



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년04월11일
(11) 등록번호 10-2385314
(24) 등록일자 2022년04월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 220/56 (2006.01) C08F 220/06 (2006.01)
C08F 220/26 (2006.01) C08F 220/28 (2006.01)
C08F 220/38 (2006.01) C08F 220/60 (2006.01)
C08F 222/40 (2006.01) C08G 65/02 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01) D21H 21/20 (2006.01)
D21H 21/24 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 220/56 (2013.01)
C08F 220/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7035444
- (22) 출원일자(국제) 2017년06월12일
심사청구일자 2020년06월05일
- (85) 번역문제출일자 2018년12월06일
- (65) 공개번호 10-2019-0018137
- (43) 공개일자 2019년02월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2017/036996
- (87) 국제공개번호 WO 2017/214616
국제공개일자 2017년12월14일
- (30) 우선권주장
62/348,400 2016년06월10일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
EP02933271 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
에코랩 유에스에이 인코퍼레이티드
미국 미네소타 세인트 폴 에코랩 플레이스 1 (우:
55102)
- (72) 발명자
후양, 허칭
미국 60564 일리노이즈 네이퍼빌 레드 클로버 드
라이브 1158
조단, 데이비드
미국 60202 일리노이즈 에반스톤 포레스트 애비뉴
825 유닛 3더블유
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 16 항

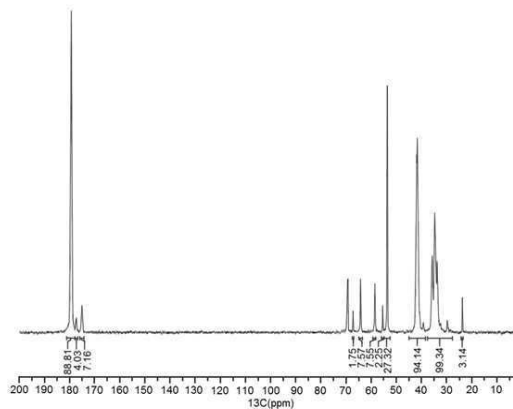
심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 제지용 건조 증강제로 사용하기 위한 저분자량 건조 분말 중합체

(57) 요약

본 발명은 회합형 중합체, 분말, 및 하나 이상의 회합형 중합체(들) 및 하나 이상의 선택적 계면활성제(들)를 망상화하여 습윤 겔을 형성하고, 습윤 겔로부터 분말을 형성하는 분말 제조 방법을 제공하고, 회합형 중합체(들)의 중량 평균 분자량은 약 10 kDa 내지 약 2,000 kDa이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 220/26 (2013.01)
C08F 220/285 (2020.02)
C08F 220/38 (2013.01)
C08F 220/60 (2013.01)
C08F 222/40 (2013.01)
C08G 65/02 (2013.01)
C08J 3/12 (2021.05)
D21H 21/20 (2013.01)
D21H 21/24 (2013.01)

(72) 발명자

로우, 로버트 엠.

미국 60657 일리노이즈 시카고 웨스트 서프 스트리트 550 아파트먼트 312

크램, 제프리

미국 60510 일리노이즈 바타비아 에드워즈 드라이브 1017

첵, 웨이귀

미국 60564 일리노이즈 네이퍼빌 듀스 레인 2520

웨이, 밍리

미국 60540 일리노이즈 네이퍼빌 창 코트 2016

명세서

청구범위

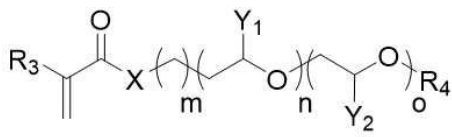
청구항 1

분말로서,

하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들), 및 양이온성 단량체 유닛, 음이온성 단량체 유닛, 비이온성 단량체 유닛, 쌍성이온성 단량체 유닛, 또는 이들의 조합 중 적어도 하나로부터 선택되는 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들)을 포함하는 하나 이상의 회합형 중합체(들), 및 선택적으로 하나 이상의 계면활성제(들)을 포함하고,

상기 회합형 중합체(들)의 중량 평균 분자량은 약 10 kDa 내지 약 2,000 kDa이고,

상기 하나 이상의 회합형 단량체 유닛 중 적어도 하나가 식 II의 단량체로부터 유도되고:



II

상기 식에서, R₃은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬이고, X는 O 또는 NH이고, n은 1 내지 100의 정수이고, o는 0 내지 100의 정수이고, m은 5 이상이고, 각각의 Y₁ 및 Y₂는 독립적으로 H 또는 C₁-C₄ 알킬이고, R₄는 H 또는 소수기인, 분말.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

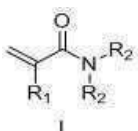
제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 회합형 중합체(들)은 양이온성 회합형 단량체 유닛을 포함하는, 분말.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 회합형 중합체(들)은 음이온성 회합형 단량체 유닛을 포함하는, 분말.

청구항 8

제1항, 제6항 및 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 부가 단량체 유닛은 식 I의 단량체로부터 선택되는 단량체로부터 유도되고:



I

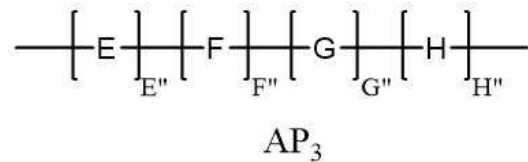
식 중 R₁은 H 또는 C₁-C₄ 알킬이고, 각각의 R₂는 독립적으로 H 또는 유기기; 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트 (“DMAEA”), 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 (“DMAEM”), 3-(디메틸아미노)프로필 메타크릴아미드 (“DMAPMA”), 3-(디메틸아미노)프로필 아크릴아미드 (“DMAPA”), 3-메타크릴아미도프로필-트리메틸-염화암모늄 (“MAPTAC”), 3-아크릴아미도프로필-트리메틸-염화암모늄 (“APTAC”), *N*-비닐 피롤리돈 (“NVP”), *N*-비닐 아세트아미드, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 아크릴레이트, 디알릴디메틸염화암모늄 (“DADMAC”), 디알릴아민, 비닐포름아미드, 2-(아크릴로일옥시)-*N,N,N*-트리메틸에탄염화아미늄 (“DMAEA.MCQ”), 2-(메타크릴로일옥시)-*N,N,N*-트리메틸에탄염화아미늄 (“DMAEM.MCQ”), *N,N*-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 염화벤질 (“DMAEA.BCQ”), *N,N*-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 염화벤질 (“DMAEM.BCQ”), 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산 (“AMPS”), 2-아크릴아미도-2-메틸부탄 술폰산 (“AMBS”), [2-메틸-2-[(1-옥소-2-프로페닐)아미노]프로필]-포스폰산, 메타크릴산, 아크릴산; 이들의 염; 및 이들의 조합인, 분말.

청구항 9

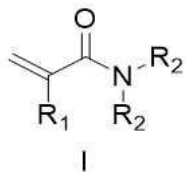
제1항, 제6항 및 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분말은 하나 이상의 계면활성제(들)을 포함하는, 분말.

청구항 10

식 AP₃의 회합형 중합체로서:



상기 식에서, E는 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들)이고, F는 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들)이고, G는 식 I의 단량체로부터 유도되는 하나 이상의 단량체 유닛(들)이고:



여기서, R₁은 H 또는 C₁-C₄ 알킬이고, 각각의 R₂는 독립적으로 수소 또는 유기기이고,

H는 하나 이상의 피페리딘-2,6-디온 유닛(들)이고,

하나 이상의 피페리딘-2,6-디온(들)은 부가 단량체 유닛 (“F”)의 카르보닐 상에서의 식 I의 단량체로부터 유도되는 단량체 유닛 (“G”)의 아크릴아미드 질소의 환화에 의해 형성되고,

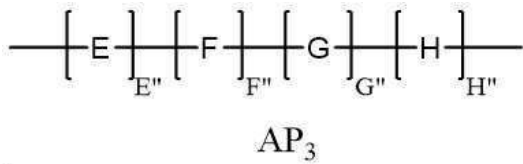
상기 회합형 중합체의 중량 평균 분자량은 약 10 kDa 내지 약 2,000 kDa이고,

E”은 약 0.005 내지 약 10의 몰 백분율 값이고, F”은 약 0.005 내지 약 90의 몰 백분율 값이고, G”은 약 10 내지 약 99.99의 몰 백분율 값이고, H”은 미량 내지 약 10의 몰 백분율 값인, 회합형 중합체.

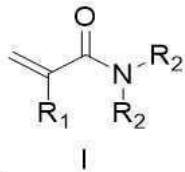
청구항 11

분말 제조 방법으로서, 습윤 겔로부터 분말을 형성하는 단계를 포함하고, 습윤 겔은 하나 이상의 회합형 중합체(들), 및 선택적으로 하나 이상의 계면활성제(들)를 포함하고, 하나 이상의 회합형 중합체(들)의 중량 평균 분자량은 약 10 kDa 내지 약 2,000 kDa이고,

상기 하나 이상의 회합형 중합체(들) 중 적어도 하나는 식 AP3을 포함하고:



상기 식에서, E는 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들)이고, F는 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들)이고, G는 식 I의 단량체로부터 유도되는 하나 이상의 단량체 유닛(들)이고:



여기서, R₁은 H 또는 C₁-C₄ 알킬이고, 각각의 R₂는 독립적으로 수소 또는 유기기이고,

H는 하나 이상의 피페리딘-2,6-디온 유닛(들)이고,

하나 이상의 피페리딘-2,6-디온(들)은 부가 단량체 유닛 ("F")의 카르보닐 상에서의 식 I의 단량체로부터 유도되는 단량체 유닛 ("G")의 아크릴아미드 질소의 환화에 의해 형성되고,

E" 은 약 0.005 내지 약 10의 몰 백분율 값이고, F" 은 약 0.005 내지 약 90의 몰 백분율 값이고, G" 은 약 10 내지 약 99.99의 몰 백분율 값이고, H" 은 미량 내지 약 10의 몰 백분율 값인, 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 습윤 겔은 분말로 기계 가공되는, 방법.

청구항 13

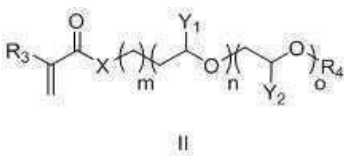
제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 하나 이상의 회합형 중합체(들)은 아크릴레이트 단량체, 아크릴아미드 단량체, 또는 이들의 조합으로부터 유도되는 하나 이상의 회합형 단량체(들) 유닛을 포함하는, 방법.

청구항 14

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 하나 이상의 회합형 중합체(들)은 비이온성 회합형 단량체 유닛을 포함하는, 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 비이온성 회합형 단량체 유닛은 식 II의 단량체로부터 유도되고:



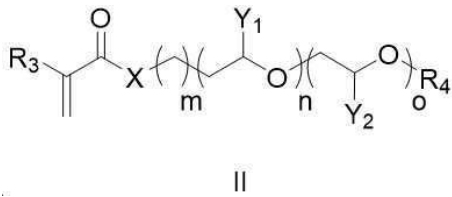
식 중 R₃은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬이고, X는 O 또는 NH이고, m, n, 및 o는 독립적으로 0 내지 100인 정수이고, (n + o) ≤ 3일 때, m은 적어도 7이고, 각각의 Y₁ 및 Y₂는 독립적으로 H 또는 C₁-C₄ 알킬이고, R₄는 H 또는 소수기인, 방법.

청구항 16

제10항에 있어서, E" 은 약 0.005 몰% 내지 약 1 몰%이고, F" 은 약 4 몰% 내지 약 10 몰%이고, G" 은 약 84 몰% 내지 약 90 몰%이고, H" 은 약 0.001 몰% 내지 약 10 몰%인, 회합형 중합체.

청구항 17

제10항 또는 제16항에 있어서, E는 식 II의 단량체로부터 유도되는 비이온성 회합형 단량체 유닛이고:



상기 식에서, R₃은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬이고, X는 O 또는 NH이고, m, n, 및 o는 독립적으로 0 내지 100인 정수이고, (n + o) ≤ 3일 때, m은 적어도 7이고, 각각의 Y₁ 및 Y₂는 독립적으로 H 또는 C₁-C₄ 알킬이고, R₄는 H 또는 소수기인, 회합형 중합체.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 비이온성 단량체 유닛이 라우릴 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트, 세틸 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트, 스테아릴 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트, 베헤닐 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트, 또는 이들의 조합인, 회합형 중합체.

청구항 19

제10항 또는 제16항에 있어서, E는 양이온성 회합형 단량체 유닛 또는 음이온성 회합형 단량체 유닛인, 회합형 중합체.

청구항 20

제10항 또는 제16항에 있어서, F는 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트(“DMAEA”), 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트(“DMAEM”), 3-(디메틸아미노)프로필 메타크릴아미드(“DMAPMA”), 3-(디메틸아미노)프로필 아크릴아미드(“DMAPA”), 3-메타크릴아미도프로필-트리메틸-염화암모늄(“MAPTAC”), 3-아크릴아미도프로필-트리메틸-염화암모늄(“APTAC”), N-비닐 피롤리돈(“NVP”), N-비닐 아세트아미드, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 아크릴레이트, 디알릴디메틸염화암모늄(“DADMAC”), 디알릴아민, 비닐폼아미드, 2-(아크릴로일옥시)-N,N,N-트리메틸에탄염화아미늄(“DMAEA.MCQ”), 2-(메타크릴로일옥시)-N,N,N-트리메틸에탄염화아미늄(“DMAEM.MCQ”), N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 염화벤질(“DMAEA.BCQ”), N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 염화벤질(“DMAEM.BCQ”), 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산(“AMPS”), 2-아크릴아미도-2-메틸부탄 술폰산(“AMBS”), [2-메틸-2-[(1-옥소-2-프로페닐)아미노]프로필]-포스폰산, 메타크릴산, 아크릴산, 이들의 염 및 이들의 조합으로부터 선택되는 단량체로부터 유도되는, 회합형 중합체.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

삭제

청구항 90

삭제

청구항 91

삭제

청구항 92

삭제

청구항 93

삭제

청구항 94

삭제

청구항 95

삭제

청구항 96

삭제

청구항 97

삭제

청구항 98

삭제

청구항 99

삭제

청구항 100

삭제

청구항 101

삭제

청구항 102

삭제

청구항 103

삭제

청구항 104

삭제

청구항 105

삭제

청구항 106

삭제

청구항 107

삭제

청구항 108

삭제

청구항 109

삭제

청구항 110

삭제

청구항 111

삭제

청구항 112

삭제

청구항 113

삭제

청구항 114

삭제

청구항 115

삭제

청구항 116

삭제

청구항 117

삭제

청구항 118

삭제

청구항 119

삭제

청구항 120

삭제

청구항 121

삭제

청구항 122

삭제

청구항 123

삭제

청구항 124

삭제

청구항 125

삭제

청구항 126

삭제

청구항 127

삭제

청구항 128

삭제

청구항 129

삭제

청구항 130

삭제

청구항 131

삭제

청구항 132

삭제

청구항 133

삭제

청구항 134

삭제

청구항 135

삭제

청구항 136

삭제

청구항 137

삭제

청구항 138

삭제

청구항 139

삭제

청구항 140

삭제

청구항 141

삭제

청구항 142

삭제

청구항 143

삭제

청구항 144

삭제

청구항 145

삭제

청구항 146

삭제

청구항 147

삭제

청구항 148

삭제

청구항 149

삭제

청구항 150

삭제

청구항 151

삭제

청구항 152

삭제

청구항 153

삭제

청구항 154

삭제

청구항 155

삭제

청구항 156

삭제

청구항 157

삭제

청구항 158

삭제

청구항 159

삭제

청구항 160

삭제

청구항 161

삭제

청구항 162

삭제

청구항 163

삭제

청구항 164

삭제

청구항 165

삭제

청구항 166

삭제

청구항 167

삭제

청구항 168

삭제

청구항 169

삭제

청구항 170

삭제

청구항 171

삭제

청구항 172

삭제

청구항 173

삭제

청구항 174

삭제

청구항 175

삭제

청구항 176

삭제

청구항 177

삭제

청구항 178

삭제

청구항 179

삭제

청구항 180

삭제

청구항 181

삭제

청구항 182

삭제

청구항 183

삭제

청구항 184

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 고분자량 중합체 (예를들면, 적어도 2 백만 달톤)는 일반적으로 제지 공정에서 섬유 슬러리의 탈수 및 시트에서 미립자 보유를 개선하기 위한 보유 및 배수 보조제로 일반적으로 사용된다. 비교적 낮은 분자량 (예를들면, 전형적으로 2 백만 달톤 미만)을 가지는 중합체 또한 전형적으로 시트 강도 개선을 조력하고자 적용된다. 일반적으로, 종이 시트 강도를 개선하기 위하여, 고용량의 보강제가 요구된다 (예를들면, 약 2-4 lbs 활성 / 건조 펄프 톤). 고분자량 중합체의 고용량 (즉, 2-4 lbs 활성 / 건조 펄프 톤) 첨가는 높은 응집체 및 균일성이 결여된 종이 시트로 이어진다. 따라서, 고분자량 중합체는 전형적으로 보강제로 활용되지 않는다.

배경기술

[0002] 고분자량 및 저분자량 중합체 모두는 제지업자에게 수계 중합체 용액으로 제공된다. 그러나, 용액 기반 중합체는 수송, 장기 보관 불안정성으로 인한 분해, 및 제지 기계에 적용하기 위하여 요구되는 설비와 이와 관련된 비용과 연관되어 고비용이 필요하다. 분말-기반 보강제는 수송 및 제지 기계에 대한 부가와 연관된 이러한 비용을 개선할 수 있다. 일부 고분자량 중합체는, 무엇보다도, 중합체 습윤 겔을 형성하고, 습윤 겔을 절단하고, 절단 습윤 겔을 과립화하고, 과립을 건조하고, 건조 과립을 분쇄하는 공정을 통해 건조 분말로 형성된다. 그러나, 상대적으로 불용성으로 인하여, 제지 기계에 첨가될 수 있는 용액-기반 중합체를 획득하기 위하여 가격인가 유닛들이 필요하다. 따라서, 제지 공정에서 사용될 수 있고, 제지 기계에 분말, 또는 고체 슬러리로 첨가될 수 있는 저분자량 보강제 분말에 대한 필요성이 존재한다. 그러나, 저분자량 (예를들면, 2 백만 달톤 미만) 중합체는 고분자량 중합체와 동일한 방식으로 처리될 수 없다. 일반적으로, 저분자량 중합체의 중합체 습윤 겔은 너무 유연하여 절단되어 처리되기 어렵다. 따라서, 종래 보강제는 전형적으로 저분자량 용액 중합체이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 저분자량 중합체에서 처리 가능한 중합체 습윤 겔을 획득하는 하나의 기술은 중합체 골격에 영구적인 화학적 가교-결합을 포함시키는 것이다. 그러나, 영구적인 가교-결합된 저분자량 중합체는 가교결합으로 인하여 고분자량 중합체로 전환된다. 또한, 이러한 기술로 생산되는 건조 분말은 전형적으로 수 불용성이므로, 제지 공정에서 무용한 분말이 된다.

과제의 해결 수단

[0004] 하나 이상의 저분자량의 회합형 망상화 중합체(들)을 포함하는 분말 제조 방법이 제공된다. 본 방법은 습윤 겔을 형성하기 위하여 하나 이상의 회합형 중합체(들) 및 하나 이상의 선택적 계면활성제의 망상화 단계, 및 습윤 겔로부터 분말 형성 단계를 포함하고, 회합형 중합체(들)의 중량 평균 분자량은 약 10 kDa 내지 약 2,000 kDa이다.

[0005] 더불어, 분말이 제공된다. 분말은 적어도 하나의 양이온성 단량체 유닛, 음이온성 단량체 유닛, 비이온성 단량체 유닛, 쌍성이온성 단량체 유닛, 또는 이들 조합에서 선택되는 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들) 및 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들)을 포함하는 하나 이상의 회합형 중합체(들), 및 선택적으로 하나 이상의 계면활성제(들)을 포함하고, 회합형 중합체(들)의 중량 평균 분자량은 약 10 kDa 내지 약 2,000 kDa이다.

[0006] 더불어, 회합형 중합체가 제공된다. 회합형 중합체는 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들), 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들), 식 I의 단량체에서 유도되는 하나 이상의 단량체 유닛(들), 및 선택적으로 하나 이상의 피페리딘-2,6-디온 유닛(들)을 포함하고, 하나 이상의 피페리딘-2,6-디온(들)은 부가 단량체 유닛의 카르보닐에서 식 I의 단량체에서 유도되는 단량체 유닛의 아크릴아미드 질소의 환화에 의해 형성되고, 회합형 중합체의 중량 평균 분자량은 약 10 kDa 내지 약 2,000 kDa이다.

발명의 효과

[0007] 본 개시의 방법은 분말로 가공될 수 있고 저분자량 중합체를 포함하는 중합체 습윤 겔을 형성하는 방법을 제공한다. 일반적으로, 얻어진 분말은 수분산성이고 용해도는 계면활성제의 희석 수준 및/또는 존재에 따라 달라진다. 전형적으로, 분말은 수분산성이고, 따라서, 제지 공정에 통합될 수 있다. 특히, 본원에 개시되는 방법 및 조성물은 중합체 습윤 겔의 강도를 개선하고 물로 희석될 때 소산시키는 망상화 기술을 이용한다. 또한, 본원에

제공되는 방법으로 제공되는 저분자량 회합형 중합체(들)를 포함하는 분말이, 제지 공정에 이용될 때, 종래 용액 보강제를 사용하여 획득되는 종이와 유사한 강도 특성을 가지는 종이를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0008] 도 1은 실시예 5에 기술되는 회합형 중합체의 예시적 ¹³C NMR 스펙트럼이다.
- 도 2는 실시예 10의 결과를 도시한 것이다.
- 도 3은 는 실시예 10의 결과를 도시한 것이다.
- 도 4는 는 실시예 11의 결과를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0009] 분말 제조 방법이 제공된다. 방법은 하나 이상의 회합형 중합체(들) 및 선택적으로 하나 이상의 계면활성제(들)를 포함하는 습윤 겔 형성단계, 및 습윤 겔로부터 분말을 형성하는 단계를 포함하고, 회합형 중합체(들)의 중량 평균 분자량은 약 10 kDa 내지 약 2,000 kDa이다.
- [0010] 일부 구현예들에서, 방법은 하나 이상의 회합형 중합체(들) 및 선택적으로 하나 이상의 계면활성제(들)를 포함하는 습윤 겔 형성 단계, 과립을 형성하기 위하여 습윤 겔을 절단하는 단계, 및 과립을 분말로 전환하는 단계를 포함하고, 회합형 중합체(들)의 중량 평균 분자량은 약 10 kDa 내지 약 2,000 kDa이다.
- [0011] 분말은 하나 이상의 회합형 망상화 중합체(들)를 포함한다. 예를들면, 분말은 다수의 (예를들면, 적어도 둘의 중합체 분자들) 회합형 망상화 중합체(들)를 포함하되, 회합형 망상화 중합체는 동일한 분자 구조 (즉, 하나의 회합형 망상화 중합체)를 가지고, 또는 분말은 다수의 회합형 망상화 중합체를 포함하되, 회합형 망상화 중합체는 상이한 분자 구조를 가진다 (즉, 하나를 초과하는 회합형 망상화 중합체). 하나 이상의 회합형 망상화 중합체(들)은 임의의 적합한 중합체일 수 있다. 예를들면, 하나 이상의 회합형 망상화 중합체(들)은 단일중합체, 공중합체, 삼원중합체, 또는 이상, 또는 이들 조합일 수 있다. 소정의 구현예들에서, 하나 이상의 회합형 망상화 중합체(들)은 삼원중합체이다.
- [0012] 회합형 망상화 중합체(들)은 양이온성, 음이온성, 양쪽이온성, 비이온성, 또는 쌍성이온성일 수 있다. 일부 구현예들에서, 회합형 망상화 중합체(들)은 양이온성이다. 본원에서 사용되는, “양이온성” 중합체는 양이온성 단량체 유닛 또는 양이온성 단량체 유닛 및 비이온성 단량체 유닛의 조합을 함유하는 중합체를 언급한다. 일부 구현예들에서, 회합형 망상화 중합체(들)은 음이온성이다. 본원에서 사용되는, “음이온성” 중합체란 음이온성 단량체 유닛 또는 음이온성 단량체 유닛 및 비이온성 단량체 유닛의 조합을 함유하는 중합체를 칭한다. 일부 구현예들에서, 회합형 망상화 중합체(들)은 양쪽이온성이다. 본원에서 사용되는, “양쪽이온성” 중합체는 양이온성 단량체 유닛 및 음이온성 단량체 유닛, 또는 양이온성 단량체 유닛, 음이온성 단량체 유닛, 및 비이온성 단량체 유닛을 함유하는 중합체를 언급하는 것이다. 일부 구현예들에서, 회합형 망상화 중합체(들)은 비이온성이다. 본원에서 사용되는, “비이온성” 중합체란 비이온성 단량체 유닛을 함유하는 중합체를 언급한다. 일부 구현예들에서, 회합형 망상화 중합체(들)은 쌍성이온성이다. 본원에서 사용되는, “쌍성이온성” 중합체란 쌍성이온성 단량체 유닛 또는 쌍성이온성 단량체 유닛 및 양이온성 단량체 유닛, 음이온성 단량체 유닛, 및/또는 비이온성 단량체 유닛의 조합을 함유하는 중합체를 언급한다.
- [0013] 회합형 망상화 중합체(들)은 임의의 적합한 구조 유형으로 존재할 수 있다. 예를들면, 회합형 망상화 중합체(들)은 교대 중합체, 불규칙 중합체, 블록 중합체, 그라프트 중합체, 선형 중합체, 분지형 중합체, 환형 중합체, 또는 이들 조합으로 존재할 수 있다. 회합형 망상화 중합체(들)은 단일 단량체 유닛, 또는 임의의 적합한 개수의 상이한 단량체 유닛을 함유할 수 있다. 예를들면, 회합형 망상화 중합체(들)은 2개의 상이한 단량체 유닛, 3개의 상이한 단량체 유닛, 4개의 상이한 단량체 유닛, 5개의 상이한 단량체 유닛, 또는 6개의 상이한 단량체 유닛을 함유할 수 있다. 회합형 망상화 중합체(들)의 단량체 유닛은 임의의 적합한 농도 및 임의의 적합한 비율로 존재할 수 있다.
- [0014] 소정의 구현예들에서, 분말은 하나 이상의 회합형 망상화 중합체(들)를 포함하고, (즉, 망상화 없는) 회합형 중합체의 중량 평균 분자량은 약 10 kDa 내지 약 2,000 kDa이다. 회합형 망상화 중합체(들)의 중량 평균 분자량은 약 2,000 kDa 이하, 예를들면, 약 1,800 kDa 이하, 약 1,600 kDa 이하, 약 1,400 kDa 이하, 약 1,200 kDa 이하, 약 1,000 kDa 이하, 약 900 kDa, 이하, 약 800 kDa, 이하, 약 700 kDa 이하, 약 600 kDa 이하, 또는 약 500 kDa 이하이다. 달리, 또는 또한, 회합형 망상화 중합체(들)의 중량 평균 분자량은 약 10 kDa 이상, 예를

들면, 약 50 kDa 이상, 약 100 kDa 이상, 약 200 kDa 이상, 약 300 kDa 이상, 또는 약 400 kDa 이상이다. 따라서, 회합형 망상화 중합체(들)의 중량 평균 분자량은 임의의 상기 두 중점들 사이이다. 예를들면, 회합형 망상화 중합체(들)의 중량 평균 분자량은 약 10 kDa 내지 약 500 kDa, 약 50 kDa 내지 약 500 kDa, 약 100 kDa 내지 약 500 kDa, 약 200 kDa 내지 약 500 kDa, 약 300 kDa 내지 약 500 kDa, 약 400 kDa 내지 약 500 kDa, 약 400 kDa 내지 약 600 kDa, 약 400 kDa 내지 약 700 kDa, 약 400 kDa 내지 약 800 kDa, 약 400 kDa 내지 약 900 kDa, 약 400 kDa 내지 약 1,000 kDa, 약 400 kDa 내지 약 1,200 kDa, 약 400 kDa 내지 약 1,400 kDa, 약 400 kDa 내지 약 1,600 kDa, 약 400 kDa 내지 약 1,800 kDa, 약 400 kDa 내지 약 2,000 kDa, 약 200 kDa 내지 약 2,000 kDa, 또는 약 800 kDa 내지 약 2,000 kDa이다.

[0015] 중량 평균 분자량은 임의의 적합한 기술로 결정된다. 다른 기술이 고려될 수 있지만, 일부 구현예들에서, 중량 평균 분자량은 TSKgel PW 칼럼 (TSKgel Guard+ GMPW+GMPW+G1000PW), Tosoh Bioscience LLC, Cincinnati, Ohio) 및 Waters 2414 (Waters Corporation, Milford, Massachusetts) 굴절률 검출기 또는 DAWN HELEOS II 다중-각 광 산란 (MALS) 검출기 (Wyatt Technology, Santa Barbara, California)가 구비되는 크기 배제 크로마토그래피 (SEC)를 이용하여 결정된다. 또한, 중량 평균 분자량은 150-875,000 달톤부터의 또는 산화 폴리에틸렌/폴리에틸렌 글리콜 표준물질로 보정하거나 공지된 굴절률 증분 (“dn/dc”)으로 광 산란 데이터를 이용하여 직접 결정된다.

[0016] 소정의 구현예들에서, 중량 평균 분자량은 가수분해성 측쇄를 제거하기 위하여 회합형 중합체의 가수분해한 후 크기 배제 크로마토그래피 (SEC)로 더욱 분석하여 결정된다. 회합형 중합체는 임의의 적합한 기술로 가수분해될 수 있다. 예를들면, 회합형 중합체는 케이쥬 교반기로 400 rpm에서 1시간 동안 pH 12의 0.1 wt.% NaOH 용액으로 처리하여 가수분해될 수 있다. 본원에서 사용되는, “가수분해성 측쇄”란 가수분해를 통해 절단될 수 있는 회합형 단량체 유닛 또는 부가 단량체 유닛의 임의의 측쇄를 언급한다. 임의의 특정 이론에 구속되지 않지만, 회합형 단량체 유닛을 포함하는 회합형 중합체는, 칼럼으로부터의 낮은 회수 속도로 인하여 크기 배제 크로마토그래피 전에 가수분해할 필요가 있다. 일반적으로, 회합형 중합체의 가수분해는 중합체 골격을 절단하지 않고 회합형 중합체의 중합도를 보존한다.

[0017] 소정의 구현예들에서, 회합형 단량체 유닛은 가수분해성 측쇄를 함유하지 않는다. 회합형 단량체 유닛이 가수분해성 측쇄를 함유하지 않는 구현예들에서, 중량 평균 분자량은 회합형 중합체의 대체물을 분석하여 결정할 수 있다. 예를들면, 중량 평균 분자량은 회합형 단량체 유닛이 없는 정확하게 동일한 조성을 이용한 중합체를 합성함으로써 결정할 수 있다. 임의의 특정 이론에 구속되지 않지만, 동일한 조성으로 합성되는 중합체는 유사한 중합도를 유지하고 회합형 단량체 유닛이 존재하는 회합형 중합체와 유사한 중량 평균 분자량을 준다.

[0018] 회합형 중합체(들)의 예시적 구현예들은 일반적으로 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들) 및 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들)을 포함한다. 본원에서 사용되는, “부가 단량체 유닛”은 회합형 단량체 유닛이 아닌 임의의 단량체 유닛을 의미한다. 소정의 구현예들에서, 하나 이상의 부가 단량체 유닛은 수용성 단량체 (예를들면, 아크릴아미드, 디아릴디메틸염화암모늄 (“DADMAC”), 2-(아크릴로일옥시)-N,N,N-트리메틸에탄염화아미늄 (“DMAEA.MCQ”), 기타 등)에서 유도된다. 본원에서 사용되는, 단량체 유닛을 언급할 때 “유도”란, 단량체 유닛이 유래하는 단량체와 실질적으로 동일한 구조를 가지되, 말단 올레핀이 중합 공정에서 전환되는 것을 의미한다. 일부 구현예들에서, 회합형 중합체(들)은 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들), 식 I의 단량체에서 유도되는 단량체 유닛, 및 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들)을 포함한다. 소정의 구현예들에서, 회합형 중합체(들)은 회합형 단량체 유닛, 식 I의 단량체에서 유도되는 단량체 유닛, 및 부가 단량체 유닛을 포함한다.

