



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

B01J 19/18 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

B01F 7/04 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0052336

(43) 공개일자 2007년05월21일

(21) 출원번호 10-2007-7007347

(22) 출원일자 2007년03월30일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2007년03월30일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/025920

(87) 국제공개번호 WO 2006/028584

국제출원일자 2005년07월21일

국제공개일자 2006년03월16일

(30) 우선권주장 10/931,732 2004년09월01일 미국(US)

(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자 마르크스, 라이안 이.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰
리엠 센터
넬슨, 제임스 엠.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰
리엠 센터
헨리, 케네쓰 제이.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰
리엠 센터

(74) 대리인 장수길
김영

전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 교반 튜브 반응기 및 그의 사용 방법

(57) 요약

본 발명은 반응 챔버; 챔버와 유체 소통하는 공급 포트; 챔버와 유체 소통하는 추출 포트; 제1 및 제2 말단을 갖는 제1 샤프트 (여기서, 제1 샤프트의 제1 말단은 챔버로 확장하며, 제1 샤프트는 그로부터 확장하는 하나 이상의 혼합 부재를 가짐); 제1 및 제2 말단을 갖는 제2 샤프트 (여기서, 제2 샤프트의 제1 말단은 챔버로 확장하며, 제2 샤프트는 제1 샤프트와 실질적으로 동일 선상이며, 제2 샤프트는 그로부터 확장하는 하나 이상의 혼합 부재를 가짐); 제1 축과 회전식으로 맞물리는 제1 구동 메카니즘; 제2 축과 회전식으로 맞물리는 제2 구동 메카니즘을 포함하는 교반 튜브 반응기에 관한 것이고,

또한 상기 반응기를 사용하여

중합성 단량체 및 개시제를 포함하는 반응 혼합물을, 제1항에 따른 교반 튜브 반응기의 공급 포트에 도입하고; 단량체를 중합하고; 반응 혼합물이 본질적으로 플러그 흐름 방식으로 반응 챔버를 통해 축방향으로 이동할 때, 반응 혼합물을 방사상 혼합하여 중합된 물질을 제공하는 것을 포함하는 방법에 관한 것이다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

반응 챔버;

챔버와 유체 소통하는 공급 포트;

챔버와 유체 소통하는 추출 포트;

제1 및 제2 말단을 갖는 제1 샤프트 (여기서, 제1 샤프트의 제1 말단은 챔버로 확장하며, 제1 샤프트는 그로부터 확장하는 하나 이상의 혼합 부재를 가짐);

제1 및 제2 말단을 갖는 제2 샤프트 (여기서, 제2 샤프트의 제1 말단은 챔버로 확장하며, 제2 샤프트는 제1 샤프트와 실질적으로 동일 선상이며, 제2 샤프트는 그로부터 확장하는 하나 이상의 혼합 부재를 가짐);

제1 축과 회전식으로 맞물리는 제1 구동 메카니즘;

제2 축과 회전식으로 맞물리는 제2 구동 메카니즘을 포함하는 교반 튜브 반응기.

청구항 2.

제1항에 있어서, 제1 및 제2 샤프트가 상이한 속도로 회전하는 것인 교반 튜브 반응기.

청구항 3.

제1항에 있어서, 제1 및 제2 샤프트가 상이한 방향으로 회전하는 것인 교반 튜브 반응기.

청구항 4.

제1항에 있어서, 제1 및 제2 샤프트가 상이한 속도 및 상이한 방향으로 회전하는 것인 교반 튜브 반응기.

청구항 5.

제1항에 있어서, 반응 챔버가 실린더형이며, 제1 및 제2 샤프트가 반응 챔버의 실질적으로 중앙에 축방향 배치된 것인 교반 튜브 반응기.

청구항 6.

제1항에 있어서, 반응 챔버 내부에 위치하며, 제1 샤프트의 제1 말단과 맞물리는 제1 말단 및 제2 샤프트의 제1 말단과 맞물리는 제2 말단을 갖는 커플러를 추가로 포함하는 교반 튜브 반응기.

청구항 7.

제6항에 있어서, 제1 및 제2 샤프트가 상이한 속도로 회전하는 것인 교반 튜브 반응기.

청구항 8.

제6항에 있어서, 커플러의 제1 말단이 제1 샤프트와 함께 회전하며, 커플러의 제2 말단이 제2 샤프트와 함께 회전하는 것인 교반 튜브 반응기.

청구항 9.

제1항에 있어서, 하나 이상의 혼합 부재가 패들인 교반 튜브 반응기.

청구항 10.

제1항에 있어서, 하나 이상의 혼합 부재가 스테인레스강으로 제조된 것인 교반 튜브 반응기.

청구항 11.

제1항에 있어서, 하나 이상의 구동 메카니즘이 모터를 포함하는 것인 교반 튜브 반응기.

청구항 12.

제1항에 있어서, 반응 챔버가 제1 및 제2 관형 구획을 포함하며, 제1 및 제2 관형 구획과 기계적으로 맞물리는 플랜지를 추가로 포함하는 교반 튜브 반응기.

청구항 13.

제12항에 있어서, 플랜지가 열전쌍을 포함하는 것인 교반 튜브 반응기.

청구항 14.

제1항에 있어서, 반응 챔버가 하나 이상의 온도 조절된 영역을 갖는 것인 교반 튜브 반응기.

청구항 15.

제1항에 있어서, 반응 챔버가 화학선 조사에 투명한 물질을 포함하는 것인 교반 튜브 반응기.

청구항 16.

중합성 단량체 및 개시제를 포함하는 반응 혼합물을, 제1항에 따른 교반 튜브 반응기의 공급 포트에 도입하고;

단량체를 중합하고;

반응 혼합물이 본질적으로 플러그 흐름 방식으로 반응 챔버를 통해 축방향으로 이동할 때, 반응 혼합물을 방사상 혼합하여 중합된 물질을 제공하는 것을 포함하는 방법.

청구항 17.

제16항에 있어서, 단량체가 음이온 중합되는 것인 방법.

청구항 18.

제16항에 있어서, 혼합물이 중합성 단량체에 반응성인 중합체를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 19.

제16항에 있어서, 제1 및 제2 샤프트가 상이한 방향으로 회전하는 것인 방법.

청구항 20.

제16항에 있어서, 제1 및 제2 샤프트가 상이한 속도로 회전하는 것인 방법.

청구항 21.

반응 챔버;

플러그 흐름을 제공하기 위한 수단; 및

반응 챔버의 2개 이상의 축방향으로 구별되는 세그먼트에 차등 교반을 제공하기 위한 수단을 포함하는 반응기.

청구항 22.

제21항에 있어서, 교반 수단이 한 쌍의 동일 선상으로 커플링된 샤프트인 반응기.

청구항 23.

제22항에 있어서, 각 샤프트가 혼합 부재를 포함하는 것인 반응기.

청구항 24.

제23항에 있어서, 혼합 부재가 패들인 반응기.

명세서

배경기술

중합체 제조를 위한 다수의 공지된 공정이 있다. 예로는 에멀전 중합, 현탁 중합, 용액 중합 및 벌크 중합이 있다. 이들 각각은 연속식 또는 배치식 중합 방법에 의해 실시될 수 있다. 연속식 중합 방법, 특히 연속식 벌크 중합 방법은 전형적으로, 상응하는 배치식 중합 방법에 비해 자원 및 에너지 절약을 제공한다.

플러그 흐름 반응기는 연속식 벌크 또는 연속식 용액 중합을 실시하는 용기의 한 종류이다. 플러그 흐름 반응기에서, 반응물은 반응기의 주입 말단으로부터 배출 말단 (당업계에서 종종 "추출 말단"이라고도 함)으로 흐른다. 플러그 흐름 반응기에서, 반응물의 체류 시간 분포는 일반적으로 최소화되어, 종종 "플러그 흐름" 또는 "피스톤 흐름"을 생성한다. 이상적인 플러그 흐름 반응기에서, 반응물의 흐름에 대해 수직으로 취한 임의의 단면 샘플은 반응기 중 균일한 체류 시간을 갖는다. 물론, 실제로는 이들 이상으로부터 약간의 편차는 "플러그 흐름" 반응기로 고려되는 반응기에 허용된다.

