(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 국제특허출원의 출원공개공보(A)

(51) Int. Cl.[5]
C08F 8/04

(11) 공개번호 특1994-7000414
(43) 공개일자 1994년02월22일

(21) 출원번호	특1993-7002757		
(22) 출원일자	1993년09월14일		
번역문제출일자	1993년09월14일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 92/001937	(87) 국제공개번호	WO 92/016568
(86) 국제출원출원일자	1992년03월06일	(87) 국제공개일자	1992년10월01일
(81) 지정국	국내특허 : 오스트리아 벨기에 스위스&리히텐스타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리이스 이태리 룩셈부르크 모나코 네덜란드 스웨덴 호주 브라질 일본 한국 카나다		
(30) 우선권주장	670,114 1991년03월15일 미국(US)		
(71) 출원인	엑손 케미칼 패턴츠 인코포레이티드 존 제이. 머흔		
	미합중국 뉴저지주 07036 린덴 이스트 린덴 애비뉴 1900		
(72) 발명자	마크 조셉 스트러그린스키		
	미합중국 뉴저지 08807 브릿지워터 롤링 놀즈 웨이 379		
	게리 윌리암 버스트레이트		
	미합중국 뉴저지 07716 아틀랜틱 하이글랜즈 베이사이드 드라이브 28		
	루이스 존 페터스		
	미합중국 뉴저지 08801 안난데일 베드포드 코트 8		
(74) 대리인	김창세, 장성구		

심사청구 : 없음

(54) 개선된 점도 개질제 폴리부타디엔 중합체

요약

본 발명은 1,4-부타디엔과 1,2-부타디엔 부가 생성물의 단량체 다위를 포함한 수소화 폴리부타디엔에 관한 것이다. 이 공중합체는 수소화되고, 적어도 하나의 결정성 분절 및 적어도 하나의 저결정성 분절을 적어도 10중량% 포함한다.

명세서

[발명의 명칭]

개선된 점도 개질제 폴리부타딘엔 중합체

본 내용은 요부공개 건이므로 전문 내용을 수록하지 않았음

(57) 청구의 범위

청구항 1

1,4-부타디엔과 1,2-부타디엔 중합 생성물의 단량체 단위를 포함하고; 수소화되고; 메틸렌 단위로 구성되고 적어도 약 20몰%의 1,4-폴리 부타디엔 함량에 상응하는 평균 메틸렌 함량을 갖는 적어도 하나의 결정성 분절, 및 메틸렌 단위 및 치환된 메틸렌 단위로 구성되고 약 20몰% 미만의 평균 1,4-폴리부타디엔 함량을 갖는 적어도 하나의 저결정성 분절을 적어도 10 중량% 포함하는 수소 폴리부타디엔 블럭 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 하기 일반식(III)과 (IV)중 적어도 하나로 표현되는 쇄 분절 서열을 포함하는 수소화 공중합체.

$T-M$ (III)

$T_1-(M-T_2)_x-M_2-T_3$ (IV)

상기식에서, x는 0 내지 3이고, M은 상기 결정성 분절을 포함하고, T는 상기 저결정성 분절을 포함하고, M_1 및 M_2는 같거나 다르며, 각각 상기 결정성 분절을 포함하고, T_1, T_2 및 T_3는 같거나 다르며, 각각 상기 저결정성 분절을 포함한다.]

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 쇄 분절 서열이 구조식(III)으로 나타내지는 수소화 공중합체.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 쇄 분절 서열이 구조식(IV)으로 나타내지는 수소화 공중합체.

청구항 5

제4항에 있어서, x가 0인 수소화 공중합체.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 T_1 및 T_3 분절이 거의 동일한 중량 평균 분자량을 갖는 수소화 공중합체.

청구항 7

제1항에 있어서, 1,4-부타디엔 및 1,2-부타디엔이 상기 적어도 하나의 결정성 분절 및 상기 적어도 하나의 저 결정성 분절을 제공하기에 효과적인 양으로 존재하는 수소화 공중합체.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 1,4-부타디엔의 양이 적어도 약 30몰%인 수소화 공중합체.

