



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0085076
(43) 공개일자 2015년07월22일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 2/04 (2006.01) B01F 17/00 (2006.01)
C01F 11/02 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C04B 2/045 (2013.01)
B01F 17/0028 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7016400</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2013년11월18일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년06월19일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/FR2013/052765</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/076436
국제공개일자 2014년05월22일</p> <p>(30) 우선권주장
1260968 2012년11월19일 프랑스(FR)
61/738,516 2012년12월18일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
코아텍스 소시에테 뎀 악송 쉘렐리삐에
프랑스 69730 제나이 제트.아이. 리온 노드 뤼 앙
페르 35</p> <p>(72) 발명자
벨리, 파브리지오
이탈리아, 베르가모, 아이-24010 세드리나, 비아
레푸블리카 3
몽고인, 자끄
프랑스, 에프-69560 쟁시유, 앙슈엘
베를렌디스, 안젤로
이탈리아, 베르가모, 아이-24060 토레 데 로베리,
비아 쥐. 비. 마르체시, 28</p> <p>(74) 대리인
강명구</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 칼슘 하이드록사이드의 수성 현탁액, 이의 제조 방법 및 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 첨가제를 포함하는 칼슘 하이드록사이드-기초의 현탁액 및 그러한 현탁액 제조 방법에 관련된다. 그러한 현탁액은 특히 산업적 또는 가정 방법에서 화학적 중화제로서 사용된다.

(52) CPC특허분류
C01F 11/02 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

최소 40중량%의 건조 함량을 가지는 칼슘 하이드록사이드의 수성 현탁액 제조 방법에 있어서, 상기 수성 현탁액의 점도는 10 rpm에서 Brookfield DVIII 점도계로 측정하여 20℃에서 25 내지 1,000 mPa.s이고, 상기 방법은 다음 단계를 포함함:

- a) 소정 부피의 수용액을 제공하는 단계,
- b) 소정 양의 분말 형태의 칼슘 하이드록사이드를 제공하는 단계,
- c) 다음으로 이루어지는 소정 양의 공중합체를 제공하는 단계:
 - 메타크릴산 단량체 및/또는 이의 임의의 염,
 - 선택적으로, 아크릴산 단량체 및/또는 이의 임의의 염,
 - 화학식 (I)의 단량체:



(I)

여기서:

R은 중합 가능 불포화 작용기, 특히 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 메타크릴우레탄, 비닐 또는 알릴을 나타내고,

R'은 수소 또는 1 내지 4 탄소 원자를 가지는 알킬 그룹을 나타내고,

X는 무작위로 또는 규칙적으로 배열된 에틸렌 옥사이드 EO의 n 단위(들) 및 프로필렌 옥사이드 PO의 m 단위(들)를 포함하는 구조를 나타내고,

m 및 n은 영이 아닌 두 정수이고 1 내지 150임,

- d) 적어도 일부의 상기 수용액에 적어도 일부의 양의 상기 공중합체를 교반하에 첨가하는 단계,
- e) 단계 d)의 수용액에 적어도 일부 양의 상기 칼슘 하이드록사이드를 교반하에 첨가하는 단계,
- f) 50,000 s⁻¹ 초과인 전단 정도의 균일 전단을 단계 e)로부터 생성된 혼합물에 적용하는 단계,
- g) 선택적으로, 단계 f) 동안, 잔여량의 상기 공중합체 및/또는 상기 칼슘 하이드록사이드를 첨가하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 공중합체는 크기 배제 크로마토그래피(SEC)로 결정하여 30,000 내지 200,000 g/mol의 분자 질량을 가지는 방법.

청구항 3

전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 (I)의 단량체는 n 및 m이 영이 아닌 두 정수이고 n+m > 17인 단량체인 방법.

청구항 4

전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 (I)의 단량체의 R 작용기는 메타크릴레이트 작용기를 나타내는 방법.

청구항 5

전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 (I)의 단량체의 R' 작용기는 H 또는 CH₃를 나타내는 방법.

청구항 6

전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 (I)의 단량체는 성분 각각의 중량 백분율로 표현하여 다음으로 이루어지는 방법:

- 5 내지 30중량%의 메타크릴산 단량체 및/또는 이의 임의의 염,
- 0 내지 10중량%의 아크릴산 단량체 및/또는 이의 임의의 염,
- 70 내지 95중량%의 화학식 (I)의 단량체.

청구항 7

전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 회전자-고정자 유형의 혼합기가 단계 f)를 위하여 사용되는 방법.

청구항 8

전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 f)를 수행하기 위하여 사용되는 장치에 재순환 루프가 구비되는 방법.

청구항 9

전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 최소 $1,000 \text{ W/m}^3$ 의 유효 출력을 제공하도록 구성된 장치가 단계 f)를 수행하기 위하여 사용되는 방법.

청구항 10

최소 40중량%의 건조 함량을 가지는 칼슘 하이드록사이드의 수성 현탁액에 있어서, 상기 수성 현탁액의 점도는 10 rpm에서 Brookfield DVIII 점도계로 측정하여 20°C 에서 25 내지 $1,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 이고, 상기 현탁액은 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 획득될 수 있는 칼슘 하이드록사이드의 수성 현탁액.

청구항 11

산업적 연기의 처리, 특히 연기의 탈황, 또는 가정 폐수, 특히 음용수, 또는 산업적 폐수의 처리를 위한 제10항에 따른 소석회의 수성 현탁액의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 칼슘 디하이드록사이드의 수성 현탁액 제조의 기술 분야에 관련된다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 신규한 첨가제를 포함하는 석회 기초의 현탁액 및 그러한 현탁액 제조 방법에 관련된다. 그러한 현탁액은 특히 화학적 중화제로서 산업적 또는 가정 방법에서 사용된다.

배경 기술

[0002] 소석회 또는 수화 석회로도 알려진 칼슘 디하이드록사이드 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 하기 발열 반응에 따라 생석회로도 알려진 칼슘 옥사이드 CaO 의 수화에 의하여 획득된다:

[0003] $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$

[0004] 본 발명의 맥락에서, 용어 "칼슘 하이드록사이드" 또는 용어 "칼슘 디하이드록사이드"는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 입자를 나타내기 위하여 동등하게 사용된다.

[0005] 칼슘 하이드록사이드 기초의 생성물은 다양한 형태로 나타난다: 분말 형태 (미분화 형태의 건조 생성물), 가소성 페이스트의 형태, 또는 수성 현탁액/분산액의 형태 (석회유).

[0006] 본 발명은 더욱 구체적으로 수성 현탁액의 형태인 칼슘 하이드록사이드 기초의 생성물에 관한 것이다. 그러한 소석회의 수성 현탁액은 많은 산업적 방법에서 화학적 중화제로서 사용될 수 있다. 산업적 유출물, 예를 들어 산 증기와 같은 기체의 처리가 언급된다. 음용수, 폐수 또는 산업용수의 처리가 또한 언급된다.

