



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년12월21일
 (11) 등록번호 10-0788019
 (24) 등록일자 2007년12월14일

(51) Int. Cl.

C08F 20/18 (2006.01) C08F 20/20 (2006.01)

C08F 8/14 (2006.01) C08F 2/01 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0041383

(22) 출원일자 2006년05월09일

심사청구일자 2006년05월09일

(65) 공개번호 10-2007-0108992

(43) 공개일자 2007년11월15일

(56) 선행기술조사문헌

KR1019990006835 A

US3989740 B

US5068400 B

KR100650143B1

전체 청구항 수 : 총 10 항

(73) 특허권자

주식회사 대림화학

경상남도 진주시 상평동 233-7

(72) 발명자

신홍현

서울 서초구 잠원동 50-1 롯데캐슬아파트
 207-1504

곽천근

경남 진해시 여좌동 107-1 성산빌라 102

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

우길제

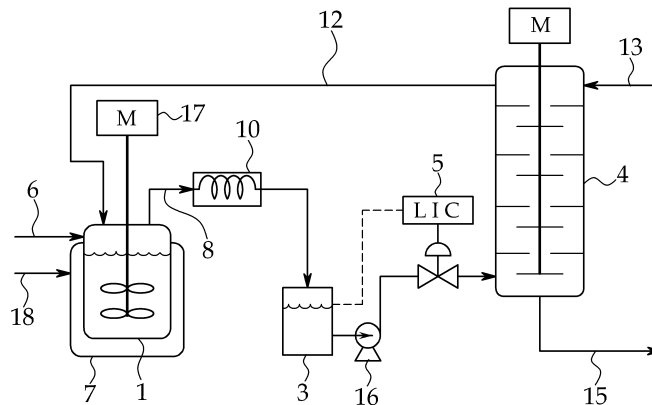
심사관 : 퇴-박종일

(54) 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트 제조 방법

(57) 요약

본 발명에서는, (a) 반응기 내에서, 에스테르 교환반응에 의하여, 알콕시 폴리알킬렌 글리콜과 (메타)아크릴산 에스테르를 반응시켜, 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트 및 수용성 알코올을 생성시키고, 상기 수용성 알코올과 상기 미반응 (메타)아크릴산 에스테르가 공비혼합물을 형성하도록 하며, 상기 공비혼합물을 기화시켜 상기 반응기 외부로 배출시키는 단계; 및 (b) 상기 반응기 외부로 배출된 상기 공비혼합물을 물과 접촉시켜서, 상기 공비혼합물에 함유된 수용성 알코올을 상기 물로 추출하므로써, 상기 공비혼합물을 (메타)아크릴산 에스테르를 주성분으로 하는 유기상으로 전환시킨 후, 상기 유기상을 상기 반응기 내로 재순환시키는 단계를 포함하는, 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

공춘호

경남 진주시 금산면 장사리 1000 금산홍한아파트
113-806

박종철

경남 김해시 장유면 내덕리 433-1

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 반응기 내에서, 에스테르 교환반응에 의하여, 알콕시 폴리알킬렌 글리콜과 (메타)아크릴산 에스테르를 반응시켜, 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트 및 수용성 알코올을 생성시키고, 상기 수용성 알코올과 상기 미반응 (메타)아크릴산 에스테르가 공비혼합물을 형성하도록 하며, 상기 공비혼합물을 기화시켜 상기 반응기 외부로 배출시키는 단계; 및

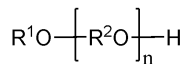
(b) 상기 반응기 외부로 배출된 상기 공비혼합물을 물과 접촉시켜서, 상기 공비혼합물에 함유된 수용성 알코올을 상기 물로 추출함으로써, 상기 공비혼합물 (메타)아크릴산 에스테르를 주성분으로 하는 유기상으로 전환시킨 후, 상기 유기상을 상기 반응기 내로 재순환시키는 단계;를 포함하는,

알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 알콕시 폴리알킬렌 글리콜이, 화학식 1로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물인 것을 특징으로 하는 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트 제조방법.

<화학식 1>

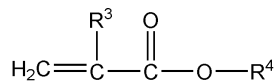


화학식 1에서, R¹은 탄소수 약 1 내지 약 12의 알킬기이고, R²O 반복단위는 탄소수 약 2 내지 약 3의 옥시알킬렌 기이고, n은 약 1 내지 약 50의 정수이며, [R²O]_n에는 탄소수 약 2 내지 약 3의 옥시알킬렌기의 1종 이상이 포함될 수 있다.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 (메타)아크릴산 에스테르가, 화학식 2로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물인 것을 특징으로 하는 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트 제조방법.

<화학식 2>



화학식 2에서, R³는 수소 또는 메틸기이고, R⁴는 탄소수 약 1 내지 약 3의 알킬기이다.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계에서, 초기에 반응기에 투입하는 (메타)아크릴산 에스테르의 양이, 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 1 몰을 기준으로 하여, 1 내지 3 몰인 것을 특징으로 하는 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 수용성 알코올이, 화학식 4로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트 제조방법.

