

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年6月7日(07.06.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/101342 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 6/10 (2006.01) C10M 145/14 (2006.01)
C08F 220/14 (2006.01) C10M 169/04 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01) C10N 20/00 (2006.01)
C08J 3/02 (2006.01) C10N 20/02 (2006.01)
C10M 101/02 (2006.01) C10N 20/04 (2006.01)
C10M 105/06 (2006.01) C10N 30/00 (2006.01)

県胎内市倉敷町2番28号株式会社クラレ内 Niigata (JP). 中原 淳裕 (NAKAHARA, Atsuhiko); 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町2番28号株式会社クラレ内 Niigata (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/042845

(22) 国際出願日: 2017年11月29日(29.11.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-232823 2016年11月30日(30.11.2016) JP

(71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津16
21番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 高橋 享 (TAKAHASHI, Toru);
〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘41
番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 岡
部 史彦 (OKABE, Fumihiko); 〒9592691 新潟

(74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T
(SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都
品川区西五反田七丁目13番6号 五反
田山崎ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR METHACRYLIC COPOLYMER SOLUTION

(54) 発明の名称: メタクリル系共重合体溶液の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for efficiently producing a high-boiling-point solvent solution of a methacrylic copolymer having a narrow molecular weight distribution. Provided is a production method for a polymer solution that includes: a methacrylic copolymer (A) having a weight-average molecular weight of at least 100,000, a weight-average molecular weight / number-average molecular weight ratio of 1.01 to 1.8, and a glass transition temperature of 40 ° C or less, and containing a methyl methacrylate unit and a (meth)acrylate alkyl ester unit having a C10-36 alkyl group; and a solvent (B) having a boiling point of 200 ° C or more. Said production method includes: (I) a step for polymerizing a monomer in a solvent (C) having a boiling point of less than 200 ° C to prepare the methacrylic copolymer (A); and (II) a step for mixing the solution including the methacrylic copolymer (A) obtained from step (I) and the solvent (C) with the solvent (B), and subsequently removing the solvent (C) such that the solvent (B) content in the polymer solution is 10 mass% or more.

(57) 要約: 分子量分布の狭いメタクリル系共重合体の高沸点溶媒溶液を効率的に製造する方法の提供。重量平均分子量が10万以上、重量平均分子量/数平均分子量が1.01~1.8であって、かつガラス転移温度が40℃以下であり、メタクリル酸メチル単位と炭素数10~36のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位を含有するメタクリル系共重合体(A)と、沸点が200℃以上の溶媒(B)とを含む重合体溶液の製造方法であって、(I)沸点が200℃未満の溶媒(C)中で単量体を重合してメタクリル系共重合体(A)を作製する工程、および(II)上記工程(I)を経て得られたメタクリル系共重合体(A)と溶媒(C)とを含む溶液と溶媒(B)とを混合した後、溶媒(C)を除去し、重合体溶液中の溶媒(B)の含有量を10質量%以上とする工程、を含む重合体溶液の製造方法。

WO 2018/101342 A1

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：メタクリル系共重合体溶液の製造方法

技術分野

[0001] 本発明はメタクリル系共重合体溶液の製造方法に関する。より詳細には、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n が小さい、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを構成単位として含有するメタクリル系共重合体と高沸点の溶媒とを含むメタクリル系共重合体溶液の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 潤滑油の基油などの高粘度液体に固体状態の重合体を均一に溶解させて重合体の高粘度液体溶液を得るには、通常多くの時間と加熱や攪拌のエネルギーを要する。この煩雑さを解消する方法として、重合体の原料モノマーを、該高粘度液体を溶媒として溶液ラジカル重合することにより、直接に該重合体の高粘度液体溶液を製造することが知られている(特許文献1など参照)。

[0003] 一方、重合体の重量平均分子量/数平均分子量で表される分子量分布(M_w/M_n)は、平均分子量に対する高分子量成分または低分子量成分の多寡を知ることができ、同じ種類の重合体でも用途に応じて分子量分布の広い物と狭い物とが使い分けられる場合がある。

[0004] (メタ)アクリル系重合体において分子量分布の狭い重合体を製造するには、通常、溶媒中でのリビングアニオン重合やリビングラジカル重合などのリビング重合法が用いられるが、重合開始剤の活性を落とさずに使用できる溶媒は限られている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平7-304803号公報

特許文献2：特許第5286128号公報

特許文献3：特開2014-136772号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、分子量分布の狭いメタクリル系共重合体の高沸点溶媒溶液を効率的に製造する方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成すべく検討した結果、以下の形態を包含する本発明を完成するに至った。

[1] 重量平均分子量が10万以上、重量平均分子量/数平均分子量が1.01~1.8であって、かつガラス転移温度が40℃以下であり、メタクリル酸メチル単位と炭素数10~36のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位を含有するメタクリル系共重合体(A)と、

沸点が200℃以上の溶媒(B)とを含む重合体溶液の製造方法であって、

(1) 沸点が200℃未満の溶媒(C)中で単量体を重合してメタクリル系共重合体(A)を作製する工程、および

(11) 上記工程(1)を経て得られたメタクリル系共重合体(A)と溶媒(C)とを含む溶液と溶媒(B)とを混合した後、溶媒(C)を除去し、重合体溶液中の溶媒(B)の含有量を10質量%以上とする工程、を含む重合体溶液の製造方法。

[2] 溶媒(C)が芳香族炭化水素である[1]に記載の重合体溶液の製造方法。

[3] 溶媒(B)が鉱油である[1]または[2]に記載の重合体溶液の製造方法。

[4] メタクリル系共重合体(A)がメタクリル酸メチル単位5~90質量%および炭素数10~36の直鎖アルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位95~10質量%を含有する[1]~[3]のいずれかに記載の重合体溶液の製造方法。