- [0007] 소석회의 수성 현탁액은 특히 건조 물질 함량(중량%)에 의하여 특징지어진다. 당해 분야의 숙련가는 주로 경제적인 이유로 소석회의 수성 현탁액 중의 건조 물질 함량을 증가시키는 것을 대체로 추구한다: 소석회의 수성 현탁액의 건조 물질 함량을 증가시켜, 생성물 톤당 수송 및 취급 비용이 감소된다. 또한, 분말의 처리로 인한 성가심(위생, 처리)이 감소되고, 실시가 용이해진다.
- [0008] 소석회의 수성 현탁액의 건조 물질 함량을 증가시키기 위하여, 분산제가 사용될 수 있다.
- [0009] "분산제"는 수성 현탁액 중의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 입자의 분산 상태를 개선하는 능력을 가지는 작용제를 의미한다.
- [0010] 구체적으로, 이들 작용제가 광물 물질의 수성 현탁액에서 사용될 경우, 이들은 점도 감소를 유발한다. 따라서, 분산제를 포함하는 광물 물질의 수성 현탁액은 상기 분산제를 포함하지 않는 동일한 광물 물질의 수성 현탁액보다의 점도보다 낮은 점도를 가질 것이다.
- [0011] 여러 선행 기술 문헌이 분산제의 사용을 설명한다.
- [0012] 문헌 EP 0 061 354(Blue Circle)는 소석회의 수성 분산액 제조를 위한 음이온성 올리고머 고분자전해질, 예를 들어, (메트)아크릴산, 카복시메틸 셀룰로스 또는 셀로네이트의 동종중합체의 사용을 설명한다.
- [0013] 문헌 FR 2 677 351(Italcementi)은 분말화 수화 석회, 소석회 또는 생석회로부터 얻은 최소 40% 고형분 수화 석회, 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 폴리아크릴레이트일 수 있는 수용성 고분자를 포함하는 칼슘 수화물의 농축 수성 현탁액을 설명한다.
- [0014] 문헌 EP 0 594 332(Rohm & Haas)는 생석회 또는 소석회의 수성 분산액을 얻기 위한 음이온성 고분자 분산제의 사용을 설명한다. 이들 분산제는 카복실산, 황산 또는 포스폰산 작용기를 가지는 동종중합체, 공중합체 및 삼원중합체로부터 선택된다. 그러한 산 작용기를 제공하는 단량체는, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 말레산, 말레산 무수물, 이타콘산, 메사콘산, 푸마르산, 시트라콘산, 비닐 아세트산, 아크릴옥시 프로피온산, 비닐 설폰산, 스타이렌 설폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설폰산, 알릴설폰산, 알릴 포스폰산, 비닐 포스폰산 및 비닐 설폰산을 포함한다.
- [0015] 문헌 US 2008/0011201(Ultimate Nominees)은 식품 및 음용수 분야에서 적용하기 위한 석회유를 제조하기 위한 폴리카복실레이트 분산제 및 탄수화물 분산제의 조합된 사용을 설명한다. 특히, 상기 문헌에 따르면, 탄수화물 분산제는, 특히 알도스, 사카라이드, 디사카라이드 및 폴리사카라이드로부터 선택된 당이다. 또한, 폴리카복실레이트 분산제의 예는 특히 스타이렌 말레산 무수물 공중합체의 염 또는 폴리에테르 폴리카복실레이트의 염이다. 상기 문헌은 특히 50% 수화 석회 현탁액/분산액을 제조하기 위한 빗형 공중합체, 즉 Ethacryl® G(Coatex company의 폴리카복실레이트 분산제) 및 글로코스 시럽(탄수화물 분산제)의 조합된 사용을 설명한다.
- [0016] 문헌 EP 0 848 647(Chemical Lime Company)은 생석회 또는 소석회일 수 있는 석회 현탁액 제조를 위하여 알칼리 금속 하이드록사이드와 조합으로 음이온성 고분자전해질 유형의 분산제를 사용하는 것을 설명한다. 음이온성 고분자전해질은 폴리아크릴산, 폴리카복실산, 및 폴리인산, 폴리아크릴산, 폴리카복실산 및 폴리인산의 공중합체 및 이들의 알칼리 금속 염으로부터 선택된다.
- [0017] 문헌 FR 6 687 396(Lhoist)은 SO_3^- , SO_4^{2-} , 또는 Cl^- 이온의 존재에서 일어나는 칼슘 옥사이드 또는 마그네슘 옥사이드 제거 과정을 설명하고, 여기서 반응 동안에 또는 반응의 마지막에, 아크릴산 및 이의 염, 메타크릴산 및 이의 염, 비닐벤질설폰산 및 이의 염, 아크릴아미도-2-메틸프로판-황산 및 이의 염, 2-설포에틸 메타크릴레이트 및 이의 염으로부터 선택된 단량체를 포함하는 고분자 또는 공중합체가 첨가된다.
- [0018] 문헌 JP 09 122471(Nippon Shokubai)은 저점도를 가지는 소석회의 수성 분산액을 얻기 위한 분산제로서 폴리알킬렌 글리콜 (메트)아크릴레이트 유형의 단량체 및 카복실 단량체로 이루어진 공중합체의 사용을 설명한다. 상기 문헌은 상기 목적을 위하여 20,000 g/mol 미만의 분자량을 가지는 공중합체의 사용을 설명한다.
- [0019] 문헌 WO 2010/106111(Lhoist)은 소석회 및/또는 생석회 및 소석회의 고체상에 혼입된 유기 고분자를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 상기 문헌에 개시된 고분자는 비이온성, 음이온성, 양이온성 또는 양쪽성일 수 있고, 상당히 변화된 성질의 것일 수 있다. 이들은 선택적으로 알킬, 아릴알킬 및/또는 에톡시화 사슬을 가지는 (메트)아크릴산 에스테르, 알킬, 아릴알킬 또는 디알킬 사슬 메타크릴아미드의 유도체, 양이온성 알릴 유도체, 음이온성 또는 양이온성 소수성 (메트)아크릴로일의 유도체, 또는 소수성 사슬을 보유하는 (메트)아크릴아미드로부터 유도된 음이온성 및/또는 양이온성 단량체를 포함하는 군으로부터 바람직하게는 선택된 하나 이상의 소수성 단량체(들)과 조합으로, 카복실 작용기 또는 설폰산 작용기를 가지는 음이온성 단량체, 비이온성 단량체(아크릴아

미드, 메타크릴아미드, N-비닐 피롤리돈, 비닐 아세테이트, 비닐 알코올, 아크릴레이트 에스테르, 알릴 알코올, N-비닐 아세트아미드, N-비닐포름아미드), 양이온성 단량체(사차화 또는 염화된 ADAME, MADAME; DADMAC, APTAC, MAPTAC)로부터 선택된 단량체로부터 획득될 수 있다.

[0020] 선행 기술의 고분자 사용 시, 그럼에도 불구하고 본 발명자들은 현탁액이 3 일을 초과하는 기간 동안, 특히 이의 수송 동안 교반하지 않고 보관될 때 침강 문제를 발견했다. 이후 현탁액을 수용하는 탱크의 바닥에서 페이스트가 형성되며 이는 펌핑을 어렵게 하거나 심지어 불가능하게 한다.

[0021] 본 발명자들은 또한 이러한 침강 문제가 현재 이용 가능한 현탁액의 미흡하게 적합화된 유연성, 및 석회 입자의 불량한 탈응집으로 인한 것임을 알게 되었다.

[0022] 현재 이용 가능한 방법 및 분산제는 특히 침강 및 유연학적 특성 측면에서 완전히 만족스러운 수성 석회 현탁액을 획득하도록 할 수 없다.

발명의 내용

[0023] 본 발명의 목적은 석회 현탁액이 교반 없이 보관될 때 침강 문제를 피하는 것이다.

[0024] 본 발명의 또 다른 목적은 가능한 한 농축되고 산업적 방법에서의 사용에 적합한 유연성을 나타내는 석회의 수성 현탁액을 제공하는 것이다.

[0025] 본 발명의 목적은 용이하게 실시될 수 있는 소석회의 수성 현탁액 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0026] 뜻밖에도, 본 발명자들은 농축된 석회의 수성 현탁액이 특정한 구조를 가지는 고분자의 존재에서 특이적인 조건 하에 전단 조업을 거침에 의하여, 농축되고 시간 경과에 따라 안정한 수성 현탁액을 획득할 수 있음을 밝혀냈다.

[0027] 더욱 구체적으로, 본 발명의 목적은 최소 40중량%의 건조 함량을 가지는 칼슘 하이드록사이드의 수성 현탁액 제조 방법이고, 상기 수성 현탁액의 점도는 10 rpm에서 Brookfield DVIII 점도계로 측정하여 20°C에서 25 내지 1,000 mPa.s이며, 상기 방법은 다음 단계를 포함한다:

[0028] a) 소정 부피의 수용액을 제공하는 단계,

[0029] b) 소정 양의 분말 형태의 칼슘 하이드록사이드를 제공하는 단계,

[0030] c) 다음으로 이루어지는 소정 양의 공중합체를 제공하는 단계:

[0031] - 메타크릴산 단량체 및/또는 이의 임의의 염,

[0032] - 선택적으로, 아크릴산 단량체 및/또는 이의 임의의 염,

[0033] - 화학식 (I)의 단량체:

[0034] $R - X - R'$

[0035] (I)

[0036] 여기서:

[0037] R은 중합 가능 불포화 작용기, 특히 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 메타크릴우레탄, 비닐 또는 알릴을 나타내고,

[0038] R'은 수소 또는 1 내지 4 탄소 원자를 가지는 알킬 그룹을 나타내고,

[0039] X는 무작위로 또는 규칙적으로 배열된 에틸렌 옥사이드 EO의 n 단위(들) 및 프로필렌 옥사이드 PO의 m 단위(들)를 포함하는 구조를 나타내고,

[0040] m 및 n은 영이 아닌 두 정수이고 1 내지 150임,

[0041] d) 교반하에 상기 공중합체의 적어도 일부의 양을 상기 수용액의 적어도 일부에 첨가하는 단계,

[0042] e) 교반하에 상기 칼슘 하이드록사이드의 적어도 일부의 양을 단계 d)의 수용액에 첨가하는 단계,

[0043] f) $50,000 \text{ s}^{-1}$ 초과의 전단 정도의 균일 전단을 단계 e)로부터 생성된 혼합물에 적용하는 단계,

- [0044] g) 선택적으로, 단계 f) 동안, 상기 공중합체 및/또는 상기 칼슘 하이드록사이드의 나머지 양을 첨가하는 단계.
- [0045] 사실상 본 발명자들은 수성 현탁액이 시간 경과에 따른 안정성 및 농도에 대하여 기대되는 특성을 가지는 위하여, 다음이 필요함을 인식했다:
- [0046] - (메트)아크릴산 뼈대 및 폴리(알킬렌글리콜) 측쇄를 가지는 특정한 구조의 빗형 수용성 공중합체의 존재에서 칼슘 하이드록사이드의 입자 분산,
- [0047] - 임계 전단 문턱값보다 높은 수준의 전단 적용,
- [0048] - 전체 수성 현탁액이 임계 전단 문턱값을 받도록 전단 장치 사용, 및
- [0049] - 상기 수성 현탁액은 전단 동안 칼슘 하이드록사이드의 입자를 해교(deflocculation)하기에 충분한 기계적 응력 적용을 허용하는 칼슘 하이드록사이드 및 공중합체의 농도를 가짐.
- [0050] 더욱 구체적으로, 균일 전단이 상기 수성 현탁액에 적용된다. "균일 전단"은 이렇게 처리된 수성 현탁액의 모든 부분에 동일한 기계적 응력을 적용하는 효과를 가지는 전단을 의미한다.
- [0051] 사실상, 일부 전단 장치가 석회의 수성 현탁액 전체가 예상된 전단의 기계적 응력을 받음을 보장할 수 있도록 하는 구성을 가진다.
- [0052] 본 발명은 특수한 방법 및 특정한 (메트)아크릴릭 공중합체의 조합에 기초한다.
- [0053] 일반적으로, 본 발명의 맥락에서, 본 발명의 모든 구체예가 조합될 수 있음이 주목된다.
- [0054] 본 발명에 따르면, 용어 "현탁액" 또는 대안으로 동등하게 "분산액"은 고체 및 적어도 하나의 첨가제를 포함하는 수성 현탁액을 의미한다.
- [0055] 본 발명에 따르면, 수성 현탁액은 10 rpm에서 Brookfield DVIII 점도계로 측정하여 20℃에서 25 내지 1,000 mPa.s인 점도를 가진다.
- [0056] 1,000 mPa.s보다 큰 점도 값에서, 현탁액이 취급(예를 들어, 현탁액의 펌핑 및 여과)에서 어려움을 나타낼 수 있음에 유의해야 한다.
- [0057] 더욱이, 본 발명의 목적은 현탁액의 점도를 교반 이후 100 rpm에서 Brookfield DVIII 점도계로 측정하여, 시간 경과에 따라, 예를 들어 7 일, 20 일, 또는 1 개월의 보관 후 1,000 mPa.s 이하로 유지시키는 것이다.
- [0058] "안정한 수성 현탁액"은 7 일, 20 일 또는 1 개월에 교반 이후 100 rpm에서 Brookfield DVIII 점도계로 측정하여 1,000 mPa.s 미만인 점도를 가지는 수성 현탁액을 의미한다.
- [0059] "수용액"은 본 발명에 따르면 바람직하게는 물을 의미한다. 이 용액은 물과 혼화성인 다른 액체 또는 물에 가용성인 고체를 선택적으로 포함할 수 있다.
- [0060] "분말 형태의 칼슘 하이드록사이드"는 소석회 입자를 의미한다. 소석회는 주로 수화 또는 소화(slaking)로 지칭되는 반응인 생석회 입자와 물의 반응의 결과인 칼슘 하이드록사이드 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 고체 입자의 집합으로 이루어진 석회이다. 소석회는 수화 석회로도 지칭된다. 일반적으로, 소석회는 주로 생석회로부터 기인한 불순물, 예를 들어 마그네시아, 마그네슘 옥사이드, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , S, SiO_2 , Mn_3O_4 , 실리케이트 등을 포함할 수 있다. 소석회는 분말 형태 또는 석회유로 지칭되는 수성 현탁액의 형태로 발생할 수 있다.
- [0061] 본 발명의 맥락에서, 소석회는 시간 경과에 따라 안정한 농축된 석회를 얻기 위하여 수용액에 분말 형태로 분산된다. 예를 들어, 상용화되어 입수 가능한 분말 형태의 소석회가 출발 광물 물질로서 사용된다. 예를 들어, 제 품명 Supercalco® 97, Supercalco® 97/20, Sorbacal® SP, Standard Hydrated Lime, MicroCal® HF로 판매되는 소석회가 언급된다.
- [0062] 본 발명에 따른 특정한 (메트)아크릴 공중합체는 메타크릴산 및 선택적으로 아크릴산의 뼈대, 및 폴리(알킬렌글리콜) 측쇄를 가지는 수용성 빗형 공중합체이다.
- [0063] "폴리(알킬렌 글리콜)"은 올레핀성 산화물로부터 유도된 알킬렌 글리콜 고분자를 의미한다.
- [0064] 본 발명에 따른 공중합체의 폴리(알킬렌 글리콜) 사슬은 에틸렌옥시 그룹 부분 및 프로필렌옥시 그룹 부분을 포함한다.

