



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년10월12일
(11) 등록번호 10-1190925
(24) 등록일자 2012년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) C08L 29/02 (2006.01)
C08F 216/06 (2006.01) C08J 3/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7000305
(22) 출원일자(국제) 2006년01월30일
심사청구일자 2011년01월31일
(85) 번역문제출일자 2008년01월04일
(65) 공개번호 10-2008-0019051
(43) 공개일자 2008년02월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/003267
(87) 국제공개번호 WO 2006/132680
국제공개일자 2006년12월14일
(30) 우선권주장
11/147,910 2005년06월07일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
WO2005010057 A1
US20050065272 A1
전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자
셀라니즈 인터내셔널 코퍼레이션
미국 텍사스 75039 어빙 스위트 900엔 웨스트 라스 콜리나스 블러바드 222
(72) 발명자
비카리 리차드
미국 텍사스주 77584-3163 필랜드 씨니 쇼어스 드 라이브 2507
(74) 대리인
제일특허법인

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 **수성 분산액 및 용융 압출된 제품에서 사용하기 위한 비닐알콜 공중합체**

(57) 요약

본 발명은 드릴링 유체, 수경 시멘트 조성물, 무기 안료 함유 코팅 및 제지 퍼니쉬에서 선택되는 수성 분산액의 제조 방법에서, 또는 용융 압출물의 제조 방법에서, a) 공단량체로서 비닐 아세테이트(VAM) 및 유리 산 형태 또는 유리 산의 염 형태인 2-아크릴아미도-2-메틸 프로판 설포산(AMPS), 유리 라디칼 생성 중합 개시제, 및 상기 공단량체, 개시제 및 상기 공단량체의 공중합으로부터 생성된 공중합체를 위한 용매를 진탕하면서 연속적으로 공급하는 단계, 생성된 반응 매스를 중합 조건 하에서 제 1 반응 대역으로 공급된 AMPS의 주요 부분이 중합되기에 충분한 잔류 시간동안 상기 제 1 반응 대역에서 유지시키는 단계, 상기 제 1 반응 대역에서 나온 반응 매스를 AMPS의 추가 공급과 함께 연속적으로 제 2 반응 대역으로 공급하는 단계, 제 2 반응 대역에 첨가된 AMPS의 주요 부분이 중합되기에 충분한 잔류 시간동안 반응 매스를 제 2 반응 대역중에 유지시키는 단계, 제 2 반응 대역으로부터 반응 매스를 연속적으로 빼내는 단계, VAM과 AMPS의 공중합체를 후자의 반응 매스로부터 분리시키는 단계, 및 상기 공중합체의 아세테이트 기의 주요 부분을 가수분해 및/또는 가알콜분해에 의해 비누화시켜 VOH와 AMPS의 공중합체를 형성하는 단계를 포함하는 단계에 의해 비닐 알콜(VOH)과 2-아크릴아미도-2-메틸 프로판 설포산 또는 이런 산의 염(AMPS)의 공중합체가 제조되고; 및 b) 비누화된 공중합체를 수성 분산액 또는 용융 압출물에 혼입시키는 단계를 포함하는 개선점에 관한 것이다. 또한 본 발명은 냉수에 가용성인 필름을 포함하는 제품에 관한 것으로, 여기서 a) 필름은 비닐 알콜(VOH)과 소량의 유리 산 형태 또는 유리 산의 염 형태인 2-아크릴아미도-2-메틸 프로판 설포산(AMPS)의 공중합체를 포함하고, b) 필름은 8주 후에 가혹한 화학적 용해 시험 방법에 의해 측정하였을 때 약 80 초 미만의 가혹한 화학적 용해 시간을 갖는다.

특허청구의 범위

청구항 1

비닐 알콜(VOH)과 소량의 유리 산 형태 또는 유리 산의 염으로서의 2-아크릴아미도-2-메틸 프로판 설포산(AMPS)과의 공중합체를 포함하는 필름을 포함하는 냉수 가용성 주조 필름으로서,

상기 필름이 공중합체의 수용액을 플레이트 상에 주조하고, 용액을 건조시킨 후, 플레이트로부터 상기 필름을 제거하여 냉수 가용성 주조 필름을 생성하여 제조되며,

