



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년10월19일
(11) 등록번호 10-2455761
(24) 등록일자 2022년10월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 145/14 (2006.01) C10M 107/28 (2006.01)
C10M 169/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C10M 145/14 (2013.01)
C10M 107/28 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7015692
- (22) 출원일자(국제) 2017년10월27일
심사청구일자 2020년09월03일
- (85) 번역문제출일자 2019년05월31일
- (65) 공개번호 10-2019-0080918
- (43) 공개일자 2019년07월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2017/077605
- (87) 국제공개번호 WO 2018/083027
국제공개일자 2018년05월11일
- (30) 우선권주장
16196796.3 2016년11월02일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020150143721 A*
KR1020100032417 A
KR1020110139254 A
KR1020080031225 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
에보닉스 오퍼레이션즈 게엠베하
독일 45128 에센 렐링하우저 스트라쎄 1-11
- (72) 발명자
손드자자, 로니
싱가포르 648161 싱가포르 #16-13 주룽 레이크 링크 3
펠링, 프랑크-올라프
독일 68165 만하임 리하르트-바그너-슈트라쎄 55
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 윤중복

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 낮은 작동 온도에서 개선된 점도 특징을 갖는 윤활제 조성물

(57) 요약

본 발명은 빗살형 중합체 및 합성 베이스 오일을 포함하는 윤활제 조성물에 관한 것이다. 윤활제 조성물은 낮은 작동 온도에서 개선된 점도 특징을 갖는다. 본 발명은 또한 8 이하의 R-계수를 갖는 윤활제를 제조하기 위한 빗살형 중합체의 용도이며, 여기서 R-계수는 -20℃에서의 동점도 및 +20℃에서의 동점도의 비로서 정의되는 것인 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C10M 169/041 (2013.01)
C10M 2205/028 (2013.01)
C10M 2205/0285 (2013.01)
C10M 2205/04 (2013.01)
C10M 2205/043 (2013.01)
C10M 2209/084 (2013.01)
C10M 2209/0845 (2013.01)
C10N 2020/04 (2020.05)
C10N 2020/071 (2020.05)

(72) 발명자

알리베르트, 미하엘

독일 64285 다름슈타트 그뤼너 베크 18아

홀트징거, 제니퍼

독일 60316 프랑크푸르트 암 마인 마우어베크 12

마이어, 스테판 칼

독일 55116 마인츠 클라라슈트라세 18

명세서

청구범위

청구항 1

하기를 포함하는 윤활제 조성물:

(A) 20 내지 90 중량%의 합성 베이스 오일로서, 상기 합성 베이스 오일은 ASTM D445에 따라 1 내지 10 mm²/s의 100℃에서의 동점도를 갖는 폴리알파올레핀인 합성 베이스 오일; 및

(B) 10 내지 80 중량%의 빗살형 중합체로서, 빗살형 중합체의 총 중량을 기준으로 하여 하기 단량체를 포함하는 빗살형 중합체:

- (a) 20 내지 35 중량%의 (메트)아크릴산 및 히드록실화 수소화 폴리부타디엔의 에스테르,
- (b) 0.2 중량% 내지 15 중량%의 스티렌,
- (c) 0.2 내지 20 중량%의 알킬 쇠에 12 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 알킬 메타크릴레이트, 및
- (d) 50 내지 70 중량%의 알킬 쇠에 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트.

청구항 2

제1항에 있어서, 윤활제 조성물이 8 이하의, -20℃에서의 윤활제 조성물의 동점도 (KV₋₂₀) 대 +20℃에서의 동점도 (KV₊₂₀)의 비, 즉 KV₋₂₀/KV₊₂₀을 특징으로 하며, 여기서 동점도는 ASTM D445에 따라 측정되는 것인 윤활제 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 합성 베이스 오일 (A)가 ASTM D445에 따라 1 내지 5 mm²/s의 100℃에서의 동점도를 갖는 폴리알파올레핀인 윤활제 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 합성 베이스 오일 (A)가 ASTM D445에 따라 2 내지 3 mm²/s의 100℃에서의 동점도를 갖는 폴리알파올레핀인 윤활제 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 윤활제 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 30 내지 80 중량%의 합성 베이스 오일 (A) 및 20 내지 70 중량%의 빗살형 중합체 (B)를 포함하는 것을 특징으로 하는 윤활제 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (a)의 히드록실화 수소화 폴리부타디엔이 4,000 내지 5,000 g/mol의 DIN 55672-1에 따른 수-평균 분자량 M_n을 갖는 것인 윤활제 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 빗살형 중합체 (B)가 빗살형 중합체의 총 중량을 기준으로 하여 하기를 포함하는 것인 윤활제 조성물:

- (a) 25 내지 30 중량%의 (메트)아크릴산 및 히드록실화 수소화 폴리부타디엔의 에스테르,
- (b) 0.2 내지 15 중량%의 스티렌,
- (c) 0.2 내지 15 중량%의 알킬 쇠에 12 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 알킬 메타크릴레이트,
- (d) 50 내지 65 중량%의 부틸메타크릴레이트, 및

(e) 0.1 내지 0.2 중량%의 메틸메타크릴레이트.

청구항 8

8 이하의 R-계수를 갖는 윤활제 조성물을 제조하기 위한 베이스 오일에 대한 첨가제로서의, 빗살형 중합체의 총 중량을 기준으로 하여 하기를 포함하는 빗살형 중합체이며:

(a) 20 내지 35 중량%의 (메트)아크릴산 및 히드록실화 수소화 폴리부타디엔의 에스테르,

(b) 0.2 내지 15 중량%의 스티렌,

(c) 0.2 내지 20 중량%의 알킬 쇠에 12 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 알킬 메타크릴레이트,

(d) 50 내지 65 중량%의 알킬 쇠에 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트,

여기서 상기 R-계수는 ASTM D445에 따라 측정된, -20℃에서의 윤활제 조성물의 동점도 대 +20℃에서의 동점도의 비로서 정의되고, 상기 베이스 오일은 ASTM D445에 따라 1 내지 10 mm²/s의 100℃에서의 동점도를 갖는 폴리알파올레핀 베이스 오일인 것인

빗살형 중합체.

청구항 9

제8항에 있어서, 베이스 오일이 ASTM D445에 따라 1 내지 5 mm²/s의 100℃에서의 동점도를 갖는 폴리알파올레핀 베이스 오일인 빗살형 중합체.

청구항 10

제8항에 있어서, 베이스 오일이 ASTM D445에 따라 2 내지 3 mm²/s의 100℃에서의 동점도를 갖는 폴리알파올레핀 베이스 오일인 빗살형 중합체.

청구항 11

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 윤활제 조성물이 1 내지 8의 R-계수를 갖는 것을 특징으로 하는 빗살형 중합체.

