



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0021769
(43) 공개일자 2011년03월04일

(51) Int. Cl.

C08F 2/38 (2006.01) C08F 20/06 (2006.01)

B01F 5/06 (2006.01) B01J 19/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7025362

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년04월30일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년11월11일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/055296

(87) 국제공개번호 WO 2009/133186

국제공개일자 2009년11월05일

(30) 우선권주장

08155607.8 2008년05월02일

유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

바스프 에스이

독일 루트비히스텐, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우: 67056)

(72) 발명자

마트만 볼프강

독일 67117 림부르거호프 알버트-슈바이처-슈트라쎄 29

로트 볼프강

독일 67098 바트 뒤르크하임 바인슈트라쎄 쥐트 58

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김진희, 강승욱

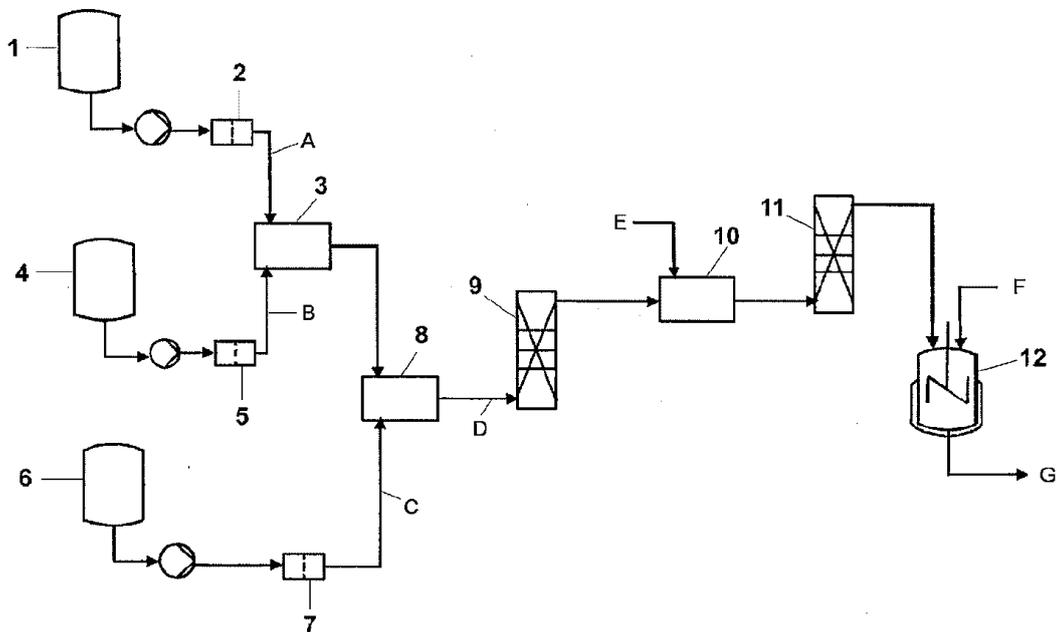
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 라디칼 중합에 의한 중합체의 연속 제조를 위한 방법 및 장치

(57) 요약

본 발명은, 미세구조를 갖는 하나 이상의 혼합기에서 3종 이상의 물질을 혼합한 후 하나 이상의 반응 영역에서 중합을 수행하는, 자유 라디칼에 의한 중합체의 연속 제조 방법에 관한 것이다.

대표도



(72) 발명자

우어텔 블레트

독일 67240 보벤하임-록스하임 니벨룽겐슈트라쎼 2

귀틀리히-하우크 엘케

독일 67245 람프스하임 브룬켈비제 9

바이들 크리스티안 후버트

독일 67346 슈파이어 하인리히-나예스-슈트라쎼 31

다이스 안드레아스

독일 67146 다이테스하임 임 오버렌 그라인 5

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 각각 하기 성분:

자유 라디칼 중합성 단량체,

조절제로서 작용하는 용매 및 이것과는 다른 조절제로부터 선택되는 조절제, 및

개시제

중 1종 이상을 포함하는 2개 이상의 액체 스트림을 제공하는 단계로서, 단, 개시제를 포함하는 스트림은 조절제는 포함하지 않는 것인 단계,

(b) 미세구조를 갖는 하나 이상의 혼합기를 사용하여 상기 2개 이상의 액체 스트림을 혼합하여 반응 혼합물을 얻는 단계, 및

(c) 하나 이상의 반응 영역에서 단계 (b)에서 얻은 반응 혼합물의 자유 라디칼 중합을 수행하는 단계를 포함하는, 자유 라디칼 중합에 의한 중합체의 연속 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (a)에서 하기 스트림을 제공하는 것인 제조 방법:

(1) 1종 이상의 자유 라디칼 중합성 단량체를 포함하는 하나 이상의 액체 스트림,

(2) 1종 이상의 개시제를 포함하는 하나 이상의 액체 스트림, 및

(3) 1종 이상의 조절제를 포함하는 하나 이상의 액체 스트림.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (c)에서의 자유 라디칼 중합을 하나 이상의 미세구조화 반응 영역을 사용하여 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (b)에서 상기 액체 스트림을 후속 중합의 반응 온도보다 10℃ 이상 낮은 온도에서 혼합하는 것인 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (b)에서 액체 스트림을 미세구조를 갖는 혼합기에서 1 단계로 혼합하는 것인 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (b)에서 액체 스트림을 1 단계보다 많은 단계로 혼합하며, 이 경우 반응 영역(들)으로의 진입 전 흐름 방향으로 적어도 마지막 혼합기는 미세구조를 갖는 혼합기인 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 반응 영역 내의 열 전달 계수와 단위 체적당 열 전달 면적의 곱이 12,500 W/m³K 초과, 바람직하게는 50,000 W/m³K 초과, 더 바람직하게는 200,000 W/m³K 초과, 특히 800,000 W/m³K 초과인 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (c)에서의 중합을 1 단계로 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (c)에서의 중합을 2 단계 또는 2 단계보다 많은 단계로 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 중합 단계 중 2 이상의 단계 사이에 하나 이상의 추가의 스트림을 공급하는 것인 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 추가의 스트림(들)을 미세구조를 갖는 혼합기를 사용하여 혼합하는 것인 제조 방법.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 추가의 스트림(들)을 혼합하고 후속 반응을 위해 혼합 기능을 갖는 하나 이상의 반응기를 사용하는 것인 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 배출물에 대해 후중합, 탈취, 중화, 이들과는 다른 첨가반응 및 이들의 조합으로부터 선택되는 후처리를 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 배출물에 1종 이상의 첨가제를 첨가하는 것인 제조 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 후처리를, 미세구조를 갖는 혼합기를 사용하여 1종 이상의 첨가제와 반응 배출물을 혼합함으로써 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응 혼합물에 대해 자유 라디칼 용액 중합 또는 벌크 중합을 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합을 모노에틸렌성 불포화 카복실산 또는 설포산, 또는 1종 이상의 모노에틸렌성 불포화 카복실산 또는 설포산을 포함하는 단량체 혼합물을 단량체로서 사용하여 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 18

- 액체 출발 물질을 위한 2개 이상의 저장 용기,
- 상기 2개 이상의 저장 용기로부터의 액체 스트림을 위한 각각 하나씩의 공급로,
- 직렬로 연결된 하나 이상의 혼합기로서, 여기에 액체 스트림이 공급되고 여기에서 액체 스트림이 혼합되어 반응 혼합물이 형성되며, 반응 영역(들)으로의 진입 전 흐름 방향으로 적어도 마지막 혼합기에는 미세구조가 마련되어 있는 것인 하나 이상의 혼합기,
- 하나 이상의 미세구조화 반응 영역, 및
- 경우에 따라 하나 이상의 첨가 및/또는 혼합 장치가 마련된 배출 용기를 포함하는, 중합체의 연속 제조를 위한 장치.

청구항 19

제18항에 있어서,

- 액체 출발 물질을 위한 3개 이상의 저장 용기,
- 상기 3개 이상의 저장 용기로부터의 액체 스트림을 위한 각각 하나씩의 공급로,
- 직렬로 연결된 하나 이상의 혼합기로서, 여기에 액체 스트림이 공급되고 여기에서 액체 스트림이 혼합되어 반응 혼합물이 형성되며, 반응 영역(들)으로의 진입 전 흐름 방향으로 적어도 마지막 혼합기에는 미세구조가 마련되어 있는 것인 하나 이상의 혼합기,
- 하나 이상의 반응 영역, 및
- 경우에 따라 하나 이상의 첨가 및/또는 혼합 장치가 마련된 배출 용기를 포함하는 장치.

청구항 20

제19항에 있어서, 하나 이상의 미세구조화 반응 영역이 사용되는 것인 장치.

청구항 21

제18항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 2개의 반응 영역을 포함하는 장치.

청구항 22

제18항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 영역을 따라 또는 반응 영역 하류에 배치되는, 액체 스트림을 위한 하나 이상의 추가의 공급로를 갖는 장치.

청구항 23

제22항에 있어서, 반응 영역의 하류에 배치되고 흐름 방향으로 하나 이상의 다른 반응 영역이 후속 배치되는, 액체 단량체 스트림을 위한 하나 이상의 추가의 공급로를 갖는 장치.

청구항 24

제22항 또는 제23항에 있어서, 흐름 방향으로 마지막 반응 영역의 하류에 배치되는, 액체 첨가제 스트림을 위한 하나 이상의 추가의 공급로를 갖는 장치.

청구항 25

제23항 또는 제24항에 있어서, 하류쪽에 공급로가 연결된 반응 영역으로부터의 배출물과 공급되는 추가의 액체 스트림이 미세구조를 갖는 혼합기로 이송되어 그 안에서 혼합되는 것인 장치.

청구항 26

자유 라디칼 중합에 의한 중합체의 연속 제조를 위한, 제18항 내지 제25항 중 어느 한 항에 정의된 장치의 용도.

청구항 27

안료용 분산제로서, 세척 또는 세정 제품 조성물의 성분으로서, 수처리제, 또는 광유 제조에 있어서의 첨가제로서 사용되는, 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 또는 제18항 내지 제25항 중 어느 한 항에 따른 장치에서 얻은 중합체의 용도.

명세서

기술분야

본 발명은, 미세구조를 갖는 하나 이상의 혼합기에서 3종 이상의 공급원료를 혼합한 후 하나 이상의 반응 영역

[0001]

에서 중합을 수행하는, 자유 라디칼 중합에 의한 중합체의 연속 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] WO 99/54362는, 2종 이상의 반응물을 미세혼합기에 통과시켜 합하고 서로 혼합한 후 관형 반응기에서 중합을 수행하는, 중합체의 연속 제조 방법을 개시한다. 이 방법에서는, 출발 물질이 미세혼합기로 도입된 후 요구되는 반응 온도에 도달할 정도로 출발 물질을 예열한다. 이 방법은 반응기 시스템의 폐색 또는 차폐를 초래할 수 있는 이중 모드 물질량 분포 및 고분자량 분획을 갖는 중합체의 형성을 방지하기 위한 것이다. 이 방법은 에너지 집약적일 뿐만 아니라, 혼합기 내에서의 규정되지 않은 사전 전환도 예상하여야 한다. 게다가, 산성 기를 포함하는 단량체의 경우와 저분자량 생성물의 제조에 요구되는 것과 같은 높은 반응 온도에서는, 부식 정도가 높아 진다는 문제가 발생한다. 또한, 심지어 공급의 일시적 중단이나 유량의 감소도 이미 예열로 인하여 혼합기 내 중합을 초래할 수 있기 때문에, 이 역시 미세혼합기 폐색의 원인이 된다.

[0003] WO 03/037501은, 반대 방향의 2개의 액체 스트림 형태의 2종 이상의 출발 물질을 치합형 미세채널을 갖는 혼합기에서 혼합한 후 반응 용기로 도입하는, 올레핀성 불포화 단량체의 (공)중합 방법을 개시한다. 횡단면이 10~100 μm 범위인 채널 치수가 이용되기 때문에, 이 방법에도 역시 혼합기 및/또는 반응기의 차폐 또는 폐색 위험이 있다. 이것은, 미세구조를 갖는 장치는 대체로 세정을 위한 접근성이 그다지 좋지 않기 때문에 문제가 있다.

발명의 내용

[0004] 따라서, 본 발명의 목적은, 선행 기술에서 알려진 단점들이 방지되도록 하는, 자유 라디칼 중합체의 연속 제조 방법을 제공하는 것이다. 이 방법은 특히 규정된 매우 좁은 물질량 분포를 갖는 용액 중합체의 제조를 가능하게 하고/하거나, 에너지 효율적(즉, 예열이 필요 없음)이고/이거나, 미세혼합기 및/또는 반응기를 폐색시킬 위험이 없는 장치에서 수행되고/되거나, 산성 기를 포함하는 단량체를 사용하는 경우 부식 위험을 가능한 한 오랫동안 방지할 수 있어야 한다. 특히 매우 고가의 특수 재료를 사용할 필요가 없어야 한다.

