

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C08F 8/18

(45) 공고일자 1999년01월15일

(11) 등록번호 특0160124

(24) 등록일자 1998년08월17일

(21) 출원번호	특 1990-001410	(65) 공개번호	특 1990-012880
(22) 출원일자	1990년02월06일	(43) 공개일자	1990년09월03일
(30) 우선권주장	590,328 1989년02월07일 캐나다(CA)		
(73) 특허권자	엑손 케미칼 패턴츠 인코포레이티드 존 제이. 마혼		
(72) 발명자	미합중국 뉴저지 07036 린덴 이스트 린덴 애비뉴 1900 야이 고팔 반샬 캐나다 엔7에스 5피8 온타리오 사르니아 트리니티 코트 1695 야곱 에머트 미합중국 뉴욕 11218 브루클린 아길 로드 484 운 체 농 싱가포르 2159 굿럭 가든 05-05 토 토크 로드 38 레니 마리 로퍼 미합중국 뉴저지 07726 마날라판 원딩 우즈 웨이 17		
(74) 대리인	김창세, 장성구		

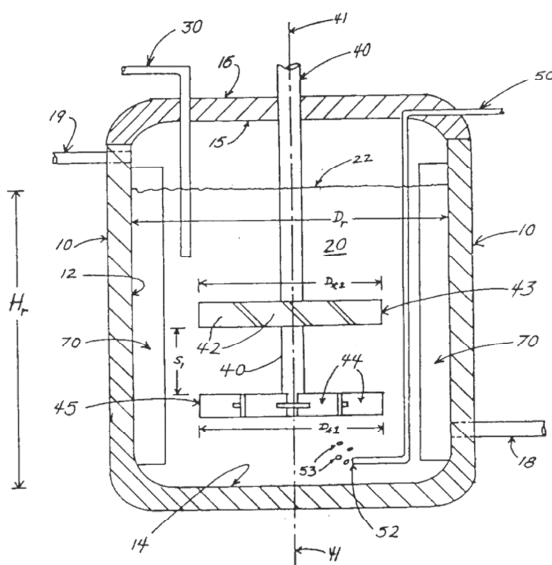
심사관 : 백영란

(54) 장쇄 하이드로카빌 치환된 모노-또는 디카복실산 물질의 제조방법

요약

내용 없음.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

장쇄 하이드로카빌 치환된 모노- 또는 디카복실산 물질의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 이중영역 혼합법을 사용하는 본 발명의 방법중 한가지 양태에 유용한 반응영역의 횡단면도이다.

제2도는 지시된 형태의 임펠러(impeller)에 대한 상관관계를 제공하는 일련의 커브 1 내지 7 에 대한 혼합 마력수(mixing power number( $N_p$ )) 대 혼합 레이놀즈수( $N_{Re}$ )의 도식도이다.

## [발명의 상세한 설명]

본 발명은 장쇄 하이드로카빌 치환된 모노- 및 디카복실산 물질을 제조하는 방법에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 염소의 존재하에 장쇄 탄화수소 중합체, 일반적으로는 폴리올레핀을 말레산 무수물 또는 아크릴산과 같은 에틸렌계 불포화 모노- 또는 디카복실산 물질과 반응시키는 단계를 포함한다.

고분자량 또는 장쇄 하이드로카빌 치환된 디카복실산 물질(예: 폴리이소부테닐 치환된 숙신산 무수물)은 당해분야에 널리 공지되어 있으며, 많은 중요한 산업적 용도를 가지고 있다. 예를들면, 이들 물질은 윤활유중의 첨가제로서 및 윤활유 및 연료용 분산제와 같은 첨가제 제조시의 중간체로서 유용하다. 이들 물질은 장쇄 탄화수소 중합체, 일반적으로는 폴리올레핀(예: 폴리이소부틸렌)을 약 200°C 이상의 온도에서 말레산 무수물과 같은 에틸렌계 불포화 디카복실산 물질과 열적으로 반응시켜 제조할 수 있다. 그러나, 당해 반응은 비교적 전환율(degree of conversion)이 낮으며, 온도 또는 압력을 증가시켜 전환율을 개선하려는 경우에는 원하지 않는 말레산 무수물의 분해가 야기되어 일산화탄소, 이산화탄소, 물 및 고형물이 형성된다. 이러한 이유 때문에, 통상 할로겐화 탄화수소 반응물을 먼저 제조한 다음, 할로겐화 탄화수소를 말레산 무수물과 반응시켜 왔다. 그러나, 이 방법은 몇가지 결점이 있다. 중요한 결점은 탄화수소를 할로겐화시키는 제 1 단계 및 수득된 할로겐화 탄화수소를 말레산 무수물과 반응시키는 제 2 단계를 필요로 한다는 것이다. 상기한 2가지 단계는 모두 느린 반응이므로, 총괄 공정은 극히 시간-소비성이다.

이러한 할로겐화 방법과 다른 방법은 염소와 같은 할로겐을 사용하여 폴리올레핀 주쇄와 같은 탄화수소에 대한 말레산 무수물의 부착을 촉진시키는 방법이다. 하기의 특허들에는 이러한 상이한 방법이 기술되어 있다.

미합중국 특허 제 3,215,707 호 및 제 3,231,587 호에는 올레핀 중합체 및 말레산 무수물의 혼합물을 제조한 다음 이 혼합물을 약 140°C 이상의 온도에서 말레산 1 몰에 대해 적어도 약 1 몰의 염소와 접촉시키는 단계를 포함하여 탄화수소-치환된 숙신산 및 그의 유도체를 제조하는 방법이 기술되어 있다. 특허권자는 올레핀 중합체가 말레산 무수물과 완전히 혼합된 후에  $Cl_2$  를 반응 혼합물속으로 도입시키는 것이 대단히 중요한 것으로 지적하였다. 바람직한 온도는 약 160°C 내지 약 220°C 및 그 이상(예: 250°C)인 것으로 기술되어 있다. 이들 특허의 실시예 6에는 폴리이소부텐을 함유하는 반응 혼합물을 불연속적으로 말레산 무수물과 혼합한 다음 여기에 염소를 버블링시키는 단계를 포함하여, 분자량 1000 의 폴리이소부텐을 155°C 에서 말레산 무수물 및 염소와 반응시키는 방법이 기술되어 있다.

미합중국 특허 제 3,755,169 호에는 염소를 (1) 고분자량 모노카복실산 및 에틸렌계 불포화 저분자량 모노- 또는 폴리카복실산 아실화제 또는 (2) 고분자량 지방족 탄화수소, 에틸렌계 불포화 저분자량 모노카복실산 아실화제 및 에틸렌계 불포화 저분자량 폴리카복실산 아실화제를 포함하는 반응 혼합물과 균질하게 접촉시켜 고분자량 폴리카복실산 아실화제를 제조하는 방법이 기술되어 있다. 당해 특허에는 반응 혼합물을 적어도 약 140°C(여기서, 최대 온도는 단지 반응 혼합물의 특정 성분의 최소 분해 온도 또는 제조된 생성물의 최소 분해온도를 초과하지 않도록 하는 것이 중요하다)의 온도에서 염소와 접촉시키는 반응이 기술되어 있다. 당해 특허에는 또한 일반적으로 온도는 300°C 를 초과하지 않으며, 바람직하게는 약 160°C 내지 약 260°C 의 범위인 것으로 기술되어 있다. 당해 특허의 실시예에는 환류 콘덴서가 장착된 반응 용기내의 내층 입구를 통하여  $Cl_2$  개스를 액체 반응 혼합물속으로 도입시키는 방법이 예시되어 있다.

미합중국 특허 제 3,912,764 호에는 제 1 단계에서 올레핀 중합체와 말레산 무수물 사이의 열반응을 모든 말레산 무수물이 완전히 반응하기 바로 전까지 반응시키고, 제 2 단계에서 잔류 말레산 무수물이 거의 완전히 소비될 때까지 소량의 염소, 즉, 반응물내에 존재하는 말레산 무수물 각 몰에 대해 1 몰 미만의 염소 존재하에 반응을 계속시켜 알케닐 숙신산 무수물을 제조하는 방법이 기술되어 있다. 제 1 단계에서는, 올레핀 중합체 및 말레산 무수물을 완전히 혼합시킨 다음, 혼합물의 온도를 180°C 내지 250°C, 바람직하게는 200°C 내지 230°C 범위의 반응 온도로 상승시킨다. 제 2 단계에서는, 반응 온도가 160°C 내지 225°C, 바람직하게는 165°C 내지 200°C 일 수 있다.

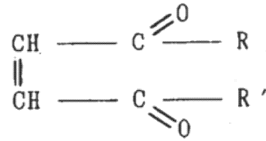
영국 특허 제 1,543,039 호에는 고급 중합체를 저급 염소-함유 생성물로 전환시켜 수득할 수 있는 폴리이소부텐-치환된 숙신산 무수물을 제조하는 방법이 기술되어 있다. 당해 방법은 말레산 무수물 및 이소부텐 중합체의 혼합물을 제조하고, 혼합물을 말레산 무수물의 1/2 이 반응하기 전에 말레산 무수물을 기준으로 부족한 몰량의 염소, 즉 말레산 무수물 각 몰에 대해 염소 0.3 내지 0.95 몰과 접촉시키는 단계를 포함한다. 반응 온도는 넓은 범위, 즉 적합하게는 140 내지 220°C, 바람직하게는 160 내지 210°C 의 범위내에서 변하는 것으로 기술되어 있다.

미합중국 특허 제 3,868,330 호에는 염소를 [I] (A) 고분자량 모노카복실산 및 (B) 에틸렌계 불포화 저분자량 모노- 또는 폴리카복실산 아실화제 또는 [II] (C) 고분자량 지방족 탄화수소, (D) 에틸렌계 불포화 저분자량 모노-카복실산 아실화제 및 (E) 에틸렌계 불포화 저분자량 폴리카복실산 아실화제를 포함하는 반응 혼합물과 접촉시켜 고분자량 폴리카복실산 아실화제를 제조하는 방법이 기술되어 있다. 반응 온도는 적어도 140°C 이며, 최대 온도는 단지 반응 혼합물 또는 제조된 생성물의 특정 성분들의 최소 분해 온도를 초과하지 않는 범위안에 있어야 한다는 것만이 중요하다. 통상적으로, 반응온도는 300°C 를 초과하지 않을 것이며, 바람직하게는 약 160°C 내지 약 260°C 의 범위내이다. 반응 혼합물[I]내에 사용되는 염소의 양은 성분(B)의 몰당 적어도 약 0.8 몰, 바람직하게는 적어도 약 1 몰의 염소를 제공하는 양이며, 반응 혼합물[II]내에 사용되는 염소의 양은 성분(D) 및 (E)의 총 몰수의 몰당 적어도 약 0.8 몰, 바람직하게는 적어도 약 1 몰의 염소를 제공하는 양이다.

미합중국 특허 제 4,110,349 호에는 [I] (A) 적어도 하나의 알킬화 탄화수소를 (B) 목적하는 생성물을 수득하는데 필요한 양의 약 30 내지 90 중량% 와 동등한 양의 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 및 이들 산의 무수물 및 에스테르중의 적어도 하나와 성분(B)의 몰당 염소 약 0 내지 0.4 몰의 존재하에 반응시키고; [II] 목적하는 생성물을 수득하는데 충분한 양의 성분(B)를 추가로 도입시킨 다음, 부가된 염소(여기서, 부가되는 염소는 상기 추가의 성분(B)의 몰당 약 4 몰 이하이다)의 존재하에 반응을 계속시키는

단계를 포함하여 치환된 카복실산 및 그들의 유도체를 제조하는 2단계 방법이 기술되어 있다. 반응온도는 100℃ 내지 250℃, 바람직하게는 대부분 단계[I]에서는 적어도 약 150℃ 인 것으로 기술되어 있다. 단계(II)에서의 반응온도는 일반적으로 약 100 내지 250℃, 바람직하게는 170 내지 225℃ 의 범위인 것으로 기술되어 있다.

영국 특허 제 1,492,337 호에는 [I] (A) 저급 올레핀 적어도 하나의 실질적인 지방족 중합체(여기서, 지방족 중합체는 적어도 30개의 지방족 탄소원자를 함유한다) 적어도 하나, 및 (B) 푸마르산; 이타콘산; 이들 산의 저급 알킬 에스테르; 아실 클로라이드 및 아실브로마이드; 말레산 무수물; 이타콘산 무수물



및 일반식 (여기서, R 및 R' 는 각각 독립적으로 -OH, -O-, 저급알킬, -Cl 및 -Br 로 부터 선택된다)에 상응하는 화합물; 및 이들 산 반응물중 둘 이상의 혼합물로부터 선택된 산성 반응물의 초기 혼합물을 제조하고; [II] 상기 초기 혼합물을 적어도 100℃ 의 온도로 가열하고, 가열된 혼합물에 염소를 도입(여기서, 도입되는 염소의 총량은 상기 초기 혼합물중 산성 반응물 각 몰당 염소 0.4 내지 0.9 몰이다)시킨 다음, 생성되는 반응 혼합물의 온도를 적어도 190℃ 로 상승시킴을 포함하여 치환된 숙신산 아실화체를 제조하는 방법이 기술되어 있다.

미합중국 특허 제 4,234,435 호에는 치환된 숙신산 아실화체를 제조하는 몇가지 방법이 기술되어 있다. 한가지 방법인 2 단계 염소화 공정은 1 차로 폴리알킬렌을 평균적으로 폴리알킬렌 각 분자에 대해 적어도 약 하나의 클로로 그룹이 존재할때까지 염소화시키는 단계를 포함한다. 염소화 반응은 폴리알킬렌을 목적하는 양의 염소가 염소화된 폴리알켄 속으로 도입될때까지 염소개스와 접촉시키는 단계를 포함한다. 염소화 반응은 일반적으로 약 75 내지 약 125℃ 의 온도에서 수행한다. 제 2 단계는 염소화 폴리알켄을 일반적으로 약 100 내지 약 200℃ 범위내의 온도에서 말레산 반응물과 반응시키는 것이다. 일반적으로, 염소화 폴리알켄 대 말레산 반응물의 몰비는 약 1:1 이다. 그러나, 말레산 반응물을 화학량론적 과량(예: 몰비 1:2)으로 사용할 수 있다. 당해 특허에 기술된 또다른 방법은 1차로 폴리알켄 및 말레산 반응물을 직접 알킬화(direct alkylation) 공정에서 함께 가열하여 반응시키는 방법이다. 직접 알킬화 단계가 완결되었을때, 염소를 반응 혼합물속으로 도입시켜 함유하는 미반응 말레산 반응물의 반응을 촉진시킨다. 당해 방법에 있어서, 반응시에 올레핀 중합체, 즉 폴리알켄 각 몰에 대해 말레산 무수물을 0.3 내지 2 또는 그 이상의 몰로 사용한다. 직접 알킬화 단계는 180 내지 250℃ 의 온도에서 수행한다. 염소 도입단계 도중에는 180 내지 225℃ 의 온도를 사용한다. 당해 특허에 기술된 또다른 방법은 1단계(one-step) 공정으로서 언급된 방법이다. 당해 1 단계 공정은 폴리알켄 및 말레산 반응물을 필요한 양, 즉 각각 동량의 치환체 그룹에 대하여 적어도 1.3개의 숙신산 그룹이 존재할 수 있도록 하기 위하여 폴리알켄 각 몰당 말레산 반응물 적어도 1.3 몰을 함유하는 혼합물을 제조하여 목적하는 치환된 숙신산 아실화체를 제공하는 단계를 포함한다. 이어서, 적어도 약 140℃ 의 온도를 유지하면서 일반적으로 교반하면서 혼합물에 염소개스를 통과시킴으로써 염소를 혼합물 속으로 도입시킨다. 당해 방법의 변형 방법은 염소 도입 도중 또는 도입후에 말레산 반응물을 추가로 가하는 단계를 포함한다. 염소는 1 단계 공정 도중에 연속적으로 또는 간헐적으로 도입시킬 수 있다. 염소의 도입 속도는 중요하지 않지만, 염소의 최적 사용을 위해서는 반응시의 염소의 소비속도와 거의 동일해야만 한다. 염소의 도입 속도가 소비속도를 초과하는 경우, 염소가 반응 혼합물로 부터 방출된다. 1 단계 공정에서 반응의 적당한 속도를 야기시키는 최소 온도는 약 140℃ 이다. 따라서, 통상적으로 공정을 수행하는 최소 온도는 140℃ 주변이다. 일반적으로, 바람직한 온도 범위는 약 160℃ 내지 약 220℃ 이다. 250℃ 이상의 고온을 사용할 수도 있지만, 일반적으로 거의 유리하지 못하다. 1단계 공정에 있어서, 염소에 대한 말레산 반응물의 몰비는 생성물 속에 혼합된 말레산 반응물 각 몰에 대해 염소 적어도 1 몰이다. 더우기, 실제적인 이유 때문에, 반응 혼합물로부터의 염소의 손실을 감소시키기 위하여 일반적으로는 염소를 약 5 내지 약 30 중량% 의 조금 과량으로 사용한다. 염소를 더 과량으로 사용할수도 있지만, 어떤 유리한 결과를 얻을 수 없다.

국제 특허원 제 W085/03,504 호에는 (A) 저급 올레핀 하나 이상의 지방족 중합체 적어도 하나와 (B) 푸마르산, 이타콘산, 말레산, 및 상응하는 무수물, 저급 알킬 에스테르, 아실 클로라이드 및 아실 브로마이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 산 반응물과의 염소 존재하에서의 반응을 (i) 약 100 내지 200℃ 의 온도에서, 성분(A) 및 (B)의 혼합물을 염소가 반응하여 제 1 중간 생성물을 제공할때까지 약 0.05 내지 0.15 염소 당량/성분(A) 당량의 존재하에 반응시키고, (ii) 0.4 내지 1.1 성분(B) 당량/성분(A) 당량으로 전환되어 제 2 중간 생성물을 제공할 때까지 약 180 내지 250℃ 의 온도에서 염소 부재하에 계속 반응시킨 다음, (iii) 상기 중간체를 약 160 내지 225℃ 의 온도에서 단계(i)에서 사용된 성분(A)의 당량에 대하여 약 0.2 내지 1.5 당량의 염소와 반응시켜 개선시킬 수 있음을 특징으로하여, 아실화제로서 유용한 치환된-카복실산을 제조하는 공지된 방법의 개선된 방법이 기술되어 있다.

이들 특허에 기술된 방법들은 다음과 같은 단점들 중 하나 이상을 가지고 있다: 생성물 잔사중에 비교적 대량의 생성물 잔사로부터 효과적이고 경제적으로 제거하기가 매우 어렵거나 불가능한 비작용성화된 탄화수소 중합체의 존재; 생성물 잔사중에 하나 이상의 말레산 무수물 그룹을 단일분자의 탄화수소 중합체 속으로 혼합시켜 유용성을 유지시키는데 유용한 비율로 탄화수소를 환원시킴으로써 형성되는 불용성 침전물의 존재; 및 생성물 잔사중에 거친 산화조건 및 고온 반응 환경에 기인하여 탄화수소 중합체 반응물 또는 장쇄 하이드로카빌 치환된 디카복실산 물질 생성물로부터 생성된 산화물질의 존재.

그러므로, 당해 방법에서 특히 고분자량 중합체를 사용하는 경우에는 가공전에 이들 중합체에 의해 야기되는 상기 단점들을 제거하거나 감소시킬 필요가 있다. 본 발명은 이러한 방법을 제공한다.

제임스 브이. 올드슈(James V. Oldshue)의 문헌[Fluid Mixing Technology, p. 178(McGraw Hill, 1983)]에는 탱크의 깊이 대 직경의 비가 증가하는 만큼, 다수의 임펠러를 사용하여 단일축-흐름 임펠러를 사용함으로써(어렵게) 유지시킬 수 있는 흐름 이상으로 상부-저부 흐름을 개선시키는 것으로 공지되어 있다. 당해 문헌에는 삽입된 제 2 임펠러는 펌핑부피에 대해 중요한 효과가 없는 것으로 교시되어 있다. 차라리, 삽입된 제 2 임펠러의 중요한 목적은 전체적인 상부-저부 흐름 패턴을 유지시킴으로써 탱크의 전체

깊이를 이용하는 것이다.