- [0065] 본 발명에 따른 폴리(알킬렌 글리콜) 사슬은 예를 들어 주요한 에틸렌옥시 그룹 부분과 함께 부차적인 프로필렌옥시 그룹 부분을 포함할 수 있다. 알킬렌 글리콜 고분자의 일부 구체적인 예는 다음을 포함한다: 1,000, 4,000, 6,000, 10,000 및 20,000 g/mol의 평균 분자량을 가지는 폴리(알킬렌 글리콜); 20 내지 80중량%의 에틸렌 옥사이드 백분율 및 20 내지 80중량%의 프로필렌 옥사이드 백분율을 가지는 폴리에틸렌 폴리프로필렌 글리콜.
- [0066] 공중합체 측쇄의 에틸렌옥시 그룹 및 프로필렌옥시 그룹이 무작위로, 규칙적으로 또는 블록으로 배열될 수 있음에 유념해야 한다.
- [0067] 더욱 구체적으로, 본 발명에 따른 고분자는 다음으로 이루어진다:
- [0068] - 메타크릴산 단량체 및/또는 이의 임의의 염,
- [0069] - 선택적으로, 아크릴산 단량체 및/또는 이의 임의의 염,
- [0070] - 화학식 (I)의 단량체:
- [0071]
$$R - X - R'$$
- [0072] (I)
- [0073] 여기서:
- [0074] R은 중합 가능 불포화 작용기, 특히 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 메타크릴우레탄, 비닐 또는 알릴을 나타내고,
- [0075] R'은 수소 또는 1 내지 4 탄소 원자를 가지는 알킬 그룹을 나타내고,
- [0076] X는 무작위로 또는 규칙적으로 배열된 에틸렌 옥사이드 EO의 n 단위(들) 및 프로필렌 옥사이드 PO의 m 단위(들)를 포함하는 구조를 나타내고,
- [0077] m 및 n은 영이 아닌 두 정수이고 1 내지 150이다.
- [0078] 따라서, 본 발명에 따른 공중합체는 메타크릴산 단량체 및 선택적으로 아크릴산 단량체로 이루어진 뼈대를 가진다. 실제로 본 발명자들은 본 발명에 따른 공중합체의 뼈대 중의 메타크릴산 단량체의 존재가 본 발명의 근원의 기술적 문제를 해결하기 위하여 필수적임을 인식했다.
- [0079] 본 발명의 한 구체예에 따르면, 공중합체는 전적으로 메타크릴산 단량체로 이루어진 뼈대를 가진다.
- [0080] 본 발명의 또 다른 구체예에 따르면, 공중합체는 메타크릴산 단량체 및 아크릴산 단량체로 이루어진 뼈대를 가진다.
- [0081] 이와 같이, 본 발명의 맥락에서 전적으로 아크릴산 단량체로 이루어진 뼈대를 가지는 공중합체의 사용은 배제된다.
- [0082] 본 발명자들은 본 발명의 맥락에서 제품명 Ethacryl® G로 시판되는 빗형 공중합체(메타크릴산 단량체를 포함하지 않는 Coatex company의 폴리카복실레이트 분산제)의 사용이 본 발명의 근원의 기술적 문제 해결에 적절하지 않음을 또한 발견했다.
- [0083] 상기 공중합체는 용액에서, 벌크에서, 직접 에멀전(direct emulsion) 또는 역 에멀전(inverse emulsion)에서, 현탁액에서 또는 적절한 용매 중의 침전에 의하여 공지 촉매 시스템 및 전달제의 존재에서 공지인 종래의 자유라디칼 공중합 방법에 의하여, 또는 제어된 라디칼 중합 방법, 예컨대 가역적 첨가-분열 연쇄 이동(reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT)으로 알려진 방법, 원자 전달 라디칼 중합(atom transfer radical polymerization, ATRP)으로 알려진 방법, 니트록사이드-매개 중합(nitroxide-mediated polymerization, NMP)으로 알려진 방법 또는 코발옥사임 매개 라디칼 중합으로 알려진 방법에 의하여 획득된다.
- [0084] 공중합체는 산 및 가능하게는 증류된 형태로 획득된다. 공중합체는 또한 소듐, 칼슘, 마그네슘 및 포타슘의 하이드록사이드 및 이들의 혼합으로부터 선택되거나, 아민으로부터 선택된 하나 이상의 중화제에 의하여 부분적으로 또는 완전히 중화될 수 있다.
- [0085] 본 발명의 한 구체예에 따르면, 상기 공중합체는 소듐 하이드록사이드로써 100% 중화된다.
- [0086] 본 발명의 또 다른 구체예에 따르면, 상기 공중합체는 소듐 하이드록사이드로써 부분적으로 중화된다.

- [0087] 본 발명에 따른 방법의 단계 a), b) 및 c)에 따르면, 위에 기재된 바와 같이 각각 소정 부피의 수용액, 소정 양의 분말 형태의 칼슘 하이드록사이드 및 소정 양의 공중합체가 존재한다.
- [0088] 방법의 단계 d)에 따르면, 상기 공중합체의 적어도 일부의 양이 교반하에 상기 수용액의 적어도 일부에 첨가된다.
- [0089] 본 명세서에서, 일반적으로, "일부"는 요구되는 전체 양의 부분, 또는 대안으로 요구되는 전체 부피의 부분을 의미한다.
- [0090] 예로서, 수용액의 일부는 예를 들어 최종 회석에 필요한 물의 전체 양의 40%에 상응할 수 있다.
- [0091] 방법의 단계 d)의 마지막에, 전체 수용액(total aqueous solution) 또는 일차 수용액(primary aqueous solution)이 획득된다.
- [0092] "전체 수용액"은 수용액 전부가 다음의 방법의 단계를 거침을 의미한다.
- [0093] "일차 수용액"은, 첫 번째 단계에서 단지 수용액의 일부만이 전단을 받고, 수용액의 나머지는 전단 및/또는 최종 단계 동안 실시됨을 의미한다.
- [0094] 한 구체예에 따르면, 방법의 단계 d)는 교반하에 상기 공중합체의 적어도 일부의 양을 상기 수용액 전부(전체 수용액)에 첨가하는 것을 포함한다.
- [0095] 또 다른 구체예에 따르면, 방법의 단계 d)는 교반하에 상기 공중합체의 전체의 양을 상기 수용액 전부(전체 수용액)에 첨가하는 것을 포함한다.
- [0096] 또 다른 구체예에 따르면, 방법의 단계 d)는 교반하에 상기 공중합체의 필요한 전체 양의 일부를 상기 수용액의 총 부피의 일부(일차 수용액)에 첨가하는 것을 포함한다.
- [0097] 또 다른 구체예에 따르면, 방법의 단계 d)는 교반하에 상기 공중합체의 필요한 전체 양의 전부를 상기 수용액의 총 부피의 일부(일차 수용액)에 첨가하는 것을 포함한다.
- [0098] 방법의 단계 e)에 따르면, 교반하에 상기 칼슘 하이드록사이드의 상기 양의 적어도 일부가 단계 d)의 수용액에 첨가된다.
- [0099] 이에 따라, 소석회의 전체 양이 한 번에, 또는 대안으로 증분으로 첨가될 수 있다.
- [0100] 소석회는 또한 연속적 방식으로 주입될 수 있다. 즉 불변 또는 가변 속도로 수용액에 주입되지만, 주입이 정지되지 않는다.
- [0101] 한 구체예에 따르면, 교반하에 상기 칼슘 하이드록사이드의 상기 양의 전부가 단계 d)의 수용액에 첨가된다.
- [0102] 한 구체예에 따르면, 교반하에 상기 칼슘 하이드록사이드의 필요한 전체 양의 일부가 단계 d)의 수용액에 첨가된다. 이 구체예는 석회의 첨가를 두 단계로 분리하여 장치의 유동을 증가시키는 장점을 가진다: 예비분산액 및 이후 전단 동안의 최종 분산액.
- [0103] 본 발명의 방법의 단계 f)에 따르면, $50,000\text{ s}^{-1}$ 초과의 전단 정도의 균일 전단이 단계 e)에서 생성된 혼합물에 적용된다.
- [0104] 본 발명자들은 본 발명의 목적, 다시 말해서, 현탁액의 높은 소석회 함량, 침강의 부재 및 시간 경과에 따른 현탁액의 안정성을 달성하기에 요구되는 임계 균일 전단 문턱값이 사실상 존재함을 입증한다. 특정한 화학적 구조를 가지는 수용성 공중합체의 사용과 조합으로 소석회의 현탁액에 그러한 전단 정도를 적용하는 것이 이들 목적을 달성시킨다.
- [0105] 결과적으로 생성된 분산액의 유변학적 특성은 이렇게 시간 경과에 따라 현저하게 최적화된다.
- [0106] 한 구체예에 따르면, $60,000\text{ s}^{-1}$ 초과, 특히 $70,000\text{ s}^{-1}$ 초과의 전단 정도의 균일 전단이 단계 e)에서 생성된 혼합물에 적용된다.
- [0107] 본 발명의 방법에 따르면, 동일한 최소 기계적 응력을 이렇게 처리된 수성 현탁액의 모든 부분에 적용하는 효과를 가지는 균일 전단이 상기 수성 현탁액에 적용된다.
- [0108] 본 발명에 따라 요구되는 균일 전단은 여러 변형에 따라 달성될 수 있다.

