

(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2021-517183

(P2021-517183A)

(43) 公表日 令和3年7月15日(2021.7.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 25/18 (2006.01)	C O 8 L 25/18	4 H 1 0 4
C 1 O M 145/00 (2006.01)	C 1 O M 145/00	4 J 0 0 2
C 1 O M 169/04 (2006.01)	C 1 O M 169/04	4 J 0 2 6
C 1 O M 145/04 (2006.01)	C 1 O M 145/04	4 J 1 0 0
C 1 O M 155/04 (2006.01)	C 1 O M 155/04	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 90 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2020-546423 (P2020-546423)	(71) 出願人	505036674
(86) (22) 出願日	平成31年3月7日 (2019.3.7)		トータル・マーケティング・サービシーズ
(85) 翻訳文提出日	令和2年10月26日 (2020.10.26)		フランス国, エフ-92800 プテオ,
(86) 国際出願番号	PCT/FR2019/050509		クール ミッシュレ, 24
(87) 国際公開番号	W02019/171006	(71) 出願人	510021203
(87) 国際公開日	令和1年9月12日 (2019.9.12)		サントル・ナショナル・ド・ラ・ルシエル
(31) 優先権主張番号	1851968		シェ・シアンティフィーク (セーヌヌエール
(32) 優先日	平成30年3月7日 (2018.3.7)		ルエス)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	フランス (FR)		CENTRE NATIONAL DE
			LA RECHERCHE SCIENT
			IFIQUE (CNRS)
			フランス国, 75016 パリ, リュー
			ミシェランジュ 3
		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を含む組成物

(57) 【要約】

【課題】本発明は、櫛型ポリジオール共重合体 A 1 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 A 2 の混合に少なくとも起因する潤滑組成物に関する。

【解決手段】前記組成物は、前記櫛型ポリジオール共重合体 A 1 が、主鎖および側鎖で構成され、前記共重合体 A 1 の少なくとも側鎖の一部が、オリゴマーで構成される。前記組成物は、化合物 A 1 と A 2 の使用割合に応じて、非常に多様なレオロジー特性を示す。本発明は、さらに、少なくとも 1 種の潤滑油と会合性で交換可能な重合体組成物との混合に起因する組成物に関し、機械部品を潤滑するためのこの組成物の使用に関する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも以下の混合に起因する組成物：

- 楕型ポリジオール共重合体 A 1、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 A 2

であって、前記楕型ポリジオール共重合体 A 1 は、主鎖および側鎖で構成され、前記側鎖の少なくとも一部は、30 個を超える炭素原子を含むオリゴマーで構成される、組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の組成物であって、前記共重合体 A 1 の前記側鎖の少なくとも一部は、少なくとも 50 個の炭素原子（好ましくは少なくとも 70 個の炭素原子）を含むオリゴマーで構成される、組成物。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の組成物であって、前記共重合体 A 1 の前記側鎖の少なくとも一部は、5～1000（好ましくは 5～500、さらに好ましくは 5～200）の重合度を示すオリゴマーで構成される、組成物。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれか一項に記載の組成物であって、オリゴマーで構成される側鎖は、前記共重合体 A 1 の全重量に対して、3 重量%～95 重量%（好ましくは 15 重量%～95 重量%）含まれる、組成物。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれか一項に記載の組成物であって、前記共重合体 A 1 の前記側鎖の少なくとも一部は、ポリオレフィンフラグメントを含むオリゴマー O 1 で構成される、組成物。

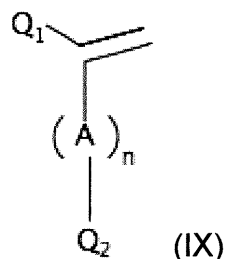
【請求項 6】

請求項 5 に記載の組成物であって、ポリオレフィンフラグメントを含む側鎖は、共重合体 A 1 の全重量に対して、3 重量%～85 重量%（好ましくは 15 重量%～70 重量%）含まれる、組成物。

【請求項 7】

請求項 5 または 6 に記載の組成物であって、オリゴマー O 1 は、一般式 (IX) の 1 種以上のモノマー M 6 に対応する繰り返し単位で共重合体 A 1 の中に存在する、組成物。

【化 1】



[式中：

Q_1 は、 $-H$ 、 $-CH_3$ および $-CH_2-CH_3$ からなる群から選ばれ；

Q_2 は、 $-Q'$ 、 $-O-Q'$ 、 $-C(O)-O-Q'$ 、 $-O-C(O)-Q'$ 、 $-S-(CH_2)_2-C(O)-O-Q'$ 、 $-S-Q'$ 、 $-N(H)-C(O)-Q'$ および $C(O)-N(H)-Q'$ から選ばれ（ここで、 Q' はポリオレフィンである）；

n は、0 および 1 から選ばれた整数を表し；

A は、 $-A_1-$ 、 $-O-(-A_2-O-)_n$ 、 $-A_1-$ 、 $-C(O)-O-(-A_2-O-)_n$ 、 $-A_1-$ 、 $-O-C(O)-(-A_2-O-)_n$ 、 $-A_1-$ 、 $-S-(-A_2-O-)_n$ 、 $-A_1-$ 、 $-N(H)-C(O)-(-A_2-O-)_n$ 、 $-A_1-$ および $C(O)-N(H)-(-A_2-O-)_n$ 、 $-A_1-$ から選ばれた二価基を表す（ここで

10

20

30

40

50

、
 A_1 は、 $C_1 - C_{30}$ アルキル、 $C_6 - C_{30}$ アリールまたは $C_6 - C_{30}$ アラルキルから選ばれた二価基であり、

A_2 は $C_2 - C_4$ アルキルから選ばれた二価基であり、

n' は整数であり、 n' は 0 または 1 を表す)]

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれか一項に記載の組成物であって、前記共重合体 A_1 は、0.1 mol %～10 mol % (好ましくは 0.5 mol %～5 mol %) の分枝度を示す、組成物。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれか一項に記載の組成物であって、前記楕型共重合体 A_1 は、平均長 1～10 個の炭素原子 (好ましくは 3～8 個の炭素原子) を有する非オリゴマーのペンダント鎖を含む、組成物。

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれか一項に記載の組成物であって、前記楕型共重合体 A_1 の前記主鎖は、数平均重合度が 40～2000 (好ましくは 40～100) である、組成物。

【請求項 11】

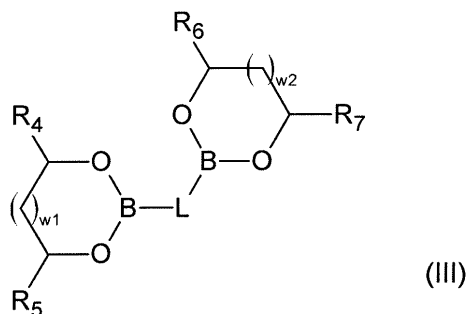
請求項 1～10 のいずれか一項に記載の組成物であって、前記楕型共重合体 A_1 の前記オリゴマーのペンダント鎖は、数平均重合度が 8～1000 である、組成物。

【請求項 12】

請求項 1～11 のいずれか一項に記載の組成物であって、前記化合物 A_2 は以下：

○ 式 (III) の化合物：

【化 2】



[式中：

— w_1 および w_2 は、同一または異なって、0 と 1 の間で選ばれた整数であり；
 — R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は、同一または異なって、水素原子または 1～30 個の炭素原子を含む炭化水素基から選ばれた基であって、任意に、水酸基または $-OJ$ または $-C(O)-O-J$ から選ばれた 1 つ以上の基によって置換され (ここで、 J は 1～24 個の炭素原子を含む炭化水素基である) ；

— L は、 $C_6 - C_{18}$ アリール、 $C_6 - C_{18}$ アラルキルおよび $C_2 - C_{24}$ 炭化水素鎖からなる群から選ばれた二価連結基であり] ；

○ 少なくとも以下を含む共重合体：

・ 式 (IV) のモノマー M_4 に対応する繰り返し単位：

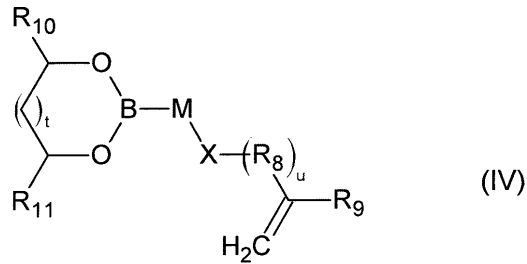
10

20

30

40

【化 3】



〔式中：

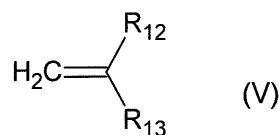
10

- 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 および R_8 は、二価連結基であり、同一または異なって、 $C_6 - C_{18}$ アリール、 $C_7 - C_{24}$ アラルキルおよび $C_2 - C_{24}$ アルキルからなる群から選ばれ（好ましくは、 M は $C_6 - C_{18}$ アリール、 R_8 は $C_7 - C_{24}$ アラルキルであり）；
- 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 $-O-$ からなる群から選ばれた官能基であり（ここで、 R'_4 は 1 ～ 15 個の炭素原子を含む炭化水素鎖である）；
- R_9 は、 $-H$ 、 $-CH_3$ および $-CH_2-CH_3$ からなる群から選ばれ；
- R_{10} および R_{11} は、同一または異なって、水素原子または 1 ～ 30 個の炭素原子を含む炭化水素基から選ばれ、任意に、水酸基または $-OJ$ もしくは $-C(O)-O-J$ から選ばれた 1 つ以上の基によって置換され（ここで、 J は 1 ～ 24 個の炭素原子を含む炭化水素基である）；

20

・一般式 (V) のモノマー M5 に対応する繰り返し単位：

【化 4】



30

〔式中：

- R_{12} は、 $-H$ 、 $-CH_3$ および $-CH_2-CH_3$ からなる群から選ばれ、
 - R_{13} は、 $C_6 - C_{18}$ アリール、ならびに R'_{13} 、 $-C(O)-O-R'_{13}$ 、 $-O-R'_{13}$ 、 $-S-R'_{13}$ 、および $-C(O)-N(H)-R'_{13}$ によって置換された $C_6 - C_{18}$ アリールからなる群から選ばれる（ここで、 R'_{13} は $C_1 - C_{30}$ アルキル基である）；
- から選ばれる、組成物。

【請求項 13】

少なくとも以下：

40

- 潤滑油；および
- 請求項 1 ～ 12 のうちのいずれか一項に定義された組成物の混合に起因する潤滑組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも 1 種の楕型ポリジオール共重合体 A1、および少なくとも 2 つのボロン酸エステル官能基を備える、少なくとも 1 種の化合物 A2 の混合に起因する組成物に関する。前記組成物は、使用した A1 と A2 の化合物の割合に依存する非常に多様なレオロジー特性を示す。本発明は、さらに前記ポリマー組成と少なくとも 1 種の潤滑油との

50

混合に起因する組成物および機械部品を潤滑するためのこの組成物の使用に関する。

【0002】

本発明の技術分野は、会合性 (associative) で交換可能な(exchangeable)ポリマーおよびその潤滑剤である。

【背景技術】

【0003】

高いモル質量のポリマーは、多くの技術分野（例えば、石油産業、製紙業、水処理、鉱業、化粧品および繊維工業など）で、ならびに一般に増粘溶液(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。

【0004】

実際のところ、高分子量のこのようなポリマーは、より低分子量の同種のポリマーと比較して、機械的応力下で著しく不可逆的に分解する点で不利である。高いモル質量のポリマーに対してせん断応力がかかることにより、高分子鎖が開裂する。このように分解したポリマーは、その増粘性が低下または消失し、分解したポリマーを含む溶液の粘度は不可逆的に低下する。この低いせん断強さは、高いモル質量のポリマーを有する溶液の特性の劣化に帰着する。

【0005】

特許文献1 (WO2015/110642)、特許文献2 (WO2015/110643) および特許文献3 (WO2016/113229) は、ジオール官能基によって官能化された少なくとも1種のモノマーの共重合に起因する少なくとも1種の共重合体A1と、少なくとも2つのボロン酸エステル官能基を含む少なくとも1種の化合物A2との混合に起因する組成物を開示する。これらの化合物は、会合可能（ゲルを形成し得る）であり、熱可逆的な方法で化学結合を交換することが可能である。これらの添加剤は、温度が上昇する場合、これらを含む溶液の粘度低下を減じるという利点を示す。これらのポリマー組成物は、使用した化合物A1とA2の割合に依存して、非常に多様なレオロジー特性を示す。これらのポリマー組成物は、前記2種類の化合物の会合をより良好に制御することを可能にする、外因性化合物 (exogenous compound) をさらに含むことができる。

【0006】

特に、機械部品を潤滑するために、これらのポリマー組成物を潤滑油に加えることができる。これらの共重合体を、潤滑組成物に処方することが可能であり、その潤滑組成物の粘度は、先行技術の潤滑組成物と比較して一層良好に制御される。特に、これらの共重合体は、基油へ導入される場合、温度が上昇する際の混合物の粘度低下を減じる傾向がある。

【0007】

潤滑組成物は、可動部の表面（特に金属表面）間で適用される組成物である。潤滑組成物は、互いに接触して作動する2つの部品間の摩擦および摩耗を減じることを可能にする。さらに、潤滑組成物は、摩擦によって発生した熱エネルギーの一部を消費する役目を果たす。潤滑組成物は、それらが適用される部品の表面において保護膜を形成する。

【0008】

機械部品の潤滑に使用される組成物は、基本的に基油および添加剤からなる。温度が変化する場合、基油（特に石油由来または合成由来の基油）は、さまざまな粘度変化を示す。

【0009】

これは以下の理由による。すなわち、基油の温度が上昇する場合、その粘度は減少し、また、基油の温度が低下する場合、その粘度は増加する。実際のところ、流体潤滑条件下では、保護膜の厚さは粘度に比例し、さらに温度に依存する。保護膜の厚さが本質的に一定のままである場合、潤滑剤の使用条件および使用期間に関わらず、組成物は良好な潤滑性能を示す。

【0010】

内燃機関では、潤滑組成物は外部または内部温度変化に晒される場合がある。外部温度

10

20

30

40

50

変化は、例えば夏と冬の間の温度差などの周囲空気の温度における変化により起こる。内部温度変化はエンジンの運転に起因する。エンジンの温度は、エンジンの始動段階（特に寒冷時）の方が、長期間の使用中の温度よりも低くなる。従って、保護膜の厚さはこれらの異なる状況において変化し得る。

【0011】

したがって、粘度が温度変化に顕著に左右されない、良好な潤滑特性を有する潤滑組成物を上市するという必要が存在する。

【0012】

増粘剤を加えると、潤滑組成物の粘度が増加することは公知である。これらの添加剤の機能は潤滑組成物のレオロジー的挙動を変更することである。これらの添加剤により、潤滑組成物が使用される温度範囲にわたって、粘度の安定性をより高めるように促進できる。例えば、これらの添加剤は、低温状態での粘度の増加を制限しつつ、温度が上昇する場合に潤滑組成物の粘度が低下するのを制限する。

10

【0013】

増粘剤（または粘度指数向上剤）が存在すると、低温状態での粘度への影響が制限され、かつ高温状態での最小膜厚が保証されるため、良好な潤滑を保証することができる。現在使用される増粘剤は、オレフィン共重合体（OCP）およびポリメタクリル酸アルキル（PAM）などのポリマーである。一般に、ポリマーの分子量が高いほど、粘度の制御に対するポリマーの寄与は高くなる。

【0014】

しかしながら、高いモル質量のポリマーは、同じ性質、および同じ構造の、より小さいモル質量のポリマーと比較して、永久せん断に対して抵抗性が低いという欠点を示す。

20

【0015】

実際のところ、特に内燃機関の中では、互いの動作面は非常に小さな間隔を有し、また、部品にかかる圧力が高いため、潤滑組成物は高いせん断応力に晒される。高いモル質量のポリマーに対してせん断応力がかかることにより、高分子鎖が開裂する。そして、分解したポリマーは増粘性が低減し、また、粘度は不可逆的に低下する。永久せん断に対する抵抗が低いため、潤滑組成物の潤滑特性が劣化していく。

【0016】

最終的に、酸化に対するより良好な安定性（特に、遊離基による酸化への耐酸化性）を示す組成物を開発する試みがなされている。

30

【0017】

特許文献4（US2011/319305）は、分子量500 g/mol超のオレフィン系繰り返し単位と、分子量500 g/mol未満の繰り返し単位を含む楕型共重合体、および作動液でのそれらの使用について記載している。

【0018】

特許文献5（EP0570073）は、いくつかのモノマーがホウ素系官能基を含むポリアクリル酸（アルキル）タイプの潤滑油用添加剤について記載している。

【0019】

特許文献1（WO2015/110642）、特許文献2（WO2015/110643）および特許文献3（WO2016/113229）の中で、ランダムジオール共重合体A1が楕型共重合体であることが示されており、すなわちこの共重合体は、主鎖（またはバックボーンとして知られている）および主鎖の片側（on either side）にあるペンダント炭化水素側鎖（任意にヒドロキシル化されている）を有している。先行技術のこれらの共重合体の側鎖がポリマーまたはオリゴマーでないこと、しかも、これらの共重合体は、当業者の通常感覚（非特許文献1：IUPAC委員会、高分子命名法、高分子科学における基礎用語の用語辞典、1996推薦（<https://www.gfp.asso.fr/wp-content/uploads/glossaire.pdf>から利用可能））では楕型共重合体ではないことが認められる。実際には、これらの共重合体は、むしろ線状共重合体であり、それらの非重合体である炭化水素側鎖では、8～20個の炭

40

50

素原子の中程度の長さを有している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0020】

【特許文献1】WO2015/110642

【特許文献2】WO2015/110643

【特許文献3】WO2016/113229

【特許文献4】US2011/319305

【特許文献5】EP0570073

【非特許文献】

【0021】

【非特許文献1】IUPAC委員会、高分子命名法、高分子科学における基礎用語の用語辞典、1996推薦 (<https://www.gfp.asso.fr/wp-content/uploads/glossaire.pdf>から利用可能)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

特許文献1 (WO2015/110642)、特許文献2 (WO2015/110643) および特許文献3 (WO2016/113229) に述べられている組成物は、熱可逆的な会合を形成する能力を有するため、非常に有利な特性を示す。しかしながら、さらにこれらの特性を改善することが望まれており；特に、高温と低温の間でより良好な粘度の安定性を示す組成物を提供するために、温度に関して組成物の粘度の感度を弱める試みがなされてきた。より大きな範囲で粘度調節が可能となる組成物を提供する試みもなされてきた。

【0023】

さらに、ある条件（特に高温）の下では、これらの共重合体の会合挙動が低下することが発見された。特に、経時的な潤滑性能の低減を引き起こす、これらの共重合体を含む潤滑組成物の粘度指数の低下、およびサイクリング（連続する温度の上昇および低下として定義することができ、エンジンの中で観察される）に対するより不十分な耐性が観察された。

【0024】

従って、出願人は、先行技術の共重合体に対して改良された特性を示す新規共重合体の調製を目的として設定した。

【課題を解決するための手段】

【0025】

この目的は、熱可逆的な方法で会合する（ゲルを形成し得る）とともに交換することができる新規のレオロジー添加剤によって達成される。温度上昇にともない粘性が下がる基油と異なり、本発明の添加剤は、温度が上昇した場合に添加剤が分散している媒体の粘性を高くするという利点を示し、かつ高温（例えば150℃まで）においてこの利点を保持する。これらの添加剤は、楕型ポリジオール共重合体A1（少なくとも側鎖の一部が、オリゴマーまたはポリマータイプ）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を含む。これらの添加剤は、温度変化に対して、粘度を従来より大きな振幅で調整する(amplitude of modulation)ことを可能にする。これらの添加剤を含む潤滑組成物は、温度に対する粘度の感度を低減し、かつ温度の変化に対する粘度の安定性を高めることができる。この特性は、2つの特定の化合物、すなわち、ジオール官能基および任意にスチレン系官能基を備える楕型共重合体、ならびにボロン酸エステル官能基を含む化合物を組み合わせて使用することに起因する。

【発明の効果】

【0026】

本発明の組成物によって、エンジンの始動時（低温段階）およびエンジンがその運転温

10

20

30

40

50

度で作動している場合（高温段階）の双方において良好な潤滑特性を有する潤滑組成物を提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】図1は、ランダム共重合体（P1）、グラジエント共重合体（P2）およびブロック共重合体（P3）を図解的に表す。図では、円はそれぞれモノマーモチーフを表す。モノマー間の化学構造の違いは異なる色（ライトグレー／黒）によって記号化される。

【図2】図2は楕型共重合体を図解的に表す。

【図3】図3は、ジオールの存在下で2つのポリジオール重合体（A1-1およびA1-2）と2つのボロン酸エステル重合体（A2-1およびA2-2）の間のボロン酸エステル結合の交換反応を図解的に示す。

【図4】図4は、テトラヒドロフラン（THF）中の本発明による組成物の架橋を図解的に表す。

【図5】図5は、温度変化に対する本発明の組成物の挙動を図解的に表す。ジオール官能基（官能基A）を有する共重合体（2）は、エステル交換反応を介してボロン酸エステル官能基（官能基B）を有する共重合体（1）と熱可逆的な方法で会合することができる。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記号化されている。ボロン酸エステルタイプの化学結合（3）は、ジオール化合物の放出により形成される。

【図6A】図6Aは、図6Bおよび6Cと異なる楕型共重合体A1を表す。

【図6B】図6Bは、図6Cおよび6Aと異なる楕型共重合体A1を表す。

【図6C】図6Cは、図6Aおよび6Bと異なる楕型共重合体A1を表す。

【図7】図7は、楕型共重合体A1の合成スキームを表す。

【図8】図8は、楕型共重合体A1の合成スキームを表す。

【図9】図9は、10℃～90℃の温度（横座標）変化に対する、組成物B、CおよびDの相対粘度（縦座標）のグラフを表す。

【図10】図10は、10℃～90℃の温度（横座標）変化に対する、組成物FおよびG（縦座標）の相対粘度を3つのサイクルにわたり示すグラフを表す。

【図11】図11は、10℃～150℃の温度（横座標）変化に対する、組成物H、IおよびJの相対粘度（縦座標）を示すグラフを表す。

【図12】図12は、10～150℃の温度（横座標）変化に対する、組成物Iおよび組成物Id（組成物Iを共重合体濃度が2.10重量％に希釈して得られた組成物）の相対粘度（縦座標）を示すグラフを表す。