상기 주조 필름이 8주 후에 가혹한 화학적 용해 시험 방법에 의해 측정하였을 때 약 80 초 미만의 가혹한 화학적 용해 시간을 갖고,

상기 비닐 알콜(VOH)과 2-아크릴아미도-2-메틸 프로판 설포산 또는 이런 산의 염(AMPS)의 공중합체가 공단량체로서 비닐 아세테이트(VAM) 및 AMPS, 유리 라디칼 생성 중합 개시제, 및 상기 공단량체, 개시제 및 상기 공단량체의 공중합으로부터 생성된 공중합체를 위한 용매를 진탕하면서 연속적으로 공급하는 단계, 생성된 반응 매스를 중합 조건 하에서 제 1 반응 대역으로 공급된 AMPS의 주요 부분이 중합되기에 충분한 잔류 시간동안 상기 제 1 반응 대역에서 유지시키는 단계, 상기 제 1 반응 대역에서 나온 반응 매스를 AMPS의 추가 공급물과 함께 연속적으로 제 2 반응 대역으로 공급하는 단계, 제 2 반응 대역에 첨가된 AMPS의 주요 부분이 중합되기에 충분한 잔류 시간동안 반응 매스를 제 2 반응 대역중에 유지시키는 단계, 제 2 반응 대역으로부터 반응 매스를 연속적으로 빼내는 단계, VAM과 AMPS의 공중합체를 후자의 반응 매스로부터 분리시키는 단계, 및 상기 공중합체의 아세테이트 기의 주요 부분을 가수분해 및/또는 가알콜분해에 의해 비누화시켜 VOH와 AMPS의 공중합체를 형성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된,

냉수 가용성 주조 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

8주 후에 가혹한 화학적 용해 시험 방법으로 측정하였을 때 약 50초 미만의 가혹한 화학적 용해 시간을 갖는 냉수 가용성 주조 필름.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

8주 후에 가혹한 화학적 용해 시험 방법으로 측정하였을 때 약 40초 미만의 가혹한 화학적 용해 시간을 갖는 냉수 가용성 주조 필름.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

일정량의 비누 및 세제를 보유하는 용기로 형성되는 냉수 가용성 주조 필름.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

3% HCl 용액에서 HCl 용해 시험 방법에 의해 측정하였을 때 약 120초 미만의 HCl 용해 시험을 갖는 냉수 가용성 주조 필름.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

15% HCl 용액에서 HCl 용해 시험 방법에 의해 측정하였을 때 약 90초 미만의 HCl 용해 시험을 갖는 냉수 가용성 주조 필름.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

28% HCl 용액에서 HCl 용해 시험 방법에 의해 측정하였을 때 약 75초 미만의 HCl 용해 시험을 갖는 냉수 가용성 주조 필름.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 공중합체의 4% 용액이 25℃에서 약 7센티포이즈 미만의 점도를 갖는 냉수 가용성 주조 필름.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

명세서

배경기술

[0001]

비닐 알콜(VOH)과 유리 산 형태 또는 유리 산의 염으로서의 2-아크릴아미도-2-메틸 프로판 설포산(AMPS)의 공중합체는 당 분야에 공지되어 있고, 다양한 용도에서 유용하고, 이러한 용도는 예를 들면 소정의 배치의 비누 및 세제를 위한 용기, 처음 세탁하기 전의 새 의류를 위한 일시적 사이징제, 및 이들 공중합체가 콘크리트가 경화되기 전에 벽의 일체성을 유지시키기 위해 사용되는 콘크리트 지지체의 버팀목으로 작용할 수 있는 오일 드릴링

으로 형성될 수 있는 내수 가용성 필름의 생산이다.

[0002] 종래 기술의 방법에 의한 이들 공중합체의 제조와 관련된 문제점은 만족스러운 생산성 수준을 유지하고 조성 이동을 피하면서, 즉, 공중합체중의 AMPS의 함량이 한 배치와 다음 배치에서 허용가능하지 않게 변화되는 것을 피하면서 충분히 높은 함량의 중합된 AMPS를 갖는 공중합체를 생산하는 것이 어렵다는 점이다.

[0003] 따라서, 비교적 높은 생산성과 낮은 조성 이동이 조합된, 만족스러운 부하량의 중합된 AMPS를 갖는 VOH/AMPS 공중합체를 생성할 수 있는 임의의 방법이 훨씬 바람직하다.

[0004] 발명의 간단한 요약

[0005] 본 발명에 따르면, 공단량체로서 비닐 아세테이트(VAM) 및 2-아크릴아미도-2-메틸 프로판 설포산 또는 이런 산의 염(AMPS), 유리 라디칼 생성 중합 개시제, 및 상기 공단량체, 개시제 및 상기 공단량체의 공중합으로부터 생성된 공중합체를 위한 용매를 진탕하면서 연속적으로 공급하는 단계, 생성된 반응 매스를 중합 조건 하에서 제 1 반응 대역으로 공급된 AMPS의 주요 부분이 중합되기에 충분한 잔류 시간동안 상기 제 1 반응 대역에서 유지시키는 단계, 상기 제 1 반응 대역에서 나온 반응 매스를 AMPS의 추가 공급물과 함께 연속적으로 제 2 반응 대역으로 공급하는 단계, 제 2 반응 대역에 첨가된 AMPS의 주요 부분이 중합되기에 충분한 잔류 시간동안 반응 매스를 제 2 반응 대역중에 유지시키는 단계, 제 2 반응 대역으로부터 반응 매스를 연속적으로 빼내는 단계, VAM과 AMPS의 공중합체를 후자의 반응 매스로부터 분리시키는 단계, 및 상기 공중합체의 아세테이트 기의 주요 부분을 가수분해 및/또는 가알콜분해에 의해 비누화시켜 VOH와 AMPS의 공중합체를 형성하는 단계에 의한 비닐 알콜(VOH)과 AMPS의 공중합체의 제조 방법이 제공된다.

