



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0139166  
(43) 공개일자 2020년12월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 230/06 (2006.01) C08F 212/08 (2006.01)  
C08F 293/00 (2006.01) C08F 299/00 (2006.01)  
C08F 8/00 (2006.01) C10M 107/52 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08F 230/06 (2013.01)  
C08F 212/08 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2020-7028447  
(22) 출원일자(국제) 2019년03월07일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2020년10월05일  
(86) 국제출원번호 PCT/FR2019/050510  
(87) 국제공개번호 WO 2019/171007  
국제공개일자 2019년09월12일  
(30) 우선권주장  
1851970 2018년03월07일 프랑스(FR)

(71) 출원인  
토탈 마케팅 서비스  
프랑스 에프-92800 뷔또 꾸르 미셀레 24  
에폴 슈페리어르 드 피지끄 에 드 쉬미 엔뒤스트  
리엘르 드 라 빌 드 빠리  
프랑스공화국, 에프-75005 빠리, 튀 보클랭 10  
상뜨르 나쇼날 드 라 러쉐르쉬 상띠피끄  
프랑스 에프-75016 파리 튀 미셸-앙즈 3  
(72) 발명자  
데크르와, 그레고리  
프랑스 69126 브린다스, 슈망 뒤 밀론 150  
브리앙, 파니  
프랑스 69003 리옹, 루 듀노아 55  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인세림

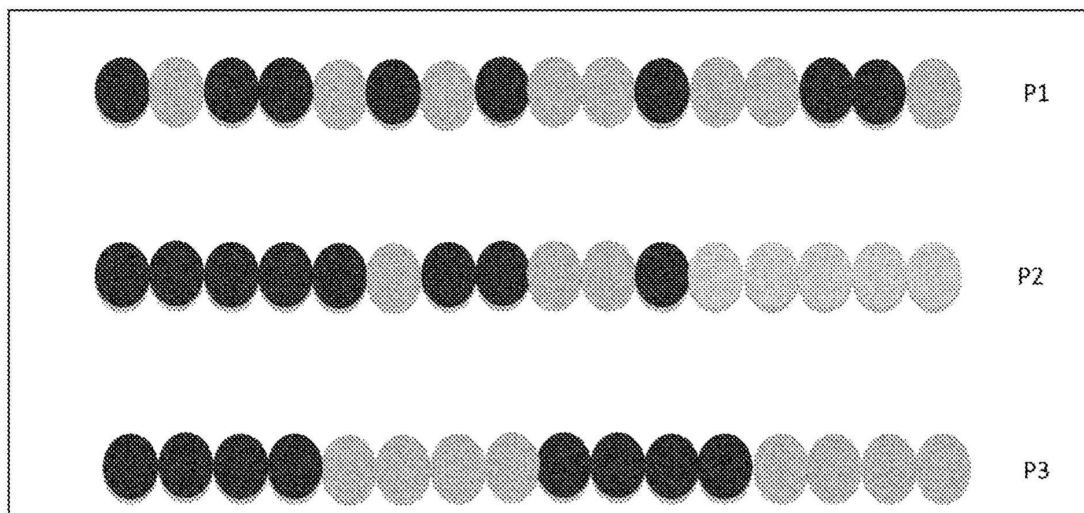
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 열결합성 및 교환가능한 공중합체, 및 이를 포함하는 조성물

(57) 요약

본 발명은 적어도 2개의 붕소산 에스테르 작용기를 포함하는 빗형 공중합체 A2에 관한 것으로, 상기 공중합체는 주쇄 및 측쇄를 포함하고, 상기 공중합체 A2의 측쇄 중 적어도 일부는 올리고머로 구성된다. 본 발명은 또한 적어도 하나의 폴리디올 화합물 A1과 공중합체 A2를 혼합하여 생성된 조성물에 관한 것이다. 본 조성물은 사용된 화합물 A1 및 A2의 비율에 따라 매우 다양한 유연학적 특성을 나타낸다. 본 발명은 또한 이러한 혼합물 및 하나 이상의 윤활유를 포함하는 윤활제 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 기계 부품을 윤활하기 위한 이 조성물의 용도를 개시한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C08F 293/005* (2013.01)

*C08F 299/00* (2013.01)

*C08F 8/00* (2013.01)

*C10M 107/52* (2013.01)

*C10M 2205/04* (2013.01)

*C10M 2207/022* (2013.01)

*C10M 2209/084* (2013.01)

(72) 발명자

**니콜레이, 르노**

프랑스 91370 베리에르 레 뷔종, 루 드 빌레인 22

**데루이노, 띠보**

프랑스 72440 쿠드헤시우, 엘허미노디어르

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

2개 이상의 보론산 에스테르 작용기(boronic ester functional groups)를 포함하는 빗형 공중합체 A2에 있어서,

상기 공중합체는 주쇄(main chain) 및 측쇄(side chains)를 포함하고, 상기 공중합체 A2의 측쇄의 적어도 일부는 30개 이상의 탄소 원자를 포함하는 올리고머로 구성된, 빗형 공중합체 A2.

#### 청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 측쇄의 적어도 일부는 50개 이상의 탄소원자, 더 많은 70개 이상의 탄소원자를 포함하는 올리고머로 구성된, 빗형 공중합체 A2.

#### 청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 공중합체 A2의 상기 측쇄의 적어도 일부는 5 내지 10000, 바람직하게는 5 내지 500, 더 바람직하게는 5 내지 200의 중합도(degree of polymerization)을 나타내는, 빗형 공중합체 A2.

#### 청구항 4

제 1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 올리고머로 구성된 상기 측쇄는 상기 공중합체 A2의 총 중량에 대하여 3 내지 95중량%, 바람직하게 15 내지 95중량%를 나타내는 30ro 이상의 탄소원자를 포함하는, 빗형 공중합체 A2.

#### 청구항 5

제 1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체 A2의 상기 측쇄의 적어도 일부는 폴리올레핀 단편(polyolefin fragment)를 포함하는 올리고머 (O1)으로 구성되는, 빗형 공중합체 A2.

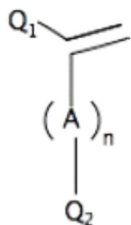
#### 청구항 6

제 5항에 있어서, 폴리올레핀 단편을 포함하는 상기 측쇄는 상기 공중합체 A2의 총 중량에 대하여 3 내지 85중량%, 바람직하게는 15 내지 70중량%를 나타내는, 빗형 공중합체 A2.

#### 청구항 7

제 5항 또는 제 6항에 있어서, 상기 올리고머 (O1)은 일반식 (IX)의 하나 이상의 단량체(M6)에 대응하는 반복 단위의 형태로 상기 공중합체 A2에 존재하며,

일반식 (IX)은:



여기서, Q1은 -H, -CH<sub>3</sub>, 및 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>에 의해 형성된 그룹에서 선택되고;

Q2는 -Q', -O-Q', -C(O)-O-Q', -O-C(O)-Q', -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C(O)-O-Q', -S-Q', -N(H)-C(O)-Q' 및 -C(O)-N(H)-Q' 그룹에서 선택되고, 여기서 Q'는 폴리올레핀,

$n$ 은 0 또는 1의 정수이고,

$A$ 는  $-A_1-$ ,  $-O-(-A_2-O-)_n-A_1-$ ,  $-C(O)-O-(-A_2-O-)_n-A_1-$ ,  $-O-C(O)-(-A_2-O-)_n-A_1-$ ,  $-S-(-A_2-O-)_n-A_1-$ ,  $-N(H)-C(O)-(-A_2-O-)_n-A_1-$  및  $-C(O)-N(H)-(-A_2-O-)_n-A_1-$ 로부터 선택된 2가 그룹(divalent group)이고:

$A_1$ 은  $C_1-C_{30}$  알킬(alkyl),  $C_6-C_{30}$  아릴(aryl) 또는  $C_6-C_{30}$  아랄킬(aralkyl)로부터 선택된 2가 그룹(divalent group)이고,

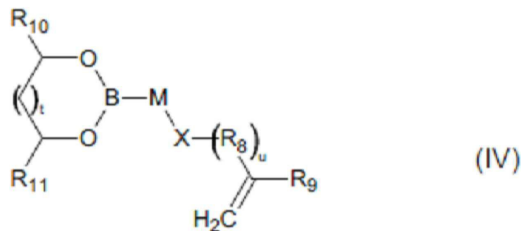
$A_2$ 는  $C_2-C_4$  알킬(alkyls)로부터 선택된 2가 그룹이고,

$n'$ 는 정수이고, 0 또는 1을 나타내는, 빗형 공중합체  $A_2$ .

## 청구항 8

제 1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

화학식 (IV)의 단량체  $M_4$ 에 해당하는 적어도 반복 단위를 포함하는 빗형 공중합체  $A_2$ :



-  $t$ 는 0 또는 1의 정수;

-  $u$ 는 0 또는 1의 정수;

-  $M$  및  $R_8$ 은  $C_6-C_{18}$  아릴(aryl),  $C_7-C_{24}$  아랄킬(aralkyl) 및  $C_2-C_{24}$  알킬(alkyl); 바람직하게  $M$ 은  $C_6-C_{18}$  아릴(aryl) 및  $R_8$ 는  $C_7-C_{24}$  아랄킬(aralkyl)로 형성된 그룹으로부터 선택된 동일하거나 상이한 2가 연결기(divalent linking groups)이고;

-  $X$ 는  $-O-C(O)-$ ,  $-C(O)-O-$ ,  $-C(O)-N(H)-$ ,  $-N(H)-C(O)-$ ,  $-S-$ ,  $-N(H)-$ ,  $-N(R'_4)-$  및  $-O-$ 로 형성된 그룹에서 선택된 작용기(functional group)이고,  $R'_4$ 는 1 내지 15개의 탄소원자를 포함하는 탄화수소 사슬이고;

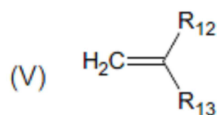
-  $R_9$ 는  $-H$ ,  $-CH_3$  및  $-CH_2-CH_3$ 로 형성된 그룹에서 선택되고;

-  $R_{10}$  및  $R_{11}$ 은 동일하거나 상이하고, 수소원자 또는 1 내지 30개의 탄소원자를 포함하는 탄화수소 그룹으로부터 선택된 기(그룹)를 나타내며, 하이드록실 또는  $-OJ$  또는  $-C(O)-O-J$  그룹에서 선택된 하나 이상의 그룹으로 임의로 치환되고, 여기서  $J$ 는 1 내지 24 탄소원자를 포함하는 탄화수소 그룹.

## 청구항 9

제 1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

화학식 (V)의 단량체  $M_5$ 에 상응하는 적어도 반복 단위를 포함하는 빗형 공중합체  $A_2$ :

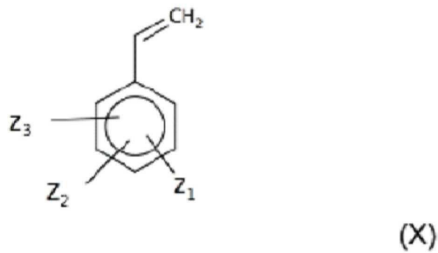


-  $R_{12}$ 는  $-H$ ,  $-CH_3$  및  $-CH_2-CH_3$ 로 형성된 그룹에서 선택되고;

$-R_{13}$ 은  $R'_{13}$ ,  $-C(O)-O-R'_{13}$ ,  $-O-R'_{13}$ ,  $-S-R'_{13}$  및  $-C(O)-N(H)-R'_{13}$  기(그룹)로 치환된  $C_6-C_{18}$  아릴(aryl)로 형성된 그룹으로부터 선택되는, 여기서,  $R'_{13}$ 은  $C_1-C_{30}$ 알킬기.

#### 청구항 10

제 1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (X)의 적어도 하나의 단량체 M3에 상응하는 반복 단위를 포함하는 빗형 공중합체 A2:



여기서:

-  $Z_1$ ,  $Z_2$  및  $Z_3$ 은 서로 동일하거나 상이하고, 수소원자,  $C_1-C_{12}$  알킬(alkyl) 또는  $-OZ'$  또는  $-C(O)-O-Z'$  그룹에서 선택된 그룹을 나타내며,  $Z'$ 는  $C_1-C_{12}$  알킬.

#### 청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 단량체는 스티레인 빗형 공중합체 A2.

#### 청구항 12

제 10항 또는 제 11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식(X)의 단량체에 상응하는 상기 반복 단위는 상기 공중합체 A2가 구성되는 단량체의 총 몰수에 대해 2몰% 내지 50몰%를 나타내는 빗형 공중합체 A2.

#### 청구항 13

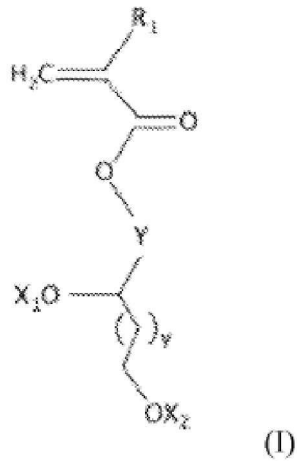
적어도 다음을 혼합하여 생성되는 조성물:

- 폴리디올 화합물 A1,
- 제 1항 내지 제12항 중 어느 한항에 따른 공중합체 A2.

#### 청구항 14

제 13항에 있어서, 상기 폴리디올 화합물 A1은

●화학식 (I)의 하나 이상의 단량체 M1의 공중합으로 인한 공중합이고, 조성물:



여기서,

-R<sub>1</sub> 은 -H, -CH<sub>3</sub> 및 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> 로 형성된 그룹으로부터 선택되고;

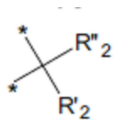
-Y는 0 또는 1의 정수이고;

-Y는 선택적으로 하나 이상의 에테르-O-브릿지를 포함하는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 체인으로부터 선택된 2가 연결기를 나타내고;

-X<sub>1</sub> 과 X<sub>2</sub>는 동일하거나 상이하고, chosen from the group formed by 수소, 테트라히드로피라닐(tetrahydropyranyl), 메틸 옥시 메틸(methyloxymethyl), tert-부틸(tert-butyl), 벤질, 트리메틸 실릴 및 t-부틸 디메틸 실릴로 형성된 군에서 선택되며;

그렇지 않으면,

-X<sub>1</sub> 과 X<sub>2</sub> 는 산소 원자와 함께 다음 공식의 브릿지를 형성한다:



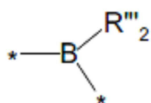
여기서,

- 별 (\*) 은 산소원자와의 결합을 나타내고,

- R'<sub>2</sub> 및 R''<sub>2</sub>는 동일하거나 상이하고, 수소 및 C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub> 알킬, 바람직하게 메틸에 의해 형성된 군으로부터 선택되고;

그렇지 않으면

-X<sub>1</sub> and X<sub>2</sub> 는 산소원자와 함께 다음 화학식의 붕소 에스테르(boronic ester)를 형성한다:



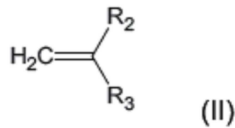
여기서,

-별 (\*)은 산소원자와의 결합을 나타내고,

R'''<sub>2</sub> 는 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 아릴, C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub> 아랄킬(aralkyl) 및 C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> 알킬(alkyl), 바람직하게는 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 아릴에 의해 형성된

군으로부터 선택되고;

●일반식 (II)의 둘 이상의 단량체 M2를 가지는 조성물:



여기서,

R2는 -H, -CH<sub>3</sub> and -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>에 의해 형성된 그룹에서 선택되고,

R3는 -C(O)-O-R'<sub>3</sub>, -O-R'<sub>3</sub>, -S-R'<sub>3</sub> and -C(O)-N(H)-R'<sub>3</sub>으로 형성된 그룹에서 선택되고, 여기서 R'<sub>3</sub>는 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 알킬기.

### 청구항 15

적어도 다음을 혼합하여 생성되는 윤활 조성물:

- 윤활유; 및
- 제 13항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따라 정의된 조성물.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 적어도 2개의 붕소산 에스테르 작용기를 포함하는 빗형 공중합체 A2에 관한 것으로, 이는 적어도 하나의 폴리디올 화합물 A1, 특히, 폴리디올 공중합체 A1 및 적어도 두개의 붕소산 에스테르 작용기를 포함하는 하나 이상의 빗형 공중합체 A2의 혼합으로부터 생성되는 조성물에 관한 것이다. 이러한 조성물은 사용된 화합물 A1 및 A2의 비율에 따라 매우 다양한 유변학 적 특성을 나타낸다. 본 발명은 또한 적어도 하나의 윤활유를 이러한 중합체 조성물과 혼합하여 생성되는 조성물 및 기계 부품을 윤활하기 위한 이 조성물의 용도에 관한 것이다.

[0002] 본 발명의 분야는 결합 및 교환가능한 중합체 및 윤활유 분야이다.

#### 배경 기술

[0003] 높은 물 질량의 중합체는 오일, 종이, 수처리(water treatment), 광업, 화장품 및 섬유 산업과 같은 많은 분야에서 용액의 점도를 높이기 위해 널리 사용되며 일반적으로 농축 용액(thickened solutions)를 사용하는 모든 산업 기술에서 사용된다.

[0004] 사실, 이러한 고분자량의 중합체는 더 작은 크기의 동일한 중합체와 비교하여 기계적 응력하에서 현저한 비가역적 분해를 나타내는 단점을 나타낸다. 높은 물 질량의 중합체에 대한 이러한 전단 응력(shear stresses)는 거대 분자 사슬(macromolecular chains)에서 분열을 초래한다. 이렇게 분해된, 중합체는 농축 특성이 감소하거나 사라지고 이를 포함하는 용액의 점도가 비가역적으로 떨어진다. 이러한 낮은 전단 강도(shear strength)는 높은 물 질량의 중합체를 기반으로 하는 용액의 특징을 저하시킨다.

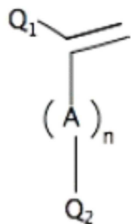
[0005] 출원 W02015/110642, W02015/110643 및 W02016113229는 디올 작용기에 의하여 작용화된 적어도 하나의 단량체의 공중합으로 생성된 적어도 하나의 공중합체(A1)과 적어도 2개의 보론산 에스테르 작용기(boronic ester functional groups)를 포함하는 적어도 하나의 화합물(A2)의 혼합으로 생성되는 조성물에 관한 것이다. 이러한 화합물은 결합하여 겔을 형성할 수 있고, 및 열가역방식으로 화학 결합을 교환할 수 있다. 이들 첨가제는 온도가 상승할 때 이를 포함하는 용액의 점도 저하를 감소시키는 이점을 나타낸다. 이들 중합체 조성물은 사용된 사용된 화합물(A1) 및 (A2)의 비율에 따라 매우 다양한 유변학적 특성을 나타낸다. 이들은 두 화합물의 결합을 더 잘 제어할 수 있도록 하는 외인성(exogenous) 화합물을 추가로 포함할 수 있다.

- [0006] 특히, 이러한 중합체 조성물은 기계 부품을 윤활하기 위해 윤활유에 첨가될 수 있다. 이들 공중합체는 윤활 조성물을 제형화하는 것을 가능하게 하며, 그 점도는 종래기술의 윤활 조성물에 비하여 더 잘 제어된다. 특히, 이러한 공중합체는, 기유(bases oil)에 도입될 때 온도가 상승할 때 혼합물의 점도가 감소되는 것을 줄이는 경향이 있다.
- [0007] 윤활 조성물은 움직이는 부품의 표면, 특히 금속 표면 사이에 도포되는 조성물이다. 그들은 서로 접촉하고 움직이는 두 부분 사이의 마찰과 마모를 줄일 수 있다. 그들은 또한 이 마찰에 의해 생성된 열 에너지의 일부를 소멸시키는 역할을 한다. 윤활 조성물은 도포되는 부품의 표면 사이에 보호 필름을 형성한다.
- [0008] 기계 부품의 윤활에 사용되는 조성물은 일반적으로 기유와 첨가제로 구성된다. 특히, 석유 또는 합성 유래(synthetic origin)의 기유는 온도가 변할 때 점도가 변한다.
- [0009] 이는 기유의 온도가 상승하면 점도가 감소하고, 기유 온도가 감소하면 점도가 증가하기 때문이다. 실제로, 유체 역학윤활 조건에서 보호 필름의 두께는 점도에 비례하므로 온도에 따라 달라진다. 윤활제의 사용조건 및 기간에 관계 없이 보호필름의 두께가 실질적으로 일정하게 유지되면 조성물은 우수한 윤활 특성을 나타낸다.
- [0010] 내연 기관에서, 윤활 조성물은 외부 또는 내부 온도 변화를 받을 수 있다. 외부 온도 변화는 예를 들어, 여름과 겨울 사이의 온도 변화와 같은 주변 공기의 온도 변화 때문이다. 내부 온도 변화는 엔진 작동으로 인해 발생한다. 엔진의 온도는 장시간 사용보다, 시동 단계, 특히 추운 날씨에 더 낮다. 결과적으로, 보호 필름의 두께는 이러한 상황에 따라 달라질 수 있다.
- [0011] 따라서, 점도가 온도 변화에 크게 영향을 받지 않는 우수한 윤활 특성을 갖는 윤활 조성물을 이용할 수 있는 필요성이 존재한다.
- [0012] 윤활 조성물의 점도를 향상시키는 점도 향상제를 첨가하는 것이 알려져 있다. 이러한 첨가제의 기능은 윤활 조성물의 유변학적 거동을 수정하는 것이다. 이는 윤활 조성물이 사용되는 온도 범위에 걸쳐 점도의 더 큰 안정성을 촉진하는 것을 가능하게 한다. 예를 들어, 이러한 첨가제는 온도가 상승할 때 윤활 조성물의 점도 감소를 제한하는 한편, 저온 조건에서 점도 증가를 제한한다.
- [0013] 점도 향상제(또는 점도 지수 향상제)는 저온 조건에서 점도에 대한 영향을 제한하고 고온 조건에서 최소 필름 두께를 보장함으로써 우수한 윤활성을 보장할 수 있다. 현재 사용되는 점도 향상제는 올레핀 공중합체(OCP) 및 폴리알킬 메타크릴레이트(PAM)와 같은 중합체이다. 일반적으로, 분자량이 높을수록, 점도 제어에 대한 이러한 중합체의 기여도가 더 커진다.
- [0014] 그러나, 높은 몰 질량의 중합체는 동일한 성질 및 동일한 구조를 갖지만 크기가 더 작은 중합체와 비교하여 영구 전단(permanent shear)에 대한 저항이 낮다는 단점을 나타낸다.
- [0015] 사실, 윤활 조성물은 특히 내연 기관에서 높은 전단 응력을 받게 되는데, 여기서 움직이는 표면은 매우 작은 간격을 갖고, 부품에 가해지는 압력이 높다. 높은 몰 질량의 중합체에 대한 이러한 전단 응력은 거대 분자 사슬에서 분열을 초래한다. 따라서, 분해된 폴리머는 농축 특성이 감소하고 점도가 비가역적으로 떨어진다. 따라서 영구 전단에 대한 낮은 저항성은 윤활 조성물의 윤활 특성을 저하시킨다.
- [0016] 마지막으로, 산화에 대한 더 나은 안정성, 특히, 자유 라디칼에 의한 더 나은 산화성을 나타내는 조성물을 개발하려는 시도가 이루어졌다.
- [0017] P. J. M. Stals et al., JACS, 135, 31, 12/03/2013, 11421-11424에서는 브롬화 아크릴 단량체(brominated acrylic monomer)에 의한 빗형 공중합체의 합성 및 후 기능화 단계를위한 RAFT 유형의 라디칼 공정을 설명한다.
- [0018] 문서 FR 3 040 172는 붕소산 에스테르, 가교제(crosslinking agents)로서 작용하는 붕소산 디에스테르의 복분해 반응(metathesis reaction)에 의해 교환 가능한 결합에 의해 가교된 중합체의 조성물을 설명한다.
- [0019] 출원 W02015/110643 및 W0 2016113229에서 랜덤 디올 공중합체 A1은 빗형 공중합체, 즉 주쇄(백본(backbone))으로도 알려짐) 및 펜던트 탄화수소 측쇄를 갖는 공중합체임을 나타내고, 이는 주쇄의 양쪽에 선택적으로 하이드록실화 된다. 종래 기술의 이들 공중합체의 측쇄는 중합체 또는 올리고머가 아니고, 따라서, 이러한 공중합체는 당업자에게 통상적인 의미에서 빗형 공중합체가 아니라는 것이 관찰된다 (IUPAC 거대 분자 명명법위원회, 고분자 과학의 기본 용어 해설, 1996 권장 사항, <https://www.gfp.asso.fr/wp-content/uploads/glossaire.pdf>에서 사용 가능). 실제로, 이러한 공중합체는 대신 선형 공중합체이며, 비중합체탄화수소 측쇄의 평균 길이는 8-20개의 탄소원자 범위이다.



- [0020] 출원 WO 2015/110642, WO 2015/110643, 및 WO 2016113229에 기재된 조성물은 열가역성 결합을 형성하는 능력으로 인해 매우 유리한 특성을 나타낸다. 그러나 이러한 특성을 더욱 개선하는 것이 바람직했다: 특히, 고온과 저온 사이에서 더 나은 점도 안정성을 나타내는 조성물을 제공하기 위해 온도에 대한 조성물의 점도 감도를 감소시키려는 시도가 있었다. 점도 조절의 더 큰 진폭을 나타내는 조성물을 제공하려는 시도도 이루어져왔다.
- [0021] 게다가, 특정 조건, 특히 고온 하에서 이들 공중합체의 결합 거동이 감소하는 것으로 밝혀졌다. 특히, 윤활 조성물을 포함하는 윤활조성물의 점도 지수의 하락과 사이클링에 대한 더 낮은 저항성(엔진에서 관찰되는 온도의 연속적인 상승 및 하강 순서로 정의될 수 있음)이 시간 경과에 따른 윤활 특성에서 손실이 초래되는 것이 관찰되었다.
- [0022] 결과적으로, 출원인 회사는 선행기술의 공중합체에 대하여 개선된 특성을 나타내는 신규 공중합체의 제조를 객관적으로 설정하였다.
- [0023] 이러한 목적은 결합할 수 있고, 가능하게는 겔을 형성하고, 열가역적 방식으로 교환할 수 있는 신규한 유변학적 첨가제에 의하여 달성된다. 온도가 상승하면 회석되는 기유와 달리, 본 발명의 첨가제는 온도가 상승할 때 분산되는 매체를 두껍게 하고, 예를 들어 150℃ 이상의 높은 온도와 같은 고온에서 이러한 이점을 유지하는 것을 장점으로 한다. 이들 첨가제는 빗형 공중합체(A1) (이의 측쇄 중 적어도 일부가 올리고머 또는 중합체 유형임) 및 2개 이상의 보론산 에스테르 작용기를 포함하는 화합물 (A2)를 포함한다. 이러한 첨가제는 온도의 함수로 점도의 더 큰 변조 진폭을 가능하게 한다. 이들을 포함하는 윤활 조성물은 온도에 대한 점도의 감소된 감도 및 온도 변화에 대한 점도의 더 큰 안정성을 나타낸다. 이 특성은 두가지 특정 화합물, 디올 작용기 및 선택적으로 스티렌 작용기를 운반하는 빗형 공중합체 및 보론산 에스테르 작용기(boronic ester functional groups)를 포함하는 화합물의 조합 사용으로 인해 발생한다.
- [0024] 본 발명의 조성물에 의해, 엔진 시동 단계 (저온 단계)동안 우수한 윤활 특성을 갖고 엔진이 작동 온도에서 기능할 때 우수한 윤활 특성을 갖는 윤활 조성물을 제공할 수 있다(뜨거운 단계).
- 발명의 내용**
- [0025] 본 발명은 2개 이상의 붕소산 에스테르 작용기를 포함하는 빗형 공중합체 A2에 있어서, 상기 공중합체는 주쇄와 측쇄를 포함하고, 상기 공중합체 A2의 측쇄의 적어도 일부는 올리고머로 구성된다.
- [0026] 바람직한 실시예에서, 빗형 공중합체 A2 내, 측쇄의 적어도 일부는 30 개 이상, 적어도 50개의 탄소 원자, 더 많은 70개의 탄소 원자를 포함하는 올리고머로 구성된다.
- [0027] 바람직한 실시예에서, 상기 올리고머로 구성된 측쇄는 상기 공중합체 (A2)의 총 중량에 대하여 3 내지 95중량%, 바람직하게 15 내지 95중량%를 나타내는 30개이상의 탄소 원자로 구성된다.
- [0028] 바람직한 실시예에서, 공중합체 A2의 측쇄의 적어도 일부는 5 내지 1000, 바람직하게는 5 내지 500, 더 바람직하게는 5 내지 200 범위의 중합도를 나타내는 올리고머로 구성된다.
- [0029] 바람직한 실시예에서, 올리고머로 구성된 측쇄는 공중합체 A2의 총 중량에 대하여 3 내지 95중량 %, 바람직하게는 15 내지 95중량 %를 나타낸다.
- [0030] 바람직한 실시예에서, 공중합체 A2의 측쇄의 적어도 일부는 폴리올레핀 단편(polyolefin fragment)을 포함하는 올리고머 (O1)로 구성된다.
- [0031] 바람직한 실시예에서, 올리고머 (O1)으로 구성된 공중합체 (A1)의 측쇄는 30 내지 500 개의 탄소원자, 우선적으로는 50 내지 400 개의 탄소원자, 더욱 더 바람직하게는 50 내지 200 개의 탄소 원자를 갖는 폴리올레핀 단편을 포함한다.
- [0032] 바람직한 실시예에서, 폴리올레핀 단편을 포함하는 측쇄는 공중합체 A2의 총 중량에 대해 3% 내지 85%, 바람직하게는 15% 내지 70%를 나타낸다.
- [0033] 또한 바람직한 실시예에 따르면, 상기 올리고머 O1은 일반식 (IX)의 하나 이상의 단량체(M6)에 대응하는 반복 단위의 형태로 상기 공중합체 A2에 존재하며,

[0034] 일반식 (IX)은:



[0035]

[0036] 여기서, Q1은 -H, -CH<sub>3</sub>, 및 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>에 의해 형성된 그룹에서 선택되고;

[0037] Q2는 -Q', -O-Q', -C(O)-O-Q', -O-C(O)-Q', -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C(O)-O-Q', -S-Q', -N(H)-C(O)-Q' 및 -C(O)-N(H)-Q' 그룹에서 선택되고, 여기서 Q'는 폴리올레핀,

[0038] n은 0 또는 1의 정수이고,

[0039] A는 -A<sub>1</sub>-, -O-(-A<sub>2</sub>-O-)<sub>n'</sub>-A<sub>1</sub>-, -C(O)-O-(-A<sub>2</sub>-O-)<sub>n'</sub>-A<sub>1</sub>-, -O-C(O)-(-A<sub>2</sub>-O-)<sub>n'</sub>-A<sub>1</sub>-, -S-(-A<sub>2</sub>-O-)<sub>n'</sub>-A<sub>1</sub>-, -N(H)-C(O)-(-A<sub>2</sub>-O-)<sub>n'</sub>-A<sub>1</sub>- 및 -C(O)-N(H)-(-A<sub>2</sub>-O-)<sub>n'</sub>-A<sub>1</sub>-로부터 선택된 2가 그룹(divalent group)이고:

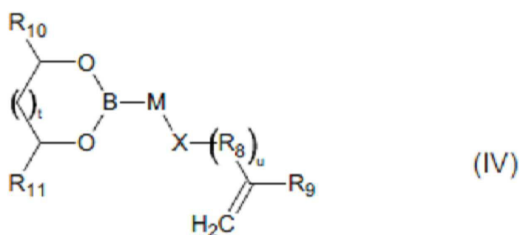
[0040] A<sub>1</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 알킬(alkyl), C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 아릴(aryl) 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 아랄킬(aralkyl)로부터 선택된 2가 기(divalent group)이고,

[0041] A<sub>2</sub>는 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 알킬(alkyls)로부터 선택된 2가 기이고,

[0042] n'는 정수이고, 0 또는 1을 나타낸다.

[0043] 바람직한 실시예에 따르면, 공중합체 A2의 측쇄가 30 내지 105 개의 탄소 원자를 갖는 폴리올레핀 단편을 포함하는 올리고머 O1로 구성되는 경우, 공중합체 A2의 반복 단위는 일반식 (IX)의 단량체 M6을 5mol% 이상 함유하고, 바람직하게는 6 mol% 초과와 일반식 (IX)의 단량체 M6, 더 바람직하게는 일반식(IX)의 단량체 M6의 6.5 mol%를 초과한다.

[0044] 바람직한 실시예에서, 빗형 공중합체 A2는 화학식 (IV)의 단량체 M4에 대응하는 적어도 반복 단위를 포함한다:



[0045]

[0046] - t는 0 또는 1의 정수;

[0047] - u는 0 또는 1의 정수;

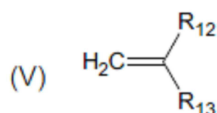
[0048] - M 및 R<sub>8</sub> 은 동일하거나 상이하고, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 아릴(aryl), C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub> 아랄킬(aralkyl) 및 C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> 알킬(alkyl)로 형성된 그룹으로부터 선택되고; 바람직하게 M은 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 아릴(aryl) 및 R<sub>8</sub> 는 C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub> 아랄킬(aralkyl);

[0049] - X는 -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -S-, -N(H)-, -N(R'<sub>4</sub>)- 및 -O- 로 형성된 그룹에서 선택된 작용기(functional group)이고, R'<sub>4</sub>는 1 내지 15개의 탄소원자를 포함하는 탄화수소 사슬이고;

[0050] - R<sub>9</sub>는 -H, -CH<sub>3</sub> 및 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> 로 형성된 그룹에서 선택되고;

[0051] - R<sub>10</sub> 및 R<sub>11</sub>는 동일하거나 상이하고, 수소원자 또는 1 내지 30개의 탄소원자를 포함하는 탄화수소 그룹으로부터 선택된 그룹을 나타내며, 하이드록실 또는 -OJ 또는 -C(O)-O-J-그룹에서 선택된 하나 이상의 그룹으로 임의로 치환되고, 여기서 J는 1내지 24 탄소원자를 포함하는 탄화수소 그룹;

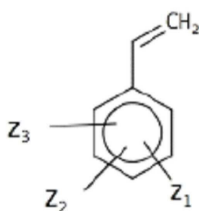
[0052] 바람직한 실시예에서, 빗형 공중합체 A2는 화학식 (V)의 단량체 M4에 대응하는 적어도 반복 단위를 포함한다:



[0053]  
[0054]  $-R_{12}$ 는  $-H$ ,  $-CH_3$  및  $-CH_2-CH_3$ 로 형성된 그룹에서 선택되고;

[0055]  $-R_{13}$ 은  $R'_{13}$ ,  $-C(O)-O-R'_{13}$ ,  $-O-R'_{13}$ ,  $-S-R'_{13}$  및  $-C(O)-N(H)-R'_{13}$  기(그룹)로 치환된  $C_6-C_{18}$  아릴(aryl)로 형성된 그룹으로부터 선택되는, 여기서,  $R'_{13}$ 은  $C_1-C_{30}$ 알킬기이다.