【図13】図13は、10～150℃の温度（横座標）変化に対する、組成物Idの相対粘度（縦座標）を3つの連続する加熱冷却サイクル（Id-1、Id-2およびId-3）について示すグラフを表す。

【図14】図14は、10～150℃の温度（横座標）変化に対する、組成物Jの相対粘度（縦座標）を5つの連続する加熱冷却サイクル（J-1、J-2、J-3、J-4およびJ-5）について示すグラフを表す。

【発明を実施するための形態】

【0028】

本発明は、少なくとも以下

○ 楕型ポリジオール共重合体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

の混合に起因する組成物であって、前記楕型ポリジオール共重合体A1は、主鎖および側鎖を備え、前記共重合体A1の少なくとも側鎖の一部は、オリゴマーで構成される組成物に関する。

【0029】

本発明のさらなる一態様は、少なくとも以下の混合に起因する潤滑組成物である：

一 潤滑油、および

10

20

30

40

50

— 上記で定義され、以下に詳述される組成物。

【0030】

本発明は、さらに潤滑組成物の粘度を調整する方法に関し、その方法は、少なくとも以下を含む：

- 上記で定義され、以下に詳述される組成物の準備工程、
- この組成物を潤滑油と混合する工程。

【0031】

好ましい実施形態によれば、オリゴマーで構成される側鎖は、共重合体 A 1 の全重量に対して、3 重量%～95 重量%（好ましくは15 重量%～95 重量%）含まれる。

【0032】

好ましい実施形態によれば、共重合体 A 1 の側鎖の少なくとも一部は、30 個を超える炭素原子（好ましくは少なくとも50 個の炭素原子、さらに好ましくは少なくとも70 個の炭素原子）を含むオリゴマーで構成される。

【0033】

さらに好ましい実施形態によれば、30 個を超える炭素原子を含むオリゴマーで構成される側鎖は、共重合体 A 1 の全重量に対して、3 重量%～95 重量%（好ましくは15 重量%～95 重量%）含まれる。

【0034】

好ましい実施形態によれば、共重合体 A 1 の側鎖の少なくとも一部は、5～1000 の重合度（好ましくは5～500、さらに好ましくは5～200 の重合度）を示すオリゴマーで構成される。

【0035】

好ましい実施形態によれば、共重合体 A 1 の側鎖の少なくとも一部は、ポリオレフィンフラグメントを含むオリゴマー O 1 で構成される。

【0036】

好ましい実施形態によれば、オリゴマー O 1 で構成される共重合体 A 1 の側鎖は、30～500 個の炭素原子（好ましくは50～400 個の炭素原子、より好ましくは50～200 個の炭素原子）を有するポリオレフィンフラグメントを含む。

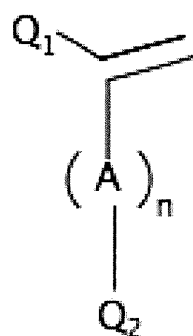
【0037】

好ましい実施形態によれば、ポリオレフィンフラグメントを含む側鎖は、共重合体 A 1 の全重量に対して、3 重量%～85 重量%（好ましくは15 重量%～70 重量%）含まれる。

【0038】

さらに好ましい実施形態によれば、オリゴマー O 1 は、一般式 (IX) の1 種以上のモノマー M 6 に対応する繰り返し単位の形態で共重合体 A 1 中に存在する：

【化1】



(IX)

式中：

Q₁ は、-H、-CH₃ および -CH₂-CH₃ からなる群から選ばれ；

Q₂ は、-Q'、-O-Q'、-C(O)-O-Q'、-O-C(O)-Q'、-S-

10

20

30

40

50

$(\text{CH}_2)_2 - \text{C}(\text{O}) - \text{O} - \text{Q}'$ 、 $-\text{S} - \text{Q}'$ 、 $-\text{N}(\text{H}) - \text{C}(\text{O}) - \text{Q}'$ および $-\text{C}(\text{O}) - \text{N}(\text{H}) - \text{Q}'$ (ここで、 Q' は、ポリオレフィンである) から選ばれ、

n は、0 と 1 から選ばれた整数を表し、

A は、 $-\text{A}_1-$ 、 $-\text{O} - (-\text{A}_2 - \text{O}-)_n$ 、 $-\text{A}_1-$ 、 $-\text{C}(\text{O}) - \text{O} - (-\text{A}_2 - \text{O}-)_n$ 、 $-\text{A}_1-$ 、 $-\text{O} - \text{C}(\text{O}) - (-\text{A}_2 - \text{O}-)_n$ 、 $-\text{A}_1-$ 、 $-\text{S} - (-\text{A}_2 - \text{O}-)_n$ 、 $-\text{A}_1-$ 、 $-\text{N}(\text{H}) - \text{C}(\text{O}) - (-\text{A}_2 - \text{O}-)_n$ 、 $-\text{A}_1-$ 、および $-\text{C}(\text{O}) - \text{N}(\text{H}) - (-\text{A}_2 - \text{O}-)_n$ 、 $-\text{A}_1-$ (ここで：

A_1 は、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ アルキル、 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ アリールまたは $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ アラルキルから選ばれた二価基であり、

A_2 は $\text{C}_2 - \text{C}_4$ アルキルから選ばれた二価基であり、

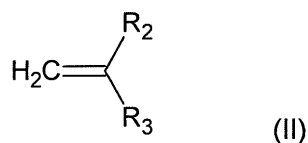
n' は整数であり、 n' は 0 または 1 を表す) から選ばれた二価基を表す。

10

【0039】

好ましい実施形態によれば、共重合体 A1 の側鎖の少なくとも一部は、一般式 (I I) のモノマー M2 に対応する繰り返し単位を含むオリゴマー O2 で構成される：

【化2】



20

式中：

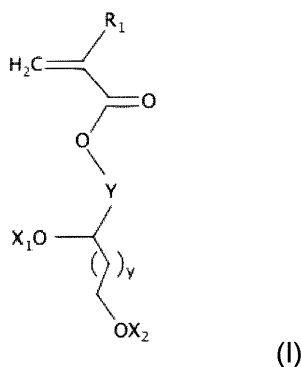
R_2 は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ および $-\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ からなる群から選ばれ、

R_3 は、 $-\text{C}(\text{O}) - \text{O} - \text{R}'_3$ 、 $-\text{O} - \text{R}'_3$ 、 $-\text{S} - \text{R}'_3$ 、および $-\text{C}(\text{O}) - \text{N}(\text{H}) - \text{R}'_3$ (ここで R'_3 は、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ アルキル基である) からなる群から選ばれる。

【0040】

さらに好ましい実施形態によれば、オリゴマー O2 の少なくとも一部は、一般式 (I) のモノマー M1 に対応する繰り返し単位を含む：

【化3】



30

式中：

R_1 は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ および $-\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ からなる群から選ばれ；

y は 0 または 1 に等しい整数であり；

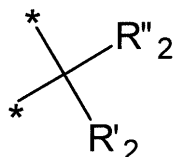
Y は、任意に 1 つ以上のエーテル ($-\text{O}-$ ブリッジ) を含む、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキル鎖から選ばれた二価連結基を表し；

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からなる群から選ばれ；または

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：

40

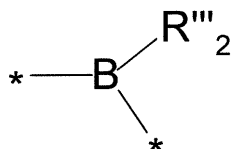
【化 4】



式中：

- スター（*）は、酸素原子に対する結合を表し、
- R'_{2} および 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）からなる群から選ばれ；または
- 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する：

【化 5】



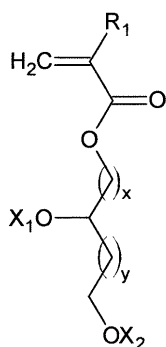
式中：

- スター（*）は、酸素原子に対する結合を表し、
- R'''_{2} は、 $C_{6}-C_{30}$ アリール、 $C_{7}-C_{30}$ アラルキルおよび $C_{2}-C_{30}$ アルキル（好ましくは $C_{6}-C_{18}$ アリール）からなる群から選ばれる。

【0041】

また好ましい実施形態によれば、モノマーM1は式（Ia）のモノマーから選ばれ：

【化 6】



(Ia)

式中、 x は 1～18（好ましくは 2～18）の整数である。

【0042】

1つの実施形態によれば、共重合体A1の側鎖の一部が、モノマーM1および／またはM2に対応する繰り返し単位を含むオリゴマーで構成される場合、これらのオリゴマーは、5～500（好ましくは10～400、より好ましくは20～200）の重合度を示す。

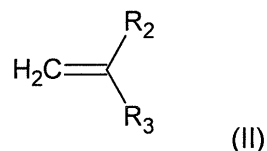
【0043】

好ましい実施形態によれば、共重合体A1の側鎖が30～105個の炭素原子を有するポリオレフィンフラグメントを含むオリゴマーO1で構成される場合、共重合体A1の繰り返し単位は、一般式（IX）のモノマーM6を5mol％を超えて（好ましくは6mol％を超えて、さらに好ましくは6.5mol％を超えて）含んでいる。

【0044】

好ましい実施形態によれば、共重合体A1の主鎖は、一般式（II）の少なくとも1種のモノマーM2に対応する繰り返し単位を含む：

【化 7】



式中：

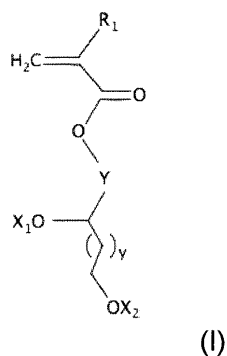
R_2 は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ および $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ からなる群から選ばれ、

R_3 は、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}'_3$ 、 $-\text{O}-\text{R}'_3$ 、 $-\text{S}-\text{R}'_3$ および $\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{R}'_3$ (ここで R'_3 は、 C_1-C_{30} アルキル基である) からなる群から選ばれる。 10

【0045】

また好ましい実施形態によれば、共重合体 A 1 の主鎖は、一般式 (I) の少なくとも 1 種のモノマー M 1 に対応する繰り返し単位を含む：

【化 8】



20

式中：

R_1 は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ および $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ からなる群から選ばれ；

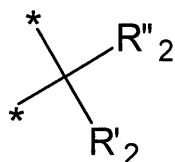
y は 0 または 1 に等しい整数であり；

Y は、任意に 1 つ以上のエーテル ($-\text{O}-$ ブリッジ) を含む、 C_1-C_{20} アルキル鎖から選ばれた二価連結基を表し； 30

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からなる群から選ばれ；または

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：

【化 9】



40

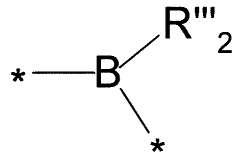
式中：

— スター (*) は、酸素原子に対する結合を表し、

— R'_2 および 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) からなる群から選ばれ；または

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する：

【化 1 0】



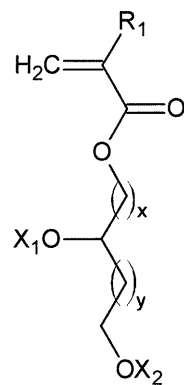
式中：

- スター（*）は、酸素原子に対する結合を表し、
- R'''_2 は、 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ アリール、 $\text{C}_7 - \text{C}_{30}$ アラルキルおよび $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$ アルキル（好ましくは $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$ アリール）からなる群から選ばれる。

【0 0 4 6】

さらに好ましい実施形態によれば、モノマー M 1 は一般式（I a）のモノマーから選ばれる：

【化 1 1】



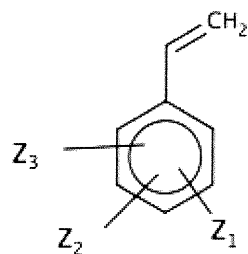
(Ia)

式中、 x は 1 ～ 18（好ましくは 2 ～ 18）の整数である。

【0 0 4 7】

好ましい実施形態によれば、共重合体 A 1 は一般式（X）の少なくとも 1 種のモノマー M 3 に対応する繰り返し単位を含む：

【化 1 2】



(X)

式中：

- Z_1 、 Z_2 および Z_3 は、同一または異なって、水素原子、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ アルキルまたは $-\text{OZ}'$ もしくは $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{Z}'$ から選ばれた基（ここで、 Z' は、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ アルキルである）を表す。

【0 0 4 8】

また好ましい実施形態によれば、モノマー M 3 はスチレンである。

【0 0 4 9】

また好ましい実施形態によれば、式（X）のモノマーに対応する繰り返し単位は共重合体 A 1 を構成する繰り返し単位の総モル数に対して、2 mol % ～ 50 mol % 含まれる

。

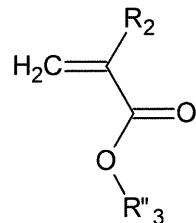
【0050】

好ましい実施形態によれば、櫛型共重合体 A 1 の主鎖は、異なる R_3 基を有する式 (I) のモノマー M 2 に対応する少なくとも 2 種の繰り返し単位を含む。

【0051】

また好ましい実施形態によれば、共重合体 A 1 のモノマー M 2 のうちの 1 つは一般式 (II-A) で表され：

【化 1 3】



(II-A)

10

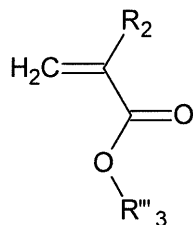
式中：

— R_2 は、—H、—CH₃ および —CH₂—CH₃ からなる群から選ばれ、

— R''_3 は C₁—C₈ アルキルであり、

共重合体 A 1 の他のモノマー M 2 は一般式 (II-B) で表される：

【化 1 4】



(II-B)

20

式中：

— R_2 は、—H、—CH₃ および —CH₂—CH₃ からなる群から選ばれ、

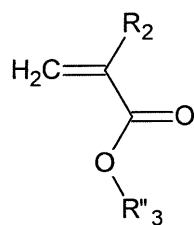
— R'''_3 は C₉—C₃₀ アルキル基である。

30

【0052】

好ましい実施形態によれば、櫛型共重合体 A 1 の側鎖の少なくとも一部は、ポリオレフィンフラグメントを含むオリゴマー O 1 であり、また、櫛型共重合体 A 1 の主鎖は一般式 (II-A) のモノマー M 2 に対応する少なくとも 1 種の繰り返し単位を含む：

【化 1 5】



(II-A)

40

式中：

— R_2 は、—H、—CH₃ および —CH₂—CH₃ からなる群から選ばれ、

— R''_3 は C₁—C₈ アルキル基である。

【0053】

好ましい実施形態によれば、モノマー M 2 に対応する繰り返し単位は、共重合体 A 1 を構成する繰り返し単位の総モル数に対して、10mol%～90mol%（好ましくは30mol%～80mol%）含まれる。

50

【0054】

好ましい実施形態によれば、モノマーM1に対応する繰り返し単位は、共重合体A1を構成する繰り返し単位の総モル数に対して、1mol%～50mol%（好ましくは5mol%～30mol%）を含まれる。

【0055】

好ましい実施形態によれば、共重合体A1は、0.1mol%～10mol%の分枝度を示す。分枝度は、30個を超える炭素原子を含むオリゴマー側鎖のみを考慮して計算される。

【0056】

共重合体A1は、オリゴマー鎖が100個を超える炭素原子を有するオレフィンである場合、0.5mol%～5mol%の分枝度を示し、オリゴマー鎖が30～100個の炭素原子を有するオレフィンである場合、5mol%～10mol%の分枝度を示す。

【0057】

好ましい実施形態によれば、楕型共重合体A1は、1～10個の炭素原子（好ましくは3～8個の炭素原子）の平均長を有する非オリゴマーのペンダント鎖を含む。

【0058】

好ましい実施形態によれば、楕型共重合体A1の主鎖の数平均重合度は、40～2000（好ましくは40～1000）である。

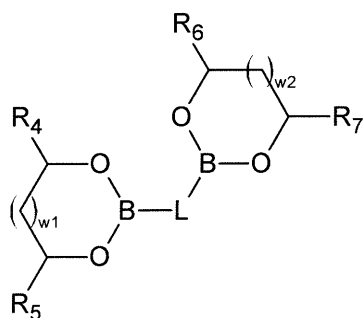
【0059】

好ましい実施形態によれば、楕型共重合体A1のオリゴマーのペンダント鎖の数平均重合度は、8～1000である。

【0060】

第1の実施形態によれば、化合物A2は式（III）の化合物である：

【化16】



(III)

式中：

- w1およびw2は、同一または異なって、0と1の間で選ばれた整数であり；
- R4、R5、R6およびR7は、同一または異なって、水素原子または1～30の炭素原子を含む炭化水素基から選ばれる基を表し、前記炭化水素基は、任意に、水酸基または—OJもしくは—C(O)—O—J（ここで、Jは1～24の炭素原子を含む炭化水素基である）から選ばれた1つ以上の基によって置換され；
- Lは、C6—C18アリール、C6—C18アラルキルおよびC2—C24炭化水素鎖からなる群から選ばれた二価連結基である。

【0061】

別の実施形態によれば、化合物A2は少なくとも以下を含む共重合体である：

- ・ 式（IV）のモノマーM4に対応する繰り返し単位：

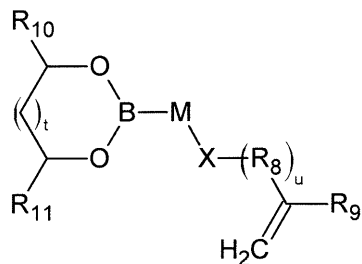
10

20

30

40

【化 17】



(IV)

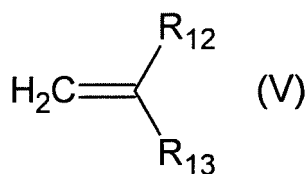
10

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 および R₈ は、同一または異なって、C₆—C₁₈ アリール、C₇—C₂₄ アラルキルおよび C₂—C₂₄ アルキルからなる群から選ばれる二価連結基であり（好ましくは、M は C₆—C₁₈ アリールであり、R₈ は C₇—C₂₄ アラルキルであり）；
- 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鎖である）からなる群から選ばれた官能基であり；
- R₉ は、—H、—CH₃ および —CH₂—CH₃ からなる群から選ばれ；
- R₁₀ および R₁₁ は、同一または異なって、水素原子または 1～30 個の炭素原子を含む炭化水素基から選ばれる基を表し、前記炭化水素基は、任意に、水酸基または —OJ もしくは —C(O)—O—J（ここで、J は 1～24 の炭素原子を含む炭化水素基である）から選ばれた 1 つ以上の基によって置換され；
- ・ 一般式 (V) のモノマー M5 に対応する繰り返し単位：

20

【化 18】



(V)

30

式中：

- R₁₂ は、—H、—CH₃ および —CH₂—CH₃ からなる群から選ばれ、
- R₁₃ は、C₆—C₁₈ アリール、ならびに R'₁₃、—C(O)—O—R'₁₃、—O—R'₁₃、—S—R'₁₃ および —C(O)—N(H)—R'₁₃ 基（ここで、R'₁₃ は C₁—C₃₀ アルキル基である）によって置換された C₆—C₁₈ アリールからなる群から選ばれる。

40

【0062】

好ましい実施形態によれば、化合物 A2 が少なくとも 2 つのボロン酸エステル官能基を含む共重合体である場合、主鎖および側鎖（共重合体 A2 の側鎖の少なくとも一部はオリゴマーで構成される）を含む櫛型共重合体である。

【0063】

好ましい実施形態によれば、化合物 A2 が共重合体である場合、次の 3 つの条件の少なくとも 1 つが充足される：

- ・ 式 (IV) 中：u = 1、R₉ は H であり、R₈ は C₆—C₁₈ アリールまたは C₇—C₂₄ アラルキルであり、式 (IV) のモノマー M4 の二重結合はアリールに直接結合され；

50

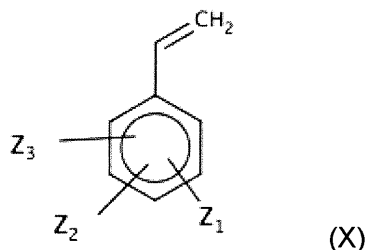
または、

・ 式 (V) 中： R_{12} は H を表し、 R_{13} は、 $C_6 - C_{18}$ アリール、および R'_{13} によって置換された $C_6 - C_{18}$ アリール（ここで、 R'_{13} は H または $C_1 - C_{25}$ アルキル基を表す）からなる群から選ばれ、式 (V) のモノマー M5 の二重結合はアリールに直接結合され；

または、

・ 共重合体 A2 は、式 (X) の少なくとも 1 種の第 3 のモノマー M3 を含む：

【化 19】



10

式中：

— Z_1 、 Z_2 および Z_3 は、同一または異なって、水素原子、 $C_1 - C_{12}$ アルキルまたは $-OZ'$ もしくは $-C(O)-O-Z'$ （ここで、 Z' は $C_1 - C_{12}$ アルキルである）からなる群から選ばれる。

20

好ましくは、A2 が式 (X) の第 3 のモノマー M3 を含む場合、このモノマー M3 はスチレンである。

【0064】

好ましくは、ボロン酸エステル共重合体 A2 は、モル百分率で、式 (IV)、(V) および／または (X) のスチレン系モノマー（好ましくはスチレン）を 0.05 mol % ~ 30 mol %（好ましくは 0.1 % ~ 25 %）共重合体中に含む。

【0065】

好ましい実施形態によれば、共重合体 A1 の含有量は組成物の全重量に対して、0.1 重量 % ~ 50 重量 % である。

【0066】

30

好ましい実施形態によれば、化合物 A2 の含有量は組成物の全重量に対して、0.1 重量 % ~ 50 重量 % である。

【0067】

好ましい実施形態によれば、化合物 A2 に対する共重合体 A1 の重量比率（A1 / A2 比）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。