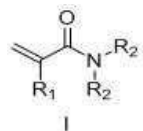
[0019] 일부 구현예들에서, 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들), 및 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들)은 단량체, 이량체, 삼량체, 올리고머, 부가물, 또는 이들이 유도되는 단량체 구조의 이들 조합을 이용하여 회합형 중합체(들)에 통합된다. 예를들면, 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들), 또는 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들)은 회합형 중합체(들)에 통합되기 전에 이량체, 삼량체, 올리고머, 또는 부가물로 존재할 수 있다.

[0020] 회합형 중합체(들)은 양이온성 단량체 유닛, 음이온성 단량체 유닛, 비이온성 단량체 유닛, 쌍성이온성 단량체 유닛, 및 둘 이상의 이들 조합에서 선택되는 임의의 하나 이상의 적합한 부가 단량체 유닛(들)을 포함한다. 예를들면, 회합형 중합체(들)은 양이온성 단량체 유닛 및 음이온성 단량체 유닛, 음이온성 단량체 유닛 및 비이온성 단량체 유닛, 양이온성 단량체 유닛 및 비이온성 단량체 유닛, 또는 양이온성 단량체 유닛, 음이온성 단량체 유닛, 및 비이온성 단량체 유닛을 포함할 수 있다. 소정의 구현예들에서, 회합형 중합체(들)은 쌍성이온성 단량체 유닛을 포함 및/또는 더욱 포함한다. 회합형 중합체(들)은 임의의 적합한 중합 방법으로 합성될 수 있다. 예를들면, 회합형 중합체(들)은 자유 라디칼 중합, 첨가 중합, 자유 라디칼 첨가 중합, 양이온성 첨가 중

합, 음이온성 첨가 중합, 유화 중합, 용액 중합, 현탁 중합, 침전 중합, 또는 이들 조합을 통해 제조될 수 있다. 소정의 구현예들에서, 중합은 자유 라디칼 중합을 통해 진행된다.

[0021] 따라서, 적합한 부가 단량체 유닛은 자유 라디칼 중합에 참여할 수 있는 임의의 하나 이상의 적합한 단량체에서 유도될 수 있다. 예를들면, 회합형 중합체(들)은 식 I의 단량체에서 선택되는 단량체, 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트 (“DMAEA”), 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 (“DMAEM”), 3-(디메틸아미노)프로필 메타크릴아미드 (“DMAPMA”), 3-(디메틸아미노)프로필 아크릴아미드 (“DMAPA”), 3-메타크릴아미도프로필-트리메틸-염화암모늄 (“MAPTAC”), 3-아크릴아미도프로필-트리메틸-염화암모늄 (“APTAC”), *N*-비닐 피롤리돈 (“NVP”), *N*-비닐 아세트아미드, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 아크릴레이트, 디아릴디메틸염화암모늄 (“DADMAC”), 디아릴아민, 비닐포름아미드, 2-(아크릴로일옥시)-*N,N,N*-트리메틸에탄염화아미늄 (“DMAEA.MCQ”), 2-(메타크릴로일옥시)-*N,N,N*-트리메틸에탄염화아미늄 (“DMAEM.MCQ”), *N,N*-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 염화벤질 (“DMAEA.BCQ”), *N,N*-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 염화벤질 (“DMAEM.BCQ”), 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산 (“AMPS”), 2-아크릴아미도-2-메틸부탄 술폰산 (“AMBS”), [2-메틸-2-[(1-옥소-2-프로페닐)아미노]프로필]-포스폰산, 메타크릴산, 아크릴산, 이들 염, 및 이들 조합에서 유도되는 하나 이상의 부가 단량체 유닛을 포함한다.

[0022] 일부 구현예들에서, 회합형 중합체(들)은 식 I의 단량체에서 유도되는 단량체 유닛을 포함한다:



[0023] 식 중 R₁ 은 H 또는 C₁-C₄ 알킬 (예를들면, 메틸, 에틸, *n*-프로필, *iso*-프로필, *n*-부틸, *sec*-부틸, 또는 *tert*-부틸)이고 각각의 R₂ 는 독립적으로 H 또는 유기기이다. 본원에서 사용되는, 용어 “유기기”란 알킬기, 아릴기, 플로오로알킬기, 또는 플로오로아릴기를 언급하는 것이다. 소정의 구현예들에서, 식 I의 단량체에서 유도되는 단량체 유닛은 부가 단량체 유닛으로 고려된다.

[0025] 치환체 R₂의 소정의 구현예들에서, 유기기는 C₁-C₆ 알킬기 (즉, 길이가 1, 2, 3, 4, 5, 또는 6개의 탄소 유닛)이다. 일부 구현예들에서, C₁-C₆ 알킬기는 포화, 불포화, 분지형, 직쇄형, 환형, 또는 이들 조합이다. 예시적 목록의 C₁-C₆ 알킬기는 메틸, 에틸, *n*-프로필, *iso*-프로필, *n*-부틸, *sec*-부틸, *tert*-부틸, *n*-펜틸, *sec*-펜틸, *neo*-펜틸, 또는 헥실이다. 소정의 구현예들에서, C₁-C₆ 알킬기는 하나 이상의 알킬 치환체, 아릴 치환체, 헤테로원자, 또는 이들 조합 (예를들면, 벤질, 페닐에틸, 페닐프로필, 기타 등)으로 치환된다. 일부 구현예들에서, C₁-C₆ 알킬기는 C₁-C₆ 헤테로알킬기 (즉, 길이가 1, 2, 3, 4, 5, 또는 6개의 탄소 유닛)이다. 본원에서 사용되는, “헤테로알킬기”는 분자 코어 (즉, 탄소 골격)에 적어도 1 헤테로원자 (예를들면, O, S, N, 및/또는 P)를 함유하는 포화 또는 불포화, 치환 또는 미치환, 직쇄형, 분지형, 또는 환형 지방족기를 언급한다.

[0026] 치환체 R₂의 소정의 구현예들에서, 유기기는 아릴기이다. 아릴기는 임의의 치환 또는 미치환 아릴 또는 헤테로아릴기일 수 있고, 헤테로아릴기는 적어도 하나의 고리에 적어도 하나의 헤테로원자 (예를들면, O, S, 또는 N)를 가지는 방향족 5- 또는 6-원 단환기이다. 헤테로아릴기는 고리에서 헤테로원자 총 개수가 넷 이하이고 고리가 적어도 하나의 탄소 원자를 가진다면 하나 또는 둘의 산소 또는 황 원자 및/또는 하나 내지 네 개의 질소 원자를 함유할 수 있다. 선택적으로, 질소, 산소, 및 황 원자는 산화될 수 있고 (즉, 전자 상실 과정을 통해), 질소 원자는 선택적으로 4차화 될 수 있다. 일부 구현예들에서, 아릴 화합물은 페닐, 피롤릴, 푸란릴, 티오펜릴, 피리딜, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 이소티아졸릴, 티아졸릴, 이미다졸릴, 티아디아졸릴, 테트라졸릴, 트리아졸릴, 옥사디아졸릴, 피라졸릴, 피라진릴, 트리아진릴, 피리미딘릴, 또는 피리다진릴이다.

[0027] 치환체 R₂의 소정의 구현예들에서, 유기기는 C₁-C₆ 플로오로알킬기 또는 C₁-C₆ 플로오로아릴기이다. 본원에서 사용되는, 용어 “플로오로알킬” 및 “플루오로아릴”이란, 하나 이상의 불소 원자를 가지는 각각의 임의의 알킬기 또는 아릴기를 칭한다.

[0028] 소정의 구현예들에서, 식 I의 단량체는 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드이다.

[0029] 회합형 중합체(들)이 적합한 비율로 본원에서 제공하는 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들)을 포함하는 한, 회

합형 중합체(들)은 임의의 적합한 농도로 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들)을 포함할 수 있다. 회합형 중합체(들)은 총합이 약 90 mol% 이상 예를들면, 약 91 mol% 이상, 약 92 mol% 이상, 약 93 mol% 이상, 약 94 mol% 이상, 약 95 mol% 이상, 약 96 mol% 이상, 약 97 mol% 이상, 약 98 mol% 이상, 또는 약 99 mol% 이상의 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들)을 포함한다. 달리, 또는 더하여, 회합형 중합체(들)은 총합이 약 99.995 mol% 이하, 예를들면, 약 99.99 mol% 이하, 약 99.9 mol% 이하, 약 99.75 mol% 이하, 약 99.5 mol% 이하, 약 99.4 mol% 이하, 약 99.3 mol% 이하, 약 99.2 mol % 이하, 또는 약 99.1 mol% 이하의 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들)을 포함한다. 따라서, 회합형 중합체(들)은 총합 농도가 상기 임의의 중점들 사이인 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들)을 포함한다. 회합형 중합체(들)은 총합이 약 90 mol% 내지 약 99.995 mol%, 예를들면, 약 91 mol% 내지 약 99.995 mol%, 약 92 mol% 내지 약 99.995 mol%, 약 93 mol% 내지 약 99.995 mol%, 약 94 mol% 내지 약 99.995 mol%, 약 95 mol% 내지 약 99.995 mol%, 약 97 mol% 내지 약 99.995 mol%, 약 98 mol% 내지 약 99.995 mol%, 약 99 mol% 내지 약 99.995 mol%, 약 99 mol% 내지 약 99.99 mol%, 약 99 mol% 내지 약 99.9 mol%, 약 99 mol% 내지 약 99.75 mol%, 약 99 mol% 내지 약 99.5 mol%, 약 99 mol% 내지 약 99.4 mol%, 약 99 mol% 내지 약 99.3 mol%, 약 99 mol% 내지 약 99.2 mol%, 약 99 mol% 내지 약 99.1 mol%, 약 99.5 mol% 내지 약 99.99 mol%, 약 99.5 mol% 내지 약 99.995 mol%, 약 99.75 mol% 내지 약 99.99 mol%, 또는 약 99.75 mol% 내지 약 99.995 mol%의 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들)을 포함한다.

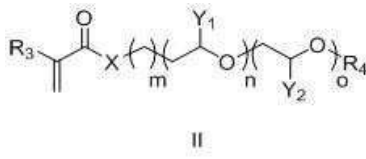
[0030] 회합형 중합체(들)은 임의의 적합한 유형(들)의 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들)을 포함한다. 본원에 개시되는 바와 같이, “회합형 단량체 유닛”이란 자체적으로, 다른 회합형 단량체 유닛, 계면활성제, 또는 이들 조합과 배위할 수 있는 임의의 단량체 유닛을 언급한다. 배위는 임의의 적합한 상호 작용을 통해 일어난다. 예를들면, 배위는 이온 결합, 수소 결합, 소수성 상호 작용, 쌍극자성 상호 작용, 반 데르 발스 힘, 또는 둘 이상의 이러한 배위결합 유형의 조합을 통해 발생된다.

[0031] 일부 구현예들에서, 회합형 단량체 유닛은 회합형 부분 (moiety)을 중합체에 부착시켜 중합 후 생성된다. 본원에서 사용되는, “회합형 부분”이란 자체적으로, 다른 회합형 단량체 유닛, 계면활성제, 또는 이들 조합과 배위할 수 있는 임의의 현수 화학적 구조체이다. 배위결합은 임의의 적합한 상호 작용을 통해 발생된다. 예를들면, 배위는 이온 결합, 수소 결합, 소수성 상호 작용, 쌍극자성 상호 작용, 반 데르 발스 힘, 또는 둘 이상의 이러한 배위결합 유형의 조합을 통해 일어난다. 일부 구현예들에서, 회합형 부분은 중합체 말단부에 직접 부착, 중합체 말단부에 링커를 통해 부착, 중합체 골격에 직접 부착, 중합체 골격에 링커를 통해 부착, 또는 이들 조합으로 부착된다.

[0032] 소정의 구현예들에서, 하나 이상의 회합형 방향화 중합체(들)의 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들)은 구조적으로 유사하다. 본원에서 사용되는, “구조적으로 유사”란 회합형 단량체 유닛(들)이 유사한 화학적 작용기를 가진다는 의미이다. 일부 구현예들에서, 회합형 단량체 유닛(들) 각각은 적어도 하나의 히드록실 치환체를 포함한다. 일부 구현예들에서, 회합형 단량체 유닛(들) 각각은 적어도 하나의 아민 치환체를 포함한다. 일부 구현예들에서, 회합형 단량체 유닛(들) 각각은 폴리에테르 사슬을 포함한다. 일부 구현예들에서, 회합형 단량체 유닛(들) 각각은 폴리에테르 사슬을 포함하고, 폴리에테르 사슬 길이는 6개 이하의 탄소 유닛 (즉, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 또는 0)으로 분리된다. 예를들면, 회합형 단량체 유닛이 16개의 탄소 유닛의 폴리에테르 사슬 길이를 가지면, 구조적으로 유사한 회합형 단량체 유닛은 10-22개의 탄소 유닛 (즉, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 또는 22)의 폴리에테르 사슬 길이를 가질 것이다. 소정의 구현예들에서, 폴리에테르 사슬 각각은 동일한 개수의 탄소 유닛을 포함한다. 일부 구현예들에서, 회합형 단량체 유닛(들) 각각은 알킬 사슬을 포함한다. 일부 구현예들에서, 회합형 단량체 유닛(들) 각각은 알킬 사슬을 포함하고, 알킬 사슬 길이는 6개 이하의 탄소 유닛 (즉, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 또는 0)으로 분리된다. 예를들면, 회합형 단량체 유닛이 16개 탄소 유닛의 알킬 사슬 길이를 가지면, 구조적으로 유사한 회합형 단량체 유닛은 10-22개의 탄소 유닛 (즉, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 또는 22)의 알킬 사슬 길이를 가질 것이다. 소정의 구현예들에서, 알킬 사슬 각각은 동일한 개수의 탄소 유닛을 포함한다. 소정의 구현예들에서, 회합형 단량체 유닛(들)은 동일하다.

[0033] 소정의 구현예들에서, 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들)은 하나 이상의 회합형 단량체(들)과의 중합을 통해 중합체에 통합된다. 따라서, 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들)은 비이온성 회합형 단량체, 양이온성 회합형 단량체, 음이온성 회합형 단량체, 쌍성이온성 회합형 단량체, 및 이들 조합에서 선택되는 임의의 하나 이상의 적합한 회합형 단량체(들)에서 유도된다. 하나 이상의 회합형 단량체(들)은 중합에 참여할 수 있다. 소정의 구현예들에서, 하나 이상의 회합형 단량체(들)은 자유 라디칼 중합에 참여할 수 있는 회합형 부분과 분리되는 불포화 서브유닛 (예를들면, 아크릴레이트, 아크릴아미드, 기타 등)을 포함한다. 일반적으로, 하나 이상의 회합형 단량체(들)은 아크릴레이트, 아크릴아미드, 또는 이들 조합에서 선택된다.

[0034] 구현예에서, 회합형 단량체 유닛은 비이온성 회합형 단량체 유닛이다. 일반적으로, 비이온성 회합형 단량체 유닛은 식 II의 아크릴레이트 및/또는 아크릴아미드 단량체에서 유도된다:



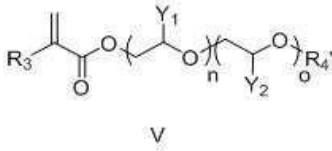
[0035] 식 중 R₃ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬 (예를들면, (CH₂)_kCH₃), 여기에서 k는 0 내지 9인 정수 (즉, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 또는 9), X는 O 또는 NH, m, n, 및 o는 독립적으로 0 내지 100인 정수, 여기에서 (n + o) ≤ 3일 때, m은 적어도 7이고, 각각의 Y₁ 및 Y₂ 는 독립적으로 H 또는 C₁-C₄ 알킬 (예를들면, 메틸, 에틸, *n*-프로필, *iso*-프로필, *n*-부틸, *sec*-부틸, 또는 *tert*-부틸)이고, R₄ 는 H 또는 소수기이다. 일부 구현예들에서, “C₁-C₁₀ 알킬”이란 분지형 C₁-C₁₀ 알킬기를 의미한다. 소정의 구현예들에서, 각각의 Y₁ 및 Y₂ 는 독립적으로 에틸렌 옥시드 (“EO”), 프로필렌 옥시드 (“PO”), 또는 이들 조합의 블록 또는 불규칙 공중합체를 생성하도록 선택된다. 일부 구현예들에서, m, n, 및 o는 지정 서브유닛의 평균 (가장 가까운 정수) 사슬 길이 (즉, 평균 탄소 사슬 길이 또는 평균 EO/PO 사슬 길이)를 언급한다. 본원에서 사용되는, 용어 “소수기”란 알킬기, 아릴기, 플루오로알킬기, 또는 플루오로아릴기를 의미한다.

[0037] 치환체 R₄의 소정의 구현예들에서, 소수기는 C₁-C₃₂ 알킬기 (즉, 길이가 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 또는 32개의 탄소 유닛)이다. 일부 구현예들에서, C₁-C₃₂ 알킬기는 포화, 불포화, 분지형, 직쇄형, 환형, 또는 이들 조합이다. 예시적 목록의 C₁-C₃₂ 알킬기는 메틸, 에틸, *n*-프로필, *iso*-프로필, *n*-부틸, *sec*-부틸, *tert*-부틸, *n*-펜틸, *sec*-펜틸, *neo*-펜틸, 헥실, 헥틸, 옥틸, 노닐, 라우릴, 스테아릴, 세틸, 베헤닐, 시클로펜틸, 시클로헥실, 프로펜일, 2-부텐일, 3-부텐일, 2-펜텐일, 3-펜텐일, 또는 4-펜텐일이다. 소정의 구현예들에서, C₁-C₃₂ 알킬 탄소 그룹은 하나 이상의 알킬 치환체, 아릴 치환체, 헤테로원자, 또는 이들 조합으로 더욱 치환된다. 일부 구현예들에서, C₁-C₃₂ 알킬기는 C₁-C₃₂ 헤테로알킬기 (즉, 길이가 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 또는 32개의 탄소 유닛)이다. 본원에서 사용되는, “헤테로알킬기”는 분자 코어 (즉, 탄소 골격)에 적어도 1개의 헤테로원자 (예를들면, O, S, N, 및/또는 P)를 함유하는 포화 또는 불포화, 치환 또는 미치환, 직쇄형, 분지형, 또는 환형 지방족기를 언급한다.

[0038] 본원에서 사용되는, 용어 “치환”이란 지정 원자의 정상 원자가가 초과되지 않는 한, 지정 원자 또는 기에서 하나 이상의 수소가 또 다른 기로 치환되는 것을 의미한다. 예를들면, 치환체가 옥소 (즉, =O)인 경우, 탄소 원자의 2개의 수소가 치환될 수 있다. 치환으로 회합형 중합체의 합성 또는 사용에 상당한 역효과를 주지 않는 한 치환체들의 조합이 허용된다.

[0039] 치환체 R₄의 소정의 구현예들에서, 소수기는 아릴기이다. 아릴기는 임의의 치환 또는 미치환 아릴 또는 헤테로아릴기일 수 있고, 헤테로아릴기는 방향족 5- 또는 6-원 단환기, 9- 또는 10원 이환기, 또는 11- 내지 14원 삼환기이고, 적어도 하나의 고리에 적어도 하나의 헤테로원자 (예를들면, O, S, 또는 N)를 가진다. 각각의 고리에서 헤테로원자의 총수가 4 이하이고 각각의 고리가 적어도 하나의 탄소 원자를 가진다면 헤테로원자를 함유하는 헤테로아릴기의 각각의 고리는 하나 또는 둘의 산소 또는 황 원자 및/또는 1 내지 4개의 질소 원자를 함유할 수 있다. 이환기 및 삼환기를 완성하는 융합 고리는 탄소 원자만을 함유하고 포화, 부분 포화, 또는 불포화일 수 있다. 질소, 산소, 및 황 원자는 선택적으로 산화될 수 있고, 질소 원자는 선택적으로 4차화될 수 있다. 이환 또는 삼환인 헤테로아릴기는 적어도 하나의 완전 방향족 고리를 포함하여야 하지만, 다른 융합 고리 또는 고리들은 방향족 또는 비-방향족일 수 있다. 일부 구현예들에서, 아릴기는 페닐, 나프틸, 피롤일, 이소인돌일, 인돌이진일, 인돌일, 푸란일, 벤조푸란일, 벤조티오펜일, 티오펜일, 피리딘, 아크리딘일, 나프티리딘일, 퀴놀린일, 이소퀴놀린일, 이속사졸일, 옥사졸일, 벤족사졸일, 이소티아졸일, 티아졸일, 벤즈티아졸일, 이미다졸일, 티아디아졸일, 테트라졸일, 트리아졸일, 옥사디아졸일, 벤즈이미다졸일, 푸린일, 피라졸일, 피라진일, 프테리딘일, 퀴녹사린일, 프탈라진일, 퀴나졸린일, 트리아진일, 페나진일, 신놀린일, 피리미딘일, 또는 피리다진일이다.

[0040] 치환체 R₄의 소정의 구현예들에서, 소수기는 C₁-C₃₂ 플루오로알킬기 또는 C₁-C₃₂ 플루오로아릴기이다. 본원에서 사용되는, 용어 “플루오로알킬” 및 “플루오로아릴”은 하나 이상의 불소 원자를 가지는 각각의 임의의 알킬



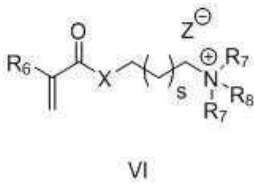
[0048]

[0049]

식 중 R₃ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬 (예를들면, (CH₂)_kCH₃), 여기에서 k는 0 내지 9인 정수 (즉, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 또는 9), 각각의 Y₁ 및 Y₂ 는 독립적으로 H 또는 C₁-C₄ 알킬 (예를들면, 메틸, 에틸, *n*-프로필, *iso*-프로필, *n*-부틸, *sec*-부틸, 또는 *tert*-부틸), 그리고 n 및 o는 독립적으로 0 내지 약 100인 정수이고 (예를들면, 약 0 내지 약 90, 약 0 내지 약 80, 약 0 내지 약 70, 약 0 내지 약 60, 약 0 내지 약 50, 약 10 내지 약 100, 또는 약 10 내지 약 50), R₄는 C₈-C₃₀ 알킬기 (즉, 길이가 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 또는 30개의 탄소 유닛)이고, 여기에서 n 및 o는 모두 0이 아니다. 일부 구현예들에서, “C₁-C₁₀ 알킬”이란 분지형 C₁-C₁₀ 알킬기이다. 소정의 구현예들에서, 각각의 Y₁ 및 Y₂ 는 독립적으로 에틸렌 옥시드 (“EO”), 프로필렌 옥시드 (“PO”), 또는 이들 조합의 블록 또는 불규칙 공중합체를 생성하도록 선택된다. 일부 구현예들에서, 식 V의 아크릴레이트 단량체는 2 이상의 이러한 아크릴레이트의 혼합물이고, 평균 (가장 가까운 정수) n 및 o 값은 독립적으로 0 내지 100인 정수이다 (예를들면, 0 내지 50, 6 내지 50, 8 내지 50, 10 내지 50, 12 내지 50, 16 내지 50, 18 내지 50, 16 내지 100, 18 내지 100, 또는 50 내지 100). 소정의 구현예들에서, 식 V의 아크릴레이트 단량체는 BASF Corporation (Florham Park, New Jersey)에서 상업적으로 입수되는 Plurafac[®] 계면활성제에서 유도되는 측쇄를 함유한다.

[0050]

또 다른 구현예에서, 회합형 단량체 유닛은 양이온성 회합형 단량체 유닛이다. 일반적으로, 양이온성 회합형 단량체 유닛은 식 VI의 아크릴레이트 염 단량체 및/또는 아크릴아미드 염 단량체에서 유도된다:



[0051]

[0052]

식 중 R₆ 및 R₇ 은 각각의 독립적으로 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬 (예를들면, (CH₂)_tCH₃) 여기에서 t는 0 내지 9인 정수 (즉, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 또는 9), X는 0 또는 NH, s는 0 내지 20인 정수 (예를들면, 2 내지 20, 4 내지 20, 6 내지 20, 8 내지 20, 5 내지 10, 10 내지 20, 5 내지 15, 12 내지 20, 0 내지 10, 0 내지 8, 0 내지 6, 또는 0 내지 4), Z은 임의의 음이온, 및 R₈ 은 소수기이다. 일부 구현예들에서, 식 VI의 아크릴레이트 및/또는 아크릴아미드 염은 둘 이상의 이러한 아크릴레이트 및/또는 아크릴아미드의 혼합물이고, 평균 (가장 가까운 정수) s 값은 0 내지 20인 정수이다 (예를들면, 2 내지 20, 4 내지 20, 6 내지 20, 8 내지 20, 5 내지 10, 10 내지 20, 5 내지 15, 12 내지 20, 0 내지 10, 0 내지 8, 0 내지 6, 또는 0 내지 4). 일부 구현예들에서, “C₁-C₁₀ 알킬”이란 분지형 C₁-C₁₀ 알킬기를 언급한다. 본원에서 사용되는, 용어 “소수기”란 알킬기, 아릴기, 플루오로알킬기, 또는 플루오로아릴기를 의미한다.

[0053]

치환체 R₈의 소정의 구현예들에서, 소수기는 C₁-C₃₂ 알킬기 (즉, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 또는 32개의 탄소 길이 유닛)이다. 일부 구현예들에서, C₁-C₃₂ 알킬기는 포화, 불포화, 분지형, 직쇄형, 환형, 또는 이들 조합이다. 예시적 목록의 C₁-C₃₂ 알킬기는 메틸, 에틸, *n*-프로필, *iso*-프로필, *n*-부틸, *sec*-부틸, *tert*-부틸, *n*-펜틸, *sec*-펜틸, *neo*-펜틸, 헥실, 헥틸, 옥틸, 노닐, 라우릴, 스테아릴, 세틸, 베헤닐, 시클로펜틸, 시클로헥실, 프로펜일, 2-부텐일, 3-부텐일, 2-펜텐일, 3-펜텐일, 또는 4-펜텐일이다. 소정의 구현예들에서, C₁-C₃₂ 알킬기는 하나 이상의 알킬 치환체, 아릴 치환체, 헤테로원자, 또는 이들 조합으로 더욱 치환된다. 일부 구현예들에서, C₁-C₃₂ 알킬기는 C₁-C₃₂ 헤테로알킬기이다 (즉, 길이가 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 또는 32개의 탄소 유닛). 본원에서 사용되는, “헤테로알킬기”란 분자 코어 (즉, 탄소 골격)에 적어도 1개의 헤테로원자 (예를들면, O, S, N, 및/또는 P)를 함유하는

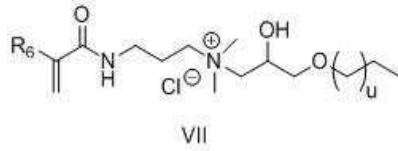
포화 또는 불포화, 치환 또는 미치환, 직쇄형, 분지형, 또는 환형 지방족 사슬을 언급한다.

[0054] 치환체 R₆의 소정의 구현예들에서, 소수기는 아릴기이다. 아릴기는 임의의 치환 또는 미치환 아릴 또는 헤테로아릴기일 수 있고, 헤테로아릴기는 방향족 5- 또는 6-원 단환기, 9- 또는 10원 이환기, 및 11- 내지 14원 삼환기로서, 적어도 하나의 고리에 적어도 하나의 헤테로원자 (예를들면, O, S, 또는 N)를 가진다. 각각의 고리에서 헤테로원자 총수가 4 이하이고 각각의 고리가 적어도 하나의 탄소 원자를 가진다면 헤테로원자를 함유하는 헤테로아릴기 각각의 고리는 하나 또는 둘의 산소 또는 황 원자 및/또는 1 내지 4개의 질소 원자를 가진다. 이환기 및 삼환기를 완성하는 융합 고리는 단지 탄소 원자를 함유할 수 있고 포화, 부분 포화, 또는 불포화일 수 있다. 질소, 산소, 및 황 원자는 선택적으로 산화될 수 있고, 질소 원자는 선택적으로 4차화될 수 있다. 이환 또는 삼환인 헤테로아릴기는 적어도 하나의 완전한 방향족 고리를 가져야 하지만, 다른 융합 고리 또는 고리들은 방향족 또는 비-방향족일 수 있다. 일부 구현예들에서, 아릴 화합물은 페닐, 나프틸, 피롤일, 이소인돌일, 인돌이진일, 인돌일, 푸란일, 벤조푸란일, 벤조티오펜일, 티오펜일, 피리디, 아크리딘일, 나프티리딘일, 퀴놀린일, 이소퀴놀린일, 이속사졸일, 옥사졸일, 벤조사졸일, 이소티아졸일, 티아졸일, 벤즈티아졸일, 이미다졸일, 티아디아졸일, 테트라졸일, 트리아졸일, 옥사디아졸일, 벤즈이미다졸일, 푸린일, 피라졸일, 피라진일, 프테리딘일, 퀴녹사린일, 프탈라진일, 퀴나졸린일, 트리아진일, 페나진일, 신놀린일, 피리미딘일, 또는 피리다진일일 수 있다.

[0055] 치환체 R₆의 소정의 구현예들에서, 소수기는 C₁-C₃₂ 플루오로알킬기 또는 C₁-C₃₂ 플루오로아릴기이다. 본원에서 사용되는, 용어 “플루오로알킬” 및 “플루오로아릴”이란 각각 하나 이상의 불소 원자를 가지는 임의의 알킬기 또는 아릴기를 언급하는 것이다.

[0056] 식 VI의 암모늄염은 임의의 적합한 음이온 상대 이온 (즉, “Z”)을 가질 수 있다. 일부 구현예들에서, 음이온 상대 이온 (“Z”)은 할로젠 (예를들면, 불소, 염소, 브롬, 또는 요오드), 황, 탄소, 질소, 인, 및 이들 조합에서 선택되는 원소를 포함한다. 예시적 목록의 음이온은 불소, 염소, 브롬, 요오드, 황화물, 아황산염, 황산염, 술폰산염, 중황산염, 중아황산염, 티오황산염, 탄산염, 중탄산염, 질산염, 아질산염, 인산염, 수소 인산염, 이수소 인산염, 아인산염, 수소 아인산염, 이수소 아인산염, 육불소인산염, 카르복실레이트, 아세테이트, 메실레이트, 토실레이트, 또는 트리플레이트를 포함한다. 소정의 구현예들에서, Z은 불화물, 염화물, 브롬화물, 메실레이트, 토실레이트, 또는 이들 조합에서 선택된다.

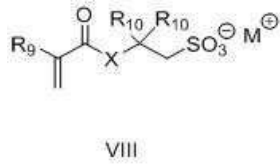
[0057] 소정의 구현예들에서, 양이온성 회합형 단량체 유닛은 식 VII의 아크릴아미드 염 단량체에서 유도된다:



[0058]

[0059] 식 중 R₆ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬 (예를들면, (CH₂)_tCH₃) 여기에서 t는 0 내지 9인 정수 (즉, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 또는 9), 및 u는 0 내지 30인 정수이다 (예를들면, 2 내지 30, 4 내지 30, 6 내지 30, 8 내지 30, 5 내지 25, 10 내지 30, 12 내지 30, 15 내지 25, 16 내지 30, 18 내지 30, 20 내지 30, 22 내지 30, 또는 24 내지 30). 일부 구현예들에서, “C₁-C₁₀ 알킬”이란 분지형 C₁-C₁₀ 알킬기를 의미한다. 일부 구현예들에서, 식 VII의 아크릴아미드 염은 2 이상의 이러한 아크릴아미드의 혼합물이고, 따라서 평균 (가장 가까운 정수) u 값은 0 내지 30인 정수이다 (예를들면, 2 내지 30, 4 내지 30, 6 내지 30, 8 내지 30, 5 내지 25, 10 내지 30, 12 내지 30, 15 내지 25, 16 내지 30, 18 내지 30, 20 내지 30, 22 내지 30, 또는 24 내지 30). 소정의 구현예들에서, 식 VII의 아크릴아미드 염은 “MAPTAC-C12 유도체”이다 (즉, 식 중 R₆ 은 CH₃ 이고 u는 10이다).