[0056] 바람직한 실시예에 따르면, 상기 빗형 공중합체 A2는 화학식 (X)의 적어도 하나의 단량체 M3에 대응하는 반복 단위를 포함한다.



[0057]  
[0058] 여기서:

[0059]  $Z_1$ ,  $Z_2$  및  $Z_3$ 은 동일하거나 상이하고, 수소원자,  $C_1-C_{12}$  알킬(alkyl) 또는  $-OZ'$  또는  $-C(O)-O-Z'$  기를 포함하는 그룹으로부터 선택되며, 여기서  $Z'$ 는  $C_1-C_{12}$  알킬(alkyl)이다.

[0060] 유리하게는 빗형 공중합체 A2의 다시 바람직한 실시예에서, 이 단량체 M3는 스티렌(styrene)이다.

[0061] 빗형 공중합체 A2의 바람직한 실시예에 따르면, 화학식 X의 단량체에 대응하는 반복 단위는 공중합체 A2가 구성되는 단량체의 총 몰수에 대해 2mol% 내지 50 mol%를 나타낸다.

[0062] 바람직한 실시예에 따르면, 단량체 M5에 대응하는 반복 단위는 공중합체 A2가 구성되는 단량체의 총 몰수에 대해 10몰% 내지 90몰%, 바람직하게는 30몰% 내지 80몰%를 나타낸다.

[0063] 바람직한 실시예에 따르면, 단량체 M4에 대응하는 반복 단위는 공중합체 A2가 구성되는 단량체의 총 몰수에 대하여 1몰% 내지 50몰%, 바람직하게는 5몰% 내지 30몰%를 나타낸다.

[0064] 바람직한 실시예에 따르면, 공중합체 A2는 0.1몰% 내지 10몰%의 분지화도를 나타낸다. 분지의 정도는 30개 이상의 탄소 원자를 포함하는 올리고머 측쇄만을 고려하여 계산된다.

[0065] 공중합체 A2는 올리고머 사슬이 100개 이상의 탄소 원자를 갖는 올레핀 인 경우 바람직하게는 0.5 mol% 내지 5 mol% 범위의 분지화도를 나타내며, 올리고머 사슬이 30 내지 100 개의 탄소 원자를 갖는 올레핀인 경우 5 mol% 내지 10 mol% 범위의 분지화도를 나타낸다.

[0066] 바람직한 실시예에 따르면, 빗형 공중합체 A2는 1 내지 10개의 탄소원자, 바람직하게는 3 내지 8개의 탄소 원자 범위의 평균 길이를 갖는 비올리고머 펜던트 사슬을 포함한다.

[0067] 바람직한 실시예에 따르면, 빗형 공중합체 A2의 주쇄는 40 내지 2000, 바람직하게는 40 내지 1000범위의 수 평균 중합도(number-average degree of polymerization)를 가진다.

[0068] 바람직한 실시예에 따르면, 빗형 공중합체 A2의 올리고머 펜던트 사슬은 5 내지 1000, 바람직하게는 5 내지 500, 더욱 바람직하게는 5 내지 200 범위의 수-평균 중합도를 갖는다.

[0069] 본 발명의 추가 주제는 적어도 다음의 혼합으로부터 생성되는 조성물이다:

[0070] -폴리디올 화합물 A1,

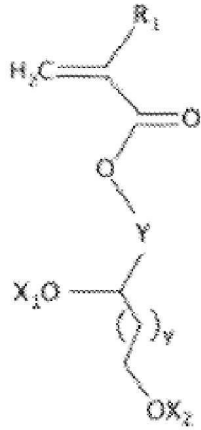
[0071] -상기 및 하기에 상세히 정의된 바와 같은 공중합체 A2.

[0072] 바람직한 실시예에 따르면 폴리디올 화합물 A1은 빗형 공중합체 이다.

[0073] 바람직한 실시예에 따르면, 폴리디올 화합물 A1은 공중합으로부터 생성된 공중합체이다.

[0074] 바람직한 실시예에 따르면, 상기 폴리디올 화합물 A1은 하기 공중합에 의해 생성된 공중합체이다:

[0075] ●화학식 (I)의 하나 이상의 단량체 M1의 공중합으로 인한 공중합이고, 조성물:



(I)

[0076]

[0077] 여기서,

[0078]  $-R_1$  은  $-H$ ,  $-CH_3$  및  $-CH_2-CH_3$  로 형성된 그룹으로부터 선택되고;

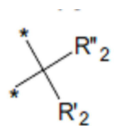
[0079]  $-Y$ 는 0 또는 1의 정수이고;

[0080]  $-Y$ 는 선택적으로 하나 이상의 에테르- $O$ -브릿지를 포함하는  $C_1-C_{20}$  알킬 체인으로부터 선택된 2가 연결기를 나타내고;

[0081]  $-X_1$  과  $X_2$ 는 동일하거나 상이하고, chosen from the group formed by 수소, 테트라히드로피라닐 (tetrahydropyranyl), 메틸 옥시 메틸(methyloxymethyl), tert-부틸(tert-butyl), 벤질, 트리메틸 실릴 및 t-부틸 디메틸 실릴로 형성된 군에서 선택되며;

[0082] 그렇지 않으면,

[0083]  $-X_1$  과  $X_2$  는 산소 원자와 함께 다음 공식의 브릿지를 형성한다:



[0084]

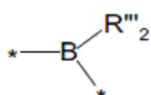
[0085] 여기서,

[0086] - 별 (\*) 은 산소원자와의 결합을 나타내고,

[0087] -  $R'_2$  및  $R''_2$ 는 동일하거나 상이하고, 수소 및  $C_1-C_{11}$  알킬, 바람직하게 메틸에 의해 형성된 군으로부터 선택되고;

[0088] 그렇지 않으면

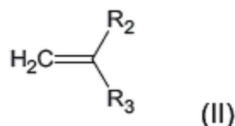
[0089]  $-X_1$  and  $X_2$  는 산소원자와 함께 다음 화학식의 붕소 에스테르(boronic ester)를 형성한다:



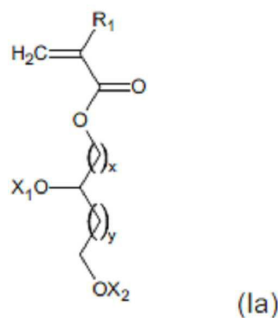
[0090]

- [0091] 여기서,
- [0092] -별 (\*)은 산소원자와의 결합을 나타내고,
- [0093]  $R''''_2$  는  $C_6-C_{30}$  아릴,  $C_7-C_{30}$  아랄킬(aralkyl) 및  $C_2-C_{30}$  알킬(alkyl), 바람직하게는  $C_6-C_{18}$  아릴에 의해 형성된 군으로부터 선택됨;

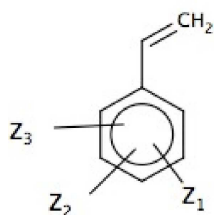
[0094] ●일반식 (II)의 둘 이상의 단량체 M2를 함께하여:



- [0095]
- [0096] 여기서,
- [0097]  $R_2$ 는 -H, -CH<sub>3</sub> and -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>에 의해 형성된 그룹에서 선택되고,
- [0098]  $R_3$ 는 -C(O)-O-R'<sub>3</sub>, -O-R'<sub>3</sub>, -S-R'<sub>3</sub> and -C(O)-N(H)-R'<sub>3</sub>으로 형성된 그룹에서 선택되고, 여기서 R'<sub>3</sub>는 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 알킬기.
- [0099] 다시 바람직한 실시예에서, 단량체 (M1)은 화학식 (Ia)의 단량체로부터 선택된다:



- [0100]
- [0101] 여기서 x는 1 내지 18, 바람직하게는 2 내지 18 범위의 정수이다.
- [0102] 다시 바람직한 실시예에 따르면, 폴리디올 공중합체 A1은 일반식 (X)의 하나 이상의 단량체 M3에 상응하는 반복 단위를 포함한다:



- [0103]
- [0104] 여기서,  $Z_1$ ,  $Z_2$  및  $Z_3$ 은 서로 동일하거나 상이하고, 수소원자,  $C_1-C_{12}$  알킬(alkyl) 또는 -OZ' 또는 -C(O)-O-Z' 그룹에서 선택된 그룹을 나타내며,  $Z'_C$ 는  $C_1-C_{12}$  알킬이다.
- [0105] 바람직한 실시예에 따르면, 공중합체 화합물 A1의 함량은 조성물의 총 중량에 대하여 0.1 내지 50중량% 범위이다.
- [0106] 바람직한 실시예에 따르면, 공중합체 A1의 함량은 조성물의 총량에 대하여 0.1중량% 내지 50중량% 범위이다.
- [0107] 바람직한 실시예에 따르면, 공중합체 A2의 함량은 조성물의 총량에 대하여 0.1중량% 내지 50중량% 범위이다.
- [0108] 바람직한 실시예에 따르면, 화합물 A2에 대한 공중합체 A1의 중량비 (A1/A2 비율)는 0.005 내지 200, 바람직하게는 0.05 내지 20, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10의 범위이다.

- [0109] 본 발명의 추가 주제는 적어도 다음의 혼합으로부터 생성되는 윤활 조성물이다:
- [0110] -윤활유
- [0111] -위에 정의되고 아래에 자세히 정의된 구성.
- [0112] **Detailed Description**
- [0113] 하나 이상의 특성이 뒤따르는 "본질적으로 구성된다"라는 표현은 명시 적으로 나열된 구성 요소 또는 단계 외에, 특성을 크게 수정하지 않는 구성 요소 또는 단계를 의미하는 것으로, 본 발명의 특징은 본 발명의 방법 또는 재료에 포함될 수 있다.
- [0114] 명시적으로 달리 언급하지 않는 한 "X와 Y 사이"라는 표현에는 제한이 포함된다. 따라서 이 표현식은 대상 간격이 X, Y 값 및 X에서 Y까지의 모든 값으로 구성됨을 의미한다.
- [0115] 정의(definitions):
- [0116] "올리고머"는 제한된 수의 반복 단위로 구성된 거대 분자를 의미하는 것으로 이해된다. 이러한 반복 단위는 모두 동일하거나 올리고머가 다른 반복 단위를 포함할 수 있다. 일반적으로 올리고머는 2 내지 1000 개의 반복 단위를 포함한다. 대부분의 경우 올리고머는 제한된 수의 단량체의 중합(polymerization) 또는 공중합(copolymerization)으로 인해 발생한다. 올리고머는 주쇄를 포함하고 측쇄를 포함할 수 있으며, 또한 펜던트 사슬로 표시된다.
- [0117] 중합체 또는 올리고머의 주쇄는 다른 모든 사슬이 펜던트로 간주될 수 있는 선형 사슬이다. 여러 사슬이 주쇄로 간주될 수 있을 때, 지정된 주쇄는 분자를 가장 단순하게 표현하는 것이다. 본 발명의 의미에서 "주쇄"라는 용어는 반드시 주쇄의 사슬 길이가 측쇄의 사슬 길이보다 크다는 것을 의미하지는 않는다.
- [0118] 측쇄 또는 펜던트 사슬은 고분자 사슬의 치환기이다. 이 치환기(substituent)는 저 분자량 분자, 올리고머 또는 폴리머일 수 있다. 바람직하게는, 본 발명에 따르면, 올리고머 펜던트 사슬은 일련의 적어도 30 개의 탄소 원자, 바람직하게는 적어도 50 개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 적어도 70 개의 탄소 원자를 포함한다.
- [0119] "공중합체"는 2개 이상의 단위가 상이한 화학 구조를 갖는 여러 반복 단위(또는 단량체 모티프(monomer motifs))로 구성된 서열을 갖는 선형 또는 분 지형 올리고머 또는 거대 분자를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0120] "단량체 모티프"또는 "단량체"는 그 자체 또는 동일한 유형의 다른 분자와 조합하여 올리고머 또는 거대 분자로 전환될 수 있는 분자를 의미하는 것으로 이해된다. 모노머는 가장 작은 구성 단위를 나타내며, 그 반복은 올리고머 또는 거대 분자를 생성한다.
- [0121] 분지형 공중합체로도 지칭되는 "빗형 중합체(comb polymer)"는 주쇄 및 주쇄의 두 말단 사이에 위치한 지점, 분기점(branch point)로도 알려진 주쇄에 부착된 적어도 하나의 측쇄 또는 펜던트 사슬을 나타내는 중합체를 의미하는 것으로 이해된다. 비중합체성 측기(non-polymeric side groups) 또는 펜던트기를 포함하는 선형 중합체와 달리 빗형 중합체의 측쇄는 올리고머, 중합체 또는 공중 합체이다. 바람직하게 본 발명에 따르면, 빗형 중합체는 적어도 2 개, 더 좋게는 적어도 3개, 측쇄 또는 펜던트 사슬을 포함한다. 본 발명의 의미 내에서 분지화 정도는 30개 이상의 탄소 원자를 갖는 올리고머 측쇄에 의한 분지화를 특징으로 한다.
- [0122] "랜덤 공중합체"는 단량체 모티프의 순차적 분포가 공지된 통계 법칙을 따르는 올리고머 또는 거대 분자를 의미하는 것으로 이해된다. 예를 들어, 공중합체는 단량체 모티프에 의해 형성될 때 랜덤이라고 말하며 그 분포는 마르코비안(Markovian) 분포이다. 도식된 랜덤 중합체(P1)가 도1에 나와있다. 단량체 모티프의 중합체 사슬에서의 분포는 단량체의 중합 가능한 작용기의 반응성과 단량체의 상대적 농도에 따라 달라진다.
- [0123] "블록 공중합체(block copolymer)"는 하나 이상의 블록을 포함하거나 블록으로 형성된 올리고머 또는 거대 분자를 의미하는 것으로 이해된다. "블록"은 여러개의 동일하거나 상이한 단량체 모티프를 포함하고 하나 이상의 구별되는 구성 또는 구성 특징을 갖는 공중합체의 일부를 나타내며, 이는 인접한 부분과 구별할 수 있게 한다. 도식(diagrammatic) 블록 공중합체 (P3)는 도 1에 도시되어 있다.
- [0124] "구배 공중합체(gradient copolymer)"는 단량체 조성이 중합체 사슬을 따라 점진적으로 변하는 상이한 구조의 2 개 이상의 단량체 모티프의 공중합체를 나타내며, 따라서 한 단량체 단위가 풍부한 중합체 사슬의 한쪽 끝에서 다른 공단량체(comonomer)가 풍부한 다른끝으로 점차 이동한다. 도식된 구배 공중합체 폴리머(P2)가 도 1에 도시되어 있다.



- [0125] 본 발명의 폴리디올 공중 합체는 랜덤 공중합체 또는 구배 공중 합체이다. 그들은 특정 단량체의 구배 분포와 다른 단량체의 통계적 또는 사실상 통계적 분포를 나타낼 수 있다. 그들은 블록 공중합체와 다르다.
- [0126] "공중합(copolymerization)"은 상이한 화학구조의 2개 이상의 단량체 모티프의 혼합물을 올리고머 또는 공중합체로 전환할 수 있게 방법을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0127] 폴리올레핀은 당업자에게 공지되어 있다. 이들은 탄소 및 수소를 함유하는 알켄 및/또는 알칸디엔, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, n-부텐, 이소부텐, 시클로부텐, 시클로헥텐, 시클로옥텐 또는 노르보르넨과 같은 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 알켄 및/또는 부타디엔, 이소프렌, 시클로옥타디엔 또는 노르보르나디엔과 같은 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> 알카디엔을 중합하여 얻을 수 있다. 본 발명에 따르면, 다음이 폴리올레핀의 정의에 포함된다: 수소화된 폴리올레핀, 수소화된 폴리(알칸디엔), 수소화는 부분적이거나 완전한 올레핀, 폴리올레핀, 수소화된 폴리올레핀 및 수소화된 폴리올레핀-코-폴리올레핀의 공중합체이다. 본 특허 출원의 계속에서 "B"는 붕소원자를 나타낸다.
- [0128] "C<sub>i</sub>-C<sub>j</sub> 알킬"은 i 내지 j개의 탄소 원자를 포함하는 포화, 선형 또는 분지형 탄화수소 사슬을 의미하는 것으로 이해된다. 예를 들어, "C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬"은 1 내지 10개의 탄소원자를 포함하는 포화, 선형, 또는 분지형 탄화수소 사슬을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0129] "C<sub>x</sub>-C<sub>y</sub> 아릴"은 x 내지 y 개의 탄소 원자를 포함하는 방향족 탄화수소 화합물로부터 유도되는 작용기를 의미하는 것으로 이해된다. 이 작용기는 단환(monocyclic) 또는 다환(polycyclic)일 수 있다. 예시로서, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 아릴은 페닐, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 및 테트라센일 수 있다.
- [0130] "C<sub>x</sub>-C<sub>y</sub> 알케닐"은 하나 이상의 불포화, 바람직하게는 탄소-탄소 이중결합을 포함하고, x 내지 y개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 탄화수소 사슬을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0131] "C<sub>x</sub>-C<sub>y</sub> 아랄킬"은 방향족 탄화수소 화합물, 바람직하게는 모노시클릭(monocyclic)을 의미하는 것으로 이해된다. 하나 이상의 선형 또는 분지형 알킬사슬 및 방향족 고리 및 그의 치환기의 총 탄소 원자 수가 x 내지 y 탄소 원자 범위에 의해 치환된다. 예시로서, C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> 아랄킬은 벤질, 톨릴 및 자일 릴에 의해 형성된 그룹으로부터 선택될 수 있다.
- [0132] "Y 그룹에 의해 치환된 C<sub>x</sub>-C<sub>y</sub>아릴"은 방향족 탄화수소 화합물, 바람직하게는 모노시클릭, x 내지 y개의 탄소원자를 포함하며, 방향족 고리의 적어도 하나의 탄소원자가Y그룹으로 치환됨을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0133] "Hal" 또는 "할로젠"은 염소, 브롬, 불소 및 요오드에 의해 형성된 그룹으로부터 선택된 할로젠 원자를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0134] 설명에서, 공중합체가 "단량체 Mi에 상응하는 반복 단위를 포함한다"라고 표시되면, 이는 공중합체가 단량체 Mi의 공중합으로부터 직접 생산될 수 있음을 의미하고, 여기서 i는 다른 공 단량체와 함께 후술하는 바와 같이, 다른 단량체를 식별하는 지수를 나타낸다. 그러나 또한 상기 공중합체는 단량체 Mi 이외의 다른 단량체의 공중합에 의해 얻어졌을 수도 있고, 이후에 화학적 변형 단계를 겪었을 수도 있고, 따라서 구성 단위는 단량체 Mi의 공중합에 의해 얻어지는 것과 동일하다. 예를 들어, 아크릴산 또는 메타 크릴 산과 같은 산 작용기를 갖는 단량체는 먼저 다른 단량체와 공중합되어 공중 합체를 형성 할 수 있으며, 이어서 산 작용기의 전부 또는 일부가 임의의 반응, 예를 들어, 알칸올과의 에스테르화 반응 또는 알킬 아민과의 아미드화 반응에 의해 전환 될 수있다. 이어서 알킬아크릴레이트 또는 알킬아크릴아미드 단량체에 상응하는 반복 단위를 포함하는 공중합체가 수득될 것이다.
- [0135] ●붕소산 에스테르 작용기 A2를 갖는 빗형 공중합체
- [0136] 2개 이상의 붕소산 에스테르 작용기를 포함하는 빗형 공중합체 A2는 측쇄가 부착된 주쇄를 포함하고, 공중합체 A2의 측쇄의 적어도 일부는 올리고머로 구성된다. 본 발명에 따른 빗형 공중합체 A2의 측쇄는 측쇄의 적어도 일부가 올리고머로 구성된다는 점에서 종래 기술의 2개 이상의 붕소산 에스테르 작용기를 포함하는 공중합체의 측쇄와 상이하다.
- [0137] "올리고머로 구성된 측쇄" 측쇄의 적어도 일부가 하나 이상의 단량체의 올리고머임을 의미하는 것으로 이해된다. 이 측쇄가 측쇄를 주쇄에 연결하는 작용기 또는 일련의 작용기와 같은 다른 기능을 포함하는 것은 최소한 배제되지 않는다.

- [0138] ●공중합체 A2의 측쇄
- [0139] 올리고머로 구성된 공중합체 A2의 측쇄는 종래기술에서 공지된 동일한 유형의 공중합체의 측쇄와 달리 0이 아닌 중합도를 나타낸다.
- [0140] 바람직하게는, 올리고머로 구성된 측쇄는 공중합체 A2의 총 중량에 대해 3% 내지 95중량%, 바람직하게는 15% 내지 95중량%, 더 바람직하게는 20% 내지 95중량%를 나타낸다.
- [0141] 바람직하게는, 공중합체 A2의 측쇄의 적어도 일부는 30개 초과와 탄소 원자, 바람직하게는 적어도 50개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 적어도 70 개의 탄소 원자를 포함하는 올리고머로 구성된다.
- [0142] 바람직하게는, 30개 이상의 탄소 원자를 포함하는 올리고머로 구성된 측쇄는 공중합체 A2의 총 중량에 대해 3 % 내지 95 중량%, 바람직하게는 15 % 내지 95%, 더 바람직하게는 20 % 내지 95중량 %를 나타낸다.
- [0143] 바람직하게는, 올리고머로 구성된 공중합체 A2의 측쇄의 적어도 일부는 5 내지 1000, 바람직하게는 5 내지 500, 더 바람직하게는 5 내지 200 범위의 중합도를 나타낸다.
- [0144] 더욱 바람직하게는, 중합도가 5 내지 1000 범위인 올리고머로 구성된 측쇄는 공중합체 A2의 총 중량에 대해 3% 내지 95 중량%, 바람직하게는 15% 내지 95중량%, 더욱 바람직하게는 20% 내지 95중량%를 나타낸다.
- [0145] 공중합체 A2의 올리고머 측쇄는 모두 동일한 성질일 수 있거나 상이한 성질을 가질 수 있다.
- [0146] 공중합체 A2는 올리고머가 아닌 올리고머 측쇄 및 측쇄를 포함할 수 있다.
- [0147] 바람직하게는, 올리고머 화합물이 아닌 공중합체 A2의 측쇄는 공중합체 A2의 총 중량에 대해 5% 내지 97 중량%를 나타내며, 바람직하게는 공중 합체 A2의 총 중량에 대해 5 % 내지 85%, 더 바람직하게는 5 % 내지 80중량%, 바람직하게는 여전히 5 % 내지 75 중량%이다.
- [0148] 제 1 대안적인 형태에 따르면, 공중합체 A2의 측쇄의 적어도 일부는 폴리올레핀 단편을 포함하는 올리고머 01으로 구성된다. 폴리올레핀 단편은 폴리올레핀 거대 단량체 또는 폴리올레핀 작용기가 그래프팅(grafted)된 작용화된 단량체로부터 수득될 수 있다.
- [0149] 바람직하게는, 폴리올레핀 단편을 포함하는 측쇄는 공중합체 A2의 총 중량에 대해 중량으로 10% 내지 50중량%, 바람직하게는 10 % 내지 40중량%를 나타낸다.
- [0150] 예를 들어, 폴리올레핀 단편을 포함하는 측쇄는 폴리올레핀으로부터 유도 된 일반식 (IX)의 단량체 M6에 상응하는 반복 단위로 구성될 수 있다.
- [0151] 다른 대안적인 형태에 따르면, 공중합체 A2의 측쇄의 일부는 일반식(V)의 단량체 M5로부터 선택된 단량체에 상응하는 반복 단위를 포함하는 올리고머 02로 구성된다.
- [0152] 예를 들어, 대안적인 형태에 따르면, 공중합체 A2의 측쇄의 일부는 다음에서 선택되는 단량체에 해당하는 반복 단위를 포함하는 올리고머 02로 구성된다:
- [0153] -일반식 (IV)의 단량체 M4,
- [0154] -일반식 (V)의 단량체 M5.
- [0155] 공중합체 A2는 폴리올레핀 단편을 포함하는 올리고머 01 유형 및 일반식(V)의 단량체 M5로부터 선택된 단량체에 상응하는 반복 단위를 포함하는 올리고머 02 유형의 양쪽 측쇄를 포함할 수 있다.
- [0156] 바람직한 실시예에서, 공중합체 A2의 측쇄의 일부가 단량체 M4 및/또는 M5에 상응하는 반복단위를 포함하는 올리고머로 구성될 때, 이들 올리고머는 5 내지 500, 바람직하게는 10 내지 400, 더욱 바람직하게는 20 내지 200의 중합도를 갖는다.
- [0157] ●공중합체 A2의 주쇄
- [0158] 빗형 공중합체 A2의 주쇄는 바람직하게 일반식 (IV)의 단량체 M4에 상응하는 반복 단위를 포함한다.
- [0159] 빗형 공중합체 A2의 주쇄는 일반식(V)의 단량체 M5에 상응하는 반복단위를 포함할 수 있다.
- [0160] 바람직하게는, 빗형 공중합체 A2의 주쇄는 상기 정의된 일반식(X)의 하나 이상의 단량체 M3에 상응하는 반복 단위를 포함한다. 이러한 대안적인 형태에서, 빗형 공중합체 A2의 구성에 참여하는 다른 단량체는 단량체 M3와의



공중합과 양립할 수 있어야한다.

[0161] 공중합체 A2는 랜덤 공중합체 또는 구배 공중합체일 수있다.

[0162] 유리하게는, 빗형 공중합체 A2는 붕소산 에스테르 작용기 M4를 갖는 하나 이상의 단량체의 (공)중합으로부터 직접 또는 간접적으로 생성되며, 이것은 공중 합체 A2의 주쇄 또는 측쇄, 또는 주쇄와 측쇄 모두에 도입된다.

[0163] "직접적으로 또는 간접적으로 결과"는 공중합체의 제조 방법이 탈 보호 단계와 같은 공중합의 하나 이상의 별개의 단계를 포함 할 수 있음을 의미하는 것으로 이해된다. 특히, 공중합은 선택적으로 디올 작용기의 탈보호 단계가 뒤따를 수 있다.

[0164] 설명 전체에 걸쳐, 다음 표현은 동일한 방식으로 상호 교환적으로 사용된다. "폴리디올 공중합체 A1은 직접 또는 간접적으로 공중합으로부터 생성된다" 및 "폴리디올 공중 합체 A1은 공중합으로부터 생성된다".

[0165] ●주쇄와 측쇄의 단량체 분포

[0166] 단량체 M4, M5 및 M3은 주쇄 및/또는 측쇄에 존재할 수 있다. 측쇄에는 올리고머의 형태로 존재한다. 선택적으로, 다른 단량체는 주쇄 및/또는 측쇄에 존재할 수 있다.

[0167] 단량체 M4, M5 및/또는 M3이 본 발명에 따른 공중합체 A2의 주쇄에 혼입 될 때, 단량체 M4, M5 및 M3의 사슬은 이들 중합체의 비 올리고머 측쇄를 형성한다.

[0168] 빗형 공중합체 A2는 바람직하게는 1 내지 10 개의 탄소원자, 바람직하게는 3 내지 8 개의 탄소 원자 범위의 평균 길이를 갖는 비 올리고머 성 측쇄를 포함한다.

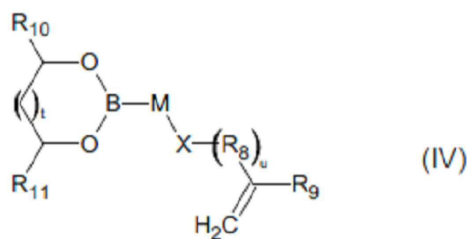
[0169] 빗형 공중합체 A2가 단량체 M4 또는 단량체 M5로 구성된 올리고머 측쇄를 포함하는 경우, 이들 단량체는 바람직하게는 1 내지 10 개의 탄소 원자 범위의 평균 길이를 갖는다.

[0170] "평균 길이(mean length)"는 공중합체 A2의 구성에 참여하는 화학식 IV의 단량체 M4 및 화학식 V의 M5의 측쇄의 알킬 단편의 평균 길이를 의미하는 것으로 이해된다. 스티렌계 단량체(들)로 인한 측쇄는 빗형 공중합체 A2의 측쇄의 평균 길이 계산시 고려되지 않는다. 당업자는 폴리디올 공중합체를 구성하는 단량체의 유형 및 비율을 적절하게 선택함으로써 이 평균 길이를 얻는 방법을 알고 있다.

[0171] 단량체 M4, M5, 및 M3가 주쇄에 반복 단위의 형태로 존재할 때 및 이들이 펜던트 사슬에 존재 할 때, 특별히 명시되지 않는 한, 단량체 M3, M4, 및 M5의 선택에 대한 아래 표현된 선호도는 모두 유효하다.

[0172] ● 화학식 (IV)의 단량체 M4

[0173] 붕소산 에스테르 공중합체 화합물 A2의 단량체 M4는 일반식(IV)를 갖는다:



[0174]

[0175] 여기서:

[0176] -t는 0 또는 1의 정수;

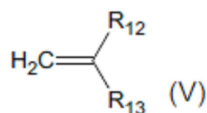
[0177] -u는 0 또는 1의 정수;

[0178] -M 및 R8은 2가 연결기이고, 동일하거나 상이하며, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 아릴, C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub> 아랄킬 및 C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> 알킬로 형성된 그룹으로부터 선택되며; 바람직하게는 M은 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 아릴이고 R<sub>8</sub> 는 C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub> 아랄킬이다;

[0179] - X는 -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -S-, -N(H)-, -N(R'<sub>4</sub>)- 및 -O- 로 형성된 그룹에서 선택된 작용기(functional group)이고, R'<sub>4</sub>는 1 내지 15개의 탄소원자를 포함하는 탄화수소 사슬이고;

- [0180] - R<sub>9</sub>는 -H, -CH<sub>3</sub> 및 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> 로 형성된 그룹에서 선택되고;
- [0181] - R<sub>10</sub> 및 R<sub>11</sub>은 동일하거나 상이하고, 수소원자 또는 1 내지 30개의 탄소원자를 포함하는 탄화수소 그룹, 바람직하게는 4 내지 18개의 탄소원자, 더욱 바람직하게는 6 내지 14 탄소원자를 포함하는 탄화수소 그룹을 나타내며, 하이드록실 또는 -OJ 또는 -C(O)-O-J-그룹에서 선택된 하나 이상의 그룹으로 임의로 치환되고, 여기서 J는 1 내지 24 탄소원자를 포함하는 탄화수소 그룹;
- [0182] "C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>알킬"은 1 내지 24 개의 탄소 원자를 포함하는 포화, 선형 또는 분지형 탄화수소 사슬을 의미하는 것으로 이해된다. 바람직하게는 탄화수소 사슬은 선형이다. 바람직하게는, 탄화수소 사슬은 6 내지 16 개의 탄소 원자를 포함한다.
- [0183] "1 내지 15개의 탄소원자를 포함하는 탄화수소 사슬"은 1 내지 15개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 또는 알케닐기를 의미하는 것으로 이해된다. 바람직하게 탄화수소 사슬은 선형 알킬기이다. 바람직하게는, 이는 1 내지 8개의 탄소 원자를 포함한다.
- [0184] "1 내지 30개의 탄소원자를 포함하는 탄화수소 사슬"은 1 내지 30개의 탄소원자를 포함하는 선형, 분지형 또는 고리형 알킬기, 2 내지 30개의 탄소원자를 포함하는 분지형 또는 고리형 알케닐기, 6 내지 30개의 탄소원자를 포함하는 아릴기 또는 7 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0185] "1 내지 24개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소기"는 1 내지 24개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬기, 2 내지 24개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알케닐기(alkenyl group), 6 내지 224개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 또는 7 내지 24개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로 이해된다. 바람직하게, J는 4 내지 18개의 탄소원자, 바람직하게는 6 내지 12개의 탄소원자를 포함한다
- [0186] 일 실시예에서, 단량체 M4는 일반식(IV)을 가지며, 여기서:
- [0187] -t는 0 또는 1의 정수;
- [0188] -u는 0 또는 1의 정수;
- [0189] -M 및 R<sub>8</sub>은 2가 연결기이고, 동일하거나 상이하며, M은 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 아릴, 바람직하게 페닐이고, R<sub>8</sub> 는 C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub> 아랄킬, 바람직하게 벤질이다;
- [0190] - X는 -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -S-, -N(H)-, -N(R'<sub>4</sub>)- 및 -O-, 바람직하게 -O-C(O)-, -C(O)-O-로 형성된 그룹에서 선택된 작용기(functional group)이다;
- [0191] - R<sub>9</sub>는 -H, -CH<sub>3</sub> 및 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> 로 형성된 그룹에서 선택되고, 바람직하게 -H이다;
- [0192] - R<sub>10</sub> 및 R<sub>11</sub>은 동일하거나 상이하고, R<sub>10</sub> 또는 R<sub>11</sub> 중 하나는 탄화수소 체인에서 선택되고, 바람직하게는 1 내지 24개의 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 18개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 6 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 선형 알킬기이다.
- [0193] 일 실시예에서, 단량체 M4는 스티렌 단량체이다. 이는 화학식 (IV)에서; u=1, R<sub>9</sub>= H 및 R<sub>8</sub>은 a C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> aryl 또는 C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub> aralkyl 이고, 화학식 (IV)의 단량체 M4의 이중결합은 아릴기와 직접 연결된다.
- [0194] 유리하게는, 화학식 (IV)의 단량체 M4의 0 또는 1과 동일한 u를 갖는 R<sub>10</sub>, M, X 및 (R<sub>8</sub>)<sub>u</sub> 그룹의 서열에 의해 형성된 사슬은 8 내지 38, 바람직하게는 10 내지 26개의 탄소 원자 수를 갖는다.
- [0195] # 화학식 (IV)의 단량체 M4 합성
- [0196] 상기 기재된 바와 같은 화학식 (IV)의 단량체 M4는 W02015/110642 또는 W02015/110643에 기재된 방법에 따라 수득된다.
- [0197] -> 일반식 (V)의 단량체 M5:

[0198] 붕소산 에스테르 공중합체 화합물 A2의 단량체 M5는 일반식 (V)을 갖는다:



[0199]

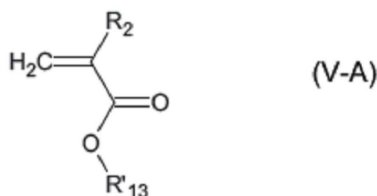
[0200]  $-\text{R}_{12}$ 는  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$  및  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 로 형성된 그룹에서 선택되고, 바람직하게는  $-\text{H}$ , 및  $-\text{CH}_3$  이고;

[0201]  $-\text{R}_{13}$ 은  $\text{R}'$ 이  $\text{H}$  또는  $\text{C}_1-\text{C}_{25}$  알킬(alkyl) 그룹인,  $\text{R}'_{13}$ ,  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}'_{13}$ ,  $-\text{O}-\text{R}'_{13}$ ,  $-\text{S}-\text{R}'_{13}$  및  $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{R}'_{13}$  그룹으로 치환된  $\text{C}_6-\text{C}_{18}$  아릴(aryl) 및  $\text{C}_6-\text{C}_{18}$  아릴(aryl)로 형성된 그룹으로부터 선택된다.

