

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4617569号
(P4617569)

(45) 発行日 平成23年1月26日 (2011. 1. 26)

(24) 登録日 平成22年11月5日 (2010. 11. 5)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 F 17/52 (2006. 01)

C O 8 J 3/02 (2006. 01)

C O 8 J 3/12 (2006. 01)

C 1 O M 143/16 (2006. 01)

C O 8 L 101/00 (2006. 01)

B O 1 F 17/52

C O 8 J 3/02

C O 8 J 3/12

C 1 O M 143/16

C O 8 L 101:00

A

C E R Z

請求項の数 6 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-378533 (P2000-378533)
 (22) 出願日 平成12年12月13日 (2000. 12. 13)
 (65) 公開番号 特開2002-177757 (P2002-177757A)
 (43) 公開日 平成14年6月25日 (2002. 6. 25)
 審査請求日 平成18年3月7日 (2006. 3. 7)

(73) 特許権者 000229117
 日本ゼオン株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
 (74) 代理人 100108419
 弁理士 大石 治仁
 (72) 発明者 神田 直樹
 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
 日本ゼオン株式会社 総合開発センター
 内
 (72) 発明者 塚本 淳
 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
 日本ゼオン株式会社 総合開発センター
 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分散剤及びその使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

極性基を有する脂環式オレフィン開環重合体及びその水素化物から選ばれる重合体を含有してなり、前記極性基が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アミノ基、エステル基、及びカルボン酸無水物基からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつ前記脂環式オレフィン開環重合体が、脂環式構造としてシクロアルカン構造及び／又はシクロアルケン構造を有するものである、分散剤。

【請求項 2】

脂環式オレフィン開環重合体が、ノルボルネン系単量体を用いて得られるものである請求項 1 に記載の分散剤。

【請求項 3】

脂環式オレフィン開環重合体中の脂環式オレフィン由来の繰り返し単位の割合が、50～100重量%である請求項 1 又は 2 に記載の分散剤。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれかに記載の分散剤を、スラリーに添加して、スラリーの粘度を調整する方法。

【請求項 5】

請求項 1～3 のいずれかに記載の分散剤と、無機又は有機樹脂粒子と、分散媒体とを混合し、分散媒体中に前記粒子を分散させる方法。

10

20

【請求項 6】

請求項 1～3 のいずれかに記載の分散剤と、無機又は有機樹脂粒子と、分散媒体とを混合し、分散媒体中で前記粒子を粉碎する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、分散剤に関し、さらに詳しくは、スラリーの粘度調整、潤滑油や液体燃料の改質、無機粒子や有機粒子の表面改質、重合体や溶媒中での粒子の分散などに使用できる分散剤を提供することにある。

【0002】

10

【従来の技術】

分散剤が産業界によって広く使用されている。これら分散剤の一例は、長鎖炭化水素重合体に無水マレイン酸などを反応させて、カルボキシ基やカルボン酸無水物基で置換された対応する重合体を形成することによって得られる重合体から製造される。

分散剤を構成する重合体として、ポリイソブチレン（米国特許 4 1 5 2 4 9 9 号など）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体及び三元重合体（特表 2 0 0 0 - 5 1 0 1 8 4 号など）などの重合体をカルボン酸変性反応させたものが提案されている。これらの重合体はいずれも付加重合反応によって得られる重合体である。

これらの分散剤によって、粘度調整、燃料改質、粒子の粉碎や均一分散などに、ある程度の効果を奏しているが、さらにこれらの特性を向上させる新規な分散剤が求められていた。

20

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、スラリーの粘度調整、潤滑油や液体燃料の改質、無機粒子、有機粒子などの粒子表面の改質、重合体や溶媒中での粒子の粉碎や分散などにおいて使用できる分散剤を提供することにある。

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究を繰り返した結果、脂環式オレフィンの開環重合体に無水マレイン酸のごとき極性化合物を反応させ、極性基が置換された重合体を得、この重合体を含有するものが、粘度調整、燃料改質、粒子の均一分散などにおいて著効を奏することを見だし、その知見に基づいて本発明を完成するに至った。

