(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4156042号
(P4156042)
(45)発行日　平成20年9月24日(2008.9.24)　(24)登録日　平成20年7月18日(2008.7.18)

(51)Int.Cl.　F I
C08F 290/04 (2006.01)　C08F 290/04

請求項の数 5　(全 22 頁)

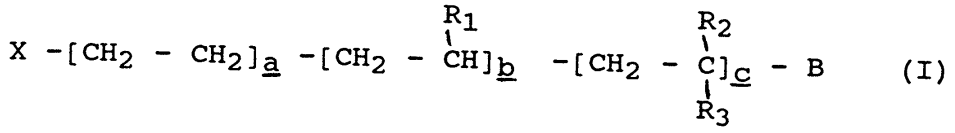
(21)出願番号　特願平7-225464
(22)出願日　平成7年9月1日(1995.9.1)
(65)公開番号　特開平8-169922
(43)公開日　平成8年7月2日(1996.7.2)
審査請求日　平成14年8月30日(2002.8.30)
審判番号　不服2006-10848(P2006-10848/J1)
審判請求日　平成18年5月25日(2006.5.25)
(31)優先権主張番号　P4431302.0
(32)優先日　平成6年9月2日(1994.9.2)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　390009128
エボニック　レーム　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクテル　ハフツング
Ｅｖｏｎｉｋ　Ｒｏｅｈｍ　ＧｍｂＨ
ドイツ連邦共和国　ダルムシュタット　キルシェンアレー（番地なし）
Ｋｉｒｓｃｈｅｎａｌｌｅｅ，Ｄ－６４２９３　Ｄａｒｍｓｔａｄｔ，Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100061815
弁理士　矢野　敏雄
(74)代理人　100094798
弁理士　山崎　利臣
(74)代理人　100099483
弁理士　久野　琢也

最終頁に続く

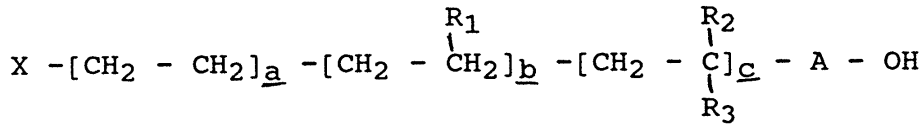
(54)【発明の名称】櫛形ポリマー

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
式Ｉ
【化１】



［式中、Ｘは、開始剤系に由来する残基を表し、R_1は、炭素原子数１～１８のアルキル基を表し、R_2及びR_3は、炭素原子数１～８のアルキル基を表し、Ｂは、炭素原子数少なくとも３から１２までを有するアルケン末端基を表す、但し、
（１）数値ａは、式（Ｉ）のマクロモノマー中のモノマーの０モル％のモル配分を意味し、
（２）数値ｂ及びｃは、それぞれ式（Ｉ）のマクロモノマー中のモノマーの０～１００モル％を意味し、
（３）数値ｂ＋ｃの合計は、式（Ｉ）のマクロモノマー中のモノマーの１００モル％を意味する］のマクロモノマーから出発し、この際、式Ｉの化合物を、自体公知の方法で、式ＩＩの末端位プロトン置換された化合物：

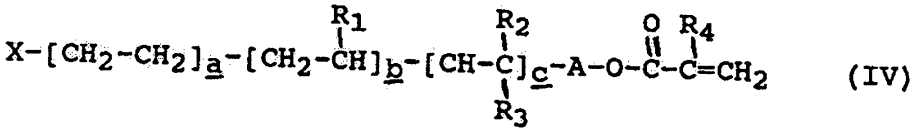
【化２】



(II)

［式中、Ｘ、Ｒ１、Ｒ２、ａ、ｂ及びｃは前記のものを表し、Ａはプロトン官能基の導入により変性された基Ｂを表す］に変じ、これをメタクリロイル基導入試薬ＭＲを用いるアシル化により、式ＩＶ

【化３】

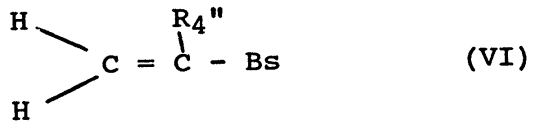


(IV)

［式中、Ｘ、Ｒ１、Ｒ２、Ｒ３、Ａ、ａ、ｂ及びｃは前記のものを表し、Ｒ４は水素又はメチルを表す］のマクロモノマーにし、こうして得られた式ＩＶのマクロモノマーを、Ｃ１～Ｃ２８－アルカノールの（メタ）アクリル酸エステル、

式ＶＩ

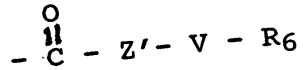
【化４】



(VI)

［式中、Ｒ４"は水素又はメチルを表し、Ｂｓはヘテロ環式５又は６員環又は基

【化５】



を表し、ここで、Ｚ’は酸素又は基－ＮＲ７’であり、Ｖは、非置換又はアルキル置換された合計２～５０の炭素原子を有し、酸素で中断されていてよい炭化水素基、Ｒ６は－ＯＲ７’又は－ＮＲ８Ｒ９であり、ここで、Ｒ７’及びＲ７"は水素、炭素原子数１～２４のアルキル基、Ｒ８及びＲ９はそれぞれ炭素原子数１～６のアルキル基であるか、又は一緒になって窒素及び場合によっては他のヘテロ原子を包含してヘテロ環式５又は６員の環を形成していてもよい］の官能化されたモノマー、

脂肪酸のビニルエステル及びビニル芳香族モノマーの群から選択されたモノマーＭとのラジカル共重合により櫛形ポリマーＫＰに変換させることにより製造された、櫛形ポリマーＫＰ。

【請求項２】

ビニル芳香族モノマーがスチロールまたはそのＣ１～Ｃ４－アルキル誘導体である、請求項１記載の櫛形ポリマーＫＰ。

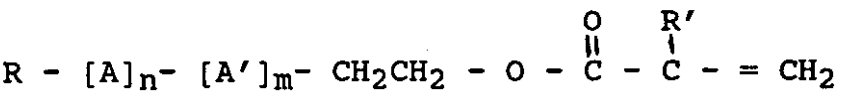
【請求項３】

Ｘは炭素原子数１～５０のアルキル基を表す、請求項１または２記載の櫛形ポリマーＫＰ。

【請求項４】

Ｒ１は炭素原子数１～１０のアルキル基を表す、請求項１から３までのいずれか１項記載の櫛形ポリマーＫＰ。

【請求項５】
R_1は炭素原子数１～４のアルキル基を表す、請求項４記載の櫛形ポリマーＫＰ。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、櫛形ポリマー及び末端に二重結合を有するマクロモノマーからのその製法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
官能性オリゴマー、殊に狭い分子量分布を有するテレケレオリゴマー（ｔｅｌｅｃｈｅｌｅｎ　Ｏｌｉｇｏｍｅｒｅｎ）の合成のために、文献中ではアニオン性オリゴマー化が推奨されている。モノマースチロール、１，３－ブタジエン及びイソプレンに関しては、２官能性開始剤を用いる開始及び適当な試薬を用いる破断によるα，ω－２官能性オリゴマーの製造が記載されている。いわゆるマクロモノマーは、一連の重要な用途のために、特に、櫛形ポリマーの製造用の出発化合物として好適である（Houben-Weyl、Methoden der Organischen Chemie、4.Aufl.Bd.E20、 647－648,1166-1167,Georg Thieme 1987;P.F.Rempp,E.Franta Adv.Polym.Sci.58、1－3(1984),H.F.Mark et al.Encyclopedia of Polymer Science & Technology,2nd.Ed.Vol.9,195－204,J.Wiely 1987）。（非公開の）欧州特許出願第９４１０５６４８．３号明細書では、櫛形ポリマーが、式
【０００３】
【化６】



