



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년07월29일

(11) 등록번호 10-2427467

(24) 등록일자 2022년07월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 8/30 (2006.01) C08F 12/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08F 8/30 (2013.01)
C08F 12/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7005471

(22) 출원일자(국제) 2015년08월12일

심사청구일자 2020년06월19일

(85) 번역문제출일자 2017년02월27일

(65) 공개번호 10-2017-0042616

(43) 공개일자 2017년04월19일

(86) 국제출원번호 PCT/US2015/044766

(87) 국제공개번호 WO 2016/025550

국제공개일자 2016년02월18일

(30) 우선권주장

62/037,337 2014년08월14일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US20100255062 A1*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 한정석

(54) 발명의 명칭 방출가능 가스를 갖는 폴리머

(57) 요약

하기의 단계들을 포함하는 폴리머를 형성하는 방법이 제공된다: (a) (i) 1종 이상의 비닐 모노머, (ii) 1종 이상의 pH-민감성 억제 시스템, (iii) 1종 이상의 개시제, 및 (iv) 물을 포함하는 반응 혼합물을 제공하는 단계; (b) 상기 비닐 모노머의 자유 라디칼 중합이 한 위치에서 일어나도록 상기 반응 혼합물에서 조건을 확립하는 단계, 및 (c) 단계 (a) 및 (b) 후 그리고 상기 자유 라디칼 중합의 완료 전에, 상기 자유 라디칼의 중합의 위치에서 상기 반응 혼합물의 pH를 변화시켜 상기 자유 라디칼 중합의 생성 속도를 증가시키는 단계.

(56) 선행기술조사문헌

US20140056957 A1

US20070196327 A1

JP2009518516 A

JP2010537008 A

W02007053578 A2

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

폴리머성 입자 및 방출가능 일산화질소를 포함하는 폴리머성 조성물로서,

상기 폴리머성 입자는 폴리머를 포함하고,

상기 방출가능 일산화질소는 상기 폴리머와 혼합되거나, 또는 상기 폴리머에 공유 결합된 -NO 그룹의 형태이며,

상기 폴리머성 입자는 0.05 mm 내지 1.5 mm의 용적-평균 입자 크기를 갖고,

상기 폴리머가,

(i) 스티렌 및 디비닐 벤젠의 중합 단위들로 구성되고, 코폴리머에 공유 결합된 -NO 그룹을 임의로 포함하는 코폴리머들; 및

(ii) 스티렌 및 디비닐 벤젠의 중합 단위들로 구성되고, 설폰산 그룹, 카복실 그룹, 3차 아민 그룹, 및 4차 아민 그룹으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 이온 교환 기를 부착시키기 위한 하나 이상의 화학 반응을 거친 것이며, 코폴리머에 공유 결합된 -NO 그룹을 임의로 포함하는 코폴리머들인 이온 교환 수지들;로 이루어진 군에서 선택되는,

폴리머성 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 방출가능 일산화질소가 상기 폴리머와 혼합되는, 폴리머성 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 폴리머가, 스티렌 및 디비닐 벤젠의 중합 단위들로 구성되고, 설폰산 그룹, 카복실 그룹, 3차 아민 그룹, 및 4차 아민 그룹으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 이온 교환 기를 부착시키기 위한 하나 이상의 화학 반응을 거친 코폴리머들로 이루어진 군에서 선택되는, 폴리머성 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

수성 매질에서 수행되는 자유 라디칼 중합 공정은 개시제 및 모노머에 추가하여 다양한 첨가제 중 1종 이상의 존재에서 종종 수행된다. 예를 들면, 때때로 억제제는 존재하여, 예를 들면 원하는 중합 반응(들)에 유리한 어떤 요망되지 않는 중합 반응을 방지한다. 예를 들면, 현탁 중합이 필요한 경우, 억제제가 유해 중합의 중정을 억제하기 위해 존재할 수 있다. 하나의 통상적으로 사용된 억제제는 디크로메이트 염이다. 디크로메이트 염이 바람직하지 않는 것은, 다양한 크로뮴 화합물의 독성 때문이다. 또 다른 예에 대해, 8 내지 12의 첫 번째 pKa를 갖는 산은, 예를 들면 8 내지 12의 pH에서 수성 매질을 완충하기 위해 때때로 사용된다. 8 내지 12의 첫 번째 pKa를 갖는 하나의 통상적으로 사용된 유기 산은 붕산이다. 붕산이 요망되지 않는 것은, 다양한 붕소 화합물의 독성 때문이다. 제3 예에 대해, 젤라틴은, 예를 들면 분산 안정제로서 때때로 사용된다. 젤라틴이 때때로 요망되지 않는 것은, 동물로부터 유래되기 때문이고, 때때로 동물성 제품의 사용을 피하는 것이 바람직하다. 이들 첨가제 중 1종 이상 없이 수성 매질에서 자유 라디칼 중합을 수행하려는 시도는 하나 이상의 어려움을 야기했다. 예를 들면, 그와 같은 시도 중 일부는 중합 공정이 완료되지 못하거나 바람직하게 않게 오랜 시간이 걸려 중합 공정을 야기했다.

[0002]

US 6,737,488은 중합성 비닐 모노머를 일산화질소 및 적어도 1종의 개시제와 반응시켜 자유 라디칼 중간 생성물을 제조하는 단계, 및 (ii) 중간 생성물을 임의로 1종 이상의 추가의 모노머 및/또는 자유 라디칼 개시제와 함께 중합하는 단계를 포함하는 폴리머의 생산 공정을 기재하고 있다.

[0003]

상기에서 기재된 요망되지 않는 첨가제의 일부 또는 전부 없이 적절하게 조작할 수 있는 중합 공정을 제공하는 것이 바람직하다. 또한 하기 특징 중 하나 또는 둘 모두를 갖는 중합 공정이 바람직하다: 중합 공정은 바람직하

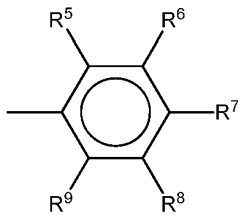
게는 단시간에 완료되고, 중합 공정은 허용가능한 품질의 이온교환수지로 전환될 수 있는 폴리머를 얻는다.

- [0004] 하기는 본 발명의 서술이다.
- [0005] 본 발명의 제1 측면은 하기의 단계들을 포함하는 폴리머의 형성 방법이다:
- [0006] (a) 하기를 포함하는 반응 혼합물을 제공하는 단계:
- [0007] (i) 1종 이상의 비닐 모노머
- [0008] (ii) 1종 이상의 pH-민감성 억제 시스템
- [0009] (iii) 1종 이상의 개시제
- [0010] (iv) 물
- [0011] (b) 상기 비닐 모노머의 자유 라디칼 중합이 한 위치에서 일어나도록 상기 반응 혼합물에서 조건을 확립하는 단계, 및
- [0012] (c) 단계 (a) 및 (b) 후 그리고 상기 자유 라디칼 중합의 완료 전에, 상기 자유 라디칼의 중합의 위치에서 상기 반응 혼합물의 pH를 변화시켜 상기 자유 라디칼 중합의 생성 속도를 증가시키는 단계.
- [0013] 본 발명의 제2 측면은 하기의 단계들을 포함하는 폴리머의 형성 방법이다:
- [0014] (a) 하기를 포함하는 반응 혼합물을 제공하는 단계로서:
- [0015] (i) 모노머 위치에 있는 1종 이상의 비닐 모노머,
- [0016] (ii) 1종 이상의 pH-민감성 억제 시스템,
- [0017] (iii) 1종 이상의 개시제
- [0018] (iv) 물
- [0019] 상기 반응 혼합물 중 임의의 버퍼의 양은 상기 반응 혼합물의 중량을 기준으로 0 내지 0.1중량 %이고,
- [0020] 상기 반응 혼합물은, 상기 pH-민감성 억제 시스템이 저-생성 속도 방식인 pH 값을 갖는 단계;
- [0021] (b) 단계 (a) 후에, 상기 비닐 모노머의 라디칼 중합이 일어나도록 상기 반응 혼합물에서 조건을 확립하는 단계.
- [0022] 본 발명의 제3 측면은 폴리머성 입자 및 방출가능 일산화질소를 포함하는 폴리머성 조성물을 포함하는 폴리머성 조성물이고, 상기 폴리머성 입자는 0.05 mm 내지 1.5 mm의 용적-평균 입자 크기를 갖는다.
- [0023] 하기는 발명의 상세한 설명이다.
- [0024] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 하기 용어들은, 맥락이 명확히 다르게 나타내지 않으면, 지정된 정의를 갖는다.
- [0025] 본 명세서에서 사용된 바와 같은 "폴리머"는, 더 작은 화학 반복 단위체의 반응 생성물로 만들어진 비교적 큰 분자이다. 폴리머는 선형, 분지형, 성상으로 형상화된, 고리모양, 하이퍼분지형, 가교결합된 구조, 또는 이들의 조합을 가질 수 있고; 폴리머는 단일 유형의 반복 단위체 ("호모폴리머")를 가질 수 있거나, 또는 1개 초과 유형의 반복 단위체 ("코폴리머")를 가질 수 있다. 코폴리머는 무작위로, 순서대로, 블록으로, 다른 배열로, 또는 임의의 혼합물 또는 이들의 조합물에서 배열된 다양한 유형의 반복 단위체를 가질 수 있다.
- [0026] 폴리머의 반복 단위체를 형성하기 위해 서로 반응할 수 있는 분자는 본 명세서에서 "모노머"로서 공지된다. 그렇게 형성된 반복 단위체는 모노머의 "중합 단위"로서 공지된다.

