(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 110/10
C08F 4/14

(45) 공고일자 2004년06월23일
(11) 등록번호 10-0424825
(24) 등록일자 2004년03월16일

(21) 출원번호	10-1997-0708826	(65) 공개번호	10-1999-0022346
(22) 출원일자	1997년12월04일	(43) 공개일자	1999년03월25일
번역문제출일자	1997년12월04일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1996/002414	(87) 국제공개번호	WO 1996/40808
(86) 국제출원일자	1996년06월04일	(87) 국제공개일자	1996년12월19일
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 오스트레일리아 불가리아 브라질 캐나다 중국 체코 헝가리 이스라엘 일본 대한민국 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 싱가포르 슬로바키아 터어키 우크라이나 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼		

(30) 우선권주장 195 20 078.0 1995년06월07일 독일(DE)

(73) 특허권자 바스프 악티엔게젤샤프트
독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38
(72) 발명자 라스, 한스, 피터
독일 데-67269 그륀스타트 프리드호프스트라쎄 7
(74) 대리인 김영, 위혜숙

심사관 : 김장강

(54) 저분자량의,고반응성폴리이소부텐의제조방법

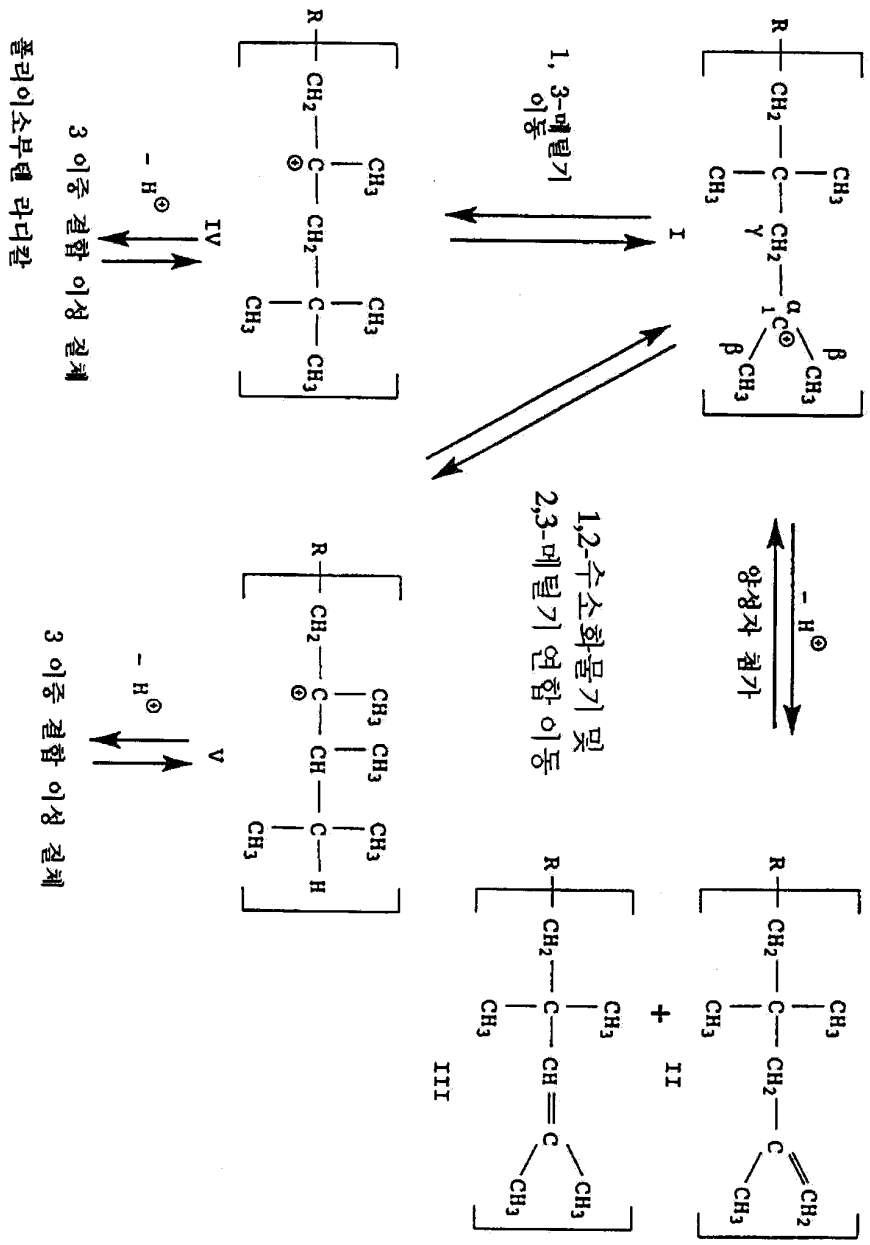
명세서

<1> 본 발명은 온도 0 내지 -40 ℃ 및 압력 1 내지 20 바 (bar)에서 삼불화붕소착체 촉매의 도움으로 액체 상 중의 이소부텐 또는 이소부텐 함유 탄화수소 스트림의 중합에 의한, 500 내지 20000 달톤의 평균 분자량 M_n 및 80 몰%를 넘는 말단 이중 결합을 함유하는 저분자량의, 고반응성 폴리이소부텐의 제조 방법에 관한 것이다.

<2> 최대 수 십만 달톤의 분자량을 갖는 고분자량 및 저분자량 폴리이소부텐은 오랫동안 알려져 왔고, 그의 제법은 예를 들면 문헌 [귀테르복 (H. Gueterbock): Polyisobutylen und Mischpolymerisate, 77 내지 104 페이지, 스프링거, 베를린 1959년]에 기재되어 있다. 이 분자량 범위의 현재 입수가능한 폴리이소부텐은 일반적으로 루이스산 촉매, 예를 들면 염화알루미늄, 염화알킬알루미늄 또는 삼불화붕소의 도움으로 제조되고, 일반적으로 10 몰% 미만의 말단 이중 결합 (비닐리덴기) 및 2 내지 7의 분자량 분포 (분산도)를 갖는다.

<3> 이들 종래의 폴리이소부텐은 대체로 500 내지 5000 달톤의 평균 분자량을 갖고 바람직하게는 실질적으로 60 몰% 이상의 비닐리덴기를 함유하는 고반응성 폴리이소부텐과 구별된다. 상기 고반응성 폴리이소부텐은 예를 들면 DE-A 27 02 604에 기재되어 있는 바와 같이, 윤활제 및 연료에 대한 첨가제 제조용 중간체로서 사용된다. 이들 첨가제를 제조하기 위하여, 폴리이소부텐/말레산 무수물 부가물, 구체적으로는 폴리이소부테닐숙신산 무수물을 먼저 폴리이소부텐의 말단 이중 결합과 말레산 무수물을 반응시켜 제조한 다음, 이 부가물을 특정 아민과 반응시켜 완제품 첨가제를 얻는다. 말레산 무수물과의 부가물 형성에 있어서, 반응하는 것은 주로 비닐리덴 이중 결합이지만, 반면에 거대분자 내에서의 이들의 위치에 따라 거대분자 내부에 추가로 존재하는 이중 결합이 할로겐의 첨가 없이 전환을 실질적으로 저하시키게 되기 때문에, 분자 중에서의 말단 이중 결합의 양이 이러한 타입의 폴리이소부텐의 경우 제일 중요한 품질 결정기준이다.

<4> 비닐리덴 이중 결합의 형성 및 이소부텐 거대분자 내에서의 말단 이중 결합의 내부 이중 결합에 대한 이성질화는 문헌 [푸스카스 (Puskas) 등, J. Polymer Sci.:Symposium No. 56 (1976), 191]에 따라 하기 반응식에 나타낸 개념에 기초한다:



<6> 중합 반응 과정에서 형성된 폴리이소부텐 양이온(I)은 양성자 제거의 결과로 관련 폴리이소부텐으로 전환될 수 있다. 양성자는 β-메틸기 중의 하나로부터 또는 내부 γ-메틸렌기로부터 제거될 수 있다. 이들 2개의 위치 중 어느 것으로부터 양성자가 제거되는지에 따라, 분자의 말단에 가깝게 존재하는 비닐리덴 이중 결합(II)을 갖거나 또는 삼치환된 이중 결합(III)을 갖는 폴리이소부텐이 형성된다.

