(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C08G 73/02
C08F 8/30
C08F 10/10

(11) 공개번호 10-2004-0106314
(43) 공개일자 2004년12월17일

(21) 출원번호 10-2004-7015752
(22) 출원일자 2004년10월04일
번역문 제출일자 2004년10월04일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/003548
(87) 국제공개번호 WO 2003/085011
(86) 국제출원출원일자 2003년04월04일
(87) 국제공개일자 2003년10월16일

(30) 우선권주장 10215108.3 2002년04월05일 독일(DE)

(71) 출원인 바스프 악티엔게젤샤프트
독일 데-67056 루드빅샤펜

(72) 발명자 라스한스페터
독일 그륀슈타트 67269 프리트호프슈트라쎄 7

랑게아르노
독일 바트 뒤르크하임 67098 오베레스 가이슈탈 3베

포셀트디트마르
독일 하이델베르크 69120 지겔호이저 란트슈트라쎄 7

(74) 대리인 김진환

심사청구 : 없음

(54) 폴리이소부텐아민

요약

본 발명에 따라 하기 화학식 I의 폴리이소부텐아민이 제조되며, 연료 조성물 중에서 세제 첨가제로서 사용된다. 첨가제 농축물은 1종 이상의 폴리이소부텐아민을 0.1 80 중량%의 양으로 포함한다.

화학식 I

R-X

상기 식에서, R은 수 평균 분자량 $\overline{M}_N$ 이 500 1,500이고 다분산도 $\overline{M}_W/\overline{M}_N$ 가 1.4 미만인 폴리이소부테닐 라디칼이고, X는 아미노기를 갖는 유기 라디칼이다.

명세서

기술분야

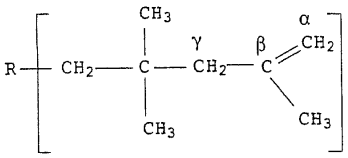
본 발명은 다분산도가 1.4 이하인 폴리이소부테닐 라디칼을 갖는 신규한 폴리이소부텐아민, 이의 제조 방법 및 연료 첨가제로서의 폴리이소부텐아민의 용도에 관한 것이다.

배경기술

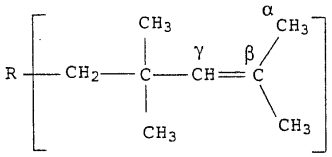
폴리이소부텐아민은 화학식 R^a-X로 표시되는 올리고머 화합물을 의미하는 것으로서, 상기 화학식에서 R^a는 수평균 분자량 $\overline{M}_N$이 500 1,500인 폴리이소부테닐 라디칼이고, X는 하나 이상의 아미노기를 갖는 극성의 유기 라디칼이다. 폴리이소부텐아민은 가솔린 및 디젤 엔진용 연료 첨가제로서, 특히 밸브와 카뷰레이터 또는 주입계를 청결하게 하기 위한 연료 첨가제로서, 그리고 윤활제 첨가제로서 매우 중요하다. (M. Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineraloladditive, editors J. Falbe, U. Hasserodt, S. page 223, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978 참조).

폴리이소부텐아민은, 대개 반응성 폴리이소부텐, 즉 말단 반응성 작용기를 갖는 폴리이소부텐을 작용화시켜 제조한다. 올레핀계 말단기가 작용화를 위해 특히 적합하다. 올레핀계 불포화 말단기의 함량이 높은 폴리이소부텐이 폴리이소부텐아민을 제조하는 데 유리하다. (하기 화학식 (A) 및 (B) 참조).

화학식 A



화학식 B



종래 문헌에 따르면, 3플루오르화붕소 착물 촉매의 존재 하에 이소부텐 또는 이소부텐 함유 탄화수소 스트림을 양이온 중합시켜 올레핀 말단의 폴리이소부텐을 제조한다. (예를 들어, DE-A 27 02 604, EP-A 145 235, EP-A 481 297, EP 671 419, EP-A 628 575, EP-A 807 641 및 WO 99/31151 참조). 따라서, 얻은 폴리이소부텐은 올레핀계 불포화 말단기, 특히 화학식 (A)로 표시되는 말단기의 함량이 높다.

그러나, 전술한 폴리이소부텐을 작용화시켜 제조한 폴리이소부텐아민은 특히 저온에서 점도 양상이 불만족스럽고, 따라서 엔진에서의 바람직하지 않은 부작용, 예컨대 밸브의 교착을 유발할 수 있다. 대체로 이러한 결함은, 세제 효과를 갖는다 하더라도 불충분하며 종래의 폴리이소부텐아민의 점도 특성을 개선시키기 위한 캐리어 오일을 다량으로 첨가하여 해소한다. 일반적으로, 첨가제 함유 연료 중의 캐리어 오일의 양은 실질적으로 폴리이소부텐아민의 양보다 많다. 쇄의 길이가 더 짧은 폴리이소부텐을 사용하여 점도 양상을 개선시킬 수 있지만, 동시에 세제 효과도 상당히 감소된다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 양호한 세제 효과와 개선된 점도 양상을 동시에 갖는 폴리이소부텐아민을 제공하는 것이다. 첨가제 함유 조성물의 성질에 좋지 않은 영향을 미치는 일 없이, 추가 보조제, 특히 캐리어 오일의 양을 유의적으로 감소시키면서 폴리이소부텐을 취급할 수 있어야 한다.

본 출원인의 연구 결과, 종래 폴리이소부텐아민의 점도 양상이 좋지 않은 것은 분자량이 1,500 달톤을 초과하는 폴리이소부테닐 라디칼을 포함하는 생성물이 비교적 높은 비율로 존재하기 때문이다. 즉, 지금까지 얻을 수 있었던 폴리이소부텐의 비교적 고 분자량의 비균일성(즉, 다분산도 $\overline{M}_W/\overline{M}_N$ (중량 평균 분자량 $\overline{M}_W$ 대 수 평균 분자량 $\overline{M}_N$ 의 비)에 의해 특징지워짐)으로 인해, 장쇄 폴리이소부테닐 라디칼을 포함하는 바람직하지 않은 폴리이소부텐아민이 비교적 높은 비율로 생성된다.

앞서 인용한 종래 기술에 공지된 방법으로 반응성 말단기를 높은 비율로 표함하는 폴리이소부텐을 얻을 수 있지만, 이렇게 하여 얻은 생성물은 고 분자량 생성물을 비교적 높은 비율로 포함한다. 따라서, 이들 폴리이소부텐의 몰 질량 분포는 다분산도 값 $\bar{M}_W/\bar{M}_N$ 이 1.6 이상인 것을 특징으로 한다.

폴리이소부테닐 라디칼의 분자량 분포가 협소한 폴리이소부텐 유도체는 원칙적으로 이소부텐을 리빙 양이온 중합시켜 제조할 수 있다. 예를 들어 문헌[Kennedy and Ivan 'Carbocationic Macromolecular Engineering', Hanser Publishers 1992, 및 US 5,169,914] 참조. 리빙(living) 양이온 중합이란, 개시제로서 카르보 양이온의 형성에 적합한 화합물, 예를 들어 벤질 할라이드 또는 t-알킬 할라이드 또는 상응하는 벤질 또는 알킬 에테르 또는 에스테르를, 보조 개시제로서 루이스 산을 포함하는 개시제계의 존재 하에서의 올레핀의 중합을 의미한다. 따라서 얻어진 폴리이소부텐 유도체는 일반적으로 말단기로서 수소 원자를 가지므로, 폴리이소부텐아민의 제조에 부적합하다.

본 출원인은 개시제로서 하기 화학식 III의 화합물을 하나 이상 포함하는 개시제계의 존재 하에 이소부텐을 중합시키고, 루이스 산 : 화학식 III의 화합물의 몰비를 5:1 1:20으로 하면, 올레핀계 말단기를 80 몰% 이상의 높은 함량으로 포함하고 다분산도가 1.4 미만인 폴리이소부텐을 리빙 양이온 중합으로 제조할 수 있다는 것을 발견하였다.

화학식 III

$$CH_3\text{-}C(CH_3)_2\text{-}[CH_2\text{-}C(CH_3)_2]_m\text{-}FG$$

상기 식에서, m은 0, 1, 2, 3 또는 4이고, FG는 할로겐, 알콕시 또는 아실옥시이다. 반응성 올레핀계 말단기의 비율이 높기 때문에, 이러한 방법으로 얻을 수 있는 폴리이소부텐은 그 자체로 공지되어 있는 방법으로 폴리이소부텐아민으로 전환시킬 수 있다.

따라서, 본 발명은 하기 화학식 I의 폴리이소부텐아민에 관한 것이다.

화학식 I

R-X

상기 식에서, R은 수 평균 분자량 $\bar{M}_N$ 이 500 1,500이고 다분산도 $\bar{M}_W/\bar{M}_N$ 가 1.4 미만인 폴리이소부테닐 라디칼이고, X는 아미노기를 갖는 유기 라디칼이다.

