



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0041709
(43) 공개일자 2017년04월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/07 (2006.01) *C08F 2/06* (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01) *C08F 6/10* (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01) *C08K 3/16* (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01) *C08L 1/28* (2006.01)
C08L 23/22 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08J 3/07 (2013.01)
C08F 2/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7002412
- (22) 출원일자(국제) 2015년06월29일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년01월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/CA2015/050609
- (87) 국제공개번호 WO 2016/000074
 국제공개일자 2016년01월07일
- (30) 우선권주장
 14175025.7 2014년06월30일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 (뒷면에 계속)

- (71) 출원인
바스프 사우쓰 이스트 아시아 피티이. 엘티디.
 싱가포르, 싱가포르 038987, 선택 타워 35-01, 테
 마섹 불리바드 7
- (72) 발명자
톰슨 데이비드
 캐나다 엔6지 1이4 온타리오 런던 노스 원클리프
 로드 385
런드 클린턴
 캐나다 엔6에이치 0에이7 온타리오 런던 메이플우
 드 레인 524
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 85 항

(54) 발명의 명칭 **신규한 폴리이소부틸렌 제조용 응집방지제**

(57) 요약

본 발명은 LCST 화합물에 의하여 수성 매질 중에서 폴리이소부틸렌 입자의 응집을 감소시키거나 방지하기 위한 방법, 및 이로써 수득된 고순도 폴리이소부틸렌에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 상기와 동일한 것 또는 상기로부터 유도된 것을 포함하는 폴리이소부틸렌 생성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/38 (2013.01)
C08F 6/10 (2013.01)
C08J 3/12 (2013.01)
C08K 3/16 (2013.01)
C08K 5/098 (2013.01)
C08L 1/284 (2013.01)
C08L 23/22 (2013.01)
C08J 2323/22 (2013.01)
C08L 2201/54 (2013.01)

(30) 우선권주장

14175977.9 2014년07월07일
유럽특허청(EPO)(EP)
15173143.7 2015년06월22일
유럽특허청(EPO)(EP)

명세서

청구범위

청구항 1

그 안에 현탁된 복수의 폴리이소부틸렌 입자를 포함하는 수성 슬러리의 제조 방법으로서, 상기 방법은 적어도 하기의 단계를 포함하는, 방법:

A) 하기를 포함하는 유기 매질:

- i) 폴리이소부틸렌 및
- ii) 유기 희석제

을, 0 내지 100℃, 바람직하게 5 내지 100℃, 더욱 바람직하게 15 내지 80℃ 및 보다 더욱 바람직하게 20 내지 70℃ 의 클라우드 포인트를 갖는 적어도 하나의 LCST 화합물을 포함하는 수성 매질과 접촉하고,

적어도 부분적으로 유기 희석제를 제거하여 폴리이소부틸렌 입자를 포함하는 수성 슬러리를 수득하는 단계.

청구항 2

그 안에 현탁된 복수의 폴리이소부틸렌 입자를 포함하는 수성 슬러리의 제조 방법으로서, 상기 방법은 적어도 하기의 단계를 포함하는, 방법:

A) 하기를 포함하는 유기 매질:

- i) 폴리이소부틸렌 및
- ii) 유기 희석제

을, 알킬셀룰로오스, 히드록시알킬셀룰로오스, 히드록시알킬알킬셀룰로오스 및 카르복시알킬셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 수성 매질과 접촉하고;

적어도 부분적으로 유기 희석제를 제거하여, 폴리이소부틸렌 입자를 포함하는 수성 슬러리를 수득하는 단계.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, LCST 화합물이 하기 방법 중 적어도 하나에 의해 측정된 바 0 내지 100℃, 바람직하게 5 내지 100℃, 더욱 바람직하게 15 내지 80℃ 및 보다 더욱 바람직하게 20 내지 80℃ 의 클라우드 포인트를 갖는 것인, 방법:

- DIN EN 1890, 2006 년 9 월, 방법 A
- DIN EN 1890, 2006 년 9 월, 방법 C
- DIN EN 1890, 2006 년 9 월, 방법 E
- DIN EN 1890, 2006 년 9 월, 방법 A (여기서, 시험된 화합물의 양은 증류수 100 ml 당 1 g 에서 증류수 100 ml 당 0.05 g 으로 감소됨)
- DIN EN 1890, 2006 년 9 월, 방법 A (여기서, 시험된 화합물의 양은 증류수 100 ml 당 1 g 에서 증류수 100 ml 당 0.2 g 으로 감소됨).

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, LCST 화합물이 하기 방법 중 적어도 하나에 의해 측정된 바 0 내지 100℃, 바람직하게 5 내지 100℃, 더욱 바람직하게 15 내지 80℃ 및 보다 더욱 바람직하게 20 내지 80℃ 의 클라우드 포인트를 갖는 것인, 방법:

- DIN EN 1890, 2006 년 9 월, 방법 A
- DIN EN 1890, 2006 년 9 월, 방법 E

- DIN EN 1890, 2006 년 9 월, 방법 A (여기서, 시험된 화합물의 양은 증류수 100 ml 당 1 g 에서 증류수 100 ml 당 0.05 g 으로 감소됨).

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, LCST 화합물이 하기 방법 중 적어도 하나에 의해 측정된 바 0 내지 100℃, 바람직하게 5 내지 100℃, 더욱 바람직하게 15 내지 80℃ 및 보다 더욱 바람직하게 20 내지 80℃ 의 클라우드 포인트를 갖는 것인, 방법:

- DIN EN 1890, 2006 년 9 월, 방법 A
- DIN EN 1890, 2006 년 9 월, 방법 C
- DIN EN 1890, 2006 년 9 월, 방법 A (여기서, 시험된 화합물의 양은 증류수 100 ml 당 1 g 에서 증류수 100 ml 당 0.05 g 으로 감소됨).

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, LCST 화합물이 하기 방법에 의해 측정된 바 10 내지 90 ℃ 의 클라우드 포인트를 갖는 것인, 방법:

- DIN EN 1890, 2006 년 9 월, 방법 A (여기서, 시험된 화합물의 양은 증류수 100 ml 당 1 g 에서 증류수 100 ml 당 0.05 g 으로 감소됨).

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, LCST 화합물이 셀룰로오스 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법으로서, 여기서 셀룰로오스의 히드록실 관능기 -OH 중 적어도 하나가 관능화되어 하기 기들 중 하나를 형성하는 것인, 방법:

OR^c, 이때 R^c 는 하기임: 메틸, 2-히드록시에틸, 2-메톡시에틸, 2-메톡시프로필, 2-히드록시프로필, -(CH₂-CH₂O)_nH, -(CH₂-CH₂O)_nCH₃, -(CH₂-CH(CH₃)O)_nH, -(CH₂-CH(CH₃)O)_nCH₃ (이때, n 은 1 내지 20, 바람직하게 3 내지 20 의 정수임).

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 알킬셀룰로오스, 히드록시알킬셀룰로오스 및 카르복시알킬셀룰로오스가 0.5 내지 2.8, 바람직하게 1.2 내지 2.5 의 치환도 (DS) 를 갖는 것인, 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리이소부틸렌 및 유기 희석제를 포함하는 유기 매질이 중합 반응으로부터 수득되는 것인, 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 매질이 중합 반응으로부터 수득되고, 중합 반응의 잔여 폴리이소부틸렌을 추가로 포함하는 것인, 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 매질이 비LCST 화합물을 추가로 포함하고, 여기서 비LCST 화합물이

- 이온성 또는 비이온성 계면활성제, 유화제 및 응집방지제로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 또 다른 구현예에서
- 1가 또는 다가 금속 이온의 염이거나, 또는 또 다른 구현예에서
- 1가 또는 다가 금속 이온의 스테아레이트 또는 팔미테이트이거나, 또는 또 다른 구현예에서

- 나트륨, 칼륨, 칼슘 및 아연 스테아레이트 또는 팔미테이트이고,

바람직하게는 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산되는 것인, 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 매질이 20,000 ppm 이하, 바람직하게 10,000 ppm 이하, 더욱 바람직하게 8,000 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게 5,000 ppm 이하 및 보다 더더욱 바람직하게 2,000 ppm 이하 및 또 다른 보다 더더욱 바람직한 구현예에서 1,000 ppm 이하의 비LCST 화합물을 포함하고, 여기서 비LCST 화합물은

- 이온성 또는 비이온성 계면활성제, 유화제 및 응집방지제로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 또 다른 구현예에서
- 1가 또는 다가 금속 이온의 염이거나, 또는 또 다른 구현예에서
- 1가 또는 다가 금속 이온의 스테아레이트 또는 팔미테이트이거나, 또는 또 다른 구현예에서
- 나트륨, 칼륨, 칼슘 및 아연 스테아레이트 또는 팔미테이트이고,

바람직하게는 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산되는 것인, 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 매질이 500 ppm 이하, 바람직하게 100 ppm 이하, 더욱 바람직하게 50 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게 30 ppm 이하 및 보다 더더욱 바람직하게 10 ppm 이하 및 또 다른 보다 더더욱 바람직한 구현예에서 1.000 ppm 이하의 비LCST 화합물을 포함하고, 여기서 비LCST 화합물은

- 이온성 또는 비이온성 계면활성제, 유화제 및 응집방지제로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 또 다른 구현예에서
- 1가 또는 다가 금속 이온의 염이거나, 또는 또 다른 구현예에서
- 1가 또는 다가 금속 이온의 스테아레이트 또는 팔미테이트이거나, 또는 또 다른 구현예에서
- 나트륨, 칼륨, 칼슘 및 아연 스테아레이트 또는 팔미테이트이고,

바람직하게는 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산되는 것인, 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 매질이 0 내지 5,000 ppm, 바람직하게 0 내지 2,000 ppm, 더욱 바람직하게 10 내지 1,000 ppm, 보다 더욱 바람직하게 50 내지 800 ppm 및 보다 더더욱 바람직하게 100 내지 600 ppm 의 1가 또는 다가 금속 이온의 염을 포함하고, 이는 염의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것인, 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 매질이 0 내지 5,000 ppm, 바람직하게 0 내지 2,000 ppm, 더욱 바람직하게 10 내지 1,000 ppm, 보다 더욱 바람직하게 50 내지 800 ppm 및 보다 더더욱 바람직하게 100 내지 600 ppm 의 다가 금속 이온의 염을 포함하고, 이는 염의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것인, 방법.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 매질 중에서 LCST 화합물에 대한 1가 및 다가 금속 이온의 스테아레이트, 팔미테이트 및 올레이트 염의 중량비가 1:2 내지 1:100, 바람직하게는 1:2 내지 1:10, 더욱 바람직하게는 1:5 내지 1:10 인 것인, 방법.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 매질이 550 ppm 이하, 바람직하게 400 ppm 이하, 더욱 바

람직하게 300 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게 250 ppm 이하 및 보다 더더욱 바람직하게 150 ppm 이하 및 또 다른 보다 더더욱 바람직한 구현예에서 100 ppm 이하의 금속 이온의 염을 포함하고, 이는 염의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것인, 방법.

청구항 18

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 매질이 550 ppm 이하, 바람직하게 400 ppm 이하, 더욱 바람직하게 300 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게 250 ppm 이하 및 보다 더더욱 바람직하게 150 ppm 이하 및 또 다른 보다 더더욱 바람직한 구현예에서 100 ppm 이하의 다가 금속 이온의 염을 포함하고, 이는 염의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것인, 방법.

청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 매질이 8,000 ppm 이하, 바람직하게 5,000 ppm 이하, 더욱 바람직하게 2,000 ppm 이하, 보다 더더욱 바람직하게 1,000 ppm 이하, 또 다른 구현예에서 바람직하게 500 ppm 이하, 더욱 바람직하게 100 ppm 이하 및 보다 더욱 바람직하게 15 ppm 이하 및 보다 더더욱 바람직하게 0 또는 1 ppm 내지 10 ppm 의 비이온성 계면활성제를 포함하고, 이는 이온성 또는 비이온성 계면활성제, 유화제 및 응집방지제로 이루어진 군으로부터 선택된 비LCST 화합물이고, 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것인, 방법.

청구항 20

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 매질이 70 ppm 이하, 바람직하게 50 ppm 이하, 더욱 바람직하게 30 ppm 이하 및 보다 더욱 바람직하게 20 ppm 이하 및 보다 더더욱 바람직하게 10 ppm 이하의 다가 금속 이온의 염을 포함하고, 이는 염의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것인, 방법.

청구항 21

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 매질이 25 ppm 이하, 바람직하게 10 ppm 이하, 더욱 바람직하게 8 ppm 이하 및 보다 더욱 바람직하게 7 ppm 이하 및 보다 더더욱 바람직하게 5 ppm 이하의 다가 금속 이온의 염을 포함하고, 이는 염의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것인, 방법.

청구항 22

제 1 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 매질이 550 ppm 이하, 바람직하게 400 ppm 이하, 더욱 바람직하게 300 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게 250 ppm 이하 및 보다 더더욱 바람직하게 150 ppm 이하 및 또 다른 보다 더더욱 바람직한 구현예에서 100 ppm 이하의 다가 금속 이온의 카르복실산 염을 포함하고, 이는 염의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이고, 여기서 카르복실산은 6 내지 30 개의 탄소 원자, 바람직하게는 8 내지 24 개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 12 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 카르복실산으로부터 선택되는 것인, 방법.

청구항 23

제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 매질이 70 ppm 이하, 바람직하게 50 ppm 이하, 더욱 바람직하게 30 ppm 이하 및 보다 더욱 바람직하게 20 ppm 이하 및 보다 더더욱 바람직하게 10 ppm 이하의 다가 금속 이온의 카르복실산 염을 포함하고, 이는 염의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이고, 여기서 카르복실산은 6 내지 30 개의 탄소 원자, 바람직하게는 8 내지 24 개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 12 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 카르복실산으로부터 선택되는 것인, 방법.

청구항 24

제 1 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 매질이 25 ppm 이하, 바람직하게 10 ppm 이하, 더욱 바람직하게 8 ppm 이하 및 보다 더욱 바람직하게 7 ppm 이하 및 보다 더더욱 바람직하게 5 ppm 이하의 다가 금속 이온의 카르복실산 염을 포함하고, 이는 염의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸

렌의 양에 관하여 계산된 것이고, 여기서 카르복실산은 6 내지 30 개의 탄소 원자, 바람직하게는 8 내지 24 개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 12 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 카르복실산으로부터 선택되는 것인, 방법.

청구항 25

제 1 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나의 구현예에서 수성 매질이 다가 금속 이온의 카르복실산 염을 포함하지 않고, 여기서 카르복실산은 6 내지 30 개의 탄소 원자, 바람직하게는 8 내지 24 개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 12 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 카르복실산으로부터 선택되는 것인, 방법.

청구항 26

제 1 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 매질이 100 ppm 이하, 바람직하게 50 ppm 이하, 더욱 바람직하게 20 ppm 이하 및 보다 더욱 바람직하게 15 ppm 이하 및 보다 더더욱 바람직하게 10 ppm 이하의 1가 금속 이온의 염을 포함하고, 이는 염의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것인, 방법.

청구항 27

제 1 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 매질이 추가로 또는 대안적으로 100 ppm 이하, 바람직하게 50 ppm 이하, 더욱 바람직하게 30 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게 20 ppm 이하 및 보다 더더욱 바람직하게 10 ppm 이하, 및 또 다른 보다 더더욱 바람직한 구현예에서 5 ppm 이하의 1가 금속 이온의 카르복실산 염, 예를 들면, 나트륨 스테아레이트, 나트륨 팔미테이트 및 나트륨 올레에이트 및 칼륨 스테아레이트, 칼륨 팔미테이트 및 칼륨 올레에이트를 포함하고, 이는 염의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이고, 여기서 카르복실산은 6 내지 30 개의 탄소 원자, 바람직하게는 8 내지 24 개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 12 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 카르복실산으로부터 선택되고, 하나의 구현예에서 이러한 카르복실산은 모노카르복실산으로부터 선택되는 것인, 방법.

청구항 28

제 1 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 매질이 1가 금속 이온의 카르복실산 염을 포함하지 않고, 여기서 카르복실산은 6 내지 30 개의 탄소 원자, 바람직하게는 8 내지 24 개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 12 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 카르복실산으로부터 선택되는 것인, 방법.

청구항 29

제 22 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서, 카르복실산이 모노카르복실산, 바람직하게는 포화 모노카르복실산, 더욱 바람직하게는 팔미트산 또는 스테아르산으로부터 선택되는 것인, 방법.

청구항 30

제 1 항 내지 제 29 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 매질이 0 내지 5,000 ppm, 바람직하게 0 내지 2,000 ppm, 더욱 바람직하게 10 내지 1,000 ppm, 보다 더욱 바람직하게 50 내지 800 ppm 및 보다 더더욱 바람직하게 100 내지 600 ppm 의

- 다가 금속 이온의 카르보네이트를 포함하고, 이는 카르보네이트의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이고, 또는 또 다른 구현예에서
- 마그네슘 카르보네이트 및 칼슘 카르보네이트를 포함하고, 이는 카르보네이트의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것인, 방법.

청구항 31

제 1 항 내지 제 30 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 매질이 550 ppm 이하, 바람직하게 400 ppm 이하, 더욱 바람직하게 300 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게 250 ppm 이하 및 보다 더더욱 바람직하게 150 ppm 이하 및 또 다른 보다 더더욱 바람직한 구현예에서 100 ppm 이하의

- 다가 금속 이온의 카르보네이트를 포함하고, 이는 카르보네이트의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이고, 또는 또 다른 구현예에서

· 마그네슘 카르보네이트 및 칼슘 카르보네이트를 포함하고, 이는 카르보네이트의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것인, 방법.

청구항 32

제 1 항 내지 제 31 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 매질이 70 ppm 이하, 바람직하게 50 ppm 이하, 더욱 바람직하게 30 ppm 이하 및 보다 더욱 바람직하게 20 ppm 이하 및 보다 더더욱 바람직하게 10 ppm 이하의

· 다가 금속 이온의 카르보네이트를 포함하고, 이는 카르보네이트의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이고, 또는 또 다른 구현예에서

· 마그네슘 카르보네이트 및 칼슘 카르보네이트를 포함하고, 이는 카르보네이트의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것인, 방법.

청구항 33

제 1 항 내지 제 32 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 매질이 500 ppm 이하, 바람직하게 200 ppm 이하, 더욱 바람직하게 100 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게 50 ppm 이하 및 보다 더더욱 바람직하게 20 ppm 이하의 층상 광물, 예를 들면, 활석을 포함하고, 또 다른 보다 더더욱 바람직한 구현예에서 이를 포함하지 않고, 이는 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것인, 방법.

청구항 34

제 1 항 내지 제 33 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 매질이 500 ppm 이하, 바람직하게 200 ppm 이하, 더욱 바람직하게 100 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게 20 ppm 이하 및 보다 더더욱 바람직하게 10 ppm 이하 및 또 다른 보다 더더욱 바람직한 구현예에서 5 ppm 이하의 LCST 화합물 이외의 분산제, 유화제 또는 응집방지제를 포함하고, 보다 더더욱 바람직하게는 이를 포함하지 않는 것인, 방법.

청구항 35

제 1 항 내지 제 34 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리이소부틸렌 입자가 임의의 형태 및 컨시스턴시를 갖는 이산 입자이고, 바람직한 구현예에서 0.05 mm 내지 25 mm, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 20 mm 의 입자 크기를 갖는 것인, 방법.

청구항 36

제 1 항 내지 제 35 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리이소부틸렌 입자가 0.3 내지 10.0 mm 의 중량 평균 입자 크기를 갖는 것인, 방법.

청구항 37

제 1 항 내지 제 36 항 중 어느 한 항에 있어서, 체질에 의해 측정된 바 90 중량% 이상의 폴리이소부틸렌 입자가 12.50 mm 내지 1.6 mm 의 크기를 갖고, 80 중량% 이상의 폴리이소부틸렌 입자가 8.00 mm 내지 3.35 mm 의 크기를 갖는 것인, 방법.

청구항 38

제 1 항 내지 제 37 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 매질이 1 내지 2,000 ppm, 바람직하게는 50 내지 1,000 ppm, 더욱 바람직하게는 80 내지 500 ppm 의 산화방지제 및/또는 안정화제를 포함하고, 이는 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이고, 여기서 바람직한 산화방지제 및 안정화제는 2,6-디-tert.-부틸-4-메틸-페놀, 펜타에리트롤-테트라키스-[3-(3,5-디-tert.-부틸-4-히드록시페닐)-프로판산, 옥타데실 3,5-디(tert)-부틸-4-히드록시히드로신나메이트, tert-부틸-4-히드록시 아니솔, 2-(1,1-디메틸)-1,4-벤젠디올, 트리스(2,4,-디-tert-부틸페닐)포스페이트, 디옥틸디페닐아민, p-크레솔 및 디시클로펜타디엔의 부틸화된 생성물 또는 2,4,6-트리-tert-부틸페놀, 2,4,6 트리-이소부틸페놀, 2-tert-부틸-4,6-디메틸페놀, 2,4-디부틸-6-에틸페놀, 2,4-디메틸-6-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸히드록시톨루올 (BHT), 2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-n-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-이소-부틸페놀, 2,6-디시클로펜틸-4-메틸페놀, 4-tert-부틸-2,6-디메틸페놀, 4-tert-부틸-2,6-디시클로펜틸페놀, 4-tert-부틸-2,6-디이소프로필페놀, 4,6-디-tert-부틸-2-메틸페놀, 6-tert-부틸-2,4-디메틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-3-메틸페놀, 4-히드록시메틸-2,6-디-

tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-페닐페놀 및 2,6-디옥타데실-4-메틸페놀, 2,2'-에틸리덴-비스[4,6-디-tert.-부틸페놀], 2,2'-에틸리덴-비스[6-tert.-부틸-4-이소부틸페놀], 2,2'-이소부틸리덴-비스[4,6-디메틸-페놀], 2,2'-메틸렌-비스[4,6-디-tert.-부틸페놀], 2,2'-메틸렌-비스[4-메틸-6-(α -메틸시클로헥실)페놀], 2,2'-메틸렌-비스[4-메틸-6-시클로헥실페놀], 2,2'-메틸렌-비스[4-메틸-6-노닐페놀], 2,2'-메틸렌-비스[6-(α , α' -디메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌-비스[6-(α -메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌-비스[6-시클로헥실-4-메틸페놀], 2,2'-메틸렌-비스[6-tert.-부틸-4-에틸페놀], 2,2'-메틸렌-비스[6-tert.-부틸-4-메틸페놀], 4,4'-부틸리덴-비스[2-tert.-부틸-5-메틸페놀], 4,4'-메틸렌-비스[2,6-디-tert.-부틸페놀], 4,4'-메틸렌-비스[6-tert.-부틸-2-메틸페놀], 4,4'-이소프로필리덴-디페놀, 4,4'-데실리덴-비스페놀, 4,4'-도데실리덴-비스페놀, 4,4'-(1-메틸옥틸리덴)비스페놀, 4,4'-시클로헥실리덴-비스(2-메틸페놀), 4,4'-시클로헥실리덴비스페놀, 및 펜타에리트롤-테트라키스-[3-(3,5-디-tert.-부틸-4-히드록시페닐)-프로판산인 것인, 방법.

청구항 39

제 1 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리이소부틸렌의 점도 평균 분자량 (M_v) 이 100 내지 3,000 kg/mol 범위, 바람직하게는 250 내지 3,000 kg/mol 범위, 또는 또 다른 구현예에서 100 내지 2,000 kg/mol 범위, 바람직하게는 200 내지 2,000 kg/mol 범위, 더욱 바람직하게는 350 내지 1,800 kg/mol 범위, 보다 더욱 바람직하게는 400 내지 1500 kg/mol 범위, 보다 더더욱 바람직하게는 700 내지 1300 kg/mol 범위이거나, 또는 또 다른 구현예에서 폴리이소부틸렌의 점도 평균 분자량 (M_v) 이 2,001 내지 3,000 kg/mol 범위이거나, 또는 또 다른 구현예에서 폴리이소부틸렌의 점도 평균 분자량 (M_v) 이 3,001 내지 10,000 kg/mol 범위인 것인, 방법.

청구항 40

제 1 항 내지 제 39 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리이소부틸렌의 수 평균 분자량 (M_n) 이 5 - 1100 kg/mol 의 범위, 바람직하게 80 내지 500 kg/mol 의 범위인 것인, 방법.

청구항 41

제 1 항 내지 제 40 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리이소부틸렌이 겔 투과 크로마토그래피 측정에 의해 수 평균 분자량에 대한 중량 평균 분자량의 비율로서 측정시, 1.1 내지 6.0 의 범위, 바람직하게 3.0 내지 5.5 의 범위의 본 발명에 따른 폴리이소부틸렌의 다분산도를 갖는 것인, 방법.

청구항 42

제 1 항 내지 제 41 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리이소부틸렌이 10 이상 (125°C 에서 ML 1 + 8, ASTM D 1646-7(2012)), 바람직하게 10 내지 80, 더욱 바람직하게 20 내지 80, 및 보다 더욱 바람직하게 25 내지 60 (125 °C 에서 ML 1 + 8, ASTM D 1646) 의 Mooney 점도를 갖는 것인, 방법.

청구항 43

제 1 항 내지 제 42 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 매질이 적어도 하기 단계를 포함하는 공정에 의해 수득되는 것인, 방법:

- a) 유기 희석제 및 이소부틸렌을 포함하는 반응 매질을 제공하는 단계,
- b) 개시제 시스템 또는 촉매의 존재하에 이소부틸렌을 반응 매질 중에서 중합시켜 폴리이소부틸렌, 유기 희석제 및 임의로 잔여 이소부틸렌을 포함하는 유기 매질을 형성하는 단계.

청구항 44

제 43 항에 있어서, 이소부틸렌이 반응 매질 중에 0.01 중량% 내지 80 중량%, 바람직하게 0.1 중량% 내지 65 중량%, 더욱 바람직하게 10.0 중량% 내지 65.0 중량% 및 보다 더욱 바람직하게 25.0 중량% 내지 65.0 중량% 의 양으로 존재하는 것인, 방법.

청구항 45

제 43 항 또는 제 44 항에 있어서, 유기 희석제가 화학식 $C_xH_yF_z$ 로 표시되는 히드로클로로카본(들) 또는 히드로

플루오로카본 (여기서 x 는 1 내지 40, 대안적으로 1 내지 30, 대안적으로 1 내지 20, 대안적으로 1 내지 10, 대안적으로 1 내지 6, 대안적으로 2 내지 20, 대안적으로 3 내지 10, 대안적으로 3 내지 6, 가장 바람직하게는 1 내지 3 의 정수이고, y 및 z 는 1 이상의 정수임), 또는 히드로카본, 바람직하게는 알칸 (추가로 바람직한 구현예에서, 프로판, 이소부탄, 펜탄, 메틸시클로펜탄, 이소헥산, 2-메틸펜탄, 3-메틸펜탄, 2-메틸부탄, 2,2-디메틸부탄, 2,3-디메틸부탄, 2-메틸헥산, 3-메틸헥산, 3-에틸펜탄, 2,2-디메틸펜탄, 2,3-디메틸펜탄, 2,4-디메틸펜탄, 3,3-디메틸펜탄, 2-메틸헵탄, 3-에틸헥산, 2,5-디메틸헥산, 2,2,4,-트리메틸펜탄, 옥탄, 헵탄, 부탄, 에탄, 메탄, 노난, 데칸, 도데칸, 운데칸, 헥산, 메틸 시클로헥산, 시클로프로판, 시클로부탄, 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 1,1-디메틸시클로펜탄, 시스-1,2-디메틸시클로펜탄, 트랜스-1,2-디메틸시클로펜탄, 트랜스-1,3-디메틸-시클로펜탄, 에틸시클로펜탄, 시클로헥산 및 메틸시클로헥산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것임), 및 상기 언급된 희석제의 혼합물인 것인, 방법.

청구항 46

제 43 항 내지 제 45 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b) 에 따른 중합이 슬러리 중합 또는 용액 중합으로서 수행되는 것인, 방법.

청구항 47

제 46 항에 있어서, 단계 b) 에 따른 중합이 슬러리 중합으로서 수행되고, 슬러리 중합 동안 수득된 입자의 80% 는 약 0.1 내지 약 800 μm , 바람직하게 약 0.25 내지 약 500 μm 의 크기를 갖는 것인, 방법.