[0202] " $\text{C}_1-\text{C}_{25}$  알킬기"는 1 내지 25 개의 탄소 원자를 포함하는 포화, 선형 또는 분지형 탄화수소 사슬을 의미하는 것으로 이해된다. 바람직하게는 탄화수소 사슬은 선형이다.

[0203] " $\text{R}'_{13}$ 기로 치환된  $\text{C}_6-\text{C}_{18}$  아릴기"는 6 내지 18개의 탄소원자를 포함하는 방향족 탄화수소 화합물을 의미하는 것으로 이해되며, 방향족 고리의 적어도 하나의 탄소 원자는 상기 정의된 바와 같이,  $\text{C}_1-\text{C}_{25}$  알킬기로 치환된다.

[0204] 화학식 (V)의 단량체 중에서, 화학식 (V-A)에 해당하는 단량체는 바람직한 단량체의 일부를 형성한다:



[0205]

[0206] 여기서:

[0207]  $-\text{R}_2$ 는  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$  및  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 로 형성된 그룹에서 선택되고, 바람직하게는  $-\text{H}$ , 및  $-\text{CH}_3$  이고;

[0208]  $-\text{R}_{13}$ 은  $\text{R}'$ 이  $\text{H}$  또는  $\text{C}_1-\text{C}_{25}$  알킬(alkyl)기, 바람직하게는 선형  $\text{C}_1-\text{C}_{25}$  알킬(alkyl)기, 더욱 바람직하게는  $\text{H}$  또는 선형  $\text{C}_3-\text{C}_{15}$  알킬(alkyl)기, 더욱 바람직하게는  $\text{H}$  또는 선형  $\text{C}_5-\text{C}_{15}$  알킬(alkyl)를 나타낸다.

[0209] 다른 실시예에 따르면, 단량체 M5는 스티렌 단량체이다. 이 경우에, 화학식 (V)에서:  $\text{R}_{12}$  는  $\text{H}$  를 나타내며,  $\text{R}_{13}$  는  $\text{C}_6-\text{C}_{18}$  aryl 및  $\text{R}'_{13}$  기로 치환된  $\text{C}_6-\text{C}_{18}$  아릴이며,  $\text{R}'_{13}$  은  $\text{H}$  또는  $\text{C}_1-\text{C}_{25}$  알킬기 및 화학식(V)의 단량체 M5의 이중 결합은 아릴기와 직접 연결된다.

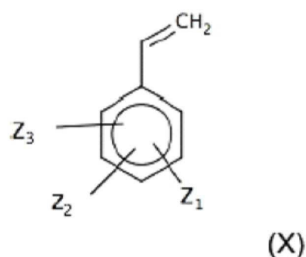
[0210] 유리하게는, 이 실시예에서, 단량체 M5는 스티렌이다.

[0211] ○단량체 M5 획득

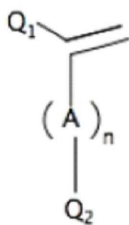
[0212] 화학식 (V) 및 (V-A)의 단량체는 당업자에게 잘 알려져 있다. Sigma-Aldrich® 및 TCI®에서 판매한다.

[0213] ●단량체 M3

[0214] 본 발명의 빗형 공중합체 A2의 제 3 단량체는 일반식(X)을 갖는다:



[0215]

- [0216] 여기서,
- [0217] - 동일하거나 상이한  $Z_1$ ,  $Z_2$  및  $Z_3$ 은 수소 원자,  $C_1$ - $C_{12}$  알킬 또는  $-OZ'$  또는  $-C(O)-O-Z'$  그룹에서 선택된 기(group)를 나타내고,  $Z'$ 는  $C_1$ - $C_{12}$  알킬이다.
- [0218] " $C_1$ - $C_{12}$  알킬기"는 1 내지 12 개의 탄소 원자를 포함하는 포화, 선형 또는 분지형 탄화수소 사슬을 의미하는 것으로 이해된다. 바람직하게는 탄화수소 사슬은 선형이다. 바람직하게는, 탄화수소 사슬은 1 내지 6 개의 탄소 원자를 포함한다.
- [0219] 유리하게는, 동일하거나 다른  $Z_1$ ,  $Z_2$  및  $Z_3$ 은 수소 원자,  $C_1$ - $C_6$  알킬 또는  $-OZ'$  또는  $-C(O)-O-Z'$  그룹에서 선택된 그룹을 나타내며  $Z'$ 는  $C_1$ -C 알킬이다.
- [0220] 보다 바람직하게는 동일하거나 다른  $Z_1$ ,  $Z_2$  및  $Z_3$ 은 수소 원자,  $C_1$ - $C_4$  알킬 또는  $-OZ'$  또는  $-C(O)-O-Z'$  그룹에서 선택된 그룹을 나타내며,  $Z'$ 는  $C_1$ - $C_4$  알킬이다.
- [0221] 바람직한 단량체 M3 중에서, 스티렌, 파라-(tert-부틸)스티렌, 파라-메톡시스티렌(para-methoxystyrene), 파라-아세톡시스티렌(para-acetoxystyrene) 또는 2,4,6-트리메틸스티렌(2,4,6-trimethylstyrene)을 언급할 수 있다.
- [0222] 바람직한 실시예에 따르면, M3는 스티렌이다.
- [0223] ●단량체 M3 획득
- [0224] 스티렌, 파라-(tert-부틸)스티렌, 파라-메톡시스티렌, 파라-아세톡시스티렌, 또는 2,4,6-트리메틸 스티렌과 같은 화학식 (X)의 일부 단량체는 당업자에게 잘 알려져있다. 특히 Sigma-Aldrich®에서 판매한다. 다른 단량체는 당업자에게 잘 알려진 합성 방법에 의해 이러한 상업적 모노머로부터 제조될 수 있다.
- [0225] ●단량체 M6
- [0226] 단량체 M6은 일반식 (IX)를 갖는다:
- 

(IX)
- [0227]
- [0228]  $Q_1$ 은  $-H$ ,  $-CH_3$ , 및  $-CH_2-CH_3$ 에 의해 형성된 그룹에서 선택되고;
- [0229]  $Q_2$ 는  $-Q'$ ,  $-O-Q'$ ,  $-C(O)-O-Q'$ ,  $-O-C(O)-Q'$ ,  $-S-(CH_2)_2-C(O)-O-Q'$ ,  $-S-Q'$ ,  $-N(H)-C(O)-Q'$  및  $-C(O)-N(H)-Q'$  그룹에서 선택되고, 여기서  $Q'$ 는 폴리올레핀;
- [0230]  $n$ 은 0 또는 1의 정수이고,
- [0231]  $A$ 는  $-A_1-$ ,  $-O-(-A_2-O-)_n-A_1-$ ,  $-C(O)-O-(-A_2-O-)_n-A_1-$ ,  $-O-C(O)-(-A_2-O-)_n-A_1-$ ,  $-S-(-A_2-O-)_n-A_1-$ ,  $-N(H)-C(O)-(-A_2-O-)_n-A_1-$  및  $-C(O)-N(H)-(-A_2-O-)_n-A_1-$ 로부터 선택된 2가 그룹(divalent group)이고;
- [0232]  $A_1$ 은  $C_1$ - $C_{30}$  알킬(alkyl),  $C_6$ - $C_{30}$  아릴(aryl) 또는  $C_6$ - $C_{30}$  아랄킬(aralkyl)로부터 선택된 2가 라디칼(divalent radical)이고,
- [0233]  $A_2$ 는  $C_2$ - $C_4$  알킬(alkyls)로부터 선택된 2가 라디칼이고,
- [0234]  $n'$ 는 정수이고, 0 또는 1을 나타낸다.

- [0235] 예를 들어,  $A_2$ 는  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ 로부터 선택될 수 있다:
- [0236] 바람직하게는,  $A_2$ 는 선형이고; 더 우선적으로,  $A_2$ 는  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 를 나타낸다.
- [0237] 바람직하게는, 화학식 IX에서  $Q_1$ 은  $-\text{H}$ 를 나타낸다.
- [0238] 바람직하게는, 화학식 IX에서,  $Q_2$ 는  $-\text{Q}'$ ,  $-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{Q}'$  또는  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{Q}'$  그룹에서 선택되며,  $Q'$ 는 폴리올레핀이다.
- [0239] 제 1 대체 형식에 따르면,  $n=0$  및  $Q_1 = \text{CH}_3$ 이다.
- [0240] 바람직한 제 2 대체 형식에 따르면,  $n = 1$ ,  $n' = 0$ ,  $Q_1 = \text{H}$  및  $A_1$ 은  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$  알킬(alkyl),  $\text{C}_6-\text{C}_{12}$  아릴(aryl) 또는  $\text{C}_6-\text{C}_{12}$  아랄킬(aralkyl)이다.
- [0241] 바람직하게는, 이 두번째 대체 형태에 따르면,  $n=1$ ,  $Q_1 = \text{H}$  및  $A = \text{파라페닐}$ 이다.
- [0242] 화학식 IX의 것과 같은 폴리올레핀 계 거대 단량체가 알려져있다. 이러한 반복 단위는 폴리올레핀으로부터 유도된 하나 이상의  $Q'$ 그룹을 포함한다.
- [0243] 바람직하게는, 상기 화학식 IX에서  $Q'$ 는 폴리올레핀 또는 알켄 또는 에틸렌, 프로필렌,  $n$ -부텐, 이소부텐, 부타디엔, 이소프렌과 같은 알칸디엔 유래의 수소 첨가 폴리올레핀이다.
- [0244] 폴리올레핀계 거대 단량체로부터 유도된 반복 단위 M6는 반복단위 M6의 중량에 대하여 바람직하게는 적어도 90 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 92.5중량%, 바람직하게는 적어도 95중량%의 알켄 및/또는 알카디엔으로부터 유도된 기를 포함한다. 폴리올레핀 기  $Q'$ 는 특히 수소화된 형태로도 존재할 수 있다.
- [0245] 바람직하게는,  $Q'$ 는 수평균 분자량이 400 내지 50,000g/mol 인 수소화 폴리부타디엔, 500~50,000g/mol에서 더 좋고, 더 우선적으로 1000 내지 10,000g/mol, 특히 1500~5000g/mol, 더 우선적으로는 500~5000g/mol, 또는 또한 700 내지 3000g/mol이다.
- [0246] 바람직하게는,  $Q'$ 는 30 내지 500 개의 탄소 원자, 우선적으로는 50 내지 400 개의 탄소 원자, 또는 70 내지 200 개의 탄소 원자를 포함하는 폴리올레핀을 나타낸다.
- [0247] **●단량체 M6에 대응하는 반복 단위 획득하기**
- [0248] 단량체 M6에 해당하는 반복 단위는 당업자에게 공지된 임의의 방법으로 얻을 수 있다.
- [0249]  $Q_1$ 을 갖는 단량체 M6은  $\text{H}$ 를 나타내고,  $Q_2$ 는  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{Q}'$ 를 나타내고,  $Q'$ 는 폴리올레핀 또는 수소 첨가 폴리올레핀이며, 아크릴 무수물과 알코올  $Q'\text{OH}$ 의 반응에 의해 얻을 수 있다.
- [0250]  $Q_1$ 을 갖는 단량체 M6은  $\text{CH}_3$ 를 나타내고  $Q_2$ 는  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{Q}'$ 를 나타내고,  $Q'$ 는 폴리올레핀이며, 아크릴산과 알코올  $Q'\text{OH}$ , 아크릴로일 클로라이드와 알코올  $Q'\text{OH}$  또는 메타크릴산 무수물(methacrylic anhydride)과 알코올  $Q'\text{OH}$ 의 반응으로 얻을 수 있다.
- [0251] 또는,  $Q_1$ 을 갖는 단량체 M6에 대응하는 반복 단위는 각각  $\text{H}$ 를 나타내고,  $Q_2$ 는  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{Q}'$ 를 나타내고,  $Q'$ 는 폴리올레핀 또는 수소 첨가 폴리올레핀을 나타내며, 중합 후 백본을 작용화하여 도입 할 수 있는 바, 예를 들어 다음 순서에 따라 진행한다.
- [0252] **●빗형 공중합체 A1을 형성하기 위하여, 아크릴산, 각각의 메타크릴산,을 예를 들어, 화학식 (I)의 단량체 M1, 및 선택적으로 화학식 (II)의 단량체(M2) 및/또는 화학식(X)의 단량체(M3)와 같은 다른 단량체와의 공중합,**
- [0253] **●알코올을  $Q'\text{OH}$ 와의 반응에 의한 (메트(meth))아크릴산 단량체의 산 작용기의 적어도 일부의 에스테르화.**
- [0254] 사용되는 폴리올레핀 알코올은 특히 다음 방법에 의해 제조 될 수 있다: US 5 159 123에 의해 교시된 바와 같이 히드록실-말단 폴리부타디엔의 합성에 이어, 예를 들어 US 7 148 292에 기술 된 방법에 의해 수소화된다.
- [0255] 시판되고 있는 폴리올레핀 알코올 중에서 크레이 밸리(Cray Valley)에서 판매하는 폴리부타디엔 Krasol HLBH 5000M을 언급 할 수 있다.
- [0256]  $Q_2$ 의 다른 대안적인 형태의 경우, 특히 에스테르화 또는 아마이드화 반응, 티올-엔 커플링 반응(thiol-ene

coupling reaction), 티올 작용기와 아크릴 레이트 사이의 마이클 첨가(Michael addition), 아크릴아미드(acrylamide) 또는 말레이미드(maleimide) 작용기 등에 의해. 당업자는 공중합체 A1의 골격 사슬 또는 주쇄의 중합 전 또는 후에 중합성 기의 작용화를 위한 통상적인 반응을 유사하게 사용한다.

[0257] ●올리고머 M4/M5/M3 기반 펜던트 체인 획득하기:

[0258] 올리고머 펜던트 체인은

[0259] -주쇄의 구성에 참여하는 단량체의

[0260] 와(with)

[0261] -중합성 작용기 및 일반식(V)의 단량체 M5, 및 임의로 일반식 (IV)의 단량체 M4 및/또는 일반식 (X)의 단량체 M3에 해당하는 반복 단위를 포함하는 하나 이상의 올리고머의 공중합에 의해 직접 얻을 수 있다.

[0262] 바람직한 실시예에 따르면, 펜던트 사슬은 주쇄의 구성에 참여하는 단량체와 적어도 하나의 "분지(branching)" 단량체를 공중합한 다음, 올리고머를 분지작용기에 그래프팅(grafting)하여 얻는다.

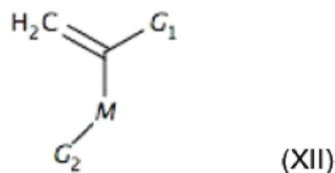
[0263] 분지형 단량체는 중합 가능한 작용기, 예를 들어 비닐 또는 아크릴 이중 결합과 다음을 가능하게 는 하나 이상의 반응성 작용기를 모두 포함하는 단량체이다:

[0264] -폴리고머화된 펜던트 체인의 접목(grafting), 또는

[0265] -중합 반응의 시작.

[0266] 바람직하게는, 분지화 단량체는 라디칼 중합 개시제 및 전달제(transfer agents)로부터 선택 된다. 펜던트 사슬의 중합을 개시할 수 있게 하는 반응성 작용기는 예를 들어 실험 부분에서 상세히 설명된 바와 같이 브롬화 작용기(brominated functional group)으로 구성될 수 있다. 당업자에게 잘 알려진 다른 반응성 작용기, 예를 들어 RAFT 작용제, 니트로사이드 (NMP), 티올(thiol), 디아 조(diazo), 퍼 옥사이드(peroxide)의 존재하에 라디칼 중합을 위한 작용제(agent)가 또한 사용될 수 있다.

[0267] 바람직하게는, 분지화 단량체 M7은 하기 화학식 (XII)에 해당한다:



[0268]

[0269] 여기서

[0270] G1은 H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>로부터 선택된 기(group)을 나타내고;

[0271] M은 1 내지 40개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소 그룹을 나타내고, -O-, -O-C(O)-, -O-C(O)-O-, -N(H)-, -N=, -N(H)-C(O)-, -N(H)-C(O)-N(H)-, -S-, -S-C(O)- 또는 -S-C(S)-O-로부터 선택적으로 선택된 하나 이상의 작용기이다;

[0272] G2는 Cl, Br, I, -C(O)-OH, -G<sub>3</sub> 또는 -C(O)-OG<sub>3</sub>, 여기서 G<sub>3</sub>는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬 그룹이다.

[0273] 분지형 단량체의 예로서, 아크릴산, 메타 크릴산, 브롬화 및 크산테이트 단량체;가 언급될 수 있다;

[0274] ●다른 단량체

[0275] 본 발명의 빗형 공중합체 A1은 상기에 상세히 기술된 반복 단위에 추가하여, 단량체 M4, M5, M3 및 M6에 대응하여 펜던트 사슬에서와 같이 주쇄에 유도된 다른 반복 단위를 포함 할 수 있다. 다른 공단량체로부터, 이들의 비율은 공중합체 A2가 구성되는 반복 단위의 총 중량을 기준으로 최대 20중량%, 바람직하게는 최대 10중량%, 더욱 바람직하게는 최대 5중량%이다.

[0276] ●빗형 붕소산(boronic) 공중합체 A2의 구조화

[0277] 빗형 붕소산 공중합체 A2은 주쇄 또는 백본 사슬 및 적어도 하나의 측쇄 또는 펜던트 사슬을 포함한다.



- [0278] 바람직하게는, 빗형 붕소산 공중합체 A2는 2개 이상의 올리고머 측쇄 또는 펜던트 사슬을 포함한다.
- [0279] 바람직하게는, 주쇄는 화학식 (V)의 단량체 M5에 상응하는 적어도 반복 단위를 포함한다.
- [0280] 바람직하게는, 주쇄는 화학식 (X)의 단량체 M3에 상응하는 적어도 반복 단위를 추가로 포함한다.
- [0281] 주쇄는 유리하게는 화학식 (IV)의 단량체 M4에 상응하는 반복 단위를 포함한다.
- [0282] 펜던트 사슬은 다음으로 구성된 그룹에서 특히 선택될 수 있다:
- [0283]  $\text{OQ}_2$  그룹은 화학식(IX)으로 정의되고 이는  $-\text{Q}'$ ,  $-\text{O}-\text{Q}'$ ,  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{Q}'$ ,  $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{Q}'$ ,  $-\text{S}-\text{Q}'$ ,  $-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{Q}'$ ,  $-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{O})-\text{Q}'$  및  $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{Q}'$ 에서 선택되고 여기서  $\text{Q}'$ 는 폴리올레핀이다.
- [0284]  $\text{Q}_2$  그룹은 다음 중에서 선택한 그룹 A를 통해 메인 체인에 선택적으로 연결할 수 있다:  $-\text{A}_1$ ,  $-\text{O}-(\text{A}_2-\text{O})_{n'}-\text{A}_1$ ,  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{A}_2-\text{O})_{n'}-\text{A}_1$ ,  $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{A}_2-\text{O})_{n'}-\text{A}_1$ ,  $-\text{S}-(\text{A}_2-\text{O})_{n'}-\text{A}_1$ ,  $-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{O})-(\text{A}_2-\text{O})_{n'}-\text{A}_1$  및  $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-(\text{A}_2-\text{O})_{n'}-\text{A}_1$ ,
- [0285] 여기서,  $\text{A}_1$ 은  $\text{C}_1-\text{C}_{30}$  알킬(alkyl),  $\text{C}_6-\text{C}_{30}$  아릴(aryl) 또는  $\text{C}_6-\text{C}_{30}$  아랄킬(aralkyl),
- [0286]  $\text{A}_2$ 는  $\text{C}_2-\text{C}_4$  알킬(alkyl)이며,
- [0287]  $n'$ 은 정수이고,  $n'$  0 또는 1이다.
- [0288]  $\text{O}$ 단량체 M5 및 선택적으로 단량체 M4 및/또는 M3에 해당하는 반복 단위로 구성된 올리고머.
- [0289] 따라서, 단량체 M4 및 단량체 M5 및 M3에 해당하는 반복 단위는 주쇄 및/또는 펜던트 사슬에서 만날 수 있다.
- [0290] 이들 공중합체의 작용성의 상이한 가능한 분포는 도 6a, 6b 및 6c에 나타났다.
- [0291] 이들 도면에서, 디올 작용기 (예를 들어, 화학식 (IV)의 단량체 M4에 의해 운반되는 것들)는 "F"로 표시된다.
- [0292] 도 6a에서, 주쇄 (P)는 붕소산 에스테르 작용기를 포함하는 반면, 측쇄 (L)는 이들을 포함하지 않는다. 예를 들어, 이 도면은 단량체 M4, M5 및 선택적으로 M3 및 올레핀 거대 단량체 M6에 기초한 공중합체에 해당할 수 있다.
- [0293] 도 6b에서, 주쇄 (P)는 붕소산 에스테르 작용기를 포함하지 않는 반면, 일부 측쇄 (Lb)는 이들을 포함하지만 측쇄 (La)는 포함하지 않는다. 예를 들어, 이 도면은 단량체 M5 및 M3 및 올레핀 거대 단량체 M6(La), M4 및 M5의 올리고머 및 선택적으로 주쇄에 그래프팅된 M3의 올리고머인 측쇄 (Lb)에 기초한 공중합체에 해당 할 수 있다.
- [0294] 도 6c에서, 주쇄 (P) 및 일부 측쇄 (Lb)는 붕소산 에스테르 작용기를 포함한다. 예를 들어, 이 도면은 단량체 M4 및 M5 및 선택적으로 M3 및 측쇄 (La)를 형성하고, 측쇄 (Lb)를 형성하기 위해 주쇄에 그래프팅된 M4 및 M5의 올리고머 인 측쇄인 측쇄 (La)를 형성하는 올레핀 거대 단량체 M6에 기초한 공중 합체에 해당 할 수 있다.
- [0295] ●바람직한 붕소산 빗형 공중합체 A2
- [0296] 바람직하게는, 올리고머 측쇄는 공중합체 A2의 총 중량에 대해 20% 내지 95 중량%를 나타낸다.
- [0297] 제 1 바람직한 대체 형태에 따르면, 폴리올레핀 단편을 포함하는 올리고머 측쇄 O1은 공중합체 A2의 총 중량에 대해 20% 내지 70 중량%를 나타낸다.
- [0298] 제 2 바람직한 대체 형태에 따르면, 일반식 (V)의 단량체 M5에 상응하는 적어도 반복 단위 및 선택적으로 일반식(IV)의 단량체 M4에 상응하는 반복 단위 및/또는 일반식 (X)의 단량체 M3에 상응하는 반복 단위를 포함하는 올리고머 측쇄 O2는 공중합체 A2의 총 중량에 대해 30% 내지 95중량%를 나타낸다.
- [0299] 공중합체 A1의 총 중량의 30 내지 95중량%를 나타낸다.
- [0300] 바람직하게는, 비올리고머 측쇄는 공중합체 A2의 총 중량에 대해 5% 내지 80중량%를 나타낸다.
- [0301] 바람직하게는, 화학식(X)의 반복 단위는 공중합체 A2을 구성하는 단량체의 총 몰수에 대해 2mol% 내지 50mol%를 나타낸다.
- [0302] 바람직하게는, 단량체 M5에 해당하는 반복 단위는 공중 합체 A2가 구성되는 단량체의 총 몰수에 대해 10mol% 내지 90mol%, 바람직하게는 30 mol% 내지 80mol%를 나타낸다.
- [0303] 바람직하게는, 단량체 M5에 해당하는 반복 단위는 공중합체 A2이 구성되는 단량체의 총 몰수에 대해 1mol% 내지

50mol%, 바람직하게는 5mol% 내지 30mol%를 나타낸다.

- [0304] 바람직하게는, 단량체 M5에 해당하는 반복 단위는 공중합체 A2가 구성되는 단량체의 총 몰수에 대하여 1몰% 내지 50몰%, 바람직하게는 5몰% 내지 30몰%를 나타낸다.
- [0305] 공중합체 A2를 구성하는 단량체의 총 몰수에 대하여 반복단위 및/또는 단량체(M4, M5 또는 M3)의 몰%를 계산하는 경우, 및 후자가 폴리올레핀 유형의 단편을 포함하는 하나 이상의 측쇄를 포함하는 경우, 폴리올레핀 단편은 단일 단량체 M6로 계산하여 통합된다.
- [0306] 일 실시예에서, 바람직한 빗형 공중합체는 적어도 다음을 포함한다:
- [0307] - 상기 기재된 바와 같이 화학식 IV의 제 1 단량체 M4에 상응하는 반복 단위;
- [0308] - 상기 기재된 바와 같이 화학식 V, 바람직하게는 화학식 VA의 제 2 단량체 M5에 상응하는 반복 단위;
- [0309] - 상기 기재된 바와 같은 화학식 IX의 제 3 단량체 M6에 상응하는 반복 단위, 유리하게는  $Q_1$ 이 H를 나타내고,  $n=0$ ,  $Q_2$ 가  $-CO-O-Q'$ 이고  $Q'$ 가 올레핀을 나타내는 화학식 IX의 단량체 M6.
- [0310] ● 붕소산 에스테르 빗형 공중합체 A2를 수득하는 방법
- [0311] 당업자는 그의 일반적인 지식에 의존하여 적어도 2 개의 붕소산 에스테르 작용기를 포함하는 빗형 공중 합체 A2를 합성할 수 있는 위치에 있다.
- [0312] 공중합은 자유 라디칼을 생성하는 화합물에 의해 벌크 또는 유기 용매에서 용액으로 개시 될 수있다. 예를 들어, 본 발명의 공중 합체는 라디칼 공중합의 공지 된 방법, 특히 RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) 라디칼 중합으로 표시된 방법 및 Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)으로 표시된 방법과 같은 제어 된 라디칼 공중합 방법에 의해 수득됩니다. 텔로머화(telomerization) 및 통상적인 라디칼 중합은 또한 본 발명의 공중 합체를 제조하기 위해 사용될 수 있다(Moad, G. and Solomon, DH, The Chemistry of Radical Polymerization, 2nd Ed., Elsevier Ltd, 2006, p. 639; Matyaszewski, K. and Davis, TP, Handbook of Radical Polymerization, Wiley-Interscience, Hoboken, 2002) , 936 쪽).
- [0313] 바람직한 실시예에 따르면, 공중합은 RAFT 사슬 이동제(transfer-agent)없이 통상적인 라디칼 합성에 의해 수행된다.
- [0314] 붕소산 에스테르 빗형 공중합체 A2는 다음이 접촉되는 적어도 하나의 중합 단계 (a)를 포함하는 방법에 따라 제조된다:
- [0315] i) 앞서 설명된 일반식 (IV)의 단량체 M4, 일반식 (V)의 M5, 일반식 (X)의 M3, 일반식 (XII)의 M7, 일반식 (IX)의 M6으로부터 선택된 단량체;
- [0316] ii) 하나 이상의 자유 라디칼(free radical)공급원.
- [0317] 일 실시예에서, 방법은iii) 적어도 하나의 체인-이동제(chain transfer agent)를 추가로 포함할 수 있다.
- [0318] "자유 라디칼 공급원"은 외피(outer shell)에 하나 이상의 짝을 이루지 않은 전자를 갖는 화학 물질을 생성할 수 있게 하는 화학적 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 당업자는 중합 방법, 특히 제어된 라디칼 중합 방법에 적합한 임의의 공지된 자유 라디칼 공급원을 사용할 수 있다. 예시로서, 자유 라디칼 공급원 중에서 벤조일 퍼 옥사이드, tert- 부틸 퍼 옥사이드, 디아 조 화합물, 아조 비스 이소 부티로 니트릴, 과 산소화 화합물, 과 황산염 또는 과산화수소, 산화 환원 시스템,  $Fe^{2+}$ 의 산화, 과 황산염 / 메타 중아 황산나트륨 혼합물, 아스코르브 산/과산화수소 또는 또한 광 화학적으로 또는 전리 방사선, 예를 들어 자외선, 또는  $\beta$  또는  $\gamma$  방사선에 의해 분할 될 수 있는 화합물 중에 제공된다.
- [0319] "사슬-이동제(Chain-transfer agent)"는 화합물을 의미하는 것으로 이해되며, 그 목적은 성장하는 개체, 즉, 탄소 기반 라디칼에 의해 종결된 중합체 사슬 및 휴면 엔티티(dormant entities), 즉 전달체에 의해 종결된 중합체 사슬사이의 가역적 전달 반응에 의해 거대 분자 사슬의 균질한 성장을 제공하는 것이다. 이 가역적 전달 공정(reversible transfer process)는 이렇게 제조된 공중합체의 분자량을 제어 할 수 있게 한다. 바람직하게는, 본 발명의 방법에서, 사슬 이동제(chain-transfer agent)는 티오카르보닐티오  $-S-C(=S)-$ 기를 포함한다. 사슬 이동제의 예시로서, 디티오에스테르, 트리티오 카르보네이트, 크산 테이트(xanthates) 및 디티오 카르바메이트(dithiocarbamates)를 언급할 수 있다. 바람직한 이동제는 쿠밀디티오 벤조에이트(cumyl dithiobenzoate) 또



는 2-시아노-2-프로필벤조디티오에이트(2-cyano-2-propyl benzodithioate)이다.

