

나스틀, 위르겐
독일데-67304아이젠베르크캐테-콜비츠-스트라쎄5

마이스터, 마르틴
독일데-67434노이스타트링컨스트라쎄19

배허, 라인하트
독일데-67098바트뒤르크하임호니그새켈7

휘빙거, 볼프강
독일데-67117림부르케르호프부그스트라쎄28

슈마허, 게르하트
독일데-69117하이델베르크비넨스트라쎄4

(74) 대리인 주성민
 김영

심사관 : 허수준

(54) 산화-환원 개시제 시스템을 가함으로써 액상 시스템 내 잔류 단량체를 감소시키는 방법

요약

본 발명은 산화-환원 개시제 시스템을 그에 적절한 반응 온도에서 가하여 후중합을 함으로써, 라디칼 중합에 의해 제조된 중합체의 액상 용액, 혼합물, 용융물, 현탁액 또는 분산액의 잔류 단량체의 함량을 감소시키는 것에 관한 것이다. 또한 여기에서 후중합은, 그 생산 반응기 내에서 액상 시스템의 혼합 시간이 극히 짧은 생산 반응기 내의 반응 혼합물에 액상 혼합물의 혼합 시간의 약 10 내지 250배인 시간 (계량 투입 시간)에 걸쳐서 점진적으로, 몇 번에 나누어서 또는 지속적으로, 잔류 단량체의 중합을 개시시키는 데 필요한 산화-환원 개시제 성분 1종 이상을 계량 투입 (metering)하는 것을 특징으로 한다.

색인어

산화-환원 개시제, 후중합, 후처리, 잔류 단량체.

명세서

기술분야

본 발명은 산화-환원 개시제 시스템을 가하는 후-중합에 의해 액상 중합체 시스템 내 잔류 단량체 함량을 감소시키는 방법에 관한 것이다.

배경기술

유리-라디칼에 의해 개시되는 올레핀계 불포화 단량체 또는 단량체 혼합물의 통상적인 중합에서, 중합 반응은, 반응이 용액, 벌크, 현탁액 또는 분산액, 어떤 상태로 진행되던 간에 정상적으로는 단량체 전환이 90 내지 99 중량%까지만 진행된다. 숙련된 기술자는 단량체의 불완전한 반응에 대한 이유 (트롬스도르프-노리쉬 (Trommsdorf-Norrish) 효과, 확산 속도의 감소, 이동 및 가지화 반응 등)를 알고 있다. 시스템 내에 남아 있는 결과적인 미반응 단량체 (잔류 단량체)는 여러가지 이유 (전환율의 감소, 중합체 오염, 냄새, 독성 및(또는) 단량체의 가연성 등)에서 바람직하지 않다. 따라서, 주중합 이후에 남아 있는 잔류 단량체를 제거하거나 그 양을 감소시키기 위한 많은 노력이 있어 왔다. 이하에서는 이 단계를 후중합이라 칭한다.

특히, 일종의 수증기 증류로, 수증기와 함께 처리함으로써 잔류 단량체를 제거하는 것이 알려져 있다[예를 들어, EP-A 327 006, EP-A 650 977 또는 US-A 4 529 753 참조]. 그러나 이 처리는 복잡하고, 수성 시스템에만 적합하며, 그 성공율이 표적 단량체의 휘발성에 따라 다르다. 주중합에 이어서 중합 개시제를 배치(batch)에 다시 가하고 적당한 중합 온도에서 후중합이라 알려진 후처리를 행하여 잔류 단량체의 양을 감소시키는 것 역시 통상적이다. 이런 맥락에서 산화-환원 개시제 시스템의 첨가는 여러 문헌에 기재되어 있다[예를 들어, US-A 4 289 823, EP-A 9258, EP-A 241 127, EP-A 357 287, EP-A 417 960, EP-A 455 379, EP-A 474 415, EP-A 492 847, EP-A 522 791, EP-A 623 659 참조]. 잔류 단량체를 완전히 중합시키기 위하여 흔히 2중의 후처리, EP-A 9258에서는 3중의 후처리까지 추천된다. 그러나 반복 후처리는 중합 반응기가 신속히 그의 원래 목적을 위해 다시 사용되는 것을 방해하기 때문에 바람직하지 않다. 선행 기술에서 추천된 해결책의 다양성은 만족스러운 해결책이 발견되지 않았음을 나타낸다. 예를 들어, EP-A 279 892에서 나타낸 바와 같이, 적절한 후처리의 성공은 또한 사용하는 반응기의 크기에 의해서 좌우된다. 예를 들어, 대규모 생산 반응기의 온도 조절 및 균질화 거동은 실험실 반응기와는 매우 다르고, 실험실 반응기에서 얻어진 잔류 단량체의 감소 경험을 대규모 생산 반응기에 단순히 전용하는 것은 일반적으로 가능하지 않다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 20 리터 이상, 바람직하게는 100 리터 이상의 부피를 갖는 반응기를 의미하는 생산 반응기 내 액상 시스템에서 후중합함으로써, 대규모로 수행할 수 있고 잔류 단량체를 성공적으로 감소시킬 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명자들은 산화-환원 개시제 시스템을 그에 적절한 반응 온도에서 가하여 후중합함으로써 라디칼 중합에 의해 제조된 중합체의 액상 용액, 혼합물, 용융물, 현탁액 또는 분산액의 잔류 단량체의 함량을 감소시키는 방법을 발견하였다. 이 방법은 그 생산 반응기 내에서 액상 시스템의 혼합 시간이 극히 짧은 생산 반응기 내의 반응 혼합물에 액상 시스템의 혼합 시간의 약 10 내지 250, 특히 20 내지 100배인 시간(계량 투입 시간)에 걸쳐서 점진적으로, 즉 몇 번에 나누어서나 연속적으로, 잔류 단량체의 중합을 개시시키는 데 필요한 산화-환원 개시제 성분 중 하나 이상을 계량 투입(metering)하는 것을 특징으로 한다.