또한, 본 발명은 폴리이소부텐아민 I의 제조 방법에 관한 것으로서, 이 방법은

i) a) 공유 금속 염화물 및 반금속 염화물로부터 선택된 루이스 산, 및

b) 하기 화학식 III의 화합물 하나 이상

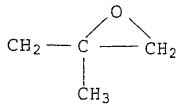
을 포함하는 개시제계의 존재 하에, 루이스 산에 대해 불활성인 용매 중에서, 루이스 산 대 화학식 III의 화합물의 몰비를 5:1 1:20, 특히 2:1 1:10, 특별히 1:1 1:5로 하여 이소부텐을 중합시켜 올레핀계 말단기를 80 몰% 이상 함유하고 수 평균 분자량 $\bar{M}_N$ 이 500 1,500이며 다분산도 $\bar{M}_W/\bar{M}_N$ 가 1.4 미만인 폴리이소부텐을 얻는 단계; 및

ii) 공지된 방법으로 아미노기를 갖는 라디칼을 상기 단계 i)에서 얻은 폴리이소부텐의 올레핀계 이중 결합에 도입하는 단계를 포함한다.

화학식 III

$CH_3\text{-}C(CH_3)_2\text{-}[CH_2\text{-}C(CH_3)_2]_m\text{-}FG$

상기 식에서, m은 0, 1, 2, 3 또는 4이고, FG는 할로겐, OH, 알콕시 또는 아실옥시, $CH_2C(CH_3)CH_2OH$ 또는 기



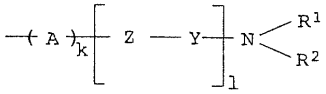
이다.

폴리이소부테닐 라디칼이란, X 기를 보유하는 탄소 원자에 인접한 탄화수소 원자가 제조 결과 OH기를 보유할 수 있는 라디칼을 비롯하여, 화학식 -[CH $_2$ -C(CH $_3$) $_2$]-의 반복 단위를 높은 비율, 바람직하게는 80 몰%, 특히 90 몰% 포함하는 유기 탄화수소 라디칼을 의미한다. X 기는 폴리이소부테닐 라디칼의 α-탄소 원자와 β-탄소 원자 또는 γ-탄소 원자에 결합할 수 있다(화학식 A 및 B의 화합물 참조).

바람직한 폴리이소부텐은 다분산도 $\bar{M}_W/\bar{M}_N$ 가 1.3 이하, 특히 1.2 이하인 것들이다. 수 평균 분자량 $\bar{M}_N$ 은 바람직하게는 600 1,400, 특히 650 1,300, 예컨대 약 670 1,300이다.

적절한 X 기는 원칙적으로 하나 이상의 염기성의 1급, 2급 또는 3급 아미노기를 갖는 모든 유기 라디칼, 예를 들어 그러한 기를 1 40개 갖는 유기 라디칼이다. 이들 라디칼 X의 분자량은 폴리이소부테닐 라디칼의 분자량을 초과하지 않는 것이 바람직하며, 바람직하게는 16 1,000이다. 적절한 작용기 X의 예는 하기 화학식 II로 표시된다.

화학식 II

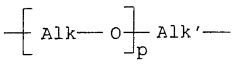
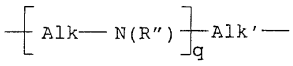


상기 식에서,

k 및 l은 서로 독립적으로 0 또는 1이고,

A는 메틸렌 또는 페닐렌이며,

Z는 O 또는 NR'이며, 이 때 R'는 수소, 알킬, 히드록시알킬, 아미노알킬, 시클로알킬, 아릴, 아르알킬 또는 기 -Y-NR ^{1} R ^{2} 이고,

-Y-는 기  또는  이며, 이 때 Alk는 C $_{2-4}$ 알킬렌이고, p 및 q는 서로 독립적으로 0 25의 정수이며, R'는 수소, 알킬 또는 아릴이며, Alk'는 1, 2 또는 3개의 비인접 산소 원자가 삽입될 수 있는 알킬렌이거나 또는 시클로알킬렌이며,

R ^{1} 및 R ^{2} 는 서로 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 히드록시알킬, 아릴 또는 아르알킬이거나, 또는 기 Y-NR ^{3} R ^{4} 이며, 이 때 Y는 전술한 바와 같고, R ^{3} 및 R ^{4} 는 서로 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 히드록시알킬, 아릴 또는 아르알킬이고, R ^{3} 및 R ^{4} 는 이들이 결합하고 있는 질소 원자와 함께 산소 및 질소로부터 선택된 추가의 헤테로원자를 포함할 수 있는 비치환 또는 치환된 포화 복소환을 형성하며,

R ^{1} 및/또는 R ^{2} 는 l이 0인 경우 R 또는 -CH $_2$ -R이며, R은 전술한 바와 같거나, 또는

R ^{1} 및 R ^{2} 는 이들이 결합하고 있는 질소 원자와 함께 산소 및 질소로부터 선택된 추가의 헤테로원자를 포함할 수 있는 비치환 또는 치환된 포화 복소환을 형성 한다.

알킬은 탄소 원자 수가 1 12개, 바람직하게는 1 6개인 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2-부틸, 이소부틸, t-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 2-메틸-1-펜틸, n-헵틸, 2-에틸헥스-1-일, 2-메틸헥스-1-일, n-옥틸, n-데실, 2-메틸데크-1-일, n-도데실 등이 있다.

시클로알킬은 탄소 원자 수가 바람직하게는 5 10개인 지환족 라디칼로서, 1, 2, 3 또는 4개의 C $_{1-4}$ 알킬기에 의해 치환될 수 있으며, 예를 들면 시클로펜틸, 시클로헥실 또는 시클로헵틸, 1-메틸시클로펜틸, 1-메틸시클로헥실 또는 4,4-디메틸시클로헥실이다.

아릴은, 예를 들면 시클로알킬과 동일한 방법으로 치환될 수 있는 페닐 또는 나프틸이다.

아르알킬은 아릴, 특히 페닐로 치환된 알킬, 바람직하게는 C_{1-4} 알킬, 특히 메틸 또는 에틸로서, 예를 들면 벤질 또는 페닐에틸이다.

히드록시알킬은 치환기로서 히드록실기를 포함하는 C_{1-6}, 특히 C_{2-4} 알킬이며, 예를 들면 2-히드록시에틸, 2- 또는 3-히드록시부틸, 2-, 3- 또는 4-히드록시부틸이다.

아미노알킬은 NH_2-, $NH(C_{1-4}$ 알킬)- 또는 $N(C_{1-4}$ 알킬$)_2$ 기를 치환기로서 포함 하는 C_{1-6}, 특히 C_{2-4} 알킬로서, 예를 들면 2-아미노에틸, 2- 또는 3-아미노프로필, 2-메틸아미노에틸, 2- 또는 3-메틸아미노프로필, 2-디메틸아미노에틸, 2- 또는 3-디메틸아미노프로필이다.

알콕시는 산소 원자를 통해 결합되어 있는 알킬이다. 따라서, 아릴옥시, 시클로알콕시 및 아릴알콕시는 각각 산소 원자를 통해 결합된 아릴, 시클로알킬 및 아릴알킬이다.

아실옥시는 산소 원자를 통해 결합된 알킬카르보닐 라디칼로서, 바람직하게는 알킬부 중에 탄소 원자를 1 6개 갖는다. 예컨대 아세톡시, 프로피오닐옥시, 부티르옥시 등이 있다.

알킬렌은 바람직하게는 C_{2-20} 의 2가 직쇄 또는 분지쇄 알킬기로서, 2개의 자유가는 바람직하게는 상이한 탄소 원자상에 위치한다. 따라서, C_{2-4} 알킬렌은 예를 들어 1,2-에틸렌, 1,2- 또는 1,3-프로필렌이다. C_{2-20} 알킬렌은 C_{2-3} 알킬렌의 경우에 언급한 기들을 포함하고, 예를 들어 부탄-1,2-디일, 부탄-2,3-디일, 부탄-1,3-디일 또는 부탄-1,4-디일, 펜탄-1,2-디일, 펜탄-2,3-디일, 펜탄-1,3-디일, 펜탄-1,4-디일, 펜탄-2,4-디일 또는 펜탄-1,5-디일, 헥산-1,6-디일, 2,2,4-트리메틸펜탄-1,4-디일, 옥탄-1,8-디일 등이 있다. 알킬렌기에서, 하나 이상의 탄소 원자는, 서로 인접하지 않고 열결점에 인접하지 않는 산소 원자들에 의해 치환될 수 있다. 그러한 알킬렌기는 대개 탄소 원자 수가 5 20개이다. 이들의 예로는 3-옥사펜탄-1,5-디일, 3-옥사헥산-1,6-디일, 4-옥사헵탄-1,7-디일, 3,6-디옥사옥탄-1,8-디일, 3,7-디 옥사노난-1,9-디일, 4,7-디옥사데칸-1,10-디일, 4,8-디옥사운데칸-1,11-디일, 4,9-디옥사도데칸-1,12-디일 및 4,11-디옥사테트라데칸-1,14-디일 등이 있다.

