

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C08F 2/00  
C08F 210/12

(45) 공고일자 1985년03월04일  
(11) 공고번호 특허1985-0000174

|            |   |           |               |
|------------|---|-----------|---------------|
| (21) 출원번호  | 특1980-0003075   | (65) 공개번호 | 특1983-0003513 |
| (22) 출원일자  | 1980년08월01일   | (43) 공개일자 | 1983년06월21일   |
| (30) 우선권주장 | 63253 1979년08월02일 미국(US)  |           |               |
| (71) 출원인   | 엑손 리써치 앤드 엔지니어링 캠페니 존 헨리 윌슨 2세<br>미합중국, 뉴저지주, 플로렘 파크  |           |               |
| (72) 발명자   | 케네스 떠블유 · 파워스<br>미합중국, 뉴저지주, 버클레이, 하이트스, 로빈스 아베뉴 145<br>랄프 에이취 · 사프<br>미합중국, 뉴저지주, 웨스트 힐드, 바체스터웨이 129 |           |               |
| (74) 대리인   | 목돈상   |           |               |

심사관 : 김학수 (책자공보 제1042호)

(54) 이소올레핀 중합체 슬러리의 안정화법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

이소올레핀 중합체 슬러리의 안정화법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 탄성 이소올레핀 호모 중합체 및 공중합체의 중합, 특히 이소부틸렌-이소프렌 형태의 부틸 고무를 제조하는데 요구되는 중합반응에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 이러한 중합체 제조시에 사용된 중합 슬러리의 응집(凝集)에 대한 안정화법에 관한 것으로, 이러한 슬러리의 매체 또는 희석제는 염화메틸 또는 흑종의 기타 극성 염화수소 희석제이다.

본 명세서에 사용된 바와 같은 "부틸고무"란 약 0.5-15몰%의 결합디엔 및 약 85-99.5몰 %의 이소올레핀으로 구성된 C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> 이소올레핀과 C-C<sub>14</sub> 복합디엔의 공중합체를 의미한다. 부틸고무 제조에 사용될 수 있는 이소올레핀의 상세한 예를 들면, 이소부틸렌, 2-메틸-1프로펜, 3-메틸-1-부텐, 4-메틸-1-펜텐 β-및핀넨 등이 있다. 부틸고무 제조에 사용될 수 있는 복합디엔의 상세한 예를 들면, 이소프렌, 부타디엔, 2,3-디메틸부타디엔, 피테릴렌, 2,5-디메틸헥사-2,4-디엔, 사이클로펜타디엔, 사이클로헥사디엔 및 메틸사이클로펜타디엔 등이 있다. 부틸고무의 제조법은 미국특허 제2,356,128호에 기술되어 있으며, 또한 R.M.Thomas와 그의 동료의 논문[Industrial and Engineering Chemistry Vol. 32, pp.1283 et seq October, 1940]에 기술되어 있다. 부틸고무는 약 100,000-800,000 바람직하기는 약 250,000-500,000의 점성 평균분자량을 가지며 약 0.5-50 바람직하기는 1-20의 위스(Wijs) 요오드 번호를 갖는다.

본명세서에 사용된 이소올레핀 호모 중합체라 함은 C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> 이소올레핀의 호모 중합체 특히, 폴리이소부틸렌을 포함하는 바, 소규모의 말단 불포화 및 탄성이 있다. 이소부틸렌-이소프렌부틸고무 및 폴리이소부틸렌과 같은 주요 상업상 형태의 이들 부틸고무 및 이소올레핀 중합체는 저온에서 루이스산 형태 촉매, 즉 대표적으로 염화 알루미늄을 사용하는 양이온 중합방법으로 제조된다. 보른 트리플루오라이드는 또한 이 방법에 상당히 유용하다. 산업에 대규모로 사용되는 방법에는 저온, 즉, -90℃보다 낮은 온도에서 반응 혼합물에 대한 희석제로서 염화메틸을 사용한다. 단량체에 대한 용매 및 염화 알루미늄 촉매 및 중합체 생성물에 대한 비용매에 기인하는 여러 가지 이유때문에 염화메틸이 사용된다. 미반응 단량체로부터 효과적으로 분리하기에 적당한 빙점 및 비점을 갖는다.

염화메틸로서의 슬러리 중합방법이 다수의 부가적인 잇점을 제공한다해도 중합 용액중에 단지 약 8%-12%의 농도에 대하여 반응 혼합물내의 약 30중량 %의 중합체 농도를 달성할 수 있다. 또한, 중합과의 허용되는 비교적 낮은 점성은 보다 효과적으로 열교환시킴으로서 중합열을 제거하여 얻을 수 있게 된다. 염화메틸로서의 슬러리 중합방법은 고분자량의 폴리이소부틸렌 및 이소부틸렌-이소프렌 부틸고무 중합체의 제조에 사용된다.

염화메틸중에서 슬러리 중합방법의 광범위한 용도에도 불구하고, 이 방법을 수행하는데 있어서의 다수의 문제점은 중합체 생성물 입자가 응집되어 슬러리 분산이 불안정해지는 경향에 관한 것이다. 응집속도는 반응 온도가 -90℃에 근접함에 따라 신속히 증가한다. 안정된 슬러리는 -80℃ 이상으로 유지할 수 없다.

이들 응집입자들은 부착되어 성장하고, 반응기 배출로 뿐만아니라 반응기 유입로와 같은 접촉하는 모든 표면상을 도금하는 경향이 있으며 흑종의 열전이 장치는 중합체의 방출열을 제거하기 위하여 사용되는 바, 저온 반응 조건을 유지하여야만 하기 때문에 비판적이다.

지금까지, 슬러리를 안정화시키는 효과적인 기술은 반응기내에서 고도의 교반으로  $-80^{\circ}\text{C}$  이하에서 조작하는 것 이외에는 없었다. 부가반응기 장치로 용이하게 제조되는 디자인에 대하여 표준실시 되므로 반응 공정이 교대 반응기 시스템간에서 순환될 수 있기 때문에 주어진 시간에 하나 또는 그 이상의 반응기가 공정중에 세척된다. 비오염 조건하에 안정화 슬러리를 제조하고 유지시킬 수 있다면, 장치설비 및 공정 기술에서의 실질적인 절약을 달성할 수 있다. 응집되기 위한 중합체 생성입자가 열교환에 비능률적인 경향으로 한계가 부과되는 바, 요구된 냉각 에너지에서 절약을 실현시키기 위하여 유입 원료로 냉반응기 유출물을 열교환시키기 위한 흑종의 시도가 효과적으로 방지된다.

분산 중합, 특히 분산 안정제로서의 과산 및 그라프트 공중합체의 용도에 관한 이론과 원리를 논한 일반적인 참고서적은 1975년에 K.E.J. Barrett, John Wiley & Sons 저(著) "Dispersion Polymerization in Organic Media"가 있다. 특히 이 서적의 3장에 다수의 분산 중합방법에서 불용성 성분, 또는 앵커(anchor)기, 및 희석용해 성분을 갖는 과산 또는 그라프트 공중합체에 대한 염화메틸 슬러리 중합법에 유용한 흑종의 안정제 시스템에 대해서는 기술되어 있지 않다.

마아클(Markle)과 그의 동료가 출원한 1976년 6월 14일자 미국특허 제699,300호인 네덜란드특허 제770,760호(1977)에는 최소한 하나의 과산이 액체 유기 분산매체에 가용성이며 최소한 다른 하나의 과산이 분산매체에 불용성인 과산 공중합체 분산 안정제의 존재하에 복합 디올레핀에 대한 비수성 분산 중합방법이 기술되어 있다. 마아클과 그의 동료의 명세서는 지글러-네타(Ziegler-Natta) 촉매의 존재하에 n-부탄, 네오펜탄 또는 혼합 이성체펜탄과 같은 액체 탄화수소 분산매체 중에서 복합 디올레핀 단량체의 중합에 관한 것이다. 특히, 마아클과 그의 동료가 채택한 복합 디올레핀은, 부타디엔-1,3 이소프렌 및 피페중렌이다. 이들은 또한 복합 디올레핀의 혼합물도 기술하였다.

본 발명의 방법은 마아클의 명세서와 구별하여 중합법에 특히 유효한 안정제를 이용하는, 염화메틸과 같은 극성 염소화 탄화수소 희석제중에서 수행되는 양이온 중합에 관한 것이라 생각된다. 마아클은 비극성 액체 탄화수소 희석제로 처리되는 음이온 중합방법을 다루었다.

이에 관하여 본 발명자가 알고 있는한, 염화메틸 슬러리를 안정화시키기 위한 효과적인 방법도 아니고 공지되었거나 또나 상술한 논문에 기술된 화학적인 부가 안정제를 이소올레핀 중합체 생성에 사용된 흑종의 희석제중의 슬러리도 아니다.

본 발명에 따라서 본 발명자들은 단량체, 촉매 및 희석제로 구성된 반응 혼합물과 혼합시키거나, 안정화제의 이소올레핀 호모중합체 생성물 또는 부틸고무 공중합체 생성물의 중량을 기준으로 하여 약 0.05-20 중량 %의 중합 생성물 슬러리와 혼합시키는 것으로 구성된, 중합 희석제(염화메틸, 염화메틸렌, 염화비닐 또는 염화에틸)중에 이소올레핀 호모중합체 또는 부틸고무 공중합체를 포함하는 중합체 슬러리를 응집에 대하여 안정화시키는 방법을 발견하였는 바, 안정화제는 (i) 희석제 가용부분인 친액 및 희석제 불용인 소액, 이소올레핀 호모중합체 또는 부틸고무 가용성 또는 흡착 가능한 부분을 갖는 미리 형성된 공중합체인 바, 안정제는 슬러리를 안정화시키기 위한 침전된 이소올레핀 호모중합체 또는 부틸고무 공중합체 주위를 코팅하는 흡착된 용해 중합체를 형성할 수 있다. 또는 (ii) 원위치에서 형성된 안정제 공중합체는 안정제 전구물질로부터 형성되는 바, 안정제 전구물질은 주 중합방법에서 형성되는 이소올레핀 중합체 또는 부틸고무 공중합체와 화학결합할 수 있거나 공중합될 수 있는 관능기를 함유하는 친액 중합체이며, 관능기는 양이온 활성 할로겐, 펜단트(pendant)이거나 또는 사슬결합 또는 양이온 활성 불포화이며, 안정제의 소액부분은 주중합 방법중에서 형성된 이소올레핀 호모중합체 또는 부틸고무 공중합체이고, 이렇게 형성된 안정화제는 중합체 슬러리 생성물을 안정화시키기 위한 침전된 생성물 중합체 주위를 코팅하는 흡착된 용해 중합체를 형성할 수 있다.

상술한 안정화제의 양은 이소올레핀 호모중합체 또는 부틸고무 공중합체 생성물의 중량 %로 표시된다. 반응 혼합물에 가하는 안정화제의 정확한 양은 공급 혼합물과 산정된 단량체 변화 정도의 정확한 농도의 구실을 한다. 이소부틸렌-이소프렌 부틸고무를 제조하기 위한 전형적인 부틸고무 반응 공정에서 단량체의 약 25-35%, 전형적으로 80-90%를 바람직하게 함유하는 반응기 공급 혼합물이 중합체 생성물로 전환된다.

본 발명에서는 기초 중합반응에서 생성된 중합체 또는 공중합체 입자로 구성된 중합 슬러리를 안정화시키기 위하여 공급되며 중합 희석제에 유효한 두가지 형태의 적합한 안정화제를 취급하였다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, 중합 희석제란 염화메틸, 염화메틸렌, 염화비닐 및 염화에틸을 의미한다. 염화메틸은 본 발명의 모든 구체예에서 바람직한 희석제이다.

중합 희석제의 존재하에 친액이며 소액인 미리 형성된 과산 또는 그라프트 공중합체를 이용함으로써 적당한 공중합체가 최초로 제공된다. 일반적으로 미리 형성된 공중합체 안정제는 중합된 이소올레핀 또는 부틸고무에 흡착 가능하거나 가용성인 희석제 불용성앵커(anchor)부분 뿐만아니라, 중합 희석제에 분산된 흡착된 중합체를 유지하기 위하여 작용하는 희석제 가용부분을 가져야 한다.

후술하는 바와 같이 흑종의 제한을 받는 미리 형성된 과산 또는 그라프트 공중합체 안정제는 반응 혼합물에 가할 수 있으며 반응 온도에서 응집을 막기 위하여 중합반응중에 존재할 수 있다. 이와는 달리, 미리형성된 안정제의 일부는 반응 혼합물에 가할 수 있으며, 부가의 안정제는 하향장치에서 응집을 막기 위하여 반응기 유출방향으로 주입할 수 있다.

흑종 범위의 미리 형성된 안정제는 본 발명에서 슬러리 안정제로서 유효하지만 단지 중합반응의 완결시에만 가하여야 한다. 따라서, 안정제는 공정의 최종단계 중에 응결을 방지하기 위해서 반응기 유출물에 바람직하게 가한다. 미리 형성된 안정제 공중합체는 실질적인 양의 양이온 활성 불포화 또는 관능기를 함유하는 것으로 규정되는 바, 관능기는 하이드록실, 에스케르, 케톤, 아미노, 알데히드, 니트릴, 아미도, 카복실, 설포네이트, 메트캡탄, 에스테르, 무수물, 니트로, 활성 알릴 또는 활성 3급 할로겐이다.

