



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월16일

(11) 등록번호 10-1736517

(24) 등록일자 2017년05월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 145/00 (2006.01) *C08F 287/00* (2006.01)
C08F 8/32 (2006.01) *C10M 149/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7003424
(22) 출원일자(국제) 2010년07월06일
심사청구일자 2015년07월06일
(85) 번역문제출일자 2012년02월08일
(65) 공개번호 10-2012-0089802
(43) 공개일자 2012년08월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/041035
(87) 국제공개번호 WO 2011/005739
국제공개일자 2011년01월13일
(30) 우선권주장
61/223,811 2009년07월08일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
WO2007121039 A2*
KR1020010112220 A
KR1020070090948 A
KR1020100024921 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
더루우브리졸코오폰레이션
미합중국오하이오주44092-2298위클리프시레이크랜
드부라바아드29400
(72) 발명자
프라이스, 데이비드
영국 벨퍼 더비 디이56 1큐엔 피.오. 박스 88
바튼, 윌리엄 알.에스.
영국 벨퍼 더비 디이56 1큐엔 피.오. 박스 88
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
차윤근

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 박중훈

(54) 발명의 명칭 분산제 점도 조정제

(57) 요약

개시된 발명은 접목된 중합체를 함유하는 조성물에 관한 것이다. 중합체는 적어도 하나의 올레핀 블록과 적어도 하나의 비닐 방향족 블록을 가진 주쇄를 포함한다. 중합체는 분지형 카르보닐 함유 기와 접목하고, 이 접목은 비닐 방향족 블록의 비닐 방향족 탄소를 할로겐화한 뒤, 할로겐화된 비닐 방향족 탄소에 카르복시산 또는 이의 유도체를 활성화제 존재 하에 접목시킴으로써 수행된다. 카르보닐 함유 기는 경우에 따라 치환되어 에스테르, 이미드 및/또는 아마이드 작용기를 제공한다. 접목된 중합체는 엔진 오일과 같은 윤활 조성물에 분산제 점도 조정제로서 유용하다.

(72) 발명자

서튼, 마이클 알.

영국 벨퍼 더비 디이56 1큐엔 피.오. 박스 88

데이비스, 마크 씨.

영국 벨퍼 더비 디이56 1큐엔 피.오. 박스 88

명세서

청구범위

청구항 1

다수 양의 윤활 점도 오일; 및 소수 양의 분산제 점도 조정제

를 포함하는 윤활 조성물로서,

상기 분산제 점도 조정제는 중합체 주쇄(backbone)와 분지형(pendant) 카르보닐 함유 기를 함유하는 접목된 중합체를 포함하고,

상기 중합체 주쇄는 적어도 하나의 블록 A와 적어도 하나의 블록 B를 포함하고, 블록 A는 올레핀 블록을 포함하며, 블록 B는 비닐 방향족 블록을 포함하고, 블록 A의 단량체 단위 대 블록 A + 블록 B 조합의 단량체 단위의 몰 비가 0.5 내지 0.9 범위이고;

상기 분지형 카르보닐 함유 기는 블록 B에 접목되어 있고, 추가로 치환되어 에스테르, 이미드, 및 아마이드 중에서 선택되는 하나 이상의 작용기를 제공하거나 제공하지 않으며,

블록 B에 대한 분지형 카르보닐 함유 기의 접목이 블록 B의 비닐 방향족 탄소를 할로젠화제로 할로젠화한 뒤, 이 비닐 방향족 탄소에 카르복시산 또는 이의 유도체를 활성화제(activating agent)의 존재 하에 접목시킴으로써 수행되는

윤활 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 접목된 중합체가 점감형 공중합체가 아닌 공중합체를 포함하고, 블록 A는 알킬 분지화 기를 함유하는 반복 단위를 20 mol% 내지 80 mol%, 또는 30 mol% 내지 70 mol% 포함하고; 또는 접목된 중합체가 점감형 공중합체인 공중합체를 포함하고, 블록 A는 알킬 분지화 기를 함유하는 반복 단위를 40 mol% 내지 80 mol% 또는 50 mol% 내지 75 mol% 함유하는 윤활 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 중합체 주쇄가 지방족 디엔 유래의 반복 단위 및 알케닐 아렌 유래의 반복 단위를 함유하는 윤활 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 중합체 주쇄가 스티렌 및 부타디엔 유래의 반복 단위를 함유하는 주쇄를 포함하는 윤활 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 접목된 중합체가 이블록 공중합체, 순차 블록 공중합체 또는 이의 혼합물을 포함하는 윤활 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 카르복시산 유도체가 무수물, 할라이드 또는 알킬 에스테르를 포함하는 윤활 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 접목된 중합체가 중량평균분자량이 1000 내지 1,000,000 범위, 또는 10,000 내지 250,000 범위이며; 및/또는 다분산도가 1 내지 1.6 범위 또는 1.01 내지 1.55 범위인 윤활 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 접목된 중합체가 수소화에 유용한 이중 결합을 포함하고, 수소화에 유용한 이중 결합의 50% 내지 100%, 90% 내지 100% 또는 95% 내지 100%가 수소화된, 윤활 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 카르보닐 함유 기가 치환되어 아미드 및/또는 이미드 작용기를 제공하고, 이 아미드 및/또는 이미드 작용기가 질소 함유 단량체 또는 아민에 의해 제공되는 윤활 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 추가로 분산제, 산화방지제, 내마모제, 마찰 조정제, 또는 이의 2종 이상의 혼합물을 포함하는 윤활 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 윤활 조성물이 엔진 오일이고, 이 윤활 조성물이 (i) 0.8 wt% 이하의 황 함량, (ii) 0.2 wt% 이하의 인 함량, 또는 (iii) 2 wt% 이하의 황산화 회분 함량 중 적어도 하나를 나타내고; 또는 윤활 조성물이 (i) 0.5 wt% 이하의 황 함량, (ii) 0.1 wt% 이하의 인 함량, 및 (iii) 1.5 wt% 이하의 황산화 회분 함량을 나타내는, 윤활 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 윤활 조성물이 2 행정 또는 4 행정 내연기관용 엔진 오일, 2 행정 또는 4 행정 선박용 디젤 내연기관용 엔진 오일, 기어 오일, 자동변속기유, 유압액, 터빈유, 금속가공유 또는 순환유로서 사용되는, 윤활 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 할로겐화제가 N-브로모석신이미드인 윤활 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 할로겐화제가 N-브로모석신이미드이고, 집속된 중합체가 수소화에 유용한 이중 결합을 포함하며, 수소화에 유용한 이중 결합의 50% 내지 100%, 90% 내지 100% 또는 95% 내지 100%가 수소화된, 윤활 조성물.

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 분산제 점도 조정제 및 이 분산제 점도 조정제를 제조하는 방법에 관한 것이다. 이 분산제 점도 조정제는 윤활 조성물, 예컨대 엔진 오일의 첨가제로서 유용하다.

배경 기술

[0002] 엔진 오일에 분산제 점도 조정제의 사용에 대해서는 공지되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 시장에서는 연비를 향상시키고 배출 간격(drain interval)을 연장시키는 엔진 오일에 역점을 두고 있다. 기존 승용차 모터 오일(PCMO)과 헤비듀티 디젤(HDD) 엔진 오일 포뮬레이션은 이러한 문제들을, 연비를 방해하는 성분들, 예컨대 폴리이소부틸렌(PIB) 기반 분산제를 연비를 향상시키거나 검댕 처리를 상승시키는 적당히 효과적인 분산제 점도 조정제(DVM)로 부분 또는 전부 교체하여 해결할 수 있다. 이러한 중합체는 이작용기성 중합체라 불리기도 한다. PIB 기반 분산제의 예로는 PIB의 말단 알켄 기와 말레산 무수물의 반응 후 PIB 결합된 무수물을

폴리에틸렌 아민으로 처리함으로써 유래되는 산물을 포함한다.

[0004] 이러한 종류의 이작용기성 중합체에 대한 흐름은 올레핀 공중합체(OCp) 기반 DVM의 상업화를 초래했다(예컨대, Hitec 5777™(말레산 무수물과 접목되고 추가로 4-아미노디페닐아민과 반응한 에틸렌-프로필렌 공중합체로 사료되는 아프톤(Afton) 제품)). 하지만, OCp 기반 DVM 사용의 문제점은 OCp 분해로 인한 것으로 생각되는 피스톤 침착에 관한 것이다. 수소화된 스티렌-부타디엔 수지(SBR)는 점도 향상제로 사용될 수 있고 OCp 기반 DVM보다 낮게 피스톤 침착을 초래하는 것으로 밝혀져 있다. 하지만, 스티렌과 부타디엔의 비작용기화된 랜덤 공중합체는 일반적으로 검댕 분산성이 불충분하다.

[0005] 작용기화된 경우, SBR 기반 DVM은 향상된 검댕 분산성을 제공할 수 있다. 하지만, 원하는 수준의 검댕 분산성을 달성하기 위해 적당한 작용기화 수준을 제공하는 것은 문제가 있을 수 있다. 본 발명은 이 문제를 해결하기 위한 방안을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0006] 한 양태에 따르면, 본 발명은 중합체 주쇄(polymer backbone)와 분지형(pendant) 카르보닐 함유 기를 함유하는 접목된 중합체를 포함하는 조성물로서, 상기 중합체 주쇄는 적어도 하나의 블록 A와 적어도 하나의 블록 B를 포함하고, 블록 A는 올레핀 블록을 포함하고, 블록 B는 비닐 방향족 블록을 함유하며, 블록 A 대 블록 A + 블록 B 조합의 몰 비(즉, 블록 A에 존재하는 단량체 단위 대 블록 A+블록 B의 조합에 존재하는 단량체 단위의 몰 비)가 0.5 내지 0.9 범위이고; 상기 분지형 카르보닐 함유 기는 블록 B에 접목되어 있고, 이 카르보닐 함유 기는 경우에 따라 추가 치환되어 에스테르, 이미드 및/또는 아미드 작용기를 제공하며, 블록 B에 대한 분지형 카르보닐 함유 기의 접목은 블록 B의 비닐 방향족 탄소를 할로젠화한 뒤, 활성화제(activating agent)의 존재 하에 비닐 방향족 탄소에 카르복시산 또는 이의 유도체를 접목시켜 수행하는 조성물에 관한 것이다.

[0007] 본 발명의 접목된 중합체에서, 모든 접목 또는 실질적으로 모든 접목은 비닐 방향족 블록에서 일어날 수 있다. "실질적으로 모든"이란 용어는 비닐 방향족 블록에서 일어나는 접목의 70% 이상, 또는 90% 이상을 의미한다.

[0008] 본 발명의 다른 관점에 따르면, 블록 B는 이 블록 B를 할로젠 함유 화합물과 접촉시켜 반응 혼합물을 만든 뒤, 이 반응 혼합물을 방사 처리(radiate)하여 할로젠화한다.

[0009] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 할로젠 함유 화합물은 브롬 함유 화합물 또는 염소 함유 화합물을 포함한다.

[0010] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 활성화제는 브롬화구리(I) 및 프로필-피리딘-2-일메틸렌 아민을 포함한다.

[0011] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 접목된 중합체는 점감형 공중합체가 아닌 공중합체를 포함하고, 블록 A는 분지화된 알킬 기, 즉 알킬 분지, 또는 알킬 분지화 기(예컨대, 에틸 기)를 함유하는 반복 단위를 20 mol% 내지 80 mol%, 또는 30 mol% 내지 70 mol% 함유한다.

[0012] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 접목된 중합체는 점감형 공중합체인 공중합체를 포함하고, 블록 A는 분지화된 알킬 기, 즉 알킬 분지를 함유하는 반복 단위를 40 mol% 내지 80 mol%, 또는 50 mol% 내지 75 mol% 함유한다.

[0013] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 중합체 주쇄는 지방족 디엔 유래의 반복 단위와 알케닐 아렌 유래의 반복 단위를 포함한다.

[0014] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 중합체 주쇄는 스티렌과 부타디엔 유래의 반복 단위를 포함한다.

[0015] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 접목된 중합체는 이블록 공중합체를 포함한다.

[0016] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 접목된 중합체는 순차 블록 공중합체를 포함한다.

[0017] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 카르복시산 유도체는 무수물, 할라이드 또는 알킬 에스테르를 포함한다.

[0018] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 카르복시산 유도체는 말레산 무수물의 반응 산물을 포함한다.

[0019] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 접목된 중합체는 중량평균분자량이 1000 내지 1,000,000 범위, 또는 10,000 내지 250,000 범위이다.

[0020] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 접목된 중합체는 다분산도(polydispersity)가 1 내지 1.6 범위, 또는 1.01 내지 1.55 범위이다.

