

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08F 2/10

(45) 공고일자 2005년07월11일
(11) 등록번호 10-0475829
(24) 등록일자 2005년03월02일

(21) 출원번호 10-1998-0707427
(22) 출원일자 1998년09월19일
번역문 제출일자 1998년09월19일
(86) 국제출원번호 PCT/US1997/004275
국제출원일자 1997년03월19일

(65) 공개번호 10-2000-0064703
(43) 공개일자 2000년11월06일
(87) 국제공개번호 국제공개일자

(81) 지정국

국내특허 : 아일랜드, 알바니아, 오스트레일리아, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 캐나다, 중국, 쿠바, 체코, 에스토니아, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드,

AP ARIPO특허 : 케냐, 가나, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 가나,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스,

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

(30) 우선권주장 08/781,646 1997년01월10일 미국(US)

(73) 특허권자 날코 컴파니
미합중국 일리노이주 네이퍼빌시 웨스트 딜 로드 1601

(72) 발명자 셀바라얀 라드하크리슈난
미합중국, 일리노이 60516, 다우너스 그로브, 미드로드 6801

헬록 존 알.
미합중국, 일리노이 60457, 힙코리 힐즈, 에스. 84스 애비뉴 8913

(74) 대리인 최홍순
강성배

심사관 : 홍성란**(54) 수용성분산중합체및이의제조방법****요약**

수용성 비이온 및 음이온화된 비닐 및 알릴 첨가 중합체의 수성 분산액은 포화된 염 용액에 음이온화된 수용성 중합체 안정화제가 존재할 때 중합하여 획득될 수 있다. 이러한 중합체들의 제조방법, 및 그의 조성물이 개시된다.

명세서**기술분야**

본 발명은 중합체가 수성 염 매질내에 미세하게 분열된 입자 형태로 존재하는 비이온 및 음이온화된 수용성 중합체 조성물 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 상기 중합체는 종이 제조사의 응집제, 보류 및 배수 보조제로서 유용하며 다른 용도로도 사용된다.

배경기술

수용성 중합체 응집제의 사용에 있어 산업계가 당면한 문제 중의 하나는 의도된 목적에 맞게 이용될 수 있도록 중합체를 물에 용해하는 방법이다. 초기에 수용성 중합체는 희석된 수용액으로 사용하였다. 기술이 발전하고, 중합체의 분자량이 증가함에 따라, 중합체의 1/2 내지 1% 용액에서 조차도 고점성 때문에 제조자가 중합체를 용액 형태로 선적하는 것이 점점 어렵게 되었다. 따라서, 제조업자들은 중합체를 정류된 고체 형태로 선적하기 시작하였고, 이런 형태의 중합체는 각종 기계 장치를 이용하여 물에 용해될 수 있었다. 선적 문제는 해결하였으나, 몇몇 기계 장치는 전단(shear) 때문에 중합체의 품질을 저하시켰고, 수용성 중합체의 불완전한 용해, 즉 팽창된 반투명성의 입자가 생성되는 현상이 일반적으로 발생했다. 이에 의해 중합체가 낭비되고, 몇몇의 경우에는 종이 제조에 결함을 유발시키는 소위"은점(fish-eye)"라고 불리는 경우와 같이 해로운 결과를 유발시켰다. 1970년대 초반에는 수용성 중합체의 유중수(water-in-oil)에 멀접이 소개되었다. 유중수 기술을 이용하여, 빠르게 용해되는 고분자량 중합체가 생산될 수 있었고, 이 기술은 수용성 중합체의 산업계에서 상당한 환영을 받았다. 그러나, 유중수에 멀접 중합체 기술의 단점은 멀접이 상당한 양의 탄화수소액을 함유한다는 것이다. 이런 수용성 중합체가 사용되는 시스템에 탄화수소액이 도입되는 것이 항상 유익한 것은 아니다.

쿄리츠 유끼(Kyoritsu Yuki) 주식회사의 미국 특허 제4,929,655호 및 미국 특허 제5,006,590호는 수용성 양이온 중합체의 분산액의 제조방법에 대해 기술하고 있다. 이런 중합체는 중합체가 그 안에서 불용성인 수용성 염 또는 염수 용액 내에서 제조된다. 상기 양 특허의 개시 내용은 이후에 본 출원서에 참고문헌으로 인용한다. 상기 공정에 의해, 물에 첨가될 때 비교적 단기간에 완전히 용해될 수 있는 고분자량 중합체 분산액이 생산되었다. 기술은 진보했으나, 전술한 특허의 발명은 적어도 소수성으로 변경된 양이온 단량체의 일부를 함유하는 양이온화된 수용성 중합체의 분산액으로만 실용화되었다. 비록 개시는 되었으나, 전형적으로 종이 제조시에 응집제 및 보류 및 배수 보조제로 유용한 음이온화된 수용성 중합체는, 소수성 4차 암모늄 그룹을 가지는 양이온 단량체를 포함하는 것에 의지하는 쿄리츠 유끼의 방법을 이용하여 성공적으로 제조할 수 없었다. 물론, 중합체의 음이온 특징을 기본으로 하는 결과물 중합체의 성능이 감소되지 않으면서 상기 작용기를 포함하는 음이온 중합체는 제조될 수 없다.

분산 중합반응 과정에서, 단량체와 개시제(initiator)는 모두 중합반응 매질에 용해되나, 매질은 최종 중합체에 대해서는 열등한 용매이다. 따라서, 반응 혼합물을 처음에는 균일하며, 중합반응은 균일 용액에서 시작된다. 생성되는 올리고머 또는 매크로라디칼 및 고분자에 대한 매질의 용해력에 따라, 초기 단계에서 상분리가 일어난다. 이에 의해 해화가 일어나서 "전구체(precursor)"로 불리는 일차 입자가 형성되며, 상기 전구체는 안정화제의 흡수에 의해 콜로이드와 같이 안정화된다. 상기 입자들은 중합반응 매질 및/또는 단량체에 의해 팽창되어, ~0.1-10.0 미크론 영역의 크기를 가지는 구형 입자가 형성되는 것으로 생각된다.

어떤 분산 중합반응에서든, 보통 제어되는 변수들은 안정화제, 단량체 및 개시제의 농도, 분산 매질의 용해력 및 반응 온도이다. 이런 변수들은 입자의 크기, 최종 중합체 입자들의 분자량 및 중합반응 과정의 반응속도론(kinetics)에 중요한 영향을 미칠 수 있는 것으로 밝혀졌다.

안정화제가 없는 경우의 분산 중합반응에 의해 생성된 입자들은 충분히 안정하지 않고 형성 후 응고될 수 있다. 적은 퍼센트의 적당한 안정화제를 중합반응 혼합물에 추가함에 의해 안정한 분산 입자가 생성된다. 분산 중합반응에서의 입자의 안정화는 보통 "입체 안정화(steric stabilization)"로 언급된다. 분산 중합반응에 적합한 좋은 안정화제는 중합반응 매질에서 낮은 용해도와 중합체 입자에 대한 적당한 친화력을 가지는 중합체 또는 올리고머 화합물이다.

안정화제의 농도가 증가함에 따라, 입자 크기는 감소하는데, 이것은, 형성된 핵의 수가 안정화제의 농도의 증가와 함께 증가하는 것을 의미한다. 흡수된 안정화제의 농도가 증가할수록 응고 단계가 느려지므로, 응고 핵 형성 이론은 입자 크기가 안정화제의 농도에 의존하는 현상을 잘 설명한다. 이것은 더 많은 전구체가 성숙한 입자가 되게 하며, 결과적으로, 제조된 입자의 크기를 감소시킨다.

