

## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C08L 101/00

C08K 3/30

(45) 공고일자 1989년 11월 04일

(11) 공고번호 89-004443

(21) 출원번호

특 1982-0002897

(65) 공개번호

특 1984-0000597

(22) 출원일자

1982년 06월 29일

(43) 공개일자

1984년 02월 25일

(30) 우선권주장

108686 1981년 07월 11일 일본(JP)

(71) 출원인

가부시기 가이사 가다야마 가가구 고오교 켄黝 쇼 가다야마 가즈오

오오사까시 히가시요도 가와구 히가시아와지 2조메 10반 15고

(72) 발명자

우메가와 오사무

오오사까후 가이스까시 나고시 756반 26고

이또우 요우스께

오오사까후 미시마군 시마모도 쪽 미나세 2-2-3-6 이  
가다야마 사까에

고우베시 히가시나다구 미까게 쪽 군계아자 지조우 모도 64

(74) 대리인

남계영

**심사관 : 정순성 (책자공보 제1683호)****(54) 수용성 고분자 중합체의 이분산성(易分散性) 조성물****요약**

내용 없음.

**영세서**

## [발명의 명칭]

수용성 고분자 중합체의 이분산성(易分散性) 조성물

## [발명의상 세한 설명]

본 발명은 수용성 고분자 중합체의 물의 분산성 및 용해성을 양호하게 한것을 특징으로 한 조성물에 관한 것이다

더욱 상세히 말하면, 본 발명은 응집효과를 갖는 수용성 고분자 중합체 분말에 황산(黃酸)나트륨 함수염, 필요에 따라 황산 마그네슘 함수염 및 또는 흡수제를 배합하여 이뤄지는 수용성 고분자 중합체의 이분산성 조성물에 관한 것이다.

응집효과를 가지는 수용성 고분자 중합체(이하 중합체라 함)는 응집제 또는 탈수조제으로 유용하게 쓰이는 것이나, 이것을 사용함에 있어서는 통상 탱크내에서 예를 들면 0.1-1.0중량%일때 적당한 온도로 조제된 중합체 수용액으로 이용된다

그리고 이 수용액은 보통 그때마다 새로운 청수에 중합체를 가해 용해 제조하는 것이나 장치의 형상 또는 작업등의 형편상 일단 각 용도에 사용되며, 또한 탱크중에 잔존하는 소량의 이 수용액중에 물과 중합체를 보충 첨가하여 제조하는 일도 있다.

그러나 이렇게하여 중합체 수용액을 조제함에 있어서, 상기하는 어떠한 경우도, 대량을 제조하는 경우 응집현상이 일어나 장시간에 걸쳐 교반을 하여도 소망하는데로 용해되지 않는 문제가 있는 동시에 청수에 용해하는 경우에 비하여, 점성이 있는 잔존 용액중에서의 조제는 장시간에 걸친 교반이 필요한 작업상의 불이익이 있었던 것이다.

이들의 문제를 해결하기 위하여, 종래, 중합체의 분말표면에다가 알콜, 글리세린 등으로 코팅하거나, 중합체에 광물유, 식물유등을 첨가하는 것이 제안되어 왔었고 더구나 최근에는 중합체의 분말에 슈우산, 주석산과 같은 분말산 또는 이들의 분말산과의 반응에 의하여 발포하는 성질을 가지는 분말염기를 배합하여, 젖은 상태로 있는 사이에 물리적으로 서로 일자간의 접착을 방해하는 방법으로 기포를 이용한 조성물로 제안되어 왔다. (일本国 특개소 53-61636호)

그러나 이들은 경제면, 기술면에 무엇인가의 결점을 가지고, 반드시 만족한 결과를 얻지는 못하였던 것이다.

