



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년10월15일
 (11) 등록번호 10-0766737
 (24) 등록일자 2007년10월08일

(51) Int. Cl.

C08F 2/48 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-7009685
 (22) 출원일자 2002년07월26일
 심사청구일자 2006년01월13일
 번역문제출일자 2002년07월26일
 (65) 공개번호 10-2002-0072573
 공개일자 2002년09월16일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2001/000391
 국제출원일자 2001년01월15일
 (87) 국제공개번호 WO 2001/55228
 국제공개일자 2001년08월02일
 (30) 우선권주장
 0001883.8 2000년01월28일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌
 US05185385 A1

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 수용성 또는 수팽윤성 중합체의 제조방법 및 당해 방법으로 제조된 중합체

심사관 : 신귀임

(73) 특허권자

시바 스페셜티 케미칼스 워터 트리트먼츠 리미티드

영국웨스트요크셔주비이디이120제이제트브랫포
오드시로우무어크랙히이턴 로오드

(72) 발명자

폴리셔앤

영국웨스트요크셔주에이치엑스20에이지할리팩스하
이로드웰윌리뷰5

네일러가렛이안

영국웨스트요크셔주에이치엑스13에스디할리팩스토
른톤스트리트23

레이스트리리

영국웨스트요크셔주비디157더블유제이브래드포드
앨러顿우드워드클로즈8

(74) 대리인

이범래, 이병호, 장훈

(57) 요 약

본 발명은

수용성 에틸렌계 불포화 단량체 또는 이의 블렌드(i) 및 자외선 개시제(ii)를 포함하는 수성 혼합물을 형성하는 단계(a),

단계(a)에서 형성된 수성 혼합물을 중합 조건하에 중합시켜, 단량체 또는 이의 블렌드의 중합체를 형성하는 단계(b) 및

단계(b)에서 형성된 중합체를 자외선으로 조사하는 단계(c)를 포함하는 수용성 또는 수팽윤성 중합체의 제조방법에 관한 것으로서, 중합 단계(b)가 실질적으로 자외선의 부재하에 수행됨을 특징으로 한다. 본 발명의 바람직한 한 양태에서, 자외선 개시제는 단계(b)에서 형성된 중합체 전체에 분포되어 있다. 또 다른 바람직한 양태에서, 단계(c)는 강도가 500mW/cm^2 이하인 자외선으로 수행된다. 또한, 수용성 또는 수팽윤성 중합체를 자외선 개시제의 존재하에 자외선에 조사함으로써 당해 중합체 내의 잔류 단량체 함량을 감소시키는 방법도 청구되어 있다. 당해 방법은 응집제, 응고제, 유동성 개질제, 분산제, 초흡수제, 결합제 등으로서 유용한 매우 효율적인 수용성 또는 수팽윤성 중합체를 제조하는데 특히 적합하다.

(81) 지정국

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

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

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨

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

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

특허청구의 범위

청구항 1

수용성 에틸렌계 불포화 단량체 또는 이의 블렌드(i) 및 자외선 개시제(ii)를 포함하는 수성 혼합물을 형성하는 단계(a),

단계(a)에서 형성된 수성 혼합물을 중합 조건하에 중합시켜, 자외선 개시제가 중합체 전체에 분포되어 있는, 단량체 또는 이의 블렌드의 중합체를 형성하는 단계(b) 및

단계(b)에서 형성된 중합체를 자외선으로 조사하는 단계(c)를 포함하는 수용성 또는 수팽윤성 중합체의 제조방법으로서, 중합 단계(b)가 실질적으로 자외선의 부재하에 수행됨을 특징으로 하되,

아크릴 단량체와 광 개시제를 함유하는 혼합물을 중합시켜 겔 중합체를 형성하는 단계(i), 겔 중합체를 제분하여 겔 입자를 제조하는 단계(ii) 및 겔 입자를 광 조사하여 단계(i)에서 첨가한 광 개시제를 분해하는 단계(iii)를 차례로 포함하는 아크릴 중합체의 제조방법[여기서, 단계(iii)는 단계(ii)와 동시에 또는 단계(ii) 후에 수행된다]을 제외한, 수용성 또는 수팽윤성 중합체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 중합 단계(b)가 산화환원 개시제 및 열개시제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적합한 중합 개시제에 의해 수행되는, 수용성 또는 수팽윤성 중합체의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계(c)에서의 중합체가 500mW 이하의 강도의 자외선으로 조사되는, 수용성 또는 수팽윤성 중합체의 제조방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체가 아크릴아미드로부터 형성되는, 수용성 또는 수팽윤성 중합체의 제조방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체의 고유 점도가 4dl/g 이상인, 수용성 또는 수팽윤성 중합체의 제조방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체가 용액 중합에 의해 형성되는, 수용성 또는 수팽윤성 중합체의 제조방법.

