

(19)대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁸ C08G 77/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년02월24일 10-0554331 2006년02월15일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-1999-0011104 1999년03월31일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-1999-0082795 1999년11월25일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장	09/053,291	1998년04월01일	미국(US)
------------	------------	-------------	--------

(73) 특허권자	제너럴 일렉트릭 캄파니 미합중국 뉴욕, 쉐넥테디, 원 리버 로우드
-----------	---

(72) 발명자	오스틴,폴이. 미국26187웨스트버지니아주윌리엄스톤키틀스트리트90 리처,제임스에스. 미국45750오하이오주마리에타세네카드라이브140 케이저,로버트에이. 미국45768오하이오주뉴포트박스249루트1 크레인,윌리엄이. 미국26175웨스트버지니아주시스터스빌사우쓰스테이트루트21909 패리스,데이비드디. 미국45750오하이오주마리에타박스395루트5
----------	--

(74) 대리인	장수길
----------	-----

심사관 : 반응병

(54) 실리콘 공중합체의 연속식 제조 방법

요약

하나 이상의 교반 탱크 반응기 시리즈 중 마지막 교반 탱크 반응기가 하나 이상의 플러그 흐름 반응기 내로, 이 플러그 흐름 반응기 내에서 추가 반응할, 충분히 균질화되어 상 분리 되지 않는 조생성물 스트림을 공급하는, 하나 이상의 교반 탱크 반응기 시리즈를 사용하는 실리콘 공중합체의 연속식 제조 방법이 개시되어 있다.

대표도

도 1

색인어

실리콘 공중합체, 연속식, 실리콘, 실록산 공중합체, 폴리우레탄

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 실리콘 공중합체의 제조를 위한 제조 시스템의 예이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

1. 수소 실록산 유체 공급 라인
2. 올레핀계 화합물 공급 라인
3. 촉매 공급 라인
- 4, 14. 열교환기
5. 제1 CSTR
7. 제2 CSTR
9. 플러그 흐름 반응기
11. 생성물 분리기
15. 최종 생성물 저장고

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

실리콘 공중합체는 농업 보조제에서의 표면 장력 저하제, 폴리우레탄 발포체의 안정화제, 코팅 도포를 위한 첨가제, 거품 억제제, 및 유화제로 기능한다. 실리콘 공중합체의 효율적인 제조는 두 가지 우선적 이유, 즉 비용을 낮추고 폐기물을 감소시키기 위해 필요하다. 또한 그 방법 또는 공정에 필요한 설비를 건설하는데 드는 비용이 저렴하다면 그러한 방법 또는 공정이 가장 유익하다. 더욱이 의도한 용도에 바람직한 특성을 발휘하는 실리콘 공중합체를 제조하는 방법에 대한 필요성도 남아있는데, 이런 방법은 제조업자로 하여금 제조 방법을 선택함으로써 결정되는, 다양한 제품을 제조할 수 있는 유연성을 제공한다.

화학적 반응은 배치식, 연속식, 또는 혼성식 (부분적으로 배치식 또는 부분적으로 연속식)으로 수행될 수 있다. 예를 들면 실리콘 공중합체를 제조하는 필요한 반응물은 규소에 직접 결합되어 있는 하나 이상의 수소 원자를 함유하는 실리콘 유체 (하기에서는 수소 실록산 또는 SiH 유체로 명명) 및 올레핀 말단을 갖는 화합물 (하기에 올레핀계 화합물로 명명)일 수 있다. 이 두 성분을 적당량으로 서로 혼합하고 충분히 교반시키면서 촉매를 첨가한다. 격렬한 반응이 뒤이어 일어나며, 수소 화규소첨가에 의해 올레핀은 실리콘에 화학적으로 결합된다.

대부분의 경우에 수소 실록산 유체 및 올레핀계 화합물은 서로 섞이지 않기 때문에, 반응을 용이하게 하기 위해서 상용화제 (compatibilizing agent)를 자주 사용한다. 이 제제는 두 성분 모두를 용해시킬 만큼 충분한 양으로 사용될 필요는 없지만 종종 용매로 불리운다. 수소 실록산 유체 및 올레핀계 화합물이 소량 내지 미량 (minor-to-trace)의 성분도 없이 충분히 순수하다면, "용매"의 양은 감소될 수 있으며 어떤 경우에는 0일 수도 있다. 그러나, 그런 경우에는 두 (상대적으로) 비혼화성 상 사이에 접촉을 최대화하기 위해 충분히 교반시키는 것이 훨씬 더 중요해진다.

원료 사이의 반응은 완전히 배치식으로 수행할 필요는 없다. 예를 들면 수소 실록산 유체의 반응성이 매우 높다면, 올레핀계 화합물은 그 전부를 반응기에 충전할 수 있고, 수소 실록산 유체는 일부를 충전하고, 귀금속 촉매 용액을 가하여 반응을 촉매하고, 초기 반응 발열이 가라앉은 후 이어서 반응을 조절할 수 있는 속도로 남은 수소 실록산 유체를 가할 수 있다. 이런 방법은 소위 반배치식 (semi-batch)으로 불리거나 또는 반연속식 (semi-continuous)으로 잘못 불리운다. 처음에 수소 실록산 유체 및 올레핀계 화합물 둘 다를 일부만 첨가한 후, 반응이 시작된 후에 반응기가 가득 찰 때까지 모든 성분을 연속적으로 첨가한다면, 이 반응을 (정확하게) 반연속식이라고 한다.

지금까지는 수소 실록산 유체 및 올레핀의 진정한 연속식 반응이 성공적으로 수행되지 못했다. 여기에는 여러 가지 이유가 있으며 이는 상세하게 설명될 것이다.

액상계용 연속식 반응기에는 연속식 교반 탱크 반응기 (CSTR로 알려짐) 및 플러그 흐름 반응기라는 두 가지 주요 유형이 있다. CSTR에서는 본래, 반응물 가운데 어떠한 것이든 전부다 완전히 소모될 수 있는 것은 아니다. 그러나, 미반응 수소 실록산 유체가 함유된 실리콘 공중합체는 많은 상품의 제조에서 적합하지 못하다. 따라서 CSTR은 그 자체로는 실리콘 공중합체를 제조하는데 충분치 않다.

연속적으로 혼합되지 않아서 초기 혼합 후 비혼화성 수소 실록산 유체 및 올레핀계 혼합물이 급속하게 상분리되어 반응이 점점 더 느리게 진행되는 일만 없다면, CSTR에서 방출된 상기한 미반응 수소 실록산 유체의 존재는, 플러그 흐름 반응기를 사용함으로써 피할 수 있을 지도 모른다. 사실상 반응은 교반이 진행중이지 않다면 급속하게 중단되어 새로이 교반이 시작되어도 진행되지 못하며, 그 결과는 점진적이고 비가역적인 촉매의 불활성화에 의해 유발되는 것으로 생각된다. 따라서 두 가지 표준적인 연속식 반응기 시스템은 어떤 것도 단독으로 실리콘 공중합체 제조에 효과적이지 못하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 더 저렴하고 폐기물이 더 적게 배출되는, 성질이 개선된 실리콘 공중합체의 연속 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

개선된 특성을 나타내는 실리콘 공중합체는 일련의 하나 이상의 CSTR 및 이후의 하나 이상의 플러그 흐름 반응기를 사용하여 연속식으로 제조할 수 있다. 이런 연속식으로 제조된 실리콘 공중합체는 배치식으로 제조된 유사한 공중합체의 특성과 현저히 다른 특정한 특성을 가질 수 있음이 본 발명에 이르러 발견되었다.

이러한 실리콘 공중합체 제조 방법은

(a) 수소 실록산, 이 수소 실록산과 반응할 수 있는 올레핀형으로 치환된 화합물 및 이 반응을 위한 촉매를 일련의 하나 이상의 CSTR로 연속적으로 공급하고, 상기 일련의 CSTR 중 마지막 CSTR로부터 실리콘 공중합체와 미반응 수소 실록산 및 올레핀계 화합물이 함유된 조생성물 스트림을 연속적으로 회수하는 단계, 및

(b) 상기 조생성물 스트림을 하나 이상의 플러그 흐름 반응기에 연속적으로 공급하고 이로부터 생성물을 회수하는 단계를 포함하며,

단, 단계 (a)의 상기 수소 실록산 및 상기 올레핀계 화합물은 상기 일련의 CSTR에서 충분한 정도로 반응하여 상기 조생성물 스트림이 단계 (b)에서 상 분리되지 않을 만큼 충분히 균질적이다.

