



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년11월07일
(11) 등록번호 10-2041813
(24) 등록일자 2019년11월01일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/38 (2006.01) C08F 2/01 (2006.01)
C08F 2/60 (2006.01) C08K 5/17 (2006.01)
C08K 5/56 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 2/38 (2013.01)
C08F 2/01 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-0136335
- (22) 출원일자 2016년10월20일
심사청구일자 2018년08월29일
- (65) 공개번호 10-2018-0043535
- (43) 공개일자 2018년04월30일
- (56) 선행기술조사문헌
JP07304810 A*
JP08048708 A*
JP2014177538 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
- (72) 발명자
최재훈
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
최종영
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 14 항

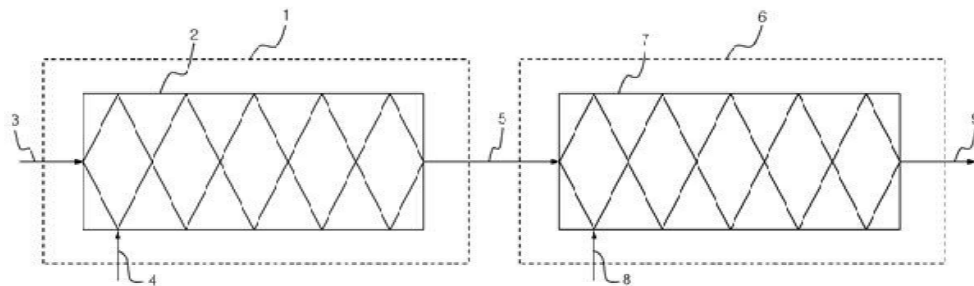
심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 음이온 중합개시제의 제조방법, 이의 제조장치 및 이로부터 제조되는 음이온 중합개시제 조성물

(57) 요약

본 발명은 음이온 중합개시제의 제조방법, 제조장치 및 이로부터 제조되는 음이온 중합개시제에 관한 것으로, 본 발명에 따른 음이온 중합개시제의 제조방법은 연속식 반응기에, 상기 화학식 1로 표시되는 성분; 유기금속 화합물; 및/또는 공액디엔 화합물을 용액 형태로 투입하여 반응시키는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 2/60 (2013.01)

C08K 5/17 (2013.01)

C08K 5/56 (2013.01)

(72) 발명자

최동철

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

김현주

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

김현희

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

이정용

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

김찬중

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

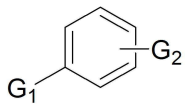
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 성분; 및 유기금속 화합물을 연속식 반응기에 투입하여 반응시키는 단계를 포함하고, 화학식 1로 표시되는 성분은, 오르토 및 메타 이성질체의 합산 중량과 파라 이성질체의 중량 비율은 1 내지 4 : 6 내지 9 범위인 음이온 중합개시제의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

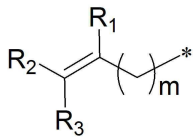
G₁ 및 G₂는, 화학식 1에 개시된 벤젠 구조를 기준으로 오르토(ortho), 메타(meta) 및 파라(para) 이성질체 중 2 종 이상을 포함하되,

G₁ 및 G₂가 파라 이성질체인 경우를 포함하고,

G₁은 하기 화학식 1-a로 나타내며,

G₂는 하기 화학식 1-b으로 나타내고,

[화학식 1-a]



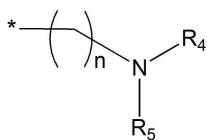
화학식 1-a에서,

R₁, R₂ 및 R₃는 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기 또는 탄소수 2 내지 6의 알카이닐기를 나타내고,

m은 0 내지 20의 정수이며,

m이 0인 경우는 단일결합을 나타내고,

[화학식 1-b]



화학식 1-b에서,

R₄ 및 R₅는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타내며,

n은 0 내지 20의 정수이고,

n이 0인 경우는 단일결합을 나타내며,

화학식 1의 벤젠 구조에서 G₁ 및 G₂가 결합되지 않는 탄소에는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기

가 결합된다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

유기금속 화합물은, 유기 알칼리금속 화합물 및 유기 알칼리토금속 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 음이온 중합개시제의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

화학식 1로 표시되는 성분; 및 유기금속 화합물을 반응시키는 단계 이후에 공액디엔 화합물을 연속식 반응기에 공급하여 반응시키는 단계를 더 포함하는 음이온 중합개시제의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

화학식 1로 표시되는 성분과 유기금속 화합물의 몰비는 5:1 내지 1:5인 것을 특징으로 하는 음이온 중합개시제의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

화학식 1로 표시되는 성분과 공액디엔 화합물의 몰비는 1:1 내지 1:100인 것을 특징으로 하는 음이온 중합개시제의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

연속식 반응기는 혼합기; 및 상기 혼합기에 연결되는 제1 유입라인 및 제2 유입라인을 포함하고,

제1 유입라인은 제1항에 따른 화학식 1로 표시되는 성분을 공급하며, 제2 유입라인은 유기금속 화합물을 공급하는 것을 특징으로 하는 음이온 중합개시제의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

혼합기는 직렬로 연결되는 제1 혼합기 및 제2 혼합기를 포함하고,

제1 혼합기에 연결된 제1 및 제2 유입라인; 및 제2 혼합기에 연결된 제3 유입라인을 포함하고,

제3 유입라인은 공액디엔 화합물을 공급하는 것을 특징으로 하는 음이온 중합개시제의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

제1 및 제2 혼합기 중 어느 하나 이상은 스테틱 믹서인 것을 특징으로 하는 음이온 중합개시제의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

스테틱 믹서는 각각 독립적으로 플레이트 믹서, 케닉스(Kenics) 믹서 및 솔저(Sulzer) 믹서로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 음이온 중합개시제의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

제1 및 제2 혼합기 중 어느 하나 이상은 마이크로 반응기이며,

상기 마이크로 반응기는 분기 및 합류를 반복하는 복수의 미세 채널을 포함하는 것을 특징으로 하는 음이온 중합개시제의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

제1 및 제2 혼합기 중 어느 하나 이상은 스태틱 믹서 및 마이크로 반응기가 연결된 구조인 것을 특징으로 하는 음이온 중합개시제의 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

제1 혼합기의 반응 온도는 -80℃ 내지 100℃이고, 반응 시간은 0.001 내지 90분이며,

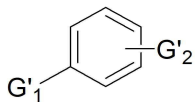
제2 혼합기의 반응 온도는 10℃ 내지 100℃이고, 반응 시간은 1 내지 60분인 것을 특징으로 하는 음이온 중합개시제의 제조방법.

청구항 14

하기 화학식 2로 표시되는 성분을 포함하고,

화학식 2로 표시되는 성분은, 오르토 및 메타 이성질체의 합산 중량과 파라 이성질체의 중량 비율은 1 내지 4 : 6 내지 9 범위인 음이온 중합개시제 조성물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

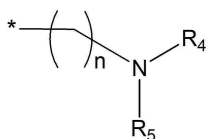
G'1 및 G'2는, 화학식 2에 개시된 벤젠 구조를 기준으로 오르토(ortho), 메타(meta) 및 파라(para) 이성질체 중 2종 이상을 포함하되,

G'1 및 G'2가 파라 이성질체인 경우를 포함하고,

G'1은 탄소수 1 내지 20의 알킬리튬, 탄소수 1 내지 20의 알킬소듐, 탄소수 1 내지 20의 알킬칼륨, 탄소수 1 내지 6의 알킬마그네슘 브로마이드 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬마그네슘 클로라이드가 화학식 2에 개시된 벤젠 고리에 치환된 형태이고,

G'2는 하기 화학식 2-a로 나타내고,

[화학식 2-a]



화학식 2-a에서,

R4 및 R5는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타내며,

n은 0 내지 20의 정수이고,

n이 0인 경우는 단일결합을 나타내며,

화학식 2의 벤젠 구조에서 G₁' 및 G₂'가 결합되지 않는 탄소에는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기가 결합된다.

청구항 15

삭제

청구항 16

제14항에 있어서,

음이온 중합개시제 조성물은 0℃에서 20 시간 이상 보관했을 때, 개시제 순도가 35 내지 60 GC%인 것을 특징으로 하는 음이온 중합개시제 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 음이온 중합개시제의 제조방법과 이의 제조장치, 및 이로부터 제조되는 음이온 중합개시제 조성물에 관한 것이다.

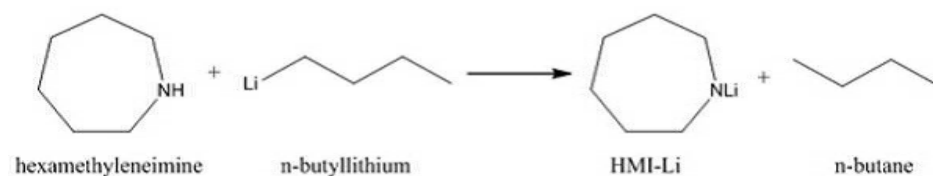
배경 기술

[0002] 이산화탄소 배출 저감 및 연비 향상 등을 위해 고효율, 친환경, 고성능의 타이어 물성이 요구됨에 따라, 이러한 필요에 부응하는 타이어 소재 개발이 활발히 이루어지고 있다. 특히, 유화 중합과 달리 용액 중합에 의해 얻어지는 스티렌-부타디엔 고무(이하, SSBR이라 함)는 구조 변화가 용이하며, 사슬 말단의 결합이나 변성으로 사슬 말단의 움직임을 줄이고 카본 블랙과의 결합력을 증가시켜 타이어 트래드용 고무재료로 사용하여 왔다. 이와 더불어, 실리카 충전제가 개발됨에 따라 낮은 구름 저항값과 높은 노면 제동력을 동시에 얻을 수 있게 되었으나, 이를 위해서는 친수성인 실리카를 소수성인 SSBR과 결합시켜 분산시켜야 하는 기술이 필요하다.

[0003] 이러한 방법으로는, 실리카 입자 자체를 소수성 물질로 감싸는 방법, 실리카와 SSBR 사이에 커플링제를 사용하는 방법 등이 있다. 최근에는 SSBR 음이온 중합시 변성 개시제, 변성 모노머, 변성제 등을 이용하여, SSBR 고분자 사슬 자체에 실리카와 반응 및 결합할 수 있는 부분 또는 이를 도와주는 역할을 하는 부분을 도입하는 기술 개발이 이루어지고 있다. 특히, 변성 개시제는 음이온 중합을 개시시킴과 동시에, 사슬 한쪽 말단에 기능기를 도입하는 역할을 함으로써, 이러한 변성 SSBR 제조에 필수적인 물질로 이용된다.