【０００４】
［式中、Ｒ’は、水素又はメチルを表し、Ｒは有機リチウム化合物の有機基を表し、［Ａ］は、C_1～C_6－アルキル基で置換されていてよいブタジエンの１，４－付加により形成されたセグメントを表し、［Ａ’］は、C_1～C_6－アルキル基で置換されていてよいブタジエンのビニル付加により形成されたセグメントを表し、ｎ＋ｍは、１０～３０００の整数を表す］のオレフィン－コポリマーマクロモノマーとC_1～C_{26}－アルカノールの（メタ）アクリル酸エステルとのラジカル共重合により製造されている。ここで、Ｒは、アニオン性重合の際に使用された有機リチウム触媒から生じ、有利にブチル－又はフェニル基を表す。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
ポリアルキル（メタ）アクリレート主鎖及び高分子量炭化水素側鎖よりなる櫛形ポリマーは、他の工業的に重要な特性と並んで顕著な溶解特性を示す。この特性は、例えば、前記欧州特許明細書に記載のように、有利に、粘度指数改良剤（ＶＩＩ）として潤滑剤中で有効である（Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry,5th Ed.Vol.A15、448-449,VCH 1990）。
【０００６】
この欧州特許出願明細書中で櫛形ポリマーの出発物質として使用されているマクロモノマーは、ジエン塩基をベースとして製造される。ジエン経路を経るその合成は、重合及び官能化と並んで付加的な水素化工程を包含する。この製造法に比べて、反応性末端基を有する飽和オレフィンコポリマーの直接製造が有利であるだろう。本発明の課題の解決のために、即ち、反応性末端基を有する飽和オレフィンコポリマーからなるマクロモノマーを直

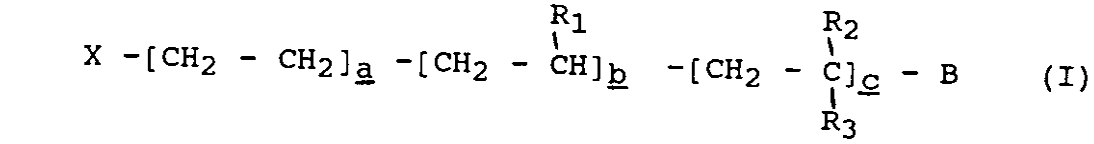
接製造するために、メタロセン触媒を用いる触媒反応を利用するのが有利である（R.Muelhaupt、Nachrichten aus Chemie und Technik,41,1341(1993)参照）。

【０００７】

従って、本発明は、式Ｉ

【０００８】

【化７】



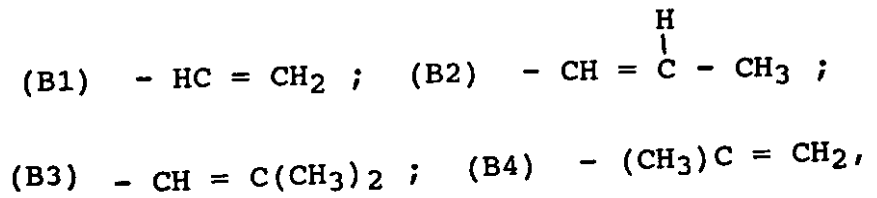
(I)

【０００９】

［式中、Ｘは、開始剤系に由来する残基、有利に炭素原子数１～５０のアルキル基を表し、R_1は、炭素原子数１～１８、有利に炭素原子数１～１０、殊に炭素原子数１～４のアルキル基を表し、R_2及びR_3は、炭素原子数１～８のアルキル基を表し、Ｂは、有利に

【００１０】

【化８】



【００１１】

の群から選択された炭素原子数少なくとも３から１２までを有するアルケン末端基を表す、但し、

（１）数値ｃが０モル％より大きいモル配分を意味する場合には、数値ａは式（Ｉ）のマクロモノマー中のモノマーの０モル％のモル配分を意味し、

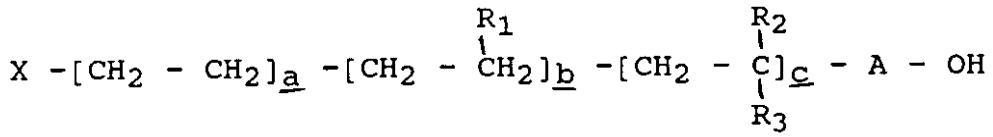
（２）数値ａ＋ｂの合計は、式（Ｉ）のマクロモノマー中のモノマーの１００モル％を意味し、ここで、ａは、最大８０モル％を意味すべきであるか、又は

（３）ｂ＋ｃの合計は、式（Ｉ）のマクロモノマー中のモノマーの１００モル％を意味し、

（４）ａが０である場合には、R_1はR_1’に移行し、ここで、R_1’は炭素原子数２～１８のアルキル基を表す］のマクロモノマーから出発し、この際、式Ｉの化合物を自体公知の方法で、式ＩＩの末端位プロトン置換された化合物：

【００１２】

【化９】

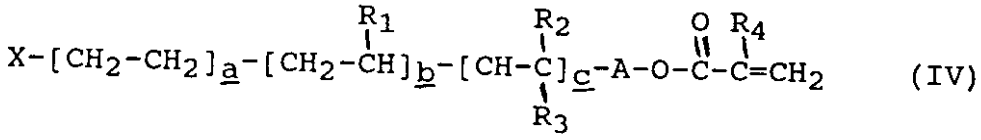


(II)

【００１３】

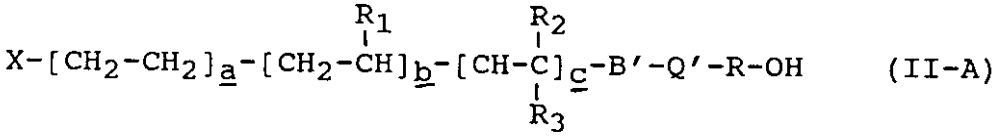
［式中、Ｘ、R_1、R_2、ａ、ｂ及びｃは前記のものを表し、Ａはプロトン官能基の導入により変性された基Ｂを表す］に変じ、これをメタクリロイル基を伝達する試薬ＭＲを用い

るアシル化により、式ＩＶ
【００１４】
【化１０】



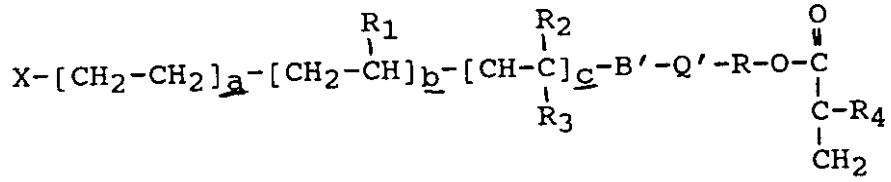
(IV)

【００１５】
［式中、Ｘ、R_1、R_2、R_3、Ａ、ａ、ｂ及びｃは前記のものを表し、R_4は水素又はメチルを表す］のマクロモノマーにし、こうして得られた式ＩＶのマクロモノマーを、C_1～C_{28}－アルカノールの（メタ）アクリル酸エステル、官能化されたラジカル重合可能なモノマー、脂肪酸のビニルエステル及びビニル芳香族モノマーの群から選択されたモノマーＭとのラジカル共重合により櫛形ポリマーＫＰに変換させることにより製造された櫛形ポリマーに関する。式Ｉのマクロモノマーは、末端不飽和まで飽和された化合物である。
【００１６】
本発明は、殊に、　式Ｉのマクロモノマーから出発し、これを式ＩＩＩ
Ｑ－Ｒ－ＯＨ　　（ＩＩＩ）
［式中、Ｑは、式Ｉ中のＢの二重結合に付加する官能基を表し、Ｒは、少なくとも２から１６個までの炭素原子を有する間隔保持性の不活性有機基を表す］のヒドロキシル基伝達性試薬を用いて、式ＩＩ－Ａ
【００１７】
【化１１】



(II-A)

【００１８】
［式中、Ｘ、R_1、R_2、R_3、ａ、ｂ、ｃは前記のものを表し、－Ｂ'－Ｑ'－は、ＢへのＱの付加により二重結合の消失下に形成された単位を表す］の化合物に変じ、引き続き、（メタ）アクリロイル基を伝達させる試薬ＭＲを用いるアシル化を行って、式
【００１９】
【化１２】



(IV-A)