발명의 상세한 설명

[0006] 전술된 방법을 수행하는데 있어 VAM을 갖는 공단량체는 AMPS의 유리 산 형태 또는 이런 유리 산 형태의 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 염일 수 있다.

[0007] VAc 및 AMPS 또는 AMP의 염의 공중합에 이용되는 유리 라디칼 생성 중합 개시제는 예를 들면 2-에틸헥실 퍼옥시다이카보네이트(트라이고녹스(Trigonox) EHP), 2,2'-아조비스아이스부티로니트릴(AIBN), t-부틸 퍼옥시네오데카노에이트, 비스(4-t-부틸사이클로헥실) 퍼옥시다이카보네이트, 다이-n-프로필 퍼옥시다이카보네이트, 다이-n-부틸 퍼옥시다이카보네이트, 다이-아세틸 퍼옥시다이카보네이트, 다이-s-부틸 퍼옥시다이카보네이트일 수 있다. 본질적으로 유리 라디칼을 생성할 수 있는 임의의 개시제가 사용될 수 있다.

[0008] 선택적으로, 쇠 이동체로서 아세트알데하이드(AcH)가 다른 성분과 함께 제 1 반응 대역으로 연속적으로 공급될 수 있다. AcH의 양은 예를 들면 첨가되는 VAM과 AcH의 총 양을 기준으로 약 0.2중량% 이하일 수 있다.

[0009] 공단량체인 VAM과 AMPS, 중합 개시제 및 2개의 반응 대역에서 형성되는 공중합체를 위한 용매가 일반적으로 공정에서 이용된다. 적합한 용매는 예를 들면 메탄올, 에탄올 및 프로판올이다. 메탄올이 바람직한 용매이다.

[0010] 2가지 반응 대역 모두로 연속적으로 공급되는 AMPS의 양은 예를 들면 공급되는 VAM과 AMPS의 총 양을 기준으로 약 1 내지 약 20중량%, 바람직하게는 약 4 내지 15중량%이다. 제 1 반응 대역과 제 2 반응 대역으로 공급되는 AMPS의 양 사이의 "분할" 또는 비는 각각 예를 들면 약 55:45 내지 약 80:20일 수 있다.

[0011] 제 1 반응 대역으로 공급되는 중합 개시제의 양은 공급되는 VAM의 중량을 기준으로 예를 들면 약 0.0001 내지 약 1중량%일 수 있다.

[0012] 제 1 반응 대역으로 공급되는 용매의 양은 예를 들면 공급되는 VAM의 중량을 기준으로 약 10 내지 약 40중량%일 수 있다. 중합 개시제는 바람직하게는 용액의 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 10중량%의 용매중의 농도로 용매중의 용액으로 제 1 반응 대역에 공급된다.

[0013] 제 1 반응 대역으로 공급되는 성분의 제 1 반응 대역에서의 평균 잔류 시간은 예를 들면 약 30 내지 약 120분, 바람직하게는 약 45 내지 약 70분일 수 있다.

[0014] 제 1 반응 대역에서 반응 온도는 예를 들면 약 55℃ 내지 약 85℃, 바람직하게는 약 60℃ 내지 약 80℃이다.

[0015] 제 1 반응 대역에서 나온 유출액 및 제 2 반응 대역으로 공급된 추가의 AMPS 중의 성분의 제 2 반응 대역에서의

평균 잔류 시간은 예를 들면 약 30 내지 약 120분, 바람직하게는 약 45 내지 약 70분의 범위일 수 있다.

