



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0044164
(43) 공개일자 2010년04월29일

(51) Int. Cl.

C08F 2/00 (2006.01) C08F 20/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7000526

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년05월09일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년01월11일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/055727

(87) 국제공개번호 WO 2009/007155

국제공개일자 2009년01월15일

(30) 우선권주장

60/949,279 2007년07월12일 미국(US)

(71) 출원인

에보닉 로막스 아디티페스 게엠베하

독일 데-64293 다름슈타트 키르헨알레

(72) 발명자

이로프, 나딘, 제이.

미국 18074 펜실베이니아주 퍼키오멘빌 힐 로드 2279

무어, 피터

미국 19130 펜실베이니아주 필라델피아 노쓰 우드스톡 스트리트 878

(74) 대리인

김영, 양영준

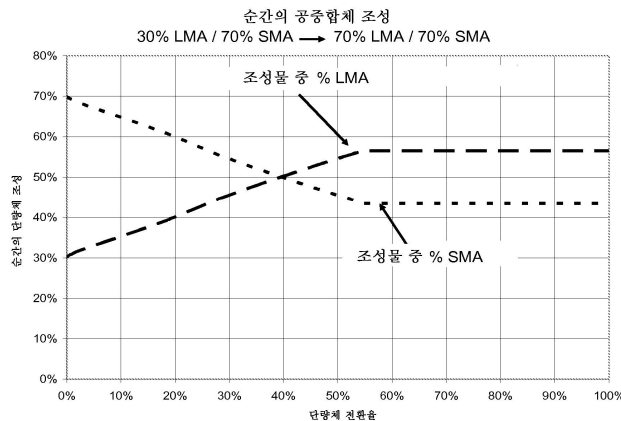
전체 청구항 수 : 총 37 항

(54) 연속적으로 변동가능한 조성의 공중합체를 제조하는 개선된 방법

(57) 요약

본 발명은 (a) 제1 단량체 조성물을 포함하는 반응 용기를 구비하는 것; (b) 제2 단량체 조성물을 포함하는 공급 용기를 구비하는 것; (c) 상기 반응 용기에서 중합 반응을 개시시키는 것; (d) 상기 공급 용기로부터의 상기 제2 단량체 조성물을 상기 반응 용기에 연속적으로 변동가능한 조성의 공중합체가 수득되도록 점차적으로 첨가하는 동안 중합 반응을 지속시키는 것; (e) 총 단량체 조성물의 90% 이상이 공중합체로 전환될 때까지 상기 중합을 유지하는 것을 포함하고, 여기서 상기 공중합체는 10,000 내지 1,000,000의 중량 평균 분자량을 가지며 윤활유에 가용성이고, 상기 제1 단량체 조성물에 의해 반응 용기에 제공되는 단량체가 상기 공중합체의 제조에 사용되는 모든 단량체의 50 중량% 이상을 구성하는 것을 특징으로 하는, 연속적으로 변동가능한 조성의 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 제1 단량체 조성물을 포함하는 반응 용기를 구비하는 것;
- (b) 제2 단량체 조성물을 포함하는 공급 용기를 구비하는 것;
- (c) 상기 반응 용기에서 중합 반응을 개시시키는 것;
- (d) 상기 공급 용기로부터의 상기 제2 단량체 조성물을 상기 반응 용기에 연속적으로 변동가능한 조성의 공중합체가 수득되도록 점차적으로 첨가하는 동안 중합 반응을 지속시키는 것; 및
- (e) 총 단량체 조성물의 90% 이상이 공중합체로 전환될 때까지 상기 중합반응을 유지시키는 것

을 포함하고, 여기서 상기 공중합체는 10,000 내지 1,000,000의 중량 평균 분자량을 가지며 윤활유에 가용성이 고, 상기 제1 단량체 조성물에 의해 상기 반응 용기에 제공된 단량체는 상기 공중합체의 제조에 사용되는 모든 단량체의 50 중량% 이상을 구성하는 것인, 연속적으로 변동가능한 조성의 공중합체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 중합 반응 온도를 85 내지 130℃ 범위로 유지하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 반응계가 상기 제2 단량체 조성물을 상기 반응 용기에 첨가시키는 단 하나의 단량체 공급 용기를 포함하는 것인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단 하나의 제2 단량체 조성물을 상기 반응 용기에 첨가하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 단량체 조성물 대 상기 제2 단량체 조성물의 중량 비가 20:1 내지 1:1 범위인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 단량체 조성물과 상기 제2 단량체 조성물의 단량체의 합이 상기 공중합체의 제조에 사용되는 모든 단량체의 80 중량% 이상을 구성하는 것인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 용기에 개시제를 첨가하는 것을 둘 이상의 단계로 수행하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 개시제를, 제1 단량체 조성물을 함유하는 반응 용기가 원하는 반응 온도에 도달하였을 때 시작되는 별도의 연속적 공급 스트림으로 반응 용기에 첨가하는 방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 개시제의 공급 속도를 중합 반응 과정에 걸쳐 별도의 단계에서 증가시키는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 개시제의 일부가 상기 제2 단량체 조성물에 포함되는 것인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 개시제의 총량이 상기 공중합체의 제조에 사용되는 단량체의 총량을 기준으로 0.05 내지 0.5 중량% 범위인 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 단량체 조성물의 첨가 이전에 중합 반응에 첨가되는 개시제의 양이 개시제의 총량을 기준으로 0.2 내지 10 중량% 범위인 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 단량체 조성물의 첨가 속도가 상기 반응 용기에 첨가 도중 일정한 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 단량체 조성물의 첨가 속도가 상기 반응 용기에 첨가 도중 증가 또는 감소하는 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 단량체 조성물의 첨가완료 후 반응 온도를 0℃ 내지 20℃ 낮추는 것인 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응 용기에서의 교반 속도가 50 내지 500 rpm 범위인 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응 용기를 하나 이상의 경사형 블레이드 터빈을 이용하여 교반하는 방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 단량체 조성물이 2종 이상의 단량체를 포함하는 것인 방법.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응 용기에서의 중합 반응을 자유 라디칼 개시제를 첨가하여 개시시키는 방법.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 단량체 조성물의 1종 이상의 단량체 성분의 농도가 제2 단량체 조성물에서의 동일한 단량체 성분의 농도와 5% 이상 차이가 나는 것인 방법.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 생성된 공중합체의 초기 조성이 상기 제1 단량체 조성물과 동등하며, 총 공중합체 조성의 50% 이하를 구성하는 것인 방법.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 생성된 공중합체의 순간적 조성이 그 순간 중합 반응에 존재하는 반응하지 않은 단량체의 조성물과 동등한 것인 방법.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 평균 공중합체 조성이 식 $X_{avg} = \sum (X_n * W_n) / \sum W_n$ (식 중, X_n 은 각각의 개별 단량체의 각 단량체 조성물에서의 중량 백분율이고, W_n 은 그 단량체 조성물에서의 단량체의 총 중량

임)으로 정의될 수 있는 것인 방법.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 가장 가까운 가장 유사한 공중합체와 1종 이상의 단량체 성분에서 1% 이상 차이가 나는 것으로 정의될 수 있는 소정의 범위의 공중합체 조성물들을 생성하는 방법.

청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 각각의 개별 공중합체 조성의 중량 백분율이 총 공중합체 조성의 50% 이하를 구성하는 것인 방법.

청구항 26

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 각각의 개별 공중합체 조성의 중량 백분율이 총 공중합체 조성의 20% 이하를 구성하는 것인 방법.

청구항 27

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 생성되는 공중합체 조성 범위가 $X_{avg} + [X_{avg} - X_1]$ 내지 $X_{avg} - [X_{avg} - X_1]$ (식 중, $[X_{avg} - X_1]$ 은 단량체 X의 출발 조성과 평균 조성 사이의 차이의 절대 값임)의 범위로 추정될 수 있는 것인 방법.

청구항 28

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 단량체 조성물 및/또는 상기 제2 단량체 조성물이 용매를 포함하는 것인 방법.

청구항 29

제19항에 있어서, 용매가 석유 기유 또는 합성 오일인 방법.

청구항 30

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 단량체 조성물 및 상기 제2 단량체 조성물이 사슬 전달제를 포함하는 것인 방법.

청구항 31

제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 단량체 조성물이 0.05 중량% 이상의 사슬 전달제를 포함하는 것인 방법.

청구항 32

제1항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 단량체 조성물이 0.05 중량% 이상의 사슬 전달제를 포함하는 것인 방법.

청구항 33

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 단량체 조성물의 반응 용기에 대한 첨가 속도를 상기 반응 용기에 존재하는 단량체 조성물의 전환 속도에 따라 변경시키는 방법.

청구항 34

제33항에 있어서, 상기 전환 속도를 개시제 공급에 의해 조절하는 방법.

청구항 35

제33항 또는 제34항에 있어서, 상기 전환 속도를 반응 온도에 의해 조절하는 방법.

청구항 36

제1항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 및 제2 단량체 조성물에 존재하는 단량체가 비닐방향족 단량체, 질소-함유 고리 화합물 단량체, α -올레핀, 비닐 알코올 에스테르, 비닐 할라이드, 비닐 니트라이드, (메트)아크릴산 유도체, 말레산 유도체 및 푸마르산 유도체 중 하나 이상에서 선택되는 것인 방법.

청구항 37

제36항에 있어서, 상기 (메트)아크릴산 유도체가 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소데실 메타크릴레이트, 라우릴-메리스틸 메타크릴레이트, 도데실-펜타데실 메타크릴레이트, 세틸-에이코실 메타크릴레이트 및 세틸-스테아릴 메타크릴레이트 중 하나 이상에서 선택되는 것인 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 중합 공정 도중 단량체 조성의 점차적 변화를 수행함으로써 연속적으로 변동가능한-조성의 공중합체를 제조하는 개선된 방법에 관한 것이다. 상기 방법의 적용 예는, 종래의 방법에 의해 제조된 관련 중합체 첨가제와 비교할 때, 유동점 강하제 또는 점도 지수 개선제로서, 개선된 윤활유 첨가제 성질을 갖는 폴리(메트)아크릴레이트 공중합체의 제조이다.

배경기술

[0002] 냉각 유동 조건 하에 석유 조성물의 성질은 냉각시 오일로부터 결정화되는 파라핀(왁스상 물질)의 존재에 의해 크게 영향을 받는데, 이러한 파라핀은 낮은 온도 조건에서 오일의 유동성을 상당히 감소시킨다. 유동점 강하제로 알려진 중합체성 유동 개선제는 "유동점" 또는 특정 조건 하에 오일의 고화점(즉, 조제된 오일이 유체로 유지되는 가장 낮은 온도)을 효과적으로 낮추도록 개발되었다. 유동점 강하제는 예를 들면 오일 중 0.05 내지 1 중량% 정도의 매우 낮은 농도에서 효과적이다. 유동점 강하제 물질은 그 자체가 성장하는 파라핀 결정 구조 내에 도입되어, 결정의 추가 성장 및 확장된 결정 응집체의 형성을 효과적으로 저해함으로써, 오일이 다른 경우보다 낮은 온도에서 유체를 유지하도록 하는 것이 가능한 것으로 생각된다.

[0003] 유동점 강하제 중합체 사용의 하나의 한계는 다양한 원천으로부터의 석유 기유가 다양한 종류의 왁스상 또는 파라핀 물질을 함유하며 모든 중합체성 유동점 강하제가 다양한 석유 오일의 유동점을 낮추는데 똑같이 효과적인 것은 아니라는 것인데, 즉 중합체성 유동점 강하제는 한 종류의 오일에 대하여 효과적이지만 다른 것에 대해서는 비효과적일 수 있다. 광범위하게 다양한 석유 오일에서 하나의 유동점 강하제 중합체가 유용하다면 바람직할 것이다.

