



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년01월14일
(11) 등록번호 10-2351737
(24) 등록일자 2022년01월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/07 (2006.01) C08F 2/18 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) C08F 210/10 (2006.01)
C08F 210/12 (2006.01) C08F 4/14 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01) C08K 5/098 (2006.01)
C08L 23/22 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 3/07 (2013.01)
C08F 2/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7020222
(22) 출원일자(국제) 2014년12월22일
심사청구일자 2019년11월26일
(85) 번역문제출일자 2016년07월22일
(65) 공개번호 10-2016-0115921
(43) 공개일자 2016년10월06일
(86) 국제출원번호 PCT/CA2014/051247
(87) 국제공개번호 WO 2015/095958
국제공개일자 2015년07월02일
(30) 우선권주장
13199416.2 2013년12월23일
유럽특허청(EPO)(EP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
JP3709264 B2*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 74 항

(73) 특허권자
아란세오 싱가포르 프라이빗 리미티드
싱가포르 싱가포르 609935 타워 비.
넘버07-10/18. 아이콘 앳 아이비피 인터내셔널 비
즈니스 파크 3에이
(72) 발명자
톰슨, 데이빗
캐나다 온타리오주 엔6취 1이4 런던 원클리프 로
드 노스 385
룬드, 클린턴
캐나다 온타리오주 엔6에이치 0에이7 런던 메이플
우드 레인 524
(74) 대리인
특허법인아주김장리

심사관 : 김광철

(54) 발명의 명칭 조울 가능한 수준의 금속 함유 응결방지제를 가지는 고무

(57) 요약

본 발명은 조울 가능한 수준의 금속 함유 응결방지제를 가지는 수성 매질 중에 형성된 고무 입자의 제조 및 단리에 효과적인 방법 및 이에 의해 얻은 고무 입자에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/44 (2013.01)
C08F 210/10 (2013.01)
C08F 210/12 (2013.01)
C08F 4/14 (2013.01)
C08J 3/124 (2021.05)
C08K 5/098 (2013.01)
C08L 23/22 (2013.01)
C08L 9/00 (2013.01)
C09K 3/1006 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP4690195 B2*
JP2013527304 A
JP2865299 B2
JP54001741 B2

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(30) 우선권주장

14160630.1 2014년03월19일
유럽특허청(EPO)(EP)
14175017.4 2014년06월30일
유럽특허청(EPO)(EP)
14175966.2 2014년07월07일
유럽특허청(EPO)(EP)

명세서

청구범위

청구항 1

내부에 현탁된 복수의 공중합체 입자를 포함하는 수성 슬러리를 제조하는 방법으로서,

a) 유기 희석제, 및 적어도 2종의 단량체를 포함하는 반응 매질을 제공하는 단계로서, 적어도 1종의 단량체는 아이소올레핀이고, 적어도 1종의 단량체는 멀티올레핀인, 상기 반응 매질을 제공하는 단계;

b) 개시제 시스템의 존재 하에 상기 반응 매질 중의 상기 단량체를 중합하여, 상기 공중합체, 및 상기 유기 희석제를 포함하는 매질을 형성하는 단계;

c) 단계 b)에서 얻은 매질을 0 내지 100°C 의 온점을 가지는 적어도 1종의 LCST (lower critical solution temperature) 화합물을 포함하는 수성 매질과 접촉시키되, 상기 LCST 화합물은 LCST 보다 더 낮은 온도에서 액체 매질 중에 가용성이지만, LCST 를 초과하는 온도에서 액체 매질로부터 침전하는 화합물이며; 및

d) 적어도 부분적으로 상기 유기 희석제를 제거하여, 상기 공중합체 입자를 포함하는 수성 슬러리를 얻는 단계를 적어도 포함하고,

상기 수성 매질은 500ppm 이하의 비-LCST 화합물을 포함하되, 상기 비-LCST 화합물은 유화제 및 응결방지제로 이루어진 군으로부터 선택되는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 b)에서 형성된 매질은 잔류 단량체를 더 포함하고, 단계 d) 는 적어도 부분적으로 잔류 단량체를 제거하는 것을 더 포함하는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 온점은 20 내지 70°C 인, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 비-LCST 화합물은 이온성 또는 비이온성 계면활성제인, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 수성 매질은 20.000 ppm 이하의 비-LCST 화합물을 포함하는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 비-LCST 화합물은 1가 또는 다가 금속 이온의 염인, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 비-LCST 화합물은 스테아르산칼슘, 스테아르산아연, 팔미트산칼슘 또는 팔미트산아연인, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 운점은, 하기 방법 중 적어도 하나에 의해 결정되는, 수성 슬러리를 제조하는 방법:

- 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 A,
- 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 C,
- 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 E,
- 시험된 화합물의 양이 100ml의 증류수당 1g으로부터 100ml의 증류수당 0.05g으로 감소한, 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 A,
- 시험된 화합물의 양이 100ml의 증류수당 1g으로부터 100ml의 증류수당 0.2g으로 감소한, 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 A.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 수성 매질은, 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 다가 금속 이온의 염을 100ppm 이하로 포함하는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 수성 매질은, 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 5ppm 이하의 다가 금속 이온의 염을 포함하는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 다가 금속 이온의 염은 스테아르산칼슘, 스테아르산아연, 팔미트산칼슘 또는 팔미트산아연인, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 수성 매질은 스테아르산칼슘, 스테아르산아연, 팔미트산칼슘 또는 팔미트산아연을 함유하지 않는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 수성 매질은, 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양에 대하여, 비-LCST 화합물인, 비이온성 계면활성제를 100ppm 이하로 포함하는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 수성 매질은, 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 10ppm 이하의 1가 금속 이온의 염을 포함하는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 1가 금속 이온의 염은 스테아르산나트륨, 팔미트산나트륨, 올레산나트륨, 스테아르산칼륨, 팔미트산칼륨 및 올레산칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 수성 매질은, 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 유기 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 다가 금속 이온의 탄산염을, 150ppm 이하 포함하는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 수성 매질은, 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 유기 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 다가 금속 이온의 탄산염을, 10ppm 이하 포함하는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 다가 금속 이온의 탄산염은 탄산마그네슘 또는 탄산칼슘인, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 상기 수성 매질은, 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 20ppm 이하의 층상 광물을 포함하는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 상기 수성 매질은, 층상 광물을 포함하지 않는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 층상 광물은 탈크를 포함하는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 22

제1항에 있어서, 상기 수성 매질은 단계 c)에 대해 정의된 LCST 화합물 이외의 분산제, 유화제 또는 응결방지제를 100ppm 이하로 포함하는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 23

제1항에 있어서, 상기 수성 매질은 단계 c)에 대해 정의된 LCST 화합물 이외의 분산제, 유화제 또는 응결방지제를 포함하지 않는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 24

제1항에 있어서, 상기 수성 슬러리는 내부에 현탁된 1리터당 적어도 100개의 별개의 공중합체 입자를 포함하는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 25

제1항에 있어서, 공중합체 입자는 0.05mm 내지 25mm의 입자 크기를 가지며, 입자의 형태 및 점조도의 별개의 입자인, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 26

제1항에 있어서, 공중합체 입자는 0.3 내지 10.0mm의 평균 입자 크기를 가지는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 27

제1항에 있어서, 상기 수성 매질은, 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 1 내지 2,000ppm의 황산화제를 포함하는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 28

제1항에 있어서, 상기 적어도 1종의 아이소올레핀은 4개 내지 16개의 탄소 원자를 가지는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 29

제1항에 있어서, 상기 적어도 1종의 멀티올레핀은 아이소프렌, 뷰타다이엔, 2-메틸뷰타다이엔, 2,4-다이메틸뷰타다이엔, 피퍼릴린(piperylene), 3-메틸-1,3-펜타다이엔, 2,4-헥사다이엔, 2-네오펜틸뷰타다이엔, 2-메틸-1,5-헥사다이엔, 2,5-다이메틸-2,4-헥사다이엔, 2-메틸-1,4-펜타다이엔, 4-뷰틸-1,3-펜타다이엔, 2,3-다이메틸-1,3-펜타다이엔, 2,3-다이뷰틸-1,3-펜타다이엔, 2-에틸-1,3-펜타다이엔, 2-에틸-1,3-뷰타다이엔, 2-메틸-1,6-헵타다이엔, 사이클로펜타다이엔, 메틸사이클로펜타다이엔, 사이클로헥사다이엔 및 1-비닐-사이클로헥사다이엔으로 이루어진 군으로부터 선택된, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 30

제1항에 있어서, 상기 단량체는 아이소뷰틸렌 및 아이소프렌인, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 31

제30항에 있어서, 단계 a)에서 사용된 상기 단량체는, 사용된 모든 단량체의 중량 합에 기초하여, 중량을 기준으로 80중량% 내지 99.5중량% 범위의 아이소뷰틸렌, 및 중량을 기준으로 0.5중량% 내지 20중량% 범위의 아이소프렌을 포함하는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 32

제1항에 있어서, 상기 단량체는, 사용된 모든 단량체의 중량 합에 기초하여, 중량 기준으로 92중량% 내지 94중량% 범위의 상기 적어도 1종의 아이소올레핀 단량체 및 6중량% 내지 8중량% 범위의 상기 적어도 1종의 멀티

올레핀 단량체를 포함하는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 33

제1항에 있어서, 상기 유기 희석제는, 화학식 $C_xH_yF_z$ 로 표시되는 하이드로클로로카본(들) 또는 하이드로플루오로 카본(상기 화학식 중, x는 1 내지 40의 정수이고, y 및 z는 정수임)인, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 34

제1항에 있어서, 상기 유기 희석제는, 프로판, 아이소뷰탄, 펜탄, 메틸사이클로펜탄, 아이소헥산, 2-메틸펜탄, 3-메틸펜탄, 2-메틸뷰탄, 2,2-다이메틸뷰탄, 2,3-다이메틸뷰탄, 2-메틸헥산, 3-메틸헥산, 3-에틸펜탄, 2,2-다이메틸펜탄, 2,3-다이메틸펜탄, 2,4-다이메틸펜탄, 3,3-다이메틸펜탄, 2-메틸헵탄, 3-에틸헥산, 2,5-다이메틸헥산, 2,2,4-트라이메틸펜탄, 옥탄, 헵탄, 뷰탄, 에탄, 메탄, 노난, 데칸, 도데칸, 운데칸, 헥산, 메틸 사이클로헥산, 사이클로프로판, 사이클로뷰탄, 사이클로펜탄, 메틸사이클로펜탄, 1,1-다이메틸사이클로펜탄, 시스-1,2-다이메틸사이클로펜탄, 트랜스-1,2-다이메틸사이클로펜탄, 트랜스-1,3-다이메틸사이클로펜탄, 에틸사이클로펜탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 35

제1항에 있어서, 단계 b)에 따른 상기 중합은 슬러리 중합 또는 용액 중합으로서 수행되는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 36

제1항에 있어서, 단계 b) 또는 단계 c)는 회분식으로 또는 연속하여, 독립적으로 수행되는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 37

제1항에 있어서, 단계 b) 또는 단계 c)는 연속적으로 수행되는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 38

제1항에 있어서, 상기 개시제는 500 내지 20000의 아이소뷰틸렌 대 알루미늄 트라이클로라이드의 중량 비율로 알루미늄 트라이클로라이드를 포함하는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 39

제38항에 있어서, 상기 알루미늄 트라이클로라이드 중의 알루미늄 1몰당 0.05 내지 2.0몰의 물의 양으로 물 및/또는 알코올을 양성자원으로서 사용하는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 40

제1항에 있어서, 단계 c)에서의 온도는 10℃ 내지 100℃ 인, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 41

제1항에 있어서, 단계 c)에서의 온도는 50℃ 내지 100℃ 이고,

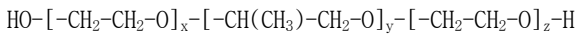
상기 수성 매질은, 단계 c)가 수행되는 용기에서 상기 LCST 화합물의 수성 농축물을 물로 희석하여 형성되며, 상기 농축물은 0 내지 35℃ 의 온도를 가지며, 상기 LCST 화합물의 농도는 0.1 내지 2 중량% 인, 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 42

제41항에 있어서, 상기 수성 농축물의 온도는 10 내지 30 ℃ 의 온도를 가지며, 상기 LCST 화합물의 농도는 0.5 내지 1 중량% 인, 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 43

제1항에 있어서, 상기 적어도 1종의 LCST 화합물은 폴리(N-아이소프로필아크릴아마이드), 폴리(N-아이소프로필아크릴아마이드-코-N,N-다이메틸아크릴아마이드), 폴리(N-아이소프로필아크릴아마이드)-alt-2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 폴리(N-비닐카프로락탐), 폴리(N,N-다이에틸아크릴아마이드), 폴리[2-(다이메틸아미노)에틸 메타크릴레이트], 폴리(2-옥사졸린) 글라이코폴리머, 폴리(3-에틸-N-비닐-2-피롤리돈), 하이드록실뷰틸 키토산, 폴리옥시에틸렌 (20) 소르비탄 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 (20) 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 (20) 소르비탄 모노올레레이트, 메틸 셀룰로스, 하이드록시프로필 셀룰로스, 하이드록시에틸 셀룰로스, 하이드록시에틸 메틸셀룰로스, 하이드록시프로필 메틸셀룰로스, 2개 내지 6개의 에틸렌 글라이콜 단위를 가지는 폴리(에틸렌 글라이콜) 메타크릴레이트, 하기 화학식 (I)의 화합물:



(식 중, y는 3 내지 10이고, x 및 z는 1 내지 8이고, 여기서 y+x+z는 5 내지 18임),

4 내지 8의 에톡실화도를 가지는 에톡실화 아이소-C₁₃H₂₇-알코올, 4개 내지 50개의 에틸렌글라이콜 단위를 가지는 폴리에틸렌 글라이콜, 4개 내지 30개의 프로필렌글라이콜 단위를 가지는 폴리프로필렌 글라이콜, 4개 내지 50개의 에틸렌글라이콜 단위를 가지는 폴리에틸렌 글라이콜 모노메틸, 다이메틸, 모노에틸 및 다이에틸 에터, 4개 내지 50개의 프로필렌글라이콜 단위를 가지는 폴리프로필렌 글라이콜 모노메틸, 다이메틸, 모노에틸 및 다이에틸 에터로 이루어진 군으로부터 선택되는, 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 44

제1항에 있어서, 상기 적어도 1종의 LCST 화합물은 2개 내지 6개의 에틸렌 글라이콜 단위 및 2개 내지 6개의 프로필렌 글라이콜 단위를 가지는 폴리에틸렌글라이콜-코-폴리프로필렌 글라이콜인, 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 45

제1항에 있어서, 상기 적어도 1종의 LCST 화합물은 2개 내지 8개의 에틸렌 글라이콜 단위 및 2개 내지 8개의 프로필렌 글라이콜 단위를 가지는 폴리에틸렌글라이콜-코-폴리프로필렌 글라이콜인, 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 46

제1항에 있어서, 상기 적어도 1종의 LCST 화합물은 메틸 셀룰로스, 하이드록시프로필 셀룰로스, 하이드록시에틸

셀룰로스, 하이드록시에틸 메틸셀룰로스 및 하이드록시프로필 메틸셀룰로스에서 선택되는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 47

제1항에 있어서, 단계 c)에서 사용되는 수성 매질에 존재하는 LCST 화합물(들)의 양은, 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여, 1 내지 20,000ppm 인, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 48

제1항에 있어서, 단계 c)에서 사용되는 수성 매질에 존재하는 LCST 화합물(들)의 양은, 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여, 10 내지 5,000ppm 인, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 49

제1항에 있어서, 단계 c)에서 사용되는 수성 매질에 존재하는 LCST 화합물(들)의 양은, 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여, 5 내지 100ppm인, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 50

제1항에 있어서, 상기 LCST 화합물은 적어도 4,000g/mol의 분자량을 나타내는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 51

제1항에 있어서, 단계 d)에 따라 얻은 수성 슬러리에 함유된 공중합체 입자를 분리하여 단리된 공중합체 입자를 얻는 추가의 단계 e)를 포함하는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 52

제1항에 있어서, 단계 d)에 따라 얻은 수성 슬러리에 함유된 공중합체 입자를 분리하여 단리된 공중합체 입자를 얻는 추가의 단계 e) 및 상기 단리된 공중합체 입자가 7,000 ppm 이하의 휘발물질의 잔류 함량으로 건조되는 추가의 단계 f)를 포함하는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 53

제1항에 있어서, 상기 공중합체 입자를 성형하여 재성형된 공중합체 입자를 얻는 추가의 단계를 포함하는, 수성 슬러리를 제조하는 방법.

청구항 54

제1항 내지 제53항 중 어느 한 항에 따른 방법에 따라 얻은 수성 슬러리.

청구항 55

제51항 또는 제52항에 따른 방법에 따라 얻은 공중합체 입자.

청구항 56

제53항에 따른 방법에 의해 얻은 재성형된 공중합체 입자.

청구항 57

제1항 내지 제53항중 어느 한 항의 방법에 의해 얻은 공중합체 조성물이며,

여기서 공중합체 조성물 내의 공중합체 입자는 98.5 중량% 이상의 공중합체 함량을 가지며, LCST 화합물을 1 ppm 내지 5,000 ppm의 양으로 포함하는, 공중합체 조성물.

청구항 58

제57항에 있어서, 상기 공중합체 조성물은 금속 함량에 대해서 계산될 때, 500ppm 이하의 1가 또는 다가 금속 이온의 염을 포함하는, 공중합체 조성물.

청구항 59

제57항에 있어서, 상기 공중합체 조성물은 100 ppm 이하의 비-LCST 화합물을 포함하며, 상기 비-LCST 화합물은 스테아르산칼슘, 스테아르산아연, 팔미트산칼슘 또는 팔미트산아연인, 공중합체 조성물.

청구항 60

제57항에 있어서, 금속 함량에 대해서 계산될 때 500ppm 이하의 양의 다가 금속 이온의 염을 포함하는, 공중합체 조성물.

청구항 61

제57항에 있어서, 항산화제를 50ppm 내지 1000ppm의 양으로 포함하는, 공중합체 조성물.

청구항 62

제57항에 있어서, 상기 LCST 화합물은 5 내지 30ppm의 양으로 존재하는, 공중합체 조성물.

청구항 63

제57항에 있어서, 상기 공중합체 조성물은,

- I) 100중량부의 공중합체,
- II) 0.0001 내지 0.5 중량부의 적어도 1종의 LCST 화합물,
- III) 0 또는 0.0001 내지 0.4 중량부의 비-LCST 화합물, 여기서 상기 비-LCST 화합물은 이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 및 응결방지제로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- IV) 0 또는 0.005 내지 0.3 중량부의 항산화제, 및
- V) 0.005 내지 1.5 중량부의 200℃ 이하의 표준 압력에서 비점을 가지는 휘발물질을 포함하는, 공중합체

조성물.

청구항 64

제57항에 있어서, 상기 공중합체 조성물은,

- I) 100중량부의 공중합체,
- II) 0.0001 내지 0.5 중량부의 적어도 1종의 LCST 화합물,
- III) 0 또는 0.0001 내지 0.4 중량부의 비-LCST 화합물, 여기서 상기 비-LCST 화합물은 유화제이고,
- IV) 0 또는 0.005 내지 0.3 중량부의 항산화제, 및
- V) 0.005 내지 1.5 중량부의 200℃ 이하의 표준 압력에서 비점을 가지는 휘발물질을 포함하는, 공중합체 조성물.

청구항 65

제57항에 있어서, 상기 공중합체 조성물은,

- I) 96.0중량% 이상의 공중합체,
- II) 1ppm 내지 5,000ppm 의 적어도 1종의 LCST 화합물,

을 포함하고, 상기 공중합체 조성물은, 부가적으로 0.25 중량% 이하의 ASTM D5667에 따라 측정된 회분 함량을 갖는, 공중합체 조성물.

청구항 66

제57항에 있어서, 상기 공중합체 조성물은,

- I) 100중량부의 공중합체,
- II) 0.0001 내지 0.5 중량부의 적어도 1종의 LCST 화합물,
- III) 0 또는 0.005 내지 0.3 중량부의 항산화제, 및
- IV) 0.005 내지 1.5 중량부의 200℃ 이하의 표준 압력에서 비점을 가지는 휘발물질을 포함하며, 상기 공중합체 조성물은 0.25 중량% 이하의 ASTM D5667에 따라 측정된 회분 함량을 부가적으로 갖는, 공중합체 조성물.

청구항 67

제55항에 따른 공중합체 입자를 성형하여 얻은 성형 물품.

청구항 68

제55항에 따른 공중합체 입자를 배합하여 얻은 화합물.

청구항 69

제68항에 있어서, 상기 화합물은 공중합체 대 비-LCST 화합물의 비율이 적어도 250:1 인, 화합물.

청구항 70

제68항에 있어서, 상기 화합물은 공중합체 대 비-LCST 화합물의 비율이 적어도 500:1 인, 화합물.

청구항 71

제68항에 있어서, 상기 화합물은 공중합체 대 비-LCST 화합물의 비율이 적어도 1000:1 인, 화합물.

청구항 72

제68항에 있어서, 상기 화합물은 공중합체 대 비-LCST 화합물의 비율이 적어도 2000:1 인, 화합물.

청구항 73

제68항의 화합물을 이너라이너, 주머니, 관, 공기 쿠션, 공압 스프링, 공기 벨로, 벨트, 의약품 마개, 자동차 서스펜션 범퍼, 자동차 배기가스 행거, 보디 마운트, 신발창, 타이어 측벽, 타이어 트레드, 개스킷, o-링, 와이어, 케이블, 막, 롤러, 쇼크 흡수제, 기계 실장, 볼, 보호복, 전기 절연, 베어링, 접착제, 컨테이너, 실란트, 물질 취급 장치, 냉각탑; 금속 작업 장치, 금속 작업 유체와 접촉하는 임의의 장치; 엔진 부품, 유체 여과 또는 탱크 실링을 위한 막, 유아 제품, 육식 장작물, 바닥재, 음식 저장, 주방 장작물, 사무용 제품, 애완동물 제품, 그라우트, 카트, 표면 어플라이언스, 치과 설비, 문 손잡이, 의복, 장난감, 코팅, 음식 가공처리, 생물의학 장치, 선무반, 의학 텍스타일, 얼음 기계, 물 냉각기, 야채 주스 분배기, 소프트 드링크 기계, 계량 시스템, 밸브, 또는 필터하우징의 용도로 사용하는 방법.

청구항 74

제57항의 공중합체 조성물로부터 제조되거나, 이를 포함하는 물품이며, 상기 물품은 이너라이너, 주머니, 관, 공기 쿠션, 공압 스프링, 공기 벨로, 벨트, 의약품 마개, 자동차 서스펜션 범퍼, 자동차 배기가스 행거, 보디 마운트, 신발창, 타이어 측벽, 타이어 트레드, 개스킷, o-링, 와이어, 케이블, 막, 롤러, 쇼크 흡수제, 기계 실장, 볼, 보호복, 전기 절연, 베어링, 접착제, 컨테이너, 실란트, 물질 취급 장치, 냉각탑; 금속 작업 장치, 금속 작업 유체와 접촉하는 임의의 장치; 엔진 부품, 유체 여과 또는 탱크 실링을 위한 막, 유아 제품, 육식 장작물, 바닥재, 음식 저장, 주방 장작물, 사무용 제품, 애완동물 제품, 그라우트, 카트, 표면 어플라이언스, 치과 설비, 문 손잡이, 의복, 장난감, 코팅, 음식 가공처리, 생물의학 장치, 선무반, 의학 텍스타일, 얼음 기계, 물 냉각기, 야채 주스 분배기, 소프트 드링크 기계, 계량 시스템, 밸브, 또는 필터 하우징인 물품.

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 조율 가능한 수준의 금속 함유 응결방지제를 가지는 수성 매질 중에 형성된 고무 입자의 제조 및 단리의 효과적인 방법 및 이에 의해 얻은 고무 입자에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 이를 포함하거나 이로부터 유래된 공중합체 생성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 아이소올레핀으로부터 유도된 반복 단위를 함유하는 중합체는 탄소 양이온 중합 공정에 의해 산업적으로 제조된다. 아이소부틸렌 및 더 적은 양의 멀티올레핀, 예컨대 아이소프렌의 공중합체인 부틸 고무가 특히 중요하다.

[0003] 아이소올레핀의 탄소 양이온 중합 및 멀티올레핀에 의한 이의 공중합은 기계적으로 복잡하다. 촉매 시스템은 통상적으로 대규모 상업용 공정에서 빈번히 사용되는 개시제 및 루이스 산, 예컨대 알루미늄 트리클로라이드의 2개의 성분으로 이루어진다.

[0004] 개시제의 예는 양성자 공급원, 예컨대 수소 할로겐화물, 알코올, 페놀, 카복실산 및 설폰산 및 물을 포함한다.

[0005] 개시 단계 동안, 아이소올레핀은 루이스 산 및 개시제와 반응하여 카르베늄 이온을 생성하고, 이것은 단량체와 추가로 반응하여 흔히 전과 단계에서 새로운 카르베늄 이온을 형성한다.

[0006] 단량체의 유형, 희석제 또는 용매의 유형 및 이의 극성, 중합 온도, 및 루이스 산 및 개시제의 특정 조합은 전과 및 따라서 성장하는 중합체 사슬로의 단량체의 혼입에 영향을 미친다.

[0007] 산업은 희석제로서 염화메틸에서 부틸 고무, 폴리아이소부틸렌 등을 제조하기 위해 슬러리 중합 공정의 일반적으로 인정되는 널리 퍼진 이용을 가진다. 통상적으로, 중합 공정은 낮은 온도, 일반적으로 -90°C 미만에서 수행된다. 염화메틸이 중합체 생성물을 용해시키지 않지만 단량체 및 염화알루미늄 촉매를 용해시킨다는 것을 포함하는 다양한 이유로 이것이 사용된다. 염화메틸은 또한 적합한 빙점 및 비점을 가져서 저온 중합 및 중합체 및 미반응 단량체로부터의 효과적인 분리를 각각 허용한다. 염화메틸에서의 슬러리 중합 공정은, 통상적으로 용액 중합에서의 최대 20중량%에서의 중합체 농도와 반대로, 반응 혼합물 내의 40중량% 이하의 중합체 농도가 달성될 수 있다는 다수의 부가적인 이점을 제공한다. 허용되는 비교적 낮은 점도의 중합 질량이 얻어져서 중합의 열이 표면 열 교환에 의해 더 효과적으로 제거되게 한다. 염화메틸에서의 슬러리 중합 공정은 고분자량 폴리아이소부틸렌 및 아이소부틸렌-아이소프렌 부틸 고무 중합체의 제조에 사용된다.

[0008] 부틸 고무 슬러리 중합에서, 반응 혼합물은 통상적으로 부틸 고무, 희석제, 잔류 단량체 및 촉매 잔류물을 포함한다. 이 혼합물은 회분식으로 또는 더 흔히 산업에서 연속하여

[0009] • 더 흔히 "부틸 고무 크럼(butyl rubber crumb)"이라 불리는, 부틸 고무 입자를 형성하고 보전하기 위해, 모든 존재하는 상업용 등급에 대해 현재 다가 금속 이온의 지방산 염, 특히 스테아르산칼슘 또는 스테아르산아연인, 응결방지제(antiagglomerant) 및

[0010] • 개시제 잔류물을 중화시키기 위해, 통상적으로 수성 수산화나트륨 용액인, 임의로 그러나 바람직하게는 중지제(stopper)

[0011] 를 함유하는 물과 함께 용기로 옮겨진다.

[0012] 이 용기 내의 물은 통상적으로 증기 가열되어 희석제 및 미반응 단량체가 제거되고 회수된다.

[0013] 이의 결과로서, 부틸 고무 입자의 슬러리가 얻어지고, 이것은 이후 탈수로 처리되어 부틸 고무 입자가 단리된다. 단리된 부틸 고무 입자는 이후 건조되고 묽음처리되고 전달을 위해 포장된다.

[0014] 응결방지제는 상기 기재된 공정 단계에서 부틸 고무 입자가 현탁된 채 머물고 낮은 응결하는 경향을 나타내도록

보장한다.

- [0015] 응결방지제의 부재 하에, 뷰틸 고무의 자연히 높은 점착은 공정수에서 고무의 비분산 덩어리를 신속히 형성시켜 공정을 플러깅할 것이다. 입자 형성 이외에, 충분한 응결방지제는 첨가되어 스트리핑 공정 동안 형성된 뷰틸 고무 입자의 응결하는 자연 경향을 지연시켜야 하고, 이러한 경향은 공정의 파울링 및 플러깅을 발생시킨다.
- [0016] 응결방지제, 특히 스테아르산칼슘 및 스테아르산아연은 뷰틸 고무 입자의 밀접한 접촉 및 점착을 제한하는 물리적-기계적 장벽으로서 작용한다.
- [0017] 이 응결방지제의 필요한 물성은 표준 조건 하에 통상적으로 1리터당 20mg 미만인 매우 낮은 수용해도, 효과적인 장벽을 유지시키는 충분한 기계적 안정성, 및 차후 공정처리되고 뷰틸 고무와 혼합되어 표면처리 및 건조를 허용하는 능력이다.
- [0018] 통상적으로, 높은 수준의 스테아르산염은 응결방지 및 안정성을 충분히 보장하는 데 필요하다.
- [0019] 1가 또는 다가 금속 이온의 지방산 염, 특히 스테아르산칼슘 및 스테아르산아연의 기본적인 단점은, 예를 들어 수지 경화된 화합물, 특히 아이소프렌-아이소올레핀-공중합체를 함유하는 것에서 더 느린 경화 시간을 발생시키는, 고무 경화 시스템과의 이의 화학 상호작용이다.
- [0020] 따라서, 공중합체의 원하는 목적 및 분야에 이의 함량을 적용시키도록 조율 가능한 수준의 1가 또는 다가 금속 이온 함유 응결방지제를 허용하는 것은 매우 바람직할 것이다. 추가로, 현재 가능한 것보다 훨씬 낮은 1가 및 다가 금속 이온 함유 응결방지제의 수준을 허용하는 것이 바람직할 것이다.

발명의 내용

- [0021] 본 발명의 일 양상에 따르면, 내부에 현탁된 복수의 공중합체 입자를 포함하는 수성 슬러리를 제조하는 방법이 제공되고, 상기 방법은 적어도
 - [0022] a) 유기 희석제, 및 적어도 2종의 단량체를 포함하는 반응 매질을 제공하는 단계(여기서, 적어도 1종의 단량체는 아이소올레핀이고, 적어도 1종의 단량체는 멀티올레핀임);
 - [0023] b) 개시제 시스템의 존재 하에 반응 매질 중의 단량체를 중합하여, 공중합체, 유기 희석제 및 임의로 잔류 단량체를 포함하는 매질을 형성하는 단계;
 - [0024] c) 단계 b)에서 얻은 매질을 0 내지 100℃, 바람직하게는 5 내지 100℃, 더 바람직하게는 15 내지 80℃, 훨씬 더 바람직하게는 20 내지 70℃의 온점을 가지는 적어도 1종의 LCST 화합물을 포함하는 수성 매질과 접촉시키고, 적어도 부분적으로 유기 희석제를 제거하고, 매질에 존재하는 정도로 적어도 부분적으로 잔류 단량체를 제거하여, 공중합체 입자를 포함하는 수성 슬러리를 얻는 단계를 포함한다.
- [0025] 일 실시형태에서, 수성 매질은 20.000ppm 이하, 바람직하게는 10.000ppm 이하, 더 바람직하게는 8.000ppm 이하, 훨씬 더 바람직하게는 5.000ppm 이하, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 2.000ppm 이하, 또 다른 더욱 훨씬 더 바람직한 실시형태에서 1.000ppm 이하의 비-LCST 화합물을 포함하고, 비-LCST 화합물은
 - [0026] • 이온성 또는 비이온성 계면활성제, 유화제 및 응결방지제로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또 다른 실시형태에서
 - [0027] • (1가 또는 다가) 금속 이온의 염이거나, 또 다른 실시형태에서
 - [0028] • 다가 금속 이온의 카복실산염이거나, 또 다른 실시형태에서
 - [0029] • 1가 또는 다가 금속 이온의 스테아르산염 또는 팔미트산염이거나, 또 다른 실시형태에서
 - [0030] • 스테아르산칼슘 및 스테아르산아연 또는 팔미트산칼슘 및 팔미트산아연이다.
- [0031] 일 실시형태에서, 상기 언급된 양은 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련한다.
- [0032] 또 다른 실시형태에서, 수성 매질은 500ppm 이하, 바람직하게는 100ppm 이하, 더 바람직하게는 50ppm 이하, 훨씬 더 바람직하게는 30ppm 이하, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 10ppm 이하, 또 다른 더욱 훨씬 더 바람직한 실시형태에서 1.000ppm 이하의 비-LCST 화합물을 포함하고, 비-LCST 화합물은

- [0033] • 이온성 또는 비이온성 계면활성제, 유화제 및 응결방지제로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또 다른 실시형태에서
- [0034] • (1가 또는 다가) 금속 이온의 염이거나, 또 다른 실시형태에서
- [0035] • 다가 금속 이온의 카복실산염이거나, 또 다른 실시형태에서
- [0036] • 1가 또는 다가 금속 이온의 스테아르산염 또는 팔미트산염이거나, 또 다른 실시형태에서
- [0037] • 스테아르산칼슘 및 스테아르산아연 또는 팔미트산칼슘 및 팔미트산아연이다.
- [0038] 일 실시형태에서, 상기 언급된 양은 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련한다.
- [0039] 달리 명확히 기재되지 않은 한, ppm은 중량 단위의 백만분율을 의미한다.
- [0040] 일 실시형태에서, 수성 매질은, 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 0 내지 5,000ppm, 바람직하게는 0 내지 2,000ppm, 더 바람직하게는 10 내지 1,000ppm, 훨씬 더 바람직하게는 50 내지 800ppm, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 100 내지 600ppm의 1가 또는 다가 금속 이온의 염을 포함한다.
- [0041] 또 다른 실시형태에서, 수성 매질은, 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 0 내지 5,000ppm, 바람직하게는 0 내지 2,000ppm, 더 바람직하게는 10 내지 1,000ppm, 훨씬 더 바람직하게는 50 내지 800ppm, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 100 내지 600ppm의 다가 금속 이온의 염을 포함한다.
- [0042] 또 다른 실시형태에서, 존재하는 경우, 1가 및 다가 금속 이온의 스테아르산염, 팔미트산염 및 올레산염의 염 대 LCST 화합물의 중량 비율은 수성 매질 중에 1:2 내지 1:100, 바람직하게는 1:2 내지 1:10, 더 바람직하게는 1:5 내지 1:10이다.
- [0043] 일 실시형태에서, 수성 매질은, 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 550ppm 이하, 바람직하게는 400ppm 이하, 더 바람직하게는 300ppm 이하, 훨씬 더 바람직하게는 250ppm 이하, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 150ppm 이하, 또 다른 더욱 훨씬 더 바람직한 실시형태에서 100ppm 이하의 금속 이온의 염을 포함한다.
- [0044] 훨씬 또 다른 실시형태에서, 수성 매질은, 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 550ppm 이하, 바람직하게는 400ppm 이하, 더 바람직하게는 300ppm 이하, 훨씬 더 바람직하게는 250ppm 이하, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 150ppm 이하, 또 다른 더욱 훨씬 더 바람직한 실시형태에서 100ppm 이하의 다가 금속 이온의 염을 포함한다.
- [0045] 일 실시형태에서, 수성 매질은, 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 8,000ppm 이하, 바람직하게는 5,000ppm 이하, 더 바람직하게는 2,000ppm 이하, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 1,000ppm 이하, 또 다른 실시형태에서 바람직하게는 500ppm 이하, 더 바람직하게는 100ppm 이하, 훨씬 더 바람직하게는 15ppm 이하, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 0 또는 1ppm 내지 10ppm의, 비-LCST 화합물인, 비이온성 계면활성제를 포함하고, 비-LCST 화합물은
- [0046] • 이온성 또는 비이온성 계면활성제, 유화제 및 응결방지제로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또 다른 실시형태에서
- [0047] • (1가 또는 다가) 금속 이온의 염이거나, 또 다른 실시형태에서
- [0048] • 다가 금속 이온의 카복실산염이거나, 또 다른 실시형태에서
- [0049] • 1가 또는 다가 금속 이온의 스테아르산염 또는 팔미트산염이거나, 또 다른 실시형태에서
- [0050] • 스테아르산칼슘 및 스테아르산아연 또는 팔미트산칼슘 및 팔미트산아연이다.
- [0051] 본 명세서에 사용된 바대로, LCST 화합물은 더 낮은 온도에서 액체 매질 중에 가용성이지만, 소정의 온도, 흔히 더 낮은 임계 용액 온도 또는 LCST 온도의 초과에서 액체 매질로부터 침전하는 화합물이다. 이 공정은 가역적이

고, 그래서 시스템은 냉각 시 다시 균일해진다. 냉각 시 용액이 투명하게 되는 온도는 온점으로 공지되어 있다 (2006년 9월의 독일 표준 사양 DIN EN 1890 참조). 이 온도는 특정 물질 및 특정 방법에 특징적이다.