[0060] 또 다른 구현예에서, 회합형 단량체 유닛은 음이온성 회합형 단량체 유닛이다. 일반적으로, 음이온성 회합형 단량체 유닛은 식 VIII의 아크릴레이트 및/또는 아크릴아미드 단량체에서 유도된다:



[0061]

[0062] 식 중 R₉ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬 (예를들면, (CH₂)_vCH₃) 여기에서 v는 0 내지 9인 정수 (즉, 0, 1, 2, 3, 4, 5,

6, 7, 8, 또는 9), X는 O 또는 NH, M은 임의의 양이온이고, 각각의 R_{10} 은 독립적으로 H 또는 소수기이다. 일부 구현예들에서, “ C_1-C_{10} 알킬”이란 분지형 C_1-C_{10} 알킬기를 언급한다. 본원에서 사용되는, 용어 “소수기”란 알킬기, 아릴기, 플루오로알킬기, 또는 플루오로아릴기를 의미한다.

[0063] 치환체 R_{10} 의 소정의 구현예들에서, 소수기는 C_1-C_{32} 알킬기이다 (즉, 길이가 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 또는 32개의 탄소 유닛). 일부 구현예들에서, C_1-C_{32} 알킬기는 포화, 불포화, 분지형, 직쇄형, 환형, 또는 이들 조합이다. 예시적 목록의 C_1-C_{32} 알킬기는 메틸, 에틸, *n*-프로필, *iso*-프로필, *n*-부틸, *sec*-부틸, *tert*-부틸, *n*-펜틸, *sec*-펜틸, *neo*-펜틸, 헥실, 헥틸, 옥틸, 노닐, 라우릴, 스테아릴, 세틸, 베헤닐, 시클로펜틸, 시클로헥실, 프로펜일, 2-부텐일, 3-부텐일, 2-펜텐일, 3-펜텐일, 또는 4-펜텐일이다. 소정의 구현예들에서, C_1-C_{32} 알킬기는 하나 이상의 알킬 치환체, 아릴 치환체, 헤테로원자, 또는 이들 조합으로 더욱 치환된다. 일부 구현예들에서, C_1-C_{32} 알킬기는 C_1-C_{32} 헤테로알킬기일 수 있다 (즉, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 또는 32개의 탄소 유닛 길이). 본원에서 사용되는, “헤테로알킬기”란 분자 코어 (즉, 탄소 골격)에 적어도 1개의 헤테로원자 (예를들면, O, S, N, 및/또는 P)를 함유하는 포화 또는 불포화, 치환 또는 미치환, 직쇄형, 분지형, 또는 환형 지방족기를 의미한다.

[0064] 치환체 R_{10} 의 소정의 구현예들에서, 소수기는 아릴기이다. 아릴기는 임의의 치환 또는 미치환 아릴 또는 헤테로아릴기일 수 있고, 헤테로아릴기는 방향족 5- 또는 6-원 단환기, 9- 또는 10원 이환기, 및 11- 내지 14원 삼환기로서, 적어도 하나의 고리에 적어도 하나의 헤테로원자 (예를들면, O, S, 또는 N)를 가진다. 각각의 고리에서 헤테로원자 총수가 4 이하이고 각각의 고리가 적어도 하나의 탄소 원자를 가진다면 헤테로원자를 함유하는 헤테로아릴기 각각의 고리는 하나 또는 둘의 산소 또는 황 원자 및/또는 1 내지 4개의 질소 원자를 함유할 수 있다. 이환기 및 삼환기를 완성하는 융합 고리는 탄소 원자만을 함유하고 포화, 부분 포화, 또는 불포화될 수 있다. 질소, 산소, 및 황 원자는 선택적으로 산화될 수 있고, 질소 원자는 선택적으로 4차화될 수 있다. 이환 또는 삼환인 헤테로아릴기는 적어도 하나의 완전 방향족 고리를 포함하여야 하지만, 다른 융합 고리 또는 고리들은 방향족 또는 비-방향족일 수 있다. 일부 구현예들에서, 아릴 화합물은 페닐, 나프틸, 피롤일, 이소인돌일, 인돌이진일, 인돌일, 푸란일, 벤조푸란일, 벤조티오펜일, 티오펜일, 피리딜, 아크리딘일, 나프티리딘일, 퀴놀린일, 이소퀴놀린일, 이속사졸일, 옥사졸일, 벤족사졸일, 이소티아졸일, 티아졸일, 벤즈티아졸일, 이미다졸일, 티아디아졸일, 테트라졸일, 트리아졸일, 옥사디아졸일, 벤즈이미다졸일, 푸린일, 피라졸일, 피라진일, 프테리딘일, 퀴녹사린일, 프탈라진일, 퀴나졸린일, 트리아진일, 페나진일, 신놀린일, 피리미딘일, 또는 피리다진일이다.

[0065] 치환체 R_{10} 의 소정의 구현예들에서, 소수기는 C_1-C_{32} 플루오로알킬기 또는 C_1-C_{32} 플루오로아릴기이다. 본원에서 사용되는, 용어 “플루오로알킬” 및 “플루오로아릴”이란 하나 이상의 불소 원자를 가지는 각각의 임의의 알킬기 또는 아릴기를 지칭한다.

[0066] 술폰산염은 임의의 적합한 양이온 상대 이온 (즉, “M”)을 가질 수 있다. 예를들면, 양이온 상대 이온 (“M”)은 양성자, 암모늄, 4차 아민, 알칼리 금속의 양이온, 알칼리 토금속의 양이온, 전이금속의 양이온, 희토류 금속의 양이온, 전형 원소 양이온, 또는 이들 조합일 수 있다. 일부 구현예들에서, 양이온 상대 이온은 양성자 또는 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 망간, 철, 아연, 또는 이들 조합의 양이온이다. 소정의 구현예들에서, M은 수소, 리튬, 나트륨, 칼륨, 또는 이들 조합에서 선택된다.

[0067] 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들)은 회합형 중합체에 임의의 적합한 함량으로 존재할 수 있다. 회합형 중합체는 총합이 약 10 mol% 이하, 예를들면, 약 9 mol% 이하, 약 8 mol% 이하, 약 7 mol% 이하, 약 6 mol% 이하, 약 5 mol% 이하, 약 4 mol% 이하, 약 3 mol% 이하, 약 2 mol% 이하, 또는 약 1 mol% 이하의 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들)을 포함한다. 달리, 또는 더하여, 회합형 중합체는 약 0.005 mol% 이상, 예를들면, 약 0.01 mol% 이상, 약 0.1 mol% 이상, 약 0.25 mol% 이상, 약 0.3 mol% 이상, 약 0.4 mol% 이상, 또는 약 0.5 mol% 이상의 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들)을 포함한다. 따라서, 회합형 중합체는 상기 임의의 종점들 사이의 농도에서 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들)을 포함한다. 회합형 중합체 약 0.005 mol% 내지 약 10 mol%, 예를들면, 약 0.005 mol% 내지 약 9 mol%, 약 0.005 mol% 내지 약 8 mol%, 약 0.005 mol% 내지 약 7 mol%, 약 0.005 mol% 내지 약 6 mol%, 약 0.005 mol% 내지 약 5 mol%, 약 0.005 mol% 내지 약 4 mol%, 약 0.005 mol% 내지 약 3 mol%, 약 0.005 mol% 내지 약 2 mol%, 약 0.005 mol% 내지 약 1 mol%, 약 0.01 mol% 내지 약 1 mol%, 약 0.1 mol% 내지 약 1 mol%, 약 0.25 mol% 내지 약 1 mol%, 약 0.3 mol% 내지 약 1 mol%, 약 0.4 mol% 내지

약 1 mol%, 약 0.5 mol% 내지 약 1.0 mol%, 약 0.01 mol% 내지 약 0.5 mol%, 또는 약 0.01 mol% 내지 약 0.25 mol%의 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들)을 포함한다.

[0068] 일부 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 II의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 식 I의 단량체에서 유도되는 단량체 유닛, 및 부가 양이온성 단량체 유닛을 포함한다. 일부 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 II의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 식 I의 단량체에서 유도되는 단량체 유닛, 및 DMAEA.MCQ에서 유도되는 부가 단량체 유닛을 포함한다. 일부 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 II의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 아크릴아미드에서 유도되는 부가 단량체 유닛, 및 DMAEA.MCQ에서 유도되는 부가 단량체 유닛을 포함한다. 소정의 구현예들에서, 회합형 중합체는 VISIOMER[®] 단량체 C18PEG1105MA에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 아크릴아미드에서 유도되는 부가 단량체 유닛, 및 DMAEA.MCQ에서 유도되는 부가 단량체 유닛을 포함한다.

[0069] 일부 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 II의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 식 I의 단량체에서 유도되는 단량체 유닛, 및 부가 음이온성 단량체 유닛을 포함한다. 일부 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 II의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 식 I의 단량체에서 유도되는 단량체 유닛, 및 아크릴산 나트륨에서 유도되는 부가 단량체 유닛을 포함한다. 일부 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 II의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 아크릴아미드에서 유도되는 부가 단량체 유닛, 및 아크릴산 나트륨에서 유도되는 부가 단량체 유닛을 포함한다. 소정의 구현예들에서, 회합형 중합체는 VISIOMER[®] 단량체 C18PEG1105MA에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 아크릴아미드에서 유도되는 부가 단량체 유닛, 및 아크릴산 나트륨에서 유도되는 부가 단량체 유닛을 포함한다.

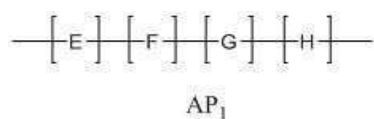
[0070] 일부 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 VI의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 식 I의 단량체에서 유도되는 단량체 유닛, 및 부가 양이온성 단량체 유닛을 포함한다. 일부 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 VI의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 식 I의 단량체에서 유도되는 단량체 유닛, 및 DMAEA.MCQ에서 유도되는 부가 단량체 유닛을 포함한다. 일부 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 VI의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 아크릴아미드에서 유도되는 부가 단량체 유닛, 및 DMAEA.MCQ에서 유도되는 부가 단량체 유닛을 포함한다. 소정의 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 VII의 MAPTAC-C12 유도체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 아크릴아미드에서 유도되는 부가 단량체 유닛, 및 DMAEA.MCQ에서 유도되는 부가 단량체 유닛을 포함한다.

[0071] 일부 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 VI의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 식 I의 단량체에서 유도되는 단량체 유닛, 및 부가 음이온성 단량체 유닛을 포함한다. 일부 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 VI의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 식 I의 단량체에서 유도되는 단량체 유닛, 및 아크릴산 나트륨에서 유도되는 부가 단량체 유닛을 포함한다. 일부 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 VI의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 아크릴아미드에서 유도되는 부가 단량체 유닛, 및 아크릴산 나트륨에서 유도되는 부가 단량체 유닛을 포함한다. 소정의 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 VII의 MAPTAC-C12 유도체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 아크릴아미드에서 유도되는 부가 단량체 유닛, 및 아크릴산 나트륨에서 유도되는 부가 단량체 유닛을 포함한다.

[0072] 일부 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 VIII의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 식 I의 단량체에서 유도되는 단량체 유닛, 및 부가 양이온성 단량체 유닛을 포함한다. 일부 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 VIII의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 식 I의 단량체에서 유도되는 단량체 유닛, 및 DMAEA.MCQ에서 유도되는 부가 단량체 유닛을 포함한다.

[0073] 일부 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 VIII의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 식 I의 단량체에서 유도되는 단량체 유닛, 및 부가 음이온성 단량체 유닛을 포함한다. 일부 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 VIII의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 식 I의 단량체에서 유도되는 단량체 유닛, 및 아크릴산 나트륨에서 유도되는 부가 단량체 유닛을 포함한다.

[0074] 또한 식 AP₁의 회합형 중합체가 제공된다:

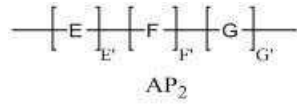


[0075]

[0076] 식 중 E는 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들), F는 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들), G는 식 I의 단량체에

서 유도되는 하나 이상의 단량체 유닛(들), H는 선택적으로 존재하고 하나 이상의 피페리딘-2,6-디온 유닛(들) 이고, 하나 이상의 피페리딘-2,6-디온(들)은 부가 단량체 유닛 (“F”)의 카르보닐에서 식 I의 단량체 (“G”)에서 유도되는 단량체 유닛의 아크릴아미드 질소 환화에 의해 형성되고, 회합형 중합체의 중량 평균 분자량은 약 10 kDa 내지 약 2,000 kDa이다.

[0077] 일부 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 AP₂이고:



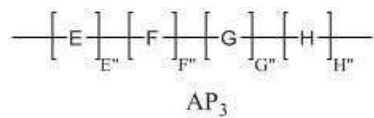
[0078]

[0079] 식 중 E는 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들), E' 은 몰 백분율로서 약 0.005 내지 약 10, F는 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들), F' 은 몰 백분율로서 약 0.005 내지 약 90, G는 식 I의 단량체에서 유도되는 하나 이상의 단량체 유닛(들), 및 G' 은 몰 백분율로서 약 10 내지 약 99.99이다. 단량체 유닛 E는 본원에 개시되는 회합형 단량체 유닛으로 정의된다. 단량체 유닛 F 및 G는 각각 본원에 개시되는 부가 단량체 유닛 및 식 I의 단량체에서 유도되는 단량체 유닛이다.

[0080] 본원에 개시되는 바와 같이, 식 AP₂의 회합형 중합체는 교대 중합체, 불규칙 중합체, 블록 중합체, 그래프트 중합체, 선형 중합체, 분지형 중합체, 환형 중합체, 또는 이들 조합으로 존재할 수 있다. 따라서, E, F, 및 G는 반복 개별 유닛 (예를들면, EFFFFG, EFGGEFEE, EFGEEE, EEEFEG, 기타 등)을 포함하고 임의의 적합한 순서 (예를들면, EGF, EFG, GEF, GFE, FEG, 또는 FGE)로 존재할 수 있다.

[0081] 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들) (“E' ”) 함량, 및 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들) (“F' ” + “G' ”) 총합은 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들) 및 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들) 총합에 대하여 상기된 바와 같다.

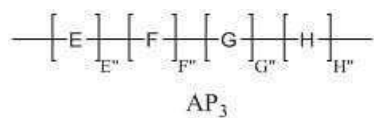
[0082] 일부 구현예들에서, 식 AP₂의 회합형 중합체는 하전 분해 (charge degradation) 식 AP₃의 회합형 중합체가 제공된다:



[0083]

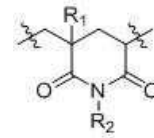
[0084] 식 중 E는 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들), E'' 은 몰 백분율로서 약 0.005 내지 약 10, F는 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들), F'' 은 몰 백분율로서 약 0.005 내지 약 90, G는 식 I의 단량체에서 유도되는 하나 이상의 단량체 유닛(들), G'' 은 몰 백분율로서 약 10 내지 약 99.99, H는 하나 이상의 피페리딘-2,6-디온 유닛(들) 이고, 하나 이상의 피페리딘-2,6-디온(들)은 부가 단량체 유닛 (“F”)의 카르보닐에서 식 I의 단량체에서 유도되는 단량체 유닛 (“G”)의 아크릴아미드 질소의 환화에 의해 형성되고, H'' 은 몰 백분율로서 약 0 (즉, 미량) 내지 약 10이다. 본원에서 사용되는, “하전 분해”란 하전 부가 단량체 유닛 (즉, 양이온성 및/또는 음이온성 단량체 유닛)에서 식 I의 단량체에서 유도되는 단량체 유닛 환화, 따라서 부가 단량체 유닛의 하전 치환체가 치환되는 과정을 의미하고, 따라서, 중합체는 양이온성 단량체 유닛 및/이하 음이온성 단량체 유닛을 덜 가진다. 임의의 특정 이론에 구속되지 않고, 하전 분해는 자발적으로 진행되거나, 또는 중합체 용액 중 하나 이상의 성분에 의해 촉진될 수 있는 것으로 보인다.

[0085] 소정의 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 AP₃이고:



[0086]

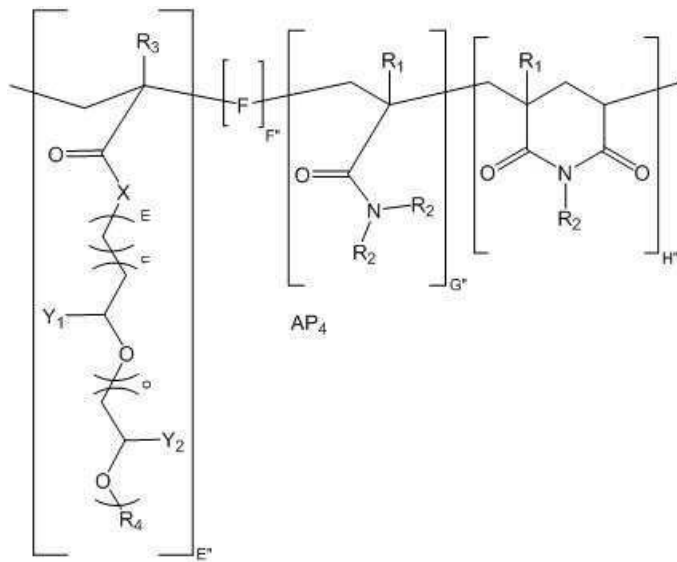
[0087] 식 중 E는 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들), E'' 은 몰 백분율로서 약 0.005 내지 약 10, F는 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들), F'' 은 몰 백분율로서 약 0.005 내지 약 90, G는 식 I의 단량체에서 유도되는 하나 이상



의 단량체 유닛(들), G” 은 몰 백분율로서 약 10 내지 약 99.99, H는 식 의 하나 이상의 유닛, 여기에서 R₁ 은 H 또는 C₁-C₄ 알킬 (예를들면, 메틸, 에틸, *n*-프로필, *iso*-프로필, *n*-부틸, *sec*-부틸, 또는 *tert*-부틸) 및 R₂ 는 H 또는 유기기이고, H” 은 몰 백분율로서 약 0 (즉, 미량) 내지 약 10이다. 소정의 구현예들에서, R₁ 및 R₂ 는 수소이다.

[0088] 본원에 개시되는 바와 같이, 식 AP₃의 회합형 중합체는 교대 중합체, 불규칙 중합체, 블록 중합체, 그래프트 중합체, 선형 중합체, 분지형 중합체, 환형 중합체, 또는 이들 조합으로 존재할 수 있다. 따라서, E, F, G, 및 H 는 임의의 적합한 순서 (예를들면, EGFH, EGHF, EHFG, EHGf, EFGH, EFHG, FEHG, FEHG, FHEG, FHGE, FGEH, FGHE, GHFE, GHEF, GEFH, GEHF, GFHE, GFHE, HEFG, HEGF, HGEF, HGFE, HFEG, 또는 HFGE)로 존재할 수 있고, 반복 개별 유닛 (예를들면, EEEFFGGHHH, EFGGEFEEH, EFGEEHH, HHHHEEEFG, 기타 등)을 포함한다.

[0089] 소정의 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 AP₄이고:

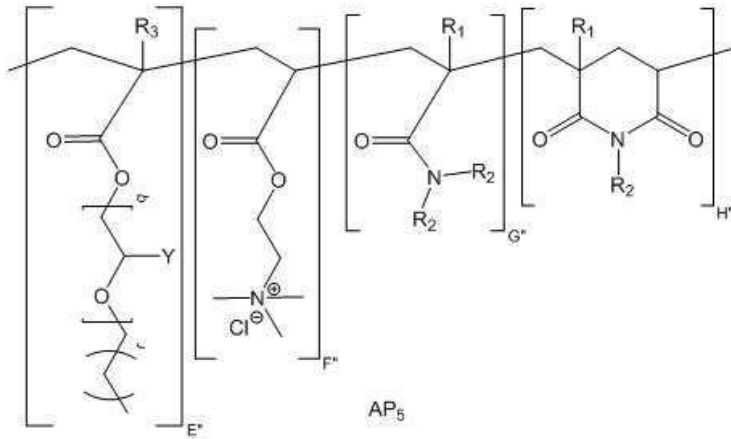


[0090]

[0091] 식 중 각각의 R₁ 은 독립적으로 H 또는 C₁-C₄ 알킬 (예를들면, 메틸, 에틸, *n*-프로필, *iso*-프로필, *n*-부틸, *sec*-부틸, 또는 *tert*-부틸), 각각의 R₂ 는 독립적으로 H 또는 유기기, R₃ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬 (예를들면, (CH₂)_kCH₃), 식 중 k는 0 내지 9인 정수 (즉, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 또는 9), X는 O 또는 NH, m, n, 및 o 는 독립적으로 0 내지 100인 정수, 여기에서 (n + o) ≤ 3일 때, m은 적어도 7, 각각의 Y₁ 및 Y₂ 는 독립적으로 H 또는 C₁-C₄ 알킬 (예를들면, 메틸, 에틸, *n*-프로필, *iso*-프로필, *n*-부틸, *sec*-부틸, 또는 *tert*-부틸)이고, R₄ 는 H 또는 소수기, E” 은 몰 백분율로서 약 0.005 내지 약 10, F는 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들), F” 은 몰 백분율로서 약 0.005 내지 약 90, G” 은 몰 백분율로서 약 10 내지 약 99.99이고, H” 은 몰 백분율로서 약 0 (즉, 미량) 내지 약 10이다. 일부 구현예들에서, “C₁-C₁₀ 알킬” 은 분지형 C₁-C₁₀ 알킬기이다.

[0092] 식 AP₄의 회합형 중합체의 소정의 구현예들에서, F는 디아릴디메틸염화암모늄 (“DADMAC”) 단량체에서 유도된다. 식 AP₄의 회합형 중합체의 소정의 구현예들에서, F는 2-(아크릴로일옥시)-*N,N,N*-트리메틸에탄염화아미늄 (“DMAEA.MCQ”) 단량체에서 유도된다.

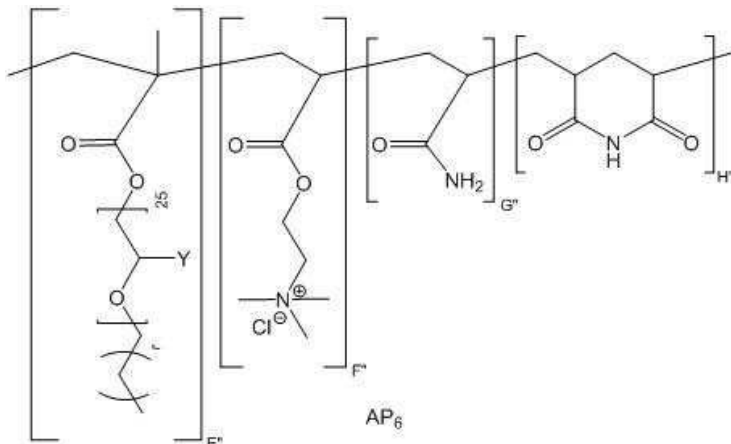
[0093] 소정의 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 AP₅이고:



[0094]

[0095] 식 중 각각의 R₁ 은 독립적으로 H 또는 C₁-C₄ 알킬 (예를들면, 메틸, 에틸, *n*-프로필, *iso*-프로필, *n*-부틸, *sec*-부틸, 또는 *tert*-부틸), 각각의 R₂ 는 독립적으로 H 또는 유기기, R₃ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬 (예를들면, (CH₂)_kCH₃)이고, 여기에서 k는 0 내지 9인 정수, q는 2 내지 100인 정수, r은 0 내지 30인 정수이고, 각각의 Y는 독립적으로 H 또는 CH₃, E' 은 몰 백분율로서 약 0.005 내지 약 10, F' 은 몰 백분율로서 약 0.005 내지 약 90, G' 은 몰 백분율로서 약 10 내지 약 99.99, 및 H' 은 몰 백분율로서 약 0 (즉, 미량) 내지 약 10이다. 일부 구현예들에서, "C₁-C₁₀ 알킬" 이란 분지형 C₁-C₁₀ 알킬기이다.

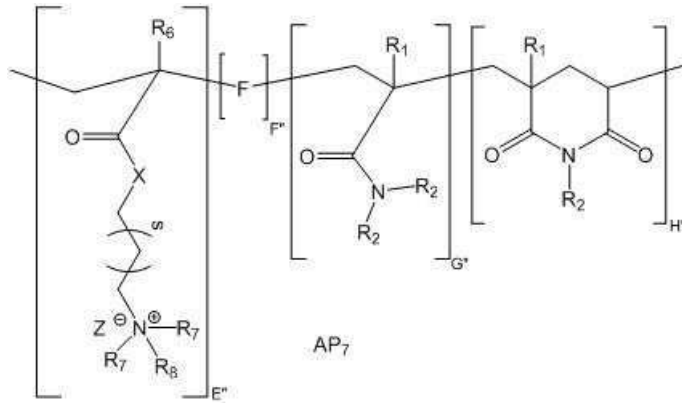
[0096] 소정의 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 AP₆이고:



[0097]

[0098] 식 중 r은 0 내지 30인 정수이고 (예를들면, 2 내지 30, 4 내지 30, 6 내지 30, 8 내지 30, 10 내지 30, 12 내지 30, 16 내지 30, 18 내지 30, 20 내지 30, 22 내지 30, 또는 24 내지 30), 각각의 Y는 독립적으로 H 또는 CH₃, E' 은 몰 백분율로서 약 0.005 내지 약 10, F' 은 몰 백분율로서 약 0.005 내지 약 90, G' 은 몰 백분율로서 약 10 내지 약 99.99, 및 H' 은 몰 백분율로서 약 0 (즉, 미량) 내지 약 10이다. 소정의 구현예들에서, r은 14 내지 16인 정수이다.

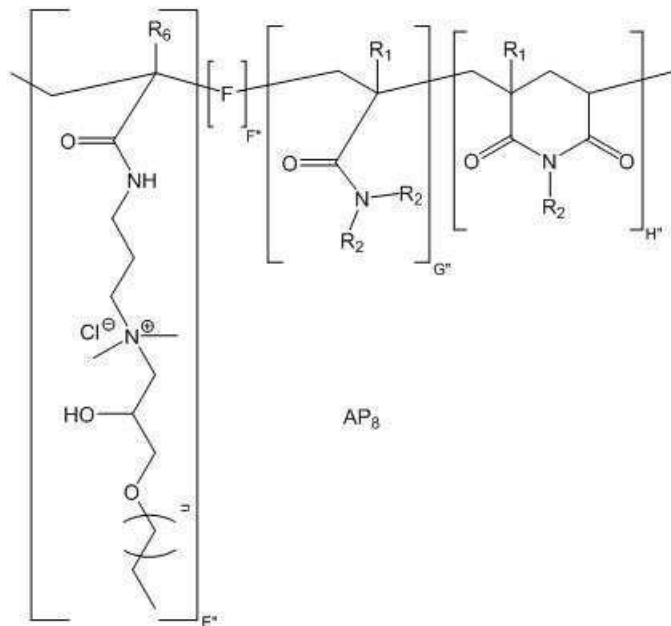
[0099] 소정의 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 AP₇이고:



[0100]

[0101] 식 중 각각의 R₁ 은 독립적으로 H 또는 C₁-C₄ 알킬 (예를들면, 메틸, 에틸, *n*-프로필, *iso*-프로필, *n*-부틸, *sec*-부틸, 또는 *tert*-부틸), 각각의 R₂ 는 독립적으로 H 또는 유기기, R₆ 및 R₇ 각각은 독립적으로 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬 (예를들면, (CH₂)_tCH₃) 여기에서 t는 0 내지 9인 정수, X는 O 또는 NH, s는 0 내지 20인 정수, Z은 임의의 음이온, 및 R₈ 은 소수기, E" 은 몰 백분율로서 약 0.005 내지 약 10, F는 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들), F" 은 몰 백분율로서 약 0.005 내지 약 90, G" 은 몰 백분율로서 약 10 내지 약 99.99, 및 H" 은 몰 백분율로서 약 0 (즉, 미량) 내지 약 10이다. 일부 구현예들에서, "C₁-C₁₀ 알킬" 은 분지형 C₁-C₁₀ 알킬기를 언급한다.

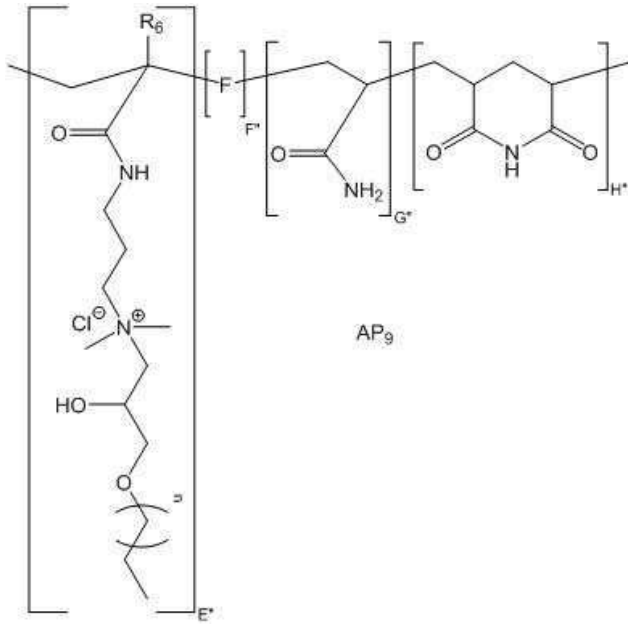
[0102] 소정의 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 AP₈이고:



[0103]

[0104] 식 중 각각의 R₁ 은 독립적으로 H 또는 C₁-C₄ 알킬 (예를들면, 메틸, 에틸, *n*-프로필, *iso*-프로필, *n*-부틸, *sec*-부틸, 또는 *tert*-부틸), 각각의 R₂ 는 독립적으로 H 또는 유기기, R₆ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬 (예를들면, (CH₂)_tCH₃) 여기에서 t는 0 내지 9인 정수, 및 u는 0 내지 30인 정수, E" 은 몰 백분율로서 약 0.005 내지 약 10, F" 은 몰 백분율로서 약 0.005 내지 약 90, G" 은 몰 백분율로서 약 10 내지 약 99.99, 및 H" 은 몰 백분율로서 약 0 (즉, 미량) 내지 약 10이다. 일부 구현예들에서, "C₁-C₁₀ 알킬" 이란 분지형 C₁-C₁₀ 알킬기이다.

[0105] 소정의 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 AP₉이고:

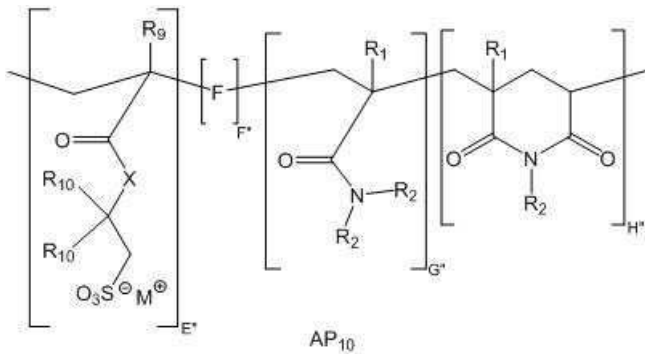


[0106]

[0107] 식 중 R₆ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬 (예를들면, (CH₂)_tCH₃) 여기에서 t는 0 내지 9인 정수, 및 u는 0 내지 30인 정수, E" 은 몰 백분율로서 약 0.005 내지 약 10, F" 은 몰 백분율로서 약 0.005 내지 약 90, G" 은 몰 백분율로서 약 10 내지 약 99.99, 및 H" 은 몰 백분율로서 약 0 (즉, 미량) 내지 약 10이다. 일부 구현예들에서, "C₁-C₁₀ 알킬" 은 분지형 C₁-C₁₀ 알킬기이다.

