일부분을 흡수함으로써 반응 동안 단열 온도 상승을 감소시키며, 따라서 최대 반응 온도를 감소시킬 수 있다. 따라서, 반응기 내의 증기압 및 그에 따른 압력의 증가도 감소된다. 게다가, 비-반응성 희석제는 용융된 중합체 생성물의 점도를 감소시킬 수 있다. 더욱이, 비-반응성 희석제는, 예를 들어 중합체 생성물의 최종 특성들에 유리하게 영향을 주도록 사용될 수 있는 점착 부여제 또는 가소제 (유연제)일 수 있다. 몇몇 경우, 비-반응성 희석제를 미반응 단량체 내로 블렌딩하거나 (예를 들어, 보다 낮은 점도 때문임), 단량체가 거의 완전히 중합되기 전에 블렌딩하는 것이 보다 용이하다.

[0018] 본 발명의 방법은 유리하게는 배치식 (즉, 비-연속식) 반응기에서 수행된다. 산업적으로 중요하기는 하지만, 배치식 반응기는 벌크 (즉, 대량) 자유 라디칼 중합에 있어서 연속식 공정보다 덜 빈번하게 사용된다.

[0019] 순수 단량체의 벌크 자유 라디칼 중합은 전형적으로 높은 반응열을 수반하여, 중합이 진행됨에 따라 용액 점도가 증가하며, 반응하는 물질의 열전달 계수가 그에 상응하게 감소된다. 이들 문제 때문에, 벌크 중합 공정의 온도를 제어하는 것은 극도로 어려울 수 있다. 벌크 자유 라디칼 중합의 열전달 상의 어려움은 흔히 연속식 공정에서 관리될 수 있다. 예를 들어, 반응 압출식(reactive extrusion) 및 연속식 정적 믹서(continuous static mixer) 반응기는, 단위 반응 부피 당 큰 열전달 면적으로 인한 높은 열전달 능력 때문에 둘 모두 유용한 벌크 중합 공정이다.

[0020] 배치식 반응기에서의 주된 어려움은, 단위 반응 부피 당 열전달성이 열등하며 이는 반응기 크기가 커지면 점점 더 열등해진다는 것이다. 그러나, 배치식 반응기는 특정 상황에서 연속식 반응기에 비하여 바람직하다. 예를 들어, 전문 화학물질 제조업자는 다수의 제품을 생산하는 경향이 있다. 이 경우, 배치식 반응기는 그의 다목적성질 때문에 유익할 수 있다. 게다가, 배치식 반응기의 경제적 측면은 상대적으로 단순한 배치식 반응기 설비 때문에 연속식 공정의 경제적 측면에 비하여 유리할 수 있다.

[0021] 본 발명의 방법을 이용하여, 비닐 단량체의 벌크 자유 라디칼 중합을 배치식 반응기에서 수행할 수 있으며, 그 이유는 본 발명이 적절하게 선택된 자유 라디칼 개시제(들)와, 반응 온도를 직접적으로 제어하는 종래의 접근법이라기보다는 오히려 본질적 단열 조건에서의 반응을 이용하기 때문이다.

[0022] 본 명세서에 정의된 바와 같이, "본질적 단열"은 반응 코스 동안 배치(즉, 단량체, 비-반응성 희석제, 및 선택적 용매)로의 또는 배치로부터의 임의의 교환 에너지의 전체 절대 값이, 중합이 일어난 시간 동안 발생한 상응하는 양의 중합 반응으로 인하여 유리되는 전체 에너지의 약 15% 미만임을 의미한다. 수학적으로 표현하면, 본질적 단열의 기준은 하기이다:

[0023] $$\int_{t_1}^{t_2}\sum_{j=1}^{N}\left|q_j(t)\right|dt \le f\cdot\int_{x_1}^{x_2}\Delta H_p(x)dx \qquad (1)$$

[0024] 여기서, f는 약 0.15이고, ΔH_p는 중합열이며, x =단량체 전환율=$(M_0-M)/M_0$ - 여기서 M은 단량체의 농도이며, M_0은 초기 단량체 농도임 - 이고, x_1은 반응의 시작에서의 중합체 분율이며, x_2는 반응의 마지막에서의 중합으로 인한 중합체 분율이고, t는 시간이다. t_1은 반응의 시작 시간이며, t_2는 반응의 종료 시간이고, $q_j(t)$ - 여기서, j=1...N임 - 는 반응 시스템 내로의 모든 N개의 에너지 유동원으로부터의 주위로부터 반응 시스템으로의 에너지 전달 속도이다. $q_j(t)$ - 여기서, j=1...N임 - 에 있어서 에너지 전달원의 예는 반응기 재킷으로부터 배치에 전도되거나 배치로부터 전도되는 열에너지, 교반 블레이드 및 샤프트와 같은 반응 설비에서 내부 구성요소들의 가온에 필요한 에너지, 및 반응하는 혼합물의 혼합으로부터 도입되는 일에너지를 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시에서, 가능한 한 0에 가까운 f를 갖는 것이 반응 동안 배치 내에서 균일한 조건을 유지하기 위하여(즉, 배치 전체에 걸쳐 균질한 온도 조건을 유지하기 위하여) 바람직하며, 이는 특정 설비에서 배치에 따른(batch-to-batch) 변동을 최소화할뿐만 아니라, 상이한 크기의 배치식 반응기에서 반응이 행해질 때 배치에 따른 변동을 최소화하는(즉, 반응의 균일한 증대 또는 축소) 것을 돕는다.

[0025] 본 명세서에 개시된 바와 같이, 적절하게 중합될 때, 배치식 반응기에서의 본질적 단열성의 벌크 자유 라디칼 런어웨이(runaway) 중합은 여러 이점을 제시할 수 있다: (1) 단열 중합될 때, 반응 설비는 반응 혼합물의 냉각에 사용되고 있지 않기 때문에, 반응 설비의 벽에서 유의한 온도 구배가 없다. 그러한 온도 구배는, 당업자에게 잘 알려진 자유 라디칼 반응의 동력학적 특성 때문에, 반응기 벽 근처의 저온 경계층에서 고분자량 생성물이 만들어짐에 의해 당해 중합체의 분자량 분포를 유해하게 넓어지게 할 수 있다. 예를 들어, 그러한 고분자량 성분들은 핫멜트(hot-melt) 접착제의 코팅 성능을 열화시킬 수 있다. (2) 본 발명의 방법에 따라 이용되는 반응 설비는 단순하다. (3) 반응 동안의 열전달 요건(requirements)이 제거되기 때문에, 본 발명의 방법은 반응 온도의 제어를 위하여 이용가능한 열전달 면적에 의존적인 온도 제어식 중합 방법보다 더 용이하게 실험실 규모 설비로부터 대규모 생산 설비로 증대된다. (4) 연속식 중합 반응 설비는, 반응 설비에서 반응하는 물질의 체류 시간 분포가 존재하는 경우 다양한 정도의 "역혼합"을 포함한다. 반응 물질 중 일부는 장기간 동안 반응 설비 내에 남아있어, 가교결합된 중합체를 형성하기 위한 자유 라디칼 개시제에 의한 계속된 공격에 의해 생성물 능력이 열화될 수 있다. 가교결합된 젤 입자는 생성물 능력, 예를 들어 핫멜트 접착제의 코팅 평활성을 열화시킬 수 있다.

[0026] 다른 태양에서, 본 발명은 중합체 생성물 중에 남아있을 수 있는 충전제의 존재 하에 비닐 단량체를 자유 라디칼 중합하는 방법을 제공한다. 본 방법은

[0027] (a) 배치식 반응기 내에 (i) 자유 라디칼 (공)중합성 비닐 단량체, (ii) 적어도 하나의 열적 자유 라디칼 개시제, 및 (iii) 선택적 충전제를 포함하는 혼합물을 제공하는 단계로서, 여기서 상기 혼합물은 약 20 중량% 미만의 용해된 용매를 포함하는 것인 단계와;

[0028] (b) 상기 혼합물을 이전에 탈산소화하지 않은 경우 혼합물을 탈산소화하는 단계와;

[0029] (c) 상기 혼합물을 충분한 온도로 가열하여 적어도 하나의 열적 자유 라디칼 개시제로부터 충분한 개시제 라디칼을 생성하여 중합을 개시하는 단계와;

[0030] (d) 본질적 단열 조건 하에서 상기 혼합물을 중합시켜 적어도 부분적으로 중합된 혼합물을 생성하는 단계와;

[0031] (e) 적어도 부분적으로 중합된 혼합물에 적어도 하나의 열적 자유 라디칼 개시제를 추가로 첨가하는 단계와;

[0032] (f) 상기 혼합물을 이전에 탈산소화하지 않은 경우 부분적으로 중합된 혼합물을 탈산소화하는 단계와;

[0033] (g) 본질적 단열 조건 하에서 부분적 중합 혼합물을 추가로 중합시켜 더 중합된 혼합물을 생성하는 단계를 포함하며,

[0034] 여기서, 단계 (a)의 혼합물이 충전제를 포함하지 않는 경우 단계 (d)의 적어도 부분적으로 중합된 혼합물에 충

전제를 추가로 첨가하고,

[0035] 단계 (a)의 혼합물이 충전제를 포함하는 경우 단계 (d)의 적어도 부분적으로 중합된 혼합물에 충전제를 선택적으로 추가로 첨가한다.

[0036] 충전제의 첨가는 비-반응성 희석제의 첨가에 대하여 상기에 설명된 것과 유사한 효과를 가질 수 있다(즉, 반응열의 일부분을 흡수함으로써 반응 동안 단열 온도 상승을 감소시키며, 따라서 최대 반응 온도를 감소시키고, 단량체 또는 반응 혼합물 내로의 블렌딩이 보다 용이함). 충전제가 존재하면 상기 혼합물이 비-불균일성으로 될 수 있다는 것이 인정되지만, 단량체 상의 부피가 충전제 입자 부피에 비하여 충전제 부피 입자를 초과할 때, 상기 혼합물은 본질적으로 비-불균일한 것으로 생각될 수 있다.

[0037] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "반응 사이클"은 배치에 개시제(들), 단량체 (제1 반응 사이클에서 선택적이지 않지만, 후속 반응 사이클에서 선택적일 수도 있음), 비-반응성 희석제/충전제 (제1 반응 사이클에서 선택적이지 않지만, 후속 반응 사이클에서 선택적일 수도 있음), 및 선택 성분(들)을 첨가하고, 이어서 본질적 단열 반응들 사이에 선택적으로 가열하면서 하나 이상의 본질적 단열 반응을 부가하는 처리 시퀀스(processing sequence)로서 정의된다.

발명의 상세한 설명

[0038] 배치식 반응기

[0039] 배치식 반응기가 본 발명의 방법에서 사용된다. 배치식 반응은, 생성물이 반응의 마지막에 배출되며, 반응하는 동안 계속적으로 배출되는 것은 아닌 용기에서 중합 반응이 일어남을 의미한다. 원료는 반응 이전에 한꺼번에, 반응하는 동안 시간 경과에 따라 단계들에서, 또는 반응하는 동안의 기간에 걸쳐 계속적으로 용기에 충전될 수 있으며, 당해 반응은 이 경우 원하는 중합 양, 분자량 등을 비롯한 중합체 특성들의 달성에 필요한 양의 시간 동안 진행시킨다. 필요할 경우, 배출 이전에 첨가제가 배치 내로 혼합될 수 있다. 당해 처리가 완료될 때, 생성물은 반응 용기로부터 배출된다.

