

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.³
C08J 3/16

(45) 공고일자 1983년 10월 26일
(11) 공고번호 특 1983-0002409

(21) 출원번호	특 1980-0000598	(65) 공개번호	특 1983-0001669
(22) 출원일자	1980년 02월 15일	(43) 공개일자	1983년 05월 18일
(30) 우선권주장	12272 1979년 02월 15일 미국(US)		
(71) 출원인	롭 앤 하스 컴퍼니 조지 더블유 · 에프 · 심몬즈 미합중국, 펜실바니아, 필라델피아, 인디펜던스 멀 웨스트		
(72) 발명자	제임스 와트슨 니일리 미합중국, 펜실바니아 19025, 드레셔, 마틴레인 504 베르니 페트리샤 정 미합중국, 펜실바니아 19025, 드레셔, 마틴레인 504		
(74) 대리인	이윤모		

심사관 : 김학수 (책자공보 제 878호)

(54) 부분열분해된 중합체 유탁 응결물의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

부분열분해된 중합체 유탁 응결물의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 탄소화된 중합체 흡수제로 사용되는 유탁 응결물의 제조방법에 관한 것이다.

탄소 고정부분을 함유하는 현탁-중합화 중합체 비드(bead)에서 유도된 부분열분해된 거대기공성 중합체 흡수입자는 본원에 참고로 되어 있는 니일리의 미국특허 제 4, 040, 990호에 기술되어 있다. 그러한 물질을 본 명세서에서 '탄소성 거대기공 중합체 흡수제'로 기술되어 있으며 매우 유용한 흡수성, 특히 기체로 부터 황화합물, 단량체나 기타산업 오염물질과 같은 불순물을 제거하며 페놀물질 함유폐수나 바르비투르산염을 함유하는 혈액과 같이 오염물을 함유하는 액체를 정화하는 분야에 특히 유용하다. 이러한 입자는 현탁액 중합반응에 의하여 유도되므로 그 물리적 형태는 공지된 이온교환 비드와 같은 직경 즉 약 0. 05에서 1 밀리미터의 비드이다.

선공정의 입자크기 범위의 흡수제가 기체나 액체의 다량 처리를 위하여 경제적으로 유용한 유속으로 사용되었을때, 흡수제의 충전 베드(packed bed)에 커다란 압력강하를 일으킨다. 어떠한 경우에 있어서, 이러한 커다란 압력강하에 대한 액체의 펌핑(pumping)은 과립상활성화탄소에 대한 탄소성 거대기공 중합체 흡수제의 장점을 부분상쇄한다.

본 발명인들은 상기 니일리의 탄소성 거대기공 중합체 입자와 같이 바람직한 흡수성을 나타내지만 상당히 상이한 입자크기를 가지며 따라서 물리적 특성도 다른 부분 열분해된 중합체 입자종류를 개발하였다. 본 발명에 의한 부분열분해된 중합체입자는 유탁 중합체 입자나 미세구형으로부터 제조되는데, 최대 약 2 μ m 바람직하게는 0. 05-1 μ m 입자크기를 갖는다. 미세구형이 열분해되고, 유탁액이 응집되고 응결물이 열분해되거나 응결물이 열분해된 후 바로 유탁액으로 재현탁된다. 열분해는 탄소고정 부분이 있는 곳에서 일어나는데 이는 입자가 중합화된 단량체에 존재하거나, 열분해 되기전에 화학반응에 의해 입자에 도입되거나 또는 열분해하기 위한 가열도중 입자와 접촉될 수 있다.

높은 유속적응성 우수한 수력성을 갖는, 부분 열분해된 중합체의 커다란 비-구형 다공성 입자는 중합체 입자의 유탁액을 응고하고 탄소 고정부분을 응고물에 도입하고 탄소고정부분을 함유하는 응고물을 부분 열분해하여 제조된다.

