(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C04B 14/28
C04B 2/06
C01F 11/02

(45) 공고일자 2001년05월15일
(11) 등록번호 10-0290122
(24) 등록일자 2001년02월27일

(21) 출원번호	10-1993-0021395	(65) 공개번호	특1994-0009094
(22) 출원일자	1993년10월15일	(43) 공개일자	1994년05월16일

(30) 우선권주장 967,302 1992년10월20일 미국(US)

(73) 특허권자 롬 앤드 하스 컴퍼니 마크 에스. 아들러
미국 19106-2399 펜실바니아 필라델피아 인디펜덴스 몰 웨스트 100
(72) 발명자 로버트 크라우스 마하
미합중국 펜실베니아 18073 펜스버그 펜넬 로드 1335
(74) 대리인 김양오, 송재련, 한규환

심사관 : 김용정

(54) 안정한 라임슬러리 및 이의 제조방법

요약

본 발명은 안정한 라임 슬러리 및 이의 제조방법을 제공한다. 본 방법은 약 20 내지 약 60중량%의 라임과, 라임 중량기준으로 약 0.05 내지 약 10 중량%의 1종 이상의 음이온 중합체 분산제 및 이의 염으로 이루어진 수성 라임 슬러리를 안정화시키는 것을 포함한다. 음이온 중합체 분산제는 산 작용기를 가진 모노머의 호모폴리머, 코폴리머 및 터폴리머를 포함한다. 본 발명에 따라 제조된 슬러리는 수일이 경과해도 유동성이 유지된다.

명세서

[발명의 명칭]

안정한 라임슬러리 및 이의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 안정한 라임 슬러리(lime slurries)에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 라임 약 20 내지 약 60중량%와 중합체 분산제 약 0.05 내지 약 10중량%(라임 중량기준)로 이루어진 안정한 수성 라임 슬러리에 관한 것이다. 본 발명에 따라 제조된 슬러리는 수일이 경과해도 유동성이 유지된다.

통상, 퀵라임, 산화칼슘 또는 CaO로 알려져 있는 라임은 산 중화제, 시멘트 첨가제로서 그리고 표백분에 다량 사용되고 있다. 고형재료로 사용할 경우 취급상 어려움이 있기 때문에 라임을 고형분 수성 슬러리로서 운송하고 저장하는 것이 바람직하다. 물 존재시 일부 라임은 수화되어 소적회라 불리우는 $Ca(OH)_2$를 형성한다. 라임 또는 소석회의 슬러리는 상당히 불안정하고, 방치시 비유동성 겔이나 경질 침강물을 형성하게 되어, 슬러리의 사용이 어렵게 되고, 배관, 펌프 및 다른 슬러리를 다루는 기계장치가 손상되게 된다.

또한, 유럽특허 출원 제467165-A호에는 고형 광물입자 45중량% 이하와 침강에 대한 안정화제로서 고형 물유리 0.5내지 8중량%로 이루어진 침강-안정 수성 현탁액이 개시되어 있다. 상기 현탁액은 틱소트로픽벤토나이트의 광물입자 및/또는 폴리아크릴레이트 기준으로 1 내지 15중량%를 함유할 수도 있다. 상기 광물로는 라임 생성물, 점토광물, 벤토나이트, 안료, 활성탄, 수산화칼슘, 돌로마이트 수산화칼슘 또는 석회유를 예로 들수 있다.

또한, 히르쉬등(Hirsch at al.)의 미합중국 특허 제4,450,013호에는 안료용 연마 또는 분산제로서의 아크릴산 또는 메타크릴산과, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산의 코폴리머의 용도가 개시되어 있다. 상기 안료로는 백악, 점토, 새틴 화이트(satin white), 이산화티 탄, 카올린 및 돌로마이트를 예로들 수 있다.

본 발명의 목적은 안정한 라임 슬러리를 제공하는 데에 있다.

본 발명의 다른 목적은 안정한 소석회 슬러리를 제공하는 데에 있다.

하기 상세한 설명과 첨부된 특허 청구 범위에서 언급된 “라임”이란 라임(산화칼슘)및 산화칼슘의 수화된 형태인 소석회(수산화칼슘)을 말한다.