분산 매질의 용해력이 증가함에 따라, (a) 올리고머는 전구체 핵이 되기 전에 보다 큰 MW로 성장할 것이고, (b) 안정화제 부분의 고착은 감소할 것이고, (c) 입자 크기는 증가한다. 개시제의 농도가 증가함에 따라, 최종 입자 크기가 증가함이 관찰되었다. 반응속도에 대해 살펴보면, 분산 매질이 형성될 중합체에 대해 비용매인 경우, 중합반응의 위치는 주로 성장하는 입자 내이며 시스템은 별크 중합반응 속도 n (속도론적 사슬길이)= R_p/R_t 를 따른다. 여기서 R_p 는 전파속도이고 R_t 는 종결 속도이다. 성장하는 중합체 입자에 대한 분산 매질의 용해력이 증가함에 따라, 중합체 성장이 용액 속에서 계속된다. 다음에, 용액 내에 형성된 중합체 라디칼은 성장하는 입자에 의해 포획된다. 결과적으로, 입자 중합반응 과정의 위치는 변하고 중합반응 속도도 동시에 변한다. 초기의 시도가 소수성을 가지는 단량체의 도입을 통해 음이온 또는 비이온 단량체의 분산 중합체를 제조하는 것에 목적을 두었으나 본 발명의 발명자들은 안정하고 고분자량을 가지며 소수성을 가지는 단량체를 함유하지 않는 음이온 및 비이온 수용성 분산 중합체가 제조될 수 있음을 발견하였다.

따라서, 본 발명은 비이온 및 음이온화된 수용성 중합체를 분산액 형태로 제조하는 기술에 관한 것으로, 그것은 소수성으로 변형된 단량체를 반드시 포함시킬 필요는 없다. 본 발명은 수성 분산액 형태의 고분자량, 비이온 및 음이온화된 수용성 비닐 첨가 중합체 조성물 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 중합체는 특정한 음이온화된 수용성 비닐 첨가 중합체 분산제를 포함하고 이를 이용하여 제조된다. 본 발명의 중합체의 독특한 양태는 중합체가 결과 중합체 물질의 물에 대한 용해도를 감소시키는 단량체를 포함하지 않고 제조되는 것으로, 다시 말하면, 소수성을 가지는 단량체가 포함되지 않는다는 것이다. 본 발명의 결과로서, 음이온 및 비이온 수용성 중합체의 수성 염 분산액이 소수성 단량체 성분을 포함하지 않고 제조될 수 있다.

따라서, 본 발명의 목적은 비이온 및 음이온으로 변경된 수용성 중합체의 신규한 수성 분산액을 제공하는 것이다.

본 발명은 또한, 비이온 및 음이온 수용성 비닐 첨가 중합체의 신규한 제조방법을 제공하는 것이다. 다른 목적들은 이후에 나타날 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 신규한 분산 중합체는:

a) pH가 약 2-5인 자유라디칼 형성 조건하에서,

i. 0-100몰%의 음이온화된 비닐 단량체; 및

ii. 100-0몰%의 비이온 비닐 단량체

를 중합하여 제조된 약 5 내지 약 50 중량%의 수용성 중합체,

b) 1M NaNO₃내에서 약 0.5 내지 7.Odl/g의 고유 점성도를 가지는 음이온화된 수용성 중합체로 구성된 그룹에서 선택된, 분산액의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.1 내지 약 5중량%의 안정화제,

c) 암모늄, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 할로겐화물, 황산염 및 인산염으로 구성된 그룹에서 선택된, 분산액의 전체 중량을 기준으로 약 5 내지 약 40중량%의 수용성 염; 및,

d) 나머지 중량%의 물을 포함하고,

상기 분산액은 25°C에서 약 10 내지 약 25,000cps의 벌크 브룩필드 점성도를 갖는 것을 특징으로 한다.

비닐 첨가 단량체

본 발명에서 유용한 음이온화된 비닐 첨가 단량체는 넓은 그룹에서 선택될 수 있다. 단량체는 비닐 또는 알릴 작용기를 가져야하며, 카르복실기, 포스포네이트, 술포네이트 또는 다른 음이온화된 그룹 또는 그러한 단량체의 대응하는 알칼리금속, 알칼리 토금속 또는 암모늄 염을 함유하여야 한다.

적당한 단량체의 예들은 아크릴산(acrylic acid), 메타크릴산(methacrylic acid), 아크릴아미도메틸프로판술폰산(acrylamidomethylpropanesulfonic acid), 아크릴아미도메틸부탄산(acrylamidomethylbutanoic acid), 말레산(maleic acid), 푸마르산(fumaric acid), 이타콘산(itaconic acid), 비닐 술폰산(vinylsulfonic acid), 스티렌 술폰산(styrene sulfonic acid), 비닐 포스폰산(vinyl phosphonic acid), 알릴 술폰산(allyl sulfonic acid), 알릴 포스폰산(allyl phosphonic acid), 술포메틸화된 아크릴아미드(sulfomethylated acrylamide), 포스포노메틸화된 아크릴아미드(phosphonomethylated acrylamide) 및 이들의 수용성 알칼리 금속 염, 알칼리 토금속 염, 및 암모늄염을 포함한다. 본 발명은 특정한 음이온화된 비닐 단량체에 한정되지 않으며, 단량체의 선택은 선택된 다른 공단량체와 함께 중합하는 단량체의 능력, 제조된 중합체의 용도, 및 비용을 포함하는 몇몇 인자에 기초할것임은 당업자에게 자명할 것이다. 아크릴산, 그의 알칼리 금속염 및 암모늄염은 본 발명을 실시함에 있어 특히 중요하고 선호되는 음이온 단량체이다. 소정의 상황에서, 음이온 작용기를 얻기 위해 중합반응 후 본 발명의 분산 중합체내에 포함된 비이온 단량체 성분을 화학적으로 변경하는 것, 예를 들면, 도입된 아크릴아미드 메르(mer) 유니트를 대응하는 술포네이트 또는 포스포네이트로 변경하는 것이 가능할 수 있다.

본 발명에서 유용한 비이온 단량체는 실질적으로 음이온 또는 양이온 전하를 갖지 않는 수용성 알릴 또는 비닐 단량체이다. 이런 종류의 바람직한 단량체는 아크릴아미드(acrylamide) 및 메타크릴아미드(methacrylamide), N-이소프로필아크릴아미드(N-isopropylacrylamide), N-t-부틸아크릴아미드(N-t-butyl acrylamide), 및 N-메틸올아크릴아미드(N-methylolacrylamide)이다. 바람직한 비이온 비닐 단량체는 아크릴아미드이다. 또한, 다른 비이온화된 단량체도 본 발명의 의도 및 정신에 벗어나지 않고 사용될 수 있다.

따라서, 본 발명의 수용성 비닐 첨가 중합체는 0-100몰%의 음이온 수용성 단량체를 포함하고, 바람직하게는 약 5 내지 약 100몰%, 및 더욱 바람직하게는 약 7내지 100몰%의 음이온 단량체를 포함한다. 따라서, 알 수 있는 바와 같이, 음이온 단량체, 특히 아크릴산의 수성 분산 단독중합체(homopolymer)를 본 발명에 따라 얻을 수 있다. 상용하게, 비이온 단량체는 일반적으로 0 내지 약 100몰% 수준으로 존재하고 바람직하게는 약 1 내지 약 95몰%이다. 가장 바람직하게는 비이온 단량체는 중합체의 약 5 내지 약 70몰%일 수 있다. 이해되는 바와 같이, 본 발명의 분산 중합체는 음이온화된 중합체뿐만 아니라 폴리아크릴아미드와 같은 비이온화된 중합체를 포함한다.