[0052] 친수성 및 소수성 기를 통상적으로 포함하는 LCST 화합물의 성질에 따라, 온점의 결정은 2006년 9월의 DIN EN 1890에 기재된 바와 같은 상이한 조건을 요할 수 있다. 이 DIN이 에틸렌 옥사이드의 축합에 의해 얻은 비이온성 표면 활성제에 대해 원래 개발되었더라도, 이 방법은 매우 다양한 LCST 화합물에 대한 온점의 결정을 또한 허용한다. 그러나, 채택된 조건이 구조적으로 상이한 화합물에 대해 온점을 더 용이하게 결정하는 데 도움이 되는 것으로 밝혀졌다.

[0053] 따라서, 용어 LCST 화합물은, 본 명세서에 사용된 바대로, 0 내지 100°C, 바람직하게는 5 내지 100°C, 더 바람직하게는 15 내지 80°C, 훨씬 더 바람직하게는 20 내지 80°C의 온점이 하기 방법 중 적어도 하나에 의해 결정될 수 있는 모든 화합물을 포괄한다:

[0054] 1) 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 A,

[0055] 2) 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 C,

[0056] 3) 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 E,

[0057] 4) 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 A(여기서, 시험된 화합물의 양은 100ml의 증류수당 1g으로부터 100ml의 증류수당 0.05g으로 감소함),

[0058] 5) 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 A(여기서, 시험된 화합물의 양은 100ml의 증류수당 1g으로부터 100ml의 증류수당 0.2g으로 감소함).

[0059] 또 다른 실시형태에서, 상기 표시된 온점은 방법 1), 2) 또는 4) 중 적어도 하나에 의해 결정될 수 있다.

[0060] 바람직한 실시형태에서, LCST 화합물은 온점이 방법 1), 3) 또는 4) 중 적어도 하나에 의해 결정될 수 있는 것이다.

[0061] 그 결과, 비-LCST 화합물은 일반적으로 온점을 가지지 않거나 상기 정의된 바와 같은 범위 밖의 온점을 가지는 화합물이다. 상기 기재된 상이한 방법이 약간 상이한 온점을 발생시킬 수 있다는 것이 당해 분야의 당업자에게 명확하고 다양한 상업적으로 구입 가능한 생성물로부터 공지되어 있다. 그러나, 상기 방법 중 적어도 하나에 의해 온점이 상기 기재된 범위 내에 있는 것으로 발견되는 한, 각각의 방법에 대한 측정이 이의 본래의 오차 범위 내에 일관되고 재현 가능하며, 본 발명의 일반 원칙은 동일한 화합물에 대해 결정된 상이한 LCST 온도에 의해 영향을 받지 않는다.

[0062] 명확성을 위해, 금속 이온, 특히 다가 금속 이온, 예컨대 단계 b)에서 사용된 개시제 시스템으로부터 이미 생긴 알루미늄이 단계 c)에서 사용된 수성 매질에 존재하는 금속 이온의 계산에 의해 포함되지 않는다는 것이 언급되어야 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0063] 본 발명은 또한 하기 개시된 바와 같은 바람직한 실시형태, 범위, 매개변수의 서로와의 또는 가장 광범위하게 개시된 범위 또는 매개변수와의 모든 조합을 포함한다.

[0064] 또 다른 실시형태에서, 수성 매질은, 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 70ppm 이하, 바람직하게는 50ppm 이하, 더 바람직하게는 30ppm 이하, 훨씬 더 바람직하게는 20ppm 이하, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 10ppm 이하의 다가 금속 이온의 염을 포함한다.

[0065] 훨씬 또 다른 실시형태에서, 수성 매질은, 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 25ppm 이하, 바람직하게는 10ppm 이하, 더 바람직하게는 8ppm 이하, 훨씬 더 바람직하게는 7ppm 이하, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 5ppm 이하의 다가 금속 이온의 염을 포함한다.

[0066] 또 다른 실시형태에서, 수성 매질은, 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 550ppm 이하, 바람직하게는 400ppm 이하, 더 바람직하게는 300ppm 이하, 훨씬 더 바람직하게는 250ppm 이하, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 150ppm 이하, 또 다른 더욱 훨씬 더 바람직한 실시형태에서 100ppm 이하의 다가 금속 이온의 카복실산염을 포함하고, 카복실산은 6개 내지 30개의 탄소 원자, 바람직하게는 8개 내지 24개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 12개 내지 18개의 탄소 원자를 가지는 것으로부터 선택된다. 일 실시형태에서, 이러한 카복실산은 모노카복실산으로부터 선택된다. 또 다른 실시형태에서, 이러한 카

복실산은 포화 모노카복실산, 예컨대 스테아르산 및 팔미트산으로부터 선택된다.

- [0067] 하기 예는 어떻게 계산이 수행되는지를 보여준다.
- [0068] 스테아르산칼슘($C_{36}H_{70}CaO_4$)의 분자량은 607.04g/mol이다. 칼슘 금속의 원자 중량은 40.08g/mol이다. 10g의 공중합체를 포함하는 단계 b)에 따라 얻은 매질로부터의 슬러리를 형성하기에 충분한, 이의 금속(칼슘) 함량 및 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 예를 들어 550ppm의 다가 금속 이온의 염(스테아르산칼슘)을 포함하는 1kg의 수성 매질을 제공하기 위해, 수성 매질은 공중합체와 관련하여 $(607.04/40.08) \times (550\text{ppm의 } 10\text{g}) = 83\text{mg}$ 의 스테아르산칼슘 또는 0.83중량% 또는 수성 매질과 관련하여 83ppm을 포함해야 한다. 수성 매질 대 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 중량 비율은 이 경우에 100:1일 것이다.
- [0069] 훨씬 또 다른 실시형태에서, 수성 매질은, 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 70ppm 이하, 바람직하게는 50ppm 이하, 더 바람직하게는 30ppm 이하, 훨씬 더 바람직하게는 20ppm 이하, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 10ppm 이하의 다가 금속 이온의 카복실산염을 포함하고, 카복실산은 6개 내지 30개의 탄소 원자, 바람직하게는 8개 내지 24개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 12개 내지 18개의 탄소 원자를 가지는 것으로부터 선택된다. 일 실시형태에서, 이러한 카복실산은 모노카복실산으로부터 선택된다. 또 다른 실시형태에서, 이러한 카복실산은 포화 모노카복실산, 예컨대 팔미트산 또는 스테아르산으로부터 선택된다.
- [0070] 훨씬 또 다른 실시형태에서, 수성 매질은, 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 25ppm 이하, 바람직하게는 10ppm 이하, 더 바람직하게는 8ppm 이하, 훨씬 더 바람직하게는 7ppm 이하, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 5ppm 이하의 다가 금속 이온의 카복실산염을 포함하고, 카복실산은 6개 내지 30개의 탄소 원자, 바람직하게는 8개 내지 24개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 12개 내지 18개의 탄소 원자를 가지는 것으로부터 선택된다. 일 실시형태에서, 이러한 카복실산은 모노카복실산으로부터 선택된다. 또 다른 실시형태에서, 이러한 카복실산은 포화 모노카복실산, 예컨대 스테아르산으로부터 선택된다.
- [0071] 일 실시형태에서, 수성 매질은 다가 금속 이온의 카복실산염을 포함하지 않고, 카복실산은 6개 내지 30개의 탄소 원자, 바람직하게는 8개 내지 24개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 12개 내지 18개의 탄소 원자를 가지는 것으로부터 선택된다. 일 실시형태에서, 이러한 카복실산은 모노카복실산으로부터 선택된다. 또 다른 실시형태에서, 이러한 카복실산은 포화 모노카복실산, 예컨대 스테아르산으로부터 선택된다.
- [0072] 또 다른 실시형태에서, 수성 매질은, 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 100ppm 이하, 바람직하게는 50ppm 이하, 더 바람직하게는 20ppm 이하, 훨씬 더 바람직하게는 15ppm 이하, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 10ppm 이하의 1가 금속 이온의 염을 포함한다.
- [0073] 또 다른 실시형태에서, 수성 매질은, 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 부가적으로 또는 대안적으로 100ppm 이하, 바람직하게는 50ppm 이하, 더 바람직하게는 30ppm 이하, 훨씬 더 바람직하게는 20ppm 이하, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 10ppm 이하, 또 다른 더욱 훨씬 더 바람직한 실시형태에서 5ppm 이하의 1가 금속 이온의 카복실산염, 예컨대 스테아르산나트륨, 팔미트산나트륨 및 올레산나트륨, 및 스테아르산칼륨, 팔미트산칼륨 및 올레산칼륨을 포함하고, 카복실산은 6개 내지 30개의 탄소 원자, 바람직하게는 8개 내지 24개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 12개 내지 18개의 탄소 원자를 가지는 것으로부터 선택된다. 일 실시형태에서, 이러한 카복실산은 모노카복실산으로부터 선택된다. 또 다른 실시형태에서, 이러한 카복실산은 포화 모노카복실산, 예컨대 스테아르산으로부터 선택된다. 카복실산의 1가 염의 예는 스테아르산나트륨, 팔미트산나트륨 및 올레산나트륨, 및 스테아르산칼륨, 팔미트산칼륨 및 올레산칼륨을 포함한다.
- [0074] 일 실시형태에서, 수성 매질은 1가 금속 이온의 카복실산염을 포함하지 않고, 카복실산은 6개 내지 30개의 탄소 원자, 바람직하게는 8개 내지 24개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 12개 내지 18개의 탄소 원자를 가지는 것으로부터 선택된다. 일 실시형태에서, 이러한 카복실산은 모노카복실산으로부터 선택된다. 또 다른 실시형태에서, 이러한 카복실산은 포화 모노카복실산, 예컨대 팔미트산 또는 스테아르산으로부터 선택된다.
- [0075] 또 다른 실시형태에서, 수성 매질은
- [0076]
 - 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 유기 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 다가 금속 이온의 탄산염을, 또는 또 다른 실시형태에서,

- [0077] • 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 유기 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 탄산마그네슘 및 탄산칼슘을,
- [0078] 0 내지 5,000ppm, 바람직하게는 0 내지 2,000ppm, 더 바람직하게는 10 내지 1,000ppm, 훨씬 더 바람직하게는 50 내지 800ppm, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 100 내지 600ppm 포함한다.
- [0079] 또 다른 실시형태에서, 수성 매질은
- [0080] • 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 유기 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 다가 금속 이온의 탄산염을, 또는 또 다른 실시형태에서,
- [0081] • 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 유기 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 탄산마그네슘 및 탄산칼슘을,
- [0082] 550ppm 이하, 바람직하게는 400ppm 이하, 더 바람직하게는 300ppm 이하, 훨씬 더 바람직하게는 250ppm 이하, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 150ppm 이하, 또 다른 더욱 훨씬 더 바람직한 실시형태에서 100ppm 이하 포함한다.
- [0083] 훨씬 또 다른 실시형태에서, 수성 매질은
- [0084] • 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 유기 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 다가 금속 이온의 탄산염을, 또는 또 다른 실시형태에서,
- [0085] • 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 유기 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 탄산마그네슘 및 탄산칼슘을,
- [0086] 70ppm 이하, 바람직하게는 50ppm 이하, 더 바람직하게는 30ppm 이하, 훨씬 더 바람직하게는 20ppm 이하, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 10ppm 이하 포함한다.
- [0087] 다가 금속 이온의 탄산염은 특히 탄산마그네슘 및 탄산칼슘이다.
- [0088] 용어 다가 금속 이온은 특히 2가 알칼리 토금속 이온, 예컨대 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨, 바람직하게는 마그네슘 및 칼슘, 13족의 3가 금속 이온, 예컨대 알루미늄, 3족 내지 12족의 다가 금속 이온, 특히 아연의 2가 금속 이온을 포함한다.
- [0089] 용어 1가 금속 이온은 특히 알칼리 금속 이온, 예컨대 리튬, 나트륨 및 칼륨을 포함한다.
- [0090] 또 다른 실시형태에서, 수성 매질은, 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 500ppm 이하, 바람직하게는 200ppm 이하, 더 바람직하게는 100ppm 이하, 훨씬 더 바람직하게는 50ppm 이하, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 20ppm 이하, 또 다른 더욱 훨씬 더 바람직한 실시형태에서 0의 층상 광물, 예컨대 활석을 포함한다.
- [0091] 또 다른 실시형태에서, 수성 매질은 500ppm 이하, 바람직하게는 200ppm 이하, 더 바람직하게는 100ppm 이하, 훨씬 더 바람직하게는 20ppm 이하, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 10ppm 이하, 또 다른 더욱 훨씬 더 바람직한 실시형태에서 5ppm 이하, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 0의, 단계 c)에 정의된 LCST 화합물 이외의, 분산제, 유화제 또는 응결방지제를 포함한다.
- [0092] 용어 "복수"는 적어도 2, 바람직하게는 적어도 20, 더 바람직하게는 적어도 100의 정수를 의미한다.
- [0093] 일 실시형태에서, 표현 "내부에 현탁된 복수의 공중합체 입자를 포함하는 수성 슬러리"는 내부에 현탁된 1리터당 적어도 10개의 별개의 입자, 바람직하게는 1리터당 적어도 20개의 별개의 입자, 더 바람직하게는 1리터당 적어도 50개의 별개의 입자, 훨씬 더 바람직하게는 1리터당 적어도 100개의 별개의 입자를 가지는 슬러리를 의미한다.
- [0094] 용어 공중합체 입자는, 바람직한 실시형태에서 0.05mm 내지 25mm, 더 바람직하게는 0.1 내지 20mm의 입자 크기를 가지는, 임의의 형태 및 점조도의 별개의 입자를 의미한다.
- [0095] 일 실시형태에서, 고무 입자의 중량 평균 입자 크기는 0.3 내지 10.0mm이다.
- [0096] 본 발명에 따라 형성된 공중합체 입자가 유기 회석제 및/또는 잔류 단량체를 여전히 함유할 수 있고, 공중합체 입자 내에 캡슐화된 물을 추가로 함유할 수 있다는 것이 당해 분야의 당업자에게 명확하다. 일 실시형태에서,

공중합체 입자는, 유기 희석제, 단량체 및 공중합체의 합으로 계산될 때, 90중량% 이상, 바람직하게는 93중량% 이상, 더 바람직하게는 94중량% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 96중량% 이상의 공중합체를 포함한다.

- [0097] 상기 언급된 바대로, 공중합체 입자는 대개 문헌에서 크럼이라 칭해진다. 통상적으로, 공중합체 입자 또는 크럼은 비균일한 형상 및/또는 기하구조를 가진다.
- [0098] 용어 수성 매질은 80중량% 이상의 물, 바람직하게는 90중량% 또는 80중량% 초과, 훨씬 더 바람직하게는 95중량% 이상, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 99중량% 이상의 물을 포함하는 매질을 의미한다.
- [0099] 100중량%에 대한 나머지는 LCST 화합물을 포함하고,
- [0100]
 - 상기 정의된 바와 같은 비-LCST 화합물,
- [0101]
 - LCST 화합물도 아니고 상기 정의된 바와 같은 비-LCST 화합물도 아닌, 화합물 및 염,
- [0102]
 - 수성 매질 중에 용해 가능한 정도의 유기 희석제의 균으로부터 선택된 화합물을 추가로 포함할 수 있고,
- [0103]
 - 여기서, 연장된 유효 기간의 생성물은 원하는 항산화제 및/또는 안정화제이다.
- [0104] 일 실시형태에서, 수성 매질은, 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 1 내지 2,000ppm, 바람직하게는 50 내지 1,000ppm, 더 바람직하게는 80 내지 500ppm의 항산화제를 포함한다.
- [0105] 매우 높은 순도의 생성물을 얻기를 원하는 경우, 수성 매질을 제조하기 위해 사용된 물은 표준 절차, 예컨대 이온 교환, 막 여과 기법, 예컨대 역삼투 등에 의해 탈염된다.
- [0106] 통상적으로, 8.0 이하의 독일 경도 정도(° dH), 바람직하게는 6.0° dH 이하, 더 바람직하게는 3.75° dH 이하, 훨씬 더 바람직하게는 3.00° dH 이하의 정도를 가지는 물의 적용이 충분하다.
- [0107] 일 실시형태에서, 물은 온도에 따라 0.1 내지 2중량%, 바람직하게는 0.5 내지 1중량%의 LCST-화합물 농도를 가지는, 슬러리 또는 용액인, 농축물을 얻기 위해 적어도 1종의 LCST와 혼합된다. 이후, 이 농축물은 용기로 계량되고, 용기에서 더 많은 물에 의해 희석되고, 여기서 단계 c)는 원하는 농도로 수행된다.
- [0108] 바람직하게는, 농축물은 용액이고, 0 내지 35°C, 바람직하게는 10 내지 30°C의 온도를 가지는 용기로 계량된다.
- [0109] 달리 언급되지 않은 한, ppm은 중량.-ppm을 의미한다.
- [0110] 수성 매질은 항산화제 및 안정화제를 추가로 함유할 수 있다:
- [0111] 항산화제 및 안정화제는 2,6-다이-tert.-부틸-4-메틸-페놀(BHT) 및 펜타에리스톨-테트라키스-[3-(3,5-다이-tert.-부틸-4-하이드록시페닐)-프로판산(또한 이르가녹스(Irganox)(등록상표) 1010으로 공지됨), 옥타데실 3,5-다이(tert)-부틸-4-하이드록시하이드로신나메이트(또한 이르가녹스(등록상표) 1076으로 공지됨), tert-부틸-4-하이드록시 아니솔(BHA), 2-(1,1-다이메틸)-1,4-벤젠다이올(TBHQ), 트리스(2,4-다이-tert-부틸페닐)포스페이트(이르가포스(Irgafos)(등록상표) 168), 다이옥틸다이페닐아민(스탈라이트(Stalite)(등록상표) S), p-크레솔의 부틸화 생성물 및 다이사이클로펜타다이엔(윙스테이(Wingstay)), 및 다른 페놀 항산화제 및 장애 아민 광 안정화제를 포함한다.
- [0112] 적합한 항산화제는 일반적으로 2,4,6-트라이-tert-부틸페놀, 2,4,6 트라이-아이소부틸페놀, 2-tert-부틸-4,6-다이메틸페놀, 2,4-다이부틸-6-에틸페놀, 2,4-다이메틸-6-tert-부틸페놀, 2,6-다이-tert-부틸하이드록시톨루올(BHT), 2,6-다이-tert-부틸-4-에틸페놀, 2,6-다이-tert-부틸-4-n-부틸페놀, 2,6-다이-tert-부틸-4-아이소-부틸페놀, 2,6-다이사이클로펜틸-4-메틸페놀, 4-tert-부틸-2,6-다이메틸페놀, 4-tert-부틸-2,6-다이사이클로펜틸페놀, 4-tert-부틸-2,6-다이아이소프로필페놀, 4,6-다이-tert-부틸-2-메틸페놀, 6-tert-부틸-2,4-다이메틸페놀, 2,6-다이-tert-부틸-3-메틸페놀, 4-하이드록시메틸-2,6-다이-tert-부틸페놀, 2,6-다이-tert-부틸-4-페닐페놀 및 2,6-다이옥타데실-4-메틸페놀, 2,2'-에틸리덴-비스[4,6-다이-tert.-부틸페놀], 2,2'-에틸리덴-비스[6-tert.-부틸-4-아이소부틸페놀], 2,2'-아이소부틸리덴-비스[4,6-다이메틸-페놀], 2,2'-메틸렌-비스[4,6-다이-tert.-부틸페놀], 2,2'-메틸렌-비스[4-메틸-6-(α -메틸사이클로헥실)페놀], 2,2'-메틸렌-비스[4-메틸-6-사이클로헥실페놀], 2,2'-메틸렌-비스[4-메틸-6-노닐페놀], 2,2'-메틸렌-비스[6-(α , α' -다이메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌-비스[6-(α -메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌-비스[6-사이클로헥실-4-메틸페놀], 2,2'-메틸렌-비스[6-tert.-부틸-4-에틸페놀], 2,2'-메틸렌-비스[6-tert.-부틸-4-메틸페놀], 4,4'-부틸리덴-비스[2-tert.-부틸-5-메틸페놀], 4,4'-메틸렌-비스[2,6-다이-tert.-부틸페놀], 4,4'-메틸렌-비스[6-tert.-부틸-2-메틸페놀], 4,4'-아

이소프로필리텐-다이페놀, 4,4'-데실리텐-비스페놀, 4,4'-도데실리텐-비스페놀, 4,4'-(1-메틸옥틸리텐)비스페놀, 4,4'-사이클로헥실리텐-비스(2-메틸페놀), 4,4'-사이클로헥실리텐비스페놀, 및 펜타에리스롤-테트라키스-[3-(3,5-다이-tert.-부틸-4-하이드록시페닐)-프로판산(또한 이르가녹스(등록상표) 1010으로 공지됨)]을 포함한다.

[0113] 일 실시형태에서, 공중합체의 중량 평균 분자량은 100 내지 1000kg/mol의 범위, 바람직하게는 250 내지 800kg/mol의 범위, 더 바람직하게는 300 내지 650kg/mol의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 350 내지 600kg/mol의 범위, 더욱 더 바람직하게는 375 내지 550kg/mol의 범위, 가장 바람직하게는 400 내지 500kg/mol의 범위이다. 분자량은 달리 언급되지 않은 한 폴리스타이렌 분자량 표준품을 사용하여 테트라하이드로퓨란(THF) 용액 중의 겔 투과 크로마토그래피를 이용하여 얻어진다.

[0114] 일 실시형태에서, 본 발명에 따른 공중합체의 다분산도는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정되는 것처럼 중량 평균 분자량 대 수 평균 분자량의 비율에 의해 측정될 때 1.8 내지 4.2의 범위이다.

[0115] 공중합체는 예를 들어 통상적으로 적어도 10(125°C에서의 ML 1 + 8, ASTM D 1646), 바람직하게는 10 내지 80, 더 바람직하게는 20 내지 80, 훨씬 더 바람직하게는 25 내지 60(125°C에서의 ML 1 + 8, ASTM D 1646)의 무니 점도(Mooney viscosity)를 가진다.

[0116] 단량체

[0117] 단계 a)에서, 유기 희석제, 및 적어도 2종의 단량체를 포함하는 반응 매질이 제공되고, 여기서 적어도 1종의 단량체는 아이소올레핀이고, 적어도 1종의 단량체는 멀티올레핀이다.

[0118] 본 명세서에 사용된 바대로, 용어 아이소올레핀은 1개의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 화합물을 의미하고, 여기서 이중 결합의 1개의 탄소 원자는 2개의 알킬기에 의해 치환되고, 다른 탄소 원자는 2개의 수소 원자 또는 1개의 수소 원자와 1개의 알킬기에 의해 치환된다.

[0119] 적합한 아이소올레핀의 예는 4개 내지 16개의 탄소 원자, 바람직하게는 4개 내지 7개의 탄소 원자를 가지는 아이소올레핀 단량체, 예컨대 아이소뷰텐, 2-메틸-1-뷰텐, 3-메틸-1-뷰텐, 2-메틸-2-뷰텐을 포함한다. 바람직한 아이소올레핀은 아이소뷰텐이다.

[0120] 본 명세서에 사용된 바대로, 용어 멀티올레핀은, 공액된 또는 비공액된, 1개 초과와 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 화합물을 의미한다.

[0121] 적합한 멀티올레핀의 예는 아이소프렌, 뷰타다이엔, 2-메틸뷰타다이엔, 2,4-다이메틸뷰타다이엔, 피퍼릴린, 3-메틸-1,3-펜타다이엔, 2,4-헥사다이엔, 2-네오펜틸뷰타다이엔, 2-메틸-1,5-헥사다이엔, 2,5-다이메틸-2,4-헥사다이엔, 2-메틸-1,4-펜타다이엔, 4-뷰틸-1,3-펜타다이엔, 2,3-다이메틸-1,3-펜타다이엔, 2,3-다이뷰틸-1,3-펜타다이엔, 2-에틸-1,3-펜타다이엔, 2-에틸-1,3-뷰타다이엔, 2-메틸-1,6-헵타다이엔, 사이클로펜타다이엔, 메틸사이클로펜타다이엔, 사이클로헥사다이엔 및 1-비닐-사이클로헥사다이엔을 포함한다.

[0122] 바람직한 멀티올레핀은 아이소프렌 및 뷰타다이엔이다. 아이소프렌이 특히 바람직하다.

[0123] 공중합체는 아이소올레핀도 아니고 멀티올레핀도 아닌 추가의 올레핀을 추가로 포함할 수 있다.

[0124] 이러한 적합한 올레핀의 예는 β-피넨, 스타이렌, 다이비닐벤젠, 다이아이소프로페닐벤젠 o-, m- 및 p-알킬스타이렌, 예컨대 o-, m- 및 p-메틸-스타이렌을 포함한다.

[0125] 일 실시형태에서, 단계 a)에서 사용된 단량체는, 사용된 모든 단량체의 중량 합에 기초하여, 중량 기준으로 80 중량% 내지 99.5중량%, 바람직하게는 85중량% 내지 98.0중량%, 더 바람직하게는 85중량% 내지 96.5중량%, 훨씬 더 바람직하게는 85중량% 내지 95.0중량%의 범위의 적어도 1종의 아이소올레핀 단량체 및 중량 기준으로 0.5중량% 내지 20중량%, 바람직하게는 2.0중량% 내지 15중량%, 더 바람직하게는 3.5중량% 내지 15중량%, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 5.0중량% 내지 15중량%의 범위의 적어도 1종의 멀티올레핀 단량체를 포함할 수 있다.

[0126] 또 다른 실시형태에서, 단량체 혼합물은, 사용된 모든 단량체의 중량 합에 기초하여, 중량 기준으로 90중량% 내지 95중량%의 범위의 적어도 1종의 아이소올레핀 단량체 및 5중량% 내지 10중량%의 범위의 멀티올레핀 단량체를 포함한다. 더욱 더 바람직하게는, 단량체 혼합물은, 사용된 모든 단량체의 중량 합에 기초하여, 중량 기준으로 92중량% 내지 94중량%의 범위의 적어도 1종의 아이소올레핀 단량체 및 6중량% 내지 8중량%의 범위의 적어도 1종의 멀티올레핀 단량체를 포함한다. 아이소올레핀은 바람직하게는 아이소뷰텐이고, 멀티올레핀은 바람직하게는 아이소프렌이다.