[5] 得られる重合体溶液の200℃における粘度が40,000cps以

下である [1] ~ [4] のいずれかに記載の重合体溶液の製造方法。

[6] [1] ~ [5] のいずれかに記載の製造方法により得られた重合体溶液を用いて潤滑油組成物を製造する方法。

発明の効果

[0008] 本発明の製造方法によれば、重合溶媒として使用できない高沸点溶媒を含むメタクリル系共重合体溶液を、簡便な方法で効率的に調製することができる。さらに本発明の製造法によれば、該メタクリル系共重合体溶液を輸送、保管、後工程での希釈などのために、固形分濃度の高い溶液とすることができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の製造方法におけるメタクリル系共重合体 (A) は、重量平均分子量が10万以上、重量平均分子量/数平均分子量が1.01~1.8であつて、かつガラス転移温度が40℃以下であり、メタクリル酸メチル単位と炭素数10~36のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位とを含有する。

[0010] メタクリル酸メチル単位と共にメタクリル系共重合体 (A) を構成する単位である、アルキル基の炭素数が10~36である(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば(メタ)アクリル酸n-デシル、(メタ)アクリル酸n-ウンデシル、(メタ)アクリル酸n-ドデシル(別名:(メタ)アクリル酸ラウリル)、(メタ)アクリル酸n-トリデシル、(メタ)アクリル酸n-テトラデシル、(メタ)アクリル酸n-ペンタデシル、(メタ)アクリル酸n-ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸n-ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸n-オクタデシル(別名:(メタ)アクリル酸ステアリル)、(メタ)アクリル酸n-ノナデシル、(メタ)アクリル酸n-エイコシル、(メタ)アクリル酸n-ヘンエイコシル、(メタ)アクリル酸n-ドコシル、(メタ)アクリル酸n-トリコシル、(メタ)アクリル酸n-テトラコシル、(メタ)アクリル酸n-ペンタコシル、(メタ)アクリル酸n-ヘキサコシル、(メタ)アクリル酸n-ヘプタコシル、(メタ)アクリル酸n-

ーオクタコシル、(メタ)アクリル酸 n -ノナコシル、(メタ)アクリル酸 n -トリアコンチル、(メタ)アクリル酸 n -ヘントリアコンチル、(メタ)アクリル酸 n -ドトリアコンチル、(メタ)アクリル酸 n -トリトリアコンチル、(メタ)アクリル酸 n -テトラトリアコンチル、(メタ)アクリル酸 n -ペンタトリアコンチル、(メタ)アクリル酸 n -ヘキサトリアコンチル等の直鎖アルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル;

(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸2,4,6-トリメチルヘプチル、(メタ)アクリル酸2-ブチルオクチル、(メタ)アクリル酸2-エチル- n -ドデシル、(メタ)アクリル酸2-メチル- n -テトラデシル、(メタ)アクリル酸イソヘキサデシル、(メタ)アクリル酸2- n -オクチル- n -ノニル、(メタ)アクリル酸イソオクタデシル、(メタ)アクリル酸1- n -ヘキシル- n -トリデシル、(メタ)アクリル酸2-エチル- n -ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸イソイコシル(別名:(メタ)アクリル酸2- n -オクチル- n -ドデシル)、(メタ)アクリル酸1- n -オクチル- n -ペンタデシル、(メタ)アクリル酸2- n -デシル- n -テトラデシル、(メタ)アクリル酸2- n -ドデシル- n -ペンタデシル、(メタ)アクリル酸イソトリアコンチル、(メタ)アクリル酸2- n -テトラデシル- n -ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸2- n -ヘキサデシル- n -ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸2- n -ヘキサデシル- n -イコシルおよび(メタ)アクリル酸2- n -テトラデシル- n -ドコシル等の分岐アルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル;などが挙げられる。

[0011] これら炭素数10~36のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位のうち、粘度指数向上剤として用いた場合の粘度指数向上効果および潤滑油組成物とした場合の剪断粘度安定性の観点から、炭素数14~30のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位が好ましく、炭素数16~28のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位がさらに好ましく、炭素数16~24のアルキル基を有する

(メタ) アクリル酸アルキルエステル単位が特に好ましい。メタクリル系共重合体 (A) は、上記炭素数 10~36 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル単位の 1 種のみを含有してもよく、2 種以上を含有してもよい。メタクリル系共重合体 (A) において、メタクリル酸メチル単位と上記炭素数 10~36 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル単位の合計の含有量は 50 質量%以上であることが好ましい。

[0012] メタクリル系共重合体 (A) には、上記 (メタ) アクリル酸アルキルエステル以外の他の (メタ) アクリル酸エステル単量体に由来する単位が含有されていてもよい。かかる他の (メタ) アクリル酸エステル単量体としては、例えば (メタ) アクリル酸シクロペンチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸トリシクロドデシル等の脂環式アルキル基を有する (メタ) アクリル酸エステル；(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸ナフチル、(メタ) アクリル酸ビフェニル等の芳香族炭化水素基を有する (メタ) アクリル酸エステル；(メタ) アクリル酸メトキシメチル、(メタ) アクリル酸 2-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-メトキシプロピル、(メタ) アクリル酸 2-エトキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-エトキシプロピル、(メタ) アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、(メタ) アクリル酸メトキシポリプロピレングリコール等のエーテル基を有する (メタ) アクリル酸エステル；(メタ) N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジイソプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジ-n-ブチル (メタ) アクリルアミド等の N, N-ジアルキル (メタ) アクリルアミド；(メタ) アクリル酸グリシジル等のエポキシ基を有する (メタ) アクリル酸エステル；1, 3-プロパンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 10-デカンジオールジ (メタ) アクリレート、ネ

オペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリル酸エステル；炭素数2～9の直鎖または分岐のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル；アクリル酸メチル；などが挙げられる。

