



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0093069

(43) 공개일자 2007년09월17일

(51) Int. Cl.

C08F 2/22 (2006.01) C08F 2/24 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01) C08F 220/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7014212

(22) 출원일자 2007년06월22일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2007년06월22일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/014169

국제출원일자 2005년12월22일

(87) 국제공개번호 WO 2006/066971

국제공개일자 2006년06월29일

(30) 우선권주장

0413813 2004년12월23일 프랑스(FR)

(71) 출원인

아르끄마 프랑스

프랑스 92800 뿌또 꾸르 미슐레 4/8

(72) 발명자

마뉴 스테파니

프랑스 에프-64370 모란느 매종 샤베

게레 올리비에

프랑스 에프-69890 라 투르 드 살바니 뤼 데 로세 9

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 유화 유리-라디칼 중합에서 안정제로서의 조성 구배를 갖는공중합체의 용도

(57) 요약

본 발명은 유화 유리-라디칼 중합에서 단독 안정제로서의, 조성 구배를 갖는 공중합체의 용도를 기재한다. 본 발명의 공중합체는 제어된 유리-라디칼 중합을 통해 제조되고, 하나 이상의 친수성 단량체 예컨대 아크릴산 및 하나 이상의 소수성 단량체 예컨대 스티렌을 포함한다.

(72) 발명자

르파이 까뜨린

프랑스 에프-94140 알포트비외 캥 장 바티스트
클레망 16 비스

샤를로 베르나데트

프랑스 에프-94300 뱅센 뒤 뒤 뤼페낭 에즈 13

특허청구의 범위

청구항 1

유화 중합 방법에서, 2 가지 이상의 단량체를 포함하는 조성 구배를 갖는 공중합체 (하나 (M_1) 는 친수성이고, 공중합체를 구성하는 총 단량체에 대해 55 몰% 이상을 나타내고, 다른 하나 (M_2) 는 소수성이고, 공중합체의 45 몰% 이하를 나타냄) 의 단독 안정제로서의 용도로서, 상기 공중합체가 중합체 사슬 상의 임의의 표준화된 위치 x 중에 M_1 와 마주칠 가능성이 0 이 아닌 하나 이상의 단량체 M 를 포함하는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 반응 매질이 유화 중합에서 통상적으로 사용되는 거대분자 또는 비-거대분자 계면활성제, 예컨대 하나 이상의 친수성 단량체 및 하나 이상의 소수성 단량체를 포함하는 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체, 나트륨 라우릴 술페이트 (SLS) 또는 나트륨 도데실벤젠술포네이트 (NaDBS) 로부터 선택된 하나 이상의 기타 안정제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 공중합체가 중합되는 단량체의 총 중량에 대해 1 내지 10중량%, 바람직하게는 3 내지 6중량% 의 비율로 도입되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체의 수-평균 질량 (M_n) 이 3000 내지 10 000 g/몰, 바람직하게는 5000 내지 7000 g/몰이고, 다분산성 지수가 1.1 내지 2.5, 바람직하게는 1.1 내지 2 인 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 친수성 단량체가 공중합체의 65 몰% 이상을 나타내는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 친수성 단량체 (M_1) 이 (M_{1a}) 로서 표시되는 이온성 친수성 단량체이고, 에틸렌성 카르복실산 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산 또는 푸마르산으로부터 선택되고, 상기 (M_{1a}) 는 단독 친수성 단량체로서, 또는 (알콕시)폴리알킬렌 글리콜 (메트)아크릴레이트의 계열, (알콕시)폴리알킬렌 글리콜 (메트)아크릴아미드의 계열, 불포화 카르복실산 아미드, 예를 들어 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드 및 그의 N-치환 유도체, 비닐 결합을 갖는 카르복실산 무수물 예컨대 말레산 무수물 또는 푸마르산 무수물, 디알킬아미노알킬 (메트)아크릴레이트 또는 트리알킬아미노알킬 (메트)아크릴레이트 할라이드로부터 선택된 중성 또는 양이온성 친수성 단량체 (M_{1b}) 와 조합으로 사용되고, 상기 (M_{1b}) 는 가능하게는 이온성 친수성 단량체 (M_{1a}) 에 대해 50중량% 의 최대 비율로 도입되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 친수성 단량체가 아크릴산인 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 8

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 소수성 단량체가 아크릴 및 메타크릴 에스테르, 및 스티렌 또는 비닐 단량체의 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 9

제 7 항에 있어서, 소수성 단량체가 스티렌인 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 조성 구배를 갖는 공중합체로 안정화된 유화 유리-라디칼 중합을 통해 수득된 라텍스.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 1000 센티푸아즈 초과 점도를 갖는 것을 특징으로 하는 라텍스.

청구항 12

페인트 제형에서의 제 10 항 또는 제 11 항에 따라 수득된 라텍스의 용도.

청구항 13

화장용 제형을 위한 제 10 항 또는 제 11 항에 따라 수득된 라텍스의 용도.

청구항 14

"코어/셸" 첨가제 유형의 플라스틱 첨가제 분야에서의 제 10 항 또는 제 11 항에 따라 수득된 라텍스의 용도.

청구항 15

용융 접착제 제형을 위한 제 10 항 또는 제 11 항에 따라 수득된 라텍스의 용도.

