



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2013년10월29일  
(11) 등록번호 10-1322386  
(24) 등록일자 2013년10월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08K 3/24 (2006.01) C08L 33/00 (2006.01)  
C08L 101/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2008-7000392  
(22) 출원일자(국제) 2006년07월12일  
심사청구일자 2011년07월08일  
(85) 번역문제출일자 2008년01월07일  
(65) 공개번호 10-2008-0027822  
(43) 공개일자 2008년03월28일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/064119  
(87) 국제공개번호 WO 2007/009917  
국제공개일자 2007년01월25일  
(30) 우선권주장  
60/701,280 2005년07월21일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2004002490 A\*  
KR1020030051735 A\*  
EP00116399 A2  
EP00339372 A2  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
시바 홀딩 인코포레이티드  
스위스연방 4057 바슬 클리벡스트라세 141  
(72) 발명자  
송 즈히취앙  
미국 코네티컷 06470 뉴튼 스투어트 드라이브 2  
마오 지안웬  
미국 코네티컷 06776 뉴 밀포드 박스우드 레인 50  
(74) 대리인  
백덕열

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 **고 이온 강도 염 용액을 위한 증점제로서 고분자 전해질착체**

**(57) 요약**

수성 고 염-함유 시스템을 점성화 또는 증점화할 수 있는 고분자 전해질 착체 조성물은 무기 염-함유 수성 매질 내에 적어도 하나의 음이온 중합체 및 적어도 하나의 양이온 중합체의 혼합물을 포함한다. 상기 음이온 중합체 및 양이온 중합체는 선형 수용성, 가교된 수용성 또는 가교된 수불용성 또는 팽창성일 수 있다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

무기 염-함유 수성 매질 내에 적어도 하나의 음이온 중합체 및 적어도 하나의 양이온 중합체의 혼합물을 포함하는 수성 고 염-함유 계를 점성화 또는 증점화 할 수 있는 고분자 전해질 착체 조성물을 포함하는 증점제로서,

상기 무기 염은 알칼리 금속 및 암모늄 술페이트, 알칼리 금속 및 암모늄 포스페이트, 알칼리 금속 및 암모늄 니트레이트 또는 니트리트, 및 알칼리 금속 할라이드로부터 선택되고,

상기 음이온 중합체는 음이온 중합체 또는 > 2.4 meq/g 활성 공중합체를 제조하기 위하여 사용되는 음이온 단량체의 50% 초과와 전하 밀도를 갖고 또 상기 양이온 중합체는 양이온 중합체 또는 >1.6 meq/g 활성 중합체를 제조하기 위해 사용되는 양이온 단량체의 35% 초과와 전하 밀도를 갖고,

상기 음이온 중합체는 약이온성 카르복시기를 함유하는 약한 고분자 전해질이고 또 상기 양이온 중합체는 강이온성 4급 암모늄 기를 함유하는 강한 고분자 전해질이거나, 또는

상기 음이온 중합체는 강이온성 술페이트, 술폰, 포스페이트 또는 포스포닉 기를 함유하는 강한 고분자 전해질이고 또 상기 양이온 중합체는 약이온성 1급, 2급 또는 3급 아미노 기를 함유하는 약한 고분자 전해질이며,

상기 양이온 중합체는 1급, 2급 및 3급 아민 및 그의 염, 및 4급 암모늄 및 포스포늄 염 및 그의 혼합물로부터 선택되는,

고분자 전해질 착체 조성물을 포함하는 증점제.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 음이온 중합체 및 양이온 중합체가 각각 독립적으로 선형 수용성, 가교된 수용성 또는 가교된 수불용성 또는 팽창성인 고분자 전해질 착체 조성물을 포함하는 증점제.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 음이온 중합체가 카르복실, 술폰산, 황산, 아인산 또는 인산 기 및/또는 그의 염을 함유하는, 고분자 전해질 착체 조성물을 포함하는 증점제.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 음이온 중합체가 0.1 내지 100중량%의 적어도 하나의 음이온 단량체 I<sub>a</sub>, 0 내지 99중량%의 하나 이상의 다른 공중합성 단량체 II 및 0 내지 10중량%의 가교제의 반응 생성물이며,

상기 가교제는 알콕실레이티드 비스페놀 A 디아크릴레이트, 프로폭실레이티드 비스페놀 A 디아크릴레이트, 메틸렌 비스아크릴아미드, 펜타에리트리톨, 디-, 트리- 및 테트라-아크릴레이트, 디비닐벤젠, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 비스페놀 A 디아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 공중합성 단량체 II는 비닐, (메트)아크릴레이트-계 화합물, (메트)아크릴로니트릴 및 불포화된 다관능 산의 에스테르로부터 선택되는,

고분자 전해질 착체 조성물을 포함하는 증점제.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 음이온 중합체가 적어도 하나의 음이온 단량체 I<sub>a</sub>의 동종 중합 또는 I<sub>a</sub>와 적어도 하나의 다른 공중합성 단량체 II의 공중합으로부터 수득되고, 상기 음이온 단량체가 (메트)아크릴산(또는 염), 말레산(또는 무수물), 스티렌 술폰산(또는 염), 비닐 술폰산(또는 염), 알릴 술폰산(또는 염), 아크릴아미도프로필 술폰산(또는 염) 또는 그의 혼합물로부터 선택되며,

상기 공중합성 단량체 II는 비닐, (메트)아크릴레이트-계 화합물, (메트)아크릴로니트릴 및 불포화된 다관능 산의 에스테르로부터 선택되는,

고분자 전해질 착체 조성물을 포함하는 증점제.

**청구항 6**

제4항에 있어서, 상기 공중합성 단량체가 아크릴아미드 또는 (메트)아크릴레이트의 에스테르인 고분자 전해질 착체 조성물을 포함하는 증점제.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 상기 양이온 중합체가 0.1 내지 100중량%의 적어도 하나의 양이온 단량체 I<sub>b</sub>, 0 내지 99중량%의 하나 이상의 다른 공중합성 단량체 II 및 0 내지 10중량%의 가교제의 반응 생성물이며,

상기 가교제는 알콕실레이티드 비스페놀 A 디아크릴레이트, 프로폭실레이티드 비스페놀 A 디아크릴레이트, 메틸렌 비스아크릴아미드, 펜타에리트리톨, 디-, 트리- 및 테트라-아크릴레이트, 디비닐벤젠, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 비스페놀 A 디아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 공중합성 단량체 II는 비닐, (메트)아크릴레이트-계 화합물, (메트)아크릴로니트릴 및 불포화된 다관능 산의 에스테르로부터 선택되는,

고분자 전해질 착체 조성물을 포함하는 증점제.

