



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년04월24일
(11) 등록번호 10-0824234
(24) 등록일자 2008년04월16일

(51) Int. Cl.
C08F 290/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2003-7003399
(22) 출원일자 2003년03월07일
심사청구일자 2006년09월07일
번역문제출일자 2003년03월07일
(65) 공개번호 10-2003-0051642
(43) 공개일자 2003년06월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2001/028802
국제출원일자 2001년09월13일
(87) 국제공개번호 WO 2002/22689
국제공개일자 2002년03월21일
(30) 우선권주장
60/232,414 2000년09월14일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US 05936026 A*
US 5028677 A
US 5314977 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
롭 앤드 하스 캄파니
미국 19106-2399 펜실바니아, 필라델피아, 인디펜
덴스 몰 웨스트 100
(72) 발명자
라우윌리
미국, 펜실바니아19002, 앰블러, 워렌로드816
브룸칼알렌
미국, 펜실바니아18901, 도이레스타운, 엔. 플랜클린
스트리트27
밴리넨폴랄프
미국, 펜실바니아18974,
워민스터, 탈리호드라이브190
(74) 대리인
이온선, 최규팔

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 박노춘

(54) 그래프트 공중합체 제조방법 및 이로부터 제조된 조성물

(57) 요약

본 발명은 그래프트 공중합체를 제조하는 수성 중합방법, 및 이로부터 제조된 공중합체 조성물을 제공한다. 본 발명의 방법은 (a) 수 불용성 마크로단량체 입자를 함유하는 마크로단량체 수성 에멀션을 형성하는 단계; (b) 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 함유하는 단량체 조성물을 형성하는 단계; 및 (c) 최소 일부의 상기 마크로 단량체 수성 에멀션과 최소 일부의 상기 단량체 조성물을 혼합하고 그 결과물인 중합 반응 혼합물을 개시제의 존재하에 중합하여 공중합체 조성물을 형성하는 단계를 포함한다. 제조된 공중합체 조성물은 그래프트 공중합체의 수 불용성 입자를 갖는다.

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 트리니다드토바고, 짐바브웨, 안티구와바부다, 벨리즈, 알제리, 모잠비크, 콜롬비아, 에콰도르, 필리핀

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨, 시에라리온

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 덴마크, 사이프러스, 독일, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 터키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 적도 기니

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 하나 또는 그 이상의 수-불용성 마크로단량체의 입자를 포함하는 마크로단량체 수성 에멀션을 형성하는 단계

(단, 상기 마크로단량체는 수계(aqueous based) 중합에 의해 제조된 마크로단량체이고, 상기 마크로단량체는 제 1 에틸렌계 불포화 단량체의 중합 유닛을 함유하며, 또한

(i) 10-1000의 중합도,

(ii) 최소 하나의 말단 에틸렌계 불포화기, 및

(iii) 중합된 산-함유 단량체 5중량%미만을 가지며,

중합된 메르캅토-올레핀 화합물을 갖지 않음);

(b) 최소 하나의 제2 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 조성물을 형성하는 단계; 및

(c) 최소 일부의 상기 단량체 수성 에멀션과 최소 일부의 상기 단량체 조성물을 혼합하여 중합 반응 혼합물을 형성하고, 개시제의 존재하에 상기 마크로단량체를 상기 제2 에틸렌계 불포화 단량체로 중합하여 그라프트 공중합체 입자를 포함하는 공중합체 조성물을 생성하는 단계;

를 포함하는 그라프트 공중합체 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 마크로단량체 수성 에멀션을 형성하는 단계는 전이금속 킬레이트 사슬전달제 및 자유라디칼 개시제의 존재하에 최소 하나의 제1 에틸렌계 불포화 단량체를 수성 에멀션에서 중합하여 상기 마크로단량체 입자를 형성하는 것을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 제1 에틸렌계 불포화 단량체는 소수성 공동을 갖는 마크로분자 유기화합물의 존재하에 중합됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 단량체 조성물은 상기 최소 하나의 제2 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 수성 에멀션을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 제2 에틸렌계 불포화 단량체는 상기 마크로단량체 입자내로 확산되고 그 마크로단량체 입자를 팽창시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 마크로단량체는 중합 유닛으로 산 함유 단량체 1중량%미만을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 제1 에틸렌계 불포화 단량체는 α -메틸 비닐 단량체, α -메틸 비닐 단량체로 종결된 α -메틸 비닐 단량체 또는 이들의 혼합물임을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 제1 에틸렌계 불포화 단량체는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 이소보닐 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, α -메틸 스티렌으로 종결된 스티렌 또는 이들의 혼합물임을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 제2 에틸렌계 불포화 단량체는 아크릴레이트 에스테르; 메타크릴레이트 에스테르; 스티렌; 치환된 스티렌; 올레핀계 불포화 니트릴; 올레핀계 불포화 할라이드; 유기산의 비닐 에스테르; N-비닐 화합물; 아크릴아미드; 메타크릴아미드; 치환된 아크릴아미드; 치환된 메타크릴아미드; 히드록시알킬메타크릴레이트; 히드록시알킬아크릴레이트; 비닐 에테르; 디엔 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 제2 에틸렌계 불포화 단량체는 C_1-C_{18} 알킬 아크릴레이트, 스티렌, 부타디엔 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 마크로단량체 및 상기 제2 에틸렌계 불포화 단량체는 산 함유 단량체, 산 함유 마크로단량체 또는 이들의 혼합물의 존재하에 중합됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 11항에 있어서, 상기 마크로단량체 및 상기 제2 에틸렌계 불포화 단량체는 산 함유 마크로단량체의 총 중량을 기준으로, 중합 유니트로 산 함유 단량체 50-100중량%를 포함하는 산 함유 마크로단량체의 존재하에 중합됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 1항에 있어서, 상기 마크로단량체와 제2 에틸렌계 불포화 단량체는 소수성 공동을 갖는 마크로분자 유기화합물의 존재하에 중합됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 1항에 있어서, 모든 상기 마크로단량체 수성 에멀션과 모든 상기 단량체 조성물은 그 중합 시작전에 혼합됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제 1항에 있어서, 상기 마크로단량체와 상기 제2 에틸렌계 불포화 단량체는 상기 개시제의 존재하에 상기 단량체 조성물의 최소 일부를 상기 마크로단량체 수성 에멀션내로 점진적으로 공급하여 혼합됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

(a) 공중합체의 총 중량을 기준으로, 중합 유니트로서 마크로단량체 2-90중량%

[단, (i) 상기 마크로단량체는 수 불용성이고, 최소 하나의 제1 에틸렌계 불포화 단량체 10-1000 중합 유니트 및 중합된 산-함유 단량체 5중량% 미만을 포함하며, 중합된 메르캅토-올레핀 화합물을 포함하지 않고,

(ii) 상기 마크로단량체는 수계(aqueous based) 중합에 의해 제조된 마크로단량체임]; 및

(b) 공중합체의 총 중량을 기준으로 최소 하나의 제2 에틸렌계 불포화 단량체의 중합 유니트 10-98중량%;

를 포함하는 수 불용성 그래프트 공중합체 입자, 를 포함하는 공중합체 조성물.

청구항 18

제 17항에 있어서, 상기 마크로단량체는 상기 마크로단량체의 총 중량을 기준으로 중합 유니트로서 산 함유 단량체 1중량%미만을 포함함을 특징으로 하는 공중합체 조성물.

청구항 19

제 18항에 있어서, 상기 공중합체 조성물 중의 그라프트 공중합체 입자는 상기 공중합체의 총 중량을 기준으로 0.2-10중량%의 산 함유 마크로단량체 또는 산 함유 단량체의 중합 유니트를 더 포함함을 특징으로 하는 공중합체 조성물.

청구항 20

제 19항에 있어서, 상기 그라프트 공중합체는 백본 및 하나 또는 그 이상의 측쇄를 포함하며, 여기서 상기 측쇄는 상기 백본의 펜던트이며, 상기 수 불용성 마크로단량체를 포함하며, 그리고 상기 백본은 상기 제2 에틸렌계 불포화 단량체의 중합 유니트를 포함함을 특징으로 하는 공중합체 조성물.

청구항 21

제 20항에 있어서, 상기 산 함유 마크로단량체는 상기 공중합체 입자의 표면에 부착됨을 특징으로 하는 공중합체 조성물.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 수성 에멀션 중합 공정을 이용한 그라프트 공중합체 제조방법, 및 이로부터 제조된 공중합체 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명은 최소 하나의 마크로단량체와 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 중합하여 그라프트 공중합체를 함유하는 공중합체를 형성하는 수성 에멀션 중합 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 본 명세서에 사용된, "그라프트 공중합체"는 중합체 혹은 공중합체 사슬이 중합 백본에 측쇄로서 화학적으로 결합된 경우에 형성된 마크로분자이다. 일반적으로, 그 측쇄는 그 백본 사슬과 다른 중합 조성으로 이루어진다. 그라프트 공중합체는 종종 일 분자내에 있는 중합 세그먼트와 다르게 화학적으로 화합되기때문에, 이러한 공중합체는 그에 상응하는 랜덤 공중합체 유사체와 비교하여 독특한 특성을 갖는다. 그 특성은 예를들어, 공중합체의 열역학적으로 유도된 마이크로상 분리로 형성된 기계적 필름 특성, 및 그라프트 공중합체의 분지된 구조로부터 일부 형성된, 감소된 용융점도성을 포함한다. 후자에 대하여, 감소된 용융점도성은 중합체의 가공성을 유익하게 향상시킬 수 있다. 참조 예, Hong-Quan Xie 및 Shi-Biao Zhou Zhou, J. Macromol. sci. Chem., A27(4), 491-507(1990); Sebastian Roos, Axel H.E. Muller, Marita Kaufmann, Werner Siol and Clenens Auschra, "Applications of Anionic Polymerization Research", R.P. Quirk, Ed., ACS Symp. Ser. 696,208(1998).

<3> 본 명세서에 사용된 용어, "콤 공중합체"는 그라프트 공중합체의 중합 백본이 선형이며, 그리고 그라프트 공중합체의 각 측쇄는 중합체 백본에 그라프트되는 "마크로단량체"에 의해 형성되는, 그라프트 공중합체의 일종이다. "마크로단량체"는 다른 단량체와 중합되어 콤 중합체를 생성할 수 있는 중합체의 말단에 최소 하나의 작용기를 갖는 저분자 중합체이다. 참조 예, Kawakami, "Encyclopedia of Polymer Science and engineering", Vol. 9, pp. 195-204, John Wiley & Sons, New York, 1987. 본 명세서에 사용된 용어, "선형"은 일반적으로 자유라디칼 중합에서 관찰되는 수소제거를 통해 소량의 분지가 일어난 중합체를 포함하는 것을 의미한다. 상기 콤 공중합체는 통상적인 단량체(예, 에틸렌계 불포화 단량체)를 이용한 마크로단량체의 자유라디칼 공중합에 의해 일반적으로 제조된다. 수-불용성 마크로단량체로 제조된 콤 공중합체는 주로 벌크 및 용액 중합기술을 이용하여 제조된다. 그러나, 이러한 공정은 바람직하지않게 그 중합이 일어나는 매체로서 용매 혹은 단량체를 이용한다. 따라서, 최근에는 수성 에멀션 공정을 통하여 콤 공중합체를 제조하는 방법을 개발하는데 초점이 맞추어 져 있다.

<4> 일 예로, U.S. 특허 제 5,247,040(Amick)에는 그라프트 공중합체를 제조하는 2 단계 에멀션 중합공정이 개시되어 있다. 제 1단계로, 마크로단량체는 메르캅토-올레핀 화합물의 존재하에서 에틸렌계 불포화 단량체를 중합하여 제조된다. 제 2단계로, 그 결과물인 마크로단량체는 제 2 에틸렌계 불포화 단량체와 수성 에멀션에서 중합된다. 상기 Amick 공정은 많은 잇점을 갖고있음에도 불구하고, 그 측쇄와 백본사이에 위치한 결합을 갖는 그라프트 공중합체를 생성하며, 이는 특정 조건하에서 가수분해에 민감하다. 이러한 결합은 상기 마크로단량체 제조에서 에스테르 작용기를 갖는 메르캅토-올레핀 화합물을 이용하여 생겨난다.