C_{5-20} 시클로알킬렌은 바람직하게는 탄소 원자를 5 20개 포함하는 2가 지환족 라디칼이다. 이들의 예로는 시클로펜탄-1,2-디일, 시클로펜탄-1,3-디일, 시클로헥산-1,2-디일, 시클로헥산-1,3-디일 및 시클로헥산-1,4-디일, 시클로헵탄-1,2-디일, 시클로헵탄-1,3-디일 및 시클로헵탄-1,4-디일 등이 있다.

바람직한 화학식 I의 화합물은 방향족 기를 포함하지 않는 것들이다. 원칙적으로, R^1 및 R^2 가 수소, C_{1-6} 알킬, 페닐, 2-히드록시에틸, 2-아미노에틸, 3-아미노프로필, 2-디-(C_{1-4} 알킬)아미노에틸, 3-디-(C_{1-4} 알킬)아미노프로필 또는 화학식 $[CH_2-CH_2-O]_{p'}-CH_2-CH_2OH$ 및 $[CH_2-CH_2-NH]_{q'}-CH_2-CH_2NH_2$ (여기서, p' 및 q'는 서로 독립적으로 1 20임)의 라디칼 중 하나인 화학식 I의 화합물; NR^1R^2 가 피페리딘, 피페라진, N-(C_{1-4} 알킬)피페라진 또는 모르폴린인 화학식 I의 화합물이 바람직하다. 본 발명의 특히 바람직한 구체예에서, R^1 및 R^2 는 수소이다.

k가 1인 경우, A는 메틸렌인 것이 바람직하다. l이 1인 경우, R'는 바람직하게는 수소, C_{1-6} 알킬, 2-히드록시에틸, 2-아미노에틸, 3-아미노프로필, 2-디-(C_{1-4} 알킬)아미노에틸, 3-디-(C_{1-4} 알킬)아미노프로필 또는 화학식 $[CH_2-CH_2-O]_{p'}-CH_2-CH_2OH$ 또는 $[CH_2-CH_2-NH]_{q'}-CH_2-CH_2NH_2$ (여기서, p' 및 q'는 서로 독립적으로 1 10임)의 라디칼이다. 기 Y에서, Alk는 바람직하게는 1,2-에틸렌, 1,2-프로필렌 또는 1,3-프로필렌이다. R'는 바람직하게는 수소이고 Alk'는 바람직하게는 1, 2 또는 3개의 비인접 산소 원자가 삽입될 수 있는 C_{2-10} 알킬렌이다.

신규 공정에 따르면, 화학식 III의 화합물 하나 이상과 루이스 산을 포함하는 개시제계로 이소부텐의 중합을 개시한다. 루이스 산은 화학식 III의 화합물과 함께 카르보 양이온을 형성하거나 또는 이소부텐의 올레핀계 불포화 이중결합과 상호작용하는 하나 이상의 무기 착체를 형성하여, 이소부텐의 3급 탄소 원자 상에 (부분) 양전하를 제공하는 것으로 가정한다. 이러한 전하는 추가의 이소부텐 분자와 상호작용하여 중합 반응이 계속되게 한다.

용어 카르보 양이온 및 양이온형성(cationogenic) 착체는 서로 엄격하게 구분되는 것이 아니라, 화학식 I의 탄소 원자 상에 부분 양전하를 갖는 용매 분리된 이온, 용매 분리된 이온쌍, 접촉 이온쌍 및 강하게 편광된 착체의 모든 중간체를 포함하는 것이다.

적절한 루이스 산의 예로는 (반)금속 염화물인 BCl_3, $TiCl_4$, VCl_5, $SnCl_4$ 및 $FeCl_3$ 등이 있다. 바람직한 (반)금속 염화물은 BCl_3 및 $TiCl_4$ 이다.

바람직한 화학식 III의 화합물은 m이 1, 2, 3 또는 4인 것들이다. FG는 바람직하게는 할로겐, 특히 염소이다.

신규 공정으로 폴리이소부텐을 제조하는 데 있어서, 화학식 III의 화합물은 대개 이소부텐 1몰당 적어도 10^{-2} 몰, 바람직하게는 0.02 0.3 몰, 특히 0.05 0.2 몰의 양으로 사용된다. 여기서, 신규 공정으로 제조한 생성된 폴리이소부텐의 분자량은, 화학식 III의 화합물의 양을 증가시킴에 따라 폴리이소부텐의 분자량이 감소되는 방식으로 이소부텐을 기준으로 한 화학식 III의 화합물의 양에 따라 달라진다는 것을 고려해야 한다.

폴리이소부텐을 제조하는 데 있어서, 루이스 산은 개시제 착체의 형성에 충분한 양으로 신규 공정 중에 사용된다. 이것은 대개 반응 매체 중 루이스 산의 낮은 농도, 일반적으로 적어도 0.01 몰/ℓ의 농도에서 실현된다. 일반적으로, 반응 매체 중 루이스 산은 3 몰/ℓ, 바람직하게는 2 몰/ℓ, 특히 바람직하게는 1 몰/ℓ를 넘지 않는다. 특히, 농도는 0.1 2 몰/ℓ, 특히 바람직하게는 0.2 1 몰/ℓ이다.

바람직하게는, 개시제계는 화학식 III의 화합물 외에, 추가의 하나 이상의 비양성자성 극성 화합물 IV를 포함하는 데, 상기 화합물 IV는 루이스 산 또는 반응 조건 하에 형성된 카르보 양이온과의 착체 형성 또는 화학식 I의 화합물과 루이스 산의 이온형성 착체에 적합하다. 예를 들어 산소, 질소, 인 및 황 원자로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자 상에 하나 이상의 자유 전자쌍을 갖는 루이스 염기(전자 공여체)가 있다.

그러한 전자 공여체인 화합물 IV의 예로는 피리딘류, 예컨대 피리딘 및 치환 피리딘, 특히 입체 장애형 피리딘, 그리고 지방족 또는 방향족 카르복실산의 N,N- 디알킬아미드(예, N,N-디메틸아세트아미드), N-알킬락탐(예, N-메틸피롤리돈), 디알킬 에테르(예, 디에틸 에테르 및 디이소프로필 에테르), 환형 에테르(예, 테트라히드로푸란), 트리알킬아민(예, 트리에틸아민), 지방족 C_{1-6} 카르복실산의 C_{1-4} 알킬 에스테르(예, 에틸 아세테이트), 디알킬 티오에테르 또는 알킬 아릴 티오에테르(예, 메틸 페닐 설파이드), 디알킬 설폭시드(예, 디메틸 설폭시드), 알킬니트릴(에, 아세토니트릴 및 프로피오니트릴), 트리알킬포스핀 또는 트리아릴포스핀(예, 트리메틸포스핀, 트리에틸포스핀, 트리-n-부틸포스핀 및 트리페닐포스핀) 및 산소를 통해 결합된 하나 이상의 유기 라디칼을 갖는 비중합성의 비양성자성 유기규소 화합물 등이 있다. 이 라디칼은 일반적으로 1 20개의 탄소 원자를 갖는다. 그러한 라디칼의 예로는 아릴옥시, 시클로알콕시, 알콕시, 아릴알콕시 및 아실옥시(= 알킬카르보닐옥시) 등이 있다.

전술한 공여체 중에서, 피리딘과 입체 장애형 피리딘 유도체, 특히 유기 규소 화합물이 바람직하다. 특히 바람직한 구체예에서, 하나 이상의 유기규소 화합물이 공여체로서 사용된다.

입체 장애형 피리딘은 적어도 피리딘 고리의 2- 및 6-위치에서 벌키한 알킬기를 갖는 것들, 예컨대 2,6-디이소프로필피리딘 및 2,6-디-t-부틸피리딘이다.

공여체 IV와 특히 유기규소 화합물은 공여체 분자 IV : 루이스 산 중의 (반)금속 원자의 몰비가 1:1,000 1:1, 바람직하게는 1:1,000 1:2, 특히 바람직하게는 1:1,000 1:5가 되도록 하는 양으로 사용되는 것이 좋다.

공여체 IV로서 적합한 유기규소 화합물은 산소를 통해 결합된 하나 이상의 유기 라디칼과 하나 이상(예, 2 또는 3개)의 규소 원자를 가질 수 있다. 바람직한 유기규소 화합물은 규소 원자 1개당 산소를 통해 결합된 유기 라디칼 1, 2 또는 3개, 특히 2 또는 3개를 갖는 것들이다.

바람직한 유기규소 화합물은 하기 화학식 IVa로 표시되는 것들이다.