청구항 48

제 1 항 내지 제 47 항 중 어느 한 항에 있어서, 50 중량% 이상, 60 중량% 이상, 70 중량% 이상, 또는 80 중량% 이상의 폴리이소부틸렌 입자가 약 3.35 mm 내지 8.00 mm 의 입자 크기를 갖는 것인, 방법.

청구항 49

제 1 항 내지 제 48 항 중 어느 한 항에 있어서, 약 19.00 mm, 약 12.50 mm, 약 8.00 mm, 약 6.30 mm, 약 3.35 mm 및 약 1.60 mm 의 개구를 갖는 6 개의 체로의 체질 실험에서, 약 50 중량% 이상, 60 중량% 이상, 70 중량% 이상, 또는 80 중량% 또는 90 중량% 이상의 폴리이소부틸렌 입자가 약 8.00 mm 과 약 3.35 mm (양 끝 수 포함) 사이의 체에서 발견되는 것인, 방법.

청구항 50

제 1 항 내지 제 49 항 중 어느 한 항에 있어서, 희석제 제거가 0.1 초 내지 30 초의 기간 내, 바람직하게 0.5 내지 10 초 내에 행해지는 것인, 방법.

청구항 51

제 1 항 내지 제 50 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 희석제의 제거가 생성된 수성 슬러리의 폴리이소부틸렌 입자에 함유된 폴리이소부틸렌에 대해 계산시 10 중량% 미만, 바람직하게 7 중량% 미만, 보다 더욱 바람직하게 5 중량% 미만, 및 보다 더더욱 바람직하게 3 중량% 미만, 및 나아가 보다 더더욱 바람직하게 1 중량% 미만의 유기 희석제를 포함하도록 0.1 초 내지 30 초의 기간 내, 바람직하게 0.5 내지 10 초 내에 행해지는 것인, 방법.

청구항 52

제 43 항 내지 제 51 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b) 는 회분식으로 또는 연속적으로, 바람직하게 연속적으로 수행되는 것인, 방법.

청구항 53

제 43 항 내지 제 52 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b) 에서 개시제 시스템을 위한 하나 이상의 조절제가 사용되는 것인, 방법.

청구항 54

제 53 항에 있어서, 하나 이상의 조절제가 에틸렌, 일치환 또는 이치환된 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 모노알켄, 바람직하게 일치환된

C₃-C₂₀ 모노알켄, 더욱 바람직하게 (C₃-C₂₀)-1-알켄, 예를 들면, 1-부텐을, 바람직하게는 단계 a) 에서 사용된 단량체에 대하여 계산시, 0.01 내지 20 중량% 의 양, 바람직하게는 0.2 내지 15 중량% 의 양, 더욱 바람직하게는 1 내지 15 중량% 의 양으로 적용되게 포함하는 것인, 방법.

청구항 55

제 53 항 또는 제 54 항에 있어서, 하나 이상의 조절제가 디이소부틸렌을, 바람직하게는 단계 a) 에서 사용된 단량체에 대하여 계산시, 0.001 내지 3 중량% 의 양, 바람직하게는 0.01 내지 2 중량% 의 양, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 1.5 중량%의 양으로 포함하는 것인, 방법.

청구항 56

제 43 항 내지 제 55 항 중 어느 한 항에 있어서, 개시제가 알루미늄 트리클로라이드를 바람직하게는 500 대 20000, 바람직하게는 1500 대 10000 의 이소부틸렌 대 알루미늄 트리클로라이드의 중량비로 포함하는 것인, 방법.

청구항 57

제 56 항에 있어서, 물 및/또는 알코올, 바람직하게는 물이 양성자 공급원으로서, 바람직하게는 알루미늄 트리클로라이드 중의 알루미늄 물 당 물 0.05 내지 2.0 몰의 양으로, 바람직하게는 알루미늄 트리클로라이드 중의 알루미늄 물 당 물 0.1 내지 1.2 몰 범위로 사용되는 것인, 방법.

청구항 58

제 43 항 내지 제 57 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 A) 에서의 온도가 10 내지 100℃, 바람직하게는 50 내지 100℃, 더욱 바람직하게는 60 내지 95℃, 보다 더욱 바람직하게는 75 내지 95℃ 인 것인, 방법.

청구항 59

제 1 항 및 제 3 항 내지 제 58 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 LCST 화합물이 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 방법:

폴리(N-이소프로필아크릴아미드), 폴리(N-이소프로필아크릴아미드-코-N,N-디메틸아크릴아미드), 폴리(N-이소프로필아크릴아미드)-알트-2-히드록시에틸메타크릴레이트, 폴리(N-비닐카프로락탐), 폴리(N,N-디에틸아크릴아미드), 폴리[2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트], 폴리(2-옥사졸린)글리코폴리머, 폴리(3-에틸-N-비닐-2-피롤리돈), 히드록실부틸 키토산, 폴리옥시에틸렌(20) 소르비탄 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌(20) 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌(20) 소르비탄 모노올레에이트, 메틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 셀룰로오스, 히드록시에틸 메틸셀룰로오스, 히드록시프로필 메틸셀룰로오스, 2 내지 6 개의 에틸렌 글리콜 단위를 갖는 폴리(에틸렌 글리콜)메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜-코-폴리프로필렌 글리콜, 바람직하게는 2 내지 6 개의 에틸렌 글리콜 단위 및 2 내지 6 개의 폴리프로필렌 단위를 갖는 폴리에틸렌글리콜-코-폴리프로필렌 글리콜, 화학식 (I) 의 화합물:



(식 중, y 는 3 내지 10 이고, x 및 z 는 1 내지 8 이고, y+x+z 는 5 내지 18 임), 폴리에틸렌글리콜-코-폴리프로필렌 글리콜, 바람직하게는 2 내지 8 개의 에틸렌 글리콜 단위 및 2 내지 8 개의 폴리프로필렌 단위를 갖는 폴리에틸렌글리콜-코-폴리프로필렌 글리콜, 에톡실화된 이소-C₁₃H₂₇-알코올, 바람직하게는 4 내지 8 의 에톡실화 정도를 갖는 에톡실화된 이소-C₁₃H₂₇-알코올, 4 내지 50 개, 바람직하게는 4 내지 20 개의 에틸렌글리콜 단위를 갖는 폴리에틸렌 글리콜, 4 내지 30 개, 바람직하게는 4 내지 15 개의 프로필렌글리콜 단위를 갖는 폴리프로필렌 글리콜, 4 내지 50 개, 바람직하게는 4 내지 20 개의 에틸렌글리콜 단위를 갖는 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸, 디메틸, 모노에틸 및 디에틸 에테르, 4 내지 50 개, 바람직하게는 4 내지 20 개의 프로필렌글리콜 단위를 갖는 폴리프로필렌 글리콜 모노메틸, 디메틸, 모노에틸 및 디에틸 에테르, 및 또 다른 구현예에서 추가로 히드록시에틸 셀룰로오스, 바람직하게는 메틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 셀룰로오스, 히드록시에틸 메틸셀룰로오스 및 히드록시프로필 메틸셀룰로오스.

청구항 60

제 1 항 및 제 3 항 내지 제 56 항 중 어느 한 항에 있어서, LCST 화합물이 메틸 셀룰로오스, 히드록시에틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 셀룰로오스, 히드록시에틸 메틸셀룰로오스, 히드록시프로필 메틸셀룰로오스 또는 그 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 방법.

청구항 61

제 2 항 내지 제 56 항 중 어느 한 항에 있어서, 셀룰로오스가 메틸 셀룰로오스, 히드록시에틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 셀룰로오스, 히드록시에틸 메틸셀룰로오스, 히드록시프로필 메틸셀룰로오스 또는 그 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 방법.

청구항 62

제 58 항 또는 제 59 항에 있어서, 셀룰로오스(들)가 0.5 내지 2.8, 바람직하게 1.2 내지 2.5 의 치환도 (DS) 를 갖는 것인, 방법.

청구항 63

제 58 항 내지 제 60 항 중 어느 한 항에 있어서, 중량 평균 분자량이 약 1500 내지 3000000, 바람직하게 1500 내지 2600000 인 것인, 방법.

청구항 64

제 1 항 내지 제 63 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여, 단계 A) 에서 사용되는 수성 매질 중에 존재하는 LCST 화합물(들)의 양이 1 내지 20,000 ppm, 바람직하게는 3 내지 10,000 ppm, 더욱 바람직하게는 5 내지 5,000 ppm, 보다 더욱 바람직하게는 10 내지 5,000 ppm 인 것인, 방법.

청구항 65

제 1 항 내지 제 64 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여, 단계 A) 에서 사용되는 수성 매질 중에 존재하는 LCST 화합물(들)의 양이 1 내지 5,000 ppm, 바람직하게는 3 내지 1,000 ppm, 더욱 바람직하게는 5 내지 500 ppm, 보다 더욱 바람직하게는 5 내지 100 ppm 인 것인, 방법.

청구항 66

제 1 항 내지 제 65 항 중 어느 한 항에 있어서, LCST 화합물이 1,500 g/mol 이상, 바람직하게는 2,500 g/mol 이상, 더욱 바람직하게는 4,000 g/mol 이상의 분자량을 나타내는 것인, 방법.

청구항 67

제 43 항 내지 제 66 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 슬러리 중에 함유된 폴리이소부틸렌 입자를 분리하여 분리된 폴리이소부틸렌 입자를 수득하는 추가의 단계를 포함하는 것인, 방법.

청구항 68

제 43 항 내지 제 67 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 슬러리 중에 함유된 폴리이소부틸렌 입자를 분리하여 분리된 폴리이소부틸렌 입자를 수득하는 추가의 단계, 및 (단리된) 폴리이소부틸렌 입자를 바람직하게는 휘발물질의 잔여 함량이 7,000 이하, 바람직하게는 5,000 이하, 보다 더욱 바람직하게는 4,000 이하, 또 다른 구현예에서 2,000 ppm 이하, 바람직하게는 1,000 ppm 이하가 되도록 건조시키는 추가의 단계를 포함하는 것인, 방법.

청구항 69

제 1 항 내지 제 68 항 중 어느 한 항에 있어서, 추가 단계로서 폴리이소부틸렌 입자를 성형하여 재성형된 폴리이소부틸렌 입자, 예를 들면, 펠렛 또는 성형품, 예를 들면, 베일을 수득하는 단계를 포함하는 것인, 방법.

청구항 70

제 1 항 내지 제 69 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 따라 수득가능한 수성 슬러리.

청구항 71

제 67 항 또는 제 68 항에 따른 방법에 따라 수득가능한 폴리이소부틸렌 입자.

청구항 72

제 69 항에 따른 방법에 따라 수득가능한 재성형된 폴리이소부틸렌 입자.

청구항 73

I) 96.0 중량% 이상, 바람직하게 97.0 중량% 이상, 더욱 바람직하게, 98.0 중량% 이상, 보다 더욱 바람직하게 99.0 중량% 이상, 보다 더더욱 바람직하게 99.2 중량% 이상 및 또 다른 구현예에서 99.5 중량% 이상의 폴리이소부틸렌

II) 0 내지 3.0 중량%, 바람직하게 0 내지 2.5 중량%, 더욱 바람직하게 0 내지 1.0 중량% 및 더욱 바람직하게 0 내지 0.40 중량% 의 하기의 염:

- 1가 또는 다가 금속 이온, 또는 또 다른 구현예에서
- 다가 금속 이온의 스테아레이트 및 팔미테이트, 또는 또 다른 구현예에서
- 칼슘 및 아연의 스테아레이트 및 팔미테이트

III) 1 ppm 내지 5,000 ppm, 바람직하게 1 ppm 내지 2,000 ppm, 및 더욱 바람직한 구현예에서 5 내지 1,000 ppm 또는 5 내지 500 ppm 의 하나 이상의 LCST 화합물

을 포함하는 폴리이소부틸렌 조성물, 특히 폴리이소부틸렌 입자 및 재성형된 폴리이소부틸렌 입자.

청구항 74

98.5 중량% 이상, 바람직하게 98.8 중량% 이상, 더욱 바람직하게 99.0 중량% 이상, 보다 더욱 바람직하게 99.2 중량% 이상, 보다 더더욱 바람직하게 99.4 중량% 이상 및 또 다른 구현예에서 99.5 중량% 이상의 폴리이소부틸렌을 포함하고, 0.2 중량% 이하, 바람직하게 0.1 중량% 이하, 더욱 바람직하게 0.08 중량% 이하 및 보다 더욱 바람직하게 0.05 중량% 이하의 ASTM D5667 에 따라 측정된 회분 함량을 갖는 폴리이소부틸렌 조성물, 특히 (재성형된) 폴리이소부틸렌 입자.

청구항 75

제 74 항에 있어서, 1 ppm 내지 5,000 ppm, 바람직하게는 1 ppm 내지 2,000 ppm, 및 더욱 바람직한 구현예에서 5 내지 1,000 ppm 또는 5 내지 500 ppm 의 하나 이상의 LCST 화합물을 추가로 포함하는 것인, 폴리이소부틸렌 조성물.

청구항 76

I) 폴리이소부틸렌 100 중량부 (100 phr)

II) 하나 이상의 LCST 화합물 0.0001 내지 0.5, 바람직하게는 0.0001 내지 0.2, 더욱 바람직하게는 0.0005 내지 0.1, 보다 더욱 바람직하게는 0.0005 내지 0.05 phr, 및

III)

- 1가 또는 다가 금속 이온의 염, 또는 또 다른 구현예에서
- 1가 또는 다가 금속 이온의 스테아레이트 및 팔미테이트, 또는 또 다른 구현예에서
- 칼슘 스테아레이트, 칼슘 팔미테이트, 아연 스테아레이트 또는 아연 팔미테이트

0 또는 0.0001 내지 3.0, 바람직하게는 0 또는 0.0001 내지 2.0, 더욱 바람직하게는 0 또는 0.0001 내지 1.0, 보다 더욱 바람직하게는 0 또는 0.0001 내지 0.5, 보다 더더욱 바람직하게는 0 또는 0.0001 내지 0.3, 가장 바람직하게는 0 또는 0.0001 내지 0.2 phr, 및

IV) 산화방지제 0 또는 0.005 내지 0.1, 바람직하게는 0.008 내지 0.05, 더욱 바람직하게는 0.03 내지 0.07 phr, 및

V) 200℃ 이하의 표준 압력에서의 비등점을 갖는 휘발물질 0.005 내지 0.5, 바람직하게는 0.01 내지 0.3, 더욱

바람직하게는 0.05 내지 0.2 phr

을 포함하는 폴리이소부틸렌 조성물, 특히 (재성형된) 폴리이소부틸렌 입자 및 폴리이소부틸렌 생성물.

청구항 77

제 76 항에 있어서, 성분 I) 내지 V) 의 합계가 100.00501 내지 104.100000 중량부, 바람직하게는 100.01 내지 103.00 중량부, 더욱 바람직하게는 100.10 내지 101.50 중량부, 보다 더욱 바람직하게는 100.10 내지 100.80 중량부가 되고, 함께 폴리이소부틸렌 조성물의 총 중량의 99.80 내지 100.00 중량%, 바람직하게는 99.90 내지 100.00 중량%, 더욱 바람직하게는 99.95 내지 100.00 중량%, 보다 더더욱 바람직하게는 99.97 내지 100.00 중량%를 나타내는 것인, 폴리이소부틸렌 조성물.

청구항 78

폴리이소부틸렌의 점도 평균 분자량 (M_v) 이 100 내지 3,000 kg/mol 범위, 바람직하게는 250 내지 3,000 kg/mol 범위 또는, 또 다른 구현예에서 100 내지 2,000 kg/mol 범위, 바람직하게는 200 내지 2,000 kg/mol 범위, 더욱 바람직하게는 350 내지 1,800 kg/mol 범위, 보다 더욱 바람직하게는 400 내지 1500 kg/mol 범위, 보다 더더욱 바람직하게는 700 내지 1300 kg/mol 범위이거나, 또는 또 다른 구현예에서 폴리이소부틸렌의 점도 평균 분자량 (M_v) 이 2,001 내지 3,000 kg/mol 범위이거나, 또는 또 다른 구현예에서 폴리이소부틸렌의 점도 평균 분자량 (M_v) 이 3,001 내지 10,000 kg/mol 범위인, 제 71 항에 따른 폴리이소부틸렌 입자, 제 72 항에 따른 재성형된 폴리이소부틸렌 입자 및 제 73 항 내지 제 77 항 중 어느 한 항에 따른 폴리이소부틸렌 조성물.

청구항 79

겔 투과 크로마토그래피 측정에 의해 수 평균 분자량에 대한 중량 평균 분자량의 비율로서 측정시, 폴리이소부틸렌의 다분산도가 1.1 내지 6.0, 바람직하게 3.0 내지 5.5 범위인, 제 71 항에 따른 폴리이소부틸렌 입자, 제 72 항에 따른 재성형된 폴리이소부틸렌 입자 및 제 73 항 내지 제 78 항 중 어느 한 항에 따른 폴리이소부틸렌 조성물.

청구항 80

폴리이소부틸렌이 10 이상 (125°C 에서 ML 1 + 8, ASTM D 1646-07 (2012)), 바람직하게는 10 내지 80, 더욱 바람직하게는 20 내지 80, 보다 더욱 바람직하게는 25 내지 60 (125°C 에서 ML 1 + 8, ASTM D 1646-07 (2012)) 의 Mooney 점도를 갖는 것인, 제 71 항에 따른 폴리이소부틸렌 입자, 제 72 항에 따른 재성형된 폴리이소부틸렌 입자 및 제 73 항 내지 제 79 항 중 어느 한 항에 따른 폴리이소부틸렌 조성물.

청구항 81

제 72 항 및 제 78 항 내지 제 80 항 중 어느 한 항에 있어서, 펠렛 또는 성형품, 바람직하게는 베일이거나 이를 형성하는 것인, 재성형된 폴리이소부틸렌 입자.

청구항 82

제 71 항, 제 78 항 내지 제 80 항 중 어느 한 항에 따른 폴리이소부틸렌 입자, 또는 제 72 항, 제 78 항 내지 제 81 항 중 어느 한 항에 따른 재성형된 폴리이소부틸렌 입자를 성형함으로써 수득가능한 성형품, 특히 펠렛 또는 베일.

청구항 83

제 71 항 내지 제 82 항 중 어느 한 항에 따른 폴리이소부틸렌 입자, 재성형된 폴리이소부틸렌 입자 또는 폴리이소부틸렌 조성물 또는 성형품을 블렌딩하거나 배합함으로써 수득가능한 블렌드 또는 화합물.

청구항 84

밀봉제, 코팅, 접착제 및 루핑을 위한, 제 71 항 내지 제 82 항 중 어느 한 항에 따른 폴리이소부틸렌 입자, 재성형된 폴리이소부틸렌 입자 또는 폴리이소부틸렌 조성물 또는 성형품, 또는 제 83 항의 블렌드 및 화합물의 용도.

청구항 85

제 71 항 내지 제 82 항 중 어느 한 항에 따른 폴리이소부틸렌 입자, 재성형된 폴리이소부틸렌 입자 또는 폴리이소부틸렌 조성물 또는 성형품, 또는 제 83 항의 블렌드 및 화합물로 제조되거나 이를 포함하는 밀봉제, 접착제, 코팅 및 루핑.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 LCST 화합물에 의하여 수성 매질 중에서 폴리이소부틸렌 입자의 응집을 감소시키거나 방지하기 위한 방법 및 이로써 수득된 고순도 이소부틸렌, 예컨대 폴리이소부틸렌에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 상기와 동일한 것 또는 상기로부터 유도된 것을 포함하는 폴리이소부틸렌 생성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고무, 특히 이소올레핀으로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 고무는 탄소양이온 중합 공정에 의해 산업적으로 제조된다. 특히 폴리이소부틸렌이 중요하다.

[0003] 이소올레핀의 탄소양이온 중합은 기계적으로 복잡하다. 개시제 시스템은 전형적으로 두 구성 요소로 이루어진다: 개시제 및 루이스산 공-개시제 (co-initiator), 예를 들면, 대규모 상업적 공정으로 종종 사용되는 알루미늄 트리클로라이드.

[0004] 개시제의 예는 할로겐화수소, 알코올, 페놀, 카르복실산, 술폰산 및 물과 같은 양성자 공급원을 포함한다.

[0005] 개시 단계 동안, 이소올레핀은 루이스산 및 개시제와 반응하여 카베늄 이온을 생성하고, 이는 소위 전파 (propagation) 단계에서 추가로 단량체와 반응하여 새로운 카베늄 이온을 형성한다.

[0006] 단량체의 유형, 희석제 또는 용매의 유형 및 이의 극성, 중합 온도 뿐만 아니라 루이스산과 개시제의 특정 조합은 전파 화학 및 따라서 성장 중합체 쇄 내로의 단량체 혼입에 영향을 미친다.

[0007] 산업에서 희석제로서 메틸 클로라이드 중에서 부틸 고무, 폴리이소부틸렌 등을 생성하는 슬러리 중합 공정의 광범위한 사용이 일반적으로 허용되어 왔다. 전형적으로, 중합 공정은 저온에서, 일반적으로 -90°C 미만에서 수행된다. 메틸 클로라이드는 단량체 및 알루미늄 클로라이드 촉매를 용해시키지만 중합체 생성물을 용해시키지 않는다는 이유를 비롯해 다양한 이유로 사용된다. 메틸 클로라이드는 또한 각각 저온 중합 및 중합체 및 미반응 단량체로부터 효과적인 분리를 허용하는 적합한 빙점 및 비등점을 갖는다. 메틸 클로라이드 중의 슬러리 중합 공정은, 전형적으로 용액 중합에서의 최대 20 중량%의 중합체 농도와 대조적으로, 반응 혼합물 중의 40 중량% 이하의 중합체 농도가 달성될 수 있다는 다수의 추가의 잇점을 제공한다. 중합의 열이 표면 열 교환에 의해 더욱 효과적으로 제거될 수 있게 하는, 허용되는 상대적으로 낮은 점도의 중합 덩어리가 수득된다.

메틸 클로라이드 중의 슬러리 중합 공정은 고분자량 폴리이소부틸렌 및 이소부틸렌-이소프렌 부틸 고무 중합체의 제조에 사용된다.

[0008] 폴리이소부틸렌 슬러리 중합에서, 반응 혼합물은 전형적으로 폴리이소부틸렌, 희석제, 잔여 단량체 및 개시제 잔여물을 포함한다. 당해 혼합물은 회분식으로 (batchwise) 또는 산업에서 보다 통상적으로 연속적으로

[0009] · "폴리이소부틸렌 고무 크럼 (crumb)"으로 더 자주 지칭되는 폴리이소부틸렌 고무 입자를 형성하고 보존하기 위한, 예를 들면, 다가 금속 이온의 지방산 염, 특히 칼슘 스테아레이트 또는 아연 스테아레이트일 수 있는 응집방지제 (anti-agglomerant) 및

[0010] · 임의로 바람직하게는, 개시제 잔여물을 중화시키는, 전형적으로 수성 수산화나트륨 용액인 스토퍼

[0011] 를 포함하는 물과 함께 용기로 연속적으로 수송된다.

[0012] 당해 용기의 물은 전형적으로 희석제 및 미반응 단량체를 제거하고 회수하도록 가열되는 증기이다.

[0013] 이의 결과로서, 폴리이소부틸렌 입자의 슬러리를 수득한 다음, 이를 탈수시켜 폴리이소부틸렌 입자를 단리시킨다. 그 다음, 폴리이소부틸렌 고무 입자를 건조시키고, 베일링 (baling) 하고, 전달을 위해 팩킹한다.

- [0014] 응집방지제는 상기 기재된 공정 단계에서 폴리이소부틸렌 고무 입자가 현탁된 채로 유지되고 감소된 응집 경향을 나타내는 것을 보장한다.
- [0015] 응집방지제의 부재하에, 폴리이소부틸렌의 자연스럽게 높은 접착력은 공정 용수에서 분산되지 않은 고무 덩어리의 빠른 형성을 야기하고 이는 공정을 막히게 할 것이다. 입자 형성 이외에, 충분한 응집방지제는 공정의 오손 및 막힘을 야기하는, 형성된 폴리이소부틸렌 고무 입자의 자연스러운 응집 경향을 스트립핑 (stripping) 공정 동안 지연시키기 위하여 첨가되어야 한다.
- [0016] 응집방지제, 특히 칼슘 및 아연 스테아레이트는 폴리이소부틸렌 입자의 밀접한 접촉 및 접착을 제한하는 물리 기계적 장벽으로서 작용한다.
- [0017] 이들 응집방지제에 필요한 물성은 전형적으로 표준 조건하에 리터당 20 mg 미만인 매우 낮은 수용해도, 효과적인 장벽을 유지하는 충분한 기계적 안정성, 및 차후 가공되고 폴리이소부틸렌과 혼합되어 마감 및 건조를 허용하는 능력이다.
- [0018] 1가 또는 다가 금속 이온의 지방산 염, 특히 나트륨, 칼륨, 칼슘 또는 아연 스테아레이트 또는 팔미테이트의 근본적인 단점은 충분한 응집방지 효과를 달성시키는데 요구되는 고 하중이다. 이는 물리적 기계 장벽을 제공하는 인접 표면 코팅을 형성하기 위한 필요의 결과이다. 이러한 높은 수준의 응집방지제 하중에서, 혼탁도, 시각적 외관 및 생성 중합체의 높은 회분의 문제가 후속의 적용, 예컨대 밀봉제 및 접착제에서 문제가 된다.
- [0019] 유기 용액 또는 슬러리 중에서 중합 후 또는 후중합 (post-polymerization) 변형 후 수득된 다양한 기타 폴리이소부틸렌은 전형적으로 역시 동일한 문제점이 적용되는 수성 후처리의 대상이 된다.
- [0020] 따라서, 감소되거나 낮은 응집 경향을 갖는 수성 매질 중의 폴리이소부틸렌의 제조 방법이 제공될 필요가 여전히 존재한다.

발명의 내용

- [0021] 발명의 개요
- [0022] 본 발명의 하나의 측면에 따라, 그 안에 현탁된 복수의 폴리이소부틸렌 입자를 포함하는 수성 슬러리의 제조 방법으로서, 적어도 하기 단계를 포함하는 방법이 제공된다:
- [0023] A)
- [0024] i) 폴리이소부틸렌 및
- [0025] ii) 유기 회석제
- [0026] 를 포함하는 유기 매질을 0 내지 100°C, 바람직하게는 5 내지 100°C, 더욱 바람직하게는 15 내지 80°C, 보다 더욱 바람직하게는 20 내지 70°C의 클라우드 포인트 (cloud point) 를 갖는 하나 이상의 LCST 화합물을 포함하는 수성 매질과 접촉시키고
- [0027] 유기 회석제를 적어도 부분적으로 제거하여 폴리이소부틸렌 입자를 포함하는 수성 슬러리를 수득하는 단계.
- [0028] 본 발명의 또 다른 측면에서, 그 안에 현탁된 복수의 폴리이소부틸렌 입자를 포함하는 수성 슬러리의 제조 방법이 제공되며, 이 방법은 적어도 하기의 단계를 포함한다:
- [0029] A) i) 폴리이소부틸렌 및
- [0030] ii) 유기 회석제
- [0031] 를 포함하는 유기 매질을, 알킬셀룰로오스, 히드록시알킬 셀룰로오스, 히드록시알킬 알킬 셀룰로오스 및 카르복시알킬셀룰로오스, 바람직하게 알킬셀룰로오스, 히드록시알킬셀룰로오스 및 히드록시알킬 알킬 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함하는 수성 매질과 접촉시키고
- [0032] 적어도 부분적으로 유기 회석제를 제거하여 폴리이소부틸렌 입자를 포함하는 수성 슬러리를 수득하는 단계.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 본 발명은 또한 하기 기재된 바와 같은 바람직한 구현예, 범위 또는 파라미터의 서로 간의 모든 조합 또는 가장

넓게 기재된 범위 또는 파라미터를 포함한다.