본 발명은 라임, 약 20 내지 약 60중량%와 1종 이상의 중합체 분산제, 약 0.05 내지 약 10중량%로 이루어진 안정한 수성 라임 슬러리를 제조하고, 라임이 현탁되도록 슬러리를 교반하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 적합한 1종 이상의 중합체 분산제로는 수성 라임 슬러리를 분산시키는데 효과적인 음이온 중합체 분산제를 예로 들수 있다. 음이온 중합체는 예를 들어 카르복실산, 술폰산 또는 포스폰산 작용기를 갖는 호모폴리머, 코폴리머 및 터폴리머를 포함한다. 산 작용기를 제공하는 모노머는 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 말레산, 말레산 무수물, 이타콘산, 메사콘산, 푸마르산, 시트라콘산, 비닐아세트

산, 아크릴옥시프로피온산, 비닐술폰산, 스티렌술폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산, 알릴술폰산, 알릴포스폰산, 비닐포스폰산 및 비닐술폰산을 포함한다

또한, 음이온 중합체 분산제는 부분적으로, 폴리머중의 카르복실산, 술폰산 또는 포스폰산 작용기에 영향을 주지 않는 모노머로부터 형성할 수도 있다. 폴리머중의 카르복실산, 술폰산 또는 포스폰산 작용기에 영향을 주지 않는 모노머로는 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산부틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산부틸 및 메타크릴산이소부틸과 같은 아크릴산 및 메타크릴산 알킬에스테르류; 아크릴산 히드록시에틸, 아크릴산 히드시시프로필, 메타크릴산 히드록시에틸 및 메타크릴산 히드록시프로필과 같은 아크릴산 및 메타크릴산 히드록시알킬 에스테르류; 아크릴아미드; 메타크릴아미드; N-3차 부틸 아크릴아미드; N-메틸 아크릴아미드, N,N-디메틸 아크릴아미드; 아크릴산 디메틸아미노에틸; 메타크릴산 디메틸아미노에틸; N-비닐 피롤리돈, N-비닐 포름아미드; 메타크릴산 포스포에틸; 알릴 및 메탈릴의 알콜류, 에스테르류 및 에테르류; 아크릴로니트릴; 아세트산비닐; 및 스티렌을 예로들 수 있다. 폴리머중의 카르복실산, 술폰산 또는 포스폰산 작용기에 영향을 주지 않는 모노머의 함량은 폴리머가 더 이상 수가용성이 되지 않는 시점의 수준으로 폴리머 에 존재할 수 있다. 일반적으로, 폴리머중의 카르복실산, 술폰산 또는 포스폰산 작용기에 영향을 주지 않는 모노머의 함량은 50중량% 이하, 바람직하게는 30중량% 이하로 폴리머에 존재한다.

음이온 중합체 분산제는 이의 산형태나 부분적으로 또는 완전히 중화된 형태로 사용될 수 있다. 음이온 중합체 분산제는 알칼리 금속 또는 수산화 암모늄과 같은 모든 적합한 염기로 중화될 수 있다. 바람직하게는, 음이온 중합체 분산제는 수산화나트륨으로 완전 중화된다. 일반적으로, 중합체 분산제는 수성 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정했을 때 약 1,000내지 약 50,000의 중량평균분자량(이하 "Mw"라 칭함)을 갖는다. 하기에 언급된 "Mw"는 수성 GPC로 측정한 경우의 Mw를 말한다.

음이온 중합체 분산제의 제조방법은 이 기술분야에 통상의 지식을 가진자들에게 공지되어 있다. 음이온 중합제는 용매공정, 수성공정 또는 용매부재 공정으로 제조할 수 있다. 음이온 중합체 분산제의 제조방법 에서는 폴리머의 분자량을 조절하는 각종방법을 사용하여 약 50,000 이하의 Mw를 갖는 폴리머를 제조한다. 이들 제조방법은 쇄전이제, 금속활성화제 및 함량을 증가한 개시제의 사용이 포함된다.

