

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 18 年 3 月 16 日 (2006.3.16)

【公表番号】特表 2001-521049 (P2001-521049A)

【公表日】平成 13 年 11 月 6 日 (2001.11.6)

【出願番号】特願 2000-518007 (P2000-518007)

【国際特許分類】

C 0 8 F 255/00 (2006.01)

C 0 8 F 255/04 (2006.01)

C 0 8 F 291/00 (2006.01)

C 1 0 M 149/06 (2006.01)

C 1 0 N 30/02 (2006.01)

【F I】

C 0 8 F 255/00

C 0 8 F 255/04

C 0 8 F 291/00

C 1 0 M 149/06

C 1 0 N 30:02

【手続補正書】

【提出日】平成 17 年 10 月 20 日 (2005.10.20)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) (i) エチレン / プロピレン (E P) 共重合体又は他のグラフト可能な重合体を用意し、

(b) (ii) エチレン系不飽和な硫黄、窒素及び / 又は酸素含有単量体と、(iii) 上記単量体と E P 共重合体又は他のグラフト可能な重合体とをグラフトさせるに十分な量の開始剤とを用意し、

(c) 押出機内へ上記 E P 共重合体又は他のグラフト可能な重合体を導入し、

(d) 上記押出機内へ上記単量体を極性溶剤との混合物として、しかも混合物中の単量体の濃度が 5 - 95 % (w / w) となるようにして導入し、

(e) 上記押出機内へ上記開始剤を導入し、

(f) 上記押出機を作動させることによって、上記 E P 共重合体又は他のグラフト可能な重合体、単量体及び開始剤を反応させ、それによってグラフト共重合体を作るという諸工程からなる、グラフト共重合体を製造する方法。

【請求項 2】

上記開始剤を極性溶剤の存在下に上記押出機内へ導入することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

上記単量体を極性溶剤の存在下に上記押出機内へ導入し、上記開始剤を無極性溶剤の存在下に上記押出機内へ導入することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

(b) の反応物を同時に上記押出機内へ導入することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 の何れか 1 つの項に記載の方法。

【請求項 5】

極性溶剤を水、アルコール、エステル、アルデヒドおよびケトンの中から選ぶことを特徴とする、請求項 1 ~ 4 の何れか 1 つの項に記載の方法。

【請求項 6】

極性溶剤が水であることを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

溶剤中の単量体が約 10 % から約 90 % (w/w) まで、好ましくは約 20 % から約 85 % (w/w) まで、さらに好ましくは約 30 % から約 75 % (w/w) まで、さらに一層好ましくは約 40 % から約 65 % (w/w) まで、最も好ましくは約 45 % から約 60 % (w/w) まで含まれている溶剤との混合物として、単量体を添加することを特徴とする、請求項 1 ~ 6 の何れか 1 つの項に記載の方法。

【請求項 8】

開始剤が溶剤中に約 5 % から約 95 % (w/w) まで、好ましくは約 10 % から約 90 % (w/w) まで、さらに好ましくは約 15 % から約 85 % (w/w) まで、さらに一層好ましくは約 20 % から約 80 % (w/w) まで、さらに一層好ましくは約 25 % から約 75 % (w/w) まで、さらに一層好ましくは、約 30 % から約 65 % (w/w) まで、最も好ましくは約 35 % から約 55 % (w/w) まで含まれている溶剤との混合物として、開始剤を添加することを特徴とする、請求項 1 ~ 7 の何れか 1 つの項に記載の方法。