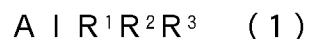
[0013] 上記メタクリル系共重合体（A）は、メタクリル酸メチル単位および炭素数10～36のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位を有していれば特に制限はないが、粘度指数向上剤として用いた場合の粘度指数向上効果の観点からは、メタクリル酸メチル単位5～90質量%および炭素数10～36の直鎖アルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位95～10質量%を含有するものであるのが好ましい。さらにメタクリル系共重合体（A）における該メタクリル酸メチル単位の含有量は、10～80質量%であることが好ましく、15～45質量%であることが好ましい。さらにメタクリル系共重合体（A）における炭素数10～36の直鎖アルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位の含有量が5～60質量%、および炭素数10～36の分岐アルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位の含有量が5～60質量%であることが好ましい。さらにメタクリル系共重合体（A）における炭素数12～20の直鎖アルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位の含有量が10～60質量%、および炭素数16～28の分岐アルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位の含有量が10～60質量%であることがより好ましい。

[0014] メタクリル系共重合体（A）の重量平均分子量Mwは10万以上であることが必要であり、好ましくは100,000～500,000であり、より好ましくは120,000～400,000、さらに好ましくは150,000～370,000である。

- [0015] メタクリル系共重合体 (A) は、 M_w と数平均分子量 (以下、「 M_n 」と表記する) の比 (M_w/M_n 、以下、この値を「分子量分布」と表記する。) が 1.01~1.8 であって、好ましくは 1.01~1.6 であり、より好ましくは 1.02~1.6、さらに好ましくは 1.05~1.6、特に好ましくは 1.05~1.5 である。このような範囲内にある分子量分布を有するメタクリル系共重合体 (A) を用いると、粘度指数向上剤として用いた場合の粘度指数向上効果および潤滑油組成物とした場合の剪断粘度安定性に優れる。 M_w および M_n は、例えば、メタクリル系共重合体 (A) の製造の際に使用する (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体を含む原料中の水酸基を有する化合物、重合禁止剤の量に依存する。 M_w および M_n は、GPC測定から求められたポリスチレン換算分子量の値である。
- [0016] メタクリル系共重合体 (A) のガラス転移温度は 40℃以下であるが、溶媒 (C) を除去する際の効率性の観点からは好ましくは -80℃以上 35℃以下、より好ましくは -70℃以上 30℃以下、さらに好ましくは -50℃以上 25℃以下である。
- [0017] 本発明の重合体溶液の製造方法では、工程 (1) において、沸点が 200℃未満の溶媒 (C) 中で単量体を重合してメタクリル系共重合体 (A) を作製する。当該単量体はメタクリル酸メチルおよび炭素数 10~36 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステルを含むものである。
- [0018] メタクリル系共重合体 (A) の作製方法は、沸点が 200℃未満の溶媒 (C) 中で単量体を重合する限り特に制限ないが、原子移動ラジカル重合 (ATRP)、可逆付加フラグメント化連鎖移動重合 (RAFT)、ニトロキシド介在重合 (NMP)、ヨウ素移動重合、(有機テルル、アンチモン、ビスマス等の) 高周期ヘテロ元素を用いる重合、硼素介在重合、触媒移動重合 (CCT)、およびコバルトやチタンなどの金属と炭素結合をドーマント種とする重合系 (OMRP) などの精密ラジカル重合、ならびにアニオン重合 (典型的にはリビング性の高いアニオン重合) が好ましい。さらに、熱安定性が高いメタクリル系共重合体 (A) が得られることから、アニオン重合がよ

り好ましい。かかるアニオン重合法としては、例えば、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として用いアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩などの鉍酸塩の存在下でアニオン重合する方法（特公平7-25859号参照）、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として用い有機アルミニウム化合物の存在下でアニオン重合する方法（特開平11-335432号参照）、有機希土類金属錯体やメタロセン型金属錯体を重合開始剤としてアニオン重合する方法（特開平6-93060号参照）などが挙げられる。中でも、 M_w/M_n のより小さい重合体を得られ、粘度指数向上剤として使用した場合の剪断粘度安定性が良好となること、シンジオタクティシティの高い重合体を得られるために粘度指数向上剤として使用した場合の粘度指数向上効果が高くなることから、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として用い、有機アルミニウム化合物の存在下でアニオン重合する方法が好ましい。

[0019] メタクリル系共重合体（A）を製造するための方法として好ましく採用される、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として用い有機アルミニウム化合物の存在下でのアニオン重合する方法は、例えば、有機リチウム化合物と、下記の一般式（1）：



（一般式（1）中、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立して置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアルコキシル基、置換基を有してもよいアリールオキシ基またはN、N-二置換アミノ基を表すか、または R^1 が前記したいずれかの基を表し、 R^2 および R^3 は一緒になって置換基を有してもよいアリーレンジオキシ基を表す。）

で表される有機アルミニウム化合物の存在下に、必要に応じて、反応系内に、ジメチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、12-クラウン-4などのエーテル；トリエチルアミン、N、N、N'、N'-テトラメチルエチレンジアミン、N、N、N'、N''、N''-ペンタメチルジエチレント

リアミン、1, 1, 4, 7, 10, 10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン、ピリジン、2, 2'-ジピリジルなどの含窒素化合物をさらに存在させて（メタ）アクリル酸エステルを重合させることにより行なわれる。

[0020] 上記アニオン重合する方法で用いられる有機リチウム化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、イソブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、*n*-ペンチルリチウム、*n*-ヘキシルリチウム、テトラメチレンジリチウム、ペンタメチレンジリチウム、ヘキサメチレンジリチウムなどのアルキルリチウムおよびアルキルジリチウム；フェニルリチウム、*m*-トリルリチウム、*p*-トリルリチウム、キシリルリチウム、リチウムナフタレンなどのアリールリチウムおよびアリールジリチウム；ベンジルリチウム、ジフェニルメチルリチウム、トリチルリチウム、1, 1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウム、 α -メチルスチリルリチウム、ジイソプロペニルベンゼンとブチルリチウムの反応により生成するジリチウムなどのアラルキルリチウムおよびアラルキルジリチウム；リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジイソプロピルアミドなどのリチウムアミド；メトキシリチウム、エトキシリチウム、*n*-プロポキシリチウム、イソプロポキシリチウム、*n*-ブトキシリチウム、*sec*-ブトキシリチウム、*tert*-ブトキシリチウム、ペンチルオキシリチウム、ヘキシルオキシリチウム、ヘプチルオキシリチウム、オクチルオキシリチウム、フェノキシリチウム、4-メチルフェノキシリチウム、ベンジルオキシリチウム、4-メチルベンジルオキシリチウムなどのリチウムアルコキシドの1種または2種以上を用いることができる。

