

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2020-0033672
(43) 공개일자 2020년03월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 6/00 (2006.01) B01D 11/04 (2006.01)
C08F 8/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 6/001 (2013.01)
B01D 11/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0113251
(22) 출원일자 2018년09월20일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
오석영
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
황우성
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
이정석
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법**(57) 요약**

본 발명은, 정제 과정 중의 물 사용량을 줄여 폐수 처리 비용을 절감할 수 있으면서도, 고순도로 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 제조할 수 있는 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08F 16/06 (2013.01)

C08F 20/56 (2013.01)

C08F 8/30 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

아크릴로니트릴 및 수산기 함유 화합물을 반응시켜, 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함하는 조 생성물을 형성하는, 제1 단계;

상기 조 생성물을 포함하는 제1스트림을 추출탑의 상부로부터 투입하는, 제2-1 단계;

유기 용매를 포함하는 제2스트림을, 추출탑의 하부로부터 투입하는, 제2-2 단계; 및

추출탑의 하부로, 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함하는 제3스트림을 배출하는, 제3 단계를 포함하고,

상기 제2스트림의 밀도 값은 상기 제1스트림의 밀도 값보다 작고,

상기 제3스트림의 2-시아노에틸기 함유 중합체 농도는, 상기 제1스트림의 2-시아노에틸기 함유 중합체 농도보다 높은,

2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 추출탑에서는, 향류(counter current) 방식에 의해 상기 제1스트림 및 상기 제2스트림의 액-액 접촉이 진행되는, 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유기 용매는, 한센 용해도 파라미터(Hansen solubility parameter)에 의해 계산되는, 2-시아노에틸기 함유 중합체에 대한 상대적 에너지 차이 값(Relative Energy Difference, RED, R_a/R_0)이 0.75 이상인, 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기 용매는, 한센 용해도 파라미터(Hansen solubility parameter)에 의해 계산되는, 물(water)에 대한 상대적 에너지 차이 값(Relative Energy Difference, RED, R_a/R_0)이 2 이상인, 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유기 용매는, 한센 용해도 파라미터(Hansen solubility parameter)에 의해 계산되는, 아세톤에 대한 상대적 에너지 차이 값(Relative Energy Difference, RED, R_a/R_0)이 1.00 이하인, 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 유기 용매는, 아세톤을 더 포함하는, 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 아세톤은, 상기 유기 용매 총 중량 대비, 10 내지 60 중량%로 포함하는, 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제2스트림은, 상기 조 생성물의 단위 시간 당 투입량 100 중량부를 기준으로, 50 내지 300 중량부로 포함되는, 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

제2-1 단계 및 제2-2 단계는, 동시에 진행되는, 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 추출탑은, 0 내지 40 ℃의 온도 조건 및 0.5 내지 2 기압의 압력 조건에서 운용되는, 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 아크릴로니트릴 및 수산기 함유 화합물의 반응 단계는 염기성 조건에서 진행되는, 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 수산기 함유 화합물은 폴리비닐알콜계 중합체를 포함하고, 상기 2-시아노에틸기 함유 중합체는 시아노에틸 폴리비닐알콜인, 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 제3스트림은, 상기 2-시아노에틸기 함유 중합체를, 5 내지 40 중량%로 포함하는, 2-시아노에틸기 함유 중

합체의 제조 방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

제3단계 이후, 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함하는 제3스트림을 취합하고, 건조하여, 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 수득하는 단계를 더 포함하는, 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 제3스트림은, 상기 2-시아노에틸기 함유 중합체 100 중량부 대비, 아크릴로니트릴을 포함하는 미 반응물을 0.05 중량부 이하로 포함하는, 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 제3스트림은, 상기 2-시아노에틸기 함유 중합체 100 중량부 대비, 비스-시아노에틸 에테르(BCE)를 포함하는 부산물을 0.05 중량부 이하로 포함하는, 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 각 단계는, 연속 공정으로 진행되는, 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 정제 과정 중의 물 사용량을 줄여 폐수 재처리 비용을 절감할 수 있으면서도, 고순도로 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 제조할 수 있는 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 들어, 리튬 이차전지가 다양한 용도/분야에 적용되고 있다. 특히, 리튬 이차전지가 대용량화, 고에너지 밀도화됨에 따라, 세퍼레이터의 내열성 확보에 대한 관심이 증가하고 있다.

[0004] 이에 세퍼레이터의 열수축 또는 열용융에 의한 단락을 방지하여, 전지의 신뢰성을 높이는 기술로서, 예를 들면 폴리올레핀계 필름 등의 미세 구멍을 갖는 다공성 기재의 한쪽면 또는 양면(표면과 이면)에 내열성 다공질층을 구비한 다층 구조의 세퍼레이터가 제안되고 있다.

[0005] 이러한 세퍼레이터에서, 상기 내열성 다공질층은 무기물과 상기 무기물을 고르게 분산하기 위한 분산제로서 2-시아노에틸기 함유 중합체를 널리 사용하고 있다.

[0006] 이러한 2-시아노에틸기 함유 중합체는, 대표적으로 가성소다(NaOH) 등을 포함한 촉매가 사용되는 염기성 조건에서, 아크릴로니트릴 및 폴리비닐알콜 등의 수산기 함유 화합물을 반응시켜 제조될 수 있다. 또한, 이러한 반응을 위한 반응 매질로는 대표적으로 아세톤을 포함한 용매가 사용되고 있다. 이러한 반응을 진행함에 따라, 수산기가 시아노에틸 에테르기로 치환되어 시아노에틸폴리비닐알콜 등의 2-시아노에틸기 함유 중합체가 제조될

수 있다.