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

제7항에 있어서, 상기 양이온 중합체가 적어도 하나의 양이온 단량체 I<sub>b</sub>의 동중 중합 또는 I<sub>b</sub>와 공중합성 단량체 II의 공중합으로부터 수득되고, 상기 양이온 단량체가 디알릴디메틸 암모늄 클로라이드, 디알릴디메틸 암모늄 브로마이드, 디알릴디메틸 암모늄 술페이트, 디알릴디메틸 암모늄 포스페이트, 디메틸알릴디메틸 암모늄 클로라이드, 디에틸알릴 디메틸 암모늄 클로라이드, 디알릴 디(베타-히드록시에틸) 암모늄 클로라이드, 및 디알릴 디(베타-에톡시에틸) 암모늄 클로라이드; 아미노알킬 아크릴레이트; N,N'-디메틸아미노프로필 아크릴아미드 및 그의 염, 알릴아민 및 그의 염, 디알릴아민 및 그의 염, 비닐아민 및 그의 염, 비닐 피리딘 및 그의 염 및 그의 혼합물로부터 선택되는 고분자 전해질 착체 조성물을 포함하는 증점제.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 상기 음이온 중합체로부터의 음이온 전하에 대한 양이온 중합체로부터의 양이온 전하의 몰비로 표현되는, 음이온 중합체에 대한 양이온 중합체의 비,  $n^+/n^-$ 가 0.001 내지 1000인 고분자 전해질 착체 조성물을 포함하는 증점제.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 음이온 중합체로부터의 음이온 전하에 대한 양이온 중합체로부터의 양이온 전하의 몰비로 표현되는, 음이온 중합체에 대한 양이온 중합체의 비,  $n^+/n^-$ 가 0.1 내지 10인 고분자 전해질 착체 조성물을 포함하는 증점제.

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

제1항에 있어서, 상기 음이온 중합체가 아크릴산 및 공중합성 단량체가 몰비로 1 내지 0.001인 공중합체이고, 상기 양이온 중합체가 디알릴디메틸 암모늄 클로라이드 및 공중합성 단량체가 몰비로 1 내지 0.001의 공중합체인 고분자 전해질 착체 조성물을 포함하는 증점제.

**청구항 18**

제1항에 있어서, 상기 음이온 중합체가 워터-인-오일 에멀전 형태로 아크릴산 나트륨의 공중합체이고, 상기 양이온 중합체가 디알릴디메틸 암모늄 클로라이드의 동중중합체인 고분자 전해질 착체 조성물을 포함하는 증점제.

**청구항 19**

하기를 포함하는 제1항에 따른 고분자 전해질 착체 조성물을 포함하는 증점제의 부가에 의해 염 용액의 점도를 증가시키는 방법.

- a) 고분자 전해질 착체의 염 용액의 pH를 염기를 이용하여 pH 8.0 이상으로 증가시키는 단계; 또는
- b) 상기 단계 a) 이후에, 고분자 전해질 착체의 염 용액의 pH를 산을 이용하여 pH 5 이하로 감소시킨 후 염기를 이용하여 pH를 8.0 이상이 되도록 조정하는 단계.

**청구항 20**

하기를 포함하는 제1항에 따른 고분자 전해질 착체 조성물을 포함하는 증점제의 제조 방법.

- a) 적어도 하나의 음이온 중합체 및 적어도 하나의 양이온 중합체의 개별적으로 준비된 고 이온 강도 수용액을 교반 하에 함께 혼합하는 단계, 또는
- b) 수용액 내에 고 점도 고분자 전해질 농축물 또는 고체 침전물을 형성한 후, 고 이온 강도 수용액 내에 상기 고분자 전해질 농축물 또는 침전물을 용해하는 단계, 또는
- c) 적어도 하나의 음이온 중합체 및 적어도 하나의 양이온 중합체를 비드 또는 분말 형태로 포함하는 고체 블렌드를 제조한 후, 고 이온 강도 수용액 내에 상기 고체 블렌드를 용해하는 단계.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 고 염(high salt)-함유 계를 점성화 또는 증점화 할 수 있는 고분자 전해질 착체 조성물에 관련된다. 상기 고분자 전해질 착체 조성물은 양이온 중합체 및 음이온 중합체로 구성되고, 각각 선형 수용성, 가교된 수용성 또는 가교된 수불용성(또는 팽창성)일 수 있다.

**배경기술**

[0002] 수성 및 유기 용매를 희석제로 사용하는 시스템의 점도 및 레올로지 작용을 조절하기 위해 수성 및 유기 용매를 점성화 또는 증점화 하는 것은 고분자량 중합체를 이용하는 것에 의해 달성될 수 있다. 고분자량 양이온 및 음이온 중합체 또는 고분자 전해질은 수-계(water-based) 시스템 내에서 증점제로 유용하다는 것이 알려져 있다. 그러나, 통상의 중합성 증점제 또는 점성화제는 일반적으로 고 이온 강도 또는 고 염 성분을 갖는 용액을 점성화 하는데 효과적이지 않다. 이것은 특히 알칼리-가용성 증점제로서 사용되는 아크릴산 나트륨 동중 중합체 및 공중합체와 같은 고분자 전해질에서 나타나는 현상이다.

[0003] 고분자 전해질은 높은 용액 점도를 나타내고, 용액 내에서의 연장된 디멘션(extended dimension)을 위해 중합체 사슬 상에 동일한 전하의 정전기 반발을 통하여 점성화 효과를 크게 제공한다. 중합체 사슬의 연장은 고 이온 강도 조건 하에서 약해지는 경향이 있다.

