



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2024년07월30일  
(11) 등록번호 10-2690109  
(24) 등록일자 2024년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 220/06 (2006.01) C02F 5/10 (2006.01)  
C08F 2/10 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)  
C08L 33/02 (2006.01) C11D 3/37 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C08F 220/06 (2013.01)  
C02F 5/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7025358  
(22) 출원일자(국제) 2017년02월02일  
심사청구일자 2022년01월26일  
(85) 번역문제출일자 2018년08월31일  
(65) 공개번호 10-2018-0108777  
(43) 공개일자 2018년10월04일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2017/052191  
(87) 국제공개번호 WO 2017/134128  
국제공개일자 2017년08월10일

(30) 우선권주장  
16154168.5 2016년02월04일  
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌  
KR1020140034137 A  
KR1020140006867 A  
JP2000080396 A  
JP2005139469 A

(73) 특허권자  
바스프 에스이  
독일 루트비히스하펜 암 라인 67056 칼-보슈-스트라세 38

(72) 발명자  
바르트 요하네스  
중국 200137 상하이 지양신샤 로드 넘버 300  
폰세카 글레디송  
독일 67056 루트비히스하펜 칼-보슈-슈트라세 38  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 최종환

(54) 발명의 명칭 **아크릴산 중합체의 제조 방법**

**(57) 요약**

용매로서의 물에서 하이포포스파이트의 존재 하에 자유-라디칼 스타터의 공급 작업으로 아크릴산의 중합에 의하는 아크릴산 중합체의 수성 용액의 제조 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 방법:

- (i) 초기에 물 및 임의로 산성, 미중화 형태의 아크릴산, 임의로 하나 이상의 에틸렌 불포화 공단량체, 임의로 수성 하이포포스파이트 용액 및 임의로 개시제를 충전하는 단계,
- (ii) 산성, 미중화 형태의 아크릴산, 임의로 하나 이상의 에틸렌 불포화 공단량체, 수성 자유-라디칼 스타터 용액 및 수성 하이포포스파이트 용액을 첨가하는 단계,
- (iii) 아크릴산 공급의 종료 후에 수성 용액에 염기를 첨가하는 단계,

여기에서 공단량체 함량은 총 단량체 함량을 기준으로 30 wt% 를 초과하지 않으며, 아크릴산, 수성 자유-라디칼 스타터 용액 및 수성 하이포포스파이트 용액은 아크릴산의 적어도 75% 가 전환되는 시간 간격에 걸친 아크릴산 대 인-결합된 수소 [AA]/[P-H] 의 몰비 x 가 ± 0.5 내에서 일정하고 0.8 내지 2 범위 내에 있는 값 x 를 갖도록 첨가됨.

(52) CPC특허분류

*C08F 2/10* (2013.01)  
*C08F 2/38* (2013.01)  
*C08L 33/02* (2013.01)  
*C11D 3/3757* (2013.01)

(72) 발명자

**파울 디터**

독일 67056 루드비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎄 38

**에른슈트 마르틴**

독일 67056 루드비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎄 38

**테터링 위르겐**

독일 67056 루드비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎄 38

**라이펠트 페르디난트**

독일 67056 루드비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎄 38

**투어코글루 가치**

독일 67056 루드비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎄 38

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

용매로서의 물에서 하이포포스파이트의 존재 하에 자유-라디칼 스타터의 공급 작업으로 아크릴산의 중합에 의하는 아크릴산 중합체의 수성 용액의 제조 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 방법:

- (i) 초기에 물 및 임의로 산성, 미중화 형태의 아크릴산, 임의로 하나 이상의 에틸렌 불포화 공단량체, 임의로 수성 하이포포스파이트 용액 및 임의로 개시제를 충전하는 단계,
- (ii) 산성, 미중화 형태의 아크릴산, 임의로 하나 이상의 에틸렌 불포화 공단량체, 수성 자유-라디칼 스타터 용액 및 수성 하이포포스파이트 용액을 첨가하는 단계,
- (iii) 아크릴산 공급의 종료 후에 수성 용액에 염기를 첨가하는 단계,

여기에서 공단량체 함량은 총 단량체 함량을 기준으로 30 wt% 를 초과하지 않으며, 아크릴산, 수성 자유-라디칼 스타터 용액 및 수성 하이포포스파이트 용액은 아크릴산의 적어도 75% 가 전환되는 시간 간격에 걸친 아크릴산 대 인-결합된 수소 [AA]/[P-H] 의 몰비 x 가 ± 0.5 내에서 일정하고 0.8 내지 2 범위 내에 있는 값 x 를 갖도록 첨가되고,

하이포포스파이트 용액에 관한 시간-평균 투여 시점

$$\bar{t}_{투여} = \frac{1}{m3} \int_{t3.0}^{t3} (d(t) * t) dt$$

(여기서, m3 는 수성 하이포포스파이트 조절제 용액의 총량이고, t3.0 은 조절제 첨가의 시작 시점이고, t3 은 조절제 첨가의 종료 시점이고, t 는 t3.0 내지 t3 의 시점이고, d(t) 는 시점 t 에서의 조절제의 투여 속도 (단위는 질량 / 시간 임) 임)

은 아크릴산에 관한 총 공급 시간 (t1-t1.0) 의 0.3 내지 0.47 배이고,

하이포포스파이트 용액에 관한 시간-평균 투여 시점은 하이포포스파이트 용액에 관한 총 공급 시간의 0.3 내지 0.45 배임.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 상기 방법은 연속적으로 일정한 또는 변화하는 투여 속도로 또는 불연속적으로 총량 m1 의 아크릴산을 시간 간격 (t1-t1.0) 에 걸쳐, 총량 m2 의 자유-라디칼 스타터 용액을 시간 간격 (t2-t2.0) 에 걸쳐 및 총량 m3 의 수성 하이포포스파이트 용액을 시간 간격 (t3-t3.0) 에 걸쳐 첨가하는 것을 포함하고, 중합은 시간 간격 (t4-t4.0) 에서 일어나며, 여기에서 시점 t1.0, t2.0 및 t3.0 은 각각의 공급의 시작을 결정하고, t4.0 은 중합의 개시를 결정하는 아크릴산 중합체의 수성 용액의 제조 방법.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 아크릴산의 적어도 75% 가 전환되는 시간 간격에 걸친 아크릴산 대 인-결합된 수소 [AA]/[P-H] 의 몰비 x 가 1.5 ± 0.5 인 아크릴산 중합체의 수성 용액의 제조 방법.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서, 하이포포스파이트 용액에 관한 총 공급 시간 t3 - t3.0 이 80 내지 500 min 인 아크릴산 중합체의 수성 용액의 제조 방법.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서, 모든 공급이 동시에 시작되는 아크릴산 중합체의 수성 용액의 제조 방법.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서, 메타크릴산, 말레산, 말레산 무수물, 비닐술폰산, 알릴술폰산 및 2-아크릴아미도-2-메틸프로

관술폰산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 공단량체의 30 wt% 까지가 공중합되는 아크릴산 중합체의 수성 용액의 제조 방법.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서, 중합이 불활성 기체 분위기 하에 수행되는 아크릴산 중합체의 수성 용액의 제조 방법.

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 아크릴산 중합체의 수성 용액의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 분산제는, 특히 폴리아크릴산은, 고체가 펌프할 수 있는 분산물로 전환되는 산업 공정에서 널리 사용된다. 광범위한 산업적 사용을 보장하기 위해서, 슬러리로서도 알려진, 이들 분산물은 양호한 펌프압송성 및 저장시 안정성(펌프압송성의 낮은 열화) 둘다를 높은 고체 함량과 함께 나타낼 필요가 있다. 후자는, 높은 에너지 및 수송 비용 때문에, 가능한 높게 상승되는 것이 바람직하다. 전형적인 예는 그래픽 종이의 생산에서 수성

칼슘 카르보네이트 슬러리의 사용이다. 슬러리의 부분에서의 양호한 흐름 특성은 종이 생산 및/또는 종이 코팅에서의 가공성을 실질적으로 보장하는 한편, 분산된 고체의 분말도 (fineness) 는 그로부터 생산되는 종이의 광학적 특성, 예컨대 예를 들어 불투명도를 결정한다. 동일한 고체 함량의 슬러리에서 더 작은 입자 크기는 그로부터 생산되는 종이의 더 높은 불투명도를 초래한다. 입자 크기는 여기에서 안료의 습식 분쇄 (wet grinding) 동안 기계적 에너지의 투입에 의해, 뿐만 아니라 사용되는 분산제의 선택을 통해 결정적으로 영향을 받는다.

