



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0077190
 (43) 공개일자 2014년06월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 5/16 (2006.01) *B01J 14/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7011941
 (22) 출원일자(국제) 2012년10월12일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2014년05월01일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/070269
 (87) 국제공개번호 WO 2013/053895
 국제공개일자 2013년04월18일
 (30) 우선권주장
 11184892.5 2011년10월12일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
이네오스 유럽 아게
 스위스 체하-1180 룰 아브뉴 데 유땡 3
 (72) 발명자
월스 크리스토퍼
 영국 더블유에이5 3제이엘 체서 워링턴 그레이트
 생키 벤트너 클로즈 99
버니 앤드류 존
 영국 더블유에이6 8이에이 체서 프로드삼 킹슬리
 웨스트브룩 로드 22
뉴턴 모리스 시드니
 영국 씨더블유11 3엘유 체서 샌드배치 매리엇 로
 드 11
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **첨가제, 이를 포함하는 조성물 및 이의 용도**

(57) 요약

본 발명은 a) 하나 이상의 폴리아크릴레이트 (공)중합체 결합제 및 b) (i) 포름알데히드 및 페놀을 반응시켜 형성된 가교 생성물, (ii) 페놀/포름알데히드 축합물, (iii) 유효 1-나프톨 및 포름알데히드의 반응에 의해 형성된 축합 생성물, 및 (iv) 방향족 구조 상의 하나 이상의 위치에서 황 화합물로 치환된 나프텐 분자를 기재로 하는 생성물 중 하나 이상, 및 c) 2 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만, 0.5 중량% 미만의 폴리비닐 아세테이트 또는 부분 가수분해된 폴리비닐 아세테이트를 임의로 포함하는 조성물을 포함하는, 염화비닐 중합에서 특히 사용되는 방오 조성물에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

중합가능 단량체의 중합을 위한 반응기의 오염 방지에 있어서의 폴리아크릴레이트 (공)중합체의 용도.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 중합가능 단량체가 염화비닐을 포함하는 용도.

청구항 3

하기를 포함하는 조성물:

- a) 하나 이상의 폴리아크릴레이트 (공)중합체 결합제 및
- b) 하기 중 하나 이상;
 - (i) 포름알데히드 및 페놀을 반응시켜 형성된 가교 생성물,
 - (ii) 페놀/포름알데히드 축합물,
 - (iii) 유효 1-나프톨 및 포름알데히드의 반응에 의해 형성된 축합 생성물, 및
 - (iv) 방향족 구조 상의 하나 이상의 위치에서 황 화합물로 치환된 나프텐 분자를 기재로 하는 생성물
- c) 2 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만의 폴리비닐 아세테이트 또는 부분 가수분해된 폴리비닐 아세테이트를 임의로 포함하는 조성물.

청구항 4

중합가능 단량체의 중합을 위한 반응기의 오염 방지에 있어서의 제 3 항에 따른 조성물의 용도.

청구항 5

부식 방지제로서의 제 3 항에 따른 조성물의 용도.

청구항 6

제 3 항에 있어서, 결합제가 2-프로펜산, 부틸 에스테르, 에테닐벤젠과의 중합체, 아크릴산 부틸 에스테르, 스티렌과의 중합체; 벤젠, 에테닐-, 부틸 2-프로페노에이트와의 중합체; 스티렌, 부틸 아크릴레이트와의 중합체; 베헤닐 베헤네이트-부틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체; 부틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체; 부틸 아크릴레이트-스티렌 중합체; 폴리(부틸 아크릴레이트-스티렌); 스티렌-부틸 아크릴레이트 공중합체; 스티렌-부틸 아크릴레이트 중합체; 스티렌-n-부틸 아크릴레이트 공중합체; 스티렌-n-부틸 아크릴레이트 중합체; n-부틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체; n-부틸 아크릴레이트-스티렌 중합체; 2-프로펜산, 부틸 2-프로페노에이트 및 2-프로펜니트릴 아크릴산과의 중합체, 아크릴로니트릴 및 부틸 아크릴레이트와의 중합체; 2-프로펜니트릴, 부틸 2-프로페노에이트 및 2-프로펜산과의 중합체; 2-프로펜산, 부틸 에스테르, 2-프로펜니트릴 및 2-프로펜산과의 중합체; 아크릴산 부틸 에스테르, 아크릴산 및 아크릴로니트릴과의 중합체; 아크릴로니트릴, 아크릴산 및 부틸 아크릴레이트와의 중합체; 아크릴산-아크릴로니트릴-부틸 아크릴레이트 공중합체; 아크릴산-아크릴로니트릴-부틸 아크릴레이트 중합체; 아크릴산-부틸 아크릴레이트-아크릴로니트릴 공중합체; 부틸 아크릴레이트-아크릴로니트릴-아크릴산 공중합체; 부틸 아크릴레이트-아크릴로니트릴-아크릴산 중합체; 아크릴산 히드록시프로필, 아크릴산 히드록시에틸에스테르; 아크릴레이트/히드록시에스테르 아크릴레이트 공중합체, 및 아크릴레이트/VA 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 폴리아크릴산 에스테르 (공)중합체인 조성물.

청구항 7

내부 표면이 제 3 항에 따른 방오제로 코팅된 중합 반응기에서 중합이 실행되는, 중합가능 단량체의 중합 방법.

청구항 8

하기 단계를 포함하는, 중합가능 단량체를 중합하는 반응기의 오염 감소 방법:

- i) 하나 이상의 폴리아크릴레이트 (공)중합체의 수성 분산액 또는 용액을 반응기 벽에 적용하는 단계 및
- ii) 코팅된 반응기 벽에 하기 중 하나 이상을 포함하는 방오 조성물의 코팅을 적용하는 단계;
 - (a) 포름알데히드 및 페놀을 반응시켜 형성된 가교 생성물,
 - (b) 페놀/포름알데히드 축합물,
 - (c) 유효 1-나프톨 및 포름알데히드의 반응에 의해 형성된 축합 생성물,
 - (d) 방향족 구조 상의 하나 이상의 위치에서 황 화합물로 치환된 나프텐 분자를 기재로 하는 생성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 1.0 중량% 이상의 폴리비닐 아세테이트 또는 부분 가수분해된 폴리비닐 아세테이트의 부재 하에 수행되는 방법.

청구항 10

하기 단계를 포함하는, 중합가능 단량체의 중합을 위한 배치 (batch) 식 방법:

- 1) 반응기의 내부 표면을 폴리아크릴레이트 (공)중합체를 포함하는 방오 조성물로 코팅하는 단계 및
- 2) 반응기에서 다수 배치의 중합가능 단량체를 중합하는 단계.

청구항 11

하기 단계를 포함하는, 제 3 항 또는 제 4 항에 따른 방오 조성물의 제조 방법:

- a) 하기 중 하나 이상의 물 중 용액 또는 분산액을 제공하는 단계;
 - (i) 포름알데히드 및 페놀을 반응시켜 형성된 가교 생성물,
 - (ii) 페놀/포름알데히드 축합물,
 - (iii) 1-나프톨 및 포름알데히드의 반응에 의해 형성된 축합 생성물, 및
 - (iv) 방향족 구조 상의 하나 이상의 위치에서 황 화합물로 치환된 나프텐 분자를 기재로 하는 생성물, 및
- b) 결합제를 첨가하는 단계, 이 동안
- c) 혼합물의 pH 를 pH 9 초과로 임의로 유지시키는 단계.

청구항 12

VCM 을 중합하여 수득한 PVC 의 백색도를 강화시키는데 있어서의 폴리아크릴산 에스테르 (공)중합체를 포함하는 조성물의 용도.

청구항 13

배치 사이에 방오 조성물로 반응기 벽을 재코팅하지 않고 다수 배치 (N) 의 염화비닐을 중합하는데 있어서의 폴리아크릴산 에스테르 (공)중합체를 포함하는 조성물의 용도.

청구항 14

제 13 항에 있어서, N 이 2 내지 10, 예를 들어 2 내지 5 인 용도.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서, N 번째 배치 후 반응기 벽에 걸친 열 전달이 N 번째 배치 전 열 전달의 90% 이상인 용도.

청구항 16

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 반응기 벽 면적의 10% 이하, 바람직하게는 5% 이하가 VCM 의 중합 후 PVC 로 덮이는 용도.

청구항 17

폴리아크릴산 에스테르 (공)중합체 및 임의로는 하기 중 하나 이상을 포함하는 폴리염화비닐:

- (i) 포름알데히드 및 페놀을 반응시켜 형성되는 가교 생성물,
- (ii) 페놀/포름알데히드 축합물,
- (iii) 1-나프톨 및 포름알데히드의 반응에 의해 형성되는 축합 생성물, 및
- (iv) 방향족 구조 상의 하나 이상의 위치에서 황 화합물로 치환된 나프텐 분자를 기재로 하는 생성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 첨가제, 상기 첨가제를 포함하는 조성물 및 이의 용도에 관한 것이다. 보다 특히, 본 발명은 중합 수성 현탁액에 대한 공정에서 사용되는 방오 첨가제에 관한 것이다. 본 발명은 특히, 임의로는 기타 단량체의 존재 하 염화비닐의 중합에서 적용된다.

배경기술

[0002] 염화비닐과 같은 단량체 (이하, 때때로 VCM 으로 지칭함) 의 수성 현탁액을 중합하여 중합체를 제조하는 것은 널리 공지되어 있다. 이와 관련된 문제점은 제조된 중합체 물질 일부가 반응 용기 및 내부를 코팅한다는 것이다. 이는 반응기 벽을 걸친 열 전달 감소 및 단량체의 낭비를 포함하는 여러 불리한 점이 생기게 한다.

또한, 중합체가 일반적으로 반응기 벽에 단단히 결합하지만 입자가 제거되어, 생성된 중합체 품질에 영향을 줄 수 있다.

[0003] 방오 조성물을 제공하는 것은 공지되어 있다. 이들 물질은 반응기 벽에 적용되며 반응기 벽 상의 중합체 코팅물의 형성을 방지한다. 이들 물질의 예는 부분 가수분해된 폴리비닐 아세테이트 (이하, 때때로 PVA 로 지칭함) 를 포함한다. 이들 물질의 문제점은, 각각의 중합 배치 (batch) 후에 일반적으로 재코팅이 필요하다는 것이다.

[0004] 모든 중합 배치 후에 재코팅이 필요하지 않은 방오 조성물을 제공하고자 하는 시도가 이루어져 왔다. 이러한 물질의 예는 예를 들어 GB 1 439 339, EP 0 052 421, JP 54 107 991 및 WO 9708210 에 기재되어 있다.