본 발명의 발명자들은 먼저 수용성 고분자중합체의 이 분산성 조성물을 중합체와 산성의 황산수소 알카리 금속염 및 염기성 무기염과의 혼합에 의하여 얻어지는 것을 발견했으나(일本国 특허 원소54-160569호) 본 발명은 특히 이를 발전시킨 것이다.

한편 수용성 고분자 중합체 분말에 결정수를 포함할 여지가 있는 무기염을 배합하고, 이에 결정수로써 포함하여 얻기까지의 물을 첨가함에 따라, 분말 또는 과립상(粒狀)의 조성물을 얻는 제안되어 왔었다(일본국 특개소 56-28612호).

본 발명은, 고분자 중합체 분말에 대하여 황산나트륨 함수염(7수염 및 10수염)을 혼합하여 교반하면서 분말 혼합물의 팽창이 일어나고, 동시에 균일한 과립화가 행하여지는 새로운 사실을 발견하기에 도달하였다.

이 사실은 전술한 기술사상, 즉, 산성무기염과 염기성 무기염과의 중화반응을 중합체의 조립화(造粒化)에 이용하는 사상이나 결정체를 포함하여 얻는 무기염에 인위적으로 물을 가해 그 흡수작용을 중합체의 조립화에 이용하는 사상과 전혀 다른 것이라 생각된다.

본 발명의 조성물은, 고분자 중합체와 황산나트륨 함수염을 예를들면 V형 혼합기로 혼합함에 의해 얻어진다.

여기에서 얻어지는 것은 유동성의 과립이고, 이 그 입경(粒經)은 1~4mm 좋은것은 2~3mm이다.

그때 황산 마그네슘 함수염 및 또는 흡습제를 첨가 혼합하면 일종 양호한 제제가 얻어진다.

이리하여, 본 발명에 의하여 제공된 조성물은, 사용함에 있어서, 물에 희석할때 극히 용이하게 분산되어 균일한 용액이 된다.

특히 일부 잔재하는 중합체 용액에 보충제조할때에도 문제가 없는 조성물이 제공된다.

더구나 본 발명의 조성물은 금속으로서의 부식성이 없고, 보존 안전성이 월등하고, 취급이 간편한등의 이점을 가지는 것이다.

본 발명의 조성물에 사용하는 중합체로서는 응집효과를 가지고, 응집제 또는 응집의 2차적 효과로서 탈수를 기대하는 탈수조제로서 이용되어도 좋다.

물론, 이들 중합체는 수용성인 것을 필수 항목으로 하고 있으나, 합성, 반합성 또는 천연의 고분자 중합에 있어서, 음이온계, 비이온계, 양이온계등 어느종류에도 이용되며, 또한 분자량에 대해서도 약 1000으로 하는 저중합도의 것에서부터 수천만으로 하는 고중합도의 것까지 사용함이 가능하다.

본 발명은 특히 고중합도의 중합체의 경우에 이익이 다대하다.

음이온계의 중합체로서는, 포리아크릴산 및 그 염, 마래인산 공중합물염, 칼복시 메칠셀루로우즈 나트륨등 이 있으며, 양이온계의 중합체로서는 키드산, 포리비닐 피리진, 비닐피리진 공중합물 및 그의 염, 메타아크릴산 아미노 에칠에스테르 또는 그의 4급 화물과 같은 아미노화 아크릴산 에스테르 포리마, 아미노화 아크릴산 에스테르의 코포리마, 포리아크릴 아미드 양이온 변성물등이 있고, 비이온계의 중합체로서는 포리비닐 알콜, 구아감등이 있다.

이들 중합체중에서는 특히 비이온계 또는 음이온계 중합체가 바람직하다.

본 발명에 이용되는 황산나트륨 함수염으로는, 황산나트륨 7수염 및 황산나트륨 10수염이 있다.

또한 이들의 혼합물에 있어서도 아무런 지장이 없다.

