



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0164588  
(43) 공개일자 2023년12월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08F 220/18* (2006.01) *C08F 210/08* (2006.01)  
*C08F 210/14* (2006.01) *C10M 107/28* (2006.01)  
*C10M 145/14* (2006.01) *C10M 169/04* (2006.01)  
*C10N 40/04* (2006.01) *C10N 40/25* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C08F 220/18* (2022.08)  
*C08F 210/08* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-0065740
- (22) 출원일자 2023년05월22일  
 심사청구일자 없음
- (30) 우선권주장  
 EP22174980 2022년05월24일  
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인  
 에보닉 오퍼레이션스 게엠베하  
 독일 45128 에센 렐링하우저 슈트라쎬 1-11
- (72) 발명자  
 슈바이징어 에밀리 클레어  
 독일 44369 도르트문트 플랑크슈트라쎬 6  
 마이어 슈테판 칼  
 독일 64372 오버-람슈타트 파울 클레 슈트라쎬 17  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **고점도 베이스 유체로서의 아크릴레이트-올레핀 공중합체**

**(57) 요약**

본 발명은 아크릴레이트-올레핀 공중합체 및 이들 중합체의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 언급한 공중합체를 포함하는 윤활제 조성물, 뿐만 아니라 윤활유 조성물에서, 바람직하게는 기어 오일 조성물, 변속기 오일 조성물, 유압 오일 조성물, 엔진 오일 조성물, 해양 오일 조성물, 산업용 윤활유 조성물에서, 또는 그리스에서 윤활제 첨가제 또는 합성 베이스 유체로서의 공중합체의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C08F 210/14* (2013.01)  
*C08F 220/1804* (2022.08)  
*C08F 220/1808* (2022.08)  
*C08F 220/1809* (2022.08)  
*C08F 220/1812* (2022.08)  
*C10M 107/28* (2013.01)  
*C10M 145/14* (2013.01)  
*C10M 169/041* (2013.01)  
*C10N 2040/04* (2013.01)

(72) 발명자

**노트두어프트 카트야**

독일 45721 할테른 암 제 노르트발 5

**그로스-온네브링크 이폰네**

독일 46348 레스펠트 부르크슈트라쎄 10

**안젠 디터**

독일 64823 그로스-움슈타트 안네-프랑크-슈트라쎄  
20

**플레치 홀거**

독일 60486 프랑크푸르트 헤르만-벤텔-슈트라쎄 12

**힐프 슈테판**

독일 64673 츠빙겐베르크 아우프 데어 투흐블라이  
헤 4

**클라인슈미트 테니제**

독일 40235 뒤셀도르프 브루흐슈트라쎄 105

**마빅 세바슈티안**

독일 40468 뒤셀도르프 아우프 데어 라이데 32

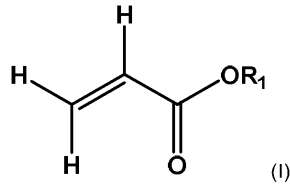
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기를 포함하는 공중합체:

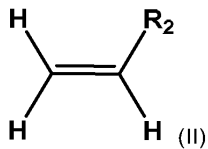
a) 공중합체의 총 중량을 기준으로 70 내지 95 중량%의 식 (I)의 아크릴레이트로부터 유래한 단량체 단위,



[식 중에서, R<sub>1</sub>은 4 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기를 의미하며 C<sub>4</sub> 선형 알킬 기, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 선형 알킬 기, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> 분지형 알킬 기, C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> 선형 알킬 기 또는 이의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되고,

식 (I)의 아크릴레이트로부터 유래한 단량체 단위는 공중합체의 총 중량을 기준으로 0 내지 45 중량%의 식 (I)의 아크릴레이트 (R<sub>1</sub>은 C<sub>4</sub> 선형 알킬 기임); 0 내지 95 중량%의 식 (I)의 아크릴레이트 (R<sub>1</sub>은 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 선형 알킬 기임); 0 내지 95 중량%의 식 (I)의 아크릴레이트 (R<sub>1</sub>은 C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> 분지형 알킬 기임); 0 내지 45 중량%의 식 (I)의 아크릴레이트 (R<sub>1</sub>은 C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> 선형 알킬 기임); 또는 이의 혼합물에서 선택됨],

b) 공중합체의 총 중량을 기준으로 5 내지 30 중량%의 적어도 하나의 식 (II)의 비-작용화된 알파-올레핀으로부터 유래한 단량체 단위,



[식 중에서, R<sub>2</sub>는 2 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 선형 알킬 기를 의미함],

여기서, 공중합체는 DIN 55672-1에 따른 5,000 내지 35,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 가짐.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 공중합체의 총 중량을 기준으로 75 내지 95 중량%, 바람직하게는 80 내지 95 중량%의 식 (I)의 아크릴레이트 단량체로부터 유래한 단량체 단위 a)를 포함하는 것인 공중합체.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 공중합체의 총 중량을 기준으로 5 내지 25 중량%, 바람직하게는 5 내지 20 중량%의 적어도 하나의 식 (II)의 비-작용화된 알파-올레핀으로부터 유래한 단량체 단위 b)를 포함하는 것인 공중합체.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, ASTM D 445에 따라 100°C에서 100 내지 1,000 mm<sup>2</sup>/s 이고, 바람직하게는 ASTM D 445에 따라 100°C에서 100 내지 700 mm<sup>2</sup>/s 이고, 보다 바람직하게는 ASTM D 445에 따라 100°C에서 100 내지 500 mm<sup>2</sup>/s 인 동점도를 갖는 것인 공중합체.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 식 (II) 의 비-작용화된 알파-올레핀 b) 가 부텐, 헥센 또는 이의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 공중합체.

**청구항 6**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,  $R_1$  이  $C_4$  선형 알킬 기인 식 (I) 의 아크릴레이트의 양이 공중합체의 총 중량을 기준으로 0 내지 40 중량%, 바람직하게는 0 내지 30 중량% 인 공중합체.

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 식 (I) 의 아크릴레이트 a) 가 부틸 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-프로필헥틸 아크릴레이트, 이소노닐 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트 또는 이의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 공중합체.

**청구항 8**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%, 바람직하게는 0 내지 10 중량% 의, 메타크릴아미드, 푸마레이트, 말레에이트 및 아크릴레이트 a) 외의 (메트)아크릴레이트 또는 이의 혼합물로 이루어지는 목록에서 선택되는 단량체 c) 로부터 유래하는 단량체 단위를 포함하는 것인 공중합체.

**청구항 9**

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체에서 단량체 a) 및 b) 로부터 유래한 단량체 단위의 총량이 공중합체의 총 중량을 기준으로 합계로 80 중량% 이상까지, 바람직하게는 합계로 90 중량% 이상까지인 공중합체.

**청구항 10**

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 공중합체에서 단량체 a), b) 및 c) 로부터 유래한 단량체 단위의 총량이 공중합체의 총 중량을 기준으로 합계로 90 중량% 이상까지, 바람직하게는 합계로 95 중량% 이상까지, 보다 바람직하게는 합계로 100 중량% 까지인 공중합체.

**청구항 11**

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 중량 평균 분자량이 DIN 55672-1 에 따라 7,000 내지 25,000 g/mol, 바람직하게는 10,000 내지 25,000 g/mol 인 공중합체.

**청구항 12**

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 다분산도 지수가 1.0 내지 3.5, 바람직하게는 1.5 내지 3.0 인 공중합체.

**청구항 13**

하기 단계를 포함하는, 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 공중합체의 제조 방법:

- i) 단량체 조성물을 제공하는 단계,
- ii) 단량체 조성물에서 라디칼 중합을 개시하여 공중합체를 수득하는 단계.

**청구항 14**

하나 이상의 베이스 오일 및 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 적어도 하나의 공중합체를 포함하는 윤활제 조성물.