[0004] 이러한 SSBR 합성시 사용되는 음이온 중합개시제 중 헥사메틸렌 리튬(Hexamethylene lithium, HMI-Li) 개시제는 다음의 반응식과 같이 헥사메틸렌이민(Hexamethyleneimine, HMI)과 n-부틸 리튬(n-Butyllithium, BuLi, NBL)의 반응으로 만들어진다.

[0005] [반응식 1]

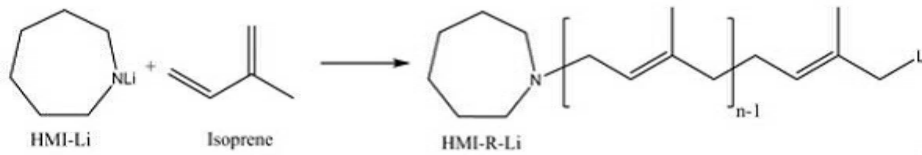


[0006]

[0007] 그러나, HMI-Li는 용매에 대한 용해도가 낮아 시간이 지나면 침전으로 떨어지며, 또한 개시제로서 이용은 가능하지만 BuLi보다 반응성이 떨어지는 문제점을 갖는다. 이러한 단점을 해결하기 위해, 종래에는 다음의 반응식 2와 같이 반응식 1을 거친 후, 이소프렌(IP)이나 1,3-부타디엔(BD)과 같은 공액디엔(R)을 더 반응시켜 중합개시제를 제조하였다. 이러한 공액디엔이 더 불음으로 인해, 유기용매에 대한 용해도가 증가하여 안정적인 반응이 이루어질 수 있으며, 더불어 개시제로서의 반응성도 HMI-Li보다 높아져 음이온 중합을 개시하기에 충분하게 된

다.

[0008] [반응식 2]



[0009]

[0010] 반응식 2에서 n은 1 내지 100의 정수이다.

[0011] 그러나 이렇게 제조된 변성 개시제 또한 시간이 지나면 불안정하여 침전으로 떨어지거나, 아주 작은 양의 산소가 물과도 결합하여 불활성화되어 버린다. 따라서 위와 같은 중합개시제를 회분식으로 제조한 후 중합반응에 투입하는 기존의 공정은 필연적으로 변성 개시제의 저장단계가 필요하게 됨으로써, 상술한 단점들을 초래하게 된다. 이는 후공정에 악영향을 미쳐 최종 합성되는 SSBR 물성을 저하시키는 요인이 될 수 있으며, 일정 품질을 유지하기 어렵게 만든다.

[0012] 종래기술에서는 회분식 공정으로 음이온 중합개시제를 제조한 후, 용액 중합 SSBR 제조에 사용하였다. 또는 회분식 반응기에서 음이온 중합개시제 및 용액 중합 스티렌-부타디엔 고무의 제조를 원팟(one pot)으로 동시에 진행하였다.

[0013] 전자의 경우에는, 필연적으로 변성 개시제의 저장단계가 필요하게 되고, 이미 합성한 개시제의 음이온이 저장되는 시간 동안 수분 및 공기 등 다양한 스캐빈저(scavenger)와 반응하여 활성을 잃는다. 이는 후공정에 악영향을 미쳐 최종 합성되는 SSBR 물성을 저하시키는 요인이 될 수 있으며, 일정 품질을 유지하기 어렵게 만든다. 후자의 경우에는, 개시제 합성 반응과 동시에 동일 회분식 반응기에서 중합 반응이 일어나게 하는 공정으로서, 저장의 문제점을 해결할 수는 있었다. 하지만, 변성 개시제 합성이 제대로 이루어지는지 확인하기가 어렵고, 물성 또한 합성된 개시제를 첨가하는 경우보다 떨어지게 된다. 이와 더불어, 기존의 회분식 공정 모두에서는, 원료 물질들이 바로 유입되어 혼합 반응하면서 부산물이 생성되거나, 역반응이 발생하여 미반응물이 생성되며, 그 결과 중합 수율이 낮아지는 문제점도 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) 1. 미국 특허 등록 제5,625,017호
- (특허문헌 0002) 2. 미국 특허 등록 제6,080,835호

발명의 내용

해결하려는 과제

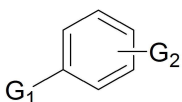
[0015] 본 발명은 음이온 중합개시제 제조방법, 이의 제조장치 및 이로부터 제조된 음이온 중합개시제 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위해,

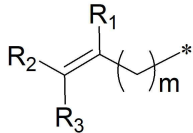
[0017] 하기 화학식 1로 표시되는 성분; 및 유기금속 화합물을 연속식 반응기에 투입하여 반응시키는 단계를 포함하는 음이온 중합개시제의 제조방법을 제공한다:

[0018] [화학식 1]

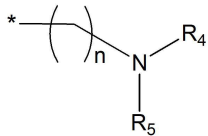


[0019]

- [0020] 상기 화학식 1에서,
- [0021] G_1 및 G_2 는, 화학식 1에 개시된 벤젠 구조를 기준으로 오르토(ortho), 메타(meta) 및 파라(para) 이성질체 중 2종 이상을 포함하되,
- [0022] G_1 및 G_2 가 파라 이성질체인 경우를 포함하고,
- [0023] G_1 은 하기 화학식 1-a로 나타내며,
- [0024] G_2 는 하기 화학식 1-b으로 나타내고,
- [0025] [화학식 1-a]

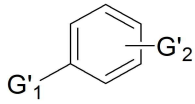


- [0026]
- [0027] 화학식 1-a에서,
- [0028] R_1 , R_2 및 R_3 는 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기 또는 탄소수 2 내지 6의 알카이닐기를 나타내고,
- [0029] m 은 0 내지 20의 정수이며,
- [0030] m 이 0인 경우는 단일결합을 나타내고,
- [0031] [화학식 1-b]



- [0032]
- [0033] 화학식 1-b에서,
- [0034] R_4 및 R_5 는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타내며,
- [0035] n 은 0 내지 20의 정수이고,
- [0036] n 이 0인 경우는 단일결합을 나타내며,
- [0037] 화학식 1의 벤젠 구조에서 G_1 및 G_2 가 결합되지 않는 탄소에는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기가 결합된다.
- [0038] 또한, 본 발명은,
- [0039] 혼합기; 및
- [0040] 상기 혼합기에 연결되는 제1 유입라인 및 제2 유입라인을 포함하고,
- [0041] 제1 유입라인은 제1항에 따른 화학식 1로 표시되는 성분을 공급하며, 제2 유입라인은 유기금속 화합물을 공급하는 것을 특징으로 하는 음이온 중합개시제의 제조장치를 제공한다.
- [0042] 아울러, 본 발명은,
- [0043] 하기 화학식 2로 표시되는 성분을 포함하는 음이온 중합개시제 조성물을 제공한다:

[0044] [화학식 2]



[0045]

[0046] 상기 화학식 2에서,

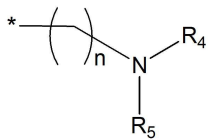
[0047] G'_1 및 G'_2 는, 화학식 2에 개시된 벤젠 구조를 기준으로 오르토(ortho), 메타(meta) 및 파라(para) 이성질체 중 2종 이상을 포함하되,

[0048] G'_1 및 G'_2 가 파라 이성질체인 경우를 포함하고,

[0049] G'_1 은 탄소수 1 내지 20의 알킬리튬, 탄소수 1 내지 20의 알킬소듐, 탄소수 1 내지 20의 알킬칼륨, 탄소수 1 내지 6의 알킬마그네슘 브로마이드 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬마그네슘 클로라이드가 화학식 2에 개시된 벤젠 고리에 치환된 형태이고,

[0050] G'_2 는 하기 화학식 2-a로 나타내고,

[0051] [화학식 2-a]



[0052]

[0053] 화학식 2-a에서,

[0054] R_4 및 R_5 는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타내며,

[0055] n 은 0 내지 20의 정수이고,

[0056] n 이 0인 경우는 단일결합을 나타내며,

[0057] 화학식 2의 벤젠 구조에서 G'_1 및 G'_2 가 결합되지 않는 탄소에는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기가 결합된다.

발명의 효과

[0058] 본 발명에 따르면, 이성질체를 포함하는 음이온 중합개시제 제조함으로써, 중합개시제의 불안정과 불활성 및 SSBR의 물성 저하를 방지할 수 있고, 부산물 및 미반응물을 최소화할 수 있으며, 전환율을 획기적으로 개선할 수 있다.

[0059] 또한, 본 발명에서는 연속 중합 반응으로 중합개시제를 합성한 후, 바로 SSBR 원료물질과 중합조에 동시에 투입시켜 SSBR을 제조할 수 있고, 이로 인해 SSBR의 물성 저하와 같은 문제점들을 최소화할 수 있을 뿐만 아니라, 안정적이고 일정한 품질의 제품 생산이 가능하게 된다.

[0060] 이뿐만 아니라, 본 발명의 음이온 중합개시제의 제조방법은 회분식 반응기에 비해 반응시간이 짧으면서도 높은 수율을 가지기 때문에, 경제적으로도 제조공정 시간을 줄일 수 있는 등 우수한 효과를 나타낼 수 있다.

[0061] 또한, 고수율로 인해서 대량 생산을 위한 경제성 및 안정적인 품질 확보가 가능할 뿐만 아니라, 제조공정 시간을 현저히 줄일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0062] 도 1은 발명의 일 실시형태에 따른 음이온 중합개시제 제조장치의 개략적인 구성도이다.

도 2 본 발명의 다른 실시형태에 따른 음이온 중합개시제 제조장치의 개략적인 구성도이다.

도 3는 본 발명의 다른 실시형태에 따른 미세 채널의 세부구조 및 미세 채널 내의 유체 흐름을 나타낸 것이다.

도 4은 본 발명의 다른 실시형태에 따른 하부 미세 채널과 상부 미세 채널의 분리 구성 및 합체 구성을 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 또 다른 실시형태에 따른 음이온 중합개시제 제조장치의 개략적인 구성도이다.

도 6은 본 발명의 일 실시형태에 따른 음이온 중합개시제 조성물의 기체 크로마토 그래피(GC) 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

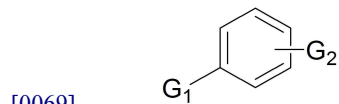
[0063] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다. 이하의 구체적 설명은 본 발명의 실시형태를 구체적으로 예시하기 위한 설명이므로, 비록 한정적 표현이 있더라도 특허청구범위로부터 정해지는 권리범위를 제한하는 것은 아니다.

[0064] 종래기술인 회분식 반응기에서 음이온 중합개시제를 제조하면, 합성 수율이 낮고 저장에 의한 개시제 불활성화 반응이 일어나는 등의 문제점이 있었다.