- [0007] 그런데, 이러한 반응 과정에서는 불가피하게, 아크릴로니트릴의 미 반응물, 촉매 등에서 유래한 잔류 금속염, 그리고, 비스-시아노에틸 에테르(Bis-cyanoethyl ether; BCE) 등의 부산물이 생성될 수 있으며, 이들은 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함한 조 생성물에 포함된다.
- [0008] 이에 종래에는 상기 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함한 조 생성물로부터 미 반응물, 잔류 금속염 및 부산물 등을 제거하기 위해, 상기 반응 종료 후 다량의 물을 사용한 수세 공정으로 2-시아노에틸기 함유 중합체를 추출하는 방법을 적용하였다. 그런데, 이러한 추출 과정에서, 상기 미 반응물, 잔류 금속염 및 부산물 등을 충분히 제거하기 위해서는, 다단계의 추출 과정이 필요할 뿐 아니라, 그 과정에서 2-시아노에틸기 함유 중합체 대비 50 배 이상의 물이 사용되고 있는 실정이다.
- [0009] 이는 치환 반응시, 상기 수산기 함유 화합물 및 촉매가 수용액 상태로 사용되므로, 이미 조 생성물 중에 다량의 물이 포함되어 있으며, 상기 치환 반응에 의해 형성된 2-시아노에틸기 함유 중합체의 고형분 농도가 5 내지 10 중량% 정도로 비교적 낮기 때문이다. 이 때문에, 단일 추출 과정에서도, 중합체의 석출/정제를 위해 다량의 물이 사용될 수 밖에 없다.
- [0010] 이렇게 다량의 물이 사용되는 결과, 추출 과정 진행 후에는, 상기 아크릴로니트릴의 미 반응물, 촉매 등에서 유래한 잔류 금속염, 그리고, 비스-시아노에틸 에테르 등의 부산물을 포함한 악성 폐수(특히, 질소 함유 폐수 등)가 대량으로 발생할 수 밖에 없으며, 이러한 폐수의 정화를 위해서도 매우 많은 공정 비용이 소요되는 실정이다. 더구나, 상기 다단계의 물을 사용한 추출 과정 등으로 인해, 공정 에너지 소모 역시 매우 크게 되는 단점이 있다.
- [0011] 또한, 조 생성물에 포함된 유기 부산물 중, 가장 많은 양을 차지하는 것은, 비스-시아노에틸 에테르인데, 이러한 유기 부산물 등은, 물에 대한 용해도가 크지 않다. 따라서, 물을 사용하는 기존의 추출 방식에서 반복 추출 횟수를 계속 늘린다 하더라도, 비스-시아노에틸 에테르 등 유기 부산물의 함량을 일정 수준 이하로 낮추기 매우 어려운 문제점이 있다.
- [0012] 이에 상기 정제, 및 추출 과정에서 미 반응물 및 유기 부산물 등을 효율적으로 제거하여 고순도로 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 얻을 수 있는 기술의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 명세서는, 정제, 및 추출 과정에서 미 반응물 및 유기 부산물 등을 효율적으로 제거하여, 고순도로 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 얻을 수 있는, 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명의 일 측면에 따르면,
- [0017] 아크릴로니트릴 및 수산기 함유 화합물을 반응시켜, 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함하는 조 생성물을 형성하는, 제1 단계;
- [0018] 상기 조 생성물을 포함하는 제1스트림을 추출탑의 상부로부터 투입하는, 제2-1 단계;
- [0019] 유기 용매를 포함하는 제2스트림을, 추출탑의 하부로부터 투입하는, 제2-2 단계; 및
- [0020] 추출탑의 하부로, 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함하는 제3스트림을 배출하는, 제3 단계를 포함하고,
- [0021] 상기 제2스트림의 밀도 값은 상기 제1스트림의 밀도 값보다 작고,
- [0022] 상기 제3스트림의 2-시아노에틸기 함유 중합체 농도는, 상기 제1스트림의 2-시아노에틸기 함유 중합체 농도보다 높은,
- [0023] 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법이 제공된다.

- [0024] 여기에서, 제1 및 제3 스트림의 2-시아노에틸기 함유 중합체 농도나 함은, 각 스트림에 포함된 2-시아노에틸기 함유 중합체의 상대적인 비율을 말하는 것으로, 각 스트림을 구성하는 용매에 용해된 용액 형태뿐 아니라, 고형분의 형태로 혼합되어 있는 것을 모두 포함하는 개념이다.
- [0026] 이 때, 상기 추출탑에서는, 향류(counter current) 방식에 의해 상기 제1스트림 및 상기 제2스트림의 액-액 접촉이 진행될 수 있다.
- [0028] 그리고, 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기 용매는, 한센 용해도 파라미터(Hansen solubility parameter)에 의해 계산되는, 2-시아노에틸기 함유 중합체에 대한 상대적 에너지 차이 값(Relative Energy Difference, RED, R_a/R_0)이 약 0.75 이상, 바람직하게는 약 0.80 이상일 수 있고, 이 때, 상대적 에너지 차이 값의 상한에는, 큰 의의가 없으나, 약 2 이하일 수 있다.
- [0030] 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 유기 용매는, 한센 용해도 파라미터(Hansen solubility parameter)에 의해 계산되는, 물(water)에 대한 상대적 에너지 차이 값(Relative Energy Difference, RED, R_a/R_0)이 약 2 이상, 바람직하게는 약 2.5 이상일 수 있고, 이 때, 상대적 에너지 차이 값의 상한에는, 큰 의의가 없으나, 약 4 이하일 수 있다.
- [0032] 또한, 상기 유기 용매는, 한센 용해도 파라미터(Hansen solubility parameter)에 의해 계산되는, 아세톤에 대한 상대적 에너지 차이 값(Relative Energy Difference, RED, R_a/R_0)이 약 1.00 이하, 바람직하게는, 약 0.75 내지 약 1.00, 또는 약 0.8 내지 1.00 또는 약 0.90 내지 약 0.99 일 수 있다.
- [0034] 그리고, 상기 유기 용매는, 상술한 용매, 즉, 2-시아노에틸기 함유 중합체에 대한 상대적 에너지 차이 값(Relative Energy Difference, RED, R_a/R_0)이 약 0.75 이상인 용매 이외에, 아세톤을 더 포함할 수도 있다.
- [0036] 아세톤이 사용되는 경우, 상기 아세톤은, 상기 유기 용매 총 중량 대비, 약 10 내지 약 60 중량%, 혹은 약 20 내지 약 50 중량%로 포함될 수 있다.
- [0038] 그리고, 상기 제2스트림은, 상기 조 생성물의 단위 시간 당 투입량 100 중량부를 기준으로, 약 50 내지 약 300 중량부, 바람직하게는 약 50 내지 약 200 중량부로 투입될 수 있다.
- [0040] 이러한 공정에 있어서, 상기 제2-1 단계 및 상기 제2-2 단계는, 동시에 진행되는 것이 바람직할 수 있다.
- [0042] 그리고, 상기 추출탑은, 약 0 내지 약 40 °C의 온도 조건 및 약 0.5 내지 약 2 기압의 압력 조건에서 운용될 수 있다.
- [0044] 발명의 다른 일 예에 따르면, 상기 아크릴로니트릴 및 수산기 함유 화합물의 반응 단계는 염기성 조건, 보다 구체적으로는, 수산화 나트륨이 존재하는 염기성 조건에서 진행될 수 있다.
- [0046] 그리고, 상기 수산기 함유 화합물은 폴리비닐알콜계 중합체를 포함하고, 상기 2-시아노에틸기 함유 중합체는 시아노에틸폴리비닐알콜일 수 있다.