**청구항 15**

윤활유 조성물에서, 바람직하게는 기어 오일 조성물, 변속기 오일 조성물, 유압 오일 조성물, 엔진 오일 조성물, 해양 오일 조성물, 산업용 윤활유 조성물에서, 또는 그리스에서 윤활제 첨가제 또는 합성 베이스 유체

로서의 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 공중합체의 용도.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 아크릴레이트-올레핀 공중합체 및 이들 중합체의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 언급한 공중합체를 포함하는 윤활제 조성물, 뿐만 아니라 윤활유 조성물에서, 바람직하게는 기어 오일 조성물, 변속기 오일 조성물, 유압 오일 조성물, 엔진 오일 조성물, 해양 오일 조성물, 산업용 윤활유 조성물에서, 또는 그리스에서 윤활제 첨가제 또는 합성 베이스 유체로서의 공중합체의 용도에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 본 발명은 윤활 분야에 관한 것이다. 윤활제는 표면 사이의 마찰을 감소시키는 조성물이다. 두 표면 사이의 자유로운 움직임을 허용하고, 표면의 기계적 마모를 감소시키는 것 외에도, 윤활제는 또한 표면의 부식을 억제할 수 있고/있거나 열 또는 산화로 인한 표면에 대한 손상을 억제할 수 있다. 윤활제 조성물의 예는 엔진 오일, 변속기 유체, 기어 오일, 산업용 윤활유, 그리스 및 금속 가공 오일을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0003] 윤활제는 통상적으로 베이스 유체 및 다양한 양의 첨가제를 함유한다. 통상적인 베이스 유체는 미네랄 오일과 같은 탄화수소이다. 용어 베이스 오일 또는 베이스 유체는 흔히 상호교환가능하게 사용된다. 여기서, 베이스 유체는 총칭으로서 사용된다.

[0004] 윤활제의 의도된 용도에 따라 광범위하게 다양한 첨가제가 베이스 유체와 조합될 수 있다. 윤활제 첨가제의 예는 점도 지수 향상제, 증점제, 산화 억제제, 부식 억제제, 분산제, 고압 첨가제, 소포제 및 금속 탈활성화제를 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0005] 전형적인 비-중합체성 베이스 유체는 이들의 낮은 점도 및 더 높은 작동 온도에서 추가로 감소된 점도 때문에, 윤활제로서 덜 효과적이다. 따라서, 중합체성 첨가제는 베이스 오일을 증점시키고, 온도 변화에 따른 점도 변화를 감소시키는데 사용된다. 용어 점도 지수 (VI) 는 온도에 따른 이러한 점도 변화를 설명하는데 사용된다. VI 가 낮을수록, 온도에 따른 점도 변화가 크며, 그 반대의 경우도 마찬가지이다. 따라서, 윤활제 제형에는 높은 VI 가 요구된다. VI 를 개선하기 위해서, 중합체성 첨가제 또는 점도 지수 향상제 (VII) 가 윤활제 제형에 첨가될 수 있다.

[0006] 알킬 아크릴레이트는 VI 향상제 적용에서 권장되지 않으며, 상업적인 VI 향상제는 메타크릴레이트를 기반으로 한다는 것이 당업계에 충분히 공지되어 있다. 문헌 (Rashad et al. J. of Petr. Sci. and Engineering 2012, 173-177; Evin et al. J. of Sol. Chem 1994, 325-338) 및 특허 (W096/17517) 가 존재하지만, VI 향상제로서의 폴리(알킬 아크릴레이트)의 성능은 폴리메타크릴레이트의 성능보다 열등하다고 일반적으로 알려져 있다. 특히 W096/17517 에서, 폴리(알킬 아크릴레이트) 에스테르는 전형적으로 유압 유체에서 사용될 때 점도에 대한 온도의 영향을 적절히 감소시키는데 실패한다는 것이 예기치 않게 발견되었음을 언급하고 있다.

[0007] 윤활제 제형에 중합체성 첨가제를 첨가하는 단점은 이들이 전단 응력을 받을 것이며, 시간이 경과함에 따라 기계적으로 분해될 것이라는 점이다. 고분자량 중합체는 더 양호한 증점제이지만, 전단 응력에 보다 취약하여 중합체 분해로 이어질 것이다. 중합체 분해의 양을 감소시키기 위해서, 중합체의 분자량은 감소될 수 있으며, 이로써 보다 전단 안정한 중합체를 수득할 수 있다. 이들 전단 안정한 저분자량 중합체는 더이상 매우 효과적인 증점제가 아니며, 원하는 점도에 도달하기 위해서는 윤활제에서 더 높은 농도로 사용되어야 한다. 이들 저분자량 중합체는 전형적으로 20,000 g/mol 미만의 분자량을 가지며, 합성 고점도 베이스 유체라고도 한다. 고점도 베이스 유체를, VI 를 상승시키고 요구되는 전단 안정성 요건을 갖는 윤활제 제형을 증점시키는 데 사용한다. 전형적인 적용은 높은 기계적 응력 및 넓은 작동 온도 범위로 인해 매우 엄격한 요건을 갖는 기어 오일이다.

[0008] 이 시장에서 전형적인 제품은 고점도 폴리알파올레핀 (PAO) 및 메탈로센 폴리알파올레핀 (mPAO) 이고, 전형적으로 100°C 에서 40 내지 300 cSt 범위의 점도로 판매되며 (Choudary et al. Lubr. Sci. 2012, 23-44), 그의 주요 특징은 점도의 관점에서 양호한 취급 성질인데, 이는 이들 베이스 유체가 사실상 중합체성이고 개선된 점도 지수를 제공하기 때문이다. 그러나, PAO 베이스 오일, DI 패키지 및 에이징 제품의 무극성 성질은 이러한 낮은 극성 특징이 오일 중 불량한 용해도를 초래할 수 있기 때문에 단점이며, 이는 후속 문제를 야기할 수

있다.

[0009] 더 높은 극성은 알파-올레핀과 말레에이트의 공중합체 (DE3223694), 알파-올레핀과 아크릴레이트의 공중합체 (DE2243064), 알파-올레핀과 메타크릴레이트의 공중합체 (EP0471266) 또는 상기 언급된 단량체를 기반으로 하는 삼원공중합체 (W02020/078770) 에 의해 제공된다는 것이 이미 설명되어 있다. 대안적으로, 오일 상용성 폴리에스테르 (W001/46350), 폴리 알킬 (메트)아크릴레이트 (DE102010028195) 또는 폴리비닐에테르 (US2013/0165360) 가 적용될 수 있다. 극성 고점도 베이스 유체를 사용할 때의 큰 이점은, 에스테르와 같은 극성 저점성 유체가 극성 윤활제 첨가제에 대한 상용성화제로서 사용되어서는 안된다는 것이다. 극성 저점성 유체는 코팅 및 시일 (seal) 에 문제를 일으키는 것으로 알려져 있으며, 이는 고점도 유체의 경우 문제가 덜하다.

[0010] 상이한 (메트)아크릴레이트와 올레핀의 공중합체는 산업용 기어 오일에 적용하기에 적합한 베이스 유체인 것으로 보고되었다. 예를 들어, W02020/088770 은 산업용 기어 오일 제형에 사용되는 (메트)아크릴레이트, 올레핀 및 말레에이트로부터 제조된 삼원중합체를 기재하지만, 모든 예는 도데센을 기반으로 한다. 또한, W02020/200866 및 W02019/175300 은 알킬 (메트)아크릴레이트와 에틸렌의 공중합체, 및 윤활제에서의 그의 용도를 기재하고 있다. 그러나, 공중합체가 우수한 베이스 오일과 제형에서 혼합되는 경우에도, 보고된 저온 특성 (모두 -40°C 초과)의 유동점) 은 윤활제 제형 시장 요건을 충족시키기 위해 추가 개선을 필요로 한다.

[0011] US6066603 은 에틸렌 및 C3-C20 알파-올레핀 예컨대 프로필렌 및 1-부텐, 및 바람직하게는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 메틸 에타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 에틸 에타크릴레이트, 메틸 비닐 케톤 및 아크릴아미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 극성 단량체를 포함하는 하나 이상의 올레핀으로부터 유래하는 고분지형 공중합체를 개시하고 있다. 매우 소량의 극성 단량체가 중합체에 포함된다 (중합체의 각각의 1,000 Mn 세그먼트에 대해 최대 하나의 극성 모이어티). 극성 단량체는 분지를 종결시키고 추가의 작용화를 위한 가능성을 제공한다. 중합체는 연료 또는 윤활제 첨가제로서 사용될 수 있는 것으로 기재되지만, 윤활제 조성물의 구체적인 예는 특허에 제공되지 않는다.

[0012] 왁스-개질에 대한 올레핀-아크릴레이트 공중합체는 또한 US2015/0307697 에 기재되어 있다. 올레핀-(메트)아크릴레이트 조성물은 (메트)아크릴레이트의 히드로카르보닐 기 또는 알파-올레핀 중 어느 하나가 16 개 초과 내지 50 개 이하의 탄소 원자, 또는 둘 모두를 포함하도록 설계된다. 본원에서 긴 왁스성 측쇄가 결정화 효과를 위해 포함되며, 이는 고점도 베이스 스톱에서 바람직하지 않다.