[0065] 이에 본 발명자들은 본 발명에 따른 제조방법을 통해서 상술한 문제점이 해결된다는 것을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

[0067] 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 성분; 및 유기금속 화합물을 연속식 반응기에 투입하여 반응시키는 단계를 포함하는 음이온 중합개시제의 제조방법을 제공한다:

[0068] [화학식 1]



[0070] 상기 화학식 1에서,

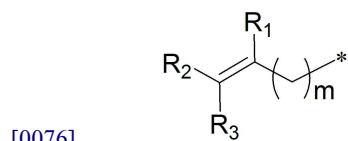
[0071] G₁ 및 G₂는, 화학식 1에 개시된 벤젠 구조를 기준으로 오르토(ortho), 메타(meta) 및 파라(para) 이성질체 중 2종 이상을 포함하되,

[0072] G₁ 및 G₂가 파라 이성질체인 경우를 포함하고,

[0073] G₁은 하기 화학식 1-a로 나타내며,

[0074] G₂는 하기 화학식 1-b으로 나타내고,

[0075] [화학식 1-a]



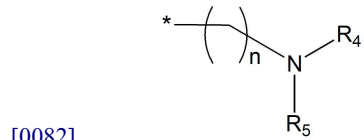
[0077] 화학식 1-a에서,

[0078] R₁, R₂ 및 R₃는 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기 또는 탄소수 2 내지 6의 알카이닐기를 나타내고,

[0079] m은 0 내지 20의 정수이며,

[0080] m이 0인 경우는 단일결합을 나타내고,

[0081] [화학식 1-b]



[0083] 화학식 1-b에서,
 [0084] R_4 및 R_5 는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타내며,
 [0085] n 은 0 내지 20의 정수이고,
 [0086] n 이 0인 경우는 단일결합을 나타내며,
 [0087] 화학식 1의 벤젠 구조에서 G_1 및 G_2 가 결합되지 않는 탄소에는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기가 결합된다.

[0088] 본 발명에서 "알킬기"는 직쇄(linear) 또는 분지(branched) 상 포화탄화수소로부터 유도된 작용기로 정의된다.
 [0089] 상기 알킬기의 구체적인 예로서는, 메틸기(methyl group), 에틸기(ethyl group), n-프로필기(n-propyl group), 이소프로필기(iso-propyl group), n-부틸기(n-butyl group), sec-부틸기(sec-butyl group), t-부틸기(tert-butyl group), n-펜틸기(n-pentyl group), 1,1-디메틸프로필기(1,1-dimethylpropyl group), 1,2-디메틸프로필기, 2,2-디메틸프로필기, 1-에틸프로필기, 2-에틸프로필기, n-헥실기, 1-메틸-2-에틸프로필기, 1-에틸-2-메틸프로필기, 1,1,2-트리메틸프로필기, 1-프로필프로필기, 1-메틸부틸기, 2-메틸부틸기, 1,1-디메틸부틸기, 1,2-디메틸부틸기, 2,2-디메틸부틸기, 1,3-디메틸부틸기, 2,3-디메틸부틸기, 2-에틸부틸기, 2-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기 등을 들 수 있다.

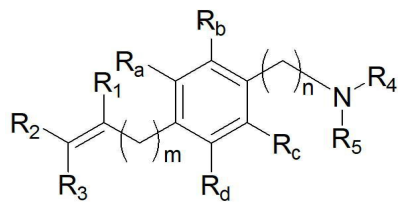
[0090] 본 발명에서 "알케닐기"또는 "알카이닐기"는 상기 정의된 바와 같은 알킬기의 중간이나 말단에 탄소-탄소 이중결합이나 삼중결합을 각각 1개 이상 포함하고 있는 것을 의미한다.

[0091] 하나의 예시에서, 화학식 1로 표시되는 성분은 오르토 및 메타 이성질체의 합산 중량과 파라 이성질체의 중량 비율은 1 내지 4 : 6 내지 9 범위일 수 있다.

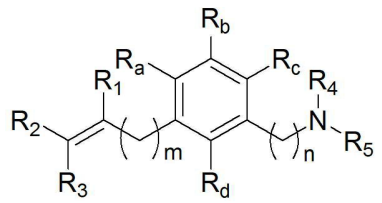
[0092] 구체적으로, 화학식 1로 표시되는 성분은 오르토 및 메타 이성질체의 합산 중량과 파라 이성질체의 중량 비율은 2 내지 3 : 7 내지 9 범위일 수 있다. 상기 범위의 이성질체 중량비율을 가짐으로써, 음이온 중합개시제 조성물의 안정성이 향상될 수 있다.

[0093] 하나의 예시에서, 상기 화학식 1로 표시되는 성분은 하기 화학식 3 내지 화학식 5를 포함할 수 있다:

[0094] [화학식 3]

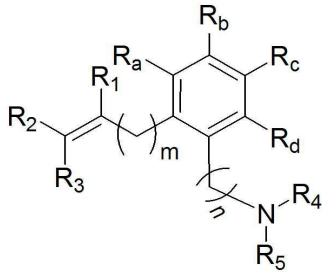


[0095] [화학식 4]



[0097]

[0098] [화학식 5]



[0099]

[0100] 상기 화학식 3 및 화학식 5에서,

[0101] R₁, R₂ 및 R₃는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기 또는 탄소수 2 내지 6의 알카이닐기를 나타내며,

[0102] R₄ 및 R₅는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타내고,

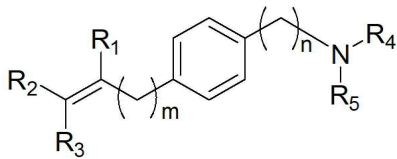
[0103] R_a, R_b, R_c 및 R_d는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고,

[0104] m, n은 독립적으로 0 내지 20의 정수이며,

[0105] m 또는 n이 0인 경우는 단일결합을 나타낸다.

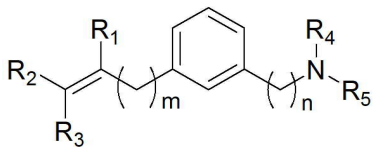
[0106] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 성분은 화학식 6 내지 화학식 8을 포함할 수 있다:

[0107] [화학식 6]



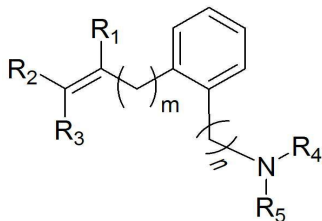
[0108]

[0109] [화학식 7]



[0110]

[0111] [화학식 8]



[0112]

[0113] 상기 화학식 6 및 화학식 8에서,

[0114] R₁, R₂ 및 R₃는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기 또는 탄소수 2 내지 6의 알카이닐기를 나타내고,

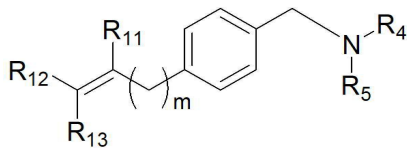
[0115] R₄ 및 R₅는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타내며,

[0116] m, n은 독립적으로 0 내지 20의 정수이고,

[0117] m 또는 n이 0인 경우는 단일결합을 나타낸다.

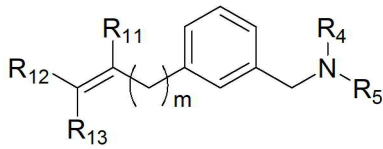
[0118] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 성분은 하기 화학식 9 내지 11의 화합물을 포함할 수 있다:

[0119] [화학식 9]



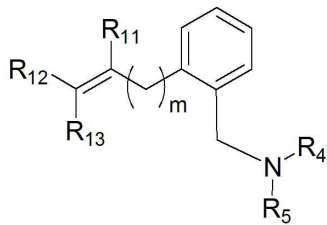
[0120]

[0121] [화학식 10]



[0122]

[0123] [화학식 11]



[0124]

[0125] 상기 화학식 9 및 화학식 11에서,

[0126] R₁₁, R₁₂ 및 R₁₃는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내며,

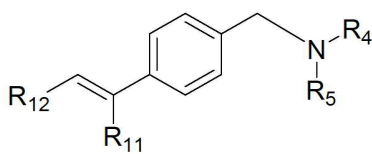
[0127] R₄ 및 R₅는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타내고,

[0128] m은 0 내지 20의 정수이며,

[0129] m이 0인 경우는 단일결합을 나타낸다.

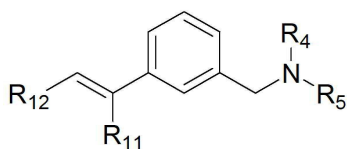
[0130] 하나의 예시에서, 상기 화학식 1로 표시되는 성분은 하기 화학식 12 내지 14의 화합물을 포함할 수 있다:

[0131] [화학식 12]



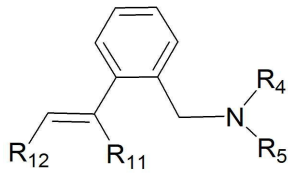
[0132]

[0133] [화학식 13]



[0134]

[0135] [화학식 14]



[0136]

[0137]

[0138]

[0139]

[0140]

[0141]

[0142]

[0143]

[0144]

[0145]

[0146]

[0147]

[0148]

상기 화학식 12 및 화학식 14에서,

R₁₁ 및 R₁₂는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내며,

R₄ 및 R₅는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타낸다.

예를 들어, 상기 화학식 1로 표시되는 성분은 2-비닐-N,N-디메틸벤질아민, 3-비닐-N,N-디메틸벤질아민 또는 4-비닐-N,N-디메틸벤질아민일 수 있다.

상기 유기금속 화합물은 유기 성분 및 금속 성분을 포함할 수 있으며, 경우에 따라서는 Br(브롬)원소 또는 염소(Cl)원소를 더 포함할 수 있다. 여기서, 상기 유기 성분은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 아릴기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기 등으로 구성될 수 있다. 구체적으로, 상기 유기 성분으로는 n-부틸기, n-펜틸기, s-부틸기 또는 t-부틸기일 수 있으며, 보다 구체적으로 n-부틸기일 수 있다. 또한, 상기 금속성분은 알칼리 금속 또는 알칼리토금속 일 수 있다. 구체적으로 리튬, 소듐, 칼륨, 마그네슘, 루비듐, 세슘, 스트론튬, 베릴륨 또는 칼슘일 수 있으며, 보다 구체적으로 리튬일 수 있다.

예를 들어, 상기 유기금속 화합물은 유기 알칼리 금속 화합물 및 유기 알칼리토금속 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 알칼리 금속 화합물은 알킬 리튬, 아릴 리튬, 알케닐 리튬, 알킬 소듐, 아릴소듐, 알케닐 소듐, 알킬 칼륨, 알케닐 칼륨 및 아릴 칼륨으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있고, 보다 구체적으로는 n-부틸 리튬(NBL)을 사용할 수 있다. 또한, 알칼리 토금속 화합물은 Br(브롬)원소 또는 염소(Cl)원소를 포함하는 유기 마그네슘 화합물이거나, 유기 칼슘 화합물 또는 유기 스트론튬 화합물일 수 있고, 보다 구체적으로는 메틸마그네슘 브로마이드(CH₃MgBr), 에틸마그네슘 브로마이드(CH₃CH₂MgBr), 메틸마그네슘 클로라이드(CH₃MgCl), 에틸마그네슘 클로라이드(CH₃CH₂MgCl) 등을 포함하는 탄소수 1 내지 6의 알킬마그네슘 할라이드를 사용할 수 있다.