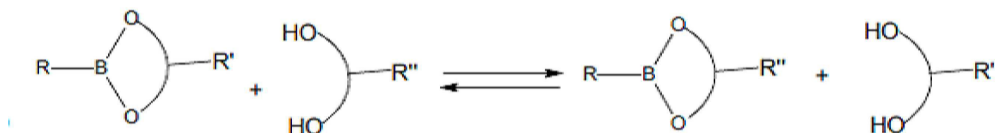
- [0320] "사슬-이동제(Chain-transfer agent)"는 또한 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 그 목적은 단량체 분자의 첨가에 의한 형성 과정에서 거대 분자 사슬의 성장을 제한하고 새로운 사슬을 시작하여 최종 분자량을 제한할 수 있게 하는 것이다. 이러한 유형의 이동제는 텔로머화(telomerization)에 사용된다. 바람직한 이동제는 시스테인(cysteamine)이다.
- [0321] 일 실시예에서, 빗형 공중합체 A2의 제조 방법은 화학식 (XII)의 하나 이상의 분지 단량체 M7과 함께 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 중합 단계 (a)를 포함하며, 이 중합 단계는 다음과 같다:
- [0322] (b) 임의로 분지화 단량체 M7의 작용화에 의해
- [0323] (c) 분지 단량체 M7 (또는 M7로부터 유도된 작용기)로부터 시작하는 적어도 하나의 올리고머화 단계에 의해 또는
- [0324] (d) 분지 단량체 M7 (또는 M7로부터 유도된 작용기)로부터 시작하는 올리고머를 그래프팅(grafting)하는 하나 이상의 단계에 의하여.
- [0325] 일 실시예에 따르면 (RAFT 사슬 이동제를 사용하여 라디칼 중합을 수행한 경우), 디올 작용기를 포함하는 폴리머의 직접 합성 후, 상기 방법은 아미노 분해에 의해 RAFT 사슬 말단을 제거하는 단계에 이어 Michael 첨가를 포함한다.
- [0326] 일 실시예에 따르면 (RAFT 사슬 이동제를 사용하여 라디칼 중합을 수행한 경우), 디올 작용기를 포함하는 폴리머의 직접 합성 후, 상기 방법은 아미노 분해에 의해 RAFT 사슬 말단을 제거하는 단계에 이어 Michael 첨가를 포함한다.
- [0327] 일반 식 (VI), (V), (IX), (X), (XII)에 대해 기술된 선호도 및 정의는 위에서 설명한 방법에도 적용된다.
- [0328] 당업자는 붕소산 에스테르 공중합체 A2에 측쇄를 도입하기 위해 상이한 합성 방식을 사용할 수 있다.
- [0329] 그래프팅(grafting)에 의한 합성은 도 7에 나와있다.
- [0330] 단계 E1에서, 단량체 M4, M5 및 임의로 M3은 주쇄 (P)를 형성하기 위해 분지형 공단량체 M7과 공중합 된다.
- [0331] 단량체 M4는 문자 F로 표시되는 붕소산 에스테르 작용기를 포함하는 반복 단위를 형성한다.
- [0332] 단량체 M7은 문자 F'로 표시되는 분지형 작용기를 포함하는 반복 단위를 형성한다(여러 다른 작용기 F'가 존재할 수 있음).
- [0333] 단계 E2에서, 주쇄 (P)는 작용기 F'의 일부에 의해, 예를 들어 폴리올레핀 사슬과 같은 측쇄 (La)에 의해 그래프팅된다.
- [0334] 단계 E3에서, 주쇄 (P)는 나머지 작용기 F'에 의해, 이들 측쇄는 단량체 M4에 속하는 F로 표시되는 붕소산 에스테르 작용기를 운반하는 예를 들어, 단량체 M4, M5 및 선택적으로 M3의 공중합으로 인한 올리고머 사슬과 같은 측쇄Lb에 의해 그래프팅된다.
- [0335] 거대 단량체를 사용한 공중합과 올리고머의 그래프팅을 모두 포함하는 방법에 의한 합성, 이 두 기술은 측쇄를 통합할 수 있게 하는데, 도 8에 나와 있다.
- [0336] 단계 E1에서 다양한 단량체가 반응한다: 올레핀 거대 단량체 M6, 붕소산 에스테르 작용기 F를 포함하는 단량체 M4, 분지작용기 F'를 포함하는 단량체 M7 및 아크릴레이트 단량체 M2.
- [0337] 단계 E2에서, 올레핀성 측쇄 (La), 붕소산 에스테르 작용기 F, 분지 작용기 F' 및 아크릴레이트 작용기(표시되지 않음)를 운반하는 주쇄(P)를 갖는 빗형 공중합체가 수득된다.
- [0338] 이 공중합체의 분지 작용기 F'은 아크릴레이트 단량체 M5 및 붕소산 에스테르 단량체 M4와 반응하여 단계 E3에서 다음을 운반하는 주쇄 P를 갖는 빗형 공중합체를 생성한다:
- [0339] - 아크릴레이트 작용기(표시되지 않음)
- [0340] - 올레핀계 측쇄 (La),
- [0341] - 붕소산 에스테르 작용기 (F),

- [0342] - 붕소산 에스테르 작용기 (F) 및 아크릴레이트 작용기 (미도시)를 포함하는 측쇄 (Lb).
- [0343] ●폴리(붕소산 에스테르) 공중합체 화합물 A2의 특성
- [0344] 붕소산 에스테르 공중합체 A2는 빗형 공중합체이다. "빗형 공중합체"는 주쇄 (백본이라고도 함) 및 올리고머 측쇄를 이용할 수 있는 공중합체를 의미하는 것으로 이해된다. 측쇄는 메인 체인의 양쪽에 펜던트이다. 도 2는 빗형 중합체를 도식적으로 나타낸다.
- [0345] 공중합체 A2는 중합 가능한 작용기에서 생성되는 백본을 나타내며, 특히 메타크릴레이트 작용기 및 바람직하게는 스티렌 작용기의 백본, 및 붕소 에스테르 작용기에 의해 치환 또는 비치환 된 탄화수소 측쇄의 혼합물을 포함하며, 이들 중 일부는 올리고머이고 다른 일부는 비 올리고머 인 모노머의 펜던트 사슬이다.
- [0346] 공중합체 A2는 다음과 같은 측쇄를 나타낸다:
- [0347] -화합식 (VI), (V) 및 (X)의 단량체로 인한 사슬,
- [0348] -특히 화학식 (IX)의 거대 단량체 M6에 상응하는 폴리올레핀,
- [0349] -화합식 (VI) 및 (V) 및 임의로 (X)의 단량체의 중합으로부터 생성되는 올리고머.
- [0350] 화학식 (IV), (V) 및 (X)의 단량체는 중합가능한 작용기를 나타내며, 반응성은 공중합체의 형성을 초래하고, 붕소산 에스테르 작용기를 갖는 단량체는 통계적으로 또는 구배 방식으로 또는 공중합체의 백본을 따라 주쇄 또는 측쇄에서 혼합분포로 분포된다.
- [0351] 붕소산 에스테르 빗형 공중합체 A2는 온도, 압력 또는 전단 속도와 같은 외부 자극에 민감하다는 장점을 나타낸다. 이 민감도는 속성의 변화에 의해 반영된다. 자극에 반응하여, 공중합체 사슬의 공간에서 입체 형태가 변형되고 붕소산 에스테르 작용기는 가고 반응을 생성할 수 있는 결합반응에 어느 정도 접근할 수있게 되고 또한 반응을 교환할 수 있다. 이러한 연결 및 교환 프로세스는 되돌릴 수 있다. 빗형 공중합체 A2는 열에 민감한 공중합체, 즉 온도 변화에 민감하다.
- [0352] 유리하게는, 붕소산 에스테르 공중합체 A2는 0.25% 내지 30%, 바람직하게는 1% 내지 25%, 더 바람직하게는 5% 내지 20% 범위의 상기 공중합체에서 화학식 IV의 단량체의 몰 백분율을 갖는다.
- [0353] 유리하게는, 붕소산 에스테르 공중합체 A2는 0.25% 내지 30%, 바람직하게는 1% 내지 25%의 상기 공중합체 내 화학식 (IV)의 단량체의 몰 백분율을 가지며, 70% 내지 99.75%, 바람직하게는 75% 내지 99% 범위의 상기 공중합체에서 화학식 (V)의 몰 퍼센트를 갖는다.
- [0354] 유리하게는, 붕소산 에스테르 공중합체 A2는 상기 공중합체에서 화학식 (IV), (V) 및/또는 (X)의 스티렌 단량체 (들)의 몰 백분율이 2 mol% 내지 50 mol%, 바람직하게는 3 mol% 내지 40 mol%, 보다 바람직하게는 5 mol% 내지 35 mol%이다.
- [0355] "스티렌계 단량체(들)의 몰 백분율"은 붕소산 에스테르 공중합체 A2에서 각 스티렌계 단량체의 함량의 합을 의미하는 것으로 이해되고, 스티렌계 단량체는 다음과 같을 수 있다:
- [0356] ● 화학식 (IV)에서, u = 1이고, R<sub>9</sub>가 H이고 R<sub>8</sub>이 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 아릴 또는 C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub> 아릴기를 나타내고 화학식 (IV)의 단량체 M4의 이중 결합이 아릴기에 직접 연결됨;
- [0357] ●화학식 (V)의 경우, 화학식 (V)에서 R<sub>12</sub>는 H를 나타내고 R<sub>13</sub>은 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 아릴 및 R'<sub>13</sub>으로 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 아릴에 의해 형성된 그룹으로부터 선택되며, 여기서 R'<sub>13</sub>은 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> 알킬기이고, 화학식 (V)의 단량체 M<sub>5</sub>의 이중 결합은 아릴기에 직접 연결되고;
- [0358] 및/또는
- [0359] ●위에서 설명한대로의 화학식 (X).
- [0360] 유리하게는, 붕소산 에스테르 공중합체 A2의 주쇄는 50 내지 1500, 바람직하게는 50 내지 800 범위의 수-평균 중합도를 갖는다. 공지된 방식으로, 중합도는 제어된 라디칼 중합 기술, 특성 조건 하에 텔로머화 (telemerizataion)라고도 알려진 전달제 (transfer agent)의 존재하여 라디칼 중합 기술을 사용하거나 또는 본 발명의 공중합체가 통상적인 라디칼 중합에 의해 제조될 때 자유 라디칼 공급원의 양을 조정함으로써 제어된다.
- [0361] 유리하게는, 상기 폴리(붕소산 에스테르) 공중합체 A2는 1.04 내지 3.54, 바람직하게는 1.10 내지 3.10 범위의

다분산지수(polydispersity index: PI)를 갖는다. 이러한 값은 크기 배제 크로마토그래피(size exclusion chromatography)로 얻는다.

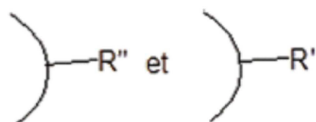
[0362] 유리하게는, 붕소산 에스테르 공중합체 A2는 10,000 내지 200,000 g / mol, 바람직하게는 25,000 내지 100,000g/mol 범위의 수 평균 몰 질량을 갖는다. 이 값은 크기 배제 크로마토 그래피로 얻는다.

[0363] 화합물 A2, 특히 폴리(붕소산 에스테르) 공중합체는, 에스테르 교환 반응(transesterification reaction)에 의해 디올 작용기를 보유하는 화합물과 소수성 매질(hydrophobic medium), 특히 비극성 매질에서 반응할 수 있는 특성을 나타낸다. 이 에스테르 교환 반응은 다음 반응식 9(scheme 9)에 따라 나타낼 수 있다:



[0364] Scheme 9

[0365] 따라서, 에스테르 교환 반응 동안, 다음으로 상징되는 탄화수소 그룹의 교환에 의해 다음으로 상징되는 탄화수소 그룹의 교환에 의해 출발 붕소산 에스테르(starting boronic ester)와 다른 화학적 구조를 갖는 붕소산 에스테르가 형성된다.



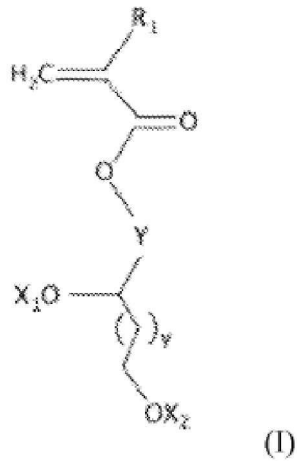
[0366]

[0367] ●폴리디올 화합물 A1

[0368] 디올 화합물 A1은 소형 분자 또는 거대 단량체일 수 있다. 바람직하게는, 폴리 디올 화합물 A1은 디올 작용기에 의해 작용화 된 하나 이상의 단량체에 상응하는 반복 단위를 포함하는 중합체이다. 바람직하게는, 폴리디올 화합물 A1은 단량체 M1의 구조와 상이한 구조를 갖는, 디올 작용기에 의해 작용화된 하나 이상의 단량체 M1 및 하나 이상의 단량체 M2에 상응하는 반복 단위를 포함하는 공중합체이다. 유리하게는, 폴리 디올 화합물 A1은 디올 작용기에 의해 작용 화 된 적어도 하나의 단량체 M1, 단량체 M1의 구조와 상이한 구조를 갖는 적어도 하나의 단량체 M2 및 적어도 하나의 스티렌 단량체 M3에 상응하는 반복 단위를 포함하는 공중 합체이며, M1과 M2의 구조와는 다르다. 바람직한 대체 형태에 따르면, 폴리 디올 화합물 A1은 디올 작용기에 의해 작용 화 된 하나 이상의 단량체 M1, 단량체 M1의 구조와 다른 구조를 갖는 하나 이상의 단량체 M2, M1 및 M2의 구조와 상이한 구조를 갖는 하나 이상의 스티렌 단량체 M3, 및 하나의 올레핀 계 단량체 M6에 상응하는 반복 단위를 포함하는 공중 합체이다.

[0369] ●단량체 M1

[0370] 본 발명의 빗형 중합체 (A1)의 제 1 단량체 M1은 일반식 (I)을 갖는다:



[0371]

[0372] 여기서,

[0373]  $-R_1$  은  $-H$ ,  $-CH_3$  및  $-CH_2-CH_3$  로 형성된 그룹으로부터 선택되고;

[0374]  $-Y$ 는 0 또는 1의 정수이고;

[0375]  $-Y$ 는  $C_1-C_{20}$  알킬 사슬에서 선택되는 2가 연결기를 나타내며, 임의로 하나 이상의 에테르- $O$ -브리지를 포함하고; 바람직하게  $Y$ 는  $-(CH_2)_x-$  또는  $-(CH_2)_{x'}-O-(CH_2)_{x''}-$  사슬에서 선택된 기(그룹)으로부터 선택되고, 여기서

[0376] ●  $x$ 는 1 내지 18사이의 정수, 바람직하게는 2 내지 18, 더욱 바람직하게는 3 내지 8 이며, 더더욱 바람직하게는 4이고;

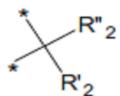
[0377] ● ' 및  $x''$ 는 1 내지 17 사이의 정수이고,  $x' + x''$ 는 2 내지 18 사이의 정수이고, 더욱 바람직하게는 3 내지 8이며, 유리하게는  $x'$ 는 1 내지 4 사이의 정수,  $x''=1$ 이며, 더더욱 바람직하게는  $x'$ 는 2이고  $x''$ 는 1이다;

[0378]  $-y$ 는 0 또는 1의 정수이고; 바람직하게  $y$ 는 0이며;

[0379]  $-X_1$  및  $X_2$ 는 동일하거나 상이하며, 수소, 테트라히드로피라닐, 메틸옥시메틸, tert-부틸, 벤질, 트리메틸 실릴 및 t-부틸 디메틸실릴에 의해 형성된 그룹으로부터 선택되고; 또는

[0380]  $-X_1$  및  $X_2$ 는 산소 원자와 함께 다음 공식의 다리를 형성합니다:

[0381] 여기에서:

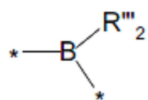


[0382]

[0383] - 별 (\*) 은 산소 원자 결합을 상징하고,

[0384]  $-R'_2$  및  $R''_2$  는 서로 동일하거나 상응하며, 수소 및  $C_1-C_{11}$  알킬기로 형성된 그룹으로부터 선택되며;

[0385] 또는



[0386]

[0387] 여기에서:

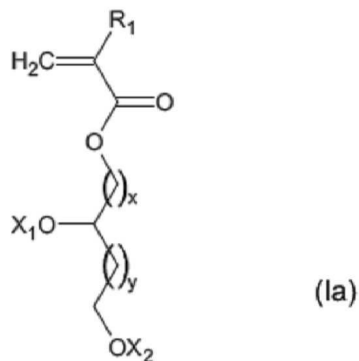
[0388] -별(\*)는 산소원자와의 결합을 상징하고,

[0389]  $-R'''_2$  는  $C_6-C_{30}$  아릴(aryl),  $C_7-C_{30}$  아랄킬(aralkyl) 및  $C_2-C_{30}$  알킬(alkyl) 로 형성된 그룹으로부터 선택되고,

바람직하게는  $C_6-C_{18}$  아틸, 더욱 바람직하게는 페닐(phenyl)이다.

[0390] 바람직하게는,  $R'_2$  and  $R''_2$  는  $C_1-C_{11}$  알킬기 일 때, 탄화수소 사슬은 선형 사슬이다. 바람직하게,  $C_1-C_{11}$  알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-노닐, n-데실, 및 n-운데실로 형성된 그룹에서 선택된다. 더 바람직하게는  $C_1-C_{11}$  알킬기는 메틸이다.

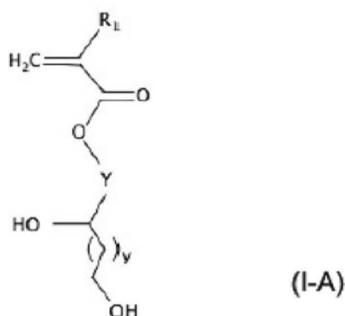
[0391] 바람직하게는,  $R'''_2$  가  $C_2-C_{30}$  알킬기일 때, 탄화수소 사슬은 선형이다. 보다 바람직하게는 단량체 M1은 일반식 (Ia)에 해당한다.



[0392]

[0393] 여기서 x는 1내지 18 사이의 정수이고, 바람직하게는 2 내지 18, 더욱 바람직하게는 3 내지 8이다; 더욱 바람직하게는 x는 4이다.

[0394] 일반식 (I)에서의 단량체 중에서, 화학식 I-A에 해당하는 단량체는 바람직한 단량체의 일부를 형성한다:



[0395]

[0396] -  $R_1$  은 -H, -CH<sub>3</sub> 및 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>으로 형성된 기(그룹)으로부터 선택되고, 바람직하게는 -H 및 -CH<sub>3</sub>;

[0397] - Y는  $-(CH_2)_x-$  또는  $-(CH_2)_{x'}-O-(CH_2)_{x''}-$  사슬에서 선택된 기(그룹)으로부터 선택되는 2가 연결기를 나타내며, 여기서

[0398] ●x는 1 내지 18사이의 정수, 바람직하게는 2 내지 18, 더욱 바람직하게는 3 내지 8 이며, 더더욱 바람직하게는 4이고;

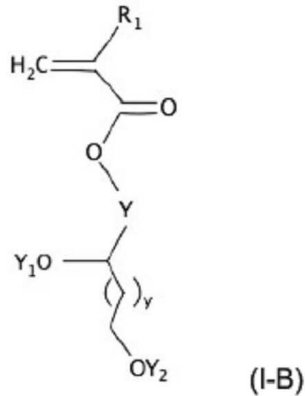
[0399] ●x' 및 x''는 1 내지 17 사이의 정수이고, x' + x''는 2 내지 18 사이의 정수이고, 더욱 바람직하게는 3 내지 8이며, 유리하게는 x'는 1 내지 4 사이의 정수, x''=1이며, 더더욱 바람직하게는 x'는 2이고 x''는 1이다;

[0400] -y는 0 또는 1의 정수이고; 바람직하게 y는 0이다.

[0401] 화학식 (I-A)의 단량체 중에서, 화학식 (Ia-A)에 해당하는 단량체는 바람직한 단량체의 일부를 형성한다:

[0402] 여기서  $R_1$ , x 및 y는 공식 (I-A)에서와 동일한 정의 및 동일한 선호도를 갖는다.

[0403] 화학식 (I)의 단량체 중 화학식 (I-B)에 해당하는 단량체는 바람직한 단량체의 일부를 형성한다:



[0404]

[0405] - R<sub>1</sub> 은 -H, -CH<sub>3</sub> 및 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>으로 형성된 기(그룹)으로부터 선택되고, 바람직하게는 -H 및 -CH<sub>3</sub>;

[0406] - Y는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>- 또는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>'-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>'- 사슬에서 선택된 기(그룹)으로부터 선택되는 2가 연결기를 나타내며, 여기서

[0407] ●x는 1 내지 18사이의 정수, 바람직하게는 2 내지 18, 더욱 바람직하게는 3 내지 8 이며, 더더욱 바람직하게는 4이고;

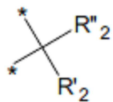
[0408] ●x' 및 x''는 1 내지 17 사이의 정수이고, x' + x''는 2 내지 18 사이의 정수이고, 더욱 바람직하게는 3 내지 8이며, 유리하게는 x'는 1 내지 4 사이의 정수, x''=1이며, 더더욱 바람직하게는 x'는 2이고 x''는 1이다;

[0409] -y는 0 또는 1의 정수이고; 바람직하게 y는 0이다.

[0410] - Y<sub>1</sub> 및 Y<sub>2</sub>는 동일하거나 상이하며, 테트라히드로피라닐, 메틸옥시메틸, tert-부틸, 벤질, 트리메틸 실릴 및 t-부틸 디메틸실릴에 의해 형성된 그룹으로부터 선택되고; 또는

[0411] - Y<sub>1</sub> 및 Y<sub>2</sub>는 산소 원자와 함께 다음 공식의 다리를 형성합니다:

[0412] 여기에서:



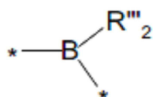
[0413]

[0414] - 별 (\*) 은 산소 원자 결합을 상징하고,

[0415] - R'<sub>2</sub> 및 R''<sub>2</sub> 는 서로 동일하거나 상응하며, 수소 및 C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub> 알킬기로 형성된 그룹으로부터 선택되며;

[0416] 또는 Y<sub>1</sub> 및 Y<sub>2</sub>는 산소원자와 함께, 다음 화학식의 붕소 에스테르를 형성한다.

[0417]



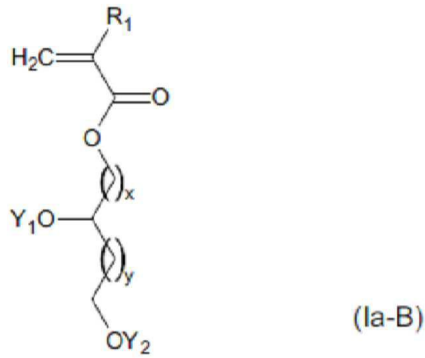
[0418]

[0419] 여기에서:

[0420] -별(\*)는 산소원자와의 결합을 상징하고,

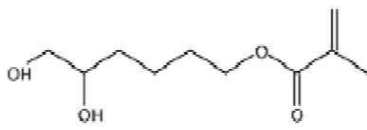
[0421] - R'''<sub>2</sub> 는 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 아릴(aryl), C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub> 아랄킬(aralkyl) 및 C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> 알킬(alkyl) 로 형성된 그룹으로부터 선택되고, 바람직하게는 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 아릴, 더욱 바람직하게는 페닐(phenyl)이다.

- [0422] 바람직하게는,  $R'_2$  and  $R''_2$  는  $C_1$ - $C_{11}$  알킬기 일 때, 탄화수소 사슬은 선형 사슬이다. 바람직하게,  $C_1$ - $C_{11}$  알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-노닐, n-데실, 및 n-운데실로 형성된 그룹에서 선택된다. 더 바람직하게는  $C_1$ - $C_{11}$  알킬기는 메틸이다.
- [0423] 바람직하게는,  $R'''_2$  가  $C_2$ - $C_{30}$  알킬기일 때, 탄화수소 사슬은 선형이다.
- [0424] 보다 바람직하게는 단량체 M1은 일반식 (Ia)에 해당한다.
- [0425] 화학식 (I-B)의 단량체 중에서, 화학식 (Ia-B)에 해당하는 것은 바람직한 단량체의 일부를 형성한다:

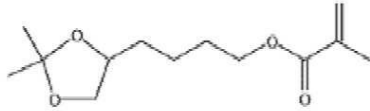


- [0426]
- [0427] 여기서  $R_1$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $Y_1$  및  $Y_2$ 는 식 (I-B)에서와 동일한 정의 및 동일한 선호도를 갖는다.

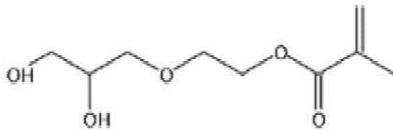
[0428] 화학식 I의 바람직한 디올 단량체(diol monomers)의 예는 다음과 같다:



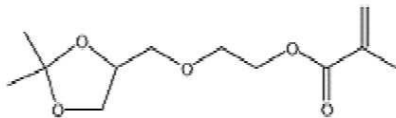
CAS 45755-07-1



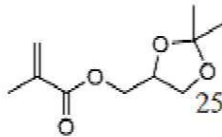
CAS 86218-23-7



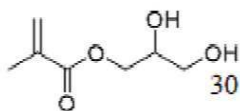
CAS 60503-49-3



CAS 60503-48-2



CAS 7098-80-8



CAS 5919-74-4

[0429]

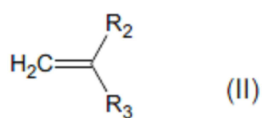
[0430] 빗형 폴리디올 공중합체(A1)의 합성은 보호된 형태의 단량체(I-B)를 다른 공단량체(comonomer)와 공중합(copolymerization)한 다음 단량체(I-B)의 디올 작용기의 탈보호(deprotection)를 포함할 수 있다.

[0431] ●단량체 M1 획득하기

[0432] 일반식 (I)의 단량체 M1은 W02015/110642, W02015/110643 및 W02016113229에 기재된 방법에 따라 수득되며, 단량체 M1의 합성은 이들 출원의 실험 부분에 예시되어 있다.

[0433] ●단량체 M2

[0434] 본 발명의 빗형 공중합체 A1의 제 2 단량체는 일반식(II)을 갖는다:



[0435]

[0436] 여기서,

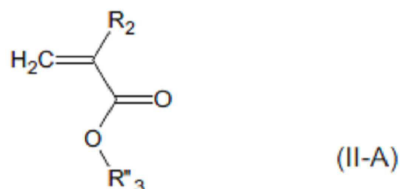


[0437] - R<sub>2</sub>는 -H, -CH<sub>3</sub> 및 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>에 의해 형성된 그룹에서 선택되고, 바람직하게는 -H, 및 -CH<sub>3</sub> 이고;

[0438] - R<sub>3</sub>는 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 아릴기로 형성되고 R'<sub>3</sub> -C(O)-O-R'<sub>3</sub>, -O-R'<sub>3</sub>, -S-R'<sub>3</sub> 및 -C(O)-N(H)-R'<sub>3</sub>기로 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 아릴기, 여기서 R'<sub>3</sub>는 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 알킬기이다.

[0439] 바람직하게, R'<sub>3</sub>는 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 알킬기이고, 탄화수소 사슬이 선형인 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 알킬기이다.

[0440] 화학식 (II)의 단량체 중에서, 화학식 (II-A)에 해당하는 단량체는 바람직한 단량체의 일부를 형성한다:



[0441]

[0442] 여기서

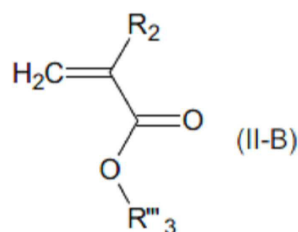
[0443] - R<sub>2</sub>는 -H, -CH<sub>3</sub> 및 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>에 의해 형성된 그룹에서 선택되고, 바람직하게는 -H, 및 -CH<sub>3</sub> 이고;

[0444] - R'<sub>3</sub>는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬기이다.

[0445] "C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬기" 1 내지 8 개의 탄소 원자를 포함하는 포화, 선형 또는 분지형 탄화수소 사슬을 의미하는 것으로 이해된다. 바람직하게는 탄화수소 사슬은 선형이다.

[0446] 바람직하게는, 단량체 (IIA)에 해당하는 단위는 공중합체 A1의 주쇄에 존재한다.

[0447] 화학식 (II)의 단량체 중에서 화학식 (II-B)에 해당하는 단량체는 또한 바람직한 단량체의 일부를 형성한다:



[0448]

[0449] 여기서,

[0450] - R<sub>2</sub>는 -H, -CH<sub>3</sub> 및 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>에 의해 형성된 그룹에서 선택되고, 바람직하게는 -H, 및 -CH<sub>3</sub> 이고;

[0451] - R'''<sub>3</sub>는 C<sub>9</sub>-C<sub>30</sub> 알킬기이다.

[0452] "C<sub>9</sub>-C<sub>30</sub> 알킬기"는 9 내지 30 개의 탄소 원자를 포함하는 포화, 선형 또는 분지형 탄화수소 사슬을 의미하는 것으로 이해된다. 바람직하게는 탄화수소 사슬은 선형이다.

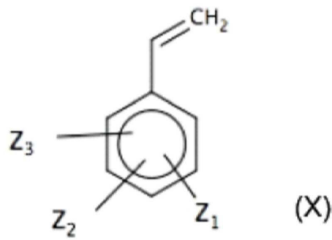
[0453] 바람직하게는, 단량체 (IIB)에 해당하는 단위는 공중합체 A1의 올리고머 펜던트 사슬에 존재한다.

[0454] ● 단량체 M2 획득하기

[0455] 화학식 (II), (II-A) 및 (II-B)의 단량체는 당업자에게 잘 알려져 있다. Sigma-Aldrich® 및 TCI®에서 판매한다.

[0456] ● 단량체 M3

[0457] 본 발명의 빗형 공중합체 A1의 제 3 단량체는 일반식 (X)에 해당하며, 이 화학식의 파라미터는 공중합체 A2의 합성에 사용되는 단량체 M3에 대해 상기와 동일한 정의를 갖는다.

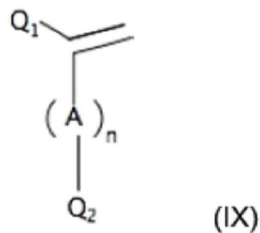


[0458]

[0459] A1의 합성을 위한 바람직한 단량체 M3는 A2의 합성과 동일하다.

[0460] ●단량체 M6

[0461] 단량체 M6는 일반식 (IX)를 가지며, 이 화학식의 매개 변수는 공중합체 A2의 합성에 사용되는 단량체 Me6에 대해 상기와 동일한 정의를 갖는다:



[0462]

[0463] A1의 합성을 위한 바람직한 단량체 M6는 A1의 합성과 동일하다.

[0464] ●다른 단량체

[0465] 본 발명의 빗형 공중합체 A1은 상기에 상세히 기술된 반복 단위에 추가하여, 단량체 M1, M2, M3 및 M6에 대응하여 펜던트 사슬에서와 같이 주쇄에 유도된 다른 반복 단위를 포함 할 수 있다. 다른 공단량체로부터, 이들의 비율은 공중합체 A1가 구성되는 반복 단위의 총 중량을 기준으로 최대 20중량%, 바람직하게는 최대 10중량%, 더욱 바람직하게는 최대 5중량%이다.

[0466] ●공중합체 A1의 구성

[0467] 공중합체 A1은 선형 또는 분지형 공중합체 일 수 있고, 특히 빗형 공중합체이다.

[0468] 이들이 빗형 공중합체인 경우, 공중합체 A1은 올리고머가 아닌 측쇄 및 올리고머 측쇄를 포함 할 수 있다. 단량체 M1, M2 및/또는 M3이 공중합체 A1의 주쇄에 포함되는 경우, 단량체 M1, M2 및 M3의 사슬은 이들 중합체의 비 올리고머 측쇄를 형성한다.

[0469] A1이 빗형 공중합체인 경우, 단량체 M1, M2 및 M3은 주쇄 및/또는 측쇄에 존재할 수 있다. 측쇄에는 올리고머의 형태로 존재한다. 선택적으로, 다른 단량체는 주쇄 및/또는 측쇄에 존재할 수 있다.

[0470] 단량체 M6은 주쇄의 공중합에 사용될 수 있고 올리고머 측쇄 01을 제공한다.

[0471] 제 2 대안적인 형태에 따르면, 빗형 공중합체 A1은 일반식 II의 단량체 M2에 대응하는 적어도 반복 단위 및 일반식 I의 단량체 M1에 대응하는 임의의 반복 단위 및/또는 일반식 X의 단량체 M3에 대응하는 반복단위를 포함하는 올리고머 측쇄 02로 구성된다.

[0472] 공중합체 A1은 랜덤 공중합체 또는 구배 공중합체 또는 혼합 랜덤/구배 공중합체 일 수 있다.

[0473] ●바람직한 폴리디올 공중합체

[0474] 일 실시예에서, 바람직한 디올 공중합체 A1은 적어도 후술하는 바를 포함한다:

[0475] - 상기 기재된 바와 같은 일반식 (I)의 제 1 단량체 M1에 상응하는 반복 단위; 특히 앞서 기재된 일반식 (I-A);

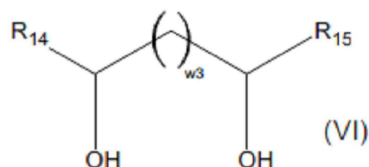
[0476] - R<sub>2</sub> 는 -CH<sub>3</sub> 이고 R<sub>3</sub> 는 -C(O)-O-R'<sub>3</sub> 기이고, 여기서 -R'<sub>3</sub> 는 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 알킬(alkyl)을 나타내는 화학식 (I)의 제 2 단량체 M2에 해당하는 반복 단위;

- [0477] - 상기 기재된 바와 같은 일반식 (X)의 제 3 단량체 M3에 상응하는 반복 단위; 특히 스티렌.
- [0478] 다른 실시예에서, 바람직한 빗형 공중합체는 적어도 후술하는 바를 포함한다:
- [0479] -상기 기재된 바와 같은 일반식(I)의 제 1 단량체 M1에 상응하는 반복 단위; 특히 앞서 기재된 일반식 (I-A);
- [0480] -  $R_2$  는  $-CH_3$  이고  $R_3$  는  $-C(O)-O-R'_3$  기이고, 여기서  $-R'_3$  는 H 또는  $C_1-C_8$  알킬을 나타내는 화학식 (II-A)의 제 2 단량체 M2에 해당하는 반복 단위;
- [0481] - 상기 기재된 바와 같은 일반식 (X)의 제 3 단량체 M3에 상응하는 반복 단위; 특히 스티렌.
- [0482] - 하나 이상의 폴리올레핀 단편을 포함하는 올리고머 측쇄 O1, 특히 일반식 (IX)의 단량체 M6에 상응하는 측쇄를 포함하는 올리고머 측쇄 O1, 보다 우선적으로  $Q_2$ 는  $-Q'$ ,  $-S-(CH_2)_2-C(O)-O-Q'$  또는  $-C(O)-O-Q'$  그룹에서 선택되며,  $Q'$ 는 폴리올레핀이다.
- [0483] 다른 실시예에서, 바람직한 공중합체 A1은 적어도 후술하는 바를 포함한다:
- [0484] - 앞서 설명된 일반식(I)의 제 1 단량체 M1에 대응하는 반복 단위;
- [0485] - 앞서 설명된 일반식 (II-A)의 제 2 단량체 M2에 대응하는 반복 단위;
- [0486] -일반식 (II-A)의 제 1 단량체와는 다른 앞서 설명된 바와 같은 화학식 (II-B)의 제 3 단량체 M2에 대응하는 반복 단위; 와
- [0487] -일반식 (X)의 제 4 단량체 M3에 대응하는, 특히 스티렌에 해당하는 반복 단위.
- [0488] 이 실시예에서, 바람직한 공중합체 A1은 적어도 다음을 포함하는 반복 단위를 포함한다:
- [0489] - 전술한 바와 같은 일반식 (I)의 제 1 단량체 M1;
- [0490] - 일반식 (II-A)에 따른 제 2 단량체 M2, 여기서  $R_2$  is  $-CH_3$  및  $R'_3$  는  $C_1-C_8$  알킬기, 바람직하게는 선형  $C_1-C_8$  알킬(alkyl);
- [0491] - 일반식 (II-B)에 따른 제 3 단량체 M2, 여기서  $R_2$  는  $-CH_3$  및  $R'''$ 는  $C_9-C_{30}$  알킬기이고, 바람직하게는 선형  $C_9-C_{30}$  알킬(alkyl), 더 나은 선형  $C_{12}-C_{24}$  알킬(alkyl); 및
- [0492] - 전술 한 바와 같은 일반 식 (X)의 제 4 단량체 M3, 특히 스티렌.
- [0493] 이 실시예에 따르면, 바람직한 공중합체 A1은 적어도 다음과 같은 공중합으로부터 발생한다:
- [0494] -상기 기재된 바와 같은 일반식 (I)의 제 1 단량체 M1;
- [0495] - n-부틸 메타크릴레이트인 제 2 단량체 M2;
- [0496] -팔미틸 메타 크릴 레이트(palmityl methacrylate), 스테아릴메타크릴레이트(stearyl methacrylate), 아라키딜 메타크릴레이트(arachidyl methacrylate) 및 베헤닐 메타크릴레이트(behenyl methacrylate)에 의해 형성된 그룹에서 선택된 제 3 단량체 M2,
- [0497] -선택적으로, 상기 기재된 바와 같은 일반식(X)의 제 4 단량체 M3, 특히 스티렌.
- [0498] 하나의 바람직한 실시예에서, 디올 공중합체 A1은 빗형 공중합체이다.
- [0499] 일 실시예에서, 바람직한 빗형 공중합체 A1은 적어도 다음을 포함한다:
- [0500] -상기 기재된 바와 같은 일반식(I)의 제 1 단량체 M1에 상응하는 반복 단위;
- [0501] - $R_2$ 가  $-CH_3$ 이고  $R_3$ 가  $-C(O)-O-R'_3$  기이고  $-R'_3$ 이 H 또는  $C_1-C_{30}$  알킬을 나타내는 화학식(II)의 제2 단량체 M2에 해당하는 반복 단위;
- [0502] -상기 기재된 바와 같은 화학식 (IX)의 제 3 단량체 M6에 상응하는 반복 단위, 유리하게는  $Q_1$ 이 H를 나타내고,  $n = 0$ 이고,  $Q_2$ 가  $-CO-OQ'$  '이고  $Q'$ 가 올레핀을 나타내는 화학식 (IX)의 단량체 M6.
- [0503] 이 실시예에 따르면, 바람직하게는, 올리고머 측쇄는 공중합체 A1의 총 중량에 대해 20% 내지 95 중량%를 나타

낸다.