본 발명의 일 실시형태에서, 쇄전이제로서 차아인산염(예를 들어, 차아인산 나트륨 또는 차아인산 암모늄)을 사용하여 제조된 호모폴리머, 코폴리머 또는 터폴리머를 1종 이상의 중합체 분산제로서 사용하는 것이 유익하다는 것을 알게되었다. 쇄전이제로서 차아인산 나트륨을 사용하여 제조된 적합한 중합체 분산제는 예를 들어, 본 명세서에 참고문헌으로 인용한 미합중국 특허 제4,046,707호 및 동 4,681,686호에 개시되어 있다. 쇄 전이제로서 차아인산 나트륨을 사용하여 제조된 특히 바람직한 중합체 분산제는 예를 들어, 아크릴산 및 이의 염의 호모폴리머 및 아크릴산과 말레산 무수물 또는 말레산과 이의 염의 코폴리머를 들수 있다.

본 발명의 슬러리는 라임 약 20내지 약 60중량%, 더욱 바람직하게는 약 25 내지 약 50중량%를 함유한다.

1종 이상의 음이온 중합체 분산제는 라임중량기준으로 약 0.05내지 약 10중량%, 바람직하게는 약 0.10 내지 약 5중량%로 가한다. 라임 슬러리에 가하는 1종 이상의 음이온 중합체 분산제는 최소 점도 분산제 투여량(이하 "MVDD"라 칭함) 이하가 특히 바람직하다. 최소 점도 분산제 투여량이란 슬러리 점도가 인식할 정도로 감소하지 않을 때까지 첨가 가능한 분산제의 양을 말한다. 실제 MVDD는 중합체 분산제형태, 라임형태 및 슬러리의 고체함량을 포함하는 여러 요인에 따라 다를 수 있다. 주어진 슬러리에 대한 최소 점도 분산제 투여량은 분산제 양의 증가에 따라 슬러리 점도를 분석함으로써 용이하게 결정 할 수 있다.

[라임 슬러리 30중량%에 대한 MVDD 결정]

쇄 전이제(폴리머 "D")로서 차아인산 나트륨을 사용하여 제조한 Mw가 3,500인 아크릴산의 호모폴리머의 나트륨염의 최소 점도 분산제 투여량을 다음 방법으로 제조한 수성 라임 슬러리 30중량%로 결정하였다:

탈염수 490.0g에 미시시피 라임 210.0g 및 42중량%의 중합체 분산제 수용액 1.17g을 가하였다. 이 혼합물을 와링 혼합기(Waring blender)에서 고속으로 5분 동안 교반하였다. 이어서, 슬러리의 점도를 브룩필드 점도계(모델 RVT, 분당 20회전(rpm)에서, Spindle #2)를 사용하여 측정하였다. 중합체 분산제를 추가로 혼합물에 가하고, 와링 혼합기에서 저속으로 1분 동안 교반하고, 상기한 바와 같은 방법으로 점도를 측정하였다. 데이타는 하기 표 I에 나타내었다. 표 I에 제시된 중합체 함량은 라임 중량을 기준으로 한 중합체 고체 중량% 이다.

[표 I]

라임 슬러리 30중량%에서의 폴리머 D의 MVDD

중합체 함량	점도(센티 포이즈)
0.1	1750
0.2	1390
0.3	1130
0.4	1003
0.5	965
0.6	915
0.7	875
0.8	820
0.9	755
1.0	550
1.2	394
1.4	236
1.8	98
2.0	14
2.2	14
2.4	16

표 1에 나타낸 데이타는 상기한 중합체 분산제를 사용한 라임 슬러리 30중량%에 대한 MVDD가 라임중량기준으로 2.00중량% 이고; 분산제 함량이 2.00중량% 이상인 경우, 점도가 전혀 감소하지 않는다는 것을 알려주고 있다.

[음이온 중합체 분산제의 안정도시험]

하기 표 II에 나타낸 라임 슬러리는 다음과 같은 방법으로 제조한다:

