



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0049598
(43) 공개일자 2017년05월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/78 (2006.01) C08G 63/08 (2006.01)
C08G 63/82 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 63/785 (2013.01)
C08G 63/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7009722

(22) 출원일자(국제) 2015년09월01일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2017년04월10일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/069941

(87) 국제공개번호 WO 2016/037901
국제공개일자 2016년03월17일

(30) 우선권주장
14184404.3 2014년09월11일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
술저 켈테크 악티엔게젤샤프트
스위스 체하-8404 빈터투르 술저엘리 48

(72) 발명자
코스타 리보리오 이바노
스위스 체하-8405 빈터투어 에츠베르그스트라세 19씨

코다리 파비오
스위스 체하-8404 빈터투어 스토플러렌베그 4

(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **중합 플랜트에서 하나의 중합체 등급으로부터 또 다른 중합체 등급으로의 전이 시간의 최소화 방법**

(57) 요약

본 발명은, 중합 플랜트에서 수행되는 연속 중합 공정에서, 제1 중합체 등급으로부터 제2 중합체 등급으로의 변화 시, 전이 시간 및/또는 사양에서 벗어나는 중합체 폐기물의 감소 방법에 관한 것이며,

- 중합 플랜트는 하나 이상의 역혼합 반응기(back-mixing reactor)를 포함하며,
- 하나 이상의 단량체, 및 촉매, 공촉매, 중합 개시제, 공단량체, 연쇄 전달제, 분지화제(branching agent) 및 용매로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 프로세싱 제제(processing agent) 및 이들 중 2 이상의 조합이 중합 공정 이전 및/또는 중합 공정 동안에 하나 이상의 역혼합 반응기에 첨가되고, 여기서, 하나 이상의 역혼합 반응기에 도입되는 공급물 내의 하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제 중 하나 이상의 농도는 제1 중합체 등급과 연관된 최초값으로부터 제2 중합체 등급과 연관된 최종값까지 시간의 함수로서 변화하고,
- 제1 중합체 등급 및 제2 중합체 등급은, 제조되는 중합체의 분자량과 관련된 하나 이상의 파라미터 및/또는 제조되는 중합체의 조성 및 관련된 하나 이상의 파라미터 및/또는 제조되는 중합체의 구조와 관련된 하나 이상의 파라미터 및/또는 제조되는 중합체의 양과 관련된 하나 이상의 파라미터이며,

하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제의 농도가 상기 최초값으로부터 상기 최종값까지 변화하는 동안, 하나 이상의 중간값들이 조정되며, 하나 이상의 상기 중간값들 중 하나 이상, 바람직하게는 대부분, 보다 바람직하게는 모두는 상기 최초값보다 상기 최종값에 더 근접하고, 상기 최초값과 하나 이상의 중간값들 중 하나 이상, 바람직하게는 대부분의 각각, 보다 바람직하게는 모두의 각각의 중간값 사이의 절대차는 최종값과 최초값 사이의 절대차(absolute difference)보다 크고, 하나 이상의 중간값들은, 하나 이상의 역혼합 반응기에서 체류 시간, 및 반응기 및/또는 중합 플랜트의 입력과 출력 사이의 정상-상태 상관관계(steady-state correlation)만을 기초로 하여 계산된 시간 동안 유지되고, 이러한 방법은 동적 모델링의 수행 없이 수행된다.

(52) CPC특허분류
C08G 63/82 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

중합 플랜트에서 수행되는 연속 중합 공정에서, 제1 중합체 등급으로부터 제2 중합체 등급으로의 변화 시, 전이 시간 및/또는 사양에서 벗어나는 중합체 폐기물의 감소 방법으로서,

- 중합 플랜트는 하나 이상의 역혼합 반응기(back-mixing reactor)를 포함하며,
- 하나 이상의 단량체, 및 촉매, 공촉매, 중합 개시제, 공단량체, 연쇄 전달제, 분지화제(branching agent) 및 용매로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 프로세싱 제제(processing agent) 및 이들 중 2 이상의 조합이 중합 공정 이전 및/또는 중합 공정 동안에 하나 이상의 역혼합 반응기에 첨가되고, 여기서, 하나 이상의 역혼합 반응기에 도입되는 공급물 내의 하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제 중 하나 이상의 농도는 제1 중합체 등급과 연관된 최초값으로부터 제2 중합체 등급과 연관된 최종값까지 시간의 함수로서 변화하고,
- 제1 중합체 등급 및 제2 중합체 등급은, 제조되는 중합체의 분자량과 관련된 하나 이상의 파라미터 및/또는 제조되는 중합체의 조성과 관련된 하나 이상의 파라미터 및/또는 제조되는 중합체의 구조와 관련된 하나 이상의 파라미터 및/또는 제조되는 중합체의 양과 관련된 하나 이상의 파라미터이며,

하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제의 농도가 상기 최초값으로부터 상기 최종값까지 변화하는 동안, 하나 이상의 중간값들이 조정되며, 하나 이상의 상기 중간값들 중 하나 이상은 상기 최초값보다 상기 최종값에 더 근접하고, 상기 최초값과 하나 이상의 중간값들 중 하나 이상의 중간값 사이의 절대차(absolute difference)는 최종값과 최초값 사이의 절대차보다 크고, 하나 이상의 중간값들은, 하나 이상의 역혼합 반응기에서 체류 시간, 및 반응기 및/또는 중합 플랜트의 입력과 출력 사이의 정상-상태 상관관계(steady-state correlation)만을 기초로 하여 계산된 시간 동안 유지되고, 상기 방법은 동적 모델링의 수행 없이 수행되는, 전이 시간 및/또는 사양에서 벗어나는 중합체 폐기물의 감소 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 방법이 컨트롤러의 사용 없이 수행되는 것을 특징으로 하는, 전이 시간 및/또는 사양에서 벗어나는 중합체 폐기물의 감소 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제의 농도 변화 동안, 하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제의 농도가 최초값 c_1 으로부터 하나 이상의 중간값 $a c_2$ 까지 감소된 다음, 마지막 중간값 $a c_2$ 로부터 최종값 c_2 까지 증가되며, 여기서, 하나 이상의 중간값 $a c_2$ 는 상기 최종값보다 낮아서 $a < 1$ 이고, 상기 중간값은 소정 시간 동안 유지되며:

$$\Delta t \leq \tau \ln \left(\frac{1 - \alpha c_2 / c_1}{(1 + \varepsilon - \alpha) c_2 / c_1} \right)$$

여기서:

c_1 은 하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제의 제1 농도이며,

c_2 는 하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제의 최종 농도이며,

a 는, 최소 중간값이 최종 농도 c_2 보다 더 낮게 되는 최소 인자이며,

τ 는 역혼합 반응기에서의 반응 혼합물의 적어도 평균 체류 시간인 기간이고,

ε 은 하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제의 최종 농도에 대한 상대 관용성(relative tolerance)이며, 상기 상대 관용성은, 정상 상태 제2 중합체 등급이 사용자가 생각하기에 사양 내에 있음, 즉, 표적 제2 중합체 등급에 대해 허용 가능한 차이 이하의 차이를 가짐을 보장하는 것임을 특징으로 하는, 전이 시간 및/또는 사양에서 벗어나는 중합체 폐기물의 감소 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제의 농도 변화 동안, 하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제의 농도가 최소값 c_1 으로부터 하나 이상의 중간값 $a c_2$ 까지 증가된 다음, 마지막 중간값 $a c_2$ 로부터 최종값 c_2 까지 감소되며, 여기서, 하나 이상의 중간값 $a c_2$ 는 상기 최종값보다 높아서 $a > 1$ 이고, 상기 중간값은 소정 시간 동안 유지되며:

$$\Delta t \leq \tau \ln \left(\frac{1 - \alpha c_2 / c_1}{(1 - \varepsilon - \alpha) c_2 / c_1} \right)$$

여기서:

c_1 은 하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제의 제1 농도이며,

c_2 는 하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제의 최종 농도이며,

α 는, 최대 중간값이 최종 농도 c_2 보다 더 높게 되는 최대 인자이며,

τ 는 역혼합 반응기에서의 반응 혼합물의 적어도 평균 체류 시간인 기간이고,

ε 은 하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제의 최종 농도에 대한 상대 관용성이며, 상기 상대 관용성은, 정상 상태 제2 중합체 등급이 사용자가 생각하기에 사양 내에 있음, 즉, 표적 제2 중합체 등급에 대해 허용 가능한 차이 이하의 차이를 가짐을 보장하는 것임을 특징으로 하는, 전이 시간 및/또는 사양에서 벗어나는 중합체 폐기물의 감소 방법.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서,

ε 이 0.2 미만, 바람직하게는 0.1 미만, 보다 바람직하게는 0.05 미만인 것을 특징으로 하는, 전이 시간 및/또는 사양에서 벗어나는 중합체 폐기물의 감소 방법.

청구항 6

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

τ 가 역혼합 반응기에서의 평균 체류 시간의 10배 이하이며, 보다 바람직하게는 역혼합 반응기에서의 평균 체류 시간의 5배 이하이며, 보다 더 바람직하게는 역혼합 반응기에서의 평균 체류 시간의 3배 이하이고, 가장 바람직하게는 역혼합 반응기에서의 평균 체류 시간과 동일한 것을 특징으로 하는, 전이 시간 및/또는 사양에서 벗어나는 중합체 폐기물의 감소 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 중합체 등급 및 상기 제2 중합체 등급이 각각, 제조되는 중합체의 분자량, 제조되는 중합체의 다분산성, 제조되는 중합체의 용융 유동 지수, 제조되는 중합체의 밀도, 제조되는 중합체의 점도, 제조되는 중합체의 분지화도(degree of branching), 제조되는 중합체의 고형분 농도, 제조되는 중합체에서의 단량체의 입체화학 배열, 및 상기 등급들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 전이 시간 및/또는 사양에서 벗어나는 중합체 폐기물의 감소 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제1 중합체 등급 및 상기 제2 중합체 등급이 각각, 제조되는 중합체의 수 평균 분자량 또는 중량 평균 분자량인 것을 특징으로 하는, 전이 시간 및/또는 사양에서 벗어나는 중합체 폐기물의 감소 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 상기 역혼합 반응기가 루프 반응기, 연속 교반 탱크 반응기 및 상기 반응기들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 반응기인 것을 특징으로 하는, 전이 시간 및/또는 사양에서 벗어나는 중합체 폐기물의 감소 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

프리믹서를 역혼합 반응기 전에 설치하여, 상기 역혼합 반응기에 유입되는 공급물 스트림을 균질화하는 것을 특징으로 하는, 전이 시간 및/또는 사양에서 벗어나는 중합체 폐기물의 감소 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