연속식 시스템은 배치식 반응기 시스템 보다 규모가 작고, 비용이 저렴하며, 생성물을 적게 함유하고 있고, 세척하기 쉽고, 폐기물을 적게 생성시키며 (상기한 두 생성물을 제조하는 반응기 시스템 사이에서 세척을 수행하는 경우), 설비 보유량 (holdup)으로부터 재료가 덜 손실되며, 따라서 전체 효율성은 더 높아진다. 작동 측면에서 보면, 연속식 시스템은 반응 정도 또는 반응 수준이 시간 경과에 따른 것이 아니라 반응기 또는 설비 설계에 의해 결정된다는 의미에서 더욱 "조절가능하다".

CSTR이나 플러그 흐름 반응기 모두 그 단독으로는 적합한 실리콘 공중합체의 연속식 제조를 제공하지 못하지만, 이들은 조합하여 사용한다면 본 발명의 반응기 시스템은 상 분리 현상이 일어나지 않고 반응이 완결되도록 유도하는데 놀라운 정도로 효과적이며, 생성된 공중합체는 의외의 추가 이점이 있다.

반응물

본 발명은, 수소 실록산 (또는 SiH 유체)과 올레핀형으로 불포화된 화합물 (아래에서는 올레핀계 화합물) 사이의 통상적으로 촉매처리된 임의의 수소화규소첨가 반응에 응용할 수 있다. 수소 실록산은 $R_3SiO_{1/2}$, $R_2HSiO_{1/2}$, $R_2SiO_{2/2}$, $RHSiO_{2/2}$, $SiO_{4/2}$, $HSiO_{3/2}$ 및 $RSiO_{3/2}$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 실록산 단위들의 임의의 조합을 포함하는 유기수소실록산일 수 있으나, 여기서 수소 실록산은 규소 원자당 R 라디칼과 규소 결합 수소 원자의 총 수가 1.5 내지 3.0이고, 규소 원자당 평균 1.0 내지 3.0의 R 라디칼을 제공할 만큼 충분한 R-함유 실록산 단위 및 규소 원자당 0.01 내지 1.0 규소 결합 수소 원자를 제공할 만큼 충분한 H-함유 실록산 단위를 함유한다.

이와 다르게는, $M=(R)_3SiO_{1/2}$, $M'=(R)_2HSiO_{1/2}$, $D=(R)_2SiO$, $D'=(R)HSiO$ 이고, x 및 y가 정수일 경우, SiH 유체의 바람직한 구조는 $MD_xD'_yM$ (여기서 x 및 y의 각 범위는 $0 \leq x < 160$, $1 \leq y < 40$, $1 \leq x + y < 200$), $MD_xD'_yM'$ 또는 $M'D_xD'_yM'$ (여기서 x 및 y의 각 범위는 $0 \leq x \leq 160$, $1 \leq y \leq 40$, $x + y \leq 200$)일 것이다. $MD_xD'_yM$ 과 같은, 여기 또는 본원의 다른데에 주어진 중합체 식은 특별한 언급이 없는 한 통계 중합체 (statistical polymer)의 평균 조성을 나타내기 위한 것으로 이해되어야 할 것이다. 어떤 바람직한 SiH 유체는 $MD'M$ 및 $M'DM'$ 트리실록산이다.

각각의 R기는 서로 독립적으로 동일 또는 상이한 것이며, 각각은 탄화수소 라디칼, 또는 알콕시 또는 폴리알킬렌옥시 라디칼을 나타낸다. 적절한 R 라디칼로는 C_1 내지 C_{12} 알킬 라디칼 (예: 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 이소펜틸, n-헥실 및 데실 등), 탄소 원자 5 내지 12를 포함하는 시클로지방족 라디칼 (예: 시클로헥실 및 시클로옥틸 등), 아르알킬 라디칼 (예: 페닐 에틸) 및 아릴 라디칼 (예: 탄소 원자수 6 이하의 알킬기 1 내지 6개로 임의로 치환된 페닐, 예를 들면 톨릴 및 크실릴 등)를 예로 들 수 있다. 또한 R 라디칼의 예로는, C_1 내지 C_{12} 알콕시 라디칼 (예: 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 및 데실옥시 등) 및 폴리알킬렌옥시 라디칼 (예: $CH_3O(CH_2CH_2O)_a(CH_2CH(CH_3)O)_b-$ (여기서 첨자 a 및 b는 0에서 약 200까지의 값을 가지며 $a + b > 0$ 임))이 있다. 바람직한 R 라디칼은 메틸이다.

SiH 유체는 전형적으로는 (강염기 수용액과 반응시켜 수소 기체를 유리시켜 측정된) 수소 함량이 약 5 cc/g 내지 약 334 cc/g인 유체이다. 이 유체의 점성은 1 cstk (센티스톡) 보다 작은 값에서부터 300 cstk (25 °C) 보다 큰 값의 범위일 수 있다. 이들 유체의 구조는 1,1,2,2-테트라메틸디실록산 ($M'M'$) 등의 순수한 단량체에서부터 $MD_{150}D'_{10}M$ 의 구조를 갖는 중합체 평형 (equilibrated) 유체까지의 범위이다. 디메틸수소실록시-말단보호 실록산도 종종 $(AB)_n$ 구조로 불리는 선형 블록 공중합체를 제조하는데 사용할 수 있다. SiH 유체는 분자량과 분자 구조가 상이한 유체들의 블렌드일 수 있다. 점도 등의 조작 (실행) 측면 및 공중합체 생성물의 필요한 특성에 의해 부과되는 것을 제외하면 수소 실록산의 구조에 대한 제한은 없는 것으로 보인다.

반응성 치환체는 올레핀형으로 치환된 성분이다. 바람직하게는 올레핀계 화합물은 화학식 $R^1(OC_aH_{2a})_nOR^2$ 에 상응하는 폴리옥시알킬렌 반응물이며, 이 폴리옥시알킬렌 성분은 옥시에틸렌, 옥시프로필렌 또는 옥시부틸렌 단위들의 블록 또는 랜덤 공중합체일 수 있으며, 전형적으로는쇄의 길이와 조성이 다른 분자들의 블렌드임이 이해되어야 한다. 상기 식에서, a는 각 단위에 대해 2 내지 4이며, n은 1 내지 200이며, R^1 은 탄소 원자 3 내지 10 개를 포함하는 알케닐기 (바람직하게는 α -올레핀기), 가장 바람직하게는 알릴 또는 메트알릴기를 나타내며, R^2 은 일가 라디칼, 바람직하게는 수소, 탄소 원자 1 내지 5 개를 포함하는 알킬기, 탄소 원자 2 내지 5 개를 포함하는 아실기, 탄소 원자수 4 내지 6의 2-옥사시클로알킬기, 또는 트리알킬실릴기를 나타낸다. 또한, 만약 $(AB)_n$ 형 공중합체를 제조하는 것이 바람직하다면, R^2 은 탄소 원자 2 내지 10 개를 포함하는 알케닐기 (바람직하게는 α -올레핀기), 가장 바람직하게는 알릴 또는 메트알릴기일 수 있다.

전형적으로, 사용된 바람직한 올레핀형 불포화 폴리테르 반응물의 구조는 공칭 분자량이 204 달톤이며 모두가 에틸렌 옥시드로 이루어진 폴리알킬렌옥시드 모노알릴 에테르로부터 8000 달톤이며 40 % 에틸렌 옥시드와 60 % 프로필렌 옥시드로 이루어진 것; 1500 달톤이며 모두가 프로필렌 옥시드로 이루어지거나 1500 달톤이며 모두가 부틸렌 옥시드로 이루어진 것에 이르는 범위일 수 있다. 폴리테르가 캡핑 (capping)되었거나 (예: 메틸 알릴 에테르) 또는 캡핑되지 않았는 지 (예: 모노알릴 에테르)의 여부는 중요하지 않다. 만일 이 폴리테르가 캡핑되지 않은 것이라면, 본원에 참고 문헌으로 도입된 미국 특허 제4,847,398호에 공개되어 있는 것과 같은 적절한 완충제가 존재하는 것이 바람직하다.