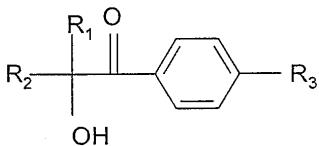
청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 자외선 개시제가 수성 단량체 또는 이의 수성 블렌드에서 가용성이거나 분산성인, 수용성 또는 수팽윤성 중합체의 제조방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 자외선 개시제가 화학식 I의 화합물인, 수용성 또는 수팽윤성 중합체의 제조방법.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

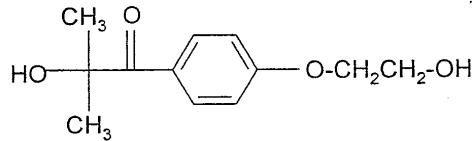
R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 C_{1-3} 알킬이거나, 함께 C_{4-8} 지환족 환을 형성하고,

R_3 은 H , C_{1-2} 알킬 또는 $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (여기서, n 은 1 내지 20이다)이다.

청구항 9

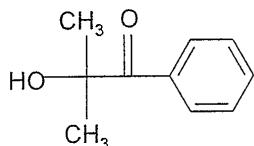
제8항에 있어서, 자외선 개시제가 화학식 II의 화합물인, 수용성 또는 수팽윤성 중합체의 제조방법.

화학식 II

**청구항 10**

제8항에 있어서, 자외선 개시제가 화학식 III의 화합물인, 수용성 또는 수팽윤성 중합체의 제조방법.

화학식 III

**청구항 11**

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계(c)가 건조 단계와 동시에 수행되는, 수용성 또는 수팽윤성 중합체의 제조방법.

청구항 12

수용성 또는 수팽윤성 중합체로서 고유 점도가 4dl/g 이상인 아크릴아미드 중합체를 자외선 개시제의 존재하에 자외선으로 조사하여, 수용성 또는 수팽윤성 중합체 내의 잔류 단량체 함량을 감소시키는 방법으로서,

아크릴 단량체와 광 개시제를 함유하는 혼합물을 중합시켜 겔 중합체를 형성하는 단계(i), 겔 중합체를 제분하여 겔 입자를 제조하는 단계(ii) 및 겔 입자를 광 조사하여 단계(i)에서 첨가한 광 개시제를 분해하는 단계(iii)를 차례로 포함하는 아크릴 중합체의 제조방법[여기서, 단계(iii)는 단계(ii)와 동시에 또는 단계(ii) 후에 수행된다]을 포함하지 않는, 수용성 또는 수팽윤성 중합체 내의 잔류 단량체 함량을 감소시키는 방법.

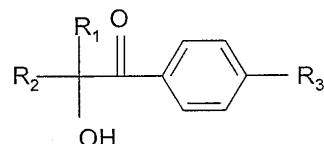
청구항 13

삭제

청구항 14

제12항에 있어서, 자외선 개시제가 화학식 I의 화합물인, 수용성 또는 수팽윤성 중합체 내의 잔류 단량체 함량을 감소시키는 방법.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

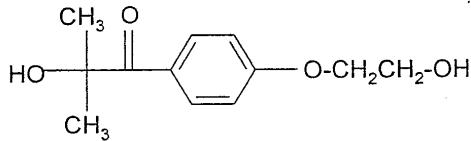
R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C₁₋₃ 알킬이거나, 함께 C₄₋₈ 지환족 환을 형성하고,

R₃은 H, C₁₋₂ 알킬 또는 -O(CH₂CH₂)_nOH(여기서, n은 1 내지 20이다)이다.

청구항 15

제14항에 있어서, 자외선 개시제가 화학식 II의 화합물인, 수용성 또는 수팽윤성 중합체 내의 잔류 단량체 함량을 감소시키는 방법.

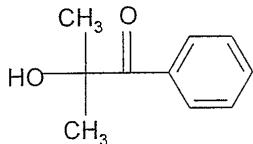
화학식 II



청구항 16

제15항에 있어서, 자외선 개시제가 화학식 III의 화합물인, 수용성 또는 수팽윤성 중합체 내의 잔류 단량체 함량을 감소시키는 방법.