- [0027] 비닐 모노머는 구조
$$\begin{array}{c} \text{R}^2 \quad \text{R}^3 \\ | \quad | \\ \text{R}^1 - \text{C} = \text{C} - \text{R}^4 \end{array}$$
를 가지며, 여기서 각각의 R^1 , R^2 , R^3 , 및 R^4 는, 독립적으로, 수소, 할로젠, 지방족 그룹 (예컨대, 예를 들면, 알킬 그룹), 치환된 지방족 그룹, 아릴 그룹, 치환된 아릴 그룹, 또 다른 치환된 또는 비치환된 유기 그룹, 또는 이들의 임의의 조합이다. 비닐 모노머는 자유 라디칼 중합되어 폴리머를 형성할 수 있다. 일부 비닐 모노머는 R^1 , R^2 , R^3 , 및 R^4 중 1종 이상에 편입된 1종 이상의 중합성 탄소-탄소 이

중 결합을 갖는다; 그와 같은 비닐 모노머는 다작용성 비닐 모노머로서 본 명세서에서 공지된다. 정확하게 1개의 중합성 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 비닐 모노머는 일작용성 비닐 모노머로서 본 명세서에서 공지되어 있다.

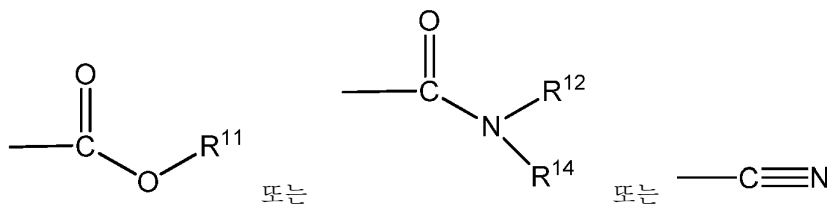
[0028] 각각의 R^1 , R^2 , 및 R^3 이 수소인 스티렌성 모노머는 비닐 모노머는 하기의 구조를 갖는다:



[0029]

[0030] 여기서 각각의 R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , 및 R^9 는, 독립적으로, 수소, 할로젠, 지방족 그룹 (예컨대, 예를 들면, 알킬 그룹 또는 비닐 그룹), 치환된 지방족 그룹, 아릴 그룹, 치환된 아릴 그룹, 또 다른 치환된 또는 비치환된 유기 그룹, 또는 이들의 임의의 조합이다.

[0031] 아크릴 모노머는, 각각의 R^1 및 R^2 가 수소이고; R^3 은 수소 또는 메틸이며; 그리고 R^4 는 하기 구조 중 하나를 갖는 비닐 모노머이다:



[0032]

[0033] 여기서 각각의 R^{11} , R^{12} , 및 R^{14} 는, 독립적으로, 수소, C_1 내지 C_{14} 알킬 그룹, 또는 치환된 C_1 내지 C_{14} 알킬 그룹이다.

[0034] 1종 이상의 폴리머를 형성하기 위한 모노머 사이의 반응은 본 명세서에서 일명 중합 공정이다. 중합 공정이 일어나는 용기에서 미반응된 모노머의 양이 미반응된 모노머의 질량 및 중합 공정에서 만들어진 폴리머의 질량의 합을 기준으로 5 질량 % 이하일 때 중합 공정이 완료된 것이라고 한다.

[0035] 중합 본 명세서에서 "위치"에서 일어나는 것이라고 한다 중합의 위치는 중합의 유형에 달려 있다. 위치는, 모노머가 반응하여 폴리머를 형성하는 특정 영역을 의미한다. 예를 들면, 벌크 중합에서, 중합의 위치는 모노머 전체에 걸쳐 있다. 현탁 중합에서, 중합의 위치는 액체 매질에서 현탁된 모노머-함유 액적 내에 또는 그 표면이다. 유화 중합에서, 중합의 위치는 표면활성제 교질입자 내 또는 그 위 또는 성장하는 폴리머 입자 내 또는 그 위이다. 용액 중합에서, 중합의 위치는 용액 전체에 걸쳐 있다.

[0036] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 억제제는 자유 라디칼과 상호작용하여 자유 라디칼 중합에 민감하지 않는 모이어티 (본 명세서에서 "데드-엔드(dead-end)" 모이어티)를 만드는 분자이다. 억제제는 자유 라디칼과 상호작용하여 데드-엔드 모이어티를 직접적으로 형성할 수 있거나, 또는 억제제는 1종 이상의 중간체를 먼저 형성할 수 있고, 및 중간체는 라디칼과 상호작용하여 데드-엔드 모이어티를 형성할 수 있다. 억제제가 먼저 중간체를 형성하는 사례에서, 중간체의 형성은 억제제와 자유 라디칼 사이의 반응을 통해서 일어날 수 있다.

[0037] pH-민감성 억제 시스템은 pH의 변화로 인해 중합의 위치에서 억제제를 생성하는 그것의 경향의 변화를 나타내는 조성물이다.

[0038] 몇 개의 유형의 pH-민감성 억제 시스템이 있다. 예를 들면, 하나의 유형의 pH-민감성 억제 시스템 (본 명세서에서 "유형 I")에서, 억제제는 비-억제제 중 (본 명세서에서 "억제제 전구체"라 칭함)의 화학 반응에 의해 형성된다. 억제제는 억제제 전구체와 화학 평형에 있고; 그리고 억제제를 농도를 더 높거나 낮게 이동시키는 평형의 경향은 pH에 달려 있다. 예를 들면, 유형 I 억제 시스템이 사용될 때, 억제제 전구체 및 억제제 둘 모두는 중합과 동일한 위치에 있고; 그 다음, pH가 변화되면, 억제제 전구체와 억제제 사이의 평형이 이동됨에 따라, 중합의 위치에서 억제제를 생성하는 pH-민감성 억제 시스템의 경향 또는 이동한다.

[0039] 유형 I pH-민감성 억제 시스템이 사용될 때, 억제 시스템의 "양"은, 억제제 전구체와 억제제 사이의 화학 평형

이 완전하게 억제제 전구체로 유도되면 존재하는 억제제 전구체의 양으로 본 명세서에서 취해진다. 억제 시스템의 양을 특성화하는 본 방법은, 억제제 전구체가 반응 혼합물에 직접적으로 부가되고, 억제제는 그렇지 않은 구현에서 특히 편리하고, 그 다음 반응 혼합물에 존재하는 억제제만이 억제제 전구체의 화학 반응에 의해 생산된 억제제이다.

- [0040] 또 다른 유형의 pH-민감성 억제 시스템 (본 명세서에서 "유형 II")는, 제1 조성물의 도메인이 제2 조성물의 연속 매질에서 분산되는 불균질 혼합물에서 존재할 때, 그리고, 중합의 위치가 다른 것에서보다 2종의 조성물 중 하나에 존재할 때 중요하다. 유형 II 억제 시스템은, 예를 들면, 제1 조성물 대 제2 조성물 중 억제제의 상대 농도가 pH에 의해 결정되도록 선택되는 억제제를 함유할 수 있다. 예를 들면, 중합의 위치가 제1 조성물 내에 있었다면, 그 다음 pH가 이동됨에 따라, 평형이 또한 이동되어, 따라서 제1 조성물에서 상이한 속도로 억제제를 생성한다.
- [0041] 유형 II pH-민감성 억제 시스템이 사용될 때, 억제 시스템의 "양"은 억제제의 양인 것으로 본 명세서에서 취해진다.
- [0042] pH-민감성 억제 시스템은 가능하게는 유형 I 및 유형 II 모두일 수 있다. 예를 들면, 불균질 혼합물에서, 반응하여 억제제를 형성한 억제제 전구체가 존재할 수 있고; 및 평형은 억제제 전구체와, pH의 변화에 의해 변경되었던 억제제 사이에 확립되었고; 그리고 억제제는, 일단 형성되면, pH에 의존하는 비로 불균질 혼합물에서 상이한 조성물들 사이에서 분할되었다. pH-민감성 억제 시스템이 유형 I 및 유형 II 둘 모두일 때, pH 민감성 억제 시스템의 "양"은 유형 I pH 민감성 억제 시스템과 동일한 방식으로 특성화된다.
- [0043] 임의의 pH-민감성 억제 시스템에 대해, 억제 시스템은 중합의 위치에서 억제제를 빠르게 생산하기 위해 상대적으로 강한 경향을 가지며, pH 값이 PHFAST로서 본 명세서에서 표지되는 pH 값을 발견할 수 있다., pH-민감성 억제 시스템에 의존하는 pH 값 PHFAST는 상대적으로 높은 pH 값 또는 상대적으로 낮은 pH 값일 수 있다. 유사하게, 억제 시스템은 중합의 위치에서 억제제를 빠르게 생산하기 위해 상대적으로 약한 경향을 가지며, pH 값은 PHSLOW로서 본 명세서에서 표지되는 pH 값을 발견할 수 있다. 일부 pH-민감성 억제 시스템에서, PHSLOW는 PHFAST보다 더 낮은 pH 값일 것이다. 다른 pH-민감성 억제 시스템에서, PHSLOW는 PHFAST보다 더 높은 pH 값일 것이다. 모든 경우에, PHSLOW와 PHFAST 사이의 차이는 1 pH 단위 이상이다.
- [0044] 반응 혼합물은, 반응 혼합물의 pH가, PHSLOW가 PHX와 PHFAST 사이에 있도록 선택되는 pHX 값을 가질 때 저-생성 속도 방식이라 한다. PHSLOW < PHFAST인 pH-민감성 억제 시스템이 사용될 때, 반응 혼합물은 저-생성 속도 방식이고, 이때,
- [0045] $PHX < PHSLOW < PHFAST$
- [0046] 대안적으로, PHFAST < PHSLOW인 pH-민감성 억제 시스템이 사용될 때, 반응 혼합물은 저-생성 속도 방식이고, 이때,
- [0047] $PHFAST < PHSLOW < PHX$.
- [0048] 반응 혼합물이 저-생성 속도 방식일 때, 중합의 위치에서 억제제를 생산하는 pH-민감성 억제 시스템의 경향은, pH 값이 PHSLOW일 때의 경향 이하이다.
- [0049] 유사하게, 반응 혼합물은, 반응 혼합물의 pH가, PHFAST가 PHY와 PHSLOW 사이에 있도록 선택되는 PHY 값을 가질 때, 고-생성-속도 방식이라 한다. PHSLOW < PHFAST인 pH-민감성 억제 시스템이 사용될 때, 반응 혼합물은 고-생성-속도 방식이고, 이때
- [0050] $PHSLOW < PHFAST < PHY$
- [0051] 대안적으로, PHFAST < PHSLOW인 pH-민감성 억제 시스템이 사용될 때, 반응 혼합물은 고-생성-속도 방식이고, 이때,
- [0052] $PHY < PHFAST < PHSLOW$
- [0053] 반응 혼합물 고-생성-속도 방식일 때, 중합의 위치에서 억제제를 생산하는 pH-민감성 억제 시스템의 경향은, pH 값이 PHFAST일 때의 경향 이상이다.
- [0054] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 개시제는, 주위 조건에서 안정하지만, 어떤 조건 하에서 자유 라디칼을 보유하는 1종 이상의 단편을 생산할 수 있고, 단편이 모노머와 상호작용하여 자유 라디칼 중합 공정을 개시할 수 있

