(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C08F 2/24

(45) 공고일자 2002년09월04일
(11) 등록번호 10-0334052
(24) 등록일자 2002년04월11일

(21) 출원번호 10-1994-0019842
(22) 출원일자 1994년08월11일

(65) 공개번호 특1995-0005845
(43) 공개일자 1995년03월20일

(30) 우선권주장 08/105.266 1993년08월12일 미국(US)
08/106.955 1993년08월17일 미국(US)

(73) 특허권자 사이텍 테크놀러지 코포레이션
미국 델라웨어주 19801 윌밍턴시 델라웨어 애브뉴 300 스위트 903

(72) 발명자 데이빗엘도우플레이즈
미합중국코네티캇트주06903스탬포오드시메이애플로오드108
마이클피이오투울
미합중국코네티캇트주06854노오워크시하딕파아크웨이

(74) 대리인 차순영
차윤근

심사관 : 김장강

(54) 많은고체량및/또는작은수성상액적의중합체미소유탁액의제조방법

요약

많은 고체량 및 적은 유화제 및 오일 함량 및/또는 적은 수성상 액적을 얻기 위한 다 단계 방법으로 구성되는 음이온, 양이온 또는 비-이온성 중합체 미소유탁액을 제조하는 신규한 방법이 기재되어 있다. 중합체 미소유탁액은 제지에서 보존제로서, 고체-액체 분리에서 응집제로서 및 강화된 오일 회수에서 구동액으로서 유용하다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 많은 고체량 및/또는 작은 크기의 수성상 액적의 음이온, 양이온 또는 비-이온성 중합체 미소유탁액을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 보존제(retention aid), 응집제 (flocculant) 및/또는 구동액 (drive fluid)으로서 중합체의 사용에 관한 것이다.

중합체 함유 미소유탁액은 당업자에게 알려져 있다. 이들은 계면활성제에 의해 안정화되는 안정하고 투명한 유-증-수 시스템이다. 폴리아크릴아미드와 같은 수용성 중합체는 제지에서 배수, 형성 및 보존을 증진시키는데 효과적이다. 입자의 신속한 배수 및 보다 큰 보존은 보다 적은 경비에 기여한다. 또한, 이들은 하수 찌꺼기와 같은 부유 고체의 응집 및 셀룰로스 종이 펄프 부유물의 농축에 유용하다. 물질의 경비 증가는 보다 적은 투여량으로 보다 우수한 분리를 이루는 응집제를 생산하는 것을 매우 바람직하게 만들었다. 결국 이들은 강화된 오일 회수 방법에서 지하 오일 수집기를 통해 밀고나오도록 하는 구동액으로서 사용된다.

유탁액내 단량체의 중합이 당업자에게 잘 알려져 있다. 이러한 기술에 의해 생성된 중합체가 광범위하게 산업에 적용되는 것으로 밝혀졌다. 또한, 선행 분야에 기재된 기술 중 몇몇은 유탁액 중합 방법에 사용하기 위한 다양한 다-단계 첨가 기술을 기재한다. 전형적으로, 선행 분야 유탁액 설명은 유탁액으로서 제 2 단계를 첨가하는 것을 지시하며 높은 수성 함량을 갖거나 오일을 갖지 않는다.

" Emilsion Polymerization of Acrylic Monomers" 으로 표제된 Rohm and Haam 결과 문헌 pp. 7, 14-18 은 보다 많은 고체 함량 (43 - 16%)을 얻고 열을 조절하기 위한 에틸 아크릴레이트의 다-단계 유탁액 중합을 지시한다. 그러나, 참고 문헌은 수성 유탁액의 부가적 첨가를 포함하는 후속 단계를 갖는 수성 유탁액 내 중합을 기재한다.

Naidus, " Emulsion Polymers for Paints" , Industrial and Engineering Chemistry, V. 45, n. 4 (1953)은 균질 조성물을 제공하기 위해 중합 중 연속적으로 단량체, 또는 수성 유탁액 내 단량체를 첨가하는 것을 논의한다. 저자는 단량체 첨가 기술이 보다 큰 유화제 대 단량체 비율 때문에 보다 작은 수성 액적 크기의 유탁액을 제공한다는 것을 지시하며; 단량체 유탁액 첨가 기술은 적당한 유화가 교반에 좌우되지 않으므로 보다 적은 응괴(凝塊)로도 보다 안정하다는 것을 지시한다.

Taft, 미합중국 특허 제 3,297,621 호는 제 1 단계가 촉매 및 유화 용액을 함유하는 반응기에 유화되지 않은 단량체를 첨가하는 것으로 구성되고, 제 2 단계가 반응기에 수성단량체 유탁액을 첨가하는 것으로 구성되는, 열을 조절하기 위한 2 단계 유탁액 중합 방법을 지시한다.

Morgan, " Multifeed Emulsion Polymers," J. Appl. Polymer Sci., V. 27, 2033-42 (1982)는 중심/껍질 개념 거대 유탁액을 헝성하기 위한 2 단계 유화를 지시한다. 저자는 단량체를 계면활성제 및 물에 연속적으로 첨가하는 제 1 단계: 및 단량체를 유-중-수 유탁액으로서 첨가하여 종자 중합체의 불안정화를 최소화하기 위한 제 2 단계를 지시한다. 단량체에서 유-중-수 유탁액으로의 공급물의 변화는 HLB 문제를 유발할 수 있다.

Robinson 일등, 미합중국 특허 제 5,110,864호는 양이온 단량체가 첨가 방법을 지연시켜, 비교할 수 있는 일단계 방법으로 생성된 중합체에 비하여 개선된 보존 성질을 갖는 중합체를 생성하는 것을 지시한다. 아크릴아미드와 아크릴산이 공단량체로서 언급되나 기재된 단량체는 양이온성이다. 출원자는 단량체 함유 수성상의 일부를 오일상에 첨가하고, 유화시키고, 중합 없이 수성상의 나머지 부분을 첨가한 후, 중합시키는 것을 지시한다.

다양한 1 단계 역 미소유탁액 중합 기술의 사용이 당 분야에 또한 알려져 있다. 역 미소유탁액에서의 메카니즘 및 반응역학은 역 유탁액에서 관측된 것과 다르다. 미소유탁액의 형성은 역 유탁액의 형성보다 상당히 더욱 복잡하다. 역 유탁액은 1-10 마이크론 액적을 함유하며 크기가 계속 증가한다. 선행 분야의 미소유탁액 중합 기술은 1 단계 방법이거나 두번째 부분을 유탁액으로서 첨가하고 비교적 많은 계면활성제 및 오일 함량을 요구하며, 이는 어떤 경우 투명한 단량체 미소유탁액을 기재한다.