30

【0004】

【課題を解決するための手段】

かくして、本発明によれば、極性基を有する脂環式オレフィン開環重合体及びその水素化物から選ばれる重合体を含有する分散剤が提供される。

また、本発明によれば、極性基を有する脂環式オレフィン開環重合体及びその水素化物から選ばれる重合体を含有する分散剤を、スラリーに添加してスラリーの粘度を調整する方法；極性基を有する脂環式オレフィン開環重合体及びその水素化物から選ばれる重合体を含有する分散剤を、潤滑油又は液体燃料に添加して潤滑油又は液体燃料を改質する方法；極性基を有する脂環式オレフィン開環重合体及びその水素化物から選ばれる重合体を含有する分散剤と、無機又は有機樹脂粒子とを混合して、前記粒子表面を改質する方法；及び

40

極性基を有する脂環式オレフィン開環重合体及びその水素化物から選ばれる重合体を含有する分散剤と、無機又は有機樹脂粒子と、分散媒体とを混合し、分散媒体中に前記粒子を分散させる又は粉碎する方法が提供される。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明の分散剤は、極性基を有する脂環式オレフィン開環重合体及びその水素化物から選ばれる重合体を含有するものである。

【0006】

分散剤を構成する脂環式オレフィン開環重合体は、脂環式構造を有するオレフィンの開環重合体である。脂環式オレフィン開環重合体の水素化物は、該脂環式開環重合体中の不飽

50

和二重結合に水素を添加させたものである。該脂環式オレフィン開環重合体の分子構造中には脂環式構造が含まれていることが好ましい。脂環式構造としては、シクロアルカン構造やシクロアルケン構造などが挙げられる。また、脂環式構造としては、単環及び多環（縮合多環、橋架け環、これらの組み合わせ多環など）が挙げられる。脂環式構造を構成する炭素原子数は、通常4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個の範囲である。また、本発明で使用される脂環式オレフィン開環重合体は、通常、熱可塑性のものである。

【0007】

脂環式オレフィン開環重合体は、脂環式構造を有するオレフィン（以下、脂環式オレフィンということがある。）由来の繰り返し単位を含有する。脂環式オレフィン開環重合体中の脂環式オレフィン由来の繰り返し単位の割合は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常30～100重量%、好ましくは50～100重量%、より好ましくは70～100重量%である。脂環式オレフィン由来の繰り返し単位の割合が過度に少ないと、耐熱性に劣り好ましくないことがある。

【0008】

本発明で用いられる脂環式オレフィン開環重合体は、極性基を有するものである。極性基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシル基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アミノ基、エステル基、カルボン酸無水物基などが挙げられ、特に、カルボキシル基又はカルボン酸無水物基が好適である。

【0009】

極性基を有する脂環式オレフィン開環重合体は、例えば、1) 極性基を有しない脂環式オレフィン開環重合体に、極性基を有する化合物を変性反応により導入することによって、2) 極性基を含有する単量体を（共）重合成分として（共）重合することによって、あるいは3) エステル基などの極性基を含有する単量体を（共）重合成分として（共）重合した後、エステル基を加水分解することによって得られる。本発明においては1)の方法で得られたものが好適である。以下、1)の方法について説明する。

【0010】

脂環式オレフィン開環重合体を得るために用いられる脂環式オレフィンとしては、ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン（慣用名：ノルボルネン）、5-メチル-ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5, 5-ジメチル-ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-エチル-ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-ブチル-ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-ヘキシル-ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-オクチル-ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-オクタデシル-ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-エチリデン-ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-メチリデン-ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-ビニル-ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-プロペニル-ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-メトキシカルボニル-ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-シアノ-ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニル-ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-5-エニル-2-メチルプロピオネイト、ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-5-エニル-2-メチルオクタネイト、

【0011】

ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチルビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5, 6-ジ（ヒドロキシメチル）-ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-*i*-プロピルビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5, 6-ジカルボキシ-ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸イミド、5-シクロペンチル-ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシル-ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-シクロヘキセニル-ビス

