

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C08F 279/02  
C08F 287/00  
C08F 297/02  
C08G 81/02  
C01M 149/10

(45) 공고일자 1999년03월20일  
(11) 등록번호 특0165103  
(24) 등록일자 1998년09월16일

(21) 출원번호	특1989-019115	(65) 공개번호	특1990-009727
(22) 출원일자	1989년12월19일	(43) 공개일자	1990년07월05일
(30) 우선권주장	8829896.3 1988년12월22일 영국(GB)		
(73) 특허권자	셀 인터나초 나아레 레사아치 마야츠 샤피 비이부이 오노 알버어스 네덜란드왕국 헤이그시 엔엘-3596 에이취아아르 카레르반 부란트란 30 아리 반 존		
(72) 발명자	네덜란드왕국 암스테르담시 1031 시이엠 바트후이즈백3 게라르다 야코다 클라버 네덜란드왕국 암스테르담시 1031 시이엠 바트후이즈백 3		
(74) 대리인	차윤근, 차순영		

심사관 : 조성신

(54) 그래프트 수소화된 스타 중합체의 제조 방법, 그에 의해 제조된 중합체 및 그 중합체를 함유하는 윤활유 조성물

요약

내용없음.

명세서

[발명의 명칭]

그래프트 수소화된 스타 중합체의 제조 방법, 그에 의해 제조된 중합체 및 그 중합체를 함유하는 윤활유 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 그래프트 수소화된 스타 중합체(grafted hydrogenated star polymer)의 개선된 제조 방법, 및 그 결과로서 제조된 중합체를 함유하는 윤활유 조성물에 관한 것이다.

영국 특허 명세서 제 1575507 호에는 폴리-(폴리-알케닐 커플링제) 핵(여기서, 폴리-알케닐 커플링제는 적어도 두개의 비-공역 알케닐 기들을 가지며 할로겐 원자는 갖지 않는다.)으로 부터 바깥으로 뻗은, 하나 이상의 공역(共役) 디엔을 갖는 다수의 수소화된 중합체 사슬 및 임의로 하나 이상의 모노알케닐 방향족 화합물로 구성된 수소화된 별 모양의 중합체와, (a) 음이온 개시제의 존재 하에, 용액 중의 하나 이상의 공역 디엔 및 임의로 하나 이상의 모노알케닐 방향족 화합물들을 중합시켜 리빙 중합체(living polymer)를 형성하고, (b) 리빙 중합체와 적어도 두개의 비-공역 알케닐 기를 갖고 할로겐 원자는 갖지 않는 폴리알케닐 커플링제를, 리빙 중합체 몰 당 적어도 0.5 몰의 비로 반응시켜 스타 중합체를 형성하고, (°) 스타 중합체를 수소화시켜 수소화된 스타 중합체를 생성시키므로써 상기 중합체를 제조하는 방법이 기술되어 있다. 유럽 특허 제0029622 호에는 상기 수소화된 스타 중합체의 성질이, 질소 함유 중합성 유기 화합물들, 특히 2-비닐피리딘 또는 4-비닐피리딘과 그래프트시키므로써 어떻게 개선될 수 있는지에 관한 방법, 및 자유 라디칼 개시제의 존재 하에 시클로hex산과 같은 불활성 용매 내에서 스타 중합체와 질소-함유 화합물을 반응시키므로써 상기 그래프트 생성물을 제조하는 방법이 기술되어 있다. 이제, 본원 출원인들에 의하여 이러한 그래프트 반응이 광유(mimeral oil)용매 내에서 더 쉽게 수행될 수 있으며, 특정 첨가제를 사용하므로써, 질소-함유 화합물들 간에 커플링하려는 경향으로 인하여 야기되는 전단 손실을 감소시킬 때, 특히 유용한 결과가 얻어진다는 것을 알게 되었다.따라서, 본 발명은 자유 라디칼 중합 개시제의 존재 하에, (이후에 정의될) 스타 중합체와 질소-함유 중합성 유기 극성 화합물을 접촉시키는 것으로 구성되는 그래프트된 스타 중합체의 제조 방법에 있어서, 커플링 억제제로서 사슬 이동제, 파이-전자 공여체, 또는 공단량체 중 어느 하나와 광유 용매내에서 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는 새로운 방법을 제공한다. 용어스타 중합체는, (i) 공역 디엔의 수소화된 단일 중합체 및 수소화된 공중합체 ; 또는 (ii) 공역 디엔과 모노-알케닐 아렌의 수소화된 공중합체 ; 또는(iii) (i) 과 (ii) 의 혼합물로 이루어진 중합체 아암(arm)들을 가지는 핵을 포함하는 중합체를 나타내는 것으로서, 이 때 스타 중합체의 지방족 불포화도 중 80% 이상이 수소화에 의해 감소되며 방향족 불포화도는 20% 미만이 감소된다.