- [0016] 제 2 반응 대역에서의 반응 온도는 예를 들면 약 55°C 내지 약 85°C, 바람직하게는 약 60°C 내지 약 80°C일 수 있다.
- [0017] 각각의 반응 대역에서의 압력은 예를 들면 약 1 내지 약 30 psi, 바람직하게는 약 3 내지 약 15 psi의 범위일 수 있다.
- [0018] 제 1 및 제 2 반응 대역에서의 잔류 시간과 온도는, 비록 시스템으로 첨가되는 VAM의 작은 %가 중합되지 않고 남아있을 수 있긴 하지만, 일반적으로 시스템으로 공급되는 실질적으로 모든 AMPS가 중합되기에 충분하다.
- [0019] 제 2 반응 대역에서 나온 유출액중에서의 중합체 고형물 함량은 예를 들면 약 40 내지 약 85%, 바람직하게는 약 55 내지 약 75%의 범위일 수 있지만, 실제 중합체 고형물 함량과 첨가된 단량체의 양과 같은 이론적인 중합체 고형물 함량으로부터 계산된 전환율 %는 약 70 내지 약 99%, 바람직하게는 약 80 내지 약 98% 범위일 수 있다. 메탄올중의 15중량% 용액의 점도로 나타나는 바와 같은 제 2 반응 대역에서 나온 공중합체의 분자량은 예를 들면 약 4 내지 약 200 cps, 바람직하게는 약 7 내지 약 30 cps의 범위이다.
- [0020] VOH/AMPS 공중합체를 생성하는 비누화 단계를 수행하는데 있어, 제 2 반응 대역으로부터 나온 유출액은 예를 들면 스트리핑 컬럼으로 공급되어 VAM과 AMPS의 공중합체로부터 반응되지 않은 VAM과 같은 보다 휘발성인 성분을 제거할 수 있다. 그런 다음, 생성된 "페이스트"를 수산화나트륨과 같은 강 염기의 수용액, 예를 들면 약 10 내지 약 50중량%의 수산화나트륨을 함유하는 수용액과 혼합하여 약 0.01 내지 약 0.1의 가성 물 비(CMR, 공중합체 중의 아세테이트 몰에 대한 염기의 몰의 비)로 염기를 제공한다. 선택적으로, 일정양의 휘발성 알콜, 예를 들면 메탄올을 또한 첨가하여 페이스트중의 고형물의 함량을 약 30 내지 약 65중량%로 감소시킨다. 그런 다음, 생성된 매스를 대략 실온(약 22°C) 내지 약 50°C의 온도에서 예를 들면 약 5분 내지 약 24시간동안 반응시켜 공중합체중의 아세테이트 기를 하이드록실기로 예를 들면 약 70 내지 약 99%의 범위, 바람직하게는 약 80 내지 약 95%의 범위의 가수분해 %로 가수분해시킨다.
- [0021] VOH와 AMPS의 비누화된 공중합체는 예를 들면 약 1 내지 약 8몰%의 중합된 AMPS(폴리AMPS), 약 1 내지 약 20몰%의 중합된 VAM(PVAc) 및 약 75 내지 약 98몰%의 중합된 비닐 알콜(PVOH), 바람직하게는 약 2 내지 약 4몰%의 폴리 AMPS, 약 5 내지 약 10몰%의 PVAc, 및 약 85 내지 약 95몰%의 PVOH, C¹³ NMR로 지시된 약 70 내지 약 99%, 바람직하게는 약 80 내지 약 95%의 가수분해도, 및 예를 들면 약 3 내지 약 30 cps, 바람직하게는 약 7 내지 약 10 cps의, VOH 공중합체의 4% 수용액의 점도로 표시된 상대 분자량을 가질 수 있다.

실시예

- [0022] 하기 실시예는 본 발명을 추가로 예시한다. 실시예 1 내지 11은 공정 조건을 변화시키면서 연속 공정에 의해 VAM과 2-아크릴아미도-2-메틸 프로판 설포닉 프로판 설포산의 나트륨 염(SAMPS)의 공중합체의 제조에 대해 개시하고 있다.
- [0023] 환류 응축기, 기계적 교반기 및 공급 라인이 직렬로 부착된 2개의 재킷이 있는 2L 유리 반응기를 이용하여 중합을 수행하였다. 반응기 (1)에 비닐 아세테이트(VAM)를 연속적으로 공급하였고, 이 VAM은 일부 실시예에서 각각 계량 펌프를 이용한 개별적인 공급 라인으로써 아세트알데하이드(AcH), 메탄올 함유 다이(에틸헥실) 퍼옥시 다이카보네이트(EHP) 개시제, 및 SAMPS를 함유한다. 정확한 공급 속도를 보증하기 위해, 각각의 공급량을 저울에 놓고 시간에 따른 중량 차이를 측정함으로써 공급 속도를 확인하였다. 또한 조정 이동(반응기 (1)과 반응기 (2) 사이의 분할은 75:25이었다)을 최소화하기 위해 SAMPS를 제 2 반응기에 연속적으로 공급하였다. 표 1은 운행을 위한 공급 속도 및 개시제 및 알데하이드 농도를 열거한다. 반응기 (1)의 온도는 60°C였고, 반응기 (2)의 온도는 64°C였다. 잔류 시간은 각각의 반응기에서 1시간이었다. 반응기 (2)에서 나온 중합체 용액은 올더쇼 (Oldershaw) 컬럼으로 공급되어 메탄올 증기를 이용하여 잔류 비닐 아세테이트를 제거하였다. 각각의 수행은 중합이 종료되는 것을 보증하도록 12시간이었다.