분산액내의 음이온 및 비이온 수용성 단량체로부터 제조된 수용성 중합체의 전체 양은 분산액의 전체 중량의 약 5 내지 약 50중량% 범위에서 변하고, 바람직하게는 분산액의 중량의 약 10 내지 약 40중량%이다. 가장 바람직하게는 분산액은 비이온 및 음이온 수용성 단량체로부터 제조된 약 15 내지 약 30중량%의 중합체를 포함한다.

안정화제

본 발명의 분산 중합체는 약 100,000 내지 약 5,000,000, 바람직하게는 약 1,000,000 내지 약 3,000,000의 분자량을 가지는 음이온화된 수용성 중합체로 구성된 그룹으로부터 선택된 안정화제를 분산액의 전체 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 5 중량% 포함한다. 안정화제 중합체는 염 용액에서 가용성이어야 하고, 물에도 용해되어야 한다. 본 발명의 안정화제 중합체는 일반적으로 1M NaNO₃에서 약 0.1 내지 10Odl/g, 바람직하게는 약 0.5 내지 7.Odl/g 범위의 고유 점성도를 갖는다. 가장 바람직하게는 안정화제 중합체는 30°C에서 약 2.0 내지 6.Odl/g의 고유 점성도를 갖는다. 선택적으로, 안정화제 중합체는 염 용액에서 약간 불용성일 수 있다. 즉, 약간의 소수성을 가질 수 있다. 특별히 유용한 수용성 중합체 안정

화제는 물에 용해되고 염 용액에 용해되거나 약간 용해되는 음이온화된 수용성 중합체이다. 바람직한 안정화제는 아크릴아미도메틸프로판술폰산(acrylamidomethylpropane sulfonic acid)의 중합체 및 공중합체이며, 상기 중합체는 적어도 20몰%의 아크릴아미도메틸프로판술폰산을 포함한다. 이런 중합체는 종래의 중합화 기술을 이용하여 용액이나 유증수에 멀전 형태로 제조될 수 있다. 선택적으로, 중합체는 본 발명에 따라 제조될 수 있다. 특별한 안정화제 중합체의 선택은 제조되는 특정 중합체, 염 용액에 포함된 특정 염 및 중합체의 형성 과정 중에 분산액이 받는 다른 반응조건에 기초할 것이다. 본 발명의 바람직한 실시예에서는, 분산액 또는 생성물의 전체 중량을 기초로 하여 약 0.1 내지 약 5중량%의 안정화제 중합체가 이용된다. 바람직하게는 분산액 또는 생성물의 전체 중량에 기초해서 약 0.25 내지 약 1.5중량%가 이용되고, 분산 또는 최종 생성물의 중량에 기초해서 가장 바람직하게는 약 0.4 내지 약 1.25중량%의 안정제가 이용된다.

본 발명의 안정한 중합체 분산액을 제조하기 위한 변수 중의 하나는, 중합체의 형성과정 중에 분산액의 pH가 약 2 내지 약 5, 바람직하게는 약 2.5 내지 약 4.5 범위내이여야 한다는 것이다. 가장 바람직하게는 중합반응 동안의 분산액의 pH값은 약 2.75 내지 약 4.25 사이이다. 중합반응의 pH는 본 발명의 안정한 중합체의 형성에 있어 결정적인 것으로 밝혀졌다. 중합반응 후, 중합체가 불용성으로 남아 분산된 특징을 유지하는 한, 분산액의 pH는 원하는 값으로 조절될 수 있다. 특정의 pH값에서 음이온화된 단량체의 물에 대한 용해도가 감소되기 때문에 상기 특정 pH값에서의 중합반응을 실시하는 것이 중요하다고 고려된다. 본 발명의 안정화제 성분이 없이 제조된 중합체 분산액은 안정한 분산액이 형성되지 않았음을 나타내는 슬러리 같은 페이스트가 된다. 페이스트와 같은 생성물을 일반적으로 비교적 단기간내에 점도가 증가하게 되어, 이런 형태의 중합체가 채용되는 일반적인 응용품에서 펨핑되거나 처리될 수 없는 데어리로 된다.

염 용액

분산액의 나머지는 암모늄, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 할로겐화물, 황산염 및 인산염으로 구성된 그룹으로부터 선택된 수용성 염을, 분산액의 총 중량을 기준으로 하여 약 2 내지 40중량%로 포함하는 수용액으로 구성된다. 상기 염은 그러한 생성 매질에서 생성된 중합체가 형성 중 불용성으로 될 것이라는 점에서 중요하고, 따라서 중합반응은 적당한 교반이 제공될 때 수용성 중합체 입자를 생성한다. 이용될 특정 염의 선택은 생성될 특정 중합체 및 사용될 안정화제에 의존한다. 염의 선택, 및 존재하는 염의 양은 생성될 중합체가 염 용액에서 불용성이 되도록 이루어져야 한다. 본 발명에서 사용하기에 특히 효과적인 수용성 염은 수용액을 포화시킬 정도의 양으로 황산암모늄과 황산나트륨의 혼합물을 포함한다. 황산나트륨이 단독으로 이용되는 경우, 본 발명의 발명자들은 그것이 중합과정동안 침전을 변경시키는 것을 발견하였다. 소정 환경에서 1가 음이온 염이 사용될 수 있으나, 2가 또는 3가의 음이온을 포함하는 염이 본 발명에서 선호되는데, 이는 이들이 예를 들면, 알칼리, 알칼리 토, 또는 암모늄 할로겐화물 염들에 비해 물에서 용해도가 낮기 때문이다. 따라서, 2가 또는 3가 음이온을 함유하는 염을 사용하면 일반적으로, 1가 음이온을 포함하는 염에 비해 더 낮은 퍼센트의 염 물질을 갖는 중합체 분산액이 얻어진다.

특정 염의 선택은 염 또는 염들의 포화용액을 준비하고, 원하는 안정화제 및 원하는 중합체의 용해도를 결정하여 이루어질 수 있음은 당업자에게 자명할 것이다. 본 발명의 바람직한 실시예에서, 분산액의 중량에 기초하여 5-30 중량%의 염이 사용될 것이다. 바람직하게, 분산액의 5-25 중량%는 염일 것이고, 가장 바람직하게는 분산액의 8-20 중량%가 염일 것이다. 단량체의 양이 더 높을 경우 더 적은 양의 염이 필요할 것이다.

전술한 것에 덧붙여, 본 발명의 분산 중합체의 제조시에 다른 성분들이 사용될 수 있다. 이런 추가 성분들은 사용된 자유라디칼 촉매의 활성을 방해하는 금속불순물을 제거하도록 예정된 퀄레이트제, 분자량을 조절하기 위한 사슬이동제, 핵생성제 및 공분산제를 포함할 수 있다. 핵생성제가 사용될 경우에는 일반적으로, 생성될 동일한 중합체를 소량 포함한다. 따라서, 70몰% 아크릴산(또는 그의 수용성 염) 및 30몰%의 아크릴아미드를 포함하는 중합체를 제조한다면, 동일하거나 유사한 중합체 조성물의 핵생성제 또는 "씨드(seed)" 가 분산액에 포함된 중합체의 0-10 중량%, 일반적으로 중합체를 기준으로 0.1-5 중량% 수준에서 이용될 수 있다. 바람직하게는 분산액에 포함된 중합체를 기준으로 0.5-4 중량%의 핵생성제가 이용된다. 가장 바람직하게는 분산액에서 제조될 비이온 또는 음이온 수용성 중합체를 기준으로 하여 0.75-2 중량%이다.