【0068】

好ましい実施形態によれば、共重合体 A1 は、少なくとも以下を含む方法によって得られる：

— チオカルボニルチオ系移動剤の存在下における、可逆的付加開裂連鎖移動ラジカル重合工程。

40

【0069】

また好ましい実施形態によれば、共重合体 A1 は重合の後に、少なくとも以下を含む方法によって得られる：

— チオカルボニルチオ残基のアミノリシスによりチオール化の工程、それに続く
— チオールをチオエーテルに変換するための、アクリル酸エステルへのマイケル付加。

【0070】

好ましい実施形態によれば、組成物は、多価アルコールから選ばれた少なくとも 1 種の外因性 (exogenous) 化合物 A4 をさらに含む。

【0071】

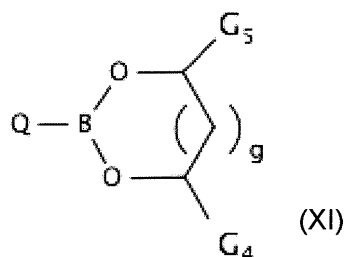
50

好ましい実施形態によれば、共重合体 A 2 のボロン酸エステル官能基に対する、外因性化合物 A 4 のモル百分率は、0.025%～5000%、好ましくは0.1%～1000%、より好ましくは0.5%～500%、さらにより好ましくは1%～150%である。

【0072】

別の好ましい実施形態によれば、組成物は、式 (XI) に対応する化合物から選ばれる少なくとも1種の外因性化合物 A 5 をさらに含む：

【化20】



10

式中：

— Qは、1～30個の炭素原子を含む炭化水素基から選ばれた基を表し、任意に、水酸基または—OJもしくは—C(O)—O—J（ここで、Jは1～24の炭素原子を含む炭化水素基である）から選ばれた1つ以上の基によって置換され、

— G₄およびG₅は、同一または異なって、水素原子、1～24の炭素原子を含む炭化水素鎖、水酸基または—OJもしくは—C(O)—O—J（ここで、Jは1～24の炭素原子を含む炭化水素基である）であり、

— gは0または1を表す。

20

【0073】

好ましい実施形態によれば、潤滑油は、API分類のうちのグループI、グループII、グループIII、グループIVまたはグループVの油およびそれらの混合物から選ばれる。

【0074】

好ましい実施形態によれば、潤滑組成物は、酸化防止剤、洗浄剤、耐摩耗添加剤、極圧剤 (load-carrying additives)、粘度指数向上ポリマー、流動点向上剤、消泡剤、腐食抑制剤、増粘剤、分散剤、摩擦調整剤およびそれらの混合物からなる群から選ばれた少なくとも1つの機能性添加剤を含む。

30

【0075】

1つ以上の特性を記載して「本質的に」との表現は、明示的にリストされた成分または工程に加えて、発明の特性および特性を著しく変更しない成分または工程を、本発明の材料または方法に含むことができることを意味する。

「XとYの間」との表現は、明示的に他の方法で言及されなければ、両端を含んでいる。この表現は、ターゲットとされた区間が、値X、Y、およびXからYまで及ぶすべての値を含むことを意味する。

【0076】

40

(定義)

「オリゴマー」は限られた数の繰り返し単位から成る高分子 (macromolecule) を意味する。これらの繰り返し単位はすべて同一であってもよく、異なる繰り返し単位を含むオリゴマーであってもよい。一般に、オリゴマーは2～1000の繰り返し単位を含む。オリゴマーは限られた数のモノマーの重合または共重合に起因する場合が多い。オリゴマーは、主鎖を含み、側鎖を含むことができ、さらにいわゆるペンダント鎖を含むことができる。

【0077】

ポリマーまたはオリゴマーの主鎖は、他のすべての鎖がペンダントと見なすことができる直鎖である。いくつかの鎖を主鎖と見なすことができる場合、主鎖とされるのは、分子

50

の最も単純な表示に帰着するものである。本発明の意味における用語「主鎖」は、主鎖の鎖長が側鎖より大きいことを必ずしも意味しない。

【0078】

側鎖またはペンダント鎖は高分子鎖の置換基である。この置換基は、低分子量の分子、オリゴマーまたはポリマーになりえる。好ましくは、本発明によれば、オリゴマーのペンダント鎖は一連の少なくとも30個の炭素原子（好ましくは少なくとも50個の炭素原子、さらに好ましくは少なくとも70個の炭素原子）を含む。

【0079】

「共重合体」は、複数の繰り返し単位（またはモノマーモチーフ）からなるシーケンスを有する直鎖状または分岐鎖状のオリゴマーまたは高分子であって、少なくとも2種の繰り返し単位が異なる化学構造を有するものを意味する。

10

【0080】

「モノマーモチーフ」または「モノマー」は、それ自身の連結、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できる分子を意味する。モノマーは最小の構成単位を意味し、その繰り返しによりオリゴマーまたは高分子を形成する。

【0081】

「楕型ポリマー」（分岐鎖状共重合体とも示される）は、主鎖、および分岐点として知られる主鎖の2つの末端間で位置する点で主鎖に結合された少なくとも1つの側鎖またはペンダント鎖を示すポリマーを意味する。線状重合体（重合体側鎖またはペンダント基を含まない）と異なり、楕型ポリマーの側鎖はオリゴマー、ポリマーまたは共重合体である。好ましくは、本発明によれば、楕型ポリマーは少なくとも2（好ましくは少なくとも3）の側鎖またはペンダント鎖を含む。本発明では、分枝度は、30個を超える炭素原子を有するオリゴマーの側鎖によって分岐が特徴づけられる。

20

【0082】

「ランダム共重合体」はモノマーモチーフのシーケンスが既知の統計法則に従うオリゴマーまたは高分子を意味する。例えば、複数のモノマーモチーフによって形成され、分布がマルコフ連鎖の分布である場合に、共重合体がランダムであると称される。概略のランダム重合体（P1）は図1に説明される。ポリマー鎖中のモノマーモチーフの分布は、モノマーの重合性官能基の反応性およびモノマーの相対濃度に依存する。

30

【0083】

「ブロック共重合体」は1つ以上のブロックを含むか、ブロックから作られるオリゴマーまたは高分子を意味する。「ブロック」は、同一または異なる複数のモノマーモチーフを含む共重合体の一部を意味し、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。概略のブロック共重合体（P3）は図1に説明される。

【0084】

「グラジエント共重合体」は、少なくとも2種の異なる構造のモノマーモチーフの共重合体であって、そのモノマー組成がポリマー鎖に沿って徐々に変化し、あるモノマー単位が豊富な一端から、他のモノマー単位が豊富な他端へと漸進的に移行する共重合体を意味する。概略のグラジエントポリマー（P2）は図1に説明される。

40

【0085】

本発明のポリジオール共重合体はランダム共重合体またはグラジエント共重合体である。これらは、所定のモノマーの勾配分布を示し、他のモノマーの統計または事実上統計的な分布を示す場合がある。これらはブロック共重合体と異なる。

【0086】

「共重合」は、異なる化学構造の少なくとも2種のモノマーモチーフの混合物をオリゴマーまたは共重合体に変換することを可能にする方法を意味する。

【0087】

ポリオレフィン当業者に知られている。ポリオレフィンは、炭素および水素からなるアルケンおよび／またはアルカジエン、例えばC₂-C₁₀アルケン（エチレン、プロピ

50

レン、 n -ブテン、イソブテン、シクロブテン、シクロヘブテン、シクロオクテンまたはノルボルネンなど）、および／または C_4-C_{10} アルカジエン（ブタジエン、イソプレン、シクロオクタジエンまたはノルボルナジエンなど）の重合により得ることができる。本発明によれば、下記はポリオレフィンの定義に含まれている：部分的か完全な水素添加により水素化されたポリオレフィン、部分的か完全な水素添加により水素化されたポリ（アルカジエン）、オレフィン、ポリオレフィン、水素化されたポリオレフィン、および水素化されたポリオレフィン- $c o$ -ポリオレフィンの共重合体。

【0088】

本特許出願では、「B」はホウ素原子を表す。

【0089】

「 C_i-C_j アルキル」は、直鎖または分岐鎖の、 $i \sim j$ 個の炭素原子を含む飽和炭化水素鎖を意味する。例えば、「 C_1-C_{10} アルキル」は、直鎖または分岐鎖の、 $1 \sim 10$ 個の炭素原子を含む飽和炭化水素鎖を意味する。

【0090】

「 C_x-C_y アリール」は $x \sim y$ 個の炭素原子を含む芳香族炭化水素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_6-C_{18} アリールは、フェニル、ナフタリン、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。

【0091】

「 C_x-C_y アルケニル」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）を含み、 $x \sim y$ 個の炭素原子を含む直鎖状または分岐鎖状炭化水素鎖を意味する。

【0092】

「 C_x-C_y アラルキル」は、少なくとも1つの直鎖状または分岐鎖状アルキル鎖によって置換され、芳香環および置換基を構成する炭素原子の総数が $x \sim y$ 個である芳香族炭化水素化合物（好ましくは単環）を意味する。具体例として、 C_7-C_{18} アラルキルはベンジル、トリルおよびキシリルからなる群から選ぶことができる。

【0093】

「Y基によって置換された C_x-C_y アリール」は $x \sim y$ 個の炭素原子を含む芳香族炭化水素化合物（好ましくは単環）であって、芳香環の少なくとも1個の炭素原子がY基によって置換されたものを意味する。

【0094】

「Hal」または「ハロゲン」は塩素、臭素、フッ素およびヨウ素からなる群から選ばれたハロゲン原子を意味する。

【0095】

明細書の中で、共重合体が「モノマー M_i に対応する繰り返し単位を含む」と示される場合、これは次のことを意味する。共重合体は、モノマー M_i の共重合に直接起因し、 i は、以下の異なるモノマーを他のモノマーから識別する指標を表す。また、共重合体には、モノマー M_i 以外の他のモノマーの共重合によって得られ、その後の化学修飾により、構造単位がモノマー M_i の共重合によって得られる構造と同一の構造を示す場合も含まれる。例えば、アクリル酸またはメタクリル酸のような酸官能性を有するモノマーは、最初に全てを他のモノマーとともに共重合し、共重合体を形成し、その後酸官能基のすべてまたは一部が任意の反応（例えば、アルカノールによるエステル化反応またはアルキルアミンによるアミド化反応）により変換されてもよい。そして、アクリル酸アルキルモノマーまたはアルキルアクリルアミドモノマーに対応する繰り返し単位を含む共重合体を得られ得る。

【0096】

（本発明による添加剤組成物）

本発明の主題は、会合性で、熱可逆的な方法で交換することができる化合物の組成物であり、この組成物は、少なくとも以下の混合に起因する：

10

20

30

40

50

- ー 以下に記載される、または以下に記載された方法のうちの1つによって特に得ることができる櫛型ポリジオール共重合体A1；
- ー 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。

【0097】

この添加剤の組成物は、それが加えられる媒体のレオロジー的挙動を制御および調整することを可能にする。媒体は、疎水性媒体、特に無極性媒体（例えば溶媒）、鉱油、天然油または合成石油であってもよい。

【0098】

（櫛型ポリジオール共重合体A1）

櫛型ポリジオール共重合体A1は、側鎖を有する主鎖で構成され、共重合体A1の側鎖の少なくとも一部はオリゴマーで構成される。本発明による櫛型共重合体A1の側鎖は、側鎖の少なくとも一部がオリゴマーで構成されるボロン酸エステルを含む混合物として使用された、先行技術の多価アルコール共重合体の側鎖とは異なる。

【0099】

「オリゴマーで構成される側鎖」は、少なくとも側鎖の一部が1種以上のモノマーのオリゴマーであることを意味する。この側鎖が、他の官能性基、例えば、主鎖に側鎖を結合する官能基または一連の官能を含むことは、少しも除外されるものではない。

【0100】

（共重合体A1の側鎖）

オリゴマーで構成される共重合体A1の側鎖は、先行技術から公知の同じタイプの共重合体の側鎖と異なり、重合度は0でない。

【0101】

オリゴマーで構成される側鎖は、共重合体A1の全重量に対して、3重量%～95重量%、好ましくは15重量%～95重量%、より好ましくは20重量%～95重量%含まれる。

【0102】

好ましくは、共重合体A1の側鎖の少なくとも一部は、30個を超える炭素原子（好ましくは少なくとも50個の炭素原子、さらに好ましくは少なくとも70個の炭素原子）を含むオリゴマーで構成される。

【0103】

好ましくは、30個を超える炭素原子を含むオリゴマーで構成される側鎖は、共重合体A1の全重量に対して、3重量%～95重量%、好ましくは15重量%～95重量%、さらに好ましくは20重量%～95重量%含まれる。

【0104】

好ましくは、オリゴマーで構成される共重合体A1の側鎖の少なくとも一部は、重合度が5～1000、好ましくは5～500、さらに好ましくは5～200である。

【0105】

より好ましくは、5～1000の重合度を有するオリゴマーで構成される側鎖は、共重合体A1の全重量に対して、3重量%～95重量%、好ましくは15重量%～95重量%、さらに好ましくは20重量%～95重量%含まれる。共重合体A1のオリゴマーの側鎖は、全て同じ性質であってもよいし、異なる性質であってもよい。

【0106】

共重合体A1はオリゴマーの側鎖、およびオリゴマーでない側鎖を含むことができる。

【0107】

好ましくは、オリゴマー化合物でない共重合体A1の側鎖は、共重合体A1の全重量に対して、5重量%～97重量%、好ましくは5重量%～85重量%、さらに好ましくは5重量%～80重量%、より好ましくは5重量%～75重量%含まれる。

【0108】

第1の変形例によれば、共重合体A1の側鎖の少なくとも一部は、ポリオレフィンフラグメントを含むオリゴマーO1で構成される。ポリオレフィンフラグメントはポリオレフ

10

20

30

40

50

インマクロモノマー、またはポリオレフィン官能基がグラフトされた官能化モノマーから得ることができる。

【0109】

好ましくは、ポリオレフィンフラグメントを含む側鎖は、共重合体A1の全重量に対して、8重量%～50重量%、好ましくは10重量%～40重量%含まれる。

【0110】

例えば、ポリオレフィンフラグメントを含む側鎖は、ポリオレフィンに由来して、一般式(I X)のモノマーM6に対応する繰り返し単位から構成され得る。

【0111】

別の変形例によれば、共重合体A1の側鎖の一部は、一般式(I I)のモノマーM2から選ばれたモノマーに対応する繰り返し単位を含むオリゴマーO2で構成される。

10

【0112】

例えば、この変形例によれば、共重合体A1の側鎖の一部は、以下から選ばれたモノマーに対応する含む繰り返し単位を含むオリゴマーO2で構成される：

- － 一般式(I)のモノマーM1、
- － 一般式(I I)のモノマーM2。

【0113】

共重合体A1は、ポリオレフィンフラグメントを含むオリゴマーO1タイプ、および一般式(I I)のモノマーM2から選ばれたモノマーに対応する繰り返し単位を含むオリゴマーO2タイプの両方の側鎖を含むことができる。

20

【0114】

(共重合体A1の主鎖)

櫛型共重合体A1の主鎖は、好ましくは一般式(I)のモノマーM1に対応する繰り返し単位を含む。

【0115】

櫛型共重合体A1の主鎖は一般式(I I)のモノマーM2に対応する繰り返し単位を含むことができる。

【0116】

好ましくは、櫛型共重合体A1の主鎖は上に定義された一般式(X)の少なくとも1種のモノマーM3に対応する繰り返し単位を含む。この変形例によれば、櫛型ポリジオール共重合体A1の組成物に添加される他のモノマーは、モノマーM3と共重合可能でなければならない。

30

【0117】

共重合体A1はランダム共重合体またはグラジエント共重合体になりえる。

【0118】

好ましくは、櫛型ポリジオール共重合体A1は、直接または間接的に、少なくとも1種のジオールモノマーM1の(共)重合に起因し、ジオールモノマーM1は、共重合体A1の主鎖もしくは側鎖のいずれかへ、または主鎖および側鎖の双方へ導入される。

【0119】

「直接または間接的に起因する」とは、共重合体の調製のための方法が、脱保護工程などの共重合とは異なる1つ以上の工程を含むことができることを意味する。特に、共重合に続き、任意にジオール官能基の脱保護の工程を行うことができる。

40

【0120】

明細書の全体にわたって、次の記載が交換可能で等価に使用される：

「ポリジオール共重合体A1が、直接または間接的に共重合に起因する」および「ポリジオール共重合体A1が共重合に起因する」。

【0121】

(主鎖および側鎖中のモノマーの分布)

モノマーM1、M2およびM3は、主鎖および／または側鎖に存在する。側鎖では、これらはオリゴマーの形態で存在する。任意に、他のモノマーは、主鎖および／または側鎖

50

に存在する。

【0122】

モノマーM6は、主鎖の共重合で使うことができ、オリゴマーの側鎖を形成することができる。

【0123】

モノマーM1、M2および／またはM3が本発明による共重合体A1の主鎖に導入される場合、モノマーM1、M2およびM3の側鎖は、共重合体A1の非オリゴマーの側鎖を形成する。

【0124】

楕型共重合体A1は、非オリゴマーの側鎖を含み、前記側鎖の平均長は、1～10個の炭素原子、好ましくは3～8個の炭素原子である。

【0125】

楕型共重合体A1がモノマーM1、またはモノマーM2から構成されるオリゴマーの側鎖を含む場合、これらのモノマーの平均長は、好ましくは1～10個の炭素原子である。

【0126】

「平均長」は、共重合体A1の構成に含まれる、式(I)のモノマーM1、および式(II)のモノマーM2の側鎖のアルキルフラグメントの平均長を意味する。スチレン系モノマーに起因する側鎖は、楕型共重合体A1の側鎖の平均長を計算する上で考慮に入れない。当業者は、ポリオール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、この平均長を得る方法を理解できる。

【0127】

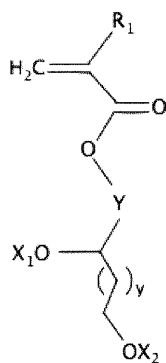
特に示されない限り、下記に示されるモノマーM1、M2およびM3の選択については、モノマーM1、M2およびM3が主鎖中の繰り返し単位で存在する場合、およびペンダント鎖に存在している場合の双方において、有効である。

【0128】

(モノマーM1)

本発明の楕型共重合体(A1)の第1モノマーM1は、一般式(I)で表される：

【化21】



(I)

式中：

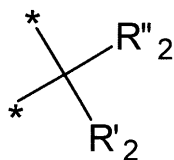
— R₁ は、—H、—CH₃ および —CH₂—CH₃ (好ましくは—Hおよび—CH₃) からなる群から選ばれ；

— Y は、任意に1つ以上のエーテル(—O—ブリッジ)を含む、C₁—C₂₀アルキル鎖から選ばれた二価連結基を表し；好ましくは、Yは、—(CH₂)_x—または—(CH₂)_x—O—(CH₂)_x—、鎖から選ばれた基を表す(ここで、

・ xは、1～18、好ましくは2～18、より好ましくは3～8の整数、さらに好ましくは、xは4に等しく；

・ x'およびx''は、1～17の整数であり、x'+x''は、2～18、好ましくは3～8の整数であり；好ましくは、x'は1～4の整数であり、x''=1であり

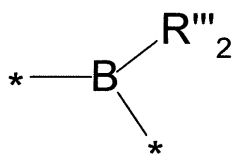
- ；より好ましくは、 $x' = 2$ 、 $x'' = 1$ である）；
- y は0または1に等しい整数であり；好ましくは、 y は0に等しく；
 - X_1 および X_2 は、同一または異なって、水素原子、テトラヒドロピラニル、メチルオキシメチル、tert-ブチル、ベンジル、トリメチルシリルおよびt-ブチルジメチルシリルからなる群から選択され；または
 - X_1 および X_2 は、酸素原子とともに、次式の架橋を形成し：
- 【化22】



10

式中：

- スター（*）は、酸素原子に対する結合を表し、
 - R'_2 および R''_2 は、同一または異なって、水素原子および $C_1 - C_{11}$ アルキルからなる群から選ばれ；または
 - 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する：
- 【化23】



20

式中：

- スター（*）は、酸素原子に対する結合を表し、
- R'''_2 は、 $C_6 - C_{30}$ アリール、 $C_7 - C_{30}$ アラルキルおよび $C_2 - C_{30}$ アルキル（好ましくは $C_6 - C_{18}$ アリール、より好ましくはフェニル）からなる群から選ばれる。

【0129】

30

好ましくは、 R'_2 および R''_2 が $C_1 - C_{11}$ アルキルである場合、炭化水素鎖は直鎖状である。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-ウンデシルからなる群から選ばれる。より好ましくは、 $C_1 - C_1$ アルキル基はメチルである。

【0130】

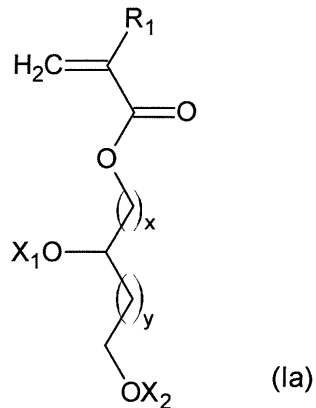
好ましくは、 R'''_2 が $C_2 - C_{30}$ アルキル基である場合、炭化水素鎖は直鎖状である。

【0131】

より好ましくは、モノマーM1は一般式（Ia）に相当する：

40

【化 2 4】



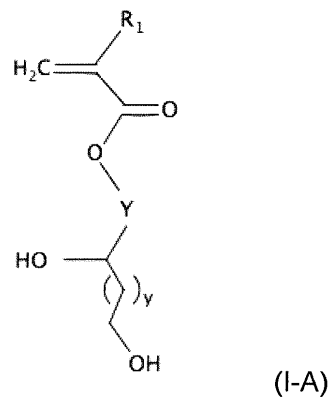
10

式中、 x は、1～18、好ましくは2～18、より好ましくは3～8の整数であり；よりさらに好ましくは、 x は4である。

【0132】

式（I）のモノマーのうち、式（I-A）に対応するモノマーが好ましいものの一部を形成する：

【化 2 5】



20

30

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 ）からなる群から選ばれ；

— Y は、— $(CH_2)_x$ —または— $(CH_2)_{x'}$ — O — $(CH_2)_{x''}$ —、鎖から選ばれた二価連結基を表す（ここで

・ x は、1～18、好ましくは2～18、より好ましくは3～8の整数であり；さらに好ましくは、 x は4に等しく；

・ x' および x'' は、1～17の整数であり、 $x' + x''$ は、2～18、好ましくは3～8の整数であり；好ましくは、 x' は1～4の整数であり、 $x'' = 1$ であり；より好ましくは、 $x' = 2$ 、 $x'' = 1$ である）；