10

20

30

40

50

クロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-フェニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、トリシクロ〔4. 3. 0. 1², ⁵〕デカ-3, 7-ジエン（慣用名：ジシクロペンタジエン）、トリシクロ〔4. 3. 0. 1², ⁵〕デカ-3-エン、トリシクロ〔4. 4. 0. 1², ⁵〕ウンデカ-3, 7-ジエン、トリシクロ〔4. 4. 0. 1², ⁵〕ウンデカ-3, 8-ジエン、トリシクロ〔4. 4. 0. 1², ⁵〕ウンデカ-3-エン、テトラシクロ〔7. 4. 0. 1¹⁰, ¹³. 0², ⁷〕-トリデカ-2, 4, 6-11-テトラエン（別名：1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン）、テトラシクロ〔8. 4. 0. 1¹¹, ¹⁴. 0³, ⁸〕-テトラデカ-3, 5, 7, 12-11-テトラエン（別名：1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセン）、

10

【0012】

テトラシクロ〔4. 4. 0. 1², ⁵. 1⁷, ¹⁰〕-ドデカ-3-エン（慣用名：テトラシクロドデセン）、8-メチル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1², ⁵. 1⁷, ¹⁰〕-ドデカ-3-エン、8-エチル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1², ⁵. 1⁷, ¹⁰〕-ドデカ-3-エン、8-メチリデン-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1², ⁵. 1⁷, ¹⁰〕-ドデカ-3-エン、8-エチリデン-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1², ⁵. 1⁷, ¹⁰〕-ドデカ-3-エン、8-ビニル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1², ⁵. 1⁷, ¹⁰〕-ドデカ-3-エン、8-プロペニル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1², ⁵. 1⁷, ¹⁰〕-ドデカ-3-エン、8-メトキシカルボニル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1², ⁵. 1⁷, ¹⁰〕-ドデカ-3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1², ⁵. 1⁷, ¹⁰〕-ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシメチル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1², ⁵. 1⁷, ¹⁰〕-ドデカ-3-エン、8-カルボキシ-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1², ⁵. 1⁷, ¹⁰〕-ドデカ-3-エン、

20

【0013】

8-シクロペンチル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1², ⁵. 1⁷, ¹⁰〕-ドデカ-3-エン、8-シクロヘキシル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1², ⁵. 1⁷, ¹⁰〕-ドデカ-3-エン、8-シクロヘキセニル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1², ⁵. 1⁷, ¹⁰〕-ドデカ-3-エン、8-フェニル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1², ⁵. 1⁷, ¹⁰〕-ドデカ-3-エン、ペンタシクロ〔6. 5. 1. 1³, ⁶. 0², ⁷. 0⁹, ¹³〕ペンタデカ-3, 10-ジエン、ペンタシクロ〔7. 4. 0. 1³, ⁶. 1¹⁰, ¹³. 0², ⁷〕-ペンタデカ-4, 11-ジエン、テトラシクロ〔6. 5. 0. 1², ⁵. 0⁸, ¹³〕トリデカ-3, 8, 10, 12-テトラエン、テトラシクロ〔6. 6. 0. 1², ⁵. 1⁸, ¹³〕テトラデカ-3, 8, 10, 12-テトラエンのごときノルボルネン系単量体；

30

シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-（2-メチルブチル）-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデン、シクロヘプテン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンのごとき単環のシクロアルケン単量体などが挙げられる。これら脂環式オレフィン、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

40

【0014】

脂環式オレフィン開環重合体は、前記脂環式オレフィンと、これと共重合可能な単量体とを共重合して得られるものであってもよい。

脂環式オレフィンの開環重合方法及び必要に応じて行われる水素添加の方法は、格別な制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。

すなわち、開環重合は、脂環式オレフィンを公知の開環重合触媒の存在下で重合を行えばよい。

開環重合触媒としては、例えば、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの金属のハロゲン化物、硝酸塩もしくはアセチルアセトン化合物と、還