명세서

기술 분야

- <1> 본 발명은 유화 유리-라디칼 중합의 분야, 특히 상기 유형의 중합을 위한 계면활성제로서 거대분자 화합물을 사용하는 분야에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 계면활성제는 수성 매질에서 단량체 분자 또는 중합체 입자와 같은 유기 종류를 안정화하기 위해 유화 중합 방법에서 당업계에 의해 통상적으로 사용된다. 상기 계면활성제는, 이들이 동일한 백본 상에 친수성 종류 및 소수성 종류를 가지고 있으므로, 상당히 특징적인 구조를 갖는다. 일반적으로, 소형 이온성 또는 비이온성 분자는 유화 중합에서 가장 통상적으로 사용되는 계면활성제이다. 간략하게, 나트륨 라우릴 술페이트 (SLS) 및 나트륨 도데실벤젠술포네이트 (NaDDBS) 를 언급할 수 있다.
- <3> 그러나, 이러한 계면활성제의 사용은 라텍스의 최종 적용에서 문제를 일으킬 수 있다. 이에 대한 이유는 일반적으로 저분자 질량인 상기 계면활성제 분자가 중합체-기질 경계로 이동하는 경향이 있어, 이것이 일반적으로 라텍스로 제조되는 막 또는 입자의 특성에 손상으로 반영된다는 것이다.
- <4> 그러므로, 계면활성제의 특성을 통제하는 것은 라텍스의 적용 특성의 조절, 예를 들어 라텍스의 점도의 조절, 또는 "플레이트-아웃 (plate-out)" 현상 (압출 도구 상의 침전물의 형성) 의 조절을 가능하게 만들고, 이것은 다양한 분야의 라텍스의 용도, 예컨대, 페인트 제형, 플라스틱 첨가제 또는 화장용 제형에 있어서 관심의 대상이다.
- <5> 상기 언급된 어려움을 회피하기 위해, 대안적인 방법, 예를 들어 반응성 계면활성제 분자가 사용되어 왔다. 상기 방법은 단량체와 공유 결합으로 반응하는 계면활성제의 능력으로 인해, 라텍스의 성능 품질을 상당히 증가시켰다. 그러므로 중합체 입자의 표면에 그렇게 부착된 계면활성제로, 모든 이동의 문제가 방지된다.
- <6> 계면활성제의 이동을 최소화하는 또다른 견지에서, 대안적인 방법은 유화 중합 방법에서 거대분자 계면활성제를 사용하는 것으로 이루어진다. 그들의 거대분자의 특성으로 인해, 상기 중합체성 계면활성제는 대부분의 경우, 소형 분자의 이동과 관련된 상기 언급된 문제를 극복하는 것을 가능하게 한다.
- <7> 상기 거대분자 계면활성제는 거대분자 백본 상에 서로 화학적으로 결합된 친수성 종류 및 소수성 종류를 겸한 양쪽이온성 공중합체이다.
- <8> 유화 중합에서 계면활성제로서 통상적으로 사용되는 양쪽이온성 공중합체는 블록, 랜덤, 그래프트 또는 교대 공

중합체 또는 대안적으로는 별모양 공중합체이다.

- <9> 상기 거대분자 안정제는 다양한 중합 기술, 예컨대 음이온성 중합, 표준 유리-라디칼 중합 또는 제어된 유리-라디칼 중합을 통해 합성될 수 있다.
- <10> 표준 유리-라디칼 중합로부터 유래된 양쪽이온성 공중합체는 용어 ASR (알칼리-가용성 수지를 의미함) 하에 더욱 일반적으로 그룹지어진 랜덤 공중합체이다. 이들은 소수성 단량체(들), 예를 들어 스티렌 또는 α -메틸 스티렌으로부터, 그리고 친수성 단량체(들), 예를 들어 아크릴산 또는 메타크릴산으로부터 형성된다. 언급될 수 있는 ASR의 예에는 **Jonhson Polymer** (스티렌-아크릴계 수지)로부터의 **Joncryl** 공중합체, **NeoResins**로부터의 **Neocryl** 공중합체 (스티렌-아크릴계 공중합체) 및 **Haloflex** 공중합체 (비닐-아크릴계 공중합체) 또는 **Rohm & Haas**로부터의 **Morez 101** 공중합체 (스티렌-아크릴계 수지) 및 **Tamol®** 공중합체가 포함된다. 후자의 공중합체는 디이소부틸렌 및 말레산의 공중합체, 또는 대안적으로는 말레산 무수물 나트륨 염의 공중합체일 수 있다.
- <11> 통상적으로 사용되는 양쪽이온성 공중합체의 기타 예는 **SARTOMER**에 의해 제조 및 판매되는 **SMA®** 제품이다. 이들은 상기 2가지 단량체의 몰 비가 1:1 내지 4:1인 스티렌-말레산 무수물 공중합체이다.
- <12> 계면활성제로서 이러한 양쪽이온성 공중합체의 사용을 기재하는 유화 중합의 예는 상기 공중합체가 일반적으로 단독으로 사용되지 않으나, 적은 몰 질량의 계면활성제 분자와 조합으로 사용되는 것을 나타낸다 (US 4 529 787, US 4 414 370, US 6 160 059).
- <13> 상기 언급된 양쪽이온성 공중합체가 단독 유화 중합 계면활성제로서 사용되는 경우, 주요한 단점은 안정한 라텍스를 수득하기 위해 다량의 공중합체를 도입할 필요가 있다는 데 있다 (단량체의 중량 함량에 대해 50중량% 이하). 이에 대한 이유는 당업자에게 잘 공지된 유리-라디칼 중합 방법과 직접적으로 연관된 거대분자 사슬의 조성 다분산성으로 인해, 상당한 수의 중합체 사슬이 라텍스의 안정화에 효과적으로 참여할 수 없다는 것이다. 전체적으로, 상기 방법으로부터 유래되는 중합체가 적용에 바람직한 계면활성제 특성에 적합한 비율로 소수성/친수성 비를 포함한다고 하더라도, 상기 단위의 분포는 중합체 사슬 내에서 일정하지 않다. 그러면 상기 사슬은 적용에 필요한 바와 같은 수성상/유기상 경계에 존재하기에 너무 친수성 (수성상 중 용해) 이거나 또는 너무 소수성 (단량체 중 용해) 이다. 중합체 사슬 내의 단량체의 분포에 대한 중합 방법의 역할을 이해하기 위해, B. Charleux (*Macromol. Symp.* **2002**, 182, 249-260)의 문헌을 참조할 수 있고, 이것은 소수성 단량체의 경우를 다루고 있으나, 또한 친수성/소수성 단량체 혼합물의 경우로 일반화할 수 있다.
- <14> 당업자에게 잘 공지된 중합체 사슬의 조성의 균질성의 문제를 극복하기 위한 한 가지 방법은 제어된 유리-라디칼 중합 방법 (Controlled Free-Radical Polymerization process: 일반적으로 CFRP라고 불림)이다. 그러므로, CFRP 방법에 따른 친수성 단량체 및 소수성 단량체의 공중합은 중합체 사슬의 화학적 조성이 균일하고, 하나의 사슬과 다른 하나가 유사한 양쪽이온성 공중합체를 초래한다. 상기 조건하에서, 조성 공중합체의 계면활성제 특성에 적합하므로, 대부분의 거대분자 사슬은 라텍스 안정화에 참여한다.
- <15> 제어된 유리-라디칼 중합으로부터 유래된 양쪽이온성 공중합체의 분야에서, 종래 기술에는 구조화된 물질, 일반적으로 블록 공중합체의 용도가 보고되어 있다 (FR 2 838 653, WO 2002/068550, WO 2002/068487, DE 196 54 168, DE 197 04 714, DE 196 02 538, *Polymeric Materials Science and Engineering* **1998**, 79 440-441).
- <16> 상기 물질은 특정 용매 중에서 마이셀형 응집체를 형성하는 장점을 갖는다. 그러면 상기 마이셀은 입자의 형성을 위한 부위로서 역할을 할 수 있다. 게다가 계면활성제로서의 블록 공중합체의 효능은 이미 증명되었다. 언급될 예에는 45% 고체를 함유하는 35/65 질량 비의 메틸 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트 혼합물의 유화 중합의 경우가 포함되고, 여기서 단량체의 중량 함량에 대해 오직 0.15중량%의 폴리스티렌-*b*-나트륨 폴리 아크릴레이트 블록 공중합체 (여기서 폴리스티렌 블록은 10의 중합도를 갖고, 폴리(나트륨 아크릴레이트) 블록은 56의 중합도를 가짐)를 사용하는 것이, 평균 입자 직경이 약 156 nm인 안정한 라텍스를 수득하는 것을 가능하게 한다.
- <17> 그러나, 상기 공중합체는 다단계 합성이 포함되는 종종 길고, 값비싼 제조 방법 때문에 곤란을 겪는다. 구체적으로는, 블록 공중합체의 제조에는 제 1 단계의 중결시에 존재하는 잔류 단량체의 액화 또는 단계 사이의, 일련의 2개 이상의 중합 단계 (중합체 블록의 연속적인 구조물)가 포함된다. 게다가, 매우 최근까지, 제어된 유리-라디칼 중합 기술은 당업자에게 제한되고, 예컨대 ATRP (Atom-Transfer Radical Polymerization을 의미함) 및 NMP (Nitroxide-Mediated Polymerization을 의미함)는 작용화된 단량체, 예컨대 아크릴산 또는 메타크릴산의 직접 중합을 허용하지 않았다. 그러므로, 사슬 내로의 아크릴계 단위의 도입은 *tert*-부틸 아