열분해되는 중합체 입자는 바람직하게는 유탁액중 합반응에 의하여 제조되는데 이때 단량체는 수용성 매체에서 계면활성제에 의하여 유화되고 중합반응은 수용성 개시제로 개시된다. 유탁액 중합반응은 1978. 9. 19출원된 미국출원번호 제943, 889호에 상세히 기술되어 있는데 본 발명에참고로 삽입하였다. 본 발명의 흡수제를 제조하는 유탁액 중합반응에 적합한 단량체는 전형적으로 모노에틸렌성 불포화 단량체와 폴리에틸렌성 불포화 교차결합 단량체의 혼합물이나 본 발명의 흡수제를 제조하는데 유용한 물질은 교차 결합된 공중합체 코어(core)와 비교차 결합된 계면을 가진 유탁액 중합체 입자나 비교차 결합된 유탁액 중합체입 자로부터 제조될 수 있다. 적어도 상기물질을 제조하는데 사용된 단량체 유탁액의 일부분은

모노에틸렌성 불포화단량체를 포함하나 폴리에틸렌성불포화 단량체는 포함하지 않는다. 열분해된 중합체 유탁액을 제조하는데 사용된 모노에틸렌과 폴리에틸렌성 불포화 단량체는 상기 니일리 특허에서 설명되어 있다.

탄소고정부분은 상기 미국출원번호 943, 889호에 기술된 것처럼 중합체 유탁액을 응고하고 공지된 기능화반응에 의하여 응고물을 기능화 하여 중합체에 도입할 수 있으며 이는 단량체나 단량체 혼합물(예, 비닐리덴 염화물)의 하나나 그 이상의 성분에 존재하거나 보다 바람직한 구현에서 중합체 유탁액은 응결되고 계속하여 열분해 온도 이하로 가열하는 도중에, 중합체 유탁액을 응결물 및 황산과 같은 기능화 시약과 접촉하므로써 탄소고정부분을 도입한다. 또 다른 예에 있어서, 스티렌과 상업적의 비닐벤젠의 유탁액 공중합체는 공중합체의 각 등몰량당 1-2몰의 황산이 응고물 가공에 혼입될 수 있는 농도의 황산 용액에 의하여 응결된다. 열분해 오븐에서 가열주기동안, 공중합체의 설폰화반응은 열분해 온도범위 이하온도에서 일어난다. 공중합체 등몰량당 2몰 이상의 황산이 열분해 생성물의 특성을 조절하기 위하여 사용되기도 한다. 기타 탄소 고정부분은 황산염, 카복실, 아민, 할로겐, 산화, 설포네이트염, 카복실레이트염과 4차 아민염등이다. 열분해될 중합체에서 탄소 고정 부분에 대한 필요성과 탄소 고정부분 도입반응 및 부가시약은 상기 니일리의 미국특허 제4, 040, 990호에 기술되어 있다. 열분해될 응고물은 상기 니일리 방법에 서술된 것과 같이 어떠한 유리액체로 배수되어 열분해 되는 것이 양호하다. 유용한 흡수성을 갖는 생성물은 약 300-2800℃ 온도에서 열분해하여 생성된다. 열분해된 물질의 화학적 조성과 기공구조는 상기범위의 온도선택에 따라 변화되며 이러한 변형은 상이한 흡수성을 나타낸다. 보다 우수한 열분해 온도범위는 300-1200℃이며 가장 우수한 범위는 500-800℃이다. 물에 젖은 응고물이 응결될때, 우수한 방법은 불활성기체 블랭킷(blanket)을 사용하여 응고물의 물이 제거될때까지 응고물을 약 100℃와 최저열분해 온도사이로, 그리고 가장 바람직하게는 200℃의 온도로 유지시킨뒤 응고물을 열분해 온도로 가열하는 것이다. 열분해 시간은 일정하지 않으며, 아주높은 최대열분해 온도는 그 온도에서 소비시간보다 생성물 특성에 영향을 미친다. 열분해 시간도 니일리의 미국특허 제 4, 040, 990호에서 논의 되었다. 열분해 뒤에 부분열분해된 물질은 산화되는 것을 방지하기 위하여불활성 기체 블랭킷으로 냉각되는 것이 양호하다.