[0005] 본 발명에 따르면, 이 목적은,

[0006] (a) 각각 하기 성분:

[0007] 자유 라디칼 중합성 단량체,

[0008] 조절제로서 작용하는 용매 및 이것과는 다른 조절제로부터 선택되는 조절제, 및

[0009] 개시제

[0010] 중 1종 이상을 포함하는 2개 이상의 액체 스트림을 제공하는 단계로서, 단, 개시제를 포함하는 스트림은 조절제는 포함하지 않는 것인 단계,

[0011] (b) 미세구조를 갖는 하나 이상의 혼합기를 사용하여 상기 2개 이상의 액체 스트림을 혼합하여 반응 혼합물을 얻는 단계, 및

[0012] (c) 하나 이상의 반응 영역에서 단계 (b)에서 얻은 반응 혼합물의 자유 라디칼 중합을 수행하는 단계

[0013] 를 포함하는, 자유 라디칼 중합에 의한 중합체의 연속 제조 방법에 의해 달성된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명에 있어서, "액체 스트림"이란 표현은 스트림 자체를 의미하는 것으로 스트림의 각각의 개별 성분의 물질 상태를 의미하는 것이 아니다. 다시 말해, 성분 중 하나가 단계 (a), (b) 및 (c)의 소정의 압력 및 온도 조건 하에 액체 상태가 아닌 경우, 이것은 용매 중에 용해된 상태로 존재할 수 있다. 본 발명에 있어서, 액체 스트림은 소정의 압력 및 온도 조건 하에 액체 형태로 존재하는 물질 또는 액체 용매 중에 용해된 고체 또는 용융물을 의미한다.

[0015] 적절한 실시형태에서, 단계 (a)에서 하기 스트림을 제공한다:

[0016] (1) 1종 이상의 자유 라디칼 중합성 단량체를 포함하는 하나 이상의 액체 스트림,

[0017] (2) 1종 이상의 개시제를 포함하는 하나 이상의 액체 스트림, 및

[0018] (3) 1종 이상의 조절제를 포함하는 하나 이상의 액체 스트림.

- [0019] 후자의 구성의 경우에도, 개시제를 포함하는 스트림은 조절제는 포함하지 않는다(즉, 조절제로서의 활성이 있는 용매는 포함하지 않는다)는 조건이 적용된다.
- [0020] 적절한 실시형태에서, 단계 (c)의 자유 라디칼 중합은 하나 이상의 미세구조화 반응 영역을 사용하여 수행한다.
- [0021] 특히 바람직한 실시형태에서, 상기 액체 스트림을 후속 중합 반응 온도 이하의 온도에서 혼합한다. 더 특히, 상기 액체 스트림을 예열없이 혼합한다. 혼합을 주위 온도(23℃) 또는 그 이하의 온도, 예를 들어 10℃~30℃에서 수행하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, 혼합을 반응 온도 이하, 예를 들어 반응 온도보다 적어도 10℃, 적어도 15℃ 또는 적어도 20℃ 낮은 온도에서 수행한다. 반응 온도는 반응 영역에서 중합이 수행될 때의 온도로서 정의된다. 반응 온도가 온도 범위일 경우, 반응 온도는 반응 영역 내에 성립된 최저 온도이다. 이것에 의해, 혼합 공정 동안 반응 혼합물의 조기 개시가 방지되고, 후속 중합에서 규정된 반응 개시 및 규정된 체류 시간을 달성할 수 있다. 또한, 이 방법은 제어되지 않은 반응에 의해 발생된 중합체 형성과 혼합 및 반응 장치의 폐색을 방지한다.
- [0022] 바람직한 제1 실시형태에서, 미세구조를 갖는 혼합기에서 상기 액체 스트림을 1 단계로 혼합한다.
- [0023] 또 다른 바람직한 실시형태에서, 상기 액체 스트림을 1 단계보다 많은 단계로 혼합하는데, 이 경우, 반응 영역(들)으로의 진입 전 흐름 방향으로 적어도 마지막 반응기는 미세구조를 갖는 혼합기이다.
- [0024] 추가적인 바람직한 실시형태에서, 상기 하나 이상의 반응 영역에서 열 전달 계수와 단위 체적당 열 전달 면적의 곱은 12,500 W/m³K 초과, 바람직하게는 50,000 W/m³K 초과, 더 바람직하게는 200,000 W/m³K 초과, 특히 800,000 W/m³K 초과이다.
- [0025] 중합은 1 단계로, 또는 2 단계 또는 2 단계보다 많은 단계로, 즉 2 단계, 3 단계, 4 단계, 5 단계 또는 그 이상의 단계로 수행할 수 있다.
- [0026] 적절한 실시형태에서, 다단계 중합의 경우, 중합 단계 중 2 이상의 단계 사이에 하나 이상의 추가의 스트림(예를 들어 1개, 2개, 3개, 4개 또는 5개 스트림)이 첨가된다. 이것은 단량체 함유 스트림, 개시제 함유 스트림, 용매 함유 스트림, 조절제 함유 스트림, 그 혼합물 및/또는 임의의 다른 스트림일 수 있다.
- [0027] 적절한 실시형태에서, 상기 추가의 스트림(들)을 미세구조를 갖는 혼합기를 사용하여 혼합한다. 유사한 적절한 실시형태에서, 추가의 스트림(들)을 혼합하고 후속 반응을 위해 혼합 기능을 갖는 하나 이상의 반응기를 사용한다.
- [0028] 추가적인 적절한 실시형태에서, 반응 배출물에 대해 후처리를 수행한다. 후처리는 후중합, 탈취, 중화, 이들과는 다른 첨가반응 및 이들의 조합으로부터 선택된다.
- [0029] 또 다른 적절한 실시형태에서, 상기 반응 배출물에 1종 이상의 첨가제를 첨가한다. 특정 실시형태에서, 상기 후처리는, 미세구조를 갖는 혼합기를 사용하여 1종 이상의 첨가제와 반응 배출물을 혼합함으로써 수행한다.
- [0030] 상기 자유 라디칼 중합은, 바람직하게는 용액 중합 또는 벌크 중합으로서 수행한다. 용액 중합이 특히 바람직하다.
- [0031] 특히 적절한 실시형태에서, 상기 중합은, 모노에틸렌성 불포화 카복실산 또는 설폰산, 또는 1종 이상의 모노에틸렌성 불포화 카복실산 또는 설폰산을 포함하는 단량체 혼합물을 단량체로서 사용함으로써 수행한다.
- [0032] 본 발명은
- [0033] - 액체 출발 물질을 위한 2개 이상의 저장 용기,
- [0034] - 상기 2개 이상의 저장 용기로부터의 액체 스트림을 위한 각각 하나씩의 공급로,
- [0035] - 직렬로 연결된 하나 이상의 혼합기로서, 여기에 액체 스트림이 공급되고 여기에서 액체 스트림이 혼합되어 반응 혼합물이 형성되며, 반응 영역(들)으로의 진입 전 흐름 방향으로 적어도 마지막 혼합기에는 미세구조가 마련되어 있는 것인 하나 이상의 혼합기,
- [0036] - 하나 이상의 미세구조화 반응 영역, 및
- [0037] - 경우에 따라 하나 이상의 첨가 및/또는 혼합 장치가 마련된 배출 용기
- [0038] 를 포함하는, 중합체의 연속 제조를 위한 장치를 추가로 제공한다.

- [0039] 대안의 실시형태에서, 이 장치는
- [0040] - 액체 출발 물질을 위한 3개 이상의 저장 용기,
- [0041] - 상기 3개 이상의 저장 용기로부터의 액체 스트림을 위한 각각 하나씩의 공급로,
- [0042] - 직렬로 연결된 하나 이상의 혼합기로서, 여기에 액체 스트림이 공급되고 여기에서 액체 스트림이 혼합되어 반응 혼합물이 형성되며, 반응 영역(들)으로의 진입 전 흐름 방향으로 적어도 마지막 혼합기에는 미세구조가 마련되어 있는 것인 하나 이상의 혼합기,
- [0043] - 하나 이상의 반응 영역, 및
- [0044] - 경우에 따라 하나 이상의 첨가 및/또는 혼합 장치가 마련된 배출 용기를 포함한다.
- [0046] 상기 장치의 적절한 실시형태에서는, 하나 이상의 미세구조화 반응 영역이 사용된다.
- [0047] 또 다른 적절한 실시형태에서, 상기 장치는 2개의 반응 영역을 포함한다.
- [0048] 유사한 적절한 실시형태에서, 상기 장치는, 반응 영역의 하류에 배치되고 흐름 방향으로 하나 이상의 다른 반응 영역이 후속 배치되는, 액체 단량체 스트림을 위한 하나 이상의 추가의 공급로를 갖는다.
- [0049] 적절한 구성에서, 상기 장치는 흐름 방향으로 마지막 반응 영역의 하류에 배치되는, 추가의 액체 첨가제 스트림을 위한 하나 이상의 추가의 공급로를 갖는다.
- [0050] 이 장치의 추가적인 적절한 구성에서, 하류쪽에 공급로가 연결된 반응 영역으로부터의 배출물과 공급되는 추가의 액체 스트림이 미세구조를 갖는 혼합기로 이송되어 그 안에서 혼합된다.
- [0051] 본 발명은 자유 라디칼 중합에 의한 중합체의 연속 제조를 위해 본 발명의 장치를 사용하는 용도를 추가로 제공한다.
- [0052] 본 발명에 따른 방법에 의해 또는 본 발명의 장치에서 얻은 중합체를 안료용 분산제로서, 세척 또는 세정 제품 조성물의 성분으로서, 수처리에서 또는 광유 추출에 있어서의 첨가제로서 사용하는 용도 역시 본 발명의 주제의 일부를 형성한다.
- [0053] 단량체
- [0054] 본 발명에 따른 방법에서는, 1종 이상의 자유 라디칼 중합성 α, β -에틸렌성 불포화 단량체가 중합에 사용된다. 적절한 단량체는 모노에틸렌성 불포화 카복실산, 설포산 및 포스포산, α, β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카복실산과 C_1 - C_{20} -알칸올의 에스테르, 비닐방향족 화합물, 비닐 알코올과 C_1 - C_{30} -모노카복실산의 에스테르, 에틸렌성 불포화 니트릴, 비닐 할라이드, 비닐리덴 할라이드, α, β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카복실산과 C_2 - C_{30} -알칸디올의 에스테르, 1차 또는 2차 아미노기를 갖는 C_2 - C_{30} -아미노 알코올과 α, β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카복실산의 아마이드, α, β -에틸렌성 불포화 모노카복실산의 1차 아마이드 및 이의 N-알킬 및 N,N-디알킬 유도체, N-비닐락탐, 열린 사슬 N-비닐아미드 화합물, 알릴 알코올과 C_1 - C_{30} -모노카복실산의 에스테르, α, β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카복실산과 아미노 알코올의 에스테르, 하나 이상의 1차 또는 2차 아미노기를 갖는 디아민과 α, β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카복실산의 아마이드, N,N-디알릴아민, N,N-디알릴-N-알킬아민, 비닐 및 알릴 치환 질소 복소환 화합물, 비닐 에테르, C_2 - C_8 -모노올레핀, 2개 이상의 공액 이중 결합을 갖는 비방향족 탄화수소, 폴리에테르 (메트)아크릴레이트, 우레아기를 갖는 단량체 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0055] 적절한 에틸렌성 불포화 카복실산, 설포산 및 포스포산 또는 그 유도체는 아크릴산, 메타크릴산, 에타크릴산, α -클로로-아크릴산, 크로톤산, 말레산, 말레산 무수물, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 글루타콘산, 아코니트산, 푸마르산, 4~10개, 바람직하게는 4~6개의 탄소 원자를 갖는 모노에틸렌성 불포화 디카복실산의 모노에스테르, 예를 들어 모노메틸 말레레이트, 비닐설포산, 알릴설포산, 설포에틸 아크릴레이트, 설포에틸 메타크릴레이트, 설포프로필 아크릴레이트, 설포프로필 메타크릴레이트, 2-하이드록시-3-아크틸로일옥시프로필설포산, 2-하이드록시-3-메타크틸로일옥시프로필설포산, 스티렌설포산, 2-아크틸아미도-2-메틸프로판설포산, 비닐포스폰산 및 알릴포스폰산이다. 산성기를 함유하는 단량체는 유리 산의 형태로 또는 부분 또는 완전 중화된 형태로 중합에 사용될 수 있다. 중화를 위한 적절한 염기는, 예를 들어, KOH, NaOH, 암모니아 등이다. 아크릴산, 메타

크릴산과 이들의 염 및 혼합물이 특히 바람직하다.

