

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-507228

(P2017-507228A)

(43) 公表日 平成29年3月16日(2017.3.16)

(51) Int.Cl.

C08L 33/04 (2006.01)  
C08F 220/10 (2006.01)

F 1

C08L 33/04  
C08F 220/10

テーマコード(参考)

4 J 002  
4 J 100

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 66 頁)

(21) 出願番号 特願2016-565567 (P2016-565567)  
 (86) (22) 出願日 平成27年1月26日 (2015.1.26)  
 (85) 翻訳文提出日 平成28年9月23日 (2016.9.23)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2015/051517  
 (87) 國際公開番号 WO2015/110642  
 (87) 國際公開日 平成27年7月30日 (2015.7.30)  
 (31) 優先権主張番号 1450654  
 (32) 優先日 平成26年1月27日 (2014.1.27)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 505036674  
 トータル・マーケティング・サービス  
 フランス国, エフ-92800 プテオ,  
 クール ミッシュュレ, 24

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱会合性で交換可能な共重合体、およびこれを含む組成物

## (57) 【要約】

【課題】本発明は、会合性 (associative) で交換可能な(exchangeable)ポリマーに関する。

【解決手段】本発明は、ジオール基により官能化された少なくとも 1 種のモノマーの共重合による少なくとも 1 種の共重合体 A 1 と、少なくとも 2 つのボロン酸エステル官能基を含む少なくとも 1 種の化合物 A 2 との混合に起因する組成物である。使用する化合物 A 1 と A 2 の割合に依存して、大きく異なるレオロジー特性 (流動特性) を有している。

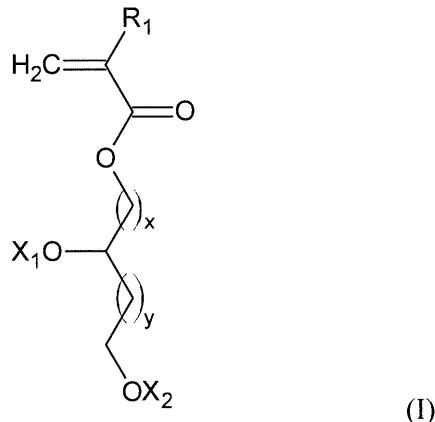
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

○一般式 (I) の少なくとも 1 種の第 1 のモノマー M 1、および一般式 (II) の少なくとも 1 種の第 2 のモノマー M 2 との共重合に起因する統計共重合体 A 1 :

## 【化 1】



10

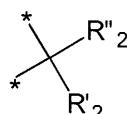
20

式中、

- $R_1$  は、 - H、 -  $C H_3$  および -  $C H_2 - C H_3$  によって形成された群から選択され ;
- $x$  は 2 から 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 ;
- $X_1$  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、ter-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によって形成された群から選択され ;  
あるいは、
- $X_1$  および  $X_2$  は、酸素原子とともに、次式の架橋構造を形成し、

30

## 【化 2】

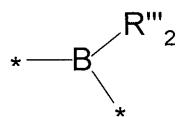


式中 :

- 星 (\*) は、酸素原子に対する結合を表わし、
- $R'_{2,2}$  および  $R''_{2,2}$  は、同一または異なって、水素および  $C_{1-11}$  アルキル基（好ましくはメチル）によって形成された群から選択され ;  
あるいは、
- $X_1$  および  $X_2$  は、酸素原子と次式のボロン酸エステルを形成し、

40

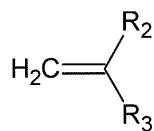
## 【化3】



式中：

- 星（\*）は、酸素原子に対する結合を表わし、
- $R'''_2$  は、 $C_6 - C_{1-8}$  アリール基、 $C_7 - C_{1-8}$  アラルキル基、および $C_2$
- $C_{1-8}$  アルキル基（好ましくは $C_6 - C_{1-8}$  アリール基）によって形成された群から選択され；

## 【化4】



(II)

10

20

式中：

- $R_2$  は、-H、-CH<sub>3</sub> および-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> によって形成された群から選択され、
- $R_3$  は、 $C_6 - C_{1-8}$  アリール基、 $R'''_3$  によって置換された $C_6 - C_{1-8}$  アリール基、-C(O)-O-R'''<sub>3</sub>、-O-R'''<sub>3</sub>、-S-R'''<sub>3</sub> および-C(O)-N(H)-R'''<sub>3</sub>（ここで、 $R'''_3$  は $C_1 - C_{3-0}$  アルキル基）によって形成された群から選択され；

および

- 少なくとも2つのボロン酸エステル官能基を含む化合物A2、  
ヒを少なくとも含む混合物に起因する組成物。

30

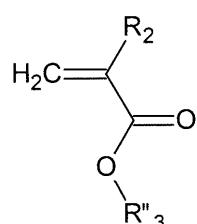
## 【請求項2】

請求項1による組成物であって、前記統計共重合体A1は、少なくとも1種のモノマーM1、および異なる $R_3$ 基を有する少なくとも2種のモノマーM2の共重合に起因する、組成物。

## 【請求項3】

請求項2による組成物であって、モノマーM2のうちの1つは一般式(II-A)を有している：

## 【化5】



(II-A)

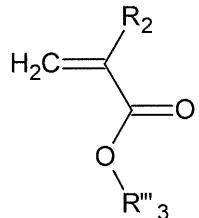
40

式中：

- $R_2$  は、-H、-CH<sub>3</sub> および-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> によって形成された群から選択され

50

；  
 -  $R''_3$  は  $C_1 - C_{14}$  アルキル基であり、  
 および  
 別のモノマー M 2 は一般式 (II-B) を有している：  
 【化 6】



(II-B)

10

式中：

-  $R_2$  は、 - H、 -  $CH_3$  および -  $CH_2 - CH_3$  によって形成された群から選択され  
 ；  
 -  $R''_3$  は  $C_{15} - C_{30}$  アルキル基である、組成物。

【請求項 4】

20

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項による組成物であって、前記統計共重合体 A 1 の側鎖が、  
 8 ~ 20 個の炭素原子（好ましくは 9 ~ 15 個の炭素原子）による平均長さを有している  
 、組成物。

【請求項 5】

20

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項による組成物であって、前記統計共重合体 A 1 は、 1 ~ 3  
 0 % (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、組成物。

【請求項 6】

30

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項による組成物であって、前記統計共重合体 A 1 は、 100  
 ~ 2000 (好ましくは 150 ~ 1000) の数平均重合度を有している、組成物。

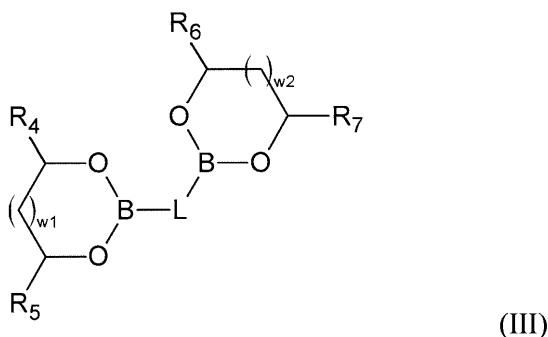
【請求項 7】

30

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項による組成物であって、前記統計共重合体 A 1 は、 1.0  
 5 ~ 3.75 (好ましくは 1.10 ~ 3.45) の多分散指数 (PDI) を有している、組成物。

【請求項 8】

請求項 1 による組成物であって、化合物 A 2 は式 (III) の化合物である：  
 【化 7】



(III)

40

式中：

-  $w_1$  および  $w_2$  は、同一または異なって、0 と 1 の間で選択された整数であり；

50

-  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  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選択され；

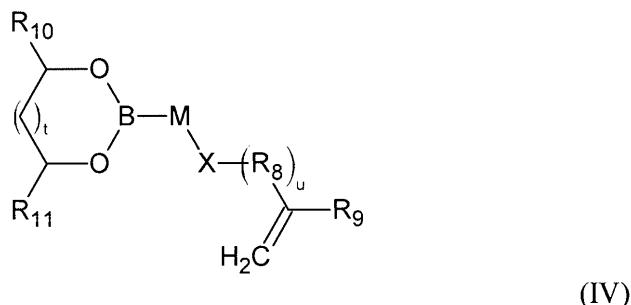
-  $L$  は二価の連結基で、 $C_6$  ~  $C_{18}$  アリール基、 $C_6$  ~  $C_{18}$  アラルキル基および  $C_2$  ~  $C_{24}$  炭化水素含有鎖によって形成された群から選択される、組成物。

【請求項 9】

請求項 1 による組成物であって、化合物 A 2 は、式 (IV) の少なくとも 1 種のモノマー M 3 と、一般式 (V) の少なくとも 1 種の第 2 のモノマー M 4 との共重合に統計共重合体である：

【化 8】

10



20

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  $R_8$  は同一または異なって、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  $C_2$  ~  $C_{24}$  アルキル基（好ましくは  $C_6$  ~  $C_{18}$  アリール基）によって形成された群から選択され、

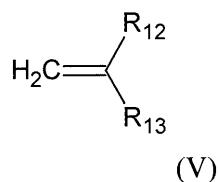
-  $X$  は、 $-O-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-N(H)-$ 、 $-N(H)-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-N(H)-$ 、 $-N(R'_4)-$  および  $-O-$ （ここで  $R'_4$  は 1 ~ 15 個の炭素原子を含む炭化水素含有鎖）によって形成された群から選択された官能基であり；

-  $R_9$  は、 $-H$ 、 $-CH_3$  および  $-CH_2-CH_3$  によって形成された群から選択され；

-  $R_{10}$  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によって形成された群から選択され；

【化 9】

30



40

式中：

-  $R_{12}$  は、 $-H$ 、 $-CH_3$  および  $-CH_2-CH_3$  によって形成された群から選択され、

-  $R_{13}$  は、 $C_6$  ~  $C_{18}$  アリール基、 $R'_1$  ~  $R'_3$  によって置換された  $C_6$  ~  $C_{18}$  アリール基、 $-C(O)-O-R'_1$  ~  $R'_3$ 、 $-O-R'_1$  ~  $R'_3$ 、 $-S-R'_1$  ~  $R'_3$  および  $-C(O)-N(H)-R'_1$  ~  $R'_3$  基（ここで、 $R'_1$  ~  $R'_3$  は  $C_1$  ~  $C_{25}$  アルキル基である）によって

50

形成された群から選択される、組成物。

【請求項 1 0】

請求項 9 による組成物であって、 $R_{10}$ 、M、X、および( $R_8$ )<sub>u</sub>（ここで、uは、一般式（IV）のモノマーのうちの、0または1に等しい）の連続によって形成された鎖は、8～38（好ましくは10～26）個の炭素原子の総数を有している、組成物。

【請求項 1 1】

請求項 9～10 のいずれか一項による組成物であって、前記共重合体 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している、組成物。

【請求項 1 2】

請求項 9～11 のいずれか一項による組成物であって、前記共重合体 A 2 は、モル百分率 0.25～20%（好ましくは1～10%）で、前記共重合体中に式（IV）のモノマーを有している、組成物。

【請求項 1 3】

請求項 9～12 のいずれか一項による組成物であって、前記共重合体 A 2 は、50～1500（好ましくは80～800）の数平均重合度を有している、組成物。

【請求項 1 4】

請求項 9～13 のいずれか一項による組成物であって、前記共重合体 A 2 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、組成物。

【請求項 1 5】

請求項 1～14 のいずれか一項による組成物であって、前記共重合体 A 1 の量は、組成物の総重量に対して 0.1～50 重量% の範囲である、組成物。

【請求項 1 6】

請求項 1～15 のいずれか一項による組成物であって、前記化合物 A 2 の量は、組成物の総重量に対して 0.1～50 重量% の範囲である、組成物。

【請求項 1 7】

請求項 1～16 のいずれか一項による組成物であって、共重合体 A 1 と化合物 A 2 の重量による比率（比率 A 1 / A 2 ）が、0.005～200（好ましくは0.05～20、さらに好ましくは0.1～10）である、組成物。

【請求項 1 8】

請求項 1～17 のいずれか一項による組成物であって、ポリマー、色素、染料、充填剤、可塑剤、ファイバ、酸化防止剤、潤滑剤用添加剤、相溶化剤、消泡剤、分散性の添加剤、接着促進剤および安定化剤によって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、組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジオール基により官能化された少なくとも 1 種のモノマーの共重合による少なくとも 1 種の共重合体 A 1 と、少なくとも 2 つのボロン酸エステル官能基を含む少なくとも 1 種の化合物 A 2 との混合に起因する組成物に関する。前記組成物は、使用する化合物 A 1 と A 2 の割合に依存して、大きく異なるレオロジー特性（流動特性）を有している。

【0002】

本発明の技術分野は、会合性（associative）で交換可能な(exchangeable)ポリマーに関する。

【背景技術】

【0003】

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。

10

20

30

40

50

## 【0004】

これらの高分子量ポリマーは、低分子量の同じタイプのポリマーに対して、永久せん断強さ(permanent shear strength)が低いという欠点を有している。高分子量ポリマーが有するせん断に関する制約により、高分子の開裂が引き起こされる。このように劣化したポリマーは、もはや増粘化する特性を有していない。また、このようなポリマーを含んでいる溶液の粘度は不可逆的に減少する。永久せん断強さの損失により、高分子量ポリマーを有する溶液の特性が劣化する。

## 【0005】

出願人は、先行技術の化合物と比較してせん断下でより安定している新規な添加剤を処方することを発明の目的とした。

10

## 【0006】

この目的は、熱可逆的に会合性であり、交換可能な新規な添加剤により達成される。本発明の、会合性(潜在的に架橋性)で交換可能な共重合体は、せん断応力に対してより安定するという長所を持つ。この特性は、2つの特定の化合物を組み合わせた使用、すなわちジオール基を有する統計共重合体(statistical copolymer)、および少なくとも2つのボロン酸エステル官能基を含む化合物に起因する。

20

## 【0007】

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、電子装置(特に柔軟なユーザー・インターフェースを得ることが望まれている装置)の生産のために使用される。これらのポリマーは合成中間物としても使用される。これらのポリマーは、発光性官能基、電子輸送性官能基などと連結(カップリング)ことにより、ポリマーの機能化を可能にする。これらの基のカップリングはホウ素原子に由来する、標準的な有機化学反応によって実行され、その反応としては、例えばスズキカップリングなどが挙げられる。しかしながら、この文献からは、これらのポリマーの他の使用についても、他の化合物との関連についても、何ら想起されていない。

20

## 【0008】

メタクリル酸メチル(MMA)モノマー、および任意にボロン酸エステルによって保護されているメタクリル酸グリセリルモノマー(メタクリル酸グリセリルのブチル・ボロン酸付加物(BBA-GMA))の共重合に起因する共重合体が、特許文献2(米国特許明細書4,401,797)から公知である。この共重合体は水の存在下でヒドロゲルを形成し、コンタクトレンズの製造に使用される。しかしながら、潤滑剤組成物の分野でのこの共重合体の使用や、他の化合物との交換可能な化学結合による関連性については想起されない。

30

## 【0009】

特許文献3(EP 0570073)は、加えられることにより潤滑組成物の粘度指数を改善する添加剤を開示する。この添加剤は、1-(メタクリロイルエトキシ)-4,6-トリメチル-ジオキサボリナンおよび直鎖(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)アルキルメタクリレートの重合に起因する共重合体である。この添加剤は、一般式B(OR)<sub>3</sub>(Rは、アルキル基またはアリール基)によって表わすことができるホウ酸エステル化合物の一群に属している。この添加剤は、一般式R-B(OR)<sub>2</sub>(Rはアルキル基、あるいはアリール基)によって表わすことが可能であるボロン酸エステル化合物の一群に属していない。この添加剤は、交換可能な化学結合を介して他の化合物と会合することができない。

40

## 【0010】

出願人は、先行技術のポリマーと比較して、溶液の粘度を増加させることを可能にする新規なポリマーの合成を発明の目的とした。特に、出願人の目的は、新規なレオロジー性添加剤を供給することであり、先行技術の溶液およびポリマー型レオロジー性添加剤の挙動と比較して、この添加剤が溶液(特に疎水性の溶液)に導入される場合、その挙動は、温度変化に関して反対の挙動となる。

## 【0011】

50

この目的は、新規なレオロジー性添加剤のおかげで達成され、新規なレオロジー性添加剤は、熱可逆的な方式で、会合可能（必要に応じてゲルが形成される）であり、また化学結合を交換することが可能である。本発明の添加剤は、温度が増加する場合に、これを含む溶液の粘度を増加させるという長所を持つ。

## 【0012】

第1に、出願人は、Sigma-Aldrich（登録商標）により上市されるメタクリル酸ソルケタールのような商用化合物から、ジオール基を有する共重合体を合成することを試みた。

## 【0013】

しかしながら、このモノマーの使用はいくつかの欠点を示す：

- 購入代金が高い；
- メタクリル酸ソルケタールユニットおよびメタクリル酸2,3-ジヒドロキシプロピルユニット（ソルケタール基の脱保護に起因する）の極性により、無極性媒体中の共重合体の溶解度が制限される；
- ペンダント・ジオール基は、共重合体において到達（access）するのが難しい；
- 共重合体の性質によって、モノマーがすでに重合したものの脱保護は困難であり、および/またはゲルの生成に結びつくことがありうる。

## 【0014】

したがって、出願人は、上述の欠点を克服し、ジオール基を有する新規な統計共重合体の合成を目的とした。

## 【0015】

この目的は、以下に記載するように、新規なポリマーである、一般式（I）の少なくとも1種のモノマーM1で構成されたポリジオール統計共重合体A1により達成される。

## 【0016】

本発明のポリジオール統計共重合体A1は特に次の長所を持つ：

- すでに重合し、保護されたジオール基の到達性（accessibility）が良好であるため、脱保護がより簡便である；
- 無極性媒体においてより容易に可溶である；
- これらのポリマーは適応性を有しており、これらのポリマーは特性を変化させて外部刺激に応答することができる；
- これらのポリマーは、例えば、熱可逆的な方式で、（特に、無極性媒体中において）会合することができるとともに、少なくとも2つのボロン酸エステル官能基を有している化合物と交換することができる。

## 【0017】

第2に、出願人は、商用化合物（Sigma-Aldrich（登録商標）によって上市された4-ビニルフェニルボロン酸など）から、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を合成することを試みた。

## 【0018】

しかしながら、この化合物の使用はいくつかの欠点を示す：

- 疎水性の媒体中のこれらのモノマーの重合は、ゲルの生成に結びつき、それは希望の用途に適合しない；
- 4-ビニルフェニルボロン酸基を含んでいる共重合体は、疎水性の媒体において温度に安定的ではなく、ゲルを生成する。

## 【0019】

したがって、出願人は、さらに、少なくとも2つのボロン酸エステル官能基（これにより上述の欠点が克服される）を有する新規な化合物の合成を目的とした。

## 【0020】

この目的は、後述するように、一般式（III）の少なくとも2つのボロン酸エステル官能基を有している新規な化合物、または一般式（IV）の少なくとも1種のモノマーM3で構成された新規な化合物により達成される。