플러그 흐름 반응기의 일종은 "교반 튜브 반응기" (또한 당업계에 "교반 관형 반응기"라고도 공지됨)이다. 대부분의 교반 튜브 반응기는 반응 챔버 내에 배치된 샤프트 교반기를 갖는다.

교반 튜브 반응기에서 실시되는 연속 중합은 수많은 단점을 가질 수 있다. 예를 들어, 정제된 유체 포켓 (즉, 움직임 없이 유지되는 반응 유체의 부분)의 형성이 반응 용기의 특정 영역에서 발생하는 경향이 있다. 이들 정제된 포켓은 균일하지 않은 체류 시간 및 체류 시간 분포의 확장을 일으킬 수 있다. 또한, 고 점도 중합체가 반응 챔버 내부 표면에 부착하여 반응기를 오염시키는 경향이 있다.

요약

하나의 양태에서, 본 발명은 반응 챔버; 챔버와 유체 소통하는 공급 포트; 챔버와 유체 소통하는 추출 포트; 제1 및 제2 말단을 갖는 제1 샤프트 (여기서, 제1 샤프트의 제1 말단은 챔버로 확장하며, 제1 샤프트는 그로부터 확장하는 하나 이상의 혼합 부재를 가짐); 제1 및 제2 말단을 갖는 제2 샤프트 (여기서, 제2 샤프트의 제1 말단은 챔버로 확장하며, 제2 샤프트는 제1 샤프트와 실질적으로 동일 선상이며, 제2 샤프트는 그로부터 확장하는 하나 이상의 혼합 부재를 가짐); 제1 샤프트와 회전식으로 맞물리는 제1 구동 메카니즘; 및 제2 샤프트와 회전식으로 맞물리는 제2 구동 메카니즘을 포함하는 교반 튜브 반응기에 관한 것이다.

또다른 양태에서, 본 발명은 중합성 단량체, 개시제 및 용매를 포함하는 반응 혼합물을 본 발명에 따른 교반 튜브 반응기의 공급 포트에 도입하고, 단량체를 중합하고, 반응 혼합물이 본질적으로 플러그 흐름 방식으로 실린더형 챔버를 통해 축방향으로 이동할 때, 반응 혼합물을 방사상 혼합하여 중합된 물질을 제공하는 것을 포함하는 연속 중합 방법에 관한 것이다.

추가 양태에서, 본 발명은 반응 챔버, 플러그 흐름을 제공하기 위한 수단, 및 반응 챔버의 2개 이상의 축방향으로 구별되는 세그먼트에 차등 교반을 제공하기 위한 수단을 포함하는 반응기를 제공한다.

본 발명의 일부 실시양태는, 예를 들어, 연속 중합 공정에서 좁은 다분산도를 갖는 중합체 물질의 제조, 연속 중합 공정 중 반응기 오염의 감소, 또는 양자 모두에 유용하다.

본 발명의 상기 요약은 본 발명의 각 개시된 실시양태 또는 모든 실시를 설명하고자 의도하는 것은 아니다. 하기 도면 및 상세한 설명은 더욱 구체적으로 예시적 실시양태를 예시한다.

발명의 상세한 설명

본 발명에 따른 교반 튜브 반응기는 상이한 속도, 상이한 방향 또는 양자 모두로 교반될 수 있는 2개 이상의 세그먼트를 갖는다. 본 발명에 따른 교반 튜브 반응기의 하나의 예시적인 실시양태를 도 1에 나타낸다.

이제, 도 1을 참고로, 도 3에 더욱 자세히 나타낸 바와 같이, 교반 튜브 반응기 (100)은 함께 연결되어 실질적으로 실린더형 반응 챔버 (140)을 형성하는 일련의 실린더 (110)을 갖는다. 제1 및 제2 샤프트 (111, 113)이 교반 튜브 반응기 (100)의 반응 챔버 (140) 내에 배치된다. 제1 및 제2 샤프트 (111, 113)은 각각 반응 챔버 (140)으로 확장하여 서로 근접하여 종결된다 (예를 들어, 도 3에 나타낸 샤프트 (304) 및 (305) 참조). 도 1에 나타낸 바와 같이, 제1 샤프트 (111)은 제1 교반 구획 (120)의 전체 길이를 확장하고, 제2 샤프트 (113)은 제2 교반 구획 (130)의 전체 길이를 확장한다. 제1 및 제2 샤프트 (111, 113)은 각각 반응 챔버 (140)으로부터 외부로 확장하며, 각각 제1 및 제2 구동 메카니즘 (101, 109)에 회전식으로 맞물린다.

제1 및 제2 샤프트 (111, 113)은 각각 그로부터 방사상 확장하는 다수의 패들 (112, 116)을 각각 갖는다. 제1 및 제2 샤프트 (111, 113)은 샤프트 (111, 113)을 회전시킬 수 있는 각각의 구동 메카니즘 (101, 109)에 회전식으로 맞물린다. 2개의 분리된 구동 메카니즘 (101, 109) 및 2개의 샤프트 (111, 113)을 가짐으로써, 도 1에 나타낸 본 발명의 실시양태는 제1 교반 영역 (120) 내에서의 교반을 제2 교반 영역 (130) 내에서의 교반과 상이하게 한다. 이는 예를 들어, 제1 교반 영역 (120) 내의 반응 혼합물의 점도가 제2 교반 영역 (130) 내의 점도보다 훨씬 낮은 경우에 유리할 수 있다.

또다른 실시양태에서, 제1 및 제2 샤프트는 또한, 제1 및 제2 샤프트가 각각 제1 및 제2 구동 메카니즘과 회전식으로 맞물리는 한, 반응 챔버 내에 완전히 포함될 수 있다.

반응 챔버는 1리터의 분획 내지 수백 리터 이상의 부피 범위를 가질 수 있다. 도 1에서와 같이 실린더로 제조된 경우, 실린더는, 예를 들어, 유리, 강화 유리, 스테인레스강, 또는 유리-라이닝 강철, 또는 물질이 반응 챔버로부터 잠재적인 개시제 실활화 물질 (예를 들어, 대기 O₂ 및 H₂O)을 배제할 수 있거나, 열을 전달할 수 있거나, 또는 상승된 또는 감소된 압력을 견딜 수 있는 특정 반응 혼합물과 비반응성인지와 같은 인자를 고려하여 그의 적합성에 따라 선택된 기타 물질을 포함할 수 있다. 특히 적합한 물질은 316L 스테인레스강 및 저 팽창계수형 유리 (예를 들어, 코닝 글래스 워크스 (미국 뉴욕주 코닝)로부터 구입가능한 파이렉스(PYREX) 유리)를 포함한다.

실린더 (110)은 플랜지 (108)에 의해 연결될 수 있다. 추가로, 여러 종류의 개스킷 (도 1에 도시되지 않음)이 실린더 (110)을 서로 또는 별법으로 플랜지 (108)에 연결하는데 사용될 수 있다. 교반 튜브 반응기 (100)은 주입 포트 (102) 및 추출 포트 (114)를 갖는다.

주입 포트 (102) 및 추출 포트 (114)가 도 1에 예시된 실시양태에서는 플랜지 (108) 상에 편리하게 위치하지만, 주입 포트 및 추출 포트가 반응 챔버와 유체 소통하는 한, 기타 실시양태가 고려된다.

교반 튜브 반응기 (100)은 수평 또는 일정한 각도로 배향될 수 있다. 특히, 교반 튜브 반응기 (100)은 교반 튜브 반응기 중 임의의 기체의 탈출을 보장하도록, 그 주입 말단으로부터 배출 말단으로 일반적으로 상향으로 (즉, 중력에 대항하여) 각질 수 있다.

