

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C08F 22/14

(45) 공고일자 1991년04월23일
(11) 공고번호 특1991-0002469

(21) 출원번호	특1984-0005437	(65) 공개번호	특1985-0002581
(22) 출원일자	1984년09월05일	(43) 공개일자	1985년05월15일
(30) 우선권주장	23897 1983년09월06일 영국(GB)		
(71) 출원인	엑손 리서치 앤드 엔지니어링 캄파니 피터 찰스 보덴 미합중국, 뉴저지 07932, 플로햄파크, 피오박스 390		
(72) 발명자	브로드. 라마 제시카 영국, 옥스 13 6큐디, 옥스포드셔, 엔알 아빙턴, 말캄 파딩스 13 엘리오트, 로버트 리로이 미합중국, 루이지애나 70808, 바톤 로프, 애플우드 1534 꼬퀘렐, 장 폴 뵈립 벨기에왕국, 워털루 1410 아베뉴 마랑고 16		
(74) 대리인	목영동		

심사관 : 양영환 (특허공보 제2264호)

(54) 불포화 에스테르의 공중합방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

불포화 에스테르의 공중합방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 연료 및 윤활유와 같은 액체 탄화수소에 대해 부가제로 사용되는 불포화 에스테르의 중합체 및 공중합체를 제조하는 방법 및 이것으로 만들어진 제품에 관한 것이다.

특히 본 발명은 납을 함유하는 윤활유에 부가하는 유동성 강화용 첨가제 물질을 제조하기 위한 개선된 방법에 관한 것이다. 또한 본 발명은 불포화 폴리카복실산 에스테르를 과산화물 촉매의 존재하에 2차 중합가능한 물질로 공중합시키는 것으로 구성된, 연료 및 원유에 부가하는 유동성 강화용 윤활유 첨가제를 제조하는 개선된 방법에 관한 것이다.

탄화수소 연료 및 윤활제를 위한 첨가제 분야에서는 점도 지수(viscosity index)를 개선시키는 것, 즉 온도에 따른 오일 점도의 변화율을 감소시키고, 원유, 잔유 및 증유를 포함하는 탄화수소 연료의 유동점을 감소시키는 것과 같은 탄화수소화물의 바람직한 특성을 개선시키는데 유용한 물질을 형성하기 위한 중합체 및 공중합체의 제조를 연구하여 왔다. 그러한 물질로서 아크릴레이트 에스테르의 중합체 및 공중합체, 알파-베타, 불포화된 폴리카복실산 에스테르의 중합체 및 공중합체가 많은 목적에 충분히 만족스럽다는 것이 발견되었다. 그러나, 이러한 중합체 및 공중합체의 제조에는 많은 기술적 어려움이 존재한다.

디알킬 푸마레이트 및 비닐 아세테이트를 중합하여 윤활제의 유동점 강화제로서 적당한 공중합체를 생성하는 것이 오랫동안 공지되어 왔다. 유사하게 알킬 아크릴레이트 및 상이한 알킬 그룹을 갖는 메타크릴레이트를 공중합하여 윤활제 첨가물로 유용한 기타 공중합체를 제조하고 아크릴레이트와 메타크릴레이트의 조성을 변화시켜 탄화수소 연료 원유를 위한 유동점 강화제를 생성하는 것이 공지되어 왔다. 지금까지 이러한 물질들은 용매의 정규비점 정도의 온도 및 대기압에서 자유-라디칼 중합 반응을 함으로써 생성되었다. 이러한 기술이 만족한 물질을 생성하기는하나 10-20시간의 많은 중합 시간을 필요로하며 얻어진 생성물은 바람직하지 못한 것에 의해 변화될 수 있다. 예컨대, 미합중국 특허 제2936300호에는 5-15시간이 걸리는 비닐아세테트와 알킬 푸마레이트와의 공중합 공정이 기술되어 있다.

전통적으로 공정은 용매로서 사이클로헥산을 사용하여 15시간의 싸이클 타임(cycle time)을 가지고 약 85°C의 온도 및 대기압에서 행해진다.