이렇게하여, 본 발명의 하나의 관점에서, 중합체의 5~90중량부, 및 황산나트륨 함수염 95~10중량부로 이루어지는 2성분계의 조성물 수용액의 조제에 있어, 깨끗한물(청수)에 대하여 덩어리를 발생시킴이 없이 극히 용이하고도 급속히 분산 용해한다.

또한 이것은 저온시는 물론, 25도 이하의 통상의 기온에서 수개월이상의 장기간, 과립상 또는 유동성을 안정하게 보유하고, 사용시에도 작업성이 양호하다.

이어서, 본 발명의 다른 관점에서, 상기 2성분외에, 황산 마그네슘 함수염 및 또는 흡습제를 배합한 조성물이 제공된다.

흡습제로서는, 무기의 중성염이 바람직하고, 황산나트륨 무수물, 황산카륨 무수염 및 황산마그네슘 무수물이 예를 들수가 있다.

또한 황산마그네슘 함수염으로는 그 6수염 및 7수염이 있다.

흡습제는 제조시에 팽창을 수축시키는 효과를 가짐으로서 유동성이 있는 과립화가 얻어지는 점에서 바람직하고, 또한 조성물에 보존 안정성을 보다 더 향상시키며, 특히 하절기 30도 이상의 온도에서 장시간 보존할 경우에 여러가지의 변질을 방지한다.

또한 황산마그네슘 무수물을 이용한 경우는, 일단 조제한 비교적 고농도의 중합체 수용액에도 중합체를 용이하게 분산 용해시키는 효과가 있다.

이렇게 물에 대하여 용이하게 분산용해함과 동시에 상기의 효과를 가지는 조성물로서, 중합체의 5~90중량부 및 황산나트륨 함수염 및 흡습제의 95~10중량부로 이루어지는 조성물이 제공된다.

또한, 황산마그네슘 함수염은 일단 조제한 비교적 저농도의 조성물 수용액중에서의 조제에 있어서도 중합체를 용이하게 분산 용해시킴과 동시에 각 성분을 혼합하여 조성물을 제조할때, 중합체의 종류에 의하여 발생할 수가 있는 응어리 및 용기벽의 부착을 방지하는 효과를 가진다.

이렇게 물에 용이하게 분산용해함과 동시에 상기와 같은 효과를 가지는 조성물로서, 중합체의 5~90중량부, 및 황산나트륨 95~10중량부로 이루어지는 조성물이 제공된다.

또한 황산나트륨 함수염과 황산마그네슘 함수염의 중량비는 특별히 한정되어 있지는 않으나, 통상 1:1 또는 9 : 1정도가 적당하다.

본 발명에 사용하는 황산나트륨 함수염은 중합체의 입자를 물에 용해시킬때에는 서로 들어붙지 않게 격리하는 모양으로 움직이는 것을 생각하면 된다.

또한 중합체 분말을 제조화할때에 양호한 조립성(造粒性)을 주는 효과도 가진다.

더욱이 중합체의 5-90중량부 및 황산나트륨 함수염, 황산마그네슘 함수염 및 흡습제, 흡습제중 특히 황산 마그네슘 무수염의 95-10중량부로 이루어지는 4성분계의 조성물은, 물 및 일단 조제한 중합체 수용액에 용이하게 분산용해하고, 또 보존안전성, 특히 고온으로 장시간 보존할 경우의 응어리가 지는등의 변질과, 각 성분을 혼합하여 조성물을 제조할때의 응어리지거나 용기벽에 부착을 방지함이 가능하고, 유동성의 과립(粒)화가 얻어지기 때문에 본 발명의 최적한 조성물이 되는 것이다.

이하 실시예, 비교예를 열거하여 본 발명을 설명하나, 이것이 본 발명을 한정시키는 것은 아니다.