도 2에 나타낸 바와 같이 또다른 실시양태에서, 반응기 (200)은 상이한 길이의 실린더 (210)을 포함한다. 상이한 길이의 실린더의 사용은 다양한 길이의 블록을 포함하는 블록 공중합체의 제조를 허용할 수 있다. 초기 반응 혼합물이 주입 포트 (202)를 통해 첨가된다. 추가 단량체 또는 기타 반응성 종은, 분석 포트 (207)이 장착된 플랜지 (208) 중의 플랜지 주입 포트 (206)을 통해 첨가될 수 있다. 반응 혼합물의 플러그가 고정된 속도로 반응 챔버를 통해 흐르는 경우, 반응 시간은 실린더 (210)의 길이를 변화시킴으로써 변한다. 반응 생성물은 추출 포트 (214)를 통해 수득될 수 있다.

반응 챔버 (240)의 디자인은 본 발명으로부터 벗어나지 않으면서 다양할 수 있다. 상기 디자인은 예를 들어, 실린더의 길이, 반응 챔버의 형태, 및 반응 챔버의 부피를 포함한다. 주어진 중합 시스템을 위한 상기 변수의 최적화가 본 발명에 의해 고려된다.

도 2는 또한, 제1 교반 구획 (220)의 전체 길이를 확장하는 제1 샤프트 (211), 및 제2 교반 구획 (230)의 전체 길이를 확장하는 제2 샤프트 (213)을 예시한다. 제1 샤프트 (211)은 제1 구동 메카니즘 (201)과 회전식으로 맞물리며, 제2 샤프트 (213)은 제2 구동 메카니즘 (209)와 회전식으로 맞물린다. 제1 샤프트 (211)은 그로부터 확장하는 다수의 패들 (212)를 가지며, 제2 샤프트 (213)은 그로부터 확장하는 다수의 패들 (216)을 갖는다.

도 4에 나타낸 또다른 예시적 실시양태에서, 교반 튜브 반응기 (400)은 반응 챔버 (403)을 갖는다. 반응 챔버 (403)은 단일 실린더 반응 챔버이다. 반응 챔버 (403)은 주입 포트 (401) 및 추출 포트 (410)을 갖는다. 제1 샤프트 (404)는 반응 챔버

(403)으로 확장한다. 제1 샤프트 (404)는 그로부터 확장하는 하나 이상의 제1 샤프트 패들 (406)을 갖는다. 제2 샤프트 (405)는 반응 챔버 (403)으로 확장한다. 제2 샤프트 (405)는 그로부터 확장하는 하나 이상의 제2 샤프트 패들 (411)을 갖는다. 제1 구동 메카니즘 (409)는 제1 샤프트 (404)와 회전식으로 맞물리며, 제2 구동 메카니즘 (408)은 제2 샤프트 (405)와 회전식으로 맞물린다. 제1 및 제2 샤프트 (404, 405)는 상이한 속도 및/또는 상이한 방향으로 회전할 수 있다.

도 4는 또한, 자켓형 (튜브 내 쉘 (shell-in-tube)) 교반 튜브 반응기 (400)을 예시한다. 반응 챔버 (403)은 온도 자켓 (412)로 둘러싸인다. 열 전달 유체, 예컨대 물 또는 에틸렌 글리콜이 입구 (414) 및 출구 (416)을 거쳐 온도 자켓 (412)를 통해 순환할 수 있다. 이는 반응온도를 조절한다.

본원에 사용된 "반응 챔버"는 그 형성 방법에 관계없이 연속적인 통과를 의미한다. 예를 들어, 반응 챔버는 스테인레스강으로부터 천공되거나 블로운 글래스에 의해 제공되거나, 성형된 중합체에 의해 형성될 수 있다. 반응 챔버는 구부릴 수 있으며, 즉 보어 (bore)의 길이 방향 단면의 내벽 부위는 비선형일 수 있다. 예시된 실시양태에서, 반응 챔버는 구부러지지 않으며, 즉 반응 챔버의 길이 방향 단면의 내벽 부위가 선형이다 (즉, 반응 챔버는 실질적으로 관형임).

샤프트는 독립적으로 비활성 금속, 예컨대 스테인레스강을 비롯한 다양한 물질을 포함한다. 당업자는 상응하는 반응 혼합물과 양립가능한 물질을 선택할 수 있다. 예를 들어, 알킬리튬과 같은 부식성 개시제가 교반 튜브 반응기에 사용되는 경우, 샤프트는 내식성 스테인레스강, 예를 들어 316L 스테인레스강을 포함할 수 있다. 본 발명과 관련하여, 반응 챔버 (및 상응하는 하우징)의 적어도 일부는 화학선 조사 (예를 들어, 가시광선 및/또는 자외선 전자기파)에 불투명하거나 투명한 임의의 물질을 포함할 수 있음이 또한 이해된다. 따라서, 반응 혼합물은 특정 전자기파, 특히 화학선 조사, 예컨대 자외선, 가시광선 또는 이들의 조합에 노출 (또는 그로부터 차폐)될 수 있다. 어구 "화학선 조사에 투명"은 반응 챔버에 대한 임의의 외부 공급원으로부터 화학선 조사의 적어도 일부가 반응 혼합물에 도달할 수 있음을 의미한다.

도 3을 참고로, 커플러 (307)이 반응 챔버 (303) 내부에 위치하며, 제1 샤프트 (304)와 맞물리는 제1 말단 (307a), 및 제2 샤프트 (305)와 맞물리는 제2 말단 (307b)를 갖는다. 커플러 (307)은 반응 챔버 (303) 내에서 제1 및 제2 샤프트 (304, 305)에 대한 구조적 안정성을 제공할 수 있다. 샤프트 (304) 및 (305)는 커플러 (307)과 독립적으로 회전하거나 또는 커플러 (307)과 함께 회전할 수 있고, 여기서 커플러 (307)의 제1 및 제2 말단 (307a, 307b)는 독립적으로 회전할 수 있다. 커플러 (307)은 견제 되는 물리적 (예를 들어, 온도 및 토크) 및 화학적 (예를 들어, 반응물, 용매 및 개시제) 환경을 고려한 임의의 적절한 물질을 포함할 수 있다. 적절한 물질은 예를 들어, 중합체 물질 (예를 들어, 플루오로중합체) 및 금속 (예를 들어, 스테인레스강)을 포함한다.

샤프트는 교반 튜브 반응기의 면에 실질적으로 평행하게 확장한다. 본 발명에서 교반 튜브 반응기가 구부러질 수 있음이 고려되지만, 반응기는 또한 실질적으로 실린더형일 수 있다.

본원에 예시된 특정 실시양태는 2개의 샤프트를 갖지만, 본 발명이 2개 초과인 샤프트를 가질 수 있음을 쉽게 이해할 것이다. 상기 추가 샤프트는 예를 들어, 제1 및 제2 샤프트에 평행 또는 실질적으로 평행일 수 있으며; 제1 및 제2 샤프트와 독립적으로 회전시킬 수 있으며; 제1 및 제2 샤프트와 동일 선상으로 또는 실질적으로 동일 선상으로 배치될 수 있다.

차등 교반을 성취하기 위해, 반응기는 각각 제1 및 제2 구동 메카니즘과 회전식으로 맞물리는 제1 및 제2 샤프트가 장착될 수 있다. 제1 및 제2 구동 메카니즘은 예를 들어, 모터 또는 기어 박스를 포함할 수 있다. 구동 메카니즘이 샤프트에 회전 운동을 부여할 수 있는 한 구동 메카니즘의 정확한 특성은 본 발명에서 중요하지 않다. 제1 및 제2 구동 메카니즘이 모터이면, 가변 속도 모터가 특히 적합할 수 있다.

교반 튜브 반응기를 통해 본질적으로 플러그 흐름을 유지하는 것을 보조하기 위해, 혼합 부재가 혼합 부재, 샤프트 및/또는 반응 챔버의 내부 상에 축적되는 반응 혼합물의 양을 최소화하도록 디자인될 수 있다. 혼합 부재는 또한 임의의 기타 바람직한 흐름 또는 반응 조건 특성을 제공하도록 디자인될 수 있다. 이들 디자인 선택은 관련 분야, 예를 들어, U.S. 특허 제 3,630,688호 (Takiguchi et al.) 또는 제5,145,255호 (Shimada et al.)에 공지되어 있다.