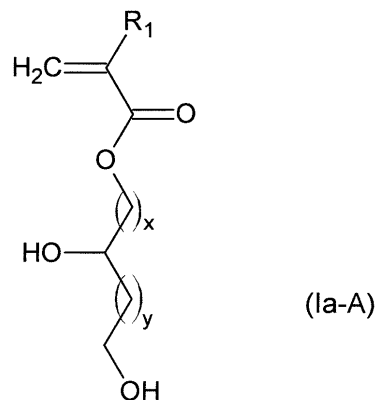
40

— 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。

【0133】

式（I-A）のモノマーのうち、式（Ia-A）に対応するモノマーは好ましいものの一部を形成する：

【化 2 6】



10

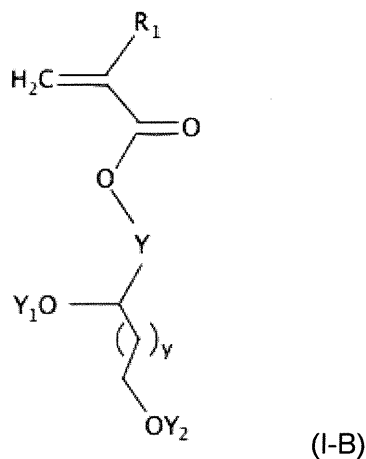
式中、 R_1 、 x および y は、式（I-A）と同じ定義であり、好ましい態様についても同様である。

【0134】

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ものの一部を形成する：

【化 2 7】

20



30

式中：

— R_1 は、 $-H$ 、 $-CH_3$ および $-CH_2-CH_3$ （好ましくは $-H$ および $-CH_3$ ）からなる群から選ばれ；

— Y は、 $-(CH_2)_x-$ または $-(CH_2)_x-O-(CH_2)_x-$ 、鎖から選ばれた二価連結基を表す（ここで

・ x は、 $1 \sim 18$ 、好ましくは $2 \sim 18$ 、より好ましくは $3 \sim 8$ の整数であり；さらに好ましくは、 x は 4 に等しく；

・ x' および x'' は、 $1 \sim 17$ の整数であり、 $x' + x''$ は、 $2 \sim 18$ 、好ましくは $3 \sim 8$ の整数であり；好ましくは、 x' は $1 \sim 4$ の整数であり、 $x'' = 1$ であり；より好ましくは、 $x' = 2$ 、 $x'' = 1$ である）；

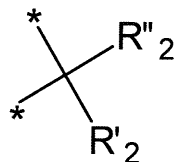
— y は 0 または 1 に等しい整数であり；好ましくは、 y は 0 に等しく；

— Y_1 および 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、*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からなる群から選ばれ；または

— Y_1 および Y_2 は、酸素原子とともに、次式の架橋を形成し：

40

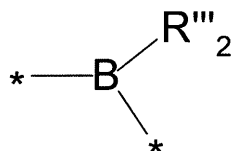
【化 2 8】



式中：

- スター（*）は、酸素原子に対する結合を表し、
 - $R'2$ および $R''2$ は、同一または異なって、水素原子および $C1-C11$ アルキル 10
- からなる群から選ばれ；または
- $Y1$ および $Y2$ は、酸素原子とともに、次式のボロン酸エステルを形成する：

【化 2 9】



式中：

- スター（*）は、酸素原子に対する結合を表し、
 - $R'''2$ は、 $C6-C30$ アリール、 $C7-C30$ アラルキルおよび $C2-C30$ 20
- アルキル（好ましくは $C6-C18$ アリール、より好ましくはフェニル）からなる群から選ばれる。

【0135】

好ましくは、 $R'2$ と $R''2$ が $C1-C11$ アルキルである場合、炭化水素鎖は直鎖状である。好ましくは、 $C1-C11$ アルキルは、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 -ウンデシルからなる群から選ばれる。より好ましくは、 $C1-C11$ アルキル基はメチルである。

30

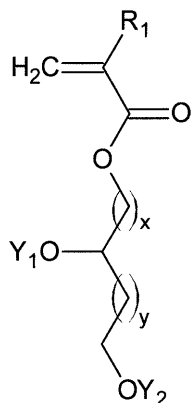
【0136】

好ましくは、 $R'''2$ が $C2-C30$ アルキル基である場合、炭化水素鎖は直鎖状である。

【0137】

式（I-B）のモノマーのうち、式（Ia-B）に対応するモノマーは好ましいものの一部を形成する：

【化 3 0】



(Ia-B)

40

式中、 $R1$ 、 x 、 y 、 $Y1$ および $Y2$ は、式（I-B）と同じ定義であり、好ましい態

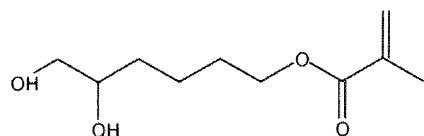
50

様についても同様である。

【0138】

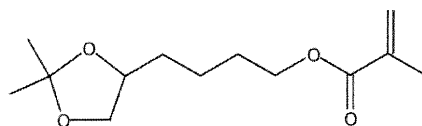
式(I)の好ましいジオールモノマーの例を以下に示す：

【化31】

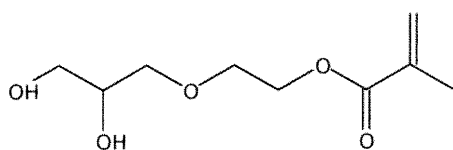


CAS 45755-07-1

10

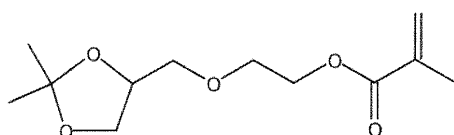


CAS 86218-23-7

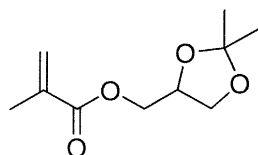


CAS 60503-49-3

20

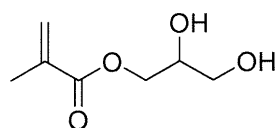


CAS 60503-48-2



CAS 7098-80-8

30



CAS 5919-74-4

40

【0139】

楕型ポリジオール共重合体(A1)の合成は、他のコモノマーと保護された形態のモノマー(I-B)とを共重合する工程と、その後、モノマー(I-B)のジオール官能基を脱保護する工程を含むことができる。

【0140】

(モノマーM1の調製)

一般式(I)のモノマーM1は特許文献1(WO2015/110642)、特許文献2(WO2015/110643)および特許文献3(WO2016/113229)に記載される方法に従って得られる。

【0141】

50

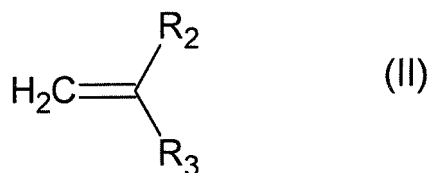
モノマーM1の合成例は、特許文献1（WO2015/110642）、特許文献2（WO2015/110643）および特許文献3（WO2016/113229）の実施例の部分で説明される。

【0142】

（モノマーM2）

本発明の楕型共重合体A1の第2のモノマーは一般式（II）で表される：

【化32】



10

式中：

— R₂ は、—H、—CH₃ および —CH₂—CH₃（好ましくは—Hおよび—CH₃）からなる群から選ばれ；

— R₃ は、C₆—C₁₈ アリール、ならびに R'₃、—C(O)—O—R'₃、—O—R'₃、—S—R'₃ および —C(O)—N(H)—R'₃ によって置換された C₆—C₁₈ アリール（ここで、R'₃ は C₁—C₃₀ アルキルである）からなる群から選ばれる。

20

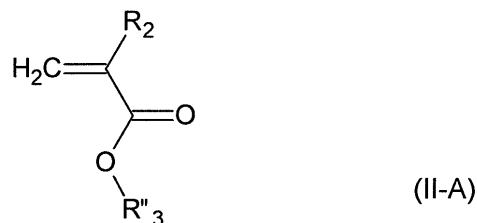
【0143】

好ましくは、R'₃ は C₁—C₃₀ アルキル基であり、それらの炭化水素鎖は直鎖状である。

【0144】

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ものの一部を形成する：

【化33】



30

式中：

— R₂ は、—H、—CH₃ および —CH₂—CH₃（好ましくは—Hおよび—CH₃）からなる群から選ばれ；

— R''₃ は C₁—C₈ アルキルであり；好ましくは、R''₃ は直鎖状である。

【0145】

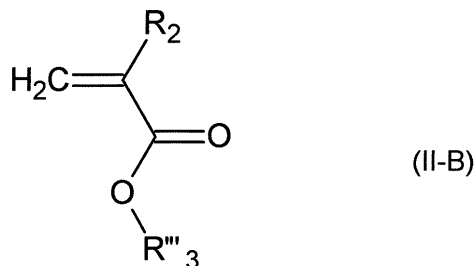
好ましくは、モノマー（II-A）に対応する繰り返し単位は、共重合体A1の主鎖中に存在する。

40

【0146】

式（II）のモノマーのうち、式（II-B）に対応するモノマーは、さらに好ましいものの一部を形成する：

【化 3 4】



式中：

10

— R_2 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 $-\text{CH}_3$ ）からなる群から選ばれ；

— R'''_3 は C_9-C_{30} アルキル基であり；好ましくは、 R'''_3 は直鎖状である。

【0147】

好ましくは、モノマー（II-B）に対応する繰り返し単位は、共重合体 A1 のオリゴマーのペンダント鎖中に存在する。

【0148】

（モノマー M2 の調製）

式（II）、（II-A）および（II-B）のモノマーは当業者に公知である。これらはシグマ・アルドリッチ（登録商標）および TCI（登録商標）によって販売されている。

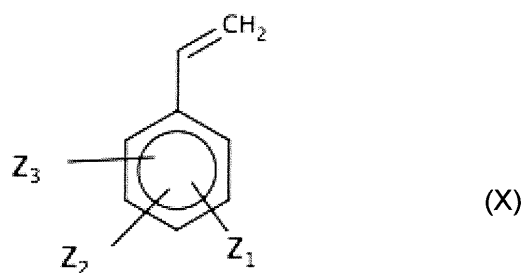
20

【0149】

（モノマー M3）

本発明の楕型共重合体 A1 の第 3 のモノマーは一般式（X）を有する：

【化 3 5】



30

式中：

— Z_1 、 Z_2 および Z_3 は、同一または異なって、水素原子、 C_1-C_{12} アルキルまたは $-\text{OZ}'$ もしくは $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{Z}'$ （ここで、 Z' は、 C_1-C_{12} アルキルである）から選択される。

「 C_1-C_{12} アルキル」は、直鎖または分岐鎖の、1～12 個の炭素原子を含む飽和炭化水素鎖を意味する。好ましくは、炭化水素鎖は直鎖状である。好ましくは、炭化水素鎖は 1～6 個の炭素原子を含む。

40

【0150】

好ましくは、 Z_1 、 Z_2 および Z_3 は、同一または異なって、水素原子、 C_1-C_6 アルキルまたは $-\text{OZ}'$ もしくは $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{Z}'$ （ここで、 Z' は、 C_1-C_6 アルキルである）から選択される。

【0151】

より好ましくは、 Z_1 、 Z_2 および Z_3 は、同一または異なって、水素原子、 C_1-C_4 アルキルまたは $-\text{OZ}'$ もしくは $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{Z}'$ （ここで、 Z' は、 C_1-C_4 アルキルである）から選択される。

【0152】

50

好ましいモノマーM3として、スチレン、p-(tert-ブチル)スチレン、p-メトキシスチレン、p-アセトキシスチレンまたは2,4,6-トリメチルスチレンが挙げられる。

【0153】

好ましい実施形態によれば、M3はスチレンである。

【0154】

(モノマーM3の調製)

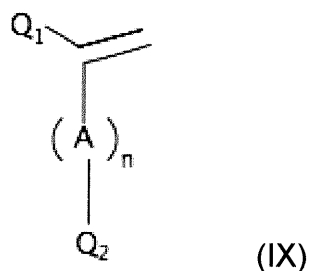
スチレン、p-(tert-ブチル)スチレン、p-メトキシスチレン、p-アセトキシスチレンまたは2,4,6-トリメチルスチレンなどの式(X)のいくつかのモノマーは当業者に公知である。これらは特にシグマ・アルドリッチ(登録商標)によって販売されている。他のモノマーは当業者に公知の合成方法により、市販のモノマーから準備することができる。

【0155】

(モノマーM6)

モノマーM6は一般式(IX)で表される：

【化36】



式中：

- Q_1 は、 $-H$ 、 $-CH_3$ および $-CH_2-CH_3$ からなる群から選ばれ；
- Q_2 は、 $-Q'$ 、 $-O-Q'$ 、 $-C(O)-O-Q'$ 、 $-O-C(O)-Q'$ 、 $-S-Q'$ 、 $-S-(CH_2)_2-C(O)-O-Q'$ 、 $-N(H)-C(O)-Q'$ および $-C(O)-N(H)-Q'$ (ここで Q' はポリオレフィンである) から選ばれ；
- n は、0 および 1 から選ばれた整数を表し；
- A は、 $-A_1-$ 、 $-O-(-A_2-O-)_n$ 、 $-A_1-$ 、 $-C(O)-O-(-A_2-O-)_n$ 、 $-A_1-$ 、 $-O-C(O)-(-A_2-O-)_n$ 、 $-A_1-$ 、 $-S-(-A_2-O-)_n$ 、 $-A_1-$ 、 $-N(H)-C(O)-(-A_2-O-)_n$ 、 $-A_1-$ および $-C(O)-N(H)-(-A_2-O-)_n$ 、 $-A_1-$ (ここで：
 A_1 は、 C_1-C_{30} アルキル、 C_6-C_{30} アリールまたは C_6-C_{30} アラルキルから選ばれた二価基であり、
 A_2 は C_2-C_4 アルキルから選ばれた二価基であり、
 n' は整数であり、 n' は 0 または 1 を表す) から選ばれた二価基を表す。

【0156】

例えば、 A_2 は以下から選ぶことができる：

$-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-C(CH_3)H-$ 。

【0157】

好ましくは、 A_2 は直鎖状であり；より好ましくは、 A_2 は $-CH_2-CH_2-$ を表す。

【0158】

好ましくは、式(IX)では、 Q_1 は $-H$ を表す。

【0159】

好ましくは、式(IX)では、 Q_2 は $-Q'$ 、 $-S-(CH_2)_2-C(O)-O-Q'$ または $-C(O)-O-Q'$ (ここで、 Q' は、ポリオレフィンである) から選ばれる。

【0160】

第一変形例によると、 $n = 0$ および $Q_1 = CH_3$ である。

【0161】

好ましい第二変形例によると、 $n = 1$ 、 $n' = 0$ 、 $Q_1 = H$ であり、 A_1 は、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_6 - C_{12}$ アリールまたは $C_6 - C_{12}$ アラルキルから選ばれた二価基である。

【0162】

好ましくは、この第二変形例によると、 $n = 1$ 、 $Q_1 = H$ および $A = p$ -フェニルである。

【0163】

ポリオレフィン系マクロモノマーとしては、式 (IX) のものなどが知られている。これらの繰り返し単位は、ポリオレフィンに由来する少なくとも1つの Q' 基を含む。

10

【0164】

好ましくは、式 (IX) では、 Q' は、エチレン、プロピレン、 n -ブテン、イソブテン、ブタジエン、イソプレン、シクロブテン、シクロヘブテンまたはシクロオクテンなどのアルケンまたはアルカジエンに由来したポリオレフィンまたは水素化されたポリオレフィンを表す。

【0165】

ポリオレフィン系マクロモノマーに由来した繰り返し単位 M6 は、アルケンおよび／またはアルカジエンに由来した基を、繰り返し単位 M6 の重量に対して、少なくとも90重量%、好ましくは少なくとも92.5重量%、より好ましくは少なくとも95重量%含む。ポリオレフィン系基 Q' は、特に水素化された形で存在してもよい。

20

【0166】

好ましくは、 Q' は、 $400 \sim 50000 \text{ g/mol}$ (好ましくは $500 \sim 50000 \text{ g/mol}$ 、より好ましくは $1000 \sim 10000$ 、特に $1500 \sim 5000 \text{ g/mol}$ 、さらに好ましくは $500 \sim 5000 \text{ g/mol}$ 、またはさらに $700 \sim 3000 \text{ g/mol}$) の数平均分子量を有する水素化されたポリブタジエンから選ばれたポリオレフィンを表す。

【0167】

好ましくは、 Q' は、 $30 \sim 500$ 個の炭素原子 (好ましくは $50 \sim 400$ 個の炭素原子、またはさらに $70 \sim 200$ 個の炭素原子) を含むポリオレフィンを表す。

30

【0168】

(モノマー M6 に対応する繰り返し単位の調製)

モノマー M6 に対応する繰り返し単位は当業者に公知であり、任意の手段によって得ることができる。

【0169】

モノマー M6 (ここで、 Q_1 は H を表し、 Q_2 は $-C(O)-O-Q'$ を表し、 Q' は、ポリオレフィンである) は、アルコール $Q'OH$ とアクリル酸との反応、アルコール $Q'OH$ とアクリロイルクロライドとの反応、またはアルコール $Q'OH$ とアクリル酸無水物との反応によって得ることができる。

40

【0170】

モノマー M6 (ここで、 Q_1 は CH_3 を表し、 Q_2 は $-C(O)-O-Q'$ を表し、 Q' は、ポリオレフィンである) は、アルコール $Q'OH$ とメタクリル酸無水物との反応、またはアルコール $Q'OH$ とメタクリル酸との反応によって得ることができる。

【0171】

また、モノマー M6 (ここで、 Q_1 は H または CH_3 を表し、 Q_2 は $-C(O)-O-Q'$ を表し、 Q' は、ポリオレフィンまたは水素化されたポリオレフィンを表す) に対応する繰り返し単位は、重合に続き、重合鎖 (バックボーン) を官能化することにより導入することができ、例えば次の順序により進めてもよい。

o 櫛型共重合体 A1 のバックボーンを形成するための、アクリル酸またはメタクリル酸

50

と、他のモノマー（例えば式（I）のモノマーM1、任意に式（II）のモノマーM2および／または式（X）のモノマーM3など）との共重合、

o （メタ）アクリル酸モノマーの酸官能基の少なくとも一部と、アルコールQ'OHとの反応によるエステル化。

【0172】

使用されるポリオレフィン系アルコールは、特に以下の方法によって準備することができる：

水酸基末端ポリブタジエン（US5159123によって教示される）を合成した後、水素添加（例えば、US7148292に記載される方法による）を行う。使用することができる市販のポリオレフィン系アルコールのうち、例えば、クレイバレー社により上市されるポリブタジエンKrasol HLBH 5000Mを挙げることができる。

10

【0173】

Q₂の他の形成方法について、当業者は、共重合体A1のバックボーン鎖（すなわち主鎖）の重合の前または後に、重合性基の官能化反応のための従来の反応を同様に使用することができ、特に、エステル化またはアミド化反応、チオールエンカップリング反応、チオール官能基とアクリル酸エステル、アクリルアミドまたはマレイミド官能基との間のマイケル付加反応などが挙げられる。

【0174】

（オリゴマーM1／M2／M3に基づくペンダント鎖）

第1の実施形態によれば、共重合体A1は、一般式（II）のモノマーM2から選ばれたモノマーに相当する繰り返し単位を含むオリゴマーから形成された側鎖を含む。

20

【0175】

好ましくは、この変形例によれば、共重合体A1は、一般式（II）のモノマーM2から選ばれたモノマーから直接または間接的に得られたオリゴマーから形成された側鎖を含む。

【0176】

第2の実施形態によれば、共重合体A1は、以下から選ばれたモノマーに相当する繰り返し単位を含むオリゴマーから形成された側鎖を含む：

- 一般式（I）のモノマーM1、
- 一般式（II）のモノマーM2。

30

【0177】

好ましくは、この変形例によれば、共重合体A1は、以下から選ばれたモノマーから直接または間接的に得られたオリゴマーから形成された側鎖を含む。

- 一般式（I）のモノマーM1、
- 一般式（II）のモノマーM2。

【0178】

好ましい実施形態によれば、共重合体A1は、以下から選ばれたモノマーに相当する繰り返し単位を含むオリゴマーから形成された側鎖を含む：

- 一般式（I）のモノマーM1、
- 一般式（II）のモノマーM2、
- 一般式（X）のモノマーM3。

40

【0179】

好ましくは、この変形例によれば、共重合体A1は、以下から選ばれたモノマーから直接または間接的に得られたオリゴマーから形成された側鎖を含む。

- 一般式（I）のモノマーM1、
- 一般式（II）のモノマーM2、
- 一般式（X）のモノマーM3。

【0180】

（オリゴマーM1／M2／M3に基づくペンダント鎖の調製）

オリゴマーのペンダント鎖は、以下の共重合によって直接得ることができる：

50

- ー 主鎖の組成に関与するモノマーと、
- ー 一般式 (I I) のモノマー M 2 (さらに、任意に一般式 (I) のモノマー M 1 および / または一般式 (X) のモノマー M 3) に対応する繰り返し単位および重合性官能基を含む少なくとも 1 種のオリゴマーとの共重合。

【0181】

好ましい実施形態によれば、ペンダント鎖は、主鎖の組成に関与するモノマーと、少なくとも 1 種の「分岐」モノマーとの共重合と、それに続く分岐官能基へのオリゴマーのグラフトによって得られる。

【0182】

分岐モノマーは、重合性官能基 (例えばビニルまたはアクリル酸二重結合)、および、以下を可能とする少なくとも 1 種の反応性官能基の両方を含むモノマーである：

- ー プレオリゴマー化されたペンダント鎖のグラフト、または
- ー 重合反応の開始。

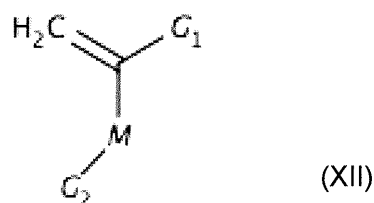
【0183】

好ましくは、分岐モノマーはラジカル重合開始剤および (連鎖) 移動剤から選ばれる。ペンダント鎖の重合開始を可能にする反応性官能基は、例えば、実施例で後述するように、臭素化された官能基から構成し得る。当業者に周知の他の反応性官能基も使用することができ、例えば、R A F T 剤、ニトロオキシドが存在する状態でのラジカル重合 (N M P) 剤、チオール、ジアゾ、過酸化物が挙げられる。