락타이드, L-락타이드, D-락타이드, 메조-락타이드; L-락타이드, D-락타이드 및 메조-락타이드의 조합; 환형 단량체, 스티렌, 비닐 아세테이트, 아크릴레이트, 메틸-메타크릴레이트와 같은 메타크릴레이트, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌; 이소시아네이트 화합물과 폴리올의 조합; 아미드, e-카프로락톤, 글리콜라이드; 및 상기 단량체들 중 하나 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체가 사용되는 것을 특징으로 하는, 전이 시간 및/또는 사양에서 벗어나는 중합체 폐기물의 감소 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 촉매가 사용되며,

상기 촉매가 마그네슘, 티타늄, 아연, 알루미늄, 인듐, 이트륨, 주석, 납, 안티몬, 비스무트 및 상기 금속들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 포함하는 하나 이상의 유기금속 화합물이며,

하나 이상의 상기 유기금속 화합물이 바람직하게는, 알킬기, 아릴기, 할라이드, 옥사이드, 알카노에이트, 알콕사이드 및 상기 기들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 잔기를 유기 잔기로서 포함하며, 및/또는

상기 촉매가 아조-화합물 및/또는 다이아조-화합물, 바람직하게는 4-피롤리디노피리딘, 1,8-다이아자비사이클로운데센, 1,5,7-트리아자비사이클로[4.4.0]데스-5-엔, 7-메틸-1,5,7-트리아조비사이클로[4.4.0]데스-5-엔 또는 2-tert-부틸이미노-2-다이에틸아미노-1,3-다이메틸피하이드로-1,3,2-다이아자포스포린인 것을 특징으로 하는, 전이 시간 및/또는 사양에서 벗어나는 중합체 폐기물의 감소 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 개시제가 사용되고,

상기 개시제가 하나 이상의 카르복실기 및/또는 하나 이상의 하이드록실기를 포함하는 하나 이상의 화합물이고, 바람직하게는 물, 알코올, 락트산, 환형 에스테르의 올리고머, 환형 에스테르의 중합체 및 상기 성분들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는, 전이 시간 및/또는 사양에서 벗어나는 중합체 폐기물의 감소 방법.

청구항 14

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 중합 개시제가 사용되고,

상기 중합 개시제가 퍼옥사이드, 하이드로퍼옥사이드, 아조-화합물, 다이설파이드, 테트라젠 및 상기 화합물들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 바람직하게는 Fe^{2+} 이온과 조합된 퍼옥사이드, 다른 금속 이온, 즉 Cr^{2+} , V^{2+} , Ti^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} 와 조합된 퍼옥사이드, 또는 아민과 조합된 퍼옥사이드인 것을 특징으로 하는, 전이 시간 및/또는 사양에서 벗어나는 중합체 폐기물의 감소 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

i) 하나 이상의 상기 단량체가 락타이드, L-락타이드, D-락타이드, 메조-락타이드 및 상기 단량체들 중 하나 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며,

ii) 상기 제1 중합체 등급 및 상기 제2 중합체 등급이, 제조되는 폴리락트산 중합체의 수 평균 분자량 또는 중량 평균 분자량이고,

iii) 프로세싱 보조제로서 하나 이상의 촉매 및 하나 이상의 개시제가 첨가되며, 하나 이상의 상기 개시제의 농도가, 폴리락트산 중합체의 분자량과 연관된 최초값으로부터 제조되는 폴리락트산 중합체의 분자량과 연관된 최종값까지 시간의 함수로서 변화되는 것을 특징으로 하는, 전이 시간 및/또는 사양에서 벗어나는 중합체 폐기물의 감소 방법.

청구항 16

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

i) 하나 이상의 상기 단량체가 스티렌, 비닐 아세테이트, 아크릴레이트, 메틸-메타크릴레이트와 같은 메타크릴레이트, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 및 상기 단량체들 중 하나 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며,

ii) 상기 제1 중합체 등급 및 상기 제2 중합체 등급이, 제조되는 폴리락트산 중합체의 수 평균 분자량 또는 중량 평균 분자량이고,

iii) 프로세싱 보조제로서 하나 이상의 촉매 및 하나 이상의 중합 개시제 또는 하나의 연쇄 전달제가 첨가되며, 하나 이상의 상기 중합 개시제 또는 상기 연쇄 전달제의 농도가, 중합체의 분자량과 연관된 최초값으로부터 제조되는 중합체의 분자량과 연관된 최종값까지 시간의 함수로서 변화되는 것을 특징으로 하는, 전이 시간 및/또는 사양에서 벗어나는 중합체 폐기물의 감소 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 중합 플랜트에서 수행되는 연속 중합 공정에서, 제1 중합체 등급으로부터 제2 중합체 등급으로의 변화 시, 전이 시간(transition time) 및/또는 사양에서 벗어나는 중합체 폐기물의 감소 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 중합체의 화학적 조성, 중합체의 입체화학, 중합체의 분자량 등과 같은 중합체의 특징들 중 하나 이상을 조정함으로써, 중합체의 의도되는 용도에 따라 맞춤 조정가능한 중합체의 광범위한 특성들로 인해, 중합체는 산업에서 필수적인 역할을 한다. 중합체는 하나 이상의 중합 반응기를 포함하는 중합 플랜트에서 단량체의 중합, 및 필요하다면 공단량체의 중합에 의해 제조된다.

[0003] 이에 대한 일례는 중합 플랜트에서 락트산의 환형 다이에스테르인 락타이드가 폴리락트산으로 중합되는 공정이다. 폴리락트산 중합체는 재생 가능한 자원으로부터 제조되고 생분해성이기 때문에 특히 흥미롭다. 더욱이, 이들 중합체의 기술적 특성은 석유화학 기원의 중합체의 기술적 특성과 상당히 근접하며, 이러한 이유에서, 이

들 중합체는 석유화학 기원의 중합체성 재료에 대한 고도로 유망한 대체물로서 간주된다. 예를 들어, 폴리락트산은 생체의학 분야, 즉, 외과적 임플란트(chirurgical implant), 필름, 예컨대 패키징, 섬유, 예컨대 의복, 위생 용품, 카펫 및 1회용 플라스틱 제품, 예컨대 1회용 식기 또는 용기에서 광범위하게 응용된다. 더욱이, 폴리락트산은 섬유-보강된 플라스틱과 같은 복합 재료에 광범위하게 응용된다.

[0004] 전형적으로, 폴리락트산은 루프 반응기 및 플러그 플로우 반응기(plug flow reactor)를 연속적으로 포함하는 중합 플랜트에서 락타이드를 중합함으로써 제조된다. 락타이드가 루프 반응기에서 30% 내지 70% 정도 중합되는 반면, 상기 루프 반응기로부터 나오는 혼합물이 다운스트림 플러그 플로우 반응기에서 70% 이상, 전형적으로 단량체 전환율 95% 내지 97% 정도로 추가로 중합된다. 이러한 경우, 루프 반응기로의 공급물은, 단량체로서 락타이드; 촉매, 예컨대 틴(tin) 옥토에이트; 개시제, 예컨대 고-비점 알코올; 및 선택적으로, 하나 이상의 공단량체를 포함하며, 한편, 플러그 플로우 반응기로부터 나오는 제조물 스트림은 본질적으로 폴리락트산 제조물, 및 비-전환된 단량체, 비-전환된 공단량체, 비-소모된 촉매, 비-소모된 개시제, 비-소모된 공촉매 및 존재한다면 하나 이상의 부산물로 된 잔여물로 이루어진다. 주로, 반응 속도(reaction kinetics)는 공급물 조성 및 반응 온도에 의해 결정되며, 여기서, 필요한 특징, 예컨대 필요한 분자량, 다분산성, 입체화학 및/또는 다른 특징들을 가진 중합체는 공급물 조성을 적절히 선택함으로써 중합체의 의도되는 향후 용도에 맞게 맞춤 제조될 수 있다. 예를 들어, 중합체의 수 평균 분자량은 중합 반응기(들)에 도입되는 공급물 내의 개시제의 농도에 반비례한다.

[0005] 따라서, 공급물 내의 개시제의 농도를 단순히 변화시키는 것으로도, 서로 다른 등급, 즉 서로 다른 분자량을 가진 중합체들이 하나의 플랜트에서 제조될 수 있다. 그러나, 통상 전술한 루프 반응기와 같은 하나 이상의 역혼합 반응기(back-mixing reactor)를 포함하는 중합 반응기에서 제조되는 중합체의 분자량이 - 반응기에서의 반응 혼합물의 체류 시간으로 인해, 중합 반응기 내의 농도가 공급물 내의 농도 변화를 즉각적으로 따르지 않고 시간-지연이 존재하기 때문에 - 공급물 내의 개시제의 농도 변화를 즉각적으로 따르지 않고, 변화된 공급물에 반응하기 위해 전이 시간이라고 하는 상당한 시간을 필요로 하기 때문에, 전이 시간 동안, 즉, 하나의 중합체 등급으로부터 또 다른 중합체 등급으로의 전이 동안 사양외(off-specification) 중합체가 상당한 양으로 제조된다. 사양의 중합체가 상업적인 가치를 갖지 않으므로, 이러한 중합체는 폐기되어야 한다. 이러한 이유에서, 연속 중합 공정에서 제1 중합체 등급으로부터 제2 중합체 등급으로의 변화 사이의 전이 시간을 최소화하여, 사양의 중합체의 양을 최소화하는 것이 바람직하다.

[0006] 이러한 문제를 해결하기 위해, US 2010/0324738 A1은 지글러-나타 촉매 시스템 또는 메탈로센 촉매 시스템을 이용하여 더블 루프 슬러리 반응기에서 하나의 동중중합체 또는 공중합체 등급으로부터 또 다른 등급으로의 사양 변화 시 전이 시간, 및 이러한 사양 변화 동안 제조되는 사양외 폴리올레핀의 양을 감소시키는 방법을 개시하고 있으며, 여기서, 이러한 방법은 출력 특징을 입력 특징의 함수로서 고려하는 동적 모델을 기초로 하는 수학적 제약(mathematical constraint)을 이용한다. 즉, US 2010/0324738 A1에 기술된 방법은 실시간 의존적 계산을 기초로 하며, 이는 필요한 모든 파라미터들을 고려하지 않을 것이기 때문에 복잡하고 부정확하다. 본 출원에서, 이러한 수학적 방법은 "동적 모델링"으로 지칭된다.