이용될 공분산제는 수용성 당, 약 2000 내지 50,000의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜, 및 기타 다가 알코올형 물질로 구성된 류에서 선택된 분산제를 포함한다. 2-12 탄소 원자를 갖는 아민 및 폴리아민 또한 때때로 공분산제 물질로서 유용하나, 이들은 중합반응 중에 사슬이동제로서 작용할 수 있기 때문에, 주의하여 사용되어야 한다. 공분산제의 기능은 중합반응의 초기 단계에서 콜로이드 안정화제로서 작용하는 것이다. 공분산제 물질의 사용은 선택적이며, 본 발명의 중합체 분산액을 얻는데 필수적이지 않다. 사용될 때, 공분산제는 분산액의 0-10 중량% 수준, 일반적으로는 0-5 중량% 수준으로 존재한다. 사용될 경우, 공분산제는 0.1-4 중량%가 바람직하다. 사용될 경우, 공분산제는 분산액의 중량을 기초로 하여 0.2-2 중량%의 수준으로 존재하는 것이 가장 바람직하다.

방법

본 발명의 분산 중합체는 일반적으로 먼저 상기한 성분들을 혼합하고, 다음에 그 혼합물을 교반하면서 자유라디칼 형성 조건에 두어서 제조된다. 바람직하게, 중합반응은 산소를 배제하기 위해서 불활성 분위기 하에서, 분산액을 유지할 정도의 충분한 교반 하에서 실행된다. 본 발명의 분산 중합체는 대체로 25°C에서 약 25,000cps 이하의 벌크 용액 점성도(브룩필드)를 가지며, 바람직하게는 5,000cps이하의 점성도를 가진다. 가장 바람직하게는 본 발명의 분산액은 약 2,000cps 이하의 점성도를 가진다. 이런 점성도에서, 중합체 분산액은 종래의 분산반응 장치에서 용이하게 취급된다. 본 발명의 분산 중합체는 일반적으로 약 50,000 내지 약 5,000만 범위의 분자량을 가지며, 가장 바람직하게는 약 1,000,000 내지 최종 생성물의 물에 대한 용해도를 유지하면서 가능한 한 높게 획득할 수 있는 정도의 저분자량을 가진다. 비록 여기서 설명한 형태의 분산 중합체가 사슬이동제, 촉매, 촉매양 및 반응 조건을 신중하게 선택하여 50,000 이하의 분자량으로 제조될 수 있지만, 약 50,000의 원하는 분자량 이하에서 여기서 설명된 중합체를 종래의 용액 형태로 제조하는 것이 종종 더 효율적이다.

전술한 바와 같이, 분자량의 상한선은 제조될 중합체 물질에 대한 용해도를 고려해서만 한정된다. 본 발명의 바람직한 실시방법에서, 중합반응 이전의 분산액의 pH는 2 내지 5 사이로 조절되고, 바람직하게는 중합반응 이전에 2.5 내지 4.5로 조절되고, 중합반응 과정 동안에 이 범위내에서 유지된다. 생성된 중합체 분산액의 pH는 중합반응 후에 생성되는 분산액이 안정한 상태로 존재하는 한 어떤 pH로도 조절될 수 있다.

분산액은 임의의 수의 공지된 자유라디칼 촉매를 사용함으로써 중합될 수 있다. 산화-환원(Red-ox) 촉매가 이용될 수 있고, 또는 다른 것으로써 바람직하게, 수용액 상태에서 자유라디칼을 생성하는 물질이 중합반응을 실시하는데 이용될 수 있다. 본 발명의 중합반응에서 유용한 물질의 바람직한 류는 웨코 케미컬 컴퍼니(Wako Chemical Company)로부터 구할 수 있다. 수성 중합반응 기술분야의 당업자는, 소정의 중합반응 및 소정의 단량체의 경우에, 단량체들이 중합반응 이전에 물, 염 및 안정화제와 함께 혼합될 수 있는 반면, 다른 중합반응에서는 단량체를 생성되는 분산 중합체에 적절하게 포함시키기 위해 중합반응 중에 단량체 중 하나 또는 단량체 모두를 단계별로 첨가하는 것이 유용할 수 있다는 사실을 잘 이해할 것이다. 본 발명의 중합반응은 -10°C 내지 사용된 단량체의 끓는점만큼 끓은 온도 범위에서 실행될 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시예에서, 분산 중합반응은 -10°C에서 80°C의 온도 범위에서 실행된다. 바람직한 실시예에서, 반응 온도는 일반적으로 약30 및 45°C로 유지된다.

실시예

본 발명을 예시하기 위해, 하기의 예들이 제시된다.

실시예 1

이 예는 본 발명의 중합체를 제조하는데 유용한 중합체 안정화제의 제조를 설명한다.

교반기, 온도 조절기 및 물 냉각 응축기를 구비한 2.0 리터 수지 반응기에, 아크릴아미도메틸프로판 술폰산(acrylamidomethylpropane sulfonic acid)의 58중량% 수용액 344.8그램, 탈이온수 657.4그램 및 EDTA 0.2 그램을 첨가하였다. 상기 혼합물을 45°C로 가열하고 0.10그램의 2,2'-아조비스(2-아미도프로판)디하이드로클로라이드 촉매를 첨가하였다. 생성된 용액은 1000cc/분의 질소 가스로 스파징되었다. 15분 후, 중합반응이 시작되고 용액은 점성을 띠게 되었다. 14시간후에, 혼합물은 매우 점성을 띠는 투명한 용액이 되었다. 이후에, 반응기는 80°C로 가열되고 그 온도에서 4시간 유지되었다. 다음에, 이 혼합물에 666.6그램의 탈이온수를 추가하고, 혼합물을 회수하였다. 폴리아크릴아미도메틸프로판 술폰산의 12중량%(활성성분) 용액을 회수하였다. 이 중합체는 1.0몰 NaNO₃에서 측정될 때 3.73dL/g의 고유 점성도를 가졌다.

실시예 2

이 예는 본 발명의 분산 중합체의 제조를 설명한다.

교반기, 온도 조절기 및 물 냉각 응축기를 구비한 1.5 리터 수지 반응기에, 탈이온수 479.66그램, 황산나트륨 71.27그램, 염화나트륨 92.78그램, 글리세롤 12그램, 고유점성도 3.93dl/gm을 가지는 실시예 1과 유사한 방법으로 제조된 폴리아크릴아미도메틸프로판 술폰산의 15% 용액 30그램, 아크릴아미드 49.6% 용액 212.07그램(1.50몰), 아크릴산 45.44그램(0.63몰), 수산화나트륨 50% 용액 4.03그램, 및 EDTA(에틸렌디아민테트라아세트산 나트륨염) 0.25그램을 가했다. 혼합물을 34°C로 가열하고 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌 이소부트리아미딘)디하이드로클로라이드(2,2'-Azobis(N,N'-dimethylene isobutyramidine)dihydrochloride) 4% 용액 0.50그램을 부가하였다. 생성된 용액은 1000cc/분의 질소 가스로 스파징되었다. 45분 후, 중합반응이 시작되고 용액은 점성을 띠게 되었다. 2시간 후에, 혼합물은 우유같은 분산액이 되었다. 7시간 후에 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌 이소부트리아미딘)디하이드로클로라이드 4% 용액 2.00그램이 첨가되었다. 반응은 전체 24시간 동안 계속되고, 그 과정 중에 온도는 32-36°C로 유지되었다. 전술한 분산액에 황산암모늄 50그램이 부가되었다. 생성된 중합체 분산액은 563cps의 브룩필드 점성도, pH 3.00을 가졌으며, 1.0몰 NaNO₃에서 환원비 점도(reduced specific viscosity) 27.3dl/gm을 가지는 아크릴아미드 및 아크릴산의 70/30 공중합체를 15% 포함하였다.

