

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6778685号  
(P6778685)

(45) 発行日 令和2年11月4日(2020.11.4)

(24) 登録日 令和2年10月14日(2020.10.14)

(51) Int.Cl.

F I

<b>C 1 O M 161/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O M 161/00
C 1 O M 145/00	(2006.01)	C 1 O M 145/00
C 1 O M 155/04	(2006.01)	C 1 O M 155/04
C 1 O M 129/08	(2006.01)	C 1 O M 129/08
C O S L 33/14	(2006.01)	C O S L 33/14

請求項の数 20 (全 67 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-537494 (P2017-537494)
(86) (22) 出願日	平成28年1月11日 (2016.1.11)
(65) 公表番号	特表2018-506620 (P2018-506620A)
(43) 公表日	平成30年3月8日 (2018.3.8)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/050400
(87) 国際公開番号	W02016/113229
(87) 国際公開日	平成28年7月21日 (2016.7.21)
審査請求日	平成30年12月3日 (2018.12.3)
(31) 優先権主張番号	1550328
(32) 優先日	平成27年1月15日 (2015.1.15)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	フランス (FR)

(73) 特許権者	505036674
	トータル・マーケティング・サービシーズ
	フランス国, エフ-92800 プテオ,
	クール ミッシュレ, 24

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 制御された会合性を有する熱会合性添加剤組成物、およびそれを含む潤滑剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも以下の混合物を含む、潤滑剤組成物用の添加剤組成物：

- ・ポリジオールランダム共重合体 A 1、
- ・少なくとも 2 つのボロン酸エステル官能基を有し、少なくとも 1 つのエステル交換反応によって前記ポリジオールランダム共重合体 A 1 と会合可能であるランダム共重合体 A 2、および
- ・ 1, 2 - ジオールおよび 1, 3 - ジオールから選択された外因性化合物 A 4

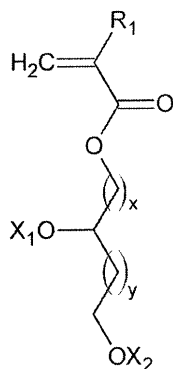
であって、前記外因性化合物 A 4 のモル百分率は、前記ランダム共重合体 A 2 のボロン酸エステル官能基に対して、0.025 ~ 50.00 % の範囲であり、前記ポリジオールランダム共重合体 A 1 とランダム共重合体 A 2 の重量による比率（比率 A 1 / A 2）は、0.005 ~ 2.00 である、添加剤組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の添加剤組成物であって、前記ランダム共重合体 A 1 は以下のモノマーの共重合体：

- ・一般式 (I) の少なくとも 1 種類の第 1 のモノマー M 1：

## 【化 1】



(I)

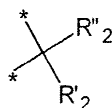
10

〔式中：

- ・  $R_1$  は、 $-H$ 、 $-CH_3$  および  $-CH_2-CH_3$  からなる群から選択され；
- ・  $x$  は 1 ～ 18 の範囲の整数であり；
- ・  $y$  は 0 または 1 に等しい整数であり；
- ・  $X_1$  と  $X_2$  は同一または異なって、水素原子、テトラヒドロピラニル、メチルオキシメチル、*tert*-ブチル、ベンジル、トリメチルシリルおよび *t*-ブチルジメチルシリルからなる群から選択され、あるいは
- ・  $X_1$  および  $X_2$  は、酸素原子とともに、下記式の架橋構造を形成し：

20

## 【化 2】

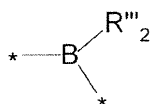


(式中：

- スター (＊) は、酸素原子に対する結合を意味し、
- $R'_2$  および  $R''_2$  は、同一または異なって、水素および  $C_1 - C_{11}$  アルキル基からなる群から選択される)、あるいは
- ・  $X_1$  および  $X_2$  は、酸素原子とともに、下記式のボロン酸エステルを形成し：

30

## 【化 3】

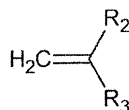


(式中：

- スター (＊) は、酸素原子に対する結合を意味し、
- $R'''_2$  は、 $C_6 - C_{18}$  アリール基、 $C_7 - C_{18}$  アラルキル基および  $C_2 - C_{18}$  アルキル基からなる群から選択される。) ]
- ・ 一般式 (II) の少なくとも 1 種の第 2 のモノマー  $M_2$ ：

40

## 【化 4】



(II)

〔式中：

- ・  $R_2$  は、 $-H$ 、 $-CH_3$  および  $-CH_2-CH_3$  からなる群から選択され、
- ・  $R_3$  は  $C_6 - C_{18}$  アリール基、 $R'_3$  基で置換された  $C_6 - C_{18}$  アリール基、-

50

$C(O)-O-R'_3$ 、 $-O-R'_3$ 、 $-S-R'_3$  および  $-C(O)N(H)-R'_3$  (ここで  $R'_3$  は  $C_1-C_{30}$  アルキル基) からなる群から選択される。]

である、添加剤組成物。

【請求項 3】

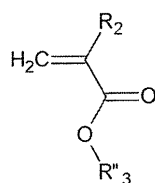
請求項 2 に記載の添加剤組成物であって、前記ランダム共重合体 A 1 は、少なくとも 1 種のモノマー M 1 と、異なる基  $R_3$  を有する少なくとも 2 種のモノマー M 2 との共重合体である、添加剤組成物。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の添加剤組成物であって、前記ランダム共重合体 A 1 のモノマー M 2 のうちの 1 つは一般式 (II-A) :

10

【化 5】



(II-A)

(式中 :

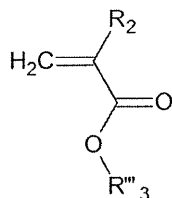
・  $R_2$  は、 $-H$ 、 $-CH_3$  および  $-CH_2-CH_3$  からなる群から選択され、

20

・  $R'3$  は  $C_1-C_{14}$  アルキル基である。)

を有し、および、前記ランダム共重合体 A 1 の別のモノマー M 2 は一般式 (II-B) :

【化 6】



(II-B)

30

(式中 :

・  $R_2$  は、 $-H$ 、 $-CH_3$  および  $-CH_2-CH_3$  からなる群から選択され、

・  $R'3$  は  $C_{15}-C_{30}$  アルキル基である。)

を有する添加剤組成物。

【請求項 5】

請求項 2 ~ 4 のいずれか一項による添加剤組成物であって、前記ランダム共重合体 A 1 の側鎖は、8 ~ 20 個の炭素原子の範囲である平均長さを有している、添加剤組成物。

【請求項 6】

請求項 2 ~ 5 のいずれか一項による添加剤組成物であって、前記ランダム共重合体 A 1 は、1 ~ 30 % のモル百分率で、前記共重合体の中に式 (I) のモノマー M 1 を有している、添加剤組成物。

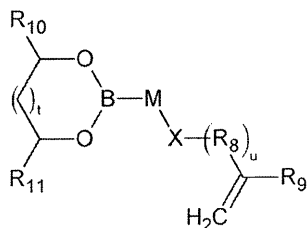
40

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項による添加剤組成物であって、前記ランダム共重合体 A 2 は以下のモノマーの共重合体 :

・ 式 (IV) の少なくとも 1 種のモノマー M 3 :

## 【化 7】



(IV)

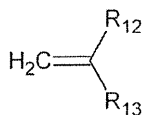
[ 式中 :

10

- ・ t は 0 または 1 に等しい整数であり ;
- ・ u は 0 または 1 に等しい整数であり ;
- ・ M と R<sub>8</sub> は二価の連結基であって、同一または異なって、C<sub>6</sub> - C<sub>18</sub> アリール基、C<sub>7</sub> - C<sub>24</sub> アラルキル基、および C<sub>2</sub> - C<sub>24</sub> アルキル基からなる群から選択され、
- ・ X は、- O - C(O) - , - C(O) - O - , - C(O) - N(H) - , - N(H) - C(O) - , - S - , - N(H) - , - N(R'<sub>4</sub>) - および - O - (ここで R'<sub>4</sub> は 1 ~ 15 個の炭素原子で構成される炭化水素含有鎖) からなる群から選択された官能基であり ;
- ・ R<sub>9</sub> は、- H、- CH<sub>3</sub> および - CH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub> からなる群から選択され ;
- ・ R<sub>10</sub> と R<sub>11</sub> は、同一または異なって水素原子、および 1 ~ 24 個の炭素原子を有する炭化水素含有基からなる群から選択される ] ; および
- ・ 一般式 ( V ) の少なくとも 1 種の第 2 のモノマー M 4 :

20

## 【化 8】



(V)

[ 式中 :

- ・ R<sub>12</sub> は、- H、- CH<sub>3</sub> および - CH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub> からなる群から選択され、
- ・ R<sub>13</sub> は、C<sub>6</sub> - C<sub>18</sub> アリール基、R'<sub>13</sub> によって置換された C<sub>6</sub> - C<sub>18</sub> アリール基、- C(O) - O - R'<sub>13</sub> , - O - R'<sub>13</sub>、- S - R'<sub>13</sub> および - C(O) - N(H) - R'<sub>13</sub> (ここで、R'<sub>13</sub> は C<sub>1</sub> - C<sub>25</sub> アルキル基) からなる群から選択される ]

30

である、添加剤組成物。

## 【請求項 8】

請求項 7 に記載の添加剤組成物であって、前記ランダム共重合体 A 2 の一般式 ( I V ) のモノマーの、R<sub>10</sub>、M、X、および ( R<sub>8</sub> )<sub>u</sub> (ここで、u は 0 または 1 ) が連なって形成された鎖は、8 ~ 38 個の炭素原子総数を有している、添加剤組成物。

## 【請求項 9】

請求項 7 または 8 の添加剤組成物であって、前記ランダム共重合体 A 2 の側鎖は、8 個以上の炭素原子の平均長さを有する、添加剤組成物。

40

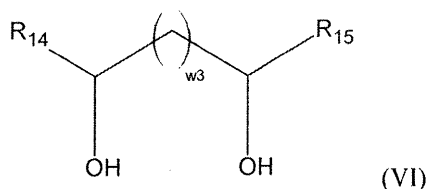
## 【請求項 10】

請求項 7 ~ 9 のいずれか一項による添加剤組成物であって、前記ランダム共重合体 A 2 は、前記共重合体中の式 ( I V ) のモノマーのモル百分率が 0 . 25 ~ 20 % の範囲である、添加剤組成物。

## 【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項による添加剤組成物であって、前記外因性化合物 A 4 は一般式 ( V I ) :

## 【化 9】



(式中：

$w_3$  は 0 または 1 に等しい整数；

$R_{14}$  と  $R_{15}$  は、同一または異なって、水素原子、および 1 ～ 24 個の炭素原子を有する炭化水素含有基から形成された群から選択される）  
を有する添加剤組成物。

10

## 【請求項 12】

請求項 7 ～ 10 のいずれか一項を引用する請求項 11 による添加剤組成物であって、前記ランダム共重合体 A2 の式 (IV) のモノマーの置換基  $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、および指数 ( $t$ ) の値は、式 (VI) の外因性化合物 A4 の置換基  $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、および指数  $w_3$  の値とそれぞれ同一である、添加剤組成物。

## 【請求項 13】

請求項 7 ～ 10 のいずれか一項を引用する請求項 11 による添加剤組成物であって、前記ランダム共重合体 A2 の式 (IV) のモノマーの置換基  $R_{10}$ 、 $R_{11}$  または指数 ( $t$ ) の値の少なくとも 1 つは、式 (VI) の外因性化合物 A4 の置換基  $R_{14}$ 、 $R_{15}$  または指数  $w_3$  の値とはそれぞれ異なる、添加剤組成物。

20

## 【請求項 14】

少なくとも以下：

- ・潤滑油；および
- ・請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載された添加剤組成物、  
の混合物を含む潤滑剤組成物。

## 【請求項 15】

請求項 14 に記載の潤滑剤組成物であって、前記潤滑油は、API 分類によるグループ 1、グループ 2、グループ 3、グループ 4 およびグループ 5 の油、およびその混合物から

30

## 【請求項 16】

請求項 14 または 15 の潤滑剤組成物であって、前記ランダム共重合体 A1 と前記ランダム共重合体 A2 の重量による比率 (比率 A1 / A2) は、0.05 ～ 100 である、潤滑剤組成物。

## 【請求項 17】

請求項 14 ～ 16 のいずれか一項による潤滑剤組成物であって、前記外因性化合物 A4 のモル百分率は、前記ランダム共重合体 A2 のボロン酸エステル官能基に対して、0.05 ～ 5000 % の範囲である、潤滑剤組成物。

## 【請求項 18】

請求項 14 ～ 17 のいずれか一項による潤滑剤組成物であって、さらに、清浄剤、耐摩耗添加剤、極圧剤、付加的な酸化防止剤、粘度指数向上ポリマー、流動点向上剤、消泡剤、腐食抑制剤、増粘剤、分散剤、摩擦調整剤およびこれらの混合物からなる群から選択された機能的添加剤を含む混合物を含む、潤滑剤組成物。

40

## 【請求項 19】

潤滑剤組成物の粘度を調整する方法であって、  
少なくとも以下：

- ・少なくとも 1 種の潤滑油、少なくとも 1 種のポリジオールランダム共重合体 A1、および少なくとも 1 種のランダム共重合体 A2 の混合物を含み、前記ランダム共重合体 A2 は、少なくとも 2 つのボロン酸エステル官能基を有し、少なくとも 1 つのエステル交換反応

50

によって前記ポリジオールランダム共重合体 A 1 と会合可能である潤滑剤組成物を供給する工程

・前記潤滑剤組成物へ、1, 2 - ジオールおよび 1, 3 - ジオールから選択された少なくとも 1 種の外因性化合物 A 4 を添加する工程、

で構成され、前記外因性化合物 A 4 のモル百分率は、前記ランダム共重合体 A 2 のボロン酸エステル官能基に対して、0.025 ~ 50.00 % の範囲であり、前記ポリジオールランダム共重合体 A 1 とランダム共重合体 A 2 の重量による比率（比率 A 1 / A 2）は、0.005 ~ 2.00 である、方法。

【請求項 20】

1, 2 - ジオールまたは 1, 3 - ジオールから選択された少なくとも 1 種の化合物の、潤滑剤組成物の粘度の調整のための使用であって、前記潤滑剤組成物は、少なくとも 1 種の潤滑油、少なくとも 1 種のポリジオールランダム共重合体 A 1、および少なくとも 1 種のランダム共重合体 A 2 の混合物を含み、前記ランダム共重合体 A 2 は、少なくとも 2 つのボロン酸エステル官能基を有し、少なくとも 1 つのエステル交換反応によって前記ポリジオールランダム共重合体 A 1 と会合可能であり、

前記化合物のモル百分率は、前記ランダム共重合体 A 2 のボロン酸エステル官能基に対して、0.025 ~ 50.00 % の範囲であり、前記ポリジオールランダム共重合体 A 1 とランダム共重合体 A 2 の重量による比率（比率 A 1 / A 2）は、0.005 ~ 2.00 である、使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも 2 種の熱会合性 (thermoassociative) および交換可能な (exchangeable) 共重合体、ならびに前記少なくとも 2 種の共重合体の会合性を制御するための少なくとも 1 種の化合物の混合に起因する、添加剤に関する新規組成物に関する。

【0002】

本発明は、さらに、少なくとも 1 種の潤滑剤基油、少なくとも 2 種の熱会合性および交換可能な共重合体、および少なくとも 1 種の化合物の混合に起因する潤滑剤組成物であって、前記化合物が前記少なくとも 2 種の共重合体の会合の制御のための化合物である、潤滑剤組成物に関する。

【0003】

本発明は、さらに、少なくとも 1 種の潤滑剤基油、および少なくとも 2 種の熱会合性および交換可能な共重合体の混合に起因する潤滑剤組成物の粘度を調整する方法に関するとともに、潤滑剤組成物の粘度調整のためのジオール化合物の使用に関する。

【背景技術】

【0004】

高分子量ポリマーは、様々な分野（例えば、石油産業および製紙業、水処理、鉱業、化粧品および繊維工業など）で、および一般に増粘溶液 (thickened solutions) を使用するすべての産業技術で、溶液の粘度を増加させるために広く使用される。

【0005】

ここで、これらの高分子量ポリマーは、低分子量の同じポリマーと比較して、永久剪断 (permanentshear) に対する抵抗が低いという欠点を有している。高分子量ポリマーに作用するこれらの剪断応力により、高分子鎖に開裂が生じる。したがって劣化すると、ポリマーは増粘化する特性を低減させ、また、ポリマーを含む溶液の粘度は不可逆的に減少する。さらに、これらのポリマーは、組成物が使用される温度に応じて、組成物の増粘性を調整できない。

【0006】

出願人の目的は、先行技術の化合物と比較して、良好な剪断抵抗を有するとともに、これらの添加剤が加えられた組成物の使用に応じてレオロジー挙動を適合可能である新規の添加剤組成物を処方することであった。

## 【0007】

この目的は、会合性であって熱可逆的に交換可能な複数の添加剤と、これらの添加剤の会合および解離を制御するための化合物とを組み合わせることにより達成される。会合し（潜在的に架橋された）交換可能な共重合体は、より耐剪断応力性であるという長所を有する。この特性は2種の特定の化合物、すなわち、ジオール基を有するランダム共重合体と、少なくとも2つのボロン酸エステル官能基を有する化合物とを組み合わせ使用することに起因する。

## 【0008】

少なくとも1種のモノマーがボロン酸エステル官能基を含むポリマーは特許文献1（WO 2013/147795）から公知である。これらのポリマーは、電子機器の製造の中でフレキシブルなユーザー・インタフェースが必要な装置に特に使用される。これらのポリマーは合成中間物としても使用される。これらのポリマーでは、発光性官能基、電子輸送性官能基などのカップリングによって、ポリマーに官能基が導入される。これらの基は、ホウ素原子に関する有機化学の標準的反応（例えば、スズキカップリング）によってカップリングされる。しかしながら、この文献では、これらのポリマーを他の目的に使用したり、または他の化合物と関連して用いることは意図されていない。

## 【0009】

本発明による添加剤組成物には多くの長所がある。例えば、本発明による添加剤組成物では、先行技術の添加剤組成物に比べて、溶液（特に添加剤組成物で構成される疎水性溶液）の粘度を増加させることが可能になる。本発明の添加剤組成物は、先行技術の溶液およびポリマー型のレオロジー添加剤の挙動と比較して、温度変化に対して反対の挙動を有する。さらに、本発明の添加剤組成物により、使用される温度に応じて、これらの溶液の粘度を増加させ、レオロジー挙動を調節することが可能になる。

## 【0010】

出願人は、さらに、低温下および高温下で使用された際にも、2つの機械的な構成要素間の摩擦を減少させることを可能にする新規な潤滑剤組成物を処方する目的を有していた。

## 【0011】

機械的な構成要素を潤滑するために使用される組成物は、一般に基油と添加剤とで構成される。基油、特に石油由来または合成由来の基油は、温度が変化する場合、さまざまな粘度変化を示す。

## 【0012】

実際、基油の温度が上昇すると、その粘度は減少し、基油の温度が低下すると、その粘度は増加する。保護膜の厚さは粘度に比例し、すなわち、温度に依存する。保護膜の厚さが潤滑剤の使用の条件および存続時間にかかわらずほぼ一定のままである場合、組成物は好適な潤滑特性を有する。

## 【0013】

内燃機関では、潤滑剤組成物は外部または内部での温度変化にさらされる場合がある。外部温度の変化は、周囲空気の温度差（例えば、夏と冬の間の温度差など）により生じる。内部温度変化はエンジンの操作により生じる。特に低温の天気では、始動する際のエンジンの温度は、長時間にわたる使用中の温度よりも、低くなる。始動時の温度においてあまりにも粘性の高い潤滑剤組成物は、可動部の動作に対して悪影響を及ぼし得るため、エンジンが十分に速く回転することを阻害し得る。潤滑剤組成物は、さらに、ベアリングへ速やかに届いてベアリングの摩擦を予防することができるよう、十分に流動性を有していなければならない一方、他方では、エンジンが動作温度に達する際に、エンジンを好適に保護できるように、潤滑剤組成物は十分ぶ厚くなければならない。

## 【0014】

したがって、エンジンの始動段階、および動作温度でのエンジンの操作段階の双方において、好適な潤滑特性を有している潤滑剤組成物についての要望が存在する。

## 【0015】

潤滑剤組成物の粘度を向上させるために添加剤を添加することは公知である。現在使用されている、粘度向上用添加剤（または粘度指数向上剤）は、ポリアルファオレフィン、ポリメタクリル酸メチル、およびエチレン単量体と オレフィンとの重合で得られる共重合体などのポリマーである。これらのポリマーは高分子量ポリマーである。一般に、分子量が高いほど、これらのポリマーが粘度を制御する作用は大きくなる。

【0016】

しかしながら、高分子量ポリマーは、低分子量の同じポリマーと比較して、永久剪断に対する抵抗性が低いという欠点を有している。さらに、高分子量ポリマーは、潤滑剤組成物の使用温度（特に低温下）とは無関係に、潤滑剤組成物を増粘化する。そのためエンジン始動の段階では、粘度向上剤で構成される先行技術の潤滑剤組成物の潤滑特性は、不十分となる場合がある。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献1】特許文献1（WO2013/147795）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明による潤滑剤組成物は、潤滑剤基油中で、2種の熱会合性および交換可能な化合物（ジオール基を有する共重合体、およびボロン酸エステル官能基を有する化合物）の混合物と、ジオール化合物とを組み合わせる使用することにより、前述の欠点を克服することを可能にする。

20

【0019】

意外なことに、出願人は、ジオール化合物を添加することにより、ジオール基を有する共重合体と、ボロン酸エステル官能基を有する化合物との間の会合性を制御することが可能になることを見出した。低温では、ポリジオール共重合体は、ボロン酸エステル官能基を有する化合物と会合性をほとんどまたは全く持たず；加えられたジオール化合物と、ボロン酸エステル官能基を有する化合物とが反応する。温度が上昇すると、共重合体のジオール基は、エステル交換反応によって化合物のボロン酸エステル官能基と反応する。その後、ポリジオールランダム共重合体およびボロン酸エステル官能基を有する化合物が結合し、交換が可能となる。ポリジオールの官能性、およびボロン酸エステル官能基を有する化合物の官能性に応じて、さらに、混合物の組成に応じて、基油にゲルが生じうる。温度が再び低下すると、ポリジオールランダム共重合体と、ボロン酸エステル官能基を有する化合物との間のボロン酸エステル結合は破壊され；破壊された場合、組成物はそのゲル化特性を失う。ボロン酸エステル官能基を有する化合物のボロン酸エステル官能基は、加えられたジオール化合物に反応する。これらの会合形成の反応速度および温度範囲を調整することが可能であり、したがって、所望の使用に応じて潤滑剤組成物のレオロジー挙動を調整することは可能である。

30

【0020】

エンジンが始動時（低温相）にある場合も、運転温度（高温相）にある場合も、好適な潤滑特性を有している潤滑剤組成物を供給することが、本発明の組成物によって可能となる。

40

【課題を解決するための手段】

【0021】

したがって、本発明の主題は少なくとも以下を混合することに起因する添加剤組成物である：

- ・ポリジオールランダム共重合体A1、
- ・少なくとも2つのボロン酸エステル官能基を有し、少なくとも1つのエステル交換反応によって前記ポリジオールランダム共重合体A1と会合することが可能であるランダム共重合体A2

50



・ 1, 2 - ジオールおよび 1, 3 - ジオールから選択された外因性化合物(exogenous compound) A 4。

【 0 0 2 2 】

本発明の一実施態様によると、添加剤組成物中の外因性化合物 A 4 のモル百分率は、ランダム共重合体 A 2 のボロン酸エステル官能基に対して、0.025 ~ 5000 % の範囲であり、好ましくは 0.1 % ~ 1000 % の範囲であり、より好ましくは 0.5 % ~ 500 %、さらにより好ましくは 1 % ~ 150 % の範囲である。

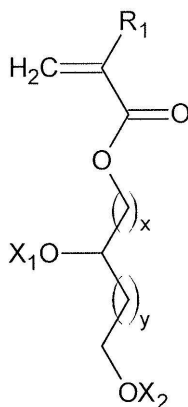
【 0 0 2 3 】

本発明の一実施態様によると、ランダム共重合体 A 1 は以下のモノマーの共重合に起因する：

・ 一般式 ( I ) の少なくとも 1 種の第 1 のモノマー M 1 ；

【 0 0 2 4 】

【 化 1 】



(I)

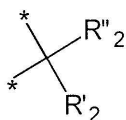
【 0 0 2 5 】

[ 式中：

- ・  $R_1$  は、- H、-  $CH_3$  および -  $CH_2 - CH_3$  からなる群から選択され；
- ・  $x$  は 1 ~ 18 (好ましくは 2 ~ 18) の整数であり；
- ・  $y$  は 0 または 1 に等しい整数であり；
- ・  $X_1$  および  $X_2$  は同一または異なって、水素原子、テトラヒドロピラニル、メチルオキシメチル、tert - ブチル、ベンジル、トリメチルシリルおよび t - ブチルジメチルシリルからなる群から選択され、あるいは
- ・  $X_1$  および  $X_2$  は、酸素原子とともに、下記式の架橋構造を形成し：

【 0 0 2 6 】

【 化 2 】



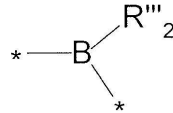
【 0 0 2 7 】

( 式中：

- スター ( \* ) は、酸素原子に対する結合を意味し、
- $R'_2$  および  $R''_2$  は、同一または異なって、水素および  $C_1 - C_{11}$  アルキル (好ましくはメチル) からなる群から選択される)、あるいは
- ・  $X_1$  および  $X_2$  は、酸素原子とともに、下記式のボロン酸エステルを形成し：

【 0 0 2 8 】

## 【化3】



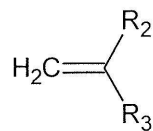
## 【0029】

(式中：

- スター(＊)は、酸素原子に対する結合を意味し、
- $\text{R}''_2$ は、 $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$ アリール基、 $\text{C}_7 - \text{C}_{18}$ アラルキル基および $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルキル基(好ましくは $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$ アリール基)からなる群から選択される。)]
- ・一般式(II)の少なくとも1種の第2のモノマーM2：

## 【0030】

## 【化4】



(II)