[0021] また、上記一般式（1）で表される有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*n*-オクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；ジメチル（2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシ）アルミニウム、ジメチル（2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェノキシ）アル

ミニウム、ジエチル (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) アルミニウム、ジエチル (2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ) アルミニウム、ジイソブチル (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) アルミニウム、ジイソブチル (2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ) アルミニウムなどのジアルキルフェノキシアルミニウム; メチルビス (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) アルミニウム、メチルビス (2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ) アルミニウム、エチル [2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ)] アルミニウム、エチルビス (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) アルミニウム、エチルビス (2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ) アルミニウム、エチル [2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ)] アルミニウム、イソブチルビス (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) アルミニウム、イソブチルビス (2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ) アルミニウム、イソブチル [2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ)] アルミニウムなどのアルキルジフェノキシアルミニウム; メトキシビス (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) アルミニウム、メトキシビス (2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ) アルミニウム、メトキシ [2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ)] アルミニウム、エトキシビス (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) アルミニウム、エトキシビス (2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ) アルミニウム、エトキシ [2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ)] アルミニウム、イソプロポキシビス (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) アルミニウム、イソプロポキシビス (2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ) アルミニウム、イソプロポキシ [2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ)] アルミニウムなどのアルコキシジフェノキシアルミニウム; トリス (2, 6-ジ-tert-ブチル-

4-メチルフェノキシ)アルミニウム、トリス(2,6-ジフェニルフェノキシ)アルミニウムなどのトリフェノキシアルミニウムなどの1種または2種以上を用いることができる。中でも、イソブチルビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、イソブチルビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アルミニウム、イソブチル〔2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ)〕アルミニウムなどが、取り扱いが容易であり、しかも比較的緩和な温度条件下で失活なく(メタ)アクリル酸エステルの重合を進行させることができる点から特に好ましく用いられる。

[0022] メタクリル系共重合体(A)は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体、スター型共重合体のいずれであってもよいが、ランダム共重合体であることが好ましい。

[0023] 工程(1)のメタクリル系共重合体(A)の作製に用いる溶媒(C)は沸点が200℃未満である。沸点が200℃未満の溶媒をメタクリル系共重合体(A)の作製に用いることにより、重合開始剤の活性の低下を抑制することができる。重合開始剤の活性の低下をより抑制する観点からは、溶媒(C)の沸点は、好ましくは150℃未満、より好ましくは120℃未満である。また、メタクリル系共重合体の作製をより容易にする観点からは、溶媒(C)の沸点は、好ましくは30℃以上、より好ましくは100℃以上である。

[0024] 上記沸点が200℃未満の溶媒(C)としては、反応に悪影響を及ぼさない限り特に限定されず、例えばペンタン、n-ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソールなどのエーテルなどが挙げられる。中でも、生成する共重合体の溶解度が高いこと、廃水への混入が生じにくいこと、溶媒の回収精製が容易であることなどの

観点から、芳香族炭化水素が好ましく、トルエン、キシレンがより好ましい。これらの溶媒は単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。なお、上記溶媒は、予め脱気および脱水処理して精製しておくことが、重合反応を円滑に進行させる点から好ましい。溶媒(C)の使用量は得られるメタクリル系共重合体(A)100質量部に対し60~2000質量部とすることができる。

[0025] メタクリル系共重合体(A)は、例えば、重合反応液に、重合停止剤を添加することによって重合反応を停止させることにより得ることができる。重合停止剤としては、例えば水、メタノール、酢酸、塩酸などのプロトン性化合物などが挙げられる。重合停止剤の使用量は特に限定されないが、通常、使用する重合開始剤に対して1~100倍モルの範囲である。

[0026] 重合停止後のメタクリル系共重合体(A)の溶液中に、使用した有機アルミニウム化合物に由来するアルミニウムが残存していると、メタクリル系共重合体(A)や、それを用いた材料の物性低下を生じる場合があるので、有機アルミニウム化合物に由来するアルミニウムを重合終了後に除去することが好ましい。該アルミニウムの除去方法としては、重合停止剤を添加した後の重合反応液を、酸性水溶液を用いて洗浄処理する方法、イオン交換樹脂などの吸着剤を用いた吸着処理などに付する方法、沈殿させて分離する方法などが有効である。

[0027] 本発明の重合体溶液の製造方法では、工程(11)において、上記工程(1)を経て得られたメタクリル系共重合体(A)と溶媒(C)とを含む溶液と沸点が200℃以上の溶媒(B)とを混合した後、溶媒(C)を除去し、重合体溶液中の溶媒(B)の含有量を10質量%以上とする。溶媒(C)の除去により、重合体溶液中の溶媒(B)の含有量を当初の10質量%未満から10質量%以上に高めることができる。

[0028] 上記溶媒(B)は沸点が200℃以上である。本発明の重合体溶液を例えば潤滑油組成物などで用いる場合には、溶媒(B)の沸点は、好ましくは210℃以上、より好ましくは230℃以上である。また、溶媒(B)の沸点

は、例えば360℃以下である。

[0029] 沸点が200℃以上の溶媒（B）としては、メタクリル系共重合体（A）を溶解できる液体であれば特に制限されないが、鉱油または合成油が好ましく、鉱油がより好ましい。鉱油としては例えば、YUBASE4（SKオイルブリカンツジャパン（株）製、沸点222℃）、コスモニュートラル100（コスモ石油ルブリカンツ（株）製、沸点284℃以上）など、合成油としては例えば、リニアレン12（出光興産（株）製、沸点208～216℃）などの潤滑油の基油として市販されるものを用いることができる。