하나의 실시양태에서, 샤프트는 실린더형 반응 챔버로 확장한다. 샤프트는 전형적으로 반응 챔버의 중앙 (즉, 반응물의 흐름에 대해 수직으로 취한 임의의 단면 원의 중앙)에 또는 근처에 위치하며, 반응 챔버의 내벽에 실질적으로 평행하다.

사용시 혼합 부재는 반응 혼합물을 교반하고, 열 전달을 보조한다. 또한, 혼합 부재는 튜브를 통해 반응 혼합물을 추진하는 것을 보조하도록 디자인될 수 있다.

혼합 부재에 대한 선택적 디자인은 다양한 형태, 예를 들어 직사각형, 스페이드형, 타원형 또는 연 형태의 패들을 포함하며, 예를 들어, 홀 또는 프로파일 에지를 포함할 수 있다. 기타 혼합 부재 디자인은 스크류 형을 포함한다. 혼합 부재는 예를 들어, 제공된 흐름 특성, 요구된 내화학성 또는 내열성, 적용된 전단 및 샤프트 물질과의 양립성을 고려하여 임의의 적절한 물질을 포함할 수 있다. 유용한 물질의 예는 스테인레스강, 플루오르화 중합체, 특히 플루오르화 고무 등을 포함한다.

본 발명의 교반 튜브 반응기는 주입 포트 및 추출 포트를 포함한다.

사용시, 반응 혼합물은 반응 챔버와 유체 소통하는 주입 포트(예를 들어, 도 1의 주입 포트(102))를 통해 반응 챔버로 도입될 수 있다. 형성된 임의의 생성물, 및 반응 챔버 중의 비반응 중, 용매 또는 임의의 기타 성분이 추출 포트(예를 들어, 도 1의 추출 포트(114))를 통해 반응기로부터 수득될 수 있다.

임의로, 임의의 또는 모든 플랜지에 반응 챔버와 유체 소통하는 플랜지 주입 포트(예컨대 도 1의(106))가 추가로 장착될 수 있다. 플랜지 주입 포트는 반응 혼합물에 예를 들어, 개시제, 단량체, 용매 또는 이들의 조합과 같은 성분을 추가하는 기회를 제공할 수 있다.

플랜지는 또한 분석 포트(예를 들어, 도 1의(107))를 가질 수 있다. 선택적 분석 포트는 후속 분석, 반응 챔버의 다양한 지점에서 반응 혼합물의 기타 유형의 모니터링(동일계 모니터링 포함), 또는 양자 모두를 위한 분석의 제거를 허용할 수 있다. 예를 들어, 열전쌍에 의해 측정된 반응 온도와 같은 특성을 모니터링할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 플랜지 주입 포트는 U.S. 특허 제6,887,433호(Marx et al.)에 기재된 바와 같이 실질적인 방사 혼합을 허용하도록 디자인될 수 있다.

교반의 특정 속도 및 방향은 온도, 용매, 단량체, 중합체 구조, 고형물 함량 및 점도를 비롯한 반응 조건의 주어진 세트에 대해 최적화될 수 있다. 또한, 교반 속도는 최적의 공정 결과를 제공하도록 최적화될 수 있다. 이들 공정 결과는 예를 들어, 반응기 오염을 최소화하거나, 다분산성 지수를 감소시키거나, 또는 이들 둘의 조합을 포함할 수 있다.

본원에 사용된 교반 속도는 샤프트의 분당 회전수 또는 "rpm"으로 측정된다. 교반 방향은 공통 기준점으로 보았을 때, 일정한 선에 대해 샤프트가 시계 방향 또는 반시계 방향으로 교반되는지를 나타내는 상대적인 용어이다. 예를 들어, 하나의 샤프트가 100rpm 시계 방향으로 교반되고, 또다른 샤프트가 100rpm 반시계 방향으로 교반되는 경우, 이들은 동일한 절대값의 속도로 교반되지만, 상이한 방향으로 교반된다. 이들 2개의 샤프트 간의 교반 속도의 차이는 200rpm일 것이다. 유사하게, 하나의 샤프트가 100rpm 시계 방향으로 교반되고, 또다른 샤프트가 225rpm 시계방향으로 교반되는 경우, 이들은 비록 동일한 교반 방향을 갖지만, 상이한 속도로 교반된다. 이들 2개의 샤프트 간의 교반 속도의 차이는 125rpm일 것이다.

일부 실시양태에서, 본 발명은 본 발명에 따른 장치를 사용하는 중합체 물질의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 중합성 단량체, 개시체계 및 임의로 용매를 포함하는 반응 혼합물의 중합을 포함하는 방법에 관한 것이다. 단량체 및 개시체계는 리빙 중합(living polymerization)을 일으킬 수 있다.

용어 "리빙 중합"은 사슬 종결 또는 사슬 전이 없이 한 메카니즘을 통해 진행되는 연쇄 중합을 말한다. 이상적인 리빙 중합에서, 중합체 분자는 반응 챔버를 횡단할 때 리빙 말단(즉, 반응성 부위)을 유지한다. 리빙 중합은 예를 들어, 양이온, 음이온 및 자유 라디칼 중합을 비롯한 당업계에 공지된 임의의 메카니즘에 의해 수행될 수 있다. 전형적으로, 개시체계는 단량체의 존재 하에 반응성 종(예를 들어, 음이온 중합성 단량체의 존재 하에 음이온)을 발생시킬 수 있다. 용매계는 단량체, 개시체계 및 제조된 중합체의 이동을 촉진하며, 부분적인 열 싱크로서 작용할 수 있다.

음이온 중합성 단량체의 예는, 예를 들어, 비닐 방향족(스티렌계 포함), 디엔, 비닐피리딘, 알킬 메타크릴레이트, 에폭시드(예를 들어, 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드), 옥시란, 시클릭 술폰(예를 들어, 티이란), 락톤, 락티드, 시클릭 카르보네이트, 락탐, 시클로실록산(예를 들어, 헥사메틸트리실록산), 아크릴로니트릴, 및 n-메탈로세노판, 및 음이온 중합성 극성 단량체를 포함한다. 적절한 비닐 방향족 단량체는 스티렌, α-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-에틸스티렌, 3,4-디메틸스티렌, 2,6-디클로로스티렌, 비닐 나프탈렌 및 비닐 안트라센을 포함한다. 중합성 디엔은 예를 들어, 이소프렌, 이소프렌 유도체, 부타디엔 및 1,3-펜타디엔을 포함한다. 음이온 중합성 극성 단량체는 예를 들어, 비닐피리딘, 2-비닐피리딘 및 4-비닐피리딘을 비롯한 비닐피리딘 유도체, t-부틸 아크릴레이트 및 메타크릴 단량체, 예컨대 tert-부틸 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 이소데실 메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트를 포함한다.

본 발명에 의해 제조될 수 있는 비닐피리딘 물질은 전형적으로 공지된 합성 방법에 의해 합성된다. 예를 들어, 문헌 [Luxton et al., Polymer 1978, 19, 1320] 및 [Klein, J. W.; Lamps, J.-P.; Gnanous, Y.; Rempp, P. Polymer 1991, 32, 2278]를 참조한다.

유용한 음이온 중합성 단량체는 예를 들어, 다중 반응 부위를 갖는 것들을 포함한다. 예를 들어, 일부 단량체는 2개 이상의 음이온 중합성 부위를 가질 수 있다. 이러한 종류의 단량체는 분지화 중합체를 생성할 수 있다. 이러한 종류의 단량체의 첨가량은 본 발명에 중요하지 않다. 일부 용도에서, 상기 단량체는, 양이 많을수록 분지화 외에 높은 가교결합의 정도를 초래하는 경향이 있기 때문에, 주어진 반응 혼합물의 10몰% 미만을 포함할 수 있다.

음이온 중합성 단량체는 음이온 중합성이 아닌 하나 이상의 작용기를 포함할 수 있다. 상기 작용기는 예를 들어, 축합, 자유 라디칼 커플링, 광분해 커플링 및 히드로실릴화에 의해 반응성인 것들을 포함할 수 있다.