## 【0021】

10

20

30

40

50

少なくとも 2 つのボロン酸エステル官能基を有している本発明の化合物は、特に、以下の長所を持つ：

- 化合物の合成が単純で安い；
- 化合物は、疎水性媒体（特に無極性の疎水性媒体）に可溶である；
- 化合物は重合中にゲルを形成しない；
- 化合物は疎水性の媒体において温度に安定的であり、ゲルの生成に結びつかない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0022】

【特許文献 1】 WO 2013 / 147795

10

【特許文献 2】 米国特許明細書 4,401,797

【特許文献 3】 EP 0570073

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

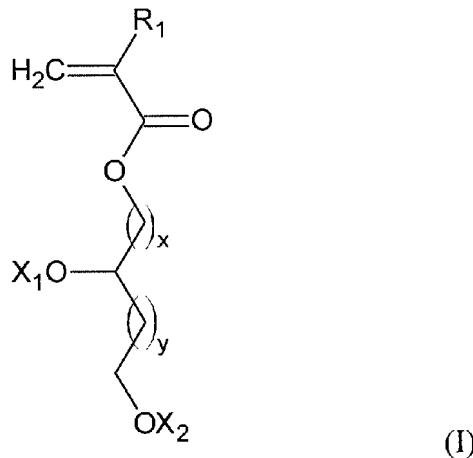
したがって、本発明の主題は以下の混合物に起因する組成物である。

○一般式 (I) の少なくとも 1 種の第 1 のモノマー M 1、および一般式 (II) の少なくとも 1 種の第 2 のモノマー M 2 との共重合に起因する統計共重合体 A 1：

【0024】

【化 1】

20



30

【0025】

式中、

- $R_1$  は、-H、-CH<sub>3</sub> および-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> によって形成された群から選択され；
- $x$  は 2 から 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；

40

【0026】

-  $X_1$  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によって形成された群から選択され；

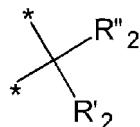
【0027】

あるいは、

- $X_1$  および  $X_2$  は、酸素原子とともに、次の式の架橋構造を形成し、

【0028】

## 【化2】



## 【0029】

式中：

10

- 星（\*）は、酸素原子に対する結合を表わし、
- $R'_{\cdot 2}$  および  $R''_{\cdot 2}$  は、同一または異なって、水素原子および  $C_{\cdot 1} - C_{\cdot 1}$  アルキル（好ましくはメチル）によって形成された群から選択され、

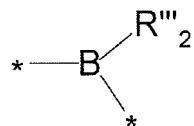
## 【0030】

あるいは、

- $X_{\cdot 1}$  および  $X_{\cdot 2}$  は、酸素原子とともに次式のボロン酸エステルを形成し、

## 【0031】

## 【化3】



20

## 【0032】

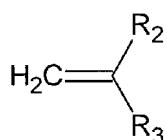
式中：

30

- 星（\*）は、酸素原子に対する結合を表わし、
- $R'_{\cdot \cdot \cdot 2}$  は、 $C_{\cdot 6} - C_{\cdot 1}$  アリール基、 $C_{\cdot 7} - C_{\cdot 1}$  アラルキルおよび  $C_{\cdot 2} - C_{\cdot 1}$  アルキル基（好ましくは  $C_{\cdot 6} - C_{\cdot 1}$  アリール基）によって形成された群から選択され；

## 【0033】

## 【化4】



(II)

## 【0034】

40

式中：

- $R_{\cdot 2}$  は、-H、-CH<sub>3</sub> および -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> によって形成された群から選択され、
- $R_{\cdot 3}$  は、 $C_{\cdot 6} - C_{\cdot 1}$  アリール基、 $R'_{\cdot 3}$  によって置換された  $C_{\cdot 6} - C_{\cdot 1}$  アリール基、-C(O)-O-R'<sub>3</sub>、-O-R'<sub>3</sub>、-S-R'<sub>3</sub> および -C(O)-N(H)-R'<sub>3</sub>（ここで、 $R'_{\cdot 3}$  は  $C_{\cdot 1} - C_{\cdot 3}$  アルキル基）によって形成された群から選択され；

および

## 【0035】

- 少なくとも 2 つのボロン酸エステル官能基を含む化合物 A<sub>2</sub>、とを少なくとも含む混合

50

物。

【0036】

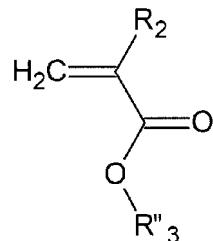
一変形態様では、統計共重合体A1は、少なくとも1種のモノマーM1、および異なるR<sub>3</sub>基を有している、少なくとも2種のモノマーM2の共重合に起因する。

【0037】

好ましくは、モノマーM2のうちの1つは一般式(II-A)を有している：

【0038】

【化5】



(II-A)

10

【0039】

式中：

- R<sub>2</sub>は、-H、-CH<sub>3</sub>および-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>によって形成された群から選択され  
；

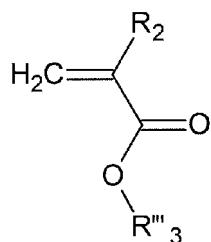
- R''<sub>3</sub>はC<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>アルキル基である；

【0040】

および、別のモノマーM2は一般式(II-B)を有している：

【0041】

【化6】



(II-B)

30

【0042】

式中：

- R<sub>2</sub>は、-H、-CH<sub>3</sub>および-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>によって形成された群から選択され  
；

- R''<sub>3</sub>はC<sub>15</sub>-C<sub>30</sub>アルキル基である。

【0043】

好ましくは、上述の統計共重合体A1は、単独でまたは組み合わせた性質として、以下の特性を1つ以上含む：

・共重合体の側鎖は、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；

・前記共重合体中の式(I)のモノマーM1のモル百分率が1~30%(好ましくは5~25%)、より好ましくは9~21%)の範囲である；

・数平均重合度は、100~2000(好ましくは150~1000)の範囲であり；

・多分散指数(PDI)は1.05~3.75(好ましくは1.10~3.45)の範囲である。

40

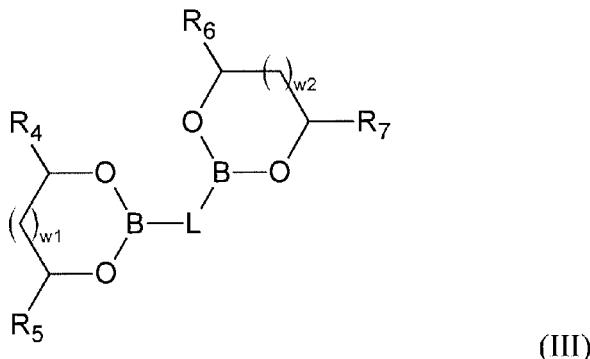
50

## 【0044】

一変形態様では、化合物A2は式(III)の化合物である：

## 【0045】

## 【化7】



## 【0046】

式中：

- $w_1$  および  $w_2$  は、同一または異なって、0と1の間で選択された整数であり；
- $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  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によって形成された群から選択され；
- $L$  は二価の連結基で、 $C_6 - C_{1-8}$  アリール基、 $C_6 - C_{1-8}$  アラルキル基および $C_2 - C_{2-4}$  炭化水素含有鎖によって形成された群から選択される。

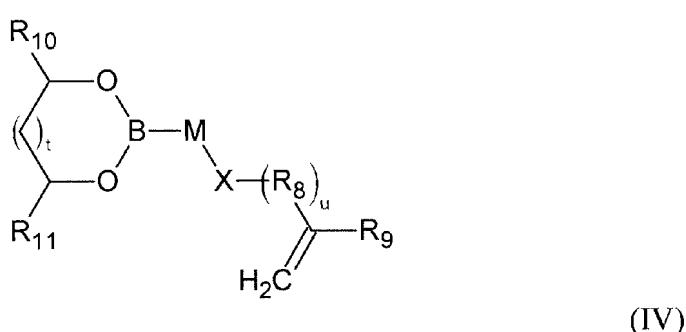
20

## 【0047】

別の変形態様では、化合物A2は、式(IV)の少なくとも1種のモノマーM3と、一般式(V)の少なくとも1種の第2のモノマーM4との共重合に起因する統計共重合体である：

## 【0048】

## 【化8】



30

## 【0049】

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  $R_8$  は同一または異なって、二価の連結基であり、 $C_6 - C_{1-8}$  アリール基、 $C_7 - C_{2-4}$  アラルキル基および $C_2 - C_{2-4}$  アルキル基（好ましくは $C_6 - C_{1-8}$  アリール基）によって形成された群から選択され、
- $X$  は、 $-O-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-N(H)-$ 、 $-N(H)-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-N(H)-$ 、 $-N(R'_{4-})-$ 、および $-O-$ によって形成された群から選択された官能基であり（ここで  $R'_{4-}$  は1~15個の炭素原子を含む炭化水

40

50

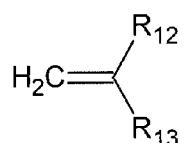
素含有鎖である) ;

-  $R_9$  は、 - H、 -  $CH_3$  および -  $CH_2 - CH_3$  によって形成された群から選択され ;

-  $R_{10}$  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によって形成された群から選択され ;

【0050】

【化9】



(V)

10

【0051】

式中 :

-  $R_{12}$  は、 - H、 -  $CH_3$  および -  $CH_2 - CH_3$  によって形成された群から選択され、

-  $R_{13}$  は、  $C_6 - C_{18}$  アリール基、 $R'_{13}$  によって置換された  $C_6 - C_{18}$  アリール基、-  $C(O) - O - R'_{13}$ 、-  $O - R'_{13}$ 、-  $S - R'_{13}$  および -  $C(O) - N(H) - R'_{13}$  (ここで、 $R'_{13}$  は  $C_1 - C_{25}$  アルキル基である) によって形成された群から選択される。

【0052】

好ましくは、上述する組成物は、単独でまたは組み合わせて、以下の特性を 1 つ以上含む :

・一般式 (IV) 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 に等しい) が連なって形成された鎖は、8 ~ 38 (好ましくは 10 ~ 26) の範囲である炭素原子総数を有し ;

・共重合体 A2 の側鎖は、8 個以上の炭素原子(好ましくは 11 ~ 16 個の炭素原子)の平均長さを有し ;

・共重合体 A2 は、前記共重合体中、式 (IV) のモノマーをモル百分率 0.25 ~ 20 % (好ましくは 1 ~ 10 %) で有し ;

・共重合体 A2 は、50 ~ 1500 (好ましくは 80 ~ 800) の範囲の数平均重合度を有し ;

・共重合体 A2 は、1.04 ~ 3.54 (好ましくは 1.10 ~ 3.10) の多分散指数 (PDI) を有し ;

・組成物中の共重合体 A1 の量は、組成物の総重量に対して 0.1 重量 % から 50 重量 % の範囲であり ;

・組成物中の化合物 A2 の量は、組成物の総重量に対して 0.1 重量 % から 50 重量 % の範囲であり ;

・共重合体 A1 と化合物 A2 の間の重量による比率(比率 A1 / A2)は、0.005 ~ 200 (好ましくは 0.05 ~ 20、より好ましくは 0.1 ~ 10) の範囲であり ;

・組成物は、ポリマー、色素、染料、充填剤(フィラー)、可塑剤、ファイバ、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化剤によって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。

【図面の簡単な説明】

【0053】

20

30

40

50

【図1】図1は統計共重合体(P1)、グラジエント共重合体(P2)およびブロックコポリマー(P3)を図解的に示し；ここで各円はモノマー・ユニットを示す。モノマー間の化学構造の差は、異なる色(白灰色/黒)によって図示される。

【図2】図2は櫛形コポリマーを図解的に示す。

【図3】図3は、テトラヒドロフラン(THF)の中の本発明による組成物の架橋を図解的に示す。

【図4】図4は、温度の関数としての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)を有している統計共重合体(2)は、エステル交換反応によってボロン酸エステル官能基(官能基B)を有している統計共重合体(1)と、熱可逆的な方式で会合することが可能である。エステル交換反応の間に交換されるボロン酸エステル官能基(官能基B)の有機基はジオールであり、黒い三日月によって表わされる。ボロン酸エステル型の化学結合(3)はジオール化合物の脱着で生ずる。

【図5】図5は、溶液(グループIIの基油中、10重量%のポリジオール統計共重合体A1-1および0.77重量%のジボロン酸エステル化合物A2-1を含む)のせん断速度(s<sup>-1</sup>、X軸)の関数として、10と110の間の異なる温度に関し、粘度(Pa.s、Y軸)の変化を示す。

【図6A】図6Aは、組成物A、B-1、C-1およびD-1の温度(、X軸)の関数として、相対粘度(単位なし、Y軸)の変化を示す。

【図6B】図6Bは、組成物A、B-2、C-2およびD-2の温度(、X軸)の関数として、相対粘度(単位なし、Y軸)の変化を示す。

【図6C】図6Cは、組成物A、B-3およびC-3の温度(、X軸)の関数として、相対粘度(単位なし、Y軸)の変化を示す。

【図6D】図6Dは、組成物A、B-4、C-4およびD-4の温度(、X軸)の関数として、相対粘度(単位なし、Y軸)の変化を示す。

【図7】図7は、組成物Eのせん断速度(s<sup>-1</sup>、X軸)の関数として、10と110の異なる温度に関し、粘度(Pa.s、Y軸)の変化を示す。

【図8】図8は、組成物A、B、C、DおよびEの温度(、X軸)の関数として、相対粘度(単位なし、Y軸)の変化を示す。

【図9】図9は、ジオールの存在下、2つのポリジオール統計ポリマー(A1-1とA1-2)および2つのボロン酸エステル統計ポリマー(A2-1とA2-2)との間での、ボロン酸エステル結合の交換反応を図解的に示す。

【図10】図10は、組成物FおよびGの温度(、X軸)の関数として相対粘度(単位なし、Y軸)の変化を示す。

【発明を実施するための形態】

【0054】

本発明の主題は熱可逆的な方式で会合性で、交換可能な化合物の組成物であり、この組成物は以下の混合物：

・後述するポリジオール統計共重合体A1(特に、後述する方法のうちの1つによって得ることが可能である共重合体)；および

・少なくとも2つのボロン酸エステル官能基を含む化合物A2；  
で少なくとも構成された混合物に起因する。

【0055】

[ポリジオール統計共重合体(統計共重合体A1)]

本発明によるポリジオール統計共重合体(A1)は、ジオール基を有する少なくとも一種の第1のモノマーM1と、少なくとも一種の第2のモノマーM2(モノマーM1と異なる化学構造を有する)との共重合に起因する。

【0056】

「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。

## 【0057】

「モノマーユニット」または「モノマー」とは、それ自身の連結で、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となる）を意味する。

## 【0058】

「統計共重合体」とは、オリゴマーまたは高分子であって、モノマーユニットのシーケンス分布が既知の統計法則に従うものを意味する。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統計共重合体であると言われる。図式的な統計ポリマー（P1）は図1で示される。モノマーユニットのポリマー鎖中の分布は、モノマーの重合性機能の反応性に依存するとともに、モノマーの相対的な濃度に依存する。本発明のポリジオール統計共重合体は、ブロックコポリマーと区別され、およびグラジエント共重合体と区別される。「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。図式的なブロックコポリマー（P3）は図1で示される。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、漸進的に移行したものである。図式的なグラジエントポリマー（P2）は図1で示される。

10

20

30

## 【0059】

「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。

## 【0060】

本出願の以下では、「B」はホウ素原子を表わす。

## 【0061】

「C<sub>i</sub> - C<sub>j</sub> アルキル」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」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。

## 【0062】

「C<sub>6</sub> - C<sub>18</sub> アリール」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。例として、C<sub>6</sub> - C<sub>18</sub> アリールは、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。

## 【0063】

「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。

## 【0064】

「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によって形成された群から選択できる。

40

## 【0065】

「R'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つの炭素原子はR'基によって置換されている基を意味する。

## 【0066】

「Hal」あるいは「ハロゲン」は、塩素、臭素、フッ素およびヨウ素によって形成さ

50

れた群から選択されたハロゲン原子を意味する。

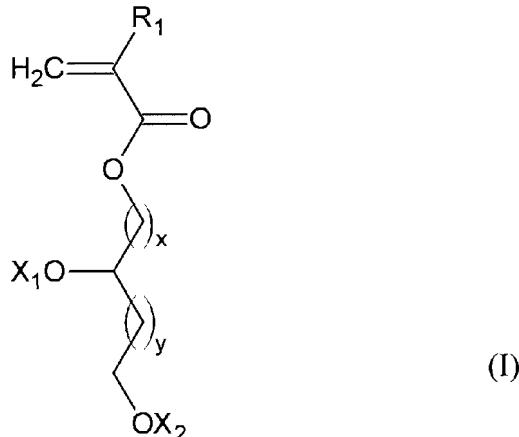
【0067】

【モノマーM1】

本発明のポリジオール統計共重合体(A1)の第1のモノマーM1は、一般式(I)を有している：

【0068】

【化10】



20

【0069】

式中：

-  $R_1$  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>) によって形成された群から選択され；

-  $x$  は2から18 (好ましくは3~8、より好ましくは4) の範囲である整数であり；

-  $y$  は0または1 (好ましくは、 $y$  は0) に等しい整数であり；

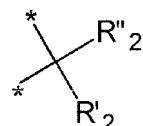
-  $X_1$  および $X_2$  は、同一または異なって、水素原子、テトラヒドロピラニル、メチルオキシメチル、tert-ブチル、ベンジル、トリメチルシリルおよびtert-ブチルジメチルシリルによって形成された群から選択され；

あるいは、

-  $X_1$  および $X_2$  は、酸素原子とともに次式の架橋を形成し：

【0070】

【化11】



【0071】

式中：

- 星(\*)は、酸素原子に対する結合を表わし、

-  $R'_2$  と  $R''_2$  は、同一または異なって、水素およびC<sub>1</sub>-C<sub>11</sub>アルキル基によって形成された群から選択され；

あるいは、

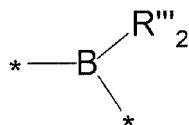
-  $X_1$  および $X_2$  は、酸素原子と次式のボロン酸エステルを形成し：

【0072】

30

40

## 【化12】



## 【0073】

式中：

- 星（\*）は、酸素原子に対する結合を表わし、
- $R''_1, R''_2$  は、 $C_6 - C_{1-8}$  アリール、 $C_7 - C_{1-8}$  アラルキルおよび $C_2 - C_{1-8}$  アルキル（好ましくは $C_6 - C_{1-8}$  アリール、より好ましくはフェニル）によって形成された群から選択される。

10

## 【0074】

好ましくは、 $R''_1$  と  $R''_2$  が  $C_1 - C_{1-11}$  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、 $C_1 - C_{1-11}$  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 $n$  - ウンデシルによって形成された群から選択される。より好ましくは、 $C_1 - C_{1-11}$  アルキル基はメチルである。