[0005] GB 1 439 339 는 페놀과 포름알데히드와의 반응에 의해 수득되는 방오 조성물을 기재하고 있다. JP 54 107 991 에 따르면, 이러한 물질은 과도한 가교 발생으로 인해 매우 유효하지 않다.

[0006] EP 0 052 421 은 포름알데히드와 "유효 1-나프톨" 과의 반응에 의해 수득된 방오 조성물을 기재하고 있다. EP 0 052 421 에서 사용하는 바와 같이 유효 나프톨은 2 및 4 위치에서 포름알데히드와 공중합될 수 있는 나프톨이다. 이러한 2 및 4 위치는 비치환되며 3 위치는 비치환되거나 술폰산과 같은 강력한 전자 흡인기 (withdrawing group) 로 치환되지 않는다.

[0007] JP 54 107 991 은 초기 단계 페놀/포름알데히드 축합 생성물로부터의 방오 조성물을 기재하고 있다. EP 0 052 421 에 따르면, GB 1 439 339 에서 기재된 방오 물질보다 더 양호하지만 상기 물질은 가변적 결과를 만들어 낸다.

[0008] WO 97 08 210 은 방향족 구조 상의 하나 이상의 위치에서 황 화합물로 치환된 나프텐 분자를 기재로 하는 방오 조성물을 기재하고 있다.

[0009] 특히 PVA 와 조합으로 사용시 이들 물질의 문제점은 반응기 벽에 강력하게 부착되지 않는다는 것이다. 이는 여러 문제점을 일으킨다. 먼저, 과량의 물질이 적용되어야 하며 이것이 이후 폐기된다는 것이다. 두 번째로, 반응기 벽으로부터 배수되는 물질이 수집되고 제거되어야 하므로 생산성이 감소한다. 세 번째로, 반응기 벽에 남아 있지 않은 물질이 반응 혼합물과 혼합되며 생성 중합체의 특성을 변화시킬 수 있다.

발명의 내용

- [0010] 그러므로, 본 발명은 VCM 과 같은 중합가능 단량체의 중합에서 사용되는 개선된 방오 조성물을 제공하고, 특히 반응기 벽에 더 부착되는 방오 조성물을 제조하고자 한다. 놀랍게도, 폴리아크릴레이트 에스테르 (공)중합체와 같은 아크릴레이트 중합체가 특히, 황-함유 치환기를 갖는 페놀 또는 1-나프톨 및 포름알데히드 또는 1-나프톨의 축합 생성물을 포함하는 방오 조성물의 유지 특성을 개선시키는 것이 발견되었다. 더 놀랍게도, 많은 선행 문헌의 교시와 반대로, PVA 가 반응기 벽에 덜 부착되는 방오 조성물이 제조될 수 있도록 한다는 것이 발견되었다.
- [0011] 결합체에 추가적으로, 하기에서 선택될 수 있는 추가의 성분이 존재하며:
- [0012] i) 예를 들어 GB1439339 에서 기재된 바와 같은 포름알데히드 및 페놀을 반응시켜 형성된 가교 생성물
- [0013] ii) 예를 들어 CA1181899 에서 기재된 바와 같은 페놀/포름알데히드 축합물
- [0014] iii) 예를 들어 EP0052421 에서 기재된 바와 같은 1-나프톨 포름알데히드 축합 생성물 및
- [0015] iv) 예를 들어 W09708210 에서 기재된 바와 같은 황으로 치환된 나프텐 분자,
- [0016] 기타 방오 조성물이 또한 단독으로 또는 성분 i) ~ (iv) 의 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0017] 방오 물질의 이러한 각각의 명명된 클래스를 보다 상세히 기재한다:
- [0018] 1. 가교 페놀 포름알데히드 축합 생성물
- [0019] 축합 생성물은 이의 한 성분으로서 알데히드, 바람직하게는 포름알데히드를 갖는 반응 혼합물로부터 형성된 극성기를 함유하는 불용성 가교 중합체 물질이다. 반응 혼합물의 기타 성분 또는 기타 성분 중 하나 이상 (하나 초과인 경우) 은 2 개 초과인 반응성 부위를 가져 알데히드와 가교 중합체를 형성해야 한다.
- [0020] "불용성" 은 중합체 물질이 중합에서 사용된 수성 매질 (산성, 중성 또는 알칼리성 여부에 관계없음) 또는 유기 매질에 용해되지 않거나 이와 반응하지 않는다는 것을 의미한다.
- [0021] 적합한 가교 중합체 물질은 페놀 및 파라히드록시벤조산과 같은 단량체 페놀과 알데히드를 축합하여 수득한 물질 및 극성 단량체 또는 중합체 물질 예컨대 멜라민, 디아미노디페닐 에테르, 우레아 및 폴리에틸렌 이민과 알데히드를 가교하여 수득한 물질을 포함한다. 사용한 알데히드가 포름알데히드인 것이 바람직한데, 이는 가교 생성물이 상기 물질로 용이하게 수득가능하기 때문이다. 이러한 가교 물질에서의 많은 극성기 분류가 가교 반응에 있어서 포함되지 않을 수 있다는 것이 이해된다.
- [0022] 염기성 (즉, 알칼리성) 코팅 물질의 경우, (필요시) 완충액 또는 알칼리성 기질을 사용하여 중합 매질을 pH 4 초과로 유지시키는 것이 바람직하다. 적합한 알칼리성 물질은 소듐, 칼륨, 칼슘 및 암모늄 히드록시드, 카르보네이트 및 바이카르보네이트를 포함하고, 완충액은 디소듐 및 모노소듐 히드로젠 오르토 포스페이트 (Na_2HPO_4 및 NaH_2PO_4) 의 혼합물을 포함한다.
- [0023] 반응 매질의 pH 가 자체적으로 pH 4 초과로 남아 있을 수 있으며, 이 경우 완충액 또는 알칼리성 기질의 첨가가 필요하지 않을 수 있다는 것이 물론 이해된다.
- [0024] 바람직한 코팅 물질은 1.2 부의 폴리에틸렌 이민을 5 부의 포름알데히드와 반응시키고 80°C 에서 10 분 동안 가열하여 수득된다. 또 다른 바람직한 물질은 3 부의 폴리에틸렌 이민을 20 부의 포름알데히드와 실온에서 접촉시켜 수득된다.
- [0025] 제조예
- [0026] 138 g p-히드록시벤조산을 100 ml 물 및 100 g 의 30% 수성 포름알데히드 및 15 ml 농축 HCl 과 함께 98-100°C 에서 2 시간 동안 가열하였다. 초기 백색 고체 (p-히드록시벤조산) 가 용해되었고, 약 1 시간 후, 백색 고체가 침전되었다.
- [0027] 약 60°C 로 냉각시킨 후, 모든 백색 침전물이 용해되고 매질의 pH 가 9.6-10 일 때까지 40% 수성 NaOH 를 연속하여 첨가하였다. 상기 용액을 A 로 칭하였다.
- [0028] 138 g p-히드록시벤조산, 100 g 의 30% 수성 포름알데히드를 함께 혼합하고, 초기 고체가 용해되고 pH 가 9.6-10 일 때까지 40% NaOH 수용액을 첨가하였다. 상기 용액을 B 로 칭하였다.

- [0029] 용액 A 및 B 를 혼합하고 20 분 동안 환류하였다. 걸쭉한 적색 시럽이 형성되어, 희석 HCl 로의 산성화시 백색 침전물이 수득되었다. 이를 여과해내고 물로 세척하였다. 진공 펌프를 사용하여 공기를 흡입시켜, 이를 실온에서 부분적으로 건조시켰다.
- [0030] 메틸 에틸 케톤 중 디아미노디페닐 에테르의 3 중량% 용액을 수성 포름알데히드와 접촉시키고 70°C 로 30 분 동안 가열하여, 추가의 축합 생성물을 제조하였다.
- [0031] 2. 페놀/포름알데히드 축합물
- [0032] 페놀/포름알데히드 축합물의 맥락에 있어서의 용어 '페놀' 은 일가 페놀 예컨대 페놀, 크레솔 및 에틸페놀; 다가 알코올 예컨대 레조르시놀 및 히드로퀴논; 비스페놀 예컨대 비스페놀 A; 및 이의 핵 치환 생성물을 의미한다. 용어 "알데히드" 는 하나 이상의 -CHO 기를 갖는 유기 화합물 예컨대 포름알데히드, 아세트알데히드 및 푸르푸랄을 의미한다. 바람직한 구현예에서 축합 생성물은 페놀 및 포름알데히드 (또는 과라포름알데히드) 로 이루어진다. 축합물은 통상적 방법에 의해 제조될 수 있다. 바람직하게는 페놀 및 알데히드의 축합 생성물은 경화에 의해 초래된 거대분자 형태여서는 안 되며 제 1 단계의 1 차 축합 생성물이어야 한다. 페놀-포름알데히드 축합의 제 1 단계에서 노블락 수지는 염기성 촉매의 존재 하에 제조되며 레졸 수지는 1 차 생성물로서 염기성 촉매의 존재 하에 제조된다. 축합 생성물은 바람직하게는 수용액으로서 수득될 수 있는 레졸이다. 이는 가성 소다, 가성 칼륨 (caustic potash), 암모니아 또는 아민의 존재 하에 포름알데히드를 과량의 페놀에 첨가하여 제조될 수 있다.
- [0033] 축합 생성물이 노블락인 경우, 상기 생성물은 알칼리 수용액 또는 메탄올과 같은 유기 용매 중의 용액 형태로 사용될 수 있다.
- [0034] 개질제가 첨가될 수 있다. 축합 생성물은 개질제와의 혼합 후 가열에 의해 개질된다. 레졸형 생성물에 대해, 알킬페놀 또는 이가 페놀 예컨대 레조르시놀, 히드로퀴논 및 비스페놀 A 가 개질제로서 사용될 수 있다. 노블락형 생성물에 대해, 알데히드 및 헥사메틸렌테트라민이 사용될 수 있다.
- [0035] 페놀 포름알데히드 축합 생성물이 레졸형인 경우, 이는 바람직하게는 10 중량% 가성 소다 용액에 가용성이어야 한다. 따라서 이들 두 가지 액체는 혼합되어 어떠한 혼합 비율에 있어서도 균질한 액체를 형성해야 한다. 10 중량% 가성 소다 용액에 가용성인 축합 생성물의 평균 분자량은 상당히 넓은 범위 내에 있다. 그러나, 분자가 분자 당 1 내지 20 개의 벤젠 핵, 보다 바람직하게는 5 내지 10 개의 벤젠 핵을 갖는 생성물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0036] 제조예
- [0037] 94 g 의 페놀 (1 mol.), 100 g 의 48 중량% 포르말린 (1.6 mol. 의 포름알데히드) 및 2 g 의 가성 소다 (0.05 mol.) 를, 환류 응축기가 장착된 3 구 플라스크에 충전한 후 교반하면서 85°C 로 20 분 동안 가온하였다. 혼합물을 반응에 대해 85°C 에서 3.5 시간 동안 유지시킨 후, 상기 온도에서 감압 하에 75 중량% 의 고체 성분이 될 때까지 농축하였다.
- [0038] 수득한 레졸의 점도를 60 rpm 및 25°C 에서 제 4 번 스피ن들을 사용하여 ASTM D 2196 에 따라 측정하였다. 2,500 센티포아즈 값을 수득하였다.
- [0039] 4 g 의 레조르시놀을 50 g 의 레졸에 첨가한 후, 교반하면서 30 분 동안 혼합물의 온도를 95°C 까지 증가시켰다. 상기 혼합물을 95°C 에서 10 분 동안 유지시키고, 축합 생성물을 고체 성분 농도로서 2 중량% 가성 소다 용액으로 5 중량% 로 희석하였다.
- [0040] 제조예
- [0041] 1128 g 의 페놀 (12 mol), 1203 g 의 48 중량% 포르말린 (19.2 mol) 및 60 g 의 40 중량% 가성 소다 용액 (0.6 mol) 을 환류 응축기가 장착된 3 구 플라스크에 충전한 후, 교반하면서 20 분 동안 온도를 85°C 까지 증가시켰다. 혼합물을 85°C 에서 1 시간 동안 반응 하 유지시켰고, 60 rpm 에서 제 1 번 스피ن들을 사용하여 상술한 측정법에 따라 80°C 의 온도에서 10 센티포아즈의 점도가 나타났다.
- [0042] 이러한 축합 생성물은 74 중량% 의 고체 성분 농도를 가졌고, G2 로 지칭하였다.
- [0043] 제조예
- [0044] 1000 g 의 축합 생성물 G2 를 환류 응축기가 장착된 3 구 플라스크에 충전하고, 100 g 의 레조르시놀을 이에 첨