크릴레이트 기재의 공중합체의 가산분해의 추가적인 단계를 필요로 한다.

발명의 상세한 설명

- <18> 본 출원인은 제어된 유리-라디칼 중합을 통해, 더욱 특히 니트록시드 기술을 통해 제조된 조성 구배를 갖는 특정 양쪽이온성 공중합체의 사용이, 상기 기재된 문제, 특히 랜덤 공중합체의 감소된 효율의 문제 및 블록 공중합체의 비교적 값비싼 비용의 문제에 대한 효과적인 해결책을 구성하는 것을 발견하였다.
- <19> 최근, 니트록시드 경로를 통한 제어된 유리-라디칼 중합 중의 아크릴산 단량체의 중합의 조절이 보고되어 있고 (*Macromolecules* **2003**, 36, 8260-8267), 그러므로 양쪽이온성 공중합체 (스티렌/아크릴산 유형) 에 접근하는 직접 경로를 개시한다. 게다가, 사용되는 중합은 친수성 및 소수성 단량체가 중합 시작 시 반응기 내에 동시에 도입되는 방법이다. 2 가지 단량체의 초기 비를 주의깊게 선택함으로써, 상기 중합 방법은 조성 구배를 갖는 양쪽이온성 공중합체에 접근할 수 있게 한다.
- <20> 그러므로, 본 발명의 첫번째 주제는 유화 중합 방법에서, 2 가지 이상의 단량체를 포함하는 조성 구배를 갖는 공중합체 (하나 (M_1) 는 친수성이고, 공중합체를 구성하는 총 단량체에 대해 55 몰% 이상을 나타내고, 다른 하나 (M_2) 는 소수성이고, 공중합체의 45 몰% 이하를 나타냄) 의 단독 안정제로서의 용도이고, 상기 공중합체가 중합체 사슬 상의 임의의 표준화된 위치 x 중에 M_1 와 마주칠 가능성이 0 이 아닌 하나 이상의 단량체 M_1 를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <21> 더욱 구체적으로는, 용어 "조성 구배를 갖는 공중합체" 는 국부적 단량체 조성이 사슬을 따라 연속적으로 변화하는 공중합체를 표시한다. 그러므로 이들은 국부적 조성이 사슬을 따라 비연속적으로 변화하는 블록 공중합체와 구별될 수 있고, 또한 이들은 조성의 임의의 연속적인 변화를 갖지 않는 랜덤 공중합체와 상이하다.
- <22> 그러므로, 조성 구배를 갖는 공중합체는 블록 또는 랜덤 공중합체의 특징과 상이한 물리 화학적 특징을 갖는다.
- <23> 조성 구배를 갖는 공중합체가 유화 중합에서 통상적으로 사용되는 거대분자 또는 비-거대분자 계면활성제로부터 선택된 하나 이상의 계면활성제를 갖는 혼합물이 안정제로서 사용되었다면, 본 발명의 범주로부터 벗어나는 것이 아닐 것이다. 언급될 수 있는 비-제한적인 예에는 나트륨 라우릴 술페이트 (SLS), 나트륨 도데실벤젠술포네이트 (NaDBS) 또는 상기 기재된 바와 같은 랜덤 공중합체가 포함된다.
- <24> 또한 본 발명은 그의 계면활성제 활성이 스티렌, 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체의 유화 중합의 예에서 제시된 조성 구배를 갖는 양쪽이온성 공중합체에 대한 접근을 제공하는 특정 중합 방법의 조건을 기재한다.
- <25> 이하 기재되는 바와 같이, 조성 구배를 갖는 공중합체를 수득하기 위한 다양한 중합 방법이 있다. 특히 배치식 유형의 공중합 방법 또는 반-연속 중합 방법 (즉, 단량체 중 하나가 중합 매질에 연속적으로 또는 비연속적으로 첨가됨) 을 사용하는 것이 가능하다.
- <26> · 배치식 방법의 경우에서, 조성 구배를 갖는 공중합체의 형성은 2 가지 단량체의 반응성 비 사이의 차이 및 또한 초기 혼합물 중의 공단량체의 농도에 따라 다르다. 이것은 자발적 조성 구배로서 언급된다. 이것은 넓은 상이한 반응성 비를 갖는 단량체 쌍의 경우에 가능하다. 아크릴레이트/메타크릴레이트 및 스티렌/n-부틸 아크릴레이트 쌍의 예를 언급할 수 있다.
- <27> · 반-연속 방법의 경우에서, 단량체 중 하나의 첨가는 조성 구배를 갖는 공중합체의 형성을 촉진한다. 상기 중합 방법은 특히 사용된 단량체가 유사한 반응성 비를 갖는 경우 적용된다 (*J. Phys. Org. Chem.* **2000**, 13, 775-786, *Macromolecules* **1998**, 31, 5582-5587). 이들은 강요된 조성 구배를 갖는 공중합체로서 언급된다.
- <28> 사용된 합성 방식이 무엇이든지 (배치식 또는 반-연속), 구배 특성은 단량체의 반응성 비 사이의 차이가 더 큰 것이 비례적으로 더욱 현저하다는 것이 상당히 명백하다.
- <29> 본 발명의 조성 구배를 갖는 공중합체의 합성 방법은 본 출원인에 의해 개발되고 WO 04/055 071 에 기재된 배치식 방법이다.
- <30> 이전에 언급된 문제를 해결하기 위해 모색하던 중, 본 출원인은 친수성 단량체 (M_{1a}) 로서 아크릴산 및 소수성 단량체 (M_2) 로서 스티렌 기재의, 조성 구배를 갖는 양쪽이온성 공중합체의 계열을 선택하였다.
- <31> 그러나, 소수성 단량체 (M_2) 가 아크릴 및 메타크릴 에스테르, 스티렌 또는 비닐 단량체로부터 선택되고, 이온성