실시예 3

교반기, 온도 조절기, 및 물 냉각 응축기를 구비한 1.5 리터 수지 반응기에, 탈이온수 486.66그램, 황산나트륨 71.27그램, 황산암모늄 92.78그램, 글리세롤 15그램, 고유점성도 3.84dl/gm을 가지는 실시예 1에서 기술된 것과 유사한 방법으로 제조된 폴리아크릴아미도메틸프로판 술폰산의 12% 용액 50그램, 아크릴아미드 49.6% 용액 212.07그램(1.50몰), 아크릴산 45.44그램(0.63몰), 수산화나트륨 50% 용액 4.03그램, 및 EDTA 0.25그램을 첨가하였다. 혼합물을 34°C로 가열하고 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌 이소부트리아미딘)디하이드로클로라이드 4% 용액 0.50그램을 첨가하였다. 생성된 용액은 1000cc/분의 질소 가스로 스파징되었다. 30분후, 중합반응이 시작되고 용액은 점성을 띠게 되었다. 1시간 후에, 혼합물은 우유같은 분산액이 되었다. 6시간 후에 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌 이소부트리아미딘)디하이드로클로라이드 4% 용액 0.50그램이 첨가되었다. 7.5시간 후에 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌 이소부트리아미딘)디하이드로클로라이드 4% 용액 1.50그램이 첨가되었다. 반응은 전체 24시간 동안 계속되고, 그 과정 중에 온도는 32-36°C로 유지되었다. 생성된 중합체 분산액은 1800cps 브룩필드 점성도를 가졌다. 전술한 분산액에 황산암모늄 20그램이 첨가되었다. 생성된 분산액은 185cps의 브룩필드 점성도, pH 3.35를 가졌으며, 1.0몰 NaNO₃에서 환원비 점도 30.4dl/gm을 가지는 아크릴아미드 및 아크릴산의 70/30 공중합체를 15% 포함했다.

실시예 4

교반기, 온도 조절기 및 물 냉각 응축기를 구비한 1.5 리터 수지 반응기에, 탈이온수 501.06그램, 황산나트륨 71.27그램, 황산암모늄 92.78그램, 포름산 나트륨 0.60그램, 고유 점성도 3.84dl/gm을 가지는 실시예 1에서 기술된 것과 유사한 방법으로 제조된 폴리아크릴아미도메틸프로판 술폰산의 12% 용액 50그램, 아크릴아미드 49.6% 용액 212.07그램(1.50몰), 아크릴산 45.44그램(0.63몰), 수산화나트륨 50% 용액 4.03그램, 및 EDTA 0.25그램을 첨가하였다. 혼합물은 34°C로 가열되고 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌 이소부트리아미딘)디하이드로클로라이드 4% 용액 0.50그램이 첨가되었다. 생성된 용액은 1000cc/분의 질소 가스로 스파징되었다. 30분후, 중합반응이 시작되고 용액은 점성을 띠게 되었다. 2시간 후에, 혼합물은 우유같은 분산액이 되었다. 3시간 후에 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌 이소부트리아미딘)디하이드로클로라이드

4% 용액 0.50그램이 첨가되었다. 7.5시간 후에 2,2'-아조비스(*N,N'*-디메틸렌 이소부트리아미딘)디하이드로클로라이드 4% 용액 1.50그램이 첨가되었다. 반응은 전체 24시간 동안 계속되고, 그 과정 중에 온도는 32-36°C로 유지되었다. 생성된 중합체 분산액은 325cps 브룩필드 점성도를 가졌다 전술한 분산액에 황산암모늄 20그램이 첨가되었다. 생성된 분산액은 15Ocps의 브룩필드 점성도, pH 3.63을 가졌으며, 1.0몰 NaNO₃에서 환원비점도 25.2dl/gm을 가지는 아크릴아미드 및 아크릴산의 70/30 공중합체를 15% 포함하였다.

실시예 5

교반기, 온도 조절기 및 물 냉각 응축기를 구비한 1.5 리터 수지 반응기에, 탈이온수 405.61그램, 황산나트륨 62.56그램, 황산암모늄 81.44그램, 글리세롤 20그램, 고유 점성도 3.84dl/gm을 가지는 실시예 1에서 기술된 것과 유사한 방법으로 제조된 폴리아크릴아미도메틸프로판 술폰산의 12% 용액 50그램, 아크릴아미드 49.6% 용액 281.88그램(1.967몰), 아크릴산 60.33그램(0.837몰), 수산화나트륨 50% 용액 5.35그램 및 EDTA 0.33그램을 첨가하였다. 혼합물을 34°C로 가열하고 2,2'-아조비스(*N,N'*-디메틸렌 이소부트리아미딘)디하이드로클로라이드 4% 용액 0.50그램을 첨가하였다. 생성된 용액은 1000cc/분의 질소 가스로 스파킹되었다. 30분 후, 중합반응이 시작되고 용액은 점성을 띠게 되었다. 3시간 후에, 혼합물을 우유같은 분산액이 되었다. 4.5시간 후에 2,2'-아조비스(*N,N'*-디메틸렌 이소부트리아미딘)디하이드로클로라이드 4% 용액 0.50그램이 첨가되었다. 8시간 후에 2,2'-아조비스(*N,N'*-디메틸렌 이소부트리아미딘)디하이드로클로라이드 4% 용액 1.50그램이 첨가되었다. 반응은 전체 24시간 동안 계속되고, 그 과정 중에 온도는 32-36°C로 유지되었다. 생성된 중합체 분산액은 2900cps 브룩필드 점성도를 가졌다. 전술한 분산액에 황산암모늄 30그램이 첨가되었다. 생성된 분산액은 335cps의 브룩필드 점성도, pH 3.53을 가졌으며, 1.0몰 NaNO₃에서 환원비점도 26.0dl/gm을 가지는 아크릴아미드 및 아크릴산의 70/30 공중합체를 20% 포함하였다.

