(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[7]
C08F 283/00

(45) 공고일자 2000년03월15일
(11) 등록번호 10-0249987
(24) 등록일자 1999년12월29일

(21) 출원번호	10-1993-0023316	(65) 공개번호	특1994-0011510
(22) 출원일자	1993년11월04일	(43) 공개일자	1994년06월21일

(30) 우선권주장 972,271 1992년11월05일 미국(US)

(73) 특허권자 엑손 리써치 앤드 엔지니어링 컴파니 나체만 제시카 알
미국 뉴저지주 07392-0390 플로램 파크 피오 박스 390 파크애비뉴180
(72) 발명자 스탠리제임스브로이스
미합중국 뉴저지07090 웨스트필드 램버츠로드773
잭퀄린오글레트리
미합중국 뉴저지08889 화이트하우스 플록스코트52
(74) 대리인 김창세, 장성구

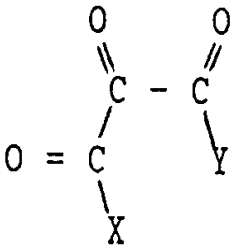
심사관 : 백영란

(54) 카보닐 함유 화합물 및 라디칼그래프팅에 의한 그의 제조방법

요약

라디칼 그래프팅에 의해 제조된 카보닐 함유 화합물

신규한 카보닐 함유 조성물은 포화 탄화수소, 치환된 포화 탄화수소, 중합체 및 그의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택된 제1화합물을 유리 라디칼 개시제의 존재하에서 하기 일반식을 갖는 카보닐 함유 화합물 또는 그의 혼합물과 접촉시켜 제조된다:



상기식에서, X 및 Y는 독립적으로 OH, OR_1, NR_1R_2 및 R_1중에서 선택되고, R_1 및 R_2는 독립적으로 아릴 라디칼 또는 C_1-C_{18}알킬 라디칼로 이루어진 그룹중에서 선택된다.

명세서

[발명의 명칭]

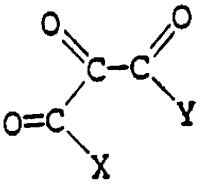
카보닐 함유 화합물 및 라디칼 그라프팅에 의한 그의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 포화 탄화수소, 특히 중합체성 탄화수소의 신규한 카보닐 함유 화합물에 관한 것이다.

미국 특허 제5,057,564호에는 신규한 사이클릭 카보닐 함유 화합물이 개시되어 있다. 이들 화합물은 엔 반응성 카보닐 그룹을 갖는 카보닐 화합물과 불포화 중합체의 혼합물을 가열하여 제조한다. 상기 공정 및 생성물은 매우 유용하긴 하지만, 그럼에도 불구하고 포화 탄화수소, 특히 포화 중합체의 카보닐 개질된 화합물을 형성할 수 있는 것이 바람직하다.

따라서, 신규한 카보닐 함유 조성물은 포화 탄화수소, 치환된 포화 탄화수소, 이들의 중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택된 화합물을 유리라디칼 개시제의 존재하에서 하기 일반식을 갖는 카보닐 함유 화합물 또는 이들의 혼합물과 접촉시켜 제조된다:

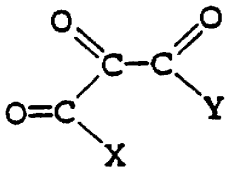


상기식에서, X 및 Y는 독립적으로 OH, OR_1, NR_1R_2 및 R_1중에서 선택되고, R_1 및 R_2는 독립적으로 C_1-C_{18}아릴 라디칼 또는 C_1-C_{18} 알킬 라디칼로 이루어진 그룹중에서 선택된다.

일반적으로, 접촉공정은 신규한 조성물을 생성시키기에 충분한 온도에서 신규한 조성물을 형성시키기에 충분한 시간동안 수행한다. 바람직하게, 접촉 공정은 대략 라디칼 개시제의 분해 온도에서 수행한다.

본 발명의 방법에 따라 제조된 조성물은 용액 증점제로서 특히 유용하다.