[0040] 본 발명을 위한 전형적인 배치식 반응기는 중합에 적합한 재료, 예를 들어 스테인레스강으로 구성된 압력 용기를 포함할 것이며, 이는 다수의 유형의 자유 라디칼 중합에 통상 사용된다. 전형적으로, 압력 용기는 원료 충전용 포트, 생성물 제거용 포트, 긴급 압력 완화용(emergency pressure relief) 포트, 불활성 기체를 이용한 반응기 가압용 포트, 반응기 상부 공간 상에 진공을 가하기 위한 포트 등을 가질 것이다. 전형적으로, 이 용기는 열전달 유체 (예를 들어, 물)가 용기의 내용물의 가열 및 냉각을 위하여 통과하는 재킷 내에 부분적으로 봉입된다. 전형적으로, 이 용기는 교반 블레이드가 부착된 용기 내로 삽입된 모터 구동식 샤프트와 같은 교반 메커니즘을 포함한다. 상업적 배치식 반응 설비는 전형적으로 크기가 약 37.9 내지 75,708 리터(10 내지 약 20,000 갤런) 범위이며, 사용자에 의해 주문 제작될 수 있거나 입수처로부터 구매될 수 있다.

[0041] 자유 라디칼 중합성 비닐 단량체

[0042] 다양한 자유 라디칼 중합성 단량체를 본 발명의 방법에 따라 사용할 수 있다. 본 발명에 응용가능한 전형적인 단량체는 아크릴레이트 감압 접착제(pressure sensitive adhesive, PSA)의 제조에 일반적으로 사용되는 아크릴레이트 단량체를 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 그러한 성분들의 아이덴티티(identity) 및 상대적인 양은 당업자에게 잘 알려져 있다. 아크릴레이트 단량체 중에서 알킬 아크릴레이트, 바람직하게는 비-3차 알킬 알코올의 1작용성 불포화 아크릴레이트 에스테르가 특히 바람직하며, 여기서 상기 알킬기는 1 내지 약 18개의 탄소 원자를 포함한다. 이러한 부류의 단량체 내에는, 예를 들어 아이소옥틸 아크릴레이트, 아이소노닐 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 2-메틸 부틸 아크릴레이트 및 그 혼합물이 포함된다.

[0043] PSA 제조에서 선택적으로 그리고 바람직하게는, 극성 공중합성 단량체는 아크릴레이트 단량체와 공중합되어 최종 접착제 조성물의 금속에의 점착성을 향상시키고 또한 최종 접착제 조성물에서 부착성을 향상시킬 수 있다. 강한 극성 및 온건한 극성의 공중합성 단량체가 사용될 수 있다.

[0044] 강한 극성의 공중합성 단량체는 아크릴산, 이타콘산, 하이드록시알킬 아크릴레이트, 시아노알킬 아크릴레이트, 아크릴아미드, 치환 아크릴아미드 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 이들을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 강한 극성의 공중합성 단량체는 바람직하게는 단량체 혼합물의 적은 쪽의 양, 예를 들어 최대 약 25 중량%의 단량체, 더 바람직하게는 최대 약 15 중량%를 구성한다. 강한 극성의 공중합성 단량체가 존재할 때, 알킬 아크릴레이트 단량체는 일반적으로 아크릴레이트-함유 혼합물 중 단량체의 많은 쪽의 양, 예를

들어 단량체의 적어도 약 75 중량%를 구성한다.

[0045] 온건한 극성의 공중합성 단량체는 N-비닐 피롤리돈, N,N-다이메틸 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 비닐 클로라이드, 다이알릴 프탈레이트 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 온건한 극성의 공중합성 단량체는 바람직하게는 단량체 혼합물의 적은 쪽의 양, 예를 들어 최대 약 40 중량%, 더 바람직하게는 약 5 중량% 내지 약 40 중량%를 구성한다. 온건한 극성의 공중합성 단량체가 존재할 때, 알킬 아크릴레이트 단량체는 일반적으로 단량체 혼합물의 적어도 약 60 중량%를 구성한다.

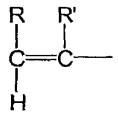
[0046] 거대단량체(Macromonomer)가 본 발명에서 유용한 다른 단량체이다. 일반식 $X-(Y)_n-Z$를 갖는 자유 라디칼 공중합성 거대단량체의 사용이 미국 특허 제4,732,808호에 기재되어 있으며, 여기서,

[0047] X는 반응 혼합물 중 다른 단량체(들)와 공중합가능한 비닐기이고;

[0048] Y는 2가 결합 기이며; 여기서 n은 0 또는 1일 수 있고;

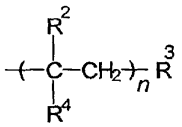
[0049] Z는 유리 전이 온도 T_g가 약 20℃ 초과이고 중량 평균 분자량이 약 2,000 내지 약 30,000 범위이며 공중합 조건하에서 본질적으로 미반응성인 1가 중합체 부분이다.

[0050] 이들 거대단량체는 일반적으로 다른 (공)중합성 단량체(들)와의 혼합물 형태로 사용된다. 미국 특허 제4,732,808호에 기재된 바람직한 거대단량체는 하기 일반식을 갖는 X 기를 갖는 것으로서 추가로 정의될 수 있다:

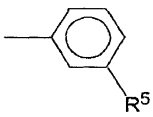
[0051] 

[0052] 여기서, R은 수소 원자 또는 -COOH 기이며, R'은 수소 원자 또는 메틸기이다. 탄소 원자들 사이의 이중 결합은 반응 혼합물 중 다른 단량체(들)와 공중합가능한 공중합성 부분을 제공한다.

[0053] 바람직한 거대단량체는 하기 일반식을 갖는 Z 기를 포함한다:

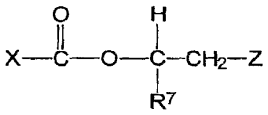
[0054] 

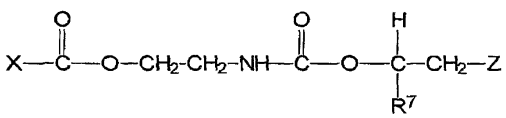
[0055] 여기서, R^2는 수소 원자 또는 저급 알킬기(전형적으로 C_1 내지 C_4)이며, R^3은 저급 알킬기(전형적으로 C1 내지 C4)이고, n은 20 내지 500의 정수이며, R^4는

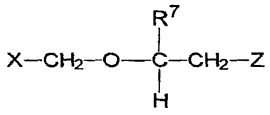
[0056] 

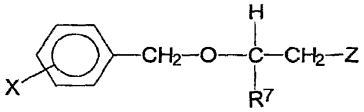
[0057] 및 $-CO_2R^6$으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1가 라디칼이고, R^5는 수소 원자 또는 저급 알킬기(전형적으로 C_1 내지 C_4)이며, R^6은 저급 알킬기(전형적으로 C_1 내지 C_4)이다.

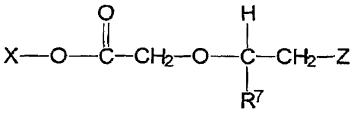
[0058] 바람직하게는, 거대단량체는

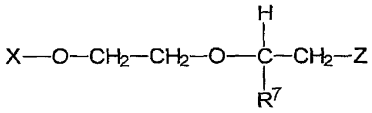
[0059] 

[0060] 

[0061] 

[0062] 

[0063] 

[0064] 

[0065] 로 이루어진 군으로부터 선택되는 일반식을 가지며, 여기서, R^7은 수소 원자 또는 저급 알킬기(전형적으로 C_1 내지 C_4)이다.

[0066] 바람직한 거대단량체는 단일 작용기 (비닐기)를 갖는 작용기 말단형(functionally terminated) 중합체이며, 때로 "세미텔레켈릭(semitelechelic)" 중합체로서 식별된다. (문헌[Vol. 27 "Functionally Terminal Polymers via Anionic Methods" D. N. Schultz et al., pages 427-440, Anionic Polymerization, American Chemical Society [1981]]). 그러한 거대단량체는 공지되어 있으며, 밀코비치(Milkovich) 등의 미국 특허 제3,786,116호 및 미국 특허 제3,842,059호에 개시된 방법으로 제조될 수도 있다. 상기 특허에 개시된 바와 같이, 비닐 말단형 거대단량체는 중합성 단량체의 음이온 중합에 의해 제조되어 리빙(living) 중합체를 형성한다. 그러한 단량체는 올레핀기를 갖는 것, 예를 들어 비닐 함유 화합물을 포함한다. 리빙 중합체는 당해 단량체를 중합 공정에 참여하지 않거나 중합 공정을 방해하지 않는 불활성 유기 용매의 존재 하에 알칼리 금속 탄화수소 또는 알콕시드 염과 접촉시킴으로써 편리하게 제조된다. 음이온 중합하기 쉬운 단량체들은 잘 알려져 있다. 예시적인 화학종에는 비닐 방향족 화합물, 예를 들어 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 비닐 톨루엔 및 그의 이성체 또는 비-방향족 비닐 화합물, 예를 들어 메틸 메타크릴레이트가 포함된다. 음이온 중합하기 쉬운 다른 단량체가 또한 유용하다.

[0067] 공중합성 거대단량체의 사용 목적은, PSA의 핫멜트 코팅을 가능하게 하지만 당해 중합체 골격 상의 펜던트 Z 부분들의 상호작용에 의해 냉간 압출된 시트형 PSA의 부착 강도를 증가시키는 것을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 거대단량체의 사용량은 일반적으로 단량체의 총 중량의 약 1% 내지 약 30%, 바람직하게는 약 1% 내지 약 7% 범위 이내이다. 그러한 거대단량체의 선택적 사용은 본 발명의 범주 이내에 포함된다. 본 발명의 특별한 이점은 상기 거대단량체를 중합체 골격으로 성공적으로 공중합하는 능력이다. 통상적인 저온 등온 벌크 중합에서, 중합이 진행될 때 거대단량체는 축적 중합체 중 거대단량체의 불혼화성으로 인하여 침전되어서, 거대단량체의 중합체 골격으로의 필요한 중합이 방지될 수 있다. 본 발명의 실시에서, 고전환율에서 얻어지는 상승된 온도 때문에, 자유 라디칼 공중합성 거대단량체의 성공적인 사용이 입증되어 왔다.