- [0504] 제 1 바람직한 대체 형태에 따르면, 폴리올레핀 단편을 포함하는 올리고머 측쇄 01은 공중합체 A1의 총 중량에 대해 20 내지 70중량%를 나타낸다.
- [0505] 제 2 바람직한 대체 형태에 따르면, 일반식 (II)의 단량체 M2에 따른 적어도 반복 단위 및 선택적으로 일반식 (I)의 단량체 M1에 대응하는 반복단위 및/또는 일반식 (X)의 단량체 M3에 대응하는 반복단위를 포함하는 올리고머 측쇄 02는 공중합체 A1의 총 중량의 30 내지 95중량%를 나타낸다.
- [0506] 바람직하게는, 비올리고머 측쇄는 공중합체 A1의 총 중량에 대해 5% 내지 80중량%를 나타낸다.
- [0507] 바람직하게는, 화학식(X)의 반복 단위는 공중합체 A1을 구성하는 단량체의 총 몰수에 대해 2mol% 내지 50mol%를 나타낸다.
- [0508] 바람직하게는, 단량체 M2에 해당하는 반복 단위는 공중 합체 A1이 구성되는 단량체의 총 몰수에 대해 10mol% 내지 90mol%, 바람직하게는 30 mol% 내지 80mol%를 나타낸다.
- [0509] 바람직하게는, 단량체 M1에 해당하는 반복 단위는 공중합체 A1이 구성되는 단량체의 총 몰수에 대해 1mol% 내지 50mol%, 바람직하게는 5mol% 내지 30mol%를 나타낸다.
- [0510] 반복 단위 및/또는 단량체(예: M1, M2 또는 M3)의 몰%를 공중합체 A1이 구성되는 단량체의 총 몰수에 대해 계산하고 후자가 폴리올레핀 유형의 단편을 포함하는 하나 이상의 측쇄를 포함하는 경우, 폴리올레핀 단편은 단일 단량체 (M6)로 계산하여 통합된다.
- [0511] ●폴리디올 공중합체 A1의 수득 방법
- [0512] 당업자는 그의 일반적인 지식에 의거하여 폴리디올 공중 합체 A1을 합성할 수 있는 위치에 있다.
- [0513] 공중합체 A1이 선형인 경우, WO 2015/110642, WO 2015/110643 및 WO 2016113229에 기재된 방법에 따라 얻을 수 있으며, 이러한 공중 합체 A1의 합성은 이들 특허 출원의 실험 부분에 예시되어있다.
- [0514] 공중 합체 A1이 빗형 공중합체인 경우, 붕소산 에스테르 작용기를 갖는 공중합체 A2에 대해 상술 한 방법에 따라 얻을 수 있다.
- [0515] ○외인성 화합물 A4
- [0516] 일 실시예에 따르면, 첨가제의 조성은 적어도 다음의 혼합으로부터 발생한다:
- [0517] - 빗형 폴리디올 공중합체 A1,
- [0518] - 2개 이상의 붕소산 에스테르 작용기를 포함하고, 하나 이상의 에스테르 교환 반응에 의해 상기 폴리디올 공중합체 A1과 결합(associate)할 수 있는 공중합체 A2,
- [0519] - 외인성 폴리올 화합물 A4(exogenous opolyol compound A4).
- [0520] 유리하게는, 본 발명의 이 실시예에 따르면, 공중합체 A2의 붕소산 에스테르 작용기에 대한 첨가제 조성물 중 외인성 화합물 A4의 몰 백분율 범위는 0.025% 내지 5000%, 바람직하게는 0.1% 내지 1000%, 더욱 바람직하게는 0.5% 내지 500%, 더 바람직하게는 여전히 1% 내지 150%이다.
- [0521] 외인성 화합물 A4는 폴리올, 특히 1,2- 디올 및 1,3- 디올, 뿐만 아니라 글리세롤 유도체(glycerol derivatives)로부터 선택 된다. 본 발명의 의미 내에서, "외인성 화합물"은 하나 이상의 빗형 폴리디올 공중합체 A1 및 하나 이상의 화합물 A2, 특히 폴리(붕소산 에스테르)공중합체의 혼합으로부터 생성되는 첨가제 조성물에 첨가되는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0522] 화합물 A4는 하나 이상의 디올 그룹을 포함하고 윤활 조성물(lubricating composition)에 사용하기에 적합한 유기 화합물로부터 선택된다. 바람직하게는, 화합물 A4는 2 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소 화합물로부터 선택된다.
- [0523] 바람직하게는, 이러한 외인성 화합물 A4는 윤활 첨가제, 예를 들어 윤활 조성물에서 마찰 개질제(friction modifier), 증점제(thickener), 분산제(dispersant) 또는 세제의 기능으로 알려진 화합물로부터 선택된다.
- [0524] 특히, 외인성 화합물 A4는 1,2- 디올 및 1,3- 디올뿐만 아니라 글리세롤 유도체로부터 선택될 수 있다.

[0525] 바람직한 실시예에 따르면, 외인성 화합물 A4는 일반식 (VI)을 가질 수 있다:



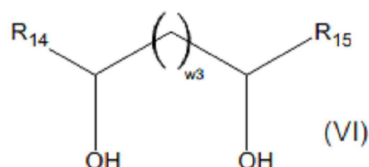
[0526]

[0527] -w3는 0 또는 1의 정수이고;

[0528] -동일하거나 상이한 R<sub>14</sub> 및 R<sub>15</sub>는 -T, -CH<sub>2</sub>-O-T and -CH<sub>2</sub>-O-C(O)-T 로 형성된 그룹으로부터 선택되고, 여기서 T는 수소 및 탄화수소 사슬로 형성되며, 바람직하게는 1 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 선형 알킬 사슬이며, 바람직하게는 4 내지 18개의 탄소 원자, 바람직하게는 6 내지 12개의 탄소원자를 갖는다.

[0529] "1 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 사슬"은 1 내지 24개의 탄소원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 또는 알케닐을 의미하는 것으로 이해된다. 바람직하게, 탄화수소 사슬은 선형 알킬기이다. 바람직하게 이는, 4 내지 18개의 탄소 원자, 바람직하게는 6 내지 12개의 탄소원자를 포함한다.

[0530] 일 실시예에서, 외인성 화합물 A4는 일반식(IV)를 가진다:



[0531]

[0532] w3는 0 또는 1의 정수이고,

[0533] 동일하거나 상이한 R<sub>14</sub> 및 R<sub>15</sub>는 수소 및 1 내지 24개의 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 18개의 탄소 원자, 바람직하게는 6 내지 12개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 사슬로 형성된 그룹으로부터 선택된다.

[0534] 다른 바람직한 실시예에서, 외인성 화합물은 당 및 당 유도체(sugar derivatives)로부터 선택된다.

[0535] 당업자는 그의 일반적인 지식을 이용하여 윤활유와 상용성인 당 및 당 유도체 중에서 선택할 수 있다.

[0536] 화학식 (VI)의 화합물은 Sigma-Aldrich®, Alfa Aesar® 및 TCI®와 같은 공급자로부터 시판되고 있다.

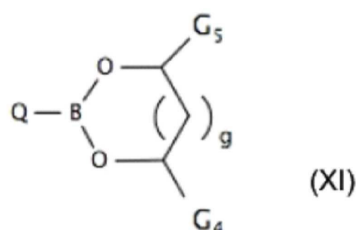
[0537] ○외인성 화합물 A5

[0538] 일 실시예에 따르면, 첨가제의 조성은 적어도 다음의 혼합으로부터 발생한다:

[0539] -빗형 폴리디올 공중합체 A1,

[0540] - 적어도 2개의 붕소산에스테르 작용기를 포함하고, 적어도 하나의 에스테르 교환 반응에 의해 상기 빗형 폴리디올 공중합체 A1과 결합할 수 있는 공중합체 A2,

[0541] - 화학식 (XI)에 대응하는 것에서 선택된 외인성 화합물 A5:



[0542]

[0543] 여기서:

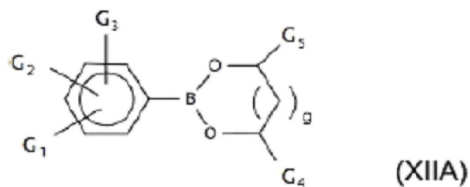
[0544] -Q는 하이드록실 또는 -OJ 또는 -C(O)-O-J 기에서 선택된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 그룹에 의해 선택적

으로 치환된 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 탄화 수소기로부터 선택된 그룹을 나타내며, 여기서 J는 1 내지 24 탄소원자를 포함하는 탄화수소그룹이다.

[0545] - 동일하거나 상이한  $G_4$  및  $G_5$ 는 1 내지 24개의 탄소 원자, 하이드록실 또는 -OJ 또는 -C(O)-O-J 기에서 선택된 그룹을 나타내며, 여기서 J는 1 내지 24 탄소원자를 포함하는 탄화수소그룹이고,

[0546] -g는 0 또는 1을 나타낸다.

[0547] 유리하게는, 외인성 화합물 A5는 화학식 (XIIA)에 대응된다:



[0548]

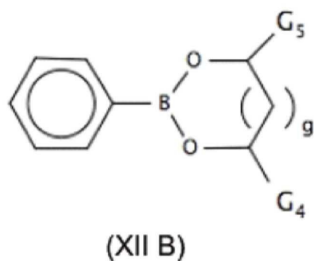
[0549] 여기서:

[0550] 동일하거나 상이한  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$ ,  $G_4$  및  $G_5$ 는 수소 원자, 1 내지 24개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소 사슬, 하이드록실 또는 -OJ 또는 -C(O)-O-J 기로 형성된 그룹을 나타내며, 여기서 J는 1 내지 24 탄소원자를 포함하는 탄화수소그룹이고,

[0551] -g는 0 또는 1을 나타낸다.

[0552] 바람직한 실시예에 따르면, 빗형 공중합체 A1의 디올 작용기에 대한 외인성 화합물 A5의 몰분율은 0.025% 내지 5000%, 바람직하게는 0.1% 내지 1000%, 더욱 바람직하게는 0.5% 내지 500%, 더더욱 바람직하게는 1% 내지 150%이다.

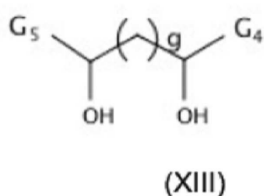
[0553] 바람직한 실시예에 따르면, 외인성 화합물 A5는 화학식 (XII B)에 상응하는 것들로부터 선택된다:



[0554]

[0555] 다시 바람직한 실시예에 따르면, 외인성 화합물 A5는 화학식 (XII B)에 대응하는 것들로부터 선택되며,  $g=0$ ,  $G_4$  =H이고,  $G_5$ 는  $C_1$ - $C_{24}$  알킬을 나타낸다.

[0556] 에스테르 교환 반응에 의해, 외인성 화합물 A5는 식(XIII)의 디올 단편 A6를 현장에서(*in situ*) 방출한다:



[0557]

[0558] ○본 발명에 따른 첨가제의 조성물

[0559] 본 발명의 주제는 결합성이고 열 가역성 방식으로 교환 될 수있는 화합물의 조성물이며, 이 조성물은 적어도 다음을 혼합하여 생성된다:

[0560] -폴리디올 화합물 A1, 특히 상기 기재된 바와 같은 폴리디올 공중합체 A1 또는 특히 상기 기재된 방법 중 하나



에 의해 획득될 수 있는 것;

[0561] -2 개 이상의 붕소산 에스테르 작용기를 포함하는 빗형 공중합체 A2.

[0562] 이러한 첨가제 구성을 통해 첨가되는 매체의 유연학적 거동을 제어하고 조절할 수 있다. 매체는 용매, 미네랄 오일, 천연 오일 또는 합성 오일과 같은 소수성, 특히 비극성 매체 일 수 있다.

[0563] ○본 발명에 따른 첨가제의 신규 조성물의 특징

[0564] 본 발명의 첨가제 조성물은 사용 된 화합물 A1, A2 및 임의로 A4 및/또는 A5의 비율에 따라 온도의 함수로서 매우 다양한 유연학적 특성을 나타낸다.

[0565] 상기 정의된 바와 같은 빗형 공중합체 A1 및 화합물 A2는 특히, 소수성 매질, 특히 비극성 소수성 매질에서 열가역적 방식(thermoreversible way)으로 결합되고 화학적 결합을 교환하는 이점을 나타낸다.

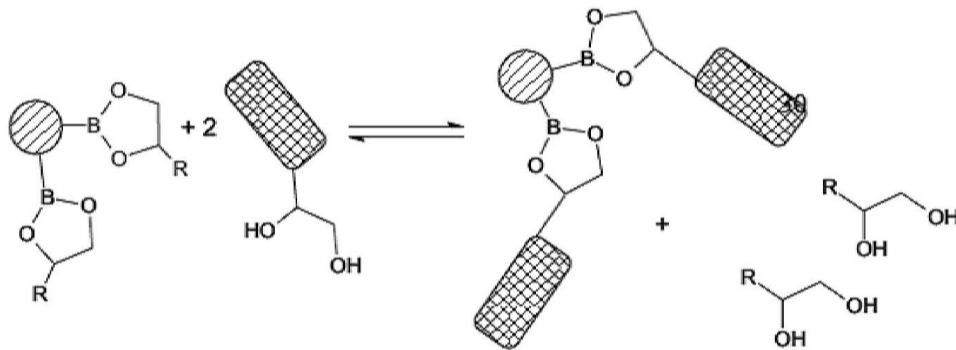
[0566] 특정 조건 하에서, 상기 정의된 바와 같은 빗형 폴리디올 공중합체 A1 및 화합물 A2는 가교(crosslinked)될 수 있다.

[0567] 빗형 폴리디올 공중합체 A1 및 화합물 A2는 또한 교환 가능한 이점을 나타낸다.

[0568] "결합성(associative)"는 특히 폴리(붕소산 에스테르) 공중합체와 함께 적어도 2개의 붕소산 에스테르 작용기를 포함하는 화합물 A2와 빗형 폴리디올 공중합체 A1 사이에 붕소산 에스테르 유형의 공유 화학 결합이 확립됨을 의미하는 것으로 이해 된다. 빗형 폴리디올 A1 및 화합물 A2의 기능 및 혼합물의 구성에 따라, 빗형 폴리디올 A1과 화합물 A2 사이의 공유 결합(covalent bonds)의 형성은 3차원 중합체 네트워크(three-dimensional polymeric network)의 형성으로 이어질 수도 있고 그렇지 않을 수도 있다.

[0569] "화학 결합(Chemical bond)"는 붕소산 에스테르 유형의 공유화학 결합을 의미하는 것으로 이해된다.

[0570] "교환 가능(Exchangeable)"화합물이 화학적 작용기의 총 수(total number) 및 특성이 변형되지 않고 서로 화학적 결합을 교환할 수 있음을 의미하는 것으로 이해 된다. 교환(에스테르 교환)화학 반응은 다음 반응식 10(scheme 10)에 설명되어 있다:



Scheme 10

[0571]

여기서:

[0572]

- R은 빗형 공중합체A2의 화학 그룹,

[0573]

- 빗형 공중합체 A2의 나머지 화학 구조를 상징하는 빗금친 원,

[0574]

-폴리디올 화합물 A1의 화학 구조의 나머지를 상징하는 사각형.

[0575]

[0576] 화합물 A2의 붕소산 에스테르 결합, 선택적으로 화합물 A2의 붕소산 에스테르와 외인성 화합물 A4 및/또는 A5 사이의 에스테르교환 반응에 의해 형성된 에스테르 결합 뿐만 아니라 빗형 폴리디올 A1 및 화합물 A2의 결합에 의해 형성된 붕소산 에스테르 결합은 붕소산 에스테르 작용기 및 디올 작용기의 총 수에 영향을 주지 않고 새로운 붕소산 에스테르 및 새로운 디올 작용기를 형성하도록, 현장(in situ)에서 방출된 화합물 A3에 의해 운반되는 디올 작용기와 선택적으로 외인성 화합물 A4 및/또는 A5에 의해 운반되는 디올 작용기와 교환될 수 있다. 화학적 결합의 이 다른 교환 과정은 디올의 존재하에 붕소산 에스테르 작용기의 연속적인 교환을 통해 복분해 반응(metathesis reaction)에 의해 수행된다. 도 3에는 화학 결합의 다른 교환과정이 도시되어 있는 바, 여기에서 중합체 A2-1과 결합된 폴리디올 공중합체 A1-1이 붕소산 에스테르 공중합체 A2-2와 2개의 붕소산 에스테르 결합



을 교환했음을 관찰할 수 있다. 중합체 A2-2와 결합된 폴리디올 공중합체 A1-2는 붕소산 에스테르 공중합체 A2-1과 2개의 붕소산 에스테르 결합을 교환했다. 조성물에서 붕소산 에스테르 결합의 총수는 변하지 않고 4와 같다. 공중합체 A1-1은 중합체 A2-2와 결합된다. 공중합체 A1-2는 중합체 A2-1과 함께 사용된다. 공중합체 A2-1은 중합체 A2-2로 교환되었다.

[0577] "가교된 (crosslinked)" 공중합체의 거대 분자 사슬 사이에 가교(bridges)를 형성하여 얻은 네트워크 형태의 공중합체를 의미하는 것으로 이해된다. 서로 연결된 이 사슬은 대부분 공간의 3차원에 분산되어 있다. 가교 공중합체는 3차원 네트워크를 형성한다. 실제로, 공중합체 네트워크의 형성은 용해도 테스트(solubility test)에 의해 보장된다. 동일한 화학적 성질의 가교되지 않은(noncrosslinked) 공중합체를 용해시키는 것으로 알려진 용매에 공중합체 네트워크를 배치함으로써 공중합체 네트워크가 형성되었음을 확인할 수 있다. 공중합체가 용해되지 않고 팽창하면, 당업자는 네트워크가 형성되었음을 알고 있다. 도 4는 이 용해도 테스트를 보여준다.

[0578] "가교성(Crosslinkable)"은 가교될 수 있는 공중합체를 의미하는 것으로 이해된다.

[0579] "가역적으로 가교된(Reversibly crosslinked)"은 가교된 공중합체를 의미하는 것으로 이해되며, 그 가교(bridges)는 가역적인 화학 반응에 의해 형성된다. 가역적인 화학 반응은 한 방향 또는 다른 방향으로 변위되어 폴리머 네트워크의 구조를 변경할 수 있다. 공중합체는 초기 비가교상태(noncrosslinked state)에서 가교 상태(공중합체의 3 차원 네트워크)로, 그리고 가교 상태에서 초기 비가교상태로 변할 수 있다. 본 발명의 맥락에서, 공중합체 사슬 사이에 형성되는 가교는 불안정하다(labile). 이러한 가교는 가역적인 화학 반응에 의해 형성되거나 교환될 수 있다. 본 발명의 맥락에서, 가역적인 화학 반응은 공중합체의 디올작용기(공중합체 A1)와 가교제의 붕소 에스테르 작용기(화합물 A2) 사이의 에스테르 교환 반응이다. 형성된 브릿지는 붕소산 에스테르 유형의 결합이다. 이러한 붕소산 에스테르 결합은 에스테르 교환 반응의 가역성으로 인해 공유적이고 불안정하다.

[0580] "열가역성 방식으로 가교된(Crosslinked in a thermoreversible way)"은 가역적 반응에 의해 가교된 공중합체를 의미하는 것으로 이해되며, 한 방향 또는 다른 방향으로의 변위는 온도에 의해 제어된다. 본 발명의 조성물의 열 가역성 가교 메커니즘은 도 5에 도식적으로 제시되어 있다. 저온에서, 폴리디올 공중합체 A1(도 5에서 작용기 A를 포함하는 공중합체로 표시됨)은 붕소산 에스테르 화합물 A2(도 5에서 작용기 B를 포함하는 화합물로 표시됨)에 의해 가교되지 않거나 약간만 가교 된다. 온도가 상승하면 공중합체 A1의 디올 작용기가 에스테르 교환 반응에 의해 화합물 A2의 붕소산 에스테르 작용기와 반응한다. 폴리디올 공중합체 A1 및 적어도 2개의 붕소산 에스테르 작용기를 포함하는 화합물 A2는 이어서 함께 결합하고 교환될 수 있다. 폴리디올 A1 및 화합물 A2의 기능성 및 혼합물의 조성에 따라, 특히 매체가 비극성 일 때, 매체에서 겔(gel)이 형성될 수 있다. 온도가 다시 감소하면 폴리디올 공중합체 A1과 화합물 A2 사이의 붕소 에스테르 결합이 분리되고, 적절한 경우 조성물은 겔화 특성을 잃는다.

[0581] 폴리디올 화합물 A1과 공중합체A2사이에서 확립될 수 있는 붕소산 에스테르 결합의 양은 폴리디올 화합물A1의 적절한 선택, 공중합체 A2의 적절한 선택 및 혼합물의 조성의 적절한 선택을 통해 당업자에 의해 조정된다.

[0582] 또한, 당업자는 공중합체 A1의 구조에 따라 공중합체A2의 구조를 선택하는 방법을 알고 있다. 바람직하게는,  $y = 1$  인 하나 이상의 단량체 M1을 포함하는 공중합체 A1에서, 이어서, 화학식 (III)의 화합물 A2 또는 화학식 (IV)의 하나 이상의 단량체 M4를 포함하는 공중합체 A2는 바람직하게는  $t=1$ 로 선택될 것이다.

[0583] 폴리디올 화합물 A1 및 공중합체A2의 결합 정도를 제어함으로써, 조성물의 점도 및 유변학적 거동이 조절된다. 그것이 존재할 때, 외인성 화합물 A4 및/또는 A5는 온도의 함수로서 그리고 원하는 용도에 따라 이 조성물의 점도를 조절할 수 있게 한다.

[0584] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 외인성 화합물 A4는 빗형 폴리디올 공중합체 A1과 화합물 A2, 특히 폴리(붕소산 에스테르)공중합체 사이의 에스테르교환 반응에 의해 현장에서(in situ) 방출된 디올 화합물 A3와 동일한 화학적 성질을 갖는다. 이 실시예에 따르면, 상기 조성물 내 존재하는 자유 디올(free diols)의 총량은 현장에서(in situ) 방출되는 디올 화합물의 양 보다 엄격하게 더 많다. "자유 디올(free diols)"은 에스테르 교환 반응에 의해 붕소산 에스테르 유형의 화학 결합을 형성할 수 있는 디올 작용기를 의미하는 것으로 이해된다. 본 특허 출원의 의미 내에서, "자유 디올(free diols)의 총량"은 에스테르 교환에 의해 붕소산 에스테르 유형의 화학적 결합을 형성할 수 있는 디올 작용기의 총 수를 의미하는 것으로 이해된다.

[0585] 이 실시예에 따르면, 자유 디올의 총 양은 외인성 폴리올 화합물 A4의 몰 수 및 폴리올 공중합체 A1의 디올 작용기의 수(몰로 표현됨)의 총합과 동등하다. 즉, 첨가제 구성에 있으면, 다음과 같다:

- [0586] -외인성 폴리올 화합물 A4의 i몰 및
- [0587] -폴리디올 공중합체 A1의 j몰,
- [0588] 자유 디올 총량은 항상 (따라서 폴리디올 공중합체 A1과 화합물 A2, 특히 폴리(붕소산 에스테르)공중합체 A2 사이의 회합 정도에 관계없이) =  $i + j$  및 빗형 공중합체 사슬 A1 당 평균 디올수 (단위: 몰)이다.
- [0589] A1과 A2 사이의 에스테르 교환 반응의 맥락에서 현장에서 방출되는 디올의 양은 공중합체 A1과 A2를 연결하는 붕소산 에스테르 작용기의 수와 동일하다.
- [0590] 당업자는, 조성물의 유변학적 거동을 조절하기 위하여, 화합물 A2의, 특히 폴리(붕소산 에스테르)공중합체의 합수로서, 붕소산 에스테르 작용기의 몰 백분율의 함수로서 첨가제 조성물에 첨가되는 외인성 화합물 A4 및/또는 A5의 화학 구조 및 양을 선택하는 방법을 알고 있다.
- [0591] ○윤활 조성물의 화합물 함량
- [0592] 유리하게는, 조성물 중 화합물 A1의 함량은 조성물의 총 중량에 대해 0.05 내지 20중량% 범위이며, 바람직하게는 윤활 조성물의 총 중량에 대해 0.5% 내지 10중량%이다.
- [0593] 유리하게는, 조성물 내 폴리(붕소산 에스테르)공중합체의 함량은 윤활 조성물의 총 중량에 대해 0.05 내지 20중량% 범위이고, 바람직하게는 윤활 조성물의 총 중량에 대하여 0.25 중량% 내지 10 중량%이다.
- [0594] 바람직하게는, 폴리디올 화합물 A1 대 화합물 A2의 중량비 (A1/A2 비율)는 0.005 내지 200이고, 바람직하게는 0.05 내지 20, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10이다.
- [0595] 일 실시예에서, 화합물 A1 및 빗형 공중합체 A2의 중량의 합은 윤활 조성물의 총 중량에 대해 0.01% 내지 40%, 유리하게는 0.75 % 내지 20% 범위이고, 바람직하게는 윤활 조성물의 총 중량에 대해 2% 내지 15%, 윤활유의 중량은 윤활 조성물의 총 중량에 대해 60% 내지 99.9% 범위이다.
- [0596] 엔진 적용을 위해, 유리하게는, 화합물 A1 및 빗형 공중합체 A2의 중량의 합은 윤활 조성물의 총 중량에 대해 0.1% 내지 15%를 나타낸다.
- [0597] 투과 용도(transmission application)의 경우, 유리하게는 화합물 A1과 빗형 공중합체 A2의 중량의 합이 윤활 조성물의 총 중량에 대해 0.5% 내지 40%를 나타낸다.
- [0598] 일 실시예에서, 윤활 조성물 내 외인성 화합물 A4의 몰 백분율은 특히, 폴리(붕소산 에스테르)공중합체 A2의 붕소산 에스테르 작용기에 대하여 0.05% 내지 5000% 범위, 바람직하게는 0.1% 내지 1000% 범위, 더욱 바람직하게는 0.5% 내지 500%, 더욱 바람직하게는 1% 내지 150% 이다.
- [0599] 일 실시예에서, 본 발명의 윤활 조성물은 다음의 혼합으로부터 생성된다:
- [0600] - 윤활 조성물의 총 중량에 대해, 0.05 중량% 내지 20 중량%의 상기 정의 된 바와 같은 하나 이상의 빗형 폴리디올 화합물 A1;
- [0601] -윤활 조성물의 총 중량에 대하여 0.05 중량% 내지 20 중량%의 상기 정의 된 바와 같은 하나 이상의 공중합체 A2, 특히 폴리(붕소산 에스테르)공중합체; 및
- [0602] -윤활 조성물의 총 중량에 대해, 임의로 0.001 중량% 내지 0.5 중량%의 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 외인성 화합물 A4;
- [0603] -윤활 조성물의 총 중량에 대해, 임의로 0.001 중량% 내지 0.5 중량%의 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 외인성 화합물 A5;과
- [0604] -윤활 조성물의 총 중량에 대해, 60 중량% 내지 99.9 중량%의 상기 정의 된 바와 같은 하나 이상의 윤활유.
- [0605] 다른 실시예에서, 본 발명의 윤활 조성물은 다음의 혼합으로부터 발생한다:
- [0606] -윤활 조성물의 총 중량에 대해, 0.5% 내지 20중량%의 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 폴리디올 화합물 A1;
- [0607] -윤활 조성물의 총 중량에 대하여 0.25 중량% 내지 20 중량%의 상기 정의 된 바와 같은 하나 이상의 폴리(붕소산 에스테르) 공중합체 A2;와
- [0608] -윤활 조성물의 총 중량에 대해, 임의로 0.001 중량% 내지 0.5 중량%의 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 외

인성 화합물 A4;

- [0609] -윤활 조성물의 총 중량에 대해, 임의로 0.001 중량% 내지 0.5 중량%의 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 외인성 화합물 A5;
- [0610] -윤활 조성물의 총 중량에 대해, 0.5% 내지 15 중량%의 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 기능성 첨가제; 및
- [0611] -윤활 조성물의 총 중량에 대해, 60% 내지 99.25%의 상기 정의된 바와 같은 적어도 하나의 윤활유.
- [0612] 일 실시예에서, 본 발명의 조성물은 모 조성물(mother composition)의 형태로 제공된다. "모 조성물"은 당업자가 필요한 양의 희석제(용매 또는 기타)의 공급에 의해 원하는 농도를 획득하기 위하여 보충된 일정량의 모액(mother solution)을 제거함으로써 딸 용액(daughter solutions)을 제조할 수 있는 조성물을 의미하는 것으로 이해된다. 따라서 모 조성물의 희석에 의해 딸 조성물(daughter composition)이 얻어진다.
- [0613] 소수성 매질은 용매, 광유(mineral oil), 천연유, 또는 합성유일 수 있다.
- [0614] 일 실시예에서, 본 발명의 조성물은 다음에 의해 형성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다: 열가소성 수지(thermoplastics), 엘라스토머(elastomers), 열가소성 엘라스토머(thermosplastic elastomers), 열경화성 폴리머(thermosetting polymers), 안료(pigments), 염료(dyes), 충전제(fillers), 가소제(plasticizers), 섬유(fibers), 산화 방지제(antioxidants), 윤활제 첨가제(lubricant additives), 상용화제(compatibilizers), 소포제(antifoaming agents), 분산제 첨가제(dispersant additives), 접착 촉진제(adhesion promoters) 및 안정제(stabilizers).
- [0615] ○본 발명의 첨가제의 신규 조성물의 제조 방법
- [0616] 본 발명의 첨가제의 신규 조성물은 당업자에게 잘 알려진 수단에 의해 제조된다. 예를 들어, 당업자에게는 특히 충분하다:
- [0617] -상기 정의된 바와 같은 폴리디올 화합물 A1을 포함하는 용액의 원하는 양을 회수하는 것;
- [0618] -상기 정의된 바와 같은 폴리(붕소산 에스테르) 공중합체 A2를 포함하는 용액의 원하는 양을 회수하는 것; 및
- [0619] - 임의로 상기 정의된 외인성 화합물 A4 및/또는 A5를 포함하는 용액의 원하는 양을 회수하는 것;
- [0620] -본 발명의 조성물을 얻기 위해 회수된 용액을 동시에 또는 순차적으로 혼합하는 것.
- [0621] 화합물의 첨가 순서는 첨가제 조성물의 제조 방법의 실행에 영향을 미치지 않는다.
- [0622] 당업자는 폴리디올 화합물 A1 및 붕소산 에스테르 작용기를 갖는 빗형 공중합체 A2가 결합되거나 가교 결합된 조성물을 수득하고, 주어진 사용 온도에 대한 결합도 또는 가교 결합도를 조절하기 위해, 본 발명의 조성물의 다양한 매개 변수를 조정하는 방법을 알고있다.
- [0623] ○본 발명의 신규 조성물의 용도
- [0624] 본 발명의 조성물은 온도에 따라 점도가 변하는 모든 매질에 사용될 수 있다. 본 발명의 조성물은 사용 온도의 함수로서 유체를 농축하고 점도를 조절하는 것을 가능하게 한다. 본 발명에 따른 첨가제의 조성물은 개선된 오일 회수율, 제지 산업, 페인트, 식품 첨가물 또는 화장품 또는 제약 제제와 같은 다양한 분야에서 사용 될 수 있다.
- [0625] ○본 발명에 따른 윤활 조성물
- [0626] 본 발명의 또 다른 주제는 적어도 다음을 혼합하여 생성되는 윤활 조성물에 관한 것이다:
- [0627] -윤활유,
- [0628] -상기 정의된 폴리디올 화합물 A1,
- [0629] -적어도 2개의 붕소산 에스테르 작용기를 포함하고 적어도 하나의 에스테르 교환 반응에 의해 상기 폴리디올 화합물 A1과 결합할 수 있는, 상기 정의된 바와 같은 공중합체 A2,
- [0630] -선택적으로 외인성 화합물 A4, 특히 상기 정의된 바와 같은,
- [0631] -선택적으로 상기 정의된 외인성 붕소 화합물 A5.
- [0632] 일반식 (I), (Ia), (I-A), (I-B), (Ia-A), (Ia-B), (II-A), (II-B), (IX), (X) 및 (XII)는 또한 본 발명의 윤

활 조성물에 사용되는 폴리디올 화합물 A1에 적용된다.

