

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2011년 10월 27일 (27.10.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/132869 A2

- (51) 국제특허분류:
C08F 2/18 (2006.01) C08K 5/09 (2006.01)
C08F 20/18 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/002411
- (22) 국제출원일: 2011년 4월 6일 (06.04.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0036021 2010년 4월 19일 (19.04.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 대전시 유성구 장동 100, 305-343 Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 곽
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 문상진 (MOON, Sang Jin) [KR/KR]; 대전시 유성구 어은동 한빛아파트 115동 1501호, 305-755 Daejeon (KR). 하중욱 (HA, Jong Wook) [KR/KR]; 대전시 서구 둔산 1동 한마루아파트 7동 1403호, 302-773 Daejeon (KR). 소원욱 (SO, Won Wook) [KR/KR]; 대전시 유성구 어은동 한빛아파트 125동 404호, 305-755 Daejeon (KR). 박동순 (PARK, Dong Soon) [KR/KR]; 대전시 서구 탄방동 공작한양아파트 9동 507호, 302-764 Daejeon (KR). 이수복 (LEE, Soo Bok) [KR/KR]; 대전시 유성구 송강동 한마을아파트 105동 502호, 305-756 Daejeon (KR). 박인준 (PARK, In Joon) [KR/KR]; 대전시 유성구 신성동 한울아파트 109동 1303호, 305-707 Daejeon (KR). 김광재 (KIM, Kwang Je) [KR/KR]; 대전시 유성구 노은동

열매마을 11단지 1105동 801호, 305-768 Daejeon (KR).

- (74) 대리인: 이원희 (LEE, Won-Hee); 서울시 강남구 역삼동 642-16 성지하이츠 2차 8층, 135-080 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: SUSPENSION POLYMERIZATION METHOD OF METHACRYLIC RESIN USING ALKALI-SOLUBLE POLYMER EMULSION AS DISPERSION STABILIZER

(54) 발명의 명칭 : 알칼리 수용성 고분자 에멀전을 분산안정제로 사용하는 메타아크릴계 수지의 현탁중합법

(57) Abstract: The present invention relates to a suspension polymerization method of a methacrylic resin using an alkali-soluble polymer emulsion as a dispersion stabilizer, and the method is excellent for polymerization stability, reduces the amount of scale produced in a reactor and suppresses the production of fine particles as much as possible, thereby enabling yield and productivity. In addition, the present invention provides a suspension polymerization method which is economical and convenient since all the alkali-soluble emulsion polymers used as a dispersion stabilizer are collected from an aqueous medium, thereby facilitating reuse of the used solvent.

(57) 요약서: 본 발명은 알칼리 수용성 에멀전 고분자를 분산안정제로 사용하는 메타아크릴계 수지의 현탁중합법에 관한 것으로, 중합안정성이 우수하며 반응기 내의 스케일 발생이 적고, 크기가 미세한 입자의 생성을 최대한 억제하여 반응 수율과 생산성을 향상시킬 수 있다. 또한 분산안정제로 사용되어진 알칼리 수용성 에멀전 고분자는 수성 매질로부터 모두 회수되어, 사용 용매의 재사용이 용이한 바 경제적이며 간편한 현탁중합 방법을 제공한다.



WO 2011/132869 A2

명세서

발명의 명칭: 알칼리 수용성 고분자 에멀전을 분산안정제로 사용하는 메타아크릴계 수지의 현탁중합법

기술분야

- [1] 본 발명은 알칼리 수용성 에멀전 고분자를 분산안정제로 사용하여 중합안정성이 우수하며 사용 용매의 재사용이 용이하고 분산안정제의 회수가 가능한 경제적인 메타아크릴계 수지의 현탁중합법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 메틸 메타아크릴레이트를 기초로 한 복합 아크릴계 수지 코팅 조성물은 기존 에폭시계나 우레탄계와는 차별화된 특수 용도의 방수 및 바닥재, 그리고 콘크리트 및 철재 코팅, 도로 아스팔트의 박막 포장 등 다양한 용도를 지향하는 특수 도료 제품으로 활용되고 있다. 복합 아크릴계 수지 코팅 조성물은 여러 종류의 아크릴계 중합 조성을 바꿈으로써 용도에 맞는 다양한 물성을 구현할 수 있으며, 특히 온도 변화에 따른 신축성을 특징으로 하는 이른바 탄성코팅 분야에 큰 용도를 가지고 있다.

[4]

- [5] 복합 아크릴계 수지 코팅 조성물인 메타아크릴계 수지는 핵심 단량체인 메틸 메타아크릴레이트와 1종 이상의 반응성 단량체의 중합체를 형성한 뒤 이를 (메타)아크릴계 단량체에 용해시켜 놓은 것으로, 시공 직전 촉매 경화제를 섞어 시공하면 저온에서도 빠른 속도로 경화가 시작되어 중합체 및 단량체 모두가 하나의 폴리머를 형성하는 무용제형 코팅제이다.

[6]

- [7] 미국등록특허 제7049355호에서는 복합 아크릴계 수지 코팅 조성물을 제조하기 위해 메틸 메타아크릴레이트와 1종 이상의 반응성 단량체를 괴상 중합법에 의해 중합하고 이로부터 미반응 단량체를 제거하고 정제한 후, 이를 (메타)아크릴계 단량체 및 첨가제와 함께 혼합하여 코팅 조성물을 제조하는 방법을 공개하고 있다. 그러나 괴상 중합의 특성상 중합 반응열의 조절이 쉽지 않으며 이에 따라 반응 조건의 미세한 변화에 의해서도 중합체의 물성, 특히 분자량의 차이가 크게 나타날 수 있다. 또한 괴상 중합법에 의하면 중합도가 증가함에 따라 중합체의 점도가 증가하게 되어 교반의 어려움이 증가하게 되고 최종 제품의 회수 및 미반응 단량체의 분리 및 정제도 용이하지 않다.

[8]

일반적인 고분자화학 교과서, 예를 들어 'Principles of Polymerization (George Odian저, 4th ed., Wiley-Interscience, 2004)'에 의하면 괴상중합의 대안으로는 용액중합 등을 고려할 수 있으며 비교적 반응열의 조절이 쉽고 안정적으로 중합체의 물성을 조절할 수 있으나 사용할 수 있는 대부분의 용매들이

환경적으로 유해하며 최종 제품에서 이를 제거하기 위해 상당한 노력이 필요하다.