화학식 IVa

$$R^{a}_{n}Si(OR^{b})_{4-n}$$

상기 식에서,

n은 1, 2 또는 3이고,

R^{a}는 동일하거나 상이할 수 있고, 서로 독립적으로 C_{1-20} 알킬, C_{5-7} 시클로알킬, 아릴 또는 아릴-C_{1-4} 알킬이며, 뒤의 3가지 라디칼의 경우에는 치환기로서 하나 이상의 C_{1-10} 알킬기를 가질 수 있으며,

R^{b}는 동일하거나 상이하고, C_{1-20} 알킬이거나, 또는 n=1 또는 2일 때 2개의 상이한 라디칼 R^{b}는 2원 또는 3원 알킬렌 단위를 형성할 수 있다.

화학식 IVa에서, n은 바람직하게는 1 또는 2이다. R^a 는 바람직하게는 C_{1-8} 알킬기, 특히 분지되거나 또는 2급 탄소 원자를 통해 결합된 알킬기(예, 이소프로필, 이소부틸 또는 2-부틸)이거나, 또는 5원, 6원 또는 7원 시클로알킬기이다. R^2 는 바람직하게는 C_{1-4} 알킬기이다.

그러한 바람직한 화합물의 예는 디메톡시디이소프로필실란, 디메톡시이소부틸이소프로필실란, 디메톡시디이소부틸실란, 디메톡시디시클로펜틸실란, 디메톡시이소부틸-2-부틸실란, 디에톡시이소부틸이소프로필실란, 트리에톡시톨루일실란 및 트리에톡시벤질실란 등이 있다.

신규한 공정에 적한한 이소부텐 출발 물질은 이소부텐 그 자체 및 이소부텐 함유 C_4-탄화수소 스트림, 예컨대 증기 분해기 유래의 정류된 C_4 분획물, 이소부텐의 탈수소화로부터 유래된 C_4 유분, 증기 분해기 유래의 C_4 유분, FCC 분해기(FCC: 유체 촉매형의 분해) 유래의 C_4 유분이며, 단 이들은 내부에 1,3-부타디엔을 실질적으로 포함하지 않아야 한다. 본 발명에 따라 적절한 C_4-탄화수소 스트림은 대체로 500 ppm 미만, 바람직하게는 200 ppm 미만의 부타디엔을 포함한다. C_4 유분이 출발 물질로서 사용되는 경우, 이소부텐 외의 탄화수소는 불활성 용매의 역할을 한다.

적절한 용매는 화합물 III 및 IV와 다르고 이소부텐과도 다른 모든 저 분자량의 유기 화합물이며, 추출가능한(abstractable) 양성자를 포함하지 않으며, 필요에 따라 서로의 혼합물로서 중합 조건 하에 액체이다. 바람직한 용매는 탄화수소, 예컨대 C_{2-8} 비환형 알칸, 바람직하게는 C_{3-7} 비환형 알칸, 예컨대 에탄, 이소프로판, n-프로판, n-부탄 및 그 이성체, n-펜탄 및 그 이성체, n-헥산 및 그 이성체, n-헵탄 및 그 이성체; C_{5-8} 환형 알칸, 예컨대 시클로펜탄, 시클로헥산 및 시클로헵탄; 바람직하게는 C_{2-8} 의 비환형 알켄, 예컨대 에텐, 이소프로펜, n-프로펜, n-부텐, n-펜텐, n-헥센 및 n-헵텐; 환형 올레핀, 예컨대 시클로펜텐, 시클로헥센 및 시클로헵텐; 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔, 크실렌 및 에틸벤젠; 및 할로탄화수소, 예컨대 불소, 또는 특히 염소로부터 선택된 할로겐 원자 1, 2, 3, 4, 5 또는 6개를 포함하는 C_{1-5} 의 할로겐화된 알칸, 예컨대 메틸 클로라이드, 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 에틸 클로라이드, 1,2-디클로로에탄 및 1,1,1-트리클로로에탄 및 클로로포름; 할로방향족, 예컨대 클로로벤젠 등이 있다.

그러한 용매 뿐 아니라 이들 용매 혼합물도 적절하다. 용매의 융점이 목적하는 중합 온도보다 높은 경우에 특히 혼합물이 바람직하다.

하나 이상의 탄화수소를 포함하는 용매 및 용매 혼합물이 특히 바람직하다. 그 중에서 하나 이상의 탄화수소와 하나 이상의 할로알칸을 포함하는 용매 혼합물이 특히 바람직하다. 하나 이상의 환형 또는 비환형 C_{4-7} 알칸, 특히 헥산과 하나 이상의 클로로알칸, 특히 메틸 클로라이드 또는 메틸렌 클로라이드를 포함하는 용매 혼합물이 특히 바람직하다. 하나 이상의 방향족 탄화수소, 특히 톨루엔과 하나 이상의 클로로알칸, 특히 메틸 클로라이드 또는 메틸렌 클로라이드를 포함하는 용매 혼합물도 특히 바람직하다. 탄화수소 대 할로겐화된 탄화수소의 부피비는 바람직하게는 1:10 10:1, 특히 4:1 1:4이다. 물론, 이들 혼합물 중 클로로알칸은 염 소 원자가 2급 또는 3급 탄소 원자 상에 배치된 어떤 화합물도 포함하지 않는다. 하나 이상의 방향족 탄화수소, 특히 톨루엔, 하나 이상의 환형 또는 비환형 C_{4-7} 알칸, 특히 헥산 및 하나 이상의 클로로알칸, 특히 메틸 클로라이드 또는 메틸렌 클로라이드를 포함하는 3원 용매 혼합물이 특히 바람직하다. 상기 언급한 3가지 성분의 부피비는 알칸 : 방향족 화합물의 비가 1:10 10:1이 되고, 알칸 + 방향족 화합물 : 할로알칸의 부피비가 10:1 1:1이 되도록 선택한다. 증발 냉각과 함께 중합을 실시하는 경우, 용매 또는 용매 혼합물은 쉽게 휘발하는 용매 성분(예, 에틸렌)을 50 부피% 이하, 예컨대 5 50 부피%, 바람직하게는 10 30 부피% 포함한다.

물론, 중합은 실질적으로 비양성자성, 특히 무수의 반응 조건 하에서 실시한다. 비양성자성 또는 무수 반응 조건이란 반응 혼합물 중 수분 함량(또는 양성자성 불순물의 함량)이 50 ppm 미만, 특히 5 ppm 미만인 것을 의미한다. 일반적으로, 출발 물질은 사용 전에 물리적으로 및/또는 화학적 처치로 건조한다. 예를 들어, 용매로서 사용되는 지방족 또는 지환족 탄화수소에 대해 통상적인 예비 정제 과정과 예비 건조 과정을 실시하고, 용매로부터 미량의 물을 제거하기에 충분한 양으로 유기금속 화합물, 예컨대 유기리튬, 유기마그네슘 또는 유기알루미늄 화합물과 혼합한다. 그 결과 처리된 용매를 반응 용기로 직접 응축시킨다. α-올레핀, 방향족 탄화수소 및 중합하고자 하는 단량체, 특히 이소부텐을 사용하여 유사한 절차를 실시할 수 있다.

용매와 이소부텐의 예비 정제 또는 예비 건조는 통상적인 방식으로, 바람직 하게는 분자체와 같은 고체 건조제 또는 산화칼슘이나 산화바륨과 같은 사전건조된 산화물로 처리하여 실시한다. 금속 알킬로 처리하는 것이 적절하지 않은 출발 물질, 예컨대 용매로서 사용된 알킬 할라이드 및 화합물 III 및 IV도 유사한 방식으로 건조할 수 있다.

일반적으로, 신규한 공정은 실온(25℃), 바람직하게는 0℃ 미만, 예컨대 0 -140℃, 바람직하게는 -30 -120℃, 특히 바람직하게는 -40 -110℃에서 실시된다. 대체로, 사용된 출발 물질의 순도가 높을 수록, 가능한 반응 온도도 높아진다. 반응 압력은 덜 중요하며, 공지된 방법에서 사용된 장치들과 다른 반응 조건들에 따라 달라진다.

이소부텐 또는 이소부텐 함유 출발 물질의 중합은, 목적하는 반응 온도 하에 불활성 유기 용매 중에서 본 발명에 따라 사용된 개시제계를 이소부텐 또는 이소부텐 함유 출발 물질과 혼합할 때 자발적으로 일어난다. 여기서, 이소부텐을

불활성 용매 중에서 초기에 취하고, 반응 온도로 냉각시킨 다음, 개시제계를 첨가할 수 있다. 또 다른 가능한 절차에서는, 처음에 개시제계를 용매에 넣고, 이소부텐 또는 이소부텐 함유 출발 물질을 한번에 전부 또는 소비 속도에 따라 첨가한다. 그러나, 이소부텐 또는 이소부텐 함유 출발 물질의 일부량 또는 전량을 처음에 용매에 넣고 개시제계를 첨가할 수 있다. 이소부텐 또는 이소부텐 함유 출발 물질의 잔량을 반응 과정에서, 예컨대 소비 속도에 따라 첨가한다. 개시제계와 혼합시, 일반적으로 개시제계의 성분들을 별도로 첨가한다. 본 명세서에 개시된 회분식 절차에서는, 일반적으로 먼저 화학식 III의 화합물과 필요에 따라 화합물 IV를 첨가한 뒤 루이스 산을 첨가한다. 개시제의 첨가 시점은 개시제계의 양 성분들이 모두 반응 용기 내에 존재할 때로 본다. 예를 들어, 용매, 화학식 III의 화합물과 필요에 따라 공여체 IV, 그리고 이소부텐 또는 이소부텐 함유 출발 물질의 일부량 또는 전량을 차례대로 초기에 취한 후, 루이스 산을 첨가하여 중합을 개시한 다음, 이소부텐 또는 이소부텐 함유 출발 물질의 잔량을 중합 반응에 첨가한다. 그러나, 용매, 루이스 산 및 이소부텐 또는 이소부텐 함유 출발 물질의 일부량 또는 전량을 초기에 용매에 넣고, 화학식 III의 화합물과 필요에 따라 화합물 IV를 첨가하여 중합을 실시할 수 있지만, 이 절차는 다소 광역의 분자량 분포를 초래한다.