화학식 III



청구항 17

수용성 에틸렌계 불포화 단량체 또는 이의 블렌드(i) 및 자외선 개시제(ii)를 포함하는 수성 혼합물을 형성하는 단계(a),

단계(a)에서 형성된 수성 혼합물을 중합 조건하에 중합시켜, 단량체 또는 이의 블렌드의 중합체를 형성하는 단계(b) 및

단계(b)에서 형성된 중합체를 500mW 이하의 강도의 자외선으로 조사하는 단계(c)를 포함하는 수용성 또는 수팽윤성 중합체의 제조방법으로서, 중합 단계(b)가 실질적으로 자외선의 부재하에 수행됨을 특징으로 하되,

아크릴 단량체와 광 개시제를 함유하는 혼합물을 중합시켜 겔 중합체를 형성하는 단계(i), 겔 중합체를 제분하여 겔 입자를 제조하는 단계(ii) 및 겔 입자를 광 조사하여 단계(i)에서 첨가한 광 개시제를 분해하는 단계(iii)를 차례로 포함하는 아크릴 중합체의 제조방법[여기서, 단계(iii)는 단계(ii)와 동시에 또는 단계(ii) 후에 수행된다]을 제외한, 수용성 또는 수팽윤성 중합체의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 자외선 조사 강도가 50mW 이하인, 수용성 또는 수팽윤성 중합체의 제조방법.

청구항 19

삭제

명세서

<1>

본 발명은 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 또는 이의 블렌드를 중합시킴으로써 수용성 또는 수팽윤성 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 잔류 단량체를 저농도로 함유하는 당해 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

<2>

수용성 및 수팽윤성 중합체는 다수의 산업적 용도, 예를 들면, 응집제, 응고제, 유동성 개질제, 분산제, 초흡수제 및 결합제로 사용된다. 종이 제조시 보유 조제 또는 배수 조제로서 사용될 수 있거나, 하수 슬러지, 폐수, 바이엘 알루미나 공정(Bayer Alumina process)으로부터의 섬유 산업 유출액인 적색 머드, 석탄 층의 혼탁액 등과 같은 슬러지를 응집시키는 데 사용될 수 있는 고분자량 수용성 중합체성 응집제가 특히 중요하다.

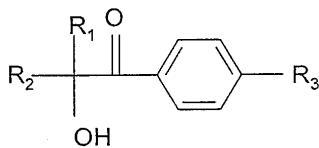
- <3> 적합한 개시제 시스템을 사용하여 수용성 단량체를 중합시킴으로써 수용성 또는 수팽윤성 중합체를 제조하는 것이 표준 실시법이다. 중합체는 일반적으로 고체 미립자 생성물, 또는 역상 분산액 또는 에멀젼으로서 제공된다. 통상적으로, 특정 중합체는 개시제를 단량체 수용액 내로 도입시킨 다음 중합시켜 중합체 겔을 형성한 다음, 작은 조각으로 절단하고, 건조시킨 다음, 적합한 입자 크기로 분쇄하여 제조한다. 다른 방법으로는, 당해 중합체는, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제150933호, 유럽 공개특허공보 제102760호 또는 유럽 공개특허 공보 제126528호에 정의된 방법에 따라 혼탁액 중합에 의해 비드로서, 또는 유중수 에멀젼 중합에 의한 유중수 에멀젼 또는 분산액으로서 제조된다.
