

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6498790号
(P6498790)

(45) 発行日 平成31年4月10日 (2019. 4. 10)

(24) 登録日 平成31年3月22日 (2019. 3. 22)

(51) Int. Cl. F I
C07F 1/02 (2006.01) C O 7 F 1/02 C S P
C08F 4/48 (2006.01) C O 8 F 4/48

請求項の数 12 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2017-560290 (P2017-560290)	(73) 特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成28年7月27日 (2016. 7. 27)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
(65) 公表番号	特表2018-518473 (P2018-518473A)	(74) 代理人	110000040 特許業務法人池内アンドパートナーズ
(43) 公表日	平成30年7月12日 (2018. 7. 12)	(72) 発明者	チェ、チェ-フン 大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ -ロ、188、エルジー・ケム・リサーチ ・パーク
(86) 国際出願番号	PCT/KR2016/008193	(72) 発明者	チェ、トン-チョル 大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ -ロ、188、エルジー・ケム・リサーチ ・パーク
(87) 国際公開番号	W02017/047924		
(87) 国際公開日	平成29年3月23日 (2017. 3. 23)		
審査請求日	平成29年11月17日 (2017. 11. 17)		
(31) 優先権主張番号	10-2015-0131451		
(32) 優先日	平成27年9月17日 (2015. 9. 17)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2016-0040064		
(32) 優先日	平成28年4月1日 (2016. 4. 1)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アニオン重合開始剤の製造方法、製造装置およびこれから製造されるアニオン重合開始剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

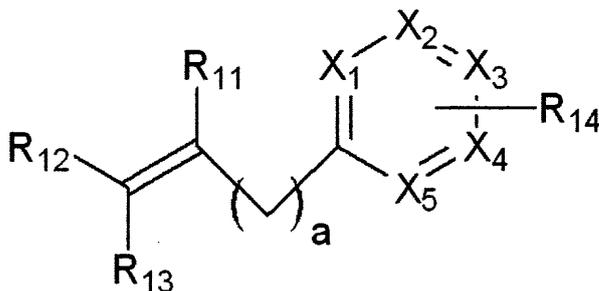
下記化学式 2 および 3 の化合物の中から選ばれる 1 種以上のアミン化合物および有機金属化合物を連続式反応器に投入し、反応させる段階；および

前記化学式 2 および 3 の化合物の中から選ばれる 1 種以上のアミン化合物および有機金属化合物を反応させる段階後に、共役ジエン化合物を連続式反応器に供給する段階

を含むアニオン重合開始剤の製造方法。

【化 2 9】

[化学式 2]



前記化学式 2 で、

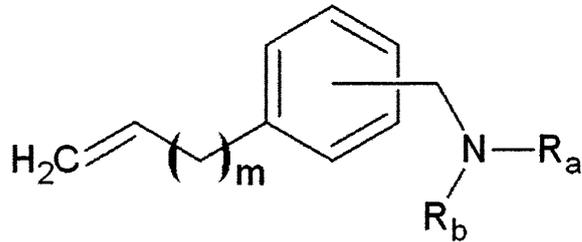
R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、独立して、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基または炭素数1～6のアルキニル基を示し、

X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 および X_5 は、独立して、窒素または炭素を示し、且つ、少なくとも一つは、窒素であり、

a は、0～20の整数である。

【化30】

[化学式3]



10

前記化学式3で、

R_a および R_b は、独立して、水素または炭素数1～5のアルキル基を示し、

m は、0～20の整数である。

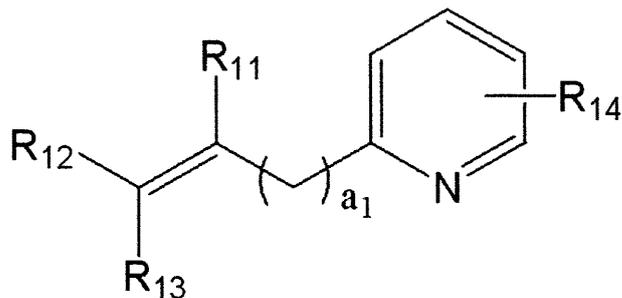
20

【請求項2】

化学式2の化合物は、下記化学式4または5の化合物であることを特徴とする請求項1に記載のアニオン重合開始剤の製造方法。

【化31】

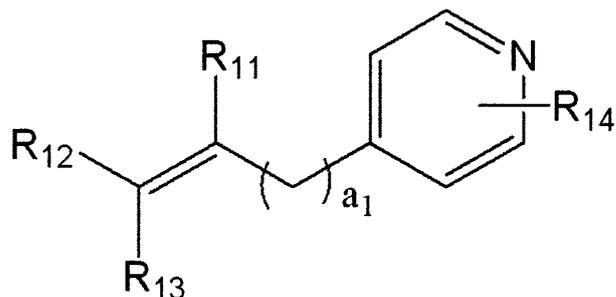
[化学式4]



30

【化32】

[化学式5]



40

前記化学式4および5で、

R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基または炭素数1～6のアルキニル基を示し、

50

a_1 は、0 ~ 10 の整数である。

【請求項 3】

有機金属化合物は、有機アルカリ金属化合物および有機アルカリ土類金属化合物よりなる群から選ばれる 1 種以上を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のアニオン重合開始剤の製造方法。

【請求項 4】

前記化学式 3 および 2 の化合物の中から選ばれる 1 種以上のアミン化合物と有機金属化合物のモル比は、5 : 1 ~ 1 : 5 であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のアニオン重合開始剤の製造方法。

【請求項 5】

前記化学式 3 および 2 の化合物の中から選ばれる 1 種以上のアミン化合物と共役ジエン化合物のモル比は、1 : 1 ~ 1 : 100 であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のアニオン重合開始剤の製造方法。

【請求項 6】

直列に連結される第 1 混合器および第 2 混合器と、
前記第 1 混合器に連結される第 1 流入ラインおよび第 2 流入ラインと、
前記第 2 混合器に連結される第 3 流入ラインとを含み、
前記第 1 流入ラインは、請求項 1 に記載の化学式 2 および 3 の化合物の中から選ばれる 1 種以上のアミン化合物を供給し、
前記第 2 流入ラインは、有機金属化合物を供給し、
前記第 3 流入ラインは、共役ジエン化合物を供給することを特徴とするアニオン重合開始剤の製造装置。

【請求項 7】

第 1 および第 2 混合器のいずれか一つ以上は、スタティックミキサーであることを特徴とする請求項 6 に記載のアニオン重合開始剤の製造装置。

【請求項 8】

スタティックミキサーは、それぞれ独立して、プレートミキサー、ケニクス (Kenics) ミキサーおよびスルザー (Sulzer) ミキサーよりなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 7 に記載のアニオン重合開始剤の製造装置。

【請求項 9】

第 1 および第 2 混合器のいずれか一つ以上は、マイクロ反応器であり、
前記マイクロ反応器は、分岐および合流を繰り返す複数の微細チャネルを含むことを特徴とする請求項 6 に記載のアニオン重合開始剤の製造装置。

【請求項 10】

第 1 および第 2 混合器のいずれか一つ以上は、スタティックミキサーおよびマイクロ反応器が連結された構造であることを特徴とする請求項 6 に記載のアニオン重合開始剤の製造装置。

【請求項 11】

第 1 混合器の反応温度は、-80 ~ 100 であり、反応時間は、0.001 ~ 90 分であり、

第 2 混合器の反応温度は、10 ~ 100 であり、反応時間は、1 ~ 60 分であることを特徴とする請求項 6 ~ 10 のいずれか一項に記載のアニオン重合開始剤の製造装置。

【請求項 12】

下記化学式 11、14 および 15 の化合物の中から選ばれるアニオン重合開始剤。

10

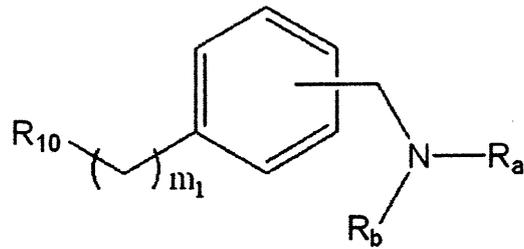
20

30

40

【化 3 3】

[化学式 1 1]



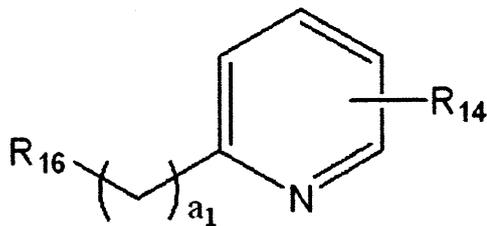
10

前記化学式 1 1 で、

R₁₀は、炭素数 1 ~ 20 のアルキルリチウムを示し、R_aおよび R_bは、独立して、水素または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を示し、m₁は、0 ~ 10 の整数である。

【化 3 4】

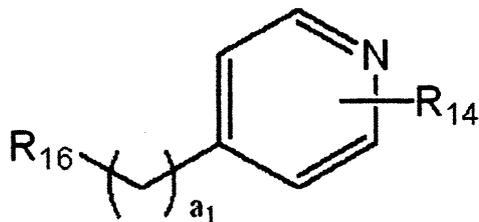
[化学式 1 4]



20

【化 3 5】

[化学式 1 5]



30

前記化学式 1 4 および化学式 1 5 で、

R₁₄は、水素または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示し、R₁₆は、炭素数 3 ~ 20 のアルキルリチウムを示し、a₁は、0 ~ 10 の整数である。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アニオン重合開始剤の製造方法と製造装置、およびこれから製造されるアニオン重合開始剤に関する。

【0002】

本出願は、2015年9月17日付韓国特許出願第10-2015-0131451号；2016年4月1日付韓国特許出願第10-2016-0040064号；および2016年4月1日付韓国特許出願第10-2016-0040066号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されたすべての内容は、本明細書の一部とし