본 발명자들은 중합공정을 상승된 압력 및 하나 또는 그 이상의 단량체의 정규비정보다 높은 온도에서 행하였을 경우 중합싸이클 타임이 파격적으로 감소되었으며 생성물의 콘시스턴시가 개선되었음을 발견하였다. 압력은 단량체의 증발화를 막기에 충분한 것이어야 한다. 본 공정은 또한 압력이 중합공정동안 용매가 증발되는 것을 막을만큼 충분하다면, 중합후에 쉽게 제거되는 휘발성 용매를 사용

하여 사이클 타임을 감소시킬 수 있다. 본 발명자들은 또한 본 발명의 더욱 높은 압력을 사용함으로써 특정 중합을 위해 가장 효과적인 개시제를 선택하는데 있어 더욱 융통성이 있음을 발견하였다.

대기압에서 행하였던 예전의 공정에서는 모든 개시제 및 반응물은 초기에 반응용기내에 주입된다. 또 다른 특징으로 촉매 및 반응물의 일부 또는 전체가 중합반응동안 주입될 수 있는데 이것이 반응을 더욱 잘 조절할 수 있게 한다.

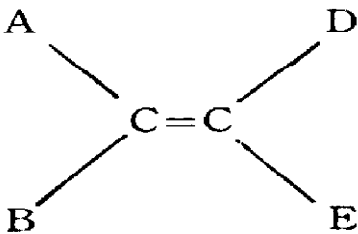
본 발명은 85°C-200°C, 바람직하게는 90°C-200°C의 온도 및 5p. s. i. -1600p. s. i. 의 압력의 불활성 가스하에서 자유 라디칼 용매 중합하는 것으로 구성되며 반응 온도에서 2시간보다 작은 반감기를 가지는 자유라디칼 생성용 촉매를 사용하여 불포화 에스테르를 중합 또는 공중합하는 방법을 제공한다.

본 발명의 또다른 특징으로서, 자유 라디칼 생성용 촉매는 반응시간 전체 또는 일부에 걸쳐 반응 용기내에 주입된다. 필요한 경우 단량체가 또한 반응 동안에 주입될 수 있다.

정확한 반응 조건은 중합된 불포화 에스테르, 사용되는 특정 촉매 및 필요로 하는 생성물의 특성에 좌우한다. 본 발명자들은 많은 경우에 있어서, 본 발명에 따르는 공정을 사용하면 이전에 사용된 공정에서 보다 다음과 같은 중요한 이점을 가짐을 발견하였다. 몇몇예에 있어서 반응시간은 15-20시간에서 1시간 및 1/4시간으로 감소될 수 있다. 또한 신규 공정은 목적 물질의 비정도를 좀더 잘 조절하도록하며 개선된 융통성을 제공한다.

본 발명은 많은 불포화 에스테르에 적용가능하다. 특히 윤활유 및 탄화수소 연료에 있어 유동점 강하제로써 널리 사용되는 물질을 생성하기 위한 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 중합 및 공중합과 알킬 푸마레이트 및 비닐아세테이트의 공중합에 관계한다.

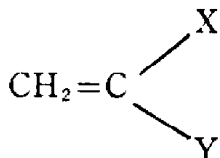
본 발명에 따라 중합될 불포화 디- 및 트리-카복실산 에스테르는 다음 일반식으로 표시되는 것을 포함한다.



식중, (1) A 및 D는 카복실산 에스테르 그룹(-C-O-R)이며 B 및 E는 수소인 것으로, 예컨대, 푸말산에스테르 말레인산 에스테르등이다. 또는, (2) A 및 D는 상기와 같은 카복실산 에스테르이며 B와 E는 하나는 메틸 그룹이고 다른 하나는 수소인 것으로 예컨대, 시트라콘산 에스테르, 메사론산 에스테르등이다. 또는, (3) A 및 B는 수소이고, D는 카복실산 에스테르이며, E는 메틸렌 카복실산 에스테르 그룹으로서 예컨대 이타콘산 에스테르이다. 또는, (4) A 및 D는 상기와 같은 카복실산 에스테르 그룹이며 E는 메틸렌카복실산 에스테르 그룹이고 B는 수소인 것으로 예컨대 아코니틴산 에스테르이다.