- [0021] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 접목된 중합체는 수소화에 유용한 이중 결합을 포함하고, 수소화에 유용한 이중 결합 중 50 내지 100%, 또는 90% 내지 100%, 또는 95% 내지 100%가 수소화되어 있다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 카르보닐 함유 기는 치환되어 아미드 및/또는 이미드 작용기를 제공하고, 이 아미드 및/또는 이미드 작용기는 질소 함유 단량체 또는 아민에 의해 제공된다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 질소 함유 단량체 또는 아민은 1차 및/또는 2차 질소를 포함한다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 아민은 Fast Violet B, Fast Blue BB, Fast Blue RR, 아닐린, N-알킬아닐린, 디-(파라-메틸페닐)아민, 4-아미노디페닐아민, N,N-디메틸페닐렌디아민, 나프틸아민, 4-(4-니트로페닐아조)아닐린, 설파메타진, 4-페녹시아닐린, 3-니트로아닐린, 4-아미노아세트아닐리드(N-(4-아미노페닐)아세트아미드), 4-아미노-2-하이드록시-벤조산 페닐 에스테르(페닐 아미노 살리실레이트), N-(4-아미노-페닐)-벤즈아미드, 벤질-아민, 4-페닐아조아닐린, 파라-에톡시아닐린, 파라-도데실아닐린, 사이클로헥실-치환된 나프틸아민, 티에닐-치환된 아닐린 또는 이의 2종 이상의 혼합물을 포함한다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 아민 작용기는 N-p-디페닐아민; 4-아닐리노페닐 메타크릴아미드; 4-아닐리노페닐 말레이미드; 4-아닐리노페닐 이타콘아미드; 4-하이드록시디페닐아민의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 에스테르; p-아미노디페닐아민 또는 p-알킬아미노디페닐아민과 글리시딜 메타크릴레이트의 반응 산물; p-아미노디페닐아민과 이소부티르알데하이드의 반응 산물, p-하이드록시디페닐아민의 유도체; 페노티아진의 유도체; 디페닐아민의 비닐-함유 유도체; 또는 이의 2종 이상의 혼합물 중 적어도 하나에서 유래된다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 아민은 아미노디페닐 아민, 디메틸아미노프로필 아민, 아미노프로필이미다졸, 디메틸페닐 아민, 4-(4-니트로페닐 아조)아닐린, Fast Blue RR 또는 이의 2종 이상의 혼합물을 포함한다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 본 발명은 전술한 조성물과 희석제를, 접목된 중합체 대 희석제의 중량 비 1:99 내지 99:1 또는 80:20 내지 10:90 범위로 포함하는 농축물에 관한 것이다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 본 발명은 윤활 점도 오일이 주요 양이고 상기 조성물의 분산제 점도 조정량이 소량인, 윤활 조성물에 관한 것이다.
- [0029] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 윤활 조성물은 추가로 분산제, 산화방지제, 내마모제, 마찰조정제 또는 이의 2종 이상의 혼합물을 포함한다.
- [0030] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 윤활 조성물은 엔진 오일이고, 이때 윤활 조성물은 (i) 황 함량이 0.8wt% 이하, (ii) 인 함량이 0.2wt% 이하, 또는 (iii) 황산화 회분 함량이 2wt% 이하인 것 중 적어도 하나를 나타낸다.
- [0031] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 윤활 조성물은 엔진 오일이고, 이때 윤활 조성물은 (i) 황 함량이 0.5wt% 이하, (ii) 인 함량이 0.1wt% 이하, 및 (iii) 황산화 회분 함량이 1.5wt% 이하이다.
- [0032] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 윤활 조성물은 2 행정 또는 4 행정 내연기관용 엔진 오일, 기어 오일, 자동 변속기유, 유압액, 터빈유, 금속가공유 또는 순환유에 사용된다.
- [0033] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 윤활 조성물은 2 행정 또는 4 행정 선박용 디젤 내연기관용 엔진 오일로 사용된다.
- [0034] 본 발명의 접목된 중합체를 제조하는 방법은 원자 전이 라디칼 중합(ATRP) 방법이라 부를 수 있다. ATRP 방법은 본 발명에 참고인용된 US 6,610,801에 기술되어 있다. 이 방법은 전이성 기를 함유하는 화합물, 종종 할라이드와 전이 금속 화합물의 반응을 수반한다. 이러한 조건 하에서, 원자의 전이성 기는 전이 금속 화합물로 전이되어, 금속을 산화시킨다. 이 반응에서 에틸렌계 기 위에 첨가된 라디칼이 형성된다. 본 발명에서, 할로겐화제(예, N-브로모석신이미드)는 비닐 방향족 블록에 중합체 주쇄를 할로겐화(예, 브롬화)하는데 사용될 수 있다. 그 다음, 카르보닐 함유 기는 ATRP에 의해 조절된 방식으로 할로겐화된 비닐 블록 위에 접목될 수 있다.
- [0035] 여기서, "비닐 방향족 탄소"란 용어는 비닐 방향족 블록의 방향족 고리(들)(예, 벤젠 고리(들))에 직접 부착된 비닐 기의 탄소 원자를 의미한다.
- [0036] 중합체 주쇄가 SBR을 포함하고 분지형 카르보닐 함유 기가 하나 이상의 말레산 무수물(MAA), 하나 이상의 알킬(메트)아크릴레이트, 하나 이상의 아릴(메트)아크릴레이트, 하나 이상의 알킬 이타코네이트, 하나 이상의 아릴

이타코네이트, 하나 이상의 알킬 (메트)아크릴아미드, 하나 이상의 아릴 (메트)아크릴아미드 또는 이의 2종 이상의 혼합물에서 유래될 때, 본 발명의 접목된 중합체는 ATRP 매개의 접목된 SBR이라 부를 수 있다.

- [0037] 본 발명의 장점은 카르보닐 함유 화합물 접목 단계에 사용된 ATRP 방법으로 인해, 중합체 주쇄에 제공되는 분지형 카르보닐 함유 기의 부하량이 조절된 중합을 통해 비교적 높을 수 있고, 예컨대 0.5 내지 30 중량% 또는 1 내지 10 중량%일 수 있다. 이로 인해, 본 발명의 접목된 중합체의 검댕 분산능을 향상시킬 수 있는 작용기화 수준이 높아진다.
- [0038] 한 양태에 따르면, 본 발명은 중합체 주쇄에 카르보닐 함유 기를 접목시켜 접목된 중합체를 형성시키는 단계를 포함하는 방법으로서, 상기 중합체 주쇄는 적어도 하나의 블록 A와 적어도 하나의 블록 B를 포함하고, 블록 A는 적어도 하나의 올레핀 블록을 포함하고, 블록 B는 적어도 하나의 비닐 방향족 블록을 포함하며, 블록 A 대 블록 A+블록 B 조합의 몰 비(즉, 블록 A의 단량체 단위 대 블록 A+블록 B의 조합의 단량체 단위의 몰 비)는 0.5 내지 0.9 범위이고; 카르보닐 함유 기는 카르복시산 또는 이의 유도체에서 유래하고, 이 유도체는 무수물, 할라이드 또는 알킬 에스테르이며, 카르보닐 함유 기는 블록 B 위에 접목되고, 카르보닐 함유 기는 경우에 따라 추가 치환되어 에스테르, 이미드 및/또는 아미드 작용기를 제공하며; 블록 B 위에 카르보닐 함유 기의 접목은 블록 B의 비닐 방향족 탄소를 할로젠화시킨 뒤, 활성화제의 존재 하에 블록 B의 비닐 방향족 탄소 위에 카르복시산 또는 이의 유도체를 접목시킴으로써 수행되는 방법에 관한 것이다.
- [0039] 본 방법의 또 다른 관점에 따르면, 블록 B는 이 블록 B와 할로젠 함유 화합물을 접촉시켜 반응 혼합물을 형성시킨 뒤, 반응 혼합물을 방사 처리하여 할로젠화한다.
- [0040] 본 방법의 또 다른 관점에 따르면, 할로젠 함유 화합물은 브롬 함유 화합물, 염소 함유 화합물 또는 이의 혼합물을 포함한다.
- [0041] 본 방법의 또 다른 관점에 따르면, 활성화제는 브롬화구리(I) 및 프로필-피리딘-2-일메틸렌 아민을 포함한다.
- [0042] 본 방법의 또 다른 관점에 따르면, 중합체는 지방족 디엔 유래의 반복 단위와 알킬렌 아렌 유래의 반복 단위를 포함한다.
- [0043] 본 방법의 또 다른 관점에 따르면, 중합체는 스티렌과 부타디엔 유래의 반복 단위를 함유하는 주쇄를 포함한다.
- [0044] 본 방법의 또 다른 관점에 따르면, 카르복시산 유도체는 무수물을 포함한다.
- [0045] 본 방법의 또 다른 관점에 따르면, 무수물은 말레인 무수물을 포함한다.
- [0046] 본 방법의 또 다른 관점에 따르면, 접목된 중합체는 중량평균분자량이 1000 내지 1,000,000 범위, 또는 10,000 내지 250,000 범위이다.
- [0047] 본 방법의 또 다른 관점에 따르면, 접목된 중합체는 다분산도(polydispersity)가 1 내지 1.6 범위, 또는 1.01 내지 1.55 범위이다.
- [0048] 본 방법의 또 다른 관점에 따르면, 접목된 중합체는 수소화에 유용한 이중 결합을 포함하고, 수소화에 유용한 이중 결합 중 50 내지 100%, 또는 90% 내지 100%, 또는 95% 내지 100%가 수소화되어 있다.
- [0049] 본 방법의 또 다른 관점에 따르면, 이미드 및/또는 아미드 작용기는 질소 함유 단량체 또는 아민에 의해 제공된다.
- [0050] 본 방법의 또 다른 관점에 따르면, 질소 함유 단량체 또는 아민은 1차 및/또는 2차 질소를 포함한다.
- [0051] 본 방법의 또 다른 관점에 따르면, 아민은 Fast Violet B, Fast Blue BB, Fast Blue RR, 아닐린, N-알킬아닐린, 디-(파라-메틸페닐)아민, 4-아미노디페닐아민, N,N-디메틸페닐렌디아민, 나프틸아민, 4-(4-니트로페닐아조)아닐린, 설파메타진, 4-페녹시아닐린, 3-니트로아닐린, 4-아미노아세트아닐리드(N-(4-아미노페닐)아세트아미드), 4-아미노-2-하이드록시-벤조산 페닐 에스테르(페닐 아미노 살리실레이트), N-(4-아미노-페닐)-벤즈아미드, 벤질-아민, 4-페닐아조아닐린, 파라-에톡시아닐린, 파라-도데실아닐린, 사이클로헥실-치환된 나프틸아민, 티에닐-치환된 아닐린 또는 이의 2종 이상의 혼합물을 포함한다.
- [0052] 본 방법의 또 다른 관점에 따르면, 아민 작용기는 N-p-디페닐아민 1,2,3,6-테트라하이드로프탈이미드; 4-아닐리노페닐 메타크릴아미드; 4-아닐리노페닐 말레이미드; 4-아닐리노페닐 이타콘아미드; 4-하이드록시디페닐아민의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 에스테르; p-아미노디페닐아민 또는 p-알킬아미노디페닐아민과 글리시딜 메타크릴레이트의 반응 산물; p-아미노디페닐아민과 이소부티르알데하이드의 반응 산물, p-하이드록시디페닐아민의

유도체; 페노티아진의 유도체; 디페닐아민의 비닐-함유 유도체; 또는 이의 2종 이상의 혼합물 중 적어도 하나에서 유래한다.

[0053] 본 방법의 또 다른 관점에 따르면, 아민은 아미노디페닐 아민, 디메틸아미노프로필 아민, 아미노프로필이미다졸, 디메틸페닐 아민, 4-(4-니트로페닐 아조)아닐린, Fast Blue RR 또는 이의 2종 이상의 혼합물을 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0054] 본 명세서와 특허청구범위에 개시된 모든 범위 및 비율 한계는 어떠한 방식으로든지 조합될 수 있다. 다른 특별한 언급이 없는 한, 단수적 표현과 "상기"란 표현은 하나 또는 하나보다 많은 것을 포함할 수 있고, 단수 표현의 항목 역시 복수의 항목을 의미할 수 있다.

[0055] "탄화수소 치환체" 또는 "탄화수소 기"란 용어는 당업자에게 공지된 통상적인 의미로 사용된다. 구체적으로, 탄소 원자가 분자의 나머지에 직접 부착되어 있고 주로 탄화수소 특성을 나타내는 기를 의미한다. 탄화수소 기의 예로는 다음과 같은 것을 포함한다:

[0056] (i) 탄화수소 치환체, 즉 지방족(예, 알킬 또는 알케닐), 지환족(예, 사이클로알킬, 사이클로알케닐) 치환체, 및 방향족-, 지방족- 및 지환족-치환된 방향족 치환체, 뿐만 아니라 분자의 다른 부분을 통해 고리가 완성되는 환형 치환체(예컨대, 2개의 치환체가 함께 고리를 형성한다);

[0057] (ii) 치환된 탄화수소 치환체, 즉 본 발명의 상황에서 주로 치환체의 탄화수소 성질을 변경시키지 않는 비-탄화수소 기 함유 치환체(예컨대, 할로(특히 클로로 및 플루오로), 하이드록시, 알콕시, 머캅토, 알킬머캅토, 니트로, 니트로소 및 설폭시);

[0058] (iii) 헤테로 치환체, 즉 본 발명의 상황에서 주로 탄화수소 특성을 나타내지만, 탄소 원자로 구성된 고리 또는쇄 내에 탄소 외에 다른 원자를 함유하는 치환체. 헤테로원자는 황, 산소, 질소 및 피리딜, 푸릴, 티에닐 및 이미다졸릴과 같은 치환체를 포함한다. 일반적으로, 2개 이하, 바람직하게는 1개 이하의 비-탄화수소 치환체가 탄화수소 기의 탄소 원자 10개마다 존재할 것이고; 일반적으로 탄화수소 기 내에 비-탄화수소 치환체는 존재하지 않을 것이다.