50

て含まれる。

【背景技術】

【0003】

二酸化炭素排出の低減および燃費向上などのために、高効率、親環境、高性能のタイヤ物性が要求されるに伴い、このような必要に応じるタイヤ素材の開発が活発に行われている。特に、乳化重合とは異なって、溶液重合により得られるスチレン-ブタジエンゴム（以下、SSBRという）は、構造変化が容易であり、鎖末端の結合や変性により鎖末端の動きを低減し、カーボンブラックとの結合力を増加させて、タイヤトラッド用ゴム材料として使用してきた。また、シリカ充填材が開発されるに伴い、低い転がり抵抗値と高い路面制動力を同時に得ることができるが、このためには、親水性であるシリカを疎水性であるSSBRと結合させて分散させなければならない技術が必要である。

10

【0004】

このような方法としては、シリカ粒子自体を疎水性物質で取り囲む方法、シリカとSSBRとの間にカップリング剤を使用する方法などがある。最近、SSBRアニオン重合時に、変性開始剤、変性モノマー、変性剤などを利用して、SSBR高分子鎖自体にシリカと反応および結合できる部分またはこれを助ける役目をする部分を導入する技術開発が行われている。特に、変性開始剤は、アニオン重合を開始させると同時に、鎖の一方の末端に官能基を導入する役目をすることによって、このような変性SSBRの製造に必須物質として用いられる。

【0005】

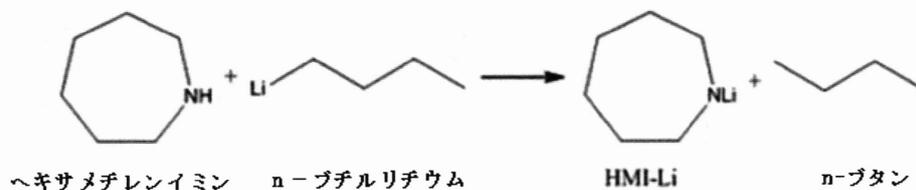
20

このようなSSBRの合成時に使用されるアニオン重合開始剤のうちヘキサメチレンリチウム（Hexamethylene lithium、HMI-Li）開始剤は、次の反応式のように、ヘキサメチレンイミン（Hexamethyleneimine、HMI）とn-ブチルリチウム（n-Butyllithium、BuLi、NBL）の反応により形成される。

【0006】

【化1】

[反応式1]



30

【0007】

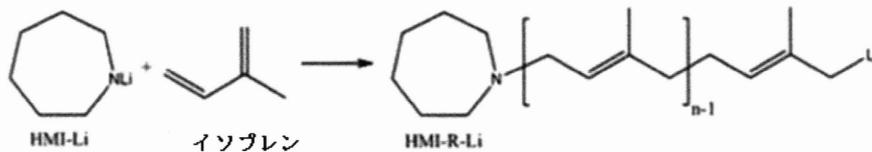
しかし、HMI-Liは、溶媒に対する溶解度が低いため、時間が経過すると、沈殿を生じ、また、開始剤として利用は可能であるが、BuLiより反応性が劣る問題点を有する。このような不都合を解決するために、従来、次の反応式2のように、反応式1を進行した後、イソプレン（IP）や1,3-ブタジエン（BD）のような共役ジエン（R）をさらに反応させて、重合開始剤を製造した。このような共役ジエンがさらに付着することによって、有機溶媒に対する溶解度が増加し、安定した反応が行われることができ、また、開始剤としての反応性も、HMI-Liより高くなって、アニオン重合を開始するに充分になる。

40

【0008】

【化 2】

[反応式 2]



【0009】

反応式 2 で、 n は、1 ~ 100 の整数である。

10

【0010】

しかし、このように製造された変性開始剤も、また、時間が経過すると、不安定して、沈殿を生じ、非常に小さい量の酸素が水とも結合し、不活性化してしまう。したがって、前記のような重合開始剤を回分式で製造した後、重合反応に投入する従来の工程は、必然的に変性開始剤の貯蔵段階が必要になり、前述した短所を招く。これは、後続工程に悪影響を及ぼし、最終合成される S S B R 物性を低下させる要因になり得、一定の品質を維持しにくくする。

【0011】

従来技術では、回分式工程でアニオン重合開始剤を製造した後、溶液重合 S S B R の製造に使用した。または、回分式反応器でアニオン重合開始剤および溶液重合スチレン - ブタジエンゴムの製造をワンポット (one pot) で同時に進行した。

20

【0012】

前者の場合には、必然的に、変性開始剤の貯蔵段階が必要になり、既に合成した開始剤のアニオンが貯蔵される時間の間に水分および空気など多様なスカベンジャー (scavenger) と反応し、活性を失う。これは、後続工程に悪影響を及ぼし、最終合成される S S B R 物性を低下させる要因になり得、一定の品質を維持しにくくする。後者の場合には、開始剤合成反応と同時に、同一の回分式反応器で重合反応が起こるようにする工程であって、貯蔵の問題点を解決することはできた。しかし、変性開始剤の合成が良好に行われることを確認することが難しく、また、物性も、合成された開始剤を添加する場合より劣る。また、従来のほとんどの回分式工程では、原料物質がすぐに流入し、混合反応しつつ、副産物が生成されるか、逆反応が発生し、未反応物が生成され、その結果、重合収率が低くなる問題点もある。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、前述した問題点を解決するためのものであって、本発明の目的は、貯蔵段階を必要とせず、重合開始剤の不安定と不活性および S S B R の物性低下を防止でき、副産物および未反応物を最小化することができ、転換率を画期的に改善できるアニオン重合開始剤の製造装置、アニオン重合開始剤の製造方法およびこれから製造されるアニオン重合

40

【課題を解決するための手段】

【0014】

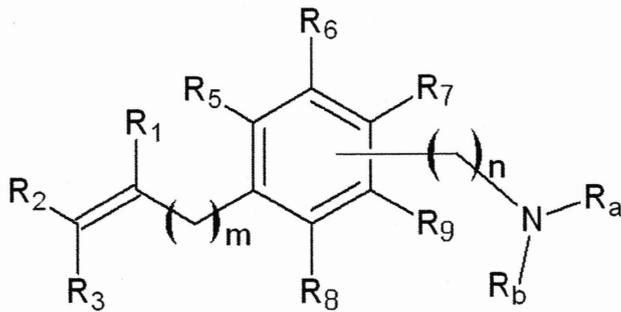
本発明は、前述した目的を達成するために、

下記化学式 1 および 2 の化合物の中から選ばれる 1 種以上のアミン化合物および有機金属化合物を連続式反応器に投入し、反応させる段階を含むアニオン重合開始剤の製造方法を提供する：

【0015】

【化3】

[化学式1]



10

【0016】

前記化学式1で、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 は、独立して、水素または炭素数1～6のアルキル基を示し、

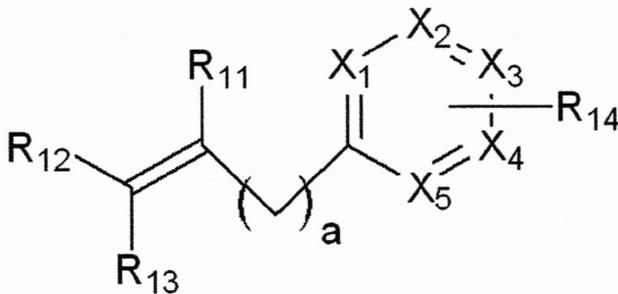
R_a および R_b は、独立して、水素または炭素数1～5のアルキル基を示し、

n および m は、0～20の整数であり、

【0017】

【化4】

[化学式2]



30

【0018】

前記化学式2で、

R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、独立して、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基または炭素数1～6のアルキニル基を示し、

X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 および X_5 は、独立して、窒素または炭素を示し、且つ、少なくとも一つは窒素であり、

a は、0～20の整数である。

【0019】

また、本発明は、

混合器と、

前記混合器に連結される第1流入ラインおよび第2流入ラインと、を含み、

第1流入ラインは、請求項1に記載の化学式1および2の化合物の中から選ばれる1種以上のアミン化合物を供給し、第2流入ラインは、有機金属化合物を供給することを特徴とするアニオン重合開始剤の製造装置を提供する。

40

【0020】

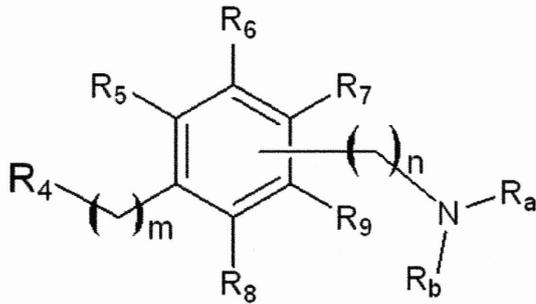
また、本発明は、

下記化学式9および10の化合物の中から選ばれるアニオン重合開始剤を提供する：

【0021】

【化5】

[化学式9]



10

【0022】

前記化学式9で、

R_4 は、炭素数1～20のアルキルリチウム、炭素数1～20のアルキルソジウム、炭素数1～20のアルキルカリウム、炭素数1～6のアルキルマグネシウムブロミドまたは炭素数1～6のアルキルマグネシウムクロリドを示し、

R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 は、水素または炭素数1～6のアルキル基を示し、

R_a および R_b は、独立して、水素または炭素数1～5のアルキル基を示し、

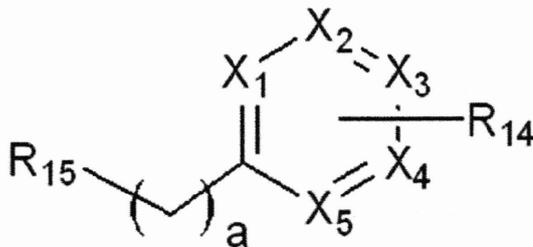
m および n は、0～20の整数であり、

20

【0023】

【化6】

[化学式10]