액상 중합체 시스템 내 잔류 단량체의 조절된 감소를 위한 과정에서 역할을 하는 중요한 기술적 매개변수는 사용되는 생산 반응기 내에서 액상 시스템의 혼합 시간 θ (혼합함으로써, 또한 특히 교반함으로써 소정의 균질화를 얻기 위해 필요한 시간을 의미함)이다. 혼합 시간을 측정하기 위해서, 슈리렌(Schlieren) 법 및 화학 약품 탈색법을 사용하는 것이 통상적이다. 후자의 경우 액상에 시약을 가하고 지시약으로 액상을 착색시킨다. 그런 다음, 혼합 또는 교반 초기에 두 번째 시약을 첨가하고, 착색이 사라질 때까지 경과한 시간을 측정한다. 종말점에서의 균질화 정도는 첨가한 반응 성분의 초과량에 따라 달라진다.

혼합 시간은 반응기의 형태, 교반기의 유형 및 속도, 및 액상 시스템의 농도 및 점도에 따라 달라지는 레이놀드(Raynold)수에 특히 의존한다. 분산액과 같은 비-뉴턴성 액상을 계산하기 위한 믿을만한 문헌 데이터가 존재하지 않으므로, 소규모에서 대규모 반응기로 바꿀 때 혼합 시간을 전용하기는 어려우며, 항상 오류를 동반한다. 단순한 모델 계산의 경우, 문헌[Ullmanns Encyklopaedie der techn. Chemie, 4판, 2권, 259쪽 이하, 특히 263 내지 264쪽 및 도 9 참조]은 농도 또는 점도에서 차이가 없는 액상에 대해서 최소 혼합 시간의 대략적인 계산을 가능하게 하는 이상적인 관계식을 제공한다. 액상 매질의 점도 η , 그의 농도 ρ , 교반 속도 n 및 교반기의 직경 d 로부터, 또한 경계 조건을 고려함으로써 그 시스템의 레이놀드수 Re 를 계산할 수 있고, 이 수로부터 혼합 시간 θ 를 계산할 수 있다.

수학식 1

$$Re = n d^2 \rho / \eta$$

수학식 2

$$n\theta = f(Re)$$

이 방정식에 따라, 이상적인 교반 반응기(실험실, 파일롯 및 생산 규모)에 대한 혼합 시간을 닷 모양 교반기를 사용하고 30 mPas의 점도와 1 g/cm³의 농도를 갖는 수성 중합체 분산액의 경우에 대해, 기하학적인 근사치를 고려하여 계산하였다. 이 계산 결과는 하기 표 1에 나타내었다. 선택한 교반기의 속도 n 은 실제적인 경험을 기반으로 한다. 교반기 날의 직경이 증가함에 따라 교반 속도가 증가하고, 따라서 교반되는 물질이 노출되는 전단력이 증가한다. 다양한 치수의 반응기에 공통

적이고 일정한 힘을 투입하기 위해서, 또한 교반기의 주변 속도가 과도하게 높아지는 것을 피하기 위해, 반응기의 크기가 커짐에 따라 교반기 속도를 감소시키는 것이 통상적인 관행이다. 하기의 표 1은 반응기 크기에 따른 혼합 시간의 변화를 나타낸다.

[표 1]

반응기	속도 (n/초)	교반기 직경 (mm)	주변 속도	레이놀드 수	혼합 시간 θ (초)
실험실용	2.5	110	860	1000	40
파일럿	1	1100	3400	40,000	60
공장 생산용	0.666	2500	5200	140,000	120

따라서 선형기술에 기재된 것과 같이 실험실 규모에서 얻어진 후처리 조건을 더 큰 규모의 교반되는 반응기에 단순히 전용하는 것은 가능하지 않다.

열발산에 좋다는 이유로 선호되는 것처럼 반응기의 직경에 대한 높이비 (H/D)를 더 크게 변화시킬 경우, 혼합 시간이 급격히 증가한다. 크로스-암 (cross-arm) 교반기의 경우, 울만 (Ullmann; 상기서)은 $n\theta=16.5 \times (H/D)^{2.6}$ 의 방정식을 제시한다. 따라서 전형적으로 H/D 값이 2 내지 2.5인 생산 반응기의 경우, 크로스-암 교반기가 닷 모양의 교반기보다 더 나은 혼합기라는 사실에도 불구하고, 혼합 시간은 5 내지 10배만큼 증가한다.