【００２０】
［式中、Ｘ、R_1、R_2、R_3、ａ、ｂ、ｃ、Ｂ’、Ｑ’及びＲは、前記のものを表し、R_4は水素又はメチルを表す］のマクロモノマーにし、こうして得られた式ＩＶのマクロモノマーを、C_1～C_{28}－アルカノールの（メタ）アクリル酸エステル、官能化されたモノマー、脂肪酸のビニルエステル及びビニル芳香族モノマー例えばスチロール及びそのC_1～

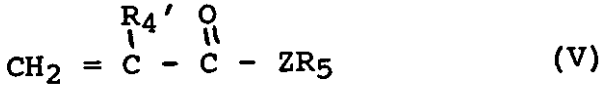
C_4－アルキル誘導体の群から選択されたモノマーＭとのラジカル共重合により櫛形ポリマーＫＰに変換することにより製造された櫛形ポリマーＫＰに関する。マクロモノマーＩＶ対モノマーＭの重量比は、一般に、２：９８～１００：０の範囲にある。一般に、モノマーＭの（メタ）アクリル酸エステルの配分は、少なくとも６０から１００重量％まで、殊に≧７５重量％、特に≧９５重量％である。

【００２１】

モノマーＭは、式Ｖ

【００２２】

【化１３】



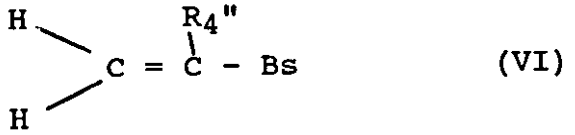
(V)

【００２３】

「式中、R_4’は水素又はメチルを表し、R_5は炭素原子数１～２４、殊に炭素原子数４～２４のアルキル基を表し、Ｚは酸素又は基NR_7を表し、ここで、R_7は水素又は炭素原子数１～６のアルキル基を表す］の（メタ）アクリルエステル及びモノマーＭの全体に対して０～７４重量％、殊に０．５～５０重量％、特に２～１５重量％の式ＶＩ

【００２４】

【化１４】



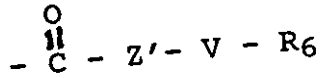
(VI)

【００２５】

［式中、Ｒ４”は水素又はメチルを表し、Ｂｓは（不活性）ヘテロ環式５－又は６員環又は基

【００２６】

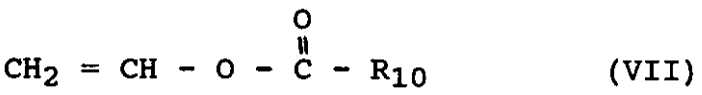
【化１５】



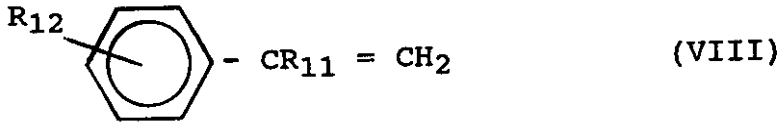
【００２７】

を表し、ここで、Ｚ’は酸素又は基－NR_7’であり、Ｖは、非置換又はアルキル置換された合計２～５０の炭素原子を有し、酸素橋で中断されていてよい炭化水素橋、有利に２～（ｑ－１）Ｏ－架橋基であり、ここで、ｑは連鎖中の架橋炭素原子の数であり、R_6は－OR_7’又は－NR_8R_9であり、ここで、R_7’及びR_7”は水素又は炭素原子数１～２４、特に８～２２を有するアルキル基又はアルキル置換されたアルキル基、殊にC_1～C_{18}－アルキル置換基、特にC_6～C_{16}－アルキル置換基を有するフェニル基であり、R_8及びR_9はそれぞれ炭素原子数１～６のアルキル基であるか、又は一緒になって窒素及び場合によっては他のヘテロ原子を包含してヘテロ環式５－又は６員の環を形成していてもよく、R_7’は殊に水素又は炭素原子数１～６のアルキル基である］の官能化されたモノマ

ー及びモノマーMの全体に対して０～８０重量％、殊に５～２０重量％の式ＶＩＩ
【００２８】
【化１６】



【００２９】
［式中、Ｒは炭素原子数１～１３の直鎖又は分枝鎖のアルキル基を表す］のビニルエステル及びモノマーMの全体に対して０～６０重量％、殊に０．５～４０重量％の式ＶＩＩＩ
【００３０】
【化１７】



【００３１】
［式中、R_{11}及びR_{12}は水素又は炭素原子数１～４のアルキル基を表す］のビニル芳香族化合物の群から選択されたものが有利である。
【００３２】
Mのモノマー成分は、通常１００重量％に達する。これらモノマーは全体的に公知である。特定の用途範囲のためには、窒素不含の櫛形ポリマーが有利である。
【００３３】
Ｃ－原子１～６を有する式Ｖの（メタ）アクリル酸エステル（殊に混合物の形で）と並んで、式中のR_5がC_6～C_{24}－のものを、式Ｖのモノマーの全体に対して４０～１００、殊に８０～１００重量部の配分で、殊にC_9～C_{20}特にC_{10}～C_{18}の範囲の、２５～８０％の範囲で変動性の分枝度のアルキル基を有する、例えば大工業的製造法例えばオキソ合成から生じるものと共に使用するのが有利である。
【００３４】
例えば、Ｆａ．Ｃｏｎｄｅａ社の市販品ＬＩＮＣＯＬ（登録商標）、いわゆるＤＯＢＡＮＯＬ（登録商標）－アルコール（Ｆａ．Ｓｈｅｌｌの製品）の、いわゆるＡＬＦＯＬ（登録商標）－アルコール（Ｆａ．Ｃｏｎｄｅａの製品）の、いわゆるＬＯＲＯＬ（登録商標）－アルコールの、獣脂アルコール等のエステルが挙げられる。特に、例えば、異性イソデシルアルコールからのアルコール混合物のエステル、異性イソウンデシルアルコールのアルコール混合物のエステル、更に、平均Ｃ数１３．２～１３．８を有し、主としてC_{12}～C_{15}－アルコールを含有するアルコール混合物（ＤＯＢＡＮＯＬ（登録商標）２５Ｌ）のエステルが重要である。環炭素原子数５～８を有する環状アルコール例えばシクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロオクタノール、ベンジルアルコール、アルキル置換シクロヘキサノール例えば４－ｔ－ブチルシクロヘキサノールのエステルも良好に使用可能である。更に次のものがあげられる：メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、エイコシル（メタ）アクリレート、更に、ＺがＮR_7である式Ｖの化合物、例えば、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチ

ル（メタ）アクリルアミド
、Ｎ－ｔ－ブチル（メタ）アクリルアミド。モノマーＭとしてのメチルメタクリレート、２－ジメチルアミノエチルメタクリレート及びブチルアクリレートとのコポリマー、更に、式ＶＩのモノマーとしての２－（４－モルホリニル）エチルメタクリレート、Ｎ－ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドとのコポリマー。

【００３５】

式Ｖのモノマーに対して例えば、２０重量部までの特定配分で、R_5は、芳香族又は環式基、殊にフェニル－、ナフチル－又はベンジル基により代えられていてもよく、これらは、例えばC_1～C_4－アルキル基、フッ素又はR_6と同じ基で置換されていてもよい。

【００３６】

代表として、例えば、フェニル（メタ）アクリレート、１－フェニルエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、Ｎ－フェニル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ベンジル（メタ）アクリルアミド、４－ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレート、ナフチル（メタ）アクリレート、９－フルオレニル（メタ）アクリレート並びにペンタフルオレニル（メタ）アクリレートが挙げられる。

【００３７】

シクロアルキル（メタ）アクリレート－化合物の例としては、次のものが挙げられる：シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロオクチル（メタ）アクリレート、３，３，５－トリメチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、３－シクロヘキシルプロピル（メタ）アクリレート、Ｎ－シクロヘキシル（メタ）アクリルアミド、４－ヒドロキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート又は４－フルオルシクロヘキシル（メタ）アクリレート。

