



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년10월16일  
(11) 등록번호 10-1319234  
(24) 등록일자 2013년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 36/06 (2006.01) C08L 9/10 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2010-0020827  
(22) 출원일자 2010년03월09일  
심사청구일자 2011년10월10일  
(65) 공개번호 10-2011-0101663  
(43) 공개일자 2011년09월16일  
(56) 선행기술조사문헌  
JP3201131 B2\*  
US04056667 A\*  
KR1020020020112 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
(72) 발명자  
전문균  
대전광역시 유성구 대덕대로603번길 20, 9동 30호  
(도룡동, LG화학사원아파트)  
이종구  
대전광역시 유성구 엑스포로339번길 320, 싸이언  
스빌 7동 202호 (원촌동)  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
조인제

전체 청구항 수 : 총 7 항

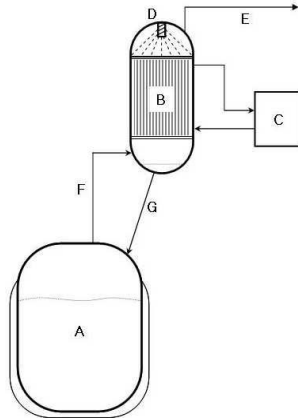
심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 폴리부타디엔 라텍스 제조방법

**(57) 요약**

본 발명은 폴리부타디엔 라텍스 제조방법에 관한 것으로, 자켓이 장착된 중합 반응기의 상부에 환류 응축기를 장착하여 1,3-부타디엔 증기를 액화시켜 중합 반응기로 되돌려 보내고 이 과정에서 흡수되는 잠열을 이용하여 중합열을 제열하며, 환류 응축기 상부에 물을 분사할 수 있는 나선형 노즐을 설치하여 환류 응축기 내부 및 환류 응축기에 이어지는 도관을 규칙적으로 물 세척하는 것을 특징으로 하는 폴리부타디엔 라텍스의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**신준호**

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 407동 203호 (전민동, 엑스포아파트)

**신대영**

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 107동 1606호 (전민동, 엑스포아파트)

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

자켓이 장착된 중합 반응기의 상부에 환류 응축기를 장착하여 1,3-부타디엔 증기를 액화시켜 중합 반응기로 되돌려 보내고 이 과정에서 흡수되는 잠열을 이용하여 중합열을 제열하며,

환류 응축기 상부에 물을 분사할 수 있는 나선형 노즐을 설치하여 환류 응축기 내부 및 환류 응축기에 이어지는 도관을 물 세척하되, 여기에서

환류 응축기의 가동 중에 비응축성 기체의 축적으로 인해 환류 응축기의 열교환량이 50,000 kcal/hr 미만으로 떨어질 경우 환류 응축기의 상부에 설치된 배기관을 통해 환류 응축기 내부에 있는 기체의 일부를 외부로 배출함으로써 비응축성 기체를 감소시키는 것을 특징으로 하는 폴리부타디엔 라텍스의 제조방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 나선형 노즐의 물 분사 시간은 0.5 내지 5분, 분사 주기는 5 내지 20분, 전체 물 분사량은 100 내지 2,000 kg/hr인 것을 특징으로 하는 폴리부타디엔 라텍스의 제조방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 나선형 노즐에서 분사되는 물의 온도와 중합온도의 온도차는  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  이내인 것을 특징으로 하는 폴리부타디엔 라텍스의 제조방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 중합 시작 전에 환류 응축기를 100 torr 이하의 진공 상태로 하여 환류 응축기 내부에 축적되어 있는 비응축성 기체를 감소시킨 뒤 중합반응을 시작하는 것을 특징으로 하는 폴리부타디엔 라텍스의 제조방법.