본 발명의 방법에 따르면, 반응기 내 액상 시스템 혼합 시간은 극히 짧아야 한다. 이를 위해서는, 사용되는 개시제 시스템의 성분 중의 1종 이상을 서서히 계량 투입해야 할 뿐 아니라, 효과적으로 교반하여 액상 시스템 내로 이를 혼합시켜야 한다. 이렇게 하기 위해서는 일차적으로, 적절한 기하학적인 매개 변수, 적당한 속도를 내는 매우 효과적인 교반기 또는 이들의 조합을 갖는 생산 반응기를 선택할 수 있다. 그러므로, 혼합 시간의 감소는 클로즈-클리어런스 (close-clearance) 나선형 교반기 또는 동축 교반기를 사용함으로써 달성 가능하다. 또한, 강한 축방향 혼합 능력이 있는 클로즈-클리어런스 다단 교반기를 사용하는 것도 이 목적에 적합하다. 클로즈-클리어런스 교반기는 존재하는 임의의 흐름 분쇄기 (disruptor) 폭의 두 배를 뺀 반응기 직경에 대한 교반기의 직경 비가 0.9 이상인 것을 의미한다. 모든 교반기는 방사상의 유동 방향, 즉 반응기 벽을 향하는 유동 방향을 지니며, 반면에 많은 교반기에서 축을 따른 유동 방향은 덜 현저하다. 축방향의 혼합은 특히, 다수개의 교반기가 축방향의 수직 교반기 샤프트 (shaft)를 따라 장착되어 있는 다단 교반기를 사용함으로써 증가한다. 특히, 위로부터 반응기 상부를 통하거나 아래로부터 반응기의 바닥을 통한 반응 성분의 통상적인 도입을 예상할 때, 교반에 의한 빠른 혼합을 달성하고, 실질적으로 혼합 시간 동안에 반응 성분이 반응을 하여 소비되는 것을 감소시키기 위해서는 극히 높은 축방향의 혼합이 요구된다. 혼합 시간은 또한 클로즈-클리어런스 MIG 또는 INTERMIG 교반기, 임펠러 (impeller), 프로펠러 또는 원형 교반기, 또는 클로즈-클리어런스 닷 모양 교반기 또는 클로즈-클리어런스 게이트형 교반기를 사용함으로써 줄일 수 있다. 이 경우 종종 흐름 분쇄기, 유도 날개 (guide vane) 또는 기타 흐름 분할 장치와 같은 생산 반응기 내재물에 의해 교반기의 활동을 보강하는 것이 유익하다.

교반기 유형, 추가의 반응기 내재물의 선택 외에, 최적화될 수 있고 혼합 시간에 영향을 줄 수 있는 중요한 요소는 교반기 속도, 점도, 농도, 시약의 형태 및 농도, 및 계량 투입 시간이다. 유체 매질의 점도는 반응기의 혼합 시간 특성에 매우 큰 영향을 미친다. 이런 이유로, 이상 (heterophase) 중합체, 즉 중합체 분산액 및 중합체 현탁액의 경우, 이러한 시스템은 용액 또는 용융물보다 훨씬 낮은 점도를 갖고 있기 때문에 특히 적은 혼합 시간이 실현된다.

개시제 시스템의 계량 투입되는 성분과 같은 첨가제를 반응 혼합물의 가상의 부피 단위에 있는 잔류 단량체와 반응시키기 위해서는, 시약이 그 위치에 도달하기 전에는 소비되지 않아야 한다. 임의의 부반응이 앞서 일어날 경우, 혼합 시간이 연장되며, 빠른 부반응의 경우 혼합 시간은 무한정이 될 수 있다. 완전히 혼합하기 위해서는, 사용되는 생산 반응기 내 액상 시스템의 정해진 혼합 시간보다 항상 더 긴 시간 (계량 투입 시간)에 걸쳐서 계량 투입을 행하는 것이 필요하다. 본 발명의 방법에 따르면, 계량 투입 시간은, 사용되는 생산 반응기 내 액상 시스템의 혼합 시간의 10 내지 250배, 특히 20 내지 100배, 특히 바람직하게는 25 내지 50배여야 한다. 혼합 시간이 1 내지 30 분일 때, 이는 계량 투입 시간이 10분 내지 20시간, 특히 20분 내지 10시간, 바람직하게는 30분 내지 5시간인 것과 대략 부합된다.