- <4> 다양한 개시제 시스템을 사용하여 수용성 및 수팽윤성 중합체를 제조하는 것이 공지되어 있다. 예를 들면, 단량체를 환원제 및 산화제인 산화환원 쌍과 혼합함으로써 라디칼이 생성되도록 산화환원 개시제 쌍을 사용하여 수용성 단량체를 중합시키는 방법이 통상적으로 실시된다. 단독으로 또는 기타 개시제 시스템과 조합하여, 승온에서 라디칼을 방출하는 적합한 개시제 화합물을 포함하는 열 개시제를 사용하는 방법도 통상적인 실시 방법이다. 기타 개시제 시스템에는 라디칼을 방출시켜 중합을 수행하기 위해 방사선에 노광될 필요가 있는, 광 및 방사선 유도되는 개시제 시스템이 포함된다. 기타 개시제 시스템은 익히 공지되어 있으며, 문헌에 익히 입증되어 있다.
- <5> 비록 수용성 및 수팽윤성 중합체가 시판중인 다수의 개시제 시스템을 사용하여 제조될 수 있을지라도, 종종 기타 목적하는 특성(예: 용해도, 흡수도 등)까지 갖추면서 정확한 분자량을 갖는 중합체를 대규모로 제조하기는 어렵다. 지난 10년 내지 15년에 걸쳐, 잔류 유리 단량체의 농도가 극도로 낮은 중합체를 제공하는 것도 점점 더 중요시 되었다. 이는, 아크릴아미드 단량체계 중합체의 경우 특히 중요하다.
- <6> 중합체, 특히 아크릴아미드 중합체 내의 잔류 유리 단량체 농도 감소에 대한 다양한 제안이 문헌에 기재되어 있다. 예를 들면, 미국 특허 제4,906,732호 및 미국 특허 제4,996,251호에서, 폴리아크릴아미드는 아크릴아미드에 대해 활성인 아미다제 효소로 처리된다. 그러나, 비록 유리 아크릴아미드의 농도를 크게 낮출 수 있을지라도, 상기 특허 문헌에 제안된 효소들은 특히 승온에서 일관적일 수 없다.
- <7> 국제 공개공보 제WO 97 29136호에는, 고온에서 특히 효과적이어서, 건조 단계 직전에 실질적으로 고온 중합체 겔에 적용할 수 있는 아미다제 효소가 기재되어 있다. 그러나, 비록 당해 효소가 기타 공지되어 있는 아미다제 보다 나은 특정 이점을 나타낼지라도, 잔류 아크릴아미드를 대규모로 일관성 있게 낮게 유지시키기는 여전히 어렵다.
- <8> 따라서, 잔류 단량체를 함유하지 않거나 극히 낮은 농도의 잔류 단량체, 특히 아크릴아미드 단량체를 함유하는 수용성 또는 수팽윤성 중합체를 편리하고 일관되게 제공할 필요가 있다.
- <9> 또한, 대규모 공정, 특히 생산 공정에서 추가의 긴 체류 단계를 필요로 하지 않는 공정에서 상기 목적을 성취할 필요가 있다.
- <10> 본 발명의 한 양태에 따라,
- <11> 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 또는 이의 블렌드(i) 및 자외선 개시제(ii)를 포함하는 수성 혼합물을 형성하는 단계(a),
- <12> 단계(a)에서 형성된 수성 혼합물을 중합 조건하에 중합시켜, 자외선 개시제가 중합체 전체에 분포되어 있는, 단량체 또는 이의 블렌드의 중합체를 형성하는 단계(b) 및
- <13> 단계(b)에서 형성된 중합체를 자외선으로 조사하는 단계(c)를 포함하는, 중합 단계(b)가 실질적으로 자외선의 부재하에 수행됨을 특징으로 한다. 수용성 또는 수팽윤성 중합체의 제조방법을 제공한다.
- <14> 비록 고강도 자외선이 사용될지라도, 일반적으로 단계(c)는 강도가 아주 낮은, 예를 들면, $1W/cm^2$ 이하, 일반적으로 $500W/cm^2$ 이하인 자외선을 사용하여 수행된다.
- <15> 본 발명의 추가의 양태에 따라,
- <16> 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 또는 이의 블렌드(i) 및 자외선 개시제(ii)를 포함하는 수성 혼합물을 형성하는 단계(a),
- <17> 단계(a)에서 형성된 수성 혼합물을 중합 조건하에 중합시켜, 단량체 또는 이의 블렌드의 중합체를 형성하는 단계(b) 및