- [0004] 미국특허 제4,497,923호는 유기 액체 내에 인터폴리머 착체를 형성하기 위하여 음이온 중합체(술포네이트 에틸렌-프로필렌 이오노머)의 유기 용액과 양이온 중합체(스티렌 및 비닐 피리딘의 공중합체)의 유기 용액을 혼합함으로써 유기 액체를 점성화 하는 공정을 개시하고 있다. 상기 인터폴리머 착체의 유기 용액은 상대적으로 낮은 고체 함량에서 출발 용액의 분리된 점도 수단 보다 높은 점도를 갖고, 용매의 연무방지(antimisting)와 같은 의도된 용도에 바람직한 전단 농화(shear thickening) 효과를 나타낸다. 이 특허는 무기 염의 부재 하에서 비수성 계에 관련된다.
- [0005] 미국특허 제4,540,496호(to Exxon)는 고 이온 강도 드릴링 무드(drilling muds)를 위해 아크릴아미드(AAm)-소듐 스티렌 술포네이트(SSS)-아크릴아미도프로피트리메틸 암모늄 클로라이드(MAPTAC)의 삼중합체를 기초로 한 새로운 류의 점성화제를 개시하고 있다. 상기 분자 상호간 이온 착화는 고 이온 강도 오일 드릴링 플루이드에 대하여 향상된 점성화력을 제공한다. 상기 특허는 인터폴리머 착체에 관련된 것이 아니다.
- [0006] 미국특허 제4,584,339호(to Exxon)는 낮은 전하 이온 아크릴아미드 공중합체(아크릴아미드 및 소듐 스티렌 술포네이트의 공중합체 및 아크릴아미드 및 메타크릴아미도프로필트리메틸-암모늄 클로라이드의 공중합체의 인터폴리머 착체에 의해 물의 점도를 증가시키는 방법을 개시하고 있다. 용액 내에서 착체의 상 분리를 피하기 위해 중합체 주쇄를 따라 전하 밀도가 상대적으로 낮아야 한다. 관측된 점도 향상 메커니즘은 분자 상호간 이온 결합의 형성을 통한 착체의 외관 분자량의 증가에 주로 기인하는 것으로 여겨진다. 각각의 공중합체 성분의 점도가 보통의 전단 박리(shear thinning) 작용을 나타내에도 불구하고, 가용성 인터폴리머 착체의 수용액은 팽창성(전단 농화) 레올로지 작용을 나타낸다. 수용성 무기 염을 부가하면 상기 착체는 분산될 수 있으며 점도가 감소한다.
- [0007] 미국특허 제4,942,189호(to Exxon)는 수불용성 유기 용매 내에서 중화된 술포네이트 중합체(수-불용성) 및 스티렌/비닐피리딘의 공중합체의 인터폴리머 착체를 이용한 수용액의 계면 점성화를 개시하고 있다. 유기 인터폴리머 착체 용액이 물과 혼합될 때, 연속 수상 내에 분산된 다량의 미세한 물-충전 입자의 형성으로 인해 대단히 큰 점도의 증가가 달성된다. 상기 특허는 에멀전 시스템에 관련된다.
- [0008] 미국특허 제4,970,260호(to Exxon) 염-함유 용액의 점성화를 위해 저 전하 밀도 폴리머 착체 용액을 개시하고 있다. 상기 폴리머 착체는 음이온 중합체 성분으로서 아크릴아미드와 술포네이트 단량체(예컨대, 소듐 스티렌 술포네이트)의 공중합체 및 양이온 중합체 성분으로서 아크릴아미드와 4급 암모늄 단량체(예컨대, 메타크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드)의 공중합체로 구성된다. 상기 폴리머 착체를 위한 양이온 중합체 및 음이온 중합체 모두 낮은 전하 밀도(양이온 중합체에 대하여 < 35% 4급 암모늄 단량체 및 음이온 중합체에 대하여 < 50% 술포네이트 단량체)를 갖는 강한 고분자 전해질이다. 상기 특허청구된 중합체 용액은 5% 미만의 낮은 전하 밀도 인터폴리머 착체를 함유한다. 상기 특허권자는 고-전하 밀도 인터폴리머 착체가 염-함유 용액에서 다소 불용성이기 때문에 불량한 점성화 특성 및 증점 효과를 갖는다고 언급하였다. 하나의 강한 고분자 전해질과 반대의 전하를 띤 약한 고분자 전해질의 조합 및 2개의 반대의 전하를 띤 약한 고분자 전해질의 조합에 의해 인터폴리머 착체를 형성하는 공정은 개시되지 않았다.
- [0009] EP-A 0 130 732(to Halliburton)는 음이온 중합체 조성물 및 향상된 오일 리커버리(oil recovery)를 위해 지하 형성을 자극하기 위한 그의 용도를 개시하고 있다. 상기 음이온 중합체 조성물은 수용성 중합체의 응집을 방지하기 위하여 분산제로서 < 20%의 양이온 또는 양쪽성 중합체를 함유한다. 상기 음이온 중합체 조성물은 염화나트륨과 같은 하나 이상의 할라이드 염을 함유할 수 있다. 음이온 중합체 및 양이온 중합체의 조합을 통해 점도를 증가시키는 상승작용은 관찰되지 않았으며, 상기 발명자들에 의해 의도되거나 청구된 효과도 아니다. 그 대신, 그들은 양이온 중합체가 염수(salt water)에서 음이온 중합체를 분산시키기 위해 사용될 수 있으며, 종래 기술에 의한 방법으로 수용성 중합체의 응집에 대한 문제를 해결할 수 있다는 것을 밝혀내었다.
- [0010] 미국특허 제4,839,166호(to L'Oreal)는 무기 염을 함유하지 않는 헤어 케어 조성물 내에서 그래프트된 양이온 셀룰로오스 및 메타크릴산의 중합체의 이온 상호작용으로 얻어지는 증점체를 개시하고 있다.
- [0011] 미국특허 제5,731,034호(to ECC, International)는 칼슘 카보네이트 안료(CCP)를 분산하기 위해 양이온 고분자 전해질(폴리DADMAC) 및 음이온 고분자 전해질(폴리아크릴레이트)의 조합을 이용한 종이의 코팅 방법을 개시하고 있다. CCP 분산에 대한 증점 효과는 보고되지 않았다. 사실, 동일한 고체에서 CCP 분산의 낮은 점도는 안료 분산의 용도로 바람직하다. CCP는 필수적으로 수불용성 염이다.
- [0012] 미국특허 제6,077,887호(to Akzo)는 아크릴산 및 아크릴아미드의 소수성으로-개질된 공중합체와 소수성으로-개질된 양이온 셀룰로오스를 조합하여 얻어지는 수용성 고분자 전해질 착체를 개시하고 있다. 고분자 전해질 착

체의 바람직한 원-페이스(one-phase)(수용성) 특성은 단지 소수성으로 개질된 고분자 전해질을 사용함으로써 달성될 수 있다. 상기 고분자 전해질 착체는 수-계 시스템 내에서 증점제로서 사용될 수 있다고 개시되어 있다. 염-함유 용액 내에서는 그의 용도가 언급되어 있지 않다.

[0013] 미국특허 제4,501,834호(to Colgate-Palmolive)는 염이 부재하는 수성 매질 내에 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술포산) 및 DADMAC 중합체와 같은 2개의 반대의 전하를 띤 고분자 전해질의 인터폴리머 작용에 의해 수용성 및 수불용성 겔의 형성을 개시하고 있다. 점도 면에서 현저한 증가를 나타내는 상기 인터폴리머 겔은 셰이빙 젤 및 샴푸와 같은 화장품 조성물에서 거품 향상제로서 유용한 것으로 고려된다. 그러나, 이러한 인터폴리머 착체는 겔 구조의 형성을 방해하는 염을 함유하는 시스템에는 적당하지 않다.

[0014] 많은 용도에서, 고 염-함유 계, 고 산 계(highly acidic system) 또는 고 염기 계(highly basic system)를 점성화할 필요가 있다. 그러한 용도는 퍼스널 케어의 헤어 컬러 시스템, 향상된 오일 리커버리를 위한 드릴링 플루이드 및 경질 표면 클리닝 플루이드를 포함한다. 통상의 중합성 증점제 또는 점성화제는 일반적으로 고 이온 강도 또는 고 염 함유 용액을 효과적으로 증점화 하는데 불량하다.

[0015] 본 발명의 하나의 목적은 반대의 전하를 띤 중합체를 조합함으로써 염-함유 용액을 위한 상승작용적 점도 증가를 갖는 고분자 전해질 착체(PEC)를 제공하는 것이다.