Candau 일등, 미합중국 특허 제 4,521,317 호는 유-중-수 역 미소유탁액내 수용성 단량체를 중합하는 방법을 지시한다. 이 출원자는 단량체 유탁액이 투명하다는 것과 수성상이 전체의 1-50중량% 를 구성한다는 것을 지시한다.

Durand 일등, 미합중국 특허 제 4,681,912 호는 수용성 단량체를 함유하는 수성상과 HLB 범위 8-11 을 갖는 비-이온성 계면활성제(들)을 갖는 오일상을 혼합하여 투명 단량체 미소유탁액을 형성하고 중합함으로써 수용성 공중합체의 역 미소격자를 제조하는 방법을 지시한다. 최소 계면활성계 농도는 일반식 : $y = 5.8 X^2 - 110 X + 534$ (이때 X = HLB 수치이고 y = 계면활성제 농도임)에 따라 결정된다.

Holtzscherer 일동, " Application of the Cohesive Energy Ratio Concept (CER) to the Formation of Polymerizable Microemulsions," Colloids and Surfaces 29, (1988)은 미소유탁액내 계면활성제의 가장 효율적인 사용을 결정하기 위한 응집 에너지 개념의 사용을 논의한다. 밝혀진 최소 계면활성제 함량은 10.8% 였고 최적 HLB는 8.68 이었다. 단량체 함량은 14-22.5중량% 였다.

Dauplaise 일동, 미합중국 특허 제 4,954,538 호는 역 미소유탁액 기술을 사용하여 제조된 가교된 글리옥실화된 (메타)크릴아미드를 지시하며 이는 제지 생산에 있어 습윤-및 건조-강화제로서 유용하다는 것을 밝힌다.

Honing 일등, EP 0 462 385 는 제지에 있어 배수 및 보존에 유용한 개선된 생성물을 제공하기 위한 이온성 유기 미소유탁액의 사용을 지시한다.

Holtzscherer 일동, " Modification of Polyacrylamide Microlatices by Using a Seeding Procedure," 및 Holtzacherer 일동, K.L. Mittal 및 P. Bothorel 편집, Surfactants in Solution 출판물은 중합체 함량을 증가시키기 위해 역 아크릴아미드 미소격자에 적용된 파종 (seeding) 절차를 지시한다. 대개의 산업 적용에서는 보다 많은 고체 함량이 바람직하다. 그러나, 제 1 단계 후 아크릴아미드가 침전된다. 중합체 함량은 제 1 단계 후 2.02 - 4.38 중량% 이며 마지막에는 8.22 - 10.29 이다. 또한, 오일상은 88-92 중량% 이다.

선행 분야 미소유탁액 방법이 중합체 생성물의 성능에 약간의 개선점을 제공했으나, 성능의 부가적 개선에 대한 당 분야에서의 요구가 여전히 존재한다. 더욱이, 선행 분야에 사용된 오일 및 유화제의 양이 비교적 많아 생산품을 더욱 비싸게 만든다.

그러므로, 본 발명의 목적은 1) 보다 많은 고체량 및 보다 적은 계면활성제 및 오일 함량인 또는 2) 동등한 계면활성제 및 오일 함량을 사용하여 보다 작은 수성상 액적 크기를 갖거나 3) 유의하게 적은 계면활성제를 사용하여 동등한 중합체 상 액적 크기를 갖는 유-중-수 미소유탁액을 생성하는 것이다. 본 발명의 다단계 미소유탁액은 또한 선행 분야의 일-단계 미소유탁액으로부터 생성된 생성물에 비해, 찌꺼기 배수에 사용하기 위한 보존제로서 및 오일 회수 구동액으로서 우수한 성능을 갖는다. 선행 분야 유탁액의 많은 계면활성제 및 오일 함량은 또한 제지 기계에 해로운 효과를 가져, 즉 사이징(sizing)에 역효과를 내고/거나 거품을 생성한다.

본 발명에 따라서, 가교된 또는 가교되지 않은 중합체 미소유탁액을 제조하는 방법을 제공하며, 본 방법은 (i) 적어도 하나의 탄화수소 액체 및 효과적 양의 계면활성제 또는 계면활성제 혼합물로 구성되는 오일상을 제조하고: (ii) 양이온, 음이온 또는 비-이온성인 적어도 하나의 단량체, 및 임의로 적어도 하나의 가교제로 구성되는 수용액을 제조하고: (iii) 수용액을 적어도 두 분량으로 오일상에 첨가한 다음 각 부분의 첨가 후 중합을 실시하는 것으로 구성된다. 보다 많은 고체량을 목표로 하는 것이 바람직하다면, 단량체는 전체 수성상 및 오일상의 적어도 27 중량% 를 구성해야 한다.

보다 작은 수성 중합체상 액적이 목표이면, 미소유탁액은 약 25% 미만의 중합체 고체 함량 및 0.4 미만의 유화제 대 단량체 비율을 가져야 한다.

바람직하게, 수성상으로서 존재하는 중합체 상 액적은 약 750 nm, 바람직하게 약 300 nm 미만의 수평균 사이즈 직경, 및 적어도 약 1.1 mPa·s, 바람직하게 약 1.5 - 약 4.0 mPa·s 의 용액 점도를 갖는다. 응집제로서 사용할 때 음이온성 시스템은 바람직하게 약 3.0 - 7.0 의 용액 점도를 갖고, 응집제로서 사용할 때 양이온성 시스템은 바람직하게 약 1.8 - 4.5 의 용액 점도를 갖고, 비-이온성 시스템은 바람직하게 약 2.0 - 8.0, 보다 바람직하게 3.0 - 8.0 Pa.s의 용액 점도를 갖는다. 미소유탁액은 제지에 있어서 배수형성 및 보존을 증진시키기 위해 가교된 또는 가교되지 않은 음이온성 또는 양이온성 중합체를 더 함유할 수 있다.

가교된 중합체의 경우, 중합체 내에 존재하는 단량체 단위를 기준하여 백만부 당 약 4몰부 이상의 가교제 함량이 바람직하다. 본 발명의 다른 바람직한 특징은 상기된 바와 같은 조성물로 구성되며, 이때 가교제 함량은 백만부 당 약 4 - 약 6000 몰부, 바람직하게 백만부 당 약 10 - 약 4000 몰부 및 훨씬 더 바람직하게 백만부 당 약 50 - 약 4000 몰부이다.

바람직한 가교제는 N,N'-메틸렌비스 아크릴아미드: N,N'-메틸렌비스메타크릴아미드: 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트: 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트: N-비닐아크릴아미드: 글리시딜 아크릴레이트: 디비닐 벤젠: 아크롤레인: 글리옥살: 디에폭시 화합물: 에피클로로히드린; 또는 상기 중 임의의 혼합물로부터 선택되는 이관능가 단량체로 구성된다. 특히 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드가 바람직하다.