표 1

연속적인 중합 실험을 위한 공급 속도, 농도(중량%)
g/분 단위의 공급 속도에서 AcH% 중의 %EHP

| 실시예 | MeOH | VAM | VAM/AcH | SAMPS | MeOH/EHP |
|-----|------|------|---------|-------|----------|
| 1 | 4.11 | 0 | 15.69 | 1.08 | 5.73 |
| 2 | 6.98 | 0 | 16.63 | 2.29 | 3.58 |
| 3 | 1.41 | 0 | 15.07 | 2.08 | 5.35 |
| 4 | 4.11 | 0 | 14.97 | 2.06 | 5.46 |
| 5 | 4.11 | 1.96 | 15.07 | 2.04 | 5.39 |
| 6 | 2.44 | 0 | 17.66 | 1.22 | 3.62 |
| 7 | 2.44 | 1.96 | 16.84 | 2.28 | 3.38 |
| 8 | 1.41 | 1.96 | 15.89 | 1.07 | 5.53 |
| 9 | 6.98 | 1.96 | 17.6 | 1.19 | 3.71 |
| 10 | 3.51 | 0.99 | 16.25 | 1.66 | 3.71 |
| 11 | 3.51 | 0.99 | 16.25 | 1.66 | 3.71 |

[0024]

[0025]

표 2는 실시예에서 SAMPS의 비닐 아세테이트와의 중합으로 인한 결과를 보여주고, 이들 결과는 메탄올중의 15% 용액의 점도로 표시되는 중합체의 상대 분자량, 반응기 (2) 중의 고행물의 실제 %, 및 실제 고행물 %와 이론적 고행물 %(괄호 밖의 값)로부터 계산된 % 전환율(괄호 안의 값)을 포함한다.

표 2

SAMPS와 비닐 아세테이트와의 중합에서 나온 결과

| 실시예 | 15% 점도, cps | 반응기 2 고행물 | 이론적 고행물(전환율) |
|-----|-------------|-----------|-----------------|
| 1 | 7.3 | 72.4% | 74% (97.84%) |
| 2 | 8.9 | 79.80% | 83.65% (95.4%) |
| 3 | 13.5 | 70% | 75% (93%) |
| 4 | 7.3 | 68.40% | 74.89 (91.33%) |
| 5 | 5.1 | 65.80% | 75.24% (87.45%) |
| 6 | 15.7 | 77.60% | 83.63% (92.79%) |
| 7 | 8.8 | 69.70% | 84.41% (82.57%) |
| 8 | 7.2 | 63% | 74.96% (84.04%) |
| 9 | 6.3 | 77.30% | 83.40% (92.59%) |
| 10 | 7 | 70.20% | 79.07% (88.78%) |
| 11 | 7.8 | 70.80% | 79.07% (89.55%) |

[0026]

[0027]

표 2는 비닐 아세테이트와 SAMPS의 중합체로의 전체 전환율을 나타낸다. 단량체의 공중합체로의 전환과 직접 관련된 이들 이론적 고행물 수준을 근거하여 전환 범위는 83% 내지 98%이고, 임의의 수행에서 C¹³ NMR에 의해 잔류 SAMPS가 없는 것으로 확인되었다.

[0028]

반응기 (2)로부터의 유출물로부터 VAM을 스트리핑하는데 사용된 올더쇼 컬럼으로부터 수득된 페이스트를, 고행물 함량이 35중량%가 되도록 메탄올로 추가로 희석된 다양한 값의 가성 물 비(CMR)에서 50% 수성 NaOH로 처리함으로써 VAM/SAMPS 공중합체의 비누화가 달성되었다. 실시예 12 내지 17은 실시예 3의 VAM/SAMPS 공중합체상에 서 수행된 다양한 비누화 조건의 효과를 예시하고, 그 결과는 하기 표 3에 개시되어 있다.

표 3

PVAc-AMPS의 비누화

| 실시에 | CMR | 비누화 시간 | 비누화 온도 | % 가수분해 | 목표 가수분해 |
|-----|-------|--------|--------|--------|---------|
| 12 | 0.035 | 17시간 | RT C | 96.45 | 99 |
| 13 | 0.045 | 17시간 | 40 C | 약 97 | 99 |
| 14 | 0.03 | 17시간 | RT C | 95.80 | 95 |
| 15 | 0.01 | 2시간 | RT C | 84.62 | 88 |
| 16 | 0.01 | 2시간 | RT C | 81.40 | 88 |
| 17 | 0.015 | 2.5시간 | RT C | 92.60 | 88 |

RT=실온

[0029]

[0030]

[0031]

[0032]

가성 물 비(CMR)는 중합체가 100% PVAc라는 가정을 이용하여 계산되었다. 소량의 코-AMPS는 CMR 계산에서 무시되었다.