[0016] 또한, 본 발명의 다른 목적은 하나의 강한 고분자 전해질과 반대의 전하를 띤 약한 고분자 전해질을 조합함으로써 염-함유 용액을 위한 상승작용적 점도 증가를 갖는 고 전하 밀도 PEC를 제공하는 것이다. 이러한 PEC를 위한 양이온 중합체는 양이온 중합체 또는 >1.6 meq/g 활성 중합체를 위한 양이온 단량체의 35% 초과 전하 밀도를 갖는다. 상기 PEC를 위한 음이온 중합체는 음이온 중합체 또는 > 2.4 meq/g 활성 공중합체를 제조하기 위한 음이온 단량체의 50% 초과 전하 밀도를 갖는다.

[0017] 본 발명의 다른 목적은 2개의 반대의 전하를 띤 약한 고분자 전해질을 조합함으로써 염-함유 용액을 위한 상승작용적 점도 증가를 갖는 고 전하 밀도 PEC를 제공하는 것이다.

[0018] 발명의 요약

[0019] 놀랍게도 무기 염-함유 수성 계에서 고 전하 밀도 고분자 전해질로부터 가용성 PEC가 형성될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 또한, 상승작용적 점도 증가가 저 분자량 염(전해질) 용액 내에서 고 전하 밀도를 갖는 반대의 전하를 띤 중합체를 혼합하여 형성된 고분자 전해질 착체(PECs)에 의해 달성될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 상기 PEC는 염 수(salt water) 계에서 그에 대응하는 각각의 성분 중합체 보다 더 높은 점도를 갖는다. 또한, 유기 염 용액 내에서 PET의 점도는 pH가 증가함에 따라 증가한다는 것이 밝혀졌다. PEC의 용액 점도 상에서 pH의 효과는 가역적이다. pH 증가에 따른 점도의 증가는 pH가 8.0 이상일 때 매우 현저하게 나타난다. 본 발명의 PEC는 고 이온 강도 수용액 계를 증점화 또는 점성화 하는데 유용하다.

[0020] 따라서, 본 발명은 무기 염-함유 수성 매질 내에 적어도 하나의 음이온 중합체 및 적어도 하나의 양이온 중합체를 포함하는, 수성 고-염 함유 계를 점성화 또는 증점화 할 수 있는 고분자 전해질 착체 조성물에 관련된다. 상기 양이온 중합체 및 음이온 중합체는 각각 독립적으로 선형 수용성, 가교된 수용성 또는 가교된 수불용성 또는 팽창성이다. 상기 PEC 조성물에 사용되는 음이온 및 양이온 중합체 모두 용액, 유제, 분산, 분말 또는 비즈의 형태로 존재할 수 있다.

**발명의 상세한 설명**

[0021] 본 발명의 고 이온 강도 용액을 위한 고분자 전해질 착체 증점제는 (A) 적어도 하나의 수용성 음이온 중합체 및 (B) 적어도 하나의 수용성 양이온 중합체의 혼합물이 (C) 저분자량 염(또는 고 이온 강도) 용액 내에서 상호작용하여 형성된다.

[0022] 본 발명의 PEC 증점제를 위한 성분 (A)로서 적당한 음이온 중합체는 2 이상, 바람직하게는 100 이상, 더욱 바람직하게는 1000 이상의 이온성 음이온 기를 함유하는 중합체를 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 이들은 카르복실(또는 카르복실레이트) 기, 술포산(또는 술포네이트) 기, 황산(또는 술페이트) 기, 아인산(또는 염), 인산(또는 염) 등을 포함하지만 이에 한정되는 것은 아니다.

[0023] 상기 음이온 중합체는 천연, 개질된 천연 중합체 또는 합성 중합체일 수 있다. 천연 및 개질된 천연 음이온 중합체의 예로는 알긴산(또는 염) 및 카르복시메틸셀룰로오스이다.

[0024] 바람직한 합성 음이온 중합체는 적어도 하나의 음이온 단량체 I<sub>a</sub>의 동중 중합 또는 I<sub>a</sub>와 적어도 하나의 다른 공

중합성 단량체 II의 공중합으로부터 형성된다. 적당한 음이온 단량체 I<sub>a</sub>는 (메트)아크릴산(또는 염), 말레산(또는 무수물), 스티렌 술폰산(또는 염), 비닐 술폰산(또는 염), 알릴 술폰산(또는 염), 아크릴아미도프로필 술폰산(또는 염) 등으로부터 선택되며, 상기 카르복시산 및 술폰산의 염이 주기율표 IA, IIA, IB 및 IIB 족으로 구성된 군으로부터 선택된 암모늄 양이온 또는 금속 양이온으로 중화된 것을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직한 암모늄 양이온은 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 및 <sup>+</sup>N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>이고, 바람직한 금속 양이온은 K<sup>+</sup> 및 Na<sup>+</sup>이다.

[0025] 적당한 수용성 음이온 중합체는 0.1 내지 100중량%, 바람직하게는 10 내지 100중량%, 및 가장 바람직하게는 50 내지 100중량%의 적어도 하나의 음이온 단량체 I<sub>a</sub>, 0 내지 99.9중량%, 바람직하게는 0 내지 90중량%, 및 가장 바람직하게는 0 내지 50중량%의 하나 이상의 다른 공중합성 단량체 II 및 선택적으로 0 내지 10중량%의 가교제 III의 반응 생성물이다.

[0026] 본 발명의 PEC 증점제를 위한 성분 (B)로서 적당한 양이온 중합체는 1급, 2급, 3급 아민 및 그의 염 및 4급 암모늄 및 포스포늄 염 등을 포함하지만 이에 한정되지 않는 이온성 음이온 기를 2 이상, 바람직하게는 100 이상 및 보다 바람직하게는 1000 이상 함유하는 중합체를 포함하지만 이에 한정되는 것은 아니다.

[0027] 상기 양이온 중합체는 천연, 개질된 천연 중합체 또는 합성 중합체일 수 있다. 천연 및 개질된 천연 양이온 중합체의 예로는 키토산(및 염) 및 양이온 전분이다.

[0028] 바람직한 합성 양이온 중합체는 적어도 하나의 양이온 단량체 I<sub>b</sub>의 동중 중합 또는 I<sub>b</sub>와 공중합성 단량체 II의 공중합으로부터 수득된 중합체이다. 적당한 양이온 단량체 I<sub>b</sub>는 디알릴디메틸 암모늄 클로라이드(DADMAC), 디알릴디메틸 암모늄 브로마이드, 디알릴디메틸 암모늄 술페이트, 디알릴디메틸 암모늄 포스페이트, 디메탈릴디메틸 암모늄 클로라이드, 디에틸알릴 디메틸 암모늄 클로라이드, 디알릴 디(베타-히드록시에틸) 암모늄 클로라이드, 및 디알릴 디(베타-에톡시에틸) 암모늄 클로라이드, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 디에틸아미노에틸 아크릴레이트 및 7-아미노-3,7-디메틸옥틸 아크릴레이트와 같은 아미노알킬 아크릴레이트 및 그의 알킬 및 벤질 4급 염을 포함하는 그의 염; N,N'-디메틸아미노프로필 아크릴아미드 및 그의 염, 알릴아민 및 그의 염, 디알릴아민 및 그의 염, 비닐 아민(비닐 알킬아미드 중합체의 가수분해에 의해 수득됨) 및 그의 염, 비닐 피리딘 및 그의 염, 및 그의 혼합물을 포함하지만 이에 한정되는 것은 아니다.