[0007] 동적 모델을 기초로 하는 이러한 방법을 정확하게 수행하기 위해서는, 제조된 중합체의 특징들을 측정 및/또는 추정해야 하고, 측정 및/또는 추정된 결과를 소프트웨어에 의해 입력 특징과 비교해야 하며, 여기서, 컨트롤러는 입력 특징에 대한 출력 특징 측정 값의 상관관계를 기초로 하여 시스템을 컨트롤한다. 이러한 동적 상관관계를 기초로 하여 시스템을 컨트롤하기 위한 장치가 본 출원에서는 "컨트롤러"로 지칭된다. 그러나, 이는, 센서 및 컨트롤러, 예컨대 비례-적분-미분(proportional-integrated-derivative; PID) 컨트롤러가 사용될 필요가 있으며, 이로 인해 전체 방법이 복잡해지고 비용이 많이 들게 된다.

발명의 내용

[0008] 따라서, 본 발명의 근본적인 목적은 중합 플랜트에서 수행되는 연속 중합 공정에서, 제1 중합체 등급으로부터 제2 중합체 등급으로의 변화 시, 전이 시간 및/또는 사양에서 벗어나는 중합체 폐기물의 감소 방법으로서, 수행이 용이하고, 정확하며, 컨트롤러, 센서(들) 및 동적 모델 계산이 필요 없는 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명에 따르면, 이러한 목적은, 중합 플랜트에서 수행되는 연속 중합 공정에서, 제1 중합체 등급으로부터 제2 중합체 등급으로의 변화 시, 전이 시간 및/또는 사양에서 벗어나는 중합체 폐기물의 감소 방법을 제공함으로써 충족되며, 여기서,

[0010] - 중합 플랜트는 하나 이상의 역혼합 반응기를 포함하며,

- [0011] - 하나 이상의 단량체, 및 촉매, 공촉매, 중합 개시제, 공단량체, 연쇄 전달제, 분지화제(branching agent) 및 용매로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 프로세싱 제제(processing agent) 및 이들 중 2 이상의 임의의 조합이 중합 공정 이전 및/또는 중합 공정 동안에 하나 이상의 역혼합 반응기에 첨가되고, 여기서, 하나 이상의 역혼합 반응기에 도입되는 공급물 내의 하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제 중 하나 이상의 농도는 제1 중합체 등급과 연관된 최초값으로부터 제2 중합체 등급과 연관된 최종값까지 시간의 함수로서 변화하고,
- [0012] - 제1 중합체 등급 및 제2 중합체 등급은, 제조되는 중합체의 분자량과 관련된 하나 이상의 파라미터 및/또는 제조되는 중합체의 조성과 관련된 하나 이상의 파라미터 및/또는 제조되는 중합체의 구조와 관련된 하나 이상의 파라미터 및/또는 제조되는 중합체의 양과 관련된 하나 이상의 파라미터이며,
- [0013] 하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제의 농도가 상기 최초값으로부터 상기 최종값까지 변화하는 동안, 하나 이상의 중간값들이 조정되며, 하나 이상의 상기 중간값들 중 하나 이상은 상기 최초값보다 상기 최종값에 더 근접하고, 상기 최초값과 하나 이상의 중간값들 중 하나 이상의 중간값 사이의 절대차(absolute difference)는 최종값과 최초값 사이의 절대차보다 크고, 하나 이상의 중간값들은, 하나 이상의 역혼합 반응기에서 체류 시간, 및 반응기 및/또는 중합 플랜트의 입력과 출력 사이의 정상-상태 상관관계(steady-state correlation)만을 기초로 하여 계산된 시간 동안 유지되고, 이러한 방법은 동적 모델링의 수행 없이 수행된다.
- [0014] 바람직하게는, 대부분의 중간값들은 최초값보다는 최종값에 더 근접하고, 대부분의 중간값들 각각과 최초값 사이의 절대차는 최종값과 최초값 사이의 절대차보다 크다.
- [0015] 보다 바람직하게는, 모든 중간값들은 최초값보다 최종값에 더 근접하고, 모든 중간값들 각각과 최초값 사이의 절대차는 최종값과 최초값 사이의 절대차보다 크다.
- [0016] 이러한 해결 방법은, 하나 이상의 역혼합 반응기를 포함하는 중합 플랜트에서 수행되는 연속 중합 공정에서 제1 중합체 등급으로부터 제2 중합체 등급으로의 전이를 수행함으로써, 프로세싱 제제, 예컨대 촉매, 공촉매, 중합 개시제, 연쇄 전달제, 분지화제, 용매 및/또는 공단량체(들)의 농도를 하나 이상의 중간값들을 통해 최초값(이는 예를 들어, 제1 분자량을 가진 폴리락트산을 중합 플랜트 유출구(out let)에서 수득하기 위해, 제1 중합 반응기에 도입되는 공급물에 필요한 개시제의 농도값임)으로부터 최종값(이는 예를 들어, 제2 분자량을 가진 폴리락트산을 중합 플랜트 유출구에서 수득하기 위해, 제1 중합 반응기에 도입되는 공급물에 필요한 개시제의 농도값임)까지 변화시킴으로써, 임의의 종류의 컨트롤러(특히 PID 컨트롤러), 센서(들) 및 동적 모델 계산의 필요 없이도, 제1 중합체 등급과 제2 중합체 등급 사이의 전이 시간이 용이하고 정확한 방식으로 감소된다는 발견을 기초로 하며, 여기서, 하나 이상의 중간값들, 바람직하게는 대부분의 중간값들, 보다 바람직하게는 모든 하나 이상의 중간값들은 최초값보다 최종값에 더 근접하고, 하나 이상의 중간값들, 바람직하게는 대부분의 중간값들 각각, 보다 바람직하게는 모든 하나 이상의 중간값들 각각과 최초값 사이의 절대차는 최종값과 최초값 사이의 절대차보다 크며, 하나 이상의 중간값들은, 하나 이상의 역혼합 반응기에서 체류 시간, 및 반응기 및/또는 중합 플랜트의 입력과 출력 사이의 정상-상태 상관관계만을 기초로 하여 계산된 시간 동안 유지된다.
- [0017] 바람직하게는, 첨가된 프로세싱 제제 중 하나 이상의 농도는 최초값으로부터 하나 이상의 중간값까지 감소된 다음, 마지막 중간값으로부터 최종값까지 증가되며, 여기서, 하나 이상의 중간값은 최종값보다 더 낮거나, 또는 대안적으로, 첨가된 프로세싱 제제 중 하나 이상의 농도는 최초값으로부터 하나 이상의 중간값까지 증가된 다음, 마지막 중간값으로부터 최종값까지 감소되며, 여기서, 하나 이상의 중간값은 최종값보다 더 높다.
- [0018] 전이 시간의 최소화는 본 발명에 따른 방법에서 실시되며, 바람직하게는 중합체 등급, 예를 들어 제조되는 중합체의 분자량이 중합 반응기, 특히 역혼합 반응기에서, 제1 중합 반응기에 도입된 공급물 내의 프로세싱 제제, 예컨대 개시제의 농도 변화를 즉각적으로 따르지 못한다는 사실을 보상하기 위해, 다양한 프로세싱 제제들의 농도를 최종 농도에 관하여 오버슈트(overshoot) 또는 언더슈트(undershoot)를 수행함으로써 실시된다. 즉, 의도한 중합체 등급 변화에 필요한 개시제와 같은 프로세싱 제제의 더 높은 농도 변화는 처음에 하나의 중간값 또는 복수의 서로 다른 중간값들에 맞춰서 조정되어, 프로세싱 제제의 농도 변화가 상기 중간값으로부터 제2 중합체 등급에 상응하는 최종값까지 저하되기 전에, 중합 반응기에서의 농도 변화를 가속화하고, 그러한 가속화의 결과, 의도한 등급으로의 중합체 등급의 변화를 가속화한다. 예를 들어, 틴 옥토에이트와 같은 촉매 및 고-비점 알코올과 같은 개시제의 존재 하에, 락타이드를 폴리락트산으로 중합시키는 방법에서, 폴리락트산의 분자량은 최초값으로부터 제2의 더 높은 값까지 증가되어야 한다. 폴리락트산의 분자량이 제1 중합 반응기에 도입된 공급물 내의 개시제의 농도에 반비례하기 때문에, 상기 공급물 내의 개시제의 농도는 폴리락트산의 분자량을 증가시키기 위해 감소되어야 한다. 따라서, 제1 중합체 등급은 중합 플랜트 유출구에서 폴리락트산의 제1 분자량 및 공급물 내 개시제의 제1 농도에 의해 특징화되며, 반면, 제2 중합체 등급은 중합 플랜트 유출구에서 폴리락

트산의 제2의 더 높은 분자량 및 공급물 내 개시제의 제2의 더 낮은 농도에 의해 특징화된다. 공급물 내 개시제의 농도가 하나의 단계에서 제1 값으로부터 제2 값까지 감소되는 경우, 중합 반응기 내 개시제의 농도는 중합 반응기에서의 반응 혼합물의 체류 시간으로 인해 제1 값으로부터 제2 값까지 서서히 감소하고, 따라서, 폴리락트산의 분자량도 마찬가지로 제1 값으로부터 제2 값까지 서서히 증가하여, 유사하게 긴 전이 시간을 초래하며, 이러한 긴 전이 시간 동안 사양으로부터 벗어나는 중합체 폐기물이 제조되고, 이러한 폐기물은 폐기되어야 한다. 제1 중합체 등급과 제2 중합체 등급 사이의 전이 시간을 최소화하기 위해, 본 발명에 따른 방법에서, 공급물 내의 개시제의 농도가 하나의 단계에서 제1 값으로부터 제2 값까지 감소되지는 않으나, 처음에 최초값으로부터 제2 농도보다 훨씬 더 낮은 농도(즉, 언더슈트 농도)에 상응하는 중간값까지 감소되어, 개시제의 농도가 적절한 시간 후, 더 낮은 중간 농도로부터 최종 개시제 농도까지 증가되기 전에 - 즉, 중합체의 분자량이 의도한 제2 값에 상당히 근접할 때 - 중합 반응기에서의 반응 혼합물의 체류 시간으로 인해 중합 반응기에서 제1 값으로부터 제2 값까지의 개시제의 농도 변화를 가속화하고, 따라서, 의도하는 분자량으로의 중합체의 분자량 변화를 가속화한다.