- [0048] 그리고, 상기 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법은, 상기 제3단계 이후, 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함하는 제3스트림을 취합하고, 건조하여, 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 수득하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0050] 이러한 공정에 의해, 추출탑의 하부로 배출되는 상기 제3스트림은, 상기 2-시아노에틸기 함유 중합체를, 약 5 내지 약 40 중량%로 포함할 수 있다.
- [0052] 그리고, 추출탑의 하부로 배출되는 상기 제3스트림은, 상기 2-시아노에틸기 함유 중합체 100 중량부 대비, 아크릴로니트릴을 포함하는 미 반응물을 약 0.05 중량부 이하로 포함할 수 있고, 바람직하게는 약 0.01 중량부 이하로 포함할 수 있다.
- [0053] 그리고, 이와 독립적으로, 추출탑의 하부로 배출되는 상기 제3스트림은, 상기 2-시아노에틸기 함유 중합체 100 중량부 대비, 비스-시아노에틸 에테르(BCE)를 포함하는 부산물을 약 0.05 중량부 이하로 포함할 수 있고, 바람직하게는 약 0.01 중량부 이하로 포함할 수 있다.
- [0055] 이러한 제조 방법에 있어서, 상술한 일련의 각 단계는, 연속 공정으로 진행될 수 있다.
- [0057] 본 발명에서, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0058] 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0059] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0061] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0063] 본 발명의 일 측면에 따르면,
- [0064] 아크릴로니트릴 및 수산기 함유 화합물을 반응시켜, 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함하는 조 생성물을 형성하는, 제1 단계;
- [0065] 상기 조 생성물을 포함하는 제1스트림을 추출탑의 상부로부터 투입하는, 제2-1 단계;
- [0066] 유기 용매를 포함하는 제2스트림을, 추출탑의 하부로부터 투입하는, 제2-2 단계; 및
- [0067] 추출탑의 하부로, 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함하는 제3스트림을 배출하는, 제3 단계를 포함하고,
- [0068] 상기 제2스트림의 밀도 값은 상기 제1스트림의 밀도 값보다 작고,
- [0069] 상기 제3스트림의 2-시아노에틸기 함유 중합체 농도는, 상기 제1스트림의 2-시아노에틸기 함유 중합체 농도보다 높은,

[0070] 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법이 제공된다.

[0072] 본 발명의 발명자들은, 물을 사용하는 기존의 추출 방식과 달리, 추출 용매로 유기 용매를 사용하고, 조 생성물은 상부로 투입하는 한편, 이러한 유기 용매를 하부로부터 투입하여, 향류 (Counter Current) 방식으로, 조 생성물과 추출 용매를 접촉시키는 방법을 이용함에 따라, 추출 과정에서 별도의 물을 사용하지 않으면서도, 고순도로 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 얻을 수 있음을 확인하고 발명을 완성하였다.

[0073] 특히, 본 발명의 발명자들은, 이하의 실시예를 통해서도 입증되는 바와 같이, 상기 유기 용매를 추출 용매로 사용한 결과, 다량의 물을 사용한 종래 기술로는 달성할 수 없었던, 아크릴로니트릴 등의 미 반응물, 및 비스-시아노에틸 에테르 등의 유기 부산물을 매우 높은 효율로 제거/정제할 수 있음을 확인하였다.

[0074] 이는 상술한 유기 용매들이 아세톤 등 반응 매질로 사용된 용매와는 상대적으로 잘 혼화되면서도, 2-시아노에틸기 함유 중합체에 대해서는 비용매(NON-SOLVENT)로 작용할 수 있기 때문으로 예측된다.

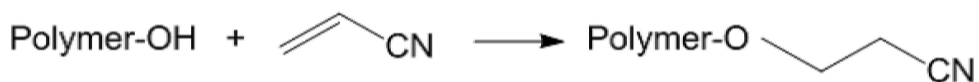
[0075] 그 결과, 상술한 유기 용매들은, 2-시아노에틸기 함유 중합체와는 섞이지 않으면서도, 상기 반응 매질로 사용된 용매 중의 미 반응물, 및/또는 유기 부산물 등을 선택적으로 녹일 수 있다. 이러한 특징으로 인하여, 추출 과정에서 상술한 유기 용매를 사용하는 경우, 상기 미 반응물이나 유기 부산물이 거의 완전히 제거된 고순도의 2-시아노에틸기 함유 중합체를 얻을 수 있게 된다.

[0076] 따라서, 본 발명에 따르면, 물을 사용하는 기존의 추출 공정을 완전히 대체하거나, 적어도 일부 대체하여, 종래 기술 이상으로 고순도로 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 수득할 수 있다.

[0078] 이하, 일 구현예에 의한 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법에 대해, 각 단계별로 설명하기로 한다.

[0080] 일 구현예의 제조 방법에서는, 먼저, 아크릴로니트릴 및 수산기 함유 화합물을 반응시켜, 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함한 조 생성물을 형성한다. 이러한 반응 단계는 2-시아노에틸기 함유 중합체의 통상적인 제조 방법에 따를 수 있으며, 다음에서 간략히 설명한다.

[0081] 이러한 반응 단계는, 예를 들면, 하기 반응식으로 표시된 바와 같이 아크릴로니트릴과 분자 내에 수산기 함유 화합물(중합체)과의 마이클 부가 반응에 의해서 제조한 것일 수 있다.



[0082] [반응식]

[0083] 상기 반응식 중, Polym-OH는 수산기 함유 화합물(중합체), Polym-O-CH₂-CH₂-CN은 2-시아노에틸기 함유 중합체를 나타낸다.