- [0633] 일반 식 (IV), (V), (IX), 및 (X)에 대해 기술된 선호도 및 정의는 본 발명의 윤활 조성물에 사용되는 붕소산 에스테르 공중합체 A2에도 적용된다.
- [0634] 본 발명에 따른 윤활 조성물은 기유(base oil) 및 종래 기술의 중합체 유형의 유변학적 첨가제의 거동과 비교하여 온도의 변형에 대해 역거동(inverted behavior)를 가지며, 다음과 같은 이점을 나타내는 바, 이 유변학적 거동은 사용 온도의 함수로 조절 될 수 있다. 본 발명의 조성물은 온도가 상승하면 얇아지는 기유와 달리 온도가 상승하면 농후해지는(thickening) 장점이 있다. 가역적 공유 결합(reversible covalent bonds)의 형성은 폴리머의 물 질량을 (가역적으로) 증가시킬 수 있게 하여 고온에서 기유의 점도 저하를 제한한다. 디올 화합물의 추가 첨가는 이러한 가역적 결합의 형성 속도를 제어할 수 있게 한다. 유리하게는, 윤활 조성물의 점도가 제어되고 온도 변동에 덜 의존한다. 또한, 주어진 사용 온도에 대해 윤활 조성물에 첨가되는 디올 화합물의 양을 조정하여 윤활 조성물의 점도 및 유변학적 거동을 조절할 수 있다. 마지막으로, 본 발명의 윤활 조성물은 개선된 열 안정성, 개선된 산화 안정성, 개선된 점도 지수, 개선된 사이클링 저항성 및 시간 경과에 따른 성능 품질의 더 나은 재현성을 갖는다.
- [0635] ○윤활유
- [0636] "오일"은 주위 온도 (25 °C) 및 대기압 (760 mm Hg, 즉 105 Pa)에서 액체 인 지방 물질을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0637] "윤활유"는 이들 부품의 작동을 용이하게 하기 위해 두 개의 움직이는 부품 사이의 마찰을 완화시키는 오일을 의미하는 것으로 이해된다. 윤활유는 천연, 광물 또는 합성 유래일 수 있다.
- [0638] 천연 윤활유는 식물성 또는 동물성 오일, 바람직하게는 식물성 오일, 예컨대 평지씨 유(rapeseed oil), 해바라기 유(sunflower oil), 팜유(palm oil), 코코넛 유(coconut oil) 등 일 수 있다.
- [0639] 광물 기원의 윤활유는 석유 기원이며 원유의 대기 및 진공 증류에서 발생하는 석유 절단에서 추출된다. 증류 후에는 용매 추출(solvent extraction), 탈아스팔팅(deasphalting), 용매탈왁싱(solvent dewaxing), 수소화 처리(hydrotreating), 수소화 분해(hydrocracking), 수소화 이성질체화(hydroisomerization), 수소화 마무리(hydrofinishing) 등과 같은 정제 작업이 이어질 수 있다. 예를 들어, 브라이트 스톡 솔벤트(Bright Stock Solvent: BSS)오일, 나프텐계 미네랄베이스 오일(naphthenic mineral base oils), 방향족 미네랄 오일(aromatic mineral oils), 하이드로 정제 미네랄베이스(hydrorefined mineral bases)(점도 지수가 약 100), 수소화 분해 미네랄 베이스(점도 지수가 120~130), 또는 하이드로 이성화 미네랄 베이스(점도지수가 140 에서 150)와 같은 파라핀계 미네랄 기유를 언급할 수 있다.
- [0640] 합성 기원(또는 합성 염기)의 윤활유는 이름에서 알 수 있듯이 화학적 합성에서 유래하는 바, 예를 들어 제품을 자체에 첨가하거나 중합하거나 다른 제품에 제품 추가, 예컨대 올레핀, 방향족, 알코올, 산, 할로젠화 화합물, 인 화합물, 규소 화합물 등과 같은 석유 화학, 탄소 화학 및 무기 화학에서 유래하는 성분의 에스테르 화, 알킬화, 불소화 등으로부터 유래하는 바, 예를 들어 다음과 같이 언급 할 수 있다.
- [0641] -폴리( $\alpha$ -올레핀) (PAO), 폴리 (내부 올레핀) (PIO), 폴리부텐 및 폴리 이소부텐 (PIB), -알킬 벤젠 또는 알킬화 폴리 페닐과 같은 합성 탄화수소 기반 합성 오일;
- [0642] -이산 에스테르(esters of diacids) 또는 네오폴리올 에스테르(esters of neopolyols)와 같은 에스테르 기반 합성 오일;
- [0643] -모노 알킬렌 글리콜, 폴리 알킬렌 글리콜 및 폴리 알킬렌 글리콜 모노 에테르(polyalkylene glycol monoethers)와 같은 폴리글리콜(polyglycols) 기반 합성 오일;
- [0644] -인산염 에스테르(phosphate esters)를 기반으로 한 합성 오일;
- [0645] -실리콘 오일 또는 폴리실록산(polysiloxanes)와 같은 실리콘 유도체에 기반한 합성 오일.
- [0646] 본 발명의 조성물에 사용될 수 있는 윤활유는 아래 요약 된 바와 같이 API 분류(미국 석유 협회 (API)의 기유 상호 교환 성 지침)(또는 ATIEL (유럽 윤활유 산업 기술 협회)에 따른 동등물의 가이드 라인에 명시된 I 그룹 내지 V 그룹 오일 중에서 선택 될 수 있다:



	포화 화합물의 함량*	유황(sulfur) 함량**	점도 지수(VI)***
그룹 I 미네랄 오일	< 90%	> 0.03%	80 ≤ VI < 120
그룹 II 수소화분해(hydrocracked) 오일	≥ 90%	≤ 0.03%	80 ≤ VI < 120
Group III 수소화분해 또는 수소이성화오일(Hydrocracked or hydroisomerized oils)	≥ 90%	≤ 0.03%	≥ 120
그룹 IV	(PAO) Poly(α-olefins)		
그룹 V	염기 그룹 I ~ IV에 포함되지 않은 에스테르 및 기타 염기		

\* ASTM D2007 표준에 따라 측정

\*\* ASTM D2622, ASTM D4294, ASTM D4927 및 ASTM D3120 표준에 따라 측정

\*\*\* 표준 ASTM D2270에 따라 측정

본 발명의 조성물은 하나 이상의 윤활유를 포함할 수 있다. 윤활유 또는 윤활유 혼합물은 윤활 조성물의 주요 성분이다. 사용된 설명은 윤활 기유이다. 주성분은 윤활유 또는 윤활유의 혼합물이 조성물의 총 중량에 대해 51 중량% 이상을 나타내는 것으로 이해된다.

바람직하게는, 윤활유 또는 윤활유의 혼합물은 조성물의 총 중량에 대해 적어도 70 중량%를 나타낸다.

본 발명의 한 실시예에서, 윤활유는 API 분류의 그룹 I, 그룹 II, 그룹 III, 그룹 IV 또는 그룹 V의 오일 및 이들의 혼합물 중 하나에 의해 형성된 그룹으로부터 선택된다. 바람직하게는, 윤활유는 API 분류의 그룹 III, 그룹 IV 또는 그룹 V의 오일 및 이들의 혼합물에 의해 형성된 그룹으로부터 선택된다. 바람직하게는, 윤활유는 API 분류 그룹 III의 오일이다. 윤활유는 표준 ASTM D445에 따라 측정된 100°C에서 2 내지 150 cSt, 바람직하게는 2 내지 15 cSt의 동점도(kinematic viscosity)를 갖는다.

#### ○기능성 첨가제(Functional additives)

일 실시예에서, 본 발명의 조성물은 세제, 내마모 첨가제(antiwear additives), 부하-운반 첨가제(load-carrying additives), 항산화제(antioxidants), 점도 지수를 개선하는 증합제, 유동점 개선제(pour point improvers), 소포제(antifoaming agents), 증점제(thickeners), 부식 방지 첨가제(anticorrosion additives), 분산제(dispersants), 마찰 조절제(friction modifiers) 및 그 혼합물에 의해 형성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 기능성 첨가제를 추가로 포함 할 수 있다.

본 발명의 조성물에 첨가되는 기능성 첨가제(들)은 윤활 조성물의 최종 용도에 따라 선택된다. 이러한 첨가제는 두 가지 방법으로 도입 할 수 있다:

-각각의 첨가제를 분리하여 순차적으로 조성물에 첨가하고,

-또는 모든 첨가제가 조성물에 동시에 첨가됨; 이 경우 첨가제는 일반적으로 첨가제 패킷(packet of additive s)으로 알려진 패킷 형태로 제공된다.

기능성 첨가물 또는 기능성 첨가물의 혼합물은, 존재하는 경우, 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 10중량%를 나타낸다.

#### # 세제(detergents)

이러한 첨가제는 산화 및 연소 부산물의 용해에 의해 금속 부품 표면에 침전물 형성을 감소시킨다. 본 발명에 따른 윤활 조성물에 사용될 수 있는 세제는 당업자에게 잘 알려져 있다. 윤활 조성물의 제형에 일반적으로 사용되는 세제는 일반적으로 긴 친 유성 탄화수소 사슬(long lipophilic hydrocarbon chain) 및 친수성 헤드(hydrophilic head)를 포함하는 음이온성 화합물(anionic compounds)이다. 관련 양이온은 일반적으로 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 금속 양이온이다. 세제는 카르복실산, 설포네이트, 살리실레이트(salicylates), 나프테네이트(naphthenates) 및 페네이트 염(phenate salts)의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속염으로부터 우선적으로 선택된다. 알칼리 금속 및 알칼리 토금속은 우선적으로 칼슘, 마그네슘, 나트륨 또는 바륨이다. 이들 금속 염은 대략 화학양론적 양(stoichiometric amount)으로 또는 과잉(화학양론적 양보다 많은 양)으로 금속을 함유 할 수 있다. 후자의 경우 "과도한(overbased)"세제를 처리해야 한다. 세제에 과염기성(overbased nature)에 기

여하는 과잉 금속은 오일에 불용성인 금속염(metal salts), 예를 들어 탄산염(carbonate), 수산화물(hydroxide), 옥살 레이트(oxalate), 아세테이트(acetate) 또는 글루타메이트(glutamate), 우선적으로 탄산염(carbonate)의 형태로 제공된다.

[0662] # 내마모 첨가제(antiwear additives) 및 부하-운반 첨가제(load-carrying additives)

[0663] 이러한 첨가제는 표면에 흡착된 보호막을 형성하여 마찰로부터 표면을 보호한다. 다양한 내마모성 및 부하 운반 첨가제가 존재한다. 예로서, 금속 알킬 티오포스페이트(metal alkyl thiophosphates), 특히 아연 알킬 티오포스페이트(zinc alkyl thiophosphates)와 같은 인/황 첨가제를 언급할 수 있고, 보다 구체적으로, 아연 디알킬 디티오포스페이트(zinc dialkyl dithiophosphates) 또는 ZnDTP, 아민포스페이트(amine phosphate), 폴리설파이드, 특히 황-기반 올레핀(sulfur-based olefins), 및 금속 디티오카바메이트(metal dithiocarbamates)를 언급할 수 있다.

[0664] # 산화 방지제(antioxidants):

[0665] 이러한 첨가제는 조성물의 분해를 늦춘다. 조성물의 분해는 침전물의 형성, 슬러지(sludges)의 존재 또는 조성물의 점도 증가에 의해 반영될 수 있다. 산화 방지제는 과산화수소(hydroperoxides)의 라디칼 억제제(radical inhibitors) 또는 파괴제(destroyers)로 작용한다. 일반적으로 사용되는 산화 방지제는 페놀 또는 아민 유형의 산화 방지제를 포함한다.

[0666] # 부식 방지 첨가제(anticorrosion additives):

[0667] 이러한 첨가제는 금속 표면에 산소가 접근하는 것을 막는 필름으로 표면을 덮는다. 금속의 부식을 방지하기 위해 때때로 산이나 특정 화학 제품을 중화시킬 수 있다. 예를 들어, 디머캡토티아디아졸(DMTD), 벤조트리아졸(benzotriazoles) 또는 포스파이트(phosphites)(자유 황 포획(capture of free sulfur))가 예시로서 언급될 수 있다.

[0668] # 점도 지수를 개선하는 중합체

[0669] 이러한 첨가제는 조성물의 고온에서 우수한 저온 거동 및 최소 점도를 보장 할 수 있게 한다. 예를 들어, 중합체 에스테르, 올레핀 공중합체 (OCP) 또는 폴리메타크릴레이트 (PMA)가 예시로서 언급 될 수 있다.

[0670] # 유동점 개선제(Pour point improvers):

[0671] 이러한 첨가제는 파라핀 결정의 형성을 늦춤으로써 조성물의 저온 거동을 개선한다. 예를 들어, 이들은 폴리알킬 메타크릴레이트(polyalkyl methacrylates), 폴리아크릴레이트(polyacrylates), 폴리아릴아미드(polyarylamides), 폴리알킬페놀(polyalkylphenols), 폴리알킬 나프탈렌(polyalkylnaphthalens) 및 알킬화 폴리스티렌(alkylated polystyrenes)이다.

[0672] # 소포제(antifoaming agents)

[0673] 이러한 첨가제는 세제의 효과를 상쇄하는 효과가 있다. 예로서 폴리메틸 실록산(polymethylsiloxanes) 및 폴리아크릴레이트(polyacrylates)를 언급할 수 있다.

[0674] # 증점제(thickeners)

[0675] 증점제는 특히 산업용 윤활에 사용되는 첨가제이며 엔진 윤활 조성물보다 더 큰 점도의 윤활제를 제조할 수 있게 한다. 예로서, 10,000 내지 100,000g/mo의 중량-평균 몰 질량을 갖는 폴리이소부텐(polyisobutenes)을 언급할 수 있다.

[0676] # 분산제(dispersants)

[0677] 이러한 첨가제는 조성물의 사용 중에 생성되는 산화 부산물(oxidation products)로 구성된 불용성 고체 오염물의 현탁 유지 및 배출을 보장한다. 예를 들어, 숙신이미드(succinimides), PIB(폴리이소부텐)숙신이미드 및 만니히 염기(Mannich bases)가 예시로서 언급될 수 있다.

[0678] # 마찰 개질제(friction modifiers)

[0679] 이러한 첨가제는 조성물의 마찰 계수를 개선시킨다. 예로서, 몰리브덴 디티오카바메이트(molybdenum dithiocarbamate), 적어도 16개의 탄소 원자의 하나 이상의 탄화수소 사슬을 갖는 아민, 지방산 및 폴리올의 에스테르, 예컨대, 지방산 및 글리세롤의 에스테르, 특히 글리세롤 모노올레이트(glycerol monooleate)를 언급할

수 있다.

[0680] ○본 발명의 윤활 조성물의 제조 방법

[0681] 본 발명의 윤활 조성물은 당업자에게 잘 알려진 수단에 의해 제조된다. 예를 들어, 당업자에게는 다음으로 충분하다:

[0682] -상기 정의된 빗형 폴리디올 공중 합체 A1을 포함하는 용액의 원하는 양을 회수하는 것;

[0683] -화합물 A2, 특히 상기 정의된 바와 같은 폴리(붕소산 에스테르)공중합체 A2를 포함하는 용액의 원하는 양을 회수하는 것;

[0684] -임의로 상기 정의된 외인성 화합물 A4를 포함하는 용액의 원하는 양을 회수하는 것;

[0685] -본 발명의 윤활 조성물을 얻기 위해 윤활 기유(lubricating base oil)에서 추출된 용액을 동시에 또는 순차적으로 혼합하는 것.

[0686] 화합물의 첨가 순서는 윤활 조성물의 제조 방법의 실행에 영향을 미치지 않는다.

[0687] ○본 발명의 윤활 조성물의 특성

[0688] 본 발명의 윤활 조성물은 결합에 의해 윤활유의 점도를 증가시키는 특성을 나타내는 결합 중합체의 혼합으로부터 생성된다. 본 발명에 따른 윤활 조성물은 이들 조합 또는 가교가 열 가역적이며 선택적으로 결합 또는 가교의 정도가 보충 디올 화합물(supplementary diol compound)의 첨가에 의해 제어될 수 있다는 이점을 나타낸다. 또한 개선된 열 안정성, 개선된 점도 지수, 개선된 산화 안정성, 개선된 사이클링 성능 품질 및 시간이 지남에 따라 성능 품질의 더 나은 재현성(reproducibility)을 나타낸다.

[0689] 당업자는 윤활 조성물을 얻기 위해 조성물의 상이한 구성 성분의 상이한 파라미터를 조정하는 방법을 알고 있으며, 온도가 상승하면 점도가 증가하고 점도와 유변학적 거동을 조절한다.

[0690] ○윤활 조성물의 점도 조절 방법

[0691] 본 발명의 또 다른 주제는 윤활 조성물의 점도를 조절하는 방법이며, 상기 방법은 적어도 다음을 포함한다:

[0692] - 하나 이상의 콤포 폴리 디올 공중 합체 A1 및 하나 이상의 붕소 에스테르 작용기를 포함하고 하나 이상의 에스테르 교환 반응에 의해 상기 폴리 디올 공중 합체 A1과 회합 할 수있는 하나 이상의 화합물 A2의, 하나 이상의 윤활유 혼합으로 인한 윤활 조성물 제공,

[0693] -선택적으로 상기 윤활 조성물에 하나 이상의 외인성 화합물 A4의 첨가,

[0694] -선택적으로, 상기 윤활 조성물에 붕소산 디- 및 트리에스테르(triesters)에서 선택된 하나 이상의 외인성 화합물 A5의 첨가.

[0695] 본 발명의 의미 내에서, "윤활 조성물의 점도를 조절하는 것"은 윤활 조성물의 사용의 함수로서 주어진 온도에서 점도의 적응을 의미하는 것으로 이해된다. 이는 상기 정의된 외인성 화합물 A4 및/또는 A5를 첨가하여 얻어진다. 이들 화합물은 2 개의 폴리디올 A1 및 폴리(붕소산 에스테르)A2 공중 합체의 결합(association) 및 가교(crosslinking) 정도를 제어할 수 있게 한다. 이러한 방법은 W02016/113229에 자세히 설명되어 있다.

[0696] ○본 발명에 따른 다른 주제

[0697] 본 발명의 또 다른 주제는 기계 부품을 윤활하기 위해 상기 정의된 바와 같은 윤활 조성물의 사용이다.

[0698] 계속되는 설명에서, 백분율은 윤활 조성물의 총 중량에 대한 중량으로 표시된다.

[0699] 본 발명의 조성물은 피스톤, 링, 라이너 시스템(liners system)과 같은 엔진에서 통상적으로 발견되는 부품의 표면을 윤활하는데 사용될 수 있다.

[0700] 따라서, 본 발명의 다른 주제는 적어도 하나의 엔진을 윤활하기 위한 조성물이며, 상기 조성물은 특히 다음의 혼합으로부터 생성된 조성물로 구성되며, 특히 본질적으로 구성된다:

[0701] - 85 중량% 내지 99.9 중량%, 유리하게는 92 중량% 내지 99 중량%의 윤활유, 및

[0702] -0.1 중량% 내지 15중량%, 유리하게는 1중량% 내지 8중량%, 상기 정의된 바와 같은 적어도 하나의 빗형 공중합체 A1 및 상기 정의된 적어도 하나의 붕소산 에스테르 공중합체 A2의 혼합물;과



- [0703] -임의로 0.001 중량% 내지 0.1 중량%의 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 외인성 화합물 A4;
- [0704] -임의로 0.001 중량% 내지 0.1 중량%의 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 외인성 화합물 A5;
- [0705] 표준 ASTM D445에 따라 측정된 3.8 내지 26.1 cSt 범위의 100℃에서 동점도(kinematic viscosity)를 갖는 조성물; 중량 백분율은 상기 조성물의 총 중량에 대해 표현된다.
- [0706] 일 실시예에서, 본 발명의 주제는 적어도 하나의 엔진을 윤활하기 위한 조성물이며, 상기 조성물은 특히 다음의 혼합으로부터 생성되는 조성물을 포함하며, 특히 본질적으로 구성된다:
- [0707] -80 ~ 99 중량%의 윤활유
- [0708] -상기 정의된 하나 이상의 공중합체 A1 및 상기 정의된 하나 이상의 붕소산 에스테르 공중합체 A2의 혼합물 0.1% 내지 15 중량%; 과
- [0709] -임의로 0.001중량% 내지 0.1중량%의 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 외인성 화합물 A4;
- [0710] -0.5 ~ 15 중량%의 세제, 내마모 첨가제, 부하 운반 첨가제, 추가 항산화제, 부식 방지 첨가제, 점도 지수를 향상시키는 중합체, 유동점 개선제, 소포제, 증점제, 분산제, 마찰 조정제 및 이들의 혼합물로 형성된 그룹에서 선택되는 하나 이상의 기능성 첨가제;
- [0711] 표준 ASTM D445에 따라 측정된 3.8 내지 26.1 cSt 범위의 100℃에서 동점도를 갖는 조성물; 중량 백분율은 상기 조성물의 총 중량에 대해 표현된다.
- [0712] 윤활유, 빗형 공중합체 A1, 붕소산 에스테르 화합물 A2 및 외인성 화합물 A4 및/또는 A5와 관련된 정의 및 선호도는 또한 적어도 엔진을 윤활하기 위한 조성물에 적용된다.
- [0713] 본 발명의 또 다른 주제는 수동 또는 자동 기어 박스와 같은 적어도 하나의 변속기를 윤활하기 위한 조성물이다.
- [0714] 따라서, 본 발명의 또 다른 주제는 적어도 트랜스미션을 윤활하기 위한 조성물이며, 상기 조성물은 특히 다음의 혼합으로부터 생성된 조성물로 구성되며, 특히 본질적으로 구성된다:
- [0715] -50 중량% 내지 99.5 중량%의 윤활유, 및
- [0716] -상기 정의된 하나 이상의 공중합체 A1 및 상기 정의된 하나 이상의 붕소산 에스테르 공중합체 A2의 혼합물의 0.5% 내지 50 중량%;와
- [0717] -임의로 0.001 중량% 내지 0.5 중량%의 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 외인성 화합물 A4;
- [0718] -임의로 0.001 중량% 내지 0.5 중량%의 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 외인성 화합물 A5;
- [0719] 표준 ASTM D445에 따라 측정된 4.1 내지 41cSt 범위의 100℃에서 동점도를 갖는 조성물. 중량 백분율은 상기 조성물의 총 중량에 대해 표현된다.
- [0720] 본 발명의 일 실시예에서, 적어도 변속기를 윤활하기 위한 조성물은 특히 다음의 혼합으로부터 생성되는 조성물을 포함하며, 특히 본질적으로 구성된다:
- [0721] -45 ~99.39 중량%의 윤활유,
- [0722] -상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 빗형 공중합체 A1 및 상기 정의된 하나 이상의 붕소산 에스테르 공중합체 A2의 혼합물 0.5% 내지 50 중량%;과
- [0723] -임의로 0.001 중량% 내지 0.5 중량%의 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 외인성 화합물 A4;
- [0724] -임의로 0.001 중량% 내지 0.5 중량%의 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 외인성 화합물 A5;
- [0725] -0.1 ~ 15 중량%의 세제, 내마모 첨가제, 부하 운반 첨가제, 추가 산화 방지제, 부식 방지 첨가제, 점도 지수를 향상시키는 중합체, 유동점 개선제, 소포제, 증점제, 분산제, 마찰 조정제 및 이들의 혼합물로 형성된 그룹에서 선택되는 하나 이상의 기능성 첨가제;
- [0726] 표준 ASTM D445에 따라 측정된 4.1 내지 41cSt 범위의 100℃에서 동점도를 갖는 조성물. 중량 백분율은 상기 조성물의 총 중량에 대해 표현된다.
- [0727] 윤활유, 공중합체 A1, 붕소산 에스테르 공중합체 A2 및 외인성 화합물 A4 및 A5와 관련된 정의 및 선호도는 또

한 적어도 투과율을 윤활하기 위한 조성물에 적용된다.

[0728] 본 발명의 조성물은 경차량, 중장비 차량 및 선박의 엔진 또는 변속기에 사용될 수 있다.

[0729] 본 발명의 또 다른 주제는 적어도 기계 부품, 특히 적어도 엔진 또는 적어도 변속기의 윤활 방법에 있어서, 상기 방법은 상기 기계 부품이 상기 정의된 바와 같은 적어도 하나의 윤활 조성물과 접촉하게 되는 단계를 포함한다.

[0730] 윤활유, 공중합체 A1, 붕소산 에스테르 공중합체 A2 및 적절한 경우 외인성 화합물 A4 및 A5와 관련된 정의 및 선호도는 적어도 기계 부품의 윤활 방법에도 적용된다.

[0731] 본 발명의 각 주제에 대해 전술한 다양한 실시 예, 대안적인 형태, 선호도 및 이점은 본 발명의 모든 주제에 적용되며 개별적으로 또는 조합하여 취할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0732] 도 1은 랜덤 공중합체 (P1), 구배 공중합체 (P2) 및 블록 공중합체 (P3)를 도식적으로 나타내고; 각 원은 모노머 모티프(monomer motif)를 나타낸다. 단량체 간의 화학 구조의 차이는 다른 색상 (밝은 회색/검정)으로 표시된다.

도 2는 빗형 공중합체를 도식적으로 나타낸다.

도 3은 디올의 존재 하에 2개의 폴리디올 중합체(A1-1 및 A1-2)와 2개의 붕소산 에스테르 중합체(A2-1 및 A2-2)사이의 붕소산 에스테르 결합 교환에 대한 반응을 도식적으로 도시한다.

도 4는 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran:THF)에서 본 발명에 따른 조성물의 가교를 도식적으로 도시하고 나타낸다.

도 5는 온도의 함수로서 본 발명의 조성물의 거동을 도식적으로 나타낸다. 디올 작용기(작용기 A)를 갖는 공중합체(2)는 에스테르 교환 반응(transesterification reaction)을 통해 붕소산 에스테르 작용기(작용기 B)를 갖는 공중합체(1)와 열가역적으로 결합 할 수 있다. 에스테르 교환 반응 중에 교환되는 붕소산 에스테르 작용기(작용기 B)의 유기기(organic group)는 흑색 초승달(black crescent) 모양으로 상징되는 디올이다. 붕소산 에스테르 유형의 화학 결합(3)이 형성되고 디올 화합물이 방출된다.

도 6a, 6b 및 6c는 상이한 빗형 공중합체 A2를 나타낸다.

도 7은 공중합체 A2의 합성을 위한 반응식(scheme)을 나타낸다.

도 8은 빗형 공중합체 A2의 합성을 위한 도식을 나타낸다.

도 9는 10℃ 내지 150℃의 온도(가로)의 함수로서 조성물 A, B 및 C (세로)의 상대 점도 그래프를 나타낸다.

도 10은 10℃ 내지 150℃의 온도(가로)의 함수로서 조성물 B 및 Bd(조성물 B를 공중합체의 2.10 중량%로 희석하여 조성물 B로부터 수득됨)의 상대 점도(세로)를 보고하는 그래프를 나타낸다.

도 11은 10℃ 내지 150℃ (Bd-1, Bd-2, 및 Bd-3) 사이에서 세번의 연속 가열 냉각 주기 동안, 조성물 Bd의 온도(가로)의 함수로서 상대 점도(세로)를 보고하는 그래프를 나타낸다.

도 12는 10℃ 내지 150℃ (C-1, C-2, 및 C-3) 사이에서 세번의 연속 가열 냉각 주기 동안, 조성물 C의 온도(가로)의 함수로서 상대 점도(세로)를 보고하는 그래프를 나타낸다.

도 13은 10℃ 내지 150℃에서 온도(가로)의 함수로서 조성물 D의 상대 점도(세로)를 보고하는 그래프를 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0733] 본 발명은 하기 비제한적인 실시예에 의해 설명된다.

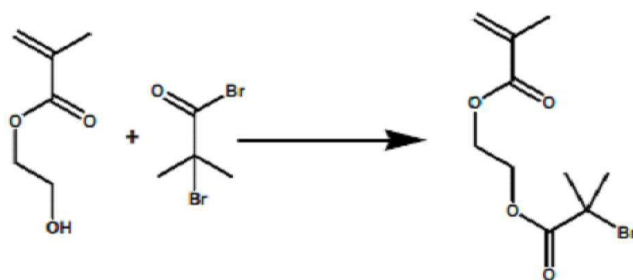
[0734] 실험 섹션(Experimental section):

[0735] 이들 실시예에서, 부(parts) 및 백분율(percentages)는 달리 표시되지 않는 한 중량으로 표시된다.

[0736] 1. 붕소산 에스테르 작용기를 가지는 빗형 공중합체 A2의 합성

[0737] ○1.1 단량체의 합성

[0738] 1.1.1 브롬화 단량체(brominated monomer) (분기 단량체)의 합성



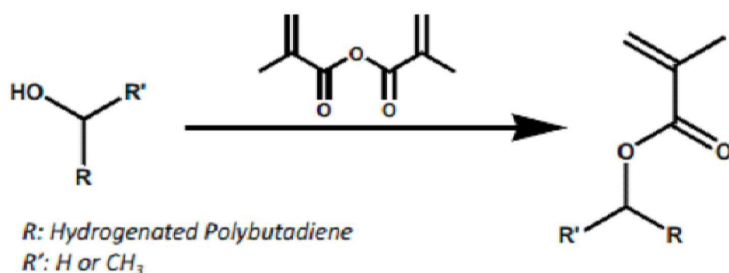
Scheme 11: Synthesis of the brominated monomer

[0739]

[0740] 250ml 둥근 바닥 플라스크에 7ml의 하이드록시에틸 메타크릴레이트(hydroxyethyl methacrylate) (58mmol), 5.4ml의 피리딘 (66mmol) 및 75ml의 디클로로 메탄(dichloromethane)을 주입한다. 그런 다음 둥근 바닥 플라스크를 격막을 사용하여 닫고 30 분 동안  $N_2$ 로 버블링하여 탈기(degassed)한 다음 얼음처럼 차가운 물 욕조에 넣는다. 이어서 7.7ml의 2- 브로모-2-메틸 프로피오닐 브로마이드(2-bromo-2-methyl propionyl bromide) (64mmol)를 약 15분에 걸쳐 반응 혼합물에 적가(added dropwise)한다. 둥근 바닥 플라스크를 6 시간 동안 계속 교반 한다. 반응 중에 백색 침전물이 형성된다. 고체를 제거하기 위해 용액을 여과한다. 고체는 디클로로메탄 (2 x 10 ml)으로 행구어진다. 이어서 유기상을 100ml의 증류수로 2 회, 100ml의 10%  $NaHCO_3$  용액으로 2 회, 이어서 100ml의 포화  $NaCl$  용액으로 2 회 세척한다. 유기상을  $MgSO_4$ 로 건조시키고 회전 증발기를 사용하여 용매를 제거한다. 11.6g의 연황색액체가 수득된다 (수율 = 72 %).

[0741]  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$ : 6.05 ppm (m, 1 H), 5.52 ppm (m, 1 H), 4.35 ppm (m, 4 H), 1.87 ppm (m, 3 H), 1.85 ppm (s, 6 H).

[0742] 1.1.2 메타크릴 올레핀 거대 단량체 (단량체 M6-A)의 합성:



[0743]

[0744] 화학식 12(Scheme 12): 올레핀계 단량체의 합성

[0745] 58.8g (11.6mmol)의 Krasol HLBH 5000M (Cray Valley에서 공급한 제품)을 150g의 디클로로메탄(dichloromethane: DCM)에 용해시켰다. 11.9g의 메타크릴산 무수물(metacrylic anhydride(77.3mmol), 56.2 mg의 4-디메틸아미노피리딘(4-dimethylaminopyridine) (0.47 mmol) 및 7.37 g의 트리메틸 아민(trimethylamine) (76 mmol)을 이어서 첨가한다. 용액을 주위 온도에서 24 시간 동안 교반한 채로 둔다. 이어서 용액을 0.5M 수산화 나트륨 수용액으로 2회, 이어서 0.5M 염산 수용액으로 2회, 마지막으로 증류수로 2회 세척 한다. 유기상을  $MgSO_4$ 로 건조시킨 다음 회전 증발기를 사용하여 용매를 증발시킨다. 이어서 생성물을 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran: THF)에 용해시킨 후 아세톤으로부터 3회 연속 침전 시켰다(각 침전 전에 THF에 용해됨). 생성물은 진공하에 50℃에서 18시간동안 건조 된다. 따라서 무색 반투명 점성 액체가 얻어진다. Krasol (메타크릴레이트를 제공하는 알코올의)의 정량적 작용화는 Krasol의 알코올 작용기에 대한  $\alpha$  위치에 있는 양성자의 특징인 3.8 ~ 4.1ppm 사이의 피크가 완전히 사라짐으로써  $^1H$  NMR로 확인된다.

[0746]  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 6.05 ppm (m, 1 H), 5.52 ppm (m, 1 H), 5.1-4.9 ppm (m, 1H), 1.94 ppm (s, 3 H), 2.05-0.48 ppm (1020 H), 미량의 DCM (5.29 ppm), THF (3.75 ppm; 1.84 ppm) 및 아세톤 (2.17 ppm).

[0747] 1.1.3 말단 스티렌 작용기를 갖는 올레핀 거대 단량체(단량체 M6-B-OLF1500-St)

[0748] 말단 스티렌 작용기(OLF1500-St)를 갖는 올레핀 거대 단량체의 합성은 다음 프로토콜에 따라 두 단계(반응식 14 및 15)로 수행 된다.

[0749] 1단계:

[0750] 4-비닐벤조산 (4-vinylbenzoic acid: 4-VBA) 4.0g (27mmol)을 무수 디메틸포름아미드(dimethylformamide: DMF)의 촉매량 (15 방울)과 함께 110ml의 무수 디클로로메탄(dichloromethane: DCM)에 용해시켰다. 이어서 5.8ml (67mmol)의 옥살릴 클로라이드(oxalyl chloride)를 용액에 첨가한다. 반응 혼합물을 주위온도에서 2시간 동안 교반 한다. 감압 하에 용매를 증발시킨 후 수득된 황색액체를 진공 하에 2 시간 동안 건조시킨다.

[0751] 2단계:

[0752] 수-평균 물질량, Mn이 1500g/mol이고, 말단 1차 알코올 작용기를 지닌 2.64g(1.76mmol)의 올레핀 공중 합체 OLF1500-OH 및 3.8ml (27.5mmol)의  $\text{NEt}_3$ 를 보유50ml의 무수 DCM에 용해시키고 혼합물을 얼음 욕조를 사용하여 약 0℃로 만든다. 30ml의 DCM 중 1 단계에서 얻은 4-비닐벤조일클로라이드(4-vinylbenzoyl) 용액 (27mmol)을 약 25 분에 걸쳐 반응 혼합물에 적가 한다. 혼합물을 빙조(ice bath)에서 1 시간동안 교반한 다음 주위 온도에서 24 시간 동안 교반한다. 과량의 4-비닐벤조일클로라이드(4-vinylbenzoyl)는 10ml의 물을 첨가하고 1시간 동안 교반된 반응 혼합물을 방치함으로써 중화된다. 이어서 반응 혼합물을 3X100ml의 1M HCl 용액, 2X100ml의 1M NaOH 용액 및 1X100ml의 염화나트륨 수용액으로 연속적으로 세척한다. 유기상을  $\text{MgSO}_4$ 로 건조시킨 후 얻어진 투명한 황색 용액을 염기성 알루미나 컬럼(basic alumina column)을 통해 여과한다. DCM을 증발시키고 진공 하에서 건조하여 2.80g (97.6 %)의 연황색오일을 얻었으며, 그 특징은 다음과 같다.