【００３８】

式ＶＩのモノマーとして、一方では、ヘテロ環式ビニル化合物、殊にビニルラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、ビニルカルバゾールが挙げられる（ＤＥ－Ａ２６３４０３３参照）。殊に、Ｎ－ビニル－２－ピロリドンが挙げられる。

【００３９】

式ＶＩ中の他のヘテロ原子とは、窒素以外に酸素及び／又は硫黄である。その中で式ＶＩに包含される官能化された（メタ）アクリルエステル及び－アミド、殊に、少なくとも１個のエーテル橋を有するもの、殊に高アルコキシル化度のものが特に有利である。

【００４０】

この型の化合物としては、例えばアルコキシル化された脂肪族アルコール、例えばアルコキシル化ブタノール及び他のメタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール（＋異性体）、ヘキサノール（＋異性体）、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、２－エチルヘキサノール及び高級脂肪族１価アルコール、例えばイソデシルアルコール、イソウンデシルアルコール、イソトリデシルアルコール、天然原料から製造された脂肪アルコール等から出発した他のアルコキシル化アルコールの（メタ）アクリル酸エステルがこれに該当する。更に、アルコキシル化フェノール例えば、フェノール、アルキル置換されたフェノール、例えばｔ－ブチルフェノール、２，６－ジメチルフェノール、異性体混合物、工業用アルキルフェノール、例えばオクチルフェノール、ノニルフェノール、ジノニルフェノール、ナフトール、アルキル置換されたナフトール、更に、置換されたアルコール例えばフルフロール、テトラヒドロフルフロール、２－メトキシブタノール、３－メトキシブタノール、２－ジメチルアミノエタノール、２－ジエチルアミノエタノール、１－ジメチルアミノ－２－プロパノール、３－ジメチルアミノ－１－プロパノール、２－モルホリノエタノール、２－（２－ピリジル）エタノール、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）－ピペリジン、ｎ－（２－ヒドロキシエチル）ピロリドン、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）ピロリドンへのＥＯ／ＰＯ－付加生成物がこれに該当する。

【００４１】

エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドのアルコール例えばブタノールへの（統計的）付加生成物を生じるアルコールが特に重要である。特に、エトキシル化された脂肪ア

ルコール混合物の（メタ）アクリル酸エステル、例えば、エトキシル化度１１～５０のC$_{16}$～C$_{18}$－脂肪アルコール混合物のエステルが挙げられる。

【００４２】

高いアルコキシル化度を有する有利なモノマーの分子量の根拠としては、約２０００ダルトンの範囲が示される。しかしながら、これに限定されるものではない。アルコキシル化度及び基R$_2$の大きさに応じて、約５０００ダルトンまでの高分子量にも達しうる。式ＩＩのモノマーは、それ自体混合物であってもよく、種々の前記のアルコキシル化されたアルコールのメタクリレートからなる混合物として存在し得る。

【００４３】

更に、アルキル基中に２～５０個の炭素原子を有する少なくとも１個のヒドロキシル基で置換されたアルキル基、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－及び３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート又はアミド例えばＮ－（２－ヒドロキシエチル）メタクリルアミド、Ｎ－（３－ヒドロキシ－２，２－ジメチルプロピル）メタクリルアミドが重要である。

【００４４】

更に、アミノアルコールの（メタ）アクリル酸エステル、例えばジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、２－（ジメチルアミノ）ピロピル（メタ）アクリレート、３－ジメチルアミノ－２，２－ジメチルプロピル（メタ）アクリレート、２－ｔ－ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、２ー（ジメチルアミノ）エトキシエチル（メタ）アクリレート及び相応するアミド例えばＮ－ジメチルアミノメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（３－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（１－ピペリジニルメチル）（メタ）アクリルアミド；Ｎ－（３－モルホリノプロピル）メタアクリルアミド、２－（１－イミダゾリル）エチル（メタ）アクリレート並びにＮ－メチルアクリロイルピロリドン－２等。

【００４５】

式ＶＩＩのモノマーとしては、殊に酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニルがこれに該当する。

【００４６】

式ＶＩＩＩのモノマーとしては、スチロール以外にα－メチルスチロール及びｐ－メチルスチロールが挙げられる。

【００４７】

（メタ）アクリロイル基を伝達する試薬ＭＲを用いる式ＩＩのヒドロキシル基含有化合物からの式ＶＩのマクロモノマーの製造は、公知のアシル化と同様に行う。例えば、ＭＲは無水（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸ハロゲニド、殊にクロリドであってよい。しかしながら、低級アルコール殊にC$_1$～C$_4$－アルコールの（メタ）アクリル酸エステル、特にメチル（メタ）アクリレートを用いるエステル交換によりアシル化を行うのが有利である。このエステル交換は、酸－又はアルカリ触媒作用させることができる。特に、例えば、オルト－チタネート、例えばイソプロピルチタネートをアルコールに対して０～約１重量％の量で（根拠として）用いるエステル交換は、高められた温度、例えば溶剤としても役立つ低級（メタ）アクリル酸エステルの沸点で効を奏する（ＵＳ－Ａ　５２５４６３２参照）。

【００４８】

リチウム化合物、例えば水酸化リチウムと酸化カルシウムとの組合せ物を用いるエステル交換も工業的に重要である。いずれの場合にも、重合抑止剤例えば立体的に障害されたフェノール、例えば４－メチル－２，６－ジ－ｔ－ブチルフェノールの共用が推奨される（Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,5th Ed.Vol.A20,461-475,VCH 1992参照）。

【００４９】

更に、殊に無水マレイン酸の付加及び引き続くアルカノールアミンを用いるイミド化の結果として、式ＩＩ－Ａ中の末端基Ｂ'－Ｑ'－ＲＯＨが生じる場合には、ジシクロヘキシル

カルボジイミド（ＤＣＣ）－法の後に、遊離（メタ）アクリル酸を用いるエステル化を実施することも可能である［Y.Guanon P.Rempp,Makrom.Chem.188、211-2119(1987)による方法参照］。式Ｉのマクロモノマーから式ＩＩ又はＩＩ－Ａのヒドロキシル基含有化合物を製造することは、種々の方法で行うことができる。ヒドロホルミル化による直接製造は特に工業的に重要である。この製造は、例えば、式IIIの試薬（式中、Ｑはチオール基であり、Ｂは炭素原子数２～８のアルキル基である）、殊に、α、ω－チオールアルコール、チオエタノール、チオプロパノール、チオブタノールとの反応によって行うこともできる。

【００５０】

式Ｉの化合物を式ＩＩのヒドロキシル基含有化合物に変換するもう一つの可能性は、前者と無水マレイン酸との反応（ＥＮ－反応）に引き続き、α，ω－アミノアルコール例えばエタノールアミンを用いるイミド化を行うことにある。

【００５１】

この際、反応は次の様に実施することができる。式Ｉの化合物と無水マレイン酸とを、塊状で、１：２．５のモル比で、約２００℃、窒素下に約１２時間撹拌する。次いで、有利に真空（約２０ミリバール）下に、過剰の無水マレイン酸を、約１６０℃で留去する。

【００５２】

α，ω－アミノアルコール、例えば、エタノールアミンを用いる無水マレイン酸－付加生成物のイミド化は、モル比１：３で塊状で実施される。バッチを約１００℃でホモゲナイズし、次いで１６０℃に約３時間加熱し、引き続き、１６０℃、＜５ｍバールで過剰のエタノールアミンを留去する（約４時間）。この場合、（メタ）アクリル酸とＤＣＣとの組合せ物（試薬ＭＲとして）でアシル化を行うのが有利である。この際、例えば、式ＩＩ－Ａの化合物としてのイミド化された無水マレイン酸－付加生成物物、（メタ）アクリル酸を、（有機）塩基例えば４－ジメチルアミノピリジン及びジシクロヘキシルカルボジイミドとモル比１：１．２：１．４：１．２で一緒にして、重合抑制剤、例えば、４－メチル－２，６－ジ－ｔ－ブチルフェノール２００ｐｐｍの添加下に、適当な不活性溶剤、例えばジクロロメタン中１０％で、例えば約７２時間の長時間にわたりエステル化する。生じるジシクロヘキシル尿素は、濾過により除去できるためにできるだけ溶剤中に不溶性であるべきである。後精製は、例えば、カラムクロマトグラフィ（シリカゲル－６０－カラム）を用いて行う。式ＩＶのマクロモノマーの分子量（Ｍｎ）は、通例５００～５００００ｇ／モル、殊に１０００～２００００ｇ／モルである（サイズ　エクスクルージヨン　クロマトグラフィ（ＳＥＣ）により測定、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、5th Ed.Vol.A20、520-533,VCH 1992　参照）。本発明の櫛形ポリマーＫＰの製造は、式ＩＶ又はＩＶ－Ａのマクロモノマーの存在下に、モノマーＭのラジカル重合により行うことができる（H.Rauch-Puntigam、Th.Voelker,Acryl-und Methacrylverbindungen,Springer-Verlag 1968　参照）。