본 명세서에 개시된 회분식 절차 외에, 중합 반응을 연속 공정으로서 고안할 수 있다. 여기서, 출발 물질(즉, 중합하고자 하는 단량체), 용매 및 개시제계를 중합 반응에 연속 공급하고, 반응기에서 어느 정도의 정상 상태의 중합 조건이 실현되도록 반응 생성물을 연속적으로 분리해낸다. 개시제계의 성분들을 별도로 그리고 함께 공급하고, 바람직하게는 용매 중에서 희석할 수 있다. 중합하고자 하는 이소부텐 또는 이소부텐 함유 출발 물질은 그 자체로, 용매로 희석된 형태로 또는 이소부텐-함유 탄화수소 스트림으로서 공급될 수 있다. 예를 들어, 용매 중에서 희석한 개시제계의 성분들은 다물질 노즐을 통해 첨가하여 성분들의 철저한 혼합을 실현할 수 있다.

회분식 반응과 연속식 반응 절차에서의 반응열은 통상의 수단, 예컨대 내장된 열 교환기, 외부 열교환기 및/또는 벽 냉각 및/또는 증발 냉각의 이용에 의해 제거한다. 에텐 및/또는 에텐과 다른 탄화수소 및/또는 할로탄화수소의 혼합물을 용매로서 사용하는 것이 특히 적절한 것으로 판명되었다. 그 이유는 에텐이 저렴할 뿐 아니라 그 비점이 목적하는 중합 온도 범위 내에 있기 때문이다.

신규한 공정을 실시하기 위한 적절한 반응 용기는 원칙적으로 이소부텐의 양이온 중합, 예컨대 3플루오르화붕소-산소 착체와 이소부텐의 양이온 중합에 일반적으로 사용되는 모든 반응기이다. 이에 대해서는, 관련 종래 기술을 참조한다. 회분식 반응 절차에서는, 이러한 용도로 시판되는 교반형 케틀, 바람직하게는 증발 냉각, 외부 열 교환기, 적절한 혼합기, 공급부, 열교환기 부재와 단열 장치가 구비된 것이 적절하다. 연속 반응 절차는 종래의 반응 케틀, 반응 캐스케이트, 관형 반응기 및 관다발 반응기, 특히 루프 내에 배열된 관형 및 관다발 관응기에서 실시할 수 있으며, 이들 반응기에는 반응 케틀에 대해 상기 개시된 방식으로 부재들이 구비되어 있는 것이 바람직하다.

반응 혼합물로부터 폴리이소부텐을 회수하기 위해서, 양이온 중합 반응에 대해 통상적인 방식으로, 바람직하게는 양성자성 화합물, 특히 알콜(예, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올 또는 t-부탄올), 또는 물과 이의 혼합물을 첨가하여 중합시킨 후에 반응 혼합물을 탈활성화시킨다. 탈활성화에 사용된 물질은, 바람직하지 않은 점도 증가를 피하기 위해서 희석제, 예컨대 상기 용매들 중 하나의 용매 중에서 사용되는 것이 바람직하다. 그 밖에, 이소부텐과 삼플루오르화붕소의 중합에 대해 상기 인용한 종래 기술을 참조하며, 워킹업 절차를 신규 방법과 유사한 방식으로 적용할 수 있다.

탈활성화에 사용된 제제 또는 이의 불활성 용매와의 혼합물을 탈활성화 전에 중합 온도로 냉각하여, 목적하지 않는 2차 반응을 피하는 것이 바람직하다.

일반적으로, 적절한 유닛, 예컨대 회전식, 강하막 또는 박막 증발기에서, 또는 순간 증발(파이프라인 내로 또는 오리피스/노즐판을 통해 열교환기의 하류로 반응 용액을 강하시킴)로 용매를 제거한다. 일반적으로, 용매 제거를 위해 감압, 예컨대 0.1 800 mbar, 바람직하게는 1 100 mbar를 적용한다. 하부 온도는 바람직하게는 50 250℃, 특히 150 230℃이다. 고온, 예컨대 150℃ 이상, 특히 170℃ 이상의 온도를 사용하면 잔류 염소 함량이 추가로 감소하고, 반응 생성물 중 말단 이중 결합의 비율이 증가한다.

신규 공정의 단계 a)에서 제조된 폴리이소부텐은 화학식 (A) 및/또는 (B)의 올레핀계 불포화 말단기를 높은 함량으로 포함한다. 말단기 함량은 일반적으로 중합체 사슬을 기준으로 80 몰% 이상, 특히 90 몰% 이상, 특히 바람직하게는 95 몰%이상이다. 이러한 방법으로 제조된 폴리이소부텐은, 다분산도 D = $\overline{M}_W/\overline{M}_N$ 가 1.4 미만, 바람직하게는 1.3 미만, 특히 1.2 미만, 예를 들어 1.05 1.2 미만인 것을 특징으로 하는 협소한 분자량 분포를 갖는다.

유리하게는, 본 발명에 따라 얻어진 폴리이소부텐은 다분산도가 낮은 것 외에, 분자량 분포의 최대값(M_p)에 대해 바람직한 값을 갖는다. 따라서, 신규한 폴리이소부텐의 분자량 분포의 피크 최대값 M_p는 수 평균 분자량의 값보다 큰 정도가 10% 미만인 것이 바람직하다. 여러 경우에, 피크 최대값 M_p는 수 평균 분자량보다 큰 정도가 8% 미만, 또는 심지어 6% 미만이다.

분자량에 대한 모든 데이타는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정한 값이다. 겔 투과 크로마토그래피는 직렬로 연결된 2개의 컬럼(길이 300 mm, 직경 7.8 mm) 상에서 이동상으로서 THF를 사용하고 기준 물질로서 CS_2를 사용하여 실시하였다. 제1 컬럼에는 워터스에서 입수가능한 Styragel HR5(분자량 범위 50,000 4 ×10 ^{6})가 충전되어 있고 제2 컬럼에는 Styragel HR3(분자량 범위 200 30,000)이 충전되어 있다. 차등 굴절계를 사용하여 검출을 실시하였다. 이소부텐 블록을 측정하기 위해 사용되는 표준물질은 마인츠의 Polymer-Standards Service에서 입수가능하고, 몰 질량 범위가 224 1,000,000인 시판 폴리이소부텐 표준물질이다.

신규 공정의 단계 b)에서 작용기 X의 도입은 공지된 방법으로 실시한다. 적절한 아미노작용화 방법은 EP-A 382 405호, 하기 개시된 공개문헌들 및 WO 98/20053호와 여기에 인용된 문헌들에서 검토해 볼 수 있다. 또한, OH-작용화된 폴리이소부텐 또는 알데히드-작용화된 폴리이소부텐의 제조에 대한 다수의 공정은 문헌에 개시되어 있다(예컨대 EP-A 468 966 참조). 따라서 제조된 폴리이소부텐 유도체는 환원 아민화에 의해 공지된 방법으로 아미노 작용화시킬 수 있다.

적절한 작용화 방법의 예는 하기에 언급되어 있고 문헌에 공지되어 있는 (1) 내지 (7)의 작용화 방법이다.

