

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3984354号

(P3984354)

(45) 発行日 平成19年10月3日(2007.10.3)

(24) 登録日 平成19年7月13日(2007.7.13)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8F 220/18	(2006.01)	CO8F 220/18
CO8F 2/00	(2006.01)	CO8F 2/00
CO8K 5/01	(2006.01)	CO8K 5/01
CO8L 33/10	(2006.01)	CO8L 33/10
C1OM 145/14	(2006.01)	C1OM 145/14
		A
請求項の数 9 (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平10-60364	(73) 特許権者	399020957
(22) 出願日	平成10年2月26日(1998.2.26)		ローマックス アディティヴス ゲゼルシ
(65) 公開番号	特開平10-237135		ャフト ミット ベシュレンクテル ハフ
(43) 公開日	平成10年9月8日(1998.9.8)		ツング
審査請求日	平成16年8月26日(2004.8.26)		RohMax Additives Gm
(31) 優先権主張番号	039,186		bH
(32) 優先日	平成9年2月27日(1997.2.27)		ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット キ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ルシェンアレー (番地なし)
			Kirschenallee, D-64
			293 Darmstadt, Germ
			any
		(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 組成連続変動コポリマーを製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

40～90重量%の、イソデシルメタクリレート、ラウリル-ミリスチルメタクリレート及びドデシル-ペンタデシルメタクリレートの1以上から選択されるモノマー単位X、及び10～60重量%の、セチル-エイコシルメタクリレート及びセチル-ステアリルメタクリレートの1以上から選択されるモノマー単位Yを含む組成連続変動コポリマーを製造する方法であって、

(a) 2以上の共重合性モノマーが $X_1/Y_1 \sim Y_1/X_1$ の重量%比で存在するモノマー含有相を含む第1の反応混合物を形成し；

(b) 2以上の共重合性モノマーが $X_n/Y_n \sim Y_n/X_n$ の重量%比で存在するモノマー含有相を含む1以上の更なる反応混合物を形成し；

(c) 第1の反応混合物又は第1の反応混合物と1以上の更なる反応混合物との混合物を、重合条件下で反応容器に徐々に加えることによってフリーラジカル付加重合を開始し；

(d) 1以上の更なる反応混合物を、(i) 反応容器に、又は(ii) 第1の反応混合物を反応容器に加えるよりも前の時点で、反応容器に加える第1の反応混合物に、徐々に加えることによって重合を継続し；そして

(e) 2以上の共重合性モノマーの少なくとも90%がコポリマーに転化するまで重合条件を保持する；

工程を含み、

ここで、 X_1 及び Y_1 は、第1の反応混合物中の2以上の共重合性モノマーの任意の2つの X 及び Y モノマーの重量%を表し； X_n 及び Y_n は、1以上の異なる反応混合物中の2以上の共重合性モノマーの任意の2つの X 及び Y モノマーの重量%を表し； X_1 、 X_n 、 Y_1 及び Y_n は、0～100%の値を有し； n は、 X_n 及び Y_n 重量%を含む1以上の異なる反応混合物のそれぞれに対応する2～10の連続する整数を表し； n の最大値は、方法において用いられる反応混合物の全数を表し；

工程(d)における1以上の異なる反応混合物の徐々の添加を、反応容器中における $[X_i - X_T]$ 又は $[Y_i - Y_T]$ 絶対値の少なくとも一方が少なくとも5%にあるように行ない、ここで X_i 、 X_T 、 Y_i 及び Y_T は、初期(X_i 及び Y_i)並びに重合中のその後のある時間(X_T 及び Y_T)において反応容器に加えらる任意の二つの X 及び Y モノマーの瞬間的な重量%を表す；

10

方法。

【請求項2】

工程(d)を、 $[X_i - X_T]$ 又は $[Y_i - Y_T]$ 絶対値が20～50%になるように行なう請求項1に記載の方法。

【請求項3】

工程(d)を、重合中に少なくとも4つの異なる単一組成コポリマーが製造され、単一組成コポリマーのいずれもが、組成変動コポリマーの50重量%を超えないように行なう請求項1に記載の方法。

【請求項4】

20

工程(d)を、単一組成コポリマーのいずれもが、組成変動コポリマーの20重量%を超えないように行なう請求項1に記載の方法。

【請求項5】

請求項1に記載の方法にしたがって調製される組成連続変動コポリマー。

【請求項6】

単一組成コポリマーのいずれもが組成変動コポリマーの50重量%を超えないように、少なくとも4つの異なる単一組成コポリマーを含み、かつ40～90重量%の、イソデシルメタクリレート、ラウリル-ミリスチルメタクリレート及びドデシル-ペンタデシルメタクリレートの1以上から選択されるモノマー単位 X 、及び10～60重量%の、セチル-エイコシルメタクリレート及びセチル-ステアリルメタクリレートの1以上から選択されるモノマー単位 Y を含み、単一組成コポリマーが、モノマー単位 X 又は Y に関して10～80%のモノマー単位組成範囲を有する組成連続変動コポリマー。

30

【請求項7】

潤滑油及び30～70重量%の請求項6に記載の組成変動コポリマーを含む、潤滑油において用いるための濃縮物。

【請求項8】

潤滑油及び0.05～20重量%の請求項6に記載の組成変動コポリマーを含む潤滑油組成物。

【請求項9】

潤滑油に、0.05～3重量%の請求項6に記載の組成変動コポリマーを加えることを含む、潤滑油組成物の低温流動性を保持する方法。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の背景

本発明は、重合工程中にモノマー組成を徐々に変化させることにより組成連続変動コポリマーを製造することに関する。本方法の適用の例は、従来の手段によって製造された関連するポリマー添加剤と比較して、例えば流動点降下剤又は粘度指数改良剤として、改良された潤滑油添加剤特性を有するポリ(メタ)アクリレートコポリマーの製造である。

【0002】

冷流動条件下での石油配合物の挙動は、冷却によって油から晶出するパラフィン類(ワッ

50

クス状物質)の存在によって大きく影響を受け、これらのパラフィン類は、低温条件での油の流動性を大きく低下させる。流動点降下剤として知られるポリマー流動性改良剤は、特定の条件(即ち、配合油が流体として保持される最も低い温度)下での油の「流動点」又は凝固点を有効に低下させるために開発された。流動点降下剤は、極めて低い濃度、例えば油中に0.05~1重量%において有効である。流動点降下剤物質は、成長するパラフィン結晶構造中に入りこみ、結晶の更なる成長及び広範な結晶凝集体の形成を妨げ、それにより、それが含まれていない場合に可能であるよりもより低い温度において油を流体として保持することを可能にすると考えられる。

【0003】

流動点降下剤ポリマーの使用の一つの制限は、異なる源からの石油ベース油は種々のタイプのワックス状又はパラフィン物質を含み、全てのポリマー流動点降下剤が、異なる石油の流動点を低下させるのに同等に有効ではない、即ち、ポリマー流動点降下剤は、一つのタイプの油に有効でも、他のものには有効でない可能性があるという点である。単一の流動点降下剤ポリマーが、広範囲の石油に有用であることが望ましい。

10

【0004】

この問題を解決する一つの試みが、Depression Effect of Mixed Pour Point Depressants for Crude Oil, B.Zhao, J. Shenyang, Inst. Chem. Tech., 8(3), 228-230(1994)に開示されており、ここでは、二つの異なる従来流動点降下剤の物理的混合物を用いることによって、油中において個々に流動点降下剤を用いた場合と比較して、二つの異なる原油試料に対する改良された流動点特性が得られた。同様に、米国特許第5,281,329号及びヨーロッパ特許出願EP140,274号においては、異なるポリマー添加剤の物理的混合物を用いて、潤滑油中においてそれぞれのポリマー添加剤を単独で用いた場合と比較して改良された流動点特性を得ることが開示されている。

20

【0005】

米国特許第4,048,413号においては、モノマーの重合性混合物に加えるモノマーの添加比及び添加速度を制御して、従来重合中に組成の「ドリフト(drift)」を通常は引き起こす個々のモノマーの反応性の相違を相殺することによって、均一組成のコポリマーを調製する方法が開示されている。米国特許第4,048,413号には、重合性混合物へのモノマーの添加比及び添加速度を制御して、連続的に変化するか又は連続的に変動し得る組成(組成連続変動)のコポリマーを与えることは開示されていない。

30

【0006】

これらの従来試みは、いずれも、単一のポリマー添加剤を広範囲の潤滑油配合物中で用いた場合の良好な低温流動性を与えない。本発明の目的は、組成連続変動コポリマーを調製する方法を提供し、また、単一のポリマー添加剤における潤滑油特性の上記記載の望ましい組み合わせを有するポリマーを提供することである。

【0007】

発明の概要

本発明は、組成連続変動コポリマー(continuously variable-composition copolymer)を製造する方法であって、

(a) 2以上の共重合性モノマーが $X_1/Y_1 \sim Y_1/X_1$ の重量%比で存在するモノマー含有相を含む第1の反応混合物を形成し;

40

(b) 2以上の共重合性モノマーが $X_n/Y_n \sim Y_n/X_n$ の重量%比で存在するモノマー含有相を含む1以上の更なる反応混合物を形成し;

(c) 第1の反応混合物又は第1の反応混合物と1以上の更なる反応混合物との混合物を、重合条件下で反応容器に徐々に加えることによってフリーラジカル付加重合を開始し;

(d) 1以上の更なる反応混合物を、(i) 反応容器に、又は(ii) 第1の反応混合物を反応容器に加えるよりも前の時点で、反応容器に加える第1の反応混合物に、徐々に加えることによって重合を継続し;そして

(e) 2以上の共重合性モノマーの少なくとも90%がコポリマーに転化するまで重合条件を保持する;

50

工程を含み、

ここで、 X_1 及び Y_1 は、第1の反応混合物中の2以上の共重合性モノマーの任意の2つのX及びYモノマーの重量%を表し； X_n 及び Y_n は、1以上の更なる反応混合物中の2以上の共重合性モノマーの任意の2つのX及びYモノマーの重量%を表し； X_1 、 X_n 、 Y_1 及び Y_n は、0～100%の値を有し；nは、 X_n 及び Y_n 重量%を含む1以上の更なる反応混合物のそれぞれに対応する2～10の連続する整数を表し；nの最大値は、方法において用いられる反応混合物の全数を表し；

工程(d)における1以上の更なる反応混合物の徐々の添加を、反応容器中における $[X_i - X_T]$ 又は $[Y_i - Y_T]$ 絶対値の少なくとも一方が少なくとも5%にあるように行ない、ここで X_i 、 X_T 、 Y_i 及び Y_T は、初期(X_i 及び Y_i)並びに重合中のその後のある時間(X_T 及び Y_T)において反応容器に加えられる任意の2つのX及びYモノマーの瞬間的な重量%を表す；

方法を提供する。

【0008】

本発明は、更に、上記記載の方法によって調製される組成変動コポリマーであって、共重合性モノマーが、ビニル芳香族モノマー、窒素含有環化合物モノマー、 α -オレフィン、ビニルアルコールエステル、ビニルハライド、ビニルニトリル、(メタ)アクリル酸誘導体、マレイン酸誘導体及びフマル酸誘導体の1以上から選択されるものであるコポリマーを提供する。

【0009】

本発明は、更に、潤滑油に、0.05～3重量%の上記記載の方法にしたがって調製した組成変動コポリマーを加えることを特徴とする、潤滑油組成物の低温流動性を保持する方法を提供する。