<화학식 4>



화학식 4에서, R⁴는 탄소수 약 1 내지 약 3의 알킬기이다.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 (b)단계의 추출공정이 향류의 형태로 수행되는 것을 특징으로 하는 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 유기상 중의 잔류 수용성 알코올의 함량이 5 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계가 중합금지제의 존재하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 (a)단계가 에스테르 교환반응 촉진용 알칼리촉매의 존재하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 알칼리 촉매를 반응시간에 걸쳐 연속적으로 분할투입하는 것을 특징으로 하는 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <2> 본 발명은 "알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트 (alkoxy polyalkylene glycol (meth)acrylate)"의 제조방법에 관한 것이다.
- <3> 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트는 폴리카본산계 시멘트 및 콘크리트 분산제의 제조를 위한 중요 모노머이다.
- <4> 시멘트 및 콘크리트 분산제로서 나프탈렌 술폰산계, 멜라민계 또는 리그닌계 화합물이 사용되어왔으나, 최근에는, 감수 성능 및 슬럼프 유지 성능이 우수한 폴리카본산계 화합물이 주로 사용되고 있다.
- <5> 폴리카본산계 분산제는, 예를 들면, (메타)아크릴산, 말레산, 푸마르산과 같은 불포화 카르복시산과, 예를 들면, 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트와 같은 에스테르 화합물의 공중합을 통하여 얻을 수 있다. 특히, 폴리카본산계 분산제가 우수한 감수 성능 및 슬럼프 유지 성능을 갖기 위해서는, 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트의 다량 사용이 필수적인 것으로 알려져 있다.
- <6> 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트는, 산촉매의 존재하에서, 알콕시 폴리알킬렌 글리콜과 (메타)아크릴산의 "에스테르 반응"에 의하여 제조될 수 있다. 예를 들면, 일본 특허 제3568430호에서는 상기 에스테르 반응에 사용되는 산촉매의 양에 관하여 알려주고 있다. 일본 공개특허공보 제2003-327689호에서는 상기 에스테르 반응의 반응온도와 자켓온도의 차가 30 ℃ 이하임을 알려주고 있다. 미국특허 제6,756,471호에서도 상기 에스테르 반응을 언급하고 있다. 대한민국 공개특허공보 제1999-0006835호에서는 반응원료인 알콕시 폴리알킬렌 글리콜과 반응시키는 (메타)아크릴산의 사용량을 개시하고 있다.
- <7> 그러나, 에스테르 반응에 의하여 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트를 합성할 경우에는, 폴리알킬렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트와 같은 부산물이 과도하게 생성되고, 20~40 시간의 과도한 반응시간이 소요되며, 또한, 이러한 과도한 반응시간으로 인하여 (메타)아크릴산으로부터 유래하는 폴리머가 발생하는 문제점이 야기된다.

<8> 특히, 부산물인 폴리알킬렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트가, 폴리카본산계 분산제 제조용 모노머인 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트에, 소량이라도 함유되면, 상기 모노머로부터 제조된 폴리카본산계 분산제의 감수 성능과 슬럼프 유지 성능이 크게 저하되는 것으로 알려져 있다.

<9> 이와 같은 "에스테르 반응"에 의한 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트 제조방법의 문제점을 해결하기 위하여, "에스테르 교환 반응"에 의한 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트 제조방법이 제시되었다. "에스테르 교환 반응"에서는, (메타)아크릴산 대신에, 메틸메타크릴레이트와 같은 (메타)아크릴산 에스테르를 알콕시 폴리알킬렌 글리콜과 반응시킨다. 예를 들면, 일본 공개특허공보 특개평9-328346호에는, 알칼리촉매를 이용한 에스테르 교환 반응에 의하여, 짧은 반응시간 동안, 반응 부산물을 최소화하면서, 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트를 합성하는 방법이 개시되어 있다.

<10> 그러나, 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트를 합성하기 위한 종래의 "에스테르 교환 반응"에 있어서는, 반응물인 메틸메타크릴레이트와 반응 생성물인 메탄올이 공비혼합물을 형성하도록 하여, 상기 공비혼합물을 반응시간 동안 지속적으로 기화시키므로써 반응기로부터 유출시키고 있다. 이는, 반응 생성물인 메탄올이 에스테르 교환반응을 방해하는 요인으로 작용하므로, 알콕시 폴리알킬렌 글리콜을 기준으로 한 반응 전환율을 높이기 위해서는, 반응기로부터 메탄올을 제거해 주어야 하기 때문이다. 그러나, 상기 공비혼합물을 반응기로부터 유출시키게 되면, 반응기 내의 메틸메타크릴레이트의 양도 감소하게 되므로, 반응시간 동안, 새로운 메틸메타크릴레이트를 반응기에 계속 투입하거나, 애초에 엄청 과량의 메틸메타크릴레이트를 사용하여야 하므로, 메틸메타크릴레이트를 기준으로 한 반응 전환율이 매우 저하되고, 그에 따라, 제조공정의 경제성이 매우 저하된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<11> 본 발명에서는, 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트를 제조하기 위한 제조방법으로서, 특히, 폴리카본산계 시멘트 및 콘크리트 분산제의 제조를 위한 모노머로서 유용하게 사용될 수 있는 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트를 제조하기 위한 제조방법으로서, 반응시간을 단축시킬 수 있고, 분산제의 감수 성능과 슬럼프 유지 성능에 악영향을 미칠 수 있는 부산물의 생성을 최소화할 수 있을 뿐만아니라, 반응 전환율 및 제조공정의 경제성을 제고시킬 수 있는 개선된 제조방법을 제공하고자 한다.