- <18> 단계(b)에서 형성된 중합체를 500mW 이하의 강도의 자외선으로 조사하는 단계(c)를 포함하며, 중합 단계(b)가 실질적으로 자외선의 부재하에 수행됨을 특징으로 하는, 수용성 또는 수팽윤성 중합체의 제조방법을 제공한다.
- <19> 비교적 저강도 방사선을 사용할 수 있다는 것은 중합체를 변성시킬 위험이 감소된다는 점에서 유리하다. 중합체 변성으로 인한 하나의 결과는 바람직하지 않거나 억제되지 않은 가교결합이 일어나거나 용해도가 허용될 수 없는 정도로 손실될 수 있다는 것이다. 이는, 가교결합 및/또는 용해도 손실이 성능에 악영향을 미칠 수 있는 고분자량 수용성 중합체의 제조시 특히 중요할 수 있다. 고강도 자외선에 대한 특정 정도의 노광은, 의도적으로 가교결합시키는 중합체에 유해할 수 있으며, 그 이유는 추가의 가교결합이 억제되지 않아서 성능을 저하시킬 수 있기 때문이다. 따라서, 가교결합된 초흡수성 중합체를 자외선으로 과도하게 노광시키는 경우, 가교결합이 흡수 특성을 손상시킬 수 있도록 과도하게 이루어 질 수 있다.
- <20> 따라서, 강도가 매우 낮은, 예를 들면, 100mW/cm² 이하인 자외선을 사용하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 강도의 수준은 5mW/cm² 또는 10mW/cm²를 초과할 것이다. 50mW/cm² 이하, 예를 들면, 30 내지 40mW/cm² 범위의 강도가 일반적으로 바람직하다.
- <21> 수용성 또는 수팽윤성 중합체는 수용성 단량체 또는 이의 블렌드의 중합에 의해 제조된다. 수용성이라는 것은 25°C에서 측정한 수용성 단량체 또는 이의 블렌드의 물 속에서의 용해도가 물 100mL에서 5g 이상임을 의미한다. 자외선에 노광시키지 않는다면, 중합 단계(b)는 통상의 중합 기술을 사용할 수 있다.
- <22> 중합 단계(b)는 단량체 수용액을 자외선에 노광시키지 않는 통상의 중합 조건으로 중합시킬 수 있다. 바람직하게는, 이는 산화환원 개시제 및/또는 열개시제를 사용하여 성취될 수 있다. 통상적으로, 산화환원 개시제에는 환원제(예: 아황산나트륨 및 이산화황), 산화 화합물(예: 과황산암모늄), 적합한 퍼옥시 화합물(예: 3급 부틸 하이드로퍼옥사이드) 등이 포함된다. 산화환원 개시제는 산화환원 쌍의 각각의 성분의 10,000ppm(단량체 중량을 기준으로 함) 이하로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 비록 산화환원 쌍의 각각의 성분은 종종 1,000ppm 미만, 통상적으로 1 내지 100ppm의 범위, 일반적으로 4 내지 50ppm의 범위이다. 환원제 대 산화제의 비는 10:1 내지 1:10의 범위, 바람직하게는 5:1 내지 1:5, 보다 바람직하게는 2:1 내지 1:2, 예를 들면 약 1:1일 수 있다.
- <23> 중합 단계(b)는 열개시제만을 사용하거나 기타 개시제 시스템, 예를 들면, 산화환원 개시제와 혼합하여 수행될 수도 있다. 열개시제에는 라디칼을 승온하에 방출시키는 임의의 적합한 개시제 화합물, 예를 들면, 아조비스이 소부터니트릴(AZDN) 및 4,4'-아조비스-(4-시아노발레르산)(ACVA)와 같은 아조 화합물이 포함될 수 있다. 통상적으로, 열개시제는 단량체의 중량을 기준으로 하여, 10,000ppm 이하의 양으로 사용된다. 그러나, 대부분의 경우, 열개시제는 100 내지 5,000ppm, 바람직하게는 200 내지 2,000ppm의 범위, 일반적으로 약 1,000ppm으로 사용된다.
- <24> 본 발명의 방법에 따라 제조된 수용성 또는 수팽윤성 중합체는 양이온성, 음이온성, 비이온성 또는 양쪽성일 수 있다. 이는, 실질적으로 선형이거나 분지되거나 가교결합될 수 있다. 가교결합 또는 분지 중합체는 분지제 또는 가교결합제를 단량체 블렌드 내로 혼입시킴으로써 제조된다. 가교결합제 또는 분지제는, 예를 들면, 중합체 쇄상에서 분지된 관능성 그룹과 반응하는 이관능성 또는 다관능성 물질, 또는 분지된 카복실산 그룹과 반응할 수 있는 다가 금속 이온 또는 아민 화합물일 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 가교결합제 또는 분지제는 2개 이상의 중합체 쇄 내로 중합되는 폴리에틸렌계 불포화 화합물일 수 있다. 통상적으로, 이러한 가교결합제에는 메틸렌-비스-아크릴아미드, 테트라알릴 암모늄 클로라이드, 트리알릴 아민 및 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트가 포함된다. 당해 중합체는 고도로 가교결합될 수 있어서, 수불용성이지만 수팽윤성일 수 있다. 또한, 당해 중합체는 수용성일 수 있으며, 실질적으로 선형이거나 약간 분지형일 수 있으며, 예를 들면, 10ppm 미만의 가교결합/분지용 단량체를 사용하여 제조된다.
- <25> 수용성 또는 수팽윤성 중합체는 양이온성, 음이온성, 양쪽성 또는 비이온성일 수 있다. 음이온성 중합체는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 음이온성 단량체, 또는 하나 이상의 음이온성 단량체와, 예를 들면, 비이온성 단량체, 바람직하게는 아크릴아미드와의 블렌드로부터 형성될 수 있다. 음이온성 단량체에는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 크로톤산, 이타콘산, 비닐설폰산, 알릴설폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산 및 이들의 염이 포함된다. 바람직한 음이온성 중합체는 나트륨 아크릴레이트와 아크릴아미드와의 공중합체이다.
- <26> 양이온성 중합체는 임의로, 예를 들면, 비이온성 단량체, 바람직하게는 아크릴아미드를 갖는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 양이온성 단량체로부터 형성될 수 있다. 음이온성 단량체에는 산 부가물 및 이의 4급 암모늄염을 포함하는 디알킬아미노 알킬(메트)아크릴레이트 및 디알킬아미노 알킬(메트)아크릴아미드, 및 디알릴 디메틸암모늄 클로라이드가 포함된다. 바람직한 양이온성 단량체에는 디메틸아미노 에틸 아크릴레이트 및 디메틸 아