[0004] 이러한 문제를 해결하기 위한 하나의 접근법이 문헌["Depression Effect of Mixed Pour Point Depressants for Crude Oil" by B. Zhao, J. Shenyang, Inst. Chem. Tech., 8(3), 228-230 (1994)]에 개시되어 있는데, 여기에서는 2 종의 상이한 통상의 유동점 강하제의 물리적 혼합물을 사용함으로써, 오일에 유동점 강하제를 개별적으로 사용한 것에 비하여, 두 상이한 비정제 오일 시료에 대한 개선된 유동점 성능이 수득되었다. 유사하게, U.S. 5,281,329 및 유럽 특허 출원 EP 140,274는 윤활유에 각각의 중합체 첨가제를 단독으로 사용하는 것에 비하여 향상된 유동점 성질을 수득하기 위해 상이한 중합체성 첨가제의 물리적 혼합물의 사용을 개시하고 있다.

[0005] U.S. 4,048,413 호는, 종래의 중합반응 도중 조성물의 "편류(drift)"를 통상적으로 초래하는, 개개의 단량체의 반응성의 자연적인 차이를 상쇄하도록 단량체의 중합 혼합물에 첨가되는 단량체 첨가의 비율 및 속도를 조절함으로써 균일-조성의 공중합체를 제조하는 방법을 개시한다. U.S. 4,048,413에는 연속적으로 변하거나 연속적으로 변동가능한-조성의 공중합체를 제공하기 위한 중합 혼합물에 대한 단량체의 첨가 비율 및 속도를 조절하는 것이 개시되어 있지 않다.

[0006] 문헌 WO 2006/015751은 단량체 혼합물을 상승된 온도로 가열하고 여러 단계에 걸쳐 개시제를 적가하며, 나중 단계에서 개시제 첨가의 속도가 더 빠른, 자유 라디칼 중합 방법을 나타낸다.

[0007] 넓은 범위의 윤활유 조성물에 단일의 중합체 첨가제가 사용되는 경우, 이들 중전의 접근법은 양호한 저온 유동성을 제공할 수가 없다.

[0008] 또한, US 6,140,431 호는, 각각의 혼합물이 자유 라디칼 중합 개시제를 함유하는, 2 개의 상이한 반응 혼합물을 형성하고, (a) 반응 혼합물 "A"를 혼합 용기에 첨가하는 한편 반응 혼합물 "B"를 혼합물 "A"에 첨가하고, 상기 혼합 용기의 내용물을 반응 용기에 공급하거나, (b) 혼합물 "A"를 하나의 공급 유관으로 반응기에 첨가하는 한

편, 반응 혼합물 "B"를 또한 상기 반응기에 상이한 공급 유곽으로, 점차적으로 가함으로써, 연속적으로 변동가능한 조성의 메타크릴레이트 공중합체를 제조하는 방법을 나타낸다. US 6,140,431호는 다른 단량체 혼합물의 첨가를 시작하기 전에 반응 용기에 많은 양의 특정 단량체 혼합물을 공급하는 것을 개시하지 않고 있다.

[0009] US 6,140,431호에 따라 수득가능한 공중합체는 유동점 강하제로서 양호한 성능을 보인다. 그러나, 상기 방법은 조절이 어렵고 막대한 투자를 필요로 한다. 공정의 복잡함에 기초하여, 실수의 위험이 높다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 연속적으로 변동한-조성을 갖는 공중합체의 개선된 제조 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 추가의 목적은 조절이 쉬운 공정을 제공하는 것이다. 뿐만 아니라, 상기 방법은 낮은 실수 위험에서 수행되어야 한다. 또한, 본 발명의 목적은 연속적으로 변동가능한-조성을 갖는 공중합체를 제조하기 위한 간단하고 저비용인 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 이들 뿐 아니라, 도입부로부터 쉽게 유래되거나 개발될 수 있는, 명확하게 언급되지 않은 다른 임무들이 본 발명의 청구항 1에 따르는 연속적으로 변동가능한 조성의 공중합체를 제조하기 위한 방법에 의해 이루어진다. 본 발명에 따르는 방법의 적절한 변형이 종속항에 기재되어 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은

[0013] (a) 제1 단량체 조성물을 포함하는 반응 용기를 구비하는 것;

[0014] (b) 제2 단량체 조성물을 포함하는 공급 용기를 구비하는 것;

[0015] (c) 상기 반응 용기에서 중합 반응을 개시시키는 것;

[0016] (d) 상기 공급 용기로부터의 상기 제2 단량체 조성물을 상기 반응 용기에 연속적으로 변동가능한 조성의 공중합체가 수득되도록 점차적으로 첨가하는 동안 중합 반응을 지속시키는 것; 및

[0017] (e) 총 단량체 조성물의 90% 이상이 공중합체로 전환될 때까지 상기 중합반응을 유지시키는 것

[0018] 을 포함하고, 여기서 상기 공중합체는 10,000 내지 1,000,000의 중량 평균 분자량을 가지며 윤활유에 가용성이고; 상기 제1 단량체 조성물에 의해 상기 반응 용기에 제공되는 단량체는 상기 공중합체의 제조에 사용되는 모든 단량체의 50 중량% 이상을 구성하는 것인, 연속적으로 변동가능한 조성의 공중합체의 제조 방법을 제공한다.

[0019] 본 발명의 방법은 연속적으로 변동가능한-조성을 갖는 공중합체를 제조하기 위한 개선된 방법을 제공한다. 본 발명의 방법은 쉽게 조절될 수 있다. 그러므로, 상기 방법은 적은 실수의 위험으로 수행될 수 있다. 또한, 연속적으로 변동가능한 중합체 조성물을 제조하기 위한 방법이 매우 간단하고 저비용이다. 이는 투자의 회수 및 상기 언급된 공중합체의 제조를 위한 공장의 대규모화에 있어서 매우 중요하다. 뿐만 아니라, 본 발명의 방법은 감소된 양의 개시제 사용을 필요로 한다. 더욱이, 본 발명은 개선된 공정 온도 조절, 및 증가된 공정 신뢰도를 제공한다. 더 나아가서, 본 발명의 방법에 의해 제조된 공중합체는 단일의 중합체 첨가제에서 윤활유 성질의 상기 언급된 원하는 조합을 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명의 방법에 따르면, 제1 단량체 조성물이 반응 용기에 구비된다. 또한, 제2 단량체 조성물이 공급 용기에 구비된다. "반응 용기"라는 표현은 중합 반응이 일어나는 반응기를 의미한다. 유용한 반응 용기는 당 분야에 잘 알려져 있다. "공급 용기"라는 용어는 그로부터 제2 단량체 혼합물이 상기 반응 용기에 첨가되는 저장용기를 의미한다.

[0021] 제1 단량체 조성물은 제2 단량체 조성물과 다르다. 예를 들면, 제1 단량체 조성물은 제2 단량체 조성물에 존재하지 않는 단량체를 포함하거나, 제2 단량체 조성물은 상기 제1 단량체 조성물에 존재하지 않는 단량체를 포함할 수 있다. 뿐만 아니라, 두 단량체 조성물 모두 동일한 단량체를 포함할 수 있다. 그러나, 단량체들은 상이한 양으로 존재한다.

- [0022] 바람직한 구현예에 따르면, 제1 단량체 조성물은 $A_1, B_1, C_1, \dots, X_1$ 으로 확인되는 1종 또는 여러 종류의 중합가능한 단량체를 함유할 수 있는데, 여기에서 각각의 중합가능한 단량체의 중량 백분율의 합은 100이 된다. 제2 단량체 조성물도 $A_2, B_2, C_2, \dots, X_n$ 으로 확인되는 1종 또는 여러 종류의 중합가능한 단량체를 함유할 수 있는데, 여기에서 각각의 중합가능한 단량체의 중량 백분율의 합은 100이 된다. 유사하게, 추가의 단량체 조성물이 추가의 공급 조성물로 사용될 수 있다. 이러한 방식으로, 연속적으로 변동가능한 중합체 조성물이 제조될 수 있고, 여기에서 초기 중합체 조성물은 $A_1, B_1, C_1, \dots, X_1$ 으로 확인되는 제1 단량체 조성물에 해당한다. 그 후, 상기 중합체 조성물은 제2 단량체 조성물 공급이 시작될 때 개시되는 반응의 과정에 걸쳐, 평균 조성이 다음 식에 의해 정의될 수 있도록 변한다:
- [0023] $A_{avg} = \Sigma(A_n * W_n) / \Sigma W_n$
- [0024] $B_{avg} = \Sigma(B_n * W_n) / \Sigma W_n$
- [0025] $C_{avg} = \Sigma(C_n * W_n) / \Sigma W_n$
- [0026] $X_{avg} = \Sigma(X_n * W_n) / \Sigma W_n$
- [0027] 식 중, X_n 은 각각의 개별 단량체(X)의 각 단량체 조성물 (n) 중 중량 백분율이고, W_n 은 그 단량체 조성물 중 단량체의 총 중량이다.
- [0028] 제조되는 최종 중합체 조성은 모든 단량체 공급이 완료된 시점에 반응 용기에 존재하는 반응하지 않은 단량체 조성물에 해당한다. 즉, 최종 중합체 중 조성 범위는 다음 범위로 어림될 수 있다:
- [0029] $A_{avg} + [A_{avg} - A_1]$ 내지 $A_{avg} - [A_{avg} - A_1]$ 사이
- [0030] $B_{avg} + [B_{avg} - B_1]$ 내지 $B_{avg} - [B_{avg} - B_1]$ 사이
- [0031] $C_{avg} + [C_{avg} - C_1]$ 내지 $C_{avg} - [C_{avg} - C_1]$ 사이...
- [0032] $X_{avg} + [X_{avg} - X_1]$ 내지 $X_{avg} - [X_{avg} - X_1]$ 사이
- [0033] 식 중, $[A_{avg} - A_1]$ 은 단량체 (A)의 출발 조성 (A_1)과 평균 조성(A_{avg}) 사이의 차이의 절대 값이며, 다른 단량체의 경우에도 동등하게 정의된다.
- [0034] 바람직한 구현예에 따르면, 제1 단량체 조성물 중 하나 이상의 단량체 성분의 농도는 제2 단량체 조성물 중 동일한 단량체 성분의 농도와 바람직하게는 5% 이상, 더욱 바람직하게는 10% 이상, 더욱 바람직하게는 5 내지 50% 이상 상이하다. 제1 및 제2 단량체 조성 간의 차이는 각각의 개별 단량체의 차이의 합으로 정의될 수 있고, 다음 식으로 정의될 수 있다:
- [0035] $X_{Diff} = \Sigma |X_1 - X_2|$
- [0036] 식 중, X_1 은 제1 단량체 조성물 중 각각의 개별 단량체의 중량 백분율이고, X_2 는 제2 단량체 조성물 중 각각의 개별 단량체의 중량 백분율이다. 바람직한 구현예에서, X_{Diff} 의 값은 5 내지 200% 범위일 수 있고 더욱 바람직하게는 10% 내지 100% 범위이다.
- [0037] 표준 중합반응 동역학을 이용하여, 순간의 공중합체 조성을 제1 단량체 조성 및 제2 단량체 조성 및 공급 속도에 기초한 중합체 형성의 함수로 어림할 수 있다. 도 1은 71.4 부의 출발 단량체 조성이 $A_1 = LMA = 30\%$ 및 $B_1 = SMA = 70\%$ 이고, 28.6 부의 제2 단량체 조성이 $A_2 = LMA = 100\%$ 인 경우 그러한 어림을 제공한다.
- [0038] 주: $LMA =$ 라우릴-미리틸 메타크릴레이트, $SMA =$ 세틸-스테아릴 메타크릴레이트
- [0039] 바람직한 구현예에서, 하나 이상의 단량체의 조성의 절대적 범위는 5% 이상, 더욱 바람직한 범위는 5 내지 30%, 최대 범위는 100%에 이른다.
- [0040] 본 발명의 연속적으로 변동가능한-조성의 공중합체의 제조에 사용되는 단량체의 수 또는 단량체의 종류에는 제한이 없다. 본 발명의 방법을 실시하는 데 사용되는 단량체는 공단량체와 함께 중합이 가능하고 형성되는 공중

합체에 비교적 가용성인 임의의 단량체일 수 있다. 바람직하게는 상기 단량체는 모노에틸렌성 불포화 단량체이다. 중합반응 도중 가교를 초래하는 폴리에틸렌성 불포화 단량체는 일반적으로 바람직하지 않다. 가교를 초래하지 않거나 낮은 정도까지만 가교되는, 예를 들면 부타디엔과 같은 폴리에틸렌성 불포화 단량체가 또한 만족스러운 공단량체이다.