<7> 폴리이소부텐 양이온(I)은 비교적 불안정하여 보다 많이 치환된 양이온을 형성하는 자리옮김에 의해 안정성을 얻으려 한다. 폴리이소부텐 양이온(IV)을 형성시키는 1,3-메틸기 이동 및 폴리이소부텐 양이온(V)을 형성시키는 1,2-수소화물기 및 2,3-메틸기의 연속 또는 연합 이동이 모두 일어날 수 있다. 양이온이 제거되는 위치에 따라, 각 경우 3개의 상이한 폴리이소부텐 이중 결합 이성질체가 양이온(IV 및 V)로부터 형성될 수 있다. 그러나, 양이온(IV 및 V)이 추가의 자리옮김을 행하여 이중 결합을 폴리이소부텐 거대분자 내로 추가로 이동시킬 수도 있다.

<8> 이들 모든 양성자제거 및 자리옮김은 평형 반응이어서 가역적이지만, 종반에는 열역학적 평형의 설정으로 보다 안정하고 보다 많이 치환된 양이온의 형성 및 따라서 내부 이중 결합을 갖는 폴리이소부텐의 형성이 선호된다. 이들 양성자제거, 양성자첨가 및 자리옮김은 반응 혼합물 중에 존재하는 임의의 미량의 산, 그러나 구체적으로는 중합을 촉매하기 위해 필요한 실제적인 루이스산에 의해 촉매된다. 이들 사실 때문에 및 비닐리덴 이중 결합을 갖는 화학식(II)에 따른 폴리이소부텐만이 말레산 무수물과 매우 잘 반응하여 부가물을 형성하지만 화학식(III)의 폴리이소부텐은 비교하였을 때 실질적으로 보다 낮은 반응성을 갖고 보다 많이 치환된 이중 결합을 갖는 다른 폴리이소부텐은 실제로 말레산 무수물에 대하여 비반응성이기 때문에, 보다 높은 함량의 말단 이중 결합을 갖는 매우 반응성인 폴리이소부텐을 제조하기 위한 개선된 방법을 발견하기 위한 많은 연구 그룹들의 끊임없는 노력이 이해된다.

<9> 이소부텐 또는 이소부텐 함유 탄화수소 스트림으로부터, 구체적으로는 실질적으로 그 안에 원래 존재하는 1,3-부타디엔이 없는 C_4 컷으로부터, 증기 분해로, FCC 분해로 (FCC: 유체 촉매된 크래킹), 즉

정제된 C_4 생성물로부터 저분자량의 고반응성 폴리이소부텐의 제조 방법은 많은 특허, 예를 들면 EP-A 145 235, EP-A 481 297, DE-A 27 02 604, EP-A 628 575, EP-A 322 241 및 WO 93/10063으로부터 공지되어 있다. 모든 이들 방법들은 단일 중합 단계의 이소부텐의 중합에 관한 것이다.

<10> 이들 방법의 한 단점은 BF_3 착체 촉매의 사용 때문에 불소 함유 부산물이 생성된다는 것이다. 이들 방법에 의해 제조된 폴리이소부텐의 불소 함량은 200 ppm 이하일 수 있다. 이들 불소 함유 폴리이소부텐이 열 응력을 받을 때의 결과는 불화수소의 제거이고, 이것은 고도로 부식성이다. 이 문제는 이소부텐 함유 C_4 컷을 출발 물질로서 사용하였을 때, n-부텐의 함량 때문에 폴리이소부텐의 비교적 안정한 2차 불화물의 형성을 야기시키고, 이것은 이어서 연료 첨가제 및 윤활유 첨가제를 얻기 위한 폴리이소부텐의 추가의 유도화에서 또는 이들 연료 첨가제의 후속되는 기관 중에서의 사용 동안에 불화수소의 형성과 함께 제거될 수 있어서 부식 파손을 야기시키기 때문에 특히 심각하다.

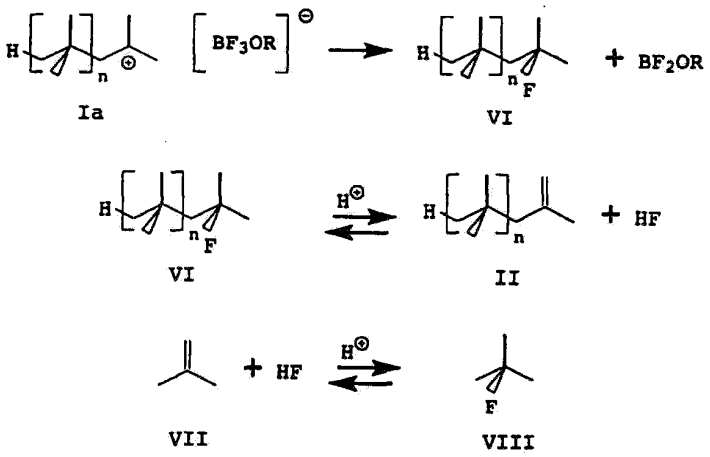
<11> C_4 컷의 사용시에 단일 단계 중합 방법의 추가의 단점은 이들 탄화수소 스트림 중에 함유된 n-부텐과 관련된다. 성장하는 중합체 사슬 중에 이들이 혼입된 결과, 중합은 종료되고, 고반응성 폴리이소부텐, 즉 높은 함량의 비닐리덴 이중 결합을 갖는 폴리이소부텐의 형성에 대한 선택성이 감소된다.

<12> 이러한 단점을 피하기 위하여, 지금까지 공지된 방법들에 따르면, 중합은 중합에 사용된 C_4 컷 중의 잔류 이소부텐 함량이 여전히 비교적 높을 때에 종료되어야 한다. 그러나, 이것은 출발 물질의 큰 손실을 가져와서, 이들 종래의 방법들에 의한 C_4 컷으로부터 PIB의 제조 방법을 비경제적인 것으로 만든다.

<13> 본 발명의 목적은 불소 함량이 실질적으로 공지된 방법에 의해 제조된 폴리이소부텐의 불소 함량 미만인 저분자량의 고반응성 폴리이소부텐(PIB)의 제조 방법을 제공하는 것이다. 이 방법은 구체적으로는 C_4-탄화수소 스트림으로부터 낮은 불소 함량 및 높은 함량의 말단 이중 결합을 갖는 PIB의 제조도 역시 가능하게 해야하고 경제적이어야 한다. 게다가, 이렇게 제조된 PIB는 좁은 분자량 분포 D를 가져야 한다.

<14> 본 발명자들은 이 목적이, 첨가된 이소부텐을 제1 중합 단계에서 최대 95%의 부분 전환율로 중합시키고, 제1 중합 단계에서 생성된 폴리이소부텐을 사전에 단리한 후에 또는 사전 단리없이, 잔류 이소부텐을 1개 이상의 후속 중합 단계에서 계속 중합시키는 2개 이상의 중합 단계로 중합 반응을 수행하는 것을 포함하고, 온도 -40 내지 0 ℃ 및 압력 1 내지 20 바에서 삼불화붕소 착체 촉매의 도움으로 액체상 중의 이소부텐 또는 이소부텐 함유 탄화수소 스트림의 중합에 의해, 500 내지 20000 달톤의 평균 분자량 M_n 및 80 몰%를 넘는 말단 이중 결합을 갖는 저분자량의 고반응성 폴리이소부텐의 제조 방법에 의해 달성됨을 발견하였다.

<15> 신규의 방법은 BF_3 착체 촉매에 의한 PIB의 제조 방법에서 불소 함유 유기부산물의 형성에 대한 관찰과 관련하여 본 발명자들이 얻어낸 지식에 기초하고, 이것은 하기의 반응식에 따라 해석되고, 본 발명에 대한 연구 가설로서 사용되었다. 이 반응식에서, 사용된 BF_3-알콜 착체는 대표적인 다른 BF_3 착체 촉매이다.



R: 유기 라디칼

<17> 이 반응식에서 출발점은 폴리이소부텐 중합 과정에서 생성된 폴리이소부틸 양이온(Ia)이고 이의 반대 이온은 $[BF_3OR]^-$ 음이온이다. 플루오라이드 음이온은 폴리이소부틸 플루오라이드(VI) 및 BF_2OR의 생성과 함께 이 음이온으로부터 폴리이소부틸 양이온(Ia)으로 이동될 수 있다. 중합 혼합물 중의 양성자의 존재하에, 상기 폴리이소부틸 플루오라이드는 폴리이소부텐(II) 및 불화수소와 평형이 된다. 형성된 불화수소는 중합 혼합물 중에 역시 존재하는 단량체 이소부텐(VII)과 첨가 반응을 행할 수 있고, 이것은 양성자의 존재하에 여기서 생성된 tert-부틸 플루오라이드(VIII)와 평형이 된다. BF_3 착체 촉매 또는 중합 혼합물의 추출 또는 중화에 의해, 이들 평형이 확정되는 것을 막을 수 있다.