본원에서 유용한 다른 올레핀형으로 불포화된 올레핀계 화합물로는 올레핀-출발 알칸 (예: 1-옥텐, 1-헥센, 에틸렌, 비닐 시클로헥산), 올레핀-출발 알코올, 올레핀-치환 에폭시드 (예: 알릴 글리시딜 에테르 또는 비닐시클로헥센 모노옥시드), 비닐-치환 알킬아민, 할로젠화 올레핀-출발 알칸, 알릴 메타크릴레이트, 비닐-출발 니트릴 (예: 아크릴로니트릴) 또는 아세틸렌형으로 불포화된 물질 (예: 부틴 디올)이 있다. 다른 구체적인 예로는 4-메틸-1-펜텐, 스티렌 또는 유게놀 (eugenol)이 있다.

다수의 올레핀계 화합물이 하나의 공중합체에 대해 사용될 수 있다. 예를 들면 에틸렌은 종종 알릴-폴리에테르와 함께 사용되어 폴리우레탄 발포체 계면활성제로서의 상용성 (compatibility)을 향상시키며, 비닐시클로헥센 모노옥시드는 알릴-폴리에테르와 함께 보조 반응물로 사용되어, 직물 연화제에 사용되는 삼원 공중합체를 형성하며, 유게놀과 폴리에테르는 수소 실록산 유체와 함께 사용되어 디젤 연료 거품억제제 공중합체를 생성시킨다.

반응물은 바람직하게는 정제 및 건조된 것이다. 아무런 상용화제나 "용매"가 필요하지 않지만 공정의 효율성을 해치지 않는다면 낮은 수준을 첨가할 수 있다. 그러나, 그런 경우에 용매 제거 시스템을 도입할 필요가 있을 것이며, 그렇지 않으면 용매가 공중합체 생성물에 남아있을 것이다.

앞서 지정한 바와 같이, 수소화규소첨가 반응은 수소화규소첨가 촉매, 바람직하게는 귀금속을 포함하는 촉매가 존재하는 상태로 수행된다. 따라서 수소 실록산과 올레핀형 불포화 반응물 사이의 수소화규소첨가 반응은 귀금속 포함 촉매의 촉매량 (또는 유효량)을 사용함으로써 촉진된다. 그러한 촉매는 잘 알려져 있으며, 백금, 팔라듐 및 로듐 포함 화합물 등이 있다. 이들은 문헌 (Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, edited by B. Marciniec and published by Pergamon Press, NY 1992)의 개요에 요약되어 있다. 일반적으로 백금 촉매가 바람직하며, 염화백금산 및 1,3-디비닐테트라메틸디실록산의 백금 착물이 특히 바람직하다.

촉매는 수소화규소첨가 반응을 개시하고 지속하고 완결하기에 충분한 유효량으로 사용된다. 촉매의 양은 일반적으로 반응물 및 용매의 혼합물 총량(부)을 기준으로 귀금속 약 1 내지 약 100 부/100만 (ppm)의 범위 내이다. 촉매 농도는 2 내지 20 ppm이 바람직하다.

수소화규소첨가 반응은 임의로는 미국 특허 제4,847,398호에 개시된 카르복실산 염 등의 첨가제 (또는 "완충"제)의 존재하에 수행될 수 있다. 이 특허에서는 "완충" 염을 사용하는 것이 개시되어 있는데, 그 염은 SiH 부분과 히드록실기의 탈수소화촉합 반응을 방지하는 효과를 갖는다. 그 염은 CSTR에 도입하기 전에 폴리에테르에 미리 용해시키는 것이 바람직하다. 사용 농도, 선택되는 염 또는 다른 완충제, 기대 효과는 공정에 따라 달라진다.

수소화규소첨가 반응은 임의로는 미국 특허 제5,191,103호에 개시된 입체장애 질소 화합물 또는 미국 특허 제5,159,096호에 개시된 인산염의 존재하에 수행할 수 있다. 제조 방법 및 반응물의 성질에 따라 수소화규소첨가 반응시 이러한 첨가제 1 종 이상이 존재할 수 있다. 예를 들면 소량 그러나 때로 적당한 양의 카르복실산 염 또는 인산염이 히드록시-말단 알릴-출발 폴리옥시알킬렌을 알릴기, 메트알릴기, 메틸기 또는 아실기로 캡핑한 후 올레핀형으로 치환된 폴리옥시알킬렌에 이미 존재할 수 있거나 또는 염기성 촉매를 인산기로 중화시킴으로써 이미 존재할 수 있다. 그러한 경우에 추가의 염이나 다른 첨가제는 원하는 효과를 달성하는데 필요하지 않을 수 있다.

가능성 있는 생성물은 구조 $M^*D_xD^*_yM^*$ (여기서, M^* 는 $SiO_{1/2}(CH_3)_2R^*$ 또는 $O_{1/2}Si(CH_3)_3$ 이고, D는 상기한 바와 같고, D^* 는 $SiO_{2/2}(CH_3)R^*$ 이고, R^* 는 올레핀계 화합물의 올레핀 부분을 가로지르는 Si-H 결합의 첨가에 의해, 상기한 바와 같은 올레핀계 화합물로부터 유도된 것이고, 이 R^* 는 동일 또는 상이할 수 있으며, x 및 y는 상기한 바와 같음)의 실리콘 중합체이다.

이와 다르게 $[AB]_n$ 형 공중합체가 생성된다면, 그것은 $[-B-[SiO(CH_3)_2]_n-]_m$ (여기서, B는 치환체 (디올레핀 또는 유사한 이관능성 출발 물질로부터 유도된 것은 제외)이고, n은 1 내지 500이고, m은 2 내지 500임)의 구조를 가질 것이다. 더욱이 상기 구조에 대해 예를 들어 사용하거나 $SiO_{4/2}$, $SiHO_{3/2}$ 또는 $Si(CH_3)O_{3/2}$ 기를 포함하는 분지 실록산 또는 시클릭 실록산을 사용하여 변형체를 생성할 수도 있다.

설비

본 발명은 적어도 하나 이상, 바람직하게는 2 개의 CSTR이 일렬로 연결된 것을 사용하여 수행할 수 있다. 이들은 원하는 반응을 수행하는데 효과적이라면 종래 디자인 가운데 어떠한 것도 가능하다. 각각은 반응물의 유입구, 생성물 스트림의 유출구, 및 교반기가 장착되어 있다. 상기 일련의 CSTR 중 마지막 교반 탱크 반응기의 유출구는 플러그 흐름 반응기의 유입구에 연결되어 있으며, 이 플러그 흐름 반응기도 원하는 반응을 수행하는데 효과적이라면 어떠한 종래의 디자인도 가능하다. 플러그 흐름 반응기라는 용어는 그와 기능적으로 동등한 것을 포괄하며, 일련의 CSTR일 수 있으나 플러그 흐름 반응기가 바람직하다. 본원에 참고로 도입된 문헌 (Hill, An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design, pp. 279-299 (1977))을 참고한다.

CSTR의 수는 구체적인 반응물의 종류와 원하는 재료 처리율에 따라 어느 정도 결정될 것이다. 어떤 경우에는 하나의 CSTR로도 충분한 것으로 밝혀졌는데, 예를 들면 트리실록산 유체의 경우이다. 대부분의 반응에 있어서, 원하는 실리콘 공중합체의 생성은 두 개의 CSTR이 필요한 속도로 진행된다. 다른 반응에서는 CSTR이 3개 또는 4개까지도 필요하며, 그 이상이 필요한 경우는 거의 없다. 필요한 CSRT의 수는 일반적으로 아래에 설명한 바와 같은, 반응물의 배치식 반응의 "투명점 (clear point)"에 관련되어 있다. 어떤 경우에는 제1 CSTR의 유출구는 직접 제2 CSTR의 유입구로 공급하고, 제2 CSTR의 유출구는 만약 있다면 제3 CSTR의 유입구 등에 직접 연결된다.

CSTR 및 플러그 흐름 반응기의 디자인은 당업계에 잘 알려져 있으며, 예를 들면 문헌 ("An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design" John Wiley & Sons, NY, 1977, pp 245-304)에 요약되어 있다.