【0010】

他の態様においては、本発明は、単一組成コポリマー(single composition copolymer)のいずれもが組成変動コポリマーの50重量%を超えず、単一組成コポリマーが、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリル-ミリスチルメタクリレート、ドデシル-ペンタデシルメタクリレート、セチル-エイコシルメタクリレート及びセチル-ステアリルメタクリレートの2以上から選択されるモノマー単位を有する少なくとも4つの異なる単一組成コポリマーを含む組成連続変動コポリマーを提供する。

【0011】

発明の詳細な記述

ここで用いる「アルキル(メタ)アクリレート」という用語は、対応するアクリレート又はメタクリレートエステルのいずれかを意味し、同様に、(メタ)アクリルという用語は対応するアクリル又はメタクリル酸及び誘導体のいずれかを意味する。ここで用いる全てのパーセントは、他に定義されない限り、含まれるポリマー又は組成物の全重量を基準とした重量%で表される。ここで用いる「コポリマー」又は「コポリマー材料」という用語は、2以上のモノマー又はモノマータイプの単位を含むポリマー組成物に関する。

【0012】

ここで用いる「徐々の添加」という用語は、一定時間をかけて、モノマー又はモノマー混合物又は複数のモノマーを、滴下又は連続流として、連続的又は断続的に加えることを意味し、例えば、重合反応容器(反応容器)への異なるモノマー又はモノマー混合物の別々の供給；又は異なるモノマー又はモノマー混合物の別々に計量された供給が挙げられ、ここで、別々のモノマー混合物は、例えばインライン混合装置を用いることにより、又は一つのモノマー混合物を重合反応容器に供給される他のモノマー混合物の保持容器中に直接供給することによって行なうことにより、一つのモノマー混合物を反応容器に加えるよりも前に配合して、それによってモノマーの相対比を変化させて所望の効果に適應させることができる。ここで用いる「断続的」添加という用語は、中断が、重合中に形成されるコポリマー組成の範囲内で(反応容器中でのモノマー比に基づいて)約50%よりも多い単

10

20

30

40

50

一組成コポリマーが形成されない限りにおいて、反応容器又はインライン混合装置へのモノマー供給流の添加の短い中断を包含する。断続的添加は、また、モノマー又はモノマー混合物の多重の別々の添加を包含し、この場合、それぞれの別々の添加におけるモノマー混合物の組成は、他の別の添加の組成の少なくとも一つと、モノマー混合物の1以上の成分において少なくとも5%異なり、任意の別のモノマー添加の最大量は、重合中に形成されるコポリマー組成の範囲内で（反応容器中のモノマー比に基づいて）50%未満の単一組成コポリマーに対応する。

【0013】

ここで用いる「理論的形成 (theoretical formation)」とは、重合媒体に加えた全てのモノマーが実質的に直ちに（中間組成雰囲気によって表される比の）コポリマーに転化するという仮定に基づいて、用いられるコポリマー組成の全範囲のフラクションとして形成される特定の単一組成コポリマーの量（重量%）に対応する。例えば、重合中の全モノマー供給の10%が単一のX/Yコポリマー組成に対応する場合、最終コポリマー材料は、理論的に10%のこの単一の組成を含む。モノマーが、例えば反応混合物を重合が僅かしか又は全く起こらない温度に冷却する場合のように、重合条件に対応しない条件下で重合媒体に供給される場合には、この時間中に形成される特定のモノマー組成は、重合条件が確立するか再確立する前に反応容器に送られた平均組成に対応するコポリマー組成の理論的形成に基づく。

10

【0014】

ここで用いる「重合条件下」とは、存在する全てのモノマーが実質的にコポリマー中に取り込まれるのに十分な重合反応容器内の条件を意味する。即ち、たとえば、開始剤系の半減期が、約2時間未満、好ましくは1時間未満、より好ましくは10分未満、最も好ましくは約5分未満である雰囲気を与える、温度、フリーラジカル開始剤のタイプ、及び任意の場合によって用いる促進剤の組み合わせを意味する。

20

【0015】

ここで用いる「組成連続変動」とは、コポリマー材料内、即ち単一の重合プロセスから誘導されるコポリマー材料において、単一組成コポリマーの分布があることを意味する。単一組成コポリマーの分布は、任意の単一組成コポリマーの50%以下、好ましくは20%以下、より好ましくは約10%以下、最も好ましくは5%未満が、コポリマー材料における単一組成コポリマーの分布範囲として示され、少なくとも4つ、好ましくは少なくとも10、より好ましくは少なくとも20の異なる単一組成コポリマーが組成連続変動コポリマーを構成するようなものでなければならない。

30

【0016】

本発明の目的のためには、組成連続変動コポリマーは、コポリマー組成範囲の単一組成コポリマーの少なくとも一つのモノマー又はモノマータイプの成分において少なくとも5%、好ましくは少なくとも10%、より好ましくは少なくとも20%、最も好ましくは少なくとも30%の相違を有し、任意の単一組成コポリマーが50%を超えてコポリマー材料中に存在しないという上記記載の要件を満たすものとして定義される。単一組成コポリマーは、その最も近似し最も類似するコポリマーと、少なくとも一つのモノマー成分において少なくとも1%異なるコポリマーとして定義される。

40

【0017】

例えば、70モノマーX/30モノマーY~30モノマーX/70モノマーYの範囲の単一組成コポリマーを含むコポリマー材料（開始時に70X/30Yモノマー混合物を用い、モノマー混合物組成を、モノマー供給の終了時において30X/70Yになるまで連続的に調節する重合によって調製される）においては、61X/39Y成分が単一組成コポリマーと考えられ、62X/38Y成分は異なる単一組成コポリマーと考えられる。この例を用いて組成連続変動コポリマーの概念を更に説明すると、上記記載のコポリマー組成は、重合されるモノマー供給流の組成が、重合プロセス中に互って、X/Y組成の一方の極値からX/Y組成の他方の極値に連続的に調節されたと仮定すると、理論的に、それぞれが重合中のそれぞれの単一組成コポリマーの理論的形成に基づいて70X/30Y及び

50

30X / 70Yの間で1%異なる少なくとも40の異なる単一組成コポリマーを含む。この場合には、コポリマー材料は、理論的に、それぞれが1% X及び1% Yの連続的な増加によって異なる、40の異なる単一組成コポリマーをそれぞれ約2.5%有するものとして説明することができる。しかしながら、モノマー供給流の初めの20%が70X / 30Yの一定の組成を有し、次の20%が60X / 40Yで、次の20%が50X / 50Yで、次の20%が40X / 60Yで、最後の20%が30X / 70Yであるように重合を行なうと、コポリマー材料は、この場合には、理論的に、それぞれが約10% X及び10% Yの増加によって異なる、5つの異なる単一組成コポリマーをそれぞれ約20%有するものとして説明することができる。

【0018】

10

本発明方法の有利性は、単一の重合プロセス内で形成される異なる単一組成コポリマーの数を変化させることができることである。重合プロセスは、多段階であってよく、単一又は多重の反応容器を包含してもよいが、プロセスは、異なるコポリマーを(別々の重合で)調製し、これを次に合わせて単一組成コポリマーの物理的混合物を製造する方法(米国特許第5,281,329号及びヨーロッパ特許出願EP140,274号参照)とは異なり、単一の組成連続変動コポリマーを製造する方向に指向される。この方法では、多重反応容器及び添加混合して組成物を与える異なるコポリマーの単離及び保存の必要性なしに、コポリマーを、それらを必要とする特定の最終用途用に、簡便に調整することができる。

【0019】

20

本発明方法によって調製される与えられたコポリマー材料における個々の組成の範囲の極値に対する制限はない。例えば、50X / 50Yの全平均組成を有するコポリマー材料は、100X / 0Yから0X / 100Yまで、又は55X / 45Yから45X / 55Yまでのみの範囲の個々の単一組成コポリマーから構成されてよい。同様に、80X / 10Y / 10Z (Zは第3のモノマーを表す)の全平均組成を有するコポリマー材料は、例えば、100X / 0Y / 0Zから40X / 10Y / 50Zまで、又は75X / 20Y / 5Zから85X / 0Y / 15Zまでのみの範囲の個々の単一組成コポリマーから構成されてよい。

【0020】

本発明の組成連続変動コポリマーを調製するのに用いるモノマー又はモノマータイプの数に対する制限はない。異なるモノマーを、反応容器に加える1以上の反応混合物中に合わせることができ、或いは異なるモノマーはそれぞれ別々の反応混合物を示してもよい。通常、用いる反応混合物の数(n)は2であるが、10個もの異なる反応混合物を用いてもよい。反応混合物のモノマー含有相は、所望の最終結果に応じて、それぞれ、異なるモノマー又はモノマータイプ、或いは、異なるモノマー又はモノマータイプの組み合わせを含んでよい。例えば、4つの異なるモノマー、例えばメチルメタクリレート、ラウリル-ミリスチルメタクリレート、セチル-ステアリルメタクリレート及びヒドロキシプロピルメタクリレートを用いる場合、それぞれのモノマーが、反応容器に加える別々の反応混合物を構成してもよく、或いは、(i)それぞれの比が異なる少なくとも二つのモノマー、例えばメチルメタクリレート/セチル-ステアリルメタクリレート又はメチルメタクリレート/ヒドロキシプロピルメタクリレートを含み、残りのモノマー濃度が未変化のままであるか、又は(ii)それぞれの比が異なる任意の3つのモノマーを含み、第4のモノマー濃度が一定のままであるか、又は(iii)4つのモノマーの全てがそれぞれ異なる濃度で含まれる、二つの反応混合物のみを用いることもできる。

30

40

【0021】

(メタ)アクリル酸エステル及びスチレン誘導体のように、大きく異なる反応性のモノマーの導入を制御するために、多重モノマー供給流は、異なる供給比を有することができる。所望の場合には、コポリマー組成の制御は、モノマー反応性比の使用に基づく周知のコポリマー等式(Textbook of Polymer science, F. W. Billmeyer著, pp.310-325(1966))を使用して誘導することができる。米国特許第4,048,413号においては、モノマー反応性比を利用し、重合中に所望のコポリマーのより反応性の高いモノマー成分の量を

50

増加させて添加することを用いて、一定の組成のコポリマーを達成することが開示されている。米国特許第4,048,413号の教示及び目的とは対照的に、本発明方法は、単一の重合プロセス中に連続的に変化する組成 (continuously changing composition) 又は連続的に変動し得る組成 (continuously variable composition) のコポリマーを与えることに関する。

【0022】

好ましくは、本発明方法を用いて、モノマー供給条件又はモノマー比によって確立されるコポリマー組成における極値によって範囲が表される、多数の個々の単一組成コポリマーを有するコポリマー材料を調製する。重合中のモノマー供給流の組成における変動は、初期の組成から特定の最終組成に向かって均一に増加又は減少することには限定されない。例えば、70X/30Y組成から最終の30X/70Y組成と進行する際には、初期条件から最終条件に円滑に進行する必要はなく、モノマー供給流のX/Y比は、供給の任意の時点において、増加(例えば80/20Yまで)しても、一定に保持されても、又は減少(例えば20X/80Yまで)してもよく、必要なことは、組成連続変動コポリマーの調製を規定する以下の全ての要件が満たされることだけである。即ち、