미리 형성된 중합체 안정제는 주로 현존하는 탄화수소이며 양이온 활성 불포화되지 않고 본 명세서에 기술된 바와 같은 기타 필요물은 반응 혼합물의 성분을 제조함으로서 그 자체가 중합 공정중의 슬러리에 혼합될 수 있다.

본 발명에 사용된 미리 형성된 공중합체 안정제의 친액부분은 중합 희석제에 완전히 가용성이거나 혼합될 수 있어야만 한다. 적당한 기준은 친액부분이 중합 희석제로서 0.5 이하의 플로리-허긴스(Flory-Huggins)상호작용 조면수를 가지며 중합 희석제로서 플로리 용해 계수를 갖는 것이다.

이러한 요구를 만족시키고 촉매 또는 중합 조건에 역영향을 미치지 않는 적당한 친액 중합체는 폴리스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 브로마이드 및 네오프렌이며 바람직한 친액부분은 폴로스틸렌, 폴리비닐 클로라이드, 또는 폴리비닐 브로마이드이다. 모노-, 디- 및 트리-치환스틸렌과 같은 치환(치환기는 염소와 같은 할로겐 또는 저급(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) 알킬기이다)스틸렌 친액이 적당한 바, 예컨대 파라-*t*-부틸-스틸렌, *p*-클로로스틸렌 및 유사한 링 염소화스틸렌등이다. 또한 스틸렌 및 비닐 클로라이드의 공중합체와 같은 2개의 적당한 친액 중합체의 친액 부분 혼합물로서 사용하기에 적당하다. 따라서, 본 명세서에 사용된 "친액부분"이라 함은 본 발명의 실시중에 적당한 친액에 대한 기준에 알맞는 하나 이상의 단량체로 구성된 부분을 포함하는 것을 뜻한다. 이 친액부분은 최소한 약 20-5,000 또는 6,000까지의 중합도(D.P.)를 갖는다.

다수의 중요한 요소는 안정제의 소액부분의 선택에 영향을 끼친다. 소액부분은 중합 희석제에 불용성이지만 생성 중합체에 대한 고도의 친화력을 가지기 때문에 중합체 입자에 흡착되거나 또는 다른 식으로 결합된다. 이소부틸렌 호모중합체 또는 이소부틸렌-이소프렌 부틸 공중합체와 같은 양이온 루이스산 접촉 중합반응으로 제조된 동일물질로 구성되는 소액부분은 본 발명에 사용된 미리 형성된 안정제중에서 이상적인 소액부분을 제공한다. 일반적으로 희석한 불용성 중합체를 포함하는 적당한 소액물질은 약 8 이하의 용해도 조면수 및 최소한 약 10의 중합체(D.P.)를 갖는다. 폴리이소부틸렌과 같은 C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> 이소올레핀의 폴리이소올레핀, 일반적으로 이소부틸렌-이소프렌 부틸고무와 같은 부틸고무 공중합체, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 에틸렌/프로필렌 공중합체, EPDM 제3 중합체, 수소화 폴리부타디엔과 같은 수소화디엔 중합체, SBR 고무등을 포함하는 바, 낮은 함량의 스틸렌 및 폴리디메틸 실리콘의 스틸렌/부타디엔 임의 공중합체이다. 이소부틸렌-이소프렌 부틸고무의 제조에 사용하기 위한 특히 바람직한 미리 형성된 안정제는 이소부틸렌-이소프렌 부분 과상 또는 그라프트와 약 20중량 %의 스틸렌 과상 또는 그라프트로 조충된 미리 형성된 과상 공중합체 안정제이다. 또한 바람직하기는 스틸렌-EPDM 미리 형성된 안정제이다.

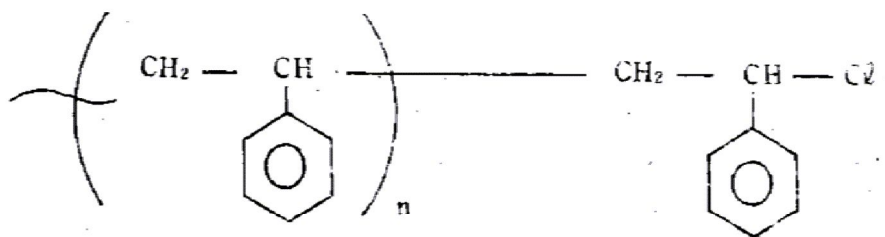
원위치에서 안정제 형성시에 주중합 공정에서 형성되는 이소올레핀 또는 부틸고무와 반응될 수 있는 관능기를 갖는 친액 중합체 성분을 이용한다. 구체예로서, 제조되는 중합체는 공중합체 안정제와 소액부분이 된다.

본 발명에서 원위치에서의 안정제 공중합체 제조방법은 주중합 반응에서 제조되는 예컨대 폴리이소부틸렌 또는 이소부틸렌-이소프렌과 같은 이소올레핀 중합체와 다른 식으로 반응할 수 있거나 또는 공중합할 수 있는 관능기를 가진 친액 중합체인 안정제 전구물질은 본 발명에 따른 과상 또는 그라프트 공중합체 안정제를 제공하는 공정을 포함한다. 관능기는 양이온 활성 펜단트 또는 사슬로 된 할로겐(바람직하기는 염소), 또는 양이온 활성 불포화될 수 있다.

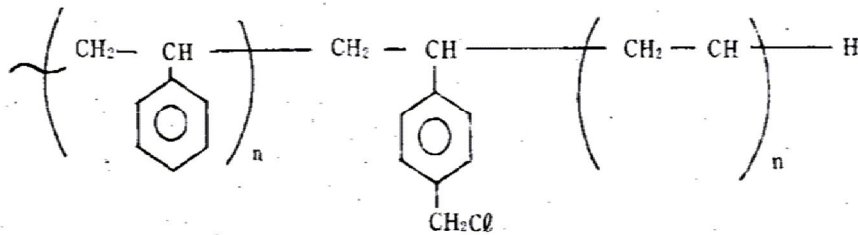
이들 안정제 전구물질의 제조는 사염화탄소의 존재하에 스틸렌과 같은 친액의 유리기 중합 또는 스틸렌과 같은 친액과 비닐 벤질클로라이드의 유리기 기공중합을 통하여 달성될 수 있다. 이들 안정제 전구물질은 사슬전이 또는 공동개시 반응구조를 통하여 본 발명에서 안정제 공중합체 형성을 유도하는 활성 할로겐을 포함할 수 있다.

친액물질에서 관능기로서 양이온 활성 불포화를 함유하는 안정제 전구물질의 형성은 스틸렌과 같은 친액 물질을 양이온 중합하고 양이온 활성 불포화를 얻는 메틸릴 클로라이드 또는 비닐 벤질 클로라이드의 잔기에 의해 비닐 벤질 클로라이드 또는 메틸릴클로라이드를 관화(capping)하여 달성할 수 있다. 이안정제 전구물질은 주중합반응에서 형성되는 이소올레핀 중합체 또는 부틸고무 공중합체로 공중합하여 본 발명의 안정제 공중합체를 형성한다.

상술한 구체예는 스틸렌 중합체에 대한 말단기로서 반응성염소,



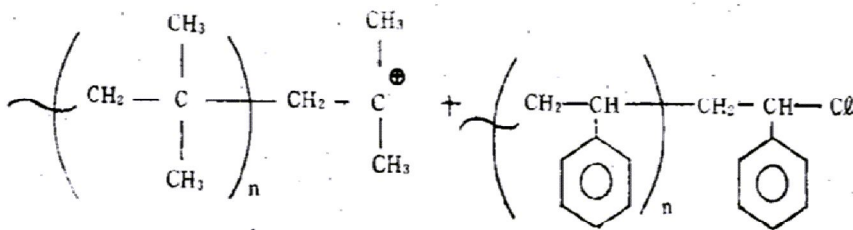
를 갖거나 또는 활성쇄 염소,



를 갖는 친핵폴리스틸렌으로 설명될 수 있다.

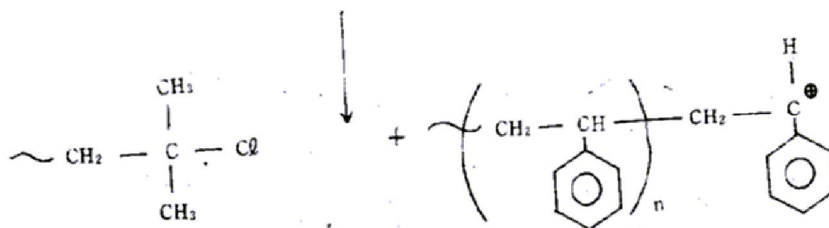
말단 또는 쇠의 활성염소를 포함하는 상기와 같이 도시된 친핵폴리스틸렌 안정제 전구 물질은 각각 전이제로서 작용하는 사염화탄소의 존재하에 유리기 촉매를 사용하는 중합 스티렌에 의해 염소 관상폴리스틸렌을 얻고 소량의 비닐 벤질 클로라이드로 공중합시켜 쇠로된 비닐 벤질 클로라이드를 함유하는 폴리스틸렌을 제조할 수 있다.

활성 할로겐을 포함하는 친핵부분은 전이구조 또는 공동개시 구조에 의해 폴리이소올레핀 또는 부틸 고무에 폴리스틸렌을 결합시킨다. 쇠전이는 이소부틸렌 중합은 참고로 함으로서 가장 잘 설명된다. 이 반응에서 친핵 폴리스틸렌으로부터  $\text{Cl}^\ominus$ 와 같은 활성 할로겐을 추출하는 생장하는 이소부틸렌 카보늄은  $\text{Cl}^\ominus$ 가 관상 이소부틸렌 단량체의 존재하에 폴리이소부틸렌쇄 및 폴리스티릴 카보늄이온을 수득하는 바, 이소부틸렌쇄에 부착된 폴리스틸렌쇄로 구성되는 안정제 과상 공중합체를 제조하기 위하여 공급된다. 그라프트 공중합체는 본 발명에서 또한 제조될 수 있으며 안정제 공중합체는 또 안정제 중합체는 과상, 그라프트, 그의 혼합 또는 공중합 반응으로 부터 얻은 기타 배치를 포함할 수 있다. 동일한 구조는 이소부틸렌-이소프렌 중합에 이용하기 위하여 적용된다. 구조는 다음 방정식에 의해 폴리이소부틸렌과의 반응에 대해 설명된다.



폴리이소부틸렌 카보늄 이온

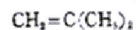
친핵폴리스틸렌



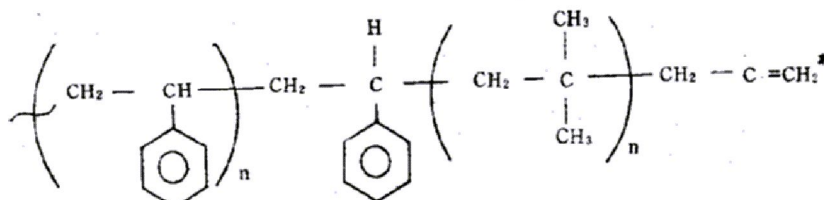
결소-관상 폴리이소부틸렌쇄

폴리스티릴 카보늄이온

티릴 카보늄이온



이소부틸렌 단량체

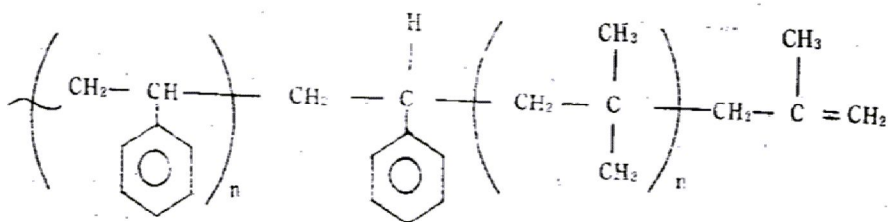
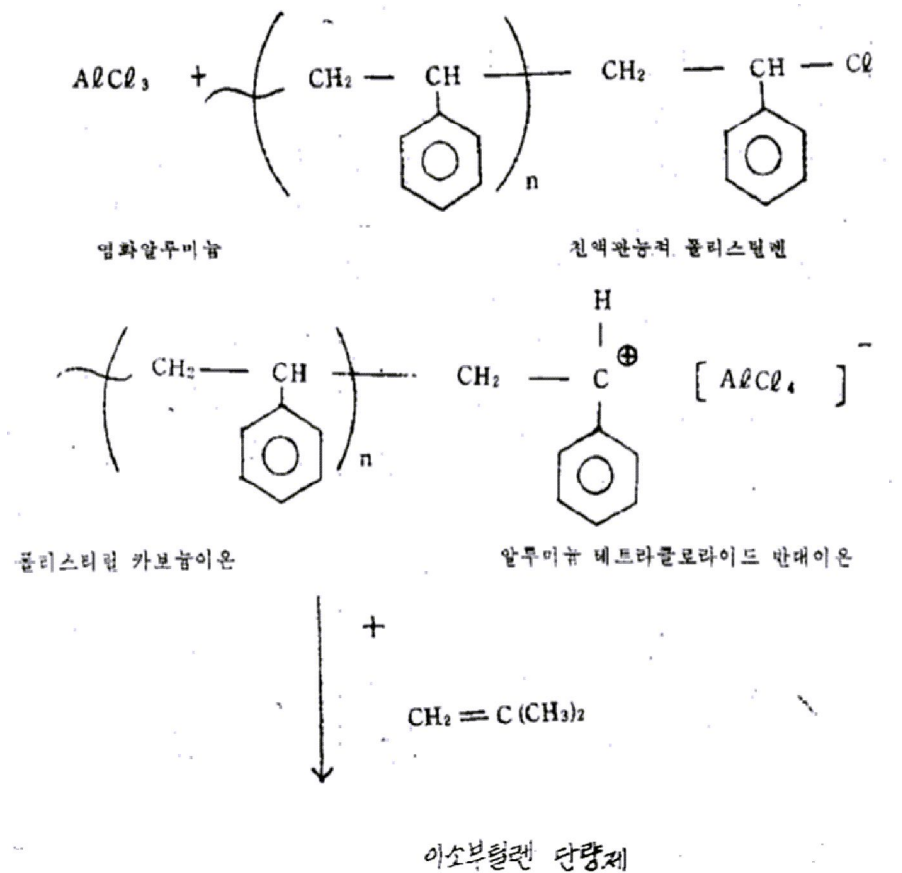


공중합 안정제

\*말단기는 반응 조건에 달려 있으며 상기 도시된 바와 다를 수 있다.