- <5> U.S.특허 제 5,264,530(Darmon)에는 하나 또는 그 이상의 단량체 종이 사슬전달제로서 사용되는 마크로단량체의 존재하에서 중합되는 에멀션 혹은 서스펜션 자유라디칼 중합공정이 개시되어 있다. 상기 마크로단량체가 사슬전달제로 사용됨에 따라, 그 마크로단량체는 주로 말단에 있는 중합체 사슬내로 편입된다.
- <6> U.S.특허 제 5,804,632("Haddleton")에는 코발트 킬레이트 착물의 존재하에서, 산작용기를 갖는 저분자량 중합체를 제조하는 단계, 및 실질적으로 상기 저분자량 중합체의 존재하에서 최소 하나의 올레핀계 불포화 단량체를 중합하는 단계를 포함하는 수성 중합체 에멀션 공정이 개시되어 있다. Haddleton 명세서에서 저분자량 중합체는 흔히 있듯이 또는, 부분적으로 혹은 보다 바람직하게는 수성 매체내에서 완전히 용해가능한 산기의 중화시, 그 저분자량 중합체에 부여되는 충분한 농도의 산을 함유하도록 가르치고 있다. Haddleton 명세서에서는 일부 정도의 그래프팅이 일어날 수 있음에도 불구하고, 소수성 중합체 입자가 "반전된 코어-셸" 라텍스 형태의 저분자량 중합체로 감싸지는 경우 또는 저분자량 중합체가 단순히 그 중합용 시드로 제공되어 소수성 중합체를 형성하는 경우에 초점을 맞추고 있다. 따라서, Haddleton은 콤 공중합체와 같은 원하는 구조의 그래프트 공중합체를 제조하는 방법을 개시하지 않고 있다. 또한 상기 Haddleton 방법을 이용하는 경우 바람직하지않게 실질적인 양의 저분자량 중합체가 수상에 미반응되어 잔류하는 것을 형성하는 것으로 여겨진다.
- <7> 공보 WO 99/03905("Huybrechts")에는 산 함유 마크로단량체와 아미노 작용성 단량체를 에멀션 중합하여 제조되는 음이온적으로 안정화된 그래프트 공중합체 조성물이 개시되어 있다. 그 제조된 공중합체 조성물은 중합체 백본내에 아미노 작용성 단량체 0.5-30중량%, 및 마크로단량체내에 산 작용성 단량체 최소 5중량%를 함유하며, 아민으로 중합된다. 그러나, 중화가 필요없는 택일적인 그래프트 공중합체 조성물을 제조하기위한 수성 에멀션 중합공정을 제공하는 것이 바람직하다.
- <8> 본 발명은 바람직하게 내가수분해성을 갖는 그래프트 공중합체를 제조하는 확고한 에멀션 중합방법을 제공하고자 한다. 또한 본 발명은 바람직하게 중합 동역학, 중합체 구조, 전환율, 마크로단량체의 편입율 및 입자크기와 같은 파라미터 조절을 제공하는 에멀션 중합방법을 제공하고자 한다.

발명의 상세한 설명

- <9> 본 발명의 일 견지에 의하면, 수-불용성 입자의 마크로단량체를 함유하는 마크로단량체 수성 에멀션을 형성하는 단계 및 에틸렌계 불포화 단량체를 함유하는 단량체 조성물을 형성하는 단계를 포함하는 그래프트 공중합체 제조방법이 제공된다. 상기 마크로단량체는 제1 에틸렌계 불포화 단량체의 중합 유닛을 함유하며 그리고 또한 10-1000의 중합도, 최소 하나의 말단 에틸렌계 불포화기, 중합되어있는 산-함유 단량체 5중량%미만, 및 중합되어 있는 메르캅토-올레핀 화합물 1몰%미만을 갖는다. 최소 일부의 마크로단량체 수성 에멀션과 최소 일부의 단량체 조성물이 혼합되어 중합 반응 혼합물을 형성하고, 그 내부에 존재하는 마크로단량체 및 제2 에틸렌계 불포화 단량체는 개시제의 존재하에서 중합되어 그래프트 공중합체 입자를 함유하는 그래프트 공중합체 조성물을 생성한다.
- <10> 본 발명의 다른 견지로, 그래프트 공중합체 조성물은 수 불용성 그래프트 공중합체 입자를 함유하도록 제공된다. 상기 공중합체 입자는 공중합체의 총 중량을 기준으로, 수 불용성 마크로단량체 2-90중량%, 및 최소 하나의 제2 에틸렌계 불포화 단량체의 중합 유닛 10-98중량%를 함유한다. 상기 그래프트 공중합체 조성물을 형성하는데 사용되는 마크로단량체는 제1 에틸렌계 불포화 단량체의 10-1000중합 유닛, 중합된 메르캅토-올레핀 화합물 1몰%미만, 및 중합된 산-함유 단량체 5중량%미만을 함유한다. 바람직한 구체화로, 상기 공중합체 조성물은 나아가 상기 공중합체의 총 중량을 기준으로 산 함유 마크로단량체 0.2-10중량%를 함유한다.
- <11> 본 발명은 그래프트 공중합체, 보다 바람직하게는 콤 공중합체를 제조하는 수성 중합방법을 제공한다. 본 발명은 또한 상기 수성 중합방법으로부터 제조된 새로운 공중합체 조성물을 제공한다.
- <12> 본 발명의 방법은 (a) 하나 또는 그 이상의 수-불용성 마크로단량체 입자를 함유하는 마크로단량체 수성 에멀션을 형성하는 단계; (b) 에틸렌계 불포화 단량체를 함유하는 단량체 조성물을 형성하는 단계; 및 (c) 최소 일부의 상기 마크로단량체 수성 에멀션과 최소 일부의 상기 단량체 조성물을 혼합하여 중합 반응 혼합물을 형성하는 단계를 포함한다. 상기 마크로단량체 및 에틸렌계 불포화 단량체는 개시제의 존재하에 중합되어 그래프트 공중합체 입자를 형성한다.
- <13> 상기 마크로단량체 수성 에멀션내에 수 불용성 입자로 존재하는 마크로단량체는 자유 라디칼 중합공정에서 중합

될 수 있는 최소 하나의 말단부 에틸렌계 불포화기를 갖는 어느 저분자량 수-불용성 중합체 혹은 공중합체이다. "수-불용성"이란 25-50℃에서 150밀리물/리터이하의 수 용해도를 갖는 것을 의미한다. "저분자량"이란 바람직하게 약 10-1000, 그리고 보다 바람직하게 약 20-200의 중합도를 갖는 것을 의미한다. "중합도"란 상기 마크로단량체내에 존재하는 중합된 단량체 유닛의 수를 의미한다.

<14> 상기 마크로단량체는 중합된 유닛으로서 최소 일 타입의 에틸렌계 불포화 단량체를 함유한다. 바람직하게, 상기 에틸렌계 불포화 단량체는 앞서 언급된 바와 같은 상기 마크로단량체에 낮은 수용해도 혹은 수용해도를 갖지 않도록 선택된다.

<15> 마크로단량체 제조에 사용되는 적절한 에틸렌계 불포화 단량체는 예를들어, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트를 포함하는 메타크릴산의 C₁-C₁₈ 노르말 혹은 분지형 알킬 에스테르와 같은 메타크릴레이트 에스테르; 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트를 포함하는 아크릴산의 C₁-C₁₈ 노르말 혹은 분지형 알킬 에스테르와 같은 아크릴레이트 에스테르; 메틸 스티렌, α-메틸 스티렌 또는 t-부틸 스티렌과 같은 치환된 스티렌; 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴과 같은 올레핀계 불포화 니트릴; 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드 또는 비닐 플루오라이드와 같은 올레핀계 불포화 할라이드; 비닐 아세테이트와 같은 비닐 에스테르; N-비닐 피롤리돈과 같은 N-비닐 화합물; 아크릴아미드; 메타크릴아미드; 치환된 아크릴아미드; 치환된 메타크릴아미드; 히드록시에틸메타크릴레이트와 같은 히드록시알킬메타크릴레이트; 히드록시알킬아크릴레이트; 디메틸아미노 에틸 메타크릴레이트, 3차-부틸아미노에틸 메타크릴레이트 및 디메틸아미노프로필 메타크릴아미드 등을 포함하는 아민-치환된 메타크릴레이트와 같은 염기 치환된 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴아미드; 1,3-부타디엔 및 이소프렌과 같은 디엔; 비닐 에테르; 또는 이들의 조합을 포함한다. 본 명세서에 사용된 용어 "(메트)"는 메타크릴레이트 혹은 아크릴레이트를 의미한다.

<16> 상기 에틸렌계 불포화 단량체는 또한 예를들어, 히드록시, 아미도, 알데히드, 우레이도, 폴리에테르, 글리시딜 알킬, 케토 작용기 또는 이들의 조합을 함유하는 단량체를 포함하는 작용성 단량체일 수 있다. 이러한 작용성 단량체는 일반적으로 그래프트 공중합체의 총 중량을 기준으로, 약 0.5-15중량% 및 보다 바람직하게 약 1-3중량%의 수준으로 상기 단량체내에 존재한다. 작용성 단량체의 예는 히드록시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 (예, 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트)의 아세토아세톡시 에스테르 및 케토-함유 아미드와 같은 케토작용성 단량체; 알릴 알킬 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트; 글리시딜알킬 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트; 또는 이들의 조합을 포함한다. 이러한 작용성 단량체는 필요에 따라 가교를 제공할 수 있다.

<17> 또한 상기 마크로단량체는 중합 유닛으로서 마크로단량체의 총 중량을 기준으로 산 함유 단량체를 약 10중량%미만, 바람직하게 약 5중량%미만, 보다 바람직하게 2중량%미만 그리고 가장 바람직하게 약 1중량%미만 함유한다. 가장 바람직한 구체화로, 상기 마크로단량체는 산 함유 단량체를 함유하지 않는다. "산 함유 단량체"란 하나 또는 그 이상의 산 작용기 혹은 산 형성가능한 작용기(예, 메타크릴 무수물 또는 3차 부틸 메타크릴레이트)를 함유하는 어느 에틸렌계 불포화 단량체를 의미한다. 산 함유 단량체의 예는 예를들어, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산 및 푸마르산과 같은 카르복실산 생성 에틸렌계 불포화 단량체; 아크릴옥시프로피온산 및 (메트)아크릴옥시프로피온산; 스티렌 황산, 소듐 비닐 술포네이트, 술포에틸 아크릴레이트, 술포에틸 메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트-2-황산 혹은 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 황산과 같은 황산-생성 단량체; 포스포에틸메타크릴레이트; 그에 상응하는 상기 산 함유 단량체의 염; 또는 이들의 조합을 포함한다.

<18> 상기 마크로단량체는 또한 중합된 것으로, 마크로단량체의 총 중량을 기준으로 메르캅토-올레핀 화합물을 약 1몰%미만, 바람직하게 약 0.5몰%미만으로 함유하며, 그리고 보다 바람직하게는 메르캅토-올레핀을 함유하지 않는다. 이러한 메르캅토-올레핀 화합물은 본 명세서에 참고문헌으로 편입된 U.S.특허 제 5,247,000(Amick)에 개시된 것들이다. Amick에 기술되어 있는 메르캅토-올레핀 화합물은 가수분해에 민감한 에스테르 작용기를 갖는다.

<19> 본 발명의 바람직한 구체화로, 상기 마크로단량체는 최소 하나의 α-메틸 비닐 단량체 최소 약 20중량%, 보다 바람직하게 약 50-100중량%, 그리고 가장 바람직하게는 약 80-100중량%, α-메틸 비닐 단량체로 종결된 논 α-메틸 비닐 단량체 또는 이들의 혼합물로 구성된다. 본 발명의 가장 바람직한 구체화로, 상기 마크로단량체는 중합 유닛으로서 상기 마크로단량체의 총 중량을 기준으로 α-메틸 비닐 단량체 약 90-100중량%, α-메틸 비닐 단량체로 종결된 논 α-메틸 비닐 단량체 또는 이들의 혼합물을 함유한다. 적절한 α-메틸 비닐 단량체는 예를들어, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 이소보닐 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트 또는 스테아릴 메타크릴레이트를 포함하는 메타크릴산의 C₁-C₁₈ 노르말

혹은 분지형 알킬 에스테르와 같은 메타크릴레이트 에스테르; 히드록시에틸 메타크릴레이트와 같은 히드록시알킬 메타크릴레이트; 글리시딜메타크릴레이트; 페닐 메타크릴레이트; 메타크릴아미드; 메타크릴로니트릴; 또는 이들의 조합을 포함한다. α -메틸 비닐 단량체로 종결된 α -메틸 비닐 단량체의 예는 α -메틸 스티렌으로 종결된 스티렌을 포함한다.

