

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2022-507337

(P2022-507337A)

(43)公表日 令和4年1月18日(2022.1.18)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 236/04 (2006.01)	C 0 8 F 236/04	4 J 1 0 0
C 0 8 F 8/04 (2006.01)	C 0 8 F 8/04	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全25頁)

(21)出願番号	特願2021-525849(P2021-525849)	(71)出願人	519414848
(86)(22)出願日	令和1年10月23日(2019.10.23)		エボニック オペレーションズ ゲーエム
(85)翻訳文提出日	令和3年6月4日(2021.6.4)		ペーハー
(86)国際出願番号	PCT/EP2019/078865		ドイツ連邦共和国 4 5 1 2 8 エッセン
(87)国際公開番号	WO2020/099079		レリングハウザー シュトラッセ 1 - 1 1
(87)国際公開日	令和2年5月22日(2020.5.22)	(74)代理人	100114890
(31)優先権主張番号	18205924.6		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラ
(32)優先日	平成30年11月13日(2018.11.13)		インハルト
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)	(74)代理人	100098501
			弁理士 森田 拓
(81)指定国・地域	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,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(74)代理人	100116403
			弁理士 前川 純一
		(74)代理人	100134315
			弁理士 永島 秀郎
		(74)代理人	100135633
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ランダムコポリマーを製造する方法

(57)【要約】

本発明は、フリーラジカル溶液重合により、共役ジエンおよびC<sub>7</sub>～C<sub>24</sub>アルキル(メタ)アクリレートに由来するモノマーを含むランダムコポリマーを製造する方法に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ランダムコポリマーを製造する方法であって、前記方法は、

( i ) モノマー組成物中のモノマーの全量を基準として、

( a ) 1 分子あたり 6 個以下の炭素原子を有する 1 種以上の共役ジエン 5 ~ 55 mol % ;

( b ) 1 種以上の C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキル (メタ) アクリレート 5 ~ 45 mol % ;

( c ) 1 種以上の C<sub>7</sub> ~ C<sub>24</sub> アルキル (メタ) アクリレート 10 ~ 70 mol % ;

( d ) (メタ) アクリル酸と、ヒドロキシ化された水素化ポリブタジエンとの、1 種以上のエステル 0 ~ 10 mol % ; および

( e ) 炭素原子 6 ~ 16 個を有する 1 種以上の 1 - アルケン 0 ~ 10 mol %

を含む、モノマー組成物を製造する工程、

( i i ) 工程 ( i ) において製造されたモノマー組成物を含む反応混合物を用意し、かつ前記反応混合物においてラジカル重合を開始させて、ランダムコポリマーを得る工程を含み、

ラジカル重合が、溶液重合として実施され、かつ工程 ( i i ) における前記反応混合物の全質量に対するモノマー組成物の量が、少なくとも 20 質量 % であり、かつ

前記ランダムコポリマーの質量平均分子量が、7000 ~ 30000 g/mol の範囲内である、前記方法。

## 【請求項 2】

前記モノマー組成物が、前記モノマー組成物中のモノマーの全量を基準として、

( a ) 1 分子あたり 6 個以下の炭素原子を有する 1 種以上の共役ジエン 15 ~ 55 mol % ;

( b ) 1 種以上の C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキル (メタ) アクリレート 10 ~ 40 mol % ;

( c ) 1 種以上の C<sub>7</sub> ~ C<sub>24</sub> アルキル (メタ) アクリレート 15 ~ 55 mol % ;

( d ) (メタ) アクリル酸と、ヒドロキシ化された水素化ポリブタジエンとの、1 種以上のエステル 0 ~ 5 mol % ; および

( e ) 炭素原子 6 ~ 16 個を有する 1 種以上の 1 - アルケン 0 ~ 5 mol %

を含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記ランダムコポリマーが 8000 ~ 20000 g/mol の質量平均分子量を有する、請求項 1 または 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

成分 ( a ) が、ブタジエンまたはイソプレンを含む、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 5】

成分 ( b ) が、メチル (メタ) アクリレートとブチル (メタ) アクリレートとの混合物を含む、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 6】

成分 ( c ) が、1 種以上の C<sub>10</sub> ~ C<sub>16</sub> アルキル (メタ) アクリレートを含む、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記ランダムコポリマーが、1.5 ~ 6、好ましくは 2 ~ 4、およびより好ましくは 2.2 ~ 3.2 の多分散指数 PDI を有する、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 8】

全ての成分 ( a ) ~ ( d ) の和が、前記モノマー組成物中のモノマーの全量を基準として、合計して少なくとも 90 mol %、より好ましくは少なくとも 95 mol %、最も好ましくは 100 mol % になる、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 9】

10

20

30

40

50

工程 ( i i ) における前記反応混合物の全質量に対する前記モノマー組成物の量が、20 ~ 45 質量%である、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

工程 ( i i ) における前記反応混合物が、可溶性キャリア媒体を含み、前記可溶性キャリア媒体が、好ましくは、鉱油、合成油、ケトン、エステル溶剤、芳香族炭化水素、脂環式炭化水素および脂肪族炭化水素またはそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

工程 ( i i ) を、好ましくは過酸化物開始剤およびアゾ開始剤またはそれらの混合物からなる群から選択される、1 種以上のラジカル開始剤の存在下で実施する、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 12】

前記モノマーの転化率が、前記モノマー組成物の全質量に対して 80 % 以上である、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

工程 ( i i i ) として、前記ランダムコポリマーの水素化をさらに含む、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

前記水素化を、炭素担持 Pd 触媒を用いて実施する、請求項 13 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、共役ジエンおよびアルキル(メタ)アクリレートに由来するモノマーを含むランダムコポリマーを製造する方法に関する。

【0002】

従来技術の説明

本発明は、潤滑の分野に関する。潤滑剤は、表面間の摩擦を低下させる組成物である。2 表面間の運動の自由を可能にし、かつ前記表面の機械的摩耗を低下させることに加えて、潤滑剤は、前記表面の腐食を防止および/または熱または酸化による前記表面への損傷を防止することができる。潤滑剤組成物の例は、エンジン油、変速機油、ギヤ油、工業用潤滑油、グリースおよび金属加工油を含むが、しかしこれらに限定されない。

30

【0003】

典型的な潤滑剤組成物は、ベースフルード(基油とも呼ばれる)および任意に 1 種以上の添加剤を含む。従来のベースフルードは、天然に存在する炭化水素、例えば鉱油、または合成組成物、例えばポリアルファオレフィン、ポリアルキルメタクリレート、およびエチレン-プロピレンコポリマーである。

【0004】

前記潤滑剤の意図される使用に応じて、多種多様な添加剤を、前記ベースフルードと組み合わせることができる。潤滑剤添加剤の例は、酸化防止剤、腐食抑制剤、分散剤、極圧添加剤、泡消し剤および金属不活性化剤を含むが、しかしこれらに限定されない。粘度特性の改善には、粘度指数向上剤(VII)および増ちょう剤が使用されてよい。これらの粘度調整剤は、通常、ポリマータイプのものである。

40

【0005】

ポリマー添加剤を潤滑剤配合物に添加する欠点は、前記ポリマー添加剤がせん断応力を受け、かつ時が経つにつれて機械的に分解することである。より高分子量のポリマーは、より良好な増ちょう剤であるが、しかし、せん断応力をより受けやすく、ポリマー分解をまねく。ポリマーの前記分子量は減少することがあり、それによって、よりせん断安定なポリマーが得られる。これらのせん断安定な低分子量ポリマーは、もはやそれほど効果的な増ちょう剤ではなく、所望の粘度に達するために、前記潤滑剤中でより大きな濃度で使用しなければならない。

50

## 【 0 0 0 6 】

典型的なポリマー添加剤は、アルキル（メタ）アクリレートのポリマーをベースとしている。例えば、欧州特許出願公開第 0 5 6 6 0 4 8 号明細書（EP 0 566 048 A1）および欧州特許出願公開第 0 4 7 1 2 6 6 号明細書（EP 0 471 266 A1）の特許出願明細書には、1 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 g / m o l の質量平均分子量  $M_w$  を有する、アルキル（メタ）アクリレートと 1 - アルケンとのランダムコポリマーおよび潤滑油組成物の成分としてのそれらの使用が開示されている。

## 【 0 0 0 7 】

米国特許第 6 3 5 0 7 2 3 号明細書（US 6,350,723）には、C 1 2 ~ 3 0 アルキルメタクリレートを含むアルキルメタクリレートの少なくとも 1 つのブロックと、1 5 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 0 0 g / m o l の数平均分子量  $M_n$  を有する重合された共役ジエンのブロックとを含むブロックコポリマーが開示されている。前記ジエンに由来するモノマーは、選択的に水素化される。前記ブロックコポリマーは、粘度指数向上剤として使用される。