[9]

[10] 메틸 메타크릴레이트 및 단량체의 공중합에 있어서 중합의 용매를 환경친화적인 수용상을 사용할 수 있는데, 대표적인 예로는 유화중합과 현탁중합법이 있다. 유화중합법에 따르면 중합열의 조절이 우수하고 고분자량의 중합체가 생성되며 단량체의 전환율이 매우 높다는 장점이 있으나 1 마이크로미터 미만의 미립자가 형성되기 때문에 이를 여과에 의해 분리하기가 용이하지 않다.

[11] 이를 해결하고자 대한민국 공개특허 제2007-0044603호에서는 평균 입경이 최소 0.3 μm 인 라텍스입자를 1차로 유화중합법에 의해 제조 후, 분무 건조과정을 거쳐 평균 입경이 100 μm 이하인 분말상의 아크릴계 공중합체를 제공하는 방법을 공지하고 있으나 분무 건조를 위한 에너지 비용 등을 고려하면 경제적이지 못하며 계면활성제 등 첨가제의 제거가 용이하지 않은 단점이 있다.

[12]

[13] 한편 비닐계 중합체, 특히 메타아크릴레이트 및 아크릴레이트 중합체, 스티렌계 중합체, 폴리 비닐 클로라이드 수지 등을 공업적 규모로 중합하기 위한 방법으로 현탁중합법이 보편적으로 사용되고 있는데 단량체의 전환율이 높고 고분자량의 중합체를 얻을 수 있으며 무엇보다 반응용매인 수용상으로부터 중합체를 회수하여 정제하는 것이 용이하다는 장점이 있다.

[14] 종래의 현탁중합법에 의하면 (메타)아크릴레이트와 같은 비닐계 단량체를 수성 매질에 분산한 후 유용성 개시제의 존재 하에 이를 중합하게 된다. 일반적으로, 상기 현탁 중합으로 생성되는 중합체의 품질을 결정하는 인자로는 단량체의 전환율, 단량체와 물의 비, 중합 온도, 개시제의 종류 및 양, 교반 속도 및 분산안정제의 형태 및 양 등을 고려할 수 있다. 이들 중에서도, 분산안정제의 형태는 중합체의 품질에 가장 중요한 영향을 갖는다.

[15]

[16] 바람직한 분산안정제의 조건으로는 (1) 소량의 사용으로 충분한 보호콜로이드능 및 분산능을 나타내고, (2) 중합 중 거품 형성이 적어야 하며, (3) 여과에 의한 분리가 어려운 미세한 입자의 형성이 억제되어야 하며, (4) 중합 종료 후 수성 매질로부터 완전히 제거할 수 있어 중합 매질의 재사용이 가능해야 한다. 또한 반응 종료 후 매질로부터 분리하여 회수할 수 있으면 더욱 바람직하다.

[17]

[18] 비닐계 화합물의 현탁 중합용 분산안정제로서, 이제까지 메틸 셀룰로스 및 카르복시메틸 셀룰로스와 같은 셀룰로스 유도체 및 부분 가수분해된 폴리비닐 알코올(PVA)을 단독으로, 또는 배합하여 사용하였다.

[19]

- [20] 미국등록특허 제4868238호에서는 소수성으로 개질된 비이온성 셀룰로오스 에테르 및 이것과 에틸렌 옥사이드의 공중합체를 사용하여 현탁중합 중 발생하는 라텍스 입자의 형성을 감소시킬 수 있음을 공지하고 있다.
- [21] 국제공개특허 제WO 91/15518호에는, 말단에 아미노기, 암모늄기, 카르복실기 또는 술폰산기를 갖고, 100 이상의 중합도 및 50 내지 90 mol%의 가수분해도를 갖는 PVA를 함유하는, 비닐계 화합물의 현탁 중합용 분산제가 기재되어 있다. 또한 미국등록특허 제5629378호에는 가수분해도가 최소 60 mol% 이상이고 말단에 메캡탄기를 갖는 PVA를 현탁 중합용 분산안정제로 사용하는 방법이 공지되어 있으며 일본공개특허 제2001-233905호에는 1,2-글리콜 결합을 1.9 mol% 이상 함유하는 PVA 계 수지를 분산안정제로 사용하는 방법이 공지되어 있다.
- [22] 비닐계 화합물의 현탁 중합용 분산안정제로서, 아크릴산 또는 메타크릴산의 단독 중합체 또는 이들 산과 메틸 메타크릴레이트의 공중합체를 분산안정제로 사용하는 방법 또한 공지되어 있다(대한민국 등록특허 제10-0215515호). 또한 인산 칼슘, 탈크, 실리카 등과 같은 난용성 무기 화합물의 슬러리를 분산안정제로 사용하는 방법이 미국등록특허 제5889285호에 공지되어 있다.
- [23]
- [24] 한편 대한민국 등록특허 10-0926347에서는 에틸렌 또는 스티렌 단량체와 카르복시산기를 갖는 알칼리 수용성 고분자를 이용한 부정형 토너 입자의 제조 방법을 공지하고 있다. 그러나 소수성 단량체로서 에틸렌 또는 스티렌만을 사용한 경우 메타아크릴계 수지를 현탁중합하는데 있어서 충분한 분산안정성을 제공하기 어렵기 때문에 개선이 필요하다.
- [25]
- [26] 또한 상기의 분산안정화제에 의한 현탁 중합에 있어서 미세한 입자의 형성을 완전히 억제하고 중합 종료 후 수성 매질의 재사용을 용이하게 하도록 수성 매질로부터 분산안정화제를 완전히 제거하는 문제는 아직도 해결되지 않고 있다.
- [27]
- [28] 이상과 같은 문제 해결을 위해 중합안정성이 우수하고 사용 용매의 재사용이 용이한 현탁중합법을 연구한 결과, 분산안정제로 알칼리 수용성 에멀전 고분자를 이용한 메타아크릴계 수지의 현탁중합법을 알아내고, 본 발명을 완성하였다.
- [29]
- 발명의 상세한 설명**
- 기술적 과제**
- [30] 본 발명의 목적은 알칼리 수용성 고분자 에멀전을 분산안정제로 사용하는 메타아크릴계 수지의 현탁중합법을 제공하는데 있다.