[0013] 따라서, 본 발명의 목적은 윤활유 조성물에서, 오일 용해도 및 성분 용해도 뿐만 아니라 저온 성능에 대해 긍정적인 영향을 갖는 고도로 전단 안정한 합성 베이스 유체 또는 윤활유 첨가제를 제공하는 것이었다. 또한, 새로운 중합체는 오일을 원하는 점도로 증점시킬 수 있어야 한다. 이러한 고도로 전단 안정한 공중합체는 또한 온도에 따른 점도 변화의 영향을 감소시키기 위해 높은 점도 지수를 가져야 한다.

**발명의 내용**

[0014] **발명의 개요**

[0015] 본 발명의 발명자들은 놀랍게도, 청구항 제 1 항에서 정의된 바와 같이, 짧은 올레핀과 특정 아크릴레이트 단량체를 조합하여 단량체 조성물로부터 수득된 아크릴레이트-올레핀 공중합체가 다른 성능 매개변수를 손상시키지 않으면서 더 낮은 중합체 처리 속도로 시판 윤활제 제형의 엄격한 저온 요건을 충족시킬 수 있다는 것을 발견하였다. 이러한 처리 속도 이점은 용액을 상업적으로 보다 매력적으로 만든다. 본 발명의 실험 부분에서 예시된 바와 같이, 단쇄 C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> 알파-올레핀과, 청구항 제 1 항에서 정의된 바와 같은 아크릴레이트 단량체의 특정 중량비 조합이 예기치 않은 높은 VI 및 양호한 저온 특성의 조합을 달성하는데 결정적인 것으로 발견되었다.

[0016] 따라서, 본 발명의 제 1 양태는 청구항 제 1 항 및 이의 종속항에서 정의된 바와 같은 아크릴레이트-올레핀 공중합체이다.

[0017] 본 발명의 제 2 양태는 본 발명에 따른 아크릴레이트-올레핀 공중합체의 제조 방법이다.

[0018] 본 발명의 제 3 양태는 적어도 하나의 베이스 오일 및 본 발명에 따른 적어도 하나의 아크릴레이트-올레핀 공중합체를 포함하는 윤활제 조성물이다.

[0019] 본 발명의 제 4 양태는 윤활유 조성물에서, 바람직하게는 기어 오일 조성물, 변속기 오일 조성물, 유압 오일 조

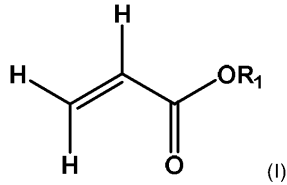
성물, 엔진 오일 조성물, 해양 오일 조성물, 산업용 윤활유 조성물에서, 또는 그리스에서 윤활제 첨가제 또는 합성 베이스 유체로서의 이들 아크릴레이트-올레핀 공중합체의 용도이다.

[0020] **발명의 상세한 설명**

[0021] **본 발명에 따른 공중합체**

[0022] 본 발명은 하기를 포함하는 공중합체에 관한 것이다:

[0023] a) 공중합체의 총 중량을 기준으로 70 내지 95 중량% 의 식 (I) 의 아크릴레이트로부터 유래한 단량체 단위,



[0024]

[0025] 식 중에서, R<sub>1</sub> 은 4 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기를 의미하며 C<sub>4</sub> 선형 알킬 기, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 선형 알킬 기, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> 분지형 알킬 기, C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> 선형 알킬 기 또는 이의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되고,

[0026] 식 (I) 의 아크릴레이트로부터 유래한 단량체 단위는 공중합체의 총 중량을 기준으로

[0027] 0 내지 45 중량% 의 식 (I) 의 아크릴레이트 (R<sub>1</sub> 은 C<sub>4</sub> 선형 알킬 기임),

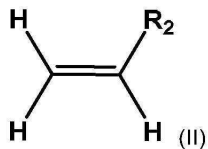
[0028] 0 내지 95 중량% 의 식 (I) 의 아크릴레이트 (R<sub>1</sub> 은 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 선형 알킬 기임),

[0029] 0 내지 95 중량% 의 식 (I) 의 아크릴레이트 (R<sub>1</sub> 은 C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> 분지형 알킬 기임),

[0030] 0 내지 45 중량% 의 식 (I) 의 아크릴레이트 (R<sub>1</sub> 은 C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> 선형 알킬 기임), 또는

[0031] 이의 혼합물에서 선택됨,

[0032] b) 공중합체의 총 중량을 기준으로 5 내지 30 중량% 의 적어도 하나의 식 (II) 의 비-작용화된 알파-올레핀으로부터 유래한 단량체 단위,



[0033]

[0034] 식 중에서, R<sub>2</sub> 은 2 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 선형 알킬 기이고,

[0035] 공중합체는 DIN 55672-1 에 따른 5,000 내지 35,000 g/mol 의 중량-평균 분자량을 갖는다.

[0036] 용어 "중합체" 및 "공중합체" 는 본 발명에 따른 공중합체를 정의하기 위해 상호교환가능하게 사용된다.

[0037] 본 발명에 따르면, 본 발명의 공중합체는 공중합체의 총 중량을 기준으로 70 내지 95 중량% 의 식 (I) 의 아크릴레이트 단량체로부터 유래한 단량체 단위 a) 를 포함한다. 본 발명의 한 양태에 따르면, 공중합체가 공중합체의 총 중량을 기준으로 75 내지 95 중량%, 보다 바람직하게는 80 내지 95 중량% 의 식 (I) 의 아크릴레이트 단량체로부터 유래한 단량체 단위 a) 를 포함하는 것이 바람직하다.

[0038] 식 (I) 의 아크릴레이트 a) 는 4 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알코올과 아크릴산의 에스테르를 지칭한다. 용어는 특정한 길이의 알코올과의 개별 아크릴산 에스테르, 및 마찬가지로 상이한 길이의 알코올과의 아크릴산 에스테르의 혼합물을 포함한다. 식 (I) 의 아크릴레이트 a) 는 C<sub>4</sub> 선형 알킬 기, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 선형 알킬 기, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> 분지형 알킬 기, C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> 선형 알킬 기 또는 이의 혼합물을 갖는 아크릴레이트로 이루어지는 군에서 선택된다. 식 (I) 의 아크릴레이트로부터 유래한 단량체 단위는 공중합체의 총 중량을 기준으로 0 내지 45 중량%, 바람직하게는 0 내지 40 중량%, 보다 바람직하게는 0 내지 30 중량% 의 식 (I) 의 아크릴레이트 (R<sub>1</sub> 은 C<sub>4</sub> 선형 알킬 기임); 0 내지 95 중량% 의 식 (I) 의 아크릴레이트 (R<sub>1</sub> 은 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 선형 알킬 기임);

0 내지 95 중량% 의 식 (I) 의 아크릴레이트 ( $R_1$  은  $C_8-C_{18}$  분지형 알킬 기임); 0 내지 45 중량% 의 식 (I) 의 아크릴레이트 ( $R_1$  은  $C_{11}-C_{18}$  선형 알킬 기임); 또는 이의 혼합물에서 선택된다.

