

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4377545号
(P4377545)

(45) 発行日 平成21年12月2日(2009.12.2)

(24) 登録日 平成21年9月18日(2009.9.18)

(51) Int.Cl.

F 1

CO8F 255/00	(2006.01)	CO8F 255/00
CO8F 255/04	(2006.01)	CO8F 255/04
CO8F 291/00	(2006.01)	CO8F 291/00
C10M 149/06	(2006.01)	C10M 149/06

請求項の数 33 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2000-518007 (P2000-518007)
(86) (22) 出願日	平成10年10月28日 (1998.10.28)
(65) 公表番号	特表2001-521049 (P2001-521049A)
(43) 公表日	平成13年11月6日 (2001.11.6)
(86) 國際出願番号	PCT/GB1998/003208
(87) 國際公開番号	W01999/021902
(87) 國際公開日	平成11年5月6日 (1999.5.6)
審査請求日	平成17年10月20日 (2005.10.20)
(31) 優先権主張番号	60/063,689
(32) 優先日	平成9年10月28日 (1997.10.28)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	593136890 カストロール・リミテッド CASTROL LIMITED イギリス国 ウィルトシャー エスエヌ3 1アールイー スィンドン パイバーズ ウェイ ウェイクフィールド ハウス
(74) 代理人	100061848 弁理士 酒井 正美
(72) 発明者	ゴールドブラット、アーウィン、レオナルド アメリカ合衆国、ニュージャージー 08817、エジソン、セラー ロード 8

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】グラフト共重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) (i) エチレン、プロピレン又はイソブレンの重合体又はそれらの共重合体からなるグラフト可能な重合体を用意し、

(b) (ii) N-ビニルイミダゾール、C-ビニルイミダゾール、N-アリルイミダゾール、2-メチル-1-ビニルイミダゾール又はそれらの組み合わせからなる単量体と、(iii)

) 上記単量体をグラフト可能な重合体にグラフトさせるに充分な量の開始剤とを用意し、

(c) 押出機内へ上記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水、アルコール又はその組み合わせからなる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】

上記開始剤を炭化水素溶剤又は極性溶剤の溶液として上記押出機内へ添加することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

上記単量体を水、アルコール及びその組み合わせから選ばれた極性溶剤の存在下に上記

10

20

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に記載の方法。

【請求項4】

上記グラフト可能な重合体、単量体及び開始剤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】

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

【請求項6】

上記単量体を、溶剤中に10%から90% (w/w)まで含まれている溶剤との混合物として、添加することを特徴とする、請求項1～5の何れか1つの項に記載の方法。 10

【請求項7】

上記単量体を、溶剤中に20%から85% (w/w)まで含まれている溶剤との混合物として、添加することを特徴とする、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

上記単量体を、溶剤中に45%から60% (w/w)まで含まれている溶剤との混合物として、添加することを特徴とする、請求項6に記載の方法。

【請求項9】

上記開始剤を、溶剤中に5%から95% (w/w)まで含まれている溶剤との混合物として、添加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。 20

【請求項10】

上記開始剤を、溶剤中に10%から90% (w/w)まで含まれている溶剤との混合物として、添加することを特徴とする、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

上記開始剤を、溶剤中に35%から55% (w/w)まで含まれている溶剤との混合物として、添加することを特徴とする、請求項9に記載の方法。

【請求項12】

上記単量体を、100部の上記グラフト可能な重合体あたり0.005から10部の範囲内の供給割合で導入することを特徴とする、請求項1～11の何れか1つの項に記載の方法。 30

【請求項13】

上記単量体を、100部の上記グラフト可能な重合体あたり0.01から10部の範囲内の供給割合で導入することを特徴とする、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

上記単量体を、100部の上記グラフト可能な重合体あたり0.4から6部の範囲内の供給割合で導入することを特徴とする、請求項12に記載の方法。

【請求項15】

上記開始剤を、100部の上記グラフト可能な重合体あたり0.0008から10部の範囲内の供給割合で導入することを特徴とする、請求項1～14の何れか1つの項に記載の方法。 40

【請求項16】

上記開始剤を、100部の上記グラフト可能な重合体あたり0.001から10部の範囲内の供給割合で導入することを特徴とする、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

上記開始剤を、100部の上記グラフト可能な重合体あたり0.07から4部の範囲内の供給割合で導入することを特徴とする、請求項15に記載の方法。

【請求項18】

上記単量体がN-ビニルイミダゾールであることを特徴とする、請求項1～17の何れか1つの項に記載の方法。

【請求項19】

50

上記開始剤が、ジ - t - プチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、t - プチル - クミルパーオキサイド、t - プチルパーケンゾエート、t - アミルパーケンゾエート、t - プチルパーオキシアセテート、t - プ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 - プチルパーオキシフタレート、2,5 - ジメチル - 2,5 - ジ (t - プチルパーオキシ) ヘキサン、2,5 - ジメチル - 2,5 - ジ (t - プチルパーオキシ) ヘキシン、ブタンニトリル - 2 - メチル - 2,23 - アゾビス、プロパンニトリル - 2 - メチル - 2,23 - アゾビス、2,23 - アゾビス (2,4 - ジメチルペンタンニトリル) 、1,13 - 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 (AIBN) 、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、クメンハイドロパーオキサイド、t - プ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 ~ 18 の何れか 1 つの項に記載の方法。

【請求項 20】

上記開始剤がジーターシヤリブチルパーオキサイドであることを特徴とする、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 21】

上記グラフト可能な重合体がエチレン / プロピレン共重合体であることを特徴とする、請求項 1 ~ 20 の何れか 1 つの項に記載の方法。

【請求項 22】

上記グラフト可能な重合体 1 モルあたり、5 から 90 モルの上記単量体をグラフトさせることを特徴とする、請求項 1 ~ 21 の何れか 1 つの項に記載の方法。

【請求項 23】

上記グラフト可能な重合体 1 モルあたり、5 から 65 モルの上記単量体をグラフトさせることを特徴とする、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

上記グラフト可能な重合体 1 モルあたり、13 から 20 モルの上記単量体をグラフトさせることを特徴とする、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 25】

請求項 1 ~ 24 の何れか 1 つの項に記載の方法によって製造されたグラフト共重合体の、潤滑油中で分散剤粘度指数改良剤としての使用。

【請求項 26】

上記グラフト共重合体が、アスファルテン、ジスパーザンシイ、テストで少なくとも 2 の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 25 に記載の使用。

【請求項 27】

上記グラフト共重合体が、アスファルテン、ジスパーザンシイ、テストで少なくとも 4 の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 25 に記載の使用。

【請求項 28】

上記グラフト共重合体が、アスファルテン、ジスパーザンシイ、テストで 16 の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 25 に記載の使用。

【請求項 29】

(a) 請求項 1 ~ 24 の何れか 1 つの項に記載する方法により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 30】

請求項 1 ~ 24 の何れか 1 つの項に記載する方法によって作られたグラフト共重合体が、ペレットの形にされていることを特徴とする製品。

【請求項 31】

請求項 1 ~ 24 の何れか 1 つの項に記載する方法によって作られたグラフト共重合体が

10

20

30

40

50

、クラムの形にされていることを特徴とする製品。

【請求項 3 2】

請求項 1～24 の何れか 1 つの項に記載する方法によって作られたグラフト共重合体が、ベイルの形にされていることを特徴とする製品。

【請求項 3 3】

請求項 1～24 の何れか 1 つの項に記載する方法によって作られたグラフト共重合体が、溶液の形にされていることを特徴とする製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】

この発明は、グラフト共重合体の製造方法に関するものである。この方法は、グラフト重合体の押出反応において極性溶剤の使用を必要としている。この発明は、さらに分散剤の粘度指数改良剤として有用なグラフト重合体を製造する方法に関するものである。

【0002】

溶液グラフト重合は、重合体を作るのによく知られた方法である。普通は、色々な反応剤が、そのまま又は色々な溶剤に溶解された溶液として、溶剤を含んでいる 1 個又は 2 個以上の反応容器へ導入される。その後、所望の重合体製品は、時々適当な精製工程によって、反応溶剤及び / 又は不純物から分けられる。従って、この方法は、溶剤の実用性、有効性及び費用、必要な精製操作の実効性及び経済性、並びにその方法に関連する廃棄物の発生と処分とをめぐる問題のような要因によって制限される。

【0003】

反応媒体が所望の目的物の一部を構成する場合でも、溶液グラフトは、より濃厚な重合体製品に比べると、目的物を輸送し貯蔵する際の費用と補給場所の点で、望ましくないことがある。例えば、或る分散剤粘度指数改良剤 (DVI) は、基油が溶剤となる溶液グラフト方法によって作られている (例えば、米国特許第 5523008 号参照)。これは基油中の DVI が最終的に潤滑油製品を構成することになるので、とくに容認できる。しかし、或る場合には、後で基油と混合するために、さらに濃縮した形の DVI を輸送し貯蔵することが、一層経済的であり安全である。

【0004】

潤滑剤として使用するための重合体製品を製造する最近の方法は、所望の物質的特性を与えるために重合体反応生成物をさらに処理することを必要としている。例えば、所望の剪断安定指数 (SSI) 即ち、使用中の粘度損失に対する適度の能力を達成するためには、一様で不变の粘度特性を持った重合体製品を創り出すために、重合体製品を均質化 (即ち、機械的な剪断) にかけなければならない。望ましくない反応副生成物は、一部そのようなあと処理の必要によって生じる。従って、また反応副生成物を減らすことは望ましい申し分のない特性を持った重合体製品を得るために、あとからの均質化の必要性を減少させ又は皆無にすることである。