50

元剤とからなる触媒；チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステン、モリブデンなどの金属のハロゲン化物もしくはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒；などが挙げられる。開環重合反応は溶媒中または無溶媒で行うことができ、通常、 $-50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の重合温度、 $0\sim 50\text{Kg}/\text{cm}^2$ の重合圧力で開環重合させることができる。また、分子状酸素、アルコール、エーテル、過酸化合物、カルボン酸、酸無水物、酸クロリド、エステル、ケトン、含窒素化合物、含硫黄化合物、含ハロゲン化合物、分子状ヨウ素、その他のルイス酸などの第三成分を加えて、重合活性や開環重合の選択性を高めることができる。

【0015】

水素化反応は、脂環式オレフィン開環重合体を水素化触媒の存在下に水素と反応させればよい。水素化により、主鎖または側鎖に存在する炭素-炭素不飽和結合を部分的または全面的に水素化して飽和させる。芳香環を含有する開環重合体の場合は、芳香環を水素化してもよいし、また主鎖及び側鎖の非芳香族炭素-炭素不飽和結合のみを選択的に水素添加してもよい。水素化触媒としては、ニッケル、パラジウム又は白金からなる金属の触媒又はこれら金属をカーボン、シリカ、ケイソウ土、アルミナ、酸化チタン等の担体に担持させた固体担持触媒；遷移金属化合物とアルキルアルミ金属化合物またはアルキルリチウムとの組み合わせからなる触媒などが挙げられる。

【0016】

次いで、脂環式オレフィン開環重合体及びその水素化物に極性基を有する化合物を反応させ、極性基を置換させる。

極性基を有する化合物としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、p-スチリルカルボン酸グリシジル、エンドシス-ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸、エンドシス-ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2-メチル-2, 3-ジカルボン酸、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、o-アリルフェノールのグリシジルエーテル、m-アリルフェノールのグリシジルエーテル、p-アリルフェノールのグリシジルエーテル等の不飽和エポキシ化合物；アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、エンドシス-ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸、メチル-エンドシス-ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸化合物；無水マレイン酸、クロロ無水マレイン酸、ブテニル無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水シトラコン酸などの不飽和無水カルボン酸化合物；マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエートなどの不飽和エステル化合物；アリルアルコール、2-アリル-6-メトキシフェノール、4-アリロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、3-アリロキシ-1, 2-プロパンジオール、2-アリルシフェノール、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オールなどの不飽和アルコール化合物；クロロジメチルビニルシラン、トリメチルシリルアセチレン、5-トリメチルシリル-1, 3-シクロペンタジエン、3-トリメチルシリルアリルアルコール、トリメチルシリルメタクリレート、1-トリメチルシリロキシ-1, 3-ブタジエン、1-トリメチルシリロキシ-シクロペンテン、2-トリメチルシリロキシエチルメタクリレート、2-トリメチルシリロキシフラン、2-トリメチルシリロキシプロペン、アリロキシ-t-ブチルジメチルシラン、アリロキシトリメチルシランなどの不飽和シラン化合物；などが挙げられる。これらの中でも、不飽和エポキシ化合物や不飽和無水カルボン酸化合物が好ましく、特に不飽和無水カルボン酸化合物が特に好ましい。

【0017】

脂環式オレフィン開環重合体に極性基を有する化合物を反応させる方法は公知の方法に従って行えばよい。例えば、脂環式オレフィン開環重合体を有機溶媒に溶解させ、過酸化合物存在下で極性基を有する化合物を接触させ、変性反応させることができる。

この変性反応に使用する有機溶媒は、脂環式オレフィン開環重合体を溶解できるものであればよい。例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、t-ブチルベンゼンなどの芳

10

20

30

40

50

香族炭化水素類；*n*－ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ベンゾフェノンなどのケトン類；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソールなどのエーテル類；*N*－メチルピロリドン、*N*－エチルピロリドン、*N*－フェニルピロリドン、*N*－ベンジルピロリドン、*N*，*N*－ジメチルホルムアミド、*N*，*N*－ジエチルホルムアミド、*N*，*N*－ジメチルアセトアミドなどのアミド化合物；蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸ブチル、酪酸アミル、乳酸エチル、炭酸ジメチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、 γ －ブチラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ベンゾニトリル、カプロニトリルなどのニトリル化合物；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド化合物；などが挙げられる。

