(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 8/20

(45) 공고일자 1999년03월20일
(11) 등록번호 특0169949
(24) 등록일자 1998년10월13일

(21) 출원번호 특1992-702091
(22) 출원일자 1992년08월31일
번역문제출일자 1992년08월31일
(86) 국제출원번호 PCT/US 91/01324
(86) 국제출원일자 1991년02월26일
(81) 지정국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 스웨덴 프랑스 영국 이탈리아 룩셈부르크 네덜란드 덴마크 스페인
국내특허 : 일본 대한민국 캐나다

(65) 공개번호 특1992-703655
(43) 공개일자 1992년12월18일

(87) 국제공개번호 WO 91/13102
(87) 국제공개일자 1991년09월05일

(30) 우선권주장 486,773 1990년03월01일 미국(US)
(73) 특허권자 엑손 케미칼 패턴츠 인코포레이티드 존 제이. 마혼
미합중국 뉴저지 07036 린덴 이스트 린덴 애비뉴 1900
(72) 발명자 네일 프레드릭 뉴맨
미합중국 뉴저지 08820 에디슨 이글 로드 21
어윈 제롬 가드너
미합중국 뉴저지 07076 스콧치 플레인즈 골프 스트리트 1420
(74) 대리인 김창세, 김영, 장성구

심사관 : 백영란

(54) 중화도가 개선된 중합체의 할로겐화 방법

요약

중합체를 할로겐화시키기 위한 할로겐화 방법에 있어서 할로겐화 반응 생성물은 중화 속도를 증가시키기 위한 제한된 임계량의 알콜의 존재하에 수성 알칼리 물질을 반응시킴으로써 중화된다.

명세서

[발명의 명칭]

중화도가 개선된 중합체의 할로겐화 방법

[발명의 배경]

[발명의 분야]

본 발명은 할로겐화 반응에 의해 생성된 할로겐화 수소 부산물의 중화도가 개선된 중합체의 할로겐화 방법에 관한 것이다.

[기술 정보의 개시]

임의의 중합체를 할로겐화제와 반응시켜 화학적으로 결합된 할로겐 및 할로겐화 수소 부산물을 함유한 할로겐화 중합체를 제조한 다음, 할로겐화 수소 부산물과 반응하게 되는 알칼리 물질과 할로겐화 반응 생성물을 접촉시킴으로써 할로겐화 수소 부산물을 중화시키는 활로겐화 방법은 널리 공지되어 있다.

할로겐화 중합체의 불완전한 중화, 변색의 가능성을 극소화시키기 위해서는 중화속도를 증가시켜 할로겐화 중합체의 안정성 및 점조도를 증가시키는 것이 요구된다.

하기 기술된 바와 같이, 임의의 할로겐화 중합체를 포함하는 할로겐화 반응 생성물을 중화시키기 위한 중화 반응 속도는 특히 느리므로 개선될 필요가 있다.

미합중국 특허 제 2,732,354호에는 이소올레핀과 용매에 용해된 폴리올레핀과 공중합체의 염소화가 기술되어 있다. 할로겐화 반응 생성물은 메탄올내에서 수산화 칼륨의 당량으로 중화된다(컬럼. 6, 라인 44 내지 47 참조).

영국 특허 제 746,692호에는 이소부틸렌과 헵탄에 용해된 이소프렌과의 공중합체와 삼염화 탄소중의 일염화 요오드를 반응시켜 상응하는 요오드 및 염소-함유 공중합체를 제조하고, 상기 생성물을 메탄올에 용해된 동일한 양의 수산화 칼륨과 중화시키는 것이 기술되어 있다(컬럼. 6, 라인 92 내지 95 참조).

현재, 할로겐화 생성물의 수성 중화 반응 도중에 제한된 임계량의 알콜을 사용하면 중화 속도를 증가시킨다는 것이 밝혀졌다.

[발명의 개요]

본 발명에 따라서, C_4 내지 C_7 이소모노올레핀과 C_4내지 C_{14} 멀티올레핀의 공중합체, C_4 내지 C_7 이소모노올레핀과 파라알킬스티렌의 공중합체 및 그들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 중합체를 할로겐화시키는 방법은

(a) 상기 중합체를 할로겐화제로 할로겐화시켜 상응하는 할로겐화 중합체 및 할로겐화 수소를 포함한 반응 생성물을 제조하는 단계 :

(b) 중화 조건하에서 상기 할로겐화 수소와 반응시키기 위해 수성 알칼리 물질과 상기 반응 생성물을 접촉시킴으로써 상기 할로겐화 수소를 중화시키는 단계 : 및

(c) 상기 할로겐화된 중합체를 회수하는 단계를 포함하며, 이때, 상기 중화 단계에서 상기 할로겐화 중합체의 중량을 기준으로 약 0.05 내지 약 5 중량%범위의 양의 C_1 내지 C_6 지방족 알콜을 사용함을 특징으로 한다.

[발명의 상세한 설명]

염소, 브롬, 요오드 및 그의 혼합물과 같은, 화학적으로 결합된 할로겐을 함유한 고무 중합체를 포함하는 할로겐화 반응 생성물 및 할로겐화 수소 부산물은 수성 알칼리 물질과 접촉하여 할로겐화 수소 부산물을 중화시킨다. 할로겐화된 중화체는 탄화수소 또는 탄화수소의 할로겐화 유도체, 예를 들면 헥산, 헵탄, 나프타, 측쇄 파라핀, 직쇄 미네랄 스프릿(mineral spirit), 사이클로헥산, 기타 사이클로파라핀, 벤젠, 톨루엔, 및 클로로포름 등과 같은 유기 용매에 용해되는 중화 단계내에서 존재할 수도 있다. 할로겐화 중합체를 용매에 용해할 경우, 바람직한 용매는 거의 불활성인 C_3 내지 C_{12}, 바람직하게는 C_4 내지 C_8 탄화수소, 예를 들면, 헥산, 사이클로헥산, 사이클로펜탄, n-헵탄, n-펜탄 및 그의 혼합물이다.