【0005】

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好ましくない副重合反応は、溶剤と单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单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。潤滑油製品中に单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。

【0006】

溶液方法で製造されたグラフト重合体は、米国特許第 5523008 号が記載しているグラフト重合体を含んでいる。米国特許第 5523008 号は、エチレン系不飽和な窒素

10

20

30

40

50

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。

【 0 0 0 7 】

溶液方法によって製造されるグラフト重合体の別の例は、米国特許第5298565号に記載されたものを含んでいる。米国特許第5298565号は、重合した実質的な飽和の炭化水素骨格に、遊離基を持った重合可能なビニル窒素単量体をグラフトさせて作られたグラフト共重合体を記載している。この記載は、そのようなグラフト重合体を作るための出発試薬について或る化学量論を教示しているが、重合体製品中にグラフトされた単量体が実際にどのような割合で存在するかは不明である。また、この特許は、脂肪族炭化水素で置換された芳香族の溶剤を使用して、溶液グラフト方法でグラフト共重合体を製造する方法を教示している。また、この記載は、押出機及びケトルタイプの反応器を含む異なったタイプの反応器中で作ることができる、と述べている（第11欄、50～52行）。

10

【 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5424367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。

20

【 0 0 0 9 】

しかし、現存する押出方法は、まだある限定に苦しんでいる。例えば、反応方法に導入し混合することができないために、充分に一様なグラフト製品が得られないので、すべてのタイプの反応物が現存する押出方法に従うものではない。

30

従ってグラフト共重合体製品を作るための改良された方法を提供することの必要性はまだ存在している。理想的には、その方法はさらに能率がよく、望ましくない副生成物の生成を減少させ、操作に費用のかからないものでなければならない。

【 0 0 1 0 】

【発明の概要】

この発明は、(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と、(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充分な量の開始剤とを用意し、(b) 溶融混合装置内へ好ましくは押出機内へ上記E P共重合体又は他のグラフト可能な重合体を導入し、(c) 上記溶融混合装置内へ好ましくは押出機内へ上記単量体を導入し、(d) 上記溶融混合装置内へ好ましくは押出機内へ上記開始剤を導入し、その際、上記(a) のうちの少なくとも一つの上記反応物が少なくとも極性溶剤又は非極性溶剤の存在下に、上記溶融混合装置内に導入され、及び(e) 上記溶融混合装置を好ましくは押出機内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である。

40

【 0 0 1 1 】

この方法は、1モルのE P共重合体の骨格に対し、少なくとも8モルのN-ビニルイミダゾール（V I M A）を含んだグラフト重合体を製造するのに用いることができる。グラフ

50

ト重合体は、その代わり E P 共重合体の骨格上に約 0 . 7 重量 % 以上の V I M A グラフトを含んでいるものとして定義してもよい。そのポリオレフィンは約 2 0 , 0 0 0 から約 5 0 0 , 0 0 0 の重量平均分子量と、約 1 0 以下の多分散性を持っている。この方法は、そのようなグラフト重合体を製造するための現存する方法に比べて幾つかの利点を持っている。溶剤中へ反応剤を導入する押出方法は、原材料の利用の点でより良い反応効率を与える。押出方法は、溶液グラフト方法に比べて大容量の溶剤の必要がない。このことは、溶剤の必要性が少なくなっていることと関連して、反応コストが安くなり、グラフト重合体製品から溶剤を除去する必要がなくなり、またこの方法から生じるグラフト重合体製品のさらに濃縮された形のために輸送の容易さに関連する節約となる。

【 0 0 1 2 】

10

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。

【 0 0 1 3 】

20

この発明は、またエチレン / プロピレン (E P) 共重合体のような、飽和重合体からなる出発物質を使用することによる望ましくない副反応を最小にすることができる。そのような飽和重合体は、不和飽和な箇所を持っている重合体と比べると、重合体が結合する副重合反応を受ける傾向が少ない。

この発明の方法は、重合体製品を製造する他の方法では時々必要となる反応後の処理 (即ち機械的剪断) の必要を無くし、特定な用途 (即ち、分散剤、粘度指数改良剤) に対し、望ましい物理的及び化学的特性を持った特別仕立てのグラフト重合体製品を製造するのに用いることができる。

【 0 0 1 4 】

30

この発明の別の一面は、上述の方法により分散剤・粘度指数改良剤 (D V I I) を製造することである。この方法によって製造されたグラフト共重合体は、約 2 から約 4 まで、好ましくは約 4 から約 8 まで、さらに好ましくは約 8 から約 1 6 まで、最も好ましくは約 1 6 から約 3 2 まで、又はそれ以上の A D T 分散値を持つことができる。

【 0 0 1 5 】

40

別の実施例では、この発明は、(a) (i) 潤滑基油と、(ii) 上記の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) 上記基油中に上記分散剤粘度指数改良剤と混合することからなる、潤滑油の製造方法に関するものである。

さらに別の実施例では、この発明は、上述の方法によって製造されたグラフト重合体製品を提供するものである。このグラフト重合体製品は、少量の溶剤を含み、シール適合性が大きく、しかも高い A D T 分散値を持っているという点で、従来方法によって製造されたグラフト重合体製品とは異なっている。

【 0 0 1 6 】

この発明は、

(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と、(ii) エチレン系不飽和の硫黄、窒素及び / 又は酸素含有单量体と、(iii) 上記单量体と、 E P 共重合体又は E P D M s (エチレン / プロピレン / ジエン单量体) のような他のグラフト可能な重合体とをグラフトさせるに充分な量の開始剤とを用意し、

(b) 上記 E P 共重合体又は他のグラフト可能な重合体を溶融混合装置、好ましくは押出機内へ導入し、

(c) 上記溶融混合装置、好ましくは押出機内へ上記单量体を導入し、

50

(d) 上記溶融混合装置、好ましくは押出機内へ上記開始剤を導入し、その際、少なくとも一つの上記(a)中の反応剤を少なくとも一つの極性又は無極性溶剤の存在下に導入し、
 (e) 溶融混合装置、好ましくは押出機を作動させて、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、これによってグラフト共重合体を生成させるという諸工程からなる、グラフト共重合体の製造方法である。

【0017】

この発明の一つの好ましい実施例では、(a)中の少なくとも2種の反応剤が、少なくとも1種の極性溶剤又は無極性溶剤の存在下に、溶融混合装置、好ましくは押出機内へ導入される。

この発明の第2の好ましい実施例では、(a)中のすべて反応剤が、少なくとも1種の極性溶剤又は無極性溶剤の存在下に、溶融混合装置、好ましくは押出機内へ導入される。 10

【0018】

この発明の第3の好ましい実施例では、単量体が極性溶剤の存在下に押出機内へ導入され、開始剤が無極性溶剤の存在下に溶融混合装置、好ましくは押出機内へ導入される。

この発明のさらに別の実施例では、(a)中のすべての反応剤が同時に溶融混合装置、好ましくは押出機内へ導入される。

【0019】

この発明のさらに別の実施例では、単量体が極性溶剤の存在下に、溶融混合装置、好ましくは押出機内へ導入される。

極性溶剤は、水、アルコール、エステル、アルデヒドおよびケトンから選ぶのが好ましい。極性溶剤は水であることが好ましい。 20

無極性溶剤は、ヘキサン、デカン及びヘキサデカンのような炭化水素、灯油、4cSt, 6cSt及び8cStポリアルファオレフィンのようなポリアルファオレフィン、溶剤精製基油、水素化分解された基油、水素異性化された基油から選ぶのが好ましい。

【0020】

他の実施例では、この方法は、さらに(工程(e)のあとで)(f)押し出しによって得られた共重合体を造粒する工程を含んでいる。

この発明の方法で製造されたグラフト共重合体は、ペレット、クラム又はペイルに形成され、又は溶液にされる。

反応材料 30

この発明方法で使用できるグラフト可能な重合体、グラフト可能な単量体、開始剤、溶剤、及び任意に用いられる禁止剤は、次のとおりである。「混合」という用語は、例えば溶液、分散物、エマルジョン、スラリ等を含む試剤の組み合わせを意味している。

【0021】

重合体

飽和重合体は、上述の方法でとくに使用することを考えている。上述の方法で用いられるグラフト可能な重合体は、エチレン、プロピレン又はイソブレンの重合体又はエチレン/プロピレン(E P)のような、それらの共重合体である。また、一部不飽和の共重合体も考えられている。結晶形又は無定形の上記重合体又は共重合体も、この発明の方法で使用することが考えられている。エニケムCO-051で例示される高ムーニーの無定形重合体も、この発明に適する重合体と考えられている。グラフト可能な重合体混合物の使用も、また考えられている。 40

【0022】

この発明での使用が考えられている重合体は、次のものを含んでいる。

エチレン、プロピレン、イソブレンの色々な形の重合体、エチレン・プロピレン共重合体(E P)等のようなオレフィン系重合体、スチレン・ブタジエンゴム、ポリイソブレン、エチレン・プロピレン・ジエンターポリマー(E P D M)等を含むジエンからの重合体、及びポリメチルメタクリレートのようなアクリル系重合体、ポリスチレン及びブタジエン・スチレンのようなスチレン系共重合体等を含む、ビニル及びビニリデン重合体。

【0023】

50

さらに、ここで使用が考えられている重合体は、米国特許第5523008号、第4欄第28行から第5欄第2行で示唆されている重合体を含んでいる。不飽和基を垂下させている広汎な重合体もまたグラフト用骨格として、ここで使用が考えられている。ここで使用が考えられている重合体の数例は、米国特許第4092255号第1欄第29~32行に提案されている重合体、ポリイソブテン、ポリアルキルスチレン、ブタジエンヒスチレンの部分水素化ポリオレフィン、エチレンとプロピレンの無定形ポリオレフィン及びイソブレン共重合体を含んでいる。