미노에틸 메타크릴레이트의 메틸 클로라이드 4급 암모늄 염이 포함된다.

- <27> 양쪽성 중합체는 하나 이상의 양이온성 단량체(예: 상기한 바와 같음) 및 하나 이상의 음이온성 단량체(예: 상기한 바와 같음)를 포함하며, 임의로 비이온성 단량체, 특히 아크릴아미드를 포함한다.
- <28> 비이온성 중합체에는 임의의 적합한 비이온성 단량체의 중합체, 예를 들면, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-비닐피롤리돈 및 2-하이드록시에틸 아크릴레이트가 포함된다. 바람직한 비이온성 중합체에는 아크릴아미드, 특히 아크릴아미드 단독중합체가 포함된다.
- <29> 바람직하게는, 수용성 또는 수팽윤성 중합체에는 아크릴아미드가 포함된다. 본 발명의 방법으로 제조된 중합체는, 예를 들면, 분자량 100,000 이하(예: 2,000 내지 10,000)로 중합되는 비교적 저분자량 중합체일 것이다. 그러나, 바람직하게는, 중합체는, 예를 들면, 100,000 이상, 특히 500,000 이상의 비교적 고분자량이다. 통상적으로, 당해 중합체의 분자량은 1,000,000 내지 20,000,000 또는 30,000,000, 또는 그 이상의 범위이다. 일반적으로, 이들 고분자량 중합체는, 예를 들면, 3d1/g 이상의 높은 고유 점도(IV)(25°C에서 pH 7.5로 완충된 1N NaCl에서 표준 기술을 사용하여 다양한 중합체 농도에서 측정함)를 나타내는 경향이 있다. 바람직하게는, 중합체의 고유 점도는 4d1/g 이상, 종종 7d1/g 또는 8d1/g 이상, 예를 들면, 12d1/g 이상이다. 몇몇 경우, 중합체의 고유 점도가 20d1/g 또는 30d1/g, 또는 심지어 그 이상인 것이 매우 바람직할 것이다. 그러나, 특히 바람직한 중합체의 고유 점도는 8 내지 18d1/g의 범위이다.
- <30> 통상적으로, 수용성 단량체 수용액은 용액 중합에 의해 중합되어 수성 겔을 제공하거나, 단량체 수용액이 수불 혼화성 액체에서 혼탁된 다음 중합되는 역상 중합에 의해 중합되어 중합체성 비드를 형성하거나, 수성 단량체가 유기 액체 내로 유화되어 에멀젼 중합될 수 있다. 역상 중합의 예는 유럽 공개특허공보 제150933호, 유럽 공개특허공보 제102760호 또는 유럽 공개특허공보 제126528호에 기재되어 있다. 바람직하게는, 본 발명의 중합체는 용액 중합에 의해 제조된다.
- <31> 본 발명의 방법은 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 또는 이의 블렌드(i) 및 자외선 개시제(ii)를 포함하는 수성 단량체 혼합물을 우선 형성시키는 단계를 필요로 한다. 또한, 수성 단량체 혼합물은 기타 성분, 예를 들면, 산화환원 개시제 또는 열개시제, 또는 중합 단계(b)를 도울 수 있는 기타 화합물도 함유할 수 있다. 수성 단량체 혼합물은 기타 성분, 예를 들면, 쇠 길이를 조절하는 데 필요할 수 있는 연쇄 전달제를 포함할 수도 있다.
- <32> 수성 단량체 혼합물에 포함되어 있는 자외선 개시제(ii)는 중합 단계(b) 동안 실질적으로 불활성으로 유지되는 적합한 개시제일 수 있다. 따라서, 일반적으로 이러한 초기 중합 단계 동안 분해되는 자외선 개시제는 적합하지 않을 수 있다. 따라서, 초기 중합 단계 동안 도달한 온도에서 온도에 민감하지 않은 자외선 개시제를 선택하는 것이 바람직하다.
- <33> 바람직하게는, 자외선 개시제는 수성 단량체 혼합물을 통해 균일하게 분포되어 있어서, 생성된 중합체는 전체에 고루 분포되어 있다. 바람직하게는, 자외선 개시제는 수성 단량체 또는 이의 수성 블렌드에 가용성이거나 분산성이다.
- <34> 본 발명자들은 놀랍게도 역시 자외선 개시제를 함유하는 수성 단량체를 우선 자외선 개시제가 실질적으로 불활성인 자외선의 부재하에 중합시킨 다음, 당해 중합체를 자외선에 조사시키는 본 발명의 방법에 의해 효과적인 중합체가 제조될 수 있음을 밝혀내었다.
- <35> 바람직하게는, 자외선 개시제는 화학식 I의 화합물이다.