(1) EP-A 244 616 또는 WO 94/24231에 개시되어 있는 바와 같은, 폴리이소부텐의 히드로포르밀화 반응과, 암모니아, 아민 또는 아미노 알콜의 존재 하에 히드로포르밀화 생성물의 후속되는 환원 아민화 반응 또는, 환원 조건 하에 암모니아, 아민 또는 아미노 알콜의 존재 하에 폴리이소부텐의 히드로포르밀화 반응;

(2) 폴리이소부텐의 수소화붕소 첨가 반응 후 보란 부가생성물의 후속 산화 분해 반응(J. P. Kennedy and B. Ivan 'Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering', page 178 et seq.)과, 암모니아, 아민 또는 아미노 알콜 등의 존재 하에 공지된 방법에 의한 후속되는 환원 아민화 반응;

(3) 폴리이소부테닐 알콜을 얻기 위한 환원 조건 하의 수소화붕소 첨가 반응 또는 히드로포르밀화 반응, 이어서 알콕실화 반응과 암모니아, 아민 또는 아미노 알콜의 존재 하의 환원 아민화 반응(EP-A 277 345, WO 98/20053 및 WO 00/50543 참조);

(4) 산화질소 함유 산화제와 폴리이소부텐의 반응과, 도입된 NO_x기의 NH_2기로의 후속 환원 반응, 예컨대 DE-A 4425834, WO 96/03367, WO 96/03479, WO 97/03946 참조;

(5) 폴리이소부텐의 에폭시드화 반응과, 에폭시드화 생성물과 암모니아, 아민 또는 아미노 알콜의 후속 반응, 필요에 따라 물의 후속 또는 동시 제거, 그리고 촉매에 의한 환원 반응, 예컨대 WO 92/12221, WO 92/14806, EP-A 476 485, EP 539 821, EP-A 696572 및 DE-A 19620262 참조;

(6) 산성 촉매작용 하에 폴리이소부텐의 히드로시안화 반응과 Ritter 반응에서의 후속 가수분해 반응, DE-A 2 061 057 또는 EP-A 567 810에 개시되어 있음(Ritter 반응에 대해서는, Houben-Weyl E5, page 1032-1041 (1985) 또는 Houben- Weyl, XI/1, page 994f. (1957) 참조); 또는

(7) 프리델-크라프츠 조건 하에 폴리이소부텐과 페놀의 반응과, 만니히 반응에서 폴리이소부테닐페놀과 포름알데히드 및 아민 또는 디아민의 후속 반응(예컨대 EP-A 647 700, US 4,117,011, EP-A 831141 참조).

상기 개시된 방법 중에서, 방법 (1) 내지 (5)가 특히 바람직하다. 이들 방법 및 방법 (7)에 사용된 아민은 대개 그룹 II를 기초로 한 구조를 갖는다. 암모니아 외에 적절한 아민의 예는 에틸렌-1,2-디아민, 프로필렌-1,2-디아민, 프로필렌-1,3-디아민, 부틸렌디아민, 이들 아민의 모노알킬, 디알킬 및 트리알킬 유도체, 예컨대 N,N-디메틸프로필렌-1,3-디아민이 있다. 알킬렌 라디칼의 탄소 원자 수가 6개 이하인 폴리알킬렌폴리아민, 예컨대 폴리에틸렌폴리아민(예, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민 및 테트라에틸렌펜타민) 및 폴리프로필렌폴리아민을 사용할 수 있다. 인접하지 않는 산소 원자가 하나 이상 삽입되어 있는 알킬 라디칼을 갖고, 히드록실기 또는 추가의 아미노기를 포함할 수 있는 모노- 또는 디알킬아민이 적절하며, 예를 들어 4,7-디옥사데칸-1,10-디아민, 에탄올아민, 3-아미노프로판올, 2-(2-아미노에톡시)에탄올, N-(2-아미노에틸)에탄올아민 등이 있다. 추가의 예는 N-아미노-C_{2-6}-알킬피페라진이다. 암모니아가 바람직하게 이용된다. 방법 (1) 내지 (7)에서 얻은 폴리이소부텐아민을, 촉매로서 알콕시드를 첨가하거나 첨가하지 않으면서 공지된 방법으로 C_{1-4} 알킬렌 옥시드(예, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 또는 1,2-부틸렌 옥시드)와 반응시켜 추가로 알콕실화시킬 수 있다. II의 질소 원자를 기준으로 1:1 1:2 몰비로 알킬렌 옥시드를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 목적을 위한 방법은 종래 기술 분야에 공지되어 있다. 여기서, 먼저 알킬렌 옥시드를 NH 결합에 첨가하고 고리를 형성한다. 적절한 촉매의 존재 하에, 예컨대 EP-A 398 100에 개시된 방법과 유사하게 OH^- 촉매 하에, 또는 WO 00/14045에 개시된 방법과 유사하게 DMC 촉매(이중 금속 시아니드 촉매)를 사용하여 추가의 알킬렌 옥시드를 유리된 OH기에 첨가한다.

종래의 폴리이소부텐아민과 비교하여, 수 평균 분자량이 동일한 신규한 폴리이소부텐아민은 특히 저온에서 개선된

세제 효과와 점도 성질을 갖는다. 이러한 효과는 특히 연료 첨가제로서 사용되는 과정에서 나타난다. 신규한 폴리이소부텐아민의 유리한 성질로 인해, 캐리어 오일과 같은 보조제를 실질적으로 더 소량으로 사용할 수 있으며, 따라서 양호 내지 매우 양호한 효능을 나타내면서 조성물 중 첨가제의 총량을 실질적으로 낮출 수 있다.

따라서, 본 발명은 신규한 폴리이소부텐아민 I의 연료 첨가제로서의 용도에 관한 것이다.

원칙적으로, 가솔린 엔진용으로 적합하며, 주성분으로서 탄화수소 외에 다른 저분자량 성분, 예컨대 알콜(예, 메탄올, 에탄올 또는 t-부탄올) 및 에테르(예, 메틸 t-부틸 에테르)를 포함할 수 있는 모든 가솔린이 첨가제로 처리하기 위한 적절한 연료이다. 또한, 연료는 일반적으로 추가의 첨가제(예, 방식제, 안정화제, 산화방지제, 항유화제, 정전기방지제 또는 페로센)를 포함한다. 신규한 폴리이소부텐아 민은 바람직하게는 10 5,000 ppm, 특히 50 1,000 ppm의 양으로 연료에 첨가되는 것이 바람직하다.

일반적으로, 신규한 폴리이소부텐아민 I을 캐리어 오일과 함께 사용한다. 캐리어 오일은, 예컨대 문헌[K. Owen, Gasoline and Diesel Fuel Additives, John Wiley amp; Sons, 1989]에 공지되어 있다. US 5,004,478 또는 DE-A 383 8918에 개시된 바와 같이, 폴리알킬렌 글리콜을 주 성분으로 하는 캐리어 오일, 예컨대 이의 에테르 및/또는 에스테르가 특히 적절하다. 예컨대 US 4,877,416에 개시된 바와 같은 장쇄 알칸올 또는 장쇄 아민과 알킬렌 옥시드(예, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 또는 1,2-부틸렌 옥시드)의 반응 생성물(알콕실화도는 바람직하게는 10 50임), DE-A 4142241에 개시된 바와 같은 디알킬페놀의 프로폭실레이트, 및 무기 캐리어 오일(탄화수소 오일, 베이스 오일), 특히 점도 등급 Solvent Neutral(SN) 500 2,000인 것들, 특히 폴리-n-부텐 또는 폴리이소부텐(수소화 또는 비수소화됨)을 주성분으로 하는 분자량 $\overline{M}_N$ 이 400 1,800인 올레핀 중합체도 적절하다. 캐리어 오일의 양은 일반적으로 연료의 총 중량을 기준으로 1 1,000 ppm, 바람직하게는 20 500 ppm이다. 폴리이소부텐아민의 경우에, 폴리이소부텐아민을 주성분으로 하는 기존 연료 첨가제의 경우에서보다 더 소량을 필요로 한다. 폴리이소부텐아민 I 대 캐리어 오일의 중량비는 바람직하게는 1:1 이상, 특히 1:1 20:1, 특별히 3:2 10:1이다. 또한 연료 첨가제로서 캐리어 오일 없이 신규한 폴리이소부텐아민을 사용할 수 있다.

본 발명은 또한 첨가제 농축물에 관한 것이다. 이들 농축물은 일반적으로 농 축물과 기타 첨가제, 필요에 따라 용매 및 필요에 따라 캐리어 오일의 총 중량을 기준으로 10 80 중량%, 바람직하게는 20 50 중량%의 양의 폴리이소부텐아민 I을 포함한다. 또한, 첨가제 농축물은 예컨대 문헌[J. Falbe et al., Tenside und Mineraloladditive, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978, page 223 et esq. or K. Owen (loc. cit) page 23 et seq.]에 개시된 바와 같이 종래의 세제 첨가제를 더 포함할 수 있다. 그러나, 그 양은 일반적으로 신규한 폴리이소부텐의 양을 초과하지 않으며, 바람직하게는 폴리이소부텐아민 I 및 종래의 세제 첨가제의 총 중량을 기준으로 25 중량% 이하, 특히 10 중량% 이하이다.

실시예

하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것으로서, 본 발명을 제한하려는 것은 아니다.

I. 분석

분자량($\overline{M}_N$, $\overline{M}_W$)은 GPC, 질량 분광측정기 및/또는 ^{1}H-NMR 분광기에 의해 상기 개시된 바와 같은 방법으로 측정하였다. 이중 결합 함량은 ^{1}H-NMR 분광기(메틸 및 메틸렌 양성자에 대한 비닐 양성자 적분)로 또는 염소 함량을 통해 측정하였다. 잔여 염소 함량은 원소 분석으로 측정하였다.