발명의 구성 및 작용

<12> 본 발명에서 제공하는, 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트 제조방법은,

<13> (a) 반응기 내에서, 에스테르 교환반응에 의하여, 알콕시 폴리알킬렌 글리콜과 (메타)아크릴산 에스테르를 반응시켜, 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트 및 수용성 알코올을 생성시키고, 상기 수용성 알코올과 상기 미반응 (메타)아크릴산 에스테르가 공비혼합물을 형성하도록 하며, 상기 공비혼합물을 기화시켜 상기 반응기 외부로 배출시키는 단계; 및

<14> (b) 상기 반응기 외부로 배출된 상기 공비혼합물을 물과 접촉시켜서, 상기 공비혼합물에 함유된 수용성 알코올을 상기 물로 추출하므로써, 상기 공비혼합물을 (메타)아크릴산 에스테르를 주성분으로 하는 유기상으로 전환시킨 후, 상기 유기상을 상기 반응기 내로 재순환시키는 단계;를 포함한다.

<15> 본 발명의 제조방법을 사용하면, 에스테르 교환반응을 방해하는 반응 생성물인 알코올을 반응기로부터 효과적으로 제거할 수 있다. 또한, (b)단계의 추출공정에 의하여, 반응기 외부로 배출된 공비혼합물로부터 알코올을 제거하므로써, 알코올과 함께 공비혼합물을 형성하여 반응기 외부로 배출된 (메타)아크릴산 에스테르를 반응기로 재순환시키는 것이 가능하게 된다. 그에 따라, 새로운 (메타)아크릴산 에스테르를 반응기에 공급하거나, 애초에 엄청 과량의 (메타)아크릴산 에스테르를 반응기에 투입하지 않아도 되므로, (메타)아크릴산 에스테르를 기준으로 한 반응 전환율이 현격하게 향상되고, 그에 따라, 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트 제조공정의 경제성이 월등히 향상된다. 게다가, 본 발명의 제조방법에서는, 폴리카본산계 시멘트 및 콘크리트 분산제의 감수 성능 및 슬럼프 유지 성능에 악영향을 미칠 수 있는 부산물인 폴리알킬렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트의 생성 및 (메타)아크릴산으로부터 유래하는 폴리머의 생성이 현저하게 감소되는 것으로 밝혀졌다.

<16> 이하에서는, 본 발명의 제조방법을 상세하게 설명한다.

<17> 본 발명의 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트 제조방법은,

<18> (a) 반응기 내에서, 에스테르 교환반응에 의하여, 알콕시 폴리알킬렌 글리콜과 (메타)아크릴산 에스테르를 반응시켜, 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트 및 수용성 알코올을 생성시키고, 상기 수용성 알코올과 상

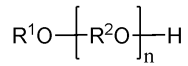
기 미반응 (메타)아크릴산 에스테르가 공비혼합물을 형성하도록 하며, 상기 공비혼합물을 기화시켜 상기 반응기 외부로 배출시키는 단계; 및

<19> (b) 상기 반응기 외부로 배출된 상기 공비혼합물을 물과 접촉시켜서, 상기 공비혼합물에 함유된 수용성 알코올을 상기 물로 추출하므로써, 상기 공비혼합물을 (메타)아크릴산 에스테르를 주성분으로 하는 유기상으로 전환시킨 후, 상기 유기상을 상기 반응기 내로 재순환시키는 단계;를 포함한다.

<20> (a)단계의 에스테르 교환반응은, 알콕시 폴리알킬렌 글리콜과 (메타)아크릴산 에스테르를 반응시켜, 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트 및 수용성 알코올을 생성시킨다.

<21> 알콕시 폴리알킬렌 글리콜로서는, 예를 들면, 화학식 1로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물이 사용될 수 있다.

<22> <화학식 1>

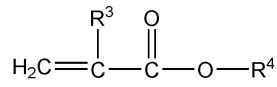


<23>

<24> 화학식 1에서, R¹은 탄소수 약 1 내지 약 12의 알킬기이고, R²O 반복단위는 탄소수 약 2 내지 약 3의 옥시알킬렌 기이고, n은 약 1 내지 약 50의 정수이며, [R²O]_n에는 탄소수 약 2 내지 약 3의 옥시알킬렌기의 1종 이상이 포함될 수 있다.

<25> (메타)아크릴산 에스테르로서는, 예를 들면, 화학식 2로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물이 사용될 수 있다.