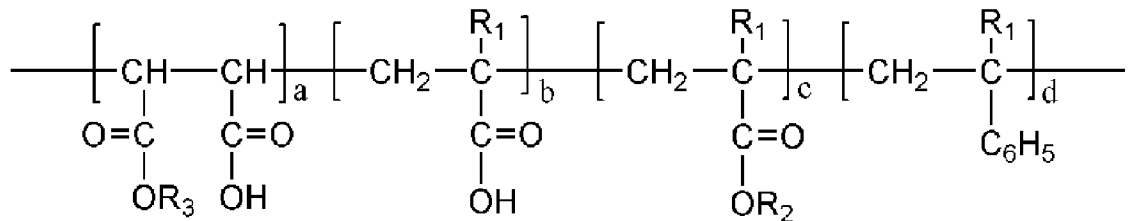
[31]

과제 해결 수단

[32] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 메틸 메타아크릴레이트와 1종 이상의 반응성 단량체를, 분산안정제로서 하기 화학식 1로 표시되는 알칼리 수용성 고분자 에멀전을 사용하여 현탁중합시키는 단계를 포함하는 메타아크릴계 수지의 현탁중합법을 제공한다:

[33] [화학식 1]

[34]



[35] 상기 식에서 R1은 수소 또는 메틸이고,

[36] R2는 탄소수가 1-4인 직쇄형 또는 분지형의 알킬이고,

[37] R3는 수소 또는 탄소수가 1-18인 직쇄형 또는 분지형의 알킬이고,

[38] a는 말레인산 또는 그 에스테르 화합물의 중량분율이고,

[39] b는 아크릴산 또는 메타아크릴산의 중량분율이고,

[40] c는 알킬 메타아크릴레이트 또는 알킬 아크릴레이트의 중량분율이고,

[41] d는 스티렌계 단량체의 중량분율이고,

[42] a + b는 10 - 40 중량%이고,

[43] c + d는 60 - 90 중량%이고,

[44] c > 0이다.

[45]

[46] 또한, 본 발명은 반응이 종료된 후 여과에 의해 중합체를 분리하고, 추가적으로 여과된 수성 매질의 pH를 3-5 사이의 값을 갖도록 조절하여 알칼리 수용성 고분자를 수성 매질로부터 회수하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 현탁중합법을 제공한다.

[47] 나아가, 본 발명은 메타아크릴계 수지의 현탁중합법에서 사용되는 분산안정제로 상기 화학식 1로 표시되는 알칼리 수용성 고분자 에멀전을 제공한다.

[48]

발명의 효과

[49] 본 발명에 따른 방법은 알칼리 수용성 에멀전 고분자를 분산안정제로 사용하여 중합안정성이 우수하며 반응기 내의 스케일 발생이 적고, 여과가 어려운 미세한 입자의 생성을 최대한 억제할 수 있다. 또한 분산안정제로 사용되어진 알칼리 수용성 에멀전 고분자는 중합된 공중합체와 함께 수성 매질로부터 모두 회수되어, 사용 용매의 재사용이 용이한 바 경제적이며 간편한 현탁중합 방법을

제공한다.

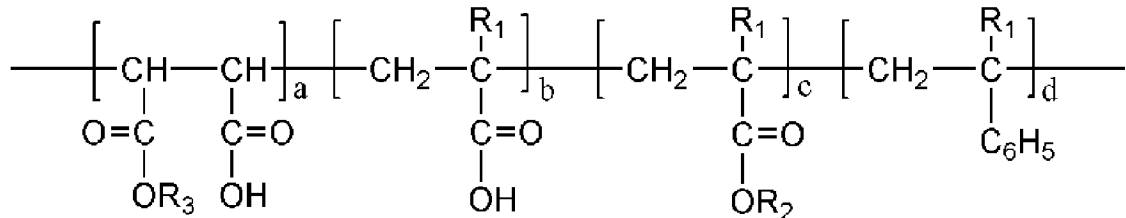
[50]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[51] 본 발명은 메틸 메타아크릴레이트와 1종 이상의 반응성 단량체를, 분산안정제로서 하기 화학식 1로 표시되는 알칼리 수용성 고분자 에멀전을 사용하여 현탁중합시키는 단계를 포함하는 메타아크릴계 수지의 현탁중합법을 제공한다.

[52] [화학식 1]

[53]



[54] 상기 식에서 R1은 수소 또는 메틸이고,
 [55] R2는 탄소수가 1-4인 직쇄형 또는 분지형의 알킬이고,
 [56] R3은 수소 또는 탄소수가 1-18인 직쇄형 또는 분지형의 알킬이고,
 [57] a는 말레인산 또는 그 에스테르 화합물의 중량분율이고,
 [58] b는 아크릴산 또는 메타아크릴산의 중량분율이고,
 [59] c는 알킬 메타아크릴레이트 또는 알킬 아크릴레이트의 중량분율이고,
 [60] d는 스티렌계 단량체의 중량분율이고,
 [61] a + b는 10 - 40 중량%이고,
 [62] c + d는 60 - 90 중량%이고,
 [63] c > 0이다.

[64]

[65] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[66]

[67] 본 발명에 따른 현탁중합방법에 있어서, 상기 알칼리 수용성 고분자 에멀전은 일반적으로 분자 구조 내에 아크릴산, 메타아크릴산 또는 말레인산 등을 다량 포함하고 있으며 공단량체로서 메틸 메타아크릴레이트와 같은 알킬 메타아크릴레이트, 알킬 아크릴레이트 또는 스티렌계 단량체를 포함한다. 분자 내에 아크릴산, 메타아크릴산, 말레인산 또는 말레인산의 에스테르 화합물 중 1종 이상의 단량체를 10 - 40 중량%의 범위에서 포함하고 있으며, 알킬 메타아크릴레이트, 알킬 아크릴레이트 또는 스티렌계 단량체 중 하나 이상을 60 - 90 중량%의 범위에서 포함하여 이루어지는 공중합체 알칼리 수용성 고분자 에멀전 사용한다.