【0184】

好ましくは、分岐モノマー M 7 は次の式 (X I I) に相当する：

【化 3 7】



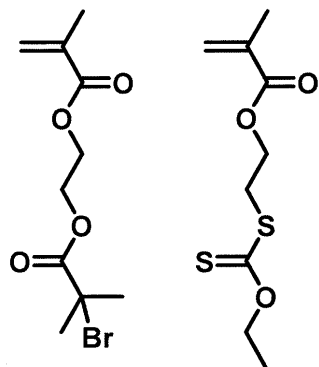
式中：

- ー G_1 は、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2-CH_3$ から選ばれた基を表し；
- ー M は、1 ~ 40 個の炭素原子を含む炭化水素基であって、任意に $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、 $-O-C(O)-O-$ 、 $-N(H)-$ 、 $-N=$ 、 $-N(H)-C(O)-$ 、 $-N(H)-C(O)-N(H)-$ 、 $-S-$ 、 $-S-C(O)-$ または $-S-C(S)-O-$ から選ばれた 1 つ以上の官能基を有する基を表し；
- ー G_2 は、 Cl 、 Br 、 I 、 $-C(O)-OH$ 、 $-G_3$ または $-C(O)-OG_3$ (ここで、 G_3 は C_{1-12} アルキル基である) から選ばれた基を表す。

【0185】

分岐モノマーの例として、アクリル酸、メタクリル酸、臭素化されたモノマー、キサントゲン酸エステルモノマー、および下記式に示すモノマーが使用されてもよい：

【化 3 8】



10

【0186】

(他のモノマー)

モノマーM1、M2、M3およびM6に対応した、上記に詳細に記載された繰り返し単位に加えて、本発明の楕型共重合体A1は、主鎖およびペンダント鎖において、他のコモノマーに由来した他の繰り返し単位を含むことができ、それらの割合は、共重合体A1を構成する繰り返し単位の全重量に基づいて、多くとも20重量%、好ましくは多くとも10重量%、より好ましくは多くとも5重量%である。

20

【0187】

(楕型ポリオール共重合体A1の構成)

楕型ポリオール共重合体A1は主鎖（すなわちバックボーン鎖）および少なくとも1つの側鎖またはペンダント鎖を含む。

【0188】

好ましくは、楕型ポリオール共重合体A1は、2を超えるオリゴマーの側鎖またはペンダント鎖を含む。

【0189】

好ましくは、主鎖は、式(I1)のモノマーM2に対応する繰り返し単位を少なくとも含む。

【0190】

好ましくは、主鎖はさらに、式(X)のモノマーM3に対応する繰り返し単位を少なくとも含む。

30

【0191】

主鎖は好ましくは式(I)のモノマーM1に対応する繰り返し単位を含む。

【0192】

ペンダント鎖は特に以下からなる群から選ぶことができる：

○ 式(IX)において上に定義され、 $-Q'$ 、 $-O-Q'$ 、 $-C(O)-O-Q'$ 、 $-O-C(O)-Q'$ 、 $-S-Q'$ 、 $-S-(CH_2)_2-C(O)-O-Q'$ 、 $-N(H)-C(O)-Q'$ および $-C(O)-N(H)-Q'$ （ここで、 Q' は、ポリオレフィンである）から選ばれる Q_2 基。

40

Q_2 基は、任意に以下から選ばれた基Aによって主鎖に連結することができる： $-A_1$ 、 $-O-(A_2-O)_n$ 、 $-A_1$ 、 $-C(O)-O-(A_2-O)_n$ 、 $-A_1$ 、 $-O-C(O)-(A_2-O)_n$ 、 $-A_1$ 、 $-S-(A_2-O)_n$ 、 $-A_1$ 、 $-N(H)-C(O)-(A_2-O)_n$ 、 $-A_1$ 、および $-C(O)-N(H)-(A_2-O)_n$ 、 $-A_1$ （ここで：

A_1 は、 C_1-C_{30} アルキル、 C_6-C_{30} アリールまたは C_6-C_{30} アララルキルであり、

A_2 は C_2-C_4 アルキルであり、

n' は整数であり、 n' は0または1を表す）；

○ モノマーM2（および任意にモノマーM1および／またはM3）に対応する繰り返し

50

単位から構成されるオリゴマー。

【0193】

したがって、モノマーM1（およびモノマーM2およびM3）に対応する繰り返し単位は、主鎖、および／またはペンダント鎖に対して連結することができる。

【0194】

これらの共重合体の官能基が存在しうる様々な分布を、図6A、6Bおよび6Cの中で表す。

【0195】

これらの図では、ジオール官能基（式（I）のモノマーM1が有する官能基など）は、「F」で示される。

10

【0196】

図6Aでは、主鎖（P）はジオール官能基を含む一方で、側鎖（L）はジオール官能基を含まない。例えば、この図は、モノマーM1およびM2（任意にM3）、およびオレフィン系マクロモノマーM6に基づく共重合体に対応し得る。

【0197】

図6Bでは、主鎖（P）はジオール官能基を含まないが、いくつかの側鎖（Lb）はジオール官能基を含み、いくつかの側鎖（La）はジオール官能基を含まない。例えば、この図は、モノマーM2およびM3、およびオレフィン系マクロモノマーM6（La）に基づき、側鎖（Lb）はM1およびM2のオリゴマー（および任意にM3のオリゴマー）が主鎖にグラフトされた共重合体に対応し得る。

20

【0198】

図6Cでは、主鎖（P）およびいくつかの側鎖（Lb）は、ジオール官能基を含む。例えば、この図は、モノマーM1およびM2（および任意にM3）、ならびに側鎖（La）を形成するオレフィン系マクロモノマーM6に基づき、M1およびM2のオリゴマーが主鎖にグラフトされた側鎖（Lb）を形成する共重合体に対応し得る。

【0199】

（好ましいポリジオール共重合体）

1つの実施形態では、好ましい楕型共重合体は少なくとも以下を含む：

- 上に記載される一般式（I）の第1のモノマーM1に対応する繰り返し単位；
- に記載される式（II）の別のモノマーM2に対応する繰り返し単位であって、式中、 R_2 は $-CH_3$ であり、 R_3 は $-C(O)-O-R'_3$ 基（ここで、 $-R'_3$ は、Hまたは C_1-C_{30} アルキルを表す）である繰り返し単位；
- 上に記載される一般式（X）の第3ノモノマーM3（特にスチレン）に対応する繰り返し単位。

30

【0200】

別の実施形態では、好ましい楕型共重合体は少なくとも以下を含む：

- 上に記載される一般式（I）の第1のモノマーM1に対応する繰り返し単位；
- 上に記載される式（II-A）の第2のモノマーM2に対応する繰り返し単位であって、式中、 R_2 は $-CH_3$ であり、 R_3 は $-C(O)-O-R'_3$ 基（ここで、 $-R'_3$ は、Hまたは C_1-C_8 アルキルを表す）である繰り返し単位；
- 上に記載される一般式（X）の第3ノモノマーM3（特にスチレン）に対応する繰り返し単位；
- 少なくとも1種のポリオレフィンフラグメントを含むオリゴマーの側鎖O1（特に一般式（IX）のモノマーM6に対応する側鎖、好ましくは、 Q_2 は $-Q'$ 、 $-S-(CH_2)_2-C(O)-O-Q'$ または $-C(O)-O-Q'$ （ここで、 Q' はポリオレフィンである）から選ばれる）。

40

別の実施形態では、好ましい共重合体A1は少なくとも含む：

- 上に記載される一般式（I）の第1のモノマーM1に対応する繰り返し単位；
- 上に記載される式（II-A）の第2のモノマーM2に対応する繰り返し単位、
- 式（II-A）の第1モノマーとは異なる、上に記載される式（II-B）の第3の

50

モノマーM2に対応する繰り返し単位；および

— 上に記載される一般式(X)の第4のモノマーM3(特にスチレン)に対応する繰り返し単位。

【0201】

この実施形態によれば、好ましい共重合体A1は少なくとも次のものに対応する繰り返し単位を含む：

- 上に記載される一般式(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_2 は $-CH_3$ であり、 R'_3 は、 C_1-C_8 アルキル(好ましくは直鎖状 C_1-C_8 アルキル)である)；
- 式(II-B)の第3のモノマーM2(式中、 R_2 は $-CH_3$ であり、 R''_3 は 10
 C_9-C_{30} アルキル(好ましくは直鎖状 C_9-C_{30} アルキル、さらに好ましくは直鎖状 $C_{12}-C_{24}$ アルキル)である)；および
- 上に記載される一般式(X)の第4のモノマーM3(特にスチレン)。

この実施形態によれば、好ましい共重合体A1は、少なくとも以下の共重合に起因する：

- 上に記載される一般式(I)の第1のモノマーM1；
- メタクリル酸n-ブチルである第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からなる群から選ばれる第3のモノマーM2；
- 任意に、上に記載される一般式(X)の第4のモノマーM3(特にスチレン)。 20

【0202】

1つの実施形態では、好ましい楕型共重合体は少なくとも以下を含む：

- 上に記載される一般式(I)の第1のモノマーM1に対応する繰り返し単位；
- 上に記載される式(II)の別のモノマーM2に対応する繰り返し単位であって、式中、 R_2 は $-CH_3$ であり、 R_3 は $-C(O)-O-R'_3$ (ここで、 $-R'_3$ は、Hまたは C_1-C_{30} アルキルを表す)である繰り返し単位；
- 上に記載される式(IX)の第3のモノマーM6(好ましくは、式(IX)のモノマーM6(式中、 Q_1 がHを表し、 $n=0$ であり、 Q_2 は $-CO-O-Q'$ であり、 Q' はオレフィンを表す))に対応する繰り返し単位。

【0203】

好ましくは、オリゴマーの側鎖は、共重合体A1の全重量に対して20重量%~95重量%存在する。

【0204】

第1の好ましい変形例によれば、ポリオレフィンフラグメントを含むオリゴマーの側鎖O1は、共重合体A1の全重量に対して20重量%~70重量%存在する。

【0205】

第2の好ましい変形例によれば、オリゴマーの側鎖O2(少なくとも一般式(II)のモノマーM2に対応する繰り返し単位、ならびに任意に一般式(I)のモノマーM1に対応する繰り返し単位および/または一般式(X)のモノマーM3に対応する繰り返し単位で構成される)は、共重合体A1の全重量に対して30重量%~95重量%存在する。 40

【0206】

好ましくは、非オリゴマーの側鎖は、共重合体A1の全重量に対して5重量%~80重量%存在する。

【0207】

好ましくは、式(X)の繰り返し単位は、共重合体A1を構成するモノマーの総モル数に対して、2mol%~50mol%存在する。

【0208】

好ましくは、モノマーM2に対応する繰り返し単位は、共重合体A1を構成するモノマーの総モル数に対して10mol%~90mol%、好ましくは30mol%~80mol%存在する。 50

【0209】

好ましくは、モノマーM1に対応する繰り返し単位は、共重合体A1を構成するモノマーの総モル数に対して、1mol%～50mol%、好ましくは5mol%～30mol%存在する。

【0210】

繰り返し単位、および／またはモノマー（例えば、M1、M2またはM3）のmol%が、共重合体A1を構成するモノマーの総モル数に対して計算される場合、ならびに共重合体A1がポリオレフィンタイプのフラグメントを含む1つ以上の側鎖を含む場合、ポリオレフィン系フラグメントは、それを単一のモノマー（M6）として数えることにより合算される。

10

【0211】

（ポリジオール共重合体A1の製造方法）

当業者は、技術常識により楕型ポリジオール共重合体A1を合成することができる。

【0212】

共重合は、バルク、または有機溶媒の溶液中で、フリーラジカルを発生する化合物によって開始することができる。例えば、本発明の共重合体はラジカル共重合の既知の方法、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（RAFT）ラジカル重合による方法、原子移動ラジカル重合（ARTP）による方法など）によって得られる。本発明の共重合体を調製するために、テロメリゼーションおよび公知のラジカル重合も使用することができる（Moad, G. and Solomon, D. H., The Chemistry of Radical Polymerization, 2nd Ed., Elsevier Ltd, 2006, p.639; Matyaszewski, K., and Davis, T. P., Handbook of Radical Polymerization, Wiley-Interscience, Hoboken, 2002, p.936）。

20

【0213】

好ましい実施形態によれば、共重合はRAFT連鎖移動剤なしで従来のラジカル合成によって実行される。

【0214】

好ましい実施形態によれば、共重合は、チオールタイプまたはハロゲン化誘導体タイプの連鎖移動剤の存在下でのラジカル合成によって実行される。

【0215】

楕型ポリジオール共重合体A1は、以下を接触させる、少なくとも1段階の重合工程（a）を含む方法によって準備される：

30

i) 上に記載された、一般式(I)のM1、一般式(II)のM2、一般式(X)のM3、一般式(XII)のM7、一般式(IX)のM6から選ばれたモノマー；

ii) 少なくとも1種のフリーラジカル源。

一実施形態では、前記方法は、さらにiii) 少なくとも1種の連鎖移動剤の接触を含むことができる。

【0216】

「フリーラジカル源」は、外殻上に1つ以上の不対電子を有する化学種を生成することを可能にする化合物を意味する。当業者は、重合方法（特に精密ラジカル重合方法）に適した、いかなる既知のフリーラジカル源も使用することができる。好ましくは、過酸化ベンゾイル、tert-ブチルペルオキシド、ジアゾ化合物（アゾビスイソブチロニトリルなど）、過酸化物（過硫酸塩または過酸化水素など）、レドックス系（Fe²⁺の酸化物、過硫酸塩／メタ重亜硫酸ナトリウム混合物、またはアスコルビン酸／過酸化水素など）、または、さらに光化学的にもしくは電離放射線（例えば、紫外線、またはβもしくはγ放射）により開裂可能な化合物が例示できる。

40

【0217】

「連鎖移動剤」（Chain-transfer agent）は、成長中の種（すなわち、炭素ラジカルを末端とするポリマー鎖）と、ドーマント種（すなわち、（連鎖）移動剤を末端とするポリマー鎖）との間の可逆的な連鎖移動反応によって高分子鎖の均質な成長を提供する化合物を意味する。この可逆的な連鎖移動により、調製された共重合体の分子量を制御すること

50

が可能となる。好ましくは、本発明の方法では、連鎖移動剤はチオカルボニルチオ、 $-S-C(=S)-$ 基を含む。連鎖移動剤としては、例えば、ジチオエステル、トリチオカーボネート、キサントゲン酸塩およびジチオカーバメートを挙げることができる。好ましい（連鎖）移動剤はジチオ安息香酸クミルまたはジチオ安息香酸 2-シアノ-2-プロピルである。

【0218】

「連鎖移動剤」(Chain-transfer agent)は、また、モノマー分子の付加による鎖形成中に高分子鎖の成長を制限し、新たな鎖の形成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し、すなわち制御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。

10

【0219】

一実施形態では、楕型ポリジオール共重合体を調製するための方法は上に定義されるような少なくとも1段階の重合工程(a)を含み、ここでモノマーM1およびM2(ここで、 X_1 および X_2 は水素原子を表す)が選ばれる。

【0220】

一実施形態では、楕型ポリジオール共重合体の調製のための方法は、一般式(XII)の少なくとも1種の分岐モノマーM7による、上に定義されるような少なくとも1段階の重合工程(a)を含み、
この重合工程に続き：

20

(b) 任意に、分岐モノマーM7の官能化

(c) 分岐モノマーM7から(またはM7に由来した官能基から)開始する、少なくとも1段階のオリゴマー化、または

(d) 分岐モノマーM7から(またはM7に由来した官能基から)開始する、少なくとも1段階のオリゴマーのグラフト化。

【0221】

一実施形態(ラジカル重合がRAFT連鎖移動剤で実行された場合)によると、ジオール官能基を含む重合体を直接合成した後に、アミノリシスによるRAFT鎖末端を除去する工程、その後のマイケル付加工程を含む。

【0222】

一般式(I)、(Ia)、(I-A)、(I-B)、(Ia-A)、(Ia-B)、(II-A)、(II-B)、(IX)、(X)、および(XII)のために記述された定義および好ましい態様は、上述された方法にも該当する。

30

【0223】

当業者は、ポリジオール共重合体A1中への側鎖の導入において、異なる合成スキームを使用することができる。

【0224】

グラフトによる合成は図7に表される。

【0225】

工程E1では、モノマーM1、M2および任意にM3は主鎖(P)を形成するために分岐するコモノマーM7と共重合される。

40

【0226】

モノマーM1は、文字Fによって表されたジオール官能性を含む繰り返し単位を形成する。

【0227】

モノマーM7は、文字F'(いくつかの異なる官能基F'が存在できる)によって表された分岐官能基を含む繰り返し単位を形成する。

【0228】

工程E2では、主鎖(P)は、例えばポリオレフィン鎖のような側鎖(La)によって官能基F'の一部にグラフトされる。

50

【0229】

工程 E 3 では、主鎖 (P) は、側鎖 (Lb) (例えば、モノマー M1 および M2、および任意に M3 の共重合に起因するオリゴマー鎖など) によって官能基 F' の残余にグラフトされる。ここで、側鎖 (Lb) は、モノマー M1 に属する F を示すジオール官能基を有する。

【0230】

マクロモノマーを用いた重合およびオリゴマーのグラフトの双方を備える合成方法により、側鎖を組み込むことが可能となり、これらの 2 つの技術は、図 8 に表される。

【0231】

工程 E 1 では、以下の様々なモノマーを反応させる：オレフィンのマクロモノマー M6、ジオール官能基 F を含むモノマー M1、分岐官能性 F' を含むモノマー M7、およびメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルモノマー M2。

【0232】

工程 E 2 では、オレフィン系側鎖 (La)、ジオール官能基 (F)、分岐官能基 F' およびアクリル酸エステル官能基 (図示しない) を有する主鎖 (P) の櫛型共重合体が得られる。

【0233】

この共重合体の分岐官能基 F' は、メタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルモノマー M2 およびジオールモノマー M1 と反応し、その結果、工程 E 3 で、以下を有する主鎖 (P) の櫛型共重合体となる：

- メタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルのモチーフ (図示しない)
- オレフィン系側鎖 (La)、
- ジオール官能基 (F)、
- ジオール官能基 (F) およびアクリル酸エステル官能基 (図示しない) を含む側鎖 (Lb)。

【0234】

(櫛型ポリジオール共重合体 A1 の特性)

ポリジオール共重合体 A1 は櫛型共重合体である。「櫛型共重合体」は、主鎖 (さらにバックボーンとして知られている) およびオリゴマーの側鎖を備える共重合体を意味する。側鎖は主鎖の一方の側に存在するペンダント鎖である。図 2 は図解的に櫛型ポリマーを表す。

【0235】

共重合体 A1 は、重合性官能基 (特にメタクリル酸エステル官能基、および好ましくはスチレン官能基) に起因するバックボーン、およびジオール官能基により置換または非置換の炭化水素側鎖 (いくつかはオリゴマーであり、他は非オリゴマーのモノマーのペンダント鎖であってもよい) の組み合わせで構成される。

【0236】

共重合体 A1 は、以下の側鎖を示す：

- 式 (I)、(II) および (X) のモノマーに起因する鎖、
- ポリオレフィン (特に式 (IX) のマクロモノマー M6 に対応するポリオレフィン)
- 式 (I) および (II)、および任意に (X) のモノマーの重合に起因するオリゴマー。

【0237】

式 (I)、(II) および (X) のモノマーは重合性官能基を示し、その反応性は共重合体の形成に寄与しており、ジオール官能基を有しているモノマーは、主鎖または側鎖上で、統計的に、または勾配して、または共重合体のバックボーンに沿った混合分布により分布される。

【0238】

櫛型ポリジオール共重合体 A1 は、温度、圧力または剪断速度などの外部刺激に敏感で

10

20

30

40

50

あるという利点を示し、この感度は、特性の変化に反映される。刺激に応じて、共重合体鎖の空間の構造が変化し、ジオール官能基は、架橋を生じることが出来る会合反応 (association reaction)、そしてさらに交換反応に多かれ少なかれアクセス可能となる。これらの会合工程と交換工程は可逆的である。橢型共重合体 A 1 は、熱感受性の共重合体 (すなわち温度変化に敏感である) である。

【0239】

好ましくは、式 (I)、(II) および (X) のモノマー M1、M2 および M3 にそれぞれ対応する、オリゴマータイプの橢型ポリジオール共重合体 A 1 の側鎖の数平均モル質量は、ポリ (メタクリル酸メチル) 換算でサイズ排除クロマトグラフィー測定によって得られる数平均モル質量として、400~50000 である。

10

【0240】

当業者は、ポリジオール共重合体 A 1 のタイプおよびこれを構成するモノマーの比率を適切に選択することにより、この平均長を達成する方法を理解している。この平均鎖長の選択により、共重合体が分散する温度にかかわらず、疎水性媒体と相溶性であり、媒体の粘度を調整することができるポリマーを得ることができる。「疎水性媒体」は、水に親和性を有さないか、極めてわずかの親和性を有する (すなわち、水または水性媒体とは混和しない) 媒体を意味する。

【0241】

好ましくは、ポリジオール共重合体 A 1 では、共重合体中の式 (I) のモノマー M1 に対応する繰り返し単位が、モル百分率として 1%~50%、好ましくは 5%~30% である。

20

【0242】

好ましくは、ポリジオール共重合体 A 1 では、共重合体中の式 (II) のモノマー M2 に対応する繰り返し単位が、モル百分率として、10%~90%、好ましくは 30%~80% である。

【0243】

共重合体中の繰り返し単位のモル百分率は、共重合体の合成のために使用されたモノマーの量の調節に直接起因する。

【0244】

好ましくは、橢型ポリジオール共重合体 A 1 の主鎖の数平均重合度は、40~2000、好ましくは 40~1000 である。既知の方法で、精密ラジカル重合技術、すなわち、(連鎖) 移動剤の存在下でのラジカル重合技術 (所定の条件下ではテロメリゼーションとしても公知である) を使用することにより、または本発明の共重合体が従来のラジカル重合によって調整される場合はフリーラジカル源の量を調節することにより、重合度が制御される。

30

【0245】

好ましくは、橢型ポリジオール共重合体 A 1 の数平均モル質量は、ポリ (メタクリル酸メチル) 換算でサイズ排除クロマトグラフィー測定によって得られる数平均モル質量として、5000~400000 g/mol、好ましくは 10000 から 200000 g/mol である。