청구항 12

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 빗살형 중합체가 빗살형 중합체의 총 중량을 기준으로 하여 하기를 포함하는 것을 특징으로 하는 빗살형 중합체:

(a) 25 내지 30 중량%의 (메트)아크릴산 및 히드록실화 수소화 폴리부타디엔의 에스테르,

(b) 0.2 내지 15 중량%의 스티렌,

(c) 0.2 내지 15 중량%의 알킬 쇠에 12 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 알킬 메타크릴레이트,

(d) 50 내지 65 중량%의 부틸메타크릴레이트, 및

(e) 0.1 내지 0.2 중량%의 메틸메타크릴레이트.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 개선된 저온 점도 특성을 갖는, 산업적 적용에서 사용하기 위한 윤활제 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산업적 적용에서 사용하기 위한 윤활제는 전형적으로 베이스 오일, 예컨대 미네랄 오일 또는 합성 오일, 및 1종 이상의 첨가제를 포함한다. 첨가제는, 예를 들어, 감소된 마찰 및 마모, 증가된 점도, 개선된 점도 지수, 및 부식, 산화, 노화 또는 오염에 대한 내성을 전달한다.

[0003] 마찰을 감소시키는 윤활제의 능력은 그의 점도에 좌우된다. 일반적으로, 2개의 움직이는 표면이 여전히 이격되어 있도록 하는, 최소 점성 유체가 요망된다. 많은 윤활제 적용은 넓은 온도 범위에 걸쳐, 예를 들어, 엔진이 저온일 때 뿐만 아니라 그의 작동 온도에 도달해 있을 때에도 우수한 윤활제 특성을 요구한다. 따라서, 윤활제의 점도는 넓은 온도 범위에 걸쳐 일정한 윤활제 특성을 제공하기 위해, 온도에 따라 가능한 한 적게 변화해야 한다.

[0004] 윤활제의 점도의 온도-의존성은 점도 지수 (VI)에 의해 측정된다. 점도 지수가 높을수록, 온도에 따른 점도에서의 상대 변화가 적다. 점도 지수는 대부분의 엔진의 작동 조건을 잘 반영하는, 40℃에서의 동점도 (KV₄₀) 및 100℃에서의 동점도 (KV₁₀₀)로부터 결정된다. 점도 지수를 증가시키는 첨가제를 점도 지수 개선제 (VII)라 지칭한다.

[0005] 알킬 (메트)아크릴레이트의 중합체, 및 특히 폴리알킬(메트)아크릴레이트 기재 빗살형 중합체는 윤활제 오일에서 우수한 점도 지수 개선제로서 작용하는 것으로 관련 기술분야에 공지되어 있다.

[0006] 예를 들어, 미국 특허 5,565,130 및 5,597,871에는 점도 지수 개선제로서 폴리부타디엔-유래 거대단량체를 포함하는 빗살형 중합체를 사용하는 것이 개시되어 있다. 상기 문헌에는 저온 특성이 개시되지 않았다.

[0007] WO 2007/003238 A1에는 폴리올레핀-기재 거대단량체, 특히 폴리부타디엔-기재 메타크릴산 에스테르, 및 C1-C10 알킬 메타크릴레이트를 기재로 하는 유용성 빗살형 중합체가 기재되어 있다. 빗살형 중합체는 점도 지수 및 전단 안정성을 개선시키기 위해, 윤활제 오일용 첨가제로서 사용될 수 있다. 이들은 윤활제 오일에서 특히 높은 점도 지수-개선 작용을 제시한다. 상기 문헌에는 저온 특성이 개시되지 않았다.

[0008] 그러나, 점도 지수는 40℃ 미만의 온도에서의, 예를 들어 -20℃ 내지 +20℃의 저온 범위에서의 윤활제의 특성을 적절히 반영하지 않는다. 따라서, 기계 또는 엔진의 작동 온도에서 우수한 윤활제 특성을 갖는 윤활제가 반드시 엔진의 냉시동 단계 동안에도 마찬가지로 우수한 특성을 갖는 것은 아니다. 그러나, 윤활제의 냉시동 특성은 엔진의 개선된 연료 효율에 기여하는 중요한 인자이다.

[0009] 윤활제의 저온 특성은 -20℃에서의 동점도 대 +20℃에서의 동점도의 비로서 정의되는 R-계수에 의해 측정될 수 있다. -20℃에서의 동점도가 일반적으로 +20℃에서의 동점도보다 높기 때문에, R-계수는 일반적으로 1보다 크다. 따라서, -20℃와 +20℃ 사이의 좁은 점도 차이는 낮은 R-계수 (1에 가까운 R-계수)에 의해 반영된다.

[0010] 낮은 작동 온도에서 우수한 점도 특성을 갖는 윤활제 조성물을 제공하는 문제는 선행 기술에서 충분히 다루어지지 않았다. 주로, 선행 기술은 40℃ 내지 100℃에서 측정된 VI를 보고하나, 예를 들어, -20℃ 내지 +20℃에서의 점도 특징의 지표는 제공하지 않는다.

발명의 내용

[0011] 따라서, 본 발명의 목적은 우수한 저온 점도 특성을 갖는 윤활제 조성물을 제공하는 것이다. 특히, 윤활제 조성물의 -20℃ 및 +20℃에서의 동점도의 차이가 적어야 한다. 추가로 본 발명은 -20℃ 및 +20℃에서의 동점도 사이의 차이를 낮추기 위한 윤활제 조성물용 첨가제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 윤활제 조성물용 첨가제로서 특정 빗살형 중합체의 사용이 통상적인 점도 지수 개선제를 사용하는 것으로 달성

될 수 없는 놀랍게도 낮은 R-계수를 초래한다는 것이 밝혀졌다. 또한, 합성 베이스 오일 및 특정한 빗살형 중합체를 포함하는 윤활제 조성물이 놀랍게도 우수한 저온 점도 특징, 특히 놀랍게도 우수한 R-계수를 나타낸다는 것이 밝혀졌다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 따라서, 본 발명은 하기를 포함하는 윤활제 조성물로서:

[0014] (A) 합성 베이스 오일; 및

[0015] (B) 하기 단량체를 포함하는 빗살형 중합체:

(a) (메트)아크릴산 및 히드록실화 수소화 폴리부타디엔의 에스테르; 및

(b) 빗살형 중합체의 총 중량을 기준으로 하여 0.2 중량% 내지 15 중량%의 스티렌,

-20℃에서의 동점도 대 +20℃에서의 동점도의 비인 R-계수가 8 이하인 것을 특징으로 하는

윤활제 조성물에 관한 것이다.

[0020] 윤활제 조성물은 바람직하게는 8 이하의 R-계수에 의해 정의되며, 여기서 R-계수는 -20℃에서의 윤활제 조성물의 동점도 (KV₋₂₀) 대 +20℃에서의 동점도 (KV₊₂₀)의 비, 즉 KV₋₂₀/KV₊₂₀으로서 정의되고, 동점도는 ASTM D445에 따라 측정된다.

[0021] 바람직하게는, 윤활제 조성물은 1 내지 8의 R-계수를 갖는다.

[0022] 조성물은 바람직하게는 ASTM D445에 따라 40℃에서 특정 동점도를 산출하도록 배합된다. 이는 빗살형 중합체, 베이스 오일 및 임의적인 첨가제의 상대량을 조정함으로써 달성될 수 있다. 바람직하게는, 조성물은 ASTM D445에 따라 10 내지 120 mm²/s, 보다 바람직하게는 40 내지 100 mm²/s, 가장 바람직하게는 70 내지 80 mm²/s의 40℃에서의 동점도를 갖는다.