<26> <화학식 2>



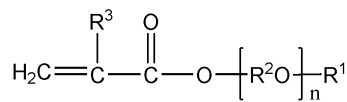
<27>

<28> 화학식 2에서, R³는 수소 또는 메틸기이고, R⁴는 탄소수 약 1 내지 약 3의 알킬기이다.

<29> (a)단계에서, 초기에 반응기에 투입하는 (메타)아크릴산 에스테르의 양이 너무 작으면 반응시간이 과도하게 길어지거나 원하는 전환율을 얻기 어려울 수 있고, 너무 크면 반응종료 이후 (메타)아크릴산 에스테르를 회수하는 비용이 증가할 수 있다. 이러한 점을 고려하여, (a)단계에서, 초기에 반응기에 투입하는 (메타)아크릴산 에스테르의 양은, 예를 들면, 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 1 몰을 기준으로 하여, 약 1 내지 약 3 몰일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 약 1.01 내지 약 2.5 몰일 수 있다.

<30> (a)단계의 에스테르 교환반응을 통하여 생성되는 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트는, 예를 들면, 화학식 3으로 표시될 수 있다.

<31> <화학식 3>



<32>

<33> 화학식 3에서, R¹은 탄소수 약 1 내지 약 12의 알킬기이고, R²O 반복단위는 탄소수 약 2 내지 약 3의 옥시알킬렌 기이고, n은 옥시알킬렌기의 부가몰수로서 약 1 내지 약 50의 정수이고, [R²O]_n에는 탄소수 약 2 내지 약 3의 옥시알킬렌기의 1종 이상이 포함될 수 있으며, R³는 수소 또는 메틸기이다.

<34> (a)단계의 에스테르 교환반응을 통하여 생성되는 수용성 알코올은, 예를 들면, 화학식 4로 표시될 수 있다.

<35> <화학식 4>



- <37> 화학식 4에서, R⁴는 탄소수 약 1 내지 약 3의 알킬기이다.
- <38> (a)단계의 에스테르 교환반응을 통하여 생성되는 수용성 알코올은, 반응기 내에 존재하는 미반응 (메타)아크릴산 에스테르와 공비혼합물을 형성하게 된다.
- <39> (a)단계의 반응온도는, 에스테르 교환반응이 원활하게 진행될 수 있을 뿐만아니라, 수용성 알코올과 미반응 (메타)아크릴산 에스테르의 공비혼합물이 용이하게 기화될 수 있는 적절한 온도로 유지하는 것이 바람직하다. (a)단계의 반응온도가 너무 낮으면 에스테르 교환반응 및 공비혼합물의 기화가 용이하지 않을 수 있고, 너무 높으면, (메타)아크릴산 에스테르 자체의 중합반응이 발생할 수 있을 뿐만아니라, (b)단계의 추출공정 전에, 기화된 고온의 공비혼합물을 냉각시키기 위한 냉각기의 부하가 과도하게 커질 수 있다. 이러한 점을 고려하여, (a)단계의 반응온도는, 예를 들면, 약 50 내지 약 150 °C일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 약 70 내지 약 120 °C일 수 있다.
- <40> (a)단계의 반응은 상압 또는 감압하에서 수행될 수 있다. 특히, 반응온도가 공비혼합물이 용이하게 비등할 수 있는 온도 보다 낮은 경우에는, (a)단계의 반응을 감압하에서 수행하는 것이 바람직하다. 감압의 정도는 구체적인 반응 조건에 따라 달라질 수 있고, 예를 들면, 약 100 내지 약 650 torr일 수 있다.