화학식 I



<36>

상기 화학식 I에서,

<37>

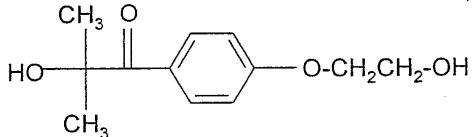
R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C_{1~3} 알킬이거나, 함께 C_{4~8} 지환족 환을 형성하고,

<38>

R₃은 H, C_{1~2} 알킬 또는 -O(CH₂CH₂)_nOH(여기서, n은 1 내지 20이다)이다.

<40> 특히 바람직한 자외선 개시제는 이르가큐어(Irgacure)^R 2959 광개시제[제조원: 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)]로서 공급되는 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온으로 공지되어 있는 화학식 II의 화합물이다.

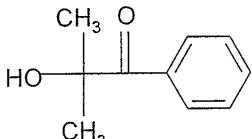
화학식 II



<41>

<42> 또 다른 특히 바람직한 UV 개시제는 다로큐어(Darocure)^R 1173 광개시제[제조원: 시바 스페셜티 케미칼스]로서 공급되는 1-페닐-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온으로 공지되어 있는 화학식 III의 화합물이다.

화학식 III



<43>

<44> 바람직하게는, 자외선 개시제는 단량체의 10,000중량ppm 이하의 양으로 사용된다. 그러나, 경제적인 이유로, 일반적으로 약 5,000중량ppm 이상을 사용하지 않는 것이 바람직하다. 자외선 개시제가 50 내지 3,000ppm, 보다 바람직하게는 100 내지 2,500ppm, 특히 500 내지 2,000ppm의 범위의 양이 포함되는 경우, 적합한 결과가 종종 수득된다.

<45>

당해 방법은 중합 단계(b)에서 형성된 중합체를 자외선에 조사시키는 단계를 포함한다. 이는, 형성된 중합체를 자외선 램프하에 통과시켜 수행될 수 있다. 예를 들면, 당해 중합체를 반응기 용기로부터 통과시키고, 적당한 조사량의 자외선으로 조사시킨 다음, 건조 영역으로 통과시킬 수 있다. 다른 방법으로는, 중합체를 반응 용기에서 자외선에 노광시킬 수 있다. 바람직하게는, 중합체를 건조 영역에서 자외선으로 조사시킨다. 따라서, 본 발명의 이러한 바람직한 형태에서, 자외선 램프는 중합체가 자외선에 노광되도록 설치하는 반면, 건조 장치의 내부에 설치한다. 보다 바람직하게는, 건조 장치는 유동층 건조기(fluid bed dryer)이고, 자외선 램프는 건조기 내부에 설치한다.

<46>

또한, 놀랍게도 잔류 단량체의 양이 100ppm 이하인 수용성 또는 수팽윤성 중합체를 보다 구체적인 형태를 포함하여 본 발명의 방법으로 수득할 수 있다고 밝혀졌다.

<47>

본 발명의 추가의 형태에 따라, 중합체를 자외선 개시제의 존재하에 자외선에 조사시킴으로써 수용성 또는 수팽윤성 중합체 내의 잔류 단량체 함량을 감소시키는 방법을 제공한다. 자외선 개시제를 형성된 중합체의 표면에 도포하고, 중합체 입자의 표면을 피복시킨 다음, 중합체를 자외선에 조사시킬 수 있다. 본 발명의 이러한 형태의 바람직한 형태에서, 자외선 개시제를 실질적으로 중합체 내로 흡수시킨 다음, 바람직하게는 자외선으로 조사시키기 전에 중합체 전체에 분포시킨다. 또는, 수용성 또는 수팽윤성 중합체는 당해 중합체 전체에 자외선 개시제가 분포되도록 하는 방식으로 자외선 개시제를 함유하여 형성될 수 있다. 이는, 예를 들면, 본 발명의 첫 번째 형태에 따른 방법을 수행한 결과일 수 있다.

<48>

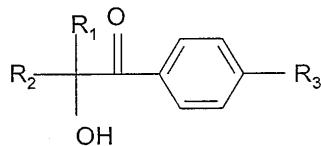
바람직하게는, 잔류 단량체를 감소시키는 방법을 아크릴아미드의 중합체에 적용하면, 당해 아크릴아미드 중합체가 잔류 아크릴아미드 단량체를 함유한다. 보다 바람직하게는, 아크릴아미드 중합체는 비교적 고분자량의 중합체이고, 고유 점도는 4d1/g 이상, 종종 7d1/g 또는 8d1/g 이상, 예를 들면, 12d1/g 이상이다. 몇몇 경우, 고유 점도가 20d1/g 또는 30d1/g 정도로 높거나, 그 이상인 아크릴아미드의 중합체가 매우 바람직할 것이다. 고유 점도가 8 내지 18d1/g의 범위인 아크릴아미드 중합체가 특히 바람직하다.