【請求項 9】

100 部の重合体に対する単量体の範囲が、100 部の重合体に対し、0.005 ~ 10 部、好ましくは100 部の重合体に対し、0.01 ~ 10 部、好ましくは100 部の重合体に対し0.03 ~ 10 部、好ましくは100 部の重合体に対し、0.05 ~ 10 部、好ましくは100 部の重合体に対し0.07 ~ 10 部、さらに好ましくは100 部の重合体に対し0.09 ~ 10 部、さらに好ましくは100 部の重合体に対し、0.1 ~ 10 部、さらに好ましくは100 部の重合体に対し0.3 ~ 10 部、さらに一層好ましくは100 部の重合体に対し0.4 ~ 10 部、もっとも好ましくは100 部の重合体に対し0.4 ~ 6 部の供給割合で、単量体を導入することを特徴とする請求項 1 ~ 8 の何れか 1 つの項に記載の方法。

【請求項 10】

100 部の重合体に対する開始剤の範囲が、100 部の重合体に対し0.0008 ~ 10 部、好ましくは100 部の重合体に対し0.001 ~ 10 部、好ましくは100 部の重合体に対し0.003 ~ 10 部、好ましくは100 部の重合体に対し0.005 ~ 10 部、好ましくは100 部の重合体に対し0.008 ~ 10 部、さらに好ましくは100 部の重合体に対し、0.01 ~ 10 部、さらに好ましくは100 部の重合体に対し0.02 ~ 10 部、さらに一層好ましくは100 部の重合体に対し0.04 ~ 10 部、最も好ましくは100 部の重合体に対し、0.07 ~ 4 部の供給割合で開始剤を導入することを特徴とする、請求項 1 ~ 9 の何れか 1 つの項に記載の方法。

【請求項 11】

上記単量体が N - ビニルイミダゾール、1 - ビニル - 2 - ピロリジノン、C - ビニルイミダゾール、N - アリルイミダゾール、1 - ビニルピロリジノン、2 - ビニルピリジン、4 - ビニルピリジン、N - メチル - N - ビニルアセトアミド、ジアリルホルムアミド、N - メチル - N - アリルホルムアミド、N - エチル - N - アリルホルムアミド、N - シクロヘキシル - N - アリルホルムアミド、4 - メチル - 5 - ビニルチアゾール、N - アリルジイソオクチルフェノチアジン、2 - メチル - 1 - ビニルイミダゾール、3 - メチル - 1 - ビニルピラゾール、N - ビニルプリン、N - ビニルピペラジン、N - ビニルスクシンイミド、ビニルピペリジン、無水マレイン酸、マレイン酸、アクリル酸、又はビニルモルホリン、又はそれらの組み合わせ物からなることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 の何れか 1 つの項に記載の方法。

【請求項 12】

上記単量体が N - ビニルイミダゾールを含むことを特徴とする請求項 11 に記載の方法

【請求項 1 3】

上記開始剤が、ジ - t - ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、t - ブチル - クミルパーオキサイド、t - ブチルパーベンゾエート、t - アミルパーベンゾエート、t - ブチルパーオキシアセテート、t - ブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキサイド、ジ - t - ブチルパーオキシフタレート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t - ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t - ブチルパーオキシ) ヘキシン、ブタンニトリル - 2 - メチル - 2, 2 3 - アゾビス、プロパンニトリル - 2 - メチル - 2, 2 3 - アゾビス、2, 2 3 - アゾビス (2, 4 - ジメチルペンタンニトリル)、1, 1 3 - アゾビス (シクロヘキサンカルボニトリル)、アゾイソブチロニトリル (A I B N)、過酸化水素、2, 5 - ジヒドロパーオキシ - 2, 5 - ジメチルヘキサン、クメンヒドロパーオキサイド、t - ブチルヒドロパーオキサイド、t - アミルヒドロパーオキサイド、又はそれらの組み合わせ物から成ることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 2 の何れか 1 つの項に記載の方法。

【請求項 1 4】

上記開始剤が、ジ - t - ブチルパーオキサイドを含むことを特徴とする請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

極性溶剤が水であることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 4 の何れか 1 つの項に記載の方法。