[0068] 자유 라디칼 개시제

[0069] 다수의 가능한 열적 자유 라디칼 개시제는 비닐 단량체 중합 기술 분야에 공지되어 있으며, 본 발명에서 사용될 수도 있다. 본 발명에서 유용한 전형적인 열적 자유 라디칼 중합 개시제는 유기 퍼옥사이드, 유기 하이드로퍼옥사이드, 및 아조기 개시제이며, 상기 개시제는 자유 라디칼을 생성한다. 유용한 유기 퍼옥사이드는 벤조일 퍼옥사이드, 다이-t-아밀 퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시 벤조에이트, 2,5-다이메틸-2,5-다이-(t-부틸퍼옥시)헥산, 2,5-다이메틸-2,5-다이-(t-부틸퍼옥시)헥신-3, 및 다이-쿠밀 퍼옥사이드와 같은 화합물을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 유용한 유기 하이드로퍼옥사이드는 t-아밀 하이드로퍼옥사이드 및 t-부틸 하이드로퍼옥사이드와 같은 화합물을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 유용한 아조기 개시제는 듀퐁(DuPont)에 의해 제조되는 바조(VAZO)™ 화합물, 예를 들어 바조™ 52 (2,2'-아조비스(2,4-다이메틸펜탄니트릴)), 바조™ 64 (2,2'-아조비스(2-메틸프로판니트릴)), 바조™ 67 (2,2'-아조비스(2-메틸부탄니트릴)), 및 바조™ 88 (2,2'-아조비스(사이클로헥산카르보니트릴))을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0070] 개시제(들)가 단량체 내로 혼합되었을 때, 이 혼합물이 사실상 반응하기 시작하는 온도보다 높은 온도가 존재할 것이다 (온도 상승률은 전형적으로 본질적 단열 조건에 있어서 약 0.1℃/분 초과임). 반응하는 단량체(들), 단량체(들)의 상대적인 양, 사용되는 특정 개시제(들), 사용되는 개시제(들)의 양, 및 반응 혼합물 중 임의의 중합체, 비-반응성 희석제 또는 충전제 및/또는 임의의 용매의 양을 비롯한 요인들에 의존적인 이러한 온도는 본 명세서에서 "런어웨이 착수 온도(runaway onset temperature)"로서 정의될 것이다. 예로서, 개시제의 양이 증가함에 따라, 반응 혼합물에서의 그의 런어웨이 착수 온도는 감소할 것이다. 런어웨이 착수 온도 미만의 온도에서, 중합 진행 양은 실질적으로 무시할 수 있을 것이다. 런어웨이 착수 온도에서, 반응 저해제는 존재하지 않고 본질적인 단열 반응 조건이 존재한다고 가정하면, 자유 라디칼 중합은 의미있는 속도로 진행하기 시작하며, 당해 온도는 상승하는 쪽으로 가속되기 시작하여 런어웨이 반응이 시작되게 할 것이다.

[0071] 본 발명에 따르면, 충분한 양의 개시제(들)가 원하는 온도 및 전환율로의 중합의 수행을 위하여 전형적으로 사용된다. 너무 많은 개시제(들)가 사용될 경우, 과량의 저분자량 중합체가 생성될 것이고 그에 따라 분자량 분포가 넓어질 것이다. 저분자량 성분들은 중합체 생성물의 기능을 열화시킬 수 있다. 너무 적은 개시제가 사용될 경우, 중합은 눈에 띄는 정도로 진행하지 않을 것이며, 반응은 중단되거나 실행불가능한 속도로 진행할 것이다. 개개의 개시제의 사용량은 그의 효율, 그의 분자량, 단량체(들)의 분자량(들), 단량체(들)의 반응열(들), 포함되는 다른 개시제의 유형 및 양 등을 비롯한 요인에 따라 달라진다. 전형적으로, 개시제의 총 사용량은 단량체(들)의 총 중량을 기준으로 약 0.0005 중량% 내지 약 0.5 중량% 범위, 바람직하게는 약 0.001 중량% 내지 약 0.1 중량% 범위이다.

[0072] 하나 초과의 개시제가 반응에서 사용될 때, 본질적 단열 반응 동안 제1 개시제가 고갈됨에 따라 (그에 상응하게 반응 온도는 증가함), 제1 개시제가 고갈되고 있을 때 제2 개시제가 열적으로 활성화되도록 선택될 수도 있다. 즉, 제1 개시제가 고갈되고 있을 때, 당해 반응은 반응 혼합물이 반응 혼합물 중 제2 개시제의 런어웨이 착수 온도에 이르게 하였다. 하나의 개시제가 완전히 고갈되기 전에 다른 개시제가 활성화되도록 (그의 런어웨이 착수 온도에 도달하도록) 중복이 바람직하다. 중복이 없다면, 당해 혼합물이 상기 개시제 시리즈 중 후속 개시제의 런어웨이 착수 온도에 이르도록 외부 가열하는 것 없이는 중합 속도는 느려지거나 본질적으로 정지될 수 있다. 이러한 외부 가열의 이용은 외부 가열로 인한 반응 혼합물에서의 불균일한 온도 분포의 가능성을 부가함으로써 본 발명의 공정의 이득들 중 하나를 달성하지 못하게 한다. 그러나, 중합은 본질적 단열 조건 하에서 여전히 일어난다.

[0073] 온도가 배치 중의 개개의 개시제에 대한 런어웨이 착수 온도를 향하여 증가할 때까지, 개시제는 본질적으로 휴지 상태이어서 자유 라디칼이 형성되도록 눈에 띄게 분해되지 않는다. 개시제는 반응 온도가 반응 혼합물에서 그의 런어웨이 착수 온도를 향하여 증가될 때까지 및/또는 외부 열이 적용될 때까지 휴지 상태로 남아있을 것이다.

[0074] 하나의 개시제가 고갈되고 다른 개시제가 그의 런어웨이 착수 온도에 도달하는 연속적인 과정(succession)은 반응 시스템에서 사실상 임의의 개수의 열개시제에 대하여 반응 온도가 상승하므로 계속될 수 있다. 제한 사항에서, 사실상 무한한 개수의 상이한 개시제들의 연속은 이러한 연속 개시제 중의 인접 개시제들 사이의 작동 온도 (active temperature) 범위들이 거의 완벽하게 중복되도록 사용하여, 중합 및 이에 상응하는 단열 온도 상승을 초래할 수 있다. 이 경우, 각 개시제의 사용량은 분자량 분포를 해롭게 확장하지 않기 위하여 사실상 무한소로 적을 필요가 있다.

[0075] 실제로, 원료 취급 필요성을 최소화하기 위하여, 합리적인 최소 수의 개시제를 사용하여 원하는 양의 단열 중합을 달성하고 필요한 중합체 특성을 얻어야 한다. 전형적으로 1 내지 5가지의 상이한 개시제 (더 전형적으로는 2 내지 5가지)가 특정 반응 사이클 동안 사용된다. 몇몇 상황에서, 반응 사이클 당 2, 3, 4, 또는 5가지의 상이한 개시제를 사용하는 것이 유리할 수도 있다.

[0076] 본질적 단열 중합 동안 일련의 연속하는 개시제들 사이의 중복의 양을 개산하기 위하여, 표준 중합 모델링 기법이 이용될 수 있다 (예를 들어, 문헌[W. H. Ray, "On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors," J. Macromol. Sci. Macromol. Chem., C8(1), 1, 1972)] 참조).

[0077] 대안적으로, 본질적 단열 중합이 수행될 수 있고 (예를 들어, 소규모 단열 반응 열량계를 사용), 온도 프로파일이 특정 세트의 개시제들에 대하여 측정될 수 있다. 개시제들의 공지된 분해 속도와 측정된 온도 프로파일을 기초로 하여, 시간에 대한 각각의 개시제의 농도를 계산할 수 있다. 이 계산은 본질적 단열 중합에서 각각의 개시제 i에 대하여 시간에 대한 I_i의 하기의 미분 방정식을 푸는 것을 포함한다 (i = 1 내지 n이고, n은 반응

시스템에서 개시제의 개수임):

[0078] $$\frac{dI_i}{dt} = -k_i I_i$$

[0079] 여기서, I_i는 주어진 시간에서 개시제 i의 농도를 나타내며, t는 시간을 나타내고, k_i는 개시제 i에 있어서의 온도 의존성 분해 속도 상수이다. 속도 상수 k_i는 일반적으로 $k_i=k_{ref,i}\exp\{-E_{a,i}(1/T - 1/T_{ref})/R\}$ 형태의 아레니우스 관계식(Arrhenius relationship)으로 나타내어지며, 여기서 $E_{a,i}$는 개시제 i의 분해 활성화 에너지이고, T는 절대 온도이며, $k_{ref,i}$는 T_{ref} = 294 K와 같은 선택된 기준 온도에서의 분해 속도 계수이고, R은 일반 기체 상수(Universal gas constant)이다. 간단하게 하기 위하여, 각각의 개시제에 대한 인덱스 i는 각각의 개시제 i에 대한 최저 온도에서 최고 온도로 배열되는 1 내지 n으로 번호가 매겨지도록 정의될 것이며, 상기 개시제 i는 1 시간의 반감기를 생성한다. 상수 $E_{a,i}$ 및 $k_{ref,i}$는 자유 라디칼 개시제의 상업적 제조업자로부터 일반적으로 획득 가능한 데이터인 개시제 i의 온도 의존성 분해 특성들을 숙지함으로써 개산될 수 있다. 예를 들어, 2개의 서로 다른 온도에서의 개시제 i의 반감기를 숙지함으로써, $E_{a,i}$ 및 $k_{ref,i}$가 개산될 수 있다. 일단 I_i가 시간에 대하여 계산되면, 각각의 시점에서의 I_i에 그 시점에서의 k_i를 곱한 것을 이용하여, 개시제 분해에 대한 속도 방정식에서의 직접 치환에 의해 시간에 대하여 $-\left(\frac{dI_i}{dt}\right)$를 결정할 수 있다. 온도에 대하여 $-\left(\frac{dI_i}{dt}\right)$를 도시하는 것은 각 개시제의 온도 중복 범위를 예시하는 것이다.

[0080] 본 발명의 방법에서, 본질적 단열 반응 동안 두 가지 이상의 개시제의 작동 온도 범위의 바람직한 최소 및 최대 중복은 하기와 같을 것이다.

[0081] 당해 반응 온도가 본질적 단열 중합으로 인하여 증가할 때, 적어도 하나의 (바람직하게는 각각의) 개시제 i (i ≤ n-1, n > 1, 여기서 i = 1,...,n)에 대한 $-\left(\frac{dI_i}{dt}\right)$가 그의 최대 값의 약 10%로 감소하기 전에, 당해 시리즈에서 런어웨이 착수 온도에 도달하는 다음 개시제에 대한 $-\left(\frac{dI_{i+1}}{dt}\right)$의 값이 그의 최대 값의 적어도 약 20%로 증가하는 것이 바람직하다. 이러한 방식으로 반응할 때, 본질적 단열 중합은 개시제들의 런어웨이 착수 온도들 사이에서 가열할 필요 없이 진행될 것이다.