### 청구항 5

삭제

### 청구항 6

삭제

### 청구항 7

제1항에 있어서, 기체 배출 시간은 10 내지 60분인 것을 특징으로 하는 폴리부타디엔 라텍스의 제조방법.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 기체 배출 유량은 0.1 내지 30 Nm<sup>3</sup>/hr인 것을 특징으로 하는 폴리부타디엔 라텍스의 제조방법.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 반복 중합으로 인한 자켓 냉각 효율의 저하량을 환류 응축기의 제열량으로 보완함으로써 연속 배치 중합 일수를 증가시키는 것을 특징으로 하는 폴리부타디엔 라텍스의 제조방법.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 폴리부타디엔 라텍스 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 자켓이 장착된 중합 반응기의 상부에 환류 응축기를 장착하여 중합열을 제열하고, 환류 응축기 상부에 물을 끌고루 분사할 수 있는 나선형 노즐을 설치하여 환류 응축기 내부 및 도관을 규칙적으로 물 세척하는 폴리부타디엔 라텍스의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0002] 1,3-부타디엔(1,3-Butadiene)으로부터 유화중합을 통하여 제조되는 폴리부타디엔 라텍스는 ABS(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) 수지의 주요 구성요소인 고무 입자를 만드는 기초 원료이다.
- [0003] 폴리부타디엔 라텍스를 제조하는 중합 반응기에서는 자켓 또는 내부 코일 형태의 냉각 방법을 이용하여 발생하는 중합열을 제열한다. 제열 효율 측면에서 자켓 형태의 냉각 방법이 내부 코일 형태의 냉각방법보다 떨어지는 단점이 있다.
- [0004] 일반적으로 폴리부타디엔 라텍스를 제조하는 유화 중합 방식에서는 중합액으로부터 거품이 발생한다. 이렇게 발생한 거품이 환류 응축기로 유입될 때, 그에 의해 반응물도 같이 유입되어 도관 및 환류 응축기 내부에서 중합 반응이 진행되면서 고분자 스케일이 형성되면, 환류 응축기의 응축 효율을 저하시키거나 심하게는 도관 및 냉각관을 막게 되어 운전이 불가능하게 되기도 한다.
- [0005] 한편, 반응기 및 응축기에 비응축성 기체가 존재할 경우 아주 미량이라도 응축 효율을 크게 저하시킬 수 있기 때문에 적절한 방법으로 제거해주는 것이 필요하다. 그리고, 비응축성 기체가 1,3-부타디엔에 비하여 상대적으로 가볍기 때문에 환류 응축기 상부로 축적되어 1,3-부타디엔 증기의 응축관 내로의 흐름을 저해하기도 한다.
- [0006] 또한, 폴리부타디엔 제조는 배치 중합 방식으로 이루어지기 때문에 여러 차례 반복 중합하는 동안 중합 반응기 내벽면에 고분자로 인한 스케일이 누적되어 형성되면서 자켓과 반응기 간의 열전달 효율이 급격하게 감소하게 되어 나중에는 중합열 냉각을 거의 할 수 없는 수준에 이르게 되고 반응물의 온도 및 압력을 제어할 수 없게 된다. 이 상태에서는 연속 배치 중합을 중단하고 중합 반응기 내부를 세척하여 내벽면의 스케일을 제거해야 한다.
- [0007] 환류 응축기를 이용한 선행기술을 살펴보면 다음과 같다.
- [0008] 대한민국 특허 공고 제1986-1114호에는 환류 응축기가 장치된 중합용기를 사용하여 염화비닐이나 주성분인 염화비닐과, 공중합 가능한 다른 단량체를 포함하는 단량체 혼합물의 현탁중합에 의해서 염화비닐수지를 제조하는 통상방법에 있어서, 환류 응축기의 냉각수 쪽에 냉각수와 고온수나 수류를 통과시켜 환류 응축기의 작동을 조절하면서 중합함으로써 용기내의 기포발생을 억제하는 것을 특징으로 하는 염화비닐수지의 제조방법이 개시되어 있다.
- [0009] 대한민국 특허 공고 제1993-1350호에는 환류 냉각기를 사용하는 액상 중합 반응에서, 환류 냉각기로부터의 미반응 단량체 중 일부를 간헐적으로 퍼어지하면서 제어변수로서 환류 냉각기에 의해 제거된 열량으로 반응기 내 온도가 제어되는 것을 특징으로 하는 중합반응기의 온도 제어방법이 개시되어 있다.
- [0010] 대한민국 특허 등록 제474504호에는 비닐계 화합물 100 중량부에 대하여 0.01 내지 1 중량부의 현탁중합용 분산안정제(A)의 존재 하에서 상기 비닐계 화합물을 하나 이상 현탁 중합하는 단계와; 비닐계 화합물의 중합 전화율이 40 내지 80%인 때, 비닐계 화합물 100 중량부에 대하여 가수분해도 40 내지 85몰% 및 점도-평균 중합도 70 내지 1500의 폴리비닐알코올계 중합체(B)를 0.001 내지 0.5 중량부 첨가하는 단계를 포함하고, 중합 반응은 환류 응축기가 부착된 중합탱크에서 행하여지고 중합 반응열의 일부가 환류 응축기에 의해 제거되는 것을 특징으로 하는 비닐계 수지의 제조방법이 개시되어 있다.
- [0011] 일본 특허 등록 제3201131호에는 환류 응축기를 부설한 중합 반응기를 이용하여 휘발성 액상 단량체의 중합 반응을 행할 때, 환류 응축기 윗부분의 기상 온도와 중합 반응기 내부의 온도와의 사이에 1 내지 10℃의 온도차가 생길 때, 환류 응축기 내부에 축적한 비응축성 기체를 계외로 배출하는 것을 특징으로 하는 중합 반응기 내 온도의 제어 방법이 개시되어 있다.
- [0012] 일본 특허 등록 제3425364호에는 실질적으로 수직의 다수의 직관상의 열전달관으로 이루어진 응축관 다발이 상하 1대의 수평 격판에 의하여 지지되고, 응축관의 상부로부터 공급되는 피응축유체를 응축관 내를 하강 방향으로 유통시키어 응축시키는 다관식의 응축기에 있어서, 응축관 상부 입구에 중심축 방향으로 관통공을 천공 설치한 머리 부착 코르크 마개와 같은 형상의 오리피스 구금을 감착하여 오리피스를 형성하고, 수평 격판 윗면과 오리피스 구금의 두부 상단과의 단차부에 액 저장부를 형성시키어, 응축기 상부에 설치된 냉각 매체 공급관으로부터 도입되는 냉각 매체가 액 대기부로부터 오리피스 구금 두부 상단 개구에 일류하는 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 환류 응축기가 개시되어 있다.
- [0013] 일본 특허 등록 제3465353호에는 중형 환류 응축기를 부설한 중합 반응기를 이용하여 휘발성 액상 단량체의 중합 반응을 행할 때, 환류 응축기 사용을 개시할 때는 응축성 단량체 기체와 단량체 응축액 양자가 동일 관로 내

에서 향류로 유통되도록 하고, 뒤이어 중합 반응의 과정에서 환류 응축기의 윗부분과 바닥부의 온도차가 3℃ 이상일 때에 그 윗부분에서 비응축성 기체를 간헐적으로 계외로 방출하고, 그 온도차가 5 내지 60분을 경과해도 2℃ 미만을 지속하는 시점 이후는 상기 양자가 다른 관로로 유통되도록 기액의 유통로를 밸브 조작으로 바꾸고, 계속하여 중합 반응을 행하는 것을 특징으로 하는 중합 반응 방법이 개시되어 있다.