[0029] 가장 바람직한 양이온 단량체는 DADMAC 및 디메틸아미노에틸 아크릴레이트 및 그의 알킬 및 벤질 4급 염을 포함하는 그의 염이다. 적당한 수용성 양이온 중합체는 0.1 내지 100중량%, 바람직하게는 10 내지 100중량% 및 가장 바람직하게는 50 내지 100중량%의 적어도 하나의 양이온 단량체 I<sub>b</sub>, 바람직하게는 0 내지 90중량%, 및 가장 바람직하게는 0 내지 50중량%의 하나 이상의 다른 공중합성 단량체 II 및 선택적으로 0 내지 10중량%의 가교제 III의 반응 생성물이다.

[0030] 음이온 중합체를 위한 (메트)아크릴산(또는 염)과 같은 음이온 단량체 I<sub>a</sub> 및 양이온 중합체를 위한 DADMAC와 같은 양이온 단량체 I<sub>b</sub>과 함께 사용하기에 적합한 공중합성 단량체 II는 비닐 및 (메트)아크릴레이트-계 화합물, (메트)아크릴로니트릴 및 불포화된 다관능 산의 에스테르와 같은 불포화된 화합물을 포함하지만 이에 한정되는 것은 아니다.

[0031] 반응물 II을 위한 적당한 비닐 화합물의 예로는 스티렌; 비닐 아세테이트 및 비닐 부티레이트와 같은 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>18</sub> 카르복시산의 비닐 에스테르; N-비닐 아세트아미드와 같은 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>18</sub> 카르복시산의 N-비닐 아미드 등을 포함하지만 이에 한정되는 것은 아니다.

[0032] 반응물 II로서 적당한 (메트)아크릴레이트계 화합물은 (메트)아크릴산의 에스테르 및 (메트)아크릴산의 아미드를 포함하지만 이에 한정되는 것은 아니다.

[0033] (메트)아크릴산 또는 (메트)아크릴레이트의 에스테르는 하기를 포함한다:

[0034] 장쇄 및 단쇄 알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 아밀 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, 펜틸 (메트)아크릴레이트, 이소아밀 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 헵틸 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 노닐 (메트)아크릴레이트, 데실 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 운데실 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 옥타데실 (메

트)아크릴레이트 및 스테아릴 (메트)아크릴레이트;

[0035] 알콕시알킬 (메트)아크릴레이트, 특히 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알콕시 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대 부톡시에틸 아크릴레이트 및 에톡시에톡시에틸 아크릴레이트;

[0036] 아릴옥시알킬 (메트)아크릴레이트, 특히 아릴옥시 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대 페녹시에틸 아크릴레이트(예컨대, Ageflex, Ciba Specialty Chemicals)

[0037] 모노사이클릭 및 폴리사이클릭 방향족 또는 비-방향족 아크릴레이트 예컨대, 시클로헥실 아크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 디시클로펜타디에닐 아크릴레이트, 디시클로펜타닐 아크릴레이트, 트리스클로데카닐 아크릴레이트, 보닐 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트(예컨대, Ageflex IBOA, Ciba Specialty Chemicals), 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트(예컨대, SR285, Sartomer Company, Inc.), 카프로락탐 아크릴레이트(예컨대, SR495, Sartomer Company, Inc.) 및 아크릴로일모르폴린;

[0038] 알코올-계(메트)아크릴레이트 예컨대, 폴리에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 모노아크릴레이트, 메톡시에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 메톡시폴리프로필렌 글리콜 아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 에톡시디에틸렌 글리콜 아크릴레이트 및 다양한 알콕실레이티드 알킬페놀 아크릴레이트 예컨대, 에톡실레이티드(4) 노닐페놀 아크릴레이트(예컨대, 포토머 4003, Henkel Corp.);

[0039] (메트)아크릴산의 아마이드 예컨대, 디아세톤 아크릴아미드, 이소부톡시메틸 아크릴아미드 및 t-옥틸 아크릴아미드; 및

[0040] 다관능 불포화산의 에스테르 예컨대, 말레산 에스테르 및 푸마르산 에스테르.

[0041] 상기에 언급된 장쇄 및 단쇄 알킬 아크릴레이트에 있어서, 단쇄 알킬 아크릴레이트는 6 이하 탄소의 알킬기를 갖는 것이고, 장쇄 알킬 아크릴레이트는 7 이상 탄소의 알킬기를 갖는 것이다.

[0042] 적당한 단량체는 상업적으로 입수가가능하거나 또는 공지의 반응 스킴을 이용하여 합성된 것을 사용할 수 있다. 예컨대, 대부분 상기에 언급된 아크릴레이트 단량체는 아크릴산 또는 아크릴로일 클로라이드와 함께 적당한 알코올 또는 아마이드를 반응시킴으로써 합성될 수 있다.

[0043] 다른 공중합성 단량체 II로 사용하기 위한 바람직한 화합물의 특별한 예는 구조식 III으로 표현된다.



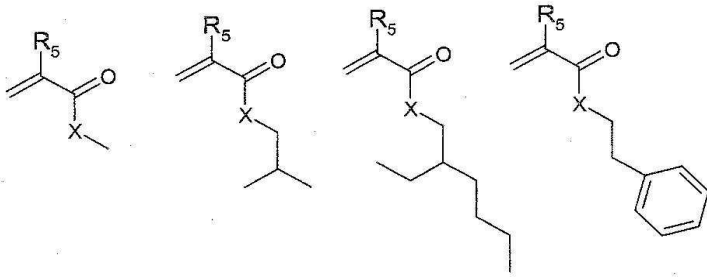
[0044] .  
[0045] 상기 식에서,

[0046] R<sub>5</sub>는 H 또는 CH<sub>3</sub>이고,

[0047] X는 2가 라디칼 -O-, NR<sub>7</sub>- 또는 -NH-이며;

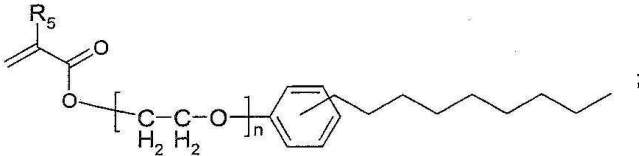
[0048] R<sub>6</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알콕시, 페닐C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알킬렌이고, 이때 상기 페닐 라디칼은 비치환되거나 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알콕시에 의하여 1 내지 3번 치환될 수 있고, 또 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알킬렌 기는 산소가 1 이상 중간에 삽입될 수 있다.