이러한 모든 화합물에 있는 불포화된 최소한 한개의 카복시 그룹에 대해 알파-베타 위치에 존재한다. 상기 일반식에 따른 종류의 카복실산 에스테르나 그러한 폴리카복실산 에스테르의 혼합물이 본 발명의 공정에서 작동가능하다하더라도 푸말산 에스테르 및 말레인산 에스테르가 특히 유용하다. 단지 하나의 에스테르대신 10-90부의 푸말산 에스테르와 90-10부의 말레인산 에스테르의 다양한 비율로 구성되는 불포화 폴리카복실산 에스테르의 두개 또는 그 이상의 혼합물도 사용될 수 있다.

에스테르는 종류의 불포화 폴리카복실산 또는 그의 무수물을 C₇-C₃₀ 지방족 알콜로부터 선택된 알콜 및 그 혼합물로 에스테르화하여 제조할 수 있다. 일차 알코올이 이차 및 3차 알코올에 비해 바람직하다. 2차 알코올도 때로는 적당하다. 알코올의 혼합물이 사용될 경우 어느 정도 불포화된 것이 허용될 수 있으나 알코올은 포화된 것이 바람직하다. 높은 분자에 알콜보다 직쇄 또는 약간 분지된 쇠의 알코올이 바람직하다. 이러한 불포화 카복실산 에스테르는 본 발명의 공정에 따라 다른 중합가능한 단량체 물질로 용이하게 공중합될 수 있다. 이러한 단량체는 다음 일반식으로 대표된다 :



식중, (1) X는 수소이고 Y는 에스테르그룹 (R은 메틸, 에틸, 부틸등)으로 예컨대, 비닐아세테이트, 비닐부티레이트등이다. 또는, (2) X는 메틸, 에틸등이고, Y는 상기와 같은 것으로 예컨대 이소프로페닐 아세테이트등이다. 또는, (3) X는 할로겐이고 Y는 상기와 같은 것으로, 예컨대 알파-클로로 비닐 아세테이트등이다. 또는, (4) X는 수소 또는 메틸이고 Y는 방향족 그룹인 것으로 예컨대, 스티렌, 알파-메틸 스티렌등이다. 또는, (5) X는 수소 또는 메틸이고 Y는 -C=N인 것으로

로 예컨대 아크릴로니트릴등이다.

상기의 일반식으로 대표된 종류의 중합가능한 단량체 물질이 카복실산 에스테르와 유용한 공중합체를 형성하는데 사용될 수 있다하더라도 비닐화합물, 특히 비닐에스테르 및 그의 치환 생성물을 사용하는 것이 바람직하다. 2-18개의 탄소원자를 함유하는 비닐지방산 에스테르, 예컨대 비닐아세테이트, 비닐프로피오네이트, 비닐부티레이트, 비닐 로레이트, 비닐스테아레이트등이 특히 바람직하다. 비교적 순수한 비닐에스테르 대신 그러한 비닐에스테르의 혼합물, 예컨대 10-90부의 비닐아세테이트 및 9-10부의 이소프로펜 아세테이트가 또한 사용될 수 있다. 비닐아세테이트가 특히 바람직하다.

본 발명은 윤활유의 유동점 강하 및 연료와 원유의 유동 개선제로서 유용한 물질로 생성하기 위해 알킬푸마레이트 및 비닐 아세테이트를 공중합하는데 적용할 수 있다. 윤활유에 대한 증유 및 원유 유동 개선제, 점도지수 개선제 및 유동점 강하제를 생성하기 위해 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 중합 도는 공중합시키는데, 알킬 메타크릴레이트의 공중합체가 자동 이동 억제제의 점도지수 개선제로서 특히 유용하다. 중합되는 단량체는 중합체의 목적 용도에 따라 선택된다.

