



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년03월16일
(11) 등록번호 10-0889147
(24) 등록일자 2009년03월06일

(51) Int. Cl.
C08F 110/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2003-7010614
(22) 출원일자 2003년08월12일
심사청구일자 2007년03월19일
번역문제출일자 2003년08월12일
(65) 공개번호 10-2003-0090639
(43) 공개일자 2003년11월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/008684
국제출원일자 2002년03월21일
(87) 국제공개번호 WO 2002/79283
국제공개일자 2002년10월10일
(30) 우선권주장
60/279,305 2001년03월28일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US05068490 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
텍사스 페트로케미칼스 엘피
미국, 텍사스 77056, 휴스턴, 스위트 1500, 쓰리
리버웨이
(72) 발명자
박스터, 씨., 에드워드, 주니어
미국텍사스77573
리그시티크레센트쇼어드라이브1918
(74) 대리인
김윤배, 이범일, 조영신

전체 청구항 수 : 총 8 항

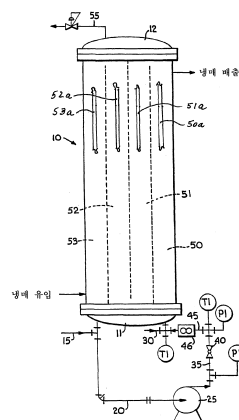
심사관 : 강형석

(54) 중간-범위 비닐리텐 함량의 폴리이소부틸렌 및 그의 제조

(57) 요약

상대적으로 낮은 분자량의 중간-범위 비닐리텐 함량의 PIB 중합체 생성물 및 그것을 만들기 위한 방법. 생성물에서 존재하는 PIB 분자의 약 90% 이상은 알파 또는 베타 위치 이성질체를 포함한다. 본 생성물의 비닐리텐(알파) 이성질체 함량은 그것의 20% 내지 70%의 범위일 수 있고 테트라-치환된 내부 이중 결합의 함량은 매우 낮고, 바람직하게는 약 5% 미만이고, 이상적으로는 약 1-2% 미만이다. 중간-범위 비닐리텐 함량의 PIB 중합체 생성물은 BF₃/메탄올 촉매 복합체를 사용하여 4분 이하의 접촉 시간으로 60°F 이상의 온도에서 루프 반응기(10, 100)로 실시되는 액상 중합 방법으로 제조된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

폴리이소부틸렌 분자들을 포함하는 폴리이소부틸렌 중합체 조성물로서,

여기서 상기 폴리이소부틸렌 분자들 중 제1 부분은 알파 위치 이중 결합을 갖고, 상기 폴리이소부틸렌 분자들 중 제2 부분은 베타 위치 이중 결합을 갖고,

상기 제1 및 제2 부분은 함께 상기 조성물의 폴리이소부틸렌 분자들 중 적어도 90%를 포함하며, 상기 제1 부분은 상기 조성물의 폴리이소부틸렌 분자들 중 적어도 20%에서 70% 미만을 포함하고, 그리고 상기 조성물의 폴리이소부틸렌 분자들 중 10% 이하는 테트라-치환된 내부 이중 결합을 갖고,

상기 조성물이 2.0 이하의 다분산성을 갖는 것을 특징으로 하는 폴리이소부틸렌 중합체 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 조성물의 폴리이소부틸렌 분자들 중 5% 이하는 테트라-치환된 내부 이중 결합을 갖는 것을 특징으로 하는 폴리이소부틸렌 중합체 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 조성물의 폴리이소부틸렌 분자들 중 2% 이하는 테트라-치환된 내부 이중 결합을 갖는 것을 특징으로 하는 폴리이소부틸렌 중합체 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 350 내지 5000의 범위의 M_n 을 갖는 것을 특징으로 하는 폴리이소부틸렌 중합체 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 950 내지 1050의 범위의 M_n 을 갖는 것을 특징으로 하는 폴리이소부틸렌 중합체 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 1.65 이하의 다분산성을 갖는 것을 특징으로 하는 폴리이소부틸렌 중합체 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 제1 부분은 상기 조성물의 분자들 중 적어도 60%를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이소부틸렌 중합체 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 제1 부분은 상기 조성물의 분자들 중 적어도 50%를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이소부틸렌 중합체 조성물.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 폴리이소부틸렌(PIB)의 제조에 관한 것이다. 특히 본 발명은 중간-범위(mid-range) 비닐리텐 함량(content)의 PIB 조성물의 제조에 관한 것이다. 이에 관하여, 본 발명은 개질된(modified) BF_3 촉매를 사용하여 중간-범위 비닐리텐 함량의 PIB 조성물을 제조하기 위하여, 이소부틸렌의 중합 반응을 위한 신규한 액상 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 중간-범위 비닐리텐 함량의 PIB 조성물을 포함하는 물질의 신규한 조성물을 제공한다.

배경기술

- <2> BF_3 를 포함하여, Friedel-Crafts유형 촉매를 사용하는 이소부틸렌의 중합 반응은 일반적으로 알려진 방법이고, 예를 들어, "HIGH POLYMERS", Vol. XXIV (J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1971), pp. 713 ff.에 개시되어 있다. 얻어진 생성물의 중합도는 사용되는 많은 공지 중합 반응 기술에 따라 다양하다. 후자의 경우에서, 일반적으로 중합체 생성물의 분자량이 중합도에 직접적으로 연관된다는 것이 인정되고 있다.
- <3> 또한, PIB가 적어도 두 개의 다른 주요한 등급- 즉, 보통(regular) 및 고 비닐리텐으로 제조될 수 있다고 알려져 있다. 통상적으로, 이들 두 생성물 등급은 다른 방법으로 만들어지고 있지만, 둘 다 종종 그리고 일반적으로 40-60중량% 범위의 이소부틸렌 농도를 갖는 희석된 이소부틸렌 공급원료를 사용한다. 최근에는, 적어도 고 비닐리텐 PIB는 90중량% 이상의 이소부틸렌 함량을 갖는 농축된 공급원료를 사용하여 생산될 수 있다고 알려졌다. 일반적으로 석유 유분에 존재하는 이소부탄, n-부탄 및/또는 다른 저급 알칸과 같은 비-반응성 탄화수소 또한 희석제로서 공급원료에 포함될 수 있다. 또한, 공급원료는 종종 1-부텐 및 2-부텐과 같은 다른 불포화 탄화수소를 소량으로 함유할 수 있다.