적합한 수성 알칼리 물질로는 수용액중의 알칼리금속 수산화물, 특히 수산화나트륨, 수산화 암모늄, 알칼리 금속의 카보네이트 또는 비카보네이트 및 암모늄을 들 수 있다. 수성 알카리 물질은 알칼리 물질이 바람직하지 못한 할로겐화 수소 부산물과 반응하여 할로겐화 수소를 중화시키는데 충분한 양으로 사용한다. 중화 단계는 일반적으로 약 -10℃ 내지 약 100℃, 바람직하게는 약 20 내지 75℃ 범위의 온도 및 약 0 내지 690 kPa, 바람직하게는 약 550 내지 690 kPa 범위의 압력에서 할로겐화 수소를 중화시키는데 충분한 시간동안, 즉, 중화 혼합물의 pH가 약 7 이상, 바람직하게는 약 8 이상 될 때까지 수행한다. 할로겐화된 중합체들을 포함한 할로겐화 반응 생성물의 중화도는 브롬화된 중합체, 특히 별모양의 분지된 브로모부틸 고무, 및 방향족 잔기를 함유한 브롬화된 p-알킬스티렌 고무들이 존재하는 경우 비교적 느리다. 본 발명에 따라서, C_1 내지 C_6, 바람직하게는 C_1 내지 C_4 지방족 알콜, 예를 들면, 이소프로판올, n-프로판올, 메탄올은 중화 반응 속도를 증가시키기 위해 할로겐화된 중합체의 중량을 기준으로 약 0.05 내지 5.0, 바람직하게는 0.25 내지 2.0 중량% 범위의 양으로 중화반응 영역에 존재한다. 선택적으로, 중화 반응 영역에는, 예를 들면, 칼슘 스테아레이트, 에폭시화된 대두유 및 비이온성 계면활성제와 같은 기타 첨가제들도 존재하거나 첨가될 수 있다. 할로겐화된 중합체는 통상적인 방법으로 중화 반응 혼합물로부터 회수한다.

본 발명의 할로겐화 반응 생성물에 포함된 적합한 할로겐 함유 중합체들은 C_4 내지 C_7 이소모노올레핀과 C_4 내지 C_{14} 멀티올레핀과의 할로겐화된 별 모양의 분지된 공중합체, 즉, 별 모양의 분지된 할로부틸 고무를 비롯하여 C_4 내지 C_7 이소모노올레핀과 C_4 내지 C_{14} 멀티올레핀과의 할로겐화된 공중합체(즉, 할로부틸 고무), 할로겐화된 C_4 내지 C_7 이소모노올레핀과 파라-알킬스티렌과의 할로겐 함유 공중합체, 및 이들의 혼하물로부터 선택된다.

[할로겐-함유 중합체]

본 발명의 중합체 단계에 적합한 할로겐-함유 중합체들로는

A. 할로겐-함유 C_4 내지 C_7 이소모노올레핀과 C_4 내지 C_{14}멀티올레핀과의 공중합체(예를 들면, 할로겐화된 별 모양의 분지된 부틸 고무).

B. C_4 내지 C_7 이소모노올레핀과 파라-알킬스티렌과의 할로겐 함유 공중합체를 들 수 있다.

상기 할로겐-함유 중합체의 특징 및 이들의 제조방법의 특징은 다음과 같다. :

A. C_4 내지 C_7 이소모노올레핀과 C_4 내지 C_{14} 멀티올레핀과의 할로겐-함유 공중합체.

이소모노올레핀과 멀티올레핀과의 할로겐-함유 공중합체들은 C_4 내지 C_7 이소모노올레핀과 C_4 내지 C_{14} 멀티올레핀과의 공중합체(차후에는 부틸 고무라고 함)의 할로겐화 반응에 의해 제조된다.

유용한 공중합체들은 대부분의 이소모노올레핀과 소량, 바람직하게는 30중량% 이하의 공액 멀티올레핀을 포함한다. 바람직한 공중합체는 이소부틸렌과 같은 C_4 내지 C_7 이소모노올레핀 약 85 내지 99.5 중량%(바람직하게는 95 내지 99.5 중량%) 및 약 C_4 내지 C_{14} 멀티올레핀 약 15 내지 0.5 중량%(바람직하게는 약 5 내지 0.5 중량%)를 포함한다. 특허 및 문헌에서는 이러한 공중합체들을 부틸 고무라고 한다[예를 들면, G.S Whitby 의 the textbook Synthtic Rubber(John Wiley and Sons, Inc.에서 1954년에 발간), 페이지 608 내지 609를 참조하시오]. 본문에서, 부틸 고무란 C_4 내지 C_7 이소모노올레핀과 약 C_4 내지 C_{14} 공액 멀티올레핀과의 전술한 공중합체를 말한다. 상기 공중합체들은 공액 멀티올레핀 약 0.5 내지 약 5%를 함유하는 것이 바람직하다. 바람직한 이소모노올레핀은 이소부틸렌이다. 적합한 공액 멀티올레핀으로는 이소프렌, 부타디엔, 디메틸 부타디엔, 피페릴렌 등을 들 수 있다.