본 발명의 생성물은 윤활유 첨가물로서 유용한데 이들은 연료에 대한 유동 개선제 및 점도지수 개선제 및 유동점 강하제로서 유용하다. 또한 본 발명의 공정은 더욱 개선된 조절을 제공하여 더욱 나은 콘시스턴시를 가진 생성물을 생성하며 그럼으로써 개선된 효능을 가진 윤활제 첨가물이 얻어진다. 생성물은 예컨대 분산제, 점도지수 개선제, 분산제, 아연 디알킬 다티오포스 페이트와 같은 항마모 첨가제 및 염기성 알칼리토금속 설포네이트 및 페네이트와 같은 세제를 함유하는 금속과 같은 기타의 통상적인 윤활제 첨가물과 결합되어 사용될 수 있다.

본 발명의 하기 실시예에서 더욱 예증되는데, 여기서 실시예 1-7에서 사용되는 푸마레이트 에스테르는 혼합된 C₈-C₁₈ 선형 디알킬 푸마레이트이며 개시제는 3차 부틸 퍼옥도에이트이다. 중합 공정은 질소대기하에서 행해졌으며 실시예 1-4에서는 31 반응기에서, 실시예 5-7에서는 10^m 반응기내에서 행하였다. 실시예 1-4에서 사용되는 물질 및 사용되는 물질의 조건, 양은 표 1에 나와 있으며 실시예 5-7에 관계되는 것은 표 2에 나와 있다. 반응이 종료되기전 촉매 및 단량체 주입이 끝난후에 흡수시간이 필요하다. 사용되는 반응공정은 하기와 같다 :

[표 1]

실 시 예	1	2	3	4
중합조건				
온도℃	110	110	110	110
N ₂ 압력, psig	90	90	90	90
시간, 분 : 주입	120	120	120	120
: 흡수	15	15	15	15
반응기내의 충전물				
푸마레이트에스테르(g)	1311	1311	1311	1311
비닐아세테이트(g)	67.7	67.7	67.7	67.7
사이클로헥산(g)	208	208	312	312
반응동안 주입되는것				
비닐아세테이트(g)	244.5	244.5	244.5	244.5
t-부틸 퍼옥토에이트(g)	4.0	4.0	4.0	
사이클로헥산(g)	43.2	43.2	43.2	43.2
결 과				
수율(1) 중합체 g	1469	1476	1493	1480
충진된 푸마레이트에스테르 100g당 활성성분의 g	102.3	102.2	102.3	100.6
투석 : 중량% 잔류물	91.3	90.8	90.7	89.1
중합체내의 유리푸마레이트 중량%,	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
푸마레이트 전환, %	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9
중합체의 비점도(2) wt/vol	0.26	0.29	0.24	0.21
투석된 잔류물 wt/vol	0.30)	0.33)	0.26)	
	0.31)	0.32)	0.26)	0.23
vot/wt	0.25	0.24	0.20	0.20

[표 2]

실 시 예	5	6	7
중합조건			
온도, °C	110	110	110
시간, 분 : 주입	120	120	120
: 흡수	15	15	15
반응기내 충전물			
푸마레이트에스테르 kg	3700	3700	4810
비닐아세테이트 kg	191	191	247
사이클로헥산 kg	587	587	1145
반응동안 주입되는것			
비닐아세테이트 kg	690	690	897
t-부틸 페옥토에이트 kg	11.4	11.4	14.8
사이클로헥산 kg	124	124	161
결 과			
수율(1) 중합체 kg	-	-	1476
충진된 푸마레이트에스테르	3배치 모두		3배치 모두
100g당 활성성분의 g	105		105
투석 : 잔류물 중량%	97.4	95.0	89.6
중합체내의 유리푸마레이트, 중량%	<0.1		
푸마레이트 전환, %	>99.9		
중합체의 비점도(2) wt/vol	0.35	0.34	0.23
투석된 잔류물 wt/vol	0.32		0.20
wt/vol	0.31	0.31	0.22

