

## 명세서

### 발명의 명칭: 다양한 분자량을 가지는 폴리부텐의 제조 장치 및 방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 다양한 분자량을 가지는 폴리부텐의 제조 장치 및 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 물비를 다르게 한 촉매 촉매를 이용하여 다양한 분자량을 가지는 폴리부텐을 제조하는 장치 및 방법에 관한 것이다.

[2]

#### 배경기술

- [3] 폴리부텐은 일반적으로 나프타의 분해 과정에서 파생되는 탄소수 4(C4)의 올레핀 성분을 프리델-크래프트형 촉매(Friedel-Craft type catalyst)를 사용하여 중합한 것으로서, 수평균 분자량(Mn)은 약 300 내지 5,000이다. C4 원료 중 1,3-부타디엔을 추출하고 남은 것을 C4 잔사유-1(C4 raffinate-1)이라고 하며, 여기에는 이소부탄(isobutane), 노르말부탄(normalbutane)의 파라핀류와 1-부텐(1-butene), 2-부텐(2-butene), 이소부텐(isobutene) 등의 올레핀이 포함되어 있으며, 이 중에서 이소부텐의 함량은 대략 30 내지 50중량%이다. 상기 C4 잔사유-1은 옥탄가 향상제인 메틸-t-부틸에테르(methyl t-butylether: MTBE) 또는 폴리부텐의 제조에 주로 사용되며, 상기 C4 잔사유-1의 올레핀 성분 중 이소부텐의 반응성이 가장 높으므로, 생성된 폴리부텐은 주로 이소부텐 단위로 이루어진다. 또한, 폴리부텐은 원유 정제 과정에서 파생되는 C4 혼합물인 부탄-부텐 유분(B-B유분)이나 고순도 이소부텐으로부터 제조되기도 한다.

[4]

- [5] 폴리부텐은 분자량의 증가에 따라 점도가 높아지는데, 100 °C 에서 대략 4 내지 40,000 cSt(centi-stocks)의 점도를 가진다. 또한, 폴리부텐은 300 °C 이상의 온도에서 잔류물을 남기지 않고 열분해되고, 측쇄 알킬 구조로 이루어져 윤활유나 연료에 대한 용해성이 크므로, 엔진오일에 첨가되어 내마모제(anti-scuff agent) 또는 점도 지수 개선제(viscosity index improver)로 사용되거나, 자동차 등 내연기관의 연료에 혼합하여 청정제로 사용되기도 한다.

[6]

- [7] 종전에는 폴리부텐이 점착제, 접착제 및 절연유에 주로 사용되었기 때문에 반응성이 높은 제품이 선호되지 않았으나, 최근에는 폴리부텐에 극성기를 도입하여 연료 청정제나 윤활유 첨가제로서의 이용이 증가하면서 반응성이 높은 폴리부텐의 수요가 꾸준히 증가하고 있다. 따라서, 반응성을 이용하여 극성기의 도입이 가능한 고반응성 폴리부텐은 연료청정제나 윤활유 첨가제로 주로 이용되고 있다. 극성기를 도입하여 얻을 수 있는 제품에 많이 이용되는 것에는, 가열에 의한 고반응성 폴리부텐 말단의 이중결합과 무수말레인산의

반응으로 제조되는 폴리이소부테닐 숙신산 무수물((Polyisobutenyl Succinic Anhydride, PIBSA)이 있으며, 대부분의 윤활유 첨가제나 연료 청정제가 제조될 시 중간체로 PIBSA를 이용하는데, PIBSA의 제조에 이용되는 폴리부텐의 이중결합이 폴리부텐의 말단에 위치할 경우, 높은 수율로 PIBSA가 얻어지지만, 이중결합이 폴리부텐의 내부에 위치하고, 특히 이중결합에 치환되어 있는 알킬기의 수가 많을수록 입체적 장애로 인한 낮은 반응성으로 PIBSA의 수율이 감소한다.

[8]

[9] 분자의 말단에 이중결합이 생성되고 고분자 중합이 종결되는 것은 일반적인 화학반응 이론에 반하는 화합물의 생성을 의미하는데, 이렇게 생성되기 어려운 고반응성 폴리부텐을 제조하기 위해서는, 촉매와 조촉매를 혼합한 착물 촉매를 이용하는 것이 가장 효과적이다. 그러나, 착물 촉매 제조용 탱크를 설치하고, 분자량이 다른 다양한 제품을 생산하기 위해서는 플랜트 운영의 어려움이 있으며, 이것에 대한 해결책 및 대응 방안을 논의한 특허는 존재하지 않는다.

[10]

[11] 고반응성 폴리부텐이 사용되기 전에는 일반 폴리부텐, 즉, 비반응성 폴리부텐으로 PIBSA를 제조하였는데, 비반응성 폴리부텐의 반응성을 높이는 하나의 방법으로서, 염소 기체를 이용한 염소화 반응(chlorination reaction)으로 폴리부텐을 염소화 한 다음, 무수말레인산과 반응시켜 PIBSA를 제조하여 최종 제품을 완성하는 것이다. 그러나 이 경우에는, 반응기의 부식 방지를 위해 많은 비용이 소요될 뿐만 아니라, 미반응의 염소 기체를 중화하기 위하여 다량의 염기성 용액을 사용해야 하는 등, 경제적, 환경적으로 바람직하지 못하다. 더욱이 염소 함량이 증가된 PIBSA를 연료 첨가제 등으로 사용하면, 자동차 엔진 등 내연기관의 부식 및 배기가스로의 염소 배출 등을 유발하는 문제점들이 발생하기 때문에, 고반응성 폴리부텐을 이용한 윤활유 첨가제 및 연료 청정제를 제조하는 방법으로 개선되고 있다.

[12]

[13] 고반응성 폴리부텐은 비닐리텐의 함량이 높을수록 유리한데, 그 이유를 통상적으로 공지되어 있는 기술을 바탕으로 설명하면, 고반응성 폴리부텐은 무수말레인산과 약 230°C 에서 Ene 반응(또는, Alder-Ene 반응)을 하게 된다. 이 반응으로 생성된 PIBSA와 알킬아민을 반응시켜, 폴리이소부테닐 숙신산 이미드(Polyisobutenyl Succinic Imide, PIBSI)를 생성하게 되고, PIBSI와 고비점 희석제를 혼합하여 연료 청정제 및 윤활유 첨가제를 제조하게 된다. PIBSA의 수율은 고반응성 폴리부텐의 비닐리텐 함량에 따라 달라지는 것으로서, 비닐리텐의 함량이 높을수록 품질이 우수해지며, PIBSA의 수율 또한 높아지게 된다. 여기서, PIBSA의 수율이 높다는 것은 PIBSI의 수율 또한 높다는 것을 의미하며, 이것은 청정제로서의 역할을 하는 유효성분의 함량이 높음을 나타낸다. 따라서, 비닐리텐의 함량이 높은 고반응성 폴리부텐의 제조가 중요한

것임을 알 수 있다.

[14]

[15] 이러한 윤활유첨가제나 연료청정제에 사용되는 비반응성 폴리부텐의 고반응성 폴리부텐으로의 진화는, 반응의 한 단계를 줄이는 프로세스 개선 및 독성 염소 가스( $\text{Cl}_2$  gas)의 배제가 가능한 환경친화적인 것이라 할 수 있다. 따라서, 폴리부텐 자체의 반응성을 높이기 위하여, 비닐리텐을 70% 이상, 더욱 바람직하게는 85% 이상 포함하며, 장치 부식을 유발하는 염소는 포함하지 않은 고반응성 폴리부텐의 제조의 연구가 이루어지고 있다. 상기 고반응성 폴리부텐을 제조하기 위한 프리델-크래프트형 촉매는, 다른 루이스산에 비하여 상대적으로 비닐리텐 함량이 높은 고반응성 폴리부텐이 얻어지는 삼불화붕소( $\text{BF}_3$ )를 일반적으로 사용한다. 미국특허 4,605,808호, 5,068,490호, 5,191,044호, 5,408,018호, 5,962,604호 및 6,300,444호에 의하면, 삼불화붕소나 삼불화붕소의 착화합물을 물, 에테르, 알코올 등의 조촉매와 함께 사용 시, 비닐리텐 함량이 70% 이상, 더욱 바람직하게는 80% 이상 함유하는 고반응성 폴리부텐의 제조방법을 개시하고 있다.

[16]

[17] 상기 문헌들로 판단해 보면, 중합 제품의 분자량은 반응 활성과 매우 밀접한 관계를 가진다. 즉, 반응 활성이 높은 조촉매/주촉매의 몰비가 낮은 착물 촉매를 사용하면 분자량이 큰 제품이 생산되고, 착물 촉매의 몰비를 점차 높이면 촉매 활성이 낮아져 분자량이 작은 제품의 생산이 가능해진다. 이외에 비닐리텐의 함량은, 알코올 및 에테르 등의 조촉매와 반응 활성이 저하된 착물 촉매를 사용하여 이소부텐의 반응 선택도를 높여 비닐리텐 함량이 높은 고반응성 폴리부텐을 제조할 수 있음을 간접적으로 암시하고 있다.

[18]

[19] 미국특허등록 5,068,490호에서는, 최소한 하나의 3차 알킬기를 갖는 에테르 및 삼불화 붕소의 착물을 촉매로 하여 비닐리텐 함량이 80% 이상인 폴리부텐의 제조 방법을 개시하고 있으며, 접촉 시간을 길게하여도 이성화 반응이 적은 장점이 있다. 반면, 상기 미국특허등록 5,068,490호의 실시예를 보면, 2차 알킬기 및 3차 알킬기를 동시에 가지는 이소프로필 t-부틸에테르의 사용 시 가장 우수한 결과를 나타내지만, 상기 이소프로필 t-부틸에테르의 높은 비용 및 상업적 목적으로는 생산되지 않아 자가 제조하여야 하는 어려움이 있다. 미국특허등록 5,408,018호 및 5,962,604호에서는, 2차 알코올과 삼불화붕소의 착물을 촉매로 하여 80% 이상의 비닐리텐 함량을 나타내면서도, 분자량의 분포도가 좁은 폴리부텐의 제조 방법이 개시되어 있다. 그러나,  $-10^\circ\text{C}$  이하의 온도에서 짧은 시간 동안 접촉을 유지해야 하는 등 반응 조건의 제약이 많고, 비닐리텐의 함량을 높이기 위해 고순도의 이소부텐 원료를 사용해야 하는 단점이 있다. 미국특허등록 6,300,444호에서는, 일정 몰비의 촉매(삼불화붕소)와 조촉매(에테르, 알코올 그리고/또는 물)를 이용하여 폴리부텐을 제조하는 방법을

개시하고 있다. 상기 미국특허등록 6,300,444호는, 촉매 및 조촉매의 착물을 먼저 형성시키지 않고, 반응기에 촉매, 조촉매 및 반응 원료를 함께 투입하여 고반응성 폴리부텐을 제조하고, 진공 펌프를 사용하여 제품 내 불소 함량을 낮추는 것을 특징으로 하고 있으나, 촉매 및 조촉매가 안정한 착화합물을 형성할 수 없어 높은 비닐리텐 함량을 지닌 고반응성 폴리부텐을 얻기 힘들고, 상기 제품 내 불소 함량을 낮추기 위한 진공 펌프의 사용을 위해서는, 많은 비용이 소요된다는 단점이 있다.