- <4> 보통 등급 PIB는 500 내지 1,000,000 또는 그 이상의 분자량의 범위일 수 있고, 일반적으로 낮은 온도(때때로 -50 내지 -70℃만큼 낮은 온도)에서 회분식 공정 내에서 제조된다. 촉매는 일반적으로 공정 특수성에 기인하여 최종 PIB 생성물로부터 완전히 제거되지 않는다. 생성물의 분자량은 온도와는 반비례로 변화하므로, 분자량은 온도로 조절될 수 있다. 즉, 높은 온도일수록 낮은 분자량을 야기한다. 반응 시간은 종종 수시간이다. 원하는 중합체 생성물은 분자당 하나의 이중 결합을 갖고, 이중 결합은 대부분 내부에 존재한다. 일반적으로 말해서, 약 90% 이상의 이중 결합은 내부에 존재하고, 10% 미만의 이중 결합은 말단 위치(terminal position)에 있다. 말단 이중 결합의 형성이 반응속도론적으로 선호된다고 믿어지기는 하나, 긴 반응 시간 및 촉매가 완전히 제거되지 않는다는 사실 모두는 분자의 재배열을 촉진하여 더욱 열역학적으로 유리한 내부 이중 결합 이성질체가 형성된다. 보통(regular) PIB는 특히 윤활유에서의 점도 조절제로서, 증점제로서, 그리고 플라스틱 필름 및 접착제용 점착성 부여제(tackifier)로서 사용될 수 있다. PIB는 또한 연료 및 윤활유용 세척제 및 분산제(dispersant)의 제조를 위한 중간체로 기능할 수 있다.
- <5> 시장에서 상대적으로 새로운 상품인 고 비닐리덴(high vinylidene) PIB는 높은 퍼센트의 말단 이중 결합, 전형적으로 70%보다 높고, 바람직하게는 80%보다 높은 퍼센트로 특성화될 수 있다. 이것은 보통 PIB와 비교하여 더욱 뛰어난 반응성 생성물을 제공하므로, 이 생성물은 또한 고 반응성 PIB로 불린다. 고 반응성(HR-PIB) 및 고 비닐리덴(HV-PIB)이라는 용어는 동의어이다. HV-PIB를 제조하기 위한 기본 공정 모두는 반응시간이 정밀하게 조절될 수 있고 일단 원하는 생성물이 형성되면 즉시 촉매가 중성화될 수 있는, BF_3 및/또는 개질된 BF_3 촉매를 사용하는 반응기 시스템을 포함한다. 말단 이중 결합의 형성이 반응속도론적으로 유리하므로, 짧은 반응 시간은 고 비닐리덴 수준을 선호한다. 내부 이중 결합의 현저한 이성화 반응이 발생할 수 있기 전에 일반적으로 예를 들어, NH_4OH 과 같은 염기 수용액으로 반응이 종결된다. 분자량은 상대적으로 낮다. 본 출원서에서 사용한 바와 같이, "상대적으로 낮은"이라는 용어는 약 10,000 미만의 수평균분자량(M_n)을 가리킨다. 약 950-1050의 M_n 을 갖는 HV-PIB는 가장 일반적인 생성물이다. 반응을 보다 높은 전환율로 진행시키고자 하는 시도는 이성화를 통해 비닐리덴 함량을 감소시키므로, 이소부틸렌에 기초한 전환율(conversion)은 75-85%에서 유지된다. 선행 미국 특허, 1979년 5월 1일자의 4,152,499호, 1986년 8월 12일자의 4,605,808호, 1991년 11월 26일자의 5,068,490호, 1993년 3월 2일자의 5,191,044호, 1992년 6월 22일자의 5,286,823호, 1995년 4월 18일자의 5,408,018호 및 1999년 10월 5일자의 5,962,604호는 직접적으로 상기 물질에 관한 것이다.
- <6> 미국 특허 4,152,499호는 중합 반응 촉매로서 작용하는 기상 BF_3 블랭킷(blanket) 하에서 이소부틸렌으로부터 PIBs의 제조방법을 기재한다. 상기 방법은 결과적으로 이중 결합의 60 내지 90%가 말단(비닐리덴) 위치에 있는 PIB를 생산한다.
- <7> 미국 특허 4,605,808호는 BF_3 및 알코올의 착물(complex)로 구성되는 촉매가 이용되는 PIB 제조방법을 개시한다. 이러한 촉매 착물의 사용은 반응 파라미터의 더욱 효과적인 조절을 가능하게 한다고 제안된다. PIB 생성물을 얻기 위하여는 적어도 8분의 반응 접촉 시간이 요구되며, 이중 결합의 적어도 약 70%가 말단 위치에 존재한다.
- <8> 미국 특허 5,191,044호는 모든 유리(free) BF_3 가 반응기에서 존재하지 않는 것을 확실히 하기 위하여 BF_3 /알코올 착물의 섬세한 전처리를 요구하는 PIB 제조방법을 개시한다. 상기 착물은 이중 결합의 약 70% 이상이 말단 위치에 있는 생성물을 얻기 위해 과잉의 알코올 착화제를 함유하여야 한다. 유일하게 예시된 반응 시간은 10분이고, 반응은 0℃ 미만의 온도에서 수행된다.
- <9> 반응 시간의 정밀한 조절에 이외에도, 고 비닐리덴 레벨을 얻기 위한 방안은 촉매 반응성의 조절인 것으로 보인다. 이것은 과거에 sec-부탄올 및 MTBE를 포함하는 다양한 산소제(oxygenates)를 이용하여 BF_3 를 착화함으로써 이루어져 왔다. 하나의 이론은 이들 착물이 사실상 BF_3 자체보다도 반응성이 덜하고, 이성화 반응을 불균등하게 늦춤으로써, 비닐리덴 형성 반응(중합 반응) 및 이성화 반응 속도 사이에 더욱 큰 차이가 나게 하는 것이다. 또한, BF_3 착물이 비-양성자화됨으로써 말단 이중 결합을 이성화할 수 없다는 메커니즘이 제안되고 있다. 이것은 추가적으로 물(바람직하게는 BF_3 를 양성자화할 수 있는)이 일반적으로 이러한 반응에서 배제되어야 한다는 것을 암시한다. 실제, BF_3 착물을 사용한 PIB 제조를 기재하는 종래 문헌은 낮은 수분의 공급 원료(20ppm 이하)가 고 비닐리덴 생성물의 형성에 결정적이다.
- <10> HV-PIB는 더 높은 반응성뿐만 아니라 최종 생성물의 응용시 "염화물을 함유하지 않는" 재료에 대한 개발 요구로

인하여 점차적으로 중간체 제조용 보통 등급의 PIB를 대체하고 있다. 중요한 PIB 유도체는 PIB 아민, PIB 알킬레이트(alkylate) 및 PIB 무수 말레인산 부가물이다.