## 【 0 0 0 8 】

特開 2 0 1 5 - 1 4 3 3 4 6 号公報（JP 2015/143346）には、ブタジエンおよび（メタ）アクリル酸および / または（メタ）アクリル酸誘導体の共重合された生成物の製造方法が開示されている。別途作製した触媒溶液は、ジメチルアルミニウム（ $\mu$ -ジメチル）ビス（2-フェニルインデニル）ネオジウム）0.1 部、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート 0.1 部およびトルエン 3 0 部の混合溶液からなることに注目される。ブタジエン-メタクリル酸共重合の収率は 5 0 % である。しかしながら、前記触媒系は複雑かつ高価である。一般に、より単純な方法、例えばフリーラジカル共重合が好ましい。

## 【 0 0 0 9 】

米国特許出願公開第 2 0 0 1 / 0 0 2 5 0 7 8 号明細書（US 2001/0025078）には、乳化共重合による、共役ジオレフィンおよび（メタ）アクリレートの共重合された生成物を含む、分散されたコポリマーの製造方法が開示されている。しかしながら、開示された乳化共重合法は、表面張力および pH 値の厳密な制御を必要とする。

## 【 0 0 1 0 】

英国特許第 1 1 1 2 7 4 9 号明細書（GB 1,112,749）には、A I B N により活性化される、エマルション中でのラウリルメタクリレートおよびブタジエンの重合およびニックル触媒の存在下での水素化が開示されている。前記乳化共重合法において、前記反応は低温（- 5 ）で行われ、かつその後処理は、その出発物質に対して大体積の溶剤を用いて実施され、これは工業的規模で達成することがより困難である。

## 【 0 0 1 1 】

一般に、バルクの分散されていないポリマーを生じさせるためには、均一溶液中での他の製造方法、例えばフリーラジカル共重合は、不均一法、例えば乳化共重合よりも好ましい。

## 【 0 0 1 2 】

乳化重合により共役ジエンおよび（メタ）アクリレートをベースとするコポリマーを製造するその他の例は、米国特許出願公開第 2 0 0 1 / 0 0 2 5 0 7 8 号明細書（US 2001/0025078 A1）および米国特許第 4 5 3 3 4 8 2 号明細書（US 4,533,482）により提供される。米国特許第 4 5 3 3 4 8 2 号明細書（US 4,533,482）には、クメンペルオキシドの存在下でのエマルション中での 1, 3 - ブタジエン、メチルメタクリレートおよび高級アルキルメタクリレートの共重合、続いて水素化工程が開示されている。生じた好ましいコポリマーは完全に水素化され、その際に 1, 3 - ブタジエンおよびメチルメタクリレートの高分子量コポリマーは少なくとも約 7 1 m o l % の 1, 3 - ブタジエンを含有する。その後処理は、その出発物質に対して大体積の溶剤を用いて実施され、これは工業的規模で達成することがより困難である。

## 【 0 0 1 3 】

英国特許第 1 1 6 5 2 8 6 号明細書には、ブタジエンおよび / またはイソプレンをメチル

メタクリレートと共に、ルテニウム触媒および、溶剤として、炭素原子 1 ~ 6 個を有する脂肪族アルコールの存在下で加熱することを含む、オリゴマーの製造方法が開示されている。好ましいのは、触媒として三塩化ルテニウムおよび溶剤としてメタノールである。しかしながら、20 h の長い反応時間は、所望のオリゴマーを適度な収率で得るために必要である。

#### 【0014】

本発明の目的

本発明は、潤滑剤組成物における粘度調整添加剤として使用することができるコポリマーの製造方法を提供することを目的としている。前記方法は、高いモノマー変換率を有するべきであり、かつ生じるコポリマーの架橋が少ないものであるべきである。

10

#### 【0015】

発明の詳細な説明

本発明による方法

第 1 の態様において、本発明は、ランダムコポリマーを製造する方法に関し、前記方法は、次の工程を含む：

( i ) モノマー組成物中のモノマーの全量を基準として、

( a ) 1 分子あたり 6 個以下の炭素原子を有する 1 種以上の共役ジエン 5 ~ 55 mol % ;

( b ) 1 種以上の C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキル (メタ) アクリレート 5 ~ 45 mol % ;

( c ) 1 種以上の C<sub>7</sub> ~ C<sub>24</sub> アルキル (メタ) アクリレート 10 ~ 70 mol % ;

20

( d ) (メタ) アクリル酸と、ヒドロキシル化された水素化ポリブタジエンとの、1 種以上のエステル 0 ~ 10 mol % ; および

( e ) 炭素原子 6 ~ 16 個を有する 1 種以上の 1 - アルケン 0 ~ 10 mol %

を含むモノマー組成物を製造する工程、

( i i ) 工程 ( i ) において製造されたモノマー組成物を含む反応混合物を用意し、かつ前記反応混合物においてラジカル重合を開始させて、ランダムコポリマーを得る工程、ここで、ラジカル重合は、溶液重合として実施され、かつ工程 ( i i ) における反応混合物の全質量に対する前記モノマー組成物の量は、少なくとも 20 質量 % であり、かつ前記ランダムコポリマーの質量平均分子量は、7000 ~ 30000 g / mol の範囲内である。

30

#### 【0016】

特定のモノマー組成物の組合せおよび重合がラジカル溶液重合により実施されるという事実のために、ランダムコポリマーは、高いモノマー転化率で製造することができる。

#### 【0017】

従来技術から公知の乳化重合法とは異なり、本発明による方法は、相対的に低い分子量を有するランダムコポリマーを生じるという付加的な利点を有する。前記方法は、7000 ~ 30000 g / mol、好ましくは 8000 ~ 20000 g / mol の質量平均分子量を有するランダムコポリマーを製造するのに使用される。この質量平均分子量を有するポリマーは、特に高いせん断抵抗を有し、かつ前記コポリマーの少ない量で潤滑剤組成物の粘度特性の良好な改善を提供する。

40

#### 【0018】

本発明の方法は、極めて低い架橋度および狭い分子量分布を有するランダムコポリマーを生じ、さらに前記コポリマーのせん断抵抗に寄与するというさらなる利点を有する。このことは、前記ランダムコポリマーの低い多分散指数に反映される。好ましくは、前記コポリマーの多分散指数 ( PDI ) は、1.5 ~ 6.0、より好ましくは 2.0 ~ 4.0、最も好ましくは 2.2 ~ 3.2 の範囲内である。2.2 ~ 3.2 の範囲内の多分散指数は、前記コポリマーのせん断抵抗に関してたいていの工業的用途に最適であるとみなされる。前記多分散指数は、質量平均分子量の、数平均分子量に対する比 (  $M_w / M_n$  ) として定義される。

#### 【0019】

50

前記質量平均および数平均分子量は、商業的に入手可能なポリブタジエン校正標準を用いるゲル浸透クロマトグラフィーにより決定される。前記決定は、好ましくは、DIN 55672-1に従って、溶離液としてTHFを用いるゲル浸透クロマトグラフィーにより実施される。

【0020】

共役ジエン（成分（a））

前記モノマー組成物は、前記モノマー組成物中のモノマーの全量を基準として、成分（a）として1分子あたり6個以下の炭素原子を有する1種以上の共役ジエンに由来するモノマー5～55mol%を含む。

【0021】

特に適したジエンは、ブタジエン、cis-およびtrans-1-メチル-1,3-ブタジエン（ピペリレン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンおよび2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）である。

【0022】

好ましい実施態様において、成分（a）はブタジエンまたはイソプレンを含む。ブタジエンが最も好ましい。

【0023】

好ましくは、前記モノマー組成物は、前記モノマー組成物中のモノマーの全量を基準として、1分子あたり6個以下の炭素原子を有する1種以上の共役ジエン15～55mol%を含む。

【0024】

アルキル（メタ）アクリレート（成分（b）および（c））

前記モノマー組成物は、成分（b）としてC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル（メタ）アクリレートおよび成分（c）としてC<sub>7</sub>～C<sub>24</sub>アルキル（メタ）アクリレートに由来するモノマーの混合物を含む。

【0025】

用語“（メタ）アクリル酸”は、アクリル酸、メタクリル酸およびアクリル酸とメタクリル酸との混合物をいい、その際にメタクリル酸が好ましい。用語“（メタ）アクリレート”は、アクリル酸のエステル、メタクリル酸のエステルまたはアクリル酸およびメタクリル酸のエステルの混合物をいい、その際にメタクリル酸のエステルが好ましい。

【0026】

用語“C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル（メタ）アクリレート”は、（メタ）アクリル酸と、炭素原子1～6個を有する直鎖または分岐状のアルコールとのエステルをいう。前記用語は、特定の長さのアルコールとの個々の（メタ）アクリル酸エステル、および同様に（メタ）アクリル酸エステルと異なる長さのアルコールとの混合物を包含する。同様に、用語“C<sub>7</sub>～C<sub>24</sub>アルキル（メタ）アクリレート”は、（メタ）アクリル酸と、炭素原子7～24個を有する直鎖または分岐状のアルコールとのエステルをいう。