그러나 계량 투입 시간은 또한 사용되는 유리-라디칼-방출 시스템의 반응 속도, 그의 부반응, 그리고 일반적으로는 후처리에 사용되는 반응 온도에서 그의 반감기에 따라 달라진다. 반응 온도가 높을 때, 첨가되는 개시제의 일부는 분해 반감기

및 pH와 같은 시스템 매개변수에 따라서는 혼합하는 동안 실제적으로 분해될 수 있다. 따라서, 계량 투입 시간은 최소한 혼합 시간의 10 내지 20배와 주된 반응 온도에서 개시제 시스템의 반감기의 합과 일치해야 한다. 2성분 산화-환원 개시제의 경우, 특히 성분 B를 투입하는 위치에 성분 A의 농도가 비교적 높은 상태로 동시에 가하는 경우에는, 성분 B가 단량체-감소 효과를 전혀 나타내지 못하고 반응에 의해서 소모될 수 있음을 유의해야 할 것이다. 결론적으로, 각 성분의 시간상으로 적절한 계량 투입에 의해서 큰 농도 구배의 강화를 이미 방지한 것이 아닌 한, 산화 성분과 환원 성분을 공간적으로 떨어진 곳에서 첨가하는 것은 그것들이 소비되는 동안에 단량체를 효과적으로 감소시키기 위해서 중요하다. 반응기의 같은 말단부(상부 또는 바닥)에서 개시제 시스템의 성분 A 및 성분 B의 농도 구배가 강화되는 것이 특히 불리한데, 이렇게 되면 이들 성분들이 서로 반응하여 급속히 소비될 수 있지만 이것은 잔류 단량체의 감소 측면에서 매우 비효과적이다.

본 발명에 따르면, 첨가할 성분의 용액이 반응기 내 액상 시스템의 표면에 얇은 제트(jet)로 직접 분사되도록 하나 이상의 개시제 성분을 계량하여 가할 수 있다. 그러나 특히 클로즈-클리어런스 교반기를 사용하는 경우에는, 아래쪽으로부터 반응기 바닥의 개구부를 통하거나 반응기 측면의 개구부를 통하여 상기 성분을 반응 혼합물에 가하는 것이 더욱 바람직하다. 이런 방식으로 가해진 용액은 매우 강한 난류 구간으로 주입된다. 속이 빈 교반기의 내부 개구부를 통해 계량 투입하는 것이 계량 투입된 용액을 항상 강난류 구간으로 유도하므로 특히 이롭다. 반면에, 용액을 반응기의 측면 개구부를 통하여 공급하고, 닳 모양의 교반기를 사용할 경우, 교반기가 측면의 유입 개구부를 지나는 순간에만 용액이 난류 구간으로 주입된다. 액상 시스템 위에서 회전하는 포말 파괴기를 통해 계량 투입하는 것 역시 바람직하다. 이 포말 파괴기의 회전 운동이, 강력한 교반 및 혼합에 의해 형성되며 액상 표면에 투입되는 용액도 일부 기여하는 포말을 기계적으로 파괴한다.

마지막으로 첨가하는 성분을 계량 투입하는 동안 생산 반응기 내 반응 혼합물의 온도는, 사용되는 산화-환원 개시제 시스템 및 반응 온도에서 개시제의 반감기에 의해서 어느 정도 유도된다.

반응 온도는 일반적으로 20 내지 140 °C, 특히 30 내지 120 °C이고, 분산액 및 현탁액의 경우, 바람직하게는 30 내지 95 °C이다.

특히, 비교적 낮은 반응 온도에서 매우 효과적이고, 수성 중합체 분산액 또는 현탁액의 후처리의 경우, 수성 시스템에 대한 용해도가 충분한 모든 통상적인 산화-환원 개시제 시스템을 사용하여 공정을 실용적으로 수행할 수 있다. 산화 및 환원 성분 외에 추가적으로 종종 사용되는 금속 이온은 상기 성분 중 하나에 가하거나, 주중합 등에 사용된 성분으로서 미리 반응 매질 내에 균질하게 분포하도록 한다. 산화-환원 반응에 촉매로 사용되는 금속의 예는 철, 구리, 망간, 은, 백금, 바나듐, 니켈, 크롬, 팔라듐 또는 코발트의 염, 또는 착물이고, 각각의 경우 금속의 다양한 산화 상태로 사용 가능하다. 산화-환원 시스템의 적절한 산화 성분의 예는 수용성 히드로퍼옥시드, tert-부틸 히드로퍼옥시드, 큐민 히드로퍼옥시드, 과산화수소, 또는 과산화피로황산의 암모늄 또는 알칼리 금속 염이다.

적절한 환원제의 예로는 아스코르브산, 이소아스코르브산, 티올 또는 이황화기를 갖는 유기 화합물, 소듐 술파이트, 소듐 디술파이트, 소듐 티오술파이트, 소듐 히드로술파이트, 소듐 술파이드, 소듐 히드로술파이드 또는 소듐 디티오나이트와 같은 황-함유 산의 환원성 무기 알칼리 금속 및 암모늄 염, 포름아미딘술폰산, 히드록시메탄술폰산, 아세톤 비술파이트, 에탄올아민과 같은 아민, 또는 엔디올이 있다. 표준 조건하에서 기체 상태인 산소, 오존 또는 공기와 같은 산화제 또는 이산화황과 같은 기체 상태의 환원제를 산화-환원 시스템의 반응 성분으로서 사용할 수도 있다. 산화-환원 시스템의 성분은 공간적으로 떨어진 위치(반응기 상부, 반응기 바닥, 반응기 측면)에서 동시에 또는 연속적으로 반응 혼합물에 계량 투입(예를 들어, 모두 위쪽에서, 또는 하나는 위쪽에서 하나는 아래쪽에서부터)하는 것이 매우 이로우 수 있다. 반응 혼합물이 주중합(일반적으로 단량체 전환이 90 중량%, 특히 95 중량%, 바람직하게는 99 중량%까지 이루어지는 것)때부터 이미 충분한 산화제, 환원제 또는 금속 촉매를 포함하여 부족한 성분만 후처리 단계에서 충분한 양으로 계량 투입되어야 하는 경우도 가능하다. 사용되는 산화-환원 개시제 성분의 양은 통상적으로, 주중합에 사용된 단량체의 총량에 대해서 0.01 내지 0.5 중량%, 특히 0.05 내지 0.4 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 0.3 중량%의 양을 사용하는 것이 바람직함을 주지한다.