친수성 단량체 (M_{1a}) 가 에틸렌성 카르복실산 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산 또는 푸마르산으로부터 선택된다면, 본 발명의 문맥으로부터 벗어나는 것이 아닐 것이다. 게다가, 중성 또는 양이온성 친수성 단량체 (M_{1b}) 의 존재가 배제되지 않아야 하고, 상기 단량체는 이온성 친수성 단량체 (M_{1a}) 에 대해 50중량% 의 최대 비율로 도입되는 것이 가능하다.

- <32> 중성 또는 양이온성 친수성 단량체 (M_{1b}) 는 (알콕시)폴리알킬렌 글리콜 (메트)아크릴레이트의 계열, (알콕시)폴리알킬렌 글리콜 (메트)아크릴아미드의 계열, 불포화 카르복실산 아미드, 예를 들어 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드 및 그의 N-치환 유도체, 비닐 결합을 갖는 카르복실산 무수물, 예컨대 말레산 무수물 또는 푸마르산 무수물, 디알킬아미노알킬 (메트)아크릴레이트 또는 트리알킬아미노알킬 (메트)아크릴레이트 할라이드로부터 선택된다.
- <33> 본 출원인에 의해 기재된 바와 같이 소수성 단량체가 스티렌이고, 친수성 단량체가 아크릴산인 경우, 2 가지 단량체의 반응성 비의 값 사이의 차이로 인해 ($r_{st} = 0.72$ 및 $r_{AA} = 0.27$), 수득되는 공중합체는 조건이 반응 시작 시, 혼합물의 공비 조성보다 크도록 사용된다면, 즉, f_{AA} 로 표현되는 아크릴산의 몰 분획이 28% 초과인 조건 하에서, 조성 구배를 갖는 구조를 갖는다 (*Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 2055-2063).
- <34> 본 발명의 조성 구배를 갖는 공중합체는 수-평균 질량 (M_n) 이 3000 내지 10 000 g/몰, 바람직하게는 5000 내지 7000 g/몰이고, 다분산성 지수가 1.1 내지 2.5, 바람직하게는 1.1 내지 2 이다.
- <35> 본 발명의 하나의 바람직한 방식에 따르면, 조성 구배를 갖는 공중합체는 중합되는 단량체의 총 중량에 대해 1 내지 10중량%, 바람직하게는 3 내지 6중량% 의 비율로 사용된다.
- <36> 하기 실시예는 본 발명을 범주의 제한 없이 예증한다.

실시예

<37> 실시예 1: 조성 구배를 갖는 스티렌/아크릴산 공중합체의 합성

- <38> 본 발명의 공중합체는 하기 기재된 표준 처방에 따라 제조되었다.
- <39> 가변-속도 교반 모터, 시약을 도입하기 위한 주입구, 산소를 쫓아내기 위한 비활성 기체, 예를 들어 질소의 도입을 위한 블리드 라인 (bleed line), 및 측정 프로브 (예를 들어, 온도 측정용) 및 오일 배스로 구성된 가열 시스템이 장착된 250 mL 유리 반응기 내에, 실온에서 하기로 구성된 용액을 도입하였다:
- <40> · 스티렌 (Aldrich, 99% 순도), "St" 로 표시됨
- <41> · 아크릴산 (Aldrich), "AA" 로 표시됨
- <42> · 1,4-디옥산 (Aldrich, 합성용), "Diox" 로 표시됨
- <43> · 2-메틸-2-[N-tert-부틸-N-(디에톡시포스포닐-2,2-디메틸프로필)아미녹시]프로피온산, 이것은 이하 약어 "Alkox" 로 언급될 것임 (Arkema - 99% 순도)
- <44> · N-tert-부틸-N-(1-디에틸포스포노-2,2-디메틸프로필)니트록시드, "SG1" 로 표시됨 (Arkema - 85% 순도).
- <45> 도입되는 알콕시아민의 양은 공중합체의 표적 몰 질량에 따라 다르다. 사용되는 출발 물질의 양은 하기 표에 기재된다.
- <46> 그 다음, 300 rpm 에서 교반하면서, 5 분 동안 실온에서 질소로 살포하여 탈기를 수행하였다.
- <47> 그 다음, 2 bar 의 압력을 적용하고, 반응기의 명목상 온도를 120℃ 에서 설정하였다.
- <48> 반응기의 온도가 90℃ 에 도달할 때 중합을 위한 제로 시간을 선택하였다. 정기적으로 샘플을 취하고, 중합을 중단하기 위해 얼음 배스 중에 담구었다. 각각의 단량체에 대한 시간에 걸친 전환을 1H NMR 에 의해 측정하였다.
- <49> 표적된 전체 몰 전환에 도달하면 (일반적으로 80/85%), 공중합체 용액을 실온으로 냉각한 다음 회수하였다.
- <50> 다양한 실험 조건은 하기 표에 대조되고, 하기와 같다:

- <51> · $m(\text{AA})_0$, $m(\text{St})_0$ 및 $m(\text{diox})_0$ 는 각각, 아크릴산, 스티렌 및 디옥산의 초기 질량을 표시한다 (물질의 g),
- <52> · 표적된 Mn 은 공중합체의 표적된 수-평균 몰 질량을 표시한다 (g/몰로 표시됨),
- <53> · t 는 중합 시간이다 (분으로 표시됨),
- <54> · F_{AA} , Mn 및 I_p 는 각각, 공중합체 중의 아크릴산의 전체 몰 조성, 공중합체의 수-평균 몰 질량 (g/몰), 및 공중합체 사슬의 다분산성 지수이다.