일반적으로 본 발명의 열분해된 물질은 1. 5 : 1-20 : 1의 탄소대 수소비를 가지며 최소한 85중량의 탄소를 포함하며 나머지는 중합체나 탄소고정부분으로부터유도된 수소, 알칼리금속, 알칼리토금속, 질소, 산소, 황염소등이다.

응고물의 입자크기 가과립 상활성화 탄소입자의 크기를 포함하여 광범위하게 조절되므로 낮은 압력강하는 니일리의 특허에서기술된바의 공지된 크기의 탄소성 중합체 흡수제비드의 베드보다도 높은 기공성 부분열분해된 응고물 입자 베드를 통해 높은 유속에서 이루어진다.

입자크기를 조절하는 응고방법은 제한되는 것은 아니나 강하, 압출이나 기타 응고제 액체로 유탁액을 도입하고 후자가 다양한 비율로 혼합되는 동안 유탁액에 응고제를 도입하고 유탁액을 동결 및 해빙하고 격렬히 교반하여 건조시킨다.

응고물을 열분해하는 대안으로 기능화 반응후에 재현탁하거나 응고 및 기능화제로 응고되는 단계후에 생성된 유탁액은 건조되고 부분 열분해되어 2 μ m이하 직경의 구형비드로 구성된 분말 탄소성 중합체 흡수제를 형성하거나, 이 비드의 집괴는 방출한다. 각 비드는 미국특허 출원 943, 883호에 서술된 유탁이온 교환수지와 거의 같은 크기 즉 0. 1-2 μ m 바람직하게는 0. 05-1 μ m를 갖는다. 또한, 열분해된 응고물은 상기 출원 943, 883호에 기술된 방법으로 재현탁되어 직경 2 μ m이하의 구형비드를 형성하거나 상기한바 이들 비드의 집괴를 방출한다.

특히 이온교환 기능기를 갖는 미세구형으로서 유용한 또다른 방법으로, 구형은 양이온 기능기를 갖는 미세구형을 음이온 기능기를 갖는 것과 혼합하므로 응집될 수 있고 생성된 응집물은 부분적으로 열분해될 수 있다. 유사하게, 한이온 교환기능성을 갖는 세미구형은 반대의 기능기를 갖는 이온 교환수지의 큰 입자(종래의비드 또는 응집-중합화 입자)로 되는데 스물등에 의한 미합중국 특허 제 4, 101, 460호에 서술되어 있는것과 같이 양이온수지상의 음이온 미세구형이나 음이온수지상의 양이온 미세구형 커다란 입자나 미세구형은 모두 같은 시간에 부분 열분해된다. 모든 백분율은 별도기술이 없는한 중량에 의한 것이며 모든 시약은 우수한 시판용 시약이다.

[실시예 1]

본 실시예는 스티렌-디비닐벤젠유탁 공중합체의 제조방법이다. 41. 3g의 시판 디비닐벤젠(55. 2% 디비닐벤, 잔나머지는 주로 에틸비닐벤젠)과 148. 7g의 스티렌 혼합물을 트리톤 X-200(롬 앤하스 컴페니필라델피아, 28% 고체분산 나트륨 알킬아릴 폴리에테르 설포네이트의 상표명) 25. 4g의 분산액이 있는 380g의 탈산소수에서 가하고 질소기체로 감싸고 격렬하게 교반하여 단량체 유탁액을 형성하였다. 다른 용기에서, 1g의 과황산 칼륨을 50g의 탈산소수에 용해하고 질소로 감싼후 : 여기에 100g의 단량체 유탁액을 가하였다. 혼합물을 교반하여 1-인치 소용돌이를 형성하고 질소 블랭킷 하에서 70℃로 가열하였다. 혼합물의 불투명도가 감소되는 것으로 혼합물의 중합반응 개시를 관찰하였다. 이때 걸친 속도로 나머지 단량체 유탁액을 가하였다. 나머지 유탁액의 반을 가한후에 혼합물을 가열하고 75℃에서 보존하였다. 제 2단량체 유탁액을 10g의 시판 디비닐벤젠, 1. 3g의 트리톤 X-200과 20g의 탈산소수로 제조하였다. 이 제 2 유탁액을 제 1 유탁액의 부가가 완료된지 30분후에 적가를 시작하였다. 제 2 탁액의 첨가가 완료되면 혼합물을 가열 85℃에서 3시간 보존하고 실온으로 냉각하며 치즈천으로 여과하였다. 생성된 유탁액의 고체성분은 이론치가 30. 7중량%인데비하여 28. 8중량%이다.