- [0127] 본 발명에 따라 제조된 공중합체의 멀티올레핀 함량은, 특히 아이소부텐 및 아이소프렌이 사용될 때, 통상적으로 0.1mol% 이상, 바람직하게는 0.1mol% 내지 15mol%, 또 다른 실시형태에서 0.5mol% 이상, 바람직하게는 0.5mol% 내지 10mol%, 또 다른 실시형태에서 0.7mol% 이상, 바람직하게는 0.7 내지 8.5mol%, 특히 0.8 내지 1.5mol%, 또는 1.5 내지 2.5mol%, 또는 2.5 내지 4.5mol%, 또는 4.5 내지 8.5mol%이다.
- [0128] 또 다른 실시형태에서, 본 발명에 따라 제조된 공중합체의 멀티올레핀 함량은, 특히 아이소부텐 및 아이소프렌이 사용될 때, 0.001mol% 이상, 바람직하게는 0.001mol% 내지 3mol%이다.
- [0129] 단량체는 0.01중량% 내지 80중량%, 바람직하게는 0.1중량% 내지 65중량%, 더 바람직하게는 10.0중량% 내지 65.0중량%, 훨씬 더 바람직하게는 25.0중량% 내지 65.0중량%, 또 다른 실시형태에서 10.0중량% 내지 40.0중량%의 양으로 반응 매질 중에 존재할 수 있다.
- [0130] 일 실시형태에서, 단량체는 특히 단계 d)로부터 회수될 때 단계 a)에서 사용 전에 정제된다. 단량체의 정제는 적합한 분자체 또는 알루미늄계 흡착제 물질을 함유하는 흡착제 칼럼을 통해 통과함으로써 수행될 수 있다. 중합 반응에 의한 간섭을 최소화하기 위해, 반응에 독으로서 작용하는 물 및 물질, 예컨대 알코올 및 다른 유기 산소화물(oxygenate)의 전체 농도는 중량 기준으로 바람직하게는 대략 10백만분을 미만으로 감소한다.
- [0131] 유기 회석제
- [0132] 용어 유기 회석제는 반응 조건 하에 액체인 유기 화학물질을 회석하거나 용해시키는 것을 포함한다. 개시제 시스템의 성분 또는 단량체와 반응하지 않거나 임의의 상당한 정도로 반응하지 않는 임의의 적합한 유기 회석제를 사용할 수 있다.
- [0133] 그러나, 당해 분야의 당업자는 개시제 시스템의 성분 또는 단량체와 회석제 사이의 상호작용을 알고 있다.
- [0134] 부가적으로, 용어 유기 회석제는 적어도 2종의 회석제의 혼합물을 포함한다.
- [0135] 유기 회석제의 예는 하이드로클로로카본(들), 예컨대 염화메틸, 염화메틸렌 또는 염화에틸을 포함한다.
- [0136] 유기 회석제의 추가의 예는 $C_xH_yF_z$ 의 화학식(여기서, x는 1 내지 40, 대안적으로 1 내지 30, 대안적으로 1 내지 20, 대안적으로 1 내지 10, 대안적으로 1 내지 6, 대안적으로 2 내지 20, 대안적으로 3 내지 10, 대안적으로 3 내지 6, 가장 바람직하게는 1 내지 3의 정수이고, y 및 z는 정수이고 적어도 1임)로 표시되는 하이드로플루오로카본을 포함한다.
- [0137] 일 실시형태에서, 하이드로플루오로카본(들)은 포화 하이드로플루오로카본, 예컨대 플루오로메탄; 다이플루오로메탄; 트라이플루오로메탄; 플루오로에탄; 1,1-다이플루오로에탄; 1,2-다이플루오로에탄; 1,1,1-트라이플루오로에탄; 1,1-,2-트라이플루오로에탄; 1,1,2,2-테트라플루오로에탄; 1,1,1,2,2-펜타플루오로에탄; 1-플루오로프로판; 2-플루오로프로판; 1,1-다이플루오로프로판; 1,2-다이플루오로프로판; 1,3-다이플루오로프로판; 2,2-다이플루오로프로판; 1,1,1-트라이플루오로프로판; 1,1,2-트라이플루오로프로판; 1,1,3-트라이플루오로프로판; 1,2,2-트라이플루오로프로판; 1,2,3-트라이플루오로프로판; 1,1,1,2-테트라플루오로프로판; 1,1,1,3-테트라플루오로프로판; 1,1,2,2-테트라플루오로프로판; 1,1,2,3-테트라플루오로프로판; 1,1,3,3-테트라플루오로프로판; 1,2,2,3-테트라플루오로프로판; 1,1,1,2,2-펜타플루오로프로판; 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판; 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판; 1,1,2,2,3-펜타플루오로프로판; 1,1,2,3,3-펜타플루오로프로판; 1,1,1,2,2,3-헥사플루오로프로판; 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로프로판; 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판; 1,1,1,2,2,3,3-헵타플루오로프로판; 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판; 1-플루오로부탄; 2-플루오로부탄; 1,1-다이플루오로부탄; 1,2-다이플루오로부탄; 1,3-다이플루오로부탄; 1,4-다이플루오로부탄; 2,2-다이플루오로부탄; 2,3-다이플루오로부탄; 1,1,1-트라이플루오로부탄; 1,1,2-트라이플루오로부탄; 1,1,3-트라이플루오로부탄; 1,1,4-트라이플루오로부탄; 1,2,2-트라이플루오로부탄; 1,2,3-트라이플루오로부탄; 1,3,3-트라이플루오로부탄; 2,2,3-트라이플루오로부탄; 1,1,1,2-테트라플루오로부탄; 1,1,1,3-테트라플루오로부탄; 1,1,1,4-테트라플루오로부탄; 1,1,2,2-테트라플루오로부탄; 1,1,2,3-테트라플루오로부탄; 1,1,2,4-테트라플루오로부탄; 1,1,3,3-테트라플루오로부탄; 1,1,3,4-테트라플루오로부탄; 1,1,4,4-테트라플루오로부탄; 1,2,2,3-테트라플루오로부탄; 1,2,2,4-테트라플루오로부탄; 1,2,3,3-테트라플루오로부탄; 1,2,3,4-테트라플루오로부탄; 2,2,3,3-테트라플루오로부탄; 1,1,1,2,2-펜타플루오로부탄; 1,1,1,2,3-펜타플루오로부탄; 1,1,1,2,4-펜타플루오로부탄; 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄; 1,1,1,3,4-펜타플루오로부탄; 1,1,1,4,4-펜타플루오로부탄; 1,1,2,2,3-펜타플루오로부탄; 1,1,2,2,4-펜타플루오로부탄; 1,1,2,3,3-펜타플루오로부탄; 1,1,2,4,4-펜타플루오로부탄; 1,1,3,3,4-펜타플루오로부탄; 1,2,2,3,3-펜타플루오로부탄; 1,2,2,3,4-펜타플루오로부탄; 1,1,1,2,2,3-헥사플루오로부탄; 1,1,1,2,2,4-헥사플루오로부탄;

1,1,1,2,3,3-헥사플루오로부탄, 1,1,1,2,3,4-헥사플루오로부탄; 1,1,1,2,4,4-헥사플루오로부탄; 1,1,1,3,3,4-헥사플루오로부탄; 1,1,1,3,4,4-헥사플루오로부탄; 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로부탄; 1,1,2,2,3,4-헥사플루오로부탄; 1,1,2,2,4,4-헥사플루오로부탄; 1,1,2,3,3,4-헥사플루오로부탄; 1,1,2,3,4,4-헥사플루오로부탄; 1,2,2,3,3,4-헥사플루오로부탄; 1,1,1,2,2,3,3-헵타플루오로부탄; 1,1,1,2,2,4,4-헵타플루오로부탄; 1,1,1,2,2,3,4-헵타플루오로부탄; 1,1,1,2,3,3,4-헵타플루오로부탄; 1,1,1,2,3,4,4-헵타플루오로부탄; 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로부탄; 1,1,1,3,3,4,4-헵타플루오로부탄; 1,1,1,2,2,3,3,4-옥타플루오로부탄; 1,1,1,2,2,3,4,4-옥타플루오로부탄; 1,1,1,2,3,3,4,4-옥타플루오로부탄; 1,1,1,2,2,4,4,4-옥타플루오로부탄; 1,1,1,2,3,4,4,4-옥타플루오로부탄; 1,1,1,2,2,3,3,4,4-노나플루오로부탄; 1,1,1,2,2,3,4,4,4-노나플루오로부탄; 1-플루오로-2-메틸프로판; 1,1-다이플루오로-2-메틸프로판; 1,3-다이플루오로-2-메틸프로판; 1,1,1-트라이플루오로-2-메틸프로판; 1,1,3-트라이플루오로-2-메틸프로판; 1,3-다이플루오로-2-(플루오로메틸)프로판; 1,1,1,3-테트라플루오로-2-메틸프로판; 1,1,3,3-테트라플루오로-2-메틸프로판; 1,1,3-트라이플루오로-2-(플루오로메틸)프로판; 1,1,1,3,3-펜타플루오로-2-메틸프로판; 1,1,3,3-테트라플루오로-2-(플루오로메틸)프로판; 1,1,1,3-테트라플루오로-2-(플루오로메틸)프로판; 플루오로사이클로부탄; 1,1-다이플루오로사이클로부탄; 1,2-다이플루오로사이클로부탄; 1,3-다이플루오로사이클로부탄; 1,1,2-트라이플루오로사이클로부탄; 1,1,3-트라이플루오로사이클로부탄; 1,2,3-트라이플루오로사이클로부탄; 1,1,2,2-테트라플루오로사이클로부탄; 1,1,3,3-테트라플루오로사이클로부탄; 1,1,2,2,3-펜타플루오로사이클로부탄; 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로사이클로부탄; 1,1,2,2,3,4-헥사플루오로사이클로부탄; 1,1,2,2,3,3,4-헥사플루오로사이클로부탄; 1,1,2,2,3,3,4-헵타플루오로사이클로부탄으로 이루어진 군으로부터 선택된다;

[0138] 특히 바람직한 HFC는 다이플루오로메탄, 트라이플루오로메탄, 1,1-다이플루오로에탄, 1,1,1-트라이플루오로에탄, 플루오로메탄 및 1,1,1,2-테트라플루오로에탄을 포함한다.

[0139] 추가의 일 실시형태에서, 하이드로플루오로카본(들)은 불포화 하이드로플루오로카본, 예컨대 비닐 플루오라이드; 1,2-다이플루오로에텐; 1,1,2-트라이플루오로에텐; 1-플루오로프로펜, 1,1-다이플루오로프로펜; 1,2-다이플루오로프로펜; 1,3-다이플루오로프로펜; 2,3-다이플루오로프로펜; 3,3-다이플루오로프로펜; 1,1,2-트라이플루오로프로펜; 1,1,3-트라이플루오로프로펜; 1,2,3-트라이플루오로프로펜; 1,3,3-트라이플루오로프로펜; 2,3,3-트라이플루오로프로펜; 3,3,3-트라이플루오로프로펜; 2,3,3,3-테트라플루오로-1-프로펜; 1-플루오로-1-뷰텐; 2-플루오로-1-뷰텐; 3-플루오로-1-뷰텐; 4-플루오로-1-뷰텐; 1,1-다이플루오로-1-뷰텐; 1,2-다이플루오로-1-뷰텐; 1,3-다이플루오로-1-뷰텐; 1,4-다이플루오로-1-뷰텐; 2,3-다이플루오로-1-뷰텐; 2,4-다이플루오로-1-뷰텐; 3,3-다이플루오로-1-뷰텐; 3,4-다이플루오로-1-뷰텐; 4,4-다이플루오로-1-뷰텐; 1,1,2-트라이플루오로-1-뷰텐; 1,1,3-트라이플루오로-1-뷰텐; 1,1,4-트라이플루오로-1-뷰텐; 1,2,3-트라이플루오로-1-뷰텐; 1,2,4-트라이플루오로-1-뷰텐; 1,3,3-트라이플루오로-1-뷰텐; 1,3,4-트라이플루오로-1-뷰텐; 1,4,4-트라이플루오로-1-뷰텐; 2,3,3-트라이플루오로-1-뷰텐; 2,3,4-트라이플루오로-1-뷰텐; 2,4,4-트라이플루오로-1-뷰텐; 3,3,4-트라이플루오로-1-뷰텐; 3,4,4-트라이플루오로-1-뷰텐; 4,4,4-트라이플루오로-1-뷰텐; 1,1,2,3-테트라플루오로-1-뷰텐; 1,1,2,4-테트라플루오로-1-뷰텐; 1,1,3,3-테트라플루오로-1-뷰텐; 1,1,3,4-테트라플루오로-1-뷰텐; 1,1,4,4-테트라플루오로-1-뷰텐; 1,2,3,3-테트라플루오로-1-뷰텐; 1,2,3,4-테트라플루오로-1-뷰텐; 1,2,4,4-테트라플루오로-1-뷰텐; 1,3,3,4-테트라플루오로-1-뷰텐; 1,3,4,4-테트라플루오로-1-뷰텐; 1,4,4,4-테트라플루오로-1-뷰텐; 2,3,3,4-테트라플루오로-1-뷰텐; 2,3,4,4-테트라플루오로-1-뷰텐; 2,4,4,4-테트라플루오로-1-뷰텐; 3,3,4,4-테트라플루오로-1-뷰텐; 3,4,4,4-테트라플루오로-1-뷰텐; 1,1,2,3,3-펜타플루오로-1-뷰텐; 1,1,2,3,4-펜타플루오로-1-뷰텐; 1,1,2,4,4-펜타플루오로-1-뷰텐; 1,1,3,3,4-펜타플루오로-1-뷰텐; 1,1,3,4,4-펜타플루오로-1-뷰텐; 1,1,3,4,4-펜타플루오로-1-뷰텐; 1,1,4,4,4-펜타플루오로-1-뷰텐; 1,2,3,3,4-펜타플루오로-1-뷰텐; 1,2,3,4,4-펜타플루오로-1-뷰텐; 1,2,4,4,4-펜타플루오로-1-뷰텐; 2,3,3,4,4-펜타플루오로-1-뷰텐; 2,3,4,4,4-펜타플루오로-1-뷰텐; 3,3,4,4,4-펜타플루오로-1-뷰텐; 1,1,2,3,3,4-헥사플루오로-1-뷰텐; 1,1,2,3,4,4-헥사플루오로-1-뷰텐; 1,1,2,4,4,4-헥사플루오로-1-뷰텐; 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-뷰텐; 1,2,3,4,4,4-헥사플루오로-1-뷰텐; 2,3,3,4,4,4-헥사플루오로-1-뷰텐; 1,1,2,3,3,4,4-헵타플루오로-1-뷰텐; 1,1,2,3,4,4,4-헵타플루오로-1-뷰텐; 1,1,3,3,4,4,4-헵타플루오로-1-뷰텐; 1,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로-1-뷰텐; 1-플루오로-2-뷰텐; 2-플루오로-2-뷰텐; 1,1-다이플루오로-2-뷰텐; 1,2-다이플루오로-2-뷰텐; 1,3-다이플루오로-2-뷰텐; 1,4-다이플루오로-2-뷰텐; 2,3-다이플루오로-2-뷰텐; 1,1,1-트라이플루오로-2-뷰텐; 1,1,2-트라이플루오로-2-뷰텐; 1,1,3-트라이플루오로-2-뷰텐; 1,1,4-트라이플루오로-2-뷰텐; 1,2,3-트라이플루오로-2-뷰텐; 1,2,4-트라이플루오로-2-뷰텐; 1,1,1,2-테트라플루오로-2-뷰텐; 1,1,1,3-테트라플루오로-2-뷰텐; 1,1,1,4-테트라플루오로-2-뷰텐; 1,1,2,3-테트라플루오로-2-뷰텐; 1,1,2,4-테트라플루오로-2-뷰텐; 1,2,3,4-테트라플루오로-2-뷰텐; 1,1,1,2,3-펜타플루오로-2-뷰텐; 1,1,1,2,4-펜타플루오로-2-뷰텐; 1,1,1,3,4-펜타플루오로-2-뷰텐; 1,1,1,4,4-펜타플루오로-2-뷰텐; 1,1,2,3,4-펜타플루오로-2-뷰텐;

1,1,2,4,4-펜타플루오로-2-뷰텐; 1,1,1,2,3,4-헥사플루오로-2-뷰텐; 1,1,1,2,4,4-헥사플루오로-2-뷰텐; 1,1,1,3,4,4-헥사플루오로-2-뷰텐; 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-뷰텐; 1,1,2,3,4,4-헥사플루오로-2-뷰텐; 1,1,1,2,3,4,4-헵타플루오로-2-뷰텐; 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-뷰텐; 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0140] 유기 희석제의 추가의 예는 하이드로클로로플루오로카본을 포함한다.

[0141] 유기 희석제의 추가의 예는 탄화수소, 바람직하게는 알칸을 포함하고, 이것은 추가의 바람직한 실시형태에서 프로판, 아이소뷰탄, 펜탄, 메틸사이클로펜탄, 아이소헥산, 2-메틸펜탄, 3-메틸펜탄, 2-메틸뷰탄, 2,2-다이메틸뷰탄, 2,3-다이메틸뷰탄, 2-메틸헥산, 3-메틸헥산, 3-에틸펜탄, 2,2-다이메틸펜탄, 2,3-다이메틸펜탄, 2,4-다이메틸펜탄, 3,3-다이메틸펜탄, 2-메틸헵탄, 3-에틸헥산, 2,5-다이메틸헥산, 2,2,4-트라이메틸펜탄, 옥탄, 헵탄, 뷰탄, 에탄, 메탄, 노난, 데칸, 도데칸, 운데칸, 헥산, 메틸 사이클로헥산, 사이클로프로판, 사이클로뷰탄, 사이클로펜탄, 메틸사이클로펜탄, 1,1-다이메틸사이클로펜탄, 시스-1,2-다이메틸사이클로펜탄, 트랜스-1,2-다이메틸사이클로펜탄, 트랜스-1,3-다이메틸사이클로펜탄, 에틸사이클로펜탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산으로 이루어진 군으로부터 선택된 것이다.

[0142] 탄화수소 희석제의 추가의 예는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 오르토-자일렌, 파라-자일렌 및 메타-자일렌을 포함한다.

[0143] 적합한 유기 희석제는 하이드로클로로카본, 하이드로플루오로카본, 하이드로클로로플루오로카본 및 탄화수소의 군으로부터 선택된 적어도 2종의 화합물의 혼합물을 추가로 포함한다. 특정 조합은 하이드로클로로카본과 하이드로플루오로카본의 혼합물, 예컨대 염화메틸과 1,1,1,2-테트라플루오로에탄의 혼합물, 특히 40 내지 60용적%의 염화메틸과 40 내지 60용적%의 1,1,1,2-테트라플루오로에탄의 것(여기서, 상기 언급된 2종의 희석제는 합쳐져서 전체 희석제 중 90 내지 100용적%, 바람직하게는 95 내지 100용적%이고, 100용적%에 대한 가능한 나머지는 다른 할로겐화 탄화수소를 포함함); 또는 염화메틸과 적어도 1종의 알칸의 혼합물 또는 알칸들의 혼합물, 예컨대 1013hPa의 압력에서 -5°C 내지 100°C 또는 또 다른 실시형태에서 35°C 내지 85°C의 비점을 가지는 알칸을 적어도 90중량%, 바람직하게는 95중량% 포함하는 혼합물을 포함한다. 또 다른 실시형태에서, 적어도 99.9중량%, 바람직하게는 100중량%의 알칸은 1013hPa의 압력에서 100°C 이하, 바람직하게는 35°C 내지 100°C의 범위, 더 바람직하게는 90°C 이하, 훨씬 더 바람직하게는 35°C 내지 90°C의 범위의 비점을 가진다.

[0144] 단계 b)에 의도되는 중합의 성질에 따라, 유기 희석제는 슬러리 중합 또는 용액 중합을 허용하도록 선택된다.

[0145] 개시제 시스템

[0146] 단계 b)에서 반응 매질 내의 단량체는 개시제 시스템의 존재 하에 중합되어 공중합체, 유기 희석제 및 임의로 잔류 단량체를 포함하는 매질을 형성한다.

[0147] 개시제 시스템은 적어도 1종의 루이스 산 및 개시제를 포함한다.

[0148] 루이스 산

[0149] 적합한 루이스 산은 화학식 MX_3 (여기서, M은 13족 원소이고, X는 할로젠임)으로 표시되는 화합물을 포함한다. 이러한 화합물의 예는 알루미늄 트라이클로라이드, 알루미늄 트라이브로마이드, 붕소 트라이클로라이드, 붕소 트라이브로마이드, 갈륨 트라이클로라이드 및 인듐 트라이플루오라이드를 포함하고, 알루미늄 트라이클로라이드가 바람직하다.

[0150] 추가의 적합한 루이스 산은 화학식 $MR_{(m)}X_{(3-m)}$ (여기서, M은 13족 원소이고, X는 할로젠이며, R은 C_1-C_{12} 알킬, C_6-C_{10} 아릴, C_7-C_{14} 아릴알킬 및 C_7-C_{14} 알킬아릴 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 탄화수소 라디칼이고; m은 1 또는 2임)로 표시된 화합물을 포함한다. X는 또한 아지드, 아이소시아아네이트, 티오시아아네이트, 아이소티오시아아네이트 또는 사이아나이드일 수 있다.

[0151] 이러한 화합물의 예는 메틸 알루미늄 다이브로마이드, 메틸 알루미늄 다이클로라이드, 에틸 알루미늄 다이브로마이드, 에틸 알루미늄 다이클로라이드, 뷰틸 알루미늄 다이브로마이드, 뷰틸 알루미늄 다이클로라이드, 다이메틸 알루미늄 브로마이드, 다이메틸 염화알루미늄, 다이에틸 알루미늄 브로마이드, 다이에틸 염화알루미늄, 다이뷰틸 알루미늄 브로마이드, 다이뷰틸 염화알루미늄, 메틸 알루미늄 세스퀴브로마이드, 메틸 알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸 알루미늄 세스퀴브로마이드, 에틸 알루미늄 세스퀴클로라이드 및 임의의 이들의 혼합물을 포함한다. 다이에틸 염화알루미늄(Et_2AlCl 또는 DEAC), 에틸 알루미늄 세스퀴클로라이드($Et_{1.5}AlCl_{1.5}$ 또는 EASC), 에

틸 알루미늄 다이클로라이드(EtAlCl_2 또는 EADC), 디에틸 알루미늄 브로마이드(Et_2AlBr 또는 DEAB), 에틸 알루미늄 세스퀴브로마이드($\text{Et}_{1.5}\text{AlBr}_{1.5}$ 또는 EASB) 및 에틸 알루미늄 다이브로마이드(EtAlBr_2 또는 EADB) 및 임의 이들의 혼합물이 바람직하다.

[0152] 추가의 적합한 루이스 산은 화학식 $\text{M}(\text{RO})_n\text{R}'_m\text{X}_{(3-(m+n))}$ (여기서, M은 13족 금속이고; RO는 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 알콕시, $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ 아릴옥시, $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ 아릴알콕시, $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ 알킬아릴옥시로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 하이드로카복시 라디칼이며; R'는 상기 정의된 바와 같은 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴, $\text{C}_7\text{-C}_{14}$ 아릴알킬 및 $\text{C}_7\text{-C}_{14}$ 알킬아릴 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 탄화수소 라디칼이고; n 은 0 내지 3의 수이며, m 은 0 내지 3의 수이어서, n 과 m 의 합은 3 이하임)으로 표시되는 화합물을 포함한다.

[0153] X는 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 할로젠, 바람직하게는 염소이다. X는 또한 아지드, 아이소시아네이트, 티오시아네이트, 아이소티오시아네이트 또는 사이아나이드일 수 있다.

[0154] 본 발명의 목적을 위해, 당해 분야의 당업자는 용어 알콕시 및 아릴옥시가 각각 알콕사이드 및 페녹사이드에 구조적 등가물이라는 것을 인식할 것이다. 용어 "아릴알콕시"는 지방족 구조 및 방향족 구조 둘 다를 함유하고 라디칼이 알콕시 위치에 있는 라디칼을 의미한다. 용어 "알킬아릴"은 지방족 구조 및 방향족 구조 둘 다를 함유하고 라디칼이 아릴옥시 위치에 있는 라디칼을 의미한다.

[0155] 이 루이스 산의 비제한적인 예는 메톡시알루미늄 다이클로라이드, 에톡시알루미늄 다이클로라이드, 2,6-다이-tert-부틸페녹시알루미늄 다이클로라이드, 메톡시 메틸염화알루미늄, 2,6-다이-tert-부틸페녹시 메틸염화알루미늄, 아이소프로폭시갈륨 다이클로라이드 및 페녹시 메틸인듐 플루오라이드를 포함한다.

[0156] 추가의 적합한 루이스 산은 화학식 $\text{M}(\text{RC=OO})_n\text{R}'_m\text{X}_{(3-(m+n))}$ (여기서, M은 13족 금속이고; RC=OO는 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 알크아실옥시, $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ 아릴아실옥시, $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ 아릴알킬아실옥시, $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ 알킬아릴아실옥시 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 하이드로카바실 라디칼이며; R'는 상기 정의된 바와 같은 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴, $\text{C}_7\text{-C}_{14}$ 아릴알킬 및 $\text{C}_7\text{-C}_{14}$ 알킬아릴 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 탄화수소 라디칼이고; n 은 0 내지 3의 수이며, m 은 0 내지 3의 수이어서, n 과 m 의 합은 3 이하이고, X는 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 할로젠, 바람직하게는 염소임)으로 표시되는 화합물을 포함한다. X는 또한 아지드, 아이소시아네이트, 티오시아네이트, 아이소티오시아네이트 또는 사이아나이드일 수 있다.

[0157] 용어 "아릴알킬아실옥시"는 지방족 구조 및 방향족 구조 둘 다를 함유하고 라디칼이 알킬아실옥시 위치에 있는 라디칼을 의미한다. 용어 "알킬아릴아실옥시"는 지방족 구조 및 방향족 구조 둘 다를 함유하고 라디칼이 아릴아실옥시 위치에 있는 라디칼을 의미한다. 이 루이스 산의 비제한적인 예는 아세톡시알루미늄 다이클로라이드, 벤조일옥시알루미늄 다이브로마이드, 벤조일옥시갈륨 다이플루오라이드, 메틸 아세톡시염화알루미늄 및 아이소프로필옥시인듐 트라이클로라이드를 포함한다.

[0158] 추가의 적합한 루이스 산은 티탄, 지르코늄, 주석, 바나듐, 비소, 안티몬 및 비스무트를 포함하는 주기율표의 4족, 5족, 14족 및 15족의 금속에 기초한 화합물을 포함한다.

[0159] 그러나, 당해 분야의 당업자는 일부 원소가 본 발명의 실행에서 더 우수하다는 것을 인식할 것이다. 4족, 5족 및 14족 루이스 산은 일반식 MX_4 (여기서, M은 4족, 5족 또는 14족 금속이고; X는 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 할로젠, 바람직하게는 염소임)를 가진다. X는 또한 아지드, 아이소시아네이트, 티오시아네이트, 아이소티오시아네이트 또는 사이아나이드일 수 있다. 비제한적인 예는 티탄 테트라클로라이드, 티탄 테트라브로마이드, 바나듐 테트라클로라이드, 주석 테트라클로라이드 및 지르코늄 테트라클로라이드를 포함한다. 4족, 5족 또는 14족 루이스 산은 또한 1종 초과 유형의 할로젠을 함유할 수 있다. 비제한적인 예는 티탄 브로마이드 트라이클로라이드, 티탄 다이브로마이드 다이클로라이드, 바나듐 브로마이드 트라이클로라이드 및 주석 클로라이드 트라이플루오라이드를 포함한다.

[0160] 본 발명에서 유용한 4족, 5족 및 14족 루이스 산은 또한 일반식 $\text{MR}_n\text{X}_{(4-n)}$ (여기서, M은 4족, 5족 또는 14족 금속이고; R은 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴, $\text{C}_7\text{-C}_{14}$ 아릴알킬 및 $\text{C}_7\text{-C}_{14}$ 알킬아릴 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 탄화수소 라디칼이며; n 은 0 내지 4의 정수이고; X는 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 할로젠, 바람직하게는 염소임)을 가질 수 있다. X는 또한 아지드, 아이소시아네이트, 티오사

이아네이트, 아이소티오시아네이트 또는 사이아나이드일 수 있다.

- [0161] 용어 "아릴알킬"은 지방족 구조 및 방향족 구조 둘 다를 함유하고 라디칼이 알킬 위치에 있는 라디칼을 의미한다.
- [0162] 용어 "알킬아릴"은 지방족 구조 및 방향족 구조 둘 다를 함유하고 라디칼이 아릴 위치에 있는 라디칼을 의미한다.
- [0163] 이 루이스 산의 비제한적인 예는 벤질티탄 트라이클로라이드, 다이벤질티탄 다이클로라이드, 벤질지르코늄 트라이클로라이드, 다이벤질지르코늄 다이브로마이드, 메틸티탄 트라이클로라이드, 다이메틸티탄 다이플루오라이드, 다이메틸주석 다이클로라이드 및 페닐바나듐 트라이클로라이드를 포함한다.
- [0164] 본 발명에서 유용한 4족, 5족 및 14족 루이스 산은 또한 일반식 $M(RO)_nR'_mX_{4-(m+n)}$ (여기서, M은 4족, 5족 또는 14족 금속이고, RO는 C₁-C₃₀ 알콕시, C₇-C₃₀ 아릴옥시, C₇-C₃₀ 아릴알콕시, C₇-C₃₀ 알킬아릴옥시 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 하이드로카복시 라디칼이며; R'는 하기로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 탄화수소 라디칼이고, R은 상기 정의된 바와 같은 C₁-C₁₂ 알킬, C₆-C₁₀ 아릴, C₇-C₁₄ 아릴알킬 및 C₇-C₁₄ 알킬아릴 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 탄화수소 라디칼이며; n은 0 내지 4의 정수이고, m은 0 내지 4의 정수이어서, n과 m의 합은 4 이하이며; X는 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 염소임)을 가질 수 있다. X는 또한 아지드, 아이소시아네이트, 티오시아네이트, 아이소티오시아네이트 또는 사이아나이드일 수 있다.
- [0165] 본 발명의 목적을 위해, 당해 분야의 당업자는 용어 알콕시 및 아릴옥시가 각각 알콕사이드 및 페녹사이드에 구조적 등가물이라는 것을 인식할 것이다. 용어 "아릴알콕시"는 지방족 구조 및 방향족 구조 둘 다를 함유하고 라디칼이 알콕시 위치에 있는 라디칼을 의미한다.
- [0166] 용어 "알킬아릴"은 지방족 구조 및 방향족 구조 둘 다를 함유하고 라디칼이 아릴옥시 위치에 있는 라디칼을 의미한다. 이 루이스 산의 비제한적인 예는 메톡시티탄 트라이클로라이드, n-뷰톡시티탄 트라이클로라이드, 다이(아이소프로폭시)티탄 다이클로라이드, 페녹시티탄 트라이브로마이드, 페닐메톡시지르코늄 트라이플루오라이드, 메틸 메톡시티탄 다이클로라이드, 메틸 메톡시주석 다이클로라이드 및 벤질 아이소프로폭시바나듐 다이클로라이드를 포함한다.
- [0167] 본 발명에서 유용한 4족, 5족 및 14족 루이스 산은 또한 일반식 $M(RC=OO)_nR'_mX_{4-(m+n)}$ (여기서, M은 4족, 5족 또는 14족 금속이고; RC=OO는 C₁-C₃₀ 알콕아실옥시, C₇-C₃₀ 아릴아실옥시, C₇-C₃₀ 아릴알킬아실옥시, C₇-C₃₀ 알킬아릴아실옥시 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 하이드로카바실 라디칼이며; R'는 상기 정의된 바와 같은 C₁-C₁₂ 알킬, C₆-C₁₀ 아릴, C₇-C₁₄ 아릴알킬 및 C₇-C₁₄ 알킬아릴 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 탄화수소 라디칼이고; n은 0 내지 4의 정수이며, m은 0 내지 4의 정수이어서, n과 m의 합은 4 이하이고; X는 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 할로젠, 바람직하게는 염소임)을 가질 수 있다. X는 또한 아지드, 아이소시아네이트, 티오시아네이트, 아이소티오시아네이트 또는 사이아나이드일 수 있다.
- [0168] 용어 "아릴알킬아실옥시"는 지방족 구조 및 방향족 구조 둘 다를 함유하고 라디칼이 알킬아실옥시 위치에 있는 라디칼을 의미한다.
- [0169] 용어 "알킬아릴아실옥시"는 지방족 구조 및 방향족 구조 둘 다를 함유하고 라디칼이 아릴아실옥시 위치에 있는 라디칼을 의미한다. 이 루이스 산의 비제한적인 예는 아세톡시티탄 트라이클로라이드, 벤조일지르코늄 트라이브로마이드, 벤조일옥시티탄 트라이플루오라이드, 아이소프로필옥시주석 트라이클로라이드, 메틸 아세톡시티탄 다이클로라이드 및 벤질 벤조일옥시바나듐 클로라이드를 포함한다.
- [0170] 본 발명에서 유용한 5족 루이스 산은 또한 일반식 MOX_5 (여기서, M은 5족 금속이고, X는 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 할로젠, 바람직하게는 염소임)을 가질 수 있다. 비제한적인 예는 바나듐 옥시트라이클로라이드이다. 15족 루이스 산은 일반식 MX_y (여기서, M은 15족 금속이고, X는 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 할로젠, 바람직하게는 염소이며, y는 3, 4 또는 5임)를 가진다. X는 또한 아지드, 아이소시아네이트, 티오시아네이트, 아이소티오시아네이트 또는 사이아나이드일 수 있다. 비제한적인 예는 안티몬 헥사클로라이드, 안티몬 헥사플루오라이드 및 비소 펜타플루오라이드를 포함한다. 15족 루이스 산은 또한 1종 초과 유형의 할로젠을 함유할 수 있다. 비제한적인 예는 안티몬

클로라이드 펜타플루오라이드, 비소 트라이플루오라이드, 비스무트 트라이클로라이드 및 비소 플루오라이드 테트라클로라이드를 포함한다.

[0171] 본 발명에서 유용한 15족 루이스 산은 또한 일반식 MR_nX_y-n (여기서, M은 15족 금속이고; R은 C_1-C_{12} 알킬, C_6-C_{10} 아릴, C_7-C_{14} 아릴알킬 및 C_7-C_{14} 알킬아릴 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 탄화수소 라디칼이며; n은 0 내지 4의 정수이고; y는 3, 4 또는 5이어서, n은 y 미만이며; X는 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 할로젠, 바람직하게는 염소임)을 가질 수 있다. X는 또한 아지드, 아이소시아네이트, 티오시아네이트, 아이소티오시아네이트 또는 사이아나이드일 수 있다. 용어 "아릴알킬"은 지방족 구조 및 방향족 구조 둘 다를 함유하고 라디칼이 알킬 위치에 있는 라디칼을 의미한다. 용어 "알킬아릴"은 지방족 구조 및 방향족 구조 둘 다를 함유하고 라디칼이 아릴 위치에 있는 라디칼을 의미한다. 이 루이스 산의 비제한적인 예는 테트라페닐안티몬 클로라이드 및 트라이페닐안티몬 다이클로라이드를 포함한다.

[0172] 본 발명에서 유용한 15족 루이스 산은 또한 일반식 $M(RO)_nR'_mX_y-(m+n)$ (여기서, M은 15족 금속이고, RO는 C_1-C_{30} 알콕시, C_7-C_{30} 아릴옥시, C_7-C_{30} 아릴알콕시, C_7-C_{30} 알킬아릴옥시 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 하이드로카복시 라디칼이며; R'는 상기 정의된 바와 같은 C_1-C_{12} 알킬, C_6-C_{10} 아릴, C_7-C_{14} 아릴알킬 및 C_7-C_{14} 알킬아릴 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 탄화수소 라디칼이고; n은 0 내지 4의 정수이며, m은 0 내지 4의 정수이고, y는 3, 4 또는 5이어서, n과 m의 합은 y 미만이며; X는 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 할로젠, 바람직하게는 염소임)을 가질 수 있다. X는 또한 아지드, 아이소시아네이트, 티오시아네이트, 아이소티오시아네이트 또는 사이아나이드일 수 있다. 본 발명의 목적을 위해, 당해 분야의 당업자는 용어 알콕시 및 아릴옥시가 각각 알콕사이드 및 페녹사이드에 구조적 등가물이라는 것을 인식할 것이다. 용어 "아릴알콕시"는 지방족 구조 및 방향족 구조 둘 다를 함유하고 라디칼이 알콕시 위치에 있는 라디칼을 의미한다. 용어 "알킬아릴"은 지방족 구조 및 방향족 구조 둘 다를 함유하고 라디칼이 아릴옥시 위치에 있는 라디칼을 의미한다. 이 루이스 산의 비제한적인 예는 테트라클로로메톡시안티몬, 다이메톡시트라이클로로안티몬, 다이클로로메톡시아르신, 클로로다이메톡시아르신 및 다이플루오로메톡시아르신을 포함한다. 본 발명에서 유용한 15족 루이스 산은 또한 일반식 $M(RC=OO)_nR'_mX_y-(m+n)$ (여기서, M은 15족 금속이고; RC=OO는 C_1-C_{30} 알콕아실옥시, C_7-C_{30} 아릴아실옥시, C_7-C_{30} 아릴알킬아실옥시, C_7-C_{30} 알킬아릴아실옥시 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 하이드로카바실옥시 라디칼이며; R'는 상기 정의된 바와 같은 C_1-C_{12} 알킬, C_6-C_{10} 아릴, C_7-C_{14} 아릴알킬 및 C_7-C_{14} 알킬아릴 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 탄화수소 라디칼이고; n은 0 내지 4의 정수이며, m은 0 내지 4의 정수이고, y는 3, 4 또는 5이어서, n과 m의 합은 y 미만이며; X는 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 할로젠, 바람직하게는 염소임)을 가질 수 있다. X는 또한 아지드, 아이소시아네이트, 티오시아네이트, 아이소티오시아네이트 또는 사이아나이드일 수 있다. 용어 "아릴알킬아실옥시"는 지방족 구조 및 방향족 구조 둘 다를 함유하고 라디칼이 알킬아실옥시 위치에 있는 라디칼을 의미한다. 용어 "알킬아릴아실옥시"는 지방족 구조 및 방향족 구조 둘 다를 함유하고 라디칼이 아릴아실옥시 위치에 있는 라디칼을 의미한다. 이 루이스 산의 비제한적인 예는 아세테이트테트라클로로안티몬, (벤조에이트)테트라클로로안티몬 및 비스무트 아세테이트 클로라이드를 포함한다.