[0003] 자유-라디칼 중합에 의해 생산되는 저분자량 폴리아크릴산은 양호한 분산 특성을 갖는다고 알려져 있다. 이들 중합체의 중량-평균 분자량 ( $M_w$ ) 은 양호한 성능을 위해  $< 50\,000$  일 것이다.  $M_w < 10\,000$  을 갖는 폴리아크릴산은 종종 특히 효과적이다. 저분자량 폴리아크릴산을 생산하기 위해서, 아크릴산의 자유-라디칼 중합 동안 분자량 조절제/연쇄 전달제가 첨가된다. 이들 조절제는 중합 개시제에 및 또한 중합 공정에 맞춰져야 한다. 알려진 개시제의 예는 유기 및 무기 과화합물 (percompound), 예컨대 퍼옥소디설페이트, 퍼옥시드, 하이드로퍼옥시드 및 퍼에스테르, 아조 화합물 예컨대 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 및 유기 및 무기 성분을 갖는 산화환원제이다.

[0004] EP-A 405 818 은 조절제로서의 하이포포스파이트의 존재 하에 스타터로서의 소듐 퍼셀페이트를 사용하는 모노에틸렌 불포화 모노카르복시산 및 임의로 추가의 단량체로부터의 중합체의 제조 방법으로서, 여기에서 알칼리성 중화제가 중합 동안 산성 기의 적어도 20% 를 중화시키기에 충분한 양으로 첨가된 방법을 개시한다. 수득된 저분자량 중합체는 하이포포스파이트 인의 적어도 80% 를 포함한다. 인의 적어도 70% 가 중합체 사슬 내에서 결국 디알킬 포스피네이트가 되는 것으로 보고된다. 그에 따라 생산된 중합체는 특히 세탁 세제 첨가제, 클레이 슬러리용 분산제 또는 물 처리용 스케일 저해제로서 사용된다.

[0005] 예시적 실시양태에서, 아크릴산은 물에서 조절제로서의 하이포포스파이트 및 스타터로서의 소듐 퍼셀페이트의 존재 하에 수성 소듐 하이드록시드 용액이 중합 동안 추가의 연속 공급물로서 첨가되는 공급 작업으로 중합된다. 이는 소듐 포스파이트에 존재하는 인의 72% 를 디알킬 포스피네이트로서, 18% 를 모노알킬 포스피네이트로서 및 10% 를 무기 염의 형태로 포함하는 2700 g/mol 의 중량-평균 분자량  $M_w$  을 갖는 수성 폴리아크릴산을 제공한다. 비교예는 수성 소듐 하이드록시드 공급을 생략하고, 오직 중합의 종료 후에 소듐 하이드록시드 용액을 중화시킨다. 이는 소듐 포스파이트에 존재하는 인의 오직 45% 를 디알킬 포스피네이트로서, 25% 를 모노알킬 포스피네이트로서 및 30% 를 무기 염의 형태로 포함하는 4320 g/mol 의 중량-평균 분자량  $M_w$  을 갖는 수성 폴리아크릴산을 제공한다.

[0006] EP-A 510 831 은 연쇄 전달제로서 차아인산의 존재 하에 모노에틸렌 불포화 모노카르복시산, 모노에틸렌 불포화 디카르복시산 및 임의로, 카르복실 기를 포함하지 않는, 추가의 단량체로부터의 중합체의 제조 방법을 개시한다. 중합체에 편입된 인의 적어도 40% 는 모노알킬 포스피네이트 및 모노알킬 포스포네이트로서 중합체 사슬의 말단에 존재한다. 공중합체는 특히 분산제, 스케일 저해제 및 세탁 세제 첨가제로서 사용된다.

[0007] EP-A 618 240 은 물에서 수용성 개시제 및 차아인산 또는 그의 염의 존재 하에서의 단량체의 중합 공정을 개시한다. 중합의 종료시에 중합체 함량이 적어도 50 wt% 가 되도록 공정이 수행된다. 이 방법은 중합체에 편입되는 하이포포스파이트 인의 양을 증가시키는 것을 가능하게 해준다. 상기 인은 중합체 내에 디알킬 포스피네이트, 모노알킬 포스피네이트 및 또한 모노알킬 포스포네이트의 형태로 존재한다. 인의 분포에 관해 정보가 제공되지 않는다. 공중합체는 특히 분산제, 스케일 저해제 및 세탁 세제 첨가제로서 사용된다.

[0008] EP-A 1 074 293 은 적어도 60 wt% 의 고체 함량을 갖는 칼슘 카르보네이트, 카올린, 클레이, 탈크 및 금속 옥시드의 수성 슬러리를 생산하기 위한 분산제로서 2000 내지 5800 g/mol 의 분자량  $M_w$  을 갖는 포스포네이트-중결된 폴리아크릴산을 개시한다.

[0009] WO 2012/104401 은 용매로서의 물에서 하이포포스파이트의 존재 하에 스타터로서의 퍼옥소디설페이트의 공급 작업으로 아크릴산의 중합에 의하는 아크릴산 중합체의 수성 용액의 제조 방법으로서, 상기 방법은 초기에 물 및 임의로 하나 이상의 에틸렌 불포화 공단량체를 충전하고, 산성, 미중화 형태의 아크릴산, 임의로 하나 이상의 에틸렌 불포화 공단량체, 수성 퍼옥소디설페이트 용액 및 수성 하이포포스파이트 용액을 연속적으로 첨가하는 것을 포함하며, 공단량체 함량은 총 단량체 함량을 기준으로 30 wt% 를 초과하지 않는 방법을 기재한다. 그에 따라 수득된 아크릴산 중합체는 총 인 함량의 적어도 76% 가 중합체 사슬 내에 결합된 포스피네이트 기의 형태로 존재하는 것을 특징으로 한다.

[0010] WO 2012/104304 는 용매로서의 물에서 하이포포스파이트의 존재 하에 자유-라디칼 스타터의 공급 작업으로 아크

릴산의 중합에 의하는 아크릴산 중합체의 수성 용액의 제조 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 방법을 기재한다:

- [0011] (i) 초기에 물 및 임의로 하나 이상의 에틸렌 불포화 공단량체를 충전하는 단계,
- [0012] (ii) 연속적으로 산성, 미중화 형태의 아크릴산, 임의로 하나 이상의 에틸렌 불포화 공단량체, 수성 자유-라디칼 스타터 용액 및 수성 하이포포스파이트 용액을 첨가하는 단계,
- [0013] (iii) 아크릴산 공급의 종료 후에 수성 용액에 염기를 첨가하는 단계,
- [0014] 여기에서 공단량체 함량은 총 단량체 함량을 기준으로 30 wt% 를 초과하지 않으며, 여기에서
- [0015] 수성 하이포포스파이트 용액은 세 연속 공급 시간 범위  $\Delta t_I$ ,  $\Delta t_{II}$  및  $\Delta t_{III}$  로 구성된 총 공급 시간 동안 첨가되며, 제 2 공급 시간 범위  $\Delta t_{II}$  에서의 평균 공급 속도는 제 1 및 제 3 공급 시간 범위  $\Delta t_I$ ,  $\Delta t_{III}$  에서의 평균 공급 속도보다 높음.
- [0016] WO 2012/104401 및 WO 2012/104304 에 따라 취득된 수성 용액 및 아크릴산 중합체는  $\text{CaCO}_3$ , 카올린, 탈크,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  또는  $\text{MgO}$  의 수성 고체 분산물 중 분산제로서 이용된다.
- [0017] 아크릴산에 기초하는 저분자량 단독- 및 공중합체는 수성 용액으로서 또는 고체 형태로 효과적 분산제로서 뿐만 아니라 스케일 저해제로서 물 운반 시스템에서, 예를 들어 산업용 물 회로에서, 탈염 플랜트에서 및 기계 식기 세척을 위해 또는 외피형성 (encrustation) 저해제로서 직물 세척을 위해 널리 사용된다.
- [0018] 분자량 조절제는 본질이 유기 또는 무기일 수 있고, 종종 화학적으로 결합된 황 또는 인을 포함한다. 단점은 상대적으로 많은 양의 조절제가 이용될 때 이들은 중합체 내에 완전히 편입되지 않고, 조절제의 잔류 함량이 그에 따라 생성물에 남거나 또는 부산물의 형성으로 각각의 응용에서 원하지 않는 결과를 초래한다는 것이다. 중합체 내에 편입되지 않은 조절제 및 부산물의 후속적 제거는 그것이 가능한 경우에도 시간-소모적이고 비용이 많이 든다. 인 화합물이 이용될 때 미편입 조절제는 또한 무기 인으로서 언급된다. 이 비율은 원래 이용된 인 화합물 또는 유래 산물, 예를 들어 산화 또는 가수분해 산물일 수 있다. 조절제가 중합체 내에 매우 완전히 편입되어 그에 따라 중합체 중 미전환 조절제 및 원치 않는 부산물의 함량을 현저히 감소시키는 중합 과정에 대한 필요가 존재한다.
- [0019] 아크릴산의 용액 중합체는 전형적으로는 공급 과정에 의해 생산된다. 이들은 일반적으로 일정한 투여 속도로 용매, 전형적으로는 물을 포함하는 뜨거운 초기 용기 충전물에, 총량  $m_1$  의 아크릴산을 시간 간격 ( $t_1-t_1.0$ ) 에 걸쳐, 총량  $m_2$  의 자유-라디칼 스타터 용액을 시간 간격 ( $t_2-t_2.0$ ) 에 걸쳐 및 총량  $m_3$  의 조절제 용액을 시간 간격 ( $t_3-t_3.0$ ) 에 걸쳐 첨가하는 것을 포함한다. 중합은 교반되는 용기에서 시간 간격 ( $t_4-t_4.0$ ) 에서 일어나며, 여기에서  $t_1.0$ ,  $t_2.0$  및  $t_3.0$  은 각각의 공급의 시작을 결정하고,  $t_4.0$  은 중합의 개시를 결정한다. 시점  $t_1$  은 아크릴산 투여의 종료이고,  $t_2$  는 스타터 투여의 종료이고,  $t_3$  은 조절제 투여의 종료이고,  $t_4$  는  $t_1$  내지  $t_4$  에 일어나는 중합후를 포함하는 중합의 종료이다.

**발명의 내용**

- [0020] 중합체 가공자는 감소된 양의 부산물 및 가공 보조제 예컨대 개시제 및 물 질량 조절제의 잔류물을 함유하는 산물을 요구한다. 본 발명의 목적은 감소된 양의 조절제 잔류물을 함유하고 그외에 변화되지 않은 또는 개선된 산물 특성을 갖는 아크릴산 중합체의 제조 방법을 제공하는 것이다. 조절제 잔류물의 양은 중합체 사슬에 공유 결합되거나 중합체 사슬 내에 편입되지 않은 이용된 조절제의 비율을 의미하는 것으로 이해될 것이다.
- [0021] 상기 목적은 용매로서의 물에서 하이포포스파이트의 존재 하에 자유-라디칼 스타터의 공급 작업으로 아크릴산의 중합에 의하는 아크릴산 중합체의 수성 용액의 제조 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 방법에 의해 달성된다:
- [0022] (i) 초기에 물 및 임의로 산성, 미중화 형태의 아크릴산, 임의로 하나 이상의 에틸렌 불포화 공단량체, 임의로 수성 하이포포스파이트 용액 및 임의로 개시제를 충전하는 단계,
- [0023] (ii) 아크릴산, 임의로 하나 이상의 에틸렌 불포화 공단량체, 수성 자유-라디칼 스타터 용액 및 수성 하이포포스파이트 용액을 첨가하는 단계,
- [0024] (iii) 아크릴산 공급의 종료 후에 수성 용액에 염기를 첨가하는 단계,
- [0025] 여기에서 공단량체 함량은 총 단량체 함량을 기준으로 30 wt% 를 초과하지 않으며, 아크릴산, 수성 자유-라디칼

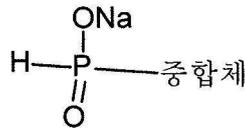
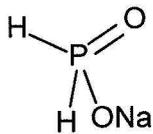
스타터 용액 및 수성 하이포포스파이트 용액은 아크릴산의 적어도 75%가 전환되는 시간 간격에 걸친 아크릴산 대 자유-라디칼적으로 추출가능한, 인-결합된 수소 [AA]/[P-H]의 몰비  $x$ 가  $\pm 0.5$  내에서 일정하고 0.8 내지 2 범위 내에 있는 값  $x$ 를 갖도록 첨가된다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0026] 아크릴산의 적어도 75%가 전환되는 기간에 걸친 아크릴산 대 자유-라디칼적으로 추출가능한, 인-결합된 수소 [AA]/[P-H]의 몰비  $x$ 는 따라서 본 발명에 따르면  $0.8 \pm 0.5$  (즉, 이 시간 간격에 걸쳐 0.3 내지 1.1로 다를 수 있다) 이상 및  $2.0 \pm 0.5$  (즉, 이 시간 간격에 걸쳐 1.5 내지 2.5로 다를 수 있다) 이하이다.

[0027] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 아크릴산 대 자유-라디칼적으로 추출가능한, 인-결합된 수소 [AA]/[P-H]의 몰비  $x$ 는  $1.5 \pm 0.5$ 이다.

[0028] 자유-라디칼적으로 추출가능한, 인-결합된 수소는 이용되는 소듐 하이포포스파이트 (1)에 또는 중합체 사슬에 말단에 결합된 하이포포스파이트 (2)에 존재하는 공유적 수소-인 결합을 의미하는 것으로 이해될 것이다.



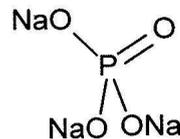
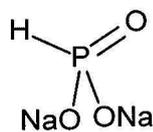
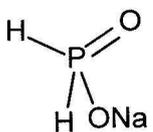
[0029] (1) 소듐 하이포포스파이트      (2) 말단 혼입된 소듐 하이포포스파이트

[0030] 소듐 하이포포스파이트 및 편입된 하이포포스파이트는 물에서, 반대이온으로서의 소듐 없이, 해리된 형태로 및 양성자부가된 형태로 존재할 수 있다.

[0031] 상기 방법은 일반적으로는 연속적으로 일정한 또는 변화하는 투여 속도로 또는 불연속적으로 (일부분씩) 용매로서의 물을 포함하는 초기 충전물에 총량  $m_1$ 의 아크릴산을 시간 간격 ( $t_1-t_{1.0}$ )에 걸쳐, 총량  $m_2$ 의 자유-라디칼 스타터 용액을 시간 간격 ( $t_2-t_{2.0}$ )에 걸쳐 및 총량  $m_3$ 의 수성 하이포포스파이트 용액을 시간 간격 ( $t_3-t_{3.0}$ )에 걸쳐 첨가하는 것을 포함한다. 중합은 교반되는 반응 용기에서 시간 간격 ( $t_4-t_{4.0}$ )에서 일어나며, 여기에서 시점  $t_{4.0}$ 은 중합의 개시를 결정한다. 시점  $t_1$ 은 아크릴산 첨가의 종료를 결정하고,  $t_2$ 는 스타터 첨가의 종료를 결정하고,  $t_3$ 은 조절제 첨가의 종료를 결정하고,  $t_4$ 는  $t_1$  내지  $t_4$ 의 시간 간격 내의 중합후를 포함하는 중합 반응의 종료를 결정한다.

[0032] 하이포포스파이트의 존재 하에서의 아크릴산의 공중합에 관한 동역학 모델을 사용하여, 하이포포스파이트 투여를 변화시키는 한편 과정을 그 외에는 변함 없이 놔둠으로써 중합의 종료시  $t_4$ 에 중합체 내에 편입되지 않은 조절제의 잔류량,  $m_{3'}$ 이 어떻게 감소될 수 있는지를 계산한다. 잔류량  $m_{3'}$ 의 조절제는 중합체와의 공유 결합 (C-P 결합)을 갖지 않고, 그러므로 이하에서 무기 인으로서 언급된다.