10

【0023】

(1) 単一組成コポリマーの組成は、いずれも、コポリマー材料を規定する単一組成コポリマーの範囲内においてコポリマー材料の50%を超えて存在できない。

(2) コポリマー材料は、単一組成コポリマーのモノマー又はモノマータイプの少なくとも一つにおいて少なくとも5%の相違を有する個々の単一組成コポリマーを含まなければならない。

20

(3) コポリマー材料は、少なくとも4つの異なる単一組成コポリマーを含んでいなければならない。

(4) 単一組成コポリマーは、組成物の少なくとも一つのモノマー成分において、その最も近い最も類似の組成から少なくとも1%異なる組成を有するものとして定義される。

【0024】

本発明方法の実施において用いるモノマーは、コモノマーと重合することができ、形成されるコポリマー中で比較的可溶性である任意のモノマーであってよい。好ましくは、モノマーは、モノエチレン性不飽和モノマーである。重合中に架橋を導くポリエチレン性不飽和モノマーは、概して望ましくない。架橋を導かないか又は小さな程度しか架橋しないポリエチレン性不飽和モノマー、例えばブタジエンもまた、満足できるコモノマーである。

30

【0025】

好適なモノエチレン性不飽和モノマーの一つの群は、ビニル芳香族モノマーであり、例えば、スチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエン、オルト-、メタ-及びパラ-メチルスチレン、エチルビニルベンゼン、ビニルナフタレン及びビニルキシレンが挙げられる。ビニル芳香族モノマーは、また、それらの対応する置換対応物、例えば、ハロゲン化誘導体、即ち、フッ素、塩素又は臭素のようなハロゲン基を1以上有するもの、及びニトロ、シアノ、アルコキシ、ハロアルキル、カルボアルコキシ、カルボキシ、アミノ及びアルキルアミノ誘導体を包含することができる。

【0026】

好適なモノエチレン性不飽和モノマーの他の群は、窒素含有環化合物、例えば、ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-エチル-5-ビニルピリジン、3-メチル-5-ビニルピリジン、2,3-ジメチル-5-ビニルピリジン、2-メチル-3-エチル-5-ビニルピリジン、メチル置換キノリン及びイソキノリン、1-ビニルイミダゾール、2-メチル-1-ビニルイミダゾール、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルブチロラクタム及びN-ビニルピロリドンである。

40

【0027】

好適なモノエチレン性不飽和モノマーの他の群は、エチレン及び置換エチレンモノマー、例えば、プロピレン、イソブチレンのような α -オレフィン及び($C_{10} \sim C_{20}$)アルキル- α -オレフィンのような)長鎖アルキル- α -オレフィン;ビニルアセテート及びビ

50

ニルステアレートのようなビニルアルコールエステル；ビニルクロリド、ビニルフルオリド、ビニルプロミド、ビニリデンクロリド、ビニリデンフルオリド及びビニリデンプロミドのようなビニルハライド；アクリロニトリル及びメタクリロニトリルのようなビニルニトリル；(メタ)アクリル酸及び対応するアミド及びエステルのような誘導体；マレイン酸及び対応する無水物、アミド及びエステルのような誘導体；フマル酸及び対応するアミド及びエステルのような誘導体；イタコン酸及びシトラコン酸及び対応する無水物、アミド及びエステルのような誘導体である。

【0028】

(メタ)アクリル酸誘導体の好ましい群は、アルキル(メタ)アクリレート、置換(メタ)アクリレート及び置換(メタ)アクリルアミドモノマーによって示される。モノマーのそれぞれは、単一のモノマーであっても、或いはアルキル部分において異なる炭素原子数を有する混合物であってもよい。好ましくは、モノマーは、(C₁~C₂₄)アルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(C₂~C₆)アルキル(メタ)アクリレート、ジアルキルアミノ(C₂~C₆)アルキル(メタ)アクリレート及びジアルキルアミノ(C₂~C₆)アルキル(メタ)アクリルアミドからなる群から選択される。それぞれのモノマーのアルキル部分は、線状であって分岐であってもよい。

10

【0029】

本発明方法において有用な特に好ましいポリマーは、アルキル(メタ)アクリレートモノマーの重合から誘導されるポリ(メタ)アクリレートである。アルキル基が1~6個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートモノマー(「低級」アルキル(メタ)アクリレートとも称される)の例は、メチルメタクリレート(MMA)、メチル及びエチルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート(BMA)及びアクリレート(BA)、イソブチルメタクリレート(IBMA)、ヘキシル及びシクロヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート及びこれらの組み合わせである。好ましい低級アルキルメタクリレートは、メチルメタクリレート及びブチルメタクリレートである。

20

【0030】

アルキル基が7~15個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートモノマー(「中級」アルキル(メタ)アクリレートとも称される)の例は、2-エチルヘキシルアクリレート(EHA)、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート(IDMA、分岐(C₁₀)アルキル異性体混合物をベースとする)、ウンデシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート(ラウリルメタクリレートとしても知られている)、トリデシルメタクリレート、テトラデシルメタクリレート(ミリスチルメタクリレートとしても知られている)、ペンタデシルメタクリレート及びこれらの組み合わせである。ドデシル-ペンタデシルメタクリレート(DPMA)、ドデシル、トリデシル、テトラデシル及びペンタデシルメタクリレートの線状及び分岐異性体の混合物；及びラウリル-ミリスチルメタクリレート(LMA)、ドデシル及びテトラデシルメタクリレートの混合物もまた有用である。好ましい中級アルキルメタクリレートは、ラウリル-ミリスチルメタクリレート、ドデシル-ペンタデシルメタクリレート及びイソデシルメタクリレートである。

30

【0031】

アルキル基が16~24個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートモノマー(「高級」アルキル(メタ)アクリレートとも称される)の例は、ヘキサデシルメタクリレート(セチルメタクリレートとしても知られている)、ヘプタデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート(ステアリルメタクリレートとしても知られている)、ノナデシルメタクリレート、エイコシルメタクリレート、ベヘニルメタクリレート及びこれらの組み合わせである。セチル-エイコシルメタクリレート(CEMA)；ヘキサデシル、オクタデシル、およびエイコシルメタクリレートの混合物；及びセチル-ステアリルメタクリレート(SMA)、ヘキサデシル及びオクタデシルメタクリレートの混合物もまた有用である。好ましい高級アルキルメタクリレートは、セチル-エイコシルメタクリレート及びセチル-ステアリルメタクリレートである。

40

50

【0032】

上記記載の中級及び高級アルキル(メタ)アクリレートモノマーは、概して、長鎖脂肪族アルコールに関する技術を用いた標準的エステル化方法によって調製され、これらの商業的に入手できるアルコールは、アルキル基中に10~15又は16~20の炭素原子を有する鎖長の異なるアルコールの混合物である。したがって、本発明の目的のためには、アルキル(メタ)アクリレートは、指定された個々のアルキル(メタ)アクリレート生成物を包含するのみならず、大部分が指定された特定のアルキル(メタ)アクリレートを有するアルキル(メタ)アクリレートの混合物も包含するものである。(メタ)アクリレートエステルを調製するためにこれらの商業的に入手できるアルコール混合物を用いることにより、上記記載のLMA、DPMA、SMA及びCEMAモノマータイプが得られる。本発明方法において有用な好ましい(メタ)アクリル酸誘導体は、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリル-ミリスチルメタクリレート、ドデシル-ペンタデシルメタクリレート、セチル-エイコシルメタクリレート及びセチル-ステアリルメタクリレートである。

10

【0033】

本発明の目的のためには、上記記載の種類モノマーからのモノマーの組み合わせを示すコポリマー組成物も、本発明方法を用いて調製することができる理解される。例えば、アルキル(メタ)アクリレートモノマーと、スチレンのようなビニル芳香族モノマーとのコポリマー、アルキル(メタ)アクリレートモノマーと、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドのような置換(メタ)アクリルアミドモノマーとのコポリマー、アルキル(メタ)アクリレートモノマーと、N-ビニルピロリドンのような窒素含有環状化合物をベースとするモノマーとのコポリマー、ビニルアセテートとフマル酸及びその誘導体とのコポリマー、及び(メタ)アクリル酸及びその誘導体とマレイン酸及びその誘導体とのコポリマーである。

20

【0034】

本発明方法によって、重合中に重合媒体中への個々のモノマー又はモノマータイプの導入を制御することにより、単一の操作で多数のコポリマー組成物の混合物を調製する手段が提供される。ここで用いる「モノマータイプ」とは、個々に密接に関連するモノマーの混合物を表すモノマー、例えば、LMA(ラウリル及びミリスチルメタクリレートの混合物)、DPMA(ドデシル、トリデシル、テトラデシル及びペンタデシルメタクリレートの混合物)、SMA(ヘキサデシル及びオクタデシルメタクリレートの混合物)、CEMA(ヘキサデシル、オクタデシル及びエイコシルメタクリレートの混合物)を意味する。本発明の目的のためには、これらの混合物のそれぞれは、モノマー比及びコポリマー組成を説明する場合には、単一のモノマー又は「モノマータイプ」を表す。例えば、70/30のLMA/CEMAを有するものとして説明されるコポリマーは、70%の第1のモノマー又はモノマータイプ(LMA)及び30%の第2のモノマー又はモノマータイプ(CEMA)を有するものと考えられるが、コポリマーは、少なくとも5の異なる個々のモノマー(ラウリル、ミリスチル、ヘキサデシル、オクタデシル及びエイコシルメタクリレート)を有すると理解される。

30

【0035】

本発明方法を用いて、潤滑油添加剤、例えば流動点降下剤、増粘剤、粘度指数(VI)改良剤及び分散剤を調製することができる。これらの場合においては、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリル-ミリスチルメタクリレート、ドデシル-ペンタデシルメタクリレート、セチル-エイコシルメタクリレート及びセチル-ステアリルメタクリレートの2以上から選択されるモノマー単位を有する単一組成コポリマーを含む組成連続変動コポリマーが好ましい。好ましくは、潤滑油添加剤として用いられる組成連続変動コポリマーは、40~90% X及び10~60% Y、好ましくは50~70% X及び30~50% Y(ここで、Xはイソデシルメタクリレート(IDMA)、ラウリル-ミリスチルメタクリレート(LMA)及びドデシル-ペンタデシルメタクリレート(DPMA)の1以上から選択されるモノマー単位を表し、Yはセチル-エ

40

50

イコシルメタクリレート（C E M A）及びセチル - ステアリルメタクリレート（S M A）の1以上から選択されるモノマー単位を表す）の全平均組成を有する。好ましくは、潤滑油添加剤として用いられる組成連続変動コポリマーにおける単一組成コポリマーのモノマー単位組成範囲は、モノマー単位成分X又はYの少なくとも一方に関して、5 ~ 100%、好ましくは10 ~ 80%、より好ましくは20 ~ 50%、最も好ましくは30 ~ 40%である。例えば、上記記載と同様のX及びYモノマー単位に関する定義を用いると、組成連続変動コポリマーは、10 L M A / 90 S M Aコポリマー乃至90 L M A / 10 S M Aコポリマー（80%の範囲）又は25 L M A / 75 S M Aコポリマー乃至75 L M A / 25 S M Aコポリマー（50%の範囲）又は30 L M A / 70 S M A乃至70 L M A / 30 S M Aコポリマー（40%の範囲）を含み、それぞれの連続変動組成は、50 L M A / 50 S M Aの全平均組成を有する。モノマー単位組成範囲は、組成連続変動コポリマーの全平均組成に関して対称である必要はない。