20

## 【0031】

[式中：

- ・ $\text{R}_2$ は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ および $-\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ からなる群から選択され、
- ・ $\text{R}_3$ は、 $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$ アリール基、 $\text{R}'_3$ によって置換された $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$ アリール基、 $-\text{C}(\text{O}) - \text{O} - \text{R}'_3$ 、 $-\text{O} - \text{R}'_3$ 、 $-\text{S} - \text{R}'_3$ および $-\text{C}(\text{O}) - \text{N}(\text{H}) - \text{R}'_3$ (ここで $\text{R}'_3$ は $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ アルキル基)からなる群から選択される。]

## 【0032】

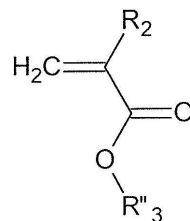
本発明の一実施態様によると、ランダム共重合体A1は、少なくとも1種のモノマーM1と、異なる $\text{R}_3$ 基を有する少なくとも2種のモノマーM2との共重合に起因する。

## 【0033】

本発明の一実施態様によると、ランダム共重合体A1のモノマーM2のうちの1つは一般式(II-A)：

## 【0034】

## 【化5】



(II-A)

40

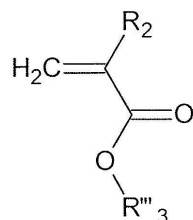
## 【0035】

(式中：

- ・ $\text{R}_2$ は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ および $-\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ からなる群から選択され、
- ・ $\text{R}'_3$ は $\text{C}_1 - \text{C}_{14}$ アルキル基である)；
- を有し、および、ランダム共重合体A1の他のモノマーM2は一般式(II-B)：

## 【0036】

## 【化 6】



(II-B)

10

## 【0037】

(式中：

- ・  $R_2$  は、 $-H$ 、 $-CH_3$  および  $-CH_2-CH_3$  からなる群から選択され、
- ・  $R'''_3$  は  $C_{15}-C_{30}$  アルキル基である。)

を有する。

## 【0038】

本発明の一実施態様によると、ランダム共重合体 A1 の側鎖は、8 ~ 20 個の炭素原子 (好ましくは 9 ~ 15 個の炭素原子) の範囲である平均長さを有している。

## 【0039】

本発明の一実施態様によると、ランダム共重合体 A1 は、1 ~ 30 % (好ましくは 5 ~ 25 %、より好ましくは 9 ~ 21 %) のモル百分率で、前記共重合体の中に式 (I) のモノマー M1 を有している。

20

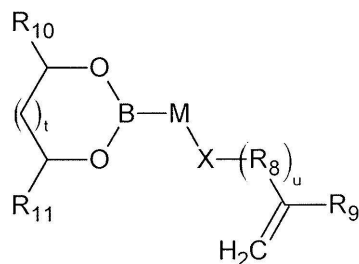
## 【0040】

本発明の一実施態様によると、ランダム共重合体 A2 は以下のモノマーの共重合に起因する：

- ・ 式 (IV) の少なくとも 1 種のモノマー M3：

## 【0041】

## 【化 7】



(IV)

30

## 【0042】

[ 式中：

- ・  $t$  は 0 または 1 に等しい整数であり；
- ・  $u$  は 0 または 1 に等しい整数であり；
- ・  $M$  と  $R_8$  は二価の連結基であり、同一または異なって、 $C_6-C_{18}$  アリール基、 $C_7-C_{24}$  アラルキル基および  $C_2-C_{24}$  アルキル基、(好ましくは  $C_6-C_{18}$  アリール基) からなる群から選択され、
- ・  $X$  は、 $-O-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-N(H)-$ 、 $-N(H)-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-N(H)-$ 、 $-N(R'_4)-$ 、および  $-O-$  からなる群から選択された官能基 (ここで  $R'_4$  は 1 ~ 15 個の炭素原子を含む炭化水素含有鎖である) であり；
- ・  $R_9$  は、 $-H$ 、 $-CH_3$  および  $-CH_2-CH_3$  からなる群から選択され；
- ・  $R_{10}$  と  $R_{11}$  は、同一または異なって、水素原子、および 1 ~ 24 個の炭素原子 (好

40

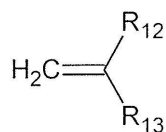
50

ましくは 4 ~ 18 個の炭素原子、より好ましくは 6 ~ 14 個の炭素原子) を有する炭化水素含有基からなる群から選択される。];

・一般式 (V) の少なくとも 1 種の第 2 のモノマー M4 :

【0043】

【化8】



(V)

10

【0044】

[式中:

・R<sub>12</sub> は、-H、-CH<sub>3</sub> および -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> からなる群から選択され、  
 ・R<sub>13</sub> は、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> アリール基、R'<sub>13</sub> によって置換された C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> アリール基、-C(O)-O-R'<sub>13</sub>、-O-R'<sub>13</sub>、-S-R'<sub>13</sub> および -C(O)-N(H)-R'<sub>13</sub> (ここで、R'<sub>13</sub> は C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> アルキル基) からなる群から選択される。]

【0045】

本発明の一実施態様によると、ランダム共重合体 A2 の一般式 (IV) のモノマーの R<sub>10</sub>、M、X、および (R<sub>8</sub>)<sub>u</sub> (ここで、u は 0 または 1) が連なって形成された鎖は、8 ~ 38 個 (好ましくは 10 ~ 26 個) の炭素原子総数を有している。

20

【0046】

本発明の一実施態様によると、ランダム共重合体 A2 の側鎖は、8 個以上 (好ましくは 11 ~ 16 個) の炭素原子の平均長さを有する。

【0047】

本発明の一実施態様によると、ランダム共重合体 A2 は、0.25 ~ 20% (好ましくは 1 ~ 10%) のモル百分率で、前記共重合体の中に式 (IV) のモノマーを有している。

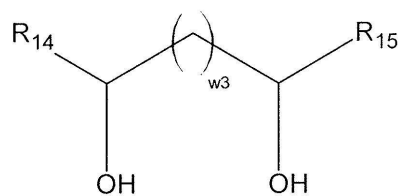
【0048】

本発明の一実施態様によると、外因性化合物 A4 は一般式 (VI) を有する:

30

【0049】

【化9】



(VI)

40

【0050】

式中:

・w<sub>3</sub> は 0 または 1 に等しい整数であり;  
 ・R<sub>14</sub> と R<sub>15</sub> は、同一または異なって、水素原子、および 1 ~ 24 個の炭素原子を有する炭化水素含有基から形成された群から選択される。

【0051】

本発明の一実施態様によると、ランダム共重合体 A2 の式 (IV) のモノマーの置換基 R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、および指数 (t) の値は、それぞれ、式 (VI) の外因性化合物 A4 の置換基 R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、および指数 w<sub>3</sub> の値と同一である。

【0052】

50

本発明の一実施態様によると、ランダム共重合体 A 2 の式 ( I V ) のモノマーの置換基  $R_{10}$ 、 $R_{11}$  または指数 ( t ) の値の少なくとも 1 つは、式 ( V I ) の外因性化合物 A 4 の置換基  $R_{14}$ 、 $R_{15}$  または指数  $w_3$  の値とは、異なる。

【 0 0 5 3 】

本発明の一実施態様によると、ポリジオールランダム共重合体 A 1 とランダム共重合体 A 2 の重量による比率 ( 比率 A 1 / A 2 ) は、0 . 0 0 5 ~ 2 0 0 ( 好ましくは 0 . 0 5 ~ 2 0 、さらに好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 、さらに好ましくは 0 . 2 ~ 5 ) である。

【 0 0 5 4 】

本発明は、さらに、少なくとも以下を混合することに起因する潤滑剤組成物に関する：

・潤滑油；および

・上に定義された添加剤組成物。

【 0 0 5 5 】

本発明の一実施態様によると、潤滑油は、A P I 分類によるグループ 1、グループ 2、グループ 3、グループ 4 およびグループ 5 の油、およびその混合物から選択される。

【 0 0 5 6 】

本発明の一実施態様によると、ランダム共重合体 A 1 とランダム共重合体 A 2 の重量による比率 ( 比率 A 1 / A 2 ) は、0 . 0 0 1 ~ 1 0 0 ( 好ましくは 0 . 0 5 ~ 2 0 、さらに好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 、さらに好ましくは 0 . 2 ~ 5 ) である。

【 0 0 5 7 】

本発明の一実施態様によると、外因性化合物 A 4 のモル百分率は、ランダム共重合体 A 2 のボロン酸エステル官能基に対して、0 . 0 5 ~ 5 0 0 0 % ( 好ましくは 0 . 1 % ~ 1 0 0 0 % 、より好ましくは 0 . 5 % ~ 5 0 0 % 、さらに好ましくは 1 % ~ 1 5 0 % ) の範囲である。

【 0 0 5 8 】

本発明の一実施態様によると、本発明の潤滑剤組成物は、清浄剤、耐摩耗添加剤、極圧剤、付加的な酸化防止剤、粘度指数向上ポリマー、流動点向上剤、消泡剤、腐食抑制剤、増粘剤、分散剤、摩擦調整剤およびこれらの混合物からなる群から選択された機能的添加剤をさらに混合して得られる。

【 0 0 5 9 】

本発明は、さらに潤滑剤組成物の粘度を調整する方法に関し、前記方法は、少なくとも以下で構成される：

・少なくとも 1 種の潤滑油、少なくとも 1 種のポリジオールランダム共重合体 A 1、および少なくとも 1 種のランダム共重合体 A 2 を混合して得られる潤滑剤組成物の供給工程であって、前記ランダム共重合体 A 2 は、少なくとも 2 つのボロン酸エステル官能基を有し、少なくとも 1 つのエステル交換反応によって前記ポリジオールランダム共重合体 A 1 と会合可能である供給工程、

・前記潤滑剤組成物へ、1 , 2 - ジオールおよび 1 , 3 - ジオールから選択された少なくとも 1 種の外因性化合物 A 4 を添加する工程。

【 0 0 6 0 】

本発明は、さらに前記潤滑剤組成物の粘度の調整のための、1 , 2 - ジオールまたは 1 , 3 - ジオールから選択された少なくとも 1 種の化合物の使用を包含し、前記潤滑剤組成物は、少なくとも 1 種の潤滑油、少なくとも 1 種のポリジオールランダム共重合体 A 1、および少なくとも 1 種のランダム共重合体 A 2 を混合して得られ、前記ランダム共重合体 A 2 は、少なくとも 2 つのボロン酸エステル官能基を有し、少なくとも 1 つのエステル交換反応によって前記ポリジオールランダム共重合体 A 1 と会合可能である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 1 】

【図 1】図 1 は、ランダム共重合体 ( P 1 )、グラジエント共重合体 ( P 2 ) およびブロック共重合体 ( P 3 ) の概略図である。図では、円はそれぞれのモノマーユニットを表わす。モノマー間の化学構造の差は異なる色 ( 白灰色 / 黒 ) によって表わされる。

10

20

30

40

50

【図 2】図 2 は櫛形共重合体の概略図である。

【図 3】図 3 は、外因性ジオール化合物 A 4 の存在下、テトラヒドロフラン ( T H F ) 中での本発明による組成物の架橋を概略的に示す。

【図 4】図 4 は、温度に応じた本発明の組成物の挙動を図解的に示す。ジオール基 ( 官能基 A ) を有するランダム共重合体は、エステル交換反応の可逆反応によってボロン酸エステル官能基 ( 官能基 B ) を有しているランダム共重合体と熱可逆的に会合できる。2 つのポリマー間でボロン酸エステル型の化学結合がその後形成される。小さな有機分子の形で溶媒 ( 媒体 ) 中に存在する遊離ジオール化合物 ( 官能基 C ) によって、ジオール基 A を有する共重合体と、ボロン酸エステル官能基 B を有する共重合体の間の会合度を調節することが可能となる。

10

【図 5】図 5 は、組成物 A、C、D および E の温度 ( : X 軸 ) の関数として比粘度 ( 単位なし : Y 軸 ) の変化を示す。

【図 6】図 6 は、組成物 A、B および F の温度 ( 、 X 軸 ) の関数として比粘度 ( 単位なし : Y 軸 ) の変化を示す。

【図 7】図 7 は、組成物 G の温度 ( : X 軸 ) の関数として貯蔵弾性率 ( G ' ) および損失弾性率 ( G ' ' ) ( P a : Y 軸 ) の変化を示す。

【図 8】図 8 は、組成物 H の温度 ( : X 軸 ) の関数として貯蔵弾性率 ( G ' ) および損失弾性率 ( G ' ' ) ( P a : Y 軸 ) の変化を示す。

【図 9】図 9 は、外因性ジオール化合物 ( A 4 ) およびその場で放出されたジオール化合物 ( A 3 ) の存在下で、2 種のポリジオールランダム重合体 ( A 1 - 1 および A 1 - 2 ) と 2 種のボロン酸エステルランダム重合体 ( A 2 - 1 および A 2 - 2 ) の間で行われるボロン酸エステル交換反応を概略的に示す。

20

【発明を実施するための形態】

【 0 0 6 2 】

[ 本発明による添加剤組成物 ]

本発明の第 1 の主題は、いわゆる外因性化合物の存在によって会合度が制御される、会合性の熱可逆的に交換可能な添加剤の組成物であり、前記組成物は、少なくとも以下を混合することに起因する：

- ・ポリジオールランダム共重合体 A 1、
- ・少なくとも 2 つのボロン酸エステル官能基を有し、エステル交換反応によって前記ポリジオールランダム共重合体 A 1 と会合可能である化合物 A 2 ( 特にランダム共重合体 A 2 )、
- ・ 1 , 2 - ジオールおよび 1 , 3 - ジオールから選択された外因性化合物 A 4。

30

【 0 0 6 3 】

この添加剤組成物により、この組成物が加えられる媒体のレオロジー挙動を調整することが可能となる。媒体は、溶剤、鉱物油、天然油、合成油のような疎水性の媒体 ( 特に無極性 ) であってもよい。

【 0 0 6 4 】

( o ポリジオールランダム共重合体 A 1 )

ポリジオールランダム共重合体 A 1 は、少なくとも 1 種の第 1 のモノマー M 1 と、少なくとも 1 種の第 2 のモノマー M 2 の共重合に起因し、前記モノマー M 1 はジオール基を有し、前記モノマー M 2 は、モノマー M 1 と異なる化学構造を有する。

40

【 0 0 6 5 】

「共重合体」とは、複数の繰り返しユニット (あるいはモノマーユニット) によって構成されたシーケンスを有するオリゴマーまたは直鎖または分岐鎖の高分子であって、少なくとも 2 つのユニットが異なる化学構造を有しているものを意味する。

【 0 0 6 6 】

「モノマーユニット」または「モノマー」とは、それ自体の連結で、または同じタイプの他の分子との連結によってオリゴマーまたは高分子に変換することが可能である分子を意味する。モノマーは最も小さな構成ユニット ( その繰り返しがオリゴマーまたは高分子

50

となる)を意味する。

【0067】

「ランダム共重合体」とは、モノマーユニットのシーケンス分布が、公知の統計法則に従うオリゴマーまたは高分子を意味する。例えば、共重合体は、分布がマルコフ連鎖の分布であるモノマーユニットによって構成される場合にランダムであると言われる。図式的なランダム重合体(P1)が図1に示される。ポリマー鎖中のモノマーユニットの分布は、モノマーの重合性基の反応性およびモノマーの相対濃度に依存する。本発明のポリジオールランダム共重合体はブロック共重合体およびグラジエント共重合体とは異なる。「ブロック」とは、共重合体の一部を意味し、各ブロックは複数の同一または異なるモノマーユニットを含み、ブロックはその構成または形態の少なくとも1つの特徴によりその隣接部分と識別可能である。図式的なブロック共重合体(P3)が図1に示される。グラジエント共重合体とは、少なくとも2種の異なる構造のモノマーユニットの共重合体を意味し、その共重合体のモノマー組成はポリマー鎖に沿って徐々に変化し、それによって、あるモノマーユニットが豊富なポリマー鎖の一方の端から、別のモノマーユニットが豊富なポリマー鎖の別の端へと、漸進的に移行した共重合体である。図式的なグラジエント重合体(P2)が図1に示される。

10

【0068】

「共重合」とは、異なる化学構造の少なくとも2種のモノマーユニットの混合物が、オリゴマーまたは共重合体に変換されることを可能にする方法を意味する。

20

【0069】

本出願の以下では、「B」はホウ素原子を表わす。

【0070】

「C<sub>i</sub>-C<sub>j</sub>アルキル基」とは、i~j個の炭素原子を含む、飽和の直鎖または分岐鎖の炭化水素含有鎖を意味する。例えば、「C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル基」とは、1~10個の炭素原子を含む、飽和の直鎖または分岐鎖の炭化水素含有鎖を意味する。

【0071】

「C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>アリール基」とは、6~18個の炭素原子を含む、芳香族炭化水素含有化合物に由来する官能基を意味する。この官能基は単環であってもよく、または多環であってもよい。例えば、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>アリール基は、フェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレンおよびテトラセンであってもよい。

30

【0072】

「C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル基」とは、少なくとも1つの不飽和結合(好ましくは炭素-炭素二重結合)を含む直鎖または分岐鎖の炭化水素含有鎖であって、2から10個の炭素原子を含む基を意味する。

【0073】

「C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>アラルキル基」とは、芳香族炭化水素を含んでいる化合物(好ましくは単環)であって、少なくとも1つの直鎖または分岐鎖のアルキル鎖により置換された化合物を意味し、芳香環とその置換基の炭素原子総数が7~18個の範囲である。例として、C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>アラルキル基は、ベンジル、トリルおよびキシリルからなる群から選択できる。

40

【0074】

「R'<sub>3</sub>基によって置換されたC<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>アリール基」とは、6~18個の炭素原子を有する芳香族炭化水素含有化合物(好ましくは単環)であって、芳香環の少なくとも1個の炭素原子がR'<sub>3</sub>基によって置換されている基を意味する。

【0075】

「Hal」あるいは「ハロゲン」は、塩素原子、臭素原子、フッ素原子およびヨウ素原子からなる群から選択されたハロゲン原子を意味する。

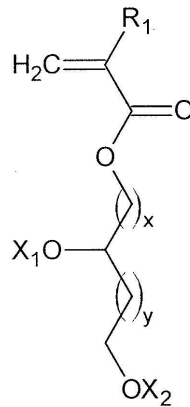
【0076】

(モノマーM1)

本発明のポリジオールランダム共重合体(A1)の第1のモノマーM1は、一般式(I

50

)を有する：  
 【0077】  
 【化10】



10

(I)

【0078】

式中：

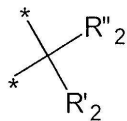
- ・  $R_1$  は、 $-H$ 、 $-CH_3$  および  $-CH_2-CH_3$  (好ましくは  $-H$  および  $-CH_3$ ) からなる群から選択され；
- ・  $x$  は  $1 \sim 18$  (好ましくは  $2 \sim 18$ 、より好ましくは  $3 \sim 8$ 、さらに好ましくは  $4$ ) の範囲である整数であり
- ・  $y$  は  $0$  または  $1$  に等しい整数であり、好ましくは、 $y$  は  $0$  に等しく；
- ・  $X_1$  と  $X_2$  は同一または異なって、水素原子、テトラヒドロピリニル、メチルオキシメチル、tert-ブチル、ベンジル、トリメチルシリルおよび t-ブチルジメチルシリルからなる群から選択され、あるいは
- ・  $X_1$  および  $X_2$  は、酸素原子とともに、下記式の架橋構造を形成し：

20

【0079】

【化11】

30



【0080】

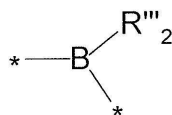
式中：

- スター (\*) は、酸素原子に対する結合を意味し、
- $R'_2$  と  $R''_2$  は、同一または異なって、水素および  $C_1 - C_{11}$  アルキル基からなる群から選択され、あるいは
- ・  $X_1$  および  $X_2$  は、酸素原子とともに、下記式のボロン酸エステルを形成し：

40

【0081】

【化12】



【0082】

式中：

50



- スター ( \* ) は、酸素原子に対する結合を意味し、
- $R'_{2'}$  は、 $C_6 - C_{18}$  アリール基、 $C_7 - C_{18}$  アラルキル基および  $C_2 - C_{18}$  アルキル基 (好ましくは  $C_6 - C_{18}$  アリール基、より好ましくはフェニル基) からなる群から選択される。

## 【0083】

好ましくは、 $R'_2$  と  $R'_{2'}$  が  $C_1 - C_{11}$  アルキル基である場合、炭化水素含有鎖は直鎖である。好ましくは、 $C_1 - C_{11}$  アルキル基は、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $n$ -ペンチル、 $n$ -ヘキシル、 $n$ -ヘプチル、 $n$ -オクチル、 $n$ -ノニル、 $n$ -デシルおよび  $n$ -ウンデシルからなる群から選択される。より好ましくは、 $C_1 - C_{11}$  アルキル基はメチルである。

10

## 【0084】

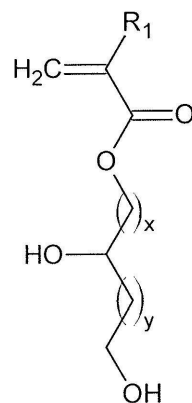
好ましくは、 $R'_{2'}$  が  $C_2 - C_{18}$  アルキル基である場合、炭化水素含有鎖は直鎖である。

## 【0085】

式 (I) のモノマーの中で、式 (I-A) に対応するモノマーが好ましい：

## 【0086】

## 【化13】



(I-A)

20

30

## 【0087】

式中：

- ・  $R_1$  は、 $-H$ 、 $-CH_3$  および  $-CH_2 - CH_3$  (好ましくは  $-H$  および  $-CH_3$ ) からなる群から選択され；
- ・  $x$  は、 $1 \sim 18$  (好ましくは  $2 \sim 18$ 、より好ましくは  $3 \sim 8$ 、さらに好ましくは  $4$ ) の範囲である整数であり；
- ・  $y$  は  $0$  または  $1$  に等しい整数であり、好ましくは、 $y$  は  $0$  に等しい。

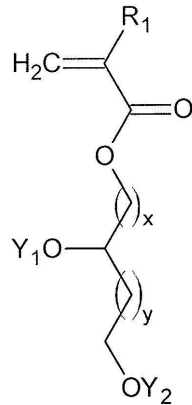
## 【0088】

式 (I) のモノマーの中で、式 (I-B) に対応するモノマーが好ましい：

## 【0089】

40

## 【化 1 4】



10

(I-B)

## 【 0 0 9 0】

式中：

- ・  $R_1$  は、 $-H$ 、 $-CH_3$  および  $-CH_2-CH_3$  (好ましくは  $-H$  および  $-CH_3$ ) からなる群から選択され；
- ・  $x$  は、 $1 \sim 18$  (好ましくは  $2 \sim 18$ 、より好ましくは  $3 \sim 8$ 、さらに好ましくは  $4$ ) の範囲である整数であり；
- ・  $y$  は  $0$  または  $1$  に等しい整数であり、好ましくは、 $y$  は  $0$  に等しく；
- ・  $Y_1$  と  $Y_2$  は、同一または異なって、テトラヒドロピラニル、メチルオキシメチル、tert-ブチル、ベンジル、トリメチルシリルおよび t-ブチルジメチルシリルからなる群から選択され、

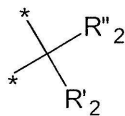
20

あるいは

- ・  $Y_1$  および  $Y_2$  は、酸素原子とともに、下記式の架橋構造を形成し、

## 【 0 0 9 1】

## 【化 1 5】



30

## 【 0 0 9 2】

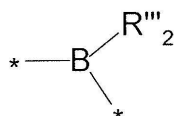
(式中：

- スター (  $*$  ) は、酸素原子に対する結合を意味し、
- $R'_2$  と  $R''_2$  は、同一または異なって、水素および  $C_1 - C_{11}$  アルキル基からなる群から選択される。)、あるいは
- ・  $Y_1$  および  $Y_2$  は、酸素原子とともに、下記式のボロン酸エステルを形成する。

40

## 【 0 0 9 3】

## 【化 1 6】



## 【 0 0 9 4】

(式中：

- スター (  $*$  ) は、酸素原子に対する結合を意味し、

50

-  $R'_{12}$  は、 $C_6 - C_{18}$  アリール基、 $C_7 - C_{18}$  アラルキル基および  $C_2 - C_{18}$  アルキル基（好ましくは  $C_6 - C_{18}$  アリール基、より好ましくはフェニル基）からなる群から選択される。）

【0095】

好ましくは、 $R'_{12}$  と  $R'_{12}$  が  $C_1 - C_{11}$  アルキル基である場合、炭化水素含有鎖は直鎖である。好ましくは、 $C_1 - C_{11}$  アルキル基は、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $n$ -ペンチル、 $n$ -ヘキシル、 $n$ -ヘプチル、 $n$ -オクチル、 $n$ -ノニル、 $n$ -デシルおよび  $n$ -ウンデシルからなる群から選択される。より好ましくは、 $C_1 - C_{11}$  アルキル基はメチルである。

【0096】

好ましくは、 $R'_{12}$  が  $C_2 - C_{18}$  アルキル基である場合、炭化水素含有鎖は直鎖である。

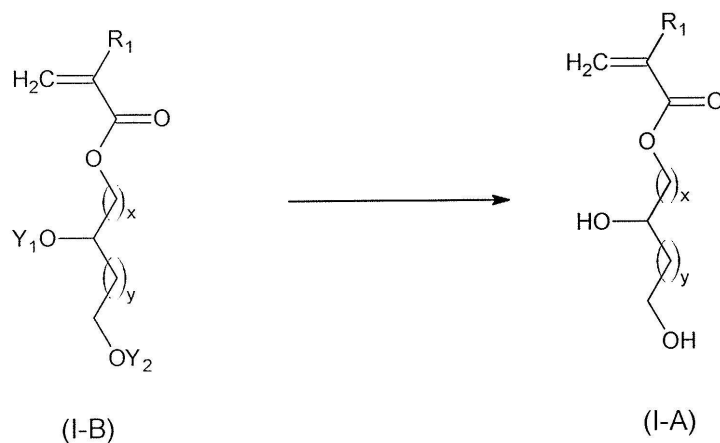
【0097】

（モノマー M1 の作製）

一般式（I-A）のモノマー M1 は、下に示す反応式 1 による一般式（I-B）のモノマーのアルコール官能基の脱保護によって得られる：

【0098】

【化 17】



（式 1）

【0099】

$R_1$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $x$  および  $y$  は、上述の一般式（I-B）に定義されている。