실시예 6

교반기, 온도 조절기 및 물 냉각 응축기를 구비한 1.5 리터 수지 반응기에, 탈이온수 428.86그램, 황산나트륨 62.56그램, 황산암모늄 81.44그램, 포름산 나트륨 1.67그램, 98%의 황산 0.44그램, 실시예 1에서 제조된 분산제 50그램, 아크릴아미드 49.6% 용액 281.88그램(1.967몰), 아크릴산 60.33그램(0.837몰) 및 EDTA 0.33그램을 첨가한다. 혼합물을 34°C로 가열되고 2,2'-아조비스(*N,N'*-디메틸렌 이소부트리아미딘)디하이드로클로라이드 4% 용액 0.25그램이 첨가되었다. 생성된 용액은 1000cc/분의 질소 가스로 스파킹되었다. 30분 후, 중합반응이 시작되고 용액은 점성을 띠게 되었다. 3시간 후에, 혼합물을 우유같은 분산액이 되었다. 8시간 후에 2,2'-아조비스(*N,N'*-디메틸렌 이소부트리아미딘)디하이드로클로라이드 4% 용액 1.50그램이 첨가되었다. 반응은 전체 24시간 동안 계속되고, 그 과정 중에 온도는 32-40°C로 유지되었다. 전술한 분산액에 황산암모늄 30그램이 첨가되었다. 생성된 분산액은 1335cps 브룩필드 점성도, pH 2.92를 가지며, 1.0몰 NaNO₃에서 환원비점도 29.0dl/gm을 가지는 아크릴아미드 및 아크릴산의 70/30 공중합체를 20% 포함했다

실시예 7

교반기, 온도 조절기 및 물 냉각 응축기를 구비한 1.5 리터 수지 반응기에, 탈이온수 321.00그램, 황산나트륨 56.48그램, 황산암모늄 73.52그램, 글리세롤 25그램, 실시예 1에서 기술된 방법과 유사하게 제조된 고유 점성도 3.84dl/gm을 가지는 폴리아크릴아미도메틸프로판 술폰산 12% 용액 62.5그램, 아크릴아미드 49.6% 용액 352.82그램(2.46몰), 아크릴산 75.76그램(1.05몰), 및 EDTA 0.42그램을 첨가한다. 혼합물을 34°C로 가열되고 2,2'-아조비스(*N,N'*-디메틸렌 이소부트리아미딘)디하이드로클로라이드 4% 용액 0.75그램이 첨가되었다. 생성된 용액은 1000cc/분의 질소 가스로 스파킹되었다. 120분 후, 중합반응이 시작되고 용액은 점성을 띠게 되었다. 7시간 후에, 혼합물은 우유같은 반죽 상태가 되고 2,2'-아조비스(*N,N'*-디메틸렌 이소부트리아미딘)디하이드로클로라이드 4% 용액 0.25그램이 첨가되었다. 24시간 후에 반응 혼합물을 우유같은 분산액이 되고 2,2'-아조비스(*N,N'*-디메틸렌 이소부트리아미딘)디하이드로클로라이드 4% 용액 1.50그램이 첨가되었다. 반응은 추가로 7시간 동안 계속되고, 그 동안에 온도는 32-36°C로 유지되었다. 전술한 분산액에 황산암모늄 30그램이 첨가되었다. 생성된 분산액은 775cps 브룩필드 점성도, pH 2.95를 가지며, 1.0몰 NaNO₃에서 환원비점도 21.9dl/gm을 가지는 아크릴아미드 및 아크릴산의 70/30 공중합체를 25% 포함했다.

실시예 8

교반기, 온도 조절기 및 물 냉각 응축기를 구비한 1.5 리터 수지 반응기에, 탈이온수 340.86그램, 황산나트륨 56.48그램, 황산암모늄 73.52그램, 포름산 나트륨 3.00그램, 98% 황산 2.14그램, 실시예 1에서 제조된 분산제 62.5그램, 아크릴아미드 49.6% 용액 352.82그램(2.46몰), 아크릴산 75.76그램(1.05몰) 및 EDTA 0.42그램을 첨가하였다. 혼합물을 34°C로 가열되고 2,2'-아조비스(*N,N'*-디메틸렌 이소부트리아미딘)디하이드로클로라이드 4% 용액 0.25그램이 첨가되었다. 생성된 용액은 1000cc/분의 질소 가스로 스파킹되었다. 60분 후, 중합반응이 시작되고 용액은 점성을 띠게 되었다. 90분 후, 두 번째로 2,2'-아조비스(*N,N'*-디메틸렌 이소부트리아미딘)디하이드로클로라이드 4% 용액 0.25그램이 첨가되었다. 180분 후, 세 번째로 2,2'-아조비스(*N,N'*-디메틸렌 이소부트리아미딘)디하이드로클로라이드 4% 용액 0.25그램이 첨가되었다. 360분 후 네 번째로 2,2'-아조비스(*N,N'*-디메틸렌 이소부트리아미딘)디하이드로클로라이드 4% 용액 0.25그램이 첨가되었다. 7시간 후 혼합물은 우유같은 반죽 상태가 되었다. 24시간 후 반응 혼합물은 우유같은 분산액이 되고 2,2'-아조비스(*N,N'*-디메틸렌 이소부트리아미딘)디하이드로클로라이드 4% 용액 1.50그램이 첨가되었다. 반응은 추가로 4시간 동안 계속되고, 그 동안에 온도는 40-48°C로 유지되었다. 전술한 분산액에 황산암모늄 30그램이 첨가되었다. 생성된 분산액은 610cps 브룩필드 점성도, pH 2.90을 가지며, 1.0몰 NaNO₃에서 환원비점도 12.7dl/gm을 가지는 아크릴아미드 및 아크릴산의 70/30 공중합체를 25% 포함했다.

실시예 9

교반기, 온도 조절기 및 물 냉각 응축기를 구비한 1.5 리터 수지 반응기에, 탈이온수 420.77그램, 황산나트륨 100.00그램, 황산암모늄 100.00그램, 글리세롤 15그램, 실시예 1에서 기술된 것과 유사한 방법으로 제조된 고유 점성도 3.84dl/gm을 가지는 폴리아크릴아미도메틸프로판 술폰산 12% 용액 50그램, 아크릴아미드 49.6% 용액 281.00그램(1.96몰), 아크릴산 8.05그램(0.112몰) 및 EDTA 0.10그램을 가했다. 혼합물을 34°C로 가열되고 2,2'-아조비스(*N,N'*-디메틸렌 이소부

트리아미딘)디하이드로클로라이드 4% 용액 0.50그램이 첨가되었다. 생성된 용액은 1000cc/분의 질소 가스로 스파징되었다. 20분 후, 중합반응이 시작되고 용액은 점성을 띠게 되었다. 1.5시간 후, 혼합물은 우유같은 분산액이 되었다. 다음의 4.5시간 동안 아크릴산 2.58그램(0.36몰)이 반응 혼합물에 첨가되었다. 4시간 후에, 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌 이소부트리아미딘)디하이드로클로라이드 4% 용액 0.50그램이 첨가되었다. 8시간 후, 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌 이소부트리아미딘)디하이드로클로라이드 4% 용액 1.50그램이 첨가되었다. 반응은 전체 24시간 동안 계속되고, 그 동안에 온도는 32~36°C로 유지되었다. 생성된 중합체 분산액은 4300cps 브룩필드 점성도를 가졌다. 전술한 분산액에 황산암모늄 20그램이 첨가되었다. 생성된 분산 액(4252-162)은 355cps 브룩필드 점성도, pH 3.52를 가지며, 1.0몰 NaNO₃에서 환원 비점도 20.5dl/gm을 가지는 아크릴아미드 및 아크릴산의 93/07 공중합체를 15% 포함했다.

아래의 표 1은 실시예 1 내지 실시예 8을 요약한 것이다.

표 1.

성질 요약-실시예 2-9

제품	중합체 %	(NH ₄) ₂ SO ₄ %	Na ₂ SO ₄ %	아크릴산M %	점성도cps	RSV
실시예 2	15	5.0	7.1+9.3*	30	563	27.3
실시예 3	15	11.3	7.1	30	250	40.2
실시예 4	15	11.3	7.1	30	150	35.7
실시예 5	20	11.1	6.3	30	335	35.2
실시예 6	20	11.1	6.3	30	1335	38.5
실시예 7	25	10.4	5.6	30	775	30.5
실시예 8	25	10.4	5.6	30	610	16.2
실시예 9	15	12.0	10.1	70	355	20.5

*은 9.31% 염화나트륨을 포함한다.