10

【0036】

本方法の好ましい用途は、より多い量の低溶解性モノマー、例えばメチルメタクリレートをポリマー添加剤として用いることを可能にすることによって、改良されたV I及び低温性能を付与するV I改良添加剤を調製することである。他の好ましい用途は、種々の石油ベース油において用いた場合に改良された低温流動性を与えるポリマー流動点降下添加剤を調製することである。概して、低温とは、約 - 20（- 4 ° Fに対応）以下の温度を指すことを意味し、約 - 25（- 13 ° Fに対応）以下の温度における流動性は、流動点降下添加剤の使用において特に関心が高い。

20

【0037】

本発明方法を用いて潤滑油添加剤を調製する場合、重合中に用いられる典型的な最大 $[X_i - X_T]$ 又は $[Y_i - Y_T]$ 絶対値は、5 ~ 100%、好ましくは10 ~ 80%、より好ましくは20 ~ 50%である。例えば、 $[X_i - X_T]$ 又は $[Y_i - Y_T]$ 値が30 ~ 40%で調製された組成変動コポリマーをベースとする流動点降下添加剤は、広範囲のベース油において用いるのに好ましい。

【0038】

本発明方法によって調製されたコポリマーは、単一組成ポリマー添加剤又は別々に調製された単一組成ポリマー添加剤の組み合わせと比較して、異なる源からのベース油の処理においてより広い適用性を与える。幾つかの場合において、本発明の組成連続変動コポリマーは、匹敵する単一組成ポリマー添加剤又はそれらの混合物と同等か又はこれを超える低温特性を示し、全ての場合において、組成連続変動コポリマーは、別々に調製し、次に異なる単一組成ポリマーを組み合わせる種々のベース油における満足できる特性を達成する必要なしに、異なるベース油に対するより広い適用性を与えるという利点を有する。

30

【0039】

本発明方法を用いて、半バッチ又は半連続法によって組成連続変動コポリマーを製造する。ここで用いる半バッチ法とは、反応物質を重合反応容器に加え、1以上の反応物質を反応の過程に互って加えることができ、重合を完了した後に生成コポリマーを最終生成物として取り出す方法を指す。バッチ重合とは、反応物質を最初に全て反応容器に加え、重合が完了した後に生成コポリマーを最終生成物として取り出す方法を指す。連続重合とは、（互いに一定の関係の）全ての反応物質を連続ベースで反応容器に加え、反応物質を加えるのと同等の速度で連続ベースでポリマー反応物質流を取り出す方法を指す。ここで用いる半連続法とは、例えば、連続モードの反応容器を、それぞれの連続反応容器の得られるポリマー/反応物質混合物を連続して次の反応容器中に供給するように、直列に連結することができ、それぞれの連続反応容器は、モノマー比（例えば階段関数、鋸歯状変化など）、モノマー供給速度、開始剤/モノマー比又は開始剤供給速度において異なる条件設定を用いることができ、一連の最後の反応容器から得られるポリマー生成物が、半バッチモードで一つの反応容器を操作することによって生成するポリマーと同様のものである方法を指す。本発明の実施において有用な反応容器のタイプの中では、例えば、パイプ（プラグ流動）、リサイクルループ及び連続供給攪拌タンク（C F S T R）タイプの反応容器が挙

40

50

げられる。

【0040】

本発明方法は、共供給又はヒール (h e e l) 法として行なうことができ、好ましくは、共供給/ヒール法の組み合わせである。共供給法は、反応物質の過半量を、一定時間に互って反応容器中に、計量又は供給するものである。共供給法を用いる場合には、開始剤及びモノマーを、別々の流れとして、または混合物として、線形に、即ち一定速度で、又は可変速度で、反応混合物中に導入することができる。流れをずらして、1以上の流れが、他の流れの前に、完全に供給されるようにすることができる。モノマーは別々の流れとして、または組み合わせで1以上の流れとして反応混合物に供給することができる。ヒール法は、1以上の反応物質又は希釈物の一部を重合反応容器内に存在させ、次に残りの反応物質又は希釈物を、後の時点で反応容器に加えるものである。ヒール法及び共供給法の組み合わせは、1以上の反応物質又は希釈物の一部を重合反応容器中に存在させ、1以上の反応物質又は希釈物の残りを、一定時間に互って反応容器中に、計量 (個々のモノマー供給速度は変動しうる) 又は供給するものである。

10

【0041】

本発明方法は、バルク又は溶液重合法によってコポリマーを調製することに適用することができる。連続相 (通常は水性ベース) から懸濁又は乳化粒子又は分散相 (通常は水不溶性) への供給開始剤の適当な移動が達成されて、コポリマー組成が重合反応容器に入るモノマー供給流の組成によって実質的に示されるようになるのであれば、懸濁及び乳化重合法もまた、本発明方法の有利性を達成することができる。

20

【0042】

本発明方法は、溶液 (水性又は溶媒) 重合によってポリマーを調製することに特に適用することができる。好ましくは、本発明方法は、重合開始剤、希釈剤及び場合によっては連鎖移動剤の存在下で選択されたモノマーを混合することによる溶液 (溶媒) 重合に適用される。

【0043】

概して、重合温度は、系の沸点以下、例えば約 60 ~ 150 、好ましくは 85 ~ 130 、より好ましくは 110 ~ 120 であってよいが、より高い温度を用いる場合には重合を加圧下で行なうことができる。重合 (モノマー供給及び保持時間を含む) は、概して、約 4 ~ 10 時間、好ましくは 2 ~ 3 時間、或いは所望の程度の重合に到達するまで、例えば共重合性モノマーの少なくとも 90 %、好ましくは少なくとも 95 %、より好ましくは少なくとも 97 % がコポリマーに転化するまで行なう。当業者に認識されるように、反応時間及び温度は、開始剤及び目標分子量の選択に依存し、これにしたがって変化させることができる。

30

【0044】

本発明方法を溶媒 (非水性) 重合のために用いる場合には、用いるのに好適な開始剤は、任意の周知のフリーラジカル生成化合物、例えばペルオキシ、ヒドロペルオキシ及びアゾ開始剤であり、例えば、アセチルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t e r t - ブチルペルオキシイソブチレート、カプロイルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、1, 1 - ジ (t e r t - ブチルペルオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、アゾビスイソブチロニトリル及び t e r t - ブチルペルオクトエート (t e r t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエートとしても知られている) が挙げられる。開始剤濃度は、典型的には、モノマーの全重量を基準として、0.025 ~ 1 重量%、好ましくは 0.05 ~ 0.5 重量%、より好ましくは 0.1 ~ 0.4 重量%、最も好ましくは 0.2 ~ 0.3 重量%である。開始剤に加えて、1以上の促進剤を用いることもできる。好適な促進剤としては、例えば、ベンジル (水素化タロー) ジメチルアンモニウムクロリド及びアミンのような第4級アンモニウム塩が挙げられる。好ましくは、促進剤は、炭化水素中に可溶性である。用いる場合には、これらの促進剤は、開始剤の全重量を基準として、約 1 ~ 50 %、好ましくは約 5 ~ 25 % のレベルで存在させる。また、連鎖移動剤を重合反応に加えて、ポリマーの分子量を制御することもできる。好ま

40

50

しい連鎖移動剤は、ラウリルメルカプタン（ドデシルメルカプタン、DDMとしても知られている）のようなアルキルメルカプタンであり、用いる連鎖移動剤の濃度は、0～約2重量%、好ましくは0～1重量%である。

【0045】

本発明方法を水性相重合のために用いる場合には、用いるのに好適な開始剤は、任意の通常の水溶性フリーラジカル開始剤及びレドックス対である。好適なフリーラジカル開始剤としては、例えば、ペルオキシド、ペルスルフェート、ペルエステル及びアゾ開始剤が挙げられる。フリーラジカル開始剤と還元剤との組み合わせのような混合開始剤系（レドックス対）を用いることもできる。好適な還元剤としては、例えば、重亜硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、ハイポホスファイト、イソアスコルビン酸及びナトリウムホルムアルデヒド・スルホキシレートが挙げられる。開始剤のレベルは、概して、重合性モノマーの全重量を基準として0.1～20%である。好ましくは、開始剤は、重合性モノマーの全重量を基準として、1～15%、最も好ましくは2～10%のレベルで存在させる。開始剤に加えて、1以上の促進剤を用いることもできる。好適な促進剤としては、金属イオンの水溶性塩が挙げられる。好適な金属イオンとしては、鉄、銅、コバルト、マンガン、バナジウム及びニッケルが挙げられる。好ましくは、促進剤は、鉄又は銅の水溶性塩である。用いる場合には、促進剤は、重合性モノマーの全量を基準として、約1～約100ppmのレベルで存在させる。好ましくは、促進剤は、全重合性モノマーを基準として約3～約20ppmのレベルで存在させる。特にペルスルフェート塩のような熱開始剤を用いる場合には、概して、水性相重合中における重合性モノマー混合物のpHを制御することが望ましい。重合性モノマー混合物のpHは、緩衝系によるか又は好適な酸又は塩基を加えることによって制御することができ、系のpHは、約3～約10、好ましくは約4～約8、より好ましくは約4～約6.5に保持される。同様に、レドックス対を用いる場合には、レドックス対の成分の選択に依存して、重合を行なう最適のpH範囲がある。好適な酸又は塩基の有効量を転化することによって、系のpHを調節して、レドックス対の選択に適合させることができる。任意の公知の水溶性連鎖調節剤又は連鎖移動剤を用いて、水性相重合における分子量を制御することができる。好適な連鎖調節剤としては、例えば、メルカプタン（例えば2-メルカプトエタノール及び3-メルカプトプロピオン酸）、ハイポホスファイト、ホスファイト（例えばナトリウムホスファイト）、イソアスコルビン酸、アルコール、アルデヒド、ヒドロスルファイト及びビスルファイト（例えばメタ重亜硫酸ナトリウム）が挙げられる。

【0046】

水以外の溶媒を用いる溶液重合として重合を行なう場合には、反応は、全反応混合物を基準として、約100重量%以下（形成されるポリマーがそれ自体の溶媒として機能する場合）又は約70重量%以下、好ましくは40～60重量%の重合性モノマーで行なうことができる。同様に、重合が水性重合として行われる場合には、反応は、全反応混合物を基準として、約70重量%以下、好ましくは40～60重量%の重合性モノマーで行なうことができる。用いる場合には、溶媒又は水は、ヒール供給物として反応容器中に導入することができ、或いは、別々の供給流として又は反応容器中に供給される他の成分の一つについての希釈剤として導入することができる。

【0047】

希釈剤は、モノマー混合物に加えることができ、或いは、モノマー供給と共に反応容器に加えることができる。また、希釈剤を用いて、好ましくは重合に対して非反応性の溶媒ヒール供給物を与えることができ、この場合には、これらは、モノマー及び開始剤の供給を開始する前に反応容器に加えて、反応容器中に液体の適当な容量を与えて、特に重合の初期段階においてモノマー及び開始剤供給流の良好な混合を促進させる。好ましくは、希釈剤として選択される物質は、連鎖移動などのような副反応を最小にするために、重合中において開始剤又は中間体に対して実質的に非反応性でなければならない。また、希釈剤は、溶媒として機能し、用いられるモノマー及び重合成分と相溶性である任意のポリマー物質であってもよい。