【００５３】

小バッチは、例えば、傾斜－容器中で実施でき、大バッチの際には、撹拌機、ガス導入装置及び加熱装置を備えた反応器を使用する。式ＩＶのマクロモノマー及び式Ｖ～ＶＩＩＩのモノマーＭを適当な溶剤Ｌ例えばトルオール、キシロール中に溶かし、約５０％溶液を存在せしめる。典型的なバッチの場合には、マクロモノマー成分を、重量比１：１で使用する。ドライアイスの添加又は窒素の１０分間導入により、脱気する。重合温度例えば７７℃に達するまで加熱し、開始剤を例えば溶剤Ｌ中の１％溶液として添加するのが有利である。開始剤として葉、公知の開始剤、例えば、アゾ－開始剤、例えば、アゾ－ビス－イソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）、更に、過化合物を常用量で、例えば、モノマーに対して０．１～１重量％で使用する。なお、開始剤を一定間隔で、例えば４時間又は６時間後に後供給するのが有利である。全重合時間は、通例１日の範囲内にある。

【００５４】

生じる櫛形ポリマーＫＰは、実際に、式Ｖのアルキル（メタ）アクリレートから構成された主鎖及び式ＩＶのマクロモノマーよりなる側鎖を有する。

【００５５】
式Ｉのマクロモノマーは、種々の現代の発明により入手されている。例えば、メタロセン－触媒反応を用いる末端位不飽和のオレフィンマクロモノマーを製造する可能性が挙げられる。出発化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、特にα－オレフィン並びに組み合わせ物が好適である。
【００５６】
従って、－前記の発明定義に関連して－、ｂが１００モル％である場合（２）（＝場合２’）の変体（R.Muehlhaupt,Nachr.Chem.Techn.Lab.41,(12)1241-1351,VCH(1993)参照）又はｃが１００モル％を意味する場合（３’）の変体は、イソブチレンのカチオン重合により製造される。
【００５７】
出発化合物として、例えば、工業的に得られた、反応性エキソ－二重結合を有する「反応性ポリイソブチレン」タイプのマクロモノマーが挙げられる。これらのマクロモノマーは、ヒドロホルミル化でき、この際、特に式ＩＩのマクロモノマーが生じる。分子量は、有利に１０００～５０００の範囲内にある。更に、基準点としての分子量約８００～５０００ｇ／モルを有し、末端位二重結合を有するプロトンマクロモノマーが重要である。
【００５８】
本発明の櫛形ポリマーは、殊に、摩擦学における特に好適なレオロジー特性を有する粘度－指数－改良作用を有する潤滑油添加物として、アッシュレス型（Ａｓｈｌｅｓｓ－ｔｙｐ）の分散剤等としての使用するために好適である。
【００５９】
【実施例】
実施例中に記載のマクロモノマー及び櫛形ポリマーは、ポリイソブチレン（ＰＩＢ）及びアタクチックポリプロピレン（ＰＰ）をベースとする。分散性櫛形ポリマーの作用を実験室分散試験を用いて示す。非分散性櫛形ポリマーＶＩ－改良剤の利点を慣用の線状ＰＡＭＡ－ＶＩ－改良剤と比較して示す。この際、重点は、粘凋／剪断安定性の改良された関係にある。
【００６０】
使用物質：
マクロアルコール
マクロアルコールとは、末端位不飽和のＰＩＢ又はＰＰのヒドロホルミル化及び引き続く水素化により製造された１級ＯＨ－基を有する生成物である。
【００６１】

名称	分子量Mn（蒸気浸透圧）	粘凋化作用ＫＶ１００（無機油塩基性１５０Ｎ－測定油中１０重量％）
ＰＩＢＯＨ－Ｉ	２２３０	９．４２ｃＳｔ
ＰＩＢＯＨ－ＩＩ	２９５０	１０．２７ｃＳＴ
ＰＰＯＨ	１４４０	８．１３ｃＳＴ

他の使用物質：
１００Ｎ　＝１００Ｎ－オイル
Ｔｅｍｐｏｌ＝４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジノキシル
ＨＭＥ　＝ヒドロキノンモノメチルエーテル
ＬｉＯＭｅ　＝リチウムメタノレート
ＭＭＡ　＝メチルメタクリレート
ＤＭＡ　＝ｉ－デシルメタクリレート
ＡＭＡ－１　＝C_{11}～C_{16}－アルコールのアルコール混合物のメタクリレート

ＡＭＡ－２　＝獣脂アルコールのメタクリレート
ＢＭＡ　　＝ブチルメタクリレート
ＭＥＭＡ　＝２－Ｎ－モルホリノエチルメタクリレート
ＶＰ　　＝Ｎ－ビニルピロリドン
Ｓ　　＝スチロール
ＩＮ－１　＝ｔ－ブチルペルピバレート
ＩＮ－２　＝ｔ－ブチルペル－２－エチルヘキサノエート
ＩＮ－３　＝ｔ－ブチルイソノナノエート
マクロアルコールＰＩＢ－ＯＨ又はＰＰ－ＯＨのエステル交換によるマクロモノマーの製造
例１：マクロモノマーＰＩＢＭＭ－Ｉ（１００Ｎ中５０％）の製造
装置：電気加熱ブロック、サーベル撹拌機、内部温度計及び充填体塔付き蒸留装置を備えた４　ｌ－三首フラスコ。
【００６２】
ＰＩＢＯＨ－Ｉ　９００ｇを１００Ｎ－オイル９００ｇ中に１００℃で１２時間撹拌により溶解させる。冷却された溶液に、その後、ＭＭＡ　１０６３ｇ、Ｔｅｍｐｏｌ　８５ｍｇ及びＨＭＥ　３４０ｍｇを添加する。空気導入下での加熱還流の後に、ＭＭＡ約１６０ｇを共沸蒸留乾固させる。約９５℃までの冷却及びＫｉＯＭｅ　１.７ｇの添加の後に３時間加熱還流させ、その後、ＭＭＡ３００ｇを少量のメタノールと共に留去させる。更なる後処理のために、過剰のＭＭＡを真空回転蒸発器で５０℃及び１ｍバールで留去する。
【００６３】
収量：マクロモノマーＰＩＢＭＭ－Ｉの油溶液（１００Ｎ中の５０％）１８００ｇ。
【００６４】
例２：マクロモノマーＰＩＢＭＭ－ＩＩ（１００Ｎ中５０％）の製造
装置及び操作は例１と同じであるが、マクロアルコールＰＩＢＯＨ－ＩＩ　９００ｇを用いる。
【００６５】
収量：マクロモノマーＰＩＢＭＭ－ＩＩの油溶液１８００ｇ
例３：マクロモノマーＰＰＭＭ（１００Ｎ－オイル５０％）の製造
装置及び操作は例１と同じであるが、マクロアルコールＰＰＯＨ　９００ｇを用いる。
【００６６】
収量：マクロモノマーＰＰＭＭの油溶液１８００ｇ。
【００６７】
分散性櫛形ポリマーの製造：
例４：分散性櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－４の製造
オイル加熱浴、サーベル撹拌機、内部温度計及びN_2－導入管を備えた２００ｍｌ三首フラスコに、予め