【0100】

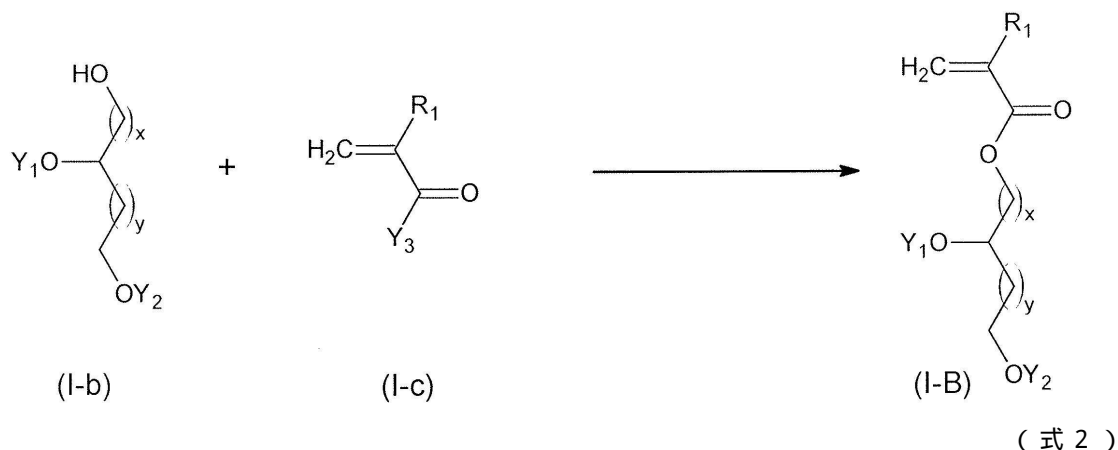
一般式（I-B）のモノマーのジオール基の脱保護の反応は、当業者に周知である。当業者は、保護基  $Y_1$  および  $Y_2$  の官能基の性質から脱保護反応条件を適応させる方法を理解できる。

【0101】

一般式（I-B）のモノマー M1 は、一般式（I-c）の化合物と、一般式（I-b）のアルコール化合物との反応において、以下の反応式 2 により得ることができる：

【0102】

## 【化 18】



10

## 【0103】

式中：

- $Y_3$  は、ハロゲン原子（好ましくは塩素原子）、 $-OH$ 、および  $O-C(O)-R'_1$ （ここで、 $R'_1$  は、 $-H$ 、 $-CH_3$  および  $-CH_2-CH_3$ （好ましくは  $-H$  および  $-CH_3$ ）からなる群から選択される）からなる群から選択され；
- $R_1$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $x$  および  $y$  は、一般式（I-B）で示されたものと同じ意味を有している。

20

## 【0104】

これらのカップリング反応は当業者に周知である。

## 【0105】

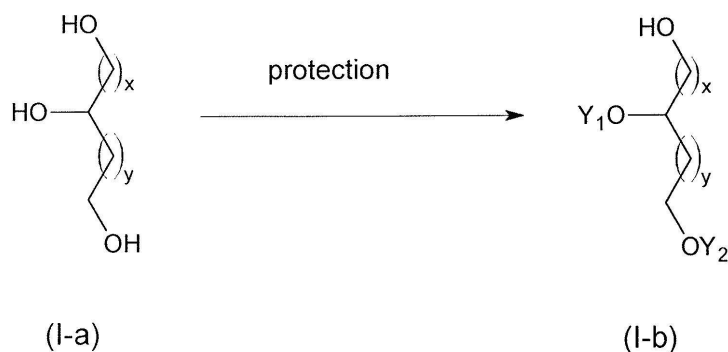
一般式（I-c）の化合物は、Sigma-Aldrich（登録商標）またAlfa Aesar（登録商標）などの供給業者から商業上利用可能である。

## 【0106】

一般式（I-b）のアルコール化合物は、対応する式（I-a）の多価アルコールから、次の反応式3によりジオール基を保護することにより得られる：

## 【0107】

## 【化 19】



30

40

## 【0108】

$x$ 、 $y$ 、 $Y_1$  および  $Y_2$  は、一般式（I-B）に定義されている。

## 【0109】

一般式（I-a）の化合物のジオール基の保護反応は、当業者に周知である。当業者は、保護基  $Y_1$  および  $Y_2$  の官能基の性質から保護反応条件を適応させる方法を理解できる。

## 【0110】

一般式（I-a）の多価アルコールは、Sigma-Aldrich（登録商標）またAlfa Aesar（登録商標）などの供給業者から商業上利用可能である。

50

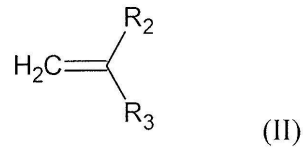
【 0 1 1 1 】

(モノマー M 2)

本発明のランダム共重合体の第 2 のモノマーは一般式 ( I I ) を有する：

【 0 1 1 2 】

【 化 2 0 】



10

【 0 1 1 3 】

式中：

・  $\text{R}_2$  は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$  および  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、好ましくは  $-\text{H}$  および  $-\text{CH}_3$  からなる群から選択され；

・  $\text{R}_3$  は、 $\text{C}_6-\text{C}_{18}$  アリール基、 $\text{R}'_3$  によって置換された  $\text{C}_6-\text{C}_{18}$  アリール基、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}'_3$ 、 $-\text{O}-\text{R}'_3$ 、 $-\text{S}-\text{R}'_3$  および  $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{R}'_3$  基（ここで  $\text{R}'_3$  は  $\text{C}_1-\text{C}_{30}$  アルキル基）からなる群から選択される。

【 0 1 1 4 】

好ましくは、 $\text{R}'_3$  は、炭化水素含有鎖が直鎖である、 $\text{C}_1-\text{C}_{30}$  アルキル基である。

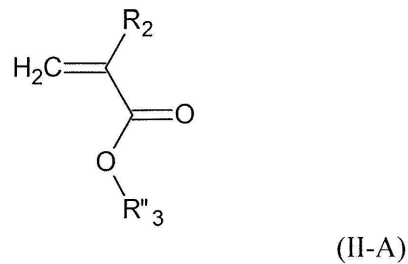
20

【 0 1 1 5 】

式 ( I I ) のモノマーの中で、式 ( I I - A ) に対応するモノマーが好ましい：

【 0 1 1 6 】

【 化 2 1 】



30

【 0 1 1 7 】

式中：

・  $\text{R}_2$  は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$  および  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、好ましくは  $-\text{H}$  および  $-\text{CH}_3$  からなる群から選択され；

・  $\text{R}''_3$  は  $\text{C}_1-\text{C}_{14}$  アルキル基である。

【 0 1 1 8 】

「 $\text{C}_1-\text{C}_{14}$  アルキル基」とは、1 ~ 14 個の炭素原子を含む、飽和の直鎖または分岐鎖の炭化水素含有鎖を意味する。好ましくは、炭化水素含有鎖は直鎖である。好ましくは、炭化水素含有鎖は 4 ~ 12 個の炭素原子を含む。

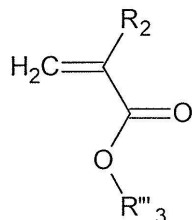
40

【 0 1 1 9 】

式 ( I I ) のモノマーの中で、式 ( I I - B ) に対応するモノマーも好ましい：

【 0 1 2 0 】

## 【化 2 2】



(II-B)

10

## 【0 1 2 1】

式中：

- ・  $R_2$  は、 $-H$ 、 $-CH_3$  および  $-CH_2-CH_3$ 、好ましくは  $-H$  および  $-CH_3$  からなる群から選択され；
- ・  $R'''_3$  は  $C_{15}-C_{30}$  アルキル基である。

## 【0 1 2 2】

「 $C_{15}-C_{30}$  アルキル基」とは、15～30個の炭素原子を含む、飽和の直鎖または分岐鎖の炭化水素含有鎖を意味する。好ましくは、炭化水素含有鎖は直鎖である。好ましくは、炭化水素含有鎖は16～24個の炭素原子で構成される。

## 【0 1 2 3】

20

(モノマーM2の調製)

式(II)、(II-A)、および(II-B)のモノマーは当業者に周知であり、Sigma-Aldrich(登録商標)およびTCI(登録商標)によって上市されている。

## 【0 1 2 4】

(好ましいポリジオール共重合体)

一実施態様では、好ましいランダム共重合体は、少なくとも以下のモノマーの共重合に起因する：

- ・ 上述した一般式(I)(特に上述した一般式(I-A))の第1のモノマーM1；
- ・ 上述した式(II)の第2のモノマーM2(式中 $R_2$ は $-H$ であり、 $R_3$ は $C_6-C_{18}$ アリール基であり、好ましくは、 $R_3$ はフェニルである)。

30

## 【0 1 2 5】

別の実施態様では、好ましいランダム共重合体は、少なくとも以下のモノマーの共重合に起因する：

- ・ 上述した一般式(I)(特に上述した一般式(I-A))の第1のモノマーM1；
- ・ 上述した式(II-A)の第2のモノマーM2；および
- ・ 上述した式(II-B)の第3のモノマーM2。

## 【0 1 2 6】

この他の実施態様によれば、好ましいランダム共重合体は、少なくとも以下のモノマーの共重合に起因する：

- ・ 上述した一般式(I)(特に上述した一般式(I-A))の第1のモノマーM1；
- ・ 式(II-A)の第2のモノマーM2(式中、 $R_2$ は $-CH_3$ である。また、 $R'''_3$ は、 $C_4-C_{12}$ アルキル基(好ましくは直鎖 $C_4-C_{12}$ アルキル基)である)；
- ・ 式(II-B)の第3のモノマーM2(式中、 $R_2$ は $-CH_3$ である。また、 $R'''_3$ は、 $C_{16}-C_{24}$ アルキル基(好ましくは直鎖 $C_{16}-C_{24}$ アルキル基)である)。

40

## 【0 1 2 7】

この実施態様によると、好ましいランダム共重合体は、少なくとも以下のモノマーの共重合に起因する：

- ・ 上述した一般式(I)(特に上述した一般式(I-A))の第1のモノマーM1；
- ・ メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸n-デシルおよびメタクリル酸n-ドデシル

50

からなる群から選択された第2のモノマーM2；

・メタクリル酸パルミチル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸アラキジルおよびメタクリル酸ベヘニルからなる群から選択された第3のモノマーM2。

【0128】

(ポリジオール共重合体の調製方法)

当業者は、一般的な知識を用いることによりポリジオールランダム共重合体A1を合成することが可能である。

【0129】

共重合は、塊状重合または有機溶媒中の溶液で、フリーラジカルを生成する化合物によって開始することが可能である。例えば、本発明の共重合体は、ラジカル共重合、特に、精密ラジカル共重合（例えば、可逆的付加開裂連鎖移動反応（RAFT）や、原子移動ラジカル重合（ATRP）と呼ばれる方法）として知られている方法によって得られる。従来のラジカル重合およびテロメリゼーションも、本発明の共重合体の調製のために使用できる(Moad, G.; Solomon, D. H., The Chemistry of Radical Polymerization. 2nd ed.; Elsevier Ltd: 2006; p 639; Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. Handbook of Radical Polymerization; Wiley-Interscience: Hoboken, 2002; p 936)。

【0130】

ポリジオールランダム共重合体A1の調製のための方法は、少なくとも下記の化合物を接触させる少なくとも1段階の重合工程(a)を含む：

i) 上述した一般式(I)の第1のモノマーM1；

ii) 一般式(II)の少なくとも1種の第2のモノマーM2；

iii) 少なくとも1種のフリーラジカル源。

【0131】

一実施態様では、方法は少なくとも1種の連鎖移動剤iv)をさらに含むことが可能である。

【0132】

「フリーラジカル源」とは、外殻でペアにならない1個以上の電子を有する化学種を生成することを可能にする化学化合物を意味する。当業者は、公知であって、重合方法（特に精密ラジカル重合）にふさわしいフリーラジカルのどんなフリーラジカル源も使用できる。フリーラジカル源のうち、好ましいものを以下に例示する：過酸化ベンゾイル、tert-ブチルペルオキシド、ジアゾ化合物（例えばアゾビスイソブチロニトリル）、過酸素化された化合物（例えば過硫酸塩または過酸化水素）、レドックス系（例えばFe<sup>2+</sup> 酸化物、過硫酸ナトリウム/メタ重亜硫酸ナトリウム混合物、あるいはアスコルビン酸/過酸化水素混合物）、または、光化学的に、または電離放射線（例えば紫外線あるいはγ線）によって開裂されうる化合物。

【0133】

「連鎖移動剤」とは、連鎖移動反応によって高分子鎖の均質な成長を保証することを目的とする化合物を意味し、連鎖移動反応は成長中の種（炭素ラジカルを末端とするポリマー鎖）と、ドーマント種（連鎖移動剤を末端とするポリマー鎖）との間で可逆的である。この可逆的な連鎖移動により、このように調製された共重合体の分子量を制御することが可能となる。好ましくは、本発明の方法では、連鎖移動剤はチオカルボニルチオ基、-S-C(=S)-で構成される。連鎖移動剤の例として、ジチオエステル、トリチオカーボネート、キサントゲン酸塩およびジチオカーバメートが挙げられる。好ましい連鎖移動剤はジチオ安息香酸クミルまたは2-シアノ-2-プロピルベンゾジチオエートである。

【0134】

「連鎖移動剤」とは、また、モノマー分子の追加による生成中に高分子鎖の成長を制限し、新たな鎖を開始させることを目的とする化合物を意味し、最終的な分子量を制限するかさらにコントロールすることを可能にする。そのようなタイプの連鎖移動剤はテロメリゼーションの中で使用される。好ましい連鎖移動剤はシステアミンである。

【0135】

一実施態様では、ポリジオールランダム共重合体を調製する方法には下記を含む：

- 少なくとも1つの、上述される重合工程（a）、（ここで、モノマーM1およびM2は水素と異なる $X_1$ および $X_2$ とともに選択される）、そしてさらに、
- 少なくとも1つの、前記工程（a）により得られた共重合体のジオール基の脱保護工程（b）を含み、これにより $X_1$ および $X_2$ が同一で、水素原子である共重合体を得ることができる。

【0136】

一実施態様では、重合工程（a）は、少なくとも1種のモノマーM1を、異なる $R_3$ 基を有する少なくとも2種のモノマーM2と接触させる工程を含む。

【0137】

この実施態様では、モノマーM2のうちの一方は上述される一般式（II-A）を有し、他方は上述される一般式（II-B）を有している。

【0138】

一般式（I）、（I-A）、（I-B）、（II-A）および（II-B）のための採択および定義は、さらに上述する方法に当てはまる。

【0139】

（ポリジオール共重合体A1の特性）

ポリジオールランダム共重合体A1は櫛形共重合体である。

【0140】

「櫛形共重合体」とは、主鎖（またはバックボーンとも呼ばれる）および側鎖を有する共重合体を意味する。側鎖は主鎖の片側（on either side）のペンダントである。各側鎖の長さは主鎖の長さより短い。図2に、櫛形共重合体の概略図を図示する。

【0141】

共重合体A1は、重合性基（特にメタクリレート基またはスチレン基）のバックボーンと、ジオール基で置換または非置換の炭化水素含有鎖が混合している側鎖を有する。

【0142】

式（I）および（II）のモノマーは、同一、または実質的に同一の反応性の重合性基を有するため、得られる共重合体では、ジオール基によって置換されていないアルキル鎖からなるモノマーに対して、ジオール基を有するモノマーが共重合体のバックボーンに沿ってランダムに分布している。

【0143】

ポリジオールランダム共重合体A1は、温度、圧力、剪断速度のような外部刺激に敏感であるという長所を持ち、この感度は、特性の変化によって実証される。刺激に応じて共重合体鎖の空間的構造が変化し、共重合体中のジオール基が、架橋反応を発生し得る会合反応（reactions of association）や、交換反応に到達しやすくなったり、到達しにくくなる。

これらの会合工程および交換工程は可逆的である。ランダム共重合体A1は感熱性の共重合体であり、温度変化に敏感である。

【0144】

好ましくは、ポリジオールランダム共重合体A1の側鎖は、8～20個の炭素原子（好ましくは9～15個の炭素原子）の平均長さを有している。「側鎖の平均長さ」とは、共重合体を構成する各モノマーの側鎖の平均長さを意味する。当業者は、ポリジオールランダム共重合体を構成するモノマーのタイプおよび比率を適切に選択することにより、目的とする平均長さを得ることができる。この平均鎖長を選択することにより、共重合体が溶かされる温度が何度であっても、疎水性媒体において可溶のポリマーを得ることができる。したがって、ポリジオールランダム共重合体A1は疎水性媒体に対して混和性である。「疎水性媒体」とは、水に親和性を有さないあるいは非常に小さな親和性を有する媒体を意味し、したがって、水または水性媒体とは相溶しない。

【0145】

好ましくは、ポリジオールランダム共重合体A1は、前記共重合体中、1～30%（好

10

20

30

40

50



ましくは5～25%、より好ましくは9～21%の式(I)のモノマーM1のモル百分率を有している。

【0146】

好ましい実施態様では、ポリジオールランダム共重合体A1は、前記共重合体中、

- ・1～30%（好ましくは5～25%、より好ましくは9～21%）の式(I)のモノマーM1のモル百分率を有しており、
- ・8～92%の式(II-A)のモノマーM2のモル百分率を有しており、
- ・0.1～62%の式(II-B)のモノマーM2のモル百分率を有している。

共重合体中のモノマーのモル百分率は、共重合体の合成のための利用されたモノマーの量に直接起因する。

10

【0147】

好ましい実施態様では、ポリジオールランダム共重合体A1は、前記共重合体中、

- ・1～30%の式(I)のモノマーM1のモル百分率を有しており、
- ・8～62%の式(II-A)のモノマーM2のモル百分率を有しており、
- ・8～91%の式(II-B)のモノマーM2のモル百分率を有している。

共重合体中のモノマーのモル百分率は、共重合体の合成のための利用されたモノマーの量に直接起因する。

【0148】

好ましくは、ポリジオールランダム共重合体A1は、100～2000（好ましくは150～1000）の数平均重合度を有している。公知であるように、重合度は、精密ラジカル重合技術、テロメリゼーション技術を既知の方法で使用するにより、あるいは本発明の共重合体が従来のラジカル重合によって調製されている場合に、フリーラジカル源の量を調節することによって、コントロールされる。

20

【0149】

好ましくは、ポリジオールランダム共重合体A1は、1.05～3.75（好ましくは1.10～3.45）の多分散指数(PDI)を有している。多分散指数はポリスチレン換算を使用して、サイズ排除クロマトグラフィーによる測定によって得られる。

【0150】

好ましくは、ポリジオールランダム共重合体A1は、10,000から400,000 g/mol（好ましくは25,000～150,000 g/mol）の範囲である数平均モル質量を有しており、数平均モル質量は、ポリスチレン換算を使用して、サイズ排除クロマトグラフィー測定によって得られる。

30

【0151】

ポリスチレン換算を使用するサイズ排除クロマトグラフィーによる測定法は、以下の著作(Fontanille, M.; Gnanou, Y., Chimie et physico-chimie des polymères.2nd ed.; Dunod: 2010; p 546)に記載される。

【0152】

(o化合物A2)

(ボロン酸ジエステル化合物A2)

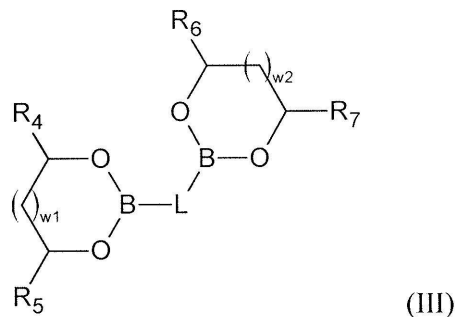
一実施態様では、2つのボロン酸エステル官能基を有する化合物A2は一般式(III)

40

を有する：

【0153】

## 【化 2 3】



10

## 【 0 1 5 4 】

式中：

- ・  $w_1$  と  $w_2$  は同一または異なって、0 または 1 に等しい整数であり、
- ・  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  および  $R_7$  は、同一または異なって、水素原子、および 1 ~ 24 個の炭素原子（好ましくは 4 ~ 18 個の炭素原子、より好ましくは 6 ~ 14 個の炭素原子）を有する炭化水素含有基からなる群から選択され；
- ・  $L$  は二価の連結基であり、 $C_6 - C_{18}$  アリール基、 $C_7 - C_{24}$  アラルキル基および  $C_2 - C_{24}$  炭化水素含有鎖（好ましくは  $C_6 - C_{18}$  アリール基）からなる群から選択される。

## 【 0 1 5 5 】

20

「1 ~ 24 個の炭素原子を有する炭化水素含有基」とは、1 ~ 24 個の炭素原子を有する、直鎖または分岐鎖のアルキル基かアルケニル基を意味する。好ましくは、炭化水素含有基は 4 ~ 18 個の炭素原子（好ましくは 6 ~ 14 個の炭素原子）を含む。好ましくは、炭化水素含有基は直鎖アルキル基である。

## 【 0 1 5 6 】

「 $C_2 - C_{24}$  炭化水素含有鎖」とは、2 ~ 24 個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖のアルキル基かアルケニル基を意味する。好ましくは、炭化水素含有鎖は直鎖アルキル基である。好ましくは、炭化水素含有鎖は 6 ~ 16 個の炭素原子を含む。

## 【 0 1 5 7 】

本発明の一実施態様では、化合物 A 2 は、上述した一般式 (III) の化合物であり、

30

- ここで：
- ・  $w_1$  と  $w_2$  は同一または異なって、0 または 1 に等しい整数であり；
- ・  $R_4$  と  $R_6$  は同一で、水素原子であり；
- ・  $R_5$  と  $R_7$  は同一で、1 ~ 24 個の炭素原子（好ましくは 4 ~ 18 個の炭素原子、より好ましくは 6 ~ 16 個の炭素原子）を有する炭化水素含有基（好ましくは直鎖アルキル基）であり；
- ・  $L$  は二価の連結基で、 $C_6 - C_{18}$  アリール基（好ましくはフェニル基）である。

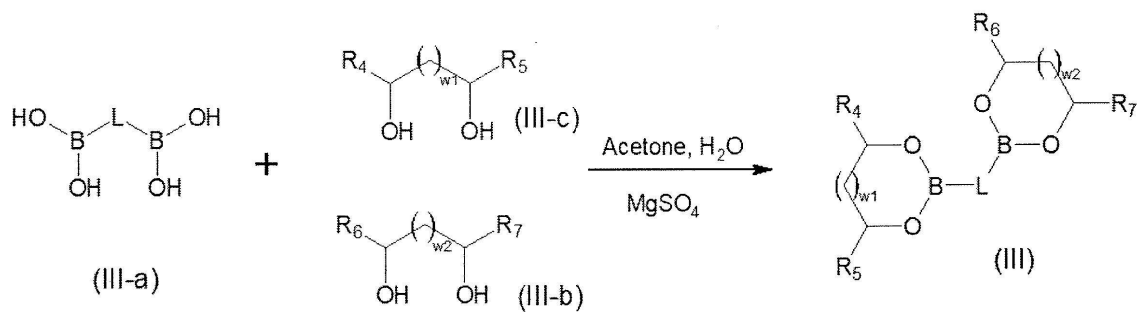
## 【 0 1 5 8 】

上述した式 (III) のボロン酸ジエステル化合物 A 2 は、反応式 4 に示すように、一般式 (III - a) のボロン酸と、一般式 (III - b) および (III - c) の化合物

40

## 【 0 1 5 9 】

## 【化 2 4】



10

(式 4)

## 【0160】

$w_1$ 、 $w_2$ 、 $L$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  および  $R_7$  は上に定義される。

## 【0161】

実際、化合物 (III-a) のボロン酸官能基と、式 (III-b) および式 (III-c) の化合物のジオール基との縮合によって、2つのボロン酸エステル官能基を有する化合物 (式 (III) の化合物) が得られる。この工程は、当業者に周知の方法によって行なわれる。

## 【0162】

本発明では、一般式 (III-a) の化合物は、水の存在下で、アセトンのような極性溶媒に溶解される。水の存在により、式 (III-a) のボロン酸の分子と、式 (III-b) の化合物から得られたボロキシ分子との間の化学平衡を変化させることが可能になる。ボロン酸が常温でボロキシの分子を自然に形成できることは、実際周知である。ただし、ボロキシ分子の存在は本発明において望ましくない。

20

## 【0163】

縮合反応は、硫酸マグネシウムのような脱水剤の存在下で起こる。この脱水剤により、最初に導入された水分子や、式 (III-a) の化合物と式 (III-b) の化合物の間の縮合反応によって放出された水分子、および式 (III-a) の化合物と式 (III-c) の化合物の間の縮合反応によって放出された水分子を捕捉することが可能になる。

## 【0164】

一実施態様では、化合物 (III-b) および化合物 (III-c) は同一である。

30

## 【0165】

当業者は、式 (III) の製品を得るにあたり、式 (III-b) および/または式 (III-c) の試薬の量、および式 (III-a) の試薬の量を適応させる方法を知っている。

## 【0166】

(ポリ(ボロン酸エステル)ランダム共重合体化合物 A2)

別の実施態様では、少なくとも2つのボロン酸エステル官能基を有する化合物 A2 は、下記に述べられる式 (IV) の少なくとも1種のモノマー M3 と、下記に述べられる式 (V) の少なくとも1種のモノマー M4 との共重合に起因するポリ(ボロン酸エステル)ランダム共重合体である。

40

## 【0167】

以下の明細書では、用語「ボロン酸エステルランダム共重合体」または「ポリ(ボロン酸エステル)ランダム共重合体」は同義であり、同じ共重合体を意味する。

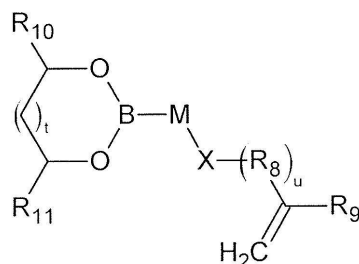
## 【0168】

(式 (IV) のモノマー M3)

ボロン酸エステルランダム共重合体化合物 A2 のモノマー M3 は、一般式 (IV) を有する：

## 【0169】

## 【化 25】



(IV)