[0084] 더욱 구체적으로, 2-시아노에틸기 함유 중합체는, 예를 들면, 분자 내에 수산기를 갖는 화합물을 물에 용해하고, 가성 소다 및/또는 탄산나트륨 등의 촉매를 첨가한 후, 계속해서 아크릴로니트릴을 첨가하고, 약 0 내지 약 60 ℃에서 약 2 내지 약 12시간 반응을 행함으로써 제조될 수 있다.

[0085] 이 때, 아크릴로니트릴은, 상기 수산기 함유 화합물 1 중량부에 대하여, 1 내지 10 중량부, 혹은 5 내지 10 중량부로 첨가될 수 있다.

[0086] 또, 위 반응 단계에서, 아크릴로니트릴은 용제로서의 역할도 겸할 수 있는데, 아세톤 등, 아크릴로니트릴과 반응하지 않은 희석 용제를 더 첨가할 수도 있다.

[0087] 다만, 발명이 상술한 반응 조건에 한정되는 것은 아니며, 온도, 시간, 및 반응물의 함량 등 구체적인 반응 조건은 시아노에틸기의 치환 비율을 조절하기 위한 측면에서 달라질 수 있다.

[0089] 한편, 상술한 반응 단계를 통해 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함한 조 생성물을 형성한 후에는, 이러한 조 생성물을 유기 용매를 포함한 추출 용매로 추출하여 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 형성하는 단계를 진

행한다.

[0090] 보다 구체적으로, 위 반응 종료 후, 반응액은 수층과 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함하는 유기층의 2층으로 분리되는데, 기존의 경우, 유기층을 취출하고, 이것에 반-용매(Antisolvent), 즉, 추출 용매를 가하여 조 생성물을 석출시킴으로써, 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 얻어내었다.

[0091] 본 발명의 일 구현예에서는, 반응 종료 후 얻어진 조 생성물, 즉, 2-시아노에틸기 함유 중합체, 미 반응물, 유기 부산물, 기타 불순물, 및 각종 용매를 모두 포함하고 있는 조 생성물 전체를, 수층과 유기층으로 별도 구분하지 않고, 이를 추출탑의 상부로 직접 투입하며, 이를 제1스트림이라 명명한다.

[0092] 그리고, 상술한 유기 용매는, 추출탑의 하부로부터 투입하는데, 이를 제2스트림이라 명명한다.

[0094] 이 때, 상기 제2스트림의 밀도 값은 상기 제1스트림의 밀도 값보다 작는데, 이로 인하여, 상기 제1스트림은 상기 추출탑 내부에서 상부로부터 하부로의 흐름을 형성할 수 있고, 상기 제2스트림은 상기 추출탑 내부에서 하부로부터 상부로의 흐름을 형성할 수 있다.

[0095] 따라서, 상기 추출탑 내부에서는, 상, 하부로 각각 투입된 제1 및 제2 스트림의 흐름이 서로 엇갈리는, 향류(counter current) 방식에 의해 상기 제1스트림 및 상기 제2스트림의 액-액 접촉이 진행될 수 있다.

[0096] 구체적으로, 상기 제1스트림의 경우, 상술한 바와 같이, 반응 종료 후 얻어진 조 생성물, 즉, 2-시아노에틸기 함유 중합체, 미 반응물, 유기 부산물, 기타 불순물이나, 물 아세톤 등, 각종 용매를 모두 포함하고 있는 조 생성물로, 밀도 값이 약 0.7 내지 약 1.2 kg/m³, 또는 약 0.85 내지 약 1.1 kg/m³ 범위일 수 있으며, 유기 용매를 포함하는 상기 제2스트림은, 밀도 값이 약 0.5 내지 약 1.0 kg/m³ 혹은, 약 0.6 내지 약 0.9 kg/m³의 범위에서, 상기 제1스트림의 밀도 값보다 작은 것일 수 있다.

[0098] 이 때 사용되는 유기 용매는, 한센 용해도 파라미터(Hansen solubility parameter)에 의해 계산되는, 2-시아노에틸기 함유 중합체에 대한 상대적 에너지 차이 값(Relative Energy Difference, RED, R_a/R₀)이 약 0.75 이상, 바람직하게는 약 0.80 이상일 수 있고, 이 때, 상대적 에너지 차이 값의 상한에는, 큰 의의가 없으나, 약 2 이하일 수 있다.

[0099] 이때, 상기 상대적 에너지 차이 값은, 각 유기 용매 및 대상 물질, 즉, 특정 용매 및 특정 대상 물질의 한센 용해도 파라미터로부터 정의 및 계산될 수 있으며, 이의 정의 및 계산 방법은, 이전부터 잘 알려져 있다(HANSEN SOLUBILITY PARAMETERS, A User's Handbook 참조).

[0100] 보다 구체적으로, 상기 상대적 에너지 차이 값(RED)은, 한센 용해도 파라미터 거리와 상호작용 반지름의 비율로, 하기 식 1과 같이 정의된다.

[0101] [식 1]

$$RED = \frac{R_a}{R_0}$$

[0102]

[0103] 상기 식 1에서,

[0104] RED는, 특정 대상 물질에 대한 특정 용매의 상대적 에너지 차이 값(Relative Energy Difference)이고,

[0105] R_a는, 특정 대상 물질 및 특정 용매의 한센 용해도 파라미터에 의해 계산되는, 한센 용해도 파라미터 거리(distance between Hansen parameters)이며,

[0106] R_0 는, 특정 대상 물질의 한센 용해도 파라미터에 의해 계산되는, 상호작용 반지름(Radius of interaction)이다.

[0108] 여기서, R_0 값은, 기존에 알려져 있는 각 물질 별 한센 용해도 파라미터 값을 활용하여, 하기 식 2에 따라 산출할 수 있다:

[0109] [식 2]

$$R_0 = \sqrt{\delta D^2 + \delta P^2 + \delta H^2}$$

[0110] 상기 식 2에서,

[0111] R_0 는, 한센 용해도 파라미터에 의해 계산되는, 각 물질의 상호작용 반지름(Radius of interaction)이고,

[0112] δD 는, 각 물질의 한센 용해도 파라미터에서, 분자 간 분산력(London dispersion)에 의한 상호작용을 반영하기 위한 에너지 항(term)이고,

[0113] δP 는, 각 물질의 한센 용해도 파라미터에서, 분자 간 극성 상호작용(dipolar intermolecular force)을 반영하기 위한 에너지 항(term)이고,

[0114] δH 는, 각 물질의 한센 용해도 파라미터에서, 분자 간 수소 결합에 의한 상호작용(hydrogen bonding)을 반영하기 위한 에너지 항(term)이다.