ＭＥＭＡ	１３．２ｇ
ＰＩＢＭＭ－ＩＩ	１０５．６ｇ
１００Ｎ	１．２ｇ

を装入する。　N_2下に７５℃まで加熱の後に、ＩＮ－１　０．１ｇ及びＩＮ－２　０．１ｇからの混合物を添加し、油浴ヒーターの温度を９５℃に調節する。最初の開始剤添加の４時間後及び６時間後に、それぞれＩＮ－２　０．１３ｇを後添加し、最後の添加の後になお６時間９５℃に保持する。
【００６８】
収量：分散性櫛形ポリマーＫＰ－４の油溶液（５５％）１２０ｇ。
【００６９】
例５：分散性櫛形ポリマーＶＩ（改良剤ＫＰ－５）の製造
例４におけると同様な装置中に、予め

ＤＭＡ	９．９ｇ

ＭＥＭＡ　　３．３ｇ
ＰＩＢＭＭ－１　　１０５．６ｇ
１００Ｎ　　１．２ｇ
を装入する。　N_2下で７５℃に加熱の後に、ＩＮ－１　０．２ｇ及びＩＮ－３０．２ｇからの混合物を添加し、油浴ヒーターの温度を１０５℃に調節する。最初の開始剤添加の４時間後に、ＩＮ－３　０．１３ｇを後添加し、更に１０５℃で６時間保持する。

【００７０】

収量：分散性櫛形ポリマーＫＰ－５の油溶液（５５％）１２０ｇ。

【００７１】

例６：分散性櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－６の製造

例４におけると同様な装置中に、予め
ＢＭＡ　　９．９ｇ
ＭＥＭＡ　　３．３ｇ
ＰＩＢＭＭ－１　　１０５．６ｇ
１００Ｎ　　１．２ｇ
を装入する。更なる反応経過は例５におけると同様。

【００７２】

収量：分散性櫛形ポリマーＫＰ－６の油溶液（５５％）１２０ｇ。

【００７３】

例７：分散性櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－７の製造

例４におけると同様な装置中に、予め
ＡＭＡ－１　　３６．３ｇ
ＭＥＭＡ　　３．３ｇ
ＰＩＢＭＭ－Ｉ　　５２．８ｇ
１００Ｎ　　２７．６ｇ
を装入する。N_2下で７５℃に加熱の後に、ＩＮ－１　０．２ｇ及びＩＮ－３　０．２ｇからの混合物を添加し、油浴ヒーターの温度を１０５℃に調節し、最初の開始剤添加の４時間後にＩＮ－３　０．１３ｇを後添加し、なお、１０５℃で６時間保持する。

【００７４】

収量：分散性櫛形ポリマーＫＰ－７の油溶液（５５％）１２０ｇ。

【００７５】

例８：分散性櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－８の製造

例４におけると同様な装置中に、予め
ＡＭＡ－１　　９．９ｇ
ＭＥＭＡ　　３．３ｇ
ＰＩＢＭＭ－Ｉ　　１０５．６ｇ
１００Ｎ　　１．２ｇ
を装入する。N_2下で７５℃に加熱の後に、ＩＮ－１　０．１０ｇ及びＩＮ－３０．１０ｇからの混合物を添加し、油浴ヒーターの温度を１０５℃に調節する。最初の開始剤添加の４時間後及び６時間後に、それぞれＩＮ－３　０．１３ｇを後添加し、最後の添加後に、なお６時間９５℃に保持する。

【００７６】

収量：分散性櫛形ポリマーＫＰ－８の油溶液（５５％）１２０ｇ。

【００７７】

例９：分散性櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－９の製造

例４におけると同様な装置中に、予め
ＡＭＡ－１　　６．６ｇ
ＶＰ　　３．３ｇ
Ｓ　　３．３ｇ
ＰＩＢＭＭ－Ｉ　　１０５．６ｇ

１００Ｎ　　１．２ｇ
を装入する。　N_2下で７５℃に加熱の後に、ＩＮ－１　０．２ｇ及びＩＮ－３０．２ｇからの混合物を添加し、油浴ヒーターの温度を１０５℃に調節する。最初の開始剤の添加の４時間後及び６時間後に、それぞれＩＮ－３　０．１３ｇを後添加し、最後の添加の後、なお９５℃で６時間保持する。
【００７８】
収量：分散性櫛形ポリマーＫＰ－９の油溶液（５５％）１２０ｇ。
【００７９】
例１０：分散性櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－１０の製造
例４と同様な装置中に、予め
ＡＭＡ－２　　９．９ｇ
ＭＥＭＡ　　３．３ｇ
ＰＩＢＭＭ－ＩＩ　１０５．６ｇ
１００Ｎ　　１．２ｇ
を装入する。　更なる操作は例９におけると同様。
【００８０】
収量：分散性櫛形ポリマーＫＰ－１０の油溶液（５５％）１２０ｇ。
【００８１】
例１１：分散性櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－１１の製造
例４におけると同様な装置中に、予め
ＡＭＡ－１　　６．６ｇ
ＭＥＭＡ　　６．６ｇ
ＰＩＢＭＭ－ＩＩ　１０５．６ｇ
１００Ｎ　　１．２ｇ
を装入する。　N_2下で７５℃に加熱の後に、ＩＮ－１　０．２ｇ及びＩＮ－２０．２ｇからの混合物を添加し、油浴ヒーターの温度を９５℃に調節する。最初の開始剤添加の４時間後及び６時間後に、それぞれＩＮ－２　０．１３ｇを後添加し、最後の添加の後に、なお６時間９５℃に保持する。
【００８２】
収量：分散性櫛形ポリマーＫＰ－１１の油溶液（５５％）１２０ｇ。
【００８３】
例１２：分散性櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－１２の製造
例４におけると同様な装置中に、予め
ＡＭＡ－１　　９．９ｇ
ＭＥＭＡ　　１．６５ｇ
ＶＰ　　１．６５ｇ
ＰＩＢＭＭ－Ｉ　１０５．６ｇ
１００Ｎ　　１．２ｇ
を装入する。更なる反応経過は例９と同様。
【００８４】
収量：分散性櫛形ポリマーＫＰ－１２の油溶液（５５％）１２０ｇ。
【００８５】
例１３：分散性櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－１３の製造
例４におけると同様な装置中に、予め
ＡＭＡ－２　　９．９ｇ
ＭＥＭＡ　　３．３ｇ
ＰＰＭＮ　　１０５．６ｇ
１００Ｎ　　１．２ｇ
を装入する。更なる反応経過は例９と同様。
【００８６】

収量：分散性櫛形ポリマーＫＰ－１３の油溶液（５５％）１２０ｇ。
【００８７】
例１４：分散性櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－１４の製造
例４におけると同様な装置に、予め
ＡＭＡ－１　　９．９ｇ
ＭＥＭＡ　　３．３ｇ
ＰＰＭＭ　　１０５．６ｇ
１００Ｎ　　１．２ｇ
を装入する。更なる反応経過は例１１におけると同様。
収量：分散性櫛形ポリマーＫＰ－１４の油溶液（５５％）１２０ｇ。
【００８８】
例１５：櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－１５の製造
例４におけると同様な装置中に、予め
ＡＭＡ－１　　２７．９ｇ
ＭＭＡ　　３２．１ｇ
ＰＩＢＭＭ－ＩＩ　８０．０ｇ
１００Ｎ　　４１．８ｇ
を装入する。N_2下で９０℃に加熱の後に、ＩＮ－１　０．５ｇを添加し、油浴ヒーターの温度を９０℃に調節する。最初の開始剤添加の４．５時間後及び９．５時間後に、それぞれＩＮ－１　０．２ｇを後添加する。
【００８９】
収量：櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－１５の油溶液（５５％）１８１．８ｇ。
【００９０】
例１６：櫛形ポリマーＶＩ－改良体ＫＰ－１６の製造
例４におけると同様な装置中に、予め
ＡＭＡ－１　　２６．４ｇ
Ｓ　　２６．４ｇ
ＰＩＢＭＭ－ＩＩ　２６．４ｇ
１００Ｎ　　１４．８ｇ
を装入する。　N_2下で７５℃に加熱の後、ＩＮ－１　０．３ｇ及びＩＮ－２　０．１３ｇからの混合物を添加し、油浴ヒーターの温度を９５℃に調節する。最初の開始剤添加の４時間後及び６時間後に、それぞれＩＮ－２　０．１３ｇを後添加し、最後の添加後に、なお６時間９５℃に保持する。重合終了後に１００Ｎ－オイル２６ｇで希釈する。
【００９１】
収量：櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－１６の油溶液（５５％）１２０ｇ。
【００９２】
例１７：櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－１７の製造
例４におけると同様な装置中に、予め
ＡＭＡ－１　　２６．４ｇ
Ｓ　　１３．２ｇ
ＰＩＢＭＭ－ＩＩ　５２．８ｇ
１００Ｎ　　１．６ｇ
を装入する。　更なる反応経過は、例１６と同様。
【００９３】
収量：櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－１７の油溶液（５５％）１２０ｇ。
【００９４】
例１８：櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－１８の製造
例４におけると同様な装置中に、予め
Ｓ　　１６．５ｇ
ＰＩＢＭＭ－ＩＩ　９９．０ｇ