## 【0170】

10

式中：

- ・ t は 0 または 1 に等しい整数であり；
- ・ u は 0 または 1 に等しい整数であり；
- ・ M と R<sub>8</sub> は二価の連結基で、同一または異なって、C<sub>6</sub> - C<sub>18</sub> アリール基、C<sub>7</sub> - C<sub>24</sub> アラルキル基および C<sub>2</sub> - C<sub>24</sub> アルキル基（好ましくは C<sub>6</sub> - C<sub>18</sub> アリール基）からなる群から選択され；
- ・ X は、- O - C(O) -、- C(O) - O -、- C(O) - N(H) -、- N(H) - C(O) -、- S -、- N(H) -、- N(R'<sub>4</sub>) -、および - O - からなる群から選択された官能基であり（ここで R'<sub>4</sub> は 1 ~ 15 個の炭素原子を含む炭化水素含有鎖である）；
- ・ R<sub>9</sub> は、- H、- CH<sub>3</sub> および - CH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub>（好ましくは - H および - CH<sub>3</sub>）からなる群から選択され；
- ・ R<sub>10</sub> と R<sub>11</sub> は、同一または異なって、水素原子、および 1 ~ 24 個の炭素原子（好ましくは 4 ~ 18 個の炭素原子、より好ましくは 6 ~ 12 個の炭素原子）を有する炭化水素含有鎖からなる群から選択される。

20

## 【0171】

「C<sub>2</sub> - C<sub>24</sub> アルキル基」とは、飽和の、2 ~ 24 個の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖の炭化水素含有鎖を意味する。好ましくは、炭化水素含有鎖は直鎖である。好ましくは、炭化水素含有鎖は 6 ~ 16 個の炭素原子を含む。

## 【0172】

「1 ~ 15 個の炭素原子を含む炭化水素含有鎖」とは、1 ~ 15 個の炭素原子を含む、直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルケニル基を意味する。好ましくは、炭化水素含有鎖は直鎖アルキル基である。好ましくは、炭化水素含有鎖は 1 ~ 8 個の炭素原子を含む。

30

## 【0173】

「1 ~ 24 個の炭素原子を含む炭化水素含有鎖」とは、1 ~ 24 個の炭素原子を含む、直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルケニル基を意味する。好ましくは、炭化水素含有鎖は直鎖アルキル基である。好ましくは、炭化水素含有鎖は 4 ~ 18 個の炭素原子（好ましくは 6 ~ 12 個の炭素原子）を含む。

## 【0174】

一実施態様では、モノマー M3 は一般式 (IV) を有し、式中：

40

- ・ t は 0 または 1 に等しい整数であり；
- ・ u は 0 または 1 に等しい整数であり；
- ・ M と R<sub>8</sub> は異なる二価の連結基であって、M は C<sub>6</sub> - C<sub>18</sub> アリール基、好ましくはフェニルであり、R<sub>8</sub> は C<sub>7</sub> - C<sub>24</sub> アラルキル基（好ましくはベンジル）である；
- ・ X は、- O - C(O) -、- C(O) - O -、- C(O) - N(H) - および - O -（好ましくは - C(O) - O - または - O - C(O) -）からなる群から選択された官能基であり；
- ・ R<sub>9</sub> は、- H、- CH<sub>3</sub>（好ましくは - H）からなる群から選択され；
- ・ R<sub>10</sub> と R<sub>11</sub> は異なって、R<sub>10</sub> または R<sub>11</sub> のうち的一方は、H であり、かつ他方の R<sub>10</sub> または R<sub>11</sub> は、炭化水素含有鎖 [好ましくは 1 ~ 24 個（より好ましくは 4 ~ 18 個、さらに好ましくは 6 ~ 12 個）の炭素原子を有する直鎖アルキル基] である。

50

## 【 0 1 7 5 】

(式 ( I V ) のモノマー M 3 の合成)

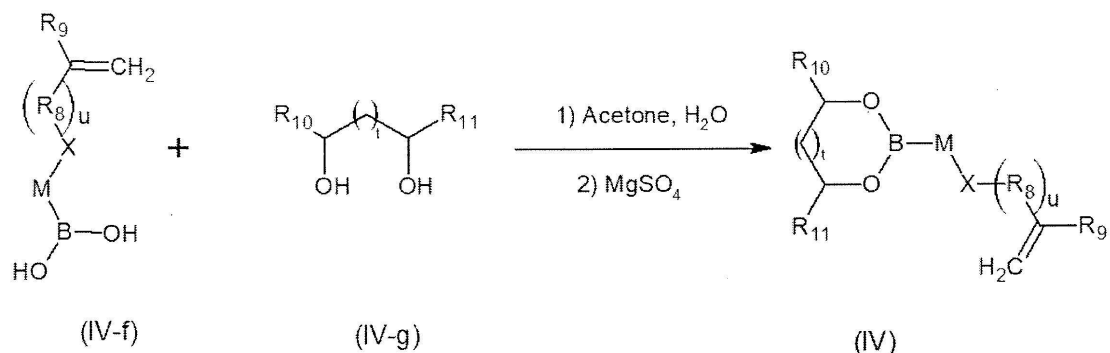
特に記載がなければ、以下の式において、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $M$ 、 $u$ 、 $t$ 、 $X$ 、 $R_8$ 、 $R'_4$  および  $R_9$  は、上記の式 ( I V ) と同じ定義を有している。

## 【 0 1 7 6 】

式 ( I V ) のモノマー M 3 は、特に、反応式 5 による、一般式 ( I V - f ) のボロン酸と一般式 ( I V - g ) のジオール化合物との縮合を少なくとも 1 工程含む調製方法から得られる：

## 【 0 1 7 7 】

## 【 化 2 6 】



10

20

(式 5)

## 【 0 1 7 8 】

実際、式 ( I V - f ) の化合物のボロン酸官能基と、式 ( I V - g ) の化合物のジオール基との縮合によって、式 ( I V ) のボロン酸エステル化合物が得られる。この工程は、当業者に周知の方法によって行なわれる。

## 【 0 1 7 9 】

本発明では、一般式 ( I V - f ) の化合物は水の存在下でアセトンのような極性溶媒に溶解される。縮合反応は、硫酸マグネシウムのような脱水剤の存在下で起こる。

## 【 0 1 8 0 】

式 ( I V - g ) の化合物は、次の供給業者から商業上入手可能である：Sigma-Aldrich (登録商標)、Alfa Aesar (登録商標) および T C I (登録商標)。

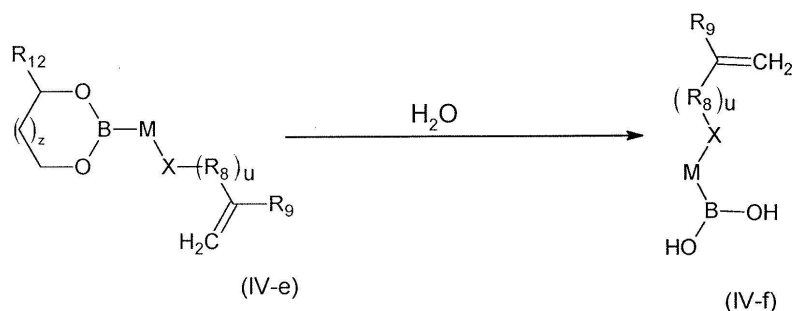
30

## 【 0 1 8 1 】

式 ( I V - f ) の化合物は、次の反応式 6 による加水分解によって式 ( I V - e ) の化合物から直接得られる：

## 【 0 1 8 2 】

## 【 化 2 7 】



40

(式 6)

## 【 0 1 8 3 】

式中：

- ・  $z$  は 0 または 1 に等しい整数であり；
- ・  $R_{12}$  は、 $-H$ 、 $-CH_3$  および  $-CH_2-CH_3$  からなる群から選択され；

50

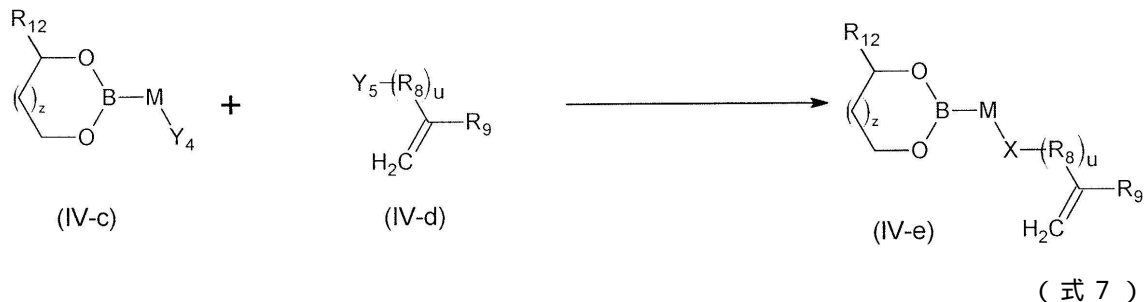
・  $u$ 、 $X$ 、 $M$ 、 $R_8$  および  $R_9$  は、上に定義される。

【0184】

式(IV-e)の化合物は、次の反応式7により、式(IV-c)の化合物と式(IV-d)の化合物との反応によって得られる：

【0185】

【化28】



10

【0186】

式中

・  $z$ 、 $u$ 、 $R_{12}$ 、 $M$ 、 $R'_4$ 、 $R_9$  および  $R_8$  は上に定義され；

および、この式において：

・  $X$  が  $-O-C(O)-$  を表わす場合、 $Y_4$  はアルコール官能基  $-OH$  またはハロゲン原子（好ましくは塩素原子または臭素原子）を表わし、 $Y_5$  はカルボン酸官能基  $-C(O)-OH$  であり；

20

・  $X$  が  $-C(O)-O-$  を表わす場合、 $Y_4$  はカルボン酸官能基  $-C(O)-OH$  を表わし、 $Y_5$  は、アルコール官能基  $-OH$  またはハロゲン原子（好ましくは塩素原子または臭素原子）であり；

・  $X$  が  $-C(O)-N(H)-$  を表わす場合、 $Y_4$  はカルボン酸官能基  $-C(O)-OH$  または  $-C(O)-Hal$  官能基を表わし、 $Y_5$  はアミン官能基  $NH_2$  であり；

・  $X$  が  $-N(H)-C(O)-$  を表わす場合、 $Y_4$  はアミン官能基  $NH_2$  を表わし、 $Y_5$  はカルボン酸官能基  $-C(O)-OH$  または  $-C(O)-Hal$  官能基であり；

・  $X$  が  $-S-$  を表わす場合、 $Y_4$  はハロゲン原子であり、 $Y_5$  はメルカプト官能基  $-SH$  であるか、あるいは  $Y_4$  はメルカプト官能基  $-SH$  であり、 $Y_5$  はハロゲン原子であり；

30

・  $X$  が  $-N(H)-$  を表わす場合、 $Y_4$  はハロゲン原子であり、 $Y_5$  はアミン官能基  $-NH_2$  であるか、あるいは、 $Y_4$  はアミン官能基  $-NH_2$  であり、 $Y_5$  はハロゲン原子であり；

・  $X$  が  $-N(R'_4)-$  を表わす場合、 $Y_4$  はハロゲン原子であり、 $Y_5$  はアミン官能基  $N(H)(R'_4)$  であるか、あるいは、 $Y_4$  はアミン官能基  $-N(H)(R'_4)$  であり、 $Y_5$  はハロゲン原子であり；

・  $X$  が  $-O-$  を表わす場合、 $Y_4$  はハロゲン原子であり、 $Y_5$  はアルコール官能基  $-OH$  であるか、あるいは、 $Y_4$  はアルコール官能基  $-OH$  であり、 $Y_5$  はハロゲン原子である。

【0187】

40

これらのエステル化、エーテル化、チオエーテル化、アルキル化または縮合反応（アミン官能基とカルボン酸官能基の間の反応）は、当業者に周知である。したがって、当業者は、式(IV-e)の化合物を得るにあたり、 $Y_1$  と  $Y_2$  の基の化学の性質に依存する反応条件を選択することができる。

【0188】

式(IV-d)の化合物は、以下の供給業者から商業上入手可能である：Sigma-Aldrich（登録商標）、TCI（登録商標）およびAcros Organics（登録商標）。

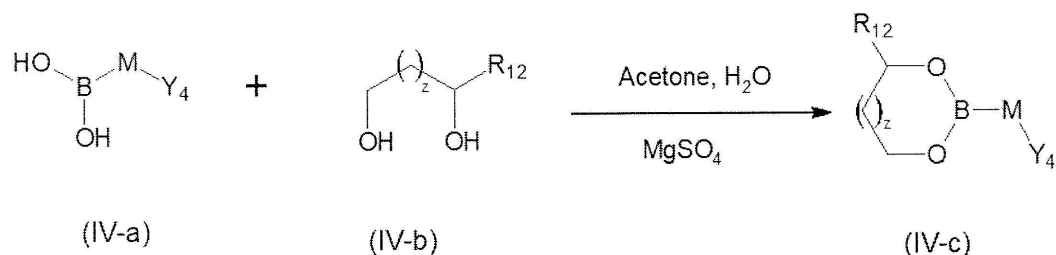
【0189】

式(IV-c)の化合物は、式(IV-a)のボロン酸と式(IV-b)の少なくとも1種のジオール化合物との間の縮合反応によって次の反応式8により得られる：

50

【 0 1 9 0 】

【 化 2 9 】



( 式 8 )

10

【 0 1 9 1 】

式中、M、Y<sub>4</sub>、zおよびR<sub>12</sub>は、上に定義される。

【 0 1 9 2 】

式(IV-b)の化合物の中で、R<sub>12</sub>がメチルでありz = 0である化合物が好ましい。

【 0 1 9 3 】

式(IV-a)および(IV-b)の化合物は、次の供給業者から商業上利用可能である：Sigma-Aldrich(登録商標)、Alfa Aesar(登録商標)およびTCI(登録商標)。

【 0 1 9 4 】

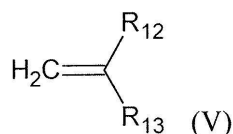
(一般式(V)のモノマーM4)

20

ボロン酸エステルランダム共重合体化合物A2のモノマーM4は、一般式(V)を有する。

【 0 1 9 5 】

【 化 3 0 】



【 0 1 9 6 】

30

式中：

- ・R<sub>12</sub>は、-H、-CH<sub>3</sub>および-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>(好ましくは-Hおよび-CH<sub>3</sub>)からなる群から選択され；
- ・R<sub>13</sub>は、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>アリール基、R'<sub>13</sub>によって置換されたC<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>アリール基、-C(O)-O-R'<sub>13</sub>、-O-R'<sub>13</sub>、-S-R'<sub>13</sub>および-C(O)-N(H)-R'<sub>13</sub>(ここで、R'<sub>13</sub>はC<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>アルキル基)からなる群から選択される。

【 0 1 9 7 】

「C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>アルキル基」とは、1~25個の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖の飽和炭化水素含有鎖を意味する。好ましくは、炭化水素含有鎖は直鎖である。

40

【 0 1 9 8 】

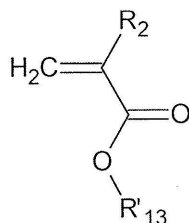
「R'<sub>13</sub>と置換されたC<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>アリール基」とは、6~18個の炭素原子を含む芳香族炭化水素含有化合物であって、芳香環の少なくとも1個の炭素原子は上に定義されるようなC<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>アルキル基によって置換されるアリール基を意味する。

【 0 1 9 9 】

式(V)のモノマーの中で、式(V-A)に対応するモノマーが好ましい：

【 0 2 0 0 】

## 【化 3 1】



(V-A)

10

## 【0201】

式中：

- ・  $R_2$  は、 $-H$ 、 $-CH_3$  および  $-CH_2-CH_3$ （好ましくは  $-H$  および  $-CH_3$ ）からなる群から選択され；
- ・  $R'_{13}$  は  $C_1 - C_{25}$  アルキル基（好ましくは直鎖  $C_1 - C_{25}$  アルキル基、より好ましくは直鎖  $C_1 - C_{15}$  アルキル基）である。

## 【0202】

（モノマー M 4 の調製）

式（V）および（V-A）のモノマーは当業者に周知であり、Sigma-Aldrich（登録商標）および TCI（登録商標）によって上市される。

20

## 【0203】

（ポリ（ボロン酸エステル）ランダム共重合体化合物 A 2 の合成）

当業者は一般的な知識を適用してボロン酸エステルランダム共重合体を合成することが可能である。共重合は、塊状重合または有機溶媒中の溶液で、フリーラジカルを生成する化合物によって開始することが可能である。例えば、ボロン酸エステルランダム共重合体は、ラジカル共重合、特に、精密ラジカル重合（例えば、可逆的付加開裂連鎖移動反応（RAFT）や、原子移動ラジカル重合（ATRP）と呼ばれる方法）として知られている方法によって得られる。従来のラジカル重合およびテロメリゼーションも、本発明の共重合体の調製のための使用できる（Moad, G.; Solomon, D. H., The Chemistry of Radical Polymerization. 2nd ed.; Elsevier Ltd: 2006; p 639; Matyaszewski, K.; Davis, T. P. Handbook of Radical Polymerization; Wiley-Interscience: Hoboken, 2002; p 936）。

30

## 【0204】

ボロン酸エステルランダム共重合体の調製方法は、少なくとも下記の化合物の接触によりもたらされる少なくとも 1 つの重合工程（a）を含む：

- i) 上に定義される一般式（IV）の少なくとも 1 種の第 1 のモノマー M 3 ；
- ii) 上に定義される一般式（V）の少なくとも 1 種の第 2 のモノマー M 4 ；
- iii) 少なくとも 1 種のフリーラジカル源。

## 【0205】

一実施態様では、前記方法は少なくとも 1 種の連鎖移動剤 iv) をさらに含むことが可能である。

40

## 【0206】

一般式（IV）および（V）のための選択と定義は、この方法に当てはまる。

## 【0207】

ラジカル源および連鎖移動剤はポリジオールランダム共重合体の合成のために記載しているものと同様である。ラジカル源および連鎖移動剤のための記載は、さらにこの方法に当てはまる。

## 【0208】

（ポリ（ボロン酸エステル）ランダム共重合体化合物 A 2 の特性）

好ましくは、 $R_{10}$ 、M、 $(R_8)_u$ （ここで  $u$  は 0 または 1 に等しい整数）、および

50



一般式 ( I V ) のモノマー M 3 の X が連なって形成された鎖は、8 ~ 38 個 ( 好ましくは 10 ~ 26 個 ) の総炭素原子数を有している。

【 0 2 0 9 】

好ましくは、ボロン酸エステルランダム共重合体の側鎖は、炭素原子 8 個以上 ( 好ましくは 11 ~ 16 個 ) の平均長さを有している。この鎖長を有することにより、疎水性媒体に対してボロン酸エステルランダム共重合体が可溶性を有することができる。「側鎖の平均の長さ」とは、共重合体を構成する各モノマーの側鎖の平均の長さを意味する。当業者は、ボロン酸エステルランダム共重合体を構成するモノマーのタイプおよび比率を適切に選択することにより、この平均長さを得ることができる。

【 0 2 1 0 】

好ましくは、ボロン酸エステルランダム共重合体は、前記共重合体中、0.25 ~ 20 % ( 好ましくは 1 ~ 10 % ) の式 ( I V ) のモノマーのモル百分率を有している。

【 0 2 1 1 】

好ましくは、ボロン酸エステルランダム共重合体は、前記共重合体中、0.25 ~ 20 % ( 好ましくは 1 ~ 10 % ) の式 ( I V ) のモノマーのモル百分率、および、80 ~ 99.75 % ( 好ましくは 90 ~ 99 % ) の式 ( V ) のモノマーのモル百分率を有している。

【 0 2 1 2 】

好ましくは、ボロン酸エステルランダム共重合体は、50 ~ 1500 ( 好ましくは 80 ~ 800 ) の数平均重合度を有している。

【 0 2 1 3 】

好ましくは、ボロン酸エステルランダム共重合体は、1.04 ~ 3.54 ( 好ましくは 1.10 ~ 3.10 ) の多分散指数 ( PDI ) を有している。これらの値は溶離液としてテトラヒドロフランを使用して、ポリスチレン換算でサイズ排除クロマトグラフィーによって得られる。

【 0 2 1 4 】

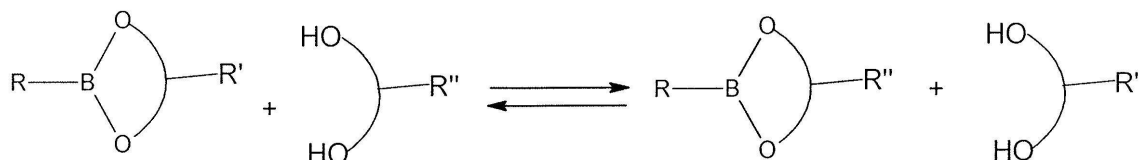
好ましくは、ボロン酸エステルランダム共重合体は 10,000 ~ 200,000 g / mol ( 好ましくは 25,000 ~ 100,000 g / mol ) の数平均モル質量を有している。これらの値は溶離液としてテトラヒドロフランを使用して、ポリスチレン換算でサイズ排除クロマトグラフィーによって得られる。

【 0 2 1 5 】

化合物 A 2 ( 特にボロン酸エステルランダム共重合体 ) は、疎水性媒体 ( 特に無極性媒体 ) 中において、エステル交換反応によりジオール基を有する化合物と反応可能である特性を有する。このエステル交換反応は次の図式 9 によって表わすことができる：

【 0 2 1 6 】

【 化 3 2 】



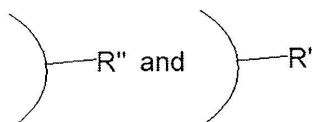
( 式 9 )

【 0 2 1 7 】

したがって、エステル交換反応では、以下で表わされた炭化水素含有基の交換により、出発物質であるボロン酸エステルとは異なる化学構造を有するボロン酸エステルが形成される。

【 0 2 1 8 】

## 【化 3 3】



## 【 0 2 1 9 】

( o 外因性化合物 A 4 )

外因性化合物 A 4 は 1 , 2 - ジオールおよび 1 , 3 - ジオールから選択される。本発明において、「外因性化合物」とは、添加剤組成物に加えられる化合物を意味し、前記添加剤組成物は、少なくとも 1 種のポリジオールランダム共重合体 A 1 および少なくとも 1 種の化合物 A 2 (特にポリ(ボロン酸エステル)ランダム共重合体)との混合により生じる。

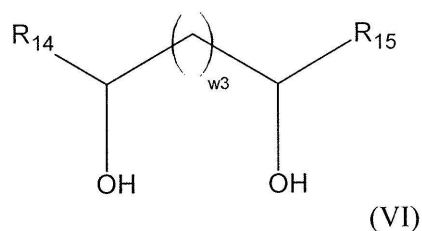
10

## 【 0 2 2 0 】

外因性化合物 A 4 は一般式 ( V I ) を有していてもよい：

## 【 0 2 2 1 】

## 【化 3 4】



20

## 【 0 2 2 2 】

式中：

- ・  $w_3$  は 0 または 1 に等しい整数であり、
- ・  $R_{14}$  と  $R_{15}$  は、同一または異なって、水素原子および 1 ~ 24 個 (好ましくは 4 ~ 18 個、より好ましくは 6 ~ 12 個) の炭素原子を有する炭化水素含有鎖からなる群から選択される。

## 【 0 2 2 3 】

「1 ~ 24 個の炭素原子を有している炭化水素含有基」とは、1 ~ 24 個の炭素原子を有する、直鎖または分岐鎖のアルキル基かアルケニル基を意味する。好ましくは、炭化水素含有鎖は直鎖アルキル基である。好ましくは、炭化水素含有鎖は 4 ~ 18 個の炭素原子 (好ましくは 6 ~ 12 個の炭素原子) を含む。

30

## 【 0 2 2 4 】

一実施態様では、外因性化合物 A 4 は一般式 ( V I ) を有しており、ここで：

- ・  $w_3$  は 0 または 1 に等しい整数であり；
- ・  $R_{14}$  と  $R_{15}$  は異なって、 $R_{14}$  または  $R_{15}$  のうち的一方は、H であり、かつ他方の  $R_{14}$  または  $R_{15}$  は、炭化水素含有鎖であり、好ましくは 1 ~ 24 個の炭素原子 (好ましくは 4 ~ 18 個の炭素原子、より好ましくは 6 ~ 12 個の炭素原子) を有する直鎖アルキル基である。

40

## 【 0 2 2 5 】

一実施態様では、外因性化合物 A 4 はエステル交換反応によってその場で放出されたジオール化合物 A 3 と異なる化学構造を有する。この実施態様では、式 ( V I ) の外因性化合物 A 4 の置換基  $R_{14}$ 、 $R_{15}$  または指数  $w_3$  の値の少なくとも 1 つは、式 ( I I I ) のボロン酸ジエステル化合物 A 2 の置換基  $R_4$  および  $R_5$ 、または指数  $w_1$  の値とは、それぞれ異なるか；もしくは、式 ( I I I ) のボロン酸ジエステル化合物 A 2 の置換基  $R_6$  および  $R_7$  または指数  $w_2$  の値とは、それぞれ異なるか；またはポリ(ボロン酸エステル)ランダム共重合体 A 2 のモノマー ( I V ) の置換基  $R_{10}$ 、 $R_{11}$  または指数  $t$  の値とはそれぞれ異なる。

## 【 0 2 2 6 】

50

別の実施態様では、外因性化合物 A 4 はエステル交換反応によってその場で放出されたジオール化合物 A 3 と同一の化学構造を有する。この実施態様では、式 (V I) の外因性化合物 A 4 の置換基  $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、および指数  $w_3$  の値は、式 (I I I) のボロン酸ジエステル化合物 A 2 の置換基  $R_4$  および  $R_5$ 、および指数  $w_1$  の値とそれぞれ同一であるか；もしくは式 (I I I) のボロン酸ジエステル化合物 A 2 の  $R_6$  と  $R_7$ 、および指数  $w_2$  の値とそれぞれ同一であるか；またはポリ (ボロン酸エステル) ランダム共重合体 A 2 のモノマー (I V) の置換基  $R_{10}$ 、 $R_{11}$  および指数  $t$  の値とそれぞれ同一である。使用温度に応じて、添加剤組成物 [ 少なくとも 1 種のポリジオールランダム共重合体 A 1 と、少なくとも 2 つのボロン酸エステル官能基を有し、前記ポリジオールランダム共重合体 A 1 とエステル交換反応により会合可能な少なくとも 1 種の化合物 A 2 (特にランダム共重合体 A 2) とを混合し、上述した少なくとも 1 種の外因性化合物 A 4 を添加することによって起因した添加剤組成物 ] は、その場で放出されるジオール化合物 A 3 を、さらに含むことができ、前記ジオール化合物 A 3 は、前記組成物に加えられた外因性化合物 A 4 と同一である。