[0041] 적합한 모노에틸렌성 불포화 단량체의 한 부류는, 예를 들면 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 오르토-, 메타- 및 파라-메틸스티렌, 에틸비닐벤젠, 비닐나프탈렌 및 비닐크실렌을 포함하는 비닐방향족 단량체이다. 비닐방향족 단량체는 또한 그들의 상응하는 치환된 대응물, 예를 들면 할로겐화 유도체, 즉, 플루오르, 염소 또는 브롬과 같은 하나 이상의 할로겐 기를 함유하는 것; 및 니트로, 시아노, 알콕시, 할로알킬, 카브알콕시, 카르복시, 아미노 및 알킬아미노 유도체를 포함할 수 있다.

[0042] 적합한 모노에틸렌성 불포화 단량체의 또 다른 부류는 질소-함유 고리 화합물, 예를 들면 비닐피리딘, 2-메틸-5-비닐피리딘, 2-에틸-5-비닐피리딘, 3-메틸-5-비닐피리딘, 2,3-디메틸-5-비닐피리딘, 2-메틸-3-에틸-5-비닐피리딘, 메틸-치환된 퀴놀린 및 이소퀴놀린, 1-비닐이미다졸, 2-메틸-1-비닐이미다졸, N-비닐카프로락탐, N-비닐부티로락탐 및 N-비닐피롤리돈이다.

[0043] 적합한 모노에틸렌성 불포화 단량체의 또 다른 부류는 에틸렌 및 치환된 에틸렌 단량체, 예를 들면: 프로필렌, 이소부틸렌 및 장쇄 알킬 α -올레핀(예, (C10-C20)알킬 α -올레핀)과 같은 α -올레핀; 비닐 아세테이트 및 비닐스테아레이트와 같은 비닐 알코올 에스테르; 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐 브로마이드, 비닐리덴 클로라이드, 비닐리덴 플루오라이드 및 비닐리덴 브로마이드와 같은 비닐 할라이드; 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴과 같은 비닐 니트릴; (메트)아크릴산 및 상응하는 아미드 및 에스테르와 같은 그의 유도체; 말레산 및 상응하는 산무수물, 아미드 및 에스테르와 같은 그의 유도체; 푸마르산 및 상응하는 아미드 및 에스테르와 같은 그의 유도체; 이타콘산 및 시트라콘산 및 상응하는 무수물, 아미드 및 에스테르와 같은 유도체이다.

[0044] (메트)아크릴산 유도체의 바람직한 부류는 알킬 (메트)아크릴레이트, 치환된 (메트)아크릴레이트 및 치환된 (메트)아크릴아미드 단량체로 대표된다. 각각의 단량체는 단일의 단량체 또는 알킬 부분에 상이한 수의 탄소 원자를 갖는 혼합물일 수 있다. 바람직하게는, 단량체들은 (C1-C24)알킬 (메트)아크릴레이트, 히드록시(C2-C6)알킬 (메트)아크릴레이트, 디알킬아미노(C2-C6)알킬 (메트)아크릴레이트 및 디알킬아미노(C2-C6)알킬 (메트)아크릴아미드로 이루어진 군에서 선택된다. 각 단량체의 알킬 부분은 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.

[0045] 본 발명의 방법에 유용한 특히 바람직한 중합체는 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체의 중합에서 유래되는 폴리(메트)아크릴레이트이다. 여기에서 사용되는 "알킬 (메트)아크릴레이트"라는 용어는 상응하는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르를 의미하며; 유사하게, "(메트)아크릴"이라는 용어는 상응하는 아크릴 또는 메타크릴산 및 그 유도체를 의미한다. 알킬기가 1 내지 6 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체("저급" 알킬 (메트)아크릴레이트라고도 함)의 예는 메틸 메타크릴레이트 (MMA), 메틸 및 에틸 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트 (BMA) 및 아크릴레이트 (BA), 이소부틸 메타크릴레이트 (IBMA), 헥실 및 시클로헥실 메타크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트 및 이들의 조합이다. 바람직한 저급 알킬 메타크릴레이트는 메틸 메타크릴레이트 및 부틸 메타크릴레이트이다.

[0046] 알킬 기가 7 내지 15 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체("중급" 알킬 (메트)아크릴레이트라고도 함)는 2-에틸헥실 아크릴레이트 (EHA), 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 데실 메타크릴레이트, 이소데실 메타크릴레이트 (IDMA, 분지쇄 (C10)알킬 이성체 혼합물을 기재로 함), 운데실 메타크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트 (라우릴 메타크릴레이트라고도 알려짐), 트리데실 메타크릴레이트, 테트라데실 메타크릴레이트 (미리스틸 메타크릴레이트라고도 알려짐), 펜타데실 메타크릴레이트 및 이들의 조합이다. 또한 유용한 것은 도데실-펜타데실 메타크릴레이트 (DPMA), 도데실, 트리데실, 테트라데실 및 펜타데실 메타크릴레이트의 직쇄 및 분지쇄 이성체의 혼합물; 및 라우릴-미리스틸 메타크릴레이트 (LMA), 도데실 및 테트라데실 메타크릴레이트의 혼합물이다. 바람직한 중급 알킬 메타크릴레이트는 라우릴-미리스틸 메타크릴레이트, 도데실-펜타데실 메타크릴레이트 및 이소데실 메타크릴레이트이다.

[0047] 알킬 기가 16 내지 24 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체("고급" 알킬 (메트)아크릴레이트라고도 함)의 예는 헥사데실 메타크릴레이트 (세틸 메타크릴레이트라고도 알려짐), 헵타데실 메타크릴레이트, 옥타데실 메타크릴레이트 (스테아릴 메타크릴레이트라고도 알려짐), 노나데실 메타크릴레이트, 에이코실 메타크릴레이트, 베헤닐 메타크릴레이트 및 이들의 조합이다. 또한 유용한 것은: 세틸-에이코실 메타크릴레이트 (CEMA), 헥사데실, 옥타데실 및 에이코실 메타크릴레이트의 혼합물; 및 세틸-스테아릴 메타크릴레이트 (SMA), 헥사데실 및 옥타데실 메타크릴레이트의 혼합물이다. 바람직한 고급 알킬 메타크릴레이트는 세틸-에이코실 메

타크릴레이트 및 세틸-스테아릴 메타크릴레이트이다.

- [0048] 전술한 중급 및 고급 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 기술적 등급의 장쇄 지방족 알코올을 이용하는 표준 에스테르화 방법에 의해 일반적으로 제조되며, 이들 시판되는 알코올은 알킬 기에 10 내지 15 또는 16 내지 20 개의 탄소 원자를 함유하는 다양한 사슬 길이의 알코올로 된 혼합물이다. 결과적으로, 본 발명을 위해, 알킬 (메트)아크릴레이트는 명명된 개개의 알킬 (메트)아크릴레이트 뿐만 아니라, 대부분의 명명된 특정 알킬 (메트)아크릴레이트와 알킬 (메트)아크릴레이트의 혼합물도 포함한다. (메트)아크릴레이트 에스테르를 제조하는 데 시판되는 알코올 혼합물을 사용하는 것은 전술한 LMA, DPMA, SMA 및 CEMA 단량체 종류를 초래한다. 본 발명의 방법에 유용한 바람직한 (메트)아크릴산 유도체는 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소데실 메타크릴레이트, 라우릴-미리스틸 메타크릴레이트, 도데실-펜타데실 메타크릴레이트, 세틸-에이코실 메타크릴레이트 및 세틸-스테아릴 메타크릴레이트이다.
- [0049] 본 발명의 목적을 위해, 상기 언급된 부류의 단량체로부터 단량체의 조합을 나타내는 공중합체 조성이 본 발명의 방법을 이용하여 제조될 수 있는 것으로 이해된다. 예를 들면 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 및 스티렌과 같은 비닐방향족 단량체의 공중합체; 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체, 및 N,N-디메틸아미노프로필 메타크릴아미드와 같은 치환된 (메트)아크릴아미드 단량체의 공중합체; 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체, 및 N-비닐피롤리돈과 같은 질소-함유 고리 화합물 기재 단량체의 공중합체; 비닐 아세테이트와 푸마르산 및 그의 유도체의 공중합체; 및 (메트)아크릴산 및 그의 유도체와 말레산 및 그의 유도체의 공중합체.
- [0050] 본 발명의 방법은 개개의 단량체 또는 단량체 유형을 중합 도중 중합 매질 내에 도입하는 것을 조절함으로써 단일 조작으로 다수의 공중합체 조성으로 된 혼합물을 제조하는 수단을 제공한다. 여기에서 사용되는 "단량체 유형"은 개개의 밀접하게 관련된 단량체들의 혼합물, 예를 들면 LMA (라우릴 및 미리스틸 메타크릴레이트의 혼합물), DPMA (도데실, 트리데실, 테트라데실 및 펜타데실 메타크릴레이트의 혼합물), SMA (헥사데실 및 옥타데실 메타크릴레이트의 혼합물), CEMA (헥사데실, 옥타데실 및 에이코실 메타크릴레이트의 혼합물)을 나타내는 단량체들을 의미한다. 본 발명의 목적을 위해, 이들 혼합물 각각은 단량체 비 및 공중합체 조성을 표현할 때 단일의 단량체 또는 "단량체 유형"을 나타낸다. 예를 들면, 70/30 LMA/CEMA 조성을 갖는 것으로 표현된 공중합체는 70%의 제1 단량체 또는 단량체 유형 (LMA) 및 30%의 제2 단량체 또는 단량체 유형 (CEMA)을 함유하는 것으로 간주되지만, 상기 공중합체는 5 종 이상의 상이한 개개의 단량체(라우릴, 미리스틸, 헥사데실, 옥타데실 및 에이코실 메타크릴레이트)를 함유하는 것으로 이해된다.
- [0051] 여기에서 사용되는 바 언급된 모든 백분율은 달리 명시되지 않는 한, 수반되는 중합체 또는 조성물의 총 중량을 기준으로 한 중량 백분율(%)로 표현될 것이다.
- [0052] 바람직하게는, 제2 단량체 조성물을 공급 용기로부터 반응 용기로 직접 및 점차적으로 가한다. 직접이라는 표현은 제2 단량체 조성물을 추가의 혼합 용기를 사용하지 않고 반응 용기에 첨가하는 것을 의미한다.
- [0053] 바람직하게는, 제1 단량체 조성물이 2종 이상의 단량체를 포함하고/하거나 제2 단량체 조성물이 2종 이상의 단량체를 포함한다. 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 제1 단량체 조성물은 제2 단량체 조성물보다 더욱 다른 단량체를 포함한다; 특히 상기 제1 단량체 조성물은 상기 제2 단량체 조성물에 존재하지 않는 하나 이상의 단량체, 더욱 바람직하게는 2종 이상의 단량체를 포함할 수 있다.
- [0054] 여기에서 사용되는 "공중합체" 또는 "공중합체 물질"이라는 용어는 2종 이상의 단량체 또는 단량체 유형으로 된 단위들을 함유하는 중합체 조성물을 의미한다. 여기에서 사용되는 "연속적으로 변동가능한-조성"이라는 용어는 공중합체 물질 내에 단일-조성 공중합체, 즉 단일의 중합 공정에서 유래된 공중합체 물질이 분포되어 있는 공중합체 조성을 의미한다. 단일-조성 공중합체의 분포는 50% 이하, 바람직하게는 20% 이하의 임의의 단일 조성 공중합체가 공중합체 물질 중 단일-조성 공중합체의 분포 범위 내에서 나타나고, 4종 이상, 바람직하게는 5종 이상, 더욱 바람직하게는 10종 이상의 상이한 단일-조성 공중합체가 연속적으로-변동가능한 조성의 공중합체를 구성하도록 해야 한다.
- [0055] 본 발명의 목적을 위해, 연속적으로-변동가능한 조성을 갖는 공중합체는 공중합체 조성 범위의 단일-조성 공중합체의 하나 이상의 단량체 또는 단량체 유형에 있어서 5% 이상, 바람직하게는 5% 내지 30% 사이의 차이를 갖는 한편, 50% 이하의 임의의 단일-조성 공중합체가 공중합체 물질에 존재하는 상기 언급된 요건을 만족시키는 것으로 정의된다. 단일-조성 공중합체는 그의 가장 가까운 가장 유사한 공중합체와 하나 이상의 단량체 성분에서 1% 이상 차이가 나는 공중합체로 정의된다.
- [0056] 예를 들면, 70 단량체 A/30 단량체 B 내지 30 단량체 A/70 단량체 B 범위의 단일-조성 공중합체를 함유하는 공