는 분자이다. 자유 라디칼을 보유하는 단편의 생산을 야기하는 조건은, 예를 들면, 고온, 산화-환원 반응의 참여, 자외선 및/또는 이온화 방사선에 대한 노출, 또는 이들의 조합을 포함한다.

- [0055] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 이온 교환은, 용액 중 이온이 고체 수지 (이온교환수지)에 부착되고, 이온들이 이온교환수지에 의해 방출되는 동일한 유형의 전하의 이온으로 교환되는 공정이다. 수지 상에 위치한 작용기는 교환될 이온에 대한 반대 전하를 가지며, 상기 작용기는 이온 교환 그룹으로서 공지되어 있다.
- [0056] 화합물은, 5 그램 이상의 화합물이 25 °C에서 100 mL의 물에서 안정한 용액을 형성하는 경우 본 명세서에서 수용성이라 한다. 일부 수용성 폴리머의 경우에, 물은 폴리머가 용해되도록 하기 위해 25 °C 초과로 가열될 필요가 있지만, 25 °C로 냉각한 후, 용액은 25 °C에서 유지될 때 안정하다.
- [0057] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 기재 화합물은, 상기 화합물의 콘주게이트 산을 형성하기 위해 양성자를 수용하는 능력을 갖는 화합물이며, 상기 화합물의 콘주게이트 산은 9 이상의 pKa를 갖는다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 산 화합물은 양성자를 방출하는 능력을 갖는 화합물이고, 상기 화합물은 5 이하의 pKa를 갖는다. 버퍼는 (i) 상기 화합물의 콘주게이트 산을 형성하기 위해 양성자를 수용하는 능력을 갖는 화합물로서, 상기 화합물의 콘주게이트 산은 9 미만의 pKa를 갖는 화합물, 또는 (ii) 양성자를 방출하는 능력을 가지며, 상기 화합물은 5 초과와 pKa를 갖는 화합물이다.
- [0058] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "주위 조건"은 25 °C의 온도 및 1 기압의 압력을 의미한다.
- [0059] 비가 X:1 이상으로 언급될 때, 비는 Y:1인 것을 의미하고, 여기서 Y는 X 이상이다. 예를 들면, 비가 3:1 이상으로 언급되면, 상기 비는 3:1 또는 5:1 또는 100:1일 수 있지만, 2:1일 수가 없다. 유사하게, 비가 W:1 이하인 것으로 언급될 때, 상기 비는 Z:1인 것을 의미하고, 여기서 Z는 W 이하이다. 예를 들면, 비가 15:1 이하인 것으로 언급되면, 상기 비는 15:1 또는 10:1 또는 0.1:1일 수 있지만 20:1일 리가 없다.
- [0060] 본 발명의 방법은 1종 이상의 비닐 모노머, 1종 이상의 억제제, 1종 이상의 개시제, 및 물을 함유하는 반응 혼합물을 수반한다.
- [0061] 바람직하게는, 반응 혼합물의 형성으로부터 중합 반응의 완료까지, 반응 혼합물은 pH 2.0 내지 12.0을 갖는다.
- [0062] 바람직하게는, 물의 양은, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 25% 이상; 더 바람직하게는 50% 이상; 더 바람직하게는 55% 이상이다.
- [0063] 바람직한 비닐 모노머는 스티렌성 모노머, 아크릴 모노머, 및 이들의 혼합물이다. 바람직하게는, 사용된 모든 모노머는 스티렌성 모노머, 아크릴 모노머, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 더 바람직하게는, 사용된 모든 모노머는 스티렌성 모노머로부터 선택된다. 바람직하게는, 비닐 모노머는 1종 이상의 일작용성 비닐 모노머를 포함한다. 바람직한 일작용성 비닐 모노머는 아크릴 및 스티렌성 일작용성 모노머이고; 더 바람직한 것은 일작용성 스티렌성 모노머이고; 더 바람직한 것은 스티렌이다. 바람직하게는, 비닐 모노머는 1종 이상의 다작용성 비닐 모노머를 포함한다. 바람직한 다작용성 비닐 모노머는 다작용성 스티렌성 모노머이고; 더 바람직한 것은 디비닐 벤젠이다. 바람직하게는, 비닐 클로라이드의 양은, 모든 모노머의 총 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 0 내지 0.1%, 더 바람직하게는 0 내지 0.01%; 더 바람직하게는 0%이다.
- [0064] 바람직하게는, 일작용성 비닐 모노머의 양은, 모든 모노머의 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 50% 이상; 더 바람직하게는 60% 이상; 더 바람직하게는 70% 이상; 더 바람직하게는 80% 이상이다. 바람직하게는, 일작용성 비닐 모노머의 양은, 모든 모노머의 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 100% 이하; 더 바람직하게는 98% 이하; 더 바람직하게는 96% 이하이다.
- [0065] 바람직하게는, 다작용성 비닐 모노머의 양은, 모든 모노머의 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 1% 이상; 더 바람직하게는 2% 이상; 더 바람직하게는 3% 이상; 더 바람직하게는 4% 이상이다. 바람직하게는, 다작용성 비닐 모노머의 양은, 모든 모노머의 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 55% 이하; 더 바람직하게는 40% 이하; 더 바람직하게는 30% 이하; 더 바람직하게는 20% 이하이다.
- [0066] 바람직하게는, 모노머의 총량은, 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 5% 이상; 더 바람직하게는 10% 이상; 더 바람직하게는 15% 이상이다. 바람직하게는, 모노머의 총량은, 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 55% 이하; 더 바람직하게는 35% 이하; 더 바람직하게는 30% 이하이다.
- [0067] 반응 혼합물은 1종 이상의 pH-민감성 억제 시스템을 함유한다. 본 명세서의 억제제 시스템이 화합물을 "수반하는 것"이라고 언급할 때, 상기 화합물은 억제제 전구체 또는 억제제 또는 억제제 전구체의 억제제로의 전환에

참여하는 중간체일 수 있다. 바람직한 억제 시스템은 페놀, 페놀의 유도체, 산소 방출기, 금속-함유 화합물, 아질산염, 및 아질산염의 유도체 중 1종 이상을 수반한다. 바람직한 것은 아질산염 및 아질산염의 유도체이다. 페놀의 유도체 중에서, 바람직한 것은 카테콜, 레조르시놀, 하이드로퀴논, 및 플로로글루시놀이다. 산소 방출기 중에서, 바람직한 것은 퍼카보네이트, 퍼보레이트, 및 퍼옥사이드이다. 금속-함유 화합물 중에서, 바람직한 것은 전이금속의 pH-민감성 복합체이다. 아질산염 중에서, 바람직한 것은 수용성 아질산염이고; 더 바람직한 것은 알칼리 금속 아질산염이고; 더 바람직한 것은 아질산나트륨이다. 아질산염의 유도체 중에서, 바람직한 것은 수용성 아질산염의 유도체이고; 더 바람직한 것은 알칼리 금속 아질산염의 유도체이고; 더 바람직한 것은 아질산나트륨의 유도체이다.

[0068] 바람직하게는 pH-민감성 억제 시스템의 양은, 물의 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 0.002% 이상; 더 바람직하게는 0.005% 이상이다. 바람직하게는 pH-민감성 억제 시스템의 양은, 물의 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 1% 이하; 더 바람직하게는 0.5% 이하; 더 바람직하게는 0.2% 이하이다.