- <11> PIB 아민은 후속 아민화를 위한 반응 사이트(site)를 제공하는 다른 PIB 중간체를 수반하는 다양한 방법을 이용하여 제조될 수 있다. 이들 중간체는 예를 들어, 에폭사이드, 할라이드, 무수 말레인산 부가물, 카보닐 유도체를 포함할 수 있다.
- <12> HV-PIB를 "고반응성"으로 언급한 것은 보통 등급의 PIB에 대하여 상대적이다. HV-PIB는, 엄밀한 의미에서, 여전히 이들 중간체 몇몇을 형성하는 쪽으로 고반응성이지는 않다. 다른 화합물의 종류, 폴리에테르류는 예를 들어 아민 및 아민 중간체의 형성에 있어서 더 높은 반응성을 가질 수 있다. 폴리에테르류로부터 유도된 아민은 폴리에테르 아민(PEA's)으로 알려져 있고, PIB 아민에 대한 경합 생성물이다.
- <13> 페놀 화합물의 알킬화제로서 HV-PIB의 사용은 HV-PIB로 달성할 수 있는 높은 반응성 및 높은 수율에 의하여 유발된다. 이들 매우 긴 알킬 페놀은 계면 활성제 및 유사한 생성물을 위한 좋은 소수성 물질(hydrophobe)이다.
- <14> 가장 큰 량의 PIB 유도체는 PIB-무수 말레인산 반응 생성물이다. HV-PIB는 이중 결합을 통해 무수 말레인산과 반응하여 무수물 관능성(functionality)을 갖는 생성물을 얻는다. 이러한 관능성은 아민 및 다른 카르복실레이트 유도체의 형성을 위한 반응성을 제공한다. 이들 생성물은 오늘날 제조되는 대부분의 윤활유 세척제 및 분산제에 대한 기초 물질이다. 상기한 바와 같이, PIB-무수 말레인산 생성물은 또한 PIB 아민 연료 첨가제의 제조에서 중간체로 사용된다.
- <15> 더욱 최근에는 HV-PIB의 효율적이고 경제적인 생산을 위한 신규하고 더욱 가치있는 공정이 개발되었다. 이러한 새로운 공정은 2000년 1월 29일에 출원되었으며 본 출원과 출원인이 공통인 미국특허출원번호 제09/515,790호(이하, "'790 출원"이라 함)에 기재되어 있다. '790 출원의 전체 개시 내용은 특별히 참고 자료로서 본 출원에 포함된다.
- <16> '790 출원은 HV-PIB 생산 공정에 관한 것이고, 상기 공정에서 중합 반응은 이전에 가능하다고 생각되어지던 것보다 더 높은 온도 그리고 더 낮은 반응 시간에서 일어난다. 특히, '790 출원은 낮은 분자량, 높은 반응성의 폴리이소부틸렌을 제조하기 위한 액상 중합 공정을 기술한다. 대략적으로 언급하면, '790 출원의 공정은 양이온성(cationic) 중합 반응을 포함할 수 있다. 하지만, 몇몇 조건 하에서 중합 반응은 공유결합일 수 있다. 특히, 후자는 에테르가 착화제로서 사용되는 경우에 사실일 수 있다. '790 출원의 개시 내용에 따르면, 상기 공정은 BF_3 착물 및 착화제를 포함하는 촉매 조성물 및 이소부틸렌을 포함하는 공급원료의 공급을 포함한다. 공급원료 및 촉매 조성물은 개별적으로 또는 단일 혼합 흐름(stream)으로서 반응 구역 내의 잔여 반응 혼합물 내로 도입된다. 그 다음, 잔여 반응 혼합물, 공급 원료 및 촉매 조성물은 철저히 상호 혼합되어 반응 구역 내에 철저히 상호 혼합된 반응 혼합물을 제공한다. 상기 반응 혼합물은 상기 반응 구역 내에 있는 동안, 철저히 상호 혼합되는 조건에서 유지되고, 적어도 약 0°C 의 온도에서 유지됨으로써 반응 혼합물 내의 이소부틸렌은 중합 반응을 거치도록 하여 폴리이소부틸렌 생성물을 형성한다. 그 다음, 저분자량, 고반응성의 폴리이소부틸렌을 포함하는 생성물 흐름은 반응 구역으로부터 회수된다. 상기 반응 구역으로의 공급원료의 도입 및 반응 구역으로부터의 생성물 흐름의 회수는 반응 구역에서 중합 반응되는 이소부틸렌의 체류 시간이 약 4분을 넘지 않도록 조절된다. '790 출원에 따르면, 체류 시간이 약 3분 이하, 약 2분 이하, 약 1분 이하, 그리고, 이상적으로 1분보다 훨씬 작도록 반응을 수행할 수 있다.
- <17> '790 출원에 개시된 개념과 원리를 따르면, 공정은 생성된 폴리이소부틸렌이 약 350 내지 약 5000의 범위의 M_n , 약 600 내지 약 4000의 범위의 M_n 을, 약 700 내지 약 3000 범위의 M_n , 약 800 내지 2000의 범위의 M_n , 그리고 이상적으로는 약 950 내지 1050의 범위의 M_n 을 갖도록 수행될 수 있다. 더욱이, 특정 M_n , 예를 들어, 약 1000의 M_n 이 달성될 수 있도록 공정을 제어할 수 있다.
- <18> 이처럼, '790 출원은 적어도 약 70%의 비닐리덴 함량을 갖는 폴리이소부틸렌 생성물의 제조를 보장하도록 충분히 조절될 수 있는 공정을 개시한다. 더욱 바람직하게는, PIB 생성물은 적어도 약 80%의 비닐리덴 함량을 가질 수 있다. 사실상, '790 출원의 제시를 채택함으로써, 적어도 약 90%의 비닐리덴 함량이 용이하게 달성될 수 있다.
- <19> '790 출원에서 설명된 바와 같이, BF_3 촉매와 착물을 형성하는데 사용되는 착화제는 알맞게는 알코올일 수 있고, 바람직하게는 일차 알코올일 수 있다. 더욱 바람직하게는 상기 착화제는 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 일차 알코올로 이루어질

수 있고, 이상적으로는 메탄올일 수 있다.

- <20> '790 출원의 제시에 따른 가장 바람직한 결과를 얻기 위하여, 작물 내의 착화제에 대한 BF_3 의 몰 비는 약 0.5:1에서 약 5:1까지의 범위일 수 있다. 바람직하게는, 작물 내의 착화제에 대한 BF_3 의 몰 비는 약 0.5:1에서 약 2:1까지의 범위일 수 있다. 더욱 바람직하게는, 작물 내의 착화제에 대한 BF_3 의 몰 비는 약 0.5:1에서 약 1:1까지의 범위일 수 있고, 이상적으로는, 작물 내의 착화제에 대한 BF_3 의 몰 비는 약 1:1일 수 있다.
- <21> '790 출원의 추가 제시에 따르면, 공급원료 내의 혼합물로 도입되는 이소부틸렌의 각 몰에 대하여 약 0.1 내지 약 10 밀리몰(millimole)의 BF_3 가 촉매 조성물과 함께 상기 반응 혼합물 내로 도입될 수 있는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 공급원료 내의 혼합물로 도입되는 이소부틸렌의 각 몰에 대하여, 약 0.5 내지 약 2 밀리몰의 BF_3 가 촉매 조성물과 함께 반응 혼합물 내로 도입될 수 있다.
- <22> '790 출원의 제시가 적용될 때, 생성된 폴리이소부틸렌의 다분산성(polydispersity)이 약 2.0 이하일 수 있고, 바람직하게는 약 1.65 이하일 수 있다. 이상적으로는, 다분산성은 약 1.3 내지 약 1.5의 범위일 수 있다.
- <23> '790 출원에서 제시된 한 바람직한 구체예에 따르면, 상기 반응 구역은 루프(loop) 반응기를 포함할 수 있는데, 상기 반응기에서는 반응 혼합물이 제1 체적 흐름 속도에서 지속적으로 재순환되고, 상기 공급원료 및 촉매 조성물은 결합된 제2 체적 흐름 속도에서 연속적으로 도입될 수 있다. 제2 체적 흐름 속도에 대한 제1 체적 흐름 속도의 비는 합당하게는 약 20:1에서 약 50:1까지의 범위일 수 있고, 바람직하게는 약 25:1에서 약 40:1까지의 범위일 수 있고, 이상적으로는 약 28:1에서 약 35:1까지의 범위일 수 있다. 상기 루프 반응기의 바람직한 장점을 얻기 위하여는, 제2 체적 흐름 속도에 대한 제1 체적 흐름 속도의 비는 바람직하게는 반응 혼합물 내의 성분 농도가 실질적으로 일정하도록 되고, 그리고/또는 실질적으로 등은 조건이 반응 혼합물에서 확립되고 유지되도록 하는 것이다.
- <24> '790 출원에서 기재한 바와 같이, 공급원료 및 촉매 조성물은 예비 혼합되고 제2 체적 흐름 속도에서 단일 흐름으로서 함께 반응 구역 내로 도입될 수 있다. 택일적으로, 공급원료 및 촉매 조성물은 2개의 개별 흐름으로서 상기 반응 구역 내로 분리적으로 도입되고, 이들의 흐름 속도를 합하면 제2 체적 흐름 속도가 된다.
- <25> '790 출원에 기재된 이상적인 결과를 얻기 위하여, 반응기 구성, 반응 혼합물의 물성 및 제1 체적 흐름 속도는 난류 흐름이 반응 구역 내에서 유지되도록 할 수 있다. 특히, 시스템은 적어도 약 2000의 레이놀즈 수가 반응 구역 내에서 달성되고 유지되도록 할 수 있다. 또한, 시스템은 반응 구역 내에서 적어도 약 $50 \text{ Btu/min ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$ 의 열전달 계수(U)가 달성되고 유지되도록 할 수 있다. 이를 위하여, 반응기는 바람직하게는 원통다관형(shell-and-tube) 열 교환기의 관 면(tube side)일 수 있다.
- <26> '790 출원에서 기재된 신규 공정의 추가적인 개념 및 원리를 따르면, 공급원료는 일반적으로 적어도 약 30중량%의 이소부틸렌을 포함하고, 잔부는 비-반응성 탄화수소 희석제일 수 있다.
- <27> 상술한 바와 같이, 고 비닐리덴 PIB는 각각의 분자에서 하나의 이중 결합만을 함유하고, 이들 중 대부분은 말단(알파)에 위치한다. 전형적으로는 적어도 70%의, 그리고 바람직하게는 적어도 80%의 이중 결합이 말단(알파)에 위치한다. 일반적으로, 알려진 고 비닐리덴 PIB 생성물에서는, 이중 결합의 나머지 20 내지 30%는 베타 위치(중합체 주쇄의 제2 및 제3 탄소 사이)에 있다. 이들 베타 위치 이중 결합은 1,1,2-트리치환 또는 1,2,2-트리치환 중 하나일 수 있다. 테트라-치환 이성질체는 '790 출원의 제시에 따라 제조된 고 비닐리덴 PIB에는 거의 존재하지 않아, 알파 및 베타 이성질체의 총 함은 실질적으로 약 100%이다.
- <28> 한편, 보통(통상적인) PIB 또한 분자 당 하나의 이중 결합만을 포함하나, 이들 이중 결합의 약 5-10%만이 알파 위치에 있고, 약 50%만이 베타 위치에 있다. PIB 이성질체의 나머지는 테트라-치환되고, 제조 중에 발생하는 이성화 반응의 결과로서 중합체의 내부에 존재하는 이중 결합을 포함한다. 상대적으로 비-반응성 테트라-치환 올레핀 함량의 높은 수준으로 인하여, 이들 생성물은 때때로 저반응성 PIB로 일컬어진다.
- <29> 과거에, 오직 알려진 PIB 조성물은 (1) 70%를 초과하는 비닐리덴(알파) 이성질체 함량을 갖는, 실질적으로 100%의 알파 및 베타 올레핀 이성질체를 함유하는 고반응성의 PIB, 및 (2) 알파 및 베타 이성질체 함량이 약 60% 정도이고, 비닐리덴(알파) 함량이 약 10% 미만인 저반응성의 PIB이다.