산화-환원 시스템이 아니라도 사용되는 유리-라디칼 제공원 역시 디알킬 또는 디아실 퍼옥시드, 아조 화합물, 퍼케탈 또는 퍼아세탈과 같은 개시제, 또는 고에너지 방사 또는 초음파에 의해서 생성된 유리 라디칼을 포함할 수 있다.

본 발명의 방법은 아크릴레이트, 메타크릴레이트(아크릴산 또는 메타크릴산과 C₁-C₁₂-알칸올, 특히 C₁-C₈-알칸올의 에스테르, 특히 바람직하게는 메틸, 에틸, n-부틸 및 2-에틸헥실 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트), 스티렌-부타디엔 공중합체 또는 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체와 같은 스티렌, 비닐 클로라이드 또는 비닐 아세테이트 공중합체의 액상 시스템 내 잔류 단량체를 감소시키는 데 특히 적절하다. 중합을 위해 사용되는 단량체 혼합물은 이들 주된 단량체에 추가

적으로 소량, 특히 단량체 총량의 0.01 내지 10 중량%의 극성 단량체 (아크릴산, 메타크릴산, 메타크릴아미드 및 아크릴아미드 및(또는) 이들의 N-메틸을 유도체, 말레산 또는 이의 무수물, 또는 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트)를 포함할 수 있다. 본 발명의 방법은 수분산액 내 잔류 단량체를 감소시키는 데 특히 적절하다.

본 발명에 따라 후처리에 사용되는 고분자의 제법은 기술 문헌으로부터 당업자들에게 공지되어 있다.

하기의 실시예는 본 발명을 제한하려는 의도없이 예시할 목적이다. 특별히 다른 지시사항이 없는 한, 부 (part) 및 백분율은 중량을 기준으로 한 것이다. 실시예의 구체적인 잔류 단량체의 양은 기체 크로마토그래피 (GC)로 측정하였다. 고품분 함량 (SC)은 건조 후 칭량하여 측정하였다. LT는 25 mm의 통로 길이에 걸쳐 해당 중합체 분산액의 0.01 중량% 농도인 시료를 순수한 물과 비교한 빛 투과율이다. 입자 중량 분포 (PWD)는 유체역학적 모세관 분별법에 의하거나 초원심분리기를 사용하여 결정하였다.

mPas단위로 나타낸 분산액 점도는 500/분의 전단 속도에서 통상적인 시판 회전 점도계 (Rheomat)로 측정하였다.

실시예

<실시예 1>

1a. 금속제 부품들을 전해 연마해 놓은, 닳 모양의 교반기를 장치한 1.3 m³의 생산 반응기 (반응기 직경에 대한 교반기 날의 비 d/D:0.7, 교반기 속도: 분당 50회전)에 317 kg의 물 및 4.4 kg의 유화제 (EM)를 채우고, 하기의 단량체 유제 ME1의 2%를 이 초기 충전물에 가하였다.

단량체 유제 ME1:

물 65 kg

3 몰의 에틸렌 옥시드를 함유한 중화된 C₁₂-C₁₄ 지방 알코올 에테르 술페이트 28% 농도의 수성 유화제 용액 14.6 kg

수산화 나트륨 용액 (50%) 0.5 kg

메타크릴아미드 (15% 농도) 54.7 kg

N-메틸올메타크릴아미드 (15% 농도) 54.7 kg

메타크릴산 12.3 kg

메틸 메타크릴레이트 65.6 kg

n-부틸 아크릴레이트 373.1 kg

이어서 반응 혼합물을 80°C로 가열하고, 48 kg의 물에 1.23 kg의 소듐 퍼술페이트를 포함하는 개시제 용액의 10%를 가하였다. 5분 후에, 남은 단량체 유제를 2시간에 걸쳐 가하고, 개시제 용액의 나머지를 2.5시간에 걸쳐 가한 후, 중합 배치를 추가 1시간 동안 반응기 내에서 온도 80°C로 유지하였다. 이어서 샘플 A를 취하고, 그의 잔류 단량체 함량을 기체 크로마토그래피를 사용하여 측정하였다(샘플 1A). 분산액의 점도는 약 30 mPas였다. 반응기의 혼합 시간은 1.2 분이였다.