본 발명에 따라, 장쇄 탄화수소 중합체, 일반적으로는 폴리올레핀 및 에틸렌계 불포화 모노- 또는 디카복실산 물질을(바람직하게는 이후에 정의되는 바와 같이 다수의 혼합 영역이 설치된) 반응영역중 약 170 °C 이하의 온도에서 염소(여기서, 사용되는 염소 총량의 적어도 약 60 몰% 를 상기 폴리올레핀 및 에틸렌계 불포화 모노- 또는 디카복실산 물질을 함유하는 반응 혼합물에 가한다)와 접촉(여기서, 반응 혼합물을 염소와 접촉시키는 동안 적어도 4HP/1000 gal 의 혼합 에너지를 사용하여 반응 혼합물을 혼합한다) 시킴을 포함하여 장쇄 하이드로카빌 치환된 모노- 또는 디카복실산 물질을 제조하는 방법을 제공한다.

본 발명의 방법은 비교적 고전환율로 탄화수소 중합체 반응물을 장쇄 하이드로카빌 치환된 모노- 또는 디카복실산 물질 생성물로 전환시킴으로써, 생성물 잔사 또는 혼합물중의 비작용성화된 탄화수소 중합체의 양을 감소시킨다. 본 발명 방법의 선택성은 특정한 정도로 모노- 또는 디카복실산 물질을 혼합시키기 위한 더욱 일작용성화된 장쇄 하이드로카빌 치환된 모노- 또는 디카복실산 물질 생성물, 즉 장쇄 탄화수소 중합체 한 분자에 모노- 또는 디카복실산 물질 한 분자가 부착된 생성물을 생성시킴으로써 생성물 잔사 또는 혼합물의 유용성을 향상시키며, 탄화수소 중합체 반응물로부터 또는 모노- 또는 디카복실산 물질 작용성화된 탄화수소 중합체 생성물로부터 생성된 산화물의 양을 실제로 감소시킨다. 그러므로, 본 발명의 방법은 또한 감소된 양의 바람직하지 못한 반응 부산물을 함유하는 개선된 흐린 색상의 생성물을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 방법은 개선된 중합체 전환효율을 제공한다. 또한, 본 발명의 방법은 염소를 거의 완전히 사용하고 염소 개스의 누출을 최소화하거나 피함으로써, Cl<sub>2</sub> 개스의 손실 및 특정한 오버헤드(overhead) 개스 콘덴서/액체 순환시스템 또는 기타의 개스 유출시스템(예: 개스 스크러버)내의 실제적인 Cl<sub>2</sub> 함유 개스의 처리와 관련된 부속장치 및 물질의 단가를 최소화시킬 수 있는 방법을 제공할 수 있다.

제1도는 이중영역 혼합법을 사용하는 본 발명의 방법중 한가지 양태에 유용한 반응영역의 횡단면도이다.

제2도는 지시된 형태의 임펠러에 대한 상관관계를 제공하는 일련의 커브 1 내지 7 에 대한 혼합 마력수(N<sub>p</sub>) 대 혼합 레이놀즈수(N<sub>Re</sub>)의 도식도이다. 커브 1 및 3 은 완전히 배플링된(baffled) 교반 탱크 반응기내에서의 원판형의 편평한 블레이드 터어빈(blade turbine)에 해당되고, 커브 2 및 4 는 수직으로 고정된 블레이드 터어빈에 해당되며, 커브 5 는 곡선형 블레이드 터어빈에 해당되고, 커브 6 은 45° 피칭된 블레이드 터어빈에 해당되며, 커브 7 은 후퇴식 블레이드 터어빈에 해당된다. 상기에서, 임펠러 블레이드는 수직폭 W 에 대한 블레이드 직경 D 의 지시된 비율에 의해 특정지어진다.

본 발명에 따라, 장쇄 하이드로카빌 치환된 모노- 또는 디카복실산 물질 생성물을 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명의 방법은 (A) 장쇄 탄화수소 중합체, 일반적으로는 폴리올레핀 및 (B) 에틸렌계 불포화 모노- 또는 디카복실산 물질을 포함하는 반응 혼합물을 약 170°C 이하의 반응온도에서 공정에 사용되는 염소 총량의 약 70 내지 100%, 바람직하게는 80 내지 100%, 더욱 바람직하게는 약 90 내지 100% 를 상기 반응 혼합물에 가하여 염소와 균질하게 접촉(여기서, 반응 혼합물은 이후에 정의되는 바와같이 높은 총 혼합에너지로 혼합한다)시킴을 포함한다.

장쇄 하이드로카빌 치환된 모노- 또는 디카복실산 물질은 장쇄 탄화수소 중합체, 일반적으로는 폴리올레핀과 (i) 모노불포화된 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 디카복실산[여기서, (a) 카복실 그룹은 바람직하게는 비시날 그룹, 즉 인접 탄소원자상에 위치하며, (b) 상기 인접 탄소원자의 적어도 하나, 바람직하게는 둘 모두는 상기 모노불포화의 일부이다]; (ii)(i)의 무수물 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>5</sub> 알콜 유도된 모노- 또는 디-에스테르와 같은 (i)의 유도체; (iii)모노 불포화된 C<sub>3</sub> 내지 C<sub>10</sub> 모노카복실산(여기서, 탄소-탄소 이중결합은 카복실그룹

에 공액결합, 즉 구조식 
$$\text{-C}=\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$$
 로 공액결합된다); 및 (iv)(iii)의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>5</sub> 알콜 유도된 모노에스테르와 같은 (iii)의 유도체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 성분을 포함하는 모노불포화된 카복실성 반응물과의 반응 생성물을 포함한다. 중합체와의 반응시에, 모노불포화된 카복실산 반응물은 포화된다. 따라서, 예를들면, 말레산 무수물은 중합체 치환된 숙신산 무수물이 되며, 아크릴산은 중합체 치환된 프로피온산이 된다.

통상적으로, 폴리올레핀 모두를 불포화 모노- 또는 디카복실산 물질, 즉 산 또는 유도체와 반응시키지는 않으며, 하이드로카빌 치환된 모노- 또는 디카복실산 물질은 비-산 치환된 폴리올레핀을 함유할 것이다. 하이드로카빌 치환된 모노- 또는 디카복실산 물질(이것은 또한 본원에서 작용성화된 중합체 또는 폴리올레핀으로서 지칭한다), 비-산 치환된 폴리올레핀 및 기타의 중합체성 부산물(예: 염소화폴리올레핀)(이것은 또한 본원에서 비작용성화된 중합체로서 지칭한다)은 총괄하여 본원에서는 생성물 잔사 또는 생성물 혼합물로서 지칭한다. 비-산 치환된 폴리올레핀은 전형적으로 이들을 제거하기가 어렵고 상업적으로 실시하기가 어렵기 때문에 생성물 혼합물로부터 제거하지 않으며, 특정의 미반응 모노불포화 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 모노- 또는 디카복실산, 무수물 또는 에스테르가 제거된 생성물 혼합물은 그 자체로 윤활유 또는 연료유 첨가제로서 또는 그중에서도 폴리를 또는 폴리아민과 같은 다작용성 물질과 더 반응시켜 윤활유 또는 연료유용 분산제와 같은 첨가제를 형성시키기 위한 중간체로서 사용한다.

선행 방법에 비해 본 발명 방법의 중요한 장점중의 하나는 생성물 혼합물내에 존재하는 이러한 비작용성화된 폴리올레핀이 최소량으로 존재한다는 것이다. 이것은 본 발명의 방법을 사용함으로 폴리올레핀 반응물이 수득된 장쇄 하이드로카빌 치환된 카복실산 물질에 대해 적어도 약 80%, 바람직하게는 적어도 약 85%(예: 85 내지 100%), 더욱 바람직하게는 약 85 내지 95% 정도로 비교적 고도로 전환되어 생성물 혼합물중의 비작용성화된 폴리올레핀의 양을 최소화시킨다는 사실때문이다.

일반적으로, 탄화수소 중합체(예: 폴리올레핀)와 불포화 모노- 또는 디카복실산 물질과의 반응은 1종 이상의 장쇄 하이드로카빌 치환된 모노- 또는 디카복실산 물질을 생성시킨다. 본원에서 일작용성 장쇄 하이드로카빌 치환된 모노- 또는 디카복실산 물질로서 언급되는 한가지 종류는 단 하나의 모노- 또는 디카복실산 물질 잔기가 부착된 폴리올레핀 분자를 포함한다. 이러한 일작용성 물질은 단 한분자의 불포화

모노- 또는 디카복실산 물질을 한분자의 폴리올레핀과 반응시키는 경우에 생성된다. 본원에서 다작용성 장쇄 하이드로카빌 치환된 산 물질로서 언급되는 또다른 종류는 하나 이상, 일반적으로는 2개의 모노- 또는 디카복실산 물질 잔기가 부착된 폴리올레핀 분자를 포함한다. 이러한 다작용성 물질은 하나 이상, 일반적으로는 두 분자의 불포화된 모노- 또는 디카복실산 물질을 동일한 숫자의 폴리올레핀 분자와 반응시키는 경우에 생성된다.

본 발명 방법의 또다른 장점은 놀랍게도 일작용성 물질에 대해 선택적, 즉 일작용성 장쇄 하이드로카빌 치환된 모노- 또는 디카복실산 물질이 다작용성 장쇄 하이드로카빌 치환된 모노- 또는 디카복실산 물질보다 우선하여 생성된다는 것이다. 이러한 선택성은 독점적인 것은 아니며, 다작용성 물질중의 몇몇도 또한 생성될수도 있는 것으로 생각된다. 그러나, 생성되는 다작용성 물질에 대한 일작용성 물질의 비율이 실질적으로 높은 반응온도를 사용하는 통상적인 선행 방법에서 보다도 더 높다.

더우기, 놀랍게도 본 발명의 방법은 총 치환된 물질에 대해 동시에 고전환율로 이러한 고비용의 일작용성 물질을 형성시키는 것으로 밝혀졌다. 그러므로, 본 방법은 놀랍게도 생성물로의 총 전환율 및 일작용성 장쇄 하이드로카빌 치환된 모노- 또는 디카복실산 물질에 대한 선택성 모두를 최대화시키는 것으로 밝혀졌다. 그 결과, (이후에 정의하는 바와같이) 높은 중합체 전환율을 달성할 수 있다.

본 발명 방법의 또다른 장점은 개선된 흐린색 및 생성되는 산화물질의 양의 감소이다. 이러한 산화물질은 일반적으로 거친 산화조건 및 고온 반응 환경 때문에 폴리올레핀 반응물로부터 또는 장쇄 하이드로카빌 치환된 모노- 또는 디카복실산 물질로부터 생성된다. 본 발명의 방법에 저온을 사용하면 반응시에 형성되는 이들 산화물질의 양이 감소된다.

또한, 본 발명의 방법은 반응시의 침전물 형성수준이 매우 감소된 상기 장점중의 일부 또는 전부를 달성하는 것으로 밝혀졌다. 이러한 침전물은 공업적인 규모에 있어서 매우 바람직하지 못하다. 그 이유는 이러한 원하지 않는 부산물을 제거하여 처리할 필요가 있기 때문에 상기 침전물이 제조공정에 대한 실질적인 단가를 증가시키기 때문이다.

이러한 모노 불포화된 카복실산 반응물의 예는 푸마르산, 이타콘산, 말레산, 말레산 무수물, 클로로말레산, 클로로말레산 무수물, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 신남산 및 전술한 산들의 저급 알킬(예: C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬)산 에스테르(예: 메틸 말레에이트, 에틸 푸마레이트, 메틸 푸마레이트 등)이다.

불포화된 모노- 또는 디카복실산 물질과 반응시키기 위한 올레핀 중합체는 탄소수 2 내지 약 16, 일반적으로는 탄소수 2 내지 약 5 의 공중합가능한 올레핀 단량체의 동족 중합체 및 인터폴리머이다. 인터폴리머는 2개 이상의 올레핀 단량체를 널리 공지된 통상의 절차에 따라 공중합시켜 형성시킨, 그들 구조내에 상기 2개 이상의 올레핀 단량체로부터 유도된 단위를 가진 폴리올레핀이다. 따라서, 본원에서 사용하는 인터폴리머(들)(interpolymer(s))은 공중합체, 삼원공중합체, 사원공중합체 등을 포함한다. 당해 분야의 전문가들이 알고 있는 바와같이, 이들 폴리올레핀은 통상적으로 폴리알켄으로서 지칭된다.

폴리올레핀으로부터 유도된 올레핀 단량체는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 그룹(즉, C=C)의 존재에 의해 특징지어지는 중합가능한 올레핀 단량체이다. 즉, 이러한 올레핀 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1, 이소부텐 및 옥텐-1 과 같은 모노-올레핀계 단량체 또는 부타디엔-1,3 및 이소프렌과 같은 폴리올레핀계 단량체(일반적으로, 디올레핀계 단량체)이다.

이들 올레핀 단량체는 일반적으로 중합가능한 말단 올레핀이다. 즉, 이들 올레핀 단량체는 이들 구조내의 그룹 C=CH<sub>2</sub> 의 존재에 의해 특징지어진다. 그러나, 이들 구조내의 그룹 C=C=C-C 의 존재에 의해 특징지어지는 중합가능한 내부(internal) 올레핀 단량체(때로는 특허 문헌에서 중앙(medial) 올레핀으로 지칭된다)를 사용하여 폴리올레핀을 형성시킬 수도 있다. 내부 올레핀 단량체를 사용하는 경우, 이들 단량체를 통상적으로는 말단(terminal) 올레핀과 함께 사용하여 인터폴리머인 폴리올레핀을 제조한다. 본 발명의 목적을 위하여, 특정의 중합된 올레핀 단량체를 말단 올레핀 및 내부 올레핀으로서 분류할 수 있는 경우, 그것은 말단 올레핀일 것으로 생각된다. 따라서, 펜타디엔-1,3(즉, 피페릴렌)은 본 발명의 목적을 위해서는 말단 올레핀으로 생각된다.

폴리올레핀은 일반적으로 탄화수소 폴리올레핀인 반면, 이들은 저급 알콕시, 저급 알킬 머캅토, 하이드

록시, 머캅토, 카복시(즉, 케토 그룹 및 알데히도 그룹내에서와 같은  $\text{>}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-O-}$ ), 니트로, 할로, 시아노,

카보알콕시(즉,  $\text{>}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-O-}$  알킬(여기서, 알킬은 일반적으로 저급 알킬이다)), 알카노일옥시(여기서, 알킬은 일반적으로 저급 알킬이다) 등과 같은 비탄화수소 그룹[단, 비탄화수소 치환체는 실질적으로 본 발명의 장쇄 하이드로카빌 치환된 모노- 또는 디카복실산 물질의 형성을 방해하지 않는다]를 포함할 수 있다. 이들 비탄화수소 그룹이 존재하는 경우, 이러한 비탄화수소 그룹은 통상적으로 폴리올레핀 총 중량의 약 10 중량% 이상을 차지하지는 않을 것이다. 폴리올레핀이 이러한 비탄화수소 치환체를 함유할 수 있기 때문에, 그로부터 폴리올레핀이 제조되는 올레핀 단량체도 또한 이러한 치환체를 함유할 수 있음이 명백하다. 그러나 통상적으로는, 실용성 및 비용의 문제 때문에 올레핀 단량체 및 폴리올레핀은 비탄화수소 그룹을 함유하지 않는다.

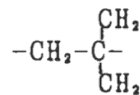
폴리올레핀이 방향족 그룹[특히, 페닐 그룹 및 저급 알킬- 및/또는 저급 알콕시-치환된 페닐그룹(예: p-(3급 부틸)페닐)] 및 중합가능한 환족 올레핀 또는 치환족 치환된 중합가능한 비환족 올레핀으로부터 수득되는 치환족 그룹을 포함할 수도 있지만, 폴리올레핀은 일반적으로 이러한 그룹들을 함유하지 않는다. 그럼에도 불구하고, 부타디엔-1,3 및 스티렌 또는 p-(3급-부틸) 스티렌과 같은 1,3-디엔과 스티렌과의 인터폴리머로부터 유도된 폴리올레핀은 이러한 통칙에서 제외된다. 다시말하면, 방향족 그룹 및 치환족 그룹이 존재할 수 있기 때문에, 그로부터 폴리올레핀이 제조되는 올레핀 단량체는 방향족 그룹 및 치환족 그룹을 함유할 수 있다.

폴리올레핀과 관련하여 상기에 기술된 사실로부터, 일반적으로(이미 언급된 바와같이 디엔 스티렌 인터

폴리머를 제외한) 방향족 그룹 및 지환족 그룹을 함유하지 않는 지방족 탄화수소 폴리올레핀이 바람직하다는 것은 명백하다. 이러한 일반적인 바람직한 범위내에서, 탄소수 2 내지 약 16 의 말단 탄화수소 올레핀의 동중중합체 및 인터폴리머로 이루어진 그룹으로부터 유도된 폴리올레핀이 더 바람직하다. 이러한 더 바람직한 범위는, 일반적으로는 말단 올레핀의 인터폴리머가 바람직하지만, 탄소수 약 16 이하의 내부 올레핀으로부터 유도된 중합체 단위 약 40% 이하를 임의로 함유하는 인터폴리머도 또한 바람직한 범위내라는 단서조항에 의해 제한된다. 더욱 바람직한 부류의 폴리올레핀은 임의로는 탄소수 약 6 이하의 내부 올레핀으로부터 유도된 중합체 단위를 약 25% 이하 함유하는, 탄소수 2 내지 약 6, 더욱 바람직하게는 탄소수 2 내지 4 의 말단 올레핀의 동중중합체 및 인터폴리머로 이루어진 그룹으로부터 선택된 폴리올레핀이다.

통상의 널리 공지된 중합기술에 따라 폴리올레핀을 제조하는데 사용할 수 있는 말단 및 내부 올레핀 단량체의 특징에는 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1, 부텐-2, 이소부텐, 펜텐-1, 헥센-1, 헵텐-1, 옥텐-1, 노넨-1, 데센-1, 펜텐-2, 프로필렌 사량체, 디이소부틸렌, 이소부틸렌 삼량체, 부타디엔-1,2, 부타디엔-1,3, 펜타디엔-1,2, 펜타디엔-1,3, 펜타디엔-1,4, 이소프렌, 헥사디엔-1,5, 2-클로로-부타디엔-1,3, 2-메틸-헵텐-1, 3-사이클로헥실부텐-1, 2-메틸-5-프로필-헥센-1, 펜텐-3, 옥텐-4, 3,3-디메틸-펜텐-1, 스티렌, 2,4-디클로로 스티렌, 디비닐벤젠, 비닐 아세테이트, 알릴알콜, 1-메틸-비닐 아세테이트, 아크릴로나이트릴, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 비닐 에테르, 및 메틸 비닐 케톤을 포함한다. 이들중에서 탄화수소 중합가능한 단량체가 바람직하며, 이들 탄화수소 단량체중에서 말단 올레핀 단량체가 특히 바람직하다.