- [0056] α , β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카복실산과 C₁-C₂₀-알칸올의 적절한 에스테르는 메틸 (메트)아크릴레이트, 메틸 에타크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 에타크릴레이트, n-프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, sec-부틸 (메트)아크릴레이트, tert-부틸 (메트)아크릴레이트, tert-부틸 에타크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, n-헵틸 (메트)아크릴레이트, n-옥틸 (메트)아크릴레이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 (메트)아크릴레이트, 에틸헥실 (메트)아크릴레이트, n-노닐 (메트)아크릴레이트, n-데실 (메트)아크릴레이트, n-운데실 (메트)아크릴레이트, 트리데실 (메트)아크릴레이트, 미리스틸 (메트)아크릴레이트, 펜타데실 (메트)아크릴레이트, 팔미틸 (메트)아크릴레이트, 헵타데실 (메트)아크릴레이트, 노나데실 (메트)아크릴레이트, 아라키닐 (메트)아크릴레이트, 베헤닐 (메트)아크릴레이트, 리그노세릴 (메트)아크릴레이트, 세로티닐 (메트)아크릴레이트, 펠리시닐 (메트)아크릴레이트, 팔미톨레오일 (메트)아크릴레이트, 올레일 (메트)아크릴레이트, 리놀릴 (메트)아크릴레이트, 리놀레닐 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트 및 이들의 혼합물이다.
- [0057] 바람직한 비닐방향족 화합물은 스티렌, 2-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 2-(n-부틸)스티렌, 4-(n-부틸)스티렌, 4-(n-데실)스티렌이며, 스티렌이 특히 바람직하다.
- [0058] 비닐 알코올과 C₁-C₃₀-모노카복실산의 적절한 에스테르는, 예를 들어, 비닐 포르메이트, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 라우레이트, 비닐 스테아레이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 버사테이트 및 이들의 혼합물이다.
- [0059] 적절한 에틸렌성 불포화 니트릴은 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 이들의 혼합물이다.
- [0060] 적절한 비닐 할라이드 및 비닐리텐 할라이드는 비닐 클로라이드, 비닐리텐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐리텐 플루오라이드 및 이들의 혼합물이다.
- [0061] α , β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카복실산과 C₂-C₃₀-알칸디올의 적절한 에스테르는, 예를 들어, 2-하이드록시 에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 에타크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 3-하이드록시프로필 아크릴레이트, 3-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 3-하이드록시부틸 아크릴레이트, 3-하이드록시부틸 메타크릴레이트, 4-하이드록시부틸 아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 메타크릴레이트, 6-하이드록시헥실 아크릴레이트, 6-하이드록시헥실 메타크릴레이트, 3-하이드록시-2-에틸헥실 아크릴레이트, 3-하이드록시-2-에틸헥실 메타크릴레이트 등이다.
- [0062] α , β -에틸렌성 불포화 모노카복실산의 적절한 1차 아미드와 이의 N-알킬 및 N,N-디알킬 유도체는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸(메트)아크릴아미드, N-에틸(메트)아크릴아미드, N-프로필(메트)아크릴아미드, N-(n-부틸)(메트)아크릴아미드, N-(tert-부틸)(메트)아크릴아미드, N-(n-옥틸)(메트)아크릴아미드, N-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)(메트)아크릴아미드, N-에틸헥실(메트)아크릴아미드, N-(n-노닐)(메트)아크릴아미드, N-(n-데실)(메트)아크릴아미드, N-(n-운데실)(메트)아크릴아미드, N-트리데실(메트)아크릴아미드, N-미리스틸 (메트)아크릴아미드, N-펜타데실(메트)아크릴아미드, N-팔미틸(메트)아크릴아미드, N-헵타데실(메트)아크릴아미드, N-노나데실(메트)아크릴아미드, N-아라키닐(메트)아크릴아미드, N-베헤닐(메트)아크릴아미드, N-리그노세릴 (메트)아크릴아미드, N-세로티닐(메트)아크릴아미드, N-펠리시닐(메트)아크릴아미드, N-팔미톨레오일(메트)아크릴아미드, N-올레일(메트)아크릴아미드, N-리놀릴(메트)아크릴아미드, N-리놀레닐(메트)아크릴아미드, N-스테아릴(메트)아크릴아미드, N-라우릴(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, N,N-디에틸(메트)아크릴아미드, 모르폴리닐(메트)아크릴아미드이다.
- [0063] 적절한 N-비닐락탐 및 그 유도체는, 예를 들어, N-비닐피롤리돈, N-비닐피페리돈, N-비닐카프로락탐, N-비닐-5-메틸-2-피롤리돈, N-비닐-5-에틸-2-피롤리돈, N-비닐-6-메틸-2-피페리돈, N-비닐-6-에틸-2-피페리돈, N-비닐-7-메틸-2-카프로락탐, N-비닐-7-에틸-2-카프로락탐 등이다.
- [0064] 적절한 열린 사슬 N-비닐아미드 화합물은, 예를 들어, N-비닐포름아미드, N-비닐-N-메틸포름아미드, N-비닐아세트아미드, N-비닐-N-메틸아세트아미드, N-비닐-N-에틸아세트아미드, N-비닐프로피온아미드, N-비닐-N-메틸프로피온아미드 및 N-비닐부티르아미드이다.
- [0065] α , β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카복실산과 아미노 알코올의 적절한 에스테르는 N,N-디메틸아미노메틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트 및 N,N-디메틸아미노사이클로

핵심 (메트)아크릴레이트이다.

- [0066] 하나 이상의 1차 또는 2차 아미노기를 갖는 디아민과 α , β -에틸렌성 불포화 모노- 및 디카복실산의 적절한 아미드는 N-[2-(디메틸아미노)에틸]아크릴아미드, N-[2-(디메틸아미노)에틸]메타크릴아미드, N-[3-(디메틸아미노)프로필]아크릴아미드, N-[3-(디메틸아미노)프로필]메타크릴아미드, N-[4-(디메틸아미노)부틸]아크릴아미드, N-[4-(디메틸아미노)부틸]메타크릴아미드, N-[2-(디에틸아미노)에틸]아크릴아미드, N-[4-(디메틸아미노)사이클로헥실]아크릴아미드, N-[4-(디메틸아미노)사이클로헥실]메타크릴아미드 등이다.
- [0067] 적절한 단량체는 또한 N,N-디알릴아민 및 N,N-디알릴-N-알킬아민 및 이들의 산 부가염 및 4차화 생성물이다. 여기서 알킬은 바람직하게는 C₁-C₂₄-알킬이다. N,N-디알릴-N-메틸아민 및 N,N-디알릴-N,N-디메틸암모늄 화합물, 예를 들어 클로라이드 및 브로마이드가 바람직하다.
- [0068] 적절한 단량체 M)는 또한 비닐 및 알릴 치환 질소 복소환 화합물, 예컨대 N-비닐이미다졸, N-비닐-2-메틸이미다졸, 비닐 및 알릴 치환 헤테로방향족 화합물, 예컨대 2- 및 4-비닐피리딘, 2- 및 4-알릴피리딘, 및 그 염이다.
- [0069] 적절한 C₂-C₈-모노올레핀 및 2개 이상의 공액 이중 결합을 갖는 비방향족 탄화수소는, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌, 이소프렌, 부타디엔 등이다.
- [0070] 상기에 기재된 단량체는 개별적으로, 또는 1 단량체 부류 내의 혼합물의 형태로, 또는 상이한 단량체 부류의 혼합물의 형태로 사용될 수 있다.
- [0071] 특정 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법은 아크릴산 단독중합체 및 공중합체를 제조하는 데 사용된다.
- [0072] 적절한 아크릴산 공중합체는 바람직하게는 α , β -에틸렌성 불포화 디카복실산, 이의 모노- 및 디에스테르 및 무수물; α , β -에틸렌성 불포화 모노- 또는 디카복실산과 C₁-C₂₀-알칸올의 에스테르; (메트)아실아미드, 비닐 알코올과 C₁-C₃₀-모노-카복실산의 에스테르; 비닐 치환 질소 복소환 화합물 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 1종 이상의 공단량체를 갖는다.
- [0073] 특정 실시형태에서, 상기 공단량체는 말레산 무수물, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 비닐포름아미드, 비닐아세트아미드, N-비닐이미다졸 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0074] 추가적인 특정 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법은 비닐피롤리돈 단독중합체 및 공중합체를 제조하는 데 사용된다.
- [0075] 분지화제
- [0076] 본 발명의 중합체 분산물의 제조에서는, 상기에 기재된 단량체 이외에도 1종 이상의 가교제가 또한 사용될 수 있다. 본 발명에 따르면, 이들 가교제는 이들이 단지 분지화를 유발하는 저농도로 사용된다. 따라서 본 발명에서는 이들 가교제를 분지화제라 칭한다. 이러한 방식으로, 중합체 분산물의 레올로지 특성을 변경할 수 있다. 가교 작용기를 갖는 단량체는 분자 내에 2개 이상의 중합 가능한 에틸렌성 불포화 비공액 이중 결합을 갖는 화합물이다.
- [0077] 적절한 분지화제는, 예를 들어, 적어도 2가의 알코올의 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 알릴 에테르 또는 비닐 에테르이다. 모 알코올의 OH 기는 완전 또는 부분 에테르화 또는 에스테르화 기일 수 있으나, 상기 분지화제는 2개 이상의 에틸렌성 불포화 기를 포함한다.
- [0078] 모 알코올의 예로는 각각의 경우에 분자량이 200~10,000인 2가 알코올, 예컨대 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 부트-2-엔-1,4-디올, 1,2-펜탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,2-헥산디올, 1,6-헥산디올, 1,10-데칸디올, 1,2-도데칸디올, 1,12-도데칸디올, 네오펜틸 글리콜, 3-메틸펜탄-1,5-디올, 2,5-디메틸-1,3-헥산디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 1,2-사이클로헥산디올, 1,4-사이클로헥산디올, 1,4-비스(하이드록시메틸)사이클로헥산, 하이드록시피발산 네오펜틸 글리콜 모노에스테르, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스[4-(2-하이드록시프로필)페닐]프로판, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 테트라프로필렌 글리콜, 3-티아펜탄-1,5-디올, 및 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리테트라하이드로푸란이 있다. 에틸렌 옥시드와 프로필렌 옥시드의 단독중합체 이외에도, 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드의 블록 공중합체, 또는 도입된 에틸렌 옥시드기 및 프로필렌 옥시드기를 포함하는 공중합체를 또한 사용할 수 있다. 2개보다 많은 OH 기를 갖는 모 알코올의 예로는 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 1,2,5-펜탄트리올,

1,2,6-헥산트리올, 시아누르산, 솔비탄, 당, 예컨대 수크로스, 글루코스, 만노스가 있다. 다가 알코올은 또한 상응하는 에톡실레이트 또는 프로폭실레이트의 형태로 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드와의 반응 후에 사용될 수 있다. 상기 다가 알코올은 또한 먼저 에피클로로하이드린과의 반응에 의해 상응하는 글리시딜 에테르로 전환시킬 수 있다.

[0079] 추가적인 적절한 분지화제는 1가 불포화 알코올과 에틸렌성 불포화 C₃-C₆-카복실산(예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산 또는 푸마르산)의 에스테르 또는 비닐 에스테르이다. 이러한 알코올의 예로는 알릴 알코올, 1-부텐-3-올, 5-헥센-1-올, 1-옥텐-3-올, 9-데센-1-올, 디사이클로펜테닐 알코올, 10-운데센-1-올, 신나밀 알코올, 시트로넬롤, 크로틸 알코올 또는 시스-9-옥타데센-1-올이 있다. 그러나, 1가 불포화 알코올을 다가 카복실산, 예를 들어 말론산, 타르타르산, 트리멜리트산, 프탈산, 테레프탈산, 시트르산 또는 숙신산으로 에스테르화하는 것도 가능하다.

[0080] 그 밖의 적절한 분지화제로는 불포화 카복실산(예를 들어, 올레산, 크로톤산, 신남산 또는 10-운데센산)과 상기에 기재된 다가 알코올의 에스테르가 있다.

[0081] 적절한 분지화제는 또한 지방족 탄화수소 내에 공액이 아닌 2개 이상의 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지쇄, 선형 또는 환형, 지방족 또는 방향족 탄화수소, 예를 들어 분자량이 200~20,000인 디비닐벤젠, 디비닐톨루엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔, 4-비닐-1-사이클로헥센, 트리비닐사이클로헥센 또는 폴리부타디엔이다.

[0082] 또한, 적어도 이작용기성인 아민의 아크릴아미드, 메타크릴아미드 및 N-알릴아민이 분지화제로서 적절하다. 이러한 아민으로는, 예를 들어, 1,2-디아미노에탄, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산, 1,12-도데칸디아민, 피페라진, 디에틸렌트리아민 또는 이소포론디아민이 있다. 알릴아민과 불포화 카복실산, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 또는 상기에 기재된 것과 같은 적어도 2가의 카복실산으로부터 형성된 아마이드 역시 적절하다.

[0083] 또한, 트리알릴아민 및 트리알릴모노알킬암모늄 염, 예를 들어 트리알릴메틸암모늄 클로라이드 또는 메틸설페이트도 분지화제로서 적절하다.

[0084] 우레아 유도체, 적어도 이작용기성의 아마이드, 시아누레이트 또는 우레탄의 N-비닐 화합물, 예를 들어 우레아, 에틸렌우레아, 프로필렌우레아 또는 타르타르아미드의 N-비닐 화합물, 예를 들어 N,N'-디비닐에틸렌우레아 또는 N,N'-디비닐프로필렌우레아 역시 적절하다.