하나의 예시에서, 화학식 1로 표시되는 성분; 및 유기금속 화합물은 각각 용매를 포함하여 화학식 1로 표시되는 성분을 포함하는 용액; 및 유기금속 화합물 용액의 형태로 반응시킬 수 있다.

용매로는 탄화수소 화합물로서, 음이온과 반응하지 않는 용매를 사용할 수 있고, 구체적으로는 펜탄, 헥산, 헵탄 및 옥탄과 같은 선형 탄화수소 화합물; 곁 가지를 갖는 이의 유도체들; 시클로헥산 및 시클로헵탄 등의 고리 탄화수소 화합물; 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 등의 방향족 탄화수소 화합물; 및 디메틸에테르, 디에틸에테르, 아니솔 및 테트라하이드로퓨란 등의 선형 및 고리형 에테르류; 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있다. 구체적으로는 시클로헥산, 헥산, 테트라하이드로퓨란 및 디에틸에테르, 보다 구체적으로는 시클로헥산을 사용할 수 있다.

구체적으로, 화학식 1로 표시되는 성분을 포함하는 용액의 농도는 0.1 내지 50 중량%일 수 있고, 유기금속 화합물 용액의 농도는 0.1 내지 30 중량%일 수 있으며, 잔량은 용매일 수 있다.

또한, 화학식 1로 표시되는 성분; 및 유기금속 화합물의 몰비는 5:1 내지 1:5, 구체적으로는 1:1 내지 1:1.2일 수 있다. 유기금속 화합물의 몰비가 상기 범위보다 높거나 낮으면 부반응물 및 미반응물의 생성이 증가하는 문제점이 있을 수 있다.

구체적으로는, 화학식 1로 표시되는 성분; 및 유기금속 화합물을 반응시키는 온도는 -80 내지 100℃일 수 있고, 반응 시간은 0.001 내지 90분일 수 있다. 반응 온도가 너무 낮을 경우 주입 원료가 어는 문제가 있을 수 있고, 반응 온도가 너무 높을 경우 개시제가 열 분해되는 문제가 있을 수 있다. 반응 시간이 너무 짧을 경우 반응 전환율이 낮은 문제가 있을 수 있고, 반응 시간이 너무 길 경우 부반응물의 생성이 증가하는 문제가 있을 수 있다.

또한, 화학식 1로 표시되는 성분; 및 유기금속 화합물을 반응시키기 전에, 화학식 1로 표시되는 성분을 포함하

는 용액에 극성 첨가제를 추가로 혼합하는 과정을 포함할 수 있다.

- [0149] 상기 극성 첨가제는 테트라히드로퓨란, 디테트라히드로프릴프로판, 디에틸에테르, 시클로아말에테르, 디프로필에테르, 에틸렌디메틸에테르, 에틸렌디메틸에테르, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르, 3차 부톡시에톡시에탄 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르, (디메틸아미노에틸) 에틸에테르, 디옥산, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 디메톡시벤젠, 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판, 디피페리디노에탄, 피리딘, 퀴누클리딘, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 테트라메틸에틸렌디아민, 칼륨-tert-부티레이트, 나트륨-tert-부티레이트, 나트륨아밀레이트 및 트리페닐포스핀 중 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 극성 첨가제는 테트라히드로퓨란 또는 테트라메틸에틸렌디아민을 포함할 수 있다.
- [0150] 본 발명에 따른 음이온 중합개시제의 제조방법은 화학식 1로 표시되는 성분; 및 유기금속 화합물을 반응시키는 단계 이후에 공액디엔 화합물을 연속식 반응기에 공급하여 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0151] 하나의 예시에서, 공액디엔 화합물은 1,3-부타디엔(BD), 이소프렌(IP), 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔 및 1,3-헥사디엔 중에서 어느 1종 이상을 사용할 수 있고, 구체적으로는, 1,3-부타디엔 또는 이소프렌을 사용할 수 있다. 공액디엔 화합물은 용매를 포함하여 공액디엔 화합물 용액의 형태로 반응시킬 수 있다. 용매로는 통상적으로 사용 가능한 것이면 무방하고, 구체적으로는 시클로헥산, 헥산, 테트라하이드로퓨란 및 다이에틸에테르 등을 사용할 수 있고, 보다 구체적으로는 시클로헥산을 사용할 수 있다.
- [0152] 구체적으로, 공액디엔 화합물 용액의 농도는 1 내지 100 중량%일 수 있고, 잔량은 용매일 수 있다.
- [0153] 하나의 예시에서, 화학식 1로 표시되는 성분; 및 공액디엔 화합물의 몰비는 1:1 내지 1:100, 구체적으로는 1:2 내지 1:10일 수 있다. 공액디엔 화합물 몰비가 상기 범위보다 높으면 용액의 점성이 증가하는 문제점이 있을 수 있고, 화학식 1로 표시되는 성분의 몰비가 상기 범위보다 낮으면 디엔 화합물이 불지 않은 화합물이 증가하는 문제점이 있을 수 있다.
- [0154] 구체적으로는, 공액디엔 화합물을 반응시키는 온도는 10 내지 100℃일 수 있고, 반응 시간은 1 내지 60분일 수 있다. 반응 온도가 너무 낮을 경우 반응 개시 속도가 느린 문제가 있을 수 있고, 반응 온도가 너무 높을 경우 개시제가 열 분해되는 문제가 있을 수 있다. 또한, 반응 시간이 너무 짧을 경우 반응 시간이 부족한 문제가 있을 수 있고, 반응 시간이 너무 길 경우 반응이 완결된 상태에서 불필요한 공정 비용이 드는 문제가 있을 수 있다.
- [0155] 구체적인 실시형태에 따라 공액디엔 화합물을 반응시키는 단계의 구체적인 예를 들면, 연속식 반응기의 제1 혼합기에서 배출되는 화학식 1로 나타나는 성분; 유기금속 화합물의 반응물 및 이소프렌 용액을 제2 혼합기에서 혼합하여 반응시킬 수 있다. 이때 이소프렌 용액의 용매는 시클로헥산일 수 있다.
- [0156] 본 발명에서는 유입되는 원료물질의 유체들이 제1 혼합기 및 제2 혼합기에 순차적으로 유입되어 각각 1차 반응 및 2차 반응이 연속적으로 이루어지면서 음이온 중합개시제를 제조한다. 즉, 본 발명의 제조방법은 안정적이고 순차적으로 반응하기 때문에, 종래 공정과는 다르게 부산물 및 미반응물이 생성되지 않는다. 뿐만 아니라, 높은 수율로 음이온 중합개시제를 제조할 수 있다. 따라서, 본 발명의 구체적인 일 실시형태에 따르면, 아민화합물의 전환율이 95% 이상으로 될 수 있다.
- [0157] 또한, 본 발명의 제조방법으로 음이온 중합개시제를 제조한 후, 현장 수요(on-demand) 방식 합성으로 용액 중합 스티렌-부타디엔 고무(SSBR) 합성에 바로 투입시키게 되면, 종래의 개시제 저장 안정성 문제를 해결하고, 음이온 개시제 반응성을 향상시켜 SSBR의 프론트-엔드(front-end)에 화학식 1로 나타나는 성분과 같은 아민기를 도입할 수 있다.
- [0158] 또한, 본 발명은, 혼합기; 및 상기 혼합기에 연결되는 제1 유입라인 및 제2 유입라인을 포함하고,
- [0159] 제1 유입라인은 제1항에 따른 화학식 1로 표시되는 성분을 공급하며, 제2 유입라인은 유기금속 화합물을 공급하는 것을 특징으로 하는 음이온 중합개시제의 제조장치를 제공한다.
- [0160] 구체적으로, 혼합기는 직렬로 연결되는 제1 혼합기 및 제2 혼합기를 포함하고, 제1 혼합기에 연결된 제1 및 제2 유입라인; 및 제2 혼합기에 연결된 제3 유입라인을 포함하고, 제3 유입라인은 공액디엔 화합물을 공급할 수 있다.