[0173] 루이스 산, 예컨대 메틸알루미늄옥산(MAO) 및 구체적으로 설계된 약하게 배위하는 루이스 산, 예컨대 $B(C_6F_5)_3$ 은 본 발명의 맥락 내에 또한 적합한 루이스 산이다.

[0174] 약하게 배위하는 루이스 산은 WO 2004/067577A에서 [117] 내지 [129] 섹션(본 명세서에 참조문헌으로 포함됨)에 배타적으로 개시되어 있다.

[0175] 개시체

[0176] 본 발명에서 유용한 개시체는, 단량체와 반응함으로써 전과하는 중합체 사슬을 형성하는 복합체를 생성하기 위해, 선택된 루이스 산과 복합체 형성할 수 있는 개시체이다.

[0177] 바람직한 실시형태에서, 개시체는 물, 수소 할로겐화물, 카복실산, 카복실산 할로겐화물, 설폰산, 설폰산 할로겐화물, 알코올, 페놀, 3차 알킬 할로겐화물, 3차 아르알킬 할로겐화물, 3차 알킬 에스터, 3차 아르알킬 에스터, 3차 알킬 에터, 3차 아르알킬 에터, 알킬 할로겐화물, 아릴 할로겐화물, 알킬아릴 할로겐화물 및 아릴 알킬산 할로겐화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함한다.

[0178] 바람직한 수소 할로겐화물 개시체는 염화수소, 브롬화수소 및 요오드화수소를 포함한다. 특히 바람직한 수소 할

로겐화물은 염화수소이다.

- [0179] 바람직한 카복실산은 지방족 카복실산 및 방향족 카복실산 둘 다를 포함한다. 본 발명에서 유용한 카복실산의 예는 아세트산, 프로판산, 뷰탄산; 신남산, 벤조산, 1-클로로아세트산, 다이클로로아세트산, 트라이클로로아세트산, 트라이플루오로아세트산, p-클로로벤조산 및 p-플루오로벤조산을 포함한다. 특히 바람직한 카복실산은 트라이클로로아세트산, 트라이플루오로아세트산 및 p-플루오로벤조산을 포함한다.
- [0180] 본 발명에서 유용한 카복실산 할로겐화물은 산의 OH에 대한 할라이드의 치환으로 카복실산과 구조가 유사하다. 할라이드는 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드 또는 요오다이드일 수 있고, 클로라이드가 바람직하다.
- [0181] 본 발명에서 유용한 카복실산 할로겐화물은 아세틸 클로라이드, 아세틸 브로마이드, 신나밀 클로라이드, 벤조일 클로라이드, 벤조일 브로마이드, 트라이클로로아세틸 클로라이드, 트라이플루오로아세틸클로라이드, 트라이플루오로아세틸 클로라이드 및 p-플루오로벤조일클로라이드를 포함한다. 특히 바람직한 산 할로겐화물은 아세틸 클로라이드, 아세틸 브로마이드, 트라이클로로아세틸 클로라이드, 트라이플루오로아세틸 클로라이드 및 p-플루오로벤조일 클로라이드를 포함한다.
- [0182] 본 발명에서 개시제로서 유용한 설폰산은 지방족 설폰산 및 방향족 설폰산 둘 다를 포함한다. 바람직한 설폰산의 예는 메탄설폰산, 트라이플루오로메탄설폰산, 트라이클로로메탄설폰산 및 p-톨루엔설폰산을 포함한다.
- [0183] 본 발명에서 유용한 설폰산 할로겐화물은 모 산의 OH에 대한 할라이드의 치환으로 설폰산과 구조가 유사하다. 할라이드는 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드 또는 요오다이드일 수 있고, 클로라이드가 바람직하다. 모 설폰산으로부터의 설폰산 할로겐화물의 제조는 선행 기술에서 공지되어 있고, 당해 분야의 당업자는 이 절차에 친숙해야 한다. 본 발명에서 유용한 바람직한 설폰산 할로겐화물은 메탄설폰닐 클로라이드, 메탄설폰닐 브로마이드, 트라이클로로메탄설폰닐 클로라이드, 트라이플루오로메탄설폰닐 클로라이드 및 p-톨루엔설폰닐 클로라이드를 포함한다.
- [0184] 본 발명에서 유용한 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 2-프로판올, 2-메틸프로판-2-올, 사이클로헥산을 및 벤질 알코올을 포함한다.
- [0185] 본 발명에서 유용한 페놀은 페놀; 2-메틸페놀; 2,6-다이메틸페놀; p-클로로페놀; p-플루오로페놀; 2,3,4,5,6-펜타플루오로페놀; 및 2-하이드록시나프탈렌을 포함한다.
- [0186] 개시제 시스템은 활성에 추가로 영향을 미치거나 이를 증대시키기 위해 상기 언급된 것 이외에 산소 또는 질소 함유 화합물을 추가로 포함할 수 있다.
- [0187] 이러한 화합물은 에터, 아민, N-헤테로방향족 화합물, 케톤, 설폰 및 설포사이드, 및 카복실산 에스터 및 아마이드를 포함한다.
- [0188] 에터는 메틸 에틸 에터, 다이에틸 에터, 다이-n-프로필 에터, tert.-뷰틸-메틸 에터, 다이-n-뷰틸 에터, 테트라하이드로퓨란, 다이옥산, 아니솔 또는 페넨톨을 포함한다.
- [0189] 아민은 n-펜틸 아민, N,N-다이에틸 메틸아민, N,N-다이메틸 프로필아민, N-메틸 뷰틸아민, N,N-다이메틸 뷰틸아민, N-에틸 뷰틸아민, 헥실아민, N-메틸 헥실아민, N-뷰틸 프로필아민, 헵틸 아민, 2-아미노 헵탄, 3-아미노 헵탄, N,N-다이프로필 에틸 아민, N,N-다이메틸 헥실아민, 옥틸아민, 아닐린, 벤질아민, N-메틸 아닐린, 펜에틸아민, N-에틸 아닐린, 2,6-다이에틸 아닐린, 암페타민, N-프로필 아닐린, 펜터민, N-뷰틸 아닐린, N,N-다이에틸 아닐린, 2,6-다이에틸 아닐린, 다이페닐아민, 피페리딘, N-메틸 피페리딘 및 트라이페닐아민을 포함한다.
- [0190] N-헤테로방향족 화합물은 피리딘, 2-,3- 또는 4-메틸 피리딘, 다이메틸 피리딘, 에틸렌 피리딘 및 3-메틸-2-페닐 피리딘을 포함한다.
- [0191] 케톤은 아세톤, 뷰타논, 펜타논, 헥사논, 사이클로헥사논, 2,4-헥산다이온, 아세틸아세톤 및 아세토닐 아세톤을 포함한다.
- [0192] 설폰 및 설포사이드는 다이메틸 설포사이드, 다이에틸 설포사이드 및 설포란을 포함한다.
- [0193] 카복실산 에스터는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 비닐 아세테이트, 프로필 아세테이트, 알릴 아세테이트, 벤질 아세테이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 뷰틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 뷰틸 메타크릴레이트, 다이메틸 말레에이트, 다이에틸 말레에이트, 다이프로필 말레에이트, 메틸 벤조에이트, 에틸 벤조에이트, 프로필 벤조에이트, 뷰틸 벤조에이트

트, 알릴 벤조에이트, 뷰틸리텐 벤조에이트, 벤질 벤조에이트, 페닐에틸 벤조에이트, 다이메틸 프탈레이트, 다이에틸 프탈레이트, 다이프로필 프탈레이트, 다이뷰틸 프탈레이트, 다이펜틸 프탈레이트, 다이헥실 프탈레이트, 다이헵틸 프탈레이트 및 다이옥틸 프탈레이트를 포함한다.

[0194] 카복실산 아마이드는 N,N-다이메틸 폼아מיד, N,N-다이메틸 아세타מיד, N,N-다이에틸 폼아מיד 및 N,N-다이에틸 아세타미드를 포함한다.

[0195] 바람직한 3차 알킬 및 아르알킬 개시제는 하기 화학식으로 표시되는 3차 화합물을 포함하고: 식 중, X는 할로젠, 유사할로젠, 에터, 또는 에스터, 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 할로젠, 바람직하게는 클로라이드 이고, R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으로 바람직하게는 1개 내지 15개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 1개 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 임의의 선형, 고리형 또는 분지형 사슬 알킬, 아릴 또는 아릴알킬이다. n은 개시제 부위의 수이고, 1 이상, 바람직하게는 1 내지 30의 수이고, 더 바람직하게는 n은 1 내지 6의 수이다. 아릴알킬은 치환되거나 비치환될 수 있다. 본 발명 및 이에 대한 임의의 청구항의 목적을 위해, 아릴알킬은 방향족 구조 및 지방족 구조 둘 다를 함유하는 화합물을 의미하도록 한정된다. 개시제의 바람직한 예는 2-클로로-2,4,4-트라이메틸펜탄; 2-브로모-2,4,4-트라이메틸펜탄; 2-클로로-2-메틸프로판; 2-브로모-2-메틸프로판; 2-클로로-2,4,4,6,6-펜타메틸헵탄; 2-브로모-2,4,4,6,6-펜타메틸헵탄; 1-클로로-1-메틸에틸벤젠; 1-클로로아다만탄; 1-클로로에틸벤젠; 1, 4-비스(1-클로로-1-메틸에틸) 벤젠; 5-tert-뷰틸-1,3-비스(1-클로로-1-메틸에틸) 벤젠; 2-아세톡시-2,4,4-트라이메틸펜탄; 2-벤조일옥시-2,4,4-트라이메틸펜탄; 2-아세톡시-2-메틸프로판; 2-벤조일옥시-2-메틸프로판; 2-아세톡시-2,4,4,6,6-펜타메틸헵탄; 2-벤조일-2,4,4,6,6-펜타메틸헵탄; 1-아세톡시-1-메틸에틸벤젠; 1-아세톡시아다만탄; 1-벤조일옥시에틸벤젠; 1,4-비스(1-아세톡시-1-메틸에틸) 벤젠; 5-tert-뷰틸-1,3-비스(1-아세톡시-1-메틸에틸) 벤젠; 2-메톡시-2,4,4-트라이메틸펜탄; 2-아이소프로폭시-2,4,4-트라이메틸펜탄; 2-메톡시-2-메틸프로판; 2-벤질옥시-2-메틸프로판; 2-메톡시-2,4,4,6,6-펜타메틸헵탄; 2-아이소프로폭시-2,4,4,6,6-펜타메틸헵탄; 1-메톡시-1-메틸에틸벤젠; 1-메톡시아다만탄; 1-메톡시에틸벤젠; 1,4-비스(1-메톡시-1-메틸에틸) 벤젠; 5-tert-뷰틸-1,3-비스(1-메톡시-1-메틸에틸) 벤젠 및 1,3,5-트리스(1-클로로-1-메틸에틸) 벤젠을 포함한다. 다른 적합한 개시제는 US 특허 제4,946,899호에서 발견될 수 있다. 본 발명 및 이에 대한 임의의 청구항의 목적을 위해, 유사할로젠은 아지드, 아이소시아나이드, 티오시아나이드, 아이소티오시아나이드 또는 사이아나이드인 임의의 화합물인 것으로 한정된다.

[0196] 또 다른 바람직한 개시제는 중합체 할라이드이고, R₁, R₂ 또는 R₃ 중 하나는 올레핀 중합체이고, 남은 R 기는 상기에서처럼 정의되어 있다. 바람직한 올레핀 중합체는 폴리아이소뷰틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리비닐클로라이드를 포함한다. 중합체 개시제는 사슬 말단에서 또는 중합체의 골격을 따라 또는 이것 내에 위치한 할로겐화 3차 탄소를 가질 수 있다. 올레핀 중합체가, 중합체 골격 내에 또는 이것에 매달린 채, 3차 탄소에서 다수의 할로젠 원자를 가질 때, 생성물은 올레핀 중합체에서 할로젠 원자의 수 및 배치에 따라 빗(comb) 유사 구조 및/또는 부사슬 분지를 가지는 중합체를 함유할 수 있다. 마찬가지로, 사슬 말단 3차 중합체 할로겐화물 개시제의 사용은 블록 공중합체를 함유할 수 있는 생성물을 제조하는 방법을 제공한다.

[0197] 특히 바람직한 개시제는 물, 염화수소, 2-클로로-2,4,4-트라이메틸펜탄, 2-클로로-2-메틸프로판, 1-클로로-1-메틸에틸벤젠 및 메탄올을 포함하는 아이소뷰틸렌 공중합체의 양이온 중합에서 유용한 임의의 것일 수 있다.

[0198] 본 발명에서 유용한 개시제 시스템은 반응성 양이온 및 상기 정의된 바와 같은 약하게 배위하는 음이온("WCA")을 포함하는 조성물을 추가로 포함할 수 있다.

[0199] 루이스 산 대 개시제의 바람직한 몰 비율은 일반적으로 1:5 내지 100:1, 바람직하게는 5:1 내지 100:1, 더 바람직하게는 8:1 내지 20:1, 또 다른 실시형태에서 1:1.5 내지 15:1, 바람직하게는 1:1 내지 10:1이다. 루이스 산 및 개시제를 포함하는 개시제 시스템은, 사용된 단량체의 중량을 기준으로, 바람직하게는 0.002 내지 5.0중량%, 바람직하게는 0.1 내지 0.5중량%의 양으로 반응 혼합물 중에 존재한다.

[0200] 또 다른 실시형태에서, 특히 알루미늄 트리클로라이드가 사용되는 경우, 사용된 단량체 대 루이스 산, 특히 알루미늄 트리클로라이드의 중량 비율은 500 내지 20000, 바람직하게는 1500 내지 10000의 범위 내이다.

[0201] 일 실시형태에서, 개시제 시스템에 대한 적어도 1종의 조절제를 사용한다. 조절제는 활성을 조절하는 것 및 이에 따라 특성, 특히 원하는 공중합체의 분자량을 조정하는 것을 돕고, 예를 들어 US 제2,580,490호 및 US 제2,856,394호를 참조한다.

[0202] 적합한 조절제는 에틸렌, 일치환된 또는 이치환된 C₃-C₂₀ 모노알켄을 포함하고, 여기서 치환은 올레핀 이중 결합

에 결합한 알킬기를 의미하는 것으로 의도된다. 바람직한 조절제는 일치환된 C₃-C₂₀ 모노알켄(또한 1차 올레핀이라 칭함)이고, 더 바람직한 조절제는 (C₃-C₂₀)-1-알켄, 예컨대 1-뷰텐이다. 상기 언급된 조절제 에틸렌, 일치환된 또는 이치환된 C₃-C₂₀ 모노알켄은, 단계 a)에 사용된 단량체에 대해 계산될 때, 통상적으로 0.01 내지 20중량%의 양으로, 바람직하게는 0.2 내지 15중량%의 양으로, 더 바람직하게는 1 내지 15중량%의 양으로 적용된다.

[0203] 또 다른 적합한 조절제는 다이아이소뷰틸렌(2,4,4-트라이메틸-1-펜텐)을 포함한다. 다이아이소뷰틸렌은 에틸렌, 일치환된 또는 이치환된 C₃-C₂₀ 모노알켄에 대안적으로 또는 부가적으로 사용될 수 있다. 다이아이소뷰틸렌은, 단계 a)에서 사용된 단량체에 대해 계산될 때, 통상적으로 0.001 내지 3중량%의 양으로, 바람직하게는 0.01 내지 2중량%의 양으로, 더 바람직하게는 0.01 내지 1.5중량%의 양으로 적용된다. 더 높거나 더 낮은 양의 개시제가 본 발명의 범위 내에 여전히 있는 것으로 물론 이해된다.

[0204] 특히 바람직한 개시제 시스템에서, 루이스 산은, 바람직하게는 희석제 중에 바람직하게는 등몰량의 다이에틸 염화알루미늄 및 에틸 알루미늄 다이클로라이드를 혼합함으로써 생성된, 에틸 알루미늄 세스퀴클로라이드이다. 희석제는 바람직하게는 공중합 반응을 수행하기 위해 사용된 것과 동일하다.

[0205] 알킬 알루미늄 할라이드가 사용될 때, 물 및/또는 알코올, 바람직하게는 물은 양성자원으로서 사용된다.

[0206] 일 실시형태에서, 물의 양은 알킬 알루미늄 할로겐화물의 알루미늄 1몰당 0.40 내지 4.0몰의 물의 범위, 바람직하게는 알킬 알루미늄 할로겐화물의 알루미늄 1몰당 0.5 내지 2.5몰의 물의 범위, 가장 바람직하게는 알킬 알루미늄 할로겐화물의 알루미늄 1몰당 1 내지 2몰의 물의 범위이다.

[0207] 알루미늄 할로겐화물, 특히 알루미늄 트라이클로라이드가 사용될 때, 물 및/또는 알코올, 바람직하게는 물은 양성자원으로서 사용된다.

[0208] 일 실시형태에서, 물의 양은 알루미늄 할로겐화물의 알루미늄 1몰당 0.05 내지 2.0몰의 물의 범위, 바람직하게는 알루미늄 할로겐화물의 알루미늄 0.1 내지 1.2몰의 물의 범위이다.

[0209] 중합 조건

[0210] 일 실시형태에서, 사용된 유기 희석제 및 단량체는 실질적으로 물을 포함하지 않는다. 본 명세서에 사용된 바대로 실질적으로 물을 포함하지 않는다는 것은, 반응 매질의 전체 중량을 기준으로, 30ppm 미만, 바람직하게는 20ppm 미만, 더 바람직하게는 10ppm 미만, 훨씬 더 바람직하게는 5ppm 미만, 가장 바람직하게는 1ppm 미만으로 정의된다.

[0211] 당해 분야의 당업자는, 개시제 시스템이, 예를 들어 개시제로서 작용하기 위한 목적에 의해 첨가되지 않는, 추가의 양의 물에 의해 영향을 받지 않도록 보장하도록, 희석제 및 단량체 중의 물 함량이 낮을 필요가 있다는 것을 인식하고 있다.

[0212] 단계 b)는 연속 또는 बै치 공정으로 수행될 수 있다.

[0213] 본 발명의 실시형태에서, 단계 b)에 따른 중합은 중합 반응기를 사용하여 수행된다. 적합한 반응기는 당해 분야의 당업자에게 공지된 것이고, 흐름 통과 중합 반응기(flow-through polymerization reactor), 플러그 흐름 반응기(plug flow reactor), 교반 탱크 반응기, 이동 벨트 또는 드럼 반응기, 제트 또는 노즐 반응기, 관형 반응기 및 자동 냉장 비등 수조 반응기를 포함한다. 구체적인 적합한 예는 WO 2011/000922 A 및 WO 2012/089823 A 에 개시되어 있다.

[0214] 일 실시형태에서, 단계 b)에 따른 중합은 개시제 시스템, 단량체 및 유기 희석제가 단일 상으로 존재하는 경우 수행된다. 바람직하게는, 중합은 개시제 시스템, 단량체(들) 및 유기 희석제가 단일 상으로 존재하는 연속 중합 공정으로 수행된다.

[0215] 유기 희석제의 선택에 따라, 단계 b)에 따른 중합은 슬러리 중합 또는 용액 중합으로서 수행된다.

[0216] 슬러리 중합에서, 단량체, 개시제 시스템은 모두 통상적으로 희석제 또는 희석제 혼합물 중에 가용성이고, 즉 단일 상을 구성하는 반면, 공중합체는 형성 시 유기 희석제로부터 침전한다. 바람직하게는, 중합체 "팽윤"이 감소하거나 없는 것은 중합체의 Tg 역제가 거의 없는/없거나 유기 희석제 질량 유입이 거의 없거나 없는 것으로 표시된다.

[0217] 용액 중합에서, 단량체, 개시제 시스템은 모두 통상적으로 희석제 또는 희석제 혼합물 중에 가용성이고, 즉 중

합 동안 형성된 공중합체이면서 단일 상을 구성한다.

- [0218] 상기 기재된 유기 회석제 중의 원하는 중합체의 용해도, 및 반응 조건 하의 이의 팽윤 거동은 당해 분야의 당업자에게 널리 공지되어 있다.
- [0219] 슬러리 중합에 대한 용액 중합의 이점 및 단점은 문헌에 베타적으로 기재되어 있고, 따라서 당해 분야의 당업자에게 또한 공지되어 있다.
- [0220] 일 실시형태에서, 단계 b)는 -110℃ 내지 20℃의 범위, 바람직하게는 -100℃ 내지 -50℃의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 -100℃ 내지 -70℃의 범위의 온도에서 수행된다.
- [0221] 바람직한 실시형태에서, 중합 온도는 유기 회석제의 빙점보다 20℃ 내로 높고, 바람직하게는 유기 회석제의 빙점보다 10℃ 내로 높다.
- [0222] 단계 b)에서의 반응 압력은 통상적으로 100 내지 100,000hPa, 바람직하게는 200 내지 20,000hPa, 더 바람직하게는 500 내지 5,000hPa이다.
- [0223] 단계 b)에 따른 중합은 통상적으로 단계 b)에서의 슬러리 내의 고체 함량이 바람직하게는 1 내지 45중량%, 더 바람직하게는 3 내지 40중량%, 훨씬 더 바람직하게는 15 내지 40중량%의 범위인 방식으로 수행된다.
- [0224] 본 명세서에 사용된 바대로, 용어 "고체 함량" 또는 "고체 수준"은 단계 b)에 따라 얻은, 즉 중합에서의 공중합체 및 단계 b)에 따라 얻은 공중합체, 유기 회석제 및 임의로 잔류 단량체를 포함하는 매질 중에 존재하는, 공중합체의 중량%를 의미한다.
- [0225] 일 실시형태에서, 단계 b)에서의 반응 시간은 2분 내지 2시간, 바람직하게는 10분 내지 1시간, 더 바람직하게는 20분 내지 45분이다.
- [0226] 상기 공정은 회분식으로 또는 연속하여 수행될 수 있다. 연속 반응이 수행되는 경우, 상기 제공된 반응 시간은 평균 잔류 시간을 의미한다.
- [0227] 일 실시형태에서, 반응은 켄칭제(quenching agent), 예를 들어 물, 메탄올 또는 에탄올 중의 1중량%의 수산화나트륨 용액에 의해 중지된다.
- [0228] 또 다른 실시형태에서, 반응은, 일 실시형태에서 20℃ 및 1013hPa에서 측정될 때 5 내지 10, 바람직하게는 6 내지 9, 더 바람직하게는 7 내지 9의 pH 값을 가질 수 있는, 단계 c)에서의 수성 매질과의 접촉에 의해 켄칭된다.
- [0229] pH 조정은 원하는 경우 바람직하게는 다가 금속 이온을 함유하지 않는 산 또는 알칼리 화합물의 첨가에 의해 수행될 수 있다. 더 높은 pH 값으로의 pH 조정은 예를 들어 수산화나트륨 또는 수산화칼륨의 첨가에 의해 수행된다.
- [0230] 특히 용액 중합을 위해, 전환은 통상적으로 5중량% 내지 25중량%, 바람직하게는 10중량% 내지 20중량%의 초기에 사용된 단량체의 단량체 소모 후에 중지된다.
- [0231] 단량체 전환은 중합 동안 온라인 점도측정 또는 분광분석 모니터링에 의해 추적될 수 있다.
- [0232] 단계 c)에서, 단계 b)에서 얻은 매질을 0 내지 100℃, 바람직하게는 5 내지 100℃, 더 바람직하게는 15 내지 80℃, 훨씬 더 바람직하게는 20 내지 70℃의 운점을 가지는 적어도 1종의 LCST 화합물을 포함하는 수성 매질과 접촉하고, 적어도 부분적으로 유기 회석제를 제거하고, 매질에 존재하는 정도로 적어도 부분적으로 잔류 단량체를 제거하여 복수의 공중합체 입자를 포함하는 수성 슬러리를 얻는다. 접촉은 이 목적에 적합한 임의의 용기 내에 수행될 수 있고, 회분식으로 또는 연속하여 수행되고, 연속 공정이 바람직하다. 산업에서, 이러한 접촉은 통상적으로 증기-스트리퍼(stripper), 플래시 드럼 또는 액상 및 기상의 분리를 위해 공지된 임의의 다른 용기 내에 수행된다.
- [0233] 예를 들어, 단계 b)에서 얻은 매질과 접촉되는 수성 매질의 양은 단계 b)에서 얻은 매질에 함유된 공중합체 대 수성 매질의 중량 비율이 1:1 내지 1:1000, 바람직하게는 1:1 내지 200, 더 바람직하게는 1:3 내지 1:20, 훨씬 더 바람직하게는 1:5 내지 1:15이도록 선택되고, 1:5 내지 1:10의 중량 비율이 훨씬 더 바람직하다.
- [0234] 유기 회석제 및 임의로 단량체의 제거는, 원하는 정도로 잔류 단량체 및 유기 회석제를 후속하여 또는 합쳐져서 제거하도록, 다른 유형의 증류를 또한 사용할 수 있다. 상이한 비점의 액체를 분리하는 증류 공정은 당해 분야에 널리 공지되어 있고, 예를 들어 문헌[*Encyclopedia of Chemical Technology*, Kirk Othmer, 4th Edition, pp. 8-311](본 명세서에 참조문헌으로 포함됨)에 기재되어 있다. 일반적으로, 미반응 단량체 및 회석제는 본 발

명에 따른 방법의 단계 a)로 분리하여 또는 합쳐져서 재순환될 수 있다.

- [0235] 단계 c) 및 일 실시형태에서 증기-스트리퍼 또는 플래시 드럼에서의 압력은 단계 b)에서 사용된 유기 희석제 및 단량체에 따라 달라지지만, 통상적으로 100hPa 내지 5,000hPa의 범위이다.
- [0236] 단계 c)에서의 온도는 적어도 부분적으로 유기 희석제 및 여전히 존재하는 정도로 잔류 단량체를 제거하기에 충분하도록 선택된다.
- [0237] 일 실시형태에서, 온도는 10°C 내지 100°C, 바람직하게는 50°C 내지 100°C, 더 바람직하게는 60°C 내지 95°C, 훨씬 더 바람직하게는 75°C 내지 95°C이다.
- [0238] 적어도 1종의 LCST 화합물을 포함하는 수성 매질과 단계 b)에 따라 얻은 매질의 접촉 시, 매질은, 특히 중합이 슬러리 중합으로서 수행되는 경우, 안정화 유기 희석제의 제거 및 통상적으로 공중합체의 유리 전이 온도 초과 의 신속한 가열로 인해 즉시 탈안정화된다. 슬러리 중합의 경우에, 슬러리의 미세한 공중합체 입자는 이후 통상 적으로 1초 미만의 매우 짧은 기간 내에 통상적으로 응결하여 수성 슬러리 중에 현탁된 공중합체 입자를 형성한 다.
- [0239] 출원인의 관찰에 따라, 이론에 의해 구속되고자 원하지 않으면서, 추가의 결과는, 종래의 응결방지제, 예컨대 스테아르산칼슘에 대해 이전에 관찰된 바와 같은 적어도 LCST 화합물, 적어도 1종의 LCST 화합물을 함유하는 수 성 매질은 LCST 화합물이 고갈되어서, 최종 수성 슬러리 내에서 실험 부분에서 개시된 관찰에 따라 LCST 화합물 의 적어도 일부, 실질적인 일부가 공중합체 입자의 일부이고, 아마도 공중합체 입자의 표면에 결합하여 막대한 응결방지 효과를 발생시킨다는 것이다. 적합한 LCST 화합물은 예를 들어
- [0240] 폴리(N-아이소프로필아크릴아마이드), 폴리(N-아이소프로필아크릴아마이드-코-N,N-다이메틸아크릴아마이드), 폴 리(N-아이소프로필아크릴아마이드)-alt-2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 폴리(N-비닐카프로락탐), 폴리(N,N-다 이에틸아크릴아마이드), 폴리[2-(다이메틸아미노)에틸 메타크릴레이트], 폴리(2-옥사졸린) 글라이코폴리머, 폴 리(3-에틸-N-비닐-2-피롤리돈), 하이드록실뷰틸 키토산, 폴리옥시에틸렌 (20) 소르비탄 모노스테아레이트, 폴리 옥시에틸렌 (20) 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 (20) 소르비탄 모노올레레이트, 메틸 셀룰로스, 하 이드록시프로필 셀룰로스, 하이드록시에틸 메틸셀룰로스, 하이드록시프로필 메틸셀룰로스, 2개 내지 6개의 에틸 렌 글라이콜 단위를 가지는 폴리(에틸렌 글라이콜) 메타크릴레이트, 폴리에틸렌글라이콜-코-폴리프로필렌 글라 이콜, 바람직하게는 2개 내지 6개의 에틸렌 글라이콜 단위 및 2개 내지 6개의 폴리프로필렌 단위를 가지는 것, 하기 화학식 (I)의 화합물:
- [0241] (I) HO-[-CH₂-CH₂-O]_x-[-CH(CH₃)-CH₂-O]_y-[-CH₂-CH₂-O]_z-H
- [0242] (y는 3 내지 10이고, x 및 z는 1 내지 8이고, 여기서 y+x+z는 5 내지 18임),
- [0243] 폴리에틸렌글라이콜-코-폴리프로필렌 글라이콜, 바람직하게는 2개 내지 8개의 에틸렌 글라이콜 단위 및 2개 내 지 8개의 폴리프로필렌 단위를 갖는 것, 바람직하게는 4 내지 8의 에톡실화도를 가지는 에톡실화 아이소- C₁₃H₂₇-알코올, 4개 내지 50개, 바람직하게는 4개 내지 20개의 에틸렌글라이콜 단위를 가지는 폴리에틸렌 글라이 콜, 4개 내지 30개, 바람직하게는 4개 내지 15개의 프로필렌글라이콜 단위를 가지는 폴리프로필렌 글라이콜, 4 개 내지 50개, 바람직하게는 4개 내지 20개의 에틸렌글라이콜 단위를 가지는 폴리에틸렌 글라이콜 모노메틸, 다 이메틸, 모노에틸 및 다이에틸 에터, 4개 내지 50개, 바람직하게는 4개 내지 20개의 프로필렌글라이콜 단위를 가지는 폴리프로필렌 글라이콜 모노메틸, 다이메틸, 모노에틸 및 다이에틸 에터로 이루어진 군으로부터 선택되 고, 또 다른 실시형태에서 상기 언급된 LCST 화합물은 하이드록시에틸셀룰로스를 부가적으로 포함하고, 메틸 셀룰로스, 하이드록시프로필 셀룰로스, 하이드록시에틸 메틸셀룰로스 및 하이드록시프로필 메틸셀룰로스가 바람직 하다.
- [0244] 일 실시형태에서, 메틸 셀룰로스, 하이드록시프로필 셀룰로스, 하이드록시에틸 메틸셀룰로스 및 하이드록시프로 필 메틸셀룰로스는 0.5 내지 2.8의 치환도를 가지고, 이론적 최대는 3, 바람직하게는 1.2 내지 2.5, 더 바람직 하게는 1.5 내지 2.0이다.
- [0245] 일 실시형태에서, 하이드록시프로필 셀룰로스, 하이드록시에틸 메틸셀룰로스 및 하이드록시프로필 메틸셀룰로스 는 글루코스 단위마다 에틸렌 글라이콜 또는 프로필렌 글라이콜기와 관련하여 3, 바람직하게는 4, 더 바람직하 게는 4 내지 20의 MS(치환의 몰)을 가진다.
- [0246] 단계 c)에서 사용된 수성 매질 중에 존재하는 LCST 화합물(들)의 양은, 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는

공중합체의 양과 관련하여, 예를 들어 1 내지 20,000ppm, 바람직하게는 3 내지 10,000ppm, 더 바람직하게는 5 내지 5,000ppm, 훨씬 더 바람직하게는 10 내지 5,000ppm이다.

