

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 국제특허출원의 출원공개공보(A)**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C08F 6/00

(11) 공개번호 특1997-0703373

(43) 공개일자 1997년07월03일

(21) 출원번호	특1996-0706858		
(22) 출원일자	1996년12월02일		
번역문제출일자	1996년12월02일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP 95/000607	(87) 국제공개번호	WO 95/033775
(86) 국제출원출원일자	1995년05월20일	(87) 국제공개일자	1995년12월14일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 그리스 영국 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴  국내특허 : 오스트레일리아 벨라루스 중국 핀란드 일본 카자흐스탄 노르웨이 폴란드 우크라이나 브라질 캐나다 체코 헝가리 대한민국 멕시코 뉴질랜드 러시아 미국		
(30) 우선권 주장	P4419518.4 1994년06월03일 독일(DE) P4435423.1 1994년10월04일 독일(DE)		
(71) 출원인	바스프 악티엔게젤샤프트 스타르크, 카르크		
(72) 발명자	독일연방공화국 데-67056 루드빅샤펜 스탄거, 베른트  독일연방공화국 데-67373 두덴호펜 하비히트스트라쎄 18 켈러, 페터  독일연방공화국 데-69493 히르쉬베르크 빈저베르크 2 하르트만, 위르겐  독일연방공화국 데-67227 프란켄탈 두델사크스트라쎄 42 창, 청-지  독일연방공화국 데-67098 바트 뒤르크하임 인 데어 뤼르트 3		
(74) 대리인	김성기, 주성민		

**심사청구 : 없음**

**(54) 중합체 수분산액의 제조 방법(Method of Producing an Aqueous Polymer Dispersion)**

**요약**

중합체 수분산액은 환원제로서 저급 케톤 및 비술파이트의 부가물을 함유하는 유리 라디칼 레독스 개시제 계를 사용하여 후중합을 수행하는 방법으로 제조한다.

**명세서**

중합체 수분산액의 제조 방법(Method of Producing an Aqueous Polymer Dispersion)

[도면의 간단한 설명]

"본 내용은 요부공개 건이므로 전문내용을 수록하지 않았음"

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1**

적어도 1개의 에틸렌 불포화기를 갖고 화학적 결합 형태로 혼합되어 있는 적어도 2종의 서로 다른 단량체 A 및 B를 함유하는 중합체의 수분산액을 중합체 수분산액 중의 적어도 1개의 에틸렌 불포화 이중 결합을 갖는 유리된, 즉 화학적으로 결합되지 않은 단량체의 총 함량이 중합체 수분산액을 기준으로 하여 0보다 크고 1중량% 이하가 되도록 공지된 방법으로 제조한 후, 이 잔류 단량체 함량을 적어도 1중의 산화제 및 적어도 1중의 환원제로 구성되는 유리 라디칼 레독스 개시제 계의 작용에 의해 감소시키는 것이며, 상기 레독스 개시제 계는 환원제로서 탄소 원자수 3 내지 8의 케톤과 비술파이트 음이온의 부가물 또는 이 부가물의 공액첨가된 산을 포함하는 것임을 특징으로 하는 중합체 수분산액의 제조 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 감소되는 잔류 단량체 함량이 0보다 크고 0.5중량% 이하인 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 감소되는 잔류 단량체 함량이 0보다 크고 0.1중량% 이하인 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 분산된 중합체가 적어도 1개의 에틸렌 불포화기를 갖고 화학적 결합 형태로 혼입되어 있는 적어도 3종의 서로 다른 단량체를 함유하는 것인 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 분산된 중합체가 적어도 1개의 에틸렌 불포화기를 갖고 화학적 결합 형태로 혼입되어 있는 적어도 4종의 서로 다른 단량체를 함유하는 것인 방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 분산된 중합체가 적어도 1개의 에틸렌 불포화기를 갖고 화학적 결합 형태로 혼입되어 있는 적어도 5종의 서로 다른 단량체를 함유하는 것인 방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 분산된 중합체가 적어도 1개의 에틸렌 불포화기를 갖고 화학적 결합 형태로 혼입되어 있는 적어도 6종의 서로 다른 단량체를 함유하는 것인 방법.