[0753]  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.00 (multiplet, 2H), 7.46 (split doublet,  $J = 1.5$  Hz and  $J = 8.3$  Hz, 2H), 6.75 (split doublet,  $J = 12.0$  Hz and  $J = 17.5$  Hz, 1H), 5.86 (split doublet,  $J = 0.8$  Hz and  $J = 17.7$  Hz, 1H), 5.38 (doublet,  $J = 11.0$  Hz, 1H), 4.41-4.28 (multiplet, 2H), 1.83-0.52 (multiplet, 961H).

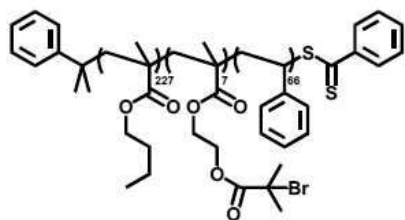
[0754] 1.1.4. 1,2-도데칸디올 단량체(1,2-dodecanediol monomer:mEB- $\text{C}_{12}$ )로 축합된 붕소산 에스테르의 합성

[0755] 이 단량체는 출원 W02016/113229 (실험부 § 2.1)에 설명된 프로토콜에 따라 얻어진다.

[0756] ○1.2: 공중합체의 합성- 방법

[0757] 수-평균 물 질량과 분산도는 폴리(메틸메타크릴레이트) 보정과 THF 를 용리액으로 사용하는 크기 배제 크로마토 그래피에 의해 얻어진다.

[0758] 1.2.1 브롬화 주쇄(브롬화 백본1)의 합성:

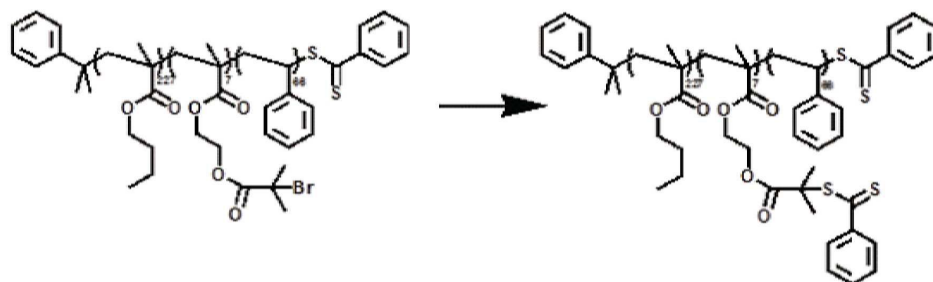


[0759]

[0760] (반응식 11)에서 설명한 프로토콜에 따라 얻은 브롬화 단량체 0.50g (1.8mmol), 부틸 메타크릴레이트(butyl methacrylate) 8.52g (59.9mmol), 스티렌 1.14g (11.0mmol), 35.8mg 쿠밀 디티오벤조이트(cumyl dithiobenzoate) (0.13mmol), 아조비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile:AIBN) 6.3mg (0.04mmol) 및 아니솔(anisole) 5g을 50ml Schlenk 튜브에 주입한다. 반응 매질을 교반하고 질소를 버블링하여 30 분 동안 탈 기한 다음, 16 시간 동안 65 °C에 도달한다. 중합체는 이어서 메탄올로부터 3회 연속 침전에 의해 분리된 다음 진공하에 50℃에서 16시간동안 건조 된다. 수-평균 물 질량 (Mn) 38,000g/mol, 분산도( $\text{Đ}$ ) 1.2, 수-평균 중합도 (DPn) 약 300을 나타내는 공중 합체가 얻어진다. 이렇게 수득된 중합체는 약 2.3몰% (약5중량%)의 브롬화 메타

크릴레이트 단량체를 함유한다. 이러한 값은 각각 THF를 용리액(eluent)으로 사용하고 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA) 보정을 사용하고 공중합 동안 단량체의 전환을 모니터링하여 크기 배제 크로마토그래피를 통해 얻는다.

[0761] 1.2.2 브롬화 주쇄(브롬화 백본 2)의 합성:

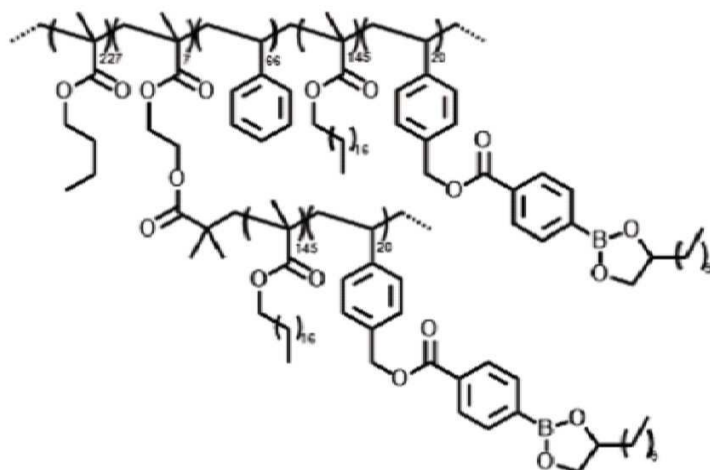


[0762]

[0763] 화학식 13

[0764] 상기 프로토콜 (§ 1.2.1)에 따라 얻은 브롬화 백본 1 (141  $\mu$ mol) 835mg, 이황화비스(티오벤조일)(bis(thiobenzoyl)disulfide) 43.6mg (142  $\mu$ mol), 구리 (I) 브로마이드 (CuBr) 10mg (69  $\mu$ mol), 구리 분말 29mg (456  $\mu$ mol) 및 톨루엔 20g을 100ml Schlenk 둥근 바닥 플라스크에 도입한다. 둥근 바닥 플라스크는 격막을 사용하여 밀봉된다. 동시에 톨루엔 2ml와 N, N, N', N', N'-펜타 메틸디에틸렌트리아민( N,N,N',N',N'-pentamethyldiethylenetriamine )(150  $\mu$ mol) 26mg을 포함하는 용액을 밀폐 된 샘플 튜브에 준비한다. 플라스크와 샘플 튜브는 30 분 동안 용액을 통해 질소를 버블링하여 가스를 제거한다. 샘플 튜브에 포함된 용액을 추출한 다음 주사기를 사용하여 둥근 바닥 플라스크에 주입한다. 둥근 바닥 플라스크를 3일 동안 80°C에서 온도 조절이 가능한 오일 배스에 넣는다. 이어서 용액을 염기성 알루미나 컬럼을 통해 여과하여 구리를 제거한 다음 회전 증발기를 사용하여 농축한다. 마지막으로, 중합체는 메탄올로부터 3회 연속 침전에 의해 분리된 다음 진공하에 50°C에서 20시간 동안 건조된다. 수-평균 몰 질량 Mn이 44,000g/ mol이고 분산도가 1.4 인 공중합체가 얻어진다. 이러한 값은 THF를 용리액으로 사용하고 PMMA를 사용하여 크기 배제 크로마토 그래피로 얻은 것이다.

[0765] 1.2.3 빗형 폴리(붕소산 에스테르)의 RAFT 합성 (PBB1)



[0766]

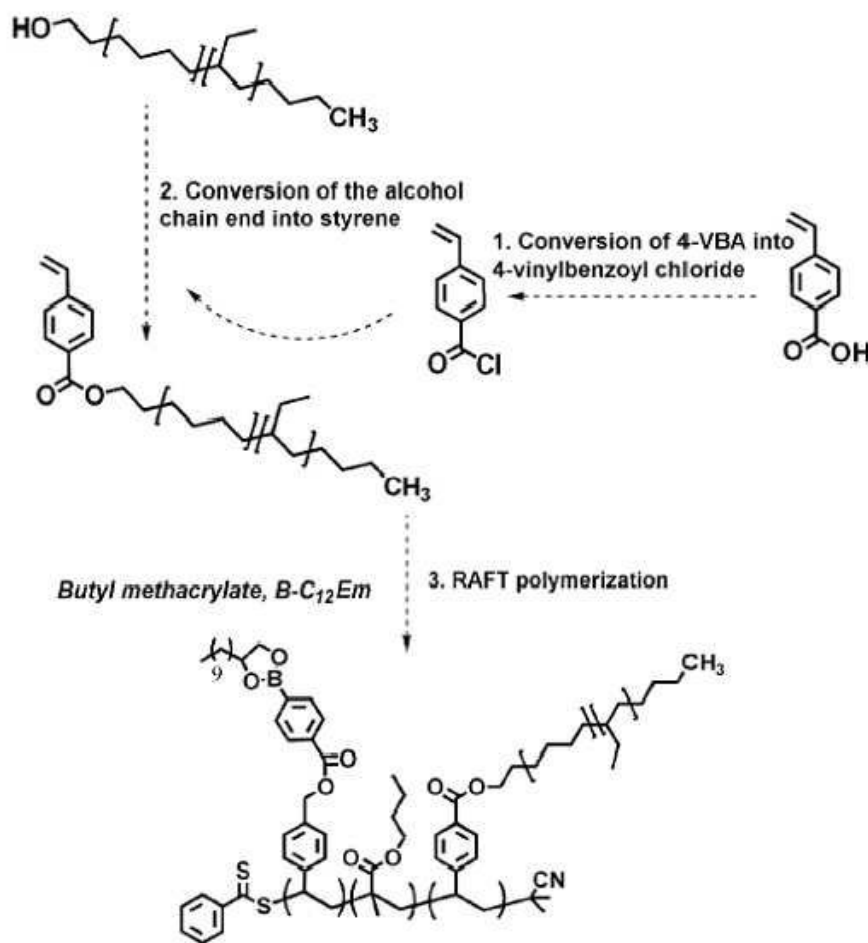
[0767] 상기 § 1.2.2에 기술된 프로토콜에 따라 수득 된 백본-디티오벤조에이트 1(backbone-dithiobenzoate 1) 220mg (디티오 벤조에이트 단량체 39  $\mu$ mol), 5.71g (16.9mmol)의 스테아릴 메타크릴 레이트, 특허 출원 WO2016/113229 (실험 부 § 2.1)에 기재된 프로토콜에 따라 수득된 0.79g (1.5mmol)의 붕소산 에스테르 단량체, 1.72mg (10.5  $\mu$ mol)의 AIBN 및 7g의 아니솔이 50ml Schlenk 튜브에 주입된다. 반응 매질을 교반하고 30분 동안 질소를 버블링하여 탈기한 후 8.5 시간 동안 65°C에 둔다. 마지막으로, 중합체는 무수 아세톤(anhydrous acetone)으로부터 3 회 연속 침전에 의해 분리된 다음 진공하에 50°C에서 20 시간동안 건조된다. 수 평균 몰 질량 Mn이 137,000g/ mol이고 분산도가 2.4 인 공중합체가 얻어진다. 이러한 값은 THF를 용리액으로 사용하는 크기 배제 크로마토그래피 및 PMMA 보정으로 얻어진다. 1H NMR에 의해 결정된 단량체의 변환에 따르면, 펜던트 사



슬의 수 평균 중합도 DP<sub>n</sub>은 약 165이다.

[0768]

1.2.4 부틸 메타크릴레이트(butyl methacrylate), 붕소산-C<sub>12</sub> 에스테르 작용기를 보유한 스티렌 및 올레핀 거대 단량체 M6-B-OLF1500-St (PBB2)의 빗형 공중합체의 합성



Scheme 14

[0769]

주쇄 PBB2에 붕소산 에스테르 작용기를 갖는 빗형 공중합체의 합성은 다음 프로토콜에 따라 수행된다.

[0770]

[0771]

부틸 메타크릴레이트 (BMA) 2.50g (17.5mmol), 출원 W02016/113229 (실험 부 § 2.1)에 기재된 프로토콜에 따라 수득된 1,2-도데칸디올 단량체 (B-C<sub>12</sub>Em)와 축합된 붕소산 에스테르 0.39g (0.87mmol), 상기 섹션 1.1.4에 기재된 프로토콜에 따라 수득된 0.89g (0.93mmol)의 올레핀 거대 단량체 M6-B-OLF1500-St, RAFT 전이제 2-시아노-2-프로필 벤조디티오에이트 (CPBD) 9.3mg (0.04mmol), 2.8mg (0.02mmol)의 AIBN과 3.8ml의 아니솔을 25ml Schlenk 튜브에 도입한다. 반응 매질은 19 시간 동안 65°C에 도달하기 전에 질소 버블링에 의해 30분 동안 교반되고 탈기된다.

[0772]

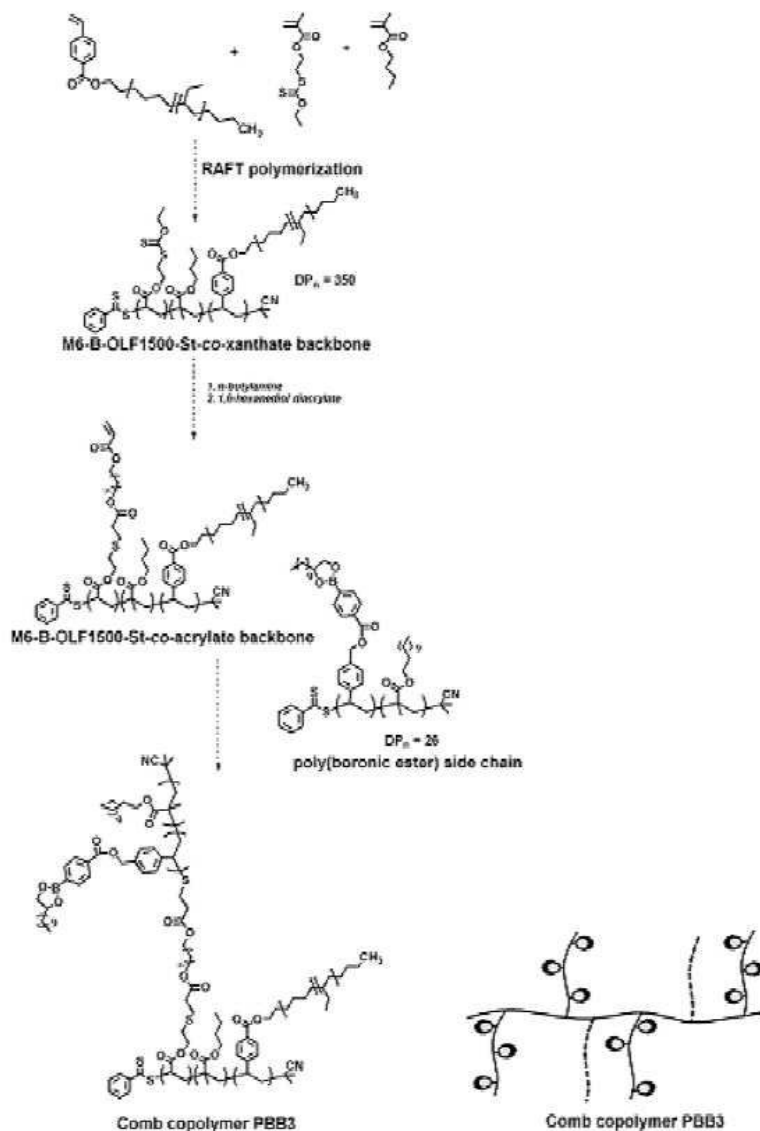
19시간의 중합 후, Schlenk 튜브는 중합을 중단하기 위해 아이스 배스(ice bath)에 놓인다. 이어서, 아이스 배스를 사용하여 냉각된 아세톤으로부터 침전시키고, 상층액(supernatant)을 침전시키고, 50°C에서 밤새 진공하에 페이스트형 중합체 상을 건조시킴으로써 중합체를 분리한다. 얻어진 공중합체는 수 평균 물질량 (M<sub>n</sub>) 54800g/mol, 분산도 (Đ) 1.23, 수-평균 중합도 (DP<sub>n</sub>) 280을 나타냈다. 처음 두 값은 THF를 용리액 및 폴리(메틸 메타크릴레이트) 보정으로 사용하는 크기 배제 크로마토 그래피에 의해 얻어지는 반면, DP<sub>n</sub>은 중합 중 단량체 전환의 <sup>1</sup>H NMR 모니터링에 의해 얻어진다.

[0773]

5.7 mol %의 EB-C<sub>12</sub> 반복 단위 (12 중량 %) 및 6.8 mol%의 펜던트 OLF1500-OCP 사슬(30 중량 %)을 함유하는 폴리(부틸 메타크릴레이트-co-EB-C<sub>12</sub>Em-co-OLF1500-St) 공중합체 PBB2가 획득된다.

[0774] 1.2.5 부틸 메타크릴레이트(butyl methacrylate), 올레핀 거대 단량체 M6-B-OLF1500-St 및 펜던트 폴리(붕소산 에스테르) 폴리머 체인 (PBB3)의 빗형 공중합체의 합성

[0775] 올레핀 거대 단량체 M6-B-OLF1500-St 및 펜던트 폴리(붕소산 에스테르) 중합체 사슬 (PBB3)을 포함하는 빗형 공중합체의 합성은 다음 프로토콜 (아래 반응식 15)에 따라 수행된다:



Scheme 15

[0776]

[0777] 1.2.5.1 올레핀 거대 단량체 M6-B-OLF1500-St 및 2-크산테이트 에틸 메타크릴레이트(2-xanthat ethyl methacrylate)(M6-B-OLF1500-St-co-크산테이트 백본)를 포함하는 주쇄의 합성

[0778] 부틸 메타크릴레이트 4.00g(28.1mmol), 올레핀 거대 단량체 M6-B-OLF1500-St 1.30g(1.36mmol), 1.06g (4.52mmol)의 2-크산테이트 에틸 메타크릴레이트(2-xanthate ethyl methacrylate) (XEMA; "RAFT 중합에 의한 Well-Defined Polythiol Copolymers의 합성", R. Nicolaÿ, Macromolecules, 2012, 45, 821-827 논문에 설명된 프로토콜에 따라 합성됨), RAFT 전달제 2-시아노-2-프로필 벤조디티오에이트 (CPBD) 16.4mg (0.074mmol), 4.8mg (0.030mmol)의 아조비스이소 부티로니트릴 (AIBN) 및 6.4ml의 아니솔이 50ml Schlenk 튜브에 주입된다. 반응 매질은 20.5 시간 동안 65°C에 도달하기 전에 질소를 버블링하여 30분 동안 교반하고 탈기한다.



- [0779] 20.5 시간의 중합 후, Schlenk 튜브를 빙욕에 넣어 중합을 중단시킨다. 중합체는 이어서 빙욕을 사용하여 냉각된 메탄올로부터 2회 연속 침전, 여과 및 진공하에 50℃에서 밤새 건조함으로써 분리된다. 얻어진 공중합체는 수 평균 몰 질량(Mn) 80600g/mol, 분산도 (Đ) 1.61, 수 평균 중합도 (DPn) 350을 나타냈다. DP<sub>n</sub>은 중합 중 단량체의 전환을 <sup>1</sup>H NMR 모니터링하여 획득하는 반면, 처음 두 값은 THF를 용리액으로 사용하는 크기 배제 크로마토 그래피 및 폴리 (메틸 메타크릴레이트) 보정으로 얻는다.
- [0780] 폴리 (부틸 메타크릴레이트-co-2- 크산테이트 에틸 메타크릴레이트-co-M6-B-OLF1500-St) 공중합체, 2-크산테이트 에틸 메타크릴레이트 반복 단위 (9.5중량 %)의 7.9몰% 및 펜던트 OLF1500-OCP 사슬 (27중량%) 5.6몰%를 함유하는 "M6-B-OLF1500-St-co- 크산테이트 백본"이 획득된다.
- [0781] 1.2.5.2 올레핀 거대 단량체 M6-B-OLF1500-St 및 펜던트 아크릴레이트 작용기(M6-B-OLF1500-St-co-아크릴레이트 백본)을 포함하는 주쇄의 합성
- [0782] "M6-B-OLF1500-St-co- 크산테이트 백본" 공중합체의 크산테이트 작용기는 후속 프로토콜에 따라 1,6-헥산디올 디아크릴레이트와 함께 Michael 첨가에 의해 아크릴레이트로 전환된다:
- [0783] "6-B-OLF1500-St-co-크산테이트 백본" 3.70g (1.50mmol의 XEMA 작용기)을 250ml Schlenk 튜브에 넣고 35ml의 THF: DMF = 1:1 부피 혼합물에 용해시킨다. 부피 혼합물로 0.44g (6.00mmol)의 n- 부틸 아민과 3 방울의 트리 부틸포스 핀을 Schlenk 튜브에 도입한다. 반응 매질을 질소 버블링에 의해 10분 동안 탈기한 다음 주위 온도에서 2 시간 동안 교반한다. 이어서, THF 3ml에 1,6-헥산 디올 디아크릴 레이트 6.79g (30.0mmol)의 용액을 도입하고 반응 매질을 주위 온도에서 48 시간 동안 교반한다.
- [0784] 이어서 반응 매질을 진공하에 농축시키고, 빙욕을 사용하여 냉각시킨 메탄올로부터 3 회 연속 침전시키고, 여과하고, 진공하에 50℃에서 밤새 건조함으로써 중합체를 분리한다. 이렇게 수득된 공중 합체는 THF를 용리액으로 사용한 크기 배제 크로마토 그래피 및 폴리 (메틸 메타크 레이트) 보정에 의해 수득 된 바와 같이 60100g/ mol의 수 평균 몰 질량 (Mn) 및 1.65의 분산도 (Đ)를 나타냈다.
- [0785] 펜던트 아크릴레이트 작용기 (9.4 중량%)를 보유하는 반복단위 5.1 몰% 및 펜던트 OLF1500-OCP 사슬 5.6몰% (<sup>1</sup>H NMR로 측정했을 때 27 중량%)을 함유하는 "M6-B-OLF1500-St-co-아크릴레이트 백본" 공중합체가 얻어진다.
- [0786] 1.2.5.3 출원 WO2016/113229 (실험부 § 2.1)에 설명된 프로토콜에 따라 수득된 1,2-도데칸디올 (B-C12Em)과 축합된 붕소산 에스테르 단량체의 라우릴 메타크릴레이트의 공중합에 의한 측쇄 전구체의 합성 (폴리 (붕소산) 에스테르) 측쇄)
- [0787] 올레핀 거대 단량체 M6-B-OLF1500-St 및 펜던트 폴리(붕소산 에스테르) 중합체 사슬(PBB3)을 포함하는 빗형 공중합체의 펜던트 폴리(붕소산 에스테르) 중합체 사슬은 다음 프로토콜 (상기 반응식 15)에 따라 제조된다.
- [0788] 라우릴 메타크릴레이트 (LMA) 5.00g (19.6mmol), 1,2- 도데칸디올(B-C12Em)과 축합된 2.20g (4.91mmol)의 붕소산 에스테르 단량체, 155 mg (0.70 mmol)의 RAFT 전달제 PPBD, 5.8mg(0.035mmol)의 AIBN과 2.0ml의 아니솔을 25ml Schlenk 튜브에 도입한다. 반응 매질은 24시간 동안 65℃에 도달하기 전에 질소를 버블링하여 30분 동안 교반 및 탈기한다.
- [0789] 24시간의 중합 후, Schlenk 튜브는 중합을 중단하기 위해 빙욕조(ice bath)에 놓인다. 이어서, 빙욕을 사용하여 냉각된 아세톤으로부터 침전시키고, 상층 액을 침전시켜 분리하고, 50 ° C에서 밤새 진공하에 중합체 상을 건조시켜 중합체를 분리한다. 이렇게 수득된 공중 합체는 10700g/mol의 수 평균 몰 질량 (Mn), 1.31의 분산도 (Đ) 및 26의 수 평균 중합도 (DPn)를 나타냈다. 처음 두 값은 THF를 용리액으로 사용하는 크기 배제 크로마토 그래피 및 폴리 (메틸 메타 크릴 레이트) 보정으로 얻고, DPn은 중합 중 단량체의 전환을 <sup>1</sup>H NMR 모니터링하여 얻는다.
- [0790] 반복 단위 B-C<sub>12</sub>Em (32중 %) 21 % 및 라우릴 메타크릴레이트 79몰%를 함유하는 폴리 (라우릴 메타크릴레이트-co-EB-C<sub>12</sub>) 공중합체 "폴리 (붕소산 에스테르) 측쇄" 반복 단위 (68 중량 %)가 얻어진다.
- [0791] 1.2.5.4 올레핀 거대 단량체 M6-B-OLF1500-St 및 펜던트 폴리(붕소산 에스테르) 폴리머 체인 (PBB3)을 함유하는 빗형 공중합체의 합성
- [0792] 1.2.5.3에 기술된 프로토콜에 따라 제조된 "폴리(붕소산 에스테르) 측쇄"공중 합체 145g (0.015mmol)25ml Schlenk 튜브에 넣고 2.0ml의 THF: DMF= 2: 1 부피 혼합물에 용해시킨다. n- 부틸 아민 5mg (0.06mmol)과 트

리부틸 포스 핀 3 방울을 용액에 첨가한다. 반응 매질을 질소 버블링에 의해 3 분 동안 탈기하고 주위 온도에서 2 시간 동안 교반한다. 이어서, 1.2.5.2에 기술된 프로토콜에 따라 제조된 "M6-B-OLF1500-St-co- 아크릴레이트 백본" 공중합체 200mg (아크릴 레이트 작용기 0.05mmol)의 2.5ml THF: DMF = 2: 1 부피 기준 혼합물을 질소 대기 하에서 반응 혼합물에 첨가한다. 이어서 반응 혼합물을 40 시간동안 40℃로 만든다.

[0793] 반응 40시간 후 에탄디올 15mg (0.24mmol)을 반응 매질에 넣고 상온에서 4시간 동안 교반한다.

[0794] 올레핀 거대 단량체 M6-B-OLF1500-St 및 펜던트 폴리 (붕소산 에스테르) 중합체 사슬 (PBB3)을 포함하는 빗형 공중합체는 이어서 빙육을 사용하여 냉각된 아세톤으로부터 침전시키고, 상층액을 침전시켜 분리하고, 50℃에서 밤새 진공 건조하여 분리한다.

[0795] ○1.3: 비교 공중합체의 합성 방법

[0796] 1.3.1 랜덤 선형 폴리(붕소산 에스테르) 공중합체 (LPB- 비교):

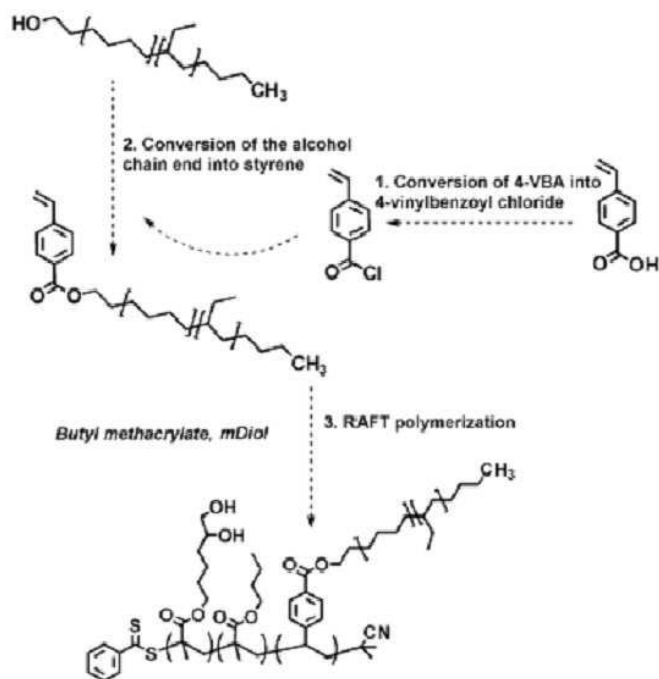
[0797] 이 공중합체는 6.0 mol %의 B-C<sub>12</sub>E 반복 단위 (10 중량 %)를 포함한다. 평균 측쇄 길이는 12 개의 탄소 원자이다. 수-평균 몰 질량은 45700g/mol이다. 분산도는 1.39이다. 수-평균 중합도(DP<sub>n</sub>)는 175이다. 수-평균 몰 질량 및 분산도는 폴리 (메틸 메타크릴레이트) 보정 및 THF를 용리액으로 사용하여 크기 배제 크로마토 그래피로 얻는다. 이 공중합체는 출원 W02016/113229의 실험 부분의 섹션 2에 기재된 프로토콜에 따라 얻어진다.

[0798] ○1.4: 디올 공중합체의 합성- 방법

[0799] 1.4.1 선형 폴리디올 (LPDiol)

[0800] 선형 폴리디올은 출원번호 FR 1 661 400 또는 W02018096252A1 (실험부 § 1.2)에 기재된 프로토콜에 따라 합성되었다. 이 공중합체는 디올 작용기를 보유하는 단량체 7.0 몰%(6.0 중량%)를 포함한다. 평균 측쇄 길이는 10.3 탄소 원자이다. 수-평균 몰 질량은 40000g/mol이다. 분산도는 1.46이다. 수-평균 중합도(DP<sub>n</sub>)는 170이다.

[0801] 1.4.2 올레핀 거대단량체 OLF1500-St (CPDiol), 디올 작용기를 운반하는 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트의 공중합체의 합성



Scheme 16

[0802]

[0803] 주쇄 CPDiol에 디올 작용기를 갖는 빗형 공중합체의 합성은 다음 프로토콜 (상기 반응식 16)에 따라 수행된다.

[0804] 부틸 메타크릴레이트 (BMA) 2.50g (17.5mmol), 디올 작용기를 갖는 메타크릴레이트 단량체 0.18g (0.89mmol), 상기 섹션 1.1.4에 기재된 프로토콜에 따라 수득된 0.89g (0.93mmol)의 올레핀 거대 단량체 M6-B-OLF1500-St,

RAFT 전달제 2-시아노-2-프로필벤조디티오에이트 (PPBD) 9.3mg (0.04mmol), 2.8 mg (0.02 mmol)의 아조비스 이소부티로니트릴 (AIBN) 및 3.6m의 아니 솔을 25ml Schlenk 튜브에 넣는다. 반응 매질은 19시간 동안 65℃에 도달하기 전에 질소를 버블링함으로써 30 분 동안 교반 및 탈기된다.

[0805] 19시간의 중합 후, Schlenk 튜브는 중합을 중단하기 위해 아이스 베스에 놓인다. 중합체는이어서 빙욕을 사용하여 냉각된 메탄올로부터 2 회 연속 침전, 여과 및 진공하에 50℃에서 밤새 건조함으로써 분리된다. 이렇게 수득된 공중 합체는 65500g / mol의 수 평균 몰 질량 (Mn), 1.25의 분산도 (Đ) 및 350의 수 평균 중합도 (DPn)를 나타냈다. 처음 두 값은 THF를 용리액 및 폴리 (메틸 메타 크릴 레이트) 보정으로 사용하는 크기 배제 크로마토 그래피에 의해 얻어지는 반면, DPn은 중합 중 단량체 전환의 <sup>1</sup>H NMR 모니터링에 의해 얻어진다.

[0806] 4.5 몰%의 디올 반복 단위 (4.6 중량%) 및 6.8 몰%의 OLF1500-OCF 펜던트 사슬 (32중량%)을 함유하는 폴리(부틸 메타크릴레이트-코-알킬디올 메타크릴 레이트-co-OLF1500 OCF) 공중합체 CPDiol을 얻는다. 측쇄의 평균 길이는 탄소 원자 10.9이다.

## [0807] 2. 조성물의 준비

[0808] 각각의 중합체는 10 중량% 중합체 용액을 얻기 위해 II 족 기유에 용해된다. 오일에 중합체가 완전히 용해된 후, 이러한 용액은 유변학에서 연구 할 제형의 제조를 위한 모액으로 사용된다.

### [0809] ○2.1: 조성물 제형의 재료

#### [0810] 윤활 기유

[0811] 시험 대상 조성물에 사용된 윤활기유는 SK에서 Yubase 4라는 이름으로 판매하는 API 분류 그룹 III의 오일이다. 이는 다음과 같은 특성을 나타낸다.

[0812] -표준 ASTM D445에 따라 측정된 40℃에서의 동점도(kinematic viscosity)는 19.57 cSt이다.

[0813] - 표준 ASTM D445에 따라 100 ℃에서 측정된 동점도는 4.23 cSt

[0814] -표준 ASTM D2270에 따라 측정된 점도 지수는 122.

[0815] -표준 DIN 51581에 따라 측정된 중량 백분율로 표시된 Noack 변동성은 15.

[0816] -표준 ASTM D92에 따라 측정된 인화점 (섭씨)은 230℃.

[0817] -표준 ASTM D97에 따라 측정된 유동점(pour point) (섭씨)은 -15℃.

#### [0818] - 다음과 같이 조성물 A(비교)가 수득된다:

[0819] 그룹 III 기유의 LPB 39.2 중량% 용액 0.53g을 동일한 기유 6.76g과 혼합한다. 이 혼합물을 1분 동안 주위 온도에서 볼텍스 믹서에서 계속 교반한다. 이렇게 얻어진 LPB 용액은이어서 그룹 III 기유 중의 LPDiol의 25.4 중량 % 용액 0.71g과 혼합된다. 이렇게 수득된 혼합물을 2분 동안 주위 온도에서 볼텍스 믹서에서 계속 교반한다. 2.60 중량 %의 선형 공중 합체 LPB 및 2.25 중량 %의 선형공중 합체 LPDiol을 포함하는 용액이 수득된다.