[0069] 반응 혼합물은 1종 이상의 개시제를 함유한다. 바람직한 개시제는 100 mL의 물 25 °C에서 1 그램 이하; 더 바람직하게는 0.5 그램 이하; 더 바람직하게는 0.2 그램 이하; 더 바람직하게는 0.1 그램 이하의 용해도를 갖는다. 바람직한 것은 퍼옥사이드 및 하이드로퍼옥사이드 개시제이고; 더 바람직한 것은 퍼옥사이드 개시제이고; 더 바람직한 것은 벤조일 퍼옥사이드 및 그것의 유도체이고; 더 바람직한 것은 벤조일 퍼옥사이드이다. 바람직하게는, 개시제 대 총 모노머의 중량 비는 0.001:1 이상; 더 바람직하게는 0.002:1 이상이다. 바람직하게는, 개시제 대 총 모노머의 중량 비는 0.02:1 이하; 더 바람직하게는 0.01:1 이하; 더 바람직하게는 0.007:1 이하이다.

[0070] 반응 혼합물은 바람직하게는 1종 이상의 수용성 폴리머를 함유한다. 바람직한 수용성 폴리머는 수용성 폴리비닐 알코올 폴리머, 셀룰로오스의 수용성 유도체, 및 이들의 혼합물이다. 셀룰로오스의 수용성 유도체 중에서, 바람직한 것은 카복시메틸 메틸셀룰로오스이다. 폴리비닐 알코올 폴리머 중에서, 바람직한 것은 80% 내지 90%의 가수분해도를 갖는 것이다. 바람직하게는 반응 혼합물은 1종 이상의 수용성 폴리비닐 알코올 폴리머 및 1종 이상의 셀룰로오스의 수용성 유도체를 함유한다.

[0071] 1종 이상의 수용성 폴리머가 사용될 때, 바람직하게는 수용성 폴리머의 총량은, 물의 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 0.02% 이상; 더 바람직하게는 0.05% 이상; 더 바람직하게는 0.1% 이상이다. 1종 이상의 수용성 폴리머가 사용될 때, 바람직하게는 수용성 폴리머의 총량은, 물의 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 1% 이하; 더 바람직하게는 0.5% 이하이다.

[0072] 젤라틴은 반응 혼합물 내에 존재하거나 그렇지 않을 수 있다. 젤라틴이 존재할 때, 그 양은, 물의 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 2% 이하; 또는 1% 이하; 또는 0.5% 이하이다. 바람직한 구현에는 젤라틴을 거의 또는 전혀 갖지 않는다. 바람직하게는 젤라틴의 양은 젤라틴의 양이, 물의 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 0 내지 0.01%; 더 바람직하게는 0 내지 0.001%일 정도로 충분히 낮다. 더 바람직하게는 젤라틴의 양은 제로이다.

[0073] 본 발명의 실시에서, 바람직한 구현예에서 (본 명세서에서 "아질산염" 구현예로 칭함), pH-민감성 억제 시스템은 1종 이상의 수용성 아질산염을 도입하여 반응 혼합물에 도입된다.

[0074] 아질산염 구현예에서, 자유 라디칼 중합의 개시 전 반응 혼합물의 pH는 11 이하; 더 바람직하게는 10 이하; 더 바람직하게는 9 이하; 더 바람직하게는 8 이하; 더 바람직하게는 7.5 이하, 더 바람직하게는 7.0 이하이다. 아질산염 구현예이다. 자유 라디칼 중합의 개시 전 반응 혼합물의 pH는 바람직하게는 3 이상; 더 바람직하게는 4 이상; 더 바람직하게는 5 이상; 더 바람직하게는 5.5 이상이다.

[0075] 수용성 아질산염이 반응 혼합물에 부가될 때, 수용성 아질산염의 일부 또는 모두는 반응 혼합물 중 물에서 용해되고, 및 8 이하의 pH에서, 용해된 아질산염 음이온의 일부 또는 모두는 일산화질소 또는 식 $NxOy$ (여기서 x는 1 또는 2이고, y는 1 내지 5이고, 그리고 x가 2일 때, y는 1, 3, 4, 또는 5임)의 다른 화합물 중 1종 이상으로 전환되는 것으로 간주된다. 생산될 가능성이 가장 높은 $NxOy$ 화합물은, 가능하게는 1종 이상의 다른 $NxOy$ 화합물과 함께 일산화질소인 것으로 간주된다. 수용성 아질산염이 반응 혼합물에 부가될 때 형성되는 식 $NxOy$ 의 화합물은 수용성 아질산염의 유도체인 것으로 본 명세서에서 간주된다.

[0076] 2개의 바람직한 구현에는, 본 명세서에서 소위 "pH 변화" 구현예 및 "초기 PHSLOW" 구현예인 것으로 고려된다.

[0077] pH 변화 구현예에서, 반응 혼합물은 반응 혼합물을 고-생성-속도 방식으로 만드는 pH로 형성된다. 필요하면, 산, 염기, 또는 버퍼는 임의로 반응 혼합물에 부가되어 원하는 pH 값을 확립할 수 있다. 자유 라디칼 중합은, 반응 혼합물이 고-생성-속도 방식인 동안 시작된다. 그 다음, 중합이 시작된 후이지만, 중합이 완료되기 전에,

pH는 조정되어 반응 혼합물이 저-생성 속도 방식이 되도록 한다. pH의 이러한 변화는 억제제의 유효성을 저하시킬 것이고 따라서 중합의 속도를 증가시키는 것이 고려된다. 일부 pH 변화 구현예에서, pH 조정이 완료된 후, 중합이 계속됨에 따라, pH는 고-생성-속도 방식의 방향으로 되돌아가면서 반응 혼합물에서 변할 수 있다. 일부 pH 변화 구현예에서, 1 초과의 pH 조정이 수행될 수 있다. pH 조정은 산, 염, 또는 버퍼의 부가에 의해 달성될 수 있다.

[0078] 초기 PHSLOW 구현예에서, 반응 혼합물은 반응 혼합물을 저-생성 속도 방식으로 만드는 pH로 형성된다. 필요하다면, 산 또는 염기는 반응 혼합물에 임의로 부가되어 원하는 pH 값을 확립할 수 있다. 자유 라디칼 중합은, 반응 혼합물이 저-생성 속도 방식인 동안 시작된다. 중합의 과정 동안에, pH는 조정되거나 그렇지 않을 수 있다. 일부 초기 PHSLOW 구현예에서, 중합이 계속됨에 따라, pH는, 고-생성-속도 방식의 방향으로 이동하면서 반응 혼합물에서 변할 수 있고, 초기 PHSLOW 구현예에서, 반응 혼합물은 버퍼를 함유하지 않는다.

[0079] 더 바람직한 것은 pH 변화 구현예이다.

[0080] 아질산염 구현예에서, 중합의 개시 전의 반응 혼합물의 pH는 1종 이상의 산의 반응 혼합물에서의 부가에 의해 임의로 확립될 수 있다. 산이 부가될 때, 바람직한 산은 3 이상; 더 바람직하게는 4 이상의 첫 번째 pKa를 갖는다. 산이 사용될 때, 임의의 유형의 산이 사용될 수 있고; 바람직한 것은 유기 산이다. 바람직하게는, 산은 반응 혼합물에 부가되지 않고; 즉, 바람직하게는, 상기 열거된 성분은 산의 부가 없이 7.5 이하인 반응 혼합물에서의 pH를 확립한다. 바람직하게는, 버퍼는 반응 혼합물에 존재하지 않는다.

[0081] 모든 구현예에서, 본 발명은 반응 혼합물에서 조건 (본 명세서에서 "중합 조건")을 확립하는 것을 수반하고, 이로써, 비닐 모노머의 자유 라디칼 중합이 일어난다. 바람직하게는, 중합 조건은, 반응 혼합물이 형성된 후에 확립된다. 대안적으로, 중합 조건은, 반응 혼합물이 부분적으로 형성될 때 확립되거나, 또는 개시제와 모노머가 처음 만날 때 중합이 시작되도록 확립될 수 있다.

[0082] 중합 조건의 본성은 사용된 개시제의 본성에 부분적으로 의존한다. 중합 조건은, 개시제가 중합 공정을 개시하기 위해 충분한 자유 라디칼을 형성하는 조건을 수반한다. 예를 들면, 열적 개시제가 사용될 때, 중합 조건은, 개시제 분자의 유의미한 분획이 분해되어 자유 라디칼을 형성하는데 충분히 높은 25 °C 초과의 온도를 확립하는 것을 수반한다. 또 다른 예에 대해, 광개시제는 사용되면, 중합 조건은 개시제 분자의 유의미한 분획이 분해되어 자유 라디칼을 형성하는 충분히 낮은 파장 및 충분히 높은 세기의 방사선에 개시제를 노출하는 것을 수반한다. 또 다른 예에 대해, 개시제가 산화환원 개시제일 때, 중합 조건은 충분한 고농도의 산화제 및 환원제 둘 모두의 존재를 수반하고, 이로써, 유의미한 수의 자유 라디칼이 생산된다. 바람직하게는, 열적 개시제가 사용된다. 바람직하게는, 중합 조건은 65 °C 이상; 더 바람직하게는 75 °C 이상의 온도를 수반한다.

[0083] 임의의 순간에, 반응 혼합물을 함유하는 용기에서 자유 라디칼 중합의 정도는 아래와 같이 특성화될 수 있다.