- <41> (a)단계의 에스테르 교환반응의 진행과 동시에, 반응기 내에 형성된 수용성 알코올과 미반응 (메타)아크릴산 에스테르의 액상 공비혼합물은 기화하여 반응기의 외부로 배출된다.
- <42> 배출된 기상 공비혼합물은, 적절한 냉각수단을 이용하여 액화시킨 후, (b)단계의 추출공정으로 투입시킨다. 냉각수단으로서는, 비제한적인 예를 들면, 쉘앤드튜브형 열교환기, 판형 열교환기 또는 이중관식 열교환기와 같은 열교환기가 사용될 수 있다.
- <43> 배출된 공비혼합물의 조성 및 양은, 예를 들면, 구체적인 (메타)아크릴산 에스테의 종류, 반응온도 및 반응압력과 같은 반응 조건에 따라 달라질 수 있다. 즉, 공비혼합물은, 이러한 반응 조건에 따라, 고유의 공비 조성을 가지고 비등하여, 반응기로부터 배출될 수 있다.
- <44> (b)단계에서는, 반응기의 외부로 배출된 공비혼합물을 물과 접촉시켜서, 공비혼합물에 함유되어 있는 수용성 알코올이 물에 의하여 추출되도록 한다. 이러한 추출과정을 통하여, 공비혼합물 중의 수용성 알코올은 물 상(phase)으로 이동하고, 공비혼합물은 (메타)아크릴산 에스테르를 주성분으로 하는 유기상으로 전환된다. 이러한 추출공정에 의하여, 유기상에 잔류하는 수용성 알코올의 양을 효과적으로 현저하게 저감시킬 수 있다.
- <45> (b)단계의 추출공정은, 비제한적인 예를 들면, 로테이팅 디스크 콘텍터 (rotating disk contactor), 믹스앤드스태틱(mix and static) 추출기 또는 다공판 콘텍터 (perforated tray contactor)와 같은 연속추출장치를 사용하여 수행할 수 있다.
- <46> (b)단계의 추출공정은 병류 또는 향류의 형태로 수행될 수 있으나, 유기상의 잔류 수용성 알코올의 함량을 극소화하기 위하여, 향류의 형태로 수행되는 것이 더욱 바람직하다.
- <47> (b)단계의 추출공정에 투입되는 물의 양이 너무 적으면 수용성 알코올의 추출이 충분하지 못하여 (a)단계의 반응이 원활하게 진행되는 데 악 영향이 미칠 수 있고, 너무 많더라도, 수용성 알코올의 추출 효과가 포화될 수 있고, 오히려, 추출공정으로부터 배출되는 수용성 알코올 함유 폐수의 처리비용이 과도하게 상승될 수 있다. 이러한 점을 고려하여, (b)단계의 추출공정에 투입되는 물의 양은, 예를 들면, (b)단계에 투입되는 공비혼합물 100 중량부를 기준으로하여, 약 50 내지 약 500 중량부일 수 있으며, 더욱 바람직하게는, 약 80 내지 약 400 중량부일 수 있다.
- <48> (b)단계의 추출공정에서 얻은 (메타)아크릴산 에스테르를 주성분으로 하는 유기상은 반응기로 재순환시켜 에스테르 교환반응에 다시 참여시킨다.
- <49> 수용성 알코올은 에스테르 교환반응을 방해하는 요인으로 작용하므로, 유기상에 잔류하는 수용성 알코올의 양은 작을수록 좋다. 그리하여, 유기상 중의 잔류 수용성 알코올의 함량이 약 5 중량%를 초과하지 않도록 하는 것이 바람직하다. 예를 들면, (b)단계에서 얻은 유기상 중의 잔류 수용성 알코올의 함량은, 약 0 내지 약 5 중량%일 수 있고, 더욱 바람직하게는 약 0 내지 약 3.5 중량%일 수 있다.
- <50> 반응기로 재순환되는 유기상의 양은 주로, 구체적인 반응 온도 및 반응 압력 하에서 열역학적 평형에 의해 비등한 공비혼합물의 양에 의하여 결정될 수 있다.