- [0109] 제1변형에 따르면, 단계 e)에서 생성된 혼합물이 일정한 전단율(shear rate)을 겪는 것이 구상될 수 있다.
- [0110] 그러나, 본 발명은 이러한 특정 구체예에 제한되지 않는다.
- [0111] 예를 들어, 주어진 시간에 전단율이 현탁액의 두 지점에 대하여 상이할 수 있다. 따라서 전단력을 발생시키기 위하여 사용되는 장치의 기하구조를 변형시켜, 시간 및/또는 공간에 걸쳐 상기 분산액에 적용되는 전단율을 조절할 수 있다.
- [0112] 분산액은 전단을 받을 때 유체이고, 따라서 이의 각각의 부분이 시간에 따라 변화하는 전단율을 겪을 수 있다. 전단은, 시간에 따른 전단율 변화와 관계 없이, 분산액의 모든 부분에 대하여 동일하고 주어진 순간에 분산액의 위치마다 상이할 수 있는 최소 값을 통과할 때, 균일한 것으로 언급된다.
- [0113] 본 발명의 맥락에서, 전체 수성 현탁액 또는 일차 수성 현탁액이 균일 전단을 발생시키기 위한 적절한 장치에 주입된다.
- [0114] 이러한 장치는 다양한 구성을 가질 수 있다. 본 발명에 따르면 이러한 장치를 나갈 때 전체 분산액이 동일한 최소 전단을 받는 한, 정확한 구성이 핵심적인 것은 아니다.
- [0115] 균일 전단을 적용하기 위하여 본 발명에 따라 사용될 수 있는 장치의 비제한적 예로서, 혼합기 IKA® Magic Lab 및 Dispax Reactor® DR2000이 특히 언급될 수 있다.
- [0116] 본 발명의 한 구체예에 따르면, 회전자-고정자(rotor-stator) 유형 혼합기가 단계 f)를 위하여 사용된다.
- [0117] 본 발명의 또 다른 구체예에 따르면, 직렬의 여러 회전자-고정자 쌍으로 이루어진 혼합기가 본 발명에 따른 방법의 단계 f)를 위하여 사용된다.
- [0118] 본 발명의 한 구체예에 따르면, 40 m/sec 초과와 접선 속도를 가지는 원주형 부품으로 이루어진 혼합기가 단계 f)를 위하여 사용된다.
- [0119] 회전자-고정자 유형의 혼합기는 일반적으로 일차 분산액이 순환하는 구역을 규정하는 두 동심 원반으로 이루어진다. 원반 중 하나는 정지해 있고 (고정자) 다른 하나는 축 주위로 균일한 회전 운동에 의하여 구동된다 (회전자). 그러한 장치는 생성물 (이 경우에는 석회 현탁액) 공급 라인을 포함하고 이는 상부 원반을 가로질러 구역의 중심 부분에 도달한다. 현탁액은 고정자와 회전자 사이에 형성된 에어 갭을 통과한다. 회전자(모터에 의하여 구동되는 장치 부분) 및 고정자(고정된 부분) 각각의 바깥 고리에 전단을 받을 석회 현탁액의 순환을 허용하는 슬롯이 구성된다. 그러한 장치는 또한 이렇게 전단을 받은 현탁액을 수용하도록 설계된 저장소에 연결된 배출 도관을 포함한다.
- [0120] 전단 장치는 전단 장치 통과를 증대시키는 재순환 루프를 포함할 수 있다.
- [0121] 이와 같이, 한 구체예에 따르면, 단계 f)를 수행하기 위하여 사용되는 장치에는 재순환 루프가 구비된다.
- [0122] 이와 같이, 한 구체예에 따르면, 최소 1,000 W/m³의 유효 출력을 제공하도록 구성된 장치가 단계 f)를 수행하기 위하여 사용된다.
- [0123] 본 발명의 방법의 선택적인 단계 g)에 따르면, 상기 공중합체 및/또는 상기 칼슘 하이드록사이드의 나머지 양이 첨가된다.
- [0124] 상기 공중합체의 나머지 양 및/또는 상기 칼슘 하이드록사이드의 나머지 양은 상기 수용액의 나머지 부분(또는 적어도 이의 일부)으로 만들어진 회석물 또는 현탁액의 형태로 첨가될 수 있다.
- [0125] 이러한 첨가는, 예를 들어, 단계 f) 동안, 즉 전단 단계 동안 수행될 수 있다. 상기 첨가는 연속으로 전체 단계 f) 동안, 단지 이의 일부 동안, 또는 한 번에, 예를 전단 단계 시작에, 동안에, 또는 마지막에 수행될 수 있다.
- [0126] 본 발명의 한 구체예에 따르면, 본 발명의 방법은 알칼리 금속 하이드록사이드를 수용액 또는 현탁액에 첨가하는 단계를 포함하지 않는다. 알칼리 금속 하이드록사이드에 의하여 부분적으로 또는 완전히 중화된 본 발명에 따른 공중합체를 제공할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 이 구체예에 따르면, 알칼리 금속 하이드록사이드를 수용액 또는 석회의 수성 현탁액에 첨가하는 것이 제외된다.
- [0127] 본 발명의 한 구체예에 따르면, 최소 40중량%의 건조 함량을 가지는 칼슘 하이드록사이드의 수성 현탁액 제조 방법은 다음 단계를 포함하고, 상기 수성 현탁액의 점도는 10 rpm에서 Brookfield DVIII 점도계로 측정하여 20

℃에서 25 내지 1,000 mPa.s이다:

a) 소정 부피의 수용액을 제공하는 단계,

b) 소정 양의 분말 형태의 칼슘 하이드록사이드를 제공하는 단계,

c) 다음으로 이루어지는 소정 양의 공중합체를 제공하는 단계:

- 메타크릴산 단량체 및/또는 이의 임의의 염,

- 선택적으로, 아크릴산 단량체 및/또는 이의 임의의 염,

- 화학식 (I)의 단량체:

$R - X - R'$

(I)

여기서:

R은 중합 가능 불포화 작용기, 특히 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 메타크릴우레탄, 비닐 또는 알릴을 나타내고,

R'은 수소 또는 1 내지 4 탄소 원자를 가지는 알킬 그룹을 나타내고,

X는 무작위로 또는 규칙적으로 배열된 에틸렌 옥사이드 EO의 n 단위(들) 및 프로필렌 옥사이드 PO의 m 단위(들)를 포함하는 구조를 나타내고,

m 및 n은 영이 아닌 두 정수이고 1 내지 150임,

d) 교반하에 상기 공중합체의 전체 양을 상기 수용액에 첨가하는 단계,

e) 교반하에 상기 칼슘 하이드록사이드의 양의 전부를 단계 d)의 수용액에 첨가하는 단계, 및

f) $50,000 \text{ s}^{-1}$ 초과인 전단 정도의 균일 전단을 단계 e)로부터 생성된 혼합물에 적용하는 단계.

본 발명의 방법의 모든 단계는 실온, 즉 약 20℃에서, 또는 더 낮은 온도, 예를 들어, 10℃에서 수행될 수 있다. 외부 열원으로부터 가열이 도입될 수 있다. 소석회의 주입 및/또는 단계 e)의 전단이 다소 현저한 현탁액의 온도 증가를 유발할 수 있다. 필요한 경우, 현탁액 온도 냉각 장치가 제공될 수 있다.

한 구체예에 따르면, 공중합체의 상기 소정 양은 현탁액 중의 칼슘 하이드록사이드 입자의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 10중량%에서 가변적이다.

또 다른 구체예에 따르면, 공중합체의 상기 소정 양은 현탁액 중의 칼슘 하이드록사이드 입자의 총 중량을 기준으로 0.05 내지 5중량%에서 가변적이다.

또 다른 구체예에 따르면, 공중합체의 상기 소정 양은 현탁액 중의 칼슘 하이드록사이드 입자의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 3.0중량%에서 가변적이다.

또 다른 구체예에 따르면, 공중합체의 상기 소정 양은 현탁액 중의 칼슘 하이드록사이드 입자의 총 중량을 기준으로 0.2 내지 2.0중량%에서 가변적이다.

또 다른 구체예에 따르면, 본 발명에 따른 수성 현탁액은 물, 칼슘 하이드록사이드의 입자 및 본 발명에 따른 공중합체로 이루어진다. 이 구체예에 따르면, 수성 현탁액은 본 명세서에 기재된 공중합체 이외의 첨가제를 포함하지 않는다. 다시 말해서 예를 들어 또 다른 고분자 또는 분산제를 포함하지 않는다.