II. 폴리이소부텐아민의 제조

IIa. 폴리이소부텐의 제조

제조예 1 ($\overline{M}_N$ 이 670인 폴리이소부텐의 제조)

사용된 반응 용기는 무수 얼음 응축기, 적하 깔때기, 온도계, 격막, 자기 교반기와, 분자체의 상(3 Å, 250 g; 150°C/2 mbar에서 16 시간 동안 건조) 및 무수 얼음 응축기를 포함하는 추가의 적하 깔때기가 장착된 2 ℓ 4목 플라스크였다. 반응 용기를 이중 배기시키고 무수 질소로 씻어내려 건조시켰다. 테트라이소부테닐 클로라이드 260 g(1 mol) 및 2,6-디-t-부틸피리딘 0.38 g (2 mmol)을 격막을 통해 플라스크에 첨가하였다. 이어서, 건조된 메틸렌 클로라이드 400 ㎖와 건조된 헥산 400 ㎖를, 분자체 상을 포함하는 적하 깔때기로 연속 응축시키고 적하하여, 분자체 내에서의 평균 체류 시간을 약 15분으로 하였다. 이후, 이소부텐 448.9 g(8 mol)을 동일한 적하 깔때기에서 응축시키고 동일한 체류 시간이 되도록 분자체를 통해 플라스크에 첨가하였다. 무수 얼음/아세톤 냉각조를 사용하여 교반하면서 플라스크 내용물을 -78°C로 냉각하고, 사염화티탄 379.42 g(2 mol)을 격막을 통해 첨가하였다. 15분 동안 반응시킨 후, 이소프

로판올 50 ㎖을 첨가하여 반응을 중지시키고, 반응 혼합물을 0°C로 가온하고, 물 200 ㎖로 3회 세척하고, 황산나트륨 상에서 건조하고, 감압 내지 최종 압력 2 mbar 하에 200°C에서 용매를 제거하고, 염기성 알루미나로 처리하였다.

투명한 오일 690 g, $\overline{M}_N$ = 670 달톤, $\overline{M}_W/\overline{M}_N$ = 1.18; 100°C에서의 점도 43 mm^2/s; 말단 이중 결합의 비율 65%, 염소 함량 1 ppm 미만.

제조예 2 ($\overline{M}_N$ 이 1,300인 폴리이소부텐의 제조)

제조예 2는, 테트라이소부테닐 클로라이드 78 g(0.3 mol), 사염화티탄 113.8 g (0.6 mol) 및 이소부텐 336.7 g (6 mol) 을 사용한 것 외에는 제조예 1과 유사하게 실시하였다.

투명한 오일 408 g, $\overline{M}_N$ = 1,300 달톤, $\overline{M}_W/\overline{M}_N$ = 1.15; 말단 이중 결합의 비율 65%, 100°C에서의 점도 103 mm^2/s; 염소 함량 3 ppm 미만.

IIb. 폴리이소부텐의 아미노작용화

실시예 1

(제조예 1로부터 얻은 폴리이소부텐의 아미노작용화):

THF 중 1 몰 BH_3 용액 1,200 ㎖를 처음에 교반된 2 ℓ 플라스크 중에 취하고 0°C로 냉각하고, 온도가 0°C로 유지되도록 제조예 1로부터 얻은 폴리이소부텐 210 g을 첨가하였다. 0°C에서 5시간 반응시킨 후에, 혼합물을 -10°C로 냉각하고, 온도가 0°C를 넘지 않도록 격렬히 교반하면서 수산화나트륨 수용액(6N; 250 ㎖)을 첨가하였다. 첨가가 완료된 직후에, 반응 혼합물의 온도가 40°C를 초과하지 않도록 30% 농도의 과산화수소(187 ㎖; 1.65 mol)를 첨가하였다. 40°C에서 2시간 더 격렬히 교반하였다. 이후, 상들을 분리하고, 40°C에서 THF 1,000 ㎖를 증류 제거하여 감압 하에 유기상으로부터 수분을 제거하고, 헵탄 300 ㎖ 및 이소프로판올 50 ㎖를 첨가하고, 물로 세척하였다(3회, 500 ㎖씩). 150°C에서 감압 내지 최종 압력 2 mbar에서 용매를 증류 제거하였다. 잔류물의 히드록실가는 14.1이며, 미전환된 폴리이소부텐 7.8 중량%(HPLC에 의해 측정함)를 포함하였다.

그 다음 잔류물을 이소도데칸을 포함하는 50 중량% 강도의 용액으로 전환시 키고, 190°C 및 190 bar의 수소압의 교반형 왕복 오토클레이브에서, 사용된 용액을 기준으로 암모니아 30 중량%의 존재 하에 수소화 촉매 상에서 1시간 체류시켜 환원 아민화 반응시켰다. 반응 혼합물을 냉각하고 과량의 암모니아를 40°C 및 대기압에서 기체 형태로 제거하고, 얻은 생성물을 중성으로 세척하였다. 아민가를 적정법에 의해 측정하여 38.2의 값을 얻었으며, 작용화 수율은 98%였다.

실시예 2

(제조예 2로부터 얻은 폴리이소부텐의 아미노작용화)

붕소화수소 첨가/산화성 분해와 후속되는 환원 아민화를 실시예 1에서와 같이 실시하였다. 작용화도는 98 중량%였으며, 아민가는 20.4였다.

III. 연료 첨가제로서의 성능 특성 시험

Opel Kedett 엔진에서 CEC법 F-05-A-93에 따라 흡기 밸브 청정도를 테스트하였다. 연료 첨가제를 포함하지 않거나 (비교예 1) 또는 본 발명에 따른 연료 첨가제를 포함하지 않는 폴리이소부텐아민(비교예 2) 또는 신규한 폴리이소부텐아민(실시예 1 및 실시예 2)을 첨가한, 시판되는 EN 228에 따른 유럽 프리미엄급 연료가 이러한 목적으로 사용되었다. 첨가제 함유 연료 중 폴리이소부텐아민의 농도는 각 경우에 연료 1 kg당 200 ㎎이었다.

본 발명에 따르지 않는 비교예 2의 연료 첨가제는, 수 평균 분자량이 1,000이고 다분산도가 1.65인 폴리이소부텐을 주성분으로 하는 BASF에서 입수 가능한 시판용 이소부텐아민(Kerocom PIBA)으로서, EP-A 244 616의 실시예 1에 따라 히드로포르밀화 반응 및 암모니아를 이용한 후속 환원 아민화 반응으로 얻었다.

CEC F-16-T96에 따른 밸브 교착의 측정을 위해서, 상기 개시된 바와 같이 3가지 첨가제 함유 연료를 제조하였으며, 폴리이소부텐아민의 농도는 연료 1 kg당 1 g이다. 첨가제 함유 연료 1 kg당 0.03 g의 폴리-1-부텐 옥시드를 포함하는 기준 캐리어 오일(BASF AG의 Kerocom(등록상표)3364)을 농축 단계에서 첨가제 함유 연료에 첨가하여 캐리어 오일을 0.03 0.15 g/kg의 농도로 포함하는 연료를 얻었다. 농도를 증가시키면서, 캐리어 오일을 첨가하면 첨가제

함유 연료의 점도가 낮아지며, 따라서 밸브의 교착 경향이 감소된다. 테스트 조건 하에서 밸브의 교착을 신뢰성 있게 예방하기 위해 필요한 캐리어 오일 농도는, 5℃에서 CEC-F-1b-T96 방법으로 측정하였다. 성공적으로 테스트에 합격한 캐리어 오일의 농도, 즉 밸브의 교착이 없는 캐리어 오일의 농도와, 밸브의 바람직하지 않은 교착이 관찰되는 농도가 표 1에 제시되어 있다. 캐리어 오일을 거의 첨가하지 않고 테스트에 합격한 폴리이소부텐아민은, 특히 유리한 점도 양상을 나타내기 때문에, 이 테스트에 유리하다. 표 1에 요약된 데이타를 비교한 결과, 신규한 폴리이소부텐아민은 밸브를 청결하게 유지하는 데 매우 효과적이며 실질적으로 우수한 점도 양상을 갖는다는 것이 확인된다.