- <51> 본 발명의 제조방법에 있어서 총반응시간은 특별히 제한되지 않으며, 초기 투입된 알콕시 폴리알킬렌 글리콜의 원하는 전환율을 고려하여 적절히 선택될 수 있다. 예를 들면, 알콕시 폴리알킬렌 글리콜의 전환율이 90% 이상이 되도록 하기 위하여, 총반응시간을 약 3 내지 약 12 시간, 바람직하게는 약 4 내지 약 10 시간으로 할 수 있다.
- <52> 한편, 총반응시간이 너무 과다하면, (메타)아크릴산 에스테르 자체의 중합반응이 발생할 수 있으므로, 총반응시간이 약 12 시간을 초과하지 않도록 하는 것이 바람직하다.
- <53> 본 발명의 제조방법의 일 구현예에 있어서, 상기 (a)단계는 중합금지제의 존재하에서 수행될 수 있다. 중합금지제는, 반응물인 (메타)아크릴산 에스테르와 생성물인 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트의 중합을 억제하는 역할을 한다. 중합금지제로서는, 에스테르 교환반응 중 생성되는 상기 중합을 야기하는 라디칼을 화학적으로 제거할 수 있는 임의의 화합물일 수 있다.
- <54> 중합금지제로서는, 비제한적인 예를 들면, 하이드로 퀴논, 메토 퀴논, 페노시아진, 벤조 퀴논, 부틸 카테콜, 니트로소 벤젠, 피크르산, 디티오 벤조일 디설파이드, 쿠피론, 염화동(II), 또는 이들의 조합이 사용될 수 있다. 중합금지제의 사용량은, 예를 들면, 반응기에 초기 투입된 (메타)아크릴산 에스테르 100 중량부를 기준으로 하여, 약 0.001 내지 약 10 중량부일 수 있으며, 바람직하게는 약 0.005 내지 약 5 중량부일 수 있다.
- <55> 본 발명의 제조방법의 다른 구현예에 있어서, 상기 (a)단계는 에스테르 교환반응 촉진용 알칼리촉매의 존재하에서 수행될 수 있다.
- <56> 알칼리촉매로서는, 예를 들면, 알칼리금속 수산화물, 알칼리토금속 수산화물 또는 유기염기가 사용될 수 있다. 알칼리금속 수산화물로서는, 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 또는 수산화리튬이 사용될 수 있다. 알칼리토금속 수산화물로서는, 예를 들면, 수산화칼슘 또는 수산화마그네슘이 사용될 수 있다. 유기염기로서는, 예를 들면, 트리에틸 아민, 또는 아민기가 치환된 강염기성 이온교환수지가 사용될 수 있다.
- <57> 알칼리촉매의 사용량이 너무 작으면, 에스테르 교환반응의 촉진효과가 미미할 수 있고, 너무 많으면, 경제성이 저하될 수 있고 중합체 부산물의 생성이 촉진될 수 있다. 이러한 점을 고려하여, 촉매 사용량은, 예를 들면, 반응기에 초기 투입된 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 100 중량부를 기준으로 하여, 약 0.01 내지 약 20 중량부일 수 있으며, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 15 중량부일 수 있다.
- <58> 알칼리촉매는 반응초기에 반응기에 일괄투입될 수도 있고, 반응시간에 걸쳐 연속적으로 분할투입될 수도 있다. 알칼리촉매가 반응기 내부에서 활성을 잃는 것을 방지하기 위하여, 분할투입하는 것이 더 바람직하다.
- <59> 이하에서는 도 1을 참조하여, 본 발명의 제조방법의 일 구현예를 상세히 설명한다. 도 1은 본 발명의 제조방법을 수행할 수 있는 제조장치의 일 예를 나타내는 공정도이다.
- <60> 먼저, 교반기(17) 및 히팅자켓(7)을 구비하고 있는 반응기(1)에, 반응원료인 알콕시 폴리알킬렌 글리콜과 (메타)아크릴산 에스테르를 투입한다. 필요한 경우, 상기 반응원료와 더불어 중합금지제도 같이 투입한다. 그 다음, 히팅자켓(7)에 도관(18)을 통하여 스팀 또는 열매체유와 같은 열원을 투입하여 반응물을 가열하므로써, 에스테르 교환반응을 진행시킨다. 에스테르 교환반응을 촉진시키기 위한 알칼리촉매는, 촉매투입구(6)을 통하여 연속적으로 분할투입한다.
- <61> 반응기(1) 내에서 진행되는 에스테르 교환반응에 의하여 생성된 수용성 알코올과 미반응 (메타)아크릴산 에스테르로부터 형성된 공비혼합물이 기화된 다음, 도관(8)을 통하여, 반응기(1)의 외부로 배출된 후, 열교환기(10)을 통과한다. 열교환기(10)을 통과하여 액화된 공비혼합물은, 중간저장조(3)으로 유입된다. 중간저장조(3)에 저장된 공비혼합물은, 수위조절기(5)의 제어하에, 이송펌프(16)에 의하여, 로테이팅 디스크 컨택터 형태의 연속추출장치(4)의 하부로 공급된다.
- <62> 연속추출장치(4)의 상부에는, 도관(13)을 통하여, 공정수가 공급된다. 공정수는 상부에서 하부로 흐르면서, 하부에서 상부로 이송되는 공비혼합물로부터 수용성 알코올을 추출해낸다. 수용성 알코올을 추출해낸 공정수는, 연속추출장치(4)의 하부에 위치하는 도관(15)을 통하여 배출된다. 공비혼합물은 연속추출장치(4)의 하부에서 상부로 이송되면서, (메타)아크릴산 에스테르를 주성분으로 하는 유기상으로 전환된다. 유기상은, 도관(12)을 통하여, 연속추출장치(4)를 빠져나와 반응기(1)로 재순환된다. 반응기(1)로 재순환된 유기상 중의 (메타)아크릴산 에스테르는 에스테르 교환반응에 다시 참여하게 된다.
- <63> 이하에서는, 실시예를 통하여 본 발명의 제조방법을 더욱 상세하게 설명한다.