[0108] 식 AP₇₋₉ (즉, AP₇, AP₈, 또는 AP₉)의 회합형 중합체의 소정의 구현예들에서, F는 아크릴산, 메타크릴산, 또는 이들 염에서 선택되는 하나 이상의 단량체에서 유도된다.

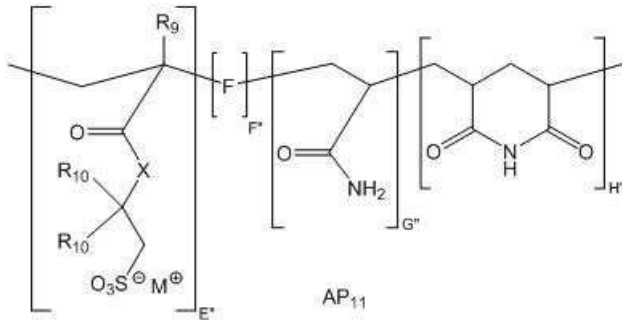
[0109] 소정의 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 AP₁₀이고:



[0110]

[0111] 식 중 각각의 R₁ 은 독립적으로 H 또는 C₁-C₄ 알킬 (예를들면, 메틸, 에틸, n-프로필, iso-프로필, n-부틸, sec-부틸, 또는 tert-부틸), 각각의 R₂ 는 독립적으로 H 또는 유기기, R₉ 는 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬 (예를들면, (CH₂)_vCH₃) 여기에서 v는 0 내지 9인 정수, X는 O 또는 NH, M은 임의의 양이온, 및 각각의 R₁₀ 은 독립적으로 H 또는 소수기, E" 은 몰 백분율로서 약 0.005 내지 약 10, F는 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들), F" 은 몰 백분율로서 약 0.005 내지 약 90, G" 은 몰 백분율로서 약 10 내지 약 99.99, 및 H" 은 몰 백분율로서 약 0 (즉, 미량) 내지 약 10이다. 일부 구현예들에서, "C₁-C₁₀ 알킬" 은 분지형 C₁-C₁₀ 알킬기를 언급한다.

[0112] 소정의 구현예들에서, 회합형 중합체는 식 AP₁₁이고:



[0113]

[0114] 식 중 R₉ 는 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬 (예를들면, (CH₂)_vCH₃) 여기에서 v는 0 내지 9인 정수, X는 O 또는 NH, M은 임의의 양이온이고, 각각의 R₁₀ 은 독립적으로 H 또는 수소기, E⁺ 은 물 백분율로서 약 0.005 내지 약 10, F는 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들), F['] 은 물 백분율로서 약 0.005 내지 약 90, G['] 은 물 백분율로서 약 10 내지 약 99.99이고, H['] 은 물 백분율로서 약 0 (즉, 미량) 내지 약 10이다. 일부 구현예들에서, “C₁-C₁₀ 알킬” 은 분지형 C₁-C₁₀ 알킬기이다.

[0115] 본원에 개시되는 바와 같이, 식 AP₄-AP₁₁ (즉, AP₄, AP₅, AP₆, AP₇, AP₈, AP₉, AP₁₀, 또는 AP₁₁)의 회합형 중합체는 교대 중합체, 불규칙 중합체, 블록 중합체, 그래프트 중합체, 선형 중합체, 분지형 중합체, 환형 중합체, 또는 이들 조합으로 존재할 수 있다. 따라서, 단량체 유닛은 반복 개별 유닛을 포함하여 임의의 적합한 순서로 존재할 수 있다.

[0116] 단량체 유닛 H의 존재는 임의의 적합한 방법으로 검출될 수 있다. 일부 구현예들에서, 단량체 H는 ¹³CNMR, ¹HNMR, IR 분광학, 또는 이들 조합으로 검출될 수 있다.

[0117] 단량체 유닛 H의 존재는 임의의 적합한 방법에 의해 결정될 수 있다. 일부 구현예들에서, 단량체 유닛 H의 존재는 ¹³CNMR 스펙트럼, ¹HNMR 스펙트럼, IR 스펙트럼의 피크 적분, 또는 이들 조합의 상대 비교로 결정될 수 있다.

[0118] 식 AP₃₋₁₁ (즉, AP₃, AP₄, AP₅, AP₆, AP₇, AP₈, AP₉, AP₁₀, 또는 AP₁₁) 회합형 중합체의 일부 구현예들에서, E⁺ 은 약 0.005 mol% 내지 약 10 mol% (예를들면, 약 0.005 mol% 내지 약 9 mol%, 약 0.005 mol% 내지 약 8 mol%, 약 0.005 mol% 내지 약 7 mol%, 약 0.005 mol% 내지 약 6 mol%, 약 0.005 mol% 내지 약 5 mol%, 약 0.005 mol% 내지 약 4 mol%, 약 0.005 mol% 내지 약 3 mol%, 또는 약 0.005 mol% 내지 약 2 mol%), F['] 은 약 0.005 mol% 내지 약 90 mol% (예를들면, 약 0.005 mol% 내지 약 80 mol%, 약 0.005 mol% 내지 약 70 mol%, 약 0.005 mol% 내지 약 60 mol%, 약 0.005 mol% 내지 약 50 mol%, 약 0.005 mol% 내지 약 40 mol%, 약 0.005 mol% 내지 약 35 mol%, 약 0.005 mol% 내지 약 30 mol%, 약 0.005 mol% 내지 약 25 mol%, 약 0.005 mol% 내지 약 20 mol%, 약 0.005 mol% 내지 약 16 mol%, 약 0.005 mol% 내지 약 12 mol%, 약 0.005 mol% 내지 약 10 mol%, 약 2 mol% 내지 약 20 mol%, 약 4 mol% 내지 약 20 mol%, 약 6 mol% 내지 약 20 mol%, 약 4 mol% 내지 약 16 mol%, 약 4 mol% 내지 약 12 mol%, 또는 약 4 mol% 내지 약 10 mol%), G['] 은 약 10 mol% 내지 약 99.99 mol% (예를들면, 약 10 mol% 내지 약 99.99 mol%, 약 20 mol% 내지 약 99.99 mol%, 약 30 mol% 내지 약 99.99 mol%, 약 40 mol% 내지 약 99.99 mol%, 약 50 mol% 내지 약 99.99 mol%, 약 60 mol% 내지 약 99.99 mol%, 약 70 mol% 내지 약 99.99 mol%, 약 80 mol% 내지 약 99.99 mol%, 약 80 mol% 내지 약 99.95 mol%, 약 80 mol% 내지 약 99.9 mol%, 약 80 mol% 내지 약 99.5 mol%, 약 80 mol% 내지 약 99 mol%, 약 80 mol% 내지 약 97 mol%, 약 80 mol% 내지 약 95 mol%, 약 80 mol% 내지 약 92 mol%, 약 80 mol% 내지 약 90 mol%, 약 84 mol% 내지 약 99 mol%, 약 84 mol% 내지 약 94 mol%, 약 84 mol% 내지 약 95 mol%, 약 84 mol% 내지 약 92 mol%, 또는 약 84 mol% 내지 약 90 mol%), 및 H['] 은 약 0 mol% (즉, 미량) 내지 약 10 mol% (예를들면, 약 0.001 mol% 내지 약 10 mol%, 약 0.001 mol% 내지 약 9 mol%, 약 0.001 mol% 내지 약 8 mol%, 약 0.001 mol% 내지 약 7 mol%, 약 0.001 mol% 내지 약 6 mol%, 약 0.001 mol% 내지 약 5 mol%, 약 0.001 mol% 내지 약 4 mol%, 약 0.001 mol% 내지 약 3 mol%, 또는 약 0.001 mol% 내지 약 2 mol%)이다.

[0119] 식 (AP₃₋₁₁) (즉, AP₃, AP₄, AP₅, AP₆, AP₇, AP₈, AP₉, AP₁₀, 또는 AP₁₁) 회합형 중합체의 소정의 구현예들에서, E⁺

은 약 0.005 mol% 내지 약 1 mol% (예를들면, 약 0.01 mol% 내지 약 1 mol%, 약 0.1 mol% 내지 약 1 mol%, 약 0.25 mol% 내지 약 1 mol%, 약 0.3 mol% 내지 약 1 mol%, 약 0.4 mol% 내지 약 1 mol%, 약 0.5 mol% 내지 약 1.0 mol%, 약 0.01 mol% 내지 약 0.5 mol%, 또는 약 0.01 mol% 내지 약 0.25 mol%), F” 은 약 4 mol% 내지 약 10 mol% (예를들면, 약 4 mol% 내지 약 9 mol%, 약 4 mol% 내지 약 8 mol%, 약 4 mol% 내지 약 7 mol%, 약 4 mol% 내지 약 6 mol%, 약 4 mol% 내지 약 5 mol%, 약 5 mol% 내지 약 10 mol%, 약 6 mol% 내지 약 10 mol%, 약 7 mol% 내지 약 10 mol%, 약 8 mol% 내지 약 10 mol%, 약 9 mol% 내지 약 10 mol%, 또는 약 6 mol% 내지 약 8 mol%), G” 은 약 84 mol% 내지 약 90 mol% (예를들면, 약 85 mol% 내지 약 90 mol%, 약 86 mol% 내지 약 90 mol%, 약 87 mol% 내지 약 90 mol%, 약 88 mol% 내지 약 90 mol%, 약 89 mol% 내지 약 90 mol%, 약 84 mol% 내지 약 89 mol%, 약 84 mol% 내지 약 88 mol%, 약 84 mol% 내지 약 87 mol%, 약 84 mol% 내지 약 86 mol%, 약 84 mol% 내지 약 85 mol%, 또는 약 86 mol% 내지 약 88 mol%), 및 H” 은 약 0 mol% (즉, 미량) 내지 약 6 mol% (예를들면, 약 0.001 mol% 내지 약 5 mol%, 약 0.001 mol% 내지 약 4 mol%, 약 0.001 mol% 내지 약 3 mol%, 또는 약 0.001 mol% 내지 약 2 mol%, 약 0.001 mol% 내지 약 1 mol%, 약 0.01 mol% 내지 약 1 mol%, 약 0.1 mol% 내지 약 1 mol%, 약 0.25 mol% 내지 약 1 mol%, 약 0.3 mol% 내지 약 1 mol%, 약 0.4 mol% 내지 약 1 mol%, 약 0.5 mol% 내지 약 1.0 mol%, 약 0.01 mol% 내지 약 0.5 mol%, 또는 약 0.01 mol% 내지 약 0.25 mol%)이다.

[0120] 본원에 제공되는 공정은 하나 이상의 회합형 중합체(들)의 망상화를 포함한다. 본원에서 사용되는, “망상화”란 하나의 중합체 사슬이 인접 중합체 사슬에 대한 화학적 배위를 의미하고 상이한 물성이 촉진된다. 망상화 기술은 임의의 적합한 화학적 배위를 포함한다. 일반적으로, 하나 이상의 회합형 중합체(들)의 망상화는 인접 중합체 사슬에 대한 공유 결합을 포함하지 않는다. 예를들면, 화학적 배위는 이온 결합, 수소 결합, 소수성 상호 작용, 쌍극자성 상호 작용, 반 데르 발스 힘, 또는 이들 조합을 통해 진행된다.

[0121] 구현예에서, 적어도 망상화 일부는 상이한 중합체 사슬의 회합형 단량체 유닛들 사이에서 진행된다 (즉, 분자간 상호 작용). 임의의 특정 이론에 구속되지 않고, 회합형 단량체 유닛은 약한 화학적 상호 작용 (즉, 이온 결합, 수소 결합, 소수성 상호 작용, 쌍극자성 상호 작용, 반 데르 발스 힘, 또는 이들 조합)을 통해 순간적으로 상호 작용하여, 일시적으로 인접 회합형 중합체(들)을 망상화한다고 판단된다. 본원에서 사용되는, “일시적으로 인접 회합형 중합체(들)을 망상화” 한다는 것은 희석 수준, 계면활성제 존재, 또는 이들 조합에 의해 조절될 수 있는 상호 작용을 의미한다. 따라서, 회합형 중합체(들)의 망상화는 가역적이고, 따라서분말, 겔, 또는 저점도 액체 매질이 제조 및/또는 연속하여 용매에 분산될 수 있다.

[0122] 또 다른 구현예에서, 적어도 망상화 일부는 회합형 단량체 유닛 및 하나 이상의 계면활성제(들) 사이에서 일어난다. 임의의 특정 이론에 구속되지 않고, 회합형 단량체 유닛은 약한 화학적 상호 작용 (즉, 이온 결합, 수소 결합, 소수성 상호 작용, 쌍극자성 상호 작용, 반 데르 발스 힘, 또는 이들 조합)을 통해 하나 이상의 계면활성제(들)과 순간적으로 상호 작용하여, 일시적으로 회합형 중합체(들) 및 계면활성제(들)을 망상화한다고 판단된다. 본원에서 사용되는, “일시적으로 인접 회합형 중합체(들) 및 계면활성제(들)을 망상화” 한다는 것은 희석 수준, 계면활성제 존재, 또는 이들 조합에 의해 조절될 수 있는 상호 작용을 의미한다. 따라서, 회합형 중합체(들) 및 계면활성제(들)의 망상화는 가역적이고, 따라서분말, 겔, 또는 저점도 액체 매질이 제조 및/또는 연속하여 용매에 분산될 수 있다.

[0123] 일부 구현예들에서, 적어도 망상화 일부는 미셀 공중합을 통해 진행된다. 본원에서 사용되는, “미셀 공중합”이란 회합형 단량체 및/또는 계면활성제(들)을 포함하는 미셀, 및 회합형 단량체 유닛을 포함하는 회합형 중합체(들)의 병행적 형성을 의미한다. 임의의 특정 이론에 구속되지 않고, 인접 중합체의 회합형 단량체 유닛은 회합형 단량체 및/또는 계면활성제(들)로부터 형성되는 미셀 내부로 통합되고, 따라서 일시적으로 인접 회합형 중합체(들) 중합체의 망상화에 이른다 판단된다.

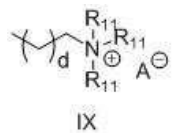
[0124] 본원에서 사용되는, “일시적 망상화”란 (예를들면, 회합형 중합체(들) 용액, 습윤 겔, 및 분말 내에서) 회합형 상호 작용을 언급하는 것이고 이는 희석 수준, 계면활성제 존재, 또는 이들 조합에 의해 조절될 수 있다. 본 분야에서 알려진 보다 영구적인 가교-결합 예를들면, 공유 결합을 통한 가교-결합 실무와 반대로, 일시적 망상화는 순간적이다. 본원에서 사용되는, “일시적”이란 회합형 중합체 용액 초기 형성에서 용액 중 분말 분산까지 연장되는 임의의 시간 길이를 의미한다. 예를들면, 일시적 망상화는 기계 가공 및 분말 전환이 가능한 충분한 습윤 겔 구조를 제공한다. 또한, 일시적 망상화는 안정하지만 여전히 타당한 물 용해도 수준을 유지하는 분말 생성에 조력한다. 수중에서 희석되면, 회합형 상호 작용 (즉, 일시적 망상화)은 감소하고, 분말은 물 또는 다른 용매 중에 분산된다.

[0125] 소정의 구현예들에서, 공정은 하나 이상의 회합형 중합체(들) 및 하나 이상의 계면활성제(들)의 망상화를 포함

하고, 이때 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들) 및 하나 이상의 계면활성제(들)은 구조적으로 유사하다. 본원에서 사용되는, “구조적으로 유사한”이란 회합형 단량체 유닛(들) 및 계면활성제(들)이 동일한 또는 유사한 화학 작용기를 가진다는 의미이다. 일부 구현예들에서, 회합형 단량체 유닛(들) 및 계면활성제(들) 각각은 적어도 하나의 히드록실 치환체를 포함한다. 일부 구현예들에서, 회합형 단량체 유닛(들) 및 계면활성제(들) 각각은 적어도 하나의 아민 치환체를 포함한다. 일부 구현예들에서, 회합형 단량체 유닛(들) 및 계면활성제(들) 각각은 폴리에테르 에테르 사슬을 포함한다. 일부 구현예들에서, 회합형 단량체 유닛(들) 및 계면활성제(들) 각각은 폴리에테르 사슬을 포함하되, 폴리에테르 사슬 길이는 6 개의 탄소 유닛 이하 (즉, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 또는 0)로 분리된다. 예를들면, 회합형 단량체 유닛이 16개 탄소 유닛의 폴리에테르 사슬 길이를 가지면, 구조적으로 유사한 계면활성제는 10-22개의 탄소 유닛 (즉, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 또는 22)의 폴리에테르 사슬 길이를 가질 것이다. 소정의 구현예들에서, 폴리에테르 사슬은 동일한 개수의 탄소 유닛을 포함한다. 일부 구현예들에서, 회합형 단량체 유닛(들) 및 계면활성제(들) 각각은 알킬 사슬을 포함한다. 일부 구현예들에서, 회합형 단량체 유닛(들) 및 계면활성제(들) 각각은 알킬 사슬을 포함하되, 알킬 사슬 길이는 6 개의 탄소 유닛 이하 (즉, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 또는 0)로 분리된다. 예를들면, 회합형 단량체 유닛이 16개 탄소 유닛인 알킬 사슬 길이를 가지면, 구조적으로 유사한 계면활성제의 알킬 사슬 길이는 10-22개의 탄소 유닛 (즉, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 또는 22)이다. 소정의 구현예들에서, 알킬 사슬 각각은 동일한 개수의 탄소를 포함한다. 소정의 구현예들에서, 회합형 단량체 유닛(들) 및 계면활성제(들)은 동일한 구조적 서브유닛을 포함한다.

[0126] 일부 구현예들에서, 분말 제조 방법은 하나 이상의 계면활성제(들)를 더욱 포함한다. 계면활성제는 임의의 적합한 계면활성제일 수 있고 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 및 이들 조합에서 선택된다. 일부 구현예들에서, 하나 이상의 계면활성제(들)는 이량체로 존재한다. 예를들면, 계면활성제는 하나의 극성 머리기 및 두 개의 비-극성 꼬리, 또는 두 개의 극성 머리기 및 하나의 비-극성 꼬리, 또는 2개의 극성 머리기 및 2개의 비-극성 꼬리를 가질 수 있다. 임의의 특정 이론에 구속되지 않지만, 계면활성제는 습윤 겔에 구조성을 부여하고 물 또는 다른 용매에서 희석될 때 얻어진 분말의 용해도를 증가시키는데 조력한다고 판단된다.

[0127] 구현예에서, 계면활성제는 양이온성 계면활성제이다. 소정의 구현예들에서, 양이온성 계면활성제는 식 IX의 암모늄염이고:

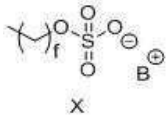


[0128]

[0129] 식 중 각각의 R₁₁ 은 독립적으로 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬 (예를들면, (CH₂)_eCH₃) 여기에서 e는 0 내지 9인 정수 (즉, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 또는 9), A는 임의의 음이온이고, d는 6 내지 34인 정수 (예를들면, 6 내지 30, 6 내지 24, 6 내지 20, 6 내지 16, 6 내지 12, 5 내지 25, 10 내지 20, 15 내지 25, 10 내지 24, 또는 10 내지 30)이다. 일부 구현예들에서, “C₁-C₁₀ 알킬” 는 분지형 C₁-C₁₀ 알킬기이다. 일부 구현예들에서, 식 IX의 암모늄염은 2 이상의 이러한 암모늄염의 혼합물이고, 따라서 평균 (가장 가까운 정수) d 값은 6 내지 34인 정수이다 (예를들면, 6 내지 30, 6 내지 24, 6 내지 20, 6 내지 16, 6 내지 12, 5 내지 25, 10 내지 20, 15 내지 25, 10 내지 24, 또는 10 내지 30). 소정의 구현예들에서, 양이온성 계면활성제는 헥사데실트리메틸암모늄 *p*-톨루엔술포네이트 또는 헥사데실트리메틸염화암모늄이다.

[0130] 암모늄염은 임의의 적합한 음이온 상대 이온 (즉, “A”)을 가질 수 있다. 일부 구현예들에서, 음이온 상대 이온 (“A”)은 할로겐 (즉, 불소, 염소, 브롬, 또는 요오드), 황, 탄소, 질소, 인, 및 이들 조합에서 선택되는 원소를 포함한다. 예시적 목록의 음이온은 불소, 염소, 브롬, 요오드, 황화물, 아황산염, 황산염, 술폰산염, 중황산염, 중아황산염, 티오황산염, 탄산염, 중탄산염, 질산염, 아질산염, 인산염, 수소 인산염, 이수소 인산염, 아인산염, 수소 아인산염, 이수소 아인산염, 육불소인산염, 카르복실레이트, 아세테이트, 메실레이트, 토실레이트, 또는 트리플레이트를 포함한다. 소정의 구현예들에서, 불화물, 염화물, 브롬화물, 메실레이트, 토실레이트, 또는 이들 조합에서 선택된다.

[0131] 일부 구현예들에서, 계면활성제는 음이온성 계면활성제이다. 소정의 구현예들에서, 음이온성 계면활성제는 식 X의 황산염이고:



[0132]

[0133]

식 중 B는 임의의 양이온이고, f는 7 내지 35인 정수이다 (예를들면, 7 내지 29, 7 내지 23, 7 내지 19, 7 내지 15, 7 내지 11, 11 내지 19, 11 내지 23, 또는 11 내지 29). 일부 구현예들에서, 식 X의 황산염은 2 이상의 이러한 황산염의 혼합물이고, 평균 (가장 가까운 정수) f 값은 7 내지 35인 정수이다 (예를들면, 7 내지 29, 7 내지 23, 7 내지 19, 7 내지 15, 7 내지 11, 11 내지 19, 11 내지 23, 또는 11 내지 29). 소정의 구현예들에서, 음이온성 계면활성제는 도데실황산나트륨이다 (즉, f는 11).

[0134]

황산염은 임의의 적합한 양이온 상대 이온 (즉, "B")을 가질 수 있다. 예를들면, 양이온 상대 이온 ("B")은 양성자, 암모늄, 4차 아민, 알칼리 금속의 양이온, 알칼리 토금속의 양이온, 전이금속의 양이온, 희토류 금속의 양이온, 전형 원소 양이온, 또는 이들 조합일 수 있다. 일부 구현예들에서, 양이온 상대 이온은 양성자 또는 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 망간, 철, 아연, 또는 이들 조합의 양이온이다. 소정의 구현예들에서, B는 수소, 리튬, 나트륨, 칼륨, 또는 이들 조합에서 선택된다.

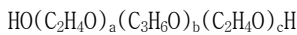
[0135]

일부 구현예들에서, 계면활성제는 비이온성 계면활성제이다. 비이온성 계면활성제는 임의의 적합한 비이온성 계면활성제일 수 있다. 일부 구현예들에서, 비이온성 계면활성제는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 또는 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 반복 유닛을 포함한다. 소정의 구현예들에서, 계면활성제는 에틸렌 옥시드 ("EO"), 프로필렌 옥시드 ("PO"), 또는 이들 조합의 블록 또는 불규칙 공중합체를 포함한다.

[0136]

소정의 구현예들에서, 비이온성 계면활성제는 식 XI이고:

[0137]



[0138]

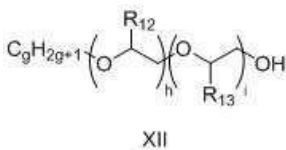
XI

[0139]

식 중 a, b, 및 c는 독립적으로 약 2 내지 약 200인 정수이고 (예를들면, 약 2 내지 약 175, 약 2 내지 약 150, 약 2 내지 약 125, 약 2 내지 약 100, 약 50 내지 약 200, 약 50 내지 약 150, 또는 약 50 내지 약 100), a, b, 및 c는 동일하거나 상이하다. 일부 구현예들에서, 식 X의 비이온성 계면활성제는 2 이상의 이러한 계면활성제의 혼합물이고, 따라서 a, b, 및 c는 지정 서브유닛의 평균 (가장 가까운 정수) 사슬 길이 (즉, EO 및 PO의 평균 사슬 길이)를 언급하고, 여기에서 a, b, 및 c는 독립적으로 약 2 내지 약 200인 정수이다 (예를들면, 약 2 내지 약 175, 약 2 내지 약 150, 약 2 내지 약 125, 약 2 내지 약 100, 약 50 내지 약 200, 약 50 내지 약 150, 또는 약 50 내지 약 100). 소정의 구현예들에서, 비이온성 계면활성제는 PLURONIC[®] F127 계면활성제, 즉, BASF 사 (Florham Park, New Jersey)에서 판매되는 HO(C₂H₄O)₁₀₁(C₃H₆O)₅₆(C₂H₄O)₁₀₁H이다.

[0140]

일부 구현예들에서, 비이온성 계면활성제는 식 XII이고:



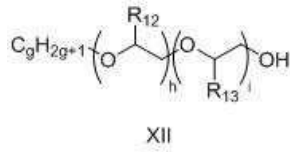
[0141]

[0142]

g는 약 6 내지 약 50인 정수이고 (예를들면, 약 6 내지 약 42, 약 6 내지 약 36, 약 6 내지 약 30, 약 6 내지 약 24, 약 6 내지 약 18, 약 6 내지 약 12, 약 8 내지 약 30, 약 12 내지 약 50, 약 12 내지 약 36, 또는 약 12 내지 약 24), 각각의 R₁₂ 및 R₁₃은 독립적으로 H 또는 C₁-C₄ 알킬 (예를들면, 메틸, 에틸, n-프로필, iso-프로필, n-부틸, sec-부틸, 또는 tert-부틸)이고, h 및 i는 독립적으로 0 내지 약 100인 정수이다 (예를들면, 약 0 내지 약 90, 약 0 내지 약 80, 약 0 내지 약 70, 약 0 내지 약 60, 약 0 내지 약 50, 약 10 내지 약 100, 또는 약 10 내지 약 50). 일부 구현예들에서, 식 XII의 계면활성제는 2 이상의 이러한 계면활성제의 혼합물이어서, g, h, 및 i는 지정 서브유닛의 평균 (가장 가까운 정수) 사슬 길이 (즉, 평균 탄소 사슬 길이 또는 평균 EO (또는 치환 EO) 사슬 길이)를 의미하고, g는 약 6 내지 약 50인 정수이고 (예를들면, 약 6 내지 약 42, 약 6 내지 약 36, 약 6 내지 약 30, 약 6 내지 약 24, 약 6 내지 약 18, 약 6 내지 약 12, 약 8 내지 약 30, 약 12 내지 약 50, 약 12 내지 약 36, 또는 약 12 내지 약 24), h 및 i는 독립적으로 0 내지 약 100인 정수이다 (예를들면, 약 0 내지 약 90, 약 0 내지 약 80, 약 0 내지 약 70, 약 0 내지 약 60, 약 0 내지 약 50,

약 10 내지 약 100, 또는 약 10 내지 약 50).

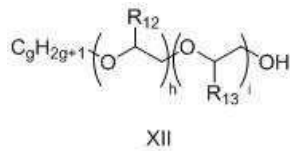
[0143] 소정의 구현예들에서, 비이온성 계면활성제는 식 XII이고:



[0144]

[0145] g는 약 6 내지 약 50인 정수이고 (예를들면, 약 6 내지 약 42, 약 6 내지 약 36, 약 6 내지 약 30, 약 6 내지 약 24, 약 6 내지 약 18, 약 6 내지 약 12, 약 12 내지 약 50, 약 12 내지 약 36, 또는 약 12 내지 약 24), R₁₂ 및 R₁₃ 은 H이고, h 및 i는 독립적으로 0 내지 약 100인 정수이다 (예를들면, 약 0 내지 약 90, 약 0 내지 약 80, 약 0 내지 약 70, 약 0 내지 약 60, 약 0 내지 약 50, 약 10 내지 약 100, 또는 약 10 내지 약 50). 소정의 구현예들에서, 계면활성제는 Croda International PLC (East Yorkshire, 영국)에서 판매되는 BRIJ[®] S20, 즉, 식 C₁₈H₃₇(OC₂H₄)_h OH의 폴리에틸렌 글리콜 옥타데실 에테르이고, 여기에서 h' 은 약 2 내지 약 200인 정수이다.

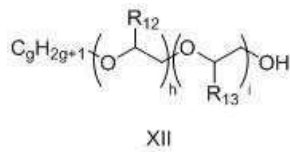
[0146] 소정의 구현예들에서, 비이온성 계면활성제는 식 XII이고:



[0147]

[0148] 식 중 g는 약 6 내지 약 50인 정수 (예를들면, 약 6 내지 약 42, 약 6 내지 약 36, 약 6 내지 약 30, 약 6 내지 약 24, 약 6 내지 약 18, 약 6 내지 약 12, 약 12 내지 약 50, 약 12 내지 약 36, 또는 약 12 내지 약 24), i는 0, R₁₂ 은 H, 및 h는 약 2 내지 약 30인 정수이다 (예를들면, 2 내지 30, 4 내지 30, 6 내지 30, 8 내지 30, 10 내지 30, 12 내지 30, 16 내지 30, 18 내지 30, 20 내지 30, 22 내지 30, 또는 24 내지 30). 소정의 구현예들에서, 계면활성제는 BASF 사 (Florham Park, New Jersey)에서 상업적으로 입수되는 Lutensol[®] 지방 알코올 에톡실레이트이다. 더욱 바람직하게는, 계면활성제는 BASF 사 (Florham Park, New Jersey)에서 상업적으로 입수되는 제품명 (25 EO) C16-C18 지방 알코올 (“LutensolAT[®] 25”)의 폴리에톡시 (25) 세틸 및/또는 스테아릴 알코올이다.

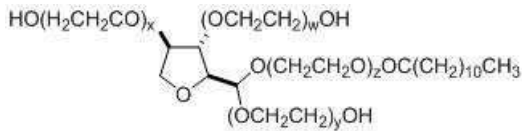
[0149] 소정의 구현예들에서, 비이온성 계면활성제는 식 XII이고:



[0150]

[0151] 식 중 g는 약 8 내지 약 30인 정수이고 (예를들면, 10 내지 30, 12 내지 30, 16 내지 30, 18 내지 30, 20 내지 30, 22 내지 30, 또는 24 내지 30), 각각의 R₁₂ 및 R₁₃ 은 독립적으로 H 또는 C₁-C₄ 알킬 (예를들면, 메틸, 에틸, n-프로필, iso-프로필, n-부틸, sec-부틸, 또는 tert-부틸)이고, h 및 i는 독립적으로 0 내지 약 50인 정수이다 (예를들면, 약 0 내지 약 40, 약 0 내지 약 30, 약 0 내지 약 20, 약 10 내지 약 50, 약 10 내지 약 40, 약 10 내지 약 30, 또는 약 10 내지 약 20). 소정의 구현예들에서, 계면활성제는 BASF 사 (Florham Park, New Jersey)에서 상업적으로 입수되는 Plurafac[®] 계면활성제이다.

[0152] 소정의 구현예들에서, 비이온성 계면활성제는 식 XIII이고:



XIII

[0153]

[0154] 식 중 w, x, y, 및 z은 약 0 내지 약 50인 정수이고 (예를들면, 약 0 내지 약 40, 약 0 내지 약 30, 약 0 내지 약 20, 약 0 내지 약 16, 약 0 내지 약 12, 또는 약 0 내지 약 8), w, x, y, 및 z은 동일하거나 상이하다. 일부 구현예들에서, 식 XIII의 비이온성 계면활성제는 2 이상의 이러한 계면활성제의 혼합물이므로, w, x, y, 및 z은 지정 서브유닛의 평균 (가장 가까운 정수) 사슬 길이 (즉, EO의 평균 사슬 길이)를 의미하고 여기에서 w, x, y, 및 z은 약 0 내지 약 50인 정수이다 (예를들면, 약 0 내지 약 40, 약 0 내지 약 30, 약 0 내지 약 20, 약 0 내지 약 16, 약 0 내지 약 12, 또는 약 0 내지 약 8). 소정의 구현예들에서, 비이온성 계면활성제는 Croda International PLC (East Yorkshire, 영국)에서 판매되는 TWEEN® 20 계면활성제, 즉, w+x+y+z=20이다.