- [0039]  $R_1$  이  $C_4$  선형 알킬 기인 식 (I) 의 아크릴레이트 a) 는 부틸 아크릴레이트에 상응한다.
- [0040]  $R_1$  이  $C_6-C_{10}$  선형 알킬 기인 가장 바람직한 식 (I) 의 아크릴레이트 a) 는 n-옥틸 아크릴레이트이다.
- [0041]  $R_1$  이  $C_8-C_{18}$  분지형 알킬 기인 가장 바람직한 식 (I) 의 아크릴레이트 a) 는 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-프로필헥틸 아크릴레이트, 이소노닐 아크릴레이트 또는 이의 혼합물이다.
- [0042]  $R_1$  이  $C_{11}-C_{18}$  선형 알킬 기인 가장 바람직한 식 (I) 의 아크릴레이트 a) 는 라우릴 아크릴레이트이다.
- [0043] 특히 바람직한 식 (I) 의 아크릴레이트 a) 는 부틸 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-프로필헥틸 아크릴레이트, 이소노닐 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 또는 이의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0044] 본 발명에 따르면, 본 발명의 공중합체는 공중합체의 총 중량을 기준으로 5 내지 30 중량% 의,  $R_2$  가 2 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 선형 알킬 기를 의미하는 적어도 하나의 식 (II) 의 비-작용화된 알파-올레핀으로부터 유래한 단량체 단위를 포함한다. 본 발명의 한 양태에 따르면, 공중합체가 공중합체의 총 중량을 기준으로 5 내지 25 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 20 중량% 의, 적어도 하나의 식 (II) 의 비-작용화된 알파-올레핀으로부터 유래한 단량체 단위 b) 를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0045] 가장 바람직한 식 (II) 의 비-작용화된 알파-올레핀 b) 는 부텐, 헥센 또는 이의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0046] 발명의 또 다른 양태에 따르면, 공중합체의 동점도가 ASTM D 445 에 따라 100°C 에서 100 내지 1,000 mm<sup>2</sup>/s 이고, 보다 바람직하게는 ASTM D 445 에 따라 100°C 에서 100 내지 700 mm<sup>2</sup>/s 이고, 보다 더 바람직하게는 ASTM D 445 에 따라 100°C 에서 100 내지 500 mm<sup>2</sup>/s 인 것이 바람직하다.
- [0047] 본 발명의 또 다른 바람직한 양태에 따르면, 본 발명의 공중합체에서의 단량체 a) 및 b) 로부터 유래한 단량체 단위의 총 함량은 공중합체의 총 중량을 기준으로 합계로 80 중량% 이상까지, 보다 바람직하게는 합계로 90 중량% 이상까지, 보다 더 바람직하게는 합계로 95 중량% 이상까지, 가장 바람직하게는 합계로 98 중량% 이상까지, 가장 바람직하게는 합계로 100 중량% 까지이다.
- [0048] 본 발명에 따르면, 공중합체는 DIN 55672-1 에 따라 5,000 내지 35,000 g/mol, 바람직하게는 7,000 내지 25,000 g/mol, 보다 바람직하게는 8,000 내지 25,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 10,000 내지 25,000 g/mol 의 중량 평균 분자량을 갖는다.
- [0049] 본 발명에서, 공중합체의 중량 평균 분자량 ( $M_w$ ) 또는 수 평균 분자량 ( $M_n$ ) 을 하기 측정 조건을 사용하여 DIN 55672-1 에 따른 PMMA 교정 표준을 사용해 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 측정하였다:
- [0050] 용리액: 테트라히드로푸란 (THF)
- [0051] 작업 온도: 35°C
- [0052] 컬럼: 컬럼 세트는 4 개 컬럼: 2 개 컬럼 SDV 106Å, 1 개 컬럼 SDV 104Å 및 1 개 컬럼 SDV 103Å (PSS Standards Service GmbH, Mainz, Germany) 으로 이루어지며, 모두 크기는 300 x 8 mm 이고 평균 입자 크기는 10 μm 임
- [0053] 유량: 1 mL/분
- [0054] 주입 부피: 100 μL
- [0055] 기기: 오토샘플러, 펌프 및 컬럼 오븐으로 이루어지는 Agilent 1100 시리즈
- [0056] 검출 장치: Agilent 1100 시리즈로부터의 굴절률 검출기.
- [0057] 바람직하게는, 본 발명의 공중합체는 전단 저항에 추가로 기여하는 매우 낮은 가교 결합도 및 좁은 분자량 분포를 갖는다. 낮은 가교 결합도 및 좁은 분자량은 공중합체의 다분산도 지수에 반영된다. 바람직하게는,

본 발명에 따른 공중합체의 다분산도 지수 (PDI) 는 1.0 내지 3.5 범위, 보다 바람직하게는 1.5 내지 3.0 범위이다. 1.0 내지 3.5 범위의 다분산도 지수는 공중합체의 전단 저항과 관련하여 대부분의 산업 적용에 최적으로 간주된다. 다분산도 지수는 중량 평균 분자량 대 수 평균 분자량 ( $M_w/M_n$ ) 의 비로서 정의된다.

[0058] 본 발명의 공중합체는 임의로는 메타크릴아미드, 푸마레이트, 말레에이트, 아크릴레이트 a) 외의 (메트)아크릴레이트, 또는 이의 혼합물로 이루어지는 목록에서 선택되는 단량체 c) 로부터 유래한 단량체 단위를 포함한다.

바람직하게는, 본 발명의 생성된 공중합체에서의 단량체 c) 로부터 유래한 단량체 단위의 양은 공중합체의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 0 내지 10 중량%, 보다 더 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%, 가장 바람직하게는 0.5 내지 3 중량% 이다. 특히 바람직한 단량체 c) 는 디-2-에틸헥실 말레에이트, N-3-디메틸아미노 프로필 메타크릴아미드, 디-2-에틸헥실 푸마레이트, 또는 이의 혼합물이다.

[0059] 용어 "(메트)아크릴레이트" 는 아크릴산의 에스테르, 메타크릴산의 에스테르 또는 아크릴산 에스테르와 메타크릴산 에스테르의 혼합물을 지칭한다.

[0060] 본 발명의 또 다른 바람직한 양태에 따르면, 본 발명의 공중합체에서의 단량체 a), b) 및 c) 로부터 유래한 단량체 단위의 총 함량은 공중합체의 총 중량을 기준으로 합계로 90 중량% 이상까지, 보다 바람직하게는 합계로 95 중량% 이상까지, 보다 더 바람직하게는 합계로 98 중량% 이상까지, 가장 바람직하게는 합계로 100 중량% 까지이다.

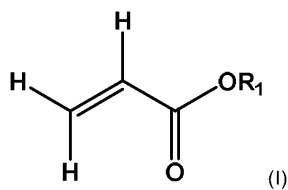
[0061] 본 발명에 따르면, 공중합체는 통계적 공중합체이고, 여기서 단량체 단위 a), b) 및 임의로 c) 는 공중합체 중 무작위하게, 그리고 때때로 불균일하게 분포된다.

[0062] 놀랍게도, 공중합체에서 식 (I) 의 단량체 단위 a) 와 식 (II) 의 단쇄 알파 올레핀 단량체 단위 b) 의 조합이 윤활유 제형에서 첨가제 또는 베이스 유체로서 사용될 때 큰 특성을 갖는 공중합체를 제조하는 것을 허용하는 것으로 관찰되었다. 본 발명의 실험 부분에 나타난 바와 같이, 짧은 올레핀과 특정 아크릴레이트 단량체를 조합하여 단량체 조성물로부터 수득된 본 발명의 아크릴레이트-올레핀 공중합체는, 다른 성능 매개변수를 손상시키지 않으면서, 낮은 중합체 처리 속도에서도, 시장 윤활제 제형의 엄격한 저온 요건을 충족한다. 예기치 않게, 단쇄 C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> 알파-올레핀과 청구항 제 1 항에서 정의된 바와 같은 아크릴레이트 단량체의 특정 중량비 조합이 높은 VI 및 양호한 저온 특성의 조합을 달성하는데 결정적인 것으로 또한 발견되었다.

[0063] 본 발명의 바람직한 공중합체

[0064] 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 공중합체는 하기를 포함하며:

[0065] a) 공중합체의 총 중량을 기준으로 70 내지 95 중량% 의 식 (I) 의 아크릴레이트로부터 유래한 단량체 단위,



[0066] 식 중에서, R<sub>1</sub> 은 4 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기를 의미하고,

[0068] 식 (I) 의 아크릴레이트로부터 유래한 단량체 단위는 공중합체의 총 중량을 기준으로

[0069] 0 내지 30 중량% 의 부틸 아크릴레이트,

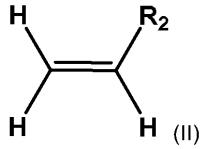
[0070] 0 내지 95 중량% 의 n-옥틸 아크릴레이트,

[0071] 0 내지 95 중량% 의 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-프로필헥틸 아크릴레이트, 이소노닐 아크릴레이트 또는 이의 혼합물, 및

[0072] 0 내지 45 중량% 의 라우릴 아크릴레이트,

[0073] 또는 이의 혼합물에서 선택됨,

[0074] b) 공중합체의 총 중량을 기준으로 5 내지 30 중량% 의 식 (II) 의 적어도 하나의 비-작용화된 알파-올레핀으로부터 유래한 단량체 단위,