[0116] 그리고, R_a 값은, 기존에 알려져 있는 각 물질 별 한센 용해도 파라미터 값을 활용하여, 하기 식 3에 따라 산출할 수 있다:

[0117] [식 3]

$$R_a = \sqrt{4\Delta D^2 + \Delta P^2 + \Delta H^2}$$

[0118] 상기 식 3에서,

[0119] R_a 는 각 물질 간의 한센 용해도 파라미터 거리이고,

[0120] ΔD 는 각 물질 간 δD 값의 차이이고,

[0121] ΔP 는 각 물질 간 δP 값의 차이이고,

[0122] ΔH 는 각 물질 간 δH 값의 차이이다.

[0123] 본 발명의 대상 정제 대상 물질인 시아노에틸기 함유 중합체 및 다양한 용매에 대한 한센 파라미터 값을 하기 표 1에 정리하여 나타내었다.

표 1

[0124]

	δD	δP	δH	RED
Cyanoethylpolymer(*)	16.2	11	8.8	0.00
Water	15.5	16	42.3	0.71
Acetone	15.5	10.4	7	0.12
n-Hexane	14.9	0	0	0.96
n-Heptane	15.3	0	0	0.93
n-Octane	15.5	0	0	0.91
n-Pentane	15.6	0	0	0.91
n-Nonane	15.7	0	0	0.90
Methylcyclohexane	16	0	1	0.84
Cyclohexane	16.8	0	0.2	0.83
Decalin(cis)	18	0	0	0.81
Carbontetrachloride	17.8	0	0.6	0.79

Benzene	18.4	0	2	0.74
Ethylbenzene	17.8	0.6	1.4	0.74
Toluene	18	1.4	2	0.68
Xylene	17.6	1	3.1	0.66
Tetralin	19.6	2	2.9	0.64
Styrene	18.6	1	4.1	0.63
Diethylether	14.5	2.9	4.6	0.63
Chlorobenzene	19	4.3	2	0.57
1,4-Dioxane	19	1.8	7.4	0.53
Chloroform	17.8	3.1	5.7	0.48
Methanol	15.1	12.3	22.3	0.46
sec-Butylacetate	15	3.7	7.6	0.45
n-Butylacetate	15.8	3.7	6.3	0.45
Ethylenecarbonate	19.4	21.7	5.1	0.44
Methylisobutylketone	15.3	6.1	4.1	0.41
Ethanol	15.8	8.8	19.4	0.41
n-Propanol	16	6.8	17.4	0.39
Isopropanol	15.8	6.1	16.4	0.39
Butanol	16	5.7	15.8	0.38
Cyclohexanone	17.8	6.3	5.1	0.35
Methylenedichloride	18.2	6.3	6.1	0.33
Ethylacetate	15.8	5.3	7.2	0.33
Acetonitrile	15.3	18	6.1	0.32
γ -Butyrolactone	19	16.6	7.4	0.31
Dimethylphthalate	18.6	10.8	4.9	0.28
Dimethylsulfoxide	18.4	16.4	10.2	0.27
Methylethylketone	16	9	5.1	0.22
N,N-dimethylformamide	17.4	13.7	11.3	0.18
Tetramethylenesulfoxide	18.2	11	9.1	0.17
acrylonitrile	16	12.8	6.8	0.13
N,N-dimethylacetamide	16.8	11.5	10.2	0.08

[0125] 상기 표 1에서, Cyanoethylpolymer(*)는, 2-시아노에틸폴리비닐알콜 (치환율: 80%; Cyano resin single unit: $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_{0.2} + [\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN})]_{0.8}$)를 기준으로 하였다.

[0127] 즉, 본 발명의 구현예에서 사용되는 유기 용매는, i) 상술한 시아노에틸기 함유 중합체에 대한 RED 값이 약 0.75 이상, 바람직하게는 약 0.80 이상, 약 2 이하로, 반응 용매인 아세톤 등과 비교하였을 때, 2-시아노에틸기 함유 중합체와 상대적으로 비혼화성을 나타내어 이에 대한 반-용매(anti-solvent)로 정의될 수 있으며, ii) 조 생성물 내에 포함되어있는 2-시아노에틸기 함유 중합체를 녹이지 않고 석출시키는 한편, iii) 상기 반응 매질로 사용된 용매 중의 미 반응물, 및/또는 유기 부산물 등만을 선택적으로 용해시킬 수 있다.

[0129] 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 유기 용매는, 한센 용해도 파라미터(Hansen solubility parameter)에 의해 계산되는, 물(water)에 대한 상대적 에너지 차이 값(Relative Energy Difference, RED, R_a/R_0)이 약 2 이상, 바람직하게는 약 2.5 이상일 수 있고, 이 때, 상대적 에너지 차이 값의 상한에는, 큰 의의가 없으나, 약 4 이하일 수 있다.

[0131] 또한, 상기 유기 용매는, 한센 용해도 파라미터(Hansen solubility parameter)에 의해 계산되는, 아세톤에 대한 상대적 에너지 차이 값(Relative Energy Difference, RED, R_a/R_0)이 약 1.00 이하, 바람직하게는, 약 0.75 내지 약 1.00, 또는 약 0.8 내지 1.00 또는 약 0.90 내지 약 0.99 일 수 있다.

[0133] 물 및 아세톤에 대한 다양한 용매의 한센 파라미터 값은, 각각 하기 표 2 및 3에 정리하여 나타내었다.