【0027】

成分（b）に適したC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル（メタ）アクリレートは、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレートおよびtert-ブチル（メタ）アクリレートを含む。特に好ましいC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル（メタ）アクリレートは、メチル（メタ）アクリレートおよびブチル（メタ）アクリレートである。

【0028】

好ましい実施態様において、成分（b）は、メチル（メタ）アクリレートとブチル（メタ）アクリレートとの混合物を含む。より好ましくは、前記ブチル（メタ）アクリレートは、n-ブチル（メタ）アクリレートである。

【0029】

成分（c）に適したC<sub>7</sub>～C<sub>24</sub>アルキル（メタ）アクリレートは、例えば、2-ブチルオ

10

20

30

40

50

クチル(メタ)アクリレート、2-ヘキシルオクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、2-ブチルデシル(メタ)アクリレート、2-ヘキシルデシル(メタ)アクリレート、2-オクチルデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、5-メチルウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、2-メチルドデシル(メタ)アクリレート、2-ヘキシルドデシル(メタ)アクリレート、2-オクチルドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、5-メチルトリデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、2-デシルテトラデシル(メタ)アクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、2-メチルヘキサデシル(メタ)アクリレート、ヘプタデシル(メタ)アクリレート、5-イソプロピルヘプタデシル(メタ)アクリレート、4-tert-ブチルオクタデシル(メタ)アクリレート、5-エチルオクタデシル(メタ)アクリレート、3-イソプロピルオクタデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ノナデシル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレート、セチル-エイコシル(メタ)アクリレート、ステアシル-エイコシル(メタ)アクリレート、ドコシル(メタ)アクリレート、または2-デシル-テトラデシル(メタ)アクリレートを含む。

10

【0030】

最も好ましいC<sub>7</sub>~C<sub>24</sub>アルキル(メタ)アクリレートは、n-オクチル(メタ)アクリレート、n-デシル(メタ)アクリレート、n-ドデシル(メタ)アクリレート、n-テトラデシル(メタ)アクリレート、n-ペンタデシル(メタ)アクリレート、n-ヘキサデシル(メタ)アクリレート、n-オクタデシル(メタ)アクリレート、n-エイコシル(メタ)アクリレート、n-ドコシル(メタ)アクリレートおよびn-テトラコシル(メタ)アクリレートである。

20

【0031】

特に好ましい実施態様において、成分(c)は、1種以上のC<sub>10</sub>~C<sub>16</sub>アルキル(メタ)アクリレートを含み、これは、(メタ)アクリル酸と、炭素原子10~15個を有する直鎖または分岐状のアルコールとのエステルをいう。好ましくは、成分(c)は、n-ドデシル(メタ)アクリレートを含む。

【0032】

本発明によれば、前記モノマー組成物は、前記モノマー組成物中のモノマーの全量を基準として、成分(b)として1種以上のC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル(メタ)アクリレート5~45mol%、好ましくは10~40mol%を含む。好ましくは、前記モノマー組成物は、前記モノマー組成物中のモノマーの全量を基準として、成分(b)としてメチル(メタ)アクリレートとブチル(メタ)アクリレートとの混合物10~40mol%を含む。

30

【0033】

本発明によれば、前記モノマー組成物は、前記モノマー組成物中のモノマーの全量を基準として、成分(c)として1種以上のC<sub>7</sub>~C<sub>24</sub>アルキル(メタ)アクリレート10~70mol%、好ましくは15~55mol%を含み、その際に好ましくは、前記の1種以上のC<sub>7</sub>~C<sub>24</sub>アルキル(メタ)アクリレートは、ラウリル(メタ)アクリレート(C<sub>12</sub>~C<sub>15</sub>アルキル(メタ)アクリレート)である。

40

【0034】

一実施態様において、前記モノマー組成物は、成分(b)の一部として、メチル(メタ)アクリレートとブチル(メタ)アクリレートとの混合物10~40mol%および成分(c)の一部として、ラウリルメタクリレート15~55mol%を含む。

【0035】

好ましくは、全ての成分(a)~(c)の和は、前記モノマー組成物中のモノマーの全量を基準として、合計して少なくとも90mol%、より好ましくは少なくとも95mol%、最も好ましくは100mol%になる。

【0036】

(メタ)アクリル酸と、ヒドロキシル化された水素化ポリブタジエンとのエステル(成分

50

( d ) )

前記モノマー組成物は、任意に、成分 ( d ) として、( メタ ) アクリル酸と、1 種以上のヒドロキシル化された水素化ポリブタジエンとのエステルに由来するモノマーを含んでいてよい。それらの高い分子量のために、前記のヒドロキシル化された水素化ポリブタジエンは、本発明に関連してマクロアルコールと呼ばれることもある。生じるエステルは、本発明に関連してマクロモノマーと呼ばれることもある。

【 0 0 3 7 】

本発明によれば、前記モノマー組成物は、前記モノマー組成物中のモノマーの全量を基準として、成分 ( d ) として 1 種以上のマクロモノマー 0 ~ 1 0 m o l %、好ましくは 0 ~ 5 m o l %、より好ましくは 0 . 1 ~ 5 m o l % を含む。

10

【 0 0 3 8 】

好ましくは、全ての成分 ( a ) ~ ( d ) の和は、前記モノマー組成物中のモノマーの全量を基準として、合計して少なくとも 9 0 m o l %、より好ましくは少なくとも 9 5 m o l %、最も好ましくは 1 0 0 m o l % になる。

【 0 0 3 9 】

成分 ( d ) は、単一のタイプのマクロモノマーを含んでいてよいが、または異なるマクロアルコールをベースとする異なるマクロモノマーの混合物を含んでいてよい。

【 0 0 4 0 】

成分 ( d ) のヒドロキシル化された水素化ポリブタジエンは好ましくは、5 0 0 g / m o l ~ 1 0 0 0 0 g / m o l、好ましくは 7 0 0 ~ 8 0 0 0 0 g / m o l、最も好ましくは 2 0 0 0 ~ 5 0 0 0 g / m o l の数平均分子量  $M_n$  を有する。

20

【 0 0 4 1 】

好ましい実施態様において、成分 ( d ) は、1 5 0 0 ~ 3 0 0 0 g / m o l、好ましくは 1 8 0 0 ~ 2 1 0 0 g / m o l の数平均分子量を有する 1 種のマクロアルコールを用いて製造される 1 種のマクロモノマーである。

【 0 0 4 2 】

前記数平均分子量  $M_n$  は、商業的に入手可能なポリブタジエン標準を用いるゲル浸透クロマトグラフィーにより決定される。前記決定は、DIN 55672-1 に従って、溶離液として T H F を用いるゲル浸透クロマトグラフィーにより実施される。

【 0 0 4 3 】

好ましくは、1 種以上のヒドロキシル化された水素化ポリブタジエンは、少なくとも 9 9 % の水素化レベルを有する。前記水素化の選択率は、例えば、定量  $^1\text{H}$  核磁気共鳴 (  $^1\text{H}$  N M R ) 分光法または赤外 ( I R ) 分光法により調べることができる。本発明による水素化反応の選択率は、選択的水素化反応の前および後のそれぞれのプロトンの信号積分を比較することによる、水素化されていない出発物質に対する重水素化クロロホルム溶液中での  $^1\text{H}$  N M R 分光法により測定される。化学シフトは、溶剤信号を用いて校正される。

30

【 0 0 4 4 】

好ましいヒドロキシル化された水素化ポリブタジエンは、英国特許出願公開第 2 2 7 0 3 1 7 号明細書 ( G B 2 2 7 0 3 1 7 ) に従って得ることができる。

【 0 0 4 5 】

本明細書において用いられる場合には、用語 “ ヒドロキシル化された水素化ポリブタジエン ” は、少なくとも 1 個のヒドロキシル基を有する水素化ポリブタジエンをいう。前記のヒドロキシル化された水素化ポリブタジエンは、さらに、付加的な構造単位、例えば、アルキレンオキシドのポリブタジエンへの付加に由来するポリエーテル基または無水マレイン酸のポリブタジエンへの付加に由来する無水マレイン酸基を含んでいてよい。これらの付加的な構造単位は、前記ポリブタジエンがヒドロキシル基で官能化される場合に、前記ポリブタジエン中へ導入されていてよい。

40

【 0 0 4 6 】

好ましいのは、モノヒドロキシル化された水素化ポリブタジエンである。より好ましくは、前記のヒドロキシル化された水素化ポリブタジエンは、ヒドロキシエチルまたはヒドロ

50

キシプロピルを末端基とする水素化ポリブタジエンである。特に好ましいのは、ヒドロキシプロピルを末端基とするポリブタジエンである。

【0047】

これらのモノヒドロキシル化された水素化ポリブタジエンは、最初にブタジエンモノマーをアニオン重合によりポリブタジエンに変換することにより製造することができる。続いて、前記ポリブタジエンモノマーと、アルキレンオキシド、例えばエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドとの反応により、ヒドロキシ官能化ポリブタジエンを製造することができる。前記ポリブタジエンは、1個を上回るアルキレンオキシド単位と反応されてもよく、その際に末端ヒドロキシル基を有するポリエーテル-ポリブタジエンブロックポリマーが生じる。前記のヒドロキシル化されたポリブタジエンは、適した遷移金属触媒の存在下で水素化することができる。