[68] 메타아크릴계 수지를 현탁중합하는데 있어서 분산안정성을 향상시키기 위해서 상기 알칼리 수용성 고분자 에멀전의 구조 중 알킬 메타아크릴레이트가 반드시 포함되는 것이 유리하며, 50-80 중량% 포함하는 것이 바람직하다.

[69]

[70] 알칼리 수용성 고분자 에멀전은 산성 또는 중성의 pH를 갖는 수성 매질에서는 라텍스 입자의 형태로 분산되어 있으나 수성 매질의 pH를 알칼리화 하면 용해되어 균일한 상을 이루는 것이 특징이다. 이때 분자 구조 내에 포함되어 있는 각종 산기들이 양이온에 의해 중성화되어 고분자 음이온 계면활성제의 역할을 할 수 있다. 일단 용해된 알칼리 수용성 고분자 에멀전은 수성 매질의 pH를 다시 산성으로 환원시켜 주면 매질에서의 용해도가 급격히 감소하여 고체 입자로 회수할 수 있다.

[71] 상기 알칼리 수용성 고분자 에멀전은 계면활성제를 사용하거나 또는 계면활성제를 사용하지 않는 유화중합법에 의해 제조할 수 있다. 또는 시판되고 있는 다양한 제품 중 하나에서 선택할 수 있다. 예를 들어, Ciba Specialty Chemicals Inc. 의 DISPEX G40 또는 DISPEX GA40, Rohm and Haas 사의 ACRY SOL™ ASE, RHOPLEX™ I-2426D, 또는 RHOPLEX™ 1531, Sartomer Company 사의 SMAResin, Rohm and Haas 사의 Morez101 또는 Morez300 등에서 하나 이상의 제품을 선택하여 사용할 수 있다.

[72]

[73] 상기 알칼리 수용성 고분자 에멀전은 3,000-30,000 범위의 중량평균 분자량을 갖는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 3,000 미만인 에멀전 고분자를 합성하기 위해서는 다량의 사슬이동제가 포함되어야 하고 이는 단량체의 전환율을 현저히 낮추기 때문에 알칼리 수용성 에멀전 고분자 자체를 얻기에 바람직하지 않다. 또한 30,000을 초과하는 경우에는 동일한 양을 사용하여도 중합 매질의 점도를 지나치게 증가시키고 중합매질로부터 중합체 회수 시 여과속도가 저하되는 문제가 있다.

[74]

[75] 상기 알칼리 수용성 고분자 에멀전의 사용량은 메틸 메타아크릴레이트 및 1종 이상의 반응성 단량체 100 중량부에 대해 0.01 - 5 중량부 사용하는 것이 바람직하다. 라텍스 입자 형태로 첨가된 알칼리 수용성 고분자 에멀전은 수산화나트륨, 수산화칼륨, 또는 암모니아수와 같은 알칼리 수용액을 첨가함과 동시에 수성 매질에 용해되어 균일상을 이루고 이온성 분산안정제로서의 역할을 하게 된다.

[76]

[77] 본 발명에 따른 현탁중합방법에 있어서, 1종 이상의 반응성 단량체는 아크릴산, 메타아크릴산의 에스테르류 또는 비닐방향족 단량체 등 통상적으로 현탁되는 모든 반응성 단량체를 사용할 수 있다. 예를들어, 에틸 (메타)아크릴레이트, 프로필 (메타)아크릴레이트, 부틸 (메타)아크릴레이트, 헥실 (메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메타)아크릴레이트, 라우릴 (메타)아크릴레이트, 스테아릴 (메타)아크릴레이트, 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 비닐톨루엔 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 아크릴산 또는

메타아크릴산의 에스테르류를 사용한다.

[78]

[79] 본 발명에 따른 현탁중합방법법은 알칼리 수용액을 포함하는 수성매질을 사용하며, 수성매질의 pH는 6.5~12 인 것이 바람직하다. 알칼리 수용액의 첨가량이 부족하여 수성 매질의 pH가 제시된 범위보다 낮으면 알칼리 수용성 고분자 에멀전의 용해도가 낮아 분산안정제로서의 역할을 충분히 발휘할 수 없으며 지나치게 많은 양을 첨가하는 것은 분산안정성에 도움을 주지 못하면서 반응 공정에 많은 양의 원료가 추가적으로 투입되어야 하므로 바람직하지 못하다.

[80]

[81] 또한, 상기 현탁중합 반응에 추가적으로 자유 라디칼 개시제 촉매, 사슬이동제 또는 이들 모두를 사용할 수 있다. 자유 라디칼 개시제 촉매는 10시간 반감기, 온도가 120 °C 이하인 퍼옥사이드류 및 아조화합물을 중합개시제로 사용할 수 있으며 바람직하게는 10시간 반감기, 온도가 90 °C 이하인 퍼옥사이드류 중합개시제를 사용할 수 있다.

[82]

이러한 중합 개시제로는 1,1-비스(t-부틸퍼옥시시클로hex산), 이소부틸 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 숙신산 퍼옥사이드, 3,5,5-트리메틸헥사노일 퍼옥사이드, 디-2-에톡시에틸 퍼옥시 디카보네이트, 디이소프로필 퍼옥시 디카보네이트, 디-2-에틸헥실 퍼옥시 디카보네이트, 디-메톡시부틸 퍼옥시 디카보네이트, t-부틸 퍼옥시 이소부티레이트, t-부틸 퍼옥시 네오데카노에이트, t-부틸 퍼옥시 2-에틸헥사노에이트, t-부틸 퍼옥시 피발레이트, a,a-비스 네오데카노일 퍼옥시 디이소프로필 벤젠, 큐밀 퍼옥시네오데카노에이트, t-헥실 퍼옥시 네오데카노에이트, t-헥실 퍼옥시 피발레이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 퍼옥시 네오데카노에이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 퍼옥시 2-에틸헥사노에이트, t-아밀 퍼옥시 피발레이트, t-아밀 퍼옥시 2-에틸헥사노에이트, t-아밀 퍼옥시 네오데카노에이트 및 벤조일 퍼옥사이드 등이 있다. 일반적인 방식으로 상기 중합개시제 중 어느 하나, 또는 2종 이상의 개시제를 조합하여 단량체에 대하여 0.1 내지 5 중량% 의 비율로, 바람직하게는 0.2 내지 2 중량%의 양을 사용한다.