[0023] 바람직한 실시양태에서, 윤활제 조성물은 윤활제 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 하기를 포함한다:

[0024] (A) 20 내지 90 중량%, 바람직하게는 30 내지 80 중량%, 가장 바람직하게는 35 내지 80 중량%의 합성 베이스 오일, 및

[0025] (B) 10 내지 80 중량%, 바람직하게는 20 내지 70 중량%, 가장 바람직하게는 20 내지 65 중량%의 빗살형 중합체.

[0026] 적합한 합성 베이스 오일은 API 그룹 IV 오일로부터 선택된다. 폴리알파올레핀 (PAO)이 특히 바람직하다.

[0027] 합성 베이스 오일은 전형적으로 그의 동점도, 즉 임의의 첨가제 없이 순수한 베이스 오일의 동점도에 의해 특징화된다. 바람직하게는, 합성 베이스 오일은 ASTM D445에 따라 1 mm²/s 내지 20 mm²/s, 보다 바람직하게는 1 내지 10 mm²/s, 가장 바람직하게는 1 내지 5 mm²/s, 특히 바람직하게는 2 내지 3 mm²/s의 100℃에서의 동점도를 갖는다.

[0028] 한 실시양태에서, 합성 베이스 오일은 ASTM D445에 따라 1 mm²/s 내지 20 mm²/s, 보다 바람직하게는 1 내지 10 mm²/s, 가장 바람직하게는 1 내지 5 mm²/s, 특히 바람직하게는 2 내지 3 mm²/s의 100℃에서의 동점도를 갖는 폴리알파올레핀이다.

[0029] 본 발명과 관련하여 빗살형 중합체는 백본 또는 주쇄라고도 지칭되는 제1 중합체, 및 측쇄라 지칭되며 백본에 공유 결합된 다수의 추가의 중합체를 포함한다. 본 발명의 경우에, 빗살형 중합체의 백본은 언급된 (메트)아크릴레이트의 상호연결된 불포화 기에 의해 형성된다. (메트)아크릴산 에스테르의 에스테르 기, 스티렌 단량체의 페닐 라디칼, 및 추가의 자유-라디칼 중합성 공단량체의 치환기가 빗살형 중합체의 측쇄를 형성한다. 용어 "주쇄"는 주쇄의 쇠 길이가 측쇄의 쇠 길이보다 반드시 길다는 것을 의미하는 것은 아니다.

[0030] 본 발명의 하나의 중요한 측면은 빗살형 중합체 내 스티렌의 양이다. 본 발명과 관련하여, 단량체, 예컨대 스티렌의 양은 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 한 중량 퍼센트로 주어진다. 여기서, 용어 "단량체 혼합물의 총 중량"은 중합을 용이하게 하기 위해 단량체 혼합물에 첨가될 수 있는 임의의 첨가제, 예컨대 중합 개시제, 중합 촉진제, 쇠 전달제 및 희석제를 제외한, 단량체의 총 중량을 지칭한다. 단량체 혼합물에 존재하는 모든

상이한 단량체가 대등하게 공중합체에 잘 혼입된다면, 단량체 혼합물 중 단량체의 상대량은 공중합체 내 상응하는 단량체 단위의 상대량에 상응한다.

[0031] 한 실시양태에서, 빗살형 중합체 (B)는 빗살형 중합체의 총 중량을 기준으로 하여 하기를 포함한다:

[0032] (a) 적어도 20 중량%의 (메트)아크릴산 및 히드록실화 수소화 폴리부타디엔의 에스테르,

[0033] (b) 0.2 중량% 내지 15 중량%의 스티렌, 및

[0034] (c) 임의적으로 추가의 공단량체.

[0035] 본 발명에 따라 사용되는 히드록실화 수소화 폴리부타디엔은 4,000 내지 6,000 g/mol, 바람직하게는 4,000 내지 5,000 g/mol의 수-평균 몰 질량 M_n 을 갖는다. 그의 높은 몰 질량 때문에, 히드록실화 수소화 폴리부타디엔은 본 발명과 관련하여 거대알콜이라고도 지칭될 수 있다.

[0036] 수-평균 중량 M_n 은 상업적으로 입수가 가능한 폴리부타디엔 표준물을 사용하여 크기 배제 크로마토그래피에 의해 결정된다. 결정은 용리액으로서 THF를 사용하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 DIN 55672-1에 따라 실시된다.

[0037] 바람직하게는, 히드록실화 수소화 폴리부타디엔은 적어도 99%의 수소화 수준을 갖는다. 본 발명의 공중합체에 대해 결정될 수 있는 수소화 수준의 대안적 척도는 아이오딘가이다. 아이오딘가는 100 g의 공중합체 상에 첨가될 수 있는 아이오딘의 그램 수를 지칭한다. 바람직하게는, 본 발명의 공중합체는 100 g의 공중합체당 5 g 이하의 아이오딘의 아이오딘가를 갖는다. 아이오딘가는 DIN 53241-1:1995-05에 따라 와이스 방법에 의해 결정된다.

[0038] 바람직한 히드록실화 수소화 폴리부타디엔은 GB 2270317에 따라 수득될 수 있다.

[0039] 일부 히드록실화 수소화 폴리부타디엔은 또한 상업적으로 입수가 가능하다. 상업용 히드록실화 수소화 폴리부타디엔은, 예를 들어, 크라톤 폴리머스 게엠베하(Kraton Polymers GmbH) (독일 에쉬본)로부터의 크라톤 리퀴드(Kraton Liquid)® L-1203을 포함하며, 이는 $M_n = 4200$ g/mol의, 각각 약 50%의 1,2 반복 단위 및 1,4 반복 단위를 갖는, 약 98 중량%의 정도로 OH-관능화된 수소화 폴리부타디엔 (또한 올레핀 공중합체 OCP라 불림)이다. 수소화 폴리부타디엔을 기재로 하는 적합한 알콜의 추가의 공급업체는 토탈(Total) (파리)의 자회사인 크레이밸리(Cray Valley) (파리), 또는 사토머 캄파니(Sartomer Company) (미국 펜실베이니아주 엑스톤)이다.

[0040] 모노히드록실화 수소화 폴리부타디엔이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 히드록실화 수소화 폴리부타디엔은 히드록시에틸- 또는 히드록시프로필-종결된 수소화 폴리부타디엔이다. 히드록시프로필-종결된 폴리부타디엔이 특히 바람직하다.

[0041] 이들 모노히드록실화 수소화 폴리부타디엔은 먼저 부타디엔 단량체를 음이온 중합에 의해 폴리부타디엔으로 전환시킴으로써 제조될 수 있다. 후속적으로, 폴리부타디엔 단량체와 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드의 반응에 의해, 히드록시-관능화된 폴리부타디엔이 제조될 수 있다. 이러한 히드록실화 폴리부타디엔은 적합한 전이 금속 촉매의 존재 하에 수소화될 수 있다.

[0042] 본 발명에 따라 사용되는 (메트)아크릴산 및 기재된 히드록실화 수소화 폴리부타디엔의 에스테르는, 그의 높은 몰 질량 때문에, 본 발명과 관련하여 거대단량체라고도 지칭된다.