[0085] 추가적인 적절한 분지화제로는 디비닐디옥산, 테트라알릴실란 또는 테트라비닐실란이 있다. 상기에 기재된 화합물의 혼합물을 사용할 수도 있음이 이해될 것이다.

[0086] 조절제

[0087] 자유 라디칼 중합은 1종 이상의 조절제 존재 하에 수행한다. 조절제는 중합에 사용되는 단량체의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.05~25 중량%의 양으로, 더 바람직하게는 0.1~10 중량%의 양으로 사용된다.

[0088] 사용되는 조절제가 사용되는 단량체의 용매로서의 역할도 동시에 할 경우, 이것은 중합에 사용되는 단량체의 총 중량을 기준으로 70 중량% 이하의 양으로 사용된다. 원칙적으로, 용매로서 사용되는 조절제를 더 다량으로 사용할 수 있다. 그러나, 중합에 사용되는 단량체의 총 중량을 기준으로 70 중량%보다 많은 양의 조절제를 사용하는 것은 비경제적이다.

[0089] 조절제(중합 조절제)란 일반적으로 전달 상수가 큰 화합물을 말한다. 조절제는 사슬 전달 반응을 촉진하여, 전체 반응 속도에 영향을 주지 않은 채 형성된 중합체의 중합도를 낮춘다. 조절제의 경우, 하나 이상의 사슬 전달 반응을 초래할 수 있는 분자 내의 작용기의 수에 따라 일작용기성, 이작용기성 또는 다작용기성 조절제로서 구별될 수 있다. 적절한 조절제는, 예를 들어, 문헌[K. C. Berger and G. Brandrup in J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1989, p. II/81 - II/141]에 상세히 기재되어 있다.

[0090] 적절한 조절제는, 예를 들어, 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, n-부티르알데히드, 이소부티르알데히드와 같은 알데히드이다.

[0091] 또한, 조절제로서 포름산, 그 염 또는 에스테르, 예컨대 암모늄 포르메이트, 2,5-디페닐-1-헥센, 하이드록실암모늄 설페이트 및 하이드록실암모늄 포스페이트가 사용될 수도 있다.

[0092] 추가적인 적절한 조절제로는 할로젠 화합물, 예를 들어 알킬 할라이드, 예컨대 테트라클로로메탄, 클로로포름,

브로모트리클로로메탄, 브로모포름, 알릴 브로마이드 및 벤질 화합물, 예컨대 벤질 클로라이드 또는 벤질 브로마이드가 있다.

[0093] 조절제로서 적합하면서 용매로서의 기능도 할 수 있는 화합물은 일작용기성 및 다작용기성 알코올이다. 예를 들어, 이들 화합물은 에틸 알코올, 메틸 알코올, 프로필 알코올, 부틸 알코올, 이소부탄올, tert-부틸 알코올, 펜틸 알코올, C₁₂-C₁₄의 고급 알코올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 프로폭시에탄올, 에틸렌 글리콜 모노아세테이트, 사이클로헥산올, 벤질 알코올, 펜에틸 알코올 등, 및 알킬렌 글리콜, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,2-펜탄디올, 1,3-펜탄디올, 1,4-펜탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,5-펜탄디올, 2,3-펜탄디올, 2,4-펜탄디올, 1,6-헥산디올 등; 하이드로퀴논 디에틸올 에테르; 에틸렌 글리콜 유도체, 예를 들어 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 등; 지방족 다작용기성 알코올, 예를 들어 솔비톨, 사이클로헥산디올, 크실릴렌디올 등; 글리세롤 및 지방산 글리세릴 에스테르로 이루어진 이의 일치환 또는 이치환 유도체, 예를 들어 모노아세틴, 모노라우린, 모노올레인, 모노팔미틴, 모노스테아린 등, 및 글리세릴 모노에테르, 예를 들어 티밀 알코올, 글리세릴 모노메틸 에테르, 부틸 알코올 등; 트리메틸올프로판 및 이의 일치환 또는 이치환 유도체; 펜타에리트리톨 및 이의 일치환 내지 삼치환 유도체, 예를 들어 펜타에리트리틸 디올레이트 및 펜타에리트리틸 디스테아레이트; 지방산-솔비탄 에스테르; 단당류, 예를 들어 에리트리톨, 트레오스, 리보스, 아라비노스, 크실로스, 릭소스, 알로스, 알도스, 글루코스, 만노스, 갈락토스, 이도스, 갈락토스, 탈로스, 프럭토스, 아피오스, 람노스, 프시코스, 소르보스, 타가로스, 리블로스, 크실룰로스 등과, 이당류, 예를 들어 수크로스, 레알로스, 락토스 등으로 구성된 당류로부터 개별적으로 또는 조합으로 선택될 수 있다.

[0094] 첨가 중합 반응성을 갖지 않는 이들 알코올은 얻고자 하는 중합체의 용도에 따라 선택될 수 있다. 예를 들어, 중합체가 열가소성 체제 또는 열가소성 중합체의 원료로서 사용되는 경우, 일작용기성 알코올을 사용하는 것이 바람직하고, 중합체가 반응성 수지 체제 또는 열경화성 중합체의 원료로서 사용되는 경우, 다작용기성 알코올을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 중합 반응 도중에 점도가 낮을 경우 반응 시스템의 균질도가 증가한다. 따라서, 중합 활성이 없는 알코올은 바람직하게는 저분자량을 갖는다. 예를 들어, 분자량이 400 이하, 더 바람직하게는 200 이하이다.

[0095] 추가적인 적절한 조절제는 알릴 화합물, 예를 들어 알릴 알코올, 작용기화 알릴 에테르, 예컨대 알릴 에톡실레이트, 알킬 알릴 에테르 또는 글리세릴 모노알릴 에테르이다.

[0096] 상기 조절제 이외의 용매가 사용될 경우, 결합된 형태로 황을 포함하는 화합물을 조절제로서 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 황 함유 조절제를 본 발명에 따라 사용될 수 있는 단량체와 사전 혼합할 수는 없다.

[0097] 이러한 유형의 화합물로는, 예를 들어, 무기 하이드로젠설파이드, 디설파이드 및 디티오나이트, 또는 유기 설파이드, 디설파이드, 폴리설파이드, 설폭시드 및 설피온이 있다. 이들은 디-n-부틸 설파이드, 디-n-옥틸 설파이드, 디페닐 설파이드, 티오디글리콜, 에틸티오에탄올, 디이소프로필 디설파이드, 디-n-부틸 디설파이드, 디-n-헥실 디설파이드, 디아세틸 디설파이드, 디에탄올 설파이드, 디-t-부틸 트리설파이드, 디메틸 설폭시드, 디알킬 설파이드, 디알킬 디설파이드 및/또는 디아릴 설파이드를 포함한다.

[0098] 적절한 중합 조절제로는 또한 티올(머캅탄으로도 알려진, SH 기 형태로 황을 갖는 화합물)이 있다. 바람직한 조절제는 일작용기성, 이작용기성 및 다작용기성 머캅탄, 머캅탈코올 및/또는 머캅토카복실산이다. 이들 화합물의 예로는 알릴 티오글리콜레이트, 에틸 티오글리콜레이트, 시스테인, 2-머캅토에탄올, 1,3-머캅토프로판올, 3-머캅토프로판-1,2-디올, 1,4-머캅토프부탄올, 머캅토아세트산, 3-머캅토프로피온산, 머캅토숙신산, 티오글리세롤, 티오아세트산, 티오우레아, 및 알킬 머캅탄, 예컨대 n-부틸 머캅탄, n-헥실 머캅탄 또는 n-도데실 머캅탄이 있다.

[0099] 결합된 형태로 2개의 황 원자를 포함하는 이작용기성 조절제의 예로는 이작용기성 티올, 예를 들어 디머캅토프로판설포닉산(나트륨염), 디머캅토숙신산, 디머캅토-1-프로판올, 디머캅토에탄, 디머캅토프로판, 디머캅토프부탄, 디머캅토펜탄, 디머캅토헥산, 에틸렌 글리콜 비스(티오글리콜레이트) 및 부탄디올 비스(티오글리콜레이트)가 있다. 다작용기성 조절제의 예는 결합된 형태로 2개보다 많은 황 원자를 포함하는 화합물이다. 그 예로는 삼작용기성 및/또는 사작용기성 머캅탄이 있다.

[0100] 더 바람직하게는, 조절제가 동시에 용매로서 사용될 경우, 알코올과 알킬 할라이드가 조절제로서 사용된다.

[0101] 언급된 모든 조절제가 개별적으로 또는 서로의 조합으로 사용될 수 있다.

- [0102] 조절제는 그대로 또는 용매에 용해된 상태로 사용될 수 있다. 일반적으로, 조절제는 더 정확한 계량 투입이 가능하도록 적절한 용매에 용해된 상태로 사용된다. 적절한 용매는 이하에서 중합과 관련하여 기재하는 것들이다.
- [0103] 개시제
- [0104] 유용한 개시제 시스템은 원칙적으로 에틸렌성 불포화 단량체의 자유 라디칼 중합에 대해 알려진 모든 개시제이다. 이들은 일반적으로 유기 또는 무기 퍼옥시드에 기초한 개시제, 아조 개시제 또는 이른바 산화환원 개시제 시스템이다. 개시제의 양은 중합되는 단량체의 총량을 기준으로 일반적으로 0.1~20 중량%, 특히 0.2~10 중량%, 특히 0.5~7 중량%이다. 이들은 특히 중합 온도에서 적절한 반감기를 갖는 열 개시제이다.
- [0105] 적절한 중합 억제제의 예를 이하에 기재한다:
- [0106] - 퍼옥시드 화합물: 이 화합물은, 예를 들어, 유기 퍼옥시드 및 하이드로퍼옥시드, 예컨대 아세틸 퍼옥시드, 벤조일 퍼옥시드, 라우로일 퍼옥시드, tert-부틸퍼옥시이소부티레이트, 카프로일 퍼옥시드, 큐멘 하이드로퍼옥시드, 디-tert-부틸 퍼옥시드, tert-부틸 하이드로퍼옥시드, tert-아밀 하이드로퍼옥시드, tert-부틸퍼옥시아세테이트, tert-부틸 퍼옥시벤조에이트, tert-부틸 퍼옥시옥토에이트, tert-부틸퍼옥시네오데카노에이트, tert-아밀 퍼옥시피발레이트, tert-부틸 퍼옥시피발레이트, 디소프로필 퍼옥시디카보네이트, 디사이클로헥실 퍼옥시디카보네이트, 디큐밀 퍼옥시드, 디벤조일 퍼옥시드, 디라우로일 퍼옥시드; 무기 퍼옥시드, 예컨대 하이드로젠 퍼옥시드, 퍼옥소이황산 및 그 염, 예컨대 암모늄, 나트륨 및 칼륨 퍼옥소디설페이트를 포함함;
- [0107] - 아조 화합물, 예컨대 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-하이드록시에틸)프로피온아미드], 1,1'-아조비스(1-사이클로헥산카보니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티로아미드), 2,2'-아조비스-(N,N'-디메틸렌이소부티로아미드), 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미드), N-(3-하이드록시-1,1-비스(하이드록시메틸)프로필)-2-[1-(3-하이드록시-1,1-비스(하이드록시메틸)프로필카바모일)-1-메틸에틸아조]-2-메틸프로피온아미드 및 N-(1-에틸-3-하이드록시프로필)-2-[1-(1-에틸-3-하이드록시프로필카바모일)-1-메틸에틸아조]-2-메틸프로피온아미드; 2,2'-아조비스(2-시아노-2-부탄), 디메틸-2,2'-아조비스디메틸 이소부티레이트, 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산), 1,1'-아조비스(사이클로헥산카바니트릴), 2-(tert-부틸아조)-2-시아노프로판, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(1,1)-비스(하이드록시메틸)-2-하이드록시에틸]프로피온아미드, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-하이드록시에틸]프로피온아미드, 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티르아미드)디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티르아민), 2,2'-아조비스(2-메틸-N-[1,1-비스(하이드록시메틸)-2-하이드록시에틸]프로피온아미드), 2,2'-아조비스(2-메틸-N-[1,1-비스(하이드록시메틸)에틸]프로피온아미드), 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-하이드록시에틸)프로피온아미드], 2,2'-아조비스(이소부티르아미드) 산무수물(anhydrate), 2,2'-아조비스(2,2,4-트리메틸펜탄), 2,2'-아조비스(2-메틸프로판).
- [0108] - 산화환원 개시제: 이것은 산화제, 예를 들어 퍼옥소이황산의 염, 하이드로젠 퍼옥시드 또는 유기 퍼옥시드, 예컨대 tert-부틸 하이드로퍼옥시드, 및 환원제를 포함하는 개시제 시스템을 의미하는 것이다. 산화환원 개시제는 환원제로서 바람직하게는 특히 나트륨 하이드로셀레나이드, 나트륨 하이드록시메탄설피네이트 및 아세톤에 대한 하이드로셀레나이드 부가물로부터 선택되는 황 화합물을 포함한다. 추가적인 적절한 환원제는 질소 및 인 화합물, 예컨대 인산, 하이포포스파이트 및 포스피네이트, 디-tert-부틸 하이포니트라이드 및 디큐밀 하이포니트라이드, 및 하이드라진 및 하이드라진 수화물 및 아스코르브산이다. 또한, 산화환원 개시제 시스템은 소량의 산화환원 금속염, 예컨대 철염, 바나듐염, 구리염, 크롬염 또는 망간염, 예를 들어 아스코르브산/철(II) 설피이드/나트륨 퍼옥소디설페이트 산화환원 개시제 시스템을 포함할 수 있다.
- [0109] 상기에 기재된 개시제는 또한 임의의 조합으로 사용될 수 있다.
- [0110] 상기 개시제는 그대로 또는 용매에 용해된 상태로 사용될 수 있다. 적절한 용매에 용해된 개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 적절한 용매는 이하에 중합과 관련하여 기재하는 것들이다.
- [0111] 용매 및 조절 용매 또는 조절제로서 작용하는 용매
- [0112] 상기 중합체는 수성 매질, 유기 용매 또는 용매 혼합물 중에서의 자유 라디칼 용액 중합에 의해 제조할 수 있다. 유기 용매의 예로는 알코올, 예를 들어 메탄올, 에탄올, n-프로판올 및 이소프로판올, 이극성 비양성자성 용매, 예를 들어 N-알킬락탐, 예컨대 N-메틸피롤리돈(NMP), N-에틸피롤리돈, 및 디메틸 설피옥시드(DMSO), 지방족 카복실산의 N,N-디알킬아미드, 예컨대 N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드, 및 방향족, 지방족 및 지환족 탄화수소, 예컨대 알킬방향족 화합물, 헥산, 벤젠, 톨루엔 또는 크실렌(이들은 할로젠화될 수 있음),