- [0075]
- [0076] 식 중에서, R<sub>2</sub> 는 2 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 선형 알킬 기를 의미함, 및
- [0077] c) 공중합체의 총 중량을 기준으로 0 내지 10 중량% 의, 메타크릴아미드, 푸마레이트, 말레에이트, 아크릴레이트 a) 외의 (메트)아크릴레이트 또는 이의 혼합물로 이루어지는 목록에서 선택되는 단량체 단위,
- [0078] 공중합체의 중량 평균 분자량은 DIN 55672-1 에 따라 5,000 내지 35,000 g/mol, 바람직하게는 7,000 내지 25,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 8,000 내지 25,000 g/mol, 가장 바람직하게는 10,000 내지 25,000 g/mol 이다.
- [0079] 바람직한 구현예에 따르면, 단량체 a), b) 및 c) 의 단량체 단위의 총 함량은 공중합체의 총 중량을 기준으로 합계로 95 중량% 이상까지, 보다 바람직하게는 98 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 100 중량% 이다.
- [0080] **본 발명에 따른 공중합체의 제조 방법**
- [0081] 본 발명에 따르면, 상기 언급한 중합체는 하기의 단계를 포함하는 방법에 따라 제조된다:
- [0082] i) 상기 기재된 바와 같은 단량체 조성물을 제공하는 단계; 및
- [0083] ii) 단량체 조성물에서 라디칼 중합을 개시하는 단계.
- [0084] 표준 자유 라디칼 중합은 특히 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition 에 상술되어 있다. 일반적으로, 중합 개시제 및 임의로는 사슬 이동제가 이러한 목적을 위해 사용된다.
- [0085] 중합 단계 (ii) 는 표준 압력, 감압 또는 증압 하에 수행될 수 있다. 바람직하게는, 중합은 표준 압력 내지 50 bar, 바람직하게는 표준 압력 내지 40 bar 의 압력 범위에서 수행된다. 본 발명의 맥락에서, 용어 "표준 압력" 은 부가된 압력이 아니라, 주위 압력 또는 대기압을 의미한다.
- [0086] 올레핀과 아크릴레이트의 라디칼 공중합의 경우, 중합 온도는 중요하다. 일반적으로, 공중합 온도는 110 내지 160°C, 바람직하게는 120 내지 140°C 범위이다.
- [0087] 중합 단계 ii) 는 오일 또는 임의의 용매에 희석시키거나 희석시키지 않고 수행될 수 있다. 바람직하게는, 중합 단계 (ii) 는 오일 또는 임의의 용매에 희석 없이 수행된다.
- [0088] 바람직하게는, 단계 (ii) 는 라디칼 개시제의 첨가를 포함한다. 바람직하게는, 라디칼 개시제는 디-tert-아밀-퍼옥시드, 2,2-디-(tert-부틸퍼옥시) 부탄, 1,1-디-tert-부틸퍼옥시-3,3,5-트리메틸시클로hex산 또는 디-tert-부틸-퍼옥시드에서 선택된다. 바람직하게는, 단량체 혼합물의 총 중량에 대한 라디칼 개시제의 총량은 0.01 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 1 중량% 이다. 바람직하게는, 라디칼 개시제의 총량은 공중합 반응 (ii) 의 과정에 걸쳐 연속적으로 첨가된다.
- [0089] 바람직하게는, 공중합 단계 (ii) 는 아크릴레이트 단량체 a), 및 임의로는 단량체 c) 또는 임의의 다른 공단량체를 개시제와 함께 비-작용화된 알파-올레핀 단량체 b) 에 공급함으로써 수행된다. 바람직하게는, 라디칼 중합의 총 반응 시간은 2 내지 5 시간, 보다 바람직하게는 2 내지 4 시간, 가장 바람직하게는 3 시간이다.
- [0090] 본 발명의 또 다른 바람직한 양태에서, 미반응 알파-올레핀 단량체 b) 를 제거하기 위한 증류 단계에 상응하는 제 3 단계 iii) 이 임의로 수행된다. 바람직하게는, 잔여 미반응 알파-올레핀 단량체 b) 는 회전 증발기를 사용하여 130°C 및 15 mbar 만큼 낮은 압력에서 증류에 의해 제거된다.
- [0091] **윤활유 조성물**
- [0092] 상기 나타난 바와 같이, 본 발명은 또한 본 발명에서 정의된 바와 같은 적어도 하나의 베이스 오일 및 적어도 하나의 공중합체를 포함하는 윤활유 조성물에 관한 것이다.
- [0093] 베이스 오일은 이들의 용도에 적합한/의도하는 용도에 따라 선택되는 윤활제 베이스 오일, 광물성, 합성 또는 천연, 동물성 또는 식물성 오일에 상응한다.
- [0094] 본 발명에 따른 윤활유 조성물을 제형화하는데 사용되는 베이스 오일은, 예를 들어 그룹 I, 그룹 II, 그룹 III,

그룹 IV 및 그룹 V 로 공지된 API (미국 석유 협회) 베이스 스톡 카테고리에서 선택되는 통상의 베이스 스톡을 포함한다. 그룹 I 및 II 베이스 스톡은 120 미만의 점도 지수 (또는 VI) 를 갖는 광유 물질 (예컨대 파라핀 및 나프텐계 오일) 이다. 그룹 I 은 그룹 II 와 추가로 구별되며, 즉, 후자는 90% 초과와 포화 물질을 함유하고, 전자는 90% 미만의 포화 물질 (즉, 10% 초과와 불포화 물질) 을 함유한다. 그룹 III 은 VI 가 120 이상이며 포화 수준이 90% 이상인 최고 수준의 미네랄 베이스 오일인 것으로 간주된다. 그룹 IV 베이스 오일은 폴리알파올레핀 (PAO) 이다. 그룹 V 베이스 오일은 그룹 I 내지 IV 베이스 오일에 포함되지 않는 에스테르 및 임의의 다른 베이스 오일이다. 이들 베이스 오일은 개별적으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다.

[0095] 바람직하게는, 본 발명의 윤활유 조성물에 포함되는 베이스 오일은 API 그룹 II 베이스 오일, API 그룹 III 베이스 오일 또는 이의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택된다. 가장 바람직하게는, 윤활제 조성물은 API 그룹 III 베이스 오일 또는 이의 혼합물을 포함한다.

[0096] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 윤활유 조성물은 윤활 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 99.9 중량%, 바람직하게는 1 내지 95 중량% 의 적어도 하나의 베이스 오일 및 0.1 내지 99.9 중량%, 바람직하게는 5 내지 99 중량% 의 적어도 하나의 공중합체를 포함한다.

[0097] 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 또한 제형에서 사용하기에 적합한 임의의 다른 추가적인 첨가제를 포함할 수 있다. 이들 첨가제는 추가적인 점도 지수 향상제, 유동점 강하제, 분산제, 탈유화제, 소포제, 윤활성 첨가제, 마찰 조정제, 산화방지제, 세제, 염료, 부식 억제제 및/또는 취기제를 포함한다.

[0098] **본 발명의 공중합체에 대한 적용**

[0099] 본 발명은 또한 윤활유 조성물에서, 바람직하게는 기어 오일 조성물, 변속기 오일 조성물, 유압 오일 조성물, 엔진 오일 조성물, 해양 오일 조성물, 산업용 윤활유 조성물에서, 또는 그리스에서 윤활제 첨가제 또는 합성 베이스 유체로서의 본 발명에 따른 공중합체의 용도에 관한 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0100] **실험 부분**

[0101] 본 발명은 본 발명의 범위를 제한하려는 어떠한 의도없이, 실시예 및 비교예를 참조하여 이하에서 추가로 상세하게 예시된다. 하기 표에서 제시된 단량체 또는 베이스 유체와 관련된 모든 % 는 중량% (wt%) 이다.