- [0247] 일 실시형태에서, LCST 화합물은 적어도 1,500g/mol, 바람직하게는 적어도 2,500g/mol, 더 바람직하게는 적어도 4,000g/mol의 분자량을 나타낸다.
- [0248] 상이한 LCST 화합물의 혼합물이 적용될 때, 중량 평균 분자량은 예를 들어 1,500 내지 2,000,000이다.
- [0249] 의심의 여지를 피하기 위해, 단계 c)에서 얻은 수성 슬러리가 단계 b)에서 기재된 몇몇 실시형태에서 얻어질 수 있는 중합 슬러리와 구별되고 이것과 연관되지 않다는 것에 주목한다.
- [0250] 단계 b)가 물과 접촉 시 용액 중합으로서 수행되는 경우, 유기 회석제는 증발되고, 공중합체는 수성 슬러리 중에 현탁된 공중합체 입자를 형성한다.
- [0251] 유기 회석제 및 중합 후 여전히 존재하는 정도로 단량체의 적어도 부분 제거는 예를 들어 가열 용기에 의해 제거될 수 있는 증발의 열을 균형화하도록 상당한 양의 열을 요하고, 여기서 단계 c)는 외부로부터 또는 바람직한 실시형태에서 부가적으로 또는 대안적으로 유기 회석제 및 중합 후 여전히 존재하는 정도로 단량체의 제거를 추가로 돕는 증기를 도입함으로써(증기 스트리핑) 수행된다.
- [0252] 단계 c)는 회분식으로 또는 연속하여 수행될 수 있고, 여기서 연속 조작이 바람직하다.
- [0253] 일 실시형태에서, 단계 c)에서 얻은 생성된 슬러리의 온도는 50℃ 내지 100℃, 바람직하게는 60 내지 100℃, 더 바람직하게는 70 내지 95℃, 훨씬 더 바람직하게는 75℃ 내지 95℃이다.
- [0254] 일 실시형태에서 필요한 것으로 밝혀지지 않았지만, 단계 c)에서의 온도는 사용된 적어도 1종의 LCST 화합물의 가장 높은 결정된 운점보다 높다.
- [0255] 가장 높은 결정된 운점은 상기 개시된 5개 또는 또 다른 실시형태에서 3개의 방법에 의해 측정된 가장 높은 운점을 의미한다. 운점이 이유가 어찌 됐든 간에 1개 또는 2개의 방법에 의해 결정될 수 없는 경우, 다른 결정의 가장 높은 운점은 가장 높은 결정된 운점으로서 취해진다.
- [0256] 일 실시형태에서, 유기 회석제의 제거는, 수성 슬러리가, 생성된 수성 슬러리의 공중합체 입자에 함유된 공중합체에 대해 계산될 때, 유기 회석제의 10중량% 미만, 바람직하게는 7중량% 미만, 훨씬 더 바람직하게는 5중량% 미만, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 3중량% 미만을 함유할 때까지 수행된다.
- [0257] 1가 또는 다가 금속 이온의 카복실산염 및 층상 광물로부터 선택된 응결방지제의 매우 낮은 수준 또는 심지어 부재와 함께 복수의 공중합체 입자를 포함하는 수성 슬러리가 결코 얻어질 수 없다는 것은 전에 공지되어 있지 않고, 매우 놀랍다.
- [0258] 따라서, 특히 정의된 바와 같은 공중합체 입자의 경우 응결방지제로서의 0 내지 100℃, 바람직하게는 5 내지 100℃, 더 바람직하게는 15 내지 80℃, 훨씬 더 바람직하게는 20 내지 70℃의 운점을 가지는 LCST 화합물의 사용은 본 발명에 의해 또한 포함된다.
- [0259] 그대로 단계 c)에 따라 얻어질 수 있는 상기 개시된 수성 슬러리는 따라서 본 발명에 의해 또한 포함된다.
- [0260] 단계 c)에 따라 얻어진 수성 슬러리는 단리된 형태의 공중합체 입자를 얻도록 이상적인 출발 물질로서 작용한다.
- [0261] 따라서, 추가의 단계 d)에서 단계 c)에 따라 얻은 수성 슬러리에 함유된 공중합체 입자는 공중합체 입자를 얻도록 분리될 수 있다.
- [0262] 분리는 부유, 원심분리, 여과, 탈수 압출기 내에서의 탈수 또는 유체로부터의 고체의 분리를 위해 당해 분야의 당업자에게 공지된 임의의 다른 수단에 의해 수행될 수 있다.
- [0263] 일 실시형태에서, 분리된 수성 매질은 공중합체 입자와 함께 제거되는 LCST-화합물, 물 및 임의로 다른 성분의 대체 후에 필요한 경우 단계 c)로 재순환된다.
- [0264] 추가의 단계 e)에서, 단계 d)에 따라 얻은 공중합체 입자는 바람직하게는 7,000 이하, 바람직하게는 5,000 이하, 훨씬 더 바람직하게는 4,000 이하, 또 다른 실시양태에서 2,000 이하, 바람직하게는 1,000 이하의 휘발물질의 잔류 함량으로 건조된다.
- [0265] 본 명세서에 사용된 바대로, 용어 휘발물질은 표준 압력에서 250℃ 미만, 바람직하게는 200℃ 이하의 비점을 가

지는 화합물을 의미하고, 물 및 남은 유기 회석제를 포함한다.

- [0266] 단계 e) 후에, 스테아르산칼슘의 사용 없이 본 발명에 따라 제조된 물질이 표준 방법에 따라 제조된 물질과 비교할 때 표면처리 공정에서 감소한 미세물질(fine)을 나타내는 것이 관찰되었다. 미세물질의 감소는 파울링 및 단계 e)에서 필요한 감소한 세정 빈도에서의 이점을 나타낸다.
- [0267] 가열된 메쉬 컨베이어 벨트에서의 건조를 포함하는 당해 분야의 당업자에게 공지된 종래의 수단을 이용하여 건조가 수행될 수 있다.
- [0268] 원하는 경우, 예를 들어 다가 스테아르산염 또는 팔미트산염, 특히 스테아르산칼슘 및 팔미트산칼슘 또는 스테아르산아연 및 팔미트산아연의 일반 수준을 가지는 향료 유사 생성물을 제조하기 위해, 이 다가 스테아르산염 또는 팔미트산염은 예를 들어 단계 d) 또는 e), 바람직하게는 단계 e)에서 본 발명에 따라 얻은 공중합체 입자에 첨가될 수 있다. 이는 공중합체 입자에 상기 다가 스테아르산염 및/또는 팔미트산염의 수성 현탁액을 분사함으로써 예를 들어 단계 e)에서 수행될 수 있다. 다가 스테아르산염 및/또는 팔미트산염, 특히 스테아르산칼슘 및/또는 스테아르산아연 및/또는 팔미트산칼슘 및/또는 팔미트산아연은 단계 c)에 따른 공중합체 입자의 수성 슬러리의 형성 후 임의의 시점 또는 단계에서 또한 첨가될 수 있다.
- [0269] 단계 A) 및 B) 동안 선행 기술에 공지된 응결방지제를 사용하여 제조 공정에 적어도 1종의 LCST 화합물을 첨가함으로써 LCST 화합물의 소정의 이점을 또한 실현할 수 있다: 특히 다가 스테아르산염 및/또는 팔미트산염, 예컨대 스테아르산칼슘 및/또는 스테아르산아연 및/또는 팔미트산칼슘 및/또는 팔미트산아연의 사용을 통해 제조된 수성 슬러리 중의 할로겐화 엘라스토머 입자의 응결은 공중합체 입자의 형성 후에 적어도 1종의 LCST 화합물의 첨가를 통해 실질적으로 지연될 수 있다.
- [0270] 그 결과, 본 발명은 공중합체 입자의 프로세싱에서 이의 바람직한 실시형태를 포함하는 LCST 화합물의 일반 용도를 또한 포함한다.
- [0271] 건조 공정에 따라, 공중합체 입자는 또한 재성형된 공중합체 입자라 이하 칭해지는 상이한 형상으로 될 수 있다. 재성형된 공중합체 입자는 예를 들어 펠렛이다. 이러한 재성형된 공중합체 입자는 또한 본 발명에 의해 포함되고, 예를 들어 압출기 내의 건조, 이후 압출기 출구에서의 펠렛화에 의해 얻어진다. 이러한 펠렛화는 또한 물 하에 수행될 수 있다. 본 발명에 따른 방법은 조율 가능한 또는 원하는 경우 전례없는 낮은 수준의 1가 및 다가 금속 이온을 가지는 공중합체 입자 및 재성형된 공중합체 입자의 제조를 허용한다.
- [0272] 본 발명은 따라서 98.5중량% 이상, 바람직하게는 98.8중량% 이상, 더 바람직하게는 99.0중량% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 99.2중량% 이상, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 99.4중량% 이상, 또 다른 실시형태에서 99.5중량% 이상, 바람직하게는 99.7중량% 이상의 공중합체 함량을 가지는 (재성형된) 공중합체 입자를 포함한다.
- [0273] 일 실시형태에서, (재성형된) 공중합체 입자는, 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 550ppm 이하, 바람직하게는 400ppm 이하, 더 바람직하게는 300ppm 이하, 훨씬 더 바람직하게는 250ppm 이하, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 150ppm 이하, 또 다른 더욱 훨씬 더 바람직한 실시형태에서 100ppm 이하의 1가 또는 다가 금속 이온의 염을 포함한다.
- [0274] 일 실시형태에서, (재성형된) 공중합체 입자는 5000ppm 이하, 바람직하게는 2.000ppm 이하, 더 바람직하게는 1.000ppm 이하, 훨씬 더 바람직하게는 500ppm 이하, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 100ppm 이하, 또 다른 더욱 훨씬 더 바람직한 실시형태에서 50ppm 이하, 바람직하게는 50ppm 이하, 더 바람직하게는 10ppm 이하, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 0의, 이온성 또는 비이온성 계면활성제, 유화제 및 응결방지제로 이루어진 군으로부터 선택된, 비-LCST 화합물을 포함한다.
- [0275] 또 다른 양상에서, 본 발명은, 이의 금속 함량에 대해 계산될 때, 500ppm 이하, 바람직하게는 400ppm 이하, 더 바람직하게는 250ppm 이하, 훨씬 더 바람직하게는 150ppm 이하, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 100ppm 이하, 훨씬 더 바람직한 실시형태에서 50ppm 이하의 양의 다가 금속 이온의 염을 포함하는 (재성형된) 공중합체 입자를 제공한다.
- [0276] 본 발명에 따른 (재성형된) 공중합체 입자는 항산화제, 예를 들어 상기 기재된 것의 적어도 1종의 항산화제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0277] 펜타에리스롤-테트라키스-[3-(3,5-다이-tert.-부틸-4-하이드록시페닐)-프로판산(또한 이르가녹스(등록상표) 1010으로 공지됨) 및 2,6-다이-tert.-부틸-4-메틸-페놀(BHT)이 특히 바람직하다.

- [0278] (재성형된) 공중합체 입자에서의 항산화제의 양은 예를 들어 50ppm 내지 1000ppm, 바람직하게는 80ppm 내지 500ppm, 또 다른 실시형태에서 300ppm 내지 700ppm이다.
- [0279] (재성형된) 공중합체 입자에서의 항산화제의 양은 예를 들어 50ppm 내지 1000ppm, 바람직하게는 80ppm 내지 500ppm, 또 다른 실시형태에서 300ppm 내지 700ppm이다.
- [0280] 통상적으로, 100중량%에 대한 나머지는 다가 금속 이온의 모든 염에서 사용된 정도로 LCST 화합물(들), 휘발물질, 및 낮은 수준의 잔류 1가 금속 이온 염, 예컨대 염화나트륨을 포함한다.
- [0281] 일 실시형태에서, (재성형된) 공중합체 입자에 존재하는 LCST 화합물의 양은 1ppm 내지 5,000ppm, 바람직하게는 1ppm 내지 2,000ppm, 더 바람직한 실시형태에서 5 내지 1,000ppm, 또는 5 내지 500ppm이다.
- [0282] 또 다른 바람직한 실시형태에서, (재성형된) 공중합체 입자에 존재하는 LCST 화합물의 양은 5 내지 100ppm, 바람직하게는 5 내지 50ppm, 더 바람직하게는 5 내지 30ppm이다.
- [0283] 일 실시형태에서, (재성형된) 공중합체 입자에 존재하는 1가 금속 이온의 염의 양은 1ppm 내지 1,000ppm, 바람직하게는 10ppm 내지 500ppm, 더 바람직한 실시형태에서 10 내지 200ppm이다.
- [0284] 일 실시형태에서, (재성형된) 공중합체 입자에 존재하는 다가 금속 이온의 스테아르산염 또는 팔미트산염의 양은 0 내지 4,000ppm, 바람직하게는 0 내지 2,000ppm, 더 바람직하게는 0 내지 1,000ppm, 더 바람직한 실시형태에서 0 내지 500ppm이다.
- [0285] 일 실시형태에서, 본 발명은 따라서
- [0286] I) 96.0중량% 이상, 바람직하게는 97.0중량% 이상, 더 바람직하게는 98.0중량% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 99.0중량% 이상, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 99.2중량% 이상, 또 다른 실시형태에서 99.5중량% 이상의 공중합체,
- [0287] II) 0 내지 3.0중량%, 바람직하게는 0 내지 2.5중량%, 더 바람직하게는 0 내지 1.0중량%, 더 바람직하게는 0 내지 0.40중량%의 1가 또는 다가 금속 이온의 염, 바람직하게는 다가 금속 이온의 스테아르산염 및 팔미트산염, 및
- [0288] III) 1ppm 내지 5,000ppm, 바람직하게는 1ppm 내지 2,000ppm, 더 바람직한 실시형태에서 5 내지 1,000ppm, 또는 5 내지 500ppm의 적어도 1종의 LCST 화합물
- [0289] 을 포함하는 (재성형된) 공중합체 입자를 포함한다.
- [0290] LCST 화합물이 의무적인 성분으로서 정의될 때, 본 발명은, 본 명세서에서 (재성형된) 공중합체 입자라 함께 칭해지는, 공중합체 입자 또는 재성형된 공중합체 입자뿐만 아니라, LCST 화합물을 포함하는 임의의 유형의 공중합체 조성물을 포함한다.
- [0291] 또 다른 실시형태에서, 본 발명은 따라서
- [0292] I) 100중량부의 공중합체(phr),
- [0293] II) 0.0001 내지 0.5, 바람직하게는 0.0001 내지 0.2, 더 바람직하게는 0.0005 내지 0.1, 훨씬 더 바람직하게는 0.0005 내지 0.05phr의 적어도 1종의 LCST 화합물,
- [0294] III) 0 또는 0.0001 내지 3.0, 바람직하게는 0 또는 0.0001 내지 2.0, 더 바람직하게는 0 또는 0.0001 내지 1.0, 훨씬 더 바람직하게는 0 또는 0.0001 내지 0.5, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 0 또는 0.0001 내지 0.3, 가장 바람직하게는 0 또는 0.0001 내지 0.2phr의 1가 또는 다가 금속 이온의 염, 바람직하게는 스테아르산칼슘, 팔미트산칼슘, 스테아르산아연 또는 팔미트산아연을 포함하는, 바람직하게는 1가 또는 다가 금속 이온의 스테아르산염 및 팔미트산염,
- [0295] IV) 0 또는 0.005 내지 0.3, 바람직하게는 0.05 내지 0.1, 더 바람직하게는 0.008 내지 0.05, 더욱 더 바람직하게는 0.03 내지 0.07중량부의 항산화제, 및
- [0296] V) 0.005 내지 1.5, 바람직하게는 0.05 내지 1.0, 더 바람직하게는 0.005 내지 0.5, 훨씬 더 바람직하게는 0.01 내지 0.3, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 0.05 내지 0.2중량부의 200℃ 이하의 표준 압력에서 비점을 가지는 휘발물질

- [0297] 을 포함하는 공중합체 조성물, 특히 (재성형된) 공중합체 입자를 포함한다.
- [0298] 바람직하게는, 상기 언급된 성분 I) 내지 V)는 합쳐져서 100.00501 내지 105.300000중량부, 바람직하게는 100.00501 내지 104.100000중량부(phr), 더 바람직하게는 100.01 내지 103.00중량부, 훨씬 더 바람직하게는 100.10 내지 101.50중량부, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 100.10 내지 100.80중량부이고, 함께 공중합체 조성물, 특히 (재성형된) 공중합체 입자의 전체 중량의 99.80 내지 100.00중량%, 바람직하게는 99.90 내지 100.00중량%, 더 바람직하게는 99.95 내지 100.00중량%, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 99.97 내지 100.00중량%를 나타낸다.
- [0299] 나머지는, 있다면, 상기 언급된 성분이 없고 예를 들어 단계 c)에서 사용된 수성 매질을 제조하기 위해 사용된 물로부터 생긴 염 또는 성분, 또는 단계 b)에서 사용된 개시제 시스템으로부터 남은 분해 생성물 및 염을 포함하는 생성물을 나타낼 수 있다.
- [0300] 유리 카복실산 및 이의 염, 특히 스테아르산칼슘 및 스테아르산아연 또는 팔미트산칼슘 및 팔미트산아연의 결정은 하기 절차에 따라 불꽃 이온화 검출기에 의한 가스 크로마토그래피(GC-FID)를 이용한 측정에 의해 수행될 수 있다:
- [0301] 2g의 공중합체 조성물의 샘플을 0.0001g에 가장 가깝게 칭량하고, 100ml의 병에 위치시키고,
- [0302] a) 25ml의 헥산, 1,000ml의 내부 표준 용액(여기서, 유리 카복실산의 수준이 결정되어야 함), 및
- [0303] b) 25ml의 헥산, 1,000ml의 내부 표준 용액 및 5방울의 농축 황산(여기서, 카복실산염의 수준이 결정되어야 함)과 배합된다.
- [0304] 병을 12시간 동안 진탕기에 놓는다. 이후, 23ml의 아세톤을 첨가하고, 남은 혼합물을 50°C에서 증발 건조시키고, 이것은 통상적으로 30분이 걸린다.
- [0305] 이후, 10ml의 메탄올 및 2방울의 농축 황산을 첨가하고 진탕시켜 혼합되게 하고, 1시간 동안 50°C로 가열하여 카복실산을 이의 메틸 에스터로 전환시킨다. 이후, 10ml의 헥산 및 10ml의 탈염수를 첨가하고, 격렬히 진탕시키고, 마지막으로 헥산 층이 분리되게 하였다. GC-FID 분석에 2ml의 헥산 용액을 사용한다.
- [0306] 기술적 스테아르산염, 예컨대 스테아르산칼슘 및 스테아르산아연이 또한 다른 칼슘 및 아연 카복실산염, 예컨대 팔미트산염의 분획을 함유한다는 것이 당해 분야의 당업자에게 공지되어 있다. 그러나, GC-FID는 또한 다른 카복실산의 함량을 결정하게 한다.
- [0307] 카복실산염, 특히 스테아르산염 및 팔미트산염의 직접 측정은 하기한 바대로 FTIR에 의해 수행될 수 있다: 고무의 샘플을 페이퍼 샘플 홀더 내에서 실리콘 이형지의 2개의 시트 사이에 프레싱하고 적외선 분광기에서 분석한다. 칼슘 스테아레이트 카보닐 피크는 1541.8 및 1577.2cm⁻¹에서 발견된다. 열 전환된 스테아르산칼슘의 피크(스테아르산칼슘의 상이한 변형, 예를 들어 문헌[Journal of Colloid Science Volume 4, Issue 2, April 1949, 93-101 페이지] 참조)는 1562.8 및 1600.6cm⁻¹에서 발견되고, 또한 스테아르산칼슘 계산에 포함된다. 이 피크는 950cm⁻¹에서의 피크에 비유처리되고, 샘플에서의 두께 변경의 이유가 된다.
- [0308] 피크 높이를 미리 결정된 수준의 스테아르산칼슘을 가지는 공지된 표준품의 것과 비교함으로써, 스테아르산칼슘의 농도가 결정될 수 있다. 동일사항이 다른 카복실산염, 특히 스테아르산염 및 팔미트산염에 또한 적용된다. 예를 들어, 단일 아연 스테아레이트 카보닐 피크는 1539.5cm⁻¹에서 발견되고, 스테아르산나트륨의 경우 단일 카보닐 피크는 1558.5cm⁻¹에서 발견된다.
- [0309] 1가 또는 다가 금속 이온, 특히 다가 금속 이온, 예컨대 칼슘 및 아연 함량의 함량은 일반적으로 결정될 수 있고, 달리 언급되지 않은 한 EPA 3052 방법 C에 따라 마이크로파 분해 후에 NIST 추적 가능한 보정 표준품을 사용하여 EPA 6010 방법 C에 따라 유도 커플링된 플라즈마 원자 방출 분광법(Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: ICP-AES)에 의해 결정된다.
- [0310] 부가적으로 또는 대안적으로, 다양한 원소의 함량은 X선 형광법(XRF)에 의해 결정될 수 있다. 샘플은 관심 있는 원소를 여기시키기 위해 충분한 에너지의 X선 방사선에 의해 조사된다. 원소는 적절한 검출기에 의해 검출된 원소 유형에 특징적인 에너지를 방출시킬 것이다. 공지된 농도 및 유사한 매트릭스의 표준품과의 비교는 원하는 원소의 정량화를 발생시킬 것이다. LCST 화합물의 함량, 특히 메틸 셀룰로스 함량은 측정 가능하고, 공지된 농도의 표준품에 대해 폴리셉(PolySep)-GFC-P4000, 300x7.8mm 수성 GFC 칼럼 및 폴리셉-GFC-P4000, 35x7.8mm 가

드 칼럼이 구비된 워터스 얼라이언스(Waters Alliance) 2690/5 분리 모듈 및 워터스 2414 시차 굴절계(Waters 2414 Differential Refractometer)에서 겔 여과 크로마토그래피를 이용하여 측정된다. 겔 여과 크로마토그래피가 분자량에 기초하여 분리하므로, 상이한 분자량 범위에 걸쳐 LCST 화합물을 분석하기 위해 상기 언급된 것과 상이한 칼럼을 사용하는 것이 필요할 수 있다.

- [0311] 샘플은 예를 들어 하기 절차에 따라 제조된다:
- [0312] 2g의 공중합체 조성물의 샘플을 0.0001g에 가장 가깝게 칭량하고, 밀봉 바이알 내에서 낮은 속도에서 진탕기를 사용하여 30ml의 헥산 중에 밤새 용해시킨다. 정확하게 5ml의 HPLC 등급 물을 실온에서 첨가하고, 바이알을 재캡핑하고, 또 다른 30분 동안 진탕시킨다. 상 분리 후 수성 상을 겔 여과 크로마토그래피에 대해 사용하고, 0.45마이크론 주사기 필터를 통해 주입한다.
- [0313] 상이한 분석 방법이 약간 상이한 결과를 발생시킬 수 있는 것이 당해 분야의 당업자에게 명확하다. 그러나, 적어도 상기 방법이 관여하는 정도로, 결과는 이의 특정한 그리고 본래의 오차 한계 내에 일치하는 것으로 밝혀졌다.
- [0314] 다가 금속 이온의 염이 ASTM D5667(재승인 2010 버전)에 따라 측정 가능한 회분 함량에 기여하므로, 본 발명은 추가로 98.5중량% 이상, 바람직하게는 98.8중량% 이상, 더 바람직하게는 99.0중량% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 99.2중량% 이상, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 99.4중량% 이상, 또 다른 실시형태에서 99.5중량% 이상의 공중합체를 포함하고, ASTM D5667에 따라 측정될 때, 0.08중량% 이하, 바람직하게는 0.05중량% 이하, 더 바람직하게는 0.03중량% 이하, 훨씬 더 바람직하게는 0.015중량% 이하의 회분 함량을 가지는 공중합체 조성물, 특히 (재성형된) 공중합체 입자를 포함한다.
- [0315] 바람직한 실시형태에서, 상기 언급된 공중합체 조성물, 특히 (재성형된) 공중합체 입자는 1ppm 내지 5,000ppm, 바람직하게는 1ppm 내지 2,000ppm, 더 바람직한 실시형태에서 5 내지 1,000ppm, 또는 5 내지 500ppm의 적어도 1종의 LCST 화합물을 추가로 포함한다.
- [0316] 일 실시형태에서 상기 기재된 모든 공중합체 조성물의 경우, 부가적으로 ASTM D5667에 따라 측정될 때, 회분 함량은 예를 들어 0.2중량% 이하, 바람직하게는 0.1중량% 이하, 더 바람직하게는 0.080중량% 이하, 훨씬 더 바람직하게는 0.050중량% 이하, or, 또 다른 실시형태에서 0.030중량% 이하, 바람직하게는 0.020중량% 이하, 더 바람직하게는 0.015중량% 이하이다.
- [0317] 바람직한 공중합체는 상기 공정 부문에 이미 기재된 것이고, 적어도 1종의 아이소올레핀 및 적어도 1종의 멀티올레핀으로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 공중합체를 포함한다.
- [0318] 적합한 아이소올레핀의 예는 4개 내지 16개의 탄소 원자, 바람직하게는 4개 내지 7개의 탄소 원자를 가지는 아이소올레핀 단량체, 예컨대 아이소뷰텐, 2-메틸-1-뷰텐, 3-메틸-1-뷰텐, 2-메틸-2-뷰텐을 포함한다. 바람직한 아이소올레핀은 아이소뷰텐이다.
- [0319] 적합한 멀티올레핀의 예는 아이소프렌, 뷰타다이엔, 2-메틸뷰타다이엔, 2,4-다이메틸뷰타다이엔, 피퍼릴린, 3-메틸-1,3-펜타다이엔, 2,4-헥사다이엔, 2-네오펜틸뷰타다이엔, 2-메틸-1,5-헥사다이엔, 2,5-다이메틸-2,4-헥사다이엔, 2-메틸-1,4-펜타다이엔, 4-뷰틸-1,3-펜타다이엔, 2,3-다이메틸-1,3-펜타다이엔, 2,3-다이뷰틸-1,3-펜타다이엔, 2-에틸-1,3-펜타다이엔, 2-에틸-1,3-뷰타다이엔, 2-메틸-1,6-헵타다이엔, 사이클로펜타다이엔, 메틸사이클로펜타다이엔, 사이클로헥사다이엔 및 1-비닐-사이클로헥사다이엔을 포함한다.
- [0320] 바람직한 멀티올레핀은 아이소프렌 및 뷰타다이엔이다. 아이소프렌이 특히 바람직하다.
- [0321] 공중합체는 아이소올레핀도 아니고 멀티올레핀도 아닌 추가의 올레핀으로부터 유래된 반복 단위를 추가로 포함하거나 포함하지 않을 수 있다.
- [0322] 이러한 적합한 올레핀의 예는 β -피렌, 스타이렌, 다이비닐벤젠, 다이아이소프로페닐벤젠 o-, m- 및 p-알킬스타이렌, 예컨대 o-, m- 및 p-메틸-스타이렌을 포함한다.
- [0323] 본 발명에 따라 제조된 공중합체의 멀티올레핀 함량은, 특히 아이소뷰텐 및 아이소프렌이 사용될 때, 통상적으로 0.1mol% 이상, 바람직하게는 0.1mol% 내지 15mol%, 또 다른 실시형태에서 0.5mol% 이상, 바람직하게는 0.5mol% 내지 10mol%, 또 다른 실시형태에서 0.7mol% 이상, 바람직하게는 0.7 내지 8.5mol%, 특히 0.8 내지 1.5mol%, 또는 1.5 내지 2.5mol%, 또는 2.5 내지 4.5mol%, 또는 4.5 내지 8.5mol%이다.
- [0324] 용어 "멀티올레핀 함량"은 공중합체의 모든 반복 단위와 관련하여 멀티올레핀으로부터 유래된 반복 단위의 몰

양을 의미한다. 본 발명에 따라 얻은 공중합체 입자는 통상적으로 가볍고 잘 부스러지는 물질로서 보인다.

- [0325] 일 실시형태에서, 공중합체 입자는 0.05kg/ℓ 내지 0.800kg/ℓ의 벌크 밀도를 나타낸다.
- [0326] 추가의 단계 e)에서, 단계 f)에서 얻은 공중합체 입자가 성형 공정, 예컨대 베일링(baling)으로 처리된다.
- [0327] 본 발명은 따라서 단계 e)에서 얻은 공중합체 입자를 성형, 특히 베일링함으로써 얻어질 수 있는 성형 물품, 특히 베일(bale)을 포함한다. 성형은 이러한 목적을 위해 당해 분야의 당업자에게 공지된 임의의 표준 장비를 사용하여 수행될 수 있다. 베일링은 예를 들어 종래의, 상업적으로 구입 가능한 베일러(baler)에 의해 수행될 수 있다. (재성형된) 공중합체 입자로부터 제조되거나 이것을 포함하는 성형 물품은 또한 더 광의의 용어 공중합체 조성물에 의해 포함된다.
- [0328] 일 실시형태에서, 성형 물품, 특히 베일은 0.700kg/ℓ 내지 0.850kg/ℓ의 밀도를 나타낸다.
- [0329] 또 다른 실시형태에서, 성형 물품은 직육면체이고, 10 내지 50kg, 바람직하게는 25 내지 40kg의 중량을 가진다.
- [0330] 성형 물품, 특히 베일의 밀도가 이의 제조에 사용된 공중합체 입자의 벌크 밀도보다 높다는 것이 당해 분야의 당업자에게 명확하다.
- [0331] 블렌드
- [0332] 공중합체 조성물, 특히 공중합체 입자, 재성형된 중합체 입자 및 (재성형된) 공중합체 입자로부터 제조되거나 이것을 포함하는 성형 물품은 본 발명에 따른 공중합체라 이해 칭해진다. 본 발명에 따른 공중합체 중 하나 이상은 서로와 또는 부가적으로 또는 대안적으로 적어도 1종의 2차 고무와 블렌딩될 수 있고, 이 고무는 바람직하게는 천연 고무(NR), 에폭사이드화 천연 고무(ENR), 폴리아이소프렌 고무, 폴리아이소부틸렌 고무, 폴리(스타이렌-코-뷰타다이엔) 고무(SBR), 클로로프렌 고무(CR), 폴리뷰타다이엔 고무(BR), 퍼플루오로엘라스토머 (FFKM/FFPM), 에틸렌 비닐아세테이트(EVA) 고무, 에틸렌 아크릴레이트 고무, 폴리설파이드 고무(TR), 폴리(아이소프렌-코-뷰타다이엔) 고무(IBR), 스타이렌-아이소프렌-뷰타다이엔 고무(SIBR), 에틸렌-프로필렌 고무(EPR), 에틸렌-프로필렌-다이엔 M-클래스 고무(EPDM), 폴리페닐렌설파이드, 나이트릴-뷰타다이엔 고무(NBR), 수소화된 나이트릴-뷰타다이엔 고무(HNBR), 프로필렌 옥사이드 중합체, 별 분지된 뷰틸 고무 및 할로젠화 별 분지된 뷰틸 고무, 뷰틸 고무(본 발명의 대상이 아님, 즉 다가 금속 이온 또는 순도 그레이지의 상이한 수준을 가짐), 브롬화 뷰틸 고무 및 염소화 뷰틸 고무, 별 분지된 폴리아이소부틸렌 고무, 별 분지된 브롬화 뷰틸(폴리아이소부틸렌/아이소프렌 공중합체) 고무; 폴리(아이소부틸렌-코-p-메틸스타이렌) 및 할로젠화 폴리(아이소부틸렌-코-p-메틸스타이렌), 할로젠화 폴리(아이소부틸렌-코-아이소프렌-코-p-메틸스타이렌), 폴리(아이소부틸렌-코-아이소프렌-코-스타이렌), 할로젠화 폴리(아이소부틸렌-코-아이소프렌-코-스타이렌), 폴리(아이소부틸렌-코-아이소프렌-코-알파-메틸스타이렌), 할로젠화 폴리(아이소부틸렌-코-아이소프렌-코-a-메틸스타이렌)으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0333] 본 발명에 따른 공중합체 또는 상기 기재된 2차 고무와의 블렌드 중 하나 이상은 부가적으로 또는 대안적으로 예를 들어 적어도 1종의 열가소성 중합체와 동시에 또는 별개로 추가로 블렌딩될 수 있고, 이 열가소성 중합체는 바람직하게는 폴리우레탄(PU), 폴리아크릴산 에스터(ACM, PMMA), 열가소성 폴리에스터 우레탄(AU), 열가소성 폴리에터 우레탄(EU), 퍼플루오로알콕시알칸(PFA), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 및 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0334] 본 발명에 따른 공중합체 또는 상기 기재된 2차 고무 및/또는 열가소성 중합체와의 블렌드 중 하나 이상은 1종 이상의 충전제와 배합될 수 있다. 충전제는 비광물 충전제, 광물 충전제 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 비광물 충전제가 몇몇 실시형태에서 바람직하고, 예를 들어 카본 블랙, 고무 겔 및 이들의 혼합물을 포함한다. 적합한 카본 블랙은 바람직하게는 램프 블랙, 퍼니스 블랙 또는 가스 블랙 공정에 의해 제조된다. 카본 블랙은 바람직하게는 20 내지 200m²/g의 BET 비표면적을 가진다. 카본 블랙의 몇몇 구체적인 예는 SAF, ISAF, HAF, FEF 및 GPF 카본 블랙이다. 고무 겔은 바람직하게는 폴리뷰타다이엔, 뷰타다이엔/스타이렌 공중합체, 뷰타다이엔/아크릴로나이트릴 공중합체 또는 폴리클로로프렌에 기초한 것이다.
- [0335] 적합한 광물 충전제는 예를 들어 실리카, 실리케이트, 점토, 벤토나이트, 베르미큘라이트, 논트로나이트, 베이델라이트, 불콘스코이트, 핵토라이트, 사포나이트, 라포나이트, 사우코나이트, 마가디트, 케냐이트, 레드키트, 석고, 알루미늄, 탈크, 유리, 금속 산화물(예를 들어, 이산화티탄, 산화아연, 산화마그네슘, 산화알루미늄), 금속 탄산염(예를 들어, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산아연), 금속 수산화물(예를 들어, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘) 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