[0033] 그것은 이용된 조절제 (1)의 형태로 또는 다른 산화 상태의 하이포포스파이트 예컨대 예를 들어 포스폰산 또는 인산으로 존재할 수 있다. 또한 가능한 것은 각각의 산화 상태의 해리된, 양성자부가된 및 구조적으로 이성질화된 형태이다.



[0034] (1) 소듐 하이포포스파이트      (2) 소듐 포스파이트      (3) 소듐 포스페이트

[0035] 하이포포스파이트 조절제에 관한 선택된 공급 시간  $t_3 - t_{3.0}$ 이 감소함에 따라 무기 인의 양,  $m_{3'}$  및 비율  $m_{3'}/m_3$ 이 감소한다. 마찬가지로, 총 조절제 투여 시간  $t_3 - t_{3.0}$  내에서 조기에 첨가된 하이포포스파이트 조절제의 비례량이 증가함에 따라 무기 인의 양  $m_{3'}$ 이 감소한다. 또한, 제형 중 투여된 조절제의 총량  $m_3$ 이 감소함에 따라  $m_{3'}$ 이 감소한다. 조절제에 관한 시간-평균 투여 시점의 적합한 척도는 하기 파라미터에 의해 제공된다:

$$\bar{t}_{\text{투여}} = \frac{1}{m3} \int_{t3.0}^{t3} (d(t) * t) dt$$

- [0036]
- [0037] 여기에서, t 는 t3.0 내지 t3 의 시간이고, d(t) 는 시점 t 에서의 조절제의 투여 속도 (단위: 질량 / 시간) 임.
- [0038] 시간-평균 투여 시점은 총 조절제 양의 첨가를 시간-기반 평균으로서 기술한다.
- [0039] 설명을 위해서, 특정 투여 시간 (t3-t3.0) 내에, 초기에 충전된 조절제 양을 포함하는, 조절제의 특정량 m3 의 상이한 조절제 투여에 관한 두 예가 보고된다:
- [0040] a) 예를 들어, 조절제 투여의 전체 시간 (t3-t3.0) 동안 일정한 투여 속도로의 조절제의 첨가는  $\bar{t}_{\text{투여}} = (t3-t3.0)/2$  의 평균 투여 시점을 초래한다.
- [0041] b) 예를 들어, 간격  $[t3.0 - (t3-t3.0)/2]$  에서 더 높은 투여 속도 (a) 에서의 투여 속도에 비해) 및 간격  $[(t3-t3.0)/2 - t3]$  에서 동일한 양만큼 감소된 투여 속도는  $\bar{t}_{\text{투여}} < (t3-t3.0)/2$  의 평균 투여 시점을 초래한다.
- [0042] 본 발명의 바람직한 실시양태에서 모든 공급은 동일한 시점 t0 에 시작하며, 즉, t1.0 = t2.0 = t3.0 = t0 이다.
- [0043] 이 특정 경우에 조절제에 관한 시간-평균 투여 시점 대 아크릴산에 관한 총 투여 시간 (t1-t1.0) 의 비는 < 0.49, 바람직하게는 < 0.47, 특히 바람직하게는 0.3 내지 0.47 이다.
- [0044] 조절제에 관한 평균 투여 시점 대 조절제에 관한 총 투여 시간의 비는 더욱이 일반적으로는 < 0.5, 바람직하게는 ≤ 0.45, 특히 바람직하게는 0.3 내지 0.45 이다.
- [0045] 하이포포스파이트 조절제의 공급은 연속적으로 또는 불연속적으로 이산 (discrete) 양 m31, m32, m33 등으로 이산 시점 t31, t32, t33 등에서 시점 t3 까지 실행될 수 있다.
- [0046] 공정 파라미터를 제어함으로써 적어도 75% 의 단량체 전환율이 실현되는 시간 간격에 걸쳐 반응 용기에 잠시 존재하는 자유-라디칼적으로 추출가능한 인-결합된 수소와 아크릴산의 농도의 몰비 [AA]/[P-H] 가 (0.8 내지 2.0) ± 0.5, 바람직하게는 1.5 ± 0.5 범위에서 일정하게 유지될 때, 무기 인의 양 (m3') 의 감소에도 불구하고 분자량 분포가 보존되는 것이 명백하다. 아크릴산 대 인-결합된 수소의 비가 일정하게 유지되는 동안 전환율 범위의 감소는 분자량 분포의 폭 넓어짐을 초래한다 (실시에 3 참조). 적어도 75% 의 단량체 전환율의 한계 밖에서도, 좁은 분자량 분포를 얻기 위해서, 바람직한 값 [AA]/[P-H] = 1.5 ± 0.5 으로부터의 편차는 가능한 낮아야 한다. 75% 의 전환율 범위 밖에서의 [AA]/[P-H] 의 값은 항상 [AA]/[P-H] = 4.5 미만이어야 한다.
- [0047] 정의된 분자량 분포의 고수는, 예를 들어 칼슘 카르보네이트용 분산제로서의, 중합체의 일부 응용에서 중요하다 (표 1 참고).
- [0048] 바람직한 실시양태에서 아크릴산의 적어도 80% 가 전환되는 시간 간격에 걸친 아크릴산 대 인-결합된 수소의 몰비 [AA]/[P-H] 는 1.5 ± 0.5 이다. 80% 의 아크릴산 전환율의 범위 밖의 [AA]/[P-H] 의 최대 값은 4.5 이하이다.
- [0049] 특히 바람직한 실시양태에서 아크릴산의 적어도 80% 가 전환되는 시간 간격에 걸친 아크릴산 대 인-결합된 수소의 몰비 [AA]/[P-H] 는 1.5 ± 0.25 이다. 80% 의 아크릴산 전환율의 범위 밖의 [AA]/[P-H] 의 최대 값은 4.5 이하이다.
- [0050] 더욱이, 1.5 초과와 몰비 [AA]/[P-H] 에 관한 값은 Mn = 2800 g/mol 초과와 수-평균 몰 질량을 초래하며, 한편 1.5 미만의 값은 Mn = 2800 g/mol 미만의 수-평균 몰 질량을 초래한다. 또한 명백한 것은 중합체 분포의 평균 몰 질량 Mn 은 비 [AA]/[P-H] 에 따라 선형으로 증가하는 것, 및 대부분의 단량체 전환율 (>75%) 에 걸쳐 특정 비 [AA]/[P-H] 가 일정하게 유지되지 않을 때 분포 너비 (PDI = Mw/Mn 로 측정됨) 는 PDI = 1.7 초과와 값으로 증가한다는 것이다. 이 농도 비는 동역학적 모델링에 의해 또는 실험적 방법에 의해 수득가능하다. 비 [AA]/[P-H] 는 실험적으로 결정될 수 있다. 적어도 2000 g/mol 의 수-평균 몰 질량 Mn 이 바람직하다.
- [0051] 파라미터 [AA]/[P-H] 를 통한 중합 공정의 제어는 분자량 분포의 조정에 결정적이며, 그 이유는 이 파라미터가 중합체의 동역학적 사슬 길이를 결정하기 때문이다. [AA]/[P-H] 의 제어 방법은 모델링 방법 뿐만 아니라

실험적 방법 예컨대 분광법: NMR, 적외선 진동 분광법 및 인라인 Raman 분광법을 포함한다. 중합 동안 취한 샘플의 분석이 또한 적합하다. 여기에서, 샘플링은 제공된 저해제 용액에서 실현된다. 존재하는 아크릴산의 농도는 HPLC, NMR 분광법 또는 GC 에 의해 확인될 수 있다. 존재하는 P-H 관능기의 농도는  $^{31}\text{P}$  {1H} NMR 분광법에 의해 확인될 수 있다.