[0059] 다른 언급이 없는 한, 분자량은 폴리스티렌 기준물질을 사용한 겔 투과 크로마토그래피로 측정한다.

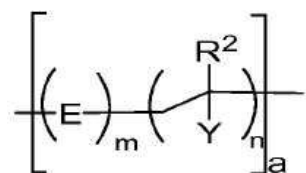
[0060] "분지화된 알킬 기"란 용어는 분지화된 알킬 기로서 경우에 따라 추가 치환되는 기를 포함한다. 다르게 말하면, 중합체쇄 상의 알킬 분지는 이 분지 자체가 추가 분지화되거나 분지화되지 않을 수 있다.

[0061] 여기에 기술된 물질들 중 일부는 최종 포블레이션에서 상호작용할 수 있어, 최종 포블레이션의 성분들은 초기 첨가된 것과 달라질 수 있다는 것은 알려져 있다. 이로 인해 형성된 산물은 본 발명의 조성물을 의도한 용도에 이용 시에 형성되는 산물을 포함해서, 쉽게 설명하기가 어려울 수 있다. 그럼에도 불구하고, 이러한 모든 변형과 반응 산물은 모두 본 발명의 범위에 포함되며; 본 발명은 여기에 기술된 성분들의 혼합에 의해 제조된 조성물을 포함한다.

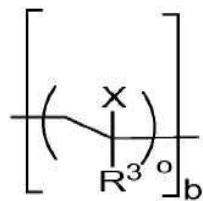
[0062] 여기에 인용된 각 문헌들은 본 발명에 참고 인용되었다. 실시예 또는 달리 분명하게 표시한 경우를 제외하고는 본 명세서 또는 후속 특허청구범위에서 물질의 양, 반응 조건, 분자량, 탄소 원자의 수 등을 구체화한 모든 수치적 양은 "약"이란 단어가 수식하고 있는 것으로 이해되어야 한다. 다른 표시가 없는 한, 여기에 언급된 각 화학물질 또는 조성물은 이성질체, 부산물, 유도체 및 기타 보통 상업적 등급에 존재하는 것으로 이해되는 물질을 함유할 수 있는 시판 등급의 물질인 것으로 해석되어야 한다. 하지만, 각 화학 성분의 양은 다른 언급이 없는 한 시판 물질에 통상적으로 존재할 수 있는 임의의 용매 또는 희석유를 제외한 양이다. 본 명세서에 제시한 상한 및 하한의 양, 범위 및 비율 한계는 독립적으로 조합될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 이와 유사하게, 본 발명의 각 구성요소의 범위 및 양은 임의의 다른 구성요소의 범위 또는 양과 함께 사용될 수 있다.

[0063] 접목된 중합체

[0064] 접목된 중합체는 중합체 주쇄와 이 중합체 주쇄에 접목된 분지형 카르보닐 함유 기를 포함한다. 접목된 중합체는 블록 A와 블록 B를 포함할 수 있다. 이들은 다음 화학식으로 표시될 수 있다:



블록 (A)



블록 (B)

여기서, a 및 b는 이의 대응하는 단량체 반복 단위들의 계수이며, a/(a+b) 비는 0.5 내지 0.9, 또는 0.55 내지 0.8, 또는 0.6 내지 0.75일 수 있고;

R^2 는 H 또는 알킬이며, 단 R^2 기의 5 mol% 내지 95 mol%는 알킬 기일 수 있고(한 양태에서, R^2 는 H가 아니다);

R^3 은 아렌 기 또는 알킬-치환된 아렌 기이며;

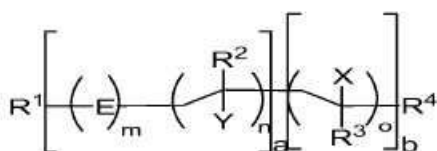
E는 알킬렌 기 또는 알케닐렌 기이며(일반적으로, E는 C_4 기이다);

X는 분지형 카르보닐-함유 기이고;

Y는 수소 또는 알킬 기이며;

m, n 및 o는 전술한 모이어티들의 반복 단위 수이며, 단 각 반복 단위는 중합체가 적당한 수평균분자량을 갖기에 충분한 양으로 존재해야 하고, 중합체는 중합 종결 기로 종결되며, 단 공중합체가 점감형 공중합체 블록을 포함하는 경우, A는 분지형이며 경우에 따라 치환된 알킬 기(즉, 알킬 분지화 기)가 38.5 mol% 초과 내지 95 mol%인 반복 단위를 포함한다.

접목된 중합체는 다음 화학식으로 표시될 수 있다:



여기서,

a 및 b는 이들의 대응하는 단량체 반복 단위의 계수로서, a/(a+b)의 비가 0.5 내지 0.9 또는 0.55 내지 0.8, 또는 0.6 내지 0.75 범위일 수 있고;

R^1 은 H, t-알킬, sec-알킬, CH_3- , R'^2N- 또는 아틸이고;

R^2 는 H 또는 알킬이며, 단 블록 (A)에서 R^2 기의 5 mol% 내지 95 mol%는 알킬 기일 수 있고;

R^3 은 아렌 기 또는 알킬-치환된 아렌 기이며;

R^4 는 중합 종결 기이며, 예컨대 H 또는 알킬이고;

E는 알킬렌 기 또는 알케닐렌 기이고(일반적으로, E는 C_4 기이다);

X는 분지형 카르보닐 함유 기이고;

Y는 수소 또는 알킬 기이며;

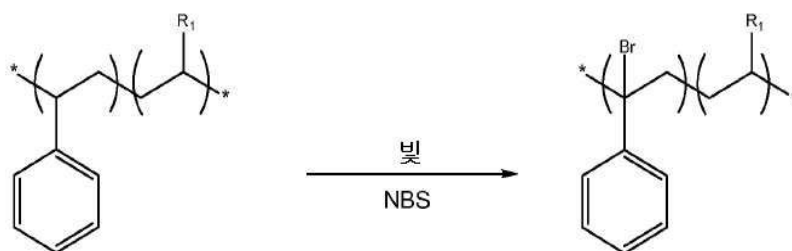
- [0085] R'는 탄화수소 기이고;
- [0086] m, n 및 o는 전술한 모이어티들의 반복 단위 수이며, 단 각 반복 단위는 수소화된 공중합체가 적당한 수평균분자량을 갖기에 충분한 양으로 존재해야 하고, 공중합체가 점감형 공중합체를 포함하는 경우에 블록 A는 분지형이고 경우에 따라 치환된 알킬 기(즉, 알킬 분지화 기)가 38.5 mol% 초과 내지 95 mol%인 반복 단위를 포함한다.
- [0087] 접목된 중합체는 다음 단계들을 포함하는 방법으로 제조할 수 있다:
- [0088] (a) (i) 적어도 하나의 비닐 방향족 블록 및 (ii) 적어도 하나의 올레핀 블록을 중합시킨 뒤, 단계 (b)와 경우에 따라 단계 (c)를 후속 수행하는 단계(여기서, 중합체는 경우에 따라 유용한 이중 결합(방향족 불포화를 포함하지 않는다)의 50% 내지 100%, 90% 내지 100%, 또는 95% 내지 100%가 수소화될 수 있다);
- [0089] (b) 비닐 방향족 블록의 하나 이상의 비닐 방향족 탄소를 할로젠화(예컨대, 브롬화 또는 염소화)한 뒤, 할로젠화된 비닐 방향족 탄소를 카르복시산 또는 이의 유도체(예, 말레산 무수물, 알킬 (메트)아크릴레이트, 아릴 (메트)아크릴레이트, 알킬 이타코네이트, 아릴 이타코네이트, 알킬 (메트)아크릴아미드, 아릴 (메트)아크릴아미드, 또는 이의 2종 이상의 혼합물)와 활성화제의 존재 하에 반응시켜, 단계 (a) 유래의 중합체에 카르보닐 함유기를 접목시킴으로써, 이 접목된 중합체가 중합체 주쇄와 하나 이상의 분지형 카르보닐 함유기를 포함하는 단계; 및
- [0090] (c) 경우에 따라 단계 (b)의 접목된 중합체를 알코올, 아민 및/또는 질소-함유 단량체 중 적어도 하나와 반응시켜 작용기화된 중합체(일반적으로 에스테르, 아마이드 및/또는 이미드 형성)를 형성시키는 단계.
- [0091] 블록 A는 하나 이상의 지방족 디엔, 예컨대 부타디엔에서 유래될 수 있다. A로 표시된 블록을 생성시키는데 사용되는 적당한 디엔으로는 1,4-부타디엔 또는 이소프렌을 포함할 수 있다. 디엔은 1,4-부타디엔을 포함할 수 있다. 한 양태에서, 블록 A는 이소프렌이 실질적으로 없거나 전혀 없을 수 있다.
- [0092] 본 명세서에 사용된, "이소프렌이 실질적으로 없는"이란 용어는 중합체가 이소프렌을 불순물 수준 이하, 일반적으로 중합체의 1mol% 미만, 중합체의 0.05 mol% 이하, 중합체의 0.01 mol% 이하 또는 중합체의 0 mol%로 함유한다는 것을 의미한다.
- [0093] 디엔은 1,2-첨가 또는 1,4-첨가에 의해 중합될 수 있다. 1,2-첨가 정도는 알킬 기 분지(R²로 정의되기도 한 것)를 가진 반복 단위의 상대적 양에 의해 정해질 수 있다. 수소화 후 초기 형성된 임의의 분지형 불포화 기 또는 비닐 기는 알킬 분지가 될 수 있다("분지화된 알킬 기").
- [0094] 블록 A(점감형 공중합체에 있지 않을 때)는 알킬 기 분지를 가진 반복 단위를 20 mol% 내지 80 mol%, 25 mol% 내지 75 mol%, 30 mol% 내지 70 mol% 또는 40 mol% 내지 65 mol%로 함유할 수 있다.
- [0095] 점감형 공중합체는 분지화된 알킬 기(또는 비닐 기)의 반복 단위를 함유하는 블록 A를 40 mol% 내지 80 mol% 또는 50 mol% 내지 75 mol% 함유할 수 있다.
- [0096] 블록 B는 하나 이상의 비닐 방향족 단량체에서 유래될 수 있다. 비닐 방향족 단량체는 알킬렌 아렌일 수 있다. 그 예로는 스티렌 또는 알킬스티렌(예, 알파-메틸스티렌, 파라-tert-부틸스티렌, 알파-에틸스티렌 및 파라-저급알콕시 스티렌)을 포함할 수 있다. 한 양태에서, 비닐 방향족 단량체는 스티렌이다.
- [0097] 중합체 주쇄는 음이온 중합 기술로 제조할 수 있다. 알칼리 금속 및/또는 유기금속 화합물을 함유하는 음이온 중합 개시제는 다양한 금속과 반대이온 및/또는 용매 간의 상호작용에 민감한 것으로 생각되지만, 이론적으로 구속하려는 것은 아니다. 증가하는 양의 디엔이 더 많은 양의 1,2-첨가에 의해 중합된 중합체를 제조하기 위해서는 극성 용매, 예컨대 테트라하이드로푸란(THF)을 이용하는 것이 일반적이다. 또한, 원자 질량이 적은 개시제를 사용하는 것이 적당하다(예를 들어, 세슘보다 리튬을 사용한다). 다른 양태에 따르면, 부틸 리튬 또는 부틸 나트륨이 개시제로 사용될 수 있다. 일반적인 음이온 중합 온도, 예컨대 0°C 이하 또는 -20°C 이하가 사용될 수 있다. 더 많은 양의 디엔 1,2-첨가 입체특이성을 가진 중합체를 제조하기에 적합한 방법에 대한 더 상세한 설명은 문헌[Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Volume 4, pages 316-317 또는 Anionic Polymerisation, Principles and Practical Applications, Edited by Henry L. Hsieh and Roderic P. Quirk, pages 209 and 217, 1996, Marcel Dekker]에서 찾아볼 수 있다.
- [0098] 올레핀 블록은 미국 특허번호 5,753,778 (컬럼 3, 1 내지 33줄에서 중합체의 선택적 수소화를 위해 알킬리튬 개시제를 사용하는 방법을 개시한다); 5,910,566 (컬럼 3, 13 내지 43줄에서 공액 디엔의 수소화에 적당한 공정,

용매 및 촉매를 개시한다); 5,994,477(컬럼 3, 24줄 내지 컬럼 4, 32줄에서 중합체의 선택적 수소화 방법을 개시한다); 6,020,439(컬럼 3, 30 내지 52줄은 적당한 촉매를 개시한다); 및 6,040,390(컬럼 9, 2 내지 17줄에서 적당한 촉매를 개시한다)에 기술된 공정 또는 방법을 이용하여 다량의 1,2-첨가(예컨대, 5 mol% 내지 95 mol%의 분지 기)로 형성될 수 있다. 일반적으로, 상기 특허들의 실시예들에 개시된 1,2-첨가의 양은 부타디엔 단위의 30 내지 42% 범위이다.