스타 중합체의 핵은 바람직하게 폴리(폴리비닐 방향족 커플링제), 예컨대 폴리(디비닐벤젠)이며, 적당하

게 4내지 25, 특히 5 내지 10 개의 중합체 아암들을 갖는다. 이들 중합체 아암은 편리하게 하나 이상의 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 공역 디엔류, 바람직하게는 수소화된 폴리부타디엔 또는 폴리이소프렌 사슬들로 부터 유도되며, 각 아암은 적당하게 5,000 내지 150,000 의 수 평균 분자량을 갖는다.

본 발명의 방법으로 그래프트된 스타 중합체는, 일반적으로 (i) 이온 개시제 존재 하의 용액 내에서 하나 이상의 공역 디엔을 중합시켜 리빙 중합체를 형성하고 ; (ii) 리빙 중합체를 폴리비닐 방향족 화합물, 바람직하게는 디비닐벤젠과 반응시켜 별 모양의 중합체를 형성하고 ; (iii) 별 모양의 중합체를 수소화시켜 수소화된 별 모양 중합체를 형성하는 반응 단계들에 의하여 제조된다.

이 제법은 영국 특허 명세서 제 157 5507 호에 자세히 기술되어 있다.

상기 공정 중 반응 단계 (i) 에서 제조된 리빙 중합체는 폴리 비닐 방향족 핵으로 부터 바깥으로 연장되는 수소화 중합체 사슬의 전구체이다. 바람직하게는 각 중합체 아암은 수소화된 폴리이소프렌의 단독 중합체이다.

반응 단계 (iii) 에서, 수소화될 별 모양 중합체의 분자량은 비교적 광범위한 범위 내에서 변할 수 있다. 그러나, 본 발명의 중요한 면은, 중합체가 비록 매우 높은 분자량을 갖는다 할지라도, 우수한 전단 안정성을 갖는 중합체를 제조할 수 있다는 것이다. 약 25,000 내지 약 1,250,000 사이의 피이크(peak) 분자량을 갖는 스타 중합체를 제조하는 것이 가능하다. 바람직한 분자량은 100,000 내지 600,000 이다. 이들 피이크 분자량은 포리스티렌 스케일 상에서 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된다.

단계 (iii) 에서, 별 모양의 중합체는 임의의 적당한 기술에 의해 수소화된다.

적당하게는 최초 올레핀 불포화의 적어도 80%, 바람직하게는 약 90%내지 약 98% 가 수소화되어야 한다. 만일 존재한다면, 수소화되는 방향족 불포화의 약은 사용되는 수소화 조건에 의존할 것이다. 그러나, 그러한 방향족 불포화는 바람직하게는 20%미만, 더욱 바람직하게는 5% 미만이 수소화된다.

수소화된 별모양 중합체의 분자량은 수소화되지 않은 별 모양 중합체의 분자량에 상응한다.

수소화는 영국 특허 명세서 제 1,575,507 호에 기술된 바와 같이 수행 될 수 있으며, 바람직한 공정은 미합중국 특허 제3,595,942 호에 기술된 선택적 수소화 공정이다. 그 공정에 있어서 수소화는, 바람직하게는 중합체가 제조되었던 동일한 용매 내에서, 알루미늄 알킬 및 니켈 또는 코발트 카르복실레이트 또는 알콕시드의 반응 생성물을 포함하는 촉매를 사용하여 수행된다. 좋은 촉매는 트리에틸알루미늄과 니켈 옥도 에이트로 부터 생성된 반응 생성물이다.