- [0014] 일본 특허 등록 제3958971호에는 비등점이 중합 제어 온도보다 낮은 액상 휘발성 물질로서 디엔계 단량체를 포함하는 반응액을 이용하여, 환류 응축기가 부설된 반응기 내의 반응액으로부터 증발한 휘발성 물질을 환류 응축기로 응축시키는 것에 의하여 반응액을 냉각하면서 중합을 행하는 중합체의 제조 방법에 있어서, 중합 시작 전에 환류 응축기를 냉각하면서 반응기의 기상부에 존재하는 기체 중 30 용량% 이상의 기체를 환류 응축기를 통하여 반응계 외로 방출하고, 또한 중합에 즈음하여 반응액면에 있어서 휘발성 물질의 증기 유속이 1.5 m/min를 초과하지 않도록 환류 응축기의 조작 조건을 제어하는 중합체의 제조 방법이 개시되어 있다.
- [0015] 일본 특허 등록 제3981465호에는 피응축유체를 응축관 내의 상부로부터 하부에 유통시키는 형식의 중형 다관식 환류 응축기에 있어서, 각 응축관의 피응축유체의 입구 부근에 응축관 관지름의 0.3 내지 0.7배 지름의 오리피스형성되어 있는 것을 특징으로 하는 환류 응축기가 개시되어 있다.
- [0016] 일본 특허 공개 제2001-187331호에는 처리액이 들어가는 교반조 내에서 발생하는 열을 환류 냉각기에 의하여 제열할 때에, 교반조 내에서 발생하는 응축성 증기를 교반조 내에 설치한 환류 냉각기로 냉각, 응축시키고 환류하는 것에 의하여 제열하는 것을 특징으로 하는 제열 방법이 개시되어 있다.
- [0017] 일본 특허 공개 제2005-162966호에는 비등점이 중합 제어 온도보다도 낮은 액상 휘발성 물질을 포함하는 중합 반응액에서 발생하는 중합열을, 중합조 내부의 기상부에 설치한 기상 교반날개에 의하여 액상 휘발성 물질의 피응축성 증기를 효율 좋게 환류 응축기에 접촉시키고 환류 응축기 내부의 액과 연속적으로 열교환을 행하는 것을 특징으로 하는 중합 장치 내에 있어서 중합열의 제열 방법이 개시되어 있다.
- [0018] 일본 특허 공개 제2006-111661호에는 리프럭스 콘덴서 부설 중합기에 있어서, 리프럭스 콘덴서로 응축되고 중합기 내에 환류하는 단량체를 중합 내용액 표면에 비산시키기 위한 교반날개를 중합기의 기상부에 설치한 것을 특징으로 하는 중합기가 개시되어 있다.
- [0019] 상기 선행기술들에서는 환류 응축기를 이용하는 방법, 비응축성 기체를 배출하는 방법 등은 개시되어 있으나, 나선형 노즐을 이용하여 물 세척하는 방법에 대해서는 개시된 바 없다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

- [0020] 본 발명의 목적은 ABS 수지의 기초 원료로 사용되는 폴리부타디엔 라텍스를 제조하는데 있어서, 환류 응축기(Reflux Condenser)를 장착한 중합 반응기를 이용하여 폴리부타디엔 라텍스를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0021] 본 발명의 다른 목적은 중합액으로부터 발생한 거품(Foam)과 그에 의해 반응물이 도관 및 환류 응축기로 유입되어 스케일이 형성되는 것을 효과적으로 제거하면서 폴리부타디엔 라텍스를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 목적은 응축 효율을 급격하게 저하시키는 비응축성 기체(질소, 산소 등)를 환류 응축기로부터 적절하게 제거하면서 폴리부타디엔 라텍스를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 목적은 여러 차례 반복해서 중합하면서 반응기 내벽면에 스케일이 심하게 형성되어 중합열의 자켓 제열 효율이 감소하는 것을 환류 응축기의 제열량으로 보완하여 연속 배치일수를 보다 증가시키면서 폴리부타디엔 라텍스를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

- [0024] 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 자켓이 장착된 중합 반응기의 상부에 환류 응축기를 장착하여 1,3-부타디엔 증기를 액화시켜 중합 반응기로 되돌려 보내고 이 과정에서 흡수되는 잠열을 이용하여 중합열을 제열하며, 환류 응축기 상부에 물을 분사할 수 있는 나선형 노즐을 설치하여 환류 응축기 내부 및 환류 응축기에 이어지는 도관을 규칙적으로 물 세척하는 것을 특징으로 하는 폴리부타디엔 라텍스의 제조방법을 제공한다.
- [0025] 본 발명에서는 환류 응축기에 나선형 노즐을 설치하여 환류 응축기 내부 및 환류 응축기에 이어지는 도관을 규

칙적으로 물 세척함으로써, 중합액으로부터 발생한 거품과 그에 의해 반응물이 도관 및 환류 응축기로 유입되어 스케일이 형성되는 것을 효과적으로 제거하면서 폴리부타디엔 라텍스를 제조할 수 있다.