본 발명의 실행에 사용하기 위한 바람직한 음이온성 단량체는 아크릴산, 메틸 아크릴산 및 그 염, 2-아크릴아미도-2-메틸 프로판 설포네이트, 설포에틸 아크릴레이트, 설포에틸 메틸 아크릴레이트, 비닐설폰산, 스티렌 설폰산, 말레산 등이다. 특히 아크릴산이 바람직하다.

본 발명의 바람직한 특징은 음이온성 단량체로서의 아크릴산, 가교제로서의 메틸렌비스아크릴아미드 및 비-이온성 단량체로서의 아크릴아미드로 구성되는 수용액: 포화 탄화수소, 및 수평균 크키 직경 약 750 nm 미만의 중합체상 액적을 생성하기 충분한, 폴리옥시에틸렌 솔비탄 헥사올레이트 및 솔비탄 세스퀴올레이트로 구성되는 계면활성제로 구성되는 오일상을 사용하는 방법으로 구성된다.

중합은 나트륨 메타비설파이트 또는 삼차-부틸 히드로퍼옥사이드와 같은 중합 개시제를 수성상 또는 오일상에 첨가하고: 수성상을 오일상에 첨가하면서 중합 활성화제를 첨가하거나, 대안으로 자외선 조사함으로서 실시될 수 있다.

본 발명에 의해 또한 고려되는 것은 효과적 양의 연쇄-전이제를 알콜: 메르캅탄: 포스파이트: 설파이트 또는 상기의 임의 혼합물과 같은 수용액에 첨가하는 것이다. 더욱이, 본 발명의 방법은 또한 역 미소유탁액으로부터 조성물을 회수하기 위한 단계를 포함할 수 있다.

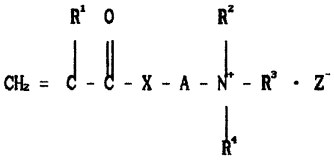
본 발명은 비교적 적은 계면활성제량의, 보다 작은 수성상 액적 크기를 갖는 개선된 다고체량 중합체 미소유탁액을 제조하는 방법을 제공하며 : (a) (i) 적어도 하나의 탄화수소: 및 (ii) 수성상의 첨가시 미소유탁액을 형성하기 효과적인 양의 계면활성제 또는 계면활성제의 혼합물로 구성되는 오일상을 제조하고; (b) (i) 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 단량체 (보다 많은 고체량이 목표일 때 수성상 및 오일상 전체 중량의 적어도 약 27중량%의 양)로 구성되는 수성상을 제조하고: (c) 상기 수성상 (b)의 일부를 상기 오일상 (a) 에 첨가하여 미소유탁액을 형성하고 중합시키고: (d) 상기 수성상 (b)의 다른 일부를 단계(c)의 생성물에 첨가하여 미소유탁액을 형성하고 중합시키는 것으로 구성되며, 이때, 많은 고체량이 목적이면, 최종 부분 첨가 후 유화제 대 단량체 비율(E/M)은 약 0.30 미만이며, 상기 방법에 의해 생성된 미소유탁액은 수성상의 동일한 총량을 한번에 첨가하는 것으로 구성되는 방법으로부터 형성된 미소유탁액보다 개선된 성능을 갖고, 보다 작은 수성상 액적이 목적이면, 상기 액적은 수성상의 동일한 총량을 한번에 첨가하는 것으로 구성되는 방법에 의해 얻어진 액적보다 작으며, 결과되는 중합체 미소유탁액은 1) 수성상과 오일상의 전체 중량을 기준으로 약 25중량% 미만의 중합체 고체 함량 및 2) 약 0.4 미만의 유화제 대 단량체 비율 (E/M)을 갖는다.

유기상의 선택은 역 미소유탁액을 얻기위해 필요한 최소 계면활성제 농도에 대해 실질적인 효과를 나타낸다. 유기상은 탄화수소 또는 탄화수소 혼합물을 포함할 수 있다. 저렴한 배합물을 얻기 위해서 포화된 탄화수소 또는 그 혼합물이 가장 적합하다. 전형적으로, 유기상은 벤젠, 톨루엔, 연료유, 케로센, 무향 미네랄 스피릿 및 상기의 임의의 혼합물로 구성될 것이다.

약 8 - 약 11 의 HLB (친수성 친유성 균형) 수치를 얻기 위해 하나 이상의 계면활성제가 선택된다. 이 범위를 넘어서면, 역 미소유탁액이 항상 얻어지지는 않는다. 적당한 HLB 값 외에, 계면활성제의 농도가 조정되어야 하는데, 즉 이는 역 미소유탁액을 형성하기 충분해야 한다. 지나치게 저농도의 계면활성제는 선행 분야의 역 유탁액을 결과시키고, 지나치게 고농도는 과도한 경비를 결과시킨다. 상기 자세하게 논의된 것 외에 본 발명의 실행에 유용한 전형적 계면활성제는 음이온, 양이온 또는 비-이온성일 수 있으며, 폴리옥시에틸렌 (20) 솔비탄 트리올레이트, 폴리옥시에틸렌 솔비톨 헥사올레이트, 솔비탄세스퀴올레이트, 솔비탄 트리올레이트, 나트륨 디-2-에틸헥실설포숙시네이트, 올레아미도프로필디메틸아민: 나트륨 이소스테아릴-2-락테이트 등으로부터 선택될 수 있다.

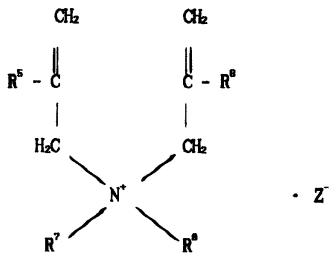
수성상 (ii)은 단량체, 및 임의로 가교제의 수성 혼합물로 구성된다. 수성 단량체 혼합물은 또한 원하는 대로 상기 통상적인 첨가제를 포함할 수 있다. 예컨대, 혼합물은 중합 저해제를 제거하기 이한 킬레이트화제, pH 조정제, 열 및 산화환원 개시제, 예컨대 퍼옥사이드, 유기 화합물 및 산화환원 커플 및 다른 통상적인 첨가제를 함유할 수 있다.