[0082] 당해 반응 온도가 본질적 단열 중합으로 인하여 증가할 때, 시리즈 내의 적어도 하나의 (바람직하게는 각각의) 개시제 i (i > 1, n > 1, 여기서 i = 1,...,n)에 대한 $-\left(\frac{dI_i}{dt}\right)$가 그의 최대 값의 약 30%에 도달하기 전에, 상기 시리즈에서 이전의 개시제가 $-\left(\frac{dI_{i-1}}{dt}\right)$의 최대 값에 이미 도달해 있는 것이 바람직하다. 이러한 방식으로 반응할 때, 사용되는 개시제의 개수는 합리적인 최소한의 수로 유지될 것이다.

[0083] 사용되는 특정 개시제는 그의 열분해 특성에 기초하여 선택된다. 예를 들어, 다이-쿠밀 퍼옥사이드 및 다이-t-아밀 퍼옥사이드는 자유 라디칼을 생성하기 위하여 유사한 온도에서의 분해 특성(즉, 다양한 온도에서 유사한 반감기)을 가지며, 몇몇 경우 서로에 대한 합리적인 대용물(substitute)이 될 수도 있다. 당해 온도에서의 분해 특성과는 별도로, 개시제 선택에서의 다른 고려 사항은 개시제의 독성, 비용, 및 중합 시스템에서의 잠재적인 부반응 (예를 들어, 당해 중합체의 원하지 않는 가교결합의 최소화)을 포함할 수도 있다.

[0084] 온도가 증가할 때 활성화되게 하기 위한 전형적인 개시제는 바조™ 52 (2,2'-아조비스(2,4-다이메틸펜탄니트릴)), 바조™ 88 (2,2'-아조비스(사이클로헥산카르보니트릴)), 다이-t-아밀 퍼옥사이드 및 t-아밀 하이드로퍼옥사이드를 포함한다. 반응될 공통 단량체들을 위한 이들 개시제는 전형적으로 외부 가열을 필요로 하지 않고서 단열 중합을 실시하기에 충분히 중복되도록 그의 온도에서의 분해 특성 면에서 "이격"된다. 이용되는 단량체(들)에 따라 상이한 또는 추가의 개시제들이 필요할 수도 있다. 이용되는 개시제(들)에 영향을 주는 요인은 단량체(들)의 반응 속도, 단량체들의 반응열, 및 반응 혼합물의 열용량을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0085] 하나 초과의 반응 사이클이 존재할 경우, 제1 본질적 단열 반응 사이클에 있어서의 개시제(들)는, 개시제(들)가 본질적으로 고갈되었을 (즉, 개시제(들)가 99%를 초과하여 고갈될) 때 중합 반응은 사실상 중단되고, 용액 점도

는 반응 혼합물이 다음 반응 사이클 이전에 냉각될 때 다음 개시제(들), 선택적 사슬 전달제, 선택적 추가 단량체, 선택적 중합체 등이 배치 내로 혼합될 수 있도록 하는 온도/전환 수준에 반응물이 이르도록 전형적으로 선택된다. 이 점도는 일반적인 배치식 반응기 시스템에 있어서 전형적으로 약 200 Pa-s (200,000 센티푸아즈) (혼합 온도에서의 브룩필드(Brookfield) 점도) 미만일 것이다.

[0086] 비-반응성 희석제/충전제

[0087] 비-반응성 희석제 또는 충전제는 반응열의 일부분을 흡수함으로써 반응 동안 단열 온도 상승을 감소시키기 위하여 본 발명의 방법에서 사용된다. 또한, 비-반응성 희석제는 용융된 중합체 생성물의 점도를 감소시키고/시키거나 중합체 생성물의 최종 특성에 유리하게 영향을 줄 수 있다. 유리하게는, 비-반응성 희석제 또는 충전제는 그의 사용가능한 형태로 중합체 생성물 중에 남아있을 수 있다.

[0088] 적합한 비-반응성 희석제는 비휘발성이며(즉, 상기 희석제는 중합 및 처리 조건 하에서 여전히 존재하고 안정한 채로 있음) 혼합물에서 상용성(혼화성)이다. "비휘발성" 희석제는 중합 및 처리 동안 전형적으로 3% 미만의 VOC(휘발성 유기물 함량(volatile organic content))를 생성한다. 용어 "상용성"은 규정된 양으로 블렌딩될 때 베이스 공중합체로부터의 큰 상 분리를 전혀 나타내지 않으며, 베이스 공중합체와 일단 혼합되면 에이징시 베이스 공중합체로부터 유의하게 상 분리되지 않는 희석제를 말한다. 비-반응성 희석제는, 예를 들어 중합체 생성물의 유리 전이 온도(Tg)를 상승시키거나 저하시킬 수 있는 물질을 포함하며, 이는 점착 부여제, 예를 들어 합성 탄화수소 수지 및 가소제, 예를 들어 프탈레이트를 포함한다. 비-반응성 희석제는 또한 불상용성 공단량체 혼합물용의 비휘발성 "용매"로서의 역할을 할 수 있다. 그러한 불상용성 공단량체 혼합물은 전형적으로 효과적인 공중합을 촉진하기 위하여 휘발성 반응 매질, 예를 들어 유기 용매를 필요로 한다. 휘발성 반응 매질과는 달리, 비-반응성 희석제는 중합체 생성물로부터 제거될 필요가 없다.

[0089] 바람직한 비-반응성 희석제는 가소제 (유연제) 및 점착 부여제를 포함한다. 비-반응성 희석제의 적당량은 당업자에게 친숙할 것이며, 예를 들어 이용되는 단량체(들), 비-반응성 희석제의 유형, 및 중합체 생성물의 최종 용도를 비롯한 많은 요인에 따라 달라질 것이다. 그러나, 전형적으로 비-반응성 희석제의 사용량은 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 50 중량% 미만이다.

[0090] 유용한 가소제는, 예를 들어 중량 평균 분자량이 150 내지 약 5,000, 또는 150 내지 1,500인 폴리알킬렌 옥사이드, 예를 들어 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리에틸렌 글리콜; 알킬 또는 아릴 작용화된 폴리알킬렌 옥사이드, 예를 들어 아이씨아이 케미칼스(ICI Chemicals)로부터 상표명 "파이칼(PYCAL) 94"로 구매가능한 것 (폴리에틸렌 옥사이드의 페닐 에테르); 폴리에틸렌 옥사이드의 모노메틸 에테르; 단량체성 아디페이트, 예를 들어 다이옥틸 아디페이트, 다이부틸 아디페이트, 다이부톡시에톡시에틸 아디페이트, 및 다이부톡시프로폭시프로필 아디페이트; 중합체성 아디페이트, 예를 들어 폴리에스테르 아디페이트; 시트레이트, 예를 들어 아세틸트라이-n-부틸 시트레이트; 프탈레이트, 예를 들어 부틸 벤질프탈레이트, 다이부틸 프탈레이트, 다이아이소옥틸 프탈레이트; 트라이멜리테이트; 세바케이트, 예를 들어 다이부틸세바케이트; 미리스테이트, 예를 들어 아이소프로필 미리스테이트; 폴리에스테르, 예를 들어 씨.피. 홀 컴퍼니(C.P. Hall Co.)로부터 상표명 "파라플렉스(PARAPLEX)"로 구매가능한 것; 포스페이트 에스테르, 예를 들어 몬산토(Monsanto)로부터 상표명 "산티사이저(SANTICIZER)"로 구매가능한 것 (예를 들어, 2-에틸헥실 다이페닐포스페이트 및 t-부틸페닐 다이페닐포스페이트); 글루타레이트, 예를 들어 씨.피. 홀 컴퍼니로부터 상표명 "플라스트홀(PLASTHALL) 7050" (다이알킬 다이에테르 글루타레이트); 기타 중합체성 가소제, 예를 들어 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리비닐에테르, 폴리에테르, 폴리아크릴레이트; 및 그 혼합물을 포함한다. 바람직한 가소제는, 예를 들어 다이옥틸 프탈레이트, 포스페이트 에스테르, 및 알킬 또는 아릴 작용화된 폴리알킬렌 옥사이드를 포함한다.

[0091] 전형적으로, 가소제는 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 50 중량% (바람직하게는, 약 1 중량% 내지 약 25 중량%)의 수준으로 첨가될 것이다.

[0092] 유용한 점착 부여제는, 예를 들어 테르펜 페놀계 물질, 로진, 로진 에스테르, 수소화 로진의 에스테르, 합성 탄화수소 수지 및 그 조합을 포함한다. 바람직한 점착 부여제는, 예를 들어 수소화 로진의 에스테르 및 합성 탄화수소 수지를 포함한다. 전형적으로, 점착 부여제는 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 50 중량% (바람직하게는, 약 10 중량% 내지 약 40 중량%)의 수준으로 첨가될 것이다.

[0093] 유용한 충전제는 비-반응성이어서 베이스 공중합체의 공단량체와 동시 반응할 수 있는 자유 라디칼 반응성 에틸렌계 불포화 기, 또는 단량체의 중합 동안 사슬 전달을 유의하게 억제하거나 단량체 중합을 유의하게 억제하는 작용기를 포함하지 않는다. 충전제는, 예를 들어 최종 중합체 제형의 원가를 감소시키기 위하여 사용될 수 있

다.

[0094] 유용한 충전제는, 예를 들어 점토, 활석, 염료 입자 및 착색제 (예를 들어, TiO_2 또는 카본 블랙), 유리 비드, 금속 산화물 입자, 실리카 입자, 및 표면 처리된 실리카 입자 (예를 들어, 미국 뉴저지주 파시파니 소재의 데구사 코포레이션(Degussa Corporation)으로부터 입수가능한 에어로실(Aerosil) R972)를 포함한다. 또한, 충전제는 전도성 입자 (예를 들어, 미국 특허 공개 제2003/0051807호 참조), 예를 들어 탄소 입자, 또는 은, 구리, 니켈, 금, 주석, 아연, 백금, 팔라듐, 철, 텅스텐, 몰리브덴, 땜납 등의 금속 입자, 또는 이들 입자들의 표면을 금속 등의 전도성 코팅으로 피복함으로써 제조되는 입자를 포함할 수 있다. 중합체, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 페놀 수지, 에폭시 수지, 아크릴 수지 또는 벤조구아나민 수지, 또는 유리 비드, 실리카, 흑연 또는 세라믹의 비-전도성 입자를 사용하는 것이 또한 가능한데, 상기 비-전도성 입자의 표면은 금속 등의 전도성 코팅으로 피복되어 있다. 바람직한 충전제는, 예를 들어 소수성 건식 실리카 입자, 전기 전도성 입자 및 금속 산화물 입자를 포함한다.

[0095] 충전제의 적당량은 당업자에게 친숙할 것이며, 예를 들어 이용되는 단량체(들), 충전제의 유형, 및 중합체 생성물의 최종 용도를 비롯한 많은 요인에 따라 달라질 것이다. 전형적으로, 충전제는 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 50 중량% (바람직하게는, 약 2 중량% 내지 약 25 중량%)의 수준으로 첨가될 것이다.