그리고 나서, 수소화된 별 모양 중합체를 용매의 증발과 같은 임의의 통상적 기술에 의해, 중합체가 수소화된 용매로 부터 고체 형태로 회수한다. 또는, 오일, 예컨대 윤활유를 용액에 첨가하고, 그렇게 형성된 혼합물로 부터 용매를 빼내어 농축물을 제조할 수 있다. 그 농축물 내에서 수소화된 별 모양 중합체의 양이 10 중량%를 초과하는 경우에도 쉽게 취급 가능한 농축물이 제조된다. 적당한 농축물은 10 내지 25 중량 %의 수소화된 스타 중합체를 함유한다.

질소-함유 유기 극성 화합물은 바람직하게 피페리딘, 모르폴린, 피레라진, 피리딘, 피롤리돈, 피롤, 벤조피롤, 퀴놀린, 인돌(상기 모두는 알케닐로 치환됨) 및 2-메틸비닐피리딘과 N-비닐이미다졸로 구성된 군으로 부터 선택된 중합성 질소-함유 복소환 화합물이다. 이 극성 화합물들 중 2-비닐피리딘 및 4-비닐피리딘이 가장 바람직하다.

자유 라디칼 개시제는 그래프트 중합에서 이러한 목적을 위하여 공지된 화합물들 중 임의의 것일 수 있으며, 일반적으로 삼차-부틸히드로퍼옥사이드, 삼차-부틸 퍼벤조에이트 및 이-삼차-부틸 퍼벤조에이트 및 이-삼차-부틸 퍼옥사이드가 편리한 물질이다. 광유 반응 매체는 바람직하게 고 점도 지수의 광유, 예컨대 HV160 오일 ; 동적 점도(100°C) 4.73cst를 갖는 제품이다.

본 발명에 따른 커플링 억제제는, 최종 생성물의 전단 손실 성질을 증가시키려는 그래프트 공정의 경향을 억제하기 위하여 존재하는데, 그와 같은 경향은 두개의 질소-함유 극성 (예컨대, 4-비닐 피리딘) 별 모양 분자들 사이의 커플링 부반응(side reaction)으로 부터 주로 일어나는 것으로 믿어진다. 적당한 커플링 억제제들은 사슬 이동제, 즉 긴 사슬 알킬 머캅탄들, 특히 삼차 도데실 머캅탄과 같은 활성 수소 원자를 함유하는 화합물들 ; 아니솔과 같은 파이-전자 공여 분자 ; 또는 N-비닐피롤리돈과 같은 공단량체들이다.

스타 중합체 상에 그래프트된 질소-함유 화합물의 양은 스타 중합체를 기준으로, 적당하게 1-20, 바람직하게 2-12, 특히 4.5% m/m 인 반면, 커플링 억제제의 양은 선택된 억제제의 성질에 따라 좌우된다. 삼차 도데실 머캅탄의 경우에 있어서의 양은, 모두 별 중합체를 기준으로, 적당하게 0.1-2% m/m, 바람직하게 0.25-1.0% m/m 이며 ; 아니솔의 경우에는 어느 정도 더 많은 양인 5-15 가 적당하고 특히 9% m/m가 바람직하며 ; N-비닐피롤리돈과 같은 공단량체의 경우에는 1-10%, 특히 2-3% m/m 이 바람직하다.

그래프트 수소화된 스타 중합체를 제조하는 방법은 70 내지 180°C 의 온도에서 수행될 수 있지만, 바람직하게는 110 내지 130°C 에서 수행될 수 있고, 120°C 에서의 그래프팅이 최종 생성물의 전단 손실 특성에 관한 최적 결과를 제공한다. (보다 높은 반응 온도를 요구하는) 짧은 반응 시간과 (120°C 에서 최적인) 만족할만한 전단 손실 특성 사이의 편리한 실행 절충은, 120°C 에서의 초기 반응(예컨대, 첫번째 시간 동안)에 이은 130°C 에서 몇 시간으로 끝나는 130°C 까지의 점진적인 가열(예컨대, 1-2 시간 동안)에 의해 얻어질 수 있다. 자유 라디칼 중합 개시제의 양은 스타 중합체 상에 필요한 그래프트 부위의 생성을 조절할 수 있도록 적절히 선택되며, 그리하여 그래프트 사슬의 수, 그래프트 사슬의 사슬-길이, 및 양이 중합체에 대해 일반적으로는 2.0% m/m 이나 1-10% m/m 의 범위 내에서 일반적으로 적절히 선택된다. 어떤 경우에는, 자유 라디칼 개시제 및 그래프트용 단량체 모두가 반응 과정에서 점진적으로 투입되는 것이 편리할 수 있다. 바람직하지 못한 부반응을 최소화하기 위해, 공정은 바람직하게 불활성 분위기, 편리하게 질소 하에서 수행되며, 압력은 1 바아(1×10<sup>5</sup> Pa)내지 50 바아(50×10<sup>5</sup> Pa)로서 사용에 있