- <20> 이 기술분야의 숙련자는 본 발명에 유용한 마크로단량체를 제조하는 다수 방법을 인지할 것이다. 예를들어, 상기 마크로단량체는 본 명세서에 참고문헌으로 편입된 U.S.특허 제 5,710,227 또는 EP-A-1,010,706에 개시된 바와 같은 고온(예, 최소 약 150℃) 연속 공정에 의해 제조될 수 있다. 바람직한 연속 공정으로, 에틸렌계 불포화 단량체의 반응 혼합물은 최소 약 150℃, 보다 바람직하게는 최소 약 275℃의 온도를 갖는 가열 영역을 통해 통과된다. 상기 가열 영역은 또한 대기압이상(예, 약 30bar 이상)의 압력으로 유지될 수 있다. 단량체의 반응 혼합물은 또한 임의로 물, 아세톤, 메탄올, 이소프로판올, 피로피온산, 아세트산, 디메틸포름아미드, 디메틸술폰, 메틸에틸케톤 또는 이들의 혼합물과 같은 용매를 함유할 수 있다.
- <21> 본 발명에 유용한 마크로단량체는 또한 자유 래디컬 개시제 및 촉매 금속 킬레이트 사슬전달제(예, 전이금속 킬레이트)의 존재하에 에틸렌계 불포화 단량체를 중합하여 제조될 수 있다. 이러한 중합은 용액, 벌크, 서스펜션 또는 에멀션 중합공정에 의해 수행될 수 있다. 촉매 금속 킬레이트 사슬 전달제를 이용하여 상기 마크로단량체를 제조하는 적절한 방법은 예를들어, U.S.특허 제 4,526,945, 4,680,354, 4,886,861, 5,028,677, 5,362,826, 5,721,330 및 5,756,605; 유럽 공보 EP-A-0199,436, 및 EP-A-0196783; PCT 공보 WO 87/03605, WO 96/15158, 및 WO 97/34934에 개시되어 있다.
- <22> 바람직하게, 본 발명에 유용한 마크로단량체는 전이금속 킬레이트 착물을 이용하여 수성 에멀션 자유 래디컬 중합공정에 의해 제조된다. 바람직하게, 상기 전이금속 킬레이트 착물은 예를들어, 코발트의 디옥심 착물, 코발트 II 포르피린 착물, 또는 비씨닐 이미노히드록시이미노 화합물, 디히드록시이미노 화합물, 디아자디히드록시-이미노디알킬테카디엔스 혹은 디아자디히드록시이미노디알킬테카디엔의 코발트 II 킬레이트 또는 이들의 혼합물과 같은 코발트 (II) 혹은 (III) 킬레이트 착물이다. 이들 복합체는 임의로 BF_3 와 같은 결합기를 포함할 수 있으며, 또한 임의로 물, 알코올, 케톤 및 피리딘과 같은 질소 염기와 같은 리간드로 배위될 수 있다. 부가적인 적절한 전이금속 착물은 예를들어, U.S.특허 제 4,694,054; 5,770,665; 5,962,609; 및 5,602,220에 개시되어 있다. 본 발명에 유용한 바람직한 코발트 킬레이트 착물은 $\text{Co II}(2,3\text{-디옥시이미노부탄-BF}_3)_2$, 상기 언급한 화합물의 Co III 유사체 또는 이들의 혼합물이다. 이러한 착물의 공간적 재배열은 예를들어 EP-A-199436 및 U.S.특허 제 5,756,605에 개시되어 있다.
- <23> 전이금속 킬레이트 사슬전달제를 이용한 수성 에멀션 중합공정에 의한 마크로단량체 제조에 있어서, 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체는 통상적인 수성 에멀션 중합기술에 따라 자유 래디컬 개시제 및 상기 전이금속 킬레이트의 존재하에서 중합된다. 바람직하게, 상기 에틸렌계 불포화 단량체는 상기 언급된 바와 같은 α -메틸 비닐 단량체이다.
- <24> 상기 마크로단량체를 형성하기위한 중합은 바람직하게 약 20-150℃의 온도, 보다 바람직하게는 약 40-95℃의 온도에서 수행된다. 상기 중합의 완료시 고형물 수준은 전형적으로 수성 에멀션의 총 중량을 기준으로, 약 5-65중량%, 그리고 보다 바람직하게 약 30-50중량%이다.
- <25> 상기 중합 공정도중에 사용되는 개시제 및 전이금속 킬레이트 사슬전달제의 농도는 바람직하게 상기 마크로단량체의 원하는 중합도를 얻도록 선택된다. 바람직하게, 개시제의 농도는 단량체의 총 중량을 기준으로 약 0.2-3중량%, 그리고 보다 바람직하게 약 0.5-1.5중량%이다. 바람직하게, 전이금속 킬레이트 사슬전달제의 농도는 상기 마크로단량체를 형성하기위해 사용된 단량체의 총 물을 기준으로 약 5-200ppm, 그리고 보다 바람직하게 약 10-100ppm이다.
- <26> 상기 에틸렌계 불포화 단량체, 개시제, 및 전이금속 킬레이트 사슬전달제는 상기 중합을 수행하는 기술분야에 숙련된 자에게 알려진 어느 방식으로 첨가될 수 있다. 예를들어, 상기 단량체, 개시제 및 전이금속 킬레이트는 중합공정의 출발시 수성 에멀션내에 모두 존재할 수 있다(즉, 배치 공정). 택일적으로, 하나 또는 그 이상의 성분이 점진적으로 수성 용액에 공급될 수 있다(즉, 연속 혹은 반-배치공정). 예를들어, 상기 개시제, 단량체 및/또는 전이금속 킬레이트의 전부 혹은 일부를 물 및 계면활성제를 함유하는 용액에 점진적으로 공급하는 것이 바람직하다. 바람직한 구체화로, 상기 단량체 및 전이금속 킬레이트의 최소 일부는 중합도중, 중합의 출발시 수성 에멀션내에 존재하게되는 상기 단량체 및 전이금속 킬레이트의 나머지와 함께 점진적으로 공급된다. 이 구체화에서, 상기 단량체는 그대로 혹은 공급되기전 수성 용액내에 부유되거나 에멀션화되어 공급된다.

- <27> 어느 적절한 자유 래디컬 개시제가 상기 마크로단량체를 제조하는데 사용될 수 있다. 상기 개시제는 바람직하게 하나 또는 그 이상의 다른 성분(예, 단량체, 물)내에서의 용해도; 원하는 중합온도에서의 반감기(바람직하게 약 30-10시간범위내의 반감기), 및 상기 전이금속 킬레이트의 존재하에서의 용태도와 같은 파라미터에 기초하여 선택된다. 적절한 개시제는 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 4,4'-아조비스(4-시아노발레산), 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(1,1-비스(히드록시메틸)-2-(히드록시에틸))-프로피온아미드, 및 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-히드록시에틸)]-프로피온아미드와 같은 아조 화합물; t-부틸 히드로퍼옥시드, 벤조일 퍼옥시드와 같은 퍼옥시드; 소듐, 포타슘 혹은 암모늄 퍼술페이트 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 또한 예를들어, 소듐 메타비술페이트, 소듐 비술페이트, 소듐 포름알데히드 술폰실레이트, 이소아스코르브산 또는 이들의 혼합물과 같은 환원제와 결합된 퍼술페이트 혹은 퍼옥시드와 같은 레독스 개시제 시스템이 사용될 수 있다. 또한 임의로 철과 같은 금속 프로모터가 이러한 레독스 개시제 시스템에 사용될 수 있다. 또한, 소듐 비카보네이트와 같은 버퍼가 상기 개시제 시스템의 일부로 사용될 수 있다.
- <28> 또한 바람직하게 에멀션화제가 상기 마크로단량체를 제조하는 수성 에멀션 중합공정도중 존재한다. 예를들어, 음이온성, 양이온성, 혹은 비이온성 에멀션화제와 같은 상기 단량체를 에멀션화하는데 효과적인 어느 에멀션화제가 사용될 수 있다. 바람직한 구체화로, 상기 에멀션화제는 예를들어, 디알킬술포숙시네이트의 소듐, 포타슘, 또는 암모늄 염; 술페이트드 오일의 소듐, 포타슘, 또는 암모늄 염; 소듐 도데실 벤젠 술포네이트와 같은 알킬 술폰산의 소듐, 포타슘, 또는 암모늄 염; 소듐 라우릴 술페이트와 같은 알킬 술페이트의 소듐, 포타슘, 또는 암모늄 염; 에톡실레이티드 알킬 에테르 술페이트; 술폰산의 알칼리 금속 염; C₁₂-C₂₄ 지방 알코올, 에톡실레이티드 지방산 혹은 지방아미드; Na 스테아레이트 및 Na 올레이트와 같은 지방산의 소듐, 포타슘, 또는 암모늄 염; 또는 이들의 혼합물과 같이 음이온성인 것이다. 상기 수성 에멀션내 에멀션화제의 양은 바람직하게 상기 단량체의 총 중량을 기준으로 바람직하게 약 0.05-10중량%, 그리고 보다 바람직하게 약 0.3-3중량%이다.
- <29> 이와 같이 제조된 마크로단량체는 에틸렌계 불포화 단량체와 에멀션 중합되어 그라프트 공중합체 입자를 함유하는 공중합체 조성물을 형성한다. 상기 중합은 상기 마크로단량체를 마크로단량체 수성 에멀션내에 수 불용성 입자로서 그리고 단량체 조성물내에 에틸렌계 불포화 단량체를 제공하여 수행된다. 최소 일부의 상기 마크로단량체 수성 에멀션은 최소 일부의 상기 단량체 조성물과 혼합되어 개시제의 존재하에 중합되는 중합 반응 혼합물을 형성한다.
- <30> 이론으로 한정하려는 것은 아니나, 상기 단량체를 수성 에멀션내에 수 불용성 마크로단량체 입자의 형태로, 그리고 별도의 단량체 조성물내에 상기 에틸렌계 불포화 단량체를 제공함으로써, 혼합시 그 에틸렌계 불포화 단량체는 중합이 일어나는 마크로단량체 입자내로 확산이 이루어지는 것으로 여겨진다. 바람직하게, 상기 에틸렌계 불포화 단량체가 마크로단량체내로 확산되는 것은 상기 마크로단량체 입자의 팽창에 의해 입증된다.
- <31> 본 발명에 유용한 마크로단량체 수성 에멀션은 이 기술분야의 숙련자에게 알려진 어느 방식으로 형성될 수 있다. 예를들어, 어느 공지 방법으로 제조된 마크로단량체는 고형물로 분리(예, 분무건조)되고 물내에 에멀션화될 수 있다. 또한, 예를들어, 상기 마크로단량체는 만일 에멀션 혹은 수성 기초 중합공정을 통해 제조되는 경우, 그대로 사용되거나 원하는 고형물 수준으로 물로 희석되거나 농축되어 사용될 수 있다.
- <32> 본 발명의 바람직한 구체화로, 상기 마크로단량체 수성 에멀션은 상기 언급된 바와 같은 전이금속 사슬전달제의 존재하에 에틸렌계 불포화 단량체의 에멀션 중합으로부터 형성된다. 이 구체화는 여러가지 이유로 바람직하다. 예를들어, 상기 마크로단량체 중합은 원하는 입자 크기 분포(바람직하게 좁은 분포, 예, 2미만의 다분산성)를 생성하는데 쉽게 조절될 수 있다. 또한, 예를들어, 상기 마크로단량체를 고형물로 분리하는 것과 같은 부가적인 공정단계를 피할 수 있으며, 이는 보다 나은 공정효율을 이루는 것이다. 또한, 상기 마크로단량체, 마크로단량체 수성 에멀션 및 그라프트 공중합체는 상업적 제조설비에서 단일 반응기로 연속 단계에 의해 제조될 수 있다.
- <33> 본 발명에 유용한 마크로단량체 수성 에멀션은 마크로단량체 수성 에멀션의 총 중량을 기준으로, 최소 하나의 수 불용성 마크로단량체 약 20-60중량%, 그리고 보다 바람직하게 30-50중량%를 함유한다. 상기 마크로단량체 수성 에멀션은 또한 마크로단량체의 혼합물을 함유할 수 있다. 바람직하게, 상기 마크로단량체 수성 에멀션은 마크로단량체 수성 에멀션의 총 중량을 기준으로, 에틸렌계 불포화 단량체를 약 5중량%미만 그리고 보다 바람직하게는 1중량%미만으로 함유한다.
- <34> 상기 수 불용성 마크로단량체 입자는 원하는 입자 크기의 그라프트 공중합체를 형성하는 입자 크기를 갖는다. 예를들어, 최종 그라프트 공중합체 입자 크기는 모든 입자는 중합시 동일한 것으로 가정하에, 마크로단량체의

초기 입자크기 및 중합 반응 혼합물내의 에틸렌계 불포화 단량체의 농도에 직접 비례한다. 바람직하게, 상기 마크로단량체 입자는 HPLC 타입 자외선 검출기가 장착된 Matec CHDF 2000 입자 크기 분석기를 이용한 모세관 유체 역학 분획 기술에 의해 측정시 약 50-500nm, 그리고 보다 바람직하게 약 80-200nm의 중량 평균 입자 크기를 갖는다.

<35> 상기 마크로단량체 수성 에멀션은 또한 하나 또는 그 이상의 에멀션화제를 포함할 수 있다. 에멀션화제의 종류 및 양은 바람직하게 원하는 입자 크기를 생성하기 위한 방식중에서 선택된다. 적절한 에멀션화제는 에멀션 중합 공정에 의한 마크로단량체 제조에서 이미 언급된 바와 같은 것들을 포함한다. 바람직한 에멀션화제는 예를들어, 소듐 라우릴 술페이트, 소듐 도데실벤젠 술포네이트, 노닐페놀 및 지방 알코올의 술페이트 및 에톡실레이티드 유도체와 같은 음이온성 계면활성제이다. 에멀션화제의 총 수준은 마크로단량체의 총 중량을 기준으로 바람직하게 약 0.2-5중량% 그리고 보다 바람직하게는 약 0.5-2중량%이다.