시판하고 있는 부틸 고무는 이소부틸렌과 소량의 이소프렌과의 공중합체이다. 그것은 일반적으로 비히클

로서 염화메틸 및 중합개시제로서 프리델-크레프트 촉매(Friedel-Crafts catalyst)를 사용한느 슬러리 공정으로 제조한다. 염화메틸은 이소부틸렌 및 이소프렌과 공단량체와 마찬가지로 비교적 저렴한 프리델-크레프트 촉매인 $AlCl_3$를 용해할 수 있는 장점을 제공한다. 부가적으로, 부틸 고무 중합체는 염화메틸에 불용해성이므로, 용액으로부터 미립자로서 침전된다. 중합은 일반적으로 약 -90 내지 -100℃의 온도에서 수행한다. 미합중국 특허 제 2,356,128호 및 제 2,356,129호를 참조하시오. 전형적으로 드래프트관 및 촉매는 축선 유동펌프가 위치되어 있는 드래프트 관의 기부에서 연속적으로 도입된다. 펌프는 효과적인 혼합 및 열전달을 제공하기 위해 슬러리를 고속으로 순환시킨다. 약 20 내지 30 중량%의 부틸 고무를 함유한 중합체 슬러리는 전달 라인을 통해 반응기로부터 연속적으로 흘러넘친다.

목적하는 생성물이 부틸 고무 그 자체인 경우, 슬러리는 전달라인을 통해 약 140 내지 180 Pa(1.38 내지 1.58 기압) 및 65 내지 75℃에서 작동되는 플래쉬 드럼(flash drum)에 공급된다. 증기 및 고온수는 슬러리가 드럼에 들어옴에 따라 노즐내에서 슬러리와 혼합하여 염화메틸을 기화시키고, 헤드위로 통과한 미반응 단량체는 회수하고, 중합체는 물을 제거하고 건조함으로써 최종 생성물이 된다. 그러나, 할로겐화된 부틸 고무를 제조하는 것이 요망되는 경우, 이러한 것은 고무 용액을 제조함으로써 수행될 수 있다. 어떠한 할로겐화 기술이라도 이용할 수 있다.

하나의 바람직한 할로겐화 공정으로서는 용매 제거 공정을 이용한다. 중합 반응기에서 염화 메틸렌중의 저온 부틸 고무 슬러리를 헥산 액체를 함유한 드럼내에서 교반 용액에 통과시킨다. 고온 헥산 증기를 염화메틸 희석액 및 미반응된 단량체 위로 플래쉬(flash)시키기 위해 도입한다. 슬러리 미립자의 침전이 급속히 일어난다. 수득된 용액을 스트립핑시켜 미량의 염화메틸 및 단량체를 제거하고, 플래쉬 농축에 의해 할로겐화 반응에 필요한 농도 수준으로 한다. 플래쉬 농축 단계로부터 회수한 헥산을 응축시키고, 용액 드럼에 회수한다.

할로겐화 공정에서는 용액주의 부틸 고무를 일련의 고강도 혼합단에서 염소 또는 브롬과 접촉시킨다. 염산 또는 하이드로브롬산은 할로겐화 단계중에 발생하므로 반드시 중화해야 한다. 할로겐화 공정의 상세한 기술내용은 연속 염소화 공정이 기술되어 있는 미합중국 특허 제 3,099,644호 뿐만 아니라 미합중국 특허 제 3,029,191호 및 제 2,940,960호를 참조하시오.

본 발명의 출발 물질로서 유용한 할로겐화된 부틸 고무들은 할로겐화하여 약 0.05 내지 약 5%의 화학적으로 결합된 할로겐을 함유한다. 할로겐이 염소인 경우, 화학적으로 결합된 염소의 바람직한 양은 약 0.1 내지 약 2.0 중량%의 범위이고, 할로겐이 브롬인 경우, 그 양은 약 0.2 내지 약 4.0 중량%의 범위이다.

할로겐화 공정을 받은 부틸 고무는 1988년 12월 8일자 출원된 유럽 특허출원 제 88311634.5 호(1989년 6월 14일자 공개된 공보 제 1989/2호)에 기술된 것들과 같은 별 모양의 분지된 부틸 고무일 수 있다. 또한, 별 모양의 분지된 부틸 고무는 멕시코 멕시코시티에 소재한 the Rubber Division of the American Chemical Society에서 발간한 I. Duvdevani 등의 Star-branched Butyl, A Novel Rubber For Improved Processability 란 제목의(1989년 5월 9일 - 12일)에도 기술되어 있다. 별 모양의 부틸 고무는 중합 도중에 양이온 활성 공단량체 또는 양이온 활성제를 배합시키거나 가교결합시킴으로써 매우 많이 분지된 구조를 갖는다. 이러한 활성제를 분지제라고 하며, 이들은 중합 희석액에 가용성이거나, 또는 가용성인 구조를 함유하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게, 이러한 분지들은 염화메틸중의 부틸고무와 같은 중합체 슬러리용 안정제와 함께 사용하거나, 그 자체로 사용한다(미합중국 특허 제 4,242,710호, 제 4,358,560호 및 제 4,474,924호를 참조하시오).

분지제, 바람직하게는 장쇄 분지쇄를 사용함으로써 분자량 분포 및 분자쇄 형상이 개질된다.

중합 희석액의 성질은 제조된 중합체에 중요한 영향을 미친다. 전체의 중합 과정을 통해 중합 조건하에서 분지쇄 용해도도 마찬가지로 중요하다. 부틸은 보편적으로 염화메틸 희석액내에서 슬러리 중합에 의해 제조되므로, 중합체가 형성됨에 따라 그것은 용액으로부터 침전하게 된다. 결국, 분지제를 혼합할 시, 그것은 용액으로부터 제거되고, 중합체 입자내에 매립되어 후속 반응시 부가적인 부위를 용액상에서 더 이상 사용할 수 없게 된다. 실질적인 분지반응은 용액에 남아 있는 분지체보다 훨씬 불량하게 조절된 방식으로 및 매우 다른 방식으로 침전된 부틸 중합체내에서 강제적으로 일어날 수 있다. 침전된 중합체내에서 반응이 일어나면, 용액상에서 반응이 더욱 균일하게 일어날 때보다도 겔이 훨씬 많이 형성된다. 더욱이, 제조된 겔의 양 및 성질은 촉매 급냉조건에 따라서 매우 변화하고, 조절 또한 매우 어렵게 된다. 매우 분지된 중합체를 제조하는 것이 요구되는 경우, 지방족 탄화수소, 예를 들면, 펜탄, 헥산 또는 헵탄과 같은 희석액내에서 부틸 고무의 용액 중합은 조절 관점에서 볼 때 유리하다. 분지 반응의 최종 조절은 상기 반응을 용액내에서 전체적으로 균일하게 수행한 다음, 중합체를 침전시키기 전에 모든 촉매 및 활성종을 급냉에 의해 제거할 때 이루어진다. 상기 기술한 바와 같이, 중합체 및 분지제에 대한 양호한 용매인 적합한 불활성 희석액내에서 부틸 고무를 중합시킴으로써 상기 조절을 성취할 수 있다. 그러나, 분자량 분포를 상당히 개질시킨 분지된 구조물은 또한 특히 슬러리 안정제와 함께 다수의 양이온 활성 부위를 함유한 반응기-희석액-가용성 잔기를 혼합시킴으로써 성취될 수 있다.