[0084]
$$\text{정도} = 100 * \text{PM} / \text{TM}$$

[0085] 여기서 PM는 자유 라디칼 중합 공정에 의해 형성된 폴리머의 질량이고, 그리고 TM는 용기에 부가되었던 모노머의 총 질량이다.

[0086] pH 변화 구현예에서, 본 발명의 방법은, 자유 라디칼 중합이 반응 혼합물에서 일어나기 시작한 후, 자유 라디칼 중합의 완료 전에 반응 혼합물의 pH를 변화시키는 것을 수반한다. 자유 라디칼 중합은, 중합 반응의 정도가 95% 이상일 때 완료된 것으로 간주된다.

[0087] pH 변화 구현예에서, 자유 라디칼 중합이 시작되는 시간과 자유 라디칼 중합의 시작 후 처음으로 pH가 변화되는 시간 사이에, 바람직하게는, pH는 고-생성-속도 방식으로 유지된다.

[0088] 아질산염 구현예에서, 자유 라디칼 중합이 시작되는 시간과 자유 라디칼 중합의 시작 후 처음으로 pH가 변화되는 시간 사이에, 바람직하게는, pH는 7.5 미만; 더 바람직하게는 7 미만으로 유지된다. 아질산염 구현예에서, 자유 라디칼 중합이 시작되는 시간과 기재 화합물을 부가하는 시간 사이에, 바람직하게는, pH는 3 초과; 더 바람직하게는 5 초과로 유지된다.

[0089] pH 변화 구현예에서, 바람직하게는, pH는 변화될 때, 변화는 기재 화합물 또는 산 화합물 또는 버퍼를 부가하여 수행된다. 기재 화합물 또는 산 화합물 또는 버퍼는 부가된 임의의 방식으로 부가될 수 있다. 바람직하게는, 기재 화합물 또는 산 화합물 또는 버퍼의 수용액이 만들어지고, 및 그 다음 상기 수용액은 반응 혼합물에 부가된다.

- [0090] 예를 들면, 기재 화합물 또는 산 화합물 또는 버퍼는 서서히 부가될 수 있고, 하나의 단일 갑작스러운 조작 ("샷(shot)")으로 부가될 수 있고, 복수의 샷으로 부가될 수 있거나, 이들의 임의의 조합이 가능하다. 바람직한 것은 복수의 샷이다. 바람직하게는, 샷의 수는 2 이상이다. 바람직하게는, 샷의 수는 8 이하이고; 더 바람직하게는 5 이하이다.
- [0091] 임의의 하나 샷에서, 기재 화합물 또는 산 화합물 또는 버퍼의 부가는 바람직하게는 충분히 빠르게 완료되고, 이로써 반응의 정도는 5 퍼센트 포인트 이하; 더 바람직하게는 2 퍼센트 포인트 이하; 더 바람직하게는 1 퍼센트 포인트 이하까지 샷의 지속시간에 걸쳐 증가된다.
- [0092] 바람직하게는, 복수의 샷이 사용될 때, 제1 샷은, 중합 동안에 부가된 기재 화합물 또는 산 화합물 또는 버퍼의 총 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 5% 이상; 더 바람직하게는 10% 이상의 기재 화합물 또는 산 화합물 또는 버퍼를 함유한다. 바람직하게는, 복수의 샷이 사용될 때, 제1 샷은, 중합 동안에 부가된 기재 화합물 또는 산 화합물 또는 버퍼의 총 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 60% 이하; 더 바람직하게는 40% 이하의 기재 화합물 또는 산 화합물 또는 버퍼를 함유한다.
- [0093] 바람직하게는, 1개 이상의 샷은 사용될 때, 샷 직후의 반응 혼합물의 pH는 2 이상 pH 단위, 더 바람직하게는 3 이상 pH 단위; 더 바람직하게는 4 이상 pH 단위; 더 바람직하게는 5 이상 pH 단위까지 샷 직후의 반응 혼합물의 pH와 상이하다.
- [0094] 바람직하게는, 중합 동안에 부가된 기재 화합물 또는 산 화합물 또는 버퍼의 총량은, 물의 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 25 ppm (백만분율) 이상; 더 바람직하게는 50 ppm 이상; 더 바람직하게는 100 ppm 이상; 더 바람직하게는 150 ppm 이상이다. 바람직하게는, 중합 동안에 부가된 기재 화합물 또는 산 화합물 또는 버퍼의 총량은, 물의 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 1,000 ppm 이하; 더 바람직하게는 600 ppm 이하; 더 바람직하게는 300 ppm 이하이다.
- [0095] pH 변화 구현예에서, pH의 변경은 자유 라디칼 중합의 개시 후 및 자유 라디칼 중합의 완료 전의 임의의 시간에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, pH의 변경은, 중합 반응의 정도가 20% 이상; 더 바람직하게는 35% 이상일 때 시작된다. 바람직하게는, pH의 변경은, 중합 반응의 정도가 90% 이하일 때 시작된다.
- [0096] 아질산염 구현예에서, 바람직하게는, pH의 변경은 1종 이상의 기재 화합물을 부가하여 pH를 상승시켜서 행해진다.
- [0097] 기재 화합물 중에서, 바람직한 것은 유기 염기 화합물 및 무기 염기 화합물이다. 더 바람직한 것은 무기 염기 화합물이고; 더 바람직한 것은 알칼리 수산화물 및 수산화암모늄이고; 더 바람직한 것은 알칼리 수산화물이다. 바람직하게는, 기재 화합물이 반응 혼합물에 부가될 때, 부가는, 먼저 기재 화합물의 수용액을 형성하고 그 다음 상기 용액을 반응 혼합물에 부가함으로써 수행된다. 바람직한 수용액은 상기 용액의 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 1% 이상; 더 바람직하게는 2% 이상; 더 바람직하게는 5% 이상의 기재 화합물의 농도를 갖는다. 바람직한 수용액은, 상기 용액의 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 50% 이하; 더 바람직하게는 25% 이하; 더 바람직하게는 15% 이하; 더 바람직하게는 10% 이하의 기재 화합물의 농도를 갖는다.
- [0098] 1종 이상의 버퍼의 수용액을 부가하여 pH를 상승시켜서 행해지는 아질산염 구현예 ("아질산염/버퍼" 구현예)가 또한 고려된다. 아질산염/버퍼 구현예 중에서, 바람직하게는 버퍼는 양성자를 수용하여 상기 화합물의 콘주게이트 산을 형성하는 능력을 갖는 화합물이고, 및 상기 화합물의 콘주게이트 산은 9 미만인 pKa를 갖는다. 바람직하게는, 상기 화합물의 콘주게이트 산은 6 이상; 더 바람직하게는 7 이상; 더 바람직하게는 7.5 이상인 pKa를 갖는다. 일부 적합한 버퍼는, 예를 들면, 하기를 포함한다: TES (2-[[1,3-디하이드록시-2-(하이드록시메틸)프로판-2-일]아미노]에탄설향산); HEPES (4-(2-하이드록시에틸)-1-피페라진에탄설향산); DIPS0 (3-(N,N-비스[2-하이드록시에틸]아미노)-2-하이드록시프로판설향산, N,N-비스(2-하이드록시에틸)-3-아미노-2-하이드록시프로판설향산); TAPSO (2-하이드록시-3-[트리스(하이드록시메틸)메틸아미노]-1-프로판설향산, N-[트리스(하이드록시메틸)메틸]-3-아미노-2-하이드록시프로판설향산); 트리에탄올아민; N-에틸 모폴린; POPS0 (2-하이드록시-3-[트리스(하이드록시메틸)메틸아미노]-1-프로판설향산, N-[트리스(하이드록시메틸)메틸]-3-아미노-2-하이드록시프로판설향산; HEPPS (4-(2-하이드록시에틸)-1-피페라진프로판설향산, 4-(2-하이드록시에틸)피페라진-1-프로판설향산, N-(2-하이드록시에틸)피페라진-N'-(3-프로판설향산))로도 공지된 EPPS; HEPPSO (CAS 번호 865856-46-8); TRIS (2-아미노-2-하이드록시메틸-프로판-1,3-디올); 트리신; 글라이실글리신; 바이신; TAPS (N-[트리스(하이드록시메틸)메틸]-3-아미노프로판설향산, [(2-하이드록시-1,1-비스(하이드록시메틸)에틸)아미노]-1-프로판설향산); 모폴린; N-메틸디에탄올아민; AMPO (2-아미노-2-메틸-1,3-프로판디올); 디에탄올아민.