- [0034] 하나의 구현예에서 폴리이소부틸렌 및 유기 희석제를 포함하는 유기 매질은 중합 반응으로부터 수득된다.
- [0035] 폴리이소부틸렌 및 유기 희석제를 포함하는 유기 매질이 중합 반응으로부터 수득되는 경우, 매질은 중합 반응의 잔여 이소부틸렌을 추가로 함유할 수 있다.
- [0036] 수성 매질은 추가로 비LCST (non-LCST) 화합물을 함유할 수 있고, 여기서 비LCST 화합물은
- [0037]
 - 이온성 또는 비이온성 계면활성제, 유화제 및 응집방지제로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 또 다른 구현예에서
- [0038]
 - 1가 또는 다가 금속 이온의 염이거나, 또는 또 다른 구현예에서
- [0039]
 - 1가 또는 다가 금속 이온의 스테아레이트 또는 팔미테이트이거나, 또는 또 다른 구현예에서
- [0040]
 - 나트륨, 칼륨, 칼슘 및 아연 스테아레이트 또는 팔미테이트이다.
- [0041] 하나의 구현예에서 수성 매질은 따라서 20,000 ppm 이하, 바람직하게는 10,000 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 8,000 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 5,000 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 2,000 ppm 이하, 더더욱 바람직할 또 다른 구현예에서, 1,000 ppm 이하의 비LCST 화합물을 포함하고, 여기서 비LCST 화합물은 상기 4 개의 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이다.
- [0042] 또 다른 구현예에서 수성 매질은 500 ppm 이하, 바람직하게는 100 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 50 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 30 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 10 ppm 이하, 더더욱 바람직할 또 다른 구현예에서 1,000 ppm 이하의 비LCST 화합물을 포함하고, 여기서 비LCST 화합물은 상기 4개의 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이다.
- [0043] 또 다른 구현예에서 수성 매질은 본질적으로 비LCST 화합물을 포함하지 않는다.
- [0044] 달리 명백하게 기재되지 않는 한, ppm 은 중량 백만분율을 의미한다.
- [0045] 하나의 구현예에서 수성 매질은 0 내지 5,000 ppm, 바람직하게는 0 내지 2,000 ppm, 더욱 바람직하게는 10 내지 1,000 ppm, 보다 더욱 바람직하게는 50 내지 800 ppm, 보다 더욱 바람직하게는 100 내지 600 ppm의 1가 또는 다가 금속 이온의 염을 포함하고, 이는 염의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이다.
- [0046] 또 다른 구현예에서 수성 매질은 0 내지 5,000 ppm, 바람직하게는 0 내지 2,000 ppm, 더욱 바람직하게는 10 내지 1,000 ppm, 보다 더욱 바람직하게는 50 내지 800 ppm, 보다 더욱 바람직하게는 100 내지 600 ppm 의 다가 금속 이온의 염을 포함하고, 이는 염의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이다.
- [0047] 또 다른 구현예에서, 존재하는 경우, 수성 매질 중에서 LCST 화합물에 대한 1가 및 다가 금속 이온의 스테아레이트, 팔미테이트 및 올레에이트의 염의 중량비는 1:2 내지 1:100, 바람직하게는 1:2 내지 1:10, 더욱 바람직하게는 1:5 내지 1:10 이다.
- [0048] 하나의 구현예에서 수성 매질은 550 ppm 이하, 바람직하게는 400 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 300 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 250 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 150 ppm 이하, 더더욱 바람직할 또 다른 구현예에서 100 ppm 이하의 금속 이온의 염을 포함하고, 이는 염의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이다.
- [0049] 또 다른 구현예에서 수성 매질은 550 ppm 이하, 바람직하게는 400 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 300 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 250 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 150 ppm 이하, 더더욱 바람직할 또 다른 구현예에서 100 ppm 이하의 다가 금속 이온의 염을 포함하고, 이는 염의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이다.
- [0050] 하나의 구현예에서, 수성 매질은 8,000 ppm 이하, 바람직하게는 5,000 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 2,000 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 1,000 ppm 이하, 또 다른 구현예에서 바람직하게는 500 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 100 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 15 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 0 또는 1 ppm 내지 10 ppm 의 비이온성 계면활성제를 포함하고, 이는 이온성 또는 비이온성 계면활성제, 유화제 및 응집방지제로 이루어진

군으로부터 선택된 비LCST 화합물이고, 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이다.

- [0051] 본원에 사용되는 바와 같은 LCST 화합물은 낮은 온도에서 액체 매질에 용해되지만, 소위 하한 임계 용액 온도 또는 LCST 온도라고 지칭되는 특정 온도 이상에서 액체 매질로부터 침전되는 화합물이다. 당해 공정은 가역적이고, 따라서 시스템은 냉각되면 다시 균질해진다. 냉각시 용액이 투명해지는 온도는 클라우드 포인트로 알려져 있다(독일 표준 규격 2006년 9월의 DIN EN 1890 참조). 당해 온도는 특정 물질 및 특정 방법을 특징으로 한다.
- [0052] 전형적으로 친수성 및 소수성 기를 포함하는 LCST 화합물의 성질에 따라, 클라우드 포인트의 측정은 2006년 9월의 DIN EN 1890에 기재된 바와 같은 상이한 조건을 필요로 할 수 있다. 당해 DIN은 원래 에틸렌 옥사이드의 축합에 의해 수득된 비이온성 계면활성제를 위하여 개발되었음에도 불구하고, 당해 방법은 광범위하게 다양한 LCST 화합물에 대해서도 클라우드 포인트의 측정을 허용한다. 그러나, 개조된 조건은 구조적으로 상이한 화합물에 대하여 더 용이하게 클라우드 포인트를 측정하는데 도움이 되는 것으로 확인됐다.
- [0053] 따라서 본원에서 사용되는 용어 LCST 화합물은 0 내지 100°C, 바람직하게는 5 내지 100°C, 더욱 바람직하게는 15 내지 80°C, 보다 더욱 바람직하게는 20 내지 80°C의 클라우드 포인트가 하기 방법 중 하나 이상에 의해 측정될 수 있는 모든 화합물을 포함한다:
- [0054] 1) 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 A
- [0055] 2) 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 C
- [0056] 3) 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 E
- [0057] 4) 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 A, 여기서 시험된 화합물의 양은 증류수 100 ml 당 1 g 에서 증류수 100 ml 당 0.05 g 으로 감소된다.
- [0058] 5) 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 A, 여기서 시험된 화합물의 양은 증류수 100 ml 당 1 g 에서 증류수 100 ml 당 0.2 g 으로 감소된다.
- [0059] 또 다른 구현예에서 상기 지시된 클라우드 포인트는 방법 1), 2) 또는 4) 중 하나 이상에 의해 측정될 수 있다.
- [0060] 바람직한 구현예에서 LCST 화합물은 클라우드 포인트가 방법 1), 3) 또는 4) 중 하나 이상에 의해 측정될 수 있는 화합물이다. 방법 4)가 가장 바람직하다.
- [0061] 그 결과, 비LCST 화합물은 클라우드 포인트를 갖지 않거나 상기 정의된 범위 밖의 클라우드 포인트를 갖는 화합물이다. 다양한 상업적으로 이용가능한 생성물을 알고 있는 당업자에게 상기 기재된 상이한 방법이 약간 상이한 클라우드 포인트를 야기할 수 있음이 명백하다. 그러나, 각각의 방법에 대한 측정은 이들의 내재된 오차 한계 내에서 일정하고 재현가능하고, 본 발명의 일반적인 원칙은 클라우드 포인트가 하나 이상의 상기 방법에 의해 상기 기재된 범위 내에서 확인되는 한, 동일한 화합물에 대하여 측정된 상이한 LCST 온도에 의하여 영향을 받지 않는다.
- [0062] 투명성을 위해, 단계 b)에서 사용된 개시제 시스템으로부터 이미 유래된 금속 이온, 특히 알루미늄과 같은 다가 금속 이온은 단계 A)에서 사용된 수성 매질 중에 존재하는 금속 이온의 계산에 포함되지 않는다는 점이 언급되어야 한다.
- [0063] 또 다른 구현예에서, 수성 매질은 70 ppm 이하, 바람직하게는 50 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 30 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 20 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 10 ppm 이하의 다가 금속 이온의 염을 포함하고, 이는 염의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이다.
- [0064] 또 다른 구현예에서, 수성 매질은 25 ppm 이하, 바람직하게는 10 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 8 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 7 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 5 ppm 이하의 다가 금속 이온의 염을 포함하고, 이는 염의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이다.
- [0065] 또 다른 구현예에서, 수성 매질은 550 ppm 이하, 바람직하게 400 ppm 이하, 더욱 바람직하게 300 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게 250 ppm 이하 및 보다 더욱 바람직하게 150 ppm 이하 및 또 다른 보다 더욱 바람직할 구현예에서 100 ppm 이하의 다가 금속 이온의 카르복실산 염을 포함하고, 이는 염의 금속 함량 및 유기 매질에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이며, 이때 카르복실산은 6 내지 30 개의 탄소 원자, 바람직

하계 8 내지 24 개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 12 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 것으로부터 선택된다. 하나의 구현예에서, 이러한 카르복실산은 모노카르복실산으로부터 선택된다. 또 다른 구현예에서 이러한 카르복실산은 스테아르산과 같은 포화 모노카르복실산으로부터 선택된다.

[0066] 하기 예는 계산이 수행되는 방식을 나타낸다.

[0067] 칼슘 스테아레이트 ($C_{36}H_{70}CaO_4$) 의 분자량은 607.04 g/mol 이다. 칼슘 금속의 원자량은 40.08 g/mol 이다.

예를 들어, 폴리이소부틸렌 10 g 을 포함하는 유기 매질로부터 슬러리를 형성하는데 충분한, 이의 금속 함량 (칼슘) 에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌에 관하여 계산된 다가 금속 이온의 염 (칼슘 스테아레이트) 550 ppm 을 포함하는 수성 매질 1 kg 을 제공하기 위하여, 수성 매질은 반드시 $(607.04/40.08) \times (10 \text{ g 의 } 550 \text{ ppm}) = \text{칼슘 스테아레이트 } 83 \text{ mg}$ 또는 폴리이소부틸렌에 관하여 0.83 중량% 또는 수성 매질에 관하여 83 ppm 을 포함하여야 한다. 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌에 대한 수성 매질의 중량비는 당해 경우 100:1 일 것이다.

[0068] 또 다른 구현예에서, 수성 매질은 70 ppm 이하, 바람직하게는 50 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 30 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 20 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 10 ppm 이하의 다가 금속 이온의 카르복실산 염을 포함하고, 이는 염의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이고, 여기서 카르복실산은 6 내지 30 개의 탄소 원자, 바람직하게는 8 내지 24 개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 12 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 카르복실산으로부터 선택된다. 하나의 구현예에서 이러한 카르복실산은 모노카르복실산 및 디카르복실산, 바람직하게는 디카르복실산으로부터 선택된다. 또 다른 구현예에서 이러한 카르복실산은 팔미트산 또는 스테아르산과 같은 포화 모노카르복실산으로부터 선택된다. 카르복실산, 바람직하게는 모노카르복실산은 포화 또는 불포화, 바람직하게는 포화일 수 있다. 불포화 모노카르복실산의 예는 올레산, 엘라이드산, 에루스산, 리놀레산, 리놀렌산, 및 엘레오스테아르산이다.

[0069] 디카르복실산의 예는 2-알케닐 치환된 숙신산, 예컨대 도데실 숙신산 및 폴리이소부테닐 숙신산이며, 이때 폴리이소부테닐 잔기는 12 내지 50 개의 탄소 원자를 갖는다.

[0070] 또 다른 구현예에서, 수성 매질은 25 ppm 이하, 바람직하게는 10 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 8 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 7 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 5 ppm 이하의 다가 금속 이온의 카르복실산 염을 포함하고, 이는 염의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이고, 여기서 카르복실산은 6 내지 30 개의 탄소 원자, 바람직하게는 8 내지 24 개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 12 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 카르복실산으로부터 선택된다. 하나의 구현예에서 이러한 카르복실산은 모노카르복실산으로부터 선택된다. 또 다른 구현예에서 이러한 카르복실산은 스테아르산과 같은 포화 모노카르복실산으로부터 선택된다.

[0071] 하나의 구현예에서 수성 매질은 다가 금속 이온의 카르복실산 염을 함유하지 않고, 여기서 카르복실산은 6 내지 30 개의 탄소 원자, 바람직하게는 8 내지 24 개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 12 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 카르복실산으로부터 선택된다. 하나의 구현예에서 이러한 카르복실산은 모노카르복실산으로부터 선택된다. 또 다른 구현예에서 이러한 카르복실산은 스테아르산과 같은 포화 모노카르복실산으로부터 선택된다.

[0072] 또 다른 구현예에서, 수성 매질은 100 ppm 이하, 바람직하게는 50 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 20 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 15 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 10 ppm 이하의 1가 금속 이온의 염을 포함하고, 이는 염의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이다.

[0073] 또 다른 구현예에서, 수성 매질은 추가로 또는 대안적으로 100 ppm 이하, 바람직하게는 50 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 30 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 20 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 10 ppm 이하, 더더욱 바람직하게는 5 ppm 이하의 1가 금속 이온의 카르복실산 염, 예를 들면, 나트륨 스테아레이트, 나트륨 팔미테이트 및 나트륨 올레에이트 및 칼륨 스테아레이트, 칼륨 팔미테이트 및 칼륨 올레에이트를 포함하고, 이는 염의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이고, 여기서 카르복실산은 6 내지 30 개의 탄소 원자, 바람직하게는 8 내지 24 개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 12 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 카르복실산으로부터 선택된다. 하나의 구현예에서 이러한 카르복실산은 모노카르복실산으로부터 선택된다. 또 다른 구현예에서 이러한 카르복실산은 스테아르산과 같은 포화 모노카르복실산으로부터 선택된다. 카르복실산의 1가 염의 예는 나트륨 스테아레이트, 팔미테이트 및

올레에이트 뿐만 아니라 칼륨 스테아레이트, 팔미테이트 및 올레에이트를 포함한다.

- [0074] 하나의 구현예에서 수성 매질은 1가 금속 이온의 카르복실산 염을 함유하지 않고, 여기서 카르복실산은 6 내지 30 개의 탄소 원자, 바람직하게는 8 내지 24 개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 12 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 카르복실산으로부터 선택된다. 하나의 구현예에서 이러한 카르복실산은 모노카르복실산으로부터 선택된다. 또 다른 구현예에서 이러한 카르복실산은 팔미트산 또는 스테아르산과 같은 포화 모노카르복실산으로부터 선택된다.
- [0075] 또 다른 구현예에서 수성 매질은 0 내지 5,000 ppm, 바람직하게는 0 내지 2,000 ppm, 더욱 바람직하게는 10 내지 1,000 ppm, 보다 더욱 바람직하게는 50 내지 800 ppm, 보다 더욱 바람직하게는 100 내지 600 ppm의 다가 금속 이온의 카르보네이트를 포함하고, 이는 카르보네이트의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이다.
- [0076] 또 다른 구현예에서, 수성 매질은 550 ppm 이하, 바람직하게는 400 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 300 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 250 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 150 ppm 이하, 더더욱 바람직한 또 다른 구현예에서 100 ppm 이하의 다가 금속 이온의 카르보네이트를 포함하고, 이는 카르보네이트의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이다.
- [0077] 또 다른 구현예에서, 수성 매질은 70 ppm 이하, 바람직하게는 50 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 30 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 20 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 10 ppm 이하의 다가 금속 이온의 카르보네이트를 포함하고, 이는 카르보네이트의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이다.
- [0078] 다가 금속 이온의 카르보네이트는 특히 마그네슘 카르보네이트 및 칼슘 카르보네이트이다.
- [0079] 용어 다가 금속 이온은 특히 2가 알칼리 토금속 이온, 예를 들면, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨, 바람직하게는 마그네슘 및 칼슘, 13 족의 3가 금속 이온, 예를 들면, 알루미늄, 3 족 내지 12 족의 다가 금속 이온, 특히 아연의 2가 금속 이온을 포함한다.
- [0080] 용어 1가 금속 이온은 특히 알칼리 금속 이온, 예를 들면, 리튬, 나트륨 및 칼륨을 포함한다.
- [0081] 또 다른 구현예에서, 수성 매질은 500 ppm 이하, 바람직하게는 200 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 100 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 50 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 20 ppm 이하의 층상 광물, 예를 들면, 활석을 포함하고, 더더욱 바람직한 또 다른 구현예에서 이를 포함하지 않고, 이는 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이다.
- [0082] 또 다른 구현예에서, 수성 매질은 500 ppm 이하, 바람직하게는 200 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 100 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 20 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 10 ppm 이하, 더더욱 바람직한 또 다른 구현예에서 5 ppm 이하의 LCST 화합물 이외의 분산제, 유화제 또는 응집방지제를 포함하고, 보다 더욱 바람직하게는 이를 포함하지 않는다. 용어 "복수"는 2 이상, 바람직하게는 20 이상, 더욱 바람직하게는 100 이상의 정수를 의미한다.
- [0083] 하나의 구현예에서 표현 "그 안에 현탁된 복수의 폴리이소부틸렌 입자를 포함하는 수성 슬러리"는 그 안에 현탁된 리터당 10 개 이상의 이산 (discrete) 입자, 바람직하게는 리터당 20 개 이상의 이산 입자, 더욱 바람직하게는 리터당 50 개 이상의 이산 입자, 보다 더욱 바람직하게는 리터당 100 개 이상의 이산 입자를 갖는 슬러리를 의미한다.
- [0084] 용어 폴리이소부틸렌 입자는 임의의 형태 및 컨시스턴시 (consistency) 을 갖는 이산 입자를 의미하고, 이는 바람직한 구현예에서 0.05 mm 내지 25 mm, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 20 mm의 입자 크기를 갖는다. 0.05 mm 내지 25 mm 의 입자 크기를 갖는 이들 폴리이소부틸렌 입자는 중합 반응에서 형성된 1 차 입자의 응집에 의해 형성된다. 이들 폴리이소부틸렌 입자는 또한 본 발명의 문맥에서 "크럼" 또는 "2차 입자"로서 지칭될 수 있다.
- [0085] 하나의 구현예에서 폴리이소부틸렌 입자의 중량 평균 입자 크기는 약 0.3 내지 약 10.0 mm, 바람직하게 약 0.6 내지 약 10.0 mm 이다.
- [0086] 폴리이소부틸렌의 실용적인 산업 제조에 있어서, 공정 장비, 예컨대 펌프 및 파이프 직경은 어느 정도 이 입자 크기를 기반으로 선택됨에 따라, 폴리이소부틸렌 입자 (크럼) 가 예측가능한 크기 분포 내에 속하는 것이 중요

하다. 그리하여, 또한 폴리이소부틸렌 입자로부터 잔여 용매 및 단량체의 추출이 특정 크기 분포 내 폴리이소부틸렌 입자에 있어서 더욱 유효하다. 매우 조대한 폴리이소부틸렌 입자는 유의미한 잔여 탄화수소를 함유할 수 있으나, 너무 미세한 폴리이소부틸렌 입자는 오염을 야기시키는 경향이 더 클 수 있다.

- [0087] 폴리이소부틸렌 입자의 입자 크기 분포는 예를 들어 표준 치수 체의 통상의 스택 (stack) 의 이용을 통해 측정될 수 있으며, 이때 체 개구는 스택의 위에서부터 아래까지 크기 면에서 줄어든다. 폴리이소부틸렌 입자는 수성 슬러리로부터 샘플화되어 상위 체에 놓이고, 이 스택이 이어서 수동으로 또는 자동 셰이커에 의해 진탕된다. 선택적으로, 폴리이소부틸렌 입자는 한번에 체를 통해 수동적으로 다뤄질 수 있다. 일단 폴리이소부틸렌 입자가 크기에 의해 분리되면서 마무리처리되면, 각 체에서의 크럼은 수집되고 칭량되어 폴리이소부틸렌 입자 크기 분포가 중량% 로서 측정된다.
- [0088] 전형적인 체 실험은 약 19.00 mm, 약 12.50 mm, 약 8.00 mm, 약 6.30mm, 약 3.35 mm 및 약 1.60 mm 의 개구를 갖는 6 개의 체를 갖는다. 전형적인 실험에서, 90 중량% 이상의 폴리이소부틸렌 입자는 약 12.50 mm 내지 약 1.6 mm (양 끝 수 포함) 의 체 위에서 수집될 것이다. 또 다른 구현예에서, 50 중량% 이상, 60 중량% 이상, 70 중량% 이상, 또는 80 중량% 이상의 폴리이소부틸렌 입자가 약 8.00 mm 내지 약 3.35 mm (양 끝 수 포함) 의 체 위에서 수집될 것이다.
- [0089] 하나의 구현예에서, 폴리이소부틸렌 입자의 입자 크기 분포는 약 19.00 mm, 약 12.50 mm, 약 8.00 mm, 약 6.30mm, 약 3.35 mm 및 약 1.60 mm 의 개구를 갖는 체 중 임의의 하나 위에서 보유되지 않는 10 중량% 미만, 바람직하게 5 중량% 미만, 더욱 바람직하게 3 중량% 미만, 보다 더욱 바람직하게 1 중량% 미만의 입자를 나타낸다.
- [0090] 또 다른 구현예에서, 폴리이소부틸렌 입자의 입자 크기 분포는 약 19.00 mm 의 개구를 갖는 체에 보유되는 5 중량% 미만, 바람직하게 3 중량% 미만, 바람직하게 1 중량% 미만 입자를 나타낸다.
- [0091] 물론, 공정에서 변수를 조작함으로써, 폴리이소부틸렌 입자 크기 분포를 더 높거나 낮은 값으로 기울이게 하는 것이 가능하다.
- [0092] 당업자에게 본 발명에 따라 형성된 폴리이소부틸렌 입자가 여전히 유기 희석제 및/또는 잔여 단량체를 함유할 수 있고, 추가로 폴리이소부틸렌 입자 내에 캡슐화된 물을 함유할 수 있다는 것이 명백할 것이다. 하나의 구현예에서 폴리이소부틸렌 입자는 90 중량% 이상, 바람직하게는 93 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 94 중량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 96 중량% 이상의 폴리이소부틸렌을 함유하고, 이는 유기 희석제, 이소부틸렌 및 폴리이소부틸렌의 합에 대하여 계산된 것이다.
- [0093] 상기 언급된 바와 같이 폴리이소부틸렌 입자는 문헌에서 크럼으로 종종 지칭된다. 전형적으로 폴리이소부틸렌 입자 또는 크럼은 균일하지 않은 모양 및/또는 기하학을 갖는다.
- [0094] 용어 수성 매질은 물을 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 95 중량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 99 중량% 이상으로 포함하는 매질을 의미한다.
- [0095] 100 중량%에 대한 잔여량은 LCST 화합물을 포함하고, 추가로 하기 군으로부터 선택된 화합물을 포함할 수 있다:
- [0096] · 상기 정의된 바와 같은 비LCST 화합물
- [0097] · 예를 들어 반응을 중화하고 공정 pH 를 조절하는 역할을 하는 무기 염기를 포함하는 상기 정의된 바와 같은 LCST 화합물도 또는 비LCST 화합물도 아닌 화합물 및 염,
- [0098] · 수성 매질 중에 용해가능한 정도의 유기 희석제
- [0099] · 생성물의 연장된 저장 수명이 목적되는 경우: 산화방지제 및/또는 안정화제.
- [0100] 이러한 무기 염기의 예는 바람직하게 나트륨, 칼륨의 알칼리 금속의 수산화물, 산화물, 탄산염 및 탄산수소염이다. 바람직한 예는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨이다.
- [0101] 다가 금속 이온의 함량이 특히 중요하지 않는 구현예에서, 추가 적합한 무기 염기는 알칼리토금속, 바람직하게 칼슘 및 마그네슘의 수산화물, 산화물, 탄산염 및 탄산수소염이다.
- [0102] 바람직한 예는 수산화칼슘, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 탄산수소칼슘, 및 탄산수소마그네슘이다.
- [0103] 공정 pH 는 20℃ 및 1013 hPa 에서 측정시 바람직하게 5 내지 10, 바람직하게 6 내지 9 및 더욱 바람직하게 7

내지 9 이다.

- [0104] 하나의 구현예에서 수성 매질은 1 내지 2,000 ppm, 바람직하게는 50 내지 1,000 ppm, 더욱 바람직하게는 80 내지 500 ppm의 산화방지제를 포함하고, 이는 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이다.
- [0105] 매우 고순도의 생성물을 수득하는 것을 목적으로 하는 경우, 수성 매질을 제조하는데 사용되는 물을 표준 과정, 예를 들면, 이온 교환, 막 여과 기술, 예를 들면, 역삼투 등으로 탈염시킨다.
- [0106] 전형적으로 경도 8.0 ° dH (German degrees of hardness) 이하, 바람직하게는 6.0° dH 이하, 더욱 바람직하게는 3.75° dH 이하, 보다 더욱 바람직하게는 3.00° dH 이하의 물의 적용이 충분하다.
- [0107] 하나의 구현예에서 물은 하나 이상의 LCST 화합물과 혼합되어, 온도에 따라 0.1 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 1 중량%의 LCST-화합물 농도를 갖는 슬러리 또는 용액인 농축물이 수득된다. 그 다음, 당해 농축물은 단계 A)가 수행되는 용기 내로 계량되고 목적하는 농도로 추가의 물로 희석된다.
- [0108] 바람직하게는 농축물은 용액이고, 0 내지 35°C, 바람직하게는 10 내지 30°C의 온도를 갖는 용기 내로 계량된다.
- [0109] 달리 언급되지 않는 한, ppm 은 중량-ppm 이다.
- [0110] 수성 매질은 추가로 산화방지제 및 안정화제를 함유할 수 있다:
- [0111] 산화방지제 및 안정화제는 2,6-디-tert.-부틸-4-메틸-페놀 (BHT) 및 펜타에리트룰-테트라키스-[3-(3,5-디-tert.-부틸-4-히드록시페닐)-프로판산 (Irganox® 1010 로도 공지), 옥타데실 3,5-디(tert)-부틸-4-히드록시히드로신나메이트 (Irganox® 1076 로도 공지), tert-부틸-4-히드록시 아니솔 (BHA), 2-(1,1-디메틸)-1,4-벤젠디올 (TBHQ), 트리스(2,4,-디-tert-부틸페닐)포스페이트 (Irgafos® 168), 디옥틸디페닐아민 (Stalite® S), p-크레솔 및 디시클로펜타디엔의 부틸화 생성물 (Wingstay) 뿐 아니라 기타 페놀계 산화방지제 및 힌더드 아민 광안정화제를 포함한다.
- [0112] 적합한 산화방지제는 일반적으로 2,4,6-트리-tert-부틸페놀, 2,4,6 트리-이소부틸페놀, 2-tert-부틸-4,6-디메틸페놀, 2,4-디부틸-6-에틸페놀, 2,4-디메틸-6-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸히드록시톨루올 (BHT), 2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-n-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-이소-부틸페놀, 2,6-디시클로펜틸-4-메틸페놀, 4-tert-부틸-2,6-디메틸페놀, 4-tert-부틸-2,6-디시클로펜틸페놀, 4-tert-부틸-2,6-디이소프로필페놀, 4,6-디-tert-부틸-2-메틸페놀, 6-tert-부틸-2,4-디메틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-3-메틸페놀, 4-히드록시메틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-페닐페놀 및 2,6-디옥타데실-4-메틸페놀, 2,2'-에틸리덴-비스[4,6-디-tert.-부틸페놀], 2,2'-에틸리덴-비스[6-tert.-부틸-4-이소부틸페놀], 2,2'-이소부틸리덴-비스[4,6-디메틸-페놀], 2,2'-메틸렌-비스[4,6-디-tert.-부틸페놀], 2,2'-메틸렌-비스[4-메틸-6-(α -메틸시클로헥실)페놀], 2,2'-메틸렌-비스[4-메틸-6-시클로헥실페놀], 2,2'-메틸렌-비스[4-메틸-6-노닐페놀], 2,2'-메틸렌-비스[6-(α , α' -디메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌-비스[6-(α -메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌-비스[6-시클로헥실-4-메틸페놀], 2,2'-메틸렌-비스[6-tert.-부틸-4-에틸페놀], 2,2'-메틸렌-비스[6-tert.-부틸-4-메틸페놀], 4,4'-부틸리덴-비스[2-tert.-부틸-5-메틸페놀], 4,4'-메틸렌-비스[2,6-디-tert.-부틸페놀], 4,4'-메틸렌-비스[6-tert.-부틸-2-메틸페놀], 4,4'-이소프로필리덴-디페놀, 4,4'-데실리덴-비스페놀, 4,4'-도데실리덴-비스페놀, 4,4'-(1-메틸옥틸리덴)비스페놀, 4,4'-시클로헥실리덴-비스(2-메틸페놀), 4,4'-시클로헥실리덴비스페놀, 및 펜타에리트룰-테트라키스-[3-(3,5-디-tert.-부틸-4-히드록시페닐)-프로판산 (또한 Irganox® 1010 로도 공지됨)] 을 포함한다.
- [0113] 하나의 구현예에서 폴리이소부틸렌의 점도 평균 분자량 (M_v) 은 100 내지 3,000 kg/mol 범위, 바람직하게는 250 내지 3,000 kg/mol 범위이다.
- [0114] 또 다른 구현예에서 폴리이소부틸렌의 점도 평균 분자량 (M_v) 은 100 내지 2,000 kg/mol 범위, 바람직하게는 200 내지 2,000 kg/mol 범위, 더욱 바람직하게는 350 내지 1,800 kg/mol 범위, 보다 더욱 바람직하게는 400 내지 1500 kg/mol 범위, 보다 더욱 바람직하게는 700 내지 1300 kg/mol 범위이다.
- [0115] 또 다른 구현예에서 폴리이소부틸렌의 점도 평균 분자량 (M_v) 은 2,001 내지 3,000 kg/mol 범위이다.
- [0116] 또 다른 구현예에서 폴리이소부틸렌의 점도 평균 분자량 (M_v) 은 3,001 내지 10,000 kg/mol 범위이다.