표 2

[0135]

	D	P	H	RED
Water	15.5	16	42.3	0.00
Acetone	15.5	10.4	7	1.79
n-Hexane	14.9	0	0	3.04
n-Heptane	15.3	0	0	2.96
n-Octane	15.5	0	0	2.92
n-Pentane	15.6	0	0	2.90
n-Nonane	15.7	0	0	2.88
Methylcyclohexane	16	0	1	2.76
Cyclohexane	16.8	0	0.2	2.69
Decalin(cis)	18	0	0	2.53
Carbontetrachloride	17.8	0	0.6	2.52
Benzene	18.4	0	2	2.36
Ethylbenzene	17.8	0.6	1.4	2.46
Toluene	18	1.4	2	2.38
Xylene	17.6	1	3.1	2.36
Tetralin	19.6	2	2.9	2.14
Styrene	18.6	1	4.1	2.18
Diethylether	14.5	2.9	4.6	2.58
Chlorobenzene	19	4.3	2	2.17
1,4-Dioxane	19	1.8	7.4	1.87
Chloroform	17.8	3.1	5.7	2.06
Methanol	15.1	12.3	22.3	0.69
sec-Butylacetate	15	3.7	7.6	2.14
n-Butylacetate	15.8	3.7	6.3	2.19
Ethylenecarbonate	19.4	21.7	5.1	1.30
Methylisobutylketone	15.3	6.1	4.1	2.32
Ethanol	15.8	8.8	19.4	0.91
n-Propanol	16	6.8	17.4	1.08
Isopropanol	15.8	6.1	16.4	1.18
Butanol	16	5.7	15.8	1.23
Cyclohexanone	17.8	6.3	5.1	1.98
Methylenedichloride	18.2	6.3	6.1	1.87
Ethylacetate	15.8	5.3	7.2	2.02
Acetonitrile	15.3	18	6.1	1.49
γ-Butyrolactone	19	16.6	7.4	1.35
Dimethylphthalate	18.6	10.8	4.9	1.73
Dimethylsulfoxide	18.4	16.4	10.2	1.22
Methylethylketone	16	9	5.1	1.99
N,N-dimethylformamide	17.4	13.7	11.3	1.26
Tetramethylenesulfoxide	18.2	11	9.1	1.47
acrylonitrile	16	12.8	6.8	1.65
N,N-dimethylacetamide	16.8	11.5	10.2	1.43

표 3

[0136]

	D	P	H	RED
Acetone	15.5	10.4	7	0.00
Water	15.5	16	42.3	0.71
n-Hexane	14.9	0	0	0.96
n-Heptane	15.3	0	0	0.93
n-Octane	15.5	0	0	0.91

n-Pentane	15.6	0	0	0.91
n-Nonane	15.7	0	0	0.90
Methylcyclohexane	16	0	1	0.84
Cyclohexane	16.8	0	0.2	0.83
Decalin(cis)	18	0	0	0.81
Carbontetrachloride	17.8	0	0.6	0.79
Benzene	18.4	0	2	0.74
Ethylbenzene	17.8	0.6	1.4	0.74
Toluene	18	1.4	2	0.68
Xylene	17.6	1	3.1	0.66
Tetralin	19.6	2	2.9	0.64
Styrene	18.6	1	4.1	0.63
Diethylether	14.5	2.9	4.6	0.63
Chlorobenzene	19	4.3	2	0.57
1,4-Dioxane	19	1.8	7.4	0.53
Chloroform	17.8	3.1	5.7	0.48
Methanol	15.1	12.3	22.3	0.46
sec-Butylacetate	15	3.7	7.6	0.45
n-Butylacetate	15.8	3.7	6.3	0.45
Ethylenecarbonate	19.4	21.7	5.1	0.44
Methylisobutylketone	15.3	6.1	4.1	0.41
Ethanol	15.8	8.8	19.4	0.41
n-Propanol	16	6.8	17.4	0.39
Isopropanol	15.8	6.1	16.4	0.39
Butanol	16	5.7	15.8	0.38
Cyclohexanone	17.8	6.3	5.1	0.35
Methylenedichloride	18.2	6.3	6.1	0.33
Ethylacetate	15.8	5.3	7.2	0.33
Acetonitrile	15.3	18	6.1	0.32
γ -Butyrolactone	19	16.6	7.4	0.31
Dimethylphthalate	18.6	10.8	4.9	0.28
Dimethylsulfoxide	18.4	16.4	10.2	0.27
Methylethylketone	16	9	5.1	0.22
N,N-dimethylformamide	17.4	13.7	11.3	0.18
Tetramethylenesulfoxide	18.2	11	9.1	0.17
acrylonitrile	16	12.8	6.8	0.13
N,N-dimethylacetamide	16.8	11.5	10.2	0.08

- [0137] 즉, 본 발명의 일 실시예에서 사용되는 유기 용매는, 반응 용매인 아세톤과는 상대적으로 높은 혼화성을 나타내어, 추출 탭 내에서, 향류 방식에 의해, 조 생성물 내에 존재하는, 반응 용매 중의 미 반응물, 유기 부산물 등과 쉽게 접촉할 수 있고, 이들을 선택적으로 용해한 후, 물과 상 분리가 진행된다.
- [0138] 또한, 상기 반-용매에 의해 석출된 2-시아노에틸기 함유 중합체는, 추출탭의 하부로 모인 후 농축된 형태로 배출되는데, 이를 제3스트림이라 명명할 수 있으며, 따라서, 상기 제3스트림 중에서 2-시아노에틸기 함유 중합체 농도는, 상기 제1스트림 중에서 2-시아노에틸기 함유 중합체 농도보다 높아지게 된다.
- [0139] 구체적으로, 이러한 공정에 의해, 추출탭의 하부로 배출되는 상기 제3스트림은, 상기 2-시아노에틸기 함유 중합체를, 약 5 내지 약 40 중량%로 포함할 수 있다.
- [0141] 그리고, 상기 제2스트림의 유기 용매는, 상술한 용매, 즉, 2-시아노에틸기 함유 중합체에 대한 상대적 에너지 차이 값(Relative Energy Difference, RED, R_a/R_0)이 약 0.75 이상인 용매 이외에, 아세톤을 더 포함할 수도 있다.
- [0142] 추출탭에서 석출이 진행됨에 따라, 추출탭 내부에 체류하는 고분자, 즉 2-시아노에틸기 함유 중합체 농축 상의 점도는 점점 높아지게 되고, 이에 따라 물질 전달이 제약되며, 추출탭의 효율이 떨어져, 이론 단수가 높아지는

문제점이 발생할 수 있다. 이 때, 다른 유기 용매와 함께 추출탑 하부로부터 제2스트림으로 추가 투입되는 아세톤은, 2-시아노에틸기 함유 중합체와 혼화성이 매우 높기 때문에, 상기와 같은 문제점이 발생하는 것을 방지할 수 있다.

[0143] 제2스트림으로 아세톤이 사용되는 경우, 상기 아세톤은, 상기 제2스트림 내에 포함된 유기 용매 총 중량 대비, 약 10 내지 약 60 중량%, 혹은 약 20 내지 약 50 중량%로 포함될 수 있다.