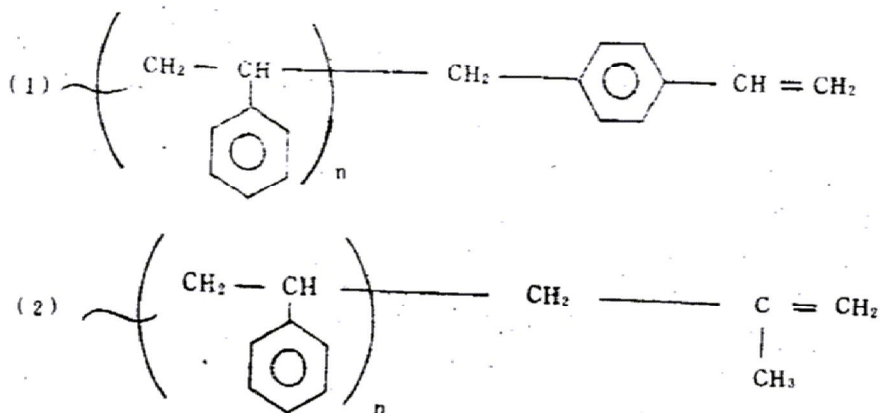
공동개시는 안정제 전구물질이 염소 함유 폴리스틸렌인 이소부틸렌의  $\text{AlCl}_3$  중합을 나타내는 다음 방정식

을 참고로 하여 설명될 수 있다.



중합 슬러리의 안정화는 각각 다음 일반식(1) 및 (2)로 표시된 비닐 벤질 클로라이드 분자 또는 메탈릴 클로라이드 분자의 진기로 관상 폴리스티렌과 같은 음이온 중합된 친액을 안정제 전구 물질에서 이용하여 달성할 수 있다.

#### 공중합체 안정제



식중 n은 폴리스티렌쇄의 Mn이 약 25,000-75,000인 정수

본 발명의 구체예에서 폴리스티렌으로 예시된 바와 같은 관능적인 친액은 양이온 활성 불포화를 포함하는 비닐 벤질 또는 메탈릴 단위의 잔기를 통하여 이소올레핀과 공중합될 수 있다. 안정화는 희석제 가용

중합체쇄를 중합 공정에서 형성된 바와 같은 이소올레핀 중합체 또는 부틸고무 공중합체를 연결하여 실시하였다. 비닐 벤질 클로라이드 관상 폴리스틸렌은 이소부틸렌-이소프렌 부틸고무 공중합체를 함유하는 염화메틸 슬러리의 안정화에 특히 바람직하며 이 안정제는 n-부틸리튬 촉매의 존재하에 스티렌의 분자량이 25,000-75,000이 될 때까지 음이온 중합시켜서 제조된 후 비닐 벤질 클로라이드를 가하여 이탈하는 폴리 스티렌쇄를 관화하고 상기 일반식(1)에 도시된 안정화제를 형성하기 위하여 염화리튬을 첨가시켰다.

중합체 생성물 중의 이소올레핀 단위와 공유결합할 수 있는 관능기가 있는 희석제 가용 중합체로 구성되는 안정제 전구물질의 사용은 즉, 이소올레핀 호모중합체 또는 부틸고무 공중합체의 이소올레핀 부분인 바, 불용성 또는 소액부분은 중합중에 안정제 전구물질이 이소올레핀 단위에 부착될 때까지 형성되지 않는다. 따라서 안정화분자는 중합 반응중에 원위치에서 제조된다. 친액부분의 선택은 미리 형성된 과상 공중합체 안정제를 사용했을 때 상술한 바와 같은 정도의 중합 가치등을 동일하게 고려하여 결정한다. 따라서 적당한 중합희석제 가용 중합체는 폴리스틸렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐브로마이드, 네오프렌 및 상술한 바와 같은 치환스틸렌을 포함하는 바, 폴리스틸렌이 특히 바람직하다.

이러한 안정화법 사용시에 관능기는 양이온 중합 조건하에 유효하며 안정제 및 관능기는 기초 중합 공정의 어떤면도 간섭하지 않는다. 이와는 달리, 미리 형성된 공중합체를 사용할 때의 효요도는 원위치에서의 안정제 형성의 완결에 달려 있지 않다.

폴리 이소부틸렌 호모중합체 또는 이소부틸렌-이소프렌 부틸고무 공중합체의 제조시에 중합체 생성물 특히, 이소부틸렌 단위와 결합할 수 있는 관능기가 있는 적당한 친액 폴리스틸렌은 약 5,000-150,000 및 바람직하기는 약 25,000-75,000 범위의 평균(Mn) 분자량을 갖는 이들 관능 폴리스틸렌이다.

본 발명의 방법은 안정화된 부틸고무 슬러리 달성으로부터 얻어지는 다수의 중요한 잇점을 제공한다. 즉, 반응기장치 오염 및 마개의 제거, 고농도에서 슬러리를 작동할 수 있는 점, 증가된 반응기 생성물, 반응기 공급물로 생기는 반응기 유출물의 열교환에 의한 냉각 회수 능력, 가온기 반응온도에서 중합하기 위한 능력뿐만 아니라 증가된 반응기 공정기간 등이다.

본 발명의 다른 구체예에는 안정제의 존재하에 염화메틸, 염화메틸렌, 염화비닐 및 염화에틸로 구성되는 기로부터 선택된 중합희석제 중의 루이스산 양이온 중합촉매의 존재하에, C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> 이소올레핀 및 부틸고무 공중합체의 비응집 호모 중합체를 제조하는 신규방법이 있는 바, 안정제는 (i) 친액, 희석제 가용부분 및 소액희석제 불용이지만 이소올레핀 또는 부틸고무 가용 또는 흡착될 수 있는 부분인 친액을 갖는 미리 형성된 공중합체이거나 또는 (ii) 반응 혼합물에 혼합되는 안정제 전구물질로부터 형성된 원위치에서의 안정제 공중합체인 바 안정제 전구물질은 공중합하거나 또는 주중합 공정에서 형성되는 이소올레핀 또는 부틸고무 공중합체와 반응할 수 있는 관능기를 포함하는 친액 중합체이고, 관능기는 양이온 활성 펜던트 또는 쇄가 있는 할로겐 또는 양이온 활성 불포화이며, 안정제의 소액부분은 주중합 공정에서 형성된 이소올레핀 또는 부틸고무 중합체이다.

특히 신규성은 약 -90°C~-20°C의 온도에서 촉매로서 염화메틸 중의 알루미늄 에틸 디클로라이드, TiCl<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, AlBr<sub>3</sub> 및 기타 프리델-크라프트 촉매로 예시된 바와 같은 알루미늄 알킬과 같은 기타 양이온 루이스 산 중합 촉매를 이용하여 비응집 이소올레핀 호모중합체 또는 부틸고무 공중합체를 제조할 수 있는 가능성이다.

본 발명의 특히 바람직한 구체예에는 -90°C~-20°C의 온도에서 촉매로서 염화메틸 중의 알루미늄 에틸 디클로라이드 또는 AlBr<sub>3</sub> 염화메틸렌, 염화에틸 또는 염화비닐 희석제를 사용하고 본 발명의 안정제 중합체를 사용하여 상응하는 단량체의 접촉 중합에 의한 비응집 이소부틸렌-이소프렌 부틸고무를 제조하는 것이다. 지금까지는 약 -90°C 이상의 온도 비응집 부틸고무를 제조하는 것은 간단히 말해서 가능하지 않았다. 더우기 AlCl<sub>3</sub> 이외에 광범위한 각종 촉매를 사용할 수 있는 이러한 온도에서 안정한 중합 슬러리의 보존이 실행가능하게 되었다.

[실시에 1]

다음 두 안정제를 부틸고무 중합 반응에서 평가하였다. 안정제는 "S-1" 및 "S-2"로 표시하였다.

S-1-안정제에 그래프트된 29중량% 스티렌이 있는 부틸 중합체(이소부틸렌-이소프렌)이며 588,000의 점성 평균 분자량을 갖는다.

S-2-안정제에 그래프트된 19중량%의 메틸메타크릴레이트가 있는 부틸중합체 (이소부틸렌-이소프렌)이며 333,000의 점성 평균 분자량을 갖는다.

배치 중합시험 처리시에 부틸 공급 혼합물을 제조하고 세부분으로 분리한 후 세부분 모두 안정제가 완전히 용해될 때까지 교반하여 냉각 저장하였다. 공급 혼합물을 제조하고 질소 충전 건조상자에 취급하여 특별히 정제되고 건조된 단량체 및 염화메틸을 사용하였다. 2-메틸펜탄으로 충전된 교반된 욕을 액체질소로 -99°C까지 냉각시켜서 건조상자내에 만들어 공급 혼합물을 함유하는 플라스크를 냉욕에 침수시켜 냉각 유지하였다. 세 공급 혼합물을 다음과 같이 제조하였다.

|         | <u>A(공정 3)</u> | <u>B(공정 1)</u> | <u>C(공정 2)</u> |
|---------|----------------|----------------|----------------|
| 이소부틸렌   | 120.0          | 120.0          | 120.0          |
| 염화메틸    | 1014.4         | 1014.4         | 1014.4         |
| 이소프렌    | 3.71           | 3.71           | 3.71           |
| 슬러리 안정제 | 없음             | (S-1) 3.60     | (S-2) 3.60     |



염화메틸중에 0.18%  $AlCl_3$ 를 함유하는 촉매용액은 개시종합에 사용하기 위하여 또한 제조하였다.

안정제가 완전히 용해된 후, 뱃취 종합을 각 공급물로 수행하였다. 공급 혼합물을 포함하며 교반기, 온도계, 촉매용액을 적가할 수 있는 구멍이 장착되어 있는 플라스크를 건조상자내의 액체 질소-냉각된2-메틸펜탄옥에 침수시키고 교반하여  $-97^{\circ}C$ 까지 냉각시켰다. 촉매 용액을 적하 깔대기로부터 초기 종합에 서서히 적가한 후 부틸 슬러리를 근거로 형성되었다.  $-90^{\circ}C$  이상의 반응기 온도를 유지하기 위하여 촉매용액을 서서히 적가하였다. 충분한 종합체가 형성되었을 때, 반응은 25ml의 냉 MIBK(메틸 이소부틸케톤)을 가하여 냉각시키고, 냉각 슬러리를 함유하며 적당한 자리에 온도계 및 교반기가 장착된 플라스크를 건조상자로부터 제거하여 표준 실험실 후드에 방치하는 바, 서서히 교반되고 가온된다. 5ml의 냉각 MIBK를 플라스크에 가하고 염화메틸 및 미반응 단량체를 촉매가 적하된 개방된 구멍을 통하여 후드로 배출시켰다. 시간이 지남에 따라 플라스크를 실온까지 가온시킴으로서 모든 단량체 및 염화메틸을 제거하였더니, 플라스크에는 MIBK에서 종합중에 제조된 부틸고무가 함유되어 있었다. 슬러리의 안정성은 종합 및 가온중에 관찰되었으며 실온에서, MIBK중의 슬러리는 분석하기 위하여 종합체가 회수하기 전에 조심스럽게 시험되었다.

종합 시험 1은 슬러리 안정제로서 S-1을 함유하는 공급혼합물 B로 수행된 바 총 150ml의 촉매가 사용되었으며 부틸 종합체에 대한 단량체 85%의 전환율이 달성되었다. 안정한 슬러리가 얻어졌으며(후술하는바와 같이) 회수된 종합체는 302,000의 점성 평균 분자량을 갖고 10의 INOP0를 가졌다. "INOPO"란[Industrial and Engineering Chemistry, 17, 367(1945)]에 기재된 바와 같은 부틸고무중의 불포화 정도를 측정하기 위한 방법인바 또한 요오드-아세트산 수은법으로 명명된다.