- [0117] 또 다른 구현예에서 폴리이소부틸렌의 수평균 분자량 (M_n) 은 약 5 - 약 1100 kg/mol 의 범위, 바람직하게 약 80 내지 약 500 kg/mol 의 범위이다.
- [0118] 하나의 구현예에서 본 발명에 따른 폴리이소부틸렌의 다분산도는 바람직하게 용매로서 테트라히드로푸란을 이용하고 분자량의 표준으로 폴리스티렌을 이용해 겔 투과 크로마토그래피 측정에 의하여 수 평균 분자량에 대한 중량 평균 분자량의 비율로서 측정된 바, 1.1 내지 6.0 범위, 바람직하게는 3.0 내지 5.5 범위이다.
- [0119] 폴리이소부틸렌은, 예를 들면, 전형적으로 10 이상 (125°C에서 ML 1 + 8, ASTM D 1646-07 (2012)), 바람직하게는 10 내지 80, 더욱 바람직하게는 20 내지 80, 보다 더욱 바람직하게는 25 내지 60 (125°C에서 ML 1 + 8, ASTM D 1646) 의 Mooney 점도를 갖는다.
- [0120] 단량체
- [0121] 하나의 구현예에서 단계 A) 에서 사용되는 유기 매질은 적어도 하기 단계를 포함하는 방법에 의해 수득된다:
- [0122] a) 유기 희석제 및 이소부틸렌을 포함하는 반응 매질을 제공하는 단계
- [0123] b) 개시제 시스템 또는 촉매의 존재하에 이소부틸렌을 반응 매질 중에서 중합시켜 폴리이소부틸렌, 유기 희석제 및 임의로 잔여 단량체를 포함하는 유기 매질을 형성하는 단계.
- [0124] 이소부틸렌은 반응 매질 중에서 0.01 중량% 내지 80 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 65 중량%, 더욱 바람직하게는 10.0 중량% 내지 65.0 중량%, 보다 더욱 바람직하게는 25.0 중량% 내지 65.0 중량% 또는, 또 다른 구현예에서 10.0 내지 20.0 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0125] 하나의 구현예에서 이소부틸렌은 단계 a) 에서 사용하기 전에, 특히 이들이 단계 d) 로부터 재사용되는 경우, 정제된다. 이소부틸렌의 정제는 적합한 분자체 또는 알루미나계 흡착제 물질을 포함하는 흡착제 컬럼을 통해 통과시킴으로써 수행될 수 있다. 중합 반응의 방해를 최소화하기 위하여, 반응에 독으로 작용하는 물 및 성분, 예를 들면, 알코올 및 기타 유기 산소화물의 전체 농도는 바람직하게는 중량 기준으로 약 100 백만분율 미만으로 감소된다.
- [0126] 유기 희석제
- [0127] 용어 유기 희석제는 반응 조건하에 액체인 유기 화학물질을 희석시키거나 용해시키는 것을 포함한다. 임의의 적합한 유기 희석제는 단량체 또는 개시제 시스템의 구성 요소와 반응하지 않거나 임의의 반응하지 않는 적절한 정도로 사용될 수 있다.
- [0128] 그러나, 당업자는 희석제와 단량체 또는 개시제 시스템의 구성 요소 또는 촉매 사이의 상호작용이 일어날 수 있음을 인식한다.
- [0129] 추가로, 용어 유기 희석제는 둘 이상의 희석제의 혼합물을 포함한다.
- [0130] 유기 희석제의 예는 히드로클로로카본(들), 예를 들면, 메틸 클로라이드, 메틸렌 클로라이드 또는 에틸 클로라이드를 포함한다.
- [0131] 유기 희석제의 추가의 예는 화학식 $C_xH_yF_z$ 로 표시되는 히드로플루오로카본을 포함하고, 여기서 x 는 1 내지 40, 대안적으로 1 내지 30, 대안적으로 1 내지 20, 대안적으로 1 내지 10, 대안적으로 1 내지 6, 대안적으로 2 내지 20, 대안적으로 3 내지 10, 대안적으로 3 내지 6, 가장 바람직하게는 1 내지 3 의 정수이고, y 및 z는 1 이상의 정수이다.
- [0132] 한 구현예에서, 히드로플루오로카본(들)은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다: 포화 히드로플루오로카본, 예컨대 플루오로메탄; 디플루오로메탄; 트리플루오로메탄; 플루오로에탄; 1,1-디플루오로에탄; 1,2-디플루오로에탄; 1,1,1-트리플루오로에탄; 1,1-,2-트리플루오로에탄; 1,1,2,2-테트라플루오로에탄; 1,1,1,2,2-펜타플루오로에탄; 1-플루오로프로판; 2-플루오로프로판; 1,1-디플루오로프로판; 1,2-디플루오로프로판; 1,3-디플루오로프로판; 2,2-디플루오로프로판; 1,1,1-트리플루오로프로판; 1,1,2-트리플루오로프로판; 1,1,3-트리플루오로프로판; 1,2,2-트리플루오로프로판; 1,2,3-트리플루오로프로판; 1,1,1,2-테트라플루오로프로판; 1,1,1,3-테트라플루오로프로판; 1,1,2,2-테트라플루오로프로판; 1,1,2,3-테트라플루오로프로판; 1,1,3,3-테트라플루오로프로판; 1,2,2,3-테트라플루오로프로판; 1,1,1,2,2-펜타플루오로프로판; 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판; 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판; 1,1,2,2,3-헥사플루오로프로판; 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로프로판; 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판; 1,1,1,2,2,3,3-헵타플루오로프로판;

로-1-부텐; 1,2,3,4,4-펜타플루오로-1-부텐; 1,2,4,4,4-펜타플루오로-1-부텐; 2,3,3,4,4-펜타플루오로-1-부텐; 2,3,4,4,4-펜타플루오로-1-부텐; 3,3,4,4,4-펜타플루오로-1-부텐; 1,1,2,3,3,4-헥사플루오로-1-부텐; 1,1,2,3,4,4-헥사플루오로-1-부텐; 1,1,2,4,4,4-헥사플루오로-1-부텐; 1,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-부텐; 1,2,3,4,4,4-헥사플루오로-1-부텐; 2,3,3,4,4,4-헥사플루오로-1-부텐; 1,1,2,3,3,4,4-헵타플루오로-1-부텐; 1,1,2,3,4,4,4-헵타플루오로-1-부텐; 1,1,3,3,4,4,4-헵타플루오로-1-부텐; 1,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로-1-부텐; 1-플루오로-2-부텐; 2-플루오로-2-부텐; 1,1-디플루오로-2-부텐; 1,2-디플루오로-2-부텐; 1,3-디플루오로-2-부텐; 1,4-디플루오로-2-부텐; 2,3-디플루오로-2-부텐; 1,1,1-트리플루오로-2-부텐; 1,1,2-트리플루오로-2-부텐; 1,1,3-트리플루오로-2-부텐; 1,1,4-트리플루오로-2-부텐; 1,2,3-트리플루오로-2-부텐; 1,2,4-트리플루오로-2-부텐; 1,1,1,2-테트라플루오로-2-부텐; 1,1,1,3-테트라플루오로-2-부텐; 1,1,1,4-테트라플루오로-2-부텐; 1,1,2,3-테트라플루오로-2-부텐; 1,1,2,4-테트라플루오로-2-부텐; 1,2,3,4-테트라플루오로-2-부텐; 1,1,1,2,3-펜타플루오로-2-부텐; 1,1,1,2,4-펜타플루오로-2-부텐; 1,1,1,3,4-펜타플루오로-2-부텐; 1,1,1,4,4-펜타플루오로-2-부텐; 1,1,2,3,4-펜타플루오로-2-부텐; 1,1,2,4,4-펜타플루오로-2-부텐; 1,1,1,2,3,4-헥사플루오로-2-부텐; 1,1,1,2,4,4-헥사플루오로-2-부텐; 1,1,1,3,4,4-헥사플루오로-2-부텐; 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐; 1,1,2,3,4,4-헥사플루오로-2-부텐; 1,1,1,2,3,4,4-헵타플루오로-2-부텐; 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐; 및 그 혼합물.

[0135] 유기 희석제의 추가 예에는 히드로클로로플루오로카본이 포함된다.

[0136] 유기 희석제의 추가 예에는 하기가 포함된다: 히드로카본, 바람직하게 추가 바람직한 구현예에서 하기로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 알칸: 프로판, 이소부탄, 펜탄, 메틸시클로펜탄, 이소헥산, 2-메틸펜탄, 3-메틸펜탄, 2-메틸부탄, 2,2-디메틸부탄, 2,3-디메틸부탄, 2-메틸헥산, 3-메틸헥산, 3-에틸펜탄, 2,2-디메틸펜탄, 2,3-디메틸펜탄, 2,4-디메틸펜탄, 3,3-디메틸펜탄, 2-메틸헵탄, 3-에틸헥산, 2,5-디메틸헥산, 2,2,4,-트리메틸펜탄, 옥탄, 헵탄, 부탄, 에탄, 메탄, 노난, 데칸, 도데칸, 운데칸, 헥산, 메틸 시클로헥산, 시클로프로판, 시클로부탄, 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 1,1-디메틸시클로펜탄, 시스-1,2-디메틸시클로펜탄, 트랜스-1,2-디메틸시클로펜탄, 트랜스-1,3-디메틸-시클로펜탄, 에틸시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산.

[0137] 히드로카본 희석제의 추가 예에는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 오르토-자일렌, 파라-자일렌 및 메타-자일렌이 포함된다.

[0138] 적합한 유기 희석제는 추가로 히드로클로로카본, 히드로플루오로카본, 히드로클로로플루오로카본 및 히드로카본의 군으로부터 선택된 둘 이상의 화합물의 혼합물을 포함한다. 특이적인 조합은 히드로클로로카본과 히드로플루오로카본의 혼합물, 예를 들면, 메틸 클로라이드와 1,1,1,2-테트라플루오로에탄의 혼합물, 특히 메틸 클로라이드 40 내지 60 체적% 과 1,1,1,2-테트라플루오로에탄 40 내지 60 체적%의 혼합물을 포함하고, 여기서 상기 언급된 2 종의 희석제는 합하여 총 희석제의 90 내지 100 체적%, 바람직하게는 95 내지 100 체적% 이 되고, 100 체적% 에 대한 잠재적인 잔여량은 기타 할로젠화 히드로카본을 포함함; 또는 메틸 클로라이드와 하나 이상의 알칸의 혼합물 또는 알칸의 혼합물, 예를 들면, 1013 hPa 의 압력에서 -5℃ 내지 100℃ 또는 또 다른 구현예에서 35℃ 내지 85℃ 의 비등점을 갖는 알칸 90 중량% 이상, 바람직하게는 95 중량% 를 포함하는 혼합물을 포함한다. 또 다른 구현예에서 99.9 중량% 이상, 바람직하게는 100 중량%의 알칸은 1013 hPa 의 압력에서 100℃ 이하, 바람직하게는 35 내지 100℃ 범위, 더욱 바람직하게는 90℃ 이하, 보다 더욱 바람직하게는 35 내지 90℃ 범위의 비등점을 갖는다.

[0139] 단계 b)에서 의도된 중합의 성질에 따라 유기 희석제는 슬러리 중합 또는 용액 중합을 허용하도록 선택된다.

[0140] 개시제 시스템

[0141] 단계 b) 에서 반응 매질 중의 이소부틸렌은 개시제 시스템의 존재하에 중합되어 폴리이소부틸렌, 유기 희석제 및 임의로 잔여 이소부틸렌을 포함하는 매질이 형성된다.

[0142] 특히 양이온 중합에 의해 수득되는 폴리이소부틸렌을 위한 개시제 시스템은 전형적으로 하나 이상의 루이스산 및 개시제를 포함한다.

[0143] 루이스산

[0144] 적합한 루이스산은 화학식 MX₃ 으로 표시되는 화합물을 포함하고, 여기서 M 은 13 족 원소이고, X 는 할로젠이다. 이러한 화합물의 예는 알루미늄 트리클로라이드, 알루미늄 트리브로마이드, 붕소 트리플루오라이드, 붕

소 트리클로라이드, 붕소 트리브로마이드, 갈륨 트리클로라이드 및 인듐 트리플루오라이드를 포함하고, 여기서 알루미늄 트리클로라이드가 바람직하다.

[0145] 추가의 적합한 루이스산은 화학식 $MR_{(m)}X_{(3-m)}$ 으로 표시되는 화합물을 포함하고, 여기서 M 은 13 족 원소이고, X 는 할로젠이고, R 은 C₁-C₁₂ 알킬, C₆-C₁₀ 아릴, C₇-C₁₄ 아릴알킬 및 C₇-C₁₄ 알킬아릴 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 히드로카본 라디칼이고; m 은 1 또는 2이다. X 는 또한 아지드, 이소시아네이트, 티오시아네이트, 이소티오시아네이트 또는 시아니드일 수 있다.

[0146] 이러한 화합물의 예는 메틸 알루미늄 디브로마이드, 메틸 알루미늄 디클로라이드, 에틸 알루미늄 디브로마이드, 에틸 알루미늄 디클로라이드, 부틸 알루미늄 디브로마이드, 부틸 알루미늄 디클로라이드, 디메틸 알루미늄 브로마이드, 디메틸 알루미늄 클로라이드, 디에틸 알루미늄 브로마이드, 디에틸 알루미늄 클로라이드, 디부틸 알루미늄 브로마이드, 디부틸 알루미늄 클로라이드, 메틸 알루미늄 세스퀴브로마이드, 메틸 알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸 알루미늄 세스퀴브로마이드, 에틸 알루미늄 세스퀴클로라이드 및 이의 임의의 혼합물을 포함한다.

디에틸 알루미늄 클로라이드 (Et₂AlCl 또는 DEAC), 에틸 알루미늄 세스퀴클로라이드 (Et_{1.5}AlCl_{1.5} 또는 EASC), 에틸 알루미늄 디클로라이드 (EtAlCl₂ 또는 EADC), 디에틸 알루미늄 브로마이드 (Et₂AlBr 또는 DEAB), 에틸 알루미늄 세스퀴브로마이드 (Et_{1.5}AlBr_{1.5} 또는 EASB) 및 에틸 알루미늄 디브로마이드 (EtAlBr₂ 또는 EADB) 및 임의의 이의 혼합물이 바람직하다.

[0147] 추가의 적합한 루이스산은 화학식 $M(RO)_nR'_mX_{(3-(m+n))}$ 으로 표시되는 화합물을 포함하고; 여기서 M 은 13 족 금속이고; RO 는 1가 히드로카복시 라디칼이고, C₁-C₃₀ 알콕시, C₇-C₃₀ 아릴옥시, C₇-C₃₀ 아릴알콕시, C₇-C₃₀ 알킬아릴옥시로 이루어진 군으로부터 선택되고; R' 은 상기 정의된 바와 같은 C₁-C₁₂ 알킬, C₆-C₁₀ 아릴, C₇-C₁₄ 아릴알킬 및 C₇-C₁₄ 알킬아릴 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 히드로카본 라디칼이고; n 은 0 내지 3의 수이고, m 은 0 내지 3의 수이고, n 과 m 의 합은 3 이하이고;

[0148] X 는 플루오르, 염소, 브롬, 및 요오드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 할로젠, 바람직하게는 염소이다. X 는 또한 아지드, 이소시아네이트, 티오시아네이트, 이소티오시아네이트 또는 시아니드일 수 있다.

[0149] 본 발명을 위하여, 당업자는 용어 알콕시 및 아릴옥시가 각각 알콕사이드 및 페녹사이드의 구조적 등가물이라는 것을 인식할 것이다. 용어 "아릴알콕시"는 지방족 및 방향족 구조 둘 다를 포함하는 라디칼로서, 라디칼이 알콕시 위치에 존재하는 라디칼을 의미한다. 용어 "알킬아릴"은 지방족 및 방향족 구조 둘 다를 포함하는 라디칼로서, 라디칼이 아릴옥시 위치에 존재하는 라디칼을 의미한다.

[0150] 이들 루이스산의 비제한적인 예는 메톡시알루미늄 디클로라이드, 에톡시알루미늄 디클로라이드, 2,6-디-tert-부틸페녹시알루미늄 디클로라이드, 메톡시 메틸알루미늄 클로라이드, 2,6-디-tert-부틸페녹시 메틸알루미늄 클로라이드, 이소프로폭시갈륨 디클로라이드 및 페녹시 메틸인듐 플루오라이드를 포함한다.

[0151] 추가의 적합한 루이스산은 화학식 $M(RC=O)_nR'_mX_{(3-(m+n))}$ 으로 표시되는 화합물을 포함하고, 여기서 M 은 13 족 금속이고; RC=O는 C₁-C₃₀ 알킬아실옥시, C₇-C₃₀ 아릴아실옥시, C₇-C₃₀ 아릴알킬아실옥시, C₇-C₃₀ 알킬아릴아실옥시 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 히드로카르바실 라디칼이고; R' 은 상기 정의된 바와 같은 C₁-C₁₂ 알킬, C₆-C₁₀ 아릴, C₇-C₁₄ 아릴알킬 및 C₇-C₁₄ 알킬아릴 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 히드로카본 라디칼이고; n 은 0 내지 3의 수이고, m 은 0 내지 3의 수이고, n 과 m 의 합은 3 이하이고; X 는 플루오르, 염소, 브롬, 및 요오드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 할로젠, 바람직하게는 염소이다. X 는 또한 아지드, 이소시아네이트, 티오시아네이트, 이소티오시아네이트 또는 시아니드일 수 있다.

[0152] 용어 "아릴알킬아실옥시"는 지방족 및 방향족 구조 둘 다를 포함하는 라디칼로서, 라디칼이 알킬아실옥시 위치에 존재하는 라디칼을 의미한다. 용어 "알킬아릴아실옥시"는 지방족 및 방향족 구조 둘 다를 포함하는 라디칼로서, 라디칼이 아릴아실옥시 위치에 존재하는 라디칼을 의미한다. 이들 루이스산의 비제한적인 예는 아세트옥시알루미늄 디클로라이드, 벤조일옥시알루미늄 디브로마이드, 벤조일옥시갈륨 디플루오라이드, 메틸 아세트옥시알루미늄 클로라이드, 및 이소프로필옥시인듐 트리클로라이드를 포함한다.

[0153] 추가의 적합한 루이스산은 티타늄, 지르코늄, 주석, 바나듐, 비소, 안티모니, 및 비스무트를 포함하여 원소 주

기울표의 4 족, 5 족, 14 족 및 15 족 금속계 화합물을 포함한다.

[0154] 당업자는, 그러나, 일부 원소가 본 발명의 실시예에 적합하다는 것을 인식할 것이다. 4 족, 5 족 및 14 족 루이스산은 화학식 MX_n 를 갖고; 여기서 M 은 4 족, 5 족, 또는 14 족 금속이고; X 는 플루오르, 염소, 브롬, 및 요오드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 할로겐, 바람직하게는 염소이다. X 는 또한 아지드, 이소시아네이트, 티오시아네이트, 이소티오시아네이트 또는 시아니드일 수 있다. 비제한적인 예는 티타늄 테트라클로라이드, 티타늄 테트라브로마이드, 바나듐 테트라클로라이드, 주석 테트라클로라이드 및 지르코늄 테트라클로라이드를 포함한다. 4 족, 5 족, 또는 14 족 루이스산은 또한 할로겐의 하나 이상의 유형을 함유할 수 있다. 비제한적인 예는 티타늄 브로마이드 트리클로라이드, 티타늄 디브로마이드 디클로라이드, 바나듐 브로마이드 트리클로라이드, 및 주석 클로라이드 트리플루오라이드를 포함한다.

[0155] 본 발명에서 유용한 4, 5 및 14 족 루이스산은 또한 화학식 $MR_nX_{(4-n)}$ 을 가질 수 있고; 여기서, M 은 4, 5, 또는 14 족 금속이고; R 은 C_1-C_{12} 알킬, C_6-C_{10} 아릴, C_7-C_{14} 아릴알킬 및 C_7-C_{14} 알킬아릴 라디칼로부터 선택된 1가 히드로카본 라디칼이고; n 은 0 내지 4의 정수이고; X 는 플루오르, 염소, 브롬, 및 요오드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 할로겐, 바람직하게는 염소이다. X 는 또한 아지드, 이소시아네이트, 티오시아네이트, 이소티오시아네이트 또는 시아니드일 수 있다.

[0156] 용어 "아릴알킬"은 지방족 및 방향족 구조 둘 다를 포함하는 라디칼로서, 라디칼이 알킬 위치에 존재하는 라디칼을 의미한다.

[0157] 용어 "알킬아릴"은 지방족 및 방향족 구조 둘 다를 포함하는 라디칼로서, 라디칼이 아릴 위치에 존재하는 라디칼을 의미한다.

[0158] 이들 루이스산의 비제한적인 예는 벤질티타늄 트리클로라이드, 디벤질티타늄 디클로라이드, 벤질지르코늄 트리클로라이드, 디벤질지르코늄 디브로마이드, 메틸티타늄 트리클로라이드, 디메틸티타늄 디플루오라이드, 디메틸 주석 디클로라이드 및 페닐바나듐 트리클로라이드를 포함한다.

[0159] 본 발명에서 유용한 4, 5 및 14 족 루이스산은 또한 화학식 $M(RO)_nR'_mX_{4-(m+n)}$ 를 가질 수 있고; 여기서 M 은 4, 5, 또는 14 족 금속이고, RO 는 C_1-C_{30} 알콕시, C_7-C_{30} 아릴옥시, C_7-C_{30} 아릴알콕시, C_7-C_{30} 알킬아릴옥시 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 히드로카르복시 라디칼이고; R' 은 로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 히드로카본 라디칼이고, R 은 상기 정의된 바와 같은 C_1-C_{12} 알킬, C_6-C_{10} 아릴, C_7-C_{14} 아릴알킬 및 C_7-C_{14} 알킬아릴 라디칼로부터 선택된 1가 히드로카본 라디칼이고; n 은 0 내지 4의 정수이고, M 은 0 내지 4의 정수이고, n 과 m의 합은 4 이하이고; X 는 플루오르, 염소, 브롬, 및 요오드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 할로겐, 바람직하게는 염소이다. X 는 또한 아지드, 이소시아네이트, 티오시아네이트, 이소티오시아네이트 또는 시아니드일 수 있다.

[0160] 본 발명을 위하여, 당업자는 용어 알콕시 및 아릴옥시가 각각 알콕사이드 및 페녹사이드의 구조적 등가물임을 인식할 것이다. 용어 "아릴알콕시"는 지방족 및 방향족 구조 둘 다를 포함하는 라디칼로서, 라디칼이 알콕시 위치에 있는 라디칼을 의미한다.

[0161] 용어 "알킬아릴"은 지방족 및 방향족 구조 둘 다를 포함하는 라디칼로서, 라디칼이 아릴옥시 위치에 있는 라디칼을 의미한다. 이들 루이스산의 비제한적인 예는 메톡시티타늄 트리클로라이드, n-부톡시티타늄 트리클로라이드, 디(이소프로폭시)티타늄 디클로라이드, 페녹시티타늄 트리브로마이드, 페닐메톡시지르코늄 트리플루오라이드, 메틸 메톡시티타늄 디클로라이드, 메틸 메톡시주석 디클로라이드 및 벤질 이소프로폭시바나듐 디클로라이드를 포함한다.

[0162] 본 발명에서 유용한 4, 5 및 14 족 루이스산은 또한 화학식 $M(RC=O)_nR'_mX_{4-(m+n)}$ 을 가질 수 있고; 여기서, M 은 4, 5, 또는 14 족 금속이고; RC=O 는 C_1-C_{30} 알킬아실옥시, C_7-C_{30} 아릴아실옥시, C_7-C_{30} 아릴알킬아실옥시, C_7-C_{30} 알킬아릴아실옥시 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 히드로카르바실 라디칼이고; R' 은 상기 정의된 바와 같은 C_1-C_{12} 알킬, C_6-C_{10} 아릴, C_7-C_{14} 아릴알킬 및 C_7-C_{14} 알킬아릴 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 히드로카본 라디칼이고; n 은 0 내지 4의 정수이고, m 은 0 내지 4의 정수이고, n 과 m의 합은 4 이하이고; X 는 플루오르, 염소, 브롬, 및 요오드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 할로겐, 바람직하게는 염소이다. X 는 또한 아지드, 이소시아네이트, 티오시아네이트, 이소티오시아네이트 또는 시아니드일

수 있다.