[0030] 工程（11）中のメタクリル系共重合体（A）および溶媒（C）を含む溶液と溶媒（B）とを混合して混合溶液を作製する工程は、メタクリル系共重合体（A）および溶媒（C）を含む溶液が通常低粘度であるので、例えばメタクリル系共重合体（A）および溶媒（C）を含む溶液に溶媒（B）を添加した後、従来から知られる通常の攪拌方法により行うことができる。また、溶媒（B）にメタクリル系共重合体（A）および溶媒（C）を含む溶液を添加してもよい。なお、混合前に、メタクリル系共重合体（A）および溶媒（C）を含む溶液を公知の方法により濃縮して、溶媒（C）の含有量をあらかじめ減少させてもよい。溶媒（C）の除去を開始する時点での溶媒（C）の含有量は、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上、30質量%以上、さらには40%質量%以上であってもよく、また、80質量%以下であってもよい。溶媒（B）の使用量はメタクリル系共重合体（A）100質量部に対し10～10000質量部とすることができる。溶媒（C）の除去を開始する時点での溶媒（B）の使用量は、例えば、溶媒（C）の除去後に重合体溶液が装置から取り出し可能な粘度以下（例えば、重合体溶液の取り出しに用いる装置の運転温度に応じて取り出し可能な粘度以下）となるように、その使用量を設定することができる。

[0031] 工程（11）では、前記メタクリル系共重合体（A）、溶媒（B）および溶媒（C）を含む溶液から溶媒（C）を除去する工程を有する。溶媒（C）

を除去するために用いる装置としては、脱揮ベント付き単軸押出機または二軸押出機、流下液膜式蒸発器、沸騰管蒸発器、フラッシュ蒸発器、ワイプ式薄膜蒸発器、ストリッピング塔などを挙げることができる。

[0032] これらのうち、例えばワイプ式薄膜蒸発器を用いる場合、該蒸発器内の温度はメタクリル系共重合体（A）、溶媒（B）および溶媒（C）を含む溶液の流動性とメタクリル系共重合体（A）の熱安定性の観点から、通常室温～300℃程度とし、好ましくは110～280℃、より好ましくは160～260℃である。

[0033] 前記ワイプ式薄膜蒸発器を用いて溶媒（C）を除去する際に、装置内は減圧にすることが好ましいが、使用する溶媒の沸点との兼ね合いで適宜真空度を調整する必要がある。例えば、溶媒（C）にトルエンを使用する場合は、沸点が110℃である為に減圧度を 2.6×10^3 Pa程度としても10℃程度の冷却水で十分にトルエンを凝縮回収可能である。

[0034] 本発明における薄膜蒸発器としては特に制限はないが、高粘性流体用のワイパーを備え、高い軸動力に耐え得る強度を有したシャフトやモーターを備えたタイプが好ましい。

前記溶媒（C）を除去する際に、メタクリル系共重合体（A）の濃度が概ね40質量%以下で有機溶媒量が多い領域での溶媒除去操作はワイプ式薄膜蒸発器が特に有効である。

[0035] 本発明においては、溶媒（C）を除去した後、吐出されるなどして得られるメタクリル系共重合体（A）および溶媒（B）を含む溶液はドラムやペール缶等の容器に回収することができる。

[0036] 本発明の製造方法で得られる重合体溶液中の溶媒（B）の含有量は、10質量%以上であるが、得られる重合体溶液の取り扱いの観点の点からは、好ましくは30質量%以上99質量%以下、より好ましくは50質量%以上75質量%以下である。

[0037] 本発明においては、溶媒（C）を除去した後のメタクリル系共重合体（A）および溶媒（B）を含む重合体溶液は、装置からの取出し温度において自

重で落下しながら容器に回収可能な流動性を有する態様が好ましい。

[0038] 本発明の製造方法で得られる重合体溶液中のメタクリル系共重合体（A）の含有量は、得られる重合体溶液の取り扱いの観点の点からは、好ましくは1質量%以上90質量%以下、より好ましくは25質量%以上50質量%以下である。

[0039] 本発明の製造方法で得られる重合体溶液中の溶媒（C）の含有量は、例えば、潤滑油組成物として用いる点からは、メタクリル系共重合体（A）100質量部に対して、好ましくは3質量部以下であり、より好ましくは0.01質量部以上2.5質量部以下である。

[0040] 本発明の製造方法で得られるメタクリル系共重合体（A）および溶媒（B）を含む重合体溶液は、200℃における粘度が40,000cps以下であることが好ましく、10,000cps以下であることがより好ましい。

[0041] 本発明の重合体溶液の製造方法では、さらに他の添加剤を加える工程を含んでいてもよい。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、熱劣化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、高分子加工助剤、帯電防止剤、難燃剤、染顔料、光拡散剤、有機色素、艶消し剤、耐衝撃性改質剤、蛍光体、摩耗防止剤（または極圧剤）、腐食防止剤、防錆剤、流動点降下剤、抗乳化剤、金属不活性化剤、消泡剤、無灰摩擦調整剤などが挙げられる。

[0042] 本発明で得られる重合体溶液は、好適には潤滑油組成物に用いることができ、その際には、メタクリル系共重合体（A）は粘度指数向上剤、溶媒（B）は基油としての役割を果たす。本発明で得られる重合体溶液を用いて潤滑油組成物を得るには、溶媒（B）と同種または異種の鉱油や合成油などに該重合体溶液を添加するなどして該鉱油や合成油などと該重合体溶液とを所望の配合量で混合すればよい。

[0043] 重合体溶液を潤滑油組成物に用いる場合には、該潤滑油組成物は、上記添加剤や、さらに他の添加剤を含有していてもよい。他の添加剤としては、清浄剤、分散剤、油性向上剤などが挙げられる。

[0044] 本発明の重合体溶液に含まれるメタクリル系共重合体（A）は、分子量分

布が狭く剪断粘度安定性等の力学特性に優れる。そのため、本発明の重合体溶液は、粘度指数向上剤を含む潤滑油組成物の他、ポリオレフィン改質剤、粘着剤、接着剤、プライマー、ハードコートなどの表面機能化コート剤、タイヤの改質剤等、様々な用途で使用できる。