- [0026] 본 발명에서 나선형 노즐의 물 분사 시간은 0.5 내지 5분, 분사 주기는 5 내지 20분, 전체 물 분사량은 100 내지 2,000 kg/hr인 것이 바람직하다. 물 분사 시간이 너무 짧으면 환류응축기 내부 및 연결된 도관에 형성되는 스케일을 충분히 세척하는 것이 어렵고, 너무 길면 중합액에 첨가되는 물 양이 과도하게 되어 좋지 않다. 물 분사 주기가 너무 짧으면 스케일 세척에는 유리하나 중합액에 첨가되는 물 양이 과도하게 되고, 너무 길면 스케일이 쌓이는 시간이 길게 되어 물 분사 세척 효율이 떨어지게 된다. 전체 물 분사량이 너무 적으면 물 분사 압력이 줄게 되어 물 분사 면적이 고르지 못하게 되어 환류응축기 내부를 적절하게 세척하기 어렵고, 너무 많으면 중합액에 첨가되는 물 양이 과도하게 되어 좋지 않다.
- [0027] 본 발명에서 나선형 노즐에서 분사되는 물의 온도와 중합온도의 온도차는  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  이내인 것이 바람직하다. 온도차가 너무 크면 분사되는 물에 의해 부가적인 영향이 과도하게 되어 환류응축기의 운전 안정성이 저하된다.
- [0028] 본 발명에서 중합 시작 전에 환류 응축기를 100 torr 이하의 진공 상태로 하여 환류 응축기 내부에 축적되어 있는 비응축성 기체를 감소시킨 뒤 중합반응을 시작하는 것이 바람직하며, 또한 환류 응축기의 가동 중에 비응축성 기체의 축적으로 인해 환류 응축기의 성능이 저하될 경우 환류 응축기의 상부에 설치된 배기관을 통해 환류 응축기 내부에 있는 기체의 일부를 외부로 배출함으로써 비응축성 기체를 감소시키는 것이 바람직하다. 환류 응축기 가동 중의 기체 배출은 환류 응축기의 열교환량이 50,000 kcal/hr 미만으로 떨어질 경우에 실시하며, 10 내지 60분 정도 배출하는 것이 바람직하다. 기체 배출 시간이 너무 짧으면 비응축성 기체를 충분히 배출하여 제거하는 것이 어렵고, 너무 길면 원료 물질인, 1,3-부타디엔의 배출량이 많게 되어 좋지 않다. 이와 같이, 비응축성 기체(질소, 산소 등)를 환류 응축기로부터 적절하게 제거함으로써 응축 효율을 개선할 수 있다.
- [0029] 본 발명에서 기체 배출 유량은 0.1 내지 30 Nm<sup>3</sup>/hr(N은 Normal condition을 뜻하며, 0 $^{\circ}\text{C}$ , 1 atm에서 측정된 부피임)인 것이 바람직하다. 기체 배출 유량이 너무 적으면 비응축성 기체를 충분히 배출하여 제거하는 것이 어렵고, 너무 많으면 원료 물질인 1,3-부타디엔의 배출량이 많게 되어 중합 수율의 손실이 크게 된다.
- [0030] 본 발명에서 반복 중합으로 인한 자켓 냉각 효율의 저하량을 환류 응축기의 제열량으로 보완함으로써 연속 배치 중합 일수를 증가시킬 수 있다.