【0024】

ここで考えられている重合体は、約20,000~約500,000までの重量平均分子量と、約1~約15までの多分散性を持つものである。

ここで使用が考えられている特定の材料は、日本、東京の三井石油化学（株）から販売されている、三井XLL-10, XLM-12, XLH-15及びXLH-17無定形エチレン/プロピレンゴム、テキサス、ヒューストンのエクソン、ケミカル、アメリカスから販売されているビスタロン、エチレン/プロピレン、ポリオレフィン、テキサス、ヒューストンのシエルケミカルコンパニイから販売されているSV-250水素化イソブレン共重合体、SV-200及びSV-300のスチレン/イソブレン重合体、及びSV-40及びSV-50のスチレン/ブタジエン重合体のようなシエルビス重合体、オハイオ、アクロンのバイヤーコーポレイションから販売されているブナEPM共重合体CO-034及びCO-043のようなデュトラルCO及びデュトラルCT無定形エチレン/プロピレン、エラストマー、オハイオ、ウイツクリッフェのルブリゾールコーポレイションから販売されているルブリゾール7441及び7340重合体、上記材料の組み合わせ、及びその他の同様な材料を含んでいる。

【0025】

グラフト可能な单量体

広く云えば、以前ポリオレフィンをグラフトするのに用いられたグラフト可能な单量体は、何れもここで使用が考えられる。例えば、米国特許第4146489号第4欄第2~41行、米国特許第4092255号第2欄第45行から第3欄第47行まで、米国特許第4810754号第3欄第24行から第4欄第4行まで、及び米国特許第4460788号第1欄第49~60行に記載されている单量体は、ここで引用してこの発明に加えられる。

【0026】

ここで使用が考えられる特定のグラフト可能な单量体は、次のものを含んでいる。

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、

10

20

30

40

50

N-ビニルスクシンイミド、
ビニルピペリジン、
ビニルモルホリン、
無水マレイン酸、
マレイン酸、
アクリル酸

アミノプロピルイミダゾール、

並びにこれら材料及び他の類似の材料の組み合わせ。さらに広く云えば、2から50の炭素原子を持った硫黄、酸素及び/又は窒素含有のエチレン系不飽和脂肪酸又は芳香族単量体、並びにそれら単量体の組み合わせは、どのようなものであっても、グラフト可能な単量体としてここで使用が考えられる。

【0027】

この発明の方法では、単量体は極性溶剤との混合物として添加することができる。単量体は、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%まで (w/w)、さらに好ましくは約20%から約85%まで (w/w)、さらに一層好ましくは、約30%から約75%まで (w/w)、さらに一層好ましくは約40%から約65%まで (w/w)、最も好ましくは約45%から約60%まで (w/w)の単量体が含まれる溶剤との混合物として添加することが好ましい。水溶液としての単量体の添加がとくに考えられる。ここでは溶液が説明されているが、また適当であれば、この発明は分散物又はエマルジョンとしての添加を考えており、その場合には、溶剤として述べたことが希釈剤として考えられる。

【0028】

開始剤

広く云えば、現在の反応条件下で作動することができる遊離基を持った開始剤は、どのようなものでもここで使用が考えられる。開始剤は、パーオキシ開始剤、アゾ開始剤、又はそれらの組み合わせである。これらの開始剤は、例えばアルキル及びジアルキルパーオキサイド、アリール及びジアリールパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、ケトンパーオキサイド、パーオキシジカーボネート、パーオキシエステル、パーオキシケタル、ハイドロパーオキサイド、及びアゾ開始剤である。代表的な開始剤は、米国特許第4146489号第4欄第45~53行に記載されており、これをここに引用してこの発明に加える。ここで意図されている特定の開始剤は、例えば、

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-ブチルパーケンゾエート、

t-アミルパーケンゾエート、

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、

及びこれらの組み合わせ物であり、またアゾ開始剤、例えば、

ブタンニトリル, 2-メチル-2,23-アゾビス、

プロパンニトリル, 2-メチル, 2,23-アゾビス、

2,23-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)、

1,13-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(AIBN)、

及びこれらの組み合わせ物を含み、またハイドロパーオキサイド開始剤、例えば、

過酸化水素、

10

20

30

40

50

2,5-ジヒドロパーオキシ-2,5-ジメチルヘキサン(ベンシルバニア、フィラデルフィア、エルファトケム、ルペロックス商標)、
クメンハイドロパーオキサイド、
t-ブチルハイドロパーオキサイド、
t-アミルハイドロパーオキサイド、

及びこれらの組み合わせ物、また他の類似物を含んでいる。上記色々な種類の開始剤、又は特に例示した開始剤は、何れも組み合わせて使用することができ、全反応過程を通して最適のラジカル開始を提供する。各個々の開始剤の物理的及び化学的性質によって開始剤は、純粋な形で又は混合組成物として得られる。これら混合組成物は、水、有機物(即ちアルキル、アリール、フェニル、炭化水素)、アルコール、安定剤、防腐剤、又は市販の混合組成物又は過酸化物業界で公知の他の添加剤を含んでいることがある。これらの製品は、商業用に供給される(即ち、押出機に投入するために溶剤と混合されている)ものとして、この発明方法で用いることができ、又はこの発明方法に使用する前に公知の追加準備又は精製工程に付されることもある。

【0029】

そのような各開始剤は普通適当な最低反応開始温度を持っており、それ以上では各開始剤にすぐに反応を開始し、それ以下では反応がさらにゆっくりと進行するか、又は全く進行しない。従って、最低反応温度は普通選択された開始剤によって定まる。

この発明方法では、開始剤は炭化水素溶剤又は極性溶剤(又は希釈剤)に溶解した溶液として添加される。ナフサはとくに注目されている炭化水素溶剤である。水はとくに注目されている極性溶剤である。開始剤は、溶剤中に開始剤が約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、さらに好ましくは約20%から約80%(w/w)まで、さらに好ましくは約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)まで含まれる溶剤との混合物として添加される。ここでは、溶剤が説明されているが、この発明は、また適当であれば、分散物又はエマルジョンとして添加することが考えられる。

【0030】

溶剤

この発明の押出方法では、極性溶剤も無極性溶剤も特定の利益を与える。そのような溶剤は、反応剤のより一様な混合を与え、反応温度の調整を助け、またその使用は廃棄物発生の減少と、廃棄物改善費用の減少を含む安全利益を与える。これらの溶剤は、グラフト重合体の製造過程で1種又は2種以上の試薬の添加を容易にし、また適当な場合には反応物が導入以外の目的(即ち、反応温度の調整、反応混合物の均一性、反応混合物の取り扱い及び処理等の目的で)これらの方法に用いることができる。

【0031】

この発明方法における溶剤は、この発明方法で用いる試薬と混合物(即ち、溶液、分散物、エマルジョン、スラリ等)を作ることができるものである。極性溶剤の例は水、ジメチルスルフォキサイド(DMSO)、アルコール、アルデヒド、ケトン(例えば、アセトン)、エステル、ニトリル、スルフォキサイド、又はそれらの組み合わせである。水は、上記の押出方法において単量体、とくにビニルイミダゾールを導入するための極性溶剤として、とくに有利なものである。また、水は水溶性ハイドロパーオキサイド開始剤を導入するための溶剤として、添加することができる。さらに、他の溶剤に比べて、水は高い安全性を持つので、重合体装置の製造方法の全体の安全性を改善し、押出方法の操業に關係する取扱費及び廃棄物除去/処分費を減少させる。

【0032】

この発明方法で有用な他の溶剤は、反応中又は反応が完了したあとで、グラフトされたポリオレフィンから容易に除去又は取り去ることのできる揮発性溶剤を含んでいる。これらの溶剤は、普通押出方法の途中で1種又は2種以上の試薬を添加するのに有用である。反応混合物の1種又は2種以上の残存成分を分散させ又は溶解し、且つ反応に目立つ程に關

10

20

30

40

50

係しないか又は実質的に副反応を起こさない溶剤は、どのようなものでも使用することができる。このタイプの溶剤の幾つかの例は、直鎖又は側鎖状の脂肪族又は脂環族の炭化水素、例えば、n-ペンタン、n-ヘプタン、i-ペタン、n-オクタン、i-オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン（例えば、デラウェア、ウイルミントンの*イー・アイ・デュポン ド ヌムール アンド コンパニイ*からデカリンの商標で販売されている）を含んでいる。考えられる他の溶剤は、エーテル、ケロシン、ポリアルファオレフィン、例えば4cSt, 6cSt及び8cStポリアルファオレフィン、溶剤精製基油、水素化分解された基油、水素異性化された基油を含んでいる。上記のものの混合物もまた、ここで使用できる溶剤と考えられる。非反応性のハロゲン化芳香族炭化水素、例えばクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロトルエンその他もまた溶剤として有用である。

【0033】

また、ここで有用な溶剤は、潤滑油最終製品中に加えるのに適した基油を含んでいる。このタイプの適当な溶剤の例は、米国特許第5523008号中に開示されている。

また、極性溶剤と無極性溶剤との混合物も、この発明で使用できるものと考えられる。

【0034】

禁止剤

このグラフト反応では、適当な場合に、重合体の橋かけ程度を制限するために、随意に禁止剤を使用することができる。この発明者は、橋かけの量を制限すると、グラフト反応から生じる粘度の増大が減少し、剪断安定性の改善されたグラフトポリオレフィン製品が得られると考えている。また、禁止剤は、カップリング反応によりグラフト方法における単量体消費を緩和し、又は制御するために、又は反応混合物中で単量体の有効な混合及び分散を容易にするために使用することができる。