폴리올레핀의 특징에는 폴리프로필렌, 폴리부텐, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 스티렌-이소부텐 공중합체, 이소부텐-부타디엔-1,3 공중합체, 프로펜-이소프렌 공중합체, 이소부텐-클로로프렌 공중합체, 이소부텐-(p-메틸)스티렌 공중합체, 헥센-1 과 헥사디엔-1,3 과의 공중합체, 옥텐-1 과 헥센-1 과의 공중합체, 헵텐-1 과 펜텐-1 과의 공중합체, 3-메틸-부텐-1 과 옥텐-1 과의 공중합체, 3,3-디메틸-펜텐-1 과 헥센-1 과의 공중합체 및 이소부텐, 스티렌 및 피페릴렌의 삼원공중합체를 포함한다. 이러한 인터폴리머의 더욱 특정한 예는 이소부텐 95 중량% 와 스티렌 5 중량% 와의 공중합체, 이소부텐 98 중량% 와 피페릴렌 1 중량% 및 클로로프렌 1 중량% 와의 삼원 공중합체, 이소부텐 60 중량% 와 펜텐-1 20 중량% 및 헥센-1 3 중량% 와의 삼원 공중합체, 이소부텐 60 중량% 와 펜텐-1 20 중량% 및 옥텐-1 20 중량% 와의 삼원 공중합체, 헥센-1 80 중량% 및 헵텐-1 20 중량% 의 공중합체, 이소부텐 90 중량% 와 사이클로헥센 2 중량% 및 프로필렌 8 중량% 와의 삼원공중합체, 및 에틸렌 80 중량% 및 프로필렌 20 중량% 의 공중합체를 포함한다. 폴리올레핀의 바람직한 공급원은 부텐 함량이 약 35 내지 약 75 중량% 이고 이소부텐 함량이 약 30 내지 약 60 중량% 인 C<sub>4</sub> 정제스트림을 알루미늄 트리클로라이드 또는 보론 트리플루오라이드와 같은 루이스 산 촉매의 존재하에 중합시켜 수득한 폴리(이소부텐)이다. 이들 폴리부텐은 주로(총 반복단위의 약



80% 이상) 구조식  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  의 이소부텐 반복 단위를 함유한다.

경우에 따라, 올레핀 중합체는 예를들면 분자량을 제어하기 위한 감속제로서 수소를 사용하여 지글러-나타 합성하여 제조한, 완전히 포화된 에틸렌-프로필렌 공중합체일 수 있다.

본 발명에 사용되는 폴리올레핀의 수평균 분자량(Mn)은 적어도 약 1,200, 예를들면 약 1,200 내지 약 5,000 의 범위내, 바람직하게는 적어도 약 1,500, 예를들면 약 1,500 내지 약 5,000, 더욱 바람직하게는 적어도 약 1,900, 예를들면 약 1,900 내지 약 4,000, 가장 바람직하게는 적어도 약 2,200, 예를들면 약 2,200 내지 4,000 이다. 이러한 중합체에 대한 수평균 분자량은 몇가지의 공지된 기술로 측정한다. 이러한 편리한 측정방법은 분자량 분포정보를 추가로 제공하는 겔투과 크로마토그래피(GPC)법[참조 : W. W. Yau, J. J. Kirkland and D. D. Bly, Modern Size Exclusion Liquid Chromatography, John Wiley and Sons, New York, 1979]이다. 일반적으로, 올레핀 중합체의 (분별법으로 처리하여 형성시킬 수도 있는) 분자량 분포 Mw/Mn(수평균 분자량에 대한 중량평균 분자량의 비)는 약 1.0 내지 4.5, 더욱 전형적으로는 약 1.5 내지 3.0 이다.

본 발명의 방법에 있어서, 폴리올레핀 반응물 몰당 전형적으로는 적어도 약 0.5 몰(예: 약 0.5 내지 약 1.5 몰), 바람직하게는 약 0.7 내지 약 1.4 몰, 더욱 바람직하게는 약 1.0 내지 약 1.3 몰의 불포화 모노- 또는 디카복실산 물질 반응물을 반응기에 공급하여 초기 반응 혼합물을 형성시키고, 여기에 제어된 반응온도 조건하에 염소를 도입시킨다. 일반적으로는, 장쇄 하이드로카빌 치환된 모노- 또는 디카복실산 물질 생성물의 일작용성 물질에 대한 본 발명 방법의 선택성을 촉진시키는 양의 불포화 모노- 또는 디카복실산 물질 반응물을 사용하는 것이 바람직하다. 당해 초기 반응 혼합물은 반응기에 공급되는 불포화 모노- 또는 디카복실산 물질 반응물의 총량을 함유할 수도 안할 수도 있다. 초기 반응 혼합물이 불포화 모노- 또는 디카복실산 물질 반응물 모두를 함유하지 않는 경우, 나머지 산 물질 반응물을 염소를 도입시키기 시작한 동시에 또는 염소를 도입시키기 시작한 후에 반응 혼합물에 가하며, 나머지의 산 물질 모두를 염소 도입이 종결되기 전에 반응 혼합물에 가한다. 초기 반응 혼합물이 불포화 모노- 또는 디카복실산 물질 반응물 모두를 함유하지 않는 경우, 초기 반응 혼합물은 적어도 염소에 의한 폴리올레핀 반응물의 분해를 최소화시키는데 충분한 양의 산 물질 반응물을 함유한다.

바람직하게는, 염소 도입전의 초기 반응 혼합물은 반응기에 공급되는 총 불포화 모노- 또는 디카복실산 물질 반응물 적어도 약 50 몰% 를 함유한다. 더욱 바람직하게는, 초기 반응 혼합물은 공급할 총 염소(Cl<sub>2</sub>)의 약 20 내지 40 몰% 양의 염소를 초기 반응 혼합물에 도입시키는 시간까지 반응기에 공급되는 총 불포화 모노- 또는 디카복실산 물질 반응물 100 몰% 를 함유한다.

초기 반응 혼합물이 염소 도입 이전에 불포화 모노- 또는 디카복실산 물질 반응물 모두를 함유하지 않는 경우, 공급할 산 반응물의 나머지를 염소도입 시작과 함께 연속적이거나 간헐적으로 및 동시에 초기 반응 혼합물에 공급하거나 염소를 도입하기 시작한 후에 공급한다. 또한, 염소와 동시에 공급하거나, 염소에 이어서 연속적으로, 예를들면, 별도로 산 물질을 공급시킨 다음 염소를 공급시킬 수 있지만, 총

염소를 반응 혼합물 속에 도입시키기 전에 총 산 물질을 반응 혼합물속에 도입시킨다.

반응 혼합물에 도입되는 염소의 총량, 즉, 본 방법에 사용되는 염소의 총량은 일반적으로 불포화 모노- 또는 디카복실산 물질 반응물의 총 공급물의 몰당 적어도 약 0.6 몰(예: 약 0.6 내지 약 1.5 몰), 바람직하게는 적어도 약 0.8 몰(예: 약 0.8 내지 약 1.3 몰), 더욱 바람직하게는 적어도 약 0.95 몰 이상(예: 0.95 내지 약 1.25 몰), 가장 바람직하게는 적어도 약 1.01 몰(예: 약 1.05 내지 약 1.2 몰)이다. 일반적으로, 불포화 모노- 또는 디카복실산에 대한 염소의 몰비가 약 1.5:1, 바람직하게는 약 1.3:1, 더욱 바람직하게는 약 1.2:1, 가장 바람직하게는 약 1.1:1 을 초과해서는 안된다. 적어도 동물량(예: 동물량 또는 조금 과량)의 염소를 사용하는 것이 가장 바람직하다.

본 발명의 여러 양태에 있어서, 염소는 상이한 방법으로 도입시킬 수 있다. 예를들면, 특정 양태에 있어서는 염소를 전과정에 걸쳐 연속적이거나 간헐적으로 도입시킨다. 상기에 언급한 바와같이, 염소를 불포화 모노- 또는 디카복실산 물질 반응물 공급물 전체 또는 일부를 함유하는 초기 반응 혼합물 속으로 도입시킬 수 있다. 후자의 경우, 염소를 잔류하는 미공급된 불포화 모노- 또는 디카복실산 물질과 동시에 또는 염소 및 불포화 모노- 또는 디카복실산 물질의 교대 공급물로서 도입시킬 수 있다.

한가지 양태에 있어서, 초기 반응 혼합물은(총 폴리올레핀 공급물과 혼합된) 총 불포화 모노- 또는 디카복실산 물질 공급물을 함유하며, 연속방법으로 염소를 반응 혼합물 속에 공급시킨다. 다른 양태에 있어서, 염소를 간헐적으로 총 불포화 모노- 또는 디카복실산 물질 및 폴리올레핀 공급물을 함유하는 반응 혼합물 속에 공급시킨다.

또다른 양태에 있어서, 총 폴리올레핀 공급물 100 몰% 및 총 불포화 모노- 또는 디카복실산 물질 공급물 약 50 몰% 를 함유하는 초기 반응 혼합물 속으로 염소 및 불포화 모노- 또는 디카복실산 물질을 동시에 도입시킨다. 염소 및 나머지 미공급된 산 물질의 상대적인 도입속도는 반응 혼합물이 공급된 산 물질 100 몰% 를 함유하는 경우, 총 염소 공급물 약 30 몰% 를 함유하는 속도로서, 즉, 이 기간 동안에 산 물질의 총 공급물 약 50 몰% 및 총 염소 공급물 약 30 몰% 를 도입시킨다. 이어서, 총 염소 공급물중의 나머지 70 몰% 를 반응 혼합물속으로 도입시킨다.

본 발명의 방법에서는 대부분의 염소를 도입시키는 반응의 상한온도가 중요하다. 따라서, 총 염소 공급물 적어도 약 60 몰%, 바람직하게는 적어도 약 70 몰%, 더욱 바람직하게는 적어도 약 90 몰%, 가장 바람직하게는 100 몰% 를 반응 혼합물 속으로 도입시킨 다음, 약 170°C 이하의 반응온도에서 반응 혼합물과 균질하게 접촉시키는 것이 중요하다. 상기 염소 공급물의 도입 및 접촉을 달성한 후, 반응 혼합물의 온도를 나머지 염소 공급물을 도입시키는 동안 170°C 이상, 바람직하게는 약 170 내지 200°C 로 상승시킬 수 있다. 이어서, 반응이 완결될때까지, 즉, 염화수소의 방출이 중지할때까지 또는 목적하는 반응도를 수득할때까지 반응 혼합물을 상기 승온에서 유지시킨다.

염소 도입도중 및 반응 수행시의 하한 온도는 장치 하이드로카빌 치환된 모노- 또는 디카복실산 물질을 형성시키는데 효과적이어야만 한다. 일반적으로, 이러한 온도는 약 60°C, 바람직하게는 약 100°C, 가장 바람직하게는 약 110°C 미만으로 떨어져서는 안된다.

따라서, 예를들어 염소 공급물 100 몰% 를 약 170°C 이하의 온도에서 초기 반응 혼합물 속으로 도입시키는 경우, 염소를 도입하는 도중 및 도입한 이후에 반응 혼합물을 약 100 내지 170°C 의 온도에서 유지시키는 것이 바람직하다. 1차로 총 염소 공급물 적어도 약 60 몰% 를 약 170°C 이하의 온도에서 초기 반응 혼합물 속으로 도입시킨 다음 나머지 총 염소 공급물을 약 170°C 이상의 온도에서 추가하는 2단계 염소 부가양태에 있어서, 1 단계 염소 공급물 도입시의 온도는 일반적으로 약 110 내지 170°C 이며, 나머지의 염소 공급물 도입시에는 약 170 내지 200°C 로 상승시킨다.

바람직하게는, 상기의 염소 공급물 임계온도를 관찰하는 이외에도, 총 염소 공급물 적어도 약 20 몰%, 더욱 바람직하게는 적어도 약 25 몰% 를 약 150°C 이하의 반응온도에서 반응 혼합물 속으로 도입시킨 다음 반응 혼합물과 균질하게 접촉시킨다.

경우에 따라, 올레핀 중합체 및 모노 불포화 카복실성 반응물의 반응용 촉매 또는 촉진제(올레핀 중합체 및 모노불포화 카복실성 반응물은 할로겐(예: 염소)의 존재하에 또는 부재하에 접촉시킨다)를 반응영역 내에서 사용할 수 있다. 이러한 촉매 또는 촉진제는 Ti, Zr, V 및 Al 의 알콕사이드 및 니켈염(예: Ni 아세토 아세토네이트 및 Ni 요오다이드)을 포함하며, 이러한 촉매 또는 촉진제는 반응매질의 질량을 기준으로 약 1 내지 5,000 중량 ppm 의 양으로 사용한다.

반응공정에 효과적인 반응시간은 일반적으로 반응물질의 부피, 반응물의 온도 및 농도 및 기타의 팩터와 같은 변수에 적어도 어느 정도는 의존할 것이다. 그러나 일반적으로는, 본 발명 방법의 반응시간은 약 0.5 내지 약 15시간, 더욱 일반적으로는 약 3 내지 약 10시간의 범위이다. 당해 분야의 전문가들이 알고 있는 바와같이, 반응기간은 반응물의 양, 반응온도 등과 같은 변수에 적어도 어느 정도는 좌우될 것이다.

본 발명의 방법은 윤활유 점도의 탄화수소 광유 및 저분자량 탄화수소 용매와 같은 실질적으로 불활성인 통상의 액체 용매/희석제의 존재하에 수행할 수 있다. 그러나, 일반적으로 용매는 필요하지 않으며, 이후에 기술하는 바와같은 바람직한 양태에서는 사용하지 않는다. 휘발성 저분자량 탄화수소 용매를 사용하는 경우, 반응을 대기압 이상의 압력에서 수행하는 것이 보통 바람직하다. 그러나 일반적으로, 반응은 대기압에서 또는 약 5기압 이하의 압력에서 수행할 수 있다.

본 발명의 제 1 양태에서는 염소를 부가하는 전기간을 통하여, 본 발명의 제 2 양태에서는 반응 혼합물에 부가되는 염소 총량의 적어도 60 몰% 를 도입하는 기간을 통하여 반응 혼합물의 온도를 약 170°C 이하로 유지시키는 것이 중요하고, 또한 반응이 발열반응이기 때문에, 반응 혼합물의 온도를 이러한 임계상한 또는 그 이하로 유지시키는 단계가 필요하다. 이러한 문제는 염소의 부가속도를 제어하거나 반응용기를 냉각시키거나 또는 이들 두가지 방법을 병용하여 달성할 수 있다. 일반적으로, 반응 혼합물 속으로의 염소의 도입속도가 느리면 느릴수록, 반응 혼합물의 온도는 점점더 낮아진다. 따라서, 염소의 부가속도는 반응 혼합물의 온도를 약 170°C 이하로 유지시키는 속도이어야만 한다. 이러한 속도는 이러한 온도

제어를 보조하는데 소요되는 시간에 따라 변할 수 있다. 그러나, 어떤 경우에는 염소 단독의 부가속도를 제어하여 온도를 제어하는 것이 불가능하거나 비실용적일 수 있다. 이러한 경우, 반응용기를 냉각시키는 방법을 단독으로 사용하거나 염소의 부가속도를 조절하는 방법과 조합하여 사용할 수 있다.

총 염소 공급물의 일부를 약 170°C 이하의 온도로 유지된 반응 혼합물에 가한 다음 나머지 염소 공급물을 170°C 이상의 온도에서 반응 혼합물에 가하는 양태에 있어서, 이러한 양태는 때때로 이들 승온을 달성하거나 유지하기 위하여 반응기를 가열할 필요가 있거나 가열하는 것이 바람직할 수가 있다. 그러나, 어떤 경우에는 단지 염소의 부가속도만을 조절(예: 증가)하여 반응 혼합물의 온도를 약 170°C 이상으로 유지시킬 수 있다. 이러한 경우, 승온을 얻기 위하여 반응기를 가열할 필요가 없다.

공기의 존재하에 반응을 수행할 수 있는 반면, 불활성 환경하에, 예를들면 질소 블랭킷팅(blanketing)과 같은 불활성 대기중에서 수행하는 것이 바람직하다. 바람직한 불활성 환경은 산소가 없어야만 한다.

비교적 저온에서 본 방법을 수행하여 반응 혼합물의 점도 상승을 야기시키면, 폴리올레핀/불포화 모노-또는 디카복실산 물질 반응물 혼합물의 균일화를 더욱 어렵게 만든다. 또한, 일반적으로 개스상태로 반응 혼합물 속에 도입된 염소를 상술한 바와같은 본 발명 방법의 유리한 효과를 방해하는 반응의 국부포켓(localized pockets)을 유발시키는 점성 중합체와 균일하게 반응시키기가 점점더 어려워진다. 그러므로, 본 방법의 잇점, 특히 폴리올레핀의 높은 전환율을 수득하기 위해서는 높은 혼합에너지가 필요할 수 있다. 그러므로, 본 발명은 반응 혼합물 및 실질적으로 반응 혼합물 전체에 걸쳐 분산된 염소개스의 실질적인 균일도를 제공하는데 충분한 시간 및 조건하에 초기 반응 혼합물을 혼합하거나 교반하면서, 바람직하게는 폴리올레핀 반응물 및 모노불포화 카복실성 반응물을 함유하는 하부의 액체 초기 반응 혼합물 속으로 염소개스를 도입시킬 필요가 있다. 이러한 혼합에는 액체 반응 혼합물에 적어도 약 4 HP(마력)/1000 gal(예: 약 5 내지 30 HP/1000 gal), 바람직하게는 적어도 약 10 HP/1000 gal, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 30 HP/1000 gal, 가장 바람직하게는 약 10 내지 20 HP/1000 gal 범위의 총 혼합에너지(총 혼합에너지(total mixing energy)는 본원에서는 사용되는 각각의 혼합수단, 즉, 임펠러, 개스 또는 액체 스퍼저, 유체 충격 스퍼저 등에 의해 액체 반응 혼합물에 제공되는 혼합에너지의 합계를 지칭한다.

혼합력(mixing force)은 하나 이상의 혼합수단(예: 초음파 혼합기, 임펠러, 개스 스퍼저, 액체 분사기 또는 유체 충격 스퍼저)을 사용하여 반응 혼합물에 제공할 수 있다. 개스 스퍼징(gas sparging)에는 염소개스 및/또는 불활성 개스(예: N<sub>2</sub>)를 사용할 수 있다. 액체 분사기에는 불활성 액체 및/또는 액체 반응물중의 하나를 사용할 수 있다. 충격 스퍼징은 반응 액체의 일부를(예를들면, 반응영역의 상부로부터) 회수한 다음, 하나 이상의 분사기 또는 노즐을 통하여 액체를 분사기 또는 노즐 전, 분사기 또는 노즐 내 또는 바로 다음에서 재도입된 액체와 혼합시킬 수 있는 개스상 염소와 함께 반응영역 속으로(예를들면, 반응영역의 상부로) 재도입시킴으로써, 높은 액체 점도에 의해 제공되는 고 전단조건으로 개스를 처리하고 반응 혼합물에 높은 혼합 에너지를 제공하여 달성할 수 있다.

바람직하게는, 반응 혼합물에 대한 혼합 에너지는 적어도 하나의 임펠러를 사용하여 제공한다. 편리를 위하여, 임펠러에 의해 반응 액체에 제공되는 혼합에너지(mixing energy)는 무개스(no-gas)상태하에, 즉, 도입된 개스의 부재하에 액체 반응 혼합물에 제공되는 에너지를 지칭한다.

혼합에너지(단위: HP/1000 gal)는 주어진 혼합장치에 대해서는 통상적인 수단을 사용하여 측정할 수 있으며, 각각의 임펠러에 대해서는 하기의 방정식(I) 및 (II)로부터 계산할 수 있다:

$$(\text{HP}/1000 \text{ gal}) = \frac{P_w}{V} \quad (\text{I})$$

$$P_w = (2.62 \times 10^{-10})(N_p)(\rho)(N_i)^3(D_i)^5 \quad (\text{II})$$

상기식에서, V 는 반응 액체의 부피(단위: 1,000 US 갤론)이고, P<sub>w</sub> 는 임펠러에 의해 소비되는 동력(단위: 마력, HP)을 나타내며, N<sub>p</sub> 는 사용된 임펠러에 대한 마력수이고, ρ 는 120°C 에서의 액체의 밀도(단위: lb/ft<sup>3</sup>)이며, N<sub>i</sub> 는 무개스 상태하에서의 임펠러의 회전속도(단위: rpm, revolutions per minute)이고, D<sub>i</sub> 는 임펠러 직경(단위: ft)이며, 2.62 x 10<sup>-10</sup> 은 이들 단위에 대한 환산계수(=보정계수)이다.