- [0052] 아크릴산에 관한 총 공급 시간은 일반적으로는 80 내지 500 min, 바람직하게는 100 내지 400 min 이다.
- [0053] 공단량체는 반응 배치에 초기에 충전되거나, 부분적으로 초기에 충전되고 부분적으로 공급물로서 첨가되거나 또는 오로지 공급물로서 첨가될 수 있다. 상기 공단량체가 부분적으로 또는 완전히 공급물로서 첨가될 때 그들은 일반적으로는 아크릴산과 동시에 첨가된다.
- [0054] 물이 일반적으로는 첨가되고 적어도 75°C, 바람직하게는 90°C 내지 115°C, 특히 바람직하게는 95°C 내지 105°C 의 반응 온도로 가열된다.
- [0055] 부식 저해제로서의 인산의 수성 용액이 또한 초기에 충전될 수 있다.
- [0056] 아크릴산, 임의로 에틸렌 불포화 공단량체, 스타터 및 조절제의 연속 공급이 그 후 시작된다. 아크릴산은 미중화, 산성 형태로 첨가된다. 공급은 일반적으로는 동시에 시작된다. 스타터로서의 퍼옥소디설페이트 및 조절제로서의 하이포포스파이트 둘다 그들의 수성 용액의 형태로 이용된다.
- [0057] 하이포포스파이트는 차아인산 (포스핀산) 의 형태로 또는 차아인산의 염의 형태로 이용될 수 있다. 하이포포스파이트는 특히 바람직하게는 차아인산으로서 또는 소듐 염으로서 이용된다. 하이포포스파이트는 오로지 공급물로서 첨가되거나 또는 부분적으로 초기에 충전될 수 있다. 수성 하이포포스파이트 용액의 하이포포스파이트 함량은 바람직하게는 35 내지 70 wt% 이다.
- [0058] 하이포포스파이트가 단량체의 총량을 기준으로 3 내지 14 wt%, 바람직하게는 4 내지 10 wt%, 특히 바람직하게는 5 내지 8 wt% 의 양으로 이용될 때가 바람직하다.
- [0059] 바람직한 자유-라디칼 스타터는 퍼옥소디설페이트이다. 퍼옥소디설페이트는 일반적으로는 소듐, 포타슘 또는 암모늄 염의 형태로 이용된다. 바람직하게 사용되는 수성 퍼옥소디설페이트 용액의 함량은 5 내지 10 wt% 이다.
- [0060] 퍼옥소디설페이트는 단량체 (아크릴산 및 임의로 공단량체) 의 총량을 기준으로 바람직하게는 0.5 내지 10 wt%, 특히 바람직하게는 0.8 내지 5 wt% 의 양으로 이용된다.
- [0061] 자유-라디칼 스타터로서의 수소 퍼옥시드를, 예를 들어 50% 수성 용액의 형태로 이용하는 것이 또한 가능하다. 또한 적합한 것은 퍼옥시드 및 하이드로퍼옥시드 및 환원성 화합물에 기초하는 산화환원 개시제, 예를 들어 철(II) 설페이트 및/또는 소듐 히드록시메탄술포네이트의 존재 하의 수소 퍼옥시드이다.
- [0062] 스타터 공급의 지속시간은 아크릴산 공급의 지속시간보다 50% 까지 더 길 수 있다. 스타터 공급의 지속시간은 바람직하게는 아크릴산 공급의 지속시간보다 약 3 내지 20% 더 길다. 조절제 공급의 총 지속시간은 바람직하게는 아크릴산 공급의 지속시간과 동일하다. 조절제 공급의 총 지속시간은 일반적으로는 아크릴산 공급의 지속시간과 동일 내지 아크릴산 공급의 지속시간보다 50% 까지 더 짧거나 또는 더 길다.
- [0063] 단량체 공급의 또는 - 공단량체가 사용될 때 - 단량체 공급들의 지속시간은, 예를 들어, 2 내지 5 h 이다. 예를 들어, 모든 공급이 동시에 시작할 때 조절제 공급은 단량체 공급의 종료 전 10 내지 30 min 에 종료하고 스타터 공급은 단량체 공급의 종료 후 10 내지 30 min 에 종료한다.
- [0064] 염기는 일반적으로는 아크릴산 공급의 종료 후에 수성 용액에 첨가된다. 이는 형성된 아크릴산 중합체를 적어도 부분적으로 중화시킨다. 부분적으로 중화된다는 것은 아크릴산 중합체에 존재하는 카르복실 기의 오직 일부가 염 형태임을 의미한다. 일반적으로는, 충분한 염기가 첨가되어, pH 가 후속적으로 3 내지 8.5, 바람직하게는 4 내지 8.5, 특히 4.0 내지 5.5 (부분적으로 중화됨), 또는 6.5 내지 8.5 (완전히 중화됨) 범위인 것을 보장한다. 사용되는 염기는 바람직하게는 수성 소듐 하이드록시드 용액이다. 또한 암모니아 또는 아민, 예를 들어 트리에탄올아민을 이용하는 것이 가능하다. 그에 따라 달성되는 수득된 폴리아크릴산의 중화도는 15% 내지 100%, 바람직하게는 30% 내지 100% 이다. 중화열이 쉽게 제거될 수 있게 하기 위해서, 중화는 일반적으로는, 예를 들어, 1/2 내지 3 시간의, 비교적 긴 시간 간격에 걸쳐 실행된다.
- [0065] 반응은 일반적으로는 불활성 기체 분위기 하에 수행된다. 이는 말단에 결합된 인이 본질적으로 (일반적으로는 적어도 90% 의 정도까지) 포스피네이트 기의 형태로 존재하는 아크릴산 중합체를 제공한다.

- [0066] 추가의 변형예에서 중합의 종료 후에 산화 단계가 수행된다. 산화 단계는 말단 포스피네이트 기를 말단 포스포네이트 기로 전환시킨다. 산화는 일반적으로는 아크릴산 중합체를 산화제로, 바람직하게는 수성 수소 퍼옥시드 용액으로 처리하여 실행된다.
- [0067] 일반적으로는 중합체의 적어도 30 wt%, 바람직하게는 적어도 35 wt%, 특히 바람직하게는 40 내지 70 wt%, 특히 50 내지 70 wt% 의 고체 함량을 갖는 아크릴산 중합체의 수성 용액이 수득된다.
- [0068] 본 발명에 따라 수득가능한 아크릴산 중합체는 유기 및 가능하게는 무기 결합된 인의 총 인 함량을 가지며, 여기에서
- [0069] (a) 인의 제 1 부분은 중합체 사슬 내에 결합된 포스피네이트 기의 형태로 존재하며,
- [0070] (b) 인의 제 2 부분은 중합체 사슬-말단에 결합된 포스피네이트 및/또는 포스포네이트 기의 형태로 존재하며,
- [0071] (c) 가능하게는 인의 제 3 부분은 인의 용해된 무기 염의 형태로 존재하고,
- [0072] 일반적으로는 총 인 함량의 적어도 86% 는 중합체 사슬 내에 또는 중합체 사슬-말단에 결합된 포스피네이트 또는 포스포네이트 기의 형태로 존재한다.
- [0073] 바람직하게는 총 인 함량의 적어도 88%, 특히 바람직하게는 적어도 90% 는 중합체 사슬 내에 또는 중합체 사슬-말단에 결합된 포스피네이트 기의 형태로 존재한다. 중합체 사슬 내에 결합된 인의 특히 높은 함량은 본 발명에 따른 공급 작업 때문에 수득된다.
- [0074] 일반적으로는, 인의 15% 이하, 바람직하게는 10% 이하가 용해된 무기 인 염의 형태로 존재한다. 인의 0% 내지 10%, 특히 0% 내지 6% 가 용해된 무기 인 염의 형태로 존재할 때가 특히 바람직하다.
- [0075] 중합체의 질량을 기준으로 용해된 무기 인 염의 양은 바람직하게는 < 0.5 wt% 이다.
- [0076] 아크릴산 중합체의 중량-평균 분자량  $M_w$  은 일반적으로는 1000 내지 20 000 g/mol, 바람직하게는 3500 내지 12 000 g/mol, 특히 바람직하게는 3500 내지 8000 g/mol, 특히 3500 내지 6500 g/mol, 특히 4000 내지 6500 g/mol 이다. 분자량은 이용되는 조절제 양을 통해 이들 범위 내에서 선택적으로 조정될 수 있다.
- [0077] < 1000 g/mol 의 중량-평균 분자량  $M_w$  을 갖는 중합체의 비율은 총 중합체를 기준으로 일반적으로는  $\leq 10$  wt%, 바람직하게는  $\leq 5$  wt% 이다.
- [0078] > 40 000 g/mol 의 중량-평균 분자량  $M_w$  을 갖는 중합체의 비율은 총 중합체를 기준으로 3 wt% 미만, 바람직하게는 1 wt% 미만, 특히 바람직하게는 0.5 wt% 미만이다.
- [0079] 아크릴산 중합체는 일반적으로는  $\leq 2.3$ , 바람직하게는 1.5 내지 2.1, 예를 들어 1.7 의 다분산도 지수  $M_w / M_n$  를 갖는다.
- [0080] 아크릴산 중합체는, 모든 에틸렌 불포화 단량체를 기준으로, 30 wt% 까지, 바람직하게는 20% 까지, 특히 바람직하게는 10 wt% 까지의 공중합된 에틸렌 불포화 공단량체를 포함할 수 있다. 적합한 에틸렌 불포화 공단량체의 예는 메타크릴산, 말레산, 말레산 무수물, 비닐술폰산, 알릴술폰산 및 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산 (AMPS) 및 그들의 염이다. 이들 공단량체의 혼합물이 또한 존재할 수 있다.
- [0081] 공단량체 비율이 없는 아크릴산 단독중합체가 특히 바람직하다. 아크릴산 중합체의 수득된 수성 용액은 분산제로서 직접 이용될 수 있다.
- [0082] 본 발명은 또한 무기 안료 및 충전제, 예를 들어  $CaCO_3$ , 카올린, 탈크,  $TiO_2$ , ZnO,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  및 MgO 를 위한 분산 보조제로서의 아크릴산 중합체의 수성 용액/아크릴산 중합체 단독의 용도에 관한 것이다.
- [0083] 그로부터 제조된 슬러리는 그래픽 종이 및 페인트용 백색 안료로서, 건설의 세라믹 재료의 생산을 위한 해교제로서 또는 열가소성 수지용 충전제로서 사용된다. 그러나, 아크릴산 중합체는 또한 다른 목적을 위해, 예를 들어 세탁 세제, 식기세척 세제, 공업/산업용 세정제에서, 물 처리를 위해 또는 유전 화학약품으로서 사용될 수 있다. 요망되는 경우에 그들은 사용 전에 다양한 건조 방법, 예를 들어 분무 건조, 분무 과립화, 물 건조 또는 패들 건조에 의해 고체로, 예를 들어 분말 또는 과립으로 전환될 수 있다.
- [0084] 본 발명에 따른 아크릴산 중합체가 사용되는 특히 바람직한 분산물 (슬러리) 은 분쇄된 칼슘 카르보네이트이다. 분쇄는 연속적으로 또는 불연속적으로 수성 현탁액에서 수행된다. 이 현탁액의 칼슘 카르보네이트 함량