実施例

[0045] 以下、実施例および比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。

(重量平均分子量 M_w 、重量平均分子量 M_w ／数平均分子量 M_n 、高分子量成分含有量および低分子量成分含有量)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) にて下記の条件でクロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンの分子量に換算した値を算出した。ベースラインはGPCチャートの高分子量側のピークの傾きが保持時間の早い方から見てゼロからプラスに変化する点と、低分子量側のピークの傾きが保持時間の早い方から見てマイナスからゼロに変化する点を結んだ線とした。

GPC装置：東ソー株式会社製、HLC-8320

検出器：示差屈折率検出器

カラム：東ソー株式会社製のTSK gel Super Multipore HZM-Mの2本とSuperHZ4000を直列に繋いだものを用いた。

溶離剤：テトラヒドロフラン

溶離剤流量：0.35 ml／分

カラム温度：40℃

検量線：標準ポリスチレン10点のデータを用いて作成

[0046] (重合体中の単量体組成)

核磁気共鳴装置 (Bruker社製 ULTRA SHIELD 400 PLUS) を用い、メタクリル系共重合体 (A) 10 mg に対して重水素化クロロホルム 1 mL、室温、積算回数 64 回の条件にて、 $^1\text{H-NMR}$ スペ

クトルを測定し、そのスペクトルのうち、TMSを0ppmとした際の3.3~4.2ppmに現れるエステル基の酸素原子に隣接するメチレンまたはメチン、メチル基由来のシグナルの面積値からメタクリル系共重合体(A)中の単量体に由来する構造単位の組成を算出した。

[0047] (共重合体のガラス転移温度)

JIS K7121に準拠して、示差走査熱量測定装置(島津製作所製、DSC-50(品番))を用いて、230℃まで一度昇温し、次いで室温まで冷却し、その後、室温から230℃までを10℃/分で昇温させる条件にてDSC曲線を測定した。2回目の昇温時に測定されるDSC曲線から求められる中間点ガラス転移温度を本発明におけるガラス転移温度とした。

[0048] (脱揮後回収液に含まれるトルエン量)

島津製作所社製ガスクロマトグラフGC-2014に、カラムとしてGL Sciences Inc.製InertCap 1(df=0.4μm、0.25mm I.D.×60m)を繋ぎ、インジェクション温度を240℃に、検出器温度を300℃に、カラム温度を180℃から昇温速度10℃/分で280℃まで昇温して、10分間保持する条件にて測定を行った。脱揮後回収液に含まれるトルエン量は、対検量線法からメタクリル系共重合体(A)100質量部に対する質量部として算出した。

[0049] (脱揮前および脱揮後の粘度)

ブルックフィールド粘度計(東機産業社製BII型粘度計)を用い、所定の温度で測定した。

[0050] (溶媒(B))

下記実施例および比較例では、沸点が200℃以上の溶媒(B)として、市販の鉱油(YUBASE4、SKオイルルブリカンツジャパン(株)製、沸点222℃)を用いた。

[0051] (製造例1)

特開2007-84658号公報を参考にして、以下の通りにメタクリル系共重合体(A)を製造した。十分乾燥した2Lの三口フラスコに三方コッ

クを取り付け、内部を窒素にて置換した後、室温にて、トルエン480g、1,2-ジメトキシエタン24g、イソブチルビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムの0.45Mトルエン溶液10gを入れ、さらに、sec-ブチルリチウム1.0mmolを含有するシクロヘキサンとn-ヘキサンの混合溶液0.27gを加えた。続いてメタクリル酸アルキルエステル単量体であるメタクリル酸2-n-オクチル-n-ドデシル(以下単に、「メタクリル酸2-オクチルドデシル」と表記する)を30質量%、メタクリル酸ステアリルを30質量%、およびメタクリル酸メチル40質量%を含む混合物を原料として85g加え、室温にて12時間攪拌した。反応液は、当初黄色に着色していたが、12時間攪拌後には無色となった。得られた溶液に、室温で30%酢酸水25.7gを入れ、重合を停止させた。溶液を95℃で2時間加熱処理を行い、金属塩を析出させた。当該溶液を1晩静置した後、上澄みを回収し、メタクリル系共重合体の濃度が15質量%のトルエン溶液を得た。

[0052] 得られたメタクリル系共重合体の¹H-NMR測定およびGPC測定を行った結果、ランダム共重合体であり、重量平均分子量(Mw)は250,000であり、数平均分子量(Mn)は185,200であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.35であった。

[0053] また、得られたメタクリル系共重合体中の各単量体に由来する構造単位の質量比は、メタクリル酸メチルに由来する構造単位が40質量%、メタクリル酸ステアリルに由来する構造単位が30質量%、およびメタクリル酸2-オクチルドデシルに由来する構造単位が30質量%であることが分かった。ガラス転移温度は25℃であった。表1で製造例1の溶液を用いる実施例1における<メタクリル系共重合体>の項にも同様の結果を示す。

[0054] (製造例2)

sec-ブチルリチウム1.0mmolを含有するシクロヘキサンとn-ヘキサンの混合溶液0.62gを、sec-ブチルリチウム0.64mmolを含有するシクロヘキサンとn-ヘキサンの混合溶液0.20gに変更

した以外は実施例 1 と同様にして、メタクリル系共重合体を含むトルエン溶液を得た。得られたメタクリル系共重合体のガラス転移温度は 25℃であった。その他評価結果は、表 1 で製造例 2 の溶液を用いる実施例 5 における<メタクリル系共重合体>の項に記載の通りである。

(製造例 3)

メタクリル酸アルキルエステル単量体であるメタクリル酸ステアリル 30 質量%、メタクリル酸ラウリル 40 質量%、およびメタクリル酸メチル 30 質量%を含む混合物を原料とした以外は製造例 2 と同様に実施した。ガラス転移温度は 20℃であった。得られたメタクリル系共重合体の評価結果は、表 2 で製造例 3 の溶液を用いる実施例 22 における<メタクリル系共重合体>の項に記載の通りである。

[0055] (製造例 4)