[0155] 하나 이상의 계면활성제(들)이 분말에 존재하면, 하나 이상의 계면활성제(들)은 분말에 임의의 적합한 농도로 존재할 수 있다. 분말은 총합이 약 20 wt.% 이하 예를들면, 약 15 wt.% 이하, 약 10 wt.% 이하, 약 9 wt.% 이하, 약 8 wt.% 이하, 약 7 wt.% 이하, 약 6 wt.% 이하, 또는 약 5 wt.% 이하의 계면활성제(들)를 포함할 수 있다. 달리, 또는 더하여, 분말은 총합이 약 0.001 wt.% 이상, 예를들면, 약 0.01 wt.%, 약 0.1 wt.%, 약 0.25 wt.% 이상, 약 0.5 wt.% 이상, 약 1 wt.% 이상, 약 2 wt.% 이상, 약 3 wt.% 이상, 또는 약 4 wt.% 이상의 계면활성제(들)를 포함할 수 있다. 따라서, 분말은 상기 임의의 종점들 사이인 농도로 하나 이상의 계면활성제(들)를 포함할 수 있다. 분말은 총합이 약 0.001 wt.% 내지 약 5 wt.%, 약 0.01 wt.% 내지 약 5 wt.%, 약 0.1 wt.% 내지 약 5 wt.%, 예를들면, 약 0.25 wt.% 내지 약 5 wt.%, 약 0.5 wt.% 내지 약 5 wt.%, 약 1 wt.% 내지 약 5 wt.%, 약 2 wt.% 내지 약 5 wt.%, 약 3 wt.% 내지 약 5 wt.%, 약 4 wt.% 내지 약 5 wt.%, 약 4 wt.% 내지 약 10 wt.%, 약 4 wt.% 내지 약 9 wt.%, 약 4 wt.% 내지 약 8 wt.%, 약 4 wt.% 내지 약 7 wt.%, 약 4 wt.% 내지 약 6 wt.%, 약 0.001 wt.% 내지 약 10 wt.%, 약 0.01 wt.% 내지 약 10 wt.%, 약 0.1 wt.% 내지 약 10 wt.%, 약 0.001 wt.% 내지 약 15 wt.%, 약 0.01 wt.% 내지 약 15 wt.%, 약 0.1 wt.% 내지 약 15 wt.%, 약 0.001 wt.% 내지 약 20 wt.%, 약 0.01 wt.% 내지 약 20 wt.%, 약 0.1 wt.% 내지 약 20 wt.%, 또는 약 0.001 wt.% 내지 약 1 wt.%의 계면활성제를 포함할 수 있다.

[0156] 구현예에서, 하나 이상의 계면활성제(들)는 분말 형성 전에 (예를들면, 중합체 용액에, 중합 전후, 또는 습윤 겔에) 첨가될 수 있다. 계면활성제(들)이 분말 형성 전에 첨가될 때, 계면활성제(들)은 습윤 겔, 따라서 분말에 통합된다. 일반적으로, 계면활성제(들)은 습윤 겔의 분말 가공성을 개선시킨다. 전형적으로 계면활성제(들)은 수성 매질 또는 다른 용매에서 얻어진 분말의 용해도 또는 분산성을 더욱 개선한다.

[0157] 일부 구현예들에서, 하나 이상의 계면활성제(들)은 습윤 겔 가공 후 분말에 첨가된다. 일부 구현예들에서, 하나 이상의 계면활성제(들)은 습윤 겔 가공에 필요하지 않다. 특히, 회합형 단량체 유닛의 화학적 상호 작용이 강력하여 계면활성제(들) 부재에서 회합형 중합체(들)을 망상화할 수 있다. 계면활성제는 분말 형성에 언제나 필요하지는 않지만, (하나 이상의 계면활성제(들)가 없이) 얻어진 분말은 일반적으로 수성 매질에서 덜 녹는다. 예를들면, 하나 이상의 계면활성제(들)은 회합형 중합체(들)의 재-습윤화를 가능하고 하고 수중에서 용액 형성 과정을 촉진시킨다. 따라서, 계면활성제는 분말 형성 후에 첨가되어 수성 매질 또는 다른 용매에서 얻어진 분말의 용해도 및 분산성을 개선시킬 수 있다.

[0158] 회합형 중합체(들)를 형성하기 위한 중합은 본 분야에서 알려진 임의의 적합한 중합에 따라 수행될 수 있다. 예를들면, 회합형 중합체(들)은 유화 중합, 분산 중합, 용액 중합, 겔 중합, 또는 이들 조합에 의해 제조된다. 회합형 중합체(들)을 형성하기 위한 중합은 임의의 적합한 기작을 통해 진행된다. 예를들면, 중합은 양이온성 중합, 음이온성 중합, 자유-라디칼 중합, 배위 중합, 또는 이들 조합을 통해 진행될 수 있다. 전형적으로, 중합은 자유 라디칼 중합을 통해 진행된다.

[0159] 일부 구현예들에서, 회합형 중합체(들)을 형성하기 위한 중합은 하나 이상의 중합 성분(들)을 포함한다. 소정의 구현예들에서, 하나 이상의 중합 성분(들)은 반응 혼합물에서 제거되어 하나 이상의 중합 성분(들)은 중합체 용액, 중합체 습윤 겔, 및/또는 분말에 잔류한다. 다른 구현예들에서, 하나 이상의 중합 성분(들)은 제거되어 하나 이상의 중합 성분(들)이 중합체 용액, 중합체 습윤 겔, 및/또는 분말에 존재하지 않는다. 일부

구현예들에서, 하나 이상의 중합 성분(들)은 변환되어 하나 이상의 변환된 중합 성분은 중합체 용액, 중합체 습윤 겔, 및/또는 분말에 존재한다. 예시적 목록의 중합 성분은 개시제, 사슬 전달제, 킬란트, 산화환원제, 버퍼, 및 이들 조합이다.

[0160] 일부 구현예들에서, 중합은 하나 이상의 개시제(들)을 포함한다. 개시제는 임의의 적합한 개시제일 수 있다. 일부 구현예들에서, 개시제는 자유 라디칼 개시제이다. 소정의 구현예들에서, 개시제는 아조비스 화합물 군에서 선택된다. 예시적 목록의 개시제는 2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸 발레로니트릴), 1,1'-아조비스(시클로헥산-1-카르보니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)중염산염, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]중염산염, 2,2'-아조비스[N-(2-카르복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘]수화물 (무수물), 및 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]이다.

[0161] 일부 구현예들에서, 중합은 하나 이상의 사슬 전달제(들)을 포함한다. 사슬 전달제는 임의의 적합한 사슬 전달제일 수 있다. 예시적 목록의 사슬 전달제는 사염화탄소, 사브롬화탄소, 브로모트리클로로메탄, 펜타페닐에탄, 포름산나트륨, 차아인산나트륨, 티오페놀, 4,4'-티오비스벤젠티올, 4-메틸벤젠티올, 및 지방족 티올 예컨대 이소옥틸 3-메르캅토프로피오네이트, tert-노닐 메르캅탄, 및 N-아세틸-L-시스테인, N2메르캅토에틸)아세트아미드, 글루타티온, N-(2-메르캅토프로피오닐)글리신, 및 2-메르캅토에탄올이다.

[0162] 일부 구현예들에서, 중합은 하나 이상의 킬란트(들)을 포함한다. 킬란트는 임의의 적합한 킬란트일 수 있다. 소정의 구현예들에서, 킬란트는 다배위자 유기 화합물이다. 예시적 목록의 킬레이트제는 디에틸렌트리아민펜타아세트산 ("DTPA"), 에틸렌디아민테트라아세트산 ("EDTA"), 니트릴로트리아세트산 ("NTA"), 디에틸렌트리아민펜타아세트산, N,N-비스(카르복시메틸)-L-글루탐산, 트리나트륨 N-(히드록시에틸)-에틸렌디아민트리아세테이트, 아디프산, 및 이들 염이다.

[0163] 일부 구현예들에서, 중합은 하나 이상의 산화환원제(들)을 포함한다. 산화환원제는 임의의 적합한 산화환원제일 수 있다. 일부 구현예들에서, 산화환원제는 중합 종결에 조력한다. 소정의 구현예들에서, 산화환원제 유기 과산화물, 무기 과산화물, 또는 이들 조합이다. 예시적 목록의 산화환원제는 중아황산나트륨; 티오황산염, 황산암모늄철; 아스코르브산, 아민, 차아인산, 브롬산나트륨, 염소산염, 과망간산염, 과황산암모늄, 과황산칼륨, 과황산나트륨, t-부틸 과산화수소, 과산화수소, 오존, 및 이들 염. 일부 구현예들에서, 산화환원제는 산화환원 쌍으로 첨가되어 하나의 조제는 환원에서 침전되고 하나의 조제는 산화에서 침전된다. 소정의 구현예들에서, 산화환원제는 개시제이다.

[0164] 일부 구현예들에서, 중합은 완충 시스템을 포함한다. 완충 시스템은 임의의 적합한 유기 및/또는 무기 완충 시스템일 수 있다. 소정의 구현예들에서, 완충계는 pH를 약 6 미만으로 조절하는 (예를들면, 약 0 내지 약 6, 약 1 내지 약 6, 약 2 내지 약 6, 약 3 내지 약 6, 약 4 내지 약 6, 약 5 내지 약 6, 약 0 내지 약 1, 약 0 내지 약 2, 약 0 내지 약 3, 약 0 내지 약 4, 또는 약 0 내지 약 5) 유기 및/또는 무기 산 및/또는 염기를 포함한다. 예시적 목록의 버퍼는 아디프산, 피멜산, 글루타르산, 시트르산, 아세트산, 무기산 (예를들면, 인산), 아민, 및 이들 염이다.

[0165] 하나 이상의 회합형 중합체(들) 및 선택적으로 하나 이상의 계면활성제(들)의 용액은 임의의 적합한 기술에 의해 습윤 겔로 전환된다. 일부 구현예들에서, 하나 이상의 회합형 중합체(들) 및 선택적으로 하나 이상의 계면활성제(들)의 용액은 자발적으로 습윤 겔이 된다. 예를들면, 용액-기반 단량체에서 용액-기반 중합체로 바뀌면서 자발적으로 고화가 개시되어 중합체 습윤 겔을 형성한다. 일부 구현예들에서, 하나 이상의 회합형 중합체(들) 및 선택적으로 하나 이상의 계면활성제(들)의 용액은 습윤 겔 형성 전에 건조될 필요가 있다. 예를들면, 하나 이상의 회합형 중합체(들) 및 선택적으로 하나 이상의 계면활성제(들)의 용액은 건조 (예를들면, 오븐에 방치 및/또는 주위 온도 증발), 냉각, 압력 변화, 또는 이들 조합을 통해 습윤 겔로 전환될 수 있다. 본원에서 사용되는, "습윤 겔"이란 하나 이상의 회합형 중합체(들) 및 선택적으로 하나 이상의 계면활성제(들)의 용액이 유체-유사에서 고체-유사 상태로 전이될 때 생성되는 임의의 물질을 언급하는 것이다. 소정의 구현예들에서, 습윤 겔은 태피-유사 균기를 유지하지만 점착성은 아니다.

[0166] 습윤 겔은 얻어진 회합형 망상화 중합체, 선택적으로 하나 이상의 계면활성제(들), 및 용매를 포함한다. 일반적으로, 습윤 겔은 약 20 wt.% 내지 약 80 wt.%의 회합형 망상화 중합체를 포함한다. 구현예에서, 중합체 습윤 겔은 약 25 wt.% 내지 약 50 wt.% 중합체를 포함한다. 소정의 구현예들에서, 중합체 습윤 겔은 약 30 wt.% 내지 약 40 wt.% 중합체를 포함한다.

- [0167] 습윤 겔은 임의의 적합한 공정에 의해 분말로 가공될 수 있다. 일부 구현예들에서, 습윤 겔은 습윤 겔 절단에 의한 과립 형성, 과립 건조, 및 건조 과립을 분말로 전환을 통해 분말로 가공된다. 일부 구현예들에서, 습윤 겔은 습윤 겔 건조, 건조 습윤 겔을 과립으로 절단, 및 과립을 분말로 전환을 통해 분말로 가공된다. 일부 구현예들에서, 습윤 겔은 습윤 겔 건조, 건조 습윤 겔을 과립으로 절단, 과립 건조, 및 건조 과립을 분말로 전환을 통해 분말로 가공된다. 습윤 겔은 임의의 적합한 방법으로 절단될 수 있다. 소정의 구현예들에서, 습윤 겔은 기계 가공되어 (예를들면, Retsch Mill 커터 사용) 습윤 겔 과립을 형성한다. 소정의 구현예들에서, 습윤 겔은 운할제 조력으로 절단된다. 운할제는 임의의 적합한 운할제일 수 있다 (예를들면, 석유계 운할제). 습윤 겔 과립은 임의의 적합한 방법으로 분말로 전환될 수 있다. 일부 구현예들에서, “과립을 분말로 전환”이란, 예를들면, 선택적으로 과립을 더욱 건조, 과립 분쇄, 또는 과립 건조 및 분쇄로 분말 형성 공정을 의미하지만, 전환은 기타 공정 단계를 포함할 수 있다. 예를들면, 과립을 분말로 전환하는 것은 시프팅을 더욱 포함할 수 있다.
- [0168] 분말은 임의의 적합한 수분 함량을 가질 수 있다. 일반적으로, 수분 함량은 약 0 wt.% 내지 약 30 wt.% 이다 (예를들면, 약 0.01 wt.% 내지 약 30 wt.%, 약 0.1 wt.% 내지 약 30 wt.%, 또는 약 1 wt.% 내지 약 30 wt.%). 소정의 분말 구현예들에서, 수분 함량은 약 0 wt.% 내지 약 25 wt.% (예를들면, 약 0.01 wt.% 내지 약 25 wt.%, 약 0.1 wt.% 내지 약 25 wt.%, 또는 약 1 wt.% 내지 약 25 wt.%)이다. 소정의 분말 구현예들에서, 수분 함량은 약 0 wt.% 내지 약 20 wt.% (예를들면, 약 0.01 wt.% 내지 약 20 wt.%, 약 0.1 wt.% 내지 약 20 wt.%, 약 0.1 wt.% 내지 약 10 wt.%, 또는 약 1 wt.% 내지 약 20 wt.%)이다. 소정의 구현예들에서, 수분 함량은 약 10 wt.%이다.
- [0169] 분말은 임의의 적합한 평균 입자 크기 (즉, 평균 입자 직경)를 가질 수 있다. 평균 입자 크기는 본 분야에서 알려진 임의의 적합한 방법으로 결정될 수 있다. 일반적으로, 평균 입자 크기는 Horiba 레이저 산란 입자 크기 분포 분석기 LA-950로 결정된다. 분말의 평균 입자 크기는 약 1 미크론 이상, 예를들면, 약 10 미크론 이상, 약 20 미크론 이상, 약 50 미크론 이상, 약 100 미크론 이상, 약 200 미크론 이상, 또는 약 500 미크론 이상이다. 달리, 또는 또한, 분말의 평균 입자 크기는 약 10,000 미크론 이하, 예를들면, 약 8,000 미크론 이하, 약 6,000 미크론 이하, 약 4,000 미크론 이하, 또는 약 2,000 미크론 이하이다. 따라서, 분말은 상기 임의의 중점들 사이의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 분말의 평균 입자 크기는 약 1 미크론 내지 약 10,000 미크론, 예를들면, 약 1 미크론 내지 약 8,000 미크론, 약 1미크론 내지 약 6,000 미크론, 약 1 미크론 내지 약 4,000 미크론, 약 1미크론 내지 약 2,000 미크론, 약 10 미크론 내지 약 2,000 미크론, 약 20 미크론 내지 약 2,000 미크론, 약 50 미크론 내지 약 2,000 미크론, 약 100 미크론 내지 약 2,000 미크론, 약 200 미크론 내지 약 2,000 미크론, 또는 약 500 미크론 내지 약 2,000 미크론이다.
- [0170] 분말은 임의의 적합한 입자 형태를 가질 수 있다. 일부 구현예들에서, 분말 입자는 비-구형이다. 임의의 특정 이론에 구속되지 않지만, 비-구형 입자는 일반적으로 분말이 겔-, 스프레이-, 또는 드립-기반 공정 (예를들면, 절단 및 건조를 통한)으로 제조될 때 형성되는 것으로 판단된다. 일부 구현예들에서, 분말 입자는 구형이다. 임의의 특정 이론에 구속되지 않지만, 구형 입자는 일반적으로 분말이 비드-기반 공정으로 제조될 때 형성되는 것으로 판단된다.
- [0171] 일부 구현예들에서, 분말은, 중간 입자 크기가 적어도 300 미크론에서, 400 rpm으로 케이지 교반기에서 교반될 때 실온에서 1시간 내에 수중에 10 wt.% 용액으로 용해된다. 일부 구현예들에서, 중간 입자 크기가 적어도 300 미크론에서, 400 rpm으로 케이지 교반기에서 교반될 때 실온에서 1시간 내에 수중에 20 wt.% 용액으로 용해된다. 소정의 구현예들에서, 중간 입자 크기가 적어도 300 미크론에서, 400 rpm으로 케이지 교반기에서 교반될 때 실온에서 1시간 내에 수중에 5 wt.% 용액으로 용해된다.. 소정의 구현예들에서, 중간 입자 크기가 적어도 300 미크론에서, 400 rpm으로 케이지 교반기에서 교반될 때 실온에서 1시간 내에 수중에 1 wt.% 용액으로 용해된다. 일부 구현예들에서, 일반적으로, 분말이 하나 이상의 계면활성제(들)을 포함하지 않으면, 분말은, 중간 입자 크기가 적어도 300 미크론에서, 물에 완전히 녹지 않거나, 또는 거의 녹지 않는다 (즉, 실온에서 1시간 내에 수중 1 wt.% 용액으로 완전히 녹지 않는다). 임의의 특정 이론에 구속되지 않고, 회합형 중합체(들) 및 선택적 계면활성제(들)의 농도가 이들 임계 농도 이하로 감소될 때 화학적 상호 작용 (예를들면, 망상화)은 감소되고, 활성 중합체 보강제 (즉, 회합형 중합체)를 방출하고 더욱 용해도가 개선되는 것으로 판단된다. 분원에서 사용되는, “임계 농도”란 회합형 중합체(들) 및 계면활성제(들)이 용액-기반에서 유기적 망상 구조체를 유지하도록 전이되는 농도를 의미한다.
- [0172] 얻어진 분말은 임의의 적합한 고유 점도를 가질 수 있다. 예를들면, 분말의 고유 점도는 약 0.05 dL/g 내지 약 7 dL/g (예를들면, 약 0.05 dL/g 내지 약 6 dL/g., 약 0.05 dL/g 내지 약 5 dL/g, 약 0.05 dL/g 내지 약 4 dL/g, 약 0.05 dL/g 내지 약 3 dL/g, 약 0.05 dL/g 내지 약 2 dL/g, 약 0.05 dL/g 내지 약 1 dL/g, 약 0.05

dL/g 내지 약 0.5 dL/g, 약 0.1 dL/g 내지 약 7 dL/g, 약 0.1 dL/g 내지 약 6 dL/g, 또는 약 0.5 dL/g 내지 약 5 dL/g)이다. 일부 구현예들에서, 분말의 고유 점도는 약 0.1 dL/g 내지 약 6이다. 소정의 구현예들에서, 분말의 고유 점도는 약 0.5 dL/g 내지 약 5 dL/g이다.

[0173] 고유 점도 (“IV”)는 무한 희석의 극한으로 외삽되는, 분말 농도가 0일 때 일련의 감소된 비점도 (“RSV”) 측정으로 정의된다. RSV는 주어진 분말 농도 및 온도에서 측정되고 다음과 같이 계산된다:

[0174]
$$RSV = \frac{(\frac{\eta}{\eta_0} - 1)}{c} = \frac{(t - t_0)}{c}$$

[0175] 식 중 η 는 분말 용액 점도이고, η_0 은 동일한 온도에서 용매 점도이고, t 는 분말 용액의 용출 시간이고, t_0 는 용매 용출 시간이고, c 는 용액에서 분말 농도 (g/dL)이다. 따라서, 고유 점도는 dL/g로 정의된다. 분말 용액 및 1.0 N 질산나트륨 용액인 용매를 이용하여 30±0.02 °C에서 Cannon Ubbelohde semimicro 희석 점도계 (사이즈 75)로 변수 t 및 t_0 는 측정한다.

[0176] 얻어진 분말은 임의의 적합한 Huggins 상수를 가질 수 있다. 예를들면, 얻어진 분말의 Huggins 상수는 약 0.1 내지 약 20이다 (예를들면, 약 0.1 내지 약 15, 약 0.1 내지 약 10, 약 0.3 내지 약 10, 약 0.1 내지 약 5, 약 0.5 내지 약 20, 약 0.5 내지 약 10, 약 1 내지 약 20, 약 1 내지 약 10, 또는 약 1 내지 약 5). 일부 구현예들에서, 1.0 N 질산나트륨 용액에서 $(\frac{t}{t_0})$ 값이 약 1.2 내지 2.2에 있도록 선택되는 상이한 분말 농도에서 결정될 때 분말의 Huggins 상수는 약 0.3 내지 약 10이다. 일부 구현예들에서, 1.0 N 질산나트륨 용액에서 $(\frac{t}{t_0})$ 값이 약 1.2 내지 2.2에 있도록 선택되는 상이한 분말 농도에서 결정될 때 분말의 Huggins 상수는 약 0.3 내지 약 5이다. 소정의 구현예들에서, 1.0 N 질산나트륨 용액에서 $(\frac{t}{t_0})$ 값이 약 1.2 내지 2.2에 있도록 선택되는 상이한 분말 농도에서 결정될 때 분말의 Huggins 상수는 약 0.6 내지 약 3이다. Huggins 상수는 다음과 같이 계산된다:

[0177]
$$\text{Huggins 상수} = \frac{(RSV \sim c) 기울기}{IV^2}$$

[0178] 분말이 또한 본원에 제공된다. 분말은 하나 이상의 회합형 망상화 중합체(들)를 포함하고 이는 적어도 하나의 양이온성 단량체 유닛, 음이온성 단량체 유닛, 비이온성 단량체 유닛, 쌍성이온성 단량체 유닛, 또는 이들 조합에서 선택되는 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들) 및 하나 이상의 단량체 유닛, 및 선택적으로 하나 이상의 계면활성제(들)를 포함하고, 회합형 중합체(들)의 중량 평균 분자량은 약 10 kDa 내지 약 2,000 kDa이다. 일부 구현예들에서, 분말은 하나 이상의 저분자량 회합형 중합체(들)를 포함하고 이는 중합체 망상에서 가역적으로 회합되고, 회합은 수성 매질에서 희석 정도, 또는 계면활성제 함량으로 조절될 수 있다.

[0179] 일부 구현예들에서, 분말은 비이온성 계면활성제 및 회합형 중합체를 포함하고 후자는 식 II의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 식 I의 단량체에서 유도되는 단량체 유닛, 및 부가 양이온성 단량체 유닛을 포함한다. 일부 구현예들에서, 분말은 비이온성 계면활성제 및 회합형 중합체를 포함하고 후자는 식 II의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 식 I의 단량체에서 유도되는 단량체 유닛, 및 DMAEA.MCQ에서 유도되는 부가 단량체 유닛을 포함한다. 일부 구현예들에서, 분말은 비이온성 계면활성제 및 회합형 중합체를 포함하고 후자는 식 II의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 아크릴아미드에서 유도되는 부가 단량체 유닛, 및 DMAEA.MCQ에서 유도되는 부가 단량체 유닛을 포함한다. 소정의 구현예들에서, 분말은 비이온성 계면활성제 및 회합형 중합체를 포함하고 후자는 VISIOMER[®] 단량체 C18PEG1105MA 에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 아크릴아미드에서 유도되는 부가 단량체 유닛, 및 DMAEA.MCQ에서 유도되는 부가 단량체 유닛을 포함한다. 소정의 구현예들에서, 분말은 비이온성 계면활성제 및 회합형 중합체를 포함하고 후자는 VISIOMER[®] 단량체 C18PEG1105MA 에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 아크릴아미드에서 유도되는 부가 단량체 유닛, 및 DMAEA.MCQ에서 유도되는 부가 단량체 유닛을 포함한다. 소정의 구현예들에서, 분말은 PLURONIC[®] F127 계면활성제 및/또는 LutensolAT[®] 25 계면활성제, 및 회합형 중합체를 포함하고 후자는 VISIOMER[®] 단량체 C18PEG1105MA 에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 아크릴아미드에서 유도되는 부가 단량체 유닛, 및 DMAEA.MCQ에서 유도되는 부가 단량체 유닛을 포함한다.

[0180] 일부 구현예들에서, 분말은 비이온성 계면활성제 및 회합형 중합체를 포함하고 후자는 식 II의 단량체에서 유도

식 VIII의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 아크릴아미드에서 유도되는 부가 단량체 유닛, 및 DMAEA.MCQ에서 유도되는 부가 단량체 유닛을 포함한다. 소정의 구현예들에서, 분말은 식 X의 음이온성 계면활성제, 및 회합형 중합체를 포함하고 후자는 식 VIII의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 아크릴아미드에서 유도되는 부가 단량체 유닛, 및 DMAEA.MCQ에서 유도되는 부가 단량체 유닛을 포함한다. 소정의 구현예들에서, 분말은 도데실황산나트륨, 및 회합형 중합체를 포함하고 후자는 식 VIII의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 아크릴아미드에서 유도되는 부가 단량체 유닛, 및 DMAEA.MCQ에서 유도되는 부가 단량체 유닛을 포함한다.

[0184] 일부 구현예들에서, 분말은 음이온성 계면활성제 및 회합형 중합체를 포함하고 후자는 식 VIII의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 식 I의 단량체에서 유도되는 단량체 유닛, 및 부가 음이온성 단량체 유닛을 포함한다. 일부 구현예들에서, 분말은 음이온성 계면활성제 및 회합형 중합체를 포함하고 후자는 식 VIII의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 식 I의 단량체에서 유도되는 단량체 유닛, 및 유닛 아크릴산 나트륨에서 유도되는 부가 단량체를 포함한다. 일부 구현예들에서, 분말은 음이온성 계면활성제 및 회합형 중합체를 포함하고 후자는 식 VIII의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 아크릴아미드에서 유도되는 부가 단량체 유닛, 및 아크릴산 나트륨에서 유도되는 부가 단량체 유닛을 포함한다. 소정의 구현예들에서, 분말은 식 X의 음이온성 계면활성제, 및 회합형 중합체를 포함하고 후자는 식 VIII의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 아크릴아미드에서 유도되는 부가 단량체 유닛, 및 아크릴산 나트륨에서 유도되는 부가 단량체 유닛을 포함한다. 소정의 구현예들에서, 분말은 도데실황산나트륨, 및 회합형 중합체를 포함하고 후자는 식 VIII의 단량체에서 유도되는 회합형 단량체 유닛, 아크릴아미드에서 유도되는 부가 단량체 유닛, 및 아크릴산 나트륨에서 유도되는 부가 단량체 유닛을 포함한다.

[0185] 개별 분말 성분, 예를들면, 하나 이상의 회합형 중합체(들) 및 하나 이상의 선택적 계면활성제(들)은, 본원에 제시된 파라미터에 의해 정의된다.

[0186] 하나 이상의 회합형 중합체(들) 개별 구조, 예를들면, 적어도 하나의 양이온성 단량체 유닛, 음이온성 단량체 유닛, 비이온성 단량체 유닛, 쌍성이온성 단량체 유닛, 또는 이들 조합에 의해 선택되는, 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들) 및 하나 이상의 단량체 유닛(들)은 본원에 제시된 파라미터에 의해 정의된다.

[0187] 하나 이상의 계면활성제(들)의 개별 구조는 본원에 제시된 파라미터에 의해 정의된다.

[0188] 개별 분말 성분의 정량, 예를들면, 하나 이상의 회합형 중합체(들) 및 선택적으로 하나 이상의 계면활성제(들)의 함량은, 본원에 제시된 파라미터에 의해 정의된다.

[0189] 회합형 중합체(들)의 개별 단량체 유닛의 정량, 예를들면, 적어도 하나의 양이온성 단량체 유닛, 음이온성 단량체 유닛, 비이온성 단량체 유닛, 쌍성이온성 단량체 유닛, 또는 이들 조합에 의해 선택되는 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들) 및 하나 이상의 단량체 유닛(들)의 함량은, 본원에 제시된 파라미터에 의해 정의된다.

[0190] 소정의 구현예들에서, 분말의 물성은 본원에 제시된 파라미터에 의해 정의된다.

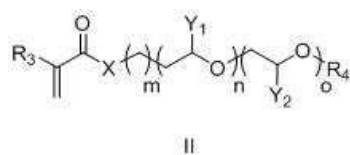
[0191] 본 발명은 다음 구현예들에 의해 더욱 설명될 것이다.

[0192] (1) 분말로서, 적어도 하나의 양이온성 단량체 유닛, 음이온성 단량체 유닛, 비이온성 단량체 유닛, 쌍성이온성 단량체 유닛, 또는 이들 조합에서 선택되는 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들) 및 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들)을 포함하는 하나 이상의 회합형 중합체(들), 및 선택적으로 하나 이상의 계면활성제(들)을 포함하고, 회합형 중합체(들)의 중량 평균 분자량은 약 10 kDa 내지 약 2,000 kDa이다.

[0193] (2) 구현예 (1) 분말로서, 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들)은 아크릴레이트 단량체, 아크릴아미드 단량체, 또는 이들 조합에서 유도된다.

[0194] (3) 구현예 (1) 또는 (2) 분말로서, 하나 이상의 회합형 중합체(들)은 비이온성 회합형 단량체 유닛을 포함한다.

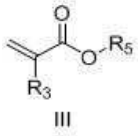
[0195] (4) 구현예 (3) 분말로서, 비이온성 회합형 단량체 유닛은 식 II의 단량체에서 유도되고:



[0196]

[0197] 식 중 R₃ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, X는 O 또는 NH, m, n, 및 o는 독립적으로 0 내지 100인 정수이고, (n + o) ≤ 3일 때, m은 적어도 7이고, 각각의 Y₁ 및 Y₂ 는 독립적으로 H 또는 C₁-C₄ 알킬이고, R₄ 는 H 또는 소수기이다.

[0198] (5) 구현예 (4) 분말로서, 비이온성 회합형 단량체 유닛은 식 III의 단량체에서 유도되고:



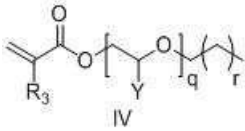
[0199]

[0200] 식 중 R₅ 는 -CH₂(CH₂)_pCH₃, R₃ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬이고, p는 3 내지 100인 정수이다.

[0201] (6) 구현예 (5) 분말로서, 비이온성 단량체 유닛은 라우릴아크릴레이트, 세틸아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 베헤닐아크릴레이트, 또는 이들 조합에서 유도된다.

[0202] (7) 구현예 (6) 분말로서, 비이온성 단량체 유닛은 라우릴아크릴레이트에서 유도된다.

[0203] (8) 구현예 (4) 분말로서, 비이온성 회합형 단량체 유닛은 식 IV의 단량체에서 유도되고:



[0204]

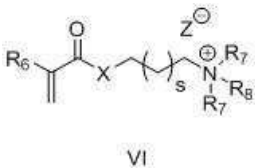
[0205] 식 중 R₃ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, q는 2 내지 100인 정수, r은 0 내지 30인 정수, 각각의 Y는 독립적으로 H 또는 CH₃이다.

[0206] (9) 구현예 (8) 분말로서, 비이온성 단량체 유닛은 라우릴 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트, 세틸 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트, 스테아릴 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트, 베헤닐 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트, 또는 이들 조합에서 유도된다.

[0207] (10) 구현예 (9) 분말로서, 비이온성 단량체 유닛은 세틸 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트 및 스테아릴 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트의 혼합물에서 유도된다.

[0208] (11) 구현예 (1) 또는 (2) 분말로서, 하나 이상의 회합형 중합체(들)은 양이온성 회합형 단량체 유닛을 포함한다.