<18> 선형 부텐도 역시 함유하는 이소부텐 함유 C_4 컷이 사용될 때, 반응식에 나타낸 반응 순서는 성장하는 폴리이소부텐 사슬 내로의 1-부텐의 혼입이 중합체 중에 2차 카르베늄 이온의 형성을 야기시키고, 이것은 음이온으로부터 플루오라이드 이동의 경우에 반응하여 2차 폴리이소부텐 플루오라이드를 형성할 수 있고, 이로부터 불소가 중합 조건 하에서 어렵게 제거될 수 있다는 사실에 의해 더욱 더 복잡하게 된

다.

<19> 이 반응식에 나타낸 평형의 확정 뿐만 아니라 이들의 이동은 사용된 반응 조건에, 구체적으로는 중합 혼합물에 존재하는 중합체 및 단량체의 비율, BF_3 착체 촉매의 타입 및 BF_3/착화제 비율에 및 추가로 설정된 중합 온도에 의존한다.

<20> 이들 결과에 비추어, 본 발명의 목적은 이소부텐 중합에 대한 반응 절차를 높은 함량의 비닐리덴 이중 결합을 갖는 저분자량의 폴리이소부텐의 형성에 역효과를 주지 않으면서 불소 함유 유기 부산물, 구체적으로는 폴리이소부틸 플루오라이드의 형성을 최소로 감소시키도록 디자인하는 것이다.

<21> 본 발명자들은 이 목적이, 2개 이상의 중합 단계로 이소부텐 중합을 수행하는지, 제2 중합 단계 또는 추가의 후속되는 중합 단계가 제1 중합 단계에서 보다 대체로 낮은 온도에서 조작되는지를 측정함으로써 달성됨을 발견하였다.

<22> 신규의 방법 및 이 방법의 일부 유리한 실시태양을 아래에서 예시한다.

<23> 가장 간단한 실시태양에서, 신규 방법은 2개의 중합 단계로 작동된다. 폴리이소부텐의 높은 함량의 말단 이중 결합 및 낮은 불소 함량을 얻기 위하여 각종의 방법들을 채택할 수 있다.

<24> 예를 들면, 제1 중합 단계에서 5 내지 98%, 바람직하게는 50 내지 95%, 구체적으로는 50 내지 90%의 이소부텐 전환율을 설정하고 제2 단계에서 중합을 완료시킬 수 있다.

<25> 제2 중합 단계는 유리하게는 제1 중합 단계보다 낮은 중합 온도에서 실시되고, 대체적으로 온도차는 1 내지 20 ℃, 바람직하게는 2 내지 10 ℃이다.

<26> 이소부텐의 중합이 발열반응이기 때문에, 제1 중합 단계에서의 중합 온도는 소정의 냉각제 온도에서 사용된 촉매의 반응성의 함수로서, 중합 온도가 기술적으로 피할 수 없는 요동현상과는 별개로 실질적으로 일정하게 유지되도록 하는 속도로 신선한 이소부텐을 첨가함으로써 조절된다. 제1 중합 단계에서의 이소부텐 전환율은 상기한 파라미터들, 즉 냉각제 온도, 중합 온도 및 반응 혼합물의 반응기 중에서의 평균 체류 시간을 고려하여, 착화제의 계량을 통해 촉매 착체의 반응성을 설정함으로써 조절된다.

<27> 제1 중합 단계로부터의 방출물은 바람직하게는 추가의 처리없이 제2 중합 단계로 통과된다. 여기서, 중합은 신선한 이소부텐의 첨가없이 제1 중합 단계에서의 온도보다 낮은 중합 온도에서 수행된다. 이것은 보다 낮은 냉각제 온도에 의해 또는 제1 중합 단계에서와 동일한 온도에서 냉각제의 사용에 의해, 예를 들면 거기서 사용된 냉각 장치를 사용하여, 중합 혼합물로부터 제거되는 열의 양이 남아있는 이 소부텐의 중합에서 방출되는 열의 양보다 크도록 냉각을 조절함으로써 행해질 수 있다. 특정 환경하에서는, 중합 반응 동안에 불활성화된 촉매를 삼불화붕소를 첨가하여 보충하거나 또는 삼불화붕소를 첨가하여 BF_3 착체 촉매의 촉매 활성을 증가시켜 중합이 조기에 중단되지 않도록 하는 것이 필수적이거나 또는 유리할 수 있다. 이 삼불화붕소의 첨가는 중합 혼합물을 제2 중합 단계로 도입시키기 전 또는 후에 행해질 수 있다.

<28> 50 내지 90%의 이소부텐 전환율을 얻기 위하여, 제1 중합 단계 중의 중합 혼합물의 체류 시간은 일반적으로 5 내지 60분이지만, 매우 활성이거나 또는 덜 활성인 촉매를 사용하는지에 따라 더 짧아지거나 또는 더 길어질 수 있다. 제2 중합 단계에서는 1 내지 180, 바람직하게는 5 내지 120분의 체류 시간이 일반적으로 설정된다. 제2 중합 단계에서, 설정된 이소부텐 전환율은 일반적으로 제1 및 제2 중합 단계에서 이소부텐의 총 전환율이 일반적으로 80 내지 100%, 바람직하게는 90 내지 100%, 특히 95 내지 100%가 되도록 하는 것이다. 제2 중합 단계로부터의 방출물은 종래의 방식, 예를 들면 추가의 착화제, 예를 들면 물, 알콜, 아민 또는 니트릴을 첨가하여 촉매를 불활성화시키고, 불활성화된 촉매를 폴리이소부텐으로부터 추출시키고, 휘발성 성분, 예를 들면 용매, 휘발성 이소부텐 올리고머 및 저분자량의 휘발성 부산물을 증류에 의해 제거함으로써 PIB 함유 상으로부터 PIB를 단리하여, 처리될 수 있다. 이 방법으로 얻어진 PIB는 매우 높은 함량의 말단 이중 결합 및 매우 낮은 불소 함량을 갖는다.

<29> 제2 중합 단계로부터의 방출물이 여전히 비교적 다량의 전환되지 않은 이소부텐을 함유하는 경우, 이 이소부텐은 증류에 의해 중합 방출물로부터 분리된 다음 유리하게는 중합반응의 출발 물질로서 순수한 이소부텐이 사용되었을 경우 제1 중합 단계로 순환될 수 있다.

<30> 별법으로는, 전환되지 않은 이소부텐을 제2 중합 단계로부터의 방출물과 함께 추가의 처리 없이 제3 중합 단계로 공급되어 거기서 제2 중합 단계에서보다 낮은 중합 온도에서 완전히 중합될 수 있다. 일반적으로, 이러한 제3 중합 단계에서 설정된 중합 온도는 선행되는 제2 중합 단계에서의 중합 온도보다 1 내지 20 ℃, 바람직하게는 2 내지 10 ℃ 낮다. 중합 온도는 제2 중합 단계에서 중합 온도의 설정에 대해 상기한 척도를 사용하여 설정될 수 있다. 제3 중합 단계에서 설정된 중합 혼합물의 체류 시간은 촉매 활성 및 소정의 전환율에 의존하고, 일반적으로는 5 내지 180, 바람직하게는 10 내지 120분이다. 제2 중합 단계를 수행하기 위한 설명에서 언급한 바와 같이, 삼불화붕소를 첨가하여 사용한 촉매를 보충하거나 또는 삼불화붕소를 첨가하여 촉매 활성을 증가시키는 것이 필수적이거나 또는 유리할 수 있다.

<31> 제2 및 제3 중합 단계를 사용하는 것이 순수한 이소부텐을 중합반응에 사용하였을 때에도 역시 유리하지만, 이소부텐 함유 C_4-탄화수소 스트림, 예를 들면 이소부텐의 수소제거반응으로부터의 정제된 C_4 생성물 또는 C_4 컷을 신규의 방법에서 출발 물질로 사용하였을 때, 상기 탄화수소 스트림, 이소부텐 손실을 피할 수 있는 결과, 다른 탄화수소를 함유하는 전환되지 않은 이소부텐의 제1 중합 단계로의 순환에 기인한 바람직하지 못한 탄화수소 양의 증가가 없고, 결과적으로 높은 함량의 말단 이중 결합을 갖는 고품질의 사실상 불소가 없는 PIB를 얻을 수 있기 때문에 특히 유리함이 증명되었다. 제3 중합 단계로부터의 중합 배출물은 제2 중합 단계로부터의 배출물의 처리에 대해 상기한 바와 동일한 방식으로 처리될 수 있다.