은 일반적으로는  $\geq 50$  wt%, 바람직하게는  $\geq 60$  wt%, 특히 바람직하게는  $\geq 70$  wt% 이다. 전형적으로는, 본 발명에 따라 사용되는 폴리아크릴산은 각 경우에 현탁액에 존재하는 칼슘 카르보네이트를 기준으로 0.1 내지 2 wt%, 바람직하게는 0.3 내지 1.5% 의 양으로 이용된다. 분쇄 후에, 이들 칼슘 카르보네이트 슬러리 중 입자 크기는 바람직하게는 입자의 95% 에서 2  $\mu\text{m}$  미만 및 입자의 75% 에서 1  $\mu\text{m}$  미만이다. 수득된 칼슘 카르보네이트 슬러리는 우수한 레올로지 특성을 갖고, 수일의 저장 후에 여전히 펌프할 수 있으며, 이는 표 2 의 점도 프로파일로부터 명백하다.

- [0085] 본 발명은 또한 물 전달 시스템에서 스케일 저해제로서의 아크릴산 중합체의 수성 용액의 용도를 제공한다.
- [0086] 본 발명의 아크릴산 중합체는 특히 열 전달 표면에서, 멤브레인 표면에서 또는 파이프 내에서 칼슘 설페이트 및 칼슘 카르보네이트 스케일의 형성을 저해한다.
- [0087] 아크릴산 중합체가 사용될 수 있는 물-운반 시스템은 특히 해수 탈염 플랜트, 냉각수 시스템 및 보일러 공급수 시스템이다.
- [0088] 일반적으로, 본 발명의 중합체는 물-전달 시스템에 0.1 mg/l 내지 100 mg/l 의 양으로 첨가된다. 최적 투여량은 각각의 응용의 요건에 의해 또는 관련 공정의 작업 조건에 따라 결정된다. 예를 들어, 열 해수 탈염에서, 중합체는 바람직하게는 0.5 mg/l 내지 10 mg/l 의 농도로 사용된다. 산업용 냉각 회로 또는 보일러 공급수 시스템에서 100 mg/l 까지의 중합체 농도가 이용된다. 스케일-형성 염의 비율 및 그에 따라 최적 투여량을 결정하기 위해서 물 분석이 종종 수행된다.
- [0089] 본 발명의 중합체에 더하여 및 요건에 따라, 특히, 포스포네이트, 폴리포스페이트, 아연 염, 몰리브데이트 염, 유기 부식 저해제 예컨대 벤조트리아졸, 톨릴트리아졸, 벤지미다졸 또는 에티닐 카르비놀 알콕실레이트, 살생물제, 착화제 및/또는 계면활성제를 포함할 수 있는 제형이 또한 물-전달 시스템에 첨가될 수 있다. 포스포네이트의 예는 1-히드록시에탄-1,1-디포스포산 (HEDP), 2-포스포노부탄-1,2,4-트리카르복시산 (PBTC), 아미노트리메틸렌포스포산 (ATMP) 디에틸렌트리아민펜타(메틸렌포스포산) (DTPMP) 및 에틸렌디아민테트라(메틸렌포스포산) (EDTMP) (이들은 모두 그들의 소듐 염의 형태로 사용됨) 이다.
- [0090] 본 발명에 따른 아크릴산 중합체는 또한 세정 제품, 식기세척 세제 및 세탁 세제 조성물의 구성요소로서 적합하다. 그들의 오염-분산 및 스케일-저해 효과 때문에, 그들은 기계 식기세척 조성물의 세정 및 행굼 성능에 상당히 기여한다. 예를 들어, 그들은 경도-형성 칼슘 및 마그네슘 이온의 염 침전물이 세척된 접시에 남아 있지 않는 것을 보장한다. 액체 및 고체 세탁 세제에서 이용될 때 그들은 계면활성제의 세척 성능을 활발히 지지하고 그들의 오염-분산 특성으로 인해 세척물의 회색화를 방지한다. 게다가, 그들은 외피형성 저해제로서 작용하며, 즉, 그들은 직물 패브릭 상으로의 불용성 염 (예를 들어, 불용성 카르보네이트 및 실리케이트) 의 원치 않는 침적을 저해한다.
- [0091] 본 발명은 따라서 또한 세탁 세제, 식기세척 세제 및 세정 제품 조성물에서 분산제 및 스케일 저해제로서의 아크릴산 중합체의 수성 용액의 및 아크릴산 중합체 단독의 용도를 제공한다.
- [0092] 본 발명은 하기 실시예에 의해 설명된다.
- [0093] 실시예
- [0094] 용액 중합체를 아크릴산 및 소듐 하이포포스파이트로부터 생산했으며, 이는, 아크릴산, 물 및 개시제의 동일한 이용된 양 및 조절제의 동일한 또는 더 적은 양 및 온도, 압력, 교반기 속도, 총 반응 시간 ( $t_4-t_0$ ) 의 동일한 공정 파라미터 (표준 공정, 실시예 1 과 비교시) 를 전제로 할 때, 무기 인의 더 적은 양 ( $\text{m}^3$ ) 을 나타냈다.
- [0095] 실험의 수행:
- [0096] 교반기를 갖는 중합 용기를 질소를 이용한 3 배 가압 및 200 mbar 로의 비우기 (evacuation) 에 의해 불활성화시켰다. 반응 용기는 실험의 전체 지속시간 (0.1-2 bar) 동안 양성 압력 하에 있었다. 용기를 그 후 요망되는 양의 물 및 임의로 하이포포스파이트로 채우고, 반응 온도로 가열했다. 아크릴산, 조절제 및 스타터에 관한 공급을 그 후 시작하고 명시된 투여 속도 (표 1) 로 용기 내로 넣었다. 용기 내용물을 교반 (30-300 rpm) 에 의해 혼합했다. 투여 속도를 실험실 자동화 시스템 (Hitec Zang Labmanager) 을 통해 중량측정 제어에 적용했다. 하이포포스파이트 및 아크릴산의 농도를 Raman 분광법에 의해 실험의 과정에 걸쳐 모니터링했다. 측정을 용기 내에 직접 위치하는 Raman 탐침을 통해 달성했다. 또한, 샘플을 취하고, 중합 전에 및 후에 분석했다 (샘플 양 < 용기 내용물의 1%).