[0099] 중합체 주쇄는 부타디엔이 5 mol% 내지 95 mol%인 스티렌과 부타디엔에서 유래될 수 있다. 이러한 물질의 한 예는 수평균분자량이 120,000이고 스티렌 함량이 30 중량%인 SBR인 Lubrizol®7408A이다.

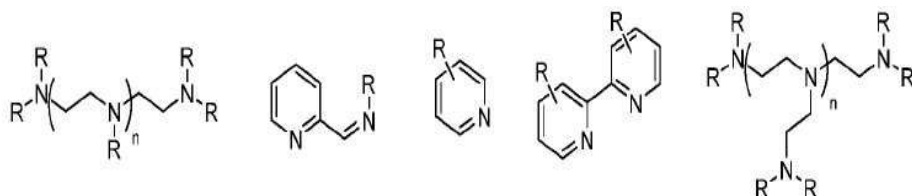
[0100] 중합체 주쇄는 다이나졸(Dynasol)에서 상표명 Dyne 623-14 또는 Dyne 623-18로 입수용이한 SBR 중 하나에서 유래될 수 있다. Dyne 623-14는 수평균분자량이 130,000이고 스티렌 함량이 30 중량%이다. Dyne 623-18은 수평균분자량이 90,000이고 스티렌 함량이 30 중량%이다.

[0101] 중합체 주쇄에 카르보닐 함유 기의 접목은 중합체 주쇄의 비닐 방향족 탄소 중 하나 이상을 할로젠화(예컨대, 브롬화 또는 염소화)한 뒤, 할로젠화된 비닐 방향족 탄소를 활성화제의 존재 하에 카르복시산 또는 이의 유도체와 반응시키는 것을 수반할 수 있다. 카르복시산 유도체는 말레산 무수물, 알킬 (메트)아크릴레이트, 아릴 (메트)아크릴레이트, 알킬 이타코네이트, 아릴 이타코네이트, 알킬 (메트)아크릴아미드, 아릴 (메트)아크릴아미드 또는 이의 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 중합체 주쇄에 존재하는 비닐 방향족 탄소의 할로젠화(예, 브롬화 또는 염소화)는 할로젠(예, 브롬 또는 염소) 함유 화합물과 중합체를 용매 중에서 혼합하여 반응 혼합물을 형성시킨 뒤, 이 반응 혼합물을 열(경우에 따라, 라디칼 개시제와 같은 활성화제와 함께), 방사선 또는 초음파로 중합체 주쇄의 비닐 방향족 탄소에 할로젠(예, 브롬 또는 염소) 원자를 부착시키기에 효과적인 시간 동안 처리하여 수행할 수 있다. 할로젠 함유 화합물은 브롬 함유 화합물 또는 염소 함유 화합물일 수 있다. 사용될 수 있는 브롬 함유 화합물의 예로는 N-브로모석신이미드(NBS)를 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 염소 함유 화합물의 예로는 N-클로로석신이미드(NCS), 염소, 클로로아민(Chloroamine) T (N-클로로 토실아미드 나트륨 염) 또는 tert-부틸 하이포클로라이트를 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 용매의 예로는 아세토니트릴, 디클로로메탄, 클로로포름 또는 사염화탄소를 포함할 수 있다. 방사선 또는 빛은 적당한 급원, 예컨대 가열 램프에 의해 제공될 수 있다. 할로젠화 단계 동안 반응 혼합물의 온도는 10℃ 내지 100℃ 범위 또는 30℃ 내지 60℃ 범위일 수 있다. 할로젠화 단계 동안 용매 중의 중합체 농도는 10 내지 500 그램/킬로그램(g/kg) 또는 100 내지 250 g/kg 범위일 수 있다. 용매 중의 할로젠 함유 화합물의 농도는 1 내지 100 g/kg 또는 5 내지 50 g/kg 범위일 수 있다. 반응 혼합물은 원하는 수의 비닐 방향족-유래 탄소가 할로젠화될 때까지 반응시킬 수 있다. 이 공정은 약 30분에서 수 시간이 걸릴 수 있다. 산물은 할로젠화된(예컨대, 브롬화된 또는 염소화된) 중합체라 부를 수 있다. 할로젠화된 중합체는 용매로부터 통상의 기술, 예컨대 이소프로판올 침전 후 건조와 같은 기술로 분리할 수 있다. 이 반응은 예컨대 다음과 같은 반응식으로 나타낼 수 있다. 다음 식에서, R₁은 H 또는 탄소 원자 1 내지 10개의 알킬 기, 또는 탄소 원자 1 내지 4개일 수 있다.



[0102]

[0103] 할로젠화된 중합체는 카르복시산 또는 이의 유도체와 반응하여 접목된 중합체를 형성할 수 있다. 이 반응은 활성화제의 존재 하에 용매 중에서 수행될 수 있다. 활성화제는 프로필피리딘-2-일메틸렌-아민과 같은 리간드와 함께 브롬화구리(I)를 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 다른 활성화제로는 Fe, Rh, Ru, Mn, Ni 또는 Pd를 함유하는 화합물을 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 다른 리간드는 하기 제시된 일반적 구조를 포함할 수 있다:



[0104]

[0105]

여기서, R은 H, C₁-C₁₂ 알킬 또는 C₁-C₄ 알킬 기일 수 있고; n은 0 내지 4 또는 0 내지 2일 수 있다. 구체예는 2,2'-비피리딘; 3-부틸피리딘; N1-(2-(디메틸아미노)에틸)-N1,N2,N2-트리메틸에탄-1,2-디아민; 및 N1,N1-비스(2-(디메틸아미노)에틸)-N2,N2-디메틸에탄-1,2-디아민, 또는 이의 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0106]

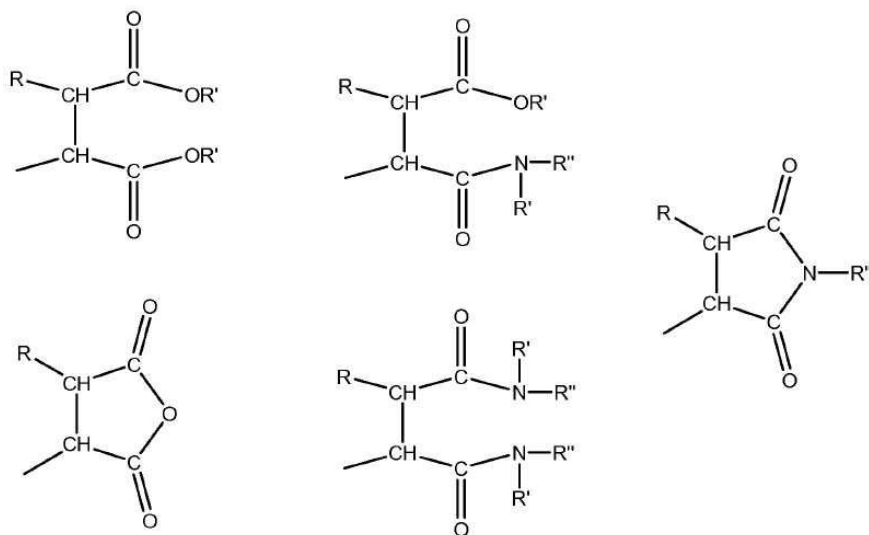
용매는 톨루엔, N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드, 아세트ونی트릴, 벤젠 또는 이의 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0107]

카르복시산 유도체는 무수물, 아실 할라이드, 이의 저급 알킬(즉, 탄소 원자 7개 이하) 에스테르, 아마이드, 이미드 또는 이의 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 이 유도체는 모노카르복시산(예, 아크릴산 및 메타크릴산) 및 이의 에스테르, 예컨대 저급 알킬 에스테르뿐 아니라 디카르복시산, 무수물 및 에스테르, 예컨대 저급 알킬 에스테르를 포함할 수 있다. 디카르복시산, 무수물 및 에스테르의 예로는 말레산 또는 무수물, 푸마르산 또는 에스테르, 예컨대 저급 알킬, 즉 알킬 에스테르 기에 탄소 원자 7개 이하를 함유하는 것을 포함할 수 있다.

[0108]

디카르복시산, 무수물 및 에스테르는 다음 식의 기들로 표시될 수 있다:



[0109]

[0110]

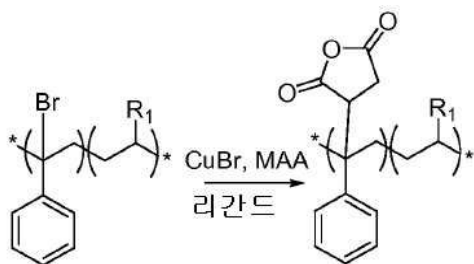
이 식들에서, R은 수소 또는 탄소 원자 8개 이하의 탄화수소, 예컨대 알킬, 알카릴 또는 아릴일 수 있다. 각 R'는 독립적으로 수소 또는 탄화수소, 예컨대 탄소 원자 7개 이하의 저급 알킬(예, 메틸, 에틸, 부틸 또는 헵틸)일 수 있다. R''는 독립적으로 이하에 기술된 바와 같은 방향족 아민 또는 폴리아민이 대표적인, 방향족(단 핵 또는 융합된 다핵) 탄화수소일 수 있다. 디카르복시산, 이의 무수물 또는 알킬 에스테르는 일반적으로 총 탄소 원자 25개 이하, 또는 탄소 원자 15개 이하를 함유한다. 그 예로는 말레산 또는 무수물, 또는 이의 석신이미드 유도체; 벤질 말레산 무수물; 클로로 말레산 무수물; 헵틸 말리에이트; 이타콘산 또는 무수물; 시트라콘산 또는 무수물; 에틸 푸마레이트; 푸마르산; 메사콘산; 에틸 이소프로필 말리에이트; 이소프로필 푸마레이트; 헥실 메틸 말리에이트; 및 페닐 말레산 무수물을 포함할 수 있다. 이러한 유도체들은 말레산 무수물, 알킬 (메트)아크릴레이트, 아릴 (메트)아크릴레이트, 알킬 이타코네이트, 아릴 이타코네이트, 알킬 (메트)아크릴아미드, 아릴 (메트)아크릴아미드 또는 이의 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 말레산 무수물(MAA), 말레산 및 푸마르산, 및 이의 저급 알킬 에스테르가 종종 사용된다.

[0111]

접목 단계 동안 용매에 존재하는 할로겐화된 중합체의 농도는 1 내지 70 중량% 범위, 또는 10 내지 50 중량% 범위일 수 있다. 용매에 존재하는 카르복시산 또는 이의 유도체의 농도는 0.1 내지 20 중량% 범위, 또는 0.5 내지 10 중량% 범위일 수 있다. 용매에 존재하는 할로겐 함유 화합물(예, 브롬화구리(I))의 농도는 0.01 내지 10 중량% 범위 또는 0.2 내지 5 중량% 범위일 수 있다. 용매에 존재하는 리간드의 농도는 0.01 내지 10 중량% 범위, 또는 0.2 내지 5 중량% 범위일 수 있다. 반응 온도는 50℃ 내지 200℃ 또는 90℃ 내지 150℃ 범위일 수 있다.

반응은 중합체 주쇄에 부하된 카르보닐 함유 기의 양이 원하는 수준일 때까지 수행할 수 있다. 중합체 주쇄에 부하된 카르보닐 함유 기의 양은 0.5 내지 20 중량% 또는 1 내지 5 중량% 범위일 수 있다. 중합체는 침전 후 건조와 같은 상법으로 용매로부터 분리할 수 있다.

[0112] 중합체 주쇄에 카르보닐 함유 기의 접목은 다음과 같은 반응식으로 나타낼 수 있다:



[0113]

[0114] 접목된 중합체의 중량평균분자량은 1000 내지 1,000,000 범위, 5,000 내지 500,000 범위, 또는 10,000 내지 250,000 범위, 또는 50,000 내지 175,000 범위일 수 있다.

[0115] 접목된 중합체의 다분산도는 1 내지 1.6 범위, 1.01 내지 1.55 범위, 1 내지 1.4 범위 또는 1.01 내지 1.2 범위일 수 있다.

[0116] 접목된 중합체는 알케닐 아렌 단량체, 예컨대 스티렌 5 내지 70 mol%, 10 내지 60 mol% 또는 20 내지 60 mol%에서 유래된 주쇄를 포함할 수 있다.

[0117] 접목된 중합체는 올레핀 단량체, 일반적으로 디엔, 예컨대 부타디엔 30 내지 95 mol%, 40 내지 90 mol%, 또는 40 내지 80 mol%에서 유래된 주쇄를 포함할 수 있다.