40

【0246】

サイズ排除クロマトグラフィー測定法は、Fontanille, M. and Gnanou, Y., Chimie et physico-chimie des polymeres, Chemistry and Physical Chemistry of Polymers, 2nd Ed., Dunod, 2010, p.546 に記載される。

【0247】

好ましくは、橢型ポリジオール共重合体 A 1 の分枝度は、0.1 mol%~10 mol%、好ましくは 0.5 mol%~5 mol% である。

【0248】

分枝度は、プロトン NMR、および/または 4 重検出の (すなわち、濃度検出器、光散乱検出器、UV/可視の検出器、粘度計を装備した) ゲル浸透クロマトグラフィー (GP

50

C) によって測定される。

【0249】

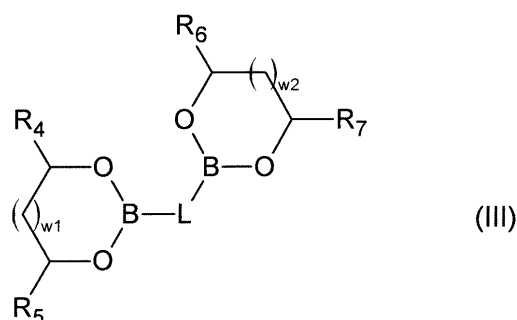
(化合物A2)

(ボロン酸ジエステル化合物A2)

1つの実施形態では、2つのボロン酸エステル官能基を含む化合物A2は、一般式(I I)

I I) を有する：

【化39】



10

式中：

- w1 および w2 は、同一または異なって、0 または 1 に等しい整数であり、
- R4、R5、R6 および R7 は、同一または異なって、水素原子および 1～30 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）を含む炭化水素基からなる群から選ばれ、前記炭化水素基は、水酸基または—OJ もしくは—C(O)—O—J（ここで、J は 1～24 個の炭素原子を含む炭化水素基である）から選ばれた 1 種以上の基によって任意に置換されていてもよく；
- L は、C6—C18 アリール、C7—C24 アラルキルおよび C2—C24 炭化水素鎖（好ましくは C6—C18 アリール）からなる群から選ばれた二価連結基である。

20

【0250】

「1～30 個の炭素原子を含む炭化水素基」は、1～30 個の炭素原子を含む、直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基、2～30 個の炭素原子を含む、直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルケニル基、6～30 個の炭素原子を含むアリール基、または 7～30 個の炭素原子を含むアラルキル基を意味する。

30

【0251】

「1～24 個の炭素原子を含む炭化水素基」は、1～24 個の炭素原子を含む、直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、2～24 個の炭素原子を含む直鎖もしくは分岐鎖のアルケニル基、6～24 個の炭素原子を含むアリール基、または 7～24 個の炭素原子を含むアラルキル基を意味する。好ましくは、J は、4～18 個の炭素原子、好ましくは 6～12 個の炭素原子を含む。

【0252】

「C2—C24 炭化水素鎖」は、2～24 個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、炭化水素鎖 L は直鎖状アルキル基である。好ましくは、炭化水素鎖 L は 6～16 個の炭素原子を含む。

40

【0253】

本発明の 1 つの実施形態では、化合物 A2 は、一般式(I I I) の化合物であり、式中：

- w1 および w2 は、同一または異なって、0 または 1 に等しい整数であり；
- R4 および R6 は同一で、水素原子であり；
- R5 および R7 は同一で、炭化水素基であり、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）を有する直鎖状アルキルであり；
- L は二価連結基で、C6—C18 アリール（好ましくはフェニル）である。

上に記載される式(I I I) のボロン酸ジエステル化合物 A2 は、特許文献 1 (WO 2

50

015/110642) または特許文献2 (WO2015/110643) に記載された方法によって得られる。

【0254】

(ポリ(ボロン酸エステル)共重合体化合物A2)

別の実施形態では、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、以下に記載される式(IV)の少なくとも1種のモノマーM4と、以下に記載される式(V)の少なくとも1種のモノマーM5との共重合に起因するポリ(ボロン酸エステル)共重合体である。

【0255】

本特許出願では、「ボロン酸エステル共重合体」または「ポリ(ボロン酸エステル)共重合体」は等価で、同じ共重合体を示す。

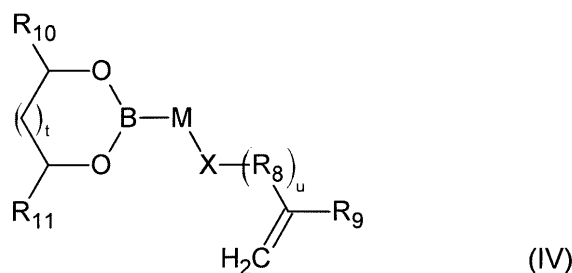
10

【0256】

(式(IV)のモノマーM4)

ボロン酸エステル共重合体化合物A2のモノマーM4は一般式(IV)で表される：

【化40】



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およびR₈は、同一または異なって、C₆—C₁₈アリール、C₇—C₂₄アラルキルおよびC₁—C₂₄アルキルからなる群から選ばれる二価連結基であり（好ましくは、MはC₆—C₁₈アリールであり、R₈はC₇—C₂₄アラルキルであり）；
- 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鎖である）からなる群から選ばれた官能基であり；
- R₉は—H、—CH₃および—CH₂—CH₃（好ましくは—Hおよび—CH₃）からなる群から選ばれ；
- R₁₀およびR₁₁は、同一または異なって、水素および1～30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）を含む炭化水素基からなる群から選ばれ、前記炭化水素基は、水酸基または—OJもしくは—C(O)—O—J（ここで、Jは1～24個の炭素原子を含む炭化水素基である）から選ばれた1つ以上の基によって任意に置換されていてもよい。

30

40

【0257】

「C₁—C₂₄アルキル」は、直鎖または分岐鎖の、1～24個の炭素原子を含む飽和炭化水素鎖を意味する。好ましくは、炭化水素鎖は直鎖状である。好ましくは、炭化水素鎖は6～16個の炭素原子を含む。

【0258】

「1～15個の炭素原子を含む炭化水素鎖」は、1～15個の炭素原子を含む、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、炭化水素鎖は直鎖状アルキル基である。好ましくは、炭化水素含有鎖は1～8個の炭素原子を含む。

【0259】

「1～30個の炭素原子を含む炭化水素基」は、1～30個の炭素原子を含む、直鎖状

50

、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基、2～30個の炭素原子を含む、直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルケニル基、6～30個の炭素原子を含むアリール基、または7～30個の炭素原子を含むアラルキル基を意味する。

【0260】

「1～24個の炭素原子を含む炭化水素基」は、1～24個の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖のアルキル基、2～24個の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖のアルケニル基、6～24個の炭素原子を含むアリール基、または7～24個の炭素原子を含むアラルキル基を意味する。好ましくは、Jは、4～18個の炭素原子を含み、より好ましくは6～12個の炭素原子を含む。

【0261】

1つの実施形態では、モノマーM4は、一般式(IV)を有し、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およびR₈は、互いに異なる二価連結基であり；MはC₆—C₁₈アリール（好ましくはフェニル）であり、R₈はC₇—C₂₄アラルキル（好ましくはベンジル）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)—）からなる群から選ばれた官能基であり；
- R₉は、—Hおよび—CH₃（好ましくは—H）からなる基から選ばれ；
- R₁₀およびR₁₁は異なり；R₁₀またはR₁₁の基のうちの1つはHであり、他方のR₁₀またはR₁₁は炭化水素鎖（好ましくは1～24個の炭素原子、より好ましくは4～18個の炭素原子、さらに好ましくは6～12個の炭素原子を含む直鎖状アルキル基）である。

【0262】

1つの実施形態では、モノマーM4はスチレン系モノマーである。式(IV)中：u=1であり、R₉はHであり、R₈はC₆—C₁₈アリールまたはC₇—C₂₄アラルキルであり、式(IV)のモノマーM4の二重結合はアリール基に直接結合される。

【0263】

(式(IV)のモノマーM4の合成)

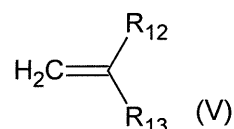
上に記載される式(IV)のモノマーM4は特許文献1(WO2015/110642)または特許文献2(WO2015/110643)に述べられる方法によって得られる。

【0264】

(一般式(V)のモノマーM5)

ボロン酸エステル共重合体化合物A2のモノマーM5は一般式(V)で表される：

【化41】



式中：

- R₁₂は、—H、—CH₃および—CH₂—CH₃（好ましくは—Hおよび—CH₃）からなる群から選ばれ；
- R₁₃は、C₆—C₁₈アリール、R'₁₃によって置換されたC₆—C₁₈アリール、—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HまたはC₁—C₂₅アルキルを表す）からなる群から選ばれる。

【0265】

「 C_1-C_{25} アルキル」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鎖を意味する。好ましくは、炭化水素鎖は直鎖状である。

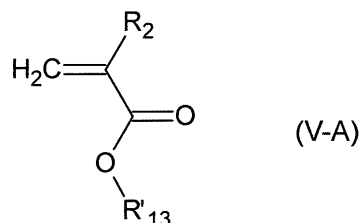
【0266】

「 R'_{13} によって置換された C_6-C_{18} アリール」は、6～18個の炭素原子を含む芳香族炭化水素化合物であって、芳香環の少なくとも1つの炭素原子が、上に定義される C_1-C_{25} アルキルによって置換されている芳香族炭化水素化合物を意味する。

【0267】

式(V)のモノマーのうち、式(V-A)に対応するモノマーが好ましいものの一部を形成する：

【化42】



式中：

— R_2 は、 $-H$ 、 $-CH_3$ および $-CH_2-CH_3$ (好ましくは $-H$ および $-CH_3$) からなる群から選ばれ；

— R'_{13} は H または C_1-C_{25} アルキル (好ましくは H または直鎖状 C_1-C_{25} アルキル、より好ましくは H または直鎖状 C_3-C_{15} アルキル、さらに好ましくは H または直鎖状 C_5-C_{15} アルキル) を表す。

【0268】

別の実施形態によれば、モノマーM5はスチレン系モノマーである。式(V)中： R_{12} は H を表し、 R_{13} は、 C_6-C_{18} アリールおよび R'_{13} によって置換された C_6-C_{18} アリール (ここで、 R'_{13} は H または C_1-C_{25} アルキルを表す) からなる群から選ばれ、また、式(V)のモノマーM5の二重結合は、アリールに直接結合される。

好ましくは、この実施形態によれば、モノマーM5はスチレンである。

【0269】

(モノマーM5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。これらはシグマ・アルドリッチ (登録商標) およびTCI (登録商標) によって販売されている。

【0270】

(スチレン系モノマー)

好ましくは、共重合体A2は、スチレン性を有する少なくとも1種のモノマー (すなわち、スチレンまたはスチレン誘導体、例えば、スチレンの芳香環上に別の置換基が存在するスチレン誘導体) を含む。

【0271】

モノマーM4はスチレン系モノマーであってもよく、式(IV)中： $u=1$ であり、 R_9 は H であり、 R_8 は C_6-C_{18} アリールまたは C_7-C_{24} アラルキルであり、式(IV)のモノマーM4の二重結合は、アリールに直接結合される。

【0272】

モノマーM5はさらにスチレン系モノマーであってもよく、式(V)中： R_{12} は H を表し、 R_{13} は、 C_6-C_{18} アリールおよび R'_{13} によって置換された C_6-C_{18} アリール (ここで、 R'_{13} は H または C_1-C_{25} アルキルを表す) からなる群から選ばれ、式(V)のモノマーM5の二重結合はアリールに直接結合される。

【0273】

M4およびM5のいずれもスチレン系ではない場合、好ましくは、共重合体A2は式(

10

20

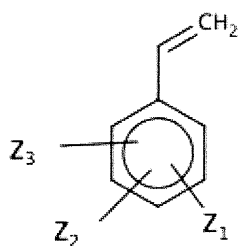
30

40

50

X) の少なくとも 1 種の第 3 のモノマー M 3 を含む：

【化 4 3】



(X)

10

式中：

— Z_1 、 Z_2 および Z_3 は、同一または異なって、水素原子、 $C_1 - C_{12}$ アルキルまたは $-OZ'$ もしくは $-C(O) - O - Z'$ (ここで、 Z' は $C_1 - C_{12}$ アルキルである) からなる基を表す。

【0274】

M 3 は、共重合体 A 1 の調製において、上に詳述されている。好ましいモノマー M 3 およびそれらの好ましい量は、A 2 において A 1 と同様である。

【0275】

好ましくは、A 2 が式 (X) の第 3 ノモノマー M 3 を含む場合、このモノマー M 3 はスチレンである。

20

【0276】

(オレフィン系モノマー)

一変形例によれば、共重合体 A 2 は、オレフィン性を有する少なくとも 1 種のモノマー (つまりオレフィン鎖および任意に 1 つ以上の他の官能基を有するモノマー) に対応する繰り返し単位を含む。特に、この変形例によれば、共重合体 A 2 は上に記載される一般式 (IX) の少なくとも 1 種のモノマー M 6 に対応する繰り返し単位を含む。

【0277】

共重合体 A 1 の一般式 (IX) のモノマー M 6 の好ましい変形例は、共重合体 A 2 にも該当する。

30

【0278】

(他のモノマー)

上記に詳細に記述された繰り返し単位に加えて、共重合体 A 2 は、他のコモノマーに由来した他の繰り返し単位を含むことができ、他の繰り返し単位の割合は、共重合体 A 2 を構成する繰り返し単位の全重量に基づいて、多くとも 20 重量%、好ましくは多くとも 10 重量%、およびより好ましくは多くとも 5 重量%である。

【0279】

(ポリ (ポロン酸エステル) 共重合体の構成)

共重合体 A 2 は、線状コポリマーまたは楕型共重合体 (すなわち、オリゴマーの側鎖を含む共重合体) であってもよい。

40

【0280】

共重合体 A 2 が楕型共重合体である場合、オリゴマーの側鎖は、特に一般式 (IX) のポリオレフィン系モノマー M 6、または一般式 (II) のモノマー M 2 および任意に一般式 (X) のモノマー M 3 に対応する構造単位を含むオリゴマーに対応する鎖であってもよい。

【0281】

1 つの実施形態では、好ましい楕型共重合体は少なくとも以下を含む：

- 上に記載される一般式 (IV) の第 1 のモノマー M 4 に対応する繰り返し単位；
- 上に記載される式 (V) (好ましくは式 (VA)) の第 2 のモノマー M 5 に対応する繰り返し単位；

50

ー 上に記載される式 (IX) の第 3 のモノマー M6 (好ましくは、式 (IX) のモノマー M6 であり、式中、 Q_1 が H を表し、 $n=0$ であり、 Q_2 は $-CO-O-Q'$ である (ここで、 Q' はオレフィンを表す)) に対応する繰り返し単位。

【0282】

(ポリ (ボロン酸エステル) 共重合体化合物 A2 の合成)

共重合体 A2 は特許文献 1 (WO2015/110642) または特許文献 2 (WO2015/110643) に記載される方法によって得られる。

【0283】

共重合体 A2 が楕型共重合体である場合、当業者は A_1 に関して上述された誘導方法または共重合の技術を適用してもよい。

【0284】

(ポリ (ボロン酸エステル) 共重合体化合物 A2 の特性)

好ましくは、 R_{10} 、M、 $(R_8)_u$ (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 M4 の X 基が結合して形成された鎖は、8 ~ 38 個 (好ましくは 10 ~ 26 個) の炭素原子の総数を示す。

【0285】

好ましくは、ボロン酸エステル共重合体 A2 の非オリゴマーの側鎖の炭素原子の平均長は、8 個を超え、好ましくは 11 ~ 16 個である。この鎖長により、疎水性媒体中のボロン酸エステル共重合体を分散させることが可能となる。

【0286】

好ましくは、共重合体 A2 がポリオレフィン系側鎖を含む場合、共重合体 A2 の非オリゴマーの側鎖の炭素原子の平均長は、1 ~ 8 個である。

【0287】

「側鎖の平均長」は、共重合体を構成する各モノマーの側鎖の平均長を意味する。スチレン系モノマーに起因する側鎖は、側鎖の平均長を計算する上で考慮されない。当業者は、ボロン酸エステル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、所望の長さを得る方法を理解できる。

【0288】

好ましくは、ボロン酸エステル共重合体 A2 は、式 (IV) のモノマーを、共重合体中、モル百分率として、0.25% ~ 30%、好ましくは 1% ~ 25%、より好ましくは 5% ~ 20% 含む。

【0289】

好ましくは、ボロン酸エステル共重合体 A2 は、式 (IV) のモノマーを、共重合体中、モル百分率として、0.25% ~ 30%、好ましくは 1% ~ 25% 含む、式 (V) のモノマーを、70% ~ 99.75%、より好ましくは 75% ~ 99% 含む。

【0290】

好ましくは、ボロン酸エステル共重合体 A2 は、式 (IV)、(V) および / または (X) のスチレン系モノマーを、共重合体中、モル百分率として、2 mol% ~ 50 mol%、好ましくは 3 mol% ~ 40 mol%、より好ましくは 5 mol% ~ 35 mol% 含む。

【0291】

「スチレン系モノマーのモル百分率」は、ボロン酸エステル共重合体 A2 中のスチレン系モノマーの各々の含有量の合計を意味し、スチレン系モノマーは以下であってもよい：

ー 式 (IV) 中： $u=1$ であり、 R_9 は H であり、 R_8 は C_6-C_{18} アリール また C_7-C_{24} アラルキルであり、式 (IV) のモノマー M4 の二重結合はアリールに直接結合された式 (IV) のモノマー；

ー 式 (V) 中： R_{12} は H を表し、 R_{13} は C_6-C_{18} アリール および R'_{13} 基によって置換された C_6-C_{18} アリール (ここで、 R'_{13} は、H または C_1-C_{25} アルキルを表す) からなる群から選ばれ、式 (V) のモノマー M5 の二重結合はアリールに直接結合された式 (V) のモノマー；および / または

10

20

30

40

50

— 上に説明される式 (X) のモノマー。

【0292】

好ましくは、ポリ（ボロン酸エステル）共重合体の数平均重合度は、50～1500、好ましくは50～800である。

【0293】

好ましくは、ポリ（ボロン酸エステル）共重合体の分散度（PI）は、1.04～3.54、好ましくは1.10～3.10である。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（メタクリル酸メチル）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。

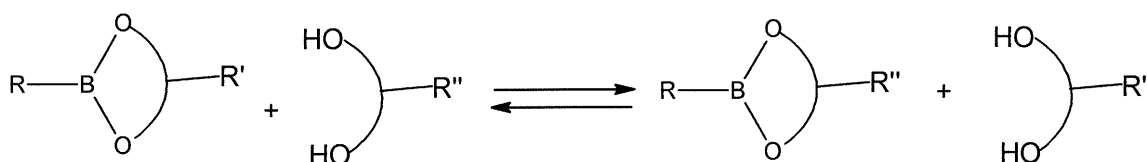
【0294】

好ましくは、ポリ（ボロン酸エステル）共重合体の数平均分子量は、10000～200000 g/mol、好ましくは25000～100000 g/molである。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（メタクリル酸メチル）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。

【0295】

化合物 A2（特にポリ（ボロン酸エステル）共重合体）は、エステル交換反応によって、疎水性媒体（特に無極性媒体）中、ジオール官能基を有する化合物と反応することができる。このエステル交換反応は次のスキーム9によって表すことができる：

【化44】

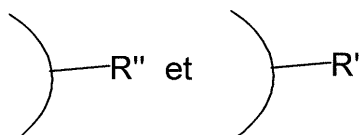


スキーム9

【0296】

したがって、エステル交換反応中、以下で記号化された炭化水素基の交換によって、出発物質であるボロン酸エステルとは異なる化学構造を有するボロン酸エステルが形成される。

【化45】



【0297】

（外因性化合物 A4）

1つの実施形態によれば、添加剤組成物は、少なくとも以下の混合に起因する：

- 楕型ポリジオール共重合体 A1、
- 少なくとも2つのボロン酸エステル官能基を含み、少なくとも1つのエステル交換反応によって、前記ポリジオール共重合体 A1 と会合することができる共重合体 A2、
- 外因性ポリオール化合物 A4。

【0298】

好ましくは、本発明のこの実施形態によれば、添加剤組成物中の外因性化合物 A4 のモル百分率は、共重合体 A2 のボロン酸エステル官能基に対して、0.025%～5000%、好ましくは0.1%～1000%、より好ましくは0.5%～500%、さらに好ましくは1%～150%である。

【0299】

10

20

30

40

50

外因性化合物 A 4 は、多価アルコール（特に 1, 2-ジオールおよび 1, 3-ジオール）だけでなくグリセリン誘導体からも選ばれる。本発明において、「外因性化合物」は、少なくとも 1 種の櫛型ポリジオール共重合体 A 1、および少なくとも 1 種の化合物 A 2（特にポリ（ボロン酸エステル）共重合体）の混合に起因する添加剤組成物に加えられる化合物を意味する。

【0300】

化合物 A 4 は、少なくとも 1 つのジオール基を有し、潤滑組成物中での使用と適合する有機化合物から選ばれる。好ましくは、化合物 A 4 は 2 ～ 30 個の炭素原子を含む炭化水素化合物から選ばれる。

【0301】

好ましくは、この外因性化合物 A 4 は、潤滑剤の添加剤（例えば、潤滑組成物中、摩擦調整剤、増粘剤、分散剤、洗浄剤として知られる化合物）から選ばれる。

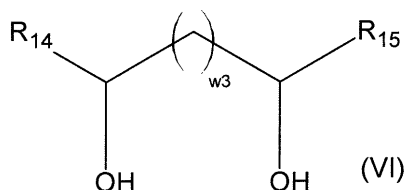
【0302】

特に、外因性化合物 A 4 は 1, 2-ジオールおよび 1, 3-ジオールだけでなく、グリセリン誘導体から選ぶことができる。

【0303】

好ましい実施形態によれば、外因性化合物 A 4 は一般式（VI）で示される：

【化 46】



式中：

- $w3$ は 0 または 1 に等しい整数であり、
- R_{14} および R_{15} 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）を有する炭化水素鎖からなる群から選択される。