- [0163] 용어 "아릴알킬아실옥시"는 지방족 및 방향족 구조 둘 다를 포함하는 라디칼로서, 라디칼이 알킬아실옥시 위치에 있는 라디칼을 의미한다.
- [0164] 용어 "알킬아릴아실옥시"는 지방족 및 방향족 구조 둘 다를 포함하는 라디칼로서, 라디칼이 아릴아실옥시 위치에 있는 라디칼을 의미한다. 이들 루이스산의 비제한적인 예는 아세트옥시티타늄 트리클로라이드, 벤조일지르코늄 트리브로마이드, 벤조일옥시티타늄 트리플루오라이드, 이소프로필옥시주석 트리클로라이드, 메틸 아세트옥시티타늄 디클로라이드 및 벤질 벤조일옥시바나듐 클로라이드를 포함한다.
- [0165] 본 발명에서 유용한 5 족 루이스산은 또한 화학식 MOX_3 을 가질 수 있고; 여기서, M 은 5 족 금속이고, X 는 플루오르, 염소, 브롬, 및 요오드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 할로젠, 바람직하게는 염소이다. 비제한적인 예는 바나듐 옥시트리클로라이드이다. 15 족 루이스산은 화학식 MX_y 를 갖고, 여기서, M 은 15 족 금속이고, X 는 플루오르, 염소, 브롬, 및 요오드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 할로젠, 바람직하게는 염소이고, y 는 3, 4 또는 5이다. X 는 또한 아지드, 이소시아네이트, 티오시아네이트, 이소티오시아네이트 또는 시아니드일 수 있다. 비제한적인 예는 안티모니 헥사클로라이드, 안티모니 헥사플루오라이드, 및 비소 펜타플루오라이드를 포함한다. 15 족 루이스산은 또한 1 종 이상의 할로젠을 함유할 수 있다. 비제한적인 예는 안티모니 클로라이드 펜타플루오라이드, 비소 트리플루오라이드, 비스무트 트리클로라이드 및 비소 플루오라이드 테트라클로라이드를 포함한다.
- [0166] 본 발명에서 유용한 15 족 루이스산은 또한 화학식 MR_nX_{y-n} 을 가질 수 있고; 여기서, M 은 15 족 금속이고; R은 C_1-C_{12} 알킬, C_6-C_{10} 아릴, C_7-C_{14} 아릴알킬 및 C_7-C_{14} 알킬아릴 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 히드로카본 라디칼이고; n은 0 내지 4의 정수이고; n은 y보다 작으며 y는 3, 4 또는 5이고; X 는 플루오르, 염소, 브롬, 및 요오드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 할로젠, 바람직하게는 염소이다. X 는 또한 아지드, 이소시아네이트, 티오시아네이트, 이소티오시아네이트 또는 시아니드일 수 있다. 용어 "아릴알킬"은 지방족 및 방향족 구조 둘 다를 포함하는 라디칼로서, 라디칼이 알킬 위치에 있는 라디칼을 의미한다. 용어 "알킬아릴"은 지방족 및 방향족 구조 둘 다를 포함하는 라디칼로서, 라디칼이 아릴 위치에 있는 라디칼을 의미한다. 이들 루이스산의 비제한적인 예는 테트라페닐안티모니 클로라이드 및 트리페닐안티모니 디클로라이드를 포함한다.
- [0167] 본 발명에서 유용한 15 족 루이스산은 또한 화학식 $M(RO)_nR'_mX_{y-(m+n)}$ 를 가질 수 있고; 여기서, M 은 15 족 금속이고, RO 는 C_1-C_{30} 알콕시, C_7-C_{30} 아릴옥시, C_7-C_{30} 아릴알콕시, C_7-C_{30} 알킬아릴옥시 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 히드로카르복시 라디칼이고; R' 은 상기 정의된 바와 같이 C_1-C_{12} 알킬, C_6-C_{10} 아릴, C_7-C_{14} 아릴알킬 및 C_7-C_{14} 알킬아릴 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 히드로카본 라디칼이고; n 은 0 내지 4의 정수이고, m 은 0 내지 4의 정수이고, y 는 3, 4 또는 5 이고, n 과 m의 합은 y보다 작고; X 는 플루오르, 염소, 브롬, 및 요오드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 할로젠, 바람직하게는 염소이다. X 는 또한 아지드, 이소시아네이트, 티오시아네이트, 이소티오시아네이트 또는 시아니드일 수 있다. 본 발명을 위하여, 당업자는 용어 알콕시 및 아릴옥시가 각각 알콕사이드 및 페녹사이드의 구조적 등가물임을 인식할 것이다. 용어 "아릴알콕시"는 지방족 및 방향족 구조 둘 다를 포함하는 라디칼로서, 라디칼이 알콕시 위치에 있는 라디칼을 의미한다. 용어 "알킬아릴"은 지방족 및 방향족 구조 둘 다를 포함하는 라디칼로서, 라디칼이 아릴옥시 위치에 있는 라디칼을 의미한다. 이들 루이스산의 비제한적인 예는 테트라클로로메톡시안티모니, 디메톡시트리클로로안티모니, 디클로로메톡시아르신, 클로로디메톡시아르신, 및 디플루오로메톡시아르신을 포함한다. 본 발명에서 유용한 15 족 루이스산은 또한 화학식 $M(RC=O)_nR'_mX_{y-(m+n)}$ 을 갖을 수 있고; 여기서, M 은 15 족 금속이고; RC=O 은 C_1-C_{30} 알킬아실옥시, C_7-C_{30} 아릴아실옥시, C_7-C_{30} 아릴알킬아실옥시, C_7-C_{30} 알킬아릴아실옥시 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 히드로카르바실옥시 라디칼이고; R' 은 상기 정의된 바와 같이 C_1-C_{12} 알킬, C_6-C_{10} 아릴, C_7-C_{14} 아릴알킬 및 C_7-C_{14} 알킬아릴 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 1가 히드로카본 라디칼이고; n 은 0 내지 4의 정수이고, m 은 0 내지 4의 정수이고, y 는 3, 4 또는 5 이고, n 과 m의 합은 y 보다 작고; X 는 플루오르, 염소, 브롬, 및 요오드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 할로젠, 바람직하게는 염소이다. X 는 또한 아지드, 이소시아네이트, 티오시아네이트, 이소티오시아네이트 또는 시아니드일 수 있다. 용어 "아릴알킬아실옥시"는 지방족 및 방향족 구조 둘 다를 포함하는 라디칼로서, 라디칼이 알킬아실옥시 위치에 있는 라디칼을 의미한다. 용어 "알킬아릴아실옥시"는 지방족 및

방향족 구조 둘 다를 포함하는 라디칼로서, 라디칼이 아릴아실옥시 위치에 있는 라디칼을 의미한다. 이들 루이스산의 비제한적인 예는 아세테이트테트라클로로안티모니, (벤조에이트) 테트라클로로안티모니, 및 비스무트 아세테이트 클로라이드를 포함한다.

- [0168] 메틸알루미늄옥산(MAO) 과 같은 루이스산 및 $B(C_6F_5)_3$ 과 같은 특정하게 약한 배향성을 갖도록 설계된 루이스산이 또한 본 발명의 내용에 적합한 루이스산이다.
- [0169] 약한 배향성 루이스산은 본원에 참조로서 인용되는 제 WO 2004/067577A 호의 [117] 내지 [129] 섹션에 빠짐없이 기재된다.
- [0170] 개시제
- [0171] 본 발명에서 유용한 개시제는 단량체와 반응하여 전과 중합체 쇄를 형성함으로써 착물을 수득하는, 선택된 루이스산과 착물화될 수 있는 개시제이다.
- [0172] 바람직한 구현예에서 개시제는 물, 할로겐화수소, 카르복실산, 카르복실산 할라이드, 술폰산, 술폰산 할라이드, 알코올, 예를 들어 1급, 2급 및 3급 알코올, 페놀, 3급 알킬 할라이드, 3급 아르알킬 할라이드, 3급 알킬 에스테르, 3급 아르알킬 에스테르, 3급 알킬 에테르, 3급 아르알킬 에테르, 알킬 할라이드, 아릴 할라이드, 알킬아릴 할라이드 및 아릴알킬산 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함한다.
- [0173] 바람직한 할로겐화수소 개시제는 염화수소, 브롬화수소 및 요오드화수소를 포함한다. 특히 바람직한 할로겐화수소는 염화수소이다.
- [0174] 바람직한 카르복실산은 지방족 및 방향족 카르복실산 둘 다를 포함한다. 본 발명에서 유용한 카르복실산의 예는 아세트산, 프로판산, 부탄산; 신남산, 벤조산, 1-클로로아세트산, 디클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 트리플루오로아세트산, p-클로로벤조산, 및 p-플루오로벤조산을 포함한다. 특히 바람직한 카르복실산은 트리클로로아세트산, 트리플루오로아세트산, 및 p-플루오로벤조산을 포함한다.
- [0175] 본 발명에서 유용한 카르복실산 할라이드는 산의 OH 가 할라이드로 대체된 카르복실산의 구조와 유사하다. 할라이드는 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 또는 요오다이드일 수 있고, 클로라이드가 바람직하다.
- [0176] 본 발명에서 유용한 카르복실산 할라이드는 아세틸 클로라이드, 아세틸 브로마이드, 신나밀 클로라이드, 벤조일 클로라이드, 벤조일 브로마이드, 트리클로로아세틸 클로라이드, 트리플루오로아세틸클로라이드, 트리플루오로아세틸 클로라이드 및 p-플루오로벤조일클로라이드를 포함한다. 특히 바람직한 산 할라이드는 아세틸 클로라이드, 아세틸 브로마이드, 트리클로로아세틸 클로라이드, 트리플루오로아세틸 클로라이드 및 p-플루오로벤조일 클로라이드를 포함한다.
- [0177] 본 발명에서 개시제로서 유용한 술폰산은 지방족 및 방향족 술폰산 둘 다를 포함한다. 바람직한 술폰산의 예는 메탄술폰산, 트리플루오로메탄술폰산, 트리클로로메탄술폰산 및 p-톨루엔술폰산을 포함한다.
- [0178] 본 발명에서 유용한 술폰산 할라이드는 모체 산 (parent acid) 의 OH 가 할라이드로 대체된 술폰산의 구조와 유사하다. 할라이드는 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드 또는 요오다이드일 수 있고, 클로라이드가 바람직하다. 모체 술폰산으로부터의 술폰산 할라이드의 제조는 선행 기술로 알려져 있고, 당업자는 이들 과정에 익숙하여야 한다. 본 발명에서 유용한 바람직한 술폰산 할라이드는 메탄술폰닐 클로라이드, 메탄술폰닐 브로마이드, 트리클로로메탄술폰닐 클로라이드, 트리플루오로메탄술폰닐 클로라이드 및 p-톨루엔술폰닐 클로라이드를 포함한다.
- [0179] 본 발명에서 유용한 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 2-프로판올, 2-메틸프로판-2-올, 시클로헥산올, 및 벤질 알코올을 포함한다.
- [0180] 본 발명에서 유용한 페놀은 페놀; 2-메틸페놀; 2,6-디메틸페놀; p-클로로페놀; p-플루오로페놀; 2,3,4,5,6-펜타플루오로페놀; 및 2-히드록시나프탈렌을 포함한다.
- [0181] 개시제 시스템은 상기 언급된 것들 이외에 추가로 활성에 영향을 미치거나 활성을 개선시키는 산소 또는 질소 함유 화합물을 추가로 포함할 수 있다.
- [0182] 이러한 화합물은 에테르, 아민, N-헤테로방향족 화합물, 케톤, 알데히드, 술폰 및 술폰사이드 뿐만 아니라 카르복실산 에스테르 및 아마이드를 포함한다.

- [0183] 에테르는 메틸 에틸 에테르, 디에틸 에테르, 디-n-프로필 에테르, tert-부틸-메틸 에테르, 디-n-부틸 에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산, 아니솔 또는 페넨톨을 포함한다.
- [0184] 아민은 n-펜틸 아민, N,N-디에틸 메틸아민, N,N-디메틸 프로필아민, N-메틸 부틸아민, N,N-디메틸 부틸아민, N-에틸 부틸아민, 헥실아민, N-메틸 헥실아민, N-부틸 프로필아민, 헵틸 아민, 2-아미노 헵탄, 3-아미노 헵탄, N,N-디프로필 에틸 아민, N,N-디메틸 헥실아민, 옥틸아민, 아닐린, 벤질아민, N-메틸 아닐린, 페넨틸아민, N-에틸 아닐린, 2,6-디에틸 아닐린, 암페타민, N-프로필 아닐린, 펜테르민, N-부틸 아닐린, N,N-디에틸 아닐린, 2,6-디에틸 아닐린, 디페닐아민, 피페리딘, N-메틸 피페리딘 및 트리페닐아민을 포함한다.
- [0185] N-헤테로방향족 화합물은 피리딘, 2-,3- 또는 4-메틸 피리딘, 디메틸 피리딘, 에틸렌 피리딘 및 3-메틸-2-페닐 피리딘을 포함한다.
- [0186] 케톤은 아세톤, 부탄온, 펜탄온, 헥산온, 시클로헥산온, 2,4-헥산디온, 아세틸아세톤 및 아세토닐 아세톤을 포함한다.
- [0187] 알데히드는 포름알데히드, 아세트산 알데히드, 프로피온산 알데히드, n-부틸 알데히드, 이소-부틸 알데히드 및 2-에틸헥실 알데히드를 포함한다.
- [0188] 술폰 및 술폭시드는 디메틸 술폭시드, 디에틸 술폭시드 및 술폰란을 포함한다.
- [0189] 카르복실산 에스테르는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 비닐 아세테이트, 프로필 아세테이트, 알릴 아세테이트, 벤질 아세테이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 디메틸 말레에이트, 디에틸 말레에이트, 디프로필 말레에이트, 메틸 벤조에이트, 에틸 벤조에이트, 프로필 벤조에이트, 부틸 벤조에이트, 알릴 벤조에이트, 부틸리덴 벤조에이트, 벤질 벤조에이트, 페닐에틸 벤조에이트, 디메틸 프탈레이트, 디에틸 프탈레이트, 디프로필 프탈레이트, 디부틸 프탈레이트, 디펜틸 프탈레이트, 디헥실 프탈레이트, 디헵틸 프탈레이트 및 디옥틸 프탈레이트를 포함한다.
- [0190] 카르복실산 아미드는 N,N-디메틸 포름아미드, N,N-디메틸 아세트아미드, N,N-디에틸 포름아미드 및 N,N-디에틸 아세트아미드를 포함한다.
- [0191] 바람직한 3급 알킬 및 아르알킬 개시제는 하기 화학식으로 표시되는 3급 화합물을 포함한다: 여기서, X 는 할로젠, 슈도할로젠, 에테르, 또는 에스테르, 또는 이의 혼합물, 바람직하게는 할로젠, 바람직하게는 클로라이드이고, R₁, R₂ 및 R₃ 은 독립적으로 임의의 선형, 환형 또는 분지형 쇠 알킬, 아릴 또는 아릴알킬이고, 바람직하게는 1 내지 15 개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 8 개의 탄소 원자를 포함한다. n 은 개시제 사이트의 수이고, 1 이하, 바람직하게는 1 내지 30 의 수이고, 더욱 바람직하게는 n 은 1 내지 6 의 수이다. 아릴알킬은 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 본 발명 및 임의의 이의 청구항을 위하여, 아릴알킬은 방향족 및 지방족 구조 둘 다를 포함하는 화합물을 의미하는 것으로 정의된다. 개시제의 바람직한 예는 2-클로로-2,4,4-트리메틸펜탄; 2-브로모-2,4,4-트리메틸펜탄; 2-클로로-2-메틸프로판; 2-브로모-2-메틸프로판; 2-클로로-2,4,4,6,6-펜타메틸헵탄; 2-브로모-2,4,4,6,6-펜타메틸헵탄; 1-클로로-1-메틸에틸벤젠; 1-클로로아다만탄; 1-클로로에틸벤젠; 1,4-비스(1-클로로-1-메틸에틸)벤젠; 5-tert-부틸-1,3-비스(1-클로로-1-메틸에틸)벤젠; 2-아세트옥시-2,4,4-트리메틸펜탄; 2-벤조일옥시-2,4,4-트리메틸펜탄; 2-아세트옥시-2-메틸프로판; 2-벤조일옥시-2-메틸프로판; 2-아세트옥시-2,4,4,6,6-펜타메틸헵탄; 2-벤조일-2,4,4,6,6-펜타메틸헵탄; 1-아세트옥시-1-메틸에틸벤젠; 1-아세톡시아다만탄; 1-벤조일옥시에틸벤젠; 1,4-비스(1-아세트옥시-1-메틸에틸)벤젠; 5-tert-부틸-1,3-비스(1-아세트옥시-1-메틸에틸)벤젠; 2-메톡시-2,4,4-트리메틸펜탄; 2-이소프로폭시-2,4,4-트리메틸펜탄; 2-메톡시-2-메틸프로판; 2-벤질옥시-2-메틸프로판; 2-메톡시-2,4,4,6,6-펜타메틸헵탄; 2-이소프로폭시-2,4,4,6,6-펜타메틸헵탄; 1-메톡시-1-메틸에틸벤젠; 1-메톡시아다만탄; 1-메톡시에틸벤젠; 1,4-비스(1-메톡시-1-메틸에틸)벤젠; 5-tert-부틸-1,3-비스(1-메톡시-1-메틸에틸)벤젠 및 1,3,5-트리스(1-클로로-1-메틸에틸)벤젠을 포함한다. 기타 적합한 개시제는 미국 특허 제4,946,899호에서 찾을 수 있다. 본 발명 및 이의 청구항을 위하여, 슈도할로젠은 아지드, 이소시아네이트, 티오시아네이트, 이소티오시아네이트 또는 시아니드인 임의의 화합물로 정의된다.
- [0192] 또 다른 바람직한 개시제는 중합체 할라이드이고, R₁, R₂ 또는 R₃ 중 하나는 올레핀 중합체이고, 잔여 R 기는 상기와 같이 정의된다. 바람직한 올레핀 중합체는 폴리이소부틸렌, 폴리프로필렌, 및 폴리비닐클로라이드를 포함한다. 중합체 개시제는 쇠 말단 또는 중합체 끝단을 따라 또는 그 사이에 위치한 할로젠화 3급 탄소를

가질 수 있다. 올레핀 중합체가 중합체 골격에 매달리거나 그 사이에 있는 3급 탄소에서 다중 할로겐 원자를 갖는 경우, 생성물은 올레핀 중합체에서 할로겐 원자의 수 및 교체에 따라, 분지된 빗형 (comb like) 구조 및/또는 측쇄를 갖는 중합체를 함유할 수 있다. 이와 같이, 쇠 말단 3급 중합체 할라이드 개시제의 사용은 블록 폴리이소부틸렌을 함유할 수 있는 생성물의 제조 방법을 제공한다.

- [0193] 특히 바람직한 개시제는 물, 염화수소, 2-클로로-2,4,4-트리메틸펜탄, 2-클로로-2-메틸프로판, 1-클로로-1-메틸에틸벤젠, 및 메탄올을 포함하여 이소부틸렌 폴리이소부틸렌의 양이온 중합에 유용한 임의의 것일 수 있다.
- [0194] 본 발명에서 유용한 개시제 시스템은 상기 정의된 바와 같은 반응성 양이온 및 약한 배향성의 음이온 ("WCA": weakly-coordinating anion) 을 포함하는 조성물을 추가로 포함할 수 있다.
- [0195] 개시제에 대한 루이스산의 바람직한 몰비는 일반적으로 1:5 내지 100:1, 바람직하게는 5:1 내지 100:1, 더욱 바람직하게는 8:1 내지 20:1이다.
- [0196] 루이스산 및 개시제를 포함하는 개시제 시스템은 바람직하게는, 사용되는 단량체의 중량을 기준으로 하여, 반응 혼합물 중에 0.002 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량%의 양으로 존재한다.
- [0197] 특히 알루미늄 트리클로라이드가 사용되는 또 다른 구현예에서, 루이스산에 대해 사용된 단량체, 특히 알루미늄 트리클로라이드의 중량비는 500 내지 20000, 바람직하게는 1500 내지 10000 범위이다.
- [0198] 하나의 구현예에서 개시제 시스템을 위한 하나 이상의 조절제가 사용된다. 조절제는 활성을 제어하거나 성질, 특히 목적하는 공중합체의 분자량을 조절하는데 도움이 되고, 예를 들면, 제US 2,580,490호 및 제US 2,856,394호를 참조한다.
- [0199] 적합한 조절제는 에틸렌, 일치환 또는 이치환된 C₃-C₂₀ 모노알켄을 포함하고, 여기서 치환은 올레핀 이중 결합에 결합된 알킬 기를 나타내는 것을 의미한다. 바람직한 조절제는 일치환된 C₃-C₂₀ 모노알켄(또한 1차 올레핀으로도 지칭됨)이고, 더욱 바람직한 조절제는 (C₃-C₂₀)-1-알켄, 예를 들면, 1-부텐이다. 상기 언급된 조절제 에틸렌, 일치환 또는 이치환 C₃-C₂₀ 모노알켄은 전형적으로 단계 a)에서 사용된 단량체에 대해 계산시, 0.01 내지 20 중량%의 양, 바람직하게는 0.2 내지 15 중량%의 양, 더욱 바람직하게는 1 내지 15 중량%의 양으로 적용된다.
- [0200] 중합은 통상 에틸렌계 불포화 시스템이고, 임의로는 하나 이상의 1차 및/또는 2차 올레핀 탄소 원자에 덧붙여 하나 이상의 3차 올레핀 탄소 원자를 포함하는적어도 하나의 사슬 길이 조절제의 존재 하에서 임의로 행해질 수 있다. 통상적으로, 이러한 사슬 길이 조절제는 6 내지 30 개, 특히 6 내지 20 개, 특별히 6 내지 16 개의 탄소 원자를 갖는 모노- 또는 폴리에틸렌계 불포화 히드로카본이고; 그의 구조는 개방-쇄 또는 고리형일 수 있다. 전형적인 이러한 사슬 길이 조절제의 대표예는 디이소부텐, 트리아이소부텐, 테트라이소부텐 및 1-메틸시클로헥센이다. 바람직한 구현예에서, 디이소부틸렌이 사슬 길이 조절제로서 이용된다. 디이소부틸렌 (이소옥텐) 은 통상 2,4,4-트리메틸-1-펜텐 및 2,4,4-트리메틸-2-펜텐의 이성질체 혼합물을 의미하는 것으로 여겨지고; 개별적으로 이용된 2,4,4-트리메틸-1-펜텐 및 2,4,4-트리메틸-2-펜텐 이성질체도 또한 물론 마찬가지로 사슬 길이 조절제로서 작용한다. 본 발명에 따라 이용된 사슬 길이 조절제의 양을 통해, 간단한 방식으로 수득된 이소부텐 단독중합체의 분자량을 조절하는 것이 가능하다: 사슬 길이 조절제의 양이 더 많으면, 일반적으로 분자량이 더 적을 것이다. 사슬 길이 조절제는 통상 초기 단계 또는 후기 단계에서 중합체 사슬로의 혼입으로 인해 그에 따라 그 부위에서 사슬 종료화를 이끌어 분자량을 제어한다.
- [0201] 추가 구현예에서, 2-메틸-2-부텐이 사슬 길이 조절제로서 이용된다.
- [0202] 사슬 길이 조절제는 통상 단계 a) 에서 이용되는 단량체에 대해 계산시 0.001 내지 3 중량% 의 양으로 적용되고, 바람직하게는 0.01 내지 2 중량%, 더욱 바람직하게 0.01 내지 1.5 중량% 의 양으로 적용된다.
- [0203] 또 다른 구현예에서 이소프렌 (2-메틸-1,3-부타디엔) 이 사슬 조절제로서 0.001 내지 0.35, 바람직하게 0.01 내지 0.2 중량% 의 양으로 이용된다. 또 다른 바람직한 적합한 제어제는 디이소부틸렌을 포함한다. 본원에서 이용되는 바, 용어 디이소부틸렌은 2,4,4-트리메틸펜텐 즉 2,4,4-트리메틸-1-펜텐 또는 2,4,4-트리메틸-2-펜텐 또는 그의 임의 혼합물, 특히 시판되고 있는 2,4,4-트리메틸-1-펜텐 및 2,4,4-트리메틸-2-펜텐의 약 3:1 비율로의 혼합물이다. 디이소부틸렌은 에틸렌, 일- 또는 이치환된 C₃-C₂₀ 모노알켄에 대안적으로 또는 추가로 적용될 수 있다. 디이소부틸렌은 전형적으로 단계 a) 에서 이용된 단량체에 대해 계산시 0.001 내지

3 중량% 의 양으로, 바람직하게 0.01 내지 2 중량% 및 더욱 바람직하게 0.01 내지 1.5 중량% 의 양으로 적용된다.

- [0204] 더 낮은 전환이 당해 방법에서 바람직한 경우, 첨가제를 반응을 '유독화' 하는데 이용하는 것이 가능하다. 이는 중합의 단량체 전환에서 환원을 야기한다. 이러한 독의 예에는 선형 알켄, 예컨대 선형 C₃-C₂₀ 모노알켄이다. 사슬 이동제, 예컨대 디이소부틸렌 및 독, 예컨대 선형 알켄의 개별 첨가를 조절함으로써, 분자량 및 반응 전환을 실질적으로 독립적으로 조절할 수 있다.
- [0205] 물론, 개시제의 더 많은 또는 적은 양이 본 발명의 범위에 여전히 속하는 것으로 이해된다.
- [0206] 특히 바람직한 개시제 시스템에서, 루이스산은 바람직하게는 희석제 중에서 디에틸 알루미늄 클로라이드 및 에틸 알루미늄 디클로라이드를 동몰량으로 혼합함으로써 발생된 에틸 알루미늄 세스퀴클로라이드이다. 희석제는 바람직하게는 중합 반응을 수행하는데 사용되는 것과 동일한 것이다.
- [0207] 알킬 알루미늄 할라이드가 사용되는 경우, 물 및/또는 알코올, 바람직하게는 물이 양성자 공급원으로서 사용된다. 하나의 구현예에서 물의 양은 알킬 알루미늄 할라이드의 알루미늄 몰당 물 0.40 내지 4.0 몰 범위, 바람직하게는 알킬 알루미늄 할라이드의 알루미늄 몰당 물 0.5 내지 2.5 몰 범위, 가장 바람직하게는 알루미늄 알킬 할라이드 몰당 물 1 내지 2 몰이다.
- [0208] 알루미늄 할라이드, 특히 알루미늄 트리클로라이드가 사용되는 경우, 물 및/또는 알코올, 바람직하게는 물이 양성자 공급원으로서 사용된다.
- [0209] 하나의 구현예에서 물의 양은 알루미늄 할라이드의 알루미늄당 물 0.05 내지 2.0 몰 범위, 바람직하게는 알루미늄 할라이드의 알루미늄 당 물 0.1 내지 1.2 몰 범위이다.
- [0210] 중합 조건
- [0211] 하나의 구현예에서, 사용되는 유기 희석제 및 이소부틸렌은 실질적으로 물을 함유하지 않는다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 실질적으로 물을 함유하지 않는 것은 반응 매질의 총 중량을 기준으로 하여, 50 ppm 미만, 바람직하게는 30 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 20 ppm 미만, 보다 더욱 바람직하게는 10 ppm 미만, 보다 더욱 바람직하게는 5 ppm 미만으로 정의된다.
- [0212] 당업자는 개시제 시스템이, 예를 들면, 개시제의 역할을 목적으로 첨가된 것이 아닌 추가의 물의 양에 의해 영향을 받지 않는 것을 보장하도록, 유기 희석제 및 이소부틸렌 중의 물 함량은 낮을 필요가 있음을 인식한다.
- [0213] 단계 a) 및/또는 b) 는 연속적으로 또는 회분식 공정으로 수행될 수 있고, 연속 공정이 바람직하다.
- [0214] 본 발명의 구현예에서 단계 b) 에 따른 중합은 중합 반응기를 사용하여 수행된다. 적합한 반응기는 당업자에게 알려진 것들이고 플로우-쓰루 (flow-through) 중합 반응기, 플러그 플로우 반응기, 교반 탱크 반응기, 무빙 벨트 또는 드럼 반응기, 제트 또는 노즐 반응기, 관형 반응기, 및 자동냉장 보일링-풀 (boiling-pool) 반응기를 포함한다. 특히 적합한 예는 제 WO 2011/000922 A 호 및 제 WO 2012/089823 A 호에 기재된다.
- [0215] 하나의 구현예에서, 단계 b) 에 따른 중합은 수행되고, 여기서 개시제 시스템, 이소부틸렌 및 유기 희석제가 단일상으로 존재한다. 바람직하게는, 중합은 연속 중합 공정으로 수행되고, 여기서 개시제 시스템, 단량체(들) 및 유기 희석제가 단일상으로서 존재한다.
- [0216] 유기 희석제의 선택에 따라, 단계 b) 에 따른 중합은 슬러리 중합 또는 용액 중합으로 수행된다.
- [0217] 슬러리 중합에서, 이소부틸렌, 개시제 시스템은 모두 전형적으로 희석제 또는 희석제 혼합물에 용해되고, 즉, 단일상을 구성하고, 폴리이소부틸렌이 형성되면 유기 희석제로부터 침전된다. 바람직하게는, 중합체의 Tg 역제가 거의 없거나 없는 것 및/또는 유기 희석제 질량 흡입이 거의 없거나 없는 것에 의해, 감소된 중합체 "팽창" 또는 중합체 "팽창" 없음이 나타난다.
- [0218] 용액 중합에서, 단량체, 개시제 시스템 및 중합체는 모두 전형적으로 희석제 또는 희석제 혼합물에 용해되고, 즉, 중합 동안 형성된 폴리이소부틸렌과 같이 단일상을 구성한다.
- [0219] 상기 기재된 유기 희석제 중의 목적하는 중합체의 용해도 뿐만 아니라 반응 조건하에 이의 팽창 행동은 당업자에게 잘 알려져 있다.