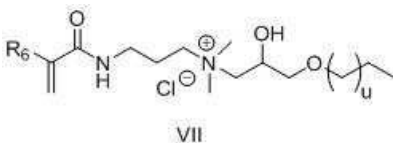
[0209] (12) 구현예 (11) 분말로서, 양이온성 회합형 단량체 유닛은 식 VI의 단량체에서 유도되고:



[0210]

[0211] 식 중 R₆ 및 R₇ 은 각각 독립적으로 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, X는 O 또는 NH, s는 0 내지 20인 정수, Z은 임의의 음이온이고, R₈ 은 소수기이다.

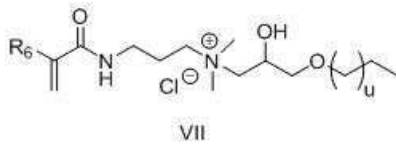
[0212] (13) 구현예 (12) 분말로서, 양이온성 회합형 단량체 유닛은 식 VII의 단량체에서 유도되고:



[0213]

[0214] 식 중 R₆ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, 및 u는 0 내지 30인 정수이다.

[0215] (14) 구현예 (13) 분말로서, 양이온성 회합형 단량체 유닛은 식 VII의 단량체에서 유도되고:

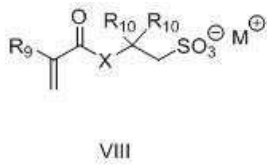


[0216]

[0217] 식 중 R₆ 은 CH₃, 및 u는 10이다.

[0218] (15) 구현예 (1) 또는 (2) 분말로서, 하나 이상의 회합형 중합체(들)은 음이온성 회합형 단량체 유닛을 포함한다.

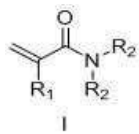
[0219] (16) 구현예 (15) 분말로서, 음이온성 회합형 단량체 유닛은 식 VIII의 단량체에서 유도되고:



[0220]

[0221] 식 중 R₉ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, X는 O 또는 NH, M은 임의의 양이온, 및 각각의 R₁₀ 은 독립적으로 H 또는 유기기이다.

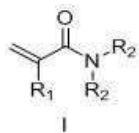
[0222] (17) 임의의 하나의 구현예들 (1)-(16) 분말로서, 부가 단량체 유닛은 식 I의 단량체에서 선택되는 단량체에서 유도되고:



[0223]

[0224] 식 중 R₁ 은 H 또는 C₁-C₄ 알킬 및 각각의 R₂ 는 독립적으로 H 또는 유기기; 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트 (“DMAEA”), 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 (“DMAEM”), 3-(디메틸아미노)프로필 메타크릴아미드 (“DMAPMA”), 3-(디메틸아미노)프로필 아크릴아미드 (“DMAPA”), 3-메타크릴아미도프로필-트리메틸-염화암모늄 (“MAPTAC”), 3-아크릴아미도프로필-트리메틸-염화암모늄 (“APTAC”), N-비닐 피롤리돈 (“NVP”), N-비닐 아세트아미드, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 아크릴레이트, 디아릴디메틸염화암모늄 (“DADMAC”), 디아릴아민, 비닐포름아미드, 2-(아크릴로일옥시)-N,N,N-트리메틸에탄염화아미늄 (“DMAEA.MCQ”), 2-(메타크릴로일옥시)-N,N,N-트리메틸에탄염화아미늄 (“DMAEM.MCQ”), N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 염화벤질 (“DMAEA.BCQ”), N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 염화벤질 (“DMAEM.BCQ”), 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술포산 (“AMPS”), 2-아크릴아미도-2-메틸부탄 술포산 (“AMBS”), [2-메틸-2-[(1-옥소-2-프로펜일)아미노]프로필]-포스폰산, 메타크릴산, 아크릴산; 이들 염; 및 이들 조합이다.

[0225] (18) 구현예 (17) 분말로서, 부가 단량체 유닛은 식 I의 단량체에서 유도되고:



[0226]

[0227] 식 중 R₁ 은 H 또는 C₁-C₄ 알킬 및 각각의 R₂ 는 독립적으로 H 또는 유기기이다.

[0228] (19) 구현예 (18) 분말로서, 유기기는 C₁-C₆ 알킬기이다.

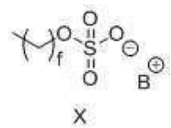
[0229] (20) 구현예 (18) 분말로서, 부가 단량체 유닛은 아크릴아미드에서 유도된다.

[0230] (21) 구현예 (19) 분말로서, 부가 단량체 유닛은 메타크릴아미드에서 유도된다.

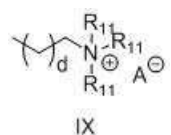
[0231] (22) 구현예 (17) 분말로서, 부가 단량체 유닛은 다음에서 선택되는 단량체에서 유도되는 양이온성 단량체 유닛

이다: 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트 (“DMAEA”), 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 (“DMAEM”), 3-(디메틸아미노)프로필 메타크릴아미드 (“DMAPMA”), 3-(디메틸아미노)프로필 아크릴아미드 (“DMAPA”), 3-메타크릴아미도프로필-트리메틸-염화암모늄 (“MAPTAC”), 3-아크릴아미도프로필-트리메틸-염화암모늄 (“APTAC”), 디아릴디메틸염화암모늄 (“DADMAC”), 디아릴아민, 2-(아크릴로일옥시)-N,N,N-트리메틸에탄염화아미늄 (“DMAEA.MCQ”), 2-(메타크릴로일옥시)-N,N,N-트리메틸에탄염화아미늄 (“DMAEM.MCQ”), N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 염화벤질 (“DMAEA.BCQ”), N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 염화벤질 (“DMAEM.BCQ”), 이들 염, 및 이들 조합.

- [0232] (23) 구현예 (22) 분말로서, 부가 단량체 유닛은 2-(아크릴로일옥시)-N,N,N-트리메틸에탄염화아미늄 (“DMAEA.MCQ”)에서 유도된다.
- [0233] (24) 구현예 (22) 분말로서, 부가 단량체 유닛은 디아릴디메틸염화암모늄 (“DADMAC”)에서 유도된다.
- [0234] (25) 구현예 (17) 분말로서, 부가 단량체 유닛은 다음에서 선택되는 단량체에서 유도되는 음이온성 단량체 유닛이다: 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산 (“AMPS”), 2-아크릴아미도-2-메틸부탄 술폰산 (“AMBS”), [2-메틸-2-[(1-옥소-2-프로펜일)아미노]프로필]-포스폰산, 메타크릴산, 아크릴산, 이들 염, 및 이들 조합.
- [0235] (26) 구현예 (25) 분말로서, 부가 단량체 유닛은 아크릴산에서 유도된다.
- [0236] (27) 구현예 (25) 분말로서, 부가 단량체 유닛은 아크릴산 나트륨에서 유도된다.
- [0237] (28) 임의의 하나의 구현예들 (1-27) 분말로서, 분말은 하나 이상의 계면활성제(들)을 포함한다.
- [0238] (29) 구현예 (28) 분말로서, 계면활성제는 음이온성 계면활성제이다.
- [0239] (30) 구현예 (29) 분말로서, 음이온성 계면활성제는 식 X의 황산염이고:



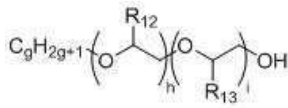
- [0240] 식 중 B는 임의의 양이온, 및 f는 7 내지 35인 정수이다.
- [0241] (31) 구현예 (30) 분말로서, 음이온성 계면활성제는 도데실황산나트륨이다.
- [0242] (32) 구현예 (28) 분말로서, 계면활성제는 양이온성 계면활성제이다.
- [0244] (33) 구현예 (32) 분말로서, 양이온성 계면활성제는 식 IX의 암모늄염이고:



- [0245] 식 중 각각의 R₁₁ 은 독립적으로 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, A는 임의의 음이온, 및 d는 6 내지 34인 정수이다.
- [0246] (34) 구현예 (33) 분말로서, 양이온성 계면활성제는 헥사데실트리메틸암모늄 p-톨루엔술포네이트, 헥사데실트리메틸염화암모늄, 또는 이들 조합이다.
- [0247] (35) 구현예 (28) 분말로서, 계면활성제는 비이온성이다.
- [0248] (36) 구현예 (35) 분말로서, 비이온성 계면활성제는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 또는 이들 조합을 포함하는 블록 또는 불규칙 중합체이다.
- [0249] (37) 구현예 (36) 분말로서, 중합체는 식 XI이고:
- [0250] HO(C₂H₄O)_a(C₃H₆O)_b(C₂H₄O)_cH,
- [0251] XI
- [0252] 식 중 a, b, 및 c는 약 2 내지 약 200인 정수이고 a, b, 및 c 동일하거나 상이하다.

[0254] (38) 구현예 (37) 분말로서, 비이온성 계면활성제는 $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{101}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{56}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{101}\text{H}$ 이다.

[0255] (39) 구현예 (35) 분말로서, 비이온성 계면활성제는 식 XII이고:

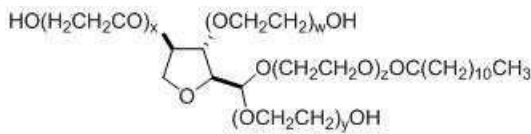


XII

[0256] 식 중 g 는 약 6 내지 약 50인 정수이고, 각각의 R_{12} 및 R_{13} 은 독립적으로 H 또는 C_1 - C_4 알킬, 및 h 및 i 는 독립적으로 0 내지 약 100인 정수이다.

[0258] (40) 구현예 (39) 분말로서, 비이온성 계면활성제는 식 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OC}_2\text{H}_4)_h\text{OH}$ 의 폴리에틸렌 글리콜 옥타데실 에테르이고, 식 중 h' 은 약 2 내지 약 200인 정수이다.

[0259] (41) 구현예 (35) 분말로서, 비이온성 계면활성제는 식 XIII이고:

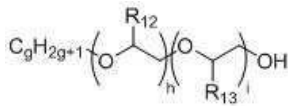


XIII

[0260] 식 중 w , x , y , 및 z 은 약 0 내지 약 50인 정수이고, w , x , y , 및 z 은 동일하거나 상이하다.

[0262] (42) 구현예 (41) 분말로서, 비이온성 계면활성제는 TWEEN[®] 20 계면활성제이고, 즉, $w+x+y+z=20$ 이다.

[0263] (43) 구현예 (39) 분말로서, 비이온성 계면활성제는 식 XII이고:



XII

[0264] 식 중 g 는 약 6 내지 약 50인 정수이고, i 는 0, R_{12} 는 H, 및 h 는 약 2 내지 약 30인 정수이다.

[0266] (44) 구현예 (43) 분말로서, 비이온성 계면활성제는 폴리에톡시 (25) 라우릴 알코올, 폴리에톡시 (25) 세틸 알코올, 폴리에톡시 (25) 스테아릴 알코올, 폴리에톡시 (25) 베헤닐 알코올, 또는 이들 조합이다.

[0267] (45) 구현예 (44) 분말로서, 비이온성 계면활성제는 폴리에톡시 (25) 세틸 알코올 및 폴리에톡시 (25) 스테아릴 알코올의 혼합물이다.

[0268] (46) 임의의 하나의 구현예들 (1)-(45) 분말로서, 하나 이상의 회합형 중합체(들)은 총합 약 0.005 mol% 내지 약 10 mol%의 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들)을 포함한다.

[0269] (47) 구현예 (46) 분말로서, 하나 이상의 회합형 중합체(들)은 총합 약 0.005 mol% 내지 약 0.50 mol%의 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들)을 포함한다.

[0270] (48) 구현예 (47) 분말로서 하나 이상의 회합형 중합체(들)은 총합 약 0.005 mol% 내지 약 0.25 mol%의 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들)을 포함한다.

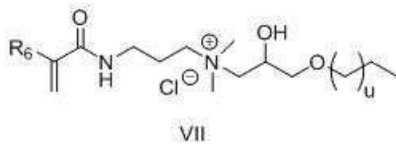
[0271] (49) 임의의 하나의 구현예들 (1)-(48) 분말로서, 하나 이상의 회합형 중합체(들)은 총합 약 90 mol% 내지 약 99.995 mol%의 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들)을 포함한다.

[0272] (50) 구현예 (49) 분말로서, 하나 이상의 회합형 중합체(들)은 총합 약 99.5 mol% 내지 약 99.995 mol%의 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들)을 포함한다.

[0273] (51) 구현예 (43) 분말로서, 하나 이상의 회합형 중합체(들)은 총합 약 99.75 mol% 내지 약 99.995 mol%의 하

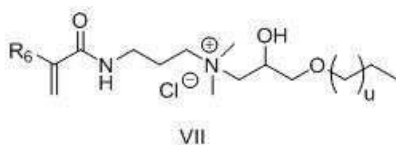
나 이상의 부가 단량체 유닛(들)을 포함한다.

- [0274] (52) 임의의 하나의 구현예들 (1)-(51) 분말로서, 분말은, 중간 입자 크기가 적어도 300 미크론에서, 케이지 교반기로 400 rpm에서 교반하면 실온에서 1시간 이내로 수중에서 1 wt.% 용액까지 완전히 용해한다.
- [0275] (53) 구현예들 (1)-(27) 분말로서, 분말은, 중간 입자 크기가 적어도 300 미크론에서, 수중에 거의 녹지 않는다 (즉, 실온에서 1시간 이내로 수중에서 1 wt.% 용액으로 완전히 녹지 않는다).
- [0276] (54) 임의의 하나의 구현예들 (1)-(53) 분말로서, 하나 이상의 회합형 중합체(들)의 중량 평균 분자량은 약 200 kDa 내지 약 2,000 kDa이다.
- [0277] (55) 구현예 (54) 분말로서, 하나 이상의 회합형 중합체(들)의 중량 평균 분자량은 약 500 kDa 내지 약 2,000 kDa이다.
- [0278] (56) 구현예 (55) 분말로서, 하나 이상의 회합형 중합체(들)의 중량 평균 분자량은 약 800 kDa 내지 약 2,000 kDa이다.
- [0279] (57) 임의의 하나의 구현예들 (1)-(56) 분말로서, 분말의 고유 점도는 약 0.05 dL/g 내지 약 7 dL/g이다.
- [0280] (58) 구현예 (57) 분말로서, 분말의 고유 점도는 약 0.5 dL/g 내지 약 5 dL/g이다.
- [0281] (59) 임의의 하나의 구현예들 (1)-(58) 분말로서, 분말의 Huggins 상수는 약 0.3 내지 약 10이다.
- [0282] (60) 구현예 (59) 분말로서, 분말의 Huggins 상수는 약 0.3 내지 약 5이다.
- [0283] (61) 임의의 하나의 구현예들 (28)-(60) 분말로서, 분말은 총합 약 0.001 wt.% 내지 약 20 wt.%의 하나 이상의 계면활성제(들)을 포함한다.
- [0284] (62) 구현예 (28) 분말로서, 분말은 폴리에톡시 (25) 세틸 및/또는 스테아릴 알코올, 및 회합형 중합체를 포함하고 후자는 아크릴아미드, DMAEA.MCQ, 및 세틸 및/또는 스테아릴 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트를 포함한다.
- [0285] (63) 구현예 (28) 분말로서, 분말은 폴리에톡시 (25) 세틸 및/또는 스테아릴 알코올, 및 회합형 중합체를 포함하고 후자는 아크릴아미드, 아크릴산 나트륨, 및 세틸 및/또는 스테아릴 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트에서 유도되는 단량체 유닛을 포함한다.
- [0286] (64) 구현예 (28) 분말로서, 분말은 헥사데실트리메틸암모늄 *p*-톨루엔술포네이트 및/또는 세틸트리메틸염화암모늄, 및 회합형 중합체를 포함하고 후자는 아크릴아미드, DMAEA.MCQ, 및 식 VII 에서 유도되는 단량체 유닛을 포함하고:



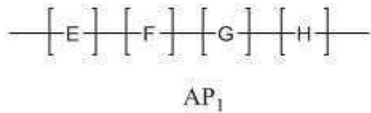
- [0287]
- [0288] 식 중 R₆ 은 CH₃, 및 u는 10이다.

- [0289] (65) 구현예 (28) 분말로서, 분말은 헥사데실트리메틸암모늄 *p*-톨루엔술포네이트 및/또는 세틸트리메틸염화암모늄, 및 회합형 중합체를 포함하고 후자는 아크릴아미드, 아크릴산 나트륨, 및 식 VII 에서 유도되는 단량체 유닛을 포함하고:



- [0290]
- [0291] 식 중 R₆ 은 CH₃, 및 u는 10이다.

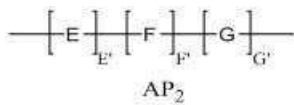
[0292] (66) 식 AP₁의 회합형 중합체:



[0293]

[0294] 식 중 E는 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들), F는 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들), G는 식 I의 단량체에서 유도되는 하나 이상의 단량체 유닛(들), H는 선택적으로 존재하고 하나 이상의 피페리딘-2,6-디온 유닛(들)이고, 하나 이상의 피페리딘-2,6-디온(들)은 부가 단량체 유닛 (“F”)의 카르보닐에서 식 I의 단량체에서 유도되는 단량체 유닛 (“G”)의 아크릴아미드 질소의 환화에 의해 형성되고, 회합형 중합체의 중량 평균 분자량은 약 10 kDa 내지 약 2,000 kDa이다.

[0295] (67) 구현예 (66) 회합형 중합체로서, H는 존재하지 않고, 회합형 중합체는 식 AP₂이고:



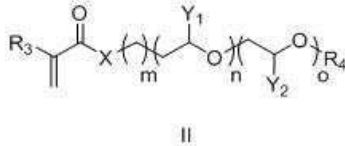
[0296]

[0297] 식 중 E는 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들), E’은 몰 백분율로서 약 0.005 내지 약 10, F는 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들), F’은 몰 백분율로서 약 0.005 내지 약 90, G는 식 I의 단량체에서 유도되는 하나 이상의 단량체 유닛(들), 및 G’은 몰 백분율로서 약 10 내지 약 99.99이다.

[0298] (68) 구현예 (67) 회합형 중합체로서, E’은 약 0.005 mol% 내지 약 1 mol%, F’은 약 4 mol% 내지 약 16 mol%, 및 G’은 약 84 mol% 내지 약 96 mol%이다.

[0299] (69) 구현예 (67) 또는 (68) 회합형 중합체로서, E는 비이온성 회합형 단량체 유닛이다.

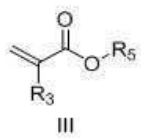
[0300] (70) 구현예 (69) 회합형 중합체로서, 비이온성 회합형 단량체 유닛은 식II의 단량체에서 유도되고:



[0301]

[0302] 식 중 R₃은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, X는 O 또는 NH, m, n, 및 o는 독립적으로 0 내지 100인 정수이고, (n + o) ≤ 3일 때, m은 적어도 7이고, 각각의 Y₁ 및 Y₂는 독립적으로 H 또는 C₁-C₄ 알킬이고, R₄는 H 또는 소수기이다.

[0303] (71) 구현예 (70) 회합형 중합체로서, 비이온성 회합형 단량체 유닛은 식 III의 단량체에서 유도되고:



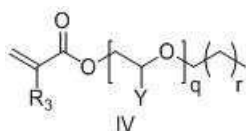
[0304]

[0305] 식 중 R₅는 -CH₂(CH₂)_pCH₃, R₃은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬이고, p는 3 내지 100인 정수이다.

[0306] (72) 구현예 (71) 회합형 중합체로서, 비이온성 단량체 유닛은 라우릴아크릴레이트, 세틸아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 베헤닐아크릴레이트, 또는 이들 조합에서 유도된다.

[0307] (73) 구현예 (72) 회합형 중합체로서, 비이온성 단량체 유닛은 라우릴아크릴레이트에서 유도된다.

[0308] (74) 구현예 (70) 회합형 중합체로서, 비이온성 회합형 단량체 유닛은 식 IV의 단량체에서 유도되고:



[0309]

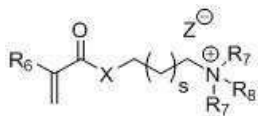
[0310] 식 중 R₃ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, q는 2 내지 100인 정수, r은 0 내지 30인 정수, 각각의 Y는 독립적으로 H 또는 CH₃이다.

[0311] (75) 구현예 (74) 회합형 중합체로서, 비이온성 단량체 유닛은 라우릴 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트, 세틸 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트, 스테아릴 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트, 베헤닐 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트, 또는 이들 조합에서 유도된다.

[0312] (76) 구현예 (75) 회합형 중합체로서, 비이온성 단량체 유닛은 세틸 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트 및 스테아릴 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트의 혼합물에서 유도된다.

[0313] (77) 구현예 (67) 또는 (68) 회합형 중합체로서, E는 양이온성 회합형 단량체 유닛이다.

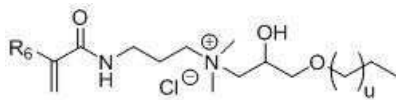
[0314] (78) 구현예 (77) 회합형 중합체로서, 양이온성 회합형 단량체 유닛은 식 VI의 단량체에서 유도되고:



VI

[0315] 식 중 R₆ 및 R₇ 은 각각 독립적으로 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, X는 O 또는 NH, s는 0 내지 20인 정수, Z는 임의의 음이온이고, R₈ 은 소수기이다.

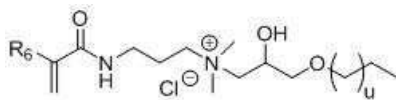
[0317] (79) 구현예 (78) 회합형 중합체로서, 양이온성 회합형 단량체 유닛은 식 VII의 단량체 에서 유도되고:



VII

[0318] 식 중 R₆ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, 및 u는 0 내지 30인 정수이다.

[0320] (80) 구현예 (79) 회합형 중합체로서, 양이온성 회합형 단량체 유닛은 식 VII의 단량체 에서 유도되고:

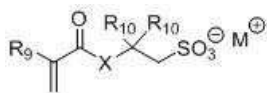


VII

[0321] 식 중 R₆ 은 CH₃, 및 u는 10이다.

[0323] (81) 구현예 (67) 또는 (68) 회합형 중합체로서, E는 음이온성 회합형 단량체 유닛이다.

[0324] (82) 구현예 (81) 회합형 중합체로서, 음이온성 회합형 단량체 유닛은 식 VIII의 단량체에서 유도되고:



VIII

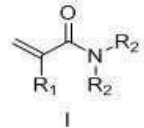
[0325] 식 중 R₉ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, X는 O 또는 NH, M은 임의의 양이온, 및 각각의 R₁₀ 은 독립적으로 H 또는 소수기이다.

[0327] (83) 임의의 하나의 구현예들 (67)-(82) 회합형 중합체로서, F는 다음에서 선택되는 단량체에서 유도된다: 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트 (“DMAEA”), 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 (“DMAEM”), 3-(디메틸아미노)프로필 메타크릴아미드 (“DMPMA”), 3-(디메틸아미노)프로필 아크릴아미드 (“DMAPA”), 3-메타크릴아미도프로필-트리메틸-염화암모늄 (“MAPTAC”), 3-아크릴아미도프로필-트리메틸-염화암모늄 (“APTAC”), N-비

닐 피롤리돈 (“NVP”), *N*-비닐 아세트아미드, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 아크릴레이트, 디아릴디메틸염화암모늄 (“DADMAC”), 디아릴아민, 비닐포름아미드, 2-(아크릴로일옥시)-*N,N,N*-트리메틸에탄염화아미늄 (“DMAEA.MCQ”), 2-(메타크릴로일옥시)-*N,N,N*-트리메틸에탄염화아미늄 (“DMAEM.MCQ”), *N,N*-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 염화벤질 (“DMAEA.BCQ”), *N,N*-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 염화벤질 (“DMAEM.BCQ”), 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산 (“AMPS”), 2-아크릴아미도-2-메틸부탄 술폰산 (“AMBS”), [2-메틸-2-[(1-옥소-2-프로펜일)아미노]프로필]-포스폰산, 메타크릴산, 아크릴산, 이들 염, 및 이들 조합.

[0328] (84) 구현예 (83) 회합형 중합체로서, F는 다음에서 선택되는 단량체에서 유도된다: 디아릴디메틸염화암모늄 (“DADMAC”), 2-(아크릴로일옥시)-*N,N,N*-트리메틸에탄염화아미늄 (“DMAEA.MCQ”), 아크릴산, 메타크릴산, 이들 염, 및 이들 조합.

[0329] (85) 임의의 하나의 구현예들 (67)-(84) 회합형 중합체로서, G는 식 I의 단량체에서 유도되고:

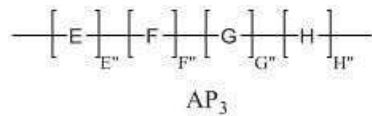


[0330] 식 중 R₁ 은 H 또는 C₁-C₄ 알킬 및 각각의 R₂ 는 독립적으로 H 또는 유기기이다.

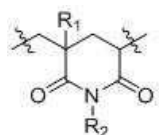
[0332] (86) 구현예 (85) 회합형 중합체로서, 유기기는 C₁-C₆ 알킬기이다.

[0333] (87) 구현예 (86) 회합형 중합체로서, G는 다음에서 선택되는 단량체에서 유도된다: 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 또는 이들 조합.

[0334] (88) 구현예 (66) 회합형 중합체로서, H는 존재하고, 회합형 중합체는 식 AP₃이고:



[0335] E는 하나 이상의 회합형 단량체 유닛(들), E'' 은 몰 백분율로서 약 0.005 내지 약 10, F는 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들), F'' 은 몰 백분율로서 약 0.005 내지 약 90, G는 식 I의 단량체에서 유도되는 하나 이상의 단량체 유닛(들), G'' 은 몰 백분율로서 약 10 내지 약 99.99, H는 하나 이상의 피페리딘-2,6-디온 유닛(들), 및 H'' 은 몰 백분율로서 약 0 (즉, 미량) 내지 약 10이다.



[0337] (89) 구현예 (88) 회합형 중합체로서, H는 식 이고, 식 중 R₁ 은 H 또는 C₁-C₄ 알킬, 및 R₂ 은 H 또는 유기기이다.

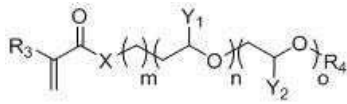
[0338] (90) 구현예 (89) 회합형 중합체로서, 유기기는 C₁-C₆ 알킬기이다.

[0339] (91) 구현예 (89) 회합형 중합체로서, R₁ 및 R₂ 는 수소이다.

[0340] (92) 임의의 하나의 구현예들 (88)-(91) 회합형 중합체로서, E'' 은 약 0.005 mol% 내지 약 1 mol%, F'' 은 약 4 mol% 내지 약 10 mol%, G'' 은 약 84 mol% 내지 약 90 mol%, 및 H'' 은 약 0 mol% (즉, 미량) 내지 약 10 mol%이다.

[0341] (93) 임의의 하나의 구현예들 (88)-(92) 회합형 중합체로서, E는 비이온성 회합형 단량체 유닛이다.

[0342] (94) 구현예 (93) 회합형 중합체로서, 비이온성 회합형 단량체 유닛은 식 II의 단량체에서 유도되고:

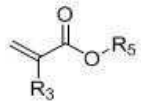


II

[0343]

[0344] 식 중 R₃ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, X는 O 또는 NH, m, n, 및 o는 독립적으로 0 내지 100인 정수이고, (n + o) ≤ 3일 때, m은 적어도 7이고, 각각의 Y₁ 및 Y₂ 는 독립적으로 H 또는 C₁-C₄ 알킬이고, R₄ 는 H 또는 소수기이다.

[0345] (95) 구현예 (94) 회합형 중합체로서, 비이온성 회합형 단량체 유닛은 식 III의 단량체에서 유도되고:



III

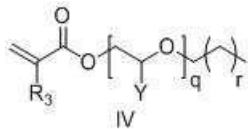
[0346]

[0347] 식 중 R₅ 는 -CH₂(CH₂)_pCH₃, R₃ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬이고, p는 3 내지 100인 정수이다.

[0348] (96) 구현예 (95) 회합형 중합체로서, 비이온성 단량체 유닛은 라우릴아크릴레이트, 세틸아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 베헤닐아크릴레이트, 또는 이들 조합에서 유도된다.

[0349] (97) 구현예 (96) 회합형 중합체로서, 비이온성 단량체 유닛은 라우릴아크릴레이트에서 유도된다.

[0350] (98) 구현예 (93) 회합형 중합체로서, 비이온성 회합형 단량체 유닛은 식 IV의 단량체에서 유도되고:



IV

[0351]

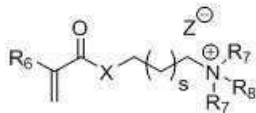
[0352] 식 중 R₃ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, q는 2 내지 100인 정수, r은 0 내지 30인 정수, 각각의 Y는 독립적으로 H 또는 CH₃이다.

[0353] (99) 구현예 (94) 회합형 중합체로서, 비이온성 단량체 유닛은 라우릴 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트, 세틸 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트, 스테아릴 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트, 베헤닐 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트, 또는 이들 조합에서 유도된다.

[0354] (100) 구현예 (99) 회합형 중합체로서, 비이온성 단량체 유닛은 세틸 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트 및 스테아릴 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트의 혼합물에서 유도된다.

[0355] (101) 임의의 하나의 구현예들 (88)-(92) 회합형 중합체로서, E는 양이온성 회합형 단량체 유닛이다.

[0356] (102) 구현예 (101) 회합형 중합체로서, 양이온성 회합형 단량체 유닛은 식 VI의 단량체에서 유도되고:

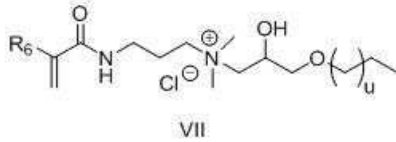


VI

[0357]

[0358] 식 중 R₆ 및 R₇ 은 각각 독립적으로 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, X는 O 또는 NH, s는 0 내지 20인 정수, Z은 임의의 음이온이고, R₈ 은 소수기이다.

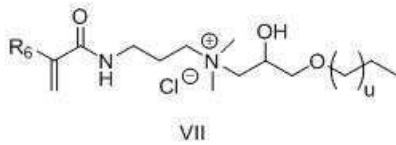
[0359] (103) 구현예 (102) 회합형 중합체로서, 양이온성 회합형 단량체 유닛은 식 VII의 단량체 에서 유도되고:



[0360]

[0361] 식 중 R₆ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, 및 u는 0 내지 30인 정수이다.

[0362] (104) 구현예 (103) 회합형 중합체로서, 양이온성 회합형 단량체 유닛은 식 VII의 단량체 에서 유도되고:

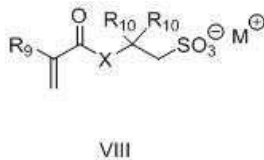


[0363]

[0364] 식 중 R₆ 은 CH₃, 및 u는 10이다.

[0365] (105) 임의의 하나의 구현예들 (88)-(92) 회합형 중합체로서, E는 음이온성 회합형 단량체 유닛이다.

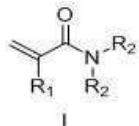
[0366] (106) 구현예 (105) 회합형 중합체로서, 음이온성 회합형 단량체 유닛은 식 VIII의 단량체에서 유도되고:



[0367]

[0368] 식 중 R₉ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, X는 O 또는 NH, M은 임의의 양이온, 및 각각의 R₁₀ 은 독립적으로 H 또는 소수 기이다.

[0369] (107) 임의의 하나의 구현예들 (88)-(106) 회합형 중합체로서, G는 식 I의 단량체에서 유도되고:



[0370]

[0371] 식 중 R₁ 은 H 또는 C₁-C₄ 알킬 및 각각의 R₂ 는 독립적으로 H 또는 유기기이다.

[0372] (108) 구현예 (107) 회합형 중합체로서, 유기기는 C₁-C₆ 알킬기이다.

[0373] (109) 구현예 (107) 회합형 중합체로서, G는 아크릴아미드에서 유도된다.