본 발명의 반응 액체중에서 임펠러에 대한 마력수 N<sub>p</sub> 는 통상적인 수단으로 측정할 수 있다. 예를들면, 임펠러의 치수, 사용되는 특정 반응액체의 밀도 및 점도, 및 기타의 팩터가 정해진 배플링되지 않은 반응기(unbaffled reactor)에 대해서는 (본원에서 참조로 인용한) 나가타 상관 관계(Nagata correlation)[참조: Shinji Nagata, Mixing-Principles and Applications, p. 32, Equation 1.50(Halsted Press, N. Y., 1975)]를 사용한다. 사용되는 특정 임펠러 및 하기 방정식(III)으로부터 측정할 수 있는 무차원 혼합 레이놀즈수 N<sub>Re</sub> 가 정해진 상업적인 임펠러에 대해서는 그로부터 N<sub>p</sub> 값을 유도할 수 있는 표준 상관관계(예: 커어브)가 존재한다.

$$N_{Re} = 2.48 \frac{(\rho)(N_i)(D_i)^2}{(\mu)} \quad (\text{III})$$



상기식에서,  $\rho$ ,  $N_i$  및  $D_i$  는 상기 정의된 바와같고,  $\mu$  는 120℃ 에서의 액체 점도(단위: cP, 센티포이즈)이며, 2.48 은 이들 단위에 대한 환산계수이다.

예를들면, 교반식 탱크 반응기에 대한  $N_p$  값은 본원에서 참조로 인용한 문헌[D. S. Dickey et al., Dimensional Analysis for Fluid Agitation Systems, Chemical Engineering, pages 139-145(January 5, 1976); 및 James Y. Oldshue, Fluid Mixing Technology(McGraw Hill1983), pp 43-71, Chapter 3, Power Correlations and the Effects of Mixing Environment]에 기술된 바와같이 계산할 수 있다. 또한, 본원의 제2도는 커브 1 내지 7 에 일치하는 특정 임펠러를 사용하는 배플링된 교반식 탱크 반응기에 대한  $N_p$  대  $N_{re}$  의 상관관계를 제공한다.

본 발명의 목적을 위하여,  $N_p$  값은 각각의 임펠러가 액체중에 함침되고, 더 나아가 단일상 액체라는 가정에 무개스 상태하에서, 즉 액체가 단지 반응을 위해 공급되는 고분자 중합체(예: 폴리이소부틸렌)만을 함유한다는 가정에 계산된  $N_{re}$  및 어떤 액체특성 파라미터(120℃ 에서의 점도 및 밀도)를 사용하여 측정한다.

시판되는 교반식 탱크 반응기내에서의 혼합도는 반응기 벽을 따라 각각의 폭이 탱크 내경의 약 2 내지 15% 인 통상의 배플(baffle)(예: 수직 또는 경사(15° 내지 30°)된 평판 배플, 수직형 실린더 등)을 일반적으로는 1 내지 6개, 더욱 일반적으로는 3 내지 5개를 사용하여 증가시킬 수 있다. 배플은 일반적으로 탱크 주위에 동일한 간격(예: 4개의 배플은 90° 의 간격을 유지한다)을 유지시키며, 반응기의 측벽으로부터 틈새(예: 배플폭의 약 5 내지 40% 와 동등한 거리)를 두고 위치시킬 수 있다.

액체 폴리올레핀 및 모노불포화 카복실성 반응물 공급물을 포함하는 초기 액체 반응 혼합물을, 액체 반응 혼합물 내에 개스 기포를 분산시키는데 적당한 고전단 영역 및 액체 반응 혼합물중에서 개스 기포를 축선방향으로 재순환시키기에 적당한 축선방향 개스 펌핑영역이 설치된 반응영역중에서 높은 총 혼합에너지에서 접촉시킴으로써, 염소개스를 고전단 영역중에서 액체 반응 혼합물속으로 도입시키는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 축선방향 개스 펌핑영역이 하향 개스 펌핑영역을 포함하며, 가장 바람직하게는 고전단 영역위에 위치한다.

제1도를 참조하면, 동일한 번호는 동일하거나 유사한 요소를 의미한다. 제1도에는 본 발명의 방법을 수행하는데 바람직한 반응영역의 한가지 양태가 내벽(12), 내벽(12)에 고정된 다수(예: 3 내지 5개)의 평판 배플(70), 내부 저면(14), 상부 밀폐부재(16) 및 상부 밀폐부재 내면(15), 경계가 정해진 반응영역(20)이 장치된 교반식 탱크 반응용기(10)(내경  $D_r$ )를 포함하여 도시되어 있다. 반응기(10)에는 실질적으로 반응기(10)의 중심축선(center axial)(41)을 따라 위치한, (본 양태에서는 6개의 블레이드를 가진 디스크형 고정 블레이드 터어빈을 포함하는 것으로 도시된) 고전단 임펠러 수단(45) 및 중심축(center shaft)(40)에 회전가능하게 고정된 (본 양태에서는 6개의 45° 피칭된 블레이드(42)를 가진 하향 펌핑 임펠러를 포함하는 것으로 도시된) 축선방향 펌핑 임펠러 수단(43)이 장치된다. 반응기(10)에는 중합체 반응물 및 사용되는 경우, 반응 희석제 또는 용매를 반응영역(20) 속으로 공급하기 위한 중합체 공급도관(19) 및 반응기(10)으로부터 액체 반응 혼합물을 회수하기 위한 생성물 혼합물 회수도관(18)이 장치된다.

반응기(10)에는 또한 도관(30)을 포함하는 모노불포화 카복실성 반응물 분사수단 및 도관(50)을 포함하는 염소 분사수단이 장치된다. 염소 분사수단(50)은 바람직하게는 개스상 염소를 하부의 고전단 임펠러 수단(45) 아래에서 액체 반응매질(20)에 도입시키기에 적합하다. 바람직하게는, 카복실성 반응물 도입수단(30)은 상부 임펠러수단(43) 위에서 반응기(10)속으로 모노불포화 카복실성 반응물을 도입시키기에 적합하다.

도관(50), (30), (19) 및 (18)에는 각각의 개스 및 액체의 공급 및 회수의 속도를 제어하기 위한 통상의 밸브 수단이 장치된다. 반응기(10)에는 상부 증기의 부분적 또는 완전한 응축을 위해 반응기(10)으로부터 발생하는 증기를 외부 응축기로 회수하기 위한(도시하지 않은) 상부 증기 회수관이 장치된다. 환류상태에서 상기 응축물일부의 반응영역(20)으로의 액체 재순환(도시하지 않은 환류관을 통해)을, 경우에 따라 반응액체 수준 및 온도제어를 위해서 및 모노 불포화 카복실성 반응물의 이용율을 극대화하기 위하여 사용할 수 있다.

고전단 임펠러수단(45)는 일반적으로 분산 터어빈을 포함하며, 편평한 블레이드 또는 피칭된 블레이드(일반적으로, 임펠러당 2 내지 8개의 블레이드)를 사용할 수 있다. 피칭된 블레이드를 사용하는 경우, 고전단 임펠러(45)는 수직 및 터어빈이 돌아가는 방향에 대한 피치의 위치에 따라 하향 또는 상향 펌핑(즉, 축선방향 펌핑)작용을 추가로 수행한다. 고전단 임펠러수단(45)는 바람직하게는 실질적으로 수직으로 위치한 다수의 임펠러 블레이드(44)(도시된 양태의 경우 6개의 블레이드)를 포함한다.

축선방향 펌핑 임펠러수단(43)은 피칭된 블레이드 또는 프로펠러 터어빈(여기서, 이러한 피칭된 블레이드는 고정되거나 조절할 수 있으며, 피치의 각도는 하나 이상의 이러한 블레이드(예: 변화가능한 곡선 재처리 곡선 블레이드 터어빈에서와 같이) 또는 흡출관 순환기의 길이를 따라 일정하거나 변할 수 있다)을 포함할 수 있다. 축선방향 펌핑 임펠러(43)는 일반적으로 임펠러당 3 내지 8개의 임펠러 블레이드를 포함한다.

바람직하게는, 축선방향 펌핑 임펠러수단(43)은 수직방향에 대해 경사(예: 30° 내지 45°)저 있어서 축선(41)을 따라 회전하는 경우에 임펠러 블레이드(42)가 유체(액체 및 개스기포)에 대해 하향 펌핑작용을 하는 임펠러 블레이드(42)(도시된 양태에서는 6개의 블레이드)가 장치된 하향 펌핑 임펠러수단을 포함한다.

가장 바람직하게는, 축선방향 펌핑 임펠러가 고전단 혼합 영역위에 위치한다. 반응기(10)에 도입되는 개스기포(53)는 고전단 혼합 영역 속으로 또는 아래로(예: 임펠러수단(45) 아래로) 도입되고, 그리하여 방

사상으로 바깥쪽으로 분산되며 이러한 분산작용에 의해 더욱 작아져 가스 기포가 액체 매스(mass)속으로 도입되는 지점에서 일어나는 가스 기포의 자연적인 응집을 방해하게 된다.

이들 터어빈은 당해 분야에 공지되어 있으며[참조: Oldshue, Supra, at pp 58-63 and pp. 178-181], 따라서 본원에서 더욱 상세히 기술할 필요가 없다.

도시된 양태에 있어서, 단 하나의 임펠러를 각각의 고전단 영역 및 하향 펌핑영역에 사용하였지만, 이들 영역중 하나 또는 모두에 다수의 임펠러 및/또는 유체 분사기를 사용할 수 있다는 것을 알아야 한다. 그러므로, 경우에 따라, 고전단 임펠러수단(45)은 2개 이상의 터어빈을 포함할 수 있다. 이와 유사하게, 경우에 따라, 하향 펌핑 임펠러수단(43)도 2개 이상의 터어빈을 포함할 수 있다.

바람직하게는, 염소 도입수단(50)은 제1도에서 번호 (52)로써 도시된 염소 도입점이 반응기(10)의 저면(14), 터어빈 블레이드(45)의 외곽원주 및 임펠러(45)의 반지름의 1/2 과 동등한 중심축선(41)로부터 터어빈 블레이드(45)의 외곽원주의 거리(즉, 제1도에서의  $D_{t1}$  의 1/4)에 의해 형성된 환주(annulus) 내에 놓이도록 고전단 임펠러수단(45) 아래의 지점에서 염소개스를 도입시키기에 적당해야 한다.

바람직하게는, 제 1 및 제 2 임펠러(45) 및 (43) 각각의 직경은 비록 정확하지는 않지만 실질적으로 동일(즉,  $D_{t1}=D_{t2}$ )하다. 예를들면,  $D_{t2}$  에 대한  $D_{t1}$  의 비는 약 0.5:1 내지 2:1, 더욱 일반적으로는 약 0.8:1 내지 1.2:1 의 범위일수 있다. 바람직하게는,  $D_{t1}$  및  $D_{t2}$  는 반응기(10)의 내경( $D_r$ )의 약 30 내지 70%, 더욱 바람직하게는 약 40 내지 60%, 가장 바람직하게는 약 45 내지 55% 이다.

상부 및 하부 임펠러(43) 및 (45) 사이의 거리는 일반적으로는 최대의 이득을 위해서는 적어도 하나의 반응기 직경, 더욱 전형적으로는 약 1 내지 3개의 반응기 직경을 포함할 것이다. 그러므로, 거리( $S_1$ )은 일반적으로 약  $D_r$  내지  $3D_r$  일 것이다.(제1도는 규모에 대해 도시한 것이 아니며, 단지 본원을 설명하기 위한 목적일 뿐이다)

바람직하게는, 중합체 및 말레산 무수물의 초기 공급물을 포함하는 액체 반응 혼합물(20)(액체높이:  $H_r$ )은 반응기 속으로 개스상 염소를 도입하기 전에 액체를 적어도 10회, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 100 회 회전시킬 수 있도록 액체속에 함침된 다중영역 터어빈 장치를 사용하여 혼합시킨다. 본원에 사용된 용어 액체 회전(liquid turnover)는 총 액체 반응 혼합물이 (반응액체 부피 및 혼합기(들)의 펌핑속도가 주어진)반응기(10) 내에서 이론적으로 완전히 순환하는 회수로서 정의한다.

높은 총혼합에너지와 다중영역 혼합법[여기서, 상부 혼합영역은 (예를들면, 피칭된 블레이드 터어빈 또는 임펠러 터어빈을 사용하는) 적어도 하나의 축선방향 펌핑 영역, 바람직하게는 하향 펌핑 혼합영역을 포함하며, 하부 영역은 (예를들면, 적어도 하나의 디스크형 고정 블레이드 터어빈을 사용하는) 고전단 영역을 포함한다]의 조합이 고분자량 중합체 전환율 %, 중합체 전환효과, 및 본 발명의 발명에 사용되는 낮은 작업 온도에서의 다치환된 작용성화 중합체에 대한 일치환된 작용성화 중합체의 물비를 향상시키는 것으로 밝혀졌다. 반응기(10)속으로 도입되는 가스 기포(53)는 고전단 임펠러(45) 아래에서 도입되어 방사상으로 바깥쪽으로 분산되며, 이러한 분산작용에 의해 가스 기포(53)는 더욱 작아지고, 따라서 이들 가스 기포가 액체 매스속으로 도입되는 지점에서 일어나는 가스 기포의 자연적인 응집을 방해하게 된다.

특히 바람직한 혼합 장치는 매스 전달면적을 최대화시키고 염소개스 기포의 재순환을 촉진시키는데 충분한 소비에너지를 제공하기 위한 디스크형 고정 블레이드 터어빈(이것은 또한 러스톤(Rushton)형 임펠러로서 공지되어 있다) 및 하향 펌핑 피칭된 블레이드 또는 프로펠러 임펠러의 조합을 포함하는 장치이다.

본 발명의 방법에 의해 제조된 생성물 혼합물은 바람직하게는 동시에 (1) 적어도 약 2.5:1, 더욱 바람직하게는 적어도 약 3.0:1, 가장 바람직하게는 적어도 약 4:1(예: 약 4:1 내지 15:1 또는 그 이상)의  $f_m/f_d$  비 및 (2) 적어도 70 중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 약 80 중량%(예: 약 82 내지 98 중량%), 가장 바람직하게는 적어도 약 84 중량%(예: 약 85 내지 90 중량%)의 AI 을 소유할 것이다.

본원에서 사용되는 용어  $f_m/f_d$  비는 2개의 산 작용성 그룹(예: 말레산 무수물을 반응물로서 사용하는 경우에는 숙신산 무수물 그룹, 또는 아크릴산을 반응물로서 사용하는 경우에는 프로피온산 그룹)에 의해 치환된 생성물 혼합물중의 중합체 쇄의 중량분획( $f_d$ )에 대한 하나의 상기한 산 작용성 그룹에 의해 치환된 생성물 혼합물중의 중합체 쇄의 중량분획( $f_m$ )의 계산된 중량비로서 정의된다.  $f_m/f_d$  비는 하기 방정식(IV)로부터 계산할 수 있다.

$$f_m/f_d = \frac{(0.02)(y) - (F)}{(F) - (0.01)(y)} \quad (IV)$$

상기식에서, y 는 적어도 하나의 산 작용성 그룹으로 치환된 중합체의 생성물 혼합물 중의 중량% 활성성분(즉, AI)이며, F 는 생성물 혼합물의 작용성(즉, 반응에 사용된 중합체의 몰수에 대한 생성물 혼합물 중 산 작용성 그룹의 몰수의 몰비)이다.

작용성 F 는 하기 방정식(V)로부터 계산할 수 있다:

$$F = \frac{(\overline{M}_n) \times (S_{a.p.} N_{a.})}{[56,100 \times Z_1] - [S_{a.p.} N_{a.} \times (Z_2 - 2)]} \quad (V)$$

상기식에서, " $\overline{M}_n$ " 은 사용된 중합체의 수평균 분자량이며,  $S_{ap}$ ,  $N_o$ . 는 생성물 혼합물의 비누화값(단위는 mg.KOH/g 이고, ASTM 법 D-94 로 측정한다)이고,  $Z_1$  은 1 또는 2 이고, 사용된 모노불포화 카복실성 반응물의 분자당 카복실그룹(-C(=O)-)의 수이며,  $Z_2$  은 사용된 모노불포화 카복실성 반응물의 분자량이다.

예를들어, 중합체가 폴리이소부틸렌(PIB)을 포함하고 모노불포화 카복실성 반응물이 말레인 무수물을 포함하는 경우, 폴리이소부틸렌 치환된 숙신산 무수물(PIBSA)형성시에 수득되는 생성물 혼합물의  $f_m/f_d$  비는 하기 방정식(VI)으로 계산한다.

$$f_m/f_d = \frac{(0.02)(y_{SA}) - F_{SA}}{F_{SA} - (0.01)(y_{SA})} \quad (VI)$$

상기식에서,  $y_{SA}$  는 숙신산 무수물 그룹으로 치환된 중합체의 생성물 혼합물중의 중량% 활성성분(AI)이며,  $F_{SA}$  는 생성물 혼합물의 작용성(즉, 출발 PIB 에 대한 숙신산 무수물 그룹의 비)이다.

상기  $F_{SA}$  는 하기 방정식(VII)로 계산한다:

$$F_{SA} = \frac{(\overline{M}_n) \times (S_{ap}, N_o.)}{(112,200) - [S_{ap}, N_o. \times (98-2)]} \quad (VII)$$

상기식에서, " $\overline{M}_n$ " 은 생성물 혼합물 형성시에 사용된 PIB 의 수평균 분자량이며,  $S_{ap}$ ,  $N_o$ . 는 상기 정의된 바와같은 생성물 혼합물의 비누화 값이다.

상기한 계산법(식(IV) 및 (V)을 간단하게 하기 위해서는, 상기한 산 작용성 그룹을 3개 이상 함유하는 중합체 쇄가 전혀 존재하지 않도록 하는 것이다.

생성물 혼합물에 대한 중량% 활성성분(AI)은 다음 방정식(VIII)으로부터 계산한다:

$$AI = \frac{W_s - W_t}{W_s} \times 100 \quad (VIII)$$

상기식에서,  $W_s$  는 생성물 혼합물 샘플의 중량이며,  $W_t$  는 샘플중 비작용성화된 중합체의 중량이다.

비작용성화된 중합체의 중량은 크로마토그래피 기술을 이용하여 측정한다. 비작용성화된 중합체 성분은 플로리실<sup>®</sup> (Florisil<sup>®</sup>) 흡수제[U.S. Silica Comapny에서 제조]와 같은 극성 흡착제, 알루미나 또는 실리카와 함께 헥산 또는 사이클로헥산과 같은 비극성 탄화수소 용출제를 사용하여 컬럼 크로마토그래피 또는 고압 액체 크로마토그래피(HPLC)하여 작용성화된 중합체로부터 분리시킨다. 컬럼 크로마토그래피 기술의 경우, 비작용성화된 중합체를 수거한 다음, 그의 중량을 측정한다. HPLC 기술의 경우에는, 굴절률 검출기와 같은 검정 분석 검출기를 사용하여 비작용성화된 중합체의 중량을 측정한다. 샘플, 컬럼크기 및 용출 부피를 적당히 선택하여 효과적으로 분리할 수 있도록 주의해야 한다. 예를들면, 플로리실<sup>®</sup> 흡수제 50g 이 함유된 2.5cm x 50cm 유리 컬럼을 이용하여, 용출제로서 헥산을 사용하여 샘플 크기가 0.1 내지 5g 범위인 PIBSA 생성물 혼합물을 분리하는 것이 적당한 것으로 밝혀졌다. 적당한 분리는 비작용성화된 중합체-함유 분획을 수반하는 니트 용출물 분획의 출현에 의해 나타난다. 편리하게는, 적외선(IR) 분광계(1700 - 1800cm<sup>-1</sup> 영역)를 사용하여 용출제를 모니터링하여 물질이 작용성화된 중합체의 존재를 나타내는 분리공정의 완결시에 카보닐-함유 물질이 부재함을 확인할 수 있다.