【0035】

ここで考えられている禁止剤の1つのカテゴリーは、酸化防止剤又は遊離基禁止剤として普通に用いられているヒンダードフェノールのカテゴリーである。この目的のための1つの代表的なヒンダードフェノールは、オクタデシル-3,5-ジターシャリブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメートであり、それはチバガイギーコーポレイションからイルガノックス1076として販売されている。もう1つの代表的な禁止剤はヒドロキノンである。

【0036】

押出反応条件

この発明は、押出機に溶融した反応組成物を供給して行うことができる。上記方法における好ましい容器は、押出機であり、好ましいのは二軸押出機である。この発明では、インターメッシュしている又はインターメッシュしていない押出機の機構が考えられる。インターメッシュしていない機構は、この方法における機械的剪断を少なくしたものであって、低い反応温度で作動する。

【0037】

グラフト可能な重合体とグラフト可能な単量体との間の考えられる割合と反応条件は、少なくとも有効な百分率のグラフト可能な単量体が、理想的には大部分又はすべてのグラフト可能な単量体分子が、二量体又はオリゴマー又はホモポリマー様のグラフト部分又は全く独立のホモポリマーを形成しないで、グラフト可能な重合体に直接グラフトするように選択する。同時に、重合体骨格にグラフト可能な単量体を大量に乗せることができると考えられる。この発明者は少なくとも約5モル、好ましくは少なくとも約6モル、さらに好ましくは少なくとも約7モル、最も好ましくは少なくとも約8モルのグラフト可能な単量体を1モルの出発重合体にグラフトすることを考えている。

【0038】

適当な重合体押出機又は高粘度組成物を溶融混合するためのそのほかの混合機に、この反応混合物を入れる（この説明中で押出機と言う場合には、これはこの発明により溶融混合するために使用することができるより広い範囲の混合機を指すものと解すべきである）。

10

20

30

40

50

この方法の概略図を図面に示している。この概略図は、この発明の全体にわたる方法を例示しているに過ぎず、この発明で用いる押出機又は方法そのものについて何等かの限定を示していると解釈すべきでない。反応物は、二軸スクリュ押出機 10 に入れられ、反応してグラフト重合体製品を形成する。出発重合体（即ち E P ゴム片 15）はコンベヤベルト 20 によって供給ホッパ 30 に供給され、そこから重合体は押出機 10 に入れられる。単量体と開始剤とは X 供給系 40 によって供給される。供給系 40 は、ポンプ 55 に接続された単量体供給物 50 と、ポンプ 65 に接続された開始剤供給物 60 とを含んでいる。60 及び 65 のような多くの過酸化剤供給具とポンプとを用いることができる。ポンプ 55 と 65 とは、別々にそれぞれ注入口 70 と 80 とに接続されて、単量体と開始剤とを押出機 10 へ入れる。多くの供給具とポンプとを用いると、入口 70 及び 80 によって例示されているような多くの注入口を押出機 10 に付設する必要がある。特殊な押出機反応によつては、注入口の順序と位置とを例示されたものから変える必要がある。
10

【 0 0 3 9 】

押出機 10 が作動しているときには、反応混合機は押出機内を連続的に試料収集具 90 へ向けて移動せしめられるので、各反応物は適当な時期に押出機 10 内に入れられる。グラフト重合体製品は試料収集具 90 に集められる。押出機 10 は少なくとも 1 個の圧力通気口 100 と少なくとも 1 個の真空通気口 110 とを備えているのが普通である。これらの通気口は、圧力を安定化するために、溶剤のような揮発物又は反応副生成物を除去する。圧力通気口 100 は、ピンチ弁 120 を経由して凝縮器 130 と溶剤トラップ 140 に接続されて、揮発物を集める。また、真空通気口 110 は、凝縮器 150 と溶剤トラップ 160 とに接続されて、揮発物を集める。溶剤トラップ 160 は真空ポンプ 170 に接続され、真空ポンプ 170 は押出器系統に真空を与える。
20

【 0 0 4 0 】

押出機は本質的に空気がある条件下に保持され、又は不活性ガス（例えば窒素、二酸化炭素、ヘリウム又はアルゴン）で追い出し又は包むことによって、空気がない条件下に保持される。押出機は、押出機内での反応用に選択された特定の開始剤、グラフト可能な単量体、グラフト可能な重合体及び（かりにあるとすれば）禁止剤が、適当な滞留時間と反応温度とを与えられるように設計されたスクリュの設計と大きさ、バレルの直径と長さ、型の構造と開口断面、バレル温度、型温度、スクリュ速度、押出前と押出後の状況及び反応物添加口を持って作動する。
30

【 0 0 4 1 】

押出機内の反応温度は、押出機内での重合体組成物の混練と流動とから生じる摩擦、グラフト反応の発熱特性、押出機のバレルの外部からの加熱又は冷却、又はこれら手段の組み合わせを含む多くの要因によって影響される。少なくとも反応温度は、反応のために与えられた時間内に選択された開始剤を実質的にすべて消費する充分な温度でなければならない。しかし、その温度は、反応剤の不当な単独重合を避け、且つ他の望ましくない副生成物の生成を避けるように維持しなければならない。押出機のバレル全体、とくにバレルに沿った反応領域の間のシールのところで、反応温度をできるだけ一定に保持すると、一層均一なグラフト重合体製品をこの方法により作ることができる。しかし反応温度は、個々の方法の反応動力学によって押出機のバレルに沿って変化し、さらに好ましい結果を生じることがある。処理条件は、一般に製品の品質と性能の点で、製品の取得を最適にするように選択される。
40

【 0 0 4 2 】

押出機は連続して作動させることができる。反応物は長期にわたって一様な割合で押出機に入れるのが理想的である。開始剤はグラフト可能な単量体の上流で、単量体と一緒に、又は単量体の下流で添加することができる。また、単量体の導入については柔軟性がある。代表的な溶剤は、この明細書の別のところに記載してものを含んでおり、鉛油、この明細書の別のところで述べたような極性溶剤、及び、試薬の選択と他の要因とによって変化する当業者に公知の他の無極性溶剤を含んでいる。溶剤は、開始剤を全反応組成物中の割合として比較的少量の添加に切り詰めるのに使用することができる。同様に、溶剤は開始
50

剤を切り詰めるのに使用することができる。諸成分を異なった入口から注入することにより、又は押出機バレルの長さに沿った2個以上の入口を使用することにより、押出機を作動させながら異なった成分の導入時期を遅らせることができる。

【0043】

各成分の添加中又は添加後の反応滞留時間と温度とを制御して、所望のADT又は他の性質を持った最終製品を得ることができる。

押出方法の効率は、使用する試薬、試薬量論、試薬供給割合、スクリュ速度、スクリュの設計及びバレルの明細（例えば直径、長さ、圧力及び温度）を含む多くの要因によって異なる。1つの要因の変更は1つ又は2つ以上の他の要因の調整を必要とする。しかし、これらの要因は、多くの実験をしなくても当業者が容易に最適化することができる。

10

【0044】

ポリオレフィンに対するグラフト可能な単量体の考えられる割合及び反応条件は、二還体、オリゴマー、又は単独重合体のグラフト部分又は全く独立の単独重合体を生成しないように、またグラフト可能な単量体が良好な割合で（理想的にはグラフト可能な単量体分子の大部分又はすべてが）ポリオレフィンに直接グラフトするように選択される。同時に、重合体骨格上にグラフト可能な単量体を大量にグラフトさせることが考えられる。グラフト可能な単量体は、出発重合体1モルあたり5～90モル、好ましくは5～65モル、さらに好ましくは5～30モル、さらに好ましくは5～20モル、最も好ましくは5～15モル存在することが好ましい。その代わり、グラフト可能な単量体は、出発重合体1モルあたり8～90モル存在することが好ましく、8～65モルがさらに好ましく、8～45モルがさらに好ましく、8～30モルが一層好ましく、8～20モルが一層好ましく、8～15モルが最も好ましい。その代わり、グラフト可能な単量体は、出発重合体1モルあたり、10～90モル存在することが好ましく、10～65モルがさらに好ましく、10～45モルがさらに好ましく、10～30モルが一層好ましく、10～20モルが一層好ましく、10～15モルが最も好ましい。その代わり、グラフト可能な単量体は出発重合体1モルあたり、13～90モル存在することが好ましく、13～65モルがさらに好ましく、13～45モルがさらに好ましく、13～30モルが一層好ましく、13～20モルが最も好ましい。

20

【0045】

単量体と開始剤とは、重合体に連続的に且つ一定の割合で徐々に供給される。

30

単量体は、100部の重合体に対し、0.005～10部の範囲内の供給割合で導入することができ、その供給割合は0.01～10部が好ましく、0.03～10部がさらに好ましく、0.05～10部がさらに好ましく、0.07～10部が好ましく、0.09～10部が好ましく、0.1～10部が好ましく、0.3～10部が好ましく、0.4～10部が好ましく、0.4～6部が最も好ましい。

【0046】

開始剤は重合体100部に対し、0.0008～10部の範囲内の供給割合で導入することができ、その供給割合は0.001～10部が好ましく、0.003～10部が好ましく、0.005～10部が好ましく、0.008～10部が好ましく、0.01～10部が好ましく、0.02～10部が好ましく、0.04～10部が好ましく、0.07から4部が最も好ましい。