본 발명의 실행에 유용한 양이온성 단량체는 디알릴디메틸암모늄 클로라이드 ; 아크릴옥시에틸트리메틸암모늄 클로라이드: 디알킬아미노알킬 화합물의 (메타)크릴레이트, 및 그 염 및 사원체, 및 특히 N,N-디알킬아미노알킬(메타)크릴아미드의 단량체, 및 그 염 및 사원체, 예컨대 N,N-디메틸아미노에틸아크릴아미드: (메타)크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드 및 N,N-디메틸아미노에틸아크릴레이트의 산 또는 사원체염 등을 포함한다. 본원에 사용될 수 있는 다른 양이온성 단량체는 하기 일반식(I), (II)의 단량체이다:



(I)

상기식에서 R^1 은 수소 또는 에틸이고, R^2 는 수소, 또는 C_1 - C_4 의 저급 알킬이고, R^3 및 R^4 는 같거나 다르며 독립적으로 수소 C_1 - C_{12} 의 알킬, 아릴, 또는 히드록시에틸을 나타내고, R^2 와 R^3 또는 R^2 와 R^4 는 합해져 하나 이상의 헤테로 원자를 함유하는 시클릭 고리를 형성하고, Z는 산의 짝염기이고, X 는 산소 또는 $-NR^1$ (이때 R^1 은 상기 정의된 바와 같이 독립적임)이고, A 는 C_1 - C_{12} 의 알킬렌기이다: 또는



(II)

상기식에서 R^6 및 R^8 는 같거나 다르며 독립적으로 수소 또는 메틸을 나타내고, R^7 은 수소 또는 C_1 - C_{12} 의 알킬이고, R^8 은 수소, C_1 - C_{12} 의 알킬, 벤질 또는 히드록시에틸이며: Z 는 상기 정의된 바와 같다.

본 발명의 실행에 사용하기 적합한 비-이온성 단량체는 일반적으로 아크릴아미드: 메타크릴아미드; N-알킬아크릴아미드, 예컨대 N-메틸아크릴아미드; N,N-디알킬아크릴아미드, 예컨대 N,N-디메틸아크릴아미드; 메틸 아크릴레이트; 메틸 메타크릴레이트; 아크릴로니트릴; N-비닐 메틸아세트아미드: N-비닐 메틸 포름아미드; N-비닐 피롤리돈, 상기의 임의의 혼합물 등으로 구성된다.

본 발명은 또한 이온성 및 비이온성 단량체를 공중합하여 이온성 공중합체를 생성하고자 한다. 예시적으로, 제지에 사용하기 위한 보존제를 제조하기 위해 아크릴아미드가 아크릴산과 같은 음이온성 단량체와 공중합된다. 본 발명의 실행에 유용한 음이온성 공중합체는 함께 취해진 음이온성 및 비-이온성 단량체 100중량부를 기준으로 비-이온성 단량체 약 1 - 약 99중량부 및 음이온성 단량체 약 99 - 약 1 중량부: 바람직하게, 같은 기준으로 비-이온성 단량체 약 30 - 약 99중량부 및 음이온성 단량체 약 1 - 약 70중량부로 구성된다.

대안으로, 양이온성 공중합체는 유사한 방법으로 제조될 수 있다.

단량체의 중합은 임의로 다관능가 가교제의 존재하에 일어나 가교된 조성물을 형성한다. 다관능가 가교제는 적어도 2개의 이중 결합, 하나의 이중 결합 및 하나의 반응기, 또는 2개의 반응기 또는 그 혼합물을 갖는 분자로 구성된다.

적어도 하나의 이중 결합 및 적어도 하나의 반응기를 함유하는 다관능가 분지화제(branching ageent)는 글리시딜 아크릴레이트; 글리시딜 메타크릴레이트; 아크롤레인: 메틸올아크릴아미드: 그 혼합물 등을 포함한다.

적어도 두개의 반응기를 함유하는 다관능가 분지화제는 디알데히드, 예컨대 글리옥살; 디에폭시 화합물; 에피클로로히드린; 그 혼합물 등을 포함한다.

아조 화합물, 예컨데 아조비스이소부티로니트릴; 퍼옥사이드, 예컨대 t-부틸 퍼옥사이드; 무기 화합물, 예컨대 칼륨 퍼설페이트 및 산화환원 커플, 예컨대 페로스 암모늄 설페이트 암모늄/퍼설페이트를 포함하는 다양한 열 및 산화환원 자유-라디칼 게시제가 또한 수성상 또는 오일상에 첨가될 수 있다.

본 발명의 방법은 수성상을 적어도 두 증분 첨가로 오일상에 점차 첨가하고 각각의 수성상의 첨가 후 중합을 실시함으로써 진행되며, 즉 n 은 2-10 인 n 증분 첨가/중합 단계가 있다. 수성상은 1/2, 1/3, 1/4 등과 같이 실질적으로 균등한 분량으로 첨가될 수 있거나 수성상은 오일상에 적가 방식으로 첨가될 수 있다. 오일상과의 미소유탁액을 형성하고 본 발명의 잇점을 얻기위해, 충분한 단량체가 각 분량내에 존재하는 한, 수성상 첨가를 불균등한 분량으로 첨가하는 것 또한 본 발명 방법에 의해 고려된다.

바람직하게, 중합은 이산화황과 같은 중합 활성화제의 첨가에 의해 실시된다. 대안으로, 중합은 또한 광화학적 조사 방법, 조사에 의해, 또는 ^{mo} Co 원을 사용한 이온화방사에 의해 실시될 수 있다.

미소유탁액으로부터의 중합체의 회수는 원한다면, 파쇄 계면활성제를 함유할 수 있는 물에 이를 첨가함으로써 결과 미소유탁액의 역전에 의해 설치될 수 있다. 임의로, 중합체는 스트리핑에 의해, 또는 중합체, 예컨대 이소프로판올을 침전시키는 용매에 미소유탁액을 첨가하여 결과되는 고체를 여과하고 건조시키고 물에 재분산시킴으로써 미소유탁액으로부터 회수할 수 있다.

본 발명의 음이온성, 비이온성, 및 중합체 생성물은 광범위한 고체-액체 분리 작업을 용이하게 하는데 유용하다. 이들은 생물학적으로 처리된 부유물, 예컨대 하수 및 다른 시영 또는 산업 찌꺼기를 탈수시키고; 종이 생산에서 발견된 바와

같은 셀룰로스 부유물, 예컨대 종이 폐기물을 배수시키고; 다양한 무기 부유물, 예컨대 정제 폐기물, 석탄 폐기물, 등을 침전시키고 탈수시키는데 사용될 수 있다. 예컨데, 응집 방법은 본 발명의 하수 찌꺼기와 같은 부유된 고체의 수성 분산액에 양이온성 중합체 응집제를 분산액의 약 0.1 - 약 50,000 ppm 의 양으로 첨가한 후 분산액으로부터 응집된 부유 고체를 분리시키는 것으로 구성될 수 있다.

본 발명의 음이온 및 양이온 중합체는 화학 펄프, 기계 펄프, 열화학 펄프 또는 재순환 펌프와 같은 통상적인 제지 원료를 위한 보존제로서 특히 유용하다.