[20]

[21]

고반응성 폴리부텐은, 비닐리텐 함량(말단의 이중결합 함량)이 중요한 것으로서, 비닐리텐의 함량이 높은 고반응성 폴리부텐의 제조에는, 분자량이 다른 각 제품마다 최적화된 착물 촉매가 필요한데, 예를 들어, 분자량이 다른 6 종류의 고반응성 폴리부텐을 제조하기 위해서는, 착물 촉매의 물비가 다른 6 종류의 착물 촉매 제조방법이 요구된다. 따라서, 비용을 고려한 효율적 생산이 될 수 있도록, 시장 수요에 알맞은 생산 계획과, 그에 따라, 분자량이 다른 각 제품에 맞는 착물 촉매를 제조해야 한다. 즉, 생산량에 맞게 착물 촉매를 제조해야 하며, 분자량이 다른 제품이 많아질수록 착물 촉매의 제조 횟수 또한 많아지게 된다. 하지만, 기존의 경우, 분자량이 다른 폴리부텐마다 촉매를 각각 제조하여 주입해야 하기 때문에, 각 촉매의 제조를 위한 탱크 설비 비용 및 인건비 등이 상승하여 제조 비용이 상승되며, 폴리부텐 내 비닐리텐의 함량 또한 낮다. 또한, 하나의 촉매만으로 분자량이 다른 다수의 폴리부텐을 제조할 경우에는, 폴리부텐 내 비닐리텐의 함량이 크게는 약 10 % 정도까지 낮게 제조되는데, 비닐리텐 10 %는 PIBSA 제조를 위해 무수말레인산과의 반응에서 수율 차이로 약 6 내지 8 % 차이가 나며, 전체 PIBSA 반응 수율 70 %의 약 10 %에 해당하는 것이어서, 결국 최종 소비자는 비닐리텐의 함량이 10 % 높은 제품을 구매하는 것이 10 %의 가치가 높은 제품을 구매하게 되는 것이다.

[22]

[23]

또한, 착물 촉매는 물비를 정확히 맞추어 제조해야 하므로, 주촉매와 조촉매의 정량 주입, 착물 제조 시 적정 온도의 준수, 착물 제조 시 발열에 의한 촉매의 변형을 방지하기 위한, 적정 촉매 주입속도의 준수 등 제조 과정에 있어서 지켜야 할 수칙들이 많아 번거로울 뿐만 아니라, 플랜트 가동에 투입되는 운전원의 장시간 노동은 제조 원가 측면에서 고정비의 상승으로 이어지므로, 착물 촉매의 제조 및 투입 시스템의 개선이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

[24]

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

[25]

따라서, 본 발명의 목적은, 조촉매/주촉매의 물비가 낮은 고효성 착물 촉매 및 조촉매/주촉매의 물비가 높은 저활성 착물 촉매를 이용하여, 비닐리텐의 함량이

70% 이상인, 다양한 분자량을 가지는 폴리부텐의 제조 장치 및 방법을 제공하는 것이다.

[26] 본 발명의 다른 목적은, 상기 고활성 착물 촉매 및 상기 저활성 착물 촉매를, 반응기에 공급하기 전의 배관에서 적정 비율로 혼합하여, 다양한 분자량의 Grade 제품 생산에 연속적으로 대응함으로써, 기존의 비효율적인 착물 촉매 제조 시스템을 개선하는 방법을 제공하는 것이다.

[27] 본 발명의 또 다른 목적은, 적정 몰비의 조촉매/주촉매 착물 촉매 및 보조 조촉매를 이용하여, 70 % 이상의 비닐리텐을 포함하는 다양한 분자량의 폴리부텐을 제조할 수 있는, 분자량 조절이 용이한 폴리부텐의 제조장치 및 방법을 제공하는 것이다.

[28] 본 발명의 또 다른 목적은, 조촉매/주촉매 착물 촉매의 반응 활성을 조절하여 비닐리텐의 함량을 높일 뿐만 아니라, 다양한 분자량의 제품 생산에 연속적으로 대응할 수 있도록, 상기 착물 촉매에 보조 조촉매를 혼합함으로써, 기존의 비효율적인 착물 촉매 제조 시스템을 개선할 수 있는, 분자량 조절이 용이한 폴리부텐의 제조장치 및 방법을 제공하는 것이다.

[29]

### 과제 해결 수단

[30] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 고반응성 폴리부텐을 중합하기 위해 고활성 착물 촉매 및 저활성 착물 촉매를 제조하는 착물 촉매 제조 장치; 상기 고활성 착물 촉매의 저장 및 공급을 조절하는 High Mole Ratio 착물 촉매 시스템 장치(이하, 고 몰비 착물 촉매 시스템 장치); 상기 저활성 착물 촉매의 저장 및 공급을 조절하는 Low Mole Ratio 착물 촉매 시스템 장치(이하, 저 몰비 착물 촉매 시스템 장치); 및 상기 고활성 착물 촉매 및 상기 저활성 착물 촉매와, 이소부텐을 포함하는 반응 원료가 공급되어, 고반응성 폴리부텐으로 중합되는 반응기를 포함하는, 다양한 분자량을 가지는 폴리부텐의 제조 장치를 제공한다.

[31]

[32] 또한, 본 발명은, 조촉매인 알코올 화합물 및 주촉매인 삼불화붕소로 이루어지는 착물 촉매가 제조되는 착물 촉매 제조장치; 상기 착물 촉매 제조장치에서 이송되는 착물 촉매의 공급을 조절하는 착물 촉매 공급장치; 반응 원료를 공급하는 원료주입라인; 보조 조촉매인 에테르 화합물을 상기 착물 촉매에 혼입하거나, 상기 반응 원료에 혼입하는 보조 조촉매 주입라인; 및 상기 보조 조촉매 및 착물 촉매의 혼합물과 상기 원료주입라인에서 공급되는 반응 원료를 반응시키거나, 상기 보조 조촉매 및 반응 원료의 혼합물과 상기 착물 촉매 공급장치에서 공급되는 착물 촉매를 반응시켜, 폴리부텐으로 중합하는 반응기를 포함하는, 분자량 조절이 용이한 폴리부텐의 제조장치를 제공한다.

[33]

### 발명의 효과

[34] 본 발명에 따른 다양한 분자량을 가지는 폴리부텐의 제조 장치 및 방법은, 비닐리텐의 함량이 높으며, 분자량이 다른 모든 Grade의 고반응성 폴리부텐을 연속적으로 중합 및 생산할 수 있도록, 낮은 몰비의 고효율성 착물 촉매 및 높은 몰비의 저활성 착물 촉매를 이용하여, 착물 촉매 제조의 비효율성을 개선할 수 있다.

[35]

[36] 또한, 고반응성 폴리부텐은, 중요한 비닐리텐 함량(말단의 이중결합 함량)을 고려하여 중합 및 생산해야 하므로, 높은 생산 비용을 고려한 효율적 생산이 되어야 한다. 실시예의 최적 착물 촉매로 생산한 고반응성 폴리부텐의 비닐리텐 함량과, 그렇지 않은 착물 촉매로 생산한 고반응성 폴리부텐의 비닐리텐 함량이 크게는 약 10% 정도까지 차이가 난다. 비닐리텐 10%는 PIBSA 제조를 위해 무수말레인산(Maleic Anhydride)과의 반응에서 수율 차이로 약 6 내지 8% 차이가 나며, 전체 PIBSA 반응 수율 70%의 약 10%에 해당하는데, 결국 최종 소비자는 비닐리텐이 10% 높은 제품을 구매하는 것이 10%의 가치가 높은 제품을 구매하게 되는 것이다. 따라서 본 발명의 개선된 착물 촉매 주입 방법은, 고반응성 폴리부텐 제품의 제조사가, 시장에서 소비자 가치를 극대화하는 유리한 위치를 점하고, 높은 제품 가격을 받을 수 있는 기회를 얻을 수 있다.

[37]

[38] 또한, 본 발명에 따른 분자량 조절이 용이한 폴리부텐의 제조 장치 및 방법은, 기존의 비효율적인 착물 촉매 제조 시스템을 개선할 수 있는 것으로서, 조촉매/주촉매 착물 촉매에 보조 조촉매를 혼합하여 상기 착물 촉매의 반응 활성을 조절하고, 조촉매/주촉매 착물 촉매에 보조 조촉매가 가까이 위치함으로써, 비닐리텐의 함량이 70% 이상으로 높으며, 다양한 분자량을 가지는 고반응성 폴리부텐을 연속적으로 중합 및 생산할 수 있다. 따라서, 고반응성 폴리부텐을 사용하는 소비자의 가치를 극대화 할 수 있으며, 제조자는 제조 원가를 낮추고 품질 높은 제품을 제조할 수 있어 시장에서 유리한 위치를 점할 수 있고, 또한, 높은 제품 가격을 받을 수 있는 기회를 얻을 수 있다.

[39]

### 도면의 간단한 설명

[40] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 다양한 분자량을 가지는 폴리부텐의 제조 장치를 보여주는 개략도.

[41] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 분자량 조절이 용이한 폴리부텐의 제조 장치를 보여주는 개략도.

[42]

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

[43] 이하, 첨부한 도면을 참조하여, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

[44] 본 발명의 일 실시예(제1 실시예)에 따른 다양한 분자량을 가지는 폴리부텐의

제조 장치는, 도 1에 도시된 바와 같이, (a) 착물 촉매 제조 장치(1), (b) 고 몰비 착물 촉매 시스템 장치(2), (c) 저 몰비 착물 촉매 시스템 장치(3), (d) 반응기(4)를 포함하고, 필요에 따라, 공정 혼합기(In-Line Mixer), 중화 및 수세조(5), 분리조(6), C4 증류탑(7) 및 LP(light polymer) 증류탑(8)을 더욱 포함한다.

[45]

[46] 상기 (a) 착물 촉매 제조 장치(1, 경우에 따라, 착물 촉매 시스템 장치라 하기도 한다)는, 고반응성 폴리부텐을 중합하기 위해, 조촉매 및 주촉매를 투입하여 고활성 착물 촉매 및 저활성 착물 촉매를 제조하는 곳으로서, 조촉매/주촉매의 몰비가 낮은 상기 고활성 착물 촉매는, 상기 고 몰비 착물 촉매 시스템 장치(2)로, 조촉매/주촉매의 몰비가 높은 상기 저활성 착물 촉매는, 상기 저 몰비 착물 촉매 시스템 장치(3)로 각각 공급된다.

[47]

[48] 상기 착물 촉매 제조 장치(1)을 통해 공급되는 촉매는, 주촉매, 물 또는 알코올 화합물을 포함하는 조촉매, 알킬에테르를 포함하는 보조 조촉매가 있다. 상기 주촉매는, 통상적인 프리델크라프트 형태의 촉매인 루이스산으로서 제한없이 사용이 가능하다. 예를 들면, 삼불화붕소, 삼염화붕소, 삼염화알루미늄 및 염화아연 등이 사용 가능하나, 말단 비닐리텐의 생성 유도가 우수하며, 상업적 목적으로도 유리한 상기 삼불화붕소의 사용이 가장 바람직하다. 상기 삼불화붕소의 함량은, 이소부텐 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 1.0 중량부가 되도록 투입한다. 반응에 필수적인 상기 조촉매(Cocatalyst)는, 반응 개시(initiation)를 위한 양성자( $H^+$ )주개로 작용하며, 물 또는 탄소수 1 내지 4의 알코올 화합물을 제한 없이 사용할 수 있는 것으로서, 상기 알코올 화합물은, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로필 알코올(이소프로판올), 부탄올, 이소부탄올 등을 예시할 수 있다. 또한, 상기 보조 조촉매는, 상기 조촉매에 의해 생성된 양성자를 안정화하고 반응성(reactivity)을 조절하기 위한 것으로서, 탄소수 2 내지 10의 알킬에테르( $R_1-O-R_2$ )를 제한 없이 사용할 수 있는 것으로서, 상기 알킬에테르는, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 이소프로필 sec-부틸에테르, sec-부틸에테르, 이소아밀에테르, 이소프로필이소아밀에테르, sec-부틸 이소아밀에테르 등을 예시할 수 있다.