및 이들의 혼합물이 있다. 바람직한 용매는 물, 이소프로판올, 메탄올, 톨루엔, DMF 및 NMP, 및 이들의 혼합물이다.

- [0113] 바람직한 실시형태에서, 상기 반응을 수성 중합 매질 중에서 수행한다. 수성 중합 매질은 물 및 물과 1종 이상의 수혼화성 유기 용매의 혼합물을 의미한다. 수혼화성 유기 용매의 비율은 물과 유기 용매의 총량을 기준으로 일반적으로 50 부피%, 특히 20 부피%, 특히 10 부피%를 초과하지 않는다. 수혼화성 유기 용매의 예로는 C₁-C₄-알칸올, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 환형 에테르, 예컨대 디옥산 및 테트라하이드로푸란, 및 알킬렌 카보네이트, 예컨대 에틸렌 카보네이트(2-옥소-1,3-디옥솔란) 및 프로필렌 카보네이트(2-옥소-1,3-디옥산)가 있다. 바람직한 수성 중합 매질은 물이다.
- [0114] 바람직한 실시형태에서, 중합을 바람직하게는 30°C~180°C 범위의 온도, 특히 40°C~150°C 범위의 온도, 더 바람직하게는 60°C~110°C 범위의 온도에서 수행한다.
- [0115] 추가적인 바람직한 실시형태에서, 상기 반응을 유기/수성 중합 매질 중에서 수행한다. 유기/수성 중합 매질은 물과 1종 이상의 수혼화성 유기 용매의 혼합물을 의미한다. 수혼화성 유기 용매는 물과 유기 용매의 총량을 기준으로 일반적으로 50 부피% 이상, 특히 70 부피% 이상이다.
- [0116] 이러한 바람직한 실시형태에서, 중합을 바람직하게는 50°C~200°C 범위의 온도, 더 바람직하게는 70°C~180°C 범위의 온도, 특히 90°C~150°C 범위의 온도에서 수행한다.
- [0117] 중합은 일반적으로 대기압 하에 수행하지만, 감압 또는 고압에서 수행할 수도 있다. 적절한 범위는 0.5~50 바이고, 바람직하게는 1~25 바이다. 압력 범위의 하한은 일반적으로 적절한 조작 또는 반응 온도에서의 특정 비등압에 의해 정해진다.
- [0118] 중합을 위한 반응 영역 내 체류 시간은 바람직하게는 5 sec~30 min의 범위, 더 바람직하게는 10 sec~15 min의 범위, 특히 1 min~10 min의 범위이다.
- [0119] 상기 반응 혼합물에 대해, 예를 들어, 후중합, 탈취, 중화, 상이한 첨가반응 및 이들의 조합으로부터 선택되는 후처리를 수행할 수 있다. 이 후속 단계는 회분식 또는 연속식으로 수행할 수 있다. 후중합, 탈취, 중화 및/또는 상이한 첨가반응의 연속적 수행이 바람직하다.
- [0120] 잔류 단량체 함량이 적은 매우 순수한 중합체를 얻기 위해서는, 중합(주중합)에 이어 후중합 단계를 수행할 수 있다. 후중합은, 주중합과 동일한 개시제 시스템 또는 또 다른 개시제 시스템 존재 하에 수행할 수 있다. 주중합과 적어도 동일한 온도에서, 바람직하게는 더 높은 온도에서 후중합을 수행하는 것이 바람직하다.
- [0121] 본 발명의 추가적인 실시형태에서는, 반응 배출물에 1종 이상의 첨가제를 첨가한다. 이 첨가제는, 예를 들어, 혼합기 내에서 반응 배출물과 혼합할 수 있다. 이 첨가제는 개별 첨가제 또는 첨가제의 혼합물일 수 있다.
- [0122] 특히 바람직한 실시형태에서, 후처리를 위해, 미세구조를 갖는 혼합기를 사용하여 1종 이상의 첨가제를 반응 배출물과 혼합한다. 첨가제 각각은 본 발명에서 통상적으로 사용되는 임의의 첨가제이거나 각각의 경우에 본 발명에서 통상적으로 사용되는 첨가제의 혼합물일 수 있다. 이는, 예를 들어, pH 조절 물질, 환원제 및 표백제, 예를 들어 하이드록시메탄설피산의 알칼리 금속염(예를 들어, 바스프 악티엔게젤샤프트 제조의 Rongallit® C), 착화제, 탈취제, 향료, 취기제, 소독제, 방부제 및 점도 조절제를 포함한다.
- [0123] 얻어진 아크릴산의 단독중합체는 수성 매질 중에서의 겔 침투 크로마토그래피, 즉 GPC(크기 배제 크로마토그래피, SEC)에 따른 수평균 분자량(M_n)이 바람직하게는 1,000~20,000 달톤, 바람직하게는 1,000~10,000 달톤, 더 바람직하게는 1,000~8,000 달톤이며, 여기서 다분산도 D(=M_w/M_n)로서 정의된, 중량 평균 물질량(M_w) 대 수평균 물질량의 비는 2.5 미만이고, 바람직하게는 2.0 미만이다.
- [0124] 예를 들어, 말레산 무수물, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 비닐포름아미드 또는 비닐이미다졸과 아크릴산으로부터 얻어진 공중합체는 수성 매질 중에서의 겔 침투 크로마토그래피, 즉 GPC(크기 배제 크로마토그래피, SEC)에 따른 수평균 분자량(M_n)이 바람직하게는 1,000~100,000 달톤, 바람직하게는 3,000~60,000 달톤이며, 여기서 다분산도 D(=M_w/M_n)로서 정의된, 중량 평균 물질량(M_w) 대 수평균 물질량의 비는 10 미만이고, 바람직하게는 5 미만이다.
- [0125] 중합체의 제조에 유기 용매가 사용될 경우, 당업자에게 공지된 통상적인 방법에 의해, 예를 들어 감압 하에서의

증류 또는 증발에 의해 유기 용매를 제거할 수 있다.

- [0126] 얻어진 액체 중합체 조성물은, 각종 건조 방법에 의해, 예를 들어 분무 건조, 유동화 분무 건조, 롤러 건조 또는 동결 건조에 의해 분말로 전환시킬 수 있다. 분무 건조를 이용하는 것이 바람직하다. 이렇게 얻은 건조 중합체 분말은 적절한 용매 중에 용해시켜 다시 중합체 용액으로 전환시키는 것이 유익할 수 있다. 수성 매질 중에 불용성인 중합체는 일반적으로 (재)분산에 의해 수성 분산물로 전환시킬 수 있다. 분말형 공중합체는 더 우수한 저장성과 더 간단한 운반성이라는 장점을 가지며, 일반적으로 미생물 침입 경향이 더 적다.
- [0127] 중합체의 연속 제조를 위한 본 발명의 장치는
- [0128] - 액체 출발 물질을 위한 3개 이상의 저장 용기(상기 출발 물질은 1종 이상의 단량체 함유 출발 물질, 1종 이상의 개시제 함유 출발 물질 및 중합 조절제를 포함하는 1종 이상의 출발 물질을 포함함),
- [0129] - 3개 이상의 저장 용기로부터의 액체 스트림을 위한 각각 하나씩의 공급로,
- [0130] - 직렬로 연결된 하나 이상의 혼합기로서, 여기에 액체 스트림이 공급되고 여기에서 액체 스트림이 혼합되어 반응 혼합물이 형성되며, 반응 영역(들)으로의 진입 전 흐름 방향으로 적어도 마지막 혼합기에는 미세구조가 마련되어 있는 것인 하나 이상의 혼합기,
- [0131] - 하나 이상의 반응 영역, 및
- [0132] - 경우에 따라 하나 이상의 첨가 및/또는 혼합 장치가 마련된 배출 용기
- [0133] 를 포함한다.
- [0134] 본 발명은 자유 라디칼 중합에 의해 중합체를 연속 제조하기 위해 본 발명의 장치를 사용하는 용도를 추가로 제공한다.
- [0135] 적절한 혼합기는 선행 기술에 알려져 있다. 이 혼합기는, 서두에 정의한 조건이 충족된다면, 원칙적으로 미세구조를 갖거나 갖지 않는 혼합기일 수 있다. 본 발명에서 "종래의" 혼합기라 칭하기도 하는, 미세구조를 갖지 않는 적절한 혼합기는, 액체의 연속 혼합에 적합하고 당업자에게 충분히 잘 알려져 있는 모든 혼합기이다. 이 혼합기는 공정 기술 요건에 따라 선택된다.
- [0136] 종래의 혼합기는 혼합을 위한 해당 영역에서의 그 특징적인 치수에 있어서 미세구조를 갖는 혼합기와 상이하다. 본 발명에 있어서, 흐름 장치, 예를 들어 혼합기의 특징적인 치수는 흐름 방향에 대해 직각으로의 최소 치수를 의미한다. 미세혼합기의 특징적인 치수는 종래의 혼합기의 치수보다 훨씬 더 작으며(예를 들어, 10배 이상, 또는 100배 이상, 또는 1,000배 이상 더 작음), 일반적으로 마이크로미터 내지 밀리미터의 범위이다.
- [0137] 종래의 혼합기는 혼합을 위한 해당 영역에서 10 mm 초과인 특징적인 치수를 갖는 반면, 미세구조를 갖는 혼합기는 10 mm 이하의 특징적인 치수를 갖는다. 본 발명에 따라 사용되는 미세구조를 갖는 혼합기의 특징적인 치수는 바람직하게는 1 μm ~10,000 μm 의 범위, 더 바람직하게는 10 μm ~5,000 μm 의 범위, 특히 25 μm ~4,000 μm 의 범위이다. 여기서 최적의 특징적인 치수는 혼합 품질 및 혼합 장치의 폐색 경향에 대한 요건에서 비롯된다. 미세구조를 갖는 혼합기를 미세혼합기라 칭하기도 한다.
- [0138] 미세구조를 갖지 않는 적절한 혼합기의 예로는 종래의 동적 혼합기(예를 들어, 혼합 펌프 및 연속 흐름을 갖는 교반형 탱크, 및 파이프라인으로 설치된 혼합 장치, 예를 들어 배플 플레이트, 오리피스 플레이트, 제트 혼합기, T형 및 Y형 피스)와 정적 혼합기 양자가 있다.
- [0139] 적절한 미세혼합기의 예로는 이하가 있다:
- [0140] I. 정적 혼합기
- [0141] 1. 층류 확산 혼합기:
- [0142] a) "혼돈 층류" 혼합기, 예를 들어 T형 혼합기, Y형 혼합기 또는 사이클론 혼합기,
- [0143] b) 다적층 혼합기 또는 인터디지털 혼합기;
- [0144] 2. 대류성 교차혼합을 갖는 층류 확산 혼합기, 예를 들어 성형된 혼합 채널 또는 부차적 구조를 갖는 채널;
- [0145] 3. 분리-재결합(split-recombine) 혼합기, 예를 들어 캐터필러(caterpillar) 혼합기;