- [0161] 보다 구체적으로, 혼합기는 직렬로 연결되는 제1 혼합기 및 제2 혼합기가 반복되는 구조일 수 있다.
- [0162] 하나의 예시에서, 제1 및 제2 혼합기 중 어느 하나 이상은 스테틱 믹서일 수 있다. 구체적으로 제1 혼합기는 제1 스테틱 믹서이며, 제2 혼합기는 제2 스테틱 믹서일 수 있다.
- [0163] 상기 스테틱 믹서는 각각 독립적으로, 플레이트 믹서, 케닉스(Kenics) 믹서 및 솔저(Sulzer) 믹서로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 또한, 상기 스테틱 믹서는 직렬로 연결될 수 있다.
- [0164] 구체적으로, 상기 제1 스테틱 믹서의 일단에는 제1 유입라인이 구비되어 있고, 상기 제1 유입라인과 수평 또는 수직 방향으로 제2 유입라인이 구비되어 있을 수 있다. 또한, 제2 스테틱 믹서에는 제3 유입라인이 연결될 수 있다.
- [0165] 또한, 상기 제조장치는 내부의 압력을 제어하는 압력제어 수단을 더 구비할 수 있다. 상기 압력제어수단에 의해서 제조장치 내부에 주입된 화학식 1로 나타나는 화합물의 이성질체 혼합물, 유기금속 화합물 및 공액디엔 화합물이 동일한 방향으로 흐르면서 혼합되어 반응할 수 있다.
- [0166] 하나의 예시에서, 제1 및 제2 혼합기 중 어느 하나 이상은 마이크로 반응기이며, 상기 마이크로 반응기는 분기 및 합류를 반복하는 복수의 미세채널을 포함할 수 있다. 본 발명에서 마이크로 반응기는 10 μm 내지 10mm 크기를 가지는 채널로 구성되며 수력학적(hydrodynamic) 구조를 이용한 혼합특성을 가진 반응기이다. 이 중 분기 및 합류를 반복하는 복수의 미세 채널을 포함하는 것을 특징으로 하나 이 반응기에 한정하지 않는다.
- [0167] 구체적으로, 제1 혼합기는 제1 마이크로 반응기이며, 제2 혼합기는 제2 마이크로 반응기일 수 있다.
- [0168] 하나의 예시에서, 제1 및 제2 혼합기 중 어느 하나는 스테틱 믹서이고, 다른 하나는 마이크로 반응기일 수 있다. 구체적으로, 제1 혼합기는 스테틱 믹서이고, 제2 혼합기는 마이크로 반응기일 수 있다. 또는 제1 혼합기는 마이크로 반응기이며, 제2 혼합기는 스테틱 믹서일 수 있다.
- [0169] 하나의 예시에서, 제1 및 제2 혼합기 중 어느 하나 이상은 스테틱 믹서 및 마이크로 반응기가 순차로 연결된 구조일 수 있다. 구체적으로, 제1 혼합기는 제1 스테틱 믹서 및 제1 마이크로 반응기를 포함하고, 제2 혼합기는 제2 스테틱 믹서 및 제2 마이크로 반응기를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로 마이크로 반응기는 스테틱 믹서 전단에 연결될 수 있다.
- [0170] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 음이온 중합개시제 제조장치의 개략적인 구성도로서, 이 장치는 1차 반응 영역(1), 제1스태틱 믹서(2), 제1유입라인(3), 제2유입라인(4), 연결관(5), 2차 반응 영역(6), 제2스태틱 믹서(7), 제3유입라인(8), 배출구(9)를 포함할 수 있다.
- [0171] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 음이온 중합개시제 제조장치의 개략적인 구성도로서, 이 실시형태에 따른 장치는 크게 1차 반응 영역(10) 및 2차 반응 영역(20)으로 구성될 수 있다. 1차 반응 영역(10)은 제1 마이크로 반응기(11)를 포함할 수 있고, 2차 반응 영역(20)은 제2 마이크로 반응기(21)를 포함할 수 있다.
- [0172] 제1 마이크로 반응기(11)는 연속식 반응기의 한 형태로서, 제1유입라인(12), 제2유입라인(13), 복수의 미세 채널(14, 15)을 구비할 수 있다. 제1유입라인(12)으로는 예를 들어 화학식 1로 표시되는 성분이 공급될 수 있고, 제2유입라인(13)으로는 예를 들어 유기금속 화합물이 공급될 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 성분; 및 유기금속 화합물은 유체 공급될 수 있으며, 유체 연결을 통해 기상, 액상 형태로 공급될 수 있다. 액상 형태로 공급될 경우에는 화학식 1로 표시되는 성분; 및 유기금속 화합물은 각각 용매를 포함하는 형태로 유체 공급 가능하다.
- [0173] 미세 채널(14, 15)은 제1유입라인(12) 및 제2유입라인(13)과 연결되거나 포함할 수 있다. 미세 채널(14, 15)은 적어도 2개 이상 구비될 수 있으며, 이들은 분기 및 합류를 반복하여 복수의 분기점(합류점)(16)을 형성할 수 있다. 도면에서는 2개의 미세 채널, 즉 상부 미세 채널(14) 및 하부 미세 채널(15)만 예시되어 있으나, 3개 이상의 미세 채널도 가능하다.
- [0174] 도면에서는 복수의 미세 채널(14, 15)이 마름모 형태를 이루면서 주기적으로 분기하여 규칙적인 패턴을 형성하고 있으나, 복수의 미세 채널(14, 15)의 전체적인 형태 및 분기 패턴은 특별히 제한되지 않고 필요에 따라 변경될 수 있으며, 예를 들어 원형, 타원형, 나선형, 다각형 등이 가능하고 직선 구간 및 곡선 구간이 혼재하거나 불규칙적인 패턴도 가능하다.
- [0175] 미세 채널(14, 15)의 분기 및 합류의 반복 횟수는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 5 내지 1000회, 바람직하게는 10 내지 500회, 더욱 바람직하게는 50 내지 200회일 수 있다. 미세 채널(14, 15)의 분기 및 합류의 반복 횟

수, 즉 분기점(합류점)(16)의 개수가 너무 적을 경우 혼합 효과가 떨어질 수 있고, 너무 많을 경우 제작이 곤란해지고 혼합기의 크기가 커질 수 있다.

- [0176] 미세 채널(14, 15)의 크기는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 10 내지 10000 마이크로미터, 바람직하게는 50 내지 5000 마이크로미터, 더욱 바람직하게는 100 내지 2000 마이크로미터일 수 있다. 여기서 미세 채널(14, 15)의 크기는 미세 채널(14, 15)이 원형일 경우 직경, 원형이 아닐 경우 평균 직경을 의미할 수 있다. 미세 채널(14, 15)의 직경은 각 채널마다 동일하거나 다를 수 있다.
- [0177] 제1 마이크로 반응기(11)는 분할 제작될 수 있고, 예를 들어 상판과 하판으로 분할 제작한 후 두 판을 접합하여 완성할 수 있다. 제1유입라인(12), 제2유입라인(13), 미세 채널(14, 15)은 모두 동일 평면 상에 배치되도록 구성할 수 있고, 또한 제1유입라인(12), 제2유입라인(13), 미세 채널(14, 15) 중 하나 이상이 다른 평면 상에 배치되도록 구성할 수도 있다. 또한, 복수의 미세 채널(14, 15)은 2차원(평면) 형태로 배치될 수 있고, 나선형과 같이 3차원적인 배치 구조를 가질 수도 있다. 또한, 복수의 미세 채널(14, 15)은 수평 방향으로 배치되어 각 채널이 동일한 높이에 위치할 수 있고, 이와 달리 수직 방향으로 배치되어 각 채널의 높이가 다를 수 있다.
- [0178] 예를 들어, 상판과 하판으로 분할 제작된 마이크로 채널 혼합기에서의 유체 흐름을 설명하면 다음과 같다. 상판으로 주입된 A 용액(유기금속 화합물)과 하판으로 주입된 B 용액(화학식 1로 표시되는 성분)은 첫 번째 분기점을 지나면서, 상부는 A 용액, 하부는 B 용액으로 흐르다가 분기할 수 있다. 즉, 상판 A 용액의 좌측과 하판 B 용액의 좌측은 좌측 유로로, 상판 A 용액의 우측과 하판 B 용액의 우측은 우측 유로로 동일 양이 나뉘어질 수 있다. 분기 이후 좌측의 흐름은 상판으로만 유도되고, 우측 흐름은 하판으로만 흐르도록 유도될 수 있다. 이후 상판으로 흐르는 유체와 하판으로 흐르는 유체가 두 번째 분기점에서 만나게 되며, 상술한 내용과 동일하게 다시 분기되고 다음 분기점에서 만나는 방식을 되풀이할 수 있다. 개념적으로 설명하면, A/B의 두 층의 흐름을 분기점에서 A/B 및 A/B의 둘로 나눈 후 상하로 합치면 A/B/A/B의 4층의 흐름으로 만들 수 있으며, 이를 반복하면 2의 n승으로 흐름이 나뉘어 A와 B의 계면이 획기적으로 늘어나므로 혼합효과를 극대화시킬 수 있다.
- [0179] 제2 마이크로 반응기(21)는 연결관(17)을 통해 제1 마이크로 반응기(11)와 직렬로 연결될 수 있고, 제3유입라인(22)과 배출구(26) 및 복수의 미세 채널(23, 24)과 분기점(합류점)(25)을 구비할 수 있다. 연결관(17)을 통해 제1 마이크로 반응기(11)의 1차 반응물이 주입될 수 있고, 제3유입라인(22)으로는 예를 들어 공액디엔 화합물이 주입될 수 있으며, 배출구(26)로는 2차 반응물이 배출될 수 있다. 제2 마이크로 반응기(21)는 제1 마이크로 반응기(11)와 동일 또는 유사하게 구성할 수 있다.
- [0180] 도 3은 본 발명의 다른 실시형태에 따른 미세 채널의 세부구조 및 미세 채널 내의 유체 흐름을 나타낸 것이고, 도 4는 본 발명의 다른 실시형태에 따른 하부 미세 채널과 상부 미세 채널의 분리 구성 및 합체 구성을 나타낸 것이다.
- [0181] 제1 마이크로 반응기(11)는 상판과 하판을 포함하여 구성될 수 있다. 상판에는 하부가 개방된 상부 미세 채널(14)이 형성될 수 있고, 하판에는 상부가 개방된 하부 미세 채널(15)이 형성될 수 있으며, 상부와 하부 미세 채널(14, 15)이 결합하여 길이방향으로 밀폐된 유로를 형성할 수 있다. 유로는 도면과 같이 사각형 단면을 가질 수 있고, 또한 원형, 타원형 또는 다른 다각형으로 제작될 수 있다. 상부와 하부 미세 채널(14, 15)은 각각의 유입라인(12a, 13a) 및 하나의 공통된 배출구(17a)를 가질 수 있다. 유입라인(12a, 13a)은 유입라인(12, 13)과 연결될 수 있고, 또한 유입라인(12a, 13a) 자체가 상판과 하판 외부로 연장되면서 유입라인(12, 13)을 형성할 수도 있다. 배출구(17a)는 연결관(17)과 연결될 수 있고, 또한 배출구(17a) 자체가 상판과 하판 외부로 연장되면서 연결관(17)을 형성할 수도 있다.
- [0182] 상부 미세 채널(14)은 중앙을 따라 배치되는 복수의 분기점(16a, 16b)을 구비할 수 있고, 각 분기점(16a, 16b)에서 좌측 및 우측 분기 채널(14a, 14b)의 두 갈래로 분기하되, 각 우측 분기 채널(14b)은 가다가 막히고, 각 좌측 분기 채널(14a)은 중앙 쪽으로 편향되면서 다음 분기점(16b)까지 계속 이어질 수 있다.
- [0183] 이와 같이, 분기 채널의 한쪽은 막고 다른 한쪽만 계속 연결하는 이유는 다층구조의 유체흐름을 유도하기 위함이다. 분기 채널의 한쪽을 막지 않으면, 두 유체가 거의 혼합되지 않거나 혼합효과가 미미할 수 있다.
- [0184] 유사하게, 하부 미세 채널(15)은 중앙을 따라 배치되는 복수의 분기점(16a, 16b)을 구비할 수 있고, 각 분기점(16a, 16b)에서 좌측 및 우측 분기 채널(15a, 15b)의 두 갈래로 분기하되, 각 좌측 분기 채널(15a)은 가다가 막히고, 각 우측 분기 채널(15b)은 중앙 쪽으로 편향되면서 다음 분기점(16b)까지 계속 이어질 수 있다.
- [0185] 도 3을 참고하면, 상부 미세 채널(14)의 유입라인(12a)으로는 화학식 1로 표시되는 성분을 포함하는 용액 및 유기금속 화합물 용액 중에서 선택되는 제1용액(적색으로 표시)이 유입될 수 있고, 하부 미세 채널(15)의 유입라인

인(13a)으로는 제2용액(청색으로 표시)이 유입될 수 있다.