<32> 제2 또는 관련될 경우 제3 중합 단계 후에 중합 배출물 중에 여전히 존재하고, 제1 중합 단계로의 공급물 중에 원래 존재하는 이소부텐의 2% 미만, 바람직하게는 최대 1%인 이소부텐의 잔류량은 사실상

완전한 이소부텐 전환이 요망되는 경우, 제2 또는 제3 중합 단계의 하위에 있는 보압(保壓) 용기 중에서 완전히 중합될 수 있고, 이 경우 제3 또는 제4 중합 단계의 기능을 수행한다. 보압 용기는 선행되는 중합 단계와 동일한 중합 온도에서 작동될 수 있지만, 일반적으로 그 안에서는 보다 높은 온도가 설정된다. 따라서, 보압 용기 중에서의 중합 혼합물의 온도는 -40 내지 +40 ℃일 수 있지만, 그 안의 온도는 바람직하게는 0 내지 40 ℃, 바람직하게는 0 내지 30 ℃로 증가된다. 보압 용기 중에서의 중합 혼합물의 체류 시간은 0.1 내지 3, 바람직하게는 0.3 내지 2 시간일 수 있고, 이 체류 시간은 물론 보압 용기 중에서의 중합 온도에 따라 조절된다. 일반적으로, 선행하는 중합 단계로부터의 중합 배출물에 더 이상의 신선한 촉매가 첨가되지 않고, 이 배출물은 또한 추가의 처리없이 보압 용기로 들어간다. 이소부텐 중합의 완료와는 별개로, 중합 배출물의 보압 용기 통과는 형성된 폴리이소부텐의 불소 함량을 추가로 감소시킨다. 추정가능하게는, 불화 수소는 보압 용기 중에서 평형의 달성 및 폴리이소부텐의 형성과 함께 선행하는 중합 단계의 중합 배출물 중에 여전히 존재하는 폴리이소부틸 플루오라이드로부터 제거되고, 상기 불화수소 중 일부는 용이하게 휘발가능한 이소부틸 또는 tert-부틸 플루오라이드의 형성과 함께 중합 혼합물 중에 여전히 존재하는 이소부텐에 의해 트랩핑된다. 이들 용이하게 휘발가능한 플루오라이드가 역시 상기한 바와 같이 행해질 수 있는 보압 용기를 빠져나가는 중합 배출물의 처리 동안에 분해되지 않을 경우, 이들은 증류에 의한 추가의 처리 동안에 흡착에 의해 PIB로부터 용이하게 제거될 수 있고 파괴될 수 있다. 보압 용기의 사용이 비록 유리한 결과를 제공하지만, 이 보압 용기 사용의 비용 효율성은 필수적으로 선행되는 중합 단계에서의 이소부텐 전환율 및 이렇게 얻어진 폴리이소부텐의 불소 함량과 같은 인자에 의존되기 때문에 이것이 신규 방법의 선택적인 조치일 것이다.

<33> 도 1은 신규 방법의 추가의 예시를 위해 제공되는데, 이 도면에서는 간단한 튜브형 반응기에 대한 4개의 중합 단계를 갖는 신규 방법의 한 실시태양 설명을 목적으로 하는 예로서 개략적으로 나타내어진다.

<34> 필요에 따라 불활성 용매로 희석된 이소부텐 또는 이소부텐 함유 탄화수소 스트림이 공급기(1)를 지나 냉각욕(나타나있지 않음)에 의해 온도조절되는 반응기(2)내로 간다. 반응기(2)는 중합 혼합물이 펌프(3)에 의해 계속해서 순환되는 관형 반응기 루프의 형태이다. 높은 펌핑능은 반응기로부터 열 제거에 유리하고, 중합 혼합물의 철저한 혼합을 보장하고, 결과적으로 일정한 정상 상태의 이소부텐 농도를 보장한다. 중합 촉매는 중합 반응기(2) 내로 들어가기 전에 공급물과 혼합되거나 또는 나타나 있지 않은 공급기를 지난 반응기(2)의 사실상 임의의 위치에서 계량될 수 있다. 이전에 형성된, 즉 중합 반응기 밖에서 형성된 삼불화붕소 착체 촉매를 도입시키고, 사용된 착화제 및 삼불화붕소를 개별적으로 반응기 내로 계량하고 반응기(2) 중에서 동일반응기 중에서 중합 촉매를 제조하는 것이 모두 가능하다. 후자의 경우, 말단 이중 결합의 함량에 악영향을 미칠 수 있기 때문에 일시적인 높은 삼불화붕소 농도가 없도록 보장되야 한다. 동일반응기 중에서 촉매의 제조 경우, 유리하게는 착화제가 초기에 취해지고, 삼불화붕소는 착화제의 도입 후에만 계량되어 첨가된다. 반응기(2) 중에서 소정의 정상상태 평형이 이루어진 후, 반응기(2)로부터의 중합 배출물이 라인(4)을 통해 제거되어 제2 중합 단계(2), 반응기(5)로 공급되고, 이 반응기(5)는 중합 혼합물이 펌프(6)에 의해 순환되는, 반응기(2)에서와 동일한 방식의 튜브형 반응기 루프로서 유리하게 디자인되었다. 반응기(5)는 나타나 있지 않은 냉각욕에 의해 냉각된다. 촉매 활성을 증가시키기 위하여, 추가의 삼불화붕소가 이어서 공급라인(4) 내로의 유입구를 통해 계량되어 첨가되거나 또는 바람직하게는 유입구가 나타나 있지 않은 반응기 루프(5) 내로 계량되어 첨가될 수 있다. 반응기(5) 중에서 소정의 정상 상태 중합 평형이 이루어진 후, 이 반응기(5)로부터의 중합 혼합물은 라인(7)을 통해 배출되어 냉각욕(나타나있지 않음) 중에 존재하고, 역시 관다발형 반응기로서 디자인될 수 있고 바람직하게는 연속 반응기로서 작동되는 튜브형 반응기(8) 내로 공급된다. 이 반응기 중에서의 체류 시간은 예를 들면 반응기 튜브의 길이를 그의 직경의 함수로서 조절함으로써 설정될 수 있다. 필요에 따라, 추가의 삼불화붕소가 이어서 유입구를 통해 공급기(7) 내로, 또는 바람직하게는 유입구가 나타나 있지 않은 반응기(8) 내로 계량될 수 있다. 반응기(8)로부터의 배출물은 라인(9)을 지나 보압 용기(10)로 공급되는데, 보압 용기는 대체로 냉각되지 않고 예를 들면 오버플로우를 갖는 탱크로서 또는 튜브형 반응기와 마찬가지로 디자인될 수 있다. 필요할 경우 미리 가라앉힌 후에, 보압 용기로부터의 배출물을 라인(11)을 통해 처리 단계로 공급시키는데, 이 처리 단계는 종래의 방식으로, 바람직하게는 촉매를 불활성화시키고 중합을 종료시키는 착화제로의 세척에 의해, 특히 바람직하게는 물로의 세척, 후속되는 상 분리 및 생성된 PIB의 휘발성 성분을 제거시키는 증류에 의한 정제에 의해 수행된다. 상기한 사항들은 대응하는 방식으로 관 다발형 반응기의 사용시에도 응용되고, 이 관 다발형 반응기의 사용은 방법을 공업적 규모로 수행할 때 바람직하다.

<35> 물론, 도면에 나타낸 바와 같은 신규 방법은 다양한 방법으로, 예를 들면 단지 2개 또는 3개의 중합 단계로 중합을 수행함으로써 변형될 수 있다. 예를 들면, 중합은 도 1에서의 반응기(2 및 5)에 대응하는 처음의 2개의 중합 단계로 완료될 수 있다. 중합 단계 1(반응기 2)에서의 중합을 비교적 높은 이소부텐 전환율로까지 수행하고, 도 1에서의 반응기(5)에 대응하는 반응기의 사용없이 도 1에서의 반응기(8)에 대응하는 반응기 중에서 및 경우에 따라 보압 용기 중에서 추가로 중합을 실시할 수도 있다. 상기 실시태양은 역시 본질적으로는 도 1에서의 반응기(2 및 5)가 사실상 단일의 중합 단계로 합해지고, 도 1의 반응기(2)에 대응하는 중합 반응기에서의 반응이 단지 예를 들면 4 내지 10%의 이소부텐 전환율까지만 사실상 동일한 중합 조건 하에서 수행되고, 이 제1 반응기로부터의 배출물이 추가의 처리 없이 도 1에서의 반응기(5)에 대응하는 제2 반응기로 공급되고, 여기서 중합이 보다 높은 전환율까지 계속된 후 이 제2 반응기로부터의 배출물이 예를 들면 도 1에서의 반응기(8)에 대응하는 반응기인 제2 중합 단계를 구성하는 제3 반응기로 공급되고, 여기서 중합이 완료되거나 또는 거의 실질적으로 완료되는 신규 방법의 실시태양에 대응한다. 이들 실시태양 중의 어느 것에 대한 선택 또는 신규 방법의 추가의 가능한 실시태양이 특정 경우에 가장 유리한 지에 대한 선택은 장치 중에서 전환되어야 하는 이소부텐 함유 출발 물질, 사용된 삼불화붕소의 유형, 원하는 PIB 품질 및 이용가능한 냉각 장치 등을 고려하여 이루어지고, 이것은 장치의 디자인 시에 당업계의 통상의 숙련인에게 일상적인 작업이다.