[0096] 사슬 전달제

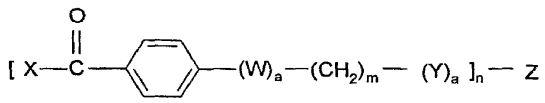
[0097] 중합 기술 분야에서 잘 알려진 사슬 전달제가 또한 포함되어 분자량 또는 다른 중합체 특성을 제어할 수도 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "사슬 전달제"는 "텔로젠(telogen)"도 포함한다. 본 발명의 방법에서 사용하기에 적합한 사슬 전달제는 사브롬화탄소, 헥산브로모에탄, 브로모트라이클로로메탄, 2-머캅토에탄올, t-도데실머캅탄, 아이소옥틸티오글리코에이트, 3-머캅토-1,2-프로판다이올, 쿠멘 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 특정 사슬 전달제의 반응성 및 원하는 사슬 전달의 양에 따라, 단량체(들)의 총 중량을 기준으로 전형적으로 0 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 0 내지 약 0.5 중량%의 사슬 전달제가 사용된다.

[0098] 가교결합

[0099] 가교결합이 본 발명의 방법에서 또한 사용될 수도 있다. 예를 들어, 핫멜트 PSA 제조 기술 분야에서, PSA는 흔히 그에게 우수한 접합 강도 및 인성을 주기 위하여 시트 형태로 압출된 후 경화 단계를 필요로 한다. 사후 경화로도 공지된 이 단계는 일반적으로 화학적 가교결합제를 사용하여 몇몇 형태의 복사 에너지, 예를 들어 전자빔, 또는 자외광에 압출된 시트를 노출시키는 것을 포함한다.

[0100] 적합한 가교결합제의 예에는 벤조페논, 아세토페논, 안트라퀴논 등을 기재로 하는 것과 같은 수소 분리형 광가교결합제들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 포함되지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 이들 가교결합제는 공중합성 또는 비-공중합성일 수 있다.

[0101] 적합한 비-공중합성 수소 분리형 가교결합제의 예에는 벤조페논, 안트라퀴논, 및 방사선-활성화성 가교결합제, 예를 들어 미국 특허 제5,407,971호에 기재된 것이 포함된다. 그러한 제제는 하기 일반식을 갖는다:

[0102] 

[0103] 여기서, W는 -O-, -N-, 또는 -S-를 나타내며; X는 CH_3- 또는 페닐을 나타내고; Y는 케톤, 에스테르, 또는 아미드 작용기를 나타내며; Z는 가교결합제를 사용하여 형성시킨 중합체의 수소 원자보다 더 큰 광제거성을 갖는 수소 원자를 전혀 포함하지 않는 다작용성 유기 세그먼트(segment)를 나타내고; m은 0 내지 6의 정수를 나타내며; "a"는 0 또는 1을 나타내고; n은 2 이상의 정수를 나타낸다. 원하는 가교결합의 양 및 사용되는 특정 가교결합제의 효율에 따라, 비-공중합성 가교결합제는 단량체(들)의 총 중량을 기준으로 전형적으로 약 0% 내지 약 10%의 양으로, 그리고 바람직하게는 약 0.05% 내지 약 2%의 범위로 포함된다.

[0104] 적합한 공중합성 수소 제거형 가교결합 화합물의 예에는 오르토방향족 하이드록실기가 없는 모노-에틸렌계 불포화 방향족 케톤 단량체가 포함된다.

[0105] 적합한 자유 라디칼 공중합성 가교결합제의 예에는 4-아크릴옥시벤조페논(ABP), 파라-아크릴옥시에톡시베노페논, 및 파라-N-(메타크릴옥시에틸)-카르바모일에톡시베노페논으로 이루어진 군으로

부터 선택되는 것이 포함되지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 공중합성의 화학적 가교결합제는 단량체(들)의 총 중량을 기준으로 전형적으로 약 0% 내지 약 2%의 양으로 포함되며, 약 0.025% 내지 약 0.5%의 양이 바람직하다. 다른 유용한 공중합성 가교결합제가 미국 특허 제4,737,559호에 기재되어 있다.

[0106] 용매

[0107] 많은 경우, 자유 라디칼 중합, 즉 형성되는 중합체뿐만 아니라 단량체들 그 자체도 전부 혼화가능한 진정한 벌크 중합은 용매 없이 일어날 수 있다. 그러나, 단량체들은 몇몇 경우 (공)중합을 위하여 용매를 필요로 할 수도 있다. 예를 들어, 아크릴아미드는 아크릴아미드가 아이소옥틸 아크릴레이트와 혼화가능하게 하기 위하여 소량의 용매에 용해된다. 따라서, 본 발명의 방법은 수행되는 자유 라디칼 중합에서 비반응성인 용매의 사용을 그의 범주 이내에 포함한다. 그러한 용매는 일반적으로 당해 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 20 중량% 미만으로 포함된다. 유용한 용매는 당해 혼합물에서 혼화가능한 것들이며, 이는 유기 용매, 예를 들어 톨루엔, 헥산, 펜탄 및 에틸 아세테이트를 포함하지만 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 용매는 중합의 마지막에 중합체의 점도를 감소시켜 배출 또는 후속 처리를 돕도록 본 발명의 공정을 향상시킬 수도 있다. 그러나, 전형적으로, 용매는 마지막 생성물로부터 제거되어야 한다.

[0108] 선택적 중합체

[0109] 선택적으로, 중합체는 제1 본질적 단열 반응 사이클 이전에 반응 혼합물에 용해될 수도 있다. 대안적으로 및/또는 그 외에, 선택적 중합체는 후속하는 본질적 단열 반응 사이클에 포함될 수도 있다. 그러한 중합체는 반응 완료 후 최종 중합체 생성물의 분자량 분포, 분자량 또는 특성을 변경시키기 위하여 포함될 수도 있으며, 일반적으로 본 발명의 방법의 중합 동안 비반응성일 것이다. 필요한 것은 아니지만, 중합체는 일반적으로 중합체, 단량체(들), 개시제(들), 선택적 사슬 전달제(들) 등을 포함하는 반응 혼합물에서 반응시킬 단량체(들)와 동일한 단량체(들)로 구성될 것이다. 제1 반응 사이클 이전에 단량체(들)에 용해되는 중합체는 전형적으로 단량체(들)에 중합체를 더한 것의 총 중량을 기준으로 약 0 중량% 내지 약 50 중량% 범위로, 그리고 바람직하게는 약 0 중량%보다 적은 범위에서 약 30 중량%까지의 범위로 포함될 것이다. 아크릴 중합체의 제조를 위하여 중합체 시럽을 사용하는 것은 예를 들어 미국 특허 제4,181,752호에 설명되어 있다.

[0110] 방법

[0111] 본 발명의 방법에서 전형적인 반응(들)은 하기와 같이 진행한다. 단량체(들)를 원하는 양(들)으로 반응기에 충전시킨다. 반응 용기의 온도는, 단량체(들)의 열중합이 사실상 전혀 일어나지 않도록 충분히 냉각시켜야 하고, 또한 개시제(들)가 배치에 첨가될 때 사실상 중합이 전혀 일어나지 않도록 충분히 냉각시켜야 한다. 또한, 반응기가 건조한 것, 특히 임의의 원하지 않는 휘발성 용매 (예를 들어, 반응기 세정 용매)가 없는 것이 보장되도록 주의하여야 하는데, 상기 휘발성 용매는 중합열로 인하여 온도가 증가할 때 반응 용기의 압력을 잠재적으로 위험하게 상승시킬 수 있다. 개시제(들), 선택적 비-반응성 희석제 또는 충전제, 선택적 사슬 전달제, 선택적 중합체, 선택적 가교결합제, 선택적 용매 등도 반응기에 충전시킨다.

[0112] 하기에 설명된 바와 같이 반응 혼합물의 가온 이전에 (또는 선택적으로, 배치를 가온하면서 동시에), 상기에 설명한 바와 같이 성분들을 배치에 첨가한 후, 배치에서 산소를 제거한다. 탈산소화 절차는 자유 라디칼 중합 기술 분야의 숙련자에게 잘 알려져 있다. 예를 들어, 탈산소화는 배치를 관통하여 질소와 같은 불활성 기체를 버블링하여 용존 산소를 교체함으로써 달성될 수 있다. 또한, 비-반응성 희석제 또는 충전제가 반응기에 초기 충전물로 첨가되지 않은 경우, 또는 반응기에 초기 충전물로 첨가되는 비-반응성 희석제 또는 충전제 외에 비-반응성 희석제 또는 첨가제가 이 시점에서 또한 첨가될 수 있다.

[0113] 탈산소화의 완료 후, 반응기 내의 상부 공간은 전형적으로 반응 동안 온도가 상승할 때 반응 혼합물의 비등을 억제하는 데 필요한 수준으로 질소와 같은 불활성 기체로 가압된다. 불활성 기체 가압은 또한 중합이 진행 중인 동안 반응 설비 내의 가능한 작은 누출부를 통과하여 산소가 중합 혼합물에 유입되는 것을 방지한다.

[0114] 반응기 상의 재킷에 의해 제공되는 가열로부터, 배치 내에서 온도가 본질적으로 균일하도록 할 만큼 충분히 배치 내에서 혼합되면서 런어웨이 착수 온도보다 약 1℃ 내지 약 5℃ 높은 온도까지 또는 온도 범위로 반응 혼합물의 온도가 전형적으로 상승된다. 배치 온도 제어기는 전형적으로 배치가 런어웨이 착수 온도에서 유지되도록 일시적으로 설정된다. 일단 재킷 온도가 필요할 경우 강하하기 시작하여 배치가 런어웨이 착수 온도에서 유지되면, 이는 중합이 시작되었음을 나타내는 것이다. 당해 반응은 배치가 런어웨이 착수 온도에 이르게 될 때 즉시 진행하지 못할 수도 있으며, 그 이유는 전형적으로 (선적 및 취급 동안 원하지 않는 중합을 방지하기 위하여) 단량체와 함께 선적되는 반응 저해제, 다른 미량의 불순물, 또는 반응 혼합물 중에 여전히 용해된 임의

의 산소를 고갈시키는 데 시간이 걸릴 수도 있기 때문이다. 재킷 온도가 강하되자마자, 반응기 재킷 온도 제어 시스템은 반응으로 인하여 배치 온도가 증가할 때 상기 배치 온도를 따르도록(track) 전형적으로 설정되어, 본질적 단열 반응 상태를 촉진시킨다. 본 발명의 방법의 실시에서, 당해 혼합물의 반응열로부터 반응기 벽을 가온하는 것과는 대조적으로 재킷으로부터 반응기 벽을 가온하기 위하여 재킷이 배치보다 약 1℃ 내지 약 10℃ 높게 따르도록 하여, 당해 반응 시스템을 보다 더 단열적으로 하는 것이 유익한 것으로 밝혀졌다. 반응 매체로부터 내부 교반기 블레이드 및 샤프트뿐만 아니라 반응기 내의 혼합 배플로 전달되는 소량의 열이 전형적으로 존재할 것이기 때문에 완전한 단열성은 아마도 달성될 수 없다는 것이 인정된다. 본 발명의 실시에서, 교반기 샤프트 및 블레이드, 배플, 온도 탐침자 등의 가열에 대한 열손실의 영향은 무시될 만한 것으로 밝혀졌다.