언급된 바와 같이, 페이스트에 첨가되는 경우, 고형물이 35%로 희석되도록 50% NaOH를 충분한 MeOH로 희석시켰다. NaOH/MeOH를 실온에서 손으로(10 내지 20분 혼합) 페이스트로 혼합시켰다. 40% 비누화는 약 1분간 혼합한 후에 겔화되었다. 그런 다음, 페이스트를 상기 표에 도시된 시간과 온도동안 반응시켰다. 실시예 12 내지 17에 개시된 것과 유사한 비누화 방법을 이용하여 실시예 1 내지 11의 중합체를 생성하였다.

표 4는 표 1 및 2의 실시예 각각에 대해 비누화된 중합체의 조성 및 성질을 보여주고, 이는 중합된 SAMPS의 몰%(SAMPS), 중합된 VAM(PVAc) 및 중합된 비닐 알콜(PVOH), C¹³ NMR로 표시된 가수분해도, 4% 용액의 물중의 점도로 표시되는 상대 분자량 및 적정으로 표시된 가수분해도를 포함한다.

표 4

공중합체의 조성 및 최종 점도

C¹³ NMR에 의한 비누화된 중합체의 조성: 최종 결과

| 실시에 | SAMPS, mol % | PVAc, mol % | PVOH mol % | 가수분해도, % (C.sup.13 NMR) | 4% 점도, cps | 가수분해도 (적정) |
|-----|--------------|-------------|------------|-------------------------|------------|------------|
| 1 | 1.31 | 4.44 | 94.25 | 95.5 | 3.92 | 95.65 |
| 2 | 2.87 | 2.48 | 94.65 | 97.45 | 4.37 | 96.68 |
| 3 | 3.39 | 2.46 | 94.15 | 97.46 | 5 | 98.91 |
| 4 | 3.42 | 1.52 | 95.06 | 98.43 | 3.94 | 96.24 |
| 5 | 3.12 | 2.42 | 94.46 | 97.5 | 2.59 | 98.41 |
| 6 | 1.48 | 2.09 | 95.53 | 96.96 | 6.11 | 97.43 |
| 7 | 2.83 | 2.23 | 94.94 | 97.7 | 3.71 | 98.37 |
| 8 | 1.6 | 1.26 | 7.14 | 998.72 | 3.58 | 98.91 |
| 9 | 1.54 | 1.31 | 97.15 | 98.67 | 2.97 | 98.72 |
| 10 | 2.03 | 1.79 | 96.18 | 98.17 | 3.53 | 98.47 |
| 11 | 2.07 | 2.45 | 95.48 | 97.49 | 3.78 | 97.85 |

[0033]

[0034]

[0035]

[0036]

C¹³ NMR 분광학을 이용하여 공중합체 조성과 공중합체에서 SAMPS의 랜덤도를 결정하였다. SAMPS 공급속도는 단지 공중합체중의 SAMPS 부하량을 조절하기 위한 변수이었다.

표 1 내지 4의 자료는 본 발명의 연속 공정을 이용하여 VOH와 AMPS의 공중합체가 비교적 높은 AMPS 부하량, 높은 전환 속도 및 생산성, 높은 가수분해도 및 비교적 낮은 조성 이동에서 수득될 수 있음을 나타낸다.

보다 일반적으로, 본 발명은 비닐 아세테이트/아크릴아미드 또는 아크릴아미드 유도체 공중합체의 연속 제조 방법을 포함한다. 아크릴아미드 또는 아크릴아미드 유도체 단량체 및 이들을 혼입하고 있는 공중합체는 본원에서 편의상 각각 아크릴아미드 공단량체 및 아크릴아미드 공중합체로서 언급된다. 따라서, 본 발명에 따르면 (a) 비닐 아세테이트와 보다 반응성인 아크릴아미도 공단량체를 포함하는 반응 혼합물을 반응 대역으로 연속적으로 공급하고, 여기서 비닐 아세테이트와 아크릴아미도 공단량체가 적어도 부분적으로 소비되어 중간체 반응 혼합물을 형성하는 단계; (b) 중간체 반응 혼합물을 보다 반응성인 아크릴아미도 공단량체가 풍부한 스트림에 연속적으로 공급하고, 추가의 아크릴아미도 공단량체를 중간체 반응 혼합물과 공중합하여 비닐 아세테이트/아크릴아미

도 공중합체 생성물을 형성하는 단계; 및 (c) 비닐 아세테이트 아크릴아미도 공중합체 생성물을 연속적으로 회수하는 단계를 포함하는 비닐 아세테이트/아크릴아미도 공중합체의 연속 제조 공정이 제공된다.

[0037] 상기 언급된 바와 같이, 비닐 알콜(VOH)과 소량의 유리 산 형태 또는 유리 산의 염으로서의 2-아크릴아미도-2-메틸 프로판 설폰산(AMPS)의 공중합체는 소정의 비누와 세제 배치를 위한 용기로 형성될 수 있는 냉수 가용성 필름의 제조에 유용하다. 하기 시험 결과는 본 발명의 신규한 공정에 의해 제조되는 이런 필름의 본질적으로 신규한 성질을 개시한다.