<64> <실시예>

<65> 실시예 1

<66> 본 실시예에서는, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜(옥시에틸렌기의 평균 부가 몰수 = 10)과 메틸메타크릴레이트를 사용하여, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트를 제조하였다.

<67> 본 실시예에서는 도 1의 제조장치와 개념적으로 동일한 제조장치를 사용하였다. 히팅자켓을 구비한 6 리터 용량의 유리제 반응기의 상부에, 라시그링을 충전한 충전탑을 설치하였다. 충전탑의 상부에는 온도계와 냉각기를 설치하였다. 공비혼합물은 충전탑을 통하여 배출되어, 충전탑의 상부에 설치된 냉각기에 의하여 액화된 다음, 3 리터 용량의 유리제 저장조로 유입되도록 하였다. 저장조에 저장된 공비혼합물은 정량펌프에 의하여, 일정한 유속으로, 다공성 트레이 형태의 유리제 추출탑에 공급되도록 하였다. 상기 추출탑에서 배출된 유기상은 반응기로 재순환되도록 하였다.

<68> 먼저, 반응기에 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 2.7 kg, 메틸메타크릴레이트 1.2 kg, 중합금지제(페노시아진) 0.8 g 을 투입하였다. 유리제 저장조에는, 미리, 메틸메타크릴레이트 95 중량%와 메탄올 5 중량%의 조성을 갖는 혼합액 2.5 kg을 투입하였다. 그 다음, 히팅자켓에 열매를 순환시켜, 반응원료를 가열하였다. 충전탑 상부의 온도가 60 ℃에 이르렀을 때, 알카리촉매로서 50 중량% 수산화나트륨 수용액 54 g을 3 시간에 걸쳐 적하 투입하므로써, 에스테르 교환반응을 개시하였다. 에스테르 교환반응이 진행되면서, 반응기에서 다량의 증기가 발생하였다. 이 증기는 충전탑 상부에 설치된 냉각기에 의하여 응축된 후, 유리제 저장조로 유입되었다. 그 다음, 정량펌프를 가동하여, 유리제 저장조에 저장된 공비혼합물을, 유리제 저장조의 수위를 일정하게 조절하면서, 추출탑의 하부로 공급하였다. 공비혼합물을 추출탑의 하부로 공급되기 시작할 때, 추출탑 상부에 50 ml/min의 유속으로 증류수를 공급하였다. 추출탑 상부에서 배출된 유기상은 반응기로 재순환되었다. 유기상의 조성은 메틸메타크릴레이트 97.5 중량%, 메탄올 1.7 중량%, 물 0.8 중량%이었다. 반응개시 후 6 시간 경과시, 이러한 제조공정을 종료하였다.

<69> 그 다음, 반응기의 내용물을, 50 torr의 감압하에 증류하여, 미반응 메틸메타크릴레이트를 제거하므로써, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트를 주성분으로 하는 제품을 얻었다. 투입한 메톡시 폴리에틸렌 글리콜을 기준으로 한 반응전환율은 98.5 % 이었다. 또한, 상기 제품에 함유된 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트의 함량은 0.05 중량%이었다. 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트의 함량 분석은 액체크로마토그래피를 이용하여 실시되었다. 또한, 상기 제품에서는 폴리머 입자가 관찰되지 않았다.

<70> 실시예 2

<71> 본 실시예에서는, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜(옥시에틸렌기의 평균 부가 몰수 = 10) 2.7 kg 대신에, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜(옥시에틸렌기의 평균 부가 몰수 = 23) 2.7 kg을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트를 제조하였다.

<72> 메톡시 폴리에틸렌 글리콜을 기준으로 한 반응전환율은 99.2 % 이었다. 또한, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트를 주성분으로 하는 제품에 있어서, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트는 검출되지 않았다. 또한, 상기 제품에서는 폴리머 입자가 관찰되지 않았다.

<73> 비교예 1

<74> 본 비교예에서는, 본 발명의 제조방법의 (a)단계만을 이용하는 에스테르 교환반응을 통하여, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트를 제조하였다.

<75> 본 비교예에서 사용한 장치에는, 수용성 알콜의 추출 및 유기상의 재순환을 위한 수단이 생략되었다. 히팅자켓을 구비한 6 리터 용량의 유리제 반응기의 상부에, 라시그링을 충전한 충전탑을 설치하였다. 충전탑의 상부에는 온도계와 냉각기를 설치하였다. 그리하여, 반응기에서 배출되는 공비혼합물은, 냉각기에 의하여 액화된 후, 폐기되었다.

<76> 메톡시 폴리에틸렌 글리콜(옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수 = 23) 1.0 kg, 메틸메타크릴레이트 3.5 kg, 및 중합금지제로서 페노시아진 0.8 g 을 반응기에 투입하였다. 충전탑 상부의 온도가 60 ℃에 도달하였을 때, 알카리촉매로서 50 중량% 수산화나트륨 수용액 54 g 을 3 시간에 걸쳐 적하투입하였다. 반응중 발생하는, 메틸메타크릴레이트와 메탄올의 공비혼합물의 증기는 반응기의 외부로 배출시켜 제거하였다. 반응시간은 6 시간이었다.

<77> 반응 종료 후, 반응기의 내용물을, 50 torr의 감압하에 증류하여, 미반응 메틸메타크릴레이트를 제거하므로써,

메톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트를 주성분으로 하는 비교제품을 얻었다. 메톡시 폴리에틸렌 글리콜을 기준으로 한 반응전환율은 95.6 % 이었다. 또한, 상기 비교제품에 함유된 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트의 함량은 0.20 중량%이었다. 한편, 반응기 벽면에 부착되어 있는 다량의 폴리머 입자가 관찰되었다.

<78> 비교예 2

<79> 본 비교예에서는, 산촉매를 이용한 에스테르 반응을 통하여, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트를 제조하였다.

<80> 2 리터 용량의 유리제 반응기에 온도계, 교반기, 냉각기 및 생성수 분리기를 설치하였다.

<81> 먼저, 반응기에, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜(옥시에틸렌기의 평균부가물수=10) 450 g, 촉매로서 황산 15 g, 메타크릴산 215 g, 중합금지제로서 페노시아진 0.3 g 을 투입하였다. 그 다음, 상기 반응기에, 반응중 발생하는 생성수를 제거하기 위한 추출용제로서 시클로헥산 400 g 을 추가 투입하였다.