<36> 본 발명에 유용한 단량체 조성물은 최소 일종의 에틸렌계 불포화 단량체를 함유한다. 상기 단량체 조성물은 단량체 모두(즉, 100%)를 함유하거나, 또는 유기용매 및/또는 물에 용해되거나 분산된 단량체를 함유할 수 있다. 바람직하게, 상기 단량체 조성물내 단량체의 수준은 단량체 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 50-100중량%, 보다 바람직하게 약 60-90중량%, 그리고 가장 바람직하게는 약 70-80중량%이다. 단량체 조성물에서 있을 수 있는 유기 용매의 예는 C₆-C₁₄ 알칸을 포함한다. 상기 단량체 조성물에서 유기 용매는 단량체 조성물의 총 중량을 기준으로, 30중량%이하, 그리고 보다 바람직하게는 5중량%이하일 것이다.

<37> 물 및/또는 유기용매에 부가적으로, 상기 단량체 조성물은 임의로 예를들어, 히드록시, 아미도, 알데히드, 우레아, 폴리에테르, 글리시딜알킬, 케토 기 또는 이들의 조합과 같은 작용기를 함유하는 단량체를 함유할 수 있다. 이러한 다른 단량체들은 일반적으로 그래프트 공중합체의 총 중량을 기준으로, 상기 단량체 조성물내에 약 0.5-15중량%, 그리고 보다 바람직하게는 약 1-3중량%의 수준으로 존재한다. 작용성 단량체의 예는 히드록시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트(예, 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트)의 아세토아세톡시 에스테르와 같은 케토작용성 단량체 및 케토-함유 아미드(예, 디아세톤 아크릴아미드); 알릴 알킬 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트; 글리시딜알킬 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트; 또는 이들의 조합을 포함한다. 이러한 작용성 단량체는 필요에 따라 가교를 제공할 수 있다.

<38> 바람직한 구체화로, 상기 단량체 조성물내 단량체는 물에 프리에멀션화되어 단량체 수성 에멀션을 형성한다. 바람직하게, 상기 단량체 수성 에멀션은 드롭렛 크기 약 1-100미크론, 그리고 보다 바람직하게 약 5-50미크론을 갖는 단량체 드롭렛을 함유한다. 예를들어 이미 언급된 바와 같이 어느 적절한 에멀션화제가 원하는 단량체 드롭렛 크기로 단량체를 에멀션화하는데 사용될 수 있다. 바람직하게, 에멀션화제의 수준(만일 존재하는 경우)은 단량체 조성물내 단량체의 총 중량을 기준으로 약 0.2-2중량%가 될 것이다.

<39> 상기 단량체 조성물의 에틸렌계 불포화 단량체는 바람직하게 그 결과물인 공중합체 조성물내에 원하는 특성을 제공하도록 선택된다. 적절한 에틸렌계 불포화 단량체 조성물은 예를들어 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 이소보닐 메타크릴레이트를 포함하는 메타크릴산의 C₁-C₁₈ 노르말 혹은 분지형 알킬 에스테르와 같은 메타크릴레이트 에스테르, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트를 포함하는 아크릴산의 C₁-C₁₈ 노르말 혹은 분지형 알킬 에스테르와 같은 아크릴레이트 에스테르; 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴과 같은 올레핀계 불포화 니트릴; 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드 또는 비닐 플루오라이드와 같은 올레핀계 불포화 할라이드; 비닐 아세테이트와 같은 유기산의 비닐 에스테르; N-비닐 피롤리돈과 같은 N-비닐 화합물; 아크릴아미드; 메타크릴아미드; 치환된 아크릴아미드; 치환된 메타크릴아미드; 히드록시에틸메타크릴레이트와 같은 히드록시알킬메타크릴레이트; 1,3-부타디엔 및 이소프렌과 같은 디엔; 비닐 에테르; 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 상기 에틸렌계 불포화 단량체는 또한 이미 언급된 것들과 같은 산 함유 단량체 또는 작용성 단량체일 수 있다. 바람직하게, 상기 단량체 조성물의 에틸렌계 불포화 단량체는 아미노기를 함유하지 않는다.

<40> 바람직한 구체화로, 상기 단량체 조성물은 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트를 포함하는 아크릴산의 C₁-C₁₈ 노르말 혹은 분지형 알킬 에스테르; 메틸 스티렌, α-메틸 스티렌 혹은 t-부틸 스티렌과 같은 치환된 스티렌; 부타디엔 또는 이들의 혼합물로 부터 선택된 하나 또는 그 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함한다.

<41> 이미 언급된 바와 같이, 상기 마크로단량체 수성 에멀션과 단량체 조성물은 혼합되어 중합 반응 혼합물을 형성

하고 자유 래디컬 개시제의 존재하에 중합되어 수성 공중합체 조성물을 형성한다. 여기서 사용된 용어 "중합 반응 혼합물"은 최소 일부의 마크로단량체 수성 에멀션과 최소 일부의 단량체 조성물이 혼합되는 경우 형성된 그 결과물인 혼합물을 칭한다. 상기 중합 반응 혼합물은 또한 개시제 혹은 중합도중 사용된 어느 다른 첨가제를 함유할 수 있다. 따라서, 상기 중합 반응 혼합물은 마크로단량체 조성물내 마크로단량체 및 단량체가 반응하여 그 그래프트 공중합체를 형성함에 따라 조성이 변하는 혼합물이다.

<42> 상기 마크로단량체 수성 에멀션 및 단량체 조성물은 그 중합을 수행하기위해 여러가지 방법으로 혼합될 수 있다. 예를들어, 상기 마크로단량체 수성 에멀션 및 단량체 조성물은 중합반응의 시작전에 혼합되어 중합 반응 혼합물을 형성할 수 있다. 택일적으로, 상기 단량체 수성 에멀션은 단량체 조성물내로 점진적으로 공급될 수 있다. 또한 단지 일부의 마크로단량체 수성 에멀션 및/또는 단량체 조성물이 중합도중에 공급되는 단량체 조성물 및/또는 마크로단량체 수성 에멀션과 함께 중합 시작전에 혼합될 수 있다.

<43> 상기 개시제는 또한 여러가지 방법으로 첨가될 수 있다. 예를들어, 상기 개시제는 중합 시작시 상기 마크로단량체 수성 에멀션, 단량체 조성물 또는 마크로단량체 수성 에멀션과 단량체 조성물의 혼합물에 "원 샷(one shot)"으로 첨가될 수 있다. 택일적으로, 모든 또는 일부의 개시제는 별도의 공급 스트림으로 마크로단량체 수성 에멀션의 일부로서, 단량체 조성물의 일부로서 혹은 이러한 방법의 어느 조합으로 동시공급될 수 있다.

<44> 상기 마크로단량체 수성 에멀션, 단량체 조성물, 및 개시제를 혼합하는 바람직한 방법은 원하는 그래프트 공중합체 조성물과 같은 인자에 따라 달라질 것이다. 예를들어, 백본과 함께 그래프트로서 상기 마크로단량체의 분포는 중합시 상기 마크로단량체 및 에틸렌계 불포화 단량체 모두의 농도에 의해 영향을 받을 수 있다. 이러한 점과 관련하여, 배치공정은 중합시작시 상기 마크로단량체 및 에틸렌계 불포화 단량체 모두의 고농도화를 이루는 반면에, 반-연속 공정은 중합도중 상기 에틸렌계 불포화 단량체 농도를 낮게 유지할 것이다. 따라서, 상기 마크로단량체 수성 에멀션과 단량체 조성물이 혼합되는 방법을 통하여, 예를들어 중합체 사슬당 마크로단량체 그래프트의 수, 각 사슬내 그래프트의 분포, 및 중합체 백본의 길이를 조절하는 것이 가능하다.

<45> 상기 마크로단량체와 에틸렌계 불포화 단량체를 중합하는데 유용한 개시제는 이 기술분야의 숙련자에게 알려진 어느 적절한 에멀션 중합용 개시제를 포함한다. 개시제의 선택은 하나 또는 그 이상의 반응 성분(예, 단량체, 마크로단량체, 물)내 개시제의 용해도; 원하는 중합온도에서의 반감기(바람직하게 30분-10시간범위내의 반감기)와 같은 인자에 따라 달라질 것이다. 적절한 개시제는 4,4'-아조비스(4-시아노발레산)과 같은 아조 화합물, t-부틸 히드로퍼옥시드와 같은 퍼옥시드소디움, 포타슘 혹은 암모늄 퍼술페이트; 예를들어 소디움 메타비술포이트, 소디움 비술포이트, 소디움 포름알데히드 술폭실레이트, 이소아스코르브산과 같은 환원제와 결합된 퍼술페이트 혹은 퍼옥시드와 같은 레독스 개시제 시스템; 또는 이들의 조합과 같이 상기 마크로단량체를 형성하는 것과 연관되어 본 명세서에서 이미 언급된 바와 같은 것들을 포함한다. 철과 같은 금속 프로모터; 및 소디움 비카보네이트와 같은 버퍼가 또한 상기 개시제와 함께 사용될 수 있다. 또한, 원자 전이 래디컬 중합과 같은 조절 자유 래디컬 중합(CFRP) 방법; 또는 니트로옥사이드 메디에이티드 래디컬 중합이 사용될 수 있다. 바람직한 개시제는 4,4'-아조비스(4-시아노발레산)와 같은 아조 화합물을 포함한다.

<46> 사용되는 개시제의 양은 원하는 공중합체 및 선택된 개시제와 같은 인자에 따라 달라질 것이다. 바람직하게, 개시제는 단량체 및 마크로단량체의 총 중량을 기준으로 약 0.1-1중량%로 사용된다.

<47> 중합온도는 선택된 개시제의 종류 및 원하는 중합속도에 따라 달라질 것이다. 그러나, 바람직하게 상기 마크로단량체 및 에틸렌계 불포화 단량체는 약 실온-150℃, 그리고 보다 바람직하게는 약 40-95℃의 온도에서 중합된다.

<48> 상기 중합 반응 혼합물을 형성하기위해 첨가되는 마크로단량체 수성 에멀션 및 단량체 조성물은 각각 상기 마크로단량체 수성 에멀션 및 단량체 조성물내의 마크로단량체 및 에틸렌계 불포화 단량체의 농도 및 원하는 공중합체 조성물과 같은 인자에 의해 달라질 것이다. 바람직하게, 상기 마크로단량체 수성 에멀션 및 단량체 조성물은 중합 유닛으로 마크로단량체를 약 2-90중량%, 보다 바람직하게 약 5-50중량%, 그리고 가장 바람직하게는 약 5-35중량%로 함유하며, 그리고 에틸렌계 불포화 단량체를 약 10-98중량%, 보다 바람직하게 약 50-95중량% 그리고 가장 바람직하게는 약 65-95중량%로 함유하는 공중합체를 제공하는 양으로 첨가된다.

<49> 이 기술분야의 숙련자는 통상적인 에멀션 중합에 사용되는 다른 성분들이 임의로 본 발명의 방법에 사용될 수 있을 인지할 것이다. 예를들어, 그 결과물인 그래프트 공중합체의 분자량을 감소시키기위해, 그 중합은 임의로 n-도데실 메르캅탄, 티오페놀; 브로모트리클로로메탄과 같은 할로젠 화합물; 또는 이들의 혼합물과 같은 하나 또는 그 이상의 사슬전달제의 존재하에 수행될 수 있다. 또한, 부가적인 개시제 및/또는 촉매가 중합완료시 중

합 반응 혼합물에 첨가되어 어느 잔류 단량체(예, 체이싱제)를 감소시킬 수 있다. 적절한 개시제 혹은 촉매는 이미 언급된 바와 같은 개시제들을 포함한다. 또한, 첨가-프레그멘테이션을 통한 마크로단량체의 사슬전달 능력은 단량체 조성물 및 중합조건에 적절한 고안을 통해 분자량을 부분적으로 감소시키는데 활용될 수 있다. 참조예, E. rizzardo, et. al., Prog. Pacific Polym. Sci., 1991, 1, 77-88; G. Moad, et. al., WO 96/15157.