[83]

상기 현탁중합 반응에 단량체 기준으로 0.01-10 중량% 까지의 1종 이상의 사슬이동제를 공지된 방식으로 첨가함으로써 중합되는 메타아크릴계 수지의 분자량을 조절하는 것이 가능하다. 사슬이동제는 n-옥틸 메캅탄, n-도데실 메캅탄과 같은 알킬 메캅탄, 티오글리콜산 또는 티오글리콜산의 에스테르 화합물, 알파-메틸 스티렌의 이량체 등에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.

[84]

[85] 본 발명의 현탁중합 방법은 고전적인 방식으로 수행할 수 있다. 회분식 반응에서는 분산안정제 및 알칼리 수용액을 포함하는 수성 매질을 제조하고, 이를 적절한 반응기에 도입한다. 메틸 메타아크릴레이트 및 1종 이상의 단량체에 용해성인 첨가제들, 예를 들면 중합개시제 및 사슬이동제 등을 용해된

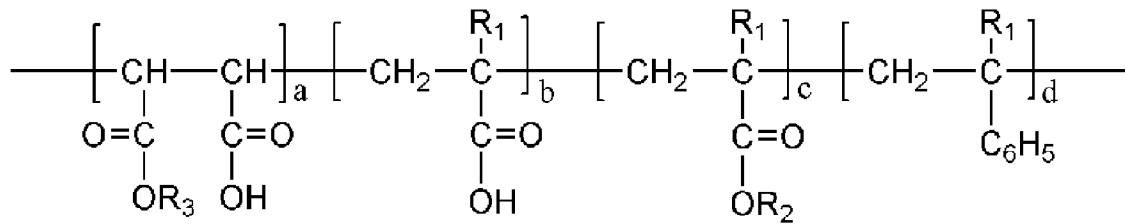
형태로 함유하는 유기상을 제조한 다음, 이를 수성 매질에 교반 하에 첨가한다. 현탁화는 공지 기법에 따라 수행한다. 입도가 20 μm 이상인 메타아크릴계 수지의 중합체 분말을 수득하기 위하여, 일반적으로 임펠러(impeller)형 또는 앵커(anchor)형 교반 장치를 사용한다. 이후 반응 매질을 가열하여 중합을 개시한다.

- [86] 유기상/수성 매질의 비율은 대개의 경우 1/10 내지 1/1 사이이고, 바람직하게는 1/5 내지 1/1 사이 이다. 중합 온도는 사용되는 중합개시제에 따라 대략 40 °C 내지 90 °C 사이에서 결정되는 것이 관행이다.
- [87] 중합은 단열 방식으로 또는 중합반응열의 적어도 일부를 냉각으로 제거하면서 일어나는데, 사용되는 유기상/수성 매질의 비율에 따라 다르게 된다. 현탁중합은 일반적으로 1시간 내지 3시간 동안 지속된다. 이후 반응물의 온도를 높여 중합개시제가 충분히 분해시킴으로써 최종 중합체 입자에는 실질적으로 중합개시제가 잔류하지 않도록 한다. 이때의 중합개시제 분해 온도는 대략 개시제의 반감기가 10분 정도에 해당하는 온도를 채택함으로써 2시간 이내에 종료된다.
- [88]
- [89] 상기 현탁중합 반응이 종료된 후 여과에 의해 중합체를 분리하고, 추가적으로 여과액에 염산 또는 황산 등의 무기산 수용액을 천천히 첨가하여 수성 매질의 pH를 약한 산성, 바람직하게는 pH 3-5 가 되도록 조절하여 알칼리 수용성 고분자를 수성 매질로부터 회수할 수 있다.
- [90] 수성 매질에 용해되어 있던 알칼리 수용성 고분자들은 pH의 저하에 따라 용해도가 감소하여 입자 형태로 침전된다. 중합된 메타아크릴계 수지 및 알칼리 수용성 고분자 침전물은 여과 또는 원심분리로 분리한다. 여과지 상에서 또는 원심분리기 내에서 직접 물로 세척하여 각종 염 등을 제거할 수 있다. 그리고 적절한 건조 장치, 예를 들면 건조로 내에서 또는 유동 베드를 갖는 건조기 내에서 건조시켜 회수한다.
- [91] 상기 방법에 의해 얻어진 메타아크릴계 수지 분말의 평균 직경은 사용된 분산안정제의 양에 좌우되는데, 평균 직경이 100 μm 이상인 진주형 구슬 형태를 갖는 것이 바람직하다.
- [92]
- [93] 한편 여과 후 수성 매질에는 중합에 사용된 단량체 및 각종 첨가물들, 특히 분산안정제로 사용된 알칼리 수용성 고분자 에멀전은 잔류하지 않으며 단지 알칼리성 수성 매질의 중화과정에서 발생하는 무기염, 예를 들어 사용된 알칼리 수용액과 무기산 수용액의 종류에 따라 염화나트륨, 염화칼륨, 염화암모늄, 황화나트륨, 황화칼륨, 또는 황화암모늄 등이 미량 잔류할 수 있는데 이는 이온교환 등 일반적인 폐수처리 공정이나 정수 공정을 이용하여 제거할 수 있다.
- [94]
- [95] 또한 본 발명은, 상기 메타아크릴계 수지의 현탁중합법에서 사용되는

분산안정제로 하기 화학식 1로 표시되는 알칼리 수용성 고분자 에멀전을 제공한다:

[96] [화학식 1]

[97]



[98] 상기 식에서 R1은 수소 또는 메틸이고,

[99] R2는 탄소수가 1-4인 직쇄형 또는 분지형의 알킬이고,

[100] R3는 수소 또는 탄소수가 1-18인 직쇄형 또는 분지형의 알킬이고,

[101] a는 말레인산 또는 그 에스테르 화합물의 중량분율이고,

[102] b는 아크릴산 또는 메타아크릴산의 중량분율이고,

[103] c는 알킬 메타아크릴레이트 또는 알킬 아크릴레이트의 중량분율이고,

[104] d는 스티렌계 단량체의 중량분율이고,

[105] a + b는 10 - 40 중량%이고,

[106] c + d는 60 - 90 중량%이고,

[107] c > 0이다.