メタクリル酸アルキルエステル単量体であるメタクリル酸 2-オクチルデシル 25 質量%、メタクリル酸ステアリル 25 質量%、およびメタクリル酸メチル 50 質量%を含む混合物を原料とした以外は製造例 1 と同様に実施した。ガラス転移温度は 45℃であった。得られたメタクリル系共重合体の評価結果は、表 3 で製造例 4 の溶液を用いる比較例 3 における<メタクリル系共重合体>の項に記載の通りである。

[0056] (比較製造例 5)

製造例 1 においてトルエン 480g に代えて同量の鉱油 (YUBASE 4、SK オイルルブリカンツジャパン (株) 製、沸点 222℃) を用いる以外は同様にして反応させたが、メタクリル系共重合体は得られなかった。

[0057] <実施例 1>

製造例 1 のメタクリル系共重合体を含むトルエン溶液 400 質量部に、上記の鉱油 240 質量部を加え希釈した。希釈後のメタクリル系共重合体溶液のブルックフィールド粘度計による測定では、100℃で 100cps 未満であった。希釈後のメタクリル系共重合体溶液を表 1 に記載のロータリーエバポレーターにより、表 1 の条件でトルエンを脱揮した。脱揮後のメタクリ

ル系共重合体溶液中に含まれる鉱油量は80質量%、トルエン量はメタクリル系共重合体100質量部に対して0.3質量部であり、200℃での粘度は20cpsであった。

[0058] <実施例2>

製造例1のメタクリル系共重合体トルエン溶液を濃縮して、メタクリル系共重合体の濃度を51質量%とした後、さらに鉱油を加え希釈し、表1に記載のトルエン脱揮前の成分比とした。希釈後のこの溶液のブルックフィールド粘度計による測定では、100℃で100cps未満であった。希釈後のメタクリル系共重合体溶液を表1に記載の薄膜蒸発器〔ワイプレン2-03型（株）神鋼環境ソリューション社製〕により、表1の条件でトルエンを脱揮した。脱揮後のメタクリル系共重合体溶液に含まれる鉱油量は75質量%、トルエン量はメタクリル系共重合体100質量部に対して0.6質量部であり、200℃の粘度は20cpsであった。

[0059] <実施例3、4、8~10>

製造例1のメタクリル系共重合体トルエン溶液を濃縮して、メタクリル系共重合体の濃度を表1に記載の濃度とした後、さらに鉱油を加え希釈し、表1に記載のトルエン脱揮前の成分比とした。希釈後のこの溶液のブルックフィールド粘度計による測定では、100℃で100cps未満であった。希釈後のメタクリル系共重合体溶液を表1に記載の通り、薄膜蒸発器〔ワイプレン2-03型（株）神鋼環境ソリューション社製〕または薄膜蒸発器〔ワイプレン6-01型（株）神鋼環境ソリューション社製〕により、表1の条件でトルエンを脱揮した。脱揮後のメタクリル系共重合体溶液に含まれる鉱油量およびトルエン量並びに200℃の粘度を表1に示す。

[0060] <実施例11~16>

製造例1のメタクリル系共重合体トルエン溶液を濃縮して、メタクリル系共重合体の濃度を表2に記載の濃度とした後、さらに鉱油を加え希釈し、表2に記載のトルエン脱揮前の成分比とした。希釈後のこの溶液のブルックフィールド粘度計による測定では、100℃で100cps未満であった。希

釈後のメタクリル系共重合体溶液を用い、表2の条件に従って、トルエンを脱揮した。結果を表2に示す。

[0061] <実施例5～7>

製造例2のメタクリル系共重合体トルエン溶液を濃縮して、メタクリル系共重合体の濃度を表1に記載の濃度とした後、さらに鉱油を加え希釈し、表1に記載のトルエン脱揮前の成分比とした。希釈後のこの溶液のブルックフィールド粘度計による測定では、100℃で100cps未満であった。希釈後のメタクリル系共重合体溶液を用い、表1の条件に従って、トルエンを脱揮した。結果を表1に示す。

[0062] <実施例17～22>

製造例2または3のメタクリル系共重合体トルエン溶液を用い、表2の条件に従って、トルエン脱揮前溶液の調製および脱揮を行った。結果を表2に示す。

[0063] <比較例1>

製造例1のメタクリル系共重合体トルエン溶液を濃縮して、メタクリル系共重合体の濃度を表3に記載の濃度とし、鉱油を加えずに、表1に記載のトルエン脱揮前の成分比とした。表3に記載の条件で脱揮を行おうとしたところ、脱揮中、装置内部のメタクリル系共重合体の詰まりによる工程通過不良が発生し、重合体溶液が回収できなかった。

[0064] <比較例2>

製造例1のメタクリル系共重合体トルエン溶液を濃縮して、メタクリル系共重合体の濃度を表3に記載の濃度とした後、さらに鉱油を加え希釈し、表3に記載のトルエン脱揮前の成分比とした。希釈後のこの溶液のブルックフィールド粘度計による測定では、100℃で100cps未満であった。希釈後のメタクリル系共重合体溶液を用い、表3の条件に従って、トルエンを脱揮した。結果を表3に示す。鉱油の添加量が少なく、脱揮中、装置内部のメタクリル系共重合体の詰まりによる工程通過不良が発生し、重合体溶液が回収できなかった。仮に重合体溶液を回収できた場合、トルエンが揮発し、

メタクリル系共重合体約 94 質量%と鉱油約 6 質量%からなる成分の重合体溶液が得られる予定であった。

[0065] <比較例 3>

製造例 4 のメタクリル系共重合体トルエン溶液を濃縮して、メタクリル系共重合体の濃度を表 3 に記載の濃度とした後、さらに鉱油を加え希釈し、表 3 に記載のトルエン脱揮前の成分比とした。希釈後のこの溶液のブルックフィールド粘度計による測定では、100℃で100 c p s 未満であった。希釈後のメタクリル系共重合体溶液を用い、表 3 の条件に従って、トルエンを実施例 8 と同様に脱揮した。メタクリル系共系重合体のガラス転移温度が高いため、脱揮中、装置内部でメタクリル系共重合体が析出し、メタクリル系共重合体の詰まりによる工程通過不良が発生し、重合体溶液が回収できなかった。