가하였다. 교반하면서 혼합물의 온도를 20 분 동안 85°C 까지 증가시키고, 축합 반응을 85°C 에서 지속시켰다. 이러한 과정 동안, 50 g 의 4 개 샘플 각각을 수득하였고, 이는 각각, 60 rpm, 80°C 에서 제 3 번 또는 제 4 번 스핀들을 사용하여 상술한 측정법에 따라 측정된 500, 1,000, 2,000 및 5,000 센티포아즈의 점도를 가졌다. 이들은 각각 76 중량% 고체를 함유하였다.

[0045] 제조예

[0046] 100 g 의 축합 생성물 G2 각각을, 환류 응축기가 장착된 2 개의 3 구 플라스크에 개별적으로 충전한 후, 10 g 히드로퀴논을 플라스크 중 하나에 첨가하면서 10 g 의 비스페놀 A 를 다른 하나에 별개로 첨가하였다. 20 분 동안 혼합물 각각의 온도를 85°C 까지 증가시키고, 60 rpm 에서 제 3 번 스핀들을 사용하는 상술한 방법에 의해 80°C 에서 1,000 센티포아즈의 점도에 도달할 때까지 축합 반응을 85°C 에서 지속하였다. 이들은 각각 76 중량% 고체를 함유하였다.

[0047] 제조예

[0048] 18.8 kg 페놀 (200 mol.), 5.4 kg 메타크레솔 (50 mol.), 25.0 kg 48 중량% 포르말린 (400 mol.) 및 1.25 kg 40 중량% 가성 소다 용액 (12.5 mol.) 을 환류 응축기가 장착된 반응 용기에 붓고, 반응을 85°C 의 온도에서 실행하였다. 60 rpm 에서 제 3 번 스핀들을 사용하는 상술한 측정법을 기반으로 점도가 500 센티포아즈에 도달할 때까지 축합 반응을 80°C 의 온도에서 유지시켰다. 생성물은 75 중량% 고체를 함유하였다.

[0049] 제조예

[0050] 94 g 페놀 (1 mol.), 100 g 48 중량% 포르말린 (1.6 mol. 의 포름알데히드) 및 5.05 g (0.05 mol.) 트리에틸아민을 환류 응축기가 장착된 3 구 플라스크에 충전한 후, 85°C 의 온도로 가열하였다. 60 rpm 에서 제 1 번 스핀들을 사용하여 상술한 측정법에 의해 10 센티포아즈의 점도에 도달할 때까지 혼합물을 85°C 의 온도에서 유지시켰다.

[0051] 3. 나프톨 및 포름알데히드 축합 생성물

[0052] 유효 1-나프톨과 포름알데히드 사이의 축합 반응은 바람직하게는 염기-촉매작용 반응에서, 즉 염기의 존재 하에 유효 1-나프톨 및 포름알데히드를 축합함으로써 이루어진다. 축합은 또한 (실질적 관점에서 덜 바람직하지만) 산-촉매작용 반응에서, 즉 산의 존재 하 축합에 의해 이루어질 수 있다. 이들 경우 둘 모두에 있어서, 축합은 수성 매질 (경우에 따라 알칼리성 또는 산성임) 중에서 편리하게 수행된다. 축합물의 구조는 공지되어 있지 않으나, 레졸 또는 노볼락으로 여겨지지는 않는데, 이는 이들 용어가 염기-촉매작용 반응 또는 산-촉매작용 반응에 의해 각각 제조된 페놀/포름알데히드 축합물에 통상 적용되기 때문이다. 따라서, 복잡하며 확정적 분자 구조를 제공할 수 없으나, 수성 알칼리 조건 하에 1-나프톨 자체 및 포름알데히드로부터 제조된 축합물의 적외선 및 핵 자기 공명 분광법에 의한 스펙트럼 분석은, 생성물이 통상의 초기 단계 레졸인 경우 예측할 수 있는 바와 같이 상기 축합물이 자유 메틸올기를 함유하지 않는다는 것을 나타내었다 (그러나, 다양한 유형의 메틸렌 연결이 존재하는 것으로 나타남 (최종 생성물에서는 소멸되나 2 및 4 메틸올기가 축합 초기에 관찰되므로, 2 및 4 나프탈렌 핵 위치에 부착되는 것으로 추정됨)). 더욱이, 비점 측정 (ebulliometry) 에 의한 분자량 측정은 3 또는 4 개까지의 1-나프톨-유래 단위를 함유하는 상대적으로 작은 분자만이 존재한다는 것을 나타낸다. 추가로, 1-나프톨 및 포름알데히드는 실질적 등몰량으로 함께 반응하여 축합물을 형성하는 것으로 보인다 (하기 참조). 결과적으로, 메틸올기의 부재, 분자량 측정 결과 및 일견의 등몰 반응은, 이러한 경우 생성물이, 1-나프톨-유래 단위가 2 및 4 핵 위치에서 메틸렌기를 브릿지연결하여 연결되는 시클릭 삼량체 및 사량체의 혼합물일 수 있다는 결론을 도출해낸다. 또한, 산-촉매반응 축합을 사용하는 매우 유사하게 유효한 생성물 (염기-촉매작용 반응으로부터의 생성물과 동일하거나 매우 유사한 것으로 여겨짐) 의 달성은 추가적으로, 종래의 페놀/포름알데히드 축합물에 비해 구조에 있어서 꽤 상이한 이들 빌드업 (build-up) 억제제 생성물을 나타낸다.

[0053] 이들 축합물의 알칼리 수용액 (제조가능한 경우) 은 상당히 유색이며 (중중 진청색임), 이러한 진한 색은 소량의 무해한 (빌드업 억제제 활성의 측면에서) 산화 생성물의 존재로 인한 것일 수 있다고 여겨진다.

[0054] 방오는, 유효 1-나프톨/포름알데히드 축합물의 알칼리 수용액 (알칼리 수용액에 가용성인 경우) 을 먼저 제조하고 [이는 통상, 임의로는 축합물의 표면 덮음 기능이 촉진되도록 첨가된 계면활성제를 함유하는, 축합물이 형성 되도록 하는 수성 매질에서의 염기-촉매작용 반응으로부터의 직접 또는 회석 용액임 {염기성 촉매는 예를 들어 수성 NaOH, 수성 KOH 또는 수성 NH₄OH 및 알칼리 수용액임 (필요시, 때때로 생성되는 경향이 있는 소량의 침전

물로부터 분리되어 축합으로부터 형성됨}]], 이러한 알칼리 용액을 반응기의 내부 표면에 적용하고 (예를 들어 분무, 도장 (painting) 또는 관수 (flooding) 에 의해), 축합물의 코팅이 형성되게 함으로써 이루어질 수 있다.

이러한 방식에서의 용액 적용은 저절로 (즉, 필요시 사용될 수는 있으나 건조 또는 행균과 같은 어떠한 추가 단계도 수행할 필요가 없음) 반응기 표면 상에 형성되는 축합물의 강한 부착 코팅을 초래하지만; 임의로는 반응기에 적용된 상기 용액이 다른 유용한 물질, 예를 들어 첨가된 보호 콜로이드 예컨대 부분 가수분해된 폴리비닐 아세테이트 (예를 들어 용액을 보호 콜로이드의 수용액으로 추가 희석하여 혼입된) 를 함유할 수도 있어, 코팅 부착이 더 강화될 수 있다.

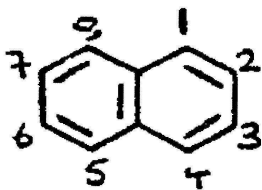
[0055] 수성 NaOH 또는 KOH 가 염기-축매작용 축합에 대한 염기성 축매로서 사용되는 경우, 유효 1-나프톨 1 몰 당 0.70 내지 0.90 몰의 NaOH 또는 KOH 를 사용하는 것이 바람직하다 (다른 비율로도 물론 사용될 수 있음).

[0056] 축합이 산-축매작용 반응에 의해 일어나는 경우 (산 축매는 예를 들어 수성 HCl 임), 알칼리 수용액은 먼저 생성물을 단리한 후 이를 NaOH 또는 KOH 수용액과 같은 알칼리 수용액에 용해함으로써 제조될 수 있다.

[0057] 이를 수행할 수 있는 경우, 이러한 방오 생성물이 예를 들어 상기 언급한 바와 같은 NaOH 또는 KOH 수용액과 같은 알칼리 수용액에 용해된 알칼리 수용액으로서 반응기 내부 표면에 적용되는 것이 바람직하다. 실제로, 이는 통상 알칼리 수용액에서 가용성인 이들 방오 생성물 대부분에 대해 가능하다. 그러나, 코팅 생성물이 알칼리 수용액에 불용성인 경우, 다른 수단을 사용하여 코팅 생성물이 반응기 내부 표면에 적용되게 할 수 있으며; (안전상 위험이 발생할 수 있기 때문에 일상적인 플랜트-규모 공정에 대해 권고되지는 않으나) 예를 들어 상기 생성물이 유기 용매 중 용액으로서 적용될 수 있다.