바람직하게는, 본 발명의 방법은 적어도 약 75%, 더욱 바람직하게는 적어도 약 80%(예: 약 81 내지 95%), 가장 바람직하게는 적어도 약 83%(예: 약 83 내지 약 90%)의 장쇄 탄화수소 중합체 전환효율(CE)에 의해 특징짓는다. 전환효율(CE)은 다음 방정식(IX)에 의해 측정한다:

$$CE = \frac{AI}{F} \quad (IX)$$

상기식에서, F 및 AI 는 각각 상기 방정식(V) 및 (VIII)에서 정의한 바와같다.

본 발명의 방법은 놀랍게도 낮은 염소화온도를 사용하는 경우에조차도 높은 중합체 전환효율로 목적하는 생성물을 형성시키는 것으로 밝혀졌다.

본원에서 사용하는 용어 AI 비는 소정의 생성물 혼합물에 대한 AI(중량%)에  $f_m/f_d$  비를 곱한 뒤 0.01 을

곱하여 수득한 누승값을 지칭한다. 그러므로, AI 비는 동시에 본 발명의 방법에서 목적하는 높은 AI 및 높은  $f_m/f_d$  비에 의해 특징지어지는 소정의 생성물 혼합물에 대한 등급의 척도값이다. 본 발명에 의해 제조된 생성물 혼합물은 AI 비가 적어도 2.0:1(예: 약 2.0:1 내지 20:1 또는 그 이상), 바람직하게는 적어도 약 2.5:1(예: 약 2.5:1 내지 20:1), 더욱 바람직하게는 적어도 약 3.5:1, 가장 바람직하게는 적어도 약 4.0:1(예: 약 4.0:1 내지 15:1)이어야만 한다.

본 발명의 방법에 의해 제조된 생성물 혼합물은 또한 바람직하게는 침전물(즉, 생성물 혼합물내에 현탁되고, 생성물 혼합물의 헤이즈 및/또는 색상에 관여하는 불용성 부산물)의 함량이 0.05 부피% 미만, 바람직하게는 0.03 부피% 미만, 가장 바람직하게는 0.01 부피% 미만이 됨으로써, 생성물로부터 침전물을 제거하고 처리하는 것과 관련된 장치, 인력 및 비용을 크게 감소시킨다는 것에 의해 특징지어진다. 본 발명에서 사용된 바와같은, 본 발명의 생성물 혼합물중의 침전물 부피%는 여과전에 반응영역으로부터 회수하거나 아래와 같은 기타의 침전물 제거단계(반면, 생성물 혼합물은 광범위한 혼합 단계중에 존재한다)로부터 회수한 바와같은 생성물 혼합물 샘플상에서 측정한다: 샘플 25cc 에 헵탄 75cc 를 가하고, 생성 혼합물을 눈금 원심분리 튜브속에 놓은 다음, 1600 rpm 에서 20분동안 원심분리하고; 원심분리 튜브의 기저부중의 생성 침전물을 사용된 생성물 혼합물 샘플의 부피에 대한 침전물 부피%의 단위로 표시한다. 생성물 혼합물의 샘플은 피펫, 액체 흡수도관 또는 기타의 수단을 사용하여 반응 영역으로부터 직접 회수할 수 있다.

본 발명의 방법에 의해 제조된 생성물 혼합물은 일반적으로는 약 1.25 미만(예: 약 0.6 내지 1.2), 더욱 전형적으로는 약 0.7 내지 1.15 의 작용성 F 로 특징지어진다.

본 발명의 방법은 또한 감소된 양의 중합체 분해 부산물을 함유하는, 약 1.3 이상(예: 약 1.3 내지 3.0), 더욱 전형적으로는 약 1.4 내지 2.0 의 작용성 F 를 갖는 저침전 생성물 혼합물(예: 폴리이소부테닐-치환된 숙신산 또는 숙신산 무수물 생성물 혼합물)을 제조하기 위해 사용할 수 있다.

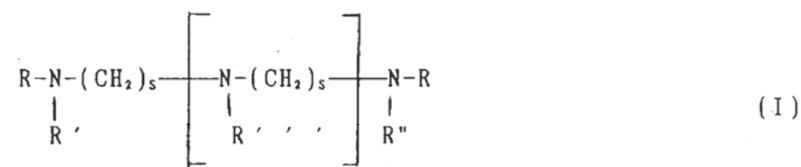
그러므로, 본 발명의 특히 바람직한 양태는 약 60 내지 220°C 의 온도에서 폴리올레핀(적어도 약 1200, 바람직하게는 적어도 약 1500, 더욱 바람직하게는 약 1700 내지 4000 의 수평균 분자량을 갖는 폴리부텐이 바람직하다) 및 말레산 무수물을 포함하는 반응 혼합물을, 불활성 용매의 부재하에 적어도 4HP/1000 gal(더욱 바람직하게는 적어도 10 HP/1000 gal)의 총 혼합 에너지에서 및 적어도 84% 의 중합체 전환효율을 제공하고 적어도 약 82 중량%의 AI 및 약 0.05 부피% 미만의 침전물을 함유하는 생성 혼합물을 형성시키기에 충분한 시간동안 반응 혼합물을 혼합하면서, 말레산 무수물 1 몰당 염소 약 0.95 내지 1.25 몰을 제공하는데 유효한 양의 염소개스와 (바람직하게는 염소개스를 반응 혼합물의 하부로 계속 도입시켜서)접촉시킴으로써, 공급되는 총 염소의 적어도 약 60 몰%, 바람직하게는 적어도 약 70 몰%, 가장 바람직하게는 적어도 약 90 몰% 를 약 170°C 이하, 더욱 바람직하게는 약 160°C 이하의 반응 혼합물 온도에서 공급시킴을 포함하는 방법이다.

본 방법에 따라 제조된 장쇄 하이드로카빌 치환된 모노- 및 디카복실산 물질은 그 자체로서 윤활유 또는 연료용 첨가제로서 사용하거나, 윤활유 및 연료용의 분산제와 같은 첨가제를 제공하는 중간체로서 사용할 수 있다. 상기 분산제는 윤활유에 증진된 디젤 크랭크실 윤활성능, 개선된 침전조절성, 윤활유 안정성 및 산화에 대한 증진된 저항성을 포함하는 개선된 특성을 제공한다.

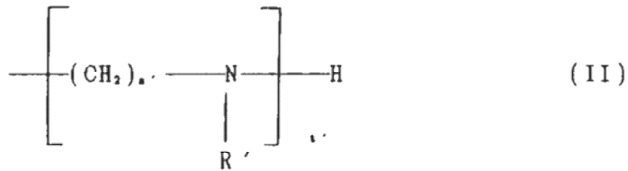
본 발명의 방법에 의해 제조된 장쇄 하이드로카빌 치환된 모노- 또는 디카복실산 물질을 함유하는 생성물 혼합물의 회수는 본 분야의 전문가에게 널리 알려진 방법에 의해 달성할 수 있다. 그러나, 종종, 예를들면 생성물을 다른 첨가제 생성물의 형성을 위한 중간체로서 사용하는 경우, 생성물을 회수할 필요가 없다. 이 경우, 반응 혼합물을 추가하고 알콜, 폴리올, 아민, 폴리아민 및 염기적으로 반응하는 금속 화합물과 같은 다른 시약 및 반응물과 반응시킬 수 있다. 그러나, 보통, 이러한 추가반응을 본래의 반응 혼합물과 함께 수행하는 경우, 일반적으로 반응 혼합물을 질소와 같은 불활성 개스로 불로잉시켜 존재할 수도 있는 어떠한 성분(미반응된 염소, 염화수소 또는 미반응된 불포화 모노- 또는 디카복실산 반응물)을 제거한다. 경우에 따라, 추가의 반응을 시키기 전에 생성물 혼합물을 여과하여 침전물을 제거할 수 있다.

하이드로카빌 치환된 모노- 및 디카복실산 물질과의 반응을 위한 친핵성 반응물로서 유용한 아민 화합물은 적어도 두개의 반응성 아미노그룹, 즉, 1급 및 2급 아미노그룹을 함유하는 화합물이다. 이들은 분자 내의 총 탄소수가 약 2 내지 60, 바람직하게는 2 내지 40(예: 3 내지 20)개이고 질소원자가 약 1 내지 20, 바람직하게는 3 내지 12, 가장 바람직하게는 3 내지 9개인 폴리알킬렌 폴리아민을 포함한다. 이들 아민은 하이드로카빌 아민이거나, 다른 그룹, 예를들면, 하이드록시그룹, 알콕시그룹, 아마이드그룹, 니트릴, 이미다졸린 그룹등을 포함하는 하이드로카빌 아민 일수 있다. 1 내지 6개의 하이드록시 그룹, 바람직하게는 1 내지 3개의 하이드록시 그룹을 갖는 하이드록시 아민이 특히 유용하다. 바람직한 아민은 하기 일반식(I)의 아민을 포함하는 지방족 포화 아민이다:

## 화학식 1



화학식 2

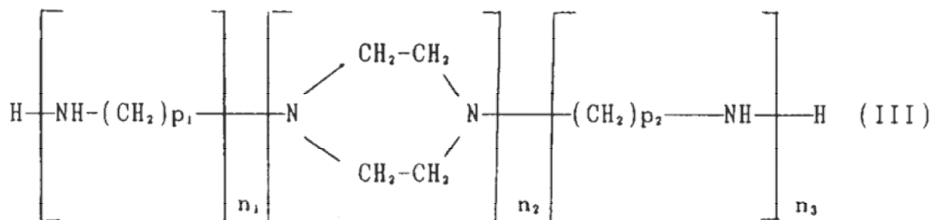


상기식에서, R, R', R 및 R''' 는 독립적으로 수소, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>25</sub> 직쇄 또는 측쇄 알킬 라디칼, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알콕시-C<sub>2</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬렌 라디칼, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub> 하이드록시 아미노 알킬렌 라디칼, 및 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알킬 아미노-C<sub>2</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬렌 라디칼로 이루어진 그룹으로부터 선택되며, R''' 는 추가로 일반식(II)의 잔기를 포함할 수 있고, s 및 s' 는 2 내지 6, 바람직하게는 2 내지 4 의 동일하거나 상이한 수일 수 있으며, t 및 t' 는 동일하거나 상이하하며, 0 내지 10, 바람직하게는 2 내지 7, 가장 바람직하게는 약 3 내지 7 의 수이고, 단, t 및 t' 의 합은 15 이하이다. 용이한 반응을 위해, R, R', R, R''', s, s', t 및 t' 가 일반식(I)의 화합물에 전형적으로는 적어도 하나의 1급 또는 2급 아민 그룹, 바람직하게는 적어도 2 개의 1급 아민 또는 2급 아민 그룹을 제공하기에 충분한 방법으로 선택되는 것이 바람직하다. 이는 상기 R, R', R 또는 R''' 그룹중 적어도 1개가 수소가 되도록 선택하거나, R''' 가 H 인 경우 또는 일반식(II) 잔기가 2급 아민 그룹을 소유하는 경우 일반식(I)의 t 가 적어도 1 이되게 하여 달성할 수 있다. 상기 일반식중 가장 바람직한 아민은 일반식(I)로 표시되며, 적어도 2개의 1급 아민 그룹 및 적어도 하나, 바람직하게는 적어도 3개의 2급 아민 그룹을 함유하는 아민이다.

적합한 아민 화합물의 비제한적인 예는 1,2-디아미노에탄; 1,3-디아미노프로판; 1,4-디아미노부탄; 1,6-디아미노헥산; 디에틸렌 트리아민과 같은 폴리에틸렌 아민; 트리에틸렌 테트라민; 테트라에틸렌 펜타민; 1,2-프로필렌디아민과 같은 폴리프로필렌 아민; 디-(1,2-프로필렌 트리아민; 디-(1,3-프로필렌)트리아민; N,N-디메틸-1,3-디아미노프로판; N,N-디-(2-아미노에틸)에틸렌 디아민; N,N-디(2-하이드록시에틸)-1,3-프로필렌 디아민; 3-도데실 옥시프로필아민; N-도데실-1,3-프로판 디아민; 트리스 하이드록시메틸아미노메탄(THAM); 디이소프로판올아민; 디에탄올 아민; 트리에탄올 아민; 모노-, 디-, 및 트리-탈로우 아민; N-(3-아미노프로필)모르폴린과 같은 아미노로르폴린; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

기타의 유용한 아민 화합물로는 1,4-디(아미노에틸)사이클로헥산과 같은 지환족 디아민, 이미다졸린과 같은 헤테로사이클릭 질소화합물 및 하기 일반식(III)의 N-아미노알킬 피페라진이 있다;

화학식 3



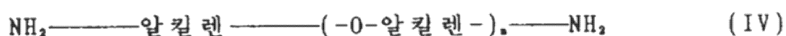
상기식에서, p<sub>1</sub> 및 p<sub>2</sub> 는 동일하거나 상이하하며, 각각 1 내지 4 의 정수이고, n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> 및 n<sub>3</sub> 는 동일하거나 상이하하며, 각각 1 내지 3 의 정수이다.

이러한 아민의 비제한적인 예는 2-펜타데실 이미다졸린; N-(2-아미노에틸)피페라진등을 포함한다.

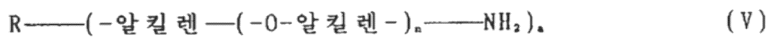
시판되는 아민 화합물의 혼합물을 사용하는 것이 유리할 수도 있다. 예를들면, 알킬렌 아민을 제조하기 위한 한 방법은 알킬렌 디할라이드(예: 에틸렌 디클로라이드 또는 프로필렌 디클로라이드)를 질소화물이 알킬렌 그룹에 결합된 알킬렌 아민의 착화합물 혼합물을 생성시키는 암모니아와 반응시켜 디에틸렌 트리아민, 트리에틸렌 테트라민, 테트라에틸렌 펜타민 및 이성체성 피페라진과 같은 화합물을 형성시키는 방법을 포함한다. 분자당 질소원자가 평균적으로 약 5 내지 7개인 저가의 폴리(에틸렌아민) 화합물들이 폴리아민 H, 폴리아민 400, 다우(Dow) 폴리아민 E-100 등과 같은 상표명으로 시판된다.

또한, 유용한 아민으로는 하기 일반식(IV) 및 하기 일반식(V)의 화합물과 같은 폴리옥시알킬렌 폴리아민이 있다:

화학식 4



## 화학식 5



상기식에서, m 은 약 3 내지 70, 바람직하게는 10 내지 35 의 값을 갖고, n 는 약 1 내지 40 의 값을 가지며, 단, 모든 n 의 합은 약 3 내지 약 70, 바람직하게는 약 6 내지 약 35 이며, R 은 탄소수 10 이하의 다가 포화 탄화수소 라디칼(여기에서, R 그룹상의 치환체의 수는 a의 값으로 표시되며, 3 내지 6 의 수이다)이다.

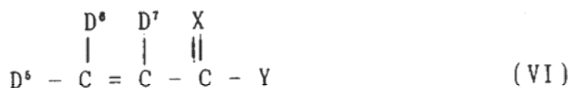
일반식(IV) 또는 (V)중의 알킬렌 그룹은 약 2 내지 7, 바람직하게는 약 2 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 직쇄 또는 측쇄일 수도 있다.

상기 일반식(IV) 또는 (V)의 폴리옥시알킬렌 폴리아민, 바람직하게는 폴리옥시알킬렌 디아민 및 폴리옥시알킬렌 트리아민은 약 200 내지 약 4000, 바람직하게는 약 400 내지 약 2000 범위의 평균 분자량을 가질 수 있다. 바람직한 폴리옥시알킬렌 폴리아민은 약 200 내지 2000 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리옥시 에틸렌 및 폴리옥시프로필렌 디아민 및 폴리옥시프로필렌 트리아민을 포함한다. 폴리옥시알킬렌 폴리아민은 시판되고 있으며, 제퍼슨 케미칼사(Jefferson Chemical Company, Inc.)로부터 제판민(Jeffamine) D-230, D-400, D-1000, D-2000, T-403 의 상표명으로 구입할 수도 있다.

본 발명에 유용한 추가의 아민이 본원에서 참조로 인용된 미합중국 특허 제 3,445,441 호에 기술되어 있다.

특히 유용한 아민류는 1987년 11월 30일에 출원되어 계류중인 미합중국 특허원 제 126,405 호에 기술된 폴리아미도 및 관련된 아민이며, 이는 폴리아민과 하기 일반식(VI)의 알파, 베타 불포화 화합물의 반응 생성물을 포함한다:

## 화학식 6



상기식에서, X 는 황 또는 산소이고, Y 는  $-O^8$ ,  $-S^8$  또는  $-ND^8(D^9)$ 이며,  $D^5$ ,  $D^6$ ,  $D^7$ ,  $D^8$  및  $D^9$  는 동일하거나 상이하며, 수소 또는 치환되거나 비치환된 하이드로카빌이다.

지방족, 지환족, 방향족, 헤테로사이클릭 등 어떠한 폴리아민도 아크릴성 이중결합을 통해 첨가되거나, 예를들면 일반식(VI)의 아크릴레이트형 화합물의 카보닐 그룹( $-C(=O)-$ ) 또는 일반식(VI)의 티오아크릴레이트형 화합물의 티오카보닐 그룹( $-C(=S)-$ )으로 아미드화 할 수 있는 경우에 사용할 수 있다.

아민은 5 내지 95 중량% 모노- 또는 디카복실산 물질을 함유하는 오일 용액을 약 100 내지 200°C, 바람직하게는 125 내지 175°C 에서 일반적으로 1 내지 10시간(예: 2 내지 6시간)동안 목적하는 양의 물이 제거될때까지 가열하여, 모노- 또는 디카복실산 물질(예: 알케닐 숙신산 무수물)과 쉽게 반응시킬 수 있다. 가열은 아미드 및 염 보다는 차라리 이미드 또는 이미드와 아미드의 혼합물의 형성에 유리하도록 수행하는 것이 바람직하다. 본 명세서에 기술된 다른 친핵성 반응물 뿐만아니라 아민 당량에 대한 모노- 또는 디카복실산 물질의 반응비는 반응물 및 형성된 결합의 형태에 따라 상당히 변할 수 있다. 일반적으로, 친핵성 반응물(예: 아민) 당량당 0.1 내지 1.0, 바람직하게는 약 0.2 내지 0.6(예: 0.4 내지 0.6) 몰의 모노- 또는 디카복실산 잔기 함량(예: 그래프트화된 말레산 무수물 함량)을 사용한다. 예를들면, 올레핀 1 몰당 숙신산 무수물 그룹 1.0 몰을 첨가하기 위해서, 올레핀 1 몰과 충분한 말레산 무수물을 반응시켜 수득한 생성물을 아미드 및 이미드의 혼합물로 전환시키기 위해 펜타민(분자당 1급 아미노 그룹 2개 및 질소 5 당량을 갖는다) 약 0.5 몰을 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 펜타민을 아민의 질소 당량당 숙신산 무수물 잔기 약 0.4 몰(즉,  $1.0/[0.5 \times 5]$  몰)을 제공하기에 충분한 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

트리스(하이드록시메틸)아미노 메탄(THAM)을, 영국 특허 제 984,409 호에 기술된대로 아미드, 이미드 또는 에스테르형 첨가제를 형성시키기 위해서 또는 예를들면 미합중국 특허 제 4,102,798 호; 제 4,116,876 호 및 제 4,113,639 호에 기술된대로 옥사졸린 화합물 및 봉산화 옥사졸린 화합물을 형성시키기 위해 상기의 산 물질과 반응시킬 수 있다.