<82> 반응기를 가열하여, 반응기의 내용물의 온도를 89 °C 까지 상승시켰다. 반응기 내의 생성수를 제거하기 위하여, 상압하에서 시클로헥산과 물의 공비혼합물의

<83> 반응 종료 후, 반응기의 내용물을, 20 torr 의 감압하에 증류하여, 미반응 메타크릴산과 추출용제를 제거하므로써, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트를 주성분으로 하는 비교제품을 얻었다. 메톡시 폴리에틸렌 글리콜을 기준으로 한 반응전환율은 98.0 % 이었다. 또한, 상기 비교제품에 함유된 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트의 함량은 9.50 중량%이었다. 한편, 반응기 벽면에 달라붙어있는 다량의 폴리머 입자가 관찰되었다.

<84> 표 1에, 실시예 및 비교예의 결과를 요약하였다.

항목	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
반응종류	에스테르 교환반응 및 유기상 재순환	에스테르 교환반응 및 유기상 재순환	에스테르 교환반응	에스테르 반응
반응전환율	98.5 %	99.2 %	95.6 %	98.0 %
메톡시 폴리에틸렌 글리콜 대비 메틸메타크릴레이트 사용량	1.2 kg / 2.7 kg = 0.444	1.2 kg / 2.7 kg = 0.444	3.5 kg/1.0 kg = 3.5	-
폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트의 함량	0.05 중량%	미검출	0.20 중량%	9.50 중량%
폴리머 생성 여부	미생성	미생성	소량 생성	다량 생성
반응시간	6 시간	6 시간	6 시간	20 시간

<86> 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 제조방법에 따른 실시예 1 및 2의 경우, 유기상을 재순환시키지 않는 종래의 에스테르 교환반응에 따른 비교예 1에 비하여, 같은 반응시간 하에서, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 대비 메틸메타크릴레이트 사용량이 현저하게 작았음에도 불구하고, 더 높은 반응전환율을 보이고 있다. 게다가, 감수 성능 및 슬럼프 유지 성능에 악영향을 미칠 수 있는 부산물인 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트의 함량이 현저하게 감소되었다.

<87> 종래의 에스테르 반응에 따른 비교예 2의 경우, 반응시간이 훨씬 더 길었지만, 반응 전환율이 실시예 1 및 2 보다 낮았다. 게다가, 비교예 2에서는, 실시예 1 및 2에 비하여, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트의 함량이 현저하게 높았다.

<88> 또한, 비교예 1 및 2의 경우, 중합금지제를 사용하였음에도 불구하고 다량의 폴리머 입자가 생성되었다. 이에 반하여, 실시예 1 및 2에서는 폴리머 입자가 생성되지 않았다.

<89> 이로부터, 본 발명의 제조방법이, 반응시간, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 대비 메틸메타크릴레이트 사용량, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트의 함량, 및 폴리머 입자 생성의 측면에서, 종래의 제조방법 보다, 매우 향상된 효과를 발휘한다는 것을 알 수 있다.

<90> 본 발명의 제조방법에서, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 폴리머 입자와 같은 부산물이 현저하게 감소

되는 이유는 다음과 같이 추정된다. 반응초기에, 중합체를 형성할 수 있는 (메타)아크릴산 에스테르의 투입량을 최소화함으로써, (메타)아크릴산 에스테르가 고온에서 체류하는 시간을 최대한 줄일 수 있고, 그에 따라, 중합체 형성 반응이 억제될 수 있다. 게다가, 반응기로 재순환되는 유기상에 함유되는 소량의 수분이, 반응기 내 알카리촉매의 활성을 유지하도록 하는 역할을 할 수 있다. 그에 따라, 반응시간에 걸쳐 알카리촉매의 활성이 높게 유지되므로, 작은 반응시간 내에 높은 반응 전환율이 달성될 수 있다.

발명의 효과

<91> 본 발명의 제조방법을 사용하면, 에스테르 교환반응을 방해하는 반응 생성물인 알코올을 반응기로부터 효과적으로 제거할 수 있다. 또한, (b)단계의 추출공정에 의하여, 반응기 외부로 배출된 공비혼합물로부터 알코올을 제거함으로써, 알코올과 함께 공비혼합물을 형성하여 반응기 외부로 배출된 (메타)아크릴산 에스테르를 반응기로 재순환시키는 것이 가능하게 된다. 그에 따라, 새로운 (메타)아크릴산 에스테르를 반응기에 공급하거나, 애초에 엄청난 과량의 (메타)아크릴산 에스테르를 반응기에 투입하지 않아도 되므로, (메타)아크릴산 에스테르를 기준으로 한 반응 전환율이 현격하게 향상되고, 그에 따라, 알콕시 폴리알킬렌 글리콜 (메타)아크릴레이트 제조공정의 경제성이 월등히 향상된다. 게다가, 본 발명의 제조방법에서는, 폴리카본산계 시멘트 및 콘크리트 분산제의 감수 성능 및 슬럼프 유지 성능에 악영향을 미칠 수 있는 부산물인 폴리알킬렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트의 생성 및 (메타)아크릴산으로부터 유래하는 폴리머의 생성이 현저하게 감소되었다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1은, 본 발명의 제조방법을 수행할 수 있는 제조장치의 일 예를 나타내는 공정도이다.

도면

도면1