한 구체예에 따르면, 수성 현탁액은 수성 현탁액의 총 중량을 기준으로 최소 40중량%의 건조 입자 함량의 칼슘 하이드록사이드를 포함하는 수성 현탁액이다.

또 다른 구체예에 따르면, 본 발명에 따른 수성 현탁액은 수성 현탁액의 총 중량을 기준으로 40% 내지 60중량%의 칼슘 하이드록사이드 입자 함량을 가진다.

또 다른 구체예에 따르면, 본 발명에 따른 수성 현탁액은 수성 현탁액의 총 중량을 기준으로 45% 내지 55중량%의 칼슘 하이드록사이드 입자 함량을 가진다.

- [0153] 본 발명의 한 구체예에 따르면, 상기 공중합체는 크기 배제 크로마토그래피(SEC)로 결정하여 30,000 내지 200,000 g/mol의 분자 질량을 가진다.
- [0154] 본 발명의 또 다른 구체예에 따르면, 공중합체는 크기 배제 크로마토그래피(SEC)로 결정하여 30,000 내지 160,000 g/mol의 분자 질량을 가진다.
- [0155] 본 발명의 한 구체예에 따르면, 상기 수용성 공중합체에서, 상기 화학식 (I)의 단량체는 n 및 m 이 영이 아닌 두 정수이고, $n+m > 17$ 인 것이다.
- [0156] 본 발명의 한 구체예에 따르면, 상기 수용성 공중합체에서, 상기 화학식 (I)의 단량체의 R 작용기는 메타크릴레이트 작용기를 나타낸다.
- [0157] 본 발명의 한 구체예에 따르면, 상기 공중합체에서, 상기 화학식 (I)의 단량체의 R' 작용기는 H 또는 CH_3 를 나타낸다.
- [0158] 본 발명의 한 구체예에 따르면, 상기 공중합체에서, 상기 화학식 (I)의 단량체는 성분 각각의 중량 백분율로 표현하여 다음으로 이루어진다:
- [0159] - 5 내지 30중량%의 메타크릴산 단량체 및/또는 이의 임의의 염,
- [0160] - 0 내지 10중량%의 아크릴산 단량체 및/또는 이의 임의의 염,
- [0161] - 70 내지 95중량%의 화학식 (I)의 단량체.
- [0162] 본 발명의 한 구체예에 따르면, 상기 공중합체에서, 상기 화학식 (I)의 단량체는 성분 각각의 중량 백분율로 표현하여 다음으로 이루어진다:
- [0163] - 7 내지 22중량%의 메타크릴산 단량체 및/또는 이의 임의의 염,
- [0164] - 0 내지 5중량%의 아크릴산 단량체 및/또는 이의 임의의 염,
- [0165] - 78 내지 93중량%의 화학식 (I)의 단량체.
- [0166] 본 발명은 또한 최소 40중량%의 건조 함량을 가지는 칼슘 하이드록사이드의 수성 현탁액에 관한 것이며, 상기 수성 현탁액의 점도는 10 rpm에서 Brookfield DVIII 점도계로 측정하여 20°C에서 25 내지 1,000 mPa.s이고, 상기 현탁액은 본 발명의 방법에 의하여 획득될 수 있다.
- [0167] 본 발명은 또한 다음의 적용분야에서 본 발명에 따른 석회수의 수성 현탁액의 용도에 관련된다.
- [0168] 현탁액은 예를 들어, 산 분자(이산화황, 삼산화황, 황산, 염화 수소산, 플루오르화 수소산 등)를 발생시키는 황 및 다른 불순물 또는 오염물질(수은, 중금속 등)을 포함하는 연료(석탄 포함)를 사용하는 에너지 발생 플랜트로부터의 연기를 처리하기 위하여 사용될 수 있다.
- [0169] 현탁액은 또한 동일한 유형의 오염물질에 대하여 다이옥신을 발생시키는 가정 또는 산업적 폐기물 소각 플랜트에서 사용될 수 있다.
- [0170] 연기에 분사되는 농축된 수성 현탁액 중의 석회의 사용은 오염물질을 포획할 수 있도록 하고, 오염물질은 이후 석회와의 반응 및 반응 생성물의 부분적 또는 완전 건조에 의하여 생성된 고체 잔류물로 제거된다.
- [0171] 현탁액은 산 반응 생성물을 위한 중화제로서 사용될 수 있고, 산 반응 생성물을 고체 및/또는 중화된 형태로 제거하는 것, 또는 (예를 들어 윤활 생성물의 첨가제로서 중화된 설포네이트 및 페네이트와 같은) 칼슘 염의 형태로 사용하는 것을 허용한다. 비제한적으로, 이산화 타이타늄 제조로부터 생성된 산 슬러지의 중화, 화학물질 제조 공정 동안 생성되는 산성 용액의 중화가 언급될 수 있다.
- [0172] 본 발명의 수성 현탁액은 산성도 중화 및/또는 자연 환경 또는 라군(lagoon)으로의 유체의 배출에 앞서 용액 중 중금속 분리의 목적으로 광산 유출물의 중화제로서 사용될 수 있다.
- [0173] 현탁액은 물 탈탄산(decarbonation) 방법에서 사용될 수 있는데, 이 방법은 일시적인 물의 경도 감소(알칼리 토 금속 바이카보네이트의 부분적 또는 완전 제거)를 가능하게 한다. 이렇게 처리된 물은, 선택적으로 이산화탄소 또는 최종 적용에 적절한 임의의 다른 산을 사용한 pH의 재조정 이후, 음용수 또는 산업용수로서 사용하도록 의도된다.
- [0174] 음용수, 폐수 또는 산업용수 정제 처리는 슬러지로 지칭되는 잔류물을 발생시킨다. 이들 슬러지는 먼저 정제된

물로부터 분리된 다음 이를 안정화 및 농축하기 위하여 가공된다. 슬러지의 처리 방법은 일반적으로 컨디셔닝(conditioning)으로 지칭되고 유기 및/또는 광물 첨가제를 사용한다.

[0175] 본 발명은 또한 폐수 처리 플랜트로부터의 슬러지를 컨디셔닝하기 위한 본 발명에 따른 소석회의 수성 현탁액의 용도에 관련된다. 현탁액 중의 석회는 제1단계에서 슬러지의 응집을 촉진하기 위하여, 제2단계에서 12 이상의 pH에서 24 내지 72 시간 또는 그 이상 동안 유지시켜 상기 슬러지를 pH 멸균하기 위하여 사용된다.

[0176] 현탁액은 역청질 코팅 제조 방법에서 사용되는 골재의 처리에서 사용될 수 있다. 골재에 대한 역청 에멀전의 접착이 이들 골재가 사전에 석회를 사용하여 처리될 때 크게 개선된다. 이러한 더 우수한 접착은 마모 및 변형에 더욱 저항성이고 연장된 물리적 무결성을 가지는 역청질 코팅을 야기한다.

[0177] 본 발명의 수성 현탁액은 기포 콘크리트 유형의 건축 자재의 제조에서 사용될 수 있다. 석회가 시멘트, 모래 및 알루미늄 분말과 혼합된다. 혼합물의 높은 pH는 알루미늄의 공격에 의한 수소 가스 발생을 야기하고, 이렇게 생성된 기포 페이스트가 성형된 다음 오토클레이브 처리되어 기포 콘크리트 부품이 생성된다.

[0178] 본 발명의 수성 현탁액은, 토양의 산성도를 중화하고, 중화 또는 응집에 의하여 오염물질을 고정하고, 이에 의하여 그러한 오염물질이 지하수에 도달하는 것을 방지하도록, 오염된 토양의 처리에서 사용될 수 있다.

[0179] 본 발명의 수성 현탁액은, 토양의 pH를 조정하고, 칼슘의 공급원 또는 돌로마이트 석회의 경우에 칼슘 및 마그네슘의 공급원을 제공하여 토양을 개선하고, 토양이 포함하는 점토의 응집에 의하여 토양을 덜 불침투성으로 만들도록, 농업용 토양의 처리에서 사용될 수 있다.

[0180] 본 발명의 수성 현탁액은, 물의 pH를 조정하여 물의 산성화, 강우의 산성화 또는 어류 양식의 경우에 동물 기원의 산성화의 충격을 감소시키도록, 표층수, 호수, 연못 및 강의 처리에서 사용될 수 있다.

[0181] 본 발명의 수성 현탁액은, 특히 칼슘의 공급원 또는 칼슘 및 마그네슘의 공급원으로서 가축 또는 가금류용 사료의 제조에서 사용될 수 있다.

[0182] 본 발명의 수성 현탁액은 제지 산업에서, 예를 들어, 종이 펄프의 성분으로서 사용될 수 있다.

[0183] 이들은 또한 설탕의 정제를 위하여 사용될 수 있다.

[0184] 이들은 또한 침강성 탄산칼슘(precipitated calcium carbonate, PCC)의 제조를 위하여 사용될 수 있다.

[0185] 본 발명은 또한 연기의 탈황을 비롯한 산업적 연기의 처리, 또는 음용수를 비롯한 가정 폐수, 또는 산업 폐수의 처리를 위한 본 발명에 따른 소석회의 수성 현탁액의 용도에 관련된다.

[0186] 본 발명은 또한 산성 화합물, 황 산화물, 염화 수소산 등을 제거하기 위하여 처리될 가스 또는 연기에 본 발명에 따른 소석회의 수성 현탁액을 주입/분사하는 단계를 포함하는, 가스 또는 연기 처리 방법에 관련된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0187] **실시예**

[0188] 다음의 모든 테스트에서, 현탁액은 하기 파라미터를 이용하여 평가된다.