부가물은 또한 상기의 장쇄 탄화수소 치환된 모노- 또는 디카복실산 물질 및 1가 및 다가 알콜과 같은 하이드록시 화합물 또는 페놀 및 나프톨 등과 같은 방향족 화합물로부터 유도된 에스테르 일수도 있다. 다가 알콜이 가장 바람직한 하이드록시 화합물이다. 사용될 수 있는 적합한 폴리올 화합물은 탄소원자 약 100개 이하 및 하이드록실 그룹 약 2 내지 약 10개를 함유하는 지방족 다가 알콜을 포함한다. 이들 알콜은 구조 및 화학 조성에 있어서 매우 다양할 수 있으며, 예를들면, 이들은 목적하는 바에 따라, 치환되거나 비치환되고, 차단되거나 비치단된, 측쇄 또는 직쇄 일수 있다. 전형적인 알콜은 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 부틸렌 글리콜과 같은 알킬렌 글리콜 및 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌

글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 트리부틸렌 글리콜 및 다른 알킬렌 글리콜과 같은 폴리글리콜, 및 알킬렌 라디칼이 2개 내지 약 8개의 탄소원자를 함유하는 폴리알킬렌 글리콜이다. 다른 유용한 다가 알콜로는 글리세롤, 글리세롤의 모노메틸 에테르, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨, 9,10-디하이드록시스테아르산, 9,10-디하이드록시스테아르산의 에틸에스테르, 3-클로로-1, 2-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-헥산디올, 피나콜, 테트라하이드록시 펜탄, 에리트리톨, 아라비톨, 소르비톨, 만니톨, 1,2-사이클로헥산디올, 1,4-사이클로헥산디올, 1,4-(2-하이드록시에틸)-사이클로헥산, 1,4-디하이드록시-2-니트로부탄, 1,4-디-(2-하이드록시에틸)-벤젠, 글루코즈, 람노즈, 만노즈, 글리세르알데하이드 및 갈락토즈 등과 같은 탄수화물, 디-(2-하이드록시에틸)아민, 트리-(3-하이드록시프로필)아민, N,N-디-(하이드록시에틸)에틸렌디아민과 같은 아미노 알콜, 알릴 알콜과 스티렌의 공중합체, N,N-디-(2-하이드록시에틸)글리신 및 그의 저급 1가- 및 다가 지방족 알콜과의 에스테르 등이 있다.

적어도 3개의 하이드록실 그룹(이들중 적어도 1개는 옥타노산, 올레산, 스테아르산, 리놀레산, 도데카노산, 또는 톨유(tall oil)산과 같은 탄소원자 8개 내지 약 30개를 갖는 모노-카복실산으로 에스테르화되어 있다)을 함유하는 다가 알콜 뿐만아니라 폴리에틸렌 옥사이드 반복단위와 같은 에테르 그룹을 함유하는 알칸 폴리올이 지방족알콜의 그룹안에 포함된다. 이러한 부분적으로 에스테르화된 다가 알콜의 예로는 소르비톨의 모노-올리에이트, 글리세롤의 모노-올링에이트, 글리세롤의 모노-스테아레이트, 소르비톨의 디-스테아레이트 및 에리트리톨의 디-도데카노에이트가 있다.

바람직한 에스테르 함유 부가물은 탄소원자 20개 이하를 함유하는 지방족 알콜 및 특히 탄소원자 3개 내지 15개를 함유하는 지방족 알콜로부터 제조한 것이다. 상기류의 알콜로는 글리세롤, 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨, 글루콘산, 글리세르알데하이드, 글루코즈, 아라비노즈, 1,7-헵탄디올, 2,4-헵탄디올, 1,2,3-헥산트리올, 1,2,4-헥산트리올, 1,2,5-헥산트리올, 2,3,4-헥산트리올, 1,2,3-부탄트리올, 1,2,4-부탄트리올, 쿨산, 2,2,6,6-테트라키스(하이드록시에틸)-사이클로헥산올, 1,10-데칸디올, 디지탈로즈 등이 있다. 적어도 3개 내지 15개 이하의 탄소원자를 함유하는 하이드록실 그룹을 함유하는 지방족 알콜로부터 제조된 에스테르가 특히 바람직하다.

본 발명에서 출발 물질로서 사용되는 에스테르 부가물을 제조하기 위한 특히 바람직한 다가 알콜은 탄소원자 3개 내지 15개, 특히 3개 내지 6개를 함유하고, 적어도 3개의 하이드록실 그룹을 갖는 다가 알콜이다. 이러한 알콜은 상기 특별히 명시된 알콜에 예시되어 있고, 글리세롤, 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 만니톨, 소르비톨, 1,2,4-헥산트리올 및 테트라하이드록시 펜탄이 대표적이다.

에스테르 부가물은 숙신산의 디에스테르 또는 산성 에스테르, 즉, 부분적으로 에스테르화된 숙신산 및 부분적으로 에스테르화된 다가 알콜 또는 페놀, 즉, 유리 알콜 또는 페놀성 하이드록실 라디칼을 갖는 에스테르일수 있다. 마찬가지로 상기 예시된 에스테르들의 혼합물은 본 발명의 범주내인 것으로 여겨진다.

에스테르 부가물은 예를들면 미합중국 특허 제 3,381,022 호에 예시된 바와같은 수개의 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 에스테르 부가물은 또한 본 명세서에 기술된 바와같이 질소 함유 부가물과 유사하게 분사화시킬수 있다.

상술된 장쇄 탄화수소 치환된 모노- 또는 디카복실산 물질과 반응시켜 부가물을 형성시킬 수 있는 하이드록시아민은 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, p-(베타-하이드록시에틸)-아닐린, 2-아미노-1-프로판올, 3-아미노-1-프로판올, 2-아미노-2-메틸-1,3-프로판-디올, 2-아미노-2-메틸-1,3-프로판디올, N-(베타-하이드록시프로필)-N'-(베타-아미노-에틸)피페라진, 트리스(하이드록시에틸)아미노-메탄(또한 트리스메틸올아미노메탄으로 알려져 있음), 2-아미노-1-부탄올, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 베타-(베타-하이드록시-에톡시)-에틸아민 등을 포함한다. 이들 또는 유사한 아민의 혼합물로 또한 사용할 수 있다. 하이드로카빌 치환된 모노- 또는 디카복실산 또는 이들의 무수물과의 반응에 적합한 친핵성 반응물은 아민, 알콜 및 혼합된 아민 및 하이드록시 함유 반응성 작용성 그룹의 화합물, 즉, 아미노-알콜이 있다.

본 발명의 또다른 양태는 본 발명에 따라 제조된 신규한 첨가제의 금속 착화합물 및 다른 후-처리 유도체(예: 봉산화 유도체)의 형성에 있다. 적합한 금속 착화합물은 본 분산제 물질의 형성도중 또는 형성후에 반응성 금속 이온 물질을 사용하는 공지의 기법에 따라 형성시킬 수도 있다. 착화합물-형성 금속 반응물에는 철, 코발트, 니켈, 구리, 크롬, 망간, 몰리브덴, 텅스텐, 루테튬, 팔라듐, 플라티늄, 카드뮴, 납, 은, 수은, 안티몬 등과 같은 전이금속의 질산염, 티오시아네이트, 할로겐화물, 카복실레이트, 인산염, 티오-인산염, 황산염 및 붕산염이 있다. 상기 착화합물 형성 반응의 선행 기술은 미합중국 특허 제 3,306,908 호 및 3,326,443 호에서 찾아볼 수 있다.

후처리 조성물에는 본 발명의 신규한 첨가제와 일반적으로 산화붕소, 산화붕소 수화물, 붕소 할로겐화물, 붕소산, 황, 황 염화물, 인 황화물 및 산화물, 카복실산 또는 무수물 아실화제, 에폭사이드 및 에피설파이드 및 아크릴로니트릴로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 후-처리제와 반응시켜 형성된 조성물이 있다. 상기의 후-처리제와 본 발명의 신규한 첨가제와의 반응은 본 분야에 알려진 공정을 사용하여 수행한다. 예를들면, 봉산화는 미합중국 특허 제 3,254,025 호의 교지에 따라, 본 발명의 첨가제 화합물을 산화붕소, 할로겐화물, 에스테르 또는 산으로 처리하여 달성할 수 있다. 상기 처리는 붕소 화합물, 바람직하게는 붕산 약 1 내지 3 중량% 를 첨가하고 가열하여 반응 혼합물을 약 135°C 내지 165°C 에서 1 내지 5시간동안 교반한 다음, 질소 프트리핑을 하고, 경우에 따라 여과하여 수행할 수 있다. 광유 및 불황성 유기용매가 상기 공정을 용이하게 한다.

본 발명에 따라 제조된 조성물은 연료 및 윤활유 첨가제로서 특히 유용한 것으로 밝혀졌다.

본 발명의 조성물이 케로센, 디젤연료, 가정용 난방연료유, 제트연료 등을 포함하는, 약 150° 내지 800° F 에서 비등하는 중간 증류물과 같은 보통의 액체 석유연료에 사용되는 경우, 첨가제는 일반적으로 조성물의 총 중량을 기준으로 전형적으로 0.001 중량% 내지 0.5 중량%, 바람직하게는 0.005 중량% 내지 0.2 중량% 범위의 연료중 농도로 사용한다. 이들 첨가제는 연료에 대해 분산활성 및/또는 바니스 제어

행동 뿐만아니라 연료 안정성에도 기여할 수 있다.

그러나, 본 발명의 화합물은 첨가제가 용해되거나 분산되는 베이스 오일(base oil)을 사용하는 윤활유 조성물에서 그의 1차 유용성이 발견된다. 이러한 베이스 오일은 천연 또는 합성 오일 일 수 있다.

따라서, 본 발명의 윤활유 조성물 제조시에 사용하기 적합한 베이스 오일에는 통상적으로 자동차 및 트럭 엔진, 선박 및 기타 디젤엔진 등과 같은 스파크-점화식 및 압축-점화식의 내연엔진용의 크랭크실 윤활유로 사용되는 오일이 있다. 또한, 통상적으로, 자동 전달유체, 트랙터 유체, 통상의 트랙터 유체 및 수력유체, 중효율 수력유체, 동력 스티어링 유체 등과 같은 동력 전달 유체내에 사용되고/되거나 동력전달 유체로서 사용하기에 적당한 베이스 오일에 본 발명의 첨가제를 사용하여 유리한 결과를 달성한다. 기어 윤활유, 산업용 오일, 펌프오일 및 기타의 윤활유 조성물에 본 발명의 첨가제를 혼입시켜도 유리할 수 있다.

따라서, 본 발명의 첨가제를 디카복실산의 알킬에스테르, 폴리글리콜 및 알콜; 폴리알파-올레핀, 폴리부텐, 알킬벤젠, 인산의 유기 에스테르, 폴리실리콘 오일 등과 같은 합성 베이스 오일에 적절하게 혼입시킬 수 있다. 목적하는 바에 따라, 윤활유 조성물의 선택된 형태를 포함시킬 수 있다.

본 발명의 첨가제는 유용성이거나, 적절한 용매의 보조하에 오일중에 용해가능하거나, 또는 안정하게 분산 가능한 물질이다. 본 명세서에 사용된 바와같이 유용성, 용해가능성, 또는 안정한 분산가능성 등의 용어는 반드시 물질이 모든 비율로 오일중에 용해하거나, 용해가능하거나, 혼화성이거나 또는 현탁될 수 있음을 나타내지는 않는다. 그러나, 첨가제가 예를들면 오일이 이용된 환경에 지속적인 효과를 행사할 정도로 충분히 오일중에 용해하거나 안정하게 분산가능하다는 것을 의미한다. 더구나, 다른 첨가제의 추가의 혼입은 또한 경우에 따라 그의 특별한 중합체 부가물의 보다 높은 수준의 혼입을 가능하게 할 수 도 있다.

따라서, 특정한 분산제 효과량의 이들 첨가제를 완전히 배합된 윤활유 조성물중에 혼입시킬 수 있는 반면, 상기 효과량은 상기 윤활유 조성물에 첨가제를 조성물의 총량을 기준으로 전형적으로는 0.01 내지 약 10(예: 0.1 내지 6.0), 바람직하게는 0.25 내지 3.0 중량% 의 양으로 제공하기에 충분해야 하는 것으로 생각된다.

본 발명의 첨가제는 어떠한 편리한 방법으로 윤활유에 혼입시킬 수 있다. 따라서, 이들은 전형적으로는 톨루엔, 사이클로헥산 또는 테트라하이드로푸란과 같은 적합한 용매의 보조하에 목적하는 수준의 농도로 오일중에 동일하게 분산시키거나 또는 용해시킴으로써 오일에 직접 첨가할 수 있다. 그러한 블렌딩은 실온 또는 승온에서 일어날 수 있다.

천연 베이스 오일에는 예를들면, 파라핀계, 나프텐계, 혼합형 또는 파라핀-나프텐 등의 그들의 천연원료 뿐만아니라 그들의 형성(예: 증류범위, 직접 실시 또는 분해, 수소정제, 용매추출 등)에 따라 다양하게 변할수도 있는 광물성 윤활유가 있다.

보다 구체적으로, 본 발명의 조성물중에 사용될 수 있는 천연 윤활유 베이스 스톡은 직쇄 광물성 윤활유 또는 파라핀계, 나프텐계, 아스팔트계 또는 혼합된 베이스 원료로부터 유도된 증류물일 수 있으며, 또는, 경우에 따라, 잔류물, 특히 아스팔트계 성분이 제거된 뿐만아니라 각조 블랜드 오일이 사용될수도 있다. 오일은 산, 알칼리 및/또는 점도, 또는 염화 알루미늄과 같은 다른 시약을 사용하는 통상의 방법에 의해 정제할 수 있거나, 또는 예를들면 페놀, 이산화황, 푸르푸랄, 디클로로디에틸에테르, 니트로벤젠, 크로톤 알데하이드 형태의 용매로 용매추출하여 제조된 추출된 오일일 수 있다.

윤활유 베이스 스톡은 편리하게는 100℃ 에서 약 2.5 내지 약 12, 바람직하게는 약 2.5 내지 약 9 cSt의 점도를 갖는다.

따라서, 본 발명의 첨가제는 전형적으로 주성분인 윤활유 및 전형적으로 소량의 첨가제(이는 첨가제 겔 여시에 비해 증가된 분산성을 제공하는데 효과적이다)를 포함하는 윤활유 조성물에 사용할 수 있다. 특별한 온도 조건을 만족시키도록 추가의 통상의 첨가제를 선택한다. 따라서, 이러한 형태의 경우, 첨가제 그 자체가 구입자에 의해 오일 또는 연료제형에 첨가될수 있는 100% 활성 성분 형태로서 이용된다. 또다른 방법으로, 상기 첨가제들을 적절한 유용성 용매 및 베이스 오일과 블렌딩하여 농축물을 형성시키고, 이어서, 이를 최종 제형을 얻기위해서 윤활유 베이스 스톡과 함께 블렌딩시킬 수 있다. 농축물은 전형적으로는 약 2 내지 80 중량%, 바람직하게는 약 10 내지 60 중량%, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 40 중량%의 첨가제를 함유한다.

본 발명의 첨가제용의 윤활유 베이스 스톡은 자체내에 전형적으로 윤활유 조성물(즉, 제형)을 형성시키기 위해서 첨가제를 혼입시킴으로써 선택된 기능을 수행하는데 적당해야 한다.

상기 제형내에 전형적으로 존재하는 대표적인 첨가제는 점도 개질제, 부식 억제제, 산화 억제제, 마찰 개질제, 다른 분산제, 소포제, 마모-방지제, 유동점 강하제, 세척제, 녹 방지제 등이 있다.

하기 실험에서, 모든 부 및 백분율은 달리 언급되지 않으면 중량을 기본으로 한다. 분자량은 수평균 분자량이다. PIB 는 폴리이소부틸렌을 나타내고, PIBSA 는 숙신산 무수물 그룹으로 치환된 폴리이소부틸렌을 함유하는 생성물 혼합물을 의미한다. 하기 실시예에서, AI 는 각 실시예의 생성물 혼합물중에서 측정된 비작용성화된 폴리이소부틸렌 중합체의 중량으로부터 계산하여 측정한다. 비누화값( $S_{ap}$ ,  $N_0$ )는 g 당 KOH mg 의 단위로 기록하고, ASTM 법 D-94 에 따라 PIBSA 생성물 혼합물중의 무수물 그룹을 산잔기로 가수분해시킨 다음, 생성되는 카복실 그룹을 KOH 와 반응시켜 측정한다. F 값,  $f_m/f_d$  비, AI 비 및 중합체 전환효율(OE)는 상기한 바와 같이 측정한다.

#### [실시예 1]

배플링되지 않은 교반된 실험실용 탱크 반응기(비-환류식 상부 응축기가 장치됨)에 수평균 분자량이 2,225 인 폴리부텐( $M_w/M_n = 2.5$ ) 2,800 부 및 말레산 무수물 170 부를 공급시킨다. 생성된 반응 혼합물을 약 14 HP/1000 gal 의 총 혼합에너지로 교반하면서 120℃ 로 가열한다. 이어서, 교반을 계산하면서 반응



혼합물을 하기와 같이 가열한다: 2시간에 걸쳐 120 에서 220℃ 까지 균일한 속도로 가열하고; 220℃ 에서 5시간(총 7시간의 반응시간) 유지시킨다. 반응 혼합물 온도가 120℃ 에 도달했을때 염소 공급을 시작하여, 6시간에 걸쳐 균일한 속도로 염소 134.7 부를 연속적으로 교반되는 반응 혼합물에 첨가하여 총 염소 공급물의 약 15 몰% 를 170℃ 이하의 온도에서 도입시키고, 총 염소 공급물의 약 10 몰% 를 150℃ 이하 온도에서 도입시킨다. 염소 첨가가 완결된후, 반응 혼합물을 220℃ 에서 1.5시간 동안 질소 개스로 스파징시킨다.

[실시예 2]

반응온도를 4시간에 걸쳐 120 에서 220℃ 까지 상승시키는 것을 제외하고는 상기 실시예 1 의 공정을 반복하여 총 염소 공급물의 약 30 몰% 를 약 170℃ 이하의 온도에서 도입시키고, 약 15 몰% 를 150℃ 또는 그 이하에서 도입시킨다.

[실시예 3]

반응 혼합물을 하기 온도 프로파일을 이용하여 가열하는 것을 제외하고는 실시예 1 의 공정을 반복한다: 120 에서 150℃ 까지 1시간동안 균일한 속도로 가열; 150℃ 에서 30분동안 유지; 170℃ 로 1시간에 걸쳐 가열; 170℃ 에서 2시간 유지; 220℃ 로 3시간에 걸쳐 가열; 220℃ 에서 0.5시간 유지; 총 반응시간 7.5 시간. 다시 반응 혼합물 온도가 120℃ 에 달할때 염소 공급을 시작한다. 염소 공급이 완결되고 1.5시간 후, 반응 혼합물을 220℃ 에서 1.5시간동안 질소가스로 스파징시킨다. 이리하여, 총 염소 공급물의 약 70 몰% 를 약 170℃ 이하의 온도에서 도입시키고, 총 염소 공급물의 약 25 몰% 를 약 150℃ 이하의 온도에서 도입시킨다.

[실시예 4]

하기 온도 프로파일을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 3 의 공정을 반복한다: 120 에서 150℃ 까지 1시간에 걸쳐 고른 속도로 가열; 150℃ 에서 30분동안 유지; 170℃ 로 30분에 걸쳐 고른 속도로 가열; 170℃ 에서 4시간동안 유지; 220℃ 로 2시간에 걸쳐 가열; 220℃ 에서 2시간동안 유지, 총 8.5시간의 반응시간. 염소 공급이 완결되고 2.5시간후, 반응 혼합물을 220℃ 에서 1.5시간 동안 질소 개스로 스파징한다. 그리하여 총 염소 공급물의 약 100 몰% 를 약 170℃ 이하 온도에서 도입시키고, 총 염소 공급물의 약 25 몰% 를 약 150℃ 이하 온도에서 도입시킨다.