【0304】

「1 ～ 24 個の炭素原子を含む炭化水素鎖」は、1 ～ 24 個の炭素原子を含む、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、炭化水素鎖は直鎖状アルキル基である。好ましくは、炭化水素鎖は 4 ～ 18 個の炭素原子（好ましくは 6 ～ 12 個の炭素原子）を含む。

【0305】

1 つの実施形態では、外因性化合物 A 4 は一般式（VI）で表され、式中：

- $w3$ は 0 または 1 に等しい整数であり；
- R_{14} および R_{15} は、同一または異なって、 $-\text{T}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{T}$ および $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{T}$ （ここで、 T は、水素原子および炭化水素鎖（好ましくは 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 個の炭素原子）を有している直鎖状アルキル鎖からなる群から選択される））からなる群から選ばれる。

【0306】

1 つの実施形態では、外因性化合物 A 4 は一般式（VI）で表され、：式中

- $w3$ は 0 または 1 に等しい整数であり；
- R_{14} および R_{15} は異なり； R_{14} または R_{15} の基のうちの一方は H であり、他方の R_{14} または R_{15} は、炭化水素鎖（好ましくは 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 個の炭素原子）を有する直鎖状アルキル）である。

【0307】

別の好ましい実施形態では、外因性化合物は、糖および糖誘導体から選ばれる。

【0308】

当業者は、糖および糖誘導体から、技術常識により選ぶことができ、これらは潤滑油と相溶性である。

【0309】

式(VI)の化合物は次の供給業者から市販で入手可能である：シグマ・アルドリッチ（登録商標）、Alfa Aesar（登録商標）およびTCI（登録商標）。

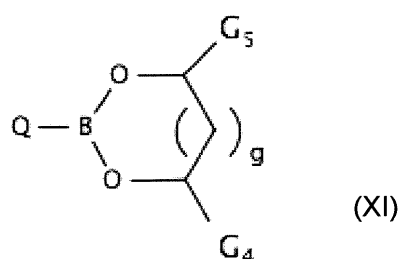
【0310】

（外因性化合物A5）

1つの実施形態によれば、添加剤組成物は、少なくとも以下の混合に起因する：

- 楕型ポリジオール共重合体A1、
- 少なくとも2つのボロン酸エステル官能基を含み、少なくとも1つのエステル交換反応によってポリジオール共重合体A1と会合することができる共重合体A2、
- 式(XI)に対応する化合物から選ばれた外因性化合物A5：

【化47】



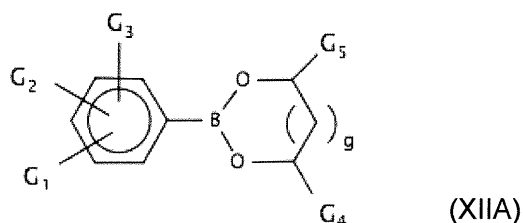
式中：

- Qは、任意に水酸基または $-OJ$ もしくは $-C(O)-O-J$ （ここで、Jは、1～24個の炭素原子を含む炭化水素基である）から選ばれる1種以上の基によって置換されてもよい、1～30個の炭素原子を含む炭化水素基から選ばれた基を表し、
- G_4 および G_5 は、同一または異なって、水素原子、1～24個の炭素原子を含む炭化水素鎖、水酸基または $-OJ$ もしくは $-C(O)-O-J$ （ここで、Jは、1～24個の炭素原子を含む炭化水素基である）から選ばれた基を表し、
- gは0または1を表す。

【0311】

好ましくは、外因性化合物A5は式(XIIA)に対応する：

【化48】



式中：

- G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 および G_5 は、同一または異なって、水素原子、1～24個の炭素原子を含む炭化水素鎖、水酸基または $-OJ$ もしくは $-C(O)-O-J$ （ここで、Jは、1～24の炭素原子を含む炭化水素基である）から選ばれた基を表し、
- gは0または1を表す。

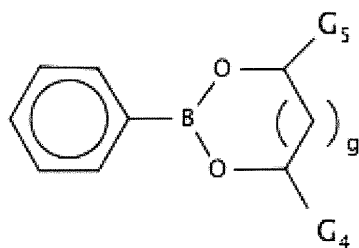
【0312】

好ましい実施形態によれば、外因性化合物A5のモル百分率は、楕型共重合体A1のジオール官能基に対して、0.025%～5000%、好ましくは0.1%～1000%、より好ましくは0.5%～500%、さらに好ましくは1%～150%である。

【0313】

好ましい実施形態によれば、外因性化合物 A 5 は式 (X I I B) に対応する化合物から選ばれる：

【化 4 9】



(XII B)

10

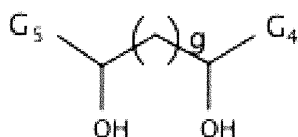
【0 3 1 4】

また好ましい実施形態によれば、外因性化合物 A 5 は式 (X I I B) に対応する化合物から選ばれ、式中：g = 0、G₄ = H および G₅ は C₁ - C_{2 4} アルキルを表す。

【0 3 1 5】

エステル交換反応によって、外因性化合物 A 5 は、式 (X I I I) のジオールフラグメント A 6 をもとの場所に放出する：

【化 5 0】



(XIII)

20

【0 3 1 6】

(本発明の新規添加剤組成物の特性)

本発明の添加剤組成物は、温度の変化に対して、使用される化合物 A 1、A 2 (および任意に A 4 および/または A 5) の割合によって、非常に多様なレオロジー特性を示す。

30

【0 3 1 7】

上に定義した楕型ポリジオール共重合体 A 1 および化合物 A 2 は、熱可逆的な方法で、特に、疎水性媒体 (特に無極性の疎水性媒体) の中で、会合性および化学結合交換性であるという利点を示す。

【0 3 1 8】

ある条件の下では、上に定義される楕型ポリジオール共重合体 A 1 および化合物 A 2 は架橋することができる。

【0 3 1 9】

楕型ポリジオール共重合体 A 1 および化合物 A 2 は、さらに交換可能であるという利点を示す。

40

【0 3 2 0】

「会合性」は、楕型ポリジオール共重合体 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化合物 A 2 (特にポリ (ボロン酸エステル) 共重合体) との間で、ボロン酸エステルタイプの共有結合性の化学結合が形成されることを意味する。楕型ポリジオール共重合体 A 1 の官能性、および化合物 A 2 の官能性、ならびにこれらの混合物の組成に依存して、楕型ポリジオール共重合体 A 1 および化合物 A 2 の間の共有結合は、三次元の重合体のネットワークの形成に結びついてよく、結びつかなくてもよい。

【0 3 2 1】

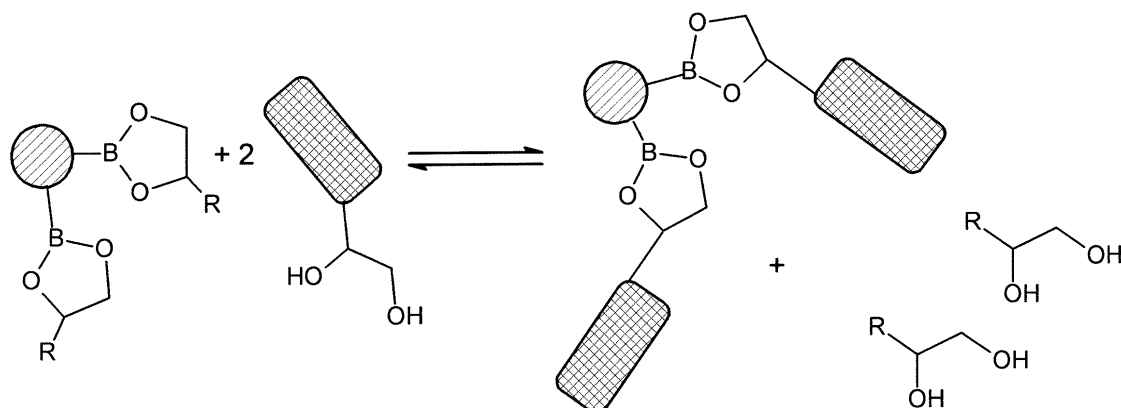
「化学結合」はボロン酸エステルタイプの共有結合性の化学結合を意味する。

【0 3 2 2】

50

「交換可能」とは、化合物が、官能基の総数および性質を変化させることなく、互いに化学結合を交換できることを意味する。交換化学反応（エステル交換反応）は次の反応スキーム 10 で説明される：

【化 5 1】



10

スキーム 10

ここで：

- R は化合物 A 2 の化学基、
- 斜線の円は、化合物 A 2 の化学構造の残りを記号化しており、
- 矩形化された長方形は、ポリジオール櫛型ポリマー A 1 の化学構造の残りを記号化している。

20

【0323】

化合物 A 2 のボロン酸エステル結合、任意に、化合物 A 2 のボロン酸エステルと、外因性化合物 A 4 および／または A 5 との間のエステル交換反応によって形成されたボロン酸エステル結合、ならびに櫛型ポリジオール共重合体 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は、もとの場所に放出された化合物 A 3 によって生じたジオール官能基、および任意に、外因性化合物 A 4 および／または A 5 によって生じたジオール官能基と交換可能であり、影響を受けているボロン酸エステル官能基およびジオール官能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官能基を形成する。化学結合の交換の他の方法は、ジオールの存在下でボロン酸エステル官能基の逐次的交換を介してメタセシス反応によって行われる。化学結合の交換の別の方法は、図 3 に説明され、図 3 では、重合体 A 2-1 と会合されているポリジオール共重合体 A 1-1 が、ボロン酸エステル共重合体 A 2-2 と 2 つのボロン酸エステル結合を交換していることを観察することができる。重合体 A 2-2 と会合しているポリジオール共重合体 A 1-2 は、ボロン酸エステル共重合体 A 2-1 と 2 つの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変であり、4 である。共重合体 A 1-1 は、その後重合体 A 2-2 と会合する。共重合体 A 1-2 はその際重合体 A 2-1 とともに存在する。共重合体 A 2-1 は重合体 A 2-2 と交換されている。

30

40

【0324】

「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。互いに連結されたこれらの鎖は、主として三次元空間中に分布される。架橋された共重合体は三次元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。同じ化学的性質の架橋されていない共重合体を溶解する溶剤に共重合体ネットワークを戴置することにより、共重合体ネットワークの形成を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 4 はこの溶解度試験を図示する。

【0325】

「架橋可能」とは、架橋することができる共重合体を意味する。

50

【0326】

「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に移動することが可能であり、その結果高分子ネットワーク構造が変化する。共重合体は、最初の実架橋状態から架橋状態（共重合体の三次元ネットワーク）へ変化できるとともに、架橋状態から最初の実架橋状態へ変化することができる。本発明では、共重合体鎖の間に形成される架橋は不安定である。これらの架橋は、可逆的な化学反応によって形成され、または交換され得る。本発明では、可逆的な化学反応は、共重合体（共重合体A1）のジオール官能基と、および架橋剤（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タイプの結合である。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

【0327】

「熱可逆的な方法で架橋された」とは、可逆反応によって架橋された共重合体を意味し、1方向または他の方向への可逆反応の移動は温度により制御される。本発明の組成物の熱可逆的に架橋するメカニズムは、図5に図解的に示される。低温では、ポリジオール共重合体A1（図5では官能基Aを有する共重合体によって記号化されている）は、ボロン酸エステル化合物A2（図5では官能基Bを有する化合物によって記号化されている）によって架橋されていないか、またはわずかししか架橋されていない。温度が上昇すると、共重合体A1のジオール官能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、ともに結合し、交換され得る。ポリジオール共重合体A1および化合物A2の官能性に依存して、また、混合物の組成に依存して、特に無極性媒体の場合、ゲルが媒体中で形成され得る。温度が再び低下すると、ポリジオール共重合体A1と化合物A2との間のボロン酸エステル結合は切断され、また、場合に応じて組成物はそのゲル性質を失う。

20

【0328】

楕型ポリジオール共重合体A1と化合物A2との間で形成することができるボロン酸エステル結合の量は、ポリジオール共重合体A1、化合物A2、および混合物の組成を適切に選択することにより、当業者によって調節される。

【0329】

さらに、当業者は、共重合体A1の構造の変化に応じて、化合物A2の構造を選択する方法を理解できる。好ましくは、 $y = 1$ である少なくとも1種のモノマーM1を含む共重合体A1では、一般式（III）の化合物A2または式（IV）の少なくとも1つのモノマーM4を含む共重合体A2は、好ましくは $w_1 = 1$ 、 $w_2 = 1$ および $t = 1$ で、それぞれ選ばれる。

30

【0330】

ポリジオール共重合体A1、および化合物A2の会合度の制御によって、特に静的なポリ（ボロン酸エステル）共重合体の会合度の制御により、この組成物の粘度およびレオロジー的挙動が調整される。存在する場合、外因性化合物A4および／またはA5は温度変化に応じて、および所望の使用によってこの組成物の粘度を調整することを可能にする。

40

【0331】

発明の好ましい実施形態では、外因性化合物A4は、楕型ポリジオール共重合体A1と化合物A2（特にポリ（ボロン酸エステル）共重合体）との間のエステル交換反応によって、もとの場所に放出されたジオール化合物A3と同じ化学的性質を有する。この実施形態によれば、前記組成物中の遊離のジオールの総量は、もとの場所に放出されたジオール化合物の量より厳密には多い。「遊離のジオール」とは、エステル交換反応によってボロン酸エステルタイプの化学結合を形成することができるジオール官能基を意味する。本特許出願では、「遊離ジオールの総量」は、エステル交換反応によってボロン酸エステルタイプの化学結合を形成することができるジオール官能基の総数を意味する。

【0332】

50

この実施形態によれば、遊離ジオールの総量は、外因性ポリオール化合物 A 4 のモル数、およびポリジオール共重合体 A 1 のジオール官能基の数（mol で表現される）の合計と常に等しい。言い換えれば、添加剤組成物中には、以下が存在する場合：

- ー 外因性ポリオール化合物 A 4 が i mol、および
- ー ポリジオール共重合体 A 1 が j mol 存在する場合

遊離ジオールの総量は、常に（すなわち、ポリジオール共重合体 A 1 と化合物 A 2（特にポリ（ボロン酸エステル）共重合体 A 2）との間の会合度がいずれであっても）、1つの楕型ポリマー鎖 A 1 当たりのジオールの平均数 $i + j$ （単位：mol）になる。

【0333】

A 1 と A 2 との間のエステル交換反応中にもとの場所に放出されたジオールの量は、共重合体 A 1 および A 2 を結合するボロン酸エステル官能基の数と等しい。

10

【0334】

当業者は、外因性化合物 A 4 および／または A 5 の化学構造、および量を選択する方法を理解しており、化合物 A 2 のボロン酸エステル官能基（特にポリ（ボロン酸エステル）共重合体）のモル百分率に応じて、組成物のレオロジー的挙動を調整するために、外因性化合物 A 4 および／または A 5 を添加剤組成物に加える。

【0335】

好ましくは、組成物中の共重合体 A 1 の含有量は、組成物の全重量に対して 0.1 重量%～50.0 重量%、好ましくは最終組成物の全重量に対して 0.25 重量%～40 重量%、より好ましくは最終組成物の全重量に対して 1 重量%～30 重量%である。

20

【0336】

好ましくは、組成物中の化合物 A 2 の含有量は、組成物の全重量に対して 0.1 重量%～50.0 重量%、好ましくは最終組成物の全重量に対して 0.25 重量%～40 重量%、より好ましくは最終組成物の全重量に対して 0.5 重量%～30 重量%である。

【0337】

1つの実施形態では、組成物中の共重合体 A 1 の含有量は、組成物の全重量に対して 0.5 重量%～50.0 重量%であり、組成物中の化合物 A 2（特にボロン酸エステル共重合体）の含有量は組成物の全重量に対して 0.5 重量%～50.0 重量%である。

【0338】

好ましくは、組成物中の化合物 A 2 に対するポリジオール化合物 A 1 の重量による比率（A 1 / A 2 比）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。

30

【0339】

1つの実施形態では、本発明の組成物は母組成物の形で提供される。「母組成物」は、所定の量の母溶液を取り出し、所望の濃度を得るために必要な量の希釈剤（溶媒など）を供給し、娘溶液を当業者が作製できる組成物を意味する。従って、娘組成物は、母組成物の希釈によって得られる。

【0340】

疎水性媒体は、溶剤、鉱油、天然油または合成石油であってもよい。

【0341】

1つの実施形態で、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、熱硬化性重合体、顔料、染料、充填剤、可塑剤、繊維、酸化防止剤、潤滑剤添加剤、相溶化剤、消泡剤、分散剤、接着促進剤および安定化剤からなる群から選択される少なくとも1種の添加剤をさらに含むことができる。

40

【0342】

（本発明の新規添加剤組成物の調製方法）

本発明の新規の添加剤組成物は、当業者に周知の手段によって調製される。例えば、当業者にとって特に以下の工程で十分である：

- ー 上に定義される楕型ポリジオール共重合体 A 1 を含む溶液を所望量取出す工程；
- ー 上に定義される化合物 A 2 を含む溶液（特に上に定義されるポリ（ボロン酸エステル

50

- ）共重合体を含む溶液）を所望量取出す工程；および
- － 任意に上に定義される外因性化合物 A 4 および／または A 5 を含む溶液を所望量取出す工程；
 - － 前記溶液を同時にまたは逐次的に混合して本発明の組成物を得る工程。

【0343】

化合物を添加する順序は、添加剤組成物を調製するための方法を実施する上で影響されない。

【0344】

当業者は、楕型ポリジオール共重合体 A 1 および化合物 A 2（特にボロン酸エステル共重合体）が会合する組成物、または楕型ポリジオール共重合体 A 1 および化合物 A 2（特にボロン酸エステル共重合体）が架橋される組成物を得るために、かつ所定の使用温度での会合度または架橋度を調整するために本発明の組成物の様々なパラメータを調整する方法を理解している。例えば、当業者は、特に非網羅的な方法で以下を調整する方法を理解している：

- － 楕型ポリジオール共重合体 A 1 中の、ジオール官能基を有するモノマー M 1 のモル百分率；
- － 楕型ポリジオール共重合体 A 1 中の、スチレン系モノマー M 3 の含有量；
- － 楕型ポリジオール共重合体 A 1 中の、オレフィン系マクロモノマー M 6 のモル百分率；
- － 楕型ポリジオール共重合体 A 1 中の、モノマー M 2 および任意に M 1 および M 3 に対応する繰り返し単位を含むオリゴマーペンダント鎖のモル百分率；
- － ボロン酸エステル共重合体 A 2 中の、ボロン酸エステル官能基を有するモノマー M 4 のモル百分率；
- － ポリジオール共重合体 A 1 のオリゴマー側鎖の平均長；
- － ポリジオール共重合体 A 1 の非オリゴマー側鎖の平均長；
- － ボロン酸エステル共重合体 A 2 の側鎖の平均長；
- － ボロン酸エステル共重合体 A 2 のモノマー M 4 の長さ；
- － ボロン酸エステル共重合体 A 2 中の、式（I V）のスチレン系モノマー M 4、式（V）のモノマー M 5、または式（X）のモノマー M 3 の含有量；
- － ボロン酸ジエステル化合物 A 2 の長さ；
- － ポリジオール共重合体 A 1 の主鎖、およびボロン酸エステル共重合体 A 2 の主鎖の数平均重合度；
- － ポリジオール共重合体 A 1 の側鎖、および任意にボロン酸エステル共重合体 A 2 の側鎖の数平均重合度；
- － ポリジオール共重合体 A 1 の重量パーセント；
- － ボロン酸ジエステル化合物 A 2 の重量パーセント；
- － ボロン酸エステル共重合体 A 2 の重量パーセント；

また、必要に応じて、以下を調整する方法を理解している：

- － 化合物 A 2（特にポリ（ボロン酸エステル）共重合体）のボロン酸エステル官能基に対する外因性化合物 A 4 のモル量；
- － 外因性化合物 A 4 の化学的性質；
- － 外因性化合物 A 4 のモル百分率；
- － ジオール共重合体 A 1 のジオール官能基に対する外因性化合物 A 5 のモル量；
- － 外因性化合物 A 5 の化学的性質；
- － 外因性化合物 A 5 のモル百分率。

【0345】

（本発明の新規組成物の使用）

本発明の組成物は、温度変化に応じて粘度が変化するすべての媒体の中で使用することができる。本発明の組成物は、流体の粘度を高くし、使用温度の温度変化に応じて、粘度を調整することを可能にする。本発明による添加剤組成物は、例えば、石油回収、製紙業

、塗料、食品添加物、化粧品または医薬製剤のような様々な技術分野において使用することができる。

【0346】

(本発明による潤滑組成物)

本発明の別の態様は、少なくとも以下の混合に起因する潤滑組成物に関する：

- 潤滑油、
- 上に定義される櫛型ポリジオール共重合体 A 1、
- 少なくとも 2 つのボロン酸エステル官能基を含み、少なくとも 1 つのエステル交換反応によって前記櫛型ポリジオール共重合体 A 1 と会合することができる、上に定義される化合物 A 2 (特に共重合体 A 2)、
- 任意に、外因性化合物 A 4 (特に上に定義される化合物)、
- 任意に、上に定義される外因性ボロン酸化合物 A 5。

一般式 (I)、(I-A)、(I-B)、(Ia)、(Ia-A)、(Ia-B)、(II-A)、(II-B)、(IX)、(X)、および (XII) について記述された定義および好ましい態様は、本発明の潤滑組成物の中で使用される櫛型ポリジオール共重合体 A 1 においても該当する。

【0347】

一般式 (III)、(IV)、(V)、(IX)、および (X) について記述された定義および好ましい態様は、本発明の潤滑組成物の中で使用されるボロン酸エステル化合物 A 2 においても該当する。

【0348】

本発明による潤滑組成物は、基油および先行技術のポリマータイプのレオロジー添加剤の挙動と比較すると、温度の変化に対して従来とは逆の挙動を示しており、使用時の温度変化に応じて、レオロジー的挙動を調整することができるという利点を示す。温度上昇により粘度が下がる基油と異なり、本発明の組成物は、温度上昇により粘度が上がるという利点を示す。可逆的な共有結合の形成により、重合体のモル質量が(可逆的に)増加でき、それにより高温で基油の粘度が低下するのを制限する。ジオール化合物をさらに加えると、これらの可逆的な結合の形成割合を制御することが可能になる。好ましくは、潤滑組成物の粘度はこのように制御され、温度変動にあまり依存しない。さらに、所定の使用温度については、潤滑組成物に加えられたジオール化合物の量の調節により、潤滑組成物の粘度とそのレオロジー的挙動を調整することが可能である。最終的に、本発明の潤滑組成物は、改善された熱安定性、改善された酸化安定性、改善された粘度指数、サイクリングに対する改善され耐性、また長期にわたる性能品質のより良好な再現性を有している。