[108]

발명의 실시를 위한 형태

[109] 이하, 본 발명은 다음 실시예에 의거하여 더욱 상세하게 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[110]

[111] 실시예 1-1: 알칼리 수용성 고분자 에멀전 분산안정제를 이용한 메타아크릴계 수지의 현탁중합 1

[112] (1) 알칼리 수용성 고분자 에멀전의 합성

[113] 교반기, 온도계, 환류 냉각기를 부착한 1 L 4구 유리반응기에 증류수 392 g을 투입하고 중탄산나트륨 (씨그마-알드리치사) 1.2 g, 과황산나트륨 (씨그마-알드리치) 1.6 g을 용해시킨 후 오일 중탕을 이용하여 반응기 내의 온도를 60 °C까지 승온하였다. 여기에 아크릴산 48 g, 메틸 메타아크릴레이트 130 g, 알파-메틸 스티렌 22 g으로 구성된 단량체 혼합물을 100 분에 걸쳐 반응기에 투입하였다. 이후 6시간 동안 교반을 지속하여 반응을 완료하였다. 수성매질 및 휘발성 성분의 증발 후 측정한 고형분은 30 중량% 였으며, 테트라하이드로퓨란을 이동상으로 하여 겔 투과 크로마토그래피를 측정한 결과 중량평균 분자량은 18,500 임을 확인하였다.

[114]

[115] (2) 알칼리 수용성 고분자 에멀전 분산안정제를 이용한 메타아크릴계 수지의 현탁중합

- [116] 교반기, 온도계, 환류 냉각기를 부착한 1 L 4구 유리반응기에 증류수 250 g을 투입하고 분산안정제로서 상기 얻어진 알칼리 수용성 고분자 에멀전 (A)을 암모니아수로 중화하여 15 중량% 수용액 4 g을 투입하였다. 여기에 메틸 메타아크릴레이트(MMA) 35 g, 부틸 메타아크릴레이트(BMA) 15 g 및 사슬이동제인 알파-메틸 스티렌 이량체(α -MSD, 씨그마-알드리치) 0.5 g 및 벤조일 퍼옥사이드(BPO, Arkema Inc, Luperox A75) 1 g 을 혼합하여 유기상을 제조한 후 반응기에 투입하였다. 오일 중탕을 이용하여 반응기 내의 온도를 80 °C 까지 승온하였다. 중합반응은 약 3시간에 걸쳐 진행되었으며 이후 6시간에 동안 90 °C의 온도에서 교반하여 잔류 중합개시제의 분해를 유도하였다. 이후 반응물의 온도를 상온으로 냉각하고 여과하여 중합체를 분리한 후 1 N의 염산 수용액 3 g을 교반과 함께 천천히 투입하여 알칼리 수용성 고분자를 회수하였다.
- [117]
- [118] 실시예 1-2 ~ 1-10: 알칼리 수용성 고분자 에멀전 분산안정제를 이용한 메타아크릴계 수지의 현탁중합 1
- [119] 실시예 1-1과 동일한 방법으로 메틸 메타아크릴레이트(MMA)와 부틸 메타아크릴레이트(BMA)의 공중합 현탁 반응을 수행하였으며, 이때 사용된 메틸 메타아크릴레이트(MMA) 및 부틸 메타아크릴레이트(BMA)의 양과 알칼리 수용액의 양, 사슬이동제의 종류 및 양, 개시제의 종류 및 양, 염산수용액의 양 등을 표 1에 정리하여 나타내었다.
- [120]
- [121] 실시예 2-1: 알칼리 수용성 고분자 에멀전 분산안정제를 이용한 메타아크릴계 수지의 현탁중합 2
- [122] (1) 알칼리 수용성 고분자 에멀전의 합성
- [123] 교반기, 온도계, 환류 냉각기를 부착한 1 L 4구 유리반응기에 증류수 392 g을 투입하고 중탄산나트륨 (씨그마-알드리치사) 1.2 g, 과황산나트륨 (씨그마-알드리치) 1.6 g을 용해시킨 후 오일 중탕을 이용하여 반응기 내의 온도를 80 °C까지 승온하였다. 여기에 아크릴산 36 g, 말레인산 12 g, 메틸 메타아크릴레이트 130 g, 알파-메틸 스티렌 22 g, 옥틸 메캅탄 1 g으로 구성된 단량체 혼합물을 100 분에 걸쳐 반응기에 투입하였다. 이후 6시간 동안 교반을 지속하여 반응을 완료하였다. 수성매질 및 휘발성 성분의 증발 후 측정된 고형분은 30 중량%였으며, 테트라하이드로퓨란을 이동상으로 하여 겔 투과 크로마토그래피를 측정한 결과 중량평균 분자량은 8,500임을 확인하였다.
- [124]
- [125] (2) 알칼리 수용성 고분자 에멀전 분산안정제를 이용한 메타아크릴계 수지의 현탁중합
- [126] 교반기, 온도계, 환류 냉각기를 부착한 1 L 4구 유리반응기에 증류수 250 g을 투입하고 분산안정제로서 상기 얻어진 알칼리 수용성 고분자 에멀전 (B)을 암모니아수로 중화하여 15 중량% 수용액 4 g을 투입하였다. 여기에 메틸

메타아크릴레이트(MMA) 35 g, 부틸 메타아크릴레이트(BMA) 15 g 및 사슬이동제인 알파-메틸 스티렌 이량체(α -MSD, 씨그마-알드리치) 0.5 g 및 벤조일 퍼옥사이드(BPO, Arkema Inc, Luperox A75) 1 g 을 혼합하여 유기상을 제조한 후 반응기에 투입하였다. 오일 중탕을 이용하여 반응기 내의 온도를 80 °C 까지 승온하였다. 중합반응은 약 3시간에 걸쳐 진행되었으며 이후 6시간에 동안 90 °C의 온도에서 교반하여 잔류 중합개시제의 분해를 유도하였다. 이후 반응물의 온도를 상온으로 냉각하고 여과하여 중합체를 분리한 후 1 N의 염산 수용액 3 g을 교반과 함께 천천히 투입하여 알칼리 수용성 고분자를 회수하였다.