중합체	$m(\text{AA})_0$ (g)	$m(\text{St})_0$ (g)	$m(\text{diox})_0$ (g)	표적된 Mn (g/mol)	% 몰 SG1/ Alkox	t (분)	F_{AA}	Mn (g/ 몰)	I_p
1	20.7	30	139	11 500	5	240	0.39	8400	1.21
2	110	40	500	10 500	5	180	0.63	6000	1.30
3	167.5	103	400	10 000	0	90	0.55	6200	1.21
4	32	11.5	145	10 500	5	50	0.54	3600	1.22
5	32	11.5	145	5500	5	180	0.64	3600	1.25
6	32	11.5	145	10 500	5	480	0.67	6600	1.49
7	32	11.5	145	15 700	5	480	0.67	8500	1.49
8	110	40	500	10 500	5	480	0.67	6500	1.53

- <55>
- <56> **실시예 2: 스티렌의 유화 중합에서 계면활성제로서의, 조성 구배를 갖는 스티렌/아크릴산 공중합체의 용도**
- <57> · **실시예 2A:** 하기 실시예는 70℃ 에서 25% 고체를 함유하고, 배치식 및 단독 에멀션 계면활성제로서 6중량%의 스티렌/아크릴산 공중합체를 사용하는 스티렌 라텍스의 합성을 기재한다.
- <58> 먼저, 용액은 하기로 구성되어 제조되었다:
- <59> · 100 g 의 물,
- <60> · 0.12 g 의 NaHCO_3 ($[\text{NaHCO}_3]_{\text{aq}} = 0.012 \text{ mol.L}^{-1}$)
- <61> · 2.4 g 의 실시예 1 에 따라 제조된 바와 같은 조성 구배를 갖는 스티렌/아크릴산 공중합체,
- <62> · 노르말 농도 1N 의 수산화나트륨 용액, 이것의 양은 공중합체의 모든 산 작용을 중화하도록, 사용되는 공중합체의 작용에 따라 조정하였다. 공중합체 g 당 산 작용 수는 노르말 농도 0.1N 의 수산화나트륨 용액으로 검정하여 미리 결정하였다.
- <63> 상기 용액을 70℃ 로 20 분 동안 가열한 다음, 노르말 농도 0.1N 의 수산화나트륨 용액을 첨가하여 pH 를 10 으로 조정하였다.
- <64> 가변-속도 교반 모터, 시약을 도입하기 위한 주입구, 산소를 씻어내기 위한 비활성 기체, 예를 들어 질소의 도입을 위한 블리드 라인, 및 측정 프로브 (예를 들어, 온도 측정용), 환류로의 증발 응축 시스템 및 그 안의 열-교환 유동물을 순환시켜 반응기의 내용물을 가열/냉각하기 위한 재킷이 장착된 250 mL 반응기 내에, 상기 제조된 수용액을 도입하였다. 그 다음 상기 용액을 70℃ 로 가열하고, 300 rpm 에서 교반하면서 45 분 동안 질소로 살포하여 탈기하였다.
- <65> 개별적으로, 40g 의 스티렌을 45 분 동안 질소로 살포하여 탈기한 다음, 70℃ 에서 상기 용액에 첨가하였다.
- <66> 반응 매질을 70℃ 에서 15 분 동안 교반한 다음, 0.18g 의 칼륨 퍼슬페이트 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]_{\text{aq}} = 0.006 \text{ mol.L}^{-1}$) 를 첨가하였다. 중합에 대한 제로 시간은 반응기에 개시제 용액을 첨가하는 것에 해당하였다.
- <67> 300 rpm 에서 교반하면서 70℃ 에서 3 시간 동안 중합을 수행하였다. 정기적으로 샘플을 취한 다음, 반응을 중지시키기 위해 얼음 배스에서 냉각하였다. 각 샘플을 동적 광산란 (DLS) 에 의해 분석하고 중량측정에 의해 전환을 측정하였다.

<68> 다양한 예는 하기 표에 대조되고, 하기와 같다:

- <69> · Mn 및 F_{AA} 는, 각각, 공중합체의 수-평균 몰 질량 (g/몰) 및 공중합체 중의 아크릴산의 전체 몰 조성이다,
- <70> · Z, 라텍스의 평균 입자 직경 (nm) 은 동적 광산란 (DLS) 으로 측정된다,

중합체	Mn (g. 몰 ⁻¹)	FAA	Z(nm) (DLS)	라텍스의 가시적 관찰
1	8400	0.39	nd	침강
4	3600	0.54	160	침강
5	3600	0.64	130	안정
3	6200	0.55	180	안정
6	6600	0.67	100	안정
7	8500	0.67	120	안정

nd = 측정되지 않음

<71>

<72> · **실시예 2B:** 하기 실시예는 단량체의 연속 첨가를 통해, 70℃ 에서 45% 고체를 함유하고, 단독 에멀션 계면활성제로서 3중량% 의 조성 구배를 갖는 스티렌/아크릴산 공중합체를 사용하는 스티렌 라텍스의 합성을 기재한다.

<73> 먼저, 용액은 하기로 구성되어 제조되었다:

<74> · 44 g 의 물,

<75> · 0.055 g 의 NaHCO₃ ([NaHCO₃]_{aq} = 0.012 mol.L⁻¹)

<76> · 1.37 g 의 실시예 1 에 따라 제조된 바와 같은 조성 구배를 갖는 스티렌/아크릴산 공중합체,

<77> · 노르말 농도 1N 의 수산화나트륨 용액, 이것의 양은 공중합체의 모든 산 작용을 중화하도록, 사용되는 공중합체의 작용에 따라 조정하였다. 공중합체 g 당 산 작용 수는 노르말 농도 0.1N 의 수산화나트륨 용액으로 검정하여 미리 결정하였다.