10

【0048】

これらのモノヒドロキシル化された水素化ポリブタジエンは、末端二重結合を有する(コ)ポリマーのヒドロホウ素化により得られる生成物(例えば、米国特許第4316973号明細書(US 4,316,973)に記載される);末端二重結合を有する(コ)ポリマーおよび無水マレイン酸とアミノアルコールとのエン反応により得られる無水マレイン酸-エン-アミノアルコール付加物;および末端二重結合を有する(コ)ポリマーのヒドロホルミル化、続いて水素化により得られる生成物(例えば、特開昭63-175096号公報に記載される)から選択することもできる。

20

【0049】

本発明に従う使用のためのマクロモノマーは、アルキル(メタ)アクリレートのエステル交換により製造することができる。前記アルキル(メタ)アクリレートと、前記のヒドロキシル化された水素化ポリブタジエンとの反応は、本発明のエステルを形成する。好ましいのは、メチル(メタ)アクリレートまたはエチル(メタ)アクリレートを反応物として用いることである。

【0050】

このエステル交換は、広く公知である。例えば、このためには、不均一系触媒系、例えば水酸化リチウム/酸化カルシウム混合物(LiOH/CaO)、純水酸化リチウム(LiOH)、リチウムメトキシド(LiOMe)またはナトリウムメトキシド(NaOMe)または均一系触媒系、例えばイソプロピルチタネート(Ti(OiPr)<sub>4</sub>)またはジオクチルスズオキシド(Sn(Oct)<sub>2</sub>O)を使用することが可能である。前記反応は、平衡反応である。したがって、放出される低分子量アルコールは、例えば蒸留により、典型的には除去される。

30

【0051】

そのうえ、前記マクロモノマーは、直接エステル化手順により、例えば、(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸無水物から、好ましくはp-トルエンスルホン酸またはメタンスルホン酸による酸触媒作用下で、または遊離メタクリル酸から、DCC法(ジシクロヘキシルカルボジイミド)により得ることができる。

【0052】

さらに、このヒドロキシル化された水素化ポリブタジエンは、酸塩化物、例えば(メタ)アクリロイルクロリドとの反応により、エステルに変換することができる。

40

【0053】

好ましくは、本発明のエステルの上記で詳述した製造において、重合防止剤、例えば4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシラジカルおよび/またはヒドロキノンモノメチルエーテルが、使用される。

【0054】

1-アルケン(成分(e))

前記モノマー組成物は、任意に、成分(e)として炭素原子6~16個を有する1-アルケンに由来するモノマーを含んでいてよい。前記1-アルケンは、分岐状または線状であってよく、かつ1個を上回る不飽和結合を含んでいてよい。1個を上回る不飽和結合を有

50

する 1 - アルケンの場合に、これらの 1 - アルケンに由来するモノマー単位も、前記共役ジエンについて上記に記載されたように、好ましくは水素化される。

【0055】

適した 1 - アルケンは、例えば、1 - ヘキセン、1 - オクテン、1 - デセンおよび 1 - ドデセンである。好ましい実施態様において、成分 ( e ) は 1 - デセンを含む。

【0056】

本発明によれば、前記モノマー組成物は、前記モノマー組成物中のモノマーの全量を基準として、成分 ( e ) として炭素原子 6 ~ 16 個を有する 1 種以上の 1 - アルケン 0 ~ 10 mol %、好ましくは 0 ~ 5 mol %、より好ましくは 0 . 1 ~ 5 mol % を含む。

【0057】

好ましくは、全ての成分 ( a ) ~ ( e ) の和は、前記モノマー組成物中のモノマーの全量を基準として、合計して少なくとも 90 mol %、より好ましくは少なくとも 95 mol %、最も好ましくは 100 mol % になる。

【0058】

付加的なモノマー ( 成分 ( f ) )

前記モノマー組成物は、上記に記載された成分 ( a ) ~ ( e ) に加えて、さらにモノマー ( f ) を含んでいてもよい。

【0059】

本発明に従って使用することができる付加的なモノマーは、例えば、炭素原子 8 ~ 17 個を有するスチレンモノマー、アシル基中に炭素原子 1 ~ 11 個を有するビニルエステル、アルコール基中に炭素原子 1 ~ 10 個を有するビニルエーテル、分散性の酸素および / または窒素で官能化されたモノマー、複素環状 ( メタ ) アクリレート、複素環状ビニル化合物、共有結合したリン原子を有するモノマー、エポキシ基を有するモノマーおよびハロゲンを有するモノマーからなる群から選択することができる。

【0060】

適した、炭素原子 8 ~ 17 個を有するスチレンモノマーは、スチレン、側鎖にアルキル置換基を有する置換スチレン、例えば - メチルスチレンおよび - エチルスチレン、環上にアルキル置換基を有する置換スチレン、例えばビニルトルエンおよび p - メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、例えばモノクロロスチレン、ジクロロスチレン、トリプロモスチレンおよびテトラプロモスチレン、ニトロスチレンからなる群から選択され、その際にスチレンが好ましい。

【0061】

アシル基中に炭素原子 1 ~ 11 個を有する、適したビニルエステルは、ビニルホルメート、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレートからなる群から選択され、好ましくはビニルエステルは、アシル基中に炭素原子 2 ~ 9 個、より好ましくは 2 ~ 5 個を含み、その際に前記アシル基は線状または分岐状であってよい。

【0062】

アルコール基中に炭素原子 1 ~ 10 個を有する、適したビニルエーテルは、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル、ビニルブチルエーテルからなる群から選択され、好ましくはビニルエーテルは、アルコール基中に炭素原子 1 ~ 8 個、より好ましくは 1 ~ 4 個を含み、その際に前記アルコール基は線状または分岐状であってよい。

【0063】

分散性の酸素および / または窒素で官能化された、適したモノマーは、アミノアルキル ( メタ ) アクリレート、例えば N , N - ジメチルアミノエチル ( メタ ) アクリレート、N , N - ジメチルアミノプロピル ( メタ ) アクリレート、N , N - ジエチルアミノペンチル ( メタ ) アクリレート、N , N - ジブチルアミノヘキサデシル ( メタ ) アクリレート ; アミノアルキル ( メタ ) アクリルアミド、例えば N , N - ジメチルアミノプロピル ( メタ ) アクリルアミド ; ヒドロキシアルキル ( メタ ) アクリレート、例えば 3 - ヒドロキシプロピル ( メタ ) アクリレート、3 , 4 - ジヒドロキシブチル ( メタ ) アクリレート、2 - ヒド

10

20

30

40

50

ロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2,5-ジメチル-1,6-ヘキサジオール(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオール(メタ)アクリレート、p-ヒドロキシスチレン、ビニルアルコール、アルケノール(炭素原子3~12個を有する(メチル)アリルアルコール、多価(3~8価)アルコール(グリセリン、ペンタエリトリール、ソルビトール、ソルビタン、トリグリセリド、糖類)エーテルまたはメタ(アクリレート); C<sub>1</sub>~8-アルキルオキシ-C<sub>2</sub>~4-アルキル(メタ)アクリレート、例えばメトキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシ-ブチル(メタ)アクリレート、メトキシヘプチル(メタ)アクリレート、メトキシヘキシル(メタ)アクリレート、メトキシペンチル(メタ)アクリレート、メトキシオクチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシプロピル(メタ)アクリレート、エトキシ-ブチル(メタ)アクリレート、エトキシヘプチル(メタ)アクリレート、エトキシヘキシル(メタ)アクリレート、エトキシペンチル(メタ)アクリレート、エトキシオクチル(メタ)アクリレート、プロポキシメチル(メタ)アクリレート、プロポキシエチル(メタ)アクリレート、プロポキシプロピル(メタ)アクリレート、プロポキシブチル(メタ)アクリレート、プロポキシヘプチル(メタ)アクリレート、プロポキシヘキシル(メタ)アクリレート、プロポキシペンチル(メタ)アクリレート、プロポキシオクチル(メタ)アクリレート、ブトキシメチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシプロピル(メタ)アクリレート、ブトキシブチル(メタ)アクリレート、ブトキシヘプチル(メタ)アクリレート、ブトキシヘキシル(メタ)アクリレート、ブトキシペンチル(メタ)アクリレートおよびブトキシオクチル(メタ)アクリレートからなる群から選択され、その際にエトキシエチル(メタ)アクリレートおよびブトキシエチル(メタ)アクリレートが好ましい。