[표 1]

실시예 번호	* 커플링 억제제	** 상대전단 손실	동적 점도(100℃) (c st) (x 10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /s)	후속 VD 엔진 시험 결과 <sup>△</sup>		
				AES	AEV	PSV
1	-	1.18	14.6	9.64	7.06	7.29
2	-	1.60	14.8	자료 없음	자료 없음	자료 없음
3	-	1.45	14.8	자료 없음	자료 없음	자료 없음
4	-	0.96	14.8	자료 없음	자료 없음	자료 없음
5	-	0.66	14.2	자료 없음	자료 없음	자료 없음
6	-	1.05	14.6	9.63	7.2	7.18
7	A 9 %	0.85	14.4	자료 없음	자료 없음	자료 없음
8	M 1.0 %	0.63	13.8	자료 없음	자료 없음	자료 없음
9	M 0.5 %	0.57	13.9	9.54	6.7	7.23
10	M 0.25 %	0.61	14.0	9.49	7.05	7.42
11***	NVP 2.25 %	0.71	14.4	9.58	7.61	7.24
s	-	0.25-0.28	13.7	9.54	5.33	7.14

(57) 청구의 범위

청구항 1

자유 라디칼 중합 개시제의 존재 하에 스타 중합체와 질소-함유 중합성 유기 극성 화합물을 접촉시키는 것으로 구성되는 그래프트된 스타 중합체의 제조 방법에 있어서, 광유 용매 내에서, 커플링 억제제로서 사슬이동제, 파이-전자 공여체, 또는 공단량체의 존재 하에 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는 그래프트된 스타 중합체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 커플링 억제제가 긴 사슬 알킬 머캅탄, 비닐-복소환 공단량체, 또는 아니솔인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 머캅탄은 삼차 도데실 머캅탄이고 공단량체는 N-비닐 피롤리돈인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 질소-함유 중합성 유기 극성 화합물이 피페리딘, 모르폴린, 피페라진, 피리딘, 피롤리돈, 피롤, 벤조피롤, 퀴놀린, 인돌(이들 모두는 알케닐에 의해 치환됨) 및 2-메틸비닐피리딘과 N-비닐이미다졸로 구성된 군으로 부터 선택된 질소-함유 복소환 화합물인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 자유 라디칼 중합 개시제가 삼차-부틸 퍼벤조에이트 또는 이-삼차-부틸 퍼옥사이드인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 스타 중합체가 4-25 개의 중합체 아암들을 가지는 폴리(폴리비닐 방향족) 핵을 포함하며, 25,000 내지 1,250,000 의 수 평균 분자량을 가지는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 스타 중합체는 5 내지 10개의 수소화된 폴리이소프렌의 아암들을 가지는 폴리(디비닐벤젠) 핵을 포함하며; 이 아암들 각각은 5,000 내지 150,000 의 수 평균 분자량을 가지는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 스타 중합체를 기준으로, 질소-함유 극성 화합물의 양은 1-20% m/m 이고; 커플링 억제제의 양은 사슬 이동제에 대해 0.1-2% m/m 이고; 파이-전자 공여체에 대해 5-15% m/m, 또는 공단량체에 대해 1-10% m/m 인 방법.

청구항 9

제1항에 청구된 바와 같은 방법에 의해 제조된 그래프트 수소화된 스타 중합체.

청구항 10

제9항에 청구된 바와 같은 중합체 0.15 내지 20 중량%를 함유하는 오일로 구성되는 윤활유 조성물.