본 발명에 따라서, 유리 라디칼 개시제의 존재하에 포화 탄화수소, 치환된 포화 탄화수소, 이들의 중합체 또는 이들의 혼합물을 하기 일반식을 갖는 카보닐 함유 화합물 또는 이들의 혼합물과 접촉시킴으로써 신규한 카보닐 함유 화합물을 제조한다:



상기식에서, X 및 Y는 독립적으로 OH, OR_1, NR_1R_2 및 R_1중에서 선택되고, R_1 및 R_2는 C_1-C_{18}아릴 라디칼 또는 C_1-C_{18} 알킬 라디칼이다.

카보닐 단량체의 라디칼-개시된 반응은 하기 화합물들로 이루어진 그룹중에서 선택될 수 있는 광범위한 탄화수소에 적용될 수 있다: n-알칸, 예를 들면, 데칸, 헥사데칸, 옥타데칸, 트리코잔, 탄소원자수 10 내지 약 50개의 파라핀; 분지된 알칸, 예를 들면, 디메틸 헥산, 트리메틸데칸, 테트라메틸펜타데칸(프리스탄); 화이트오일, 뉴졸, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 및 탄소수 10 내지 약 50개의 피라핀; 분지된 알칸, 예를 들면, 디메틸 헥산, 트리메틸데칸, 테트라메틸펜타데칸(프리스탄); 화이트 오일, 뉴졸, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 및 탄소수 10 내지 약 50개의 고분자량 올레핀 올리고머의 수소화 올리고머 및 코-올리고머; OH, $O[CH_2CH_2O]_xH$(x=1 내지 10), C1, CN, COOH, COO알킬, C[=O]알킬(알킬은 1 내지 18개 탄소를 함유한다), 아릴 및 에틸렌 그룹과 같은 하나이상의 작용그룹을 갖는 n-알칸 및 분지된 알칸으로 이루어진 치환된 탄화수소. 유용한 치환된 탄화수소의 전형적인 예로는 데칸올, 옥타데칸올, 에톡실화 옥타데칸올, 스테아르산, 에틸 스테아레이트, 메틸 데실케톤, 테트라프로필벤젠, 옥타데칸, 테트라프로필렌, 테트라이소부틸렌, 광유 및 합성 윤활유가 포함된다.

유용한 중합체로는 하기 단량체중 하나 이상으로부터 유도된 중합체들이 포함되나 이들로 한정되는 것은 아니다: 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 고급 알파-올레핀, 스티렌, 알릴 에스테르; 비닐 에스테르 및 할라이드, 예를 들면 비닐 아세테이트 및 비닐 클로라이드; 아크릴산, 아크릴로니트릴 등. 중합체는 선형이거나 분지될 수 있으며 고분자량이거나 저분자량일 수 있다[Mn=500 내지 10,000,000]. 에틸렌의 단독중합체, 예를 들면 고밀도 및 저밀도 폴리에틸렌; 어택틱 또는 결정질 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리이소부틸렌 단독중합체 및 고급 알파-올레핀의 공중합체, 에틸렌과 프로필렌의 공중합체(EPR, 이들은 또한 비공역 디엔(EPDM)을 함유할 수도 있다), 에틸렌과 고급 알파-올레핀의 부텐과의 공중합체, 프로필렌과 부텐과의 공중합체 및 고급 알파-올레핀이 포함된다. 부타디엔 또는 이소프렌과 같은 디엔을 공중합체 제조에 사용하는 경우, 생성된 중합체는 바람직하게 수소화되어 거의 모든 에틸렌형 불포화기가 포화된다. 유용한 중합체는 수소화 스티렌 부타디엔 블록, 및 테이퍼(tapered) 공중합체 및 수소화 스티렌 부타디엔 블록을 포함한다. 중합체중의 에틸렌형 불포화기는 때때로 라디칼 그라프팅시 바람직하지 않은 가교결합을 야기시키므로, 과잉의 올레핀 그룹은 접촉 수소화에 의해 제거되어야 한다.

전형적인 카보닐 화합물로는 케토말론산, 및 알킬 및 아릴 에스테르를 포함한 케토말론산의 에스테르가 포함된다. 다른 유용한 케토산으로는 알파-케토숙신산, 디케토숙신산 및 임의의 알파케토하이드로카본산, 및 알파, 베타-디케토하이드로카본산 및 그의 에스테르 및 아미드 유도체가 포함된다. 유용한 케톤 단량체로는 디메틸, 디페닐 및 디톨릴 트리-케톤 및 테트라-케톤이 포함된다.