[0118] 접목된 중합체는 블록 공중합체일 수 있고, 규칙적, 불규칙적, 점감형 또는 교대 구조를 포함할 수 있다. 블록 공중합체는 이블록 AB 공중합체 또는 삼블록 ABA 공중합체일 수 있다. 종종 중합체는 이블록 AB 공중합체이다. 한 양태에서, 중합체는 점감형 공중합체 외에 다른 것이다.

[0119] 접목된 중합체는 순차 블록, 불규칙적 블록 또는 규칙적 블록 공중합체일 수 있다. 한 양태에서, 접목된 중합체는 순차 블록 공중합체이다.

[0120] 본 명세서에 사용된 "순차 블록 공중합체"란 용어는 공중합체가 각각 단일 단량체로 구성된 상이한 블록(A 및 B)으로 이루어진 것을 의미한다. 예컨대, 순차 블록 공중합체는 A-B 또는 B-A-B 구조인 것을 포함한다.

[0121] 접목된 중합체는 선형 또는 분지형 공중합체일 수 있다.

[0122] 접목된 중합체는 이블록 순차 블록 공중합체, 또는 이블록 노말 이블록 공중합체일 수 있다.

[0123] 한 양태에서, 접목된 중합체는 삼블록 또는 그 이상의 블록 공중합체는 아니다.

[0124] 알코올-작용기화된 중합체

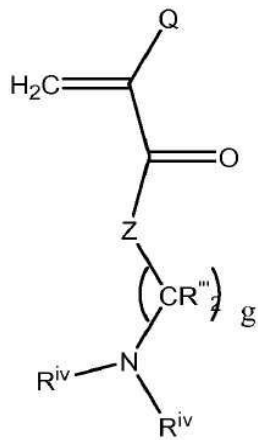
[0125] 한 양태에서, 본 발명의 접목된 중합체는 추가로 에스테르 기, 일반적으로 당업계에 공지된 에스테르 형성 조건 하에 카르보닐-함유 작용기와 알코올의 반응에서 유래된 에스테르 기를 포함한다. 적당한 알코올은 탄소 원자 1 내지 40개 또는 6 내지 30개를 함유할 수 있다.

[0126] 적당한 알코올의 예로는 Oxo Alcohol® 7911, Oxo Alcohol® 7900 및 Oxo Alcohol® 1100 (Monsanto); Alphanol® 79(ICI); Nafol® 1620, Alfol® 610 및 Alfol® 810 (Condea, 현 Sasol); Epal® 610 및 Epal® 810 (Ethyl Corporation); Linevol® 79, Linevol® 911 및 Dobanol® 25 L (Shell AG); Lial® 125(Condea Augusta, Milan); Dehydad® 및 Lorol® (Henkel KGaA, 현 Cognis) 및 Linopol® 7-11 및 Acropol® 91 (Ugine Kuhlmann)을 포함한다.

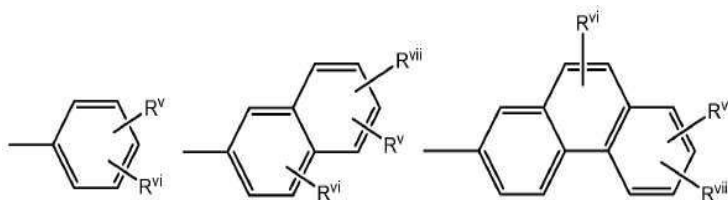
[0127] 아민-작용기화된 중합체

[0128] 본 발명의 접목된 중합체는 추가로 질소-함유 기를 포함할 수 있다. 접목된 중합체의 카르보닐 함유 기는 당업계에 공지된 아미드 및/또는 이미드 형성 조건 하에 질소-함유 단량체 또는 아민과 반응하여 아미드 및/또는 이미드 기를 함유하는 아민 작용기화된 중합체를 형성할 수 있다. 질소-함유 단량체 또는 아민은 1차 및/또는 2차 질소를 함유할 수 있다.

[0129] 적당한 질소-함유 단량체의 예는 (메트)아크릴아미드 또는 질소 함유 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함할 수 있다(여기서, "(메트)아크릴레이트" 또는 "(메트)아크릴아미드"는 아크릴계 물질 또는 메타크릴계 물질을 나타낸다. 일반적으로, 질소-함유 화합물은 (메트)아크릴아미드 또는 질소 함유 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하고, 하기 화학식으로 표시될 수 있다:



[0130] 여기서,
 [0131] Q는 수소 또는 메틸이고, 한 양태에서 Q는 메틸이며;
 [0132] Z는 N-H 기 또는 O(산소)이며;
 [0133] 각 R'''는 독립적으로 수소 또는 탄소 원자 1 내지 2개를 함유하는 탄화수소 기이며, 한 양태에 따르면 각 R'''은 수소이고;
 [0134] 각 R^{iv}는 독립적으로 수소 또는 탄소 원자 1 내지 8개 또는 1 내지 4개를 함유하는 탄화수소 기이며;
 [0135] g는 1 내지 6의 정수, 한 양태에 따르면 g는 1 내지 3이다.
 [0137] 적당한 질소-함유 단량체의 예는 N,N-디메틸아크릴아미드, N-비닐 카본아미드(예, N-비닐-포름아미드, N-비닐아세토아미드, N-비닐-n-프로피온아미드, N-비닐-i-프로피온아미드, N-비닐 하이드록시아세토아미드), 비닐 피리딘, N-비닐 이미다졸, N-비닐 피롤리딘, N-비닐 카프로락탐, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노부틸아크릴아미드, 디메틸아민 프로필 메타크릴레이트, 디메틸아미노프로필아크릴아미드, 디메틸아미노프로필메타크릴아미드, 디메틸아미노에틸아크릴아미드 또는 이의 혼합물을 포함한다.
 [0138] 아민은 방향족일 수 있다. 방향족 아민은 화학식 NH₂-Ar 또는 T-NH-Ar로 표시될 수 있는 것을 포함하며, 여기서 T는 알킬 또는 방향족 기일 수 있고, Ar은 방향족 기, 예컨대 질소-함유 방향족 기 및 다음 구조 중 임의의 구조를 함유하는 Ar 기, 뿐 아니라 다수의 비-축합 또는 결합된 방향족 고리를 포함한다:

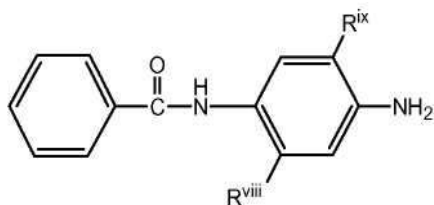


[0139] 이러한 구조 및 관련 구조에서, R^v, R^{vi} 및 R^{vii}은 개시된 다른 기 중에서, 독립적으로 -H, -C₁₋₁₈ 알킬 기, 니트로 기, -NH-Ar, -N=N-Ar, -NH-CO-Ar, -OOC-Ar, -OOC-C₁₋₁₈ 알킬, -COO-C₁₋₁₈ 알킬, -OH, -O-(CH₂CH₂-O)_nC₁₋₁₈ 알킬 기, 및 -O-(CH₂CH₂O)_nAr(여기서, n은 0 내지 10)일 수 있다.

[0141] 방향족 아민은 방향족 고리 구조의 탄소 원자가 아미노 질소에 직접 부착되어 있는 아민을 포함한다. 아민은 모노아민 또는 폴리아민일 수 있다. 방향족 고리는 일반적으로 단핵성 방향족 고리(즉, 벤젠 유래의 고리)일 것이나, 융합된 방향족 고리, 특히 나프탈렌 유래의 고리를 포함할 수 있다. 방향족 아민의 예로는 아닐린, N-알킬

아닐린, 예컨대 N-메틸아닐린 및 N-부틸아닐린, 디-(파라-메틸페닐)아민, 4-아미노디페닐아민, N,N-디메틸페닐렌-디아민, 나프틸아민, 4-(4-니트로페닐아조)아닐린(disperse orange 3), 설파메타진, 4-페녹시아닐린, 3-니트로아닐린, 4-아미노아세트아닐리드 (N-(4-아미노페닐)아세트아미드), 4-아미노-2-하이드록시-벤조산 페닐 에스테르 (페닐 아미노 살리실레이트), N-(4-아미노-페닐)-벤즈아미드, 다양한 벤질아민, 예컨대 2,5-디메톡시벤질아민, 4-페닐아조아닐린, 및 이들의 치환된 형태를 포함한다. 다른 예로는 파라-에톡시아닐린, 파라-도데실아닐린, 사이클로헥실-치환된 나프틸아민 및 티에닐-치환된 아닐린을 포함한다. 다른 적당한 방향족 아민의 예로는 아미노-치환된 방향족 화합물 및 아민 질소가 방향족 고리의 일부인 아민, 예컨대 3-아미노퀴놀린, 5-아미노퀴놀린 및 8-아미노퀴놀린을 포함한다. 또한, 방향족 고리에 직접 부착된 하나의 2차 아미노기와 이미다졸 고리에 부착된 1차 아미노기를 함유하는 2-아미노벤즈이미다졸과 같은 방향족 아민도 포함된다. 다른 아민으로는 N-(4-아닐리노페닐)-3-아미노부탄아미드 또는 3-아미노 프로필 이미다졸을 포함한다. 또 다른 아민은 2,5-디메톡시벤질아민을 포함한다.

[0142] 추가 방향족 아민 및 관련 화합물은 미국 특허 6,107,257 및 6,107,258에 개시되어 있고; 이 중 일부는 아미노 카르바졸, 벤조이미다졸, 아미노인돌, 아미노피롤, 아미노-인다졸린, 머캅토타리아졸, 아미노페노티아진, 아미노피리딘, 아미노피라진, 아미노피리미딘, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 아미노티아디아졸, 아미노티오티아디아졸 및 아미노벤조트리아졸을 포함한다. 다른 적당한 아민으로는 3-아미노-N-(4-아닐리노페닐)-N-이소프로필 부탄아미드 및 N-(4-아닐리노페닐)-3-((3-아미노프로필)-(코코알킬)아미노)부탄아미드를 포함한다. 사용될 수 있는 다른 방향족 아민으로는 다수의 방향족 고리가 예컨대 아미드 구조에 의해 결합된 다양한 방향족 아민 염료 중간체를 포함한다. 그 예로는 하기 화학식으로 표시되는 물질 및 이의 이성체성 변형체를 포함한다:



[0143] 여기서, R^{viii} 및 R^{ix} 는 독립적으로 알킬 기 또는 알콕시 기, 예컨대 메틸, 메톡시 또는 에톡시이다. 한 예에서, R^{viii} 및 R^{ix} 는 둘 다 $-OCH_3$ 이고, 이 물질은 Fast Blue RR [CAS# 6268-05-9]로 알려져 있다.

[0145] 다른 경우에, R^{ix} 는 $-OCH_3$ 이고 R^{viii} 은 $-CH_3$ 이며, 이 물질은 Fast Violet B[99-21-8]로 알려져 있다. R^{viii} 및 R^{ix} 가 모두 에톡시일 때, 이 물질은 Fast Blue BB[120-00-3]이다. 미국 특허 5,744,429는 다른 방향족 아민 화합물, 특히 아미노알킬페노티아진을 개시한다. N-방향족 치환된 산 아미드 화합물, 예컨대 미국 특허 출원 2003/0030033 A1에 개시된 화합물도 역시 본 발명의 목적에 사용될 수 있다. 적당한 방향족 아민으로는 아민 질소가 방향족 카르복시계 화합물 상의 치환체인, 즉 질소가 방향족 고리 내에서 sp^2 혼성화되지 않은 아민을 포함한다.

[0146] 방향족 아민은 분지형 카르보닐 함유 기와 축합할 수 있는 N-H 기를 보유할 수 있다. 특정 방향족 아민은 일반적으로 산화방지제로 사용된다. 이와 관련하여 특히 중요한 것은 알킬화된 디페닐아민, 예컨대 노닐디페닐아민 및 디노닐디페닐아민이다. 이러한 물질들이 중합체 쉼의 카르복시계 작용기와 축합하는 한, 그 물질들은 또한 본 발명에 사용하기에 적합하다. 하지만, 아민 질소에 부착된 2개의 방향족 기는 입체 방해 및 반응성 감소를 초래할 수 있는 것으로 생각된다. 따라서, 적당한 아민은 탄화수소 치환체 중 하나가 비교적 단쇄 알킬 기, 예컨대 메틸인 1차 질소 원자($-NH_2$) 또는 2차 질소 원자인 것을 포함한다. 이러한 방향족 아민 중에는 4-페닐아조아닐린, 4-아미노디페닐아민, 2-아미노벤즈이미다졸 및 N,N-디메틸페닐렌디아민이 있다. 이러한 방향족 아민의 일부 및 다른 방향족 아민도 역시 중합체에 산화방지제 성능을 부여할 수 있을 뿐만 아니라 분산성 및 다른 성질도 부여할 수 있다.