[49]

[50] 상기 조촉매/주촉매의 몰비가 낮은 고활성 착물 촉매의 몰비는, 1 내지 1.5 미만, 바람직하게는 1.1 내지 1.4이며, 상기 조촉매/주촉매의 몰비가 높은 저활성 착물 촉매의 몰비는, 1.5 내지 3, 바람직하게는 1.6 내지 2.5이다. 지나치게 낮은 몰비는, 착물 촉매의 변형이 우려되므로 1 이상이어야 하며, 지나치게 높은 몰비의 착물 촉매는, 혼합해야 하는 낮은 몰비 착물 촉매의 소모가 너무 많아져 효율적인 운영이 어려워져 3 이하여야 한다.

[51]

[52] 상기 (b) 고 몰비 착물 촉매 시스템 장치(2)는, 상기 착물 촉매 제조 장치(1)의

하부에서 나오는 상기 고활성 착물 촉매의 저장 및 공급을 조절하는 곳으로서, 상기 착물 촉매 제조 장치(1)에서 오는 다양한 낮은 몰비의 촉매를, 분자량이 다른 Grade의 제품별로 최적화된 몰비의 촉매를 제공한다.

[53]

[54] 상기 (c) 저 몰비 착물 촉매 시스템 장치(3)는, 상기 착물 촉매 제조 장치(1)의 하부에서 나오는 상기 저활성 착물 촉매의 저장 및 공급을 조절하는 곳으로서, 상기 착물 촉매 제조 장치(1)에서 오는 다양한 높은 몰비의 촉매를, 분자량이 다른 Grade의 제품별로 최적화된 몰비의 촉매를 제공한다.

[55]

[56] 상기 (d) 반응기(4)는, 상기 고활성 착물 촉매 및 상기 저활성 착물 촉매와, 이소부텐을 포함한 반응 원료가 공급되어 고반응성 폴리부텐으로 중합(발열을 동반하는 양이온 중합 반응)을 하는 곳으로서, 반응 온도, 촉매 세기 및 반응 후의 이소부텐 함량 등을 조절하여 제품의 분자량 및 비닐리텐 함량 등을 결정하며, 상기 중합에 의한 반응물을 상기 반응기(4)의 상부로 배출하게 된다.

[57]

[58] 고반응성 폴리부텐은 분자 말단의 비닐리텐 함량이 70% 이상, 바람직하게는 71 내지 99%, 더욱 바람직하게는 75 내지 95%, 가장 바람직하게는 80 내지 95%이고, 상기 고반응성 폴리부텐은 통상적으로 300 내지 5,000의 수평균 분자량(Mn)을 가진다. 상기 고반응성 폴리부텐을 제조하기 위해 사용되는 반응 원료는, 이소부텐을 10 중량% 이상, 바람직하게는 25 내지 60 중량%를 포함하는 것으로서, 예를 들면, 나프타의 분해과정 또는 원유 정제과정에서 파생되는 탄소수 4의 탄화수소 혼합물에서 1,3-부타디엔을 추출하고 남은 C4 잔사유-1이다. 또한, 순수한 이소부텐을 알칸류로 희석하여 사용하는 방법도 가능하다. 이소부탄의 농도는 제품의 적절한 중합을 위하여 25 내지 60%로 한다.

[59]

[60] 필요에 따라, 더욱 포함할 수 있는 상기 공정 혼합기(In-Line Mixer)는, 상기 고 몰비 착물 촉매 시스템 장치(2)에서 오는 상기 고활성 착물 촉매 및 상기 저 몰비 착물 촉매 시스템 장치(3)에서 오는 상기 저활성 착물 촉매를 연속적인 교반을 통하여 혼합하는 곳으로서, 혼합된 착물 촉매를 반응기(4)로 보내게 된다. 상기 중화 및 수세조(5)는, 상기 반응기(4)에서 배출된 반응물에, 상기 반응기(4) 및 상기 중화 및 수세조(5) 사이의 이동 라인에서 투입되는 물 및 수산화나트륨으로 이루어진 중합 처리수를 첨가하여, 상기 반응물로부터 촉매 성분을 제거하고 중화하여, 상기 중화 및 수세조(5)의 측면을 통해 상기 분리조(6)로 배출한다. 상기 분리조(6)는, 물과 기름의 층분리 원리를 이용하여 유기화합물 및 물층으로 분리하며, 상기 중화 및 수세조(5)에서 제거된 촉매 성분을 포함한 물층의 혼합물은 상기 분리조(6)의 하부로 배출하고, 상기 반응물 중 촉매를 제거하고 남은 유기화합물은 상기 분리조(6)의 상부로 배출한다. 상기 C4 증류탑(7)은, 상기 분리조(6)에서 투입된 유기화합물 중, 미반응된 C4를 증류하여 상기 C4

중류탑(7)의 상부로 배출 및 회수하며, 잔여 유기화합물은 상기 C4 중류탑(7)의 하부로 배출되어 상기 LP(light polymer)중류탑(8)으로 투입한다. 상기 LP(light polymer)중류탑(8)은, 상기 C4 중류탑(7)에서 온 상기 잔여 유기화합물 중 LP(light polymer)를 증류하여 상기 LP(light polymer) 중류탑(8)의 상부로 배출 및 회수하며, 고반응성 폴리부텐은 상기 LP(light polymer) 중류탑(8)의 하부로 내보내어 제품 탱크에 저장된다.

[61]

[62] 다음으로, 도 1을 참조하여, 본 발명에 따른 다양한 분자량을 가지는 폴리부텐의 제조 방법을 설명한다. 하기할 상세한 제조 방법에 있어 참고될 도 1은, 다양한 분자량을 가지는 폴리부텐의 제조 방법 중 하나일 뿐, 본 발명의 모든 것을 포함하지는 않는다.

[63]

[64] 본 발명에 따른 다양한 분자량을 가지는 폴리부텐의 제조 방법은, 고반응성 폴리부텐을 중합하기 위한 고활성 착물 촉매 및 저활성 착물 촉매를 제조하는 단계, 상기 고활성 착물 촉매 및 상기 저활성 착물 촉매의 저장 및 공급을 조절하는 단계 및 상기 고활성 착물 촉매 및 상기 저활성 착물 촉매와, 이소부텐을 포함하는 반응 원료가 공급되어, 고반응성 폴리부텐으로 중합하는 단계를 포함한다.

[65]

[66] 상기 다양한 분자량을 가지는 폴리부텐의 제조 방법을 통하여 얻어지는 고반응성 폴리부텐의 제조 방법을 상세히 설명하면, 착물 촉매 제조 장치(1)에 계산된 양의 조촉매가 투입되면, -10 °C의 상태를 유지하는 동시에, 발열을 유의하며 삼불화붕소 등의 주촉매를 계산된 양 만큼 약 4시간에 걸쳐 투입하여, 조촉매/주촉매의 몰비가 낮은 고활성 착물 촉매 및 조촉매/주촉매의 몰비가 높은 저활성 착물 촉매를 제조한다. 제조된 상기 고활성 착물 촉매 및 저활성 착물 촉매는, 고 몰비 착물 촉매 시스템 장치(2) 및 저 몰비 착물 촉매 시스템 장치(3)로 각각 공급되어, 상기 고활성 착물 촉매 및 상기 저활성 착물 촉매의 저장 및 공급을 조절하게 된다. 다음으로, 상기 고활성 착물 촉매 및 상기 저활성 착물 촉매와, 이소부텐을 포함하는 C4 잔사유-1 등의 반응 원료가 반응기(4)로 공급되어, 고반응성 폴리부텐을 제조하기 위한 중합 반응이 개시된다.

[67]

[68] 고반응성 폴리부텐의 중합 반응은, 통상의 반응 조건에서 수행될 수 있으며, 예를 들면, 반응 원료가 액체 상태를 유지할 수 있도록 -40 내지 20 °C, 바람직하게는 -35 내지 10 °C, 더욱 바람직하게는 -30 내지 5 °C의 온도와, 통상 3 kg/cm<sup>2</sup> 이상, 바람직하게는 3.5 내지 10 kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 유지하는 조건에서, 통상 5 내지 100분, 바람직하게는 10 내지 45분 동안 이루어진다. 한편, 본 발명에 따른 분자량 조절이 용이한 폴리부텐의 제조방법으로 고반응성 폴리부텐이 얻어지는 것인 만큼, 말단 비닐리텐을 높게 유지할 수 있는 이소부텐의 전환율이 70 %

이상, 바람직하게는 80 내지 95 %가 되도록 한다.

[69]

[70] 필요에 따라 더욱 포함할 수 있는, 상기 고반응성 폴리부텐의 제조 공정을 설명하면, 상기 공정 혼합기(In-Line Mixer)에서는, 상기 고 물비 착물 촉매 시스템 장치(2) 및 상기 저 물비 착물 촉매 시스템 장치(3)로 각각 공급된 상기 고활성 착물 촉매 및 저활성 착물 촉매를 혼합하고, 중화 및 수세조(5)는, 반응기(4)에서 배출된 반응물에, 상기 반응기(4) 및 상기 중화 및 수세조(5) 사이의 이동 라인에서 투입되는 물 및 수산화나트륨으로 이루어진 중합 처리수를 첨가하여, 상기 반응물로부터 촉매 성분을 제거하고 중화한다. 촉매 성분이 제거된 상기 반응물이 투입되는 분리조(6)에서는, 물과 기름의 층분리 원리를 이용하여 유기화합물 및 물층으로 분리하는데, 상기 중화 및 수세조(5)에서 제거된 촉매 성분을 포함한 물층의 혼합물은 배출되고, 상기 반응물 중 촉매를 제거하고 남은 유기화합물은 상기 C4 증류탑(7)으로 공급된다. 상기 C4 증류탑(7)은, 상기 분리조(6)에서 투입된 유기화합물 중, 미반응된 C4를 증류하여 배출 및 회수하며, 잔여 유기화합물은 상기 LP(light polymer)증류탑(8)으로 공급된다. 상기 LP(light polymer)증류탑(8)은, 상기 C4 증류탑(7)에서 온 상기 잔여 유기화합물 중 LP(light polymer)를 증류하여 배출 및 회수하고, 고반응성 폴리부텐은 제품 탱크에 저장된다.

[71]

[72] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 분자량 조절이 용이한 폴리부텐의 제조 장치를 보여주는 개략도로서, 분자량 조절이 용이한 폴리부텐의 제조장치 중 하나일 뿐, 본 발명의 모든 것을 포함하지는 않는다. 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 다른 실시예(제2 실시예)에 따른 분자량 조절이 용이한 폴리부텐의 제조 장치는, 착물 촉매 제조장치(10), 착물 촉매 공급장치(20), 원료주입라인(30), 보조 조촉매 주입라인(40) 및 반응기(50)를 포함하고, 필요에 따라, 공정 혼합기(42), 중화 및 수세조(52), 분리조(54), C4 증류탑(56), LP(light polymer) 증류탑(58)을 더욱 포함한다.