슬러리 안정제는 염화메틸과 같은 희석액내에서 중합도중에 제조되는 부틸 분산액을 안정화시키고, 슬러리 입자가 덩어리 형상으로 응집하는 것을 막는다. 그러므로, 슬러리 안정제로 인해, 열전달 표면상에서 겔 함유 고무를 오염시키면서 침전시킴이 없이 반응기 내에서 분산된 부틸 입자의 제조가 가능하다. 슬러리 안정제의 사용으로 인해, 그의 재사용을 위한 반응기의 세척 능력을 방해하지 않고는 실질적인 방법으로 목적하는 만큼의 분지제 및/또는 겔을 함유한 개질된 고무를 제조하는 것이 가능하다.

더욱이, 분지제를 적합하게 선택하고 적합한 양으로 사용함으로써, 분지 공정에서 상기 분지제를 상당히 조절하는 것이 가능하므로, 목적하는 분자량 분포의 변화를 이룰 수 있다. 가교결합제는 무작위 장쇄 분지를 일으키는 경향이 있으므로, 이들은 중합체의 총 분자량 분포를 변화시킨다. 다른 한편으로, 다수의 반응 부위를 함유한 가용성 잔기들은 중합체의 총 분자량 분포의 변화 없이도 조절된 양의 고분자량 분지 부분을 분자량 분포내로 도입시키는데 사용할 수 있다. 매우 높은 작용성 및 반응성의 가용성 잔기를

소량으로 사용하여, 고분자량의 고분지된 물질의 소량을 상기 분자량 분포내에 도입시킬 수 있다. 역으로, 반응성이 떨어지며 반응성이 낮은 더 많은 양의 잔기를 사용하여, 더 많은 분지부분(그렇지만 분자량은 낮음)을 도입시킬 수 있다.

별 모양의 분지된 중합체의 제조에 사용하기 위한 양이온성 반응성 분지제는 중합 도중에 목적하는 분자량 분포의 변화를 일으키는데 효과적인 양으로 존재한다. 이러한 양은 분지제(특히 양이온 활성 잔기를 함유한 분지제의 반응성 부분)의 분자량 및 반응성과 같은 변수들을 비롯하여 양이온성 활성종의 수 및 반응성에 따라 변화한다. 부가적으로, 중합 조건, 예를들면, 회분식 대 연속식, 온도, 단량체 전환율 등은 효과적인 농도에 영향을 미친다. 일반적으로, 이러한 분지제는 단량체를 기준으로 약 0.3 중량% 이상, 예를 들면, 약 0.3 내지 약 3.0중량%, 바람직하게는 약 0.35 중량% 이상, 예를 들면, 약 0.35 내지 약 2.8 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.4중량%이상, 예를들면, 0.4 내지 약 2.7 중량% 또는 약 0.45 내지 약 2.6 중량%, 더욱 예를 들면 0.5 중량% 이상, 예를 들면, 약 0.5 내지 약 2.5 중량%의 양으로 존재한다. 상업적인 공정에서는 과도하게 반응성이 아닌 반응물을 약 1.1 내지 약 2.0 중량%로 사용할 수 있다. 이러한 농도의 상한계는 목적하는 용도에 부적합한 정도로 최종 중합체 생성물의 겔화를 야기시키는 농도까지 한정되어 있다.