10

20

30

40

50

【0048】

非水性溶液重合のための本発明方法において用いるのに好適な希釈剤の中では、芳香族炭化水素（例えばベンゼン、トルエン、キシレン及び芳香族ナフサ）、塩素化炭化水素（例えばエチレンジクロリド、クロロベンゼン及びジクロロベンゼン）、エステル（例えばエチルプロピオネート又はブチルアセテート）、 $(C_6 \sim C_{20})$ 脂肪族炭化水素（例えばシクロヘキサン、ヘプタン及びオクタン）、石油ベース油（例えばパラフィン及びナフテン油）又は合成ベース油（例えばオレフィンコポリマー（OCP）潤滑油、例えばポリ（エチレン-プロピレン）又はポリ（イソブチレン））が挙げられる。濃縮物を、直接、潤滑ベース油中に配合する場合には、より好ましい希釈剤は、最終潤滑ベース油に相溶性の、100～150中性油（100N又は150N油）のような任意の鉱油である。

10

【0049】

潤滑油添加剤ポリマーの調製においては、得られるポリマー溶液は、重合後において、概して、約50～95重量%のポリマー含量を有する。ポリマーは、単離することができ、或いは潤滑油配合物中で直接用いることができ、或いはポリマー/希釈剤溶液を濃縮物形態で用いることができる。濃縮物形態で用いる場合には、ポリマー濃度は、更なる希釈剤を用いて任意の所望レベルに調節することができる。濃縮物形態のポリマーの好ましい濃度は、30～70重量%である。本発明方法によって調製したポリマーをベース油流体に加える場合には、純粋なポリマーとして加えるにせよ又は濃縮物として加えるにせよ、配合流体におけるポリマーの最終濃度は、特定の用途における要求に応じて、通常0.05～20%、好ましくは0.2～15%、より好ましくは2～10%である。例えば、組成連続変動コポリマーを、例えば流動点降下剤として用いて、潤滑油における低温流動性を保持する場合には、配合流体における組成連続変動コポリマーの最終濃度は、通常0.05～3%、好ましくは0.1～2%、より好ましくは0.1～1%であり、組成連続変動コポリマーを潤滑油におけるVI改良剤として用いる場合には、配合流体における最終濃度は、通常1～6%、好ましくは2～5%であり、組成連続変動コポリマーを圧媒流体添加剤として用いる場合には、配合流体における最終濃度は、通常5～15%、好ましくは3～10%である。

20

【0050】

本発明方法によって調製される重量平均分子量(M_w)は、5,000～2,000,000であってよい。潤滑油添加剤として有用なアルキル(メタ)アクリレートポリマーの重量平均分子量は、10,000～1,000,000であってよい。ポリマーの重量平均分子量が増大するにつれて、それらは、より有効な増粘剤になるが、特定の用途においては機械的劣化を受ける可能性があり、この理由のために、約500,000を越える M_w を有するポリマー添加剤は、分子量の低下のために「希薄化」が起こり、より高い使用温度(例えば100)において増粘剤としての有効性が損なわれる傾向があるので、好適でない。而して、所望の M_w は、最終的には、増粘効率、コスト及び用途のタイプによって決定される。概して、本発明のポリマー流動点降下添加剤は、約30,000～約700,000(ポリ(アルキルメタクリレート)標準物質を用いたゲル透過クロマトグラフィー(GPC)によって測定)の M_w を有し、好ましくは、 M_w は、流動点降下剤としての特定用途を満足するためには、60,000～350,000の範囲である。70,000～300,000の重量平均分子量が好ましい。

30

40

【0051】

本発明方法によって調製されるポリマーの多分散指数は、1～約15、好ましくは1.5～約4であってよい。多分散指数(M_w/M_n 、GPCにより測定、 M_n は数平均分子量である)は、分子量分布の狭さの尺度であり、より高い値は、より広い分布を示す。分子量分布は、クランクケース及び圧媒流体用途におけるVI改良剤としてポリマーを用いる場合には、可能な限り狭いことが好ましいが、概して、製造方法によって制限される。より狭い分子量分布(低い M_w/M_n)を与えるための幾つかの試みとしては、例えば、以下の方法の1以上が挙げられる。アニオン重合；連続供給攪拌タンク反応容器(CFSTR)；低転化率重合；(例えばヨーロッパ特許EP561078に開示されている一定程度の

50

重合度を達成するための方法のような)重合中の温度又は開始剤/モノマー比の制御;及びポリマーの機械的剪断、例えばホモジナイゼーション。

【0052】

当業者は、本明細書中に示す分子量は、それらが測定される方法に対して相対的なものであることを認識するであろう。例えば、GPCによって測定した分子量と、他の方法によって算出した分子量とは、異なる値を有する可能性がある。重要なのは、分子量それ自体ではなく、ポリマー添加剤の取り扱い性及び特性(使用条件下における剪断安定性及び増粘力)である。概して、剪断安定性は、分子量に反比例する。良好な剪断安定性(低いSSI値、下記参照)を有するVI改良添加剤は、典型的には、高温における処理流体における同等の目標増粘効果を得るために、低い剪断安定性(高いSSI値)を有する他の添加剤と比べて、より高い初期濃度で用いる。しかしながら、良好な剪断安定性を有する添加剤は、より高い使用濃度のために、低温においては、許容できない増粘を与える可能性がある。

10

【0053】

したがって、異なる流体を処理するのに用いる流動点降下剤及びVI改良添加剤のポリマー組成、分子量及び剪断安定性は、高温及び低温特性の要求の両方を満足するために、特性のバランスを与えるように選択しなければならない。

【0054】

剪断安定性指数(SSI)は、ポリマー分子量に直接関連し、機械的剪断によってポリマー添加剤が寄与する粘度における低下パーセントの尺度であり、例えば、ASTM D-2603-91(American Society for Testing and Materialsによって出版)にしたがって、所定の時間における超音波剪断安定性を測定することによって測定することができる。潤滑油の最終用途に依存して、粘度は、SSI値を測定するための所定時間の間の剪断の前及び後に測定する。概して、より高分子量のポリマーは、高剪断条件にかけると、分子量の最も大きな相対的な低下を受け、したがって、これらのより高分子量のポリマーは、また最も大きなSSI値を示す。したがって、ポリマーの剪断安定性を比較する場合には、良好な剪断安定性はより低いSSI値に対応し、低下した剪断安定性はより高いSSI値に対応する。

20

【0055】

本発明方法によって調製される潤滑油添加剤(例えば、VI改良剤、増粘剤、流動点降下剤、分散剤)として有用なアルキル(メタ)アクリレートポリマーに関するSSI範囲は、約0~約60%、好ましくは1~40%、より好ましくは5~30%であり、最終用途に依存して変化する。SSIの値は、通常、整数として表されるが、この値はパーセントである。ポリマーに関する所望のSSIは、合成反応条件を変化させるか又は既知の分子量の生成物ポリマーを機械的に剪断することによって、所望の値にすることができる。

30

【0056】

異なる M_w の公知の潤滑油添加剤に関して観察される剪断安定性のタイプの代表例は、以下の通りである。それぞれ130,000,490,000及び880,000の M_w を有する従来のポリ(メタクリレート)添加剤は、エンジンオイル配合物に関する2000マイル道路剪断試験に基づいて、それぞれ、0,5及び20%のSSI値(210°F)を有し、自動変速流体(ATF)配合物に関する20,000マイル高速道路試験に基づく、SSI値は、それぞれ0,35及び50%であり、圧媒体に関する100時間ASTM D-2882-90ポンプ試験に基づく、SSI値は、それぞれ18,68及び76%であった(Effect of Viscosity Index Improver on In-Service Viscosity of Hydraulic Fluids, R.J. Kopko及びR.L. Stambaugh, Fuel and Lubricants Meeting, Houston, Texas, 1975年6月3~5日, Society of Automotive Engineers)。

40

【0057】

小型ロータリー粘度計(MRV)によって測定した低温における油のポンパビリティ(pumpability)は、エンジンの始動における低剪断条件下での粘度に関連する。MRV試験は、ポンパビリティの測定値であるので、エンジンオイルは、十分に流体状で

50

あって、エンジンを始動させて適当な潤滑を与えた後に、エンジン部品の全てにポンプ移送できるものでなければならない。ASTM D-4684-89は、-10~-30の温度範囲での粘度測定を扱っており、TP-1 MRV試験を記載している。SAE J300エンジンオイル粘度分類(1995年12月)は、ASTM D-4684-89試験手順を用いて、SAE 5W-30オイルに関して、30パスカル・秒(pa・秒)又は-30において300ポイズの最大値を認めている。TP-1 MRV試験によって測定した低温特性の他の特徴は、降伏応力(パスカルで記録)であり、降伏応力に関する目標値は0パスカルであるが、35パスカル(装置の感度の限界)未満の全ての値は、0の降伏応力として記録される。35パスカルを超える降伏応力値は、より望ましくない特性の度合いが増加したことを意味する。

10

【0058】

表1、3及び4は、本発明方法によって調製したポリマー添加剤に関する(低温ポンパビリティ特性を予測するのに有用な)粘度データを、従来のポリマー添加剤(単一組成ポリマー又は二つの異なる単一組成ポリマーの物理的混合物)のものと比較したものを示す。表におけるデータは、異なる配合油における、処理比(配合油中のポリマー添加剤の重量%)及び選択された低温における対応する粘度及び降伏応力値である。ベース油A及びBは、それぞれ、接触脱パラフィン法及び溶媒抽出脱パラフィン法からの代表的な油であり、それぞれのベース油は、それぞれ、10W-40及び5W-30グレードの粘度仕様に配合されている。ベース油AとBとは、配合油に関する目標粘度仕様を満足する所期の容易性に関して大きく異なるタイプの油をであり、ベース油Aは「処理するのが困難な」油であり、ベース油Bは「容易に処理される」油である。ベース油A及びBは、A及びB油のTP-1 MRV仕様を最も厳密に満足する相対的な能力に関してポリマー添加剤を同定し識別するためのスクリーニング法の一部として用いられる。低い粘度(30 pa・秒以下)及び0パスカルの降伏応力値が、望ましい目標特性を示す。

20

【0059】

表1において、ポリマー#14Cは、70LMA/30SMAに基づく単一組成ポリマー添加剤を表し、低温特性に関して本発明のポリマー#4に最も直接的に比較し得るものであり、二つのポリマーはベース油A中において同様に作用し、#4は、#14Cと比較してベース油B中においてわずかに改良された特性を示す。ポリマー12C及び13Cは、それぞれ、従来の単一組成(48LMA/52CEMA)及び二つの単一組成添加剤(50LMA/(35SMA+15CEMA)の全平均)を示し、低温特性に関して、ポリマー#3、#5、#6、#9、#10及び#11と最も直接的に比較し得る。ポリマーの二つの群は、ベース油A中において同様に作用し、#3、#6及び#9は、従来のポリマーと比較して改良された特性を示す。ベース油B中においては、ポリマーの二つの群は同様に作用し、#11は従来のポリマーと比較して改良された特性を示す。ポリマー#3、#9、#10及び#11に関してより高い処理率(0.18%及び0.36%)は、より低い処理率(0.06%)と比較して改良された特性を示す。

30

【0060】

ベース油A及びBに加えて、市販の油C及びD(それぞれ二つの異なる粘度等級)を用いて、ポンパビリティ特性を評価する。未処理の市販油C及びDの特性を、以下に示す。ASTM D97に従う流動点(極めて低い温度で流体に保持する能力を示し、油がもはや流動しない温度として示される)、粘度指数(VI)、静的及び動的(ASTM D5293)バルク粘度特性。

