(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0050537
(43) 공개일자 2009년05월20일

(51) Int. Cl.
C08G 65/32 (2006.01) *C08G 65/28* (2006.01)
C08G 65/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0117034
(22) 출원일자 2007년11월16일
심사청구일자 2007년11월16일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 가좌동 900
엔에이치케미칼주식회사
경상남도 사천시 용현면 신복리 375 번지
(72) 발명자
서양곤
경남 진주시 평거동 401 동신 2아파트 102동 101호
김기호
경남 사천시 정동면 고읍리 한보3차 아파트 102-1209
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
권오식, 박창희, 김종관

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) (에틸렌옥시드-프로필렌옥시드) 랜덤공중합단위 및프로필렌옥시드 중합단위가 연속하여 결합되는블록공중합체

(57) 요 약

본 발명은 세척용 계면활성제로 사용되는 폴리프로필렌글리콜단위-폴리(에틸렌옥시드-프로필렌옥시드)랜덤공중합단위-폴리프로필렌글리콜-폴리(에틸렌옥시드-프로필렌옥시드)-폴리프로필렌글리콜단위를 갖는 블록공중합체를 제공하는 것이다. 본 발명에 따른 상기 블록공중합체는 보다 낮은 운점(clouding point)를 가져 우수한 세척력을 부여하므로 세척용 조성물의 계면활성제로 매우 유용한 특징을 가진다.

(72) 발명자

박성묵

부산시 진구 전포2동 롯데캐슬아파트 106-1403

김정규

서울 마포구 대흥동 태영아파트 112-1401

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	03-2007-0219
부처명	중소기업청
연구사업명	산학연공동기술개발 단기과제
연구과제명	TMP를 base로한 Hyperbranched polymer 중간체 Polyetherpolyol 개발
주관기관	경상대학교 산학협력단
연구기간	2007년 7월 1일 ~ 2007년 12월 1일

특허청구의 범위

청구항 1

중심 중합단위인 폴리프로필렌옥시드의 양 말단에 (에틸렌옥시드-프로필렌옥시드)랜덤공중합단위 및 프로필렌옥시드 중합단위가 연속하여 결합되는 블록공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 중심중합단위인 폴리프로필렌옥시드의 수평균분자량이 600~1500인 것을 특징으로 하는 블록공중합체.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 중심중합단위에 랜덤공중합단위가 결합된 중합체의 수평균분자량이 2500~3000인 것을 특징으로 하는 블록공중합체

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 블록공중합체의 수평균분자량이 2900~3500인 것을 특징으로 하는 블록공중합체.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 블록공중합체는 염기성 촉매의 존재하에 프로필렌옥시드를 중합한 후, 에틸렌옥시드-프로필렌옥시드 공단량체를 중합하고, 이어서 프로필렌옥시드를 투입하여 순차적으로 블록공중합체를 제조하는 것을 특징으로 하는 블록공중합체.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 블록공중합체는 운점이 48~54℃이며, OH값이 32~38mgKOH/g인 것을 특징으로 하는 블록공중합체.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 세정용 세정제 조성물에 혼합되는 계면활성제로 사용하기 위한 폴리에틸렌옥시드 및 폴리프로필렌옥시드 블록공중합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 최근에는 생활의 수준이 높아짐에 따라 식기나 의류 등에 대한 고급지향성 및 청결에 대한 관심이 더욱 높아지고 있어서 종래 세정 시스템 만으로는 세정물에 대한 오염을 충분히 용해하여 제거할 수 없는 단점이 있었다. 즉, 오염물 및 수용성 오염물에 대한 세정력에 불충분하였다.

<3> 따라서, 최근에는 적은 양으로 환경오염을 최소화하면서 세정력을 높인 새로운 세정액에 대한 요구가 점차 증대하게 되었다.