<78> 상기 용액을 70℃ 에서 20 분 동안 가열한 다음, 노르말 농도 0.1N 의 수산화나트륨 용액을 첨가하여 pH 를 10 으로 조정하였다.

<79> 가변-속도 교반 모터, 시약을 도입하기 위한 주입구, 산소를 씻어내기 위한 비활성 기체, 예를 들어 질소의 도입을 위한 블리드 라인, 및 측정 프로브 (예를 들어, 온도 측정용), 환류로의 증발 응축 시스템 및 그 안의 열-교환 유동물을 순환시켜 반응기의 내용물을 가열/냉각하기 위한 재킷이 장착된 250 mL 반응기 내에, 상기 제조된 수용액을 도입하였다. 그 다음 상기 용액을 70℃ 로 가열하고, 300 rpm 에서 교반하면서 45 분 동안 질소로 살포하여 탈기하였다.

<80> 개별적으로, 45.5 g 의 스티렌을 45 분 동안 질소로 살포하여 탈기한 다음, 4 시간에 걸쳐 연동식 펌프를 사용하여 반응기로 연속적으로 첨가하였다. 스티렌의 첨가를 시작할 때, 0.06 g 의 칼륨 퍼슬페이트 K₂S₂O₈ ([K₂S₂O₈]_{aq} = 0.006 mol.L⁻¹) 를 첨가하였다. 중합에 대한 제로 시간은 반응기에 개시제 용액을 첨가하는 것에 해당하였다.

<81> 300 rpm 에서 교반하면서 70℃ 에서 스티렌의 첨가 4 시간 동안 중합을 수행한 다음, 추가 량의 개시제를 첨가하면서 동일한 조건 하에서 1 시간 동안 계속하였다. 반응 종료시에 샘플을 취한 다음, 반응을 중지시키기 위해 얼음 배스에서 냉각하였다. 상기 샘플을 동적 광산란 (DLS) 에 의해 분석하고 중량측정에 의해 전환을 측정하였다.

<82> 예는 하기 표에서 제시되고, 하기와 같다:

<83> · Mn 및 F_{AA} 는, 각각, 공중합체의 수-평균 몰 질량 (g/몰) 및 공중합체 중의 아크릴산의 전체 몰 조성이다,

<84> · Z, 라텍스의 평균 입자 직경 (nm) 은 동적 광산란 (DLS) 으로 측정된다,

중합체	Mn (g. 몰 ⁻¹)	FAA	Z(nm) (DLS)	라텍스의 가시적 관찰
8	6500	0.67	160	안정

<85>

<86> 실시예 3 - 실시예 2B 와의 비교예

<87> 스티렌의 유화 중합에서 계면활성제로서의, 스티렌/아크릴산 랜덤 공중합체의 용도

<88> 본 실시예는 단량체의 연속 첨가를 통해, 70℃ 에서 45% 고체를 함유하는 스티렌 라텍스의 합성에서 단독 계면활성제로서의, 스티렌/아크릴산 랜덤 공중합체의 용도를 기재한다.

<89> 시험된 랜덤 공중합체는 JONCRYL[®] 682 및 JONCRYL[®] 683 이다. 이들은 하기에 각각, J682 및 J683 으로서 표시되고, Johnson Polymer 에 의해 기재된 바와 같은 이들의 특징은 하기 표에 제시된다.

공중합체	J682	J683
중량-평균 몰 질량 (g/ 몰)	1750	8700
산 작용 수 (고체 상의)	238	166

<90>

<91> 단량체에 대해 3중량% (25중량%) 공중합체를 사용하는 경우에, 한편, 용액은 하기로 구성되어 제조되었다:

<92> · 50 g (10 g) 의 물,

<93> · 0.055 g (0.045 g) 의 NaHCO₃ ([NaHCO₃]_{aq} = 0.012 mol.L⁻¹)

<94> · 1.37 g (11.4 g) 의 스티렌/아크릴산 공중합체,

<95> · 노르말 농도 1N 의 수산화나트륨 용액, 이것의 양은 공중합체의 모든 산 작용을 중화하도록, 사용되는 공중합체의 작용에 따라 조정하였다. 공중합체 g 당 산 작용 수는 노르말 농도 0.1N 의 수산화나트륨 용액으로 검정하여 미리 결정하였다.

<96> 상기 용액을 70℃ 에서 20 분 동안 가열한 다음, 노르말 농도 0.1N 의 수산화나트륨 용액을 첨가하여 pH 를 10 으로 조정하였다. 그 다음 상기 용액을 70℃ 에서 추가 30 분 동안, 그 다음 80℃ 에서 20 분 동안 가열하였다.

<97> 가변-속도 교반 모터, 시약을 도입하기 위한 주입구, 산소를 씻어내기 위한 비활성 기체, 예를 들어 질소의 도입을 위한 블리드 라인, 및 측정 프로브 (예를 들어, 온도 측정용), 환류로의 증발 응축 시스템 및 그 안의 열-교환 유동물을 순환시켜 반응기의 내용물을 가열/냉각하기 위한 재킷이 장착된 250 mL 반응기 내에, 상기 제조된 수용액을 도입하였다. 그 다음 상기 용액을 70℃ 로 가열하고, 300 rpm 에서 교반하면서 45 분 동안 질소로 살포하여 탈기하였다.

<98> 개별적으로, 45.5 g 의 스티렌을 45 분 동안 질소로 살포하여 탈기한 다음, 4 시간에 걸쳐 연동식 펌프를 사용하여 반응기로 연속적으로 첨가하였다. 스티렌의 첨가를 시작할 때, 0.09 g (0.075 g) 의 칼륨 퍼슬페이트 K₂S₂O₈ ([K₂S₂O₈]_{aq} = 0.006 mol.L⁻¹) 를 첨가하였다. 중합에 대한 제로 시간은 반응기에 개시제 용액을 첨가하는 것에 해당하였다.

<99> 300 rpm 에서 교반하면서 70℃ 에서 스티렌의 첨가 4 시간 동안 중합을 수행한 다음, 추가량의 개시제를 첨가하면서 동일한 조건 하에서 1 시간 동안 계속하였다. 반응 종료시에 샘플을 취한 다음, 반응을 중지시키기 위해 얼음 배쓰에서 냉각하였다. 상기 샘플을 동적 광산란 (DLS) 에 의해 분석하고 중량측정에 의해 전환을 측정하였다.