10

#### 【0227】

「その場で放出されるジオール」とは、本発明では、ジオール基を有する化合物を意味し、この化合物は、エステル交換反応の間にボロン酸エステル化合物 A 2 (特にポリ (ボロン酸エステル) ランダム共重合体) の炭化水素含有基の交換中に添加剤組成物中で生じる。本発明では、ポリジオールランダム共重合体 A 1 は、その場で放出されるジオールではない。

20

#### 【0228】

式 (V I) の化合物は、次の製造業者から商業上入手可能である：Sigma-Aldrich (登録商標)、Alfa Aesar (登録商標) および T C I (登録商標)。

#### 【0229】

[ 本発明の新規添加剤組成物の特性 ]

上に定義された、少なくとも 1 種のポリジオールランダム共重合体 A 1、少なくとも 1 種の化合物 A 2 (特に少なくとも 1 つのポリ (ボロン酸エステル) ランダム共重合体)、および少なくとも 1 種の外因性化合物 A 4 の混合により生じる本発明の添加剤組成物は、温度および化合物 A 1、A 2 および A 4 の割合に応じて、様々なレオロジー特性を有する。

30

#### 【0230】

上に定義されるポリジオールランダム共重合体 A 1 および化合物 A 2 は、特に疎水性媒体 (特に無極性疎水性媒体) 中で、会合性、および熱可逆的に化学結合交換性であるという長所を持つ。

#### 【0231】

所定の条件の下では、上に定義されるポリジオールランダム共重合体 A 1 および化合物 A 2 は架橋されていてもよい。

#### 【0232】

ポリジオールランダム共重合体 A 1 および化合物 A 2 は、さらに交換可能であるという長所を持つ。

40

#### 【0233】

「会合性」とは、ボロン酸エステル型の共有結合性の化学結合が、ポリジオールランダム共重合体 A 1 と少なくとも 2 つのボロン酸エステル官能基を有する化合物 A 2 (特にポリ (ボロン酸エステル) ランダム共重合体) との間で形成されることを意味する。ポリジオール A 1 の官能性、および化合物の A 2 の官能性に依存して、また、およびこれらの混合物の組成に依存して、ポリジオール A 1 および化合物 A 2 の間の共有結合は、三次元の重合体ネットワークの生成に結びつくかもしれないし、結びつかないかもしれない。

#### 【0234】

「化学結合」とは、ボロン酸エステル型の共有結合による化学結合を意味する。

#### 【0235】

50

「交換可能」とは、化合物が、官能基の総数および交換される官能基の性質を変化させずに、互いの中で化学結合を交換できることを意味する。化合物 A 2 のボロン酸エステル結合、化合物 A 2 および外因性化合物 A 4 のボロン酸エステル間のエステル交換反応によって形成されたボロン酸エステル結合、同様にポリジオールランダム共重合体 A 1 および化合物 A 2 の会合によって形成されたボロン酸エステル結合は、新しいボロン酸エステルおよび新しいジオール基を形成するために、ボロン酸エステル官能基、およびジオール基の総数を変化させることなく、外因性化合物 A 4 によって生じたジオール基、またはその場で放出された化合物 A 3 によって生じたジオール基と交換できる。

【0236】

外因性化合物 A 4 の存在下、化合物 A 2 のボロン酸エステル結合、およびポリジオールランダム共重合体 A 1 および化合物 A 2 の会合によって形成されたボロン酸エステル結合は、ボロン酸エステル官能基の総数を変化させることなく、新しいボロン酸エステルを形成するために交換できる。化学結合の交換のこの他の方法が、ジオール化合物（その場で放出された化合物 A 3 および外因性化合物 A 4）の存在下で、ボロン酸エステル官能基の連続の交換によってメタセシス反応によっておこり、この方法は図 9 で示される。ポリマー A 2 - 1 と会合したポリジオールランダム共重合体 A 1 - 1 は、ボロン酸エステルランダム共重合体 A 2 - 2 とボロン酸エステル結合を交換している。ポリマー A 2 - 2 と会合したポリジオールランダム共重合体 A 1 - 2 は、ボロン酸エステルランダム共重合体 A 2 - 1 とボロン酸エステル結合を交換し；ここで、組成物中のボロン酸エステル結合の総数は不変であり、4 である。共重合体 A 1 - 1 は、その後ポリマー A 2 - 1 および共重合体 A 2 - 2 と会合する。共重合体 A 1 - 2 は、その後共重合体 A 2 - 1 および共重合体 A 2 - 2 と会合する。

【0237】

化学結合の交換の別の方法は図 9 に図示される。ここでポリマー A 2 - 1 と会合されたポリジオールランダム共重合体 A 1 - 1 は、ボロン酸エステルランダム共重合体 A 2 - 2 で 2 つのボロン酸エステル結合を交換したことが観察されうる。ポリマー A 2 - 2 と会合したポリジオールランダム共重合体 A 1 - 2 は、ボロン酸エステルランダム共重合体 A 2 - 1 と 2 つのボロン酸エステル結合を交換し；ここで、組成物中のボロン酸エステル結合の総数は不変であり、4 である。共重合体 A 1 - 1 は、その後ポリマー A 2 - 2 と会合する。共重合体 A 1 - 2 は、その後ポリマー A 2 - 1 と会合する。共重合体 A 2 - 1 はポリマー A 2 - 2 と交換されている。

【0238】

「架橋された」とは、共重合体の高分子鎖の間の架橋の形成によって得られたネットワークの形を有している共重合体を意味する。これらの鎖はともに連結され、主として三次元空間中に立体的に分布する。架橋された共重合体は三次元のネットワークを形成する。實際上、共重合体ネットワークの生成は溶解度試験によって確認する。共重合体のネットワークが形成されたことは、同じ化学成分の非架橋の共重合体を溶かす既知の溶剤に、共重合体ネットワークを置くことにより確認することができる。共重合体が溶ける代わりに膨張する場合、当業者はネットワークの形成を確認できる。図 3 はこの溶解度試験を図示する。

【0239】

「架橋可能」とは、架橋することが可能な共重合体を意味する。

【0240】

「可逆的に架橋された」とは、可逆的な化学反応によってブリッジが形成される、架橋された共重合体を意味する。可逆的な化学反応は、1 方向または別の方向へ変えることが可能であり、それによりポリマーネットワークの構造が変化する。共重合体は、最初の非架橋の状態から架橋された状態（共重合体の三次元のネットワーク）まで、および架橋された状態から最初の非架橋の状態に変わることが可能である。本発明においては、共重合体鎖の間に生ずる架橋が変化を起こしやすい。可逆的な化学反応により、これらの架橋が生ずるかまたは交換されうる。本発明では、可逆的な化学反応は、ランダム共重合体（共

10

20

30

40

50

重合体 A 1) のジオール基と、および架橋剤 (化合物 A 2) のボロン酸エステル官能基との間のエステル交換反応である。形成されたブリッジはボロン酸エステル型の結合である。これらのボロン酸エステル結合は共有結合であり、エステル交換反応の可逆性により変化を起こしやすい。

【0241】

「熱可逆的な方式で架橋された」とは、可逆反応により架橋された共重合体を意味し、一方向または別の方向への可逆反応の転換は、温度によって制御される。

【0242】

意外なことに、出願人は、外因性化合物 A 4 がこの添加剤組成物中に存在すると、ポリジオールランダム共重合体 A 1 と化合物 A 2 (特にポリ (ボロン酸エステル) ランダム共重合体) との間の会合および解離の程度を制御できることを見出した。

10

【0243】

外因性化合物 A 4 の存在下での本発明の添加剤組成物の熱可逆的な架橋のメカニズムは、図 4 に概略的に示される。

【0244】

意外なことに、出願人は、低温では、ポリジオール共重合体 A 1 (図 4 の中の官能基 A を有する共重合体によって表わされる) は、ボロン酸エステル化合物 A 2 (図 4 の中の官能基 B を有する化合物) によって架橋されないか、単にわずかに架橋するだけであることを見出した。ボロン酸エステル化合物 A 2 は、エステル交換反応によって外因性化合物 A 4 (図 4 の中の化合物 C によって表わされる) とボロン酸エステル結合を確立する。

20

【0245】

ポリジオールランダム共重合体 A 1 は感熱性共重合体である。温度が増加する場合、この共重合体の鎖の空間的構造が変形し; ジオール基は会合性の反応を、より起こしやすくなる。したがって、温度が増加する場合、共重合体 A 1 のジオール基はエステル交換反応によって化合物 A 2 のボロン酸エステル官能基と反応し、その場にジオール A 3 を放出する。その後、ポリジオールランダム共重合体 A 1 および少なくとも 2 つのボロン酸エステル官能基を有する化合物 A 2 は、ともに結合して、交換を行うことができる。ポリジオール A 1 の官能性、および化合物 A 2 の官能性により、かつ、混合物の組成に依存して、ゲルが、媒体 (特に媒体が無極性の場合) 中に生じうる。

【0246】

30

温度が再び低下する場合、ポリジオールランダム共重合体 A 1 と化合物 A 2 との間のボロン酸エステル結合は切断され、場合によっては、組成物はそのゲル形質を失う。その後、化合物 A 2 (特にポリ (ボロン酸エステル) ランダム共重合体) は、外因性化合物 A 4 またはその場に放出されたジオール化合物 A 3 とのエステル交換反応により、ボロン酸エステル結合を確立する。

【0247】

ポリジオールランダム共重合体 A 1、および化合物 A 2 (特にポリ (ボロン酸エステル) ランダム共重合体) の会合度を制御することによって、この組成物の粘度およびレオロジー挙動が調整される。外因性化合物 A 4 は、温度および所望の用途に応じて、この組成物の粘度を調整することを可能にする。

40

【0248】

本発明の好ましい実施態様では、外因性化合物 A 4 は、ポリジオールランダム共重合体 A 1 と化合物 A 2 (特にポリ (ボロン酸エステル) ランダム共重合体) との間のエステル交換反応によってその場に放出されたジオール化合物 A 3 と同じ化学的性質を有する。前記組成物の中の遊離のジオールの合計量は、厳密には、その場に放出されたジオール化合物の量よりも大きい。「遊離のジオール」とは、エステル交換反応によってボロン酸エステル型の化学結合を形成することが可能であるジオール基を意味する。「遊離のジオールの合計量」とは、本出願では、エステル交換反応によってボロン酸エステル型の化学結合を形成することが可能であるジオール基の総数を意味する。

【0249】

50

遊離のジオールの合計量は、外因性ジオール化合物 A 4 のモル数、およびポリジオール共重合体 A 1 のジオール基の数（モルで表現される）の合計と常に等しい。言い換えれば、添加剤組成物に以下が存在する場合：

- ・外因性のジオール化合物 A 4 が  $i$  モルおよび
- ・ポリジオールランダム共重合体 A 1 が  $j$  モルの場合、

任意の時点の（したがって、ポリジオールランダム共重合体 A 1 と化合物 A 2（特にポリ（ボロン酸エステル）ランダム共重合体 A 2）の間の会合度がいくつであろうとも）、遊離のジオールの合計量は、ランダム重合体 A 1 の 1 つの鎖当たりのジオールの平均数  $i + j$ （単位：mol）と等しくなる。

【0250】

10

A 1 と A 2 の間のエステル交換でその場に放出されたジオールの量は、共重合体 A 1 と A 2 を連結するボロン酸エステル官能基の数と等しい。

【0251】

当業者は、組成物のレオロジー挙動を調整するために、化合物 A 2（特にポリ（ボロン酸エステル）ランダム共重合体）のボロン酸エステル官能基のモル百分率に応じて、添加剤組成物に加える外因性化合物 A 4 の化学構造および量をいかに選択すべきであることを理解できる。

【0252】

ポリジオールランダム共重合体 A 1 と化合物 A 2（特にポリ（ボロン酸エステル）ランダム共重合体）との間のボロン酸エステル結合（単数または複数）の量は、ポリジオールランダム共重合体 A 1、化合物 A 2 および混合物の組成を適切に選択することにより、当業者によって調節可能である。

20

【0253】

さらに、当業者は、ランダム共重合体 A 1 の構造に応じて、化合物 A 2（特にポリ（ボロン酸エステル）ランダム共重合体）の構造を選択する方法を理解できる。好ましくは、ランダム共重合体 A 1 が少なくとも 1 種のモノマー M 1（ $y = 1$ ）を含む場合、一般式（III）の化合物 A 2 または式（IV）の少なくとも 1 種のモノマー M 3 を含む共重合体 A 2 が、 $w_1 = 1$ 、 $w_2 = 1$  および  $t = 1$  となるよう好ましくは選択される。

【0254】

好ましくは、組成物中のランダム共重合体 A 1 の量は、添加剤組成物の総重量に対して 0.1 ~ 99.5 重量%（好ましくは添加剤組成物の総重量に対して 0.25 ~ 80 重量%、より好ましくは添加剤組成物の総重量に対して 1 ~ 50 重量%）である。

30

【0255】

好ましくは、添加剤組成物中の化合物 A 2（特にポリ（ボロン酸エステル）ランダム共重合体）の量は、添加剤組成物の総重量に対して 0.1 ~ 99.5 重量%（好ましくは添加剤組成物の総重量に対して 0.25 ~ 80 重量%、より好ましくは添加剤組成物の総重量に対して 0.5 ~ 50 重量%）である。

【0256】

一実施態様では、添加剤組成物中の外因性化合物 A 4 のモル百分率は、化合物 A 2（特にポリ（ボロン酸エステル）ランダム共重合体）のボロン酸エステル官能基に対して、0.025 ~ 5000%、好ましくは 0.1 ~ 1000%、より好ましくは 0.5 ~ 500%、さらに好ましくは 1 ~ 150%）の範囲である。化合物 A 2 のボロン酸エステル官能基の数に対して、外因性化合物 A 4 のモル百分率は、化合物 A 2 のボロン酸エステル官能基のモル数に対する外因性化合物 A 4 のモル数の比率に 100 をかけた値である。化合物 A 2 のボロン酸エステル官能基のモル数は、当業者が、化合物 A 2 の  $^1\text{H NMR}$  分析により決定でき、あるいは化合物 A 2 がポリ（ボロン酸エステル）ランダム共重合体である場合、化合物 A 2 のボロン酸エステル官能基のモル数は、共重合体 A 2 の合成の間のモノマーの転換率をモニタリングすることにより決定できる。

40

【0257】

好ましくは、添加剤組成物中の化合物 A 2（特にポリ（ボロン酸エステル）ランダム共

50

重合体)に対するポリジオールランダム化合物 A 1 の重量比 (比率: A 1 / A 2 ) は、0 . 0 0 5 ~ 2 0 0 (好ましくは 0 . 0 5 ~ 2 0、より好ましくは 0 . 1 ~ 1 0、さらに好ましくは 0 . 2 ~ 5 ) の範囲である。

#### 【 0 2 5 8 】

一実施態様では、本発明の組成物は、熱可塑性物質、エラストマー、熱可塑性エラストマー、熱硬化性重合体、色素、染料、充填剤、可塑剤、ファイバー、酸化防止剤、潤滑剤用添加剤、相溶化剤、消泡剤、分散剤、接着促進剤および安定剤から形成された群から選択された少なくとも 1 つの添加剤をさらに含むことが可能である。

#### 【 0 2 5 9 】

[ 本発明の新規添加剤組成物の調製方法 ]

本発明の新規の添加剤組成物は、当業者に周知の手段によって調製される。例えば、当業者は、特に単に次の工程のみを必要とする：

- 上に定義されるようなポリジオールランダム共重合体 A 1 を含む溶液を所望量とる工程；
- 上に定義されるような化合物 A 2 を含む溶液を所望量とる工程 (特に上に定義されるようなポリ (ボロン酸エステル) ランダム共重合体を含む溶液を所望量とる工程)；および
- 上に定義されるような外因性化合物 A 4 を含む溶液を所望量とる工程；
- 本発明の組成物を得るために、前記 3 つの溶液を同時にまたは逐次的に混合する工程。

#### 【 0 2 6 0 】

化合物を加える順序は、添加剤組成物の調製方法を実施する上で影響を及ぼさない。

#### 【 0 2 6 1 】

当業者は、さらにポリジオールランダム共重合体 A 1 および化合物 A 2 (特にボロン酸エステルランダム共重合体) が会合する組成物、またはポリジオールランダム共重合体 A 1 および化合物 A 2 (特にボロン酸エステルランダム共重合体) が架橋された組成物のいずれかを得るために、本発明の組成物のさまざまなパラメータを調整することができ、所定の温度での使用におけるこれらの会合度や架橋度を調整することができる。例えば、当業者は、以下の調整を行えばよい：

- ポリジオールランダム共重合体 A 1 の中のジオール基を有するモノマー M 1 のモル百分率；
- ボロン酸エステルランダム共重合体 A 2 の中のボロン酸エステル官能基を有するモノマー M 3 のモル百分率；
- ポリジオールランダム共重合体 A 1 の側鎖の平均長さ；
- ボロン酸エステルランダム共重合体 A 2 の側鎖の平均長さ；
- ボロン酸エステルランダム共重合体 A 2 のモノマー M 3 の長さ；
- ボロン酸ジエステル化合物 A 2 の長さ；
- ポリジオールランダム共重合体 A 1、およびボロン酸エステルランダム共重合体 A 2 の数平均重合度；
- ポリジオールランダム共重合体 A 1 の重量パーセント；
- ボロン酸ジエステル化合物 A 2 の重量パーセント；
- ボロン酸エステルランダム共重合体 A 2 の重量パーセント；
- 化合物 A 2 (特にポリ (ボロン酸エステル) ランダム共重合体) のボロン酸エステル官能基に対する外因性化合物 A 4 のモル量、
- 外因性化合物 A 4 の化学的性質；
- 外因性化合物 A 4 のモル百分率；など。

#### 【 0 2 6 2 】

[ 本発明の新規組成物の使用 ]

本発明の組成物は、温度に応じて粘度が変化するすべての媒体の中で使用できる。本発明の組成物は、流体を増粘化し、使用温度に応じて粘度を調整することを可能にする。本

発明による添加剤組成物は、改良型石油回収、製紙産業、塗料、食糧添加剤、化粧品または医薬製剤のような異なる分野の中で使用できる。

【0263】

[本発明による潤滑剤組成物]

本発明の別の主題は少なくとも以下を混合することに起因する潤滑剤組成物に関する：

・潤滑油

・上に定義されるポリジオールランダム共重合体 A 1、

・少なくとも 2 つのボロン酸エステル官能基を含むとともに、少なくとも 1 つのエステル交換反応によって、前記ポリジオールランダム共重合体 A 1 と会合できる、上に定義されたランダム共重合体 A 2、

・1, 2 - ジオールおよび 1, 3 - ジオール、特に上に定義されたものから選択された外因性化合物 A 4。

【0264】

一般式 (I)、(I - A)、(I - B)、(II - A)、(II - B) で記載された採択と定義は、本発明の潤滑剤組成物の中で使用されるポリジオールランダム共重合体 A 1 にも当てはまる。

【0265】

一般式 (IV) および (V) で記載された採択と定義は、本発明の潤滑剤組成物の中で使用されるボロン酸エステルランダム共重合体 A 2 にも当てはまる。

【0266】

本発明による潤滑剤組成物は、基油および先行技術のポリマータイプのレオロジー性添加剤の挙動と対照的に、温度変化に対して反対の挙動をしめすとともに、使用温度に応じて、このレオロジー挙動を調整できる長所を持つ。温度が上昇する場合、より流動性になる基油と異なり、本発明の組成物は、温度が上昇する場合、より粘性が高くなるという利点を持つ。可逆的な共有結合の形成により、ポリマーの分子量が (可逆的に) 増加して、その結果、高温で基油の粘度が低下するのを制限することができる。さらに、ジオール化合物の付加により、これらの可逆的な結合の生成速度を制御することができる。好ましくは、潤滑剤組成物の粘度は上述したように制御され、温度変動には依存しにくい。さらに、所定の使用温度については、潤滑剤組成物に加えられたジオール化合物の量を調節することにより、潤滑剤組成物の粘度とそのレオロジー挙動を調整することが可能である。

【0267】

(潤滑油)

「油」とは、常温 (25 ) および大気圧 (760 mmHg または 105 Pa) で液体の油脂を意味する。

【0268】

「潤滑油」とは、2 つの可動部間の摩擦を減少させて、これらの可動部の動作を容易にする油を意味する。潤滑油は、天然由来、鉱物由来、または合成由来であってもよい。

【0269】

天然由来の潤滑油は、植物由来または動物由来の油、好ましくはナタネ油、ひまわり油、パーム油、コブラ油などのような植物由来の油であってもよい。

【0270】

鉱物由来の潤滑油は石油由来であって、原油の常圧蒸留および真空蒸留から得られた石油留分から抽出される。蒸留に続き、精製工程 (溶剤抽出、脱歴、溶剤脱ろう、水素化処理、水素化分解、水素化異性化、水素化仕上げなど) を行うことが可能である。具体例として、油ブライトストック溶剤 (BSS) のようなパラフィン性の鉱物系基油、ナフテン性の鉱物系基油、芳香族系鉱油、水素精製された鉱物系基油 (粘度指数はおよそ 100)、水素化分解された鉱物系基油 (粘度指数は 120 ~ 130)、および水素化異性化された鉱物系基油 (粘度指数は 140 ~ 150) を挙げることができる。

【0271】

合成由来の潤滑油 (または合成基油) は、それらの名前が示すように、石油化学、有機

10

20

30

40

50



化学および無機化学に由来した成分（オレフィン、芳香族化合物、アルコール、酸、ハロゲン化合物、リン含有化合物、ケイ素含有化合物など）について、ある化合物のそれ自体への付加または重合のような化学合成、またはある化合物の別の化合物への付加（エステル化、アルキル化、フッ素化など）から生じる。具体例として、次のものが挙げられる：

- ポリアルファオレフィン（PAO）、ポリ（内部オレフィン）（PIO）、ポリブチレンおよびポリイソブチレン（PIB）、ジアルキルベンゼン、アルキル化ポリフェニルなどの合成炭化水素に基づいた合成油
- 二酸エステル、ネオポリオールエステルなどのエステルに基づいた合成油；
- モノアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールおよびポリアルキレングリコールのモノエテル系溶剤などのポリグリコールに基づいた合成油；
- リン酸エステルに基づいた合成油；
- シリコン油またはポリシロキサンなどのケイ素含有誘導体に基づいた合成油。

10

#### 【0272】

本発明の組成物の中で使用できる潤滑油は、APIガイドライン（アメリカ石油協会（API）の基油互換性ガイドライン）に指定された、グループ1～グループ5の中の任意の油、あるいはATEL分類（Association Technique de l'Industrie Europeenne des Lubrifiants [ヨーロッパの潤滑剤産業技術協会]）によるそれらの等価物から選択でき、以下のように要約される：

#### 【0273】

##### 【表1】

20

	飽和炭化水素分	硫黄分	粘度指数(VI)
グループ1 鉱油	< 90 %	> 0.03 %	$80 \leq VI < 120$
グループ2 水素化分解油	$\geq 90$ %	$\leq 0.03$ %	$80 \leq VI < 120$
グループ3 水素化分解油または水素化異性化油	$\geq 90$ %	$\leq 0.03$ %	$\geq 120$
グループ4	ポリ $\alpha$ オレフィン(PAO)		
グループ5	エステル類、およびグループ1～4に該当しない基油		

30

#### 【0274】

\* ASTM D2007により測定。

\* \* ASTM D2622、ASTM D4294、ASTM D4927およびASTM D3120により測定

40

\* \* \* ASTM D2270により測定

#### 【0275】

本発明の組成物は1つ以上の潤滑油を含んでもよい。潤滑油または潤滑油混合物は潤滑剤組成物中の主成分である。以下において、これを潤滑剤基油と呼ぶ。「主成分」とは、組成物の総重量に対して、潤滑油または潤滑油混合物が少なくとも51重量%を占めることを意味する。

#### 【0276】

好ましくは、組成物の総重量に対して、潤滑油または潤滑油混合物は少なくとも70重量%を占める。

50

## 【0277】

本発明の一実施態様では、潤滑油は、A P I 分類のグループ 1、グループ 2、グループ 3、グループ 4、グループ 5 およびその混合物で構成される油の群から選択される。好ましくは、潤滑油は、A P I 分類のグループ 3、グループ 4、グループ 5 およびその混合物からなる油の群から選択される。好ましくは、潤滑油は A P I 分類のグループ 3 の油である。

## 【0278】

潤滑油は、A S T M D 4 4 5 により測定された 1 0 0 での動粘度が、2 ~ 1 5 0 c S t (好ましくは 5 ~ 1 5 c S t) の範囲である。

## 【0279】

潤滑油は、グレード S A E 1 5 から S A E 2 5 0 (好ましくはグレード S A E 2 0 W からグレード S A E 5 0) の範囲であってもよく、S A E は自動車技術者協会を表示する。

## 【0280】

(機能添加剤)

一実施態様では、本発明の組成物はさらに、清浄剤、耐摩耗添加剤、極圧剤、酸化防止剤、粘度指数向上ポリマー、流動点向上剤、消泡剤、増粘剤、腐食抑制剤、分散剤、摩擦調整剤およびそれらの混合物からなる群から選択された機能添加剤を含んでもよい。

## 【0281】

本発明の組成物に加えられる 1 種または複数種の機能添加剤は、潤滑剤組成物の最終用途に応じて選択される。これらの添加剤は 2 つの異なる方法により導入できる：

- 個々の添加剤が、組成物に別々に連続して加えられる、
- または、添加剤はすべて、組成物に同時に加えられ、添加剤はこの場合、一般にパッケージの形で入手可能であり、いわゆる添加剤パッケージと呼ばれる。

## 【0282】

機能添加剤または機能添加剤の混合物は、存在する場合、組成物の総重量に対して、0 . 1 ~ 1 0 重量 % を占める。

## 【0283】

(清浄剤)

これらの添加剤は、酸化と燃焼の副生物の溶解により金属製部品の表面でデポジットが形成されるのを減少させる。本発明による潤滑剤組成物の中で使用できる清浄剤は、当業者に周知である。潤滑剤組成物の処方の中で一般に使用される清浄剤は、疎水性の炭化水素含有長鎖および親水性の頭部で構成される典型的には陰イオンの化合物である。付随する陽イオンは、典型的にアルカリ金属またはアルカリ土類金属の陽イオンである。清浄剤は、好ましくは、カルボン酸、スルホネート、サリチレート、ナフテートおよびフェノールのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩から選択される。アルカリ金属とアルカリ土類金属は好ましくはカルシウム、マグネシウム、ナトリウムまたはバリウムである。これらの金属塩は、近似的に化学量論的な量または超過量 (計算量より大きな量) において、金属を含むことが可能である。後者の場合は、いわゆる過塩基性清浄剤である。清浄剤に過塩基性形質を与える超過の金属は、油に溶けない金属塩の形をしており、例えば炭酸塩、水酸化物、シュウ酸塩、酢酸塩、グルタメート (好ましくは炭酸塩) である。