**발명의 효과**

- [0031] 본 발명에 따라 환류 응축기에 나선형 노즐을 설치하여 환류 응축기 내부 및 환류 응축기에 이어지는 도관을 규칙적으로 물 세척함으로써, 중합액으로부터 발생한 거품과 그에 의해 반응물이 도관 및 환류 응축기로 유입되어 스케일이 형성되는 것을 효과적으로 제거하면서 폴리부타디엔 라텍스를 제조할 수 있다.
- [0032] 또한, 본 발명에 따라 중합 시작 전에 환류 응축기를 100 torr 이하의 진공 상태로 하여 환류 응축기 내부에 축적되어 있는 비응축성 기체를 감소시킨 뒤 중합반응을 시작하고, 또한 환류 응축기의 가동 중에 비응축성 기체의 축적으로 인해 환류 응축기의 성능이 저하될 경우 환류 응축기의 상부에 설치된 배기관을 통해 환류 응축기 내부에 있는 기체의 일부를 외부로 배출하여 비응축성 기체를 감소시킴으로써, 비응축성 기체를 환류 응축기로부터 적절하게 제거하여 응축 효율을 개선할 수 있다.
- [0033] 또한, 본 발명에 따라 반복 중합으로 인한 자켓 냉각 효율의 저하량을 환류 응축기의 제열량으로 보완함으로써 연속 배치 중합 일수를 증가시킬 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0034] 도 1은 본 발명에 따른 폴리부타디엔 라텍스의 제조장치 구성을 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명에 따라 환류 응축기에 설치되어 물 세척을 위해 사용되는 나선형 노즐의 사진이다.
- 도 3은 도 2의 나선형 노즐에서 물이 분사되는 형태를 나타내는 사진이다.
- 도 4는 환류 응축기 상부의 물 분사 세척을 실시하지 않은 경우의 응축관 내부의 내시경 사진이다.
- 도 5는 환류 응축기 상부의 물 분사 세척을 실시한 경우의 응축관 내부의 내시경 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0035] 이하, 첨부도면을 참조하여 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0036] 도 1은 본 발명에 따른 폴리부타디엔 라텍스의 제조장치 구성을 개략적으로 도시한 것으로, 제조장치는 중합 반응기(A), 환류 응축기(B), 냉각수 공급기(C), 나선형 노즐(D), 배기관(Vent Line)(E), 증기 유입관(F) 및 응축액 회수관(G)으로 구성된다.
- [0037] 중합 반응기(A)는 중합 반응이 일어나는 곳으로, 내부에는 교반 장치가 설치되며, 외부에는 자켓이 장착되어 자켓 타입 냉각 방식을 채택하고, 자켓의 냉매로는 액화 암모니아 냉매 등을 사용할 수 있다. 중합 반응기(A)의 부피는 특별히 제한이 없으며, 예를 들어 10 내지 100 m<sup>3</sup>일 수 있다.
- [0038] 환류 응축기(B)는 중합 반응기(A) 상부에 설치되어 중합 반응기(A)로부터 발생한 1,3-부타디엔 증기를 액화시켜 중합 반응기(A)로 되돌려 보내며, 이 과정에서 흡수되는 잠열을 이용하여 중합열을 제거하는 역할을 한다. 환류 응축기(B)의 구조는 특히 한정되지 않지만, 일반적으로는 중형 또는 대형의 다관식 환류 응축기가 예시된다. 환류 응축기(B)의 부피는 특별히 제한이 없으며, 예를 들어 0.1 내지 10 m<sup>3</sup>일 수 있다.
- [0039] 냉각수 공급기(C)는 환류 응축기(B)와 연결되어 증기 응축을 위해 환류 응축기(B)에 냉각수를 공급하는 역할을 한다. 냉각수의 온도는 예를 들어 20 내지 25℃일 수 있으며, 냉각수의 유량은 예를 들어 10 내지 200 m<sup>3</sup>/hr일 수 있다.
- [0040] 나선형 노즐(D)은 환류 응축기(B) 내부 세척용 물분사 장치로서, 환류 응축기(B)의 내부 상부에 설치되어 환류 응축기(B) 내부 및 환류 응축기(B)에 이어지는 도관을 규칙적으로 물 세척하는 역할을 한다.
- [0041] 도 2는 본 발명에 따라 환류 응축기에 설치되어 물 세척을 위해 사용되는 나선형 노즐의 사진으로, 노즐의 하부에 나선형의 분사구가 있음을 알 수 있다. 나선형 노즐(D)은 금속 등으로 이루어지고, 예를 들어 BETE사(BETE Fog Nozzle, Inc., USA)의 제품을 사용할 수 있다.
- [0042] 도 3은 도 2의 나선형 노즐에서 물이 분사되는 형태를 나타내는 사진으로, 물이 넓은 범위에서 골고루 분사됨을 알 수 있다.
- [0043] 나선형 노즐(D)의 물 분사 시간은 0.5 내지 5분, 분사 주기는 5 내지 20분, 전체 물 분사량은 100 내지 2,000 kg/hr인 것이 바람직하다. 나선형 노즐(D)의 최적 운전 조건은 1분 분사(Run), 10분 정지(Stop) 조건으로 자동으로 계속 운전된다. 최적 물 분사량은 1,000 kg/hr의 유량이며, 따라서, 1분 1회 분사시에는 16.7 kg/min 수준이다. 그리고 분사되는 물의 온도는 중합온도와 같거나 온도차가 ±10℃ 이내인 것이 바람직하며, 예를 들어 중합온도와 유사한 70℃ 정도의 온수를 사용할 수 있다.
- [0044] 배기관(E)은 환류 응축기(B) 상부에 설치되어 비응축성 기체를 제거하고 부타디엔 증기 흐름을 원활하게 하는 역할을 한다. 배기 시간은 10 내지 60분 내외인 것이 바람직하며, 배기 유량은 배기관(E)에 설치된 컨트롤 밸브(Control Valve)로 유량을 조절하여 0.1 내지 30 Nm<sup>3</sup>/hr(0℃, 1 atm 기준)인 것이 바람직하며, 최적 유량은 반응기 및 냉각 상황에 따라 상기 범위에서 적절하게 조절한다.
- [0045] 증기 유입관(F)은 중합 반응기(A)로부터 환류 응축기(B)로 증기가 유입되는 도관이고, 응축액 회수관(G)은 환류 응축기(B)에서 응축된 응축액이 중합 반응기(A)로 되돌아가는 도관이다.
- [0046] 환류 응축기를 장착한 중합 반응기를 이용한 폴리부타디엔 라텍스 제조방법
- [0047] 폴리부타디엔 라텍스를 제조하는 중합 반응기에서는 자켓 또는 내부 코일 형태의 냉각 방법을 이용하여 발생하는 중합열을 제열하게 된다. 제열 효율 측면에서 자켓 형태의 냉각 방법이 내부 코일 형태의 냉각방법보다 떨어지는 단점이 있다.
- [0048] 따라서, 본 발명에 사용되는 자켓 형태의 냉각 방법을 이용한 중합 반응기의 상부에 환류 응축기를 장착함으로써, 자켓 냉각 방법의 단점을 보완할 수 있다.
- [0049] 환류 응축기를 이용한 냉각방식은 중합 반응기로부터 발생하는 1,3-부타디엔 증기를 환류 응축기에서 액화시켜 중합 반응기로 되돌려 보내고, 이 과정에서 흡수되는 잠열을 이용하여 중합열을 제열하는 냉각방식이다.
- [0050] 중합액으로부터 발생하는 거품과 그에 의해 반응물이 도관 및 환류 응축기로 유입되어 스케일이 형성되는 것을 효과적으로 제거하면서 폴리부타디엔 라텍스를 제조하는 방법
- [0051] 중합액으로부터 발생하는 거품의 원인은 유화제가 함유된 중합액에서 중합열에 의해 1,3-부타디엔 등이 기화되어 생성되는 기포(Bubble)에 의해 발생하는 것이 주요 원인으로 보이며, 일반적으로 폴리부타디엔 라텍스를 제