[0049] 특히 바람직한 다른 공중합성 단량체 II는 예컨대 하기와 같다:



[0050]

[0051] 및



[0052]

[0053] 상기 식에서, R<sub>5</sub> 및 X는 상기에서 정의한 바와 같고, n은 1 내지 5, 바람직하게는 2 또는 3의 수이다.

[0054] 적당한 가교제 III은 2 이상, 바람직하게는 2 내지 약 30의 에톡실레이션을 갖는 에톡실레이티드 비스페놀 A 디아크릴레이트(예컨대, SR349 및 SR601은 Sartomer Company, Inc. West Chester, Pa. 으로부터 구입가능하고, Photomer 4025 및 Photomer 4028은 Henkel Corp., Ambler, Pa. 으로부터 구입가능함) 및 2 이상, 바람직하게는 2 내지 약 30의 프로폭실레이션을 갖는 프로폭실레이티드 비스페놀 A 디아크릴레이트와 같은 알콕실레이티드 비스페놀 A 디아크릴레이트를 포함하지만 이에 한정되지 않는 다관능 에틸렌성 불포화 단량체일 수 있다.

[0055] 적당한 가교제 III의 바람직한 예는 메틸렌 비스아크릴아미드, 펜타에리트리톨, 디-, 트리- 및 테트라-아크릴레이트, 디비닐벤젠, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 비스페놀 A 디아크릴레이트를 포함한다.

[0056] 본 발명의 고분자 전해질 착체 증점제를 위한 바람직한 음이온 중합체 (A) 및 바람직한 양이온 중합체(B)의 제조는 용액, 에멀전, 마이크로에멀전, 인버스 에멀전, 및/또는 벌크 중합과 같은 다양한 중합 기술을 이용하거나 또는 당업자에게 공지된 다른 기술을 이용하여 수행될 수 있다. 상기 중합은 유리 라디칼 개시제와 함께 또는 유리 라디칼 개시제 없이 다양한 개시제 농도로 수행될 수 있다. 또한, 상기 공- 또는 삼- 중합체는 니트록실 에테르 또는 다른 종류의 니트록실 라디칼과 같은 중합 조절제를 사용하거나 사용함이 없이 중합체의 구조가 랜덤, 블록, 얼터네이팅 또는 코어-셸이 되도록 하는 방법으로 제조될 수 있다.

[0057] 적당한 중합체 A는 약 10,000 내지 약 50,000,000, 바람직하게는 약 100,000 내지 약 20,000,000의 분자량(M<sub>n</sub>)을 갖는다. 적당한 중합체 B는 약 1,000 내지 5,000,000, 바람직하게는 약 10,000 내지 약 3,000,000의 분자량을 갖는다.

[0058] 중합체 A 및 중합체 B의 착체는 중합체 A 및 중합체 B의 개별적으로 제조된 고 이온 강도 용액을 함께 교반 혼합하면서 제조될 수 있다. 또한, 본 발명의 고분자 전해질 착체는 매우 고 점도를 갖는 농축물 또는 고체 침전물로서 수용액 내에 형성될 수 있다. 또한, 상기 고분자 전해질 착체는 비드 또는 분말 형태의 중합체 A 및 중합체 B의 고체 블렌드로부터 제조될 수 있다. 이어서, 상기 고 점도 물질 또는 침전물 또는 고체 블렌드는 고 이온 강도 수용액에 용해되어 본 발명의 고분자 전해질 착체의 증점된 염 용액 또는 고 이온 강도 용액을 형성한다. 상기 고 이온 강도 용액은 수성 염-함유 매질 내에서 중합체 A 및 중합체 B로부터 약 0.01 내지 약 10중량%의 고분자 전해질 착체를 함유한다.

[0059] 중합체 A로부터의 음이온 전하에 대한 중합체 B로부터의 양이온 전하의 몰비로 표현되는, 중합체 A에 대한 중합체 B의 비, n<sup>+</sup>/n<sup>-</sup>는 0.001 내지 1000; 바람직하게는 0.1 내지 10일 수 있다. 중합체 A에 대한 중합체 B의 중량비는 0.01 내지 100, 바람직하게는 0.1 내지 10일 수 있다. 본 발명의 고 이온 강도 용액은 물 내에 약 0.001 내지 50중량%, 바람직하게는, 부가된 염의 용해도에 따라 약 0.01 내지 30중량%의 무기 염, 무기 염기 또는 무기 산을 함유한다.

- [0060] 무기 염의 예로는 황산나트륨, 황산칼륨, 황산암모늄과 같은 알칼리 금속 및 암모늄 술페이트, 인산나트륨 및 인산암모늄과 같은 알칼리 금속 및 암모늄 포스페이트, 질산나트륨 및 아질산나트륨과 같은 알칼리 금속 및 암모늄 니트레이트 또는 니트리트, 염화나트륨, 염화칼륨, 염화암모늄과 같은 알칼리 금속 할라이드 등을 포함하고, 무기 산의 예는 염산, 황산, 질산 등을 포함한다. 무기 염기의 예는 수산화나트륨 및 수산화칼륨을 포함한다.
- [0061] 본 발명의 하나의 구현예에서, 염-함유 용액에 대하여 상승 작용적 점도 증가를 갖는 고 전하 밀도 PEC는 하나의 강한 고분자 전해질을 반대의 전하를 띤 약한 고분자 전해질과 조합함으로써 수득된다. 이러한 PEC를 위한 양이온 중합체는 양이온 중합체 또는 >1.6 meq/g 활성 중합체를 위해 사용되는 양이온 단량체의 35% 초과와 전하 밀도를 갖는다. 상기 PEC를 위한 음이온 중합체는 음이온 중합체 또는 > 2.4 meq/g 활성 공중합체를 제조하기 위해 사용되는 음이온 단량체의 50% 초과와 전하 밀도를 갖는다.
- [0062] 본 발명의 하나의 구현예에서 중합체 A는 카르복시기와 같은 약이온(또는 이온성) 기를 함유하는 약한 고분자 전해질이고, 중합체 B는 4급 암모늄 기와 같은 강이온 기를 함유하는 강한 고분자 전해질이다.
- [0063] 본 발명의 다른 구현예에서 중합체 A는 술페이트, 술폰, 포스페이트 및/또는 포스포닉 기와 같은 강이온 기를 함유하는 강한 고분자 전해질이고, 중합체 B는 1급 아민, 2급 아민 및/또는 3급 아민과 같은 약이온(이온성) 기를 함유하는 약한 고분자 전해질이다.
- [0064] 하기 실시예는 본 발명의 특정 구현예를 개시하는 것이며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 정신 또는 범위를 벗어나지 않는 한 본 명세서에 따라 개시된 구현예가 변경될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 하기 실시예는 본 발명을 제한하고자 하는 것이 아니다. 또한, 본 발명의 범위는 첨부된 청구범위 및 그의 균등물에 미친다. 하기 실시예에서 다른 언급이 없는 한 모든 부는 중량부이다.