[0043] 용어 "(메트)아크릴산"은 아크릴산 및 메타크릴산 및 그의 혼합물을 지칭하며; 메타크릴산이 특히 바람직하다. 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴산의 에스테르 및 메타크릴산의 에스테르 및 그의 혼합물을 지칭하며; 메타크릴산의 에스테르가 특히 바람직하다.

[0044] 본 발명에 따라 사용되는 거대단량체는 알킬 (메트)아크릴레이트의 에스테르교환에 의해 제조될 수 있다. 알킬 (메트)아크릴레이트와 히드록실화 수소화 폴리부타디엔의 반응이 본 발명의 에스테르를 형성한다. 반응물로서 메틸 (메트)아크릴레이트 또는 에틸 (메트)아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다.

[0045] 이러한 에스테르교환은 널리 공지되어 있다. 예를 들어, 이러한 목적을 위해 불균질 촉매 시스템, 예컨대 수산화리튬/산화칼슘 혼합물 (LiOH/CaO), 순수한 수산화리튬 (LiOH), 리튬 메톡시드 (LiOMe) 또는 소듐 메톡시드 (NaOMe), 또는 균질 촉매 시스템 예컨대 이소프로필 티타네이트 (Ti(OiPr)₄) 또는 디옥틸주석 옥시드 (Sn(Oct)₂)를 사용하는 것이 가능하다. 반응은 평형 반응이다. 따라서, 방출된 저분자량 알콜은 전형적으로, 예를 들어 증류에 의해 제거된다.

- [0046] 추가로, 거대단량체는, 예를 들어, (메트)아크릴산 또는 (메트)아크릴산 무수물로부터, 바람직하게는 p-톨루엔 술폰산 또는 메탄술폰산에 의한 산성 촉매작용 하에, 또는 유리 메타크릴산으로부터 DCC 방법 (디시클로헥실카르보디이미드)에 의해 진행되는 직접 에스테르화에 의해 수득될 수 있다.
- [0047] 게다가, 본 발명의 히드록실화 수소화 폴리부타디엔은 산 클로라이드 예컨대 (메트)아크릴로일 클로라이드와의 반응에 의해 에스테르로 전환될 수 있다.
- [0048] 바람직하게는, 본 발명의 에스테르의 상기 상술된 제조에서, 중합 억제제, 예를 들어 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리디노옥실 라디칼 및/또는 히드로퀴논 모노메틸 에테르가 사용된다.
- [0049] 본 발명에 따라 사용되는 일부 거대단량체는 또한, 예를 들어 크라톤 폴리머스 게엠베하 (독일 에쉬본)로부터의 크라톤 리퀴드® L-1253으로서 상업적으로 입수가 가능하며, 이는 크라톤 리퀴드® L-1203으로부터 제조되며, 각각 약 50%의 1,2 반복 단위 및 1,4 반복 단위를 갖는, 약 96 중량%의 정도로 메타크릴레이트-관능화된 수소화 폴리부타디엔이다. 크라톤® L-1253은 또한 GB 2270317에 따라 합성된다.
- [0050] 거대단량체 및 스티렌 이외에도, 단량체 혼합물은 또한 추가의 공단량체, 예를 들어 다른 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다.
- [0051] 알킬 쇠에 1 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트 (C_1 내지 C_{22} 알킬 (메트)아크릴레이트라고도 지칭됨)가 특히 바람직하다.
- [0052] 적합한 알킬 (메트)아크릴레이트는, 예를 들어, 메틸 및 에틸 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트 (BMA) 및 아크릴레이트 (BA), 이소부틸 메타크릴레이트 (IBMA), 헥실 및 시클로헥실 메타크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 (EHA), 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 노닐 메타크릴레이트, 데실 메타크릴레이트, 이소데실 메타크릴레이트 (IDMA, 분지형 (C_{10})알킬 이성질체 혼합물을 기재로 함), 운데실 메타크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트 (또한 라우릴 메타크릴레이트로서 공지됨), 트리데실 메타크릴레이트, 테트라데실 메타크릴레이트 (또한 미리스틸 메타크릴레이트로서 공지됨), 펜타데실 메타크릴레이트, 헥사데실 메타크릴레이트 (또한 세틸 메타크릴레이트로서 공지됨), 헵타데실 메타크릴레이트, 옥타데실 메타크릴레이트 (또한 스테아릴 메타크릴레이트로서 공지됨), 노나데실 메타크릴레이트, 에이코실 메타크릴레이트, 베헤닐 메타크릴레이트 및 그의 조합이다.
- [0053] 적합한 C_{10} -15 알킬 (메트)아크릴레이트는, 예를 들어, 데실 (메트)아크릴레이트, 운데실 (메트)아크릴레이트, 5-메틸운데실 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, 2-메틸도데실 (메트)아크릴레이트, 트리데실 (메트)아크릴레이트, 5-메틸트리데실 (메트)아크릴레이트, 테트라데실 (메트)아크릴레이트 및/또는 펜타데실 (메트)아크릴레이트를 포함한다.
- [0054] 특히 바람직한 C_{10} -15 알킬 (메트)아크릴레이트는 선형 C_{12} -14 알콜 혼합물의 (메트)아크릴산 에스테르 (C_{12} -14 알킬 (메트)아크릴레이트)이다.
- [0055] 한 실시양태에서, 빗살형 중합체 (B)는 빗살형 중합체의 총 중량을 기준으로 하여 하기를 포함한다:
- [0056] (a) 20 중량% 내지 50 중량%의 (메트)아크릴산 및 히드록실화 수소화 폴리부타디엔의 에스테르,
- [0057] (b) 0.2 중량% 내지 15 중량%의 스티렌, 및
- [0058] (c) 최대 70 중량%의 알킬 쇠에 1 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트.
- [0059] 한 실시양태에서, 빗살형 중합체는 빗살형 중합체의 총 중량을 기준으로 하여 하기를 포함한다:
- [0060] (a) 20 중량% 내지 35 중량%의 (메트)아크릴산 및 히드록실화 수소화 폴리부타디엔의 에스테르,
- [0061] (b) 0.2 중량% 내지 15 중량%의 스티렌,
- [0062] (c) 0.2 중량% 내지 20 중량%의 알킬 쇠에 12 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트, 및
- [0063] (d) 50 중량% 내지 70 중량%의 알킬 쇠에 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트.
- [0064] 한 실시양태에서, 빗살형 중합체 (B)는 빗살형 중합체의 총 중량을 기준으로 하여 하기를 포함한다:
- [0065] (a) 25 중량% 내지 30 중량%의 (메트)아크릴산 및 히드록실화 수소화 폴리부타디엔의 에스테르,
- [0066] (b) 0.2 중량% 내지 15 중량%의 스티렌,