### 청구항 8

제1항에 있어서,  $S_A/S_B$ 비율(여기서,  $S_A$ 는 함량을 감소시키고자 하는 잔류 단량체 혼합물 중에서 55°C 및 1바아에서 최대 몰랄 수용해도를 갖는 단량체의 상기 조건하에 측정된 몰랄 용해도이고,  $S_B$ 는 함량을 감소시키고자 하는 잔류 단량체 혼합물 중에서 상기 조건하에 최저 몰랄 수용해도를 갖는 단량체의 상응하는 용해도임)이 1.1 이상인 방법.

### 청구항 9

제1항에 있어서,  $S_A/S_B$ 비율이 1.5 이상인 방법.

### 청구항 10

제1항에 있어서,  $S_A/S_B$ 비율이 5 이상인 방법.

### 청구항 11

제1항에 있어서,  $S_A/S_B$ 비율이 10 이상인 방법.

### 청구항 12

제1항에 있어서,  $S_A/S_B$ 비율이 50 이상인 방법.

### 청구항 13

제1항에 있어서,  $S_A/S_B$ 비율이 100 이상인 방법.

### 청구항 14

제1항에 있어서,  $S_A/S_B$ 비율이 1.000 이상인 방법.

### 청구항 15

제1항에 있어서,  $S_A/S_B$ 비율이 100,000 이상인 방법.

### 청구항 16

제1항에 있어서, 함량을 감소시키고자 하는 잔류 단량체 혼합물이 스티렌, 부타디엔, n-부틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 단량체와, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 아크릴아미드 및 메타크릴아미드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 단량체를 함유하는 방법.

### 청구항 17

제1항에 있어서, 함량을 감소시키고자 하는 잔류 단량체 혼합물이 메틸 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트 및 아크릴로니트로릴로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 단량체와, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 아크릴아미드 및 메타크릴아미드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 단량체를 함유하는 것인 방법.

### 청구항 18

제1항에 있어서, 함량을 감소시키고자 하는 잔류 단량체 혼합물이 아크릴로니트릴을 함유하는 것인 방법.

**청구항 19**

제1항에 있어서, 함량을 감소시키고자 하는 잔류 단량체 혼합물이 아크릴산을 포함하는 것인 방법.

**청구항 20**

제1항에 있어서, 함량을 감소시키고자 하는 잔류 단량체 혼합물이 아크릴산 및 아크릴로니트릴을 포함하는 것인 방법.

**청구항 21**

제1항에 있어서, 공지된 방법으로 제조된 중합체 수분산액의 고형분 부피 함량이 10 내지 50 부피%인 방법.

**청구항 22**

제1항에 있어서, 공지된 방법으로 제조된 중합체 수분산액의 고형분 부피 함량이 20 내지 60 부피%인 방법.

**청구항 23**

제1항에 있어서, 공지된 방법으로 제조된 중합체 수분산액의 고형분 부피 함량이 30 내지 70 부피%인 방법.

**청구항 24**

제1항에 있어서, 분산된 중합체가 화학적 결합 형태로 혼입된 아크릴산을 0.1 내지 5 중량%의 양으로 함유하는 것인 방법.

**청구항 25**

제1항에 있어서, 분산된 중합체가 화학적 결합 형태로 혼입된 아크릴산을 0.1 내지 4 중량%의 양으로 함유하는 것인 방법.

**청구항 26**

제1항에 있어서, 분산된 중합체가 화학적 결합 형태로 혼입된 아크릴산을 5 내지 60 중량%의 양으로 함유하는 것인 방법.

**청구항 27**

제1항에 있어서, 레독스 개시제 계가 pH 2 내지 7 미만의 수성 분산 매질에서 작용하는 것인 방법.

**청구항 28**

제1항에 있어서, 레독스 개시제 계가 pH 2 내지 6의 수성 분산 매질에서 작용하는 것인 방법.

**청구항 29**

제1항에 있어서, 레독스 개시제 계가 pH 2 내지 5의 수성 분산 매질에서 작용하는 것인 방법.

**청구항 30**

제1항에 있어서, 레독스 개시제 계가 20 내지 65°C에서 작용하는 방법.

**청구항 31**

제1항에 있어서, 공지된 방법으로 제조된 중합체 수분산액이 2차 분산액인 방법.

**청구항 32**

제1항에 있어서, 에틸렌 불포화기를 갖는 적어도 1종의 단량체로 이루어지고 공지된 방법으로 제조된 중합체 수분산액의 분산된 중합체의 제조가 유리 라디칼수에멀전 중합법에 의해 수행되는 것인 방법.

**청구항 33**

제32항에 있어서, 유리 라디칼 수에멀전 중합이 공급법에 의해 수행되는 것인 방법.