<100> 다양한 예는 하기 표에 대조되고, 하기와 같다:

<101> · Z, 라텍스의 평균 입자 직경 (nm) 은 동적 광산란 (DLS) 으로 측정된다

중합체	중량 % 중합체 /St	Z(nm) (DLS)	라텍스의 가시적 관찰
8	3	155	안정
J683	3	nd	불안정
J682	3	nd	불안정
J683	25	220	안정

nd 는 측정되지 않음을 의미함

<102>

"중합체 8" 예는 본 발명에 따른다.

<103>

<104> **실시예 4: 부틸 아크릴레이트 유화 중합에서 계면활성제로서의, 조성 구배를 갖는 스티렌/아크릴산 공중합체의 용도**

<105> 하기 실시예는 단량체의 연속 첨가를 통해, 70°C 에서 25% 고체를 함유하고, 단독 에멀션 계면활성제로서 5중량 % 내지 20중량% 의 스티렌/아크릴산 공중합체를 사용하는 부틸 아크릴레이트 라텍스의 합성을 기재한다.

<106>

먼저, 용액은 하기로 구성되어 제조되었다:

<107>

· 45 내지 100 g 범위의 양의 물,

<108>

· 0.12g 의 NaHCO_3 ($[\text{NaHCO}_3]_{\text{aq}} = 0.012 \text{ mol.L}^{-1}$)

<109>

· 적합한 양의 실시예 1 에 따라 제조된 바와 같은 조성 구배를 갖는 스티렌/아크릴산 공중합체,

<110>

· 노르말 농도 1N 의 수산화나트륨 용액, 이것의 양은 공중합체의 모든 산 작용을 중화하도록, 사용되는 공중합체의 작용에 따라 조정하였다. 공중합체 g 당 산 작용 수는 노르말 농도 0.1N 의 수산화나트륨 용액으로 검정하여 미리 결정하였다.

<111>

상기 용액을 70°C 에서 20 분 동안 가열한 다음, 노르말 농도 0.1N 의 수산화나트륨 용액을 첨가하여 pH 를 10 으로 조정하였다.

<112>

가변-속도 교반 모터, 시약을 도입하기 위한 주입구, 산소를 씻어내기 위한 비활성 기체, 예를 들어 질소의 도입을 위한 블리드 라인, 및 측정 프로브 (예를 들어, 온도 측정용), 환류로의 증발 응축 시스템 및 그 안의 열-교환 유동물을 순환시켜 반응기의 내용물을 가열/냉각하기 위한 재킷이 장착된 250 mL 반응기 내에, 상기 제조된 수용액을 도입하였다. 그 다음 상기 용액을 70°C 로 가열하고, 300 rpm 에서 교반하면서 45 분 동안 질소로 살포하여 탈기하였다.

<113>

개별적으로, 40 g 의 부틸 아크릴레이트를 45 분 동안 질소로 살포하여 탈기한 다음, 4 시간에 걸쳐 연동식 펌프를 사용하여 반응기로 연속적으로 첨가하였다. 단량체의 첨가를 시작할 때, 0.18 g 의 칼륨 퍼슬페이트 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]_{\text{aq}} = 0.006 \text{ mol.L}^{-1}$) 를 첨가하였다. 중합에 대한 제로 시간은 반응기에 개시제 용액을 첨가하는 것에 해당하였다.

<114>

300 rpm 에서 교반하면서 70°C 에서 단량체의 첨가 4 시간 동안 중합을 수행한 다음, 추가 량의 개시제를 첨가하면서 동일한 조건 하에서 1 시간 동안 계속하였다. 반응 종료시에 샘플을 취한 다음, 반응을 중지시키기 위해 얼음 배스에서 냉각하였다. 상기 샘플을 동적 광산란 (DLS) 에 의해 분석하고 중량측정에 의해 전환을 측정하였다.

<115>

다양한 예는 하기 표에서 제시되고, 하기와 같다:

<116>

· Mn 및 F_{AA} 는, 각각, 공중합체의 수-평균 몰 질량 (g/몰) 및 공중합체 중의 아크릴산의 전체 몰 조성이다,

<117> · Z, 라텍스의 평균 입자 직경 (nm) 은 동적 광산란 (DLS) 으로 측정된다,

중합체	Mn (g. 몰 ⁻¹)	FAA	중량 % 중합체 8	Z(nm) (DLS)	라텍스의 가시적 관찰
8	6500	0.67	20	125	안정
8	6500	0.67	15	125	안정
8	6500	0.67	10	135	안정
8	6500	0.67	7.5	135	안정
8	6500	0.67	5	130	안정

<118>

<119> 실시예 5: 메틸 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트 혼합물 (35/65중량%) 의 유화 중합에서 계면활성제로서의, 조성 구배를 갖는 스티렌-아크릴산 공중합체의 용도

<120> 하기 실시예는 단량체의 연속 첨가를 통해, 70℃ 에서 45% 고체를 함유하고, 단독 에멀션 계면활성제로서 3중량 % 의 조성 구배를 갖는 스티렌/아크릴산 공중합체를 사용하는 메틸 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트 라텍스의 합성을 기재한다.

<121> 먼저, 용액은 하기로 구성되어 제조되었다:

<122> · 44 g 의 물,

<123> · 0.055 g 의 NaHCO₃ ([NaHCO₃]_{aq} = 0.012 mol.L⁻¹)

<124> · 1.37 g 의 실시예 1 에 따라 제조된 바와 같은 조성 구배를 갖는 스티렌/아크릴산 공중합체,

<125> · 노르말 농도 1N 의 수산화나트륨 용액, 이것의 양은 공중합체의 모든 산 작용을 중화하도록, 사용되는 공중합체의 작용에 따라 조정하였다. 공중합체 g 당 산 작용 수는 노르말 농도 0.1N 의 수산화나트륨 용액으로 검정하여 미리 결정하였다.

<126> 상기 용액을 70℃ 에서 20 분 동안 가열한 다음, 노르말 농도 0.1N 의 수산화나트륨 용액을 첨가하여 pH 를 10 으로 조정하였다.