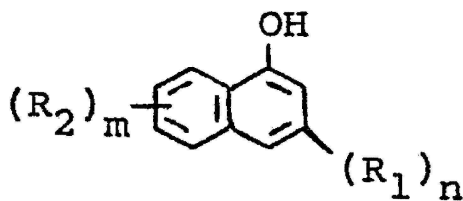
[0058] 코팅 생성물이 알칼리 수용액 중 용액으로서 적용되는 경우, 상기 생성물은 적어도 부분적으로 염 형태일 수 있다는 것이 이해된다.

[0059] "유효 1-나프톨" 은 포름알데히드와 축합하여 빌드업 억제제 활성을 갖는 코팅 생성물, 즉 유효 빌드업 억제제 코팅 제공을 위해 사용될 수 있는 생성물을 형성할 1-나프톨을 의미한다. 많은 1-나프톨이 포름알데히드와 축합하여 빌드업 억제제 활성을 갖는 생성물이 수득되나, 모든 1-나프톨이 이러한 활성을 갖는 생성물이 수득되게 하지는 않는다는 것이 또한 발견되었다. 일반적으로 유효 1-나프톨은 2 및 4 핵 위치 모두가 비치환되며 3 핵 위치가 비치환되거나 강력한 전자 흡인기가 아닌 치환기를 갖는 1-나프톨이다. 강력한 전자 흡인기의 예로서, $-SO_2OH$ 가 특히 언급될 수 있다. 나프탈렌 핵 위치에 대해 본원에서 사용한 번호화는 즉 IUPAC 규칙에 따라 확정적인 것으로서 권고되는 것이다.



[0060]

[0061] 바람직하게는, 유효 1-나프톨은 하기 식의 화합물에서 선택된다:



[0062]

[0063] [식 중, n 은 0 또는 1 이고; m 은 0, 1, 2 또는 3 (바람직하게는 0, 1 또는 2) 이고; 동일하거나 상이할 수 있는 R_1 및 R_2 는 할로겐 (바람직하게는 Cl), 히드록카르빌 (바람직하게는 탄소수 1-5 의 알킬), 히드록실 및 히드록카르빌옥실 (바람직하게는 탄소수 1-5 의 알콕실) 에서 선택됨].

[0064] 유효 1-나프톨의 예는 1-나프톨, 1,3-디히드록시-나프탈렌, 1,5-디히드록시-나프탈렌 및 1,7-디히드록시-나프탈렌을 포함한다.

[0065] 이들 축합 생성물 대부분 (및 특히 그의 알칼리 수용액) 은 유효성에 있어서 어떠한 유의한 악화도 없이 장기간 저장될 수 있으며 (단, 산소에 대한 오직 제한된 접근만이 허용되도록 예방책이 취해짐); 연장된 기간에 걸친

산소에 대한 비제한적 접근은, 통상 알칼리 수용액 중 실질적 침전에 의해 나타난 산화 생성물의 점진적 빌드업을 발생 가능하게 하는 것으로 여겨진다.

- [0066] 유효 1-나프톨 중에서, 1-나프톨 자체가 저렴함, 준비된 상업적 이용가능성 및 유효성으로 인해 가장 바람직하다.
- [0067] 유효 1-나프톨 및 포름알데히드를 축합하여 본 발명에서 사용되는 코팅 생성물을 형성시키는 경우, 유효 1-나프톨 및 포름알데히드가 실질적 등몰량으로 함께 반응하여 생성물이 형성되는 것으로 여겨지며, 이때 사용한 임의 몰 초과량의 1-나프톨이 미반응으로 남아 있으며 사용한 임의 몰 초과량의 포름알데히드가 생성물과 추가로 반응하여, 그의 수율이 감소된다.
- [0068] 따라서, 축합 생성물의 형성이 관련되는 한, 등몰 반응이 일어나는 것으로 간주되기 때문에, 축합을 위해 혼합되는 유효 1-나프톨 및 포름알데히드의 양 비율은 특히 중요하지는 않은 것으로 여겨진다. 그러나 상당한 초과량의 하나 또는 기타 반응물이 사용되는 경우, 코팅 생성물은 일부 중합 레시피를 위해 원치 않는 양 (유해한 영향이 일어날 수 있다는 점에 있어서) 의 오염물과 연관될 수 있으며, 때때로 (코팅 생성물을 제조하는데 사용된 축합 방법에 따라) 경제적이지 않거나 유해한 영향을 방지하도록 오염물을 충분히 제거하기에 어려울 수 있다. 따라서, 이것이 축합을 위한 실질적 등몰량의 유효 1-나프톨 및 포름알데히드로부터 출발하는 경우, 특히 디알킬 피옥시디카르보네이트가 중합 개시제로서 사용되는 경우 염화비닐 중합 자체가 때때로 유해하게 영향을 받을 수 있다. 다른 개시제, 예를 들어 라우로일 피옥시드 및 아조 화합물을 사용하는 중합은 1-나프톨/포름알데히드 비율에 훨씬 덜 민감한 것으로 발견된다. 일반적으로 이러한 경우, 1.1/1.0 내지 1.0/1.2, 특히 1.05/1.0 내지 1.0/1.1 범위의 몰 비율로의 유효 1-나프톨 및 포름알데히드의 축합을 위한 혼합물이 적합하다. 가장 바람직한 몰 혼합물 비율은 실질적으로 1.0/1.0 이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0069] 제조예 1
- [0070] 본 발명에서 사용되는 축합 생성물을, 하기 일반적인 레시피를 사용하여 염기-촉매작용 반응으로 1-나프톨 및 포름알데히드로부터 제조하였다 (다양한 규모로).
- [0071] 1-나프톨 (x 몰) 및 NaOH (0.7 x 내지 0.85 x 몰, 보통 0.80 x 몰) 를 1 몰 수용액으로서 반응 용기에 충전하고 70°C 로 가열하였다. 포름알데히드 (y 몰, y 는 통상 x 와 동일함) 를 38% w/v 수용액으로서 교반하면서 적가하고, 그 동안 온도가 70°C 에서 80°C 로 상승하게끔만 첨가 속도를 제어하였다. 첨가 동안 외부 가열은 필요하지 않았다 (발열성). 모든 포름알데히드 용액을 첨가하였을 때, 반응 용기의 내용물을 90°C 에서 환류 가열하고 30 분 동안 환류하였다. 약 20% w/v 의 추정 생성물 농도를 갖는, 코팅 생성물의 생성된 알칼리 용액 (청색) 을 본 발명에서 순수 형태 또는 희석 형태로 사용하였다. 순수 또는 희석 형태에 따라, 상기 알칼리 용액은 전형적으로 pH 11- 13 이었다.
- [0072] 제조예 2 및 3
- [0073] 실질적으로 제조예 1 의 레시피를 사용하여 알칼리 축합물 용액을 제조하였으나, 1-나프톨 자체 대신 하기 치환된 1-나프톨을 사용하였다:
- [0074] 제조예 2: 1,3-디히드록시-나프탈렌; 크기 0.025 몰; 축합물 용액의 색은 진적색임
- [0075] 제조예 3: 1,7-디히드록시-나프탈렌; 크기 0.25 몰; 축합물 용액의 색은 진녹색임
- [0076] 제조예 4
- [0077] 초기에는 제조예 1 의 동일한 절차를 따랐으나 (0.25 몰 크기로) 1-나프톨 자체 대신에 1,5-디히드록시-나프탈렌을 사용하였다. 환류 기간 후 흑색 침전물이 형성되었다. 이는 NaOH 수용액에서 불용성이었으나 아세트산과 같은 유기 용매에서는 가용성이었다.
- [0078] 제조예 5
- [0079] 하기와 같이 산-촉매작용 반응을 사용하여 본 발명에 따른 빌드업 억제제 코팅의 제조에 사용되는 코팅 생성물을 제조하였다. 1-나프톨 (36 g, 0.25 몰) 을 70°C 에서 180 ml 의 1 몰 HCl 수용액 중에서 교반하였다. 포름알데히드 (19.75 ml 의 38% w/v 수용액, 0.25 몰) 를 첨가하고 교반된 혼합물을 환류 가열하였다. 잠시 후, 경질의 적색/갈색 덩어리가 형성되었다. 상기 물질을 제거하고, 산으로 깨끗하게 세척하고, 건조시

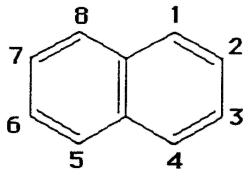
키고 미세 분말로 과쇄하였다. 상기 분말을 180 ml 의 1 몰 NaOH 수용액에 용해하여, 제조예 1 로부터의 것과 매우 유사한, 20% w/v 의 추정 생성물 농도를 갖는 진청색 알칼리 용액을 수득하였다.

[0080] 제조예 6

[0081] 제조예 1 의 절차는 매우 큰 규모로의 ($x = 1.11 \times 10^3$ 이고 $y = 1.12 \times 10^3$ 임) 본 발명에 따른 코팅 조성물 (1-나프톨 및 포름알데히드에서 유래한) 의 제조를 실질적으로 따랐다.

[0082] 4. 황으로 치환된 나프텐 분자

[0083] 이들 물질은, 이들 라디칼 중 하나 이상에서 하나 이상의 황 (S) 원자를 포함한다는 점을 특징으로 하는 황 함유 라디칼로 위치 1 ~ 8 중 하나 이상에서 치환된 하기 배열에 따른 나프탈렌 골격을 포함한다:



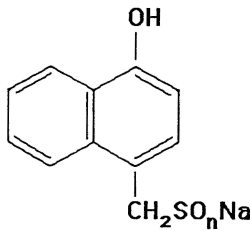
[0084]

[0085] 방오 물질에서 황이 실질적으로 존재하며 불순물을 나타내지는 않는다; 그러므로 황 함량은 0.25 중량% 초과, 바람직하게는 0.85 중량% 초과여야 하며, 최적의 백분율은 9.3 중량% 이다.

[0086] 유리하게는, 황 라디칼은 산소 (O) 에 결합할 수 있다. 매우 유리하게는, 상기 라디칼은 SO_n (식 중, n 은 2 또는 3 일 수 있음) 의 존재를 특징으로 한다. 보다 바람직하게는 상기 라디칼은 SO_nNa 기 (식 중, n 은 2 또는 3 일 수 있음) 의 존재를 특징으로 한다.