- <50> 바람직하게, 본 발명의 방법은 단량체 혹은 그 결과물인 수성 공중합체 조성물의 중화를 요구하지않는다. 이들 성분은 바람직하게 중화되지않은 형태(예, 만일 산 작용기가 존재하는 경우 염기와 중화되지않은 형태)로 남는다.
- <51> 상기 단량체 조성물내에서 마크로단량체와 에틸렌계 불포화 단량체 중합에 의해 형성된 결과물인 수성 공중합체 조성물은 바람직하게 약 30-65중량% 그리고 보다 바람직하게 약 40-60중량%의 고형분 수준을 갖는다. 상기 수성 공중합체 조성물은 바람직하게 수 불용성이며, 그리고 약 60-500nm, 보다 바람직하게는 약 80-200nm의 입자크기를 갖는 공중합체 입자를 함유한다.
- <52> 형성된 그래프트 공중합체는 바람직하게 중합 유니트로서, 상기 단량체 조성물의 에틸렌계 불포화 단량체를 함유하는 백본, 및 상기 마크로단량체를 함유하는, 백본의 펜던트, 하나 또는 그 이상의 측쇄를 갖는다. 바람직하게, 각 측쇄는 상기 백본에 그래프트된 하나의 마크로단량체로부터 형성된다. 상기 마크로단량체 측쇄의 중합도는 바람직하게 약 10-100범위내, 보다 바람직하게는 약 20-200범위내이며, 여기서 상기 중합도는 상기 마크로단량체를 형성하는데 사용된 에틸렌계 불포화 단량체의 중합 유니트의 수로 표기된다. 상기 그래프트 공중합체의 총 중량 평균 분자량은 바람직하게 약 50,000-2,00,000, 보다 바람직하게 약 100,000-1,000,000범위내이다. 여기서 사용된 중량평균 분자량은 크기 배제 크로마토그래피에 의해 측정될 수 있다.
- <53> 상기 수성 공중합체 조성물의 공중합체 입자는 예를들어, 분무 건조 혹은 응집에 의해 분리될 수 있다. 그러나, 상기 공중합체 수성 조성물을 그대로 사용하는 것이 바람직하다.
- <54> 본 발명의 바람직한 구체화로, 중합은 2단계로 수행된다. 제1 단계로, 상기 마크로단량체는 수성 에멀션 중합공정으로 형성되고, 제2 단계로 상기 마크로단량체는 에멀션에서 에틸렌계 불포화 단량체와 중합된다. 효율성을 위해, 바람직하게 이러한 2단계는 단일 용기에서 수행된다. 예를들어, 제1 단계로, 상기 마크로단량체 수성 에멀션은 수성 에멀션에서 최소 하나의 제1 에틸렌계 불포화 단량체를 중합하여 수 불용성 마크로단량체 입자를 형성할 수 있다. 이 제1 단계 중합은 바람직하게 이미 언급된 바와 같은 전이금속 킬레이트 사슬전달제를 사용하여 수행된다. 상기 마크로단량체 수성 에멀션을 형성한 후, 제2 중합은 바람직하게 동일한 용기에서 수행되어 상기 마크로단량체를 최소 하나의 제2 에틸렌계 불포화 단량체와 중합한다. 이 제2 단계는 예를들어 상기 마크로단량체 수성 에멀션에 단량체 조성물 및 개시제를 직접 첨가하여 수행될 수 있다. 이 구체화의 주 장점은 상기 마크로단량체는 분리될 필요없으며, 제2 중합은 단순히 상기 마크로단량체 수성 에멀션에 상기 단량체 조성물 및 개시제를 첨가함으로써 일어날 수 있다는 것이다.
- <55> 본 발명의 다른 바람직한 구체화로, 상기 마크로단량체 및 에틸렌계 불포화 단량체의 중합은 산 함유 단량체, 산 함유 마크로단량체, 혹은 이들의 혼합물의 존재하에서 최소 부분적으로 수행된다. 상기 산 함유 단량체 혹은 산 함유 마크로단량체는 중합 반응 혼합물에 어느 방법으로 첨가될 수 있다. 바람직하게, 상기 산 함유 단량체 혹은 산 함유 마크로단량체는 상기 단량체 조성물내에 존재한다. 상기 산 함유 단량체 혹은 산 함유 마크로단량체는 또한 상기 중합 반응 혼합물에 별도의 스트림으로 첨가될 수 있다.
- <56> 상기 중합 반응 혼합물에 첨가되는 산 함유 단량체 혹은 산 함유 마크로단량체의 양은 바람직하게 상기 중합 반응 혼합물에 첨가된 단량체 및 마크로단량체의 총 중량을 기준으로 약 0.2-10중량%, 보다 바람직하게 약 0.5-5중량%, 그리고 가장 바람직하게는 약 1-2중량%이다.
- <57> 이 구체화에 사용될 수 있는 산 함유 단량체는 이미 상기된 것들과 같은 에틸렌계 불포화 단량체 생성 산 작용성 혹은 산 형성 기를 포함한다. 이 구체화에 유용한 산 함유 마크로단량체는 자유 래디컬 중합 공정에서 중합될 수 있는 최소 하나의 말단부 에틸렌계 불포화기를 갖는 어느 저분자량 중합체이며, 이는 최소 일종의 산 함유 단량체로부터 형성된다. 바람직하게, 상기 산 함유 마크로단량체내에 산 함유 단량체의 양은 약 50-100중량%, 보다 바람직하게 약 90-100중량%, 그리고 가장 바람직하게는 약 95-100중량%이다.
- <58> 상기 산 함유 마크로단량체는 이미 기술된 바와 같이 이 기술분야의 숙련자에게 알려진 어느 기술에 따라 제조될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체화로, 상기 산 함유 마크로단량체는 자유 래디컬 개시제 및 전이금속 킬레이트 착물을 이용한 용액 중합 공정에 의해 제조된다. 이러한 공정의 예는 예를들어 U.S. 특허 제 5,721,330에 개시되어 있다. 상기 산 함유 마크로단량체를 형성하는데 사용되는 바람직한 산 함유 단량체는 메타크릴산과 같

은 α -메틸 비닐 단량체이다.

- <59> 본 발명의 다른 바람직한 구체화로, 소수성 공동을 갖는 마크로분자 유기 화합물이 상기 마크로단량체 및/또는 수성 공중합체 조성물을 형성하는데 사용된 중합 매체에 존재한다. 바람직하게, 상기 마크로분자 유기 화합물은, 라우릴 혹은 스테아릴 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트와 같은 매우 저 수 용해도를 갖는 에틸렌계 불포화 단량체를 공중합하는 경우에 사용된다. "저 수 용해도"란 25-50℃에서 50밀리몰/리터이하의 수 용해도를 의미한다. 예를들어, 상기 마크로분자 유기 화합물은 상기 수성 공중합체 조성물을 형성하는데 사용된 단량체 조성물, 마크로단량체 수성 에멀션 혹은 중합 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 또한, 예를들어, 상기 마크로분자 유기 화합물은 상기 마크로단량체를 형성하는데 사용된 에틸렌계 불포화 단량체의 수성 에멀션에 첨가될 수 있다. 소수성 공동을 갖는 마크로분자 유기 화합물을 이용하는 적절한 기술은 예를들어, U.S.특허 제 5,521,266에 개시되어 있다.
- <60> 바람직하게, 소수성 공동을 갖는 마크로분자 유기 화합물은 중합 반응 혼합물에, 약 5:1-1:5000, 보다 바람직하게는 약 1:1-1:500의 마크로분자 유기 화합물 대 저 수 용해도 단량체 혹은 마크로단량체의 몰비를 제공하도록 첨가된다.
- <61> 본 발명에 유용한 소수성 공동을 갖는 마크로분자 유기 화합물은 예를들어 시클로텍스트린 혹은 시클로텍스트린 유도체; 시클로이눌로헥소즈, 시클로이눌로헵토즈, 혹은 시클로이눌록토즈와 같은 소수성 공동을 갖는 시클릭 올리고사카라이드; 칼릭사렌; 캐비탄드; 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직하게, 상기 마크로분자 유기 화합물은 β -시클로텍스트린, 보다 바람직하게는 메틸- β -시클로텍스트린이다.
- <62> 저 수 용해도를 갖는 단량체는 예를들어 일차 알켄; 스티렌 및 알킬치환된 스티렌; α -메틸 스티렌; 비닐톨루엔; 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 네오데카노에이트와 같은 C_4 - C_{30} 카르복실산의 비닐 에스테르; 비닐 클로라이드; 비닐리덴 클로라이드; 옥틸 아크릴아미드 및 말레산 아미드와 같은 N-알킬 치환된 (메트)아크릴아미드; 스테아릴 비닐 에테르와 같은 (C_3 - C_{30}) 알킬기를 갖는 비닐 알킬 혹은 아릴 에테르; 메틸 메타크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 올레일 (메트)아크릴레이트, 팔미틸 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트와 같은 (메트)아크릴산의 (C_1 - C_{30}) 알킬 에스테르; 지방산 및 지방 알코올로부터 유도된 것들과 같은 (메트)아크릴산의 불포화 비닐 에스테르; 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트와 같은 다작용성 단량체; 콜레스테롤로부터 유도된 단량체 또는 이들의 혼합물을 포함한다.
- <63> 본 발명의 다른 견지로, 바람직하게 이미 기술된 바와 같은 본 발명의 방법에 의해 제조되는 수성 공중합체 조성물이 제공된다. 상기 수성 공중합체 조성물은 바람직하게 콤포 공중합체 입자인 그래프트 공중합체의 수 불용성 입자를 함유한다. 상기 콤포 공중합체 입자는 바람직하게 약 50-500nm, 보다 바람직하게 약 80-200nm의 중량평균 입자크기를 갖는다.
- <64> 바람직하게, 그래프트 공중합체의 입자는 공중합체의 총 중량을 기준으로, 마크로단량체의 중합된 유닛 약 2-90중량%, 보다 바람직하게 약 5-50중량%를 함유하며, 여기서 상기 마크로단량체는 바람직하게 상기 마크로단량체 수성 에멀션내에 존재하는 수 불용성 마크로단량체에 대하여 이미 기술된 바와 같은 조성을 갖는다. 또한 상기 그래프트 공중합체는 바람직하게 공중합체의 총 중량을 기준으로 최소 하나의 에틸렌계 불포화 단량체의 중합된 유닛을 약 10-98중량%, 보다 바람직하게는 약 50-95중량% 함유한다. 상기 에틸렌계 불포화 단량체는 이미 기술된 바와 같이 단량체 조성물에 유용한 것들과 같은, 상기 공중합체 입자내에 원하는 특성을 제공하는 어느 에틸렌계 불포화 단량체일 수 있다.
- <65> 바람직하게, 상기 그래프트 공중합체의 백본은 선형이다. 조성적으로, 상기 공중합체의 백본은 상기 단량체 조성물로 부터 유도된 에틸렌계 불포화 단량체의 중합된 유닛을 함유한다. 바람직하게, 상기 백본은 공중합체의 총 몰을 기준으로 상기 마크로단량체 수성 에멀션으로부터 유도된 중합된 마크로단량체를 20몰%, 보다 바람직하게 10몰% 함유한다.
- <66> 상기 그래프트 공중합체의 측쇄는 바람직하게 상기 마크로단량체의 중합된 유닛을 함유한다. 본 발명의 바람직한 구체화로, 각 측쇄는 하나의 마크로단량체를 포함한다. 또한, 상기 측쇄는 측쇄의 총 중량을 기준으로, 상기 단량체 조성물로 부터 유도된 중합된 에틸렌계 불포화 단량체를 5중량%미만, 보다 바람직하게 1중량%미만 함유한다.
- <67> 바람직하게, 상기 그래프트 공중합체의 전체 중량평균 분자량은 약 50,000-2,000,000, 보다 바람직하게 약

100,000-1,000,000이다.

- <68> 본 발명의 바람직한 구체화로, 상기 수 불용성 공중합체 입자는 나아가 그래프트 공중합체의 총 중량을 기준으로, 산 함유 마크로단량체를 약 0.2-10중량%, 보다 바람직하게 약 0.5-5중량%, 가장 바람직하게 약 1-2중량% 함유한다. 상기 산 함유 마크로단량체는 바람직하게 이미 기술된 바와 같은 조성을 갖는다.
- <69> 이론으로 한정하려는 것은 아니나, 상기 산 함유 마크로단량체는 상기 수 불용성 그래프트 공중합체 입자의 표면에 결합되고 안정성을 제공하는 것으로 여겨진다. "결합"이란 여기서 상기 산 함유 마크로단량체가 몇몇 방식으로(예, 공유, 수소 결합, 이온성) 결합되는 것으로 여겨진다. 바람직하게, 상기 산 함유 마크로단량체는 상기 입자내에 중합체 사슬에 공유결합된다. 상기 산 함유 마크로단량체는 제조된 수성 공중합체 조성물이 예기치 않은 전단 안정성; 동결 해동 안정성; 및 배합물내 첨가제에 대한 안정성을 나타내는 것과 같은 상기 입자에 대한 안정성을 제공하는 것이 발견되었다. 향상된 안정성은 산 함유 단량체를 이용하여 달성될 수 있음에도 불구하고, 이러한 잇점은 산 함유 마크로단량체가 사용되는 경우 가장 극적이다.
- <70> 상기 공중합체 입자에 부가적으로 수성 공중합체 조성물은 바람직하게 유기 용매를 약 10중량%미만, 보다 바람직하게 약 1중량%미만 함유한다. 가장 바람직한 구체화로, 상기 수성 공중합체 조성물은 유기용매를 함유하지 않는다.
- <71> 상기 수성 공중합체 조성물을 제조하기위하여 본 발명의 방법을 이용하는 잇점은 그 결과물인 공중합체 조성물이 예를들어 단량체 조성물로 부터 유도된 에틸렌계 불포화 단량체의 호모중합체 혹은 마크로단량체 수성 에멀션으로 부터 유도된 마크로단량체의 호모중합체와 같은 호모중합체의 낮은 수준을 갖는다는 것이다. 바람직하게 상기 수성 공중합체 조성물은 그래프트 공중합체의 총 중량을 기준으로, 마크로단량체의 호모중합체를 약 30중량%미만, 보다 바람직하게 약 20중량%미만 함유한다. 바람직하게 또한 상기 수성 공중합체 조성물은 에틸렌계 불포화 단량체를 약 30중량%미만, 보다 바람직하게 약 20중량%미만 함유한다.
- <72> 본 발명의 방법으로 제조된 수성 공중합체 조성물은 여러가지 적용처에 유용하다. 예를들어, 상기 수성 공중합체 조성물은 페인트, 목재 코팅제 혹은 잉크와 같은 건축 및 산업용 코팅제; 페이퍼 코팅제; 직물 및 부직포 바인더 및 마감재; 접착제; 마스틱; 바닥 광택제; 가죽 코팅제; 플라스틱; 플라스틱 첨가제; 석유 첨가제; 열가소성플라스틱 탄성중합체 혹은 이들의 혼합물에 사용될 수 있다.