청구항 9

제1항에 있어서, 2미만의 $\overline{Mw}/\overline{Mn}$ 비에 의해 특징지워지는 분자량 분포를 갖는 수소화 공중합체.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 결정성 분절이 적어도 11개의 인접 메틸렌 단위를 연속된 서열을 포함하는 수소화 공중합체.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 저결정성 분절이 13개 미만의 인접 메틸렌 단위를 연속적인 서열로 포함하는 수소화 공중합체.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 저결정성 분절이 7개 미만의 인접 메틸렌 단위를 연속적인 서열로 포함하는 수소화 공중합체.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 저결정화성 분절이 약 70몰% 미만의 평균 메틸렌 함량을 갖는 수소화 공중합체.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 결정성 분절이 적어도 500의 수평균 분자량을 갖는 수소화 공중합체.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 공중합체가 별형 블럭 공중합체인 수소화 공중합체.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 별형 블럭 공중합체가 4 내지 25개의 암을 갖는 수소화 공중합체.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 별형 블럭 공중합체가 5 내지 15개의 암을 갖는 수소화 공중합체.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 별형 블럭 공중합체가 100,000 내지 500,000의 중량 평균 분자량을 갖는 수소화 공중합체.

청구항 19

1,4-부타디엔을 포함한 적어도 하나의 결정성 분절, 및 공단량체 단위 1,2-부타디엔을 포함한 적어도 하나의 공단량체 저결정성 분절을 포함하는 전구체 폴리부타디엔 블럭 공중합체(이 공중합체는 적어도 10 중량%의 결정성 분절을 포함한다)를 중합시키는 단계; 전구체 블럭 공중합체를 실질적으로 수소화하여, 메틸렌 단위로 구성되고 적어도 약 20몰% 미만의 1,4-폴리부타디엔 함량에 상응하는 평균 메틸렌 함량을 갖는 적어도 하나의 저 결정성 분절, 및 메틸렌 단위 및 치환된 메틸렌 단위로 구성되고 약 20몰% 미만의 1,4-폴리부타디엔 함량에 상응하는 평균 메틸렌을 갖는 적어도 하나의 저결정성 분절을 적어도 10 중량% 포함하는 수소화 블럭 공중합체를 제조하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 부타디엔이 적어도 30 몰%의 1,4-부타디엔을 포함하는 방법.

청구항 21

제19항에 있어서, 상기 중합공정이 음이온 중합공정인 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 중합공정을 먼저 조절하여 결정성 분절을 제조하고, 이어서 중합공정을 조절하여 적어도 70 몰%의 1,2-부타디엔 단량체 단위를 포함하는 저결정성 공단량체 분절을 제조함을 더 포함하는, 전구체 블럭 공중합체를 중합시키는 방법.

청구항 23

제21항에 있어서, 중합공정을 먼저 조절하여 적어도 70 몰%의 1,2-부타디엔 단량체 단위를 포함한 공단량체 분절을 제조하고, 이어서 중합공정을 조절하여 1,4-부타디엔 분절을 제조한 후 중합공정을 조절하여 적어도 70 몰%의 1,2-부타디엔 단량체 단위를 포함하는 공단량체 분절을 제조함을 더 포함하는, 전구체 블럭 공중합체를 중합시키는 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 전구체 블럭 공중합체를 제조한 후 커플링제를 도입하여 별형 블럭 공중합체를 제조하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 별형 블럭 공중합체가 4 내지 25개의 암을 갖는 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 별형 블럭 공중합체가 5 내지 15의 암을 갖는 방법.

청구항 27

제24항에 있어서, 별형 블럭 공중합체가 100,000 내지 500,000의 중량 평균 분자량을 갖는 방법.