중합체 물질에서 (초기 70 A/30 B 단량체 혼합물을 사용하고 중합되는 단량체 혼합물에 단량체 B를, 단량체 공급의 마지막에 30 A/70 B가 되도록 점차적으로 첨가하는 중합 반응에 의해 제조된), 61 A/39 B 성분은 단일-조성 공중합체로 간주되고, 62 A/38 B 성분은 상이한 단일-조성 공중합체로 간주된다. 본 예를 연속적으로 변동 가능한-조성의 공중합체의 개념을 더 설명하기 위해 사용하면, 상기 언급된 공중합체 조성물은, 중합되는 단량체 공급물의 조성이 A/B 조성의 한 극단에서 A/B 조성의 다른 극단까지 중합 공정을 통해 연속적으로 조절되었다고 가정할 때, 중합 도중 각각의 단일-조성 공중합체의 이론적 형성을 기준으로, 각각이 70 A/30 B와 30 A/70 B 사이에서 1%씩 차이가 나는 40개 이상의 상이한 단일-조성 공중합체를 이론적으로 함유할 것이다. 이러한 경우, 공중합체 물질은, 각각이 연속적인 1% 증분의 A 및 1% B 만큼씩 다른, 약 2.5%의 40개의 상이한 단일-조성 공중합체를 각각 갖는다고 이론적으로 표현될 수 있다.

[0057] 여기에서 사용되는 "이론적 형성"은 사용가능한 전체 범위의 공중합체 조성의 분획으로 형성된 특정 단일-조성 공중합체의 조성 및 양(중량%)에 해당한다. 이는 형성된 순간의 중합체의 조성이 공중합체가 형성된 시점에 반응 용기에 존재하는 반응하지 않은 단량체의 조성 및 동등하다는 가정에 기초한다. 즉, 제조된 초기의 단일-조성 공중합체는, $A_1, B_1, C_1, \dots, X_1$ 으로 확인될 수 있는, 단계 (a)에 기재된 제1 단량체 조성물과 동등하다. 반응 용기에 존재하는 반응하지 않은 단량체 조성물은 이제 단계 (d)에 기재된 제2 단량체 조성물의 점차적인 첨가의 개시와 함께, 그리고 공중합이 일어남에 따라 반응 용기로부터 사용가능한 단량체의 제거와 함께 변화한다. 여기에서 사용되는 "점차적인 첨가"라는 용어는 일정 시간에 걸쳐 단량체, 단량체 혼합물 또는 단량체 (들)를 방울방울 또는 흐르도록 연속적으로 또는 간헐적으로 첨가하는 것을 의미한다. 여기에서 사용되는 "간헐적" 첨가는, 중단이 중합 도중 형성되는 공중합체 조성 범위에서 약 50% 이하의 단일-조성 공중합체 (반응기 중 단량체 비율 기준)의 이론적 형성에 해당하는 한, 반응기 또는 인-라인 혼합 장치에 대한 단량체 공급물 첨가의 짧은 중단을 포함한다. 간헐적 첨가는 단량체 또는 단량체 혼합물의 다수의 불연속적인 첨가를 포함할 수도 있으며, 여기에서 각각의 불연속 첨가 시 단량체 혼합물의 조성은 하나 이상의 여타 불연속적 첨가의 조성물과 상기 단량체 혼합물 중 하나 이상의 성분에서 5% 이상 차이가 나고, 임의의 불연속적인 단량체 첨가의 최대 기여도는 중합 도중 형성되는 공중합체 조성 범위에서 단일-조성 공중합체의 50% 미만(반응기 중 단량체 비율 기준)에 해당한다.

[0058] 바람직하게는, 단계 (d)에서 1종 이상의 추가 단량체 혼합물의 점차적인 첨가는 상기 첨가가 제1 단량체 혼합물의 50%가 공중합체로 전환되기 전에, 바람직하게는 25%가 전환되기 전에, 가장 바람직하게는 10%가 전환되기 전에 시작되도록 수행된다. 1종 이상의 추가 단량체 혼합물이, 상기 첨가의 마지막에 총 단량체의 50% 이상이 공중합체로 전환되도록, 바람직하게는 75% 이상이 전환되도록, 가장 바람직하게는 90% 이상이 전환되도록 하는 속도로 첨가된다.

[0059] 여기에서 사용되는 "중합 조건 하에"란 임의의 존재하는 단량체의 공중합체 내로의 실질적으로 도입을 생성하기 충분한 중합 반응기 내 조건을 의미하며; 이는 예를 들면 온도, 자유-라디칼 개시제의 종류, 및 임의의 선택적인 촉진제의 조합이, 개시제 계의 반감기가 약 2 시간 미만, 바람직하게는 1 시간 미만, 더욱 바람직하게는 10 분 미만, 가장 바람직하게는 약 5 분 미만인 환경을 제공하는 조건이다.

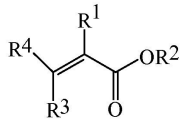
[0060] 단계 (c)에서 반응 용기 내 중합 반응은 자유 라디칼 개시제에 의해 통상적으로 개시된다. 개시는 예를 들면 개시제가 반응 용기에 존재할 경우 온도를 상승시킴으로써 수행될 수 있다. 바람직하게는, 개시는 반응 용기에 자유 라디칼 개시제를 점차적으로 가함으로써, 또는 원하는 반응 온도가 얻어진 후 제2 단량체 조성물 내에 자유 라디칼 개시제를 포함시킴으로써 이루어진다.

[0061] 상기 방법은, 나중에 조합되어 단일-조성 공중합체의 물리적 혼합물을 생성하는, 다른 공중합체의 제조(별도 중합반응에서)[U.S. 5,281,329 및 유럽 특허 출원 EP 140,274]와는 대조적으로 단일의 연속적으로 변동가능한-조성의 공중합체를 생성하도록 지향한다. 이러한 방식으로, 공중합체는 다수의 중합 반응 및 상이한 공중합체를 단리 및 보관하여 조합 첨가제 조성물을 제공하지 않고, 그들을 필요로 하는 특성의 최종-용도 적용에 편리하게 맞춤될 수 있다.

[0062] 본 발명의 방법에 의해 제조된 주어진 공중합체 물질 내에서 개별 조성 범위의 한도에는 제한이 없다. 예를 들면, 50 A/50 B의 전체 평균 조성을 갖는 공중합체 물질은 100 A/ 0 B 내지 0 A/100 B 또는 단지 55 A/45 B 내지 45 A/55 B 범위의 개별적인 단일-조성 공중합체로 이루어질 수 있다. 유사한 방식으로, 80 A/ 10 B/10 C(C는 제3 단량체를 나타냄)의 전체 평균 조성을 갖는 공중합체 물질은 예를 들면 100 A/0 B/0 C 내지 60 A/20 B/20 C 또는 단지 75 A/20 B/5 C 내지 85 A/0 B/15 C 범위의 개별적인 단일-조성 공중합체로 이루어질 수 있다.

- [0063] 본 발명의 방법의 장점은 단일 중합 공정 내에서 형성된 다양한 단일-조성 공중합체의 수를 쉽게 변화시킬 수 있다는 것이다. 뿐만 아니라, 전술한 개별적인 단일-조성 공중합체의 동일한 범위를 갖는 공중합체의 경우, 중합 공정 내에서 형성된 단일-조성 공중합체의 절대적인 수 및 분포는, 반응 온도, 개시제 공급 속도, 및/또는 제2 및 후속 단량체 혼합물의 공급 속도와 같은 반응 도중의 변수를 변화시킴으로써 변화될 수 있다. 표준 중합 동역학을 이용하면, 제2 단량체 조성물에 대한 상이한 공급 속도를 이용하여, 제1 단량체 조성 및 제2 단량체 조성에 기초하여, 순간의 공중합체 조성을 중합체 형성의 함수로 어림할 수 있다. 도 1은 $A_1 = 30\%$ 및 $B_1 = 70\%$ 를 갖는 71.4 부의 출발 단량체 조성 및 $A_2 = 100\%$ 를 갖는 28.6 부의 제2 단량체 조성인 경우 그러한 어림을 제공한다. 이는 50 A/50 B의 전체 평균 조성 및 30 A/70 B 내지 70 A/30 B 사이의 전체 조성에 해당한다. 도 2에 도시된 바와 같이, 공중합 공정을 통해 생성된 순간적인 중합체 조성은 중합 반응기에 대한 제2 단량체의 공급 속도의 함수로서 변한다. 개시제 첨가의 속도 및/또는 양을 변화시킴으로써 및 중합 온도를 변화시킴으로써 유사한 변화가 관찰된다.
- [0064] 본 발명의 방법은 (메트)아크릴산 에스테르 및 스티렌 유도체와 같은 상당히 다른 반응성을 갖는 단량체의 도입을 조절하기 위해 상이한 공급 속도를 가질 수 있는 다수의 단량체 공급물을 가질 수 있다. 원한다면, 공중합체 조성의 조절은 단량체 반응 비율의 사용을 기초로 하는 공지의 공중합체 등식을 적용함으로써 유도될 수 있다 [Textbook of Polymer Science by F. W. Billmeyer, Jr., pp 310-325 (1966)]. 미국 특허 제 4,048,413 호는 일정한-조성의 공중합체를 수득하기 위해, 단량체 반응성 비율 및 중합 도중 원하는 공중합체 중 더 반응성이 큰 단량체 성분을 증가하는 양으로 첨가하는 것을 개시하고 있다. 미국 특허 제 4,048,413 호의 교훈 및 목적과 반대로, 본 발명의 방법은 단일 중합 공정 도중 연속적으로-변하는 조성 또는 연속적으로-변동가능한 조성의 공중합체를 제공하는 것을 지향하고 있다.
- [0065] 바람직하게는, 본 발명의 방법은 다수의 개별적인 단일-조성 공중합체를 갖는 공중합체 물질을 제조하도록 실시되며, 그 범위는 상기 단량체 공급 조건 및 단량체 비율에 의해 이루어진 공중합체 조성의 한계값으로 표시된다. 중합 도중 단량체 공급물의 조성의 변동은 초기 조성으로부터 특정의 최종 조성을 향하여 진행되는 균일하게 증가 또는 감소되는 것에 국한되지 않는다. 단지 필요한 것은, 연속적으로 변동가능한-조성의 공중합체의 제조를 정의하는 전체적인 요건이 다음을 만족해야 한다는 것이다:
- [0066] (1) 단일-조성의 공중합체 조성물이 공중합체 물질을 정의하는 단일-조성의 공중합체 범위에서 50%를 초과하는 공중합체 물질을 나타낼 수 있고,
- [0067] (2) 공중합체 물질은 상기 단일-조성의 공중합체 중 하나 이상의 단량체 또는 단량체 유형 성분 사이에 5% 이상의 차이를 갖는 개개의 단일-조성 공중합체를 함유해야 하며,
- [0068] (3) 공중합체 물질은 4종 이상의 상이한 단일-조성 공중합체를 함유해야 하고,
- [0069] (4) 단일-조성의 공중합체는 가장 가까운 가장 유사한 조성으로부터 상기 조성물의 하나 이상의 단량체 성분에서 1% 이상 차이가 나는 조성을 갖는 것으로 정의된다.
- [0070] 예를 들면 유동점 강하제, 증점제, 점도 지수 (VI) 향상제 및 분산제와 같은 윤활유 첨가제가 본 발명의 방법을 이용하여 제조될 수 있다.
- [0071] VI 향상제 및/또는 유동점 강하제로 유용한 바람직한 중합체는 하나 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 알킬 에스테르에서 유래된 단위를 포함한다. 이러한 중합체들은 당 분야에 공지되어 있다. 바람직한 중합체는 특히, (메트)아크릴레이트, 말레이트 및 푸마레이트를 중합시킴으로써 수득가능하다. (메트)아크릴레이트라는 용어는 메타크릴레이트 및 아크릴레이트 뿐만 아니라 이들 둘의 혼합물을 포함한다. 이들 단량체는 당 분야에 공지되어 있다. 알킬 잔기는 직쇄, 고리형 또는 분지쇄일 수 있다.
- [0072] 알킬 에스테르에서 유래된 단위를 포함하는 바람직한 공중합체를 수득하기 위한 조성물은 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 0 내지 100 중량%, 바람직하게는 0 내지 90 중량%, 특히 0 내지 80 중량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 20 중량%의 하기 화학식 I로 표시되는 1종 이상의 에틸렌성 불포화 에스테르 화합물을 함유한다.