[127]

[128] 실시예 2-2 ~ 2-3: 알칼리 수용성 고분자 에멀전 분산안정제를 이용한 메타아크릴계 수지의 현탁중합 2

[129] 실시예 2-1과 동일한 방법으로 메틸 메타아크릴레이트(MMA)와 부틸 메타아크릴레이트(BMA)의 공중합 현탁 반응을 수행하였으며, 이때 사용된 사용된 메틸 메타아크릴레이트(MMA) 및 부틸 메타아크릴레이트(BMA)의 양과 알칼리 수용액의 양, 사슬이동제의 종류 및 양, 개시제의 종류 및 양, 염산수용액의 양 등을 표 1에 정리하여 나타내었다.

[130]

[131] 비교예

[132] 실시예에서 사용된 알칼리 수용성 고분자 에멀전 대신에 2-하이드록시 에틸 셀룰로스(HEC, 씨그마-알드리치) 1 g(비교예 1), 가수분해도 99 %인 폴리비닐 알코올 수지(PVA, 씨그마-알드리치) 1 g(비교예 2) 및 암모니아수로 중화된 아크릴산과 스티렌의 공중합체 (평균분자량 25,000) 30 중량% 수용액 2 g(비교예 3)을 분산안정제로 사용하여 메틸 메타아크릴레이트와 부틸 메타아크릴레이트의 현탁중합을 수행하였다. 사용된 증류수, 메틸 메타아크릴레이트(MMA) 및 부틸 메타아크릴레이트(BMA)의 양과 사슬이동제의 종류 및 양, 개시제의 종류 및 양 등을 표 1에 정리하여 나타내었다.

[133] 표 1

[Table 1]

실시 예	분산안정제	중류수	MMA	BMA	사슬이동제	개시제	1N-NH4OH	1N-HCl
1-1	4 g(A)	250 g	40 g	10 g	0.5 g (MSD)	1 g (BPO)	2 g	3 g
1-2	4 g(A)	250 g	35 g	15 g	0.5 g(MSD)	1 g (BPO)	2 g	3 g
1-3	4 g(A)	250 g	30 g	20 g	0.5 g(MSD)	1 g (BPO)	2 g	3 g
1-4	4 g(A)	250 g	25 g	25 g	0.5 g(OM)	1 g (LPO)	2 g	3 g
1-5	2 g(A)	250 g	40 g	10 g	0.5 g(OM)	1 g (LPO)	2 g	3 g
1-6	1 g(A)	250 g	40 g	10 g	0.5 g(OM)	1 g (LPO)	2 g	3 g
1-7	2 g(A)	250 g	50 g	20 g	0.7 g(OM)	1 g (LPO)	2 g	-
1-8	2 g(A)	250 g	35 g	15 g	0.5 g(OM)	1 g (LPO)	4 g	-
1-9	2 g(A)	250 g	35 g	15 g	0.5 g (OM)	1 g (LPO)	6 g	3 g
1-10	2 g(A)	250 g	35 g	15 g	1.0 g (OM)	1 g (LPO)	2 g	3 g
2-1	4 g (B)	250 g	35 g	15 g	0.5 g (MSD)	1 g (BPO)	2 g	3 g
2-2	4 g (B)	250 g	30 g	20 g	0.5 g (OM)	1 g (LPO)	2 g	3 g
2-3	4 g (B)	250 g	25 g	25 g	0.5 g(OM)	1 g (LPO)	2 g	3 g
비교예 1	1 g	250 g	35 g	15 g	0.5 g(MSD)	1 g (BPO)	-	-
비교예 2	1 g	250 g	35 g	15 g	0.5 g(MSD)	1 g (BPO)	-	-
비교예 3	2 g	250 g	35 g	15 g	0.5	1 g	-	-

					g(MSD)	(BPO)		
--	--	--	--	--	--------	-------	--	--

[134] MSD: 알파-메틸 스티렌 이량체

[135] OM: 옥틸 메캡탄

[136] LPO: 라우로일 퍼옥사이드

[137] BPO: 벤조일 퍼옥사이드

[138]

[139] **실험예 1: 중합된 메타아크릴계 수지의 분석**

[140] 실시예 1-1 ~ 1-10 및 2-1 ~ 2-3 에 대하여 반응 종료 후 감압 하에 여과지를 통해 여과한 후 증류수로 세척하고 건조하여 중합체를 얻었다. 건조 후 질량을 측정하여 이론적인 수득량과의 비교를 통해 중합 수율을 계산하였다. 중량평균분자량은 테트라하이드로퓨란을 이동상으로 하여 겔 투과 크로마토그래피 측정법을 통해 측정하였다. 여과된 수성 매질에 1N 염산 수용액을 투입한 후 침전물을 여과하여 알칼리 수용성 고분자를 회수하였다. 액체 크로마토그래피 및 물을 이동상으로 하는 겔 투과 크로마토그래피를 이용하여 여과액을 분석한 결과 잔류하는 알칼리 수용성 고분자 또는 기타의 반응원료가 검출되지 않았다.

[141] 반면에 비교예에 대해서는 중합안정성은 우수하였으나 중합체 입자의 여과 후 여과액에 다량의 미세한 입자가 존재하였으며 액체 크로마토그래피 및 물을 이동상으로 하는 겔 투과 크로마토그래피를 이용하여 잔류하는 분산안정제의 양을 정량하기 어려웠다. 따라서 수성 매질의 재사용이 용이하지 않다.

[142] 하기 표 2에는 각 실시예에 대해 중합된 메타아크릴계 수지의 중량평균 분자량과 여과 후 수성매질 상태 및 회수율을 정리하였다.