- [0146] II. 동적 혼합기, 예를 들어 혼합 펌프;
- [0147] III. 이들의 조합;
- [0148] 이들은 물론 특징적인 치수에 대한 상기 조건을 충족시킨다.
- [0149] 적절한 실시형태에서, 하나 이상의 혼합 채널을 구비한 미세구조를 갖는 혼합기가 사용된다. 미세혼합기에서의 혼합은 층류 방식, 혼돈 층류 방식 또는 난류 방식으로 수행될 수 있다.
- [0150] 본 발명에 따라 바람직한 미세혼합기에 대해서는 이하에서 상세히 설명할 것이다.
- [0151] 층류 확산 혼합기에서는, 미세구조로부터, 두께가 10~2,000 μm , 특히 20~1,000 μm , 특히 40~500 μm 범위인 다수의 미시적으로 작은 층류로 갈라진 유체의 서브스트림(substream)이 주 흐름 방향에 대해 직각으로 분자 확산에 의해서만 혼합된다. 이 혼합기는 푸리에 수 $Fo = \tau / \tau_D$ (이것은 혼합기 내 체류 시간 대 개개의 층류 사이의 확산 시간의 비임)를 통해 설계될 수 있다. 확산 시간 T_D 는 다음과 같다:
- $$T_D = \frac{s^2}{D}$$
- [0152]
- [0153] (여기서, s는 층류 두께의 1/2[m]이고, D는 확산 계수[m²/sec]이다).
- [0154] 이 비는, 혼합기의 유출구에서 스트림의 분자 혼합이 매우 잘 이루어지도록, 1보다 크게, 바람직하게는 2보다 크게, 더 바람직하게는 3보다 크게, 특히 4보다 크게 선택된다.
- [0155] 층류 확산 혼합기는 단순한 T형 또는 Y형 혼합기 또는 이른바 다적층 혼합기로서 구성될 수 있다. T형 또는 Y형 혼합기의 경우, 혼합하고자 하는 2개의 (또는 2개보다 많은) 서브스트림이 T형 또는 Y형 장치를 통해 개개의 채널로 공급된다. 이때 가로 확산 경로 S_{diff} 에 있어서 중요한 것은 채널 폭 δ_K 이다. 100 μm ~1 mm의 전형적인 채널 폭은 액체에 대해 수초 내지 수분의 통상적인 혼합 시간을 제공한다. 본 발명의 방법에서와 같이 액체를 혼합할 경우, 예를 들어 흐름에 의해 유발되는 가로 혼합에 의해 혼합 공정을 추가적으로 촉진하는 것이 유익하다.
- [0156] 다적층 혼합기 또는 인터디지털 혼합기의 경우, 혼합하고자 하는 서브스트림이 분배기에서 다수의 미세흐름 스트림으로 분리되고, 그 후 분배기 출구에서 층류 형태로 교호적으로 혼합 영역에 공급된다. 액체의 경우, 종래의 다적층 혼합기를 사용할 때 수초 범위의 혼합 시간이 소요된다. 이것은 일부 용도(예를 들어 고속 반응의 경우)에는 충분하지 않기 때문에, 기하학적 또는 수력학적 수단에 의해 추가적으로 다시 한번 층류를 집중시킴으로써 기본적 원리를 추가로 수립하였다. 기하학적 집중은 혼합 영역의 협착에 의해 이루어진다. 수력학적 집중은, 주스트림을 향해 직각으로 흘러서 층류를 추가로 압축시키는 2개의 사이드 스트림에 의해 이루어진다. 상기 집중은 층류의 측면 치수(lateral dimension)가 수 마이크로미터가 되게 하여, 액체도 수십 밀리초 내에 혼합될 수 있게 한다.
- [0157] 대류성 교차혼합이 이용되는 층류 확산 혼합기는 구조화된 벽을 갖는 미세혼합기일 수 있다. 구조화된 벽을 갖는 미세혼합기의 경우, 2차적인 구조(홈부 또는 돌출부)가 채널 벽에 배치된다. 이들은 바람직하게는 주 흐름 방향에 대해 특정 각으로, 예를 들어 약 30°~90°의 각으로 배열된다. 관성 우세 흐름 상태의 경우, 결과적으로 2차적인 와동이 발생하여 혼합 과정을 보조한다.
- [0158] 추가적인 적절한 실시형태에서, 사용되는 미세 구조를 갖는 혼합기는 분리-재결합 혼합기이다. 분리-재결합 혼합기는 스트림의 반복되는 분리와 결합으로 이루어진 단계가 특징이다. 비혼합 유체 스트림의 두 영역(2개의 동등한 크기의 층류로부터 출발하는 것이 통상적임)은 각각 1 단계로 서로 떨어져 이송되고 각각의 경우에 2개의 새로운 영역으로 분배되어 다시 결합된다. 원래의 기하학적 구조가 재성립되도록, 4개 영역 모두 서로를 따라 교호적으로 배열된다. 따라서, 이들 단계 각각에서, 층류의 수는 단계마다 두배가 되고, 이로써 층류 두께 및 확산 경로는 반감된다.
- [0159] 적절한 분리-재결합 혼합기의 예로는 IMM 제조의 캐터필러 혼합기 및 BTS-Ehrfeld 제조의 캐터필러 혼합기가 있다.
- [0160] 적절한 동적 미세혼합기의 예로는, 예를 들어, 미세 혼합 펌프가 있다.
- [0161] 바람직한 정적 미세혼합기의 예로는 특히 하기 층류 확산 혼합기가 있다:

- [0162] - "혼돈 층류" 혼합기, 예를 들어 혼합 지점에서의 최소 모세관 직경이 100 μm ~1,500 μm , 바람직하게는 100 μm ~800 μm 범위인 T형 또는 Y형 피스 및 사이클론 혼합기;
- [0163] - 다적층 혼합기, 예를 들어 Ehrfeld 제조의 LH2 및 LH25 슬릿 플레이트 혼합기 또는 더 큰 유형, 및 IMM 제조의 인터디지털 혼합기 SIMM 및 Starlam[®]
- ;
- [0164] - 중첩 확장 흐름을 갖는 다적층 원리에 따른 미세혼합기, 예를 들어 IMM 제조의 SuperFocus Interdigital SFIMM 미세구조 혼합기.
- [0165] 일 실시형태에서, 본 발명의 장치는 2개의 반응 영역을 포함한다.
- [0166] 바람직한 실시형태에서, 본 발명의 장치는 반응 영역을 따라 또는 반응 영역의 하류에 배치되는, 액체 스트림을 위한 하나 이상의 추가의 공급로를 갖는다.
- [0167] 더 바람직하게는, 본 발명의 장치는 반응 영역의 하류에 배치되고 흐름 방향으로 하나 이상의 다른 반응 영역이 후속 배치되는, 액체 단량체 스트림을 위한 하나 이상의 추가의 공급로를 갖는다.
- [0168] 대안적으로 또는 추가적으로, 또한, 하류 반응 영역에 후중합을 위한 개시제를 포함하는 추가의 스트림을 공급하는 것이 가능하다.
- [0169] 더 특히, 본 발명의 장치는 흐름 방향으로 마지막 반응 영역의 하류에 배치되는, 액체 첨가제 스트림을 위한 하나 이상의 추가의 공급로를 갖는다.
- [0170] 더 바람직하게는, 하류에 공급로가 후속 배치된 반응 영역으로부터의 배출물과 공급되는 추가의 액체 스트림이 미세구조를 갖는 혼합기로 수송되어 그 안에서 혼합된다.
- [0171] 본 발명에 있어서, 반응 영역이란 액체 스트림의 흐름 방향에 있는 중합이 진행되는 반응기 섹션을 의미한다. 반응 영역은 반응기의 일부분 내에, 또는 전체 반응기 내에, 또는 2개 이상의 반응기 내에 배치될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 각각의 반응 영역은 별개의 반응기 내에 배치된다.
- [0172] 중합을 위한 하나 이상의 미세구조화 반응 영역을 갖는 하나 이상의 반응기를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 미세구조화 반응 영역을 갖는 반응기는 여기서, 또한 이하에서, 미세구조를 갖는 반응기, 미세구조화 반응기, 또는 미세반응기로 지칭되기도 한다. 미세구조화 반응기는 흐름 방향에 대해 횡방향으로 열적 균질성을 담보하기에 적합하다. 동시에, 체적차가 있는 각각의 부재는 원칙적으로 특정 흐름 횡단면에 대해 실질적으로 동일한 온도를 갖는다. 흐름 횡단면 내에서 허용 가능한 최대 온도차는 원하는 생성물의 특성에 따라 달라진다. 한 흐름 횡단면에서의 최대 온도차는 바람직하게는 40 $^{\circ}\text{C}$ 미만, 더 바람직하게는 20 $^{\circ}\text{C}$ 미만, 더욱 더 바람직하게는 10 $^{\circ}\text{C}$ 미만, 특히 5 $^{\circ}\text{C}$ 미만이다.
- [0173] 종래의 반응기와 미세반응기는 그 특징적인 치수에 있어서, 특히 그 반응 영역의 특징적인 치수에 있어서 상이하다. 본 발명에 있어서, 장치, 예를 들어 반응기의 특징적인 치수는 흐름 방향에 대해 직각으로의 최소 치수를 의미한다. 미세반응기의 반응 영역의 특징적인 치수는 종래의 반응기의 치수보다 현저히 작고(예를 들어, 10배 이상, 또는 100배 이상, 또는 심지어 1,000배 이상), 일반적으로, 백 나노미터 내지 수십 밀리미터의 범위이다. 이것은 대개 1 μm ~30 mm의 범위이다. 따라서, 종래의 반응기와 비교할 때, 미세반응기는 열 및 질량 수송 과정 진행과 관련하여 현저히 상이한 거동을 나타낸다. 표면적 대 반응기 체적의 비가 큰 것으로 인하여, 예를 들어 매우 우수한 열 공급 및 제거가 가능하고, 이것은, 강한 흡열 반응 또는 발열 반응을 실질적으로 등온적으로 수행하는 것도 가능한 이유이다.
- [0174] 종래의 반응기는 30 mm 초과와 특징적인 치수를 갖는 반면, 미세반응기는 30 mm 이하의 특징적인 치수를 갖는다. 일반적으로, 미세구조를 갖는 반응기의 반응 영역의 특징적인 치수는 30 mm 이하, 예를 들어 0.1~30 mm, 또는 바람직하게는 0.2~30 mm, 또는 더 바람직하게는 0.4~30 mm; 바람직하게는 20 mm 이하, 예를 들어 0.1~20 mm, 또는 바람직하게는 0.2~20 mm, 또는 더 바람직하게는 0.4~20 mm; 더 바람직하게는 15 mm 이하, 예를 들어 0.1~15 mm, 또는 바람직하게는 0.2~15 mm, 또는 더 바람직하게는 0.4~15 mm; 더욱 더 바람직하게는 10 mm 이하, 예를 들어 0.1~10 mm, 또는 바람직하게는 0.2~10 mm, 또는 더 바람직하게는 0.4~10 mm; 더욱 더 바람직하게는 8 mm 이하, 예를 들어 0.1~8 mm, 또는 바람직하게는 0.2~8 mm, 또는 더 바람직하게는 0.4~8 mm; 특히 6 mm 이하, 예를 들어 0.1~6 mm, 또는 바람직하게는 0.2~6 mm, 또는 더 바람직하게는 0.4~6 mm; 특히 4 mm 이하, 예를 들어 0.1~4 mm, 또는 바람직하게는 0.2~4 mm, 또는 더 바람직

하계는 0.4~4 mm, 더욱 더 특히 0.4~3 mm이다.

[0175] 본 발명에 따라 사용되는 미세반응기는 바람직하게는 온도 조절식 관형 반응기, 관다발 열 교환기, 플레이트 열 교환기 및 내부 부재를 갖는 온도 조절식 관형 반응기로부터 선택된다. 이들 반응기는 특징적인 치수로서 바람직하게는 0.1 mm~25 mm 범위, 더 바람직하게는 0.5 mm~6 mm 범위, 더욱 더 바람직하게는 0.7~4 mm 범위, 특히 0.8 mm~3 mm 범위의 관 또는 모세관 직경을 가지며, 바람직하게는 0.2 mm~10 mm 범위, 더 바람직하게는 0.2 mm~6 mm 범위, 0.2 mm~4 mm 범위의 층 높이 또는 채널 폭을 갖는다. 본 발명에 따라 사용되는 내부 부재를 갖는 관형 반응기는 5 mm~500 mm 범위, 바람직하게는 8 mm~200 mm 범위, 더 바람직하게는 10 mm~100 mm 범위의 관 직경을 갖는다. 대안으로, 본 발명에 따르면, 또한 인레이드(inlaid) 혼합 구조를 갖는 플레이트 장치와 유사한 평평한 채널을 사용하는 것도 가능하다. 이것은 높이가 1 mm~20 mm 범위이고, 폭이 10 mm~1,000 mm 범위, 특히 10 mm~500 mm 범위이다. 경우에 따라, 상기 관형 반응기는 온도 조절 채널이 투과되는 혼합 부재(예를 들어, 스위스 Fluitec 제조의 CSE-XR[®]

타입)를 포함할 수 있다.

[0176] 여기서 최적의 특징적인 치수는 반응의 허용 가능한 비등온성, 허용 가능한 최대 압력 감소 및 반응기의 폐색 경향에 대한 요건으로부터 비롯된다.