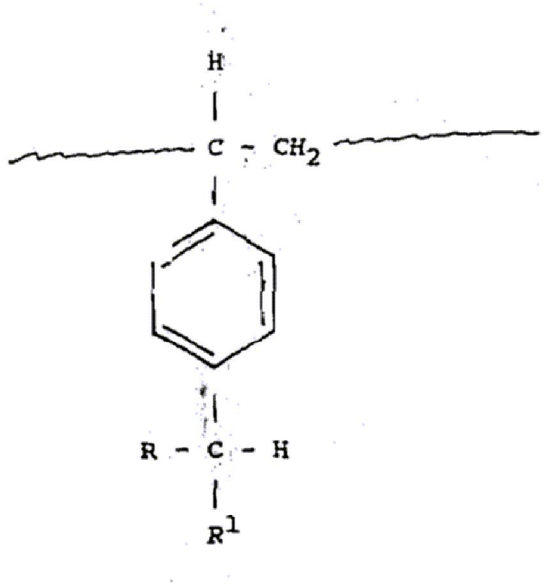
목적하는 고분자량 말단 분지를 유도하기에 특히 바람직한 방법은 고정 그룹중 다수의 활성 부위를 갖는 슬러리 안정제를 사용함으로써 슬러리 안정제와 분지제의 기능을 하나의 종에 결합시키는 것이다. 슬러리 안정제의 친액성 부분은 중합도중에 목적하는 분지 부분을 생성하기 위해 다수의 활성 부위를 함유한 고정 그룹을 용해하고, 이때 친액성 부분은 부틸 슬러리 입자 주위에 보호성 차단막을 형성하여 입체 슬러리 안정화를 제공한다. 폴리스티렌과 폴리부타디엔과의 블록 공중합체 또는 폴리스티렌과 폴리이소프렌과의 블록 공중합체는 상업적인 부틸 고무 공정으로 부틸 고무를 염화메틸 희석액에 중합시킬 때 슬러리 안정제와 분지제의 기능을 결합시킨 분자의 실례이다. 더욱 효과적으로 사용하고 분지반응을 보다 양호하게 조절하기 위해서 가교결합 공단량체 및/또는 다수의 반응성 부위를 함유한 종들은 중합조건에서 우선적으로 가용성인 것이 바람직하다. 가교결합 공단량체는 전형적으로 저분자량 액체이므로, 이들은 사용되는 중합 희석액에 가용성이 있지만, 다수의 반응성 부위를 함유한 종은 보편적으로 반응 조건하에 표준 부틸중합 희석액(예를 들면, 염화메틸)내에 제한된 용해도를 갖는 폴리디엔이다. 용해도 필수조건은 종종 폴리부타디엔이 염화메틸 용해도를 향상시키는 그룹을 함유하지 않는 한, 사용될 수 있는 폴리디엔의 분자량을 제한한다. 이러한 용해 그룹의 선택은 사용된 중합촉매를 악화시키지 않거나, 또는 중합을 방해하지 않아야 한다는 사실에 의해 제한된다. 상기 주지한 바와 같이, 용해 그룹은 그것이 이중 기능을 수행할 수 있도록 슬러리 안정제로서 작용할 수 있는 친액성 중합 쇄인 것이 특히 바람직하다. 용해 그룹을 사용함으로써, 염화메틸 희석액내에서 부틸 고무의 슬러리 중합 도중에 고분자량 폴리디엔을 이용하는 것이 가능해지므로, 중합 도중 더욱 많이 분지된 고분자량 형태를 제조하는 것이 가능하다. 또한, 중합 희석액은 폴리디엔이 더욱 가용성인 희석액으로 변화시킬 수 있지만, 이러한 주 공정변화는 경제성 및 공정 관점에서 볼 때 그다지 바람직하지 않다.

B. C_4 내지 C_7 이소모노올레핀과 파라-알킬스티렌과의 할로겐-함유공중합체.

본 발명의 중화 단계를 위한 중합체로서 적합한 할로겐화 중합체들을 제조하기에 유용한 이소모노올레핀과 파라-알킬스티렌과의 공중합체로는 C_4 내지 C_7 이소모노올레핀과 파라-알킬스티렌과의 공중합체를 들 수 있으며, 이들은 1989년 5월 26일자의 유럽 특허 출원 제 89305395.9호(1989년 11월 29일자 공보 제 0344021호)에 기술된 것들과 같은 거의 균일한 조성 분포를 갖는다. 바람직한 이소모노올레핀은 이소부틸렌을 포함한다. 바람직한 파라-알킬스티렌은 파라-메틸스티렌을 포함한다. 적합한 이소모노올레핀과 파라-알킬스티렌과의 공중합체는 약 500 이상, 바람직하게는 약 25,000 이상, 더욱 바람직하게는 약 30,000 이상의 수평균 분자량(Mn)을 갖는 공중합체를 포함한다. 또한, 공중합체는 바람직하게는 약 6미만, 더욱 바람직하게는 약 4 미만, 더더욱 바람직하게는 약 2.5 미만, 가장 바람직하게는 약 2미만의 중량평균 분자량(Mw) 대 수평균 부자량(Mn)의 비율, 즉 Mw/Mn 의 비율을 갖는다. 공중합체는 이소부틸렌과 같은 이소모노올레핀 약 80 내지 약 99.5 중량% 및 파라-메틸스티렌과 같은 파라-알킬스티렌 약 0.5 내지 약 20 중량%를 포함할 수 있다. 이외에도, 이소부틸렌은 약 10 내지 약 99.5 중량%의 범위로, 파라-알킬스티렌은 약 0.5 내지 약 90 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다.

본 발명의 수행시 유용한 공중합체는 다음과 같이 일반적으로 표시되는 파라-알킬스티렌을 들 수 있다.

화학식 1



상기식에서, R 및 R^1은 독립적으로 수소, 알킬, 1급 알킬 할라이드, 2급 알킬 할라이드, 및 그이 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게 R 및 R^1 은 수소, C_1 내지 C_5 알킬 또는 C_1 내지 C_5 1급 또는 2급 알킬이고, 가장 바람직하게 R 및 R^1은 수소이다.

이소모노올레핀과 파라-알킬스티렌과의 공중합체를 제조하기 위해서는 각종 방법을 사용할 수도 있다.

적합한 공중합체를 제조하는데 있어서, 파라-알킬 스티렌은 95.0 중량% 이상, 바람직하게는 97.5 중량% 이상, 가장 바람직하게는 99.5 중량% 이상의 순도를 가지며, 이소모노올레핀은 99.5 중량% 이상, 바람직하게는 99.8 중량% 이상의 순도를 가지며, 사용된 희석액은 99 중량% 이상, 바람직하게는 99.8 중량% 이상의 순도를 갖는 것이 좋다.

이소모노올레핀과 파라-알킬스티렌과의 공중합체는 희석액 및 루이스산 촉매의 존재하에 공중합 조건하에서 공중합 반응기로 이소모노올레핀 및 파라-알킬스티렌을 혼합하고, 촉매와 착화하거나 또는 이소모노올레핀 또는 파라-알킬스티렌과 공중합할 수 있는 불순물이 거의 없게 공중합체 반응기를 유지시킴으로써 제조될 수도 있다.

중합된 형태의 직접 반응 생성물로서 제조되는 공중합체는 거의 균일한 조성물 분포를 갖는다.