음이온 중합체 분산제를 탈염수에 가한 후, 탈염수를 추가하여 490.0g로 회석시키고, 이 혼합물이 완전히 혼합될 때까지 스패튤라로 교반한 다음, 건조된 라임 210.0g을 상기 혼합물에 가하고, 혼합물을 와링 혼합기에서 고속으로 5분 동안 교반하였다. 이어서, 슬러리의 점도를 브룩필드 점도계(모델 RVT, 20rpm에서, Spindle #2)를 사용하여 23℃에서 측정하였다. 표 II에 나타낸 중합체 함량은 라임중량을 기준으로 한 중합체 고체의 중량이다. 이어서, 슬러리를 8일 또는 34일 동안 실온에서 방치하였다. 이어서, 슬러리의 상태를 관찰하여 그 정도에 따라 시너리시스(Syneresis), 겔화 및 침강상태를 절정하였다. 하기 표 II에 나타낸, 시너리시스(“Syn”), 겔화(“Gel”) 및 침강(“Settle”)에 대한 수치는 각각의 이들 세 상(phase)의 최고 측정치 이다. 그후, 슬러리 함유 용기를 거꾸로 하여 용기로부터 유동된 슬러리의 중량(%)을 표 II에 유동(“Flow”)치로서 기재하였다. 그후, 용기중에 남아 있는 슬러리를 스페튤라로 부드럽게 교반(1 내지 4회전)하고; 용기로부터 유동된 원 슬러리의 중량(%)을 중정도(“Mild”)혼합에 대한 안정도로서 표 II에 나타내었다. 다음에 슬러리 를 스페튤라로 격렬하게 교반(20 또는 30회전)하고; 용기로부터 유동된 원 슬러리의 중량(%)를 강력(“Strong”)혼합에 대한 안정도로 표 II에 나타내었다. 표 II에 나타낸 데 이 타는 용기 표면에 코팅된 잔여 슬러리 중량은 포함시키지 않은 것이다.

[표 IIa]

폴리머 형태	함량	개시점도	8 일 경과후의 안정도 Syn	Gel	Settle	유동	혼합 중정도	강력
무형	0.0	4180	0	100	0	12.4	--	87.6
A	0.2	1940	3	97	0	59.9	40.1	--
	0.4	700	12	88	0	86.1	13.9	--
	0.6	438	14	86	0	87.0	13.0	--
B	0.2	2740	2	98	0	37.8	62.2	--
	0.4	1860	4	96	0	75.7	24.3	--
	0.6	885	12	88	0	63.3	36.8	--
C	0.2	2080	2	98	0	93.3	6.7	--
	0.4	810	12	88	0	97.1	2.9	--
	0.6	382	17	84	0	96.3	3.7	--
D	0.2	1880	6	94	0	69.1	30.9	--
	0.4	1040	14	86	0	74.2	25.8	--
	0.6	510	20	80	0	75.6	24.4	--
E	0.2	1570	2	98	0	71.1	28.9	--
	0.4	835	16	84	0	86.0	14.0	--
	0.6	432	20	80	0	98.2	1.8	--
F	0.2	1710	4	96	0	94.1	5.9	--
	0.4	635	15	85	0	95.0	5.0	--
	0.6	432	22	88	0	96.9	3.1	--
G	0.2	1740	2	98	0	92.0	8.0	--
	0.4	615	15	85	0	92.3	7.7	--
	0.6	324	20	80	0	92.3	7.7	--
H	0.2	1810	3	97	0	85.7	14.3	--
	0.4	790	9	91	0	95.5	4.5	--
	0.6	382	17	83	0	95.2	4.8	--

[표 IIb]

폴리머 형태	함량	개시점도	34일 경과후의 안정도 Syn	유동
무형	0.0	2,400	1.1	0
F	0.2	1390	2.6	63.4
C	0.2	1120	2.6	82.9
G	0.2	980	3.8	53.7

A - 쇄 전이제로서 나트륨 메타바이술파이트(metabisulfite)를 사용하여 제조한 Mw가 2,000인 아크릴산 호모폴리머의 나트륨염.

B - 쇄 전이제로서 나트륨 메타바이술파이트를 사용하여 제조한 Mw가 4,500인 아크릴산 호모폴리머의 나트륨염.

C - 쇄 전이제로서 나트륨 메타바이술파이트를 사용하여 제조한 Mw가 2,800인 아크릴산 에틸 5중량%와 아크릴산 95중량%로 이루어진 코폴리머의 나트륨염.

D - 쇄 전이제로서 차아인산 나트륨을 사용하여 제조한 Mw가 3,500인 아크릴산 호모폴리머의 나트륨염.

E - 쇄 전이제로서 차아인산 나트륨을 사용하여 제조한 Mw가 2,800인 아크릴산 호모폴리머의 나트륨염.