<49>

자외선 개시제는 본원에서 이미 기재한 바와 같은 적합한 자외선 개시제일 수 있다. 자외선 개시제는 수용성 또는 적어도 수분산성인 것이 바람직하다. 바람직하게는, 자외선 개시제는 화학식 I의 화합물이다.

<50>

화학식 I



<51>

<52> 상기 화학식 I에서,

<53>

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C_{1~3} 알킬이거나, 함께 C_{4~8} 지환족 환을 형성하고,

<54>

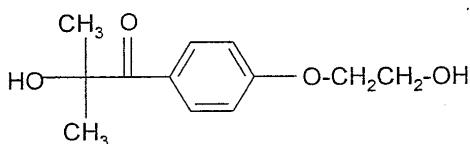
R₃은 H, C_{1~2} 알킬 또는 -O(CH₂CH₂)_nOH(여기서, n은 1 내지 20이다)이다.

<55>

화학식 II의 화합물 또는 화학식 III의 화합물인 자외선 개시제가 가장 바람직하다.

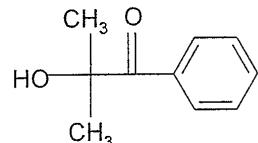
<56>

화학식 II



<57>

<58> 화학식 III



<59>

<60> 다음 실시예는 본 발명은 설명하지만, 본 발명의 범주를 제한하려는 것은 아니다.

<61>

실시예

<62>

시험 1

<63>

아크릴아미드 90중량%와 디메틸아미노에틸 아크릴레이트 메틸 클로라이드 4급 암모늄염 10중량%를 포함하고 총 단량체 농도가 약 30%인 수성 단량체 혼합물을 2톤을 제조한다. 질소 기체를 수성 매질로 통과시켜, 용해되어 있는 산소 또는 기타 휘발성 반응성 종을 제거한다. 브롬산칼륨(KBrO₃) 4.5ppm 및 황산나트륨(Na₂SO₃) 9ppm을 수성 단량체와 결합시킨 다음, 균질하게 혼합시킨다. 2시간 동안 중합시킨 다음, 생성된 중합체를 유동 상 건조기를 사용하여 건조시킨다.

<64>

시험 2

<65>

건조 공정 동안 자외선 조사 시스템[제조원: 스타르나(Starna)]을 $2 \times 10^{-4} \mu\text{W}/\text{cm}^2/\text{nm}$ 의 강도로 사용하여 20분에 걸쳐 자외선으로 젤을 조사하는 것을 제외하고는, 시험 1의 과정을 반복한다. 등량의 방사선은 다방향 탐침을 갖춘 솔라텔 솔라스코프(Solartell Solarscope), 모델 1을 $25\text{mW}/\text{cm}^2/\text{nm}$ 의 강도로 사용하여 수득할 것이다. 이들 시험은 단량체 혼합물에서 다양한 양의 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온(이르가큐어^R 2959)을 사용하여 반복한다.

<66>

시험 3 내지 6

<67>

용해도, 용액 점도 및 잔류 아크릴아미드 단량체를 평가하고, 결과는 표 1에 나타낸다.

[표 1]

<68>

시험	자외선 캐시체 (ppm)	자외선 조사 (분)	1% 용액 점도 (cP) [*]	용해도	잔류 아크릴아미드 (ppm)
1	0	0	188	우수	881
2	0	20	199	우수	452
3	500	0	194	우수	964
4	500	20	182	보통/우수	57
5	2000	0	176	보통/우수	960
6	2000	20	166	우수	47

^{*}: 전단 속도 30⁻⁵s에서 메틀러(Mettler) 점도계를 사용하여 25°C에서 측정함.

<69>

실시예 7 내지 12

<70>

아크릴아미드 단량체 수용액을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1 내지 6을 반복한다. 점도 및 잔류 아크릴아미드 농도는 표 2에 나타낸다.

[표 2]

<71>

시험	자외선 캐시체 (ppm)	자외선 조사 (분)	1% 용액 점도 (cP) [#]	잔류 아크릴아미드 (ppm)
1	0	0	28	532
2	0	20	24	412
3	500	0	26	552
4	500	20	24	38
5	2000	0	28	639
6	2000	20	24	32

[#]: 전단 속도 250⁻⁵s에서 메틀러 점도계를 사용하여 25°C에서 측정함.