발명의 상세한 설명

<30> **발명의 요약**

<31> 본 발명은 신규하고, 상대적으로 낮은 분자량, 중간-범위 비닐리덴 함량의 PIB 중합체 생성물 및 상기 생성물을 제조하기 위한 공정을 제공한다. 상기 중간-범위 비닐리덴 함량의 PIB 중합체 생성물 내에 존재하는 알파(비닐리덴) 위치 PIB 이성질체 및 베타 위치 PIB 이성질체는 바람직하게는 생성물 내에 존재하는 총 분자의 적어도 약 90%를 포함한다. 바람직하게는, 알파 및 베타 이성질체는 생성물에 존재하는 총 분자의 적어도 약 95%를 포함할 수 있고, 그리고 이상적으로는, 알파 및 베타 이성질체는 실질적으로 생성물 내에 존재하는 총 분자의 100%를 포함할 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 개념 및 원리에 따르면, 생성물의 비닐리덴(알파) 이성질체 함량은 이의 70% 미만일 수 있고, 20% 만큼 낮을 수 있다. 역으로, 베타 이성질체 함량은 생성물 내에 존재하는 총 분자의 약 30%에서 약 80%까지의 범위일 수 있다. 본 발명의 중간-범위 비닐리덴 함량의 PIB 조성물에서, 테트라-치환된 내부 이중 결합의 함량은 적당하게는 매우 낮고, 유리하게는 약 10% 이하이고, 바람직하게는 약 5% 미만이고, 이상적으로는 이중 결합의 약 1-2% 미만이다. 이들 생성물의 장점은 몇몇 응용에 대하여는 이의 전체 반응성이 고 비닐리덴 함량에 대한 필요성이 없이도 매우 높다는 것이다.

<32> **바람직한 구체예의 상세한 설명**

<33> 상술한 바와 같이, 고 비닐리덴 PIB 중합체(>70% 알파 위치 이중 결합)를 제조하기 위한 새로운 방법론은 '790 출원에 기재되어 있으며, 이의 전체 개시 내용은 본 출원의 참고 문헌으로 포함된다. 본 발명의 개념 및 원리에 따르면, '790 출원에서 기재된 공정 변수는 중간-범위 비닐리덴 함량의 PIB 조성물을 생산하는데 필요한 조건을 제공하기 위하여 조작될 수 있고/또는 조정될 수 있다. 본 발명의 원하는 중간-범위 함량 비닐리덴 PIB를 제조회에 있어서, 상기 비닐리덴(알파 위치 이중 결합) 이성질체 함량은 약 20% 내지 약 70%의 범위일 수 있고, '790 출원에 개시된 공정 변수는 다음과 같이 조작될 수 있다:

<34> (1) 1.3:1 또는 그 미만의 촉매 착물 내에서의 BF_3 에 대한 촉매 착화제의 비율이 바람직하게는 채택되며, 촉매 착물 내에서 더 많은 양의 BF_3 및 이에 대응하여 더 적은 양의 촉매 착화제가 있기 때문에 결과적으로 촉매 소비가 저감되고;

<35> (2) 주어진 M_n 의 경우, 보다 높은 반응 온도가 사용될 수 있다. 약 1050 정도의 M_n 의 경우, 온도는 합당하게는 대략 약 90°F에 대응하는 반면, 60°F 정도의 전형적인 반응 온도가 고 비닐리덴 생성물을 제조하는데 바람직하며;

<36> (3) 반응 시간은 합당하게는 최소한으로, 바람직하게는 4분 미만, 그리고 이상적으로 1분 미만으로 유지될 수 있고; 그리고

<37> (4) 이소부틸렌 공급원료에 대한 BF_3 의 비율, 반응기 구성, 체류 시간, 촉매 농도, 레이놀즈 수, U 인자(factor), 체적 흐름 속도 범위, 공급원료 농도, 및 M_n 범위는 합당하게는 '790 출원에서 개시한 바와 실질적으로 동일할 수 있다.

<38> 상술한 바와 같이 제조된 중간-범위 비닐리덴 함량의 PIB 생성물의 다분산성은 촉매의 소비가 적기 때문에 '790 출원의 공정에 따라 생산된 고반응성 PIB의 다분산성보다 더 폭이 좁아지는 경향을 나타낼 것이다. 더욱이, 중간-범위 비닐리덴 함량의 PIB 생성물이 상술한 바와 같은 조건을 사용하여 제조되는 경우, 최종 PIB 중합체 조성물 내에 존재하는 베타 올레핀 이성질체(1,1,2-트리치환 또는 1,2,2-트리치환) 및 생성된 PIB 중합체 조성물 내에 존재하는 알파 이성질체의 총량은 조성물의 거의 100%에 이른다.

<39> 본 발명의 개념 및 원리를 사용하여 생산된 중간-범위 비닐리덴 함량의 PIB 생성물은 많은 최종 용도(end-use application)에 있어서 전체적으로 '790 출원에서 기재된 고 반응성의 PIB 생성물을 대체하여 사용될 수 있다. 비록 고 비닐리덴 생성물을 사용하는 경우보다 반응 속도는 약간(slightly) 내지 중간 정도(moderately) 낮을 수 있을지라도, 중간-범위 비닐리덴 함량의 PIB 중합체 조성물이 실질적으로 100% 알파 올레핀 이성질체 및 베타 올레핀 이성질체를 포함함으로써 내부 이중 결합 이성질체의 존재가 최소화되기 때문에 전체 전환율은 거의 비슷하다.