중합 온도는 예를 들어, U.S. 특허 제6,448,353호 (Nelson et al.)에 기재된 온도 조절 시스템으로 조절될 수 있다. 온도 조절은 온도 민감성 단량체가 사용되는 경우, 유리할 수 있다.

전형적으로, 개시제계는 특정 단량체 또는 단량체의 혼합물에서 특히 유용한 것들로부터 선택되어야 한다. 예를 들어, 다수의 개시제계가 본원에 개시된 예시적 음이온 중합성 단량체계와 상용적이다. 이들 중 일부는 문헌 [Hsieh et al., Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications, Ch. 5, and 23 (Marcel Dekker, New York, 1996)]에 요약되어 있다. 예를 들어, 비닐피리딘의 경우, 특히 적합한 개시제는 n-부틸리튬, sec-부틸리튬, 나프틸리튬, 페닐리튬 및 p-톨릴리튬을 포함한다.

메타크릴레이트의 음이온 중합은 사슬 전이, 백-바이팅 (back-biting) 및 종결과 같은 부반응을 종종 수반할 수 있다. 이들 현상은 반응 온도의 감소 또는 1,1'-디페닐에틸렌으로 성장하는 중합체 사슬 말단의 선택적 합성 개질에 의해 억제되어 더욱 효율적인 메타크릴레이트 개시를 유도할 수 있다.

리빙 중합에서, 개시제 대 단량체의 비는 전형적으로 생성되는 중합체의 평균 분자량을 결정한다. 예를 들어 블록 공중합체가 제조되는 경우, 추가 개시제 없이 후속 단량체가 첨가될 수 있다.

블록 공중합체는 2개 이상의 상이한 조성의 세그먼트를 갖는 중합체이다. 블록 공중합체의 비제한적인 예는 디블록 공중합체, 트리블록 공중합체, 랜덤 블록 공중합체, 및 성형 분지화 (star-branched) 공중합체를 포함한다. 예를 들어, AB는 조성이 상이한 A 블록 및 B 블록으로 구성된 디블록 공중합체이다. ABA는 A 블록은 조성이 동일하나, B 블록과는 조성이 상이한 트리블록 공중합체이다. ABC는 각 블록이 조성이 상이한 A, B 및 C 블록으로 구성된 트리블록 공중합체이다.

사용시, 용매는 전형적으로 중합 동안 특정 단량체와 상용적이라도 선택된다. 1종 이상의 용매가 반응 용매계에 사용될 수 있다. 용매의 양은 본 발명에 중요하지 않다. 예시적인 상황에서, 충분한 용매가 반응 성분 (하류에 첨가된 추가 단량체 포함) 및 생성물을 가용화하기 위해 첨가된다.

용매 중 단량체의 농도는 예를 들어, 반응계에 따라 다양할 수 있다. 즉, 일부 계는 반응 혼합물의 전체 중량을 기준으로 10 중량% 이상의 단량체 농도를 가질 수 있다. 다른 계는 반응 혼합물의 전체 중량을 기준으로, 80중량% 미만, 60중량% 미만, 또는 50중량% 미만의 양으로 단량체를 함유할 수 있다. 극성 단량체가 사용되는 경우, 적절한 용매는 예를 들어, 벤젠, 에틸 벤젠, 시클로헥산, 톨루엔, 테트라히드로푸란 및 크실렌을 포함한다. 공용매, 예컨대 디알킬 에테르 (예를 들어, 디에틸 에테르, 디부틸 에테르), 테트라히드로푸란 또는 테트라메틸렌 디아민이 또한 극성 및 비극성 단량체계 모두에 사용될 수 있다.

단독중합체, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 성형 분지화 또는 초분지화 호모, 랜덤 및 블록 공중합체, 및 말단 관능화 중합체가 본 발명에 따라 제조될 수 있다.

말단 관능화 중합체는 상기 기재된 "리빙" 중합을 켄칭할 수 있는 반응성 기, 예컨대 반응성 할로겐 또는 불포화기를 함유하는 시약을 첨가함으로써 합성될 수 있다. 예를 들어, 아미노, 히드록실, 티올, 카르복실 또는 아세틸렌 작용기와 같은 비교적 산성 양성자 공여기를 함유하는 단량체는 쉽게 음이온 중합될 수 있다. 음이온 중합의 조건에 안정적이며, 후 중합 처리에 의해 쉽게 제거될 수 있는 적절한 보호기의 사용으로 보호되는 경우, 관능성 켄칭제 중 일단 도입된 이들 기들이 포함

될 수 있다. 적절한 켄칭제는 예를 들어, 산소, 물, 수소, 증기, 알콜, 케톤, 에스테르, 아민 및 장애형 폐놀을 포함한다. 적절한 관능성 켄칭제는 예를 들어, 클로로실란 ($\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{OR}$, $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$), 1,3-비스(트리메틸실릴) 카르보디이미드 및 1-(3-브로모프로필)-2,2,5,5-테트라메틸-1-아자-2,5-디실아시시클로펜탄을 포함할 수 있다.

다중 반응성 부위를 갖는 켄칭제가 2개의 리빙 중합체 사슬을 커플링하는 데 사용됨으로써 평균 분자량을 증가시킬 수 있다. 음이온 중합에 특히 유용한 적절한 다관능성 또는 다중부위 켄칭제는 예를 들어, 디메틸 프탈레이트, 인 트리클로라이드, 메틸트리클로로실란, 사염화규소, 핵사클로로디실란, 1,2,3-트리스(클로로메틸)벤젠, 디클로로디메틸실란, 디브로모-p-크실렌, 디클로로-p-크실렌, 비스(클로로메틸)에테르, 메틸렌 요오다이드, 1,4-디브로모-2-부텐, 1,4-디요오도-2-부텐 및 1,2-디브로모에탄을 포함한다.

기본 반응 혼합물 성분 외에, 중합체 생성물의 특성을 개질시킬 수 있는 기타 화합물이 반응에 도입될 수 있다. 예를 들어, 1종 이상의 예비형성된 중합체, 비활성 점착제, 안료 및 충전제가 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 중합체 점착 특성 (예를 들어, 박리 및 전단) 또는 모듈러스 특성은 점착제 및 점토/실리카의 첨가에 의해 각각 개질될 수 있다.

임의로, 반응 혼합물의 1종 이상의 성분은 교반 튜브 반응기로의 도입 전에 정제될 수 있다. 상기 정제 및 운반은 U.S. 특허 제6,448,353호 (Nelson et al.)에 기재된 방법에 따라 수행될 수 있다.

유리하게는, 교반 튜브 반응기는 전형적으로 패들의 하류 표면 상에 또는 반응 챔버의 정체된 영역에서 종종 발생하는 축적이 어렵다 (또는 적어도, 종래의 교반 튜브 반응기 디자인에 비해 감소된 축적 속도를 가짐). 상기 바람직하지 못한 축적은 반응기의 감소된 열 전달 및/또는 막힘 및/또는 오염을 일으킬 수 있다.

교반 튜브 반응기에서 점도는 반응기에서 초기에 1밀리파스칼 초 (1cp)에서 말기에 10,000,000밀리파스칼 초 (10,000,000cp)로 반응 경로를 따라 큰 배수로 증가할 수 있다. 반응 혼합물의 점도가 증가하면, 교반이 더욱 어려워질 수 있으며, 상기 기재된 바와 같은 반응기 오염의 부수적인 문제가 발생할 수 있다. 패들 및 샤프트의 교반 속도의 증가는 반응기 오염을 감소시키고, 열 전달을 향상시킬 수 있다. 그러나, 교반 속도 증가는 덜 점성인 영역에서 심각한 해로운 효과를 줄 수 있다. 높은 교반 속도 하에, 덜 점성인 영역은, 상당한 역혼합 및 불량한 플러그 흐름 특성 (즉, 상당량의 축방향 혼합이 발생할 수 있음)이 있는 연속 교반 탱크 반응기의 특성을 나타낼 수 있다. 역혼합이 발생하고 플러그 흐름 특성이 회생되는 경우, 생성 중합체의 다분산성이 종종 증가한다. 다분산성은 수평균 분자량에 의해 나는 중량평균 분자량을 의미한다. 다분산성은 다분산성 지수로 보고된다. 이상적인 플러그 흐름의 경우, 다분산성 지수는 1.0이다. 그러나, 본원에 이해된 바와 같이, 이상적인 다분산성 지수로부터의 약간의 편차는 교반 튜브 반응기를 비롯한 플러그 흐름 반응기로서 여전히 공지된 반응기에서 허용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 다분산성을 최소화 (즉, 플러그 흐름 반응기에서 제조된 생성 중합체의 경우 1에 근접한 다분산성 지수값을 수득)하기 위한 방법 및 반응기에 대한 요구가 당업계에 존재함을 인지한다.