１００Ｎ　　４．５ｇ
を装入する。N_2下で７５℃に加熱の後、ＩＮ－１　０．１３ｇ及びＩＮ－２　０．１３ｇからの混合物を添加し、油浴ヒーターの温度を９５℃に調節する。最初の開始剤添加の４時間後及び６時間後に、それぞれＩＮ－２　０．１３ｇを後添加し、最後の添加後に、なお６時間９５℃に保持する。
【００９５】
収量：櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－１８の油溶液（５５％）１２０ｇ。
【００９６】
例１９：櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－１９の製造
例４におけると同様な装置中に、予め
Ｓ　　２６．４ｇ
ＰＰＭＭ　　７９．２ｇ
１００Ｎ　　１４．４ｇ
を装入する。　N_2下で７５℃に加熱の後、ＩＮ－１　０．１３ｇ及びＩＮ－２０．１３ｇからの混合物を添加し、油浴ヒーターの温度を９５℃に調節する。最初の開始剤の添加の４時間後及び６時間後に、それぞれＩＮ－２　０．１３ｇを後添加し、最後の添加の後、なお６時間９５℃に保持する。
【００９７】
収量：櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－１９の油溶液（５５％）１２０ｇ。
【００９８】
例２０：櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－２０の製造
例４におけると同様な装置中に、予め
ＡＭＡ－１　　１３．２ｇ
Ｓ　　２６．４ｇ
ＰＩＢＭＭ－ＩＩ　　５２．８ｇ
１００Ｎ　　２７．６ｇ
を装入する。更なる反応経過は、例１９におけると同様。
【００９９】
収量：櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－２０の油溶液（５５％）１２０ｇ。
【０１００】
例２１
例４におけると同様な装置中に、予め
ＡＭＡ－１　　３０．０ｇ
Ｓ　　３０．０
ＰＩＢＭＭ－ＩＩ　　８０．０ｇ
１００Ｎ　　４１．７ｇ
を装入する。N_2下で９０℃に加熱の後にＩＮ－１　０．５ｇを添加し、油浴ヒーターの温度を９０℃に調節する。最初の開始剤添加の４．５時間後及び９．５時間後に、それぞれＩＮ－１　０．２ｇを後添加する。
【０１０１】
収量：櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－２１の油溶液（５５％）１８１．８ｇ。
【０１０２】
例２２：櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－２２の製造
例４におけると同様な装置中に、予め
ＢＭＡ　　５０．０ｇ
ＰＰＭＭ　　１００．０ｇ
１００Ｎ　　３１．８ｇ
を装入する。Ｎ２下で９０℃に加熱の後に、ＩＮ－１　０．７ｇを添加し、油浴ヒーターの温度を９０℃に調節する。最初の開始剤の添加の４．５時間後及び９．５時間後に、それぞれＩＮ－１　０．２ｇを後添加する。

【０１０３】
収量：櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－２２の油溶液（５５％）１８１．８ｇ。
【０１０４】
例２３：櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－２３の製造
例４におけると同様な装置中に、予め
ＢＭＡ　　５０．０ｇ
ＰＰＭＭ　　１００．０ｇ
１００Ｎ　　５０．０ｇ
を装入する。N_2下で９０℃に加熱の後ＩＮ－１　０．９ｇを添加し、油浴ヒーターの温度を９０℃に調節する。最初の開始剤添加の４．５時間後及び９．５時間後に、それぞれＩＮ－１　０．２ｇを後添加する。
【０１０５】
収量：櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－２３の油溶液（５０％）２００ｇ。
【０１０６】
櫛形ポリマーＶＩ－改良剤の特性付け：
櫛形ポリマーＶＩ－改良剤の分散作用を、実験室テストで検査した。トルオール／水－乳化テスト（＝Ｔ／Ｗ－テスト）を用いて、分散性ＶＩ－改良剤の界面活性；即ち、油－エマルジヨン中の水の安定化能力もしくは一般的に、非極性有機媒体中の極性物質の分散能力を特性付けることができる。このＴ／Ｗ－テストは、モーターオイル中の極性スラッジの分散のためのモデルとして使用される。
【０１０７】
カーボンブラック－滴下テストを用いて、オイル中の非極性微粉砕カーボンブラックの分散能力を試験する。これは、ジーゼルモーター中のオイルのカーボンブラック粘凋化のモデルである。
【０１０８】
トルオール／水－乳化テストの実施：
その乳化作用を試験すべき添加物を、トルオール（オラセットブルーＢ２０ｐｐｍが添加されている）中に、１重量％のポリマーコンセントレートと共に溶解させる。目盛り付き２０ｍｌすり合わせ試験管中に、順次に蒸留水７ｍｌ及び１％トルオール溶液１３ｍｌを充填し、３０℃の水浴中で１５分間熱処理する。この試験管の激しい振動により、一様なエマルジヨンが得られるから、この試料を熱処理浴中に戻す。エマルジヨンがトルオール、エマルジヨン及び水の相に分離することを２４時間に渡り観察する。それに関し、５分、１０分、１００分及び２４時間に対し、相界面トルオール／エマルジヨン及び相界面エマルジヨン／水を、目盛りにより読み取る（図１のａ参照）。
【０１０９】
評価：
乳化作用の定量（％）は、図１のｂに記載の式
【０１１０】
【外１】

$$\text{乳化作用(面積\%)}=\frac{\text{面積A}}{\text{面積(A+B)}}\times 100$$

【０１１１】
に従い行う。ここで、観察時間５分～２４時間に存在するエマルジヨンの配分を、面積Ａ対合計面積Ａ＋Ｂの比により特性付け、％で示す。ここで、良好な分散性のポリマーは、＞２０％の値を示す。