[73]

[74] 상기 착물 촉매 제조장치(10)는, 조촉매와 주촉매를 투입하여 조촉매인 알코올 화합물 및 주촉매인 삼불화붕소로 이루어지는 착물 촉매가 제조되는 곳으로서, 제조된 착물 촉매는 착물 촉매 공급장치(20)로 이송된다. 상기 주촉매는, 필요에 따라, 통상적인 프리텔크라프트 형태의 촉매인 삼염화붕소, 삼염화알루미늄 및 염화아연 등의 루이스산을 사용할 수 있으나, 말단 비닐리텐의 생성 유도가 우수하며, 상업적 목적으로도 사용이 가능한 상기 삼불화붕소의 사용이 가장 바람직하다. 상기 주촉매인 삼불화붕소의 함량은, 이소부텐 등의 반응 원료 100 중량부에 대하여 0.02 내지 1 중량부이다. 상기 조촉매(Cocatalyst)는, 반응 개시(initiation)를 위한 양성자(H<sup>+</sup>) 주개(donor)로 작용하며, 탄소수 1 내지 4의 알코올 화합물을 제한 없이 사용할 수 있는 것으로서, 상기 알코올 화합물은,

메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로필 알코올(이소프로판올), 부탄올 및 이소부탄올 등을 예시할 수 있다. 상기 착물 촉매를 구성하는 조촉매/주촉매의 몰비(mole ratio)는 1 내지 2, 바람직하게는 1 내지 1.7, 더욱 바람직하게는 1 내지 1.4이며, 하기할 보조 조촉매가, 양이온 중합반응이 이소부텐이 주가 되도록 반응 세기 조절을 하고, 비닐리덴 함량이 높도록 입체장애를 부여하므로, 1에 가까운 낮은 몰비가 가장 바람직하다. 상기 조촉매/주촉매의 몰비가 1 미만일 경우, 촉매의 활성이 높아 변질될 우려가 있으며, 2를 초과할 경우에는, 촉매의 활성이 너무 낮아 생산 효율에 문제가 발생할 우려가 있다.

[75]

[76] 상기 착물 촉매 공급장치(20)는, 상기 착물 촉매 제조장치(10)에서 이송되는 조촉매/주촉매 착물 촉매의 공급을 조절하는 곳으로서, 고활성의 조촉매/주촉매 착물 촉매를 반응기(50)로 이송한다. 다음으로, 상기 원료주입라인(30)은 반응기(50)에 반응 원료를 공급하는 곳으로서, 하기할 보조 조촉매가 상기 원료주입라인(30)에 혼입될 시에는, 상기 보조 조촉매 및 반응 원료가 혼합된 혼합물을 반응기(50)로 공급하게 된다.

[77]

[78] 상기 보조 조촉매 주입라인(40)은 보조 조촉매를 공급하는 곳으로서, 보조 조촉매인 에테르 화합물을 상기 착물 촉매에 혼입하거나, 상기 반응 원료에 혼입한다. 다시 말해, 상기 보조 조촉매는, 도 1에 도시된 바와 같이, i) 상기 보조 조촉매 주입라인(40)을 통하여, 상기 착물 촉매 공급장치(20)와 반응기(50) 사이의 라인으로 투입되어, 상기 착물 촉매 공급장치(20)에서 공급되는 고활성의 조촉매/주촉매 착물 촉매에 혼입되거나, ii) 상기 보조 조촉매 주입라인(40)의 어느 한 지점에서 상기 원료주입라인(30)으로 연결되는 라인을 통하여 상기 반응 원료에 혼입된다.

[79]

[80] 상기 보조 조촉매는, 상기 조촉매에 의해 생성된 양성자를 안정화하고, 상기 착물 촉매의 반응성(reactivity) 조절 및 입체장애(steric hindrance)를 부여하는 것으로서, 탄소수 2 내지 10의 에테르 화합물을 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 에테르 화합물은, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 이소프로필 sec-부틸에테르, sec-부틸에테르, 이소아밀에테르, 이소프로필이소아밀에테르 및 sec-부틸 이소아밀에테르 등이 있으며, 디이소프로필에테르를 사용하는 것이 가장 바람직하다. 한편, 조촉매 및 보조 조촉매/주촉매의 몰비는, 1.1 내지 3, 바람직하게는 1.1 내지 2.5, 더욱 바람직하게는 1.2 내지 2이며, 상기 조촉매 및 보조 조촉매/주촉매의 몰비가 1.1 미만일 경우, 촉매의 활성이 너무 낮아 제품의 품질이 저하될(비닐리덴 함량이 낮을) 우려가 있으며, 3을 초과할 경우에는, 촉매의 활성이 너무 높아 생산 효율이 저하될 우려가 있다. 상기 보조 조촉매는, 제조되는 폴리부텐의 점도 및 분자량에 따라 그 첨가량이 달라질 수 있으며, 고점도 및 고분자량을 가지는

폴리부텐을 제조할 경우에는, 상대적으로 적은 양을 사용하여야 하며, 저점도 및 저분자량을 가지는 폴리부텐을 제조할 경우에는, 상대적으로 많은 양을 사용하여야 한다.

[81]

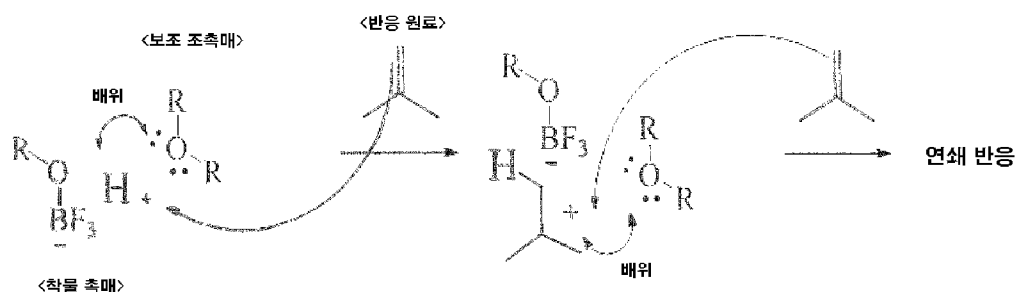
[82] 다음으로, 상기 반응기(50)는, 상기 착물 촉매 공급장치(20) 및 원료주입라인(30)에서 공급되는 조촉매/주촉매 착물 촉매, 보조 조촉매 및 반응 원료를 반응시키는 곳이다. 즉, 다시 말해, i) 상기 보조 조촉매 및 착물 촉매의 혼합물과 상기 원료주입라인(30)에서 공급되는 반응 원료를 반응시키거나, ii) 상기 보조 조촉매 및 반응 원료의 혼합물과 상기 착물 촉매 공급장치(20)에서 공급되는 착물 촉매를 반응시켜, 폴리부텐으로 중합(발열을 동반하는 양이온 중합 반응)하는 곳이다. 상기 보조 조촉매는, 상기 2 가지의 경우 모두에서 착물촉매의 활성을 조절하는 것이며, 또한, 폴리부텐의 제조에 있어서, 분자량의 조절을 용이하게 할 수 있다. 상기 반응기(50)에서는 제품의 분자량 및 비닐리텐의 함량 등을 결정하기 위하여, 반응 온도, 촉매 세기 및 반응 후의 이소부텐 함량 등을 조절하게 된다.

[83]

[84] 한편, 상기 중합이 개시(initiation)되면, 연쇄 반응이 일어나고, 이어서 종결 반응을 끝으로 폴리부텐이 제조되는 것인데, 여기서, 반응의 개시는, 조촉매/주촉매 착물 촉매의 양성자( $H^+$ )와 반응 원료의 모노머(monomer)의 결합으로 이루어진다. 반응이 개시되는 모습은, 상기 보조 조촉매가 투입되는 방법에 따라 다소 상이할 수 있는 것으로서, i) 먼저 조촉매/주촉매 착물 촉매와 보조 조촉매가 상기 착물 촉매 공급장치(20)와 반응기(50) 사이의 라인에서 만날 시의 반응 개시 모습을 하기 반응식 1을 참조하여 설명한다.

[85] [반응식 1]

[86]



[87] 상기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 착물 촉매의 양성자에 보조 조촉매가 배위(coordination)되어 착물 촉매의 반응 세기를 조절하고, 또한, 입체 장애를 부여한 상태에서, 상기 양성자가 반응 원료의 모노머에 프로톤 부가(protonation)됨으로써, 반응이 개시된다.

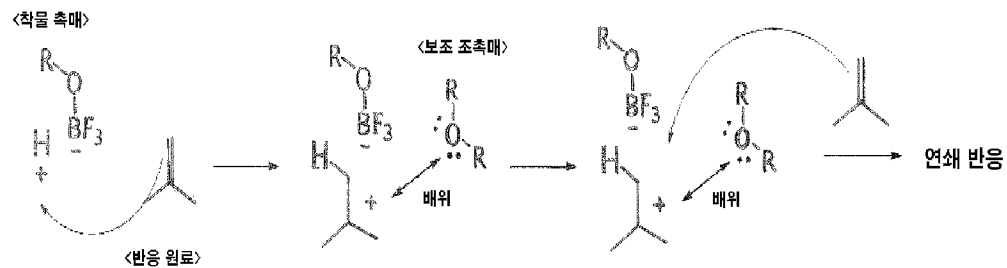
[88]

[89] ii) 다음으로, 조촉매/주촉매 착물 촉매가 보조 조촉매 및 반응 원료의 혼합물과 반응기(50)에서 만나게 될 시의 반응 개시 모습을 하기 반응식 2를 참조하여

설명한다.

[90] [반응식 2]

[91]



[92] 상기 반응식 2에 나타낸 바와 같이, 양성자가 반응 원료의 모노머에 프로톤 부가됨으로써 반응이 개시되며, 이어서 보조 조촉매가, 개시된 양이온(반응 원료에 양성자가 결합됨으로써 떠는 양이온)에 배위되어 반응 세기의 조절 및 입체 장애를 부여하게 된다. 상기 보조 조촉매는, 상술한 2 가지의 경우 모두에 있어서, 상기 착물 촉매의 반응성을 조절하여 분자량을 조절할 수 있음은 물론, 입체 장애를 연속적으로 부여함으로써 반응 원료가 주(主)가 되도록 유도하여, 반응 종결 시 비닐리덴이 다량 포함될 수 있도록 한다.

[93]

[94] 필요에 따라, 더욱 포함할 수 있는 상기 공정 혼합기(In-Line Mixer, 42)는, 상기 보조 조촉매가, 상기 착물 촉매 공급장치(20)와 반응기(50) 사이의 라인에서 상기 착물 촉매에 혼입될 경우, 상기 보조 조촉매 및 착물 촉매의 혼합이 더욱 잘 이루어지게 하기 위한 곳이다. 상기 중화 및 수세조(52)는, 상기 반응기(50)에서 배출된 반응물에, 상기 반응기(50) 및 중화 및 수세조(52) 사이의 이동 라인에서 투입되는 물 및 중화제(예를 들면, 수산화나트륨)로 이루어진 중합 처리수를 첨가하여, 상기 반응물로부터 촉매 성분을 제거하고 중화시킨 후, 분리조(54)로 배출한다. 상기 분리조(54)는, 물과 기름의 층분리 원리를 이용하여 유기화합물 및 물 층으로 분리하는 곳으로서, 상기 유기화합물은 C4 증류탑(56)으로 배출하며, 상기 중화 및 수세조(52)에서 제거된 촉매 성분을 포함한 물 층의 혼합물(또는, 폐수(waste water))은 별도의 라인을 통하여 완전히 배출시킨다. 상기 C4 증류탑(56)은, 상기 분리조(54)에서 투입된 유기화합물 중 미반응된 C-4를 증류시킨 후 배출하는(필요에 따라, 회수도 가능하다) 곳으로, 미반응된 C-4를 배출하고 남은 잔여 유기화합물은 LP(light polymer) 증류탑(58)으로 이송된다. 상기 LP(light polymer) 증류탑(58)은, 상기 C4 증류탑(56)으로부터 공급된 잔여 유기화합물 중 LP(light polymer)를 증류시킨 후 배출하는 곳으로, LP(light polymer)를 배출함으로써 남게 되는 고반응성 폴리부텐은 제품 탱크에 저장된다.