[0038] 예를 들면 한 양태에서 본 발명의 신규한 공정에 의해 제조된 생성물의 본질적으로 신규한 성질은 "가혹한 화학적 용해 시험 방법"에 의해 결정될 수 있다. "가혹한 화학적 용해 시험 방법"은 a) "필름 제조 방법"; b) "파우치 함유 가혹한 화학적 제조 방법"에 의해 제조된 다음, c) 필름을 하기 "수 용해성 시험 방법"에 의해 시험하여 필름이 완전히 용해(슬라이드 프레임 또는 비이커에 필름 증거가 남지 않음)되는데 필요한 시간으로 정의된다. 본 발명의 신규한 공정에 의해 제조된 생성물의 본질적으로 신규한 성질은, 필름으로 제조된 경우, 8주 후에 가혹한 화학적 용해 시험 방법으로 측정시 약 80 초 미만, 보다 특이적으로 약 50 초 미만, 보다 특이적으로 약 40 초 미만, 보다 특이적으로 약 25 초 미만의 가혹한 화학적 용해 시간을 갖는다.

[0039] 다른 실시예에서, 다른 양태에서, 본 발명의 신규한 방법에 의해 제조된 생성물의 본질적으로 신규한 성질은 "HCl 용해 시험 방법"에 의해 결정될 수 있다. "HCl 용해 시험 방법"은 a) "필름 제조 방법"에 의해 제조된 필름을 b) 하기 "HCl 용해 시험 방법"으로 시험하였을 때 필름이 완전히 용해되는데(슬라이드 프레임 또는 비이커에 필름 증거가 없음) 필요한 시간으로 정의된다. 본 발명의 신규한 방법에 의해 제조된 생성물의 본질적으로 신규한 성질은, 필름으로 제조된 경우, 한 양태에서 약 120 초 미만, 보다 특이적으로 약 110 초 미만, 보다 특이적으로 약 100 초 미만의, 3% HCl 용액을 이용한 HCl 용해 시간을 갖는다. 본 발명의 신규한 방법에 의해 제조된 생성물의 본질적으로 신규한 성질은, 필름으로 제조되었을 때, 한 양태에서, 약 90초 미만, 보다 특이적으로 약 85초 미만, 보다 특이적으로 약 80초 미만의 15% HCl 용액을 이용한 HCl 용해 시간을 갖는다. 본 발명의 신규한 방법에 의해 제조된 생성물의 본질적으로 신규한 성질은, 필름으로 제조되었을 때, 한 양태에서, 약 75 초 미만, 보다 특이적으로 약 70초 미만, 보다 특이적으로 약 60초 미만의 28% HCl 용액을 이용한 HCl 용해 시간을 갖는다.

[0040] 필름 제조 방법

[0041] 중합체를 물에 용해시켜 중합체의 수용액(즉, 4중량% 중합체)을 제조한다. 수용액을 유리 플레이트로 주조하여 건조시킨다. 생성된 필름(2 내지 3 밀 두께)을 플레이트로부터 벗겨내어 50% 상대 습도 및 70°F의 온도의 방에서 24시간 동안 두었다. 그런 다음 필름을 2.5x3.5cm 조각으로 절단하였다. 필름(예를 들면 프로필 갈레이트)을 제조하는데 추가의 첨가제를 사용하지 않았음에 주목해야만 한다.

[0042] 파우치 함유 가혹한 화학적 제조 방법

[0043] 67.6°F의 온도 및 36.5%의 습도를 갖는 조건에서 파우치를 제조한다. 상기 "필름 제조 방법"에 의해 제조된 필름을 6인치x3인치 조각으로 절단하고 절반으로 접어 3인치x3인치 정사각형을 만든다. 정사각형의 3면을 수동식 가열밀봉 건을 이용하여 가열 밀봉시킨다. 25g의 상표명 "슈퍼 쇼크 잇"(Super Shock It)("HTH" 브랜드 - 54.6% 칼슘 하이포클로라이트, 45.4%의 다른 성분, 53%의 이용가능한 염소)을 파우치에 첨가한다. 파우치의 4번째 면을 밀봉한다.

[0044] 수 용해성 시험 방법

[0045] 8주 후에, 각각의 재료로 제조된 3개의 충전된 파우치 및 2개의 대조군 파우치를 시험한다. 충전된 파우치를 절단하여 열고 내용물을 제거한다. 도 1에 도시된 바와 같이 파우치의 각 면에서 나온 2.3x3.4cm 필름 시료를 슬라이드 프레임에 고정시킨다. 비이커를 400ml의 탈이온수로 채우고 400rpm에서 교반시킨다. 물 온도를 21°C ± 1°C로 유지시킨다. 시료를 물에 담그고 필름이 완전히 용해되는데(슬라이드 프레임이나 비이커에 필름 증거가 없음) 필요한 시간을 기록한다. 3개의 충전된 파우치에 대한 초 단위의 평균 시간이 "8주 후 가혹한 화학적 용해 시험 방법"에 대한 시간이다.