RSV는 1M 질산 나트륨내의 0.045중량% 중합체 용액으로서 측정된 환원비 점도.

아크릴산 M%는 중합체내의 아크릴산의 몰 %이다.

실시예 10

교반기, 온도 조절기 및 물 냉각 응축기를 구비한 1.5 리터 수지 반응기에, 탈이온수 487.88그램, 황산나트륨 105.00그램, 염화나트륨 135.00그램, 실시예 1에서 기술된 것과 유사한 방법으로 제조된 고유 점성도 3.76dl/gm을 가지는 폴리아크릴아미도메틸프로판 술폰산 15% 용액 60그램, 아크릴아미드 49.0% 용액 128.04그램(0.883몰), 아크릴산 27.26그램(0.378몰), 수산화나트륨 50% 용액 2.70그램, 및 EDTA 0.15그램을 가했다. 혼합물은 45°C로 가열되고 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디하이드로클로라이드 4% 용액 1.00그램이 첨가되었다. 생성된 용액은 1000cc/분의 질소 가스로 스파징되었다. 45분 후, 중합반응이 시작되고 우유같은 분산액이 형성되었다. 다음 2시간 15분에 걸쳐, 온도는 45°C로 유지되고 49.0% 아크릴아미드 42.68그램(0.294몰), 아크릴산 9.09그램(0.126몰), 50% 수산화나트륨 0.90그램 및 EDTA 0.05그램을 포함하는 용액이 주입기(syringe) 펌프를 사용하여 반응기로 펌핑되었다. 반응은 48°C에서 1시간 이상 계속되었다. 다음에, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디하이드로클로라이드 4% 용액 0.25그램이 첨가되었다. 최종적으로 분산액은 2시간 이상 55°C에서 반응되었다. 생성된 중합체 분산액은 430cps 브룩필드 점성도, pH 3.39를 가지며, 1.0몰 NaNO₃에서 환원비점도 31.0dl/gm을 가지는 아크릴 아미드 및 아크릴산의 70/30 공중합체를 12% 포함했다.

실시예 11

이 실시예는 안정화제를 반응 혼합물에 혼합하는 것의 중요성을 설명한다. 안정화제가 없다면, 점성도는 결과적으로 폐이스트와 비슷한 중합체적 분산액이 생기도록 증가하였다.

교반기, 온도 조절기 및 물 냉각 응축기를 구비한 1 리터 수지 반응기에, 탈이온수 548.85그램, 황산나트륨 86.8그램, 염화나트륨 154.4그램, 아크릴아미드 44.8% 용액 174.05그램(1.097몰), 아크릴산 32.25그램(0.448몰) 및 수산화나트륨 50% 용액 3.60그램이 가해졌다. 혼합물은 45°C로 가열되고 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디하이드로클로라이드 0.05그램이 첨가되었다. 생성된 용액은 1000cc/분의 질소 가스로 스파징되었다. 반응은 전체 22시간 동안 45°C에서 계

속되었다. 결과물인 흰색의 매끄러운 슬러리는 21000cps의 브룩필드 점성도 및 pH 3.0을 가지며 1.0몰 NaNO₃에서 환원 비점도 37.0dl/gm을 가지는 아크릴아미드 및 아크릴산의 71/29 공중합체를 11% 포함했다. 안정화제가 없는 상태에서 제조된 이 물질은, 안정한 분산액이 형성되지 않았음을 나타내는 슬러리와 같은 흰색의 매끄러운 페이스트가 되었다. 이 흰색 페이스트는 몇 시간내에 점도가 증가하며 중합체가 이용되는 종래의 응용품에서는 취급될 수 없는 덩어리가 되었다.

실시예 12

이 예는 아크릴산의 단독중합체의 제조시 본 발명의 유용성을 나타낸다.

교반기, 온도 조절기 및 물 냉각 응축기를 구비한 1.5 리터 수지 반응기에, 탈이온수 590.90그램, 황산나트륨 80.0그램, 황산암모늄 140.0그램, 실시예 1의 12% 중합체 50.0그램 및 글리세롤 20.0그램이 가해졌다. 비이커에, 아크릴산 200그램, 수산화나트륨 50% 수용액 5.35그램, 및 EDTA 0.25그램을 넣고 잘 혼합하였다. 비이커의 내용물들은 반응기로 이동되어 균일한 혼합 상태를 유지하면서 서서히 3 2°C로 가열되었다. 반응기가 32°C에 도달한 후, 개시제(initiator)로 2,2'-아조비스(2 아미디노프로판)디하이드로클로라이드 4% 수용액 0.5그램이 가해졌다. 생성된 용액은 1000cc/분의 질소 가스로 스放过되었다. 반응 혼합물을 흔들어 약간 점성을 띠게 되었다. 개시제를 가한 후 60분에, 추가로 개시제로서 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디하이드로클로라이드 4% 수용액 0.25그램이 가해졌다. 반응은 전체 24시간 동안 32°C에서 계속되었다. 황산암모늄의 4개의 20그램 분획을 반응 시간 220분, 240분, 270분 및 300분에 첨가하여 공정시(in-process)의 점성도 증가를 최소화하고 효과적인 혼합 상태를 유지하였다. 황산암모늄 10그램이 반응 시간 420분에 더 첨가되었다. 반응 혼합물을 전체 24시간 동안 32°C로 유지한 후, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디하이드로클로라이드 4% 수용액 개시제 1.75그램이 첨가되었다. 반응은 32°C에서 다시 24시간(전체 48시간)동안 계속되었다. 생성물인 흰색의 매끄러운 점성을 가지는 분산액은 1.0몰 NaNO₃내의 0.045% 중합체 용액에 대해 14.4dl/gm의 환원비점도를 가졌다.

위에 지적한 결과는 신규한 음이온화된 분산 중합체를 제공하는 면에서 본 출원에서 논의된 방법의 유용성을 보여준다. 본 발명의 분산액은 각각 충분한 시간동안 안정하여, 상업적 세팅에 있어, 물질이 화학 공장에서 궁극적인 최종 사용자로 운송되는 것을 가능하게 한다. 실시예 1-9에서 제조된 분산액은 각각 중합체를 포함하는 분산액이 물에 첨가될 때 급속히 용해되는 중합체 물질을 제공한다.

실시예 1-9의 분산액의 몇몇은 석탄 탈수 응집제와 거의 같은 조성의 상업적으로 입수가능한 유중수 에멀젼 중합체에 대해서 평가되었다. 본 발명의 중합체들은 대등한 유중수 에멀젼 중합체보다 전반적으로 더 활성적이다.