30

【0024】

前記化学式10で、

R_{14} は、水素または炭素数1～6のアルキル基を示し、

R_{15} は、炭素数1～20のアルキルリチウム、炭素数1～20のアルキルソジウム、炭素数1～20のアルキルカリウム、炭素数1～6のアルキルマグネシウムブロミドまたは炭素数1～6のアルキルマグネシウムクロリドを示し、

X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 および X_5 は、独立して、窒素または炭素を示し、且つ、少なくとも一つは、窒素であり、

a は、0～20の整数である。

40

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、連続式反応器を利用してアニオン重合開始剤を製造することによって、貯蔵段階が必要なく、重合開始剤の不安定と不活性およびSSBRの物性低下を防止でき、副産物および未反応物を最小化でき、転換率を画期的に改善できる。

【0026】

また、本発明では、連続重合反応で重合開始剤を合成した後、すぐにSSBR原料物質と重合槽に同時に投入させてSSBRを製造でき、これにより、SSBRの物性低下のような問題点を最小化できると共に、安定的で且つ一定の品質の製品生産が可能になる。

50

【0027】

また、本発明のアニオン重合開始剤の製造方法は、回分式反応器に比べて反応時間が短いながらも、高い収率を有するので、経済的にも製造工程時間を低減できるなど、優れた効果を示すことができる。

【0028】

また、高収率によって大量生産のための経済性および安定した品質確保が可能であるだけでなく、製造工程時間を顕著に減らすことができる。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】図1は、発明の一実施形態に係るアニオン重合開始剤の製造装置の概略的な構成図である。

10

【図2】図2は、本発明の他の実施形態に係るアニオン重合開始剤の製造装置の概略的な構成図である。

【図3】図3は、本発明の他の実施形態に係る微細チャネルの詳細構造および微細チャネル内の流体の流れを示す図である。

【図4】図4は、本発明の他の実施形態に係る下部微細チャネルと上部微細チャネルの分離構成および結合構成を示す図である。

【図5】図5は、本発明のさらに他の実施形態に係るアニオン重合開始剤の製造装置の概略的な構成図である。

【発明を実施するための形態】

20

【0030】

以下、本発明を詳細に説明する。以下の具体的説明は、本発明の実施形態を具体的に例示するための説明であるため、たとえ限定的表現があるとしても、特許請求範囲から定められる権利範囲を限定するものではない。

【0031】

従来技術である回分式反応器においてアニオン重合開始剤を製造する場合、合成収率が低く、貯蔵による開始剤の不活性化反応が起こるなどの問題点があった。

【0032】

これより、本発明者らは、本発明による製造方法を用いて前述した問題点が解決されることを知見し、本発明を完成した。

30

【0033】

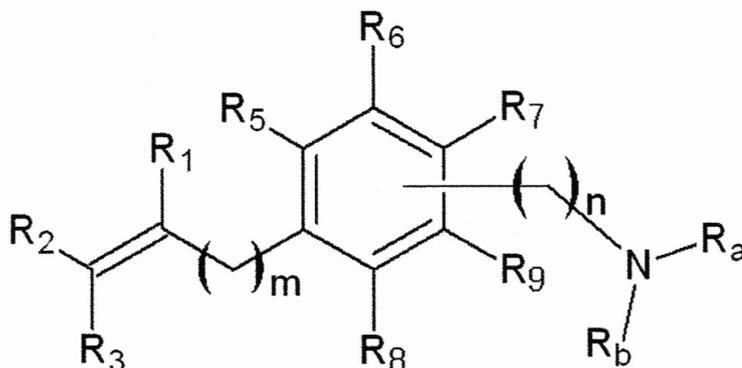
本発明は、

下記化学式1および2の化合物の中から選ばれる1種以上のアミン化合物および有機金属化合物を連続式反応器に投入して反応させる段階を含むアニオン重合開始剤の製造方法を提供する：

【0034】

【化7】

[化学式1]



40

50

【0035】

前記化学式1で、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 は、独立して、水素または炭素数1～6のアルキル基を示し、

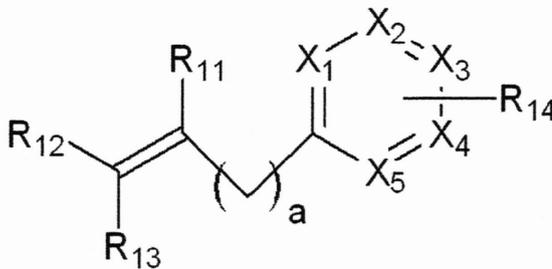
R_a および R_b は、独立して、水素または炭素数1～5のアルキル基を示し、

n および m は、0～20の整数であり、

【0036】

【化8】

[化学式2]



10

【0037】

前記化学式2で、

R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、独立して、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基または炭素数1～6のアルキニル基を示し、

X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 および X_5 は、独立して、窒素または炭素を示し、且つ、少なくとも一つは、窒素であり、

a は、0～20の整数である。

20

【0038】

本発明において「アルキル基」は、直鎖(linear)または分岐(branched)状の飽和炭化水素から誘導された官能基として定義される。

【0039】

前記アルキル基の具体的な例としては、メチル基(methyl group)、エチル基(ethyl group)、 n -プロピル基(n -propyl group)、イソプロピル基(iso-propyl group)、 n -ブチル基(n -butyl group)、sec-ブチル基(sec-butyl group)、 t -ブチル基(tert-butyl group)、 n -ペンチル基(n -pentyl group)、1,1-ジメチルプロピル基(1,1-dimethylpropyl group)、1,2-ジメチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、1-エチルプロピル基、2-エチルプロピル基、 n -ヘキシル基、1-メチル-2-エチルプロピル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、1,1,2-トリメチルプロピル基、1-プロピルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基、1,2-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基などが挙げられる。

30

40

【0040】

本発明において「アルケニル基」または「アルキニル基」は、前記定義されたようなアルキル基の中間や末端に炭素-炭素二重結合や三重結合をそれぞれ1つ以上含んでいるものを意味する。

【0041】

また、本発明において「ヘテロ原子」は、酸素、硫黄、窒素、リン、ケイ素、臭素、塩素またはヨウ素などを意味する。

50

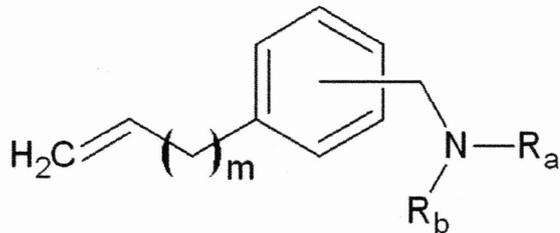
【 0 0 4 2 】

一例示で、前記化学式 1 の化合物は、下記化学式 3 の化合物を含むことができる：

【 0 0 4 3 】

【 化 9 】

[化学式 3]



10

【 0 0 4 4 】

前記化学式 3 で、

R_a および R_b は、独立して、水素または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を示し、 m は、0 ~ 20 の整数である。

【 0 0 4 5 】

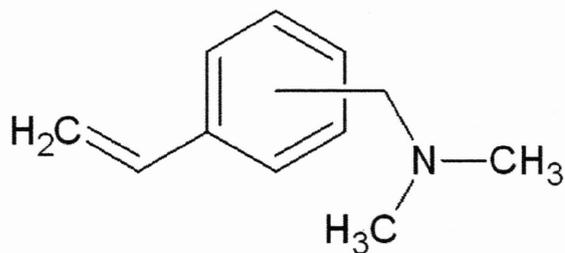
具体的に、本発明において使用する化学式 3 で示す化合物は、下記化学式 6 を含むことができる：

20

【 0 0 4 6 】

【 化 1 0 】

[化学式 6]



30

【 0 0 4 7 】

例えば、前記化学式 6 の化合物は、2 - ビニル - N、N - ジメチルベンジルアミン、3 - ビニル - N、N - ジメチルベンジルアミンまたは 4 - ビニル - N、N - ジメチルベンジルアミンであり得る。

【 0 0 4 8 】

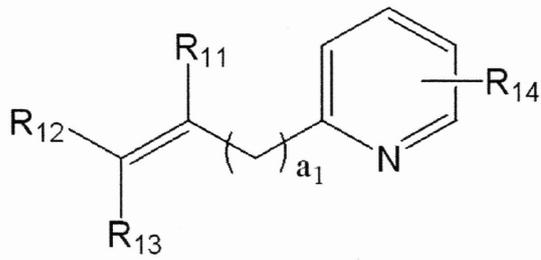
一例示で、前記化学式 2 の化合物は、下記化学式 4 または 5 の化合物を含むことができる：

【 0 0 4 9 】

40

【化11】

[化学式4]

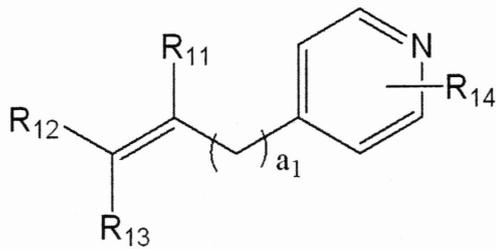


10

【0050】

【化12】

[化学式5]



20

【0051】

前記化学式4および5で、

R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基または炭素数1～6のアルキニル基を示し、

a_1 は、0～10の整数である。

【0052】

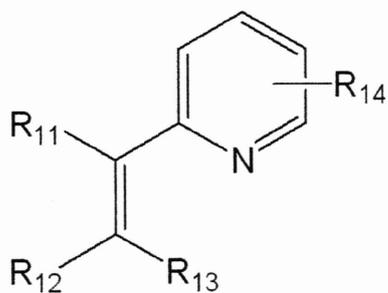
具体的に、前記化学式4の化合物は、下記化学式7を含み、前記化学式5の化合物は、下記化学式8を含むことができる：

30

【0053】

【化13】

[化学式7]