[0115] 다른 가열 접근법은 재킷으로부터의 열입력(heat input)을 이용하여 런어웨이 착수 온도를 지나도록 배치를 부드럽게 가온하여 배치를 약 0.1℃/분 내지 약 0.5℃/분의 속도로 가온하고 반응 사이클 내내 가열을 계속하는 것일 수 있다 (재킷이 배치 온도보다 약 1℃ 내지 약 10℃ 높게 따르는 상기 가열 접근법과 유사). 상기의 가열 접근법에서와 같이, 반응 사이클 내내 가열을 계속하는 것은 반응 설비로의 열손실을 상쇄하는 역할을 하여 본질적으로 단열 반응 상태를 유지한다.

[0116] 열개시제(들)의 고갈뿐만 아니라 열중합으로부터의 단량체의 무시할만한 반응으로 인하여 일단 반응 온도가 최고에 이르렀으면, 이 시점에서의 중합체 함량은 단량체(들) 및 중합체의 총 중량을 기준으로 전형적으로 약 30-80 중량%이다.

[0117] 중합 사이클은 이 시점에서 중단될 수 있다. 전형적으로, 배치 온도는 다음 반응 사이클 시작 이전에 냉각된다. 일반적으로, 배치는 다음 반응 사이클에서 사용되는 개시제의 런웨이 착수 온도보다 약 0-20℃ 더 낮게 냉각된다. 하나 초과의 개시제가 사용될 경우, 배치 온도는 전형적으로 최저 런어웨이 착수 온도를 갖는 개시제의 런어웨이 착수 온도보다 적어도 약 0-20℃ 더 낮게 냉각된다.

[0118] 부분적으로 중합된 반응 혼합물이 냉각될 때, 그의 점도는 증가할 것이다. 선택적으로, 필요할 경우, 증가하는 점도를 보상하기 위하여 배치를 완전히 냉각시키기 전에 추가의 단량체(들)를 배치에 첨가할 수 있다. 전형적으로, 필요할 경우 상대적으로 소량이 첨가될 것이다. 제1 반응 사이클에서 첨가되는 단량체의 양의 약 30 중량% 미만의 양으로 추가의 단량체를 충전시키는 것이 바람직하다. 배치를 냉각시키고 있는 동안, 또는 배치를 원하는 온도로 냉각시켰을 때, 선택적으로 추가적인 단량체(들)를 첨가하여 단량체 비를 조정하여 이전의 반응 사이클에서의 단량체들의 같지 않은 반응성 비들을 보상할 수 있다. 유사하게는, 더 이전의 반응 사이클에서 포함되지 않은 단량체(들)를 첨가하여 중합체 특성을 필요한 대로 맞출 수 있다. 단량체 첨가는 또한 이전의 반응 사이클에서 얻어지는 반응 전환의 양에 있어서의 약간의 배치간 변동을 보상하기 위하여 공정내 보정(in-process correction)으로서 실시될 수도 있다.

[0119] 배치가 원하는 온도로 냉각되었을 때, 추가의 개시제(들)가 배치에 첨가된다. 선택적으로, 추가의 사슬 전달제(들)가 첨가될 수 있다. 사슬 전달제의 양의 조정은 이전의 반응 사이클로부터 얻어지는 생성물의 분자량에 대한 공정내 보정을 제공할 수 있다. 선택적 광가교결합제, 선택적 중합체, 선택적 용매 등을 비롯한 기타 첨가제도 이 시점에서 첨가될 수 있다.

[0120] 배치를 탈산소화하고, 최저 런어웨이 착수 온도를 갖는 개시제의 런웨이 착수 온도로 가온하고, 이전의 반응 사이클에 대하여 상기에 설명한 바와 같이 본질적으로 단열적으로 반응시킨다. 필요할 경우, 추가의 반응 사이클을 수행하여 원하는 수준으로의 전환을 계속하여 증가시킬 수 있다.

[0121] 선택적으로, 가소제, 점성 부여제, 산화방지제, 안정제, 충전제 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하지만 이에 한정되는 것은 아닌 첨가제를, 이들 중 한 가지 이상을 융해 중합체 생성물 내로 혼합함으로써 이 시점에서 첨가할 수 있다. 그러한 성분들의 아이덴티티(identity) 및 상대적인 양은 당업자에게 잘 알려져 있다. 예를 들어, 시바-가이기 코포레이션(Ciba-Geigy Corporation)에 의해 제조된, 산화방지제/안정제 이르가녹스(Irganox)™ 1010(테트라키스(메틸렌(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시하이드로신나메이트))메탄)을 중합체 내로 혼합시켜 중합체의 온도 안정성을 증가시킬 수 있다. 산화방지제는 중합체 생성물의 총 중량을 기준으로 전형적으로 약 0.01% 내지 약 1.0%의 범위로 사용된다.

[0122] 최종 반응 사이클 말기의 온도에서의 반응 혼합물의 점도는 반응기로부터의 융해 중합체의 배출 및 선택적으로 첨가제의 배치 내로의 혼합을 가능하게 하기 위하여 바람직하게는 약 200 Pa-s(200,000 cP) 미만으로부터 약 500 Pa-s(500,000 cP)까지 (배출 온도에서의 브룩필드 점도)이다. 전형적으로, 반응기의 상부 공간 내의 불활성 기체 (예를 들어, 질소)의 압력을 이용하여 반응기로부터의 당해 생성물의 배출을 앞당길 수 있다.

[0123] 반응 혼합물의 배출 후, 추출기-압출기와 같은 장치를 사용하여 미반응 단량체 및/또는 배치로 선택적으로 첨가된 임의의 용매를 제거하거나, 중합체를 가소제, 점착성 부여제, 산화방지제 및/또는 안정제를 포함하는 첨가제 중에 혼합하고 중합체를 사용하고자 하는 물리적 형태로 (즉, PSA에 있어서는 시트 형태로) 압출함으로써 추가로 처리할 수 있다.

실 시 예

[0124] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 물질 및 그 양뿐만 아니라 기타 조건이나 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0125] 추가로 설명되는 바와 같이 다이옥틸 프탈레이트(DOP)의 존재 하에 상이한 양의 다양한 단량체들의 중합은 316 개의 스테인레스강 시험 캔 (미국 일리노이주 버 릿지 소재의 파우스케 앤드 어소시에이츠 인크.(Fauske and Associates Inc)로부터 입수가능)을 갖춘 VSP2 단열 반응 장치를 이용하여 2단계 반응에 의해 수행하였다. 당해 시험 방법, 사용한 재료 및 반응에 대한 상세 사항은 하기에 설명되어 있다.

재료

표기명	명칭	입수처
바조 52	2,2'-아조비스(2,4 다이메틸펜탄니트릴)	미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 듀퐁
바조 88	2,2'-아조비스(사이클로헥산카르보니트릴)	미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 듀퐁
이르가녹스 (IRGANOX) 1010	테트라키스(메틸렌(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시하이드로신나메이트))메탄	미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)
루퍼솔 (LUPERSOL) 101	2,5-다이메틸-2,5-다이-(t-부틸퍼옥시)헥산	미국 펜실베니아주 필라델피아 소재의 엘프 아토켐(Elf Atochem)
루퍼솔 130	2,5-다이메틸-2,5-다이-(t-부틸퍼옥시)헥신-3	미국 펜실베니아주 필라델피아 소재의 엘프 아토켐(Elf Atochem)
AA	아크릴산	미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼(Dow Chemical)
EA	에틸 아크릴레이트	미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼
MA	메틸 아크릴레이트	미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼
IOA	아이소옥틸 아크릴레이트	쓰리엠 컴퍼니, 미국 미네소타주 세인트폴 소재
ABP	4-아크릴옥시 벤조페논	미국 특허 제4737559호에 따라 제조
IOTG	아이소옥틸티오글리코에이트	미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼
NVP	1-에테닐-2-피롤리돈	미국 뉴저지주 웨인 소재의 인터내셔날 스페셜티 프로덕츠(International Specialty Products)
VA	비닐 아세테이트	미국 텍사스주 댈러스 소재의 셀라네즈(Celanese)
BA	부틸 아크릴레이트	미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼
DOP	다이옥틸 프탈레이트	미국 펜실베니아주 필라델피아 소재의 서노코, 인크.(Sunoco, Inc.)
MMA	메틸 메타크릴레이트	미국 펜실베니아주 필라델피아 소재의 롬 앤드 하스(Rohm and Haas)
	에틸 아세테이트	미국 뉴저지주 깁스타운 소재의 이엠디 케미칼스 인크.(EMD Chemicals Inc.)
MEHQ	4-메톡시페놀	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치

[0126]

[0127] 고형물 측정 시험 방법

[0128] 약 0.5-1.0 g의 중합체 샘플을 작은 양철통에 넣었다. 중합체를 포함하는 양철통을 120-130℃의 대류식 오븐에 적어도 3시간 동안 넣어 두거나, 증발에 의한 중량 손실을 더 이상 측정할 수 없게 될 때까지 넣어 두었다. 증발된 단량체의 측정된 중량 손실량에 의해, 중합체로 전환된 단량체의 양을 계산할 수 있다 (하기 실시예에서 퍼센트 단위로 표현).

[0129] 고유 점도 시험 방법

[0130] 본 명세서에서 보고되는 고유 점도(inherent viscosity, IV)는 당업자가 이용하는 통상적인 방법으로 얻어진 것이었다. IV는, 25℃로 조절한 수조 내에서 캐논-펜스케(Cannon-Fenske) #50 점도계를 사용하여 10 ㎖의 중합체 용액 (에틸 아세테이트 중 0.2 g/데시리터의 중합체)의 유동 시간을 측정하여 얻었다. 준수된 시험 절차 및 사용한 장치는 문헌[Textbook of Polymer Science, F. W. Billmeyer, Wiley-Interscience, Second Edition, 1971, Pages 84 and 85]에 상세하게 설명되어 있다.

[0131] 유리 전이 온도(Tg) 측정 시험 방법

[0132] Tg를 측정하기 위한 시차 주사 열량 측정법을, -120℃로부터 120℃까지 20℃/분으로 스캐닝하여, 퍼킨스 엘머(Perkins Elmer) DSC7 (미국 매사추세츠주 보스턴 소재)에서 10 밀리그램의 샘플을 시험함으로써 수행하였다.

[0133] 실시예 1: 61/25/10/4의 EA/BA/NVP/AA (80/20의 단량체/DOP)

[0134] 제1 단계의 중합에서, VSP2 반응기 시험 캔에 0.10 g의 이르가녹스 1010; 59.80 g의 EA; 25.00 g의 BA; 10.00 g의 NVP; 4.00 g의 AA로 이루어진 혼합물 74 g; 0.10 g의 바조 52 및 80.00 g의 에틸 아세테이트로 이루어진 혼합물 2.40 g; 5.00 g의 IOTG 및 80.00 g의 EA로 이루어진 혼합물 0.85 g; 2.00 g의 MEHQ 및 40.00 g의 EA로 이루어진 혼합물 0.42 g; 0.20 g의 ABP (에틸 아세테이트 중 25 중량%); 25.00 g의 DOP를 충전시켰다. 이 반응기를 밀봉하고, 산소를 제거하고, 이어서 793 ㎪(100 psig)의 질소 압력에서 유지하였다. 이 반응 혼합물을 60℃로 가열하고, 반응을 단열적으로 진행시켰다. 반응 최고 온도는 약 155℃였다. 반응이 완료되었을 때, 상기 혼합물을 50℃ 미만으로 냉각시켰다. 반응 생성물은 고형물 수준이 52.1%이고, IV가 0.36이었다.