[143]

[144] 표 2

[Table 2]

	중량평균분자량	여과 후 수성매질 상태	회수율(%)
1-1	78,000	무색투명	94.1
1-2	73,000	무색투명	97.1
1-3	73,000	무색투명	96.8
1-4	69,000	무색투명	93.1
1-5	81,000	무색투명	94.4
1-6	77,000	무색투명	97.6
1-7	71,000	무색투명	95.2
1-8	66,000	푸른색투명	97.3
1-9	68,000	푸른색투명	94.6
1-10	52,000	무색투명	94.3
2-1	54,000	무색투명	95.5
2-2	61,000	무색투명	96.2
2-3	58,000	무색투명	93.8
비교예1	80,000	백색불투명	88.1
비교예2	75,000	백색불투명	92.8
비교예3	110,000	백색불투명	89.2

[145]

산업상 이용가능성

[146]

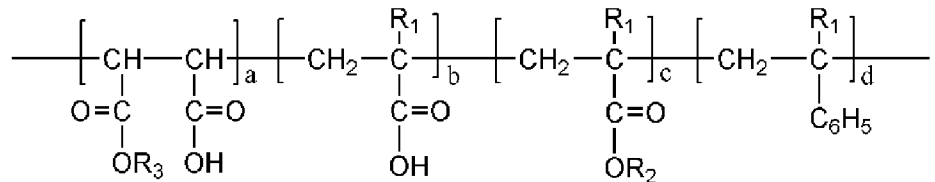
본 발명은 알칼리 수용성 에멀전 고분자를 분산안정제로 사용하여 중합안정성이 우수하며 사용 용매의 재사용이 용이하고 분산안정제의 회수가 가능한 경제적인 메타아크릴계 수지의 현탁중합법에 관한 것으로서, 중합안정성이 우수하며 반응기 내의 스케일 발생이 적고, 여과가 어려운 미세한 입자의 생성을 최대한 억제할 수 있으며, 사용 용매의 재사용이 용이한 바 경제적이며 간편한 현탁중합 방법을 제공하므로 산업상 이용가능성이 있다.

청구범위

[청구항 1]

메틸 메타아크릴레이트와 1종 이상의 반응성 단량체를,
분산안정제로서 하기 화학식 1로 표시되는 알칼리 수용성 고분자
에멀전을 사용하여 현탁중합시키는 단계를 포함하는
메타아크릴계 수지의 현탁중합법:

[화학식 1]



상기 식에서 R1은 수소 또는 메틸이고,

R2는 탄소수가 1-4인 직쇄형 또는 분지형의 알킬이고,

R3는 수소 또는 탄소수가 1-18인 직쇄형 또는 분지형의 알킬이고,

a는 말레인산 또는 그 에스테르 화합물의 중량분율이고,

b는 아크릴산 또는 메타아크릴산의 중량분율이고,

c는 알킬 메타아크릴레이트 또는 알킬 아크릴레이트의
중량분율이고,

d는 스티렌계 단량체의 중량분율이고,

a + b는 10 - 40 중량%이고,

c + d는 60 - 90 중량%이고,

c > 0이다.

[청구항 2]

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 c가 50~80 중량%인 것을
특징으로 하는 메타아크릴계 수지의 현탁중합법.

[청구항 3]

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 알칼리 수용성 고분자 에멀전은
3,000-30,000 범위의 중량평균 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는
메타아크릴계 수지의 현탁중합법.

[청구항 4]

제1항에 있어서, 메틸 메타아크릴레이트 및 1종 이상의 반응성
단량체 100 중량부에 대해 상기 화학식 1의 알칼리 수용성 고분자
에멀전을 0.01 - 5 중량부 사용하는 것을 특징으로 하는
메타아크릴계 수지의 현탁중합법.

[청구항 5]

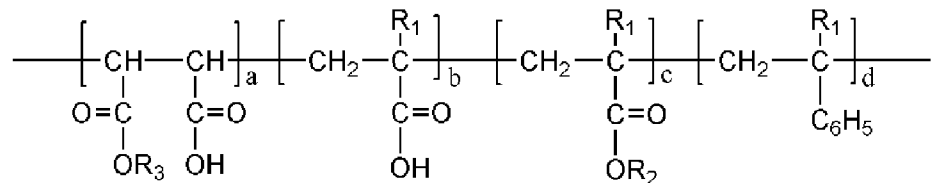
제1항에 있어서, 상기 1종 이상의 반응성 단량체는 아크릴산,
메타아크릴산의 에스테르류 또는 비닐방향족 단량체인 것을
특징으로 하는 메타아크릴계 수지의 현탁중합법.

[청구항 6]

제5항에 있어서, 상기 1종 이상의 반응성 단량체는 에틸
(메타)아크릴레이트, 프로필 (메타)아크릴레이트, 부틸
(메타)아크릴레이트, 헥실 (메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실
(메타)아크릴레이트, 라우릴 (메타)아크릴레이트, 스테아릴

- (메타)아크릴레이트, 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 비닐톨루엔 단량체인 것을 특징으로 하는 메타아크릴계 수지의 현탁중합법.
- [청구항 7] 제5항에 있어서, 상기 반응성 단량체는 아크릴산 또는 메타아크릴산의 에스테르류인 것을 특징으로 하는 메타아크릴계 수지의 현탁중합법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 현탁중합법은 알칼리 수용액을 포함하는 수성매질을 사용하며, 수성매질의 pH는 6.5~12 인 것을 특징으로 하는 메타아크릴계 수지의 현탁중합법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 추가적으로 자유 라디칼 개시제 촉매, 사슬이동제 또는 이들 모두를 사용하는 것을 특징으로 하는 메타아크릴계 수지의 현탁중합법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 중합 반응이 종료된 후 중합된 메타아크릴계 수지를 여과하고, 추가적으로 수성 매질의 pH를 3-5 가 되도록 조절하여 알칼리 수용성 고분자를 수성 매질로부터 회수하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 메타아크릴계 수지의 현탁중합법.
- [청구항 11] 제1항의 메타아크릴계 수지의 현탁중합법에서 사용되는 분산안정제로 하기 화학식 1로 표시되는 알칼리 수용성 고분자에 멸전:

[화학식 1]



상기 식에서 R1은 수소 또는 메틸이고,

R2는 탄소수가 1-4인 직쇄형 또는 분지형의 알킬이고,

R3는 수소 또는 탄소수가 1-18인 직쇄형 또는 분지형의 알킬이고,

a는 말레인산 또는 그 에스테르 화합물의 중량분율이고,

b는 아크릴산 또는 메타아크릴산의 중량분율이고,

c는 알킬 메타아크릴레이트 또는 알킬 아크릴레이트의 중량분율이고,

d는 스티렌계 단량체의 중량분율이고,

a + b는 10 - 40 중량%이고,

c + d는 60 - 90 중량%이고,

c > 0이다.