#### [0820] - 다음과 같이 조성물 B(본 발명에 따른)가 수득된다:

[0821] 0.60g의 브러시 폴리(붕소산 에스테르) 공중합체 PBB2 및 5.40의 그룹 III 기유를 플라스크에 도입한다. 이렇게 얻어진 혼합물은 폴리(붕소산 에스테르) PBB2가 완전히 용해 될 때까지 100℃에서 계속 교반된다. 따라서 브러시 폴리 (붕소산 에스테르) 공중합체 PBB2의 10 중량 % 용액이 수득된다. 0.60g의 브러시 폴리디올 공중합체 CPDiol 및 5.40g의 그룹 III 기유를 플라스크에 도입한다. 이렇게 얻어진 혼합물은 브러시 폴리디올 공중합체 CPDiol이 완전히 용해될 때까지 100℃에서 계속 교반된다. 따라서 브러시 폴리디올 공중합체 CPDiol의 10중량% 용액이 얻어진다.

[0822] 그룹 III 기유의 폴리(붕소산 에스테르) PBB2의 10 중량 % 용액 1.47g을 동일한 기유 2.94g과 혼합한다. 이 혼합물을 1분 동안 주위온도에서 볼텍스 믹서에서 계속 교반한다. 이렇게 얻어진 PBB2 용액을 이어서 III족 기유 중의 폴리디올 CPDiol의 10중량% 용액 1.47g과 혼합하고 2분 동안 주위 온도에서 볼텍스 믹서에서 계속 교반하였다. 2.50 중량%의 브러시 폴리(붕소산 에스테르) 공중합체 PBB2 및 2.50 중량%의 브러시 폴리디올 공중합체 CPDiol을 함유하는 조성물 B가 수득된다.

#### [0823] - 다음과 같이 조성물 C(본 발명에 따른)가 수득된다:

[0824] 상기에서 제조된 브러시 폴리(붕소산 에스테르) 공중합체 PBB2의 10중량% 용액 1.47g을 3.83g의 그룹 III 기유와 혼합한다. 이 혼합물을 1분 동안 주위 온도에서 볼텍스 믹서에서 계속 교반한다. 이렇게 얻어진 PBB2 용액은 이어서 그룹 III 기유 중의 LPDiol의 25.4 중량% 용액 0.58g과 혼합되고 2분 동안 주위 온도에서 볼텍스 믹서에서 계속 교반된다. 2.50 중량%의 브러시 폴리(붕소산 에스테르)공중합체 PBB2 및 2.50 중량 %의 선형 폴리디올 공중합체 LPDiol을 포함하는 용액이 수득된다.

[0825] - 다음과 같이 조성물 D(본 발명에 따른)가 수득된다:

[0826] 그룹 III 기유(base oil)에 포함된 폴리(붕소산 에스테르) PBB2의 10중량% 용액 3.82g을 동일한 기유 2.06g과 혼합한다. 이 혼합물을 1분동안 주위 온도에서 볼텍스 믹서에서 계속 교반한다. 따라서 6.50 중량 %의 브러시 폴리(붕소산 에스테르)공중합체 PBB2를 함유하는 조성물 D가 수득된다.

### [0827] 3. 중합체 용액의 유변학

[0828] 유변학적 연구는 Anton Paar의 응력 제어 Couette MCR 501 유형의 레오 미터를 사용하여 수행되었다. 유변학적 측정은 DG 26.7 기준의 원통형 형상을 사용하여 수행되었다. 점도는 10℃에서 150℃까지 다양한 온도 범위에 대한 전단 속도의 함수로 측정되었다. 각 온도에 대해 시스템의 점도는 1에서 100s<sup>-1</sup>까지 전단 속도의 함수로 측정되었다. T = 10 ℃, 40℃, 70℃, 100℃, 130℃ 및 150℃에서 전단 속도의 함수로서 점도 측정이 수행되었 (10 ℃ ~ 150℃ 범위). 이후 동일한 플레이트에있는 측정 지점을 사용하여 각 온도에 대한 평균 점도를 계산하였다 (15 ~ 100s<sup>-1</sup>).

[0829] 이 양은 중합체의 그룹 III 기유의 자연 점도 손실에 대한 보상을 직접 반영하기 때문에 온도 함수로서 시스템 점도의 변화를 나타 내기 위해 선택된 다음 공식에 따라 계산된 상대 점도(relative viscosity) 시스템이 연구되었다. 하기 표1은 온도의 함수로서 조성물 A 내지 C의 절대 점도의 변화를 보여준

$$\eta_{relative} = \frac{\eta_{solution}}{\eta_{base\ oil}}$$

다.

### [0830] 3.2 유변학에서 얻은 결과

[0831] 조성물 B 및 C의 상대 점도는 10℃에서 150℃까지의 온도 범위에서 연구되고 조성물 A의 점도와 비교되었다. 용액의 점도는 15 ~ 100s<sup>-1</sup> 사이의 전단 속도에 대해 얻은 절대 점도의 평균을 취하여 계산되었다. 이러한 조성물의 상대 점도는 도 9에 도시되어 있다.

Table 1

Temperature [°C]	$\eta$ [mPa·s] Yubase 4	$\eta$ [mPa·s] Composition A	$\eta$ [mPa·s] Composition B	$\eta$ [mPa·s] Composition C
10	63.4	99.9	82.1	86.4
40	16.4	27.2	21.8	23.4
70	6.61	11.4	8.84	9.89
100	3.45	6.18	4.80	5.45
130	2.10	3.89	3.14	3.52
150	1.60	2.98	2.53	2.74

[0832]

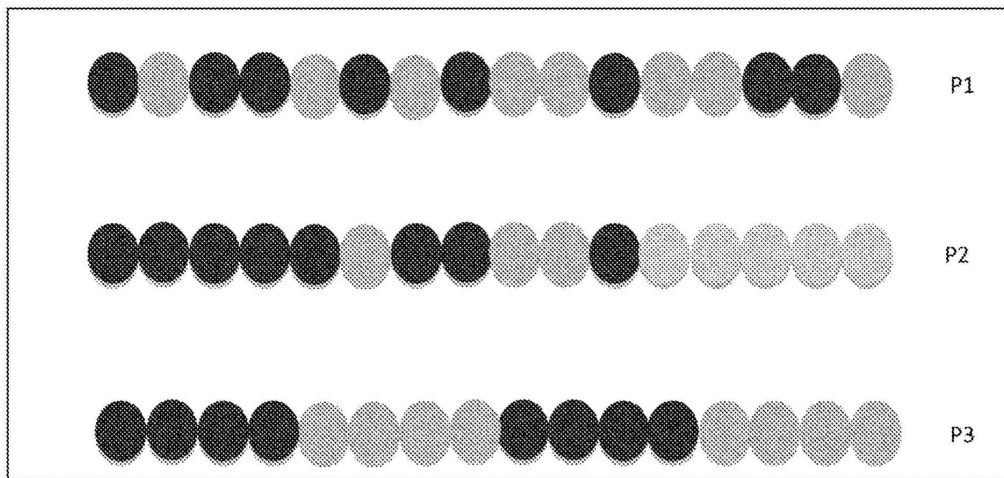
[0833] 선형 폴리디올 LPDiol과 선형 폴리(붕소산 에스테르) LPB가 동일한 윤활 조성물 (조성물 A)에 함께 존재하는 경우, 연구된 온도의 전체 범위에서 그룹 III 기유의 자연 점도 손실에 대한 상당한 보상이 관찰되었다. 이는 10 ℃에서 150℃ 사이의 상대 점도가 거의 선형으로 증가한 것으로 반영된다(도 11, 점선- 빈 사각형). 다만, 조성물 A는 또한 제형의 저온 점도에 영향을 미치며, 10℃에서의 상대 점도는 1.58이다.

[0834] 동일한 윤활 조성물 (조성물 B)에서 빗형 폴리디올 공중합체 CPDiol 및 빗형 폴리(붕소산 에스테르)공중합체 PBB2의 존재는 저온에서 상대점도를 10℃에서  $\eta_{rel} = 1.30$ 까지 현저하게 감소시킬 수 있다. 동시에, 고온에서 그룹 III 기유의 자연 점도 손실에 대한 이 제형의 낮은 보상이 제형 A와 비교하여 관찰된다(도9, 점선/연속 선-별).

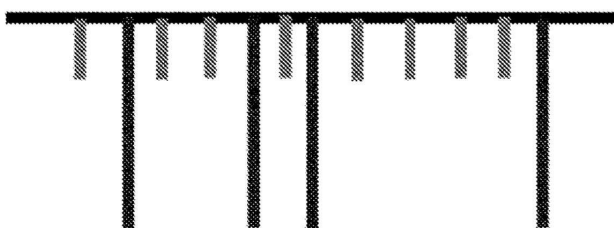
- [0835] 브러시 폴리디올 공중합체 CPDiol 2.10 중량 % 및 브러시 폴리(붕소산 에스테르) 공중합체 PBB2 2.10 중량 %로 조성물 B의 희석은 10℃에서 상대 점도를  $\eta_{rel} = 1.21$ 로 더 낮출 수 있다(도 10-Bd, 점선-별). 그러나, 선형 공중합체를 포함하는 조성물과 달리, 저온 조건에서 상대적 점도가 낮더라도, 조성물 Bd는 고온에서 점성 작용을 유지한다(150℃에서  $\eta_{rel} = 1.43$ ). 상대 점도값은 10℃ ~ 150℃ (Bd-1, Bd-2 및 Bd-3) 사이의 세 번의 연속 가열-냉각 사이클에 대해 표시된다. 이러한 변화는 3주기 동안 무시할 수 있는 방식으로 변화하며 항상 10℃에서 150℃ 사이의 상대 점도를 증가시킨다 (도 11).
- [0836] 빗형 폴리(붕소산 에스테르) 공중합체 PBB2와 선형 폴리디올 LPDiol이 동일한 윤활 조성물(조성물 C)에 함께 존재할 때 두 시스템의 장점이 결합된다. 결합성 공중합체 구조 유형의 교차점에서 100℃~150℃의 온도 범위에서 기유의 자연 점도 손실에 대한 만족스러운 보상이 관찰되는 바, (도 9 연속 선-실선 사각형) 이는 선형 공중합체만을 포함하는 제형과 비교하여 저온에서 상대 점도의 급격한 감소와 함께 발생한다(10°에서 상대 점도가 1.58에서 1.36으로 감소).
- [0837] 상대 점도 값은 또한 10℃와 150℃사이의 세 번의 연속 가열-냉각 사이클에 대해 표시된다(C-1, C-2 및 C-3). 이러한 변화는 3주기 동안 거의 변하지 않으며 항상 10℃와 150℃ 사이에서 약 0.4의 상대 점도 증가를 제공하는 것으로, 이 온도 범위에서 그룹 III 기유의 자연적인 점도 손실에 대한 좋은 보상을 반영한다(도 12).
- [0838] 6.50 중량% 농도의 그룹 III 기유에 단독으로 포함된 폴리(붕소산 에스테르) 브러시 공중합체 PBB2 (조성물 D) 그룹 III 기유의 자연 점도 손실에 대해 제형 B 및 C만큼 큰 보상을 제공하지는 않지만 (도 13 및 9), 10℃에서 상대 점도 1.4에서 150℃에서 1.50으로 상대 점도를 변경할 수 있다.

## 도면

### 도면1

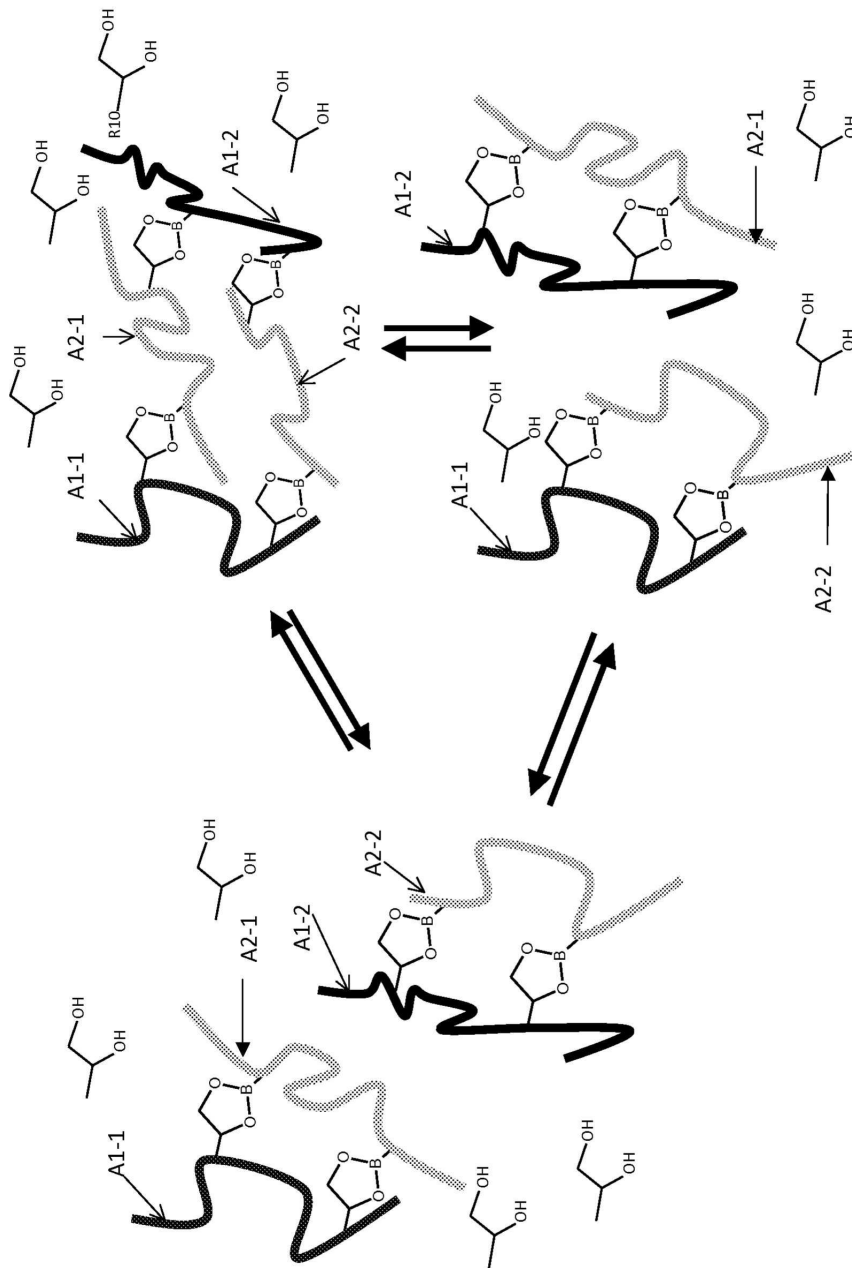


### 도면2

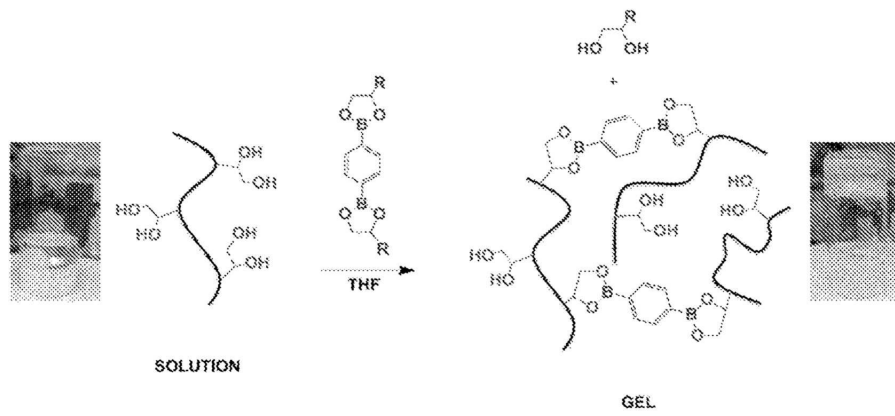




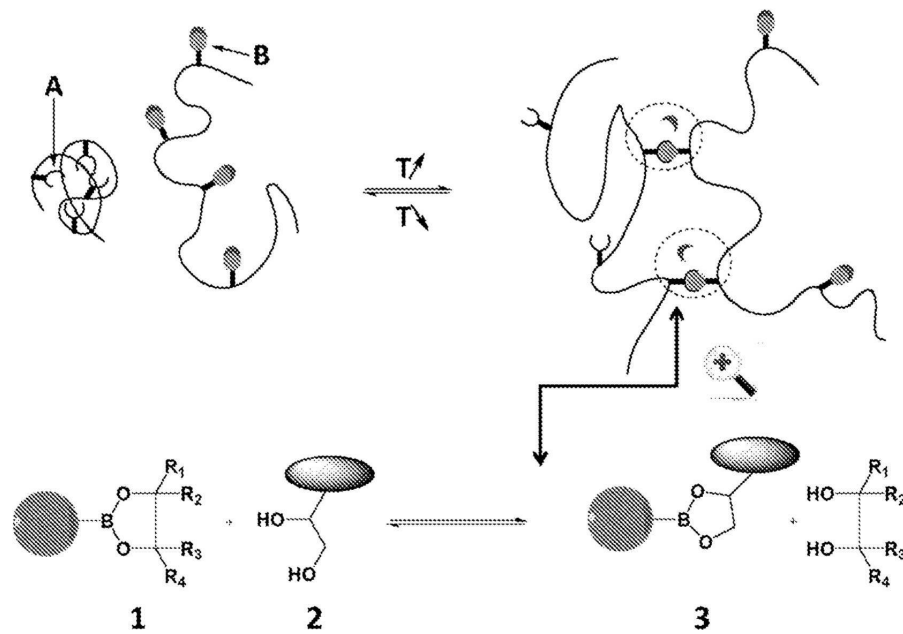
도면3



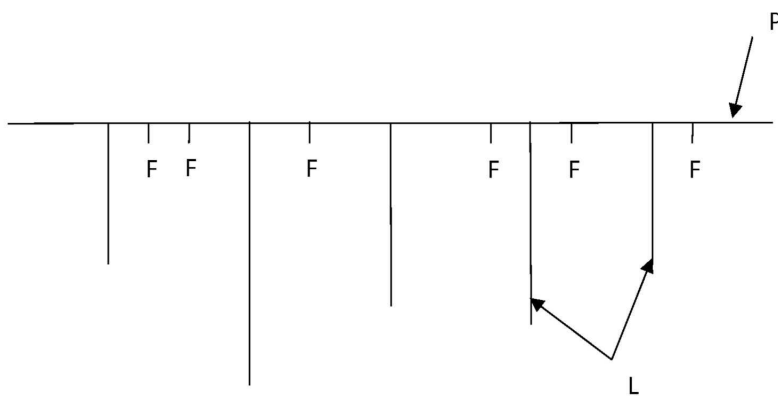
도면4



도면5

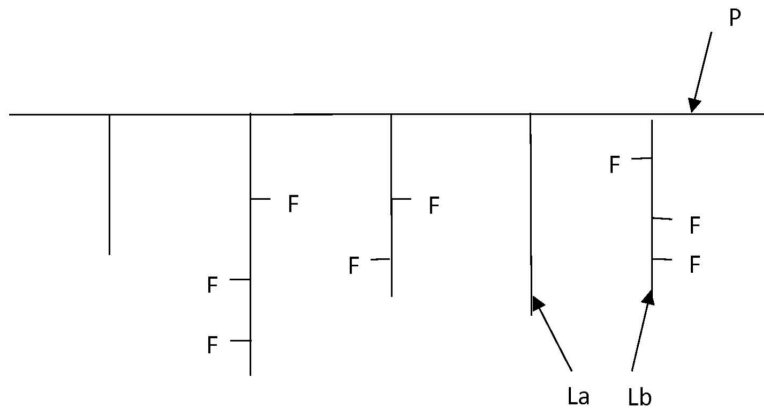


도면6a

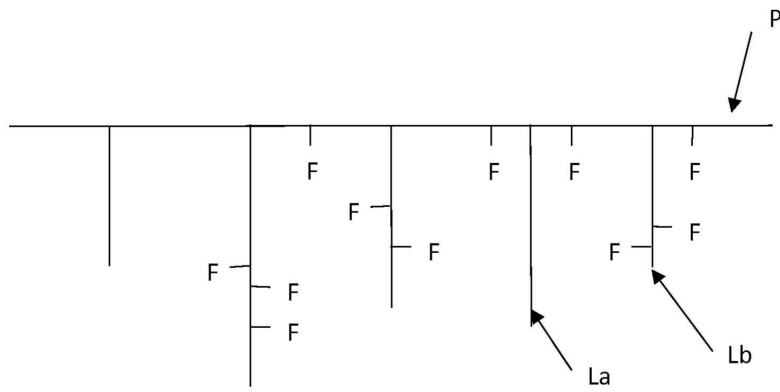




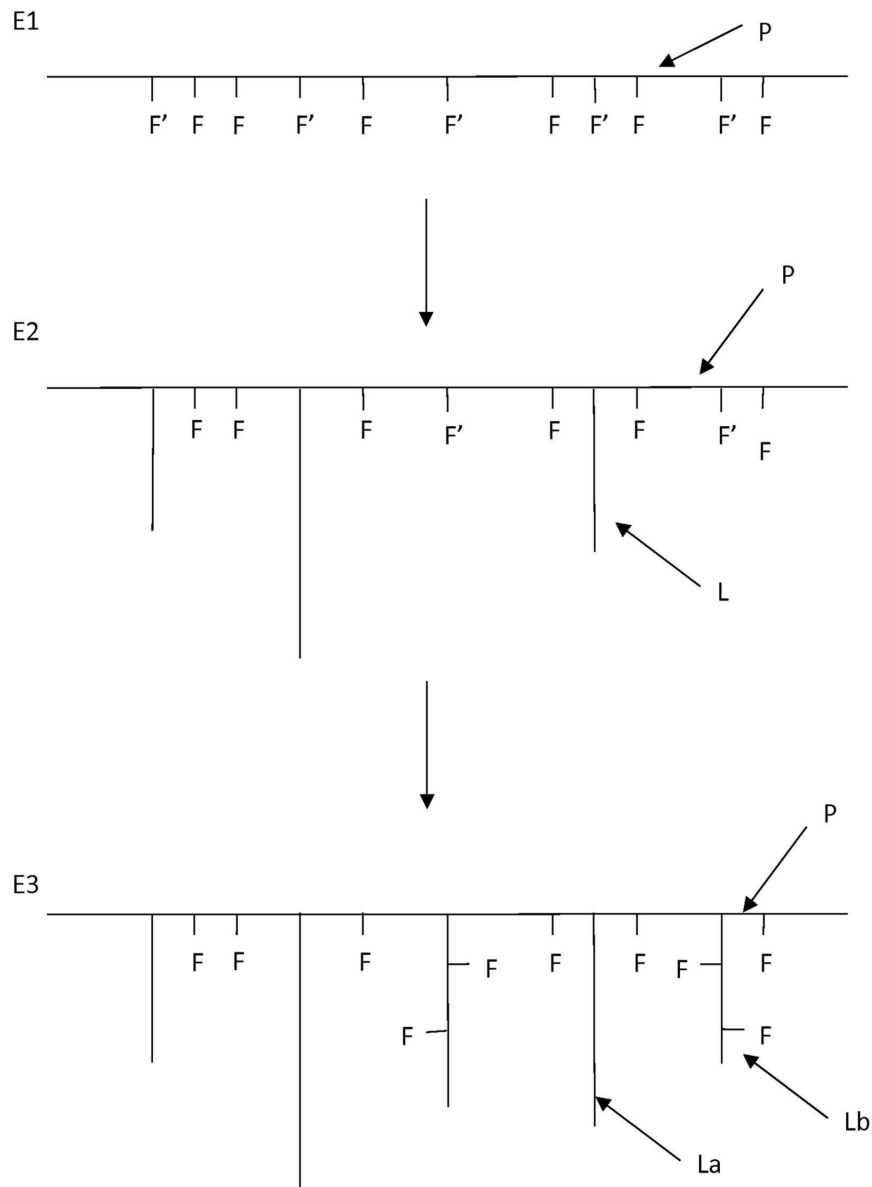
도면6b



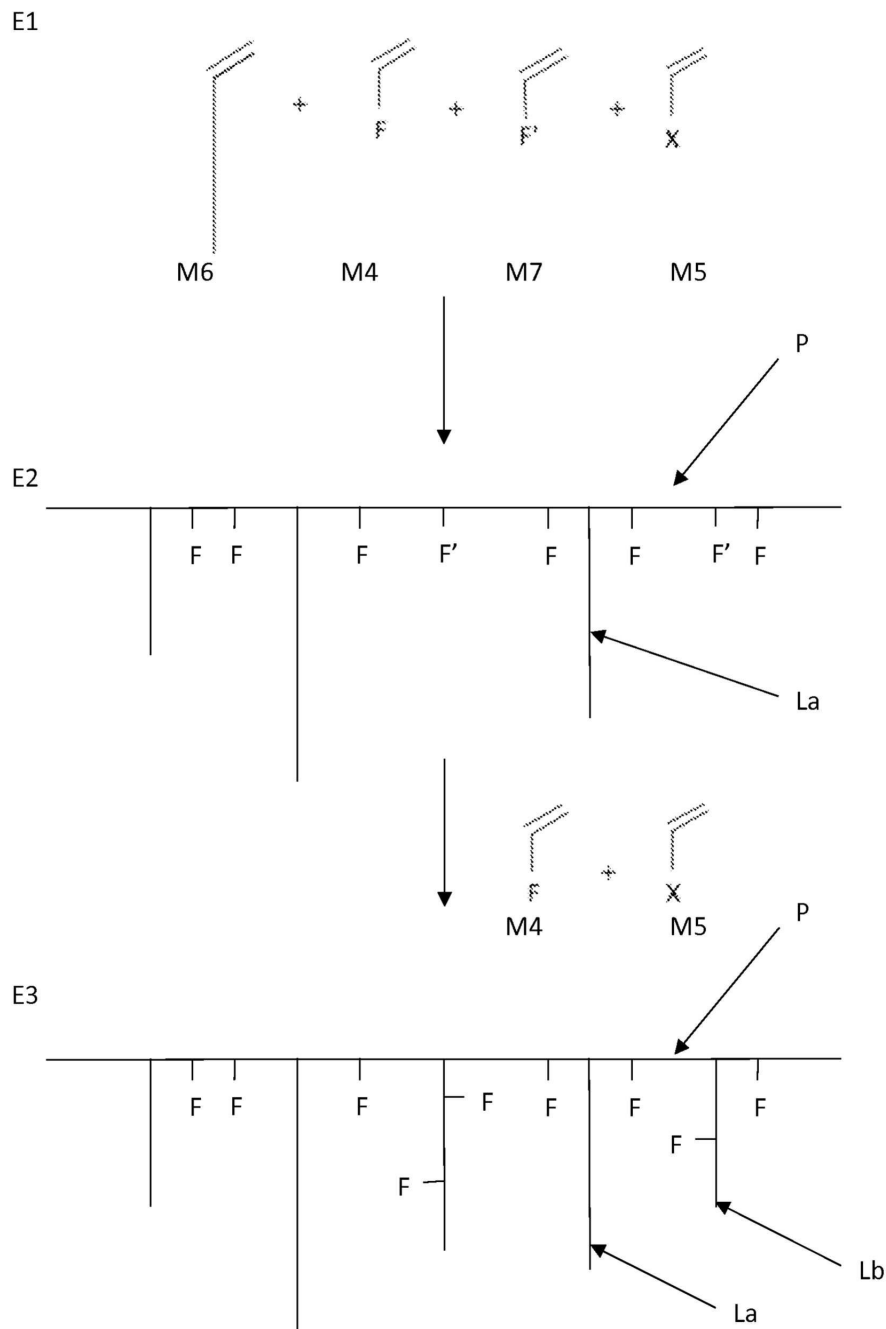
도면6c



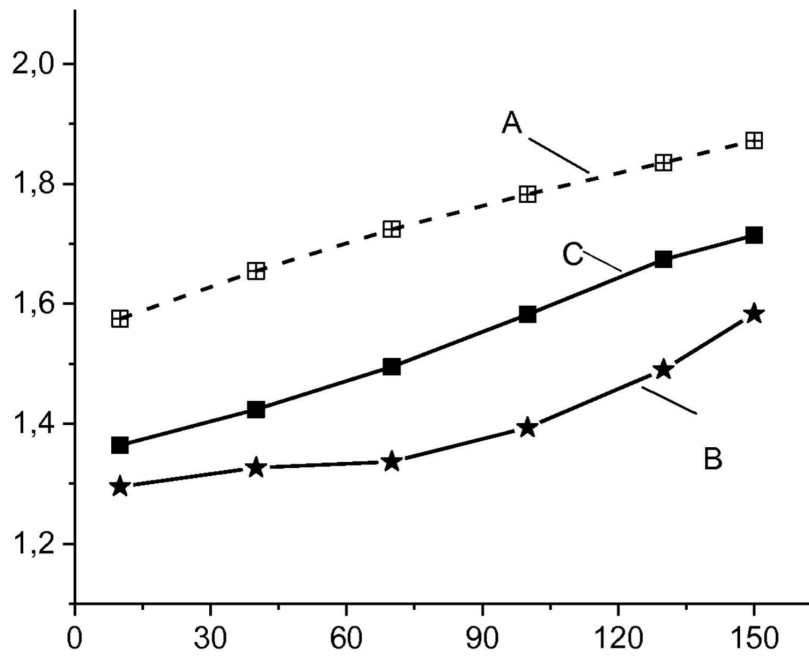
도면7



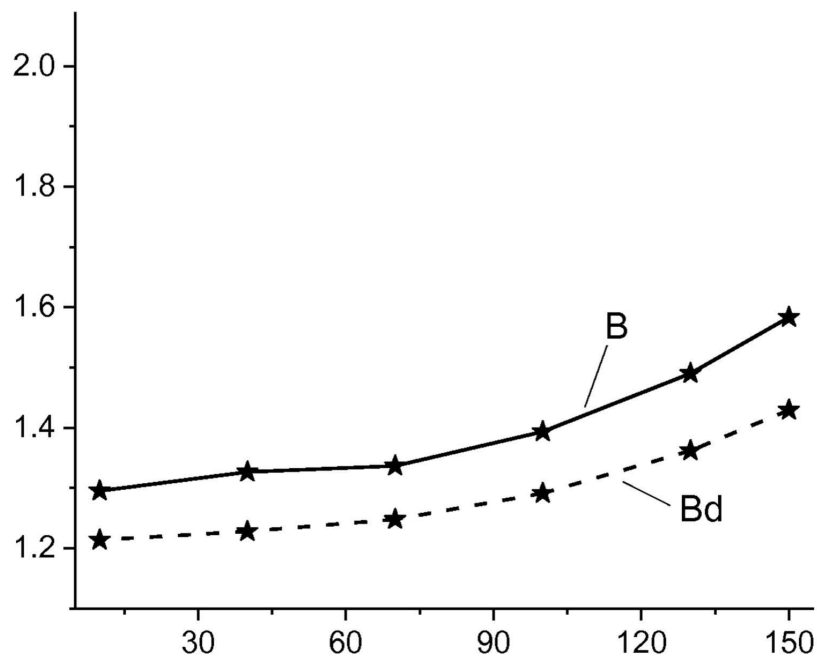
도면8



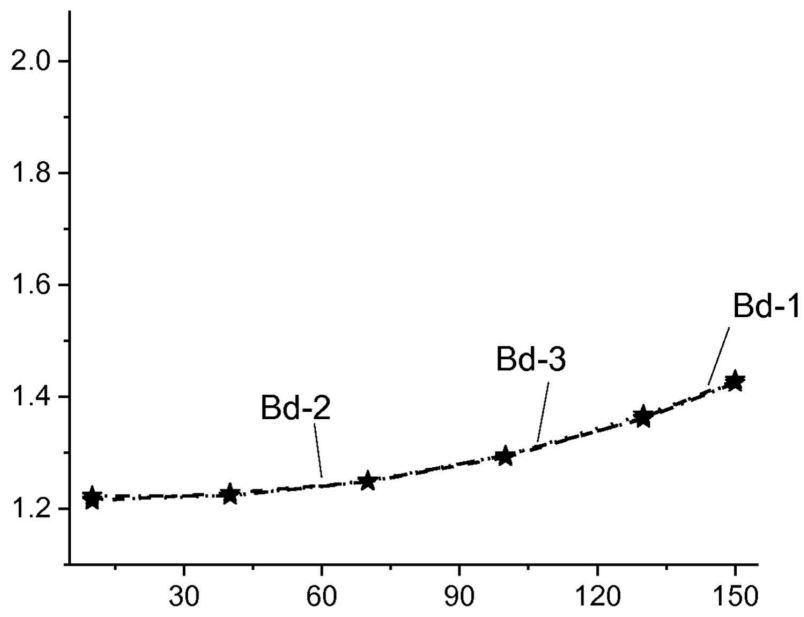
도면9



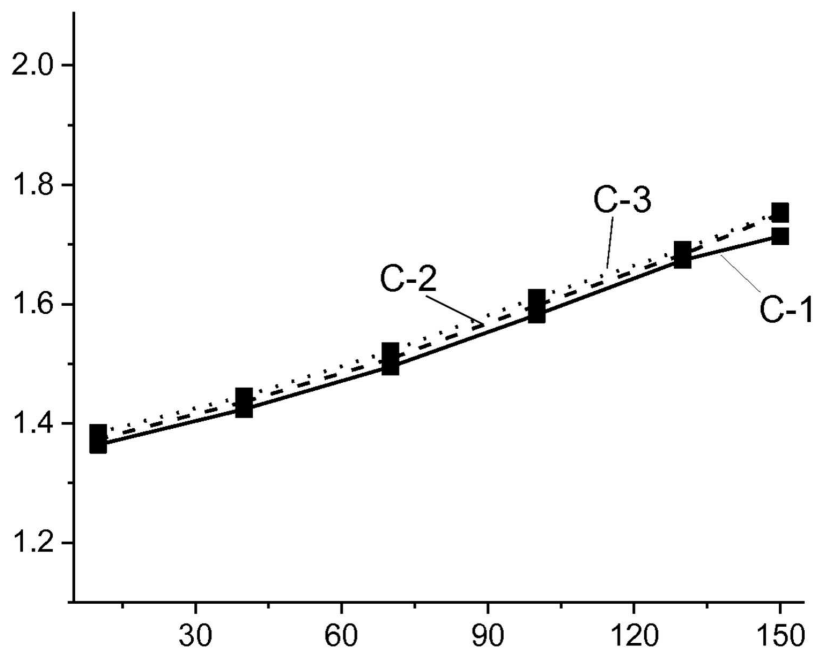
도면10



도면11



도면12



도면13