<40> PIB 아민 유도체 및 PIB-무수 말레인산 반응 생성물뿐만 아니라, 본 발명의 중간-범위 비닐리덴 함량의 PIB 올레핀 조성물 역시 방향족 고리(특히, 페놀) 화합물상으로서의 PIB 알킬화와 같은 최종-용도에 있어서 효과적인 반응성을 갖는 것으로 관찰되었다. 테트라-치환된 내부 이중 결합은 상기 언급된 PIB 유도체의 형성에 있어서는 반응성이 없는 반면, 베타 위치 이중 결합은 반응성이 있다.

- <41> 합당하게는 본 발명의 중간-범위 비닐리덴 함량의 PIB 생성물의 테트라-치환된 내부 이중 결합 이성질체의 함량은 생성물의 성능을 최적화하기 위하여, 매우 낮고, 전형적으로 약 1-2% 이하일 것이다. 그러나, 가치있는 상용 제품에서 허용될 수 있는 테트라-치환된 내부 이중 이성질체의량은 5% 정도일 수 있다.
- <42> 상술한 바와 같이, 본 발명은 중간-범위 비닐리덴 함량의 PIB 생성물의 효율적이고 경제적인 제조를 위한 개선된 액상 공정을 제공한다. 또한, 본 발명은 신규한 중간-범위 비닐리덴 함량의 PIB 생성물을 제공한다. 본 발명에 따르면, 이소부틸렌-함유 공급원료 흐름은 반응 구역 내에서 중합 반응을 촉진하는 촉매와 접촉된다. 상술한 적절한 반응 조건이 반응 구역 내에서 제공된다. 적절한 체류 시간 후, PIB-함유 생성물 흐름은 반응 구역으로부터 회수된다. 이를 염두에 두고, 본 발명은 상대적으로 낮은 분자량, 중간-범위 비닐리덴 함량의 PIB 생성물을 효율적이고 경제적으로 제공하기 위하여, 상기한 바와 같이 쉽게 조절되고 조작될 수 있다.
- <43> 본 발명의 개선된 공정은 바람직하게는 촉매의 성능을 적절하게 변경하는 착화제로 착물을 형성할 수 있는 BF_3 촉매의 사용을 특징으로 한다. 다른 많은 잠재적으로 유용한 촉매가 당업자들에게 잘 알려져 있다. 특히, 많은 유용한 촉매가 상기 언급된 선행 특허에 기재되어 있다. 촉매, 특히 BF_3 촉매용 착화제는 예를 들어, 알코올, 에스테르 또는 아민과 같은, 비공유 전자쌍(lone pair of electrons)을 함유하는 어떠한 화합물일 수 있다. 그러나, 본 발명의 목적을 위하여는 착화제가 바람직하게는 알코올이고, 합당하게는 일차 알코올이고, 더욱 합당하게는 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 일차 알코올이고, 이상적으로는 메탄올이다.
- <44> 상술한 바와 같이, 본 발명의 목적을 위하여, 촉매 조성물에서 BF_3 에 대한 착화제의 몰 비는 일반적으로, 약 1.3:1 또는 그 미만, 예를 들어, 약 1.2:1 또는 그 미만, 약 1.1:1 또는 그 미만, 1:1 또는 그 미만일 것이고, 사실상, 촉매 조성물은 어떤 특정한 적용에 대하여는 실질적으로 착물을 형성하지 않은 BF_3 로 이루어진다. 비율을 결정하는데 있어서, 중요한 고려 사항은 반응기 내에서의 유리 BF_3 의 회피 및 생성물에서의 테트라 치환된 내부 이중 결합 이성질체의 최소화를 포함한다. 고 분자량의 생성물이 바람직한 경우에는 0°F 만큼 낮은 온도가 적합할지라도, 반응 구역 내의 온도는 일반적으로 그리고 바람직하게는 60°F 보다 높고, 이상적으로는 약 90°F 일 수 있다. 반응기 체류 시간은 일반적으로 그리고 바람직하게는 4분 미만일 수 있고, 이상적으로는 1분 미만일 수 있다. 이들 파라미터를 이용하여, 효율성, 경제성 및 이전에는 가능하리라고 생각하지 못했던, 상대적으로 낮은 분자량의 중간-범위 비닐리덴 함량의 PIB 생성물을 달성하도록 공정을 조절하는 것이 가능하다. 본 발명에 따르면, 촉매 농도 및 BF_3 /착화제 비율은 일반적으로 60°F 보다 높은 반응 온도 및 4분 미만의 반응기 체류 시간으로 원하는 상대적으로 저분자량의 중간-범위 비닐리덴 함량의 PIB 생성물을 달성하는데 필요하도록 조작될 수 있다. 일반적으로, 반응 구역 내로 도입되는 BF_3 촉매의량은 반응 구역 내로 도입되는 이소부틸렌의 각 몰당 약 0.1에서 약 10 밀리몰의 범위일 것이다. 바람직하게는, BF_3 촉매는 공급원료에 도입된 이소부틸렌의 몰당 약 0.5에서 약 2 밀리몰의 비율로 도입될 수 있다.
- <45> 공정 그 자체는 결과적으로 이소부틸렌-함유 반응물 흐름 및 촉매 착물의 치밀한(intimate) 혼합 및/또는 반응 과정 중 열을 제거하는 단계를 포함한다. 치밀한 혼합은 합당하게는 난류(turbulent flow)에 의하여 달성될 수 있다. 난류는 또한 열 제거를 강화한다. 이들 조건은 개별적으로 또는 함께, 상대적으로 저분자량의 중간-범위 비닐리덴 함량의 PIB 생성물을 제조하는데 바람직한 보다 높은 조업 온도(예를 들어, $>60^\circ\text{F}$) 및 보다 짧은 반응기 체류 시간(예를 들어, <4분)을 가능하게 한다. 이들 중요한 파라미터는 촉매 반응이 난류를 초래하는 유속에서 원통다관형 열 교환기의 튜브 내에서 일어나도록 야기함으로써 달성될 수 있다.
- <46> 많은 잠재적으로 가치있는 반응기들이 본 발명이 속하는 분야에서의 당업자에게 잘 알려져 있다. 하지만, 본 발명의 하나의 바람직한 구체예의 목적을 위하여는, 도 1에서 도시된 바와 같이 반응기(10)는 4 유로(pass) 원통다관형 열 교환기일 수 있다. 반응기는 예를 들어, 0.022 인치의 벽 두께를 갖는 80 3/8-인치 튜브를 가질 수 있고, 각각은 이에 따라 0.331인치의 내부 관 직경을 제공한다. 반응기는 3피트의 길이를 갖고, 유로 당 20 개의 관(tube)을 갖는 4개의 유로를 제공하기 위한 내부 배플링(baffling) 및 구획(partition)을 가질 수 있다. 이러한 구성은 열 교환기 및 반응기 분야에서 잘 알려져 있고, 추가적인 설명은 필요치 않을 것으로 판단된다.
- <47> 조업 중, 이소부틸렌-함유 공급원료는, 바람직하게는 반응기(10)의 바닥 헤드(bottom head; 11)에 인접하는 파이프(15)를 통하여 반응기 시스템으로 유입된다. 파이프(15)는 공급원료를 재순환 펌프(25)의 흡입 라인(suction line; 20) 내로 향하게 한다. 촉매 착물은 반응기(10)의 바닥 헤드에 인접한 파이프(30)를 통해 반응기 재순환 시스템으로 주입된다. 본 발명의 원리 및 개념에 따르면, 촉매 착물은 또한 반응기 내로 개별적으로

주입될 수 있고, 이 경우에는 개별 촉매 펌프가 필요할 수 있다는 것을 주목하여야 한다.