- [0067] (c) 0.2 중량% 내지 15 중량%의 알킬 쇠에 12 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 알킬 메타크릴레이트,
- [0068] (d) 50 중량% 내지 65 중량%의 부틸메타크릴레이트, 및
- [0069] (e) 0.1 중량% 내지 0.2 중량%의 메틸메타크릴레이트.
- [0070] 본 발명에 따른 폴리알킬(메트)아크릴레이트 기재 빗살형 중합체는 바람직하게는 라디칼 중합에 의해 수득될 수 있다. 그러나, 빗살형 중합체는 또한 중합체-유사 반응 및/또는 그라프트 공중합에 의해서도 수득될 수 있다.
- [0071] 한 실시양태에서, 빗살형 중합체는 하기 단계를 수반하는 라디칼 중합에 의해 수득될 수 있다:
- [0072] a) 지시된 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 제공하는 단계; 및
- [0073] b) 단량체 혼합물에서의 라디칼 중합을 개시하는 단계.
- [0074] 중합 반응은 바람직하게는 단량체 혼합물을 라디칼 개시제와 혼합함으로써 개시된다. 일부 경우에는, 중합을 개시하기 위해 반응 혼합물을 하기 명시된 반응 온도로 가열할 필요가 있을 수 있다.
- [0075] 라디칼 개시제는 임의의 널리 공지된 자유-라디칼-생성 화합물 예컨대 퍼옥시, 히드로퍼옥시 및 아조 개시제, 예컨대, 예를 들어, 아세틸 퍼옥시드, 벤조일 퍼옥시드, 라우로일 퍼옥시드, tert-부틸 퍼옥시이소부티레이트, 카프로일 퍼옥시드, 쿠멘 히드로퍼옥시드, 1,1-디(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로hex산, 아조비스이소부티로니트릴 및 tert-부틸 퍼옥토에이트 (또한 tert-부틸퍼옥시-2-에틸hex사노에이트로서 공지됨)로부터 선택될 수 있다. 바람직한 라디칼 개시제는 벤조일 퍼옥시드, 라우로일 퍼옥시드, tert-부틸 퍼옥시이소부티레이트, 아조비스이소부티로니트릴 및 tert-부틸 퍼옥토에이트이다. tert-부틸 퍼옥토에이트가 특히 바람직하다. 개시제 농도는 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 전형적으로 0.025 내지 1 wt-%, 바람직하게는 0.05 내지 0.75 wt-%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 0.5 wt-%, 가장 바람직하게는 0.2 내지 0.4 wt-%이다.
- [0076] 중합은 바람직하게는 반응 혼합물의 비점 미만의 온도에서 수행된다. 바람직하게는, 온도는 60 내지 150°C, 보다 바람직하게는 85 내지 130°C, 가장 바람직하게는 90 내지 110°C의 범위이다.
- [0077] 1종 이상의 중합 촉진제가 또한 단량체 혼합물에 첨가될 수 있다. 적합한 촉진제는, 예를 들어, 4급 암모늄 염 예컨대 벤질(수소화-탈로우)-디메틸암모늄 클로라이드 및 아민을 포함한다. 바람직하게는 촉진제는 탄화수소 중에서 가용성이다. 이들 촉진제는 사용되는 경우에, 개시제의 총 중량을 기준으로 하여 1 내지 50 wt-%, 바람직하게는 5 내지 25 wt-%의 수준으로 존재한다.
- [0078] 쇠 전달제가 또한 공중합체의 분자량을 제어하기 위해 첨가될 수 있다. 바람직한 쇠 전달제는 알킬 메르캅탄 예컨대 라우릴 메르캅탄 (또한 도데실 메르캅탄, DDM으로서 공지됨)이다. 쇠 전달제의 양은 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 5 wt-% 이하, 보다 바람직하게는 2 wt-% 이하이다.
- [0079] 희석제가 또한 단량체 혼합물에 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 제1 및 제2 반응 혼합물은 각각 최대 60 wt-%, 보다 바람직하게는 5 내지 60 wt-%, 가장 바람직하게는 10 내지 60 wt-%의 희석제를 포함한다.
- [0080] 비-수성 용액 중합의 경우에 본 발명의 방법에서 사용하기에 적합한 희석제 중에는 방향족 탄화수소 (예컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 방향족 나프타), 염소화 탄화수소 (예컨대 에틸렌 디클로라이드, 클로로벤젠 및 디클로로벤젠), 에스테르 (예컨대 에틸 프로피오네이트 또는 부틸 아세테이트), (C6-C20)지방족 탄화수소 (예컨대 시클로hex산, 헵탄 및 옥탄), 미네랄 오일 (예컨대 파라핀계 및 나프텐계 오일) 또는 합성 베이스 오일 (예컨대 폴리([알파]-올레핀) 올리고머 (PAO) 윤활 오일, 예를 들어, [알파]-테센 이량체, 삼량체 및 그의 혼합물)이 있다.
- [0081] 본 발명에 따른 윤활제 조성물은 유동점 강하제, 마모방지제, 산화방지제, 분산제, 세제, 마찰 개질제, 소포제, 극압 첨가제 및 부식 억제제로 이루어진 군으로부터 선택된 보조 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 보조 첨가제는 윤활제 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.1 내지 25 중량-%의 양으로 첨가된다.
- [0082] 적합한 유동점 강하제는 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 염소화 파라핀-나프탈렌 축합물, 염소화 파라핀-페놀 축합물, 폴리메타크릴레이트, 폴리알킬스티렌 등을 포함한다. 5,000 내지 50,000 g/mol의 질량-평균 분자량을 갖는 폴리메타크릴레이트가 바람직하다.
- [0083] 바람직한 마모방지 및 극압 첨가제는 황-함유 화합물 예컨대 아연 디티오포스페이트, 아연 디-C3-12-알킬디티오포스페이트 (ZnDTP), 아연 포스페이트, 아연 디티오키르바메이트, 몰리브덴 디티오키르바메이트, 몰리브덴 디티오포스페이트, 디술폰드, 황화 올레핀, 황화 오일 및 지방, 황화 에스테르, 티오키르바메이트, 티오키르바

메이트, 폴리술퍼드 등; 인-함유 화합물 예컨대 포스파이트, 포스페이트, 예를 들어 트리알킬 포스페이트, 트리아릴 포스페이트, 예를 들어 트리크레실 포스페이트, 아민-중화 모노- 및 디알킬 포스페이트, 에톡실화 모노- 및 디알킬 포스페이트, 포스포네이트, 포스핀, 이들 화합물의 아민 염 또는 금속 염 등; 황 및 인-함유 마모방지제 예컨대 티오포스파이트, 티오포스페이트, 티오포스포네이트, 이들 화합물의 아민 염 또는 금속 염 등을 포함한다.

[0084] 적합한 산화방지제는, 예를 들어, 페놀-기재 산화방지제 및 아민-기재 산화방지제를 포함한다.