- [0336] 광물 충전제로서 사용하기에 적합한 건조된 무정형 실리카 입자는 1 내지 100마이크론, 또는 10 내지 50마이크론, 또는 10 내지 25마이크론의 범위의 평균 응결체 입자 크기를 가질 수 있다. 일 실시형태에서, 응결체 입자의 10용적% 미만은 5마이크론 미만일 수 있다. 일 실시형태에서, 응결체 입자의 10용적%의 미만은 50마이크론 초과 크기일 수 있다. 적합한 무정형 건조된 실리카는, DIN(독일 공업 규격) 66131에 따라 측정될 때, 예를 들어 1그램당 50 내지 450제곱미터의 BET 표면적을 가질 수 있다. DBP 흡수는, DIN 53601에 따라 측정될 때, 실리카 100그램당 150 내지 400그램일 수 있다. 건조 손실은, DIN ISO 787/11에 따라 측정될 때, 0 내지 10중량% 일 수 있다. 적합한 실리카 충전제는 PPG 인더스트리즈 인코포레이션(PPG Industries Inc.)으로부터 구입 가능한 명칭 힐실(HiSi1)(상표명) 210, 힐실(상표명) 233 및 힐실(상표명) 243 하에 상업적으로 판매된다. 베이어 아게(Bayer AG)로부터 상업적으로 구입 가능한 불카실(Vulkasil)(상표명) S 및 불카실(상표명) N이 또한 적합하다.
- [0337] 본 발명에서 유용한 고중형비 충전제는 적어도 1:3의 중형비로 점토, 탈크, 운모 등을 포함할 수 있다. 충전제는 판상 또는 침상 유사 구조를 가지는 비원형 또는 비등축성 물질을 포함할 수 있다. 중형비는 플레이트의 평균 두께에 대한 플레이트의 면과 동일한 면적의 원의 평균 직경의 비율로서 정의된다. 침상 및 섬유 형상의 충전제에 대한 중형비는 직경에 대한 길이의 비율이다. 고중형비 충전제는 적어도 1:5, 또는 적어도 1:7, 또는 1:7 내지 1:200의 범위의 중형비를 가질 수 있다. 고중형비 충전제는 예를 들어 0.001 내지 100마이크론, 또는 0.005 내지 50마이크론, 또는 0.01 내지 10마이크론의 범위의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 적합한 고중형비 충전제는, DIN(독일 공업 규격) 66131에 따라 측정될 때, 1그램당 5 내지 200제곱미터의 BET 표면적을 가질 수 있다. 고중형비 충전제는 나노점토, 예를 들어 유기적으로 변형된 나노점토 등을 포함할 수 있다. 나노점토의 예는 천연 분말화 스�멕타이트 점토(예를 들어, 나트륨 또는 칼슘 몬토릴로나이트) 또는 합성 점토(예를 들어, 하이드로탈사이트 또는 라포나이트)를 포함한다. 일 실시형태에서, 고중형비 충전제는 유기적으로 변형된 몬토릴로나이트 나노점토를 포함할 수 있다. 점토는 당해 분야에서 공지된 바대로 오늄 이온에 대해 전이 금속의 치환에 의해 변형될 수 있어서, 일반적으로 소수성 중합체 환경 내에 점토의 분산을 돕는, 점토에 대한 계면활성제 기능을 제공한다. 일 실시형태에서, 오늄 이온은 인 기반(예를 들어, 포스포늄 이온) 또는 질소 기반(예를 들어, 암모늄 이온)이고, 2개 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 작용기를 함유한다. 점토는 예를 들어 나노미터 스케일 입자 크기, 예컨대, 용적 기준으로 25 μm 미만으로 제공될 수 있다. 입자 크기는 1 내지 50 μm , 또는 1 내지 30 μm , 또는 2 내지 20 μm 의 범위일 수 있다. 실리카 이외에, 나노점토는 알루미늄의 일부 분획을 또한 함유할 수 있다. 예를 들어, 나노점토는 0.1 내지 10중량%의 알루미늄, 또는 0.5 내지 5중량%의 알루미늄, 또는 1 내지 3중량%의 알루미늄을 함유할 수 있다. 고중형비 광물 충전제로서 상업적으로 구입 가능한 유기적으로 변형된 나노점토의 예는 예를 들어 상표명 클로이사이트(Cloisite)(등록상표) 점토 10A, 20A, 6A, 15A, 30B, 또는 25A 하에 판매되는 것을 포함한다.
- [0338] 본 발명에 따른 공중합체 또는 상기 기재된 2차 고무 및/또는 열가소성 중합체 또는 화합물과의 블렌드 중 하나 이상은 이하 총체적으로 중합체 생성물이라 칭해지고, 고무 산업에 공지된 다른 성분, 예컨대 경화제, 반응 가속화제, 가황 가속화제, 가황 가속 보조제, 항산화제, 발포제, 시효 방지제, 열 안정화제, 광 안정화제, 오존 안정화제, 가공 조제, 가소제, 점착제, 취입제, 염료, 안료, 왁스, 증량제, 유기 산, 저해제, 금속 산화물 및 활성제, 예컨대 트라이에탄올아민, 폴리에틸렌 글라이콜, 헥산트라이올 등을 추가로 함유할 수 있다. 이 성분은 특히 의도되는 용도에 따라 달라지는 종래의 양으로 사용된다.
- [0339] 본 발명에 따른 공중합체가 특정 분야에 대해 화합물의 분리에 특히 유용한 것으로 밝혀졌다.
- [0340] 일 실시형태에서, 본 발명은 본 발명에 따른 공중합체를 포함하는 실란트, 특히 창 실란트를 포함한다.
- [0341] 단열 유리 유닛은 바람에 의해 개방하거나 밀폐함으로써 다양한 부하(load) 및 온도의 변화에 노출된다. 습도, UV 방사선 및 열에 대한 추가적 노출 하에 이 변형을 수용하는 실란트의 능력은 단열 유리 유닛의 수명을 결정한다. 단열 유리 제조사에 대한 또 다른 중요한 성능 요건은 소위 화학적 포깅(chemical fogging)이라 불리는 현상의 회피이다. 시험은 예를 들어 ASTM E 2189에 따라 수행될 수 있다. 화학적 포깅은 시간에 걸쳐 유리 시트의 내부 표면에 침착하는 비휘발성 유기 화합물질의 보기 흉한 축적이다. 이러한 포깅은 실란트로부터의 휘발물 질에 의해 발생할 수 있고, 따라서 창 실란트 제제는 유닛 내에 포깅을 발생시키지 않는 성분을 함유해야 한다. 공중합체를 포함하는 실란트에 대해 포깅이 상당히 감소하거나 심지어 피해될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 구체적으로, 본 발명은 0.1 내지 60중량%, 바람직하게는 0.5 내지 40중량%, 더 바람직하게는 5 내지 30중량%, 더 바람직하게는 15 내지 30중량%의 양의 본 발명에 따른 공중합체를 포함하는 실란트, 특히 창 실란트를 포함하고, 실란트, 특히 창 실란트는 적어도 250:1, 바람직하게는 적어도 500:1, 더 바람직하게는 적어도 1000:1, 임의의 더욱 훨씬 더 바람직하게는 적어도 2000:1의 공중합체 대 1가 및 다가 금속 이온의 카복실산염의 비율을

포함한다. 이러한 비율은 공중합체에 대한 종래의 제조 방법을 이용하여 달성될 수 없다.

- [0342] 실란트, 특히 창 실란트는 추가로
- [0343] • 상기 정의된 바와 같은 적어도 1종의 충전제, 및/또는
- [0344] • 적어도 1종의 2차 고무 및/또는 비결정질 열가소성 중합체, 및/또는
- [0345] • 상기 정의된 바와 같은 적어도 1종의 향산화제, 및/또는
- [0346] • 적어도 1종의 탄화수소 수지를 함유한다.
- [0347] 실란트, 특히 창 실란트에 바람직한 충전제는 카본 블랙 및 무색 또는 백색의 보강 충전제, 바람직하게는 탄산칼슘, 황산칼슘, 규산알루미늄, 점토, 예컨대 카올린 점토, 이산화티탄, 운모, 탈크 및 실리카로 이루어진 군으로부터 선택되고, 탄산칼슘이 특히 바람직하다.
- [0348] 실란트, 특히 창 실란트에 바람직한 2차 고무는 상기 기재된 것으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0349] 실란트, 특히 창 실란트에 바람직한 향산화제는 상기 기재된 것으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 적어도 500의 분자량을 가지는 것, 예컨대 이르가녹스(등록상표) 1010이 바람직하다.
- [0350] 용어 "탄화수소 수지"는 본 명세서에 사용된 바대로 당해 분야의 당업자에게 공지되어 있고, 액체 가소제 화합물, 예컨대 오일과 달리 23°C에서 고체인 화합물을 의미한다. 탄화수소 수지는, 중합체 매트릭스에서 특히 가소제 또는 점착제로서 사용될 수 있는, 통상적으로 탄소 및 수소에 기초한 중합체이다. 이것은 예를 들어 R. Mildenberg, M. Zander 및 G. Collin 저서의 제목이 "Hydrocarbon Resins"인 저작물[(New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9), Chapter 5(이것은 이들의 출원에 관함)]에 기재되어 있다.
- [0351] 이것은 지방족, 지환족, 방향족, 수소화된 방향족일 수 있다. 이것은, 석유에 기초하든 또는 기초하지 않든(이러한 경우에, 이것은 또한 석유 수지로 공지됨), 천연 또는 합성일 수 있다.
- [0352] 이의 유리 전이 온도(Tg)는 바람직하게는 0°C 초과, 바람직하게는 50°C 초과, 더 바람직하게는 50°C(초과) 내지 150°C, 훨씬 더 바람직하게는 80 내지 120°C이다.
- [0353] 탄화수소 수지는 가열될 때 연화되고 따라서 성형될 수 있다는 점에서 열가소성 수지라 또한 불릴 수 있다. 이것은 연화점 또는 예를 들어 분말 형태의 생성물이 점착성이 되는 온도로 또한 정의될 수 있다. 이 연화점은 일반적으로 꽤 불량하게 한정된 수지의 용점을 대체하는 경향이 있다.
- [0354] 바람직한 탄화수소 수지는 50°C 초과, 바람직하게는 50 내지 150°C, 더 바람직하게는 80 내지 120°C의 연화점을 나타낸다.
- [0355] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 탄화수소 수지는 하기 특징 중 적어도 임의의 하나, 더 바람직하게는 모두를 가진다:
- [0356] i) 50°C(초과) 내지 150°C의 Tg,
- [0357] ii) 50°C 내지 150°C의 연화점,
- [0358] iii) 400 내지 2000g/mol의 수 평균 분자량(Mn),
- [0359] iv) 3 미만의 다분산도 지수.
- [0360] Tg는 ASTM D3418(1999) 표준에 따라 측정된다. 연화점은 ISO 4625 표준("고리 및 볼(Ring and Ball)" 방법)에 따라 측정된다. 마크로구조(Mw, Mn 및 다분산도 지수)는 입체 배제 크로마토그래피(steric exclusion chromatography: SEC)에 의해 결정된다: 1g/l 농도의 농도 중의 35°C에서의 테트라하이드로푸란 용매; 1ml/분 유속; 주입 전에 0.45마이크로미터 다공도의 필터에서 여과된 용액; 폴리스타이렌을 사용한 무어(Moore) 보정; 시리즈의 일련의 3개의 워터스 칼럼("STYRAGEL" HR4E, HR1 및 HR0.5); 시차 굴절계(워터스 2410) 검출 및 이의 연관 조작 소프트웨어(워터스 엠파워(WATERS EMPOWER)).
- [0361] 적합한 탄화수소 수지의 예는 사이클로펜타다이엔(CPD로 축약) 또는 다이사이클로펜타다이엔(DCPD로 축약) 단독 중합체 또는 공중합체 수지, 테르펜 단독중합체 또는 공중합체 수지, C5 컷 단독중합체 또는 공중합체 수지, 및 이들 수지의 블렌드를 포함한다.

- [0362] 적합한 상업적으로 구입 가능한 탄화수소 수지는, 가장 덜 수소화된 것(E)으로부터 가장 수소화된 것(W)의 다른 수준의 수소화를 가지는, 등급 E, R, L 및 W로 구입 가능한, 예를 들어 이스트만 케미칼 코퍼레이션(Eastman Chemical Co.)(테네시주, 킹스포트)으로부터 이스토탁(EASTOTAC) H-100, H-115, H-130 및 H-142를 포함하는 상표 지칭의 이스토탁 시리즈, 예를 들어 엑손 케미칼 코퍼레이션(Exxon Chemical Co.)(텍사스주 휴스턴)으로부터 에스코레즈(ESCOREZ) 1310, 에스코레즈 5300 및 에스코레즈 5400을 포함하는 상표 지칭의 에스코레즈 시리즈, 및 허큘리스(Hercules)(델라웨어주 윌밍턴)로부터 허콜라이트(HERCOLITE) 2100 상표 지칭 하에 구입 가능한 예를 들어 부분 수소화된 지환족 석유 탄화수소 수지; 엑손 케미칼 코퍼레이션으로부터 에스코레즈 5600 상표 지칭 하에 구입 가능한 부분 수소화된 방향족 변형 석유 탄화수소 수지; 굿이어 케미칼 코퍼레이션(Goodyear Chemical Co.)(오하이오주 애크런)으로부터 윙탁 엑스트라(WINGTACK EXTRA) 상표 지칭 하에 구입 가능한 지방족-방향족 석유 탄화수소 수지; 애리조나 케미칼 코퍼레이션(Arizona Chemical Co.)(플로리다주 파나마 시티)으로부터 조나탁(ZONATAC) 105 LITE 상표 지칭 하에 구입 가능한 d-리모넨으로부터 제조된 스타이렌화 테르펜 수지; 허큘리스로부터 레갈레즈(REGALREZ) 1094 상표 지칭 하에 구입 가능한 방향족 수소화된 탄화수소 수지; 및 각각 허큘리스로부터 70℃, 85℃ 및 100℃의 연화점을 가지는, 상표 지칭 크리스탈렉스(KRISTALEX) 3070, 3085 및 3100 하에 구입 가능한 알파메틸 스타이렌 수지를 포함한다.
- [0363] 용어 "비결정질 열가소성 물질"은 무정형 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체 및 부텐-프로필렌 공중합체를 포함한다;
- [0364] 일 실시형태에서, 본 발명에 따른 실란트, 특히 창 실란트는
- [0365] • 0.1 내지 60중량%, 바람직하게는 0.5 내지 40중량%, 더 바람직하게는 5 내지 30중량%, 더 바람직하게는 15 내지 30중량%의 본 발명에 따른 적어도 1종의 공중합체,
 - [0366] • 0.1 내지 40중량%, 바람직하게는 10 내지 30중량%, 더 바람직하게는 10 내지 25중량%의 적어도 1종의 충전제,
 - [0367] • 0.1 내지 30중량%, 바람직하게는 10 내지 30중량%, 더 바람직하게는 15 내지 25중량%의 적어도 1종의 2차 고무,
 - [0368] • 0.01 내지 2중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1중량%, 더 바람직하게는 0.1 내지 0.8중량%의 적어도 1종의 항산화제, 및
 - [0369] • 0 또는 0.01 내지 30중량%, 바람직하게는 10 내지 30중량%, 더 바람직하게는 15 내지 25중량%의 적어도 1종의 비결정질 열가소성 물질을 포함하되,
- [0370] 실란트, 특히 창 실란트는 적어도 250:1, 바람직하게는 적어도 500:1, 더 바람직하게는 적어도 1000:1, 임의의 더욱 훨씬 더 바람직하게는 적어도 2000:1의 공중합체 대 1가-다가 금속 이온의 카복실산염의 비율을 포함하고,
- [0371] 상기 언급된 성분은 합쳐져서 80 내지 100중량%의 실란트 또는 창 실란트의 전체 중량, 바람직하게는 80 내지 100%, 더 바람직하게는 95 내지 100중량%이도록 선택된다.
- [0372] 100중량%에 대한 나머지는 열 안정화제, 광 안정화제(예를 들어, UV 광 안정화제 및 흡수제), 형광 발광제, 대전방지제, 활택제, 항산화제, 촉매, 레올로지 개질제, 살생물제, 부식 저해제, 탈수제, 유기 용매, 착색제(예를 들어, 안료 및 염료), 블로킹 방지제, 핵제, 난연제 및 이들의 조합을 포함하는 다른 첨가제를 포함할 수 있다. 실란트의 경화를 조기에 개시시킬 수 있는 수분의 존재를 최소화하기 위해 다른 첨가제의 유형 및 양이 선택된다.
- [0373] 본 발명에 따른 실란트, 특히 창 실란트가 매우 우수한 장벽 특성과 조합된 독특한 포깅 거동을 나타내므로, 상기 언급된 실란트 또는 창 실란트를 포함하는 실링 물품, 특히 창은 본 발명에 의해 또한 포함된다.
- [0374] 추가의 중합체 생성물은 이들이 경화되게 하는 경화 시스템을 추가로 함유할 수 있다.
- [0375] 사용하기에 적합한 경화 시스템의 선택은 특별히 제한되지 않고, 당해 분야의 당업자의 이해범위 내에 있다. 소정의 실시형태에서, 경화 시스템은 황계, 피옥사이드계, 수지 기반 또는 자외선(UV) 광 기반일 수 있다. 황계 경화 시스템은 (i) 임의적인 적어도 1종의 금속 산화물, (ii) 원소 황 및 (iii) 적어도 1종의 황계 가속화제를 포함할 수 있다. 황 경화 시스템에서 성분으로서의 금속 산화물의 사용은 당해 분야에 널리 공지되어 있고 바람

직하다.

- [0376] 적합한 금속 산화물은 약 1 내지 약 10phr의 양으로 사용될 수 있는 산화아연이다. 또 다른 실시형태에서, 산화아연은 약 2 내지 약 5phr의 양으로 사용될 수 있다.
- [0377] 원소 황은 통상적으로 약 0.2 내지 약 2phr의 양으로 사용된다.
- [0378] 적합한 황계 가속화제는 약 0.5 내지 약 3phr의 양으로 사용될 수 있다.
- [0379] 유용한 황계 가속화제의 비제한적인 예는 티우람 설파이드(예를 들어, 테트라메틸 티우람 다이설파이드(TMTD)), 티오카바메이트(예를 들어, 아연 다이메틸 다이티오카바메이트(ZDMC), 아연 다이부틸 다이티오카바메이트(ZDBC), 아연 다이벤질다이티오카바메이트(ZBEC)) 및 티아질 또는 벤조티아질 화합물(예를 들어, 4-모르폴리닐-2-벤조티아질 다이설파이드(Morfax), 머캅토벤조티아졸(MBT) 및 머캅토벤조티아질 다이설파이드(MBTS))를 포함한다. 특히 중요한 황계 가속화제는 머캅토벤조티아질 다이설파이드이다.
- [0380] 특정- 성질, 특히 본 발명에 따른 공중합체의 불포화의 수준에 따라, 퍼옥사이드계 경화 시스템이 또한 적합할 수 있다. 퍼옥사이드계 경화 시스템은 퍼옥사이드 경화제, 예를 들어 다이쿠밀 퍼옥사이드, 다이-tert-부틸 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, 2,2'-비스(tert.-부틸퍼옥시 다이아이소프로필벤젠(불컵(Vulcup)(등록상표) 40KE), 벤조일 퍼옥사이드, 2,5-다이메틸-2,5-다이(tert-부틸퍼옥시)-헥신-3, 2,5-다이메틸-2,5-다이(벤조일퍼옥시)헥산, (2,5-비스(tert-부틸퍼옥시)-2,5-다이메틸 헥산 등을 포함할 수 있다. 이러한 1종의 퍼옥사이드 경화제는 다이쿠밀 퍼옥사이드를 포함하고, 명칭 디컵(DiCup) 40C 하에 상업적으로 구입 가능하다. 퍼옥사이드 경화제는 약 0.2-7phr, 또는 약 1-6phr, 또는 약 4phr의 양으로 사용될 수 있다. 퍼옥사이드 경화 협력물질을 또한 사용할 수 있다. 적합한 퍼옥사이드 경화 협력물질은 예를 들어 명칭 디악(DIAK) 7 하에 상업적으로 구입 가능한 트라이알릴 아이소시아누레이트(TAIC)(듀퐁(DuPont)사제), HVA-2로 공지된 N,N'-m-페닐렌 다이말레이미드(듀퐁 또는 다우(Dow)사제), 트라이알릴 시아누레이트(TAC) 또는 리콘(Ricon) D 153(리콘 수지에 의해 제공)으로 공지된 액체 폴리부타다이엔을 포함한다. 퍼옥사이드 경화 협력물질은 퍼옥사이드 경화제의 것과 동등한 양 또는 그 이하로 사용될 수 있다. 퍼옥사이드 경화된 물품의 상태는 증가한 수준의 불포화, 예를 들어 적어도 0.5mol%의 멀티올레핀 함량을 함유하는 부틸 중합체에 의해 증대된다.
- [0381] 중합체 생성물은 수지 경화 시스템 및, 필요한 경우, 수지 경화를 활성화하기 위한 가속화제에 의해 또한 경화될 수 있다. 적합한 수지는 페놀 수지, 알킬페놀 수지, 알킬화 페놀, 할로겐화 알킬 페놀 수지 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이들로 제한되지는 않는다.
- [0382] 경화 부틸 고무에 사용될 때, 할로겐 활성화제는 때때로 가교결합의 형성을 수행하도록 사용된다. 이러한 활성화제는 염화제1주석 또는 할로겐 함유 중합체, 예컨대 폴리클로로프렌을 포함한다. 수지 경화 시스템은 부가적으로 통상적으로 금속 산화물, 예컨대 산화아연을 포함한다.
- [0383] 메틸올기의 하이드록실기의 일부가 예를 들어 브롬에 의해 대체된 할로겐화 수지가 더 반응성이다. 이러한 수지에 의해, 추가적 할로겐 활성화제의 사용이 필요하지 않다.
- [0384] 예시적인 할로겐화 페놀 알데하이드 수지는 스킵버티디 케미컬즈, 인코포레이션(Schenectady Chemicals, Inc.)에 의해 제조되고 수지 SP 1055 및 SP 1056으로서 확인된 것이다. SP 1055 수지는 약 9 내지 약 12.5%의 메틸올 함량 및 약 4%의 브롬 함량을 가지는 반면, SP 1056 수지는 약 7.5 내지 약 11%의 메틸올 함량 및 약 6%의 브롬 함량을 가진다. 비할로겐화 수지의 상업용 형태, 예컨대 약 7 내지 약 9.5%의 메틸올 함량을 가지는 SP-1044 및 약 8 내지 약 11%의 메틸올 함량을 가지는 SP-1045가 이용 가능하다.
- [0385] 수지 경화 시스템의 다양한 성분의 선택 및 필요한 양은 당해 분야의 당업자에게 공지되어 있고, 고무 화합물의 원하는 최종 용도에 따라 달라진다. 수지는 불포화를 함유하는 엘라스토머의 가황화에 사용되면서 경화하고, 특히 부틸 고무의 경우 문헌["Rubber Technology" Third Edition, Maurice Morton, ed., 1987, 13-14, 23 페이지], 및 특허 문헌에 자세히 기재되어 있고, 예를 들어 미국 제3,287,440호 및 제4,059,651호를 참조한다.
- [0386] 상기 언급된 황계 경화 시스템, 수지 경화 시스템 및 퍼옥사이드계 경화 시스템이 본 발명에 따른 공중합체와 조합하여 사용하기에 특히 유용하므로, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 공중합체를 포함하는 경화 화합물에 대해, 단독으로 및 합쳐져서, 상기 언급된 바와 같은 이러한 경화 황계 경화 시스템, 수지 경화 시스템 및 퍼옥사이드계 경화 시스템 및 이의 특정 성분의 용도를 포함한다.
- [0387] 비경화된 또는 경화된 상기 개시된 중합체 생성물이 본 발명에 따른 공중합체의 이의 함량과 관련하여 다가 금속 이온의 염의 수준, 특히 다가 금속 이온의 스테아르산염 및 팔미트산염의 수준을 나타내는 정도로, 그대로

신규하고 결과적으로 본 발명에 의해 또한 포함된다.

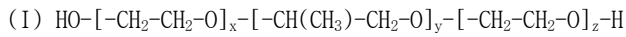
- [0388] 본 발명은 추가로 상기 기재된 중합체 생성물을 제조하기 위한 본 발명에 따른 공중합체의 용도 및 상기 언급된 성분을 블렌딩 또는 배합함으로써 상기 기재된 중합체 생성물의 제조 방법을 포함한다.
- [0389] 이러한 성분은 종래의 배합 기법을 이용하여 함께 배합될 수 있다. 적합한 배합 기법은 예를 들어 내부 혼합기 (예를 들어, 밴버리(Banbury) 혼합기), 소형 내부 혼합기(예를 들어, 하케(Haake) 또는 브라벤더(Brabender) 혼합기) 또는 2개의 롤 밀 혼합기를 사용하여 예를 들어 함께 성분을 혼합하는 것을 포함한다. 압출기는 또한 우수한 혼합을 제공하고, 더 짧은 혼합 시간을 제공한다. 2개 이상의 단계에서 혼합을 수행할 수 있고, 혼합은 상이한 장치, 예를 들어 내부 혼합기 내의 1단 및 압출기 내의 1단에서 수행될 수 있다. 배합 기법에 대한 추가의 정보를 위해, 문헌[Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 4, p. 66 et seq. (Compounding)]을 참조한다. 당해 분야의 당업자에게 공지된 바와 같은 다른 기법은 배합에 추가로 적합하다.
- [0390] 본 발명에 따른 공중합체가 이의 낮은 스테아르산염 농도로 인해 특히 실험 부분에 기재된 것처럼 수지가 경화할 때 훨씬 더 우수한 경화를 허용한다는 것이 놀랍게도 밝혀졌다.
- [0391] 분야
- [0392] 본 발명에 따른 중합체 생성물은 매우 다양한 응용분야에 매우 유용하다. 낮은 정도의 가스 투과성, 가교결합, 경화 또는 중합 후 변형 부위로서 작용할 수 있는 불포화 부위, 및 이의 낮은 정도의 교란 첨가제는 이 고무의 가장 큰 용도를 설명한다.
- [0393] 따라서, 본 발명은 또한 이너라이너(innerliner), 주머니(bladder), 관, 공기 쿠션, 공압 스프링, 공기 벨로, 축압기 백(accumulator bag), 호스, 컨베이어 벨트 및 의약품 마개를 위한 본 발명에 따른 중합체 생성물의 용도를 포함한다. 본 발명은, 경화되든 또는 비경화되든, 본 발명에 따른 중합체 생성물을 포함하는 상기 언급된 생성물을 추가로 포함한다.
- [0394] 중합체 생성물은 추가로 높은 감쇠를 나타내고, 온도 및 주파수 둘 다에서 독특하게 폭넓은 감쇠 및 쇼크 흡수 범위를 가진다.
- [0395] 따라서, 본 발명은 또한 자동차 서스펜션 범퍼, 자동차 배기가스 행거, 보디 마운트(body mount) 및 신발창에서의 본 발명에 따른 중합체 생성물의 용도를 포함한다.
- [0396] 본 발명의 중합체 생성물은 타이어 측벽 및 트레드 화합물에서 또한 유용하다. 측벽에서, 중합체 특징은 우수한 내오존성, 크랙 컷(crack cut) 성장 및 외관을 부여한다.
- [0397] 중합체 생성물은 경화 전에 원하는 물품으로 성형될 수 있다. 경화된 중합체 생성물을 포함하는 물품은 예를 들어 벨트, 호스, 신발창, 개스킷, o-링, 와이어/케이블, 막, 롤러, 주머니(예를 들어, 경화 주머니), 타이어의 이너 라이너, 타이어 트레드, 쇼크 흡수제, 기계 실장(machinery mounting), 벌룬(balloon), 볼, 골프공, 보호복, 의학 배관, 저장 탱크 라이닝, 전기 절연, 베어링, 약제학적 스토퍼, 접착제, 컨테이너, 예컨대 병, 토트(tote), 저장 탱크 등; 용기 마개 또는 뚜껑; 시일 또는 실란트, 예컨대 개스킷 또는 코킹(caulking); 물질 취급 장치, 예컨대 오거(auger) 또는 컨베이어 벨트; 파워 벨트, 냉각탑; 금속 작업 장치, 또는 금속 작업 유체와 접촉하는 임의의 장치; 엔진 부품, 예컨대 연료선, 연료 필터, 연료 저장 탱크, 개스킷, 시일 등; 유체 여과 또는 탱크 실링을 위한 막을 포함한다.
- [0398] 중합체 생성물이 물품 또는 코팅에서 사용될 수 있는 추가적 예는 용품, 유아 제품, 욕실 장착물, 욕실 안전장치, 바닥재, 음식 저장, 정원, 주방 장착물, 주방 제품, 사무용 제품, 애완동물 제품, 실란트 및 그라우트(grout), 스파(spa), 물 여과 및 저장, 장비, 음식 제조 표면 및 장비, 쇼핑 카트, 표면 어플라이언스, 저장 용기, 신발류, 보호 의복, 운동 용구, 카트, 치과 설비, 문 손잡이, 의복, 전화, 장난감, 병원에서 카테터 꽂힌 유체, 용기 및 파이프의 표면, 코팅, 음식 가공처리, 생물학적 장치, 필터, 첨가제, 컴퓨터, 선무반, 샤워 벽, 생물오손의 문제를 최소화하기 위한 배관, 심박조율기, 임플란트, 상처 드레싱, 의학 텍스타일, 얼음 기계, 물 냉각기, 야채 주스 분배기, 소프트 드링크 기계, 배관, 저장 용기, 계량 시스템, 밸브, 부품, 부착물, 필터 하우징, 라이닝 및 장벽 코팅을 포함하지만, 이들로 제한되지는 않는다.
- [0399] 바람직한 구체적인 실시형태 1에서, 본 발명은 내부에 현탁된 복수의 공중합체 입자를 포함하는 수성 슬러리를 제조하는 방법으로서, 상기 방법은 적어도
- [0400] a) 유기 희석제, 및 적어도 2종의 단량체를 포함하는 반응 매질을 제공하는 단계(여기서, 적어도 1종의 단량체

는 아이소올레핀이고, 적어도 1종의 단량체는 멀티올레핀임);

- [0401] b) 개시제 시스템의 존재 하에 반응 매질 중의 단량체를 중합하여, 공중합체, 유기 희석제 및 임의로 잔류 단량체를 포함하는 매질을 형성하는 단계;
- [0402] c) 단계 b)에서 얻은 매질을 0 내지 100℃, 바람직하게는 5 내지 100℃, 더 바람직하게는 15 내지 80℃, 훨씬 더 바람직하게는 20 내지 70℃의 온점을 가지는 적어도 1종의 LCST 화합물을 포함하는 수성 매질과 접촉시키고, 적어도 부분적으로 유기 희석제를 제거하고, 매질에 존재하는 정도로 적어도 부분적으로 잔류 단량체를 제거하여, 공중합체 입자를 포함하는 수성 슬러리를 얻는 단계를 포함하되,
- [0403] 용어 LCST 화합물은 이 구체적인 실시형태 1에서 0 내지 100℃, 바람직하게는 5 내지 100℃, 더 바람직하게는 15 내지 80℃, 훨씬 더 바람직하게는 20 내지 80℃의 온점이 하기 방법 중 적어도 하나에 의해 결정될 수 있는 모든 화합물을 포괄하는 방법에 관한 것이다:
- [0404] • 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 A,
- [0405] • 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 E,
- [0406] • 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 A(여기서, 시험된 화합물의 양은 100ml의 증류수당 1g 내지 100ml의 증류수당 0.05g으로 감소함).
- [0407] 구체적인 실시형태 2에서, 구체적인 실시형태 1에 있어서, 수성 매질은, 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여, 1 내지 20,000ppm, 바람직하게는 3 내지 10,000ppm, 더 바람직하게는 5 내지 5,000ppm, 훨씬 더 바람직하게는 10 내지 5,000ppm의 LCST 화합물(들)을 포함한다.
- [0408] 구체적인 실시형태 3에서, 구체적인 실시형태 1 또는 2에 있어서, 수성 매질은, 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 0 내지 5,000ppm, 바람직하게는 0 내지 2,000ppm, 더 바람직하게는 10 내지 1,000ppm, 훨씬 더 바람직하게는 50 내지 800ppm, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 100 내지 600ppm의 다가 금속 이온의 염을 포함한다.
- [0409] 구체적인 실시형태 4에서, 구체적인 실시형태 1 또는 2에 있어서, 수성 매질은, 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 550ppm 이하, 바람직하게는 400ppm 이하, 더 바람직하게는 300ppm 이하, 훨씬 더 바람직하게는 250ppm 이하, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 150ppm 이하, 또 다른 더욱 훨씬 더 바람직한 실시형태에서 100ppm 이하의 다가 금속 이온의 카복실산염을 포함한다.
- [0410] 구체적인 실시형태 5에서, 구체적인 실시형태 3 또는 4에 있어서, 다가 금속 이온의 염은 스테아르산칼슘 및/또는 스테아르산아연 및/또는 팔미트산칼슘 및/또는 팔미트산아연이다.
- [0411] 구체적인 실시형태 6에서, 구체적인 실시형태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 단계 b)에 따른 중합은 슬러리 중합 또는 용액 중합으로서 수행된다.
- [0412] 구체적인 실시형태 7에서, 구체적인 실시형태 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, 단계 b) 또는 단계 c)는 회분식으로 또는 연속하여, 바람직하게는 연속하여 독립적으로 수행되고, 바람직한 실시형태에서 단계 b) 및 단계 c) 둘 다는 연속하여 수행된다.
- [0413] 구체적인 실시형태 8에서, 구체적인 실시형태 중 1 내지 7 어느 하나에 있어서, 단계 c)에서의 온도는 10℃ 내지 100℃, 바람직하게는 50℃ 내지 100℃, 더 바람직하게는 60℃ 내지 95℃, 훨씬 더 바람직하게는 75℃ 내지 95℃이다.
- [0414] 구체적인 실시형태 9에서, 구체적인 실시형태 중 1 내지 8 어느 하나에 있어서, 적어도 1종의 LCST 화합물은
- [0415] 폴리(N-아이소프로필아크릴아마이드), 폴리(N-아이소프로필아크릴아마이드-코-N,N-다이메틸아크릴아마이드), 폴리(N-아이소프로필아크릴아마이드)-alt-2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 폴리(N-비닐카프로락탐), 폴리(N,N-다이에틸아크릴아마이드), 폴리[2-(다이메틸아미노)에틸 메타크릴레이트], 폴리(2-옥사졸린) 글라이코폴리머, 폴리(3-에틸-N-비닐-2-피롤리돈), 하이드록실뷰틸 키토산, 폴리옥시에틸렌 (20) 소르비탄 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 (20) 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 (20) 소르비탄 모노올레레이트, 메틸 셀룰로스, 하이드록시프로필 셀룰로스, 하이드록시에틸 메틸셀룰로스, 하이드록시프로필 메틸셀룰로스, 2개 내지 6개의 에틸렌 글라이콜 단위를 가지는 폴리(에틸렌 글라이콜) 메타크릴레이트, 폴리에틸렌글라이콜-코-폴리프로필렌 글라

이콜, 바람직하게는 2개 내지 6개의 에틸렌 글라이콜 단위 및 2개 내지 6개의 폴리프로필렌 단위를 가지는 것, 하기 화학식 (I)의 화합물:

[0416]



[0417]

(y는 3 내지 10이고, x 및 z는 1 내지 8이고, 여기서 y+x+z는 5 내지 18임),

[0418]

폴리에틸렌글라이콜-코-폴리프로필렌 글라이콜, 바람직하게는 2개 내지 8개의 에틸렌 글라이콜 단위 및 2개 내지 8개의 폴리프로필렌 단위를 갖는 것, 바람직하게는 4 내지 8의 에톡실화도를 가지는 에톡실화 아이소-C₁₃H₂₇-알코올, 4개 내지 50개, 바람직하게는 4개 내지 20개의 에틸렌글라이콜 단위를 가지는 폴리에틸렌 글라이콜, 4개 내지 30개, 바람직하게는 4개 내지 15개의 프로필렌글라이콜 단위를 가지는 폴리프로필렌 글라이콜, 4개 내지 50개, 바람직하게는 4개 내지 20개의 에틸렌글라이콜 단위를 가지는 폴리에틸렌 글라이콜 모노메틸, 다이메틸, 모노에틸 및 다이에틸 에터, 4개 내지 50개, 바람직하게는 4개 내지 20개의 프로필렌글라이콜 단위를 가지는 폴리프로필렌 글라이콜 모노메틸, 다이메틸, 모노에틸 및 다이에틸 에터로 이루어진 군으로부터 선택되고, 메틸 셀룰로스, 하이드록시프로필 셀룰로스, 하이드록시에틸 메틸셀룰로스 및 하이드록시프로필 메틸셀룰로스가 바람직하다.