[실시예 2]

본 실시예는 실시예 1의 공중합체 유탁액의 유사응고반응을 제조하는 것이며 황산탄소 고정부분을 응고물로 흡수한다. 974ml(1791. 4)의 97% 황산과 2071g의 열음으로부터 산용액을 제조하였다. 여기에 실시예 1 공중합체 유탁액 193g을 가하였다. 첨가가 완결되면 혼합물을 0. 5시간 동안 교반하여 산의 완전평형을 이루며 응고물을 배수하였다. 응고물중 황산대 공중합체의 계산된 중량비는 1. 35g H₂SO₄/g 공중

합체이다.

[실시예 3]

본 실시예에는 실시예 2의 황산흡수 응고물을 열분해하여 본 발명의 탄소성 입자를 제조하는 방법이다. 실시예 2의 배수된 응고물을 2.51cm직경의 석영튜브에 옮기고 석영모로 한쪽끝을 막았다.

튜브를 수평튜브 노(furnace)에 넣고 분당 2리터의 유속으로 질소를 일소하였다. 노를 30분간 100℃로 가열하고 1.0시간 동안 100℃에 유지한 후 30분간 200℃로 가열하고 2.5시간동안 200℃에서 유지한후 30분간 500℃로 가열하고, 1.0시간동안 500℃에서 유지하였다. 100℃에서 200℃로 변경되는 도중 백색에서 분홍색으로의 색변화가 관찰되었다. 열분해된 생성물은 과립상 황산화탄소와 유사한 탁흑색의 과립상고체이다. 생성물의 특성을 하기표에 기술하였고 미국특허 4,040,990호의 열분해된 탄소성 흡수제비드를 비교로서 서술하였다.

[표 1]

특	성	실	시	예 3	미합중국특허 제 4,040,990호의 비교 생성물	특	성	실	시	예 3	미합중국특허 제 4,040,990호의 비교 생성물
표면적	m ² /g	440			430	16호		76.1			0
물경밀도	g/cc	1.40			1.32	20호		87.7			3.9
기공성	cc/cc	0.49			0.33	30호					51.4
수목조형형 용량에서 크로로포름		3.4대	85		7.8대	40호					75.1
ppm	mg/g					60호					100.0
입자크기분포						원소분석					
미국표준제	누적 % 보존					% C		90.7			91.7
4호	0				0	% H		3.7			3.5
6호	0.5				0	% O		2.95			1.4
10호	12.6				0	% S		3.05			2.5
12호	38.0				0						

다음 방법으로 크로로포름 흡수실험을 행하였다. 흡수제 0.1g을 250ml 넓은 주둥이 항아리에 넣고 200ml의 50ppm 크로로포름이 있는 물 혼합물을 피펫으로 항아리에 옮겼다. 항아리에 뚜껑을하고 24시간 동안 교반한 다음 물에 잔류된 크로로포름 함량을 기체 크로마토그래피로 분석결정하였다.

[실시예 4]