## 【0284】

(耐摩耗添加剤と極圧剤)

これらの添加剤は摩擦表面上で吸着されて保護膜を形成し、この保護膜により、摩擦表面を保護する。種々様々の耐摩耗添加剤と極圧剤が存在する。具体例として、リン含有添加剤、イオウ含有添加剤が挙げられ、例えば、金属アルキルチオホスフェート [特に亜鉛アルキルチオホスフェート、より特に亜鉛ジアルキルジチオホスフェート (Z n D T P) 類]、アミンフォスフェート、ポリサルファイド (特にイオウ含有オレフィンおよび金属ジチオカーバメート) などが挙げられる。

## 【0285】

(酸化防止剤)

これらの添加剤は、組成物の分解を遅らせる。組成物が分解すると、デポジット（堆積物）の形成、スラッジの存在、または組成物の粘度の増加につながる。酸化防止剤はラジカル阻害剤またはヒドロペルオキシドの駆逐剤として働く。一般に使用される酸化防止剤としては、フェノール型またはアミノ型の酸化防止剤が含まれる。

【0286】

（腐食抑制剤）

これらの添加剤は、金属面への酸素の到達を予防する被膜により表面を覆う。これらの添加剤は金属腐食を予防するために酸または所定の化学製品を中和する場合がある。具体例としては、例えば、ジメルカプトチアジアゾール（DMTD）、ベンゾトリアゾールおよび亜リン酸エステル（遊離イオウ捕捉剤）が挙げられる。

10

【0287】

（粘度指数向上ポリマー）

これらの添加剤により、組成物の好適な低温挙動および高温での最小粘度が保証される。具体例として、例えばポリマーエステル、オレフィン共重合体（OCP）、スチレン、ブタジエンまたはイソプレンの単独または共重合体、およびポリメタクリレート（PMA）が挙げられる。

【0288】

（流動点向上剤）

流動点向上剤は、パラフィン結晶の形成を遅らせることにより、組成物の低温挙動を改善する。流動点向上剤としては、例えばアルキルポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアリールアミド、ポリアルキルフェノール、ポリアルキルナフタレンおよびアルキル化ポリスチレンが挙げられる。

20

【0289】

（消泡剤）

これらの添加剤は、清浄剤の効果を打ち消す。具体例として、ポリメチルシロキサンとポリアクリレートが例示できる。

【0290】

（増粘剤）

増粘剤は工業用潤滑に特に使用される添加剤で、エンジン用の潤滑剤組成物より高い粘度を有する潤滑剤を処方することを可能にする。具体例として、10,000～100,000 g/molの重量平均分子量を有しているポリイソブチレンが挙げられる。

30

【0291】

（分散剤）

これらの添加剤は、組成物の使用中に形成された酸化副生物によって構成される不溶性の固体不純物が、懸濁液で維持され除去されることを保証する。例えば具体例として、スクシンイミド、PIB（ポリイソブチレン）スクシンイミドおよびマンニヒ塩基を挙げることができる。

【0292】

（摩擦調整剤）

この添加剤は、組成物の摩擦係数を改善する。具体例として、モリブデンジチオカーバメート、少なくとも16個の炭素原子の炭化水素含有鎖を少なくとも1つ有するアミン、脂肪酸および多価アルコールのエステル（脂肪酸およびグリセリンのエステル、特にグリセロールモノオレエートなど）を挙げることができる。

40

【0293】

[本発明の潤滑剤組成物の調製方法]

本発明の潤滑剤組成物は、当業者に周知の手段によって調製される。例えば、当業者は、特に以下を必要とする：

- 上に定義されたポリジオールランダム共重合体A1（特に、式（I）の少なくとも1種のモノマーと、式（II-A）の少なくとも1種のモノマーおよび式（II-B）の少なくとも1種のモノマーとの共重合に起因するポリジオールランダム共重合体A1）を含

50

む溶液を所望量とる工程；

- 上に定義されたポリ（ボロン酸エステル）ランダム共重合体 A 2 を含む溶液を所望量とる工程；
- 上に定義される外因性化合物 A 4 を含む溶液の所望量をとる工程；
- 本発明の潤滑剤組成物を得るために、潤滑剤基油に対して、得られた 3 つの溶液を同時にまたは逐次的に混合する工程。

【0294】

化合物を加える順序は、潤滑剤組成物の調製方法を実施する上で全く影響がない。

【0295】

[ 本発明による潤滑剤組成物の特性 ]

本発明の潤滑剤組成物は、会合性ポリマーの混合に起因しており、前記会合性ポリマーは、会合（所定の場合には特に架橋）によって潤滑油の粘度を増加させる特性を有する。本発明による潤滑剤組成物は、前記会合または架橋が熱可逆的であるという長所、および会合度または架橋度が、さらにジオール化合物を加えることにより制御できるという長所を持つ。

【0296】

当業者は、温度が上昇する場合に粘度が増加する潤滑剤組成物を得るために、およびその粘度とそのレオロジー挙動を調整するために、組成物の異なる要素の異なるパラメータを調節する方法を知っている。

【0297】

ポリジオールランダム共重合体 A 1 と化合物 A 2（特にボロン酸エステルランダム共重合体 A 2）の間で形成されるボロン酸エステル結合（またはボロン酸エステル結合）の量は、ポリジオールランダム共重合体 A 1 [特に式（I）の少なくとも 1 種のモノマーと、式（II-A）の少なくとも 1 種のモノマーおよび式（II-B）の少なくとも 1 種のモノマーとの共重合に起因するポリジオールランダム共重合体]、化合物 A 2（特にボロン酸エステルランダム共重合体 A 2）、外因性化合物 A 4 を適切に選択することにより、特に、外因性化合物 A 4 のモル百分率を調節することにより、当業者によって調節される。

【0298】

さらに、当業者は、ランダム共重合体 A 1 [特に式（I）の少なくとも 1 種のモノマーと、式（II-A）の少なくとも 1 種のモノマーおよび式（II-B）の少なくとも 1 種のモノマーとの共重合に起因するランダム共重合体 A 1] の構造に応じて、化合物 A 2（特にボロン酸エステルランダム共重合体）の構造を選択する方法を理解できる。好ましくは、ランダム共重合体 A 1 [特に式（I）の少なくとも 1 種のモノマーと、式（II-A）の少なくとも 1 種のモノマーおよび式（II-B）の少なくとも 1 種のモノマーとの共重合に起因するランダム共重合体 A 1] が、少なくとも 1 種のモノマー M 1（ $y = 1$ ）で構成される場合、その後、一般式（III）の化合物 A 2 または式（IV）の少なくとも 1 種のモノマー M 3 で構成される共重合体 A 2 では、好ましくは  $w_1 = 1$ 、 $w_2 = 1$  および  $t = 1$  となるように選択されるだろう。

【0299】

さらに、当業者は、特に、以下の調節方法を理解できる：

- ポリジオールランダム共重合体 A 1 [特に式（I）の少なくとも 1 種のモノマーと、式（II-A）の少なくとも 1 種のモノマーおよび式（II-B）の少なくとも 1 種のモノマーとの共重合に起因するランダム共重合体] 中の、ジオール基を有するモノマー M 1 のモル百分率；
- ボロン酸エステルランダム共重合体 A 2 中のボロン酸エステル官能基を有するモノマー M 3 のモル百分率、
- ポリジオールランダム共重合体 A 1 [特に式（I）の少なくとも 1 種のモノマーと、式（II-A）の少なくとも 1 種のモノマーおよび式（II-B）の少なくとも 1 種のモノマーとの共重合に起因するランダム共重合体] の側鎖の平均長さ、
- ボロン酸エステルランダム共重合体 A 2 の側鎖の平均長さ、

- ポロン酸エステルランダム共重合体 A 2 のモノマー M 3 の長さ、
- ポリジオールランダム共重合体 A 1 [特に式 (I) の少なくとも 1 種のモノマーと、式 (II - A) の少なくとも 1 種のモノマーおよび式 (II - B) の少なくとも 1 種のモノマーとの共重合に起因するランダム共重合体 A 1]、およびポロン酸エステルランダム共重合体 A 2 の平均重合度、
- ポリジオールランダム共重合体 A 1 [特に式 (I) の少なくとも 1 種のモノマーと、式 (II - A) の少なくとも 1 種のモノマーおよび式 (II - B) の少なくとも 1 種のモノマーとの共重合に起因するランダム共重合体 A 1] の重量パーセント
- ポロン酸エステルランダム共重合体 A 2 の重量パーセント、
- 化合物 A 2 (特にポリ (ポロン酸エステル) ランダム共重合体) のポロン酸エステル官能基に対する、外因性化合物 A 4 のモル百分率、など。

10

## 【0300】

好ましくは、潤滑剤組成物中におけるランダム共重合体 A 1 [特に式 (I) の少なくとも 1 種のモノマーと、式 (II - A) の少なくとも 1 種のモノマーおよび式 (II - B) の少なくとも 1 種のモノマーとの共重合に起因するランダム共重合体 A 1] の量は、潤滑剤組成物の総重量に対して、0.25 ~ 20 重量%、好ましくは 1 ~ 10 重量%の範囲である。

## 【0301】

好ましくは、化合物 A 2 (特にポロン酸エステルランダム共重合体) の量は、潤滑剤組成物の総重量に対して 0.25 ~ 20 重量%、好ましくは 0.5 ~ 10 重量%の範囲である。

20

## 【0302】

好ましくは、化合物 A 2 (特にポロン酸エステルランダム共重合体) に対するポリジオールランダム化合物 A 1 [特に式 (I) の少なくとも 1 種のモノマーと、式 (II - A) の少なくとも 1 種のモノマーおよび式 (II - B) の少なくとも 1 種のモノマーとの共重合に起因するランダム共重合体 A 1] の重量比 (A 1 / A 2 比率) は、0.001 ~ 100 (好ましくは 0.05 ~ 20、より好ましくは 0.1 ~ 10、さらにより好ましくは 0.2 ~ 5) の範囲である。

## 【0303】

一実施態様では、ランダム共重合体 A 1 [特に式 (I) の少なくとも 1 種のモノマーと、式 (II - A) の少なくとも 1 種のモノマーおよび式 (II - A 2) の少なくとも 1 種のモノマーとの共重合に起因するランダム共重合体 A 1]、および化合物 A 2 (特にポロン酸エステルランダム共重合体) の合計重量は、潤滑剤組成物の総重量に対して、0.5 ~ 20%、好ましくは 4 ~ 15% であり、かつ、潤滑油の重量は、潤滑剤組成物の総重量に対して、60 ~ 99% である。

30

## 【0304】

一実施態様では、潤滑剤組成物中の外因性化合物 A 4 のモル百分率は、化合物 A 2 (特にポリ (ポロン酸エステル) ランダム共重合体) のポロン酸エステル官能基に対して、0.05 ~ 5000% (好ましくは 0.1 ~ 1000%、より好ましくは 0.5 ~ 500%、より好ましくは 1 ~ 150%) の範囲である。

40

## 【0305】

一実施態様では、本発明の潤滑剤組成物は以下の混合に起因する：

- 潤滑剤組成物の総重量に対して 0.5 ~ 20 重量%の、上に定義される少なくとも 1 種のポリジオールランダム共重合体 A 1；
- 潤滑剤組成物の総重量に対して 0.5 ~ 20 重量%の、上に定義される少なくとも 1 種の化合物 A 2 (特にポロン酸エステルランダム共重合体)；および
- 潤滑剤組成物の総重量に対して 0.001 ~ 0.5 重量%の、上に定義される少なくとも 1 種の外因性化合物 A 4、および、
- 潤滑剤組成物の総重量に対して 60 ~ 99 重量%の、上に定義される少なくとも 1 種の潤滑油。

50

## 【 0 3 0 6 】

別の実施態様では、本発明の潤滑剤組成物は以下の混合に起因する：

- 潤滑剤組成物の総重量に対して 0 . 5 ~ 2 0 重量 % の、上に定義される少なくとも 1 種のポリジオールランダム共重合体 A 1 ；
- 潤滑剤組成物の総重量に対して 0 . 5 ~ 2 0 重量 % の、上に定義される少なくとも 1 種の化合物 A 2 （特にボロン酸エステルランダム共重合体）；

そして

- 潤滑剤組成物の総重量に対して 0 . 0 0 1 ~ 0 . 5 重量 % の、上に定義される少なくとも 1 種の 10 外因性化合物 A 4、および、
- 潤滑剤組成物の総重量に対して 0 . 5 ~ 1 5 重量 % の、上に定義される少なくとも 1 種の機能的添加剤、および、
- 潤滑剤組成物の総重量に対して 6 0 ~ 9 9 重量 % の、上に定義される少なくとも 1 種の潤滑油。

## 【 0 3 0 7 】

[ 潤滑剤組成物の粘度を調整する方法 ]

本発明の別の主題は、潤滑剤組成物の粘度を調整する方法であり、少なくとも以下で構成される：

- ・ 少なくとも 1 種の潤滑油、少なくとも 1 種のポリジオールランダム共重合体 A 1、および少なくとも 1 種のランダム共重合体 A 2 （少なくとも 2 つのボロン酸エステル官能基を含み、少なくとも 1 つのエステル交換反応によって前記ポリジオールランダム共重合体 A 1 と会合可能である）の混合に起因する潤滑剤組成物の供給工程、
- ・ 前記潤滑剤組成物へ、1, 2 - ジオールおよび 1, 3 - ジオールから選択された少なくとも 1 種の 20 外因性化合物 A 4 を添加する工程。

## 【 0 3 0 8 】

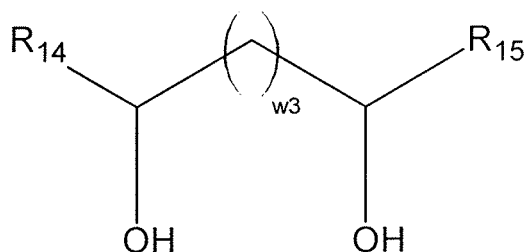
「潤滑剤組成物の粘度を調整する」とは、本発明では、潤滑剤組成物の使用に応じて所定温度で粘度を適応させることを意味する。これは上に定義されるような外因性化合物 A 4 を加えることにより達成される。この化合物により、2 つの共重合体（ポリジオール共重合体 A 1 およびポリ（ボロン酸エステル）共重合体 A 2）の会合度および架橋度を制御することができる。

## 【 0 3 0 9 】

好ましくは、これらの 1, 2 - ジオールまたは 1, 3 - ジオールは一般式（V I）を有する：

## 【 0 3 1 0 】

## 【 化 3 5 】



(VI)

## 【 0 3 1 1 】

式中：

- ・  $w_3$  は、0 または 1 に等しい整数；
- ・  $R_{14}$  と  $R_{15}$  は、同一または異なって、水素原子、および 1 ~ 2 4 個の炭素原子を有する炭化水素含有基から形成された群から選択される。

## 【 0 3 1 2 】

一実施態様では、これらの 1, 2 - ジオールまたは 1, 3 - ジオールは一般式（V I）

10

20

30

40

50

を有し、式中：

- ・  $w_3$  は 0 または 1 に等しい整数である；
- ・  $R_{14}$  と  $R_{15}$  は異なって、 $R_{14}$  または  $R_{15}$  のうちの一方は、H であり、かつ他方の  $R_{14}$  または  $R_{15}$  は、炭化水素含有鎖であり、好ましくは 1 ~ 24 個の炭素原子（好ましくは 4 ~ 18 個の炭素原子、より好ましくは 6 ~ 12 個の炭素原子）を有する直鎖アルキル基である。

#### 【0313】

潤滑油、ランダム共重合体 A1 [特に式 (I) の少なくとも 1 種のモノマーと、式 (II-A) の少なくとも 1 種のモノマーおよび式 (II-B) の少なくとも 1 種のモノマーとの共重合に起因するランダム共重合体 A1]、ボロン酸エステルランダム共重合体 A2、および外因性化合物 A4 に関する定義および選択は、さらに潤滑剤組成物の粘度を調整する方法にも当てはまる。

10

#### 【0314】

[本発明による他の主題]

本発明の別の主題は、機械部品を潤滑することのための、上に定義される潤滑剤組成物の使用である。

#### 【0315】

以下では、パーセントは、潤滑剤組成物の総重量に対して重量で表現される。

#### 【0316】

本発明の組成物は、ピストン系統、ピストンリングおよびライナーなどのエンジンで慣例的に存在する部品の表面を潤滑するために使用できる。

20

#### 【0317】

したがって、本発明の別の主題は、少なくとも 1 つのエンジンを潤滑する組成物であって、前記組成物は、以下の混合に起因する組成物（表示された重量パーセントは、前記組成物の総重量に対する表示である）：

- 97 ~ 99 . 98 重量 % の潤滑油、および
  - 0 . 1 ~ 3 重量 % の、上に定義される少なくとも 1 種のランダム共重合体 A1 [特に式 (I) の少なくとも 1 種のモノマーと、式 (II-A) の少なくとも 1 種のモノマーおよび式 (II-B) の少なくとも 1 種のモノマーとの共重合に起因するランダム共重合体 A1]、上に定義される少なくとも 1 種のボロン酸エステルランダム共重合体 A2；および
  - 0 . 001 ~ 0 . 1 重量 % の、上に定義される少なくとも 1 種の外因性化合物 A4；
- で構成される（特に実質的に構成される）組成物であって；

30

ASTM D445 により測定された 100 での動粘度が 3 . 8 ~ 26 . 1 cSt である組成物である。

#### 【0318】

少なくとも 1 つのエンジンを潤滑するための組成物では、上に定義されるランダム共重合体 A1 [特に式 (I) の少なくとも 1 種のモノマーと、式 (II-A) の少なくとも 1 種のモノマーおよび式 (II-B) の少なくとも 1 種のモノマーとの共重合に起因するランダム共重合体 A1] および上に定義されるボロン酸エステルランダム共重合体 A2 が、外因性化合物 A4 の存在下で熱可逆的に会合して交換できる；ただし、これらは三次元網目構造を組織しない。これらは架橋されていない。

40

#### 【0319】

一実施態様では、少なくとも 1 つのエンジンを潤滑する組成物は、清浄剤、耐摩耗添加剤、極圧剤、付加的な酸化防止剤、腐食抑制剤、粘度指数向上ポリマー、流動点向上剤、消泡剤、増粘剤、分散剤、摩擦調整剤およびそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも 1 つの機能的添加剤をさらに含む。

#### 【0320】

本発明の一実施態様では、少なくとも 1 つのエンジンを潤滑するための組成物では、前記組成物は、以下の混合に起因する組成物（表示された重量パーセントは、前記組成物の総重量に対する表示である）：

50

- 82 ~ 99 重量%の潤滑油および、  
- 0.1 ~ 3 重量%の、上に定義される少なくとも1種のランダム共重合体 A1 [特に式 (I) の少なくとも1種のモノマーと、式 (II-A) の少なくとも1種のモノマーおよび式 (II-B) の少なくとも1種のモノマーとの共重合に起因するランダム共重合体 A1]、上に定義される少なくとも1種のボロン酸エステルランダム共重合体 A2；  
そして

- 0.001 ~ 0.1 重量%の、上に定義される少なくとも1種の外因性化合物 A4；  
- 0.5 ~ 15 重量%の、清浄剤、耐摩耗添加剤、極圧剤、付加的な酸化防止剤、腐食抑制剤、粘度指数向上ポリマー、流動点向上剤、消泡剤、増粘剤、分散剤、摩擦調整剤およびそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1つの機能的添加剤；

で構成される（特に実質的に構成される）組成物であって、

ASTM D445 により測定された100 での動粘度が3.8 ~ 26.1 cSt である組成物である。

#### 【0321】

潤滑油、ランダム共重合体 A1 [特に式 (I) の少なくとも1種のモノマーと、式 (II-A) の少なくとも1種のモノマーおよび式 (II-B) の少なくとも1種のモノマーとの共重合に起因するランダム共重合体 A1]、ボロン酸エステルランダム共重合体 A2 および外因性化合物 A4 に関する定義と選択は、少なくとも1つのエンジンを潤滑する組成物についても当てはまる。

#### 【0322】

本発明の別の主題は、マニュアルまたはオートマチックギアボックスなどの少なくとも1つのトランスミッションを潤滑するための組成物である。

#### 【0323】

したがって、本発明の別の主題は、少なくとも1つのトランスミッションを潤滑するための組成物であって、前記組成物は、混合に起因する組成物（表示された重量パーセントは、前記組成物の総重量に対する表示である）：

- 85 ~ 99.49 重量%の潤滑油、および  
- 0.5 ~ 15 重量%の、上に定義される少なくとも1種のランダム共重合体 A1 [特に式 (I) の少なくとも1種のモノマーと、式 (II-A) の少なくとも1種のモノマーおよび式 (II-B) の少なくとも1種のモノマーとの共重合に起因するランダム共重合体 A1]、上に定義される少なくとも1種のボロン酸エステルランダム共重合体 A2；および

- 0.001 ~ 0.5 重量%の、上に定義される少なくとも1種の外因性化合物 A4；  
で構成されている（特に実質的に構成されている）組成物であって、

ASTM D445 により測定された100 での動粘度が4.1 ~ 41 cSt の範囲である組成物である。

#### 【0324】

上に定義される少なくとも1つのトランスミッションを潤滑するための組成物では、ランダム共重合体 A1 [特に式 (I) の少なくとも1種のモノマーと、式 (II-A) の少なくとも1種のモノマーおよび式 (II-B) の少なくとも1種のモノマーとの共重合に起因するランダム共重合体 A1]、および上に定義されるボロン酸エステルランダム共重合体 A2 は、外因性化合物 A4 の存在下、熱可逆的に会合して交換できる；ただし、これらは三次元網目構造を組織しない。これらは架橋されていない。

#### 【0325】

一実施態様では、少なくとも1つのトランスミッションを潤滑するための組成物は、清浄剤、耐摩耗添加剤、極圧剤、付加的な酸化防止剤、腐食抑制剤、粘度指数向上ポリマー、流動点向上剤、消泡剤、増粘剤、分散剤、摩擦調整剤およびそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1つの機能的添加剤をさらに含む。

#### 【0326】

本発明の一実施態様では、少なくとも1つのトランスミッションを潤滑するための組成

10

20

30

40

50



物は、以下の混合に起因する組成物（表示された重量パーセントは、前記組成物の総重量に対する表示である）：

- 70 ~ 99.39 重量%の潤滑油、および
  - 0.5 ~ 1.5 重量%の、上に定義されるような少なくとも1種のランダム共重合体 A 1 [特に式 (I) の少なくとも1種のモノマーと、式 (II - A) の少なくとも1種のモノマーおよび式 (II - B) の少なくとも1種のモノマーとの共重合に起因するランダム共重合体 A 1]、上に定義される少なくとも1種のボロン酸エステルランダム共重合体 A 2；および
  - 0.001 ~ 0.5 重量%の、上に定義される少なくとも1種の外因性化合物 A 4；
  - 0.1 ~ 1.5 重量%の清浄剤、耐摩耗添加剤、極圧剤、付加的な酸化防止剤、腐食抑制剤、粘度指数向上ポリマー、流動点向上剤、消泡剤、増粘剤、分散剤、摩擦調整剤およびそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1つの機能的添加剤；
- で構成されている（特に実質的に構成されている）組成物であって、ASTM D 445 により測定された100 で動粘度が4.1 ~ 41 cSt の範囲である組成物である。

【0327】

潤滑油、ランダム共重合体 A 1 [特に式 (I) の少なくとも1種のモノマーと、式 (II - A) の少なくとも1種のモノマーおよび式 (II - B) の少なくとも1種のモノマーとの共重合に起因するランダム共重合体 A 1]、ボロン酸エステルランダム共重合体 A 2、および外因性化合物 A 4 に関する定義および選択は、少なくとも1つのトランスミッションを潤滑するための組成物にも当てはまる。

【0328】

本発明の組成物は、軽量乗り物(light vehicles)、重量物運搬乗り物(heavy goods vehicles)または船のエンジンまたはトランスミッションにも使用できる。

【0329】

本発明の別の主題は、少なくとも1つの機械部品（特に少なくとも1台のエンジン、少なくとも1つのトランスミッション）を潤滑する方法であり、この方法は、上に定義された少なくとも1種の潤滑剤組成物を、前記機械部品に接触させる工程で構成される。

【0330】

潤滑油、ランダム共重合体 A 1 [特に式 (I) の少なくとも1種のモノマーと、式 (II - A) の少なくとも1種のモノマーおよび式 (II - B) の少なくとも1種のモノマーとの共重合に起因するランダム共重合体 A 1]、ボロン酸エステルランダム共重合体 A 2、および外因性化合物 A 4 に関する定義および選択は、少なくとも1つの機械部品を潤滑する方法にも当てはまる。

【0331】

本発明の別の主題は、潤滑剤組成物の粘度の調整のための1, 2 - ジオールまたは1, 3 - ジオールから選択された少なくとも1種の化合物の使用に関し、前記潤滑剤組成物は、少なくとも1種の潤滑油、少なくとも1種のポリジオールランダム共重合体 A 1、および少なくとも1種のランダム共重合体 A 2 を混合して得られ、前記ランダム共重合体 A 2 は、少なくとも2つのボロン酸エステル官能基を有し、少なくとも1つのエステル交換反応によって前記ポリジオールランダム共重合体 A 1 と会合可能である。

【0332】

好ましくは、これらの1, 2 - ジオールまたは1, 3 - ジオールは一般式 (VI) を有する：

【0333】

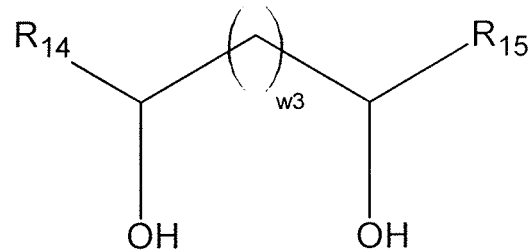
10

20

30

40

【化 3 6】



(VI)

10

【 0 3 3 4 】

式中：

- ・  $w_3$  は 0 または 1 に等しい整数であり；
- ・  $R_{14}$  と  $R_{15}$  は、同一または異なって、水素原子、および 1 ~ 24 個の炭素原子を有する炭化水素含有基から形成された群から選択される。