[0419]

구체적인 실시형태 10에서, 구체적인 실시형태 1 내지 9 중 어느 하나에 있어서, 상기 방법은 추가의 단계 d)를 포함하고, 단계 c)에 따라 얻은 수성 슬러리에 함유된 공중합체 입자는 단리된 공중합체 입자를 얻도록 분리된다.

[0420]

구체적인 실시형태 11에서, 구체적인 실시형태 1 내지 9 중 어느 하나에 있어서, 상기 방법은 추가의 단계 d) (여기서, 단계 c)에 따라 얻은 수성 슬러리에 함유된 공중합체 입자는 단리된 공중합체 입자를 얻도록 분리됨) 및 추가의 단계 e)(여기서, (단리된) 공중합체 입자는 바람직하게는 7,000 이하, 바람직하게는 5,000 이하, 훨씬 더 바람직하게는 4,000 이하, 또 다른 실시형태에서 2,000ppm 이하, 바람직하게는 1,000ppm 이하의 휘발물질의 잔류 함량으로 건조됨)를 포함한다.

[0421]

구체적인 실시형태 12에서, 구체적인 실시형태 1 내지 11 중 어느 하나에 있어서, 상기 방법은 추가의 단계로서 공중합체 입자를 성형하여 재성형된 공중합체 입자, 예컨대 펠렛 또는 성형 물품, 예컨대 베일을 얻는 것을 포함한다.

[0422]

구체적인 실시형태 13에서, 본 발명은 구체적인 실시형태 1 내지 12에 따른 방법에 따라 얻어질 수 있는 수성 슬러리를 포함한다.

[0423]

구체적인 실시형태 14에서, 본 발명은 특히 공중합체 입자에 대해 응결방지제로서의 구체적인 실시형태 1에 정의된 바와 같은 0 내지 100°C, 바람직하게는 5 내지 100°C, 더 바람직하게는 15 내지 80°C, 훨씬 더 바람직하게는 20 내지 70°C의 온점을 가지는 LCST 화합물의 용도를 포함한다.

[0424]

구체적인 실시형태 15에서, 본 발명은 구체적인 실시형태 1에 따라 결정될 때, 0 내지 100°C, 바람직하게는 5 내지 100°C, 더 바람직하게는 15 내지 80°C, 훨씬 더 바람직하게는 20 내지 70°C의 온점을 가지는 적어도 1종의 LCST 화합물을 포함하는 공중합체 입자를 포함한다.

[0425]

구체적인 실시형태 16에서, 구체적인 실시형태 15에 따른 공중합체 입자는 1ppm 내지 18,000ppm, 바람직하게는 1ppm 내지 10,000ppm, 더 바람직하게는 1 내지 5,000ppm, 훨씬 더 바람직하게는 1ppm 내지 2,000ppm, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 5 내지 1,000ppm, 또는 5 내지 500ppm의 LCST 화합물(들)을 포함한다.

[0426]

구체적인 실시형태 17에서, 구체적인 실시형태 15 또는 16에 따른 공중합체 입자는, 금속 함량에 대해서 그리고 단계 b)에 따라 얻은 매질에 존재하는 공중합체의 양과 관련하여 계산될 때, 0 내지 5,000ppm, 바람직하게는 0 내지 2,000ppm, 더 바람직하게는 10 내지 1,000ppm, 훨씬 더 바람직하게는 50 내지 800ppm, 더욱 훨씬 더 바람직하게는 100 내지 600ppm의 다가 금속 이온의 염 또는 또 다른 실시형태에서 0 내지 4,000ppm, 바람직하게는 0 내지 2,000ppm, 더 바람직하게는 0 내지 1,000ppm, 더 바람직하게는 0 내지 500ppm의 다가 금속 이온의 염, 바람직하게는 다가 금속 이온의 스테아르산염 및 팔미트산염을 포함한다.

[0427]

구체적인 실시형태 18에서, 구체적인 실시형태 15 내지 17 중 어느 하나에 따른 공중합체 입자는 공중합체가 100 내지 1000kg/mol, 바람직하게는 250 내지 800kg/mol의 범위, 더 바람직하게는 300 내지 650kg/mol의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 350 내지 600kg/mol의 범위, 더욱 더 바람직하게는 375 내지 550kg/mol의 범위, 가장 바람직하게는 400 내지 500kg/mol의 범위의 중량 평균 분자량을 가지는 것이다.

- [0428] 구체적인 실시형태 19에서, 구체적인 실시형태 15 또는 18 중 어느 하나에 따른 공중합체 입자는 공중합체가 적어도 10(125°C에서의 ML 1 + 8, ASTM D 1646), 바람직하게는 20 내지 80, 훨씬 더 바람직하게는 25 내지 60(125°C에서의 ML 1 + 8, ASTM D 1646)의 무니 점도를 가지는 것이다.
- [0429] 구체적인 실시형태 20에서, 본 발명은 구체적인 실시형태 15 내지 19에 따른 공중합체 입자를 성형함으로써 얻을 수 있는 성형 물품, 특히 펠렛 또는 베일을 포함한다.
- [0430] 구체적인 실시형태 21에서, 본 발명은 구체적인 실시형태 15 내지 19에 따른 공중합체 입자 또는 구체적인 실시형태 20의 성형 물품을 블렌딩 또는 배합함으로써 얻을 수 있는 블렌드 또는 화합물을 포함한다.
- [0431] 구체적인 실시형태 22에서, 본 발명은 이너라이너, 주머니, 판, 공기 쿠션, 공압 스프링, 공기 벨로, 축압기 백, 호스, 컨베이어 벨트 및 의약품 마개, 자동차 서스펜션 범퍼, 자동차 배기가스 행거, 보디 마운트, 신발창, 타이어 측벽 및 트레드 화합물, 벨트, 호스, 신발창, 개스킷, o-링, 와이어/케이블, 막, 롤러, 주머니(예를 들어, 경화 주머니), 타이어의 이너 라이너, 타이어 트레드, 쇼크 흡수제, 기계 실장, 별론, 볼, 골프공, 보호복, 의학 배관, 저장 탱크 라이닝, 전기 절연, 베어링, 약제학적 스토퍼, 접착제, 컨테이너, 예컨대 병, 토트, 저장 탱크, 용기 마개 또는 뚜껑; 시일 또는 실란트, 예컨대 개스킷 또는 코킹; 물질 취급 장치, 예컨대 오거 또는 컨베이어 벨트; 냉각탑; 금속 작업 장치, 또는 금속 작업 유체와 접촉하는 임의의 장치; 엔진 부품, 예컨대 연료선, 연료 필터, 연료 저장 탱크, 개스킷, 시일 등; 유체 여과 또는 탱크 실링을 위한 막을 위한, 구체적인 실시형태 15 내지 19에 따른 공중합체 입자 또는 구체적인 실시형태 20의 성형 물품 또는 구체적인 실시형태 21의 블렌드 및 화합물의 용도를 포함한다. 뷰틸 이오노머가 물품 또는 코팅에서 사용될 수 있는 추가적 예는 용품, 유아 제품, 욕실 장착물, 욕실 안전장치, 바닥재, 음식 저장, 정원, 주방 장착물, 주방 제품, 사무용 제품, 애완동물 제품, 실란트 및 그라우트, 스파, 물 여과 및 저장, 장비, 음식 제조 표면 및 장비, 쇼핑 카트, 표면 어플라이언스, 저장 용기, 신발류, 보호 의복, 운동 용구, 카트, 치과 설비, 문 손잡이, 의복, 전화, 장난감, 병원에서 카테터 꽂힌 유체, 용기 및 파이프의 표면, 코팅, 음식 가공처리, 생물의학 장치, 필터, 첨가제, 컴퓨터, 선무반, 샤워 벽, 배관, 심박조율기, 임플란트, 상처 드레싱, 의학 텍스타일, 얼음 기계, 물 냉각기, 야채 주스 분배기, 소프트 드링크 기계, 배관, 저장 용기, 계량 시스템, 밸브, 부품, 부착물, 필터 하우스, 라이닝 및 장벽 코팅을 포함하지만, 이들로 제한되지는 않는다.
- [0432] 본 발명은 상기 기재된 22개의 구체적인 실시형태와 상기 개시된 바와 같은 바람직한 실시형태, 범위, 매개변수의 임의의 수준을 포함하는 일반 실시형태의 조합인 구체적인 실시형태를 또한 포함한다.
- [0433] 본 발명은 실시예에 제한되지 않으면서 실시예에 의해 이하 추가로 설명된다.
- [0434] **실험 부분:**
- [0435] **실시예 1 내지 4a:**
- [0436] **공중합체 입자 형성:**
- [0437] 수성 슬러리를 형성하기 위한 메틸 셀룰로스의 능력을 입증하기 위한 실험에서, 하기 실험을 수행하였다. 아이소프렌(0.41g) 및 아이소부틸렌(13.50g)을 불활성 분위기 하에 -95°C에서 염화메틸(200g)과 배합하였다. 염화메틸(-95°C에서의 3mℓ) 중의 루이스 산으로서의 알루미늄 트라이클로라이드(3g/ℓ)의 용액을 이후 교반하면서 반응 혼합물에 첨가하여 중합을 개시하였다. 유기 회석제 내에 약 25ppm의 잔류하는 미량의 물은 개시제로서 작용하였다. 이 반응은 염화메틸 중에 미세하게 분산된 입자의 형태의 2mol%의 아이소프렌 수준을 가지고, 임의의 중류의 응결방지제를 함유하지 않는 10g의 뷰틸 고무를 생성하였다.
- [0438] 생성된 혼합물을 이후 수성 매질로서 1ℓ의 물을 함유하는 2ℓ의 용기에 붓고, 85°C에서 유지시키고 1000rpm에서 임펠러에 의해 교반하였다. 뜨거운 물은 회석제 및 잔류 단량체의 플래싱을 발생시키고, 공중합체 및 수성 매질을 뒤에 남겼다. 중합/스트리핑 실험을 반응 혼합물의 첨가 전에 물에 존재하는 상이한 수준의 응결방지제에 의해 반복하여 상이한 수성 매질을 형성하였다. 중요한 관찰은 수성 매질 중의 공중합체가 (본 발명에 의해 필요한 바대로) 수성 슬러리의 형태로 또는 단일 덩어리의 형태로 얻어지는 가이다(표 1).

표 1

공중합체 형성 실험의 결과

번호	첨가제	농도(공중합체(w/w))	공중합체의 형태
1(블라인드 시험)	무첨가	해당없음	단일 덩어리
2(비교용)	스테아르산칼슘	0.50 중량%(50 mg , 330ppm 금속)	단일 덩어리
3(최신 기술)	스테아르산칼슘	1.00 중량%(100 mg , 660ppm 금속)	뚜렷한 입자의 수성 슬러리
4a(본 발명)	메틸 셀룰로스	0.10 중량%(10 mg , 0ppm 금속)	뚜렷한 입자의 수성 슬러리
4b(본 발명)	메틸 셀룰로스	0.15 중량%(15 mg , 0ppm 금속)	뚜렷한 입자의 수성 슬러리
4c(본 발명)	메틸 셀룰로스	0.05 중량%(5 mg , 0ppm 금속)	뚜렷한 입자의 수성 슬러리

[0439]

[0440]

사용된 메틸 셀룰로스는 물 중 2중량% 및 20℃에서 4000cp의 점도 및 88,000의 분자량, 1.5 내지 1.9의 치환도 및 27.5 내지 31.5중량%의 메톡시 치환을 가지는 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)에 의해 판매되는 메틸 셀룰로스 유형 M 0512이었다.

[0441]

이 실험은 메틸 셀룰로스가, 스테아르산칼슘에 대한 필요한 용량보다 실질적으로 낮은 수준에서 효과적인, 공중합체 입자 슬러리를 포함하는 수성 슬러리의 형성을 위한 개선된 물질이라는 것을 입증한다. 첨가를 중지한 후, 공중합체 입자를 형성한 실험 들 다는 1시간 초과 동안 단일 덩어리로의 응결을 피하기 위해 충분히 비응결성이었다.

[0442]

실시예 4d) 및 4e):

[0443]

연속 공중합체 입자 형성:

[0444]

아이소부틸렌 및 아이소프렌을 염화메틸과 배합하여 중합 공급원료를 제조하여서, 단량체의 전체 농도는 대략 10 내지 40중량%이었다. 이 공급원료 스트림을 대략 -100℃로 냉각시키고, 교반된 반응 용기로 연속하여 공급하고, 또한 -100℃에서 유지시켰다. 반응 용기에서, 공급원료를 희석제로부터 미량의 물에 의해 통상적으로 활성화된 희석제로서, 염화메틸 중의 0.05 내지 0.5중량%의 알루미늄 트라이클로라이드의 용액인, 연속하여 첨가된 개시제 시스템 스트림과 혼합하였다. 공급원료 스트림 및 개시제 시스템 스트림의 첨가 속도를 조정하여 대략 34의 무니 점도 및 대략 1mol%의 불포화 수준을 가지는 아이소부틸렌 아이소프렌 공중합체를 제공하였다. 통상적으로, 공급 스트림 중의 단량체 대 알루미늄 트라이클로라이드의 중량 비율을 500 내지 10000, 바람직하게는 500 내지 5000의 범위 내에 유지시켰다. 교반된 반응 용기 내에, 염화메틸 중에 현탁된 미세하게 분산된 슬러리의 형태의 공중합체를 얻었다.

[0445]

공급원료의 연속 첨가가 반응기의 용적을 초과하도록 반응 용기를 설정하고 조작하였다. 이 용적이 초과할 때, 염화메틸, 미반응 단량체 및 공중합체를 함유하는 잘 혼합된 반응 슬러리를 65℃로부터 100℃로 가열된 물을 함유하는 또 다른 교반된 용기로 넘쳐나게 하고, 공중합체와 비교하여 중량 기준으로 12:1의 양으로 사용하였다. 이로써 매우 많은 희석제 메틸클로라이드를 슬러리로부터 제거하였다.

[0446]

수성 매질은 공중합체와 관련하여 100 내지 500ppm의 이르기녹스(등록상표) 1010을 추가로 함유하였다.

[0447]

적합한 응결방지제가 첨가되면, 이것은 아이소부틸렌 아이소프렌 공중합체 입자의 수성 슬러리의 형성을 허용함으로써, 수성 슬러리 중의 공중합체 입자의 농도는 중합이 진행되면서 증가하였다. 수성 슬러리를 이후 탈수하고, 종래의 수단을 이용하여 건조시켜 시험 및 분석에 적합한 공중합체를 제공하였다.

[0448]

선행 기술과 일치하는 방식으로 (공중합체와 관련하여) 0.5 내지 1.2중량%의 스테아르산칼슘을 사용하여 아이소프렌 아이소부틸렌 공중합체 입자를 연속하여 형성할 수 있다는 것이 이 연속 공정을 이용하여 입증되었다(실시

예 4d).

- [0449] 필적하는 공중합체 입자(및 생성된 수성 슬러리)가 스테아르산칼슘을 제거하고 대신에 메틸 셀룰로스의 공중합체와 관련하여 50 내지 500ppm의 임의의 값에 의해 이것을 치환함으로써 또한 얻어질 수 있다는 것이 추가로 입증되었다(실시예 4e). 이 실험에서 더 높거나 더 낮은 값이 시험되지 않았지만, 공중합체 크립의 접착 거동이 50ppm의 수준에서 형성되어, 더 낮은 수준의 메틸셀룰로스가 또한 성공적으로 사용될 수 있다는 것을 나타낸다.
- [0450] 사용된 메틸 셀룰로스는 4700cps의 2중량% 용액에서의 용액 점도, 약 90,000의 분자량 Mw, 30.3중량%의 메톡시 치환 및 이에 따라 약 1.9의 치환도를 가졌다. 운점은 방법 5: 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 A에 따라 결정될 때 39.2°C이었고, 여기서 시험된 화합물의 양은 100ml의 증류수당 1g으로부터 100ml의 증류수당 0.2g으로 감소하였다.
- [0451] 실험 설정을 이용하여, 이전에 기재된 2개의 생성물은 수성 슬러리로부터 입자를 분리하고 건조시킨 후 얻어졌다. 액체 분산액 중의 비 수용성 성분, 예컨대 향산화제 및 스테아르산칼슘을 첨가하기 위해, 이 생성물은 소량의 비이온성 계면활성제를 함유하였다. 향산화제 및 스테아르산칼슘이 사용되는 실시예 4d)의 경우에, 공중합체 중의 이의 생긴 비이온성 계면활성제 수준은 0.02중량% 미만이었고; 향산화제가 오직 사용되고 스테아르산칼슘이 사용되지 않는 실시예 4e)의 경우에, 고무 중의 생성된 비이온성 계면활성제 수준은 0.001중량% 미만이었다.
- [0452] 분석 데이터는 하기 기재되어 있다:
- [0453] 일반적으로, 달리 언급되지 않은 한, 이하 명세서에 기재된 절차에 따라 모든 분석 데이터를 얻었다.
- [0454] 분자량 및 다분산도는 테트라하이드로퓨란 중의 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정되고, kg mol^{-1} 로 보고되었다. 입체 장애 페놀 향산화제(이르가녹스(상표명) 1010)의 함량은 HPLC에 의해 결정되고, 결과가 중량%로 보고되었다. 전체 불포화 및 마이크로구조는 엘라스토머의 ^1H NMR 스펙트럼으로부터의 각각의 신호로부터 결정되고, mol%로 보고되었다.
- [0455] 실시예 4d:
- [0456] 전체 불포화: 0.9mol%
- [0457] Mw: 436,000
- [0458] 다분산도(Mw/Mn): 3.28
- [0459] 무니 점도(125°C에서의 ML 1 + 8, ASTM D 1646): 34
- [0460] 스테아르산칼슘 함량: 0.73중량%(GC-FID, FTIR)
- [0461] 이르가녹스(등록상표) 1010: 0.035중량%
- [0462] 휘발물질: 0.09중량%
- [0463] 다른 응결방지제, 계면활성제, 유화제: 상기 참조
- [0464] 이온: (ICP-AES)
- [0465] 알루미늄(촉매로부터의): 70ppm
- [0466] 마그네슘: 32ppm
- [0467] 다른 다가 금속 이온(Mn, Pb, Cu, Cr, Ba, Fe, Zn): 4ppm
- [0468] 1가 금속 이온(Na, K): 22ppm
- [0469] 실시예 4e:
- [0470] 전체 불포화: 0.9mol%
- [0471] Mw: 420,000
- [0472] 다분산도(Mw/Mn): 3.26
- [0473] 무니 점도(125°C에서의 ML 1 + 8, ASTM D 1646): 34

- [0474] 스테아르산칼슘 함량: 하기 검출 가능한 한계
- [0475] 메틸 셀룰로스 함량: 0.004중량%
- [0476] 이르가녹스(등록상표) 1010: 0.02중량%
- [0477] 휘발물질: 0.23중량%
- [0478] 다른 응결방지제, 계면활성제, 유화제: 상기 참조
- [0479] 이온: (ICP-AES)
- [0480] 알루미늄(촉매로부터의): 70ppm
- [0481] 마그네슘: 28ppm
- [0482] 다른 다가 금속 이온(Mn, Pb, Cu, Cr, Ba, Fe, Zn): 4ppm
- [0483] 1가 금속 이온(Na, K): 21ppm
- [0484] 따라서, 실시예 4e에 따른 공중합체 입자는
- [0485] I) 100중량부의 공중합체(100phr),
- [0486] II) 0.004중량부의 적어도 1종의 LCST 화합물,
- [0487] III) 0.001phr 미만의, 이온성 또는 비이온성 계면활성제, 유화제 및 응결방지제로 이루어진 군으로부터 선택된, 비-LCST 화합물,
- [0488] IV) 0.02phr의 항산화제, 및
- [0489] V) 0.23phr의 표준 압력에서 200℃ 이하의 비점을 가지는 휘발물질을 포함하고,
- [0490] 이들 성분은 공중합체 입자의 전체 중량의 99.90중량% 초과를 구성한다.
- [0491] **실시예 4f) 및 4g):**
- [0492] **연속 공중합체 입자 형성 II:**
- [0493] 아이소부틸렌 및 아이소프렌을 염화메틸과 배합하여 중합 공급원료를 제조하여서, 단량체의 전체 농도는 대략 10 내지 40중량%이었다. 이 공급원료 스트림을 대략 -100℃로 냉각시키고, 교반된 반응 용기로 연속하여 공급하고, 또한 -100℃에서 유지시켰다. 반응 용기에서, 공급원료를 0.1:1 내지 1:1의 물:알루미늄 트리클로라이드의 물 비의 물에 의해 통상적으로 활성화된, 염화메틸 중의 0.05 내지 0.5중량%의 알루미늄 트리클로라이드의 용액인, 연속하여 첨가된 개시제 시스템 스트림과 혼합하였다. 공급원료 스트림 및 개시제 시스템 스트림의 첨가 속도를 조정하여 대략 51의 무니 점도 및 대략 1.4mol% 내지 1.8mol%의 불포화 수준을 가지는 아이소부틸렌 아이소프렌 공중합체를 제공하였다. 통상적으로, 공급 스트림 중의 단량체 대 알루미늄 트리클로라이드의 중량 비율을 500 내지 10000, 바람직하게는 500 내지 5000의 범위 내에 유지시켰다. 교반된 반응 용기 내에, 염화메틸 중에 현탁된 미세하게 분산된 슬러리의 형태의 공중합체를 얻었다.
- [0494] 공급원료의 연속 첨가가 반응기의 용적을 초과하도록 반응 용기를 설정하고 조작하였다. 이 용적이 초과할 때, 염화메틸, 미반응 단량체 및 공중합체를 함유하는 잘 혼합된 반응 슬러리를 65℃로부터 100℃로 가열된 물을 함유하는 또 다른 교반된 용기로 넘쳐나게 하고, 공중합체와 비교하여 중량 기준으로 12:1의 양으로 사용하였다. 이로써 매우 많은 희석제 메틸클로라이드를 슬러리로부터 제거하였다.
- [0495] 스트리핑 단계 후, 그러나 탈수 전, 이르가녹스(등록상표) 1010을 고무와 관련하여 100 내지 500ppm의 양으로 수성 매질에 첨가하였다.
- [0496] 적합한 응결방지제가 첨가되면, 이것은 아이소부틸렌 아이소프렌 공중합체 입자의 수성 슬러리의 형성을 허용함으로써, 수성 슬러리 중의 공중합체 입자의 농도는 중합이 진행되면서 증가하였다. 수성 슬러리를 이후 탈수하고, 종래의 수단을 이용하여 건조시켜 시험 및 분석에 적합한 공중합체를 제공하였다.
- [0497] 선행 기술과 일치하는 방식으로 (공중합체와 관련하여) 0.4 내지 1.2중량%의 스테아르산칼슘을 사용하여 아이소프렌 아이소부틸렌 공중합체 입자를 연속하여 형성할 수 있다는 것이 이 연속 공정을 이용하여 입증되었다(실시예 4f). 필적하는 공중합체 입자(및 생성된 수성 슬러리)가 스테아르산칼슘을 제거하고 대신에 메틸 셀룰로스의

공중합체와 관련하여 50 내지 500ppm의 임의의 값에 의해 이것을 치환함으로써 또한 얻어질 수 있다는 것이 추가로 입증되었다(실시예 4g). 이 실험에서 더 높거나 더 낮은 값이 시험되지 않았지만, 공중합체 크럼의 접착 거동이 50ppm의 수준에서 형성되어, 더 낮은 수준의 메틸셀룰로스가 또한 성공적으로 사용될 수 있다는 것을 나타낸다.

- [0498] 사용된 메틸 셀룰로스는 3000-5600cps의 2중량% 용액에서의 용액 점도, 약 90,000의 분자량 Mw, 27.5 내지 31.5중량%의 메톡시 치환 및 이에 따라 약 1.9의 치환도를 가졌다. 온점은 방법 5: 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 A에 따라 결정될 때 39.2°C이었고, 여기서 시험된 화합물의 양은 100ml의 증류수당 1g으로부터 100ml의 증류수당 0.2g으로 감소하였다.
- [0499] 실험 설정을 이용하여, 이전에 기재된 2개의 생성물은 수성 슬러리로부터 입자를 분리하고 건조시킨 후 얻어졌다. 액체 분산액 중의 비 수용성 성분, 예컨대 항산화제 및 스테아르산칼슘을 첨가하기 위해, 이 생성물은 소량의 비이온성 계면활성제를 함유하였다. 항산화제 및 스테아르산칼슘이 사용되는 실시예 4f)의 경우에, 공중합체 중의 이의 생긴 비이온성 계면활성제 수준은 0.02중량% 미만이었고; 실시예 4g)의 경우에, 계면활성제가 사용되지 않았다.
- [0500] 분석 데이터는 하기 기재되어 있다:
- [0501] 실시예 4f:
- [0502] 전체 불포화: 1.8mol%
- [0503] Mw: 616000
- [0504] 다분산도(Mw/Mn): 3.54
- [0505] 무니 점도(125°C에서의 ML 1 + 8, ASTM D 1646): 51
- [0506] 스테아르산칼슘 함량: 0.68중량%(GC-FID, FTIR)
- [0507] 이르가녹스(등록상표) 1010: 0.03중량%
- [0508] 휘발물질: 0.15중량%
- [0509] 다른 응결방지제, 계면활성제, 유화제: 상기 참조
- [0510] 이온: (ICP-AES)
- [0511] 알루미늄(축매로부터의): 52ppm
- [0512] 마그네슘: 8ppm
- [0513] 다른 다가 금속 이온(Mn, Pb, Cu, Cr, Ba, Fe, Zn): 18ppm
- [0514] 1가 금속 이온(Na, K): 30ppm
- [0515] 회분: 0.081중량%(ASTM D5667)
- [0516] 실시예 4g:
- [0517] 전체 불포화: 1.41mol%
- [0518] Mw: 645,000
- [0519] 다분산도(Mw/Mn): 3.77
- [0520] 무니 점도(125°C에서의 ML 1 + 8, ASTM D 1646): 52.9
- [0521] 스테아르산칼슘 함량: 하기 검출 가능한 한계
- [0522] 메틸 셀룰로스 함량: 0.006중량% 미만 - 질량 균형에 의해
- [0523] 이르가녹스(등록상표) 1010: 0.03중량%
- [0524] 휘발물질: 0.3중량%
- [0525] 다른 응결방지제, 계면활성제, 유화제: 상기 참조

- [0526] 이온: (ICP-AES)
- [0527] 알루미늄(촉매로부터의): 83ppm
- [0528] 칼슘: 10ppm
- [0529] 마그네슘: 1.2ppm
- [0530] 다른 다가 금속 이온(Mn, Pb, Cu, Cr, Ba, Fe, Zn): 23ppm
- [0531] 1가 금속 이온(Na, K): 23ppm
- [0532] 회분: 0.01중량%(ASTM D5667)
- [0533] 따라서, 실시예 4g에 따른 공중합체 입자는
- [0534] I) 100중량부의 공중합체(100phr),
- [0535] II) 0.006phr 미만의 적어도 1종의 LCST 화합물,
- [0536] III) 0.001phr 미만의, 이온성 또는 비이온성 계면활성제, 유화제 및 응결방지제로 이루어진 군으로부터 선택된, 비-LCST 화합물,
- [0537] IV) 0.03phr의 항산화제, 및
- [0538] V) 0.23phr의 표준 압력에서 200℃ 이하의 비점을 가지는 휘발물질을 포함하고,
- [0539] 이들 성분은 공중합체 입자의 전체 중량의 99.90중량% 초과를 구성한다.
- [0540] **경화 실험:**
- [0541] 실시예 5a, 5b, 6a 및 6b: 저함량 스테아르산칼슘 신속 경화:
- [0542] 대략 1.8mol%의 전체 불포화 수준 및 약 52의 무니 점도를 가지는 실시예 1에 따른 공중합체를 단리하고, 2,000ppm의 휘발물질의 잔류 함량으로 건조시켰다. 이후, 1.1phr의 스테아르산칼슘을 첨가하여 상업적으로 구입 가능한 뷰틸 고무 등급을 모방하였다.
- [0543] 실시예 4a에 따라 얻은 공중합체 입자를 여과에 의해 수집하고, 2,000ppm의 휘발물질의 잔류 함량으로 건조시켰다. 메틸 셀룰로스 함량은 250ppm이었다.
- [0544] 이 2개의 공중합체를 표 2에 제공된 수지 경화 제제를 사용하여 배합하였다. 경화 시, 본 발명에 따른 공중합체는 동일한 경화 시간/온도에 훨씬 우수한 경화 속도 및 경화 상태를 나타냈다.

표 2

수지 경화 제제(phr)

공중합체(실시예 1 또는 4a)	88.6
바이프렌(등록상표) 210 무니 39-47	5
카본 블랙, N 330 볼칸 3	50
캐스티유	5
스테아르산(3 중 프레싱)	1
WBC-41P*	21.4

바이프렌(등록상표) 210 무니 39-47은 란세스(LANXESS)에 의해 판매되는 폴리클로로프렌 고무이다.

* WBC-41P 는 옥틸페놀에 기초한 페놀 수지인 47 중량%의 SP1045; 23 중량%의 산화아연 및 30 중량%의 뷰틸 고무를 포함하는 라인케미 라인라우 게엠베하(Rheinchemie Rheinau GmbH)의 상업적으로 구입 가능한 수지 경화 시스템이다.

[0545]

[0546] 배합 절차

[0547] 사용된 성분은 표 2에 기재되어 있고; 단위는 고무의 백분율(phr)이다. 30℃에서 조작되는 2롤 밀에서, 레귤러 뷰틸 고무를 메틸 셀룰로스 및/또는 스테아르산칼슘과 배합하였다. 60℃ 및 60rpm에서 조작되는 밴버리 회전자가 장착된 75ml의 용량을 가지는 브라베펀더 내부 혼합기에, 밀로부터의 뷰틸 고무를 5phr의 바이프렌(Baypren) 210 무니 39-47을 따라 첨가하였다. 1분 후, 45phr의 카본 블랙 N330을 첨가하였다. 3분에, 5phr의 카본 블랙 N330, 5phr의 캐스터유 및 1phr의 스테아르산을 첨가하였다. 스위프를 4분에서 수행하고, 혼합물을 6분에 덤핑하였다. WBC-41P를 30℃에서 조작되는 2롤 밀에서 고무 화합물로 혼입하였다.

[0548] 경화

[0549] t_{c90} 및 델타 토크를 1.7Hz의 진동 주파수 및 1°의 아크를 사용하여 무빙 다이 레오미터(Moving Die Rheometer)(MDR 2000E)의 사용에 의해 ASTM D-5289에 따라 60분 전체 실행 시간 동안 180℃에서 결정하였다.