**실시예**

- [0065] 실시예 1
- [0066] 본 실시예는 수성 고농축 염 용액(18% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)의 증점화에 있어서 고분자 전해질 착체(PEC)의 상승작용적 효과를 나타낸다.
- [0067] 워터-인 오일 마이크로에멀전 형태로 28% 활성 중합체 농도에서 아크릴산 나트륨(60%) 및 아크릴아미드(40%)의 가교 공중합체를 음이온 중합체 성분(=폴리산 A)로서 사용하였다. 폴리산 A의 공중합체는 60%의 전하를 띤 단량체 유닛을 함유하고, 전하 밀도 8.3 meq/g의 중합체 고체를 갖는다. 20.0g의 폴리산 A를 8 oz. 유리병 내 90.2g의 18% 황산나트륨 용액에 실온에서 교반 하에 부가한 후 1시간 동안 혼합하여 공중합체를 완전히 분해하였다. 수득된 용액 1A는 18% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 내에 5.1% 폴리산 A의 공중합체를 함유하고, pH 7.0을 갖는다.
- [0068] 고체 분말 형태(90.5% 고체)의 디알릴디메틸 암모늄 클로라이드(DADMAC)의 동중 중합체를 양이온 중합체 성분(=폴리염기 B)로 사용하였다. 상기 폴리염기 B의 공중합체는 100%의 전하를 띤 단량체 유닛을 함유하고 전하 밀도 6.2 meq/g의 중합체 고체를 갖는다. 5.12g의 폴리염기 B를 8 oz 유리병 내 90.1g의 18% 황산나트륨 용액에 실온에서 교반 하에 부가한 후, 1시간 동안 혼합하여 DADMAC 동중 중합체 분말이 완전히 분해되도록 하였다. 수득된 수용액 1B는 18% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 내에 4.9% 폴리DADMAC을 함유하고 pH 6.2를 갖는다.
- [0069] 8 oz 유리병 내에 5.1% 폴리산 A를 함유하는 50.71g의 용액(1A)에 4.9%의 폴리염기 B를 함유하는 50.1g의 용액 1B를 교반 하에 부가한 후, 실온에서 1시간 동안 혼합하였다. 상기에서 수득한 PEC 용액 1C는 18% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 내에 5.0% 총 중합체 고체(폴리산 A로부터 2.6% 및 폴리염기 B로부터 2.4%)를 함유하고, pH 7.0을 갖는다. 용액 1C 내에서 PCE의 전하비, ( $n^+/n^-$ )는 70/100이다.
- [0070] 용액 1A, 1B 및 1C의 브룩필드 점도를 실온(약 23°C)에서 다른 회전 속도(rpm)에서 스프인들 LV4을 사용하여 측정하고 표 1에 나타내었다. 상기 PEC 시스템 1C는 유사한 총 중합체 농도(표 1 참조)에서 PEC 용액을 포함하는 양이온 중합체 용액 1B 또는 음이온 용액 1A 보다 더 높은 점도를 제공한다. 또한, 상기 PEC 염 용액 1C는 바람직한 수도플라스틱 레올로지(pseudoplastic rheology)를 제공하며, 전단 속도가 증가함에 따라 점도가 감소하는 것을 나타낸다.
- [0071] 표 1. 18% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 염 용액에서 5.1% 음이온 중합체 A; 4.9% 양이온 중합체 B; 및 A + B (B/A = 1 by wt)의 5%

PEC에 대한 브룩필드 점도 vs. 전단 속도(스핀들 LV4, rpm)

스핀들 속도, rpm	폴리산 A	폴리염기 B	A 및 B의 PEC
	브룩필드 점도 (스핀들 LV4), cps at		
	24°C	24°C	25°C
3	2000	22000	30600
6	2200	15000	21600
12	2100	10300	15000
30	1980	5900	9180
60	1780	3750	6260

[0072]

[0073] 실시예 2

[0074] 본 실시예는 수성 고농축 염 용액(18% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)을 증점화하기 위한 본 발명의 고분자 전해질 착체(PEC)의 능력에 대한 pH 효과를 나타낸다.

[0075] 실시예 1에서 제조된 용액 1A, 1B 및 1C의 pH를 25% NaOH 용액으로 상향 조정하고, 95.8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액으로 하향 조정하였다. 브룩필드 점도(BV)를 각각의 pH 조정 및 혼합을 거친 용액에 대하여 측정하였다. PEC 증점 효과는 표 2에 나타난 바와 같이 pH 증가에 따라 상승하였다. pH 증가에 따른 BV의 현격한 증가는 pH가 9.5 이상이 되었을 때 시작되었다. 또한, 표 3에 나타난 바와 같이 pH는 폴리산 A에 대해서는 효과를 갖지만, 폴리염기 B에 대해서는 효과를 갖지 않았다. pH를 25% NaOH 용액으로 상향 조정하면, pH의 증가가 폴리산 용액 A 및 폴리염기 용액 B를 함께 갖는 그의 착체 C 모두에 대하여 BV 증가를 나타내었다. PEC 용액 C에 대한 pH 효과는 폴리산 용액 A에 대한 것 보다 더 현저하게 나타났다. 이는 PEC 용액의 BV 상의 pH 효과가 고분자 전해질 착체 구조 내의 변화에 주로 기인한다는 것을 나타낸다. 표 4는 BV 상의 pH 효과가 특정 디그리(degree)에 대하여 가역적이라는 것을 나타낸다(가령 히스테릭 작용을 가짐). 낮은 pH(2.7)로 조정된 후에 BV는 pH를 pH 5.0 이상으로 본래의 높은 값으로 되돌아 가도록 조정할 때 현격하게 증가한다. BV는 초기에 pH가 5 이상으로 증가하자 현격하게 증가하였고, pH 7 내지 9에서 레벨오프(levels off) 하였다.

[0076] 표 2. 21°C에서 18% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 내에 있는 고분자 전해질 착체 C(5%)에 대한 다른 전단 속도(스핀들 LV4 rpm)에서 브룩필드 점도 상의 pH 효과(상향 조정)

스핀들 속도	pH = 7.07*	pH = 8.52	pH = 9.05	pH = 9.58	pH = 10.00	pH = 10.43
rpm	브룩필드 점도 (스핀들 LV4), cps					
3	36,400	41,800	44,600	54,200	80,000	140,000
6	25,400	28,100	30,700	36,000	50,000	82,000
12	17,400	18,800	20,300	23,600	31,500	51,660
30	10,340	11,100	11,960	13,500	17,450	
60	7,130	7,490	8,030	8,920	11,530	

[0077]

[0078] 표 3. 18% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 염 용액 내에 있는 5.1% 음이온 중합체 A, 4.9% 양이온 중합체 B 및 A + B (B/A=1 by wt)의 5% PEC에 대한 브룩필드 점도 상의 pH 효과

폴리산 A						
pH	7.04	8.66	9.18	9.9	10.53	9.73
BV, cps	16,000	15,200	15,400	21,300	22,000	22,100
폴리염기 B						
pH	6.15	11.8				
BV, cps	4,000	4,600				
A + B 의 PEC						
pH	7.07	8.52	9.05	9.58	10.00	10.43
BV, cps	25,400	28,100	30,700	36,000	50,000	82,000