[95]

[96] 다음으로, 도 2를 참조하여, 본 발명에 따른 분자량 조절이 용이한 폴리부텐의 제조방법을 설명한다. 본 발명에 따른 분자량 조절이 용이한 폴리부텐의

제조방법은, (a) 조촉매인 알코올 화합물 및 주촉매인 삼불화붕소로 이루어지는 착물 촉매를 제조하는 단계, (b) 보조 조촉매인 에테르 화합물을 상기 착물 촉매에 혼입하거나, 반응 원료에 혼입하는 단계 및 (c) 상기 (b) 단계에 있어서, 상기 보조 조촉매가 상기 착물 촉매에 혼입되면, 반응 원료에 보조 조촉매-착물 촉매 혼합물을 반응시키고, 상기 보조 조촉매가 상기 반응 원료에 혼입되면, 보조 조촉매-반응 원료 혼합물에 상기 착물 촉매를 반응시켜, 폴리부텐으로 중합하는 단계를 포함한다.

[97]

[98] 상기 분자량 조절이 용이한 폴리부텐의 제조 방법을 더욱 상세히 설명하면, 먼저, 일정 온도 하에서, 착물 촉매 제조장치(10)에 조촉매인 알코올 화합물을 투입하고, 여기에, 주촉매인 삼불화붕소를 일정 시간 동안 첨가하여 조촉매 및 주촉매로 이루어지는 고활성의 착물 촉매를 제조한다. 보조 조촉매인 에테르 화합물은 2 가지의 방법으로 착물 촉매와 혼합될 수 있는데, 중합 반응이 개시되기 전인, 반응기(40) 이전 단계에서 상기 착물 촉매에 혼합되거나, 원료주입라인에서 반응 원료에 혼합된 후 반응기(40)에서 상기 착물 촉매와 혼합될 수 있다. 다음으로, 상기 보조 조촉매가 반응기(40) 이전 단계에서 상기 착물 촉매와 혼합된 보조 조촉매-착물 촉매 혼합물이 반응기(40)로 공급되면, 원료주입라인에서 반응기(40)로 공급되는 반응 원료에, 상기 보조 조촉매-착물 촉매 혼합물을 반응시켜, 폴리부텐으로 중합이 된다. 또한, 상기 보조 조촉매가 원료주입라인에서 반응 원료에 혼합된 보조 조촉매-반응 원료 혼합물이 반응기(40)로 공급되면, 착물 촉매 공급장치(20)에서 반응기(40)로 공급되는 착물 촉매에, 상기 보조 조촉매-반응 원료 혼합물을 반응시켜, 폴리부텐으로 중합이 된다.

[99]

[100] 상기 착물 촉매의 제조에 있어서, 상기 조촉매 및 주촉매가 혼합되는 온도는, 예를 들면, -20 내지 -5 °C, 바람직하게는 -15 내지 -7 °C, 더욱 바람직하게는 -12 내지 -9 °C이며, 상기 주촉매의 첨가는, 예를 들어, 2 내지 6 시간, 바람직하게는 3 내지 5 시간, 더욱 바람직하게는 3.5 내지 4.5 시간 동안 이루어질 수 있다. 기타, 고반응성 폴리부텐의 특성 및 일반적인 제조 조건(온도, 압력 등)은 제1 실시예에서 상술한 바와 같다.

[101]

### 발명의 실시를 위한 형태

[102] 이하, 구체적인 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 하기 실시예 1~7 및 비교예 1~6은 본 발명의 제1 실시예에 관한 것이고, 하기 실시예 8~14 및 비교예 7~11은 본 발명의 제2 실시예에 관한 것이다.

[103]

[104] [실시에 1] 분자량이 450의 Grade인 고반응성 폴리부텐의 중합

[105] 반응기 온도를 -2 °C로 유지하면서, 착물 촉매 제조 장치에서 제조된, 하기 표 1 촉매 제조예 1의 이소프로판올/삼불화붕소의 몰비가 1.3인 고활성 착물 촉매 및 하기 표 1 촉매 제조예 2의 이소프로판올/삼불화붕소의 몰비가 2인 저활성 착물 촉매를 동시에 배출하여, 혼합 몰비를 1.9가 되도록 11:89의 비율로 정량 조절하여 공정 혼합기(In-Line Mixer)를 통과시키고, 하기 표 2와 같은 조성의 원료(C4-잔사유-1)를 연속적으로 주입하여 중합을 실시하였다. 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm<sup>2</sup> 이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.5 중량부가 되도록 주입하였다. 180분이 경과된 후, 반응기에서 배출된 반응물은 5 중량%의 가성 소다 용액과 혼합된 후, 중화 및 수세조로 이동되어 중합을 중지시키고 촉매를 제거하였다. 이어서, 분리조로 이송되어 제거된 촉매를 포함한 폐수는 분리조 하단으로 배출 및 제거하였고, 반응물은 분리조 상부로 분출하여 C4 증류탑으로 투입하였다. 100°C 로 가열된 반응물 중, C4는 C4 증류탑 상부로 배출하여 회수시키고, 나머지 반응물은 C4 증류탑 하부로 배출하여, LP 증류탑으로 이송시킨다. 이송된 반응물은 230 °C, 25 torr 조건으로 체류시간 30분 동안 가열되어 LP를 LP 증류탑 상부로 배출 및 회수하고, 고반응성 폴리부텐은 LP 증류탑 하부로 배출하여 제품 탱크로 이송시킨다. 얻어진 고반응성 폴리부텐의 분자량을 GPC(Gel permeation chromatography)로 측정하고, C13-NMR을 이용하여 폴리부텐 내의 비닐리덴을 분석한 결과, 이소부텐 전환율은 90%, 비닐리덴 함량은 88%이었다(Mn(수평균 분자량)=430, Pd(분포도)=1.21).

[106] 표 1

[Table 1]

|          | 삼불화붕소 1몰에 대한 조촉매의 몰수(IPA) |
|----------|---------------------------|
| 촉매 제조예 1 | 1.3                       |
| 촉매 제조예 2 | 2                         |
| 촉매 제조예 3 | 1.6                       |
| 촉매 제조예 4 | 1.9                       |

[107] 표 2

[Table 2]

|         | 이소부탄 | n-부탄 | 1-부텐 | C-2-부텐 | T-2-부텐 | 이소부텐 |
|---------|------|------|------|--------|--------|------|
| 함량(중량%) | 2.7  | 10   | 26.1 | 4.5    | 9.3    | 47.4 |

[108]

[109] 반응기 온도를 -12 °C로 유지하면서, 착물 촉매 제조 장치에서 제조된 상기 표 1 촉매 제조에 1의 이소프로판올/삼불화붕소의 물비가 1.3인 고효성 착물 촉매 및 상기 표 1 촉매 제조에 2의 이소프로판올/삼불화붕소의 물비가 2인 저활성 착물 촉매를 동시에 배출하여, 혼합 물비가 1.8이 되도록 24:76의 비율로 정량 조절하여 공정 혼합기를 통과시키고, 상기 표 2와 같은 조성의 원료(C4-잔사유-1)를 연속적으로 주입하여, 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm<sup>2</sup>이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.4 중량부가 되도록 주입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 중합을 하여 제품을 얻었다. 폴리부텐 내의 비닐리덴을 분석한 결과, 이소부텐 전환율은 90%, 비닐리덴 함량은 88%이었다(Mn=760, Pd=1.25).

[110]

[111] [실시예 3] 분자량이 1,000의 Grade인 고반응성 폴리부텐의 중합

[112] 반응기 온도를 -17 °C로 유지하면서, 착물 촉매 제조 장치에서 제조된 상기 표 1 촉매 제조에 1의 이소프로판올/삼불화붕소의 물비가 1.3인 고효성 착물 촉매 및 상기 표 1 촉매 제조에 2의 이소프로판올/삼불화붕소의 물비가 2인 저활성 착물 촉매를 동시 배출하여, 혼합 물비가 1.7이 되도록 37:63의 비율로 정량 조절하여 공정 혼합기를 통과시키고, 상기 표 2와 같은 조성의 원료(C4-잔사유-1)를 연속적으로 주입하여, 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm<sup>2</sup> 이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.33 중량부가 되도록 주입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 폴리부텐 내의 비닐리덴을 분석한 결과, 이소부텐 전환율은 89%, 비닐리덴 함량은 90%이었다(Mn=970, Pd=1.3).

[113]

[114] [실시예 4] 분자량이 1,300의 Grade인 고반응성 폴리부텐의 중합

[115] 반응기 온도를 -24 °C로 유지하면서, 착물 촉매 제조 장치에서 제조된 상기 표 1 촉매 제조에 1의 이소프로판올/삼불화붕소의 물비가 1.3인 고효성 착물 촉매 및 상기 표 1 촉매 제조에 2의 이소프로판올/삼불화붕소의 물비가 2인 저활성 착물 촉매를 동시에 배출하여, 혼합 물비가 1.65이 되도록 44:56의 비율로 정량 조절하여 공정혼합기를 통과시키고, 상기 표 2와 같은 조성의 원료(C4-잔사유-1)를 연속적으로 주입하여, 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm<sup>2</sup>이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.29 중량부가 되도록 주입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 폴리부텐 내의 비닐리덴을 분석한 결과, 이소부텐 전환율은 89%, 비닐리덴 함량은 89%이었다(Mn=1,330, Pd=1.52).

[116]

[117] [실시예 5] 분자량이 1,550의 Grade인 고반응성 폴리부텐의 중합

[118] 반응기 온도를 -27 °C로 유지하면서, 착물 촉매 제조 장치에서 제조된 상기 표 1 촉매 제조예 1의 이소프로판올/삼불화붕소의 몰비가 1.3인 고효성 착물 촉매 및 상기 표 1 촉매 제조예 2의 이소프로판올/삼불화붕소의 몰비가 2인 저활성 착물 촉매를 동시에 배출하여, 혼합 몰비가 1.63이 되도록 47:53의 비율로 정량 조절하여 공정 혼합기를 통과시키고, 상기 표 2와 같은 조성의 원료(C4-잔사유-1)를 연속적으로 주입하여, 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm<sup>2</sup>이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.27 중량부가 되도록 주입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 폴리부텐 내의 비닐리텐을 분석한 결과, 이소부텐 전환율은 88%, 비닐리텐 함량은 89%이었다(Mn=1,570, Pd=1.7).