[0145] 그리고, 이러한 유기 용매를 포함하는 상기 제2스트림은, 상기 조 생성물의 단위 시간 당 투입량 100 중량부를 기준으로, 약 50 내지 약 300 중량부, 바람직하게는 약 50 내지 약 200 중량부로 투입될 수 있다.

[0147] 이러한 공정에 있어서, 상기 제2-1 단계 및 상기 제2-2 단계, 동시에 진행될 수 있다. 즉, 상기 제1스트림과 상기 제2스트림은, 추출탑에 동시에 투입되는 것이, 추출 효율 측면에서 바람직할 수 있다.

[0149] 그리고, 상기 추출탑은, 약 0 내지 약 40 °C의 온도 조건 및 약 0.5 내지 약 2 기압의 압력 조건, 바람직하게는, 상온 및 상압의 조건에서 운용될 수 있다.

[0151] 그러나, 이러한 방법의 구체적인 예들은 2-시아노에틸기 함유 중합체의 종류, 치환율이나 기타 다른 공정 변수 등을 고려하여 적절히 선택될 수 있으며, 이 중 어떠한 방법에 의하더라도, 2-시아노에틸기 함유 중합체의 순도를 크게 높일 수 있다. 또한, 본 발명의 구체적인 예에서 미 반응물 및 유기 부산물 제거를 위해 사용된 유기 용매는, 물에 비해 상대적으로 재처리가 용이하기 때문에, 기존 공정에서 필연적으로 발생할 수 밖에 없는 폐수 재처리 공정 비용이나 에너지를 크게 절감할 수 있다.

[0153] 한편, 상술한 과정을 통해 생성 가능한 2-시아노에틸기 함유 중합체의 예로는, 시아노에틸폴루란, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸디히드록시프로필폴루란, 시아노에틸히드록시에틸셀룰로오스, 시아노에틸히드록시프로필셀룰로오스, 시아노에틸진분 등의 시아노에틸 다당류나 시아노에틸폴리비닐알콜 등일 수 있고, 적절하게는 시아노에틸폴리비닐알콜일 수 있다. 이러한 2-시아노에틸기 함유 중합체의 종류는 수산기 함유 화합물의 종류에 따라 달라질 수 있으며, 수산기 함유 화합물로서 폴리비닐알콜계 중합체를 사용하여 상기 시아노에틸폴리비닐알콜을 얻을 수 있다.

[0155] 또, 상기 2-시아노에틸기 함유 중합체의 시아노에틸기 치환율은 약 70 내지 약 90 %로 될 수 있으며, 중량 평균 분자량이 약 100,000 내지 약 600,000으로 될 수 있다. 상기 범위의 시아노에틸기 치환율과, 중합체의 분자량 등의 복합적인 요소에 의해, 세퍼레이터 내에서 분산제로서 적절히 사용될 수 있다.

[0157] 한편, 상기 시아노에틸기 치환율은 출발 원료인 수산기 함유 화합물의 단량체 단위당에 존재하는 수산기의 몰수에 대한 시아노에틸기로 치환된 수산기의 몰수의 비(%)로 표시될 수 있다.

[0158] 한편, 2-시아노에틸기 함유 중합체의 시아노에틸기 치환율은 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 과정에서, 폴리비닐알콜 등의 수산기 함유 화합물의 수용액을 제조한 후에, 수산화 나트륨 등의 촉매 수용액을 첨가함으로써 향상되는 것이다. 이러한 치환율은 Kjeldahl method에 의해 측정된 2-시아노에틸기 함유 중합체의 질소 함유량으로부터 산출할 수 있다. 즉, 상기 아크릴로니트릴 및 수산기 함유 화합물의 반응 단계는 염기성 조건, 보다 구체적으로는, 수산화 나트륨이 존재하는 염기성 조건에서 진행될 수 있다.

[0160] 그리고, 상기 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법은, 상기 제3단계 이후, 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함하는 제3스트림을 취합하고, 건조하여, 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 수득하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [0162] 그리고, 추출탑의 하부로 배출되는 상기 제3스트림은, 상기 2-시아노에틸기 함유 중합체 100 중량부 대비, 아크릴로니트릴을 포함하는 미 반응물을 약 0.05 중량부 이하로 포함할 수 있고, 바람직하게는 약 0.01 중량부 이하로 포함할 수 있다.
- [0164] 그리고, 이와 독립적으로, 추출탑의 하부로 배출되는 상기 제3스트림은, 상기 2-시아노에틸기 함유 중합체 100 중량부 대비, 비스-시아노에틸 에테르(BCE)를 포함하는 부산물을 약 0.05 중량부 이하로 포함할 수 있고, 바람직하게는 약 0.01 중량부 이하로 포함할 수 있다.
- [0166] 이러한 제조 방법에 있어서, 상술한 일련의 각 단계는, 연속 공정으로 진행될 수 있고, 이러한 일 구현예의 방법을 적용함에 따라, 기존의 추출 과정에서 사용되던 물의 전부 또는 일부를 특정 유기 용매로 대체함으로써, 고순도로 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 얻을 수 있으며, 물의 사용량을 크게 줄일 수 있고, 이에 따라 폐수 재처리에 필요한 비용 역시 크게 절감할 수 있다.
- [0167] 이러한 고순도의 2-시아노에틸기 함유 중합체는 리튬 이차 전지의 세퍼레이터용 분산제 등으로서 매우 바람직하게 사용될 수 있다.