<4> 이를 해결하기 위한 새로운 조성의 세정제에 대한 제품과 기술이 많이 개발되고 있지만 여전히 개선할 점이 있

는데, 본 발명자 또한 이와 같은 세정제의 조성물을 연구하는 동안에 세정제의 성분으로 사용되는 계면활성제의 성분이 세정효과에 매우 중요한 영향을 미치는 것을 발견하게 되었으며, 더욱이 운점(clouding point)을 가지는 계면활성제를 사용하는 경우 더욱 우수한 세정효과를 가지는 것을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<5> 따라서 본 발명의 목적은 낮은 운점을 가지는 새로운 계면활성제를 제공하는 것이다.

<6> 또한 본 발명은 상기 계면활성제를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

<7> 본 발명의 상세한 목적은 10wt%의 수용액에서 운점이 48~54℃의 범위를 가지는 저운점 계면활성제를 제공하는 것이다.

<8> 또한 본 발명은 10wt%의 수용액에서 운점이 48~54℃의 범위를 가지고 OH값이 32~38을 가지는 계면활성제를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

<9> 본 발명은 세정력, 재오염방지력 및 수가용화력이 탁월하며, 전처리제가 사용되는 경우에도 의류나 또는 식기 등의 세척물에 대하여 양호한 연성 및 순응성을 부여하며, 우수한 세정용 세정제 조성물에 혼합되는 계면활성제로서 낮은 운점을 가지면서 우수한 세정력을 부여하는 신규의 세정용 계면활성제 및 이를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

<10> 본 발명은 높은 수가용력을 나타내고 낮은 운점을 가져 세정력이 매우 우수한 비이온성계면활성제를 제공하는 것으로, 상기 비이온성 계면활성제의 구조는 폴리프로필렌글리콜단위-폴리(에틸렌옥시드-프로필렌옥시드)랜덤공중합단위-폴리프로필렌글리콜-폴리(에틸렌옥시드-프로필렌옥시드)-폴리프로필렌글리콜단위를 갖는 블록공중합체이다. 상기의 블록공중합체는 특이하게도 매우 낮은 운점을 나타내어 낮은 온도(~50℃)에서도 수소결합이 분해되어 지용성부분과 수용성부분이 서로 분리되어 물에 대한 용해도가 낮아지며, 따라서 수성 또는 유성의 오염물에 대한 세정력이 향상되게 된다. 즉, 본 발명에 따른 상기 블록공중합체는 보다 낮은 운점(clouding point)를 가져 우수한 세척력을 부여하므로 세척용 조성물의 계면활성제로 매우 유용한 특징을 가진다.

<11> 또한 본 발명의 비이온성 계면활성제는 무색투명한 외관을 가지고 있어 조성물에 투입하는 경우 칼라의 변색 등의 부반응이 없는 장점을 가지고 있다.

<12>

<13> 본 발명은 다음과 같은 제조방법으로 제조한다.

<14> 먼저, 하이드록시그룹의 기능기를 2개 가지는 프로필렌글리콜 등의 글리콜에 염기성 촉매로서 KOH, NaOH 등의 촉매를 투입한 후, 질소로 친환시키면서 충분히 교반시킨 후 가열하는 단계;

<15> 상기 가열된 반응기에 프로필렌옥시드를 5~26몰배로 부가하여 제 1 중간체인 분자량 600~1500의 수평균분자량을 가지는 폴리프로필렌옥시드를 제조하는 단계;

<16> 상기 제1중간체에 에틸렌옥시드와 프로필렌옥시드를 분자량 2500~3000의 수평균분자량이 되도록 랜덤 에틸렌옥시드-프로필렌옥시드 단위를 가지도록 제2중합체인 중합물을 제조하는 단계;

<17> 이어서, 제2중합체에 프로필렌옥시드를 6~12몰을 더 부가하여 폴리프로플렌옥시드 블럭을 형성하여 분자량은 2900~3500의 수평균분자량으로 조절하여 분자량을 증가시키는 단계;

<18> 를 포함하여 제조한다.