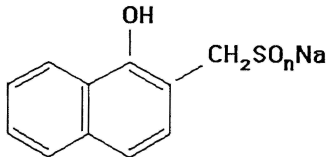
[0087] 이들 구조 중 2 개에 결합하는 경우 식 - $CH(SO_nNa)$ - 에서 또는 나프텐 구조의 2, 3 또는 4 위치에서 단일 라디칼로서 - CH_2SO_nNa 와 같은 나트륨 염 형태일 수 있는 술폰 및 술폰 라디칼을 나프텐 구조에 첨가함으로써 양호한 활성이 수득된다.

[0088] 바람직한 예는 하기를 포함한다:



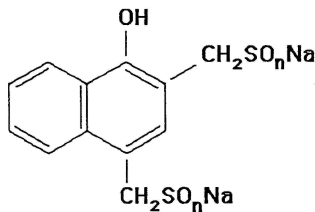
[0089]

[0090] [식 중, n 은 2 내지 3 으로 가변적일 수 있음].



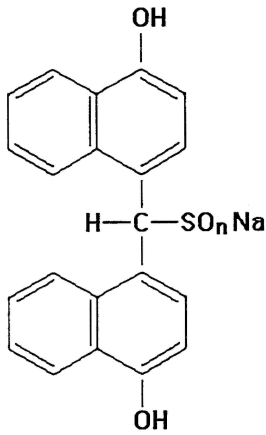
[0091]

[0092] [식 중, n 은 2 내지 3 으로 가변적일 수 있음].



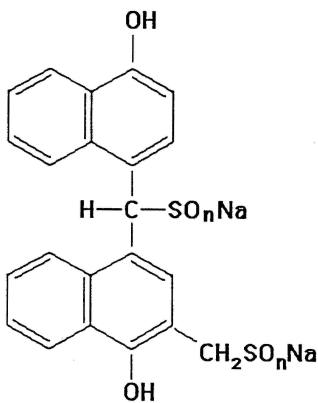
[0093]

[0094] [식 중, n 은 2 내지 3 으로 가변적일 수 있음].



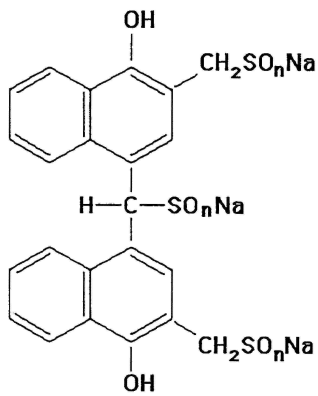
[0095]

[0096] [식 중, n 은 2 내지 3 으로 가변적일 수 있음].



[0097]

[0098] [식 중, n 은 2 내지 3 으로 가변적일 수 있음].



[0099]

[0100] [식 중, n 은 2 내지 3 으로 가변적일 수 있음].

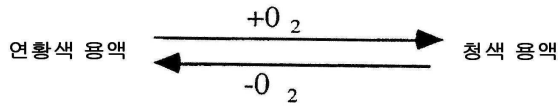
[0101] 방오 생성물의 형성:

[0102] 이들 물질은 나프텐 (방향족) 구조의 생성물, 예를 들어 알파나프톨 유형의 생성물과 나트륨 히드록시메탄술포네이트 CAS 번호 149-44-0 (디히드레이트로서 6035-47-8) 과의 반응에 의해 취득될 수 있다.

[0103] 나트륨 히드록시메탄술포네이트는 알파-나프톨과 1 대 1.5 의 중량비로, 10 내지 50% 수용액 중 반응하며, 상기 용액은 질소 분위기 하에 40°C 내지 100°C 로 유도되고, 알칼리 환경 (pH 11-13) 하에, 본 발명에 따른 신규 생성물을 형성한다.

[0104] 이에 따라 취득한 생성물의 용액은 색이 밝고 투명하나 산소의 존재 하에서는 약간 산화하여, 청색으로 변화한다. 산소와의 접촉이 방해되는 경우, 상기 생성물은 본래의 밝고 투명한 양태로 다시 변화한다.

[0105] 가역적인 색 변화의 이유는 술폰 또는 술폰 관능기의 존재로 인한 것일 수 있다.



[0106]

[0107] 상기 생성물은 또한, 나트륨 히드록시메탄술폰피네이트를 나트륨 히드록시메틸술폰피네이트 CAS 번호: 870-72-4 로 대체함으로써 제조될 수 있다. 또한 대안적으로, 포름알데히드를 나트륨 디티오나이트 CAS 번호 7775-14-6 와 반응시킨 후 생성된 산물을 1-나프톨과 같은 나프텐 골격 함유 물질과 반응시켜 제조할 수도 있다.

[0108] 제조예

[0109] 20 내지 40 rpm 범위 속도를 갖는 앵커 교반기가 장착된 8000 리터 스테인레스 스틸 반응기에, 1200 kg 물, 180 kg 의 30% NaOH 용액, 270 kg 의 1-나프톨을 격렬한 질소 흐름 하에 적재하였다.

[0110] 온도가 90℃ 가 되게 하고 2 시간에 걸쳐 물 중 900 kg 의 31.5% w/w 나트륨 히드록시메탄술폰피네이트 용액을 첨가하였다.

[0111] 상기 용액을 90℃ 에서 12 시간 동안 유지시킨 후, 물 중 190 kg 의 30% NaOH 용액을 첨가하여 맑고 황색인 용액을 수득하였다.

[0112] 결합제

[0113] 결합제는 아크릴레이트 중합체이다. 이는 아크릴산 단일중합체 또는 공중합체 또는 아크릴산의 에스테르일 수 있다. 스티렌과의 공중합체 예컨대 스티렌-아크릴산 에스테르 공중합체가 바람직하다. 스티렌-아크릴산 에스테르 공중합체의 예는 CAS 번호: 25767-47-9 인 것들, 예컨대: 2-프로펜산, 부틸 에스테르, 에테닐벤젠과의 중합체, 아크릴산 부틸 에스테르, 스티렌과의 중합체 (8CI); 벤젠, 에테닐-, 부틸 2-프로페노에이트와의 중합체 (9CI); 스티렌, 부틸 아크릴레이트와의 중합체 (8CI); 290D; 95J-APR7446; AC 80; ACR 1555; Acronal 230D; Acronal 290D; Acronal 295D; Acronal 296D; Acronal 320D; Acronal 4D; Acronal 725S; Acronal NX 4748X; Acronal NX 4787; Acronal NX 4787X; Acronal PR 8689; Acronal S 305D; Acronal S 430P; Acronal S 559; Acronal S 702; Acronal S 728; Acronal S 760; Acronal S 790; Acronal V 271; AcryGen 4096D; AcryGen 4660; Acrybase ZSR 1005; Akroplen 2; Almatex CPR 100; Axilat DS 910; BB 01; BN 0107; Basoplast PR 8152; 베헤닐 베헤네이트-부틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체; 부틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체; 부틸 아크릴레이트-스티렌 중합체; CPR 100; CPR 250; CPR 300; CS 40; CS 40 (저 프로파일 첨가제); Cevian A 46701; Craymul 2423; DL 420; DM 60; Dow Latex DL 420; Elotex BN 0107; Ercusol A 5250; FSR 051; FSR 053; Finndisp A 10; Finndisp A 6000; Fulatex PN 3716G; GD 86B; Hexatec H 658-81; Himer SB 101; Himer SB 305; KD 350; KEY 1000; LL 990; Lenteks A 7; MK 9472; MP 1SM631G; Mowilith DM 60; Nikalite X; PA 805; PSB 2700; PSB 2931; Piccotoner 1221; Piccotoner 1278; Pliolite Ultra 100; Pliotone 2102; Pliotone PTR 7767; 폴리(부틸 아크릴레이트-스티렌); Polyform IV; Primal EP 4030; RCI 2671; RCS 1-33; RP 70; RP 70 (아크릴 중합체); Rhodopas DS 910; Rhodopas GS 125; Rhoplex EP 4030; Rhoximat DS 910; Robond 6114; S 559; S 790; SABU; SB 101; SC 001; SC 008; Sokrat 4924; Sokrat LX 75; 스티렌-부틸 아크릴레이트 공중합체; 스티렌-부틸 아크릴레이트 중합체; 스티렌-n-부틸 아크릴레이트 공중합체; 스티렌-n-부틸 아크릴레이트 중합체; TL 3; TL 3 (중합체); TSF 2; TSF 2 (중합체); Texicryl 13-092; Texicryl TD 6213; Ucar 123; Ucar 481; Ucar DL 420G; Uramul SC 70; V 271; Vinnapas LL 512; Vinnapas LL 9400; Vinnapas LL 990; XPA 4165; n-부틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체; n-부틸 아크릴레이트-스티렌 중합체이다. 특히 적합한 폴리아크릴산 에스테르 (공)중합체는 BASF 에서 입수가능한 ACRONAL 290D 이다. 기타 아크릴레이트는 CAS 등록 번호: 25686-45-7, 2-프로펜산, 부틸 2-프로페노에이트 및 2-프로펜니트릴 아크릴산과의 중합체, 아크릴로니트릴 및 부틸 아크릴레이트와의 중합체 (8CI); 2-프로펜니트릴, 부틸 2-프로페노에이트 및 2-프로펜산과의 중합체 (9CI); 2-프로펜산, 부틸 에스테르, 2-프로펜니트릴 및 2-프로펜산과의 중합체 (9CI); 아크릴산 부틸 에스테르, 아크릴산 및 아크릴로니트릴과의 중합체 (8CI); 아크릴로니트릴, 아크릴산 및 부틸 아크릴레이트와의 중합체 (8CI); Acronal A 378; 아크릴산-아크릴로니트릴-부틸 아크릴레이트 공중합체; 아크릴산-아크릴로니트릴-부틸 아크릴레이트 중합체; 아크릴산-부틸 아크릴레이트-아크릴로니트릴 공중합체; BNK 206; BNK 246; BNK 306; BNK 406; 부틸 아크릴레이트-아크릴로니트릴-아크릴산 공중합체; 부틸 아크릴레이트-아크릴로니트릴-아크릴산 중합체; HTR 280DR; JSR-PAR 1H; Rikabond ET-L 924-1 을 포함할 수 있다. 또 다른 특히 적합한 아크릴레이트는 Acronal A378 이다. 적합할 수 있는 기타 공중합체는 아크릴산 히드록시프로필, 아크릴산 히드록시에틸에스테르, 아크릴

레이트 공중합체 (CAS 번호 25133-97-5), 아크릴레이트/히드록시에스테르 아크릴레이트 공중합체, 아크릴레이트/VA 공중합체 (CAS 25067-02-1) 이다. 이들 물질의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 폴리아크릴산 에스테르 (공)중합체는 바람직하게는 수성 (water-based) 아크릴산 분산액 및 필름 형성 (공)중합체이다.