전술한 실시예들이 아크릴산과 아크릴아미드와의 공중합체, 및 폴리아크릴산의 제조에 대해 특별히 다루었으나, 본 발명의 방법은 음이온 및/또는 비이온 비닐 또는 알릴 단량체의 단독중합체 뿐만 아니라 음이온 및 비이온 단량체의 다른 결합과도 작용할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

입자상 수용성 중합체의 수성 분산액으로서,

a) pH 2-5의 자유라디칼 형성 조건하에서,

i) 0-100몰%의 적어도 하나의 음이온화된 수용성 비닐 단량체; 및,

ii) 100-0몰%의 적어도 하나의 비이온성 수용성 비닐 단량체를 중합하여 제조된 5 내지 50 중량%의 수용성 중합체;

b) 1M NaNO₃에서 0.1-10의 고유점성도를 갖는 음이온화된 수용성 중합체로 구성된 군에서 선택된, 분산액의 전체 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 5중량%의 안정화제;

c) 암모늄, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 할로겐화물, 황산염, 및 인산염으로 구성된 군에서 선택된, 분산액의 중량을 기준으로 하여 5 내지 40중량%의 수용성 염; 및

d) 잔여 중량%의 물을 포함하며, 상기 분산액은 25°C에서 10 내지 25,000cps의 벌크 브룩필드 점성도를 갖는 것을 특징으로 하는 입자상 수용성 중합체의 수성 분산액.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 음이온화된 수용성 비닐 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴아미도메틸프로판 술폰산, 아크릴아미도메틸부탄산, 밀레산, 푸마르산, 이타콘산, 비닐 술폰산, 스티렌 술폰산, 비닐 포스포산, 알릴 술폰산, 알릴 포스포산, 술포메틸화된 아크릴아미드, 포스포노메틸화된 아크릴아미드 및 그의 수용성 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염, 및 암모늄염으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 수성 분산액.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 상기 비이온성 수용성 비닐 단량체는 아크릴 아미드, 메타크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, N-t-부틸 아크릴아미드, 및 N-메틸올아크릴아미드로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 수성 분산액.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 안정화제는 적어도 20몰%의 아크릴아미도메틸프로판 술폰산을 함유하는 아크릴아미도메틸프로판 술폰산의 중합체 및 공중합체로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 수성 분산액.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 수용성 다가 알코올; 2-12의 탄소 원자를 갖는 수용성 아민 및 폴리아민으로 구성된 군에서 선택된 공분산제를, 상기 분산액의 전체 중량을 기준으로 0 내지 10중량%의 양으로 포함하는 것을 특징으로 하는 수성분산액.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 핵생성제를 더 포함하고, 상기 핵생성제는 음이온화된 수용성 비닐 첨가 중합체이며 상기 분산액의 전체 중량을 기준으로 0 내지 10 중량%의 수준으로 존재하는 것을 특징으로 하는 수성 분산액.

청구항 7.

제 1 항에 있어서, 15 내지 40 중량%의 비이온 또는 음이온화된 수용성 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 수성 분산액.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 상기 분산액의 전체 중량을 기초로 하여, 0.25 내지 2 중량%의 안정화제를 포함하고, 상기 안정화제는 적어도 20몰%의 아크릴아미도메틸프로판 술폰산을 함유하는 수용성 중합체 및 공중합체로 구성된 군에서 선택되고 1M NaNO₃에서 0.5-7.Odl/g의 고유점성도를 갖는 것을 특징으로 하는 수성 분산 액.

청구항 9.

제 1 항에 있어서, 상기 수용성 중합체는 7-100몰% 음이온화된 단량체 및 0-93몰% 아크릴아미드를 포함하고, 상기 안정화제는 1M NaNO₃에서 약 0.5-7.Odl/g의 고유점성도를 갖는 아크릴아미도메틸프로판 술폰산의 단독중합체이며, 상기 수용성 염은 황산암모늄 및 황산나트륨의 혼합물인 것을 특징으로 하는 수성 분산액.

청구항 10.

a) pH 2-5의 자유라디칼 형성 조건하에서,

i) 0-100몰%의 적어도 하나의 음이온화된 수용성 비닐 단량체; 및,

ii) 100-0몰%의 적어도 하나의 비이온 수용성 비닐 단량체를 중합하여 제조된 15 내지 40 중량%의 수용성 중합체;

b) 1M NaNO₃에서 약 0.5 내지 약 7.Odl/g의 고유점성도를 갖고, 적어도 50 몰%의 아크릴아미도메틸프로판 술폰산을 함유하는 수용성 중합체 및 공중합체로 구성된 군에서 선택되는, 분산액의 전체 중량을 기준으로 하여 0.25 내지 2중량%의 안정화제;

c) 수용성 다가 알코올, 및 2-12 탄소원자를 갖는 수용성 아민 및 폴리아민으로 구성된 군에서 선택되는, 상기 분산액의 전체 중량을 기준으로 하여 0.4 내지 2중량%의 공분산제;

d) 암모늄, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 할로겐화물, 황산염 및 인산염으로 구성된 군에서 선택된, 상기 분산액의 전체 중량을 기준으로 하여 12 내지 30 중량%의 수용성 염; 및

e) 잔여 중량%의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 입자상 수용성 중합체의 수성 분산액.

청구항 11.

- a) i) 0-100몰%의 적어도 하나의 음이온화된 수용성 비닐 단량체; 및,
- ii) 100-0몰%의 적어도 하나의 비이온성 수용성 비닐 단량체를 함유하는 5-50중량%의 혼합물;
- b) 1M NaNO₃에서 약 0.1-10dl/g의 고유점성도를 갖는 음이온화된 수용성 중합체로 구성된 군에서 선택된, 분산액의 전체 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 5중 량%의 안정화제;
- c) 암모늄, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 할로겐화물, 황산염, 및 인산염으로 구성된 군에서 선택된, 상기 분산액의 전체 중량을 기준으로, 5 내지 40중량%의 수용성 염; 및
- d) 잔여 중량%의 물을 pH 2 내지 5의 자유라디칼 형성 조건하에서 중합한 후, 상기 수용성 중합체의 분산액을 회수하는 단계를 포함하며, 분산액은 25,000cps 이하의 점성도를 갖는 것을 특징으로 하는, 수용성 중합체의 수성 분산액의 제조 방법.

청구항 12.

제 11 항에 있어서, 상기 음이온화된 수용성 비닐 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴아미도메틸프로판 술폰산, 아크릴아미도메틸부탄산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 비닐 술폰산, 스티렌 술폰산, 비닐 포스폰산, 알릴 술폰산, 알릴 포스폰산, 술포메틸화된 아크릴아미드, 포스포노메틸화된 아크릴아미드 및 그의 수용성 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염, 및 암모늄염으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

제 11 항에 있어서, 상기 비이온성 수용성 비닐 단량체는 아크릴 아미드, 메타크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, N-t-부틸 아크릴아미드, 및 N-메틸올아크릴아미드로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제 11 항에 있어서, 상기 음이온화된 수용성 비닐 단량체는 아크릴산 및 메타크릴산 및 그들의 대응하는 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염, 및 암모늄염으로 구성된 군에서 선택되고 상기 비이온성 수용성 비닐 단량체는 아크릴아미드인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

제 11 항에 있어서, 상기 안정화제는 1M NaNO₃에서 0.5-7dl/g의 고유 점성도를 갖는 음이온화된 수용성 중합체로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.

제 14 항에 있어서, 상기 안정화제는 적어도 20몰%의 아크릴아미도메틸프로판 술폰산을 포함하는 아크릴아미도메틸프로판 술폰산의 중합체 및 공중합체로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17.

제 14 항에 있어서, 상기 혼합물은 7-100몰%의 음이온화된 수용성 비닐 단량체 및 0-93몰%의 비이온성 수용성 비닐 단량체를 포함하고, 상기 안정화제는 1M NaNO₃에서 0.5-7.Odl/g의 고유점성도를 갖는 아크릴아미도메틸프로판 술폰산의 단독중합체이며, 상기 수용성 염은 황산암모늄 및 황산나트륨의 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법.