실시예 1 내지 4 에 얻은 데이터를 하기 표 1 에 요약하였다.

[표 1]

실시예 번 호	몰% Cl <sub>2</sub> <170℃	비누화 값	A.I. (중량%)	F*	전환 효율	f <sub>s</sub> /f <sub>d</sub> 비	침전물 (부피%)*	AI 비*
1	15	55.5	78.2	1.15	68	1.12	0.88	0.88
2	33	52.0	75.0	1.08	69	1.27	0.68	0.95
3	70	48.5	80.0	1.01	79	2.80	0.20	2.24
4	100	49.5	80.6	1.03	78	2.59	0.28	2.09

\* 각 실시예에 대해 기록된 데이터는 지시된 조건하에서

2회 실험의 평균을 나타낸다.

표 1 의 데이터는 170℃ 또는 그 아래에서 도입된 총 염소(본 명세서에서 편의를 위해 저온 염소 공급물이라 칭함)의 % 가 15 몰% 내지 33 몰% 로 증가하고, 또한 70 몰% 로 보다 증가함에 따라, 이러한 높은 총 혼합 조건에서는 전환효율, f/f 비 및 중량% 활성성분에서 다소의 증가가 관찰된다. 15 몰% 로부터 33 몰% 까지 저온 염소 공급물을 증가시키는 경우에 관찰되는, 중량% 활성성분의 감소(실시예 2 의 75.0% 대 실시예 1 의 78.2%)는 놀랍게도 저온 염소 공급물이 70 에서 100 몰% 로 증가함에 따라 역전된다. 약 80 내지 81% 의 활성 성분 농도가 실시예 3 내지 4 에서 관찰된다.

또한, 상기의 저온 염소 공급물의 % 가 15 몰% 로부터 70 몰% 로 증가함에 따라, 생성되는 침전 부산물의 양이 감소된다. 실시예 1 내지 2 에서의 낮은 폴리이소부틸렌 전환효율에도 불구하고, 실시예 3 내지 4 에서 보다 실시예 1 내지 2 에서 보다 많은 말레산 무수물이 반응하여 보다 높은 비누화 값들을 야기시킨다는 것을 주목해야 한다. 이는 실시예 1 내지 2 의 생성물이 실시예 3 내지 4 의 생성물보다 장쇄 하이드로카빌 치환된 디카복실산 물질의 다작용성 물질을 보다 많이 함유함을 나타낸다. 고말레산 무수물 전환이 일반적으로 바람직하지만, 이는 말레산 무수물의 휘발성이 미반응된 말레산 무수물이 반응 생성물 혼합물로부터 쉽게 제거되기 때문에 중요하지 않다. 다른 한편, (말레산 무수물) 비작용성화된 폴리이소부틸렌은 반응 생성물 혼합물로부터 실제로 분리될수 없고, 따라서 혼입되어 때때로 최종 생성물의 성질(예: 점도 및 경제성)에 악영향을 끼치는 최종 생성물의 일부분으로 남는다. 또한, 등가의 비누화 값에서, 실시예 1 내지 2 의 공정과 실시예 3 내지 4 의 공정에 의해 제조된 생성물의 차이는 보

다 더 확대될 수 있다.

[실시예 5]

비-환류식 상부 응축기가 장치되어 있는 배플링되지 않는 교반된 실험실 탱크 반응기에 수평균 분자량이 2,214 의 폴리이소부틸렌 1,000 부 및 말레산 무수물 66.2 부를 공급시킨다. 생성된 반응 혼합물을 약 6 HP/1000 gal 의 총 혼합에너지로 완전하게 혼합한다. 반응 혼합물을 하기 온도 프로파일을 이용하여 가열시킨다: 120 °로부터 220 ° 까지 4시간에 걸쳐 고른 속도로 가열; 220 ° 에서 3시간동안 유지; 및 220 ° 에서 1.5시간동안 유지, 총 8.5시간의 반응시간. 반응 혼합물 온도가 120 ° 에 도달할때, 교반된 반응 혼합물에 6시간에 걸쳐 균일한 속도로 염소 54.5 부를 연속적으로 공급시켜 총 염소 공급물의 약 17 몰% 를 약 170 ° 이하의 온도에서 도입시킨다.

[실시예 6]

말레산 무수물 60.7 부 및 염소 48.1 부를 사용하고, 반응온도 프로파일이 다음과 같은 것을 제외하고는 실시예 5 의 공정을 반복한다: 120 ° 로부터 145 ° 까지 한시간에 걸쳐 고른 속도로 가열; 145 ° 에서 30 분에 걸쳐 유지; 145 ° 로부터 170 ° 까지 30분에 걸쳐 고른 속도로 가열; 170 ° 에서 2시간동안 유지; 170 ° 로부터 220 ° 까지 3시간에 걸쳐 고른 속도로 가열; 220 ° 에서 30분간에 걸쳐 유지; 및 220 ° 에서 1.5시간동안 질소 스트리핑, 총 9시간의 반응시간. 따라서, 총 염소 공급물의 약 33 몰% 를 약 170 ° 이하의 온도에서 도입시킨다.

[실시예 7]

반응온도 프로파일을 하기와 같이 하는 것을 제외하고는 실시예 5 의 공정을 반복한다: 120 ° 로부터 220 ° 까지 2시간동안 가열; 220 ° 에서 5시간동안 유지; 및 220 ° 에서 1.5시간동안 질소 스트리핑, 총 8.5시간의 반응시간. 따라서, 총 질소 공급물의 약 67 몰% 를 약 170 ° 이하의 온도에서 도입시킨다.

[실시예 8]

하기 온도 프로파일을 이용하는 것을 제외하고는 실시예 5 의 공정을 반복한다: 120 ° 로부터 145 ° 까지 한시간에 걸쳐 고른 속도로 가열; 145 ° 에서 30분동안 유지; 145 ° 로부터 170 ° 까지 30분에 걸쳐 고른 속도로 가열; 170 ° 에서 4시간동안 유지; 170 ° 로부터 220 ° 까지 2시간에 걸쳐 고른 속도로 가열; 220 ° 에서 30분간 유지; 및 220 ° 에서 1.5시간동안 질소 스트리핑, 총 10시간의 반응시간. 따라서, 총 염소 공급물의 약 100 몰% 를 약 170 ° 이하의 온도에서 도입시킨다.

실시예 5 내지 8 의 생성 혼합물을 특성화시키고, 이로써 수득한 데이터를 하기 표 2 에 요약하였다:

[표 2]

실시예 번호	몰% Cl, <170 °C	비누화 값	A.I. (중량%)	F	전환 효율	$f_a/f_d$ 비	침전물 (부피%)	AI 비
5	17	49.3	79.8	1.02	78	2.59	0.5	2.07
6	33	44.5	74.5	0.92	81	3.25	0.6	2.42
7	67	48	81.6	0.99	82	3.68	0.15	3.01
8	100	44	81.3	0.91	89	7.28	0.12	6.00

표 1 에서 처럼, 표 2 의 데이터는 저온 염소 공급물이 상기의 높은 총 혼합에너지 조건에서 17 몰% 또는 33 몰% 로부터 67 몰% 또는 100 몰% 까지 보다 증가함에 따라, 전환효율, 중량% 활성성분,  $f/f$  비 및 AI 비가 증가함을 나타낸다. 또한, 형성된 침전물의 감소도 나타난다. 다시 표 1 에서 처럼, 저온 염소 공급물이 17 몰% 로부터 33 몰% 까지 증가함에 따라 활성성분 중량% 농도의 감소가 관찰된다(실시예 6 의 74.5% 대 실시예 5 의 79.8%). 저온 염소 공급물이 각각 67 및 100% 인 실시예 7 및 8 에서 개선된 높은 활성성분 중량% 농도(81.3 내지 81.6%)가 수득된다.

[실시예 9 내지 11]

부분 환류식 상부 응축기가 장치된, 배플링된 대형의 잘 교반되는 탱크 반응기에 수평균 분자량 2,225 의 폴리이소부틸렌 18,160 부 및 말레산 무수물 320 부를 공급시킨다. 생성된 반응 혼합물을 상부 재처리 블레이드 임펠러 및 하부 재처리 블레이드 임펠러를 포함하는 이중 비행(dual flight) 재처리 블레이드 교반기를 이용하여 약 10 HP/1000 gal 의 혼합에너지로 완전히 혼합시킨다. 반응 혼합물의 온도를 120 ° 로부터 220 ° 까지 6시간에 걸쳐(즉, 가열기간) 고른 속도로 증가시키고, 220 ° 에서 1시간동안 유지시킨다. 이어서 반응 혼합물을 2시간동안 질소로 스트리핑시킨다. 추가의 말레산 무수물 740 부를 가열기간의 처음 2시간에 걸쳐 균일한 속도로 반응 혼합물에 공급시킨다. 염소 가스 898 부를 가열기간의 처음 5시간에 걸쳐 균일한 속도로 계속적으로 반응 혼합물에 공급시켜 첨가되는 총 염소 공급물의 약 60 몰% 를 약 170 ° 이하의 온도에서 교반된 반응 혼합물에 첨가한다.

[실시예 12 내지 13]

반응기가 부분환류 상부 응축기가 장치되고 이중 비행 수직 블레이드 터빈(상부 수직 편평한 블레이드 임펠러 및 하부 수직 편평한 블레이드 임펠러를 포함하는)이 장치된 대형의 배플링된 벽형 교반반응기를 포함하고, 총 혼합에너지가 약 11 HP/1000 gal 인 것을 제외하고는 실시예 9 의 과정을 두 실시예에서 반복한다.

[실시예 14]

반응기가 약 18 HP/1000 gal 의 총 혼합에너지에서 상부 축선방향 펌핑영역 및 하부 고전단 영역을 제공하는 이중영역 교반기(상부 피칭된(pitched) 블레이드 터빈 및 하부 디스크형 편평한 블레이드 터빈)을 사용하는 것을 제외하고, 총 말레산 무수물 및 염소 공급물을 1.11:1 의 말레산 무수물:PIB 몰비 및 1.27:1 의 Cl:말레산 무수물 몰비를 제공하도록 조절하는 것을 제외하고는 실시예 9의 공정을 반복한다.

[실시예 15]

실시예 14 의 공정을 반복한다.

[실시예 16]

총 혼합에너지가 약 15 HP/1000 gal 인 것을 제외하고는 실시예 14 의 공정을 반복한다.

실시예 9 내지 16 의 생성물 혼합물을 분석하여 수득한 결과를 하기 표 3 에 요약하였다:

[표 3]

실시예 번호	물% Cl, <170℃	비누화 값	A.I. (중량%)	F	전환 효율	f <sub>2</sub> /f <sub>1</sub> 비	침전물 (부피%)	AI 비
9	60	48.5	75.2	1.00	75	2.01	0.15	1.51
10	60	47.6	73.7	0.98	74	1.98	--	1.46
11	60	47.7	75.6	0.98	76	2.29	--	1.73
12	60	48.0	80.5	0.99	80	3.28	0.01	2.63
13	60	49.0	79.5	1.01	80	2.65	--	2.11
14	80	45.5	83.3	0.94	89	6.8	0.02	5.6
15	80	47.8	83.8	0.99	85	4.5	0.02	3.8
16	80	48.7	86.7	1.01	86	5.1	0.02	4.4

실시예 9 내지 13에 대한 표 3 의 데이터에 의해 예시된 바와같이, 일정한 저온 염소 공급 조건에서, 높은 총 혼합에너지를 증가시키는 것은 중합체 전환효율, AI 및 f/f 비의 증가를 야기시키고, 따라서 AI 비 요인들의 증가를 야기시킨다.

또한, 실시예 14 내지 16 과 비교하여, 저 염소화 온도와 조합하여 이중영역에서 높은 총 혼합에너지 교반법을 사용하면 실시예 12 에서 수득된 저 침전물 수준이 증가되지 않으면서 보다 높은 활성성분 중량% 농도, 높은 중합체 전환효율, 높은 f/f 비 및 높은 AI 비를 달성한다.

[실시예 17]

부분 환류식 상부 응축기가 장치된, 배플링된 교반식 탱크 파이로트 플랜트 반응기에 수평균 분자량 2,225 의 폴리이소부틸렌 544 부 및 말레산 무수물 30 부를 공급시킨다. 생성된 반응 혼합물을 약 17 HP/1000 gal 의 총 혼합에너지로 단일 디스크형 편평한 블레이드 터빈을 사용하여 완전히 혼합한다. 반응 혼합물의 온도를 120℃ 로부터 220℃ 까지 5시간에 걸쳐 고른 속도로 증가시키고, 220℃ 에서 한시간동안 유지시킨다. 이어서, 반응 혼합물을 미반응된 말레산 무수물을 제거하기 위해서 1.5시간동안 질소로 스파징한다. 온도를 120℃ 로부터 220℃ 까지 증가시키는 5시간 및 200℃ 에서의 한시간의 침액 도중, 염소 약 40 몰% 를 약 170℃ 이하의 온도에서 반응 혼합물에 공급시키는 방법으로, 염소 25 부를 균일한 속도로 교반되는 반응 혼합물에 계속적으로 도입시킨다.

[실시예 18]

실시예 17 에서 사용된 반응용기에 수평균 분자량 2,225 의 폴리이소부틸렌 544 부 및 말레산 무수물 30 부를 공급시킨다. 생성된 반응 혼합물을 약 22 HP/1000 gal 의 총 혼합에너지로 단일 디스크형 편평한 블레이드 터빈을 사용하여 완전히 혼합한다. 반응 혼합물의 온도를 120℃ 로부터 170℃ 까지 2시간에 걸쳐 고른 속도로 상승시키고, 170℃ 에서 2.5시간동안 유지한 다음, 1.5 시간에 걸쳐 220℃ 까지 고른 속도로 상승시킨다. 상기 반응 순서의 처음 5시간동안, 염소 25 부를 염소 90 몰% 가 약 170℃ 이하의 온도에서 반응 혼합물에 공급되도록 균일하게 도입시킨다.

실시에 17 내지 18 에서 발견된 비누화 값, AI, F, f/f 비 및 침전물 부피% 를 측정하여 하기 표 4 에 기재하였다.

[표 4]

실시 예 번호	HP/ 1K Gal.	물% Cl <sub>2</sub> <170℃	비누화 값	A.I. (중량%)	F	전환 효율	f <sub>s</sub> / f <sub>a</sub> 비	침전물 (부피%)	AI 비
17	17	40	44	64.5	0.91	71	1.43	0.06	0.92
18	22	90	42	80.0	0.86	93	11.5	0.04	9.2

표 4 의 데이터는 또한 중합체 전환효율, f/f 비, AI 및 저온 염소 공급물 및 총 혼합에너지를 동시에 증가시키는 AI 비에 대한 효과를 나타낸다.

[실시에 19]

비-환류식 상부 응축기가 장치된, 배플링되지 않은 실험실적 교반 탱크 반응기에 수평균 분자량이 2,214 의 폴리이소부틸렌(M/M = 2.04) 1000 부 및 말레산 무수물 66 부를 공급시킨다. 생성된 반응 혼합물을 약 24 HP/1000 gal 의 총 혼합에너지로 단일 수직 편평한 블레이드 터버빈을 사용하여 완전히 혼합시킨다. 이후, 교반을 계속하여 반응 혼합물의 온도를 120℃ 로부터 220℃ 까지 8시간에 걸쳐(즉, 가열시간) 고른 속도로 상승시키고, 이어서 220℃ 에서 1.5시간동안 질소로 스트리핑한다. 총 염소 공급물의 약 100 몰% 가 약 170℃ 이하의 온도에서 교반되는 반응 혼합물에 첨가되도록 염소 개스 55부를 가열 기간 동안의 처음 4시간동안 균일한 속도로 반응 혼합물에 연속적으로 공급시킨다.

[실시에 20]

말레산 무수물 69 부 및 염소 59.5 부를 사용하는 것을 제외하고는 실시에 19 의 공정을 반복한다. 다시, 염소 도입속도를 총 염소 공급물의 100 몰% 가 약 170℃ 이하 온도에서 교반되는 반응 혼합물에 첨가되도록 한다.

[실시에 21]

말레산 무수물 72 부 및 염소 64 부를 사용하는 것을 제외하고는 실시에 19 의 공정을 반복한다. 그리하여, 염소 100 몰% 를 또한 약 170℃ 이하의 온도에서 상기 반응 혼합물에 도입시킨다.

실시에 19 내지 21 의 반응 혼합물을 특성화시켜 저침전물 수준 및 고 활성성분 중량% 농도를 함유한다는 것을 밝혀냈다. 이렇게 수득한 데이터를 하기 표 5 에 요약하였다.

[표 5]

실시 예 번호	물% Cl <sub>2</sub> <170℃	비누화 값	A.I. (중량%)	F	전환 효율	f <sub>s</sub> /f <sub>a</sub> 비	침전물 (부피%)	AI 비
19	100	49.6	84.0	1.03	82	3.43	0.03	2.88
20	100	53	84.4	1.10	77	2.29	0.05	1.93
21	100	55	82.9	1.14	73	1.66	0.09	1.38

[실시에 22 내지 24]

일련의 실시에에서, 지시된 실시에의 공정을 반복하여 하기 PIBSA 생성물 혼합물(목적하는 비누화 값을 달성하는데 요구되는 바와같이 말레산 무수물과 염소를 조절하여)제조한다.

[표 6]

실시예 번호	반복 실험 번호	HP/ 1K Gal.	비누화 값	F	전환 효율	침전물 (부피%)	AI 비
22	3(1)	14	42	0.86	89	--	5.5
23	3(2)	14	48	0.99	81	--	2.5
24	6(3)	6	48	0.99	87	0.03	4.7

(1) 1.10:1 의 말레산 무수물:PIB 몰비를 사용하고, 1.09:1 의 CI:말레산 무수물 몰비를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 3 의 공정을 반복한다.

(2) 1.35:1 의 말레산 무수물:PIB 몰비를 사용하는 것을 제외하고는 (1)과 동일하다.

(3) 1.19:1 의 말레산 무수물:PIB 몰비 및 1.08:1 의 CI:말레산 무수물 몰비를 제공하도록 총 말레산 무수물 및 염소 공급물을 조절하고, 염소 주입속도 및 온도 프로파일이 약 170℃ 이하의 온도에서 염소의 70 몰% 가 공급되는 정도인 것을 제외하고는 약 6 HP/1000 gal 의 총 혼합에너지로 이중영역 교반기(상부 피칭된 블레이드 터어빈 및 하부 디스크형 편평한 블레이드 터어빈, 이로써 상부 하향-펌핑영역 및 하부 고-전단 영역을 제공함)를 사용하여 실시예 16 의 공정을 반복한다.

이리하여, 실시예 22 내지 24 각각에서 총 CI 공급물의 적어도 70 몰% 를 170℃ 이하의 온도에서 반응 액체속으로 도입시킨다.

[실시예 25 내지 30:분산제의 제조]

일련의 폴리이소부틸렌 숙신이미드 분산제를, 분자당 평균 5개의 질소원자를 갖는 폴리에틸렌 폴리아민과 상기 실시예 18 또는 22 내지 24 에서와 같이 형성된 폴리이소부틸렌-치환된 숙신산 무수물 생성물 혼합물과 폴리이소부틸렌-치환된 숙신산 무수물 생성물에 대한 폴리에틸렌 폴리아민의 선택된 몰비에서 접촉시켜 제조한다. 분산제를 형성시키는 반응은 질소하에서 교반하면서, 150℃ 온도에서 1시간동안 반응물들을 접촉시키고, 이어서 1.5시간동안 N 로 스파징한 다음 여과하여 수행한다. 이어서 분산제들을, 봉산화된 분산제 생성물 혼합물중에 약 0.2 중량% 의 붕소 함량 및 약 0.9 중량% 의 질소함량을 제공하기 위해 각각 163℃ 에서 2시간에 걸쳐 봉산과 반응시키고, 이어서 2시간동안 N 스트리핑한 다음, 냉각시키고, 여과함으로써 봉소화시켜 최종 생성물을 얻는다.