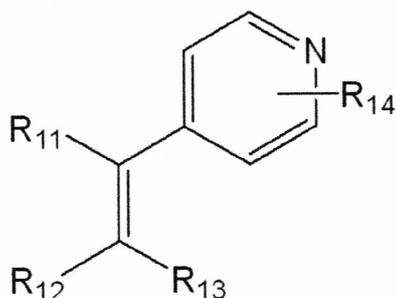


40

【0054】

【化 1 4】

[化学式 8]



10

【 0 0 5 5】

前記化学式 7 または 8 で、

R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、水素または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルケニル基または炭素数 1 ~ 6 のアルキニル基を示す。

【 0 0 5 6】

例えば、本発明の化学式 7 および / または化学式 8 の化合物は、2 - ビニルピリジンまたは 4 - ビニルピリジンであり得る。

【 0 0 5 7】

前記有機金属化合物は、有機成分および金属成分を含むことができ、場合によっては、Br (臭素) 元素または塩素 (Cl) 元素をさらに含むことができる。ここで、前記有機成分は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基、アルケニル基などで構成され得る。具体的に、前記有機成分としては、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*s*-ブチル基または *t*-ブチル基であることができ、より具体的に、*n*-ブチル基であることができる。また、前記金属成分は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であることができる。具体的に、リチウム、ソジウム、カリウム、マグネシウム、ルビジウム、セシウム、ストロンチウム、ベリリウムまたはカルシウムであることができ、より具体的に、リチウムであることができる。

20

【 0 0 5 8】

例えば、前記有機金属化合物は、有機アルカリ金属化合物および有機アルカリ土類金属化合物よりなる群から選ばれる 1 種以上を含むことができる。具体的に、アルカリ金属化合物は、アルキルリチウム、アリールリチウム、アルケニルリチウム、アルキルソジウム、アリールソジウム、アルケニルソジウム、アルキルカリウム、アルケニルカリウムおよびアリールカリウムよりなる群から選ばれる 1 種以上が使用でき、より具体的には、*n*-ブチルリチウム (NB L) が使用できる。また、アルカリ土類金属化合物は、Br (臭素) 元素または塩素 (Cl) 元素を含む有機マグネシウム化合物であるか、有機カルシウム化合物または有機ストロンチウム化合物であることができ、より具体的には、メチルマグネシウムブロミド (CH_3MgBr)、エチルマグネシウムブロミド ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$)、メチルマグネシウムクロリド (CH_3MgCl)、エチルマグネシウムクロリド ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgCl}$) 等を含む炭素数 1 ~ 6 のアルキルマグネシウムハライドが使用できる。

30

40

【 0 0 5 9】

前記化学式 1 および / または化学式 2 の化合物 ; および有機金属化合物は、それぞれ、溶媒を含み、前記化学式 1 および / または化学式 2 の化合物溶液 ; および有機金属化合物の形態で反応器に投入され得る。

【 0 0 6 0】

溶媒としては、炭化水素化合物として、アニオンと反応しない溶媒が使用でき、具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンおよびオクタンのような線形炭化水素化合物 ; 側鎖を有するその誘導体 ; シクロヘキサンおよびシクロヘプタンなどの環形炭化水素化合物 ;

50

ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素化合物；およびジメチルエーテル、ジエチルエーテル、アニソールおよびテトラヒドロフランなどの線形および環形エーテル類；の中から選ばれるいずれか一つ以上が使用できる。具体的には、シクロヘキサン、ヘキサン、テトラヒドロフランおよびジエチルエーテル、より具体的には、シクロヘキサンが使用できる。

【0061】

前記化学式1および/または化学式2の化合物溶液の濃度は、0.1～50重量%であることができ、有機金属化合物溶液の濃度は、0.1～30重量%であることができ、残量は、溶媒であることができる。

【0062】

本発明の前記化学式1および/または化学式2の化合物；および有機金属化合物のモル比は、1：5～5：1、具体的には1：1～1：1.2であり得る。有機金属化合物のモル比が前記範囲より高いか、低い場合、副反応物および未反応物の生成が増加する問題点があり得る。

【0063】

前記化学式1および/または化学式2の化合物溶液；および有機金属化合物溶液の総流量は、0.01～500g/minであり得る。

【0064】

具体的には、前記化学式1および/または化学式2の化合物溶液；および有機金属化合物溶液を注入するとき、反応温度は、-80～100であることができ、反応時間は、0.001～90分であることができる。反応温度があまり低い場合、注入原料が凍る問題があり得、反応温度があまり高い場合、開始剤が熱分解される問題があり得る。反応時間があまり短い場合、反応転換率が低い問題があり得、反応時間があまり長い場合、副反応物の生成が増加する問題があり得る。

【0065】

また、前記化学式1および/または化学式2の化合物；および有機金属化合物を注入する前に、極性添加剤をさらに混合する過程を含むことができる。

【0066】

前記極性添加剤は、テトラヒドロフラン、ジテトラヒドロフリルプロパン、ジエチルエーテル、シクロアマルエーテル、ジプロピルエーテル、エチレンジメチルエーテル、エチレンジメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル、3次ブトキシエトキシエタンビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、(ジメチルアミノエチル)エチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジメトキシベンゼン、2,2-ビス(2-オキシラニル)プロパン、ジピペリジノエタン、ピリジン、キヌクリジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、およびテトラメチルエチレンジアミン、カリウム-tert-ブチレート、ナトリウム-tert-ブチレート、ナトリウムアマレート、トリフェニルホスフィンの中から選ばれた一つ以上を含むことができる。

【0067】

具体的な実施形態によって前記反応段階の具体的な例を取ると、連続式反応器内の混合器にアミン化合物として、2-ビニル-N、N-ジメチルベンジルアミン、3-ビニル-N、N-ジメチルベンジルアミン、4-ビニル-N、N-ジメチルベンジルアミン、2-ビニルピリジンおよび4-ビニルピリジンの中から選ばれた1種以上を含む溶液；および有機金属化合物溶液としてNBL溶液が注入され得る。

【0068】

一例示で、この段階の反応は、次の反応式1および/または2の通りであり、反応式1および/または2は、それぞれ、3-ビニル-N、N-ジメチルベンジルアミン溶液または2-ビニルピリジン溶液；およびNBL溶液の反応式であり、溶媒としては、シクロヘキサンが使用できる：

10

20

30

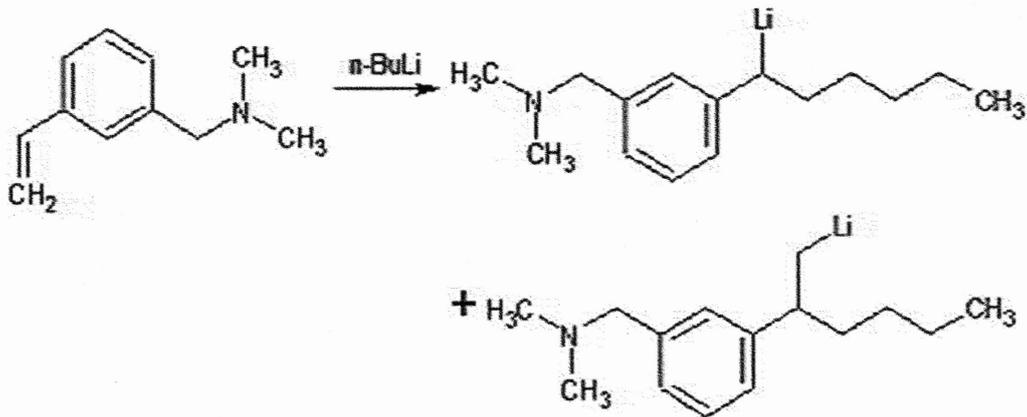
40

50

【 0 0 6 9 】

【 化 1 5 】

[反応式 1]

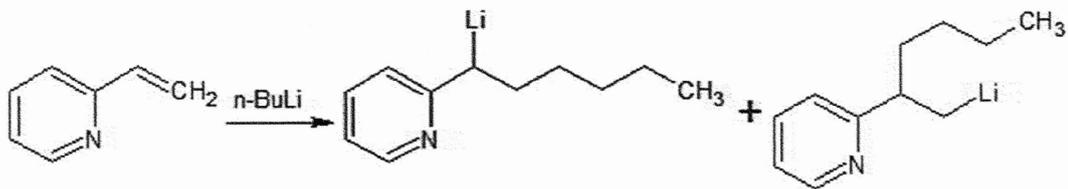


10

【 0 0 7 0 】

【 化 1 6 】

[反応式 2]



20

【 0 0 7 1 】

前記反応式 1 で、1 次反応物は、1 次反応した産物および / または未反応の 3 - ビニル - N、N - ジメチルベンジルアミン溶液と N B L 溶液を含むことができ、前記反応式 2 で、1 次反応物は、1 次反応した産物および / または 2 - ビニルピリジン溶液と N B L 溶液を含むことができる。

30

【 0 0 7 2 】

前記化学式 1 および / または化学式 2 の化合物 ; および有機金属化合物 (例えば、N B L) のモル比を前述した範囲で 1 次反応させると、未反応物および副産物の発生を低減し、所望の中間物質である下記化学式 1 または 2 の化合物のアミン化合物 - L i を製造できる。

【 0 0 7 3 】

本発明によるアニオン重合開始剤の前記化学式 1 および / または化学式 2 の化合物 ; および有機金属化合物を反応させる段階後に、共役ジエン化合物を連続式反応器に供給する段階を含むことができる。

40

【 0 0 7 4 】

共役ジエン化合物としては 1、3 - ブタジエン (B D)、イソプレン (I P)、2、3 - ジメチル - 1、3 - ブタジエン、1、3 - ペンタジエン、3 - メチル - 1、3 - ペンタジエン、1、3 - ヘプタジエンおよび 1、3 - ヘキサジエンのうちいずれか 1 種以上が使用でき、具体的には、1、3 - ブタジエンまたはイソプレンが使用できる。共役ジエン化合物は、溶媒を含んで共役ジエン化合物溶液の形態で反応器に投入され得る。溶媒としては、通常使用可能なものであればよく、具体的には、シクロヘキサン、ヘキサン、テトラヒドロフランおよびジエチルエーテルなどが使用でき、より具体的には、シクロヘキサンが使用できる。