【請求項 1 6】

グラフト可能な重合体が、無定形又は結晶性の水素化された又は部分的に水素化された、エチレン、プロピレン、イソブレン、スチレン、ブタジエン及び / 又は他のオレフィン、例えばブテン、ヘキセン、ヘキサジエン及びオクテン、又はエチレン、プロピレン、イソブレン及び / 又は他のオレフィン、例えばブテン、ヘキセン及びオクテンの共重合体又はターポリマーから成ることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 5 の何れか 1 つの項に記載の方法。

【請求項 1 7】

グラフト可能な重合体が、エチレン / プロピレン共重合体、リニア又はスターポリイソブレン、ポリイソブチレン、又はエチレン / プロピレン / ジエン単量体であることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 6 の何れか 1 つの項に記載の方法。

【請求項 1 8】

グラフト共重合体が潤滑油中の分散剤粘度指数改良剤として有用であることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 7 の何れか 1 つの項に記載の方法。

【請求項 1 9】

グラフト共重合体が、少なくとも 2、好ましくは 4、さらに好ましくは少なくとも 8、最も好ましくは約 1 6 のアスファルテン、ジスパーザンシイ、テスト値を持った分散剤粘度指数改良剤であることを特徴とする、請求項 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 0】

1 モルの出発重合体あたり、5 ~ 9 0 モル、好ましくは 5 ~ 6 5 モル、さらに好ましくは 5 ~ 4 5 モル、さらに一層好ましくは 5 ~ 3 0 モル、さらに一層好ましくは 6 ~ 3 0 モル、さらに一層好ましくは 8 ~ 3 0 モル、さらに一層好ましくは 8 ~ 2 0 モル、さらに一層好ましくは 1 0 ~ 2 0 モル、最も好ましくは 1 3 ~ 2 0 モルの単量体がグラフトされていることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 9 の何れか 1 つの項に記載の方法。

【請求項 2 1】

出発重合体が少なくとも 2 つの異なったタイプの重合体からなることを特徴とする、請求項 1 ~ 2 0 の何れか 1 つの項に記載の方法。

【請求項 2 2】

(a) 請求項 1 ~ 2 1 の何れか 1 つの項に記載する方法によって潤滑油中で分散剤粘度指数改良剤として有用なグラフト共重合体を製造し、

(b) 潤滑基油を用意し、

(c) 上記グラフト共重合体を上記基油中で混合する、という諸工程からなることを特徴とする潤滑油の製造方法。

【請求項 2 3】

製品がペレット、クラム又はベイルの形又は溶液となっていることを特徴とする、請求項 1 ~ 2 1 の何れか 1 つの項に記載の方法。

【請求項 2 4】

シール材の拡張力又は伸びの変化について測定すると、上記製品は改良されたシール適合性を持っていることを特徴とする、請求項 1 ~ 2 1 の何れか 1 つの項に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 5】

起こる可能性のある上述のような 1 つの望ましくない副重合反応は、重合体の出発物質をそれ自体と結合させることである。この鎖延長方法は、望ましい重合反応から生じるグラフト重合体製品の純度に最終的に影響する一層大きい鎖状重合体を生じることになる。

溶液グラフト方法で起こる可能性があるもう一つの望ましくない副重合反応は、溶剤と単量体との間の反応である。例えば、基油が溶剤となっている溶液グラフトでは、このタイプの副重合反応は単量体がグラフトされた基油重合体を生成することになる。これらの副生成物は、所望のグラフト重合体を汚すことになり、従って所望のグラフト重合体製品を含んだ潤滑油製品中に含まれることになる。潤滑油製品中に単量体のグラフトされた基油重合体が存在すると、その製品を用いるエンジンの中でシール適合性が悪くなる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 6】