종합 시험 2는 슬러리 안정제로서 S-2를 함유하는 공급혼합물로 수행되었다. 종합은 매우 유독하며 총 600ml의 촉매를 가하여 종합체에 대한 단량체의 단지 32% 전환을 달성하였다. 그럼에도 불구하고, 안정한 슬러리가 얻어지며(후술되는 바와 같이) 회수된 종합체는 227,000의 점성 평균 분자량을 갖는다.

종합 시험 3은 안정제를 포함하지 않은 공급혼합물로서 수행되었다. 총 125ml의 촉매를 가하여 부틸 종합체에 대한 단량체의 75% 전환을 달성하였다. 슬러리를 매우 불안정하고 완전히 응결되었다. 회수된 종합체는 338,000의 점성 평균 분자량을 가지며 10의 INOP0를 갖는다.

안정제에 의해 얻은 슬러리 안정도의 매우 현저한 개선책은 이 실험에 있어서 매우 명백하였다. 안정제를 함유하는 실험 1 및 2에서 종합시에 제조된 슬러리는 응집되지 않은 농(濃) 밀크와 같은 형태를 갖는다. 더우기, 교반기 또는 습식 반응기 부분에 종합체가 도금되지 않고, 반응기내에 증기/액체 계면에서 반응기 벽에 작은 종합체 외피가 형성되며, 튀게 됨에 따라 건조 반응기상에 종합체가 퇴적되었다. 안정제를 함유하지 않는 실험 3에서 반응기내의 증기/액체 계면에서 종합체의 보다 두꺼운 외피가 형성되며 형성된 농밀크에서 많은 응집괴를 볼수 있다. 더우기, 교반기 및 모든 반응기 표면에 종합체가 침적되므로 공정이 종료됨에 따라 슬러리를 동일하게 관측하기가 매우 어렵게 된다.

슬러리 안정도의 차이는 후드에서 가온하는 동안 더욱 명백해진다. 안정제를 포함하지 않는 시험 3에서 슬러리는 가온됨에 따라 매우 신속히 응집되었다.  $-85^{\circ}C$ 에서 밀크는 더이상 남아있지 않지만 커다란 응집괴와 일부 고무를 함유하는 투명한 액체였다. 계속 가온함에 따라 모든 종합체는 하나의 커다란 덩어리로 응집되어 교반이 불가능하게 된다. 안정제를 포함하는 실험 1 및 2에서 슬러리의 현저한 조잡함이 가온중에 발생되므로 눈으로 보이는 입자를 식별할 수 있지만, 슬러리는 눈 외관상 농밀크로 잔존하고 눈에 보일 정도크기의 응집괴는 형성되지 않았다. 실온에서 안정한 슬러리가 여전히 잔존하였다. 습식 표면에 종합체가 퇴적되지 않고 대부분의 외피는 슬러리에 떨어져서 작은 조각으로 분산되었다. 건조반응기 벽에 종합체가 침전되므로 물론 잔존하게 된다. 실온에서, 시험 1로부터의 슬러리는 여전히 1/8인치 직경까지 눈으로 볼수 있는 다수 입자가 있는 안정한 밀크인 반면에 실험 2로부터의 슬러리는 눈으로 볼수 있는 입자가 거의 없는 안정한 밀크였다. 두 안정제는 매우 효과적이지만 S-2, 부틸/메타크릴레이트 그라프트 공중합체가 가장 효과적이다. 그러나, 예상했던 바와 같이, 폴리메틸 메타크릴레이트는 강력히 종합을 방해하므로 더욱 많은 양의 촉매가 필요하고 부틸 분자량은 저하되었다. 부틸/메틸 메타크릴레이트 그라프트 공중합체는 반응기에서 슬러리 안정제로서 사용하기에 적당치 않지만 열교환용 슬러리를 안정시키기 위하여 반응기 유출물에 주입할 수 있다.

시험 1 및 2에서 제조된 슬러리의 매우 개선된 안정도는 또한 종합체 회수시에도 명백하였다. 슬러리 입자는 MIBK의 체에 거를 수 있을만큼 미세하였고 회수용MIBK로부터 슬러리가 분리되기 전에 다량의 메탄올(천액용 비용매)을 가할 필요가 있다. 그후라도 잔존하는 고무는 교반에 의해 쉽게 재분산시킬 수 있다.

이러한 실험으로 염화메틸중의 부틸고무 슬러리는 소액 및 천액부분을 함유하는 적당한 그라프트 공중합체로 안정화시킬 수 있음을 증명하였다. 잔존하는 안정화된 슬러리는 덩어리 모양의 응집없이 실온까지 가온하고 열교환시켜 현저한 냉각에너지를 회수할 수 있다. 이소부틸렌-이소프렌 부틸에 그라프트된 29 중량의 스틸렌을 함유하는 그라프트 공중합체는 및 이소부틸렌-이소프렌 부틸에 그라프트된 19% 메틸 메타크릴레이트를 함유하는 그라프트 공중합체는 모두 유효한 슬러리 안정제이다. 스틸렌 그라프트 공중합체는 부틸종합 촉매에 활성이 있거나 종합을 방해하므로 슬러리를 안정화시키기 위하여 부틸 공급물에 가할 수 있으며 반응기에서의 응집 및 오염을 방지하게 된다.

#### [실시에 2]

종합중에 반응기에서 부틸 슬러리 안정제로서의 디엔/스틸렌 과상 공중합체를 평가하기 위하여 뱃취식 건조상자 종합을 수행하였다. 안정제는 음이온 종합을 통해 제조된 디엔/스틸렌 과상 공중합체이며 S-3으로 표시하였다. 디엔 과상은 순수한 스틸렌 과상에 부착된 이소프렌/부타디엔 공중합체이다. 전체 종합체 조성물은 Mn이 63,000인 27몰% 스틸렌, 34.4몰% 이소프렌 및 38.6몰% 부타디엔이었다. 반응기에 이를 편리하게 가하기 위하여 과상 공중합체를 염화메틸렌에 용해시켜 0.5% 용액으로 만들었다.

뱃취식 종합실험을 행하기 위하여 부틸 공급혼합물을 실시예 1과 같이 건조상자에서 제조하였다. 공급혼

합물은 이소부틸렌 230.40g, 염화메틸 1947.50g, dlthvmfps 7.13g으로 조성되었다.

건조상자중의 액체 질소로 냉각된 2-메틸 펜탄욕에 침수시킨 500ml 용량의 4개의 구멍이 있는 둥근 플라스틱에서 중합을 수행하였으며 각 플라스틱에는 중합온도를 조절하기 위한 온도계 및 촉매를 중합 개시시에 적하할 수 있는 구멍이 있다. 230g의 공급혼합물 일부(24.25g의 이소부틸렌, 0.75g의 이소프렌 및 205g의 염화메틸로 조성된)를 각 배취 공정에 대해 500ml 용량의 반응 플라스크에 가하고 플라스크를 교반하여 중합이 개시되기 전에 -83℃까지 2-메틸 펜탄욕에서 냉각시켰다. 규정 중합온도 보다 높은 온도를 사용함으로써 불안정한 슬러리가 중합시에 반응기에 응집되기 때문에 안정제의 효과를 즉시 측정할 수 있다. 촉매는 서서히 가하여 -80℃ 이하의 반응기 온도로 유지하고 공정 종료시에 메탄올로 중합을 억제하였다.

#### [실시에 2A]

촉매로서 핵산중의 디에틸 알루미늄 클로라이드를 냉각된 교반공급물에 가하여 중합을 시작한 후 이를 공개시제로서 염화메틸중의 염소의 회석용액에 적하하여 소기량의 중합체를 제조하였다. 디에틸 알루미늄 클로라이드(DEAC)를 핵산중의 22.5℃ 용액으로서 가하고 염소를 염화메틸중의 0.036℃ 용액으로서 적하하였다.

슬러리 안정제를 함유하지 않은 표준 공정에서 5ml의 22.5% DEAC를 500ml 용량의 플라스크중의 230g의 공급물에 가한후 0.036%  $Cl_2$  용액 3.5ml를 서서히 적하하여 중합을 개시하였다. 슬러리가 형성된 후 반응기에 구상체로 응결되었다. 부틸에 대한 21% 단량체 전환으로  $M_v=285,000$  및  $IMOP=8.2$ 인 부틸중합체가 제조되었다.

#### [실시에 2B]

이 공정에서, 염화메틸렌중의 S-3의 0.5% 용액을 500ml 용량의 플라스크중의 230g의 공급물에 가하여 단량체상에 0.2% 안정제를 함유하는 공급혼합물을 제조하였다. 5ml의 22.5% DEAC를 가한후 이어서 3ml의 0.036%  $Cl_2$  용액에 적하하여 중합체를 제조하였다. 이공정에서, 중합시 또는 냉각후 응집되는 경향이 없음을 보여주는 안정한 밀크상 슬러리가 형성되었다. 부틸 중합체에 대한 단량체 20% 전환을 달성하였다. 염화메틸을 후드에 가하여 중합체를 회수한 후 메탄올중의 퇴적된 중합체를 세척하였다. 디엔/스티렌 과잉공중합체는 -80℃에서 유효한 슬러리 안정제이다. 불행하게도 이 공정에서 회수된 중합체는 60% 겔을 포함한다. 명백히, 중합에 관여하는 디엔 공중합체와 부분겔 형성에 기인한다. 그러므로, 디엔/스티렌 과잉 공중합체가 효과적인 슬러리 안정제인 반면 중합시, 반응기에 존재하기에 보통 바람직하지 않다. 중합에 관계하는 디엔 새에서 이소프렌의 반이 겔 형성에 기인함이 명백하였다.

실시에 2A 및 2B의 실험 결과는 27몰%의 스티렌을 함유하는 디엔/스티렌 과잉 중합체가 염화메틸중의 부틸 슬러리에 대한 슬러리 안정제로서 작용할 수 있음을 보여줌에서 불구하고, 단지 중합 완결후에 가할 때에 한한다.

#### [실시에 3]

실시에 2에 기술된 바와 매우 유사한 일련의 배취 건조상자 공정을 부틸 슬러리 안정제로서 두개의 다른 디엔/스티렌 과잉 공중합체를 평가하기 위하여 수행하였다. 평가된 공중합체를 "S-4" 및 "S-5" 안정제로 표시하였다.

S-4-이소프렌/부타디엔 디엔 공중합체를 과잉이 있는 디엔/스티렌 과잉 공중합체 및 Mn이 82,000인 순수한 스티렌 과잉. 전체 중합체 조성물은 36몰%의 스티렌, 46몰%의 이소프렌 및 18몰%의 부타디엔이었다.

S-5-이소프렌/부타디엔 공중합체 과잉이 있는 디엔/스티렌 과잉 공중합체 및 Mn이 65,000인 순수한 스티렌 과잉. 전체 중합체 조성물은 51몰%의 스티렌, 39몰%의 이소프렌 및 10몰%의 부타디엔이었다.

디엔/스티렌 과잉 공중합체를 반응에 가하기 위한 1% 용액으로 염화메틸에 용해시켰다. 상술한 실시예에서와 같이 공급혼합물을 제조하고 일부를 중합 공정용 500ml 용량의 반응기에 주입하였다. 각 공정을 24.25g 이소부틸렌, 0.75g 이소프렌 및 205g의 염화메틸을 포함하는 230g의 공급물로 실시하였다. 슬러리 안정제를 단량체에 2%로 가하였다. 실시예 2에서와 같이 -80℃보다 낮은 -83℃에서 중합을 개시하였다. 핵산중의 10% 트리에틸 알루미늄(TEAL) 1ml를 가하여 중합을 개시한 후 염화메틸중의 1%  $TiCl_4$ 에 적하하여 촉매 시스템을 형성하고 소기량의 중합체를 생성하였다.

안정제가 없는 표준공정에서 핵산중의 10% TEAL 1ml를 가하고 15ml의 1%  $TiCl_4$ 를  $M_v$ 가 317,000이고  $INOP$ 가 10.3인 중합체에 적하하여 단량체를 61% 전환시켰다. 진한 갈색의 슬러리가 형성되고 즉시 응결되어 거대한 크기의 응집 중합체를 포함하는 맑은 갈색 액체가 제공되었다.

슬러리 안정제로서 S-4가 있는 공정에서는 핵산중의 10% TEAL 1ml 및  $TiCl_4$  15ml를 가하여 중합체에 대한 단량체의 64% 전환을 제공하는 반면 슬러리 안정제로서 S-5가 있는 기타 공정에서는 핵산중의 10% TEAL 1ml를 1%  $TiCl_4$  15ml와 함께 가하여 중합체에 대한 단량체의 62% 전환을 제공하였다. 이들 두 중합체는 고도의 겔 함량을 가지므로 특징이 될 수 없다. 이들 두 공정에서, 진한 갈색의 밀크가 형성된 후 부분적으로 서서히 응집되었다. 제조된 슬러리는 표준보다 더욱 안정하였지만 미세한 안정한 밀크로서 존재하지 못하였다.