[0019] 본 발명에 따른 방법에서, 오로지 하나 이상의 역혼합 반응기에서의 체류 시간 및 반응기 및/또는 중합 플랜트의 입력과 출력 사이의 정상-상태 상관관계만을 기재로 계산되는 일정 시간 동안 하나 이상의 중간값이 유지되기 때문에, 제1 중합체 등급과 제2 중합체 등급 사이의 용이하고 정확한 전이가 동적 모델 계산의 필요 없이, 그리고 제조되는 중합체의 분자량과 같은 출력 특징을 측정하기 위한 하나 이상의 센서 및 컨트롤러의 필요 없이 달성된다. 대체로, 본 발명은 중합 플랜트에서 수행되는 연속 중합 공정에서, 제1 중합체 등급으로부터 제2 중합체 등급으로의 변화 시, 전이 시간 및/또는 이러한 변화 동안 사양으로부터 벗어나는 중합체 폐기물을 용이하고 정확한 방법으로 최소화할 수 있다.

[0020] 정상-상태 상관관계는 본 발명에 따르면, 정상 상태를 기초로 하는 상관관계로서 정의되며, 여기서, 정상 상태는 중합 공정의 모든 상태 변수들이 상기 공정의 진행에도 불구하고 일정하게 유지되는 상황을 의미한다. 특히, 압력, 온도, 반응물의 농도 또는 제조물의 농도 등과 같은 공정 파라미터는, 이의 값이 한정된 관용성 (defined tolerance) 내에서 일정하게 유지될 때, 즉, 이의 값이 적어도 15분 동안 하나의 포인트에서 $\pm 10\%$ 넘게 변하지 않고, 바람직하게는 $\pm 1\%$ 넘게 변하지 않을 때, 중합 플랜트의 해당 포인트에서 정상 상태에 있다. 마찬가지로, 중합 플랜트는, 상기 플랜트의 각각의 포인트에서 모든 공정 파라미터들이 상기 기간 동안 상기 관용성 내에서 일정하게 유지될 때, 정상 상태에 있다. 이에, 유출구 중합체 제조물은, 이의 모든 특성들이 중합 플랜트 유출구에서 상기 기간 동안 상기 관용성 내에서 일정하게 유지될 때, 정상 상태에 있다.

[0021] 상기 정의에 따르면, 정상 상태 상관관계는 본 특허 출원에서, 중합 플랜트가 정상 상태에 있을 때 측정되는 바와 같은, 중합체 제조물 출력 특성과 플랜트 입력(예, 프로세싱 제제의 농도) 사이의 상관관계로서 정의된다.

[0022] 더욱이, 역혼합 반응기는 본 발명에 따르면 반응기로서 정의되며, 이러한 반응기에서 반응 제조물(들)은 공급 물질(들)과 긴밀하게 혼합되어, 균일한 제조물이 형성되고, 반응 용기 내에서 반응물의 농도가 균일하게 유지된다. 역혼합 반응기에 대한 바람직한 예는 각각 연속 교반 반응기 및 재순환 반응기 또는 루프 반응기로 이루어진 군으로부터 선택되는 연속 반응기이다. 특히, 반응물이 역혼합 반응기에 분리된 스트림으로서 공급되는 경우, 이러한 역혼합 반응기는 상기 역혼합 반응기의 공급물 라인의 짧은 체류 시간 업스트림과 함께 프리믹서를 포함할 수 있으며, 이러한 프리믹서에서, 서로 다른 반응물 스트림들이 역혼합 반응기에 들어가기 전에 혼합 및 균질화된다.

[0023] 본 발명의 범위 내에서, 촉매는 관련 분야에서의 이 용어에 대한 통상적인 정의에 따라, 반응에 의해 소모되지 않으면서도 화학 반응의 속도를 증가시키는 물질로서 정의되는 한편, 공촉매는 - 마찬가지로 관련 분야에서의 이 용어에 대한 통상적인 정의에 따라 - 촉매와 조합되어, 또는 촉매와의 반응 후, 또는 촉매와 상승적으로 작용하여 - 촉매의 효율을 증강시키고, 따라서 화학 반응의 속도를 증가시키는 성분으로서 정의된다.

[0024] 더욱이, 중합 개시제는 본 발명에 따라, 중합 반응을 개시하고, - 부반응의 부재 하에 - 반응 종료 시, 중합체 사슬에서 말단 단위로써 잔존하는 성분으로서 정의된다. 각각의 중합체 사슬이 개시제 분자에 의해 개시되거나 또는 개시제 분자의 부산물에 의해 개시되는 경우, 상기 개시제는 중합체 분자량을 맞추는 데 사용될 수 있다.

[0025] 또한, 연쇄 전달제는 본 발명에 따라, 하나의 분자로부터 또 다른 분자로 활성 전파기(active propagating group)를 전달하는 성분으로서 정의된다. 연쇄 전달제는 통상 중합체 분자량을 맞추는 데 사용된다.

[0026] 더욱이, 분지화제는 본 발명에 따라, 중합체 구조에서 분지의 형성을 유도하거나 증강시키는 성분으로서 정의된다.

[0027] 중합체의 분자량은 본 발명의 맥락에서, 수 평균 분자량 또는 중량 평균 분자량을 지칭하며, 이러한 분자량은 바람직하게는 본 발명에 따라, 트리플 검출기, 즉 굴절률, 점도계 및 라이트/로우 앵글(right/low angle) 광 산란 검출기가 구비된 Viscotek TDMax(Malvern)를 가진 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해, 용매 증강된 광 산란 방법으로서, 클로로포름을 중합체 용매로서, 아세톤을 용리제로서 사용하고, PMMA 표준을 사용한 장비 파라미터의 보정을 이용하여 측정된다.

[0028] 전술한 바와 같이, 특정 이점은, 본 발명에 따른 방법이 하나 이상의 중간값들의 조정에 의해 수행되며, 이러한 값들은 오로지 하나 이상의 역혼합 반응기에서의 체류 시간, 및 반응기 및/또는 중합 플랜트의 입력과 출력 사이의 정상-상태 상관관계만을 기초로 계산되는 일정 시간 동안 유지된다. 따라서, 본 발명에 따른 방법은 동적 모델링을 수행하지 않고도 수행된다.

[0029] 본 발명의 추가의 개발에서, 컨트롤러의 사용 없이, 특히 PID 컨트롤러의 사용 없이, 또한 동적 모델링의 수행 없이, 본 방법을 수행하는 것이 제안된다.

[0030] 본 발명의 제1의 특히 바람직한 구현예에 따르면, 하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제의 농도 변화 동안, 하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제의 공급물 농도는 최소값 c_1 으로부터 하나 이상의 중간값 $a c_2$ 까지 변화되고, 그런 다음, 마지막 중간값 $a c_2$ 로부터 최종값 c_2 까지 변화되며, 여기서, 공급물 농도가 c_1 으로부터 $c_2 < c_1$ 까지 감소되어야 할 때, 하나 이상의 중간값은 최종값보다 낮아서 $a < 1$ 이거나, 또는 공급물 농도가 c_1 으로부터 $c_2 > c_1$ 까지 증가되어야 할 때, 하나 이상의 중간값은 최종값보다 높아서 $a > 1$ 이고, 중간값 $a c_2$ 는 소정 시간 동안 유지된다:

$$\Delta t \leq \tau \ln \left(\frac{1 - \alpha c_2 / c_1}{(1 \pm \varepsilon - \alpha) c_2 / c_1} \right)$$

[0031]

[0032] 여기서:

[0033] c_1 은 하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제의 제1 농도이며,

[0034] c_2 는 하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제의 최종 농도이며,

[0035] a 는, 중간값이 최종 농도 c_2 보다 더 높거나 또는 더 낮게 되는 인자이며,

[0036] τ 는 역혼합 반응기에서의 반응 혼합물의 적어도 평균 체류 시간인 기간이고,

[0037] ε 은 하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제의 최종 농도에 대한 상대 관용성이며, 이러한 상대 관용성은, 하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제의 유입구 농도가 $(1 \pm \varepsilon) c_2$ 내에서 유지된다면, 정상 상태 제2 중합체 등급이 사용자가 생각하기에 사양 내에 있음, 즉, 표적 제2 중합체 등급에 대해 허용 가능한 차이 이하의 차이를 가짐을 보장하고, $c_2 < c_1$ 이면, $+\varepsilon > 0$ 이 사용되어야 하고, $c_2 > c_1$ 이면, $-\varepsilon < 0$ 이 사용되어야 한다.

[0038] 이러한 맥락에서, a 값의 선택은 주로 장비 작동 범위에 의해 제한됨을 주목해야 한다. 일반적으로, 프로세싱 제제 농도를 감소시킬 때 a 값이 더 작아지고, 프로세싱 제제 농도를 증가시킬 때 a 값이 더 커지며, 전이 시간이 더 짧아질 것이고, 사양으로부터 벗어나는 제조물의 양이 더 적어질 것이다.

[0039] 일례에서 하나 이상의 변화하는 프로세싱 제제의 농도에 대한 중간값(들)이 이러한 화합물의 제1 농도 및 최종 농도보다 의도적으로 더 낮은 경우, 이러한 구현예에서 하나 이상의 변화하는 프로세싱 제제의 농도는 의도적으로, 제1 중합체 등급으로부터 제2 중합체 등급까지의 전이 동안 언더슈트 농도로 설정된다. 이러한 구현예는, 개시제의 농도가 제1 중합체 등급으로부터 제2 중합체 등급까지의 전이 동안 변화할 때, 특히 적합하다. 더욱이, 이러한 구현예는, 제1 중합체 등급 및 제2 중합체 등급이 중합체의 분자량과 관련된 하나 이상의 파라미터인 경우, 보다 더 바람직하게는 제1 중합체 등급뿐만 아니라 제2 중합체 등급이 중합체의 분자량인 경우, 특히 적합하다.

[0040] 바람직하게는, ε 은 0.2 미만이며, 보다 바람직하게는 0.1 미만이고, 보다 더 바람직하게는 0.05 미만이다.

[0041] 더욱이, τ 는 역혼합 반응기에서의 평균 체류 시간의 10배 이하인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 역혼합 반응기에서의 평균 체류 시간의 5배 이하이며, 보다 더 바람직하게는 역혼합 반응기에서의 평균 체류 시간의 3

배 이하이고, 가장 바람직하게는 역혼합 반응기에서의 평균 체류 시간과 동일하다.