40

【0047】

グラフト可能な単量体は反応器へ全く同時に添加することができるが、数回に分けて投入してもよく、又は長い間にわたって一定の割合で導入してもよい。グラフト可能な単量体は、純粋な形で、固体又は溶融した形で、又は溶剤で薄めて添加することもできる。

グラフト可能な単量体に対する開始剤の考えられる割合と反応条件は、少なくとも多くの単量体、理想的にはすべての単量体分子が、二量体、オリゴマー又は単独重合体様のグラフト部分、又は、全く独立した単独重合体を生成しないで、ポリオレフィンに直接グラフトするように選択される。グラフト可能な単量体に対する開始剤の考えられる最小のモル割合は、約0.02対1から約1対1までである。開始剤の特別な最高割合は考えられな

50

い。但し、開始剤が多過ぎると、ポリオレフィンの品質を低下させたり、又は最終製品に他の問題を起こす。従って、開始剤の最高割合は不経済であり、この理由により避けなければならない。

【0048】

開始剤はグラフト可能な単量体の前に、又は同時に又はあとで添加することができるので、どの時期でもそこに存在する未反応開始剤の量は、全投入量よりも遙かに少なく、全投入量中の少部分であることが好ましい。1つの実施例では、グラフト可能な単量体のすべてが添加されたあとで開始剤が添加されるので、実質的に全期間にわたって、グラフト可能な単量体とポリオレフィンとが大過剰に存在する。他の実施例では、開始剤がグラフト可能な単量体と一緒に、即ち（1分間に添加される全投入量に対する百分率として測定すると）同じ割合で、又は幾分早いか、又は遅い速度で添加され、従って開始剤に対して大過剰のポリオレフィンが存在するが、添加中のどの時でも未反応のグラフト可能な単量体の量は未反応の開始剤の量に匹敵している。

【0049】

この発明は、押出機内で行う方法の実施例を例として挙げているが、この反応は、溶融混合を行うに充分な混合能力を持った他の反応装置中で行うことができる。他の反応装置中の反応好適条件は、米国特許第5,633,126号中に開示されている方法によって例示されている（ここではこの特許内容をそっくりそのまま引用してこの発明に加える）。

【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DVI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。

【0051】

他の別の実施例では、この発明はこの発明に係る上記方法によって製造された重合体製品を与える。

上記方法によって製造されたグラフト重合体は、少なくとも約2のADT等級を持った分散剤粘度指数改良剤DVIであることが好ましく、少なくとも約4のADT等級を持ったDVIであることが好ましく、少なくとも約8のADT等級を持ったDVIであることが好ましく、少なくとも約16のADT等級を持ったDVIであることが好ましく、少なくとも約32又はそれ以上のADT等級を持ったDVIであることが好ましい。

【0052】

エンジンの潤滑に用いられるグラフト重合体の適正の1つの基準は、シール適合性、すなわち、グラフト重合体が使用条件下（例えば温度、圧力、物理的接触時間）で、エンジンの色々なエラストマー（ゴム）製シールと接触したとき与える影響である。優れたグラフト重合体は、シールとその固有の物理的特性との劣化が最小であるというように、シールに対して殆ど又は全く影響を与えないのが理想的である。劣化は試験方法を実施する前と後とのシールの硬度、脆さ、抗張力の変化又はシールの伸びの変化によって測定される。

【0053】

グラフトされたポリオレフィンの試験方法

10

20

30

40

50

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5,523,008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。

【0054】

赤外線スペクトル分光法によるグラフトされた単量体レベルの決定

10

グラフトされた単量体のレベルは、赤外線分光器を用いて決定することができる。その代表的な装置は、モデル1720パーキンエルマー赤外フーリエ変換スペクトロメーターである。適当な方法は次の通りである。重合体を基油例えばペトロカナダHT160（P160N）に溶解し、その後ヘプタン、次いでアセトンを用いてその均一溶液から沈殿させる。その後、沈殿をカーバーモデルC水圧プレス内に置き、8000ポンド/平方インチの圧力で150で15秒間プレスして、薄いフィルムを作る。その後、このフィルムに赤外光線を照射すると、スペクトルが 600 cm^{-1} から 4000 cm^{-1} までの周波数の範囲にわたって発生する。関係するスペクトル領域は、約 650 cm^{-1} から約 680 cm^{-1} まで（これを領域1と言う）にわたるビニルイミダゾール環による領域であり、また約 685 cm^{-1} から約 790 cm^{-1} まで（これを領域2という）にわたるメチレン重合体基による領域である。これらスペクトル領域1と2との面積がその後積分によって決定され、製品の相対的面積が既知のVIMA濃度のグラフト重合体資料の面積と比較される。既知の資料と未知の資料との相対的応答に基づいて、VIMAの濃度が決定される。

20

【0055】

ADTの手順

分散剤のADT値（アスファルテン分散試験値）は、クランクケーススラッジのような潤滑剤製品の代表的な汚染物質を分散させる効能の尺度である。高いADT値は、標準量のスラッジを分散させるのにはほんの少量の分散剤が必要とされるだけであることを示すから、高いADT値が好都合である。ADT試験は、ペンシルバニア、フィラデルフィアのロームアンドハースコンパニーが開発した試験方法に基づくものであり、米国特許第4,146,489号に記載されている。

30

【0056】

要約すると、ADT試験は次のように行われる。グラフトされたポリオレフィンのサンプルをエクソン130N基油に溶解して、0.25重量%ポリオレフィン固形分を含む溶液を作る。別に10mlのエクソン130N基油を試験管立に並べた6個の各試験管内に入れる。その後、10mlのグラフトされたポリオレフィン分散剤溶液を上記6個の試験管のうちの第1の試験管に添加する。第1の試験管内の基油とグラフトされたポリオレフィン分散溶液とを均一になるまで混合し、もとの溶液中に含まれていたグラフトされたポリオレフィン分散剤の半分の濃度を含んだ溶液を作る。この第1の試験管から10mlを第2の試験管に注ぐ。第2の試験管の内容物をさらに2倍に薄める。連続的に薄めるこの方法を一連の試験管に連続して行い、第1の試験管中に含まれているグラフトされたポリオレフィン分散剤濃度の1/4、1/8、1/16及び1/32の濃度の溶液を連続して作る。

40

【0057】

（米国特許第4,146,489号に記載されているような）標準量のスラッジ溶液を、内燃機関のクランクケース内のスラッジに似せて、上記の調整された各溶液内に導入し、よく混合する。試験管を室温に24時間（又は或る場合にはテスト結果に示したように、より短い時間又はより長い時間）放置する。各組の試験管を光源の正面で検査し、どの試験管が全組の中で最初に沈殿（降下物）を生じたかを決定すると、これがよく分散されないスラッジに関係する。ADTの結果は次の様に等級付けられる。

【0058】

50

沈殿を生じない 試験管の#	試験管#中に 存在する最初の降下物	報告された ADT結果
0	1	なし
1	2	1
2	3	2
3	4	4
4	5	8
5	6	16
6	—	32

グラフトされたポリオレフィン分散剤溶液の濃度は、一連の各試験管中で半分に減らされているので、ADTの結果は2の最も近い乗数となる。 10

【0059】

必要ならば、さらに高いADT値を定めるために、より多くの試験管を試験に供することができる。

迅速ADT試験法

迅速ADT試験は、上に述べたADT試験方法の迅速版である。試験管を最初90分間60のオープン中に保持するという点以外は、24時間試験について記載したように試験を行う。試験管は前と同じやり方で等級に分けられ、グラフトされたポリオレフィン分散剤溶液の迅速ADT値が決定される。この迅速試験のあとで、試験管をさらに24時間及び48時間室温に保持し、長期の結果を記録する。 20

【0060】

シール適合性検査

(基油と必要な添加剤とを含んでいる)潤滑剤製品にグラフト重合体試験製品を加え、実際の使用条件に類似した条件下で、その潤滑剤製品にシールを露出する。シールの硬度、シールの抗張力の変化、破断伸びの変化、及び亀裂の観察を、潤滑剤製品に露出する前と後とで比較して、シール適合性を評価する。

【0061】

ガスクロマトグラフィーによる未反応単量体のレベルの決定

ガスクロマトグラフィー(GC)の代表的なパーキンエルマー8500を使用して、未反応単量体の濃度を測定することができる。固定相としてDB1を持ったID0.53mmの30mのメガボアカラムを用いる。適当な方法は次のとおりである。注入及び検出温度をそれぞれ210及び230に設定する。オープンの温度を3段階に上げる。オープン温度を70に設定し、70に5分間保持する。その後、1分間に10の割合で85まで昇温させる。オープン温度を85に1.5分間保持し、その後1分間に15の割合で130まで昇温し、その温度で分析が完了したと見做す。約3%の固体分重合体を含むTHF溶液を調整する。約0.5マイクロリットルをGCカラム上に注入する。資料からの応答をVIMAの標準サンプルと比較する。 30

【0062】

潤滑油組成物

この発明の潤滑油組成物は次の成分を下記の割合で含んでいることが好ましい。 40
A. 約70重量%から約96重量%までの、好ましくは約80重量%から約95重量%までの、好ましくは約88重量%から約93重量%までの(グラフトされたポリオレフィンを製造する方法から持ち込まれたプロセス液体を含んだ)1種又は2種以上の基油。

B. 約0.25重量%から約2重量%まで、好ましくは約0.5重量%から約1.5重量%まで、好ましくは約0.8重量%から約1.2重量%まで、好ましくは0.25重量%から1.2重量%まで、好ましくは0.8重量%から1.5重量%までの、この発明方法によって製造された1種又は2種以上の固体のグラフトされたポリオレフィン。