[표 1]

실시예	$\bar{M}_N$ 1)	$\bar{M}_W/\bar{M}_N$ 2)	밸브 침착물 [mg/밸브]	밸브의 교착	
				캐리어 오일 [g/kg] 3)	판정
CE1	-	-	530	-	합격
CE2	1,000	1.65	12	1.2	합격
				0.9	불합격
E1	670	1.18	15	0.3	합격
				0.0	불합격
E2	1,300	1.15	5	0.9	합격
				0.6	불합격

1) $\bar{M}_N$ = 폴리이소부테닐 라디칼의 수 평균 분자량

2) $\bar{M}_W$ = 중량 평균 분자량;

$\bar{M}_W/\bar{M}_N$ = 다분산도

3) EN228에 따른 유럽 프리미엄 등급 연료, 연료 1 kg당 캐리어 오일 g으로 표시되는 농도

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 I의 폴리이소부텐아민:

화학식 I

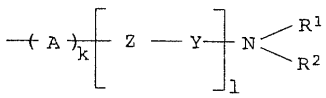
R-X

상기 식에서, R은 수 평균 분자량 $\bar{M}_N$ 이 500 1,500이고 다분산도 $\bar{M}_W/\bar{M}_N$ 가 1.4 미만인 폴리이소부테닐 라디칼이고, X는 아미노기를 갖는 유기 라디칼이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, X는 하기 화학식 II의 라디칼로부터 선택되는 것인 폴리이소부텐아민:

화학식 II

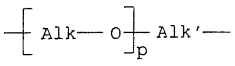
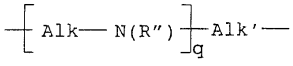


상기 식에서,

k 및 l은 서로 독립적으로 0 또는 1이고,

A는 메틸렌 또는 페닐렌이며,

Z는 산소 또는 NR'이며, 이 때 R'는 수소, 알킬, 히드록시알킬, 아미노알킬, 시클로알킬, 아릴, 아르알킬 또는 기 -Y-NR ^{1}R ^{2} 이고,

-Y-는 기  또는  이며, 이 때 Alk는 C $_{2-4}$ 알킬렌이고, p 및 q는 서로 독립적으로 0 25의 정수이며, R'는 수소, 알킬 또는 아릴이며, Alk'는 1, 2 또는 3개의 비인접 산소 원자가 삽입될 수 있는 알킬렌이거나 또는 시클로알킬렌이며,

R ^{1} 및 R ^{2} 는 서로 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 히드록시알킬, 아릴 또는 아르알킬이거나, 또는 기 Y-NR ^{3}R ^{4} 이며, 이 때 Y는 전술한 바와 같고, R ^{3} 및 R ^{4} 는 서로 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 히드록시알킬, 아릴 또는 아르알킬이고, R ^{3} 및 R ^{4} 는 이들이 결합하고 있는 질소 원자와 함께, 산소 및 질소로부터 선택된 추가의 헤테로원자를 포함할 수 있는 비치환 또는 치환된 포화 복소환을 형성하며,

R ^{1} 및/또는 R ^{2} 는 l이 0인 경우 R 또는 -CH $_{2}$ -R일 수 있으며, R은 전술한 바와 같거나, 또는

R ^{1} 및 R ^{2} 는 이들이 결합하고 있는 질소 원자와 함께, 산소 및 질소로부터 선택된 추가의 헤테로원자를 포함할 수 있는 비치환 또는 치환된 포화 복소환을 형성한다.

청구항 3.

제2항에 있어서, R ^{1} 및 R ^{2} 는 서로 독립적으로 수소, C $_{1-6}$ 알킬, 페닐, 2-히드록시에틸, 2-아미노에틸, 3-아미노프로필, 2-디-(C $_{1-4}$ 알킬)아미노에틸, 3-디-(C $_{1-4}$ 알킬)아미노프로필 또는 화학식 [CH $_{2}$ -CH $_{2}$ -O] $_{p'}$ -CH $_{2}$ -CH $_{2}$ OH 및 [CH $_{2}$ -CH $_{2}$ -NH] $_{q'}$ -CH $_{2}$ -CH $_{2}$ NH $_{2}$ (여기서, p' 및 q'는 서로 독립적으로 1 20임)의 라디칼로부터 선택되거나, 또는 NR ^{1}R ^{2} 가 피페리딘, 피페라진, N-(C $_{1-4}$ 알킬)피페라진 또는 모르폴린 라디칼인 것인 폴리이소부텐아민.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항의 화학식 I의 폴리이소부텐아민의 제조 방법으로서,

i) a) 공유 금속 염화물 및 반금속 염화물로부터 선택된 루이스 산, 및

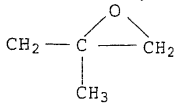
b) 하기 화학식 III의 화합물 하나 이상

을 포함하는 개시제계의 존재 하에, 루이스 산에 대해 불활성인 용매 중에서, 루이스 산 대 화학식 III의 화합물의 몰비를 5:1 1:20으로 하여 이소부텐을 중합시켜 올레핀계 말단기를 80 몰% 이상 함유하고 수 평균 분자량 $\bar{M}_N$ 이 500 1,300이며 다분산도 $\bar{M}_W/\bar{M}_N$ 가 1.4 미만인 폴리이소부텐을 얻고;

ii) 공지된 방법으로 아미노기를 갖는 라디칼을 상기 단계 i)에서 얻은 폴리이소부텐의 올레핀계 이중 결합에 도입하는 것인 방법:

화학식 III

CH $_{3}$ -C(CH $_{3}$) $_{2}$ -[CH $_{2}$ -C(CH $_{3}$) $_{2}$] $_{m}$ -FG

상기 식에서, m은 0, 1, 2, 3 또는 4이고, FG는 할로겐, OH, 알콕시, 아실옥시, CH $_{2}$ C(CH $_{3}$)CH $_{2}$ OH 또는 기  이다.

청구항 5.

제4항에 있어서, 화학식 III의 화합물을 이소부텐 1몰당 0.02 0.3 몰의 양으로 사용하는 것인 방법.

청구항 6.
제4항 또는 제5항에 있어서, 루이스 산이 염화티탄(IV) 및 삼염화붕소로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 7.
제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 개시제계가 루이스 산 또는 반응 조건 하에 형성된 카르보 양이온과의 착체 형성 또는, 루이스 산과 화학식 III의 화합물의 양이온형성 착체에 적합한 1종 이상의 비양성자성의 극성 화합물 IV를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 8.
제7항에 있어서, 화합물 IV는 피리딘, 알킬피리딘 및 Si-O 결합을 하나 이상 갖는 비중합성 비양성자성 유기규소 화합물로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 9.
제7항 또는 제8항에 있어서, 화합물 IV와 화합물 III을, 화합물 IV : 화합물 III의 몰비가 1:1 1:1,000이 되도록 사용하는 것인 방법.

청구항 10.
제4항 내지 제9항 중 어느 하나의 항에 있어서, 중합용 용매는 C_{2-10} 탄화수소, 불활성의 C_{1-3} 할로탄화수소 및 이의 혼합물로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 11.
제4항 내지 제10항 중 어느 하나의 항에 있어서, 폴리이소부텐을 얻기 위해서 150℃ 이상의 온도에서 용매를 제거하는 것인 방법.

청구항 12.
제4항 내지 제11항 중 어느 하나의 항에 있어서, 단계 ii)에서 작용기 X를, 하기 방법 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 따라 단계 i)에서 얻은 폴리이소부텐과 반응시켜 도입하고, 필요에 따라 후속 알콕실화시키는 방법:

(1) 폴리이소부텐의 히드로포르밀화 반응과, 암모니아, 아민 또는 아미노 알콜의 존재 하에 히드로포르밀화 생성물의 후속되는 환원 아민화 반응 및, 환원 조건 하에 암모니아, 아민 또는 아미노 알콜의 존재 하에 폴리이소부텐의 히드로포르밀화 반응;

(2) 폴리이소부텐의 수소화붕소 첨가 반응 후 보란 부가생성물의 후속 산화 분해 반응과, 암모니아, 아민 또는 아미노 알콜의 존재 하에 후속되는 환원 아민화 반응;

(3) 폴리이소부테닐 알콜을 얻기 위한 환원 조건 하의 수소화붕소 첨가 반응 또는 히드로포르밀화 반응, 이어서 알콕실화 반응과 암모니아, 아민 또는 아미노 알콜의 존재 하의 환원 아민화 반응;

(4) 산화질소 함유 산화제와 폴리이소부텐의 반응과, 도입된 NO_x 기의 NH_2 기로의 후속 환원 반응;

(5) 폴리이소부텐의 에폭시드화 반응과, 물의 후속 또는 동시 제거 그리고 촉매에 의한 환원 반응을 수반하는 에폭시드화 생성물과 암모니아, 아민 또는 아미노 알콜의 후속 반응;

(6) 산성 촉매작용 하에 폴리이소부텐의 히드로시안화 반응과 리터(Ritter) 반응에서의 후속 가수분해 반응; 또는

(7) 프리델-크라프츠 조건 하에 페놀과의 반응과, 만니히(Mannich) 반응에서 폴리이소부테닐페놀과 포름알데히드 및 아민의 후속 반응.

청구항 13.
연료 조성물 중에서 세제 첨가제로서 사용되는 제1항의 폴리이소부텐아민의 용도.

청구항 14.
통상적인 첨가제 성분들 외에, 제1항의 폴리이소부텐아민 1종 이상을 0.1 80 중량%의 양으로 함유하는 첨가제 농축물.

청구항 15.

주요량의 액체 탄화수소 연료와, 세제 활성량 및/또는 점도 개선량의 제12항의 폴리이소부텐아민 1종 이상을 포함하는 연료 조성물.