- [0099] 반응 혼합물은 봉산을 함유하거나 그렇지 않을 수 있다. 봉산이 존재할 때, 그 양은, 물의 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 2% 이하, 또는 1% 이하, 또는 0.5% 이하일 수 있다. 바람직하게는, 반응 혼합물은 봉산을 거의 또는 전혀 함유하지 않는다. 바람직하게는, 반응 혼합물 중 봉산의 양은 물의 중량을 기준으로 0 내지 0.01중량%; 더 바람직하게는 0%이다.
- [0100] 바람직하게는, 중합 공정의 개시 전에, 액적은 반응 혼합물에서 형성되고, 및 액적은 비닐 모노머 및 개시제를 함유한다. 바람직하게는 액적은 연속 액체 매질 전체에 분포되고, 및 바람직하게는 연속 액체 매질의 조성물은, 연속 액체 매질의 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 45% 이상의 양으로 물을 함유한다. 물에서 용해된 화합물은 연속 액체 매질의 일부인 것으로 간주된다. 바람직하게는, 액적의 용적 평균 입자 크기는 50 μm 내지 1,500 μm 이다. 바람직하게는, 자유 라디칼 중합의 개시 전에, 액적 내에 위치한 모노머의 양은, 모노머의 총 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 75% 이상; 더 바람직하게는 85% 이상; 더 바람직하게는 90% 이상; 더 바람직하게는 95% 이상; 더 바람직하게는 99% 이상이다. 바람직하게는, 자유 라디칼 중합의 개시 전에, 액적 내에 위치한 개시제의 양은, 개시제의 총 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 75% 이상; 더 바람직하게는 85% 이상; 더 바람직하게는 90% 이상; 더 바람직하게는 95% 이상; 더 바람직하게는 99% 이상이다. 바람직하게는, 비닐 중합은 액적 내에서 일어난다. 바람직하게는 비닐 중합 공정은 현탁 중합 공정이다.
- [0101] 하기 예증적인 예는 본 발명을 이해하는데 유용할 수 있다. 비교 중합 공정 (본 명세서에서 "P1")을 기재하는 것이 유용하다. 공정 P1는 pH 약 10에서 수행된 수성 현탁액 자유 라디칼 중합 공정이고, pH는 봉산의 존재에서 중합 공정 동안에 유지된다. 공정 P1에서, 아질산나트륨이 부가되고; 일산화질소 및/또는 다른 NxOy 화합물이 아질산나트륨으로부터 생산되고 유화 중합의 공정을 억제시키도록 작용하는 것으로 고려된다. 일산화질소 및/또는 다른 NxOy 화합물의 일부는 유기상으로 또한 분할되고 또한 비드의 발달과 함께 중합을 억제하는 것으로 고려된다. 본 발명을 제조하는 공정 동안에, 변경된 공정 (본 명세서에서 "P2")은 봉산을 공정 P1로부터 제거하여 수행된다. P2가 pH 약 6에서 작동하는 것으로 관측되었다. 공정 P2는 정상 속도에서 중합하여 개시되지만, 그 다음 느려지고 바람직하지 않게 완료까지 긴 시간이 걸린다. 본 발명의 제조 공정 동안에 중합 공정 동안 기재 화합물의 부가로 중합 반응의 속도가 증가되고, 및 공정이 더 짧은 시간 내에 완료되는 것으로 발견되었다. 즉, 기재 화합물의 공정 P2에의 부가로, 봉산이 없었고 상당히 단시간 내에 완료될 수 있는 공정이 창출된다. 공정 P2 중 기재 화합물의 부가로 공정 P1에서 관측되지 않은 중합 속도가 갑작스럽게 증가된다.
- [0102] 동일한 원리의 또 다른 예는 중합 동안에 기재 화합물의 부가, 오히려 중합을 통한 상이한 개시 pH 및 pH 프로파일을 필요로 하지 않는다. 이러한 유형의 시스템에 대해, P2 공정에 따라 2개의 상이한 버전을 고려한다 - (1) 약 7의 pH로 개시하고, 중합이 끝나면 약 5로 감소된 및 (2) pH를 약 11로 시작함 (정도 = 0%의 정도로 기재 화합물 부가), pH는 중합이 끝나면 약 5로 감소됨. (1)에 대해, 유기상 중 폴리머의 전환율이 70%를 초과하는데 22 시간이 필요하고; (2)에 대해, 중합의 정도가 80%를 초과하는데 단 13 시간이 필요했다.
- [0103] 본 발명이 임의의 이론에 의해 제한되기를 바라지 않으면서, 제안된 기전에 관한 하기 언급은 본 발명을 이해하는데 도움이 될 수 있다. 일부 억제제는 폴리머 사슬 상의 라디칼과 결합하여 불활성 종을 형성할 수 있고, 따라서 중합 공정을 멈추는 라디칼 모이머를 형성할 수 있다는 것을 고려된다. 불활성 종을 형성하는 화학 반응은 때때로 가역적이다. 그와 같은 기전은, 예를 들면, 하기에 의해 제안되었다: C. Detrembleur 등("Sodium nitrite and ascorbic acid: a metal-free combination that controls the free-radical polymerization of *tert*-butyl methacrylate in water," *e-Polymers*, volume 2002, number 004, <http://www.e-polymers.org>). 기재 화합물이 불활성 종의 형성의 역전을 촉진하고, 따라서 추가 성장 동안에 성장하는 폴리머 사슬을 방출한다는 것을 고려한다. 이러한 이론은 아질산염 및 관련된 화합물의 어떤 공지된 특징과 일치한다. 예를 들면, 아질산 (HNO_2)은 대략 3.4의 pKa를 갖는다. 또한, 아질산은 일부 NxOy 화합물에 대한 전구체이고, NxOy 화합물 (예를 들면, 일산화질소)의 일부 또는 모두는 억제제로서 작용할 수 있다. 본 발명의 제조에서, 아질산나트륨이 7 미만의 pH를 갖는 반응 혼합물에서 존재할 때, 유의미한 양의 아질산염 이온이 비-해리된 아질산의 형태로 존재하고, 이것의 일부는 1종 이상의 NxOy 화합물을 형성하고 아질산과 NxOy 사이의 평형을 설정한다는 것을 고려했다. 그 다음, pH가 7 훨씬 초과로 상승되었다면, 아질산은, 물에서 용매화되고 NxOy 화합물을 형성하는 경향이 크지 않은 아질산 염을 이온을 형성하도록 해리된다. 또한, 아질산이 아질산염 이온으로 전환됨에 따라, 아질산의 고갈은 아질산과 NxOy 사이의 평형을 아질산 쪽으로 이동시켜, 따라서 NxOy 의 양을 고갈시키는 것으로 고려된다. 따라서 pH의 상승은 억제제의 양을 감소시키는 것으로 고려된다.
- [0104] 본 발명은 또한 폴리머성 조성물을 수반한다. 폴리머성 조성물은 바람직하게는 본 발명의 방법에 의해 제조된다. 바람직하게는, 폴리머성 조성물은 폴리머성 입자를 함유한다. 폴리머성 입자는, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 고체이고,

폴리머성 입자의 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 80% 이상; 바람직하게는 90% 이상; 더 바람직하게는 95% 이상의 양으로 폴리머를 함유하는 입자이다.

[0105] 바람직하게는 폴리머성 입자는 50 μm 내지 1,500 μm 의 용적 평균 입자 크기를 갖는다.

[0106] 폴리머성 입자 중 바람직한 폴리머는 상기에서 기재된 바람직한 비닐 모노머의 자유 라디칼 중합에 의해 형성된 폴리머이다. 바람직하게는 폴리머는, 폴리머의 중량을 기준으로 한 중량에 의해, 5% 이상; 더 바람직하게는 25% 이상; 더 바람직하게는 50% 이상; 더 바람직하게는 75% 이상의 양으로 스티렌성 모노머의 중합 단위를 함유한다.

[0107] 폴리머성 조성물은 또한 방출가능 일산화질소를 함유한다. 방출가능 일산화질소는 150 $^{\circ}\text{C}$ 내지 300 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 미만 0.1 기압 미만의 압력 하에서 폴리머에 의해 방출된 일산화질소이다. 방출가능 일산화질소는 폴리머와 친밀하게 혼합되지만 폴리머와 공유결합되지 않는 일산화질소 분자의 형태일 수 있다. 대안적으로, 방출가능 일산화질소는 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 폴리머에 공유결합되지만, 0.1 기압 이하의 기압 하에서 150 $^{\circ}\text{C}$ 내지 300 $^{\circ}\text{C}$ 의 일부 온도로 가열될 때 일산화탄소를 대기로 방출하는, 질소와 산소 원자를 모두를 함유하는 작용기의 형태일 수 있다. 대안적으로, 공유 결합되든지 그렇지 않든지, 질소-함유 분자 또는 작용기는 폴리머 내에 존재할 수 있고, 그 다음, 폴리머가 가열될 때, 질소-함유 분자 또는 작용기는 방출될 수 있고, 방출 공정 동안에 일산화탄소가 되도록 반응할 수 있다. 폴리머성 조성물은 또한, 상기 폴리머성 조성물은 폴리머에 공유 결합되거나 폴리머와 친밀하게 혼합된 1종 이상의 모이어티를 함유하고, 0.1 기압 이하의 기압 하에서 150 $^{\circ}\text{C}$ 내지 300 $^{\circ}\text{C}$ 의 일부 온도로 가열될 때 대기로 방출되고, 그리고 기체 크로마토그래피 및 질량 분광분석법의 절차가 수행될 때, 일산화질소를 생산한다면, 방출가능 일산화질소를 함유하는 것으로 본 명세서에서 고려된다. 예를 들면, 질소 및 산소의 원자를 함유하는 단일 모이어티가 방출될 수 있고, 상기 모이어티는 분해되어 일산화질소를 형성할 수 있다. 또 다른 예에 대해, 서로 반응하여 일산화탄소를 생산하는 2종 이상의 모이어티가 방출될 수 있다.