<19>

<20> 본 발명에서와 같이, 제1중간체와 제2중간체의 분자량을 한정하고 또한 최종 중합체를 제조하는 폴리프로필렌옥시드의 함량을 한정하는 것은 폴리에틸렌옥시드를 추가하는 것에 따라 운점이 상승하고, 폴리프로필렌옥시드를 추가하는 것에 따라 운점이 저하되므로, 이를 조절하는 것이 매우 중요하기 때문이다.

<21> 상기의 제조공정 중에서 제1중간체를 제조하는 경우에는 온도는 100~120℃에서 반응을 하고, 제2중간체 및 최종

생성물을 제조하기 위하여는 120~130℃의 온도에서 반응시켜 본 발명의 블록공중합체를 제조하였다.

<22> 본 발명에 따른 비이온성 계면활성제인 블록공중합체의 물성으로는 매우 투명한 물질로서, 하이드록시기를 32~38로 유지하는 것이 또한 중요하다. 상기 하이드록시기를 38이상으로 하는 경우에는 운점이 높아지며, 하이드록시기를 32 이하로 하는 경우에는 운점이 낮아져서 용이한 세정력을 부여할 수 없다.

<23> 또한 본 발명은 상기 운점을 48~54℃로 유지하는 것을 특징으로 한다. 상기 운점의 범위를 벗어날 경우 현탁현상이나 또는 세정력의 저하를 가져온다.

<24> 본 발명에서 바람직한 하이드록시 기능기를 가지는 글리콜로는 에틸렌그릴콜, 프로필렌글리콜을 사용하며 염기성 촉매로는 소듐하이드록사이드나 칼륨하이드록사이드를 사용하는 것이 좋다.

<25> 이하는 본 발명에 따른 블록중합체를 실시예를 기준으로 좀 더 상세히 설명한다.

<26> 주어진 반응 조건에서 중부가 반응이 효과적으로 제어될 수 있도록 촉매 농도를 선택한다. 촉매 농도는 제조될 알킬렌-옥시드 첨가 생성물의 양에 따라서 일반적으로 0.0005 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.001 중량% 내지 5 중량%의 범위에 있다. 중부가 반응의 반응 시간은 수 분에서 수 일, 바람직하게는 수 시간의 범위에 있다.

<27> 본 발명의 중부가 공정은 연속식, 배치식, 또는 준-배치식 공정으로 실행될 수 있다.

<28> 본 발명에서 사용한 염기성 촉매성분은 마그네슘실리케이트 흡착제를 첨가함으로써 촉매를 제거시킬 수 있고, 이에 따라 염기성 촉매 성분을 흡착한 마그네슘실리케이트를 여과 공정을 통해서 폴리올로부터 분리될 수 있다.

효 과

<29> 따라서 본 발명은 세정조성물에 사용될 수 있는 낮은 운점를 가지는 규한 비이온계면활성제를 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<30> 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하는바 하기의 실시예가 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

<31> 다음의 실시예에 기재된 부 및 %는 다른 기재가 없는 한 중량부 및 중량%이다.

<32> [실시예 1]

<33> 중합교반기 및 압력계가 장착된 가열 가능한 반응 용기에 PPG 1000(Stater material:디프필렌글리콜)을 1400g 투입하고 촉매로 KOH를 1g, 0.05%만큼 투입하여 110℃ 까지 교반하면서 승온하였다.

<34> 상기 반응기 내에 프로필렌글리콜 560g(9.6몰)을 투입하고 3시간 동안 숙성 시간이 경과한 후 200g을 샘플링하고 마그네슘실리케이트를 2%처리하여 -0.5 bar 하에서 105℃의 온도로 30분 동안 감압탈취하여 휘발성 성분을 제거하였다. 생성된 폴리프로필렌옥시드(PPO)는 수산기가(Hydroxyl Number)로 측정한 결과 수평균분자량이 1400인 중합체를 얻었다.