이렇게 수득한 봉산화된 분산제를 일련의 10W40 윤활유 조성물(이들 오일은 각각 동량의 탄화수소형 점도 지수 개선제, 아연 디알킬 디티오포스페이트 마모방지 첨가제, 오버베이스된(overbased) 400 TBN 마그네슘 설포네이트 세척 첨가제, 및 마찰 방지제, 산화 방지제 및 소포제를 함유하다)로 일정한 질소 농도에서 제형화시킨다.

이렇게 수득한 윤활유를 크랭크실 윤활제의 성능 평가용 단일 실린더 엔진 테스트를 위한 ASTM 문서[카터필라(Caterpillar)1-H2 테스트 방법, Part 1, STP 509 A]에 기술된 전 480시간 테스트가 아닌 120시간 동안 카터필라 1-H2 테스트로 시험한다. 이 시험은 매우 심한 디젤엔진에서 작동하는 경우의 피스톤상에서 침착물의 축적을 감축시키는 디젤 윤활유의 능력을 평가한다. 그 결과는 하기의 표 7 과 같다.

[표 7]

카터필라 1-H2 테스트 - 120 시간 10W40 윤활유									
PIBSA									
테스트 오일	실시 예 번호	비누화 값 (1)	AI (중량%) (2)	전환 효율 (2)	f <sub>m</sub> /f <sub>d</sub> 비 (2)	AI 비 (2)	SA: N (3)	TGF (4)	WTD (5)
25	18	42	80	93	11.5	9.2	0.30	3	58.6
26	18	42	80	93	11.5	9.2	0.63	18	43.5
27	22	42	77	89	7.2	5.5	0.30	17	91.7
28	22	42	77	89	7.2	5.5	0.63	20	87.9
29	23	48	80	81	3.1	2.5	0.57	42	86.4
30	24	48	86	87	5.5	4.7	0.57	1	16.6

(주):

- (1) 분산제의 제조시에 사용된 PIBSA 생성물 혼합물에 대해 밝혀진 비누화 값.
- (2) 공급된 PIBSA 생성물 혼합물에 대해 밝혀진 AI, f<sub>m</sub>/f<sub>d</sub>, 전환효율 및 AI 비 값.
- (3) 분산제 제조시의 폴리이소부틸렌-치환된 숙신산 무수물(PIBSA)로 공급된 숙신산 무수물 그룹의 당량(무수물로 계산됨)과 폴리에틸렌 폴리아민으로 공급된 질소원자의 당량과의 비.
- (4) TGF = 상부 홈 공급(더 낮은 숫자 = 더 우수한 결과)
- (5) WTD = 계량된 총 데미트(demits)(더 낮은 숫자 = 더 우수한 결과)

상기 데이터는 실시예 18 및 24의 폴리이소부틸렌-치환된 숙신산 무수물 생성물 혼합물로부터 제조된 분산제를 사용하는 경우에 수득된 상부 홈 공급(top groove fill) 및 계량된 총 데미트 값을 예시한 것이며, 여기에서, 비교 가능한 비누화 값에서 낮은 AI 비를 갖는 분산제와 비교하여 높은 AI 비가 수득된다.

본 발명의 원리, 바람직한 양태 및 작업의 형태등을 앞서의 명세서에 기술하였다. 본 출원에서 보호하려는 발명은 언급된 특별한 형태가 제한적이라기 보다는 예시적이기 때문에 이들에 국한되는 것으로 이해되어서는 안된다. 당해 분야의 전문가들은 본 발명의 정신을 벗어나지 않고서도 변화 및 변형을 행할수 있을 것이다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

(A) 수평균 분자량 약 1,200 이상의 폴리올레핀 및 (B) 공급되는 성분(A) 1몰당 공급되는 성분(B) 약 0.5몰 이상을 제공하는데 효과적인 양의 에틸렌계 불포화 모노- 또는 디카복실산 물질을 포함하는 반응 혼합물을 반응영역에서 염소와 접촉시킴을 포함하며; 이때, 상기 반응혼합물과 상기 염소가 접촉되는 동안 약 4 HP/1000 gal 이상의 총 혼합에너지를 사용하여 상기 반응 혼합물을 혼합하고, 사용되는 상기 염소 총량의 약 60몰% 이상을 약 170°C 이하의 온도에서 상기 반응 혼합물과 접촉시키며, 약 70 중량% 이상의 생성 혼합물 AI 비율에서 약 75% 이상의 폴리올레핀 전환효율로 수행하는, 장쇄 하이드로카빌 치환된 모노- 또는 디카복실산 물질을 함유하는 생성 혼합물의 제조 방법.

##### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 에틸렌계 불포화 물질이 (i)(a) 카복실 그룹이 비시날이고, (b) 인접한 탄소원자 중의 하나 이상이 모노불포화 부분인 모노불포화 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 디카복실산, 및 (ii) 성분 (i)의 무수물 및 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>5</sub> 알콜 유도된 모노- 또는 디에스테르로부터 선택된 성분(i)의 유도체로부터 선택되는 방법.

##### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 에틸렌계 불포화 디카복실산 물질이 말레산, 말레산 무수물 및 그들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

##### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 폴리올레핀이 폴리부텐 및 폴리이소부틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 폴리올레핀의 수평균 분자량이 약 1,500 이상인 방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 폴리올레핀의 수평균 분자량이 약 1,900 이상인 방법.

#### 청구항 7

제4항에 있어서, 상기 폴리이소부틸렌의 수평균 분자량이 약 2,200 내지 약 4,000 인 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 반응혼합물을 상기 염소와 접촉시키는 동안 약 10 HP/1000 gal 이상의 총 혼합에너지로 혼합하는 방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 반응 혼합물을 상기 염소와 접촉시키는 동안 약 10 내지 30 HP/1000 gal 의 총 혼합에너지로 혼합하는 방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항중 어느 한 항에 있어서, 상기 염소의 총량이 공급되는 성분(B)의 몰당 염소 약 0.6몰 이상을 제공하는데 충분한 양인 방법.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 염소의 총량이 공급되는 성분(B)의 몰당 염소 약 0.95 내지 1.25몰 인 방법.

#### 청구항 12

제1항 내지 제9항중 어느 한 항에 있어서, 상기 염소 총량의 약 70몰% 이상을 약 110℃ 내지 약 170℃ 의 온도에서 상기 반응 혼합물과 접촉시키는 방법.

#### 청구항 13

제11항에 있어서, 상기 염소 총량의 약 90몰% 이상을 약 130℃ 내지 약 170℃ 의 온도에서 상기 반응혼합물과 접촉시키는 방법.

#### 청구항 14

제11항에 있어서, 상기 염소의 총량 거의 전부를 약 110℃ 내지 약 170℃ 의 온도에서 상기 반응혼합물과 접촉시키는 방법.

#### 청구항 15

제1항에 있어서, 상기 염소 총량의 약 20몰% 이상을 약 150℃ 이하의 온도에서 상기 반응 혼합물과 접촉시키는 방법.

#### 청구항 16

제1항 내지 제9항중 어느 한 항에 있어서, 반응혼합물의 온도를 약 170℃ 내지 약 200℃ 로 상승시킨 다음, 상기 공정에서 사용되는 상기 염소 총량의 약 40몰% 정도에 해당하는 양의 염소를 상기 승온에서 상기 반응혼합물과 균질하게 접촉시킴을 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 17

제1항에 있어서, 약 10 HP/1000 gal 이상의 총 혼합에너지를 사용하고 사용되는 염소 총량의 약 80몰% 이상을 약 170℃ 이하의 온도에서 상기 반응혼합물과 접촉시키고 약 70중량% 이상의 생성 혼합물 AI 비율에서 약 80% 이상의 폴리올레핀 전환효율로 수행하므로써, 상기 생성 혼합물이 약 0.05 부피% 미만의 침전물을 함유하는 방법.

#### 청구항 18

제17항에 있어서, 상기 AI 비율이 약 80 중량% 이상인 방법.

#### 청구항 19

제17항에 있어서, 상기 생성 혼합물이 약 3:1 이상의  $f_m/f_d$  비 및 2.5:1 이상의 AI 비율에 의해 추가로 특징지워지는 방법.

#### 청구항 20

제17항에 있어서, 상기 에틸렌계 불포화 물질이 (i)(a) 카복실 그룹이 비시날이고, (b) 인접한 탄소원자 중의 하나 이상이 모노불포화 부분인 모노불포화 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 디카복실산, 및 (ii) 성분 (i)의 무수물 및

C<sub>1</sub> 내지 C<sub>5</sub> 알콜 유도된 모노- 또는 디에스테르로부터 선택된 성분(i)의 유도체로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 21

제20항에 있어서, 상기 에틸렌계 불포화 디카복실산 물질이 말레산, 말레산 무수물 및 그들의 혼합물로 부터 선택되는 방법.

#### 청구항 22

제17항에 있어서, 상기 폴리올레핀이 폴리부텐 및 폴리이소부틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 23

제17항에 있어서, 상기 폴리부텐의 수평균 분자량이 약 1,500 이상인 방법.

#### 청구항 24

제23항에 있어서, 상기 폴리부텐의 수평균 분자량이 약 1,900 이상인 방법.

#### 청구항 25

제22항에 있어서, 상기 폴리이소부틸렌의 수평균 분자량이 약 2,200 내지 약 4,000 인 방법.

#### 청구항 26

제17항에 있어서, 상기 반응혼합물을 상기 반응영역내에 하나이상의 축선방향 펌핑영역 및 하나이상의 고전단 영역을 포함하는 다중영역 혼합법으로 혼합하는 방법.

#### 청구항 27

제26항에 있어서, 상기 다중영역 혼합법이 하향 펌핑에 적합한 상부 축선방향 펌핑영역 및 하부 고전단 영역을 포함하며, 상기 염소개스를 상기 고전단 영역내에서 또는 상기 고전단 영역 아래에서 상기 반응 영역내로 도입시키는 방법.

#### 청구항 28

제17항 내지 제27항중 어느 한 항에 있어서, 상기 염소의 총량이 공급되는 성분(B)의 몰당 염소 약 0.6 몰 이상을 제공하는데 충분한 양인 방법.

#### 청구항 29

제28항에 있어서, 상기 염소의 총량이 공급되는 성분(B)의 몰당 염소 약 0.95 내지 1.25 몰 인 방법.

#### 청구항 30

제17항 내지 제27항중 어느 한 항에 있어서, 상기 염소 총량의 약 70몰% 이상을 약 110℃ 내지 약 170℃ 의 온도에서 상기 반응혼합물과 접촉시키는 방법.

#### 청구항 31

제30항에 있어서, 상기 염소 총량의 약 90몰% 이상을 약 130℃ 내지 약 170℃ 의 온도에서 상기 반응혼합물과 접촉시키는 방법.

#### 청구항 32

제30항에 있어서, 상기 염소의 총량 거의 전부를 약 110℃ 내지 약 170℃ 의 온도에서 상기 반응혼합물과 접촉시키는 방법.

#### 청구항 33

제17항에 있어서, 상기 염소 총량의 약 20몰% 이상을 약 150℃ 이하의 온도에서 상기 반응 혼합물과 접촉시키는 방법.

#### 청구항 34

제17항에 있어서, 상기 반응혼합물을 상기 염소와 접촉시키는 동안 약 10 내지 30 HP/1000 gal 의 총 혼합에너지로 혼합하는 방법.

#### 청구항 35

제17항 내지 제 27항중 어느 한 항에 있어서, 반응혼합물의 온도를 약 170℃ 내지 약 200℃ 로 상승시킨 다음, 상기 공정에서 사용되는 상기 염소 총량의 약 40 몰% 정도에 해당하는 양의 염소를 상기 승온에서 상기 반응혼합물과 접촉시킴을 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 36

(1) 아민, 알콜, 아미노알콜 및 금속 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 성분 하나이상을 포함하는 친핵성 반응물을, (2) (A) 수평균 분자량이 약 1,200 이상인 폴리올레핀 및 (B) 공급되는 성분(A)의 몰당 공급되는 성분(B) 약 0.5몰 이상을 제공하는데 효과적인 양의 에틸렌계 불포화 모노- 또는 디카복실산 물질을 포함하는 반응혼합물을 반응영역에서 염소와 접촉시킴을 포함하는 방법[여기서, 상기 반응 혼



합물은 상기 염소와 접촉되는 동안 약 4 HP/1000 gal 이상의 총 혼합에너지를 사용하여 혼합하고, 상기 공정에 사용되는 염소 총량의 약 80% 이상을 약 170°C 이하의 온도에서 상기 반응혼합물과 접촉시키며, 상기 공정은 약 80% 이상의 폴리올레핀 전환 효율로 수행한다]에 의해 생성된 장쇄 하이드로카빌-치환된 모노- 또는 디카복실산 물질 생성 혼합물[이 생성 혼합물은 약 70 중량% 이상의 AI 를 갖고 약 0.05 부피% 미만의 침전물을 함유하며 약 3:1 이상의  $f_m/f_d$  비 및 2.5:1 이상의 AI 비율에 의해 특징지워진다]과 반응시켜 제조한 윤활유 분산제 물질.

#### 청구항 37

제36항에 있어서, 상기  $f_m/f_d$  비가 약 3:1 이상이며, 상기 AI 비율이 2.5:1 이상인 분산제 물질.

#### 청구항 38

제36항에 있어서, 상기 AI 비가 약 4:1 이상인 분산제 물질.

#### 청구항 39

제36항에 있어서, 상기 친핵성 반응물이 아민을 포함하는 분산제 물질.

#### 청구항 40

제39항에 있어서, 상기 아민이 분자당 약 2 내지 60개의 총 탄소원자 및 약 3 내지 12 개의 질소원자를 가진 폴리아민을 포함하는 분산제 물질.

#### 청구항 41

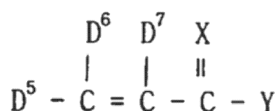
제36항 내지 제40항중 어느 한 항에 있어서, 상기 에틸렌계 불포화 모노- 또는 디카복실산 물질이 아크릴산 및 말레산 무수물로 이루어진 군으로부터 선택되는 분산제 물질.

#### 청구항 42

제40항에 있어서, 상기 폴리아민이 분자당 2 내지 40개의 탄소원자 및 3 내지 12 개의 질소원자를 갖는 폴리에틸렌 폴리아민 및 폴리프로필렌 폴리아민으로부터 선택된 알킬렌 폴리아민을 포함하는 분산제 물질.

#### 청구항 43

제36항에 있어서, 상기 친핵성 반응물이 폴리옥시알킬렌 폴리아민, 폴리알킬렌 폴리아민, 일가 알콜, 다가 알콜 및 하이드록시 아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 성분; 폴리아민과 하기 일반식의 알파, 베타 불포화 화합물과의 반응 생성물; 트리스(하이드록시메틸)아미노 메탄; 분자당 3 내지 15개의 하이드록실 그룹을 함유하는 하나 이상의 다가 알칸올; 또는 글리세롤, 에리트리톨, 펜타-에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 만니톨, 소르비톨, 1,2,4-헥산트리올 및 테트라하이드록시 펜탄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 다가 알칸올 성분을 포함하는 분산제 물질:



상기식에서, X 는 황 또는 산소이고, Y 는  $-OD^8$ ,  $-SD^8$  또는  $-ND^8(D^9)$ 이며,  $D^5$ ,  $D^6$ ,  $D^7$ ,  $D^8$  및  $D^9$  는 동일하거나 상이하며, 수소 또는 치환되거나 비치환된 하이드로카빌이다.

#### 청구항 44

제1항에 있어서, 상기 생성 혼합물이 약 0.05 부피% 미만의 침전물을 함유하는 방법.

#### 청구항 45

제44항에 있어서, 상기 에틸렌계 불포화 물질이 (i)(a) 카복실 그룹이 비시날이고, (b) 인접한 탄소원자 중의 하나 이상이 모노불포화 부분인 모노불포화  $C_4$  내지  $C_{10}$  디카복실산, 및 (ii) 성분 (i)의 무수물 및  $C_1$  내지  $C_5$  알콜 유도된 모노- 또는 디에스테르로부터 선택된 성분 (i)의 유도체로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 46

제45항에 있어서, 상기 에틸렌계 불포화 디카복실산 물질이 말레산, 말레산 무수물 및 그들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 47

제44항에 있어서, 상기 폴리올레핀이 폴리부텐 및 폴리이소부틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 48

제47항에 있어서, 상기 폴리올레핀의 수평균 분자량이 약 1,500 이상인 방법.

#### 청구항 49

제48항에 있어서, 상기 폴리올레핀의 수평균 분자량이 약 1,900 이상인 방법.

#### 청구항 50

제44항에 있어서, 상기 폴리소부틸렌의 수평균 분자량이 약 2,200 내지 약 4,000 인 방법.

#### 청구항 51

제44항에 있어서, 상기 반응혼합물을 염소와 접촉시키는 동안 약 10 HP/1000 gal 이상의 총 혼합에너지로 혼합하는 방법.

#### 청구항 52

제51항에 있어서, 상기 반응 혼합물을 상기 염소와 접촉시키는 동안 약 10 내지 30HP/1000 gal 의 총 혼합에너지로 혼합하는 방법.

#### 청구항 53

제44항 내지 제52항중 어느 한 항에 있어서, 상기 염소의 총량이 공급되는 성분(B)의 몰당 염소 약 0.6 몰 이상을 제공하는데 충분한 양인 방법.

#### 청구항 54

제53항에 있어서, 상기 염소의 총량이 공급되는 성분(B)의 몰당 염소 약 0.95 내지 1.25 몰 인 방법.

#### 청구항 55

제44항 내지 제52항중 어느 한 항에 있어서, 상기 염소 총량의 약 70몰% 이상을 약 110℃ 내지 약 170℃ 의 온도에서 상기 반응 혼합물과 접촉시키는 방법.

#### 청구항 56

제55항에 있어서, 상기 염소 총량의 약 90몰% 이상을 약 130℃ 내지 약 170℃ 의 온도에서 상기 반응혼합물과 접촉시키는 방법.

#### 청구항 57

제56항에 있어서, 상기 염소의 총량 거의 전부를 약 110℃ 내지 약 170℃ 의 온도에서 상기 반응혼합물과 접촉시키는 방법.

#### 청구항 58

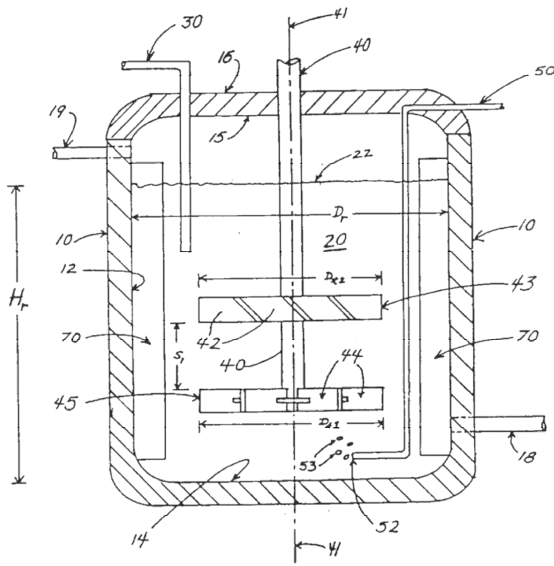
제44항에 있어서, 상기 염소 총량의 약 20몰% 이상을 약 150℃ 이하의 온도에서 상기 반응 혼합물과 접촉시키는 방법.

#### 청구항 59

제44항 내지 제52항중 어느 한 항에 있어서, 반응혼합물의 온도를 약 170℃ 내지 약 200℃ 로 상승시킨 다음, 상기 공정에서 사용되는 상기 염소 총량의 약 40몰% 정도에 해당하는 양의 염소를 상기 승온에서 상기 반응혼합물과 균질하게 접촉시킴을 추가로 포함하는 방법.

**도면**

도면1



도면2