- [0097] 아크릴산 및 하이포포스파이트 농도에 관한 Raman 측정 조건:
- [0098] 스펙트럼의 보정 (calibration) 을 50°C 내지 100°C 에서 몰 질량  $M_n = 2500$  및  $M_w = 5500$  g/mol 의 2 내지 70% 폴리아크릴산을 포함하는 수성 폴리아크릴산 용액 중 농도 범위 0.01 mol/L 내지 2.0 mol/L 의 아크릴산 및 하이포포스파이트의 표준 용액으로 수행했다.
- [0099] 2277-2463  $\text{cm}^{-1}$  에서의 Raman 스펙트럼 밴드의 적분은 하이포포스파이트의 농도를 계산하기 위한 척도로서의 역할을 했다. 적분 한계는 반응 혼합물의 극성의 변화로 인해 및 증가하는 고체 함량으로 인한 중합체의 밴드의 간섭으로 인해 과정 지속시간에 따라 달라진다.
- [0100] 1600-1650  $\text{cm}^{-1}$  에서의 밴드의 적분은 아크릴산의 농도를 계산하기 위한 척도로서의 역할을 했다. 적분 한계는 마찬가지로 과정 지속시간에 따라 달라진다.
- [0101]  $^{31}\text{P}$  {1H} 측정 조건, 하이포포스파이트 측정:
- [0102] 무기 인의 함량은 (1H-디커플링된)  $^{31}\text{P}$ {H} NMR 분광법에 의해 확인할 수 있다. 무기 인의 비율은 전체 스펙트럼에 걸쳐 NMR 강도를 통해 측정되는, 0 내지 12 ppm 의 화학적 변위의 영역에서 NMR 밴드의 면적분에 해당한다.
- [0103] 아크릴산에 관한 HPLC 측정 조건:
- [0104] 중합 동안의 및 후의 아크릴산의 농도를 반응기로부터 회수된 샘플의 HPLC 측정에 의해 확인했다. 샘플링은 소량의 반응 용액을 5°C 에서 물 중 자유-라디칼 정지제 (히드로퀴논) 의 제공된 용액 내로 첨가하는 것을 수반했다. HPLC 측정을 두 개의 분리 칼럼 상에서 칼럼 크로마토그래피에 의해 반응 용액을 분리함으로써 달성했다:
- [0105] 프리칼럼: Bischoff ProntoSIL 120-5-C18ACE-EPS, 5  $\mu\text{m}$  10x4.0 mm.
- [0106] 분리 칼럼: Bischoff ProntoSIL 120-5-C18ACE-EPS, 5  $\mu\text{m}$  250x3.0 mm.
- [0107] 칼럼을 물/아세트니트릴 용출액 혼합물로 작업했다. 샘플을 물/DMSO/아세트니트릴에 용해시키고, 5  $\mu\text{l}$  를 프리칼럼 내로 주입했다. 칼럼을 0.6 ml/min 의 유속으로 126 bar 및 40°C 에서 작업했다. 단량체 농도의 검출을 210 nm 에서의 UV 흡수에 의해 달성했다. HPLC 측정을 아크릴산/폴리아크릴산 혼합물의 표준 용액으로 보정했다.
- [0108] 분자량 분포의 확인을 위한 GPC 측정 조건:
- [0109] 중합체의 분자량 분포의 수-평균  $M_n$  및 중량-평균  $M_w$  을 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 확인한다. 정지상으로서의 히드록시에틸 메타크릴레이트 공중합체 네트워크 (HEMA) 및 소듐 폴리아크릴레이트 표준을 사용하여 pH 7 로 완충되는 중합체의 수성 용액에 대해 GPC 에 의해 분자량 분포를 확인했다.
- [0110] 보정 (용출 곡선의 확인, 몰 질량 vs 용출 시간) 을 분자량 범위 1250 - 1 100 000 Da 의 PSS 로부터의 소듐 폴리아크릴레이트 표준, PSS Poly 5 로, 특히 M.J.R. Cantow (J.Polym.Sci., A-1, 5(1967)1391-1394) 에 기재된 바와 같이, 그러나 제안된 농도 수정 없이 수행했다.
- [0111] 분자량 분포를 하기를 통해 분리했다
- [0112] · PSS Suprema 프리칼럼
- [0113] · PSS Suprema 30
- [0114] · PSS Suprema 1000
- [0115] · PSS Suprema 3000
- [0116] 용출액: pH 7.2 로 완충되는 증류수
- [0117] 칼럼 온도 : 35 °C
- [0118] 유속 : 0.8 ml/min
- [0119] 주입량 : 100  $\mu\text{l}$

[0120] 농도 : 1 mg/ml (샘플 농도)  
 [0121] 검출기 : DRI Agilent 1100UV GAT-LCD 503 [260nm]

[0122] 평가 한계 450 g/mol.

[0123] 분산제로서의 아크릴산 중합체의 용도

[0124] 생산된 폴리아크릴산 용액을 슬러리의 생산을 위한 분산제로서의 그들의 적합성에 관해 시험했다. 이것을 위해, 칼슘 카르보네이트 (Omya 로부터의 Hydrocarb OG) 를 각 경우에 Dispermat 를 사용하여 분쇄했다. 이를 위해, 각 경우에 300 g 의 칼슘 카르보네이트 및 600 g 의 세라믹 비드를 혼합하고, 수돗물로 채워진 500 ml 이 중 벽 용기에 초기에 충전했다. 시험될 폴리아크릴산의 3 wt% 수성 용액 100 g 을 그 후 NaOH 을 이용하여 pH 5.0 로 조정 한 후에 첨가했다. 분쇄를 크로스-빔 교반기를 갖는 타입 Dispermat AE-C (VMA-Getzmann 로부터의) 의 분쇄 어셈블리를 사용하여 1200 rpm 에서 실행했다. 안료의 70% 가 1 μm 미만의 입자 크기 (PSD) 를 가질 때 (약 70 min, Beckman Coulter 로부터의 LS 13320 입자 측정 장비) 분쇄를 종료했다. 분쇄 후에, 슬러리를 자기 (porcelain) 흡인 필터를 사용하여 780 μm 필터를 통해 여과하여 세라믹 비드를 제거하고, 슬러리의 고체 함량을 77% 로 조정했다. 슬러리의 점도를 즉시, 1h 후에, 24 h 후에 및 168 h 후에 Brookfield DV II 점도계를 사용하여 (스핀들 No. 3 을 사용하여) 확인했다.

[0125] 표 1: 실제로 일정한 분자량 분포 (실시에 1, 5) 에서 및 상이한 분자량 분포 (실시에 1, 3, 7) 에서 무기 인의 양에 대한 분산제 특성의 의존 (CaCO<sub>3</sub> 분산물의 낮은 점도를 보장함)

	0.56% 무기 P (중합체를 기준으로) (실시에 1 Mn = 2800 g/mol; Mw = 4800 g/mol)	0.20% 무기 P (중합체를 기준으로); (실시에 5 Mn = 2800 g/mol; Mw = 4800 g/mol)	0.03% 무기 P (중합체를 기준으로) (실시에 3 (Mn = 3300 g/mol; Mw = 7500 g/mol)	0.46% 무기 P (중합체를 기준으로) (실시에 7 Mn 2900 g/mol; Mw =4700 g/mol)
	CaCO <sub>3</sub> 슬러리 중 동적 점도 (mPas)			
5 min	273	228	313	235
1 h	395	323	541	360
24 h	571	430	979	413
168 h	689	496	1884	426

[0126]  
 [0127] 표 1 의 실시에 1 및 5 는 일정한 평균 몰 질량 Mn 및 Mw 에서 중합체 중 무기 인의 양의 감소가 중합체의 분산 특성의 개선을 초래한다는 것을 보여준다. 칼슘 카르보네이트 분산물의 저장 안정성은 현저히 증가한다 (1 주의 저장 후에 슬러리의 더 낮은 점도).