1b. 후처리:

tert-부틸 히드록시퍼옥시드의 9% 수용액 11.5 kg으로 구성된 피드스트림 (feedstream) IA 및 18.6 kg의 물, 0.58 kg의 소듐 디술포이트, 0.33 kg의 아세톤의 혼합물로 구성된 피드스트림 IB를, 반응기의 뚜껑을 통해 서로 반대 위치에서 동시에 반응 혼합물에 3분에 걸쳐 계량 투입하였다. 이 첨가 중에, 배치를 90 분에 걸쳐 30 °C로 냉각시키고, 기체 크로마토그래피로 잔류 단량체 함량을 측정하기 위해 생성물의 샘플을 20, 40, 60 및 90분 후에 취하였다 (샘플 1B, 1C, 1D 및 1E). 이 90분의 시간이 지난 후에 배치를 25% 암모니아 수용액으로 중화시키고, 125 µm 여과기를 통해 여과시켰다. 40.2%의 고품

분 함량, 92%의 LT, pH 7.2를 나타내는 응고물이 없는 중합체 분산액을 얻었다. 입자 중량 분포는 분포도 범위가 좁은 단일최빈치형이다. 후처리된 중합체 분산액이 생성된 지 약 1시간 이후에, 잔류 단량체의 함량을 측정하기 위해 추가의 샘플(샘플 1F)을 취하였다. 샘플 1A 내지 1F의 잔류 단량체 함량을 표 2에 나타내었다.

<실시에 2>

2a. 실시예 1a와 동일한 공정을 반복하고 샘플 2A를 취하였다.

2b. 후처리:

피드스트림 IA에 상응하는 피드스트림 IIA를 반응기 뚜껑을 통하여, 5분 동안 교반하여 혼합된 반응 혼합물에 5분에 걸쳐 계량 투입하는 것을 제외하고는 실시예 1b와 동일한 공정을 반복하였다. 피드스트림 IIB(환원제)는 피드스트림 IB에 상응하는 조성물로, 90분의 계량 투입 시간에 걸쳐 반응 혼합물에 지속적으로 계량 투입하고, 총 90분에 걸쳐 냉각시켰다. 실시예 1b에서와 같이 잔류 단량체 함량을 측정하기 위하여 샘플을 취하였다(샘플 2B, 2C, 2D, 2E, 2F). 이 측정의 결과를 표 2에 나타내었다.

<실시에 3>

3a. 실시예 1a의 공정을 반복하고 잔류 단량체 측정을 위하여 샘플을 취하였다(샘플 3A).

3b. 후처리:

피드스트림 IA에 상응하는 피드스트림 IIIA를 반응기 뚜껑을 통하여, 5분 동안 교반하여 혼합된 반응 혼합물에 5분에 걸쳐 계량 투입하는 것을 제외하고는 실시예 1b와 동일한 공정을 반복하였다. 피드스트림 IIIB는 피드스트림 IB에 상응하는 것으로, 반응기 바닥을 통해 계량 투입(계량 투입 시간 90분)하고, 80℃에서 30℃로 총 1.5 시간에 걸쳐 냉각하였다. 실시예 1b에서와 같이 잔류 단량체 함량을 측정하기 위하여 샘플을 취하였다(샘플 3B, 3C, 3D, 3E, 3F). 이 측정의 결과를 표 2에 나타내었다.

<실시에 4>

4a. 실시예 1a의 공정을 반복하고 잔류 단량체 측정을 위하여 샘플을 취하였다(샘플 4A).

4b. 후처리:

피드스트림 IA에 상응하는 산화제 피드스트림 IVA 및 첨가제 IB 내 조성물에 상응하는 환원제 피드스트림 IVB를 지속적으로 그리고 동시에, 반응기의 뚜껑을 통해 반대 위치에서 반응 혼합물에 계량 투입(각 피드스트림 모두 계량 투입 시간 90분)하고, 총 1.5 시간에 걸쳐 냉각하는 것을 제외하고는 실시예 1b와 동일한 공정을 반복하였다. 실시예 1b에서와 같이 잔류 단량체 함량을 측정하기 위하여 샘플을 취하였다(샘플 4B, 4C, 4D, 4E, 4F). 이 측정의 결과를 표 2에 나타내었다.

<실시에 5>

5a.

단량체 유제 ME를 4시간에 걸쳐 계량 투입하고, 개시제 용액을 4.5 시간에 걸쳐 계량 투입한 다음, 배치를 30분 이상 동안 중합 온도에 둔 것을 제외하고는 실시예 1a와 동일한 공정을 반복하였다. 실시예 1a에서와 같이 주중합 후에 잔류 단량체 함량을 측정하기 위하여 샘플을 취하였다(샘플 5A).

5b. 후처리:

피드스트림 IA 및 IB에 상응하는 산화-환원 개시제 성분 VA 및 VB의 피드스트림을 동시에, 그러나 공간적으로 떨어진 반대 위치에서 반응기 뚜껑을 통해, 계량 투입 시간 60분에 걸쳐 80℃로 가열된 반응 혼합물에 계량 투입하는 것을 제외하고는 실시예 1b와 동일한 공정을 반복하였다. 20, 40 및 60분의 계량 투입 시간이 지난 후에, 잔류 단량체 함량을 측정하기 위하여 반응 혼합물로부터 샘플을 취하였다(샘플 5B, 5C 및 5D). 그 결과를 표 2에 나타내었다.