[119]

[120] [실시예 6] 분자량이 2,300의 Grade인 고반응성 폴리부텐의 중합

[121] 반응기 온도를 -30 °C로 유지하면서, 착물 촉매 제조 장치에서 제조된 상기 표 1 촉매 제조예 1의 이소프로판올/삼불화붕소의 몰비가 1.3인 고효성 착물 촉매 및 상기 표 1 촉매 제조예 2의 이소프로판올/삼불화붕소의 몰비가 2인 저활성 착물 촉매를 동시에 배출하여, 혼합 몰비가 1.6이 되도록 51:49의 비율로 정량 조절하여 공정 혼합기를 통과시키고, 상기 표 2와 같은 조성의 원료(C4-잔사유-1)를 연속적으로 주입하여, 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm<sup>2</sup>이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.25 중량부가 되도록 주입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 폴리부텐 내의 비닐리텐을 분석한 결과, 이소부텐 전환율은 87%, 비닐리텐 함량은 88%이었다(Mn=2,350, Pd=1.83).

[122]

[123] [실시예 7] 분자량이 750의 Grade인 고반응성 폴리부텐의 PIBSA 제조

[124] 반응기 바닥에 질소 스파저(Sparger)가 설치된 고압 반응기에, 상기 실시예 2에서 제조된 고반응성 폴리부텐 250g 및 무수말레인산 36g(1.1 당량)을 넣고, 반응기 내의 공기를 질소로 치환한 후, 1.5 kgf/cm<sup>2</sup>를 유지하고 230 °C로 가열한다. 4시간 후, 반응기 상부 압력 출구를 개방하여 내부 압력을 대기 압력으로 한다. 상기 반응기 바닥 스파저로 연결된 상부 질소 투입구로 질소를 주입하여, 반응되지 않은 무수말레인산을 1시간 동안 제거한다. 반응이 완료된 반응물을 컬럼크로마토그래피(Column Chromatography)로 측정한 고반응성 폴리부텐의 PIBSA 전환 수율은 81%이었다.

[125]

[126] [비교예 1] 분자량이 450의 Grade인 고반응성 폴리부텐의 중합

[127] 반응기 온도를 5 °C로 유지하면서, 착물 촉매 제조 장치에서 제조된 상기 표 1

촉매 제조예 3의 이소프로판올/삼불화붕소의 몰비가 1.6인 촉매를, 상기 표 2와 같은 조성의 원료(C4-잔사유-1)와 함께 연속적으로 주입하여, 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm<sup>2</sup>이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.3 중량부가 되도록 주입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 폴리부텐 내의 비닐리텐을 분석한 결과, 이소부텐 전환율은 90%, 비닐리텐 함량은 77%이었다(Mn=460, Pd=1.24).

[128]

[129] [비교예 2] 분자량이 750의 Grade인 고반응성 폴리부텐의 중합

[130] 반응기 온도를 -3 °C로 유지하면서, 촉매 촉매 제조 장치에서 제조된 상기 표 1 촉매 제조예 3의 이소프로판올/삼불화붕소의 몰비가 1.6인 촉매를, 상기 표 2와 같은 조성의 원료(C4-잔사유-1)와 함께 연속적으로 주입하여, 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm<sup>2</sup>이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.28 중량부가 되도록 주입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 폴리부텐 내의 비닐리텐을 분석한 결과, 이소부텐 전환율은 90%, 비닐리텐 함량은 79%이었다(Mn=770, Pd=1.27).

[131]

[132] [비교예 3] 분자량이 1,000의 Grade인 고반응성 폴리부텐의 중합

[133] 반응기 온도를 -8 °C로 유지하면서, 촉매 촉매 제조 장치에서 제조된 상기 표 1 촉매 제조예 3의 이소프로판올/삼불화붕소의 몰비가 1.6인 촉매를, 상기 표 2와 같은 조성의 원료(C4-잔사유-1)와 함께 연속적으로 주입하여 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm<sup>2</sup>이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.27 중량부가 되도록 주입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 폴리부텐 내의 비닐리텐을 분석한 결과, 이소부텐 전환율은 89%, 비닐리텐 함량은 80%이었다(Mn=990, Pd=1.34).

[134]

[135] [비교예 4] 분자량이 750의 Grade인 고반응성 폴리부텐의 중합

[136] 반응기 온도를 -12 °C로 유지하면서, 촉매 촉매 제조 장치에서 제조된 상기 표 1 촉매 제조예 4의 이소프로판올/삼불화붕소의 몰비가 1.9인 촉매를, 상기 표 2와 같은 조성의 원료(C4-잔사유-1)와 함께 연속적으로 주입하여 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm<sup>2</sup>이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.8 중량부가 되도록 주입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 폴리부텐 내의 비닐리텐을 분석한 결과, 이소부텐 전환율은 56%, 비닐리텐 함량은 89%이었다(Mn=740, Pd=1.22).

[137]

[138] [비교예 5] 분자량이 1,000의 Grade인 고반응성 폴리부텐의 중합

[139] 반응기 온도를 -17 °C로 유지하면서, 촉매 촉매 제조 장치에서 제조된 상기 표 1 촉매 제조예 4의 이소프로판올/삼불화붕소의 물비가 1.9인 촉매를, 상기 표 2와 같은 조성의 원료(C4-잔사유-1)와 함께 연속적으로 주입하여 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm<sup>2</sup>이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.7 중량부가 되도록 주입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 폴리부텐 내의 비닐리텐을 분석한 결과, 이소부텐 전환율은 60%, 비닐리텐 함량은 90%이었다(Mn=960, Pd=1.31).

[140]

[141] [비교예 6] 분자량이 750의 Grade인 고반응성 폴리부텐의 PIBSA 제조

[142] 반응기 바닥에 질소 스파저(Sparger)가 설치된 고압 반응기에, 상기 비교예 2에서 제조된 고반응성 폴리부텐 250g 및 무수말레인산 36g(1.1 당량)을 넣고, 반응기 내의 공기를 질소로 치환한 후, 1.5 kgf/cm<sup>2</sup>를 유지하고 230 °C로 가열한다. 4시간 후, 반응기 상부 압력 출구를 개방하여 내부 압력을 대기 압력으로 한다. 반응기 바닥 스파저로 연결된 상부 질소 투입구로 질소를 주입하여 반응되지 않은 무수말레인산을 1시간 동안 제거한다. 반응이 완료된 반응물을 컬럼크로마토그래피(Column Chromatography)로 측정된 고반응성 폴리부텐의 PIBSA 전환 수율은 72%이었다.

[143] 표 3

[Table 3]

|       | 이소부텐<br>전환율(%) | 촉매 사용량<br>(wt%) | 반응<br>온도(°C) | 비닐리텐<br>함량(%) | Mn (Pd)      |
|-------|----------------|-----------------|--------------|---------------|--------------|
| 실시예 1 | 90             | 0.5             | -2           | 88            | 430 (1.21)   |
| 실시예 2 | 90             | 0.4             | -12          | 88            | 760 (1.25)   |
| 실시예 3 | 89             | 0.33            | -17          | 90            | 970 (1.3)    |
| 실시예 4 | 89             | 0.29            | -24          | 89            | 1,330 (1.52) |
| 실시예 5 | 88             | 0.27            | -27          | 89            | 1,570 (1.7)  |
| 실시예 6 | 87             | 0.25            | -30          | 88            | 2,350 (1.83) |
| 비교예 1 | 90             | 0.3             | 5            | 77            | 460 (1.24)   |
| 비교예 2 | 90             | 0.28            | -3           | 79            | 770 (1.27)   |
| 비교예 3 | 89             | 0.27            | -8           | 80            | 990 (1.34)   |
| 비교예 4 | 56             | 0.8             | -12          | 89            | 740 (1.22)   |
| 비교예 5 | 60             | 0.7             | -17          | 90            | 960 (1.31)   |

[144] 표 4

[Table 4]

|       | PIBSA 전환 수율 (%) |
|-------|-----------------|
| 실시예 7 | 81              |
| 비교예 6 | 72              |

[145]

[146] 상기 표 1 촉매 제조예 3의 이소프로판올/삼불화붕소의 물비가 1.6인 촉매의 경우, 2,300인 Grade 제품 생산에 적합한 촉매로 비닐리덴 함량을 높게 중합이 가능한 반면, 분자량이 1,300, 1,550인 Grade 제품 또한 중합은 가능하나, 비닐리덴 함량을 낮게 생산해야 하는 문제가 발생한다. 상기 분자량이 1,300의 Grade 제품보다 저분자인 Grade 제품의 중합 시(상기 표 3의 비교예 1 내지 3)에는, 비닐리덴 함량이 치명적으로 낮게 제조됨을 알 수 있다. 상기 표 1 촉매 제조예 4의 이소프로판올/삼불화붕소의 물비가 1.9인 촉매의 경우, 분자량이 450인 Grade 제품의 생산에 적합한 촉매로서, 이소부텐 전환율이 높은 중합이 가능한 반면, 750, 1000의 저분자 Grade 제품의 생산 또한 가능하나, 750, 1000의 Grade 제품은 이소부텐 전환율이 낮게 생산되어 효율적이지 못하다(상기 표 3의 비교예 4 및 5). 그 이상의 분자량 Grade 제품은, 제조가 불가능하여 비교예에서 제외하였다. 통상적으로, 생산 수율 및 품질을 모두 고려하였을 때, 고효율 촉매로 고분자량 Grade의 제품을, 저활성 촉매로 저분자량 Grade의 제품을 생산하는 것이, 품질이 우수한 고반응성 폴리부텐 제조에 효과적이다. 즉, 저활성의 촉매로 촉매는, 고분자 Grade 제품의 제조가 불가능하고, 인접 저분자량(상기 750 및 1,000의 분자량) Grade 제품의 제조에서도 생산 효율성이 낮으며, 고효율의 촉매로 촉매는, 저분자 Grade 제품의 중합 시, 비닐리덴 함량이 치명적으로 낮게 제조되고, 적정 분자량 Grade 제품 이외에, 인접 고분자량(상기 1,300 및 1,550의 분자량) Grade 제품의 제조 시에는, 생산 효율성 또는 품질(비닐리덴 함량)에 문제가 있음을 알 수 있다. 상기 표 4의, 최적 촉매로 제조된 실시예 2의 고반응성 폴리부텐과, 그렇지 않은 촉매로 제조된 비교예 2의 고반응성 폴리부텐과의 PIBSA 수율 비교에서 최종 소비자가 얻을 수 있는 가치 또는 고반응성 폴리부텐의 제조사가 소비자에게 제공할 수 있는 가치는, 큰 차이가 있음을 알 수 있다.

[147]

[148] [실시예 8] 분자량이 450 그레이드인 고반응성 폴리부텐의 중합

[149] 하기 표 5의 제조예 1에 따른 이소프로판올(조촉매)/삼불화붕소(주촉매)의 물비가 1.05인 촉매로 제조한 후, 여기에, 보조 조촉매로서 디이소프로필에테르를 혼입하여, 조촉매 및 보조 조촉매/주촉매의 물비가 1.9가 되도록 정량 조절한 후 반응기로 공급하였으며, 하기 표 6의 구성에 따른 반응

원료(C4-잔사유-1) 또한 반응기로 투입한 후, 중합을 실시하였다. 원료가 액체 상태를 유지하도록 반응 온도는  $-1^{\circ}\text{C}$ , 반응기 압력은  $3\text{ kg/cm}^2$  이상으로 유지하였고, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였으며, 촉매의 사용량은 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.48 중량부가 되도록 주입하였다. 180 분이 경과된 후, 반응기에서 배출된 반응물은 5 중량%의 가성 소다 용액과 혼합되고, 중화 및 수세조로 이동되어 촉매를 제거하였다. 이어서, 분리조로 이송하여 촉매를 포함한 폐수를 배출 및 제거하였고, 잔여 반응물은 C4 증류탑으로 투입하였다. C4 증류탑에서  $100^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 C-4를 배출하여 회수시켰고, 나머지 반응물은 LP 증류탑으로 이송시켰다. LP 증류탑으로 이송된 반응물은  $230^{\circ}\text{C}$ , 25 torr의 조건으로 30 분의 체류시간 동안 가열되어, 반응물 중 LP(light polymer)를 배출 및 회수하고, 잔여 반응물, 즉, 고반응성 폴리부텐은 제품 탱크로 이송 및 저장하였다. 제조된 고반응성 폴리부텐의 분자량을 GPC(Gel permeation chromatography)로 측정하고, C13-NMR을 이용하여 폴리부텐 내의 비닐리텐을 분석한 결과, 이소부텐 전환율은 90 %, 비닐리텐 함량은 89 %였다( $M_n$ (수평균 분자량)=440,  $P_d$ (분포도)=1.17).