**청구항 34**

제33항에 있어서, 중합하고자 하는 단량체의 50 내지 100 중량%를 유리 라디칼 수에멀전 중합의 개시로부터 중합 용기에 첨가하는 방법.

**청구항 35**

제33항에 있어서, 중합하고자 하는 단량체의 80 내지 100 중량%를 유리 라디칼 수에멀전 중합의 개시로부터 중합 용기에 첨가하는 방법.

**청구항 36**

제32항에 있어서, 유리 라디칼 수에멀전 중합의 개시로부터 중합 용기에 첨가하는 단량체를, 공급 전체에 걸쳐 중합 용기에 미리 첨가한 단량체의 적어도 80 중량%가 중합에 의해 혼입되도록 연속적으로 도입하는

방법.

#### 청구항 37

제36항에 있어서, 연속적 공급 전체에 걸쳐 중합 용기에 미리 첨가된 단량체의 적어도 90 중량%가 중합에 의해 혼입되도록 하는 방법.

#### 청구항 38

제32항에 있어서, 분산된 중합체의 제조를 위해 사용되는 유리 라디칼 개시제 계가 퍼옥소디황산 또는 그의 알칼리 금속염 또는 암모늄염을 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 39

제32항에 있어서, 분산된 중합체의 제조를 위한 유리 라디칼 개시제 계로서 퍼옥소디황산 또는 그의 알칼리 금속염 또는 암모늄염만이 사용되는 방법.

#### 청구항 40

제32항에 있어서, 분산된 중합체의 제조를 위하여 70 내지 100℃의 중합 온도를 사용하는 방법.

#### 청구항 41

제32항에 있어서, 분산된 중합체의 제조를 위하여 80 내지 100℃의 중합 온도를 사용하는 방법.

#### 청구항 42

제32항에 있어서, 분산된 중합체의 제조를 위하여 중합하고자 하는 단량체 조성물이 적어도 1개의 에틸렌 불포화기를 갖는 적어도 2종의 서로 다른 단량체를 포함하고, -아크릴산 또는 메타크릴산과 탄소 원자수 1 내지 12의 알칸올과의 에스테르 또는 스티렌 70 내지 99.9 중량%, 또는 -스티렌 또는 부타디엔 70 내지 99.9 중량%, 또는 -염화비닐 또는 염화비닐리덴 70 내지 99.9 중량%, 또는 -비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트 또는 에틸렌 40 내지 99.9 중량%를 추가로 함유하는 것인 방법.

#### 청구항 43

제32항에 있어서, 분산된 중합체의 제조를 위하여 중합하고자 하는 단량체 조성물이 적어도 1개의  $\alpha$ ,  $\beta$ -모노에틸렌 불포화된 탄소 원자수 3 내지 6의 카르복실산 또는 그의 아미드(단량체 A) 0.1 내지 5 중량%와, 아크릴산 또는 메타크릴산과 탄소 원자수 1 내지 12의 알칸올과의 에스테르 또는 스티렌(단량체 B) 70 내지 99.9 중량%, 또는 적어도 1개의  $\alpha$ ,  $\beta$ -모노에틸렌 불포화된 탄소 원자수 3 내지 6의 카르복실산 또는 그의 아미드(단량체 A) 0.1 내지 5 중량%와, 스티렌 또는 부타디엔(단량체 B') 70 내지 99.9 중량%, 또는 적어도 1개의  $\alpha$ ,  $\beta$ -모노에틸렌 불포화된 탄소 원자수 3 내지 6의 카르복실산 또는 그의 아미드(단량체 A) 0.1 내지 5 중량%와, 염화비닐 또는 염화비닐리덴(단량체 B'') 70 내지 99.9 중량%, 또는 적어도 1개의  $\alpha$ ,  $\beta$ -모노에틸렌 불포화된 탄소 원자수 3 내지 6의 카르복실산 또는 그의 아미드(단량체 A) 0.1 내지 5 중량%와, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트 또는 에틸렌(단량체 B''') 40 내지 99.9 중량%로 이루어지는 것인 방법.