[0066]

[0068] [表3]

	製造例			
	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
メタクリル系 共重合体	メタクリル酸メチル	質量%	40	50
	メタクリル酸ステアリル	質量%	30	25
	メタクリル酸2-オクチルドデシル	質量%	30	25
	Mw		250000	250000
	Mn		185200	185200
	Mw/Mn		1.35	1.35
鉱油添加前	メタクリル系共重合体濃度	質量%	52	52
	メタクリル系共重合体成分	質量%	52	50
トルエン脱揮前	トルエン成分	質量%	48	47
	鉱油成分	質量%	0	3
	粘度(100°C)	cps	<100	<100
	タイプ		ワグレン6-01型	ワグレン6-01型
装置	伝熱面積	m ²	0.11	0.11
	材質		SUS316	SUS316
脱揮条件	熱媒設定温度	°C	200	200
	減圧度	torr	15	15
	送液速度	g/min		
		kg/h	5.5	5.5
	鉱油量	質量%	-	-
トルエン脱揮後	共重合体			
	トルエン量	100質量部に対する質量部	-	-
	粘度(200°C)	cps	回収不可	析出、回収不可

請求の範囲

- [請求項1] 重量平均分子量が10万以上、重量平均分子量／数平均分子量が1.01～1.8であって、かつガラス転移温度が40℃以下であり、メタクリル酸メチル単位と炭素数10～36のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位を含有するメタクリル系共重合体（A）と、沸点が200℃以上の溶媒（B）とを含む重合体溶液の製造方法であって、
- (I) 沸点が200℃未満の溶媒（C）中で単量体を重合してメタクリル系共重合体（A）を作製する工程、および
- (II) 上記工程（I）を経て得られたメタクリル系共重合体（A）と溶媒（C）とを含む溶液と溶媒（B）とを混合した後、溶媒（C）を除去し、重合体溶液中の溶媒（B）の含有量を10質量%以上とする工程、を含む重合体溶液の製造方法。
- [請求項2] 溶媒（C）が芳香族炭化水素である請求項1に記載の重合体溶液の製造方法。
- [請求項3] 溶媒（B）が鉱油である請求項1または2に記載の重合体溶液の製造方法。
- [請求項4] メタクリル系共重合体（A）がメタクリル酸メチル単位5～90質量%および炭素数10～36の直鎖アルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位95～10質量%を含有する請求項1～3のいずれかに記載の重合体溶液の製造方法。
- [請求項5] 得られる重合体溶液の200℃における粘度が40,000cps以下である請求項1～4のいずれかに記載の重合体溶液の製造方法。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載の製造方法により得られた重合体溶液を用いて潤滑油組成物を製造する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/042845

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F6/10 (2006.01) i, C08F220/14 (2006.01) i, C08F220/18 (2006.01) i,
 C08J3/02 (2006.01) i, C10M101/02 (2006.01) i, C10M105/06 (2006.01) i,
 C10M145/14 (2006.01) i, C10M169/04 (2006.01) i, C10N20/00 (2006.01) n,
 C10N20/02 (2006.01) n, C10N20/04 (2006.01) n, C10N30/00 (2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08F6/10, C08F220/14, C08F220/18, C08J3/02, C10M101/02, C10M105/06,
 C10M145/14, C10M169/04, C10N20/00, C10N20/02, C10N20/04, C10N30/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 01-226837 A (ROEHM GMBH) 11 September 1989, entire text & US 4937302 A1 & GB 2215338 A & DE 3803406 A & FR 2626885 A & IT 1232375 B	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 30 January 2018

Date of mailing of the international search report
 13 February 2018

Name and mailing address of the ISA/
 Japan Patent Office
 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
 Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

 Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/042845

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-157555 A (EVONIK ROHMAX ADDITIVES GMBH) 18 August 2011, entire text & US 6391996 B1 & WO 2001/040334 A1 & EP 1240219 A1 & DE 10015541 A & AU 2357901 A & BR 15937 A & CA 2396671 A & AT 274537 T & CN 1382167 A & MX PA02005368 A	1-6
A	JP 2002-534448 A (AMCOL INTERNATIONAL CORPORATION) 15 October 2002, entire text & WO 2000/041528 A2 & EP 1140033 A1 & DE 60023107 T & AU 2963400 A & CA 2358773 A & AT 306254 T & MX PA01007173 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F6/10(2006.01)i, C08F220/14(2006.01)i, C08F220/18(2006.01)i, C08J3/02(2006.01)i, C10M101/02(2006.01)i, C10M105/06(2006.01)i, C10M145/14(2006.01)i, C10M169/04(2006.01)i, C10N20/00(2006.01)n, C10N20/02(2006.01)n, C10N20/04(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F6/10, C08F220/14, C08F220/18, C08J3/02, C10M101/02, C10M105/06, C10M145/14, C10M169/04, C10N20/00, C10N20/02, C10N20/04, C10N30/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 01-226837 A (レーム・ゲゼルシヤフト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツング) 1989.09.11, 全文 & US 4937302 A1 & GB 2215338 A & DE 3803406 A & FR 2626885 A & IT 1232375 B	1-6

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 30.01.2018	国際調査報告の発送日 13.02.2018
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 水野 明梨 電話番号 03-3581-1101 内線 3457
	4 J 5085

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-157555 A (エボニック ローマックス アディティヴス ゲ ゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2011.08.18, 全文 & US 6391996 B1 & WO 2001/040334 A1 & EP 1240219 A1 & DE 10015541 A & AU 2357901 A & BR 15937 A & CA 2396671 A & AT 274537 T & CN 1382167 A & MX PA02005368 A	1-6
A	JP 2002-534448 A (アンコル インターナショナル コーポレイション) 2002.10.15, 全文 & WO 2000/041528 A2 & EP 1140033 A1 & DE 60023107 T & AU 2963400 A & CA 2358773 A & AT 306254 T & MX PA01007173 A	1-6