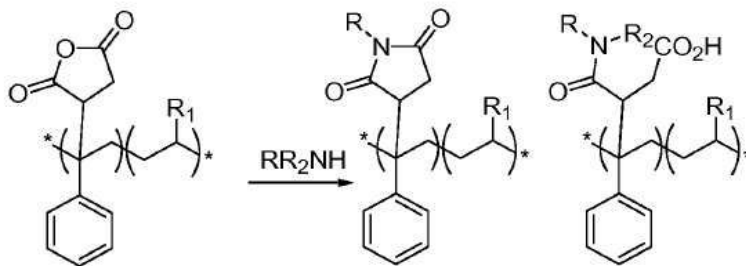
[0147] 본 발명의 한 양태에 따르면, 반응 산물의 아민 성분은 추가로 중합체의 카르복시계 작용기와 축합할 수 있는 적어도 2개의 N-H 기를 보유하는 아민을 포함한다. 이 물질은 이하에 카르복시산 작용기를 함유하는 중합체들 중 2개를 함께 결합시키는데 이용될 수 있는 "결합성 아민"이라 불린다. 분자량이 높은 물질이 성능 향상을 제공할 수 있고, 물질의 분자량을 증가시키는 1가지 방법인 것으로 관찰되었다. 이러한 결합성 아민은 지방족 아민 또는 방향족 아민일 수 있고; 방향족 아민이라면, 중합체 쉼의 과도한 가교를 피하기 위해, 일반적으로 하나

의 축합성 또는 반응성 NH 기를 보유하는 전술한 방향족 아민과 다른 추가 구성요소인 것으로 간주한다. 이러한 결합성 아민의 예로는 에틸렌디아민, 페닐렌디아민 및 2,4-디아미노톨루엔을 포함하고; 다른 예로는 프로필렌디아민, 헥사메틸렌디아민 및 다른 예로 ω -폴리메틸렌디아민을 포함한다. 이러한 결합성 아민에 존재하는 반응성 작용기의 양은 필요하다면 탄화수소-치환된 석신산 무수물과 같은 차단 물질을 화학량론적 양 미만으로 반응시켜 감소시킬 수 있다.

[0148] 한 양태에서, 아민은 중합체 주쇄와 직접 반응할 수 있는 질소-함유 화합물을 포함한다. 적당한 아민의 예로는 N-p-디페닐아민 1,2,3,6-테트라하이드로프탈이미드, 4-아닐리노페닐 메타크릴아미드, 4-아닐리노페닐 말레이미드, 4-아닐리노페닐 이타콘아미드, 4-하이드록시디페닐아민의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 에스테르, p-아미노-디페닐아민 또는 p-알킬아미노디페닐아민과 글리시딜 메타크릴레이트의 반응 산물, p-아미노디페닐아민과 이소부티르알데하이드의 반응 산물, p-하이드록시디페닐아민의 유도체; 페노티아진의 유도체, 디페닐아민의 비닐-함유 유도체 또는 이의 혼합물을 포함한다.

[0149] 아민은 아미노디페닐 아민(ADPA), 디메틸아미노프로필 아민, 아미노프로필이미다졸, 디메틸페닐 아민, 4-(4-니트로페닐 아조) 아닐린, Fast Blue RR 또는 이의 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0150] 접목된 중합체를 아민으로 작용기화하는 방법은 하기 반응식으로 나타낼 수 있다:



[0151]

[0152] 농축물 및 윤활 조성물

[0153] 접목된 중합체는 농축물 형태로 제공될 수 있다. 농축물은 접목된 중합체와 희석제를 포함할 수 있다. 희석제는 이하에 논한 임의의 오일일 수 있다. 접목된 중합체는 완전 조제된 윤활제 조성물(fully formulated lubricant composition)에 사용될 수 있다. 본 발명의 접목된 중합체가 농축물 형태(추가 오일과 배합되어 전적으로 또는 부분적으로 완전 조제된 윤활제를 형성할 수 있는 형태)라면, 접목된 중합체 대 희석제의 비율은 1:99 내지 99:1 (중량 기준) 또는 80:20 내지 10:90 (중량 기준)일 수 있다.

[0154] 완전 조제된 윤활 조성물은 윤활 점도의 오일을 주요 양으로 포함하고, 접목된 중합체의 분산제 점도 조정제를 소량으로 포함할 수 있다. 윤활 조성물에 존재하는 접목된 중합체의 농도는 100 내지 100,000 ppm(백만분의 부), 5000 내지 15,000 ppm 또는 7000 내지 9000 ppm 또는 8000 ppm 범위일 수 있다.

[0155] 농축물 및 윤활 조성물은 경우에 따라 다른 성능 첨가제를 포함할 수 있다. 다른 성능 첨가제는 금속 불활성화제, 통상적인 청정제(당업계에 공지된 방법에 의해 제조된 청정제), 분산제, 점도 조정제, 마찰 조정제, 내마모제, 부식 억제제, 분산제 점도 조정제, 극압제, 스커핑(scuffing) 방지제, 산화방지제, 발포 억제제, 항유화제, 유동점 저하제, 쉘 팽창제 및 이의 혼합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 일반적으로, 완전 조제된 윤활제는 하나 이상의 상기 성능 첨가제를 함유할 것이다.

[0156] 윤활 점도의 오일

[0157] 윤활 점도의 오일은 천연 및/또는 합성 오일일 수 있다. 오일은 수소화분해 오일, 수소화된 오일, 수소화처리된 오일, 미정제 오일, 정제 오일 또는 재정제 오일 또는 이의 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0158] 미정제 오일은 천연 또는 합성 급원으로부터 일반적으로 추가 정제 처리 없이(또는 거의 없이) 직접 수득되는 것이다.

[0159] 정제 오일은 1 이상의 성질을 향상시키기 위해 1 이상의 정제 단계로 추가 처리된 것을 제외하고는 미정제 오일과 유사하다. 정제 기술은 당업계에 공지되어 있고, 용매 추출, 2차 증류, 산 또는 염기 추출, 여과, 퍼콜레이션(percolation) 등을 포함한다.

[0160] 재정제 오일은 또한 재생유(reclaimed oil) 또는 재가공유(reprocessed oil)라고도 알려져 있는 것으로, 정제유

를 수득하기 위해 사용하는 방법과 유사한 방법에 의해 수득되며, 종종 소비된 첨가제와 오일 분해 산물의 제거에 관한 기술로 추가 처리되기도 한다.

[0161] 천연 오일로는 동물유, 식물유(예, 피마자유, 라드유), 광물 윤활유, 예컨대 액체 석유 오일 및 용매-처리 또는 산-처리된 파라핀계, 나프텐계 또는 혼합 파라핀계/나프텐계 형의 광물 윤활유, 및 석탄 또는 셰일(shale) 유래의 오일 또는 이의 혼합물을 포함한다.

[0162] 합성 오일은 탄화수소 오일, 예컨대 중합된 올레핀 및 상호중합된 올레핀(예, 폴리부틸렌, 폴리프로필렌, 프로필렌-이소부틸렌 공중합체); 폴리(1-헥센), 폴리(1-옥텐), 폴리(1-데센) 및 이의 혼합물; 알킬-벤젠(예, 도데실벤젠, 테트라데실벤젠, 디노닐벤젠, 디-(2-에틸헥실)벤젠); 폴리페닐(예, 비페닐, 터페닐, 알킬화된 폴리페닐); 알킬화된 디페닐 에테르 및 알킬화된 디페닐 설페이드 및 이의 유도체, 유사체 및 동족체 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0163] 사용될 수 있는 다른 합성 오일로는 인-함유 산의 액체 에스테르(예, 트리크레실 포스페이트, 트리옥틸 포스페이트 및 데칸 포스폰산의 디에틸 에스테르), 및 중합체성 테트라하이드로푸란을 포함한다. 합성 오일은 피셔-트롭쉬 반응에 의해 생성될 수 있고, 일반적으로 수소화이성체화된 피셔-트롭쉬 탄화수소 또는 왁스일 수 있다. 한 양태에서, 오일은 피셔-트롭쉬 기액 합성 절차에 의해 제조될 수 있고, 뿐만 아니라 다른 기액 오일일 수 있다.

[0164] 오일은 또한 미국석유회(API) 기유 호환성 가이드라인에 규정된 바와 같은 하나 이상의 오일을 포함할 수 있다. 5가지 기유 그룹은 다음과 같다: 그룹 I(황 함량 >0.03 wt% 및/또는 <90 wt% 포화물, 점도 지수 80-120); 그룹 II(황 함량 ≤ 0.03 wt% 및 ≥ 90 wt% 포화물, 점도 지수 80-120); 그룹 III(황 함량 ≤ 0.03 wt% 및 ≥ 90 wt% 포화물, 점도 지수 ≥ 120); 그룹 IV(모든 폴리알파올레핀(PAO)); 및 그룹 V(그룹 I, II, III 또는 IV에 포함되지 않는 다른 모든 것). 윤활 점도의 오일은 API 그룹 I, 그룹 II, 그룹 III, 그룹 IV, 그룹 V 오일 또는 이의 혼합물을 포함한다. 종종 윤활 점도의 오일은 API 그룹 I, 그룹 II, 그룹 III, 그룹 IV 오일 또는 이의 혼합물이다. 대안적으로, 윤활 점도의 오일은 종종 API 그룹 I, 그룹 II, 그룹 III 오일 또는 이의 혼합물이다. 한 양태에서, 오일은 그룹 III 오일이다.

[0165] 분산제

[0166] 분산제는 종종 무회분형 분산제 또는 무회분 분산제로도 알려져 있는데, 그 이유는 윤활유 조성물에 혼합하기 전의 분산제가 회분 형성 금속을 함유하고 있지 않고 일반적으로 윤활제와 중합체 분산제에 첨가되었을 때 임의의 회분 형성 금속에 기여하지 않기 때문이다. 무회분형 분산제는 비교적 고분자량의 탄화수소 사슬에 극성기가 부착된 것을 특징으로 한다. 일반적인 무회분 분산제는 N-치환된 장쇄 알케닐 석신이미드를 포함한다. N-치환된 장쇄 알케닐 석신이미드의 예로는 폴리이소부틸렌 치환체의 수평균분자량이 350 내지 5000 범위 또는 500 내지 3000 범위인 폴리이소부틸렌 석신이미드를 포함한다. 석신이미드 분산제 및 이의 제법은 예컨대 미국 특허 4,234,435에 개시되어 있다. 석신이미드 분산제는 일반적으로 폴리아민으로부터 제조된 이미드, 일반적으로 폴리에틸렌 폴리아민이다.

[0167] 한 양태에서, 본 발명은 추가로 폴리이소부틸렌 성분의 수평균분자량이 350 내지 5000 범위, 또는 500 내지 3000 범위인 폴리이소부틸렌 석신이미드 유래의 적어도 하나의 분산제를 포함한다. 폴리이소부틸렌 석신이미드는 단독으로 사용할 수도 있고, 또는 다른 분산제와 함께 사용할 수도 있다.

[0168] 한 양태에서, 본 발명은 추가로 폴리이소부틸렌 유래의 적어도 하나의 분산제, 아민 및 산화아연을 포함하여 폴리이소부틸렌 석신이미드 아연 착물을 형성할 수 있다. 폴리이소부틸렌 석신이미드 아연 착물은 단독으로 또는 배합물로 사용될 수 있다.

[0169] 무회분 분산제의 다른 클래스는 마니히(Mannich) 염기이다. 마니히 분산제는 알데하이드(특히 포름알데하이드) 및 아민(특히 폴리알킬렌 폴리아민)과 알킬 페놀의 반응 산물이다. 알킬 기는 일반적으로 적어도 30개의 탄소 원자를 함유한다.

[0170] 분산제는 또한 임의의 다양한 제제와 반응시켜 통상적인 방법으로 후처리될 수 있다. 이러한 제제 중에는 붕소, 우레아, 티오우레아, 디머캅토티아디아졸, 이황화탄소, 알데하이드, 케톤, 카르복시산, 탄화수소-치환된 석신산 무수물, 말레산 무수물, 니트릴, 에폭사이드, 인 화합물 및/또는 금속 화합물이 있다.

[0171] 분산제는 윤활 조성물의 0 wt% 내지 20 wt%, 또는 0.1 wt% 내지 15 wt%, 또는 0.1 wt% 내지 10 wt%, 또는 1 wt% 내지 6 wt%, 또는 7 wt% 내지 12 wt%로 존재할 수 있다.

[0172] 청정제

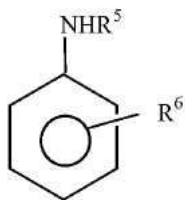
[0173] 윤활 조성물은 경우에 따라 추가로 다른 공지된 중성 또는 과염기성 청정제를 포함한다. 적당한 청정제 기질로는 페네이트(phenate), 함황 페네이트, 설포네이트, 살리사레이트, 살리실레이트, 카르복시산, 인의 산, 모노- 및/또는 디-티오인산, 알킬 페놀, 황 커플링된 알킬 페놀 화합물 또는 살리제닌을 포함한다. 다양한 과염기성 청정제 및 이의 제조방법은 다수의 특허 공보, 예컨대 WO 2004/096957 및 여기에 인용된 문헌들에 더 상세히 설명되어 있다.