## 【0075】

好ましくは、 $R''_1, R''_2$  が  $C_2 - C_{1-8}$  アルキル基である場合、炭化水素含有鎖は直鎖である。

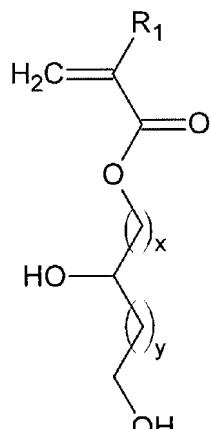
20

## 【0076】

式(I)のモノマーのうち、式(I-A)に対応するモノマーは、好ましい態様の一つを形成する：

## 【0077】

## 【化13】



(I-A)

30

## 【0078】

式中：

- $R_1$  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>）によって形成された群から選択され、
- $x$  は 2 から 18（好ましくは 3 ~ 8、より好ましくは 4）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；好ましくは、 $y$  は 0 に等しい。

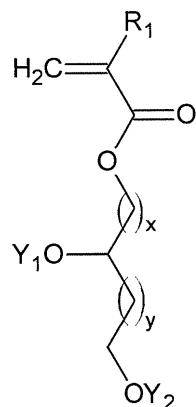
40

## 【0079】

式(I)のモノマーのうち、式(I-B)に対応するモノマーは、好ましい態様の一つを形成する：

## 【0080】

## 【化14】



(I-B)

10

## 【0081】

式中：

-  $R_1$  は、 - H、 -  $CH_3$  および -  $CH_2 - CH_3$  (好ましくは - H および -  $CH_3$ ) によって形成された群から選択され；

-  $x$  は 2 から 18 (好ましくは 3 ~ 8、より好ましくは 4) の整数であり；

-  $y$  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、ter-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によって形成された群から選択され；

あるいは、

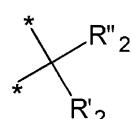
-  $Y_1$  と  $Y_2$  は、酸素原子とともに次式の架橋を形成し：

## 【0082】

## 【化15】

20

30



## 【0083】

式中：

- 星 (\*) は、酸素原子に対する結合を表わし、

-  $R'_{22}$  と  $R''_{22}$  は、同一または異なって、水素および  $C_{1-}C_{11}$  アルキル基によって形成された群から選択され；

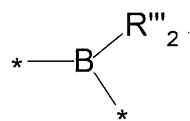
あるいは

-  $Y_1$  と  $Y_2$  は、酸素原子と次式のボロン酸エステルを形成し：

## 【0084】

40

【化 1 6】



【 0 0 8 5 】

式中：

- 星 (\*) は、酸素原子に対する結合を表わし、
  - R', '2 は、C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub>8 アリール基、C<sub>7</sub>-C<sub>1</sub>8 アラルキルおよびC<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>8 アルキル（好ましくはC<sub>6</sub>-C<sub>1</sub>8 アリール基、より好ましくはフェニル基）によって形成された群から選択される。

[ 0 0 8 6 ]

好ましくは、 $R'$  と  $R''$  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、 $n$  - ヘキシリ、 $n$  - ヘプチル、 $n$  - オクチル、 $n$  - ノニル、 $n$  - デシルおよび $n$  - ウンデシルによって形成された群から選択される。より好ましくは、 $C_1 - C_{11}$  アルキル基はメチルである。

【 0 0 8 7 】

好ましくは、 $R'$ 、 $R''$ 、 $R'''$  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。

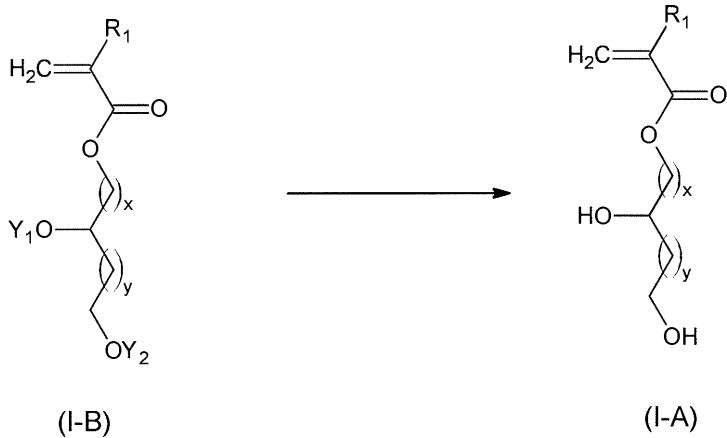
〔 0 0 8 8 〕

### [モノマ-M1の調製]

一般式 (I-A) のモノマー M1 は、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：

[ 0 0 8 9 ]

### 【化 1 7 】



### 反應式 1

【 0 0 9 0 】

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

【 0 0 9 1 】

一般式 (I - B) のモノマーのジオール基の脱保護反応は、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脱保護反応条件を適応させする方法を理解できる。

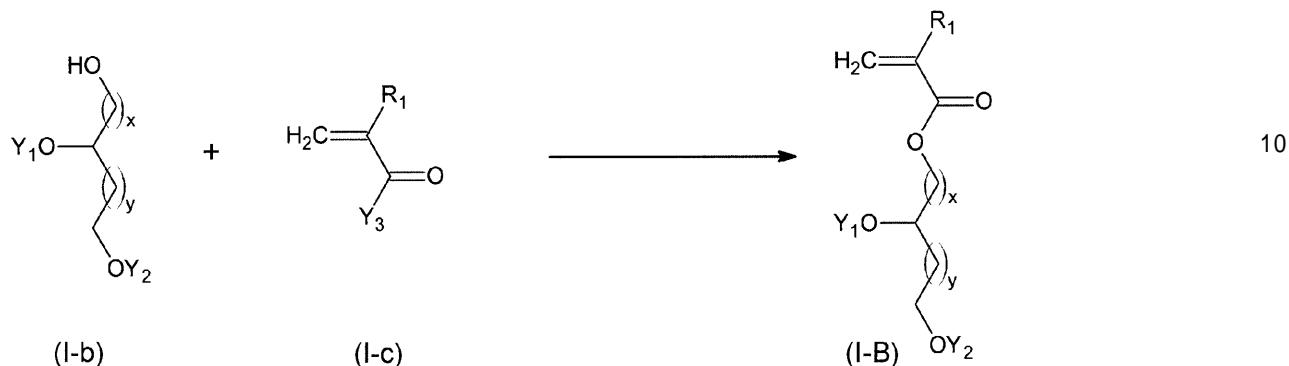
解である

【 0 0 9 2 】

一般式 (I - B) のモノマー M 1 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：

〔 0 0 9 3 〕

【化 1 8】



### 反應式 2

【 0 0 9 4 】

式中：

-  $\text{Y}_3$  は、ハロゲン原子（好ましくは塩素）、 $\text{O}\text{H}$ 、および $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}'_1$ （ここで、 $\text{R}'_1$  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 $-\text{CH}_3$ ）によって形成された群から選択される）によって形成された群から選択され；

-  $R_1$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $x$  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。

〔 0 0 9 5 〕

これらのカップリング反応(coupling reaction)は当業者に周知である。

〔 0 0 9 6 〕

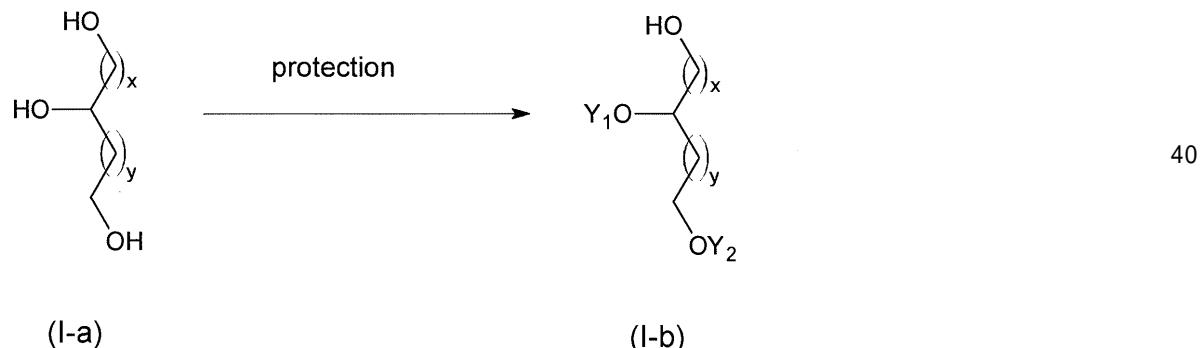
一般式 (I - c) の化合物は、Sigma-Aldrich (登録商標) または Alfa Aesar (登録商標) といった供給業者から商業上利用可能である。

【 0 0 9 7 】

一般式 (I - b) のアルコール化合物は、次の反応式 3 によるジオール基の保護 (protection) によって式 (I - a) の対応する多価アルコールから得られる：

〔 0 0 9 8 〕

【化 1 9 】



### 反應式 3

【 0 0 9 9 】

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

## 【0100】

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  $Y_2$  の官能基として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。

## 【0101】

一般式 (I-a) のポリオールは、Sigma-Aldrich (登録商標) または Alfa Aesar (登録商標) といった供給業者から商業上利用可能である。

## 【0102】

## [モノマーM2]

本発明の統計共重合体の第2のモノマーは一般式 (II) を有している：

## 【0103】

## 【化20】



10

20

## 【0104】

式中：

-  $R_2$  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>) によって形成された群から選択され；

-  $R_3$  は、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> アリール基、R'<sub>3</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>3</sub>、-O-R'<sub>3</sub>、-S-R'<sub>3</sub> および -C(O)-N(H) -R'<sub>3</sub> 基 (ここで R'<sub>3</sub> は C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> アルキル基) によって形成された群から選択される。

## 【0105】

好ましくは、R'<sub>3</sub> は、炭化水素含有鎖が直鎖である、C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> アルキル基である。

30

## 【0106】

好ましくは、R<sub>3</sub> は、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> アリール基 (好ましくは C<sub>6</sub> アリール基) および -C(O)-O-R'<sub>3</sub> (ここで R'<sub>3</sub> は C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> アルキル基) によって形成された群から選択される。

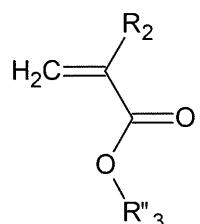
## 【0107】

式 (II) のモノマーのうち、式 (II-A) に対応するモノマーは、好ましい態様の一つを形成する。

## 【0108】

## 【化21】

40



(II-A)

## 【0109】

50

式中：

- $R_2$  は、 - H、 -  $CH_3$  および -  $CH_2 - CH_3$  (好ましくは - H および -  $CH_3$ ) によって形成された群から選択され；
- $R'''_3$  は  $C_1 - C_{14}$  アルキル基である。

【0110】

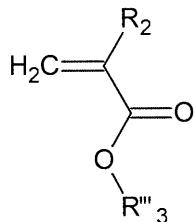
「 $C_1 - C_{14}$  アルキル基」とは、1 ~ 14 個の炭素原子を含む、飽和の直鎖または分岐鎖の炭化水素含有鎖を意味する。好ましくは、炭化水素含有鎖は直鎖である。好ましくは、炭化水素含有鎖は 4 ~ 12 個の炭素原子を含む。

【0111】

式 (II) のモノマーのうち、式 (II-B) に対応するモノマーは、さらに好ましい 10 態様の一つを形成する：

【0112】

【化22】



20

(II-B)

【0113】

式中：

- $R_2$  は、 - H、 -  $CH_3$  および -  $CH_2 - CH_3$  (好ましくは - H および -  $CH_3$ ) によって形成された群から選択され；
- $R'''_3$  は  $C_{15} - C_{30}$  アルキル基である。

【0114】

「 $C_{15} - C_{30}$  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 個の炭素原子を含む。

30

【0115】

[モノマー M 2 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る。それらは Sigma-Aldrich (登録商標) および TCI (登録商標) によって上市される。

【0116】

[好ましいポリジオール共重合体]

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

- ・ 上述する一般式 (I) の第 1 のモノマー M 1；
- ・ 上述する式 (II) の第 2 のモノマー M 2 (式中  $R_2$  は - H であり、 $R_3$  は  $C_6 - C_8$  アリール基 (好ましくは、 $R_3$  はフェニル基) である)。

【0117】

別の実施態様では、好ましい統計共重合体は、少なくとも以下の共重合に起因する：

- ・ 上述する一般式 (I) の第 1 のモノマー M 1；
- ・ 上述する式 (II-A) の第 2 のモノマー M 2；
- ・ 上述する式 (II-B) の第 3 のモノマー M 2。

【0118】

40

50

この他の実施態様によれば、好ましい統計共重合体は、少なくとも以下の共重合に起因する：

- ・上述する一般式（I）の第1のモノマーM1；
- ・式（II-A）の第2のモノマーM2（式中R<sub>2</sub>は-C<sub>1-2</sub>H<sub>3</sub>であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はC<sub>4</sub>-C<sub>1-2</sub>アルキル基（好ましくは直鎖C<sub>4</sub>-C<sub>1-2</sub>アルキル）である）；
- ・式（II-B）の第3のモノマーM2（式中R<sub>2</sub>は-C<sub>1-3</sub>H<sub>3</sub>であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はC<sub>1-6</sub>-C<sub>2-4</sub>アルキル基（好ましくは直鎖C<sub>1-6</sub>-C<sub>2-4</sub>アルキル）である）。

【0119】

この実施態様によれば、好ましい統計共重合体は、少なくとも以下の共重合に起因する：

- ・上述する一般式（I）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-ドデシルによって形成された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によって形成された群から選択された第3のモノマーM2。

【0120】

【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統計共重合体A1を合成できる。

【0121】

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。（例えば、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）。

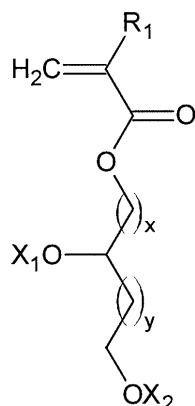
【0122】

統計共重合体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) 一般式（I）の第1のモノマーM1：

【0123】

【化23】



(I)

10

20

30

40

50

## 【0124】

式中：

- $R_1$  は、 - H、 -  $CH_3$  および -  $CH_2 - CH_3$  によって形成された群から選択され；
- $x$  は 2 から 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、ter-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によって形成された群から選択され；

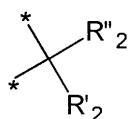
あるいは、

10

- $X_1$  および  $X_2$  は、酸素原子とともに次式の架橋を形成し

## 【0125】

## 【化24】



20

## 【0126】

式中

- 星 (\*) は、酸素原子に対する結合を表わし；
- $R'_2$  と  $R''_2$  は、同一または異なって、水素原子および  $C_1 - C_{11}$  アルキル（好ましくはメチル）によって形成された群から選択され；

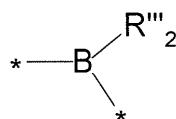
あるいは

- $X_1$  および  $X_2$  は、酸素原子とともに次式のボロン酸エステルを形成し、

## 【0127】

## 【化25】

30



## 【0128】

式中：

- 星 (\*) は、酸素原子に対する結合を表わす；
- $R''''_2$  は、 $C_6 - C_{18}$  アリール、 $C_7 - C_{18}$  アラルキルおよび  $C_2 - C_{18}$  アルキル（好ましくは  $C_6 - C_{18}$  アリール）によって形成された群から選択され；

i i ) 一般式 (II) の少なくとも 1 種の第 2 のモノマー M 2 :

40

## 【0129】

## 【化26】



## 【0130】

式中：

- $\text{R}_2$  は、 - H、 -  $\text{CH}_3$  および -  $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$  によって形成された群から選択され；
- $\text{R}_3$  は、  $\text{C}_6 - \text{C}_{1-8}$  アリール基、  $\text{R}'_3$  によって置換された  $\text{C}_6 - \text{C}_{1-8}$  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  $\text{C}_{1-3}$  アルキル基）によって形成された群から選択され；
- i i i ) 少なくとも 1 つ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 つの連鎖移動剤 i v ) 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  $\text{Fe}^{2+}$  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線）によって開裂される化合物。

## 【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方法により、調製された共重合体の分子量をコントロールすることが可能になる。好ましくは、本発明の方法で、連鎖移動剤はチオカルボニルチオ基 - S - C ( = S ) - を含む。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、ザンセート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】

ポリジオール統計共重合体の調製のための方法は次のものを含むことが可能である：

- 少なくとも 1 つの、上述される重合 (a) 工程、（ここで、モノマー M 1 および M 2 は水素と異なる  $\text{X}_1$  および  $\text{X}_2$  とともに選択される）、そしてさらに
- 少なくとも 1 つの、工程 (a) により得られた共重合体のジオール基の脱保護 (b) 工程を含み、これにより  $\text{X}_1$  および  $\text{X}_2$  が同一で、水素原子である共重合体を得ることがで

10

20

30

40

50

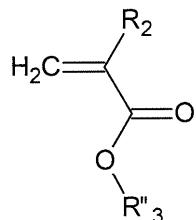
きる。

【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<sub>3</sub>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。この実施態様では、モノマーM2のうちの1つは一般式(II-A)を有している：

【0137】

【化27】



(II-A)

10

【0138】

式中：

- R<sub>2</sub>は、-H、-CH<sub>3</sub>および-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>によって形成された群から選択され

；

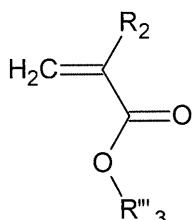
- R''<sub>3</sub>はC<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>アルキル基であり；

また、別のモノマーM2は一般式(II-B)で表される：

20

【0139】

【化28】



(II-B)

30

【0140】

式中：

- R<sub>2</sub>は、-H、-CH<sub>3</sub>および-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>によって形成された群から選択され

；

- R'''<sub>3</sub>はC<sub>15</sub>-C<sub>30</sub>アルキル基である。

40

【0141】

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。

【0142】

[ポリジオール共重合体A1の特性]

ポリジオール統計共重合体A1は櫛形コポリマーである。

【0143】

「櫛形コポリマー」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。側鎖は主鎖の両側のペンドントである。各側鎖の長さは主鎖の長さ未満である。図2に、櫛形コポリマーを図示する。

50

## 【0144】

共重合体(A1)は、重合性基(特にメタクリレート基)のバックボーンと、ジオール基により置換された又は非置換の炭化水素含有側鎖の混合物を有している。

## 【0145】

式(I)および(II)のモノマーが同一または本質的に同一の反応性の重合性基を有しているため、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基の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統計的に分布している。

## 【0146】

ポリジオール統計共重合体A1は、温度、圧力、せん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、交換反応や架橋反応を発生し得る会合反応(association reaction)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。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。

10

## 【0147】

好ましくは、ポリジオール統計共重合体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、ポリジオール統計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。共重合体A1は、したがって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混和しない。

20

## 【0148】

好ましくは、ポリジオール統計共重合体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いる。

30

## 【0149】

好ましい実施態様では、ポリジオール統計共重合体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、8～92%の式(II-A)のモノマーM2のモル百分率、および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。