溶液方法で製造されたグラフト重合体は、米国特許第 5 5 2 3 0 0 8 号に記載しているグラフト重合体を含んでいる。米国特許第 5 5 2 3 0 0 8 号は、エチレン系不飽和な窒素又は酸素含有単量体でグラフトされたポリオレフィン骨格からなる新規なグラフト重合体を開示している（ここではこれをそっくりそのまま引用してこの発明に加える）。また、このグラフト重合体製品を含んだ分散剤 / 粘度指数改良剤（D V I I）及び潤滑油組成物が開示されている。さらに、そのようなグラフト重合体、D V I I 及び潤滑油組成物の製造方法がその中で開示されている。この特許の中に記載されているグラフト重合体は、分散剤 / 粘度指数改良剤及び分散剤として使用するに有利な望ましい性質及び特徴を持っていることが示されている。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 8】

押出反応は上に記載した溶液グラフト方法に代わるものである。米国特許第 5 4 2 4 3 6 7 号は、多くの反応領域を持った押出機内で行われる、重合性の供給油について、複数の連続する化学反応を行う方法を記載している。その方法の重要な特徴は、押出機内の次の反応領域内で、次の反応が起こる前に、一つの反応から不純物を除去することである。この方法の一つの実施例では、最初の反応領域の上流で水を供給すると、着色の少ない製

品を得ることができる。この出願に記載されている追加の実施例は、グラフト反応領域の前で水を供給することによって、押出機という反応容器内でグラフト重合体を製造する方法である。押出機内へ水を導入するために略述した操作を使用するときには、水を重合体中に加えないと理解される。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

この発明の押出方法は、溶液グラフトに普通用いられる容量の溶剤を使用しないので、望ましくない溶液グラフト副生成物の生成を最小にし又は無くする。これらの副生成物は、グラフト反応の過程で反応物と溶剤との副反応によって作られる。

これらの方法において極性溶剤を使用すると、反応剤の混合が改良されることとなり、混合が改良されると、望ましくない副重合反応の抑制が助長され、従って反応効率が改良される。溶剤は、またその揮発性によって或る程度、反応による発熱の抑制に関係し、即ち溶剤が液体からガスへ「フラッシング」（急変）することによって、反応中に発生する熱の若干を消失させる。また、この方法は、これまで押出機中では利用できなかった反応性の化学的中間体とグラフト反応させることとなる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0050】

他の実施例では、この発明は(a)(i)潤滑基油と(ii)上に述べたこの発明方法によって製造された分散剤粘度指数改良剤とを用意し、(b)上記分散剤粘度指数改良剤を基油中に混合することからなる、潤滑油を製造する方法に関する。上に述べた方法によって製造されたDVIIは、混合物中に固形分1重量%の濃度として用いられたときに、潤滑油混合物の粘度指数を少なくとも約20ポイントだけ上昇させる特性を持っていることが望ましい（しかし、分散剤粘度指数改良剤は、潤滑油組成物中で固形分1重量%より多いか又は少ない量を用いてもよい）。そのような潤滑油は、グラフト重合体製品の分散性と粘度改良特性とを利用するものであり、従って以前より少ない潤滑油組成物が分散剤と粘度改良剤成分によって占められる。例えば、10W30潤滑油は（高い粘度を持った）従来の低揮発性基油を従来品よりも多く用いて作ることができる。このことは、粘度明細の等級の範囲内にとどまって、同等又はすぐれた性能を発揮し、それにも拘わらず基油からの揮発物の少ない色々な粘度の潤滑油組成物を製造できる大きな自由を製造業者に与えることになる。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0053】

グラフトされたポリオレフィンの試験方法

グラフトされた窒素のパーセント

この試験は、グラフトされた重合体製品又は何か途中の流体上の窒素の割合（反応は溶剤の存在下に行われ、しかもその溶剤が方法の途中で或るやり方によりフラッシュされない又は物理的に除かれないと仮定して）を決定するのに用いられる。この試験の結果は、グラフトの程度を決定するのに用いることができる。これは、例えば米国特許第5,52

3,008号に記載されているやり方によって行うことができる。この発明方法のグラフト重合体製品が何らかの残留溶剤を含んでいるならば、その溶剤は米国特許第5,523,008号に記載されている方法によって、所望の製品から分離することができる。