첨부된 도면을 참조하면, 수소 실록산 유체 공급 라인 (1), 올레핀계 화합물 공급 라인 (2) 및 촉매 공급 라인 (3)이 있다. 열교환기 (4)에서 올레핀계 화합물을 예열하는 것이 바람직하다. 제1 CSTR (5)는 생성물 회수 스트림 (6)을 가지며, 이 스트림은 임의로 존재할 수 있는 제2 CSTR (7)에 공급된다. 제2 CSTR의 방출 스트림 (8)은 플러그 흐름 반응기 (9)에 공급되며, 이 반응기는 (10)을 통해 생성물 분리기 (11)로 공급한다. 가벼운 생성물은 (12)에서 회수되는 반면, 무거운 생성물 (13)은 열교환기 (14)에서 냉각된다. 최종 공중합체 생성물은 저장고 (15)에 집적될 수 있다.

작동

정상 상태 (steady state)에서, 반응물은 일련의 CSTR 중 적어도 제1 CSTR에 연속적으로 공급된다. 촉매도 연속적으로 또는 간헐적으로 공급될 수 있다. 아래에 더욱 충분히 설명한 바와 같이, 반응물 중 어느 하나 또는 둘 모두 및(또는) 추가의 촉매를 제2 및(또는) 다음의 CSTR에 공급할 수 있다. 공정에 공급되는 올레핀계 화합물(들)의 총량은 공급된 수소 실록산의 총량을 기준으로 화학양론적 과량이 바람직하는데, 왜냐하면 실리콘 공중합체 생성물이 단지 미량의 미반응 수소 실록산 (즉, 상기한 바와 같이 0.1 cc/g 미만의 수소 함량)만을 함유하거나, 미반응 수소 실록산을 전혀 함유하지 않는 것이 바람직하기 때문이다.

제1 CSTR에서 방출된 후 제2 CSTR (사용되는 경우)로 들어가는 스트림은 반응 생성물(들), 또는 부분적인 반응 생성물(들) (즉, 여전히 어느 정도의 SiH 부분을 함유하는 분자들), 미반응 수소 실록산 및 올레핀, 일정량의 촉매가 함유되어 있으며, 이것의 반응이 제2 CSTR에서 계속된다. 일련의 CSTR 내에서의 체류 시간이 길어진다면 반응 혼합물이 플러그 흐름 반응기로 들어갈 때 촉매는 더이상 활성이 아닐 수 있다. 이런 현상이 일어나기 위해 필요한 시간은 올레핀계 화합물의 종류 및 순도와 같은 변수에 달려 있으므로, 모든 개별 반응 시스템에 따라 고유하게 정해진다. 그러나 일반적으로는 임의의 주어진 CSTR에서 반응하는 제한 시약 (limiting reagent)은 50 중량% 이상 90 중량% 이하인 것이 바람직하다. 나머지 반응은 플러그 흐름 반응기에서 완결될 것이다. 추가의 촉매는 임의로는 제1 CSTR 이후에, 즉 제2 또는 임의로는 제3 또는 그 이후의 CSTR에 첨가되어 반응 정도를 높일 수 있다.

바람직한 실시태양에서는, 일련의 CSTR에서는 마지막 CSTR에서 배출된 스트림 ("조생성물 스트림"이라 불림)이 균질하게 하는 정도로 반응이 진행된다. 조생성물 스트림은, 플러그 흐름 반응기 내에서 층류 (laminar flow) 조건하에 반응이 지속됨에 따라 상 분리가 일어나지 않는다면, 충분히 균질적인 것으로 간주된다. 수소 실록산 및 반응성 올레핀계 화합물 반응물의 비혼화성에도 불구하고, 또한 미반응 실란산 수소 및 올레핀계 화합물의 잔류량이 일련의 2 개 이상의 CSTR 중 마지막 CSTR에도 존재할 수 있다는 사실에도 불구하고, 일련의 CSTR 내에서 이러한 균질도가 달성될 수 있음이 발견되었으며, 이는 매우 놀라운 일이다. 또한 더욱더 놀라운 발견은, 조생성물 스트림이 마지막 CSTR에서 방출될 때 가시적으로 뿌옇다고 하더라도 조생성물 스트림은 플러그 흐름 반응기 전체에서 상 분리가 일어나지 않고 그의 균질성을 유지한다는 것이다.

조생성물이 균질성에 도달하는 시점은 수소 실록산이 실리콘 공중합체로 약 60 내지 75 %가 전환되었을 때 (때로는 더 낮은 전환율)에 상응한다. 이 시점을 종종 "투명점 (clear point)"으로 명명한다.

일련의 CSTR에 필요한 CSTR의 수는 일반적으로 본 발명의 연속식 제조 방법에 사용될 동일한 반응물로 수행한 배치식 반응의 투명점에 관련되어 있다. 만일 투명점이 50 % 미만의 반응율에서 나타난다면, 일련의 CSTR 내의 CSTR은 하나로 족하다. 그러나, 다양한 공중합체의 일반적 가공을 위해서는 일련의 2 개 이상의 CSTR이 상기한 균질도 달성에 바람직하다. 투명점이 90 % 초과 반응율에서 나타나는 경우에는 제3 CSTR이 필요할 수 있다. 아래에 설명한 단계별 첨가를 이용한다면, 제3 반응기가 필요할 수 있다. 그러나 만일 단계별 첨가를 원치 않는다면, 제3 반응기는 일반적으로 필요없다. 제1 CSTR로의 유속을 감소시킴으로써 제3 CSTR의 사용은 피할 수 있으나, 투명점 전에 일어날 상 분리 때문에 제2 CSTR은 사용하는 것이 바람직하다.

일련의 CSTR 내에서의 반응은, 생성물 스트림이 확실히 투명점을 통과하도록 하기 위해서 일련의 CSTR 중의 거의 마지막 탱크를 빠져나온 스트림이 가시적으로 균질인 조건하에 수행하는 것이 바람직하다. 이미 지적인 바와 같이, 스트림은 여전히 미반응 물질을 함유하고 있기 때문에 균질성을 획득한 이후에도 마지막 CSTR 내에서 계속 반응한다.

반응이 끝나갈 무렵에는 촉매 불활성화가 급속하게 진행되며, 이상적인 CSTR 내에서도 일부 미반응 성분이 배출 혼합물에 항상 존재하므로, 반응은 시스템의 플러그 흐름 부위에서 완결되는 것이 바람직하다. 따라서, 조생성물 스트림은 일련의 CSTR에서 실리콘 공중합체를 형성하는 반응이 완전히 종결되게 할 필요가 없다.

플러그 흐름 반응기의 유속은 그 내부의 층류가 존재하게 하는 정도여야 한다. 이 반응기의 공간시간 (τ) 및 그에 따른 반응기 크기는 사용되는 촉매 농도에 따라 결정된다. 온도는 마지막 CSTR의 온도와 같거나 그보다 높아야 한다.

따라서, 본 발명의 한 실시태양에서 폴리에테르 또는 올레핀, 또는 이 둘 모두와 수소 실록산은 제1 CSTR로 계량 공급되며, 그 내용물의 온도는 45 °C와 135 °C 사이로 상승되어 유지된다. 제1 CSTR이 절반 정도 채워지면 수소 실록산 유체, 폴리에테르 및 올레핀계 화합물의 흐름을 중단하고, 신속하게 촉매를 첨가하되, 그 양은 처음에 전체 내용물이 필요한 농도의 귀금속 또는 기타 활성 촉매류를 갖도록 하며 나중에 그 농도가 유지될 정도로 충분히 많은 분취량을 가한다. 촉매를 첨가한 후에 제1 CSTR에서는 발열이 관찰된다. 온도가 원하는 설정 지점에 도달한 후, 촉매, 수소 실록산 유체, 및 올레핀계 화합물(들)의 반응기 내로의 흐름이 재개되며, 동시에 또는 나중에 제1 CSTR로부터 동일하거나 유사한 크기의 제2 CSTR로의 흐름이 시작된다. 제2 CSTR은 일반적으로 제1 CSTR과 같거나 그 보다 높은, 효과적인 반응 온도로 유지되나, 바람직하게는 제1 CSTR 온도의 25 °C 이내이다. 일단 제2 CSTR이 가득차면, 경우에 따라서는 제3, 및 경우에 따라서는 그 이후의 CSTR(들)을 통한 흐름이 시작되며, 또는 바람직하게는, 부피가 이전의 CSTR과 같거나 더 크고 온도는 제2 CSTR과 같은 온도 범위, 일반적으로는 같거나 더 높게 유지되는 다음의 플러그 흐름 반응기로 직접 흐름이 시작된다. 일단 플러그 흐름 반응기가 가득 차면, 임의로는 미량의 휘발성 물질을 제거하여 냄새 및 인화성을 감소시키는 종래의 스트립핑 유닛으로의 흐름이 시작되거나 또는 생성물이 집적될 수 있으며 필요하다면 추가로 여과 또는 다른 경우에는 스트립핑 등에 의해 추가로 처리될 수 있다. 플러그 흐름 반응기에서 방출된 공중합체는 사용하기에 적합하게 되기 위한 어떠한 추가 반응도 필요하지 않다.