40

## 【0150】

好ましい実施態様では、ポリジオール統計共重合体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、8～62%の式(II-A)のモノマーM2のモル百分率、および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。

40

## 【0151】

好ましくは、ポリジオール統計共重合体A1は、100～2000(好ましくは150～1000)の数平均重合度を有している。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ことにより、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。

## 【0152】

好ましくは、ポリジオール統計共重合体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

50

を使用した、サイズ排除クロマトグラフィー測定によって得られる。

【0153】

好ましくは、ポリジオール統計共重合体A1は、10,000から400,000g/mol(好ましくは25,000~150,000g/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。

【0154】

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測定方法は、以下の著作(Fontanille, M.; Gnanou, Y., Chimie et physico-chimie des polymeres. 2nd ed.; Dunod: 2010; p 546)に記載される。

10

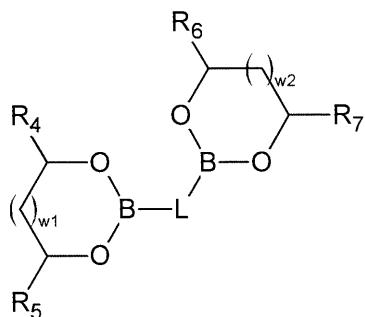
【0155】

[化合物A2 ジボロン酸エステル]

本発明の組成物の一実施態様では、2つのボロン酸エステル官能基を含む合成のA2は一般式(III)を有している:

【0156】

【化29】



(III)

20

30

【0157】

式中:

- $w_1$  および  $w_2$  は、同一または異なって、0と1から選択された整数であり、
- $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  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。

40

【0158】

「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である。

【0159】

「 $C_2-C_{24}$ 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。

50

【0160】

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

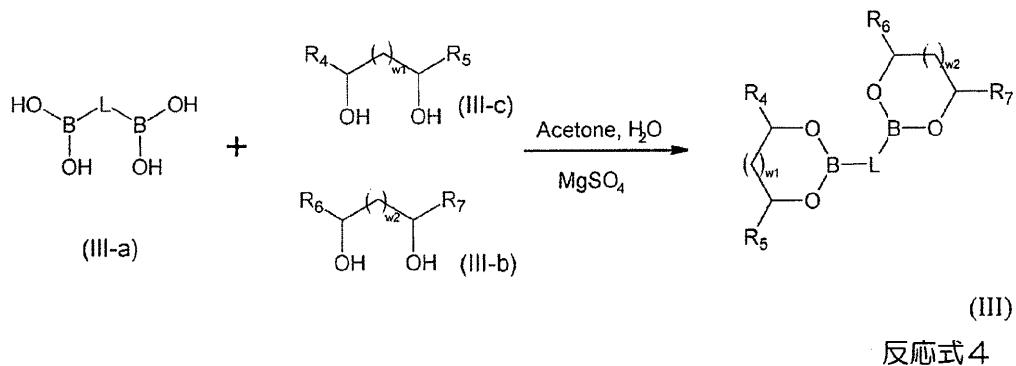
- ・  $w_1$  および  $w_2$  は同一または異なって、0 と 1 の間で選択された整数であり；
- ・  $R_4$  と  $R_6$  は同一で、水素原子であり；
- ・  $R_5$  と  $R_7$  は同一で、1 ~ 24 個の炭素原子（好ましくは 4 ~ 18 個の炭素原子、より好ましくは 6 ~ 16 個の炭素原子）を有する炭化水素含有基（好ましくは直鎖アルキル）であり；
- ・  $L$  は二価の連結基で、 $C_6 - C_{1-8}$  アリール基（好ましくはフェニル基）である。

【0161】

上述の式 (III) のボロン酸ジエステル化合物 A 2 は、以下の反応式 4 に示すように、一般式 (III-a) のボロン酸と、反応式 4 による、一般式 (III-b) および (III-c) の化合物のジオール基との間の縮合反応によって得られる：

【0162】

【化30】



【0163】

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

【0164】

確かに、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り行われる。

【0165】

本発明においては、一般式 (III-a) の化合物は、水の存在下において、アセトンのような極性溶媒に溶かされる。水の存在により、式 (III-a) のボロン酸の分子と、式 (III-a) のボロン酸から得られたボロキシン分子との間の化学平衡が可能になる。確かに、ボロン酸が周囲温度で自然にボロキシン分子を形成できることは周知である。ただし、ボロキシン分子の存在は本発明において、望ましくない。

【0166】

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実行される。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、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。

【0167】

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。

【0168】

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

10

20

30

40

50

いる。

【0169】

[化合物A2ボロン酸エステル共重合体]

本発明の組成物の別の実施態様では、少なくとも2つのボロン酸エステル官能基を含む化合物A2は、以下の式(IV)の少なくとも1種のモノマーM3と、以下の式(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ボロン酸エステル統計共重合体である。

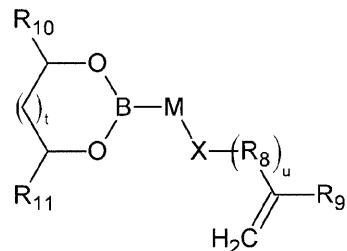
【0170】

[式(IV)のモノマーM3]

ボロン酸エステル統計共重合体化合物A2のモノマーM3は、以下の一般式(IV)を有している:

【0171】

【化31】



10

20

(IV)

【0172】

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、同一または異なって二価の連結基で、C<sub>6</sub>-C<sub>1-8</sub>アリール、C<sub>7</sub>-C<sub>2-4</sub>アラルキルおよびC<sub>2</sub>-C<sub>2-4</sub>アルキル(好ましくはC<sub>6</sub>-C<sub>1-8</sub>アリール基)によって形成された群から選択され、
- 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の炭素原子を含む炭化水素含有鎖である)によって形成された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>(好ましくは-Hおよび-CH<sub>3</sub>)によって形成された群から選択され;
- 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の炭素原子)を有する炭化水素含有鎖によって形成された群から選択される。

30

40

【0173】

「C<sub>2</sub>-C<sub>2-4</sub>アルキル」とは、飽和の、2~24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。

【0174】

「1~15の炭素原子を含む炭化水素含有鎖」とは、1~15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の炭素原子を含む。

【0175】

「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、

50

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の炭素原子）を含む。

【0176】

本発明の一実施態様では、モノマーM3は一般式(IV)を有しており：ここで

- ・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、互いに異なっており、MはC<sub>6</sub>～C<sub>18</sub>アリール基（好ましくはフェニル基）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基）であり；
- ・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)-）によって形成された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）によって形成された群から選択され；
- ・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>のうちの1つは、Hでありおよび他方のR<sub>10</sub>またはR<sub>11</sub>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の炭素原子）を有する炭化水素含有鎖（好ましくは直鎖アルキル基）である。

10

20

30

40

【0177】

【式(IV)のモノマーM3の合成】

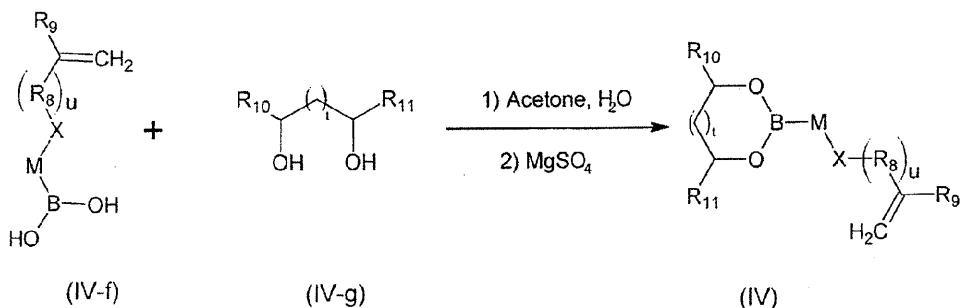
特に記載しなければ、以下の式において、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、M、u、t、X、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>およびR<sub>10</sub>またはR<sub>11</sub>は、上記の式(IV)と同じ定義を有している。

【0178】

式(IV)のモノマーM3は、特に、反応式5による、一般式(IV-g)のジオール化合物と一般式(IV-f)のボロン酸との縮合を少なくとも1工程含む調製方法から得られて、次のとおりである：

【0179】

【化32】



反応式5

【0180】

実際、式(IV-f)の化合物のボロン酸官能基と、式(IV-g)の化合物のジオール基との縮合によって、式(IV)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り行なわれる。

【0181】

本発明においては、一般式(IV-f)の化合物は、アセトンのような極性溶媒に水の存在下で溶かされる。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実行される。

【0182】

50

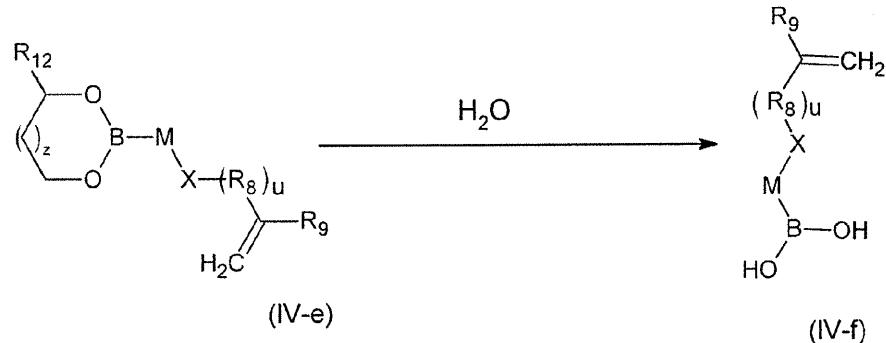
式 (IV-g) の化合物は、次の供給業者から商業上利用可能である：Sigma-Aldrich (登録商標)、Alfa Aesar (登録商標) および TCI (登録商標)。

【0183】

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

【0184】

【化33】



反応式6

10

20

【0185】

式中：

$z$  は、0 または 1 に等しい整数であり；

$\text{R}_{12}$  は、-H、-CH<sub>3</sub> および -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> によって形成された群から選択され；

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

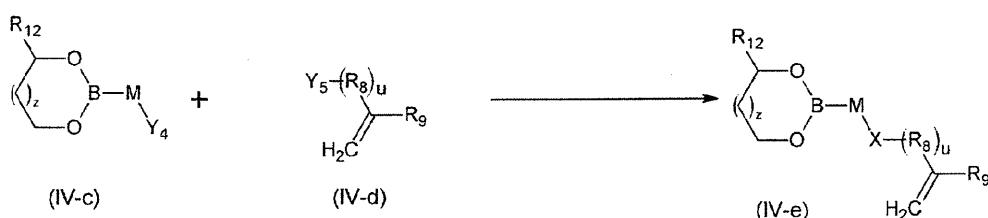
【0186】

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：

30

【0187】

【化34】



反応式7

40

【0188】

$z$ 、 $u$ 、 $\text{R}_{12}$ 、 $M$ 、 $\text{R}'_4$ 、 $\text{R}_9$  および  $\text{R}_8$  は、上に定義され；  
この式において：

・  $X$  が -O-C(O)- を表わす場合、 $\text{Y}_4$  はアルコール官能基 -OH またはハロゲン原子 (好ましくは塩素または臭素) を表わし、 $\text{Y}_5$  はカルボン酸官能基 -C(O)-OH であり；

・  $X$  が -C(O)-O- を表わす場合、 $\text{Y}_4$  はカルボン酸官能基 -C(O)-OH を表わし、 $\text{Y}_5$  は、アルコール官能基 -OH またはハロゲン原子 (好ましくは塩素または臭素)

50

であり；

- ・Xが-C(=O)-N(H)-を表わす場合、Y<sub>4</sub>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<sub>5</sub>はアミン官能基NH<sub>2</sub>であり；
- ・Xが-N(H)-C(=O)-を表わす場合、Y<sub>4</sub>はアミン官能基NH<sub>2</sub>を表わし、Y<sub>5</sub>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<sub>4</sub>はハロゲン原子であり、Y<sub>5</sub>はメルカプト官能基-SHであるか、あるいはY<sub>4</sub>はメルカプト官能基-SHであり、Y<sub>5</sub>はハロゲン原子であり；
- ・Xが-N(H)-を表わす場合、Y<sub>4</sub>はハロゲン原子であり、Y<sub>5</sub>はアミン官能基-NH<sub>2</sub>であるか、あるいは、Y<sub>4</sub>はアミン官能基-NH<sub>2</sub>であり、Y<sub>5</sub>はハロゲン原子であり；
- ・Xが-N(R'<sub>4</sub>)-を表わす場合、Y<sub>4</sub>はハロゲン原子であり、Y<sub>5</sub>はアミン官能基N(H)(R'<sub>4</sub>)であるか、あるいは、Y<sub>4</sub>はアミン官能基-N(H)(R'<sub>4</sub>)であり、Y<sub>5</sub>はハロゲン原子であり；
- ・Xが-O-を表わす場合、Y<sub>4</sub>はハロゲン原子であり、Y<sub>5</sub>はアルコール官能基-OHであるか、あるいは、Y<sub>4</sub>はアルコール官能基-OHであり、Y<sub>5</sub>はハロゲン原子である。

10

【0189】

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<sub>1</sub>とY<sub>2</sub>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。

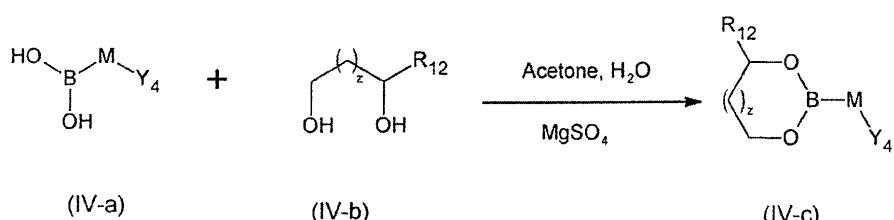
20

【0190】

式(IV-d)の化合物は、供給業者から商業上利用可能である：Sigma-Aldrich（登録商標）、TCI（登録商標）およびAcros Organics（登録商標）。式(IV-c)の化合物は、次の反応式8により、式(IV-a)のボロン酸と、式(IV-b)の少なくとも1つのジオール化合物の間の縮合反応によって得られる：

【0191】

【化35】



30

反応式8

【0192】

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

40

【0193】

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。

。

【0194】

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）。

【0195】

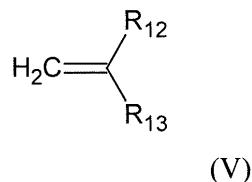
[一般式(V)のモノマーM4]

ボロン酸エステル統計共重合体化合物A2のモノマーM4は、一般式(V)を有している。

【0196】

50

## 【化36】



10

## 【0197】

式中：

- $\text{R}_{12}$  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>) によって形成された群から選択され；
- $\text{R}_{13}$  は、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> アリール基、 $\text{R}'_{13}$  基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  $\text{R}'_{13}$  は C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> アルキル基) によって形成された群から選択される。

## 【0198】

「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。

20

## 【0199】

「 $\text{R}'_{13}$  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 つ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。

## 【0200】

好ましくは、 $\text{R}_{13}$  は、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> アリール基 (好ましくは C<sub>6</sub> アリール基) および -C(O)-O-R'<sub>13</sub> ( $\text{R}'_{13}$  は C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> アルキル基) によって形成された群から選択される。

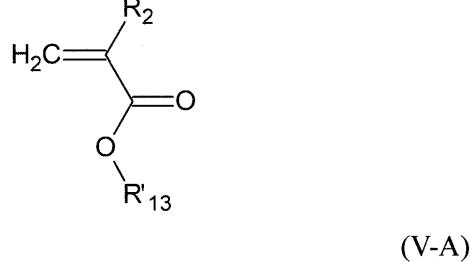
30

## 【0201】

式 (V) のモノマーの中で、式 (V-A) に対応するモノマーは、好ましいモノマーの一態様である：

## 【0202】

## 【化37】



40

## 【0203】

式中：

- $\text{R}_2$  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>) によって形成された群から選択され；
- $\text{R}'_{13}$  は C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> アルキル基 (好ましくは直鎖 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> アルキル、より好

50

ましくは直鎖 C<sub>5</sub> - C<sub>15</sub> アルキル)である。

【0204】

[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る。それらはSigma-Aldrich(登録商標)およびTCI(登録商標)によって上市される。

【0205】

[ボロン酸エステル統計共重合体化合物 A 2 の合成]

当業者は、一般的な知識によりボロン酸エステル統計共重合体を合成できる。共重合は、塊状重合により、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り開始することが可能である。例えば、ボロン酸エステル統計共重合体は、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; Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. *Handbook of Radical Polymerization*; Wiley-Interscience: Hoboken, 2002; p 936)。

10

【0206】

ボロン酸エステル統計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:

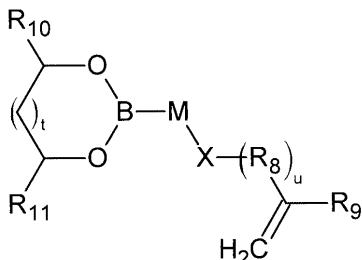
20

【0207】

i) 一般式(IV)の第1のモノマー M 3:

【0208】

【化38】



30

(IV)

【0209】

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>は同一または異なって二価の連結基であり、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>アリール基、C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub>アラルキルおよびC<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>アルキル(好ましくはC<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>アリール)によって形成された群から選択され;
- 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個の炭素原子を含む炭化水素含有鎖)によって形成された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>(好ましくは-H)によって形成された群から選択され;
- 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によって形成された群から選択され、

40

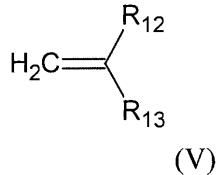
50

【0210】

i i ) 一般式 (V) の少なくとも 1 つの第 2 のモノマー M 4 :

【0211】

【化 39】



10

【0212】

式中:

-  $\text{R}_{12}$  は、-H、-CH<sub>3</sub> および -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> によって形成された群から、好ましくは -H または -CH<sub>3</sub> から選択され;

-  $\text{R}_{13}$  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) によって形成された群から選択され、

20

【0213】

i i i ) 少なくとも 1 種のフリーラジカル源。

【0214】

前記方法は、i v ) 少なくとも 1 つの連鎖移動剤をさらに含むことが可能である。

【0215】

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。ラジカル源および連鎖移動剤はポリジオール統計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。

【0216】

[ボロン酸エステル統計共重合体化合物 A 2 の特性]

30

好ましくは、R<sub>10</sub>、M、(R<sub>8</sub>)<sub>u</sub> (ここで u は 0 または 1 に等しい整数)、および一般式 (IV) のモノマー M 3 の X が連続することによって形成された鎖は、8 ~ 38 (好ましくは 10 ~ 26) 個の総炭素原子数を有している。

【0217】

好ましくは、ボロン酸エステル統計共重合体の側鎖は、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。この鎖長により、疎水性媒体に対してボロン酸エステル統計共重合体が可溶性を有することが可能となる。「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、ボロン酸エステル統計共重合体を構成するモノマーの型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。