[0085] 페놀-기재 산화방지제는, 예를 들어, 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트; 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀); 4,4'-비스(2,6-디-t-부틸페놀); 4,4'-비스(2-메틸-6-t-부틸페놀); 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-t-부틸페놀); 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸 페놀); 4,4'-부틸리덴비스(3-메틸-6-t-부틸페놀); 4,4'-이소프로필리덴비스(2,6-디-t-부틸페놀); 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-노닐페놀); 2,2'-이소부틸리덴비스(4,6-디메틸페놀); 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-시클로헥실페놀); 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀; 2,6-디-t-부틸-4-에틸-페놀; 2,4-디메틸-6-t-부틸페놀; 2,6-디-t-아밀-p-크레졸; 2,6-디-t-부틸-4-(N,N'-디메틸아미노메틸페놀); 4,4'-티오비스(2-메틸-6-t-부틸페놀); 4,4'-티오비스(3-메틸-6-t-부틸페놀); 2,2'-티오비스(4-메틸-6-t-부틸페놀); 비스(3-메틸-4-히드록시-5-t-부틸벤질) 술퍼드; 비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질) 술퍼드; n-옥틸-3-(4-히드록시-3,5-디-t-부틸페닐)프로피오네이트; n-옥타데실-3-(4-히드록시-3,5-디-t-부틸페닐)프로피오네이트; 2,2'-티오[디에틸-비스-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] 등을 포함한다. 이들 중에서, 비스-페놀-기재 산화방지제 및 에스테르 기 함유 페놀-기재 산화방지제가 특히 바람직하다.

[0086] 아민-기재 산화방지제는, 예를 들어, 모노알킬디페닐아민 예컨대 모노옥틸디페닐아민, 모노노닐디페닐아민 등; 디알킬디페닐아민 예컨대 4,4'-디부틸디페닐아민, 4,4'-디펜틸디페닐아민, 4,4'-디헥실디페닐아민, 4,4'-디헵틸디페닐아민, 4,4'-디옥틸디페닐아민, 4,4'-디노닐디페닐아민 등; 폴리알킬디페닐아민 예컨대 테트라부틸디페닐아민, 테트라헥실디페닐아민, 테트라옥틸디페닐아민, 테트라노닐디페닐아민 등; 나프틸아민, 구체적으로 알파-나프틸아민, 페닐-알파-나프틸아민 및 추가의 알킬-치환된 페닐-알파-나프틸아민 예컨대 부틸페닐-알파-나프틸아민, 펜틸페닐-알파-나프틸아민, 헥실페닐-알파-나프틸아민, 헵틸페닐-알파-나프틸아민, 옥틸페닐-알파-나프틸아민, 노닐페닐-알파-나프틸아민 등을 포함한다. 이들 중에서, 디페닐아민이 그의 산화방지 효과의 관점에서 나프틸아민보다 바람직하다.

[0087] 적합한 산화방지제는 추가로 황 및 인 함유 화합물, 예를 들어 금속 디티오포스페이트, 예를 들어 아연 디티오포스페이트 (ZnDTP), "OOS 트리아스테르" = 디티오인산의 올레핀, 시클로펜타디엔, 노르보르나디엔, α-피넨, 폴리부텐, 아크릴산 에스테르, 말레산 에스테르로부터의 활성화된 이중 결합과의 반응 생성물 (연소 시 무회분); 유기황 화합물, 예를 들어 디알킬 술퍼드, 디아릴 술퍼드, 폴리술퍼드, 개질된 티올, 티오펜 유도체, 크산테이트, 티오글리콜, 티오알데히드, 황-함유 카르복실산; 헤테로시클릭 황/질소 화합물, 특히 디알킬디메르캅토티아디아졸, 2-메르캅토벤조이미다졸; 아연 비스(디알킬디티오카르바메이트) 및 메틸렌 비스(디알킬디티오카르바메이트); 유기인 화합물, 예를 들어 트리알릴 및 트리알킬 포스파이트; 유기구리 화합물 및 과염기화 칼슘- 및 마그네슘-기재 폐녹시드 및 살리실레이트로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0088] 적절한 분산제는 폴리(이소부틸렌) 유도체, 예를 들어 폴리(이소부틸렌)숙신이미드 (PIBSI), 예컨대 분산화된 PIBSI; 및 N/O 관능기를 갖는 에틸렌-프로필렌 올리고머를 포함한다.

[0089] 바람직한 세제는 금속-함유 화합물, 예를 들어 폐녹시드; 살리실레이트; 티오포스포네이트, 특히 티오피로포스포네이트, 티오포스포네이트 및 포스포네이트; 술포네이트 및 카르보네이트를 포함한다. 이들 화합물은 금속으로서, 특히 칼슘, 마그네슘 및 바륨을 함유할 수 있다. 이들 화합물은 바람직하게는 중성 또는 과염기화 형태로 사용될 수 있다.

[0090] 사용되는 마찰 개질제는 기계적 작용 화합물, 예를 들어 몰리브데넘 디술퍼드, 흑연 (플루오린화 흑연 포함), 폴리(트리플루오로에틸렌), 폴리이미드, 폴리이미드; 흡착 층을 형성하는 화합물, 예를 들어 장쇄 카르복실산, 지방산 에스테르, 에테르, 알콜, 아민, 아마이드, 이미드; 마찰화학 반응을 통해 층을 형성하는 화합물, 예를 들어 포화 지방산, 인산 및 티오인산 에스테르, 크산토게네이트, 황화 지방산; 중합체-유사 층을 형성하는 화합물, 예를 들어 에톡실화 디카르복실산 부분 에스테르, 디알킬 프탈레이트, 메타크릴레이트, 불포화 지방산, 황화 올레핀 또는 유기금속 화합물, 예를 들어 몰리브데넘 화합물 (몰리브데넘 디티오포스페이트 및 몰리브데넘 디티오카르바메이트 MoDTC) 및 그의 ZnDTP와의 조합, 구리-함유 유기 화합물을 포함할 수 있다.