<36> 경우에 따라, 이소부텐의 반응은 역시 폴리이소부텐 중의 말단 이중 결합의 높은 함량이 여전히 보장되는 부분적인 전환율까지 수행될 수 있고, 그 후 중합은 비교적 많은 양의 착화제, 예를 들면 물을 첨가하여 종료될 수 있고, 고반응성 PIB를 함유하는 배출물은 상기한 바와 같이 처리될 수 있고, 전환되지 않거나 처리 동안에 분리해 낸 이소부텐을 함유하는 탄화수소 혼합물은 종래의 방식으로 추가로 처리

되어 보다 낮은 말단 이중 결합을 갖는 저분자량 폴리이소부텐을 형성시킬 수 있다.

<37> 신규 방법은 촉매로서 삼불화붕소를 삼불화붕소의 중합 활성에 영향을 미치는 착화제와 함께 사용하여, 한 편으로는 중합반응이 저분자량의 폴리이소부텐을 제공하고, 다른 한 편으로는 폴리이소부텐 분자의 내부에 존재하는 비반응성 또는 단지 약간의 반응성이 있는 이중 결합에 대한 말단 이중 결합의 이성질화 활성에 대한 삼불화붕소의 이성질화 활성이 감소되도록 수행된다. 적합한 착화제의 예로는 물, C_1-C_{10}-알콜, C_2-C_{10}-디올, C_1-C_{20}-카르복실산, C_4-C_{12}-카르복실산 무수물 및 C_2-C_{20}-디알킬 에테르를 들 수 있다. 바람직하게는 C_1-C_{20}-알콜, 구체적으로는 C_1-C_4-알콜로 이루어진 군으로부터의 착화제, 및 C_1-C_{20}-디알킬 에테르로 이루어진 군으로부터의 착화제가 신규 방법에 사용되고, 이들 중 에테르 산소가 3급 알킬기의 3급 탄소 원자에 결합된 디알킬 에테르, 구체적으로는 WO 93/10063에 기재되어 있는 바와 같은 에테르가 바람직하다. 알콜 중에서는, EP-A 628 575에 기재되어 있는 바와 같이 1가 2급 알콜 C_3-C_{20}-알콜이 착화제로서 중합 활성 및 삼불화붕소 촉매의 이성질화 활성에 대해 특히 유리한 효과를 갖는데, 이소프로판올 및 2-부탄올이 특히 주목할 만하다. 바람직하게는, 착화제에 대한 삼불화붕소의 몰 비가 1 미만, 구체적으로는 0.4 내지 0.95, 특히 바람직하게는 0.5 내지 0.8인 삼불화붕소 착체 촉매가 신규 방법에 사용된다. 상기한 바와 같이, 삼불화붕소 착체 촉매는 예를 들면 EP-A 145 235에 기재되어 있는 바와 같이, 사용되기 전에 미리 제조될 수 있거나 또는 EP-A-628 575에 기재되어 있는 바와 같이 중합 반응기 중에서 동일반응기중에서 제조될 수 있다. 가스상 삼불화붕소가 삼불화붕소 착체 촉매의 제조용 원료로서 유리하게 사용되고, 여전히 소량의 이산화황을 함유하는 기술적 등급의 삼불화붕소(순도: 96.5 중량%), 그러나 바람직하게는 매우 순수한 삼불화붕소(순도: 99.5 중량%)가 사용될 수 있다. 사불화규소가 없는 삼불화붕소가 촉매의 제조에 특히 바람직하게 사용된다.

<38> 이소부텐의 중합은 반응 조건 하에서 불활성인 용매, 예를 들면 포화 탄화수소, 예를 들면 펜탄, 헥산 또는 이소옥탄, 또는 할로겐화 탄화수소, 예를 들면 메틸렌클로라이드 또는 클로로포름 존재 또는 부재 하에 수행될 수 있다. C_4 컷이 출발물질로서 사용될 경우, 이소부텐 외에 C_4 컷 중에 존재하는 탄화수소가 사실상 용매로서 작용한다.

<39> 공업적 규모에서, PIB를 생성시키는 중합은 바람직하게는 연속적으로 수행된다. 종래의 반응기, 예를 들면 튜브형 반응기, 관 다발 반응기 또는 교반되는 솥형 용기가 이러한 목적에 사용될 수 있고, 신규 방법은 바람직하게는 루프 반응기를 사용하여, 즉 반응 물질이 연속적으로 순환되고, 순환물에 대한 공급물의 비율이 대체로 1:1 내지 1:1000, 바람직하게는 1:50 내지 1:200 v/v인 튜브형 또는 관 다발형 반응기를 사용해 처음의 2개의 중합 단계로 수행된다. 물론, 공급 속도는 중합 반응기 중에서 정상 상태 평형이 이루어진 후에는 중합 배출물의 속도와 동일하다.

<40> 이중 결합 이동을 야기시킬 수 있는 중합 장치 중에서의 높은 국소적인 및 정상 상태 촉매 농도를 피하기 위하여, 미리 제조된 촉매 착체의 반응기 내로 도입 동안에 및 반응기 중에서의 삼불화붕소 착체의 동일반응기 중에서의 제조시에 모든 반응물의 철저한 혼합을 위해 반응기 중의 반응 물질 난류를 일으키는 것이 유리하고, 이를 위하여 반응기에는 예를 들면 적합한 배플, 예를 들면 배플 플레이트가 제공될 수 있고, 또는 튜브 횡방향 구역이 적합한 유속을 달성하는 치수를 가질 수 있다.

<41> 개별 중합 단계에서 중합되어야 하는 이소부텐의 체류 시간은 관련 중합 단계에 따라 5초 내지 수 시간일 수 있으며, 개별 중합 단계에서 선택된 체류 시간은 이들 단계에서 원하는 이소부텐의 전환율에 따라 바람직하게는 1 내지 180, 특히 바람직하게는 5 내지 120분이다. 상기한 바와 같이, 보압 용기에서의 체류 시간은 수시간 이하 일 수 있다. 총 반응 속도는 사용된 촉매의 양, 특히 몰 비에 의존한다. 일반적으로, 삼불화붕소/2급 알콜 및(또는) 디알킬 에테르가 탄화수소 혼합물 중에 존재하는 이소부텐 또는 사용된 이소부텐을 기준으로 0.05 내지 1 중량%의 양으로 첨가된다.

<42> 중합반응은 유리하게는 0 ℃ 이하에서 수행된다. 비록 이소부텐은 실질적으로 더 낮은 온도에서도 고반응성 폴리이소부텐으로 성공적으로 중합될 수 있지만, 반응은 일반적으로 0 내지 -40 ℃, 구체적으로는 -4 내지 -30 ℃, 특히 바람직하게는 -10 내지 -25 ℃에서 수행된다. 대조적으로, 보압 용기에서는 예를 들면 최대 40 ℃의 일관적으로 더 높은 온도가 사용될 수 있다. 중합은 대기압 하에서 수행될 수 있지만, 최대 20 바의 과압 및 반응계의 자기가열 압력을 사용하는 것이 유리하지만, 대체로 중합의 결과에 관해서는 중요하지 않다. 중합 반응은 유리하게는 등온 조건 하에서 수행되고, 반응 매질 중에서의 일정한 정상 단계의 단량체 농도의 설정과 함께 구체적으로는 최대 약 90%의 이소부텐 전환율로까지 수행된다. 중합 혼합물 중에 함유된 잔류량의 이소부텐의 중합이 이소부텐 농도를 감소시키면서 수행될 수 있다.