조하는 유화 중합 방식에서는 흔히 발생하는 현상이다.

- [0052] 환류 응축기를 사용할 경우, 유입되는 증기량이 많아지면 반응액의 증기 발생량도 크게 증가하게 되면서 거품이 다량 발생하는 경우도 가능할 수 있다.
- [0053] 이렇게 발생한 거품이 환류 응축기로 유입될 때, 그에 의해 반응물도 같이 유입되어 도관 및 환류 응축기 내부에서 중합 반응이 진행되면서 고분자 스케일이 형성되면, 환류 응축기의 응축 효율을 저하시키거나 심하게는 도관 및 냉각관을 막게 되어 운전이 불가능하게 되기도 한다.
- [0054] 거품을 제거하는 방법으로는 반응액에서 거품 자체가 형성되지 않도록 하는 것이 가장 좋으나, 유화 중합 제조 방법상 상당히 어렵기 때문에 발생한 거품을 효과적으로 제거해주는 방식이 보다 유용하다.
- [0055] 발생한 거품이 도관 및 환류 응축기로 유입되더라도 즉각 세척하여 제거하게 된다면 거품에 의한 스케일 문제는 크게 완화될 것이다.
- [0056] 이것을 위하여 환류 응축기 상부에 물을 끌고루 분사할 수 있는 나선형 노즐을 설치하여 환류 응축기 내부 및 그에 이어지는 도관을 규칙적으로 세척하는 장치를 설치하였다.
- [0057] 응축효율을 급격하게 저하시키는 비응축성 기체를 환류 응축기로부터 적절하게 제거하면서 폴리부타디엔 라텍스를 제조하는 방법
- [0058] 비응축성 기체가 존재할 경우 아주 미량이라도 응축 효율을 크게 저하시킬 수 있기 때문에 적절한 방법으로 제거해주는 것이 필요하다. 그리고, 비응축성 기체가 1,3-부타디엔에 비하여 상대적으로 가볍기 때문에 환류 응축기 상부로 축적되어 1,3-부타디엔 증기의 응축관 내로의 흐름을 저해하기도 한다.
- [0059] 이러한 비응축성 기체를 제거하는 방법으로는 환류 응축기에서 기체의 일부를 외부로 배출함으로써 가능하다.
- [0060] 비응축성 기체를 배출할 때 1,3-부타디엔도 같이 배출되기 때문에 한꺼번에 많은 양을 배출하는 것은 중합반응의 수율을 떨어뜨리고, 배출된 1,3-부타디엔을 회수하는 문제가 수반된다.
- [0061] 따라서, 적절한 양의 기체를 간헐적으로 배출하는 것이 필요하다.
- [0062] 본 발명에서는 중합 시작 전에 환류 응축기를 100 torr 이하의 진공 상태로 하여 그 내부에 축적되어 있는 비응축성 기체를 충분히 제거한 뒤 폴리부타디엔 중합반응을 시작한다.
- [0063] 또한, 중합 원료로 공급되는 1,3-부타디엔에 미량 함유되어 있는 비응축성 기체의 환류 응축기 축적으로 인한 냉각 효율 저하를 막기 위해 환류 응축기 가동 중에 간헐적으로 적절한 양의 기체를 배출한다.
- [0064] 여러 차례 반복해서 중합하면서 반응기 내벽면에 스케일이 심하게 형성되어 중합열의 자켓 제열 효율이 감소하는 것을 응축기의 제열량으로 보완하여 연속 배치일수를 보다 증가시키면서 폴리부타디엔 라텍스를 제조하는 방법
- [0065] 폴리부타디엔 제조는 배치 중합 방식으로 이루어지기 때문에 세척 등으로 중지되지 않고 연속되는 배치 중합 일수가 증가할수록 생산성도 증가하고, 운전비용도 감소하게 된다.
- [0066] 여러 차례 반복 중합하는 동안 중합 반응기 내벽면에 고분자로 인한 스케일이 누적되어 형성되면서 자켓과 반응기 간의 열전달 효율이 급격하게 감소하게 되어 나중에는 중합열 냉각을 거의 할 수 없는 수준에 이르게 되고 반응물의 온도 및 압력을 제어할 수 없게 된다. 이 상태에서는 연속 배치 중합을 중단하고 중합 반응기 내부를 세척하여 내벽면의 스케일을 제거해야 한다.
- [0067] 이 경우 열전달 효율의 감소로 인한 자켓 냉각 효율의 저하량을 환류 응축기의 제열량으로 보완하게 되면 연속 배치 중합 일수를 증가시킬 수 있게 된다.
- [0068] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 이 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0069] [실시예 1]
- [0070] 도 1의 제조장치를 이용하여 폴리부타디엔 라텍스를 제조하였다. 자켓이 장착된 부피 50 m<sup>3</sup>의 중합 반응기(A)를 사용하였고, 자켓의 냉매로는 액화 암모니아 냉매를 사용하였다. 중합 반응기(A) 상부에는 부피 2 m<sup>3</sup>의 환류 응축기(B)를 장착하였다. 중합 시작 전에 환류 응축기(B)를 100 torr 이하의 진공 상태로 하여 그 내부에 축적되어 있는 비응축성 기체를 30분간 5 Nm<sup>3</sup>/hr의 유량으로 충분히 제거한 뒤 폴리부타디엔 중합반응을 시작하였다. 중합반응기(A)에 이온교환수 100 중량부, 1,3-부타디엔 85 중량부, 유화제로 지방산 비누 3 중량부, 전해질로