#### 청구항 44

제32항에 있어서, 분산된 중합체의 제조를 위하여 중합하고자 하는 단량체 조성물이 아크릴로니트릴 0.1 내지 30, 바람직하게는 0.5 내지 15 중량%와, 아크릴산 또는 메타크릴산과 탄소 원자수 1 내지 12의 알칸올과의 에스테르 및 (또는) 스티렌 70 내지 99.9 중량%, 또는 아크릴로니트릴 0.1 내지 30, 바람직하게는 0.5 내지 15 중량%와, 스티렌 또는 부타디엔 70 내지 99.9 중량%, 또는 비닐 아세테이트 또는 비닐 프로피오네이트 0.1 내지 40 중량%와, 아크릴산 또는 메타크릴산과 탄소 원자수 1 내지 12의 알칸올과의 에스테르 또는 스티렌 60 내지 99.9 중량%, 또는 적어도 1개의  $\alpha$ ,  $\beta$ -모노에틸렌 불포화된 탄소 원자수 3 내지 6의 카르복실산 또는 그의 아미드, 특히 아크릴산 0.1 내지 5 중량%와, 아크릴로니트릴 0.1 내지 30, 바람직하게는 0.5 내지 15 중량%와, 아크릴산 또는 메타크릴산과 탄소 원자수 1 내지 12의 알칸올과의 에스테르 또는 스티렌 69.9 내지 99.9 중량%, 또는 적어도 1개의  $\alpha$ ,  $\beta$ -모노에틸렌 불포화된 탄소 원자수 3 내지 6의 카르복실산 또는 그의 아미드, 특히 아크릴산 0.1 내지 5 중량%와, 아크릴로니트릴 0.1 내지 30, 바람직하게는 0.5 내지 15 중량%와, 스티렌 또는 부타디엔 69.9 내지 99.9 중량%, 또는 적어도 1개의  $\alpha$ ,  $\beta$ -모노에틸렌 불포화된 탄소 원자수 3 내지 6의 카르복실산 또는 그의 아미드, 특히, 아크릴산 0.1 내지 5 중량%와, 비닐 아세테이트 또는 비닐 프로피오네이트 0.1 내지 40 중량%와, 아크릴산 또는 메타크릴산과 탄소 원자수 1 내지 12의 알칸올과의 에스테르 또는 스티렌 59.9 내지 99.9 중량%로 이루어지는 것인 방법.

#### 청구항 45

제1항에 있어서, 환원제로서 부수적으로 사용되는 부가물의 케톤 성분의 탄소 원자수가 3 내지 5인 방법.

#### 청구항 46

제1항에 있어서, 환원제로서 부수적으로 사용되는 부가물의 케톤 성분이 아세톤, 디에틸 케톤 또는 메틸 에틸 케톤인 방법.

#### 청구항 47

제1항에 있어서, 환원제로서 부수적으로 사용되는 부가물의 케톤 성분이 아세톤인 방법.

#### 청구항 48

제1항에 있어서, 유리 라디칼 레독스 개시제 계의 환원제로서 탄소 원자수 3 내지 8의 케톤과 비술피이트 음이온의 부가물 또는 그의 공액첨가된 산만을 사용하는 방법.

#### 청구항 49

제1항에 있어서, 유리 라디칼 레독스 개시제 계의 환원제로서 아세톤과 비술피이트 음이온의 부가물 또는 그의 공액첨가된 산만을 사용하는 방법.

#### 청구항 50

제1항에 있어서, 유리 라디칼 레독스 개시제 계의 산화제로서 퍼옥시드 또는 히드로퍼옥시드를 부수적으로 사용하는 방법.

#### 청구항 51

제1항에 있어서, 유리 라디칼 레독스 개시제 계의 산화제로서 과산화수소, 퍼옥소디황산, 퍼옥소디황산의 염, 피난 히드로퍼옥시드, t-부틸 히드로퍼옥시드, 디벤질 퍼옥시드 또는 쿠밀 히드로퍼옥시드를 부수적으로 사용하는 방법.

#### 청구항 52

제1항에 있어서, 유리 라디칼 레독스 개시제 계의 산화제로서 t-부틸 히드로퍼옥시드를 부수적으로 사용하는 방법.

#### 청구항 53

제1항에 있어서, 유리 라디칼 레독스 개시제 계가 환원제로서 아세톤과 비술피이트 음이온의 부가물 또는 그의 공액첨가된 산을, 산화제로서 t-부틸 히드로퍼옥시드를 함유하는 방법.

#### 청구항 54

제1항에 있어서, 유리 라디칼 레독스 개시제 계의 산화제로서 아세톤과 비술피이트 음이온의 부가물 또는 그의 공액첨가된 산만을, 산화제로서 t-부틸 히드로퍼옥시드를 함유하는 방법.