【0018】

これらのうち、有機溶媒は、反応開始前から反応初期までは非極性溶媒単独でもよいが、高変性率で安定に反応させるためには、非極性溶媒に極性溶媒を添加して混合溶媒にするのが好ましい。好ましい非極性溶媒は脂肪族炭化水素類や脂環式炭化水素類であり、好ましい極性溶媒はケトン類、エーテル類、エステル類である。混合溶媒中の非極性溶媒と極性溶媒との割合は、溶媒の種類に応じて適宜選択されるが、〔非極性溶媒〕：〔極性溶媒〕の重量比で、通常95：5～5：95、好ましくは90：10～15：85、より好ましくは85：15～30：70、最も好ましくは85：15～40：60の範囲である。

【0019】

変性反応に用いる過酸化物は、特に限定されず、例えば、ベンゾイルペルオキシド、ジクロロベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド、2，5-ジメチル-2，5-ジ（ペルオキシドベンゾエート）ヘキシン-3，1，4-ビス（*tert*-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、*tert*-ブチルペルアセテート、2，5-ジメチル-2，5-ジ（*tert*-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3，2，5-ジメチル-2，5-ジ（*tert*-ブチルペルオキシ）ヘキサン、*tert*-ブチルペルベンゾエート、*tert*-ブチルペルフェニルアセテート、*tert*-ブチルペルイソブチレート、*tert*-ブチルペル-*sec*-オクテート、*tert*-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレート、*tert*-ブチルペルジエチルアセテート、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、1，1-ビス（*tert*-ブチルペルオキシ）3，3，5-トリメチルシクロヘキサン、2，2-ビス（*tert*-ブチルペルオキシ）ブタン、*tert*-ブチルハイドロペルオキシド、2，5-ジメチルヘキサン-2，5-ジハイドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2，5-ジメチル-2，5-ジ（*tert*-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3、 α ， α' -ビス（*tert*-ブチルペルオキシ-*m*-イソプロピル）ベンゼン、オクタノイルペルオキシド、イソブチリルペルオキシド、ペルオキシジカーボネートなどが挙げられる。

【0020】

これらの過酸化物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。これらの過酸化物の使用量は、変性率及び反応条件等により適宜選択できるが、極性基含有化合物100重量部に対して、通常1.0～50重量部、好ましくは1.5～40重量部、より好ましくは2.0～30重量部の範囲である。過酸化物の使用量が過度に少ないと、変性率が上がらず、逆に、過度に多いとゲル化が進行し、いずれも好ましくない。反応系中への過酸化物の添加方法は、格別限定はないが、変性反応開始時に一括して添加するよりも、反応中に、分割もしくは逐次的に添加することが高変性率でゲルのない重合体を得るために好ましい。変性反応の温度は、通常0～400℃、好ましくは30～350℃、より好ましくは60～200℃である。変性反応終了後は、常法に従って変性開環重合体を単離する。例えば、反応液を貧溶媒に滴下して変性物を析出させて単離する。

【0021】

極性基の量は、開環重合体のモノマー単位の全てに極性基が置換されている場合を100モル%として換算し、通常1～150モル%、好ましくは5～120モル%、より好ましくは10～100モル%の範囲である。

極性基の量は、例えば、変性反応物の場合には $^1\text{H-NMR}$ で測定することによって測定できる。すなわち、 $^1\text{H-NMR}$ の測定結果から、極性基含有不飽和化合物由来の水素のピーク面積の総和Aを計算し、環構造含有重合体グラフト変性物中の環構造含有重合体由来の水素のピーク面積の総和Bを計算し、その比 B/A を求める。この比は、次式の関係にあるので、この式からXを求める。

$$(D - X/100) / (C \times X/100) = B / A$$

10

ここで、Cは極性基含有化合物が開環重合体に変性されたときに該変性された化合物1分子がもっている水素の数、Dは変性前の開環重合体の単量体1単位が持っている水素の数、Xは極性基の量〔モル%〕である。