본 공정은 디엔/스티렌 과잉 공중합체가 염화메틸중의 부틸 슬러리에 대한 슬러리 안정제로서 작용할 수 있음을 증명하였지만 이소프렌의 반을 함유하는 디엔새는 겔 형성을 초래함이 없이 중합중에 반응기에 존재할 수 없다. 그러나 이들 안정제는 반응기 유출물에 가할 때 사용하기에 적당하다.

#### [실시에 4]



실시에 2 및 3에 기술된 바와 유사한 한조의 뱃취 건조상자 공정은 부타디엔 전체로 구성된 디엔 과상에 미리 형성된 디엔/스틸렌 과상 공중합체 안정제를 평가하기 위하여 수행하였다. n-부틸 리튬 촉매법을 사용하여 양이온 중합으로 제조된 과상 공중합체를 S-6으로 표시하였다. 과상 공중합체는 다음 분석치를 갖는다. 44.3몰% 부타디엔, 55.7몰% 스틸렌[Mn=6400, Mw=9200, GPC(겔 투과 크로마토그래피)에 의한 것임]

건조상자 평가시에, 상술한 실시예에서와 같이 공급혼합물을 제조하고 일부를 중합 공정용 500ml 용량의 반응기에 주입하였다. 각 공정을 48.5g 이소부틸렌, 1.5g의 소프렌 및 410g 염화메틸을 함유하는 460g의 공급물로 실시하였다. 많은 공급 장입물을 사용하므로 500ml 용량의 플라스크가 거의 충전되고 도금될 수 있는 고무상의 건조벽 대역이 최소화되었다. 표준 공정 A에서 슬러리 안정제를 사용하지 않으면 반면 공정 B에서 2.0g의 과상 공중합체 S-6을 공급물에 가하고 약 25분 동안 교반 냉각시켜서 과상 공중합체를 공급물에 완전히 용해시켰다. 염화메틸중의  $AlCl_3$  0.18% 용액을 -97~-93℃의 온도에서 유지된 교반공급물에 적하하여 중합을 개시하였다. 충분한 중합체가 형성된 후, 냉 MIBK로 중합을 억제한 후 후드로 이동하고 교반하여 서서히 가온하고 냉 MIBK를 첨가된 염화메틸로서 가하였다. 총 200ml의 MIBK를 가하고 슬러리 용해도를 상술한 실시예에서와 같이 평가하였다

단량체에 대한 4% 슬러리 안정제로서 공정 B에서 제조된 슬러리는 안정제없이 실시한 표준 공정 A에서 제조된 것보다 현저하게 안정되었다. 중합시에 표준 공정에서 보다 많은 고무가 반응기 벽 및 교반기에 침전되었으며 반응기가 후드에 전이 냉각됨으로써 많은 응집체가 존재하였다. 후드에서 가온됨으로써 매우 신속하게 응집되고 -85℃에 도달함에 따라 이미 다량의 응집된 덩어리의 고무가 있는 맑은 액체가 되므로 그 이상의 교반이 불가능하였다. 안정제로서 단량체에 대한 4% S-6이 있는 공정 B에서 형성된 안정한 농축밀크는 습식반응기 표면에 도금되지 않았다. 이는 가온중에 실온에서 안정하게 잔존하며 MIBK중의 부틸고무의 미세한 분산액이었다. 평균입자 크기는 ~2mm였다. 교반할 때 서서히 침전된 슬러리는 중지되지만 교반을 다시 시작할 때 쉽게 재분산되었다. 명백하게 부타디엔/스틸렌 과상 공중합체는 유효한 슬러리 안정제이며 제조된 안정한 슬러리는 거대한 응집없이 실온까지 가온할 때 잔존할 수 있다.

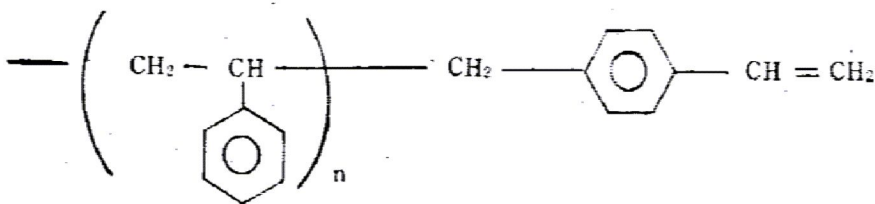
공정 B로부터의 응합체는 슬러리를 침전시키고 MIBK를 따라 내려 아세톤 중에서 두번 재슬러리화 한후 가능한 다량의 가용 과상 공중합체 안정제로서 제거하기 위하여 따라 냄으로서 회수되었다. 안정한 분산액은 아세톤 세척중에 얻어졌다. 메탄올을 잔존하는 고무에 가한 후 세척된 덩어리로 즉시 응집시키고 진공으로 건조하여  $M_v$ 가 1,154,000이고 INOP가 9.7인 불투명하고 백색인 끈기있는 고무상 부틸 중합체 15.79g을 회수하였다. 이는 완전히 가용성이며 겔을 함유하지 않았다. 표준 공정 A로부터 회수된 중합체와  $M_v$ 가 1,130,000이고 INOP가 8.3으로 외관상 유사하였다.

공정 B로부터 따라낸 MIBK 및 아세톤을 결합하고 추출된 과상 공중합체를 농축시키기 위하여 증발시켜서 연질괴로서 침전시키기 위하여 메탄올을 가하여 회수하고 여별하여 진공건조시켜 첨가된 공중합체와 유사한 검사로 1.56g의 스틸렌/부타디엔 과상 공중합체를 회수하였다. 보다 많은 INOP의 안정화된 중합체에 의해 증명된 바와 같이 나머지가 부틸에 포함되어 있는 본 공정에 의해 단지 79%의 공중합체 안정제가 추출되었다.

본 공정은 부타디엔 스틸렌 과상 공중합체가 염화메틸중의 부틸슬러리에 대하여 유효한 안정제이며 겔 형성없이 또는 반대로 제조된 부틸 중합체에 영향을 미치지 않고 중합중에 존재할 수 있음을 보여주었다.

#### [실시에 4A]

실시에 2-4와 매우 유사한 뱃취 건조상자 공정은 염화메틸중의 부틸 슬러리에 대한 안정제로서 폴리스틸렌을 함유하는 관능기를 평가하기 위하여 수행하였다. 관능상 폴리스틸렌을 비닐 벤질클로라이드로 관상화된 저분자량음이온 폴리스틸렌이며 다음 일반식을 갖는다.



말단 관능기는 이소부틸렌-이소프렌이 있는 양이온적으로 공중합할 수 있으며 중합시에 성장하는 부틸쇄와 혼합되어 하나 이상의 펜단트 친액 폴리스틸렌 쇄를 함유하는 부틸 분자를 얻어서 슬러리 안정제로서 작용하게 된다. 비닐 벤질 클로라이드-관상 폴리스틸렌을 관능상 친액 안정제 전구물질로서 평가하고 본 공정에서 S-7로 표시하였으며 다음 분석치를 갖는다.  $M_v=14,800$  ;  $M_v=10,960$  ;  $M_w/M_n=1.41$ , 타일러(Taylor)  $I_2N=2.15$

안정제를 평가하기 위한 뱃취 중합을 전형적인 부틸 중합온도에서 촉매로서  $AlCl_3$ 를 사용하는 것 외에는 상술한 실시예에서와 같이 500ml 용량의 둥근 바닥 플라스크에서 수행하였다. 또한, 460g의 공급 장입물을 사용하므로 500ml 용량의 플라스크는 거의 충전되며 고무가 도금될 수 있는 건조벽 대역이 최소화되었다. 플라스크에 장입된 공급물은 48.5g의 이소부틸렌, 1.5g의 이소프렌 및 410g의 염화메틸이었다. 2g의 S-7안정제 전구물질을 공급물에 가하였다. 폴리스틸렌을 건조분말로서 가하고 냉각상태로 교반시켰다. 이러한 저분자량의 폴리스틸렌을 수초내에 용해시켰다. 안정제 전구물질을 표준공정에 가하지 않았다. 염화메틸중의  $AlCl_3$ 의 0.13% 용액을 교반된 냉각 공급물에 적하하여 상술한 바와 같이 중합체를 제조하였다. 교반된 공급물의 온도가 -97℃에 도달했을 때 중합이 시작되었으며 촉매속도를 반응기 온도가 -90℃ 이하로 유지될 수 있도록 조절하였다. 중합을 냉 MIBK로 억제한후 후드에이동하여 실시예 1에서와

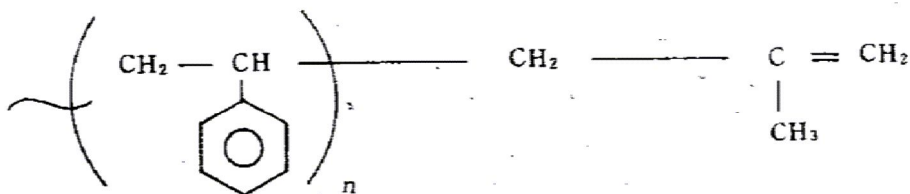
같이 교반으로 서서히 가온시키고 냉 MIBK를 염화메틸 제거제로서 가하였다. 총200ml의 MIBK를 가하였다. 슬러리 안정도를 상술한 실시예에서와 같이 평가하였다.

단량체에 4% 안정제 전구물질이 있는 본 실시예의 공정에서 제조된 슬러리는 안정제 전구물질이 없는 표준 공정에서 제조된 것보다 현저하게 더욱 안정하였다. 다량의 중합체가 표준 공정중에 반응기 벽 및 교반기에 침전되었고 건조상자에서 냉각 시험하였을 때 슬러리에는 눈으로 볼수 있는 많은 응집괴가 함유되었다. 후드에서 가온중에 아주 신속하게 응집되었으며  $-80^{\circ}\text{C}$ 까지 가온함에 따라 이미 커다란 응집괴가 있는 맑은 액체였다. 실온에서 고무는 맑은 MEBK중의 하나의 고체에 덩어리였다. 안정제로서 단량체에 4% S-7이 있는 본 실시예의 공정에서 슬러리는 눈으로 볼수 없는 입자가 있는 매우 안정한 농밀크로서 형성되었으며 습식 반응기 표면상에 도금되지 않았다. 이는 가온하는 동안 안정하였으며 실온에서도 여전히 MIBK중의 부틸고무 입자의 매우 미세한 안정한 분산액이었다. 가온중에 상당한 입자가 생성되었으며 슬러리는 교반이 중지하였을 때 서서히 침전되었지만 교반을 다시 시작했을 때 쉽게 재분산되었다. 슬러리 입자는 크기에 있어서 1mm 보다 훨씬 작은 미세한 구상 고무였다. 명백하게 관능 폴리스틸렌은 슬러리 안정제 전구물질에 유효하며, 실온까지 가온했을 때 커다란 응집없이 잔존하는 안정한 슬러리를 생성하는 원위치에서 공중합체 안정제의 형성을 초래하였다.

관능상 폴리스틸렌이 중합중에 얼마나 반응하는가를 측정하기 위하여 부틸에 혼합시키고 비반응 폴리스틸렌을 추출하여 중합체 제조중에 회수하였다. 슬러리를 침전시키고 용해된 비반응 폴리스틸렌을 함유하는 투명한 MIBK층을 따라내었다. 폴리스틸렌에 대한 우수한 용매인 300ml의 아세톤 중에서 슬러리를 재 슬러리 화하고 다시 침전시키고 부가적으로 용해시킨 폴리스틸렌을 함유하는 투명한 아세톤층을 따라내고 따라낸 MIBK와 혼합하였다. 이를 두번 반복하여 부틸에 부착되지 않은 모든 폴리스틸렌을 추출하였다. 슬러리는 이 처리시에 응집되지 않았다. 아세톤에서 교반시켰을 때 신속히 재분산시켜 1mm보다 작은 크기의 미세한 입자로 서서히 침전전시켰다. 혼합된 안정제는 응집에 대한 효과적인 장벽을 형성하였으며 불연속 입자로서 안정한 슬러리가 유지되었다. 최종적으로 따라낸 후에, 폴리스틸렌에 대한 비용매인 메탄올을 고무 슬러리에 가하여 회소하기에 충분하게 입자를 응집시켰다. 혼합된 MIBK 및 아세톤 추출물을 증발시켜서 관능폴리스틸렌으로 농축시킨 후에 침전시키기 위하여 메탄올을 가하여 회소하고 여과하였다. 0.4g의 반응되고 부틸과 혼합됨을 표시하는 1.60g의 관능상 폴리스틸렌을 회수하였다. 회수된 폴리스틸렌은 약간 소량의 관능부분 외에는 장입된 물질과 유사함을 나타내는 15,900의  $M_v$ , 타일러  $I_2N=0$ -1.35를 갖는다. 36.73g의 부틸 고무를 589,000 $M_v$  및 9.1의 INOP로 회수하였다. 따라서 부에 대한 73.5% 단량체 전환을 달성하였으며 20%의 관능상 폴리스틸렌은 비추출 형태로 고무에 혼합되었다. 따라서 구체적인 평균은 부틸 1.1중량%의 폴리스틸렌을 함유하는 것으로 표시된다. 이를 U.V. 및 NMR 분석에 의해 확인하였다. 이작업은 관능상 폴리스틸렌이 결과의 슬러리를 효과적으로 안정화시키기 위하여 중합중에 부틸일부와 화학적으로 결합할 수 있다.