실시예

- <73> 본 발명의 일부 구체화는 하기 실시예로 상세히 설명될 것이다. 표 1에 나타난 하기 약어가 본 실시예에 사용된다.
- <74> [표 1]: 약어

약어	
A-16-22	Polystep A-16-22, 음이온 계면활성제, 22% 고형분, Stepan Company (Northfield, Illinois)
BA	부틸 아크릴레이트
BD	부타디엔
BMA	부틸 메타크릴레이트
CoBF	Co(II)-(2,3-디옥시이미노부탄-BF ₂) ₂
CVA	4,4-아조비스(4-시아노발레산)
Fe	물에 용해된 0.15% 페로스 술페이트
DBS	도데실 벤젠 술포네이트
GC	가스 크로마토그래피
SEC	크기별 배제 크로마토그래피
HPLC	고성능 액체 크로마토그래피
Init.	개시제
IR	적외선 분광분석계
LCCC	임계조건하의 액체 크로마토그래피
MAA	메타크릴산

MMA	메틸 메타크릴레이트
Mn	수평균 분자량
NaMBS	소듐 메타비술피트
NaPS	소듐 퍼술피트
nDDM	도데실 메르캅탄
OT-100	Aerosol OT-100, 음이온 계면활성제, 100%활성, Cytec Industry, Morristown, New Jersey
PMAA-MM	폴리-메타크릴산 마크로단량체
PMMA	메틸 메타크릴레이트 호모중합체
PMMA-MM	폴리-메틸 메타크릴레이트 마크로단량체
Poly-(BA-g-BMA)	BA와 BMA 측쇄의 그래프트 공중합체
Poly-(BA-g-MMA)	BA와 MMA 측쇄의 그래프트 공중합체
Poly-(BD-g-MMA)	BD와 MMA 측쇄의 그래프트 공중합체
Wako VA-044	2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린2-2일)프로판] 디히드로클로라이드

<76> 실시예에서, 단량체 전환율은 표준방법을 이용하여 미반응된 단량체의 GC 분석으로 검출되었다. 상기 마크로단량체 및 공중합체 조성물에 대한 중량% 고형분은 중량 분석으로 검출되었다. 상기 마크로단량체 및 공중합체 조성물에 대한 입자 크기는 HPLC 타입 자외선 검출기가 장착된 Matec CHDF 2000 입자 크기 분석기를 이용하여 획득되었다.

<77> 달리 표기된 것을 제외하고, 마크로단량체는 좁은 분자량 분포로 580-7,500,000 범위의 피크 평균 분자량을 갖는 Polymer Laboratories(PS-1)로 부터 폴리스티렌 스탠다드를 이용하여 SEC에 의해 수평균분자량에 대해 측정되었다. 폴리스티렌에서 PMMA로의 전환율은 Mark-Houwink 상수를 이용하여 얻어졌다. 공중합체 조성물은 상기한 바와 같이 SEC를 이용하여 수평균분자량 및 중량평균분자량에 대하여 평가되었다.

<78> 비교예 1.0

<79> 저 분자량 MMA 중합체를 통상의 사슬전달제를 이용한 수성 에멀션 중합공정에 의해 제조하였다. 중합은 기계 교반기, 온도조절장치, 콘덴서, 단량체 공급 라인 및 질소 주입구가 장착된 2-리터, 4구경 둥근바닥 반응 플라스크에서 하기 순서에 따라 수행되었다. 반응 플라스크에 탈이온수 483.7g, A-16-22 2.0g 및 메틸-β-시클로텍스틴 52중량%를 함유하는 수성 용액 1.55g을 첨가하여 계면활성제 용액을 형성하였다. 탈이온수 125g, A-16-22 3g, MMA 305g 및 nDDM 5g을 함유하는 단량체 에멀션을 별도로 제조하였다. 부가적으로, 개시제 용액을 탈이온수 72.3g내에 NaBS 1.56g을 용해하여 제조하였다. 상기 계면활성제 용액을 80℃로 가열하고, 그 후 총 개시제 용액의 60%를 상기 반응 플라스크에 첨가하였다. 그 다음 단량체 상기 단량체 에멀션 및 남아있는 개시제 용액을 60분의 기간에 걸쳐 공급하였다. 공급기간의 마지막에, 상기 반응 혼합물을 추가 30분동안 80℃로 유지시킨 다음, 냉각하고 여과하였다. 그 결과물인 저 분자량 MMA 에멀션은 31.0중량% 고형분을 함유하였다. 그 MMA 중합체는 수평균 분자량(Mn) 21700을 가졌다.

<80> 실시예 1.1 - 1.8 -- 에멀션 중합에 의한 PMMA-MM의 제조

<81> MMA 마크로단량체(PMMA-MM)는 비교예 1.0에 기술된 것과 동일한 장치를 이용하여 실시예 1.1-1.8에서 에멀션 중합공정에 의해 제조되었다. 실시예 1.1-1.8에 사용된 특정양의 물, 계면활성제, MMA, 사슬전달제(CTA), 및 개시제를 표 2에 나타낸다. 이러한 성분들은 하기 순서에 따라 첨가되었다. 상기 반응 플라스크와 다른 플라스크에서, 단량체 용액은 질소 퍼지하에 상기 사슬전달제를 MMA에 용해시켜 제조되었다. 탈이온수 및 계면활성제(OT-100)는 실온에서 상기 반응 플라스크내로 도입되어 물 계면활성제 용액을 형성하였다. 그 물 계면활성제 용액은 혼합되고 질소 퍼지하에서 교반하면서 80℃로 가열되었다. 80℃의 온도에 이르고 계면활성제의 용해가 완료됐을때, 개시제(CVA)를 상기 물 계면활성제 용액에 1분간 교반하면서 첨가하여 개시제가 용해되도록 하였다. 개시제 용해후, 20중량%의 상기 단량체 용액을 상기 반응 플라스크에 교반하면서 첨가하였다. 이러한 초기 장입후, 나머지 단량체 용액을 1-2시간에 걸쳐 교반하면서 공급하여 반응 혼합물을 형성하였다. 공급 완료시, 반응 혼합물을 추가 1-3시간동안 80℃로 유지시켰다. 그 다음 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고 여과포를 통해 통과

시켜 어느 응집물을 제거하였다.

<82> 일반적으로, 그 결과물인 마크로단량체 에멀션은 마크로단량체의 총 중량을 기준으로 응집물 5중량%미만을 함유 하였으며, 단량체의 전환율은 첨가된 단량체의 총 중량을 기준으로 99중량%이상이었다. 각 마크로단량체에 대한 Mn, 중량% 고형분 및 입자크기를 표 2에 나타낸다.

<83> [표 2]: PMMA-MM의 제조

<84>

실시예	H ₂ O(g)	계면활성제 (g) ⁽³⁾	MMA(g)	CTA(ppm) ⁽¹⁾	개시제(g) ⁽²⁾	입자크기 (nm)	Mn	중량%고 형분
1.1	720	3.6	324	40	3.6	165	2430	32.0
1.2	720	3.6	324	8.7	3.6	126	12612	31.0
1.3	720	3.6	324	10.9	3.6	158	9656	31.0
1.4	720	3.6	324	80.6	3.6	231	1386	30.3
1.5	720	3.6	324	21.8	3.6	201	4416	29.1
1.6	720	3.6	324	10.7	3.6	169	7931	30.5
1.7	720	3.6	360	11.9	3.6	155	10185	32.0
1.8	1440	7.2	720	15.2	7.2	167	7237	32.0

<85> (1)단량체의 총 물을 기준으로 한 사슬전달제(CoBF)의 ppm 물.

<86> (2)CVA, Aldrich, 개시제 수용액 75중량%.

<87> (3)OT-100.

<88> 실시예 2: 용액 중합에 의한 PMAA-MM의 제조

<89> MAA 마크로단량체(PMAA-MM)는 기계 교반기, 콘덴서, 온도조절장치, 개시제 공급라인 및 질소 주입구가 장착된 2-리터 배플 플랜지 플라스크에서 수성 용액 중합에 의해 제조되었다. 이 장치는 CoBF 0.018g이 첨가된 후에 30 분동안 질소로 퍼지되었다. 탈이온수 1080g을 상기 플라스크에 장입하고 질소퍼지하에서 55℃로 가열하였다. MAA 510ml 및 CoBF 0.01g을 함유하는 단량체 혼합물을 질소하에 별도로 제조하였다. 탈이온수가 55℃의 온도에 이르렀을때, 개시제(Wako VA-044) 1.94g을 상기 반응 플라스크에 첨가하였다. 상기 개시제의 첨가후, 상기 단량체 혼합물을 상기 반응 플라스크에 교반하면서 60분의 기간에 걸쳐 첨가하였다. 그 다음 온도를 2시간동안 55℃로 고정한 다음 단량체 혼합물 공급을 완료하였다. 상기 반응 플라스크를 실온으로 냉각시, MAA-MM(실시예 2.1)를 회전 증발에 의해 건조 중합체로 분리하였다. 상기 MAA-MM의 수평균분자량(Mn)은 양자 핵 자기 공명에 의해 측정되었으며, 이는 중합체 사슬의 메틸 및 메틸렌 기에 관한 비닐 말단기의 통합에 기초하여 4030으로 나타났다.

<90> 실시예 3: 배치 에멀션 중합공정에 의한 폴리-(BA-g-MMA) 그라프트 공중합체의 제조

<91> 비교예 3.0C 및 비교예 3.1-3.15 그라프트 공중합체가 기계 교반기, 콘덴서, 온도조절장치, 개시제 공급라인 및 질소 주입구가 장착된 1-리터 4구경 둥근바닥 반응 플라스크에서 배치 에멀션 중합공정에 의해 제조되었다. 사용된 특정양의 PMMA-MM(에멀션으로), 물, 계면활성제, 산 함유 단량체(표 3에서 "산"으로 표기), BA, 개시제 및 버퍼를 표 3에 나타낸다. 이러한 성분들은 하기 순서에 따라 첨가되었다. 탈이온수(표 3에서 H₂O #1) 및 표 3에 나타낸 실시예로 부터 얻어진 PMMA-MM 에멀션("PMMA-MM" 컬럼하부에 "Ex"로 표기된 서브-컬럼)을 상기 반응 플라스크내로 실온에서 도입하였다. 탈이온수(표 3의 H₂O #2), 계면활성제, 산 함유 단량체, 및 BA의 단량체 에멀션을 제조하였다. 실시예 3.13의 단량체 에멀션은 부가적으로 nDDM 0.13g을 함유하였다. 상기 단량체 에멀션을 상기 반응 플라스크내로 실온에서 교반하면서 도입하여 반응 혼합물을 형성하였다. 교반 20분후, 상기 반응 혼합물을 표 3에 나타낸 반응 온도로 가열하였다.

<92> 그 반응 온도에 이르면, 개시제 및 임의로 버퍼를 하기 순서에 따라 상기 반응 플라스크내로 교반하면서 도입하

였다. 예를들어 3.1C; 3.2; 3.3 및 3.4-3.8, 표 3에 나타난 버퍼 및 개시제를 상기 반응 플라스크에 단일 샷으로 첨가하였다. 실시예 3.9-3.12 및 3.16에 대하여, 상기 개시제 용액 20중량%를 상기 반응 플라스크에 원샷으로 첨가하고, 그 나머지를 1-2시간에 걸쳐 공급하였다. 레독스 개시제로 제조된 실시예(3.13-3.15)에 대하여, NaPS 및 NaMBS의 3분의 1을 상기 반응 플라스크에 원샷으로 첨가하고, 그 나머지를 1-2시간에 걸쳐 공급하였다. 또한, 상기 레독스 개시제 시스템에 있어서, NaPS 및 NaMBS 공급 시작시 상기 Fe 및 Na₂CO₃의 모두를 상기 반응 플라스크에 첨가하였다. 상기 개시제 및 버퍼를 첨가한 후, 상기 반응 플라스크를 1-2시간동안 그 반응온도로 유지되었다. 그 결과물인 공중합체 조성물은 실시예 10에서 기술된 바와 같이 전환율 및 다른 특성에 대하여 분석되었다. 표준 GC 방법에 의해 측정시, BA의 전환율은 장입된 BA의 총 중량을 기준으로 99중량%이상였다.