[0073] <화학식 I>



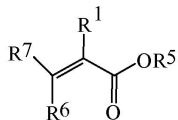
[0074]

[0075] 상기 식 중, R^1 은 수소 또는 메틸이고, R^2 는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 잔기를 나타내며, R^3 및 R^4 는 수소 또는 화학식 -COOR'의 기(여기에서 R'은 수소 또는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기임)를 독립적으로 나타낸다.

[0076] 화학식 I에 따르는 단량체의 예는 상기 언급된 바와 같다.

[0077] 또한, 알킬 에스테르에서 유래된 단위를 포함하는 바람직한 공중합체를 수득하기 위한 단량체 조성물은 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 0 내지 100 중량%, 바람직하게는 10 내지 99 중량%, 특히 20 내지 95 중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 85 중량%의 하기 화학식 II로 표시되는 1종 이상의 에틸렌성 불포화 에스테르 화합물을 함유한다.

[0078] <화학식 II>



[0079]

[0080] 상기 식 중, R^1 은 수소 또는 메틸이고, R^5 는 독립적으로 7 내지 40 개, 특히 10 내지 30 개, 바람직하게는 12 내지 24 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 잔기를 나타내며, R^6 및 R^7 은 수소 또는 화학식 -COOR"의 기(여기에서 R"은 수소 또는 7 내지 40 개, 특히 10 내지 30 개, 바람직하게는 12 내지 24 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 나타냄)이다.

[0081] 에틸렌성 불포화 에스테르 화합물 중, (메트)아크릴레이트가 말레이트 및 푸마레이트에 비하여 특히 바람직하며, 즉, 특히 바람직한 구현예에서 화학식 I 및 II의 R^3 , R^4 , R^6 , R^7 은 수소를 나타낸다.

[0082] 본 발명의 특정 국면에서, 화학식 II의 에틸렌성 불포화 에스테르 화합물의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하며, 상기 혼합물은 알코올 기에 7 내지 15 개의 탄소 원자를 갖는 1종 이상의 (메트)아크릴레이트 및 알코올 기에 16 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 1종 이상의 (메트)아크릴레이트를 갖는다. 알코올 기에 7 내지 15 개의 탄소 원자를 갖는 (메트)아크릴레이트의 분량은 중합체의 제조를 위한 단량체 조성물의 중량을 기준으로 20 내지 95 중량% 범위가 바람직하다. 알코올 기에 16 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 (메트)아크릴레이트의 분량은 알킬 에스테르에서 유래된 단위를 포함하는 중합체의 제조를 위한 단량체 조성물의 중량을 기준으로 0.5 내지 60 중량% 범위가 바람직하다. 알코올 기에 7 내지 15 개의 탄소 원자를 갖는 (메트)아크릴레이트와 알코올 기에 16 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 (메트)아크릴레이트의 중량 비는 바람직하게는 10:1 내지 1:10 범위, 더욱 바람직하게는 5:1 내지 1.5:1 범위이다.

[0083] 화학식 II에 따르는 단량체의 예는 위에 언급된 바와 같다.

[0084] 또한, 상기 혼합물은 화학식 I 및/또는 II의 에틸렌성 불포화 에스테르 화합물과 공중합될 수 있는 에틸렌성 불포화 단량체를 포함할 수 있다. 이들 단량체의 예는 위에 언급된 바와 같다.

[0085] 이러한 경우, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소데실 메타크릴레이트, 라우릴-메리스틸 메타크릴레이트, 도데실-펜타데실 메타크릴레이트, 세틸-에이코실 메타크릴레이트 및 세틸-스테아릴 메타크릴레이트 중 2종 이상에서 선택된 단량체 단위를 갖는 단일-조성의 공중합체를 포함하는 연속적으로 변동가능한-조성의 공중합체가 바람직하다. 바람직하게는, 윤활유 첨가제로 사용되는 연속적으로 변동가능한-조성의 공중합체는 40 내지 90%의 A 및 10 내지 60%의 B, 바람직하게는 50 내지 70%의 A 및 30 내지 50%의 B를 가지며, 여기에서 A는 이소데실 메타크릴레이트 (IDMA), 라우릴-메리스틸 메타크릴레이트 (LMA) 및 도데실-펜타데실 메타크릴레이트 (DPMA) 중 하나 이상에서 선택된 단량체 단위를 나타내고, B는 세틸-에이코실 메타크릴레이트 (CEMA) 및 세틸-스테아릴 메타크릴레이트 (SMA) 중 하나 이상에서 선택된 단량체 단위를 나타낸다. 바람직하게는 윤활유 첨

가제로 사용되는 연속적으로 변동가능한-조성의 공중합체 중 단일-조성 공중합체의 단량체 단위 조성 범위는, 단량체 단위 성분 A 또는 B 중 하나 이상의 경우, 5 내지 100%, 바람직하게는 10 내지 80%, 더욱 바람직하게는 20 내지 50%, 가장 바람직하게는 30 내지 40%이며; 예를 들면, 상기와 같은 A 및 B 단량체 단위에 대한 동일한 정의를 사용하면, 상기 연속적으로 변동가능한-조성의 공중합체는 10 LMA/90 SMA 공중합체 내지 90 LMA/10 SMA 공중합체 (80% 범위) 또는 25 LMA/75 SMA 공중합체 내지 75 LMA/25 SMA 공중합체 (50% 범위) 또는 30 LMA/70 SMA 공중합체 내지 70 LMA/30 SMA 공중합체(40% 범위)를 함유할 수 있고, 각각의 연속적으로-변동가능한 조성물은 50 LMA/50 SMA의 전체 평균 조성을 갖는다. 상기 단량체 단위 조성 범위는 연속적으로-변동가능한 조성의 공중합체의 전체 평균 조성을 중심으로 대칭이어야 할 필요는 없다.

[0086] 본 기술의 바람직한 적용은, 중합체 첨가제로 사용되는 메틸 메타크릴레이트와 같은 저-용해도 단량체의 더 많은 양을 허용함으로써, 향상된 VI 및 저온 성능을 제공하는 VI 향상 첨가제의 제조이다. 본 기술의 또 하나의 바람직한 적용은 다양한 석유 기유에 사용될 경우 향상된 저온 유동성을 제공하는 중합체성 유동점 강하 첨가제의 제조이다. 일반적으로 저온은 약 -20°C (-4°F 에 해당) 미만의 온도를 의미하며; 약 -25°C (-13°F 에 해당) 미만의 온도에서 유동성이 유동점 강하 첨가제에 사용하기 특히 중요하다.

[0087] 본 발명의 방법이 윤활유 첨가제를 제조하는 데 사용될 경우, 중합 도중 사용되는 전형적인 최대 $[A_i - A_T]$ 또는 $[B_i - B_T]$ 절대 값은 5 내지 100%, 바람직하게는 10 내지 80%, 더욱 바람직하게는 20% 내지 50%이며, 여기에서 A_i , A_T , B_i 및 B_T 는 반응기에 초기에 첨가된 임의의 두 A 및 B (A_i 및 B_i) 및 중합의 일정 시간 후의 (A_T 및 B_T) 순간적 중량 백분율을 나타낸다. 예를 들면, $[A_i - A_T]$ 또는 $[B_i - B_T]$ 값이 30 내지 40%인 변동가능한-조성의 공중합체를 기재로 한 유동점 강하 첨가제가 넓은 범위의 기유에서 사용되기 바람직하다.

[0088] 본 발명의 방법에 의해 제조된 공중합체는 단일-조성의 중합체 첨가제 또는 별도로 제조된 단일-조성의 중합체 첨가제의 조합과 비교할 때 상이한 공급원으로부터의 기유의 처리에 있어서 더 넓은 적용가능성을 제공한다. 일부 경우에 본 발명의 연속적으로-변동가능한 조성의 공중합체는 비교할만한 단일-조성의 중합체 첨가제 또는 그들의 혼합물의 저온 성능과 동등하거나 그를 능가하며; 모든 경우, 상기 연속적으로-변동가능한 조성의 공중합체는, 다양한 기유에서 만족스런 성능을 획득하기 위해 별도의 제법 및 그 후 상이한 단일-조성 중합체의 조합을 필요로 하지 않고 다양한 기유에 더 넓은 적용가능성이라는 장점을 제공한다.

[0089] 바람직하게는, 본 발명의 방법은 반-배치식 방법에 의해 연속적으로-변동가능한 조성의 공중합체의 제조에 사용된다. 여기에서 사용되는 반-배치식이란 반응물을 중합 반응기에 첨가하고, 그 중 하나 이상을 반응 도중에 걸쳐 가할 수 있으며, 중합이 완료된 후 마무리된 공중합체를 최종 생성물로 회수하는 방법을 의미한다. 배치식 중합은 반응물을 모두 초기에 반응기에 첨가하고, 중합이 완료된 후 마무리된 공중합체를 최종 생성물로 회수하는 방법을 의미한다. 본 발명의 실시예에 유용한 반응기 종류 중에, 예를 들면 관 (플러그-유동), 재순환-루프 및 연속-공급-교반-탱크 (CFSTR) 형 반응기가 있다.

[0090] 본 방법의 바람직한 구현예에 따르면, 제2 단량체 조성물을 반응 용기에 첨가하는 도중 반응 혼합물을 강하게 교반한다. 바람직하게는, 상기 반응 용기 중 교반 속도는 10 내지 1000 rpm, 더욱 바람직하게는 50 내지 500 rpm 범위이다. 반응 혼합물의 양호한 혼합을 획득하기 위해 유용한 장치는 당 분야에 공지되어 있다. 예를 들면 이러한 장치는 경사형 블레이드 터빈(pitched blade turbine)을 포함한다.

[0091] 바람직하게는, 본 발명의 방법은 조합 코-피드-힐 (co-feed-heel) 공정으로 수행될 수 있다. 힐 공정은 반응물 또는 희석제 중 하나 이상의 일부가 중합 반응기에 존재하고, 나머지 반응물 및 희석제를 그 후 일정 시점에 반응기에 첨가하는 것이다. 힐 및 코-피드 공정의 조합은 반응물 또는 희석제 중 하나 이상의 일부가 중합 반응기에 존재하고 상기 반응물 또는 희석제 중 하나 이상의 나머지를 계량하거나 (개별적인 단량체 공급 속도의 변동을 포함하여), 일정 시간에 걸쳐 반응기 내에 공급하는 것이다.

[0092] 본 발명의 방법에 따르면, 제1 단량체 조성에 의해 반응 용기에 제공된 단량체는 상기 공중합체의 제조에 사용되는 모든 단량체의 50 중량% 이상, 바람직하게는 상기 공중합체의 제조에 사용되는 모든 단량체의 60 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 상기 공중합체의 제조에 사용되는 모든 단량체의 70 중량% 이상을 구성한다. 바람직하게는, 상기 제1 단량체 조성물 대 상기 제2 단량체 조성물의 중량비는 20:1 내지 1:1, 가장 바람직하게는 12:1 내지 1:1 범위이다.