- [0186] 이후, 상부와 하부 미세 채널(14, 15)이 결합하면서, 예를 들어 A 지점의 경우, 상부 미세 채널(14)에는 제1용액층 그리고 하부 미세 채널(15)에는 제2용액층의 2층 흐름으로 흐른다.
- [0187] 첫 번째 분기점(16a)에 이르러서는, 예를 들어 B 지점의 경우, 채널 폭이 확대되면서 유량이 증가할 수 있다.
- [0188] 이후, 첫 번째 분기점(16a)을 지나면서, 예를 들어 C 지점의 경우, 좌측 분기 채널(14a, 15a)의 2층 흐름과 우측 분기 채널(14b, 15b)의 2층 흐름으로 분기될 수 있다. 여기까지는 각 채널에서 A 지점과 거의 동일한 유량의 2층 흐름이 유지될 수 있다.
- [0189] 이후, 각 분기 채널(14b, 15a)이 막힌 지점을 지나면서, 예를 들어 D 지점의 경우, 상부 미세 채널(14)의 좌측 분기 채널(14a)은 이어져 있고 하부 미세 채널(15)의 좌측 분기 채널(15a)은 막혀 있기 때문에, 좌측의 2층 흐름은 상부 미세 채널(14)의 좌측 분기 채널(14a)로만 흐르게 된다. 반대로, 상부 미세 채널(14)의 우측 분기 채널(14b)은 막혀 있고 하부 미세 채널(15)의 우측 분기 채널(15b)은 이어져 있기 때문에, 우측의 2층 흐름은 하부 미세 채널(15)의 우측 분기 채널(15b)로만 흐르게 된다. 이때, 한쪽 미세 채널로만 유체가 흐르기 때문에, D 지점에서 각 채널의 유량은 C 지점의 약 절반으로 줄어들게 된다.
- [0190] 이후, 두 번째 분기점(16b)에서, 예를 들어 E 지점의 경우, 위쪽으로부터 흘렀던 좌측의 2층 흐름과 아래쪽으로부터 흘렀던 우측의 2층 흐름이 중앙에서 합류하여 4층 흐름(제1용액층/제2용액층/제1용액층/제2용액층)을 형성할 수 있다.
- [0191] 상술한 과정을 반복함에 따라 이후 각 분기점에서 2의 n승으로 다층 흐름을 형성할 수 있다.
- [0192] 요컨대, 하판의 푸른 액체와 상판의 붉은 액체가 흐르다가, 분기점에서 좌우로 나누어진 후, 우측의 흐름은 하판으로만 흘러 중앙으로 유도되고, 좌측의 흐름은 상판으로만 흘러 중앙으로 유도될 수 있다. 즉, 상하로 나뉘어 들어왔던 흐름이 좌우로 나뉘어진 후 중앙으로 유도되어 다시 상하로 모이므로, 둘로 나뉜 흐름이 중앙에서 합쳐져 4층 흐름으로 되고, 넷으로 나뉜 흐름이 다음 분기점에서 다시 둘로 나뉘고 중앙에서 합쳐져 8층 흐름이 되는 등 분기점을 반복함에 따라 2의 n승으로 흐름이 나뉘는 결과가 나온다.
- [0193] 이와 같이, 미세 채널 내의 유체 흐름이 좌우로 분기될 경우, 분기된 두 흐름이 중앙으로 유도되어 상하로 합류될 수 있고, 미세 채널 내 유체의 흐름이 상하로 분기될 경우에는, 분기된 두 흐름을 좌우로 합류될 수 있다.
- [0194] 도 5는 본 발명의 또 다른 실시형태에 따른 음이온 중합개시제 제조장치의 개략적인 구성도로서, 도 2의 장치에 스태틱 믹서(19, 28)를 추가한 실시형태이다. 스태틱 믹서(19, 28)는 플레이트 믹서, 케닉스 믹서(Kenics mixer) 및 솔저 믹서(Sulzer mixer)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 믹서가 1개 이상 직렬로 연결될 수 있다.
- [0195] 도 5에서, 1차 반응 영역(10)은 제1 마이크로 반응기(11) 및 제1 스태틱 믹서(19)를 포함할 수 있고, 2차 반응 영역(20)은 제2 마이크로 반응기(21) 및 제2 스태틱 믹서(28)를 포함할 수 있다. 각 마이크로 반응기 (11, 21) 및 스태틱 믹서(19, 28)는 연결관(17, 18, 27)을 통해 직렬로 연결될 수 있다.
- [0196] 한편, 본 발명에 따른 제조장치는 연속식 반응기에 주입된 각 물질이 도 2의 경우 제1 마이크로 반응기(11) 및 제2 마이크로 반응기(21), 도 5의 경우 제1 마이크로 반응기(11), 제1 스태틱 믹서(19), 제2 마이크로 반응기(21) 및 제2스태틱 믹서(28)까지 나란하게 흐를 수 있도록 하고, 역방향으로의 흐름을 방지하기 위하여, 연속식 반응기 내부의 압력을 제어하는 압력 제어 수단을 더 구비할 수 있다.
- [0197] 즉, 본 발명의 또 다른 실시형태에 따르면, 연속 공정식 반응기는 내부의 압력을 제어하는 압력 제어 수단을 더 구비할 수 있다. 압력 제어 수단에 의해 제조장치 내부에 주입된 화학식 1로 표시되는 성분, 유기금속 화합물 및 공액디엔 화합물이 상압 이상의 압력에서 동일한 방향(하류 방향)으로 흐르면서 혼합되어 반응할 수 있다.
- [0198] 본 발명에 따른 제1 유입라인은 화학식 1로 표시되는 성분; 및 테트라히드로퓨란, 디테트라히드로프릴프로판, 디에틸에테르, 시클로아말에테르, 디프로필에테르, 에틸렌디메틸에테르, 에틸렌디메틸에테르, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르, 3차 부톡시에톡시에탄 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르, (디메틸아미노에틸) 에틸에테르, 디옥산, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 디메톡시벤젠, 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판, 디피페리디노에탄, 피리딘, 퀴누클리딘, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 및 테트라메틸에틸렌디아민, 칼륨-tert-부티레이트, 나트륨-tert-부티레이트, 나트륨아말레이트, 트리페닐포스핀 중 선택된 하나 이상의 극성 첨가제를 혼합하여 추가로 공

급할 수 있다.

[0199] 하나의 예시에서, 화학식 1로 표시되는 성분을 포함하는 용액; 및 유기금속 화합물 용액의 총 유량은 0.01 내지 500 g/min일 수 있다. 또한, 화학식 1로 표시되는 성분 및 유기금속 화합물을 반응시킨 반응물(1차 반응물); 및 공액디엔 화합물 용액의 총 유량은 5 내지 500 g/min일 수 있고, 총 반응시간은 3 내지 60분일 수 있다.

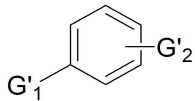
[0200] 본 발명에 따른 음이온 중합개시제의 제조장치에서 제1 혼합기의 반응 온도는 -80 내지 100℃이고, 반응 시간은 0.001 내지 90분이며, 제2 혼합기의 반응 온도는 10 내지 70℃이고, 반응 시간은 1 내지 60분으로 수행할 수 있다. 반응 온도가 너무 낮을 경우 반응 개시 속도가 느린 문제가 있을 수 있고, 반응 온도가 너무 높을 경우 개시제가 열 분해되는 문제가 있을 수 있다. 또한, 반응 시간이 너무 짧을 경우 반응 전환율이 낮은 문제가 있을 수 있고, 반응 시간이 너무 길 경우 부반응물의 생성이 증가하는 문제가 있을 수 있다.

[0201] 또한, 본 발명에 따른 음이온 중합개시제의 제조장치에서 제1 유입라인에 주입하는 화학식 1로 표시되는 성분과 제2 유입라인에 주입하는 유기금속 화합물의 몰비는 5:1 내지 1:5일 수 있으며, 제1 유입라인에 주입하는 화학식 1로 표시되는 성분과 제3 유입라인에 주입하는 공액디엔 화합물의 몰비는 1:1 내지 1:100 일 수 있다.

[0202] 본 발명에 따른 음이온 중합개시제의 제조장치에서, 연속식 반응기 내부의 압력은 1 내지 30 bar일 수 있다.

[0204] 아울러, 본 발명은, 하기 화학식 2로 표시되는 성분을 포함하는 음이온 중합개시제 조성물을 제공한다:

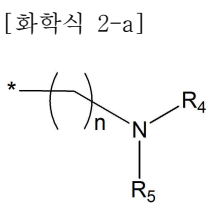
[0205] [화학식 2]



[0206] 상기 화학식 2에서,
[0207] G'1 및 G'2는, 화학식 2에 개시된 벤젠 구조를 기준으로 오르토(ortho), 메타(meta) 및 파라(para) 이성질체 중 2종 이상을 포함하되,

[0208] G'1 및 G'2가 파라 이성질체인 경우를 포함하고,
[0209] G'1은 탄소수 1 내지 20의 알킬리튬, 탄소수 1 내지 20의 알킬소듐, 탄소수 1 내지 20의 알킬칼륨, 탄소수 1 내지 6의 알킬마그네슘 브로마이드 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬마그네슘 클로라이드가 화학식 2에 개시된 벤젠 고리에 치환된 형태이고,

[0210] G'2는 하기 화학식 2-a로 나타내며,
[0211] [화학식 2-a]



[0213] 화학식 2-a에서,
[0214] R4 및 R5는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타내며,
[0215] n은 0 내지 20의 정수이고,
[0216] n이 0인 경우는 단일결합을 나타내며,

[0217] 화학식 2의 벤젠 구조에서 G'1 및 G'2가 결합되지 않는 탄소에는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기가 결합된다.
[0218] 본 발명의 음이온 중합개시제 조성물은 상기 화학식 2의 구조를 가짐으로써, 하나의 질소에 긴 탄소사슬을 가질 수 있다.

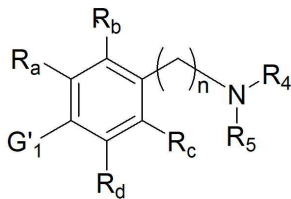
[0220] 구체적으로, 화학식 2로 표시되는 성분은 오르토 및 메타 이성질체의 합산 중량과 파라 이성질체의 중량 비율은

1 내지 4 : 6 내지 9 범위일 수 있다. 보다 구체적으로, 화학식 2로 표시되는 성분은 오르토 및 메타 이성질체의 합산 중량과 파라 이성질체의 중량 비율은 2 내지 3 : 7 내지 9 범위일 수 있으며, 상기와 같이 이성질체 중량 비율을 가짐으로써, 본 발명에 따른 음이온 중합개시제 조성물의 안정성이 향상될 수 있다.