[0177] 특히 바람직한 미세반응기는

[0178] - 관 횡단면이 0.1~25 mm, 바람직하게는 0.5~6 mm, 더 바람직하게는 0.7~4 mm이고, 추가적인 혼합 내부 부재가 있거나 없으며, 온도 조절 매체가 관 또는 모세관 둘레로 흐를 수 있는 모세관, 모세관 다발로 이루어진 관형 반응기;

[0179] - 열 전달체가 모세관/관 내에서 수송되고 온도를 조절해야 하는 생성물이 관 둘레로 수송되어 내부 부재(혼합 부재), 예를 들어 스위스 Fluitec 제조의 CSE-SX[®]

타입에 의해 균질화되는 관형 반응기;

[0180] - 플레이트 열 교환기와 같이 절연 병렬 채널, 채널의 망상구조, 흐름 차단 내부 부재(포스트)가 구비 또는 구비되지 않은 영역을 갖도록 구성된 플레이트 반응기(상기 플레이트는 반응 중에 화학적 균질성과 열적 균질성이 확보될 수 있도록 열 전달체와 생성물 층이 교호하는 층 구조로 또는 병렬로 생성물과 열 전달체를 수송함)

[0181] - 높이에 있어서만 "미세치수"를 가지고 필요에 따라 실질적으로 넓어도 되는 "평평한" 채널 구조를 갖는 반응기로서, 이것의 전형적인 콤팩트 내부 부재는 흐름 프로파일의 형성을 방지하고 규정된 반응 및 체류 시간에 중요한 좁은 체류 시간 분포를 유도하는 것인 반응기.

[0182] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 플러그 흐름(plug flow)의 체류 시간 특성을 갖는 하나 이상의 이상의 반응기가 사용된다. 관형 반응기 내에 플러그 흐름이 존재할 경우, 반응 혼합물의 상태(예를 들어, 온도, 조성 등)는 흐름 방향으로 변화될 수 있으나, 반응 혼합물의 상태는 흐름 방향에 대해 직각으로 각각의 개별 횡단면에 있어서 동일하다. 따라서, 관 내로 도입되는 모든 부피 부재는 반응기 내에서 동일한 체류 시간을 갖는다. 비유적으로 설명하면, 액체는, 플러그 어레이가 관을 통해 쉽게 활주하는 것처럼 관을 통해 흐른다. 또한, 흐름 방향에 대해 직각으로의 강화된 물질 수송으로 인한 교차혼합은 흐름 방향에 대해 직각으로의 농도 구배를 상쇄할 수 있다.

[0183] 미세구조를 갖는 장치를 통한 흐름이 일반적으로 층류임에도 불구하고, 이로 인해 역혼합이 방지될 수 있고, 이상적인 흐름 관에서의 것과 유사한 방식으로 좁은 체류 시간 분포를 얻을 수 있다.

[0184] 보텐슈타인 수는 무차원 계수로서 대류 흐름 대 분산 흐름의 비를 나타낸다(예를 들어, 문헌[M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, Chemische Reaktionstechnik [Chemical Reaction Technology], Lehrbuch der Technischen Chemie [Textbook of Industrial Chemistry], volume 1, 2nd edition, p. 332 ff] 참조). 따라서 이것은 계 내에서의 역혼합을 특징 짓는다.

[0185]
$$Bo = \frac{uL}{D_{ax}}$$

[0186] 상기 식에서,

- [0187] u 는 유량[ms⁻¹]이고,
- [0188] L 은 반응기의 길이[m]이며,
- [0189] D_{ax} 는 축 분산 계수[m²h⁻¹]이다.
- [0190] 보덴슈타인 수 0은 이상적인 연속 교반식 탱크에서의 완전한 역혼합에 해당한다. 대조적으로, 무한히 큰 보덴슈타인 수는 이상적인 흐름 관을 통한 연속 흐름의 경우와 같이 역혼합이 완전히 없음을 의미한다.
- [0191] 모세관 반응기의 경우, 물질 파라미터와 흐름 상태에 따라 길이 대 직경의 비를 조정함으로써 원하는 역혼합 거동을 수립할 수 있다. 기본적인 계산법은 당업자에게 공지되어 있다(예를 들어, 문헌[M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken: Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der Technischen Chemie, Volume 1, 2nd edition, p. 339 ff] 참조). 매우 적은 역혼합 거동을 얻고자 할 경우, 상기에 정의된 보덴슈타인 수는 바람직하게는 10보다 크게, 더 바람직하게는 20보다 크게, 특히 50보다 크게 선택된다. 보덴슈타인 수가 100보다 클 경우, 모세관 반응기는 실질적으로 플러그 흐름 특성을 갖는다.
- [0192] 본 발명에 따라 사용하기 위한 혼합기 및 반응기를 위한 유익한 재료는 저온 영역에서 내부식성인 오스테나이트계 스테인리스강, 예컨대 일반명이 각각 V4A 및 V2A인 1.4541 또는 1.4571, 및 US 타입 SS316 및 SS317Ti의 스테인리스강인 것으로 확인되었다. 더 높은 온도와 부식성 조건 하에서는, PEEK(폴리에테르에테르케톤: 고온 내성 열가소성 물질) 역시 적절하다. 그러나, 본 발명에 따라 사용하기 위한 혼합기 및 반응기에는, 내부식성이 더 큰 Hastelloy[®] 타입, 유리 또는 세라믹, 예를 들어 TiN₃, Ni-PTFE, Ni-PFA 등을 재료 및/또는 해당 코팅으로서 사용할 수도 있다.
- [0193] 높은 열 전달 계수와 높은 표면적 대 반응 부피의 비로 인하여, 열 전달은 온도 조절 매체의 온도에 대한 반응 매질의 온도 편차가 40℃ 미만, 바람직하게는 20℃ 미만, 더 바람직하게는 10℃ 미만, 특히 5℃ 미만이 되도록 선택된다. 따라서, 반응은 실질적으로 등온 하에, 따라서 규정되고 제어된 조건 하에 진행될 수 있다. 이를 위해서는, 중합 반응의 발열성 및 특징적인 체류 시간에 따라, 열 교환 면적 대 반응 부피의 비가 250 m²/m³ 초과, 바람직하게는 500 m²/m³ 초과, 더 바람직하게는 1,000 m²/m³ 초과, 특히 2,000 m²/m³ 초과가 되도록 선택되어야 한다. 동시에, 반응 매질의 측면 상의 열 전달 계수는 50 W/m²K 초과, 바람직하게는 100 W/m²K 초과, 더 바람직하게는 200 W/m²K 초과, 특히 400 W/m²K 초과여야 한다.
- [0194] 단위 체적당 열 전달 면적과 열 전달 계수의 곱을 결정하기 위해, 하기 관계식을 이용할 수 있다:
- [0195]
$$\alpha \cdot \left(\frac{A}{V} \right) = \frac{\Delta H \cdot \rho}{\Delta T \cdot \Delta t_R}$$
- [0196] 상기 식에서,
- [0197] α 는 열 전달 계수[W/m²K]이고,
- [0198] AV 는 단위 체적당 열 전달 면적[m²/m³]이며,
- [0199] ΔH 는 반응 엔탈피[J/kg]이고,
- [0200] ΔT 는 반응 매질 중에서의 허용 가능한 최대 온도 편차[K]이며,
- [0201] ρ 는 반응 혼합물 중에서의 단량체의 부분 밀도[kg/m³]이고,
- [0202] Δt_R 는 특징적인 반응 시간[s]이다.
- [0203] 이로써 반응 영역에 대해 바람직하게는 12,500 W/m³K 초과, 더 바람직하게는 50,000 W/m³K 초과, 더욱 더 바람직하게는 200,000 W/m³K 초과, 특히 800,000 W/m³K 초과인 열 전달 계수와 단위 체적당 열 전달 면적의 곱

이 얻어진다.

- [0204] 이하, 본 발명의 장치를 도 1을 참조하여 상세히 설명할 것이나, 본 발명이 이러한 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 이를 위해, 도 1에서 이하의 도면 부호가 사용된다:
- [0205] 1: 저장 용기
- [0206] 2: 필터(임의적)
- [0207] 3: 경우에 따라 미세구조를 갖는 반응기
- [0208] 4: 저장 용기
- [0209] 5: 필터(임의적)
- [0210] 6: 저장 용기
- [0211] 7: 필터(임의적)
- [0212] 8: 미세구조를 갖는 혼합기
- [0213] 9: 온도 조절식 미세구조화 반응기
- [0214] 10: 경우에 따라 미세구조를 갖는 온도 조절식 혼합기
- [0215] 11: 경우에 따라 미세구조를 갖는 온도 조절식 반응기
- [0216] 12: 교반 장치를 갖는 온도 조절식 배출 용기
- [0217] 상기 장치는 출발 혼합물을 포함하는 2개의 저장 용기(1, 4) 및 추가의 출발 물질을 위한 추가의 저장 용기(6)를 포함한다. 상기 저장 용기(1) 및 저장 용기(4)는 각각 이송 디바이스 및 필터(2, 5)(각각 임의적)를 갖는 공급로를 통해 제1 혼합기(3)에 연결된다. 상기 혼합기(3)는 경우에 따라 미세구조를 가질 수 있다. 상기 제1 혼합기(3)의 하류에는 미세구조를 갖는 제2 혼합기(8)가 후속 배치된다. 저장 용기(6) 역시 이송 디바이스 및 필터(7)(임의적)를 갖는 공급로를 통해 제2 혼합기(8)에 연결된다. 상기 혼합기(3)와 혼합기(8)은 경우에 따라 통합되어, 미세구조가 마련된 하나의 혼합 유닛을 형성한다. 미세구조화 혼합기(8) 하류에는 미세구조를 갖는 반응 영역이 구비된 온도 조절식 반응기(9)가 후속 배치된다. 상기 반응기(9) 하류에는 제3 혼합기(10)가 후속 배치될 수 있고, 이 뒤로 반응기(11)이 배치될 수 있다. 혼합기(10)와 반응기(11)의 반응 영역은 둘 다 온도 조절식이며, 경우에 따라 미세구조를 가질 수 있다. 이 장치의 유출구 말단에 온도 조절식 배출 용기(12)가 있다. 배출 용기(12)에는 추가의 공급로, 교반 장치 및 유출구가 구비된다.
- [0218] 본 발명에 따른 방법 역시 도 1을 참조로 설명할 수 있으나, 본 발명이 이러한 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 이를 위해, 스트림에 대해 하기 도면 부호가 추가적으로 사용된다:
- [0219] A: 단량체-용매 혼합물
- [0220] B: 개시제-용매 혼합물
- [0221] C: 조절제
- [0222] D: 반응 혼합물
- [0223] E: 첨가제 및/또는 추가의 개시제 용액
- [0224] F: 추가의 첨가제
- [0225] G: 생성물
- [0226] 단량체-용매 혼합물(A)은 통상적인 계량 및 조절 디바이스에 의해 저장 용기(1)로부터 필터(2)(임의적)를 통해 혼합기(3)로 이송된다. 상기 혼합기(3)는 경우에 따라 미세구조를 갖는 혼합기로서 구성될 수 있다. 개시제-용매 혼합물(B) 역시 저장 용기(4)로부터 통상적인 계량 및 조절 디바이스에 의해 필터(5)(임의적)를 통해 혼합기(3)로 이송된다. 이 혼합기(3)에서는, 2개의 액체 스트림이 반응 온도에서 혼합된다.
- [0227] 상기 혼합기(3)로부터 얻은 혼합물(A+B)은 혼합기(8)로 이송된다. 조절제(C) 역시 저장 용기(6)로부터 통상적인 계량 및 조절 디바이스에 의해 필터(7)(임의적)를 통해 혼합기(8)로 이송된다. 이 혼합기(8)는 미세구조를 갖는

혼합기로서 구성된다. 2개 스트림이 이 혼합기(8) 내에서 반응 온도에서 혼합되어 반응 혼합물(D)을 형성한다.