- [0091] 적합한 소포제는 실리콘 오일, 플루오로실리콘 오일, 플루오로알킬 에테르 등이다.
- [0092] 상기 상술된 첨가제는, 특히, 문헌 [T. Mang, W. Dresel (eds.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001; R. M. Mortier, S. T. Orszulik (eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants"]에 상세히 기재되어 있다.
- [0093] 본 발명에 따른 윤활제 조성물은, 몇 가지를 예로 들자면, 산업용 기어 오일, 풍력 발전용 터빈을 위한 윤활제, 압축기 오일, 유압 유체, 제지기 윤활제, 엔진 또는 모터 오일, 변속기 및/또는 구동렬 유체, 기계 공구 윤활제, 금속가공 유체 및 변압기 오일을 포함한 다양한 적용에 있어서 유용할 수 있다.
- [0094] 추가 측면에서, 본 발명은 또한, 바람직하게는 8 이하의 R-계수를 갖는 것을 특징으로 하는 윤활제 조성물을 제조하기 위한 베이스 오일에 대한 첨가제로서의 상기 기재된 바와 같은 빗살형 중합체의 용도이며, 여기서 R-계수는 ASTM D445에 따라 측정된, -20℃에서의 윤활제 조성물의 동점도 대 +20℃에서의 동점도의 비로서 정의되는 것인 용도에 관한 것이다. 바람직하게는, 윤활제 조성물은 1 내지 8의 R-계수를 갖는다.
- [0095] 바람직하게는, 윤활제 조성물은 합성 베이스 오일을 포함한다. 베이스 오일은 바람직하게는 폴리알파올레핀, 나프텐계 베이스 오일 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, 윤활제 조성물은 ASTM D445에 따라 1 mm²/s 내지 20 mm²/s, 보다 바람직하게는 1 내지 10 mm²/s, 가장 바람직하게는 1 내지 5 mm²/s, 특히 바람직하게는 2 내지 3 mm²/s의 100℃에서의 동점도를 갖는 폴리알파올레핀 베이스 오일을 포함한다.
- [0096] 윤활제 조성물은 바람직하게는 ASTM D445에 따라 10 내지 120 mm²/s, 보다 바람직하게는 40 내지 100 mm²/s, 가장 바람직하게는 70 내지 80 mm²/s의 40℃에서의 동점도를 갖는다.
- [0097] 추가 측면에서, 본 발명은 8 이하, 바람직하게는 1 내지 8의 R-계수를 갖는 윤활제 조성물을 제조하는 방법으로서, 여기서 R-계수는 ASTM D445에 따라 측정된, -20℃에서의 윤활제 조성물의 동점도 대 +20℃에서의 동점도의 비로서 정의되고, 방법은 합성 베이스 오일에 본 발명에 따른 빗살형 중합체를 첨가하는 단계를 포함하고, 합성 베이스 오일은 바람직하게는 ASTM D445에 따라 1 mm²/s 내지 20 mm²/s, 보다 바람직하게는 1 내지 10 mm²/s, 가장 바람직하게는 1 내지 5 mm²/s, 특히 바람직하게는 2 내지 3 mm²/s의 100℃에서의 동점도를 갖는 폴리알파올레핀 베이스 오일인 방법에 관한 것이다.
- [0098] 방법은 바람직하게는 빗살형 중합체를, ASTM D445에 따라 10 내지 120 mm²/s, 보다 바람직하게는 40 내지 100 mm²/s, 가장 바람직하게는 70 내지 80 mm²/s의 40℃에서의 동점도를 갖는 윤활제 조성물을 얻기 위한 양으로 첨가하는 것을 특징으로 한다.
- [0099] 실험 파트
- [0100] 히드록실화 수소화 폴리부타디엔의 합성
- [0101] 제조된 거대알콜은 평균 몰 질량 $M_n = 4750$ g/mol을 갖는 히드록시프로필-종결된 수소화 폴리부타디엔이었다.
- [0102] 거대알콜을 20-45℃에서 부틸리튬을 사용한 1,3-부타디엔의 음이온 중합에 의해 합성하였다. 목적하는 중합도의 달성 시, 프로필렌 옥시드를 첨가하여 반응을 중단시키고, 메탄올을 사용한 침전에 의해 리튬을 제거하였다. 후속적으로, 중합체를 최대 140℃ 및 200 bar의 압력에서 귀금속 촉매 존재 하 수소 분위기 하에 수소화시켰다. 수소화가 끝난 후, 귀금속 촉매를 제거하고, 유기 용매를 감압 하에 휘발시켰다. 최종적으로, 베이스 오일 NB 3020을 사용하여 70 중량%의 중합체 함량으로 희석하였다.
- [0103] 거대알콜은 비닐 함량이 61%이고, 수소화 수준이 > 99%이며, OH 관능기가 > 98%였다. 이들 값은 H-NMR (핵 공명 분광분석법)에 의해 결정되었다.
- [0104] 거대단량체 (MM)의 합성
- [0105] 사브르 교반기, 공기 유입 튜브, 제어기가 있는 열전쌍, 가열 맨틀, 3 mm 와이어 나선의 랜덤 패킹을 갖는 칼럼, 증기 분배기, 상부 온도계, 환류 응축기 및 기부 냉각기가 장착된 2 L 교반 장치에서, 1000 g의 상기 기재된 거대알콜을 450 g의 메틸 메타크릴레이트 (MMA) 중에 60℃에서 교반함으로써 용해시켰다. 용액에 20 ppm의 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실 라디칼 및 200 ppm의 히드로퀴논 모노메틸 에테르를 첨가하였다. 안정

화를 위해 공기를 통과시키면서 MMA 환류까지 가열한 후 (저부 온도 약 110℃), 공비 건조를 위해 약 20 g의 MMA를 증류시켰다. 95℃로 냉각시킨 후, 0.30 g의 LiOCH₃을 첨가하고, 혼합물을 다시 환류까지 가열하였다. 약 1시간의 반응 시간 후, 상부 온도는 메탄올 형성으로 인해 ~64℃로 떨어졌다. 형성된 메탄올/MMA 공비혼합물을 약 100℃의 일정한 상부 온도가 다시 확립될 때까지 계속해서 증류시켰다. 이 온도에서, 혼합물을 추가로 1시간 동안 반응하도록 두었다. 추가의 후처리를 위해, MMA 벌크를 감압 하에 취출시켰다. 불용성 촉매 잔류물을 가압 여과 (사이즈(Seitz) T1000 심층 필터)에 의해 제거하였다. 하기 추가로 기재된 공중합체 합성으로 "혼입되는" NB 3020의 함량은 그에 따라 고려되었다.

[0106] 빗살형 중합체의 합성

[0107] 본 발명에 따른 빗살형 중합체를 하기 자유 라디칼 중합 절차에 따라 제조하였다.

[0108] 유리 비커에서, 100 g의 모든 단량체의 혼합물 (예를 들어 표 1에 상술된 바와 같음)을 90℃에서 에스테르 오일 (예를 들어 디이소노닐 아디페이트) 중에 대략 60% w/w 희석에 도달하도록 희석하였다. 그 후에, 이 희석된 혼합물의 35%를 교반 유리 반응기에 연속적으로 충전한 다음, 0.105 g의 개시제 t-부틸퍼옥시 2-에틸헥사노에이트를 첨가하였다. 나머지 단량체 혼합물을 서서히 3 h 동안 일정한 유량으로 유리 반응기에 첨가함과 동시에, 추가의 0.195 g의 개시제 t-부틸퍼옥시 2-에틸헥사노에이트를 첨가하며, 이 또한 3 h 동안 일정한 유량으로 도입하였다. 반응 온도는 90℃에서 일정하게 유지하였다. 3시간 후, 중합의 완료를 보장하기 위해 추가의 2x0.2 g의 개시제 t-부틸퍼옥시 2-에틸헥사노에이트를 단량체 공급이 끝난 지 2 및 5시간 후에 첨가하며, 그 동안 반응을 90℃에서 유지하였다. 반응이 끝났을 때, 추가의 희석 에스테르 오일을 첨가할 수 있다.

[0109] 라우릴 메타크릴레이트는 대략 73/27의 C₁₂ 대 C₁₄ 알킬 메타크릴레이트의 비를 갖는 선형 C₁₂ 및 C₁₄ 알킬 메타크릴레이트의 혼합물이다.

[0110] 본 발명에 따른 예시적인 공중합체를 제조하는데 사용된 단량체 혼합물의 조성이 하기 표 1에 주어져 있다. 단량체의 양은 빗살형 중합체의 총 중량을 기준으로 한 중량-%로서 주어진다.