[0108] 본 발명의 자유 라디칼 중합에서 생산된 폴리머의 바람직한 사용은 전환 공정에서 사용되어 이온교환수지를 생산하는 것이다. 즉, 폴리머에 1종 이상의 화학 반응이 수행되고, 이들 반응 각각은 1개 이상의 이온 교환 기를 폴리머에 공유 결합시키기 위해 폴리머에 추가하여 1종 이상의 시약을 수반한다. 바람직한 이온 교환 그룹은 설포산 그룹, 카복실 그룹, 3차 아민 그룹, 및 4차 아민 그룹이다. 더 바람직한 것은 설포산 그룹 및 카복실 그룹이고; 더 바람직한 것은 설포산 그룹이다.

[0109] 하기는 본 발명의 실시예이다.

[0110] 하기 물질이 사용되었다:

[0111] DI 수 = 탈이온수

[0112] CMMC = 카복시메틸 메틸셀룰로오스

[0113] PVOH = SelVol™ 523 폴리비닐알코올(Sekisui Specialty Chemicals)

[0114] DVB = 디비닐 벤젠 (순도 63중량 %)

[0115] BPO = 벤조일 퍼옥사이드 (순도 75중량 %)

[0116] 스티렌 (순도 >99%)

[0117] NaOH: NaOH를 5% 내지 25중량 %의 농도의 용액의 형태로 부가했다.

[0118] 건조된 수지에 대한 방출된 가스 분석 방법

[0119] 폴리머성 입자를 건조시키고 그 다음 100 $^{\circ}\text{C}$ 내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 50 $^{\circ}\text{C}$ / 분으로 진공 하에서 가열하고, 10 분 동안 250 $^{\circ}\text{C}$ 를 유지했다. 방출된 가스를 -190 $^{\circ}\text{C}$ 에서 함께 동결-포획했다. 방출된 가스를 그 다음 기체 크로마토그래피로 분석하고, 특정 분획을 질량 분광분석법으로 분석했다. 기체 크로마토그래프를 보정하기 위해, 폴리비닐 피롤리돈 (PVP)의 샘플을 시험했다. PVP는 일산화질소 가스를 방출하는 것으로 공지되어 있다. 가스를 PVP로 방출되고 및 동결-포획된 가스는, 기체 크로마토그래피로 분석할 때, 103 초의 체류 시간에서 피크를 보여주었다. PVP 샘플로부터 103 초의 체류 시간을 갖는 물질을 질량 분광분석법으로 분석하고 미국 National Institute for Standards and Technology에 의해 공지된 일산화질소에 대한 질량 분광분석법 결과와 일치시킴으로써 결정했다.

[0120] 반응 혼합물의 제조

[0121] 수성 매질에서 현탁된 액적의 현탁액을 US 4,444,960 및 US 4,623,706에서 기재된 분사 절차를 제조했다. 액적

은 스티렌, DVB, 및 BPO를 함유했다. 수성 매질은 탈이온수, CMMC, PVOH, 및 아질산나트륨을 함유했다. 액적의 조성물을 위한 성분은 아래와 같았다:

[0122] 수성 액체 매질을 위한 성분은 아래와 같았다:

[0123] 액적 성분:

성분	양 ⁽¹⁾
스티렌	밸런스 ⁽²⁾
DVB	5.2%
BPO	0.5%

[0124]

[0125] 각주 (1): 액적 성분의 총 중량을 기준으로 한 중량 %.

[0126] 각주 (2): 100중량 %로 만듦

[0127] 수성-상 성분

성분	양 ⁽³⁾
탈이온수	100%
CMMC	0.23%
PVOH	0.06%
NaNO ₂	0.1%

[0128]

[0129] 각주 (3): 수성상 성분의 총 중량을 기준으로 한 중량 %

[0130] 반응 혼합물의 제조 동안에, 일부 개별적인 성분 또는 부분 혼합물을, 필요하면, 일시적으로 가열하여 양호한 혼합을 달성했지만, 반응 혼합물을 대략 25 °C에서 제공했다.

[0131] 액적 성분 대 수성상 성분의 중량 비는 0.3:1였다.

[0132] 실시예 1: 53%의 반응의 정도에서의 NaOH 부가

[0133] 실시예 1의 제조.

[0134] 수성 현탁 중합을 아래와 같이 반응 혼합물에 대해 수행했다. 반응 혼합물을 80 °C로 가열하고, 반응의 정도를 모니터링했다. 어떤 지점에서, NaOH의 용액의 부분을 반응 혼합물에 부가했다. 부가된 NaOH의 양은 물의 중량을 기준으로 중량 ppm의 NaOH를 특징으로 한다. 제조는 아래와 같이 진행된다.

정도	사건
53%	210 ppm NaOH 부가
88%	100 ppm NaOH 부가, 및 92°C로 승온

[0135]

[0136] 중합의 개시에서, pH는 6.5였다. 중합의 완료에서, pH는 10.8였다. 생성물은 210 μm의 조화 평균 크기의 폴리머성 비드였다.

[0137] 실시예 1의 결과는 아래와 같았다:

정도 (%)	비율 (%/hr)	정도 (%)	비율 (%/hr)	정도 (%)	비율 (%/hr)
2	14	41	29	73	46
7	13	53	각주 ⁽⁴⁾	80	38
12	17	55	31	85	35
20	22	60	51	88	각주 ⁽⁴⁾
26	23	64	51	90	32
34	27	68	51		

[0138]

[0139] 각주 (4): NaOH 용액의 부가

[0140] 90%의 정도 후에 취한 모든 측정은 20%/hr 이하의 속도를 보여주었다. 53%의 정도에서 NaOH 부가 전에, 속도는 ~30%/hr에서 평균화되었고; NaOH 부가 다음에, 속도는 51%/hr로 빠르게 증가되었고 90%의 정도까지 30 %/hr 초과에서 머물렀다. 이것은, NaOH의 부가가 속도를 가속화했는데, 이것은 NaOH 부가 없이 일어나지 않았다는 것을 입증한다.

[0141] 비교 실시예 CA: 53%의 정도에서 NaOH 부가 없음

[0142] 비교 실시예 CA는 실시예 1과 동일한 물질 및 방법을 사용했고, 단, 53%의 정도에서 NaOH를 부가하지 않았다. 75%의 정도를 통한 결과가 보여진다:

[0143] 비교 실시예 CA

정도 (%)	비율 (%/hr)	정도 (%)	비율 (%/hr)	정도 (%)	비율 (%/hr)
2	15	25	22	56	28
4	16	30	25	60	27
6	13	40	27	62	26
8	11	50	28	65	25
12	17	52	28	72	19
18	19	54	28	75	17

[0144]

[0145] 비교 실시예 CA에 대한 속도 대 정도의 결과는 실시예 1의 것, 최대 53%의 정도과 아주 유사하다. 53%의 정도 후, 비교 실시예 CA의 속도는 서서히 하락된다. 이것은, 53%의 정도 후의 실시예 1의 속도 증가가 53%에서 NaOH의 실시예 1에의 부가에 의해 야기되었다는 것을 추가로 입증한다.

[0146] 실시예 2: pH 측정과 함께 32.5% 내지 51%의 정도에서의 NaOH 부가

[0147] 3종의 추가 중합 (실시예 2-1, 2-2, 및 2-3)을 실시예 1과 동일한 물질 및 방법을 사용하여 수행했다. 실시예 2에서, NaOH가 부가된 정도는 변하고, 및 실시예 2의 전체 배치 크기는 실시예 1의 것보다 더 작았다. 실시예 2에서, pH는 NaOH의 부가 직후에 측정되었다. 결과는 아래와 같았다:

[0148] 실시예 2

	2-1	2-2	2-3
초기 pH	6.4	6.5	6.5
정도 먼저 NaOH 부가	42%	51%	32.5%
첫 번째 NaOH 부가의 ppm	210	210	210
첫 번째 NaOH 부가 직후의 pH	11.26	11.27	11.58
두 번째 NaOH 부가에서의 정도	87.5%	86.0%	87.5%
두 번째 NaOH 부가 직후의 pH	7.31	7.75	7.24
두 번째 NaOH 부가의 ppm	100	100	100
두 번째 NaOH 부가 직후의 pH	11.0	10.78	10.89
최종 pH	10.5	10.1	10.5

[0149]

[0150] 이들 데이터는, 반응 혼합물이 NaOH의 부가로 인해 pH의 갑작스러운 상승을 겪는다는 것을 보여준다. 실시예 2에서의 중합과 실시예 1에서의 중합 사이의 유사성 때문에, 결과적으로, 실시예 1은, 실시예 1에서 직접적으로 측정되지 않았을지라도 NaOH의 부가 직후에 pH의 동일한 증가를 보여주었다.

[0151] 실시예 2에 대한 속도 (%/hr) 대 정도(%)의 데이터는 아래에서 보여진다:

실시예 2-1		실시예 2-2		실시예 2-3	
정도	비율	정도	비율	정도	비율
21	15	26	17	15	13
42	Add NaOH	51	Add NaOH	31	21
47	45	56	26	32.5	Add NaOH
57	43	66	72	37	34
71	60	77	54	52	45
80	48			64	56
				77	69

[0152]

[0153] 실시예 2에서의 중합 모두는 바람직하게는 NaOH의 부가 후 높은 속도를 보여준다.

[0154] 실시예 3: 0%의 정도에서의 NaOH 부가

[0155] 반응 혼합물을 제조하기 위해 사용된 방법은 실시예 1과 동일했다. 물질 및 그것의 비는 아래와 같았다:

[0156] 액적 성분:

성분	양 ⁽¹⁾
스티렌	밸런스 ⁽²⁾
DVB	10.2%
BPO	0.3%

[0157]

[0158] 각주 (1): 액적 성분의 총 중량을 기준으로 한 중량 %.