[0042] 본 발명의 특히 바람직한 구현예에 따르면, 하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제의 농도 변화 동안, 하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제의 농도는 최초값 c_1 으로부터 하나 이상의 중간값 $a c_2$ 까지 감소되고, 그런 다음, 마지막 중간값 $a c_2$ 로부터 최종값 c_2 까지 증가되며, 여기서, 하나 이상의 중간값은 최종값보다 더 낮아서, $a < 1$ 이다. 의도되는 표적 분자량으로부터 $\pm x\%$ 의 분자량을 가진 중합체가 사양 내에서 허용 가능하고 상기 사양 내에 있는 것으로 간주되고, 정상 상태에서 중합체가 $\pm x\%$ 의 분자량을 가질 것임을 보장하는 개시제 공급물 농도에 대한 상응하는 관용성이 $(1 \pm \varepsilon) c_2$ 인 경우, 상기 구현예에서, 하나 이상의 프로세싱 제제의 농도가 최종값까지 증가되기 전에, 하나 이상의 프로세싱 제제의 농도는 일정 시간 동안 최초값 c_1 으로부터 하나 이상의 중간값(들) $a c_2$ 까지 감소된다.

[0043]

$$\Delta t \leq \tau \ln \left(\frac{1 - \alpha c_2 / c_1}{(1 + \varepsilon - \alpha) c_2 / c_1} \right)$$

[0044] 여기서, c_1 , c_2 , ε 및 τ 는 상기 기술된 바와 같다. 전이 시간을 단축하기 위해, a 값은 이용 가능한 기술 장비에 의해 허용되는 한 최소이며, 즉, a 값은, 최소 중간값이 최종 농도 c_2 보다 더 낮게 되는 최소 인자이다. 전술한 바와 같이, a 값의 선택은 주로, 장비 작동 범위에 의해 제한된다. 일반적으로, 프로세싱 제제의 농도를 감소시킬 때 a 값이 더 작아지고, 전이 시간은 더 짧아질 것이며, 사양으로부터 벗어나는 제조물의 양이 더 적어질 것이다.

[0045] 상기 구현예는, 개시제의 농도가 제1 중합체 등급으로부터 제2 중합체 등급까지의 전이 시 변화하는 경우, 중합체가 폴리락트산인 경우, 및 제1 중합체 등급과 제2 중합체 등급이 중합체의 분자량인 경우, 특히 적합하다.

[0046] 또한, 이러한 구현예에서, ε 은 바람직하게는 0.2 미만이며, 보다 바람직하게는 0.1 미만이고, 보다 더 바람직하게는 0.05 미만이다.

[0047] 더욱이, 또한 이러한 구현예에서, τ 는 역혼합 반응기에서의 평균 체류 시간의 10배 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 역혼합 반응기에서의 평균 체류 시간의 5배 이하이며, 보다 더 바람직하게는 역혼합 반응기에서의 평균 체류 시간의 3배 이하이고, 가장 바람직하게는 역혼합 반응기에서의 평균 체류 시간과 동일하다.

[0048] 본 발명의 특히 바람직한 대안적인 구현예에 따르면, 하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제의 농도 변화 동안, 하나 이상의 첨가된 프로세싱 제제의 농도는 최초값 c_1 으로부터 하나 이상의 중간값 $a c_2$ 까지 증가되고, 그런 다음, 마지막 중간값 $a c_2$ 로부터 최종값 c_2 까지 감소되며, 여기서, 하나 이상의 중간값은 최종값보다 더 높아서 $a > 1$ 이고, 중간값은 일정 시간 동안 유지된다.

[0049]

$$\Delta t \leq \tau \ln \left(\frac{1 - \alpha c_2 / c_1}{(1 - \varepsilon - \alpha) c_2 / c_1} \right)$$

[0050] 여기서:

[0051] c_1 , c_2 , a , ε 및 τ 는 상기 정의된 바와 같다. 전이 시간을 단축하기 위해, a 값은 이용 가능한 기술 장비에 의해 허용되는 한 최고이며, 즉, a 값은, 최대 중간값이 최종 농도 c_2 보다 더 높게 되는 최대 인자이다. 전술한 바와 같이, a 값의 선택은 주로, 장비 작동 범위에 의해 제한된다. 일반적으로, 프로세싱 제제의 농도를 증가시킬 때 a 값이 더 커지고, 전이 시간은 더 짧아질 것이며, 사양으로부터 벗어나는 제조물의 양이 더 적어질 것이다.

[0052] 또한, 이러한 구현예에서, ε 은 바람직하게는 0.2 미만이며, 보다 바람직하게는 0.1 미만이고, 보다 더 바람직하게는 0.05 미만이다.

[0053] 더욱이, 또한 이러한 구현예에서, τ 는 역혼합 반응기에서의 평균 체류 시간의 10배 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 역혼합 반응기에서의 평균 체류 시간의 5배 이하이며, 보다 더 바람직하게는 역혼합 반응기

에서의 평균 체류 시간의 3배 이하이고, 가장 바람직하게는 역혼합 반응기에서의 평균 체류 시간과 동일하다.

- [0054] 일례에서 하나 이상의 변화하는 프로세싱 제제의 농도에 대한 중간값(들)이 이러한 화합물의 제1 농도 및 최종 농도보다 의도적으로 더 높은 경우, 이러한 구현예에서 하나 이상의 변화하는 프로세싱 제제의 농도는 의도적으로, 제1 중합체 등급으로부터 제2 중합체 등급까지의 전이 동안 오버슈트 농도로 설정된다. 이러한 구현예는, 개시제의 농도가 제1 중합체 등급으로부터 제2 중합체 등급까지의 전이 동안 변화할 때, 특히 적합하다. 더욱이, 이러한 구현예는, 제1 중합체 등급 및 제2 중합체 등급이 중합체의 분자량과 관련된 하나 이상의 파라미터인 경우, 보다 더 바람직하게는 제1 중합체 등급뿐만 아니라 제2 중합체 등급이 중합체의 분자량인 경우, 특히 적합하다.
- [0055] 상기 구현예는, 개시제의 농도가 제1 중합체 등급으로부터 제2 중합체 등급까지의 전이 시 변화하는 경우, 중합체가 폴리락트산인 경우, 및 제1 중합체 등급과 제2 중합체 등급이 중합체의 분자량인 경우, 특히 적합하다.
- [0056] 원칙적으로, 제1 중합체 등급 및 제2 중합체 등급은, 이들 등급이 제조되는 중합체의 분자량과 관련된 하나 이상의 파라미터 및/또는 제조되는 중합체의 조성과 관련된 하나 이상의 파라미터 및/또는 제조되는 중합체의 구조와 관련된 하나 이상의 파라미터 및/또는 제조되는 중합체의 양과 관련된 하나 이상의 파라미터인 한, 특별히 제한되지 않는다. 바람직하게는, 제1 중합체 등급 및 제2 중합체 등급은 각각, 제조되는 중합체의 분자량, 제조되는 중합체의 다분산성, 제조되는 중합체의 용융 유동 지수, 제조되는 중합체의 밀도, 제조되는 중합체의 점도, 제조되는 중합체의 분지화도(degree of branching), 제조되는 중합체의 고휘분 농도, 제조되는 중합체의 분지화도, 제조되는 중합체에서의 단량체의 입체화학 배열, 및 상기 등급들 중 2 이상의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0057] 보다 바람직하게는, 제1 중합체 등급 및 제2 중합체 등급은 각각, 제조되는 중합체의 수 평균 분자량 또는 중량 평균 분자량, 제조되는 중합체의 다분산성 및/또는 제조되는 중합체의 용융 유동 지수이고, 가장 바람직하게는, 제1 중합체 등급 및 제2 중합체 등급은 각각 제조되는 중합체의 수 평균 분자량 또는 중량 평균 분자량이다.
- [0058] 또한, 역혼합 반응기의 종류와 관련하여, 본 특허 발명은 특별히 제한되지 않는다. 하나 이상의 역혼합 반응기가, 중합 플랜트에서 가능하게는 하나 이상의 플러그 플로우 반응기와 조합해서도 사용되는, 루프 반응기 및 연속 교반 탱크 반응기로 이루어진 군으로부터 선택되는 경우 양호한 결과가 수득된다. 보다 바람직하게는, 중합 플랜트는 2개의 반응기, 즉 루프 반응기, 및 상기 루프 반응기의 다운스트림인 플러그 플로우 반응기를 포함한다.
- [0059] 바람직하게는, 프리믹서는 역혼합 반응기에의 공급물 스트림을 균질화하기 위해, 역혼합 반응기 전에 설치되고, 특히 연속 역혼합 반응기 전에 설치된다.
- [0060] 본 발명은 임의의 종류의 공지된 중합체를 제조하기 위한 중합 플랜트에서 수행되는 연속 중합 공정에서, 제1 중합체 등급으로부터 제2 중합체 등급으로의 변화 시, 전이 시간 및/또는 사양에서 벗어나는 중합체 폐기물을 감소시키기 위해 사용될 수 있다. 특히, 중합체는 열가소성 중합체 또는 열경화성 중합체일 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 단량체가 락타이드, L-락타이드, D-락타이드, 메조-락타이드, L-락타이드, D-락타이드 및 메조-락타이드의 조합, 환형 단량체, 스티렌, 비닐 아세테이트, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 에컨대 메틸-메타크릴레이트, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 이소시아네이트 화합물과 폴리올의 조합, 아미드, e-카프로락톤, 글리콜라이드 및 상기 단량체들 중 하나 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 경우, 적합한 결과가 달성된다.
- [0061] 하나 이상의 단량체가 락타이드, L-락타이드, D-락타이드, 메조-락타이드 및 상기 단량체들 중 하나 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 경우, 즉, 중합체가 폴리락트산인 경우, 주목할만하게 양호한 결과가 달성된다.
- [0062] 본 특허 출원에서, 중합 반응에서 프로세싱 보조제로서 사용될 수 있는 촉매의 화학적 성질, 및 제1 중합체 등급으로부터 제2 중합체 등급까지의 전이 시 변화될 수는 상기 촉매의 농도에 관하여 특별한 제한이 없다. 특히, 중합체가 폴리락트산인 경우, 하나 이상의 촉매는 바람직하게는, 마그네슘, 티타늄, 아연, 알루미늄, 인듐, 이트륨, 주석, 납, 안티몬, 비스무트 및 상기 금속들 중 2 이상의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 포함하는 하나 이상의 유기금속 화합물이며, 여기서, 하나 이상의 유기금속 화합물은 바람직하게는, 알킬기, 아릴기, 할라이드, 옥사이드, 알카노에이트, 알콕사이드 및 상기 기들 중 2 이상의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 잔기를 유기 잔기로서 포함한다. 촉매로서 보다 바람직한 것은 상기 금속들의 할라이드, 옥사이드, 알카노에이트, 알콕사이드뿐만 아니라 이들 금속의 알킬기-함유 화합물 또는 아릴기-함

유 화합물이다. 보다 더 바람직한 중합 촉매는 틴 옥토에이트 및 틴 스테아레이트이며, 여기서, 틴 옥토에이트, 즉, Sn(II)-2-에틸헥사노에이트가 가장 바람직하다. 락타이드의 개환 중합용 촉매의 다른 예로는, 아조-화합물 및 다이아조-화합물, 예컨대 4-피롤리디노피리딘, 1,8-다이아자비사이클로운데센, 1,5,7-트리아자비사이클로[4.4.0]데스-5-엔, 7-메틸-1,5,7-트리아자비사이클로[4.4.0]데스-5-엔, 2-tert-부틸이미노-2-다이에틸아미노-1,3-다이에틸피하이드로-1,3,2-다이아자포스포린 등이 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0063] 제1 중합체 등급으로부터 제2 중합체 등급까지의 변화 시 촉매의 농도가 변화할 수 있긴 하더라도, 촉매 농도는 제1 중합체 등급 제조 동안, 제1 중합체 등급으로부터 제2 중합체 등급까지의 전이 동안, 및 제2 중합체 등급 제조 동안 동일한 값에서 유지되는 것이 바람직하다.