【 0 3 3 5 】

一実施態様では、これらの 1, 2 - ジオールまたは 1, 3 - ジオールは一般式 (VI) を有し、式中：

- ・  $w_3$  は 0 または 1 に等しい整数であり；
- ・  $R_{14}$  と  $R_{15}$  は異なって、 $R_{14}$  あるいは  $R_{15}$  のうちの一方は H であり、かつ  $R_{14}$  あるいは  $R_{15}$  のうちの他の一方は、炭化水素含有鎖（好ましくは 1 ~ 24 個、好ましくは 4 ~ 18 個、より好ましくは 6 ~ 12 個の炭素原子を有する直鎖アルキル基）である。

20

【実施例】

【 0 3 3 6 】

次の実施例は本発明を示すが、本発明の範囲を制限しない。

【 0 3 3 7 】

[ 1 ジオール基を有するランダム共重合体 A 1 の合成 ]

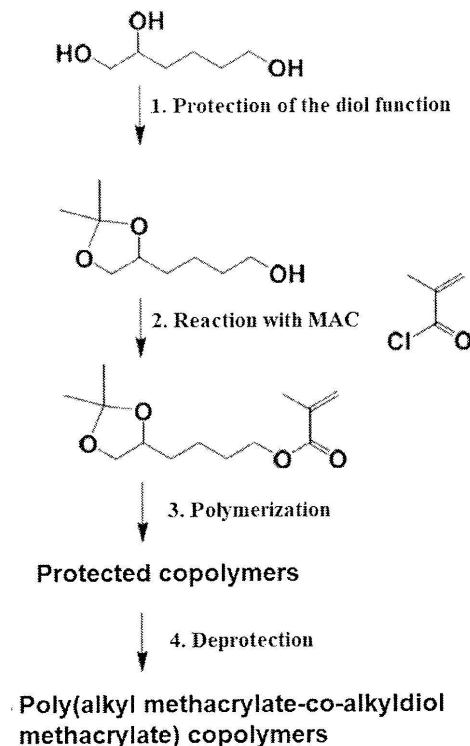
( o 1 . 1 : ケタール形で保護されたジオール基を有するモノマーからの出発 )

一実施態様では、本発明のランダム共重合体 A 1 は次の反応式 10 による得られる：

30

【 0 3 3 8 】

## 【化 37】



10

20

(式 10)

## 【0339】

(1.1.1 ケタール形で保護されたジオール基を有するモノマーM1の合成)

ケタール形で保護されたジオール基を有するメタクリレートモノマーの合成は、以下のプロトコルにより、2工程(反応式10の工程1および2)で行なわれる:

## 第1工程:

1,2,6-ヘキサントリオール(1,2,6-HexTri)42.1g(314mmol)が1リットルのフラスコに導入される。モレキュラーシーブ(4)5.88gが添加され、続いてアセトン570mLが加えられる。その後、p-トルエンスルホン酸(pTSA)5.01g(26.3mmol)がゆっくり加えられる。反応媒体は常温で24時間撹拌される。その後、4.48g(53.3mmol)のNaHCO<sub>3</sub>が加えられる。反応混合物はろ過される前に常温で3時間撹拌される。その後、白色結晶の懸濁液が得られるまで、濾液はロータリーエバポレータによって減圧下濃縮される。その後、水500mLがこの懸濁液に加えられる。このように得られた溶液はジクロロメタン300mLで4回抽出される。有機相は組み合わせられ、MgSO<sub>4</sub>を用いて乾燥される。その後、溶剤は、ロータリーエバポレータによって25℃で減圧下で完全に蒸発される。

30

## 【0340】

## 第2工程:

前述したように得られた生成物は、次いで、滴下漏斗を装着した1リットルのフラスコに導入される。使用されるガラス器は、予め100℃でサーモスタットされたオーブンで一晩乾燥されている。その後、無水ジクロロメタン500mLがフラスコに導入され、続いて、トリエチルアミン36.8g(364mmol)がフラスコに導入される。無水ジクロロメタン50mLの塩化メタクリロイル(MAC)39.0g(373mmol)溶液が、前記滴下漏斗に導入される。その後、フラスコは反応媒体の温度を0℃前後に低下させるために氷浴に置かれる。その後、塩化メタクリロイル溶液が、激しい撹拌下で滴下により加えられる。一旦塩化メタクリロイルの添加が完了すると、反応混合物は0℃、1時間で次いで常温で23時間撹拌される。その後、反応媒体は3リットルの三角フラスコに移され、1リットルのジクロロメタンが加えられる。その後、有機相は、300mLの水で4回、300mLの0.5M塩酸で6回、300mLのNaHCO<sub>3</sub>飽和水溶液で6

40

50

回、および再び 300 mL の水で 4 回連続的に洗われる。有機相は  $\text{MgSO}_4$  で乾燥され、ろ過されて、次に、ロータリーエバポレータを使用して、減圧下濃縮され、以下の特性を有する白黄色の液体である保護されたジオールモノマー 64.9 g (収率 85.3%) を製造する：

$^1\text{H}$  NMR(400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 6.02 (singlet, 1H), 5.47 (singlet, 1H), 4.08 (triplet,  $J = 6.8\text{Hz}$ , 2H), 4.05-3.98 (multiplet, 1H), 3.96 (doublet of doublets,  $J = 6\text{ Hz}$  and  $J = 7.6\text{ Hz}$ , 1H), 3.43 (doublet of doublets,  $J = 7.2\text{ Hz}$  and  $J = 7.2\text{ Hz}$ , 1H), 1.86(doublet of doublets,  $J = 1.2\text{ Hz}$  and  $J = 1.6\text{ Hz}$ , 3H), 1.69-1.33 (multiplet, 6H), 1.32 (singlet, 3H), 1.27 (singlet, 3H).

#### 【0341】

(1.1.2 ジオール基を有するメタクリレート共重合体の合成)

ジオール基を有するメタクリレート共重合体の合成は、2 工程 (反応式 10 の工程 3 および 4) で行なわれる：

- ・ 2 種類のメタクリル酸アルキルモノマーとケタール形で保護されたジオール基を有するメタクリレートモノマーとの共重合；
- ・ 共重合体の脱保護。

#### 【0342】

より正確には、共重合体の合成は次のプロトコルにより行なわれる：

メタクリル酸ステアリル (StMA) 10.5 g (31.0 mmol)、メタクリル酸ラウリル (LMA) 4.76 g (18.7 mmol)、パラグラフ 1.1.1 に記述されたプロトコルにより得られたケタール形で保護されたジオール基を有するメタクリレート 3.07 g (12.7 mmol)、ジチオ安息香酸クミル 68.9 mg (0.253 mmol)、およびアニソール 19.5 mL が、100 mL シュレンク管に導入される。反応混合物は、撹拌下に置かれ、およびアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 8.31 mg (0.0506 mmol) のアニソール 85  $\mu\text{L}$  の溶液が、このシュレンク管に導入される。その後、反応混合物は、アルゴンバブリングにより、30 分間脱気され、16 時間かけて 65 になる。その後、シュレンク管は重合を止めるために氷浴に置かれる。次に、ポリマーはメタノールに沈殿させることによって分離され、次いでろ過され、30 減圧下で一晩乾燥される。

#### 【0343】

このようにして得られる共重合体は、数平均分子量 ( $M_n$ ) 51,400 g/mol、多分散指数 (PDI) 1.20、および数平均重合度 (DP<sub>n</sub>) 184 を有している。これらの値は、溶離液としてテトラヒドロフランを使用し、ポリスチレン換算のサイズ排除クロマトグラフィーによって、および共重合中のモノマーの変換率をモニタすることによってそれぞれ得られる。

#### 【0344】

共重合体の脱保護は次のプロトコルによる実行される：

前もって得られた、およそ 20% が保護されたジオール基を含んでいる共重合体 7.02 g は、500 mL 三角フラスコに導入される。ジオキサン 180 mL が加えられ、反応混合物は 30 で撹拌される。塩酸 (1M) 3 mL、次いで塩酸 (35 重量%) 2.5 mL が滴下により加えられる。反応媒体はわずかに不透明になる。また、THF 20 mL が混合物を完全に均質で、透明にするために加えられる。その後、反応媒体は 48 時間 40 で撹拌される。共重合体は、メタノールからの沈殿、ろ過および 30 で減圧下一晩乾燥させることにより回収される。

#### 【0345】

ポリ(アルキルメタクリレート-co-アルキルジオールメタクリレート)共重合体得られ、この共重合体は、ジオールモノマーユニット M1 をおよそ 20 mol% 含み、かつ、ペンダントアルキルが 13.8 個の炭素原子の平均鎖長を有している。

#### 【0346】

[2. ポリ(アルキルメタクリレート-co-ボロン酸エステルモノマー)共重合体の

10

20

30

40

50

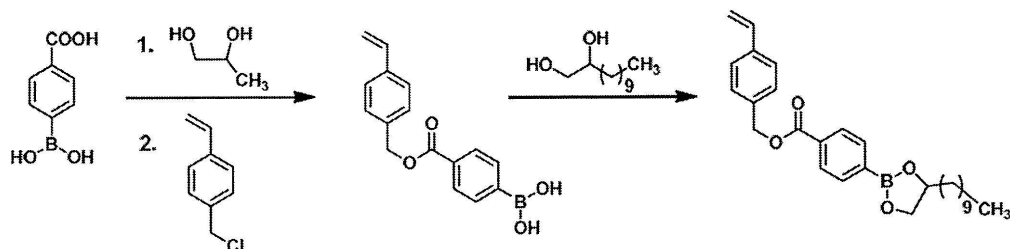
合成]

( 〇 2 . 1 : ボロン酸モノマーの合成 )

ボロン酸エステルモノマーは次の反応式 1 1 により合成される :

【 0 3 4 7 】

【 化 3 8 】



10

( 式 1 1 )

【 0 3 4 8 】

モノマーは 2 工程プロトコルにより得られる :

第 1 工程はボロン酸の合成工程であり、第 2 工程はボロン酸エステルモノマーを得る工程で構成される。

【 0 3 4 9 】

第 1 工程 :

4 - カルボキシフェニルボロン酸 ( C P B A ) ( 5 . 0 1 g ; 3 0 . 2 m m o l ) が 1 リットルビーカーに導入され、続いてアセトン 3 5 0 m L が導入される。また、反応媒体が撹拌される。4 - カルボキシフェニルボロン酸が完全に溶解するまで、水 7 . 9 0 m L ( 4 3 9 m m o l ) が滴下により加えられる。反応媒体はそのとき透明で均質である。その後、1 , 2 - プロパンジオール ( 2 . 7 8 g ; 3 6 . 6 m m o l ) がゆっくり加えられ、過剰量の硫酸マグネシウムを加え、最初に導入された水と、C P B A と 1 , 2 - プロパンジオールの間の縮合によって放出された水を捕捉する。反応媒体はろ過される前に 2 5

20

で 1 時間撹拌される。その後、溶剤はロータリーエバポレータによってろ液から取り除かれる。このようにして得られた生成物、および D M S O 8 5 m L が 2 5 0 m L フラスコに導入される。反応媒体は撹拌される。次に、反応媒体の完全な均質化の後、8 . 3 3 g ( 6 0 . 3 m m o l ) の  $K_2CO_3$  が加えられる。その後、4 - クロロメチルスチレン ( 3 . 3 4 g ; 2 1 . 9 m m o l ) が、フラスコにゆっくり導入される。その後、反応媒体は 1 6 時間 5 0 で撹拌される。反応媒体は 2 L 三角フラスコに移される。次に、水 9 0 0 m L が加えられる。水相は、酢酸エチル 1 5 0 m L で 8 回抽出される。有機相は組み合わせられ、次に、水 2 5 0 m L で 3 回抽出される。有機相は  $MgSO_4$  により乾燥され、ろ過される。溶剤はロータリーエバポレータによってろ液から取り除かれ、白い粉状のボロン酸モノマー ( 5 . 7 0 g ; 9 2 . 2 % の収率 ) を製造する。その特性は以下のとおりである :

30

【 0 3 5 0 】

$^1H$  NMR ( 400 MHz,  $CDCl_3$  ) : 7.98 (doublet,  $J = 5.6$  Hz, 4H), 7.49 (doublet,  $J = 4$  Hz, 4H), 6.77 (doublet of doublets,  $J = 10.8$  Hz and  $J = 17.6$  Hz, 1H), 5.83 (doublet of doublets,  $J = 1.2$  Hz and  $J = 17.6$  Hz, 1H), 5.36 (singlet, 2H), 5.24 (doublet of doublets,  $J = 1.2$  Hz and  $J = 11.2$  Hz, 1H)

40

【 0 3 5 1 】

第 2 工程 :

第 1 工程の間に得られたボロン酸モノマー ( 5 . 7 g ; 2 0 . 2 m m o l ) 、およびアセトン 5 0 0 m L が、1 リットルの三角フラスコに導入される。反応媒体は撹拌下に置かれ、ボロン酸モノマーが完全に溶解するまで、水 2 . 6 m L ( 1 4 4 m m o l ) が滴下により加えられる。反応媒体はそのとき透明で均質である。アセトン 5 0 m L の 1 , 2 - ドデカンジオール ( 5 . 3 2 g ; 2 6 . 3 m m o l ) 溶液が、反応媒体にゆっくり加えられ、

50

続いて過剰量の硫酸マグネシウムが加えられ、最初に導入された水と、ボロン酸モノマーと 1, 2 - ドデカンジオールの間の縮合によって放出された水を捕捉する。常温で 3 時間攪拌後、反応媒体はろ過される。その後、溶剤はロータリーエバポレータによってろ液から取り除かれ、白黄色の固体状のボロン酸エステルモノマーおよび 1, 2 - ドデカンジオールの混合物を 10.2 g 製造する。

### 【0352】

特性は以下のとおりである：

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): ボロン酸エステルモノマー： $\delta$  8.06 (doublet,  $J = 8$  Hz, 2H), 7.89 (doublet,  $J = 8$  Hz, 2H), 7.51 (doublet,  $J = 4$  Hz, 4H), 6.78 (doublet of doublets,  $J = 8$  Hz and  $J = 16$  Hz, 1H), 5.84 (doublet of doublets,  $J = 1.2$  Hz and  $J = 17.6$  Hz, 1H), 5.38 (singlet, 2H), 5.26 (doublet of doublets,  $J = 1.2$  Hz and  $J = 11.2$  Hz, 1H), 4.69-4.60 (multiplet, 1H), 4.49 (doublet of doublets,  $J = 8$  Hz and  $J = 9.2$  Hz, 1H), 3.99 (doublet of doublets,  $J = 7.2$  Hz and  $J = 9.2$  Hz, 1H), 1.78-1.34 (multiplet, 18H), 0.87 (triplet,  $J = 6.4$  Hz, 3H); 1, 2 - ドデカンジオール： $\delta$  3.61-3.30 (multiplet, approximately 1.62H), 1.78-1.34 (multiplet, approximately 9.72H), 0.87 (triplet,  $J = 6.4$  Hz, approximately 1.62H)

### 【0353】

(例 2.2 ポリ(アルキルメタクリレート - co - ボロン酸エステルモノマー)ランダム共重合体 A2 の合成)

ランダム共重合体 A2 は次のプロトコルによる得られる：

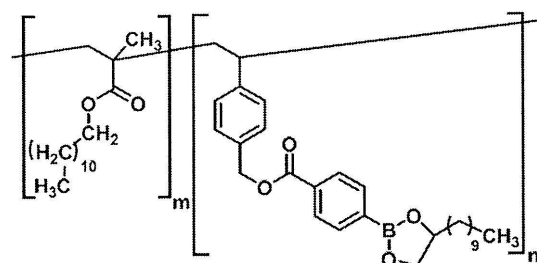
先に用意したボロン酸エステルモノマーおよび 1, 2 - ドデカンジオール (ボロン酸エステルモノマー 3.78 mmol を含む) の混合物 2.09 g、ジチオ安息香酸クミル 98.3 mg (0.361 mmol)、メタクリル酸ラウリル (LMA) 22.1 g (86.9 mmol) およびアニソール 26.5 mL が、100 mL シュレンク管に導入される。反応媒体は攪拌下に置かれ、また、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 11.9 mg (0.0722 mmol) のアニソール 120  $\mu\text{L}$  の溶液が、シュレンク管に導入される。その後、反応媒体は、アルゴンバブリングにより、30 分間脱気され、16 時間かけて 65  $^\circ\text{C}$  になる。シュレンク管は重合を止めるために氷浴に置かれ、次に、ポリマーは無水アセトン中で沈殿させることによって分離され、ろ過され、30  $^\circ\text{C}$  で減圧下で一晩乾燥される。

### 【0354】

共重合体はこのように得られ、次の構造を有している：

### 【0355】

### 【化 39】



### 【0356】

ここで  $m = 0.96$  および  $n = 0.04$ 。

### 【0357】

得られたボロン酸エステル共重合体は、数平均分子量 ( $M_n$ ) 37,200 g/mol、多分散指数 (PDI) 1.24、および数平均重合度 ( $DP_n$ ) 166 を有している。これらの値は、それぞれ、溶離液としてテトラヒドロフランを用いて、ポリスチレン換算で、サイズ排除クロマトグラフィーにより、および共重合中のモノマーの変換率をモニタ

することによって得られる。共重合体の最終生成物の<sup>1</sup>H NMR分析は、4 mol % ボロン酸エステルモノマーおよび96%のメタクリル酸ラウリルの組成を示す。

#### 【0358】

##### [3. レオロジー特性の調査]

(o 3. 1 組成物A～Hを処方する際の成分)

(潤滑剤基油)

テストされる組成物の中で使用される潤滑剤基油は、Yubase 4 という名称でSKによって上市されている、API分類のグループ3の油である。この潤滑剤基油は次の特性を有している：

- ASTM D445により測定された40の動粘度：19.57 cSt；
- ASTM D445による100で測定された動粘度：4.23 cSt；
- ASTM D2270により測定された粘度指数：122；
- DIN 51581により測定した、重量パーセントによるNoack揮発性：14.5；
- ASTM D92により測定された摂氏度での引火点：230；
- ASTM D97により測定された摂氏度での流動点：-15。

10

#### 【0359】

(ポリジオールランダム共重合体A-1)

この共重合体は、ジオール基を有するモノマーを20 mol %含む。側鎖の平均長さは炭素原子13.8個である。数平均分子量は51,400 g/molである。多分散指数は1.20である。数平均重合度(DP<sub>n</sub>)は184である。数平均分子量と多分散指数はポリスチレン換算を使用して、サイズ排除クロマトグラフィーによって測定される。この共重合体は、パラグラフ1で述べられていたプロトコルの実施により得られる。

20

#### 【0360】

(ボロン酸エステルランダム共重合体A-2)

この共重合体は、ボロン酸エステル官能基を有するモノマーを4 mol %含む。側鎖の平均長さは炭素原子12個を超える。数平均分子量は37,200 g/molである。多分散指数は1.24である。数平均重合度(DP<sub>n</sub>)は166である。数平均分子量と多分散指数はポリスチレン換算を使用して、サイズ排除クロマトグラフィーによって測定される。この共重合体は、パラグラフ2で述べられていたプロトコルの実施により得られる。

30

#### 【0361】

(化合物A-4)

1, 2-ドデカンジオールは製造業者TCI(登録商標)から得られる。

#### 【0362】

(o 3. 2 粘度を調べるための組成物の処方)

組成物A(比較例)は以下のようにして得られる：

組成物Aは、API分類のグループ3の潤滑剤基油中ポリメタクリレートポリマー4.2重量%を含む溶液を含んでいる。前記ポリマーは数平均モル質量(M<sub>n</sub>)106,000 g/mol、多分散指数(PDI)3.06、数平均重合度466、およびペンダント鎖の平均長さとして炭素原子14個を有している。

40

#### 【0363】

このポリメタクリレートは粘度指数向上剤として使用される。

#### 【0364】

グループ3基油中このポリメタクリレート4.2重量%で含む組成物4.95 gと、グループ3基油4.6 gとを、ボトルに導入する。ポリメタクリレートが完全に溶解するまで、このように得られた溶液は90で撹拌される。

#### 【0365】

このポリメタクリレートを4.2重量%で有する溶液が得られる。

#### 【0366】

50

この組成物は粘度を調べるための参照として使用される。この組成物は、市販されている潤滑剤組成物のレオロジー挙動を表わす。

【0367】

組成物B（比較例）は以下のように得られる：

ポリジオール共重合体A-1（6.75g）と、グループ3基油60.7gとを、ボトルに導入する。ポリジオールA-1が完全に溶解するまで、このように得られた溶液は90で撹拌される。

【0368】

10重量%ポリジオール共重合体A-1を含む溶液が得られる。

【0369】

組成物C（比較例）は以下のように得られる：

先に調製されたグループ3基油の10重量%ポリジオール共重合体A-1溶液6gがボトルに導入される。ポリ（ボロン酸エステル）A-2（0.596g）およびグループ3基油（9.01g）が、この溶液に加えられる。ポリ（ボロン酸エステル）A-2が完全に溶解するまで、このように得られた溶液は90で撹拌される。

【0370】

3.8重量%ポリジオール共重合体A-1および3.8重量%ポリ（ボロン酸エステル）共重合体A-2を含む溶液が得られる。

【0371】

組成物D（本発明による実施例）は以下のように得られる：

先に調製された7.95gの組成物Cが、ボトルに導入される。グループ3基油の5重量%1,2-ドデカンジオール（化合物A-4）溶液（19.2mg）が、この溶液に加えられる。このように得られた溶液は90で2時間撹拌される。

【0372】

ポリジオール共重合体A-1（3.8重量%）、ポリ（ボロン酸エステル）共重合体A-2（3.8重量%）、およびポリ（ボロン酸エステル）共重合体A-2のボロン酸エステル官能基に対して、遊離の1,2-ドデカンジオール（化合物A-4）を10mol%含む溶液が得られる。

【0373】

組成物E（本発明による実施例）は以下のように得られる：

先に調製された4.04gの組成物Cが、ボトルに導入される。グループ3基油の5重量%1,2-ドデカンジオール（化合物A-4）溶液（97.6mg）が、この溶液に加えられる。このように得られた溶液は90で2時間撹拌される。

【0374】

ポリジオール共重合体A-1（3.8重量%）、ポリ（ボロン酸エステル）共重合体A-2（3.8重量%）、およびポリ（ボロン酸エステル）共重合体A-2のボロン酸エステル官能基に対して、遊離の1,2-ドデカンジオール（化合物A-4）を100mol%含む溶液が得られる。

【0375】

組成物F（比較例）は以下のように得られる：

ポリ（ボロン酸エステル）共重合体A-2（0.80g）およびグループ3基油（7.21g）が、ボトルに導入される。ポリマーが完全に溶解するまで、このように得られた溶液は90で撹拌される。

【0376】

ポリ（ボロン酸エステル）共重合体A-2（10重量%）を含む溶液が得られる。

【0377】

（03.2貯蔵弾性率および粘性係数を調べるための組成物の処方）

組成物G（比較例）は、以下のように得られる：

ポリジオール共重合体A1（0.416g）およびポリ（ボロン酸エステル）共重合体A-2（0.46g）がボトルに導入され、さらにグループ3基油（8.01g）が、ボ

10

20

30

40

50



トルに導入される。ポリマーが完全に溶解するまで、このように得られた溶液は90 で攪拌される。

【0378】

ポリジオール共重合体A-1(4.7重量%)およびポリ(ボロン酸エステル)共重合体A-2(5.2重量%)を含む溶液が得られる。

【0379】

組成物H(本発明による実施例)は以下のように得られる:

2.00gの溶液Gがボトルに導入される。5重量%の1,2-ドデカンジオール(化合物A-4)溶液40.5mgが加えられる。このように得られた溶液は90 で2時間攪拌される。

【0380】

ポリジオール共重合体A-1(4.7重量%)、ポリ(ボロン酸エステル)共重合体A-2(5.2重量%)、およびポリ(ボロン酸エステル)共重合体A-2のボロン酸エステル官能基に対して、1,2-ドデカンジオールを66mol%含む溶液が得られる。

【0381】

(o3.3粘度を測定するための機器およびプロトコル)

Anton Paar社の応力制御クエット型MCR 501レオメーターを使用して、レオロジー的検討が実行された。

【0382】

実験の温度範囲にわたってグループ3基油中でゲルを形成しないポリマーの処方の場合(組成物A-F)、レオロジー測定が型番DG 26.7の円筒形状を使用して行なわれた。粘度は、10 から110 までの温度範囲において、剪断速度の関数として測定された。各温度については、系の粘度が、 $0.01 \sim 1000 \text{ s}^{-1}$ の剪断速度の関数として測定された。 $T(\text{温度}) = 10, 20, 30, 50, 70, 90$  および  $110$  (10 から110 の範囲)の剪断速度の関数としての粘度の測定は行なわれ、続いて、系の可逆性を評価するために10 および/または20 で新たに測定を行った。その後、同じレベルに位置する測定箇所を使用して、各温度について平均粘度を計算した。

【0383】

次式により算出した比粘度が、温度の関数として系の粘度の変化を表わすために、選ばれた。それは、グループ3の基油が有する粘度が低下した場合でも、ポリマー系によって全体の粘度低下が抑制される様子が、この変数で直接反映されるためである。

【0384】

【数1】

$$(\eta_{\text{relative}} = \frac{\eta_{\text{solution}}}{\eta_{\text{base oil}}})$$

【0385】

調査された温度範囲にわたってグループ3基油中でゲルを形成するポリマーの処方の場合(組成物GおよびH)には、レオロジー測定が、型番CP50(直径=50mmおよび角度2°)の円錐平板形状を使用して行なわれた。貯蔵弾性率と損失弾性率は10 から110 までの温度の関数として測定された。加温率(および冷却率)は $0.003 / \text{s}$ で固定された。また、1%ストレインでの角周波数は $1 \text{ rad/s}$ に選択された。

【0386】

(o3.4レオロジー特性の結果)

組成物A~Fの粘度が、10~110 の温度範囲において調べられた。これらの組成物の比粘度が図5および6に図示される。ポリジオールランダム共重合体A-1を単独で含む組成物Bでは、グループ3基油の粘度の自然低下を回復できない。これは、ポリ(ボロン酸エステル)共重合体A-2が組成物Fで単独で使用される場合にも当てはまる。