본 발명 화합물을 제조하는데 사용된 유용한 유리 라디칼 개시제로는 디알킬퍼옥사이드, 예를 들면 디-3급-부틸 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디-3급-부틸-퍼옥시헥산, 디-큐밀퍼옥사이드; 알킬 퍼옥사이드, 예를 들면 3급-부틸 하이드로퍼옥사이드, 3급-옥틸 하이드로퍼옥사이드, 큐멘 하이드로퍼옥사이드; 아로일 퍼옥사이드, 예를 들면 벤조일 퍼옥사이드; 퍼옥시 에스테르, 예를 들면 3급-부틸 퍼옥시피발레이트, 3급 부틸 퍼벤조에이트; 및 아조 화합물, 예를 들면 아조-비스-이소부티로니트릴이 포함된다. 상기 언급한 반응 온도에서 적합한 반감기를 갖는 어떤 유리 라디칼 개시제도 사용할 수 있다.

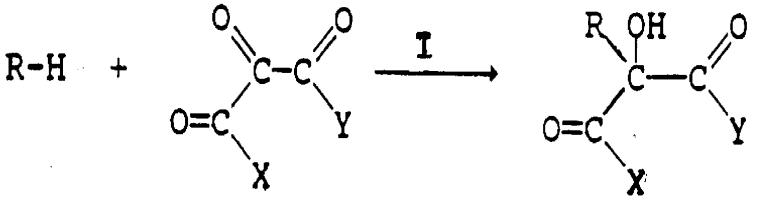
액상으로 라디칼 그라프팅할 경우, 중합체를 클로로벤젠, 디클로로벤젠 또는 광유와 같은 적합한 용매에 용해시키고, 사용되는 유리 라디칼 개시제의 성질에 따라 약 90℃ 내지 약 200℃범위의 온도로 가열한다. 개시제는 1회 용량으로 또는 적절한 시간 간격으로, 통상 5 내지 60분에 걸쳐 적가할 수 있다. 또다른 방법은 적합한 용매중의 단량체 및 퍼옥사이드의 혼합물을 라디칼 개시제의 반감기에 일치하는 온도에서 라디칼 개시제의 반감기에 일치하는 첨가속도로 탄화수소 또는 중합체 용액에 가하는 것이다. 반응 혼합물을 적외선 및/또는 nmr 분석 결과 탄화수소 또는 중합체로의 카보닐 단량체의 라디칼 부가공정이 종결된 것으로 나타날 때까지 교반하에 가열한다. 온도 및 농도에 따라서, 약 0.1 내지 약 12시간의 반응 시간이 통상적으로 높은 수준 또는 높은 단량체 이용율을 달성하기에 충분하다. 경우에 따라, 라디칼 부가물은 증발 기법을 사용하여 용매를 제거함으로써 단리되거나, 또는 중합체의 경우 반응 혼합물을 메탄올 또는 라디칼에 의해 작용화된 중합체를 침전시키는 경향이 있는 아세톤과 같은 극성 용매에 가함으로써 단리될 수 있다.

중합체의 라디칼 그라프팅은 또한 용매없이, 용융물 형태로, 또는 고무 밀, 압출기, 벤버리(Banbury) 혼합기, 브라벤더(Brabender) 혼합기 등과 같은 중합체 가공 장치중에서 수행될 수도 있다. 따라서 그라프팅을 대량으로 수행하는 경우, 약 90℃ 내지 220℃범위의 반응 온도 및 약 0.05 내지 약 1시간 범위의 반

응시간이 전형적이다.

일반적으로, 사용되는 카보닐 화합물의 양은 생성된 생성물에 바람직한 작용성의 수준에 의해 정해진다. 탄화수소 및 중합체상으로의, 0.1중량% 내지 약 20중량% 카보닐 단량체 범위 수준의 라디칼 그라프팅은 쉽게 달성될 수 있다. 경우에 따라, 추가의 단량체 및 유리 라디칼 개시제를 사용하여 보다 높은 수준의 작용성을 실현시킬 수 있다.