발명의 효과

- [0169] 상술한 바와 같이, 본 발명은 특정한 유기 용매를 포함한 추출 용매를 사용함에 따라, 다량의 물을 사용한 기존의 경우보다 더 고순도로 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 제조할 수 있으면서도, 기존의 공정에서 발생하는 폐수 재처리 비용을 크게 줄일 수 있는, 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0171] 이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.
- [0173] <실시예>
- [0174] 시아노에틸 치환율은, 하기 합성예에서 생성된 시아노에틸화 폴리비닐알콜에 대하여, Kjeldahl Method를 통해 질소 함유량을 구한 후, 중합체의 반복 단위당 원래 존재하였던 수산기의 몰수에 대한 % 비율로 산출하였다.
- [0175] 중량 평균 분자량 값은, GPC를 통해 분석하였으며, GPC의 측정 조건은 하기와 같다.
- [0176] 장치: 겔 침투 크로마토그래피 GPC (측정 기기 명: Alliance e2695; 제조사: WATERS)
- [0177] 검출기: 시차 굴절률 검출기 (측정 기기 명: W2414; 제조사: WATERS)
- [0178] 칼럼: DMF 칼럼
- [0179] 유속: 1 mL/분
- [0180] 칼럼 온도: 65 °C
- [0181] 주입량: 0.100 mL
- [0182] 표준화를 위한 시료: 폴리스티렌
- [0184] 합성예 1
- [0185] 폴리비닐알콜(PVA) 1 중량부와 Acrylonitrile (AN) 6 중량부, 가성소다 1 wt% 수용액 1.32 중량부를 교반기 장

착 반응기에 투입하고 50 ℃에서 100 분 동안 반응시켰다. 여기에 아세톤 10 중량부와 물 3 중량부를 가하고 40 분 간 교반 후, 아세트산 25 wt% 수용액 0.088 중량부를 투입하여 반응 종결시켰다.

[0186] (시아노에틸 치환율: 79 %, MW: 408 K)

[0187] 상기 반응 종결 혼합물은 2-시아노에틸폴리비닐알콜 약 100 g, 아세톤 약 700 g, 아크릴로니트릴 약 200 g, 물 약 250 g, 기타 유기 부산물 약 100 g이다. 물과 아세톤은 반응 내 단일 상 유지를 위해 사용된 양이며, 아크릴로니트릴은 전환되지 않은 미 반응물이다.

[0189] 비교예 1

[0190] 상기 반응 종결 혼합물 중 2-시아노에틸폴리비닐알콜을 회수하기 위해 물을 2000 g 투입하여, 2-시아노에틸폴리비닐알콜을 석출시키고 회수하였다.

[0191] 회수한 고분자 상을 아세톤 300 g으로 재 용해한 후, 1000 g의 물로 재 석출시켰다.

[0192] 이러한 재 용해 및 석출 과정을 한번 더 수행하였다.

[0193] 얻어진 고분자를 80 ℃, 1 torr 수준의 진공 건조기에서 건조하여, 최종적으로 2-시아노에틸폴리비닐알콜을 수득하였다.

[0195] 비교예 2

[0196] 상기 반응 종결 혼합물 중 2-시아노에틸폴리비닐알콜을 회수하기 위해 Hexane을 2000 g 투입하여, 2-시아노에틸폴리비닐알콜을 석출시키고 회수하였다.

[0197] 회수한 고분자 상을 아세톤 300 g으로 재 용해한 후, 1000 g의 Hexane으로 재 석출시켰다.

[0198] 이러한 재 용해 및 석출 과정을 한번 더 수행하였다.

[0199] 얻어진 고분자를 80 ℃, 1 torr 수준의 진공 건조기에서 건조하여, 최종적으로 2-시아노에틸폴리비닐알콜을 수득하였다.

[0201] 실시예 1

[0202] 상기 반응 종결 혼합물을, 이론 단 수 5 단의 추출탑 상부로 투입하고, Hexane 2000 g을 추출탑 하부로 투입하였다. 향류 방식에 의해 추출탑을 운용하여, 액-액 접촉이 일어나도록 하였으며, 추출탑 하부로 석출된 고분자 상을 회수하였다.

[0203] 추출탑은 상온, 상압 조건에서, 열 교환기 없이 운용되었다.

[0204] 얻어진 고분자를 80 ℃, 1 torr 수준의 진공 건조기에서 건조하여, 최종적으로 2-시아노에틸폴리비닐알콜을 수득하였다.

[0206] 실시예 2

[0207] 상기 반응 종결 혼합물을, 이론 단 수 5 단의 추출탑 상부로 투입하고, Hexane 2000 g 및 아세톤 300 g을 추출탑 하부로 투입하였다.

[0208] 향류 방식에 의해 추출탑을 운용하여, 액-액 접촉이 일어나도록 하였으며, 추출탑 하부로 석출된 고분자 상을 회수하였다.

[0209] 추출탑은 상온, 상압 조건에서, 열 교환기 없이 운용되었다.

[0210] 얻어진 고분자를 80 ℃, 1 torr 수준의 진공 건조기에서 건조하여, 최종적으로 2-시아노에틸폴리비닐알콜을 수득하였다.

[0212] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 중합체 내의 잔류 미 반응물(AN) 및 부산물(Bis-cyanoethyl ether, BCE)의 함량은 중합체를 DMF에 회석 후, 가스크로마토그래피(GC-FID, 제조사: Agilent)를 이용하여 분석하였다.

[0213] 이러한 분석/확인 결과를 하기 표 4에 정리하여 나타내었다:

표 4

구분	총 (반)용매 투입량			유기 부산물 함량
	물(g)	헥산(g)	아세톤(g)	
비교예 1	4,000	0	600	0.5 wt%
비교예 2	0	4,000	600	0.1 wt%
실시예 1	0	2,000	0	< 100 ppm
실시예 2	0	2,000	300	< 100 ppm

[0215] 상기 표 4를 참고하면, 본원 실시예의 경우, 비교예에 비하여, 부산물 및 미 반응물의 함량이 크게 저감된 것을 확인할 수 있었다.

[0216] 구체적으로, 추출탑을 사용한 실시예의 경우, 비교예 대비, 반-용매의 투입량이 절반 수준임에도 불구하고, 유기 부산물의 함량을 최소 1/10에서, 1/50 수준 이하로 줄일 수 있는 것을 명확히 확인할 수 있다.

[0217] 이러한 결과는, 헥산에 대한 유기 부산물의 용해도가 물에 비해 크기 때문인 것으로 미루어 알 수 있다.

[0218] 이에 더하여, 실시예 1의 경우는 하부로 배출되는 제3스트림 내에서 고분자 농축액의 고분자 함량이 약 25%이고, 점도는 약 500 cP 수준이었는데, 실시예 2의 경우, 하부 배출 제3스트림 내 고분자 함량은 약 15 %이고, 점도는 약 50 cP 수준으로, 추출탑의 운용에 따른 부담을 감소시킬 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0219] 상기 결과를 참고하면, 본 발명의 일 측면에 따른 제조 방법은, 일련의 연속 공정에 의해, 제품의 품질을 매우 우수하고 균일하게 유지할 수 있다는 점을 확인할 수 있다.