본 실시예에는 교차 결합된 코어와 비교자 결합된 표면을 가진유탁 공중합체를 제조하는 방법을 보여준다. 단량체 유탁액을 질소대기하에 320g의 탈산소화탈이온수, 20.2g의 28%트리톤 X-200, 116.5g의 스티렌과 43.5g의 55.2% 디베닐벤젠(나머지는 필히 에틸비닐벤젠)과 혼합하고 격렬히 교반하여 제조하였다. 100ml의 이 유탁액을 질소하에 50ml의 탈산소화 탈이온수에 용해된 1.00g의 과황산칼륨과 혼합하고 혼합물을 가열하고 70℃에서 30분간 지속하였다. 그후 나머지 유탁액을 2.5시간에 걸쳐 70℃에서 적가하여 교차결합된 코어 유탁액을 형성하였다. 제 2 단량체 유탁액을 80g의 탈산소화 탈이온수, 58g의 28% 트리톤 X-200과 40g의 스티렌을 혼합하여 제조하고 제 2 유탁액을 70℃에서 1시간에 걸쳐 교차 결합된 코어유탁액에 가하였다. 적가후에 유탁액을 가열하고 85℃때 30분간 지속한후 교반하며 실온으로 냉각하고 치즈천으로 걸었다. 생성된 유탁액은 계. 된 고체성분은 30.7%인데 비하여 실질적으로 29.5%의 고체성분을 가지며 유탁액 입자는 약 0.1마이크로미터의 직경을 갖는다. 교차결합된 코어는 80%의 각 입자와 20%의 미 교차 결합된 표면으로 되어 있다.

[실시예 5]

본 실시예에는 실시예 4의 유탁 공중합체를 선평화 반응하고 열분해하는 방법에 관한 것이다. 실시예 4의 공중합체 유탁액은 500ml의 유탁액을 200ml의 농축황산에 적가하고 혼합하고 혼합물을 실온에서 10일간 지속하므로 응고된다. 응고물을 깨끗한 농축황산으로 여과혼합하고 125℃로 가열하고 2.5시간 동안 이 온도에서 지속하였다. 혼합물을 실온으로 냉각하고 물에붓는다. 상징액을 따라내고 나머지 고체를 물과 혼합하고 배수하였다. 배수된 고체를 실시예 3의 방법에 따라 100℃에서 1.5시간 동안 500℃에서 1.0시간 동안 열분해하였다. 생성된 생성물은 실시예 3 생성물과 유사한 흡수성의 흑색이고 흐름성을 갖는 과립상이다.

[실시예 6]

본 실시예에는 32.7%디 비닐벤젠으로 교차 결합된 60%스티렌코어와 40% 미교차 결합된 스티렌 표면을 가진 0.5μm의 입자 크기를 갖는 유탁액을 제조하는 것에 관한 것이다. 반응기를 250g의 탈산소화, 탈이온수, 35g의 23% 시포네이트 DS-4(알코락 인코오포레이티드, 볼티모어, 도데실벤젠 선평산 나트륨염의 상표)와 50g의 비이온수에 용해된 0.8g의 과황산 칼륨으로 채웠다. 혼합물을 가열하고 85℃에서 유지하고 54g의 탈산소비이온수, 2.7g의 시포네이트 DS-4, 72.5g의 55% 디비닐벤젠(나머지는 주로 에틸비닐벤젠)과 50ml의 스티렌 유탁액을 5.5시간 동안 가하였다. 50ml의 탈산소수에서 0.2g 과황산 칼륨 용액을 가하고 36g의 탈산소수, 1.1g의 시포네이트 DS-4, 77.5g의 스티렌의 제2 단량체 유탁액을 3.0시간에 걸쳐가하였다.

제2 단량체 유탁액을 가한 후에 반응혼합물을 75ml 탈산소수에 용해된 0.4g의 과황산 칼륨을 추가하고 85℃에서 13시간 동안 지속한 후 실온으로 냉각하고 치즈천으로 여과하였다. 고체함량은 계산치 30.7%

에 대하여 26. 3%이다.

[실시에 7]

실시에 6의 유탁 중합체 생성물을 실시에 5에 따라 설폰화하고 열분해하여 흑색과립을 생성하였다.