[0093] 2종 이상의 상이한 단량체 공급물이 상기 제1 단량체 혼합물을 포함하는 반응 용기에 첨가될 수 있다. 그러나, 추가의 단량체 공급물은 공중합체 조성 및 중합 공정을 조절하기 위해 더 많은 노력을 부여한다. 뿐만 아니라,

그러한 공정을 수행할 수 있는 공장을 건립하기 위해서는 더 많은 투자가 필요하다. 결과적으로, 상기 반응계는 바람직하게는, 그로부터 제2 단량체 조성물이 반응 용기에 첨가되는 단 하나의 공급 용기를 포함한다. 더 나아가서, 상기 제1 단량체 조성물 및 상기 제2 단량체 조성물의 단량체의 합은 상기 공중합체의 제조에 사용되는 모든 단량체의 바람직하게는 80 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 95 중량% 이상을 구성한다. 본 발명의 바람직한 국면에 따르면, 단 1종의 제2 단량체 조성물이 반응 용기에 첨가된다.

[0094] 제2 단량체 조성물의 첨가 속도는 일정하게 유지되거나, 반응 용기에 첨가 도중 감소 또는 증가할 수 있다. 바람직한 구현예에서, 제2 단량체 조성물의 첨가 속도는 반응 용기에 첨가 도중 일정하게 유지된다.

[0095] 바람직한 구현예에 따르면, 반응 용기에 대한 제2 단량체 조성물의 첨가 속도는 반응 용기에 존재하는 단량체 조성물의 전환 속도에 따라 변경된다. 예를 들면, 전환 속도는 개시제의 공급 및/또는 반응 온도에 의해 조절될 수 있다. 바람직하게는, 상기 첨가 속도는 거의 상기 전환 속도에 해당한다. 예를 들면, 상기 첨가 속도와 전환 속도의 비는 3:1 내지 1:3, 바람직하게는 2:1 내지 1:2 범위일 수 있다.

[0096] 본 발명의 방법은 벌크 또는 용액 중합 기술에 의해 공중합체의 제조에 적용가능하다.

[0097] 본 발명의 방법은 용액 중합에 의해 중합체를 제조하는 데 특히 적용가능하다. 바람직하게는, 본 발명의 방법은 중합 개시제, 희석제 및 선택적으로 사슬 전달제의 존재 하에 선택된 단량체를 혼합함으로써 용액 (용매) 중합에 적용된다.

[0098] 일반적으로, 중합의 온도는 계의 비점까지 이를 수 있으며, 예를 들면 약 60 내지 150℃, 바람직하게는 85 내지 130℃, 더욱 바람직하게는 110 내지 120℃이지만, 더 높은 온도가 사용될 경우 중합반응은 가압 하에 수행될 수 있다. 반응 온도는 일정하게 유지되거나 단량체 공급의 마지막에 감소된다. 바람직한 구현예에 따르면, 반응 온도는 제2 단량체 조성물의 첨가 완료 후 0℃ 내지 20℃, 더욱 바람직하게는 5℃ 내지 15℃ 낮출 수 있다. 중합반응(단량체 공급 및 유지 시간을 포함하는)은 일반적으로 약 4 내지 10 시간 동안, 바람직하게는 2 내지 3 시간 동안, 또는 원하는 정도의 중합이 도달될 때까지, 예를 들면 상기 공중합가능한 단량체의 90% 이상, 바람직하게는 95% 이상, 더욱 바람직하게는 97% 이상이 공중합체로 전환될 때까지 진행된다. 당업자에게 잘 인식되듯이, 반응의 시간 및 온도는 개시제 및 목표 분자량의 선택에 의존하며, 그에 의해 변할 수 있다.

[0099] 본 발명의 방법이 용매 (비-수성) 중합에 사용될 경우, 사용하기 적합한 개시제는, 예를 들면 아세틸 퍼옥시드, 벤조일 퍼옥시드, 라우로일 퍼옥시드, t-부틸 퍼옥시소부티레이트, 카프로일 퍼옥시드, 큐벤 히드로퍼옥시드, 1,1-디(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 아조비스이소부티로니트릴 및 t-부틸 퍼옥토에이트(t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트로도 알려진)를 포함하는, 퍼옥시, 히드로퍼옥시 및 아조 개시제와 같은 공지된 자유-라디칼-생성 화합물 중 임의의 것이다. 개시제의 총량은 단량체의 총 중량을 기준으로 전형적으로 0.025 내지 1% 사이, 바람직하게는 0.05 내지 0.5%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.4%, 가장 바람직하게는 0.2 내지 0.3%이다.

[0100] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 개시제는 중합 반응 과정에 걸쳐 별도의 공급물로 첨가된다. 상기 특정 구현예에 따르면, 반응 용기에 개시제를 첨가하는 것은 둘 이상의 단계로 수행될 수 있다. 바람직하게는, 개시제의 첨가 속도는 단계가 이어짐에 따라 증가될 수 있다. 제2 단량체 조성물의 첨가 이전 중합 반응에 첨가되는 개시제의 양은 개시제의 총량을 기준으로 바람직하게는 0.2 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5% 범위이다. 제2 및 이어지는 단량체의 첨가와 동시에 첨가되는 개시제의 양은 개시제의 총량을 기준으로 바람직하게는 20 내지 99.8% 범위이다. 더욱 바람직하게는 제2 및 이어지는 단량체의 첨가와 동시에 첨가되는 양은 20% 내지 50% 범위이다.

[0101] 첫 번째 및/또는 두 번째 및 이어지는 단계에서, 중합 개시제는, 그에 의해 두 번째 및 이어지는 단계의 평균 적용 속도가 첫 번째 또는 이전 단계의 평균 적용 속도보다 높은, 바람직하게는 일정한 적용 속도로 점차적으로 첨가될 수 있다. 두 번째 단계의 평균 적용 속도 대 첫 번째 단계의 평균 적용 속도의 비는 바람직하게는 1.2:1을 초과, 특히 1.2:1 내지 10:1 범위, 더욱 특별하게는 1.5:1을 초과, 가장 특별하게는 2:1을 초과, 특히 3:1이다.

[0102] 단량체 공급의 완료 후 개시제의 첨가는 20 내지 80% 범위, 더욱 바람직하게는 40 내지 70% 범위에서 첨가되는 개시제의 양으로 계속된다. 그렇지 않으면, 개시제는 공급물로 첨가되지 않고 단량체 공급의 완료 시에 한번의 첨가로 첨가될 수 있다.

[0103] 바람직한 구현예에 따르면, 개시제는 제1 단량체 조성물이 들어있는 반응 용기가 원하는 반응 온도에 도달하였

을 때 시작되는 별도의 연속적 공급 스트림으로 상기 반응 용기에 첨가될 수 있다.

- [0104] 중합 개시제의 첨가는 용매의 존재 또는 부재 하에 수행될 수 있다. 용액으로 중합 개시제를 첨가하는 것이, 특히 1종 이상의 무기 오일 중 3 내지 25 중량% 용액의 형태로 첨가하는 것이 바람직하다. 중합 개시제의량은 공지의 방식으로 또는 예를 들면 분해 속도, 중합 도중 온도 윤곽 및 첨가 윤곽과 같은 알고 있는 값에 기초하여 어림될 수 있다.
- [0105] 일정 온도에서 일정 속도로 첨가하기 위해, 다음 식이 거의 유효하다:
- [0106] $I_{ss}/I_{\Sigma} = 1/(k_d t_{\Sigma})$
- [0107] 상기 식 중, I_{ss}/I_{Σ} 비는 첫 번째 단계에서 첨가된 중합 개시제의 총량에 대하여 아직 소모되지 않은 중합 개시제의 부분을 의미하고, k_d 는 중합 개시제의 분해 상수이며 t_{Σ} 는 첨가 시간이다.
- [0108] 바람직한 구현예에서, 중합 개시제의 첨가는 3 단계로 수행될 수 있는데, 세 번째 단계에서는 두 번째 단계보다 더 많은 개시제가 첨가되고, 두 번째 단계에서는 첫 번째 단계보다 더 많은 개시제가 첨가된다. 바람직한 구현예에서, 세 번째 첨가 단계는 제2 단량체 조성물의 첨가의 마지막에 시작된다.
- [0109] 그렇지 않으면, 개시제의 첨가는 배치식으로 수행될 수도 있다. 또한, 중합 조건을 수립하기 위해 개시제의 첫 번째 첨가는 제1 단량체 조성물에 대하여 배치식 첨가로 수행될 수 있다. 짧은 시간 후, 예를 들면 0 내지 15 분, 바람직하게는 5 내지 10 분 후, 제2 단량체 조성물을 반응 용기에 점차적으로 가한다. 제2 단량체 조성물은 중합 개시제를 포함할 수 있고, 결과적으로, 두 번째 단계에서 중합 개시제의 첨가는 제2 단량체 조성물의 첨가를 수반한다. 더 나아가서, 중합 개시제의 두 번째 첨가는 제2 단량체 조성물의 첨가 도중 배치식으로 수행될 수 있을 것이다. 예를 들면, 개시제의 두 번째 단계 첨가는 제2 단량체 조성물의 10 중량%, 바람직하게는 30 중량%, 더욱 바람직하게는 40 중량%가 중합 반응기에 첨가된 후에 수행될 수 있다. 상기 언급된 바와 같이, 추가의 개시제가 세 번째 단계에서 첨가될 수 있다. 세 번째 단계의 첨가는 점차적으로 또는 배치식으로 수행될 수 있다. 예를 들면, 개시제의 세 번째 단계 첨가는 제2 단량체 조성물의 70 중량%, 바람직하게는 90 중량%, 더욱 바람직하게는 100 중량%가 중합 반응기에 첨가된 후에 수행될 수 있다.
- [0110] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 중합 개시제는 제2 단량체 공급물의 첨가가 완료된 후 반응 용기에 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 개시제의 첨가는 제2 단량체 첨가가 완료된 후 약 120 분, 더욱 바람직하게는 60 분의 시간 내에, 가장 바람직하게는 제2 단량체 첨가가 완료된 후 30 분 내에 완수될 수 있다. 제2 단량체 조성물의 첨가가 종료된 후 개시제의 첨가는 배치식으로 또는 연속적으로 수행될 수 있다.
- [0111] 개시제 뿐만 아니라, 1종 이상의 촉진제가 사용될 수도 있다. 적합한 촉진제는 예를 들면 벤질(수소화-우지)-디메틸암모늄 클로라이드 및 아민과 같은 4차 암모늄 염을 포함한다. 바람직하게는 상기 촉진제는 탄화수소에 가용성이다. 사용될 경우, 이들 촉진제는 개시제의 총 중량을 기준으로 약 1% 내지 50%, 바람직하게는 약 5% 내지 25%의 수준으로 존재한다.
- [0112] 중합체의 분자량을 조절하기 위해 중합 반응에 사슬 전달제가 첨가될 수도 있다. 바람직한 사슬 전달제는 라우릴 머캅탄(도데실 머캅탄, DDM으로도 알려진)과 같은 알킬 머캅탄이고, 사용되는 사슬 전이제의 농도는 0 내지 약 2%, 바람직하게는 0 내지 1 중량%이다.
- [0113] 사용될 경우, 사슬 전달제는 중합 반응 도중 및/또는 중합 반응의 시작 전에 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 제1 단량체 조성물은 0.05 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 이상의 사슬 전달제를 포함하고/하거나 제2 단량체 조성물은 0.05 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 이상의 사슬 전달제를 포함한다. 바람직한 구현예에 따르면, 상기 제1 단량체 조성물 및 제2 단량체 조성물은 1종 이상의 사슬 전달제를 포함한다.
- [0114] 중합반응이 물 이외의 용매를 이용하는 용액 중합으로 수행될 경우, 상기 반응은 총 반응 혼합물을 기준으로 약 100%(형성된 중합체가 그 자체의 용매로 작용하는 경우)까지 또는 약 70%까지, 바람직하게는 80 내지 95 중량%의 중합가능한 단량체로 수행될 수 있다. 사용될 경우, 용매는 힐 충전물로 상기 반응 용기 내에 도입되거나, 별도의 공급 스트림으로 또는 반응기 내에 공급되는 다른 성분 중 하나를 위한 희석제로 공급될 수 있다.
- [0115] 희석제는 단량체 혼합물에 첨가되거나 이들은 단량체 공급물과 함께 반응기에 첨가될 수 있다. 희석제는 또한 중합을 위해, 바람직하게는 비-반응성인 용매 힐을 제공하기 위해 사용될 수도 있다. 바람직하게는, 희석제로 선택된 물질은 사슬 전달 등과 같은 부반응을 최소화하기 위해 개시제 또는 중합반응의 중간체에 대하여 실질적

으로 비-반응성이어야 한다. 희석제는 또한 용매로 작용하거나, 사용되는 단량체 및 중합체 성분과 달리 상용성인 임의의 중합체성 물질일 수 있다.