[0135] 제1 단계의 반응 생성물 70.00 g에 1.25 g의 IOTG, 0.5 g의 바조 52, 0.20 g의 바조 88, 0.15 g의 루퍼솔 101, 0.40 g의 루퍼솔 130, 47.50 g의 에틸 아세테이트; 0.34 g의 ABP 용액 (에틸 아세테이트 중 25 중량%)으로 이루어진 혼합물 0.56 g을 첨가하였다. 이 반응기를 밀봉하고, 산소를 제거하고, 793 ㎪(100 psig)의 질소 압력에서 유지하였다. 이 반응 혼합물을 55℃로 가열하고, 반응을 단열적으로 진행시켰다. 반응 최고 온도는 약 190℃였다. 최종 중합체/DOP는 고형물 수준이 96.3%이고 IV가 0.36이었다.

[0136] 실시예 2: 61/25/10/4의 EA/BA/NVP/AA (75/25의 단량체/DOP)

[0137] 제1 단계의 중합에서, VSP2 반응기 시험 캔에 0.10 g의 이르가녹스 1010; 59.80 g의 EA; 25.00 g의 BA; 10.00 g의 NVP; 4.00 g의 AA로 이루어진 혼합물 74.00 g; 0.10 g의 바조 52 및 80.00 g의 에틸 아세테이트로 이루어진 혼합물 2.40 g; 5.00 g의 IOTG 및 80.00 g의 EA로 이루어진 혼합물 0.85 g; 2.00 g의 MEHQ 및 40.00 g의 EA로 이루어진 혼합물 0.42 g; 0.20 g의 ABP (에틸 아세테이트 중 25 중량%); 33.30 g의 DOP를 충전시켰다. 이 반응기를 밀봉하고, 산소를 제거하고, 이어서 793 ㎪(100 psig)의 질소 압력에서 유지하였다. 이 반응 혼합물을 60℃로 가열하고, 반응을 단열적으로 진행시켰다. 반응 최고 온도는 약 150℃였다. 반응이 완료되었을 때, 상기 혼합물을 50℃ 미만으로 냉각시켰다.

[0138] 제1 단계의 반응 생성물 70.00 g에 1.25 g의 IOTG, 0.50 g의 바조 52, 0.20 g의 바조 88, 0.15 g의 루퍼솔 101, 0.40 g의 루퍼솔 130, 47.50 g의 에틸 아세테이트; 0.34 g의 ABP 용액 (에틸 아세테이트 중 25 중량%)으로 이루어진 혼합물 0.56 g을 첨가하였다. 이 반응기를 밀봉하고, 산소를 제거하고, 793 ㎪(100 psig)의 질소 압력에서 유지하였다. 이 반응 혼합물을 55℃로 가열하고, 반응을 단열적으로 진행시켰다. 반응 최고 온도는 약 173℃였다. 최종 중합체/DOP는 고형물 수준이 92.9%이고 IV가 0.34였다.

[0139] 실시예 3: 55/30/10/5의 IOA/MA/NVP/AA (85/15의 단량체/DOP)

[0140] 제1 단계의 중합에서, VSP2 반응기 시험 캔에 0.10 g의 이르가녹스 1010; 50.60 g의 IOA; 30.00 g의 MA; 10.00 g의 NVP; 5.00 g의 AA로 이루어진 혼합물 74.00 g; 0.10 g의 바조 52 및 80.00 g의 IOA로 이루어진 혼합물 3.20 g; 5.00 g의 IOTG 및 80.00 g의 IOA로 이루어진 혼합물 0.85 g; 2.00 g의 MEHQ 및 40.00 g의 IOA로 이루어진 혼합물 0.42 g; 0.20 g의 ABP (에틸 아세테이트 중 25 중량%); 17.75 g의 DOP를 충전시켰다. 이 반응기를 밀봉하고, 산소를 제거하고, 이어서 793 ㎪(100psig)의 질소 압력에서 유지하였다. 이 반응 혼합물을 60℃로 가열하고, 반응을 단열적으로 진행시켰다. 반응 최고 온도는 약 153℃였다. 반응이 완료되었을 때, 상기 혼합물을 50℃ 미만으로 냉각시켰다. 반응 생성물은 고형물 수준이 51.8%이고, IV가 0.38이었다.

[0141] 제1 단계의 반응 생성물 70.00 g에 1.25 g의 IOTG, 0.5 g의 바조 52, 0.20 g의 바조 88, 0.15 g의 루퍼솔 101, 0.60 g의 루퍼솔 130, 47.30 g의 에틸 아세테이트; 0.34 g의 ABP 용액 (에틸 아세테이트 중 25 중량%)으로 이루어진 혼합물 0.56 g을 첨가하였다. 이 반응기를 밀봉하고, 산소를 제거하고, 793 ㎪(100 psig)의 질소 압력

에서 유지하였다. 이 반응 혼합물을 55℃로 가열하고, 반응을 단열적으로 진행시켰다. 반응 최고 온도는 약 181℃였다. 최종 중합체/DOP는 고형물 수준이 93.4%이고 IV가 0.37이었다. 시차 주사 열량 측정법(DSC)으로 측정할 때 최종 생성물의 유리 전이 온도는 -42.9℃인 것으로 밝혀졌다.

[0142] 실시예 4: 48/35/15/2의 IOA/MA/NVP/AA (85/15의 단량체/DOP)

[0143] 제1 단계의 중합에서, VSP2 반응기 시험 캔에 0.10 g의 이르가녹스 1010; 43.60 g의 IOA; 35.00 g의 MA; 15.00 g의 NVP; 2.00 g의 AA로 이루어진 혼합물 74.00 g; 0.01 g의 바조 52 및 80.00 g의 IOA로 이루어진 혼합물 3.20 g; 5.00 g의 IOTG 및 80.00 g의 IOA로 이루어진 혼합물 0.85 g; 2.00 g의 MEHQ 및 40.00 g의 IOA로 이루어진 혼합물 0.42 g; 0.20 g의 ABP (에틸 아세테이트 중 25 중량%); 17.75 g의 DOP를 충전시켰다. 이 반응기를 밀봉하고, 산소를 제거하고, 이어서 793 kPa(100 psig)의 질소 압력에서 유지하였다. 이 반응 혼합물을 60℃로 가열하고, 반응을 단열적으로 진행시켰다. 반응 최고 온도는 약 158℃였다. 반응이 완료되었을 때, 상기 혼합물을 50℃ 미만으로 냉각시켰다. 반응 생성물은 고형물 수준이 52.7%이고, IV가 0.43이었다.

[0144] 제1 단계의 반응 생성물 70.00 g에 1.25 g의 IOTG, 0.50 g의 바조 52, 0.20 g의 바조 88, 0.15 g의 루퍼솔 101, 0.60 g의 루퍼솔 130, 47.30 g의 에틸 아세테이트; 0.34 g의 ABP 용액 (에틸 아세테이트 중 25 중량%)으로 이루어진 혼합물 0.56 g을 첨가하였다. 이 반응기를 밀봉하고, 산소를 제거하고, 793 kPa(100 psig)의 질소 압력에서 유지하였다. 이 반응 혼합물을 55℃로 가열하고, 반응을 단열적으로 진행시켰다. 반응 최고 온도는 약 179℃였다. 최종 중합체/DOP는 고형물 수준이 93.4%이고 IV가 0.43이었다. 시차 주사 열량 측정법(DSC)으로 측정할 때 최종 생성물의 유리 전이 온도는 -25.3℃인 것으로 밝혀졌다.

[0145] 실시예 5: 48/30/20/2의 EA/MA/NVP/AA (85/15의 단량체/DOP)

[0146] 제1 단계의 중합에서, VSP2 반응기 시험 캔에 0.10 g의 이르가녹스 1010; 43.60 g의 IOA; 30.00 g의 MA; 20.00 g의 NVP; 2.00 g의 AA로 이루어진 혼합물 74.00 g; 0.10 g의 바조 52 및 80.00 g의 IOA로 이루어진 혼합물 3.20 g; 5.00 g의 IOTG 및 80.00 g의 IOA로 이루어진 혼합물 0.85 g; 2.00 g의 MEHQ 및 40.00 g의 IOA로 이루어진 혼합물 0.42 g; 0.20 g의 ABP (에틸 아세테이트 중 25 중량%); 17.75 g의 DOP를 충전시켰다. 이 반응기를 밀봉하고, 산소를 제거하고, 이어서 793 kPa(100 psig)의 질소 압력에서 유지하였다. 이 반응 혼합물을 60℃로 가열하고, 반응을 단열적으로 진행시켰다. 반응 최고 온도는 약 161℃였다. 반응이 완료되었을 때, 상기 혼합물을 50℃ 미만으로 냉각시켰다. 반응 생성물은 고형물 수준이 53.7%이고, IV가 0.41이었다.

[0147] 제1 단계의 반응 생성물 70.00 g에 1.25 g의 IOTG, 0.50 g의 바조 52, 0.20 g의 바조 88, 0.15 g의 루퍼솔 101, 0.60 g의 루퍼솔 130, 47.30 g의 에틸 아세테이트; 0.34 g의 ABP 용액 (에틸 아세테이트 중 25 중량%)으로 이루어진 혼합물 0.56 g을 첨가하였다. 이 반응기를 밀봉하고, 산소를 제거하고, 793 kPa(100 psig)의 질소 압력에서 유지하였다. 이 반응 혼합물을 55℃로 가열하고, 반응을 단열적으로 진행시켰다. 반응 최고 온도는 약 184℃였다. 최종 중합체/DOP는 고형물 수준이 92.5%이고 IV가 0.44였다. 시차 주사 열량 측정법(DSC)으로 측정할 때 최종 생성물의 유리 전이 온도는 -15.6℃인 것으로 밝혀졌다.

[0148] 실시예 6: 55/30/10/5의 IOA/MMA/NVP/AA (85/15의 단량체/DOP)

[0149] 제1 단계의 중합에서, VSP2 반응기 시험 캔에 0.10 g의 이르가녹스 1010; 50.60 g의 IOA; 30.00 g의 MMA; 10.00 g의 NVP; 5.00 g의 AA로 이루어진 혼합물 74.00 g; 0.10 g의 바조 52 및 80.00 g의 IOA로 이루어진 혼합물 3.20 g; 5.00 g의 IOTG 및 80.00 g의 IOA로 이루어진 혼합물 0.85 g; 2.00 g의 MEHQ 및 40.00 g의 IOA로 이루어진 혼합물 0.42 g; 0.20 g의 ABP (에틸 아세테이트 중 25 중량%); 17.75 g의 DOP를 충전시켰다. 이 반응기를 밀봉하고, 산소를 제거하고, 이어서 793 kPa(100 psig)의 질소 압력에서 유지하였다. 이 반응 혼합물을 60℃로 가열하고, 반응을 단열적으로 진행시켰다. 반응 최고 온도는 약 111℃였다. 반응이 완료되었을 때, 상기 혼합물을 50℃ 미만으로 냉각시켰다. 반응 생성물은 고형물 수준이 33.7%이고, IV가 0.39이었다.