<43> 정상 상태 이소부텐 농도는 원칙적으로는 자유로이 선택되며, 대체적으로는 총 중합 혼합물을 기준하여 0.1 내지 50, 바람직하게는 0.2 내지 10 중량%의 단량체 농도가 설정된다.

<44> 중합 반응이 발열반응이기 때문에, 중합열은 일반적으로 냉각 장치의 도움으로 제거되고, 냉각 장치는 예를 들면 냉각제로서 액체 암모니아와 함께 작동될 수 있다. 중합열을 제거하기 위한 다른 가능한 방법은 반응기의 생성물에 대한 증발 냉각이다. 여기서, 방출된 열은 이소부텐 및(또는) 이소부텐 공급원료 중의 또는 임의의 용이하게 휘발가능한 용매, 예를 들면 에탄, 프로판 또는 부탄 중의 다른 용이하게 휘발가능한 성분의 증발에 의해 제거되고, 그 결과 온도는 일정하게 유지된다. 냉각은 사용한 반응기 유형에 따라 내부 또는 외부 냉각에 의해 행해질 수 있다. 튜브형 반응기는 바람직하게는 외부 냉각에 의해 냉각되며 반응 튜브는 유리하게는 냉각 욕 중에 존재하고, 교반되는 솥형 반응기는 바람직하게는 내부 냉각에 의해, 예를 들면 냉각 코일에 의해 또는 생성물 쪽에 대한 증발 냉각에 의해 온도조절된다.

<45> 처리를 위하여, 반응 배출물을 유리하게는 중합 촉매를 불활성화시켜서 중합을 종료시키는 매질 내로 통과시킨다. 예를 들면, 물, 알콜, 아세토니트릴, 암모니아 또는 무기 염기의 수용액, 예를 들면 알칼리 금속 및 알칼리 토 금속 수산화물 용액, 이들 금속의 탄산염의 용액 등이 이러한 목적에 사용될 수 있다.

<46> 추가의 처리 과정 동안에, 폴리이소부텐은 유리하게는 일반적으로 메탄올 또는 물을 이용한 세척

에 의한 잔류량의 촉매를 제거하기 위한 다수회의 추출 후에 증류에 의해 C_4 탄화수소, 용매, 올리고머 및 폴리이소부텐으로 분리된다. 물을 이용한 세척의 경우, 중합반응 동안에 형성된 불화수소 역시 촉매와 함께 제거된다.

<47> 순수한 이소부텐이 출발 물질로서 사용된 경우, 이것은 중합반응으로 재활용 될 수 있고, 이소부텐 올리고머 및 용매도 마찬가지일 수 있다. 이소부텐 함유 C_4 컷이 사용될 경우, 전환되지 않은 이소부텐 및 다른 C_4-탄화수소는 일반적으로 재활용되지 않고, 다른 목적에 사용된다. 용이하게 휘발가능한 불소 함유 부산물, 예를 들면 tert-부틸 플루오라이드는 다른 탄화수소와 함께 폴리이소부텐으로부터 제거될 수 있고 이들 탄화수소로부터 증류 또는 추출에 의해 분리해낼 수 있다.

<48> 신규 방법은 순수한 이소부텐으로부터, 특히 유리하게는 이소부텐 함유 탄화수소 스트림으로부터 모두 고반응성 폴리이소부텐을 경제적으로 제조할 수 있게 한다. PIB 중에서 80 몰% 이상의 매우 높은 말단 이중 결합 및 매우 양호한 선택성 및 매우 높은 전환율이 달성된다. 이렇게 제조된 폴리이소부텐은 500 내지 20000, 바람직하게는 500 내지 5000 달톤의 평균 분자량 M_n 및 좁은 분자량 분포 D를 갖는다.

실시예

<49> 실시예에 따라 제조된 중합체의 평균 분자량(M_n)을 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정하고, 표준화된 폴리이소부텐을 검량선 작성에 사용하였다. 수 평균 분자량(M_n)을 얻은 크로마토그램으로부터 하기 방정식을 따라 계산하였다.

$$M_n = \frac{\Sigma c_i}{\Sigma \frac{c_i}{M_i}}$$

<51> 상기 식 중, C_i는 생성된 중합 혼합물 중에서의 개별 중합체 종 i의 농도이고, M_i는 개별 중합체 종 i의 분자량이다. 아래에서 D로 언급되는 분자량 분포는 하기하는 방정식을 사용하여 수 평균 분자량(M_n)에 대한 중량 평균 분자량(M_w)의 비율로부터 계산하였다.

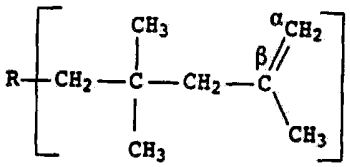
$$\frac{M_w}{M_n} = D$$

<53> 중량 평균 분자량(M_w)은 하기하는 식의 도움으로 얻은 크로마토그램으로부터 측정하였다.

$$M_w = \frac{\Sigma c_i M_i}{\Sigma c_i}$$

<55> 본 출원의 목적을 위하여, 비닐리덴 이중 결합 또는 말단 이중 결합은 폴리이소부텐 거대분자 중에서의 그의 위치가 하기의 화학식 IIa에 의해 설명되는 이중결합을 의미하는 것으로 이해된다.

<56> [화학식 IIa]



<58> 상기 식 중, R은 관련 폴리이소부틸렌 라디칼이다. 본 발명에 따라 제조된 폴리이소부텐 중에 존재하는 이중 결합의 유형 및 양은 ^{13}C-NMR 분광분석법의 도움으로 측정되며, 여기서 화학식 IIa 중에서 α 및 β로 표시되고 말단 이중 결합과 관련된 2개의 탄소는 각각 114.4 및 143.6 ppm의 화학 이동에서의 이들의 시그널에 의해 ^{13}C-NMR 스펙트럼으로 확인가능하고, 다른 유형의 이중 결합에 대한 말단 이중 결합의 비율은 올레핀 시그널의 총 적분에 관한 시그널의 피크 면적을 측정함으로써 계산하였다. ^{13}C-NMR 분광분석법의 경우, 중수소치환된 클로로포름을 용매로서 사용하였고, 테트라메틸실란을 내부 표준으로 사용하였다.

<59> 중합 용액 중에서 및 폴리이소부텐 중에서의 유기적으로 결합된 불소의 함량은 원소 분석이라는 종래의 방식에 의해 측정되었다. 이를 위하여, 유기 물질을 위크볼드(Wickbold) 또는 쇠니게르(Schoeniger) 방법에 의한 연소로 중해시키고, 유리된 불소를 물 중에 흡수시켜 생성된 플루오라이드 수용액 중의 플루오라이드 함량을 검량선을 사용하여 시판되는 플루오라이드 이온 선택적 전극의 도움으로 전위차계로 측정하였다. 샘플 중에서 유기적으로 결합된 플루오라이드의 함량은 이러한 방식으로 측정된 용액의 플루오라이드 함량으로부터 및 연소에 사용된 샘플의 양으로부터 용이하게 계산할 수 있다 [문헌: 에렌버거(F. Ehrenberger): Quantitative Elementar-analyse; VCH Verlagsgesellschaft, 바인하임 436 페이지, 424 페이지, 617 페이지].

<60> 순수한 이소부텐 외에, 표 1에 따른 조성을 갖는 C_4 컷을 하기 실시예에 사용하였다.

<61> [표 1]

다음을 포함하는 C_4 컷	이소부탄 수소제거	증기 분해장치(정제된 생성물 I)
이소부탄[중량%]	50.3	4.1
n-부탄[중량%]	0.5	9.3
트랜스-부트-2-엔[중량%]	0.6	7.9
부트-1-엔[중량%]	0.1	28.8
이소부텐[중량%]	48.0	45.2
시스-부트-2-엔[중량%]	0.3	4.5
부타디엔[ppm]	50 미만	87

<63> <실시예 1>

<64> 반응기(≒도면에서의 반응기 2)는 7.6 m의 길이 및 4 mm의 내경을 갖는 테플론 튜브로 이루어졌고, 이를 통해 반응기 내용물 50 리터가 기어 펌프에 의해 순환되었다. 튜브 및 펌프의 용량은 100 ml였다. 테플론 튜브 및 펌프 헤드는 -19 ℃의 찬 욕(cryoststst) 중에 존재하였다. 정제된 생성물 I(조성: 표 1)을 공급물로서 300 g/시의 속도로 사용하였다. 이것을 3 Å 분자체 상에서 3 ppm미만의 수분 함량으로까지 건조시키고 2 mm의 내경을 갖고 -19 ℃로 미리냉각된 모세관을 통해 순환 반응기로 공급하였다. BF_3 및 이소프로판올의 양을 80% PIB의 이소부텐 전환율에서 1000의 분자량 M_n이 얻어질 때까지 변화시켰다. BF_3의 양은 10 mmol이었고, 이소프로판올의 양은 15 mmol이었다. 반응기 온도는 -13 ℃이었다.