본 발명의 음이온성 중합체는 구동액, 드릴링 머드 (drilling mud)의 제조, 지면 강화, 유정(油井) 생성에 있어 유입류의 방지 및 완결 또는 분쇄액에서와 같은 오일 회수 방법에 특히 유용하다. 이들 음이온성 시스템의 용액 점도는 오일 회수 적용에 사용할 때 바람직하게 약 2 - 8 mPas 범위이다.

하기 실시예는 본 발명을 예시한다. 이들은 그 내에 기재된 바를 제외하고는 무엇이든지 어떤 식으로든 특허 청구의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예 1

제 1 단계

164.2 g 의 냄새가 적은 파라핀 오일, HLB (친수성 친유성 균형)가 8.7 인, 27.6g 의 폴리옥시에틸렌 솔비톨 헥사올레이트 (POSH) 및 8.2g 의 솔비탄 세스퀴 올레이트 (SS)를 교반하에 혼합한다.

62.55g의 아크릴아미드, 26.81g의 아크릴산, 0.05g 의 에틸렌디아민 데트라아세테이트 이나트륨염 이수화물 (EDTA), 및 0.04g의 t-부틸 히드로퍼옥사이드 (TBHP)를 탈이온수와 27.0g의 약 29% 수산화 암모늄의 혼합물에 용해시켜 pH 를 8 ± 0.1 로 맞춘다. 아크릴산/아크릴아미드 비율은 30/70 이다. 용액을 오일/계면활성제 혼합물에 첨가한다. A/O (수성/오일)비율은 1/1 이고 E/M (유화제/단량체) 비율은 0.4 이다. 실온에서 질소 퍼지후, 외견이 우유와 같은 결과 미소 유탁액을 질소 분위기에서 이산화황하에 둔다. 결과 유탁액은 안정하고 매우 투명하다.

제 2 단계

120g의 동일한 수성 유탁액 (37.53g의 아크릴아미드; 16.09g의 아크릴산; 0.03g의 EDTA; 0.02g 의 TBHP; 50.13 g 의 물 및 16.2g 의 수산화 암모늄으로 구성됨)을 상기 미소유탁액에 첨가한다. A/O 비율은 1.7이고 E/M 비율은 0.25 이다. 질소 퍼지 후, 실온으로 식히면서, 결과 혼합물 (약간 탁한 황색)을 질소 분위기에서 0.1% 이산화항 하에 둔다. 결과 유탁액은 안정하고 투명하다.

비교 실시예 1A

일 단계로 수성상 모두를 첨가하고 반응시킨 것을 제외하고 실시예 1의 절차를 반복한다. 단량체 유탁액은 우유상이고 결과 중합체 유탁액은 안정하고 투명하다.

실시예 2

0.07g 및 0.04g의 메틸렌 비스아크릴아미드를 각각 제 1 및 제 2 수성상에 첨가한 것을 제외하고 실시예 1의 절차를 반복한다. 가교제량은 단량체상에서 800ppm이다. 단량체 유탁액은 우유상이다. 중합체 유탁액은 안정하고 투명하다.

비교 실시예 2A

0.11g의 용해된 메틸렌 비스아크릴아미드를 갖는 전체 수성상을 일 단계로 첨가한 것을 제외하고 실시예 2의 절차를 반복한다. 단량체 유탁액은 우유상이다. 결과 중합체 유탁액은 안정하고 투명하다.

실시예 3

제 1 단계

168g의 오일, 그 조합된 HLB가 9.8인, 30.05g의 POSH 유화제 및 1.95g의 SS 유화제를 교반하에 혼합한다.

32g의 아크릴아미드, 48g의 아크릴산, 0.05g의 TBHP, 및 0.32g의 EDTA를 43.5g의 약 29% 수산화암모늄을 갖는 76.13g의 탈이온수에 용해시켜 pH를 7.0 ± 0.1로 맞춘다. 아크릴산/아크릴아미드 비율은 60/40이다. 용액을 오일/계면활성제 혼합물에 첨가한다. A/O 및 E/M 비율은 각각 1/1 및 0.4 이다. 단량체 유탁액(우유상)을 실온에서 질소로 퍼지(perge)시킨 후, 유탁액을 질소 분위기에서 0.1% 이산화황하에 둔다.

제 2 단계

24.77g의 아크릴아미드, 37.15g의 아크릴산, 0.04g의 TBHP, 및 0.25g의 EDTA를 37.0g의 약 29% 수산화암모늄을 갖는 20.79g의 탈이온수내에 용해시켜 pH를 7.0 ± 0.1로 조정한다. 용액을 상기 유탁액에 첨가한다. A/O 및 E/M 비율은 각각 1.6 및 0.21 이다. 유탁액을 질소로 퍼지시키고 실온으로 냉각시킨 다음, 이를 질소 분위기 내에서 0.1% 이산화황하에 둔다. 중합체 유탁액은 안정하고 투명하다.

비교 실시예 3A

일 단계로 수성상을 첨가하고 반응시킨 것을 제외하고 실시예 3의 절차를 따른다.

실시예 4

제 1 단계

168g의 오일, 그 조합된 HLB가 9.8인, 30.05g의 POSH 유화제 및 1.95g외 SS 계면활성제를 교반하에 혼합한다.

35.77g의 아크릴아미드, 53.88g의 아크릴산, 1.79g의 MBA, 0.05g의 TBHP, 및 0.36g의 EDTA를 49g의 약 29% 수산화암모늄을 갖는 60.76g의 탈이온수에 용해시켜 pH를 7.0 ± 0.1로 조정한다. 아크릴산/아크릴아미드 비율은 60/40이다. 가교제량은 단량체 상에서 2000ppm 이다. 용액을 오일/계면활성제 혼합물에 첨가한다. A/O 및 E/M 비율은 각각 1/1 및 0.36 이다. 단량체 유탁액(반투명)을 실온에서 질소로 퍼지시킨 후, 유탁액을 질소 분위기에서 0.1% 이산화항 하에 둔다.

제 2 단계

상기 수용액과 동일한 120.0g의 수용액(21.46g의 아크릴아미드, 32.33g의 아크릴산, 0.107g의 MBA, 0.03g의 TBHP, 및 0.22g의 EDTA, 36.46g의 탈이온수, 및 29.4g의 약 29% 수산화암모)을 상기 유탁액에 첨가한다. A/O 및 E/M 비율을 각각 1.7 및 0.21이다. 실온으로 식히면서 퍼지시킨 후, 결과 혼합물(약간 탁함)을 질소 분위기에서 0.1% 이산화황하에 둔다. 결과 중합체 유탁액은 안정하고 투명하다.