[0064] 통상, 하나 이상의 역혼합 반응기 내 중합 혼합물은 상기 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로, 촉매를 0.0001 중량% 내지 0.1 중량%, 보다 바람직하게는 0.0025 중량% 내지 0.02 중량%의 양으로 함유한다.

[0065] 본 발명의 추가의 개발에서, 중합 공정 이전 및/또는 중합 공정 동안에, 하나 이상의 개시제가 하나 이상의 역혼합 반응기에 프로세싱 제제로서 첨가되는 것이 제안된다. 바람직하게는, 이러한 개시제는, 중합 공정 이전 및/또는 중합 공정 동안에, 하나 이상의 역혼합 반응기에 하나 이상의 촉매와 조합하여 프로세싱 제제로서 첨가된다. 개시제의 특히 바람직한 예로는, 특히 중합체가 폴리락트산인 경우, 하나 이상의 카르복실기 및/또는 하나 이상의 하이드록실기를 포함하는 화합물, 예컨대 바람직하게는 물, 알코올, 락트산, 환형 에스테르의 올리고머, 환형 에스테르의 중합체 및 상기 성분들 중 2 이상의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물이다. 환형 에스테르의 올리고머 및/또는 중합체로서, 락트산의 올리고머 및/또는 중합체가 특히 바람직하다. 적합한 알코올의 예로는, 프로판올, 부탄올, 헥사놀, 2-에틸-1-헥사놀, 옥타놀, 도데카놀, 프로판다이올 및 글리세롤 등이 있으며, 이 중 1-헥사놀이 바람직하고, 2-에틸-1-헥사놀이 가장 바람직하다. 더욱이, 라디칼 중합에서 개시제의 예로는, 퍼옥사이드, 하이드로퍼옥사이드, 아조-화합물, 다이설파이드, 테트라젠 및 상기 화합물들 중 2 이상의 조합 등이 있다. 라디칼 중합에서 개시제의 다른 예로는, 산화환원 시스템, 예컨대 Fe²⁺ 이온과 조합된 퍼옥사이드, 다른 금속 이온, 예컨대 Cr²⁺, V²⁺, Ti³⁺, Co²⁺, Cu²⁺와 조합된 퍼옥사이드, 또는 아민과 조합된 퍼옥사이드 등이 있다. 퍼옥사이드의 적합한 예로는 아세틸 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드 및 알킬 퍼옥사이드, 예컨대 쿠밀 퍼옥사이드 및 t-부틸 퍼옥사이드 등이 있으며, 반면, 하이드로퍼옥사이드의 적합한 예로는 t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 쿠밀 하이드로퍼옥사이드 및 퍼에스테르 등이 있다. 아조-화합물로서, 예를 들어 2,2'-아조이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4-다이에틸펜탄니트릴), 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산) 및/또는 1,1'-아조비스(사이클로헥산카르보니트릴)이 사용될 수 있다.

[0066] 개시제의 농도는, 제1 중합체 등급으로부터 제2 중합체 등급까지의 변화 동안 제1 중합체 등급과 연관된 최소값으로부터 제2 중합체 등급과 연관된 최종값까지 시간의 함수로서 변화되는 것이 바람직하다. 제1 중합체 등급 및 제2 중합체 등급이 각각 제조되는 중합체의 분자량과 관련된 하나 이상의 파라미터인 경우 이러한 구현예가 특히 바람직하고, 제1 중합체 등급 및 제2 중합체 등급이 각각 제조되는 중합체의 수 평균 분자량 또는 중량 평균 분자량, 제조되는 중합체의 다분산성 및/또는 제조되는 중합체의 용융 유동 지수인 경우 보다 바람직하다.

[0067] 개시제의 농도는 예를 들어, 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로, 0.0001 중량% 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.0025 중량% 내지 0.1 중량%의 수치 범위 내에서 변화될 수 있다.

[0068] 본 발명의 추가의 개발에서,

[0069] i) 하나 이상의 단량체가 락타이드, L-락타이드, D-락타이드, 메조-락타이드 및 상기 단량체들 중 하나 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0070] ii) 제1 중합체 등급 및 제2 중합체 등급이 제조되는 폴리락트산 중합체의 분자량이고,

[0071] iii) 프로세싱 보조제로서 하나 이상의 촉매 및 하나 이상의 개시제가 첨가되며, 여기서, 하나 이상의 개시제의 농도가, 폴리락트산 중합체의 분자량과 연관된 최소값으로부터 제조되는 폴리락트산 중합체의 분자량과 연관된 최종값까지 시간의 함수로서 변화되는 것이 제안된다.

[0072] 특히 이러한 경우, 프로세싱 제제의 농도의 오버슈팅 또는 언더슈팅이 전술한 바와 같은 정도 및 기간 동안 수행되며, 상기 프로세싱 제제의 농도는 제1 중합체 등급으로부터 제2 중합체 등급까지의 전이 동안 변화된다.

[0073] 본 발명의 바람직한 대안적인 구현예에 따르면, 라디칼 중합에서,

[0074] i) 하나 이상의 단량체가 스티렌, 비닐 아세테이트, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 예컨대 메틸-메타크릴레

이트, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 및 상기 단량체들 중 하나 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0075]

ii) 제1 중합체 등급 및 제2 중합체 등급이 제조되는 폴리락트산 중합체의 분자량이고,

[0076]

iii) 프로세싱 보조제로서 하나 이상의 촉매 및 하나 이상의 중합 개시제 또는 하나 이상의 연쇄 전달제가 첨가되며, 여기서, 하나 이상의 중합 개시제 또는 하나 이상의 연쇄 전달제의 농도가, 중합체의 분자량과 연관된 최소값으로부터 제조되는 중합체의 분자량과 연관된 최종값까지 시간의 함수로서 변화되는 것이 제안된다.

[0077]

연쇄 전달제의 바람직한 예로는, 하나 이상의 벤질릭 C-H 기를 가진 분자, 1차 할라이드, 2차 할라이드, 아민, 카르보닐 화합물, 알코올, 카본 테트라클로라이드, 카본 테트라브로마이드, 다이설파이드 및 상기 화합물들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물이 있다. 하나 이상의 벤질릭 C-H 기를 가진 분자의 적합한 예로는 톨루엔, 에틸벤젠 및 이소프로필벤젠이 있으며, 반면, 1차 할라이드의 적합한 예로는 n-부틸 요오다이드가 있으며, 아민의 적합한 예로는 부틸아민 및 트리에틸아민이 있고, 다이설파이드의 적합한 예로는 다이-n-부틸설파이드 및 다이-n-부틸 다이설파이드가 있다.

도면의 간단한 설명

[0078]

이제, 본 발명에 따른 구체적인 구현예가 첨부된 도면을 참조로 하여 기술된다.

도 1은 선행 기술의 방법에 따라 수행된, 연속 교반 탱크 반응기에 도입된 공급물 내의 개시제의 농도 변화(상부 도면, 가는 선)에 따른 연속 교반 탱크 반응기 내의 개시제의 농도 변화(상부 도면, 굵은 선)를 보여주는 도식도뿐만 아니라, 연속 역혼합 반응기의 유출구에서 중합체 제조물의 용융 유동 지수와 같은 특성 P의 상응하는 변화(하부 도면, 굵은 선)를 보여주는 도식도이다.

도 2는 본 발명에 따라 수행된, 연속 교반 탱크 반응기에 도입된 공급물 내의 개시제의 농도 변화(상부 도면, 가는 선)에 따른 연속 교반 탱크 반응기 내의 개시제의 농도 변화(상부 도면, 굵은 선)를 보여주는 도식도뿐만 아니라, 연속 역혼합 반응기의 유출구에서 중합체 제조물의 용융 유동 지수와 같은 특성 P의 상응하는 변화(하부 도면, 굵은 선)를 도 1에 도시된 바와 같은 연속 교반 탱크 반응기의 유출구에서 중합체 제조물의 특성 변화(굵은 파선)와 비교하여 보여주는 도식도이다.

도 3은 본 발명의 또 다른 구현예에 따른, 연속 교반 탱크 반응기에 도입된 공급물 내의 개시제의 농도 변화를 보여주는 도식도이다.

도 4는 실시예 1에 사용된 바와 같이, 본 발명에 따른 방법을 수행하는 데 적합한 중합 장치를 보여주는 도식도이다.

도 5는 중합 장치의 유출구에서 수집된 샘플에 대한 중량 평균 분자량의 진전(evolution) 대(vs) 실시예 1 및 비교예 1의 제1 중합체 등급($M_w(t)/M_w1 = 1$)으로부터 제2 중합체 등급(수평선 아래)까지의 시간을 보여준다. 도시된 데이터는 선행 기술에서 알려진 표준 단계 변화 방법(Δ) 및 본 발명에 따른 방법(\bullet)을 이용하여 취득된 진전을 나타낸다.