다분산성을 낮추는 것은 3차원 나노크기 모폴로지로서 자가조립할 때 블록 공중합체로 특히 중요한 특징인 균일한 길이의 사슬을 제조함으로써 중합체 생성물을 향상시킬 수 있다. 상대적인 블록 크기는 어떠한 모폴로지가 생성되는지를 결정하며, 따라서, 모든 블록이 균일한 모폴로지를 수득하기 위해 동일한 길이인 것이 필수적일 수 있다. 좁은 다분산성이 블록 공중합체 시스템의 질서/무질서 전이를 조절하는 데에 또한 중요할 수 있다.

본 발명이 특정 실시양태의 측면에서 본원에 기재되었으나, 다양한 변형, 재배열 및 치환이 본 발명의 정신의 범주를 벗어나지 않고 이루어질 수 있음이 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명의 범주는 그에 첨부된 특허 청구의 범위에 의해서만 한정된다.

시험 방법

분자량 및 다분산성

샘플의 다분산성 및 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 분석에 의해 측정하였다. 대략 25mg의 샘플을 테트라히드로푸란 (THF) 10mL에 용해하여 혼합물을 형성하였다. 혼합물을 0.2미크론 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 시린지 필터를 사용하여 여과하였다. 이어서, 여과된 용액 약 150 μl 를 오토샘플러 (예를 들어, 워터스 코포레이션 (미국 메사추세츠주 밀포드)으로부터 구입가능한 워터스 717 오토샘플러)를 또한 갖는 GPC 시스템의 일부인 크로마토그래피 칼럼 (예를 들어, 폴리머 래보라토리스 (미국 메사추세츠주 암헤르스트)로부터 구입가능한 PLGEL-MIXED B COLUMN)으로 주입하였다. 시스템을 대략 0.95mL/분의 유속으로 이동하는 THF 용출액으로 실온에서 조작하였다. 굴절 지수 검출기 (예를

들어, JM 사이언스 인크. (미국 뉴욕주 그랜드 아일랜드)로부터 구입가능한 ERMA ERC-7525A 굴절 지수 검출기)를 농도 변화의 검출에 사용하였다. 수평균 분자량 (M_n) 및 다분산성 지수 (PDI) 계산은 6×10^6 내지 600×10^6 의 분자량 범위의 좁은 다분산성 폴리스티렌 대조군을 사용한 보정 모드 기준이었다. 실제 계산은 연산 소프트웨어 (예를 들어, 폴리머 랩오라토리스 (미국 메사추세츠주 암헤르스트)로부터 구입가능한 PL 칼리버 소프트웨어)로 이루어졌다.

블록 농도

블록 공중합체 중 상이한 블록의 농도를 핵자기 공명 (NMR) 분광학 분석에 의해 측정하였다. 샘플을 약 10중량%의 농도로 중수소화 클로로포름에 용해하고, 500MHz ^1H -NMR 분광광도계 (예를 들어, 유니티 500MHz ^1H -NMR 분광광도계 (바리안 인크. (미국 캘리포니아주 팔로 알토)로부터 구입가능)) 중에 배치하였다. 블록 농도는 특성 블록 성분 스펙트럼의 상대적인 면적으로부터 계산하였다.

따로 지시하지 않는 한, 실시예 및 명세서의 나머지 중 모든 부, %, 비율 등은 중량 기준이며, 실시예에 사용된 모든 시약은 예를 들어, 시그마-알드리히 컴퍼니 (미국 미주리주 세인트루이스)와 같은 일반적인 시약 공급원으로부터 취득하였거나 구입가능하며, 또는 통상적인 방법에 의해 합성할 수 있다.

실시예

[표 1]

물질	설명
이소프렌	알드리히 케미칼 컴퍼니 (미국 위스컨신주 밀워키)로부터 구입가능
t-부틸 메타크릴레이트	산스 에스테르스 코포레이션 (미국 뉴욕주 뉴욕)으로부터 구입가능
1,1'-디페닐에틸렌	아크로스/피셔 사이언티픽 (미국 일리노이주 이타스카)으로부터 구입가능
Sec-부틸리튬	알드리히 케미칼 컴퍼니 (미국 위스컨신주 밀워키)로부터 구입가능 시클로hex산 중 1.4몰
4-비닐피리딘	레일리 인더스트리즈 (미국 인디애나주 인디애나폴리스)로부터 구입가능
톨루엔	워럼 케미칼 (미국 미네소타주 세인트폴)로부터 구입가능
테트라히드로푸란 (THF)	ISP 테크놀로지스 (미국 뉴욕주 웨인)로부터 구입가능
시클로hex산	애쉬랜드 케미칼 (미국 오하이오주 콜럼버스)로부터 구입가능

단량체 제조 및 취급

반응 단량체 (이소프렌, t-부틸 메타크릴레이트, 1,1'-디페닐에틸렌 및 4-비닐피리딘)를 O_2 농도가 1ppm 미만이 될 때까지 질소 살포하였다. 탈산소 단량체를 염기성 알루미늄 (Al_2O_3 , 활성화, 산성, 브룩만 I, 약 150메쉬, 시그마-알드리히 화인 케미칼스 (미국 위스컨신주 밀워키))의 칼럼 ($l = 91.4\text{cm}$, $d = 2.5\text{cm}$)을 통해 펌핑하였다. t-부틸 메타크릴레이트 및 1,1'-디페닐에틸렌 용액을 분자체 비드 (UOP LLC (미국 일리노이주 데스 플레인스)로부터 제올라이트 3A로서 구입가능)를 통해 추가로 펌핑하였다. 이어서, 정제된 단량체를 하기 기재된 교반 튜브 반응기 (STR)에 공급하였다. 반응 용매를 분자체 비드를 통해 펌핑하여 STR에 직접적으로 공급하였다. THF를 또한 30분 동안 질소를 살포함으로써 탈산소하고, 3A 분자체 비드 및 알루미늄의 칼럼 모두를 통해 펌핑하였다. THF 스트림을 이소프렌과 동일한 구역에서 STR에 공급하였다. Sec-부틸리튬 개시제 (시클로hex산 중 1.4M sec-부틸리튬)를 예비정제된 시클로hex산을 첨가하여 희석하고, 추가 정제 없이 STR의 제1 구역에 첨가하였다.

반응기 설명

10L 유리 STR

이 교반 튜브 반응기 (STR)는 10ℓ의 용량을 가지며, 5개의 자켓형 (튜브 내 쉘) 유리 구획 (파이렉스 실린더)으로 구성되어 있다. 각각의 튜브 구획은 7.62cm의 외경, 6.99cm의 내경 및 57.2cm의 길이를 가졌다. 자켓은 11.63cm의 외경, 10.99cm

의 내경 및 52.1cm의 길이를 가졌다. 튜브 구획은 각각 3.18cm 두께의 스테인레스강 커플링 플랜지로 함께 연결되었다. 커플링 플랜지에는 튜브 구획의 내부로 확장하는 개별 온도 감지 열전쌍이 장착되었다. 이들 열전쌍은 각각의 구획에서 반응 혼합물의 온도를 모니터링하고, 자켓 구획을 통해 흐르는 열 전달 유체의 온도를 변화시킴으로써 설정 온도로 (필요에 따라) 상하로 조정할 수 있게 하였다. 커플링 플랜지는 또한, 물질이 반응 혼합물에 첨가될 수 있는 다양한 주입 포트를 함유하였다. STR을 스테인레스강 플랜지로 양 말단에서 밀폐하였다.