40

【0061】

	市販油C		市販油D	
	SAE	SAE	SAE	SAE
	15W-40	20W-50	15W-40	20W-50
静的粘度				
100℃ (10 ⁶ m ² /秒)	14.34	18.34	14.78	19.25
40℃ (10 ⁶ m ² /秒)	112.1	165.6	117.0	178.3
粘度指数				
ASTM D97, 温度(℃)	-9	-9	-6	-9
ASTM D5293				
温度(℃)	-15	-10	-15	-10
粘度(Pa・秒)	3.54	3.37	3.92	4.61

10

【0062】

表3において、従来の単一組成コポリマー添加剤（#14C）又は混合された従来の添加剤配合物（#15C及び#16C）を、本発明の組成連続変動コポリマーを含むポリマー#17と比較する。ポリマー#17は、市販油Cの変性物の何れの中においても良好に作用するが、従来の添加剤又は添加剤混合物は、市販油C配合物中において変動する結果を示す。

20

【0063】

表4において、表3に示すものと同様の従来の単一組成コポリマー添加剤及び混合された従来の添加剤配合物を、市販油D配合物中において用いたものとして、ポリマー#17と比較する。ここでも、#17は、市販油Dの変性物の何れの中においても良好に作用するが、従来の添加剤又は添加剤混合物は、市販油D配合物中において変動する結果を示す。

【0064】

走査ブルックフィールド粘度（ASTM 5133）と称される配合油の低温特性の他の尺度は、粘度が30.0pa・秒（又は300ポイズ）を超える前に油配合物によって達成することのできる最も低い温度の測定値である。より低い「30pa・秒温度」値を有する配合油は、より高い「30pa・秒温度」値を有する他の配合油よりも、低温においてより容易にその流動性を保持すると考えられ、異なる粘度等級の油に関する目標値は、SAE 5W-30配合油に関して-30以下、SAE 10W-40配合油に関して-25以下、SAE 15W-40配合油に関して-20以下、SAE 20W-50配合油に関して-15以下である。ASTM 5133によって測定される低温特性の他の態様は、低温条件における温度低下の関数としての配合油の「ゲル化」又は「固化」する傾向を示す、無次元スケールに基づくゲル指数（典型的には3~100の範囲）であり、低いゲル指数値は良好な低温流動性を示し、目標値は約8~12単位未満である。

30

【0065】

表2、5及び6は、本発明方法によって調製されたポリマー添加剤に関する走査ブルックフィールド粘度特性データを、従来のポリマー添加剤（単一組成ポリマー又は二つの異なる単一組成ポリマーの物理的混合物）と比較して示す。表におけるデータは、処理率（配合油中のポリマー添加剤の重量%）及び異なる配合油中における対応する「30pa・秒温度」及びゲル指数値である。低い「30pa・秒温度」及び低いゲル指数値（8~12単位以下）は、所望の目標特性を示す。

40

【0066】

表2において、ポリマー12C及び13Cは、それぞれ、従来の単一組成（48LMA/52CEMA）及び二つの単一組成添加剤の物理的混合物（50LMA（35SMA/15CEMA）の全平均）を示し、低温特性に関して、本発明のポリマー#3、#9、#1

50

0 及び # 1 1 (同様の全「平均」ポリマー組成を有する) と直接比較し得る。ポリマーの二つの群は、ベース油 A 及び B 中において同様に作用し、# 3 は、ベース油 A 中において従来のポリマーと比較してわずかに改良された特性を示し、ポリマー # 3、# 9、# 1 0 及び # 1 1 に関するより高い処理率 (0.18% および 0.36%) は、より低温の処理率 (0.06%) と比較して対応して改良された特性を示す。

【0067】

表 5 及び 6 において、従来の単一組成コポリマー添加剤 (# 1 4 C) 又は混合された従来の添加剤配合物 (# 1 5 C 及び # 1 6 C) を、本発明の組成連続変動コポリマーを含むポリマー # 1 7 と比較する。ポリマー # 1 7 は、市販の油 C 及び D の変性物の両方の中で良好に作用するのに対して、従来の添加剤又は添加剤混合物は、市販の油 C 及び D 中において劣った特性を示す。

10

【0068】

例及び表において用いる略号を、対応する説明とともに以下に示す。ポリマー添加剤組成は、用いたモノマーの相対割合によって示す。ポリマー実施例番号 (実施例 #) の後に C を付けたものは、本発明の範囲外の比較例を示す。例 1 ~ 1 1 及び 1 7 は、本発明方法によって調製されたコポリマーを示し、例 1 2 ~ 1 6 は、比較目的のための従来のポリマー又は従来のポリマー混合物を示す。

【0069】

MMA = メチルメタクリレート

LMA = ラウリル - ミリスチルメタクリレート混合物

IDMA = イソデシルメタクリレート

DPMA = ドデシル - ペンタデシルメタクリレート混合物

SMA = セチル - ステアシルメタクリレート混合物

CEMA = セチル - エイコシルメタクリレート混合物

HPMA = ヒドロキシプロピルメタクリレート

DDM = ドデシルメルカプタン

SSI = 剪断安定指数

NM = 測定されず

【0070】

【表 1】

20

30

ポンパビリティ試験 (TP-1 MRV)

実施例#	処理率	ベース油A		ベース油B		
		SAE 10W-40		SAE 5W-30		
		-25℃	-25℃	-30℃	-30℃	
		粘度	降伏応力	粘度	降伏応力	
		(Pa・秒)	Pa	(Pa・秒)	Pa	
油	0.00	148.0	315	34.2	105	10
1	0.06	固体	NM	8.0	0	
2	0.06	固体	NM	7.5	0	
3	0.06	63.4	140	19.8	70	
3	0.18	15.2	0	13.8	0	
4	0.06	固体	NM	7.9	0	
5	0.06	258.9	NM	16.3	0	
6	0.06	131.1	NM	17.5	0	20
9	0.06	93.3	140	16.2	0	
9	0.18	11.0	0	14.1	0	
10	0.06	固体	NM	12.3	0	
10	0.18	固体	NM	9.8	0	
10	0.36	固体	NM	9.1	0	
11	0.06	固体	NM	9.8	0	
11	0.18	114.5	175	8.6	0	30
11	0.36	128.7	245	9.3	0	
12C	0.06	151.8	175	17.2	0	
13C	0.06	固体	NM	11.5	0	
14C	0.06	固体	NM	8.7	0	

【 0 0 7 1 】

【 表 2 】

走査ブルックフィールド粘度 (ASTM D5133)

実施例 #	処理率	ベース油A		ベース油B		
		SAE 10W-40		SAE 5W-30		
		30.0Pa・秒 に関する℃	ゲル指数	30.0Pa・秒 に関する℃	ゲル指数	
3	0.06	-16.4	45	-32.4	6.5	
3	0.18	-28.7	7.9	-31.4	5.5	10
9	0.06	-13.9	55	-32.4	5.3	
9	0.18	-27.9	11.5	NM	NM	
10	0.06	-12.0	43	-33.0	5.4	
10	0.18	-13.8	49	-32.7	4.6	
10	0.36	-16.5	38	-31.2	4.4	
11	0.06	-12.1	44	-33.9	5.0	
11	0.18	-13.5	57	-32.8	6.1	20
11	0.36	-15.7	51	-31.3	7.9	
12C	0.06	-13.4	61	-32.3	5.6	
13C	0.06	-12.2	32	-33.3	5.5	

【 0 0 7 2 】

【 表 3 】

ポンパピリティ試験 (TP-1 MRV)

実施例 #	処理率	市販油C		市販油C		
		SAE 15W-40		SAE 20W-50		
		-20/-25℃ 粘度 (Pa・秒)	-20/-25℃ 降伏応力 Pa	-15/-20℃ 粘度 (Pa・秒)	-15/-20℃ 降伏応力 Pa	
14C	0.08	70.3/固体	140/NM	NM	NM	
14C	0.12	NM	NM	NM/固体	NM	
15C	0.06	32.1/87.4	0/210	NM	NM	40
15C	0.09	NM	NM	NM/50.4	NM/210	
16C	0.18	9.2/21.0	0/0	9.9/20.0	0/0	
16C	0.12	22.0/84.9	0/105	NM	NM	
17	0.18*	10.6/25.9	0/0	9.9/21.8	0/0	

*=実施例 # 3からのポリマー0.12%及び従来の94LMA/6SMAポリマー0.06%

【 0 0 7 3 】

【表4】

ポンパビリティ試験 (TP-1 MRV)

実施例#	処理率	市販油D SAE 15W-40 -20/-25℃		市販油D SAE 20W-50 -15/-20℃	
		粘度 (Pa・秒)	降伏応力 Pa	粘度 (Pa・秒)	降伏応力 Pa
14C	0.08	NM/固体	NM	NM	NM
15C	0.06	NM/固体	NM	NM	NM
16C	0.18	77.2/固体	140/NM	13.4/28.7	0/0
16C	0.12	NM/27.7	NM/0	NM	NM
17	0.18*	12.3/29.6	0/0	13.8/27.9	0/0

*=実施例#3からのポリマー0.12%及び従来の94LMA/6SMAポリマー0.06%

【0074】

【表5】

走査ブルックフィールド粘度 (ASTM D5133)

実施例#	処理率	ベース油C SAE 15W-40		ベース油C SAE 20W-50	
		30.0Pa・秒 に関する℃	ゲル指数	30.0Pa・秒 に関する℃	ゲル指数
16C	0.18	-24.3	9.5	-16.9	17.2
17	0.18*	-26.0	4.5	-19.3	6.9

*=実施例#3からのポリマー0.12%及び従来の94LMA/6SMAポリマー0.06%

【0075】

【表6】

走査ブルックフィールド粘度 (ASTM D5133)

実施例#	処理率	ベース油D		ベース油	
		30.0Pa・秒 に関する℃	ゲル指数	30.0Pa・秒 に関する℃	ゲル指数
14C	0.08	-11.4	25.9	NM	NM
15C	0.06	-13.4	25.1	NM	NM
15C	0.09	NM	NM	-15.7	12.3
16C	0.18	NM	NM	-20.1	5.3
16C	0.12	-21.5	17.4	NM	NM
17	0.18*	-24.1	5.9	-19.3	4.7

10

*=実施例#3からのポリマー0.12%及び従来の94LMA/6SMAポリマー0.06%

【0076】

20

表7は、本発明方法を用いてコポリマーを調製するのに用いた方法における変更を要約する。全平均組成は、重合中に用いたX及びYモノマーの全量を基準とする最終コポリマー組成を示す。調製したそれぞれの連続変動コポリマー内での単一組成コポリマーの組成の幅を示すために、Xモノマーに関する範囲も与えられている。例えば、ポリマー#9、#10及び#11は、全て、50X/50Yの組成連続変動コポリマーを示すが、それぞれは、本発明方法の範囲内で大きく異なる変法によって調製された。表7Aは、反応容器内における初期X及びYモノマーの濃度、及び重合中のX及びYモノマー成分における最大差に関するデータを与える。従来のポリマー#12Cは、変法におけるポリマー#1~11に対する対比を示すために、表7及び7A中に含まれる。例えば、ポリマー#12Cは、単一組成コポリマーを示す「0」の最大 $[X_i - X_T]$ 又は $[Y_i - Y_T]$ 値を有するの