[0102] 약어

- [0103] Anglamol 6043 첨가제 패키지
- [0104] BA 부틸 아크릴레이트
- [0105] But 1-부텐
- [0106] BF-40 ASTM D2983 에 따라 -40°C 에서 측정된 브룩필드 점도
- [0107] BV 벌크 점도
- [0108] BV100 ASTM D445 에 따른 100°C 에서의 벌크 점도
- [0109] C<sub>2</sub> Acr C<sub>2</sub> 알킬 아크릴레이트
- [0110] C<sub>4</sub> Acr C<sub>4</sub> 선형 알킬 아크릴레이트
- [0111] C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> Acr C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 선형 알킬 아크릴레이트
- [0112] C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> b-Acr C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> 분지형 알킬 아크릴레이트
- [0113] C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> Acr C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> 선형 알킬 아크릴레이트
- [0114] cSt SI 단위로 mm<sup>2</sup>/s 에 상응하는 센티스토크
- [0115] cP SI 단위로 mPa·s 에 상응하는 센티푸아즈

- [0116] DAPO 디-tert-아밀 퍼옥시드
- [0117] DBPO 디-tert-부틸 퍼옥시드
- [0118] Dec 1-데센
- [0119] EA 에틸 아크릴레이트
- [0120] EHA 2-에틸헥실 아크릴레이트
- [0121] Hex 1-헥센
- [0122] INA 이소노닐 아크릴레이트
- [0123] Ini 개시제
- [0124] KRL CEC L-45-A-99 에 따른 테이퍼드 롤러 베어링 전단 안정성 시험 (Tapered Roller Bearing Shear Stability Test)
- [0125] KV ASTM D445 에 따라 측정된 동점도
- [0126] KV<sub>40</sub>ASTM D445 에 따라 40℃ 에서 측정된 동점도
- [0127] KV<sub>100</sub>ASTM D445 에 따라 100℃ 에서 측정된 동점도
- [0128] LA 라우릴 아크릴레이트 또는 도데실 아크릴레이트
- [0129] M<sub>n</sub>수 평균 분자량
- [0130] M<sub>w</sub>중량 평균 분자량
- [0131] n.m. 측정하지 않음
- [0132] nOA n-옥틸 아크릴레이트
- [0133] PDI 다분산도 지수
- [0134] PPD 유동점 저하제
- [0135] SL KRL (60℃ 에서 20 시간 실행) 후 100℃ 에서 측정된 전단 손실
- [0136] VI 점도 지수
- [0137] VPL 1-300 Evonik VISCOPLEX<sup>®</sup> 1-300, 폴리알킬메타크릴레이트 유동점 저하제
- [0138] Yubase 4 KV<sub>100</sub> 이 4 mm<sup>2</sup>/s 인 SK Lubricants 로부터의 그룹 III 베이스 오일
- [0139] Yubase 6 KV<sub>100</sub> 이 6 mm<sup>2</sup>/s 인 SK Lubricants 로부터의 그룹 III 베이스 오일
- [0140] Yubase 8 KV<sub>100</sub> 이 8 mm<sup>2</sup>/s 인 SK Lubricants 로부터의 그룹 III 베이스 오일
  
- [0142] 시험 방법
- [0143] KV ASTM D445
- [0144] VI ASTM D2270
- [0145] KRL CEC L-45-A-99
- [0146] BF ASTM D2983
  
- [0148] 본 발명에서, 중합체 (중합 반응으로부터 취득된 생성물) 의 벌크 점도 (BV) 는 ASTM D445 에 따라 측정된 생성

된 중합 생성물의 동점도 (KV) 에 상응한다. 따라서, 하기 표 2 에 나타낸 바와 같은 중합체 (BV100) 의 벌크 점도는 ASTM D445 에 따라 100℃ 에서 동점도로서 측정되었다.

[0149] 오일 중 각 중합체의 용해도를 80 중량% 의 Yubase 4 베이스 오일 중에 20 중량% 의 중합체를 혼합함으로써 시험하였다. 중합체는 흐리거나 2상 혼합물이 수득될 때 가용성이 아닌 것으로 간주된다. 각 중합체에 대한 오일 중 이러한 용해도 시험 결과를 또한 하기 표 2 에 나타낸다.

[0150] 실시예

[0151] 합성 1: 아크릴레이트-헥센 공중합체 (Ex.1)

[0152] 707.8 g 의 EHA 와 혼합된 6.99 g 의 DAPO (공급물 중 아크릴레이트에 대해 1.0 중량%) 를 질소 하에 130℃ 에서 3 시간 동안 170.4 g 의 헵탄 중 486.2 g 의 1-헥센 (25:75 용매 대 올레핀 단량체) 에 서서히 공급하였다. 1 시간 동안 더 교반한 후, 생성된 맑고 무색인 중합체를 냉각시키고, 필터 보조제를 사용하여 압력 하에 여과하였다. 이후, 회전 증발기를 사용하여 130℃ 에서, 15 mbar 미만의 압력에서 증류에 의해 잔여 헥센을 제거하였다. 중합체에 혼입된 단량체의 양은 NMR 분석에 의해 결정된다.

[0153] 반응물의 양 및/또는 다른 반응 조건을 표 1 및 2 에 열거된 바와 같이 변경한 것을 제외하고는, 발명에 1 과 동일한 방식으로 발명에 3 및 4 와 비교예 2\* ~ 5\* 를 제조하였다. 발명에 4 및 비교예 5\* 의 경우, 공급 및 교반 단계 후의 반응 혼합물을 140℃ 에서 30 분 동안 가열한 후 냉각시켰다. 또한, 2,2-디-(tert-부틸퍼옥시) 부탄을 개시제로서 사용하여 비교예 4\* 를 제조하고, 1,1-디-tert-부틸퍼옥시-3,3,5-트리메틸시클로헥산을 개시제로서 사용하여 비교예 3\* 을 제조하였다.

[0154] 합성 2: 아크릴레이트-부텐 공중합체 (Ex.2)

[0155] 766 g 의 EHA 와 혼합된 2.3 g 의 DAPO (공급물 중 아크릴레이트에 대해 0.3 중량%) 를 질소 하에 130℃ 에서 3 시간 동안 457 g 의 1-부텐에 천천히 공급하였다. 1 시간 동안 더 교반한 후, 생성된 맑고 무색인 중합체를 냉각시키고, 필터 보조제를 사용하여 압력 하에 여과하였다. 이후, 회전 증발기를 사용하여 130℃ 에서, 15 mbar 미만의 압력에서 증류에 의해 잔여 단량체를 제거하였다. 중합체에 혼입된 단량체의 양은 NMR 분석에 의해 결정된다.

[0156] 합성 3: 아크릴레이트 혼합물로의 아크릴레이트-헥센 공중합체 (Ex.5)

[0157] 335.7 g 의 EHA 및 323.7 g 의 LA 와 혼합된 4.63 g 의 DAPO (공급물 중 아크릴레이트에 대해 0.7 중량%) 를 질소 하에 130℃ 에서 3 시간 동안 184.9 g 의 헵탄 중 511.4 g 의 1-헥센 (25:75 용매 대 올레핀 단량체) 에 서서히 공급하였다. 1 시간 동안 더 교반한 후, 생성된 맑고 무색인 중합체를 냉각시키고, 필터 보조제를 사용하여 압력 하에 여과하였다. 이후, 회전 증발기를 사용하여 130℃ 에서, 15 mbar 미만의 압력에서 증류에 의해 잔여 헥센을 제거하였다. 중합체에 혼입된 단량체의 양은 NMR 분석에 의해 결정된다.

[0158] 반응물의 양 및/또는 다른 반응 조건을 표 1 및 2 에 열거된 바와 같이 변경한 것을 제외하고는, 발명에 5 와 동일한 방식으로 발명에 5 ~ 11 과 비교예 6\* ~ 9\* 를 제조하였다. 발명에 9 ~ 11 의 경우, 공급 및 교반 단계 후의 반응 혼합물을 140℃ 에서 30 분 동안 가열한 후 냉각시켰다. 2,2-디-(tert-부틸퍼옥시) 부탄을 개시제로서 사용하여 발명에 9 를 제조하였다.

[0159] 합성 4: 개시제를 2-단계 첨가한 아크릴레이트-헥센 공중합체 합성 (Ex.12)

[0160] 총 5.94 g 의 DAPO (공급물 중 아크릴레이트에 대해 0.7 중량%) 를 사용하였다. 개시제의 1/4<sup>th</sup> 를 536.3 g 1-헥센과 혼합하고 반응기에 충전하였다. 이어서, 842.0 g 의 INA 와 혼합된 개시제의 나머지 3/4<sup>th</sup> 를 질소 하에 130℃ 에서 3 시간 동안 반응기에 서서히 공급하였다. 1 시간 더 교반한 후, 반응 혼합물을 140℃ 에서 30 분 동안 가열하였다. 그런 다음, 생성된 맑고 무색의 중합체를 냉각시키고, 필터 보조제를 사용하여 압력 하에 여과하였다. 이후, 회전 증발기를 사용하여 130℃ 에서, 15 mbar 미만의 압력에서 증류에 의해 잔여 헥센을 제거하였다. 중합체에 혼입된 단량체의 양은 NMR 분석에 의해 결정된다.

[0161] 반응물의 양 및 다른 반응 조건을 표 1 및 2 에 열거된 바와 같이 변경한 것을 제외하고는, 발명에 12 와 동일한 방식으로 발명에 13 을 제조하였다.