[0174] 청정제는 0 wt% 내지 10 wt%, 또는 0.1 wt% 내지 8 wt%, 또는 1 wt% 내지 4 wt%, 또는 4 초과 내지 8 wt%로 존재할 수 있다.

[0175] 산화방지제

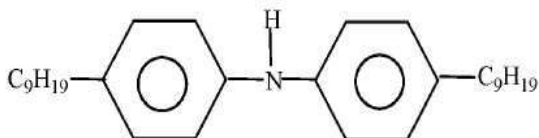
[0176] 산화방지제 화합물은 공지되어 있고, 예컨대 가황 올레핀, 디페닐아민, 힌더드 페놀, 몰리브덴 화합물(예컨대, 몰리브덴 디티오카바메이트), 및 이의 혼합물을 포함한다. 산화방지제 화합물은 단독으로 사용하거나 배합물로 사용해도 된다. 산화방지제는 윤활 조성물의 0 wt% 내지 20 wt%, 또는 0.1 wt% 내지 10 wt%, 또는 1 wt% 내지 5 wt% 범위로 존재할 수 있다.

[0177] 방향족 아민 산화방지제는 하기 화학식으로 표시된 것을 포함한다:



[0178]

[0179] 여기서, R^5 는 방향족 기, 예컨대 페닐 기, 나프틸 기 또는 R^7 로 치환된 페닐 기일 수 있고, R^6 및 R^7 은 독립적으로 수소, 또는 탄소 원자 1 내지 24개 또는 4 내지 20개 또는 6 내지 12개를 함유하는 알킬 기일 수 있다. 한 양태에서, 방향족 아민 산화방지제는 알킬화된 디페닐아민, 예컨대 하기 화학식으로 표시되는 노닐화된 디페닐아민 또는 디노닐화된 디페닐아민과 모노-노닐화된 디페닐아민의 혼합물을 포함할 수 있다:



[0180]

[0181] 힌더드 페놀 산화방지제는 종종 입체방해기로서 2차 부틸 및/또는 3차 부틸 기를 함유한다. 페놀 기는 종종 탄화수소 기 및/또는 2차 방향족 기에 결합한 가교 기로 추가 치환된다. 적당한 힌더드 페놀 산화방지제의 예로는 2,6-디-tert-부틸페놀, 4-메틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 4-에틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 4-프로필-2,6-디-tert-부틸페놀 또는 4-부틸-2,6-디-tert-부틸페놀 또는 4-도데실-2,6-디-tert-부틸페놀을 포함한다. 한 양태에서, 힌더드 페놀 산화방지제는 에스테르이고, 예컨대 Irganox™ L-135 (Ciba)를 포함할 수 있다. 적당한 에스테르-함유 힌더드 페놀 산화방지제 화학의 더 상세한 설명은 미국 특허 6,559,105에서 발견된다.

[0182] 산화방지제로 사용될 수 있는 적당한 몰리브덴 디티오카바메이트의 예로는 상표명, 예컨대 Molyvan 822™ 및 Molyvan™ A (R.T. Vanderbilt Co., Ltd.) 및 Adeka Sakura-Lube™ S-100, S-165 및 S-600(Asahi Denka Kogyo K.K.)으로 판매되는 시판물, 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0183] 점도 조정제

[0184] 본 발명의 접목된 중합체는 분산제 점도 조정제로 작용할 수 있지만, 다른 종류의 추가 점도 조정제가 존재할 수도 있다. 이러한 점도 조정제는 공지된 물질이고, 예컨대 수소화된 스티렌-부타디엔 수지, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 수소화된 스티렌-이소프렌 중합체, 수소화된 라디칼 이소프렌 중합체, 폴리(메트)아크릴레이트(종종 폴리알킬메타크릴레이트), 폴리알킬 스티렌, 폴리올레핀 및 말레산 무수물-스티렌 공중합체의 에스테르 또는 이의 혼합물을 포함한다. 이러한 추가 점도 조정제는 윤활 조성물의 0 wt% 내지 15 wt%, 또는 0.1 wt% 내지 10 wt%, 또는 1 wt% 내지 5 wt%를 포함하는 범위로 존재할 수 있다.

- [0185] 내마모제
- [0186] 윤활 조성물은 경우에 따라 추가로 적어도 하나의 다른 내마모제를 포함한다. 내마모제는 윤활 조성물의 0 wt% 내지 15 wt%, 또는 0.1 wt% 내지 10 wt%, 또는 1 wt% 내지 8 wt%를 포함하는 범위로 존재할 수 있다. 적당한 내마모제의 예로는 인산염 에스테르, 가황 올레핀, 함황 무회분 내마모 첨가제, 및 금속 디하이드로카르빌디티오포스페이트(예컨대, 아연 디알킬디티오포스페이트), 티오카바메이트-함유 화합물, 예컨대 티오카바메이트 에스테르, 티오카바메이트 아마이드, 티오카르바메이트 에테르, 알킬렌-커플링된 티오카바메이트 및 비스(S-알킬디티오크바닐) 디설파이드)를 포함한다.
- [0187] 디티오카바메이트-함유 화합물은 디티오카바메이트 산 또는 염을 불포화 화합물과 반응시켜 제조할 수 있다. 디티오카바메이트 함유 화합물은 또한 아민, 이황화탄소 및 불포화 화합물을 동시에 반응시켜 제조할 수도 있다. 일반적으로, 반응은 25℃ 내지 125℃의 온도에서 일어난다. 미국 특허 4,758,362 및 4,997,969는 디티오카바메이트 화합물 및 이의 제조 방법을 설명한다.
- [0188] 가황 올레핀으로 가황될 수 있는 적당한 올레핀의 예로는 프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, 펜텐, 헥산, 헵텐, 옥탄, 노넨, 데센, 운데센, 도데센, 운데실, 트리데센, 테트라데센, 펜타데센, 헥사데센, 헵타데센, 옥타데센, 옥타데세넨, 노노데센, 에이코센 또는 이의 혼합물을 포함한다. 한 양태에 따르면, 헥사데센, 헵타데센, 옥타데센, 옥타데세넨, 노노데센, 에이코센 또는 이의 혼합물 및 이의 이량체, 삼량체 및 사량체가 특히 유용한 올레핀이다. 대안적으로, 올레핀은 1,3-부타디엔과 같은 디엔과 불포화 에스테르, 예컨대 부틸아크릴레이트의 디엘스-앨더 첨가생성물(Diels-Alder adduct)일 수 있다.
- [0189] 다른 클래스의 가황 올레핀으로는 지방산 및 이의 에스테르를 포함한다. 지방산은 종종 식물유 또는 동물유에서 수득되고, 일반적으로 탄소 원자 4 내지 22개를 함유한다. 적당한 지방산 및 이의 에스테르의 예로는 트리글리세라이드, 올레산, 리놀레산, 팔미톨레산 또는 이의 혼합물을 포함한다. 종종, 지방산은 라드유, 툴유(tall oil), 땅콩유, 대두유, 면실유, 해바라기씨유 또는 이의 혼합물로부터 수득된다. 한 양태에서, 지방산 및/또는 이의 에스테르는 올레핀과 혼합된다.
- [0190] 대안적 양태에서, 무회분 내마모제는 폴리올과 지방족 카르복시산, 종종 탄소 원자 12 내지 24개를 함유하는 산의 모노에스테르일 수 있다. 종종, 폴리올과 지방족 카르복시산의 모노에스테르는 해바라기씨유 등과의 혼합물 형태로, 마찰 조정제 혼합물에, 이 혼합물의 5 내지 95 중량%, 다른 양태에 따르면 10 내지 90 중량%, 또는 20 내지 85 중량%, 또는 20 내지 80 중량%로 존재할 수 있다. 에스테르를 형성하는 지방족 카르복시산(특히 모노카르복시산)은 일반적으로 탄소 원자 12 내지 24개 또는 14 내지 20개를 함유하는 산이다. 카르복시산의 예로는 도데칸산, 스테아르산, 라우르산, 베헨산 및 올레산을 포함한다.
- [0191] 폴리올로는 디올, 트리올 및 이보다 많은 수의 알코올성 OH 기를 가진 알코올을 포함한다. 다가 알코올로는 에틸렌 글리콜, 예컨대 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 및 테트라에틸렌 글리콜; 프로필렌 글리콜, 예컨대 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜 및 테트라프로필렌 글리콜; 글리세롤; 부탄 디올; 헥산 디올; 소르비톨; 아라비톨; 만니톨; 수크로오스; 프럭토스; 글루코오스; 사이클로헥산 디올; 에리트리톨; 및 펜타에리트리톨, 예컨대 디펜타에리트리톨 및 트리펜타에리트리톨을 포함한다. 종종, 폴리올은 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 글리세롤, 소르비톨, 펜타에리트리톨 또는 디펜타에리트리톨이다.
- [0192] 시중에서 입수할 수 있는 "글리세롤 모노올레이트"라 알려진 모노에스테르는 화학종 글리세롤 모노올레이트 60 ± 5 중량%와 35 ± 5% 글리세롤 디올레이트 및 5% 미만의 트리올레이트 및 올레산을 포함하는 것으로 생각된다. 전술한 모노에스테르의 양은 이러한 임의의 혼합물에 존재하는 폴리올 모노에스테르의 실제 보정된 양을 기초로 하여 계산한다.
- [0193] 스커핑방지제(antiscuffing agent)
- [0194] 윤활 조성물은 또한 스커핑방지제를 함유할 수 있다. 스커핑방지제 화합물은 접착제 마모를 감소시키는 것으로 여겨지며, 종종 함황 화합물이다. 일반적으로, 이 함황 화합물은 유기 설파이드 및 폴리설파이드, 예컨대 디벤질디설파이드, 비스-(클로로벤질) 디설파이드, 디부틸 테트라설파이드, 디-tert 부틸 폴리설파이드, 올레산의 가황 메틸 에스테르, 가황 알킬페놀, 가황 디펜텐, 가황 테르펜, 가황 디엘스-앨더 첨가생성물, 알킬 설페닐 N,N-디알킬 디티오카바메이트, 다가 산 에스테르와 폴리아민의 반응 산물, 2,3-디브로모프로폭시이소부티르산의 클로로부틸 에스테르, 디알킬 디티오카르바미산의 아세톡시메틸 에스테르 및 잔토겐산의 아실옥시알킬 에테르 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0195] 극압제

[0196] 오일에 용해성인 극압(EP)제는 황-함유 및 클로로황-함유 EP제, 염소화된 탄화수소 EP제 및 인 EP 제를 포함한다. 이러한 EP제의 예로는 염소화된 왁스; 유기 설파이드 및 폴리설파이드, 예컨대 디벤질디설파이드, 비스-(클로로벤질) 디설파이드, 디부틸 테트라설파이드, 올레산의 가황 메틸 에스테르, 가황 알킬페놀, 가황 디펜텐, 가황 테르펜 및 가황 디엘스-엘더 첨가생성물; 인황화된 탄화수소, 예컨대 인 설파이드와 터펜틴(turpentine) 또는 메틸올레이트의 반응 산물; 인 에스테르, 예컨대 이탄화수소 및 삼탄화수소 포스파이트, 예컨대 디부틸 포스파이트, 디헵틸 포스파이트, 디사이클로헥실 포스파이트, 펜틸 페닐 포스파이트; 디펜틸 페닐 포스파이트, 트리데실 포스파이트, 디스테아릴 포스파이트 및 폴리프로필렌 치환된 페놀 포스파이트; 금속 티오카바메이트, 예컨대 아연 디옥틸디티오카바메이트 및 바륨 헵틸페놀 디산; 포스포로디티오산의 아연 염; 알킬인산의 아민 염 및 디알킬인산의 아민 염, 예컨대 디알킬디티오인산과 프로필렌 옥사이드 및 P_2O_5 의 반응 산물의 아민 염; 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0197] 다른 첨가제

[0198] 다른 성능 첨가제, 예컨대 부식 억제제는 미국 출원 US05/038319(2004.10.25 출원, 발명자 McAtee 및 Boyer)의 단락 5 내지 8에 기술된 것, 옥틸아민 옥타노에이트 및 도데세닐 석신산 또는 무수물 및 지방산, 예컨대 올레산과 폴리아민의 축합 산물을 포함한다. 한 양태에 따르면, 부식 억제제는 Synalox® 부식 억제제를 포함한다. Synalox 부식 억제제는 일반적으로 프로필렌 옥사이드의 단독중합체 또는 공중합체이다. Synalox® 부식 억제제는 더 다우 케미컬 컴퍼니가 발행한 118-01453-0702 AMS 제품 브로셔에 더 상세히 설명되어 있다. 제품 브로셔의 제목은 "SYNALOX Lubricants, High-Performance Polyglycols for Demanding Applications"이다.