40

【0218】

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

【0219】

好ましくは、ボロン酸エステル統計共重合体は、前記共重合体中、0.25 ~ 20% (好ましくは 1 ~ 10%) の式 (IV) 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。

【0220】

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

50

## 【0221】

好ましくは、ボロン酸エステル統計共重合体は、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。

## 【0222】

好ましくは、ボロン酸エステル統計共重合体は、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。

10

## 【0223】

## [本発明の新規組成物の特性]

上に定義された少なくとも1つのポリジオール統計共重合体A1と、先に定義された少なくとも1の化合物A2との混合物に起因する本発明の組成物は、使用される化合物A1およびA2の割合に依存して、様々なレオロジー特性を有する。

## 【0224】

上に定義されたポリジオール統計共重合体A1および化合物A2は、熱可逆的な方式（特に疎水性の媒体、より特に無極性疎水性媒体中）で、会合性、および化学結合の交換性という長所を持つ。

20

## 【0225】

ある条件の下では、上に定義されるポリジオール統計共重合体A1および化合物A2は架橋してもよい。

## 【0226】

ポリジオール統計共重合体A1および化合物A2は、さらに交換可能であるという長所を持つ。

## 【0227】

「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、ポリジオール統計共重合体A1と、少なくとも2つのボロン酸エステル官能基を含む化合物A2の間で形成されることを意味する。図4は会合性のポリマーを示す。ポリジオールA1の官能性、および化合物のA2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A1および化合物A2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。

30

## 【0228】

「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。

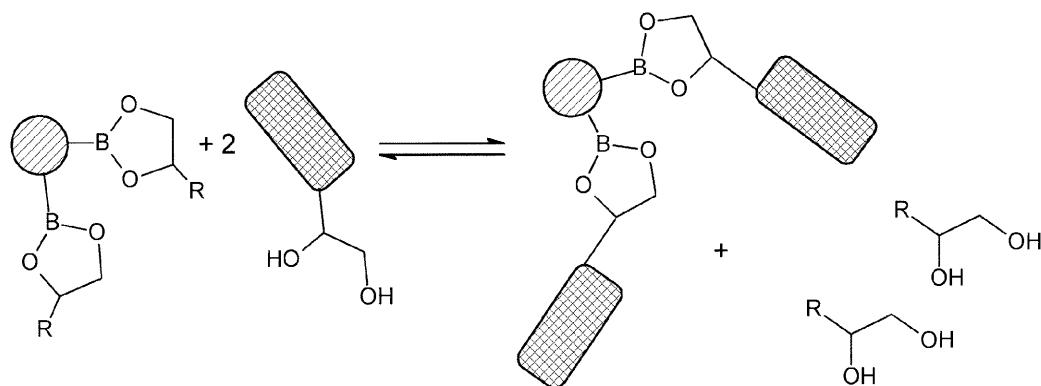
## 【0229】

「交換可能」とは、化合物が、官能基の総数を変化させずに、互いの間で化学結合を交換できることを意味する。ボロン酸エステル官能基とジオール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および新しいジオール基を形成するために、化合物A2のボロン酸エステル結合、およびポリジオール統計共重合体A1と化合物A2との会合によって形成されるボロン酸エステル結合は、組成物中に存在するジオール基で交換できる。化学交換反応（エステル交換反応）は次の反応式9で示される：

40

## 【0230】

## 【化40】



10

反応式9

## 【0231】

ここで：

- R は化合物 A 2 の化学基であり、
- 斜線の円は、化合物 A 2 の化学構造の残りを表わし、
- クロス斜線の長方形は、ポリジオール統計共重合体 A 1 の化学構造の残りを表わす。

20

## 【0232】

ボロン酸エステル官能基の総数に影響を与えずに新しいボロン酸エステルを形成するため、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統計共重合体 A 1 と化合物 A 2 との会合によって形成されたボロン酸エステル結合も、交換可能である。化学結合の交換のこの他の方法は、ジオール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行なわれ、この方法は図 9 で示される。ポリマー A 2 - 1 と会合されたポリジオール統計共重合体 A 1 - 1 は、ボロン酸エステル統計共重合体 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 と会合されたポリジオール統計共重合体 A 1 - 2 は、ボロン酸エステル統計共重合体 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变であり、4 である。共重合体 A 1 - 1 は、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、共重合体 A 2 - 1、および共重合体 A 2 - 2 と会合する。

30

## 【0233】

化学結合の交換の別の方法が図 9 に示される。ここで、ポリマー A 2 - 1 と会合されたポリジオール統計共重合体 A 1 - 1 は、ボロン酸エステル統計共重合体 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る。ポリマー A 2 - 2 で会合されたポリジオール統計共重合体 A 1 - 2 は、ボロン酸エステル統計共重合体 A 2 - 1 で 2 つのボロン酸エステル結合を交換し；組成物中のボロン酸エステル結合の総数は不变であり、4 である。共重合体 A 1 - 1 は、その際ポリマー A 2 - 2 と会合される。共重合体 A 1 - 2 は、その際ポリマー A 2 - 1 と会合される。共重合体 A 2 - 1 はポリマー A 2 - 2 で交換されている。

40

## 【0234】

「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、三次元空間中に立体的に主として分布する。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。実際上、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。共重合体が溶けずに膨潤する場合、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。

## 【0235】

50

「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。

【0236】

「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まで経ることができる。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。本発明においては、可逆的な化学反応は、統計共重合体（共重合体A1）のジオール基と、架橋剤（化合物A2）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。形成された架橋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。

10

【0237】

「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、1方向で、または別の方向への可逆反応のシフトは温度によってコントロールされる。本発明の組成物の熱可逆的な架橋機構は、図4で図解的に示される。予想外に、出願人は、低温で、ポリジオール共重合体A1（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A2（図4の中の官能基Bを有する化合物によって表わされる）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。温度が増加する場合、共重合体A1のジオール基はエステル交換反応によって、化合物A2のボロン酸エステル官能基と反応する。その後、ポリジオール統計共重合体A1および少なくとも2つのボロン酸エステル官能基を含む化合物A2は、ともにリンクして、交換できる。ポリジオールA1の官能性、および化合物A2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。温度が再び低下する場合、ポリジオール統計共重合体A1と化合物A2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。

20

【0238】

ポリジオール統計共重合体A1と化合物A2の間で形成できるボロン酸エステル結合（あるいはボロン酸エステルリンク）の量は、ポリジオール統計共重合体A1、化合物A2および混合物の組成の適切な選択によって当業者によって調節される。

30

【0239】

さらに、当業者は、統計共重合体A1の構造に応じて化合物A2の構造を選択することができる。好ましくは、統計共重合体A1が少なくとも1種のモノマーM1（y=1）を含む場合、一般式（I I I）の化合物A2または式（I V）の少なくとも1種のモノマーM3を含む共重合体A2が、好ましくは選択される（ここでそれぞれw<sub>1</sub>=1、w<sub>2</sub>=1およびt=1）。

【0240】

好ましくは、組成物中の統計共重合体A1の量は、組成物の総重量に対して0.1~9.5重量%（好ましくは最終組成物の総重量に対して0.25~8.0重量%、より好ましくは最終組成物の総重量に対して1~5.0重量%）である。好ましくは、組成物中の化合物A2の量は、組成物の総重量に対して0.1~99.5重量%（好ましくは最終組成物の総重量に対して0.25~8.0重量%、より好ましくは最終組成物の総重量に対して0.5~5.0重量%）である。

40

【0241】

一実施態様では、組成物中の統計共重合体A1の量は、組成物の総重量に対して0.5~99.5重量%であり、および化合物A2（特に組成物中のボロン酸エステル統計共重合体）の量は、組成物の総重量に対して0.5~99.5重量%である。

【0242】

好ましくは、組成物中のポリジオール統計化合物A1と化合物A2（比率A1/A2）

50

の間の重量による比率は、0.005～200（好ましくは0.05～20、より好ましくは0.1～10）である。

【0243】

一実施態様では、本発明の組成物は次のものを含む：

- 組成物の総重量に対して、0.5%～40重量%の、先に定義された少なくとも1つのポリジオール統計共重合体A1および先に定義された少なくとも1の化合物A2の混合物、好ましくは、混合物の総重量に対して統計共重合体A1を0.5～99.5重量%含み、混合物の総重量に対して化合物A2（特にボロン酸エステル統計共重合体）を0.5～99.5重量%含む混合物；
- 組成物の総重量に対して、60～99.5重量%の疎水性媒体。

10

【0244】

一実施態様では、本発明の組成物は、本質的に次のものから成る：

- 組成物の総重量に対して、重量で0.5%から40%までの先に定義される少なくとも1つのポリジオール統計共重合体A1および先に定義される少なくとも1種の化合物A2の混合物、好ましくは、前記混合物は、混合物の総重量に対して統計共重合体A1を0.5～99.5重量%含み、混合物の総重量に対して、化合物A2（特にボロン酸エステル統計共重合体）を0.5～99.5重量%含む；
- 組成物の総重量に対して、60～99.5重量%の疎水性媒体。

20

【0245】

一実施態様では、本発明の組成物は原液組成物（stock composition）として存在する。「原液組成物」とは、希望の濃度を得るために、必要な量の希釈剤（溶剤など）と混合することにより完成する、所定の量の原液（stock solution）をサンプリングすることにより、当業者が実際に用いられる溶液を作ることが可能である組成物を意味する。したがって、実際に用いられる組成物は、原液組成物の稀釀によって得られる。

20

【0246】

疎水性の媒体は、溶剤、鉱油、天然油（合成石油）でありえる。

【0247】

一実施態様では、本発明の組成物は、熱可塑性プラスチック、エラストマー、熱可塑性エラストマー、熱硬化性ポリマー、色素、染料、充填剤、可塑剤、ファイバ、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化剤によって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。

30

【0248】

[本発明の新規な組成物の調製のための方法]

本発明の新規な組成物は、当業者に周知の方法によって調製される。例えば、当業者は、以下の工程を行えばよい：

- 上に定義されたポリジオール統計共重合体A1を含む溶液の希望の量をサンプリングする；
- 上に定義される化合物A2を含む溶液の希望の量をサンプリングする；
- 本発明の組成物を得るためにサンプリングされた2つの溶液を混合する。

40

【0249】

当業者は、さらにポリジオール統計共重合体A1および化合物A2（特にボロン酸エステル統計共重合体）が会合する組成物、またはポリジオール統計共重合体A1および化合物A2（特にボロン酸エステル統計共重合体）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：

- ポリジオール統計共重合体A1の中のジオール基を有するモノマーM1のモル百分率；
- ボロン酸エステル統計共重合体A2中のボロン酸エステル官能基を有するモノマーM3のモル百分率；
- ポリジオール統計共重合体A1の側鎖の平均長さ；

50

- ボロン酸エステル統計共重合体 A 2 の側鎖の平均長さ；
- ボロン酸エステル統計共重合体 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；
- ポリジオール統計共重合体 A 1 の、およびボロン酸エステル統計共重合体 A 2 の数平均重合度；
- ポリジオール統計共重合体 A 1 の重量パーセント；
- ジボロン酸エステル化合物 A 2 の重量パーセント；
- ボロン酸エステル統計共重合体 A 2 の重量パーセント；
- など

【0250】

10

[本発明の新規な組成物の用途(使用)]

本発明の組成物は、粘度が温度に応じて変わるすべての溶液の中で使用できる。本発明の組成物は、流体を増粘化し、その粘度をコントロールすることを可能にする。ポリジオール統計共重合体 A 1、化合物 A 2 および組成物は、改良型石油回収、製紙業、塗料、食品添加物、化粧品または製薬の処方などの様々な分野の中で使用できる。

【0251】

20

例えば、本発明の組成物は機械的部品を潤滑するための組成物に加えることが可能である。確かに、基油に導入される場合、本発明の新規な組成物の挙動は、基油および先行技術のポリマー型レオロジー性添加剤の挙動と比較して、温度変化に相対して反対となる。温度が上がると液化する基油と異なり、本発明の組成物は、温度が上がると増粘化することという長所を持つ。可逆的な共有結合の生成により、ポリマーのモル質量を(可逆的に)増加させることができ、それによって、高温での基油の粘度の低下を制限する。したがって、好ましくは、潤滑組成物の粘度は制御され、温度の変動にそれほど依存しない。

【実施例】

【0252】

以下の実施例は制限的なものではなく、本発明を説明する。

【0253】

[1 ジオール基を有するポリメタクリレート統計共重合体 A 1 の合成]

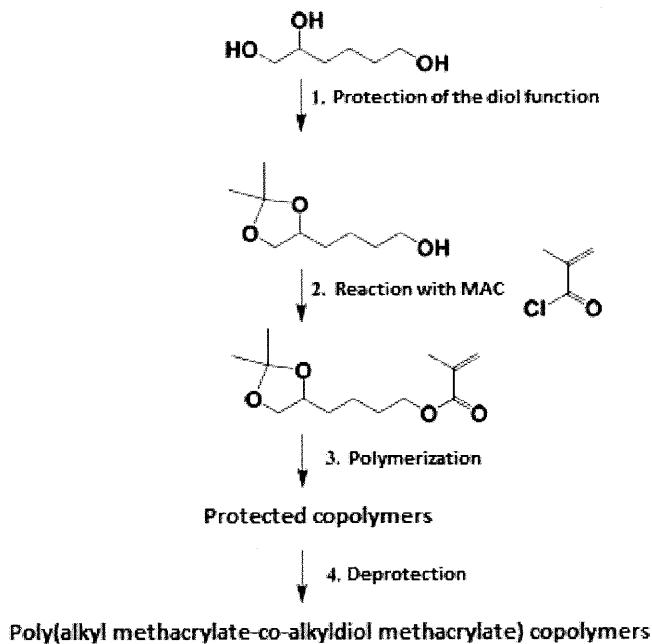
(○1.1 : ケタール形で保護されたジオール基を有するモノマーからの出発)

—実施態様では、本発明の統計共重合体 A 1 は次の反応式 10 により得られる：

【0254】

30

## 【化41】



反応式10

## 【0255】

(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：

## 【0256】

第1工程：

1,2,6-ヘキサントリオール（1,2,6-Hexatriol）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°A）5.88gが、アセトン570mLに続けて加えられる。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。反応媒体は周囲温度で24時間攪拌下で放置される。その後、4.48g（53.3mmol）のNaHCO<sub>3</sub>が加えられる。反応媒体はろ過される前に周囲温度で3時間攪拌下で放置される。その後、白い結晶の懸濁液が得られるまで、ろ液はロータリーエバポレータによって減圧下で濃縮される。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℃減圧下で完全に蒸発される。

## 【0257】

第2工程：

このように得られた産物は、次いで、滴下漏斗を上に載せた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、先に100℃にサーモスタッフで制御されたオーブンで一晩乾燥されたものである。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、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は激しい攪拌下で滴下により加えられる。塩化メタクリロイルの添加が完了すると、反応媒体は0℃、1時間、そして次に周囲温度で23時間攪拌下で放置される。その後、反応媒体は3リットルのエルレンマイヤーフラスコに移され、ジクロロメタン1リットルが加えられる。その後、有機

相は、300mLの水で4回、0.5M塩酸で6回、300mLのNaHCO<sub>3</sub>飽和水溶液で6回、および再び300mLの水で4回連続的に洗われる。有機相はMgSO<sub>4</sub>で乾燥され、その後ろ過され、ロータリーエバポレータを使用して、減圧下濃縮され、特性が以下のとおりである白黄色の液体である保護されたジオールモノマー64.9g(収率85.3%)を製造する。

【0258】

<sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>) :

6.02 (singlet, 1H), 5.47 (singlet, 1H), 4.08 (triplet, J = 6.8 Hz, 2H), 4.05-3.98 (multiplet, 1H), 3.96 (doublet of doublets, J = 6 Hz and J = 7.6 Hz, 1H), 3.43 (doublet of doublets, J = 7.2 Hz and J = 7.2 Hz, 1H), 1.86 (doublet of doublets, J = 1.2 Hz and J = 1.6 Hz, 3H), 1.69-1.33 (multiplet, 6H), 1.32 (singlet, 3H), 1.27 (singlet, 3H).