10

20

## 【0064】

適した複素環状(メタ)アクリレートは、2-(1-イミダゾリル)エチル(メタ)アクリレート、2-(4-モルホリニル)エチル(メタ)アクリレート、1-(2-メタクリロイルオキシエチル)-2-ピロリドン、N-メタクリロイルモルホリン、N-メタクリロイル-2-ピロリジノン、N-(2-メタクリロイルオキシエチル)-2-ピロリジノン、N-(3-メタクリロイルオキシプロピル)-2-ピロリジノンからなる群から選択される。

## 【0065】

適した複素環状ビニル化合物は、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、3-エチル-4-ビニルピリジン、2,3-ジメチル-5-ビニルピリジン、ビニルピリミジン、ビニルピペリジン、9-ビニルカルバゾール、3-ビニルカルバゾール、4-ビニルカルバゾール、1-ビニルイミダゾール、2-メチル-1-ビニルイミダゾール、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピロリジン、3-ビニルピロリジン、N-ビニル-カプロラクタム、N-ビニルブチロラクタム、ビニルオキサラン、ビニルフラン、ビニルオキサゾール類および水素化ビニルオキサゾール類からなる群から選択される。

30

## 【0066】

共有結合したリン原子を有するモノマーは、2-(ジメチルホスファート)プロピル(メタ)アクリレート、2-(エチレンホスフィト)プロピル(メタ)アクリレート、ジメチルホスフィノメチル(メタ)アクリレート、ジメチルホスホノエチル(メタ)アクリレート、ジエチル(メタ)アクリロイルホスホネート、ジプロピル(メタ)アクリロイルホスフェート、2-(ジブチルホスホノ)エチル(メタ)アクリレート、ジエチルホスファートエチル(メタ)アクリレート、2-(ジメチルホスファート)-3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(エチレンホスフィト)-3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルジエチルホスホネート、3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルジプロピルホスホネート、3-(ジメチルホスファート)-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-(エチレンホスフィト)-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)

40

50

アクリロイルオキシ - 3 - ヒドロキシプロピルジエチルホスホネート、2 - (メタ)アクリロイルオキシ - 3 - ヒドロキシプロピルジプロピルホスホネートおよび2 - (ジブチルホスホノ) - 3 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートからなる群から選択される。

【0067】

エポキシ基を有する適したモノマーは、例えば、グリシジル(メタ)アクリレートおよびグリシジル(メタ)アリルエーテル等である。

【0068】

ハロゲンを有するモノマーは、例えば塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、(メタ)アリルクロリドおよびハロゲン化スチレン(ジクロロスチレン等)等である。

【0069】

最も好ましい付加的なモノマー(f)は、炭素原子8~17個を有するスチレンモノマー、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレートまたはその混合物から選択される。

10

【0070】

好ましくは、付加的なモノマー(f)の量は、前記モノマー組成物中のモノマーの全量を基準として、0~10mol%、より好ましくは0~8mol%、最も好ましくは0~6mol%に限定される。

【0071】

好ましくは、全ての成分(a)~(f)の和は、前記モノマー組成物中のモノマーの全量を基準として、合計して100mol%になる。

20

【0072】

好ましいモノマー組成物

好ましい実施態様において、前記モノマー組成物は、前記モノマー組成物中のモノマーの全量を基準として、

(a) 1分子あたり6個以下の炭素原子を有する1種以上の共役ジエン15~55mol% ;

(b) 1種以上のC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル(メタ)アクリレート10~40mol% ;

(c) 1種以上のC<sub>7</sub>~C<sub>24</sub>アルキル(メタ)アクリレート15~55mol% ;

(d) (メタ)アクリル酸と、ヒドロキシル化された水素化ポリブタジエンとの、1種以上のエステル0~5mol% ; および

30

(e) 炭素原子6~16個を有する1種以上の1-アルケン0~5mol%を含む。

【0073】

さらに好ましい実施態様において、前記モノマー組成物は、前記モノマー組成物中のモノマーの全量を基準として、

(a) 1分子あたり6個以下の炭素原子を有する1種以上の共役ジエン15~55mol% ;

(b) 1種以上のC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル(メタ)アクリレート10~40mol% ;

(c) 1種以上のC<sub>7</sub>~C<sub>24</sub>アルキル(メタ)アクリレート15~55mol% ;

40

(d) (メタ)アクリル酸と、ヒドロキシル化された水素化ポリブタジエンとの、1種以上のエステル0.1~5mol% ; および

(e) 炭素原子6~16個を有する1種以上の1-アルケン0~5mol%を含む。

【0074】

さらに好ましい別の実施態様において、前記モノマー組成物は、前記モノマー組成物中のモノマーの全量を基準として、

(a) 1分子あたり6個以下の炭素原子を有する1種以上の共役ジエン15~55mol% ;

(b) 1種以上のC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル(メタ)アクリレート10~40mol% ;

50

(c) 1種以上のC<sub>7</sub>~C<sub>24</sub>アルキル(メタ)アクリレート15~55mol%;  
 (d) (メタ)アクリル酸と、ヒドロキシ化された水素化ポリブタジエンとの、1種以上のエステル0~5mol%; および  
 (e) 炭素原子6~16個を有する1種以上の1-アルケン0.1~5mol%  
 を含む。

【0075】

好ましくは、成分(a)~(e)の量は、前記モノマー組成物中のモノマーの全量を基準として、合計して少なくとも90mol%、より好ましくは少なくとも95mol%、最も好ましくは100mol%になる。

【0076】

好ましい別の実施態様において、前記モノマー組成物は、前記モノマー組成物中のモノマーの全量を基準として、

(a) 1分子あたり6個以下の炭素原子を有する1種以上の共役ジエン15~55mol% ;

(b) 1種以上のC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル(メタ)アクリレート10~40mol% ;

(c) 1種以上のC<sub>7</sub>~C<sub>24</sub>アルキル(メタ)アクリレート15~55mol% ;

(d) (メタ)アクリル酸と、ヒドロキシ化された水素化ポリブタジエンとの、1種以上のエステル0~5mol% ;

(e) 炭素原子6~16個を有する1種以上の1-アルケン0~5mol% ; および

(f) 上記に列挙されたような1種以上の付加的なモノマー(f)、好ましくは炭素原子8~17個を有するスチレンモノマー、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレートまたはその混合物0~6mol%  
 を含む。

【0077】

最も好ましくは、全ての成分(a)~(f)の和は、前記モノマー組成物中のモノマーの全量を基準として、100mol%になる。

【0078】

ランダム構造

請求の範囲に記載の方法により製造されるコポリマーは、ランダム構造のものである。前記コポリマーのランダム構造は、示差走査熱量測定法(DSC)を用いるガラス転移温度T<sub>g</sub>を測定することにより調べることができる。前記ランダムコポリマーは、ブロックコポリマーまたはグラジエントコポリマーとは異なり、典型的には、単一のガラス転移温度T<sub>g</sub>を有する。

【0079】

ラジカル重合

共役ジエンおよびアルキル(メタ)アクリレートからコポリマーを製造する幾つかの方法、例えばフリーラジカル共重合、制御ラジカル共重合、乳化重合およびアニオン重合が公知である。フリーラジカル(共)重合および制御ラジカル(共)重合に関する包括的な概要は、例えば、K. Matyjaszewski, T. P. Davis, Handbook of Radical Polymerization, 2002, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, USAに記載されている。乳化(共)重合方法に関する包括的な概要は、例えば、C.-S. Chern, Principles and Applications of Emulsion Polymerization, 2008, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, USAに記載されている。アニオン(共)重合に関する包括的な概要は、例えば、H. L. Hsieh, R. P. Quirk, Anionic Polymerization. Principles and Practical Applications, 1996, Marcel Dekker, Inc., New York, USAに記載されている。

【0080】

通常、コモノマー、例えばアルキルメタクリレートおよび共役ジエンを用いて実施される重合方法は、その潜在的なリスク、例えば熱の即時生成、架橋傾向およびコモノマーの不

10

20

30

40

50

均一な変換のために、実施が複雑になる。

【0081】

本発明によれば、フリーラジカルランダム共重合法が使用される。アニオン重合は、その原料の純度への厳格な要件のために、工業的規模で好ましくない。ブロック共重合も好ましくない。それというのも、製造されたブロック型ポリマー構造は、フリーラジカルランダム共重合中に観察されるランダム型ポリマー構造に比べて、好ましくない溶解度およびより高い望ましくない結晶化傾向をまねきうる。しかしながら、本発明によるフリーラジカル重合方法により、商業的に入手可能な成分を用いて単純かつ安価な方法でランダムコポリマーの合成を行うことが可能になる。

【0082】

集中的な調査の後に、本発明の発明者は、本発明において記載されるようなランダムコポリマーが、適切なモノマー組成物を用いるフリーラジカル共重合を実施することにより、良好な収率および高いモノマー変換率で製造できることを見出した。

【0083】

本発明によれば、前記ラジカル重合は、溶液重合により実施される。工程(i i)中の前記反応混合物が好ましくは単相組成物であり、かつ溶液重合である場合には、前記モノマーおよび/または生じるランダムコポリマーは、前記溶液重合に使用される可溶性性キャリアー媒体に可溶である。