도 1은 선행 기술의 방법에 따라 수행된, 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)에 도입된 공급물 내의 개시제의 농도 변화(상부 도면, 가는 선)에 따른 CSTR 내의 개시제의 농도 변화(상부 도면, 굵은 선)를 보여준다. 가는 선으로 나타낸 바와 같이, CSTR에 도입된 공급물 내의 개시제의 농도는 $t=0$ 에서 최초값 c_1 으로부터 최종값 c_2 까지 단계적으로(stepwise) 감소된다. 개시제와는 별도로, 상기 공급물은 단량체로서 락타이드, 및 촉매, 즉 틴 옥토에이트 옥토에이트를 포함한다. CSTR에서의 반응 혼합물의 체류 시간으로 인해, CSTR 내의 개시제의 농도는 굵은 선으로 나타난 바와 같이 단지 서서히 변화하고, 상당히 지연된 다음에야 최종 농도 c_2 에 도달한다. $t=0$ 과, CSTR 내의 개시제의 농도가 c_2 에 도달할 때의 시간 사이의 기간이 CSTR에서의 개시제의 전이 시간이다. 상응하게는, CSTR에서 제조되는 중합체의 특성 P 또한, 시간에 따라 변한다. 반응기의 유출구에서 중합체 특성 P가 출발 물질 값으로부터 최종 정상 상태 값까지 변화하는 데 필요한 기간이 중합체 특성 P의 전이 시간이다. 부가적인 반응기 및 장비가 CSTR 반응기의 다운스트림에 존재하는 보다 복잡한 중합 플랜트에서, 중합체 특성 P는 바람직하게는 CSTR 유출구에서보다 플랜트 유출구에서 측정된다.

본 발명에 따르면, 전이 시간은, CSTR에 도입된 공급물 내의 개시제의 농도를 우선, 의도한 최종 농도 c_2 보다 더 낮은 중간값 a_{c_2} 까지 의도적으로 정확하게 변화시킴으로써 상당히 단축되며, 여기서, 중간값 a_{c_2} 는 일정 기간 동안 유지된다.

$$\Delta t \leq \tau \ln \left(\frac{1 - \alpha c_2 / c_1}{(1 + \varepsilon - \alpha) c_2 / c_1} \right)$$

여기서:

c_1 , c_2 , α , ε 및 τ 는 상기 정의된 바와 같다.

개시체의 농도가 제1 농도 값으로부터 최종 농도 값까지 변화면서 개시체의 농도의 이러한 더 높은 변화로 인해, 개시체의 농도 변화가 중합 반응기에서 가속화되며, 그 결과, 중합체 특성 P1을 특징으로 하는 제1 등급으로부터 중합체 특성 P2를 특징으로 하는 의도된 등급까지의 중합체 등급의 변화 또한 가속화된다. 도 2에 도시된 바와 같이, 개시체의 중간 언더슈트 농도를 고려하면(도 2, 상부), 중합 반응기에서의 최종 중합체 등급 특성이 도 2의 하부에서 굽은 선으로 나타난 바와 같이, 단계적 농도 감소의 경우(도 2, 굽은 점-파선 참조)보다 더 빨리 도달하고, 이는 전이 시간을 상당히 단축한다.

도 3은 본 발명의 또 다른 구현예에 따른, CSTR에 도입된 공급물 내의 개시체의 농도 변화에 대한 보다 복잡한 곡선을 보여주며, 여기서, CSTR에 도입된 공급물 내의 개시체의 농도는 도 2에 도시된 바와 같이 αc_2 에 상응하는 하나의 중간 농도까지 감소될 뿐만 아니라, 더욱 중간 농도인 c_2 까지 감소된다. 이러한 경우, 공급물에서의 오버슈트/언더슈트의 시간 Δt 는, 공급물 농도가 $(1 \pm \varepsilon) c_1$ -범위 - 이때, ε 은 정상 상태에서 중합체 특성 P1을 획득하기 위한 공급물에서의 관용성임 - 를 벗어날 때의 제1 순간으로부터, 중간값 αc_2 후, 공급물 농도가 $(1 \pm \varepsilon) c_2$ -범위 - 이때, ε 은 정상 상태에서 중합체 특성 P2를 획득하기 위한 공급물에서의 관용성임 - 에 들어갈 때의 바로 다음의(first next) 순간까지 계산된다. 상응하는 α 는 더 낮은(더 높은) 설정점으로부터 더 높은(더 낮은) 설정점까지의 전이 시, 공급물 농도에 의해 도달된 최대(최소) 값을 사용하여 계산된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0079] 후속해서, 본 특허 출원은 비제한적인 실시예에 의해 예시된다.
- [0080] **실시예 1**
- [0081] 도 4는 바람직한 구현예에 따른 상응하는 환형 다이에스테르 단량체(락타이드)로부터 폴리락트산의 연속 제조를 위한 중합 장치의 도식도(스케일화되지 않음)를 보여준다.
- [0082] 락타이드 단량체 공급물(1)은 비제한적으로 중합 촉매 및/또는 개시제(2)와 같은 프로세싱 제제의 스트림과 함께 혼합된 다음, 프리믹서 유닛(3) 내로 들어간다. 그런 다음, 수득된 예비혼합된 상(4)을 루프 반응기(6)에 펌핑한다. 그런 다음, 루프 유출구 스트림의 분획(8)을 공급물 스트림(4)과 함께 루프 반응기의 유입구에 다시 펌핑해서 공급한다. 루프 유출구 스트림의 나머지 분획(9)을 플러그 플로우 반응기(10)에 펌핑하고, 상기 플러그 플로우 반응기(10)에서 전환율이 표적화된 최종값까지 더 증가한다. 플러그 플로우 반응기의 유출구에서, 주로 중합체를 함유하는 반응된 스트림(11)을 최종 유닛(12)에 펌핑하고, 상기 최종 유닛(12)에서 제조 공정을 완료한다. 최종 유닛(12)은, 중합 장치의 유출구(13)에서 최종 제조물이 수집되기 전에, 비제한적으로 하나 이상의 액화(devolatilization) 단계, 기계적 특성, 유동학적(rheological) 특성 및/또는 열적 특성을 개선하기 위해 첨가제 및/또는 다른 중합체들을 혼합 및/또는 블렌딩하기 위한 하나 이상의 유닛, 피니싱(finishing) 유닛 및/또는 펠렛화 유닛, 건조 유닛 및/또는 결정화 유닛으로부터 선택되는 하나 이상의 서브유닛을 포함할 수 있다. 12에 존재하는 서브유닛의 유형 및 양은 제조 요구에 따라 다르다.
- [0083] 또 다른 구현예에서, 중합 장치는 프리믹서 유닛에 촉매 및 개시제를 투입하기 위한 개별 유입구 스트림을 함유할 수 있다.
- [0084] 중합 장치의 또 다른 구현예에서, 프리믹서 유닛이 존재하지 않을 수 있고, 반응기에의 공급물 스트림은 루프 반응기에 공급되기 전에, 개별 유닛에서 혼합될 수 있다.
- [0085] 중합 장치의 또 다른 구현예에서, 락타이드 및 다른 화학 제제가 루프 반응기에 개별적으로 직접 공급된다.
- [0086] 도 4에 도시된 바람직한 중합 장치 구현예에서, 프리믹서 유닛의 부피를 상기 프리믹서 유닛에의 공급물 유속으로 나눈 값으로서 정의되는 프리믹서 유닛(3)에서의 평균 체류 시간은, 루프 반응기 부피와 총 공급물 유속

(1+2, 또는 4) 사이의 비율로서 정의되는 루프 반응기(6)에서의 평균 체류 시간보다 1/2 미만이며, 보다 바람직하게는 1/5 미만이고, 보다 더 바람직하게는 1/10 미만이다. 그러나, 바람직한 조건으로 제한되지 않으면서, 본 발명은 또한, 예를 들어 체류 시간이 루프에서의 체류 시간의 1/2보다 더 길거나 또는 루프에서의 체류 시간과 유사한, 더 큰 프리믹서가 사용되는 경우에도 적용될 수 있다.

[0087] 루프 반응기(4)에 공급되는 개시제의 농도는 하기와 같이, 프리믹서에 공급되는 유속의 비율로서 계산된다:

$$C_1 = F_1 / (F_1 + F_{cat} + F_{락타이드})$$

[0089] 여기서,

[0090] C_1 은 제1 정상 상태 조건에 도달하는 데 사용되는, 루프 반응기에 공급되는 공급물 내의 개시제 농도이며,

[0091] F_1 는 스트림(1) 내의 (순수한) 개시제의 유속이며,

[0092] F_{cat} 는 스트림(1) 내의 (순수한) 촉매의 유속이고,

[0093] $F_{락타이드}$ 는 락타이드(2)의 유속이다.

[0094] 반응기에 공급된 개시제의 농도를 계산하기 위해 기재된 방정식을, 상기 또 다른 구현예에 따라, 단량체와 제제의 서로 다른 스트림들을 이들의 각각의 유속으로 개별 스트림들을 통해 루프 반응기에 직접 공급한 다음, 스트림을 루프 반응기(5)에서 순환시키면서 함께 혼합할 때에도, 동일한 식을 이용하여 계산할 수 있음을 주목해야 한다. 락타이드 및 제제들은 또한, 루프 반응기의 서로 다른 지점들에서, 분리된 스트림들로서 공급될 수도 있다.

[0095] 임의의 경우, 연속 혼합형 반응기에 공급된 해당 화학 제제의 농도는 표준 정의에 따라, 존재할 수 있는 예비혼합 단계들과는 독립적으로, 그리고 연속 혼합형 반응기 부피에 들어가기 전 전체 공급물을 구성할 수 있는 스트림들 및 제제들의 수와는 독립적으로, 연속 혼합형 반응기 부피(6)에 실제로 들어가는 물질의 전체 양 중 상기 제제의 농도로서 계산된다.

[0096] 이러한 실시예에서, 액체 락타이드를 $F_{락타이드} = 25 \text{ kg/h}$ 의 일정한 유속으로, 도 4에 도시된 바와 같은 중합 장치의 프리믹서 유닛에 연속적으로 펌핑하였다.

[0097] 프리믹서의 유입구에서, 조절된 양의 촉매(틴 옥토에이트) 및 조절된 양의 개시제(에틸-헥사놀)를 스트림라인(1)을 통해 공급하였다.

[0098] 락타이드의 스트림 및 촉매와 개시제의 스트림을, 플랜트가 정상 상태 조건 하에 작동할 때까지 일정하게 유지시켰고, 허용된 관용성 내에서의 제1 중합체 등급의 사양에 상응하는, 장치(13)의 유출구에서 수집된 폴리락트산의 분자량 Mw_1 은 시간이 경과하여도 일정하였다.

[0099] 상기 장치를, 제1 중합체 등급이 요망되는 양으로 제조될 때까지, 정상 상태 조건 하에 작동시켰다.