<35> 이이서 상기 중합체 700g를 110℃로 승온하고 에틸렌옥시드760g과 프로필렌옥시드 190g을 투입하여 서서히 125℃로 승온하여 반응시켜 2차 중합을 실시하여 에틸렌옥시드-프로필렌옥시드 랜덤 공중합단위(P(EO/PO))를 제조하였다. 제조된 (에틸렌옥시드-프로필렌옥시드)렌덤공중합체-폴리프로필렌옥시드-(에틸렌옥시드-프로필렌옥시드)렌덤공중단위를 가지는 블록공중합체로서 마그네슘실리케이트 2%를 사용하여 필터한 후 수산기가(Hydroxyl Number)로 측정한 결과 수평균분자량이 2800의 중합체를 제조하였다.

<36> 이어서 동일한 중합조건에서 제조된 (에틸렌옥시드-프로필렌옥시드)렌덤공중합체-폴리프로필렌옥시드-(에틸렌옥시드-프로필렌옥시드)렌덤공중단위를 가지는 블록공중합체 1300g에 프로필렌옥시드 205g을 투입하고 중합 반응을 실시한 후, 냉각하고 마그네슘실리케이트를 2%처리하여 -0.5 bar 하에서 105℃의 온도로 30분 동안 감압탈취하여 휘발성 성분을 제거하였다. 수평균분자량이 3370의 PPO-P(EO/PO)-PPO-P(EO/PO)-PPO의 구조를 가지는 블록공중합체를 제조하였다.

<37> 상기 중합체의 물성은 표 1에 수록하였다.

<38> 표 1. 물성표

항목	단위	결과	목표치
외관	-	투명	투명
OH Value	mgKOH/g	33.3	32~38
이슬점(운점)	℃	53.6	48~54

<39>

<40> [실시예 2]

<41> 중합교반기 및 압력계가 장착된 가열 가능한 반응 용기에 PPG 400(Stater material:디프필렌글리콜)을 720g 투입하고 촉매로 KOH를2.6g, 0.1%만큼 투입하여 110℃ 까지 교반하면서 승온하였다.

<42> 상기 반응기 내에 프로필렌글리콜 1440g(24.8몰)을 투입하고 3시간 동안 숙성 시간이 경과한 후 200g을 샘플링하고 마그네슘실리케이트를 2%처리하여 -0.5 bar 하에서 105℃의 온도로 30분 동안 감압탈취하여 휘발성 성분을 제거하였다. 생성된 폴리프로필렌옥시드(PPO)는 수산기가(Hydroxyl Number)로 측정한 결과 수평균분자량이 1200인 중합체를 얻었다.

<43> 이어서 상기 중합체 720g를 110℃로 승온하고 에틸렌옥시드910g과 프로필렌옥시드 225g을 투입하여 서서히 125℃로 승온하여 반응시켜 2차 중합을 실시하여 에틸렌옥시드-프로필렌옥시드 랜덤 공중합단위(P(EO/PO))를 제조하였다. 제조된 (에틸렌옥시드-프로필렌옥시드)렌덤공중합체-폴리프로필렌옥시드-(에틸렌옥시드-프로필렌옥시드)렌덤공중단위를 가지는 블록공중합체로서 수산기가(Hydroxyl Number)로 측정한 결과 수평균분자량이 2860의 중합체를 제조하였다.

<44> 이어서 동일한 중합조건에서 제조된 (에틸렌옥시드-프로필렌옥시드)렌덤공중합체-폴리프로필렌옥시드-(에틸렌옥시드-프로필렌옥시드)렌덤공중단위를 가지는 블록공중합체 1500g에 프로필렌옥시드 340g을 투입하고 중합 반응을 실시한 후, 냉각하고 마그네슘실리케이트를 2%처리하여 -0.5 bar 하에서 105℃의 온도로 30분 동안 감압탈취하여 휘발성 성분을 제거하였다. 수평균분자량이 3462의 PPO-P(EO/PO)-PPO-P(EO/PO)-PPO의 구조를 가지는 블록공중합체를 제조하였다.

<45> 상기 중합체의 물성은 표 2에 수록하였다.

<46> 표 2. 물성표

항목	단위	결과	목표치
외관	-	투명	투명
OH Value	mgKOH/g	32.4	32~38
이슬점(운점)	℃	49.5	48~54

<47>