#### 청구항 55

제1항에 있어서, 유리 라디칼 레독스 개시제 계가 수성 반응 매질에 가용성이고 그 금속 성분이 여러 가지 원가가를 갖는 금속 화합물을 추가로 함유하는 방법.

#### 청구항 56

그의 중합체가 화학적 결합 형태로 혼입된 아크릴산 이외에, 적어도 1개의 에틸렌 불포화기를 갖는 아크릴산이 아닌 적어도 1종의 단량체를 함유하고, 아크릴산 함량이 수분산액 단위 kg 당 100mg 미만인 중합체 수분산액.

#### 청구항 57

제56항에 있어서, 아크릴산 함량이 수에멀전 단위 kg 당 50mg 미만인 중합체 수분산액.

#### 청구항 58

제56항에 있어서, 아크릴산 함량이 수분산액 단위 kg 당 40mg 미만인 중합체 수분산액.

#### 청구항 59

제56항에 있어서, 아크릴산 함량이 수분산액 단위 kg 당 25mg 미만인 중합체 수분산액.

#### 청구항 60

제56항에 있어서, 아크릴산 함량이 수분산액 단위 kg 당 10mg 미만인 중합체 수분산액.

#### 청구항 61

제56항에 있어서, 그의 중합체가 화학적 결합 형태로 혼입된 아크릴산을 0.1 내지 5 중량%의 양으로 함유하는 것인 중합체 수분산액.

#### 청구항 62

제56항에 있어서, 그의 중합체가 화학적 결합 형태로 혼입된 아크릴산을 5 내지 60 중량%의 양으로 함유하는 것인 중합체 수분산액.

#### 청구항 63

제56항에 있어서, 그의 중합체가 에틸렌 불포화기를 갖는 적어도 1종의 단량체로 이루어지는 것인 중합체 수분산액.

#### 청구항 64

제56항에 있어서, 그의 중합체가 화학적 결합 형태로 혼입된 아크릴산 이외에, 스티렌, 부타디엔, n-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 메틸 메타 크릴레이트, 비닐 아세테이트 및 아크릴로니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 단량체를 함유하는 것인 중합체 수분산액.

**청구항 65**

제56항에 있어서, 고흡분 부피 함량이 10 내지 50 부피%인 중합체 수분산액.

**청구항 66**

제56항에 있어서, 고흡분 부피 함량이 20 내지 60 부피%인 중합체 수분산액.

**청구항 67**

제56항에 있어서, 고흡분 부피 함량이 30 내지 70 부피%인 중합체 수분산액.

**청구항 68**

제56항에 있어서, 수성 분산 매질이 pH 2 내지 7 미만인 중합체 수분산액.

**청구항 69**

제56항에 있어서, 수성 분산 매질이 pH 2 내지 6인 중합체 수분산액.

**청구항 70**

제56항에 있어서, 수성 분산 매질이 pH 2 내지 5인 중합체 수분산액.

**청구항 71**

제56항에 있어서, 그의 중합체가 아크릴산 이외에, -아크릴산 또는 메타크릴산과 탄소 원자수 1 내지 12의 알칸올과의 에스테르 또는 스티렌 70 내지 99.9 중량%, 또는 -스티렌 또는 부타디엔 70 내지 99.9 중량%, 또는 -염화비닐 또는 염화비닐리덴 70 내지 99.9 중량%, 또는 -비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트 또는 에틸렌 40 내지 99.9 중량% (상기 백분율은 중합체의 중량을 기준으로 함)를 함유하는 것인 중합체 수분산액.

**청구항 72**

제1항에 청구된 방법으로 수득할 수 있는 중합체 수분산액.

**청구항 73**

중합체 수분산액 중에서 적어도 1개의 에틸렌 불포화 이중 결합을 갖고 유리된, 즉 화학적으로 결합되지 않은 적어도 2종의 서로 다른 단량체의 함량을 중합체 수분산액을 기준으로 하여 0 보다 크고 1 중량% 이하로 감소시키기 위한, 환원제로서 탄소 원자수 3 내지 8의 케톤과 비숄파이트 음이온의 부가물 또는 이 부가물의 공액첨가된 산을 함유하는 유리 라디칼 개시제 계의 용도.

**청구항 74**

제73항에 있어서, 적어도 1개의 에틸렌 불포화 이중 결합을 갖는 서로 다른 2종의 유리된 단량체 중에서 적어도 1종은 아크릴산인 용도.

※ 참고사항 : 최초출원 내용에 의하여 공개하는 것임.