【 0 0 7 5 】

50

共役ジエン化合物溶液の濃度は、1～100重量%であることができ、残量は、溶媒であることができる。

【0076】

前記化学式1および/または化学式2の化合物；および共役ジエン化合物のモル比は、1：1～1：100、具体的には1：2～1：10であることができる。共役ジエン化合物のモル比が前記範囲より高い場合、溶液の粘性が増加する問題点があり得、前記化学式1および/または化学式2の化合物のモル比が前記範囲より低い場合、ジエン化合物が付着しない化合物が増加する問題点があり得る。

【0077】

1次反応物および共役ジエン化合物溶液の総流量は、5～500g/minであることができ、総反応時間は、3～60分であることができる。

【0078】

具体的には、共役ジエン化合物を注入するときの反応温度は、10～100であることができ、反応時間は、1～60分であることができる。反応温度があまり低い場合、反応開始速度が遅い問題点があり得、反応温度があまり高い場合、開始剤が熱分解される問題点があり得る。反応時間があまり短い場合、反応時間が足りない問題点があり得、反応時間があまり長い場合、反応が完結した状態で不要な工程費用が発生する問題点があり得る。

【0079】

具体的な実施形態によって、共役ジエン注入段階の具体的な例を取ると、連続式反応器の第1混合器から排出される化学式1および/または化学式2の化合物と有機金属化合物の反応物およびイソプレン溶液を第2混合器で混合して反応させることができる。この際、イソプレン溶液の溶媒は、シクロヘキサンであり得る。

【0080】

本発明の具体的な一実施形態によれば、連続式反応器内部の圧力は、1～30barであり得る。

【0081】

本発明では、流入する原料物質の流体が第1混合器および第2混合器に順次に流入し、それぞれ1次反応および2次反応が連続的に行われ、アニオン重合開始剤を製造する。すなわち、本発明の製造方法は、安定的であり、順次に反応するので、従来工程とは異なって、副産物および未反応物が生成されない。また、高い収率でアニオン重合開始剤を製造できる。したがって、本発明の具体的な一実施形態によれば、アミン化合物の転換率が95%以上になり得る。

【0082】

また、本発明の製造方法でアニオン重合開始剤を製造した後、現場需要(on-demand)方式の合成で溶液重合スチレン-ブタジエンゴム(SSBR)の合成にすぐに投入させると、従来の開始剤貯蔵安定性の問題を解決し、アニオン開始剤の反応性を向上させて、SSBRのフロント-エンド(front-end)に化学式1および/または化学式2の化合物のようなアミン基を導入できる。

【0083】

また、本発明は、混合器と、前記混合器に連結される第1流入ラインおよび第2流入ラインと、を含み、第1流入ラインは、請求項1に記載の化学式1および2の化合物の中から選ばれる1種以上のアミン化合物を供給し、第2流入ラインは、有機金属化合物を供給することを特徴とするアニオン重合開始剤の製造装置を提供する。

【0084】

具体的に、混合器は、直列に連結される第1混合器および第2混合器を含み、第1混合器に連結された第1および第2流入ラインと、第2混合器に連結された第3流入ラインと、を含み、第3流入ラインは、共役ジエン化合物を供給できる。

【0085】

より具体的に、混合器は、直列に連結される第1混合器および第2混合器が繰り返される構造であり得る。

【0086】

一例示で、第1および第2混合器のいずれか一つ以上は、スタティックミキサーであり得る。具体的に、第1混合器は、第1スタティックミキサーであり、第2混合器は、第2スタティックミキサーであり得る。

【0087】

前記スタティックミキサーは、それぞれ独立して、プレートミキサー、ケニクス(Kenics)ミキサーおよびスルザー(Sulzer)ミキサーよりなる群から選ばれる1種以上を含むことができる。また、前記スタティックミキサーは、直列に連結され得る。

10

【0088】

具体的に、前記第1スタティックミキサーの一端には、第1流入ラインが設けられていて、前記第1流入ラインと水平または垂直方向に第2流入ラインが設けられていてもよい。また、第2スタティックミキサーには、第3流入ラインが連結され得る。

【0089】

また、前記製造装置は、内部の圧力を制御する圧力制御手段をさらに具備できる。前記圧力制御手段により製造装置の内部に注入された化学式1および/または化学式2のアミン化合物、有機リチウム化合物および共役ジエン化合物が同じ方向に流れながら混合され、反応することができる。

20

【0090】

一例示で、第1および第2混合器のいずれか一つ以上は、マイクロ反応器であり、前記マイクロ反応器は、分岐および合流を繰り返す複数の微細チャネルを含むことができる。

【0091】

具体的に、第1混合器は、第1マイクロ反応器であり、第2混合器は、第2マイクロ反応器であり得る。

【0092】

一例示で、第1および第2混合器のいずれか一つは、スタティックミキサーであり、他の一つは、マイクロ反応器であり得る。具体的に、第1混合器は、スタティックミキサーであり、第2混合器はマイクロ反応器であり得る。または、第1混合器は、マイクロ反応器であり、第2混合器はスタティックミキサーであり得る。

30

【0093】

一例示で、第1および第2混合器のいずれか一つ以上は、スタティックミキサーおよびマイクロ反応器が順次に連結された構造であり得る。具体的に、第1混合器は、第1スタティックミキサーおよび第1マイクロ反応器を含み、第2混合器は、第2スタティックミキサーおよび第2マイクロ反応器を含むことができる。より具体的に、マイクロ反応器は、スタティックミキサーの前端に連結され得る。

【0094】

図1は、本発明の一実施例に係るアニオン重合開始剤の製造装置の概略的な構成図であり、この装置は、1次反応領域1、第1スタティックミキサー2、第1流入ライン3、第2流入ライン4、連結管5、2次反応領域6、第2スタティックミキサー7、第3流入ライン8、排出口9を含むことができる。

40

【0095】

図2は、本発明の他の実施例に係るアニオン重合開始剤の製造装置の概略的な構成図であり、この実施形態に係る装置は、大きく、1次反応領域10および2次反応領域20で構成され得る。1次反応領域10は、第1マイクロ反応器11を含むことができ、2次反応領域20は、第2マイクロ反応器21を含むことができる。

【0096】

第1マイクロ反応器11は、連続式反応器の一つの形態で、第1流入ライン12、第2流入ライン13、複数の微細チャネル14、15を具備できる。第1流入ライン12

50

には、例えば化学式 1 および / または化学式 2 のアミン化合物が注入され得、第 2 流入ライン 1 3 には、例えば有機金属化合物が注入され得る。

【 0 0 9 7 】

微細チャンネル 1 4、1 5 は、第 1 流入ライン 1 2 および第 2 流入ライン 1 3 と連結されるか、含むことができる。微細チャンネル 1 4、1 5 は、少なくとも 2 つ以上設けられてもよく、これらは、分岐および合流を繰り返して、複数の分岐点（合流点）1 6 を形成できる。図面では、2 つの微細チャンネル、すなわち上部微細チャンネル 1 4 および下部微細チャンネル 1 5 だけが例示されているが、3 つ以上の微細チャンネルも可能である。

【 0 0 9 8 】

図面では、複数の微細チャンネル 1 4、1 5 が菱形の形態をもって周期的に分岐し、規則的なパターンを形成しているが、複数の微細チャンネル 1 4、1 5 の全体的な形態および分岐パターンは、特に限定されず、必要に応じて変更され得、例えば円形、楕円形、螺旋形、多角形などが可能であり、直線区間および曲線区間が混在するか、不規則的なパターンも可能である。

【 0 0 9 9 】

微細チャンネル 1 4、1 5 の分岐および合流の反復回数は、特に限定されず、例えば 5 ~ 1 0 0 0 回、好ましくは、1 0 ~ 5 0 0 回、より好ましくは、5 0 ~ 2 0 0 回であり得る。微細チャンネル 1 4、1 5 の分岐および合流の反復回数、すなわち分岐点（合流点）1 6 の個数があまり少ない場合、混合効果が劣ることができ、あまり多い場合、製作が困難になり、混合器のサイズが大きくなることができる。

【 0 1 0 0 】

微細チャンネル 1 4、1 5 のサイズは、特に限定されず、例えば 1 0 ~ 1 0 0 0 0 マイクロメートル、好ましくは、5 0 ~ 5 0 0 0 マイクロメートル、より好ましくは、1 0 0 ~ 2 0 0 0 マイクロメートルであり得る。ここで、微細チャンネル 1 4、1 5 のサイズは、微細チャンネル 1 4、1 5 が円形である場合、直径を意味し、円形でない場合、平均直径を意味する。微細チャンネル 1 4、1 5 の直径は、各チャンネルごとに同じか、または異なってもよい。

【 0 1 0 1 】

第 1 マイクロ反応器 1 1 は、分割製作され得、例えば上板と下板に分割製作した後、二つの板を接合して完成することができる。第 1 流入ライン 1 2、第 2 流入ライン 1 3、微細チャンネル 1 4、1 5 は、全部同一平面上に配置されるように構成でき、また、第 1 流入ライン 1 2、第 2 流入ライン 1 3、微細チャンネル 1 4、1 5 の一つ以上が他の平面上に配置されるように構成することもできる。また、複数の微細チャンネル 1 4、1 5 は、2 次元（平面）形態に配置され得、螺旋形のように 3 次元的な配置構造を有することもできる。

【 0 1 0 2 】

また、複数の微細チャンネル 1 4、1 5 は、水平方向に配置され、各チャンネルが同じ高さに位置してもよく、これとは異なって、垂直方向に配置され、各チャンネルの高さが異なってもよい。