[실시에 8]

본 실시예에는 큰입자 크기의 유탁액(입자직경은 약 0. 4 μ m)을 제조하는 방법에 관한 것이다. 0. 1 μ m 입자 크기, 7%디비닐 벤젠 교차 결합제와 40~45%의 고체성분의 유탁중합체를 실시에 1의 방법에 따라 제조하고 25. 0g의 중합체를 347g 탈산소화 비이온화수로 혼합하고 가열하여 90℃로 지속하였다. 이혼합물에 50ml 탈산소비 이온화수에 용해된 1. 2g의 과황산 암모늄을 가하고 30초 후에 180g의 탈산소비이온화수, 12. 9g의 트리톤 X-200 0. 72g의 과황산 암모늄, 314g의 스티렌과 45. 8g의 55%디페닐벤젠(나머지는 에틸비닐벤젠)의 유탁액을 적가하였다. 이 유탁액을 2시간 동안에 걸쳐 유탁중합체 혼합물에 가하고 20g 탈산소비이온화수, 1. 4g의 트리톤 X-200, 0. 08g 과황산 암모늄, 37. 6g의 스티렌과 0. 4g의 55% 디비닐벤젠의 제2 유탁액을 10분동안 적가하였다. 유탁액을 추가 30분동안 90℃에서 지속하고 30분간 실온으로 냉각하고 치즈천으로 여과하였다. 유탁액생성물은 39. 1% 고체를 포함한다.

[실시에 9]

본 실시예에는 실시에 8 유탁액의 설폰화 반응 및 열 분해에 관한 것이다. 92ml의 비이온화수에 108ml의 농황산을 가하였다. 생성된 용액은 130℃이다. 이 고온황산용액에 실시에 8 유탁액 51ml를 가하고 혼합물을 5분간 교반하였다. 생성된 응고물을 실시에 3에 따라 여과 배수 열분해하였다.

[실시에 10]

본 실시예에는 실시에 7에 열분해된 유탁액 응고물을 염소화 반응하는 것을 보여준다. 염소화 반응은 흡수제의 비교활성에 관한 정보를 제공하며 염소와 처리도중 흡수제 베드내에서 도달된 최대온도(T_{max})는 물에서 프로로포름을 제거하는 흡수제의 효능에 밀접하게 관계된다. 실시에 7의 열분해된 물질시료 1g을 1cm-직경 유리관에 옮기고 유리섬유에서 위치시켰다. 튜브를 수직위치에서 크램프하고 온도탐침을 열분해된 물질에 삽입하고 염소기체를 시료의 상단으로 통과시켰다. 온도탐침에 의해 나타난 최대온도(T_{max})는 233℃이다. 염소기체를 중단시킨 후에 시료를 오븐에 옮기고 110℃에서 하룻밤 지속하여 흡수된 미반응 염소를 방출시켰다. 시료를 실온으로 냉각하고 평량하였다.

중량변화는 반응된 전체염소의 양을 나타낸다.

$$\% \Delta wt = \frac{\text{최종 } wt - \text{초기 } wt}{\text{초기 } wt} \times 100$$

실시에 5와 9의 방법에 따라 제조된 시료를 염소화 하고 그 결과를 표 II에 나타내었다.

[실시에 11]

실시에 9에 따라 제조된 열분해 응고물의 시료를 워킹블렌더(Waring Blendor TM) TM에서 전단하여 재현탁하여 가수분해된 입자의 유탁액을 형성하였다.

[표 II]

시	료	T_{max}	Δwt
실시에 7 물질		233	45.1%
실시에 8 물질		87	28.5%
실시에 9 물질		201	41.6%

(57) 청구의 범위

청구항 1

직경이 약 2 μ m이하이고 하나나 그 이상의 에틸렌성 불포화 단량체로 부터 유도된 중합체 미세구형의 유탁액을 응집시켜 응고물을 만들고, 탄소 고정부분 존재내의 불활성 기체 대기내에서, 응고물로부터 충분한 휘발성분을 배출시키기에 충분한 시간동안 300℃와 1200℃사이의 온도로 응고물을 열처리시켜 최소한 85중량%의 탄소를 함유하고 탄소대수소원자비가 1. 5 : 1에서 20 : 1사이인 입자를 수득한뒤, 불활성 기체 대기하에서, 대기중에서 입자가 산화될 수 있는 온도이하로 입자를 냉각하는 것으로 구성된 흡수제로 사용되기에 적합한 성질을 가진 합성 중합체의 부분 열분해된 중합체 유탁 응결물의 제조방법.