【0022】

極性基を有する脂環式オレフィン開環重合体及びその水素化物のガラス転移温度は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常50℃以上、好ましくは70℃以上、より好ましくは100℃以上、最も好ましくは125℃以上である。

極性基を有する脂環式オレフィン開環重合体及びその水素化物は、その分子量が、シクロヘキサンまたはトルエンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）で、通常1,000～1,000,000、好ましくは5,000～500,000、より好ましくは8,000～250,000の範囲である。重量平均分子量（Mw）がこの範囲にあるときには、耐熱性、成形物表面の平滑性などがバランスされ好適である。分子量分布は、シクロヘキサンまたはトルエンを溶媒とするGPCで測定される重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（ Mw/Mn ）で、通常5以下、好ましくは4以下、より好ましくは3以下である。上記方法で重量平均分子量や分子量分布が測定できない開環重合体及びその水素化物の場合には、通常の溶融加工法により樹脂層を形成し得る程度の溶融粘度や重合度を有するものを使用することができる。

20

【0023】

本発明で好適に用いられる極性基を有する脂環式オレフィン開環共重合体及びその水素化物は、トルエンまたはテトラヒドロフランを溶媒とするGPCで測定される溶出曲線のピークトップからベースラインに向けた垂線で分割される高分子量側面積（Ha）と低分子量側面積（La）との高分子量/低分子量面積比（ Ha/La ）は、2.0以下、好ましくは1.60以下、より好ましくは1.40以下である。 Ha/La がこの範囲にあるものは分散剤の均質性に優れ、分散安定性の改良効果に優れている。

30

【0024】

本発明で好適に用いられる極性基を有する脂環式オレフィン開環共重合体及びその水素化物は、テトラヒドロフラン10重量%溶液を0.22μmのテフロンフィルターでろ過した後、フィルター上に残留した重合体を回収して120℃×12時間で真空乾燥させた時の重量を測定し、ろ過前のグラフト変性された環構造含有重合体重量に占める割合（重量%）で示される数値（以下、ゲル量という。）で、0.10重量%以下、好ましくは0.05重量%以下、より好ましくは0.001重量%以下である。

40

【0025】

なお、本発明の分散剤には、前記の極性基を有する脂環式オレフィン開環共重合体及びその水素化物から選ばれる重合体以外に、他の分散性を向上させる化合物や、その他の化合物（酸化防止剤、金属失活剤、防錆剤、粘度指数改良剤、流動点降下剤、耐摩耗剤、摩擦低減剤、清浄剤、抗菌剤などが含まれていてもよい。

【0026】

本発明の分散剤は、スラリーの粘度調整、潤滑油や液体燃料の改質、粒子の表面改質、粒子の分散媒体中への分散補助、粒子の粉碎促進補助などの用途に用いられる。

50

潤滑油や液体燃料の改質では、本発明の分散剤を、エンジンオイル、ギヤオイル、圧媒液、パワーステアリング液などの動力伝達油、ポンプ油、金属工作液、グリース、動物油、植物油などの潤滑油又は、ガソリン、軽油、重油、灯油などの液体燃料に添加することによってその目的が達成できる。すなわち本発明の分散剤を添加することによって、潤滑油や液体燃料の酸化防止性、耐摩耗性が向上する。また、本発明の分散剤には金属成分が含まれていないので、上記特性が改良された灰分含有率が低い潤滑油又は液体燃料を得ることができる。

粒子表面の改質では、本発明の分散剤と、無機又は有機樹脂粒子とを混合することによって、目的を達成できる。粒子の表面に分散剤が付着することによって粒子の分散性が良好になる。

10

ゴムや樹脂、熱可塑性エラストマー、有機溶媒などの分散媒体中に粒子を分散させる際に本発明の分散剤を添加することによって、粒子の分散媒体中での分散性が大幅に向上する。