제3 CSTR을 사용한다면, 우선 이 반응기가 채워진 후 상기한 바와 같이 플러그 흐름 반응기로 흐름이 방출된다. 제3 CSTR은 더 긴 기간 동안 격렬한 기계 교반에 의해 상 상용화 (phase compatibilization)를 획득할 수 있거나 (하기한 바와 같은) 단계적 첨가가 제2 CSTR에서 이루어진다면 추가로 반응을 완결시킬 수 있다. 제3 CSTR의 필요성은 제2 CSTR에서 방출된 반응 혼합물의 샘플이 상 분리의 증거, 예를 들면 두 개의 상이한 상의 발생, 또는 원심분리로 공기 기포를 제거할 때 샘플이 흐트러진 상태로 남아 있는 등 증거를 보인다면 분명해 질 것이다.

반응기 시스템의 바람직한 실시태양에서, 재순환 루프가 제1 CSTR의 출구 (유입구로 되돌림)와 제2 CSTR (사용되는 경우)의 출구 (제1 CSTR의 유입구로 되돌림) 사이에 제공된다. 그러한 재순환 스트림은 개시 동안 사용되어 반응기 크기 요건을 줄이거나 일련의 CSTR 중 더욱 초기의 CSTR로 생성물을 되돌릴 수 있다. 따라서 적외선 또는 다른 모니터로 제2 CSTR의 유출 흐름 내의 실리콘에 결합된 수소의 잔류 함량이 허용가능한 수준을 초과하는지 여부를 감지하고, 만약 초과한다면 그러한 유출 흐름을 제1 CSTR에 부분적으로 또는 완전히 재순환시킬 수 있으며, 이는 플러그 흐름 반응기 내에서 어떠한 상 분리도 일어나지 않도록 방지한다. 제1 CSTR의 유출 흐름으로부터 유입 흐름으로의 재순환 루프는 IR 검출기로도 모니터링할 수 있으나 이런 방식에서는 통상적으로 사용되지 않는다. 오히려 개시 동안 제2 CSTR을 채우기 전에 반응이 충분히 진행되도록 하는데 사용된다.

가장 바람직한 실시태양에서는, 제3 CSTR이 단계적 첨가 (하기에 설명)가 수행되는 경우에만 필요하다.

본 발명에서는, 제2 올레핀계 화합물의 지속적 도입이 용이하게 수행되는데, 이 화합물은 제2 CSTR에 첨가될 수 있다. 이 제2 성분은 제1 CSTR에는 존재하지 않기 때문에, 제1 CSTR에서의 반응은 수소 실록산 유체 및 제1 올레핀계 화합물 사

이에서만 일어나야 한다. 제2 CSTR에 들어가면, 제2 올레핀계 화합물이 임의의 미반응 제1 올레핀계 화합물과 함께 수소 실록산 유체와 반응할 수 있다. 물론 하나의 CSTR에 어느 하나의 올레핀계 화합물만을 배타적으로 첨가할 필요는 없으며, 이들은 다른 비율로 둘 이상의 CSTR에 공급될 수 있다. 단계별 첨가가 이루어지는 경우, 일반적으로 일련의 CSTR 중 마지막 CSTR에는 어떠한 추가 반응물도 첨가하지 않는 것이 선호된다. 따라서, 3 개의 CSTR 배열에서 반응물은 제1 및 제2 CSTR에 원하는 비율로 첨가되나 제3 CSTR에는 첨가되지 않을 것이기 때문에, 수소화규소첨가 반응은 (상기한 바와 같은) 필요한 균질도까지 효과적으로 연장될 수 있다.

이와 마찬가지로, 제2의 다른 수소 실록산 유체도 유사한 단계식으로 도입할 수 있다는 것이 명백하다. 사실상 반응물의 임의의 조합을 단계식으로 합할 수 있으며, 실리콘 공중합체 생성물은, 원하는 생성물을 별도의 배치 반응으로 얻은 후 반응이 완결된 후에 합하는 것이 아니라면, 배치식으로 수행하는 것보다 더욱 재현가능하고 지속적으로 얻을 수 있다.

본 발명의 공중합체는 특히 계면활성제, 거품억제제, 농업 보조제, 식물 피니쉬, 반응성 딜벤트(dilvent), 코팅 첨가제, 습윤제, 소수성화제 (hydrophobizing agent)로서 사용될 수 있으며, 이는 당업자에게 명백할 것이다.

상기한 방법에 의해 생산된 공중합체 일부는 독특한 것일 수 있으며, 동일한 반응물로부터 배치식 제법으로 제조된 공중합체의 성질과 상당히 다를 수 있다. 이 고유함이 드러나는 한 방식은 폴리우레탄 발포체의 제조시 공중합체의 성능에서 이다. 본 발명에 따른 실리콘 공중합체는 공지된 실리콘 공중합체 계면활성제에 대해서와 동일한 방식으로 폴리우레탄 발포체의 제조에 사용될 수 있다. 따라서 발포가능한 혼합물은 폴리올 성분, 폴리이소시아네이트, 1 종 이상의 촉매, 임의의 보조 발포제, 및 실리콘 공중합체 계면활성제를 함유하도록 제조된다. 이 조성물은 반응하여, 폴리우레탄 발포체를 생성한다.

배치식으로 제조된 공중합체와 비교하면, 연속식으로 제조된 공중합체는 연속 기포 (open-cell) 함량이 더 큰 가요성 폴리우레탄 발포체를 제공한다. 연속식 제법으로 제조된 공중합체를 사용하면, 성능 대 통기성 (발포체를 통한 공기 흐름의 용이성)의 범위가 더 넓어지며, 이 공중합체로 제조된 발포체는, 점도 등의 다른 고려 사항을 기준으로 실용적인 계면활성제 분자량 범위 전체에 걸쳐 연결이고 가요성인 상태로 남아 있다.

따라서, 본 발명에 따라 연속식으로 공중합체를 제조함으로써, 수소 실록산 유체와 올레핀계 화합물의 조합 방식은, 통기성에서의 관찰된 변화와 일관되게, 예상 밖으로 변화되었던 것으로 보인다. 공중합체의 합성 방식이 통기성에 영향을 준다는 이런 발견은 본 발명의 연속식 제법 - 특히 배치식과 대조되는 - 이 다양한, 원하는 공중합체 구조 중 임의의 것을 유발하도록 의도적으로 변형할 수 있는 매우 중요한 이점을 제공한다. 이런 측면은, 반응물의 "단계적" 첨가와 같은 본원에 언급된 실시태양을 사용하여 본 발명의 방법을 수행함으로써 얻을 수 있다.

연속식 공중합체 제조는 공중합체 상의 펜던트기의 분포를 일정하게 변화시키고 이에 따라 특성을 맞춤 조절(tailor)할 수 있는 중요한 새로운 기회를 제공하여, 응용시 원하는 특성을 향상시킬 수 있다. 단계적 첨가를 사용하면, 혼합물이 플러그 흐름 반응기로 들어가기 전에 반응 완결도를 더 높이기 위해 제3 CSTR를 사용하는 것이 바람직하다. 그러한 경우에도 마지막 하나를 제외한 모든 CSTR에 반응물을 첨가하는 것이 바람직하다.