C. 約0.05重量%から1重量%までの、好ましくは約0.05重量%から約0.7重量%までの、好ましくは約0.1重量%から約0.7重量%までの、この発明によるグラフトされたポリオレフィン以外の1種又は2種以上の固体のポリオレフィン。 50

D. 0 から約 15 重量 %までの、好ましくは約 0.5 重量 %から約 10 重量 %までの、好ましくは約 0.5 重量 %から約 6 重量 %までの、好ましくは約 0.7 重量 %から約 6 重量 %までの、この発明によるグラフトされたポリオレフィンでない 1 種又は 2 種以上の分散剤。

E. 約 0.3 重量 %から 4 重量 %までの、好ましくは約 0.5 重量 %から約 3 重量 %までの、好ましくは約 0.5 重量 %から約 2 重量 %までの 1 種又は 2 種以上の清浄剤。

F. 約 0.01 重量 %から 3 重量 %までの、好ましくは約 0.04 重量 %から約 2.5 重量 %までの、好ましくは約 0.06 重量 %から約 2 重量 %までの 1 種又は 2 種以上の耐摩耗剤。

G. 約 0.01 から 2 重量 %までの、好ましくは約 0.05 重量 %から約 1.5 重量 %までの、好ましくは約 0.1 重量 %から約 1 重量 %までの、1 種又は 2 種以上の酸化防止剤。

H. 約 0.0 重量 %から 1 重量 %までの、好ましくは約 0.005 重量 %から約 0.8 重量 %までの、好ましくは約 0.005 重量 %から約 0.5 重量 %までの少量成分。

【0063】

上に述べた各成分の機能と特性、並びに成分の例をこの明細書の次の項で詳しく述べる。その代わり、この発明方法では、望ましい添加剤の機能と特性とを内部的に加えたグラフト重合体が生成しており、上に掲げた各成分の機能と特性とを表わす化学的官能基が単量体に加えられているので、潤滑油組成物にその添加剤を添加する必要がない。

【0064】

この発明方法によって製造されたグラフト重合体製品のほかに、潤滑油組成物は、例えば（石油からの又は合成の）基油、グラフトされてないポリオレフィン、分散剤、清浄剤、耐摩耗剤、酸化防止剤、流動点降下剤及び他の少量成分などを含む添加剤をさらに含有することができ、これらの添加剤は米国特許第 5,523,008 号に記載され、同様にグラフト重合体製品も米国特許第 5,523,008 号に記載されている。

【0065】

この発明をさらに充分に理解するために、次の実施例を述べる。これらの実施例は例示するだけの目的であり、如何なる意味でも、この発明の範囲を限定するものではないと解すべきである。

実施例

装置と材料

方法全体の模型図を図面に示している。

A. 反応器の押出機

ウェルディング、エンジニアズ、モデル HT-2000-F11-M-21-523-E の 2 インチ二軸押出機を用いた。この押出機は軸方向に沿って 4 個までの液体添加剤注入口を備えていた。2 個の注入口には 1.5 インチ (3.8 cm) のスペーサー板を付設し、他方、バレル 3 では 5 個の注入口を使用し、バレル 4 ではさらに 4 個の注入口を利用できた。二軸スクリュ部分における押出機の全長に対する直径の比 (L / D) は、57 : 1 であった。また、単軸スクリュ押出機の L / D は 3 : 1 であった。

B. 押出機の加熱

押出機は、最初 2 領域にわたり加熱オイルで加熱した。第 1 領域は第 2 から第 5 バレルを含み、第 2 領域は第 6 から第 9 バレルまでを加熱するのに用いた。工場水を供給バレルの冷却に用い、ダイを電気で加熱した。

C. 供給装置

ペレットにされたゴムの供給系は、2 インチ (5.0 cm) の開放螺旋排出スクリュを備えた K-トロン S-200 単軸スクリュ重量測定供給器から成るものであった。振動トレイを供給器と押出機の供給口との間に用いて、供給器からの小さな変動割合を減衰させた。

【0066】

重合体ペイルの供給系は、50 ポンド (22.7 kg) のペイルを切断するための ARO ベイルカッターと、ゴムのストリップを押出機へ供給するためのコンベアベルトから成るも

10

20

30

40

50

のであった。反応物の供給割合は、溶融反応器又は押出機反応にとって重要であるから、共重合体の供給系を設置して共重合体をできるだけよく、連続的、定常的且つ一様な割合で供給し、確実に目的とする重合体供給割合を満たすことが必要であった。

【0067】

液状VIMA単量体溶液（水で1:1に薄めた）は、1500psigまでの排出圧力で流体を供給することのできるエルデックス、バリアブル、スピード、メータリング、ポンプを使用して、押出機へ計量して入れた。割合は、ピストンのストロークとモーターのスピードとで調節し、計量器上に液体貯蔵器を置くことによって監視した。反応物の供給割合は、溶融反応器又は押出機での反応にとって重要であるから、単量体の供給系を設置して、単量体をできるだけよく、連続的、定常的且つ一様な割合で供給し、確実に目的とする単量体供給割合に合わせる必要があった。

10

【0068】

また1500psigまでの排出圧力で流体を輸送することができるエルデックス、バリアブル、スピード、メータリング、ポンプを使用して、過酸化物の開始剤溶液を計量した。割合は、ピストンストロークとモータースピードによって調整し、計量器上に液体貯蔵器を置くことによって監視した。溶融反応器又は押出機での反応では反応物供給割合が重要であるから、開始剤供給系を設置して、開始剤をできるだけよく、連続的、定常的且つ一様な割合で供給し、確実に目的とする開始剤供給割合に合わせる必要があった。

D. 排出口系

第1の排出口を反応領域の端に設け、押出機内の蒸気の圧力を制御するように計画した。これは排出口群の下流でピンチバルブへ送る空気圧を調整することによって行った。反応領域で放出される凝縮可能なものをとらえるために、ピンチバルブのあとにシエルアンドチュープコンデンサーと、コレクターとを設置した。

20

【0069】

第2の排出口は、上記第1の排出口からメルトシールによって分離された真空排出口であった。真空で引くために50SCFM能力を持ったストークス、マクロバック、モデル148-10オイル、シールド、ポンプを用いた。シエルアンドチュープコンデンサー内で蒸気が凝縮し、その後コレクター中に貯えられた。真空のレベルはダイヤルゲージで示した。

E. 下流装置

30

10個の孔を持ったダイを使用して、溶融物を16フィート(4.9m)の長さの水槽へ押し出し、水槽内でサンプルを手で切断して集めるか、又はペレットにした。

F. 材料

次の材料を使用した。

【0070】

A. エニケムCO-034結晶性EPゴム及びCO-043無定型EPゴム。

B. 三井XLL-10無定型EPゴム。

C. 三井XLM-12無定型EPゴム。

D. シエル、シエルビス200ゴム。

E. 1-ビニルイミダゾール単量体(VIMA)、禁止剤なし、脱イオン水で1:1又は1:3に希釈。

40

【0071】

F. ジ-t-ブチルパーオキサイド触媒(DTBP)、ペトロカナダHT160(P160N)中で1:4又は1:9に希釈。

G. ジ-t-ブチルパーオキサイド触媒、ナフサ中で1:4に希釈。

複数の開始剤供給割合が示されている場合には、スプリットフィード(複数の注入口)を用いた。実施例中で報告されている温度は、5個の温度の読みを含んでいる。この5個の温度の読みは、それぞれ(a)バレル設定点(熱損失を除く)、(b)第1のシール、(c)第2のシール、(d)反応領域及び(e)排出口領域である。次の実施例は、この発明方法で有用なパラメーターと、上に記載した装置と材料とを使用して得た製品を詳述し

50

ている。実施例 1 と 2 とは、単量体が溶剤なしで導入されるときに得られた結果を証明するもので、比較例である。実施例 1 と 17、及び実施例 2 と 6 とを比較することによって、水溶液としての単量体の添加が、非常に改良された A D T 値をもたらしていることが判明する。

【0072】

比較例 1

ポリオレフィン	C O - 0 3 4	
ポリオレフィン供給割合 (ポンド / 時間)	7 0 (3 2 kg / 時間)	
単量体 (% w / w 溶剤)	V I M A (1 0 0 % 水なし)	10
単量体供給割合 (実際の単量体量 ポンド / 時間)	1 . 5 (0 . 6 8 kg / 時間)	
開始剤 (% w / w 溶剤)	D T B P (P 1 6 0 N 中 2 0 %)	
開始剤供給割合 (実際の開始剤量 ポンド / 時間)	0 . 2 (0 . 0 9 kg / 時間)	
スクリュ速度 (R P M)	2 5 0	
温度 ()	1 8 5 ; 2 6 0 ; 2 6 0 ;	
2 5 0 ; 2 5 9		
グラフト重合体上の単量体 (%)	0 . 5 6	
A D T	2	20

【0073】

比較例 2

ポリオレフィン	C O - 0 3 4	
ポリオレフィン供給割合 (ポンド / 時間)	3 5 (1 6 kg / 時間)	
単量体 (% w / w 溶剤)	V I M A (1 0 0 % 水なし)	
単量体供給割合 (実際の単量体量 ポンド / 時間)	0 . 7 2 (0 . 3 3 kg / 時間)	
開始剤 (% w / w 溶剤)	D T B P (P 1 6 0 N 中 2 0 %)	
開始剤供給割合 (実際の開始剤量 ポンド / 時間)	0 . 0 8 8 (0 . 0 4 kg / 時間)	30
スクリュ速度 (R P M)	1 3 4	
温度 ()	1 8 5 ; 2 1 8 ; 2 1 2 ;	
2 0 7 ; 2 0 2		
グラフト重合体上の単量体 (%)	1 . 0 4	
A D T	2	