[0221] 본 발명에 따른 음이온 중합개시제 조성물은 0°C에서 20 시간 이상 보관했을 때, 개시제 순도가 35 GC% 내지 60 GC%일 수 있다. 구체적으로, 음이온 중합개시제 조성물은 0°C에서 20 시간 이상 보관했을 때, 개시제 순도가 40 GC% 내지 55 GC% 또는 43 GC% 내지 50 GC%일 수 있다. 여기서 GC%는 용매를 제외한 전체 조성물의 GC Area 대비 주요 중합개시제 3개(3개의 이성질체로부터 제조된 중합개시제) 피크 GC Area를 합한 비율을 의미한다.

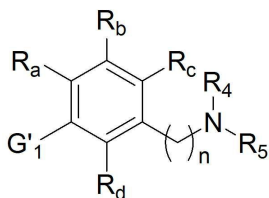
[0222] 하나의 예시에서, 본 발명에 따른 음이온 중합개시제는 하기 화학식 15 내지 화학식 17의 화합물 중 적어도 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다:

[0223] [화학식 15]



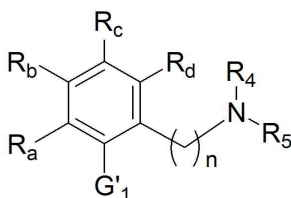
[0224]

[0225] [화학식 16]



[0226]

[0227] [화학식 17]



[0228]

[0229] 상기 화학식 15 내지 화학식 17에서,

[0230] G'1은 탄소수 1 내지 20의 알킬리튬, 탄소수 1 내지 20의 알킬소듐, 탄소수 1 내지 20의 알킬칼륨, 탄소수 1 내지 6의 알킬마그네슘 브로마이드 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬마그네슘 클로라이드가 화학식 15 내지 화학식 17에 개시된 벤젠 고리에 치환된 형태이고,

[0231] R4 및 R5는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타내며,

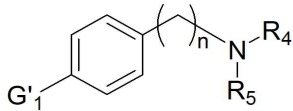
[0232] Ra, Rb, Rc 및 Rd는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고,

[0233] n은 0 내지 20의 정수이며,

[0234] n이 0인 경우는 단일결합을 나타낸다.

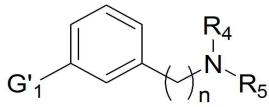
[0235] 구체적으로, 본 발명에 따른 음이온 중합개시제는 하기 화학식 18 내지 화학식 20의 화합물 중 적어도 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다:

[0236] [화학식 18]



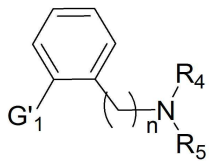
[0237]

[0238] [화학식 19]



[0239]

[0240] [화학식 20]



[0241]

[0242] 상기 화학식 18 내지 화학식 20에서,

[0243] G'1은 탄소수 1 내지 20의 알킬리튬, 탄소수 1 내지 20의 알킬소듐, 탄소수 1 내지 20의 알킬칼륨, 탄소수 1 내지 6의 알킬마그네슘 브로마이드 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬마그네슘 클로라이드가 화학식 18 내지 20에 개시된 벤젠 고리에 치환된 형태이고,

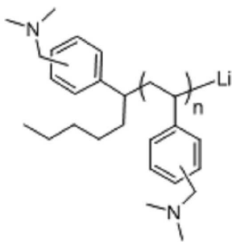
[0244] R4 및 R5는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타내며,

[0245] n는 0 내지 20의 정수이고,

[0246] n이 0인 경우는 단일결합을 나타낸다.

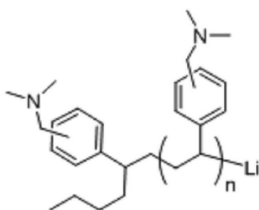
[0247] 보다 구체적으로, 음이온 중합개시제는 하기 화학식 21 및/또는 화학식 22을 포함할 수 있다:

[0248] [화학식 21]



[0249]

[0250] [화학식 22]



[0251]

[0252] 하나의 예시에서, 상기 화학식 21 및 화학식 22에 개시된 벤젠 구조에 치환된 아민기는 벤젠 구조를 기준으로 오르토, 메타 및 파라 중 어느 하나 이상의 이성질체를 형성할 수 있다.

[0253] 본 발명의 음이온 중합개시제는 상기 화학식 21 내지 화학식 22 중 어느 하나의 구조를 가짐으로써, 하나의 질소에 긴 탄소사슬을 가질 수 있다.

- [0254] 상기 음이온 중합개시제는 상기 상술한 제조방법을 이용하여 제조될 수 있다.
- [0255] 상술한 제조장치와 제조방법을 이용하여 제조되는 음이온 중합개시제를 제공한다. 음이온 중합개시제는 한쪽 말단이 아민으로 변성된 리튬 아미드계일 수 있다. 즉, 본 발명에서 제공하는 음이온 중합개시제는 3차 아민기를 포함하는 음이온 중합개시제일 수 있고, 한쪽 말단이 아민으로 변성된 리튬 아미드계 음이온 중합개시제일 수 있다.
- [0256] 한편, 종래기술에서는 회분식 공정으로 음이온 중합개시제를 제조하여 용액 중합 스티렌-부타디엔 고무 제조에 사용하거나, 회분식 반응기에서 음이온 중합개시제 및 용액 중합 스티렌-부타디엔 고무 제조를 원뿔으로 동시에 진행하였다. 전자의 경우 필연적으로 변성 개시제의 저장단계가 필요하게 되며, 따라서 합성한 개시제의 불활성화가 시간이 지남에 따라 이루어진다. 이는 후 공정에 악영향을 미쳐 최종 합성되는 SBR 물성을 저하시키는 요인이 될 수 있으며, 일정 품질을 유지하기 어렵게 만든다. 후자의 경우, 개시제 합성반응과 동시에 동일 회분식 반응기에서 중합반응이 일어나게 하는 공정으로서, 저장의 문제점을 해결할 수는 있다. 하지만, 변성 개시제 합성이 제대로 이루어지는지 확인하기가 어렵고, 물성 또한 합성된 개시제를 첨가하는 경우보다 떨어지게 된다.
- [0257] 본 발명에서는 스테틱 믹서 및 마이크로 반응기 중 어느 하나 이상을 포함하는 연속식 반응기를 사용하여, 이송 중에 연속식으로 음이온 중합개시제를 제조하며, 이에 따라 부반응을 방지하여 고수율을 얻을 수 있다.
- [0258] 또한, 본 발명의 제조방법으로 음이온 중합개시제를 제조한 후, 현장 수요(on-demand) 방식 합성으로 용액 중합 스티렌-부타디엔 고무(SSBR) 합성에 바로 투입시키게 되면, 종래의 개시제 저장 안정성 문제를 해결하고, 음이온 개시제 반응성을 향상시켜 SBR의 프론트-엔드(front-end)에 3차 아민기를 도입할 수 있다.
- [0260] 이하, 본 발명은 실시예에 기초하여 더욱 상세하게 설명되지만, 이하의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위는 이하의 실시예에 한정되지 않는다.
- [0261] [실시예 1]
- [0262] 진공 건조시킨 스테인리스 스틸 압력용기 3개를 준비하였다. 첫 번째 압력용기에 hexan 161.7 g, 2-비닐-N,N-디메틸벤질아민 9.7 g, 3-비닐-N,N-디메틸벤질아민 4.0 g 및 4-비닐-N,N-디메틸벤질아민 30.3 g 및 테트라메틸에틸렌디아민 44.4 g을 넣어 비닐-N,N-디메틸벤질아민 용액을 제조하였다. 그리고 다른 압력용기에 2.5M 액상 n-부틸리튬 75.7 g 및 hexan 174.4 g을 넣어 n-부틸리튬 용액을 제조하였다.
- [0263] 각 압력용기의 압력은 4 bar를 유지시켰다. 그리고 질량유량계를 이용하여, 3-비닐-N,N-디메틸벤질아민 용액을 제1 유입라인에 0.5 g/min으로 주입하였고, n-부틸리튬 용액을 제2 유입라인에 0.5 g/min으로 주입하였으며, 각각의 흐름이 T 유니언 또는 Y 형태의 채널에서 만난다. 이때 튜브 또는 채널의 폭은 1/8인치이며 온도는 -30 °C로 유지하였으며 내부의 압력은 백프레서 레귤레이터를 이용해 2 bar를 유지시켰다. 두 원료가 혼합된 후 체류시간은 5분이 되도록 조절하였다. 그리고 상기 비닐-N,N-디메틸벤질아민 총 이성질체 양을 기준으로 상기 n-부틸리튬의 몰비는 1.0배, 테트라메틸 에틸렌 디아민의 몰비는 약 1.4배로 하여 제조하였다. 생성된 개시제 조성물은 분석을 위해 소량의 에탄올을 넣어 불활성화 시켰다.
- [0264] [실시예 2]
- [0265] 2-비닐-N,N-디메틸벤질아민 6.85 g, 3-비닐-N,N-디메틸벤질아민 6.85 g 및 4-비닐-N,N-디메틸벤질아민 30.3 g의 비율로 혼합하여 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 음이온 중합개시제 조성물을 제조하였다.
- [0266] [실시예 3]
- [0267] 2-비닐-N,N-디메틸벤질아민 4.0 g, 3-비닐-N,N-디메틸벤질아민 9.7 g 및 4-비닐-N,N-디메틸벤질아민 30.3 g의 비율로 혼합하여 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 음이온 중합개시제 조성물을 제조하였다.
- [0268] [비교예 1]
- [0269] 2-비닐-N,N-디메틸벤질아민, 3-비닐-N,N-디메틸벤질아민 및 4-비닐-N,N-디메틸벤질아민의 혼합물을 사용하는 대신 100% 4-비닐-N,N-디메틸벤질아민(p-DMVBA)을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 음이온 중합개시제 조성물을 제조하였다.
- [0271] [실험예 1]
- [0272] 본 발명에 따른 음이온 중합개시제 조성물의 조성비를 알아보기 위하여, 실시예 1 내지 3을 대상으로 기체 크로마토 그래피 분석을 실시하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었으며, 대표적으로 실시예 1 생성물의 기체 크

로마토그램을 도 6에 나타내었다.