<65> 배출 가스의 가스 크로마토그래피 분석으로 이소부텐 전환율을 측정하였다. 공급물, 반응기 용적 및 중합에 기인한 용적 수축으로 약 13분의 평균 체류 시간을 얻었다 배출물 튜브 또는 샘플링구에서의 압력 조절 수단 바로 뒤에서 아세토니트릴 15 ml/시로 중합을 종료시켰다.

<66> 반응기 중에서의 압력 조건을 그의 기하학, 계산한 양, 반응 혼합물의 점도 및 압력 조절에 의해 결정하였다. 펌프의 압력 쪽의 반응기 유출구에서의 직접적인 압력 조절 수단을 7 바로 정하였고, 우세한 농도 조건 하에서 펌프의 흡입 쪽에서는 약 4바로 측정되었다. 따라서 계의 압력 손실은 3바이었다.

<67> 아세토니트릴에 의한 중합반응 종료 후에, 반응기 배출물을 온수(60 ℃) 600 ml/시와 함께 1 리터 용량의 교반되는 플라스크 내로 공급시키고, 잔류 액화 가스를 증발시켰다. 이 액화 가스는 부탄 및 n-부텐 외에 14.1%의 이소부텐을 함유하였다. 이것을 드라이아이스 응축기 중에서 응축시켰더니, 공비적으로 공류된 물이 응축기의 표면 상에서 동결되어 나왔다. 교반되는 플라스크 중 분리층의 수준을 사이폰으로 유지시키고, 혼합된 상의 수준을 사이폰을 이용한 측면상의 아웃플로우에 의해 유지시켰다.

<68> 정상 단계 평형이 이루어지기 전에 2시간이 소요되었고, 그 후 혼합된 샘플을 1시간에 걸쳐 수거하여 상기한 바와 같이 처리하고, 헥산과 동일한 양을 취하여 추가의 물을 분리해냈다. 용액 중의 유기적으로 결합된 플루오라이드의 함량은 114 ppm이었다. 증류에 의한 헥산의 제거 후에, 잔류 휘발성 성분, 예를 들면 물 및 올리고머를 1 밀리바의 절대압에서 증류시켜 분리해내고 온도는 230 ℃로 증가되었다. 이어서 회전 증발기의 바닥에 남아있는 폴리이소부텐을 특성화하였다. 말단 이중결합의 양은 90 몰%이었다. 우벨로데(Ubbelohde) 점도계로 측정된 점도는 198 ㎟/s이었고, 평균 분자량 M_n은 1005 달톤이었고, 분자량 분포 D는 1.5이었다. 불소 함량은 65 ppm이었다.

<69> 응축된 배출 가스를 3 Å 분자체 상에서 건조시킨 다음 내압 용기로 이동시키고, 50℃로 가열하고, 자기가열 압력 하에서 상승관을 통해 상기한 반응기 내로 통과시키고, 거기서 0.6 중량%의 중합체 혼합물 중의 이소부텐 농도에서 BF_3 2 mmol 및 이소프로판올 1 mmol과 반응시켰다.

<70> 처리 후, 28 몰%의 말단 이중 결합을 함유하고 219 ㎟/s의 점도(100 ℃), 980 달톤의 평균 분자량 M_n 및 1.8의 분산도 D를 갖는 종래의 폴리이소부텐이 얻어졌다.

<71> 이 실시예를 수행하는데 있어서의 추가의 정보는 표 2에 제공한다.

<72> <실시예 2>

<73> 실시예 1에서 설명한 바와 같은 2개의 순환 반응기(≒ 도면에서의 반응기 2 및 5)를 포함하는 중합 장치를 사용하였다. 설명과는 달리, 본 실험에서는 테플론 튜브는 제1 반응기에서 길이가 4.5 m이고, 제2 반응기에서는 길이가 2.7 m이었다. 헥산 및 이소부텐 각각 150 g/시의 공급물을 설명한 방법으로 건조시키고, 2 mm의 내경을 갖는 모세관으로 개별적으로 반응계로 공급하였다. 공급된 BF_3 및 이소프로판올의 양을 1040 달톤의 평균 분자량 Mn을 갖는 폴리이소부텐이 -7 ℃의 반응기 온도에서 및 50%의 이소부텐 전환율에서 형성될 때까지 변화시켰다. 15 mmol의 BF_3 및 27 mmol의 이소프로판올이 필요하였다.

<74> 반응기 배출물을 추가 첨가 및 추가 처리 없이 제2 반응기 내로 보내고, 제2 반응기는 -14 ℃의 온도에서 작동시켰다. 여기서, 총 전환율이 79%에 이를 때까지 이소부텐을 추가로 중합시켰다. 이어서 이 반응기로부터의 배출물을 실시예 1에서 중합의 종료 및 처리에 대해 설명한 바와 같이 처리하였다. 얻어진 폴리이소부텐은 95 몰%의 말단 이중 결합을 함유하였고, 그의 점도(100 ℃)는 203 ㎟/s이었고, 평균 분자량 M_n은 1040 달톤이었으며, 분산도 D는 1.5이었다. 이 실시예에 대한 추가의 정보는 표 2에 포함되어 있다.

<75> <실시예 3>

<76> 실시예 1에서 설명한 바와 같은 2개의 순환 반응기를 포함하는 중합 장치를 사용하였다. 실시예 1에서의 설명과는 달리, 본 실험에서의 테플론 튜브는 제1 반응기에서 길이가 0.7 m이고, 제2 반응기에서는 길이가 6.5 m이었다. 사용된 출발 물질은 정제된 생성물 I(조성: 표 1)이었다. 정제된 생성물 I의 공급물을 설명한 방법으로 건조시켰다. 공급된 BF_3 및 이소프로판올의 양을 1000 달톤의 평균 분자량 Mn을 갖는 폴리이소부텐이 제1 반응기 중에서 -11 ℃의 반응 온도에서 및 6%의 이소부텐 전환율에서 형성될 때까지 변화시켰다. 제1 반응기로부터의 배출물을 추가의 처리없이 제2 반응기 내로 보냈다. 온도를 -13 ℃로 한 제2 반응기에서, 중합을 공급물 중에 함유된 이소부텐의 총 전환율이 90%일 때까지 계속하였다. 아세토니트릴의 첨가에 의한 중합의 종료 및 물을 이용한 불활성화된 BF_3의 추출 후에, 전환되지 않은 이소부텐을 증류시켜 정제된 생성물 I중에 함유된 다른 탄화수소와 함께 제거하였다. 폴리이소부텐 잔류물을 동일한 양의 헥산 중에 용해시키고, 다시 증류시켜 미량의 물을 분리해냈다. 얻어진 폴리이소부텐 용액은 유기적으로 결합된 플루오라이드를 추출 후에 143 ppm 및 증류에 의한 처리 후에 3 ppm 함유하였다. 증류에 의한 처리를 설명한 방법으로 수행하였다. 상기한 처리 후에 얻어진 PIB는 960 달톤의 평균 분자량 M_n 및 1.6의 분산도 D를 갖고, 86 몰%의 말단 이중 결합을 함유하였다.

<77> 본 실시예에 대한 추가의 정보는 표 2에 제공된다.

<78> <실시예 4>

<79> 건조시킨 헥산 및 이소부텐 각각 150 g을 실시예 2에 설명한 바와 같이 실시예 1에 따른 반응기 내로 도입시켰다. BF_3 및 이소프로판올을 설명한 방법으로 미리 냉각시킨 헥산 스트림 내로 공급시키고, 공급물을 1015 달톤의 평균 분자량 M_n을 갖는 폴리이소부텐이 90%의 이소부텐 전환율로 형성될 때까지 변환시켰다. 반응 온도는 -13 ℃이었고, 냉각욕 온도는 -19 ℃이었다. 중합의 종료, 추출 및 증류후, 반응기 배출물의 샘플을 분석하였다: 유기적으로 결합된 불소의 함량은 98 ppm이었고, 이것은 증류에 의한 처리 후에 1 ppm이하로 감소하였다. 말단 이중 결합의 함량은 88 몰%이었고, 분산도 D는 1.5이었다.