【0074】

実施例 3

ポリオレフィン	C O - 0 3 4	
ポリオレフィン供給割合 (ポンド / 時間)	3 5 (1 6 kg / 時間)	40
単量体 (% w / w 溶剤)	V I M A (水中 5 0 %)	
単量体供給割合 (実際の単量体量 ポンド / 時間)	0 . 3 8 (0 . 1 7 kg / 時間)	
開始剤 (% w / w 溶剤)	D T B P (ナフサ中 2 0 %)	
開始剤供給割合 (実際の開始剤量 ポンド / 時間)	0 . 1 (0 . 0 4 5 kg / 時間)	
スクリュ速度 (R P M)	9 0	
温度 ()	1 8 5 ; 2 1 8 ; 2 0 6 ;	
1 9 2 ; 2 0 1		50

グラフト重合体上の単量体(%)	1.46	
A D T	8	
【0075】		
実施例4		
ポリオレフィン	C O - 0 3 4	
ポリオレフィン供給割合		
(ポンド/時間)	35(16kg/時間)	
単量体(% w/w 溶剤)	V I M A (水中25%)	
単量体供給割合		
(実際の単量体量ポンド/時間)	0.73(0.33kg/時間)	10
開始剤(% w/w 溶剤)	D T B P (P160N中20%)	
開始剤供給割合		
(実際の開始剤量ポンド/時間)	0.2(0.09kg/時間)	
スクリュ速度(R P M)	90	
温度()	185; 220; 201;	
187; 202		
グラフト重合体上の単量体(%)	1.63	
A D T	16/8	
【0076】		20
実施例5		
ポリオレフィン	C O - 0 3 4	
ポリオレフィン供給割合		
(ポンド/時間)	35(16kg/時間)	
単量体(% w/w 溶剤)	V I M A (水中25%)	
単量体供給割合		
(実際の単量体量ポンド/時間)	0.99(0.45kg/時間)	
開始剤(% w/w 溶剤)	D T B P (P160N中20%)	
開始剤供給割合		
(実際の開始剤量ポンド/時間)	0.096(0.044kg/時間)	30
スクリュ速度(R P M)	60	
温度()	185; 168; 173;	
177; 197		
グラフト重合体上の単量体(%)	2.09	
A D T	4	
【0077】		
実施例6		
ポリオレフィン	C O - 0 3 4	
ポリオレフィン供給割合		
(ポンド/時間)	35(16kg/時間)	
単量体(% w/w 溶剤)	V I M A (水中50%)	40
単量体供給割合		
(実際の単量体量ポンド/時間)	0.74(0.33kg/時間)	
開始剤(% w/w 溶剤)	D T B P (P160N中20%)	
開始剤供給割合		
(実際の開始剤量ポンド/時間)	0.092(0.042kg/時間)	
スクリュ速度(R P M)	93	
温度()	185; 152; 190;	
173; 197		
グラフト重合体上の単量体(%)	2.07	
A D T	16	50

【0078】

実施例7

ポリオレフィン

C O - 0 3 4

ポリオレフィン供給割合

5 3 (2 4 kg / 時間)

(ポンド / 時間)

V I M A (水中 5 0 %)

単量体供給割合

1 . 1 1 (0 . 5 6 kg / 時間)

(実際の単量体量 ポンド / 時間)

D T B P (P 1 6 0 N 中 2 0 %)

開始剤供給割合

(実際の開始剤量 ポンド / 時間)

(0 . 0 4 5 ; 0 . 0 1 5 kg / 時間)

スクリュ速度 (R P M)

1 3 6

温度 ()

1 8 5 ; 1 7 3 ; 2 0 2 ;

2 2 0 ; 2 1 2

グラフト重合体上の単量体 (%)

1 . 7 4

A D T

1 6

【0079】

実施例8

ポリオレフィン

C O - 0 3 4

20

ポリオレフィン供給割合

5 3 (2 4 kg / 時間)

(ポンド / 時間)

V I M A (水中 5 0 %)

単量体供給割合

(実際の単量体量 ポンド / 時間)

1 . 1 3 (0 . 5 7 kg / 時間)

開始剤 (% w / w 溶剤)

D T B P (P 1 6 0 N 中 2 0 %)

開始剤供給割合

(実際の開始剤量 ポンド / 時間)

0 . 1 5 (0 . 0 6 6 kg / 時間)

スクリュ速度 (R P M)

1 3 7

温度 ()

1 8 5 ; 1 7 6 ; 2 0 4 ;

30

2 0 5 ; 2 1 1

グラフト重合体上の単量体 (%)

1 . 2 6

A D T

1 6

【0080】

実施例9

ポリオレフィン

C O - 0 3 4

ポリオレフィン供給割合

7 0 (3 2 kg / 時間)

(ポンド / 時間)

V I M A (水中 5 0 %)

単量体供給割合

(実際の単量体量 ポンド / 時間)

1 . 4 6 (0 . 6 6 kg / 時間)

開始剤 (% w / w 溶剤)

D T B P (P 1 6 0 N 中 2 0 %)

40

開始剤供給割合

(実際の開始剤量 ポンド / 時間)

0 . 2 0 6 ; 0 . 0 9 8

(0 . 0 9 4 ; 0 . 0 4 5 kg / 時間)

1 8 0

スクリュ速度 (R P M)

1 8 5 ; 1 8 2 ; 2 1 2 ;

温度 ()

2 1 9 ; 2 3 4

1 . 3 7

グラフト重合体上の単量体 (%)

A D T

8

50

【0081】

実施例10

ポリオレフィン

C O - 0 3 4

ポリオレフィン供給割合

5 3 (2 4 kg / 時間)

(ポンド / 時間)
単量体 (% w / w 溶剤)

V I M A (水中 5 0 %)

単量体供給割合

0 . 5 8 (0 . 2 6 kg / 時間)

(実際の単量体量 ポンド / 時間)

D T B P (P 1 6 0 N 中 2 0 %)

開始剤供給割合

10

(実際の開始剤量 ポンド / 時間)

0 . 0 6 4 ; 0 . 0 5 4

(0 . 0 2 9 ; 0 . 0 2 5 kg / 時間)

1 3 7

スクリュ速度 (R P M)

1 8 5 ; 1 6 7 ; 2 0 5 ;

温度 ()

2 0 3 ; 2 2 2

1 . 1

グラフト重合体上の単量体 (%)

1 6

A D T

【0082】

実施例11

ポリオレフィン

C O - 0 3 4

20

ポリオレフィン供給割合

5 3 (2 4 kg / 時間)

(ポンド / 時間)

V I M A (水中 5 0 %)

単量体供給割合

0 . 9 9 (0 . 4 5 kg / 時間)

(実際の単量体量 ポンド / 時間)

D T B P (P 1 6 0 N 中 2 0 %)

開始剤供給割合

0 . 0 8 2 ; 0 . 0 7 6

(0 . 0 3 7 ; 0 . 0 3 5 kg / 時間)

1 3 6

30

スクリュ速度 (R P M)

1 8 5 ; 1 7 3 ; 2 1 0 ;

温度 ()

2 0 6 ; 2 2 1

1 . 5

グラフト重合体上の単量体 (%)

1 6

A D T

【0083】

実施例12

ポリオレフィン

C O - 0 3 4

ポリオレフィン供給割合

5 3 (2 4 kg / 時間)

40

(ポンド / 時間)
単量体 (% w / w 溶剤)

V I M A (水中 5 0 %)

単量体供給割合

0 . 6 5 (0 . 3 kg / 時間)

(実際の単量体量 ポンド / 時間)

D T B P (P 1 6 0 N 中 1 0 %)

開始剤供給割合

0 . 0 5 ; 0 . 0 4 9 ; 0 . 0 4 9

(実際の開始剤量 ポンド / 時間)

(0 . 0 2 3 ; 0 . 0 2 3 ; 0 . 0 2 3 kg / 時間)

1 4 0

スクリュ速度 (R P M)

1 8 5 ; 1 6 2 ; 2 3 5 ;

温度 ()

2 3 1 ; 2 3 9

1 . 5 8

グラフト重合体上の単量体 (%)

50

A D T	1 6	
【 0 0 8 4 】		
実施例 1 3		
ポリオレフィン	X L L - 1 0	
ポリオレフィン供給割合		
(ポンド / 時間)	4 3 (2 0 kg / 時間)	
単量体 (% w / w 溶剤)	V I M A (水中 5 0 %)	
単量体供給割合		
(実際の単量体量 ポンド / 時間)	0 . 7 6 (0 . 3 5 kg / 時間)	
開始剤 (% w / w 溶剤)	D T B P (P 1 6 0 N 中 2 0 %)	10
開始剤供給割合		
(実際の開始剤量 ポンド / 時間)	0 . 1 5 ; 0 . 1 5	
(0 . 0 6 8 ; 0 . 0 6 8 kg / 時間)		
スクリュ速度 (R P M)	1 3 6	
温度 ()	2 0 5 ; 1 6 2 ; 1 8 1 ;	
1 9 8 ; 2 1 0		
グラフト重合体上の単量体 (%)	0 . 8 1	
A D T	8	
【 0 0 8 5 】		
実施例 1 4		20
ポリオレフィン	X L L - 1 0	
ポリオレフィン供給割合		
(ポンド / 時間)	6 8 (2 4 kg / 時間)	
単量体 (% w / w 溶剤)	V I M A (水中 5 0 %)	
単量体供給割合		
(実際の単量体量 ポンド / 時間)	1 . 5 3 (0 . 7 kg / 時間)	
開始剤 (% w / w 溶剤)	D T B P (P 1 6 0 N 中 2 0 %)	
開始剤供給割合		
(実際の開始剤量 ポンド / 時間)	0 . 2 ; 0 . 2	
(0 . 0 9 1 ; 0 . 0 9 1 kg / 時間)		30
スクリュ速度 (R P M)	2 7 6	
温度 ()	2 0 5 ; 1 6 1 ; 1 9 1 ;	
2 1 0 ; 2 2 9		
グラフト重合体上の単量体 (%)	1 . 3 5	
A D T	8	
【 0 0 8 6 】		
実施例 1 5		
ポリオレフィン	X L L - 1 0	
ポリオレフィン供給割合		
(ポンド / 時間)	7 3 (3 3 kg / 時間)	40
単量体 (% w / w 溶剤)	V I M A (水中 5 0 %)	
単量体供給割合		
(実際の単量体量 ポンド / 時間)	1 . 5 (0 . 6 8 kg / 時間)	
開始剤 (% w / w 溶剤)	D T B P (P 1 6 0 N 中 2 0 %)	
開始剤供給割合		
(実際の開始剤量 ポンド / 時間)	0 . 3 4 ; 0 . 2 7	
(0 . 1 5 ; 0 . 1 2 kg / 時間)		
スクリュ速度 (R P M)	2 7 4	
温度 ()	2 0 5 ; 1 5 6 ; 1 9 2 ;	
2 1 2 ; 2 3 0		50