30

【0077】

【表7】

表7

プロセスパラメーター：組成連続変動コポリマー

例番号	X ₁	X ₂	Y ₁	Y ₂	全平均組成 (X/Y)	範囲 (X)	
1	70	100	30	0	80/20	70→90	
2	90	60	10	40	80/20	90→70	
3	30	70	70	30	50/50	30→70	10
4	55	85	45	15	70/30	55→85	
5	30	40	70	60			
	40(X ₂)	50(X ₃)	60(Y ₂)	50(Y ₃)			
	50(X ₃)	60(X ₄)	50(Y ₂)	40(Y ₄)			
	60(X ₄)	70(X ₅)	40(Y ₂)	30(Y ₅)	50/50	30→70	
6	30	35	70	65			
	35(X ₂)	40(X ₃)	65(Y ₂)	60(Y ₃)			20
	40(X ₃)	45(X ₄)	60(Y ₃)	55(Y ₄)			
	45(X ₄)	50(X ₅)	55(Y ₄)	50(Y ₅)			
	50(X ₅)	55(X ₆)	50(Y ₅)	45(Y ₆)			
	55(X ₆)	60(X ₇)	45(Y ₆)	40(Y ₇)			
	60(X ₇)	65(X ₈)	40(Y ₇)	35(Y ₈)			
	65(X ₈)	70(X ₉)	35(Y ₈)	30(Y ₉)	50/50	30→70	
7	45	55	20	10	50/15	45→55	30
8	80	96	20	4	86/14	80→91	
9	100	0	0	100	50/50	30→70	
10	0	100	100	0	50/50	0→100	
11	100	0	0	100	50/50	100→0	
12C	48	—	52	—	48/52	48→48	

上表において、X及びYは、それぞれ、LMA及びSMAである。但し、例#7においては、XはIDMA、YはMMAであり、例#8においては、YはMMAであり、例#12においては、YはCEMAである。

表7A

プロセスパラメーター：組成連続変動コポリマー

例番号	X_i	最大 $[X_i - X_T]$	Y_i	最大 $[Y_i - Y_T]$	
1	70	20	30	20	
2	90	20	10	20	
3	30	40	70	40	
4	55	30	45	30	10
5	30	40	70	40	
6	30	40	70	40	
7	45	10	20	10	
8	80	11	20	11	
9	30	40	70	40	
10	0	100	100	100	
11	100	100	0	100	20
12C	48	0	52	0	

【0078】

本発明の幾つかの態様を以下の実施例において詳細に説明する。全ての比、部及びパーセント(%)は、他に特定しない限り全て重量によって表され、用いた全ての試薬は、他に特定しない限り全て良好な商業品質のものである。実施例1~11は、本発明方法を用いたポリマーの調製に関する情報を与え、表1~6は、ポリマーを含む潤滑油配合物における特性データを与える。

【0079】

実施例1：流動点降下剤1の調製

窒素フラッシュした反応容器に、100N重合油(12未満の臭素価を有する)160部を入れた。油を120の所望の重合温度に加熱した。二つの別々のモノマー混合物を調製した。混合物1は、574.36部のLMA(70%)、248.7部のSMA(30%)及び64部の100N重合油を含んでおり、移送ラインによって重合反応容器に接続された攪拌添加容器内に配置された。混合物2は、820.51部のLMA(100%)及び64部の100N重合油から成っていた。混合物2は、添加容器の内容物を反応容器中にポンプ移送するのと全く同等の速度で混合物1を含む攪拌添加容器中にポンプ移送した。モノマー混合物を重合反応容器及び攪拌添加容器にポンプ移送するのと同時に、tert-ブチルペルオクトエート開始剤の溶液(100N重合油中20%)を、200に等しい重合度を与えるように算出された速度で反応容器に供給した(ヨーロッパ特許EP561078参照)。90分の終了時に、全てのモノマー混合物2が混合物1を含む添加容器中にポンプ移送され、反応容器へのモノマー供給が停止され、約810部のモノマー混合物が反応容器に加えられた。添加容器中の残りのモノマー混合物(およそ90LMA/10SMA)は、別の重合におけるモノマー混合物として用いるために保持した(或いは、残りのモノマー混合物の一部又は全部を、反応容器に加えることができ、この場合には、最終ポリマーは、約10~50%の90LMA/10SMA単一組成コポリマー及び約50~90%の70LMA/30SMA 90LMA/10SMA組成連続変動コポリマーからなる)。開始剤の供給を更に90分継続し、この時点で計算転化率は97%であり、供給された開始剤溶液の全量は36.2mlであった。反応溶液を更に30分攪拌し、その後、更に200部の100N重合油を加え、更に30分混合した後に、反応容器から

10

20

30

40

50

移した。生成物は60.6%のポリマー固形分を含んでおり、これはポリマーへのモノマーの96.6%の転化率を示した。形成された材料の組成は、70% LMA、30% SMAで開始し、約90% LMA、10% SMAで終了した。

【0080】**実施例2：流動点降下剤2の調製**

下記に示す他は実施例1に記載のものと同様の方法で流動点降下剤ポリマー溶液を調製した。モノマー混合物1は、738.46部のLMA(90%)、82.9部のSMA(10%)及び64部の100N重合油を含んでおり、混合物2は、492.31部のLMA(60%)、331.61部のSMA(40%)及び64部の100N重合油を含んでいた。添加容器内の残りのモノマー混合物(およそ70LMA/30SMA)は、別の重合 10
におけるモノマー混合物として用いるために保持した。開始剤供給の量は37.7mlであり、開始剤供給の終了時における計算転化率は97%であった。生成物は、60.1%のポリマー固形分を含んでおり、これはポリマーへのモノマーの95.9%の転化率を示した。形成された材料の組成は、90% LMA、10% SMAで開始し、約70% LMA、30% SMAで終了した。

【0081】**実施例3：流動点降下剤3の調製**

窒素フラッシュした反応容器に、160部の100N重合油(12未満の臭素価を有する)を入れた。油を、115の所望の重合温度に加熱した。二つの別々のモノマー混合物を調製した。混合物1は、123.08部のLMA(30%)、290.16部のSMA 20
(70%)、2.20部のDDM及び1.16部のtert-ブチルペルオクトエート溶液(無臭ミネラルスピリット中50%)を含んでおり、移送ラインによって重合反応容器に接続された攪拌添加容器内に配置された。混合物2は、287.18部のLMA(70%)、124.35部のSMA(30%)、2.20部のDDM及び1.16部のtert-ブチルペルオクトエート溶液(無臭ミネラルスピリット中50%)を含んでいた。混合物2は、添加容器の内容物を反応容器中にポンプ移送する速度の正確に1/2の速度で混合物1を含む攪拌添加容器中にポンプ移送した。開始剤を反応容器に別に加えることはしなかった。モノマー供給の完了には90分を要した。反応容器内容物を更に30分115に保持した後、80部の100N重合油中の2部のtert-ブチルペルオクトエート溶液(無臭ミネラルスピリット中50%)の溶液を60分かけて加えた。反応溶液を更 30
に30分攪拌した後、219部の100N重合油を加え、更に30分混合した後に、反応容器に移した。生成物は、61.2%のポリマー固形分を含んでおり、これは、ポリマーへのモノマーの転化率98.8%を示した。形成された材料の組成は、30% LMA、70% SMAで開始し、約70% LMA、30% SMAで終了した。ポリマーは30,300のM_nを有していた。

【0082】**実施例4：流動点降下剤4の調製**

下記に示す他は実施例3に記載のものと同様の方法で流動点降下剤ポリマー溶液を調製した。モノマー混合物1は、225.64部のLMA(55%)、186.53部のSMA(45%)、2.20部のDDM及び1.16部のtert-ブチルペルオクトエート溶 40
液(無臭ミネラルスピリット中50%)を含んでおり、混合物2は、348.72部のLMA(85%)、62.18部のSMA(15%)、2.20部のDDM及び1.16部のtert-ブチルペルオクトエート溶液(無臭ミネラルスピリット中50%)及び64部の100N重合油を含んでいた。生成物は、60.6%のポリマー固形分を含んでおり、これはポリマーへのモノマーの転化率97.9%を示した。形成された材料の組成は、55% LMA、45% SMAで開始し、約85% LMA、15% SMAで終了した。

【0083】**実施例5：流動点降下剤5の調製**

5つの別々のモノマー混合物を調製した。混合物1は、30.77部のLMA(30%)、72.74部のSMA(70%)、0.3部のtert-ブチルペルオクトエート溶液 50

(無臭ミネラルスピリット中50%)及び0.55部のDDMを含んでおり、混合物2は、41.03部のLMA(40%)、62.18部のSMA(60%)、0.3部のtert-ブチルペルオクトエート溶液(無臭ミネラルスピリット中50%)及び0.55部のDDMを含んでおり、混合物3は、51.28部のLMA(50%)、51.58部のSMA(50%)、0.3部のtert-ブチルペルオクトエート溶液(無臭ミネラルスピリット中50%)及び0.55部のDDMを含んでおり、混合物4は、61.54部のLMA(60%)、41.45部のSMA(40%)、0.3部のtert-ブチルペルオクトエート溶液(無臭ミネラルスピリット中50%)及び0.55部のDDMを含んでおり、混合物5は、71.79部のLMA(70%)、31.09部のSMA(30%)、0.3部のtert-ブチルペルオクトエート溶液(無臭ミネラルスピリット中50%)及び0.55部のDDMを含んでいた。混合物1及び100部の100N重合油(12未満の臭素価を有する)を、窒素フラッシュした重合反応容器に加え、115に加熱した。反応容器内容物を、この温度に10分保持した後、混合物2を速やかに加えた。反応容器内容物を115に15分保持した後、混合物3を加え、更に15分保持した後、混合物4を加え、更に15分保持した後、混合物5を加え、更に15分保持した。それぞれのモノマー混合物の添加には約5分を要した。最後の15分の保持の後、50部の100N重合油中の1.25部のtert-ブチルペルオクトエート溶液(無臭ミネラルスピリット中50%)を、50分かけて均一速度で加えた。反応溶液を15分攪拌した後、135部の100N重合油で希釈し、更に15分混合した後、反応溶液を反応容器に移した。生成物は60.1%のポリマー固形分を含んでおり、これはポリマーへのモノマーの転化率96.9%を示した。