청구항 28

(a) 오일;과 (b) 1,4-부타디엔과 1,2-부타디엔 중합 생성물의 단량체 단위를 포함하고; 수소화되고; 메틸렌 단위로 구성되고 적어도 약 20 몰%의 1,4-폴리부타디엔 함량에 상응하는 평균 메틸렌 함량을 갖는 적어도 하나의 결정성 분절, 및 메틸렌 단위 및 치환된 메틸렌 단위로 구성되고 약 75 몰% 미만의 평균 메틸렌 함량을 갖는 적어도 하나의 저결정성 분절을 적어도 10 중량% 포함하는 수소화 폴리부타디엔 블럭 공중합체를 포함하는 조성물.

청구항 29

제28항에 있어서, 상기 수소화 공중합체가 하기 일반식(III)과 (IV)중 적어도 하나로 표현되는 쇄 분절 서열을 포함하는 조성물 :

$$T\text{-}M \qquad \text{(III)}$$

$$T_1\text{-}(M\text{-}T_2)_x\text{-}M_2\text{-}T_3 \qquad \text{(IV)}$$

[상기식에서, x는 0 내지 3의 수이고, M은 상기 결정성 분절을 포함하고, T는 상기 저결정성 분절을 포함하고, M_1 및 M_2는 같거나 다르며, 각각 상기 결정성 분절을 포함하고, T_1, T_2 및 T_3는 같거나 다르며, 각각 상기 저 결정성 분절을 포함한다.]

청구항 30

제28항에 있어서, 상기 쇄 분절 서열이 구조식(III)으로 표현되는 조성물.

청구항 31

제28항에 있어서, 상기 쇄 분절 서열이 구조식(IV)으로 표현되는 조성물.

청구항 32

제31항에 있어서, x가 0인 조성물.

청구항 33

제32항에 있어서, 상기 T_1 및 T_3 분절이 거의 동일한 중량 평균 분자량을 갖는 조성물.

청구항 34

제28항에 있어서, 1,4-부타디엔 및 1,2-부타디엔이 상기 적어도 하나의 결정성 분절 및 상기 적어도 하나의 저결정성 분절을 제공하기에 효과적인 양으로 존재하는 조성물.

청구항 35

제34항에 있어서, 상기 1,4-부타디엔의 양이 적어도 약 30 중량%인 조성물.

청구항 36

제22항에 있어서, 상기 공중합체가 2미만의 $\overline{Mw}/\overline{Mn}$ 비를 특징지워지는 분자량 분포를 갖는 조성물.

청구항 37

제22항에 있어서, 점도 지수 개선 효과량의 상기 수소화 공중합체를 함유하는 조성물.

청구항 38

제31항에 있어서, 상기 오일이 윤활유인 조성물.

청구항 39

제32항에 있어서, 윤활유 농출물인 조성물.

청구항 40

제32항에 있어서, 완전히 배합된 윤활유 조성물인 조성물.

청구항 41

제22항에 있어서, 상기 오일이 윤활유인 조성물.

청구항 42

제22항에 있어서, 상기 결정성 분절이 적어도 13개의 인접 메틸렌 단위가 연속적인 서열을 포함하는 조성물.

청구항 43

제36항에 있어서, 상기 결정성 분절이 7개 미만의 인접 메틸렌 단위가 연속적인 서열로 포함하는 조성물.

청구항 44

제22항에 있어서, 상기 결정성 분절이 500의 수평균 분자량을 갖는 조성물.

청구항 45

제28항에 있어서, 상기 공중합체가 별형 블럭 공중합체인 조성물.

청구항 46

제45항에 있어서, 상기 별형 블럭 공중합체가 4 내지 25개의 암을 갖는 조성물.

청구항 47

제46항에 있어서, 상기 별형블럭 공중합체가 5 내지 15개의 암을 갖는 조성물.

청구항 48

제28항에 있어서, 상기 별형블럭 공중합체가 100,000 내지 500,000의 중량 평균 분자량을 갖는 조성물.