예를 들면, 이소부틸렌과 같은 이소모노올레핀 및, 예를 들면, 파라-메틸스티렌과 같은 파라-알킬스티렌은 양이온성 조건하에 쉽게 공중합될 수 있다. 다음의 기술 개시에서는 기재를 간단히 하고자 이소모노올레핀을 이소부틸렌으로, 파라-알킬스티렌을 파라-메틸스티렌이라고 하지만, 기재된 제조방법은 이소모노올레핀과 파라-알킬스티렌과의 공중합체에 적용할 수 있다. 파라-메틸스티렌과 이소부틸렌의 중합은 루이스산 촉매에 의해 수행될 수 있다. 적합한 루이스산 촉매(프리델 크래프트 촉매를 포함)로는 알킬화 전이 반응 및 부반응을 촉진시키는데 최소의 경향을 갖는 양호한 중합 활성을 나타내는 것들을 들 수 있다. 상기 알킬화 전이 반응 및 부반응은 분지 형성에 의하여 열등한 성질을 갖는 겔-함유 중합체중에 가교결합을 형성시킬 수 있다. 바람직한 촉매들은 붕소, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 티탄, 지르코늄, 주석, 바나듐, 비소, 안티몬 및 비스무트를 비롯하여 주기율표 원소IIIA족, IV족 및 V족의 금속을 주성분으로 한 루이스산이다. 본문에 언급된 주기율표는 사전트-웰치사이언티픽 캄파니사(Sargent-Welch Scientific Company; 판권 1986)에 의해 발행된 주기율표에 따른 것이다. III족 루이스산은 일반식 RmMXn을 갖고 있으며, 여기서 M은 IIIA족 금속이고, R은 C_1 내지 C_{12} 알킬, 아릴, 아릴알킬 및 사이클로알킬 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 일가 탄화수소 라디칼이며, m은 0 내지 3의 정수이고, X는 독립적으로 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 이루어진 군으로부터 선택된 할로겐이며, M 과 n의 총합은 3이다. 이들의 비제한적인 실례로는 염화 알루미늄, 브롬화 알루미늄, 삼불화 붕소, 에틸 알루미늄 디클로라이드($EtAlCl_2$), 디에틸 알루미늄 클로라이드(Et_2AlCl), 에틸 알루미늄 세스퀴클로라이드($Et_{1.5}AlCl_{1.5}$), 트리메틸 알루미늄 및 트리에틸 알루미늄을 들 수 있다. IV족 루이스산은 M이 IV족 금속이고 X가 리간드, 바람직하게는 할로겐인 일반식 MX_4를 갖고 있다. 이들의 비제한적인 실례로는 삼염화 티탄, 사염화 지르코늄 또는 사염화 주석을 들 수 있다. V족 루이스산은 M이 V족 금속, X가 리간드, 바람직하게는 할로겐이고, y가 3 내지 5의 정수인 일반식 MXy이다. 이들의 비제한적 실례로는 삼염화 바나듐 및 오불화 안티몬을 들 수 있다.

바람직한 루이스산 촉매는 단독으로 사용하거나, 또는 브론스테드산, 예를 들면 무수 HF 또는 HCl, 염화벤질 또는 3급 염화부틸과 같은 알킬할라이드와 같은 조촉매와 결합하여 사용할 수 있다. 특히, 가장 바람직한 촉매는 보다 약한 알킬화 촉매로서 분류될 수 있는 것들이므로, 이들은 상기 언급한 촉매중에서 더 약한 루이스산이다. 에틸 알루미늄 디클로라이드 및 바람직하게는 디에틸 알루미늄 클로라이드와 에

틸 알루미늄 디클로라이드의 혼합물과 같은 가장 바람직한 이들 촉매는 통상적인 알킬화 반응에 사용하기에 보편적으로 바람직한 촉매들이 아닌데, 그 이유는 본 양태에서는 통상적인 알킬화 반응을 촉진시키는데 보편적으로 사용하는 촉매들에게 일어날 가능성 있는 인다닐 환 형성과 같은 부반응들을 극소화 시키는 것이 강렬히 요망되고 있기 때문이다. 사용되는 이러한 촉매의 양은 제조된 공중합체의 목적하는 분자량 및 목적하는 분자량 분포에 따라서 변하지만, 일반적으로 중합되는 단량체의 총량을 기준으로 약 20ppm 내지 1 중량%, 바람직하게는 약 0.001 내지 0.02 중량% 의 범위이다.

단량체, 촉매 및 중합 반응 생성물에 대한 적합한 희석액은 단독으로 사용하거나 또는 혼합물로 사용하는 지방족 및 방향족 탄화수소의 일반 그룹, 및 탄화수소 희석액과의 혼합물로 사용된 C_1 내지 C_6 할로겐화 탄화수소를, 반응영역에 공급된 총 희석액 중 약 100 부피%까지의 양으로 포함한다. 전형적으로, 단량체가 선택된 희석액에 가용성일 때, 촉매 또한 상기 희석액에 반드시 가용성일 필요는 없다.