[표 3]: 배치공정에 의해 제조된 폴리-(BA-g-MMA) 그라프트 공중합체의 제조

실시예	PMMA-MM		H ₂ O	H ₂ O	Surf. ⁽²⁾	BA(g)	온도	개시제	버퍼 ⁽⁹⁾	산(g)
	Ex	양(g)	#1(g)	#2(g)	(g)		(°C)	(g)	(g)	
3.1C ⁽⁸⁾	1.0	146.7	22	25	2.2	82.6	90	0.09 ⁽⁵⁾	0.1	1.96 ⁽⁷⁾
3.2	1.4	100	14	20.8	0.49	55.7	70	0.63 ⁽³⁾	0	0
3.3	1.3	97	17	20.8	0.49	55.7	70	0.63 ⁽³⁾	0	0
3.4	1.1	50.8	0	19	1.1	47.8	80	0.07 ⁽⁵⁾	0.05	0.98 ⁽⁷⁾
3.5	1.5	52	0	19	1.1	47.8	80	0.07 ⁽⁵⁾	0.05	0.98 ⁽⁷⁾
3.6	1.6	53.3	0	20.3	1.1	47.8	80	0.07 ⁽⁵⁾	0.04	0.98 ⁽⁷⁾
3.7	1.3	52.4	0	19	1.1	47.8	80	0.07 ⁽⁵⁾	0.05	0.98 ⁽⁷⁾
3.8	1.2	52	0	19	1.1	47.8	80	0.07 ⁽⁵⁾	0.05	0.98 ⁽⁷⁾
3.9	1.3	216	59	46.8	1.1	123.8	80	1.05 ⁽⁵⁾	0	2.3 ⁽⁶⁾
3.10	1.3	84	77	39	0.91	103	80	0.07 ⁽⁵⁾	0	1.3 ⁽⁶⁾
3.11	1.3	42	42	102	1.02	115	80	0.07 ⁽⁵⁾	0	1.3 ⁽⁶⁾
3.12	1.3	21	112	46.3	1.08	122.5	80	0.07 ⁽⁵⁾	0	1.3 ⁽⁶⁾
3.13	1.8	71	0	20	1.1	41.3 ⁽¹⁾	90	레독스 ⁽⁴⁾	0.05	0.98 ⁽⁷⁾
3.14	1.8	71.1	0	14	1.1	41.3	70	레독스 ⁽⁴⁾	0.05	0.98 ⁽⁷⁾
3.15	1.8	71.1	0	14	1.1	41.3	95	레독스 ⁽⁴⁾	0.05	0.98 ⁽⁷⁾
3.16	1.3	72.8	17	15.6	0.37	41.3	80	0.35 ⁽⁵⁾	0	0.75 ⁽⁶⁾

(1)nDDM 0.13g이 상기 단량체 에멀션에 첨가되었다.

(2)분자당 에틸렌 옥시드기 1-40을 갖는 에톡실레이티드 C₆-C₁₈ 알킬 에테르 술페이트(물에 30%활성), 단 A-16-22로 제조된 실시예 3.12는 제외.

(3)Lupersol 11, Elf Atochem.

(4)물 3g에 NaPS 0.07g; 물 3g에 NaMBS 0.06g; 및 Fe 0.7g이 함유된 레독스 개시제 시스템.

(5)물 5-20g에 용해된 NaPS.

(6)MAA

(7)PMAA-MM(실시예 2.1의 방법으로 제조)

(8)말단 에틸렌계 불포화기를 갖지않는 PMMA로 제조된 비교예

(9)물 5g에 용해된 소디움 카보네이트.

실시예 4: 반-연속성 공정에 의한 폴리-(BA-g-MMA)의 제조

<105> 실시예 4.1 - 4.5에서, 그래프트 공중합체는 기계 교반기, 콘덴서, 온도조절장치, 개시제 공급라인 및 질소 주입구가 장착된 1-리터 둥근 바닥 플라스크에서 반-연속 에멀션 중합공정에 의해 제조되었다. 실시예 4.1 - 4.4에서 사용된 특정량의 PMMA-MM(에멀션으로), 물, 계면활성제, BA, 산 함유 단량체, 및 개시제를 표 4에 나타낸다. 이들 성분들은 하기 순서에 따라 첨가되었다. 탈이온수(표 4에서 H₂O #2), 계면활성제 및 BA의 단량체 에멀션은 별도의 플라스크에서 제조되었다. 실시예 4.2의 단량체 에멀션은 부가적으로 nDDM 0.13g을 함유하였다. 탈이온수(표 4에서 H₂O #1), 산 함유 단량체 및 표 4에 나타난 실시예로 부터 얻어진 PMMA-MM("PMMA-MM" 컬럼하부에 "Ex"로 표기된 서브-컬럼)을 상기 반응 플라스크내로 실온에서 도입하여 반응 혼합물을 형성하였다. 그 반응 혼합물을 질소 퍼지하에 교반하면서 표 4에 나타난 반응온도로 가열하였다. 그 반응 온도에 달하면, 개시제 및 버퍼를 하기 순서에 따라 교반하면서 반응 플라스크내로 도입하였다. 실시예 4.1-4.3(레독스 개시제로 제조)에 대하여, NaPS 및 NaMBS의 3분의 1을 상기 반응 플라스크에 원샷으로 첨가하였다. 그 다음 90분에 걸쳐 남은 NaPS 및 NaMBS를 상기 단량체 에멀션과 동시공급하였다. 실시예 4.4에 있어서, NaPS 3분의 1 및 Na₂CO₃ 모두를 상기 반응 플라스크에 원샷으로 첨가하고, 그 후 90분에 걸쳐 남은 NaPS와 함께 상기 단량체 에멀션을 동시공급하였다. 공급 완료시, 반응 혼합물은 1-2시간동안 그 반응온도로 유지되었다. 그 결과물인 공중합체 조성물은 실시예 10에서 기술된 바와 같이 전환율 및 다른 특성에 대하여 분석되었다. 표준 GC 방법에 의해 측정시, BA의 전환율은 장입된 BA의 총 중량을 기준으로 99중량%이상였다.

<106> [표 4]: 반-연속 공정에 의해 제조된 폴리-(BA-g-MMA)의 제조

실시예	PMMA-MM		H ₂ O	H ₂ O	Surf. ⁽²⁾	BA(g)	온도	개시제	버퍼 ⁽⁵⁾	산(g) ⁽⁶⁾
	Ex	양(g)	#1(g)	#2(g)	(g)		(°C)	(g)	(g)	
4.1	1.7	69.4	12	23	1.1	41.3	90	레독스 ⁽³⁾	0.05	0.98
4.2	1.8	71	10.0	10	1.1	41.3 ⁽¹⁾	90	레독스 ⁽³⁾	0.11	0.98
4.3	1.8	71	10.0	10	1.1	41.3	90	레독스 ⁽³⁾	0.11	0.98
4.4	1.8	71	10.3	18	1.1	41.3	90	0.16 ⁽⁴⁾	0.11	0.98

<108> (1)nDDM 0.13g이 상기 단량체 에멀션에 첨가되었다.

<109> (2)분자당 에틸렌 옥시드기 1-40을 갖는 에톡실레이티드 C₆-C₁₈ 알킬 에테르 술페이트(물에 30%활성).

<110> (3)물 6g에 NaPS 0.16g; 물 6g에 NaMBS 0.14g; 및 Fe 0.7g이 함유된 레독스 개시제 시스템.

<111> (4)물 10g에 용해된 NaPS.

<112> (5)물 3g에 용해된 소듐 카보네이트.

<113> (6)PMAA-MM(실시예 2.1의 방법으로 제조)

<114> 실시예 5: 폴리-(BD-g-MMA) 그래프트 공중합체의 제조

<115> BD의 백본 및 MMA의 측쇄를 갖는 그래프트 공중합체를 본 발명의 방법에 따라 제조하였다. 상기 그래프트 공중합체는 2단계로 제조되었다. 제1 단계로, PMMA-MM은 실시예 1에 사용된 방법에 따라 제조되었다. 단 표 5a에 나타난 하기 성분의 양이 표 2의 이에 상응하는 성분들로 대체되어 사용되었다.

<116> [표 5a]: BMA 마크로단량체 제조에 사용된 성분들

성분	장입량
H ₂ O	2380g
계면활성제(A-16-22)	55g
MMA	1197g

CoBF	10.9ppm ⁽¹⁾
개시제(CVA)	12.6g

<118> (1)MMA 단량체의 총 몰 기준.

<119> 그 결과물인 PMMA-MM은 10,200의 Mn을 가졌다.

<120> 제2 단계로, 그래프트 폴리-(BD-g-MMA)는 기계 교반기, 온도조절장치, 및 공급라인이 장착된 철 압력 반응기에 서 제조되었다. 표 5b에 나타낸, 성분 A-D는 실온에서 상기 반응기에 장입되었다. 그 다음 상기 반응기를 밀봉 하고 교반하면서 진공을 적용하여 반응기 압력을 15인치 Hg로 감소시켰다. 표 5b의 부타디엔(E)를 신속히 상기 반응기내로 펌핑하고 10분동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물을 교반한 다음 30분동안 60℃로 가열하였다. 반응 기 온도가 60℃로 안정화된 후, 표 5b의 성분 F, G, 및 H를 상기 반응기내로 7시간에 걸쳐 점진적으로 펌핑하였 다. 공급완료후, 그 반응 혼합물을 60℃로 60분동안 유지시켰다.

<121> [표 5b]: 폴리-(BD-g-MMA) 그래프트 공중합체의 제조에 사용된 성분들

<122>

	성분	장입량
A	H ₂ O #1	6049.4g
B	아세트산	4.3g
C	PMMA-MM(예멸선으로)	1389.71g(실시예 5a)
D	H ₂ O #2(세정용)	250g
E	BD	877.5g
F	t-부틸 퍼옥시드(2% 용액)	197.44g
G	SFS ⁽¹⁾ (1% 용액)	263.25g
H	Aerosol-OT(75% 용액)	3.51g

<123> (1)소듐 포름알데히드 술폭실레이트

<124> 테트라히드로퓨란에서 상기 그래프트 공중합체의 ¹H NMR 분석은 BD:MMA, 65.2:34.8의 중량%비를 나타내었다. 미 반응된 PMMA-MM의 HPLC에 의한 분석은 첨가된 PMMA-MM의 총 중량을 기준으로 약 44중량%의 PMMA-MM 편입율을 나 타내었다. 차등주사열량계는 각각 -79.8℃ 및 110.4℃에서 2 상 전이를 나타내었다. 상기 그래프트 공중합체 조 성물은 15중량%의 고휘 함량 및 107nm의 중량평균입자크기를 가졌다.

<125> 실시예 6: 폴리-(BA-g-BMA) 그래프트 공중합체의 제조

<126> BD의 백본 및 BMA의 측쇄를 갖는 그래프트 공중합체를 본 발명의 방법에 따라 제조하였다. 상기 그래프트 공중 합체는 2단계로 제조되었다. 제1 단계로, 부틸 메타크릴레이트 마크로단량체는 실시예 1에 사용된 방법에 따라 제조되었다. 단 표 6a에 나타낸 하기 성분의 양이 표 2의 이에 상응하는 성분들로 대체되어 사용되었다.

<127> [표 6a]: BMA 마크로단량체 제조에 사용된 성분들

<128>

성분	장입량
H ₂ O	720g
계면활성제(Aerosol OT-100)	3.6g
BMA	324g
CoBF	10.9ppm ⁽¹⁾
개시제(CVA)	3.6g

<129> (1)BMA 단량체의 총 몰 기준.

<130> 그 결과물인 BMA 마크로단량체는 8900의 Mn을 가졌다.

<131> 제2 단계로, 그래프트 폴리-(BA-g-BMA)는 실시예 3에 기술된 방법을 이용하여 제조되었다. 단 표 6b에 나타난 성분의 양이 표 3의 이에 상응하는 성분으로 대체되어 사용되었으며 85℃의 반응온도가 사용되었다.

<132> [표 6b]: 폴리-(BD-g-BMA) 그래프트 공중합체의 제조에 사용된 성분들

<133>

성분	장입량
PBMA-MM(에멀션으로)	84.1g(실시예 6a)
H ₂ O #2	15g
계면활성제 ⁽²⁾	1.1g
BA	41.3g
개시제	레독스 ⁽¹⁾
산(PMAA-MM)	0.98g(실시예 2.1)

<134> (1)물 3g에 NaPS 0.07g; 물 3g에 NaMBS 0.06g; 물 3g에 Na₂CO₃ 0.05g 및 Fe 0.7g이 함유된 레독스 개시제 시스템.

<135> (2)분자당 에틸렌 옥시드기 1-40을 갖는 에톡실레이티드 C₆-C₁₈ 알킬 에테르 술페이트(물에 30%활성).

<136> 형성된 그래프트 공중합체는 BA 63.5중량%, PBMA-MM 35중량% 및 PMAA-MM 1.5중량%를 함유하였다.