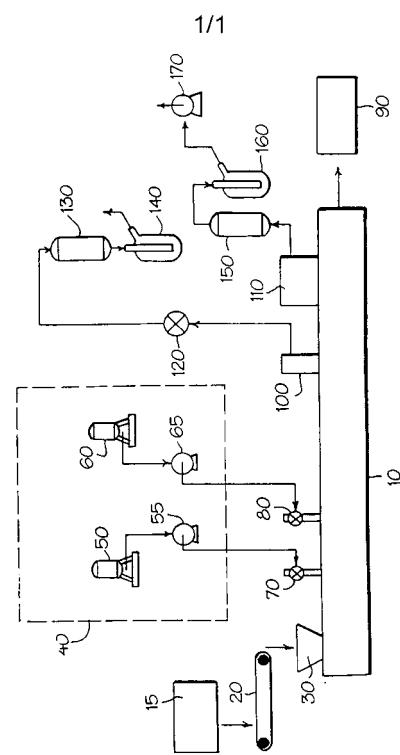
グラフト重合体上の単量体(%)	1.48	
A D T	8	
【0087】		
実施例16		
ポリオレフィン	C O - 0 3 4	
ポリオレフィン供給割合		
(ポンド/時間)	4 8 (2 2 kg / 時間)	
単量体(% w / w 溶剤)	V I M A (水中 5 0 %)	
単量体供給割合		
(実際の単量体量ポンド/時間)	0.58 (0.26 kg / 時間)	10
開始剤(% w / w 溶剤)	D T B P (P 1 6 0 N 中 2 0 %)	
開始剤供給割合		
(実際の開始剤量ポンド/時間)	0.048 ; 0.042 ; 0.046	
(0.022 ; 0.019 ; 0.021 kg / 時間)		
スクリュ速度(R P M)	137	
温度()	185 ; 200 ; 244 ;	
218 ; 247		
グラフト重合体上の単量体(%)	1.52	
A D T	16	
【0088】		20
実施例17		
ポリオレフィン	C O - 0 3 4	
ポリオレフィン供給割合		
(ポンド/時間)	7 0 (3 2 kg / 時間)	
単量体(% w / w 溶剤)	V I M A (水中 5 0 %)	
単量体供給割合		
(実際の単量体量ポンド/時間)	0.75 (0.34 kg / 時間)	
開始剤(% w / w 溶剤)	D T B P (P 1 6 0 N 中 2 0 %)	
開始剤供給割合		
(実際の開始剤量ポンド/時間)	0.19 (0.086 kg / 時間)	30
スクリュ速度(R P M)	180	
温度()	185 ; 177 ; 211 ;	
229 ; 229		
グラフト重合体上の単量体(%)	0.82	
A D T	8	
【0089】		
実施例18		
ポリオレフィン	X L M - 1 2	
ポリオレフィン供給割合		
(ポンド/時間)	6 1 (2 8 kg / 時間)	40
単量体(% w / w 溶剤)	V I M A (水中 5 0 %)	
単量体供給割合		
(実際の単量体量ポンド/時間)	0.74 (0.34 kg / 時間)	
開始剤(% w / w 溶剤)	D T B P (P 1 6 0 N 中 2 0 %)	
開始剤供給割合		
(実際の開始剤量ポンド/時間)	0.15 ; 0.15	
(0.068 ; 0.068 kg / 時間)		
スクリュ速度(R P M)	138	
温度()	205 ; 172 ; 204 ;	
203 ; 222		50

グラフト重合体上の単量体(%)	1.13	
A D T	8	
【0090】		
実施例19		
ポリオレフィン	XLM-12	
ポリオレフィン供給割合		
(ポンド/時間)	63(29kg/時間)	
単量体(% w/w 溶剤)	VIMA(水中50%)	
単量体供給割合		
(実際の単量体量ポンド/時間)	1.26(0.57kg/時間)	10
開始剤(% w/w 溶剤)	D T B P (P 1 6 0 N 中 2 0 %)	
開始剤供給割合		
(実際の開始剤量ポンド/時間)	0.25; 0.26	
(0.11; 0.12kg/時間)		
スクリュ速度(R P M)	225	
温度()	205; 190; 221;	
	212; 233	
グラフト重合体上の単量体(%)	1.33	
A D T	8	
【0091】		20
実施例20		
ポリオレフィン	XLM-12	
ポリオレフィン供給割合		
(ポンド/時間)	154(70kg/時間)	
単量体(% w/w 溶剤)	VIMA(水中50%)	
単量体供給割合		
(実際の単量体量ポンド/時間)	2.13(0.97kg/時間)	
開始剤(% w/w 溶剤)	D T B P (P 1 6 0 N 中 2 0 %)	
開始剤供給割合		
(実際の開始剤量ポンド/時間)	0.26; 0.29	30
(0.12; 0.13kg/時間)		
スクリュ速度(R P M)	222	
温度()	205; 182; 212;	
	223; 245	
グラフト重合体上の単量体(%)	0.95	
A D T	8	
【0092】		
実施例21		
ポリオレフィン	CO-043	
ポリオレフィン供給割合		40
(ポンド/時間)	136(62kg/時間)	
単量体(% w/w 溶剤)	VIMA(水中50%)	
単量体供給割合		
(実際の単量体量ポンド/時間)	1.5(0.68kg/時間)	
開始剤(% w/w 溶剤)	D T B P (P 1 6 0 N 中 2 0 %)	
開始剤供給割合		
(実際の開始剤量ポンド/時間)	0.25(0.11kg/時間)	
スクリュ速度(R P M)	199	
温度()	185; 204; 223;	
	231; 245	

グラフト重合体上の単量体(%)	0.89	
A D T	16	
【0093】		
実施例22		
ポリオレフィン	C O - 0 4 3	
ポリオレフィン供給割合		
(ポンド/時間)	145(66kg/時間)	
単量体(% w/w 溶剤)	V I M A (水中50%)	
単量体供給割合		
(実際の単量体量ポンド/時間)	2.53(1.15kg/時間)	10
開始剤(% w/w 溶剤)	D T B P (ナフサ中20%)	
開始剤供給割合		
(実際の開始剤量ポンド/時間)	0.5(0.23kg/時間)	
スクリュ速度(R P M)	280	
温度()	185; 210; 236;	
239; 261		
グラフト重合体上の単量体(%)	1.37	
A D T	16	
【0094】		
実施例23		
ポリオレフィン	C O - 0 4 3	20
ポリオレフィン供給割合		
(ポンド/時間)	173(79kg/時間)	
単量体(% w/w 溶剤)	V I M A (水中50%)	
単量体供給割合		
(実際の単量体量ポンド/時間)	2.5(1.14kg/時間)	
開始剤(% w/w 溶剤)	D T B P (ナフサ中20%)	
開始剤供給割合		
(実際の開始剤量ポンド/時間)	0.77(0.35kg/時間)	30
スクリュ速度(R P M)	253	
温度()	185; 206; 229;	
237; 256		
グラフト重合体上の単量体(%)	1.08	
A D T	16	
【0095】		
この発明の多くの実施例をここに記載したが、成分の選択と比率、方法条件、その他の要因は変更して、ここに開示した基本的な教示を逸脱しない他の実施例を提供することができる。この明細書中で詳しく開示した実施例を変更し改良することもできるが、これらの変更と改良は請求範囲で述べるこの発明の範囲と趣旨の中に入るものである。		
【図面の簡単な説明】		
【図1】 この発明で用いる押出機と、それに関連する装置の模型図。		
【符号の説明】		
10 押出機		
15 E P ゴム片		
20 コンベヤベルト		
30 ホッパ		
40 供給系		
50, 60 供給具		
55, 65 ポンプ		
70, 80 注入口		50

9 0	収集具
1 0 0	圧力通気口
1 1 0	真空通気口
1 2 0	ピンチバルブ
1 3 0 , 1 5 0	凝縮器
1 4 0 , 1 6 0	トラップ
1 7 0	真空ポンプ

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 サウエル、リチャード

アメリカ合衆国、ニュージャージー 07063、ノース ブレインフィールド、ローレンス ア
ベニュ 201

審査官 和田 勇生

(56)参考文献 特表平10-508051(JP, A)

特表平07-504925(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 255/00

C08F 255/04

C08F 291/00