비교 실시예 4A

일 단계로 수성상을 첨가하고 반응시킨 것을 제외하고 실시예 4의 절차를 따른다.

하기 표 1은 실시예 1-4 및 비교 실시예 1A-4A 물질의 시험 결과를 표 형태로 묘사한다. 중합체 상 액적 크기는 두 가지 수단에 의해 측정한다.

TEM은 필립스 420T 분석 전도 전자 현미경; 3.1.1 용 가탄 모델 626 TV 영상 픽-업 시스템; 히타치 V7-S730 S-VHS 비데오카셋트 레코더를 말한다. 샘플은 0.05 - 0.5%로 희석시킨다. 각각의 샘플에 대해 분산 및 표면 용적을 얻는다.

QELS는 니콤프 모델 HN5-90 레이저 산란 분광 광도계: 니콤프 자동상관계 모델 Tc100; 스펙트라-피직스 아르곤 이온 레이저 모델 164를 말한다. 샘플을 희석시킨다. 최소 10,000 카운트를 얻는다. 두가저 서로 다른 채널 너비 1.7 및 2.0으로부터 평균 크기를 얻는다. 현탁된 클로이드의 유체역학 반경을 측정한다.

점도는 브록피일드 점도계 모델 LV 상에서 측정한다. 샘플을 0.200%로 희석한다. 한번 측정을 한다. 점도계는 액체내에서 스핀들을 회전시키는데 요구되는 토오크를 감지한다.

배수는 백반 및 다양한 비율의 보존제 대 중합체로 충전된 브릿트 CF 역학적 배수 용기내에서 측정한다.

표 1

실시예	1*	1	1A**	2*	2	2A**	3*	3	3A**	4*	4	4A**
조성, g												
오일[a]	164.2	164.2	164.2	164.2	164.2	164.2	168.0	168.0	168.0	168.0	168.0	168.0
SS[b]	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95
FOSI[c]	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	30.05	30.05	30.05	30.05	30.05	30.05
아크릴아미드[d]	62.55	100.08	100.08	62.55	100.08	100.08	32.0	56.77	56.77	35.77	57.23	57.23
붕산	83.55	133.68	133.68	83.55	133.68	133.68	76.13	96.92	96.92	60.76	97.22	97.22
아크릴산	26.81	42.90	42.90	26.81	42.90	42.90	48.0	85.15	85.15	53.88	86.21	86.21
수산화암모늄	27.0	43.2	43.2	27.0	43.2	43.2	43.5	80.5	80.5	49.0	78.4	78.4
MBA[e]	--	--	--	0.07	0.11	0.11	--	--	--	1.79	1.90	1.90
TMAP[f]	0.04	0.06	0.06	0.04	0.06	0.06	0.05	0.09	0.09	0.05	0.08	0.08
EDTA[g]	0.05	0.08	0.08	0.05	0.08	0.08	0.32	0.57	0.57	0 36	0.58	0.58
E/M 비	0.40	0.25	0.25	0.40	0.25	0.25	0.40	0.23	0.23	0.36	0.22	0.22
고체 함량, %	22.3	27.5	27.5	22.3	27.5	27.5	20.0	27.3	27.3	22.3	27.5	27.5
상길												
액적 크기 - TEM[h]	47	60	71	48	57	70	50	61	94	54	62	70
액적 크기 - QELS[i]	127	144	170	112	123	167	119	124	169	128	140	166
점도, 0.2%	239	283	485	141	182	129	629	745	708	50	52	51
용적	5.7	5.3	12.4	1.6	1.7	1.9	6.1	5.2	5.7	1.4	1.5	1.4
표준												
배수, 초	88	89	--	81	90	--	62	58	61	77	90	109
0.013	80	80	--	59	60	--	56	52	57	66	63	85
0.025												

* = 첫번째 수성상 첨가 후 조건

** = 비교 실시예

a = 냄새가 적은 파라핀 오일

b = 솔비탄 세스퀴올레이트

c = 폴리에틸렌(40) 솔비톨 헥사올레이트

d = 50% 수용액

e = 메틸렌비스아크릴아미드

f = 70% 수성 t-부틸 히드로퍼옥사이드

g = 에틸렌디아민 테트라아세테이트 이나트륨염 이수화물

h = 필립스 420T 분석 전도 전자 현미경

i = 니콤프 모델 HN5-90 레이저 산란 분광도계

j = 브록피일드 점도계 모델 LV

k = 브릿트 CF 역학적 배수 용기, % 투여량, 중합체

본 발명의 개선점은 상기 표1의 데이타에 의해 명백히 예시된다. 같은 E/M 비 및 고체 함량을 사용하는 일단계 방법과 함께 비교하여 수성상의 이 단계 첨가에 의해 보다 작은 액적 크기 및 증가된 배수 시간이 얻어진다. 또한, 이 단계 방법은 최종 생성물의 점도에 유의한 효과를 거의 나타내지 않거나 전혀 나타내지 않는다고 볼 수 있다.

비교 실시예 5A

90g의 냄새가 적은 파라핀 오일을 적합한 용기에 첨가함으로써 오일상을 제조한다. 그리고나서 계면활성제, 0.64g의 솔비탄 세스퀴올레이트(SS) 및 9.39g의 폴리옥시에틸렌솔비톨 헥사올레이트(POSH)를 오일에 첨가한다. 혼합물을 균질이 될 때까지 교반한다.

그리고나서 31.74g의 50% 수용액 아크릴아미드 및 30.79g의 탈이온수의 용액을 식혀서 수성상을 제조한다. 그리고나서 24.13g의 아크릴산을 천천히 첨가하고 12.8g의 수산화나트륨을 첨가한다. 그런 다음, 0.08g의 메틸렌비스아크릴아미드, 0.40g의 t-부틸 히드로퍼옥사이드 (70% 수성) 및 0.06g의 펜타나트륨 디에틸렌트리아민 펜타아세테이트(40% 용액)를 첨가한다. 수산화나트륨을 사용하여 pH를 7.0 ± 0.1로 조정한다.

그리고나서 수성상을 교반하면서 오일상에 천천히 첨가한다. 용기를 질소로 15분간 스파지(sparge)한다. 질소를 나트륨 메타비스설파이트 수용액(0.5%)을 통해 통과시킴으로써 이산화황을 생성시킨다. 단량체 첨가종 결과 스트림을 유탁액을 통해 버블링시킨다.

수성상/오일상 비율(A/O)은 1/1이고 유화제/단량체 비율(E/M)은 0.25 이다. 단량체 유탁액은 외견상 우유상이며, 중합체 유탁액은 매우 투명하고 안정하다. 중합체 고체는 20%이다.