[0273] 도 6을 살펴보면, 약 6분 경에 내부 표준 물질인 테트라메틸에틸렌디아민의 피크를 확인할 수 있고, 19분 경에 2-비닐-N,N-디메틸벤질아민, 3-비닐-N,N-디메틸벤질아민 및 4-비닐-N,N-디메틸벤질아민이 각각 n-부틸리튬과 반응하여 생성된 개시제의 피크를 확인할 수 있다. 실제로는 에탄올에 의해 Li(리튬)이 수소로 대체된 구조이다. 구체적으로, 3개의 피크 중 가장 큰 피크가 4-비닐-N,N-디메틸벤질아민(p-DMVBA)이 n-부틸리튬과 반응하여 생성된 개시제이며, 나머지 2개의 피크가 2-비닐-N,N-디메틸벤질아민(o-DMVBA) 및 3-비닐-N,N-디메틸벤질아민(m-DMVBA)이 n-부틸리튬과 반응하여 생성된 개시제의 피크이고, 상기 4-비닐-N,N-디메틸벤질아민(p-DMVBA)으로부터 생성된 개시제의 피크의 길이와 2-비닐-N,N-디메틸벤질아민(o-DMVBA) 및 3-비닐-N,N-디메틸벤질아민(m-DMVBA)으로부터 생성된 개시제의 피크의 길이 비율은 약 3배 내지 5배 정도 된다. 또한, 테트라메틸에틸렌디아민과 4-비닐-N,N-디메틸벤질아민(p-DMVBA)으로부터 생성된 개시제의 피크의 GC area 비가 약 1.2 정도되는 것을 알 수 있다.

표 1

실험번호	Li 몰농도	Peak GC area(%)		
		TEMED	Product	Unknown
1	3.5	30	69.6	0.4
2	3.5	35.5	62.9	1.6
3	3.5	40.5	56.7	2.8

[0275] 표 1를 살펴보면, 세 이성질체 중량의 70%를 4-비닐-N,N-디메틸벤질아민의 양이 차지하는 조성에서 2-비닐-N,N-디메틸벤질아민의 양이 3-비닐-N,N-디메틸벤질아민의 양보다 많을수록 Product의 생성량이 증가함을 알 수 있다. 여기서 Product라 함은 o-, m-, p-DMVBA 모두 n-부틸리튬과 만나 생성된 개시제를 의미한다. 또한, 상기 표 1에서 Li 몰농도는 개시제의 농도를 의미한다.

[0276] [실험예 2]

[0277] 본 발명에 따른 음이온 중합개시제 조성물의 안정성을 평가하기 위하여, 실시예 1을 대상으로 경시변화 테스트를 수행하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

경과 시간	보관온도	비교예 1 (100% p-DMVBA 원료로 합성된 음이온 중합개시제 조성물)	실시예 1 (22% o-DMVBA, 9% m-DMVBA, 69% p-DMVBA, 원료로 합성된 음이온 중합개시제 조성물)
20 h	0℃	23 GC%	47 GC%

[0279] 표 2를 살펴보면, 비교예 1의 음이온 중합개시제 조성물은 0℃에서 20시간 방치한 경우 음이온 중합개시제 조성물 내의 음이온 중합개시제의 비율이 23 GC%인 반면, 실시예 1의 음이온 중합개시제 조성물은 0℃에서 20시간 방치한 경우 음이온 중합개시제 조성물 내의 음이온 중합개시제의 합 비율이 47 GC%인 것을 확인할 수 있다. 이때, GC %는 전체 조성물 중량 대비 주요 중합개시제 3개의 중량 합 비율을 의미한다.

[0280] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 음이온 중합개시제 조성물은 3 종류의 이성질체를 포함하여, 한 종류의 이성질체만을 포함하는 음이온 중합개시제 조성물과 비교하여 안정성이 높은 것을 확인할 수 있다.

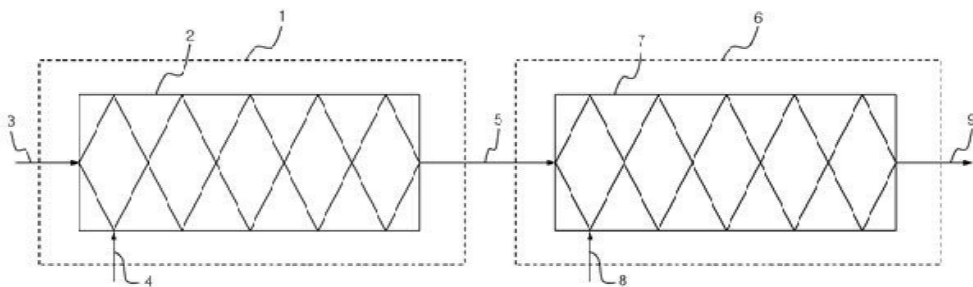
부호의 설명

- [0281] 1, 10: 1차 반응 영역
- 2, 19: 제1스테틱 믹서
- 3, 12: 제1유입라인
- 4, 13: 제2유입라인
- 5, 17, 18, 27: 연결관

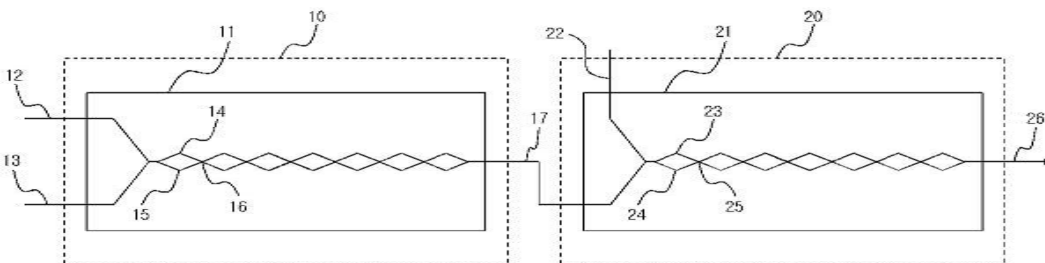
- 6, 20: 2차 반응 영역
- 7, 28: 제2스태틱 믹서
- 8, 22: 제3유입라인
- 9, 26: 배출구
- 11: 제1 마이크로 반응기
- 14, 23: 상부 미세 채널
- 14a: 상부 미세 채널의 좌측 분기 채널
- 14b: 상부 미세 채널의 우측 분기 채널
- 15, 24: 하부 미세 채널
- 15a: 하부 미세 채널의 좌측 분기 채널
- 15b: 하부 미세 채널의 우측 분기 채널
- 16, 16a, 16b, 25: 분기점(합류점)
- 17a: 미세 채널 배출구
- 21: 제2 마이크로 반응기

도면

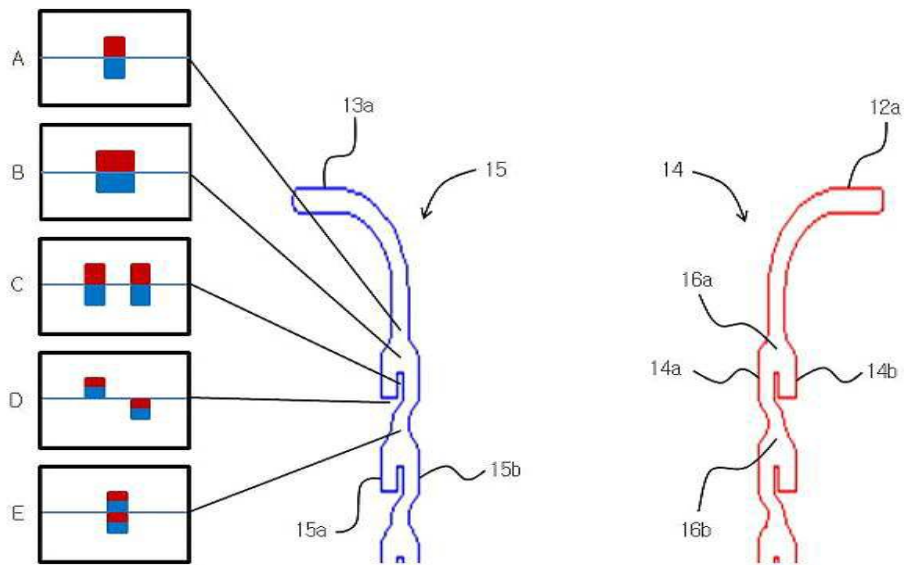
도면1



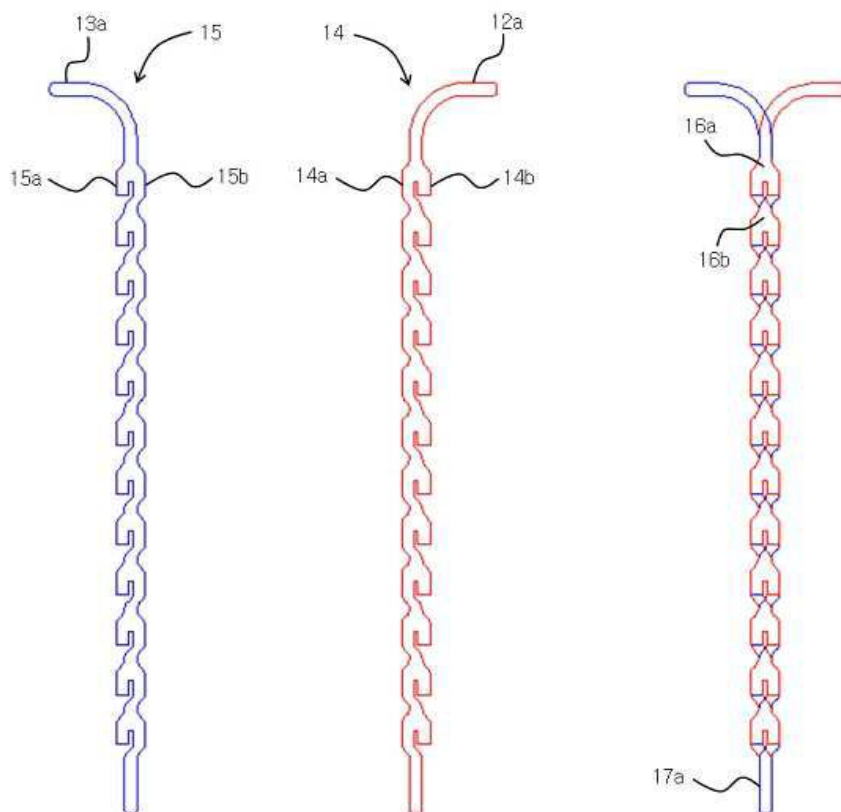
도면2



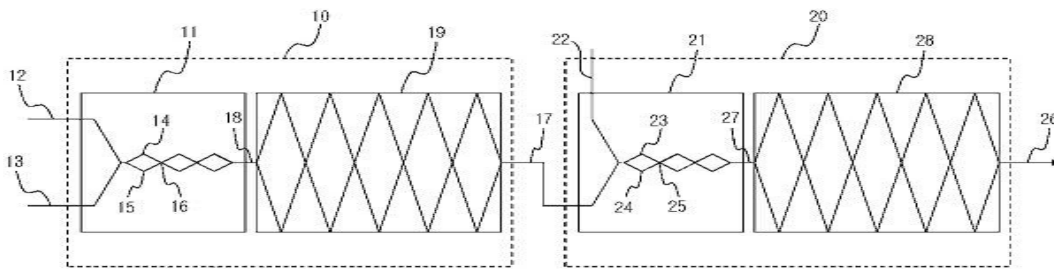
도면3



도면4



도면5



도면6