탄산칼륨( $K_2CO_3$ ) 0.5 중량부, 분자량 조절제로 3급 도데실머캡탄(*tert*-Dodecylmercaptan) 0.1 중량부, 지용성 중합 개시제로 *t*-부틸하이드로퍼옥사이드 0.05 중량부와 산화환원 촉매로 텍스트로즈 0.01 중량부, 피롤린산나트륨 0.01 중량부 및 황산제일철 0.001 중량부의 혼합물을 투입하여 중합 온도 60℃에서 6시간 중합한 뒤, 이후 5시간 동안 80℃까지 승온하였다. 승온 시작과 동시에 지방산 비누 1 중량부 및 수용성 중합개시제인 과황산칼륨 0.2 중량부를 추가하고, 그 2시간 뒤 1,3-부타디엔 15 중량부를 추가하였다. 중합 온도가 80℃에 도달하면, 4시간 더 중합시킨 뒤 종결하였다. 이후의 실시예와 비교예에서 동일한 중합 조건으로 실시하였다. 환류 응축기는 중합 시작과 동시에 가동하여 중합이 종결될 때까지 가동하였다. 중합액은 중합 반응기 부피의 50% 정도가 되게 하여 중합 반응을 실시하였다. 냉각수 공급기(C)의 냉각수의 온도는 20 내지 25℃, 냉각수의 유량은 100 m<sup>3</sup>/hr으로 운전하였다. 도 2의 구조를 갖는 나선형 노즐(D)을 환류 응축기(B) 상부에 장착하였다. 나선형 노즐(D)의 물 분사 시간은 1분, 분사 주기는 10분, 전체 물 분사량은 1,000 kg/hr으로 운전하였다. 그리고 분사되는 물의 온도가 중합온도(60-80℃)와 유사한 70℃ 정도의 온수를 사용하였다. 환류 응축기의 열교환량이 50,000 kcal/hr 미만으로 떨어질 경우, 배기관(E)의 컨트롤 밸브를 이용하여 배출 유량을 5 Nm<sup>3</sup>/hr로 조절하여 20분 정도 배출하는 과정을 반복함으로써, 환류 응축기의 열교환량을 일정 수준 이상으로 유지하였다.

[0071] 이에 대한 실시 결과로, 환류 응축기 제열량은 평균 100,000 kcal/hr 수준으로 유지되었다. 이것은 중합 반응기 자켓 제열에 사용되는 암모니아 냉매의 단위 시간 당 최대 제열량의 25%에 해당하는 제열량이었다. 환류 응축기의 제열량은 냉각수 공급기(C)에서 환류 응축기로 공급되는 냉각수의 환류 응축기 투입과 배출 온도의 차 및 냉각수의 유량을 측정하여 열량을 계산하여 얻었다. 이후 실시예와 비교예에서 동일하게 측정하여 계산한 값을 환류 응축기의 제열량으로 사용하였다.

[0072] [실시예 2]

[0073] 실시예 1과 동일하되, 중합 전에 비응축성 기체를 배출하여 제거하는 것 외에, 환류 응축기 가동 중간에 열교환량이 50,000 kcal/hr 미만으로 떨어지더라도 기체 배출을 하지 않고 운전하였다.

[0074] 이에 대한 실시 결과로, 환류 응축기 제열량은 평균 60,000 kcal/hr 수준으로 유지되었다.

[0075] [비교예 1]

[0076] 실시예 1과 동일하되, 환류 응축기는 가동하되 중합 전 및 환류 응축기 가동 시 기체 배출을 전혀 하지 않고 운전하였다.

[0077] 이에 대한 실시 결과로, 환류 응축기 제열량은 평균 30,000 kcal/hr 수준으로 유지되었다. 이때의 비응축성 기체(주로 질소 기체)의 환류 응축기 내 축적량을 측정하여 부피로 환산한 결과 0.5 m<sup>3</sup> 정도였다. 즉, 비응축성 기체가 환류 응축기에 계속 축적되면서 1,3-부타디엔 증기의 응축 및 열교환 효율을 크게 저하시키는 것을 알 수 있었다.

[0078] [실시예 3 및 비교예 2]

[0079] 실시예 1과 동일하되, 환류 응축기를 30일 동안 연속으로 가동한 뒤, 환류 응축기 내부의 스케일 세척 정도를 확인하였다. 본 실시예에는 물 분사 세척의 효과를 파악하기 위한 것으로, 한두 번의 중합 배치 실험 결과의 비교로는 세척 정도를 파악하기 힘들기 때문에, 환류 응축기를 가동하되 물 분사 세척을 실시한 30일 연속 운전 결과(실시예 3) 및 물 분사 세척을 실시하지 않은 30일 연속 운전 결과(비교예 2)를 서로 비교하였다.