[0159] 각주 (2): 100중량 %로 만듦

[0160] 수성 액체 매질을 위한 성분은 아래와 같았다:

[0161] 수성-상 성분

성분	양 ⁽³⁾
탈이온수	100%
CMMC	0.15%
PVOH	0.06%
NaNO ₂	0.025%

[0162]

[0163] 각주 (3): 수성상 성분 의 총 중량을 기준으로 한 중량 %

[0164] 액적 성분 대 수성상 성분의 중량 비는 0.61:1였다.

[0165] 2종의 중합, 즉 실시예 3 및 비교 실시예 CB를 수행했다. 반응 혼합물을 동일하게 제조했다. 그 다음, 중합의 개시 전에, NaOH를 실시예 3에 추가하여 10.8의 pH를 확립했다. 반응 둘 모두를 72 °C로 가열하고 거기에서 유지했다. 반응 중 하나에 NaOH의 추가 부가는 없었다. 절차의 말기에서, pH는 반응 둘 모두에 대해 5.5였다. 반응 둘 모두는 조화 평균 크기 대략 460 μm의 폴리머성 비드를 생산했다.

[0166] 각 반응에 대한 72 °C에서의 반응의 정도 대 시간은 아래와 같았다:

[0167] 정도 (%) 대 시간 (시)

시간	비교 실시예 CB	실시예 3
0	< 5	< 5
1	< 5	< 5
2	< 5	5
3	< 5	10
4	< 5	17
5	< 5	22
6	< 5	32
7	< 5	45
8	< 5	58
14		82
20	68	

[0168]

[0169] 실시예 3은 비교 실시예 CB보다 첫 번째 시간 후에 훨씬 높은 정도의 반응을 보여준다. 이러한 결과는 NaOH의 부가가 중합 속도를 증가시키는 효과를 입증한다.

[0170] 실시예 4: DVB 없는 폴리머

[0171] 반응 혼합물을 제조하기 위해 사용된 방법은 실시예 1과 동일했다. 물질 및 그것의 비는 아래와 같았다:

[0172] 액적 성분:

성분	양 ⁽¹⁾
스티렌	밸런스 ⁽²⁾
DVB	0%
BPO	0.5%

[0173]

[0174] 각주 (1): 액적 성분의 총 중량을 기준으로 한 중량 %.

[0175] 각주 (2): 100중량 %로 만듦

[0176] 수성 액체 매질을 위한 성분은 아래와 같았다:

[0177] 수성-상 성분

성분	양 ⁽³⁾
탈이온수	100%
CMMC	0.23%
PVOH	0.06%
NaNO ₂	0.11%

[0178]

[0179] 각주 (3): 수성상 성분의 총 중량을 기준으로 한 중량 %

[0180] 액적 성분 대 수성상 성분의 중량 비는 0.30:1였다.

[0181] 2종의 중합: 실시예 4 및 비교 실시예 CC를 수행했다. 중합 방법은 실시예 1과 동일했고, NaOH가 부가된 정도의 차이는 아래의 결과와 함께 보여진다. 결과는 80 °C (분)에서 반응의 정도 (%) 및 pH 대 시간이다:

[0182] 정도 대 시간 (분)

실시에 4			비교 실시에 CC	
시간	정도	pH	정도	pH
0	0%	6.67	0%	6.67
165	21%		23%	
225	28%			
285	34%		34%	
345	42% ⁽⁴⁾	전에 7.6	43%	7.36
		후에 11.38		
375	49%		45%	
420			51%	
435	58%			
480			57%	
495	67%			
540			61%	
555	86% ⁽⁵⁾	전에 8.42		
		후에 11.24		
1500		최종 11.27	73%	7.90

[0183]

[0184] 각주 (4): 215 ppm의 NaOH 부가. 보여진 pH 값은 NaOH의 부가 전 또는 후의 값이다.

[0185] 각주 (5): 108 ppm의 NaOH 부가. 보여진 pH 값은 NaOH의 부가 전 또는 후의 값이다.

[0186] 실시예 4를 비교 실시예 CC와 비교하면, NaOH를 345 분에 부가한 후에, 실시예 4는 일관되게 더 높은 정도의 반응을 갖는 것으로 보여질 수 있다. 이러한 결과는, NaOH의 부가가 실시예 4의 중합 반응 속도의 증가를 야기했다는 것을 입증한다. 추가로, 비교 실시예 CC는 심지어 1500 분 후 73%의 중합 반응 정도를 넘어 결과 진행하지 않고, 한편 실시예 4는 555 분에서 86%의 정도에 도달했다.

[0187] 실시예 5: 비교 실시예 CD의 방출된 가스 분석

[0188] 비교 실시예 CD에서, 액적 조성물은 실시예 1과 동일했다. 액적 조성물 대 수성 상의 비는 실시예 1과 유사했다. 비교 실시예 CD에서, PVOH와 CMMC는 없었다. 젤라틴은 수성상으로 존재했다. 아질산나트륨은 반응 혼합물 내에 존재했다. 붕산은 반응 혼합물 내에 존재했다. 즉시 중합의 개시 전에, pH는 대략 10이었다. 반응 혼합물은 주위 조건에서 형성되었고 그 다음 온도는 대략 80 °C로 승온되었고 85% 초과 정도에 도달할 때까지 거기에서 유지했다. 온도가 상승되고 중합 반응이 시작되면, pH의 조정은 없었다. 반응이 멈추었을 때, pH는 대략 9였다.

[0189] 비교 실시예 CD에서 생산된 입자는 상기에서 기재된 방출된 가스 방법에 의해 분석되었다. 피크는 기체 크로마토그래피 결과에서 발견되지 않았다. 결과적으로, 일산화질소 가스는 비교 실시예 CD에 의해 방출되지 않았다.

[0190] 실시예 6: 비교 실시예 CE의 방출된 가스 분석.

[0191] 비교 실시예 CE는 비교 실시예 CD와 동일했고, 단, 하기 차이가 있다: 액적 중 DVB의 양은 5% 대신에 4.8%였다. 아질산나트륨이 사용되지 않았다. 디크로메이트 염을 첨가제로서 사용하여 유화 중합의 진행을 억제했다. 비교 실시예 CD에서와 같이, 일산화질소는 비교 실시예 CE의 건조된 폴리머 비드로부터 방출되지 않았다.

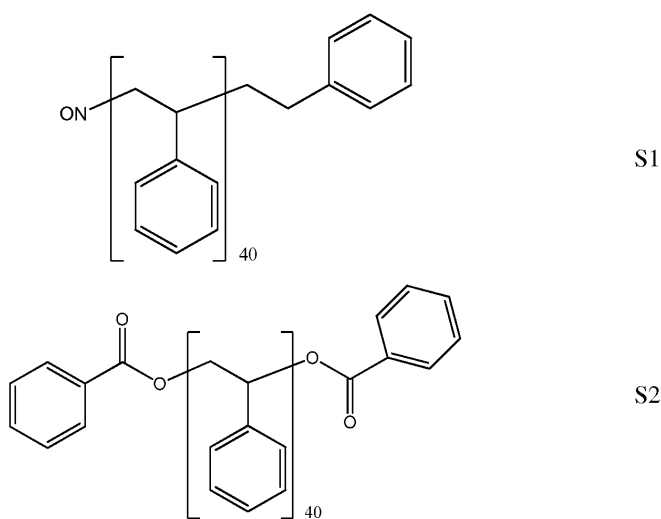
[0192] 실시예 7: 실시예 2-1, 2-2, 및 2-3의 폴리모성 입자의 방출된 가스 분석은 실시예 5에서 기재된 바와 같이 분석되었고, 결과는 아래와 같았다. 기체 크로마토그래피에서 103 초의 체류 시간을 갖는 물질은 질량 분광분석법

에 의해 분석되었고 상기에서 기재된 PVP에 대해 사용된 것과 동일한 방법에 의해 일산화질소를 함유하는 것으로 확인되었다. 이러한 결과는, 입증한다 that 방출된 물질은 일산화질소였거나 또는 폴리머성 입자로부터 방출된 후 일산화탄소를 형성하는 물질 또는 물질의 혼합물이었다.

[0193] 실시예 7 대 비교 실시예 CD 및 CE의 비교는, 비교 실시예가 방출가능 일산화질소를 가지고 있지 않고, 한편 본 발명의 실시예는 방출가능 일산화질소를 가지고 있다는 것을 보여준다.

[0194] 실시예 8: 실시예 4의 질량 분광분석법.

[0195] 실시예 4의 중합 공정을 수행했고, 샘플 폴리머를 정도=20%로 수득했다. 상기 샘플 폴리머를, 크기 배제 크로마토그래피를 사용하여 분리하여 약 45의 중합도를 갖는 작은 샘플을 얻었다. 작은 샘플을 매트릭스-보조 레이저 탈착/이온화 (MALDI) 질량 분광분석법 (MS)에 의해 시험했다. 4422 원자 질량 단위 내지 4440 원자 질량 단위로부터의 결과의 시험은, 아래와 같이 구조 S2의 1 몰 당 0.4 몰의 구조 S1의 혼합물과 일치한 피크의 패턴을 보여주었다:



[0196]

[0197] MALDI 질량 분광분석법으로부터의 결과는 공유 결합된 NO 그룹을 가지고 있는 일부 폴리머 분자의 존재와 일치한다.