전형적인 반응은 하기 식으로 예시된다:



상기에서, X 및 Y는 전술한 의미를 갖고, RH는 적합한 포화 탄화수소를 나타내며, I는 유리 라디칼 개시제를 나타낸다.

유리 라디칼 개시제의 사용량은 일반적으로 카보닐 화합물의 중량을 기준으로 1 내지 100중량%이며, 흔히 유리 라디칼 개시제의 성질 및 그라프트되는 탄화수소 또는 중합체 기재의 성질에 따라 달라진다. 특정 중합체가 가교결합 및/또는 쇄 분리될 가능성으로 인해 시약 농도, 시간, 온도 및 공정 조건에 관한 주의 깊은 사려가 필요한데 이것은 이들 변수가 모두 그라프팅 공정에서 종속 변수들이기 때문이다. 통상적으로, 산소-비함유 반응기중 약 90 내지 약 180℃범위의 그라프팅 온도에서 약 10중량% 내지 약 50중량% 수준의 유리 라디칼 개시제를 사용하는 그라프팅 공정은 카보닐 단량체가 상당 수준으로 부가된 작용성 중합체를 생성시킬 수있다.

[실시예]

[실시예 1]

환류 응축기, 온도계 및 부가 깔때기가 장착된, 질소로 블랭킷된 반응기중에서 10mole(26.8g)의 2,6,10,14-테트라메틸펜타데칸(프리스탄) 및 0.01mole(1.74g)의 디에틸 케토말로네이트를 합하고 교반시켰다. 교반된 혼합물을 약 150℃로 가열하고 여러 방울의 t-부틸 퍼옥사이드 라디칼 개시제로 처리하였다. 반응 온도는 수분내에 자발적으로 155℃ 내지 160℃로 상승되었다. 퍼옥사이드를 다시 분당 약 1방울의 속도로 적가하였다. 퍼옥사이드 첨가가 완료되면 (1㎖첨가), 반응 온도를 175℃로 증가시키고 2시간동안 175℃로 유지시켰다. 반응 혼합물의 진공 증류에 의해, 5.85p에서 강한 에스테르 카보닐 흡수 밴드를 나타내는 적외선 스펙트럼 및 카보닐 개질된 프리스탄을 나타내는 분자 이온(m/e=432)을 갖는 여러 이성체로 구성된 gc-질량 스펙트럼을 특징으로 하는 잔사가 수득되었다.

[실시예 2]

10g의 메틸 노나노에이트 및 1g의 디에틸 케토말로네이트를 질소-블랭킷된 반응기에서 합하고, 약 170℃로 가열하았다. 1㎖의 t-부틸 퍼옥사이드를 1회 용량으로 가하고, 반응 혼합물을 180℃에서 약 2.5시간동안 교반하였다. 이어서, 1㎖의 t-부틸 퍼옥사이드를 1회 용량으로 더 가하고 교반된 혼합물을 170℃에서 약 7시간동안 가열하였다. 혼합물을 증발시켜, 약 5.8μ에서 특징적인 에스테르 카보닐 흡수 밴드를 갖는 적외선 스펙트럼 및 디에틸 케토말로네이트와 메틸 노나노에이트의 이성체성 라디칼 부가물에 기인하는 피이크를 갖는 gc-질량 스펙트럼을 특징으로 하는 잔사를 수득하였다.

[실시예 3]

10g의 폴리이소부틸렌(Mn=950) 및 1.5㎖의 디에틸 케토말로네이트를 질소 블랭킷된 반응기에서 혼합하고 160℃로 가열하였다. 1㎖의 t-부틸 퍼옥사이드를 1회 용량으로 교반된 용액에 가하고, 이것을 160℃에서 약 8시간동안 가열하였다. 회전증발에 의해, 약 5.8μ에서 강한 에스테르 카보닐 흡수 밴드를 갖는 적외선 스펙트럼을 특징으로 하는 잔사가 수득되었다. 원소 분석 결과 작용화된 중합체가 1.92% 산소를 함유하는 것으로 나타났다.