수용성 고분자 중합체로서는, 음이온계의 포리아크릴 아미드 부분가수분해물 및 칼복시 메틸셀룰로우즈 나트륨, 비이온계의 포리아크릴 아미드 및 양이온계의 포리 아크릴산 에스탈 및 포리아크릴 아미드 양이온 변성물을 가지고 각종의 조성물을 제작하고, 그 성질의 상태를 측정하여 제 1도에 표시한다(표내의 수치는 중량부를 표시 함).

조성물은 다음과 같이하여 제작한다.

즉, 황산나트륨 함수염과 필요에따라 황산마그네슘 함수염과를 혼합하고, 이어서 중합체분말을 가해 재혼합하고, 이어서 필요에 등하여 흡습제를 첨가 혼합하여 제작하고, 혼합은 무엇보다 V형 혼합기를 이용한다.

또한 제 1표에 표시한 성질의 상태는 다음의 것을 의미한다.

### 1. 조립(造粒)성

상기와 같이하여 조성물을 제작한때, 기벽에 부착하지 않고 입자자 응어리화하지 않는 경우는 조립성 양호로 0표를 기벽에 부착하고 입자가 응어리될 경우는 조립성 불량으로 X표를 기입한다.

### 2. 열안정성

시료 50g을 뚜껑이 달린 샘플병에 채취하여 50도 항온조에 15시간 방치한후 취출하고, 샘플병을 뒤집어 시료의 응어리상태의 유무를 관찰하고, 응어리 상태가 전혀 확인되지 않고, 충분한 유동성을 가지는 것은 0표, 약 1/4-1/5이 부분적으로 얼마간의 응어리 상태를 하고 있으나, 샘플병을 가볍게 흔들면 응어리상태의 부분이 없어지고 유동상태로 되는 것은 △표, 전체적으로 응어리상태이거나 유동성을 복원치 않게 되는 것은 X표로 한다.

그리고 이 시험법으로 0 및 △인 것은 10kg을 포장하여 하절실내 온도로 방치하여도 응어리가 되지 않음을 확인하였다.

### 3. 물에 분산용해성

오사까시 물 251중에 50g의 피검중합체 조성물을 한번에 투입 교반하여 용해시킨때, 균일하게 용해한것은 0, 응집이 생기는 것은 X로 하였다.

그리고 용해시의 교반은 그단의 3개 날개를 가진 교반기를 300rpm회전시켜 행한다.

### 4. 수용성 중합체 수용액에 분산용해성 피검중합체 조성물을 오사까시 물에 용해하고 용액의 점도가 5-7, 10cps의 3종의 수용액을 제작한다.

이들 각 수용액 251중에 50g의 같은 피검중합체 조성물을 한번에 투입교반하여 용해시킨때, 상기의 어느것의 수용액에도 균일하게 용해한것은 0표, 전체의 수용액에 대하여 응집이 발생되는 것은 X표 5cps이하의 수용액에만 균일하게 용해한 것은 △표로 한다.

그리고 용해시의 교반은 그단의 3개의 날개를 가진 교반기를 300회전시켜 행한다.

### [제 1 표]

#### I. 음이온계 중합체

## A. 포리아크릴 아미트 부분 가수 분해물(분자량 1000만)

	증합체	황산나트륨 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	황산마그네슘 7수염 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	무수황산 마그네슘 $\text{MgSO}_4$	무수황산 나트륨 $\text{Na}_2\text{SO}_4$	조립성	열안정성	물에 분산 용해성	일단제작한 증합 체 조성물 수용액 에 분산용해성
실시예	1 5	5.0	—	—	—	○	△	○	△
"	2 8	2.0	—	—	—	○	△	○	△
"	3 5	2.5	2.5	—	—	○	△	○	○
"	4 5	2.0	—	3	—	○	○	○	○
"	5 7	2.0	0.5	0.5	—	○	○	○	○
비교예	1 9.5	0.5	—	—	—	×	△	×	×
"	2 10	—	—	—	—	○	×	—	×
실시예	6 7	2.0	0.5	—	0.5	○	○	○	△
"	7 5	2.0	1	2	—	○	○	○	○