【 0 1 0 3 】

例えば、上板と下板に分割製作されたマイクロチャンネル混合器においての流体の流れを説明すると、次の通りである。上板に注入された A 溶液（有機金属化合物）と下板に注入された B 溶液（化学式 1 および / または化学式 2 のアミン化合物）は、一番目の分岐点を通りつつ、上部は、A 溶液、下部は、B 溶液で流れて分岐することができる。すなわち、上板 A 溶液の左側と下板 B 溶液の左側は、左側流路に、上板 A 溶液の右側と下板 B 溶液の右側は、右側流路に同一量が分けられることができる。分岐後、左側の流れは、上板にのみ誘導され、右側の流れは、下板にのみ流れるように誘導され得る。その後、上板に流れる流体と下板に流れる流体が、二番目の分岐点で会うことになり、前述した内容と同様にさらに分岐し、次の分岐点で会う方式を繰り返すことができる。概念的に説明すると、A / B の 2 層の流れを分岐点で A / B および A / B の二つに分けた後、上下に結合すると、A / B / A / B の 4 層の流れで形成することができ、これを繰り返す場合、2 の n 乗で

10

20

30

40

50

流れが分けられ、AとBの界面が画期的に増加するので、混合効果を最大化させることができる。

【0104】

第2マイクロ反応器21は、連結管17を介して第1マイクロ反応器11と直列に連結され得、第3流入ライン22と排出口26および複数の微細チャンネル23、24と分岐点(合流点)25を具備ができる。連結管17を介して第1マイクロ反応器11の1次反応物が注入され得、第3流入ライン22には、例えば共役ジエン化合物が注入され得、排出口26には、2次反応物が排出され得る。第2マイクロ反応器21は、第1マイクロ反応器11と同一または類似に構成できる。

【0105】

図3は、本発明の他の実施形態に係る微細チャンネルの詳細構造および微細チャンネル内の流体の流れを示す図であり、図4は、本発明の他の実施形態に係る下部微細チャンネルと上部微細チャンネルの分離構成および結合構成を示す図である。

【0106】

第1マイクロ反応器11は、上板と下板を含んで構成され得る。上板には、下部が開放された上部微細チャンネル14が形成され得、下板には、上部が開放された下部微細チャンネル15が形成され得、上部と下部微細チャンネル14、15が結合し、長さ方向に密閉された流路を形成できる。流路は、図面のように四角形の断面を有することができ、また、円形、楕円形または他の多角形で製作され得る。上部と下部微細チャンネル14、15は、それぞれの流入ライン12a、13aおよび一つの共通の排出口17aを有することができる。流入ライン12a、13aは、流入ライン12、13と連結され得、また、流入ライン12a、13a自体が上板と下板の外部に延び、流入ライン12、13を形成することもできる。排出口17aは、連結管17と連結され得、また、排出口17a自体が上板と下板の外部に延び、連結管17を形成することもできる。

【0107】

上部微細チャンネル14は、中央に沿って配置される複数の分岐点16a、16bを具備でき、各分岐点16a、16bで左側および右側分岐チャンネル14a、14bの2通りに分岐し、且つ、各右側分岐チャンネル14bは、途中で閉鎖、各左側分岐チャンネル14aは、中央側に偏向しつつ、次の分岐点16bまで続いて連通することができる。

【0108】

このように、分岐チャンネルの一方を閉鎖し、他方だけを続いて連通する理由は、多層構造の流体の流れを誘導するためである。分岐チャンネルの一方を閉鎖しない場合、二つの流体がほとんど混合されないか、混合効果が非常に弱い。

【0109】

同様に、下部微細チャンネル15は、中央に沿って配置される複数の分岐点16a、16bを具備でき、各分岐点16a、16bで左側および右側分岐チャンネル15a、15bの2通りに分岐し、且つ、各左側分岐チャンネル15aは、途中で閉鎖、各右側分岐チャンネル15bは、中央側に偏向しつつ、次の分岐点16bまで続いて連通することができる。

【0110】

図3を参照すると、上部微細チャンネル14の流入ライン12aには、化学式1および/または化学式2のアミン化合物溶液および有機金属化合物溶液の中から選ばれる第1溶液が流入することができ、下部微細チャンネル15の流入ライン13aには、第2溶液が流入することができる。

【0111】

その後、上部と下部微細チャンネル14、15が結合し、例えばA地点の場合、上部微細チャンネル14には、第1溶液層、そして下部微細チャンネル15には第2溶液層の2層流れで流れる。

【0112】

一番目の分岐点16aに達しては、例えばB地点の場合、チャンネル幅が拡大し、流量が増加することができる。

10

20

30

40

50

【0113】

その後、一番目の分岐点16aを通過しつつ、例えばC地点の場合、左側分岐チャンネル14a、15aの2層流れと右側分岐チャンネル14b、15bの2層流れに分岐され得る。ここまでは、各チャンネルでA地点とほぼ同じ流量の2層流れが維持され得る。

【0114】

その後、各分岐チャンネル14b、15aが閉鎖地点を通過し、例えばD地点の場合、上部微細チャンネル14の左側分岐チャンネル14aは、連通していて、下部微細チャンネル15の左側分岐チャンネル15aは、閉鎖しているので、左側の2層流れは、上部微細チャンネル14の左側分岐チャンネル14aにのみ流れる。反対に、上部微細チャンネル14の右側分岐チャンネル14bは、閉鎖、下部微細チャンネル15の右側分岐チャンネル15bは、連通している

10

【0115】

その後、二番目の分岐点16bで、例えばE地点の場合、上方にのみ流れた左側の2層流れと下方にのみ流れた右側の2層流れとが中央で合流し、4層流れ(第1溶液層/第2溶液層/第1溶液層/第2溶液層)を形成できる。

【0116】

前述した過程を繰り返すことによって、以後に各分岐点で2のn乗で多層流れを形成できる。

20

【0117】

要するに、下板の青い液体と上板の赤い液体が流れ、分岐点で左右に分けられた後、右側の流れは、下板にのみ流れ、中央に誘導され、左側の流れは、上板にのみ流れ、中央に誘導され得る。すなわち、上下に分けられて入ってきた流れが左右に分けられた後、中央に誘導され、さらに上下に集まるので、二つに分けられた流れが中央で合流され、4層流れになり、4つに分けられた流れが次の分岐点でさらに二つに分けられ、中央で合流され、8層流れになるなど、分岐点を繰り返すにつれて、2のn乗で流れが分けられる結果が出る。

【0118】

このように、微細チャンネル内の流体の流れが左右に分岐する場合、分岐した二つの流れが中央に誘導され、上下に合流することができ、微細チャンネル内の流体の流れが上下に分岐する場合には、分岐した二つの流れを左右に合流することができる。

30

【0119】

図5は、本発明のさらに他の実施形態に係るアニオン重合開始剤の製造装置の概略的な構成図であり、図2の装置にスタティックミキサー19、28を追加した実施形態である。スタティックミキサー19、28は、プレートミキサー、ケニクスミキサー(Kenics mixer)およびスルザーミキサー(Sulzer mixer)よりなる群から選ばれる1種以上のミキサーが1つ以上直列に連結され得る。

【0120】

図5で、1次反応領域10は、第1マイクロ反応器11および第1スタティックミキサー19を含むことができ、2次反応領域20は、第2マイクロ反応器21および第2スタティックミキサー28を含むことができる。各マイクロ反応器11、21およびスタティックミキサー19、28は、連結管17、18、27を介して直列に連結され得る。

40

【0121】

なお、本発明による製造装置は、連続式反応器に注入された各物質が、図2の場合、第1マイクロ反応器11および第2マイクロ反応器21、図5の場合、第1マイクロ反応器11、第1スタティックミキサー19、第2マイクロ反応器21および第2スタティックミキサー28まで並んで流れることができるようにし、逆方向への流れを防止するために、連続式反応器内部の圧力を制御する圧力制御手段をさらに具備できる。

【0122】

すなわち、本発明のさらに他の実施形態によれば、連続工程式反応器は、内部の圧力を制御する圧力制御手段をさらに具備できる。圧力制御手段により製造装置の内部に注入されたアミン化合物、有機金属化合物および共役ジエン化合物が、常圧以上の圧力で同じ方向（下流方向）に流れながら混合され、反応することができる。

【0123】

本発明による第1流入ラインは、化学式1および/または化学式2のアミン化合物；およびテトラヒドロフラン、ジテトラヒドロフリルプロパン、ジエチルエーテル、シクロアマルエーテル、ジプロピルエーテル、エチレンジメチルエーテル、エチレンジメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル、3次ブトキシエトキシエタンビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、(ジメチルアミノエチル)エチルエーテル、ジオキサ 10
ン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジメトキシベンゼン、2,2-ビス(2-オキソラニル)プロパン、ジピペリジノエタン、ピリジン、キヌクリジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、およびテトラメチルエチレンジアミン、カリウム-tert-ブチレート、ナトリウム-tert-ブチレート、ナトリウムアミラート、トリフェニルホスフィンの中から選ばれた一つ以上の極性添加剤を混合し、追加に供給することができる。

【0124】

本発明によるアニオン重合開始剤の製造装置において第1混合器の反応温度は、-80 ~ 100 であり、反応時間は、0.001 ~ 90分であり、第2混合器の反応温度は、 20
10 ~ 70 であり、反応時間は、1 ~ 60分で行われることができる。

【0125】

また、本発明によるアニオン重合開始剤の製造装置において第1流入ラインに注入する化学式1および/または化学式2のアミン化合物と第2流入ラインに注入する有機金属化合物のモル比は、5 : 1 ~ 1 : 5であることができ、第1流入ラインに注入する化学式1 1
および/または化学式2のアミン化合物と第3流入ラインに注入する共役ジエン化合物のモル比は、1 : 1 ~ 1 : 100であることができる。