【0259】

(1.1.2 本発明によるジオール基を有するメタクリレート共重合体の合成)

本発明による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つのアルキルメタクリレート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。

【0260】

より正確に、共重合体の合成は次のプロトコルにより行われる:

メタクリル酸ステアリル(StMA)10.5g(31.0mmol)、メタクリル酸ラウリル(LMA)4.76g(18.7mmol)、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3.07g(12.7mmol)、ジチオ安息香酸クミル68.9mg(0.253mmol)、およびアニソール19.5mL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、およびアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)8.31mg(0.0506mmol)のアニソール85μLの溶液が、このシュレンク管に導入される。その後、反応媒体は、アルゴンバーリングにより、30分間脱気され、16時間かけて65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。

【0261】

このように得られる共重合体は、41,000g/molの数平均モル質量(Mn)、1.22の多分散指数(PDI)および167の数平均重合度(DPn)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への変換をモニタすることによってそれぞれ得られる。

【0262】

共重合体の脱保護は次のプロトコルによる実行される:

先に得られた、およそ20%の保護されたジオール基を含んでいる共重合体7.02gは、500-mLエルレンマイヤーフラスコに導入される。ジオキサンの180mLが加えられる。また、反応媒体は攪拌下30に置かれる。1M塩酸3mL、次に塩酸(35重量%)2.5mLが滴下により加えられる。その後、反応媒体はわずかに不透明になる。また、THF20mLが媒体を完全に均質で、透明にするために導入される。その後、反応媒体は48時間40で攪拌下放置される。共重合体は、メタノールに沈殿させ、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。

【0263】

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)共重合体が得られ、この共重合体は、ジオールモノマーユニットM1をおよそ20mol%含み、か

10

20

30

40

50

つ、13.8個の炭素原子の平均ペンドントアルキル鎖長を有している。

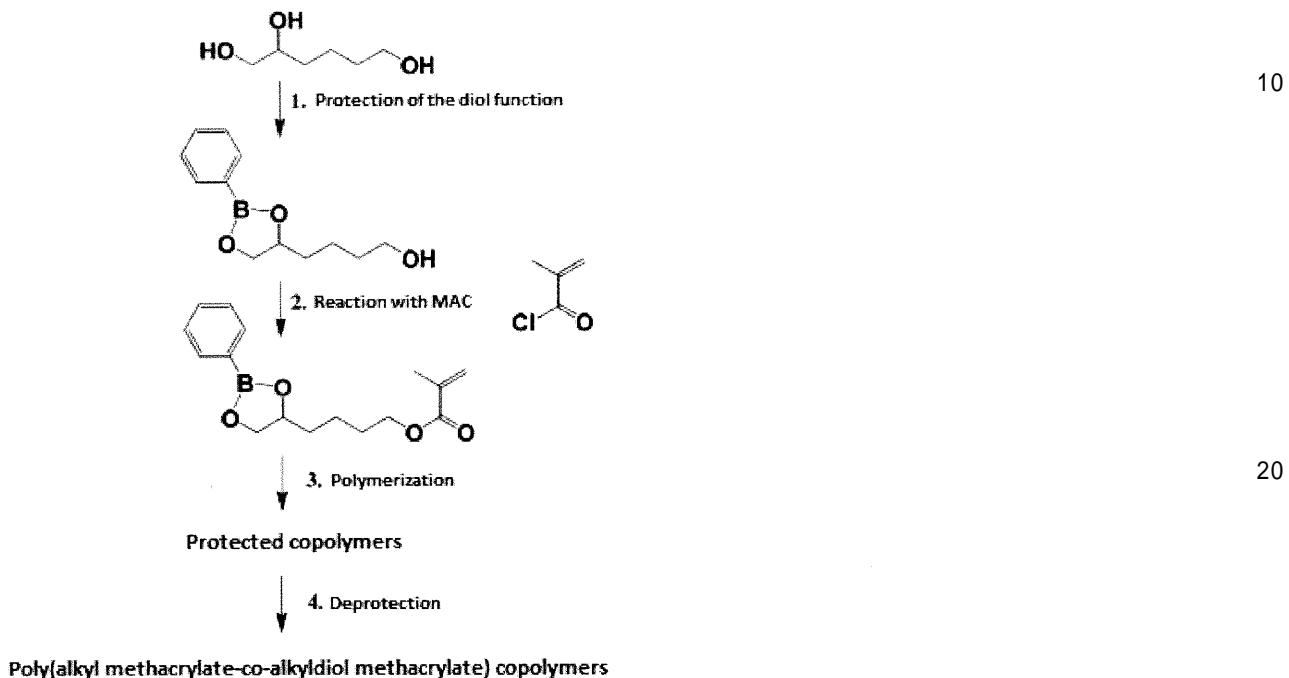
【0264】

(○1.2:ボロン酸エステルの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)

別の実施態様では、本発明の統計共重合体A1は次の反応式11により得られる：

【0265】

【化42】



反応式11

【0266】

(1.2.1 ボロン酸エステルの形で保護されたジオール基を有するモノマーM1の合成)

エステルの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、次のプロトコルによる、2工程(式11の工程1および2)で行なわれる：

【0267】

第1工程：

フェニルボロン酸(PBA)6.01g(49.3mmol)およびアセトン300mLが500-mLビーカーに導入され、続けて、水1.5mLが導入される。反応媒体は攪拌下に置かれ、1,2,6-ヘキサントリオール6.07g(45.2mmol)が、ゆっくり加えられる。過剰量の硫酸マグネシウムが反応媒体に加えられ、最初に導入された水とともに、フェニルボロン酸と1,2,6-ヘキサントリオールとの縮合によって放出された水を捕捉する。反応媒体は30分間周囲温度で攪拌下放置され、その後ろ過され、ロータリーエバボレータによって減圧下で濃縮される。

【0268】

第2工程：

前の工程で得られた白黄色の液体が、滴下漏斗を上に載せた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、100度サーモスタッフ制御されたオーブンで、あらかじめ一晩乾燥させたものである。その後、無水ジクロロメタン90mLが、フラスコに導入され、続いてトリエチルアミン6.92g(68.4mmol)が導入される。無水ジクロロメタン10mLの塩化メタクリロイル(MAC)5.82g(55.7mmol)溶液が、滴下漏斗に導入される。その後、フラスコは氷浴に置かれ、反応媒体の温度

10

20

30

40

50

を0 前後に低下させる。その後、塩化メタクリロイル溶液は、激しい攪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、反応媒体は1時間、0 で、次に17時間、周囲温度で攪拌下放置される。その後、反応媒体は500-mLエルレンマイヤーフラスコに移され、ジクロロメタン300mLが加えられる。その後、有機相は、水100mLで4回、0.1M塩酸100mLで4回、NaHCO<sub>3</sub>飽和水溶液100mLで4回、および再び水100mLで4回、連続的に洗われる。有機相はMgSO<sub>4</sub>で乾燥され、その後ろ過され、ロータリーエバポレータを使用して、減圧下濃縮され、特性が以下のとおりである白黄色の液体である保護されたジオールモノマーを11.6g(収率89%)製造する。

## 【0269】

10

<sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>) :

7.81 (doublet of doublets, J = 4 Hz and J = 8 Hz, 2H), 7.48 (triplet of triplets, J = 1.2 Hz and J = 7.2 Hz, 1H), 7.38 (triplet of triplets, J = 1.2 Hz and J = 6.8 Hz, 1H), 6.10 (singlet, 1H), 5.55(singlet, 1H), 4.63-4.53 (multiplet, 1H), 4.44 (doublet of doublets, J= 7.6 Hz and J = 8.8 Hz, 1H), 4.18 (triplet, J = 6.8 Hz, 2H), 3.95 (doublet of doublets, J = 6.8 Hz and J = 8.8 Hz, 1H), 1.94 (doublet of doublets, J = 1.2 Hz and J = 1.6 Hz, 3H), 1.81-1.47 (multiplet, 6H)

## 【0270】

20

(1.2.2 本発明によるジオール基を有するメタクリレート共重合体の合成)

本発明による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(式11の工程3および4)で行なわれる:

- ・2つのアルキルメタクリレートモノマー、およびボロン酸エステルの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共重合;
- ・共重合体の脱保護。

## 【0271】

30

下記の工程は、ジオールモノマーユニットおよそ10mol%を含んでおり、13.8個の炭素原子の平均ペンドントアルキル鎖長を有しているポリ(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)共重合体の合成を記載している。

## 【0272】

40

ポリマーの合成は次のプロトコルにより行われる:

メタクリル酸ステアリル(StMA)13.5g(40mmol)、メタクリル酸ラウリル(LMA)12g(47.2mmol)、ボロン酸エステルの形で保護されたジオール基を有するメタクリル酸エステル3.12g(10.8mmol)、ジチオ安息香酸クミル92.1mg(0.416mmol)およびアニソール34mL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、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)13.7mg(0.0833mmol)のアニソール135μL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ーリングにより30分間脱気され、24時間かけて65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る。また、テトラヒドロフラン(THF)30mLが反応媒体に次に加えられる。ポリマーは冷却メタノールに沈殿させることによって分離され、ろ過後、30で減圧下一晩乾燥される。

## 【0273】

40

このように得られる共重合体は、70,400g/molの数平均モル質量(Mn)、3.11の多分散指数(PDI)および228の数平均重合度(DPn)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、および共重合中にモノマーに対する変換をモニタすることによって得られる。

## 【0274】

50

共重合体の脱保護は次のプロトコルによる実行される:

前の工程で得られ、保護されたジオール基約10%を含んでいる共重合体19gが、1

リットルのエルレンマイヤーフラスコに導入される。ジクロロメタン 250 mL および塩酸 30 mL が加えられる。反応媒体は、さらに 24 時間周囲温度で攪拌されて、その後、水酸化ナトリウム水溶液 (pH = 10) 1 リットルに滴下により投入され、24 時間周囲温度で攪拌される。攪拌の間中、反応媒体は二相から構成される。有機相は分液漏斗を使用して、回収される。また、ポリマーは冷却メタノールに沈殿させられる。このようにして得られるポリマーを、ジクロロメタン 100 mL に再度溶解し、再び冷却メタノールに沈殿させる。ポリマーは回収され、30 で減圧下一晩乾燥される。

## 【0275】

得られるポリ(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)共重合体は、およそ 10 mol % ジオールモノマーユニットを含み、かつ、13.8 個の炭素原子の平均ペンドントアルキル鎖長を有している。

10

## 【0276】

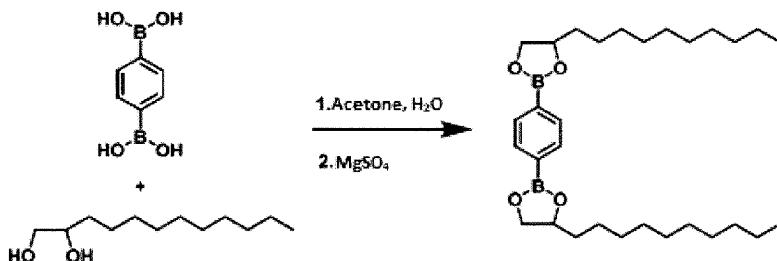
## [2. 本発明の化合物 A2 の合成]

(02.1: 架橋剤としてのボロン酸ジエステルの合成)

本発明による化合物 A2 の合成は、次のプロトコルおよび反応式 12 により行なわれる：

## 【0277】

## 【化43】



20

反応式 12

## 【0278】

1,4-ベンゼンジボロン酸 (1,4-BDBA) (1.5 g; 9.05 mmol) が 500 mL ピーカーに導入され、続けてアセトン 300 mL が導入される。反応媒体は攪拌下に置かれ、水 0.300 g (16.7 mmol) が滴下により導入される。その後、反応媒体は、透明で均質になり、1,2-ドデカンジオール (4.02 g; 19.9 mmol) がゆっくり加えられる。後者が完全に溶かされた後、過剰量の硫酸マグネシウムが、最初に導入された水、および 1,4-BDBA 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ために加えられる。15 分後に、攪拌下、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、白色固体状のボロン酸ジエステルおよび 1,2-ドデカンジオール 4.41 g (収率 98%) を製造する。

30

## 【0279】

特性は以下のとおりである：

## 【0280】

<sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>) ボロン酸ジエステル：

7.82 (singlet, 2H), 4.63-4.51 (multiplet, 2H), 4.42 (doublet of doublets, J = 8 Hz and J = 8.8 Hz, 2H), 3.95 (doublet of doublets, J = 7.2 Hz and J = 8.8 Hz, 2H), 1.81-1.31 (multiplet, 36H), 0.88 (triplet, J = 7.2 Hz, 6H); 1,2-ドデカンジオール：3.85-3.25 (multiplet, approximately 2.17H), 1.81-1.31 (multiplet, approximately 13.02H), 0.88 (triplet, J = 7.2 Hz, approximately 2.17H)

40

## 【0281】

(02.2: 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

50

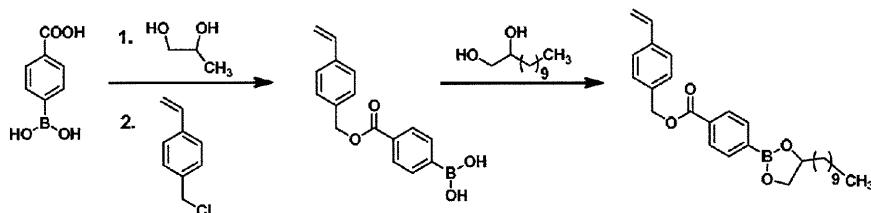
体の合成)

(2.2.1 ボロン酸エステルモノマーの合成)

本発明のボロン酸エステルモノマーは次の反応式13により合成される:

【0282】

【化44】



10

反応式13

【0283】

モノマーは2工程プロトコルにより得られ: 第1工程はボロン酸の合成から成り、第2工程はボロン酸エステルモノマーを得ることから成る。

【0284】

第1工程:

4-カルボキシフェニルボロン酸(CPBA)(5.01g; 30.2mmol)は1リットルビーカーに導入され、続いてアセトン350mLが導入される。反応媒体は攪拌下に置かれる。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7.90mL(43.9mmol)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(2.78g; 36.6mmol)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、CPBA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25で1時間攪拌下で放置される。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産物、およびDMSO85mLが250mLフラスコに導入される。反応媒体は攪拌下に置かれ、反応媒体の完全な均質化の後に、8.33g(60.3mmol)のK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が加えられる。その後、4-クロロメチルスチレン(3.34g; 21.9mmol)が、フラスコにゆっくり導入される。その後、反応媒体は16時間50で攪拌下放置される。反応媒体は2Lエルレンマイヤーフラスコに移される。次に、水900mLが加えられる。水相は、酢酸エチル150mLで8回抽出される。有機相は組み合わせられ、次に、水250mLで3回抽出される。有機相はMgSO<sub>4</sub>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(5.70g; 92.2%の収率)を製造する。その特性は以下のとおりである:

【0285】

<sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>):

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).

30

【0286】

第2工程:

第1工程の間に得られたボロン酸モノマー(5.7g; 20.2mmol)、およびアセトン500mLが、1リットルのエルレンマイヤーフラスコに導入される。反応媒体は攪拌下に置かれ、ボロン酸モノマーが完全に溶解されるまで、水2.6mL(144mmol)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50m

40

50

50

Lの1, 2-ドデカンジオール(5.32g; 26.3mmol)溶液が反応媒体にゆっくり加えられ、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。周囲温度で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10.2g製造する。特性は以下のとおりである：

## 【0287】

<sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>)：ボロン酸エステルモノマー：: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：: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)

## 【0288】

合成の変形例では、第1工程の間に得られたボロン酸モノマーは、下記手続きに従って、1, 2-ドデカンジオールに代えて1, 2-プロパンジオールにより保護できる：

## 【0289】

第1工程で得られたボロン酸モノマー(3.5g; 12.4mmol)、およびアセトンの250mLが、500リットルのエルレンマイヤーフラスコに導入される。反応媒体は攪拌下に置かれ、ボロン酸モノマーが完全に溶解されるまで、水1.8mL(100mmol)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。1, 2-プロパンジオール(1.08g; 14.2mmol)が、反応媒体にゆっくり加えられ、次いで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-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。周囲温度で2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-プロパンジオールの混合物を製造する。

## 【0290】

特性は以下のとおりである：

<sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>)：ボロン酸エステルモノマー：:8.06 (doublet, J = 8 Hz, 2H), 7.87 (doublet, J = 8 Hz, 2H), 7.42 (doublet, J = 2 Hz, 4H), 6.72 (doublet of doublets, J = 11 Hz and J = 18 Hz, 1H), 5.76 (doublet of doublets, J = 1 Hz and J = 18 Hz, 1H), 5.35 (singlet, 2H), 5.26 (doublet of doublets, J = 1 Hz and J = 11 Hz, 1H), 4.77-4.68 (multiplet, 1H), 4.48 (doublet of doublets, J = 8 Hz and J = 9 Hz, 1H), 3.91 (doublet of doublets, J = 8 Hz and J = 9 Hz, 1H), 1.42 (doublet, J = 6Hz, 3H); 1, 2-ドデカンジオール：:3.66-3.37 (multiplet, approximately 0.26H), 1.17 (doublet, J = 6 Hz, approximately 0.39H)

## 【0291】

(2.2.2化合物A2、ポリ(アルキルメタクリレート共同ボロン酸エステルモノマー)統計共重合体の合成)

本発明の統計共重合体A2は次のプロトコルにより得られる：先に準備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3.78mmolを含む)の混合物2.09g、ジチオ安息香酸クミル98.3mg(0.361mmol)、メタクリル酸ラウリル(LMA)22.1g(86.9mmol)およびアニソール26.5mL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)11.9mg(0.0722mmol)のアニソール120μLの溶液が、シュレンク管に導入される。その後、反応媒体

10

20

30

40

50

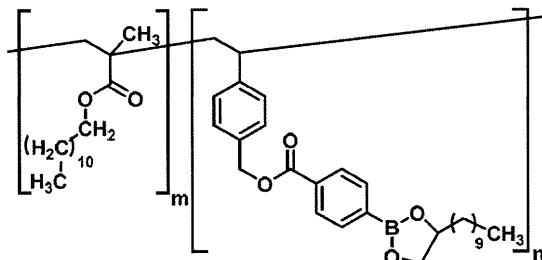
は、アルゴンバーリングにより、30分間脱気され、16時間かけて65℃になる。シュレンク管は重合を止めるために氷浴に置かれ、次に、ポリマーは無水アセトンに沈殿させることによって分離され、ろ過され、30℃で減圧下で一晩乾燥される。

【0292】

共重合体は、このように得られ、次の構造を有している：

【0293】

【化45】



【0294】

ここで  $m = 0.96$  および  $n = 0.04$ 。

【0295】

得られたボロン酸エステル共重合体は  $37,200\text{ g/mol}$  と等しい数平均モル質量 ( $M_n$ )、 $1.24$  に等しい多分散指数 (PDI)、および  $166$  に等しい数平均重合度 (DPn) 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、および共重合中にモノマーに対する変換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プロトン NMR 分析により、 $4\text{ mol\%}$  ボロン酸エステルモノマーおよび  $96\text{ mol\%}$  のメタクリル酸ラウリルの組成を示す。

【0296】

[3. API 分類によるグループIIIの基油中の溶液でのポリマーの処方に関するレオロジー的検討]

(o3.1 粘度の測定のための装置およびプロトコル)

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。その測定は、型番 DG 26.7 の円筒形状を使用して、グループIII基油中の溶液でのポリマーの処方で行なわれた。粘度は、 $10^\circ$  から  $110^\circ$  までの温度範囲において変化させたとき、せん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、 $0.01 \sim 1000\text{ s}^{-1}$  のせん断速度の関数として測定された。 $T = 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 50^\circ, 70^\circ, 90^\circ$  および  $110^\circ$  の範囲 ( $10^\circ$  から  $110^\circ$  の範囲) のせん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  $10^\circ$  および / または  $20^\circ$  で新しい測定を行った。その際、平均粘度は同じプレート上に位置する測定ポイントを使用して、各温度について計算された。

【0297】

温度の関数として系の粘度の変化を表わすために、下記の相対粘度も採用された。それは、グループIII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。

【0298】

10

20

30

40

## 【数1】

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

(ここで、 $\eta_{relative}$  は相対粘度、 $\eta_{solution}$  は溶液の粘度、 $\eta_{base\ oil}$  は基油の粘度)

## 【0299】

(o 3 . 2 : ポリジオール統計共重合体 A 1 およびボロン酸ジエステル化合物 A 2 に基づいた組成物)

10

## [テストされた組成物]

(共重合体 A 1)

本発明の4種のポリ(アルキルメタクリレート-*c o*-アルキルジオールメタクリレート)統計共重合体がテストされる。共重合体は以下のとおりである:

20

・共重合体 A 1 - 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。平均側鎖長さは 13.8 個の炭素原子である。その数平均モル質量は 49, 600 g/mol である。その多分散指数は 1.51 である。その数平均重合度 (DPn) は 167 である。数平均モル質量および多分散指数はポリスチレン換算により、サイズ排除クロマトグラフィー測定によって測定される。

・共重合体 A 1 - 2 : 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。平均側鎖長さは 10.8 個の炭素原子である。その数平均モル質量は 59, 700 g/mol である。その多分散指数は 1.6 である。その数平均重合度 (DPn) は 196 である。数平均モル質量および多分散指数はポリスチレン換算により、サイズ排除クロマトグラフィー測定によって測定される。

・共重合体 A 1 - 3 : この共重合体はジオール基を有するモノマー 10 mol % を含む。平均側鎖長さは 13.8 個の炭素原子である。その数平均モル質量は 47, 800 g/mol である。その多分散指数は 1.3 である。その数平均重合度 (DPn) は 198 である。数平均モル質量および多分散指数はポリスチレン換算により、サイズ排除クロマトグラフィー測定によって測定される。