B. 칼복시 메칠 셀루로우즈 나트륨(에텔화도  $0.6 \pm 0.05$ , 평균분자량 150,000)

실시예	8 1	4.0	2	3	—	○	○	○	○
비교예	3 9.5	0.5	—	—	—	×	△	×	×
"	4 10	—	—	—	—	○	×	—	×

제 1 표(계속)

## II. 비이온계 증합체

## A. 포리 아크릴 아미드(분자량600만)

	증합체	황산나트륨 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	황산마그네슘 7수염 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	무수황산 마그네슘 $\text{MgSO}_4$	무수황산 나트륨 $\text{Na}_2\text{SO}_4$	조립성	열안정성	물에분산 용해성	일단제작한증합 체 조성물 수용액 에 분산용해성
실시예	9 8	2.0	—	—	—	○	△	○	△
"	10 5	2.0	1	2	—	○	○	○	○
비교예	5 9.5	0.5	—	—	—	×	△	×	×
"	6 10	—	—	—	—	—	○	×	×

## III. 양이온계 증합체

## A. 포리아크릴 아미드 에칠에스텔(분자량500만)

실시예	11 7	*3.0	—	—	—	○	△	○	△
"	12 4	*2.0	1.0	3.0	—	○	○	○	○
비교예	7 9.5	*0.5	—	—	—	×	△	×	×
"	8 10	—	—	—	—	—	○	×	×

※황산나트륨은 7수염의 것을 사용한다.

## B. 포리아크릴 아미드 양이온 변성물(분자량 400만)

실시예	13 8	2.0	—	—	—	○	△	○	△
"	14 6	2.0	1	1	—	○	○	○	○
비교예	9 9.5	0.5	—	—	—	×	△	×	×
"	10 10	—	—	—	—	—	○	×	×

다음에 실시예결과에 대하여 설명한다.

## 1. 음이온계 증합체

(1) 포리 아크릴 아미드 부분가수분해물 (분자량 1000만)증합체 단체(비교예 2)에서는, 열안정성은 양호하나 물에 분산용해성을 비롯하여 다른 항목의 성상이 불량하다.

또한 증합체에 황산나트륨 10수염을 배합하여도 증합체의 비율이 지나치게 크면 (비교예 1) 열안정

성은 양호하나 다른 항목의 성상이 불량하게 된다.

그러나 중합체 및 황산나트륨 10수염을 본 발명의 중합비율의 범위에서 배합하면(실시예 1,2), 조립성 및 열안정성이 양호하고, 또한 물에 양호하게 분산용해하고, 일단 제작한 중합체 조성을 수용액의 비교적 저점도(5cps이하)의 것에는 양호하게 분산용해한다.

더욱이 중합체, 황산나트륨 및 황산마그네슘 7수염을 본 발명의 중량비율로 배합한 것은 (실시예 3), 조립성 및 열안정성이 양호하고 또한 물 및 일단 제작한 중합체 조성을 수용액의 고점도의 것에도 양호하게 분산 용해하도록 되는 것이다.

또한, 중합체, 황산나트륨, 및 무수황산 마그네슘을 본 발명의 중량비율의 범위에서 배합한 경우(실시예 4) 및 중합체, 황산나트륨, 황산마그네슘을 본 발명의 중량비율로 배합한 경우(실시예 5)는 전체적 항목의 성상에 대하여 양호하다.

따라서 실시예 4 및 5와같은 배합의 조성을은, 고온에서 장기간 보존하여도 응어리지지 않고, 물은 처음부터 일단 제작한 조성을 수용액에도 용이하게 용해함으로 실용상 극히 유용하다.

또한 실시예 5의 무수황산 마그네슘 대신에 무수황산나트륨을 이용한 경우(실시예 6)은, 실시예 5의 조성을과 비교해서 일단 제작한 조성을 수용액의 고점도의 것에 분산용해성이 불량하나, 5cps 이하의 저점도것에는 양호하게 분산용해하고, 그밖에 성상에도 만족할만한 것이다.