본 발명의 범위는 첨부된 특허 청구의 범위에 기재되어 있지만, 다음의 구체적인 실시예는 본 발명의 특정한 측면을 예시하고, 보다 구체적으로 본 발명의 특정한 측면을 평가하는 방법을 설명한다. 따라서, 다음의 실시예는 단지 예시를 위해 기재된 것이며, 본 발명에 어떠한 제한을 두려는 것이 아님이 이해되어야 한다. 모든 부 및 퍼센트는 특별한 언급이 없는한, 중량에 의한 것이다.

다음의 시험 순서를 사용하여 실시예에서 얻은 생성물을 평가했다.

발포체 시험

실시예에서 특별한 언급이 없다면, 폴리우레탄 발포체는 (Urethane Chemistry and Applications, K. N. Edwards, Ed., American Chemical Society Symposium Series No., 172, A.C.S., Washington, D.C. (1981) pg 130 and J. Cellular Plastics, November/-December 1981 pgs. 333-334)에 기재된 일반 순서에 따라 제조했다. 블로잉 성형된 폴리우레탄 발포체의 실험실 규모의 혼합 및 발포를 위한 공정에서 기본 단계는 다음과 같다.

1. 제제 성분의 중량을 측정하고, 소정의 순서에 따라 혼합 용기에 가할 준비를 한다.

2. 제제 성분 (폴리이소시아네이트 제외)를 강력하게 혼합하고, 소정의 시간 동안 탈기시키되 (degas), 물 이외의 보조 발포제 (그러한 보조제가 사용되는 경우)는 혼합 전에 첨가할 수 있다.

3. 폴리이소시아네이트를 첨가하고, 제제를 다시 혼합한다. 혼합된 제제를, 슬라브 발포체를 위한 상부 개방형 일회용 플라스틱 통과 같은 상부 개방형 용기에 붓고 발포를 일으킨다.

4. 발포가 끝난 후, 혼합 과정이 시작되는 시간부터 총 3 분간 발포체를 방치한 후, 15 분 동안 115 °C의 오븐에서 사후 경화시킨다. 발포체 기포 균일도 (Foam Cell uniformity, 표 1 ST)를 발포체 구조에 의해 판정하며, "1"급은 작고 균일한 기포 구조를 가지며, "14"는 큰 불균일한 조대한 기포 구조를 갖는다. 발포체는 두 번 반복 평가하여 그 값을 평균냈다. 우레탄 발포체 공기 흐름 (Urethane foam Air Flow, 표 1, AF)는 발포체 번(foam bun)의 바닥에서부터 7.62 cm (3 인치) 떨어진 지점에서 얻은 수평 1.27 cm (1/2 인치) 두께의 발포체 조각에 대해 NOPCO 기기를 사용하여 얻는다. 발포체 다공성은 1.27 cm (1/2 인치) 두께의 발포체 조각을 통해 공기 흐름 (ft³/분)으로 측정한다.

<구름점>

구름점 (cloud point)은 수용성의 척도이며, 본원에서는 실리콘 폴리메테르 공중합체가 예를 들면 1 % 공중합체/ 99 % 수용액 중에서 침전되기 시작하는 온도이다. 구름점이 높을 수록 수용성이 더 높아진다 (온도 증가에 따름).

구름점은 다음과 같이 측정된다. 샘플 1 g을 150 ml 비이커 내의 증류수 99 ml에 용해시켰다. 2.54 cm (1 인치)의 플라스틱 코팅된 교반 바를 비이커에 넣고 비이커를 조합형의 교반기/고온 플레이트에 놓았다. 0 내지 100 °C의 온도계를수은구가 비이커 바닥에서 1.27 cm (1/2 인치) 떨어지도록 상기 용액 중에 담겨 매달았다. 완만하게 교반시키면서, 비이커의 내용물을 분당 1 내지 2 °C의 속도로 가열했다. 온도계의 잠긴 부분이 더 이상 보이지 않게 되는 온도를 기록했다.

<점도>

점도는 유출 시간 (efflux time)이 대략 100 초인 보정된 Ostwald 점도계를 사용하여 25 °C에서 측정했다. 유출 시간 기록이 0.1 초 내로 일치할 때까지 측정을 반복한다. 계산은 다음 식에 의해 결정된다.

$$E (\text{유출시간 (초)}) \times F (\text{보정 인수}) = \text{점도 (cstk)}$$

실시에 1 내지 3은 제조 방법에 배치식 수소화규소첨가 공정이 사용되는 비교 실시예이다. 아래 실시예 4 내지 6은 2 개의 연속식 교반 반응기 다음에 일련의 플러그 흐름 반응기를 사용하는 연속 수소화규소첨가 공정을 사용하는 공중합체 제조를 입증한다. 실시예 1 (배치식) 및 실시예 4 (연속식)는 동일한 원료를 동일한 화학양론적 비로 사용한다. 올레핀형으로 치환된 폴리메테르는 캡핑되지 않은 것이며, 히드록실 관능성을 갖는다. 이 물질은 수용성이 높고 구름점이 높은 것이 바람직한 미용 제제에 사용된다.

실시에 2 (배치) 및 실시예 5 (연속)은 동일한 원료를 동일한 화학양론적 비로 사용한다. 이들 실시예에는 메틸기 말단을 지닌 올레핀형으로 치환된 폴리메테르가 사용된다. 이들 생성물은, 양호한 균일 기포 구조 및 연속 (더 높은 공기 흐름에 의해 측정했을 때) 기포 구조가 중요한 가요성 폴리우레탄 발포체 제제에 사용된다.

실시에 3 (배치) 및 실시예 6 (연속)은 동일한 원료를 동일한 화학양론적 비로 사용한다. 이들 실시예에는 아세톡시 말단을 갖는 올레핀형으로 치환된 폴리메테르를 사용한다. 이들 생성물도 또한 상기한 바와 같이 양호한 균일 연속 기포 구조가 필요한 가요성 폴리우레탄 발포체 제제에 사용된다.

<재료 및 약자 목록>

$$M = (\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}, D = (\text{CH}_3)_2\text{SiO}, D' = \text{CH}_3(\text{H})\text{SiO}$$

40HA1500-OMe = 40 중량%의 에틸렌 옥사이드 (EO)/60 중량% 프로필렌 옥사이드 (PO)의 메틸 캡핑된 알릴 랜덤 폴리메테르 - 수평균 분자량 (mw) 1500 달톤

40HA4000-OMe = 40 중량%의 에틸렌 옥시드 (EO)/60 중량% 프로필렌 옥시드 (PO)의 메틸 캡핑된 알릴 랜덤 폴리에테르 - 4000 달톤 mw

40HA1500-OAc = 40 중량%의 에틸렌 옥시드 (EO)/60 중량% 프로필렌 옥시드 (PO)의 아세톡시 캡핑된 알릴 랜덤 폴리에테르 - 1500 달톤 mw

40HA4000-OAc = 40 중량%의 에틸렌 옥시드 (EO)/60 중량% 프로필렌 옥시드 (PO)의 아세톡시 캡핑된 알릴 랜덤 폴리에테르 - 4000 달톤 mw

<실시예 1 (비교예)>

교반기, 프리트리히 (Friedrich) 콘텐서, 온도 조절기 및 살포관이 장착되어 있는 4구 둥근 바닥 플라스크에 알릴옥시폴리에틸렌 글리콜 (APEG) (385 mw) 133.3 g, 공칭 구조가 MD₁₅D'₆M인 평형화된 메틸 수소 폴리실록산 유체 66.8 g, 프로피온산나트륨 0.09 g (500 ppm)을 충전했다. 플라스크 내용물을 교반시키고, 가벼운 질소 살포와 함께 반응 온도를 85 °C로 가열했다. 85 °C의 온도에서, 가열 및 질소 살포를 중단하고, 반응을 에탄올 중의 3.3 % 염화백금산 용액 0.28 cc (15 ppm Pt)로 촉매 처리 했다. 30 분 내에 발열 반응이 일어났으며, 플라스크 온도는 117 °C에서 피크에 도달했다. 이 1용기 (one-pot) 배치 반응은 344 cstk의 흐릿함이 없는 투명한 생성물을 생성시켰으며, 50 °C의 수성 구름점을 제공했다. 생성물에서는 잔류 실란산 수소가 전혀 검출되지 않았다.