<실시예 6>

6a. 실시예 1a의 공정을 반복하고 잔류 단량체 측정을 위하여 샘플을 취하였다(샘플 6A).

6b. 후처리:

실시예 1b의 공정을 반복하였다. 산화-환원 개시제 성분의 피드스트림에 있어서는, 피드스트림 IA에 상응하는 피드스트림 VIA를 반응기 뚜껑을 통하여 15분에 걸쳐서 80℃의 반응 혼합물에 계량 투입하였다. 이어서 반응 혼합물을 30℃로 냉각시켰다. 피드스트림 IB의 환원제의 조성물에 상응하는 피드스트림 VIB를 반응기 뚜껑을 통하여 120분의 계량 투입 시간에 걸쳐 반응 혼합물에 계량 투입하였다. 잔류 단량체 함량을 측정하기 위하여 20, 40, 60, 90 및 120분의 샘플을 취하였다(샘플 6B, 6C, 6D, 6E, 6F). 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[표 2]

후처리에서 tert-부틸 히드로퍼옥시드 용액 (OX) 및 환원제 (Red)로서 아세톤 비술과이트 용액의 첨가 방법 및 시간, 및 후처리 전, 후처리 중 및 후처리 후에 취한 생성물 샘플의 n-부틸 아크릴레이트 (BA) 및 메틸 메타크릴레이트 (MMA)의 잔류 단량체 함량

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
OX의 첨가: 위치 시간 (분)	상부 3	상부 5	상부 5	상부 90	상부 60	상부 15
Red의 첨가: 위치 시간 (분)	상부 3	상부 90	바닥 90	상부 90	상부 60	상부 120
동시 투입 연속적 투입	+ -	- +	- +	+ -	+ -	- +
샘플 A 초기값 BA (ppm) MMA (ppm)	(1A) 2800 20	(2A) 2800 10	(3A) 3000 20	(4A) 2600 10	(5A) 2800 20	(6A) 3000 10
샘플 B 20분 후 BA (ppm) MMA (ppm)	(1B) 1500 15	(2B) 1600 <10	(3B) 850 <10	(4B) 2100 15	(5B) 1500 <10	(6B) 1300 <10
샘플 C 40분 후 BA (ppm) MMA (ppm)	(1C) 1300 10	(2C) 1000 <10	(3C) 580 <10	(4C) 2100 10	(5C) 540 <10	(6C) 580 <10
샘플 D 60분 후 BA (ppm) MMA (ppm)	(1D) 1100 10	(2D) 830 <10	(3D) 180 <10	(4D) 1300 10	(5D) 170 <10	(6D) 320 <10
샘플 E 90분 후 BA (ppm) MMA (ppm)	(1E) 1100 <10	(2E) 480 <10	(3E) 100 <10	(4E) 370 <10	(5E) - -	(6E) 150 <10
샘플 F 120분 후 BA (ppm) MMA (ppm)	(1F) 1050 <10	(2F) 480 <10	(3F) 100 <10	(4F) 300 <10	(5F) - -	(6F) 140 <10

<실시예 7 내지 12 및 비교 실험 CE>

다른 산화-환원 시스템을 사용하는, 농도가 높은 중합체 분산액의 후처리 및 첨가 방법:

7 내지 12a. 농도가 높은 중합체 분산액의 제조

다음과 같은 조성을 갖는 단량체 유제 7-12C를 제조하였다.

물 90 kg

도데실벤젠술포산의 나트륨염의 15% 수용액 18 kg

황산철 (II) 7수화물 0.082 kg

tert-도데실 머캅탄 0.70 kg

N-메틸올메타크릴아미드 (15% 농도) 38 kg

아크릴로니트릴 29 kg

아크릴산 6 kg

n-부틸 아크릴레이트 539 kg

달 모양의 교반기를 장치한, 2/3를 채우면 반응기 직경에 대한 액체 높이의 비, H:D가 0.88인 부피 1.6 m³의 반응기에 물 105 kg을 채우고, 이 초기 충전물을 40 rpm으로 교반하면서 가열하고, 단량체 유제 7-12C의 0.5%를 가하였다. 교반시킨 지 1분 후에, 물 110 kg 중 소듐 퍼술페이트 2.9 kg의 용액의 20%를 가하였다. 남은 단량체 유제 7-12C를 4시간에 걸쳐 지속적으로 가한 지 10분 후에 개시제 용액 나머지를 가하였다. 첨가가 완료되면 샘플 (샘플 A)을 취하였다.

7 내지 12b. 실시예 7 내지 12 및 비교 실험 (CE)의 중합체 분산액의 후처리

제조된 중합체 분산액을 tert-부틸 히드로퍼옥시드의 10% 용액 11.5 kg과 각각 혼합하였다. 그런 다음, 각각의 경우에 하기 환원제의 용액을 2시간에 걸쳐서 계량 투입하였다.