(2) 칼복시 메칠셀룰로우즈 나트륨(에텔화도=0.6+0.05, 평균 분자량=150,000)이 고분자 중합체의 조성을의 일예로서 실시예 8을 표시한 것이나 전체의 성상에 대하여 양호하다.

## 2 . 비이온계 중합체

### (1) 포리아크릴아미드(분자량 600만)

이 중합체도 1. (1)의 중합체와 동일하게 황산나트륨을 배합한 경우(실시예 9), 조립성, 열안정성 및 물에 분산용해성이 양호하고 또한 일단 제작한 중합체 조성을 수용액에는, 5cps이하의 점도의 것으면, 양호하다.

또한 중합체, 황산나트륨, 황산마그네슘 7수염 및 무수황산 마그네슘을 배합한 경우(실시예 10)은 전체적인 항목의 성상에 대하여 양호하다.

## 3 . 양이온계의 중합체.

### (1) 포리아크릴상 아미노 에칠에스텔(분자량 500만)

이 중합체 및 황산나트륨을 배합한 경우(실시예 11)에도 조립성, 열안정성 및 물에 분산용해성이 양호하고, 중합체 조성을 수용액에 대한 분산용해성은 5cps이하의 저점도의 것으면 양호하게 분산용해한다.

또한 중합체, 황산나트륨, 황산마그네슘 7수염 및 무수황산 마그네슘을 배합한 경우(실시예 12)는 전체적 항목의 성상에 양호하다.

(2) 포리아크릴 아미드 양이온 변성물(분자량 400만)이 중합체에 있어서는, 비이온 중합체의 포리아크릴 아미드(분자량 600만)에 대한 그 실시예의 비율과 거의 동일 비율로 배합한 조성을의 실시예 13 및 14를 표시한 것이나, 그 성상은 상기 비이온 중합체와 같은 성상을 갖고 있다.

상기한 실시예 결과에서 본 발명의 조성을은 출룡한 수용성 고분자 중합체의 이 분산성 조성을인 것이다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

응집효과를 갖는 수용성 고분자 중합체 분말 5~90중량부에 황산나트륨 함수염, 황산마그네슘 함수염 및 흡습제 95~10중량부를 배합한 것으로 이루어지는 수용성 고분자 중합체의 이분산성 조성을.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 수용성 고분자 중합체가 비이온계 또는 음이온계인 것.

### 청구항 3

제 1항에 있어서, 황산나트륨 함수염이 황산나트륨 10수염 또는 황산나트륨 7수염인 것.

### 청구항 4

제 1항에 있어서, 흡습제가 황산나트륨 무수물, 황산칼륨 무수물 또는 황산마그네슘 무수물인 것.

### 청구항 5

제 1항에 있어서, 황산마그네슘 함수염이 황산마그네슘 6수염 또는 7수염인 것.

### 청구항 6

응집효과를 갖는 수용성 고분자중합체의 5~90중량부에 황산나트륨 함수염 95~10중량부를 배합하여 이루어지는 수용성 고분자 중합체의 이분산성 조성을.

**청구항 7**

응집효과를 갖는 수용성 고분자 중합체의 5~90중량부에 황산나트륨 함수염 및 황산마그네슘 함수염의 95~10중량부를 배합하여 이루어지는 수용성 고분자 중합체의 이분산성 조성물.

**청구항 8**

응집효과를 갖는 수용성 고분자 중합체의 5~90중량부에 황산나트륨 함수염 및 흡습제 95~10중량부를 배합하여 이루어지는 수용성 고분자 중합체의 이분산성 조성물.

**청구항 9**

제 8항에 있어서, 황산나트륨 함수염과 흡습제의 중량비가 1:2 내지 5:1인것.