[0189] 각각의 현탁액의 점도(mPa.s로 표현됨)는 20°C에서 Brookfield DVIII 유형 점도계로써 측정된다. 명시된 점도 값은 교반 이전 또는 교반 이후에, 10 rpm 및 100 rpm의 속도와, 여러 상이한 보관 시간에서 측정된다. 1 개월의 보관 이후 및 (예를 들어 Rayneri 유형의 기기를 사용하는) 현탁액의 교반 이후 점도 값은 산업적 방법에서 현탁액의 용도에 비추어 본 발명의 특징(고분자의 영향, 기기의 영향, 최소 전단 정도의 영향)을 평가하는 것과 특히 관련이 있다.

[0190] 각각의 현탁액의 침강은 용기 안의 퇴적의 높이를 측정하여 평가된다. 침강 값은 %로, 즉 용기 안의 현탁액의 전체 높이에 대한 퇴적 높이의 비율에 100을 곱하여 표현된다.

[0191] **실시예 1**

[0192] 이 실시예는 본 발명에 따른 칼슘 하이드록사이드(소석회)의 수성 현탁액 제조 방법에서 여러 상이한 고분자(선행 기술, 본 발명, 본 발명 밖)의 사용을 설명한다.

[0193] 각각 48 ± 1%의 고체 함량을 가지는, 칼슘 하이드록사이드의 여러 수성 현탁액이 이 실시예에서 제조된다. 503 g의 물 및 (현탁액 중의 고체의 총 중량을 기준으로) 건조 중량으로 1.41 %에 상응하는 양의 고분자가 용기에

주입되고, 상기 고분자는 선행 기술의 고분자 또는 본 발명에 따른 고분자이다. 다음, 485 g의 소석회 (Supercalco® 97, Carmeuse)가 교반하에 용기에 주입된다.

[0194] 이후 $82,000 \text{ s}^{-1}$ 의 전단을 발생시키도록 조정된 IKA® Magic Lab 유형의 혼합기에 이전 단계에서 획득한 혼합물이 공급된다. 재순환 루프가 IKA 혼합기의 회전자 및 고정자에 의하여 형성된 에어 갭을 통한 수회 통과를 허용한다.

[0195] 전단을 받으면, 현탁액은 점도, 침강 및 1 개월 안정성의 파라미터의 평가를 위하여 보관된다.

[0196] 실시예 1에서 사용된 고분자는 다음 특징을 가진다:

[0197] 테스트 1-1:

[0198] 이 테스트는 본 발명에 따른 방법에서, 아크릴산 단량체로 이루어지고 소듐 하이드록사이드로 100% 중화된, 프랑스, Coatex의 제품명 Rheospense® 3010으로 상용화되어 입수 가능한 본 발명 밖의 동중중합체(분자량: 4,000 g/mol)의 사용을 설명한다.

[0199] 테스트 1-2:

[0200] 이 테스트는 본 발명에 따른 방법에서, 아크릴산 단량체 및 비닐-PEG₂₀₀₀ 구조의 거대단량체, 즉, 에틸렌 옥사이드의 46 단위를 포함하는 단량체로 이루어지고, 상용화되어 입수 가능한 본 발명 밖의 공중중합체의 사용을 설명한다.

[0201] 이와 같이, 이러한 빗 구조의 고분자는 한편으로는 메타크릴산 단량체를 가지지 않고, 다른 한편으로는 거대단량체에 프로필렌 옥사이드 단위를 가지지 않는다.

[0202] 테스트 1-3:

[0203] 이 테스트는 본 발명에 따른 방법에서, 15중량%의 아크릴산 단량체와 메타크릴산 단량체, 또한 85중량%의 MPEG₅₀₀₀ 거대단량체(즉 메톡시 (EO)₁₁₃ 단위)로 이루어지고, 상용화되어 입수 가능한 발명 밖의 공중중합체의 사용을 설명한다.

[0204] 이와 같이, 이러한 빗 구조의 고분자는 거대단량체에 프로필렌 옥사이드 단위를 가지지 않는다.

[0205] 테스트 1-4 내지 1-8: 본 발명에 따른 또는 본 발명 밖의 특정한 구조를 가지는 공중중합체.

[0206] 이들 테스트는 다음을 가지는 본 발명에 따른 또는 본 발명 밖의 수용성 공중중합체의 사용을 예시한다:

- [0207] - 무작위로 중합된, 아크릴산 및/또는 메타크릴산 단량체로 이루어진 음으로 하전된 뼈대, 및
- [0208] - 폴리(알킬렌 글리콜) 단위로 이루어진 비하전 측쇄.

[0209] * 테스트 1-4: 본 발명 밖

[0210] 공중중합체는 (공중중합체의 총 중량에 대하여 상대적인 중량%) 다음 조성을 가진다:

- [0211] - 12.8%의 아크릴산 단량체,
- [0212] - 87.2%의 화학식 (I)의 단량체: $R - X - R'$, 여기서 R은 메타크릴레이트 작용기를 나타내고, R'은 수소를 나타내고, X는 무작위로 배열된 46 단위의 에틸렌 옥사이드 EO 및 15 단위의 프로필렌 옥사이드 PO를 포함하는 구조를 나타낸다.

[0213] 분자 질량: 38,000 - 52,000 g/mol.

[0214] 부분적 NaOH 중화; pH: 3-4.5.

[0215] 메타크릴산 단량체를 포함하지 않는 이 공중중합체는 본 발명 밖의 공중중합체이다.

[0216] * 테스트 1-5: 본 발명에 따름

[0217] 공중중합체는 (공중중합체의 총 중량에 대하여 상대적인 중량%) 다음 조성을 가진다:

- [0218] - 7.44%의 메타크릴산 단량체,
- [0219] - 92.56%의 화학식 (I)의 단량체: $R - X - R'$, 여기서 R은 메타크릴레이트 작용기를 나타내고, R'은 수소를 나

타내고, X는 무작위로 배열된 46 단위의 에틸렌 옥사이드 EO 및 15 단위의 프로필렌 옥사이드 PO를 포함하는 구조를 나타낸다.

분자 질량: 110,000 - 150,000 g/mol.

부분적 NaOH 중화; pH: 3-4.5.

* 테스트 1-6: 본 발명에 따름

공중합체는 (공중합체의 총 중량에 대하여 상대적인 중량%) 다음 조성을 가진다:

- 19.8%의 메타크릴산 단량체,

- 3%의 아크릴산 단량체, 및

- 77.2%의 화학식 (I)의 단량체: R - X - R', 여기서 R은 메타크릴레이트 작용기를 나타내고, R'은 수소를 나타내고, X는 무작위로 배열된 46 단위의 에틸렌 옥사이드 EO 및 15 단위의 프로필렌 옥사이드 PO를 포함하는 구조를 나타낸다.

분자 질량: 34,000 - 44,000 g/mol.

전체 NaOH 중화; pH: 7.7.

* 테스트 1-7: 본 발명에 따름

공중합체는 (공중합체의 총 중량에 대하여 상대적인 중량%) 다음 조성을 가진다:

- 12.5%의 메타크릴산 단량체,

- 87.5%의 화학식 (I)의 단량체: R - X - R', 여기서 R은 메타크릴레이트 작용기를 나타내고, R'은 수소를 나타내고, X는 무작위로 배열된 46 단위의 에틸렌 옥사이드 EO 및 15 단위의 프로필렌 옥사이드 PO를 포함하는 구조를 나타낸다.

분자 질량: 60,000 - 95,000 g/mol.

전체 NaOH 중화; pH: 6.7-7.7.

* 테스트 1-8: 본 발명 밖

공중합체는 (공중합체의 총 중량에 대하여 상대적인 중량%) 다음 조성을 가진다:

- 24%의 메타크릴산 단량체,

- 4.3%의 아크릴산 단량체, 및

- 71.7%의 화학식 (I)의 단량체: R - X - R', 여기서 R은 메타크릴레이트 작용기를 나타내고, R'은 H를 나타내고, X는 46 단위의 에틸렌 옥사이드 EO를 포함하는 구조를 나타낸다.

중화: 100% NaOH.

분자 질량: 17,900 g/mol.

화학식 (I)의 단량체가 프로필렌 옥사이드 단위를 포함하지 않는 이 공중합체는 본 발명 밖의 공중합체이다.

침강 결과 및 다양한 점도 측정치가 아래 표 1에 나타난다:

표 1

테스트	침강 TO	점도 aftag TO 10 rpm	점도 aftag TO 100 rpm	점도 befag TO+1m 10rpm	점도 befag TO+1m 100rpm	점도 aftag TO+1m 10 rpm	점도 aftag TO+1m 100 rpm
1-1	PA	15%	10	58	1000	124	2770
1-2	PA	0	9840	1140	21000	4550	11020
1-3	PA	0	1940	386	17800	3820	7220
1-4	OI	0	290	170	19000	3310	16460

1-5	INV	0	300	159	4620	890	590	230
1-6	INV	0	250	152	1320	478	730	234
1-7	INV	0	170	114	1260	462	330	170
1-8	OI	30%	30	40	1900	802	470	202

[0245] PA: 선행 기술

[0246] OI: 본 발명 밖

[0247] INV: 본 발명

[0248] Aftag: 교반 이후

[0249] Befag: 교반 이전

[0250] 먼저, 테스트 1-1의 고분자(아크릴산의 동중중합체) 및 1-8의 고분자(측쇄에 프로필렌 옥사이드를 포함하지 않는 공중합체)가 침강을 방지하지 않음을 알 수 있다. 그러므로 이들 고분자의 사용은 본 발명의 근원의 기술적 문제를 해결하지 못한다.

[0251] 교반 이후 10 rpm 및 T0에서의 점도 측정은 테스트 1-2 및 1-3의 고분자가 산업적 방법에서 사용 가능하게 하는 유변학적 특징, 특히 현탁액의 펌핑에 적절한 유변학적 특징을 가지는 소석회의 현탁액을 생성하지 않음을 나타낸다. 선행 기술의 고분자를 사용하여 테스트 1-2에서 획득한 현탁액은 사실상 교반 이후 T0에서 9,840 mPa.s의 점도를 가진다. 또 다른 선행 기술의 고분자를 사용하여 테스트 1-3에서 획득한 현탁액은 교반 이후 T0에서 1,940 mPa.s의 점도를 가진다. 요구된 점도 범위(20°C에서 25 내지 1,000 mPa.s)의 밖인 이들 값은 예상된 현탁액의 사용과 양립 불가능하다.