[0079]

[0080] 표 4. 21°C에서 18% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 내에 있는 고분자 전해질 착체 (5%)에 대한 다른 전단 속도(스핀들 LV4, rpm)에서 브룩필드 점도 상의 pH 효과(하향 조정 후 상향 조정)

pH 하향 조정	BV, cps		pH 상향 조정	BV, cps	
	1.5 rpm	3 rpm		1.5 rpm	3 rpm
pH = 10.43		140,000	pH = 2.75		2,600
10.09	233,000	160,000	3.03		1,600
9.79	380,000	230,714	3.64		5,400
9.35	280,000	170,000	4.33		12,000
5.39	255,000	152,000	4.65	170,000	106,000
4.67	182,000	112,000	5.26	280,000	175,000
4.19		4,200	6.52	355,000	221,875
2.75		2,600	8.18	380,000	237,500

[0081]

[0082] 점도는 NaOH (25%) 및 농축 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%) 용액을 사용한 pH 상향-하향-상향 조정(예컨대, pH 11까지, pH 5까지 되돌아간 후, pH 9까지)의 주기로 더 상승한다.

[0083] 실시예 3

[0084] 본 실시예는 중합체 A 및 중합체 B의 조합에 대한 상승작용적 점도 증가가 넓은 전하비( $n^+/n^-$ ) 범위에서 이상적일 수 있다는 것을 나타낸다.

[0085] 실시예 1에서 사용된 것과 유사한 55.46g의 폴리산 A를 600ml의 비이커 내 250.0g의 18% 황산나트륨 용액에 실온에서 교반 하에 부가하고, 1시간 동안 혼합하여 공중합체가 완전히 분해되도록 하였다. 상기에서 수득한 용액(3A)는 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 내에 5.1%의 폴리산 A를 함유하고, pH 7.2을 갖는다.

[0086] 실시예 1에서 사용된 것과 동일한 16.5g의 폴리염기 B를 600ml의 비이커 내 290.0g의 18% 황산나트륨 용액에 실온에서 교반 하에 부가하고, 1시간 동안 혼합하여 DADMAC 동중 중합체 분말이 완전히 분해되도록 하였다. 상

기에서 수득한 용액(3B)는 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 내에 4.9%의 폴리DADMAC을 함유하고 pH 6.2를 갖는다.

[0087] 15/100, 72/100, 100/100, 100/70 및 100/15의 전하비( $n^+/n^-$ )를 갖는 5% PEC의 5가지 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액을 용액 3A( $n^+/n^- = 0/100$ )와 3B( $n^+/n^- = 100/0$ )을 각각 중량비 0.21, 1.01, 1.41, 2.01 및 9.40로 비이커에 혼합하고 약 1시간 동안 교반하고; 이어서 브룩필드 점도를 측정하기 전에 2시간 동안 실온에서 보관하여 제조하였다. 표 5는 5가지 PEC 용액 및 PEC를 제조하기 위해 사용된 폴리 염기 B의 3B 용액 및 폴리산 A의 용액 3A 용액에 대하여 60rpm에서 스핀들 LV로 측정된 23°C에서의 브룩필드 점도를 나타낸다. 상기 PEC 용액은 표 5에 나타난 바와 같이 유사한 총 중합체 농도에서 PEC 용액을 포함하는 양이온 중합체 용액(3B,  $n^+/n^- = 100/0$ ) 또는 음이온 용액(3A,  $n^+/n^- = 0/100$ ) 보다 더 높은 점도 값을 갖는다.

[0088] 표 5. 2일 보관 후 16% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 염 용액에서 5% PEC에 대한 브룩필드 점도 vs. 전하비

전하 비, $n^+/n^-$	BV(LV4, 60 rpm), cps
0/100	3600
15/100	5540
72/100	6030
100/100	5030
100/70	5340
100/15	2420
100/0	2200

[0089]

[0090] 실시예 4:

[0091] 본 실시예는 고분자 전해질 착체를 위한 성분이 염-함유 용액에 부가되어 혼합될 때 염-함유 용액을 증점화하기 위해 원 위치에서(in situ) PEC를 형성하는 재분산가능한 에멀전 슬러리 형태로 제조될 수 있다는 것을 나타낸다.

[0092] 에멀전 슬러리의 제조: 워터-인 오일 마이크로에멀전 형태로 28% 활성 중합체 농도에서 아크릴산나트륨(60%) 및 아크릴아미드(40%)의 가교된 공중합체 122.8g에 90% 고체 비드 형태로 디알릴디메틸 암모늄 클로라이드(DADMAC)의 동중 중합체 35.9g을 교반 하에 부가하고, 약 10분 동안 혼합하였다. 수득된 에멀전 슬러리는 3개월 이상 재분산하기에 안정하고 하기의 물성을 갖는다.

[0093] 외관: 에멀전 슬러리

[0094] 활성 중합체 고체: 42.0중량%

[0095] pH: 7 (18% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 5%).

[0096] 실시예 5

[0097] 본 실시예는 실시예 4에서 제조된 에멀전 슬러리가 18% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액을 증점화하기 위하여 원 위치에서 PEC를 형성하기 위해 사용될 수 있다는 것을 나타낸다.

[0098] 실시예 4에서 제조된 12.60g의 에멀전 슬러리(사용하기 전에 잘 혼합됨)를 약 500 내지 1000rpm에서 프로펠러 교반기를 이용하여 교반하면서 93.24g의 18% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 함유하는 염 용액의 보어텍스(vortex)에 부가하였다. 약 1시간 동안 계속 혼합하였다.

[0099] 표 6. 고-속도 교반(1000rpm)으로 제조된 18% 황산 나트륨 염 내에서 5% 중합체 고체 용액의 브룩필드 점도

시간	pH	온도, °C	브룩필드 점도 (스핀들 LV4), cps			
			6 rpm	12 rpm	30 rpm	60 rpm
단지 제조됨	7.0	25	7500	5700	3900	2830
pH 조정됨	9.6	25	8400	6450	4340	3100
RT에서 16시간 보존됨		24	27900	17500	9980	6230
RT에서 40시간 보존됨		24	36000	22800	12640	7800
RT에서 110 시간 보존됨	9.5	24	36000	23000	12600	7800

[0100]

[0101] 상기 표는 pH 증가에 따라 PEC의 증점 효과가 증가한다는 것을 나타낸다.

[0102] 상기 PEC-증점된 염 용액은 수도플라스틱 레올로지 작용(전단 속도에 따라 현저하게 점도가 감소함) 및 텍소트로픽 레올로지 작용(교반 시간 증가에 따라 점도가 감소함)을 나타낸다. 점도는 고 속도 교반으로 제조될 때 비교적 낮으나 보관 중에 계속 정치한 후에는 높은 값으로 회복될 것이다. 초기 점도는 용액이 셰이킹이나 텀블링과 같은 낮은 전단 혼합(shear mixing)으로 제조되는 경우 높아질 것이다.