[0116] 비-수성 용액 중합을 위해 본 발명의 방법에 사용하기 적합한 희석제 중에 방향족 탄화수소 (벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 방향족 나프타 등), 염소화 탄화수소 (에틸렌 디클로라이드, 클로로벤젠 및 디클로로벤젠 등), 에스테르 (에틸 프로피오네이트 또는 부틸 아세테이트 등), (C6-C20)지방족 탄화수소 (시클로헥산, 헵탄 및 옥탄 등), 석유 기유(파라핀계 및 나프텐계 오일 등) 또는 합성 기유(올레핀 공중합체 (OCP) 윤활유, 예를 들면 폴리(에틸렌-프로필렌) 또는 폴리(이소부틸렌) 등)이 있다. 농축물이 윤활 기유 내에 직접 배합되는 경우, 더욱 바람직한 희석제는 최종 윤활 기유와 상용성인 100 내지 150 중성 오일(100 N 또는 150 N 오일)과 같은 임의의 무기 오일이다.

[0117] 윤활유 첨가제 중합체를 제조함에 있어서, 중합 후 수득되는 중합체 용액은 일반적으로 약 50 내지 95 중량%의 중합체 함량을 갖는다. 상기 중합체는 단리되어 윤활유 조성물에 직접 사용되거나, 중합체-희석제 용액이 농축물 형태로 사용될 수 있다. 농축물 형태로 사용될 경우 중합체의 농도는 추가의 희석제를 이용하여 임의의 바람직한 수준으로 조절될 수 있다. 농축물 중 중합체의 바람직한 농도는 30 내지 70 중량%이다. 본 발명의 방법에 의해 제조된 중합체가 기유 유체에 첨가될 경우, 그것이 순수한 중합체로서건 혹은 농축물로서 첨가되건, 조제된 유체 중 상기 중합체의 최종 농도는, 특정 용도의 적용 요건에 의존하여, 전형적으로 0.05 내지 20%, 바람직하게는 0.2 내지 15%, 더욱 바람직하게는 2 내지 10%이다. 예를 들면, 윤활유에서 저온 유동점을 유지하기 위해, 예를 들면 유동점 강하제로서, 연속적으로 변동가능한-조성의 공중합체가 사용될 경우, 조제된 유체 중 상기 연속적으로 변동가능한-조성의 공중합체의 최종 농도는 전형적으로 0.05 내지 3%, 바람직하게는 0.1 내지 2%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1%이고; 연속적으로 변동가능한-조성의 공중합체가 윤활유에서 VI 향상제로 사용될 경우, 조제된 유체 중 최종 농도는 전형적으로 1 내지 6%, 바람직하게는 2 내지 5%이며; 연속적으로 변동가능한-조성의 공중합체가 유압 유체 첨가제로 사용될 경우, 조제된 유체 중 최종 농도는 전형적으로 5 내지 15%, 바람직하게는 3 내지 10%이다.

[0118] 상기 연속적으로 변동가능한 조성의 공중합체는 윤활유에 가용성이다. 윤활유는 당 분야에 공지되어 있다. 통상적으로, 이들 오일은 석유 기유(파라핀 및 나프텐 오일 등) 또는 위에 언급된 것과 같은 합성 기유를 포함한다. 윤활유는 또한 유압 유체로서도 사용된다. 여기에서 사용되는 "가용성"이라는 용어는, 위에 언급된 본 발명 공중합체의 유효량 첨가 후 윤활유와 함께 하나의 유체 상이 형성되는 것을 의미한다.

[0119] 윤활유 첨가제로 유용한 공중합체의 중량-평균 분자량은 10,000 내지 1,000,000일 수 있다. 중합체의 중량-평균 분자량이 증가함에 따라, 이들은 더 효율적인 증점제가 된다; 그러나, 이들은 특정 적용에서 기계적으로 분해되고 이러한 이유로, 약 500,000을 초과하는 Mw를 갖는 중합체 첨가제는 그들이 보다 높은 사용 온도에서 (예, 100℃에서) 증점제로서의 효과 상실의 결과를 가져오는 분자량 저하로 인하여 "저점도화"하는 경향이 있기 때문에 적합하지 않다. 즉, 원하는 Mw는 궁극적으로 증점 효율, 가격 및 적용의 유형에 의해 좌우된다. 일반적으로, 본 발명의 중합체성 유동점 강하 첨가제는 (폴리(알킬메타크릴레이트) 표준을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 측정할 때) 약 30,000 내지 약 700,000의 Mw를 가지며; 바람직하게는 유동점 강하제로서의 특정 용도를 만족하기 위해 Mw는 60,000 내지 350,000 범위에 있다. 70,000 내지 300,000의 중량-평균 분자량이 바람직하다.

[0120] 본 발명의 방법에 의해 제조된 중합체의 폴리분산성 지수는 1 내지 약 15, 바람직하게는 1.5 내지 약 4일 수 있다. 폴리분산성 지수(M_w/M_n , GPC로 측정, M_n 은 수-평균 분자량임)는 분자량 분포의 협소함의 척도로, 그 값이 높을수록 더 넓은 분포를 나타낸다. 분자량 분포는 크랭크케이스 및 유압 유체 적용에서 VI 향상제로 사용되는 중합체의 경우 가능한 한 좁은 것이 바람직하지만, 이는 일반적으로 제조 방법에 의해 제한된다. 좁은 분자량 분포(낮은 M_w/M_n)를 제공하기 위한 일부 접근은 예를 들면 다음 방법 중 하나 이상을 포함한다: 연속-공급-교반-탱크-반응기 (CFSTR); 저-전환율 중합; 중합 도중 온도 또는 개시제/단량체 비의 조절 (일정한 정도의 중합을 수득하기 위해 EP 561078에 개시된 것과 같은); 및 기계적 전단, 예를 들면 중합체의 균질화.

[0121] 당업자는 본 명세서에 기재된 분자량은 그것이 결정되는 방법에 관계됨을 잘 인식할 것이다. 예를 들어, GPC에 의해 결정된 분자량과 다른 방법에 의해 계산된 분자량은 상이한 값을 가질 수 있다. 중요한 것은 분자량 그 자체가 아니라, 취급 특성 및 중합체 첨가제의 성능(사용 조건 하에 전단 안정성 및 증점 능력)이다. 일반적으로 전단 안정성은 분자량에 반비례한다. 양호한 전단 안정성(낮은 SSI 값, 후술 내용 참조)을 갖는 VI 향상 첨가제는, 고온에서 처리되는 유체에서 동일한 목표 증점 효과를 수득하기 위해, 낮은 전단 안정성(높은 SSI 값)을 갖는 다른 첨가제에 비해 더 높은 초기 농도로 전형적으로 사용되지만; 양호한 전단 안정성을 갖는 첨가제는

보다 높은 사용 농도로 인하여 낮은 온도에서 허용될 수 없는 증점을 초래할 수도 있다.

[0122] 그러므로, 다양한 유체를 처리하는 데 사용되는 유동점 강하제 및 VI 향상 첨가제의 중합체 조성, 분자량 및 전단 안정성은 고온 및 저온 성능 요건 모두를 만족시키기 위해 성질의 균형을 수득하도록 선택되어야 한다.

[0123] 전단 안정성 지수 (SSI)는 중합체 분자량과 직접 연관될 수 있고, 기계적 전단으로 인한 중합체 첨가제-기여된 점도의 손실 백분율의 척도이며, 예를 들면 ASTM D-2603-91(American Society for Testing and Materials에 의해 발행된)에 따르는 주어진 시간 동안 음파 전단 안정성을 측정함으로써 결정될 수 있다. 윤활유의 최종 사용 적용에 따라, 점도는 SSI 값을 결정하기 위한 소정 시간 동안의 전단 전과 후에 측정된다. 일반적으로, 높은 분자량의 중합체는 높은 전단 조건에 처할 때 분자량이 상대적으로 많이 감소되므로, 높은 분자량의 중합체가 또한 가장 큰 SSI 값을 나타낸다. 그러므로, 중합체의 전단 안정성을 비교하면, 양호한 전단 안정성은 보다 낮은 SSI 값과 관련되고, 감소된 전단 안정성은 보다 높은 SSI 값과 관련된다.

[0124] 본 발명의 방법에 의해 제조되는 윤활유 첨가제(예를 들면: VI 향상제, 증점제, 유동점 강하제, 분산제)로 유용한 알킬 (메트)아크릴레이트 중합체의 경우 SSI 범위는 약 0 내지 약 60%, 바람직하게는 1 내지 40%, 더욱 바람직하게는 5 내지 30%이고, 최종 사용 적용에 따라 변할 것이다; SSI의 값은 백분율이지만 통상적으로 정수로 나타낸다. 중합체에 대한 원하는 SSI는 합성 반응 조건을 변화시킴으로써 또는 알려진 분자량 제품 중합체를 원하는 값까지 기계적으로 전단함으로써 얻어질 수 있다.

[0125] 상이한 Mw의 통상적인 윤활유 첨가제에 대하여 관찰되는 전단 안정성의 대표적인 유형은 다음과 같다: 각각 130,000, 490,000 및 880,000의 Mw를 갖는 통상적인 폴리(메타크릴레이트) 첨가제는 엔진 오일 조성물에 대한 2000 마일 주행 전단 시험을 기준으로 각각 0, 5 및 20%의 SSI 값(210 F)을 가질 것이고; 자동 변속기 유체 (ATF) 조성물에 대한 20,000 마일 고속 주행 시험을 기준으로, 상기 SSI 값(210 F)은 각각 0, 35 및 50%이었으며; 유압 유체의 경우 100 시간 ASTM D-2882-90 펌프 시험을 기준으로, SSI 값(100 F)은 각각 18, 68 및 76%였다 (Effect of Viscosity Index Improver on In-Service Viscosity of Hydraulic Fluids, R. J. Kopko and R. L. Stambaugh, Fuel and Lubricants Meeting, Houston, Tex., Jun. 3-5, 1975, Society of Automotive Engineers).

[0126] 미나-회전식 점도계(MRV)로 측정되는, 저온에서 오일의 펌프가능성은 엔진 시동 시 낮은 전단 조건 하의 점도에 관계된다. MRV 시험은 펌프가능성의 척도이므로, 엔진 오일은 엔진이 시동된 후 모든 엔진 부품에 펌프주입되어 적절한 윤활을 제공할 수 있도록 충분히 유동성이어야 한다. ASTM D-4684-89는 -10 내지 -30°C의 온도 범위에서 점도 측정을 다루며, TP-1 MRV 시험을 기재하고 있다. SAE J300 엔진 오일 점도 분류(1995년 12월)는 ASTM D-4684-89 시험 방법을 이용하는 SAE 5W-30 오일의 경우 -30°C에서 최대 30 파스칼*초(pa*sec) 또는 300 포아즈를 허용한다. TP-1 MRV 시험에 의해 측정되는 저온 성능의 또 하나의 국면은 항복 응력(파스칼로 기록된)이다; 항복 응력의 경우 목표 값은 "0" 파스칼이지만, 35 파스칼 (장비의 감도 한계) 미만의 임의의 값은 "0"의 항복 응력으로 기록된다. 35 파스칼보다 큰 항복 응력 값은 바람직하지 못한 성능이 심해지는 정도를 의미한다.

[0127] <실시예>

[0128] 본 발명을 하기 실시예 및 비교예에 의해 더 상세하게 설명하지만, 본 발명을 이들 실시예에 국한하고자 함이 아니다.