[0252] 교반 이후 10 rpm T0 + 1 개월에서의 점도 측정은 테스트 1-4의 고분자가 적절한 점도를 가지는 농축된 석회 현탁액을 생성하지 않음을 나타낸다. 사실상, 이 점도는 $16,460 \text{ s}^{-1}$ 까지 상승한다.

[0253] 테스트 1-5, 1-6 및 1-7의 석회 현탁액(본 발명에 따른 공중합체 사용)의 유변학적 프로파일은 산업적 방법에서의 현탁액 사용에 적절하다.

[0254] 실시예 2

[0255] 이 실시예는 본 발명에 따른 공중합체를 포함하는 칼슘 하이드록사이드(소석회)의 수성 현탁액을 제조하기 위한, 선택적으로 여러 상이한 전단 정도로 조정된, 동일하거나 상이한 전단 기기의 사용을 설명한다.

[0256] 각각 $48 \pm 1\%$ 의 고체 함량을 가지는, 칼슘 하이드록사이드의 세 수성 현탁액의 첫 번째 시리즈(테스트 2-1 내지 2-3)가, 503 g의 물 및 (현탁액 중의 고체의 총 중량을 기준으로) 건조 중량으로 1.41%에 상응하는 양의 고분자를 용기에 주입하여 제조된다. 상기 고분자는 테스트 1-5의 고분자이다. 다음, 485 g의 소석회(Supercalco® 97, Carmeuse)가 교반하에 용기에 주입된다.

[0257] 각각 $48 \pm 1\%$ 의 고체 함량을 가지는, 칼슘 하이드록사이드의 세 수성 현탁액의 두 번째 시리즈(테스트 2-4 내지 2-6)가, 503 g의 물 및 (현탁액 중의 고체의 총 중량을 기준으로) 건조 중량으로 1.41%에 상응하는 양의 고분자를 용기에 주입하여 제조되고, 상기 고분자는 테스트 1-6의 고분자이다. 다음, 485 g의 소석회(Supercalco® 97, Carmeuse)가 교반하에 용기에 주입된다.

[0258] 테스트 2-1 및 2-4

[0259] 약 $40,000 \text{ s}^{-1}$ 의 전단을 발생시키도록 조정되고, 본 발명의 정의에 따른 균일 전단을 발생시키는 Ultraturax® 유형(회전자-고정자 유형)의 혼합기에, 이전 단계에서 획득한 혼합물이 공급된다.

[0260] 재순환 루프가 혼합기를 통한 수회 통과를 허용한다. 재순환 시간은 15 분으로 고정된다.

[0261] 테스트 2-2 및 2-5

[0262] 약 $3,000 \text{ s}^{-1}$ 의 전단을 발생시키도록 조정된, (본 발명의 정의에 따른 균일 전단을 발생시키지 않음) Rayneri® 유형의 혼합기에, 이전 단계에서 획득한 혼합물이 공급된다.

[0263] 재순환 루프가 혼합기를 통한 수회 통과를 허용한다. 재순환 시간은 15 분으로 고정된다.

[0264] 테스트 2-3 및 2-6

[0265] 약 $82,000 \text{ s}^{-1}$ 의 전단을 발생시키도록 조정되고, 본 발명의 정의에 따른 균일 전단을 발생시키는 IKA® Magic Lab 유형의 혼합기에, 이후 이전 단계에서 획득한 혼합물이 공급된다.

[0266] 재순환 루프가 IKA 혼합기의 회전자 및 고정자에 의하여 형성된 에어 갭을 통한 수회 통과를 허용한다. 재순환 시간은 15 분으로 설정된다.

[0267] 전단을 받으면, 현탁액은 점도, 침강 및 1 개월 안정성의 파라미터의 평가를 위하여 보관된다.

[0268] 침강 결과 및 다양한 점도 측정치가 아래 표 2에 나타난다:

표 2

테스트		침강 T0	점도 Aftag T0 10 rpm	점도 Aftag T0 100rpm	점도 befag T0+1m 10 rpm	점도 befag T0+1m 100rpm	점도 aftag T0+1m 10 rpm	점도 aftag T0+1m 100rpm
2-1	OI	30%	70	107	3300	560	430	168
2-2	OI	20%	50	98	2400	236	790	220
2-3	INV	0	300	159	4620	890	590	230
2-4	OI	30%	650	162	1600	580	1890	380
2-5	OI	30%	260	107	19300	1800	1000	240
2-6	INV	0	250	152	1320	478	730	234

[0270] OI: 본 발명 밖

[0271] INV: 본 발명

[0272] Aftag: 교반 이후

[0273] Befag: 교반 이전

[0274] 테스트 2-1 및 2-4($40,000 \text{ s}^{-1}$ 로 조정된 Ultraturax®) 및 테스트 2-2 및 2-5($3,000 \text{ s}^{-1}$ 혼합기)에서 이용된 전단 정도가 침강을 방지하지 않음을 알 수 있다.

[0275] 반면에, 특정한 구조를 가지는 고분자의 사용과 조합으로 테스트 2-3 및 2-6의 전단 정도($82,000 \text{ s}^{-1}$ 로 조정된 IKA)이, 침강 문제를 방지할 뿐만 아니라 예상되는 사용에 유변학적 프로파일이 적합한 현탁액의 생성을 가능하게 한다.

[0276] 실시예 3

[0277] 이 실시예는 높은 건량 함량(> 50중량%)을 가지는 칼슘 하이드록사이드(소석회)의 수성 현탁액의 제조 방법에서 본 발명에 따른 두 고분자의 사용을 설명한다.

[0278] 각각 50 내지 51%의 고체 함량을 가지는 칼슘 하이드록사이드의 두 수성 현탁액이 이 실시예에서 제조된다. 478 g의 물 및 현탁액 중의 고체의 총 중량을 기준으로 건조 중량으로 1.41%에 상응하는 양의 고분자가 용기에 주입된다. 다음, 505 g의 소석회(Supercalco® 97, Carmeuse)가 교반하에 용기에 주입된다.

[0279] 이후 $82,000 \text{ s}^{-1}$ 의 전단을 발생시키도록 조정된 IKA® Magic Lab 유형의 혼합기에 이전 단계에서 획득한 혼합물이 공급된다. 재순환 루프가 IKA 혼합기의 회전자 및 고정자에 의하여 형성된 에어 갭을 통한 수회 통과를 허용한다.

[0280] 전단을 받으면, 현탁액은 점도, 침강 및 1 개월 안정성의 파라미터의 평가를 위하여 보관된다.

[0281] 이 실시예에서 사용된 고분자는 다음 특징을 가진다:

[0282] 테스트 3-1: 본 발명에 따름

[0283] 공중합체는 (공중합체의 총 중량에 대하여 상대적인 중량%) 다음 조성을 가진다:

[0284] - 7.44%의 메타크릴산 단량체,

[0285] - 92.56%의 화학식 (I)의 단량체: $R - X - R'$, 여기서 R은 메타크릴레이트 작용기를 나타내고, R'은 수소를 나타내고, X는 무작위로 배열된 46 단위의 에틸렌 옥사이드 EO 및 15 단위의 프로필렌 옥사이드 PO를 포함하는 구조를 나타낸다.

[0286] 분자 질량: 110,000 - 150,000 g/mol.

[0287] 부분적 NaOH 중화; pH: 3-4.5.

[0288] 테스트 3-2: 본 발명에 따름

[0289] 공중합체는 (공중합체의 총 중량에 대하여 상대적인 중량%) 다음 조성을 가진다:

[0290] - 19.8%의 메타크릴산 단량체,

[0291] - 3%의 아크릴산 단량체, 및

[0292] - 77.2%의 화학식 (I)의 단량체: $R - X - R'$, 여기서 R은 메타크릴레이트 작용기를 나타내고, R'은 수소를 나타내고, X는 무작위로 배열된 46 단위의 에틸렌 옥사이드 EO 및 15 단위의 프로필렌 옥사이드 PO를 포함하는 구조를 나타낸다.

[0293] 분자 질량: 34,000 - 44,000 g/mol.

[0294] 전체 NaOH 중화; pH: 7.7.

[0295] 침강 결과 및 다양한 점도 측정치가 아래 표 3에 나타난다:

표 3

[0296]

테스트		침강 T0	점도 Aftag T0 10 rpm	점도 Aftag T0 100 rpm	점도 Befag T0+1m 10 rpm	점도 Befag T0+1m 100 rpm	점도 Aftag T0+1m 10 rpm	점도 Aftag T0+1m 100 rpm
3-1	50.4% 석회	0%	980	393	4900	1980	1930	687
3-2	50.56% 석회	0%	530	261	13600	3048	3300	839

[0297] Aftag: 교반 이후

[0298] Befag: 교반 이전

[0299] 결과는 본 발명의 방법에 따라, 특정한 구조를 가지는 수용성 공중합체를 사용하여 시간의 경과에 따라 안정하게 유지되는 고농도의 소석회의 현탁액을 제조할 수 있음을 입증한다.

[0300] 실시예 4

[0301] 이 실시예는 두 가지 상이한 유형의 소석회, 즉, 4 내지 5 μm 의 평균 입자 직경을 가지는 석회(Supercalco® 97, Carmeuse) 및 2 내지 3 μm 의 평균 입자 직경을 가지는 석회(Supercalco® 97/20, Carmeuse)로 출발하는 칼슘 하이드록사이드의 수성 현탁액의 제조 방법에서 본 발명에 따른 두 고분자를 사용하는 것을 설명한다.

[0302] 각각 $48 \pm 1\%$ 의 고체 함량을 가지는, 칼슘 하이드록사이드의 여러 수성 현탁액이 이 실시예에서 제조된다. 503 g의 물 및 (현탁액 중의 고체의 총 중량을 기준으로) 건조 중량으로 1.41%에 상응하는 양의 고분자가 용기에 주입된다. 다음, 485 g의 소석회, 구체적으로, 테스트 4-1 및 4-3에서 Supercalco® 97(Carmeuse), 또는 테스트 4-2 및 4-4에서 Supercalco® 97/20(Carmeuse)이 교반하에 용기에 주입된다.