<127> 가변-속도 교반 모터, 시약을 도입하기 위한 주입구, 산소를 씻어내기 위한 비활성 기체, 예를 들어 질소의 도입을 위한 블리드 라인, 및 측정 프로브 (예를 들어, 온도 측정용), 환류로의 증발 응축 시스템 및 그 안의 열-교환 유동물을 순환시켜 반응기의 내용물을 가열/냉각하기 위한 재킷이 장착된 250 mL 반응기 내에, 상기 제조된 수용액을 도입하였다. 그 다음 상기 용액을 70℃ 로 가열하고, 300 rpm 에서 교반하면서 45 분 동안 질소로 살포하여 탈기하였다.

<128> 개별적으로, 16 g 의 메틸 메타크릴레이트 및 30 g 의 부틸 아크릴레이트의 혼합물을 45 분 동안 질소로 살포하여 탈기한 다음, 4 시간에 걸쳐 연동식 펌프를 사용하여 반응기로 연속적으로 첨가하였다. 단량체의 첨가를 시작할 때, 0.06 g 의 칼륨 퍼슬페이트 K₂S₂O₈ ([K₂S₂O₈]_{aq} = 0.006 mol.L⁻¹) 를 첨가하였다. 중합에 대한 제로 시간은 반응기에 개시제 용액을 첨가하는 것에 해당하였다.

<129> 300 rpm 에서 교반하면서 70℃ 에서 단량체의 첨가 4 시간 동안 중합을 수행한 다음, 추가량의 개시제를 첨가하면서 동일한 조건 하에서 1 시간 동안 계속하였다. 반응 종료시에 샘플을 취한 다음, 반응을 중지시키기 위해 얼음 배쓰에서 냉각하였다. 상기 샘플을 동적 광산란 (DLS) 에 의해 분석하고 중량측정에 의해 전환을 측정하였다.

<130> 다양한 예는 하기 표에서 제시되고, 하기와 같다:

<131> · Mn 및 F_{AA} 는, 각각, 공중합체의 수-평균 몰 질량 (g/몰) 및 공중합체 중의 아크릴산의 전체 몰 조성이다,

<132> · Z, 라텍스의 평균 입자 직경 (nm) 은 동적 광산란 (DLS) 으로 측정된다,

중합체	Mn (g. 몰 ⁻¹)	FAA	Z(nm) (DLS)	라텍스의 가시적 관찰
8	6500	0.67	200	안정

<133>

<134> 실시예 6 - 실시예 5 와의 비교예

<135> 메틸 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트 혼합물 (35/65중량%) 의 유화 중합에서 계면활성제로서의, 스티렌/아크릴산 랜덤 공중합체의 용도

<136> 본 실시예는 단량체의 연속 첨가를 통해, 70℃ 에서 45% 고체를 함유하는 메틸 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트 혼합물의 라텍스의 합성에서 스티렌/아크릴산 랜덤 공중합체 (실시예 3 에서 기재된 바와 같은 J682 및 J683) 의, 단독 계면활성제로서의 용도를 기재한다.

<137> 단량체에 대해 3중량% (25중량%) 공중합체를 사용하는 경우에, 한편, 용액은 하기로 구성되어 제조되었다:

<138> · 50 g (10 g) 의 물,

<139> · 0.055 g (0.045 g) 의 NaHCO₃ ([NaHCO₃]_{aq} = 0.012 mol.L⁻¹)

<140> · 1.37 g (11.4 g) 의 스티렌/아크릴산 공중합체,

<141> · 노르말 농도 1N 의 수산화나트륨 용액, 이것의 양은 공중합체의 모든 산 작용을 중화하도록, 사용되는 공중합체의 작용에 따라 조정하였다. 공중합체 g 당 산 작용 수는 노르말 농도 0.1N 의 수산화나트륨 용액으로 검정하여 미리 결정하였다.

<142> 상기 용액을 70℃ 에서 20 분 동안 가열한 다음, 노르말 농도 0.1N 의 수산화나트륨 용액을 첨가하여 pH 를 10 으로 조정하였다. 그 다음 상기 용액을 70℃ 에서 추가 30 분 동안, 그 다음 80℃ 에서 20 분 동안 가열하였다.

<143> 가변-속도 교반 모터, 시약을 도입하기 위한 주입구, 산소를 씻어내기 위한 비활성 기체, 예를 들어 질소의 도입을 위한 블리드 라인, 및 측정 프로브 (예를 들어, 온도 측정용), 환류로의 증발 응축 시스템 및 그 안의 열-교환 유동물을 순환시켜 반응기의 내용물을 가열/냉각하기 위한 재킷이 장착된 250 mL 반응기 내에, 상기 제조된 수용액을 도입하였다. 그 다음 상기 용액을 70℃ 로 가열하고, 300 rpm 에서 교반하면서 45 분 동안 질소로 살포하여 탈기하였다.

<144> 개별적으로, 16 g 의 메틸 메타크릴레이트 및 30 g 의 부틸 아크릴레이트의 혼합물을 45 분 동안 질소로 살포하여 탈기한 다음, 4 시간에 걸쳐 연동식 펌프를 사용하여 반응기로 연속적으로 첨가하였다. 단량체의 첨가를 시작할 때, 0.09 g (0.075 g) 의 칼륨 퍼설페이트 K₂S₂O₈ ([K₂S₂O₈]_{aq} = 0.006 mol.L⁻¹) 를 첨가하였다. 중합에 대한 제로 시간은 반응기에 개시제 용액을 첨가하는 것에 해당하였다.

<145> 300 rpm 에서 교반하면서 70℃ 에서 단량체의 첨가 4 시간 동안 중합을 수행한 다음, 추가 량의 개시제를 첨가하면서 동일한 조건 하에서 1 시간 동안 계속하였다. 반응 종료시에 샘플을 취한 다음, 반응을 중지시키기 위해 얼음 배스에서 냉각하였다. 상기 샘플을 동적 광산란 (DLS) 에 의해 분석하고 중량측정에 의해 전환을 측정하였다.

<146> 다양한 예는 하기 표에 대조되고, 하기와 같다:

<147> · Z, 라텍스의 평균 입자 직경 (nm) 은 동적 광산란 (DLS) 으로 측정되었다

중합체	중량 % 중합체 / 단량체	Z(nm) (DLS)	라텍스의 가시적 관찰
8	3	200	안정
J683	3	nd	불안정
J682	3	nd	불안정
J683	25	nd	불안정

nd 는 측정되지 않음을 의미함

<148>