【0126】

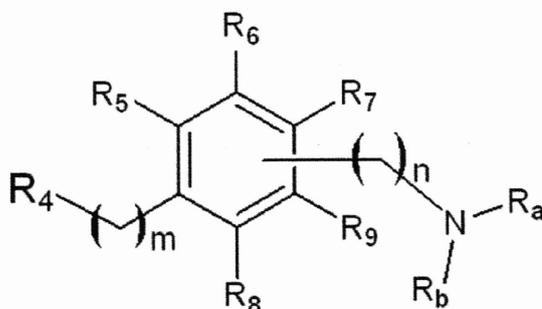
また、本発明は、

下記化学式9および化学式10の化合物の中から選ばれるアニオン重合開始剤を提供す 30
る：

【0127】

【化17】

[化学式9]



【0128】

前記化学式9で、

R₄は、炭素数1 ~ 20のアルキルリチウム、炭素数1 ~ 20のアルキルソジウム、炭素数1 ~ 20のアルキルカリウム、炭素数1 ~ 6のアルキルマグネシウムブロミドまたは炭素数1 ~ 6のアルキルマグネシウムクロリドを示し、

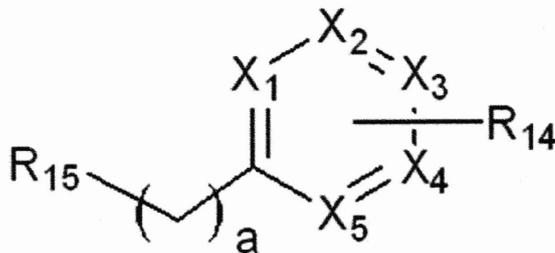
R₅、R₆、R₇、R₈およびR₉は、水素または炭素数1 ~ 6のアルキル基を示し、 50

R_a および R_b は、独立して、水素または炭素数1～5のアルキル基を示し、
 n および m は、0～20の整数であり、

【0129】

【化18】

[化学式10]



10

【0130】

前記化学式10で、

R_{14} は、水素または炭素数1～6のアルキル基を示し、

R_{15} は、炭素数1～20のアルキルリチウム、炭素数1～20のアルキルソジウム、炭素数1～20のアルキルカリウム、炭素数1～6のアルキルマグネシウムブロミドまたは炭素数1～6のアルキルマグネシウムクロリドを示し、

X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 および X_5 は、独立して、窒素または炭素を示し、且つ、少なくとも一つは窒素であり、

20

a は、0～20の整数である。

【0131】

本発明のアニオン重合開始剤は、前記化学式9および化学式10の構造を有することによって、一つの窒素に長い炭素鎖を有することができる。

【0132】

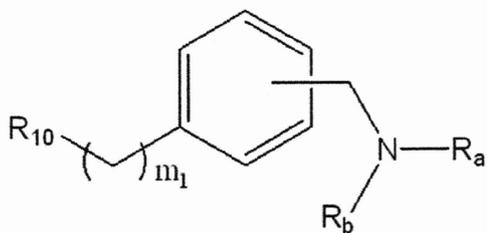
一例示で、本発明によるアニオン重合開始剤は、下記化学式11の化合物を含むことができる：

【0133】

【化19】

30

[化学式11]



【0134】

40

前記化学式11で、

R_{10} は、炭素数1～20のアルキルリチウムを示し、

R_a および R_b は、独立して、水素または炭素数1～5のアルキル基を示し、

m_1 は、0～10の整数である。

【0135】

具体的に、前記化学式11の化合物が2つ以上反応して形成されたアニオン重合開始剤を含むことができる。

【0136】

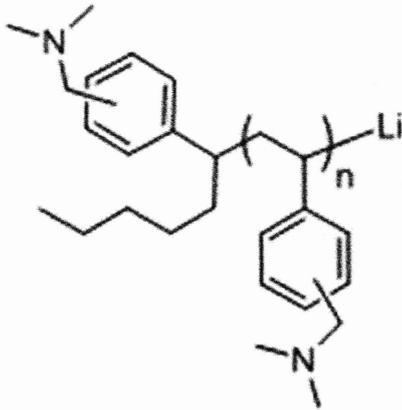
より具体的に、アニオン重合開始剤は、下記化学式12および/または化学式13を含むことができる。

50

【 0 1 3 7 】

【 化 2 0 】

[化学式 1 2]

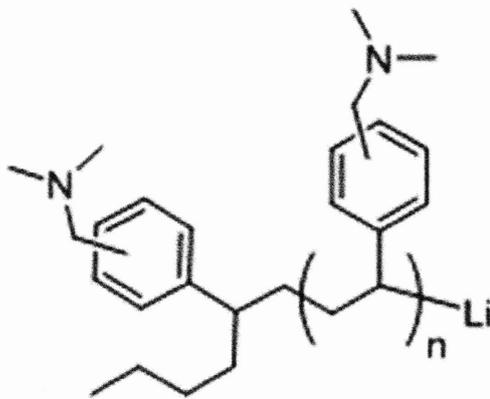


10

【 0 1 3 8 】

【 化 2 1 】

[化学式 1 3]



20

30

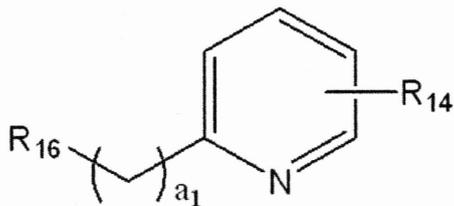
【 0 1 3 9 】

一例示で、本発明によるアニオン重合開始剤は、下記化学式 1 4 または化学式 1 5 の化合物を含むことができる：

【 0 1 4 0 】

【 化 2 2 】

[化学式 1 4]

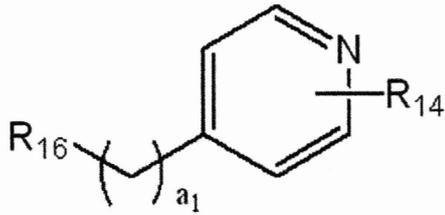


40

【 0 1 4 1 】

【化 2 3】

[化学式 1 5]



10

【 0 1 4 2 】

前記化学式 1 4 および化学式 1 5 で、

R_{14} は、水素または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示し、

R_{16} は、炭素数 1 ~ 20 のアルキルリチウムを示し、

a_1 は、0 ~ 10 の整数である。

【 0 1 4 3 】

具体的に、前記化学式 1 4 または化学式 1 5 で示す化合物が 2 つ以上反応して形成されたアニオン重合開始剤を含むことができる。

【 0 1 4 4 】

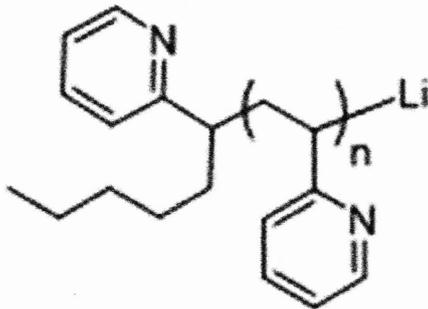
より具体的に、アニオン重合開始剤は、下記化学式 1 6、化学式 1 7、化学式 1 8 および/または化学式 1 9 を含むことができる。

20

【 0 1 4 5 】

【化 2 4】

[化学式 1 6]

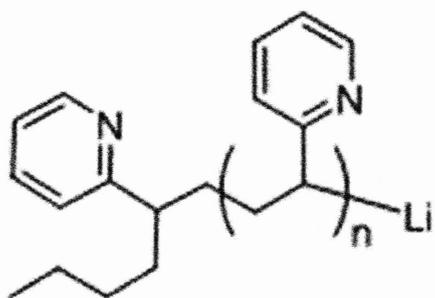


30

【 0 1 4 6 】

【化 2 5】

[化学式 1 7]

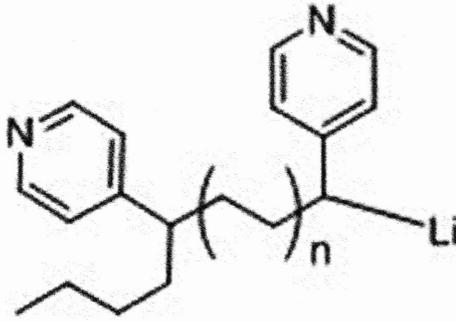


40

【 0 1 4 7 】

【化26】

[化学式18]

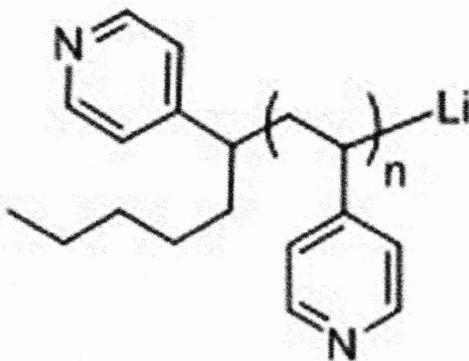


10

【0148】

【化27】

[化学式19]



20

【0149】

前記アニオン重合開始剤は、前記前述した製造方法を利用して製造され得る。

【0150】

前述した製造装置と製造方法を利用して製造されるアニオン重合開始剤を提供する。アニオン重合開始剤は、一方の末端がアミンで変性されたりチウムアミド系であることができる。すなわち、本発明で提供するアニオン重合開始剤は、3次アミン基を含むアニオン重合開始剤であることができ、一方の末端がアミンで変性されたりチウムアミド系アニオン重合開始剤であることができる。

30

【0151】

なお、従来技術では、回分式工程でアニオン重合開始剤を製造し、溶液重合スチレン-ブタンディエンゴムの製造に使用するか、回分式反応器でアニオン重合開始剤および溶液重合スチレン-ブタジエンゴムの製造をワンスポットで同時に進行した。前者の場合、必然的に変性開始剤の貯蔵段階が必要になり、したがって、合成した開始剤の不活性化が時間が経過するにつれて行われる。これは、後続工程に悪影響を及ぼし、最終合成されるSSBRの物性を低下させる要因になり得、一定の品質を維持しにくくする。後者の場合、開始剤合成反応と同時に、同一の回分式反応器で重合反応が起こるようにする工程であって、貯蔵の問題点を解決できる。しかし、変性開始剤の合成が正確に行われるかを確認することが難しく、物性も、合成された開始剤を添加する場合より劣る。