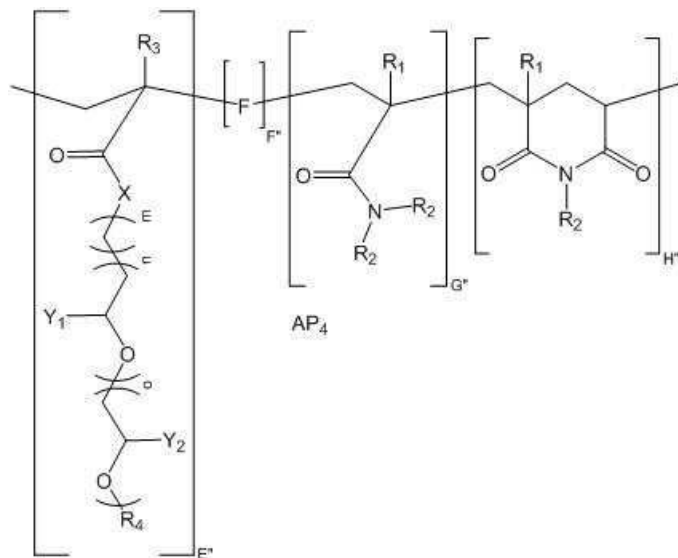
[0374] (110) 구현예 (108) 회합형 중합체로서, G는 메타크릴아미드에서 유도된다.

[0375] (111) 임의의 하나의 구현예들 (88)-(110) 회합형 중합체로서, F는 다음에서 선택되는 단량체에서 유도된다: 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트 (“DMAEA”), 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 (“DMAEM”), 3-(디메틸아미노)프로필 메타크릴아미드 (“DMAPMA”), 3-(디메틸아미노)프로필 아크릴아미드 (“DMAPA”), 3-메타크릴아미도프로필-트리메틸-염화암모늄 (“MAPTAC”), 3-아크릴아미도프로필-트리메틸-염화암모늄 (“APTAC”), N-비닐 피롤리돈 (“NVP”), N-비닐 아세트아미드, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 아크릴레이트, 디아릴디메틸염화암모늄 (“DADMAC”), 디아릴아민, 비닐포름아미드, 2-(아크릴로일옥시)-N,N,N-트리메틸에탄염화아미늄 (“DMAEA.MCQ”), 2-(메타크릴로일옥시)-N,N,N-트리메틸에탄염화아미늄 (“DMAEM.MCQ”), N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 염화벤질 (“DMAEA.BCQ”), N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 염화벤질 (“DMAEM.BCQ”), 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산 (“AMPS”), 2-아크릴아미도-2-메틸부탄 술폰산 (“AMBS”), [2-메틸-2-[(1-옥소-2-프로펜일)아미노]프로필]-포스폰산, 메타크릴산, 아크릴산, 이들 염, 및 이들 조합.

[0376] (112) 구현예 (111) 회합형 중합체로서, F는 다음에서 선택되는 단량체에서 유도되는 양이온성 단량체

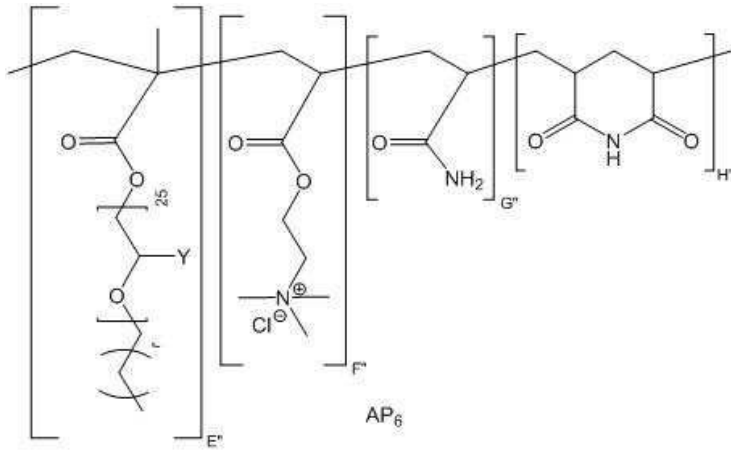
유닛이다: 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트 (“DMAEA”), 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 (“DMAEM”), 3-(디메틸아미노)프로필 메타크릴아미드 (“DMAPMA”), 3-(디메틸아미노)프로필 아크릴아미드 (“DMAPA”), 3-메타크릴아미도프로필-트리메틸-염화암모늄 (“MAPTAC”), 3-아크릴아미도프로필-트리메틸-염화암모늄 (“APTAC”), *N*-비닐 피롤리돈 (“NVP”), 디알릴디메틸염화암모늄 (“DADMAC”), 디알릴아민, 비닐포름아미드, 2-(아크릴로일옥시)-*N,N,N*-트리메틸에탄염화아미늄 (“DMAEA.MCQ”), 2-(메타크릴로일옥시)-*N,N,N*-트리메틸에탄염화아미늄 (“DMAEM.MCQ”), *N,N*-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 염화벤질 (“DMAEA.BCQ”), *N,N*-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 염화벤질 (“DMAEM.BCQ”), 이들 염, 및 이들 조합.

- [0377] (113) 구현예 (112) 회합형 중합체로서, F는 2-(아크릴로일옥시)-*N,N,N*-트리메틸에탄염화아미늄 (“DMAEA.MCQ”)에서 유도된다.
- [0378] (114) 구현예 (112) 회합형 중합체로서, 부가 단량체 유닛은 디알릴디메틸염화암모늄 (“DADMAC”)에서 유도된다.
- [0379] (115) 구현예 (111) 회합형 중합체로서, F는 다음에서 선택되는 단량체에서 유도되는 음이온성 단량체 유닛이다: 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산 (“AMPS”), 2-아크릴아미도-2-메틸부탄 술폰산 (“AMBS”), [2-메틸-2-[(1-옥소-2-프로펜일)아미노]프로필]-포스폰산, 메타크릴산, 아크릴산, 이들 염, 및 이들 조합.
- [0380] (116) 구현예 (115) 회합형 중합체로서, F는 아크릴산에서 유도된다.
- [0381] (117) 구현예 (115) 회합형 중합체로서, F는 아크릴산 나트륨에서 유도된다.
- [0382] (118) 임의의 하나의 구현예들 (66)-(117) 회합형 중합체로서, 회합형 중합체의 중량 평균 분자량은 약 200 kDa 내지 약 2,000 kDa이다.
- [0383] (119) 구현예 (118) 회합형 중합체로서, 회합형 중합체의 중량 평균 분자량은 약 500 kDa 내지 약 2,000 kDa이다.
- [0384] (120) 구현예 (119) 회합형 중합체로서, 회합형 중합체의 중량 평균 분자량은 약 800 kDa 내지 약 2,000 kDa이다.
- [0385] (121) 구현예 (88) 회합형 중합체로서, 회합형 중합체는 식 AP₄이고:



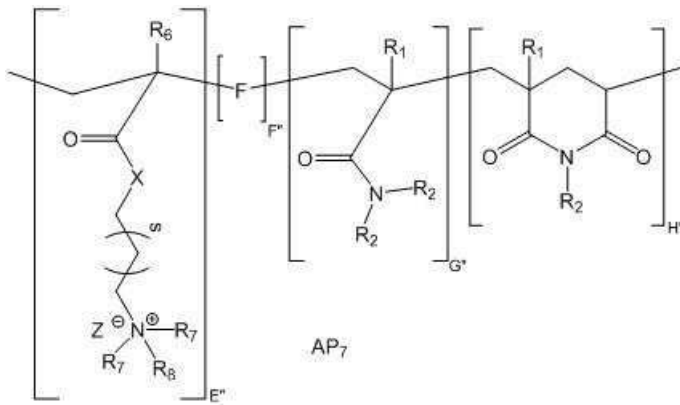
- [0386]
- [0387] 각각의 R₁ 은 독립적으로 H 또는 C₁-C₄ 알킬, 각각의 R₂ 는 독립적으로 H 또는 유기기, R₃ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, X는 O 또는 NH, m, n, 및 o는 독립적으로 0 내지 100인 정수, (n + o) ≤ 3일 때, m은 적어도 7, 각각의 Y₁ 및 Y₂ 는 독립적으로 H 또는 C₁-C₄ 알킬, 및 R₄ 는 H 또는 소수기이다.

[0388] (122) 구현예 (88) 회합형 중합체로서, 회합형 중합체는 식 AP₆이고:



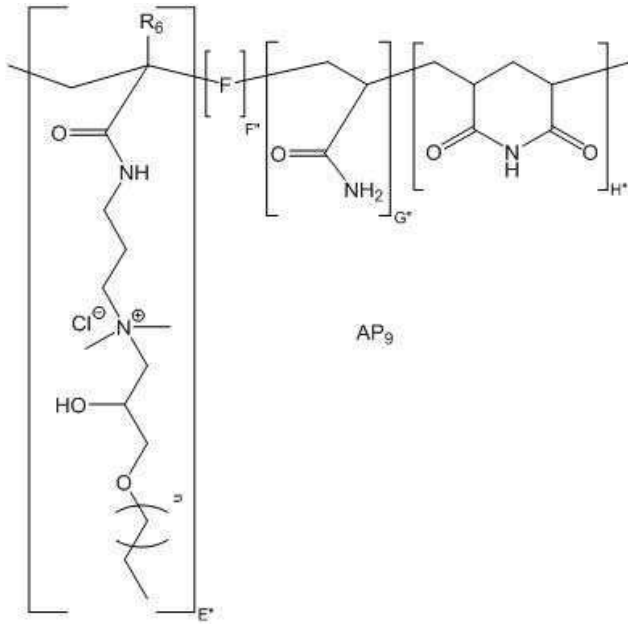
[0389]
 [0390] 식 중 R은 0 내지 30인 정수이고 각각의 Y는 독립적으로 H 또는 CH₃이다.

[0391] (123) 구현예 (88) 회합형 중합체로서, 회합형 중합체는 식 AP₇이고:



[0392]
 [0393] 각각의 R₁ 은 독립적으로 H 또는 C₁-C₄ 알킬, 각각의 R₂ 는 독립적으로 H 또는 유기기, R₆ 및 R₇ 은 각각 독립적으로 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, X는 O 또는 NH, s는 0 내지 20인 정수, Z은 임의의 음이온이고, R₈ 은 수소기이다.

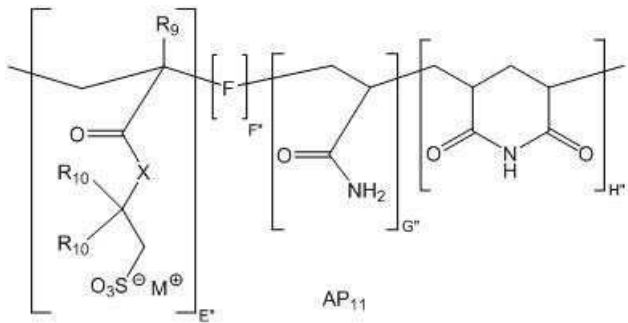
[0394] (124) 구현예 (88) 회합형 중합체로서, 회합형 중합체는 식 AP₉이고:



[0395]

[0396] 식 중 R₆ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, 및 u는 0 내지 30인 정수이다.

[0397] (125) 구현예 (88) 회합형 중합체로서, 회합형 중합체는 식 AP₁₁이고:



[0398]

[0399] 식 중 R₉ 는 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, X는 O 또는 NH, M은 임의의 양이온이고, 각각의 R₁₀ 은 독립적으로 H 또는 소수기이다.

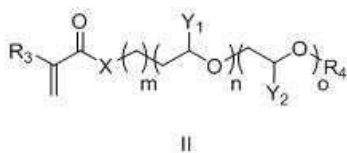
[0400] (126) 분말 제조 방법으로서, 습윤 겔로부터 분말을 형성하는 단계를 포함하고, 습윤 겔은 하나 이상의 회합형 중합체(들), 및 선택적으로 하나 이상의 계면활성제(들)를 포함하고, 하나 이상의 회합형 중합체(들)의 중량 평균 분자량은 약 10 kDa 내지 약 2,000 kDa이다.

[0401] (127) 구현예 (126) 방법으로서, 습윤 겔은 분말로 기계 가공된다.

[0402] (128) 구현예 (126) 또는 (127) 방법으로서, 하나 이상의 회합형 중합체(들)은 아크릴레이트 단량체, 아크릴아미드 단량체, 또는 이들 조합에서 유도되는 하나 이상의 회합형 단량체(들) 유닛을 포함한다.

[0403] (129) 임의의 하나의 구현예들 (126)-(128) 방법으로서, 하나 이상의 회합형 중합체(들)은 비이온성 회합형 단량체 유닛을 포함한다.

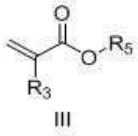
[0404] (130) 구현예 (129) 방법으로서, 비이온성 회합형 단량체 유닛은 식 II의 단량체 에서 유도되고:



[0405]

[0406] 식 중 R₃ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, X는 O 또는 NH, m, n, 및 o는 독립적으로 0 내지 100인 정수이고, (n + o) ≤ 3일 때, m은 적어도 7이고, 각각의 Y₁ 및 Y₂ 는 독립적으로 H 또는 C₁-C₄ 알킬이고, R₄ 는 H 또는 소수기이다.

[0407] (131) 구현예 (130) 방법으로서, 비이온성 회합형 단량체 유닛은 식 III의 단량체에서 유도되고:



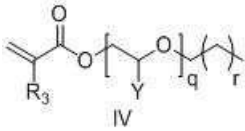
[0408]

[0409] 식 중 R₅ 는 -CH₂(CH₂)_pCH₃, R₃ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬이고, p는 3 내지 100인 정수이다.

[0410] (132) 구현예 (131) 방법으로서, 비이온성 단량체 유닛은 라우릴아크릴레이트, 세틸아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 베헤닐아크릴레이트, 또는 이들 조합에서 유도된다.

[0411] (133) 구현예 (132) 방법으로서, 비이온성 단량체 유닛은 라우릴아크릴레이트에서 유도된다.

[0412] (134) 구현예 (130) 방법으로서, 비이온성 회합형 단량체 유닛은 식 IV의 단량체에서 유도되고:



[0413]

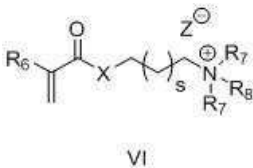
[0414] 식 중 R₃ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, q는 2 내지 100인 정수, r은 0 내지 30인 정수, 각각의 Y는 독립적으로 H 또는 CH₃이다.

[0415] (135) 구현예 (132) 방법으로서, 비이온성 단량체 유닛은 라우릴 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트, 세틸 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트, 스테아릴 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트, 베헤닐 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트, 또는 이들 조합에서 유도된다.

[0416] (136) 구현예 (135) 방법으로서, 비이온성 단량체 유닛은 세틸 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트 및 스테아릴 폴리에톡시 (25) 메타크릴레이트의 혼합물에서 유도된다.

[0417] (137) 임의의 하나의 구현예들 (126)-(128) 방법으로서, 하나 이상의 회합형 중합체(들)은 양이온성 회합형 단량체 유닛을 포함한다.

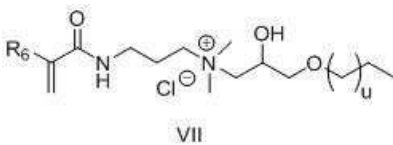
[0418] (138) 구현예 (137) 방법으로서, 양이온성 회합형 단량체 유닛은 식 VI의 단량체에서 유도되고:



[0419]

[0420] 식 중 R₆ 및 R₇ 은 각각 독립적으로 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, X는 O 또는 NH, s는 0 내지 20인 정수, Z는 임의의 음이온이고, R₈ 은 소수기이다.

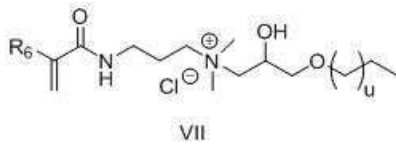
[0421] (139) 구현예 (138) 방법으로서, 양이온성 회합형 단량체 유닛은 식 VII의 단량체에서 유도되고:



[0422]

[0423] 식 중 R₆ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, 및 u는 0 내지 30인 정수이다.

[0424] (140) 구현예 (139) 방법으로, 양이온성 회합형 단량체 유닛은 식 VII의 단량체 에서 유도되고:

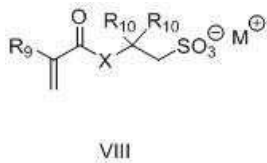


[0425]

[0426] 식 중 R₆ 은 CH₃, 및 u는 10이다.

[0427] (141) 임의의 하나의 구현예들 (126)-(128) 방법으로, 하나 이상의 회합형 중합체(들)은 음이온성 회합형 단량체 유닛을 포함한다.

[0428] (142) 구현예 (141) 방법으로, 음이온성 회합형 단량체 유닛은 식 VIII의 단량체에서 유도되고:

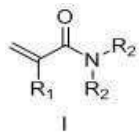


[0429]

[0430] 식 중 R₉ 은 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, X는 O 또는 NH, M은 임의의 양이온, 및 각각의 R₁₀ 은 독립적으로 H 또는 유기기이다.

[0431] (143) 임의의 하나의 구현예들 (126)-(142) 방법으로, 하나 이상의 회합형 중합체(들)은 양이온성 단량체 유닛, 음이온성 단량체 유닛, 비이온성 단량체 유닛, 및 이들 조합에서 선택되는 하나 이상의 부가 단량체 유닛(들)을 포함한다.

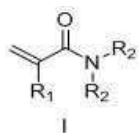
[0432] (144) 구현예 (143) 방법으로, 부가 단량체 유닛은 식 I의 단량체에서 선택되는 단량체에서 유도되고:



[0433]

[0434] 식 중 R₁ 은 H 또는 C₁-C₄ 알킬 및 각각의 R₂ 는 독립적으로 H 또는 유기기; 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트 (“DMAEA”), 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 (“DMAEM”), 3-(디메틸아미노)프로필 메타크릴아미드 (“DMAPMA”), 3-(디메틸아미노)프로필 아크릴아미드 (“DMAPA”), 3-메타크릴아미도프로필-트리메틸-염화암모늄 (“MAPTAC”), 3-아크릴아미도프로필-트리메틸-염화암모늄 (“APTAC”), N-비닐 피롤리돈 (“NVP”), N-비닐 아세트아미드, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 아크릴레이트, 디아릴디메틸염화암모늄 (“DADMAC”), 디아릴아민, 비닐포름아미드, 2-(아크릴로일옥시)-N,N,N-트리메틸에탄염화아미늄 (“DMAEA.MCQ”), 2-(메타크릴로일옥시)-N,N,N-트리메틸에탄염화아미늄 (“DMAEM.MCQ”), N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 염화벤질 (“DMAEA.BCQ”), N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 염화벤질 (“DMAEM.BCQ”), 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술포산 (“AMPS”), 2-아크릴아미도-2-메틸부탄 술포산 (“AMBS”), [2-메틸-2-[(1-옥소-2-프로펜일)아미노]프로필]-포스폰산, 메타크릴산, 아크릴산; 이들 염; 및 이들 조합이다.

[0435] (145) 구현예 (143) 또는 (144) 방법으로, 부가 단량체 유닛은 식 I의 단량체에서 유도되고:



[0436]

[0437] 식 중 R₁ 은 H 또는 C₁-C₄ 알킬 및 각각의 R₂ 는 독립적으로 H 또는 유기기이다.

[0438] (146) 구현예 (145) 방법으로, 유기기는 C₁-C₆ 알킬기이다.

[0439] (147) 구현예 (145) 방법으로, 부가 단량체 유닛은 아크릴아미드에서 유도된다.

[0440] (148) 구현예 (146) 방법으로서, 부가 단량체 유닛은 메타크릴아미드에서 유도된다.

[0441] (149) 구현예 (144) 방법으로서, 부가 단량체 유닛은 다음에서 선택되는 단량체에서 유도되는 양이온성 단량체 유닛이다: 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트 (“DMAEA”), 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 (“DMAEM”), 3-(디메틸아미노)프로필 메타크릴아미드 (“DMAPMA”), 3-(디메틸아미노)프로필 아크릴아미드 (“DMAPA”), 3-메타크릴아미도프로필-트리메틸-염화암모늄 (“MAPTAC”), 3-아크릴아미도프로필-트리메틸-염화암모늄 (“APTAC”), 디아릴디메틸염화암모늄 (“DADMAC”), 디아릴아민, 2-(아크릴로일옥시)-*N,N,N*-트리메틸에탄염화아미늄 (“DMAEA.MCQ”), 2-(메타크릴로일옥시)-*N,N,N*-트리메틸에탄염화아미늄 (“DMAEM.MCQ”), *N,N*-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 염화벤질 (“DMAEA.BCQ”), *N,N*-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 염화벤질 (“DMAEM.BCQ”), 이들 염, 및 이들 조합.

[0442] (150) 구현예 (149) 방법으로서, 부가 단량체 유닛은 2-(아크릴로일옥시)-*N,N,N*-트리메틸에탄염화아미늄 (“DMAEA.MCQ”)에서 유도된다.

[0443] (151) 구현예 (149) 방법으로서, 부가 단량체 유닛은 디아릴디메틸염화암모늄 (“DADMAC”)에서 유도된다.

[0444] (152) 구현예 (144) 방법으로서, 부가 단량체 유닛은 다음에서 선택되는 단량체에서 유도되는 음이온성 단량체 유닛이다: 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산 (“AMPS”), 2-아크릴아미도-2-메틸부탄 술폰산 (“AMBS”), [2-메틸-2-[(1-옥소-2-프로펜일)아미노]프로필]-포스폰산, 메타크릴산, 아크릴산, 이들 염, 및 이들 조합.

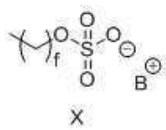
[0445] (153) 구현예 (152) 방법으로서, 부가 단량체 유닛은 아크릴산에서 유도된다.

[0446] (154) 구현예 (152) 방법으로서, 부가 단량체 유닛은 아크릴산 나트륨에서 유도된다.

[0447] (155) 임의의 하나의 구현예들 (126)-(154) 방법으로서, 습윤 겔은 하나 이상의 계면활성제(들)을 포함한다.

[0448] (156) 구현예 (155) 방법으로서, 계면활성제는 음이온성 계면활성제이다.

[0449] (157) 구현예 (156) 방법으로서, 음이온성 계면활성제는 식 X의 황산염이고:

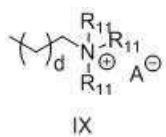


[0450] 식 중 B는 임의의 양이온, 및 f는 7 내지 35인 정수이다.

[0452] (158) 구현예 (157) 방법으로서, 음이온성 계면활성제는 도데실황산나트륨이다.

[0453] (159) 구현예 (155) 방법으로서, 계면활성제는 양이온성 계면활성제이다.

[0454] (160) 구현예 (159) 방법으로서, 양이온성 계면활성제는 식 IX의 암모늄염이고:



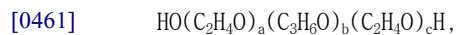
[0455] 식 중 각각의 R₁₁ 은 독립적으로 H 또는 C₁-C₁₀ 알킬, A는 임의의 음이온, 및 d는 6 내지 34인 정수이다.

[0457] (161) 구현예 (160) 방법으로서, 양이온성 계면활성제는 헥사데실트리메틸암모늄 *p*-톨루엔술포네이트, 헥사데실트리메틸염화암모늄, 또는 이들 조합이다.

[0458] (162) 구현예 (155) 방법으로서, 계면활성제는 비이온성이다.

[0459] (163) 구현예 (162) 방법으로서, 비이온성 계면활성제는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 또는 이들 조합을 포함하는 블록 또는 불규칙 중합체이다.

[0460] (164) 구현예 (163) 방법으로서, 중합체는 식 XI이고:

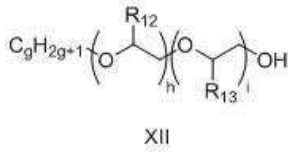


[0462] XI

[0463] 식 중 a, b, 및 c는 약 2 내지 약 200인 정수이고 a, b, 및 c 동일하거나 상이하다.

[0464] (165) 구현예 (164) 방법으로서, 비이온성 계면활성제는 $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{101}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{56}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{101}\text{H}$ 이다.

[0465] (166) 구현예 (165) 방법으로서, 비이온성 계면활성제는 식 XII이고:

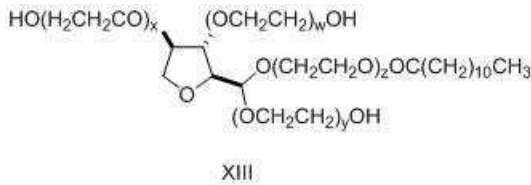


[0466]

[0467] 식 중 g는 약 6 내지 약 50인 정수이고, 각각의 R_{12} 및 R_{13} 은 독립적으로 H 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, 및 h 및 i는 독립적으로 0 내지 약 100인 정수이다.

[0468] (167) 구현예 (166) 방법으로서, 비이온성 계면활성제는 식 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OC}_2\text{H}_4)_h\text{OH}$ 의 폴리에틸렌 글리콜 옥타데실 에테르이고, 식 중 h' 은 약 2 내지 약 200인 정수이다.

[0469] (168) 구현예 (162) 방법으로서, 비이온성 계면활성제는 식 XIII이고:

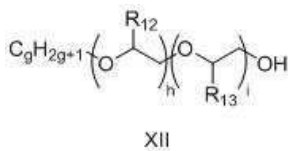


[0470]

[0471] 식 중 w, x, y, 및 z은 약 0 내지 약 50인 정수이고, w, x, y, 및 z은 동일하거나 상이하다.

[0472] (169) 구현예 (168) 방법으로서, 비이온성 계면활성제는 TWEEN[®] 20 계면활성제이고, 즉, $w+x+y+z=20$ 이다.

[0473] (170) 구현예 (166) 방법으로서, 비이온성 계면활성제는 식 XII이고:



[0474]

[0475] 식 중 g는 약 6 내지 약 50인 정수이고, i는 0, R_{12} 는 H, 및 h는 약 2 내지 약 30인 정수이다.

[0476] (171) 구현예 (170) 방법으로서, 비이온성 계면활성제는 폴리에톡시 (25) 라우릴 알코올, 폴리에톡시 (25) 세틸 알코올, 폴리에톡시 (25) 스테아릴 알코올, 폴리에톡시 (25) 베헤닐 알코올, 또는 이들 조합이다.

[0477] (172) 구현예 (171) 방법으로서 비이온성 계면활성제는 폴리에톡시 (25) 세틸 알코올 및 폴리에톡시 (25) 스테아릴 알코올의 혼합물이다.

[0478] (173) 임의의 하나의 구현예들 (155)-(172) 방법으로서, 하나 이상의 회합형 중합체(들)은 계면활성제의 존재에서 형성된다.

[0479] (174) 임의의 하나의 구현예들 (126)-(172) 방법으로서, 하나 이상의 회합형 중합체(들)은 계면활성제 부재에서 형성된다.

[0480] (175) 구현예 (174) 방법으로서, 하나 이상의 계면활성제(들)은 분말에 첨가된다.

[0481] (176) 임의의 하나의 구현예들 (126)-(175) 방법으로서, 분말은, 중간 입자 크기가 적어도 300 미크론에서, 케이저 교반기로 400 rpm에서 교반하면 실온에서 1시간 이내로 수중에서 1 wt.% 용액까지 완전히 용해한다.

[0482] (177) 임의의 하나의 구현예들 (126)-(154) 방법으로서, 분말은, 중간 입자 크기가 적어도 300 미크론에서, 수중에 거의 녹지 않는다 (즉, 실온에서 1시간 이내로 수중에서 1 wt.% 용액으로 완전히 녹지 않는다).

[0483] (178) 임의의 하나의 구현예들 (126)-(177) 방법으로서, 하나 이상의 회합형 중합체(들)의 중량 평균 분자량은

약 200 kDa 내지 약 2,000 kDa이다.

- [0484] (179) 구현예 (178) 방법으로서, 하나 이상의 회합형 중합체(들)의 중량 평균 분자량은 약 500 kDa 내지 약 2,000 kDa이다.
- [0485] (180) 구현예 (179) 방법으로서, 하나 이상의 회합형 중합체(들)의 중량 평균 분자량은 약 800 kDa 내지 약 2,000 kDa이다.
- [0486] (181) 임의의 하나의 구현예들 (126)-(180) 방법으로서, 분말의 고유 점도는 약 0.05 dL/g 내지 약 7 dL/g이다.
- [0487] (182) 구현예 (181) 방법으로서, 분말의 고유 점도는 약 0.5 dL/g 내지 약 5 dL/g이다.
- [0488] (183) 임의의 하나의 구현예들 (126)-(182) 방법으로서, 분말의 Huggins 상수는 약 0.3 내지 약 10이다.
- [0489] (184) 구현예 (183) 방법으로서, 분말의 Huggins 상수는 약 0.3 내지 약 5이다.
- [0490] 다음 실시예들은 본 발명을 더욱 설명하지만, 물론, 임의의 방식으로 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 아니된다.
- [0491] 실시예 1
- [0492] 본 실시예는, 대조로서 제공되고, 회합형 단량체 유닛 또는 계면활성제를 통한 망상화 없이는 저분자량 중합체가 보이는 분말로 기계 가공될 수 없음을 보인다.
- [0493] 95/5 mol% 아크릴아미드/DMAEA.MCQ를 포함하는 중합체 1 (대조)을 다음 방식으로 합성하였다:
- [0494] 95/5 mol% 아크릴아미드/DMAEA.MCQ의 34 wt.% 단량체 혼합물, 아조 개시제, 사슬 전달제, 완충제, 및 킬란트를 함유한 pH 2-5의 1,000 g 수성 용액을 대략 -5 ° C로 냉각하고 질소로 탈기하였다. 한 쌍의 산화환원제로 중합이 개시되고 단량체 전환이 99.99% 이상 도달하여 목표 분자량 1×10^6 g/mol에 이를 때까지 단일 진행하였다. 얻어진 중합체 겔은 너무 연하고 점착성이므로 절단 밀 (Restch Mill Cutter) 1500 rpm에서 1 wt.% (중합체 겔 중량 대비) 석유계 윤활제로 처리되지 않는다. 얻어진 중합체 겔을 수작업으로 선반 상에서 작은 조각으로 나누고 오븐에서 85 ° C로 건조하여 수분을 제거한 후 1.0 N NaNO₃ 용액 30 ° C에서 고유 점도 3.20 dg/L 및 Huggins 상수 0.31의 분말로 분쇄하였다. 얻어진 중합체의 가수분해 (pH 12의 0.1 wt.% NaOH 용액으로 케이지 교반기에서 400 rpm으로 1시간), 이어 크기 배제 크로마토그래피로 중량 평균 분자량을 결정하였다.
- [0495] 표 1에 제시된 결과에서 명백하게, 저분자량 중합체 1은, 회합형 단량체를 통한 일시적 망상화가 결여되어, 기계 가공으로 분말을 형성할 수 없다. 이는 유연하고 점성인 중합체를 수작업으로 분할하여야 하는 절차에서도 더욱 분명하다.

표 1

중합체	고유 점도 (dg/L)	Huggins 상수	중량 평균 분자량 (kDa)	습윤 겔 처리 가능성
1	3.20	0.31	930	아니오
2	2.91	1.05	820	예
3	1.96	1.36	490	예

- [0497] 실시예 2
- [0498] 본 실시예는 회합형 단량체 유닛 및 계면활성제를 통한 일시적 망상화를 포함하는 저분자량 중합체에 의해 보이는 분말로의 기계 가공 가능성을 보인다.
- [0499] 94.94/5/0.06 mol% 아크릴아미드/DMAEA.MCQ/C18PEG1105MA를 포함하는 중합체 2를 다음 방식으로 합성하였다:
- [0500] 94.94/5/0.06 mol% 아크릴아미드/DMAEA.MCQ/C18PEG1105MA (VISIOMER[®] 단량체; 55% 활성; Evonik Industries, Essen, Germany)의 34 wt.% 단량체 혼합물, 1 wt.% PLURONIC[®] F127 계면활성제 (BASF Corporation, Florham Park, New Jersey), 아조 개시제, 사슬 전달제, 완충제, 및 킬란트를 함유한 pH 2-5의 1,000 g 수성 용액을 대략 -5 ° C로 냉각하고 질소로 탈기하였다. 한 쌍의 산화환원제로 중합이 개시되고 단량체 전환이 99.99% 이상

도달하여 목표 분자량 1×10^6 g/mol에 이를 때까지 단일 진행하였다. 얻어진 습윤 겔은, 태피 (taffy) 유사 균기를 유지하고 점성이 없고, 절단 밀 (Restch Mill Cutter) 1500 rpm에서 1 wt.% (중합체 겔 중량 대비) 석유계 윤활제 조력으로 처리하여 과립을 형성하였다. 습윤 겔 과립을 메시 선반에서 85 ° C 오븐으로 건조하여 수분 함량을 약 10 wt.%로 감소시킨 후 1.0 N NaNO₃ 용액 30 ° C에서 고유 점도 2.91 dg/L 및 Huggins 상수 1.05의 분말로 분쇄하였다. 얻어진 중합체의 가수분해 (pH 12의 0.1 wt.% NaOH 용액으로 케이지 교반기에서 400 rpm으로 1시간), 이어 크기 배제 크로마토그래피로 중량 평균 분자량을 결정하였다.