[0100] 그런 다음, 제1 중량 평균 분자량 Mw_1 을 특징으로 하는 이러한 제1 중합체 등급으로부터, 관용성이 20%인 ($\epsilon = 0.2$) 제2 분자량 $Mw_2 = 0.67 \times Mw_1$ 을 특징으로 하는 제2 중합체 등급까지 제조를 스위치하기 위해, 우선, 중합 플랜트에의 개시제의 공급물 유속을 $\alpha = 1.333$ 인 중간값 αC_2 로 변화시키고, 그런 다음 일정 시간 Δt 후, 상기 중간값 αC_2 를, 제2 분자량 Mw_2 를 특징으로 하는 제2 중합체 등급의 제조와 연관된 최종값 C_2 까지 다시 감소시켰다.

[0101] 선행 기술에서 알려진 바와 같이, 일부 경우, 분자량이 사용되는 개시제의 양에 반비례한다는 것이 합리적인 추정으로서 가정될 수 있기 때문에, 공급물 내의 개시제의 제2 최종 농도 값이 $C_2 = 1.5 \times C_1$ 이 되도록 개시제의 유속을 변화시켰다.

[0102] 본 발명에 따르면, 중간산물 농도 값은 계산된 시간 동안 유지되어야 했으며:

$$\Delta t \leq \tau \ln \left(\frac{1 - \alpha c_2 / c_1}{(1 - \varepsilon - \alpha) c_2 / c_1} \right)$$

[0103]

[0104] 이는, 본 실시예에서, 루프 반응기에서의 체류 시간의 5배와 동일한 τ 를 사용하면,

$$\Delta t \leq \tau \ln \left(\frac{1 - 1.333 \cdot 1.5}{(1 - 0.2 - 1.333) 1.5} \right) = 0.223\tau$$

[0105]

[0106] 이 수득된다.

[0107] 이에, $\Delta t = 0.184 \tau$ 를 사용하였으며, τ 는 루프 반응기에서의 체류 시간의 5배이다.

[0108] 도 5는 중합 플랜트(13)의 유출구에서 수집된 바와 같이, 측정된 중량 평균 분자량 대 시간을 도시한 것이다.

[0109] 2 세트의 데이터를 공정하게 비교할 수 있도록, 시간 스케일을 루프에서의 평균 체류 시간에 의해 정상화하였으며, 시간 = 0에서의 값을, 개시제 농도가 우선 최초값 c_1 으로부터 각각 제2 값 c_2 (단계-변화) 또는 제2 값 αc_2 (새로운 방법)까지 변화하였을 때의 순간으로서 지정하였다.

[0110] 도면에서 수평선은, 이 한계보다 낮으면 제2 중합체 분자량 등급이 특정한 적용에 대한 사양 내에 있는 것으로 간주되었던 한계를 나타낸다. 이러한 한계는 상기 보고된 바와 같이, 표적화된 분자량보다 20% 더 높은 것으로서 계산되었다.

[0111] 실험 결과는, 새로운 절차를 이용하면, 표준 절차를 이용할 때보다 시간의 함수로서의 분자량 $M_w(t)$ 가 새로운 정상 상태까지 훨씬 더 신속하게 감소한다는 것을 입증한다.

[0112] 이러한 방식에서, 제1 분자량을 가진 제1 중합체 등급으로부터 제2 분자량을 가진 제2 중합체 등급까지의 전이가 더 신속하게 수행될 수 있고, 더 짧은 전이 시간 동안 제조되는 사양의 물질의 양이 확연하게 감소된다.

[0113] **비교예 1**

[0114] 액체 락타이드를 $F_{\text{락타이드}} = 25 \text{ kg/h}$ 의 일정한 유속으로 (도 4에 도시된 바와 같은) 중합 장치의 프리믹서 유닛에 연속적으로 펌핑하였다.

[0115] 프리믹서의 유입구에서, 조절된 양의 촉매(틴 옥토에이트) 및 조절된 양의 개시제(에틸-헥사놀)를 스트림라인 (1)을 통해 공급하였다.

[0116] 락타이드의 스트림 및 촉매와 개시제의 스트림을, 플랜트가 정상 상태 조건 하에 작동할 때까지 일정하게 유지시켰고, 허용된 관용성 내에서의 제1 중합체 등급의 사양에 상응하는, 장치(13)의 유출구에서 수집된 폴리락트산의 분자량 M_{w1} 은 시간이 경과하여도 일정하였다.

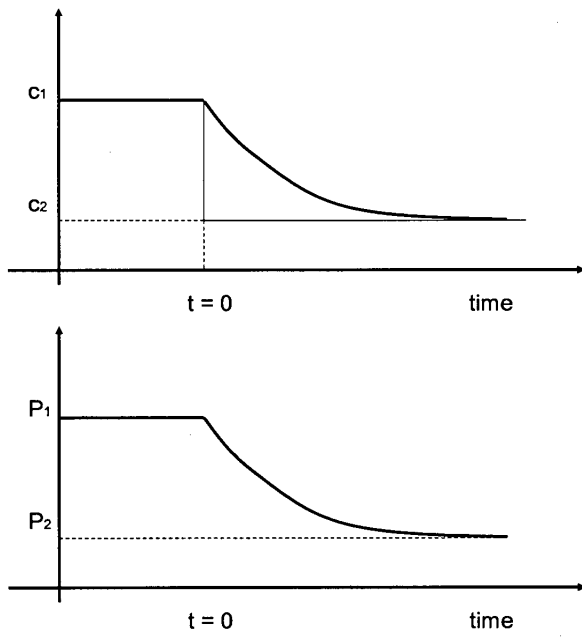
[0117] 상기 장치를, 제1 중합체 등급이 요망되는 양으로 제조될 때까지, 정상 상태 조건 하에 작동시켰다.

[0118] 그런 다음, 제1 중량 평균 분자량 M_{w1} 을 특징으로 하는 이러한 제1 중합체 등급으로부터, 제2 분자량 M_{w2} 를 특징으로 하는 제2 중합체 등급까지 제조를 스위치하기 위해, 중합 플랜트에의 개시제의 공급물 유속을, 루프 반응기에서의 공급물에서의 개시제의 농도가 제1 분자량 M_{w1} 과 연관된 최초값 C_1 으로부터 제2 분자량인 $M_{w2} = 0.65 \times M_{w1}$ 과 연관된 제2 값 C_2 까지 단계적으로 변화하는 범위까지 변화시켰다. 선행 기술에서 알려진 바와 같이, 일부 경우, 분자량이 사용되는 개시제의 양에 반비례한다는 것이 합리적인 추정으로서 가정될 수 있기 때문에, 공급물 내의 개시제의 최종 농도 값이 $C_2 = 1.54 \times C_1$ 이 되도록 개시제의 유속을 변화시켰다.

[0119] 중합 플랜트(13)의 유출구에서의 분자량의 시간별 진전을 도 5에 나타낸다.

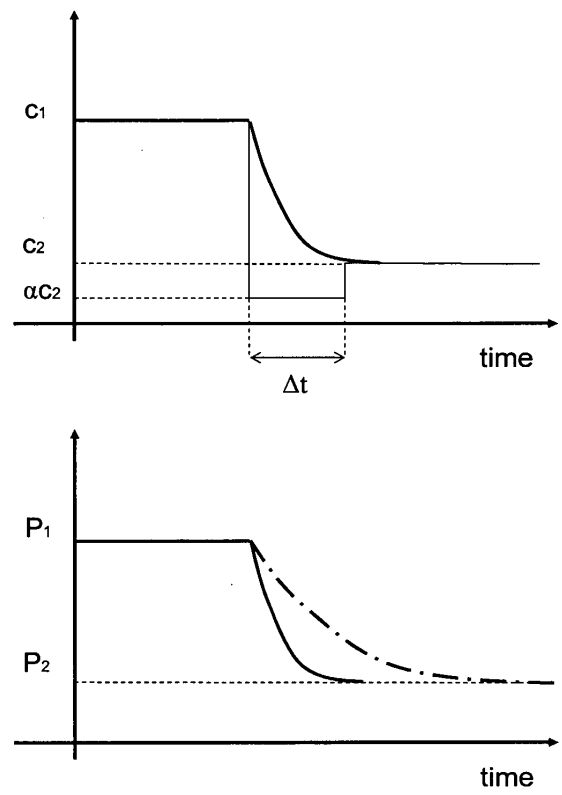
도면

도면1



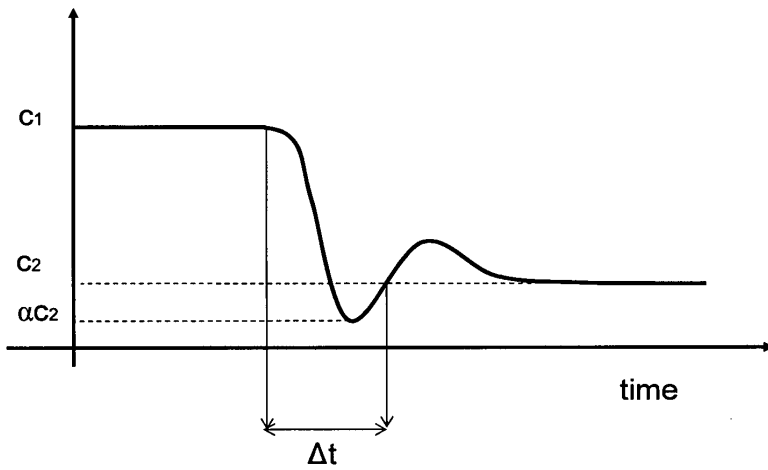
5

도면2



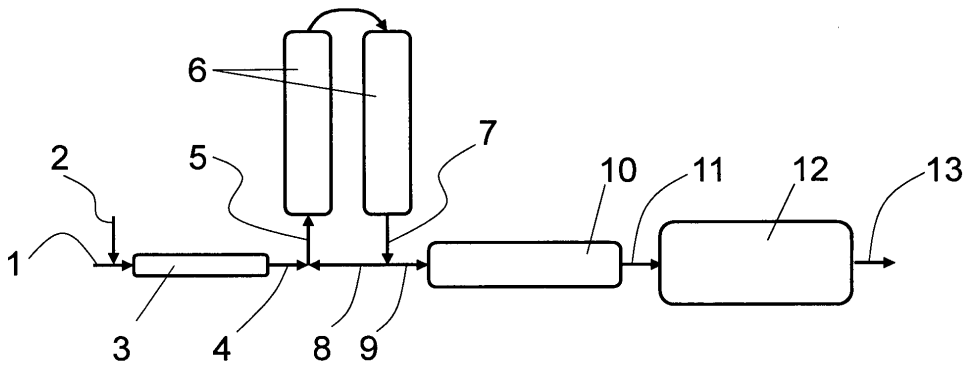
5

도면3



5

도면4



10

도면5