【０１１２】
カーボンブラック－滴下テストの実施：
試験すべき添加物と共に、１５０Ｎ－オイル（Ｅｎｅｒｐａｒ　１１）中で、２種の基本溶液を混合する：基本溶液Ｉはポリマー０．３７５％を含有し、基本溶液ＩＩはポリマー０．７５％を含有する。各々の基本溶液で２つのカーボンブラック分散溶液を評価する（二重測定）。このために、それぞれ、１５０ｍｌの目皿中にカーボンブラック（フレームブラック、ＤＥＧＵＳＳＡ　Ｓｐｅｚｉａｌｓｃｈｗａｒｚ　４）１．５ｇ及び基本溶液５０ｇを測り入れ、その後、Ｕｌｔｒａ－Ｔｕｒｒａｘ　急速撹拌機を用いて９０００Ｕ／ｍｉｎで３０分間撹拌する。その後、各分散液から２０μｌを濾紙（Ｄｕｒｉｅｕｘ　１２２）上に滴下させる。３０℃で平らに４８時間貯蔵の後に、滴下斑点を評価する。このために、カーボンブラック斑点の直径及びそのまわりのオイル斑点の直径を測定し、その割合を％で示す：
個々の評価＝カーボンブラック斑点φ／オイル斑点φ×１００％
この滴下テストの総合評価は、４回の個々の評価のパーセントの合計としてしめす。劣悪なカーボンブラック分散性を有する製品は、約７０％以下の総合評価を示し、良好な煤分散性を有する製品は、≧１３０％の総合評価を示す。
【０１１３】
分散性櫛形ポリマーＶＩ－改良剤の作用：
第Ｉ表は、分散性櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－４～ＫＰ－１４の化学的組成及び粘度データ、及びそれらの実験室分散テストによる評価を示している。全ての製品は、カーボンブラック滴下テストで良好な作用を示し、それに伴い微粉砕カーボンブラックの安定化能力を示している。特にジーゼルオイル中で使用するためには、これらの分散性櫛形ポリマーによりカーボンブラック粘凋化の良好な制御が期待できる。
【０１１４】
更に、分散性櫛形ポリマーＫＰ－４、ＫＰ－８、ＫＰ－１０及びＫＰ－１１は、Ｔ／Ｗ－テストによる高い界面活性を示し、従って、極性モーターオイルスラッジの分散のためにも好適である。
【０１１５】
非分散性の櫛形ポリマーＶＩ－改良剤の作用：
第２表は、櫛形ポリマーＶＩ－改良剤ＫＰ－１５～ＫＰ－２３の化学的組成、粘度データ及び剪断安定性並びに線状ＰＭＭＡをベースとする慣用のＶＩ－改良剤との比較を示す。同じ粘凋化作用ＫＶ１００で、櫛形ポリマーＶＩ－改良剤は、高い剪断安定性、即ち線状ＰＡＭＡよりも低いＰＳＳＩを示す。比較可能なＰＳＳＩを有する生成物との比較の際に、櫛形ポリマーＶＩ－改良剤は、高い粘凋化作用及びそれに伴い、使用のために線状ＰＡＭＡ－ＶＩ－改良剤に比べてポリマー節約効果を示す。更に、櫛形ポリマーＶＩ－改良剤は、部分的に、ＫＰ－２２とＰＡＭＡ－ＶＩ－改良剤Ｉ、ＩＩ及びＩＩＩとの比較から明らかなような明白な高いＶＩ－値を示す。
【０１１６】
【表１】

【0117】
【表2】

第1表：分散性櫛形ポリマー－－VI－改良剤

例	ポリマーの組成 モノマー重量%	重量% 添加物のポリマー含分	粘度データ ポリマー5重量%含有150N－測定油中の溶液 KV40 *) (mm²/s)	KV100 *) (mm²/s)	VI B #)	分散テストの評価 T/W- テスト	カーボンブラック滴加－テスト
KP-4	(PIBMM-II) - MEMA 80 - 20	55	62,8	9,88	142	56 %	142 %
KP-5	(PIBMM-I) - DMA - MEMA 80 - 15 - 5	55	71,9	11,17	147	1 %	140 %
KP-6	(PIBMM-I) - BMA - MEMA 80 - 15 - 5	55	61,4	10,10	151	11 %	135 %
KP-7	(PIBMM-I) - (AMA-1) - MEMA 40 - 55 - 5	55	108,8	11,97	99	0 %	138 %
KP-8	(PIBMM-I) - (AMA-1) - MEMA 80 - 15 - 5	55	104,5	16,12	166	19 %	148 %
KP-9	(PIBMM-I) - (AMA-1) - S - VP 80 - 10 - 5 - 5	55	92,5	13,70	150	3 %	157 %
KP-10	(PIBMM-II) - (AMA-2) - MEMA 80 - 15 - 5	55	98,4	14,98	160	31 %	152 %
KP-11	(PIBMM-II) - (AMA-1) - MEMA 80 - 10 - 10	55	97,5	15,69	172	24 %	156 %
KP-12	(PIBMM-I) - (AMA-1) - VP - MEMA 80 - 15 - 2,5 - 2,5	55	70,0	10,32	133	8 %	164 %
KP-13	(PPMM) - (AMA-2) - MEMA 80 - 15 - 5	55	120,0	18,04	168	1 %	148 %
KP-14	(PPMM) - (AMA-1) - MEMA 80 - 15 - 5	55	116,2	17,36	164	6 %	161 %

*) 動的粘度 :ASTM D 445
#) 粘度指数 VI B: DIN ISO 2909

第２表：非分散性櫛形ポリマー－Ⅵ－改良剤

例	ポリマーの組成 モノマー重量%	重量% 添加物のポリマー含分	粘度データ ポリマー５重量%含有１５０ N－測定油中の溶液 KV40 *) (mm²/s)	KV100 *) (mm²/s)	VI B #)	PSSI ≠) DIN 51382 (30サイクル)	ASTM-D93 B
KP-15	(PIBMM-II) - (AMA-1) - MMA 40 - 27,9 - 32,1	55	66,2	12,56	192	12,4	
KP-16	(PIBMM-II) - (AMA-1) - S 20 - 40 - 40	55	70,9	11,90	164	11,3	
KP-17	(PIBMM-II) - (AMA-1) - S 40 - 40 - 20	55	86,4	13,79	163	18,2	
KP-18	(PIBMM-II) - S 75 - 25	55	68,7	10,43	139	3,5	15,8
KP-19	(PPMM) - S 60 - 40	55	73,6	12,57	171	13,4	29,2
KP-20	(PIBMM-II) - (AMA-1) - S 40 - 20 - 40	55	62,7	10,51	157		15,5
KP-21	(PIBMM-II) - (AMA-1) - S 40 - 30 - 30	55	78,4	12,54	159	10,2	29,2
KP-22	(PPMM) - BMA 50 - 50	55	75,9	15,83	223	24,9	
KP-23	(PPMM) - BMA 50 - 50	50	66,6	12,87	197	16,6	

比較：慣用の線状ＰＡＭＡ－Ⅵ－改良剤

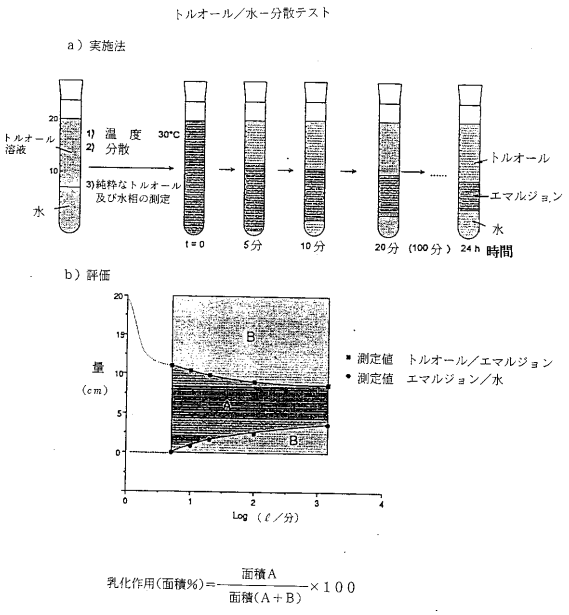
	I		70,0	12,87	187	24	45
	II		64,0	11,55	177	14	37
	III					6	28

≠) PSSI = 永久剪断安定性指数　DIN 51382: ボッシュポンプ 30サイクルASTM-D93　B: 超音波法
*) 動的粘度 ASTM D 445
#) 粘度指数 VI B: DIN ISO 2909

【図面の簡単な説明】

【図１】トルオール／水－分散性テストを実施する方法及び評価を説明している図。

【図１】



$$\text{乳化作用(面積\%)} = \frac{\text{面積A}}{\text{面積(A+B)}} \times 100$$

フロントページの続き

(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(72)発明者 クレメンス アウシュラ
ドイツ連邦共和国 マインツ アム ユーゲントヴェルク 7
(72)発明者 ユルゲン オマイス
ドイツ連邦共和国 ビッケンバッハ エルンストールートヴィッヒーヴェーク 48アー
(72)発明者 ホルスト ペンネヴィス
ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット デーラーホセーヴェーク 21

合議体
審判長 井出 隆一
審判官 山本 昌広
審判官 宮坂 初男

(56)参考文献 特表平９－５０２４６７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08F 290/00-290/14
C08F 299/00-299/08