[0303] 이후 $82,000 \text{ s}^{-1}$ 의 전단을 발생시키도록 조정된 IKA® Magic Lab 유형의 혼합기에 이전 단계에서 획득한 혼합물

이 공급된다.

[0304] 재순환 루프가 IKA 혼합기의 회전자 및 고정자에 의하여 형성된 에어 갭을 통한 수회 통과를 허용한다.

[0305] 전단을 받으면, 현탁액은 점도, 침강 및 1 개월 안정성의 파라미터의 평가를 위하여 보관된다.

[0306] 이 실시예에서 사용된 고분자는 다음 특징을 가진다:

[0307] 테스트 4-1 및 4-2: 본 발명에 따름

[0308] 공중합체는 (공중합체의 총 중량에 대하여 상대적인 중량%로) 다음 조성을 가진다:

[0309] - 7.44%의 메타크릴산 단량체,

[0310] - 92.56%의 화학식 (I)의 단량체: $R - X - R'$, 여기서 R은 메타크릴레이트 작용기를 나타내고, R'은 수소를 나타내고, X는 무작위로 배열된 46 단위의 에틸렌 옥사이드 EO 및 15 단위의 프로필렌 옥사이드 PO를 포함하는 구조를 나타낸다.

[0311] 분자 질량: 110,000 - 150,000 g/mol.

[0312] 부분적 NaOH 중화; pH: 3-4.5.

[0313] 테스트 4-3 및 4-4: 본 발명에 따름

[0314] 공중합체는 (공중합체의 총 중량에 대하여 상대적인 중량%로) 다음 조성을 가진다:

[0315] - 19.8%의 메타크릴산 단량체,

[0316] - 3%의 아크릴산 단량체, 및

[0317] - 77.2%의 화학식 (I)의 단량체: $R - X - R'$, 여기서 R은 메타크릴레이트 작용기를 나타내고, R'은 수소를 나타내고, X는 무작위로 배열된 46 단위의 에틸렌 옥사이드 EO 및 15 단위의 프로필렌 옥사이드 PO를 포함하는 구조를 나타낸다.

[0318] 분자 질량: 34,000 - 44,000 g/mol.

[0319] 전체 NaOH 중화; pH: 7.7.

[0320] 침강 결과 및 다양한 점도 측정치가 아래 표 4에 나타난다:

표 4

테스트		침강 T0	점도 Aftag T0 10 rpm	점도 Aftag T0 100 rpm
4-1	INV	0%	300	159
4-2	INV	0%	280	203
4-3	INV	0	250	152
4-4	INV	0%	190	126

[0322] Aftag: 교반 이후

[0323] Befag: 교반 이전

[0324] 결과는 본 발명의 방법에 따라, 특정한 구조를 가지는 수용성 공중합체를 사용하여, 소석회의 최초 입자 크기 분포에 관계없이, 시간의 경과에 따라 안정하게 유지되는 고농도의 소석회의 현탁액을 제조할 수 있음을 입증한다.

[0325] 실시예 5

[0326] 이 실시예의 목적은 선행 기술의 고분자 또는 본 발명의 고분자가 분산된 석회 현탁액의 수성상에 존재하는 총 유기 탄소(TOC, Total Organic Carbon)의 수준을 설명하고, 이에 의하여 수성상 중의 자유 고분자의 농도를 결정하는 것이다.

- [0327] 이 실시예는 선행 기술의 고분자 또는 본 발명의 고분자가 분산된 석회 현탁액의 수성상에 존재하는 가용성 Ca^{2+} 이온 함량을 설명하도록 돕는다.
- [0328] 현탁액 제조 방법
- [0329] 각각 $48 \pm 1\%$ 의 고체 함량을 가지는, 칼슘 하이드록사이드의 여러 수성 현탁액이 이 실시예에서 제조된다. 503 g의 물 및 (현탁액 중의 고체의 총 중량을 기준으로) 건조 중량으로 1.41%에 상응하는 양의 고분자가 용기에 주입되고, 상기 고분자는 선행 기술 또는 본 발명에 따른 것이다. 다음, 485 g의 소석회(Supercalco® 97, Carmeuse)가 교반하에 용기에 주입된다.
- [0330] 이후 $82,000 \text{ s}^{-1}$ 의 전단을 발생시키도록 조정된 IKA® Magic Lab 유형의 혼합기에 이전 단계에서 획득한 혼합물이 공급된다. 재순환 루프가 IKA 혼합기의 회전자 및 고정자에 의하여 형성된 에어 잭을 통한 수회 통과를 허용한다.
- [0331] 테스트 5-1
- [0332] 공중합체는 (공중합체의 총 중량에 대하여 상대적인 중량%) 다음 조성을 가진다:
- [0333] - 7.44%의 메타크릴산 단량체,
- [0334] - 92.56%의 화학식 (I)의 단량체: $\text{R} - \text{X} - \text{R}'$, 여기서 R은 메타크릴레이트 작용기를 나타내고, R'은 수소를 나타내고, X는 무작위로 배열된 46 단위의 에틸렌 옥사이드 EO 및 15 단위의 프로필렌 옥사이드 PO를 포함하는 구조를 나타낸다.
- [0335] 분자 질량: 110,000 - 150,000 g/mol.
- [0336] 부분적 NaOH 중화; pH: 3-4.5.
- [0337] 테스트 5-2
- [0338] 공중합체는 (공중합체의 총 중량에 대하여 상대적인 중량%) 다음 조성을 가진다:
- [0339] - 12.8%의 아크릴산 단량체,
- [0340] - 87.2%의 화학식 (I)의 단량체: $\text{R} - \text{X} - \text{R}'$, 여기서 R은 메타크릴레이트 작용기를 나타내고, R'은 수소를 나타내고, X는 무작위로 배열된 46 단위의 에틸렌 옥사이드 EO 및 15 단위의 프로필렌 옥사이드 PO를 포함하는 구조를 나타낸다.
- [0341] 분자 질량: 38,000 - 52,000 g/mol.
- [0342] 부분적 NaOH 중화; pH: 3-4.5.
- [0343] 메타크릴산 단량체를 포함하지 않는 이 공중합체는 본 발명 밖의 공중합체이다.
- [0344] 테스트 5-3
- [0345] 사용된 고분자는 아크릴산 단량체로 이루어지고 소듐 하이드록사이드로 100% 중화된, 프랑스, Coatex의 제품명 Rheospense® 3010으로 상용화되어 입수 가능한 본 발명 밖의 동중중합체(분자량: 4,000 g/mol)이다.
- [0346] 획득된 현탁액이 여과된다.
- [0347] 여과액의 샘플이 회수되고 하기 방법에 따라 분석된다.
- [0348] TOC의 측정:
- [0349] TOC(총 유기 탄소)가 680°C 에서의 연소에 의한 촉매적 산화 방법에 기초한 방법을 이용하여 Shimadzu TOC-V CSH를 사용하여 측정된다.
- [0350] 샘플의 탄소 원자가 CO_2 로 산화된다. 기체 용리제가 H_2O 분자 및 할로젠화 화합물의 제거를 가능하게 하는 시스템으로 CO_2 를 밀어 넣는다. IR 검출기가 CO_2 농도를 측정한다. 샘플 중의 탄소 농도를 결정하기 위하여 보정 곡선이 사용된다.
- [0351] 이온의 검사:

[0352] 이온 함량이 Metrohm 761 Compact IC 유형 기기를 사용하여 이온 크로마토그래피에 의하여 평가된다. 이온 및 극성 분자의 분리가 이들의 전하에 기초한다.

[0353] TOC 및 자유 Ca^{2+} 이온 함량 측정의 결과가 아래 표 5에 주어진다:

표 5

테스트		Ca2+ ppm	TOC ppm	고분자 농도 ppm
5-1	INV	1064	1640	396
5-2	OI	995	3900	856
5-3	PA	291	100	17

[0355] 먼저 자유 Ca^{2+} 이온 함량이 사용된 고분자의 성질에 따라 현저하게 변함을 알 수 있다. 아크릴산 동중중합체가 분산된 석회 현탁액(테스트 5-3) 중의 자유 Ca^{2+} 이온 함량은 (메트)아크릴산 뼈대 및 폴리(알킬렌글리콜) 측쇄를 가지는 공중합체가 분산된 석회의 수성 현탁액(테스트 5-1 및 5-2)과 비교하여 낮다.

[0356] 더욱이, 비록 고분자의 시작 양(건조 중량으로 1.41%)이 현탁액 각각에 대하여 동일하기는 하더라도, 각각의 현탁액의 여과액 중의 고분자의 농도가 사용된 고분자에 따라 현저하게 변함이 주목된다. 사용된 고분자가 아크릴산 동중중합체일 때, 수성상 중의 가용성 고분자의 농도가 거의 영이다. 더욱이, 본 발명에 따른 공중합체를 사용할 때 석회 현탁액의 여과액 중에 더 적은 자유 공중합체가 존재한다. 어떠한 이론에도 구속되지 않고, 본 발명에 따른 공중합체의 특정한 구조가 석회의 화학적 성질에 적절하며, 이것이 공중합체와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 입자 사이의 화학적 상호작용을 개선하는 것으로 생각할 수 있다. 특정한 구조를 가지는 공중합체를 사용하여 본 발명의 방법에 따라 제조된 석회 현탁액에 더 적은 자유 공중합체가 존재하는데, 이는 더 많은 양의 공중합체가 소석회 입자의 표면에 흡착되기 때문이다. 따라서 농축된 수성 석회 현탁액이 본 발명에 따른 공중합체의 존재에서 특이적인 조건하에 진단 조업을 받는 것이, 공중합체와 석회 입자 사이의 특정한 화학적 상호작용으로 인하여 선행 기술의 석회 현탁액과 비교하여 신규한, 농축된 안정한 석회 현탁액을 생성함이 입증된다.