- <48> 공급원료가 반응기 시스템으로 들어가기 전에 촉매 개질제(modifier)가 파이프(16)을 경유하여 공급원료에 첨가될 수 있다. 개질제의 바람직한 목적은 PIB 생성물의 비닐리텐 함량을 조절하는 것을 보조하기 위함이다. 촉매 개질제는 잠재적으로 알코올, 에스테르 또는 아민과 같은 비공유 전자쌍을 함유하는 어떠한 화합물일 수 있다. 그러나, 개질제의 양이 너무 큰 경우에는 촉매를 사실상 억제할 수 있다는 점이 지적되고 있다. 개질제를 함유하는 공급원료는 순환 펌프(25)의 흡입 라인(20)에서 반응기 시스템으로 들어간다. 촉매 착물 조성물은 펌프(25)의 하류이고 도 1에서 나타낸 바와 같은 제1 패스에 인접한 위치에서 라인(30)을 경유하여 반응기 시스템으로 들어간다. 촉매 착물은 바람직하게는 BF_3 에 대한 메탄올의 몰 비가 약 1.3:1 또는 미만인 메탄올/ BF_3 착물이다. 라인(16)을 경유하여 첨가되는 개질제의 양은 라인(30)을 경유하여 착물로서 첨가되는 BF_3 의 각 몰에 대하여 0에서 약 1몰까지 변할 수 있다.
- <49> 순환 펌프(25)는 라인(35), 조절 밸브(40) 및 라인(45)을 통하여 반응 혼합물을 반응기(10)의 바닥 헤드(11) 내로 밀어낸다. 유량계(flow meter; 46)는 도시된 바와 같이 라인(45)에 위치할 수 있다. 반응 혼합물은 패스(50)를 통하여 위쪽으로, 패스(51)를 통하여 아래쪽으로, 패스(52)를 통하여 위쪽으로, 패스(53)를 통하여 아래쪽으로 이동한다. 앞서 설명된 바와 같이, 각각의 패스(50, 51, 52 및 53)는 바람직하게는 개별 관(20)을 포함할 수 있다. 명확성을 위하여, 각각의 단일 관의 일 부분만이 도 1내의 각각의 패스에서 개략적으로 도시된다. 이들 관은 부재 번호(50a, 51a, 52a 및 53a)로 특정된다. 그러나, 상술한 바와 같이, 각각의 패스는 복수, 예를 들면 20의 이들 개별 관들로 구성되고, 이들 각각은 상부 헤드(top head; 11)와 바닥 헤드(12) 사이에서 연장되며 헤드(11)과 헤드(12) 사이의 유체를 유체 소통(fluid communication)한다.
- <50> 반응 혼합물은 바람직하게는 난류를 얻는데 충분한 유속에서 반응기의 관(50a, 51a, 52a, 53a)을 통해 순환됨으로써 촉매 착물과 반응물 사이의 치밀한 혼합 및 적절한 냉각을 제공하는데 적합한 열 전달 계수를 달성한다는 것을 주목해야 한다. 이와 관련하여, 유속, 반응 혼합물 물성, 반응 조건 및 반응기 구성은 반응기 관 내에서 약 2000 내지 약 3000 범위의 레이놀즈 수(Re) 및 약 50 내지 약 150 Btu/min ft² 범위의 열 전달 계수(U)를 생성하는데 적합해야 한다. 0.331인치의 내부 직경을 갖는 관을 통한, 전형적인 반응 혼합물의 선형 유속이 초당 약 6 내지 9의 범위 내일 때, 이러한 파라미터는 일반적으로 얻어질 수 있다.
- <51> 순환 반응 혼합물은 흡입 라인(20)을 경유하여 반응기(10)로부터 빠져나간다. 순환 반응 혼합물은 바람직하게는 정상 상태 평형 조건에서 유지되어 실질적으로 반응기는 연속흐름교반 탱크 반응기(CSTR)이다. 또한, 반응기는 때때로 루프 반응기로 언급되는 타입일 수 있다. 당업자에게 자명한 다수의 다른 배열이 존재하기 때문에 오직 바람직한 시스템인 이러한 시스템을 이용하여, 반응기 내에서의 반응물 혼합물의 유속은, 촉매 혼합물 및 반응물의 완전한 혼합 및 적절한 온도 조절을 달성하기 위하여, 공급원료 및 생성물 제거 속도와는 독립적으로 조정하고 최적화될 수 있다.
- <52> 생성물 출구 라인(55)은 바람직하게는 대략적으로 제3 및 제4 패스 사이의 전이 구역에 대략적으로 인접한 지점에서 상부 헤드(12)에 제공될 수 있다. 이러한 위치 결정은 미반응 이소부틸렌의 손실 가능성을 회피하는데 바람직하다. 더욱이, 상기 출구 라인(55)의 위치 결정은 조업 개시 중에 반응기로부터 가스의 유출을 촉진하는데 적합할 것이다. 냉매는 바람직하게는 반응열을 제거하고 반응기 내에서 원하는 온도를 유지하기 위한 속도에서 반응기의 쉘 면 상에서 순환될 것이다.
- <53> 라인(55)을 통하여 시스템을 빠져나가는 생성물은 예를 들면, 암모늄 하이드록사이드와 같이 촉매를 실행시킬 수 있는 재료를 사용하여 즉시 반응이 중지되어야 한다. 이처럼, 이중 결합을 원하는 말단 및 베타 위치로부터 전환시키는 중합체 분자의 잠재적인 재배열은 최소화된다. 그 다음, 본 발명의 상대적으로 저분자량의 중간-범위 비닐리텐 함량의 PIB 생성물은 후처리(work-up) 시스템(도시되지 않음)으로 도입되고, 여기서 촉매 염은 제거되고 PIB 생성물은 미반응 이소부틸렌 및 희석제 등과 같은 다른 바람직하지 않은 오염 물질로부터 분리된다. 그 다음, 이들 중 후자의 재료는 리사이클되거나 알려진 방법론을 사용하여 다른 용도로 전용될 수 있다.
- <54> 기재된 재순환 시스템의 경우, 반응 혼합물 내로의 공급원료 도입 속도 및 생성물 제거 속도는 각각 재순환 속도와는 독립적이다. 당업자에게 명확한 바와 같이, 반응기를 통과하는 패스의 수 및 반응기의 크기 및 구성은 간단하게 선택의 문제이다. 공급원료 및 생성물 회수 유속은 반응기 내에서의 반응 혼합물의 체류 시간이 4분 이하이고, 바람직하게는 2분 이하이고, 더욱 바람직하게는 1분 이하이고, 이상적으로 1분 미만이 되도록 바람직하게 선택될 수 있다. 상용 조업 관점에서, 유속은, 반응기 내에서의 반응 혼합물의 체류 시간이 약 45 내지 약 90초의 범위에 있도록 해야 한다. 상기와 관련하여, 체류 시간은 체적 흐름 속도에 의하여 나누어지는 전체

반응기 시스템의 체적으로 정의된다.

<55> 재순환 유속, 즉 재순환 펌프(25)로 유도된 시스템 내에서의 반응 혼합물의 유속은 상술한 바와 같이 적절한 난류 및/또는 열 전달 특성을 달성하도록 조절된다. 이러한 재순환 유속은 종종 시스템 자체 및 다른 원하는 공정 조건의 함수이다. 상술한 시스템의 경우, 유입되는 공급원료 유속에 대한 재순환 유속의 비(재순환비)는 대체적으로 약 20:1 내지 약 50:1의 범위, 바람직하게는 약 25:1 내지 약 40:1의 범위, 그리고 이상적으로는 약 28:1 내지 약 35:1의 범위에서 유지된다. 특히, 난류를 야기하고 적절한 열 전달 계수를 제공하는 것 이외에도, 반응 혼합물의 재순환 유속은 그 안의 성분의 농도가 실질적으로 일정하도록 유지, 및/또는 실순환하는 반응 혼합물 내의 온도 구배를 최소화함으로써 실질적으로 반응기 내에서 등은 조건이 이루어지고 유지하는 데 충분해야 한다.