#### [실시예 5]

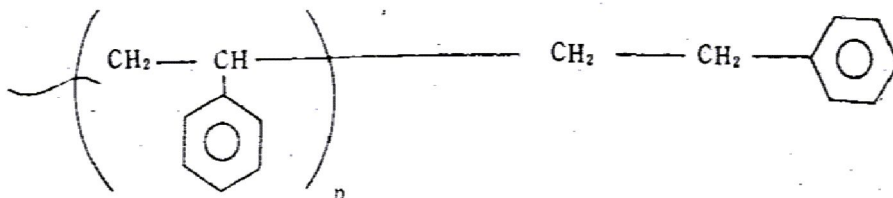
실시예 4A에 기술된 바와 같은 배터 건조상자 공정을 슬러리 안정제 전구물질로서 기타 저분자량 폴리스틸렌을 평가하기 위하여 실시하였다. S-8로 표시된 메틸릴 클로라이드로 관화된 음이온적으로 중합된 폴리스틸렌을 본 실시예에서 안정제 전구물질로서 사용하였다. 이 관능 폴리스틸렌은 다음 일반식을 가지며, 성장하는 부틸쇄에 혼합될 수 있는 말단 관능기를 포함한다.



이 관능 폴리스틸렌은 다음 분석치를 갖는다.

$M_v=11,200$  ;  $M_n=9,170$  ;  $M_w/M_n=1.22$  ; 타일러  $I_2N=0$

메탄올로 억제된 음이온적으로 중합된 폴리스틸렌을 사용하여 비교실험을 수행하였으므로 비관능상이다. 이 폴리스틸렌은 다음 일반식을 가지며, 양이온 중합시에 관능기를 포함하지 않는다.



이는 다음 분석치를 갖는다.

$M_v=11,200$  ;  $M_n=9,170$  ;  $M_w/M_n=1.22$  ; 타일러  $I_2N=0$

배터 중합을 실시예 4A에 기술된 바와 같이 수행하였으며 동일 작업 공정을 사용하였다. 폴리스틸렌을 500ml 용량의 반응기에 건조 분말로서 공급물 일부에 가하면 수초내에 용해되었다. 폴리스틸렌 수준은 단량체에 대해 4%였다.

상술한 바와 같이, 가온중에 신속하고 완전하게 응집된 불안정한 슬러리는 안정제가 없는 비교 공정으로

부터 얻어졌다. 실온에서 가온했을 때 안정한 슬러리는 안정제 전구물질로서 S-8, 메탈릴 클로라이드 관상 폴리스틸렌이 있는 본 실시예의 공정으로부터 얻어졌다. 가온중에 약간 생장되지만, 최종 슬러리입자는 모두 0.1인치 이하의 직경을 갖는다. 장입된 폴리스틸렌 2.0g의 1.66g이 추출공정으로 회수되었고 0.34g은 부틸에 추출가능한 형태로 혼합되었음이 표시되었다. 43.7g의 부틸이 제조되었으며 부틸에 대한 단량체의 87.4% 전환 및 관능상 폴리스틸렌의 17% 혼합이 표시되었다. 슬러리는 약 0.4%의 혼합 관능상 폴리스틸렌의 혼합에 의해 안정화되었다. 회수된 폴리스틸렌은 장입된 물질과 근본적으로 동일하였다.  $M_v=14,300$  ;  $INOP0=2.88$  부틸은  $M_v=628,500$ 이고  $INOP0=9.4$ 였다.

안정제로서 비안정성 폴리스틸렌이 있는 비교 공정으로부터 얻은 슬러리는 매우 불안정하였지만 대조용 보다 우수하였다. 가온중에 쉽게 응집되었으며 실온에서 고무는 1/4인치-1인치 범위의 커다란 덩어리였다. 장입된 폴리스틸렌 2.0g의 회수된 1.99g은 혼합되지 않음을 표시하는 추출 공정에 의해 변화되지 않았다. 회수된 37.30g의 부틸은 부틸에 대한 단량체의 74.6% 전환이 달성됨을 보여주었다.

이 실험은 비관능 폴리스틸렌 중합중에 부틸에 혼합되지 않으며 유효한 안정제 전구물질이 아님을 보여주었다. 또한 메탈릴 클로라이드 관상 폴리스틸렌이 매우 우수한 안정도를 갖는 고무에 단지 0.4% 혼합되는 유효한 안정제 전구물질임을 보여주었다. 그러나, 메탈릴 클로라이드 관상 폴리스틸렌은 중합되는 부틸에 쉽게 혼합됨으로서가 아니라 실시예 4A에 사용된 조건하에 비닐-벤질 클로라이드 관상 폴리스틸렌이었다.

#### [실시예 6]

기타 연속 배취 건조상자 중합은 안정된 슬러리가 고온에서 중합되는 것을 증명하기 위하여 고온의 중합 온도에서 실시하는 것 외에는 실시예 4A 및 5에 기술된 바와 같이 수행하였다. 일련의 건조상자 공정 중합은  $-47^{\circ}\text{C}$ 의 반응기 온도에서 개시하였으며 촉매속도를  $-40^{\circ}\text{C}$  이하의 반응기 온도를 유지하기 위하여 조절하였다. 안정제 전구물질로서 사용된 관능상 폴리스틸렌은 다음과 같다.

공정 6 (a)에서의 S-9는 다음 분석치를 갖는 비닐 벤질 클로라이드 관상 음이온 폴리스틸렌이었다.  $M_v=26,930$  ;  $M_n=21,790$  ;  $M_w/M_n=1.39$  ; 타일러  $I_2N0=1.10$

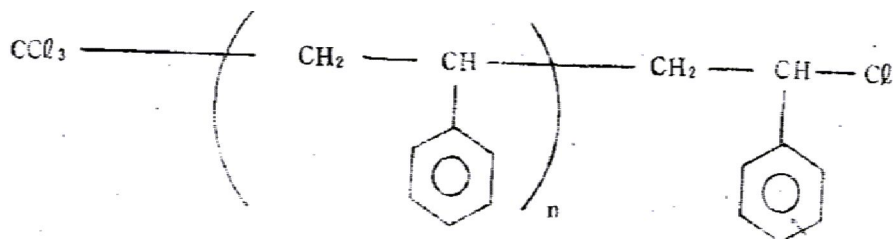
공정 6 (b)에서 S-10은 다음 분석치를 갖는 비닐 벤질 클로라이드 관상 음이온 폴리스틸렌이었다.  $M_v=50,500$  ;  $M_n=34,940$  ;  $M_w/M_n=1.56$  ; 타일러  $I_2N0=0.66$

안정제 전구물질을 건조분말로서 공급물 일부에 가하고 상술한 바와 같이 거의 즉시 용해되었다. 안정제 전구물질을 이 공정에서 단량체에 대해서 단지 1%로 가하였다. 공급 혼합물은 실시예 2에 상술된 바와 같고 촉매로서 염화메틸중의 0.15%  $AlCl_3$ 를 사용하였다. 안정제가 없는 대조공정에서 10.5MI의 촉매를 가하여 150,000의  $M_v$  및 5.1의  $INOP0$ 인 중합체에 대한 단량체의 완전한 전환이 제공되었다. 슬러리는 매우 안정하였으며 모든 부틸이 즉시 커다란 덩어리로 응집되었다. 안정제 전구물질로서 S-9가 있는 공정 6 (a)에서 17ml의 촉매를 사용하여 67,000의  $M_v$  및 6.3의  $INOP0$ 인 중합체에 대한 단량체외 83.5% 전환을 제공하였다. 슬러리는 매우 안정한 농밀크였으며 실온까지 가온하여 잔존하고 염화메틸을 응집없이 MIBK로 치환하였다. 슬러리 입자 크기는 0.1mm 보다 훨씬 작다. 안정제 전구물질로서 S-10이 있는 공정 6 (b)에서 16ml의 촉매는 67,000의  $M_v$ , 6.2의  $INOP0$ 인 중합체에 대한 82.5% 단량체 전환을 제공하였다. 슬러리는 응집없이 실온까지 가온하여 잔존하는 매우 안정한 농밀크였다. 물질의 평균 산정 및 중합체 분석치는 0.58중량%의 폴리스틸렌 및 공정 6 (b)에서의 0.64%의 폴리스틸렌이 공정 6 (a)에서 비추출 형태로 혼합됨을 나타내었다. 따라서, 관능상 폴리스틸렌의 우수한 혼합을 달성하고 우수한 슬러리 안정도가 얻어졌다. 실온에서 MIBK에서 슬러리의 사진은 이 공정에서 달성된 우수한 안정된 슬러리임 보여주었다. 대조용은 맑은 MIBK중의 고체 덩어리의 부틸이었으며 두 안정된 슬러리는 MIBK중외 부틸 입자의 안정한 미세분산액으로 나타났다.

이 실험은 관능 폴리스틸렌이 부틸 슬러리에 대한 매우 유효한 안정제 전구물질이며 낮은(따라서, 경제적인)혼합수준(고무에 대하여 ~0.5%)에서 매우 안정한 슬러리를 달성할 수 있다. 이들 안정제 전구물질의 용도 및 원위치에서 안정제 형성으로 현재 사용될 수 있는 것보다 상당히 높은 온도에서 중합되고 고온의 반응기 공급물로 열교환하여 냉반응 생성물로부터 냉각에너지를 회수하였다.

#### [실시예 7]

본 실시예는 원위치에서 쇠전이 또는 공-접촉 개시 구조에 의해 형성된 괴상 공중합체의 용도를 설명한 것이다. 염소-관상 폴리스틸렌은 개시제로서 AZBN(아조비스 이소부틸로 니트릴)를 사용하여  $70^{\circ}\text{C}$ 에서 사염화탄소중의 스티렌의 라디칼 중합에 의해 제조되었다. 초기 스티렌 농도는 43.5중량%이고 중합은 스티렌의 28.5중량% 전환까지 수행되었다. 16,700의 점성 평균 분자량을 가진 염소 관상 폴리스틸렌을 회수하였는 바, 다음 일반식을 갖는다.



이를 실시예 4의 방법에 따라 슬러리 안정제로서 평가하였으며 매우 미세한 안정한 슬러리로서 MIBK중에서 실온까지 가온하여 잔존하는 우수한 안정한 이소부틸렌-이소프렌 부틸고무 슬러리를 얻었다. 안정제를 포함하지 않은 비교상의 비교 중합반응은 완전히 응집되었다.

## [실시예 8]

본 실시예에는 쇠전이 또는 공-접촉 개시 구조에 의해 원위치에서 형성된 과상 공중합체의 용도를 또한 설명한 것이다.

스틸렌-비닐 벤질 클로라이드 공중합체는 80℃에서 개시제로서 AZBN을 사용하여 톨루엔중에서 라디칼 중합하여 제조하였다. 공급 장입물은 스틸렌에 대한 2중량%의 비닐 벤질 클로라이드가 있는 톨루엔중의 44.3중량%였으며 40.5중량% 전환까지 중합을 수행하였다. 35,200의 점성 평균 분자량을 갖는 스틸렌/비닐 벤질 클로라이드를 회수하였다.

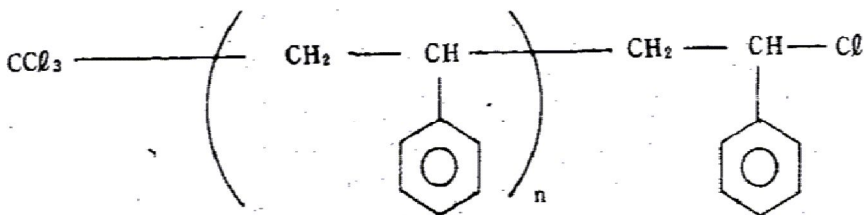
이를 실시예 4A의 방법에 따라 슬러리 안정제 전구물질로서 평가하고 매우 미세한 안정한 슬러리로서 MIBK중에서 실온까지 가열하여 잔존하는 우수한 안정한 이소부틸렌-이소프렌 부틸고무 슬러리를 얻었다. 안정제를 포함하지 않는 비교 중합반응은 완전히 응집.