<실시예 2 (비교예)>

교반기, 프리트리히 콘텐서, 온도 조절기 및 살포관이 장착되어 있는 4구 둥근 바닥 플라스크에 40HA1500-OMe 72.7 g, 40HA4000-OMe 75.3 g, 공칭 구조가 MD₇₀D'₅M인 평형화된 메틸 수소 폴리실록산 유체 52.0 g을 충전했다. 플라스크 내용물을 교반시키고, 가벼운 질소 살포와 함께 반응 온도를 85 °C로 가열했다. 85 °C의 온도에서, 가열 및 질소 살포를 중단하고, 반응을 에탄올 중의 3.3 % 염화백금산 용액 0.29 cc (15 ppm Pt)로 촉매 처리 했다. 35 분 내에 발열 반응이 일어났으며, 플라스크 온도는 94 °C에서 피크에 도달했다. 이 1용기 배치 반응은 1821 cstk의 흐릿함이 없는 투명한 생성물을 생성시켰으며, 37 °C의 수성 구름점을 제공했다. 생성물에서는 잔류 실란산 수소가 전혀 검출되지 않았다.

<실시예 3 (비교예)>

교반기, 프리트리히 콘텐서, 온도 조절기 및 살포관이 장착되어 있는 4구 둥근 바닥 플라스크에 40HA1500-OAc 73.45 g, 40HA4000-OAc 76.15 g, 공칭 구조가 MD₇₀D'₅M인 평형화된 메틸 수소 폴리실록산 유체 50.4 g을 충전했다. 플라스크 내용물을 교반시키고, 가벼운 질소 살포와 함께 반응 온도를 80 °C로 가열했다. 80 °C의 온도에서, 가열 및 질소 살포를 중단하고, 반응을 에탄올 중의 3.3 % 염화백금산 용액 0.29 cc (15 ppm Pt)로 촉매 처리 했다. 15 분 내에 발열 반응이 일어났으며, 플라스크 온도는 81 °C에서 피크에 도달했다. 이 1용기 배치 반응은 3328 cstk의 흐릿함이 없는 투명한 생성물을 생성시켰으며, 36 °C의 수성 구름점을 제공했다. 생성물에서는 잔류 실란산 수소가 전혀 검출되지 않았다.

<실시예 4>

정상 상태 작동시, 1333.4 g/시의 알릴옥시폴리에틸렌 글리콜 (APEG, 385 mw, 현탁된 프로피온산 나트륨 500 ppm 함유, 실시예 1에 사용된 것과 동일한 제품)을 도 1에 나타난 제1 연속 교반 반응기 (5)로 파이프라인 (2)를 통해 공급하고, 공칭 구조가 MD₁₅D'₆M의 평형화된 메틸 수소 폴리실록산 유체 (실시예 1에 사용된 것과 동일한 제품)를 667.5 g/시의 속도로 위쪽의 파이프라인 (1)에 공급했다. 파이프라인 (2)를 통해 공급되는 알릴옥시폴리에틸렌 글리콜의 온도는 약 85 °C로 유지되었으며, 파이프라인 (1)을 통해 공급되는 유기수소폴리실록산 유체의 온도는 약 28 °C였다. 제1 CSTR (5)에서 교반된 반응물은 제1 CSTR (5) 내의 백금이 15 ppm의 일정 농도가 되도록 파이프라인 (3)을 통해 에탄올 중의 1 % 염화백금산 용액을 9.9 ml/시의 속도로 연속적으로 촉매 처리했다. 연속 수소화규소첨가 반응의 발열 때문에, 제1 CSTR (5)에 열을 가하거나 제거할 수 있는 외부 자켓을 사용함으로써, 제1 CSTR (5)는 대략 85 내지 90 °C의 일정한 온도로 유지되었다. 반응 혼합물은, 제1 CSTR (5)에 들어가는 속도와 동일한 속도 (2010.8 g/시)로 제1 CSTR (5) 밖으로 펌핑되어 파이프라인 (6)을 통해서 제1 CSTR (7)로 들어갔다. 제2 CSTR (7)에서의 온도는 제2 CSTR (7)에 외부 가열 또는 냉각 자켓을 사용함으로써 85 내지 90 °C로 유지했다. 온도 85 내지 90 °C의 반응 혼합물은 균질의 투명한 액체로서 제2 교반 반응기를 떠나 2010.8 g/시의 속도로 파이프라인 (8)을 통해 플러그 흐름 반응기 (9)로 들어갔다. 플러그 흐름 반응기 (9)의 가열

및 냉각 맨틀을 조절하여, 파이프라인 (10)을 통해 빠져나가는 반응 혼합물의 온도가 85 내지 90 °C이 되도록 했다. 3개의 반응기의 합한 부피에서 평균 체류 시간은 4.0 시간이었다. 반응 생성물은 임의로는 박막 증발기 (11)로 운반되며, 여기서 생성물은 감압하에서 휘발성 물질이 제거되었다. 생성된 생성물을 열교환기 (14)에서 50 °C 미만으로 냉각시켰으며, 경우에 따라 파이프라인 (13)을 통해 생성물 저장고 (15)로 여과했다 (도시하지 않음). 이렇게 제조된 공중합체 생성물은 점도가 332 cstk이고, 수성 구름점이 57 °C인 흐릿함이 없는 투명한 액체였다. 생성물에서는 잔류 실란 산 수소가 전혀 검출되지 않았다.

<실시예 5>

정상 상태 작동시, 40HA1500-OMe 49.1 중량% 및 40HA4000-OMe 50.9 중량% (실시예 2에 사용된 것과 동일한 제품)로 이루어진 균질 혼합물을 2956.8 g/시의 속도로 도 1에 나타난 제1 연속 교반 반응기 (CSTR 1) 장치 내로 파이프라인 (2)를 통해 공급하고, 공칭 구조가 MD₇₀D'₅M의 평형화된 메틸 수소 폴리실록산 유체 (실시예 2에 사용된 것과 동일한 제품)를 1040.2 g/시의 속도로 위쪽의 파이프라인 (1)에 공급했다. 파이프라인 (2)를 통해 공급되는 알릴옥시폴리(옥시에틸렌)(옥시폴리프로필렌)의 온도는 약 85 °C로 유지되었으며, 파이프라인 (1)을 통해 공급되는 메틸 수소 폴리실록산 유체의 온도는 약 28 °C였다. 제1 CSTR (5)에서 교반된 반응물은 제1 CSTR (5) 내의 백금이 25 ppm의 일정 농도가 되도록 파이프라인 (3)을 통해 에탄올 중의 1 % 염화백금산 용액을 33 ml/시의 속도로 연속적으로 촉매 처리했다. 연속 수소화규소첨가 반응의 발열 때문에, 제1 CSTR (5)에 열을 가하거나 제거할 수 있는 외부 자켓을 사용함으로써, 제1 CSTR (5)는 대략 85 내지 90 °C의 일정한 온도로 유지되었다. 반응 혼합물은, 합한 원료가 들어가는 속도와 동일한 속도 (4030 g/시)로 제1 CSTR (5) 밖으로 펌핑되어 파이프라인 (6)을 통해서 제2 CSTR (7)로 들어갔다. 제2 CSTR (7)에서의 온도는 제2 CSTR (7)에 외부 가열 또는 냉각 자켓을 사용함으로써 85 내지 90 °C로 유지했다. 온도 85 내지 90 °C의 반응 혼합물은 균질의 투명 액체로서 제2 교반 반응기 (7)를 떠나 4030 g/시의 속도로 파이프라인 (8)을 통해 플러그 흐름 반응기 (9)로 들어갔다. 플러그 흐름 반응기 (9)의 가열 및 냉각 맨틀을 조절하여, 파이프라인 (10)을 통해 빠져나가는 반응 혼합물의 온도가 85 내지 90 °C이 되도록 했다. 반응 혼합물의 평균 체류 시간은 약 2.0 시간이었다. 반응 생성물은 임의로는 박막 증발기 (11)로 운반되며, 여기서 생성물은 감압하에 휘발성 물질이 제거되었다. 생성된 생성물을 열교환기 (14)에서 50 °C 미만으로 냉각시켰으며, 경우에 따라 파이프라인 (13)을 통해 생성물 저장고 (15)로 여과했다 (도시하지 않음). 이렇게 제조된 공중합체 생성물은 점도가 1867 cstk이고, 수성 구름점이 38 °C인 흐릿함이 없는 투명한 액체였다. 생성물에서는 잔류 실란 산 수소가 전혀 검출되지 않았다.