[0111] 표 1: 본 발명을 뒷받침하기 위해 제조된 빗살형 중합체의 순 조성

빗살형 중합체	A (본 발명)	B (본 발명)	C (CE)
거대단량체	30%	25%	42%
라우릴 메타크릴레이트 (C ₁₂ 대 C ₁₄ 메타크릴레이트)	15%	0.2%	0.2%
메틸 메타크릴레이트	0.2%	0.2%	0.2%
n-부틸 메타크릴레이트	54.6%	63.55%	17.8%
스티렌	0.2%	11.05%	39.8%
총	100	100	100

[0112]

[0113] CE = 비교 실시예

[0114] 빗살형 중합체 A 및 B는 본 발명의 실시예이며, 본 발명에 의해 청구된 스티렌 함량을 갖는다. 빗살형 중합체 C는 비교 실시예이며, 보다 다량의 스티렌을 포함한다. 이는 보다 다량의 스티렌이 보다 높은 R-계수를 유도한다는 것을 제시하기 위해 제조되었다.

[0115] 하기 폴리알킬메타크릴레이트는 점도 지수 개선제로서 공지되어 있으며, 비교 윤활제 조성물에 사용되었다. 이들은 1-8의 청구된 범위 내에 있는 R-계수가 (메트)아크릴산 및 히드록실화 수소화 폴리부타디엔의 에스테르를 특정 양으로 포함하는 빗살형 중합체를 사용하는 것에 의해서만 도달될 수 있다는 것을 제시하기 위해 제조되었다.

[0116] 비교 공중합체 D는 89.97 중량%의 도데실 펜타데실 메타크릴레이트 및 10.03 중량%의 메틸 메타크릴레이트로부터 유사한 상기 언급된 자유 라디칼 중합 절차를 통해 제조된 폴리알킬메타크릴레이트이다.

[0117] 도데실 펜타데실 메타크릴레이트는 16 내지 26 중량%의 C₁₂ 알킬 메타크릴레이트, 24 내지 34 중량%의 C₁₃ 알킬

메타크릴레이트, 24 내지 34 중량%의 C₁₄ 알킬 메타크릴레이트, 및 16 내지 26 중량%의 C₁₅ 알킬 메타크릴레이트, 및 대략 80%의 선형 알킬 메타크릴레이트의 평균 조성을 갖는 분지형 및 선형 C₁₂ 내지 C₁₅ 알킬 메타크릴레이트의 혼합물이다.

[0118] 비교 공중합체 E는 99.80 중량%의 C₁₂ 내지 C₁₅ 알킬 메타크릴레이트 (20%의 C₁₂ 알킬 메타크릴레이트, 34%의 C₁₃ 알킬 메타크릴레이트, 29%의 C₁₄ 알킬 메타크릴레이트, 및 17%의 C₁₅ 알킬 메타크릴레이트를, 대략 40%의 선형 알킬 메타크릴레이트와 함께 포함함) 및 0.20 중량%의 메틸 메타크릴레이트로부터 유사한 상기 언급된 자유 라디칼 중합 절차를 통해 제조된 폴리알킬메타크릴레이트이다.

[0119] ASTM D445에 따라 2 mm²/s의 100℃에서의 동점도를 갖는 폴리-알파-올레핀 베이스 오일 (PAO2) 및 점도 지수 개선제로서의 하기 표에 따른 지시된 양의 공중합체를 76 mm²/s의 KV₄₀을 목표로 하여 혼합함으로써 윤활제 조성물을 획득하였다.

[0120] 표 2: 빗살형 중합체 및 베이스 오일을 포함하는 윤활제 조성물

No	베이스 오일	공중합체	스티렌의 양 [중량%]*)	공중합체의 양 [중량%]**)	
1	PAO2	A	0.2	25.2	
2	PAO2	B	11.0	63.9	
3	PAO2	C	39.8	40.8	CE
4	PAO2	D	--	41.1	CE
5	PAO2	E	--	48.5	CE

[0121]

[0122] *) 빗살형 중합체의 총 중량 기준

[0123] **) 윤활제 조성물의 총 중량 기준

[0124] CE: 비교 실시예

[0125] 윤활제 조성물을 다양한 온도에서의 동점도, 점도 지수 및 R-계수를 결정함으로써 시험하였다. 동점도는 ASTM D445에 따라 결정되었고, 점도 지수는 ASTM D2270에 따라 결정되었으며, R-계수는 -20℃에서의 동점도 대 +20℃에서의 동점도의 비로서 계산되었다. 결과가 하기 표 3에 주어지 있다.

[0126] 표 3: 윤활제 조성물의 점도 데이터

No.	동점도 (mm ² /s)							VI	R-계수	
	100℃	40℃	20℃	10℃	0℃	-10℃	-20℃			
1	24.36	75.76	140.2	191.8	264.1	381.1	635.7	345	4.53	
2	102.1	76.40	130.2	193.0	319.9	597.2	877.4	810	6.74	
3	27.01	76.59	140.8	215.1	362.7	674.4	1387	373	9.85	CE
4	17.55	76.08	165.0	264.3	450.8	825.2	1686	251	10.22	CE
5	14.83	76.39	180.2	304.5	550.5	1491	2375	205	13.18	CE

[0127]

[0128] CE: 비교 실시예

[0129] 데이터는, 본 발명에 따른 윤활제 조성물 (빗살형 중합체 A 및 B를 각각 포함하는 조성물 1 및 2)이 높은 점도 지수 뿐만 아니라 낮은 R-계수를 갖는다는 것을 입증한다. 따라서, 본 발명에 따른 조성물은 8 미만의 R-계수로서 정의되는, 낮은 작동 온도에서의 우수한 점도 특성을 보장한다. 이와 달리, 비교 윤활제 조성물 (보다 다량의 스티렌을 갖는 빗살형 중합체 또는 통상적인 폴리알킬메타크릴레이트 D 및 E를 포함하는 조성물 3, 4 및 5)은 우수한 점도 지수를 나타내지만, 낮은 작동 온도에서는 양호한 성능을 나타내지 않는다. 이들은 8 초과 R-계수를 제시한다.

- [0130] 데이터는, 따라서, 본 발명에 따른 빗살형 중합체의 사용이 정상 작동 온도에서 뿐만 아니라 낮은 작동 온도에서도 윤활제의 점도 특징을 개선시키는데 있어서 통상적인 점도 지수 개선제의 사용에 비해 놀라운 이점을 갖는다는 것을 제시한다.
- [0131] $76 \text{ mm}^2/\text{s}$ 의 주어진 KV_{40} 으로 배합되는 경우에, 표 3의 데이터는 온도가 감소할수록 배합물의 동점도가 증가하고 있다는 것을 제시한다.
- [0132] 본 발명의 중합체 (실시예 1 및 2)를 사용함으로써, 점도 증가가 표준 중합체 (실시예 4 및 5) 또는 보다 높은 스티렌 함량을 갖는 중합체 (실시예 3)의 사용과 비교하여 훨씬 적다.
- [0133] $76 \text{ mm}^2/\text{s}$ 의 주어진 KV_{40} 으로 배합되는 경우에, 본 발명에 따른 빗살형 중합체를 포함하는 윤활제 조성물은 130 내지 140 범위의 KV_{20} 및 640 내지 870 범위의 KV_{-20} 을 제시한다.
- [0134] VI의 정의는 40°C 미만의 온도, 예를 들어 -20°C 까지의 점도를 추정하는데 적절하지 않다는 것이 추가로 제시된다.