공중합체를 제조하기 위한 공정은 사용된 희석액내에 형성된 중합체의 슬러리 형태로 수행되거나, 또는 균질 용액 공정으로서 수행될 수 있다. 그러나, 슬러리 공정을 사용하면 반응기 내에서 저점도 혼합물이 제조되고, 40 중량% 까지의 중합체 슬러리 농도가 가능하므로, 상기 슬러리 공정이 바람직하다. 보다 높은 슬러리 농도에서도, 생성된 중합체의 각 단위에 대해 다소 적은 반응물 및 희석액을 재순환시키는 것이 필요한 더욱 효과적인 공정을 조작할 수 있다. 예를 들면, 33%의 슬러리 농도에서는 중합체의 각 단위에 대해 미반응된 반응물 및 희석액의 2개의 단위를 재순환시키는 것이 필요할 뿐이다. 여하튼, 반응 영역에 공급된 희석액의 양은 이용된 공정 및 생성된 중합체의 분자량에 따라서, 반응 영역으로부터 나오는 방출물중의 중합체 농도를 약 60 중량%이하, 바람직하게는 약 5 내지 35 중량%의 범위로 유지시키는데 충분해야 한다. 너무 높은 중합체 농도는 일반적으로 불량한 온도 조절, 급속한 반응기 오염 및 겔의 생성을 비롯하여 몇가지 이유 때문에 바람직하지 않다. 너무 높은 중합체 농도는 반응기내의 점도를 상승시키므로, 적절한 혼합 및 효과적인 열 전달의 유지를 위해서는 과도한 전력 유입이 필요하다. 그러므로, 이러한 부적합한 혼합 및 열전달 효율의 손실로 인해, 부분적인 단량체 고농도, 및 반응기 표면의 오염을 야기시키는 반응기내의 고온 지점의 형성될 수 있다. 단독으로 또는 혼합물로 사용할 수 있는 전형적인 희석액으로는 프로판, 부탄, 펜탄, 사이클로펜탄, 헥산, 톨루엔, 헵탄 및 이소옥탄 등, 및 메틸렌, 염화물, 클로로포름, 삼염화 탄소, 염화 메틸, 특히 바람직하게는 염화메틸을 비롯하여 특히 본 발명에 유리한 각종 할로 탄화수소 용매를 들 수 있다.

슬러리 또한 용액 중합을 유지하기 위하여, 공급물의 조성 분포는 그들 사이에 변할 수 있으므로, 희석액중의 공중합체 용해도의 효과에 따라서 특정 단량체(예를 들면, 이소부틸렌 및 파라-메틸렌)로 사용된 희석액을 변화(그 속에 사용된 단량체의 비율이 바뀌기 때문에)시키는 것이 필요할 수 있다는 것 또한 알아야 한다. 상기 주지한 바와 같이, 공중합체를 제조할시 중요한 요소는 중합 반응기로부터의 불순물, 즉, 촉매와 착화하거나 또는 이소모노올레핀 또는 파라-알킬스티렌과 공중합하여 본 발명의 방법에 유용한 파라-알킬 스티렌 공중합체 생성물의 제조를 방해하는 불순물을 배재시키는 것이다. 더욱 구체적으로, 이러한 불순물들은 촉매독물질, 수분 및 기타 공중합성 단량체, 예를 들면, 메타-알킬스티렌 등을 포함한다. 이러한 불순물들은 반응시스템으로부터 제거되어야 한다.

일반적으로, 목적하는 공중합체의 중합 반응은 촉매(예를 들어, 루이스산 촉매) 및 희석액의 존재하에 공중합 반응기내에서 파라-메틸스티렌과 이소부틸렌을 충분하게 혼합시킴으로써 수행되며, 상기 공중합 반응 조건은 저분자량 중합체의 경우에는 약 0℃ 미만의 온도를 사용하며, 목적하는 반응 온도를 유지하기 위해서는 중합열을 제거하는 수단을 제공한다. 특히, 중합은 실질적인 수분의 부재하에 불활성 기압하에서와 같은 양이온성 중합의 배치 조건하에 수행된다. 바람직하게, 중합은 터버 혼합기 또는 프로펠러, 및 드래프트 관과 같은 효과적인 교반 수단, 외부 냉각 쟈켓과 내부 냉각 코일 또는 중합열을 제거하는 기타 수단, 단량체, 촉매 및 희석액에 대한 유입 파이프, 온도 감지 수단, 및 보유드럼 또는 급냉 탱크에 대한 방출물 오버플로우(overflow) 수단이 장착된 배플화 탱크형 반응기(baffled tank-type reactor)를 사용하여 전형적인 연속 중합공정으로 수행된다. 반응기에는 공기 및 수분이 정화되고, 단량체 및 촉매를 도입시키기 전에 정제된 건조 용매 또는 용매의 혼합물이 충전된다.

부틸 고무 중합에 전형적으로 사용되는 반응기는 일반적으로 본 발명의 공정에 사용하기에 적합한 목적하는 파라-알킬스티렌 공중합체를 제조하는 중합반응에 사용하는데 적합하다. 이러한 반응기들은 중합열을 제거하기 위해 비등 에틸렌의 의해 에워싸인 일련의 열 교환관을 통해 반응기의 내용물을 급속히 순환시킨 다음, 효과적인 해저형 임펠러 수단에 의해 중심 드래프트 관을 통해 반응기의 내용물을 순환시키는 커다란 열 교환기이다. 촉매 및 단량체들은 반응기에 연속적으로 도입되고, 펌프에 의해 혼합된 다음, 반응기 방출물은 증기-가열 플래쉬 탱크내로 오버플로우 한다. 또한, 중합열은 펌프-어라운드 루프(pump-around loop)에 의해 제거될 수 있다. 상기 펌프-어라운드 루프는 반응기 내용물을 외부 열교환기를 통해 연속적으로 순환시키고, 보유 탱크 또는 급냉 탱크에 방출물을 오버플로우시킨다. 반응기에는 공기 및 수분이 정화되고, 단량체 및 촉매를 도입시키기 전에 정제된 건조 용매 또는 용매 혼합물이 충전된다.

이리하여 제조된 C_4 내지 C_7 이소모노올레핀과 파라-알킬스티렌과의 공중합체는 부틸 고무와 관계하여 이미 기술된 바와 같이 할로겐화된다. 할로겐화 반응 생성물은 본문에 이미 기술된 바와 같이 할로겐화된다.

하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 나타낸다. 다른 특별한 언급이 없는 한, 모든 부 및 %는 중량을 기준으로 한다.