<실시예 6>

정상 상태 작동시, 40HA1500-OAc 49.1 중량% 및 40HA4000-OAc 50.9 중량% (실시예 3에 사용된 것과 동일한 제품)로 이루어진 균질 혼합물을 2993.3 g/시의 속도로 도 1에 나타난 제1 연속 교반 반응기 (5) 장치 내로 파이프라인 (2)를 통해 공급하고, 공칭 구조가 MD₇₀D'₅M의 평형화된 메틸 수소 폴리실록산 유체 (실시예 3에 사용된 것과 동일한 제품)를 1008.5 g/시의 속도로 위쪽의 파이프라인 (1)에 공급했다. 파이프라인 (2)를 통해 공급되는 알릴옥시폴리(옥시에틸렌)(옥시폴리프로필렌)의 온도는 약 85 °C로 유지되었으며, 파이프라인 (1)을 통해 공급되는 메틸 수소 폴리실록산 유체의 온도는 약 28 °C였다. 제1 CSTR (5)에서 교반된 반응물은 제1 CSTR (5) 내의 백금이 25 ppm의 일정 농도가 되도록 파이프라인 (3)을 통해 에탄올 중의 1 % 염화백금산 용액을 33 ml/시의 속도로 연속적으로 촉매 처리했다. 연속 수소화규소첨가 반응의 발열 때문에, 제1 CSTR (5)에 열을 가하거나 제거할 수 있는 외부 자켓을 사용함으로써, 제1 CSTR (5)는 대략 85 내지 90 °C의 일정한 온도로 유지되었다. 반응 혼합물은, 합한 원료가 들어가는 속도와 동일한 속도 (4034.8 g/시)로 제1 CSTR (5) 밖으로 펌핑되어 파이프라인 (6)을 통해서 제1 CSTR (7)로 들어갔다. 제2 CSTR (7)에서의 온도는 제2 CSTR (7)에 외부 가열 또는 냉각 자켓을 사용함으로써 85 내지 90 °C로 유지했다. 온도 85 내지 90 °C의 반응 혼합물은 균질의 투명 액체로서 제2 교반 반응기 (7)를 떠나 4034.8 g/시의 속도로 파이프라인 (8)을 통해 플러그 흐름 반응기 (9)로 들어갔다. 플러그 흐름 반응기 (9)의 가열 및 냉각 맨틀을 조절하여, 파이프라인 (10)을 통해 빠져나가는 반응 혼합물의 온도가 85 내지 90 °C이 되도록 했다. 반응 혼합물의 평균 체류 시간은 약 2.0 시간이었다. 반응 생성물은 임의로는 박막 증발기 (11)로 운반되며, 여기서 생성물은 감압하에 휘발성 물질이 제거되었다. 생성된 생성물을 열교환기 (14)에서 50 °C 미만으로 냉각시켰으며, 경우에 따라 파이프라인 (13)을 통해 생성물 저장고 (15)로 여과했다 (도시하지 않음). 이렇게 제조된 공중합체 생성물은 점도가 2822 cstk이고, 수성 구름점이 37 °C인 흐릿함이 없는 투명한 액체였다. 생성물에서는 잔류 실란 산 수소가 전혀 검출되지 않았다.

이들 데이터는 개인 위생 용품에 유리한, 더 수용성인 (구름점에 의해) 공중합체가 연속식 공정에 의해 얻어질 수 있음을 보여준다. 연속식 공정에 의해 제조된 공중합체는 또한 표준 배치식 공중합체 보다 더욱 연속 기포성인 발포체를 생성시켰다.

[표 1]

실시에 번 호	공정 종 류	폴리에테르	점도 (cstk)	구름점 (℃)	응용분야	발포체 시험			
						Conc pphp	발포 (cm)	AF ft ³ /초	ST
1	배치식	APEG 350	344	50	개인 위생 용품	-	-	-	-
4	연속식	APEG 350	332	57	개인 위생 용품	-	-	-	-
2	배치식	40HA1500/4000-OMe	1821	37	우레탄 발 포체	0.5 / 0.8	36.8 / 39.0	7.9 / 5.9	6 / 6
5	연속식	40HA1500/4000-OMe	1867	38	우레탄 발 포체	0.5 / 0.8	34.8 / 37.8	8.2 / 8.7	7 / 6
3	배치식	40HA1500/4000-OAc	3328	36	우레탄 발 포체	0.5 / 0.8	37.6 / 40.0	7.2 / 6.7	7 / 6
6	연속식	40HA1500/4000-OAc	2822	37	우레탄 발 포체	0.5 / 0.8	34.8 / 37.8	8.8 / 9.3	5 / 5

발명의 효과

본 발명에 따른, 일련의 하나 이상의 CSTR 및 이후의 하나 이상의 플러그 흐름 반응기를 사용하여 개선된 특성을 나타내는 실리콘 공중합체를 연속식으로 제조할 수 있다. 이런 연속식으로 제조된 실리콘 공중합체는 배치식으로 제조된 유사한 공중합체의 특성과 현저히 다른 특정한 특성을 가질 수 있음이 본 발명에 이르러 발견되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 수소 실록산, 이 수소 실록산과 반응할 수 있는 1 종 이상의 올레핀계 화합물 및 이 반응을 위한 촉매를 일련의 하나 이상의 연속 교반 탱크 반응기 (CSTR) 중 제1 반응기로 연속적으로 공급하고, 상기 일련의 CSTR 중 마지막 CSTR로부터 실록산 공중합체와 미반응 수소 실록산 성분 및 올레핀계 화합물이 함유된 조생성물 스트림을 연속적으로 회수하는 단계, 및

(b) 단계 (a)의 조생성물 스트림을 하나 이상의 플러그 흐름 반응기에 연속적으로 공급하고 이로부터 생성물 스트림을 연속적으로 회수하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, CSTR이 두 개 이상인 방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 1 종 이상의 수소 실록산, 올레핀계 화합물 및 촉매를 상기 일련의 CSTR 중의 제2 CSTR에 공급하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 제1 CSTR에 공급한 수소 실록산과는 다른 수소 실록산을 상기 제2 CSTR에 공급하는 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 수소 실록산이 $R_3SiO_{1/2}$, $R_2HSiO_{1/2}$, $R_2SiO_{2/2}$, $RHSiO_{2/2}$, $RSiO_{3/2}$, $HSiO_{3/2}$ 및 $SiO_{4/2}$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 실록산 단위들의 임의의 조합을 포함하되, 여기서 수소 실록산은 규소 원자당 R 라디칼과 규소 결합 수소 원자의 총 수가 1.5 내지 3.0이고, 규소 원자당 1.0 내지 3.0의 R 라디칼을 제공할 만큼 충분한 R-함유 실록산 및 규소 원자당 0.01 내지 1.0 규소 결합 수소 원자를 제공할 만큼 충분한 H-함유 실록산 단위를 함유하며, 각각의 R기는 독립적으로 동일 또는 상이한 것이고 각각이 C_1 내지 C_{12} 알킬 라디칼, 탄소 원자 5 내지 12 개를 함유하는 시클로지방족 라디칼 또는 탄소 원자수 6 이하의 알킬기 1 내지 6개로 임의로 치환된 페닐 라디칼인 방법.

청구항 6.

제5항에 있어서, 각각의 상기 올레핀계 화합물이 화학식 $R^1(OCH_2CH_2)_v(OCH_2CHR^3)_w-OR^2$ (여기서, R^1 은 탄소 원자 3 내지 10 개를 포함하는 알케닐기를 나타내며, 각각의 R^3 은 서로 독립적으로 메틸 또는 에틸이고, R^2 는 일가 유기기를 나타내며, 첨자 v는 0 내지 200의 값을 갖고, 첨자 w는 0 내지 200의 값을 갖되 그 둘의 합 ($v + w$)은 0 보다 큼)에 상응하는 올레핀형으로 치환된 블록 또는 랜덤 폴리옥시알킬렌인 방법.

청구항 7.

제1항의 방법으로 제조된 생성물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 하나 이상의 CSTR의 유출구와 유입구 사이에 재순환 스트림이 존재하는 방법.

도면

도면1