[150] 표 5

[Table 5]

|       | 착물 촉매(조촉매/주촉매) | 몰비   |
|-------|----------------|------|
| 제조예 1 | 이소프로판올/삼불화붕소   | 1.05 |
| 제조예 2 | 이소프로판올/삼불화붕소   | 1.55 |
| 제조예 3 | 이소프로판올/삼불화붕소   | 1.9  |

[151] 표 6

[Table 6]

|         | 이소부탄 | n-부탄 | 1-부텐 | C-2-부텐 | T-2-부텐 | 이소부텐 |
|---------|------|------|------|--------|--------|------|
| 함량(중량%) | 2.5  | 10   | 26   | 4.6    | 9.1    | 47.8 |

[152]

[153] [실시예 9] 분자량이 750 그레이드인 고반응성 폴리부텐의 중합

[154] 이소프로판올 및 디이소프로필에테르/삼불화붕소의 몰비를 1.8이 되도록 하고, 반응 온도는  $-13^{\circ}\text{C}$ 로 유지하며, 촉매의 사용량은 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.37 중량부가 되도록 주입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 8과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 폴리부텐 내의 비닐리텐을 분석한 결과, 이소부텐 전환율은 90 %, 비닐리텐 함량은 90 %였다( $M_n$ =750,  $P_d$ =1.23).

[155]

[156] [실시예 10] 분자량이 1,000 그레이드인 고반응성 폴리부텐의 중합

[157] 이소프로판올 및 디이소프로필에테르/삼불화붕소의 몰비를 1.7이 되도록

하고, 반응 온도는  $-19^{\circ}\text{C}$ 로 유지하며, 촉매의 사용량은 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.3 중량부가 되도록 주입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 8과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 폴리부텐 내의 비닐리텐을 분석한 결과, 이소부텐 전환율은 91 %, 비닐리텐 함량은 90 %였다( $\text{Mn}=990$ ,  $\text{Pd}=1.31$ ).

[158]

[159] [실시예 11] 분자량이 1,300 그레이드인 고반응성 폴리부텐의 중합[160] 이소프로판올 및 디이소프로필에테르/삼불화붕소의 물비를 1.65가 되도록 하고, 반응 온도는  $-24^{\circ}\text{C}$ 로 유지하며, 촉매의 사용량은 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.28 중량부가 되도록 주입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 8과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 폴리부텐 내의 비닐리텐을 분석한 결과, 이소부텐 전환율은 89 %, 비닐리텐 함량은 91 %였다( $\text{Mn}=1,350$ ,  $\text{Pd}=1.5$ ).

[161]

[162] [실시예 12] 분자량이 1,550 그레이드인 고반응성 폴리부텐의 중합[163] 이소프로판올 및 디이소프로필에테르/삼불화붕소의 물비를 1.63이 되도록 하고, 반응 온도는  $-27^{\circ}\text{C}$ 로 유지하며, 촉매의 사용량은 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.25 중량부가 되도록 주입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 8과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 폴리부텐 내의 비닐리텐을 분석한 결과, 이소부텐 전환율은 89 %, 비닐리텐 함량은 90 %였다( $\text{Mn}=1,540$ ,  $\text{Pd}=1.68$ ).

[164]

[165] [실시예 13] 분자량이 2,300 그레이드인 고반응성 폴리부텐의 중합[166] 이소프로판올 및 디이소프로필에테르/삼불화붕소의 물비를 1.55가 되도록 하고, 반응 온도는  $-30^{\circ}\text{C}$ 로 유지하며, 촉매의 사용량은 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.22 중량부가 되도록 주입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 8과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 폴리부텐 내의 비닐리텐을 분석한 결과, 이소부텐 전환율은 87 %, 비닐리텐 함량은 90 %였다( $\text{Mn}=2,410$ ,  $\text{Pd}=1.81$ ).

[167]

[168] [실시예 14] 분자량이 1,000 그레이드인 고반응성 폴리부텐을 이용한 폴리이소부테닐 숙신산 무수물(PIBSA)의 제조[169] 질소 스파저(Sparger)가 바닥에 설치된 고압 반응기에, 상기 실시예 10에서 제조된 고반응성 폴리부텐 250 g 및 무수말레인산 27 g(1.1 당량)을 넣고, 반응기 내의 공기를 질소로 치환한 후,  $1.5 \text{ kgf/cm}^2$ 를 유지하고  $230^{\circ}\text{C}$ 로 가열하였다. 4 시간 후, 반응기의 압력 출구를 개방하여 내부 압력을 대기 압력으로 하였다. 그 다음, 상기 스파저와 연결된 질소 투입구로 질소를 주입하여, 반응되지 않은 무수말레인산을 1 시간 동안 제거하였다. 반응이 완료된 반응물을 컬럼크로마토그래피(Column Chromatography)로 측정한 고반응성 폴리부텐의 폴리이소부테닐 숙신산 무수물(PIBSA) 전환 수율은 82 %였다.

[170]

[171] [비교예 7] 분자량이 1,000 그레이드인 고반응성 폴리부텐의 중합

[172] 상기 표 5의 제조예 3에 따른 이소프로판올(조촉매)/삼불화붕소(주촉매)의 물비가 1.9인 착물 촉매를 제조 및 사용하고, 보조 조촉매는 사용하지 않고, 반응 온도는 -8 °C로 유지하며, 촉매의 사용량은 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.24 중량부가 되도록 주입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 8과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 폴리부텐 내의 비닐리텐을 분석한 결과, 이소부텐 전환율은 90 %, 비닐리텐 함량은 77 %였다(Mn=980, Pd=1.3).

[173]

[174] [비교예 8] 분자량이 2,300 그레이드인 고반응성 폴리부텐의 중합

[175] 상기 표 5의 제조예 2에 따른 이소프로판올(조촉매)/삼불화붕소(주촉매)의 물비가 1.55인 착물 촉매를 제조 및 사용하고, 보조 조촉매는 사용하지 않고, 반응 온도는 -30 °C로 유지하며, 촉매의 사용량은 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.22 중량부가 되도록 주입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 8과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 폴리부텐 내의 비닐리텐을 분석한 결과, 이소부텐 전환율은 90 %, 비닐리텐 함량은 86 %였다(Mn=2,370, Pd=1.84).

[176]

[177] [비교예 9] 분자량이 450 그레이드인 고반응성 폴리부텐의 중합

[178] 상기 표 5의 제조예 3에 따른 이소프로판올(조촉매)/삼불화붕소(주촉매)의 물비가 1.9인 착물 촉매를 제조 및 사용하고, 보조 조촉매는 사용하지 않고, 반응 온도는 -1 °C로 유지하며, 촉매의 사용량은 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.49 중량부가 되도록 주입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 8과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 폴리부텐 내의 비닐리텐을 분석한 결과, 이소부텐 전환율은 90 %, 비닐리텐 함량은 87 %였다(Mn=440, Pd=1.21).

[179]

[180] [비교예 10] 분자량이 1,000 그레이드인 고반응성 폴리부텐의 중합

[181] 상기 표 5의 제조예 3에 따른 이소프로판올(조촉매)/삼불화붕소(주촉매)의 물비가 1.9인 착물 촉매를 제조 및 사용하고, 보조 조촉매는 사용하지 않고, 반응 온도는 -19 °C로 유지하며, 촉매의 사용량은 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.7 중량부가 되도록 주입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 8과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 폴리부텐 내의 비닐리텐을 분석한 결과, 이소부텐 전환율은 60 %, 비닐리텐 함량은 90 %였다(Mn=960, Pd=1.31).

[182]

[183] [비교예 11] 분자량이 1,000 그레이드인 고반응성 폴리부텐을 이용한 폴리이소부테닐 숙신산 무수물(PIBSA)의 제조

[184] 질소 스파저(Sparger)가 바닥에 설치된 고압 반응기에, 상기 비교예 10에서 제조된 고반응성 폴리부텐 250 g 및 무수말레인산 27 g(1.1 당량)을 넣고, 반응기 내의 공기를 질소로 치환한 후, 1.5 kgf/cm<sup>2</sup>를 유지하고 230 °C로 가열하였다. 4 시간 후, 반응기의 압력 출구를 개방하여 내부 압력을 대기 압력으로 하였다. 그 다음, 상기 스파저와 연결된 질소 투입구로 질소를 주입하여, 반응되지 않은

무수말레인산을 1 시간 동안 제거하였다. 반응이 완료된 반응물을 컬럼크로마토그래피로 측정한 고반응성 폴리부텐의 폴리이소부테닐 숙신산 무수물(PIBSA) 전환 수율은 72 %였다.

[185]

[186] 하기 표 7에, 지금까지 상술한 실시예 8 내지 13 및 비교예 7 내지 10에서 제조한 폴리부텐의 물성 및 반응 조건을 정리하여 나타내었으며, 또한, 하기 표 8에, 실시예 14 및 비교예 11에서 고반응성 폴리부텐이 폴리이소부테닐 숙신산 무수물(PIBSA)로 전환될 시의 수율을 나타내었다.

[187] 표 7

[Table 7]

|        | 이소부텐<br>전환율(%) | 촉매 사용량<br>(wt%) | 반응 온도<br>(°C) | 비닐리덴<br>함량(%) | Mn (Pd)      |
|--------|----------------|-----------------|---------------|---------------|--------------|
| 실시예 8  | 90             | 0.48            | -1            | 89            | 440 (1.17)   |
| 실시예 9  | 90             | 0.37            | -13           | 90            | 750 (1.23)   |
| 실시예 10 | 91             | 0.3             | -19           | 90            | 990 (1.31)   |
| 실시예 11 | 89             | 0.28            | -24           | 91            | 1,350 (1.5)  |
| 실시예 12 | 89             | 0.25            | -27           | 90            | 1,540 (1.68) |
| 실시예 13 | 87             | 0.22            | -30           | 90            | 2,410 (1.81) |
| 비교예 7  | 90             | 0.24            | -8            | 77            | 980 (1.3)    |
| 비교예 8  | 90             | 0.22            | -30           | 86            | 2,370 (1.84) |
| 비교예 9  | 90             | 0.49            | -1            | 87            | 440 (1.21)   |
| 비교예 10 | 60             | 0.7             | -19           | 90            | 960 (1.31)   |

[188] 표 8

[Table 8]

|        | PIBSA 전환 수율(%) |
|--------|----------------|
| 실시예 14 | 82             |
| 비교예 11 | 72             |

[189]

[190] 상기 표 7에 나타낸 바와 같이, 상기 표 5의 제조예 2에 따른 이소프로판올(조촉매)/삼불화붕소(주촉매)의 몰비가 1.55인 착물 촉매는, 분자량이 2,300 그레이트(grade)인 제품(또는, 고반응성 폴리부텐) 생산에 적합한 것으로서(비교예 8), 비닐리덴 함량이 높은 폴리부텐의 중합이 가능하다. 상기 표 5의 제조예 2에 따른 착물 촉매는, 분자량이 2,300 그레이트 미만의 제품(예를

들어, 분자량이 1,300, 1,550 그레이드인 제품)의 중합도가 높은 하나, 비닐리덴의 함량이 낮게 제조되는 문제가 발생한다. 특히, 상기 비교예 7과 같이, 분자량이 1,300 그레이드 이하인 제품의 경우에는, 비닐리덴의 함량이 치명적으로 낮게 제조되는 것을 알 수 있다. 또한, 비닐리덴 함량이 높게 제조되는 상기 분자량이 2,300 그레이드인 제품(비교예 2)도, 상기 실시예 13에서 제조된 제품(분자량이 2,300 그레이드)에 비하면, 비닐리덴의 함량이 약 4% 낮은 것을 알 수 있다.