【0084】

溶液重合は、本発明のプロセスを実施するための好ましい方法である。それというのも、多少の可溶性性キャリアー媒体を添加することにより、前記反応混合物中の前記モノマー組成物の濃度を調節することが可能になるからである。前記反応混合物中の前記モノマー組成物の適切な濃度を選択することにより、生じるコポリマーの分子量および多分散指数を制御することができる。

【0085】

溶液重合の場合に、工程(i i)中の前記反応混合物は好ましくは、前記モノマー組成物、下記に記載されるような可溶性性キャリアー媒体、および1種以上のラジカル開始剤からなる。任意に1種以上の連鎖移動剤が重合中に使用されてよい。

【0086】

本発明によれば、前記反応混合物中のモノマー組成物の全量は、前記反応混合物の全質量を基準として、少なくとも20質量%である。好ましくは、前記反応混合物中のモノマー組成物の全量は、前記反応混合物の全質量を基準として、20~70質量%、より好ましくは20~45質量%、およびよりいっそう好ましくは30~45質量%である。前記反応混合物の全質量を基準として、20~45質量%、好ましくは30~45質量%の範囲内の前記モノマー組成物の濃度が最適とみなされる。それというのも、8000~20000 g/molの範囲内の低い質量平均分子量および2.2~3.2の範囲内の低い多分散指数を有するランダムコポリマーを生じるからである。

【0087】

前記重合工程(i i)は、好ましくは20 ~ 200、より好ましくは50 ~ 150の温度で実施される。

【0088】

その反応圧力は、好ましくは1 bar ~ 30 bar、より好ましくは10 bar ~ 28 barである。

【0089】

好ましくは、前記ラジカル重合の全反応時間は1~10時間である。

【0090】

好ましい実施態様において、重合工程(i i)は、トルエンおよびラジカル開始剤の存在下で、90 ~ 130、好ましくは110~130の温度、12 bar ~ 25 bar、好ましくは15 bar ~ 23 barの圧力および2~9時間、好ましくは3~7時間の全反応時間で実施される。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 1 】

前記ラジカル重合の完了後に、この生成物を、好ましくは過して前記反応混合物中に存在するあらゆる不純物を除去し、続いてあらゆる揮発性溶剤を蒸発させる。この工程において、任意の付加的な溶剤を前記反応の終了時に添加する必要がない。

## 【 0 0 9 2 】

可溶化性キャリアー媒体

好ましい実施態様において、工程 ( i i ) における反応混合物は、可溶化性キャリアー媒体を含む。

## 【 0 0 9 3 】

好ましくは、前記可溶化性キャリアー媒体は、鉱油、合成油、ケトン、エステル溶剤、芳香族炭化水素、脂環式炭化水素および脂肪族炭化水素またはそれらの混合物からなる群から選択される。

10

## 【 0 0 9 4 】

鉱油の例は、パラフィン系油、ナフテン系油、溶剤精製油、イソパラフィン含有高 V I 油および水素化分解高 V I 油である。合成油の例は、有機エステル、例えばジエステルおよびポリエステル、例えばカルボン酸エステルおよびホスフェートエステル；有機エーテル、例えばシリコン油、ペルフルオロアルキルエーテルおよびポリアルキレングリコール；および合成炭化水素、殊にポリオレフィンおよびガス液化油 ( G T L ) である。ケトンの例は、ブタノンおよびメチルエチルケトンである。エステル溶剤の例は、脂肪油、および合成エステル潤滑剤 ( 例えば、ジ - C 4 ~ 1 2 アルキル C 4 ~ 1 2 ジカルボキシレート、例えばジオクチルセバケートおよびジオクチルアジベート、ポリオールポリ - C 4 ~ 1 2 アルカノエート、例えばペンタエリトリールテトラ - カプロエート；およびトリ - C 4 ~ 1 2 ヒドロカルビルホスフェート、例えばトリ - 2 - エチルヘキシルホスフェート、ジブチルフェニルホスフェート、ジ - 2 - エチルヘキシルフェニルホスフェート、2 - エチルヘキシルジフェニルホスフェートおよびトリクレジルホスフェート ) である。芳香族炭化水素の例は、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、エチルトルエンおよびそれらの混合物である。脂環式炭化水素の例は、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンおよび脂環式テルペンである。脂肪族炭化水素の例は、n - ペンタン、n - ヘキサン、n - ヘプタン、1 - デセンおよび脂肪族テルペンである。

20

## 【 0 0 9 5 】

好ましい実施態様において、前記可溶化性キャリアー媒体は、脂環式または脂肪族または芳香族炭化水素、好ましくはシクロヘキサン、1 - デセンまたはトルエン、よりいっそう好ましくはシクロヘキサンまたはトルエンである。

30

## 【 0 0 9 6 】

ラジカル開始剤

工程 ( i i ) は、ラジカル開始剤の添加を含む。

## 【 0 0 9 7 】

前記ラジカル開始剤は、好ましくは、前記反応混合物が所望の反応温度に加熱されるとただちに、工程 ( i i ) における前記反応混合物に添加される。好ましくは、前記ラジカル開始剤は、工程 ( i i ) 中に 9 0 ~ 1 3 0 、より好ましくは 1 1 0 ~ 1 3 0 および最も好ましくは 1 2 0 の反応温度で、前記反応混合物に添加される。

40

## 【 0 0 9 8 】

適したラジカル開始剤は、例えば、アゾ開始剤、例えばアゾビス - イソブチロニトリル ( A I B N )、2, 2 - アゾビス ( 2 - メチルブチロニトリル ) ( A M B N ) および 1, 1 - アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、およびペルオキシ化合物、例えばメチルエチルケトンペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、ジラウリルペルオキシド、ケトンペルオキシド、tert - ブチルペルオクトエート、メチルイソブチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、tert - ブチルペルオキシベンゾエート、tert - ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、2, 5 - ビス ( 2 - エチルヘキサノイルペルオキシ ) - 2, 5 - ジメチルヘキサン、tert

50

- ブチルペルオキシ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノエート、ジクミルペルオキシド、1, 1 - ビス (tert - ブチルペルオキシ) シクロヘキサン、1, 1 - ビス (tert - ブチルペルオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、クミルヒドロペルオキシド、tert - ブチルヒドロペルオキシドおよびビス (4 - tert - ブチルシクロヘキシル) ペルオキシジカーボネートである。

【0099】

好ましい実施態様において、前記ラジカル開始剤は、過酸化物開始剤およびアゾ開始剤またはそれらの混合物からなる群から選択される。

【0100】

好ましくは、前記ラジカル開始剤は、2, 2 - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル)、2, 2 - ビス (tert - ブチルペルオキシ) ブタン、1, 1 - ジ - tert - ブチルペルオキシ - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、tert - ブチルペルオキシベンゾエートおよび tert - ブチルペルオキシ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノエートからなる群から選択される。特に好ましい実施態様において、前記ラジカル開始剤は、2, 2 - ビス (tert - ブチルペルオキシ) ブタンである。

10

好ましくは、前記モノマー組成物の全質量に対するラジカル開始剤の全量は、0.01 ~ 5 質量%、より好ましくは 0.02 ~ 1 質量%、最も好ましくは 0.05 ~ 0.5 質量% である。

【0101】

ラジカル開始剤の全量が、単一工程において添加されてよく、または前記ラジカル開始剤が、前記重合反応の経過につれて幾つかの工程において添加されてもよい。好ましくは、前記ラジカル開始剤は、幾つかの工程において添加される。最も好ましくは、前記ラジカル開始剤は、2つの工程において添加される。例えば、前記ラジカル開始剤の一部が、ラジカル重合を開始させるために添加されてよく、かつ前記ラジカル開始剤の別の部分が、最初の配量 0.5 ~ 3.5 時間後に添加されてもよい。

20

【0102】

前記ラジカル開始剤が2つの工程において添加される場合には、ラジカル開始剤の第1の部分は、ラジカル開始剤の全量の 50 ~ 90 質量%、好ましくは 60 ~ 90 質量%、より好ましくは 70 ~ 90 質量%、よりいっそう好ましくは 80 質量% からなる。ついで第2の部分は、残りの量のラジカル開始剤を含有する。

30

【0103】

#### 連鎖移動剤

工程 (ii) は任意に、連鎖移動剤の添加を含む。通常、連鎖移動剤は、その分子量および/または分子量分布を制御するのに使用される。この技術は周知であり、かつポリマー工業において実施され、かつ Odian, Principles of Polymerization, 1991 に記載されている。連鎖移動剤の例は、硫黄含有化合物、例えばチオール、例えば n - および t - ドデカンチオール、2 -メルカプトエタノール、およびメルカプトカルボン酸エステル、例えばメチル - 3 -メルカプトプロピオネート；テルペン、例えば 1 -メチル - 4 - (プロパン - 2 -イリデン) シクロヘキサ - 1 -エン；またはより長鎖のアルケンである。好ましい連鎖移動剤は、炭素原子 20 個まで、殊に炭素原子 15 個までおよびより好ましくは炭素原子 12 個までを有するアルケンである。特に好ましいのは、1 - デセンの添加である。