[0080] 환류 응축기 내부는 내시경을 이용하여 관찰하였다. 물 분사 세척을 전혀 하지 않고 30일 동안 환류 응축기를 중합과 함께 가동한 후, 환류 응축기의 냉각관 내부를 관찰한 결과를 도 4에 나타내었다(비교예 2). 물 분사 세척을 실시하면서 30일 동안 환류 응축기를 연속 운전한 뒤, 냉각관 내부를 관찰한 결과를 도 5에 나타내었다(실시예 3). 도 4에서는 물 분사 세척을 전혀 하지 않음에 따라 고분자 스케일이 두껍게 형성되어 있어서, 열교환이 제대로 일어나기 어려운 상황임을 알 수 있다. 그러나, 도 5에서는 물 분사를 통해 세척이 효과적으로 이루어져서, 냉각관 표면이 깨끗하게 유지되고 있음을 확인할 수 있다.

[0081] 환류 응축기의 열교환 성능에 있어서도, 물 분사 세척을 전혀 하지 않은 경우 10일 정도 지나면 환류 응축기의 열교환 성능이 거의 없어지는 것에 비하여, 물 분사 세척을 계속 실시한 경우 30일 이후에도 열교환 성능이 일정하게 유지되었다. 따라서, 물 분사를 통하여 환류 응축기 내부 및 그와 연결되는 도관을 규칙적으로 세척하여 스케일이 형성되는 것을 최대한 억제함으로써, 환류 응축기의 열교환 능력을 최적으로 유지할 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0082] [실시예 4 및 비교예 3]

[0083] 실시예 1과 동일하되, 중합열 제열이 불가능하게 되어 중합 반응기의 내부 스케일 제거를 위한 세척을 실시하게 될 때까지의 연속배치 조업 일수를 확인하였다.

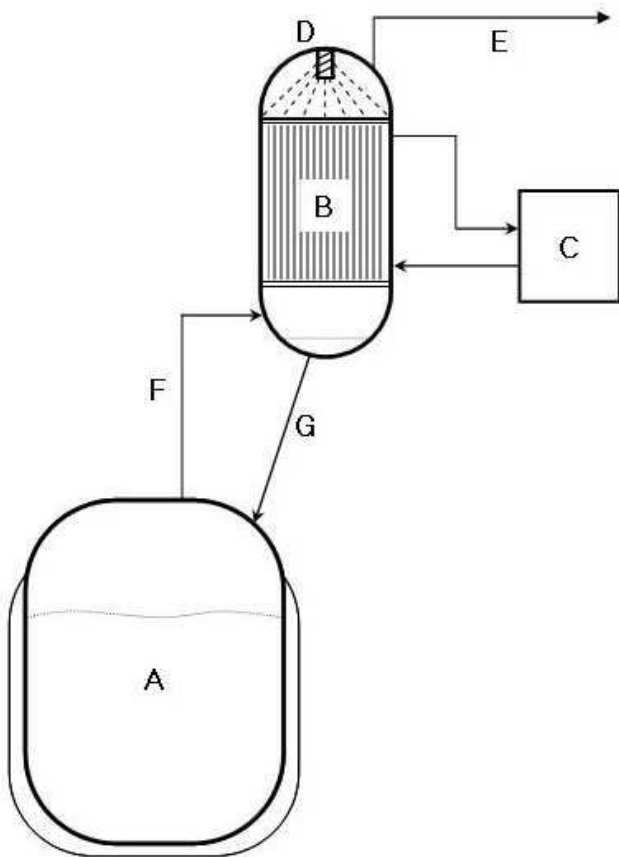
[0084] 환류 응축기를 가동하지 않았을 경우에는 평균 40 연속배치 이후 중합 반응기 세척이 실시되었으나(비교예 3), 환류 응축기를 가동한 경우 평균 60 연속배치 중합 이후 중합열 제열이 불가능하게 되어 중합 반응기를 세척하게 되었다(실시예 4). 따라서, 환류 응축기의 적절한 가동을 통하여 50% 정도의 연속배치 증가 결과를 얻을 수 있었으며, 세척 회수를 50% 감소시킬 수 있었다.

**부호의 설명**

- [0085] A: 중합 반응기
- B: 환류 응축기
- C: 냉각수 공급기
- D: 나선형 노즐
- E: 배기관(Vent Line)
- F: 증기 유입관
- G: 응축액 회수관

**도면**

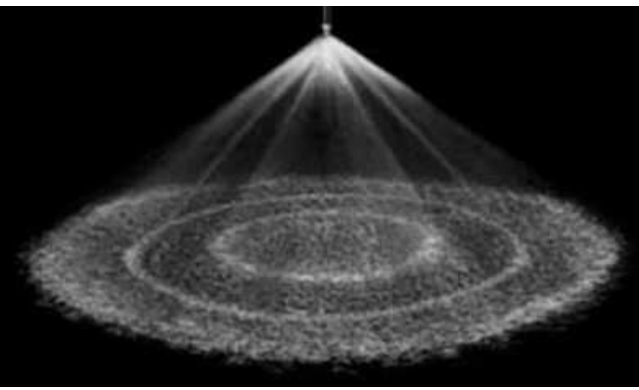
**도면1**



도면2



도면3



도면4



도면5