[0150] 제1 단계의 반응 생성물 70.00 g에 1.25 g의 IOTG, 0.50 g의 바조 52, 0.20 g의 바조 88, 0.15 g의 루퍼솔 101, 0.60 g의 루퍼솔 130, 47.30 g의 에틸 아세테이트; 0.34 g의 ABP 용액 (에틸 아세테이트 중 25 중량%)으로 이루어진 혼합물 0.56 g을 첨가하였다. 이 반응기를 밀봉하고, 산소를 제거하고, 793 kPa(100 psig)의 질소 압력에서 유지하였다. 이 반응 혼합물을 55℃로 가열하고, 반응을 단열적으로 진행시켰다. 반응 최고 온도는 약 201℃였다. 최종 중합체/DOP는 고형물 수준이 92.7%이고 IV가 0.36이었다. 시차 주사 열량 측정법(DSC)으로 측정할 때 최종 생성물의 유리 전이 온도는 -32.7℃인 것으로 밝혀졌다.

[0151] 실시예 7: 35/20/30/10/5의 IOA/MA/VA/NVP/AA (85/15의 단량체/DOP)

[0152] 제1 단계의 중합에서, VSP2 반응기 시험 캔에 0.10 g의 이르가녹스 1010; 30.60 g의 IOA; 20.00 g의 MA; 30.00 g의 VA; 10.00 g의 NVP; 5.00 g의 AA로 이루어진 혼합물 74.00 g; 0.10 g의 바조 52 및 80.00 g의 IOA로 이루어진 혼합물 3.20 g; 5.00 g의 IOTG 및 80.00 g의 IOA로 이루어진 혼합물 0.85 g; 2.00 g의 MEHQ 및 40.00 g의 IOA로 이루어진 혼합물 0.42 g; 0.20 g의 ABP (에틸 아세테이트 중 25 중량%); 17.75 g의 DOP를 충전시켰다. 이 반응기를 밀봉하고, 산소를 제거하고, 이어서 793 kPa(100 psig)의 질소 압력에서 유지하였다. 이 반응 혼합물을 60℃로 가열하고, 반응을 단열적으로 진행시켰다. 반응 최고 온도는 약 178℃였다. 반응이 완료되었을 때, 상기 혼합물을 50℃ 미만으로 냉각시켰다. 반응 생성물은 고형물 수준이 49.3%이고, IV가 0.29였다.

[0153] 제1 단계의 반응 생성물 70.00 g에 1.25 g의 IOTG, 0.50 g의 바조 52, 0.20 g의 바조 88, 0.15 g의 루퍼솔 101, 0.60 g의 루퍼솔 130, 47.30 g의 에틸 아세테이트; 0.34 g의 ABP 용액 (에틸 아세테이트 중 25 중량%)으로 이루어진 혼합물 0.56 g을 첨가하였다. 이 반응기를 밀봉하고, 산소를 제거하고, 793 kPa(100 psig)의 질소 압력에서 유지하였다. 이 반응 혼합물을 55℃로 가열하고, 반응을 단열적으로 진행시켰다. 반응 최고 온도는 약 178℃였다. 최종 중합체/DOP는 고형물 수준이 91.0%이고 IV가 0.36이었다. 시차 주사 열량 측정법(DSC)으로 측정할 때 최종 생성물의 유리 전이 온도는 -8.7℃인 것으로 밝혀졌다.

[0154] 실시예 8: 45/25/25/5의 IOA/MA/MMA/AA (85/15의 단량체/DOP)

[0155] 제1 단계의 중합에서, VSP2 반응기 시험 캔에 0.10 g의 이르가녹스 1010; 40.60 g의 IOA; 25.00 g의 MA; 25.00 g의 MMA; 5.00 g의 AA로 이루어진 혼합물 74.00 g; 0.10 g의 바조 52 및 80.00 g의 IOA로 이루어진 혼합물 3.20 g; 5.00 g의 IOTG 및 80.00 g의 IOA로 이루어진 혼합물 0.85 g; 2.00 g의 MEHQ 및 40.00 g의 IOA로 이루어진 혼합물 0.42 g; 0.2 g의 ABP (에틸 아세테이트 중 25 중량%); 17.75 g의 DOP를 충전시켰다. 이 반응기를 밀봉하고, 산소를 제거하고, 이어서 793 kPa(100 psig)의 질소 압력에서 유지하였다. 이 반응 혼합물을 60℃로 가열하고, 반응을 단열적으로 진행시켰다. 반응 최고 온도는 약 106℃였다. 반응이 완료되었을 때, 상기 혼합물을 50℃ 미만으로 냉각시켰다. 반응 생성물은 고형물 수준이 36.9%이고, IV가 0.53이었다.

[0156] 제1 단계의 반응 생성물 70.00 g에 1.25 g의 IOTG, 0.5 g의 바조 52, 0.20 g의 바조 88, 0.15 g의 루퍼솔 101, 0.60 g의 루퍼솔 130, 47.30 g의 에틸 아세테이트; 0.34 g의 ABP 용액 (에틸 아세테이트 중 25 중량%)으로 이루어진 혼합물 0.56 g을 첨가하였다. 이 반응기를 밀봉하고, 산소를 제거하고, 793 kPa(100 psig)의 질소 압력에서 유지하였다. 이 반응 혼합물을 55℃로 가열하고, 반응을 단열적으로 진행시켰다. 반응 최고 온도는 약 215℃였다. 최종 중합체/DOP는 고형물 수준이 92.5%이고 IV가 0.41이었다. 시차 주사 열량 측정법(DSC)으로 측정할 때 최종 생성물의 유리 전이 온도는 -43.7℃인 것으로 밝혀졌다.

[0157] 실시예 9: 55/30/10/5의 IOA/VA/NVP/AA (85/15의 단량체/DOP)

[0158] 제1 단계의 중합에서, VSP2 반응기 시험 캔에 0.10 g의 이르가녹스 1010; 50.60 g의 IOA; 30.00 g의 VA; 10.00 g의 NVP; 5.00 g의 AA로 이루어진 혼합물 74.00 g; 0.10 g의 바조 52 및 80.00 g의 IOA로 이루어진 혼합물 3.20 g; 5.00 g의 IOTG 및 80.00 g의 IOA로 이루어진 혼합물 0.85 g; 2.00 g의 MEHQ 및 40.00 g의 IOA로 이루어진 혼합물 0.42 g; 0.20 g의 ABP (에틸 아세테이트 중 25 중량%); 17.75 g의 DOP를 충전시켰다. 이 반응기를 밀봉하고, 산소를 제거하고, 이어서 793 kPa(100 psig)의 질소 압력에서 유지하였다. 이 반응 혼합물을 60℃로 가열하고, 반응을 단열적으로 진행시켰다. 반응 최고 온도는 약 142℃였다. 반응이 완료되었을 때, 상기 혼합물을 50℃ 미만으로 냉각시켰다. 반응 생성물은 고형물 수준이 52.6%이고, IV가 0.28이었다.

[0159] 제1 단계의 반응 생성물 70 g에 1.25 g의 IOTG, 0.50 g의 바조 52, 0.20 g의 바조 88, 0.15 g의 루퍼솔 101, 0.60 g의 루퍼솔 130, 47.30 g의 에틸 아세테이트; 0.34 g의 ABP 용액 (에틸 아세테이트 중 25 중량%)으로 이루어진 혼합물 0.56 g을 첨가하였다. 이 반응기를 밀봉하고, 산소를 제거하고, 793 kPa(100 psig)의 질소 압력에서 유지하였다. 이 반응 혼합물을 55℃로 가열하고, 반응을 단열적으로 진행시켰다. 반응 최고 온도는 약 145℃였다. 최종 중합체/DOP는 고형물 수준이 87.7%이고 IV가 0.35이었다. 시차 주사 열량 측정법(DSC)으로 측정할 때 최종 생성물의 유리 전이 온도는 -47℃인 것으로 밝혀졌다.

[0160] 비교예 1: 55/30/10/5의 IOA/VA/NVP/AA (희석제 없음)

[0161] 제1 단계의 중합에서, VSP2 반응기 시험 캔에 0.10 g의 이르가녹스 1010; 50.60 g의 IOA; 30.00 g의 VA; 10.00 g의 NVP; 5.00 g의 AA로 이루어진 혼합물 74.00 g; 0.10 g의 바조 52 및 80.00 g의 IOA로 이루어진 혼합물 3.20 g; 5.00 g의 IOTG 및 80.00 g의 IOA로 이루어진 혼합물 0.85 g; 2.00 g의 MEHQ 및 40.00 g의 IOA로 이루어진 혼합물 0.42 g; 0.20 g의 ABP (에틸 아세테이트 중 25 중량%)를 충전시켰다. 이 반응기를 밀봉하고, 산소를 제거하고, 이어서 793 kPa(100 psig)의 질소 압력에서 유지하였다. 이 반응 혼합물을 60℃로 가열하고, 반응

을 단열적으로 진행시켰다. 반응 최고 온도는 약 147℃였다. 반응이 완료되었을 때, 상기 혼합물을 50℃ 미만으로 냉각시켰다. 반응 생성물은 고형물 수준이 41.0%이고, IV가 0.38이었다.

[0162] 제1 단계의 반응 생성물 70.00 g에 1.25 g의 IOTG, 0.5 g의 바조 52, 0.20 g의 바조 88, 0.15 g의 루퍼솔 101, 0.60 g의 루퍼솔 130, 47.30 g의 에틸 아세테이트; 0.34 g의 ABP 용액 (에틸 아세테이트 중 25 중량%)으로 이루어진 혼합물 0.56 g을 첨가하였다. 이 반응기를 밀봉하고, 산소를 제거하고, 793 ㎪(100 psig)의 질소 압력에서 유지하였다. 이 반응 혼합물을 55℃로 가열하고, 반응을 단열적으로 진행시켰다. 반응 최고 온도는 약 151℃였다. 최종 중합체/DOP는 고형물 수준이 81.4%이고 IV가 0.43이었다. 시차 주사 열량 측정법(DSC)으로 측정할 때 최종 생성물의 유리 전이 온도는 -38.9℃인 것으로 밝혀졌다.

[0163] 본 발명의 범주 및 취지를 벗어나지 않고도 본 발명에 대한 다양한 변형 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다. 본 발명을 본 명세서에 설명된 예시적 실시 형태 및 실시예로 부당하게 제한하려는 것이 아니며, 그러한 실시예 및 실시 형태는 본 명세서에서 하기와 같이 설명된 청구의 범위에 의해서만 제한하려는 본 발명의 범위와 함께 단지 예로서 제시된다는 것을 이해하여야 한다.