40

【0152】

本発明では、スタティックミキサーおよびマイクロ反応器のうちいずれか一つ以上を含む連続式反応器を使用して、移送中に連続式でアニオン重合開始剤を製造し、これにより、副反応を防止し、高収率を得ることができる。

【0153】

50

また、本発明の製造方法においてアニオン重合開始剤を製造した後、現場需要 (on-demand) 方式の合成で溶液重合スチレン-ブタジエンゴム (SSBR) の合成にすぐに投入させる場合、従来の開始剤貯蔵安定性の問題を解決し、アニオン開始剤の反応性を向上させて、SSBRのフロント-エンド (front-end) に3次アミン基を導入することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0154】

以下、本発明は、実施例に基づいて詳細に説明されるが、以下の実施例は、本発明を例示するためのものであって、本発明の権利範囲は、以下の実施例に限定されない。

【0155】

[実施例1]

真空乾燥させた3つのステンレススチール圧力容器を準備した。第1の圧力容器にヘキサン47g、3-ビニル-N、N-ジメチルベンジルアミン100gおよびテトラメチルエチレンジアミン101gを入れ、3-ビニル-N、N-ジメチルベンジルアミン溶液を製造した。そして、他の圧力容器に2.5M液相n-ブチルリチウム171gおよびヘキサン77gを入れ、n-ブチルリチウム溶液を製造した。

【0156】

各圧力容器の圧力は、4barを維持させた。そして、質量流量計を利用して、3-ビニル-N、N-ジメチルベンジルアミン溶液を第1流入ラインに0.5g/minで注入し、n-ブチルリチウム溶液を第2流入ラインに0.5g/minで注入し、それぞれの流れがTユニオンまたはY形態のチャンネルで会う。この際、チューブまたはチャンネルの幅は、1/8インチであり、温度は、-30に維持し、内部の圧力は、バックプレッシャーレギュレーターを利用して2barを維持させた2二つの原料が混合された後、滞留時間は、5分になるように調節した。そして、前記3-ビニル-N、N-ジメチルベンジルアミンのモル比を基準として前記n-ブチルリチウムのモル比は、1.0倍、テトラメチルエチレンジアミンのモル比は、約1.4倍にした。次に、イソブレン溶液を第3流入ラインに15g/minで注入した。

【0157】

[実施例2]

3-ビニル-N、N-ジメチルベンジルアミン溶液の他に、2-ビニル-N、N-ジメチルベンジルアミン、3-ビニル-N、N-ジメチルベンジルアミンおよび4-ビニル-N、N-ティメチルベンジラミンの異性体が混合された混合溶液を使用したことを除いて、実施例1と同一に製造した。

【0158】

[実施例3]

チューブ反応器でなく、スタティックミキサーを使用したことを除いて、実施例1と同一に製造した。

【0159】

[実施例4]

真空乾燥させた3つのステンレススチール圧力容器を準備した。第1の圧力容器にヘキサン1000g、2-ビニルピリジン82gおよびテトラメチルエチレンジアミン911gを入れ、2-ビニルピリジン溶液を製造した。そして、他の圧力容器に2.0M液相n-ブチルリチウム484gおよびシクロヘキサン981gを入れ、n-ブチルリチウム溶液を製造した。

【0160】

各圧力容器の圧力は、5barを維持させた。そして、質量流量計を利用して、2-ビニルピリジン溶液を第1流入ラインに1.0g/minで注入し、n-ブチルリチウム溶液を第2流入ラインに1.2g/minで注入し、それぞれの流れがTユニオンまたはY形態のチャンネルで会う。この際、チューブまたはチャンネルの幅は、1/8インチであり、温度は、-30に維持し、内部の圧力は、バックプレッシャーレギュレーターを利用し

10

20

30

40

50

て3 barを維持させた。2つの原料が混合された後、滞留時間は、5分になるように調節した。そして、前記2 - ビニルピリジンモル比を基準として前記n - プチルリチウムのモル比は、1.0倍にした。次に、ブタジエン溶液を第3流入ラインに15 g/minで注入した。

【0161】

[実施例5]

2 - ビニルピリジンの代わりに、2 - ビニルピリジンおよび4 - ビニルピリジンを含む異性体混合溶液を使用したことを除いて、実施例4と同一に製造した。

【0162】

[実施例6]

チューブ反応器およびスタティックミキサーを混合して使用したことを除いて、実施例4と同一に製造した。

【0163】

[実験例1]

実施例1～6のアミン化合物および共役ジエン化合物の転換率を気体クロマトグラフィー(GC)で分析し、次の数式1で計算した。

【0164】

[数式1]

アミン化合物または共役ジエン化合物の転換率(%) = $100 \times (\text{初期アミン化合物または共役ジエン化合物の濃度} - \text{反応後のアミン化合物または共役ジエン化合物の濃度}) / \text{初期アミン化合物または共役ジエン化合物の濃度}$

【0165】

結果的に、実施例1のアニオン重合開始剤の3 - ビニル - N、N - ジメチルベンジルアミン転換率とイソプレン転換率は、それぞれ、99%および99%であり、実施例2のアニオン重合開始剤のビニル - N、N - ジメチルベンジルアミン異性体の転換率とイソプレン転換率も、それぞれ99%および99%であり、実施例3のアニオン重合開始剤の3 - ビニル - N、N - ジメチルベンジルアミン転換率とイソプレン転換率も、それぞれ、98%および99%であった。

【0166】

また、実施例4のアニオン重合開始剤の2 - ビニルピリジン転換率とブタジエン転換率は、それぞれ、99%および99%であり、実施例5のアニオン重合開始剤のビニルピリジン異性体の転換率とブタジエン転換率も、それぞれ、99%および99%であり、実施例6のアニオン重合開始剤の2 - ビニルピリジン転換率とブタジエン転換率も、それぞれ、98%および99%であった。

【産業上の利用可能性】

【0167】

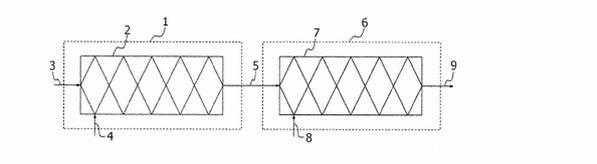
本発明は、回分式反応器に比べて反応時間が短いながらも、高い収率を有するので、経済的にも製造工程時間を低減できるなど、優れた効果を示すことができる。

10

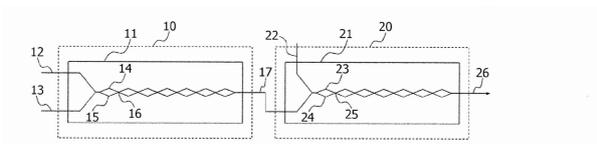
20

30

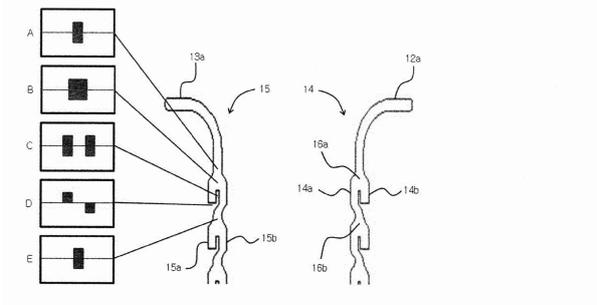
【 図 1 】



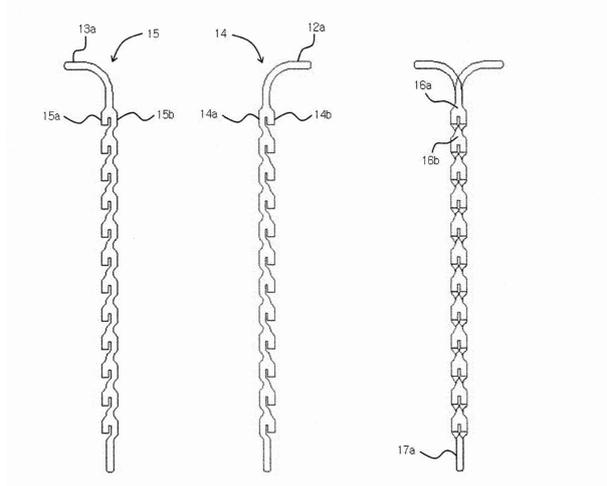
【 図 2 】



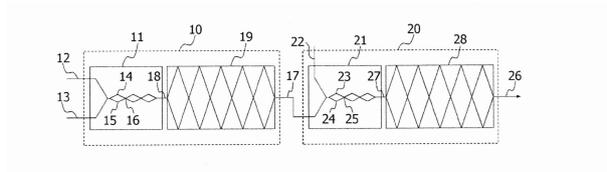
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 10-2016-0040066

(32)優先日 平成28年4月1日(2016.4.1)

(33)優先権主張国 韓国(KR)

(72)発明者 キム、ヒョン チュ

大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 キム、ヒョン ヒ

大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 チェ、チョン ヨン

大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 イ、チョン ヨン

大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 チョン、ウン チャン

大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 シン、チョン ミン

大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 キム、チャン チュン

大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ソン、カン ホ

大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 吉海 周

(56)参考文献 特許第6357549(JP, B2)

特開2015-131873(JP, A)

特開2014-177538(JP, A)

特開平08-048708(JP, A)

韓国公開特許第10-2012-0139014(KR, A)

韓国公開特許第10-2011-0052523(KR, A)

Hubert, Philippe et al., Structure and reactivity of propagating species in anionic polymerization of 2-vinylpyridine initiated by lithium derivatives in toluene, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1995年, (1995), 196(4), 1023-30

Soum, Alain H. et al., Stereoregular anionic polymerization of 2-isopropenylpyridine, *Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 1983年, (1983), 4(4), 243-8

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F

B01F

C08F

CAplus/REGISTRY(STN)