번호	MH(dNm)	ML(dNm)	MH-ML(dNm)	t _{c90}
5a(1.1phr 스테아르산칼슘이 첨가된 실시예 1에 따른 공중합체)	13.5	2.6	11.0	41.1
6a(실시예 4a에 따른 공중합체)	17.0	2.8	14.2	37.7

[0550] MH = 최대 토크, ML = 최소 토크, t_{c90} = 분 단위의 최대 토크의 90%까지의 시간.

[0551] 실시예에 의해 입증된 바대로, 본 발명에 따른 공중합체는 높은 수준의 스테아르산칼슘을 함유하는 이의 유사체와 비교하여 더 우수한 경화 거동을 보여준다.

[0552] 실시예 4d) 및 4e)에 따라 제조된 공중합체를 표 2에서의 수지 경화 제제에 따라 또한 배합하였다. 스테아르산칼슘 없이 제조된 실시예 4e)에 따른 공중합체를 사용한 샘플은 또한 경화 속도 및 최대 토크의 이점을 보여준다. 이 경우에, t_{c90} 및 델타 토크를 1.7Hz의 진동 주파수 및 1°의 아크를 사용하여 무빙 다이 레오미터(MDR 2000E)의 사용에 의해 ASTM D-5289에 따라 180℃에서 30분 전체 실행 시간 동안 결정하였다.

번호	MH(dNm)	ML(dNm)	MH-ML(dNm)	t _{c90}
5b(실시예 4d에 따른 공중합체)	11.2	3.1	8.1	23.2
6b(실시예 4e에 따른 공중합체)	13.0	3.1	9.9	21.8

[0553]

[0554] 다른 LCST 화합물

[0555] 수성 슬러리의 실험실 모의를 이용하여 응결방지제의 유효성을 정량화할 수 있다. 이 시험을 위해, 1ℓ의 시험 유체(탈이온수)를 원하는 시험 온도(통상적으로 80℃)로 가열하였다. (상업적으로 구입 가능한 공급원으로부터 취한) 100g의 미경화 고무 입자를 물에 첨가하고, 700rpm에서 오버헤드 기계적 교반기를 사용하여 교반하고, 응결까지의 기준 시간을 확립하였다. 응결까지의 시간은 고무가 크럼의 단일 덩어리로서 교반할 때까지 걸리는 시간으로 정의된다. 기준이 확립되면, 시험하고자 하는 응결방지제를 물에 첨가하고 고무의 첨가 전에 1분 동안 시험 온도에서 교반함으로써 응결방지제를 평가하였다.

[0556] 상업용 제조 공정으로부터 35.5의 무니 점도 및 1.95mol%의 불포화 수준을 가지는 뷰틸 고무 입자를 얻었다. 이 크럼은 0.5중량%의 스테아르산칼슘을 함유하였다. 이 고무의 응결 시간에 대해 기준을 확립하였다. 다양한 수준에서의 다양한 응결방지제 화합물을 이후 후속 시험 전에 물에 첨가하여 뷰틸 고무 크럼의 응결 시간을 연장시키는 이의 역량을 결정하였다. 모든 실험을 2회 수행하고, 결과는 평균 응결 시간을 나타낸다.

[0557] LCST 화합물이 사용되는 실시예 15 내지 19로부터, 비-LCST 응결방지제 또는 점증제(실시예 9 내지 14)와 비교하여 더 우수한 응결방지 결과가 얻어진다는 것이 명확하다.

실험 번호	첨가제	슬러리 온도 (°C)	응결방지제 양 (mg)	응결 시간 1 (시간)
7**	무첨가(기준)	60	Na	0.54
8**	무첨가(기준)	80	Na	0.34
9**	스테아르산칼슘(*1)	80	10	0.52
10**	스테아르산칼슘(*1)	80	500	>1(4.12)
11**	카복시메틸셀룰로스(*2)	80	10	0.32
12**	폴리비닐 스테아레이트(*3)	80	10	0.76
13**	베타 사이클로덱스트린	80	10	0.44
14**	메틸 베타 사이클로덱스트린	80	10	0.42
15	루텐솔 T0 5(*4)	80	10	>1(1.61)
16a	메틸 셀룰로스(*5)	80	5	>1(3.66)
16b	메틸 셀룰로스(*5)	80	3	>1(2.08)
17	메틸 셀룰로스(*5)	60	5	>1(7.50)
18	하이드록시프로필 셀룰로스	80	10	>1(1.33)
19	폴리니팜(PolyNIPAAm)(*6)	80	10	>1(2.70)

- *1: 50중량% 분산액으로서 첨가됨
- *2: 미세과립, 시그마
- *3: M_w 약 90,000(GPC), 시그마
- *4: 약 5의 에톡실화도를 갖는 에톡실화 아이소-C₁₃H₂₇-알코올
- *5: 상기 명세서 참조
- *6: M_w 19,000-30,000
- ** 비교예

[0558]

[0559]

상기한 바대로 응결방지 가능성에 대해 추가의 화합물을 평가하였다. 이 경우에, 평가된 뷰틸 고무는 45.3의 무니 점도, 2.34mol%의 불포화 및 0.42중량%의 스테아르산칼슘 수준을 가졌다.

[0560]

LCST 화합물이 사용되는 실시예 24 내지 30로부터, 비-LCST 화합물(실시예 21 내지 23)과 비교하여 더 우수한 응결방지 결과가 얻어진다는 것이 또한 명확하다.

실험 번호	첨가제	슬러리 온도 (°C)	응결방지제 양 (mg)	응결 시간 1 (시간)
20**	무(기준)	80	해당없음	0.62
21**	스테아르산나트륨	80	3	0.66
22**	젤라틴(소 피부)	80	3	0.72
23**	에틸 셀룰로스(*10)	80	3	0.46
24	루텐솔 TO 5(*4)	80	3	>1(1.61)
25	루텐솔 TO 8(*8)	80	3	>1(1.66)
26	하이드록시에틸 셀룰로스(11*)	80	3	>1(3.01)
27	하이드록시에틸 메틸 셀룰로스(*7)	80	3	>1(2.96)
28	메틸 셀룰로스(*5)	80	3	>1(2.39)
29	하이드록시프로필 메틸 셀룰로스(*9)	80	3	>1(2.31)
30	하이드록시프로필 셀룰로스	80	3	>1(1.35)

*7: 점도 600-1500mPas, 물 중의 2중량%(20°C), 시그마

*8: 약 8의 에톡실화도를 갖는 에톡실화 아이소-C₁₃H₂₇-알콜

*9: 점도 2,600-5,600cp(20°C에서의 물 중의 2중량%), H7509, 시그마

*10: 점도 100cP, 5% 톨루엔/에탄올 80:20, 48% 에톡실, 알드리치

*11: Mv 약 1,300,000, 점도 3,400-5,000cP, 물 중의 1중량%(25°C, 브룩필드 스피들 #4, 30rpm)

[0561]

[0562]

상기 실험에서 사용된 모든 LCST 화합물은 상기 정의된 바대로 5 내지 100°C의 온점을 나타낸다.

[0563]

** 비교예

[0564]

온점을 결정하기 위해 사용된 방법은 하기와 같다:

[0565]

1) 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 A,

[0566]

2) 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 C,

[0567]

3) 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 E,

[0568]

4) 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 A(여기서, 시험된 화합물의 양은 100ml의 증류수당 1g으로부터 100ml의 증류수당 0.05g으로 감소함),

[0569]

5) 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 A(여기서, 시험된 화합물의 양은 100ml의 증류수당 1g으로부터 100ml의 증류수당 0.2g으로 감소함).

[0570] 모든 LCST 화합물의 경우, 재현성을 확인하기 위해 2회 측정을 반복하였다.

LCST 화합물	운점[°C]	방법
루텐솔 T0 5(*4)	62.0	3)
메틸 셀룰로스(*5)	39.0	5)
메틸 셀룰로스(*5)	37.8	4)
하이드록시프로필 셀룰로스	48.8	1)
폴리니팜(*6)	30.0	1)
루텐솔 T0 8(*8)	57.8	1)
하이드록시에틸 메틸 셀룰로스(*7)	80.8	5)
하이드록시에틸 셀룰로스(11*)	39.8	2)
하이드록시에틸 셀룰로스(11*)	80.6	4)
하이드록시프로필 메틸 셀룰로스(*9)	48.1	5)
하이드록시프로필 메틸 셀룰로스(*9)	49.9	4)

[0571]

[0572] **추가적 경화 실험:**

[0573] 다양한 통상적인 분야에서 본 발명에 따른 공중합체의 더 우수한 성능을 나타내기 위해, 실시예 4d) 내지 4g)에 따라 또는 이것과 유사하게 제조된 공중합체를, 비충전이든 또는 충전이든, 상이한 황 및 수지 경화 제제에서 배합하였다.

[0574] **비충전된 수지 경화 제제:**

[0575] 실시예 31 및 32

[0576] 실시예 4d(실시예 31) 및 4e(실시예 32)에 따른 공중합체를 표 3에 제공된 수지 경화 제제를 사용하여 배합하였다.

표 3

비충전된 수지 경화 제제(phr)

공중합체	88.6
바이프렌(등록상표) 210 무니 39-47	5
스테아르산(3 중 프레싱)	1
WBC-41P*	21.4

[0577]

[0578] **배합 절차**

[0579] 60°C 및 60rpm에서 조작되는 밴버리 회전자가 장착된 75ml의 용량을 가지는 브라벤테 내부 혼합기에, 공중합체를 5phr의 바이프렌 210 무니 39-47과 함께 첨가하였다. 3분에, 스테아르산 및 WBC-41P를 첨가하였다. 토크가 안정할 때 혼합물을 덤핑하였다. 공중합체 화합물을 30°C에서 조작되는 2롤 밀에서 추가로 혼합하였다.

[0580] **경화**

[0581] t_c90, 델타 토크, ts1 및 ts2를 1.7Hz의 진동 주파수 및 1°의 아크를 사용하여 무빙 다이 레오미터(MDR 2000 E)의 사용에 의해 ASTM D-5289에 따라 60분 전체 실행 시간 동안 180°C에서 결정하였다.

실시예 번호	MH(dNm)	ML(dNm)	MH-ML(dNm)	t _{s1} (분)	t _{s2} (분)	t _{c90}
31	4.82	1.12	3.7	8.36	17.72	45.5
32	5.29	1.09	4.2	9.48	18.47	47.4

각각 MH = 최대 토크, ML = 최소 토크, t_{c90} = 분 단위의 최대 토크의 90%까지의 시간, t_{s1}/t_{s2} = 최소 초과 1/2dNm 상승(ML)까지의 시간.

[0582]

[0583]

실시예에 의해 입증된 바대로, 본 발명에 따른 공중합체는 실질적으로 동일한 스코치 안전성을 보전하면서 높은 수준의 스테아르산칼슘을 함유하는 이의 유사체와 비교하여 더 우수한 경화 상태를 나타낸다.

[0584]

실시예 33 및 34

[0585]

실시예 4f(실시예 33)에 따라 제조된 공중합체 및 실시예 4g(실시예 34)에 따라 얻을 수 있지만, 다른 성분 수준이 실시예 4g의 것과 동일하거나 동일하게 가까우면서, 1.8mol%의 불포화 수준 및 60ppm의 Ca 수준을 가지는 공중합체를 표 4에 제공된 수지 경화 제제를 사용하여 배합하였다.

표 4

비충전된 수지 경화 제제(phr)

실시예 33, 실시예 34: 공중합체	95
바이프렌(등록상표) 210 무니 39-47	5
스테아르산(3 중 프레싱)	1
산화아연	5
수지 SP 1045**	10

** SP1045: 옥틸페놀에 기초한 페놀 수지

[0586]

[0587]

배합 절차

[0588]

60°C 및 60rpm에서 조작되는 벤버리 회전자가 장착된 75ml의 용량을 가지는 브라벳더 내부 혼합기에, 공중합체를 바이프렌 210 무니 39-47과 함께 첨가하였다. 3분에, 스테아르산, 산화아연 및 수지 SP 1045를 첨가하였다. 토크가 안정할 때 혼합물을 덤핑하였다. 공중합체 화합물을 30°C에서 조작되는 2롤 밀에서 추가로 혼합하였다.

[0589]

경화

[0590]

t_{c90}, 델타 토크, t_{s1} 및 t_{s2}를 1.7Hz의 진동 주파수 및 1°의 아크를 사용하여 무빙 다이 레오미터(MDR 2000 E)의 사용에 의해 ASTM D-5289에 따라 60분 전체 실행 시간 동안 180°C에서 결정하였다.

실시예 번호	MH(dNm)	ML(dNm)	MH-ML(dNm)	t _{s1} (분)	t _{s2} (분)	t _{c90}
33	7.48	1.77	5.71	3.29	5.86	37.66
34	9.00	1.84	7.16	3.04	4.90	33.03

[0591]

[0592]

실시예에 의해 입증된 바대로, 본 발명에 따른 공중합체는 높은 수준의 스테아르산칼슘을 함유하는 이의 유사체와 비교하여 더 우수한 경화 속도 및 경화 상태를 나타낸다.

[0593]

실시예 35 내지 38

[0594]

실시예 4d(실시예 35 및 37) 및 4e(실시예 36 및 38)에 따라 제조된 공중합체를 표 4에 제공된 수지 경화 제제를 사용하여 배합하였다.

표 5

비충전된 수지 경화 제제(phr)

실시예 35 내지 38: 공중합체	100
스테아르산(3 중 프레싱)	1
산화아연	5
수지 SP 1055*:	
실시예 35 및 36:	10
실시예 37 및 38:	12

** SP1055: 브롬화 옥틸페놀에 기초한 페놀 수지

[0595]

[0596] 배합 절차

[0597] 60℃ 및 60rpm에서 조작되는 밴버리 회전자가 장착된 75ml의 용량을 가지는 브라벳더 내부 혼합기에, 공중합체를 첨가하였다. 3분에, 스테아르산, 산화아연 및 수지 SP 1055를 첨가하였다. 토크가 안정할 때 혼합물을 덤핑하였다. 공중합체 화합물을 30℃에서 조작되는 2롤 밀에서 추가로 혼합하였다.

[0598] 경화

[0599] t_{c90} , 델타 토크, t_{s1} 및 t_{s2} 를 1.7Hz의 진동 주파수 및 1°의 아크를 사용하여 무빙 다이 레오미터(MDR 2000 E)의 사용에 의해 ASTM D-5289에 따라 60분 전체 실행 시간 동안 180℃(실시예 37 및 38) 또는 200℃(실시예 35 및 36)에서 결정하였다.

실시예 번호	MH(dNm)	ML(dNm)	MH-ML(dNm)	t_{s1} (분)	t_{c90}
35	4.36	1.08	3.28	1.63	16.17
36	5.12	1.08	4.04	1	16.03
37	2.23	0.84	1.39	7.62	25.11
38	2.61	0.68	1.93	11.28	24.44

[0600]

[0601] 실시예에 의해 입증된 바대로, 본 발명에 따른 공중합체는 높은 수준의 스테아르산칼슘을 함유하는 이의 유사체와 비교하여 더 우수한 경화 속도 및 경화 상태를 나타낸다.

[0602] 실시예 39 및 40

[0603] 더 신속한 경화 및 더 높은 경화 상태가 경화제의 수준을 감소시키기 위해 사용될 수 있다는 것을 입증하기 위해, 실시예 4f(실시예 39)에 따라 제조된 공중합체 및 실시예 4g(실시예 40)에 따라 얻을 수 있지만, 다른 성분 수준이 동일하거나 동일하게 가까우면서, 1.8mol%의 불포화 수준 및 60ppm의 Ca 수준을 가지는 공중합체를 상이한 수준의 수지를 가지는 표 6에 제공된 수지 경화 제제를 사용하여 배합하였다.

표 6

비충전된 수지 경화 제제(phr)

실시예 39 및 40: 공중합체	95
바이프렌(등록상표) 210 무니 39-47	5
스테아르산(3 중 프레싱)	1
산화아연	5
수지 SP 1045**:	
실시예 39(비교용):	7.5
실시예 40:	5

[0604]

[0605] 배합 절차

[0606] 60℃ 및 60rpm에서 조작되는 벤버리 회전자가 장착된 75ml의 용량을 가지는 브라베티 내부 혼합기에, 공중합체를 5phr의 바이프렌 210 무니 39-47과 함께 첨가하였다. 3분에, 1phr의 스테아르산 및 수지 SP 1045를 첨가하였다. 토크가 안정할 때 혼합물을 덤핑하였다. 공중합체 화합물을 30℃에서 조작되는 2롤 밀에서 추가로 혼합하였다.

[0607] 경화

[0608] t_{c90} , 델타 토크, t_{s1} 및 t_{s2} 를 1.7Hz의 진동 주파수 및 1°의 아크를 사용하여 무빙 다이 레오미터(MDR 2000 E)의 사용에 의해 ASTM D-5289에 따라 60분 전체 실행 시간 동안 180℃에서 결정하였다.

실시예 번호	MH(dNm)	ML(dNm)	MH-ML(dNm)	t_{s1} (분)	t_{s2} (분)	t_{c90}
39	8.87	1.97	6.90	2.91	4.69	31.25
40	8.26	2.10	6.16	3.08	4.90	29.64

[0609]

[0610] 실시예에 의해 입증된 바대로, 본 발명에 따른 공중합체는 실질적으로 더 높은 수준의 수지와 함께 높은 수준의 스테아르산칼슘을 함유하는 이의 유사체와 비교하여 더 우수한 경화 속도 및 필적하는 경화 상태를 나타낸다.

[0611] 더구나, 모듈러스와 관련하여 실시예 33 및 40을 비교할 때, 심지어 수지의 오직 절반의 양을 사용하여 본 발명에 따른 공중합체에 의해 증가한 모듈러스가 달성된다는 것이 관찰될 수 있었다.

실시예 번호	온도(℃)	시간(분)	모듈러스 @ 100% (MPa)	모듈러스 @ 200% (MPa)	모듈러스 @ 300% (MPa)	인장 (Mpa)	연신율 (%)
33	180	43	0.46	0.67	0.92	1.37	419.6
40	180	35	0.49	0.7	0.99	1.50	428.3

[0612]

[0613] 응력 변형 덤벨을 $t_{c90}+5$ 에 대해 특정 온도(160℃ 또는 180℃)에서 경화시키고, 알파 T2000 인장 시험기를 사용하여 시험하였다. ASTM D412 방법 A 절차는 시효되지 않은 시험 샘플에 따라졌다.

[0614] 충전된 수지 경화 제제:

[0615] 실시예 41 내지 44

[0616] 실시예 4d 실시예 41 및 43) 및 4e(실시예 42 및 44)에 따른 염소화 엘라스토머를 상이한 수준의 카본 블랙 충

전제를 가지는 표 7에 제공된 수지 경화 제제를 사용하여 배합하였다.

표 7

충전된 수지 경화 제제(phr)

실시예 41 내지 44: 공중합체	88.6
바이프렌(등록상표) 210 무니 39-47	5
스테아르산(3 중 프레싱)	1
카본 블랙, N 330 불칸 3	
실시예 41 및 42:	10
실시예 33 및 44:	50
WBC-41P*	21.4

[0617]

[0618] 배합 절차

[0619] 60℃ 및 60rpm에서 조작되는 밴버리 회전자가 장착된 75ml의 용량을 가지는 브라베티 내부 혼합기에, 공중합체를 5phr의 바이프렌 210 무니 39-47과 함께 첨가하였다. 1분 후, 카본 블랙 N330을 첨가하였다. 3분에, 스테아르산 및 수지를 첨가하였다. 토크가 안정할 때 혼합물을 덤핑하였다. 공중합체 화합물을 30℃에서 조작되는 2롤 밀에서 추가로 혼합하였다.

[0620] 경화

[0621] t_{c90} , 델타 토크, t_{s1} 및 t_{s2} 를 1.7Hz의 진동 주파수 및 1°의 아크를 사용하여 무빙 다이 레오미터(MDR 2000 E)의 사용에 의해 ASTM D-5289에 따라 60분 전체 실행 시간 동안 180℃에서 결정하였다.

실시예 번호	MH(dNm)	ML(dNm)	MH-ML(dNm)	t_{s1} (분)	t_{s2} (분)	t_{c90}
41	6.57	1.17	5.40	4.92	9.45	42.88
42	7.51	1.25	6.26	5.14	8.85	41.73
43	18.08	3.07	15.01	1.17	2.36	41.63
44	21.92	3.37	18.55	1.27	2.50	39.08

[0622]

[0623] 실시예에 의해 입증된 바대로, 본 발명에 따른 공중합체는 높은 수준의 스테아르산칼슘을 함유하는 이의 유사체와 비교하여 유사한 스코치 안전성을 보전하면서 카본 블랙의 임의의 수준에서 더 우수한 경화 속도 및 경화 상태를 나타낸다.

[0624] 실시예 45 내지 48

[0625] 실시예 4d(실시예 45), 4e(실시예 46), 4f(실시예 47)에 따른 공중합체 및 실시예 4g에 따라 얻을 수 있지만, 다른 성분 수준이 실시예 4g(실시예 48)에서 얻어진 것과 동일하거나 동일하게 가까우면서, 1.8mol%의 불포화 수준 및 60ppm의 Ca 수준을 가지는 공중합체를 표 8에서 제공된 통상적인 경화 주머니 제제를 사용하여 배합하였다.

표 8

경화 주머니 제제(phr)

실시예 45 내지 48: 공중합체	88.6
바이프렌(등록상표) 210 무니 39-47	5
스테아르산(3 중 프레싱)	1
카본 블랙, N 330 불칸 3	50
캐스터유	5
WBC-41P*	21.4

[0626]

[0627] 배합 절차

[0628] 60℃ 및 60rpm에서 조작되는 밴버리 회전자가 장착된 75ml의 용량을 가지는 브라베티 내부 혼합기에, 공중합체를 5phr의 바이프렌 210 무니 39-47과 함께 첨가하였다. 1분 후, 카본 블랙 N330을 첨가하였다. 3분에, 캐스터유, 스테아르산 및 수지를 첨가하였다. 토크가 안정할 때 혼합물을 덤핑하였다. 공중합체 화합물을 30℃에서 조작되는 2롤 밑에서 추가로 혼합하였다.

[0629] 경화

[0630] t_{c90} , 델타 토크, t_{s1} 및 t_{s2} 를 1.7Hz의 진동 주파수 및 1°의 아크를 사용하여 무빙 다이 레오미터(MDR 2000 E)의 사용에 의해 ASTM D-5289에 따라 60분 전체 실행 시간 동안 180℃에서 결정하였다.

실시예 번호	MH(dNm)	ML(dNm)	MH-ML(dNm)	t_{s1} (분)	t_{s2} (분)	t_{c90}
45	13.45	3.25	10.20	1.65	3.53	43.54
46	14.91	3.27	11.64	1.71	3.22	37.36
47	14.72	3.20	11.52	1.60	2.79	22.60
48	18.95	3.56	15.39	1.47	2.40	18.81

[0631]

[0632] 실시예에 의해 입증된 바대로, 본 발명에 따른 공중합체는 경화 주머니 제제에서 높은 수준의 스테아르산칼슘을 함유하는 이의 유사체와 비교하여 더 우수한 경화 속도 및 경화 상태를 나타낸다.

[0633] 실시예 49 및 50

[0634] 실시예 4d(실시예 49) 및 4e(실시예 50)에 따른 공중합체를 표 9에 제공된 통상적인 컨베이어 벨트 제제를 사용하여 배합하였다.

표 9

컨베이어 벨트 제제(phr)

실시예 49 및 50: 공중합체	94
오파놀(Oppanol) B15*	15
카본 블랙 N220	50
레노그란(Rhenogran) BCA**	10
SP1045	10

* 오파놀(등록상표) B15: 바스프 에스이(BASF SE)에 의해 판매되는 85,000g/mol의 점도 평균 분자량을 가지는 폴리아이소부틸렌

** 레노그란(등록상표) BCA: 40% 금속 염화물(염화주석), 라인케미 라이나우 게엠베하에 의해 판매되는 60% 뷰틸 고무의 조합

[0635]

[0636] 배합 절차

[0637] 60℃ 및 60rpm에서 조작되는 밴버리 회전자가 장착된 75ml의 용량을 가지는 브라벤더 내부 혼합기에, 공중합체를 오파놀 15와 함께 첨가하였다. 1분 후, 카본 블랙 N220을 첨가하였다. 토크가 안정할 때 혼합물을 덤핑하였다. 공중합체 화합물을 추가로 정제하고, 레노그란 BCA 및 SP1045를 30℃에서 조작되는 2롤 밀에서 첨가하였다.

[0638] 경화

[0639] t_{c90} , 델타 토크, t_{s1} 및 t_{s2} 를 1.7Hz의 진동 주파수 및 1°의 아크를 사용하여 무빙 다이 레오미터(MDR 2000 E)의 사용에 의해 ASTM D-5289에 따라 60분 전체 실행 시간 동안 180℃에서 결정하였다.

실시예 번호	MH(dNm)	ML(dNm)	MH-ML(dNm)	t_{s1} (분)	t_{s2} (분)	t_{c90}
49	14.62	2.84	11.78	0.41	0.50	48.09
50	15.52	3.16	12.36	0.40	0.48	47.48

[0640]

[0641] 실시예에 의해 입증된 바대로, 본 발명에 따른 공중합체는 컨베이어 벨트 제제에서 높은 수준의 스테아르산칼슘을 함유하는 이의 유사체와 비교하여 더 우수한 경화 속도 및 경화 상태를 나타낸다.

[0642] 비충진된 황 경화 제제:

[0643] 실시예 51 및 52

[0644] 실시예 4d(실시예 51) 및 4e(실시예 52)에 따른 공중합체를 표 10에 제공된 황 경화 제제를 사용하여 배합하였다.

표 10

비충전된 황 경화 제제(phr)

공중합체	100
스테아르산(3 중 프레싱)	1
산화아연	5
TMTD*	1
황	1.25
MBT**	1.5

* TMTD: 테트라메틸티우람다이설파이드

** MBT: 머캅토벤자티아졸

[0645]

[0646] 배합 절차

[0647] 60℃ 및 60rpm에서 조작되는 밴버리 회전자가 장착된 75ml의 용량을 가지는 브라벳더 내부 혼합기에, 공중합체를 첨가하고 6분 후 덤핑하였다. 공중합체에, 산화아연, TMTD, 황 및 MBT를 30℃에서 조작되는 2롤 밑에서 첨가하고 혼합하였다.

[0648] 경화

[0649] t_{c90} 및 텔타 토크를 1.7Hz의 진동 주파수 및 1°의 아크를 사용하여 무빙 다이 레오미터(MDR 2000E)의 사용에 의해 ASTM D-5289에 따라 60분 전체 실행 시간 동안 160℃에서 결정하였다.

실시예 번호	MH(dNm)	ML(dNm)	MH-ML(dNm)	t_{c90}
51	7.79	1.74	6.05	18.26
52	7.36	1.71	5.65	13.11

[0650]

[0651] 실시예에 의해 입증된 바대로, 본 발명에 따른 공중합체는 높은 수준의 스테아르산칼슘을 함유하는 이의 유사체와 비교하여 더 우수한 경화 속도를 나타낸다.

[0652] 실시예 53 내지 56

[0653] 실시예 4d(실시예 53 및 55) 및 4e(실시예 54 및 56)에 따른 공중합체를 표 11에 제공된 황 경화 제제를 사용하여 배합하였다.

표 11

비충전된 황 경화 제제(phr)

공중합체	100
스테아르산(3 중 프레싱)	1
산화아연	3
TMTD	1.2
황	1.25
MBTS*	0.5
불카녹스 (Vulkanox) HS/LG**	
실시예 53 및 54:	0
실시예 55 및 56:	1

* MBTS: 머캅토벤자티아졸 다이설파이드

** 불카녹스 HS/LG: 2,2,4-트리메틸-1,2-다이하이드로퀴놀린, 황산화제

[0654]

[0655] 배합 절차

[0656] 60℃ 및 60rpm에서 조작되는 밴버리 회전자가 장착된 75ml의 용량을 가지는 브라벤더 내부 혼합기에, 공중합체를 첨가하고 6분 후 덩핑하였다. 공중합체에, 산화아연, 황, MBTS 및 불카녹스 HS/LG를 30℃에서 조작되는 2물 밑에서 첨가하고 혼합하였다.

[0657] 경화

[0658] t_{c90} 및 델타 토크를 1.7Hz의 진동 주파수 및 1°의 아크를 사용하여 무빙 다이 레오미터(MDR 2000E)의 사용에 의해 ASTM D-5289에 따라 60분 전체 실행 시간 동안 160℃에서 결정하였다.

실시예 번호	MH(dNm)	ML(dNm)	MH-ML(dNm)	t_{c90}
53	8.47	1.77	6.70	19.36
54	8.19	1.75	6.44	13.36
55	7.74	1.66	6.08	20.30
56	7.85	1.72	6.13	17.79

[0659]

[0660] 실시예에 의해 입증된 바대로, 본 발명에 따른 공중합체는 높은 수준의 스테아르산칼슘을 함유하는 이의 유사체와 비교하여 더 우수한 경화 속도를 나타낸다.

[0661] 충전된 황 경화 제제:

[0662] 실시예 57 및 58

[0663] 실시예 4d(실시예 51) 및 4e(실시예 52)에 따른 공중합체를 표 12에 제공된 통상적인 와이어 및 케이블 제제를 사용하여 배합하였다.

표 12

와이어 및 케이블 제제(phr)

공중합체	100
폴리필(Polyfil) 70*	100
미스트론 탈크(Mistron Talc)	25
PE 왁스	5
마크루베 프릴스(Marklube prills)	5
산화아연	15
스테아르산	0.5
MBS-80**	1.88
ZDMC***	1.25
TMTD	1
MBT	1
아크로켄(Akrochem) AO 235****	1.5

* 폴리필 70: 소결된 카올린 점토

** MBS-80: 80% 벤조티아질-2-설펜 모르폴라이드, 20% 엘라스토머 결합제 및 분산제

*** ZDMC: 아연 다이메틸 다이티오카바메이트

**** 아크로켄 AO 235: 2,2-메틸렌-비스-(4-메틸-6-tert.-부틸-페놀)

마크루베 프릴스: 가소제로서 사용된 왁스 프릴스

[0664]

[0665] 배합 절차

[0666] 60°C 및 60rpm에서 조작되는 밴버리 회전자가 장착된 75ml의 용량을 가지는 브라베티 내부 혼합기에, 공중합체를 첨가하였다. 1분에, 마크루베 프릴스, 폴리필 70, PE 왁스 및 미스트론 탈크를 첨가하고 혼합물을 6분 후 덤핑하였다. 혼합물에 남은 성분을 30°C에서 조작되는 2롤 밀에서 첨가하고 혼합하였다.

[0667] 경화

[0668] t_{c90} 및 델타 토크를 1.7Hz의 진동 주파수 및 1°의 아크를 사용하여 무빙 다이 레오미터(MDR 2000E)의 사용에 의해 ASTM D-5289에 따라 60분 전체 실행 시간 동안 165°C에서 결정하였다.

실시예 번호	MH(dNm)	ML(dNm)	MH-ML(dNm)	t _{c95}
57	3.52	0.93	2.59	14.50
58	4.40	1.28	3.12	13.85

[0669]

[0670] 실시예에 의해 입증된 바대로, 본 발명에 따른 공중합체는 높은 수준의 스테아르산칼슘을 함유하는 이의 유사체와 비교하여 더 우수한 경화 속도 및 경화 상태를 나타낸다.

[0671] 실시예 59 및 60: 창 실란트의 제조

[0672] 실시예 4d(실시예 59) 및 4e(실시예 60)에 따른 공중합체를 표 13에 제공된 통상적인 창 실란트 제제를 사용하여 배합하였다.

표 13

창 실란트 제제(중량%)

공중합체	25
탄화수소 수지*	30
탄산칼슘	20.5
항산화제(이르가녹스 1010)	0.5
폴리아이소부틸렌**	24

* 폴리아이소부틸렌: TPC 그룹으로부터의 TPC 1105(Mw 1000).

** 탄화수소 수지는 이스트만 케미컬 컴퍼니로부터의 이스토탁 H-130(수소화된 탄화수소 수지, 130℃의 고리 및 불 연화점을 가짐)이다.

[0673]

[0674] 배합

[0675] 60℃ 및 60rpm에서 조작되는 뱀버리 회전자가 장착된 75ml의 용량을 가지는 브라벤더 내부 혼합기에, 표 12에 따른 성분을 표 13에 제공된 프로토콜에 따라 첨가하였다.

표 14

창 실란트 제제에 대한 혼합 절차

0초	중합체 첨가됨
1분	항산화제, (1/4) 탄화수소 수지, (1/4) 탄산칼슘 첨가됨
5분	(1/4) 탄화수소 수지, (1/3) 폴리아이소부틸렌, (1/4) 탄산칼슘
	성분의 추가적 증분이 자발적 토크 회복에 첨가됨.
약 30분	일정한 토크 수준이 얻어진 후 종료

[0676]

[0677] 화학적 포깅의 평가

[0678] 고무로부터 나오는 임의의 증기를 응축시키기 위해 공중합체 초과와 약 15℃에서 유지되는 차가운 핑거의 존재 하에 90℃에서 24시간 동안 창 실란트 제제에서 사용된 공중합체를 가열함으로써 화학적 포깅의 평가를 수행하였다. 실시예 60에서, 차가운 핑거에서의 응축이 관찰되지 않은 반면, 실시예 59에서 백색의 응축물이 관찰되었다. 이 백색의 응축물은 실시예 4d에 따라 공중합체에 존재하는 스테아르산칼슘으로부터 생긴 스테아르산을 함유하였다.