- [0220] 용액 대 슬러리 중합의 장점 및 단점은 문헌에서 빠짐없이 논의되고 당업자에게 또한 알려져 있다.
- [0221] 하나의 구현예에서 단계 b) 는 -110 °C 내지 20 °C 범위, 바람직하게는 -100 °C 내지 -50 °C 범위, 보다 더욱 바람직하게는 -100 °C 내지 -70 °C 범위의 온도에서 수행된다.
- [0222] 바람직한 구현예에서, 중합 온도는 유기 희석제의 빙점 위 20°C 이내에 속하고, 바람직하게는 유기 희석제의 빙점 위 10°C 이내에 속한다.
- [0223] 단계 b)에서 반응 압력은 전형적으로 100 내지 100,000 hPa, 바람직하게는 200 내지 20,000 hPa, 더욱 바람직하게는 500 내지 5,000 hPa이다.
- [0224] 단계 b) 에 따른 중합은 전형적으로 단계 b)에서 슬러리의 고체 함량이 바람직하게는 1 내지 45 중량%, 더욱 바람직하게는 3 내지 40 중량%, 보다 더욱 바람직하게는 15 내지 40 중량% 범위인 방식으로 수행된다.
- [0225] 본원에서 사용되는 바와 같은 용어 "고체 함량" 또는 "고체 수준" 은 단계 b)에 따라 수득된 폴리이소부틸렌, 유기 희석제 및 임의로 잔여 단량체를 포함하는 매질 중에 존재하는, 단계 b) 에 따라 수득된, 즉, 중합에서 수득된 폴리이소부틸렌의 중량%를 의미한다.
- [0226] 하나의 구현예에서 단계 b)의 반응 시간은 2 분 내지 2 시간, 바람직하게는 10 분 내지 1 시간, 더욱 바람직하게는 20 내지 45 분이다.
- [0227] 공정은 회분식으로 또는 연속적으로 수행될 수 있다. 연속 반응이 수행되는 경우, 상기 정해진 반응 시간은 평균 체류 시간을 나타낸다.
- [0228] 하나의 구현예에서 반응은 퀘칭제 (quenching agent), 예를 들면, 물, 메탄올 또는 에탄올 중의 1 중량% 수산화나트륨 용액에 의해 중단된다.
- [0229] 또 다른 구현예에서 반응은 수성 매질 단계 A)에서 수성 매질과 접촉에 의하여 퀘칭되고, 이는 하나의 구현예에서, 20°C 및 1013 hPa 에서 측정된 바, 5 내지 10, 바람직하게는 6 내지 9, 더욱 바람직하게는 7 내지 9 의 pH 값을 가질 수 있다.
- [0230] 바람직한 경우, pH 조절은 바람직하게는 다가 금속 이온을 함유하지 않는 산 또는 알칼리 화합물의 첨가에 의하여 수행될 수 있다. 더 높은 pH 값의 pH 조절은, 예를 들면, 나트륨 또는 칼륨 수산화물의 첨가에 의해 수행된다.
- [0231] 특히 용액 중합에 있어서, 전환은 전형적으로 초기 사용된 단량체의 5 중량% 내지 25 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 20 중량% 의 단량체 소비 후, 중단된다.
- [0232] 단량체 전환은 중합 동안 온라인 점도측정 또는 분광 모니터링에 의해 추적될 수 있다.
- [0233] 단계 A) 에서 유기 매질, 예를 들면, 단계 b) 에 따라 수득된 것을, 0 내지 100°C, 바람직하게는 5 내지 100°C, 더욱 바람직하게는 15 내지 80°C, 보다 더욱 바람직하게는 20 내지 70°C 의 클라우드 포인트를 갖는 하나 이상의 LCST 화합물을 포함하는 수성 매질과 접촉시키고, 적어도 부분적으로 유기 희석제를 제거하여, 복수의 폴리이소부틸렌 입자를 포함하는 수성 슬러리를 수득한다.
- [0234] 접촉은 이의 목적에 적합한 임의의 용기에서 수행될 수 있다. 산업에서 이러한 접촉은 전형적으로 플래시 드럼 또는 액상 및 기상의 분리용으로 알려진 임의의 기타 용기에서 수행된다.
- [0235] 단계 A) 동안 유기 희석제는 적어도 부분적으로 제거되어 폴리이소부틸렌 입자를 포함하는 수성 슬러리가 수득된다.
- [0236] 유기 희석제의 제거는 또한 다른 유형의 증류를 사용할 수 있고, 따라서 후속적으로 또는 공동으로 잔여 단량체 및 유기 희석제를 바람직한 정도로 제거한다. 상이한 비등점의 액체를 분리하는 증류 공정은 당해 분야에 잘 알려져 있고, 예를 들면, 본원에 참조로서 인용되는 문헌 [*Encyclopedia of Chemical Technology*, Kirk Othmer, 4th Edition, pp. 8-311]에 기재된다. 일반적으로, 유기 희석제는 중합 반응의 단계 a)로 따로 또는 공동으로 재사용될 수 있다.
- [0237] 단계 A) 및 하나의 구현예에서 압력은 증기 스트리퍼 (stripper) 또는 플래시 드럼은 유기 희석제 및 적절한 경우, 단계 b) 에서 사용된 이소부틸렌에 따라 좌우되지만, 전형적으로 100 hPa 내지 5,000 hPa 범위이다.
- [0238] 단계 A)에서 온도는 적어도 부분적으로 유기 희석제를 제거하는데 충분하지만 여전히 잔여 이소부틸렌이 존재하

는 정도로 선택된다.

- [0239] 하나의 구현예에서 온도는 10 내지 100℃, 바람직하게는 50 내지 100℃, 더욱 바람직하게는 60 내지 95℃, 보다 더욱 바람직하게는 75 내지 95℃ 이다.
- [0240] 유기 매질의 하나 이상의 LCST 화합물을 포함하는 수성 매질과의 접촉 후, 매질은 안정화 유기 희석제의 제거로 인하여 불안정해지고, 특히 유기 매질이 폴리이소부틸렌 유리 전이 온도 이하의 온도를 갖는 일부 경우, 전형적으로 폴리이소부틸렌의 유리 전이 온도 이상으로 빠르게 가열되고, 이로써 수성 슬러리 중에 현탁된 폴리이소부틸렌 입자를 형성한다.
- [0241] 슬러리 중합이 적용되는 경우, 형성시 폴리이소부틸렌은 유기 희석제로부터 침전해 1차 입자의 미세 현탁물을 형성한다. 한 구현예에서, 80 % 이상의 1차 입자는 약 0.1 내지 약 800 μm, 바람직하게 약 0.25 내지 약 500 μm 의 크기를 갖는다.
- [0242] 하나 이상의 LCST 화합물을 포함하는 수성 매질과의 접촉시, 폴리이소부틸렌입자의 수성 슬러리가 형성된다. 슬러리 중합 동안 수득된 1차 입자는 응집되어 그 밖에 기재된 바와 같은 (더 큰, 2차) 폴리이소부틸렌 입자를 형성한다. 하나의 바람직한 구현예에서, 이러한 형성 및 희석제 제거는 0.1 초 내지 30 초의 기간 내, 바람직하게 0.5 내지 10 초 내 행해진다.
- [0243] 하나의 구현예에서, 유기 희석제의 제거는 수성 슬러리가 생성 수성 슬러리의 폴리이소부틸렌 입자에 함유된 폴리이소부틸렌에 대해 계산시 10 중량% 미만, 바람직하게 7 중량% 미만, 보다 더욱 바람직하게 5 중량% 미만, 보다 더더욱 바람직하게 3 중량% 미만, 훨씬 보다 더더욱 바람직하게 1 중량% 미만의 유기 희석제를 포함하도록 0.1 초 내지 30 초, 바람직하게 0.5 내지 10 초의 시간 내 행해진다.
- [0244] 당업자에게는 중합 온도에서 유기 희석제의 비등점까지 가열, 유기 희석제의 증발의 가열, 및 원하는 최종 슬러리 온도로의 가열을 보충하기 위해 예를 들어 유기 매질 리터 당 수성 매질 및 유기 매질의 혼합물로 도입될 에너지 양이 유기 매질에 존재하는 폴리이소부틸렌의 수준, 용매 유형, 출발 온도뿐 아니라 첨가 속도에 따라 좌우된다는 점이 자명하다.
- [0245] 하나의 구현예에서, 단계 A) 에서 포화 증기 또는 초가열된 증기와 같은 증기를 도입하는 것이 바람직하다.
- [0246] 또 다른 바람직한 구현예에서, 반응 혼합물의 이러한 증가는 0.1 초 내지 30 초의 상술된 기간 내, 바람직하게 0.5 내지 10 초 내 일어난다.
- [0247] 유기 매질의 수성 매질과의 접촉은 적합한 장치에서 역류 또는 병류로 일어난다. 바람직하게 접촉은 혼합 회로, 혼합 펌프, 젯트 혼합 수단, 동축 혼합 노즐, Y-믹서, T-믹서 및 보르텍스 충돌 제트 혼합 구조에서 일어난다.
- [0248] 출원인의 관찰에 따라 이론과 결부되는 것을 원하지 않고, 추가의 결과는 통상적인 응집방지제, 예를 들면, 갈슘 스테아레이트에 있어서 초기에 관찰된 바와 같은 적어도 LCST 화합물, 하나 이상의 LCST 화합물을 포함하는 수성 매질이 LCST 화합물로부터 고갈되고, 따라서 최종 수성 슬러리 중에서 적어도 일부분, 실험 부분에서 기재된 관찰에 따라, LCST 화합물의 심지어는 상당한 부분이 폴리이소부틸렌 입자의 부분을 형성하고, 아마도 폴리이소부틸렌 입자의 표면에 결합하여 매우 큰 응집방지 효과를 야기하는 것이다.
- [0249] 적합한 LCST 화합물은, 예를 들면, 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:
- [0250] 폴리(N-이소프로필아크릴아미드), 폴리(N-이소프로필아크릴아미드-코-N, N-디메틸아크릴아미드), 폴리(N-이소프로필아크릴아미드)-알트-2-히드록시에틸메타크릴레이트, 폴리(N-비닐카프로락탐), 폴리(N, N-디에틸아크릴아미드), 폴리[2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트], 폴리(2-옥사졸린)글리콜리소부틸렌, 폴리(3-에틸-N-비닐-2-피롤리돈), 히드록실부틸 키토산, 폴리옥시에틸렌(20) 소르비탄 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌(20) 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌(20) 소르비탄 모노올레에이트, 메틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 셀룰로오스, 히드록시에틸 메틸셀룰로오스, 히드록시프로필 메틸셀룰로오스; 2 내지 6 개의 에틸렌 글리콜 단위를 갖는 폴리(에틸렌 글리콜) 메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜-코-폴리프로필렌 글리콜, 바람직하게는 2 내지 6개의 에틸렌 글리콜 단위 및 2 내지 6개의 폴리프로필렌 단위를 갖는 폴리에틸렌글리콜-코-폴리프로필렌 글리콜; 화학식 (I)의 화합물,
- [0251] (I) HO-[-CH₂-CH₂-O]_x-[-CH(CH₃)-CH₂-O]_y-[-CH₂-CH₂-O]_z-H

- [0252] 여기서, y 는 3 내지 10 이고, x 및 z 는 1 내지 8 이고, $y+x+z$ 는 5 내지 18 이고;
- [0253] 폴리에틸렌글리콜-코-폴리프로필렌 글리콜, 바람직하게는 2 내지 8 개의 에틸렌 글리콜 단위 및 2 내지 8 개의 폴리프로필렌 단위를 갖는 폴리에틸렌글리콜-코-폴리프로필렌 글리콜; 에톡실화된 이소- $C_{13}H_{27}$ -알코올, 바람직하게는 에톡실화 정도가 4 내지 8인 에톡실화된 이소- $C_{13}H_{27}$ -알코올; 4 내지 50 개, 바람직하게는 4 내지 20개의 에틸렌글리콜 단위를 갖는 폴리에틸렌 글리콜; 4 내지 30 개, 바람직하게는 4 내지 15 개의 프로필렌글리콜 단위를 갖는 폴리프로필렌 글리콜; 4 내지 50 개, 바람직하게는 4 내지 20개의 에틸렌글리콜 단위를 갖는 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸, 디메틸, 모노에틸 및 디에틸 에테르; 4 내지 50 개, 바람직하게는 4 내지 20개의 프로필렌글리콜 단위를 갖는 폴리프로필렌 글리콜 모노메틸, 디메틸, 모노에틸 및 디에틸 에테르; 또 다른 구현예에서 상기 언급된 LCST 화합물은 추가로 히드록시에틸셀룰로오스를 포함하고, 메틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 셀룰로오스, 히드록시에틸 메틸셀룰로오스 및 히드록시프로필 메틸셀룰로오스가 바람직하다. 하나의 구현예에서, 하나 이상의 LCST 화합물은 알킬 셀룰로오스, 히드록시알킬 셀룰로오스 및 히드록시알킬 알킬 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0254] 또 다른 구현예에서 적어도 하나의 LCST 화합물은, 히드록실기 -OH 중 적어도 하나가 관능화되어 하기 기들 중 하나를 형성하는 셀룰로오스이다:
- [0255] OR^c , 여기서 R^c 는 하기이다: 메틸, 2-히드록시에틸, 2-메톡시에틸, 2-메톡시프로필, 2-히드록시프로필, $-(CH_2-CH_2O)_nH$, $-(CH_2-CH_2O)_nCH_3$, $-(CH_2-CH(CH_3)O)_nH$, $-(CH_2-CH(CH_3)O)_nCH_3$ (n 은 1 내지 20, 바람직하게 3 내지 20 의 정수임).
- [0256] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 그 안에 현탁된 복수의 폴리이소부틸렌 입자를 포함하는 수성 슬러리의 제조 방법이 제공되고, 이 방법은 하기의 단계를 적어도 포함한다:
- [0257] A)
- [0258] i) 폴리이소부틸렌 및
- [0259] ii) 유기 희석제
- [0260] 를 포함하는 유기 매질을,
- [0261] 알킬셀룰로오스, 히드록시알킬셀룰로오스, 히드록시알킬 알킬 셀룰로오스, 카르복시알킬셀룰로오스 또는 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 수성 매질과 접촉시키고;
- [0262] 적어도 부분적으로 유기 희석제를 제거하여 폴리이소부틸렌 입자를 포함하는 수성 슬러리를 수득하는 단계.
- [0263] 하나의 구현예에서, 셀룰로오스 화합물에서, 셀룰로오스의 히드록실 관능기 -OH 중 적어도 하나가 관능화되어 하기의 기들 중 하나를 형성하고:
- [0264] OR^c , 여기서 R^c 는 하기이다: 메틸, 2-히드록시에틸, 2-메톡시에틸, 2-메톡시프로필, 2-히드록시프로필, $-(CH_2-CH_2O)_nH$, $-(CH_2-CH_2O)_nCH_3$, $-(CH_2-CH(CH_3)O)_nH$, $-(CH_2-CH(CH_3)O)_nCH_3$ (n 은 1 내지 20, 바람직하게 3 내지 20, 더욱 바람직하게 4 내지 20 임)
- [0265] 적어도 부분적으로 유기 희석제를 제거하여 폴리이소부틸렌 입자를 포함하는 수성 슬러리를 수득한다.
- [0266] 알킬 셀룰로오스는 셀룰로오스의 알킬 에테르, 예컨대 C_1-C_4 , 특히 C_1-C_2 알킬 에테르이다. 알킬 셀룰로오스의 예는 메틸 셀룰로오스 및 에틸 셀룰로오스이다. 하나의 구현예에서, 이들 알킬 셀룰로오스는 1.2 내지 2.0 의 치환도를 갖는다.
- [0267] 히드록시 알킬 셀룰로오스는 알킬기에서 추가적인 히드록실 관능기를 하나 이상 보유하는 알킬 셀룰로오스, 예컨대 히드록시에틸 셀룰로오스 또는 히드록시프로필 셀룰로오스이다.
- [0268] 히드록실알킬 셀룰로오스에서, 히드록실기는 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜기에 의해 추가 치환될 수 있다. 전형적으로, 에틸렌 또는 프로필렌 글리콜 단위의 히드록실기 당 치환 몰 (MS) 은 1 내지 20 이다. 히드록시알킬 셀룰로오스의 예는 상기 언급된 히드록시에틸 셀룰로오스 또는 히드록시프로필 셀룰로오스 등과 근접한다.

- [0269] 히드록시 알킬 알킬 셀룰로오스는 알킬기가 그 알킬기에서 적어도 하나의 추가적인 히드록실 관능기를 부분적으로 보유하는 알킬 셀룰로오스이다. 그 예에는 히드록시프로필 메틸 셀룰로오스 및 히드록시에틸 메틸 셀룰로오스가 포함된다. 여기에, 히드록실기 당 에틸렌 또는 프로필렌 글리콜 단위의 치환 물 (MS) 는 1 내지 20 이다.
- [0270] 카르복시알킬셀룰로오스는 알킬기에서 하나 이상의 추가적인 카르복시 (COOH) 관능기를 보유하는, 예를 들면 카르복시메틸셀룰로오스와 같은 알킬 셀룰로오스이다.
- [0271] 하나의 구현예에서 메틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 셀룰로오스, 히드록시에틸 메틸셀룰로오스 및 히드록시프로필 메틸셀룰로오스는 0.5 내지 2.8, 바람직하게는 1.2 내지 2.5, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 2.0의 치환도를 갖고, 이론적 최대치는 3이다.
- [0272] 하나의 구현예에서 히드록시프로필 셀룰로오스, 히드록시에틸 메틸셀룰로오스 및 히드록시프로필 메틸셀룰로오스는 글루코스 단위당 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜 기에 대하여 3 이상, 바람직하게는 4 이상, 더욱 바람직하게는 4 내지 20 의 MS(치환 물)를 갖는다.
- [0273] 단계 A)에서 사용된 수성 매질 중에 존재하는 LCST 화합물(들)의 양은, 예를 들면, 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여, 1 내지 20,000 ppm, 바람직하게는 3 내지 10,000 ppm, 더욱 바람직하게는 5 내지 5,000 ppm, 보다 더욱 바람직하게는 10 내지 5,000 ppm 이다.
- [0274] 하나의 구현예에서 LCST 화합물은 1,500 g/mol 이상, 바람직하게는 2,500 g/mol 이상, 더욱 바람직하게는 4,000 g/mol 이상의 분자량을 나타낸다.
- [0275] 상이한 LCST 화합물의 혼합물이 적용되는 경우, 중량 평균 분자량은 예를 들어 1,500 내지 3,000,000, 1,500 내지 2,600,000, 1,500 내지 2,000,000 이다.
- [0276] 본 발명의 한 구현예에서, 본 발명의 방법은 폴리카르복실산의 존재를 허용하지 않는다.
- [0277] 수성 용액 중의 폴리이소부틸렌 입자를 안정화시키는 LCST 화합물의 특유의 능력은 본 발명의 주요 발견이다. 본 발명은 따라서 또한 0 내지 100°C, 바람직하게는 5 내지 100°C, 더욱 바람직하게는 15 내지 80°C, 보다 더욱 바람직하게는 20 내지 70°C 의 클라우드 포인트를 갖는 LCST 화합물의 첨가 또는 사용에 의하여, 수성 매질 중에 현탁된 폴리이소부틸렌 입자를 포함하는 슬러리의 응집을 방지하거나 감소시키거나 늦추는 방법을 포함한다.
- [0278] 의심의 여지를 없애기 위하여, 단계 A) 에서 수득된 수성 슬러리는 단계 b) 에 기재된 일부 구현예에서 수득될 수 있는 중합 슬러리와 별개인 것이고 관련이 없는 것임을 주의한다.
- [0279] 물과의 접촉으로 용액 중합으로서 단계 b) 가 수행되는 경우, 유기 희석제는 증발되고, 폴리이소부틸렌은 수성 슬러리 중에 현탁된 폴리이소부틸렌 입자를 형성한다.
- [0280] 유기 희석제의 적어도 부분적인 제거는 전형적으로, 예를 들면, 용기를 가열함으로써 제공될 수 있는, 증발열과 균형을 맞추는데 상당한 양의 열을 필요로 하고, 여기서 단계 A) 는 추가로 또는 대안적으로 증기를 혼입함으로써 외부로부터 또는 바람직한 구현예에서 수행되고, 이는 이소부틸렌의 중합(증기 스트립핑) 후 여전히 존재하는 정도로 유기 희석제를 제거하는 것을 추가로 돕는다.
- [0281] 단계 A) 는 회분식으로 또는 연속적으로 수행될 수 있고, 연속 작업이 바람직하다.
- [0282] 하나의 구현예에서 단계 A)에서 수득된 슬러리의 온도는 50 내지 100°C, 바람직하게는 60 내지 100°C, 더욱 바람직하게는 70 내지 95°C, 보다 더욱 바람직하게는 75 내지 95°C 이다.
- [0283] 심지어 하나의 구현예에서 단계 A)에서의 온도는 사용되는 하나 이상의 LCST 화합물의 가장 높게 측정된 클라우드 포인트 이상일 필요가 없는 것으로 확인되었다.
- [0284] 가장 높게 측정된 클라우드 포인트는 상기 기재된 다섯 가지, 또는 또 다른 구현예에서 세 가지 방법으로 측정된 가장 높은 클라우드 포인트를 의미한다. 클라우드 포인트가 어떠한 이유로든 1 또는 2가지 방법으로 측정될 수 없는 경우, 다른 측정값의 가장 높은 클라우드 포인트를 클라우드 포인트로 간주한다.
- [0285] 하나의 구현예에서 유기 희석제의 제거는 수성 슬러리가 수득된 수성 슬러리의 폴리이소부틸렌 입자에 함유된 폴리이소부틸렌에 대하여 계산된 유기 희석제를 10 중량% 미만, 바람직하게는 7 중량% 미만, 보다 더욱 바람직하게는 5 중량% 미만, 보다 더욱 바람직하게는 3 중량% 미만을 포함할 때까지 수행된다.

- [0286] 1가 또는 다가 금속 이온의 카르복실산 염 및 층상 광물로부터 선택된 응집방지제의 매우 낮은 수준에서 또는 이의 부재하에, 복수의 폴리이소부틸렌 입자를 포함하는 수성 슬러리가 어쨌든 수득될 수 있다는 것은 이전에 알려지지 않았고, 이는 매우 놀라운 일이다.
- [0287] 따라서, 특히 정의된 바와 같은 폴리이소부틸렌 입자에 있어서, 응집방지제로서 0 내지 100℃, 바람직하게는 5 내지 100℃, 더욱 바람직하게는 15 내지 80℃, 보다 더욱 바람직하게는 20 내지 70℃ 의 클라우드 포인트를 갖는 LCST 화합물의 사용이 본 발명에 또한 포함된다.
- [0288] 상기 본원에 기재되고 단계 A)에 따라 수득될 수 있는 수성 슬러리는 또한 본 발명에 포함된다.
- [0289] 단계 A)에 따라 수득된 수성 슬러리는 폴리이소부틸렌 입자를 단리된 형태로 수득하기 위한 이상적인 출발 물질의 역할을 한다.
- [0290] 따라서, 추가의 단계 C)에서 단계 B)에 따라 수득된 수성 슬러리 중에 함유된 폴리이소부틸렌 입자는 분리되어 폴리이소부틸렌 입자를 수득할 수 있다.
- [0291] 분리는 체질, 부유, 원심분리, 여과, 탈수 압축기의 탈수 또는 당업자에게 알려진 고체를 유체로부터 분리하는 임의의 수단에 의하여 수행될 수 있다.
- [0292] 하나의 구현예에서 분리된 수성 매질은 필요한 경우, LCST-화합물, 물 및 폴리이소부틸렌 입자와 함께 제거되는 임의로 기타 구성 요소의 교체 후, 단계 A)로 재사용된다.
- [0293] 추가의 단계 D)에서, 단계 C)에 따라 수득된 폴리이소부틸렌 입자는 바람직하게는 7,000 이하, 바람직하게는 5,000 이하, 보다 더욱 바람직하게는 4,000 이하, 또 다른 구현예에서 2,000 ppm 이하, 바람직하게는 1,000 ppm 이하의 휘발물질의 잔여 함량으로 건조된다.
- [0294] 본원에 기재된 바와 같은 용어 휘발물질은 표준 압력에서 250℃ 이하, 바람직하게는 200℃ 이하의 비등점을 갖는 화합물을 나타내고, 물 뿐만 아니라 잔여 유기 희석제를 포함한다.
- [0295] 건조는 가열된 메쉬 컨베이어 벨트 위에서의 건조를 포함하여 당해 분야에 알려진 통상적인 수단을 사용하여 수행될 수 있다.
- [0296] 건조 공정에 따라, 폴리이소부틸렌 입자는 또한 이하 재성형된 폴리이소부틸렌 입자로서 지칭되는 상이한 형태로 이동될 수 있다.
- [0297] 재성형된 폴리이소부틸렌 입자는, 예를 들면, 펠렛이다. 이러한 재성형된 폴리이소부틸렌 입자는 또한 본 발명에 포함되고, 예를 들면, 압출기에서 건조 후, 압출기 출구에서 펠렛화시켜 수득된다. 이러한 펠렛화는 또한 물에서 수행될 수 있다. 본 발명에 따른 공정은 조정가능하거나, 필요한 경우, 전례없이 낮은 수준의 1가 및 다가 금속 이온을 갖는 폴리이소부틸렌 입자 및 폴리이소부틸렌 생성물을 제조를 가능하게 한다.
- [0298] 본 발명은 따라서 98.5 중량% 이상, 바람직하게는 98.8 중량% 이상, 더욱 바람직하게는, 99.0 중량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 99.2 중량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 99.4 중량% 이상, 또 다른 구현예에서 99.5 중량% 또는 더욱 바람직하게는 99.7 중량% 이상의 폴리이소부틸렌 함량을 갖는 폴리이소부틸렌 입자 및 재성형된 폴리이소부틸렌 입자를 포함한다.
- [0299] 하나의 구현예에서 (재성형된) 폴리이소부틸렌 입자 및 폴리이소부틸렌 생성물은 550 ppm 이하, 바람직하게는 400 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 300 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 250 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 150 ppm 이하, 더더욱 바람직한 또 다른 구현예에서 100 ppm 이하의 1가 또는 다가 금속 이온의 염을 포함하고, 이는 염의 금속 함량에 대하여, 그리고 유기 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이다.
- [0300] 하나의 구현예에서 (재성형된) 폴리이소부틸렌 입자는 5000 ppm 이하, 바람직하게는 2,000 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 1,000 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 500 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 100 ppm 이하, 더더욱 바람직한 또 다른 구현예에서 50 ppm 이하, 바람직하게는 50 ppm 이하 더욱 바람직하게는 10 ppm 이하의 이온성 또는 비이온성 계면활성제, 유화제 및 응집방지제로 이루어진 군으로부터 선택된 비LCST 화합물을 포함하고, 보다 더욱 바람직하게는 이를 포함하지 않는다.
- [0301] 또 다른 측면에서 본 발명은 500 ppm 이하, 바람직하게는 400 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 250 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 150 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 100 ppm 이하, 더더욱 바람직한 구현예에서 50 ppm

이하의 양의 다가 금속 이온이 염을 포함하는 (재성형된) 폴리이소부틸렌 입자를 제공하고, 이는 이의 금속 함량에 대하여 계산된 것이다.

- [0302] 본 발명에 따라 (재성형된) 공중합체 입자는 산화방지제, 예를 들면, 상기 열거된 하나 이상의 산화방지제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0303] 펜타에리트롤-테트라키스-[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)-프로판산(또한 Irganox® 1010로도 알려짐) 및 2,6-디-tert-부틸-4-메틸-페놀(BHT)가 특히 바람직하다.
- [0304] (재성형된) 공중합체 입자 중의 산화방지제의 양은, 예를 들면, 50 ppm 내지 1000 ppm, 바람직하게는 80 ppm 내지 500 ppm, 또 다른 구현예에서 300 ppm 내지 700 ppm이다.
- [0305] 전형적으로 100 중량%에 대한 잔여량은 LCST 화합물(들), 휘발물질을 모든 다가 금속 이온의 염 뿐만 아니라 낮은 수준의 잔여 1가 금속 이온 염, 예를 들면, 나트륨 클로라이드를 사용하는 정도로 포함한다.
- [0306] 하나의 구현예에서 폴리이소부틸렌 입자 및 재성형된 폴리이소부틸렌 입자 중에 존재하는 LCST 화합물이 양은 1 ppm 내지 18,000 ppm, 바람직하게는 1 ppm 내지 10,000 ppm, 더욱 바람직하게는 1 ppm 내지 5,000 ppm, 보다 더욱 바람직하게는 1 ppm 내지 2,000 ppm, 더욱 바람직한 구현예에서 5 내지 1,000 ppm 또는 5 내지 500 ppm이다.
- [0307] 하나의 구현예에서 폴리이소부틸렌 입자 및 재성형된 폴리이소부틸렌 입자 중에 존재하는 1가 금속 이온의 염의 양은 1 ppm 내지 1,000 ppm, 바람직하게는 10 ppm 내지 500 ppm, 더욱 바람직한 구현예에서 10 내지 200 ppm이다.
- [0308] 하나의 구현예에서 폴리이소부틸렌 입자 및 폴리이소부틸렌 생성물 중에 존재하는 1가 또는 다가 금속 이온의 스테아레이트 또는 팔미테이트의 양은 0 내지 4,000 ppm, 바람직하게는 0 내지 2,000 ppm, 더욱 바람직하게는 0 내지 1,000 ppm, 더욱 바람직한 구현예에서 0 내지 500 ppm이다.
- [0309] 하나의 구현예에서 폴리이소부틸렌 입자 및 재성형된 폴리이소부틸렌 입자 중에 존재하는 LCST 화합물의 양은 1 ppm 내지 5,000 ppm, 바람직하게는 1 ppm 내지 2,000 ppm, 더욱 바람직한 구현예에서 5 내지 1,000 ppm 또는 5 내지 500 ppm이다.
- [0310] 또 다른 바람직한 구현예에서 폴리이소부틸렌 입자 및 재성형된 폴리이소부틸렌 입자 중에 존재하는 LCST 화합물의 양은 5 내지 100 ppm, 바람직하게는 5 내지 50 ppm, 더욱 바람직하게는 5 내지 30 ppm이다.
- [0311] 하나의 구현예에서 폴리이소부틸렌 입자 및 재성형된 폴리이소부틸렌 입자 중에 존재하는 1가 금속 이온의 염의 양은 1 ppm 내지 1,000 ppm, 바람직하게는 10 ppm 내지 500 ppm, 더욱 바람직한 구현예에서 10 내지 200 ppm이다.
- [0312] 하나의 구현예에서 폴리이소부틸렌 입자 및 재성형된 폴리이소부틸렌 입자 중에 존재하는 다가 금속 이온의 스테아레이트 또는 팔미테이트의 양은 0 내지 4,000 ppm, 바람직하게는 0 내지 2,000 ppm, 더욱 바람직하게는 0 내지 1,000 ppm, 더욱 바람직한 구현예에서 0 내지 500 ppm이다.
- [0313] 하나의 구현예에서 본 발명은 따라서 하기를 포함하는 폴리이소부틸렌 입자 및 폴리이소부틸렌 생성물을 포함한다:
- [0314] I) 96.0 중량% 이상, 바람직하게는 97.0 중량% 이상, 더욱 바람직하게는, 98.0 중량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 99.0 중량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 99.2 중량% 이상, 또 다른 구현예에서 99.5 중량% 이상의 폴리이소부틸렌,
- [0315] II) 0 내지 3.0 중량%, 바람직하게는 0 내지 2.5 중량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 1.0 중량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 0.40 중량%의 1가 또는 다가 금속 이온의 염, 바람직하게는 다가 금속 이온의 스테아레이트 및 팔미테이트, 및
- [0316] III) 1 ppm 내지 5,000 ppm, 바람직하게는 1 ppm 내지 2,000 ppm, 더욱 바람직한 구현예에서 5 내지 1,000 ppm, 또는 5 내지 500 ppm의 하나 이상의 LCST 화합물.
- [0317] LCST 화합물이 의무적인 구성 요소로서 정의되는 경우, 본 발명은 폴리이소부틸렌 입자 또는 본원에서 동시에 (재성형된) 폴리이소부틸렌 입자로 지칭되는 재성형된 폴리이소부틸렌 입자 뿐만 아니라 LCST 화합물을 포함하는 임의의 유형의 폴리이소부틸렌 조성물을 포함한다.