## [실시예 9]

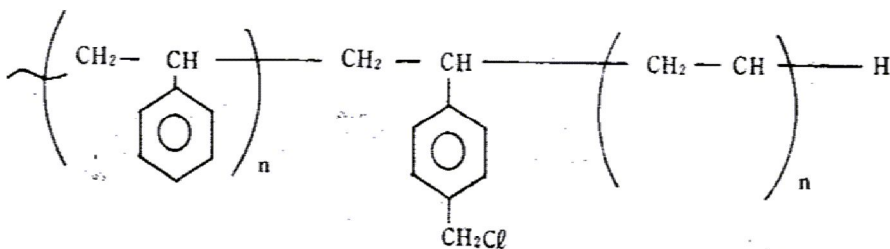
본 실시예에는 염화메틸중의 폴리이소부틸렌 슬러리에 대한 슬러리 안정제로서 연쇄이동 또는 공접촉 개시 구조에 의한 원위치에서 생성된 과상 공중합체의 설명이다. 이러한 일련의 건조상자 공정을 위해, 염화메틸중의 10.9%의 이소부틸렌으로 구성되는 공급 혼합물을 제조하고 각개의 중합 공정에 대하여 500ml 용량의 반응기에 일부를 장입하였다. 각 공정을 50g의 이소부틸렌 및 410g의 염화메틸로 구성된 460g의 공급물로 처리하였다. -45~-40℃의 온도로 유지된 교반 공급물에 염화메틸 촉매 용액중의 0.14%  $AlCl_3$ 를 적하함으로써 -45°의 온도에서 중합이 개시되었다. 충분한 중합체가 형성된 후, 냉 MIBK로 중합을 억제하고 후드(hood)로 이동시켜서, 교반하여 서서히 가온시키고 상술한 실상에서와 같이 염화메틸 부가제로서 냉 MIBK를 가하였다.

공정 9B는 안정제를 포함하지 않는 표준공정이다. 공정 9A 및 9C를 위한 공급물에 0.5g의 안정제 전구물질을 가하고 중합전에 안정제 전구물질을 용해시키기 위하여 교반하는 바, 안정제 수준은 이소부틸렌에 대하여 1%이다.

공정 9A에 사용된 안정제 전구물질은 70℃에서 개시제로서 AZBN을 사용하여 사염화탄소중의 스틸렌을 라디칼(radical) 중합시켜 제조된 염소-관상 폴리스틸렌이다. 초기 스틸렌 농도는 65.2%이고 중합은 스틸렌의 40.1%까지 수행되었다. 염소-관상 폴리스틸렌은 다음 일반식을 갖고 2.27%의 염소를 함유하며 점성 평균 분자량은 29,340이다.



공정 9C에 사용된 안정제 전구물질은 개시제로서 AZBN을 사용하여 80℃에서 톨루엔중에서 라디칼 중합하여 제조된 스틸렌/비닐 벤질 클로라이드 공중합체였다. 공급 장입물은 스틸렌에 대하여 0.81중량%의 비닐 벤질 클로라이드가 있는 톨루엔중의 54.4% 단량체이며 46.1% 전환까지 중합을 수행하였다. 스틸렌/비닐 벤질 클로라이드 공중합체는 점성 평균 중량이 40,150이며 혼합된 비닐 벤질 클로라이드에 기인하는 0.21% 염소가 포함되었다. 구조는 상술한 바와 같다.



안정제가 없는 표준 공정(9B)에서, 중합중에 완전히 응결된 폴리이소부틸렌을 교반이 불가능한 맑은 액체중의 커다란 중합체 덩어리로서 건조상자로부터 제거하였다. 49.25g의 폴리이소부틸렌을 92,000의 점성평균 분자량으로 회수하였다.

원위치에서 형성된 안정제를 포함하는 공정 9A 및 9C에서 육안으로 보이는 가장 작은 입자의 대부분이 있는 미세한 안정 분산제로서 미온까지 가온된 미세한 안정된 밀크상 분산제가 수득되었다. 실온에서 MIBK중의 분산제의 현미경시험은 대부분 1μ 이하의 직경을 갖는 입자임을 보여주었다. 공정 9A에서, Mw-79,200의 폴리이소부틸렌 28.70g이 회수되는 반면, 공정 9C에서는 Mw-58,900의 폴리이소부틸렌 30.17g이 회수되었다. 공정 9A에서 제조된 폴리이소부틸렌은 0.63%의 비추출 폴리스틸렌을 함유하는 반면 공정 9C의 것은 0.64%의 비추출 폴리스틸렌을 함유하였다.

이공정은 슬러리 안정제가 부틸고무 슬러리로 염화메틸중의 폴리이소부틸렌 슬러리를 안정화시킬 때 유효하다. 폴리이소부틸렌에 대하여 0.63%만큼 작은 폴리스틸렌이 폴리이소부틸렌 슬러리의 응집을 방지하고, 실온까지 안정한 슬러리로서 잔존할 수 있으므로 냉각 에너지가 미온 반응기 공급물과 열교환시켜 반응기유출물로부터 회수될 수 있다.

## [실시예 10]

본 실시예에는 염화메틸렌중의 부틸 슬러리를 효과적으로 안정화시키는 동일한 안정제가 염화메틸렌중의 부틸슬러리에 대하여 또한 효과적인 안정제이다. 이러한 일련의 건조상자 공정을 위하여 염화메틸렌중의 이소부틸렌 및 이소프렌의 공급 혼합물을 제조하고 각 중합 공정에 대하여 일부씩 분할하였다. 이 공급 혼합물의 600g을 상술한 실시예에서와 같은 중합 공정용 500ml 용량의 반응기에 장입하였다. 각 공정에 대한 공급물은 97.0g의 이소부틸렌, 3.0g의 이소프렌, 500.0g의 염화메틸렌이었다. 염화메틸렌중의  $AlCl_3$ 의 0.20% 촉매용액을  $-97^{\circ}C$ 의 온도에서 교반된 공급물에 적하하여 중합을 개시하고 반응기 온도를  $-97^{\circ}C$ ~ $-92^{\circ}C$ 로 유지하였다. 충분한 중합체가 형성된 후 10ml의 냉 MIBK로 중합을 억제하고 후드로 이동하여 서서히 교반시켜 가온하였다. 염화메틸렌이  $39.8^{\circ}C$ 에서 비등하기 때문에 가온된 슬러리와 같이 비등 제거되지 않으므로 그이상의 MIBK를 가할 필요가 없다. 최종 슬러리는 실온에서 염화메틸렌 중합 희석제중에서 증류되었다.

공정 10A는 안정제를 포함하지 않는 표준 공정이다. 공정 10B는 중합 개시전에 공급물에 용해된 1.0g의 염소-관상 폴리스틸렌(단량체에서 1%)을 함유하고 공정 10C는 중합 개시전에 공급물에 용해된 4.0g의 비닐 벤질 클로라이드-관상 폴리스틸렌(단량체에서 4%)을 함유하였다. 공정 10B에 안정제 전구물질로서 사용된 염소-관상 폴리스틸렌은  $70^{\circ}C$ 에서 개시제로서 AZBN을 사용하여 사용화탄소중에서 스티렌을 라디칼 중합시켜서 제조하였다. 스티렌 개시 농도는 80%이며 중합은 49.9% 전환까지 수행하였다. 이 염소-관상 폴리스틸렌은 54,010의 점성 평균 분자량을 가지며 24.7%의 염소를 함유하였다.

공정 10C에 안정제 전구물질로서 사용된 VBC-관상 폴리스틸렌 n-부틸 리튬 촉매를 사용하는 음이온중합에 의해 제조되었다. 이는 34,100의 Mn과 46,300의 Mw를 갖는다.

표준중합(안정제를 가하지 않은 공정 10A)에서 강한 경향을 나타내는 부틸 슬러리 입자가 있는 반응기에서 형성된 조잡한 슬러리는 표면까지 상승하여 응결되고 반응기벽 및 교반기에 도금되었다. 반응기를 후드로 이동시켰을 때 부틸고무는 모두 표면까지 상승되고 중합체 덩어리로 응결되므로 교반이 불가능하다. 그러나 반응기를 가온함으로써 부틸고무 덩어리가 출현하여 희석제상(염화메틸렌 및 미반응 단량체)이 흡입되고 연화하여 팽창되면 전체 반응기가 거의 충전되었다. 중합체 덩어리를 포함하는 희석제가 충분히 연화되면 교반을 다시 계속하였지만 반응기 성분은 점성이 매우 큰 비스코스 겔형 덩어리의 고도로 희석 팽창된 중합체였다. 실온에서 교반을 중지하였을 때 반응기는 상부에 단지 소량의 투명한 얇은 책체상(염화메틸렌)이 있는 희석제 팽창 중합체의 비스코스 겔형 덩어리로 거의 완전히 충전되었다. 아세톤을 교반할 때 고무덩어리가 희석제상으로 즉시 압출되어 부틸고무의 규정 침전도 덩어리가 형성되는 바, 제거하여 진공오븐건조조건에 알코올에서 세척시켰다. Mv 273,000의 부틸고무 35.92g이 회수되었다(비교적 저분자량인 것은 사용된 염화메틸렌에 존재하는 유독성 때문이다). 염화메틸렌중의 불안정한 슬러리는 염화메틸렌이 고무에 더한층 가용성이기 때문에 염화메틸과 아주 다르지만 염화메틸렌중의 불포화 슬러리는 또한 대단히 불쾌하고 반응기에서 효과적으로 냉각될 수 없고 또한 냉각제 에너지를 회수하기 위하여 생기는 공급물로 열교환될 수 없다.

안정제 전구 물질로서 공급물에 용해된 1%의 염소-관상 폴리스틸렌이 공정 10B에서 MIBK 냉각제를 가했을 때 담황색이 소멸됨과 동시에 안정한 약간 황색을 띤 밀크상 슬러리가 형성되었다. 밀크는 우수하고 거의 상승되거나 도금되는 경향이 없는 액체였다. 교반하여 가온함으로써 쉽게 교반되는 안정한 얇은 액체로서 잔존하지만 부투명한 밀크상 분산액보다 외관상 반투명한 현탁액에 적당한 의관으로 변화되었다. 이는 실온에서 쉽게 펄프 또는 열교환시킬 수 있는 우수한 액체의 안정한 현탁액으로서 잔존하였다. 교반을 중지하였을 때 분리되지 않았다. 아세톤을 교반할 때 현탁액은 외관상 변화되었고 육안으로 볼수 있는 것으로부터 1mm 범위의 크기를 갖는 부틸고무 입자의 미세한 특수 분산액이 되었다. 분산액은 액체이며 교반중에 안정하였다. 교반을 중지하였을 때 약간 탁한 액체층이 저부에서 이탈되어 부틸 입자가 서서히 상승하지만 교반을 중지하였을 때 쉽게 재분산되었다. 고무는 저부 염화메틸렌/아세톤 층을 배출시키고 고무입자를 아세톤에 두번 재슬러리화되어 교반 종료시에 서서히 교정되는 안정한 분산액을 형성하였다. 추출 슬러리 입자는 덩어리에 메탄올을 가하여 응결시미고 세척한 후 진공오븐에서 건조시켜서 Mv 271,800의 부틸고무 39.65g이 회수되었다. 부틸고무는 0.46%의 추출할 수 없는 폴리스틸렌을 함유하였다. 이 실험은 경제적인 소량의 안정제가 염화메틸렌중의 부틸고무 슬러리를 안정화시켜서 염화메틸렌중의 안정화 부틸 슬러리에 대한 상술한 모든 잇점을 실감케 하였다.

10C 공정에서 안정제 전구물질로서 공급물중에 용해된 4%의 비닐 벤질 클로라이드 관상 폴리스틸렌으로서의 작용은 공정 10B에서처럼 대단한 것이었다. 안정한 슬러리가 형성되고 안정제를 함유하지 않는 표준중합에서 형성된 불안정한 오염 비스코스 겔형시스템에 비하여 쉽게 교반된 시스템의 액체는 가온하는 동안 지속되었다. 그러나 공정 10C의 염화메틸렌/아세톤 혼합물중의 부틸고무 최종 분산액은 다량의 안정제 전구물질을 사용하였음에도 불구하고 공정 10B보다 다소 조잡하였다. 염소 관상 폴리스틸렌은 비닐 벤질 클로라이드 관상 폴리스틸렌 보다 저농도에서 효과적이다. Mv=288,200인 부틸고무 31.66g을 이 공정으로부터 회수하였다. 고무는 슬러리 안정제로서 작용하는 0.71%의 비추출 폴리스틸렌을 함유하였다. 이 실험은 염화메틸중의 안정한 부틸고무 또는 폴리이소부틸렌 슬러리를 제조하는데 효과적인 안정제가 또한 염화메틸중 안정한 부틸고무 또는 폴리이소부틸렌 슬러리를 제조하는데 효과적임을 알 수 있다.

## [실시예 11]

슬러리 안정제 효율도의 상술한 실시예는 모두 건조상자에서의 뱃취 중합인 반면 상업적으로 제조된 부틸고무 및 폴리이소부틸렌은 중합열을 제거하기 위하여 열교환을 통하여 슬러리가 공급되는 연속 반응기에서 보통 제조된다. 본 발명의 실제상 중요성을 더욱 설명하기 위하여 본 발명자들은 소형의 시험단의 연속반응기에서 실험하여 연속 생산 조건하에 슬러리 안정제의 유효성을 설명하였다. 이 실험은 소형의 전형적인 상업적 부틸 반응기인 1갈론의 연속 교반된 통풍관 반응기에서 수행하였다. 반응기는 공칭 1갈론 용량의 잘 교반된 탱크(tank)형 반응기를 포함하고 중합열을 제거하고 반응기를 중합 온도로 유지시키기 위한 2.86평방 피트의 열전이 표면을 포함하는 개량된 통풍관이다. 넷까지의 공급물 및 촉매 스



트림을 냉각시키고, 반응기에서 연속적으로 측정하여 반응기 유출물을 냉각시키고 회수하기 위한 냉각된 생성물 슬러리 수용조에 3/4인치 선 이상까지 연속적으로 유출시켰다. 반응기 온도를 반응기 열전이 표면을 통과하는 조절된 온도와 속도에서 열전이 액체를 순환시켜서 조절 유지하였다.