30

・共重合体 A 1 - 4 : この共重合体はジオール基を有するモノマー 10 mol % を含む。平均側鎖長さは 13.8 個の炭素原子である。その数平均モル質量は 97, 100 g/mol である。その多分散指数は 3.11 である。その数平均重合度 (DPn) は 228 である。数平均モル質量および多分散指数はポリスチレン換算により、サイズ排除クロマトグラフィー測定によって測定される。

## 【0300】

共重合体 A 1 - 1、A 1 - 2、A 1 - 3 および A 1 - 4 は、パラグラフ 1 に記載されるプロトコルのうちの 1 つにより得られる。

## 【0301】

(化合物 A 2)

40

化合物 A 2 - 1 は、パラグラフ 2 . 1 に記述されたプロトコルにより得られたボロン酸ジエステルである。

## 【0302】

(潤滑基油)

テストされる組成物の中で使用される潤滑基油は、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 I II の油である。

その潤滑基油は次の特性を有している:

- ASTM D 445 により測定された 40 の動粘度が、19.57 cSt である

;

- ASTM D 445 による 100 で測定された動粘度が、4.23 cSt である

50

- ;
- ASTM D 2 2 7 0 により測定された粘度指数が、 1 2 2 である；
  - DIN 5 1 5 8 1 により測定した、 重量パーセントによる N o a c k 振発性が、 1 4 . 5 である；
  - ASTM D 9 2 により測定された摂氏度での引火点が、 2 3 0 である；
  - ASTM D 9 7 により測定された摂氏度での流動点が、 - 1 5 である。

【 0 3 0 3 】

組成物 A ( 本発明によるものではない ) は参考として使用される :

組成物 A は、 A P I 分類のグループ I I I の潤滑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。ポリマーは 1 0 6 , 0 0 0 g / m o l と等しい数平均モル質量 ( M n ) 、 3 . 0 6 に等しい多分散指数 ( P D I ) 、 4 6 6 の数平均重合度、および 1 4 個の炭素原子である平均ペンドント鎖長を有している。

10

【 0 3 0 4 】

このポリメタクリレートは粘度指数向上剤添加剤として使用される。

【 0 3 0 5 】

グループ I I I 基油中このポリメタクリレートを 4 2 重量 % で含む処方 4 . 9 5 g およびグループ I I I 基油の 4 4 . 6 g が、 フラスコに導入される。ポリメタクリレートが完全に溶解されるまで、 このように得られた溶液は 9 0 で攪拌下維持される。

20

【 0 3 0 6 】

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。

【 0 3 0 7 】

組成物 B - 1 ( 本発明によるものではない ) は以下のように得られる :

ポリジオール共重合体 A 1 - 1 ( 4 . 1 4 g ) およびグループ I I I 基油 3 7 . 2 g が、 フラスコに導入される。ポリジオールが完全に溶解されるまで、 このように得られた溶液は 9 0 で攪拌下維持される。

30

【 0 3 0 8 】

1 0 重量 % ポリジオール共重合体 A 1 - 1 を含む溶液が得られる。

【 0 3 0 9 】

組成物 C - 1 ( 本発明による ) は以下のように得られる :

先に調製されたグループ I I 基油の 1 0 重量 % ポリジオール共重合体 A 1 - 1 溶液 8 g が、 フラスコに導入される。ボロン酸ジエステル A 2 - 1 ( 5 5 . 8 m g ) がこの溶液に加えられる。ボロン酸ジエステルが完全に溶解されるまで、 このように得られた溶液は 9 0 で攪拌下維持される。

30

【 0 3 1 0 】

1 0 重量 % ポリジオール共重合体 A 1 - 1 、 およびポリジオール共重合体 A 1 - 1 のジオール基に対して 2 0 m o l % のボロン酸ジエステル A 2 - 1 を含む溶液が得られる。

40

【 0 3 1 1 】

組成物 D - 1 ( 本発明による ) は以下のように得られる :

先に調製されたグループ I I 基油の 1 0 重量 % ポリジオール共重合体 A 1 - 1 溶液 8 g が、 フラスコに導入される。ボロン酸ジエステル A 2 - 1 ( 2 2 3 m g ) がこの溶液に加えられる。ボロン酸ジエステルが完全に溶解されるまで、 このように得られた溶液は 9 0 で攪拌下維持される。

40

【 0 3 1 2 】

1 0 重量 % ポリジオール共重合体 A 1 - 1 、 およびポリジオール共重合体 A 1 - 1 のジオール基に対して 8 0 m o l % のボロン酸ジエステル A 2 - 1 を含む溶液が得られる。

50

【 0 3 1 3 】

組成物 B - 2 ( 本発明によるものではない ) は以下のように得られる :

ポリジオール共重合体 A 1 - 2 ( 6 . 5 2 g ) およびグループ I I 基油 5 8 . 7 g が、 フラスコに導入される。ポリジオールが完全に溶解されるまで、 このように得られた溶液は 9 0 で攪拌下維持される。

## 【0314】

10重量%のポリジオール共重合体A1-2を含む溶液が得られる。

## 【0315】

組成物C-2(本発明による)は以下のように得られる:

先に調製されたグループIII基油の10重量%ポリジオール共重合体A1-2溶液8gが、フラスコに導入される。ボロン酸ジエステルA2-1(65.4mg)がこの溶液に加えられる。ボロン酸ジエステルが完全に溶解されるまで、このように得られた溶液は90で攪拌下維持される。

## 【0316】

10重量%ポリジオール共重合体A1-2、およびポリジオール共重合体A1-2のジオール基に対して20mol%のボロン酸ジエステルA2-1を含む溶液が得られる。

10

## 【0317】

組成物D-2(本発明による)は以下のように得られる:

先に調製されたグループIII基油の10重量%ポリジオール共重合体A1-2溶液8gが、フラスコに導入される。ボロン酸ジエステルA2-1(262mg)がこの溶液に加えられる。ボロン酸ジエステルが完全に溶解されるまで、このように得られた溶液は90で攪拌下維持される。

## 【0318】

10重量%ポリジオール共重合体A1-2、およびポリジオール共重合体A1-2のジオール基に対して80mol%のボロン酸ジエステルA2-1を含む溶液が得られる。

20

## 【0319】

組成物B-3(本発明によるものではない)は以下のように得られる:

ポリジオール共重合体A1-3(7.24g)およびグループIIIの基油65.2gが、フラスコに導入される。ポリジオールが完全に溶解されるまで、このように得られた溶液は90で攪拌下維持される。

## 【0320】

10重量%のポリジオール共重合体A1-3を含む溶液が得られる。

## 【0321】

組成物C-3(本発明による)は以下のように得られる:

先に調製されたグループIII基油の10重量%ポリジオール共重合体A1-3を含む溶液8gが、フラスコに導入される。ボロン酸ジエステルA2-1(28.2mg)がこの溶液に加えられる。ボロン酸ジエステルが完全に溶解されるまで、このように得られた溶液は90で攪拌下維持される。

30

## 【0322】

10重量%ポリジオール共重合体A1-3、およびポリジオール共重合体A1-3のジオール基に対して20mol%のボロン酸ジエステルA2-1を含む溶液が得られる。

## 【0323】

組成物B-4(本発明によるものではない)は以下のように得られる:

ポリジオール共重合体A1-4(4.99g)およびグループIIIの基油44.4gが、フラスコに導入される。ポリジオールが完全に溶解されるまで、このように得られた溶液は90で攪拌下維持される。

40

## 【0324】

10重量%のポリジオール共重合体A1-4を含む溶液が得られる。

## 【0325】

組成物C-4(本発明による)は以下のように得られる:

先に調製されたグループIII基油中の10重量%ポリジオール共重合体A1-4を含む溶液(6.01g)が、フラスコに導入される。ボロン酸ジエステルA2-1(18.6mg)がこの溶液に加えられる。ボロン酸ジエステルが完全に溶解されるまで、このように得られた溶液は90で攪拌下維持される。

## 【0326】

50

10重量%ポリジオール共重合体A1-4、およびポリジオール共重合体A1-4のジオール基に対して20mol%ボロン酸ジエステルA2-1を含む溶液が得られる。

【0327】

組成物D-4(本発明による)は以下のように得られる:

先に調製されたグループIII基油の10重量%ポリジオール共重合体A1-4を含む溶液6.03gが、フラスコに導入される。ボロン酸ジエステルA2-1(74.7mg)がこの溶液に加えられる。ボロン酸ジエステルが完全に溶解されるまで、このように得られた溶液は90で攪拌下維持される。

【0328】

10重量%のポリジオール共重合体A1-4、およびポリジオール共重合体A1-4のジオール基に対してボロン酸ジエステルA2-1を80mol%で有する溶液が得られる。

【0329】

[得られるレオロジー特性の結果]

組成物C1-1のレオロジー挙動が、10から110までの温度範囲において検討された。結果は図5で示される。組成物C1-1の動粘度は、低いせん断速度で、および50より低い温度で変化する。組成物C1-1は、50より低い温度のせん断応力下で変形する。

【0330】

50より高い温度では、低いせん断速度で、組成物C1-1の動粘度が非常にわずかに変わるか、または変わらない。組成物C1-1は、これらの温度のせん断応力の下でもはや変形しない。

【0331】

組成物A, B-1, C-1, D-1, B-2, C-2, D-2, B-3, C-3, D-3, B-4, C-4, D-4の相対粘度が検討された。これらの組成物の相対粘度の変化は図6A-6Dで図示される。得られた結果を比較すると、特定のパラメータが組成物の相対粘度に影響を及ぼすことが観察される。

【0332】

[LC(平均ペンダント側鎖長さ)の影響]

ポリジオール共重合体A1-1およびA1-2は、1つの鎖当たりのジオールモノマーM1の割合が同じ百分率であり、同等のモル質量であるが、モノマーの平均のアルキル基の鎖長(LC=13.8およびLC=10.8)をそれぞれ異なって有している。

【0333】

これらのポリマーから処方された溶液の温度の関数としての相対粘度の変化(図6Aおよび6B)により、ポリジオール共重合体を構成するモノマーの平均のアルキル基の鎖長が、処方のレオロジー特性に影響を及ぼすことが示される。

【0334】

[ジオールモノマーのモル百分率(%ジオール)の影響]

ポリジオール共重合体A1-1およびA1-3は同じ平均のアルキル基の鎖長(LC) (同等の分子量)であるが、バックボーン鎖当たりのジオールモノマーM1はそれぞれ異なる割合(20%および10%)を有している。

【0335】

これらのポリマーから処方された溶液の温度の関数としての相対粘度の変化(図6Aおよび6C)から、バックボーン鎖についてジオールモノマーの百分率が処方の流動特性に影響を及ぼすことが示される。

【0336】

[分子量および重合度(DPn)の影響]

ポリジオールA1-3およびA1-4は、1つの鎖当たりのジオールモノマーM1の同じ百分率を有しており、同じ平均のアルキル基の鎖長(LC)を有しているが、それぞれ異なる分子量(47, 800g/molおよび97, 100g/mol)とそれぞれ実質

10

20

30

40

50

的に異なる数平均重合度 (D P n 1 9 8 と 2 2 8) を有している。

【 0 3 3 7 】

これらのポリマーから処方された溶液の温度の関数としての相対粘度の変化 (図 6 . C および 6 . D) から、ポリジオール共重合体の分子量 (M n) が処方の流動特性に影響を及ぼすことが示される。

【 0 3 3 8 】

( 0 3 . 2 : ポリジオール統計共重合体 A 1 およびボロン酸エステル高分子化合物 A 2 に基づく組成物 )

【 0 3 3 9 】

[ テストされた組成物 ]

10

【 0 3 4 0 】

( 共重合体 A 1 )

本発明のポリ (アルキルメタクリレート - c o - アルキルジオールメタクリレート) 統計共重合体がテストされる。共重合体は以下のとおりである :

・ 共重合体 A 1 - 1 :

この共重合体は、ジオール基を有するモノマーを 2 0 m o l % 含む。平均側鎖長さは 1 3 . 8 個の炭素原子である。その数平均モル質量は 4 9 , 6 0 0 g / m o l である。その多分散指数は 1 . 5 1 である。その数平均重合度 (D P n) は 1 6 7 である。数平均モル質量および多分散指数はポリスチレン換算により、サイズ排除クロマトグラフィー測定によって測定される。

20

【 0 3 4 1 】

共重合体 A 1 - 1 は、パラグラフ 1 に記述されたプロトコルのうちの 1 つにより得られる。

【 0 3 4 2 】

・ 化合物 A 2 : 化合物 A 2 - 2 は、パラグラフ 2 . 2 に記述されたプロトコルにより得られたボロン酸エステルポリマーである。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 m o l % 含む。平均側鎖長は 1 2 個を越える炭素原子である。その数平均モル質量は 3 7 , 2 0 0 g / m o l である。その多分散指数は 1 . 2 4 である。その数平均重合度 (D P n) は 1 6 6 である。数平均モル質量および多分散指数はポリスチレン換算により、サイズ排除クロマトグラフィー測定によって測定される。

30

【 0 3 4 3 】

・ 潤滑基油 : テストされる組成物の中で使用される潤滑基油はパラグラフ 3 . 1 に先に記述されたグループ I I I 油である。

【 0 3 4 4 】

参照として使用される組成物 A (本発明によるものではない) は、パラグラフ 3 . 1 において使用された組成物 A と同じである。

【 0 3 4 5 】

組成物 B (本発明によるものではない) は以下のように得られる :

組成物 B はパラグラフ 3 . 1 の中に使用される組成物 B - 1 と同じである。

40

【 0 3 4 6 】

組成物 C (本発明による) は以下のように得られる :

先に調製されたグループ I I I 基油の 1 0 重量 % ポリジオール共重合体 A 1 - 1 を含む溶液 4 g が、フラスコに導入される。ボロン酸エステルポリマー A 2 - 2 ( 7 6 . 8 m g ) およびグループ I I I 基油 4 g が、この溶液に加えられる。ボロン酸エステルポリマーが完全に溶解されるまで、このように得られた溶液は 9 0 で攪拌下維持される。

【 0 3 4 7 】

組成物の総重量に対して、5 重量 % のポリジオール共重合体 A 1 - 1 および 1 重量 % のボロン酸エステルポリマー A 2 - 2 を含む溶液が得られる。

【 0 3 4 8 】

組成物 D (本発明による) は以下のように得られる :

50

前記組成物 C (つまり組成物の総重量に対して、5重量%のポリジオール共重合体 A 1 - 1 および 1 重量%のボロン酸エステルポリマー A 2 - 2 の組成物) 6 g が、フラスコに導入される。ボロン酸エステルポリマー A 2 - 2 (61.9 mg) がこの溶液に加えられる。ボロン酸エステルポリマーが完全に溶解されるまで、このように得られた溶液は 90 で搅拌下維持される。

【0349】

組成物の総重量に対して、5重量%のポリジオール共重合体 A 1 - 1 および 2 重量%のボロン酸エステルポリマー A 2 - 2 を含む溶液が得られる。

【0350】

組成物 E (本発明による) は以下のように得られる :

先に調製されたグループ I II 基油の 10 重量% のポリジオール共重合体 A 1 - 1 を含む溶液 (3 g) が、フラスコに導入される。ボロン酸エステルポリマー A 2 - 2 (176 mg) およびグループ I II 基油 (3 g) が、この溶液に加えられる。ボロン酸エステルポリマーが完全に溶解されるまで、このように得られた溶液は 90 で搅拌下維持される。

【0351】

組成物の総重量に対して、5重量%のポリジオール共重合体 A 1 - 1 および 3 重量% のボロン酸エステルポリマー A 2 - 2 を含む溶液が得られる。

【0352】

[得られたレオロジー結果]

組成物 E のレオロジー挙動が 10 から 110 までの温度範囲において検討された。結果は図 7 で示される。組成物 E の動粘度は、低いせん断速度、および 50 より低い温度で変わる。組成物 E は、50 より低い温度でせん断応力の下で変形する。

【0353】

50 より高い温度の場合、低いせん断速度で、組成物 E の動粘度がごくわずかに変わるか、または変わらない。組成物 E は、これらの温度のせん断応力下でもはや変形しない。

【0354】

組成物 A、B、C、D および E の相対粘度が調査された。これらの組成物の相対粘度の変化は図 8 に図示される。この図は、温度に応じて基油の本来の粘度が低下するのが、ポリジオール / ポリ (ボロン酸エステル) 系により著しく抑制されていることを示す。更に、得られた結果は、基油 I II の中の溶液での異なるポリマーの重量による濃度を調節することにより調節できる。

【0355】

[4 ポリ (スチレン - アルキルジオールメタクリレート) 統計共重合体 A 1 の合成]

本発明によるジオール基を有するスチレン - メタクリレートエステル共重合体の合成は、2 工程で行なわれる :

- ・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スチレンモノマーとの共重合 ;
- ・共重合体のジオール基の脱保護。

【0356】

下記は、およそ 10 mol % ディオールモノマーコニットを含んでいるポリ (スチレン - c o - アルキルジオールメタクリレート) 共重合体の合成を記載している。

【0357】

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われる :

ケタール形で保護されたジオール基を有するヘキシリジオールメタクリレートモノマー (パラグラフ 1.1.1 プロトコルにより得られた) 3.03 g (12.50 mmol) 、スチレン 11.6 g (111.7 mmol) 、および 2 - フェニル - 2 - プロピルベンゾジチオエート 50.8 mg (0.187 mmol) のアニソール 0.89 g の溶液が、100 - mL シュレンク管に導入される。その後、反応媒体は搅拌下に置かれ、窒素バブ

10

20

30

40

50

リングにより 30 分間脱気されて、30 時間かけて 120 になる。その後、シュレンク管は重合を止めるために冷水浴に置かれ、続いてテトラヒドロフラン 20 mL が反応媒体に加えられる。ポリマーを周囲温度でメタノールに沈殿させて分離し、次いでろ過し、17 時間 30 で減圧下乾燥する。

【0358】

このように得られる共重合体は、ポリスチレン換算で 39,600 g/mol の数平均モル質量 (Mn)、1.47 の多分散指数 (PDI) および 541 (89 mol % スチレン) の数平均重合度を有している。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、および重合中にモノマーに対する変換率の NMR モニタリングによってそれぞれ得られる。

10

【0359】

共重合体の脱保護は次のプロトコルにより実行される：

前の工程で得られ、およそ 10 % の保護されたジオールを含んでいる共重合体 9.72 g は、ポリマーを溶解するためのジオキサン 280 mL を含む 500-mL フラスコに導入される。塩酸 (1 mol / リットル) 36 mL が加えられる。その後、媒体は完全に不透明になる。24 時間攪拌後、25 で媒体は再び透明になる。その後、塩酸 (36 重量 %) 1.5 mL が媒体に加えられ、24 時間 25 で攪拌下放置される。一旦脱保護が完了すれば、媒体は再び完全に透明になる。ポリマーは周囲温度でメタノールに沈殿されることによる分離を 2 回連続して行い、次いでろ過し、17 時間 30 で減圧下乾燥する。