- [0318] 또 다른 구현예에서 본 발명은 따라서 하기를 포함하는 폴리이소부틸렌 조성물, 특히 (재성형된) 폴리이소부틸렌 입자를 포함한다:
- [0319] I) 96.0 중량% 이상, 바람직하게는 97.0 중량% 이상, 더욱 바람직하게는, 98.0 중량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 99.0 중량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 99.2 중량% 이상, 또 다른 구현예에서 99.5 중량% 이상의 폴리이소부틸렌,
- [0320] II) 0 내지 3.0 중량%, 바람직하게는 0 내지 2.5 중량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 1.0 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0 내지 0.40 중량%의 1가 또는 다가 금속 이온의 염, 바람직하게는 다가 금속 이온의 스테아레이트 및 팔미테이트, 및
- [0321] III) 1 ppm 내지 5,000 ppm, 바람직하게는 1 ppm 내지 2,000 ppm, 더욱 바람직한 구현예에서 5 내지 1,000 ppm, 또는 5 내지 500 ppm의 하나 이상의 LCST 화합물.
- [0322] 다가 금속 이온의 염이 ASTM D5667(2010 버전에서 재인증됨)에 따라 측정가능한 회분(ash) 함량에 기여하기 때문에, 본 발명은 추가로 98.5 중량% 이상, 바람직하게는 98.8 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 99.0 중량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 99.2 중량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 99.4 중량% 이상, 또 다른 구현예에서 99.5 중량% 이상의 폴리이소부틸렌을 포함하고, 0.2 중량% 이하, 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.08 중량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 0.05 중량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 0.03 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.015 중량% 이하의 ASTM D5667에 따라 측정된 회분 함량을 갖는 폴리이소부틸렌 조성물, 특히 (재성형된) 폴리이소부틸렌 입자를 포함한다.
- [0323] 바람직한 구현예에서 상기 언급된 폴리이소부틸렌 조성물, 특히(재성형된) 공중합체 입자는 1 ppm 내지 5,000 ppm, 바람직하게는 1 ppm 내지 2,000 ppm, 더욱 바람직한 구현예에서 5 내지 1,000 ppm, 또는 5 내지 500 ppm의 하나 이상의 LCST 화합물을 추가로 포함한다.
- [0324] 또 다른 구현예에서 본 발명은 하기를 포함하는 폴리이소부틸렌 조성물, 특히 (재성형된) 폴리이소부틸렌 입자 및 폴리이소부틸렌 생성물을 포함한다:
- [0325] I) 폴리이소부틸렌 100 중량부(100 phr),
- [0326] II) 하나 이상의 LCST 화합물 0.0001 내지 0.5, 바람직하게는 0.0001 내지 0.2, 더욱 바람직하게는 0.0005 내지 0.1, 보다 더욱 바람직하게는 0.0005 내지 0.05 phr,
- [0327] III) 1가 또는 다가 금속 이온의 염, 바람직하게는 칼슘 스테아레이트, 칼슘 팔미테이트, 아연 스테아레이트 또는 아연 팔미테이트를 포함하는, 바람직하게는 1가 또는 다가 금속 이온의 스테아레이트 및 팔미테이트 0 또는 0.0001 내지 3.0, 바람직하게는 0 또는 0.0001 내지 2.0, 더욱 바람직하게는 0 또는 0.0001 내지 1.0, 보다 더욱 바람직하게는 0 또는 0.0001 내지 0.5, 보다 더욱 바람직하게는 0 또는 0.0001 내지 0.3, 가장 바람직하게는 0 또는 0.0001 내지 0.2 phr,
- [0328] IV) 산화방지제 0 또는 0.005 내지 0.1, 바람직하게는 0.008 내지 0.05, 더욱 바람직하게는 0.03 내지 0.07 phr,
- [0329] V) 표준 압력에서 200 °C 이하의 비등점을 갖는 휘발물질 0.005 내지 0.5, 바람직하게는 0.01 내지 0.3, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.2 phr.
- [0330] 바람직하게는 상기 언급된 구성 요소 I) 내지 V)의 합계는 100.00501 내지 104.100000 중량부, 바람직하게는 100.01 내지 103.00 중량부, 더욱 바람직하게는 100.10 내지 101.50 중량부, 보다 더욱 바람직하게는 100.10 내지 100.80 중량부가 되고, 함께 폴리이소부틸렌 조성물, 특히 (재성형된) 폴리이소부틸렌 입자의 총 중량의 99.80 내지 100.00 중량%, 바람직하게는 99.90 내지 100.00 중량%, 더욱 바람직하게는 99.95 내지 100.00 중량%, 보다 더욱 바람직하게는 99.97 내지 100.00 중량%를 나타낸다.
- [0331] 잔여물은, 존재하는 경우, 상기 언급된 구성 요소 중 어느 것도 아닌 염 또는 구성 요소를 나타낼 수 있고, 예를 들면, 단계 A)에서 사용되는 수성 매질을 제조하기 위하여 사용된 물로부터 유래되거나, 적절한 경우, 단계 b)에서 사용된 개시제 시스템으로부터 남은 분해 생성물 및 염을 포함하는 생성물이다.
- [0332] 유리 카르복실산 및 이의 염, 특히 칼슘 및 아연 스테아레이트 또는 팔미테이트의 측정은 하기 과정에 따라 불꽃 이온화 검출기가 있는 기체 크로마토그래피(GC-FID)를 사용하는 측정에 의해 달성될 수 있다:

- [0333] 공중합체 조성물 샘플 2 g을 거의 0.0001 g으로 중량 측정하여 100 mL 자(jar)에 놓고,
- [0334] a) 헥산 25 mL, 유리 카르복실산의 수준이 측정되는 내부 표준 용액 1,000 mL 및
- [0335] b) 헥산 25 mL, 내부 표준 용액 1,000 mL 및 카르복실산 염의 수준이 측정되는 농축된 황산 5 방울
- [0336] 과 조합한다.
- [0337] 자를 셰이커에 12 시간 동안 놓는다. 그 다음, 아세톤 23 ml를 가하고, 잔여 혼합물을 50°C에서 증발 건조시키고, 이는 전형적으로 30 분이 걸린다.
- [0338] 그 후, 메탄올 10 ml 및 농축된 황산의 2 방울을 가하고, 교반하여 혼합하고, 1 시간 동안 50°C로 가열하여 카르복실산을 이의 메틸 에스테르로 전환시킨다. 그 후, 헥산 10 ml 및 탈염수 10 ml를 가하고, 힘차게 교반하고, 최종적으로 헥산 층이 분리되도록 한다. 헥산 용액 2 ml를 GC-FID 분석에 사용한다.
- [0339] 당업자는 기술적인 스테아레이트, 예를 들면, 칼슘 및 아연 스테아레이트는 또한 다른 칼슘 및 아연 카르복실산 염, 예를 들면, 팔미테이트의 분획을 함유하는 것을 인식한다. 그러나, GC-FID로 또한 기타 카르복실산의 함량을 측정할 수 있다.
- [0340] 카르복실산 염, 특히 스테아레이트 및 팔미테이트의 직접적인 측정은 하기와 같이 FTIR에 의해 달성될 수 있다: 고무 샘플을 페이퍼 샘플 홀더에서 규소 이형지 2장 사이에서 누르고, 적외선 분광계에서 분석한다. 칼슘 스테아레이트 카르보닐 피크는 1541.8 및 1577.2 cm^{-1} 에서 확인된다. 열 전환된 칼슘 스테아레이트(칼슘 스테아레이트의 상이한 변형, 예를 들면, 문헌 [Journal of Colloid Science Volume 4, Issue 2, April 1949, Pages 93-101] 참조)의 피크는 1562.8 및 1600.6 cm^{-1} 에서 확인되고, 이는 또한 칼슘 스테아레이트 계산에 포함된다. 이들 피크는 950 cm^{-1} 에서의 피크에 비례하고, 이는 샘플의 두께 변화를 설명한다.
- [0341] 공지된 표준의 것에 대한 피크 높이와 칼슘 스테아레이트의 미리 측정된 수준을 비교하여, 칼슘 스테아레이트의 농도를 측정할 수 있다. 동일한 것을 다른 카르복실산 염, 특히 스테아레이트 및 팔미테이트에도 적용한다. 예를 들면, 단일 아연 스테아레이트 카르보닐 피크는 1539.5 cm^{-1} 에서 확인되고, 나트륨 스테아레이트에 있어서, 단일 카르보닐 피크가 1558.5 cm^{-1} 에서 확인된다.
- [0342] 1가 또는 다가 금속 이온, 특히 다가 금속 이온의 함량, 예를 들면, 칼슘 및 아연 함량은 일반적으로, 달리 기재되지 않는 한, EPA 3052 방법 C에 따른 마이크로파 소화 후, NIST 추적가능 교정 표준을 사용하여 EPA 6010 방법 C에 따라 유도 연결형 플라즈마 원자 방출 분광법(ICP-AES)에 의해 측정될 수 있거나 측정되었다.
- [0343] 추가로 또는 대안적으로 다양한 원소의 함량은 X선 형광법(XRF)에 의하여 측정될 수 있다. 관심있는 원소를 여기시키는데 충분한 에너지의 X선 방사로 샘플을 조사한다. 원소는 적절한 검출기에 의해 검출되는 원소 유형에 특이적인 에너지를 발산할 것이다. 공지된 농도 표준과 유사한 매트릭스를 비교하여 목적하는 원소의 정량을 수득할 것이다. LCST 화합물의 함량, 특히 메틸 셀룰로오스 함량은 공지된 농도의 표준에 대항하여 PolySep-GFC-P4000, 300x7.8 mm 수성 GFC 컬럼 및 PolySep-GFC-P4000, 35x7.8 mm 가드 컬럼 및 워터스(Waters) 2414 시차 굴절계가 장착된 워터스 얼라이언스(Waters Alliance) 2690/5 분리 모듈에서 겔 여과 크로마토그래피를 사용하여 측정할 수 있고 측정하였다. 분자량을 기반으로 한 겔 여과 크로마토그래피 분리로서, 상이한 분자량 범위를 가로지르는 LCST 화합물에 대하여 분석하기 위하여 상기 언급된 것들과 상이한 컬럼을 사용하는 것이 필요할 수 있다.
- [0344] 샘플은, 예를 들면, 하기 과정에 따라 제조한다:
- [0345] 공중합체 조성물의 샘플 2 g을 거의 0.0001 g으로 중량 측정하고, 밀폐된 바이알 중에서 저속으로 밤새 셰이커를 사용하여 헥산 30 ml 중에 용해시킨다. 정확하게 HPLC 등급 물 5 ml를 실온에서 가하고, 바이알을 다시 캡핑하고 추가 30 분 동안 교반하였다. 상 분리 후, 수성 상을 겔 여과 크로마토그래피를 위해 사용하고, 0.45 마이크론 주사기 필터를 통해 주입하였다.
- [0346] 상이한 분석 방법이 약간 상이한 결과를 야기할 수 있음이 당업자에게 명백하다. 그러나, 상기 방법에 관한 최소한의 정도로, 결과는 이의 특이적인 고유한 오차 한계 내에서 일정한 것으로 확인되었다.
- [0347] 하나의 구현예에서 상기 기재된 모든 폴리이소부틸렌 조성물에 있어서, ASTM D5667에 따라 측정된 회분 함량은, 예를 들면, 0.2 중량% 이하, 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.08 중량% 이하, 보다 더욱 바

람직하게는 0.05 중량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 0.03 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.015 중량% 이하이다.

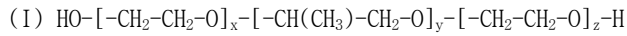
- [0348] 바람직한 폴리이소부틸렌은 상기 공정 섹션에 이미 기재된 것이다.
- [0349] 하나의 구현예에서 폴리이소부틸렌 입자 및 폴리이소부틸렌 생성물은 0.05 kg/l 내지 0.900 kg/l, 바람직하게 0.5 kg/l 내지 0.900 kg/l 의 벌크 밀도를 나타낸다.
- [0350] 추가의 단계 e)에서, 단계 f)에서 수득된 폴리이소부틸렌 입자에 베일링과 같은 성형 공정을 수행한다.
- [0351] 본 발명은 따라서 단계 d)에서 수득된 폴리이소부틸렌 입자 및 폴리이소부틸렌 생성물을 성형, 특히 베일링함으로써 수득된 성형품, 특히 베일(bale)을 포함한다. 성형은 이러한 목적을 위하여 당업자에게 알려진 임의의 표준 장치를 사용하여 수행할 수 있다. 베일링은, 예를 들면, 통상적인, 상업적으로 이용가능한 베일러(baler)에 의해 수행될 수 있다. (재성형된) 폴리이소부틸렌 입자로 제조되거나 이를 포함하는 성형품은 또한 용어 폴리이소부틸렌 조성물에 포함된다.
- [0352] 하나의 구현예에서 성형품, 특히 베일은 0.700 kg/l 내지 0.850 kg/l 밀도를 나타낸다.
- [0353] 또 다른 구현예에서 성형품은 직육면체형이고, 10 내지 50 kg, 바람직하게는 25 내지 40 kg의 중량을 갖는다.
- [0354] 당업자에게 성형품, 특히 베일의 밀도는 이의 제조에 사용된 폴리이소부틸렌 입자의 벌크 밀도보다 높다는 것이 명백하다.
- [0355] **블렌드**
- [0356] 폴리이소부틸렌 조성물, 특히 (재성형된) 폴리이소부틸렌 입자 및 (재성형된) 폴리이소부틸렌 입자로 제조되거나 이를 포함하는 성형품은 본 발명에 따라 이하 폴리이소부틸렌으로 지칭된다. 본 발명에 따른 하나 이상의 폴리이소부틸렌은 서로 또는 추가로 또는 대안적으로 폴리이소부틸렌 입자를 형성하는 폴리이소부틸렌과 상이한 하나 이상의 2차 고무와 블렌딩(blending)될 수 있고, 이는 바람직하게는 천연 고무(NR), 에폭시화 천연 고무(ENR), 폴리이소프렌 고무, 폴리(스티렌-코-부타디엔) 고무(SBR), 클로로프렌 고무(CR), 폴리부타디엔 고무(BR), 퍼플루오로폴리이소부틸렌(FFKM/FFPM), 에틸렌 비닐아세테이트(EVA) 고무, 에틸렌 아크릴레이트 고무, 폴리술폰 고무(TR), 폴리(이소프렌-코-부타디엔) 고무(IBR), 스티렌-이소프렌-부타디엔 고무(SIBR), 에틸렌-프로필렌 고무(EPR), 에틸렌-프로필렌-디엔 M-클래스 고무(EPDM), 폴리페닐렌술폰, 니트릴-부타디엔 고무(NBR), 수소화된 니트릴-부타디엔 고무(HNBR), 프로필렌 옥사이드 중합체, 성상 분지형(star-branched) 부틸 고무 및 할로겐화된 성상 분지형 부틸 고무, 본 발명의 대상이 아닌 부틸 고무, 즉 상이한 수준의 다가 금속 이온 또는 순도 등급을 갖는 부틸 고무, 브롬화된 부틸 고무 및 염화된 부틸 고무, 성상 분지형 폴리이소부틸렌 고무, 성상 분지형 브롬화 부틸(폴리이소부틸렌/이소프렌 폴리이소부틸렌) 고무; 폴리(이소부틸렌-코-p-메틸스티렌) 및 할로겐화된 폴리(이소부틸렌-코-p-메틸스티렌), 할로겐화된 폴리(이소부틸렌-코-이소프렌-코-p-메틸스티렌), 폴리(이소부틸렌-코-이소프렌-코-스티렌), 할로겐화된 폴리(이소부틸렌-코-이소프렌-코-스티렌), 폴리(이소부틸렌-코-이소프렌-코-알파-메틸스티렌), 할로겐화된 폴리(이소부틸렌-코-이소프렌-코-a-메틸스티렌)으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0357] 본 발명에 따른 하나 이상의 폴리이소부틸렌 또는 상기 기재된 2차 고무와의 블렌드는 추가로 또는 대안적으로, 예를 들면, 하나 이상의 열가소성 중합체와 동시에 또는 따로 추가로 블렌딩될 수 있다. 이는 바람직하게는 폴리페닐렌술폰(PPS), 폴리우레탄(PU), 폴리아크릴릭 에스테르(ACM, PMMA), 열가소성 폴리에스테르 우레탄(AU), 열가소성 폴리에테르 우레탄(EU), 퍼플루오로알콕시알칸(PFA), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 및 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0358] 본 발명에 따른 하나 이상의 폴리이소부틸렌 또는 2차 고무와의 블렌드 및/또는 상기 기재된 열가소성 중합체는 하나 이상의 충전제와 합성될 수 있다. 충전제는 비광물성 충전제, 광물성 충전제 또는 이의 혼합물일 수 있다. 비광물성 충전제는 일부 구현예에서 바람직하고, 예를 들면, 카본 블랙, 고무 겔 및 이의 혼합물을 포함한다. 적합한 카본 블랙은 바람직하게는 램프 블랙, 퍼네스 블랙 또는 가스 블랙 공정에 의해 제조된다. 카본 블랙은 바람직하게는 20 내지 200 m²/g의 BET 비표면적을 갖는다. 카본 블랙의 일부 특정한 예는 SAF, ISAF, HAF, FEF 및 GPF 카본 블랙이다. 고무 겔은 바람직하게는 폴리부타디엔, 부타디엔/스티렌 폴리이소부틸렌, 부타디엔/아크릴로니트릴 폴리이소부틸렌 또는 폴리클로로프렌을 기반으로 한 것이다.

- [0359] 적합한 광물성 충전제, 예를 들면, 실리카, 실리케이트, 클레이, 벤토나이트, 질석, 논트로나이트, 베이델라이트, 볼콘스코아이트, 헥토라이트, 사포나이트, 라포나이트, 사우코나이트, 마가디이트, 케냐아이트, 레디카이트, 석고, 알루미늄, 탈크, 유리 금속 옥사이드(예를 들면, 티타늄 디옥사이드, 아연 옥사이드, 마그네슘 옥사이드, 알루미늄 옥사이드), 금속 카르보네이트(예를 들면, 마그네슘 카르보네이트, 칼슘 카르보네이트, 아연 카르보네이트), 금속 수산화물(예를 들면, 알루미늄 수산화물, 마그네슘 수산화물) 또는 이의 혼합물을 포함한다.
- [0360] 광물성 충전제로서 사용되기 위해 적합한 건조된 무정형 실리카 입자는 1 내지 100 마이크로, 또는 10 내지 50 마이크로, 또는 10 내지 25 마이크로 범위의 평균 응집 입자 크기를 가질 수 있다. 하나의 구현예에서, 응집 입자의 10 체적% 미만은 5 마이크로 이하일 수 있다. 하나의 구현예에서, 응집 입자의 10 체적% 미만은 크기가 50 마이크로 이상일 수 있다. 적합한 무정형의 건조된 실리카는, 예를 들면, 50 내지 450 m²/g의 DIN (Deutsche Industrie Norm) 66131에 따라 측정된 BET 표면적을 가질 수 있다. DIN 53601에 의해 측정된 바, DBP 흡수는 실리카 100 g당 150 내지 400 g일 수 있다. DIN ISO 787/11에 따라 측정된 바, 건조 손실은 0 내지 10 중량%일 수 있다. 적합한 실리카 충전제는 PPG 인더스트리스 인크(PPG Industries Inc)로부터 입수가능한 상표명 HiSil™ 210, HiSil™ 233 및 HiSil™ 243로 상업적으로 구입한다. 또한 바이엘 아게(Bayer AG)로부터 상업적으로 입수가능한 Vulkasil™ S 및 Vulkasil™ N이 또한 적합하다.
- [0361] 본 발명에서 유용한 높은 중형비 충전제는 1:3 이상의 중형비의 클레이, 탈크, 미카 등을 포함할 수 있다. 충전제는 판상 또는 니들형 구조의 원형 또는 비등축성 물질을 포함할 수 있다. 중형비는 판의 평균 두께에 대한 판의 면과 동일한 면적의 원의 평균 직경의 비율로서 정의된다. 니들형 및 섬유형 충전제에 대한 중형비는 직경에 대한 길이의 비율이다. 높은 중형비 충전제는 1:5 이상, 또는 1:7 이상, 또는 1:7 내지 1:200 범위의 중형비를 가질 수 있다. 높은 중형비 충전제는, 예를 들면, 0.001 내지 100 마이크로, 또는 0.005 내지 50 마이크로, 또는 0.01 내지 10 마이크로 범위의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 적합한 높은 중형비 충전제는 5 내지 200 m²/g의, DIN(Deutsche Industrie Norm) 66131에 따라 측정된 BET 표면적을 가질 수 있다. 높은 중형비 충전제는 나노클레이, 예를 들면, 유기적으로 개질된 나노클레이를 포함할 수 있다. 나노클레이의 예는 천연 분말 스�멕타이트 클레이(예를 들면, 나트륨 또는 칼슘 몬트모릴로나이트) 또는 합성 클레이(예를 들면, 히드로탈사이크 또는 라포나이트)를 포함한다. 하나의 구현예에서, 높은 중형비 충전제는 유기적으로 개질된 몬트모릴로나이트 나노클레이를 포함할 수 있다. 클레이는 당해 분야에 알려진 대로 오염 이온을 위한 전이 금속의 치환에 의해 개질될 수 있고, 이는 클레이에 계면활성제 작용성을 제공하여 일반적으로 소수성 중합체 환경에서 클레이의 분산을 돕는다. 하나의 구현예에서, 오염 이온은 인계(예를 들면, 포스포늄 이온) 또는 질소계(예를 들면, 암모늄 이온)이고, 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 작용기를 함유한다. 클레이는, 예를 들면, 나노미터 규모의 입자 크기로, 예를 들면, 25 μm 미만의 용적으로 제공될 수 있다. 입자 크기는 1 내지 50 μm, 또는 1 내지 30 μm, 또는 2 내지 20 μm 범위일 수 있다. 실리카 이외에, 나노클레이는 또한 알루미늄의 일부 분획을 함유할 수 있다. 예를 들면, 나노클레이는 알루미늄 0.1 내지 10 중량%, 또는 알루미늄 0.5 내지 5 중량%, 또는 알루미늄 1 내지 3 중량%를 함유할 수 있다. 높은 중형비 광물성 충전제로서 상업적으로 입수가능한 유기적으로 개질된 나노클레이의 예는, 예를 들면, 상표명 (Cloisite® 클레이 10A, 20A, 6A, 15A, 30B, 또는 25A로 판매되는 것들을 포함한다.
- [0362] 본 발명에 따른 하나 이상의 폴리이소부틸렌 또는 2차 고무와의 블렌드 및/또는 상기 기재된 열가소성 중합체 또는 화합물은 이하 집합적으로 중합체 생성물로서 지칭되고, 고무 분야에 알려진 기타 성분, 예를 들면, 경화제, 반응 촉진제, 가황 촉진제, 가황 촉진 보조제, 산화방지제, 기포제, 에이징 방지제, 열 안정화제, 광 안정화제, 오존 안정화제, 가공 보조제, 가소화제, 증점제, 발포제, 염료, 안료, 왁스, 증량제, 유기산, 억제제, 금속 산화물, 및 활성화제, 예를 들면, 트라이에탄올아민, 폴리에틸렌 글리콜, 헥산트리올 등을 추가로 함유할 수 있다. 이들 성분은, 그 중에서도, 의도된 용도에 따라 통상적인 양으로 사용된다.
- [0363] 적용
- [0364] 중합체 생성물은 특정 적용을 위한 화합물의 제조에 특히 유용한 것으로 확인되었다.
- [0365] 이러한 적용은 밀봉제, 접착제, 코팅 및 루핑(roofing) 뿐 아니라 흑백색으로 채워진 시트를 포함한다.
- [0366] 따라서, 본 발명은 또한 밀봉제, 접착제, 코팅 및 루핑에서뿐 아니라 흑백색으로 채워진 시트 또는 이로서 폴리이소부틸렌의 사용을 포함한다.
- [0367] 중합체 생성물은 또한 타이어 사이드월 및 트레드 화합물에 유용하다. 사이드월에서, 폴리이소부틸렌 특징

은 우수한 오존 내성, 균열 컷 성장, 및 외양을 부여한다.