- [0228] 2개의 혼합 공정을 하나의 혼합 장치(3+8)에서 함께 교대로 수행할 수도 있다.
- [0229] 상기 혼합기(3, 8) 또는 혼합 장치(3+8)의 하류에는, 온도를 조절할 수 있고 실질적으로 일정한 온도에서(즉, 실질적으로 등온으로) 운전되는 미세구조화 반응기(9)가 후속 배치된다.
- [0230] 경우에 따라, 첨가제, 추가의 개시제 용액 등(E)을 첨가하기 위해, 반응기(9)의 하류에 제3의 온도 조절식 혼합기(10)가 연결될 수 있다. 이 혼합기(10)는 경우에 따라 미세 구조를 갖는 혼합기로서 구성될 수 있다.
- [0231] 마찬가지로 경우에 따라, 제3 혼합기(10) 하류에 추가의 온도 조절식 반응기(11)가 연결될 수 있다. 이 반응기(11) 역시 경우에 따라 미세구조화 반응기로서 구성될 수 있다.
- [0232] 계속해서, 생성물을 임의적 교반 장치를 갖는 온도 조절식 배출 용기(12)로 이송한다. 여기에서, 추가의 첨가제 등(F)을 계량 투입할 수 있다. 이것은 배출 용기로부터 생성물(G)로서 인출될 수 있다.
- [0233] 본 발명에 따른 방법에 의해 또는 본 발명의 장치를 이용하여 얻은 중합체는 유익하게도 세척 조성물, 식기세척기 세제, 공업용 세제, 안료 분산물, 수처리 및 유전 화학제품에 사용하기에 적합하다.
- [0234] 본 발명에 따른 방법에 의해 또는 본 발명의 장치를 이용하여 얻은 중합체는 또한 유익하게도 안료용 분산제로서 사용하기에 적합하다. 이를 위해, 무기 안료, 예를 들어 탄산칼슘, 카올린, 이산화티탄, 산화아연, 산화지르코늄, 산화알루미늄 등을 사용하는 것이 바람직하다. 분쇄 탄산칼슘(GCC)을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 목표는 상기 안료(이른바 안료 슬러리)의 수성 현탁액을 제조하는 것이다. 안료, 특히 무기 안료의 분산을 위해서는, 음이온성 중합체를 분산제로서 사용하는 것이 바람직하다. 이들은 특히 폴리아크릴산 및 그 염에 기초한 중합체를 포함한다.
- [0235] 본 발명에 따른 방법에 의해 또는 본 발명의 장치를 이용하여 얻은 중합체는 고체 함량이 70% 이상인 탄산칼슘 슬러리를 제조하는 데 특히 적합하다. 이러한 탄산칼슘 슬러리에서는, 바람직하게는 입자의 95%가 입도가 2 μm 미만이고 입자의 75%가 입도가 1 μm 미만이다. 본 발명에 따른 방법에 의해 또는 본 발명의 장치를 이용하여 얻은 중합체를 분산제로서 사용하는 것에 의해, 분산 및/또는 분쇄는 특히 에너지 효율적으로 진행되며, 안료의 균일한 크기 분포를 얻을 수 있다. 또한, 분쇄 시간을 단축할 수 있고, 얻어진 현탁액은 점도가 낮다. 적절한 분산제의 사용으로 인해, 안료 슬러리는 장기간 동안 안정한 상태로 유지되며, 즉, 시간 경과에 따른 점도 상승이 매우 적다.
- [0236] 본 발명의 장점
- [0237] 단량체, 개시제 및 조절제를 반응 영역에 함께 공급하기 위해 이들을 하나의 초기 투입물로서 혼합할 경우, 이 혼합물은 실온에서도 저장 안정성이 없어 반응이 개시된다. 이러한 반응 혼합물은 반응 영역으로 즉시 이송되어야 한다.
- [0238] 대안으로, 분해점이 상당히 높은 개시제와 단량체는 상온에서 특정 시간 동안 함께 저장이 가능하며, 단지 반응이 개시되기 직전에 조절제를 첨가할 수 있다. 이와는 달리, 개시제와 조절제는 일반적으로 사전 혼합이 불가능한데, 그 이유는 이들이 예를 들어 일부 환경에서 산화환원 쌍을 형성하여 조기 분해(자유 라디칼 형성)되는 경향이 있고, 이것은 중합에 필요한 활성을 불활성으로 낮추기 때문이다.
- [0239] 본 발명에 따른 방법에 의하면 유익하게도 비교적 극저온에서 연속적 자유 라디칼 중합을 수행하는 것이 가능하다.
- [0240] 본 발명에 따른 냉각 상태에서의 반응물의 혼합은, 선행 기술에 비해, 혼합과 반응 개시가 서로 완전히 분리된다는 장점을 갖는다. 따라서, 본 발명에 따르면, 규정된 반응 개시와 온도 조절되는, 즉 등온적으로 수행되는 반응 과정의 통합이 가능하여, 유익하게 더 좁은 물질량 분포를 얻을 수 있다.
- [0241] 또한, 본 발명에 따른 방법에 의하면 비교적 저온에서 비교적 짧은 체류 시간을 갖도록 중합을 수행하는 것이 가능하다.
- [0242] 단량체의 반응을 더욱 완전하게 하기 위해서는, 추가의 개시제를 계량 투입하거나 염기를 첨가하여 산을 (부분적으로) 중화시키는 것이 유익한 것으로 확인되었다. 중화는 반응을 크게 가속화시킬 수 있다.
- [0243] 본 발명에 따라 얻은 중합체는 (반)회분식으로 제조된 중합체보다 더 좁은 물질량 분포 M_w/M_n 를 갖는다.

- [0244] 낮은 온도로 인해, 민감한 미세구조 및 재료의 부식 위험이 매우 적다.
- [0245] 출발 물질의 혼합은 실질적으로 주위 온도에서 수행되기 때문에, 이 방법은 또한 에너지 효율이 매우 크다.
- [0246] 특정 공중합체를 제조하는 경우, 이 방법에 의해, 얻어진 공중합 파라미터의 반응성 비에 따라, 반응 과정 동안 균질하거나 변화하는 중합체 조성이 얻어진다. 이는 적절한 성분의 제어된 추가적인 계량 첨가에 의해 적어도 부분적으로 보완될 수 있다.
- [0247] 이하, 본 발명을 하기의 비한정적인 실시예를 통해 상세히 설명한다.
- [0248] [실시예]
- [0249] 공정예 1:
- [0250] 실온에서 미세혼합기를 이용하여 아크릴산 수용액(50 중량%)을 과황산나트륨 수용액(2 중량%)과 균질하게 혼합하고, 그 후 제2의 미세혼합기를 이용하여 2-머캅토에탄올 수용액(10 중량%)과 균질하게 혼합하였다. 각각의 경우에 얻어진 반응 용액을 예열된 반응 모세관을 통해 펌핑하였으며, 이때 상기 반응 모세관은 일정한 유량의 오일조에서 온도가 조절되며, 하기 표 1에 따라 상이한 온도, 재료, 직경 및 길이를 가졌다(모든 공급은 Bischoff 제조의 HPLC 펌프에 의함).
- [0251] 이와는 달리 실시예 4에서는, 7 중량%의 과황산나트륨 수용액 및 50 중량%의 2-머캅토에탄올 수용액을 사용하였다.
- [0252] 이와는 달리 실시예 5에서는, 3 중량%의 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]디하이드로클로라이드 수용액(예를 들어, 일본 Wako Specialty Chemicals로부터 상표명 VA044로 입수할 수 있음) 및 20 중량%의 2-머캅토에탄올 수용액을 사용하였다.

표 1

실시예	재료	내경 [mm] ¹⁾	길이 [m]	유량 [g/h]	개시제 [중량%] ²⁾	조절제 [중량%] ²⁾	온도 [°C]
	스테인리						
1	스강 1.4571 합금	1.0	6.4	220	1	5.0	130
2	2.4610	0.8	10.0	220	1	5.0	130
3	PEEK	0.8	10.0	700	1	2.7	100
4	1.4571	1.5x12 ^{*)}	2.0	700	2	5.0	80
5	1.4571	3	10	562	0.5	4.0	80

2): 단량체에 기초한 중량%

*) 직사각형 횡단면

[0253]

[0254] 본 발명 방법의 공정예 1에 의해 제조된 실시예 1~5의 폴리아크릴산의 분석 데이터를 하기 표 2에 기재하였다.

표 2

실시예	FC [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI M _w /M _n	잔류 AA [ppm]	외관
1	40	2900	5800	2.0		무색, 투명, 점성
2	40	2500	5500	2.2		무색, 투명, 점성
3	35	4900	11500	2.3		무색, 투명, 점성
4	40	3500	6600	1.9	230	무색, 투명, 점성
5	40	3400	6900	2.0	<20	무색, 투명, 점성

[0255]

[0256] 공정예 2:

[0257] 아크릴산과 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산(35 중량%:15 중량%)의 수용액을 미세혼합기에 연속적으로 공급하여 그 안에서 과황산나트륨 수용액(4 중량%)과 균질하게 혼합하고, 그 후 실온에서 제2 미세혼합기에서 차아인산나트륨 수용액(10 중량%)과 균질하게 혼합하였다. 얻어진 반응 용액을 소정의 유량으로 연속적으로 반응 모세관을 통해 연속적으로 펌핑하였으며, 이때 상기 반응 모세관은 오일조에서 온도가 조절되며, 하기 표 3에 따라 상이한 온도, 재료, 직경 및 길이를 가졌다.

표 3

실시예	재료	내경 [mm] ¹⁾	길이 [m] ¹⁾	유량 [g/h]	개시제 [중량%] ²⁾	조절제 [중량%] ^{2)*}	온도 [°C]
1	스테인리스강 1.4571	1.6 + 3.0	10+10	730	2	5	80
2	스테인리스강 1.45711	1.6 + 3.0	10+10	830	2	5	80

¹⁾ x+y 의미: 제 1 모세관에서는, 내경이 x mm 이거나 길이가 x m 이고, 바로 연결된 제 2 모세관에서는, 내경이 y mm 이거나 길이가 y m 임.

²⁾ 단량체에 기초한 중량%

[0258]

[0259] 본 발명의 방법에 따라 공정예 2에 의해 제조된 실시예 1 및 2의 공중합체는 하기 표 4에 기재된 분석 데이터를 나타내었다.

표 4

실시예	FG [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI M _w /M _n	잔류 AA [ppm]	외관
1	40	25 000	230 000	9.2	1200	
2	40	9000	38 900	4.3	<20	

[0260]

[0261] 사용예:

[0262] 탄산칼슘의 분쇄

[0263] 목적은, 최소 입도를 가지며 장기간 동안 최소 점도를 갖는 고농축 탄산칼슘 수성 슬러리를 제조하는 것이다.

[0264] 사용된 장치:

[0265] Dispermat AE(VMA Getzmann 제조), DMS 70 이중 분쇄 디스크, 산화지르코늄 비드, 온도 조절식 재킷 용기(용적 1 리터), 직경 약 1 mm의 유리 비드;

[0266] 입도 측정에 Horiba LA 920을 사용함;

[0267] 점도 측정에 Brookfield DS 점도계를 사용함;

[0268] 분쇄 테스트 절차:

[0269] 탄산칼슘 분말(평균 입경 10 μm) 300 g을 유리 비드 711 g과 혼합하고, 낮게 위치한 분쇄 디스크를 구비한 재킷 용기에 건조 상태로 도입하였다. 그 후, 조사하고자 하는 중합체 수용액(약 45 ml)을 첨가하여 저속으로 서로 균질하게 혼합하였다. 중합체의 양은 탄산칼슘을 기초로 한 중합체(고체)의 농도가 1.0 중량%가 되도록 산정한다. 물질이 균질할 경우, 속도를 4,000 rpm으로 증가시키고, 110분 동안 분쇄한다. 이 시간 동안, 양호한 혼합 및 자유 흐름이 이루어질 수 있도록 약 100 ml의 물을 단계적으로 첨가할 필요가 있다. 이 테스트를 실시하는 동안, 분쇄 재료의 마찰로 인한 가열을 줄이기 위해 재킷 용기를 통해 5°C의 냉각수를 흘려 보낸다. 분쇄 종료 후, 780 μm의 필터 직물을 사용하여 유리 비드를 제거하고, 형성된 슬러리를 수집한다.

[0270] 그 후, 조사하고자 하는 모든 슬러리를 (물을 첨가하거나 물을 증발시킴으로써) 73.0 중량%의 균일한 고체 함량이 되도록 조정한다. 농도가 조정되면, 평형에 도달되도록 샘플을 밤새 정치한다. 다음날, 샘플을 Ultraturrax 교반기(12,000 rpm)를 사용하여 1분 동안 교반한다. 이것이 점도 측정의 출발점이다. 슬러리의 점도는 즉시, 1시간 후, 24시간 후 및 1주 후에 측정한다. 입도는 광산란에 의해 측정한다.

[0271] 표준 중합체 1 및 2는 아크릴산의 단독중합체로서 종래의 반회분식 공정으로 제조하였다.

[0272] 조사된 모든 중합체는 나트륨염의 수용액으로서 완전 중화된 형태(pH = 8)였다.

표 5

조사된 중합체

실시예	M _n	M _w	PDI
	[g/mol]	[g/mol]	M _w /M _n
표준 중합체 1	2800	6900	2.5
표준 중합체 2	1450	2570	1.8
본 발명 중합체 (표 2, 실시예 5)	3400	6900	2.0

[0273]

표 6

저장 시간에 따른 슬러리의 점도

	슬러리의 고체 함량 [%]	입자 크기 비율 [%]		점도 [mPas]			
		<1 μm	<2 μm	직후	1 h 후	24 h 후	168 h 후
표준 중합체 1	73.0	82	93	216	908	1206	1405
표준 중합체 2	73.0	82	90	501	1300	1600	2070
본 발명 중합체 (표 2, 실시예 5)	73.0	98.2	100	242	393	564	982

[0274]

[0275] 이 실시예는, 본 발명의 중합체가 사용될 경우, 최저 입도 및 최저 점도를 얻을 수 있다는 것을 보여준다.

도면

도면1