【0084】

実施例6：流動点降下剤6の調製

9つの別々のモノマー混合物を調製した。混合物1は、17.1部のLMA(30%)、40.3部のSMA(70%)、0.17部のtert-ブチルペルオクトエート溶液(無臭ミネラルスピリット中50%)及び0.3部のDDMを含んでおり、混合物2は、19.94部のLMA(35%)、37.42部のSMA(65%)、0.17部のtert-ブチルペルオクトエート溶液(無臭ミネラルスピリット中50%)及び0.3部のDDMを含んでおり、混合物3は、22.79部のLMA(40%)、34.55部のSMA(60%)、0.17部のtert-ブチルペルオクトエート溶液(無臭ミネラルスピリット中50%)及び0.3部のDDMを含んでおり、混合物4は、25.64部のLMA(45%)、31.67部のSMA(55%)、0.17部のtert-ブチルペルオクトエート溶液(無臭ミネラルスピリット中50%)及び0.3部のDDMを含んでおり、混合物5は、28.49部のLMA(50%)、28.79部のSMA(50%)、0.17部のtert-ブチルペルオクトエート溶液(無臭ミネラルスピリット中50%)及び0.3部のDDMを含んでおり、混合物6は、31.34部のLMA(55%)、25.91部のSMA(45%)、0.17部のtert-ブチルペルオクトエート溶液(無臭ミネラルスピリット中50%)及び0.3部のDDMを含んでおり、混合物7は、34.19部のLMA(60%)、23.03部のSMA(40%)、0.17部のtert-ブチルペルオクトエート溶液(無臭ミネラルスピリット中50%)及び0.3部のDDMを含んでおり、混合物8は、37.04部のLMA(65%)、20.15部のSMA(35%)、0.17部のtert-ブチルペルオクトエート溶液(無臭ミネラルスピリット中50%)及び0.3部のDDMを含んでおり、混合物9は、39.89部のLMA(70%)、17.27部のSMA(30%)、0.17部のtert-ブチルペルオクトエート溶液(無臭ミネラルスピリット中50%)及び0.3部のDDMを含んでいた。混合物1及び100部の100N重合油(12未満の臭素価を有する)を、窒素フラッシュした重合反応容器に加え、115に加熱した。反応容器内容物を、この温度に10分保持した後、混合物2を速やかに加えた。反応容器内容物を115に15分保持した後、混合物(3~9)のそれぞれを加えた(但し、それぞれのモノマー混合物添加の後に更に15分保持した)。それぞれのモノマー混合物の添加には約5分を要した。最後の1

5分の保持の後、50部の100N重合油中の2.0部のtert-ブチルペルオクトエート溶液(無臭ミネラルスピリット中50%)を、50分かけて均一速度で加えた。反応溶液を15分攪拌した後、135部の100N重合油で希釈し、更に15分混合した後、反応溶液を反応容器に移した。生成物は60%のポリマー固形分を含んでおり、これはポリマーへのモノマーの転化率96.8%を示した。

【0085】

実施例7：分散剤粘度指数改良剤の調製

窒素フラッシュした反応容器に、176部の100N重合油(12未満の臭素価を有する)、混合ブタノール中の1.38部のベンジル(水素化タロー)ジメチルアンモニウムクロリド25%溶液及び0.1部のクメンヒドロペルオキシドを入れた。油を115の所望の重合温度に加熱した。二つの別々のモノマー混合物を調製した。混合物1は、183.67部のIDMA(45%)、126.32部のCEMA(30%)、80部のMMA(20%)、20部のHPMA(5%)及び0.32部のクメンヒドロペルオキシドを含んでおり、移送ラインによって重合反応容器に接続された攪拌添加容器内に配置された。混合物2は、224.49部のIDMA(55%)、126.32部のCEMA(30%)、40部のMMA(10%)、20部のHPMA(5%)及び0.32部のクメンヒドロペルオキシドを含んでいた。混合物2を、添加容器の内容物を反応容器中にポンプ移送した速度の正確に1/2の速度で、混合物1を含む攪拌添加容器中にポンプ移送した。モノマー供給の完了には90分を要した。反応容器内容物を115に更に30分保持し、その後6部の100N重合油中の0.22部のクメンヒドロペルオキシドの溶液を加え、続いて6部の100N重合油中の混合ブタノール中の0.46部のベンジル(水素化タロー)ジメチルアンモニウムクロリド25%溶液を加えた。30分後、上記のものと同一の開始剤溶液の第2の対を加え、30分後、最初の二つのものと同一の開始剤溶液の第3の対を加えた。反応溶液を更に30分攪拌した後、600部の100N重合油を加え、更に30分混合した後、反応容器に移した。生成物は47.0%のポリマー固形分を含んでおり、これはポリマーへのモノマーの96.1%の転化率を示した。最終ポリマーの全平均組成は、50%IDMA/30%CEMA/15%MMA/5%HPMAであった。ポリマーのSSIは41.3であった。

【0086】

実施例8：圧媒流体粘度指数改良剤の調製

以下に示す他は実施例1に記載のものと同様の方法で、VI改良剤ポリマー溶液を調製した。重合温度は115であった。モノマー混合物1は、664.62部のLMA(80%)、152.23部のMMA(20%)及び64部の100N重合油を含んでおり、混合物2は、787.69部のLMA(96%)、32.5部のMMA(4%)及び64部の100N重合油を含んでいた。モノマー供給には全体で93分を要した。添加容器中の残りのモノマー混合物(およそ90LMA/10MMA)は、別の重合におけるモノマー混合物として用いるために保持した。開始剤供給には93分を要した。開始剤供給の量は38.0mlであり、開始剤供給の終了時における計算転化率は97%であった。反応溶液を更に30分攪拌した後、更に22.1部の100N重合油を加え、更に30分混合した後、反応溶液を反応容器から移した。生成物は70.7%のポリマー固形分を含んでおり、これはポリマーへのモノマーの転化率96.8%を示した。形成された材料の組成は、80%LMA、20%MMAで開始し、約91%LMA、9%MMAで終了した。

【0087】

実施例9：流動点降下剤9の調製

窒素フラッシュした3リットルのステンレススチール反応容器に、268.1部の100N重合油(12未満の臭素価を有する)を入れた。油を、120の所望の重合温度に加熱した。二つの別々のモノマー混合物を調製した。混合物1は、1033.8部のLMA、6.05部のDDM及び4.03部のtert-ブチルペルオクトエート溶液(無臭ミネラルスピリット中50%)を含んでおり、混合物2は、1044.6部のSMA、6.05部のDDM及び4.03部のtert-ブチルペルオクトエート溶液(無臭ミネラル

10

20

30

40

50

スピリット中50%)を含んでいた。モノマー混合物1及び2を、それぞれ別々に、反応容器への混合物1/混合物2供給の初期重量比が30/70で、その後、個々の供給速度を、モノマー供給の終了時(全90分)における最終比が70/30になるような、混合物1/混合物2の比の連続的变化に対応するように調節した供給速度で、3リットルの反応容器中にポンプ移送した。90分のモノマー混合物1及び2の供給の間、全供給速度を、最初の20分の間は徐々に増加させ、次の40分に関しては一定の全供給速度に保持し、次の30分をかけて0に徐々に減少させた。次に、反応容器内容物を110℃に冷却し、この温度で更に30分保持した後、6.05部のtert-ブチルペルオクトエート溶液(無臭ミネラルスピリット中50%)の溶液を30分かけて加えた。反応溶液を更に30分攪拌した後、冷却し、反応容器から移した。近赤外分析によって、高温保持時間の終了時において、ポリマーへのモノマーの転化率97.1%が示された。生成物溶液は79.1%のポリマー固形分を含んでおり(透析による)、これは、94.1%のモノマー転化率に対応していた。ポリマーは、74,800の M_w 、19,500の M_n 及び3.84の多分散指数を有していた。

10

【0088】

実施例10：流動点降下剤10の調製

実施例3に記載のものと同様の方法で、重合反応容器への初期モノマー混合物供給においては100% SMA / 0% LMA (モノマー混合物1)を用い、モノマー混合物2(0% SMA / 100% LMA)を、重合の過程に互って、反応容器に供給するモノマー混合物1中に連続的に供給して、流動点降下剤ポリマーを調製した。形成された材料の組成は、

20

【0089】

実施例11：流動点降下剤11の調製

実施例3に記載のものと同様の方法で、重合反応容器への初期モノマー混合物供給においては100% LMA / 0% SMA (モノマー混合物1)を用い、モノマー混合物2(100% SMA / 0% LMA)を、重合の過程に互って、反応容器に供給するモノマー混合物1中に連続的に供給して、流動点降下剤ポリマーを調製した。形成された材料の組成は、

【0090】

実施例12(比較例)：従来の重合方法

1143.46部のCEMA(52%)、1033.85部のLMA(48%)、2.94部のtert-ブチルペルオクトエート溶液(無臭ミネラルスピリット中50%)及び12.60部のDDMを含むモノマー混合物を調製した。この混合物の60%、1315.71部を、窒素フラッシュした反応容器に入れた。反応容器を110℃の所望の重合温度に加熱し、モノマー混合物の残りを、60分かけて、均一な速度で反応容器に供給した。モノマー供給が終了したら、反応容器内容物を110℃に更に30分保持した後、312.2部の100N重合油中に溶解した5.88部のtert-ブチルペルオクトエート溶液(無臭ミネラルスピリット中50%)を、60分かけて、均一な速度で反応容器に供給した。反応容器内容物を、110℃で30分保持した後、980部の100N重合油で希釈した。反応溶液を更に30分攪拌した後、反応容器から移した。得られた溶液は60.2%のポリマー固形分を含んでおり、これは、ポリマーへのモノマーの転化率97.8%を示した。

30

40

【0091】

実施例13(比較例)：二つの従来のポリマーの物理的混合物

実施例12に記載のものと同様の方法で、それぞれ、30LMA/70SMA及び70LMA/30CEMAの組成を有する二つの流動点降下剤ポリマーを調製した。次に、それぞれのポリマーのほぼ同等部を合わせて50/50の混合物を与え、この物理的混合物を、次に低温特性に関して評価した。混合物の全「平均」組成は、50/50//LMA/(35SMA+15CEMA)であった。

【0092】

50

実施例 14 ~ 16 (比較例) : 従来のポリマー

実施例 12 に記載のものと同様の方法で、個々の流動点降下剤ポリマーを調製し、次に、別々に又は種々の比で合わせて、低温特性に関して評価した。

14 : 70 LMA / 30 CEMA 単一組成コポリマー。

15 : 70 LMA / 30 CEMA 単一組成コポリマー及び 55 LMA / 45 CEMA 単一組成コポリマーの 48 / 52 混合物。混合物の全「平均」組成は 62 LMA / 38 CEMA であった。

16 : 85 LMA / 15 CEMA 単一組成コポリマー及び 55 LMA / 45 CEMA 単一組成コポリマーの 50 / 50 混合物。混合物の全「平均」組成は 70 LMA / 30 CEMA であった。

【 0093 】

実施例 17 : 組成連続変動組成物 / 従来のポリマーのブレンド

実施例 3 のポリマー溶液を、94 LMA / 6 SMA 単一組成コポリマー (実施例 12 に記載のものと同様の方法で調製) のポリマー溶液と、65 / 35 の重量比で合わせた。混合物の全「平均」組成は 65 LMA / 35 SMA であった。

フロントページの続き

- (51) Int.Cl. F I
C 1 0 N 20/02 (2006.01) C 1 0 N 20:02
C 1 0 N 30/02 (2006.01) C 1 0 N 30:02
- (72)発明者 バーナード・ジョージ・キンカー
アメリカ合衆国ペンシルバニア州18930、キントナースビル、ダラム・ロード 4515
- (72)発明者 ヨセフ・マーチン・ボリンガー
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19454、ノース・ウェールズ、サンディーズ・レーン 1445
- (72)発明者 ロバート・ハワード・ゴア
アメリカ合衆国ペンシルバニア州18966、サウザンプトン、クシュモア・ロード 1388
- (72)発明者 デービッド・アーサー・ピアス
アメリカ合衆国ペンシルバニア州18976、ウォリントン、スプリング・メドー・ドライブ 2722

審査官 小出 直也

- (56)参考文献 特開昭50-063085(JP,A)
特開昭61-183307(JP,A)
特開平03-056593(JP,A)
特開昭60-110790(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 2/00- 2/60
C08F 6/00-246/00