[0114] 통상, 촉합 생성물 또는 황 치환된 1-나프톨; 대 폴리아크릴레이트 에스테르 (공)중합체와 같은 결합체의 중량 비는 3:1 내지 30:1 범위, 예를 들어 5:1 내지 15:1 예컨대 약 10:1 이다.

[0115] 편리하게는 본 발명의 조성물은 물 중 방오 조성물의 혼합물을 결합체, 예를 들어 물 중 폴리아크릴레이트 조성물과 배합하여 제조될 수 있다. 바람직하게는 본 발명의 조성물은 pH 가 9 내지 14 범위, 바람직하게는 10 내지 14 범위이고, 점도가 1-10 mPas 범위, 바람직하게는 1 내지 5 mPas 범위이고, 건조 고체 함량이 1-20 중량% 범위, 바람직하게는 1 내지 10 중량% 범위이다.

[0116] 점도를 하기 프로토콜에 따라 측정한다:

[0117] **1. 장비**

[0118] 1.1 전체 스핀들 세트가 장착된 Haake 점도계 모델 7L Plus.

[0119] 1.2 Haake 저점도 어댑터 스핀들 세트.

[0120] 1.3 23°C ± 1 에서 제어가능한 항온조.

[0121] 1.4 온도계, 정확도 1°C.

[0122] 1.5 스톱위치.

[0123] 1.6 보통의 실험실용 유리용기.

[0124] **2. 절차**

[0125] 2.1 점도계의 전원을 켜고, 디스플레이된 지시사항에 따라 오토 제로 (auto zero) 가 되게 한다.

[0126] 2.2 기기 제어 디스플레이를 사용하여 하기의 조건을 선택한다:

[0127] · 스핀들: n° LCP

[0128] · 로터 속도: rpm 60

[0129] · 측정 모드 mPa.s

[0130] 2.3 측정 실린더에 20 ml 의 샘플을 붓는다. 상기 샘플을 저점도 튜브 어댑터 내로 붓는다. 상기 튜브를 칼라 (collar) / 배쓰 (bath) 에 넣는다. 샘플이 23°C (±1) 의 온도에 도달하게 한다.

[0131] 2.4 스핀들을 샘플에 넣고 (모든 기포가 제거되도록 주의한다) 점도계와 연결한다. 스핀들 연결시 조심한다.

[0132] 2.5 상기 스핀들을 올바른 깊이로 함침시키고 점도계 수준측량 버블이 중심에 있는지를 확인하고: 필요시 조정한다.

[0133] 2.6 점도계 모터를 시작시키고 동시에 스톱위치를 시작시킨다.

[0134] 20 초 기다린 후 점도 값 및 토크 (torque) 를 기기 디스플레이로부터 직접 판독한다.

[0135] **3. 결과**

[0136] Haake 점도 값을 mPa.s 로 표시한다. 값은 기기 디스플레이로부터 직접 이용가능하다.

[0137] **4. 측정 정확도**

[0138] ±10%

[0139] 건조 고체 함량을 하기 프로토콜을 사용하여 측정한다:

[0140] **1. 장비**

[0141] 1.1 공기 순환식 오븐.

- [0142] 1.2 분석 저울 (정확도: 1 mg).
- [0143] 1.3 보통의 실험실용 유리용기.
- [0144] **2. 절차**
- [0145] 각 측정은 2 회 수행해야한다.
- [0146] 2.1 세정한, 평평한 유리 용기 (직경 약 10 cm) 를 칭량하고 중량을 적어둔다 (P1).
- [0147] 2.2 1 내지 2 g 의 샘플을 용기 내로 칭량하고; 중량을 적어둔다 (P2).
- [0148] 2.3 상기 용기를 150°C 에서 오븐에 넣는다. 용매를 30 분 동안 증발되게 둔다.
- [0149] 2.4 용기를 오븐에서 꺼내고 15 분 동안 데시케이터에서 냉각시킨다.
- [0150] 2.5 고형물을 포함하는 용기를 칭량한다 (P3).
- [0151] **3. 결과**
- [0152] 결과를 고체 함량 % 로 표시한다:
- [0153] $(P3 - P1)/(P2 - P1) \times 100\%$ 고체
- [0154] 이때, $(P3 - P1) =$ 건조물 양 (g).
- [0155] $(P2 - P1) =$ 샘플 양 (g).
- [0156] **4. 측정 정확도**
- [0157] $\pm 1\%$ (상대적)
- [0158] 본 발명의 조성물이 이러한 범위 내의 특성을 갖는 경우, 저장 안정성, 취급 및 적용 용이성 (예컨대 반응기 벽에 대한 방오제 분무 가능성) 이 특히 양호하다.
- [0159] 기타 물질이 존재할 수 있다. 예를 들어 산화방지제, 킬레이트제, 소포제, 표면 장력 감소제, 안정화제 및 pH 조절제 중 하나 이상이 존재할 수 있다. 이들을 하기에서 보다 상세히 토의한다. 각 균으로부터 아무것도, 하나 또는 하나 이상의 물질이 임의 적합한 조합으로 선택할 수 있다는 것이 이해될 것이다.
- [0160] 방오 조성물은 산화에 취약할 수 있다. 산화는 생성된 산물에 원치않는 색을 부여할 수 있다. 산화를 감소시키기 위해서 본 발명의 조성물은 저농도의 분자 산소 하에 제조되고 저장될 수 있다. 예를 들어 상기 조성물은 질소 하 제조되고 저장될 수 있다. 산화는 또한 산화방지제 첨가에 의해 감소될 수 있다. 바람직하게는, 산화방지제의 양은 예를 들어 30 분 이상 동안 공기에 노출되는 경우 생성물의 최종 색이 변화하지 않도록 선택된다. 그러나 산화방지제는 필수적이지는 않다. 산화방지제의 부재 하에 본 발명의 조성물은 청색의 우유성 에멀전이 되는 경향이 있으며 산화방지제의 존재 하에서는 녹색의 우유성 에멀전이 되는 경향이 있다. 상기 조성물이 산화방지제의 부재 하에 사용될 수 있지만, 코팅이 반응기에서 박락될 때 백색의 PVC 중합체 중에 존재하는 진한 색의 코팅 물질의 발생을 추가로 감소시킬 수 있다는 점에 있어서 산화방지제를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 폴리아크릴 결합체와 함께 사용되는 경우, 반응기 벽에 대한 방오제의 개선된 결합은 또한 반응기 벽으로부터의 방오 코팅 박락 발생을 감소시키고 임의의 유색 물질로의 백색 PVC 중합체 오염을 감소시켜 산화방지제 사용 필요성을 감소시킨다.
- [0161] 본 발명의 일부 구현예에서 EDTA 와 같은 킬레이트제가 존재할 수 있으며 이들 역시 색 안정성을 강화시키는 역할을 할 수 있다.
- [0162] 본 발명의 일부 구현예에서 소포제가 존재한다. 당업자는 적합한 소포제 선택에 있어서 어려움이 없을 것이다. 적합한 소포제의 예는 에탄올이다. 당업자는 기타 적합한 소포제를 선택하는데 있어서 어려움이 없을 것이다.
- [0163] 본 발명의 일부 구현예에서 안정화제가 존재할 수 있다. 산화 및 색 변화에 대해 조성물을 안정화시키는 물질에 추가로, 기타 안정화제가 존재할 수 있다. 비제한적인 예로서 이들은 침강 또는 상 분리를 감소시키는 데 효과적인 저장 안정화제, 또는 동결-융해 안정화제를 포함할 수 있다. 안정화제의 예는 잔탄 검, 난사 (즉, 알킬벤젠설포산 및 염), 알코올 예컨대 메탄올 및 이소프로판올, 및 부분 가수분해된 폴리비닐 아세테이트 "PVA" 를 포함한다. 스티렌, 부틸 아크릴레이트와의 중합체 예컨대 Acronal 290D 로 제조된 제형은 방오제

와 함께 특히 양호한 저장 안정 제형을 제공하는 것으로 발견되었다.