<80> 제1 반응기(≒ 도면에서의 반응기 2)로부터의 배출물을 처리없이 추가의 반응기(≒ 도면에서의 반응기 8) -4 mm의 내경을 갖는 50 cm 길이의 테플론 튜브-로 이동시키는데, 단일 패스로 후자의 반응기에 통과시켰다. 반응기(8)는 반응기(2)에서와 동일한 냉각욕 중에 존재하지만, 보다 낮은 이소부텐 전환율 때문에, 반응기 온도는 -16 ℃로 감소되었다. 이 반응기(8)에서, 잔류 이소부텐은 사실상 완전히 전환되었다. 이 반응기로부터의 배출물의 샘플을 분석하였다: 99% 이상의 총 이소부텐 전환율에서, 얻어진 폴리이소부텐의 평균 분자량 M_n은 1015 달톤이었고, 말단 이중 결합의 함량은 88 몰%이었으며, 분산도 D는 1.5이었고, 유기적으로 결합된 불소의 함량은 증류 전에는 93 ppm이었고, 증류 후에는 1 ppm미만이었다.

<81> 이 반응기(8)로부터의 배출물을 처리없이, 3 시간의 평균 체류 시간 동안 +20 ℃로 유지시킨 보압 용기 내로 보냈다. 보압 용기로부터의 배출물에서, 이소부텐은 사실상 완전히 전환되었고, 얻어진 폴리이소부텐은 선행하는 반응기로부터의 폴리이소부텐과 그의 분석 데이타에 관하여 완전히 동일하였지만, 증류 전의 유기적으로 결합된 불소의 함량은 단지 5 ppm이었다.

<82> 본 실시예에 대한 추가의 정보는 표 2에 제공된다.

<83> <실시예 5>

<84> 실시예 1에 따른 반응기(2)에 이소부탄(조성: 표 1 참조)의 수소제거로부터 얻은 건조시킨 C_4 컷을 공급하였다. BF_3 12 mmol 및 이소프로판올 18 mmol로, -13 ℃의 반응기 온도에서 80%의 이소부텐 전환율을 얻었다. 생성된 폴리이소부텐은 1030 달톤의 평균 분자량 M_n 및 1.5의 분산도 D를 갖고, 92%의 말단 이중 결합을 함유하였다. 유기적으로 결합된 불소의 함량은 증류 전에 124 ppm이었고, 그 후는 15 ppm이었다. 반응기(2)로부터의 배출물을 추가의 처리없이 바로 길이 1 m 및 내경 4 mm를 갖는 테플론 튜브를 포함하는 반응기(8)를 통과시켰다. 반응기 온도는 -21 ℃이었다. 혼합물이 이 반응기(8)를 통과한 후, 이소부텐 전환율은 99%로 증가하였다. 분석 결과에 따르면, 처리 후에 얻어진 폴리이소부텐은 반응기(2)로부터의 샘플과 완전히 동일하였다.

<85> 본 실시예에 대한 추가의 정보는 표 2에 제공된다.

<86> [표 2]

실시예		1		2		3		4			5	
반응기 배합*		2+5		2+5		2+5		2+8+10			2+8	
공급물		정제된 생성물 I		이소부텐		정제된 생성물 I		이소부텐			C_4 수소제거	
반응기		2	5	2	5	2	5	2	8	10	2	8
실시태양	튜브길이[m]	7.6	7.6	4.5	2.7	0.7	6.5	7.6	0.5	-	7.6	1
	체적[ml]	100	100	61	39	14	87	100	11	1200	100	17
	총 공급물[g]	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
	순환물/공급물	100	100	100	100	100	100	100	-	-	100	-
	평균 체류 시간[분]	13.6	12.6	8.4	5.7	1.7	12.1	14.9	-	180	14.5	-
	온도[℃]	-13	-15	-7	-14	-11	-13	-13	-16	+20	-13	-21
	압력[$바_{abs}$]	4-7	5-6	5-6	4-7	5	4-7	4-7	1	1	5-6	1
	BF_3[mmol]	10	2	15		10		11			12	
	이소프로판올[mmol]	15	1	27		14		17			18	
	BF_3/이소프로판올 몰비	0.66	2	0.55		0.71		0.65			0.66	
	이소부텐 전환율[%]	80	96	50	58	6	88.5	90	90	-	80	95
	Σ 이소부텐 전환율[%]	-	99	-	79	-	90	-	99	>99	-	99
	불소 함량 a.e.[ppm]	114	68	-	84	-	143	98	93	5	124	107
	불소 함량 a.d.[ppm]	65	35	-	<1	-	3	<1	<1	<1	7	7
	말단 이중 결합[몰%]	90	28	-	95	-	86	88	88	88	92	92
	점도$_{100℃}$[mm^2/s]	198	219	-	203	-	200	210	210	210	217	217
	M_n	1005	980	-	1040	-	960	1015	1015	1015	1030	1030
	D	1.5	1.8	-	1.5	-	1.6	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

* 도 1에 따른 번호매김
a.e.: 추출 후
a.d.: 증류 후

(57) 청구의 범위

청구항 1

첨가된 이소부텐을 제 1 중합 단계에서 5 내지 98%의 부분 전환율로 중합시키고, 제 1 중합 단계에서 생성된 폴리이소부텐을 사전에 단리한 후에 또는 사전 단리없이, 잔류 이소부텐을 1개 이상의 후속 중합 단계에서 계속 중합시키는 2개 이상의 중합 단계로 중합 반응을 수행하는 것을 포함하며, -40 내지 0 ℃ 및 1 내지 20 바에서 삼불화붕소 착체 촉매의 도움으로 액체상 중의 이소부텐 또는 이소부텐 함유 탄화수소 스트림의 중합에 의해 500 내지 20000 달톤의 평균 분자량 M_n 및 80 몰%를 넘는 말단 이중 결합을 갖는 저분자량의, 고반응성 폴리이소부텐을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제 2 중합 단계에서의 중합을 제 1 중합 단계에서보다 낮은 중합 온도에서 수행하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 2항에 있어서, 상기 제 1 중합 단계에서, 이소부텐을 제 1 중합 단계로 공급된 이소부텐의 양을 기준하여 50 내지 95%의 전환율로 중합시키는 방법.

청구항 4

제1항 또는 2항에 있어서, 상기 제 1 중합 단계에서, 이소부텐을 제 1 중합 단계로 공급된 이소부텐의 양을 기준하여 50 내지 90%의 전환율로 중합시키는 방법.

청구항 5

제1항 또는 2항에 있어서, 상기 제 1 중합 단계로부터의 배출물이 추가의 처리없이 제 2 또는 후속 중합 단계로 보내지는 방법.

청구항 6

제1항 또는 2항에 있어서, 상기 삼불화붕소가 이어서 제 2 또는 후속 중합 단계에 계량 도입되는 방법.

청구항 7

제1항 또는 2항에 있어서, 상기 제 2 또는 추가의 중합 단계를 거친 후에 얻어진 중합 혼합물을 이 중합 혼합물 중에서도 여전히 존재하는 잔류량의 이소부텐을 중합시키기 위하여, 하위의 반응기로서 제공되는 보압 용기 중에서 선행 중합 단계들보다 높은 온도에서 처리하는 방법.

청구항 8

제1항 또는 2항에 있어서, 상기 사용된 삼불화붕소 착체 촉매가 C_1-C_{20}-알콜, 3급 알킬 에테르 또는 물과 삼불화붕소의 착체 또는 착체들을 포함하는 방법.

청구항 9

제1항 또는 2항에 있어서, 상기 사용된 삼불화붕소 착체 촉매가 이소프로판올 또는 2-부탄올과 삼불화붕소의 착체인 방법.

요약

본 발명에서는 500 내지 20000 달톤의 평균 분자량 M_n 및 80 몰%를 넘는 말단 이중 결합을 갖는 저분자량의, 고반응성 폴리이소부텐을 제조하는 방법을 기재한다. 이를 위하여 온도 -40 내지 0 ℃ 및 압력 1 내지 20 바에서 삼불화붕소 착체 촉매의 도움으로 액체 상 중의 이소부텐 또는 이소부텐 함유 탄화수소 스트림을 중합시킨다. 중합 반응을 2개 이상의 중합 단계로 수행한다. 첨가된 이소부텐이 제1 중합 중에 최대 95% 까지 중합된다. 이어서 얻어진 폴리이소부텐을 단리하거나 또는 단리하지 않고, 잔류 이소부텐을 1개 이상의 후속 중합 단계에서 중합시킨다.

대표도

도1

도면

도면1