<56> 상술한 바와 같이, 재순환 비는 대체적으로 약 20:1 내지 약 50:1의 범위이어야 한다. 더 높은 재순환 비는 혼합의 정도를 증가시키고 반응기가 등은 조업에 접근하도록 하여, 보다 좁은 중합체 분산을 유도한다. 더 낮은 재순환 비는 반응기내에서의 혼합량을 감소시키고, 결과로서 온도 프로파일에서 불일치를 더 크게 한다. 재순환 비가 0에 접근함에 따라, 반응기에 대한 디자인 식은 플러그(plug) 흐름 반응기 모델에 대한 디자인 식으로 된다. 반면, 재순환 비가 무한으로 접근함에 따라, 모델링 식은 CSTR에 대한 식으로 된다. CSTR 조건이 달성되는 경우, 온도 및 조성 모두는 일정하도록 남아 있고, 반응기를 떠나는 생성물 흐름의 조성은 반응기에서 재순환하는 반응 혼합물의 조성과 동일하다.

<57> 말할 필요없이, 평형이 이루어진 후에는, 공급원료가 시스템으로 유입됨에 따라, 동일한 체적의 생성물이 반응기 루프로부터 밀려나온다. CSTR 조건 하에서, 생성물 흐름이 회수되는 지점은 반응기 기하구조와는 독립적이다. 그러나, 제3 패스의 상단(top)은 조업 개시에서 반응기 내의 어떠한 공기 또는 비-응축성 종류가 편리하게 제거될 수 있도록 선택된다. 또한, 반응기 내의 조건이 정상 상태 조업을 달성하였고 이에 따라 가능한 한 안정하다는 것을 확실히 하기 위하여, 회수 지점이 새로운 공급원료가 시스템 내로 도입되는 지점으로부터 가능한 한 멀리 있도록 하는 것이 바람직하다.

<58> 라인(15)을 통하여 시스템으로 유입되는 공급원료는 특별히 한정되는 것은 아니며, 이소부틸렌 농축액, 디히드로(dehydro) 유출물 또는 전형적인 라프(raff)-1 흐름과 같은 어떠한 이소부틸렌-함유 흐름도 가능하다. 이들 원료는 하기 표 1, 2 및 3에 각각 기재하였다.

표 1

<59> 이소부틸렌 농축액

성분	중량%
C ₃ s	0.00
I-부탄	6.41
n-부탄	1.68
1-부텐	1.30
I-부텐	89.19
trans-2-부텐	0.83
cis-2-부텐	0.38
1,3-부타디엔	0.21

표 2

<60> 디히드로 유출물

성분	중량%
C ₃	0.38
I-부탄	43.07
n-부탄	1.29
1-부텐	0.81
I-부텐	52.58

trans-2-부텐	0.98
cis-2-부텐	0.69
1,3-부타디엔	0.20

표 3

<61> 라프-1

성분	중량%
C ₃	0.57
I-부탄	4.42
n-부탄	16.15
1-부텐	37.22
I-부텐	30.01
trans-2-부텐	8.38
cis-2-부텐	2.27
1,3-부타디엔	0.37
MTBE	0.61

<62> 상업적, 그리고 공정 경제성을 위하여, 공급원료의 이소부틸렌 함량은 대체적으로 적어도 약 30 중량%이어야 하고, 나머지는 하나 이상의 비-반응성 탄화수소, 바람직하기는 알칸, 희석제를 포함한다.

<63> 원하는 생성물은 상대적으로 저분자량의 중간-범위 비닐리텐 함량의 PIB 생성물이다. 그러므로, 라인(55)을 경유하여 반응기를 나오는 폴리이소부틸렌은 약 10,000 미만의 M_n을 가져야 한다. 일반적으로 말하면, 생성된 이소부틸렌은 약 500 내지 약 5000 범위의 M_n, 합당하게는 약 600 내지 약 4000 범위의 M_n, 바람직하게는 약 700 내지 약 3000 범위의 M_n, 더욱 바람직하게는 약 800 내지 약 2000 범위의 M_n, 그리고 이상적으로는 약 900 내지 1050 범위의 M_n을 가져야 한다. 다양한 공정 파라미터를 조심스럽게 조절함으로써, M_n이 원하는 수치, 예를 들면, 950 또는 1000에서 비교적 일정한 생성물을 제조할 수 있다.

<64> 또한, 상대적으로 저분자량의 중간-범위 비닐리텐 함량의 PIB 생성물의 다분산성이 중요할 수 있다. 다분산성이라는 용어는 주어진 중합체 생성물 내에서의 분자량의 분포를 가리키며, 일반적으로 가장 낮은 분자량의 분자의 분자량에 대한 가장 높은 분자량의 분자의 분자량의 비로 정의된다. 다분산성은 일정한 단량체 농도 및 반응 혼합물 내에서 등은 조건을 조심스럽게 유지함으로써 조절될 수 있다. 일반적으로 말하면, 생성물 내에서 원하지 않는 상대적으로 낮거나 또는 높은 분자량의 폴리이소부틸렌의 함량을 낮추어 생성물의 질을 향상시키기 위하여, 다분산성은 가능한 한 낮도록 하는 것이 바람직하다. 본 발명의 개념과 원리를 따라, 생성물의 다분산성이 약 2.0 이하에서 조절될 수 있다는 것을 발견하였다. 바람직하게는, 본 발명을 이용하여, 약 1.65 이하의 다분산성이 달성될 수 있다. 더욱 바람직하게는, 상기 다분산성은 약 1.3 내지 1.5의 범위 안에 있도록 조절될 수 있다.

<65> 본 발명을 이용하여 얻어진 상대적으로 저분자량의 중간-범위 비닐리텐 함량의 PIB 생성물은 대체적으로 약 70% 미만의 말단(비닐리텐) 불포화 함량을 가져야 한다. 즉, 중합 반응된 생성물 내에 남아있는 이중 결합의 약 70% 미만은 말단 위치에 있어야 한다. 바람직하게는, 본 발명의 상대적으로 저분자량의 중간-범위 비닐리텐 함량의 PIB 생성물의 비닐리텐 함량은 최종 용도에 따라서, 약 60% 미만, 약 50% 미만, 약 40% 미만, 약 30% 미만일 수 있고, 20% 만큼 낮을 수 있다. 역으로, 본 발명의 상대적으로 저분자량의 중간-범위 비닐리텐 함량의 PIB 생성물의 베타 이중 결합 함량은 역시 최종 용도에 따라서, 30% 초과, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 70% 초과일 수 있거나, 80% 만큼 높을 수 있다. 이와 관련하여, 비닐리텐 함량이 전환율에 간접적으로 관련될 수 있다는 점이 인식되어야 한다. 즉, 전환율이 높을수록, 비닐리텐 함량이 낮아진다. 더욱이, 비닐리텐 함량은 분자량과 동일한 방식으로 직접적으로 관련된다. 따라서, 각각의 공정에서, 분자량, 전환율, 비닐리텐 함량 및 베타 이중 결합 함량 사이에서 균형이 요구될 수 있다.

실시예

<68> **실시예 1**

<69> 본 발명의 원리 및 개념을 사용하여, 도 1에 도시된 반응기와 같은 반응기는 본 발명의 상대적으로 저분자량, 중간-범위 비닐리덴 함량의 PIB 생성물을 제조하는데 사용될 수 있다. 공급원료는 상기 표 1에서 나타난 바와 실질적으로 동일할 수 있고, 반응기의 셸 면(shell side) 상에서 순환되는 냉매는 메탄올 50중량% 및 물 50중량%의 혼합물일 수 있다. 입구 냉매 온도는 약 32°F일 수 있다. 1:1.3 BF₃/메탄올 착물 촉매가 사용되어 하기 표 4에서 기재된 결과를 달성할 수 있다.