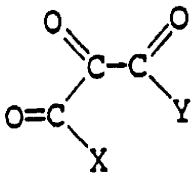
[실시예 4]

10g의 에틸렌-프로필렌 공중합체(55중량%의 프로필렌 함유, Mn=54,000), 1g의 디에틸 케토말로네이트 및 90g의 1,2-디클로로벤젠을 질소 블랭킷된 반응기에서 혼합하고 약 150℃로 가열하였다. 1㎖의 T-부틸 퍼옥사이드 라디칼 개시제를 30분간 적가하고, 용액을 160℃에서 약 8시간동안 교반시켰다. 1㎖의 t-부틸 퍼옥사이드를 더 가하고 반응 혼합물을 160℃에서 약 12시간동안 교반시켰다. 용액을 1ℓ의 아세톤에 가하여 작용화된 중합체를 침전시킨 후, 이것을 사이클로헥산에 용해시키고, 다시 많은 부피의 아세튼중에서 침전시켰다. 건조된 중합체는 5.85μ에서 두드러진 에스테르 카보닐 흡수밴드를 갖는 적외선 스펙트럼을 특징으로 하며 3.76% 산소를 갖는 것으로 분석되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

유리 라디칼 개시제의 존재하에, (i) 10내지 50개의 탄소 원자를 갖는 포화 탄화수소 및 치환된 포화 탄화수소; 500 내지 10,000,000의 수평균 분량을 갖는 포화 탄화수소 중합체; 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택된 하나 이상의 화합물을 (ii) 하기 일반식을 갖는 하나 이상의 카보닐 화합물과 접촉시킴을 포함하는, 카보닐 함유 화합물 제조방법:



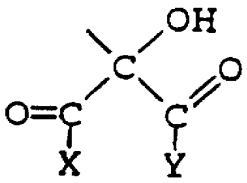
상기식에서, X 및 Y는 독립적으로 OH, OR_1, NR_1R_2 및 R_1중에서 선택되고, R_1 및 R_2는 C_1-C_{18} 아릴 라디칼 또는 C_1-C_{18} 알킬 라디칼이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 접촉과정을 90℃ 내지 200℃의 온도에서 수행하는 방법.

청구항 3

(a) 10 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 포화 탄화수소 라디칼 및 치환된 포화 탄화수소 라디칼; 500 내지 10,000,000의 수평균 분자량을 갖는 포화 탄화수소 중합체 라디칼; 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택된 탄화수소 라디칼, 및 (b) 하기 일반식을 갖는 카복실 라디칼을 포함하는 카보닐 함유 화합물:



상기식에서, X 및 Y는 독립적으로 OH, OR_1, NR_1R_2 및 R_1 중에서 선택되고, R_1 및 R_2는 C_1-C_{18} 아릴 라디칼 또는 C_1-C_{18} 알킬 라디칼이다.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 치환된 탄화수소의 치환기가 OH, $O[CH_2CH_2O]_xH$(여기에서, x는 1 내지 10임), C1, CN, COOH, COO알킬 및 C[=O]알킬(여기에서, 알킬은 1 내지 18개의 탄소원자를 가짐), 및 아릴중에서 선택되는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 탄화수소 중합체가 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 고급 알파-올레핀, 스티렌, 알릴 에스테르, 비닐 에스테르, 비닐 할라이드, 아크릴산 및 아크릴로니트릴중 하나 이상으로부터 유도되는 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 카보닐 화합물(ii)이 케토말론산의 알킬 에스테르인 방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 카보닐 화합물(ii)이 케토말론산의 알킬 에스테르인 방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 카보닐 화합물(ii)이 케토말론산의 알킬 에스테르인 방법.

청구항 9

제3항에 있어서, 치환된 탄화수소 라디칼의 치환기 또는 작용기가 OH,$O[CH_2CH_2O]_xH$(여기에서, x는 1 내지 10임), C1, CN, COOH, COO알킬 및 C[=O](여기에서, 알킬은 1 내지 18개의 탄소원자를 가짐), 및 아릴중에서 선택되는 화합물.

청구항 10

제3항에 있어서, 탄화수소 중합체가 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 고급 알파-올레핀, 스티렌, 알릴 에스테르, 비닐 에스테르, 비닐 할라이드, 아크릴산 및 아크릴로니트릴중 하나 이상으로부터 유도되는 화합물.

청구항 11

제3항, 제9항 및 제10항중 어느 한 항에 있어서, 카복실 잔기가 디에틸 케토말로네이트로부터 유도되는 화합물.