[0162] 합성 5: 아크릴레이트-장쇄 올레핀 공중합체 (Ex.1\*)

[0163] 6,000 g 의 EHA 에 용해된 18 g 의 DBPO (공급물에서의 아크릴레이트에 대해 0.3 중량%) 를 질소 하에 160℃ 에

서 3 시간 내에 1,500 g 의 1-데센에 서서히 공급하였다. 공급을 마무리하고 160℃ 에서 2 시간 동안 교반 한 후, 생성된 맑고 무색인 중합체를 냉각시켰다. 이후, 회전증발기를 사용하여 160℃ 및 10 mbar 만큼 낮은 압력에서 증류에 의해 잔여 올레핀을 제거하였다. 중합체에 혼입된 데센의 양은 잔여 아크릴레이트 단량체가 존재하지 않는 것으로 가정하여 중량 측정적으로 결정된다.

[0164] 개별 실시예의 합성 절차에 관한 추가 세부 사항은 중합체의 기본 특성과 함께 표 1 및 2 에 제공된다. 본 발명의 맥락에서, 용어 "용매 대 올레핀 단량체" 는 용매와 모든 비-작용화된 알파-올레핀 단량체 b) 사이의 대략적인 부피 비를 기재한다. 용어 "올레핀 당량" 은 아크릴레이트에 대한 올레핀의 몰 당량으로서 정의된다. 알파-올레핀 단량체는 항상 먼저 반응기에 충전된다. 그런 다음, 아크릴레이트 단량체 및 개시제는 설정된 기간에 걸쳐 공급된다. 아크릴레이트 혼합물로의 아크릴레이트-올레핀 공중합체의 경우, 모든 아크릴레이트를 올레핀에 공급하기 전에 개시제와 혼합하였다. 표 1 에 주어진 온도는 아크릴레이트/개시제 공급 동안의 반응 온도에 상응한다.

[0165] 이어서, 표 2 의 본 발명 및 비교 중합체를 포함하는 제형을 표 3 및 4 에 나타낸 바와 같은 성분의 양으로 제조하였다. 점도 지수, 동점도, 브룩필드 점도 및 전단 손실과 같은 상이한 제형의 특성을 또한 표 3 및 4 에 나타낸다. 목표는 SAE 75W-90 표준 (SAE 는 국제자동차기술자협회 (Society of Automotive Engineers) 기관임) 을 충족하는 제형을 얻는 것이었다. 표 5 는 75W-90 제형의 요건을 충족하지 않는 표 2 의 일부 비교 중합체를 사용하여 제조된 일부 제형의 특성을 나타낸다.

[0166] 표 1: 아크릴레이트-올레핀 공중합체의 제조에 대한 중합 조건

	Ex#	아크릴레이트	올레핀	Ini[중량%]	T [°C]	올레핀 단량체에 대한 용매	올레핀 당량
비교예	Ex.1	EHA	Hex	1.0	130	25:75	1.5
	Ex.2	EHA	But	0.3	130	0:100	2
	Ex.3	nOA	Hex	0.7	130	25:75	2
	Ex.4	nOA	Hex	0.7	130	25:75	2
	Ex.5	EHA + LA	Hex	0.7	130	25:75	2
	Ex.6	EHA + LA	Hex	0.7	130	25:75	2
	Ex.7	EHA + LA	Hex	0.7	130	25:75	2
	Ex.8	BA + EHA + LA	Hex	0.7	130	25:75	2
	Ex.9	BA + EHA + LA	Hex	0.5	125	0:100	2
	Ex.10	nOA + EHA	Hex	0.7	130	25:75	2
	Ex.11	nOA + EHA	Hex	0.7	130	25:75	2
	Ex.12	INA	Hex	0.7	130	0:100	1.5
	Ex.13	INA	Hex	1.0	130	25:75	1.5
비교예	Ex.1*	EHA	Dec	0.3	160	0:100	0.33
	Ex.2*	EA	Hex	0.7	130	25:75	2
	Ex.3*	BA	Hex	1.0	130	25:75	1.5
	Ex.4*	BA	Hex	0.7	125	0:100	2
	Ex.5*	LA	Hex	0.7	130	25:75	2
	Ex.6*	EA + EHA	Hex	1.0	130	25:75	2
	Ex.7*	BA + EHA	Hex	0.7	130	25:75	2
	Ex.8*	BA + LA	Hex	0.5	130	50:50	2
	Ex.9*	EHA + LA	Hex	0.5	130	50:50	2

[0167]

[0168] 표 2: 제조된 아크릴레이트-올레핀 공중합체의 중합체 특성

Ex#	아크릴레이트	올레핀	혼입된 아크릴레이트 [중량%]					혼입된 올레핀 [중량%]	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	PDI	BV100 [mm <sup>2</sup> /s]	오일 용해도
			C <sub>2</sub> Acr	C <sub>4</sub> Acr	C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> Acr	C <sub>8</sub> -C <sub>18</sub> b-Acr	C <sub>11</sub> -C <sub>18</sub> Acr						
Ex.1	EHA	Hex	-	-	-	84.4	-	15.6	6,890	2.26	440.1	가용성	
Ex.2	EHA	But	-	-	-	92.8	-	7.2	6,940	2.32	427.3	가용성	
Ex.3	nOA	Hex	-	-	84.8	-	-	15.2	9,040	2.45	266.4	가용성	
Ex.4	nOA	Hex	-	-	81.4	-	-	18.6	7,300	2.27	182.2	가용성	
Ex.5	EHA + LA	Hex	-	-	-	44.6	39.9	15.5	7,810	2.25	206.3	가용성	
Ex.6	EHA + LA	Hex	-	-	-	69.7	15.5	14.8	7,070	2.24	300.7	가용성	
Ex.7	EHA + LA	Hex	-	-	-	75.3	7.9	16.8	6,620	2.22	307.3	가용성	
Ex.8	BA + EHA + LA	Hex	-	18.9	-	28.1	38.5	14.5	8,190	2.34	239.0	가용성	
Ex.9	BA + EHA + LA	Hex	-	13.4	-	39.6	28.2	18.7	7,210	2.26	245.1	가용성	
Ex.10	nOA + EHA	Hex	-	-	41.8	41.3	-	16.8	6,940	2.25	244.9	가용성	
Ex.11	nOA + EHA	Hex	-	-	58.7	25.7	-	15.6	6,770	2.26	275.1	가용성	
Ex.12	INA	Hex	-	-	-	86.9	-	13.1	7,850	2.47	363.6	가용성	
Ex.13	INA	Hex	-	-	-	87.5	-	12.5	6,440	2.26	252.0	가용성	
Ex.1*	EHA	Dec	-	-	-	82.0	-	18.0	6,190	2.52	279.3	가용성	
Ex.2*	EA	Hex	78.7	-	-	-	-	21.3	7,580	2.51	n.m.	불용성	
Ex.3*	BA	Hex	-	78.7	-	-	-	21.3	6,430	2.37	n.m.	불용성	
Ex.4*	BA	Hex	-	77.1	-	-	-	22.9	6,330	2.65	471.8	불용성	
Ex.5*	LA	Hex	-	-	-	-	85.6	14.4	8,980	2.04	150.9	가용성	
Ex.6*	EA + EHA	Hex	17.0	-	-	65.2	-	17.9	6,810	2.35	492.3	가용성	
Ex.7*	BA + EHA	Hex	-	46.9	-	34.9	-	18.2	6,960	2.61	454.1	가용성	
Ex.8*	BA + LA	Hex	-	30.5	-	-	56.3	13.2	8,590	2.41	171.7	가용성	
Ex.9*	EHA + LA	Hex	-	-	-	27.1	59.1	13.8	6,470	2.33	141.4	가용성	

[0169]

[0170]

표 3: 아크릴레이트-올레핀 공중합체의 75W-90 제형

Form. Ex.	발명예						비교예
	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-1*	
Ex.1 [중량%]	29.7						
Ex.2 [중량%]		29.5					
Ex.3 [중량%]			24.3				
Ex.4 [중량%]				26.4			
Ex.12 [중량%]					26.2		
Ex.1* [중량%]							32.0
Anglamol 6043 [중량%]	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5		6.5
VPL 1-300 [중량%]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5
Yubase 4 [중량%]	31.3	33.5	-	-	16.8		21.0
Yubase 6 [중량%]	32.0	30.0	68.7	51.6	50.0		40.0
Yubase 8 [중량%]	-	-	-	15.0	-		-
KV40 [mm <sup>2</sup> /s]	90.9	91.9	88.1	89.2	91.2		90.7
KV100 [mm <sup>2</sup> /s]	14.4	14.4	14.7	14.4	14.6		14.4
VI	164	163	174	167	167		164
BF-40 [mPa·s]	115,000	131,000	136,000	130,000	120,000		122,000
SL 100°C [%]	5.3	5.7	6.7	5.0	6.7		5.0