[0128] 표 1 의 실시에 3 는 또한 더 높은 분자량 Mn 및 Mw 을 향한 및 더 넓은 분포 (더 큰 PDI = Mw/Mn) 를 향한 분자량 분포의 변화가 칼슘 카르보네이트에 관한 분산제 특성에 부정적 효과를 갖는다는 것을 보여준다 (실시에 5 및 7 과 비교되는 실시에 3). 입자의 생성물 개선은 그러므로 중합체 중 무기 인의 양의 감소가 분자량 분포의 폭 넓어짐을 초래하지 않는다는 것을 보장해야 한다.

[0129] 중합 동안 농도 비 [AA]/[P-H] 의 제어는 무기 인의 잔류량의 감소에도 불구하고 Mn 및 Mw 둘다 일정하게 유지 되는 것을 보장하는 것을 가능하게 해준다.

[0130] 중합체 번호 1 및 3 을 사용하는 실시예는 비교예이다. 중합체 번호 2 및 4 내지 8 을 사용하는 실시예는 발명예이다.

표 2 중합 동안 [AA]/[P-H] 비

no.	잔류 무기 인 [중합체 함량을 기준으로 m3' %]	잔류 무기 인 [m3의 %]	조절제의 평균 특이 시점 ( $f_{sp}$ ) * (s)	$\frac{\bar{f}_{sp}}{t1-t1.0}$	총 SHP (m3/g)	Mn; Mw [g/mol] (PDI)	[AA]/[P-H] =XX±0.5 가 적용되는 경우의 전환율	잔류 아크릴산 [ppm]
1	0.56	10.2	9000 s	0.50	73.4	2800; 4800 (1.7)	74 % (1.5±0.5)	20
2	0.06	1.69	5940 s	0.31	50.5	3500; 7000 (2.0)	80 % (2.0±0.5)	16
3	0.03	0.757	1504 s	0.08	51.4	3300; 7500 (2.4)	46 % (1.5±0.5)	11
4	0.09	1.85	6221 s	0.43	66.9	2900; 5000 (1.7)	81 % (1.5±0.5)	48
5	0.20	4.36	7300 s	0.38	61.2	2800; 4800 (1.7)	89 % (1.5±0.5)	25
6	0.17	3.18	7112 s	0.37	66.4	2200; 3600 (1.7)	85 % (1.5±0.5)	30
7	0.46	8.9	8450 s	0.47	73.7	2900; 4700(1.6)	89 % (1.5±0.5)	1
8	0.09	0.57	5912 s	0.31	141.4	1300; 2200 (1.7)	81 % (0.8±0.5)	15

PDI = Mw/Mn

SHP = 소듐 하이포스파이트

[0131]

표 3: 표 2 의 실시예에 관한 투여 프로파일

no.	초기 충전물	용기	아크릴산 공금 (시간 간격 [s]) 속도 [g/s]	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 공금 (시간 간격 [s]) 속도 [g/s]	퍼실레이트 공금 (시간 간격 [s]) 속도 [g/s]
1	420.7 g H <sub>2</sub> O	(0-18k) 0.068 미회석	(0-18.0k) 0.01045 물 중 40%	(0-18.9k) 0.0093 물 중 7%	(0-18.9k) 0.0093 물 중 7%
2	343.2 g H <sub>2</sub> O	(0-200) 0.042 (200-1500) 0.024→0.04 (1.5k-14k) 0.048→0.096 (14k-19k) 0.087→0.034 미회석	(0-500) 0.05 (500-14k) 0.0078 물 중 40%	(0-1k) 0.012 (1k-21k) 0.0059→0.021 물 중 7%	(0-1k) 0.012 (1k-21k) 0.0059→0.021 물 중 7%
3	229.5 g H <sub>2</sub> O	(0-200) 0.040 (200-1.9k) 0.1558 (1.9k-5k) 0.1217 (5k-8k) 0.0882→0.0395 (8k-12k) 0.0633 (12k-14k) 0.0438 (14k-16k) 0.0341 (16k-17k) 0.0243 (17k-19k) 0.0049 물 중 82%	(0-600) 0.1293 (600-5k) 0.0081 →0.0129 물 중 40%	(0-1k) 0.0130 (1k-21k) 0.0061→0.0217 물 중 5%	(0-1k) 0.0130 (1k-21k) 0.0061→0.0217 물 중 5%

[0132]

표 3 계속

4	276.1 g H <sub>2</sub> O	(0-200) 0.046 (200-1500) 0.045→0.062 (1500-14k) 0.052→0.098 (14k-14500) 0.096→0.038 물 중 90%	(0-600) 0.061 (600-14k) 0.0075→0.012 물 중 40%	(0-1000) 0.0089 (1000-21000) 0.0042→0.015 물 중 5%
5	397.0 g H <sub>2</sub> O	(0-200) 0.0059 (200-1k) 0.0098 → 0.0253 (1k-1.5k) 0.0806 → 0.1101 (1.5k-14k) 0.0478→0.0957 (14k-19k) 0.0867 → 0.0341 미회석	(0-500) 0.0372 (500-16k) 0.00869 물 중 40%	(0-1k) 0.0892 (1k-21k) 0.0042→0.0149 물 중 7%
6	286.4 g H <sub>2</sub> O	(0-200) 0.0065 (200-1.5k) 0.045→0.062 (1.5k-14k) 0.052→0.098 (14k-19k) 0.096→0.038 물 중 90%	(0-500) 0.049 (500-14k) 0.0075 → 0.012 (14k-16k) 0.0049 물 중 40%	(0-1k) 0.0089 (1k-21k) 0.0042→0.015 물 중 6.25%
7	420.7 g H <sub>2</sub> O 9.8 g 40% 하이포포스파이 트 (H <sub>2</sub> O 중)	(0-18k) 0.068 미회석	(0-17100) 0.0102 물 중 40%	(0-18900) 0.009 물 중 7%

[0133]

표 3 계속

8	343.2 g H <sub>2</sub> O	(0-200) 0.042 (200-1500) 0.024→0.04 (1.5k-14k) 0.048→0.096 (14k-19k) 0.087→0.034 미희석	(0-500) 0.1 (500-14k) 0.0234 물 중 40%	(0-1k) 0.012 (1k-21k) 0.0059→0.021 물 중 7%
---	--------------------------	---	---	--

[0134]

[0135]

모든 실험에 관한 다른 과정 파라미터: 반응 혼합물의 온도: T = 95±2℃, 내부 압력: p ≤ 2 bar, 교반기 속도: 180 rpm. 세 공급물의 투여 속도는 다음과 같이 기술된다: 괄호 안의 수는 공급에 관한 총 시간 내에서의 시간 간격을 정의한다. 괄호 안의 첫번째 수는 초 단위의 간격의 시작 값을 정의하고, 마지막 수는 간격의 마지막을 정의한다. 괄호 뒤의 단일 수는 이 간격에서의 g/s 단위의 시간-일정한 투여 속도를 정의한다. 괄호 뒤의 화살표로 연결된 두 개의 수는 투여 속도가 시간이 흐름에 따라 선형으로 증가 또는 감소하는 투여 프로파일을 정의한다. 예를 들어 실시예 3 에서 조절제에 관한 투여 항목의 의미는 다음과 같다: 간격 1 에서 "(0-600) 0.1293" 은 0 초 과정 지속시간 내지 600 초 과정 지속시간에서의 0.1293 g/s 의 조절제의 시간-일정한 투여를 의미하고, 간격 2 에서 "(600-5000) 0.0081->0.0129" 는 시점 600 s 내지 5000 s 의 과정 지속 시간에서 0.0081 g/s 의 투여 속도가 0.0129 g/s 로 시간의 흐름에 따라 선형으로 증가함을 의미한다. 천 초는 k 로 축약된다. 예를 들어, "17 000" 은 "17k" 로 축약된다.

[0136]

$$\bar{t}_{\text{투여}} = \frac{1}{m^3} \int_{t_{3.0}}^{t^3} (d(t) * t) dt$$