[실시예 1]

부틸 쇄에 혼합된 KR01-K-수지® (필립스 케미칼 캄파니) 1.1% 및 포릴스티렌 0.8를 포함한 별 모양의 분지된 부틸 고무의 15% 헥산 용액을 브롬 분자를 사용하여 25℃에서 2분동안 부롬화시키고, 이어서 수성 중탄산 나트륨으로 중화시켰다. KR-K-수지®는 스티렌/부타디엔 블록 공중합체이다.

그의 조성은 스티렌 62 몰% 및 부타디엔 38 몰%이고, 톨루엔 용액 점도에 의해 140,000의 점도 평균 분자량을 갖는다. 중화 속도는 방출된 이산화 탄소의 부피에 의해 측정하였다. 2개의 측정 속도를 다음과 같이 계산하였다 : (1) 이산화 탄소의 최대 방출속도, 및 (2) 반응에 대한 제1차수 속도 상수 근사치(K. 분$^{-1}$). 그 결과는 표 1에 나타나 있다.

[표 1]

실 험	고무상의 i-PrOH(1)%	최대 CO_2 ml/분	K, 분$^{-1}$
I	0	230	0.30
II	0.5	600	1.1

(1) i-PrOH 는 이소프로필 알콜을 나타낸다.

알콜의 부재하에 수행된 실험 I 은 본 발명에 따른 실험이 아니다.

이소프로필 알콜 0.5%의 존재하에 수행된 실험 II는 본 발명에 따른 실험이다.

[실시예 2]

실시예 1에서 사용한 것과 동일한 별 모양의 분지된 부틸 세멘트 15%를 브롬 분자를 사용하여 2분간 브롬화시키고, 이어서 현탁된 칼슘 스테아레이트인 수산화 나트륨의 수성 용액으로 세차게 교반시킴으로써 증화시켰다. 상기 생성물을 증기 스트리핑 및 고온 고무 밀 상에서의 건조에 의해 단리시키고, 적외선 분광기로 시험하였다. 칼슘 스테아레이트와 잔류(비중화된) HBr의 혼합물로부터의 불완전한 증화가 스테아르산의 존재에 의해 나타났다. 최종 중합체내에서 단지 칼슘 스테아레이트만이 실질적으로 존재한다는 것은 중화가 효과적으로 수행되었다는 것을 나타낸다. 그 결과는 표 2에 나타나 있다.

[표 2]

실험	고무상의 i-PrOH(1)%	중화시간, 분	생성물중의 스테아레이트
III	0	2	HSt(2)
IV	0	48	$CaSt_2$ + HSt(3)
V	0.25	2	$CaSt_2$
VI	0.50	2	$CaSt_2$
VII	0.10	2	$CaSt_2$

각주: (1) i-PrOH 는 이소프로필 알콜을 나타낸다.
(2) HSt 는 스테아르산을 나타낸다.
(3) $CaSt_2$ 는 칼슘 스테아레이트를 나타낸다.

중화를 알콜의 부재하에 수행한 실험 III 및 IV 는 본 발명에 따른 실험이 아니다.

중화를 이소프로필 알콜의 존재하에 수행한 실험 V, VI, 및 VII은 본 발명에 따른 실험이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) C_4 내지 C_7 이소모노올레핀과 C_4 내지 C_{14} 멀티올레핀의 공중합체, C_4 내지 C_7 이소모노올레핀과 파라-알킬스티렌의 공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 중합체를 할로겐화제로 할로겐화시켜 상응하는 할로겐화된 중합체 및 할로겐화 수소를 포함한 반응 생성물을 제조하는 단계 : (b) 상기 반응 생성물을 중화 조건하에서 상기 할로겐화 수소와 반응시키기 위한 수성 알칼리 물질과 접촉시킴으로써 상기 할로겐화 수소를 중화시키는 단계 : 및 (c) 상기 할로겐화된 중합체를 회수하는 단계를 포함하는 상기 중합체의 할로겐화 방법에 있어서, 상기 중화 단계를 상기 할로겐화된 중합체의 중량을 기준으로 약 0.05 내지 약 5 중량% 범위의 양의 C_1 내지 C_6 지방족 알콜의 존재하에 수행함을 포함하는 개선된 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 알콜이 상기 할로겐화된 중합체의 중량을 기준으로 약 0.25 내지 약 2.0 중량% 범위의 양으로 존재하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 알콜이 이소프로필 알콜, n-프로판올 및 메탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 중화 단계를, 칼슘 스테아레이트, 에폭시화 대두유 및 이온성 계면활성제로 이루어진 군으로부터 선택된 추가의 첨가제 존재하에 수행하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 할로겐화제가 염소 : 브롬 : 요오드 및 염소, 브롬 및 요오드를 유리시키는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 할로겐화제가 분자 브롬, 분자 브롬을 유리시키는 화합물, 분자 염소 및 분자 염소를 유리시키는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 중화 조건이 약 -10℃ 내지 약 100℃ 범위의 온도 및 약 0 내지 약 690kPa 범위의 압력을 포함하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 할로겐화된 중합체가 C_4 내지 C_7 이소모노올레핀과 C_4 내지 C_{14} 멀티올레핀의 할로겐-함유 공중합체를 포함하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 이소모노올레핀이 이소부틸렌이고, 상기 멀티올레핀이 이소프렌인 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 할로겐화된 중합체가 C_4 내지 C_7 이소모노올레핀과 C_4 내지 C_{14} 멀티올레핀의 상기 할로겐-함유 공중합체의 별 모양의 분지된 공중합체인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 이소모노올레핀이 이소부틸렌이고, 상기 멀티올레핀이 이소프렌인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 할로겐화된 중합체가 C_4 내지 C_7 이소모노올레핀과 파라-알킬스티렌의 할로겐-함유 공중합체인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 이소모노올레핀이 이소부틸렌이고, 상기 파라-알킬 스티렌이 파라-메틸스티렌인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, (a) 단계의 상기 할로겐화된 중합체를 유기 용매에 용해시키는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 유기 용매가 탄화수소 및 할로겐화된 탄화수소 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.