[0501] 표 1에 제시된 결과에서 명백하게, 저분자량 중합체 2는, 일시적 망상화를 포함하여, 기계 가공하여 분말을 형성할 수 있다. 이는 습윤 겔 처리를 위하여 절단 밀 사용이 가능한 절차에서도 더욱 분명하다.

[0502] 실시예 3

[0503] 본 실시예는 회합형 단량체 유닛 및 계면활성제를 통한 일시적 망상화를 포함하는 저분자량 중합체에 의해 보여지는 분말로의 기계 가공 가능성을 보인다.

[0504] 94.84/5/0.12 mol% 아크릴아미드/DMAEA.MCQ/C18PEG1105MA를 포함하는 중합체 3을 다음 방식으로 합성하였다:

[0505] 94.8/5/0.12 mol% 아크릴아미드/DMAEA.MCQ/C18PEG1105MA (VISIOMER[®] 단량체; 55% active; Evonik Industries, Essen, Germany)의 34 wt.% 단량체 혼합물, 1 wt.% PLURONIC[®] F127 계면활성제 (BASF Corporation, Florham Park, New Jersey), 아조 개시제, 사슬 전달제, 완충제, 및 킬란트를 함유한 pH 2-5의 1,000 g 수성 용액을 대략 -5 ° C로 냉각하고 질소로 탈기하였다. 한 쌍의 산화환원제로 중합이 개시되고 단량체 전환이 99.99% 이상 도달하여 목표 분자량 0.5×10^6 g/mol에 이를 때까지 단일 진행하였다. 얻어진 습윤 겔은, 태피 유사 균기를 유지하고 점성이 없고, 절단 밀 (Restch Mill Cutter) 1500 rpm에서 1 wt.% (중합체 겔 중량 대비) 석유계 윤활제 조력으로 처리하여 과립을 형성하였다. 습윤 겔 과립을 메시 선반에서 85 ° C 오븐으로 건조하여 수분 함량을 약 10 wt.%로 감소시킨 후 1.0 N NaNO₃ 용액 30 ° C에서 고유 점도 1.96 dg/L 및 Huggins 상수 1.36의 분말로 분쇄하였다. 얻어진 중합체의 가수분해 (pH 12의 0.1 wt.% NaOH 용액으로 케이지 교반기에서 400 rpm으로 1시간), 이어 크기 배제 크로마토그래피로 중량 평균 분자량을 결정하였다.

[0506] 표 1에 제시된 결과에서 명백하게, 저분자량 중합체 3은, 일시적 망상화를 포함하여, 기계 가공하여 분말을 형성할 수 있다. 이는 습윤 겔 처리를 위하여 절단 밀 사용이 가능한 절차에서도 더욱 분명하다.

[0507] 실시예 4

[0508] 본 실시예는 회합형 단량체 유닛 만을 통한 일시적 망상화를 포함하는 저분자량 중합체에 의해 보여지는 분말로의 기계 가공 가능성을 보인다 (즉, 단량체 상에 계면활성제를 포함하지 않는다).

[0509] 89.965/10/0.035 mol% 아크릴아미드/DMAEA.MCQ/C18PEG1105MA를 포함하는 중합체 4를 다음 방식으로 합성하였다:

[0510] 89.965/10/0.035 mol% 아크릴아미드/DMAEA.MCQ/C18PEG1105MA (VISIOMER[®] 단량체; 55% active; Evonik Industries, Essen, Germany)의 37 wt.% 단량체 혼합물, 아조 개시제, 사슬 전달제, 완충제, 및 킬란트를 함유한 pH 2-5의 1,000 g 수성 용액을 대략 -5 ° C로 냉각하고 질소로 탈기하였다. 한 쌍의 산화환원제로 중합이 개시되고 단량체 전환이 99.99% 이상 도달하여 목표 분자량 1.0×10^6 g/mol에 이를 때까지 단일 진행하였다. 얻어진 습윤 겔은, 태피 유사 균기를 유지하고 점성이 없고, 절단 밀 (Restch Mill Cutter) 1500 rpm에서 1 wt.% (중합체 겔 중량 대비) 석유계 윤활제 조력으로 처리하여 과립을 형성하였다. 습윤 겔 과립을 메시 선반에서 85 ° C 오븐으로 건조하여 수분 함량을 약 10 wt.%로 감소시키고 분말로 분쇄하였다. 얻어진 분말은 중간 입자 크기가 568.9 마이크론 (평균 입자 크기는 634.4)이고, 분말 굴절률을 1.5000으로 설정한 Horiba 레이저 산란 입자 크기 분포 분석기 LA-950로 결정한 것이다. 분말은 케이지 교반기에서 400 rpm으로 교반하여 1시간 이내에 합성 수돗물에서 1 wt.% 용액으로 완전히 용해되지 않았다. 분말은, 합성 수돗물에서 1 wt.% 용액으로 점도는 744 cps이고, 30 rpm에서 Spindle 62을 가지는 Brookfield Model DV-E 점도계로 측정된 것이다. 얻어진 중합체의 가수분해 (pH 12의 0.1 wt.% NaOH 용액으로 케이지 교반기에서 400 rpm으로 1시간), 이어 크기 배제 크로마토그래피로 중량 평균 분자량을 결정하였다.

[0511] 표 2에 제시된 결과에서 명백하게, 계면활성제를 포함하지 않는 저분자량 중합체 4는, 어렵게 기계 가공되어 분

말을 형성하였다. 얻어진 분말은 물에 거의 녹지 않는다 (즉, 케이지 교반기에서 400 rpm으로 교반하면서 1시간 이내에 수돗물에서 1 wt.% 용액으로 완전히 용해되지 않았다).

표 2

[0512]

중합체	중량 평균 MW (kDa)	분말 중 계면활성제 (wt.%)	습윤 겔 처리 가능성	용해도	수중 1 wt.% 용액의 점도 (cps)
4	840	0	예 (가까스로)	불량	744
5	930	2.2	예	양호	317

[0513]

실시예 5

[0514]

본 실시예는 회합형 단량체 유닛 및 계면활성제를 통한 일시적 망상화를 포함하는 저분자량 중합체에 의해 보여지는 분말로의 기계 가공 가능성을 보인다

[0515]

89.965/10/0.035 mol% 아크릴아미드/DMAEA.MCQ/C18PEG1105MA를 포함하는 중합체 5를 다음 방식으로 합성하였다:

[0516]

89.965/10/0.035 mol% 아크릴아미드/DMAEA.MCQ/C18PEG1105MA (VISIOMER[®] 단량체; 55% active; Evonik Industries, Essen, Germany)의 37 wt.% 단량체 혼합물, 1 wt.% LutensolAT[®] 25 계면활성제, 또는 에톡실화 (25 mol EO) C16-18 지방 알코올 (BASF Corporation, Florham Park, New Jersey), 아조 개시제, 사슬 전달제, 완충제, 및 킬란트를 함유한 pH 2-5의 1,000 g 수성 용액을 대략 -5 ° C로 냉각하고 질소로 탈기하였다. 한 쌍의 산화환원제로 중합이 개시되고 단량체 전환이 99.99% 이상 도달하여 목표 분자량 1.0 x 10⁶ g/mol에 이를 때까지 단열 진행하였다. 얻어진 습윤 겔은, 태피 유사 균기를 유지하고 점성이 없고, 절단 밀 (Restch Mill Cutter) 1500 rpm에서 1 wt.% (중합체 겔 중량 대비) 석유계 윤활제 조력으로 처리하여 과립을 형성하였다. 습윤 겔 과립을 메시 선반에서 85 ° C 오븐으로 건조하여 수분 함량을 약 10 wt.%로 감소시키고 분말로 분쇄하였다. 얻어진 분말은 중간 입자 크기가 559.7미크론 (평균 입자 크기는 609.3)이고, 분말 굴절률을 1.5000으로 설정한 Horiba 레이저 산란 입자 크기 분포 분석기 LA-950로 결정한 것이다. 분말은 케이지 교반기에서 400 rpm으로 교반하여 1시간 이내에 합성 수돗물에서 1 wt.% 용액으로 완전히 용해되지 않았다. 분말은, 합성 수돗물에서 1 wt.% 용액으로 점도는 317 cps이고, 30 rpm에서 Spindle 62을 가지는 Brookfield Model DV-E 점도계로 측정된 것이다. 얻어진 중합체의 가수분해 (pH 12의 0.1 wt.% NaOH 용액으로 케이지 교반기에서 400 rpm으로 1시간), 이어 크기 배제 크로마토그래피로 중량 평균 분자량을 결정하였다. 중합체 5의 구조를 ¹³C NMR 분광학 (도 1)으로 더욱 분석하여 중합체에 존재하는 피페리딘-2,6-디온 함량을 정량하였다. ¹³C NMR 샘플을 중수소수에서 준비하고 Z-구배 및 광대역 10 mm 프로브를 구비한 Agilent Inova 500 Mhz 분광기로 탄소 스펙트럼을 획득하였다.

[0517]

표 2에 제시된 결과에서 명백하게, 계면활성제를 포함하는 저분자량 중합체 5는 쉽게 기계 가공되어 분말을 형성하였다. 또한, 2.2 wt.% 계면활성제를 포함하는 얻어진 분말은, 케이지 교반기에서 400 rpm으로 교반하면서 1시간 이내에 수돗물에서 1 wt.% 용액으로 완전히 용해되었다.

[0518]

또한, 피페리딘-2,6-디온 단량체 유닛의 존재는 ¹³C NMR 스펙트럼에서 177 ppm의 표시 피크를 가지는 ¹³C NMR 분광학 (도 1)으로 확인된다. 피페리딘-2,6-디온 단량체 유닛의 상대 함량은 177 ppm 피크에서 적분하고, 이어 다른 단량체 유닛을 나타내는 다른 ¹³C NMR 신호 적분과 상대 비교하여 정량한다. 적분 분석은 중합체 5가 7.8/90/2.1 mol% DMAEA.MCQ-아크릴아미드-피페리딘-2,6-디온을 포함한다는 것을 보인다. 회합형 단량체 유닛의 표시 피크가 ¹³C NMR 분광학으로 보이지 않을 정도로 회합형 단량체 유닛은 낮은 농도로 존재한다는 점에 유의하여야 한다.

[0519]

실시예 6

[0520]

본 실시예는, 대조로서 제공되고, 회합형 단량체 유닛 또는 계면활성제를 통한 망상화 없이는 저분자량 중합체가 보이는 분말로 기계 가공될 수 없음을 보인다.

[0521] 50/50 mol% 아크릴아미드/아크릴산 나트륨을 포함하는 중합체 6 (대조)을 다음 방식으로 합성하였다:

[0522] 50/50 mol% 아크릴아미드/아크릴산 나트륨의 37 wt.% 단량체 혼합물, 아조 개시제, 사슬 전달제, 및 킬란트를 함유한 중성 pH의 1,000 g 수성 용액을 대략 -5 ° C로 냉각하고 질소로 탈기하였다. 한 쌍의 산화환원제로 중합이 개시되고 단량체 전환이 99.99% 이상 도달하여 목표 분자량 1×10^6 g/mol에 이를 때까지 단일 진행하였다. 얻어진 중합체 겔은 너무 연하고 점착성이므로 절단 밀 (Restch Mill Cutter) 1500 rpm에서 1 wt.% (중합체 겔 중량 대비) 석유계 윤활제로 처리되지 않는다. 얻어진 중합체 겔을 수작업으로 선반 상에서 작은 조각으로 나누고 오븐에서 85 ° C로 건조하여 수분을 제거한 후 1.0 N NaNO₃ 용액 30 ° C에서 고유 점도 5.80 dg/L 및 Huggins 상수 0.24의 분말로 분쇄하였다. 중량 평균 분자량을 크기 배제 크로마토그래피로 결정하였다.

[0523] 표 3에 제시된 결과에서 명백하게, 저분자량 중합체 6은, 회합형 단량체 유닛을 통한 일시적 망상화가 결여되어, 기계 가공으로 분말을 형성할 수 없다. 이는 유연하고 점성인 중합체를 수작업으로 분할하여야 하는 절차에서도 더욱 분명하다.

표 3

중합체	고유 점도 (dg/L)	Huggins 상수	대체물의 중량 평균 MW (kDa)	습윤 겔 처리 가능성
6	5.80	0.24	1,100	아니오
7	5.83	0.84	1,100	예
8	3.49	2.49	1,100	예
9	5.84	0.98	1,100	예

[0525] 실시예 7

[0526] 본 실시예는 회합형 단량체 유닛 및 계면활성제를 통한 일시적 망상화를 포함하는 저분자량 중합체에 의해 보여지는 분말로의 기계 가공 가능성을 보인다.

[0527] 49.9/50/0.1 mol% 아크릴아미드/아크릴산 나트륨/MAPTAC-C12 유도체를 포함하는 중합체 7를 다음 방식으로 합성하였다:

[0528] 49.9/50/0.1 mol% 아크릴아미드/아크릴산 나트륨/MAPTAC-C12 유도체의 37 wt.% 단량체 혼합물, 0.5 wt.% 헥사데실트리메틸암모늄 p-톨루엔술포네이트 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO), 아조 개시제, 사슬 전달제, 및 킬란트를 함유한 중성 pH의 1,000 g 수성 용액을 대략 -5 ° C로 냉각하고 질소로 탈기하였다. 한 쌍의 산화환원제로 중합이 개시되고 단량체 전환이 99.99% 이상 도달하여 목표 분자량 1.0×10^6 g/mol에 이를 때까지 단일 진행하였다. 얻어진 습윤 겔은, 태피 유사 균기를 유지하고 점성이 없고, 절단 밀 (Restch Mill Cutter) 1500 rpm에서 1 wt.% (중합체 겔 중량 대비) 석유계 윤활제 조력으로 처리하여 과립을 형성하였다. 습윤 겔 과립을 메시 선반에서 85 ° C 오븐으로 건조하여 수분 함량을 약 10 wt.%로 감소시키고 분말로 분쇄하였다. 얻어진 분말은 중간 입자 크기가 357.1 마이크론 (평균 입자 크기는 420.1)이고, 분말 굴절률을 1.5000으로 설정한 Horiba 레이저 산란 입자 크기 분포 분석기 LA-950로 결정한 것이다. 분말은 1.0 N NaNO₃ 용액 30 ° C에서 고유 점도 5.83 dg/L 및 Huggins 상수 0.84를 가진다. 분말은 케이지 교반기에서 400 rpm으로 교반하여 1시간 이내에 합성 수돗물에서 1 wt.% 용액으로 완전히 용해되었다. 분말은, 합성 수돗물에서 1 wt.% 용액으로 점도는 1976 cps이고, 30 rpm에서 Spindle 63을 가지는 Brookfield Model DV-E 점도계로 측정된 것이다. 중량 평균 분자량은 대체물, 중합체 6을 이용하여 크기 배제 크로마토그래피로 결정되었다.

[0529] 표 3에 제시된 결과에서 명백하게, 계면활성제를 포함하는 저분자량 중합체 7은 용이하게 기계 가공되어 분말을 형성하였다. 또한, 표 4는 1.3 wt.% 계면활성제를 포함하는 얻어진 분말은 케이지 교반기에서 400 rpm으로 교반하여 1시간 이내에 수돗물에서 1 wt.% 용액으로 완전히 용해된다는 것을 보인다.

[0530] 실시예 8

[0531] 본 실시예는 회합형 단량체 유닛 및 계면활성제를 통한 일시적 망상화를 포함하는 저분자량 중합체에 의해 보여지는 분말로의 기계 가공 가능성을 보인다.

[0532] 89.9/10/0.1 mol% 아크릴아미드/아크릴산 나트륨/MAPTAC-C12 유도체를 포함하는 중합체 8을 다음 방식으로 합성

하였다:

[0533] 89.9/10/0.1 mol% 아크릴아미드/아크릴산 나트륨/MAPTAC-C12 유도체의33 wt.% 단량체 혼합물, 0.5 wt.% 헥사데실트리메틸암모늄 p-톨루엔술포네이트 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO), 아조 개시제, 사슬 전달제, 및 킬란트를 함유한 중성 pH의 1,000 g 수성 용액을 대략 -5 ° C로 냉각하고 질소로 탈기하였다. 한 쌍의 산화환원제로 중합이 개시되고 단량체 전환이 99.99% 이상 도달하여 목표 분자량 1.0×10^6 g/mol에 이를 때까지 단열 진행하였다. 얻어진 습윤 겔은, 태피 유사 균기를 유지하고 점성이 없고, 절단 밀 (Restch Mill Cutter) 1500 rpm에서 1 wt.% (중합체 겔 중량 대비) 석유계 윤활제 조력으로 처리하여 과립을 형성하였다. 습윤 겔 과립을 메시 선반에서 85 ° C 오븐으로 건조하여 수분 함량을 약 10 wt.%로 감소시킨 후 분말로 분쇄하였다. 얻어진 분말은 중간 입자 크기가 396.2미크론 (평균 입자 크기는 463.6)이고, 분말 굴절률을 1.5000으로 설정한 Horiba 레이저 산란 입자 크기 분포 분석기 LA-950로 결정한 것이다. 분말은1.0 N NaNO₃ 용액 30 ° C에서 고유 점도 3.49 dg/L 및 Huggins 상수 2.49 를 가진다. 분말은 케이지 교반기에서 400 rpm으로 교반하여 1시간 이내에 합성 수돗물에서1 wt.% 용액으로 완전히 용해되었다. 분말은, 수돗물에서 1 wt.% 용액으로 점도는 2748 cps이고, 30 rpm에서 Spindle 63을 가지는 Brookfield Model DV-E 점도계로 측정된 것이다. 중량 평균 분자량은 MAPTAC-C12 유도체 부재에서 90/10 mol% 아크릴아미드/아크릴산 나트륨을 함유한 동일한 합성 절차로 형성되는 대체물 중합체를 이용하여 크기 배제 크로마토그래피로 결정되었다.

[0534] 표 3에 제시된 결과에서 명백하게, 계면활성제를 포함하는 저분자량 중합체 8은 용이하게 기계 가공되어 분말을 형성하였다. 또한, 표 4는 1.3 wt.% 계면활성제를 포함하는 얻어진 분말은 케이지 교반기에서 400 rpm으로 교반하여 1시간 이내에 수돗물에서1 wt.% 용액으로 완전히 용해된다는 것을 보인다.

표 4

중합체	대체물의 중량 평균 MW (kDa)	분말 중 계면활성제 (wt.%)	습윤 겔 처리 가능성	용해도	수중 1 wt.% 용액의 점도 (cps)
7	1,100	1.3	예	양호	1976
8	1,100	1.3	예	양호	2748
9	1,100	0	예	불량	1588

[0536] 실시예 9

[0537] 본 실시예는 회합형 단량체 유닛 만을 통한 일시적 망상화를 포함하는 저분자량 중합체에 의해 보여지는 분말로의 기계 가공 가능성을 보인다 (즉, 단량체 상에 계면활성제를 포함하지 않는다).

[0538] 49.9/50/0.1 mol% 아크릴아미드/아크릴산 나트륨/MAPTAC-C12 유도체를 포함하는 중합체 9를 다음 방식으로 합성하였다:

[0539] 49.9/50/0.1 mol% 아크릴아미드/아크릴산 나트륨/MAPTAC-C12 유도체의37 wt.% 단량체 혼합물, 아조 개시제, 사슬 전달제, 및 킬란트를 함유하는 중성 pH의 1,000 g 수성 용액을 대략 -5 ° C로 냉각하고 질소로 탈기하였다. 한 쌍의 산화환원제로 중합이 개시되고 단량체 전환이 99.99% 이상 도달하여 목표 분자량 1.0×10^6 g/mol에 이를 때까지 단열 진행하였다. 얻어진 습윤 겔은, 태피 유사 균기를 유지하고 점성이 없고, 절단 밀 (Restch Mill Cutter) 1500 rpm에서 1 wt.% (중합체 겔 중량 대비) 석유계 윤활제 조력으로 처리하여 과립을 형성하였다. 습윤 겔 과립을 메시 선반에서85 ° C 오븐로 건조하여 수분을 제거하고 (즉, 수분 함량을 약 10 wt.%로 달성) 분말로 분쇄하였다. 얻어진 분말은 중간 입자 크기가 385.4 미크론 (평균 입자 크기는 446.4)이고, 분말 굴절률을 1.5000으로 설정한 Horiba 레이저 산란 입자 크기 분포 분석기 LA-950로 결정한 것이다. 분말은1.0 N NaNO₃ 용액 30 ° C에서 고유 점도 5.84 dg/L 및 Huggins 상수 0.98를 가진다. 분말은 케이지 교반기에서 400 rpm으로 교반하여 1시간 이내에 합성 수돗물에서1 wt.% 용액으로 완전히 용해되지 않았다. 분말은, 합성 수돗물에서 1 wt.% 용액으로 점도는 1588 cps이고, 30 rpm에서 Spindle 63을 가지는 Brookfield Model DV-E 점도계로 측정된 것이다. 중량 평균 분자량은 대체물, 중합체 6을 이용하여 크기 배제 크로마토그래피로 결정되었다.

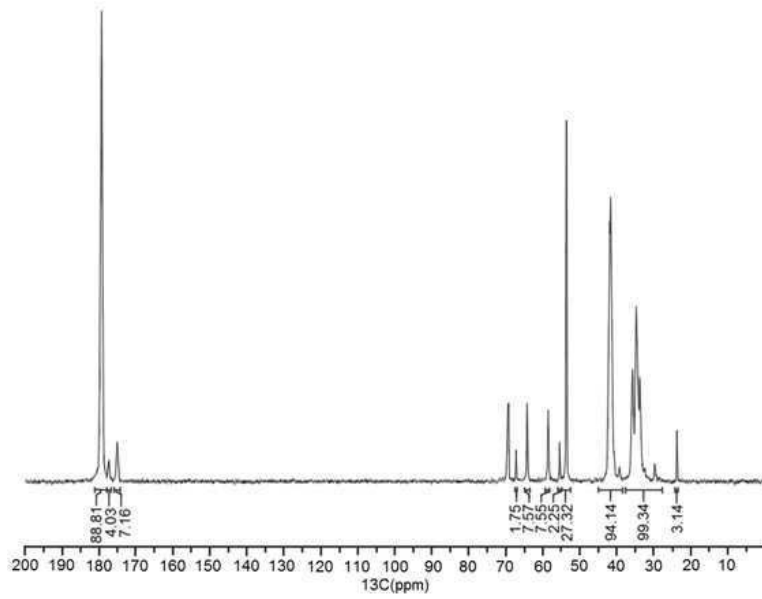
[0540] 표 4에 제시된 결과에서 명백하게, 계면활성제를 포함하지 않는 저분자량 중합체 9는 기계 가공되어 분말을 형성할 수 있다. 얻어진 분말은 물에 거의 녹지 않았다 (즉, 케이지 교반기에서 400 rpm으로 교반하여 1시간 이내

에 수돗물에서 1 wt.% 용액으로 완전히 용해되지 않았다).

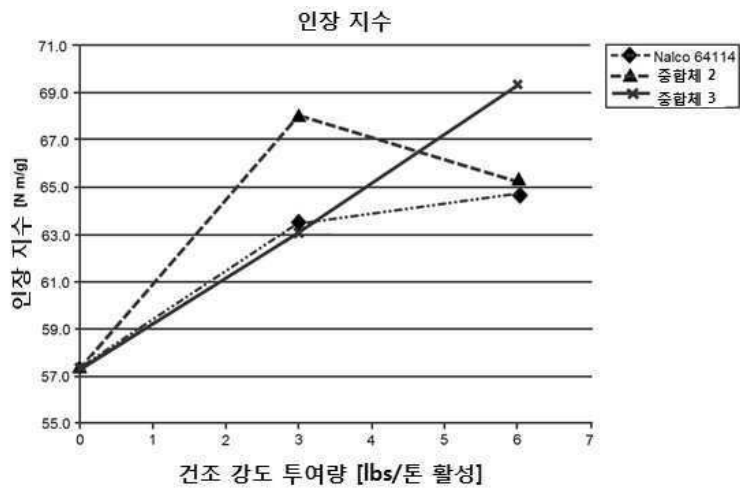
- [0541] 실시예 10
- [0542] 본 실시예는 회합형 단량체 유닛 및 계면활성제를 통한 회합형 망상화 중합체(들)을 포함하는 분말로 처리된 종이 시트에 의해 보이는 페이퍼 건조 강도의 효과를 보인다.
- [0543] 중합체 2 (실시예 2에 따라 제조) 및 중합체 3 (실시예 3에 따라 제조)를 물에 용해시키고 여러 농도로 셀룰로오스 섬유 슬러리에 투여하였다. 처리된 섬유를 핸드시트 몰드에 부가하고 스크린을 통해 배수하여 습윤 섬유 패드를 형성하였다. 패드를 스크린에서 떼어 (couched), 압착, 및 건조하여 마감 종이 시트를 얻었다. 시트에 대하여 인장 강도 및 압축 강도를 측정하고 결과를 도 2 및 3에 각각 제시한다. 또한, Nalco 64114 (즉, 글리옥실화 폴리 아크릴아미드 중합체), 확립된 상업적 증강제에 대한 인장 강도 및 압축 강도 결과들을 비교로 제공한다.
- [0544] 도 2 및 3에서 보이는 바와 같이, 중합체 2 및 중합체 3은 만족스러운 강도 특성을 보이고, 인장 강도 및 압축 강도 모두에서 표준인 Nalco 64114 (즉, 글리옥실화 폴리 아크릴아미드 중합체) (대조)을 능가하였다.
- [0545] 실시예 11
- [0546] 본 실시예는 회합형 단량체 유닛 및 계면활성제를 통한 회합형 망상화 중합체(들)을 포함하는 분말로 처리된 종이 시트에 의해 보이는 페이퍼 건조 강도의 효과를 보인다
- [0547] 중합체 1 (대조, 실시예 1에 따라 제조) 및 중합체 2 (실시예 2에 따라 제조)를 물에 용해시키고 여러 농도로 셀룰로오스 섬유 슬러리에 투여하였다. 처리된 섬유를 핸드시트 몰드에 부가하고 스크린을 통해 배수하여 습윤 섬유 패드를 형성하였다. 패드를 스크린에서 떼어, 압착, 및 건조하여 마감 종이 시트를 얻었다. 시트에 대하여 인장 강도를 측정하고 결과를 도 4에 제시한다.
- [0548] 도 4에 보이는 바와 같이, 중합체 2는 회합형 단량체 유닛을 통한 망상화가 결여된 저분자량 중합체 1 (대조)에 비하여 개선된 인장 강도를 보였다.
- [0549] 본 명세서에 언급된 공개 문헌, 특허 출원 문헌, 및 특허 문헌을 포함하는 모든 참조 문헌은 각 참조 문헌이 개별적으로 및 구체적으로 본 명세서에 명시되어 전체 내용이 본 명세서에 제시된 것처럼 본 명세서에 병합된다.
- [0550] 본 발명을 설명하는 맥락에서 (특히 이하의 청구항의 문맥에서) 단수 용어, "상기" 및 "적어도 하나" 및 이와 유사한 지시자의 사용은, 본 명세서에서 달리 언급되거나 문맥상 명백히 모순되지 않는 한, 단수와 복수를 모두 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 하나 이상의 항목의 리스트에 따라오는 "적어도 하나"(예를 들어, "A 및 B 중 적어도 하나")라는 용어의 사용은, 본 명세서에서 달리 언급되거나 문맥상 명백히 모순되지 않는 한, 나열된 항목들로부터 선택된 하나의 항목(A 또는 B)을 의미하거나 또는 된 항목들 중 2개 이상의 임의의 조합(A 및 B)을 의미하는 것으로 해석되어야 한다. "포함하는", "구비하는", "갖는" 및 "함유하는"이라는 용어는, 달리 언급이 없는 한, 개방형 용어인 (즉, "포함하지만 이에 국한되지 않는"을 의미하는 용어인) 것으로 해석되어야 한다. 본 명세서에서 값의 범위를 언급한 것은, 단지 본 명세서에서 달리 언급되지 않는 한, 이 범위 내에 속하는 각 개별 값을 개별적으로 언급하는 약식 방법을 나타내는 역할을 하는 것으로 의도된 것이고, 각 개별 값은 본 명세서에서 개별적으로 언급된 것처럼 본 명세서에 포함된다. 본 명세서에 설명된 모든 방법은, 본 명세서에서 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥상 명백히 모순되지 않는 한, 임의의 적절한 순서로 수행될 수 있다. 본 명세서에 제공된 임의의 및 모든 예 또는 예시적인 언어(예를 들어, "와 같은")의 사용은 달리 단순히 청구되지 않는 한 본 발명을 보다 잘 나타내도록 의도된 것이며 본 발명의 범위를 제한하지 않는다. 본 명세서에 있는 언어는 임의의 청구되지 않은 요소를 본 발명의 실시예 반드시 필수적인 것으로 나타내는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0551] 본 발명의 바람직한 실시형태는 본 발명을 수행하기 위해 본 발명자들에게 알려진 최상의 모드를 포함하여 본 명세서에 설명된다. 본 바람직한 실시형태를 변형하는 것은 전술한 설명을 읽을 때 이 기술 분야에 통상의 지식을 가진 자에게는 명백할 것이다. 본 발명자들은 이 기술 분야에 통상의 지식을 가진 자가 이러한 변형을 적절히 사용할 것으로 예상하고, 본 발명자들은 본 발명이 본 명세서에 구체적으로 설명된 것과 상이하게 실시될 것을 의도한다. 따라서, 본 발명은 적용 가능한 법률이 허용하는 바에 따라 본 명세서에 첨부된 청구범위에 언급된 주제의 모든 변형 및 균등물을 포함한다. 또한, 본 명세서에 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥상 명백히 모순되지 않는 한, 모든 가능한 변형에서 상기 언급된 요소의 임의의 조합이 본 발명에 포함된다.

도면

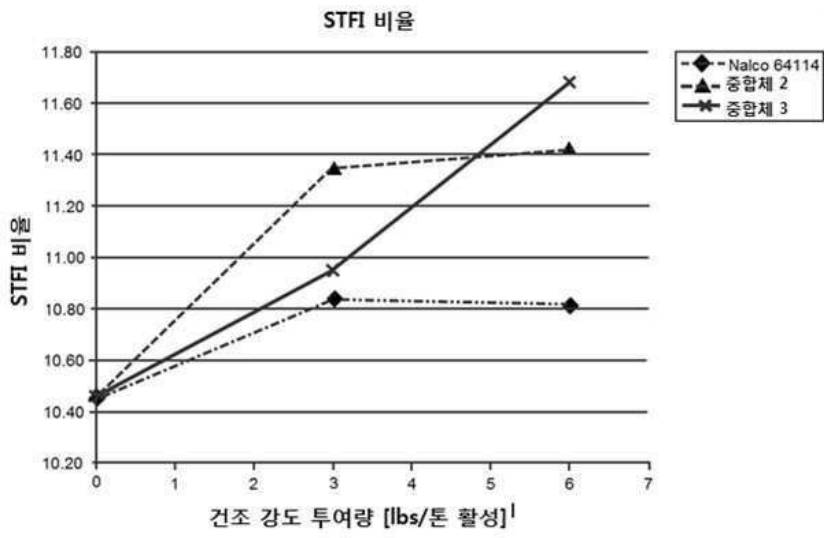
도면1



도면2



도면3



도면4