표 4

<70>

공급원료 유속	1.25 gpm
재순환 유속	35 gpm
공급원료 밀도	5 lb/gal
반응 온도	60 °F
전환율	35 중량%
공급원료 내의 이소부틸렌 농도	92 중량%
△H _{반응}	300 BTu/lb
μ 반응 혼합물	4.0 센티포이즈 = 0.0027 lb/ft · sec
반응 혼합물의 Cp	0.46 Btu/lb°F
반응 유효 밀도	44.9 lb/ft ³
열 전도도	0.07 Btu/hr ft°F
반응기 재순환 시스템의 총 체적	390.2 in ³
체류 시간	79.82 초
튜브 내에서의 선속도	6.52 ft/초
레이놀즈 수	2504.4
관의 표면적	23.5 ft ²
생성열	603.8 Btu/분
△T _{lm}	66.5 °F
열 유속	25.6 Btu/분 ft ²
U	96.1 Btu/분 ft ² °F

<71> **실시예 2**

<72> 본 발명의 원리 및 개념을 사용하여, 도 2에 도시된 반응기(100)와 같은 실제 규모(full scale) 반응기 또한 본 발명의 상대적으로 저분자량, 중간-범위 비닐리덴 함량의 PIB 생성물을 제조하기 위하여 사용될 수 있다. 이 경우, 반응기(100)는 2 패스 원통다관형 열 교환기이다. 반응기(100)는 예를 들면, 벽 두께가 0.035인치인 3880.0375-인치 관을 가질 수 있고, 각각은 0.305인치의 내부 관 직경을 제공한다. 반응기(100)는 12피트의 길이일 수 있고, 각각 194개의 관을 갖는 2개의 패스를 제공하는 내부 배플링 및 구획을 가질 수 있다. 패스는 도 2에서 부재 번호(150) 및 (151)로 식별되고, 각 패스의 194개의 관은 도 2에 개략적으로 도시된 단일 관 부분(150a 및 151a)으로 나타낸다. 합당하게는, 생성물 출구 라인(155)은 반응기(100)의 바닥 헤드(111)에서 제공될 수 있다. 패스의 수, 패스 당 관의 수, 출구 라인(155)의 위치 이외에는, 도 2의 반응기(100)는 실질적으로 도 1의 반응기(10)와 동일한 방식으로 작동한다.

<73> 실시예 1에서와 같이, 공급원료 역시 실질적으로 상기 표 1에서 나타난 바와 동일할 수 있고, 반응기의 셸 면 상에서 순환되는 냉매는 메탄올 50중량% 및 물 50중량%의 혼합물일 수 있다. 흡입 냉매 온도는 약 32°F일 수 있다. 1:1.3 BF₃/메탄올 착물 촉매가 사용되어 하기 표 5에서 나타난 결과를 달성할 수 있다.

표 5

<74>

공급원료 유속	22 gpm
재순환 유속	300 gpm

공급원료 밀도	5 lb/gal
반응 온도	60 °F
전환율	70 중량%
공급원료 내의 이소부틸렌 농도	89 중량%
$\Delta H_{\text{반응}}$	300 BTu/lb
μ 반응 혼합물	4.0 센티포이즈 = 0.0027 lb/ft · sec
반응 혼합물의 C_p	0.46 Btu/lb °F
반응 유효 밀도	44.9 lb/ft ³
열 전도도	0.07 Btu/hr ft °F
반응기 재순환 시스템의 총 용적	7794.9 in ³
체류 시간	92.03 초
튜브 내에서의 선속도	6.79 ft/초
레이놀즈 수	2401.7
관의 표면적	457.1 ft ²
생성열	20559.0 Btu/분
ΔT_{lm}	26 °F
열 유량	45 Btu/분 ft ²
U	104.3 Btu/분 ft ² °F
냉매의 C_p	0.86 Btu /lb °F
냉매의 밀도	7.70 lb/gal
냉매 유속	412.0 gpm
냉매의 ΔT	8.0 °F

<75> 이와 같이 얻어진 생성물의 조성을 하기 표 6에 나타내었다.

표 6

<76> 미가공(crude) 폴리이소부틸렌 생성물

성분	중량%
C4	31.5
C8	0.07
C12	0.7
C16	0.9
C20	0.7
C24	0.3
폴리이소부틸렌(PIB)	56.19

<77> 상술한 바와 같이, 대체적으로 생성물의 M_n 은 반응의 온도와 반비례한다. 즉, 온도가 높을수록 대체적으로 생성물은 더 낮은 M_n 을 갖는다. 이러한 현상을 설명하기 위하여, 반응기(100) 내에서의 반응 온도는 다른 변수를 일정하게 고정된 상태에서 변화되었고, 그 결과를 하기 표 7에 나타내었다.

표 7

<78> 미가공 중합체 조성물(이소부탄 및 미반응 이소부틸렌 포함)

분자량	반응 온도(°F)	미가공 PIB 조성물(중량%)						
		C4	C8	C12	C16	C20	C24	PIB
350	83	19.9	5.0	16.2	11.6	5.2	1.6	40.6
550	75	24.4	0.4	6.2	6.4	3.5	1.6	57.5

750	72	27.9	0.2	2.8	3.2	2.0	0.9	63.1
950	60	31.5	0.07	0.7	0.9	0.7	0.3	65.9
2300	20	64.4	0.004	0.08	0.1	0.1	0.04	35.3

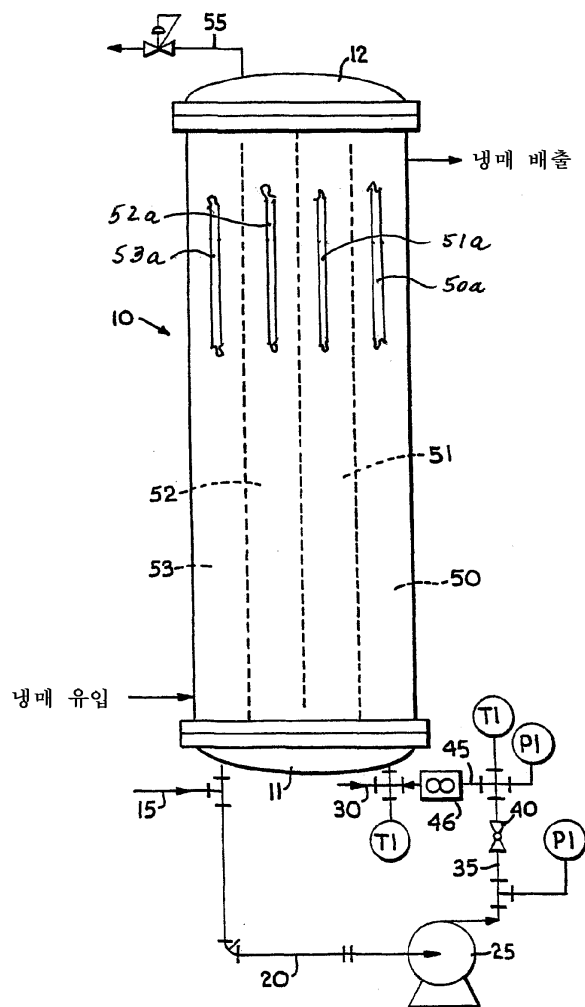
도면의 간단한 설명

<66> 도 1은 개선된 공정을 수행하고 본 발명의 개선된 중간-범위 비닐리텐을 생산하는데 유용한 4중 패스 원통다관 형 열 교환기 형태의 반응기를 개략적으로 도시한 도면이다.

<67> 도 2는 개선된 공정을 수행하고 본 발명의 개선된 중간-범위 비닐리텐을 생산하는데 유용한 2중 패스 원통다관 형 열 교환기 형태의 반응기를 개략적으로 도시한 도면이다.

도면

도면1



도면2