<137> 실시예 7: 폴리-(스티렌-g-MMA) 그래프트 공중합체의 제조

<138> 스티렌의 백본 및 PMMA-MM의 측쇄를 갖는 그래프트 공중합체를 본 발명의 방법에 따라 제조하였다. 상기 그래프트 공중합체는 2단계로 제조되었다. 마크로단량체 PMMA-MM(실시예 8로부터 얻어짐)이 상기 그래프트 폴리-(스티렌-g-MMA)의 합성에 사용되었다. 상기 그래프트 폴리-(스티렌-g-MMA)는 실시예 3에 사용된 방법에 따라 제조되었다. 단 표 7에 나타난 하기 성분의 양이 표 3의 이에 상응하는 성분들로 대체되어 사용되었고, 반응 온도는 85℃였다.

<139> [표 7]: 폴리-(스티렌-g-MMA) 그래프트 공중합체의 제조에 사용된 성분들

<140>

성분	장입량
PBMA-MM(에멀션으로)	84.1g(실시예 1.8)
H ₂ O #2	15g
계면활성제 ⁽²⁾	1.1g
스티렌	41.3g
개시제	레독스 ⁽¹⁾
산(PMAA-MM)	0.98g(실시예 2.1)

<141> (1)물 3g에 NaPS 0.07g; 물 3g에 NaMBS 0.06g; 물 3g에 Na₂CO₃ 0.05g 및 Fe 0.7g이 함유된 레독스 개시제 시스템.

<142> (2)분자당 에틸렌 옥시드기 1-40을 갖는 에톡실레이티드 C₆-C₁₈ 알킬 에테르 술페이트(물에 30%활성).

<143> 형성된 그래프트 공중합체는 BA 63.5중량%, PMMA-MM 35중량% 및 PMAA-MM 1.5중량%를 함유하였다.

<144> **실시예 8: 단일 용기 합성 방법에 의한 폴리-(BA-g-MMA)의 제조**

<145> BA의 백본 및 MMA의 측쇄를 갖는 그래프트 공중합체를 단일 용기에서 2 수성 에멀션 중합 단계로 본 발명의 방법에 따라 제조하였다. 제1 단계로, PMMA-MM가 제조되고, 제2 단계로 그 PMMA-MM은 BA와 공중합되었다.

<146> 상기 PMMA-MM은 기계 교반기, 콘텐서, 온도조절장치, 개시제 공급라인 및 질소 주입구가 장착된 5-리터 둥근 바닥 플라스크에서 제조되었다. 반응 플라스크에 탈이온수 680g 및 A-16-22 15.7g을 장입하여 물 계면활성제 용액을 형성하였다. 그 물 계면활성제 용액은 질소 퍼지하에서 교반하면서 80℃로 가열되었다. 80℃에서, 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산) 3.6g을 상기 반응 플라스크에 교반하면서 첨가하였다. 2분후, MMA 18g을 상기 반응 플라스크에 교반하면서 첨가하였다. MMA 342g 및 CoBF 0.02g을 함유하는 단량체 혼합물을 별도로 제조하고 그 단량체 혼합물에서 20분간 질소를 버블링하여 탈기시켰다. MMA 18g 첨가후 10분에, 상기 단량체 혼합물의 20중량% 부를 상기 반응 플라스크에 첨가하였다. 상기 단량체 혼합물의 나머지를 온도를 80℃로 유지한채 교반하면서 120분에 걸쳐 공급하였다. 상기 단량체 혼합물 공급 완료시, 플라스크내 반응 혼합물의 온도는 60분간 80℃로 유지된 다음 40℃로 냉각되었다. 그 결과물인 단량체 수성 에멀션은 하기 기술된 바와 같은 제2 단계에서 동일한 용기내에서 반응되었다.

<147> 제2 단계로, 탈이온수 226g, 분자당 에틸렌 옥시드기 1-40을 갖는 에톡실레이티드 C₆-C₁₈ 알킬 에테르 술페이트 (물에 30%활성) 16.52g, 부틸 아크릴레이트 658g을 함유하는 단량체 에멀션을 제조하였다. 또한, 물 75.4g내에 용해된 PMAA-MM 10.2g을 별도로 제조하였다. 상기 단량체 에멀션 및 PMAA-MM 용액은 상기 반응 플라스크에 40℃에서 첨가되고, 그 결과물인 반응 혼합물은 20분동안 교반된 다음 85℃로 가열되었다. 85℃에서, 물 25g에 용해된 소듐 퍼슬페이트 1.06g 및 물 25g에 용해된 소듐 카보네이트 0.47g을 단일 샷으로 상기 반응 플라스크에 첨가한 다음, 탈이온수 20g으로 세정하였다. 개시제 및 버퍼의 장입후, 그 반응 혼합물은 60분간 85℃에서 교반하면서 유지되었다. 그 반응 혼합물을 40℃로 냉각한 후, 물에 용해된 FeSO₄ 15% 용액 13.72g을 교반하면서 첨가한 다음, t-부틸 퍼옥시드 및 이소아스코르브산(각각, 15g의 물에 용해된 0.70g 및 0.34g)을 첨가하였다. 동일한 양의 t-부틸 퍼옥시드 및 이소아스코르브산의 제2 첨가를 첫번째 첨가후 15분에 첨가하였다. 그 반응 혼합물을 30분간 40℃로 교반하면서 유지하였다.

<148> 그 결과물인 공중합체 조성물을 실온으로 냉각하고 여과포를 통해 통과시켜 어느 응집물을 제거하였다. 그 결과물인 그래프트 공중합체는 부틸 아크릴레이트 64중량%, 메틸 메타크릴레이트 35중량% 및 PMAA-MM 1중량%를 함유하였다. 상기 공중합체 조성물은 장입된 PMMA-MM의 총 중량을 기준으로 76중량%의 PMMA-MM 편입율을 가졌다.

<149> **실시예 9: 공중합체 조성물의 특성화**

<150> 앞선 실시예에서 제조된 그래프트 공중합체 조성물은 중량% 고형분, 입자크기, 중량평균 분자량, 수평균 분자량, 및 마크로단량체의 퍼센트 편입율을 측정하는 여러가지 분석 기술에 의해 특성화되었다.

<151> 미반응된 마크로단량체의 양 측정은 하기 방법을 이용하여 HPLC에 의해 수행되었다. 상기 공중합체 조성물은 THF에 용해되고 Supelco(Bellefonte, PA)에 의해 제공된 LC-18 컬럼상에서 구배 용출에 의해 분석되어, 미반응된 마크로단량체에 대하여 잘-분리된 피크가 관찰되었다. 수량화는 그 합성시 사용된것과 동일한 마크로단량체의 알려진 표준을 이용하여 검출반응을 보정함으로써 수행되었다. 특성화 결과를 하기 표 8에 나타낸다.

<152> [표 8]: 공중합체 조성물의 특성

<153>

실시예	% 고형분	입자크기(nm)	Mw(x 10 ⁻³)	Mn(x 10 ⁻³)	PMMA-MM 편입율 ⁽²⁾ (중량%)
3.1C	43	120	(1)	(1)	<2
3.2	43.1	268	119.7	88.6	89
3.3	41.0	204	286.0	29.0	---
3.4	49.3	245	398.1	217.7	90
3.5	50.2	215	708.2	378.3	86

3.6	51.5	228	1015.0	266.9	68
3.7	48.1	226	1242.6	809.6	74
3.8	47.5	215	1082.6	827.4	71
3.9	42.2	180	724.9	114.2	---
3.10	41.3	203	1468.9	875.5	---
3.11	39.6	208	1263.8	964.0	---
3.12	39.7	227	1226.1	813.1	---
3.13	43.5	232	226.1	88.8	83
3.14	44.6	208	795.8	182.0	75
3.15	44.4	220	437.1	160.3	88
3.16	41.4	194	216.1	139.3	71
4.1	34	222	533.3	66.6	86
4.2	43.5	210	264.5	67.3	91
4.3	42.3	181	664.8	83.2	94
4.4	42.8	168	857.9	72.1	94
6.1	39.3	192	552.0	328.0	---
7.1	33.1	161	98.7	20.7	60
8.1	44	150	1041.6	146.9	76

<154> (1) 실시예 1.0C에 따라 제조된 중합체는 공중합되지않았음을 나타내는, 상기 마크로단량체의 분자량에 상응하는 저분자량을 갖는 바이모달(bimodal) 분자량 분포.

<155> (2) 반응 용기에 첨가된 마크로단량체의 총 중량 기준. 시료의 일부(실시예 3.3, 3.9, 3.10, 3.11, 3.12, 6.1)는 PMMA-MM 편입율에 대하여 분석되지않았다.

<156> 실시예 10: 실시예 3.16의 분석

<157> 중합체 분자당 그래프트의 평균수를 검출하기위하여 그리고 그래프트 공중합체가 형성되는 것을 나타내기위하여 2차원 HPLC 분석이 실시예 3.16에 대하여 수행되었다. 2차원 HPLC는 복잡한 중합체 물질을 분별하는 통상의 HPLC에 비하여 보다 우수한 분석을 제공한다. 이 분석에 사용된 방법은 "2D Chromatographic Analysis Of Graft Copolymers Obtained By Copolymerization Of Macromonomers Via Conventional, Controlled Radical, And Anionic Polymerization" (Muller, Axel H. E et al., Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 40(2), p140-141, 1999)에 기술된 것과 동일하다. LCCC가 1차원에 사용되었으며, GPC가 2차원으로 사용되었다. 첫번째 분석으로부터 얻은 컷트를 제2 기술에 의해 연속적으로 분석하였으며, 적절한 소프트웨어가 2차원으로 데이터의 플롯을 구성하였다. LCCC 분석은 공중합체상에 있는 MMA 그래프트의 총 분자량이 검출될 수 있도록 PBA에 대한 임계 조건, 및 PMMA에 대한 크기배제 조건하에서 행하여졌다. 이 값으로부터, (각 측쇄는 하나의 마크로단량체를 갖는 것으로 가정하여) 공중합체당 측쇄의 수가 계산되었다. 또한, LCCC는 상기 공중합체의 조성을 검출하는데 사용되었다. SEC를 이용하는 2차원 분석이 공중합체의 총 분자량을 측정하는데 사용되었다. 측정된 분자량은 LCCC 차원에 대해서는 PMMA의 표준을, 그리고 GPC 차원에 대해서는 PBA의 표준을 이용하여 계산되었다. 그 결과물인 2-차원 크로마토그램은 주 공중합체 피크(대략 >70%에서 측정됨)를 나타내었으며, LCCC 데이터로부터 약 110,000의 총 PMMA 분자량(Mn)을 갖는 것을 보여준다. PMMA 마크로단량체에 대한 9600의 Mn 값을 이용하여, 중합체 사슬당 그래프트의 평균수는 약 11.5로 측정되었다. 제2 차원으로부터 이 피크의 전체 분자량은 580,000인 것으로 측정되었다. 상기 2차원 크로마토그램은 두가지 다른 일련의 공중합체 피크를 나타냈지만, PBA 호모중합체는 검출되지않았다. 2차원 HPLC 데이터로부터 계산된 주 공중합체 피크의 전체 조성은 약 BA 85중량% 및 MMA 15중량%이었다. 이 조성은 기대된 조성인 BA 72중량% 및 MMA 28중량%(상기 마크로단량체의 약 70%만이 공중합체로 전환되었음을 나타내는 그 조성의 NMR분석으로부터 계산된)와 다르지만, 상기 공중합체 시스템 및 그 분석의 복잡성을 고려하면 합당한 것이다.

<158> 실시예 11: 그래프트 공중합체 조성물의 전단 안정성 평가

<159> 전단 안정성 시험이 앞선 실시예에서 제조된 여러 그래프트 공중합체 조성물에서 수행되었다. 전단 안정성은 집게 손가락상에 그래프트 공중합체 조성물의 드롭을 놓고, 엄지와 집게 손가락사이에 상기 조성물을 문질러 시험되었다. 응집물 형성없이 수분증발에 의해 건조될때까지 문질러지는 경우 통과된 것으로, 그리고 약간의 문지름 후 응집되고 끈적하게 되는 경우 실패로 평가하였다. 시험된 모든 공중합체 조성물들은 정지 조건하에 교질적으로 안정하였다. 그 결과를 하기 표 9에 나타낸다.

<160> [표 9]: 그래프트 공중합체 조성물에 대한 손가락 문지름 시험 결과

실시예	안정화 산	손가락 문지름 시험
3.4	pMAA-MM	통과
3.5	pMAA-MM	통과
3.6	pMAA-MM	통과
3.7	pMAA-MM	통과
3.8	pMAA-MM	통과
3.9	MAA	실패
3.10	MAA	실패
3.11	MAA	실패
3.12	MAA	실패
4.1	pMAA-MM	통과
4.2	pMAA-MM	통과
4.3	pMAA-MM	통과
4.4	pMAA-MM	통과
8.1	pMAA-MM	통과

<162> 표 9의 데이터는 산 함유 마크로단량체로 제조된 그래프트 공중합체 조성물은 산 단량체로 제조된 그래프트 공중합체에 비하여 예기치않게 우수한 전단 안정성을 가짐을 보여준다. 또한 공중합체 조성물에 TritonTM X-405(Union Carbide, 비이온 계면활성제)와 같은 계면활성제를 첨가하는 것과 같은 산 함유 마크로단량체를 사용하지않고, 우수한 전단 안정성을 획득할 수 있음이 발견되었다.