- [0164] 상기 조성물은 모든 성분이 함께 혼합된 1 팩 (pack) 형태 또는 결합체가 제 1 의 팩에 있고 다른 성분이 제 2 의 팩에 있는 2 팩 형태와 같은 멀티팩 형태일 수 있다. 제한된 저장 안정성을 갖는 조성물에 대해, 2 팩 형태가 특히 유용하다.
- [0165] 폴리비닐 아세테이트 및 부분 가수분해된 폴리비닐 아세테이트를 포함하는 용어인 PVA 를 방오제로서 사용하며 본 발명의 조성물에서 사용할 수 있으나, 놀랍게도 반응기 벽에 대한 부착을 종종 감소시키는 것으로 발견되었기 때문에 특히 바람직하지는 않다. 또한, PVA 용액의 제조가 PVA 고체를 용해하기 위해 물을 가열하는 것을 필요로 하며 제조 시간 및 비용을 증가시키는 반면, 바람직한 폴리아크릴레이트 (공)중합체는 "그 자체로서" 사용될 수 있다. PVA 가 존재하는 경우 이는 통상 조성물의 10 중량% 미만, 예컨대 5 중량% 미만, 예를 들어 2 중량% 미만 예컨대 1 중량% 미만 예컨대 약 0.5 중량% 미만의 PVA, 예를 들어 0.4 중량% 예컨대 0.3 중량% 또는 0.2 중량% 또는 그 이하의 PVA 를 포함할 것이다. 일부 구현예에서 방오 조성물은 실질적으로 PVA 를 포함하지 않는다. 그러나, 낮은 PVA 함량 또는 PVA 가 존재하지 않는 것이 오직 방오 조성물에서만 바람직하다는 것이 명백히 이해된다. VCM 의 중합은 일반적으로 제 1 및 제 2 현탁제 둘 모두로서 PVA 의 존재 하에 실시되나, 중합이 발생한다. 하기에서 설명하는 바와 같이 본 발명의 조성물을 표면에 적용하는 것은 중합을 실시하기 전, 그리고 VCM 및 수반물 PVA 가 반응기에 도입되기 전에 발생한다.
- [0166] 본 발명의 또 다른 양상에서, 아크릴레이트 중합체 예컨대 폴리아크릴레이트 에스테르 공중합체 및
- [0167] (i) 포름알데히드 및 페놀을 반응시켜 형성된 가교 생성물,
- [0168] (ii) 페놀/포름알데히드 축합물,
- [0169] (iii) 1-나프톨 및 포름알데히드의 반응에 의해 형성된 축합 생성물, 및
- [0170] (iv) 방향족 구조 상의 하나 이상의 위치에서 황 화합물로 치환된 나프텐 분자를 기제로 하는 생성물
- [0171] 중 하나 이상을 함유하나,
- [0172] 2.0 중량% 미만, 예를 들어 1.0 중량% 미만 예컨대 0.5 중량% 미만의 PVA 를 함유하는 방오 조성물이 제공된다. 상기 조성물은 모든 성분이 함께 혼합되는 1 팩 형태 또는 아크릴레이트 중합체가 제 1 의 팩에 있고 (i) ~ (iv) 에서 선택되는 다른 성분이 제 2 의 팩에 있는 2 팩 형태와 같은 멀티팩 형태일 수 있다.
- [0173] 당업자는 본 발명의 조성물 제조 방법을 고안하는데 있어서 어려움이 있을 것이다. 예를 들어:
- [0174] (i) 포름알데히드 및 페놀을 반응시켜 형성된 가교 생성물,
- [0175] (ii) 페놀/포름알데히드 축합물,
- [0176] (iii) 1-나프톨 및 포름알데히드의 반응에 의해 형성된 축합 생성물, 및
- [0177] (iv) 방향족 구조 상의 하나 이상의 위치에서 황 화합물로 치환된 나프텐 분자를 기제로 하는 생성물
- [0178] 중 하나 이상의 용액 또는 분산액이 형성되고, 폴리아크릴레이트 에스테르 (공)중합체가 예를 들어 혼합물의 pH 를 pH 9 이상으로 유지시키면서 수용액으로서 첨가된다. 바람직한 구현예에서 산화방지제가 폴리아크릴레이트 에스테르 (공)중합체의 첨가 전에 상기 용액에 첨가된다. 소포제와 같은 기타 성분이 폴리아크릴레이트 에스테르 (공)중합체 전 또는 후에 첨가될 수 있다.
- [0179] 일반적으로 폴리아크릴레이트 에스테르 (공)중합체는 0.5-10 중량% 의 방오 조성물을 포함할 것이다.
- [0180] 본 발명의 조성물은 중합 반응 전에 반응기 표면에 적용된다. 정확한 적용 방법은 본 발명의 본질이 아니며 예를 들어 분무, 도장 또는 관수에 의한 것일 수 있다. 본 발명의 일부 구현예에서 적용은 스팀의 존재 하에 실시된다. 본 발명의 일부 구현예에서 본 발명의 조성물은 건조 단계를 거치지만 스팀도 건조도 필수적인 것은 아니다. 사용하는 코팅 생성물의 양이 크게 중요한 것은 아니지만, 코팅물은 지나치게 무거워서도 (중합체 오염 가능성을 방지하기 위함), 너무 가벼워 유효 빌드업 현탁액이 수득되지 않아서도 안되며; 명백히 이러한 제한은 여러 인자 (예를 들어, 중합 레시피가 특히 사용한 개시제 면에 있어서 더 적은 함량 또는 더 큰 함량으로 빌드업 형성을 초래하는 경향, 및 반응기 표면의 품질) 에 따라 상당히 가변적일 것이다. 일반적으로, 적절한 농도의 코팅 생성물 부피 (상기 부피는 반응기 내부 표면을 균일하게 코팅하기에 충분한 부피임) 를 적용하는 (예를 들어 분무, 도장 또는 관수에 의해-통상 대규모 공정에서는 분무에 의해) 것이 보통이며; 이는 물론 반응기 크기에 따라 가변적일 것이다. 낮은 농도 내지 중간 농도의 분산액을 반응기 표면에 적용하

고 허용가능한 표면 덮임률 (coverage) 을 달성하면서 가능한 한 적은 수반물 및 사용하는 반응기/중합 레시피에 적절한 유효 코팅 중량을 적용하는 것이 편리하다는 것이 발견되었으며; 적용 장비 (통상 분무 장치) 의 효율로, 물론 사용할 수 있는 분산액의 최소량을 어느 정도까지 측정할 것이다. (또한 실제로 적용된 코팅 생성물의 양이 예를 들어 배수를 통해 초래된 손실로 인해 반응기 표면 상에 최종적으로 남아 있는 양보다 더 클 수 있다는 것이 이해된다.)

- [0181] 본 발명의 다른 구현예에서 성분은 분리 유지된다. 제 1 단계에서 폴리아크릴레이트 에스테르 공중합체의 용액 또는 현탁액은 예를 들어 본원에서 이전에 기재한 바와 같이 반응기 벽에 적용된다. 이러한 물질은 배수되거나 건조된다. 이후, 예를 들어 W097 08 210, GB 1 439 339, JP 54 107 991 또는 EP 0 052 421 에서 기재한 바와 같은 종래의 방오 조성물을 예를 들어 하기에서 기재한 바와 같이 적용할 수 있으며 배수 또는 건조시킬 수 있다.
- [0182] 본 발명의 조성물은 처리한 표면 상에 단단히 부착되는 방오 코팅을 생성시킨다. 많은 경우 코팅은 여러 가지 예컨대 3 이상, 4 이상 또는 5 이상 또는 6 이상 예컨대 10 의 VCM 중합 방법을 통해 이의 방오 특성을 유지할 것이다.
- [0183] 본 발명의 조성물은 또한 다른 기능 예컨대 부식 방지제 또는 난연제로서 사용될 수 있다. 통상, 노후된 반응기에는 중합체 오염 및 부식의 조합이 발생할 수 있다. 본 발명의 조성물은 바람직하게는 축합물, 산화방지제, 금속-킬레이트제 및 아크릴레이트의 조합을 포함한다. 이론에 속박되지 않고, 축합물이 매우 산화성인 라디칼을 소기함으로써 부식률을 제한하는 것으로 여겨지고, 산화방지제가 산화환원 활성 금속 센터의 산화 상태를 저하시킬 수 있고, 금속-킬레이트제가 금속에 결합하고 이들을 덜 산화환원-활성하게 하고, 아크릴레이트가 보호 필름의 형성을 촉진할 것이다. 또한, 상기 성분이 pH 의존도 (pKa) 및 수용해도와 같은 상이한 화학적 특성을 갖지만, 놀랍게도, pH, 첨가 순서를 주의하여 제어하고 PVA 양을 감소시켜 (방오제 제조 동안) 안정한 용액을 형성시킬 수 있다는 것이 발견되었다.
- [0184] 본 발명의 조성물은 바람직하게는 중합 반응에서의 부식 또는 오염을 방지하는데 사용되지만, 광범위한 기타 적용; 예를 들어 선박의 수중 표면을 보호하기 위한 코팅에도 또한 사용될 수 있다.
- [0185] 중합 방법은 비닐 단량체의 중합을 위한 임의의 제조 방법일 수 있다. 적합한 방법은 폴리클로로프렌, 현탁 폴리스티렌 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 (ABS), 내충격성 폴리스티렌, 발포 폴리스티렌 (EPS), 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌, 니트릴-부타디엔 고무, 폴리스티렌, 폴리부타디엔, 폴리아크릴로니트릴, 폴리-메틸메타크릴레이트, 비닐 아세테이트 즉 "VAM" 공중합체, 및 비닐 아세테이트 / 염화비닐 공중합체의 제조 방법을 포함할 수 있다. 폴리클로로프렌, 현탁 폴리스티렌 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 (ABS) 의 제조 방법이 바람직하다.
- [0186] 적합한 중합 반응 조건은 바람직하게는 반응 온도가 40 내지 200°C 인 방법이다. 40 내지 100°C 의 온도가 보다 바람직하다.
- [0187] 적합한 방법은 배치식 또는 연속식 방법이다. 배치식 방법이 바람직하다.
- [0188] 중합 pH 범위는 pH 2 내지 14 일 수 있다. 바람직한 반응 pH 는 8 미만이다.
- [0189] 중합은 많은 자유 라디칼 중합 방법, 예를 들어 벌크, 용액, 겔, 현탁액 또는 에멀전 중합에 의한 것이다. 현탁액이 바람직하다.
- [0190] 비닐 단량체(들) 는 스티렌, 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 이소프렌, 비닐 아세테이트, 염화비닐, 비닐 피롤리돈, 비닐 카프로락탐, 테트라플루오로에틸렌, 비닐리덴 클로라이드, 비닐 술폰산, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 비닐 메틸 에테르, 비닐 시클로헥산, 아크롤레인, 비닐 부틸 술폰드, 비닐 에틸 케톤, 비닐 피리딘, 알릴 아세테이트, 알릴 알코올, 알릴 아민, 말레산, 말레산 무수물에서 선택될 수 있다.
- [0191] 중합가능 단량체의 중합 방법은 가장 바람직하게는 염화비닐의 중합 방법이다. "염화비닐의 중합" 은 염화비닐의 단일중합, 염화비닐과 이와 공중합가능한 하나 이상의 공단량체와의 공중합, 또는 그래프트-유형 염화비닐 중합체가 형성되도록 하는 예비형성된 중합체의 존재 하 (임의로는 그래프트제의 존재 하) 염화비닐의 중합을 의미한다. 공단량체 (염화비닐과 공중합가능한) 의 예는 비닐 에스테르 예컨대 비닐 아세테이트, 아크릴산 에스테르 예컨대 메틸 아크릴레이트 및 부틸 메타크릴레이트, 아크릴산 니트릴 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴, 불포화 디에스테르 예컨대 디에틸 말레레이트, 알릴 에스테르 예컨대 알릴 아세테이트, 알파-올레핀 예컨대 에틸렌 및 프로필렌, 비닐 에테르 및 스티렌 화합물을 포함한다. 그래프트-유형 염화비닐 중

합체 형성을 위한 예비형성된 중합체의 예는 아크릴산 에스테르 중합체 예컨대 폴리-n-부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 단일- 및 공중합체, 폴리-2-에틸헥실 아크릴레이트, 및 올레핀/비닐 에스테르 공중합체 예컨대 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체를 포함한다. 50 몰% 이상, 보다 특히 80 몰% 이상의 염화비닐 유래 단위를 함유하는 중합체의 제조에 대해 본 발명을 적용하는 것이 바람직하다.