중합체상 액적 크기 분포는 Cu 방사 PS2 5mW 헬륨-네온 레이저를 사용하여, 니콤프 모델 HN 5-90 레이저 산란 분광도계, 니콤프 자동상관계 모델 TC 100으로써 얻는다.

배수는 백반 및 다양한 비율의 보존제 및 중합체로 충전된 브릿트 CF 역학적 배수용기를 사용하여 브릿트-용기 방법에 의해 시험한다.

실시예 5

비교 실시예 5A에 기재된 바와 같이 오일상 및 수성상을 제조한다.

그러나, 수성상은 하기 절차에 의해 3개의 동등한 부분으로 오일상에 첨가한다. 수성상의 1/3을 첨가하여 탁한 유탁액을 형성하고, 반응을 질소로 스파지하며, 혼합물을 통해 SO_2를 버블링시킨다. 아크릴산/아크릴아미드 비율은 60/40이다. A/O 비율은 0.33이고 E/M 비율은 0.75이다. 그리고나서 유탁액을 통해 공기를 1분간 버블링시킴으로써 중합을 산소로 캔칭시킨다. 중합체 유탁액은 안정하며 매우 투명하다. 그리고나서 이 순서를 2번 더 반복한다.

제 2 단계 후, A/O는 0.67이고 E/M은 0.38이다. 결과 유탁액은 안정하며 매우 투명하다.

제 3 단계 후, A/O는 1/1이고 E/M은 0.25이다. 결과 유탁액은 안정하며 매우 투명하다. 이의 중합체 고체 함량은 20%이다.

비교 실시예 6A

메틸렌비스아크릴아미드를 첨가하지 않고 비교 실시예 5A의 절차를 반복한다. 결과 중합체 유탁액(중합체 고체 = 20%)은 안정하며 매우 투명하다.

실시예 6

메틸렌 비스아크릴아미드를 첨가하지 않고 실시예 5의 절차를 반복한다. 결과 중합체 유탁액은 안정하고 매우 투명하며 중합체 고체 함량 20%를 갖는다.

비교 실시예 7A

0.112g의 메틸렌비스아크릴아미드를 사용한 것을 제외하고 비교 실시예 5A의 절차를 반복한다. 결과 유탁액은 안정하며 매우 투명하다. 고체 중합체 함량은 역시 20%이다.

실시예 7

0.112g의 메틸렌 비스아크릴아미드틀 사용한 것을 제외하고 실시예 5의 절차를 반복한다. 결과 유탁액(중합체 고체 = 20%)은 안정하고 매우 투명하다.

비교 실시예 8A

86g의 오일, 0.86g의 SS 및 13.14g의 POSH를 함유하는 것을 제외하고 비교 실시예 5A의 절차를 반복한다.

A/O 비율은 1/1이고 E/M 비율은 0.35이다. 결과 유탁액은 안정하고 매우 투명하며 중합체 고체 함량 20%를 갖는다.

실시예 8

86g의 오일, 0.86g의 SS 및 13.14g의 POSH를 함유하는 것을 제외하고 실시예 5의 절차를 반복한다.

제 1 단계에 대한 A/O 비율은 0.33이고 E/M 비율은 1.05이다. 제 2 단계에 대한 A/O 비율은 0.67이고 E/M 비율은 0.58이다. 제 3 단계에 대한 A/O 비율은 1/1이고 E/M 비율은 0.35이다.

결과 유탁액은 안정하며 매우 투명하다. 그 중합체 고체 함량은 20%이다.

비교 실시예 9A

84g의 오일, 0.98g의 SS 및 15.02g의 POSH를 함유한 것을 제외하고 비교 실시예 5A의 절차를 따른다. A/O 비율은 1/1이고 E/M 비율은 0.4이다. 결과 유탁액은 안정하고 매우 투명하며, 중합체 고체 함량 20%를 함유한다.

실시예 9

84g의 오일, 0.98g의 SS 및 15.02g의 POSH를 함유하는 것을 제외하고 실시예 5의 절차를 따른다.

제 1 단계에 대한 A/O 비율은 0.33이고 E/M 비율은 1.2이다. 제 2 단계에 대한 A/O 비율은 0.67이고 E/M 비율은 0.8이다. 제 3 단계에 대한 A/O 비율은 1/1이고 E/M 비율은 0.4이다.

결과 유탁액은 안정하고 매우 투명하며, 중합체 고체 함량은 20%를 갖는다.

비교 실시예 10A

수성상이 16.09g의 아크릴산, 21.16g의 아크릴아미드, 8.53g의 수산화나트륨, 0.053g의 메틸렌비스아크릴아미드, 0.27g의 t-부틸히드로퍼옥사이드, 0.04g의 나트륨 디에틸렌트리아민 펜타아세테이트, 및 20.53g의 물로 구성되는 것을 제외하고 비교 실시예 9A의 절차를 반복한다.

A/O 비율은 1/1이고 E/M 비율은 0.6이다. 결과 유탁액은 안정하며 매우 투명하다. 중합체 고체 함량 13.3%이다.

비교 실시예 10B

비교 실시예 10A의 성분을 사용한다. 그러나, 중합은 하기 절차에 의해 수성상을 두 같은 분량으로 첨가함으로써 실시한다. 수성 단량체 상의 1/2을 오일상에 첨가하여 탁한 단량체 유탁액을 형성하고, 용기를 질소로 스파지시키고 반응 혼합물을 통해 SO_2를 버블링시킨다. 공기를 1분간 버블링시킴으로써 중합을 산소로 캔칭시킨다. 그리고나서 순서를 반복한다.

제 1 단계 후 A/O 비율은 0.5이고 E/M 비율은 1.2이다. 제 2 단계 후 A/O 비율은 1/1이고 E/M 비율은 0.6이다.

결과 유탁액은 안정하고 매우 투명하며, 중합체 고체 함량 13.3%를 갖는다.

비교 실시예 11A

오일상의 90.0g의 오일, 0.61g의 SS 및 9.39g의 POSH로 구성되는 것을 제외하고 비교 실시예 10A의 절차를 반복한다.

A/O 비율은 1/1이고 E/M 비율은 0.38이다. 결과 유탁액은 안정하며 매우 투명하다. 그 중합체 고체 함량 13.3%이다.

실시예 11

오일상이 90.0g의 오일, 0.61g의 SS 및 9.39g의 POSH로 구성되는 것을 제외하고 실시예 10A의 절차를 반복한다.

제 1 단계의 A/O 비율은 0.5이고 E/M 비율은 0.76이다. 제 2 단계의 A/O 비율은 1/1이고 E/M 비율은 0.38이다. 결과 유탁액은 안정하며 매우 투명하다. 이의 중합체 고체 함량은 13.3%이다.