[0129] 실시예 1

[0130] 465 부의 LMA, 438 부의 SMA 및 3.3 부의 DDM을 배합하여 반응 혼합물을 제조하였다. 반응 혼합물을 120°C로 가열하고, 3.8 부의 t-부틸 퍼옥토에이트 (무취의 미네랄 스피리트 중 50%) 및 19.3 부의 100N 중합 오일로 된 자유 라디칼 개시제 용액을 165 분에 걸쳐 첨가하였다. 상기 자유 라디칼 개시제 용액의 10%를 처음 1 시간 내에 가한 다음, 20%를 두 번째 시간에, 나머지를 마지막 0.75 시간에 첨가하였다. 70 부의 LMA 및 0.26 부의 DDM으로 이루어진 단량체 첨가 혼합물을 1.92 시간에 걸쳐 일정 속도로 첨가하였는데, 상기 첨가는 개시제 용액 첨가 개시 후 5 분에 시작하였다. 단량체 혼합물의 첨가 종료 시 반응 온도를 105°C로 낮추었다. 개시제 첨가가 완료된 후 1 시간 동안 반응 혼합물을 유지하고, 이어서 1467.5 부의 100N 오일로 희석하였다. 형성된 물질의 조성은 약 52% LMA, 48% SMA에서 시작하여 약 59% LMA, 41% SMA로 종료된다. 희석 단계 이전의 생성물은 94.1%의 중합체 고형분을 함유하였고, 이는 99.0%의 단량체의 중합체로의 전환율을 나타낸다. 생성된 중합체는 약 124,000의 평균 분자량 및 약 3.35의 폴리분산성을 갖는다.

[0131] 수득된 연속적으로 변동가능한 조성의 공중합체를 다양한 기유를 이용하여 평가하였다. 수득된 결과를 표 1에

나타낸다.

[0132] 비교예 1

[0133] 535 부의 LMA, 4.22 부의 t-부틸 퍼옥토에이트 (무취의 미네랄 스피리트 중 50% 용액) 및 0.95 부의 n-DDM을 배합하여 단량체 혼합물 "A"를 제조하였다. 438 부의 SMA, 3.38 부의 t-부틸 퍼옥토에이트(무취의 미네랄 스피리트 중 50% 용액) 및 0.76 부의 n-DDM을 배합하여 단량체 혼합물 "B"를 제조하였다. 143.4 부의 100N 중합 오일 및 0.95 부의 t-부틸 퍼옥토에이트(무취의 미네랄 스피리트 중 50% 용액)를 반응 용기에 첨가하고 120℃로 가열하였다. 단량체 혼합물 "A" 및 단량체 혼합물 "B"를, 52% LMA의 출발 단량체 비율 및 59% LMA의 마지막 단량체 비율을 제공하도록 고안된 속도로 90 분에 걸쳐 반응기에 공급하였다. 단량체 공급의 종료 시, 온도를 110℃까지 낮추고 2.91 부의 t-부틸 퍼옥토에이트(무취의 미네랄 스피리트 중 50% 용액)를 30 분에 걸쳐 일정한 속도로 공급하였다. 개시제 첨가 완료 후 상기 반응 혼합물을 30 분 동안 유지시키고, 1336 부의 100N 오일로 희석하였다.

[0134] 수득된 연속적으로 변동가능한 조성의 공중합체를 다양한 기유를 이용하여 평가하였다. 수득된 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다.

표 1

적용 결과

PPD 공정	제제 1		제제 2		제제 3		제제 4	
	단일 공급	대조	단일 공급	대조	단일 공급	대조	단일 공급	대조
SAE 등급	5W-30	5W-30	5W-30	5W-30	5W-30	5W-30	10W-?	10w-?
TP1 @ Ys	-35 0	-35 0	-35 0	-35 0	-35 0	-35 0	-30 0	-30 0
점도	248	234	156	161	158	159	193	170
TP1 @ Ys	-40 0	-40 0	-40 0	-40 0	-40 0	-40 0	-35 0	-35 0
점도	860	798	402	452	449	451	525	447

[0135]

[0136] 실시예 2

[0137] 530 부의 LMA, 582 부의 CEMA, 및 4.1 부의 n-DDM을 배합하여 반응 혼합물을 제조하였다. 반응 혼합물을 120℃로 가열하고, 5.2 부의 t-부틸 퍼옥토에이트 (무취의 미네랄 스피리트 중 50% 용액) 및 30.3 부의 100N 중합 오일로 된 자유 라디칼 개시제 용액을 100 분에 걸쳐 첨가하였다. 상기 자유 라디칼 개시제의 15%를 처음 30 분에 가한 다음, 이어지는 40 분에 25%를, 나머지를 마지막 30 분에 첨가하였다. 216 부의 LMA 및 0.8 부의 n-DDM으로 이루어진 단량체 첨가 혼합물을 65 분에 걸쳐 일정 속도로 첨가하였는데, 상기 첨가는 개시제 용액 첨가 개시 후 5 분에 시작하였다. 단량체 혼합물의 첨가 종료 시 반응 온도를 105℃로 낮추었다. 개시제 첨가가 완료된 후 1 시간 동안 반응 혼합물을 유지하고, 이어서 2006.2 부의 100N 오일로 희석하였다. 형성된 물질의 조성은 약 48% LMA, 52% CEMA에서 시작하여 약 65% LMA, 15% CEMA로 종료된다. 희석 단계 이전의 생성물은 94.6%의 중합체 고형분을 함유하였고, 이는 99.6%의 단량체의 중합체로의 전환율을 나타낸다. 생성된 중합체는 약 133,000의 평균 분자량 및 약 3.0의 폴리분산성을 갖는다.

[0138] 실시예 3

[0139] 544.8 부의 LMA, 230.3 부의 MMA, 107.3 부의 100N 중합 오일 및 5.14 부의 n-DDM을 배합하여 반응 혼합물을 제조하였다. 반응 혼합물을 110℃로 가열하고, 4.6 부의 t-부틸 퍼옥토에이트 (무취의 미네랄 스피리트 중 50% 용액) 및 69 부의 100N 중합 오일로 된 자유 라디칼 개시제 용액을 165 분에 걸쳐 첨가하였다. 상기 자유 라디칼 개시제의 10%를 처음 1 시간에 가한 다음, 20%를 두 번째 시간에, 나머지를 마지막 45 분에 첨가하였다. 389.2 부의 LMA 및 2.6 부의 n-DDM으로 이루어진 단량체 첨가 혼합물을 115 분에 걸쳐 일정 속도로 첨가하

였는데, 상기 첨가는 개시제 용액 첨가 개시 후 5 분에 시작하였다. 단량체 혼합물의 첨가 종료 시 반응 온도를 100℃로 낮추었다. 개시제 첨가가 완료된 후 30 분 동안 반응 혼합물을 유지하고, 이어서 245.6 부의 100N 오일로 희석하였다. 형성된 물질의 조성은 약 70% LMA, 30% MMA에서 시작하여 약 90% LMA, 10% MMA로 종료되었다. 99.6%의 단량체의 중합체로의 전환율이 수득되었다.

[0140] 실시예 4

[0141] 522 부의 LMA, 410 부의 SMA 및 3.4 부의 DDM을 배합하여 반응 혼합물을 제조하였다. 반응 혼합물을 120℃로 가열하고, 5.20 부의 t-부틸 퍼옥토에이트 (무취의 미네랄 스피리트 중 50%) 및 27.61 부의 100N 중합 오일로 된 자유 라디칼 개시제 용액을 120 분에 걸쳐 첨가하였다. 상기 자유 라디칼 개시제 용액의 15%를 처음 1 시간에 가한 다음, 25%를 이어지는 30 분에, 그리고 나머지를 마지막 30 분에 첨가하였다. 270 부의 LMA, 129 부의 SMA 및 1.46 부의 DDM으로 이루어진 단량체 첨가 혼합물을 1.5 시간에 걸쳐 일정 속도로 첨가하였는데, 상기 첨가는 개시제 용액 첨가를 개시할 때 시작하였다. 단량체 혼합물의 첨가 종료 시 반응 온도를 105℃로 낮추었다. 개시제 첨가가 완료된 후 1 시간 동안 반응 혼합물을 유지하고, 이어서 2052.6 부의 100N 오일로 희석하였다. 형성된 물질의 조성은 약 56.5% LMA, 43.5% SMA에서 시작하여 약 63.5% LMA, 36.5% SMA로 종료된다. 희석 단계 이전의 생성물은 94.1%의 중합체 고형분을 함유하였고, 이는 99.0%의 단량체의 중합체로의 전환율을 나타낸다. 생성된 중합체는 약 101,000의 평균 분자량 및 약 2.27의 폴리분산성을 갖는다.

[0142] 수득된 연속적으로 변동가능한 조성의 공중합체를 다양한 기유를 이용하여 평가하였다. 수득된 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

적용 결과

PPD 공정	제제 1		제제 2		제제 3	
	단일 공급	대조	단일 공급	대조	단일 공급	대조
SAE 등급	5W-30	5W-30	10W-40	10W-40	5W-30	5W-30
TP1 @ Ys	-35	-35	-30	-30	-35	-35
점도	0	0	0	0	0	0
ASTM D5133	19,400	18,400	29,800	30,500	19,100	18,300
젤 지수	6.0	6.1	4.7	4.3	7.7	9.1
점도 @ -30℃	20,456	21,008	31,242	35,248	19,783	25,404

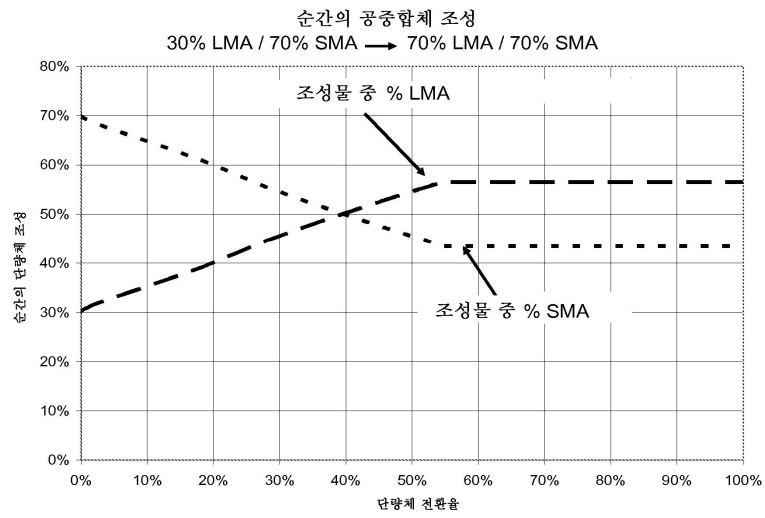
[0143]

[0144] 실시예 5

[0145] 447 부의 LMA, 352 부의 SMA 및 2.9 부의 DDM을 배합하여 반응 혼합물을 제조하였다. 반응 혼합물을 120℃로 가열하였다. 344.5 부의 LMA, 187 부의 SMA, 1.95 부의 DDM 및 5.2 부의 t-부틸 퍼옥토에이트(무취의 미네랄 스피리트 중 50% 용액)로 이루어진 단량체 첨가 혼합물을 1.5 시간에 걸쳐 일정 속도로 첨가하였다. 단량체 혼합물의 첨가 종료 시 반응 온도를 105℃로 낮추고, 2.6 부의 t-부틸 퍼옥토에이트(무취의 미네랄 스피리트 중 50% 용액) 및 25 부의 100N 중합 오일로 이루어진 개시제 용액을 30 분에 걸쳐 일정 속도로 공급하였다. 개시제 첨가가 완료된 후 1 시간 동안 반응 혼합물을 유지하고, 이어서 2052.6 부의 100N 오일로 희석하였다. 형성된 물질의 조성은 약 56.5% LMA, 43.5% SMA에서 시작하여 약 63.5% LMA, 36.5% SMA로 종료된다. 생성된 중합체는 약 105,000의 평균 분자량 및 약 2.35의 폴리분산성을 갖는다.

도면

도면1



도면2