40

【0104】

#### 水素化

本発明による方法はさらに、任意の工程 (iii) として、工程 (ii) において得られたランダムコポリマーの水素化を含んでいてよい。

【0105】

水素化は、好ましくは選択的であり、かつ共役ジエン (a) に由来するモノマー単位にのみ影響を及ぼす。好ましくは、前記水素化は、その他のモノマー単位 (b) ~ (f) に影響を及ぼさない。

50

## 【0106】

前記水素化の選択率は、上記に記載されるように、定量 $^1\text{H}$ 核磁気共鳴( $^1\text{H}$  NMR)分光法または赤外(IR)分光法により調べることができる。前記コポリマーの水素化レベルを決定する代替的な尺度は、ヨウ素価である。前記ヨウ素価は、ポリマー100gへ付加することができるヨウ素のグラム数をいう。好ましくは、前記のヒドロキシ化された水素化ポリブタジエンは、ポリマー100gあたりヨウ素5g以下のヨウ素価を有する。前記ヨウ素価は、ウイス法によりDIN 53241-1:1995-05に従って決定される。

## 【0107】

好ましくは、共役ジエンに由来する重合単位に対する水素化度は、95%超である。前記水素化度は、水素化されていない出発物質に対する水素の付加による共役ジエンに由来する重合単位の炭素-炭素結合のモル飽和度として定義される。本発明の方法により得られるランダムコポリマーの水素化度は、重水素化クロロホルム溶液中で標準としてジメチルテレフタレートを用いて $^1\text{H}$  NMR分光法により測定される。化学シフトは、溶剤信号を用いて校正される。前記水素化度を決定するために、前記標準のそれぞれの信号積分は、それらのオレフィンプロトンの信号積分との関係に変換される。各試料について、0%の水素化度を定義するために、水素化されていない基準試料を用いる測定および決定を繰り返すことが必要である。

10

## 【0108】

水素化は好ましくは、水素ガスまたは他の水素源の存在下で、不均一な不溶性の担持金属または金属錯体触媒の存在下でまたは均一な可溶性の有機金属触媒の存在下で実施される。不均一系触媒が好ましく、かつ、これは例えば、米国特許第3541064号明細書(US 3,541,064 (A))および英国特許第1030306号明細書(GB 1,030,306)に記載されている。

20

## 【0109】

不均一系触媒を用いる本発明による選択的水素化用の典型的な触媒活性金属には、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Mn、Cr、Fe、Co、Ni、U、Cu、Nd、In、Sn、Zn、Ag、Crおよびこれらの金属のうち1種以上の合金が含まれるが、しかしこれらに限定されない。Pdを含有する触媒が特に好ましい。

## 【0110】

典型的な触媒担体には、酸化物( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ またはその他のもの)、炭素、けいそう土またはその他のキャリアが含まれるが、しかしこれらに限定されない。

30

## 【0111】

本発明による選択的水素化プロセスは、好ましくは、不均一系炭素担持Pd触媒を用いて実施される。

## 【0112】

前記不均一系触媒は、例えば、ペレットまたは粉末の形で使用することができる。粉末が特に好ましい。

## 【0113】

前記担体上に添加される触媒活性な金属の量は好ましくは、前記担持触媒の全質量を基準として、0.1~10質量%、より好ましくは1~10質量%である。

40

## 【0114】

好ましくは、水素化に供されたコポリマーは、可溶化性キャリア媒体をさらに含む組成物において提供される。

## 【0115】

好ましくは、前記可溶化性キャリア媒体は、鉱油、合成油、ケトン、エステル溶剤、芳香族炭化水素、脂環式炭化水素および脂肪族炭化水素またはそれらの混合物からなる群から選択される。

## 【0116】

鉱油の例は、パラフィン系油、ナフテン系油、溶剤精製油、イソパラフィンを含有する高

50

V I 油および水素化分解高 V I 油である。合成油の例は、有機エステル、例えばジエステルおよびポリエステル、例えばカルボン酸エステルおよびホスフェートエステル；有機エーテル、例えばシリコン油、ペルフルオロアルキルエーテルおよびポリアルキレングリコール；および合成炭化水素、殊にポリオレフィンおよびガス液化油（G T L）である。ケトンの例は、ブタノンおよびメチルエチルケトンである。エステル溶剤の例は、脂肪油、および合成エステル潤滑剤（例えば、ジ - C<sub>4</sub> ~ 12 アルキル C<sub>4</sub> ~ 12 ジカルボキシレート、例えばジオクチルセバケートおよびジオクチルアジベート、ポリオールポリ - C<sub>4</sub> ~ 12 アルカノエート、例えばペンタエリトリールテトラ - カプロエート；およびトリ - C<sub>4</sub> ~ 12 ヒドロカルビルホスフェート、例えばトリ - 2 - エチルヘキシルホスフェート、ジブチルフェニルホスフェート、ジ - 2 - エチルヘキシルフェニルホスフェート、2 - エチルヘキシルジフェニルホスフェートおよびトリクレジルホスフェート）である。芳香族炭化水素の例は、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、エチルトルエンおよびそれらの混合物である。脂環式炭化水素の例は、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンおよび脂環式テルペンである。脂肪族炭化水素の例は、n - ペンタン、n - ヘキサン、n - ヘプタン、1 - デセンおよび脂肪族テルペンである。

10

## 【0117】

好ましい実施態様において、水素化は、脂環式または脂肪族炭化水素、好ましくはシクロヘキサンの存在下で実施される。

## 【0118】

水素ガスが還元剤として使用される場合には、前記反応圧力は好ましくは、一定圧力または勾配圧力のいずれかとして、5 ~ 1500 bar である。より好ましくは、前記反応圧力は、5 ~ 500 bar、よりいっそう好ましくは10 ~ 300 bar、および最も好ましくは15 ~ 250 bar である。

20

## 【0119】

前記反応温度は好ましくは、20 ~ 200、より好ましくは20 ~ 150、よりいっそう好ましくは20 ~ 130 および最も好ましくは20 ~ 120 である。

## 【0120】

好ましい実施態様において、水素化は、シクロヘキサンおよび炭素担持 Pd 触媒の存在下で、60 ~ 130、好ましくは80 ~ 120 の温度および70 ~ 120 bar、好ましくは80 ~ 100 bar の圧力で実施される。

30

## 【実施例】

## 【0121】

本発明は、次の例により説明される。

## 【0122】

試験方法

本発明のランダムコポリマーの質量平均分子量  $M_w$  および多分散指数 PDI は、PSS SDV 5  $\mu$ m プレカラムおよび30 cm の PSS SDV 5  $\mu$ m 線状S分離カラム、ならびにRI 検出器を備えた Tosoh EcoSEC GPC システム “HLC-8320” を用いて、0.3 mL/min の流量で  $T = 40$  で溶離液としてテトラヒドロフラン（THF）で、ポリブタジエン校正標準に対して決定した。

40

## 【0123】

前記変換率は、初期モノマー混合物の全質量に対する前記コポリマーに組み込まれたモノマーの質量に相当する。前記変換率を重量分析により決定し、その際に、乾燥されたポリマーの全質量は、前記モノマーの全供給量に対して計算される。

## 【0124】

水素化されていないコポリマーの製造

第1表に示されるモノマーを、20 の温度および10 bar の圧力で5 L オートクレープ中でトルエンと混合した結果、前記混合物の全質量に対する前記モノマーの濃度は40 質量% である。前記温度を、5.5 /min の加熱速度で120 に増加させてから、開始剤である2,2 - ビス（tert - ブチルペルオキシ）ブタン（流動パラフィン中5

50

0 質量%)を添加した。フリーラジカル共重合を、120 の反応温度、20 barの反応圧力および4 hの反応時間で実施した。その排出物をろ過し、かつ揮発性溶剤を蒸発させた。

【0125】

以下の例において、開始剤の量は、前記反応混合物中のモノマーの全量を基準として計算される。

【0126】

前記開始剤を2つの工程において添加したことを除き、前記の一般的な手順に従って例1を製造した。最初に、前記開始剤の80%を添加し、続いて、2時間の反応時間後に開始剤20%の第2の添加を行った。その後処理も、BHT(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)の存在下で実施した。

10

【0127】

前記開始剤を2つの工程において添加したことを除き、前記の一般的な手順に従って例2および6を製造した。最初に、前記開始剤の80%を添加し、続いて、2時間の反応時間後に開始剤20%の第2の添加を行った。さらに、4時間後に、その反応温度を30分間にわたって130 に上昇させた。

【0128】

前記開始剤を2つの工程において添加し、かつ前記モノマー組成物が付加的にマクロモノマーd)を含むことを除き、前記の一般的な手順に従って例3を製造した。最初に、前記開始剤の80%を添加し、続いて、2時間の反応時間後に開始剤20%の第2の添加を行った。さらに、4時間後に、その反応温度を30分間にわたって130 に上昇させた。