[0046] HCl 시험 방법

[0047] 250ml 자켓을 갖는 비이커, 프로그램가능한 교반 플레이트, 자기 교반 막대, 스톱워치 및 35mm 슬라이드 프레임을 이용한다. 농축 HCl(피셔 HCl, 인증된 A.C.S. Plus, 로트 번호 002562, 분석 37.5%)를 이용하여 3%, 15% 및 28% 용액을 제조한다. 도 1에 도시된 바와 같이 2.3x3.4cm 필름 시료를 슬라이드 프레임에 고정시킨다.

225ml의 HCl 용액(0.25리터 비이커 중)을 자기 교반기(300rpm)로 진탕하여 소용돌이를 만들어낸다. 상기 "필름 제조 방법"에 의해 제조된 필름을 HCl 용액에 담그고 필름이 완전히 용해되는데 필요한 시간(슬라이드 프레임 또는 비이커에 필름 증거가 없다)을 기록한다. 시험을 실온에서 수행한다. 시험 과정을 각각의 농도의 산 용액 및 필름 재료에 대해 반복한다. 3개의 시료에 대한 초 단위의 평균 시간이 특정한 HCl 농도(즉, 3%, 15% 및 28% HCl 용액)에서 "HCl 용해 시험 방법"을 위한 시간이다.

[0048] 다음은 "가혹한 화학적 용해 시험 방법"으로 시험되는 본 발명의 방법에 의해 제조되는 생성물의 실시예이다. 중합체는 상기 상세히 설명된 실시예 1-1에 의해 제조되었다. 필름 및 파우치를 상기 개시된 방법으로 제조하였다. 시험 장치는 500ml의 자켓을 갖는 비커, 프로그램가능한 디지털 교반 플레이트, 자기 교반 막대, 디지털 온도계, 스톱워치 및 35mm 슬라이드 프레임을 포함한다. 비이커에 400ml의 탈이온수를 채우고 400rpm에서 교반하였다. 재킷을 갖는 비커에 의해 물 온도를 21±1°C로 유지시켰다. 8주동안 각각의 주에 각각의 재료로부터 제조된 3개의 충전된 파우치 및 2개의 대조용 파우치를 시험하였다. 충전된 파우치를 절단하여 열고 내용물을 제거하였다. 파우치의 각각의 면에서 나온 2.3x3.4cm 필름 시료를 도 1에 도시된 바와 같이 슬라이드 프레임에 고정시켰다. 시료를 물에 담그고, 필름이 완전히 용해되는데 필요한 시간(슬라이드 프레임 또는 비이커에 필름 증거가 없다)을 주어진 주 후의 "가혹한 화학적 용해 시험 방법"에 대한 시간으로 기록한다. 결과는 다음과 같다:

[0049]

| 주 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|----------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 용해 시간(초) | 35 | 32 | 32 | 31 | 26 | 29 | 36 | 37 | 31 |

[0050] 다음은 "HCl 용해 시험 방법"에 의해 시험되는 본 발명의 방법에 의해 제조되는 생성물의 실시예이다. 중합체를 상기 설명된 실시예 1-1에 의해 제조하였다. 필름을 상기 개시된 방법으로 제조하였다. 250ml의 자켓을 갖는 비커, 프로그램가능한 디지털 교반 플레이트, 자기 교반 막대, 스톱워치 및 35mm 슬라이드 프레임을 이용하였다. 농축 HCl(피셔 HCl, 인증된 A.C.S. Plus, 롯트 번호 002562, 분석 37.5%)을 이용하여 3%, 15% 및 28% 용액을 제조하였다. 도 1에 도시된 바와 같이 2.3x3.4cm 필름 시료를 슬라이드 프레임에 고정시켰다. 225ml의 HCl 용액(0.25리터 비이커 중)을 자기 교반기(300rpm)로 진탕하여 소용돌이를 만들어냈다. 시료를 물에 담그고 필름이 완전히 용해되는데 필요한 시간(슬라이드 프레임 또는 비이커에 필름 증거가 없다)을 기록하였다. 시험을 실온에서 수행하였다. 시험 과정을 각각의 농도의 산 용액 및 필름 재료에 대해 반복하였다. 결과는 a) 3% HCl 용액의 경우, "HCl 용해 시험 방법"이 107초였고, b) 15% HCl 용액의 경우, "HCl 용해 시험 방법"이 81초였고, c) 28% HCl 용액의 경우, "HCl 용해 시험 방법"이 60초였다.