유동점 강화제로서 실시예 5 및 6 생성물의 효과는 5개 전형적인 유럽 다중등급 윤활유, 브라이트 스톡윤활유 및 두개 전형적인 유럽 다중등급 오일로 테스트되었으며 얻어진 평균 유동점 강화는 다음과 같다 :

중량%	유동점 강화	
	실시예 5	실시예 6
부가제		
0.2	13.3	13.5
0.3	16.7	16.0
0.4	17.5	19.2

[실시예 8-13]

일련의 폴리메타크릴레이트는 실시예 1에 사용된 31 반응기내에서 75분의 반응시간으로 제조되었으며 1시간동안 개시제를 연속 주입한후 흡수시간동안 방치하였다. 용매는 사이클로헥산이었으며 개시제는 t-부틸페옥토에이트 염고 중합온도는 120°C 및 135°C였으며 90psig의 질소대기하에서 행하였다.

중합 반응의 결과는 표 3에 기재되었다.

메타크릴레이트의 알킬에스테르는 직쇄였으며 그의 조성은 다음과 같다.

알킬그룹	중량 %
C ₁₀	2.5
C ₁₂	55.5
C ₁₄	21.3
C ₁₆	10.7
C ₁₈	10.0

[표 3]

실시예	온도, °C	흡수시간, 분	단량체/사이클로 헥산의 몰비	개시제/단량체의 몰비×10 ³	중합체비점도(40°C의 톨루엔내에서 2중량/vol%)
8	135	10	0.06	7.4	0.14
9	135	10	0.24	7.4	0.33
10	135	10	0.47	7.4	0.61
11	135	10	0.93	7.4	1.54
12	120	15	0.47	7.4	0.74
13	120	15	0.93	7.4	1.84

용매와 단량체는 오토클레이드내에 채우고 개시제는 반응시간동안 정상속도로 주입시킨다.

[실시예 14-18]

일련의 폴리메타크릴레이트는 실시예 10에 사용된 31 반응기내에서 75분의 반응시간으로 제조되며 개시제를 1시간동안 연속 주입한후 흡수시간동안 방치한다. 용매는 사이클로헥산이며 개시제는 t-부톡시퍼옥사이드이며, 중합온도는 120°C이고, 90psig의 질소대기하에서 행하였다.

중합반응의 결과는 표 4에 기재되어 있다.

[표 4]

실시예	단량체	단량체/사이클로 헥산의 몰비	개시제/단량체의 몰비×10 ³	중합체비점도(40°C의 톨루엔내에서 2중량/vol%)
14	도데실아크릴레이트	0.47	7.4	0.25
15	도데실아크릴레이트	0.91	7.4	0.37
16	스테아릴아크릴레이트	0.91	7.4	0.49
17	스테아릴아크릴레이트	0.91	0.93	0.59
18	스테아릴아크릴레이트	1.72	0.93	0.54

(57) 청구의 범위

청구항 1

반응 온도에서의 반감기가 2시간 미만인 자유라디칼 생성용 촉매를 이용하여 85°C-200°C의 온도 및 5-1600psi의 압력의 불활성 기체 분위기하에서 자유라디칼 용액 중합법으로 불포화된 카복실산 에스테르를 중합 또는 공중합시키는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 질소가 불활성 기체로서 90psi 미만의 압력으로 사용된 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 자유라디칼 생성용 촉매를 반응시간 전체에 걸쳐 또는 반응시간 일부분 동안 반응 용기내에 주입되는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응하는동안 단량체를 반응용기내에 주입하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 에스테르가 아크릴레이트이거나 메타크릴레이트인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서 비닐아세테이트와 알킬푸마레이트가 공중합되는 방법.

청구항 7

사용된 용매에 관계없이 반응조건하에서 완전히 기체상태인 불활성 기체 분위기내에서 불활성 기체의 압력을 90-1600psi, 온도를 85°C-200°C로 조절하여 C₁₋₃₀ 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 에스테르 단량체들을 반응온도에서의 반감기가 2시간 이하인 자유라디칼 생성용 촉매와 반응시키는 것으로 구성된, 액체 탄화수소 오일, 원유 및 윤활유용 첨가제의 제조방법.