각 커플링 플랜지로부터 확장하는 3개의 샤프트 정렬 핀에 의해 실린더 축의 중앙을 따라 매달린 1.27cm 직경 스테인레스강 샤프트가 연결된 실린더의 중앙을 통해 확장되었다. 샤프트를 2개의 구획, 즉 처음 4개의 구역에 대한 하나의 구획, 및 제5 구역에 대한 다른 구획으로 분할하였다. 샤프트의 제2 구획은 샤프트의 제1 구획 중 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 플러그 내로 돌출하였다. 이는 샤프트의 2개의 구획이 동일한 반응기 중에서 2개의 상이한 속도 및 2개의 상이한 방향으로 교반될 수 있게 하였다. 각 패들 간에 대략 4.5cm인 38개의 탈착가능한 스테인레스강 패들을 샤프트에 부착하였다. 처음 4개의 구역에서 직사각형 패들은 두께 0.24cm, 폭 4.5cm 및 길이 5.1cm였다. 제5 구역의 직사각형 패들은 두께 0.24cm, 폭 5.1cm 및 길이 5.7cm였다. 패들 구성형태는 구역 1 중 7개, 구역 2 중 8개, 구역 3 중 8개, 구역 4 중 8개, 및 구역 5 중 7개였다. 구역 1 내지 4를 구동하기 위해 사용된 샤프트는 2.2kW 가변 속도 모터에 부착되었다. 구역 5를 위한 샤프트는 0.25HP 발도르(Baldor) 가변 속도 모터에 부착되었다.

0.94L 유리 STR

이 STR은 0.94ℓ의 반응 구역 용량을 가지며, 5개의 자켓형 (튜브 내 셸) 유리 구획 (파이렉스 실린더)으로 구성되었다. 튜브는 3.01cm의 내경 및 3.81cm의 외경을 가졌다. 셸은 6.4cm의 직경을 가졌다. 구역 1 내지 5에 상응하는 모든 5개의 구획은 길이가 25.4cm였다. 구획은 스테인레스강 커플링 플랜지로 함께 연결되었다. 커플링 플랜지에는 실린더형 구획의 내부로 확장하는 개별 온도 감지 열전쌍이 장착되었다. 이들 열전쌍은 각각의 구획에서 반응 혼합물의 온도를 모니터링하고, 자켓 구획을 통해 흐르는 열 전달 유체의 온도를 변화시킴으로써 설정 온도로 (필요에 따라) 상하로 조정할 수 있게 하였다. 커플링 플랜지는 또한, 단량체 또는 용매가 반응 혼합물에 첨가될 수 있는 다양한 단일 주입 포트를 함유하였다. 제4 및 제5 구역 사이에 위치한 커플링 플랜지는 단량체가 플랜지에 도입되어, 플랜지의 내부 원주 챔버를 채운 다음, 다른 커플링 플랜지에서처럼 단일 지점을 통해 또는 반응기의 중앙 주위에 동일한 간격으로 떨어진 12개의 지점을 통해 반응기에 도입하도록 하는 방법으로 디자인되었다.

154.9cm의 길이 및 0.95cm의 직경을 갖는 스테인레스강 샤프트가 연결된 실린더의 중앙을 통해 확장되었다. 샤프트는 샤프트 정렬 핀에 의해 실린더 샤프트를 따라 매달렸다. 샤프트를 2개의 구획, 즉 처음 4개의 구역에 대한 하나의 구획 및 제5 구역에 대한 다른 하나의 구획으로 분할하였다. 샤프트의 제2 구획은 샤프트의 제1 구획 중 PTFE 플러그 내로 돌출하였다. 이는 샤프트의 2개의 구획이 동일한 반응기 중에서 2개의 상이한 속도 및 2개의 상이한 방향으로 교반되도록 하였다. 각 패들 간에 대략 2.1cm인 30개의 탈착가능한 스테인레스강 패들을 샤프트에 고정하였다. 직사각형 패들은 1.6mm의 두께, 1.91cm의 폭 및 2.54cm의 길이였다. 각 구획은 6개의 패들을 포함하였다. 샤프트의 각 말단을 가변 속도 0.25hp 발도르 산업용 기어 모터에 부착하였다. 각 말단으로부터의 교반 속도는 1rpm 내지 314rpm으로 조절될 수 있었다.

열 전달은 재순환기를 자켓에 부착함으로써 성취하였다. 모든 구역을 물로 가열 또는 냉각하고, 동일한 재순환기로부터 직렬로 가열/냉각되는 구역 2 및 3을 제외하고는 모두 독립적으로 가열 또는 냉각하였다. 구역 1은 동일한 방향으로 가열/냉각되나 다른 4개의 구역은 반대 방향으로 가열/냉각된다.

반응기 내 온도를 모니터링하고, 열전쌍 온도 기록기 (예를 들어, 오메가 엔지니어링 인크. (미국 커네티컷주 스태포드)로부터 구입가능한 OCTTEMP 8-CHANNEL RECORDER) 및 동반하는 개인 컴퓨터와 연결된 소프트웨어를 사용하여 기록하였다. 열전쌍 (유형 J)을 각 스테인레스강 커플링 조각에 위치시켜, 중합 동안 구역 배치 온도를 제공하였다.

실시에 1

시클로헥산 중 1.4M sec-부틸리튬 100g 및 무산소 시클로헥산 3000g을 혼합함으로써 개시제 슬러리를 제조하고, 실온에서 약 30분 동안 교반하였다. 정제된 이소프렌 단량체 (8.2g/분), 정제된 시클로헥산 용매 (6.6g/분), 정제된 THF 용매 (0.5g/분) 및 개시제 용액 (7.0g/분)을 왕복운동하는 피스톤 펌프를 통해 0.94L STR의 제1 구역에 공급하였다. 개시제 용액이 THF의 존재 하에 단량체와 접촉할 때, 무색에서 황색으로의 색상 변화가 제1 구역에서 관찰되었으며, 발열이 생성되었다. 반응 온도는 구역 1의 자켓 온도를 55°C로 조정함으로써 약 60°C로 유지하였다. STR의 5개의 구역 각각에서 반응 혼합물의 온도는 개별적으로 Z1 = 60°C, Z2 = 60°C, Z3 = 45°C, Z4 = 40°C 및 Z5 = 30°C로 유지하였다.

물질은 처음 3개의 구역을 통해 흐르고 반응 경로를 따라 패들을 교반함으로써 촉진되었다. 구역 3의 말기에 본질적으로 100% 완료할 때까지 폴리이소프렌의 중합을 계속하여, "리빙" 폴리이소프렌 중합체 용액을 형성하였다. 구역 4의 초기에, 정제된 1,1'-디페닐에틸렌 (DPE) 용액 (시클로헥산 중 2.5중량%) (3.2g/분)을 왕복운동하는 피스톤 펌프를 통해, "리빙" 폴리이소프렌 반응성 혼합물에 공급하여, 황색에서 적색으로 색상 변화가 발생하였으며, 이는 DPE 및 "리빙" 폴리이소프렌 중합체와의 반응이 발생하였음을 지시한다. 구역 5의 초기에, 정제된 t-부틸 메타크릴레이트 (tBMA) (3.3g/분)를 왕복운동하는 피스톤 펌프를 통해 "리빙" 중합체 용액에 공급하여, 암적색에서 백색으로 색상이 변하였으며, 이는 "리빙" 폴리-tBMA 중합체의 지표이다. 각 교반 샤프트의 교반 속도는 100 또는 225rpm으로 변하였으며, 각 교반 샤프트의 교반 방향이 변하였으며, tBMA의 도입 방법이 변하였다. 생성된 폴리(이소프렌-블록-t-부틸 메타크릴레이트) 블록 공중합체를 탈산소 메탄올로 켄칭하고, 추출 포트로부터 샘플을 회수하여, 분석하였다. 또한, 폴리이소프렌 단독중합체 샘플을 PDI에 대한 기준선으로서 DPE 또는 tBMA의 첨가 전에 분석 포트에서 취하였다. 이 반응에 대한 전체 체류 시간은 약 29분이었다.