- [0192] 본 발명의 방법은 3-20 몰%의 비닐 아세테이트 단위를 함유하는 염화비닐/비닐 아세테이트 공중합체의 제조에 적용되는 경우 특히 유용한데, 임의 경우, 공지된 빌드업 억제제를 사용할 때 이러한 공중합체 제조를 위해 끊임없이 빌드업을 불포함하는 공정을 얻는 것이 종종 대단히 어렵기 때문이다.
- [0193] 임의의 적합한 현탁제가 본 발명에 따른 수성 현탁액에서의 중합에 사용될 수 있다. 염화비닐 중합과 관련하여, 특히 바람직한 현탁제는 다양한 가수분해 정도의 폴리비닐 아세테이트 및 수용성 셀룰로오스 에스테르이다. 이들 현탁제는 필요하다면 제 2의 현탁제와 함께 사용될 수 있다. 사용량은 광범위하게 가변적일 수 있으며 일반적으로 사용 염화비닐에 대해 계산하여 0.05 내지 1.5 중량%이다.
- [0194] 단량체-가용성인 임의의 적합한 자유-라디칼 중합 개시제가 수성 현탁액에서의 중합에 사용될 수 있다. 염화비닐 중합과 관련하여, 특정예는 퍼옥시 화합물 예컨대 디-3차 부틸 퍼옥시드, 라우로일 퍼옥시드 및 아세틸 시클로헥실, 술폰일 퍼옥시드, 아조 화합물 예컨대 아조-비스-이소부티로니트릴 및 2,2'-아조-비스-2,4-디메틸 발레로니트릴을 포함한다. 염화비닐의 중합에서 사용하기에 특히 적합한 단량체-가용성 자유-라디칼 중합 개시제는 알킬 라디칼이 20 개 이하의 탄소 원자를 함유하는 디알킬 퍼옥시디카르보네이트 (상기 용어 "알킬"은 "시클로알킬"을 포함함), 예컨대 디에틸 퍼옥시디카르보네이트, 디-이소프로필 퍼옥시디카르보네이트, 디세틸 퍼옥시디카르보네이트, 및 비스 (4-3차부틸시클로헥실) 퍼옥시디카르보네이트, 및 아조 화합물 예컨대 2,2'-아조-비스-2,4-디메틸발레로니트릴 및 아조-비스-이소부티로니트릴이다. 이들 개시제는 관례적인 양, 일반적으로 염화비닐에 대해 계산하여 0.01 내지 1 중량%로 사용될 수 있다.
- [0195] 본 발명에 따른 중합에 대한 가동 조건은 관련 있는 중합에 통례로 사용되는 것들일 수 있다. 예를 들어, 염화비닐 중합에 대한 중합 온도는 일반적으로 40°C 내지 80°C 범위이며 압력은 일반적으로 20 kg/cm² 미만이다.
- [0196] 본원에서 사용하는 바와 같이,
- [0197] "비닐 단량체"는 하나 이상의 중합가능 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 단량체를 의미한다.
- [0198] "방지하는 (preventing)"는 방지 (preventing) 및 저해 (inhibiting) 모두를 의미한다.
- [0199] "오염"은 중합체가 반응기 벽에 침전되거나 공정 장비를 오염시켜 장비 폐쇄를 일으키고 중합체 오염물 제거를 위해 세정을 필요로 하는 원치않는 중합을 의미한다.
- [0200] 오염은 또한 다른 유형의 원치않는 중합 예컨대 "팝콘 (popcorn)" 형성을 포함할 수 있다. 올레핀의 제조에 있어서, 소위 다공성 3 차원 구조의 팝콘 중합체는, 정제 (refining) 및 회수 단계에서 또는 중합 종료 후 변형되지 않은 단량체를 회수하는 단계에서 올레핀 중합으로 인해 장치 내에서 뜻하지 않게 종종 발생한다. 이러한 팝콘 중합체는 기체상 및 액체상 모두에서 발생한다. 팝콘 중합체는 "시드 (seed)"를 형성하는 경향이 있으며 이는 계속해서 확대될 수 있다. 그러므로 팝콘 중합체는 열 교환기, 증류탑 (distillation tower), 및 제조된 올레핀 정제 및 회수용 시스템 내에 설치된 배관에 부착되고 이를 훼손시키며 정제 공정 효율을 악화시킨다. 이는 종종 장치 및 이의 배관을 막는다. 극단적인 경우, 중합체 확대 동안 생성된 물리적 압력이 장치를 변형시키고 균열시킬 수 있다. 팝콘 중합체의 신속한 확대의 원인은, 중합체가 증대됨에 따라, 라디칼적으로 활성화된 부위가 중합체 내부에 새로이 형성되고 상기 중합체가 새로이 형성된 라디칼적으로 활성화된 부위로부터 증대를 이루기 때문이다.
- [0201] 실시예를 비제한적으로 참조하여 이제 본 발명의 특정 구현예를 토의할 것이다.
- [0202] **실시예 1**
- [0203] a) 33.3 g의 20 중량% 고체 함량 알칼리 수용액 및 pH 13의 방오제 (중축합물)를 상기 제조예 1에서 기재한 바와 같은 1-나프톨 및 포름알데히드의 반응으로부터 제조하여 진녹색 용액을 수득하였다.
- [0204] b) 폴리아크릴산 에스테르 공중합체 (Acronal 290D, 예를 들어 49 - 51 중량%의 고체 함량의 수성 분산액으로서 BASF에서 공급됨)를 물로 50 내지 2 중량% 용액으로 희석하고 33.3 g의 2 중량% 용액을 단계 (a)의 33.3 g의 혼합물에 첨가하였다. 상기 혼합물은 우유성 에멀전을 형성하였다.

[0205] c) PVA 분말 (99% 가수분해) 을 90℃ 에서 2 시간 동안 물에 용해하여 2.7 중량% 용액을 수득하고, 이를 실온으로 냉각시켰다. PVA 용액 (33.3 g) 을 이후 단계 (b) 의 혼합물에 첨가하였다.

[0206] 산소의 존재를 최소화하기 위해서, 반응을 질소 하에 수행하였다.

[0207] 실시예 1 의 조성물:

[0208] 중축합물 6.6 중량%, Acronal 290D 0.67 중량%, PVA 0.9 중량%

[0209] **실시예 2**

[0210] PVA 를 첨가하지 않고, 실시예 1 을 반복하였다. 추가의 물을 첨가하여 용액을 총 100 g 이하로 제조하였다.

[0211] 실시예 2 의 조성물:

[0212] 중축합물 6.6 중량%, Acronal 290D 0.67 중량%

[0213] **실시예 3 (비교예)**

[0214] PVA, 또는 Acronal 을 첨가하지 않고, 실시예 1 을 반복하였다.

[0215] 실시예 3 의 조성물:

[0216] 중축합물 6.6 중량%,

[0217] **실시예 4 (비교예)**

[0218] Acronal 을 첨가하지 않고, 실시예 1 을 반복하였다.

[0219] 추가의 물을 첨가하여 용액을 총 100 g 이하로 제조하였다.

[0220] 실시예 4 의 조성물:

[0221] 중축합물 6.6 중량%, PVA 0.9 중량%

[0222] **방오제 성능 시험 절차.**

[0223] 반응기의 내부 표면을 나타내는 스테인레스 스틸 플레이트에 방오제를 코팅하였다. 표면에 양호하게 부착되는 균일한 코팅을 수득하였다 (플레이트에 흘러내리는 물질이 없음으로 인해 나타남).

[0224] 방오제로 코팅된 플레이트를 반응기 벽에 대해 반응기 내부에 두었다.

[0225] 수성 현탁액에서의 염화비닐의 중합을 반응기에서 수행하였다. 중합 종료 후 반응기를 환기시키고 중합체 슬러리를 배출시켰다.

[0226] 금속 플레이트를 반응기로부터 제거하고, PVC 중합체의 임의 빌드업을 검사하고 반응기에 되돌려두었다 (반응기를 물로 세척한 후). 방오제 덮임률 % 및 PVC 빌드업 덮임률 % 를 시각적 평가에 의해 측정하였다.

[0227] 2 차 중합 반응을 이후 시작하였다. 따라서, 총 5 회 이하의 중합을 수행하였으며 하기의 측정을 수행하였다.

[0228] **결과**

[0229] [표 1] 5 회 반복 중합 후 방오제의 유지

실시예	방오제 덮임률 %				
	중합 1	중합 2	중합 3	중합 4	중합 5
1	100	60	50	40	40
2	100	90	90	90	90
3	90	40	20	10	5
4	80	50	40	30	30

[0230]

[0231] [표 2] 5 회 반복 중합 후 플레이트 상의 PVC 빌드업

실시예	PVC 빌드업 덮임률 %				
	중합 1	중합 2	중합 3	중합 4	중합 5
1	0	5	5	20	50
2	0	0	0	0	0
3	5	10	20	50	55
4	0	5	10	45	50

[0232]

[0233] 이러한 결과로부터, 본 발명의 조성물이 폴리아크릴레이트 에스테르가 부재하는 선행 기술의 조성물보다 현저히 더 양호하다는 것이 명백하다. 또한, 상기 결과는 폴리아크릴레이트 결합제가 PVA 의 부재 하에서 더 양호하게 기능을 수행한다는 것을 입증한다. 이러한 차이는 상업적으로 바람직한데, 방오 조성물을 반응기에 첨가하는데 걸리는 시간 뿐 아니라 과량의 방오 조성물이 배수되도록 반응기가 대기해야 하는 시간에 있어서도 반응기의 이용률을 증가시키기 때문이다. 이는 배치 당 반응기 사이클 시간에 있어서 약 2 - 5% 감소, 예를 들어 반응기 사이클 시간 360 분 당 7 - 10 분 절감될 수 있다.

[0234]

이는 또한 생산성에 있어서 전체적인 증가를 유도할 수 있다. 예를 들어 반응기가 방오 재코팅, 방오 배수 및 반응기 세정을 위해 가동 중이 아닌 경우 정지 시간에 있어서 생산성이, 일련의, 예를 들어 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 또는 그 이상의 연속 중합 배치 동안 90% 초과될 수 있다.

[0235]

또한, 본 발명의 조성물을 사용하여 수득한 PVC 가, 선행 기술의 방오 조성물로 처리한 반응기에서 VCM 을 중합하여 수득한 PVC 보다 B* 색차 (yellow index) 방법에 있어서 더 백색이라는 것이 발견되었다. PVC 습식 케이크에 대해 B* 색차 방법에 의해 측정된 바와 같은 PVC 색의 백색도는 통상 50% 까지 감소되며, 폐수의 색 또한 개선될 수 있다.

[0236]

또한, 폴리아크릴레이트 (공)중합체의 존재가 산소의 존재에 대한 안정성을 증가시킨다는 것이 발견되었다 (즉 1-나프톨 및 포름알데히드 축합물로 통상 관찰된 진청색 용액으로의 색 변화 속도 감소). 이는 백색 PVC 건조 중합체에 있어서 백색도 증가의 이득에 대한 추가 원인을 제공하며 공정이 방오 조성물의 완봉 (bottling) 또는 포장 (packaging) 동안 덜 민감하게 한다.

[0237]

상기와 같은 방법을 사용하여 다른 아크릴레이트 공중합체 또한 시험하였다. Acronal A378, 아크릴로니트릴 및 부틸 아크릴레이트와의 공중합체는 또한, 반응기 벽 상의 방오제 유지를 개선시키고 PVC 빌드업을 감소시키는 것으로 발견되었다.