- [0368] 바람직한 특정한 구현예 1 에서, 본 발명은 그 안에 현탁된 복수의 엘라스토머 입자를 포함하는 수성 슬러리의 제조 방법에 관한 것이고, 방법은 적어도 하기 단계를 포함한다:
- [0369] A*)
- [0370] i) 하나 이상의 엘라스토머 및
- [0371] ii) 유기 희석제
- [0372] 를 포함하는 유기 매질을 0 내지 100℃, 바람직하게는 5 내지 100℃, 더욱 바람직하게는 15 내지 80℃, 보다 더욱 바람직하게는 20 내지 70℃ 의 클라우드 포인트를 갖는 하나 이상의 LCST 화합물을 포함하는 수성 매질과 접촉시키는 단계 및
- [0373] 유기 희석제를 적어도 부분적으로 제거하여 엘라스토머 입자를 포함하는 수성 슬러리를 수득하는 단계로서, 여기서 엘라스토머는 폴리이소부틸렌인 단계.
- [0374] 특정한 구현예 1 에 따른 특정한 구현예 2 에서, 적어도 폴리이소부틸렌 및 유기 희석제를 포함하는 포함하는 유기 매질은 중합 반응 또는 후중합으로부터 수득된다.
- [0375] 특정한 구현예 1 또는 2 에 따른 특정한 구현예 3 에서, 유기 매질은 중합 반응으로부터 수득되고, 중합 반응의 잔여 단량체를 추가로 함유한다.
- [0376] 특정한 구현예 1 내지 3 중 하나에 따른 특정한 구현예 4 에서, 수성 매질은 0 내지 5,000 ppm, 바람직하게는 0 내지 2,000 ppm, 더욱 바람직하게는 10 내지 1,000 ppm, 보다 더욱 바람직하게는 50 내지 800 ppm, 보다 더욱 바람직하게는 100 내지 600 ppm의 다가 금속 이온의 염을 함유하고, 이는 염의 금속 함량에 대하여, 단계 A)에 따라 수득된 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이다.
- [0377] 특정한 구현예 1 내지 4 중 어느 하나에 따른 특정한 구현예 5 에서, 수성 매질은 550 ppm 이하, 바람직하게는 400 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 300 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 250 ppm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 150 ppm 이하, 더욱더욱 바람직한 또 다른 구현예에서 100 ppm 이하의 다가 금속 이온의 카르복실산 염을 포함하고, 이는 염의 금속 함량에 대하여, 단계 b)에 따라 수득된 매질 중에 존재하는 폴리이소부틸렌의 양에 관하여 계산된 것이다.
- [0378] 특정한 구현예 4 또는 5 에 따른 특정한 구현예 6 에서, 다가 금속 이온의 염은 칼슘 스테아레이트 및/또는 아연 스테아레이트 및/또는 칼슘 팔미테이트 및/또는 아연 팔미테이트이다.
- [0379] 특정한 구현예 6 에 따른 특정한 구현예 7 에서, 다가 금속 이온의 카르복실산 염은 칼슘 스테아레이트 및/또는 아연 스테아레이트 및/또는 칼슘 팔미테이트 및/또는 아연 팔미테이트이다.
- [0380] 특정한 구현예 1 내지 7 중 어느 하나에 따른 특정한 구현예 8 에서, 하나 이상의 엘라스토머 및 유기 희석제를 포함하는 유기 매질은 적어도 하기 단계를 포함하는 중합 반응으로부터 수득된다:
- [0381] a) 유기 희석제, 및 하나 이상의 중합성 단량체를 포함하는 반응 매질을 제공하는 단계,
- [0382] b) 개시제 시스템 또는 촉매의 존재하에 반응 매질 중에서 단량체를 중합시켜 엘라스토머, 유기 희석제 및 임의로 잔여 단량체를 포함하는 유기 매질을 형성하는 단계.
- [0383] 특정한 구현예 1 내지 8 중 어느 하나에 따른 특정한 구현예 9 에서, 단계 A*)는 회분식으로 또는 연속적으로, 바람직하게는 연속적으로 수행된다.
- [0384] 특정한 구현예 1 내지 9 중 어느 하나에 따른 특정한 구현예 10 에서, 단계 A*)의 온도는 10 내지 100℃, 바람직하게는 50 내지 100℃, 더욱 바람직하게는 60 내지 95℃, 보다 더욱 바람직하게는 75 내지 95℃ 이다.
- [0385] 특정한 구현예 1 내지 10 중 어느 하나에 따른 특정한 구현예 11 에서, 하나 이상의 LCST 화합물은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다: 폴리(N-이소프로필아크릴아미드), 폴리(N-이소프로필아크릴아미드-코-N,N-디메틸아크릴아미드), 폴리(N-이소프로필아크릴아미드)-알트-2-히드록시에틸메타크릴레이트, 폴리(N-비닐카프로락탐), 폴리(N,N-디에틸아크릴아미드), 폴리[2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트], 폴리(2-옥사졸린) 글리엘라스토머, 폴리(3-에틸-N-비닐-2-피롤리돈), 히드록실부틸 키토산, 폴리옥시에틸렌(20) 소르비탄 모노스테아레이트, 폴리

옥시에틸렌(20) 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌(20) 소르비탄 모노올레이트, 메틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 셀룰로오스, 히드록시에틸 메틸셀룰로오스, 히드록시프로필 메틸셀룰로오스; 2 내지 6 개의 에틸렌 글리콜 단위를 갖는 폴리(에틸렌 글리콜) 메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜-코-폴리프로필렌 글리콜, 바람직하게는 2 내지 6개의 에틸렌 글리콜 단위 및 2 내지 6개의 폴리프로필렌 단위를 갖는 폴리에틸렌글리콜-코-폴리프로필렌 글리콜; 화학식 (I)의 화합물,



[0387] 여기서, y 는 3 내지 10 이고, x 및 z 는 1 내지 8 이고, y+x+z 는 5 내지 18 이고;

[0388] 폴리에틸렌글리콜-코-폴리프로필렌 글리콜, 바람직하게는 2 내지 8 개의 에틸렌 글리콜 단위 및 2 내지 8 개의 폴리프로필렌 단위를 갖는 폴리에틸렌글리콜-코-폴리프로필렌 글리콜; 에톡실화 이소-C₁₃H₂₇-알코올, 바람직하게는 4 내지 8 의 에톡실화 정도를 갖는 에톡실화 이소-C₁₃H₂₇-알코올; 4 내지 50 개, 바람직하게는 4 내지 20 개의 에틸렌글리콜 단위를 갖는 폴리에틸렌 글리콜; 4 내지 30 개, 바람직하게는 4 내지 15 개의 프로필렌글리콜 단위를 갖는 폴리프로필렌 글리콜; 4 내지 50 개, 바람직하게는 4 내지 20개의 에틸렌글리콜 단위를 갖는 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸, 디메틸, 모노에틸 및 디에틸 에테르; 4 내지 50 개, 바람직하게는 4 내지 20 개의 프로필렌글리콜 단위를 갖는 폴리프로필렌 글리콜 모노메틸, 디메틸, 모노에틸 및 디에틸 에테르; 여기서, 메틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 셀룰로오스, 히드록시에틸 메틸셀룰로오스 및 히드록시프로필 메틸셀룰로오스가 바람직하다.

[0389] 특정한 구현에 1 내지 11 중 어느 하나에 따른 특정한 구현에 12 에서, 방법은 단계 A*)에 따라 수득된 수성 슬러리 중에 함유된 엘라스토머 입자를 분리하여 단리된 엘라스토머 입자를 수득하는 추가의 단계를 포함한다.

[0390] 특정한 구현에 1 내지 11 중 어느 하나에 따른 특정한 구현에 13 에서, 방법은 단계 A*)에 따라 수득된 수성 슬러리에 함유된 엘라스토머 입자를 분리하여 단리된 엘라스토머 입자를 수득하는 추가의 단계 및 (단리된) 엘라스토머 입자를, 바람직하게는 7,000 이하, 바람직하게는 5,000 이하, 보다 더욱 바람직하게는 4,000 이하, 또 다른 구현에서 2,000 ppm 이하, 바람직하게는 1,000 ppm 이하의 휘발물질의 잔여 함량으로 건조시키는 추가의 단계를 포함한다.

[0391] 특정한 구현에 1 내지 12 중 어느 하나에 따른 특정한 구현에 14 에서, 방법은 추가의 단계로서 재성형된 엘라스토머 입자, 예를 들면, 펠렛 또는 성형품, 예를 들면, 베일을 수득하는 엘라스토머 입자의 성형을 포함한다.

[0392] 특정한 구현에 15 에서, 본 발명은 특정한 구현에 1 내지 14 중 어느 하나에 따라 수득가능한 수성 슬러리를 포함한다.

[0393] 특정한 구현에 16 에서, 본 발명은 특정한 구현에 1 에서 정의된 바와 같은, 0 내지 100℃, 바람직하게는 5 내지 100℃, 더욱 바람직하게는 15 내지 80℃, 보다 더욱 바람직하게는 20 내지 70℃ 의 클라우드 포인트를 갖는 LCST 화합물의 응집방지제로서, 특히 폴리이소부틸렌 입자를 위한 사용을 포함한다.

[0394] 특정한 구현에 17 에서, 본 발명은 특정한 구현에 1 에서 정의된 바와 같은, 0 내지 100℃, 바람직하게는 5 내지 100℃, 더욱 바람직하게는 15 내지 80℃, 보다 더욱 바람직하게는 20 내지 70℃ 의 클라우드 포인트를 갖는 LCST 화합물의 첨가 또는 사용에 의한, 수성 매질 중에 현탁된 폴리이소부틸렌 입자를 포함하는 슬러리의 응집을 방지하거나 감소시키거나 늦추는 방법을 포함한다.

[0395] 특정한 구현에 18 에서, 본 발명은 98.5 중량% 이상, 바람직하게는 98.8 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 99.0 중량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 99.2 중량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 99.4 중량% 이상, 또 다른 구현에서 99.5 중량% 이상의 폴리이소부틸렌 함량을 갖는 폴리이소부틸렌 입자를 포함한다.

[0396] 특정한 구현에 18 에 따른 특정한 구현에 19 에서, 폴리이소부틸렌은 10 내지 2,000 kg/mol 범위, 바람직하게는 20 내지 1,000 kg/mol 범위, 더욱 바람직하게는 50 내지 1,000 kg/mol 범위, 보다 더욱 바람직하게는 200 내지 800 kg/mol 범위, 더욱 바람직하게는 375 내지 550 kg/mol 범위, 가장 바람직하게는 400 내지 500 kg/mol 범위의 중량 평균 분자량을 갖는다.

[0397] 특정한 구현에 18 또는 19 에 따른 특정한 구현에 20 에서, 폴리이소부틸렌은 10 이상 (125℃에서 ML 1 + 8,

ASTM D 1646), 바람직하게는 20 내지 80, 보다 더욱 바람직하게는 25 내지 60 (125℃에서 ML 1 + 8, ASTM D 1646) 의 Mooney 점도를 갖는다.

[0398] 특정한 구현예 18 내지 20 중 어느 하나에 따른 특정한 구현예 21 에서, 폴리이소부틸렌 입자는 0 내지 0.4 중량%, 바람직하게는 0 내지 0.2 중량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 0.1 중량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 0.05 중량% 의 다가 금속 이온의 염, 바람직하게는 다가 금속 이온의 스테아레이트 및 팔미테이트를 추가로 포함한다.

[0399] 특정한 구현예 18 내지 21 중 어느 하나에 따른 특정한 구현예 22 에서, 폴리이소부틸렌 입자는 1 ppm 내지 18,000 ppm, 바람직하게는 1 ppm 내지 5,000 ppm, 더욱 바람직하게는 1 ppm 내지 2,000 ppm, 더욱 바람직한 구현예에서, 5 내지 1,000 ppm 또는 5 내지 500 ppm 의 하나 이상의 LCST 화합물을 추가로 포함한다.

[0400] 특정한 구현예 23 에서, 본 발명은 특정한 구현예 18 내지 22 에 따른 폴리이소부틸렌 입자를 성형함으로써 수득가능한 성형품, 특히 펠렛 또는 베일을 포함한다.

[0401] 특정한 구현예 24 에서, 본 발명은 특정한 구현예 18 내지 22 에 따른 폴리이소부틸렌 입자, 또는 특정한 구현예 23 의 성형품을 블렌딩하거나 배합 (compounding) 함으로써 수득가능한 블렌드 또는 화합물을 포함한다.

[0402] 특정한 구현예 25 에서, 본 발명은 이너라이너, 블레이더, 튜브, 에어 쿠션, 공압 스프링, 에어 벨로우, 축압기 백, 호스, 컨베이어 벨트 및 약제 마개, 자동차 서스펜션 범퍼, 자동 배기 행어, 보디 마운트, 슈 솔, 타이어 사이드월 및 트레드 화합물, 벨트, 호스, 슈 솔, 개스킷, o-링, 와이어/케이블, 막, 롤러, 블레이더(예를 들면, 큐어링 블레이더), 타이어의 이너 라이너, 타이어 트레드, 충격 흡수제, 기계 마운팅, 풍선, 공, 골프공, 방호복, 의료용 튜빙, 저장 탱크 라이닝, 전기 절연, 베어링, 약제학적 스토퍼, 접착제, 컨테이너, 예를 들면, 병, 토트, 저장 탱크, 컨테이너 마개 또는 리드; 싺 또는 밀봉제, 예를 들면, 개스킷 또는 코킹; 물질 취급 장치, 예를 들면, 오거 또는 컨베이어 벨트; 냉각탑; 금속 작업 장치, 또는 금속 작업 유체와 접촉하는 임의의 장치; 엔진 부품, 예를 들면, 연료관, 연료 필터, 연료 저장 탱크, 개스킷, 싺 등; 유체 여과 또는 탱크 밀봉을 위한 막을 위한, 특정한 구현예 18 내지 22 에 따른 폴리이소부틸렌 입자 또는 특정한 구현예 23 의 성형품 또는 특정한 구현예 24 에 따른 블렌드 또는 화합물의 용도를 포함한다.

[0403] 본 발명은 또한 상기 논의된 바와 같은 바람직한 양태의 임의의 수준, 범위 파라미터를 포함하여, 상기 본원에 열거된 특정한 구현예와 일반적인 양태의 조합인 특정한 구현예를 포함한다.

[0404] 본 발명은 하기 실시예에 의해 추가로 설명되고 이에 한정되지 않는다.

[0405] **실험 섹션:**

[0406] **실시예 1 및 2**

[0407] 750,000 의 중량 평균 분자량, 800,000 의 점도 평균 분자량 및 5.0 의 헥산 (~ 80% n-헥산, 잔여량은 분지형 헥산 이성체이다) 중의 다분산도를 갖는 폴리이소부틸렌을 용해시킴으로써 폴리이소부틸렌 시멘트를 제조하였다. 시멘트 중의 폴리이소부틸렌의 전체 농도는 5 중량% 이었다. 당해 시멘트 (71 g, 폴리이소부틸렌의 질량을 기준으로 하여 총 3.55 g)를 연동식 펌프를 사용하여 분당 50 mL의 유량으로 하기를 함유하는 교반 용기 내로 펌핑하였다:

[0408] 실시예 1): 65 °C 의 온도에서 대기압에서 탈이온수 2 l

[0409] 실시예 2): 메틸 셀룰로오스 0.01 g (또는 폴리이소부틸렌에 관하여 0.12 중량%)을 포함하는 탈이온수 2 l

[0410] 저압 증기 (약 5-10 psi) 를 시멘트가 물 용기 내로 들어가는 시점에서 시멘트 스트림 내로 주입하였다.

[0411] 실시예 1 에서 조대한 응집물이 형성되고, 실시예 2에서 분리된 폴리이소부틸렌 크럼이 수득된다.

[0412] 사용된 메틸 셀룰로오스는 20°C 에서 물 중에서 2 중량%에서 4000 cp 의 점도 및 88,000 의 분자량, 1.5 내지 1.9 의 치환도 및 27.5 내지 31.5 중량% 의 메톡시 치환을 갖는, 시그마 알드리치 (Sigma Aldrich) 로부터 구입한 메틸 셀룰로오스 유형 M 0512 였다.

[0413] 이는 방법 5) 에 의해 측정된 바, 39.0°C 의 클라우드 포인트를 나타내고, 방법 4)에 의해 측정된 바, 37.8°C 의 클라우드 포인트를 나타냈다.

- [0414] 실시예 3a 내지 3c
- [0415] 연속적 폴리이소부틸렌 입자 형성:
- [0416] 이소부틸렌 함량의 0 내지 0.1 중량% 의 양으로 첨가된 디이소부틸렌과 함께 단량체의 전체 농도가 약 15 내지 18 중량% 이 되도록, 이소부틸렌을 메틸 클로라이드 및 임의로 디이소부틸렌과 조합하여 중합 공급원료를 제조하였다. 당해 공급원료 스트림을 약 -100℃ 으로 냉각하고, 교반 반응 용기 내로 연속적으로 공급하고, 또한 -100 ℃ 로 유지하였다. 반응 용기에서, 공급원료를 연속적으로 첨가된 개시제 시스템 스트림, 메틸 클로라이드 중의 알루미늄 트리클로라이드 0.05 내지 0.5 중량% 의 용액과 혼합하였고, 이를 물 대 알루미늄 트리클로라이드의 몰비 0.1:1 내지 1:1로 물에 의해 활성화시켰다. 공급원료 스트림 및 개시제 시스템 스트림의 첨가 속도를 250,000 g/mol 내지 3,000,000 g/mol 의 점도 평균 분자량 M_v 으로 폴리이소부틸렌을 제공하는 일반적인 방식으로 조절하였다. 전형적으로, 알루미늄 트리클로라이드에 대한 공급스트림 중의 단량체의 중량비는 500 내지 20000, 바람직하게는 1500 내지 10000 범위에 속하였다.
- [0417] 중합체의 분자량을 조절하기 위하여 디이소부틸렌 (DIB) 을 연쇄전달제로서 첨가하였다. 따라서, DIB 의 양은 최종 생성물에서 목적되는 분자량에 따라 다양하다. 가장 높은 분자량에 있어서, DIB 가 필요하지 않고, 순차적으로 더 많은 DIB 를 상기 기재된 한계에 가하여 분자량을 낮춘다.
- [0418] 교반 반응 용기 내에서, 폴리이소부틸렌을 메틸 클로라이드 중에 현탁된 미분된 슬러리 형태로 수득하였다.
- [0419] 반응 용기를 준비하고 공급원료의 연속적인 첨가가 반응기의 용적을 넘도록 작동시켰다. 이러한 용적이 초과하는 경우, 메틸 클로라이드, 미반응 단량체 및 폴리이소부틸렌을 함유하는 잘 혼합된 반응 슬러리를, 65 내지 100 ℃로 가열되고 폴리이소부틸렌에 대하여 계산된 중량으로 15:1 내지 6:1의 양으로 사용되는 물을 함유한 또 다른 교반 용기로 넘쳐흐르도록 하였다. 이로써 희석제 메틸 클로라이드의 대부분을 슬러리로부터 제거하였다.
- [0420] 용매 및 단량체 스트림핑이 완료된 후, 폴리이소부틸렌에 대하여 100 내지 500 ppm 의 Irganox®를 중합체의 탈수 및 마감 전에 수성 매질에 가하였다. 또한 스트림핑 공정의 초기에, 또는 심지어 탈수 후 마감 공정에 직접적으로 당해 산화방지제를 가하는 것이 가능하다.
- [0421] 폴리이소부틸렌에 대하여 계산된 50 내지 500 ppm 의 메틸 셀룰로오스의 첨가는 폴리이소부틸렌 입자의 수성 슬러리 형성을 가능하게 하고, 수성 슬러리 중의 공중합체 입자의 농도는 중합이 진행됨에 따라 증가하였다. 그 다음, 수성 슬러리를 통상적인 수단을 사용하여 탈수 및 건조시켜 시험 및 분석에 적합한 공중합체를 제공하였다.
- [0422] 당해 실험에서 더 높은 값 또는 더 낮은 값은 시험하지 않았지만, 당해 범위를 초과하거나 미만인 수준을 나타내는 행동을 수성 매질 중의 폴리이소부틸렌의 목적하는 접착력에 따라 성공적으로 사용할 수 있다.
- [0423] 사용된 메틸 셀룰로오스는 2 중량% 용액에서 3000 내지 5600 cps 의 용액 점도, ~ 90,000의 분자량 M_w , 27.5 내지 31.5 중량% 의 메톡시 치환 및 따라서 약 1.9 의 치환도를 가졌다.
- [0424] 이는 방법 5) 에 의하여 측정된 바, 39.0℃ 의 클라우드 포인트 및 방법 4)에 의해 측정된 바, 37.8℃ 의 클라우딩 포인트를 나타냈다:
- [0425] 5: 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 A, 여기서 시험된 화합물의 양은 증류수 100 ml당 1 g에서 증류수 100 ml당 0.2 g으로 감소된다.
- [0426] 4: 2006년 9월의 DIN EN 1890, 방법 A, 여기서 시험된 화합물의 양은 증류수 100 ml당 1 g에서 증류수 100 ml당 0.04 g으로 감소된다.
- [0427] 상기 기재된 실험 설정을 사용하여, 입자를 수성 슬러리로부터 분리하고 건조시켜 M_n 의 범위가 상이한 세 생성물을 수득하였다.
- [0428] 점도 평균 분자량을 우베로데 (Ubbelohde) 점도계를 사용하여 측정하여 이소옥탄 중의 폴리이소부틸렌의 용액의 점도를 측정하고, 이를 공지된 값과 비교한다. 시험을 하기와 같이 수행하였다:
- [0429] 폴리이소부틸렌 (0.0400 +/- 0.0050 g) 샘플을 이소옥탄 20 mL 중에 용해시킨다. 당해 용액 11 mL 를 우베로데 점도계로 옮긴 다음, 이를 20 ℃ 에서 온도 제어된 욕조에 10 분 동안 평형을 이루도록 둔다. 피펫 벌

브를 사용하여, 용액을 점도계의 시작 타이머 위에 저장소로 당긴다. 그 다음, 피펫 밸브를 제거하여 용액이 흐르도록 하였다.

- [0430] 시간, t 를 점도계의 시작선과 중단선 사이를 이동하는 메니스커스에 대하여 초 단위의 시간으로 측정한다. 당해 측정은 삼중으로 수행하고, 평균 값을 공지된 점도 표와 비교하여 Mv 를 측정한다.
- [0431] 취득된 3 종의 생성물을 위한 분석 데이터는 하기 기재된다:
- [0432] 일반적으로, 달리 언급되지 않는 경우, 모든 분석 데이터는 상기 설명에 기재된 과정에 따라 취득되었다.
- [0433] 분자량 및 다분산도는 테트라히드로푸란 중의 겔 투과 크로마토그래피에 의하여 측정되었고, $kg\ mol^{-1}$ 로 기록되었다. 입체 장애 페놀성 산화방지제 (Irganox™ 1010) 의 함량은 HPLC에 의하여 측정되었고, 결과는 중량%로 기록된다. 전체 불포화 및 마이크로구조는 1H NMR 스펙트럼으로부터 각각의 신호에 의해 측정되었고, mol% 로 기록된다.
- [0434] **실시예 3a**
- [0435] 전체 불포화: < 0.04 mol%
- [0436] Mv : 620,000 - 950,000 g/mol, 특정 작동 (SR) 하에 819,400의 Mv 를 갖는다.
- [0437] 다분산도 $SR(Mw/Mn)$: 1.71
- [0438] 칼슘: < 50 ppm, SR: 24 ppm
- [0439] 칼슘 스테아레이트 함량: 검출 한계 미만 (모두)
- [0440] 메틸 셀룰로오스 함량: < 0.05 중량%
- [0441] Irganox® 1010: 0.030 - 0.100 중량%
- [0442] 휘발물질 SP: 0.048 중량%
- [0443] 기타 응집방지제, 계면활성제, 유화제: 없음
- [0444] 이온: (ICP-AES)
- [0445] 알루미늄 SR(축매로부터): 17 ppm
- [0446] 마그네슘 SR: 32 ppm
- [0447] 기타 다가 금속 이온 $SR(Mn, Pb, Cu, Cr, Ba, Fe, Zn)$: 24 ppm
- [0448] 1가 금속 이온 SR (Na, K): 29 ppm
- [0449] 총 회분 SR:(ASTM D5667) 0.008 중량%
- [0450] **실시예 3b:**
- [0451] 전체 불포화: < 0.04 몰%
- [0452] Mv : 1,000,000 - 1,350,000 g/mol
- [0453] 칼슘: < 50 ppm
- [0454] 칼슘 스테아레이트 함량: 검출 한계 미만
- [0455] 메틸 셀룰로오스 함량: < 0.05 중량%
- [0456] Irganox® 1010: 0.030 - 0.100 중량%
- [0457] 휘발물질: 0.3 중량%
- [0458] **실시예 3c:**
- [0459] 전체 불포화: < 0.04 몰%
- [0460] Mv : 2,300,000 - 2,850,000 g/mol

- [0461] 칼슘: < 50 ppm
- [0462] 칼슘 스테아레이트 함량: 검출 한계 미만
- [0463] 메틸 셀룰로오스 함량: < 0.05 중량%
- [0464] Irganox® 1010: 0.030 - 0.100 중량%
- [0465] 휘발물질: 0.3 중량%
- [0466] 생성물 3b 및 3c 에 있어서, 회분 함량은 또한 0.2 중량% 미만인 것으로 확인되었다.
- [0467] 따라서 실시예 3a 내지 3c에 따른 폴리이소부틸렌 입자는 하기를 포함한다:
- [0468] I) 폴리이소부틸렌 100 중량부 (100 phr)
- [0469] II) 하나 이상의 LCST 화합물 < 0.005 phr 및
- [0470] III) 이온성 또는 비이온성 계면활성제, 유화제 및 응집방지제로 이루어진 군으로부터 선택된 비LCST 화합물 0.001 phr 미만
- [0471] IV) 산화방지제 0.03 내지 0.1 phr
- [0472] V) 200°C 이하의 표준 압력에서의 비등점을 갖는 휘발물질 약 0.3 phr
- [0473] 여기서, 이들 구성 요소는 폴리이소부틸렌 입자의 총 중량의 99.9 중량% 초과를 구성한다.
- [0474] **실시예 4 내지 7**
- [0475] 폴리이소부틸렌 2.8 g 을 헥산 (~ 80% n-헥산, 잔여량은 분지형 헥산 이성체이다) 765 ml 중에 용해시켜 폴리이소부틸렌 시멘트를 제조하였다. 시멘트 중의 폴리이소부틸렌의 전체 농도는 약 2.5 중량%이었다. 당해 시멘트를 15 rpm의 속도로 연동식 펌프를 사용하여, 저압 증기로 1 분 동안 미리 가열된 물 1 L 를 함유한 비커로 펌핑하였다. 그 다음, 연속된 증기와 함께 시멘트를 2 분 동안 가하였다.
- [0476] LCST 화합물 메틸 셀룰로오스, 히드록시에틸-메틸셀룰로오스 또는 히드록시프로필-메틸셀룰로오스 6.25 mg (또는 유기 매질 중의 폴리이소부틸렌의 함량에 대하여 계산시, 2230 ppm) 을 2.5 중량% 수성 용액 0.25 ml의 형태로, 물을 미리 가열하기 전에 수성 상에 가하였다.
- [0477] 비교를 위하여 칼슘 스테아레이트 100.00 mg (또는 유기 매질 중의 폴리이소부틸렌의 함량에 대하여 계산시, 35700 ppm) 을 50 중량% 수성 용액 0.2 ml 형태로, 물을 미리 가열하기 전에 수성 상에 가하였다.
- [0478] 또는 하기 언급된 비LCST 화합물을, 물을 미리 가열하기 전에 가하거나 가하지 않았다.
- [0479] 그 다음, 크럼의 형성을 확인하였다:
- [0480] 실패는 이산 폴리이소부틸렌 입자의 형성이 없고 단일한 덩어리의 침강이 관찰되었음을 의미한다.
- [0481] 통과는 이산 폴리이소부틸렌 입자의 형성이 관찰되었음을 의미한다. 결과는 하기 표 1에 제공된다:

[0482] 표 1:

실시예	폴리이소부틸렌 설명	응집방지제:				
		없음	메틸 셀룰로오스 (5*)	히드록시에틸-메틸 셀룰로오스 (6*)	히드록시프로필-메틸 셀룰로오스 (7*)	칼슘스테아레이트**
4	1*	실패	통과	통과	통과	실패
5	2*	실패	통과	통과	통과	실패
6	3*	실패	통과	통과	통과	실패
7	4*	실패	통과	통과	통과	실패

[0483]

[0484] 1*: 340,000의 중량 평균 분자량, 400,000의 점도 평균 분자량 및 5.0의 다분산도

[0485] 2*: 750,000의 중량 평균 분자량, 800,000의 점도 평균 분자량 및 5.0의 다분산도

[0486] 3*: 1,100,000의 중량 평균 분자량, 1,110,000의 점도 평균 분자량 및 5.0의 다분산도

[0487] 4*: 2,500,000의 중량 평균 분자량, 2,600,000의 점도 평균 분자량 및 5.0의 다분산도

[0488] 5*: 사용된 메틸 셀룰로오스는 2 중량% 용액에서 3000 - 5600 cps의 용액 점도, ~ 90,000의 분자량 Mw, 27.5 - 31.5 중량%의 메톡시 치환 및 따라서 약 1.9의 치환도를 가졌다.

[0489] 6*: 점도 600-1500 mPas, 물 중의 2 중량% (20°C), Sigma

[0490] 7*: 점도 2,600 - 5,600 cp (20°C에서 물 중의 2 중량%), H7509, Sigma

[0491] **: 비교를 위함

LCST 화합물	클라우드 포인트 [°C]	방법
메틸 셀룰로오스 (*5)	39.0	5)
메틸 셀룰로오스 (*5)	37.8	4)
히드록시에틸 메틸 셀룰로오스 (*6)	80.8	5)
히드록시에틸 메틸 셀룰로오스 (*6)	80.6	4)
히드록시프로필 메틸 셀룰로오스 (*7)	49.9	4)

[0492]