[191]

[192]

상기 표 5의 제조예 3에 따른 이소프로판올(조축매)/산물화물소(주축매)의 물비가 1.9인 작물 축매는, 분자량이 450 그레이드인 제품 생산에 적합한 것으로서(비교예 9), 비닐리덴 함량이 높은 폴리부텐의 중합이 가능하다. 상기 표 5의 제조예 3에 따른 작물 축매는, 분자량이 450 그레이드를 초과하는 제품(예를 들어, 분자량이 750, 1,000 그레이드인 제품)의 중합도 가능한 하나, 상기 비교예 10에 나타낸 바(분자량이 1,000 그레이드)와 같이, 이소부텐 전환율이 낮게 제조되어 효율적이지 못하다. 또한, 비닐리덴 함량이 높게 제조되는 상기 분자량이 450 그레이드인 제품(비교예 9)도, 상기 실시예 8에서 제조된 제품(분자량이 450 그레이드)에 비하면, 비닐리덴의 함량이 약 2% 낮은 것을 알 수 있다. 한편, 상기 표 5의 제조예 3에 따른 작물 축매를 이용한 경우, 분자량이 1,000 그레이드 보다 큰 제품은 제조가 불가능하여 비교예에서 제외하였다.

[193]

[194]

즉, 저활성의 작물 축매(상기 표 5의 제조예 3에 따른 작물 축매)를 사용할 경우에는, 고분자 제품(분자량이 1,000 그레이드 이상인 제품)의 제조가 불가능하고, 또한, 인접 저분자량(분자량이 750, 1,000 그레이드) 제품의 제조 시에도 생산 효율성이 낮으며, 고회성의 작물 축매(상기 표 5의 제조예 2에 따른 작물 축매)를 사용할 경우에는, 저분자 제품(분자량이 1,300 그레이드 이하인 제품)의 중합 시 비닐리덴의 함량이 치명적으로 낮게 제조되고, 인접 고분자량(분자량이 1,300, 1,550 그레이드) 제품의 제조 시에도 생산 효율성 또는 품질(비닐리덴 함량)에 문제가 있을 수 있다.

[195]

[196]

또한, 상기 표 8에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 10의 고반응성 폴리부텐과, 비교예 10의 고반응성 폴리부텐이 각각 폴리이소부텐 숙신산 무수물(PBSA)로 전환될 시의 수율이 약 10% 차이가 나는 것을 알 수 있으며, 이러한 폴리이소부텐 숙신산 무수물(PBSA)의 수율 차이가 만큼, 최종 소비자가 얻을 수 있는 가치 또는 제조자가 소비자에게 제공할 수 있는 가치가 달라질 수 있다.

[197]

[198]

지금까지 상술한 바와 같이, 조축매/주축매 작물 축매를 형성한 후 보조 축매를 추가로 첨가하여 중합 반응의 세기 조절 및 입체장해를 부여하는, 본 발명에 따른 분자량 조절이 용이한 폴리부텐의 제조방법에 의하면, 다양한

분자량의 제품을 연속적으로 용이하게 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 제조되는 고반응성 폴리부텐 제품의 생산 수율 및 품질이 우수해짐을 알 수 있다.

|         |                                                                                                                                |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| [청구항 1] | 고반응성 폴리부테렌을 중합하기 위해 고회전성 작동축매 및 저회전성 작동축매를 제조하는 고회전성 작동축매의 저장 및 공급을 조절하는 고회전성 작동축매 시스템 장치;                                     |
| [청구항 2] | 청구항 1에 있어서, 상기 고반응성 폴리부테렌을 중합하기 위해 상기 고회전성 작동축매 및 상기 저회전성 작동축매를 혼합하는 공정                                                        |
| [청구항 3] | 청구항 1에 있어서, 상기 고반응성 폴리부테렌을 중합하기 위해 사용되는 작동축매는, 작동축매/주축매의 물비가 낮은 고회전성 작동축매 및 작동축매/주축매의 물비가 높은 저회전성 작동축매를 포함하는 것인, 폴리부테렌의 제조 장치. |
| [청구항 4] | 청구항 3에 있어서, 상기 작동축매/주축매의 물비가 낮은 고회전성 작동축매의 물비는 1 내지 1.5 미만이며, 상기 작동축매/주축매의 물비가 높은 저회전성 작동축매의 물비는 1.5 내지 3인 것인, 폴리부테렌의 제조 장치.   |
| [청구항 5] | 청구항 1에 있어서, 상기 고반응성 폴리부테렌은 분자 말단의 비닐리덴 함량이 70% 이상인 것인, 폴리부테렌의 제조 장치.                                                           |
| [청구항 6] | 청구항 1에 있어서, 상기 작동축매 제조 장치를 통해 공급되는 축매는, 주축매, 물 또는 양극용 화합물을 포함하는 주축매, 양극에 테르를 포함하는 보조 주축매를 포함하는 것인, 폴리부테렌의 제조 장치.               |
| [청구항 7] | 청구항 6에 있어서, 상기 주축매는, 산물화물소, 산물화물소, 산물화물소, 산물화물소 및 염화아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 루이스산인 것인, 폴리부테렌의 제조 장치.                               |
| [청구항 8] | 청구항 7에 있어서, 상기 산물화물소의 함량은, 이소부테렌 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 1.0 중량부가 되도록 투입하는 것인, 폴리부테렌의 제조 장치.                                      |
| [청구항 9] | 청구항 6에 있어서, 상기 양극용 화합물은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올(이소프로판올), 부탄올 및 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로판에테르, 이소프로판                                   |

- sec-부틸에테르, sec-부틸에테르, 이소아밀에테르, 이소프로필이소아밀에테르 및 sec-부틸 이소아밀에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 폴리부텐의 제조 장치.
- 고반응성 폴리부텐을 중합하기 위한 고회전성 작동축에 및 저회전성 작동축을 제조하는 단계;
- 상기 고회전성 작동축에 및 상기 저회전성 작동축에의 저장 및 공급를 조절하는 단계; 및
- 상기 고회전성 작동축에 및 상기 저회전성 작동축에와, 이소부텐을 포함하는 반응 원료가 공급되어, 고반응성 폴리부텐으로 중합하는 단계를 포함하는, 폴리부텐의 제조 방법.
- 청구항 10에 있어서, 상기 고반응성 폴리부텐을 중합하기 위해 상기 고회전성 작동축에 및 상기 저회전성 작동축에를 중합하는 단계를 포함하는, 폴리부텐의 제조 방법.
- 청구항 12에 있어서, 상기 고반응성 폴리부텐의 중합은, -40 내지 20°C의 온도 및  $3 \text{ kg/cm}^2$  이상의 압력에서, 5 내지 100분의 체류 시간 동안 반응시키는 것인, 폴리부텐의 제조 방법.
- 청구항 13에 따른, 폴리부텐의 제조 방법을 통하여 얻어지는 고반응성 폴리부텐.
- 조작매인 압코용 화합물 및 주조매인 산물화부으로 이루어지는 작동축매가 제조되는 작동축매 제조장치;
- 상기 작동축매 제조장치에서 이송되는 작동축매의 공급를 조절하는 작동축매 공급장치;
- 반응 원료를 공급하는 원료주입라인;
- 보조조작매인 에테르 화합물을 상기 작동축매에 혼합하거나, 상기 반응 원료에 혼합하는 보조조작매 주입라인; 및
- 상기 보조조작매 및 작동축매의 혼합물과 상기 작동축매 공급장치에서 조출매 및 반응 원료의 혼합물과 상기 작동축매 공급장치를 반응시키는 반응되는 작동축매를 반응시켜, 폴리부텐으로 중합하는 반응을 포함하는, 분자량 조절이 용이한 조성 및 입체구조를 부여하는 것인, 분자량 조절이 용이한 폴리부텐의 제조장치.
- 청구항 14에 있어서, 상기 보조조작매는 1.1 내지 3인 것인, 분자량 조절매 및 보조조작매/주조매의 물비는 1.1 내지 2이고, 조절이 용이한 폴리부텐의 제조장치.
- 청구항 16에 있어서, 상기 보조조작매/주조매의 물비는 1 내지 2이고, 조절매 및 보조조작매/주조매의 물비는 1.1 내지 3인 것인, 분자량 조절이 용이한 폴리부텐의 제조장치.
- 청구항 17에 있어서, 상기 폴리부텐은 분자량단의 비닐리덴 함량이 70% 이상인 고반응성 폴리부텐인 것인, 분자량 조절이

- 용이한 폴리부텐의 제조장치.
- [청구항 18] 청구항 14에 있어서, 상기 삼불화붕소의 함량은 반응 원료 100 중량부에 대하여 0.02 내지 1 중량부인 것인, 분자량 조절이 용이한 폴리부텐의 제조장치.
- [청구항 19] 청구항 14에 있어서, 상기 조축매인 알코올 화합물은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로필 알코올(이소프로판올), 부탄올 및 이소부탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이고, 상기 보조 조축매인 에테르 화합물은 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 이소프로필 sec-부틸에테르, sec-부틸에테르, 이소아밀에테르, 이소프로필이소아밀에테르 및 sec-부틸 이소아밀에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 분자량 조절이 용이한 폴리부텐의 제조장치.
- [청구항 20] (a) 조축매인 알코올 화합물 및 주축매인 삼불화붕소로 이루어지는 착물 촉매를 제조하는 단계;  
 (b) 보조 조축매인 에테르 화합물을 상기 착물 촉매에 혼입하거나, 반응 원료에 혼입하는 단계; 및  
 (c) 상기 (b) 단계에 있어서, 상기 보조 조축매가 상기 착물 촉매에 혼입되면, 반응 원료에 보조 조축매-착물 촉매 혼합물을 반응시키고, 상기 보조 조축매가 상기 반응 원료에 혼입되면, 보조 조축매-반응 원료 혼합물에 상기 착물 촉매를 반응시켜, 폴리부텐으로 중합하는 단계를 포함하는, 분자량 조절이 용이한 폴리부텐의 제조방법.
- [청구항 21] 청구항 20에 있어서, 상기 중합은 -40 내지 20 °C의 온도 및 3 kg/cm<sup>2</sup> 이상의 압력에서, 5 내지 100분의 동안 이루어지는 것인, 분자량 조절이 용이한 폴리부텐의 제조방법.
- [청구항 22] 청구항 20에 따른, 분자량 조절이 용이한 폴리부텐의 제조방법으로 얻어지는 고반응성 폴리부텐.