F - 쇄 전이제로서 나트륨 메타바이술파이트를 사용하여 제조한 Mw가 3,500인 메타크릴산 30중량%와 아크릴산 70중량%로 이루어진 코폴리머의 나트륨염.

G - 쇄 전이제로서 나트륨 메타바이술파이트를 사용하여 제조한 Mw가 2,030인 아크릴산 에틸 10중량%와 아크릴산 90중량%로 이루어진 코폴리머의 나트륨염.

H - 쇄 전이제로서 나트륨 메타바이술파이트를 사용하여 제조한 Mw가 3,200인 아크릴산 부틸 7중량%와 아크릴산 93중량%로 이루어진 코폴리머의 나트륨염.

표 II에 나타낸 데이타는 음이온 중합체 분산제로 제조된 라임 슬러리의 안정성을 나타낸다. 음이온 중합

체 분산제의 부재하에 제조된 라임 슬러리는 8일이 경과된 후 완전히 겔화되고, 용기로부터 이동시키기전 격렬한 교반이 요구된다. 음이온 중합체 분산제로 제조된 라임 슬러리는 단지 완화한 정도의 교반으로 8일이 경과된 후 완전히 유동할 수 있으며, 단지 온화한 정도의 교반으로 34일이 경과된 후에도 실질적으로 유동할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

a) i) 20 내지 60중량%의 라임, 및 ii) 라임 중량기준, 0.05 내지 10중량%의 1종 이상의 음이온 중합체 분산제 및 이의 염과의 수성 혼합물을 형성하는 단계로서, 상기 음이온 중합체 분산제는 카르복실산, 술폰산 및 포스폰산 작용기로 구성되는 그룹에서 선택되는 산작용기를 가지는 코폴리머 및 터폴리머로부터 선택되고, 상기 음이온 중합체 분산제는 중량 평균 분자량 1,000 내지 50,000이며, 쇄 전이제를 사용하여 제조되는 것을 특징으로 하는 단계와; b) 라임이 현탁되도록 혼합물을 교반하는 교반단계로 이루어지는 안정한 수성 라임 슬러리의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 라임이 수성 혼합물 중 약 25 내지 약 50 중량%를 차지하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 수성 혼합물이 라임중량기준으로 1종 이상의 음이온 중합체 분산제 약 0.10 내지 약 5 중량%를 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 라임이 수성 혼합물 중 약 25 내지 약 50중량%를 차지하고, 1종 이상의 음이온 중합체 분산제가 라임중량기준으로 약 0.5 내지 약 5중량%를 차지하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 1종 이상의 음이온 중합체 분산제 및 이의 염이 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 말레산, 말레산 무수물, 이타콘산, 메사콘산, 푸마르산, 시트라콘산, 비닐아세트산, 아크릴옥시프로피온산, 비닐술폰산, 스티렌술폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산, 알릴술폰산, 알릴포스폰산, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산부틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산부틸, 아크릴산 히드록시에틸, 아크릴산 히드시시프로필, 메타크릴산 히드록시에틸, 메타크릴산 히드록시프로필, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-3차 부틸 아크릴아미드, N-메틸 아크릴아미드, N,N-디메틸 아크릴아미드, 아크릴산 디메틸아미노에틸, 메타크릴산 디메틸아미노에틸, N-비닐 피롤리돈, N-비닐 포름아미드, 메타크릴산 포스포에틸, 알릴 알콜, 메탈릴 알콜, 아크릴로니트릴, 아세트산비닐 및 스티렌 중에서 선택된 둘 이상의 모노머로 구성된 코폴리머 및 터폴리머로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 1종 이상의 음이온 중합체 분산제 및 이의 염이 아크릴산 및 아크릴산 에틸의 코폴리머인 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 1종 이상의 음이온 중합체 분산제 및 이의 염이 아크릴산 및 말레산의 코폴리머인 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 1종 이상의 음이온 중합체 분산제 및 이의 염이 아크릴산 및 메타크릴산의 코폴리머인 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 1종 이상의 음이온 중합체 분산제 및 이의 염이 아크릴산 및 아크릴산부틸의 코폴리머인 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항의 방법에 의해 제조된 안정한 수성 라임 슬러리.