각 샘플을 수평균 분자량 (Mn) 및 다분산성 지수 (PDI)에 대해 시험하였다. 결과 및 교반 조건은 하기 표 2에 나타낸다.

[표 2]

샘플	교반속도 Z1-Z4 (rpm)	교반속도 Z5 (rpm)	교반방향 Z1-Z4	교반방향 Z5	주입지점 Z5	Mn g/mol x10 ⁴	Mw g/mol x10 ⁴	PDI
폴리이소프렌	100	100	CW	CW	---	2.56	3.14	1.229
1A	100	100	CW	CW	12	4.04	7.95	1.967
1B	100	100	CW	CCW	1	4.39	6.19	1.409
1C	100	225	CW	CCW	1	4.69	6.08	1.296
1D	100	225	CW	CCW	12	5.25	6.78	1.291
1E	100	225	CW	CW	12	4.66	6.80	1.460
1F	225	225	CW	CW	12	5.26	12.0	2.284

표 2에서, CW=시계 방향 교반, CCW=반시계 방향 교반

실시예 2

시클로헥산 중 1.4M sec-부틸리튬 1000g과 무산소 시클로헥산 5400g을 혼합함으로써 개시제 슬러리를 제조하고, 실온에서 약 30분 동안 교반하였다. 정제된 이소프렌 단량체 (165.0g/분), 정제된 톨루엔 용매 (290.0g/분), 정제된 THF (2.0g/분) 및 개시제 슬러리 (30.3g/분)를 왕복운동하는 피스톤 펌프를 통해 제1 구역의 초기에 10L STR에 펌핑하였다. 개시제 용액이 THF의 존재 하에 이소프렌과 접촉할 때, 구역 1에서 무색에서 황색으로의 색상 변화가 관찰되었다.

물질은 처음 4개의 구역을 통해 흐르고 반응 경로를 따라 패들을 교반함으로써 촉진되었다. 중합을 계속하여 구역 4의 말기에 의해 본질적으로 100% 완료함으로써, "리빙" 폴리이소프렌 (PI) 용액을 형성하였다. 정제된 4-비닐피리딘 단량체를 구역 5의 초기에 반응기 (6.0g/분)에 공급하였다. 황색에서 적색으로 색상이 변하였다. 자켓 온도는 Z1 = 92°C, Z2 = 92°C, Z3 = 55°C, Z4 = 27°C, Z5 = 33°C로 유지하였다. 구역 1 내지 4의 교반 속도는 200rpm으로 설정되었다. 4-비닐피리딘이 첨가되는 지점에서 구역 5에 대한 교반 속도는 반대 방향으로 약 400rpm이었다. 4-비닐피리딘 첨가에 대한 온도 및 반응 조건은 블록 공중합체가 겔화되어 불용성이 되는 경향이 있도록 하였다. 이것이 발생할 때, 중합체 침전물은 반응기 및 패들에 부착하여 궁극적으로 공정 중지를 일으키는 상당한 오염을 발생시키는 경향이 있었다. 본 실시예에서, 중합체가 용액으로부터 침전하였으나, 구역 5에서의 빠른 교반이 침전물이 반응기를 오염시키는 것을 방지하였으며, 겔이 반응기의 밖으로 흘러나가도록 하였다.

생성된 폴리(이소프렌-블록-4-비닐피리딘) (PI-PVP) 블록 공중합체를 탈산소 메탄올로 켄칭하고, 수평균 분자량 (Mn), 다분산성 지수 (PDI) 및 폴리이소프렌 (PI) 대 폴리(4-비닐피리딘) (PVP)의 상대적인 농도를 분석하였다. 상기 반응에 대한 전체 체류 시간은 약 16분이었으며, 반응은 35% 고형물로 실시하였다. 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

[표 3]

샘플	Mn g/mol × 10 ⁴	Mw g/mol × 10 ⁴	PDI	1,2 PI 몰%	1,4 PI 몰%	3,4 PI 몰%	PVP 몰%
2	2.39	4.71	1.97	1.0	67.3	30.3	1.4

본 발명의 일반적인 원리의 상기 개시 및 상기 상세한 설명으로부터, 당업자는 본 발명이 허용하는 다양한 개질, 재배열 및 치환을 쉽게 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 범주는 하기 청구의 범위 및 그의 상응물에 의해서만 제한되어야 한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 예시적 실시양태의 측면도이다.

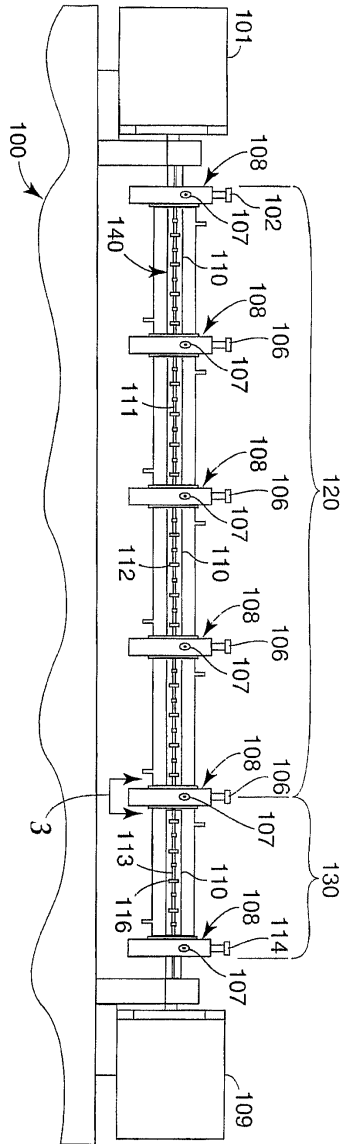
도 2는 본 발명의 제2 예시적 실시양태의 측면도이다.

도 3은 도 1의 샤프트 커플링 영역의 확대 단면도이다.

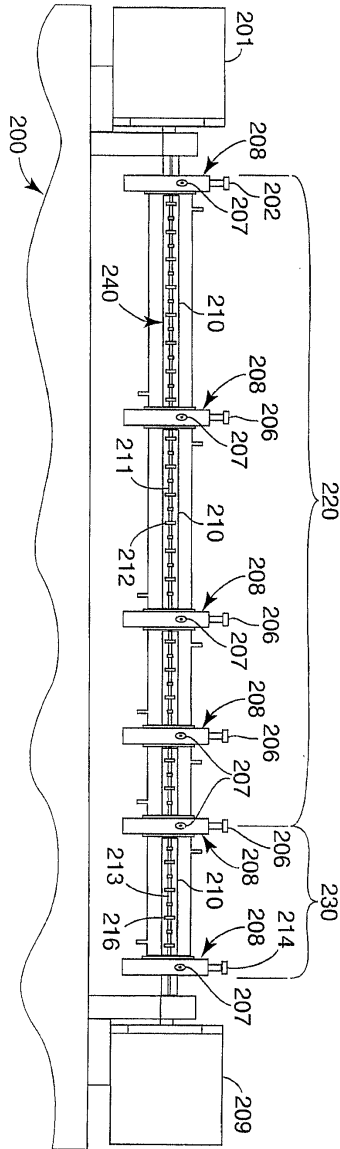
도 4는 본 발명의 제3 예시적 실시양태의 측면도이다.

도면

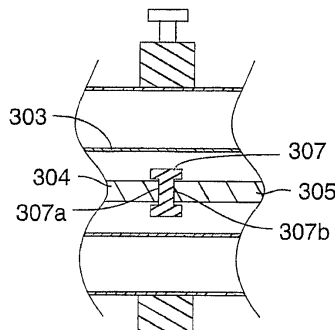
도면1



도면2



도면3



도면4