비교 실험 CE: 환원제를 가하지 않은 물

실시예 7: 아스코르브산의 18% 수용액

실시예 8: 아스코르브산의 18% 수용액

실시예 9: 론갈릿 (Rongalit; 등록 상표) C.의 18% 수용액

실시예 10: 10% 소듐 디술파이트 용액과 아세톤의 혼합물 (중량비 15:1) (ABS)

실시예 11: 머캅토에탄올 16% 수용액 (HO-CH₂-CH₂-SH) (ME)

실시예 12: 포름아미딘술포산의 1.2% 용액 (FAS)

첨가 중에, 30, 60 및 120분 후에 각각 샘플을 취하고, 잔류 단량체 (n-부틸 아크릴레이트 (BA) 및 아크릴로니트릴 (AN))의 함량은 기체 크로마토그래피로 측정하였다. 냉각 후에, 후처리한 중합체 분산액은 25% 암모니아 수용액을 사용하여 pH를 약 7.5로 조절하였다. 실시예 및 그의 결과를 표 3 및 4에 요약하였다.

[표 3]

	CE	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12
환원제:							
없음	+	-	-	-	-	-	-
아스코르브산	-	+	+	-	-	-	-
론갈릿 C	-	-	-	+	-	-	-
ABS	-	-	-	-	+	-	-
ME	-	-	-	-	-	+	-
FAS	-	-	-	-	-	-	+
Red의 첨가 위치 시간 (시)	상부 2	바닥 2	상부 2	바닥 2	상부 2	바닥 3	상부 2
단량체 100부 당 부 (part)	-	0.20	0.20	0.2	0.26	0.3	0.25
고형분 함량 (%)	59.7	60.2	59.1	59.9	59.6	59.1	51.9
pH	7.3	7.2	7.7	7.5	7.7	7.3	7.8
LT (%)	25	26	28	26	29	23	23
점도 (mPas)	-	105	42	42	72	84	15
응고물 (kg)	0.01	0.01	0.25	0.50	0.02	0.05	0.50

[표 4]

후처리 전, 후처리 중 및 후처리 후에 취한 생성물 샘플 중의 잔류 단량체 n-부틸 아크릴레이트 (BA) 및 아크릴로니트릴 (AN)의 함량 (ppm)

	VV	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12
샘플 A 초기 값							
BA (ppm)	42000	55000	43000	43000	35000	44000	49000
AN (ppm)	2050	2400	2000	21000	1800	1800	2800
샘플 B 30분 후							
BA (ppm)	40000	15000	13000	13000	7200	18000	15000
AN (ppm)	2000	690	600	470	270	810	880
샘플 C 60분 후							
BA (ppm)	39000	10000	5700	7800	2400	6400	5600
AN (ppm)	1950	430	230	340	20	220	230
샘플 D 120분 후							
BA (ppm)	39000	610	660	1300	230	1000	580
AN (ppm)	1900	10	10	30	<10	<10	<10
샘플 E 종말 값							
BA (ppm)	38000	600	610	1200	230	850	290
AN (ppm)	1800	<10	<10	20	<10	<10	<10

(57) 청구의 범위

청구항 1.

슐리렌 (schlieren) 법으로 측정시 혼합 시간이 1 내지 30분이고 부피가 20 리터 이상인 생산 반응기 내의 액상 시스템에, 상기 생산 반응기 내 액상 시스템의 혼합 시간의 약 10 내지 250배에 이르는 시간 (계량 투입 시간)에 걸쳐서 잔류 단량체의 중합을 개시시키는 데 필요한 산화-환원 개시제 성분 중 하나 이상을 몇 번에 나누어서나 연속적으로 계량 투입하는 것을 포함함을 특징으로 하는, 산화-환원 개시제 시스템을 그에 적절한 반응 온도에서 가하여 후중합함으로써 액상 시스템 내의 유리-라디칼 중합에 의해 제조된 중합체의 액상 용액, 혼합물, 용융물, 현탁액 또는 분산액 (액상 시스템) 내 잔류 단량체 함량을 감소시키는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 개시제 성분 중 하나 이상을 계량 첨가하기 전이나 하는 중에 생산 반응기 내 액상 시스템의 혼합 시간을 감소시키기 위한 수단을 취하는 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 개시제 시스템의 산화 및 환원 성분을, 공간적으로 떨어진 위치에서 동시 또는 연속적으로 액상 시스템에 가하는 방법.

청구항 4.

제3항에 있어서, 개시제 시스템의 성분 중 하나는 생산 반응기 상부로부터, 나머지는 상기 반응기의 바닥을 통해서 생산 반응기에 가하는 방법.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응기 내에서 강한 축방향 혼합 효과를 갖는 다단 클로즈-클리어런스 교반기를 사용하여 생산 반응기 내 액상 시스템의 혼합 시간을 감소시키는 방법.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 하나 이상의 교반기 및 유도 날개, 흐름 분쇄기 또는 흐름 분할 장치를 갖는 생산 반응기를 사용하여 액상 시스템의 혼합 시간을 감소시키는 방법.

청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서, 계량 투입 시간이 생산 반응기 내 액상 시스템의 혼합 시간의 20 내지 100배인 방법.

청구항 8.

제1항 또는 제2항에 있어서, 함량을 감소시켜야 할 잔류 단량체가 아크릴산의 에스테르, 메타크릴산의 에스테르, 아크릴 로니트릴 및(또는) 메타크릴로니트릴인 방법.