청구항 49

1,4-부타디엔과 1,2-부타디엔 중합생성물의 단량체 단위를 포함하고; 수소화되고; 메틸렌 단위로 구성되고 적어도 약 20몰%의 평균 1,4-폴리부타디엔에 상응하는 평균 메틸렌 함량을 갖는 하나의 결정성 분절, 및 메틸렌 단위 및 치환된 메틸렌 단위로 구성되고 약 20몰% 미만의 1,4-폴리부타디엔에 상응하는 평균 메티렌 함량을 갖는 적어도 하나의 저결정성 분절을 적어도 10 중량% 포함하는 충분량의 수소화 폴리부타디엔 블럭 공중합체에 적어도 하나를 유성 조성물에 가하여 (Tc)보다 큰 Ta를 생성하는 단계를 포함하고; ASTM D-2500에 따라 시험할때 흐림점 Tc를 생성시키기에 충분한 결정성 성분을 포함함을 특징으로 하는, 유성 조성물의 점도를 개질시키는 방법.

청구항 50

제49항에 있어서, 상기 수소화 공중합체가 하기 일반식 (III)과 (IV)중 적어도 하나로 표현되는 쇄 분절 서열로 이루어진 방법.

$T-M$ (III) 및

$T_1-(M-T_2)_x-M_2-T_3$ (IV)

[상기식에서, x는 0 내지 3이고, M은 상기 결정성 분절을 포함하고, T는 상기 저결정성 분절을 포함하고, M_1 및 M_2는 같거나 다르며, 각각 상기 결정성 분절을 포함하고, T_1, T_2 및 T_3는 같거나 다르며, 각각 상기 저 결정성 분절을 포함한다.]

청구항 51

제50항에 있어서, 상기 쇄 분절 서열이 일반식(III)으로 표현되는 방법.

청구항 52

제50항에 있어서, 상기 쇄 분절 서열이 일반식(IV)으로 표현되는 방법.

청구항 53

제50항에 있어서, x가 0인 방법.

청구항 54

제53항에 있어서, 상기 T_1 및 T_3 분절이 거의 동일한 중량 평균 분자량을 갖는 방법.

청구항 55

제49항에 있어서, 1,4-부타디엔 및 1,2-부타디엔이 상기 적어도 하나의 결정성 분절 및 상기 적어도 하나의 저결정성 분절을 제공하기에 효과적인 양으로 존재하는 방법.

청구항 56

제55항에 있어서, 상기 1,4-부타디엔의 양이 적어도 약 20 중량%인 방법.

청구항 57

제49항에 있어서, 상기 공중합체가 2미만의 $\overline{Mw}/\overline{Mn}$ 비에 의해 특징지워지는 분자량 분포를 갖는 방법.

청구항 58

제49항에 있어서, 상기 오일이 윤활유인 방법.

청구항 59

제58항에 있어서, 윤활유 농출물인 방법.

청구항 60

제58항에 있어서, 완전히 배합된 윤활유 조성물인 방법.

청구항 61

제49항에 있어서, 상기 오일이 윤활유인 방법.

청구항 62

제49항에 있어서, 상기 결정성 분절이 적어도 11개의 인접 메틸렌 단위가 연속적인 서열로 포함하는 방법.

청구항 63

제62항에 있어서, 상기 결정성 분절이 11개 미만의 인접 메틸렌 단위가 연속적인 서열로 포함하는 방법.

청구항 64

제63항에 있어서, 상기 결정성 분절이 7개 미만의 인접 메틸렌 단위가 연속적인 서열로 포함하는 방법.

청구항 65

제49항에 있어서, 상기 결정성 분절이 적어도 500의 수평균 분자량을 갖는 방법.

청구항 66

제49항에 있어서, 상기 공중합체가 별형 블럭 공중합체인 방법.

청구항 67

제66항에 있어서, 상기 별형 블럭 공중합체가 4 내지 25개의 암을 갖는 방법.

청구항 68

제67항에 있어서, 상기 별형블럭 공중합체가 5 내지 15개의 암을 갖는 방법.

청구항 69

제665항에 있어서, 상기 별형블럭 공중합체가 100,000 내지 500,000의 중량 평균 분자량을 갖는 방법.

※ 참고사항 : 최초출원 내용에 의하여 공개하는 것임.