20

【0129】

ブタジエンをイソプレンにより置き換え、かつ前記開始剤を2つの工程において添加したことを除き、前記の一般的な手順に従って例4を製造した。最初に、前記開始剤の80%を添加し、続いて、2時間の反応時間後に開始剤20%の第2の添加を行った。さらに、4時間後に、その反応温度を30分間にわたって130 に上昇させた。

【0130】

前記開始剤を2つの工程において添加したことを除き、前記の一般的な手順に従って例5および7を製造した。最初に、前記開始剤の80%を添加し、続いて、2時間の反応時間後に開始剤20%の第2の添加を行った。さらに、4時間後に、その反応温度を30分間にわたって130 に上昇させた。前記反応を1-デセン中で実施した。

30

【0131】

前記開始剤を2つの工程において添加したことを除き、前記の一般的な手順に従って例8を製造した。最初に、前記開始剤の80%を添加し、続いて、2時間の反応時間後に開始剤20%の第2の添加を行った。さらに、4時間後に、その反応温度を30分間にわたって130 に上昇させた。前記反応をシクロヘキサン中で実施した。

【0132】

前記反応を50%のより高いモノマー濃度で実施したことを除き、前記の一般的な手順に従って例9を製造した。最初に、前記開始剤の80%を添加し、続いて、2時間の反応時間後に開始剤20%の第2の添加を行った。さらに、4時間後に、その反応温度を30分間にわたって130 に上昇させた。

40

【0133】

前記開始剤を2つの工程において添加したことを除き、前記の一般的な手順に従って比較例10を製造した。最初に、前記開始剤の80%を添加し、続いて、2時間の反応時間後に開始剤20%の第2の添加を行った。さらに、4時間後に、その反応温度を30分間にわたって130 に上昇させた。前記反応をモノマー濃度10%で実施した。

【0134】

前記開始剤を1工程において添加したことを除き、前記の一般的な手順に従って比較例11を製造した。さらに、前記反応を1時間実施した。この例のモノマー組成物は、C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub>アルキル(メタ)アクリレートを全く含んでいなかった。

50

【 0 1 3 5 】

前記開始剤を2つの工程において添加したことを除き、前記の一般的な手順に従って比較例12を製造した。最初に、前記開始剤の80%を添加し、続いて、2時間の反応時間後に開始剤20%の第2の添加を行った。さらに、4時間後に、その反応温度を30分間にわたって130に上昇させた。前記モノマー組成物はブタジエンのみを含む。

【 0 1 3 6 】

【表1】

例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 <sup>c</sup>	11 <sup>c</sup>	12 <sup>c</sup>
モノマー濃度 [%]	40	40	40	40	40	40	40	40	50	10	40	40
ブタジエン [g]	243	276	237	-	173	76	177	317	231	52	435	753
[mol%] <sup>b</sup>	50	50	49	-	18	15	26	43	41	42	55	100 <sup>d</sup>
イソブレン [g]	-	-	-	292	-	-	-	-	-	-	-	-
[mol%] <sup>b</sup>	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-
メチルメタクリレート [g]	65.8	201.6	107.2	63	95.9	64.9	121.3	157.2	132	27	457	-
[mol%] <sup>b</sup>	7	20	12	7.5	17	21	15	20	12	12	31	-
ブチルメタクリレート [g]	94	71.6	152	89.5	136.3	91.5	172.2	225.1	187	37	278	-
[mol%] <sup>b</sup>	7	5	12	7.5	14	16	17	15	12	11	14	-
ラウリルメタクリレート [g]	812.7	660.6	542.7	749	683.1	983.4	614.5	401	937	198	-	-
[mol%] <sup>b</sup>	35	25	24	35	51	47	42	21.0	35	34	-	-
マクロモノマー <sup>a</sup> [g]	-	-	172.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[mol%] <sup>b</sup>	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
トルエン [g]	1778	1777	1785	1787	-	1820	-	-	1484	1647	1750	1129
1-デセン [g]	-	-	-	-	1612	-	1783	-	-	-	-	-
シクロヘキサン [g]	-	-	-	-	-	-	-	1652	-	-	-	-
2,2-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ブタン (流動パラフィン中50質量%) [g]	82.0	94.1	79.5	79.1	71.9	60.5	76.6	98.3	99	20.1	58	30.1
転化率 [%]	98	95	96	97	100	97	95	96	98	93	72	56
M <sub>w</sub> [g/mol]	14,795	15,965	15,384	12,702	9,421	10,990	10,204	11,613	23,150	7,456	10,989	15,400
PDI	2.84	2.92	2.66	2.69	2.25	2.72	2.57	2.67	3.41	4.57	2.43	3.13

<sup>a</sup> マクロモノマーは、99%の水素化度を有するヒドロキシシル化された水素化ポリブタジエンの(メタ)アクリル酸エステルである。

<sup>b</sup> モノマーの全量に対する。

<sup>c</sup> 比較例

<sup>d</sup> 1,4-ブタジエン含有率: 80質量%、1,2-ブタジエン含有率: 20質量%、前記ポリブタジエンの全質量を基準とする。

第1表: コポリマーの製造

【 0 1 3 7 】

これらの例は、本発明によるモノマー組成物を用いることにより、相対的に低い質量平均分子量および相対的に低い多分散指数を有するランダムコポリマーを、溶液重合により、

10

20

30

40

50

高いモノマー転化率で得ることができることを実証するものである。

【 0 1 3 8 】

例 1 ~ 8 はさらに、前記モノマー濃度を 2 0 ~ 4 5 質量%の好ましい範囲に制限することにより、8 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 g / m o l の質量平均分子量および 2 . 2 ~ 3 . 2 の範囲内の低い多分散指数を有するコポリマーを得ることができることを実証するものである。

10

20

30

40

50

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2019/078865
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C10M145/14 C08F136/06 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) C10M C09J C08F C10N		
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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 112 749 A (WAYGOOD OTIS LTD [GB]) 24 January 1918 (1918-01-24) page 1, column 1, line 16 - line 38; example IV; compounds VII, VIII -----	1-14
Y	US 4 533 482 A (BOLLINGER JOSEPH M [US]) 6 August 1985 (1985-08-06) examples 23, 24, 27, 28 -----	1-14
A	EP 3 378 877 A1 (EVONIK OIL ADDITIVES GMBH [DE]) 26 September 2018 (2018-09-26) paragraphs [0001], [0042]; claim 1 ----- -/--	1-14
<input checked="" 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 cited 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  6 December 2019		Date of mailing of the international search report  13/12/2019
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  Klaes, Daphne

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

page 1 of 2

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2019/078865

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>Anonymous: "Lösungspolymerisation - RÖMPP, Thieme",  31 August 2008 (2008-08-31), XP055650313,  Retrieved from the Internet:  URL:https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/  data/RD-12-01491  [retrieved on 2019-12-06]  abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14

10

20

30

40

1

50

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2019/078865

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 112749	A	24-01-1918	NONE
-----			
US 4533482	A	06-08-1985	AT 118533 T 15-03-1995
			CA 1221796 A 12-05-1987
			DE 3381316 D1 19-04-1990
			DE 3382781 D1 23-03-1995
			DE 3382781 T2 08-06-1995
			EP 0113591 A2 18-07-1984
			JP 2530794 B2 04-09-1996
			JP H0586114 A 06-04-1993
			JP H0618810 B2 16-03-1994
			JP H0680717 A 22-03-1994
			JP H0780965 B2 30-08-1995
			JP S59135289 A 03-08-1984
			US 4533482 A 06-08-1985
-----			
EP 3378877	A1	26-09-2018	BR 102018003751 A2 16-04-2019
			CA 2996555 A1 28-08-2018
			CN 108503741 A 07-09-2018
			EP 3378877 A1 26-09-2018
			JP 6526857 B2 05-06-2019
			JP 2018141153 A 13-09-2018
			KR 20180099519 A 05-09-2018
			RU 2676472 C1 29-12-2018
			SG 10201801510R A 27-09-2018
			US 2018245013 A1 30-08-2018
-----			

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N  
E,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,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,K  
G,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,N  
I,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,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 ホルガー プレッチュ

ドイツ連邦共和国 フランクフルト ヘルマン - ヴェンデル - シュトラーセ 1 2

(72)発明者 マリウス ヴァイラント

ドイツ連邦共和国 ハイデン ガルテンシュトラーセ 8 ベー

(72)発明者 エミリー クレア シュヴァイシINGER

ドイツ連邦共和国 ドルトムント ブランクシュトラーセ 6

(72)発明者 ボリス アイゼンベアク

ドイツ連邦共和国 ヘッペンハイム アム プファルツバッハ 7 9 ツェー

F ターム (参考) 4J100 AA15T AA16T AA19T AA21T AL03R AL04Q AL05S AS01P AS02P AS03P  
AS06P CA03 CA06 DA05 FA03 FA19 FA34 HA03 HB13 JA28