[0171]

[0172]

표 4: 아크릴레이트-올레핀 공중합체로 제조된 본 발명의 아크릴레이트-올레핀 공중합체를 포함하는 75W-90 제형

Form. Ex.	F-6	F-7	F-8	F-9	F-10	F-11	F-12
Ex.5 [중량%]	29.5						
Ex.6 [중량%]		28.7					
Ex.7 [중량%]			29.4				
Ex.8 [중량%]				28.1			
Ex.9 [중량%]					27.8		
Ex.10 [중량%]						29.0	
Ex.11 [중량%]							29.4
Anglamol 6043 [중량%]	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
VPL 1-300 [중량%]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Yubase 4 [중량%]	23.5	21.3	21.0	24.9	15.2	14.0	13.6
Yubase 6 [중량%]	40.0	43.0	42.6	40.0	50.0	50.0	50.0
KV40 [mm <sup>2</sup> /s]	86.1	89.0	89.6	86.1	87.9	89.9	93.0
KV100 [mm <sup>2</sup> /s]	14.3	14.2	14.1	14.4	14.1	14.4	14.7
VI	173	164	162	174	166	167	165
BF-40 [mPas]	133,000	122,000	122,000	121,000	119,000	120,000	132,000
SL 100°C [%]	4.3	3.6	3.4	5.4	3.8	5.6	7.0

[0173]

[0174]

표 5: 75W-90 제형 요건을 충족시키지 않는, 불량한 저온 특성을 갖는 비교 아크릴레이트-올레핀 공중합체의 제형

Form. Ex.	F-2*	F-3*	F-4*	F-5*	F-6*
Ex.5* [중량%]	34.5				
Ex.6* [중량%]		32.0			
Ex.7* [중량%]			31.2		
Ex.8* [중량%]				33.7	
Ex.9* [중량%]					36.6
Anglamiol 6043 [중량%]	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
VPL 1-300 [중량%]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Yubase 4 [중량%]	58.5	61.0	61.8	59.3	56.4
KV40 [mm <sup>2</sup> /s]	79.7	88.3	86.8	78.9	79.4
KV100 [mm <sup>2</sup> /s]	14.4	14.1	14.2	14.3	14.2
VI	190	165	170	189	185
BF-40 [mPas]	고체	700,000	178,000	고체	고체

[0175]

[0176]

상기 표 2 에서 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 본 발명의 중합체는 모두 오일에 가용성이다. 대조적으로, 일부 비교 중합체는 오일, 예컨대 다량의 C<sub>4</sub> 선형 알킬 아크릴레이트, 또는 에틸 아크릴레이트와 같은 더 짧은 알킬 아크릴레이트를 갖는 비교예 Ex.2\* ~ 4\* 에 용해되지 않는다. 따라서, 이러한 비교예들은 오일에서의 용해도의 요건을 충족하지 않기 때문에 제형에서 시험되지 않았다.

[0177]

상기 표 3 및 4 에서 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 본 발명의 아크릴레이트-올레핀 공중합체를 포함하는 75W-90 제형은 최적화된 점도-온도 특성을 전달한다. 제형에 사용된 본 발명에 따른 본 발명의 공중합체는 점도 (KV40 및 KV100), 점도 지수 (VI), 저온 특성 (BF) 및 전단 안정성 (SL) 의 유리한 조합을 갖는다. 일부 본 발명의 제형의 경우, 감소된 처리율은 다른 제형 특성, 특히 75W-90 사양의 가장 중요한 매개변수인 저온 점도 (BF-40) 및 전단 안정성 (SL 100℃) 에 부정적인 영향을 미치지 않고 달성된다. 75W-90 제형 요건을 충족시키기 위해, 장쇄 알파 올레핀 데센-함유 공중합체 (F-1\*) 를 포함하는 제형에 비해 증점제로서 단쇄 올레핀 핵센- 또는 부텐-함유 중합체 (F-1 and F-2) 를 사용하는 제형에서 더 적은 중합체가 요구되는 것으로 관찰된다.

[0178]

흥미롭게도, C<sub>4</sub> 선형 알킬 기, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> 분지형 알킬 기, C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> 선형 알킬 기로부터의 3 가지 상이한 알킬 아크릴레이트의 조합, 예컨대 발명에 Ex.8 및 Ex.9 의 중합체, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 선형 알킬 기와의 단 1 개의 알킬 아크릴레이트의 공중합체, 예컨대 본 발명의 중합체 Ex.3 및 Ex.4, 뿐만 아니라 C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> 분지형 알킬 기와의 단 1 개의 알킬 아크릴레이트의 공중합체, 예컨대 본 발명의 중합체 Ex.12 는 75W-90 제형에서 매우 낮은 처리율을 나타낸다 (각각 F-9 및 F-10, F-3 및 F-4, 뿐만 아니라 F-5).

[0179]

양호한 고점도 베이스 유체는 여러 특성을 조합하는 것이 필요하다. 고성능 기어 오일에 대한 중요한 기준은 저온 성능이다. VI 에서도 반영되는 온도에 대한 점도의 낮은 의존성 외에도, 중합체는 강한 분자간 상호작용을 나타내지 않아, 불량한 저온 성능을 초래하는 것이 중요하다

- [0180] 공중합체의 조성에 관하여, 단쇄 및 중쇄 뿐만 아니라 분지형 아크릴레이트를 조합하여, 아크릴레이트 혼합물과 아크릴레이트-올레핀 공중합체는 베이스 오일 및 저온 특성에서의 용해도가 조정되게 한다 (실시예 표 2). 이로써, 75W-90 사양의 요건이 충족될 수 있다 (표 4). 전술한 바와 같이, 단쇄 올레핀과 다량의 단쇄 아크릴레이트 (Ex.2\*-4\*) 의 조합은 베이스 오일 (Yubase 4) 에서 불용성을 초래하는 경향이 있다. 따라서, 본 발명에 따른 C<sub>4</sub> 및 C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> 알킬 아크릴레이트에 대해 정의된 범위는 75W-90 사양의 충족이 보장되도록 충족될 필요가 있다. 예를 들어, EA/EHA 및 헥센과의 공중합체 (Ex.6\*) 는 유용성이지만, 표 5 에 나타낸 바와 같이 75W-90 제형의 저온 요건을 충족시킬 수 없었다 (F-3\*, BF-40 = 700,000 mPa. s). 또한, 비교예 Ex.7\* 은 45 중량% 초과, 보다 구체적으로는 46.9 중량% 의 공중합체에서의 C<sub>4</sub> 선형 알킬 기를 갖는 아크릴레이트의 양이, 유용성이지만 저온에서 잘 수행되지 않는 공중합체를 초래한다는 것을 입증한다 (F-4\*, BF-40 = 178,000 mPa. s).
- [0181] 라우릴 아크릴레이트와 같은, 다량의 장쇄 선형 아크릴레이트 (C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> 선형 알킬 아크릴레이트) 를 포함하는 비교 아크릴레이트-올레핀 공중합체는, 이들 공중합체가 결정화되기 쉽기 때문에 불량한 저온 특성을 나타낸다 (비교예 Ex.5\* 및 F-2\*). 단쇄 또는 분지형 알킬 아크릴레이트와 조합되더라도, 공중합체 내 45 중량% 초과 의 라우릴 아크릴레이트의 혼입은 상응하는 75W-90 제형에서 극도로 불량한 저온 특성을 초래한다. 표 5 의 비교 제형 F-5\* 및 F-6\* 에서 나타낸 바와 같이, 아크릴레이트 단량체 단위 중 8 개 초과 의 탄소 원자를 갖는 긴 선형 측쇄의 높은 함량은, 높은 VI (>185) 에도 불구하고 극도로 불량한 저온 성능 (BF-40°C 에서 고체) 을 초래한다. 따라서, 높은 VI 와 양호한 저온 성능의 양호한 조합이 달성되지 않는다. 놀랍게도, 본 발명에 따른 라우릴 아크릴레이트 함량을 갖는 공중합체는 75W-90 제형 (예를 들어, 본 발명의 중합체 Ex.5 ~ Ex.7 및 상응하는 제형 실시예 F-6 ~ F-8 참조) 의 요건을 충족시키며, 이는 청구항 제 1 항에서 정의된 바와 같은 아크릴레이트의 범위가 양호한 특성을 갖는 중합체를 수득하는데 필수적임을 나타낸다.