사전에 소량의 시험 반응기의 열전이 통로 및 유입구 및 배출구의 크기가 매우 작기 때문에 고농도의 슬러리에서 보다 큰 상업상 반응기로서 작동할 수 없음을 알게 되었다. 전형적인 1갈론 시험 반응기는 12-14%슬러리로 작동이 한정되는 반면 1700갈론의 상업적 반응기는 25-30%슬러리로 작동 된다. 그럼에도 불구하고, 시험 소형 반응기 작동시의 개선책은 일반적으로 보다 큰 상업적 반응기의 작동시에도 개선될 수 있다.

안정제를 가하지 않은 통상적인 일련의 공정에서 본 발명자들은 이들 시험에 사용된 1갈론 시험단위 부틸 반응기가 12-14% 슬러리 농도에서 성공적으로 작동될 수 있지만 상당히 고농도의 슬러리에서 작동했을 때 아주 신속히 오염된다. 작동 가능한 슬러리 농도에서 전형적인 공정, 실시예 11A에 대한 고정상태 작동조건은 다음과 같다.

다음 세 공급물을 제조하고 냉각하여 교반되고 냉각된 반응기에서 측정하였다.

공급물 1은 염화메틸중의 97% 이소부틸렌 및 3% 이소프렌으로 구성되는 34% 단량체이며 이는 분당 81.2g의 속도로 반응기의 저부 통풍관에 공급하였다.

공급물 2는 순수한 염화메틸 스트림이며 이를 측량하여 냉각하고 공급물 1과 혼합한 후 분당 80.8g의 속도로 반응기에 공급하였다.

공급물 3은 염화메틸중의 0.20%  $AlCl_3$ 로 구성된 촉매스트림이며 이를 분당 10.0g의 속도로 반응기의 환형 정부에 공급하였다.

반응기에 장입되는 총 공급물을 분당 g으로 표시하면 다음과 같다.

|          |         |
|----------|---------|
| 이소프렌     | - 0.83  |
| 이소부틸렌    | - 26.77 |
| 염화메틸     | -144.37 |
| $AlCl_3$ | - 0.02  |
| 총합       | -171.00 |

고정상태에서 반응기 유출물을 염화메틸중의 부틸고무의 14% 슬러리에 미반응된 단량체를 합한 것이다. 반응기 유출물은 다음과 같이 구성되어 있다.

24.1g의 부틸고무  
3.5g의 단량체  
144.37g의 염화메틸  
0.02g의  $AlCl_3$   
171.99g 총합

반응기 온도를 -96°C로 조절하고 유출물은 냉각함에 따라 백색으로 변하는 농황색을 띤 슬러리였다. 혼합체에 대한 단량체 전환율은 87%이고 반응기는 슬러리의 최대 유지농도에서 작동되었다. 온도를 유지하기 위한 냉각매와 반응기 성분간의 온도차를 서서히 증가시키기 위하여 느린 오염이 필요에 필요에 따라 입증되었다. 고농도의 슬러리에서 고정상태를 달성하기 위한 노력의 결과는 반응기에서 매우 신속한 오염을 초래하였다.

슬러리 안정제의 주입에 비하여 고농도 슬러리에서 달성되는 최소한의 오염율로 안정한 고정상태로 작동시킬 수 있다.

[실시예 11B]

본 실시예에서, 실시예 10C의 비닐 벤질 클로라이드 관상 폴리스틸렌을 안정제 전구물질로서 사용하였다. 이 음이온 중합된 폴리스틸렌은 34,100의 Mw를 갖는다. 이를 염화메틸렌에 용해시켜 반응기에 대한 공급물로서 염화메틸중의 관능폴리스틸렌의 4.76% 얻었다.

공급물 1은 염화메틸중의 97.62% 이소부틸렌 및 2.38%의 이소프렌으로 구성되며 이를 분당 78.0g의 속도로 반응기의 저부 통풍관에 공급하였다.

공급물 2는 염화메틸중의 4.76% VBC-관상 폴리스틸렌이며 이를 측량하며 공급물 1과 혼합시킨 후 분당 16.9g의 속도로 반응기에 공급하였다.

공급물 3은 염화메틸중의 0.20%  $AlCl_3$ 로 구성되는 촉매 스트림이며 이를 분당 15.0g의 속도로 반응기의 환형 정부에 공급하였다.

공급물 4는 순수한 염화메틸이며 이를 측량하고 냉각하여 공급물 1 및 2와 혼합한 후 분당 26.9g의 속도를 반응기에 공급하였다.

반응기에 공급되는 총 공급물을 분당 g으로 표시하면 다음과 같다.



|                   |         |
|-------------------|---------|
| 이소프렌              | - 0.95  |
| 이소부틸렌             | - 38.91 |
| 염화메틸              | - 96.11 |
| VBC-관상 폴리스틸렌      | -0.80   |
| AlCl <sub>3</sub> | - 0.03  |
| 총합                | -136.80 |

안정제 전구물질의 수준은 단량체에 대해 2.0%였다. 고정 상태에서 반응기 유출물은 염화메틸중의 부틸 고무의 22% 슬러리에 미반응 단량체를 합한 것이다. 반응기 유출물은 다음과 같이 구성되었다.

30.10g의 부틸 고무

9.76g의 단량체

96.11g의 염화메틸

0.80g의 폴리스틸렌(부분적으로 부틸에 결합됨)

0.03g의 AlCl<sub>3</sub>

136.8

반응기 온도를 -96℃로 조절하고 유출물은 냉각시켰을 때 백색으로 변하는 담황색의 매우 미세한 부틸 고무 입자의 분산액이었다. 부틸에 대한 단량체의 전환 75.5%이며, 원활히 작동하는 반응기 오염의 징후 없이 매우 안정한 유체 슬러리를 제조하였다. 안정제의 유리한 효과를 더욱 설명하면 반응기에 공급되는 공급물 2는 비관능 폴리스틸렌 안정제 전구물질이 공급되지 않도록 하는 것 외에는 잔존하는 비교환 반응기에 공급되는 순수한 염화메틸로 간단히 대체되었다. 수분내에 유출물은 조잡하게 되고 농화되며 매우 신속히 반응기를 오염시키게 된다. 중합체는 유출관내부와 열전이 표면에 격심하게 도금되기 시작하였다(냉각매 및 반응기간의 온도차에서의 증가로 증명된다). 15분내에 반응기 내면의 오염과 반응기가 가열되기 때문에 반응기 온도를 더이상 유지할 수 없었다. 20분내에 반응기는 응집고무로 완전히 충전되어 교반기가 움직이지 못하고 유출은 견고하게 충전되었다. 공정이 중지되고 반응기 내에 퇴적된 응집고무를 제거하기위하여 반응기를 용매로 세척하였다.

충분히 반응기를 세척한 후에 공급물 2에 대한 순수한 염화메틸이 있는 동일한 조건하에 다시 시도되므로 안정제 전구물질을 공급하지 않았다. 슬러리 농도가 반응기에서 쌓이기 시작하고 유출물이 매우 농축되어 결과로서 신속히 오염되는 것 외에는 중합이 개시되었다. 1시간내에, 고정상태에 도달하기 전에 오랫동안 반응기는 완전히 도금되었고 다시 충전되었다. 명백하게 이 반응기는 안정제가 존재하지 않는 이러한 고농도 슬러리에서 작동할 수 없으며 연속적인 부틸 반응기에서 슬러리 안정제 전구 물질로서 VBC-관상 폴리스틸렌의 커다란 잇점이라는 것이 명백하다.

#### [실시에 11C]

본 실시예에서 라디칼 중합에 의해 제조된 스티렌/비닐 벤질 클로라이드 공중합체를 안정제 전구물질로서 사용하였다. 관능 폴리스틸렌을 개시제로서 AZBN으로 80℃에서 48.2% 전환에 대한 단량체에 대하여 1.0% 비닐 벤질 클로라이드를 함유하는 톨루엔 공급물중의 54.8% 달량체(스티렌=비닐 벤질 클로라이드)를 라디칼중합시켜 제조하였다. 제조된 관능 스티렌 공중합체는 42,000의 M<sub>w</sub>를 가지며 공중합된 비닐 벤질 클로라이드에 기인하는 0.31%의 염소를 함유하였다. 이를 염화메틸에 용해시켜서 반응기에 공급물로서 염화메틸중의 관능 폴리스틸렌의 2.35% 용액을 얻었다. 본 실시예를 위한 반응기에 대한 공급물은 다음과 같다.

공급물 1은 염화메틸중의 2.65% 이소프렌 및 97.35% 이소부틸렌으로 구성되는 77.4% 단량체인바, 분당 49.9g의 속도로 반응기의 저부 통풍관(프로펠러 축까지)에 공급하였다.

공급물 2은 염화메틸중의 2.35% 스티렌/비닐 벤질 클로라이드 공중합체 안정제 전구물질이었다. 이를 측량하고 냉각시켜서 냉각된 공급물 1과 혼합한 후 분당23g의 속도로 반응기에 공급하였다.

공급물 4는 순수한 염화메틸인바, 측량하고 냉각시켜서 공급물 1 및 2와 혼합되어 혼합되어 분당 42.0g의 속도로 반응기에 공급하였다. 반응기에 가하는 총 공급물을 분당 g으로 표시하였다.

|                          |         |
|--------------------------|---------|
| 이소프렌                     | - 1.02  |
| 이소부틸렌                    | - 37.60 |
| 염화메틸                     | - 85.91 |
| 라디칼 스티렌 비닐/벤질 클로라이드 공중합체 | - 0.54  |
| AlCl <sub>3</sub>        | - 0.03  |
| 총합                       | - 125.1 |

안정제 전구물질 수준은 단량체에 대하여 1.4%였다.

고정 상태에서 반응기 유출물은 염화메틸중의 부틸고무의 30.0% 슬러리에 미반응 단량체를 더한 것이다. 반응기 유출물은 다음과 같이 구성된다.

37.53g의 부틸고무

1.09g의 단량체

85.91g의 염화메틸

0.54g 폴리스틸렌(부분적으로 부틸에 부착된)

0.03g의  $AlCl_3$

125.1g 총합

반응기 온도를  $-93^{\circ}C$ 로 조절하고 유출물은 냉각함에 따라 백색으로 전환되는 부틸고무 입자의 원활히 유동하고 황색을 갖는 비오염되는 매우 미세한 분산액이었다. 부틸에 대한 단량체의 전환은 97.2%였으며 반응기는 오염의 형적이 없는 안정한 슬러리를 원활히 생성하기 위하여 작동시켰다.

반응기에 대한 공급물 2는 순수한 메틸 클로라이드 스트림으로 간단히 대치되므로 관능 폴리스틸렌 안정제 전구물질이 공급되지 않는 것 외에는 잔존하는 비교환 반응기에 공급하였다. 실시예 11B에서와 같이 수 분내에 반응기 유출물은 조잡해지고 농화되어 매우 신속히 반응기가 오염되기 시작하였다. 15분내에 반응기가 가열되고 충전되면 교반기는 작용할 수 없고 반응기는 응집된 슬러리로 충전되었다. 공정은 중지되고 반응기는 가온되며 반응기내에 퇴적된 부틸고무를 용해시키기 위하여 용매 세척하였다. 이 실험은 부틸 반응기 성능 개선시에 안정제의 유효성을 다시 설명하여 본 발명에서 제시된 잇점을 깨닫게 되었다. 안정제가 존재함으로써 반응기는 안정제 없이 슬러리 농축이 가능한 것 보다 두배 이상 작동될 수 있다.

역속적인 실험단위 부틸 반응기에서, 이들 실험은 배취 건조상자 공정에 효과적인 안정제가 연속적인 반응기에 또한 유효함을 보여 주었으며, 이 반응기는 부틸고무 제조시에 슬러리 안정제의 용도에 대한 본 발명에 지시된 모든 잇점을 상업적 규모로 달성하는데 실용적이다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

안정제는 친액중합희석제 가용부분 및 소액 중합희석제 비용해 부분을 갖는 중합체로서, 소액부분은 후술하는 호모중합체 또는 공중합체에 용해되거나 흡착되며, 반응혼합물 또는 생성슬러리에 (1) 미리 형성된 안정제 공중합체를 가하거나, (2) 생성된 공중합체와 공중합을 하거나 화학결합을 형성할 수 있는 기능기로서 양이온 활성 할로겐 또는 양이온 활성불포화를 함유하고 있어 공중합체의 소액부분을 형성하는 생성중합체와 반응하여 안정제를 생성시킬 수 있는 소액중합체를 안정제 전구물질로서 가함을 특징으로 하는, 반응혼합물내로 또는 반응생성물내로 슬러리 안정제를 가하여 메틸 클로라이드, 메틸렌 클로라이드, 비닐 클로라이드 또는 에틸 클로라이드에서 선택된 어떤 중합희석제내에서 부틸고무 공중합체 또는  $C_4$ - $C_7$ 이소올레핀 호모중합체의 중합슬러리를 안정화시키는 방법.