[0199] 금속 불활성화제, 예컨대 벤조트리아졸의 유도체, 디머캡토티아디아졸 유도체, 1,2,4-트리아졸, 벤즈이미다졸, 2-알킬디티오벤즈이미다졸 또는 2-알킬디티오벤조티아졸; 발포 억제제, 예컨대 에틸 아크릴레이트와 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 선택적으로 비닐 아세테이트의 공중합체; 항유화제, 예컨대 트리알킬 포스페이트, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 및 (에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드) 중합체; 유동점 저하제, 예컨대 말레산 무수물-스티렌의 에스테르, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트 또는 폴리아크릴아미드; 및 마찰 조정제, 예컨대 지방산 유도체, 예컨대 아민, 에스테르, 에폭사이드, 지방 이미다졸린, 카르복시산과 폴리아민-폴리아민의 축합 산물 및 알킬인산의 아민 염도 윤활제 조성물에 사용될 수 있다. 마찰 조정제는 윤활 조성물의 0 wt% 내지 10 wt% 또는 0.1 wt% 내지 8 wt% 또는 1 wt% 내지 5 wt% 등의 범위로 존재할 수 있다.

[0200] 산업상 이용가능성

[0201] 본 발명의 접목된 중합체는 모든 윤활제 조성물에 적합할 수 있다. 접목된 중합체는 분산제 점도 조정제(중중 DVM으로 지칭되기도 함)로서 사용될 수 있다.

[0202] 한 양태에 따르면, 본 발명의 접목된 중합체는 허용가능한 점도 조정 성능, 허용가능한 분산제 성능 및/또는 허용가능한 검댕 및 슬러지 처리성 중 적어도 하나를 제공할 수 있다. 본 발명의 접목된 중합체가 엔진 오일 윤활제 조성물에 사용될 때 허용가능한 연비 성능 및/또는 허용가능한 검댕 및 슬러지 처리성을 제공할 수 있다.

[0203] 윤활제의 예는 2 행정 또는 4 행정 내연기관용 엔진 오일, 기어 오일, 자동변속기유, 유압액(hydraulic fluid), 터빈유, 금속가공유 또는 순환유를 포함한다.

[0204] 한 양태에서, 내연기관은 디젤 연료 엔진, 가솔린 연료 엔진, 천연 가스 연료 엔진 또는 혼합 가솔린/알코올 연료 엔진일 수 있다. 한 양태에서, 내연기관은 디젤 연료 엔진이고 다른 양태에서는 가솔린 연료 엔진이다.

[0205] 내연기관은 2행정 또는 4행정 엔진이다. 적당한 내연기관은 선박 디젤 엔진, 항공기 피스톤 엔진, 저부하(low-load) 디젤 엔진 및 자동차 엔진 및 트럭 엔진을 포함한다.

[0206] 내연기관용 윤활제 조성물은 황, 인 또는 황산화 회분(ASTM D-874) 함량에 상관없이 모든 엔진 윤활제에 적합할 수 있다. 엔진 오일 윤활제의 황 함량은 1 wt% 이하, 0.8 wt% 이하, 0.5 wt% 이하, 또는 0.3 wt% 이하이다. 인 함량은 0.2 wt% 이하, 0.1 wt% 이하, 0.085 wt% 이하, 또는 심지어 0.06 wt% 이하, 0.055 wt% 이하 또는 0.05 wt% 이하이다. 황산화 회분의 총 함량은 2 wt% 이하, 1.5 wt% 이하, 1.1 wt% 이하, 1 wt% 이하, 0.8 wt% 이하 또는 0.5 wt% 이하일 수 있다.

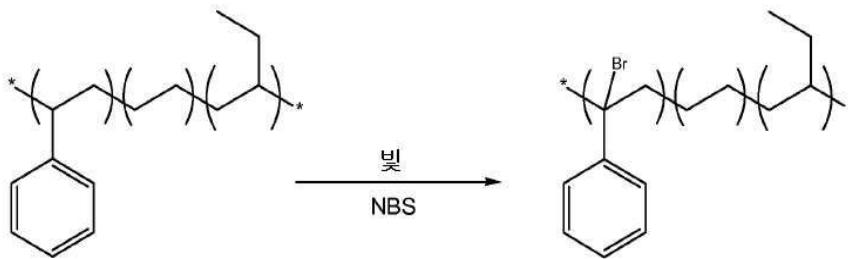
[0207] 한 양태에서, 윤활 조성물은 엔진 오일이고, (i) 황 함량이 0.5 wt% 이하, (ii) 인 함량이 0.1 wt% 이하,

(iii) 황산화 회분 함량이 1.5 wt% 이하이다.

[0208] 한 양태에서, 윤활 조성물은 2 행정 또는 4 행정 선박용 디젤 내연기관에 적합하다. 한 양태에서, 선박용 디젤 내연 기관은 2 행정 엔진이다. 본 발명의 접목된 중합체는 선박 디젤 윤활 조성물에 0.01 내지 20 wt%, 0.05 내지 10 wt% 또는 0.1 내지 5 wt%로 첨가될 수 있다.

[0209] 실시예 1

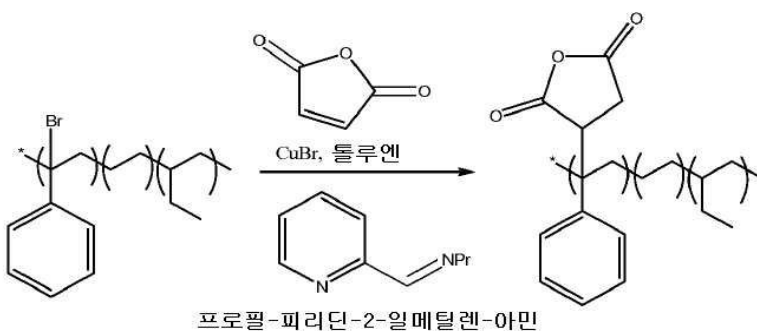
[0210] 폴리테트라플루오로에틸렌 가스켓, 오버헤드 교반기, 질소 유입관, 수냉각 응축기, 반응 온도 모니터용 열전대가 장착된 플랜지 뚜껑을 구비한 1리터 플라스크에 담긴 클로로포름 530g에 Dyne™ 623-18 90g을 첨가하여 Dyne™ 623-18의 브롬화를 수행했다. 수득되는 중합체 용액을 질소(250 cc/min) 하에 1시간 동안 교반(300 RPM)했다. N-브로모석신이미드(NBS) 6.4g을 첨가했다. 반응 혼합물을 10분 동안 교반했다. 반응 혼합물을 유리를 거쳐 가열 램프로 1.5시간 동안 가열했다. 반응 혼합물은 10분 후 갈변했다. 반응 혼합물은 추가 1시간 동안 교반했다. 이소프로판올 1리터를 부탄올/CO₂ 조에서 냉각했다. 이 이소프로판올에 상기 반응 혼합물을 30분간에 걸쳐 교반하면서 적가했다. 침전물이 형성된다. 침전물은 여과하고 이소프로판올 200ml로 세척하고, 60℃ 진공 오븐에서 밤새 건조했다. 산물의 수율은 72.1g이었다. 산물은 담갈색 고무 형태이다. 반응은 하기 반응식으로 나타낼 수 있다:



[0211]

[0212] 실시예 2

[0213] 톨루엔 400g에 상기 실시예 1의 산물 40g, 브롬화구리(I) 8.78g 및 말레산 무수물(MAA) 20g을 첨가했다. 이 반응 혼합물을 110℃로 가열하여 완전하게 용해한 뒤, 60℃로 냉각했다. 프로필-피리딘-2-일메틸렌-아민 9.04g을 질소 하에 30분간 첨가했다. 반응 혼합물을 110℃로 가열하고 밤새 교반했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각했다. 이소프로판올 800g을 부탄올/CO₂ 조에서 냉각했다. 반응 혼합물을 교반하면서 30분 동안 이소프로판올에 첨가하여 현탁액을 만들었다. 현탁액을 여과하여 중합체를 수집했다. 중합체는 메탄올, 이소프로판올 및 아세톤으로 세척했다. 중합체는 70℃ 진공 오븐에서 밤새 건조했다. 산물의 수율은 37.5g이었다. 산물은 암갈색 고무 형태의 접목된 중합체였다. 이 접목된 중합체는 ATRP 매개의 SBR-g-MAA 수지라 부를 수 있다. 이 반응은 다음 반응식으로 나타낼 수 있다:



[0214]

[0215] 실시예 3

[0216] 중합체 샘플의 검댕 스크린 검사는 검댕 함유 배출 오일에 중합체 샘플을 첨가하여 수행한다. 최종 시험 샘플은 진동 처리하고 검댕 분자들 간에 결합 증강을 감소시키는 중합체의 능력은 문헌[SAE Paper 2001-01-1967, "Understanding Soot Mediated Oil Thickening: Rotational Rheology Techniques to Determine Viscosity and Soot Structure in Peugeot XUD-11 BTE Drain Oils," M. Parry, H. George and J. Edgar, presented at International Spring Fuels & Lubricants Meeting & Exhibition, Orlando, Florida, May 7-9, 2001]에 기술

된 방법으로, 모듈러스(modulus)로서 측정한다. 이 시험은 XUD-11 시험이라 불리기도 한다. 계산된 파라미터는 G' (Pa)라 한다. 중합체 첨가제로 처리된 시험 샘플의 G' (Pa)는 첨가제 무함유인 배출 오일의 G' (Pa) (1.00으로 정의됨)와 비교한다. 1.00 미만의 G' (Pa) 값은 검댕 분산에 있어서 유효성 증가를 나타낸다.

[0217] 표 1은 ATRP 매개의 말레인화된 SBR-g-MAA의 ADPA 이미드(이하, "접목된 중합체 A"라 부름) 대 일부 시판 기준 물질 및 압출 접목된 ADPA SBR-g-MAA 이미드의 검댕 처리능을 나타낸 것이다. 표의 순서는 검댕 감소 처리 순서대로 DVM을 열거한 것이다(G' 비가 낮을수록 양호한 검댕 처리의 우수함을 나타낸다).

	활성물질(%)	G' (Pa)	G' 비
미처리된 배출 오일		23.430	1.024
VM1	1	0.012	0.001
VM2	1	0.012	0.001
접목된 중합체 A	1	0.094	0.004
VM1	0.5	0.124	0.005
VM3	1	0.125	0.005
중합체 B	0.5	0.256	0.011
접목된 중합체 A	0.5	0.267	0.011
VM2	0.5	0.536	0.023
중합체 B	0.25	1.024	0.044
VM3	0.5	1.112	0.047
중합체 B	1	1.339	0.057
VM1	0.25	2.174	0.093
접목된 중합체 A	0.25	2.539	0.108
VM2	0.25	4.324	0.185
VM4	0.25	4.362	0.186
VM4	1	5.284	0.226
VM4	0.5	7.043	0.301

[0218]

[0219] VM1은 말레산 무수물에 의해 접목되고 추가로 4-아미노디페닐아민과 반응시킨 에틸렌-프로필렌 올레핀 공중합체인 것으로 여겨지는 아프톤(Afton)의 시판품, Hitec™ 5777이다.

[0220] VM2는 3 wt% 말레산 무수물에 의해 접목되고 3-니트로아닐렌 및 디스펠스 오렌지 3과 반응하여 분산제 점도 조정제를 만드는 에틸렌-프로필렌 올레핀 공중합체(20,000 내지 30,000 Mw)이다.

[0221] VM3은 3 wt% 말레산 무수물에 의해 접목되고 4-아미노디페닐아민 석신이미드와 반응하여 분산제 점도 조정제를 만드는 에틸렌-프로필렌 올레핀 공중합체(20,000 내지 30,000 Mw)이다.

[0222] 중합체 B는 압출 접목된 ADPA SBR-g-MAA 이미드이다.

[0223] VM4는 2 wt% 말레산 무수물에 의해 접목되고 3-니트로아닐렌과 디스펠스 오렌지 3과 반응하여 분산제 점도 조정제를 만드는 에틸렌-프로필렌 올레핀 공중합체(120,000 내지 150,000 Mw)이다.

[0224] 결과는 접목된 중합체 A와 VM1이 1중량%의 처리 수준에서 비슷한 검댕 처리 특성을 나타낸다는 것을 보여준다. 이 결과는 분산제 작용기의 부하량이 중합체 B보다 접목된 중합체 A에서 더 높다는 사실에 의해 특징적일 수 있다(총 산가(TAN) 분석으로 측정 시). 이 비교는 높은 부하량이 본 발명의 접목된 중합체 방법론에 의해 쉽게 달성될 수 있다는 것을 두드러지게 한다. ATRP 접목을 이용하는 본 발명의 방법은 할로겐화(예컨대, 브롬화 또는 염소화) 수준과 후속 접목 수준의 다이얼 조절이 가능하여 상당히 조율할 수 있다.

[0225] 이상 본 발명은 다양한 양태들에 대해 설명했지만, 이의 다양한 변형이 본 명세서를 통해 당업자에게 자명해질 수 있다는 것을 이해해야 한다. 따라서, 여기에 제시된 본 발명은 후속 특허청구범위에 속하는 그러한 변형을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.