【0387】

ポリジオールランダム共重合体 A - 1 およびポリ（ボロン酸エステル）共重合体 A - 2 が、同じ潤滑剤組成物の中にも存在する場合（組成物 C）、グループ 3 基油にポリメタクリレートポリマーを添加した場合（組成物 A）と比べ、グループ 3 基油の粘度の自然低下が大きく回復することが観察できる。

【0388】

組成物（組成物 C）が、さらにポリ（ボロン酸エステル）共重合体 A - 2 のボロン酸エステル官能基に対して 10 mol % の遊離の 1, 2 - ドデカンジオール（化合物 A - 4）を含む場合（組成物 D）、低温（45 未満）において、やや粘度の低下が観察されるが、一方で高温での粘度低下の回復は、ポリジオールランダム共重合体 A - 1 およびポリ（ボロン酸エステル）共重合体 A - 2 を含む組成物 C よりわずかに大きい。

10

【0389】

組成物（組成物 C）が、さらにポリ（ボロン酸エステル）共重合体 A - 2 のボロン酸エステル官能基に対して 100 mol % の遊離の 1, 2 - ドデカンジオール（化合物 A - 4）を含む場合（組成物 E）、低温（45 未満）での粘度低下が観察される。より高温では、ポリジオールランダム共重合体 A - 1、ポリ（ボロン酸エステル）共重合体 A - 2 および 1, 2 - ドデカンジオール（化合物 A - 4）の混合に起因する組成物は、グループ 3 基油中にポリメタクリレートポリマーを含む場合（組成物 A）と比べて、グループ 3 基油の粘度低下を抑制する。したがって組成物 C と比べ、1, 2 - ドデカンジオールの存在下、組成物 E の低温特性は向上した。さらに、組成物 E は、高温でのグループ 3 基油の粘度の低下を償う特性を保持する。したがって、1, 2 - ドデカンジオールを用いると、少なくとも 1 種のポリジオールランダム共重合体 A - 1 および少なくとも 1 種のポリ（ボロン酸エステル）ランダム共重合体 A - 2 の混合に起因する潤滑剤組成物において、これらの 2 つの共重合体の鎖の会合度を制御することによって、温度に応じて組成物の粘度を変更することが可能になる。

20

【0390】

組成物 G および H のレオロジー挙動は、温度の関数として調べられた（図 7 および 8 中のヒステリシス曲線）。これらの 2 つの組成物は、グループ 3 基油中でポリジオールランダム共重合体 A - 1 およびポリ（ボロン酸エステル）ランダム共重合体 A - 2 を混合することに起因する。組成物 H はさらに 1, 2 - ドデカンジオール（化合物 A - 4）を含む。

30

【0391】

カーブ G' および G'' が交差する箇所では、組成物の状態が変化していることを示す。すなわち、温度上昇による液状からゲル状への変化、および温度降下によるゲル状から液状への変化を示す。

【0392】

組成物 G（図 7）については、組成物が液状からゲル状に変化する温度は 95 から 100 の間に生じることがわかる。この温度では、三次元に架橋されたネットワークを形成する共重合体 A - 1 および A - 2 の鎖の会合および交換がおきる。温度が低下すると、65 から 70 の間で新しく状態が変化することがわかる。組成物は、ゲル状から液状（共重合体の鎖間は最早会合しない）へ変化する。

40

【0393】

組成物 H（図 8）については、組成物の状態が変化する温度がシフトすることが観察される。実際、組成物 H は 105 ~ 110 の間の温度でゲル化し、70 ~ 75 の間の温度で液状に変化する。1, 2 - ドデカンジオール（化合物 A - 4）により、組成物 H のレオロジー挙動を調整することが可能になる。

なお、本発明は、態様として以下の内容を含む。

〔態様 1〕

少なくとも以下の混合に起因する添加剤組成物：

- ・ポリジオールランダム共重合体 A 1、
- ・少なくとも 2 つのボロン酸エステル官能基を有し、少なくとも 1 つのエステル交換反応

50

によって前記ポリジオールランダム共重合体 A 1 と会合可能であるランダム共重合体 A 2、および

・ 1, 2 - ジオールおよび 1, 3 - ジオールから選択された外因性化合物 A 4。

〔態様 2〕

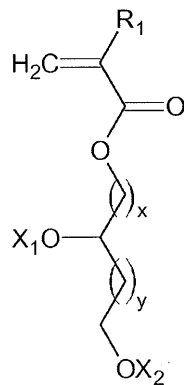
態様 1 に記載の添加剤組成物であって、前記外因性化合物 A 4 のモル百分率は、前記ランダム共重合体 A 2 のボロン酸エステル官能基に対して、0.025 ~ 50.00 % (好ましくは 0.1 % ~ 10.00 %、より好ましくは 0.5 % ~ 5.00 %、さらに好ましくは 1 % ~ 15.0 %) の範囲である、添加剤組成物。

〔態様 3〕

態様 1 または 2 のいずれかによる添加剤組成物であって、前記ランダム共重合体 A 1 は以下のモノマーの共重合：

・ 一般式 (I) の少なくとも 1 種類の第 1 のモノマー M 1：

【化 4 0】

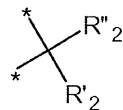


(I)

〔式中：

- ・  $R_1$  は、- H、-  $CH_3$  および -  $CH_2 - CH_3$  からなる群から選択され；
- ・  $x$  は 1 ~ 18 (好ましくは 2 ~ 18) の範囲の整数であり；
- ・  $y$  は 0 または 1 に等しい整数であり；
- ・  $X_1$  と  $X_2$  は同一または異なって、水素原子、テトラヒドロピラニル、メチルオキシメチル、tert - ブチル、ベンジル、トリメチルシリルおよび t - ブチルジメチルシリルからなる群から選択され、あるいは
- ・  $X_1$  および  $X_2$  は、酸素原子とともに、下記式の架橋構造を形成し：

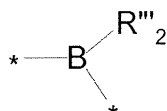
【化 4 1】



〔式中：

- スター ( \* ) は、酸素原子に対する結合を意味し、
- $R'_2$  および  $R''_2$  は、同一または異なって、水素および  $C_{11} - C_{111}$  アルキル基 (好ましくはメチル) からなる群から選択される)、あるいは
- ・  $X_1$  および  $X_2$  は、酸素原子とともに、下記式のボロン酸エステルを形成し：

【化 4 2】



〔式中：

10

20

30

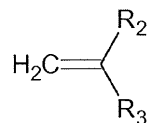
40

50

- スター（＊）は、酸素原子に対する結合を意味し、  
 -  $R'_{2'}$  は、 $C_6 - C_{18}$  アリール基、 $C_7 - C_{18}$  アラルキル基および  $C_2 - C_{18}$  アルキル基（好ましくは  $C_6 - C_{18}$  アリール基）からなる群から選択される。  
 ）]

・一般式（ⅠⅠ）の少なくとも１種の第２のモノマー  $M_2$  :

【化４３】



(II)

10

[ 式中 :

・  $R_2$  は、 $-H$ 、 $-CH_3$  および  $-CH_2 - CH_3$  からなる群から選択され、  
 ・  $R_3$  は  $C_6 - C_{18}$  アリール基、 $R'_{3'}$  基で置換された  $C_6 - C_{18}$  アリール基、 $-C(O) - O - R'_{3'}$ 、 $-O - R'_{3'}$ 、 $-S - R'_{3'}$  および  $-C(O)N(H) - R'_{3'}$ （ここで  $R'_{3'}$  は  $C_1 - C_{30}$  アルキル基）からなる群から選択される。]

に起因する、添加剤組成物。

[ 態様４ ]

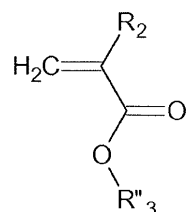
態様３に記載の添加剤組成物であって、前記ランダム共重合体  $A_1$  は、少なくとも１種のモノマー  $M_1$  と、異なる基  $R_3$  を有する少なくとも２種のモノマー  $M_2$  との共重合に起因する、添加剤組成物。

20

[ 態様５ ]

態様４に記載の添加剤組成物であって、前記ランダム共重合体  $A_1$  のモノマー  $M_2$  のうちの１つは一般式（ⅠⅠ - A）:

【化４４】



(II-A)

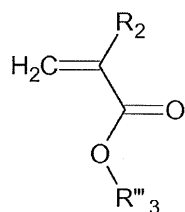
30

( 式中 :

・  $R_2$  は、 $-H$ 、 $-CH_3$  および  $-CH_2 - CH_3$  からなる群から選択され、  
 ・  $R'_{3'}$  は  $C_1 - C_{14}$  アルキル基である。)

を有し、および、前記ランダム共重合体  $A_1$  の別のモノマー  $M_2$  は一般式（ⅠⅠ - B）:

【化４５】



(II-B)

40

( 式中 :

・  $R_2$  は、 $-H$ 、 $-CH_3$  および  $-CH_2 - CH_3$  からなる群から選択され、  
 ・  $R'_{3'}$  は  $C_{15} - C_{30}$  アルキル基である。)

50

を有する組成物。

〔態様 6〕

態様 3 ~ 5 のいずれか一態様による添加剤組成物であって、前記ランダム共重合体 A 1 の側鎖は、8 ~ 20 個の炭素原子（好ましくは 9 ~ 15 個の炭素原子）の範囲である平均長さを有している、添加剤組成物。

〔態様 7〕

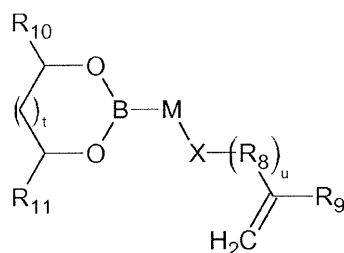
態様 3 ~ 6 のいずれか一態様による添加剤組成物であって、前記ランダム共重合体 A 1 は、1 ~ 30 %（好ましくは 5 ~ 25 %、より好ましくは 9 ~ 21 %）のモル百分率で、前記共重合体の中に式（I）のモノマー M 1 を有している、添加剤組成物。

〔態様 8〕

態様 1 ~ 7 のいずれか一態様による添加剤組成物であって、前記ランダム共重合体 A 2 は以下のモノマーの共重合：

・式（IV）の少なくとも 1 種のモノマー M 3：

【化 4 6】

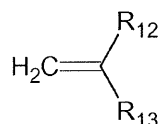


(IV)

〔式中：

- ・ t は 0 または 1 に等しい整数であり；
- ・ u は 0 または 1 に等しい整数であり；
- ・ M と R<sub>8</sub> は二価の連結基であって、同一または異なって、C<sub>6</sub> - C<sub>18</sub> アリール基、C<sub>7</sub> - C<sub>24</sub> アラルキル基、および C<sub>2</sub> - C<sub>24</sub> アルキル基（好ましくは C<sub>6</sub> - C<sub>18</sub> アリール基）からなる群から選択され、
- ・ X は、- O - C(O) - , - C(O) - O - , - C(O) - N(H) - , - N(H) - C(O) - , - S - , - N(H) - , - N(R'<sub>4</sub>) - および - O - （ここで R'<sub>4</sub> は 1 ~ 15 個の炭素原子で構成される炭化水素含有鎖）からなる群から選択された官能基であり；
- ・ R<sub>9</sub> は、- H、- CH<sub>3</sub> および - CH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub> からなる群から選択され；
- ・ R<sub>10</sub> と R<sub>11</sub> は、同一または異なって水素原子、および 1 ~ 24 個の炭素原子（好ましくは 4 ~ 18 個の炭素原子、より好ましくは 6 ~ 14 個の炭素原子）を有する炭化水素含有基からなる群から選択される；および
- ・ 一般式（V）の少なくとも 1 種の第 2 のモノマー M 4：

【化 4 7】



(V)

〔式中：

- ・ R<sub>12</sub> は、- H、- CH<sub>3</sub> および - CH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub> からなる群から選択され、
- ・ R<sub>13</sub> は、C<sub>6</sub> - C<sub>18</sub> アリール基、R'<sub>13</sub> によって置換された C<sub>6</sub> - C<sub>18</sub> アリール基、- C(O) - O - R'<sub>13</sub> , - O - R'<sub>13</sub>、- S - R'<sub>13</sub> および - C(O) - N(H) - R'<sub>13</sub>（ここで、R'<sub>13</sub> は C<sub>1</sub> - C<sub>25</sub> アルキル基）からなる群から選択される；

に起因する、添加剤組成物。

## 〔態様 9〕

態様 8 に記載の添加剤組成物であって、前記ランダム共重合体 A 2 の一般式 (I V) のモノマーの、 $R_{10}$ 、M、X、および  $(R_8)_u$  (ここで、u は 0 または 1) が連なって形成された鎖は、8 ~ 38 個 (好ましくは 10 ~ 26 個) の炭素原子総数を有している、添加剤組成物。

## 〔態様 10〕

態様 8 または 9 添加剤組成物であって、前記ランダム共重合体 A 2 の側鎖は、8 個以上 (好ましくは 11 ~ 16 個) の炭素原子の平均長さを有する、添加剤組成物。

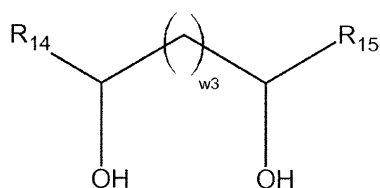
## 〔態様 11〕

態様 8 ~ 10 のいずれか一態様による添加剤組成物であって、前記ランダム共重合体 A 2 は、前記共重合体中の式 (I V) のモノマーのモル百分率が 0.25 ~ 20 % (好ましくは 1 ~ 10 %) の範囲である、添加剤組成物。

## 〔態様 12〕

態様 1 ~ 11 のいずれか一態様による添加剤組成物であって、前記外因性化合物 A 4 は一般式 (V I) :

## 【化 48】



(VI)

(式中：

$w_3$  は 0 または 1 に等しい整数；

$R_{14}$  と  $R_{15}$  は、同一または異なって、水素原子、および 1 ~ 24 個の炭素原子を有する炭化水素含有基から形成された群から選択される) を有する添加剤組成物。

## 〔態様 13〕

態様 8 ~ 12 のいずれか一態様による添加剤組成物であって、前記ランダム共重合体 A 2 の式 (I V) のモノマーの置換基  $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、および指数 (t) の値は、式 (V I) の外因性化合物 A 4 の置換基  $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、および指数  $w_3$  の値とそれぞれ同一である、添加剤組成物。

## 〔態様 14〕

態様 8 ~ 12 のいずれか一態様による添加剤組成物であって、前記ランダム共重合体 A 2 の式 (I V) のモノマーの置換基  $R_{10}$ 、 $R_{11}$  または指数 (t) の値の少なくとも 1 つは、式 (V I) の外因性化合物 A 4 の置換基  $R_{14}$ 、 $R_{15}$  または指数  $w_3$  の値とはそれぞれ異なる、添加剤組成物。

## 〔態様 15〕

態様 1 ~ 14 のいずれか一態様による添加剤組成物であって、前記ポリジオールランダム共重合体 A 1 とランダム共重合体 A 2 の重量による比率 (比率 A 1 / A 2) は、0.005 ~ 200 (好ましくは 0.05 ~ 20、さらに好ましくは 0.1 ~ 10、さらに好ましくは 0.2 ~ 5) である、添加剤組成物。

## 〔態様 16〕

少なくとも以下：

・潤滑油；および  
・態様 1 ~ 15 のいずれか一態様に記載された添加剤組成物、  
の混合に起因する潤滑剤組成物。

## 〔態様 17〕

態様 16 に記載の潤滑剤組成物であって、前記潤滑油は、A P I 分類によるグループ 1

10

20

30

40

50

、グループ 2、グループ 3、グループ 4 およびグループ 5 の油、およびその混合物から選択される、潤滑剤組成物。

〔態様 18〕

態様 16 または 17 の潤滑剤組成物であって、前記ランダム共重合体 A1 と前記ランダム共重合体 A2 の重量による比率（比率 A1 / A2）は、0.001 ~ 100（好ましくは 0.05 ~ 20、さらに好ましくは 0.1 ~ 10、さらにより好ましくは 0.2 ~ 5）である、添加剤組成物。

〔態様 19〕

態様 16 ~ 18 のいずれか一態様による潤滑剤組成物であって、前記外因性化合物 A4 のモル百分率は、前記ランダム共重合体 A2 のボロン酸エステル官能基に対して、0.05 ~ 5000 %（好ましくは 0.1 % ~ 1000 %、より好ましくは 0.5 % ~ 500 %、さらに好ましくは 1 % ~ 150 %）の範囲である、添加剤組成物。

10

〔態様 20〕

態様 16 ~ 19 のいずれか一態様による潤滑剤組成物であって、さらに、清浄剤、耐摩耗添加剤、極圧剤、付加的な酸化防止剤、粘度指数向上ポリマー、流動点向上剤、消泡剤、腐食抑制剤、増粘剤、分散剤、摩擦調整剤およびこれらの混合物からなる群から選択された機能的添加剤を混合することに起因する、添加剤組成物。

〔態様 21〕

潤滑剤組成物の粘度を調整する方法であって、  
少なくとも以下：

20

・少なくとも 1 種の潤滑油、少なくとも 1 種のポリジオールランダム共重合体 A1、および少なくとも 1 種のランダム共重合体 A2 の混合に起因して得られ、前記ランダム共重合体 A2 は、少なくとも 2 つのボロン酸エステル官能基を有し、少なくとも 1 つのエステル交換反応によって前記ポリジオールランダム共重合体 A1 と会合可能である潤滑剤組成物を供給する工程

・前記潤滑剤組成物へ、1, 2 - ジオールおよび 1, 3 - ジオールから選択された少なくとも 1 種の外因性化合物 A4 を添加する工程、  
で構成される方法。

〔態様 22〕

1, 2 - ジオールまたは 1, 3 - ジオールから選択された少なくとも 1 種の化合物の、潤滑剤組成物の粘度の調整のための使用であって、前記潤滑剤組成物は、少なくとも 1 種の潤滑油、少なくとも 1 種のポリジオールランダム共重合体 A1、および少なくとも 1 種のランダム共重合体 A2 の混合に起因して得られ、前記ランダム共重合体 A2 は、少なくとも 2 つのボロン酸エステル官能基を有し、少なくとも 1 つのエステル交換反応によって前記ポリジオールランダム共重合体 A1 と会合可能である、使用。

30

【 図 1 】

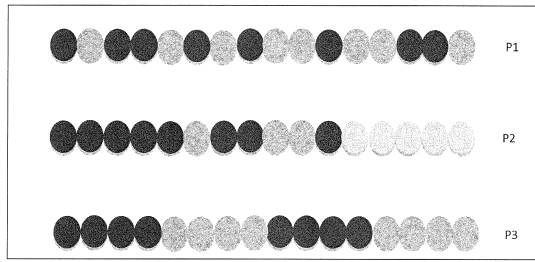


Figure 1

【 図 2 】



Figure 2

【 図 3 】

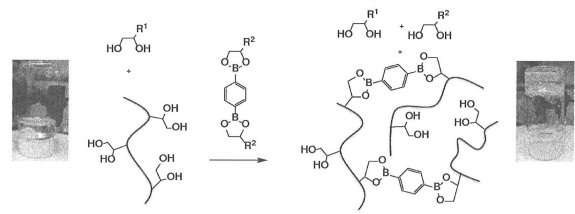


Figure 3

【 図 4 】

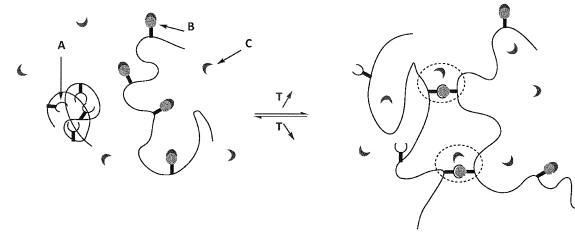


Figure 4

【 図 5 】

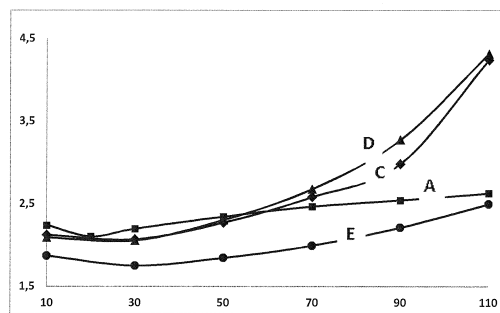


Figure 5

【 図 7 】

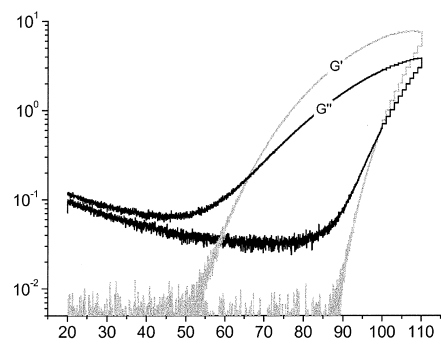


Figure 7

【 図 6 】

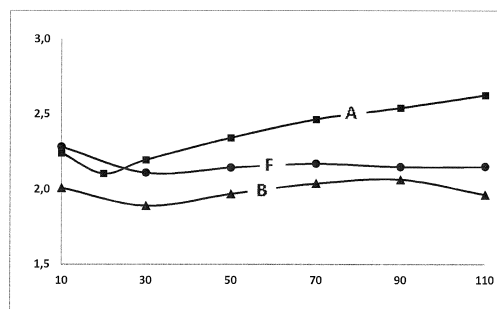


Figure 6

【 図 8 】

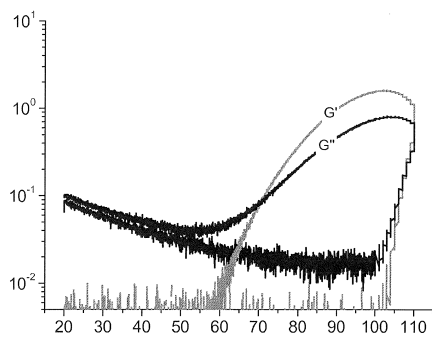
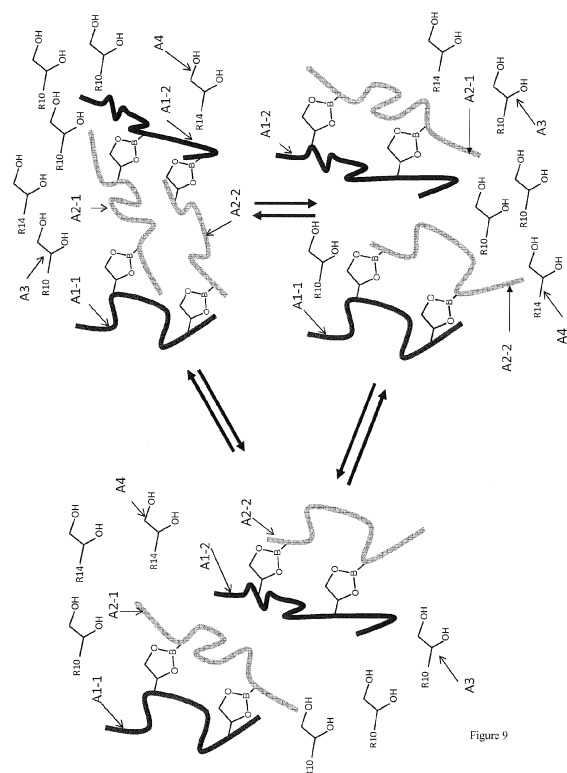


Figure 8



【図 9】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 L 101/06	(2006.01)	C 0 8 L 101/06
C 0 8 F 220/28	(2006.01)	C 0 8 F 220/28
C 0 8 F 230/06	(2006.01)	C 0 8 F 230/06
C 0 8 G 81/02	(2006.01)	C 0 8 G 81/02
C 1 0 N 30/02	(2006.01)	C 1 0 N 30:02
C 1 0 N 40/02	(2006.01)	C 1 0 N 40:02
C 1 0 N 40/25	(2006.01)	C 1 0 N 40:25

(73)特許権者 516224307

エコール・スペリウル・ドゥ・フィジック・エ・ドゥ・シミ・アンデュストリエル・ドゥ・ラ・ヴィル・ドゥ・パリ (ウーエスパーセーイー)  
 ECOLE SUPERIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES DE LA VILLE DE PARIS (ESPCI)  
 フランス国, エフ - 7 5 2 3 1 パリ セデックス 0 5 , リュ ヴォークラン 1 0

(73)特許権者 510021203

サントル・ナショナル・ド・ラ・ルシェルシェ・シアンティフィーク (セーエヌエールエス)  
 CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)  
 フランス国, 7 5 0 1 6 パリ, リュー ミシェランジュ 3

(74)代理人 100087941

弁理士 杉本 修司

(74)代理人 100086793

弁理士 野田 雅士

(74)代理人 100112829

弁理士 堤 健郎

(74)代理人 100142608

弁理士 小林 由佳

(72)発明者 ニコライ・ルノー

フランス国, 9 1 3 7 0 ヴェリエーレ ル ビュイツソン, リュ ドゥ ヴィレーヌ 2 2

(72)発明者 グエン・チ・アン・ガー

フランス国, 9 4 2 7 0 ル クレムラン ビセートル, アヴェニュー ドゥ フォンテーヌブロー 2 2

(72)発明者 イオヴィン・ラファエル

フランス国, 6 9 4 4 0 モルナン, シュマン デ カリアス 1 7

(72)発明者 デクロワ・グレゴリー

フランス国, 6 9 1 2 6 ブランダ, シュマン ドゥ ミロン 1 5 0

審査官 菅野 芳男

(56)参考文献 特表 2 0 0 6 - 5 2 2 1 7 6 ( J P , A )

特開平 0 6 - 0 6 5 5 8 8 ( J P , A )

特表 2 0 1 2 - 5 1 4 1 1 4 ( J P , A )

特開平 0 6 - 3 4 0 7 8 3 ( J P , A )

米国特許第 0 4 4 0 1 7 9 7 ( U S , A )

米国特許第 1 0 5 0 8 2 5 0 ( U S , B 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 1 0 M	1 3 9 / 0 0
C 0 8 F	2 2 0 / 2 8
C 0 8 F	2 3 0 / 0 6
C 0 8 G	8 1 / 0 2
C 0 8 L	3 3 / 1 4
C 0 8 L	1 0 1 / 0 6
C 1 0 M	1 0 1 / 0 2
C 1 0 M	1 0 7 / 0 2
C 1 0 M	1 2 9 / 0 8
C 1 0 M	1 2 9 / 7 0
C 1 0 M	1 2 9 / 7 6
C 1 0 N	3 0 / 0 2
C 1 0 N	4 0 / 0 2
C 1 0 N	4 0 / 2 5