실시예 5-11 및 비교 실시예 5A-11A의 조성물을 중합체 상 액적 크기 및 배수 속도에 대해 시험한다. 조성 데이타와 함께 결과는 하기 표 2에 기재되어 있다.

표 2

실시예	5A*	5	6A*	6	7A*	7	8A*	8	9A*	9	10A*	10B*	11A*	11
분말, g														
락토스	90	90	90	90	90	90	86	86	84	84	84	84	90	90
셀룰로스	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.86	0.86	0.98	0.98	0.98	0.98	0.61	0.61
DSF	9.39	9.39	9.39	9.39	9.39	9.39	13.14	13.14	15.02	15.02	15.02	15.02	9.39	9.39
아미노	31.74	31.74	31.74	31.74	31.74	31.74	31.74	31.74	31.74	31.74	21.16	21.16	21.16	21.16
산	30.79	30.79	30.79	30.79	30.79	30.79	30.79	30.79	30.79	30.79	20.53	20.53	20.53	20.53
나트륨	24.13	24.13	24.13	24.13	24.13	24.13	24.13	24.13	24.13	24.13	16.09	16.09	16.09	16.09
	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	8.53	8.53	8.53	8.53
	0.08	0.08	0.0	0.0	0.08	0.112	0.08	0.112	0.08	0.08	0.053	0.053	0.053	0.053
BHT,	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.27	0.27	0.27	0.27
PTA'	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.04	0.04	0.04	0.04
부형제 방출	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	2	1	2
개시 EVM,	0.25	0.25	0.25	0	0.25	0.25	0.35	0.35	0.4	0.4	0.6	0.6	0.38	0.38
캡	2000	2000	0	0	2800	2800	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
캡 크기, mm	157	135	152	128	141	137	129	122	113	110	109	114	127	119
수, 초														
0.013	56.9	47.7	--	--	61.9	59.6	57.2	57.2	57.0	55.8	--	--	--	--
015	51.8	46.5	--	--	47.9	45.7	49.2	49.2	54.9	46.0	--	--	--	--
0.025	43.5	40.9	--	--	--	--	44.0	42.8	43.3	42.5	--	--	--	--

* = 비교 실시예

a = 냄새가 적은 파라핀 오일

b = 솔비탄 세스퀴올레이트

c = 폴리에틸렌 솔비톨 헥사올레이트

d = 50% 수용액

e = 메틸렌비스아크릴아미드

f = 70% 수성 t-부틸 히드로퍼옥사이드

g = 펜타나트륨 디에틸렌트리아민 펜타아세테이트의 40% 수용액

h = 최종 미소유탁액의 유화제 대 단량체 비율

i = 단량체 상의 가교제량(백만부당 부)

j = % 투여량, 중합체

본 발명의 개선점은 표2의 데이타로부터 알 수 있다. 본 발명, 다-단계 첨가에 따라 생성된 중합체상의 액적 크기는 보다 작으며, 증가된 배수를 제공한다. 실시예 7-7A 및 8-8A로부터 가교제의 양이 중합체상 액적 크기에 거의 효과를 갖지 않음을 주목하라.

상기 언급된 특허 및 공개가 본원에 참고로 포함되어 있다.

본원에서 사용된 바와 같이, 용어 " 유화제 대 단량체 비율" 또는 " (E/M)" 은 중합체 미소유탁액의 제조중 첨가된 단량체의 총량, 즉 수성상 첨가의 각각의 별개의 단계에서 첨가되는 양 + 임의의 상기 단계 이전에 첨가되었던 단량체의 양을 말하는 것을 의미한다.

본 발명의 많은 변화는 당업자에게 상기의 상세한 설명에 비추어 그 자체를 제시할 것이다. 아크릴아미드 외에 양이온성 단량체 및 비-이온성 단량체를 사용할 수 있듯이, 아크릴산 외에 음이온성 단량체를 사용할 수 있다. 중합은 또한 UV-방사에 의해 실시할 수 있다. 단량체 용액에 연쇄-전이제를 임의로 첨가할 수 있다. 상기 모든 분명한 변화들은 첨부된 특허 청구 범위의 전체 의도하는 범주내에 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

증가된 많은 고체량의 또는 보다 작은 수성상 액적 크기를 갖는 유-중-수 중합체 미소유탁액을 제조하기 위한, 하기로 구성되는 방법:

(a) (i) 적어도 하나의 탄화 수소; 및

(ii) 수성상의 첨가시 미소유탁액을 형성하기에 효과적인 양의 계면활성제 또는 계면활성제의 혼합물로 구성되는 오일상을 제조하고;

(b) (i) 많은 고체량이 목적이면 수성상 및 오일상의 전체 중량의 적어도 27 중량% 양의 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 단량체로 구성되는 수성상을 제조하고;

(c) 상기 오일상(a)에 상기 수성상(b) 일부를 첨가하여 미소유탁액을 형성하고 중합하며;

(d) 단계(c)의 생성물에 상기 수성상(b)의 다른 일부를 첨가하여 미소유탁액을 형성하고 중합시키며;

이때 최종 분량 첨가 후 유화제 대 단량체 비율은 많은 고체량이 목적이면 0.30 미만이고, 중합체 미소유탁액은 수성상

의 작은 액적이 목적이면 25% 미만의 중합체고체 및 0.4 미만의 유화제 대 단량체 비율을 갖고, 상기 보다 많은 고체량 방법에 의해 생성된 미소유탁액은 동일한 총량의 수성상의 단일 첨가로 구성되는 방법으로부터 형성된 미소유탁액보다 개선된 성능을 갖고, 상기 보다 작은 액적 방법에 의해 생성된 수성 중합체 상 액적은 동일한 총량의 수성상의 단일 첨가로 구성되는 방법에 의해 얻어진 것보다 작다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화 단량체는 음이온성 단량체로 구성되는 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화 단량체는 양이온성 단량체로 구성되는 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화 단량체는 비-이온성 단량체로 구성되는 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 단량체는 아크릴산과 아크릴아미드의 혼합물로 구성되는 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 수성상(b)에 가교 단량체를 첨가하는 것을 포함하는 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 단계(c)의 수성상의 일부와 단계 (d)의 수성상의 다른 일부가 실질적으로 동일한 양인 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 단계(c) 및 (d)는 상기 오일상(a)에 수성상(b) 일부를 둘 이상으로 증분 첨가를 하고 각각의 증분 첨가 후 중합시키는 것으로 구성되는 방법.

청구항 9.

제8항에 있어서, 2 내지 10회의 증분 첨가/중합 단계가 있는 방법.

청구항 10.

제8항에 있어서, 상기 증분 첨가/중합 단계가 적상 증분으로 수행되는 방법.