また、スラリーの粘度調整では、本発明の分散剤をスラリーに添加することによってその目的が達成できる。スラリー中の粒子が均一に分散されることによって、スラリーの粘度が低下し、流動性、塗工性に優れたスラリーを得ることができる。又、粒子の粉碎効率を上げるための粘度調整にも使用できる。

分散剤の添加量は、特に限定されず。各用途においてその効果を発揮できる量を添加すればよい。

【0027】

20

【実施例】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中、〔部〕は、特に断りのない限り〔重量部〕のことである。

本実施例において行った評価方法は以下のとおりである。

(1) 分子量

特に断りのない限り、トルエンを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算値として測定した。

(2) 水素化率及びカルボキシル基含有率

¹H-NMRにより測定した。

(3) ガラス移転温度 (T_g)

30

示差走査熱量法 (DSC法) により測定した。

(4) スラリー粘度

B型粘度計を用いて、スラリー調製当日、1週間後及び2週間後に、それぞれ測定した。

(5) スラリー安定性

スラリー調製当日、1週間後及び2週間後に、スラリーを容器に入れ、所定時間静置させた後、分離の有無を観察した。均一なものは○、分離したものは×と評価した。

【0028】

実施例1

8-エチルテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-ドデカ-3-エンを開環重合し、次いで水素添加反応を行い、数平均分子量 (M_n) = 31,200、重量平均分子量 (M_w) = 55,800、T_g = 約140℃の水素化重合体Aを得た。得られたポリマーの水素化率は99%以上であった。

40

得られた重合体28部、無水マレイン酸10部及びジクミルパーオキシド3部をt-ブチルベンゼン130部に溶解し、140℃で6時間反応を行った。得られた反応生成物溶液を300部のメタノール中に注ぎ、反応生成物を凝固させマレイン酸変性水素化重合体Bを得た。この変性水素化重合体Bを100℃で20時間真空乾燥した。この変性水素化重合体の分子量はM_n = 33,200、M_w = 68,300でT_gは170℃であった。マレイン酸基含有率は25モル%であった。

【0029】

【表1】

50

重合体の種類	重合体中のマレイン酸基含有率 (モル%)	添加量 (重量%)	粘度 (cP)			安定性		
			当日	1週間後	2週間後	当日	1週間後	2週間後
-	-	0	159	237	265	×	×	×
A	0	10	173	245	277	×	×	×
B	25	10	11	7.5	8	○	○	○
C	40	10	7.5	9	10	○	○	○

10

20

30

【0030】

実施例 2

無水マレイン酸の量を20部、ジクミルパーオキシドの量を6部に変えた以外は実施例1と同様にしてマレイン酸変性水素化重合体Cを得た。この変性水素化重合体の分子量は $M_n = 45,700$ 、 $M_w = 135,200$ で T_g は 173°C であった。マレイン酸基含有率は40モル%であった。

実施例 3

ポリリン酸メラミン塩粒子300部をキシレン1020部及びシクロペンタノン680部の混合溶剤に分散して得たスラリーに表1に示される量の重合体A、B又はCを加え、攪拌した。得られたスラリーの粘度と安定性を評価したところ、表1に示した結果を得た。

【0031】

【発明の効果】

本発明の分散剤は、スラリーの粘度調整、潤滑油や液体燃料の改質、無機粒子、有機粒子などの粒子表面の改質、重合体や溶媒中での粒子の粉碎や分散などにおいて使用できる。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 1 0 N 30/04 (2006.01) C 1 0 N 30:04

(72)発明者 湯山 完二
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内

審査官 ▲高▼岡 裕美

(56)参考文献 特開平01-203032 (JP, A)
特開平01-203031 (JP, A)
特開平01-189343 (JP, A)
国際公開第99/018787 (WO, A1)
国際公開第99/018788 (WO, A1)
特開昭59-022638 (JP, A)
特開平09-266110 (JP, A)
特開平10-097914 (JP, A)
特開2000-327878 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01F 17/00-17/56
CA/REGISTRY(STN)