20

【0360】

ポリ(スチレン - co - アルキルジオールメタクリレート) 共重合体は、ポリスチレン換算で 43,800 g/mol 相当の数平均モル質量 (Mn)、1.34 の多分散指数 (PDI) を有する。

【0361】

[5. ポリ(スチレン - フェニルボロンサンエステルスチレン) 統計共重合体 A2 の合成]

別の化合物 A2 (スチレン - フェニルボロンサンエステルスチレン共重合体) の合成は、次のプロトコルにより行われる：

パラグラフ 2.2.1 に従って先に調製されたボロン酸エステルモノマー、および 1,2 - プロパンジオールの混合物 1.00 g (ボロン酸エステルモノマー 3.06 mmol を含む)、スチレン 8.59 g (82.5 mmol)、および 2 - フェニル - 2 - プロピルベンゾジチオエート 33.5 mg (0.123 mmol) のアニソール 0.59 g の溶液が、30 - mL シュレンク管に導入される。その後、反応媒体は、攪拌下に置かれ窒素バーピングにより 30 分間脱気され、次いで 24 時間かけて 120 になる。シュレンク管は重合を止めるために冷水浴に置かれ、テトラヒドロフラン 15 mL が反応媒体に次に加えられる。ポリマーを周囲温度でヘキサンに沈殿することによって分離し、次いでろ過し、17 時間 30 で減圧下乾燥する。

30

【0362】

このように得られる共重合体は、35,200 g/mol の数平均モル質量 (Mn)、1.31 の多分散指数 (PDI) および 528 (96 mol % スチレン) の数平均重合度を有する。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、および重合中に、モノマーに対する変換率の NMR モニタリングによって、それぞれ得られる。

40

【0363】

[6. テトラリン中の溶液でのポリマーの処方のレオロジー的検討]

(6.1 粘度の測定のための装置およびプロトコル)

Anton Paar 社の応力制御 Couette MCR 302 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。

【0364】

レオロジー測定は型番 DG 26.7 の円筒形状を使用して行なわれた。粘度は、50

50

から 100までの温度範囲におけるせん断速度の関数として測定された。各温度について、系の粘度が、テトラリン単独の場合の  $0.1 \sim 200 \text{ s}^{-1}$  の範囲のせん断速度の関数として、また組成物 A および B の場合の  $1 \sim 500 \text{ s}^{-1}$  の範囲のせん断速度の関数として測定された。T = 50、60、70、80、90 および 100 (50

から 100までの範囲) のせん断速度の関数としての粘度の測定は行なわれた。その後、平均粘度は同じプレート上に位置する測定ポイントを使用して、各温度について計算された。

#### 【0365】

温度の関数として系の粘度の変化を表わすために、下記の相対粘度も選択された。それは、この変数が、テトラリンの本来の粘度の損失をポリマー系が相殺するのを直接反映するためである。

#### 【0366】

#### 【数2】

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

(ここで、 $\eta_{\text{relative}}$  は相対粘度、 $\eta_{\text{solution}}$  は溶液の粘度、 $\eta_{\text{base oil}}$  は基油の粘度)

#### 【0367】

#### [6.2. テトラリン中の組成物]

#### (テトラリン)

テストにおいて組成物の中で使用された 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン(いわゆるテトラリン)は、低い揮発性の無極性の炭化水素溶剤である。テトラリンは、供給業者から示された情報によると、次の特性を有している：

- 密度は 0.966 である；
- 融点は -36 である；
- 沸点は  $206 \sim 207$  の範囲である；
- 引火点は 77 である。

#### 【0368】

#### (共重合体 A 1 - 5)

この共重合体は、ジオール基を有するモノマー 10 mol %、およびスチレンモノマー 90 mol % を含む。その数平均モル質量は 43, 800 g/mol である。その多分散指数は 1.34 である。数平均モル質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。

#### 【0369】

この共重合体は、パラグラフ 4 に記述された方法により得られる。

#### 【0370】

#### (共重合体 A 2 - 3)

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 4 mol %、およびスチレンモノマー 96 mol % を含む。その数平均モル質量は 35, 200 g/mol である。その多分散指数は 1.31 である。数平均モル質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。

#### 【0371】

この共重合体は、パラグラフ 5 に記述された方法により得られる。

#### 【0372】

#### (原液 B - 5)

ポリジオール共重合体 A 1 - 5 (1.00 g) およびテトラリン (19.00 g) が、フラスコに導入される。ポリジオール A 1 - 5 が完全に溶解されるまで、このように得られた溶液は 4 時間周囲温度で攪拌下維持される。

10

20

30

40

50

## 【0373】

5重量%でポリジオール共重合体A1-5を含む溶液が得られる。

## 【0374】

(原液C-5)

ポリ(ボロン酸エステル)共重合体A2-3(1.00g)およびテトラリン(19.00g)が、フラスコに導入される。ポリ(ボロン酸エステル)A2-3が完全に溶解されるまで、このように得られた溶液は4時間周囲温度で攪拌下維持される。

## 【0375】

5重量%でポリ(ボロン酸エステル)共重合体A2-3を含む溶液が得られる。

## 【0376】

(組成物F)

先に調製された、原液C-5(テトラリン中にポリ(ボロン酸エステル)共重合体A2-3を5重量%で含む)0.1mLが、テトラリン0.9mLが加えられているフラスコに導入される。その溶液は2分の間攪拌下90で熱した油浴に放置される。その後、5重量%でポリジオール共重合体A1-5を含んでいる原液B-5の4mLが、この溶液に加えられ、そして、攪拌下フラスコを浴中に放置する。このように得られた溶液は1時間90で攪拌下維持される。

## 【0377】

4重量%でポリジオール共重合体A1-5を含み、および0.1重量%でポリ(ボロン酸エステル)共重合体A2-3を含む溶液が得られる。

## 【0378】

(組成物G)

先に調製された、原液C-5(テトラリン中5重量%でポリ(ボロン酸エステル)共重合体A2-3を含む)0.3mLが、テトラリン1.7mLが加えられているフラスコに導入される。その溶液は2分の間攪拌下50で熱した油浴に放置される。その後、5重量%でポリジオール共重合体A1-5を含んでいる原液B-5(3mL)が、この溶液に加えられ、攪拌下フラスコを浴中に放置する。このように得られた溶液は1時間50で攪拌下維持される。

## 【0379】

3重量%でポリジオール共重合体A1-5を含み、0.3重量%でポリ(ボロン酸エステル)共重合体A2-3を含む溶液が得られる。

## 【0380】

[6.3.レオロジー特性の結果]

組成物FおよびGのレオロジー特性の挙動が50から100までの温度範囲で調べられた。結果は図10に示される。温度が上がる場合のテトラリンの粘度低下が、ポリ(スチレン-アルキルジオールメタクリレート)共重合体A1-5およびポリ(スチレン-フェニルボロン酸エステルスチレン)共重合体A2-3により抑制されることが観察される。

10

20

30

【図1】

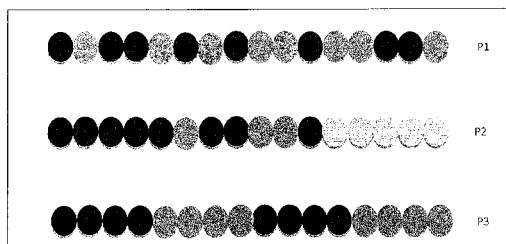


Figure 1

〔 2 〕



Figure 2

【図3】

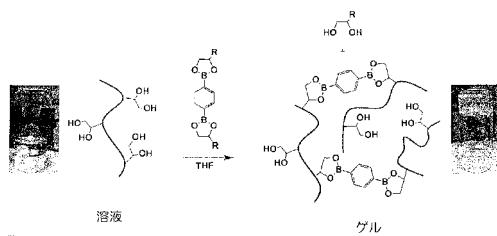


Figure 3

【 図 4 】

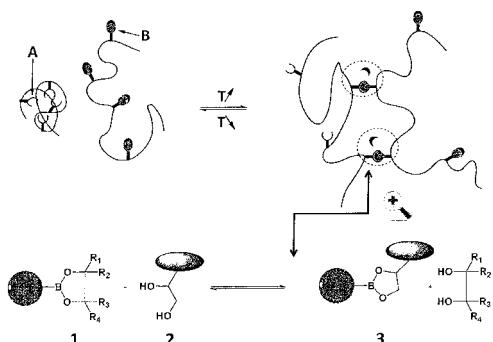


Figure 4

【 図 5 】

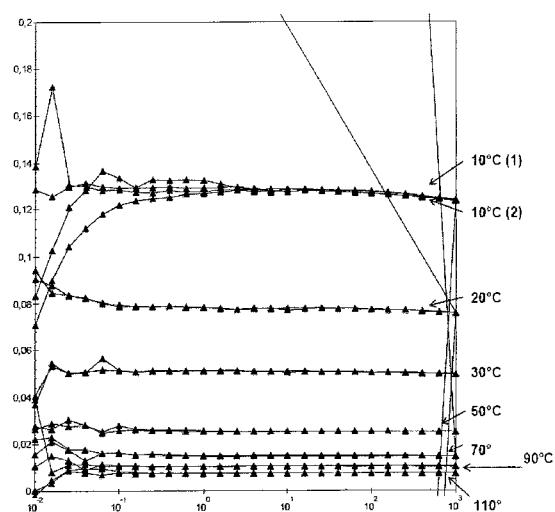


Figure 5

【 図 6 A 】

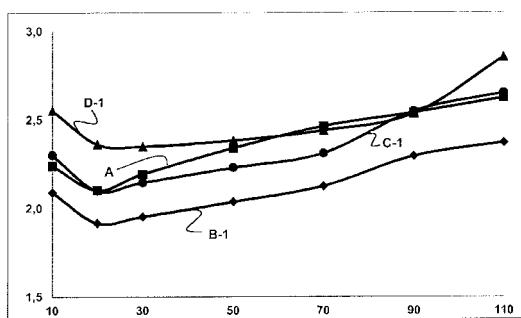


Figure 6A

### 【 図 6 B 】

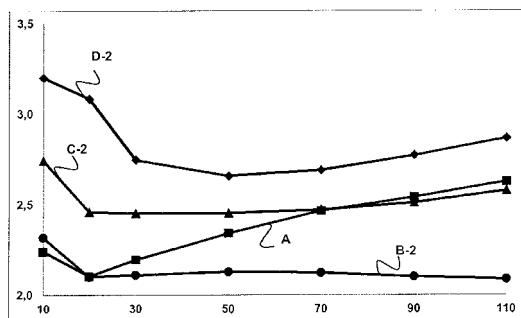


Figure 6B

【図 6 C】

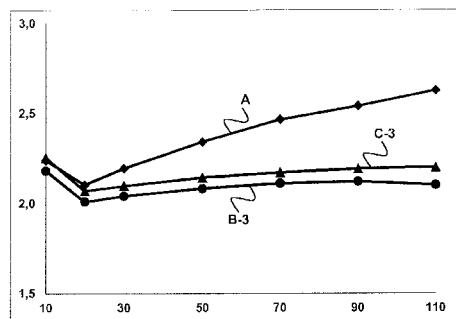


Figure 6C

【図 7】

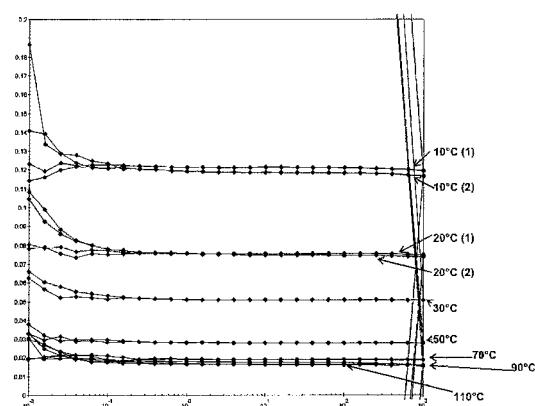


Figure 7

【図 6 D】

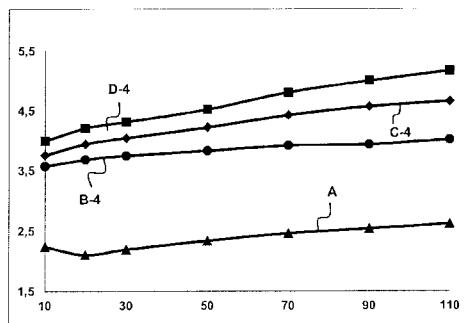


Figure 6D

【図 8】

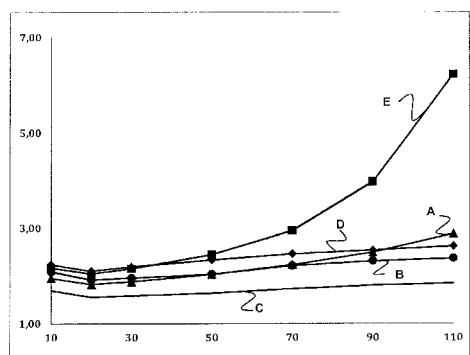


Figure 8

【図 9】

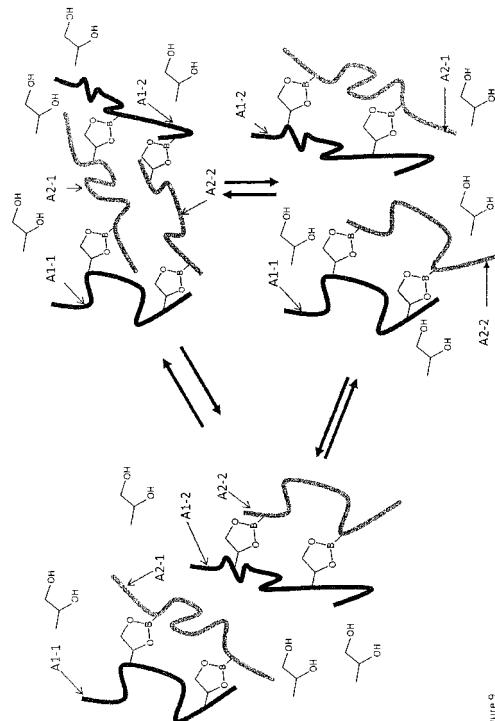


Figure 9

【図 10】

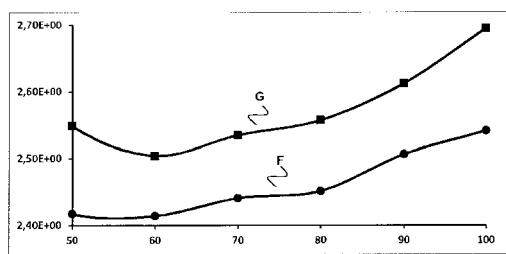


Figure 10

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2015/051517															
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08F230/06 C10M145/14 C08L43/00 C08F220/20 ADD.																	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																	
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F C10M C08L																	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data																	
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">US 4 401 797 A (GALLOP PAUL M [US]) 30 August 1983 (1983-08-30) claims 1,4</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1,8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">-----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">2-7,9,10</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">EP 0 570 073 A1 (MINI RICERCA SCIENT TECNOLOG [IT]) 18 November 1993 (1993-11-18) example 4</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">2-7,9,10</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">-----</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">-----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">-----</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 4 401 797 A (GALLOP PAUL M [US]) 30 August 1983 (1983-08-30) claims 1,4	1,8	Y	-----	2-7,9,10	Y	EP 0 570 073 A1 (MINI RICERCA SCIENT TECNOLOG [IT]) 18 November 1993 (1993-11-18) example 4	2-7,9,10	-----	-----	-----
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	US 4 401 797 A (GALLOP PAUL M [US]) 30 August 1983 (1983-08-30) claims 1,4	1,8															
Y	-----	2-7,9,10															
Y	EP 0 570 073 A1 (MINI RICERCA SCIENT TECNOLOG [IT]) 18 November 1993 (1993-11-18) example 4	2-7,9,10															
-----	-----	-----															
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.																	
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																	
*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but added to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																	
Date of the actual completion of the international search  27 February 2015		Date of mailing of the international search report  06/03/2015															
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Friederich, Pierre															

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2015/051517

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4401797	A 30-08-1983	NONE		
EP 0570073	A1 18-11-1993	CA 2096310 A1	16-11-1993	
		DE 69321758 D1	03-12-1998	
		DE 69321758 T2	15-04-1999	
		EP 0570073 A1	18-11-1993	
		HU 214835 B	29-06-1998	
		IT 1258916 B	01-03-1996	
		JP 3483910 B2	06-01-2004	
		JP H0665588 A	08-03-1994	
		RU 2081123 C1	10-06-1997	
		US 5370807 A	06-12-1994	

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2015/051517

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08F230/06 C10M145/14 C08L43/00 C08F220/20
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
C08F C10M C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 401 797 A (GALLOP PAUL M [US]) 30 août 1983 (1983-08-30)	1,8
Y	revendications 1,4 -----	2-7,9,10
Y	EP 0 570 073 A1 (MINI RICERCA SCIENT TECNOLOG [IT]) 18 novembre 1993 (1993-11-18) exemple 4 -----	2-7,9,10

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 février 2015

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/03/2015

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Friederich, Pierre

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2015/051517

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4401797	A	30-08-1983	AUCUN
EP 0570073	A1	18-11-1993	CA 2096310 A1 16-11-1993 DE 69321758 D1 03-12-1998 DE 69321758 T2 15-04-1999 EP 0570073 A1 18-11-1993 HU 214835 B 29-06-1998 IT 1258916 B 01-03-1996 JP 3483910 B2 06-01-2004 JP H0665588 A 08-03-1994 RU 2081123 C1 10-06-1997 US 5370807 A 06-12-1994

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(71)出願人 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(ウエスペーセーイー)  
ECOLE SUPERIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE IN  
DUSTRIELLES DE LA VILLE DE PARIS(ESPCI)  
フランス国,エフ-75231パリセデックス05,リュヴォークラン10

(71)出願人 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,エフ-75794パリセデックス16,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 グエン・チ・アン・ガー

フランス国,エフ-94270ルクレムランビセートル,アヴニュドゥフォンテーヌブロー22

(72)発明者 ニコライ・ルノー

フランス国,エフ-91370ヴェリエーレルビュイッソン,リュドゥヴィレーヌ2

(72)発明者 ドベ・リズ

フランス国,エフ-92340ブル-ラ-レーヌ,スクアルジョン-バブティストウコルベール1

F ターム(参考) 4J002 BG041 BG042 BG051 BG052 DK006 FD206 GB00 GB04 GC00 GD00

GH00 GK01 GK03

4J100 AB02P AB07Q AL05P AL05Q AL08R AL09P BA02P BA04P BA15Q BA76P  
BA87Q BA87R BC43P BC58Q CA04 CA05 DA01 DA05 DA09 DA39  
FA03 FA04 FA28 FA30 JA01 JA15 JA53 JA59 JA61