【0349】

(潤滑油)

「油」は外界温度 (25℃) および大気圧 (760 mmHg (つまり 10⁵ Pa)) で液体の油脂物質を意味する。

【0350】

「潤滑油」は 2 つの可動部間の動作を促進するために、前記可動部間の摩擦を緩和する油を意味する。潤滑油は天然由来、鉱物由来または合成由来でありえる。

【0351】

天然由来の潤滑油は、植物または動物由来の油、好ましくは、なたね油、ひまわり油、パーム油、やし油などの植物由来の油であってもよい。

【0352】

鉱物由来の潤滑油は石油由来であり、原油の常圧蒸留および真空蒸留から生じる石油留分から抽出される。蒸留に続き、溶剤抽出、脱アスファルト、溶剤脱蠟、水素化処理、水素化分解、水素化異性化、水素化仕上などの精製工程を行うことができる。具体例として、パラフィン系鉱物基油 (ブライトストック溶剤 (BSS) 油など)、ナフテン系鉱物基油、芳香族系鉱物基油、粘度指数約 100 の水素化精製された鉱物基油、粘度指数 120 ~ 130 の水素化分解された鉱物基油、または、粘度指数 140 ~ 150 の水素異性化さ

れた鉱物基油などが挙げられる。

【0353】

合成由来の潤滑油（または合成基油）は、名前が示すように、石油化学、有機化学（carbochemistry）および無機化学に由来した成分（オレフィン、芳香族化合物、アルコール、酸、ハロゲン化合物、リン含有化合物、ケイ素含有化合物など）について、ある化合物のそれ自体への付加もしくは重合、またはある化合物の別の化合物への付加（エステル化、アルキル化、フッ素化など）などのような化学合成から生じる。具体例として、以下が言及できる：

- ー ポリ（ α -オレフィン）（PAO）、ポリ（内部オレフィン）（PIO）、ポリブテンおよびポリイソブテン（PIB）、アルキルベンゼン、アルキル化ポリフェニルなどの合成炭化水素に基づく合成基油；
- ー 二酸（diacid）エステル、ネオポリオール（neopolyol）エステルなどのエステルに基づく合成基油；
- ー モノアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールおよびポリアルキレングリコールモノエーテルなどのポリグリコールに基づく合成基油；
- ー リン酸エステルに基づく合成基油；
- ー シリコン油またはポリシロキサンなどのケイ素含有誘導体に基づく合成石油。

【0354】

本発明の組成物の中で使用することができる潤滑油は、APIガイドライン（アメリカ石油協会（API）の基油互換性ガイドライン）（またはATIEL（ヨーロッパの潤滑剤産業技術協会）によるそれらの等価物）分類に指定されたグループI～Vの任意の油から選ぶことができ、以下のように要約される：

【表1】

	飽和炭化水素分*	硫黄分**	粘度指数(VI)***
グループI 鉱油	< 90%	> 0.03%	$80 \leq VI < 120$
グループII 水素化分解油	$\geq 90\%$	$\leq 0.03\%$	$80 \leq VI < 120$
グループIII 水素化分解油又は 水素化異性化油	$\geq 90\%$	$\leq 0.03\%$	≥ 120
グループIV	ポリ α オレフィン(PAO)		
グループV	エステルおよびグループI～IVに含まれないその他の基油		

* ASTM D2007基準により測定

** ASTM D2622、ASTM D4294、ASTM D4927およびASTM D3120の各基準により測定

*** ASTM D2270基準により測定

【0355】

本発明の組成物は1つ以上の潤滑油を含むことが可能である。潤滑油または潤滑油混合物は潤滑組成物中の主要成分である。以下において、使用される記述は潤滑剤基油に関する。主要成分とは、組成物の全重量に対して、潤滑油または潤滑油混合物が少なくとも51重量%含まれることを意味する。

【0356】

好ましくは、潤滑油または潤滑油混合物は、組成物の全重量に対して、少なくとも70重量%含まれる。

【0357】

本発明の実施態様では、潤滑油は、API分類のグループI、グループII、グループ

ⅠⅠⅠ、グループⅠⅤ、グループⅤおよびそれらの混合物の油からなる群から選択される。好ましくは、潤滑油は、ＡＰⅠ分類のグループⅠⅠⅠ、グループⅠⅤまたはグループⅤの油、およびそれらの混合物の油からなる群から選ばれる。好ましくは、潤滑油はＡＰⅠ分類のグループⅠⅠⅠの油である。

【０３５８】

潤滑油は、ＡＳＴＭ Ｄ４４５基準によって測定した、１００℃での動粘度が、２～１５０ｃＳｔ（好ましくは２～１５ｃＳｔ）を示す。

【０３５９】

（機能的添加剤）

１つの実施形態では、発明の組成物は、洗浄剤、耐摩耗添加剤、極圧剤、酸化防止剤、粘度指数向上ポリマー、流動点向上剤、消泡剤、増粘剤、腐食抑制剤、分散剤、摩擦調整剤およびそれらの混合物からなる群から選ばれた１つ以上の機能性添加剤をさらに含むことができる。

【０３６０】

本発明の組成物に加えられる機能性添加剤は、潤滑組成物の最終用途に応じて選ばれる。これらの添加剤は２つの異なる方法で導入できる：

- ー 各添加剤を独立して、逐次的に組成物に加える、
- ー または、添加剤をすべて、組成物に同時に加え、この場合、添加剤は、添加剤パッケージ（packet）として知られているパッケージの形で一般に利用可能である。

【０３６１】

機能性添加剤または機能性添加剤の混合物は、存在する場合、組成物の全重量に対して０．１重量％～１０重量％含まれる。

【０３６２】

（洗浄剤）

洗浄剤は、酸化副生物と燃焼副産物を溶解することによって、金属部品の表面にデポジットが形成されるのを低減する。本発明による潤滑組成物の中で使用することができる洗浄剤は、当業者に周知である。潤滑組成物の処方の中で一般に使用される洗浄剤は、親水性の炭化水素長鎖および親水性の頭部を含む典型的に陰イオンの化合物である。会合された陽イオンは、典型的にアルカリ金属またはアルカリ土類金属の金属陽イオンである。洗浄剤は、好ましくは、カルボン酸、スルホン酸、サリチル酸、ナフテン酸および石炭酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩から選ばれる。アルカリ金属とアルカリ土類金属は、好ましくは、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムまたはバリウムである。これらの金属塩は、ほぼ化学量論的な量または超過量（計算量より大きな量）で金属を含むことができる。後者の場合では、「過塩基性」洗浄剤として扱われる。洗浄剤に過塩基性性質を提供する超過の金属は、油に溶けない金属塩（例えば、炭酸塩、水酸化物、シュウ酸塩、酢酸塩、グルタミン酸塩、好ましくは炭酸塩）の形で提供される。

【０３６３】

（耐摩耗添加剤および極圧剤）

これらの添加剤は摩擦表面上で吸着されて保護膜を形成することによって、摩擦から表面を保護する。種々様々の耐摩耗添加剤および極圧剤が存在する。具体例として、リン含有添加剤、硫黄含有添加剤が挙げられ、例えば、金属アルキルチオホスフェート（特に、亜鉛アルキルチオホスフェート、亜鉛ジアルキルジチオホスフェート（ＺｎＤＴＰ））、アミンホスフェート、ポリサルファイド（特に硫黄系オレフィン）、および金属ジチオカルバメートなどが挙げられる。

【０３６４】

（酸化防止剤）

これらの添加剤は、組成物の劣化を遅くする。組成物の劣化は、デポジットの形成、スラッジの存在または組成物の粘度の増加につながる。酸化防止剤はラジカル阻害剤またはヒドロペルオキシドの駆逐剤として働く。一般に使用される酸化防止剤は、フェノールタイプかアミンタイプの酸化防止剤を含む。

【0365】

(腐食抑制剤)

これらの添加剤により、金属の表面に酸素が到達するのを防ぐ被膜で表面を覆うことができる。これらの添加剤は、金属の腐食を防ぐために、酸または所定の化学製品を中和する場合がある。具体例としては、ジメルカプトチアジアゾール (DMTD)、ベンゾトリアゾールまたは亜リン酸塩 (遊離硫黄捕捉剤) が挙げられる。

【0366】

(粘度指数向上ポリマー)

粘度指数向上ポリマーにより、組成物の低温時の良好な挙動および高温時の最小粘度が保証される。具体例として、ポリマーエステル、オレフィン共重合体 (OCP) またはポリメタクリレート (PMA) が挙げられる。

10

【0367】

(流動点向上剤)

流動点向上剤は、パラフィン結晶の形成を遅らせることにより組成物の低温時の挙動を改善する。流動点向上剤としては、例えばポリメタクリル酸アルキル、ポリアクリレート、ポリアリールアミド、ポリアルキルフェノール、ポリアルキルナフタレンおよびアルキル化ポリスチレンが挙げられる。

【0368】

(消泡剤)

これらの添加剤は、洗浄剤の効果を打ち消す効果がある。具体例として、ポリメチルシロキサンとポリアクリレートが挙げられる。

20

【0369】

(増粘剤)

増粘剤は、特に工業用潤滑用途に使用される添加剤で、エンジン潤滑組成物より高い粘度の潤滑剤を処方することを可能にする。具体例として、重量平均モル質量が 10000 ~ 100000 g/mol のポリイソブテンが挙げられる。

【0370】

(分散剤)

分散剤は、組成物の使用中に形成される酸化副生物からなる不溶性の固体不純物が、懸濁液中での維持および排出を保証する。具体例として、スクシンイミド、PIB (ポリイソブテン) スクシンイミドおよびマンニツヒ塩基が挙げられる。

30

【0371】

(摩擦調整剤)

これらの添加剤は、組成物の摩擦係数を改善する。具体例として、モリブデンジチオカルバメート、少なくとも 16 個の炭素原子の炭化水素鎖を少なくとも 1 つ有するアミン、脂肪酸と多価アルコールとのエステル (例えば、脂肪酸とグリセリンとのエステル、特にモノオレイン酸グリセロールなど) が挙げられる。

【0372】

(潤滑組成物の化合物の含有量)

好ましくは、潤滑組成物中の楕型共重合体 A1 の含有量は、潤滑組成物の全重量に対して 0.05 重量% ~ 20 重量%、好ましくは 0.5 重量% ~ 10 重量% である。

40

【0373】

好ましくは、化合物 A2 (特にポリ (ボロン酸エステル) 共重合体) の含有量は、潤滑組成物の全重量に対して 0.05 重量% ~ 20 重量%、好ましくは 0.25 重量% ~ 10 重量% である。

【0374】

好ましくは、化合物 A2 (特にポリ (ボロン酸エステル) 共重合体) に対するポリジオール化合物 A1 の重量による比率 (A1/A2 比)、0.001 ~ 100、好ましくは 0.05 ~ 20、より好ましくは 0.1 ~ 10、さらに好ましくは、0.2 ~ 5 である。

【0375】

50

1つの実施形態では、櫛型共重合体A1および化合物A2の重量の合計は、潤滑組成物の全重量に対して、0.01%~40%、好ましくは0.75%~20%、より好ましくは2%~15%であり、潤滑油の重量は、潤滑組成物の全重量に対して60%~99.9%である。

【0376】

エンジン用途については、好ましくは、櫛型共重合体Aおよび化合物A2の重量の合計は、潤滑組成物の全重量に対して0.1%~15%である。

【0377】

トランスミッション用途については、好ましくは、櫛型共重合体A1および化合物A2の重量の合計は、潤滑組成物の全重量に対して0.5%~40%である。

10

【0378】

1つの実施形態では、潤滑組成物中の外因性化合物A4のモル百分率は、化合物A2（特にポリ（ボロン酸エステル）共重合体）のボロン酸エステル官能基に対して、0.05%~5000%、好ましくは0.1%~1000%、より好ましくは0.5%~500%、さらに好ましくは1%~150%である。

【0379】

1つの実施形態では、本発明の潤滑組成物は、以下の混合に起因する：

- 潤滑組成物の全重量に対して、0.05重量%~20重量%の上に定義される少なくとも1種の櫛型ポリジオール共重合体A1；
- 潤滑組成物の全重量に対して、0.05重量%~20重量%の上に定義される少なくとも1種の化合物A2（特にポリ（ボロン酸エステル）共重合体）；および
- 任意に、潤滑組成物の全重量に対して、0.001重量%~0.5重量%の上に定義される少なくとも1種の外因性化合物A4；
- 任意に、潤滑組成物の全重量に対して、0.001重量%~0.5重量%の上に定義される少なくとも1種の外因性化合物A5；および
- 潤滑組成物の全重量に対して、60重量%~99.9重量%の上に定義される少なくとも1種の潤滑油。

20

別の実施形態では、本発明の潤滑組成物は以下の混合に起因する：

- 潤滑組成物の全重量に対して、0.5重量%~20重量%の上に定義される少なくとも1種の櫛型ポリジオール共重合体A1；
- 潤滑組成物の全重量に対して、0.25重量%~20重量%の上に定義される少なくとも1種の化合物A2（特にポリ（ボロン酸エステル）共重合体）；および
- 任意に、潤滑組成物の全重量に対して、0.001重量%~0.5重量%の上に定義される少なくとも1種の外因性化合物A4；
- 任意に、潤滑組成物の全重量に対して、0.001重量%~0.5重量%の上に定義される少なくとも1種の外因性化合物A5；
- 潤滑組成物の全重量に対して、0.5重量%~15重量%の上に定義される少なくとも1種の機能性添加剤；および
- 潤滑組成物の全重量に対して、60重量%~99.25重量%の上に定義される少なくとも1種の潤滑油。

30

40

【0380】

（本発明の潤滑組成物の調製方法）

本発明の潤滑組成物は、当業者に周知の手段によって調製される。例えば、当業者にとって特に以下の工程で十分である：

- 上に定義される櫛型ポリジオール共重合体A1を含む溶液を所望量取出す工程；
- 上に定義される化合物A2（特にポリ（ボロン酸エステル）共重合体A2）を含む溶液を所望量取出す工程；
- 任意に上に定義される外因性化合物A4を含む溶液を所望量取出す工程；
- 潤滑基油中に前記溶液を、同時にまたは逐次的に混合して、本発明の潤滑組成物を得る工程。

50

化合物の添加の順序は、潤滑組成物を調製する方法を実施する上で影響されない。

【0381】

(本発明による潤滑組成物の特性)

本発明の潤滑組成物は、会合性重合体の混合に起因しており、前記重合体は、会合によって潤滑油の粘度を増加させる特性を示す。本発明による潤滑組成物は、これらの結合または架橋が熱可逆的であるという利点を示す、そして任意に、会合度または架橋度を、補足で追加されるジオール化合物の添加によって制御することができる。さらに、本発明による潤滑組成物は、改善された熱安定性、改善された粘度指数、改善された酸化安定性、改善されたサイクル品質、および長期にわたる性能品質の良好な再現性を示す。

【0382】

当業者は、温度上昇により粘度が増加する所望の潤滑組成物を得るため、および、組成物の粘度とそのレオロジー的挙動を調整するために、組成物の種々の構成要素のパラメータをどのように調節すればよいのかについて理解できる。

【0383】

(潤滑組成物の粘度を調整する方法)

本発明の別の主題は、潤滑組成物の粘度を調整する方法であり、少なくとも以下を含む：

- 少なくとも1種の潤滑油、少なくとも1種の楕型ポリジオール共重合体A1、および、少なくとも2つのボロン酸エステル官能基を有し、前記ポリジオール共重合体A1と少なくとも1つのエステル交換反応により会合することができる少なくとも1種の化合物A2の混合に起因する潤滑組成物の準備工程、
- 任意に、少なくとも1種の外因性化合物A4を前記潤滑組成物へ添加する工程、
- 任意に、ボロン酸ジエステルおよびボロン酸トリエステルから選ばれた少なくとも1種の外因性化合物A5を前記潤滑組成物へ添加する工程。

【0384】

本発明では、「潤滑組成物の粘度を調整する」とは、潤滑組成物の使用温度の変化に応じて粘度を適応させること (adaptation of the viscosity) を意味する。これは、上に定義される外因性化合物A4および／またはA5を加えることにより達成される。外因性化合物A4および／またはA5により、2つのポリジオールA1およびポリ (ボロン酸エステル) 共重合体A2の会合度および架橋度を制御することが可能になる。そのような方法は、特許文献3 (WO 2016/113229) に詳細に記載される。

【0385】

(本発明による他の主題)

本発明の別の主題は、機械部品を潤滑するための上に定義される潤滑組成物の使用である。

【0386】

以下の記載では、パーセンテージは潤滑組成物の全重量に対する重量%で表現される。

【0387】

本発明の組成物はピストン、リング、ライナシステムなどのエンジンで従来から使用される部品の表面を潤滑するために使用することができる。

【0388】

したがって、本発明の別の主題は、少なくともエンジンを潤滑するための組成物であり、前記組成物は、以下の混合に起因する組成物を含み (特に本質的に、以下の混合に起因する組成物から構成され)：

- 85重量%～99.9重量% (好ましくは92重量%～99重量%) の潤滑油、および
- 0.1重量%～15重量% (好ましくは1重量%～8重量%) の混合物であって、上に定義される少なくとも1種の楕型共重合体A1および少なくとも1種のボロン酸エステル共重合体A2の混合物；および
- 任意に、0.001重量%～0.1重量%の上に定義される少なくとも1種の外因性

化合物 A 4 ;

— 任意に、0.001重量%~0.1重量%の上に定義される少なくとも1種の外因性化合物 A 5 ;

前記組成物は、ASTM D445 基準によって測定された100℃での動粘度が3.8~26.1cStであり;

前記重量パーセントは、前記組成物の全重量に対する値として表されている。

1つの実施形態では、本発明の主題は、少なくともエンジンを潤滑するための組成物であり、前記組成物は、以下の混合に起因する組成物を含み（特に本質的に、以下の混合に起因する組成物から構成され）:

— 80重量%~99重量%の潤滑油、および

— 0.1重量%~15重量%の混合物であって、上に定義される少なくとも1種の共重合体 A 1 および少なくとも1種のボロン酸エステル共重合体 A 2 の混合物; および

— 任意に、0.001重量%~0.1重量%の上に定義される少なくとも1種の外因性化合物 A 4 ;

— 0.5重量%~15重量%の、洗浄剤、耐摩耗添加剤、極圧剤、付加的な酸化防止剤、腐食抑制剤、粘度指数向上ポリマー、流動点向上剤、消泡剤、増粘剤、分散剤、摩擦調整剤およびそれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の機能性添加剤;

前記組成物は、ASTM D445 基準によって測定された100℃での動粘度が3.8~26.1cStであり;

前記重量パーセントは、前記組成物の全重量に対する値として表されている。

【0389】

潤滑油、櫛型共重合体 A 1、ボロン酸エステル化合物 A 2 および外因性化合物 A 4 および/または A 5 の定義および好ましい態様は、少なくともエンジンを潤滑するための組成物にも適用される。

【0390】

本発明の別の主題は、少なくともトランスミッション（例えば、マニュアルまたは自動ギアボックスなど）を潤滑するための組成物である。

【0391】

したがって、本発明の別の主題は、少なくともトランスミッションを潤滑するための組成物であり、前記組成物は、以下の混合に起因する組成物を含み（特に本質的に、以下の混合に起因する組成物から構成され）:

— 50重量%~99.5重量%の潤滑油、および

— 0.5重量%~50重量%の混合物であって、上に定義される少なくとも1種の共重合体 A 1 および少なくとも1種のボロン酸エステル共重合体 A 2 の混合物; および

— 任意に、0.001重量%~0.5重量%の上に定義される少なくとも1種の外因性化合物 A 4 ;

— 任意に、0.001重量%~0.5重量%の上に定義される少なくとも1種の外因性化合物 A 5 ;

前記組成物は、ASTM D445 基準によって測定された100℃での動粘度が4.1~41cStであり、

前記重量パーセントは、前記組成物の全重量に対する値として表されている。

本発明の1つの実施形態では、少なくともトランスミッションを潤滑するための組成物であり、前記組成物は、以下の混合に起因する組成物を含み（特に本質的に、以下の混合に起因する組成物から構成され）:

— 45重量%~99.39重量%の潤滑油、および

— 0.5重量%~50重量%の混合物であって、上に定義される少なくとも1種の櫛型共重合体 A 1 および少なくとも1種のボロン酸エステル共重合体 A 2 の混合物; および

— 任意に、0.001重量%~0.5重量%の上に定義される少なくとも1種の外因性化合物 A 4 ;

— 任意に、0.001重量%~0.5重量%の上に定義される少なくとも1種の外因性

10

20

30

40

50

化合物 A 5 ;

ー 0.1 重量% ~ 1.5 重量% の、洗浄剤、耐摩耗添加剤、極圧剤、付加的な酸化防止剤、耐食添加剤、粘度指数向上ポリマー、流動点向上剤、消泡剤、増粘剤、分散剤、摩擦調整剤およびそれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の機能性添加剤 ;

前記組成物は、ASTM D 445 基準によって測定された 100 °C での動粘度が 4.1 ~ 41 cSt であり、

前記重量パーセントは、前記組成物の全重量に対する値として表されている。

【0392】

潤滑油、共重合体 A 1、ボロン酸エステル共重合体 A 2 および外因性化合物 A 4 および A 5 の定義および好ましい態様は、少なくともトランスミッションを潤滑するための組成物にも適用される。

10

【0393】

本発明の組成物は、軽量乗り物 (light vehicle)、重量物運搬乗り物 (heavy-duty vehicle) だけでなく、船のエンジンまたはトランスミッションに使用することができる。

【0394】

本発明の別の主題は、少なくとも機械部品 (特に少なくともエンジン、少なくともトランスミッション) の潤滑のための方法であり、前記方法は、上に定義される少なくとも 1 つの潤滑組成物と前記機械部品を接触させる工程を含む。

【0395】

潤滑油、共重合体 A 1、ボロン酸エステル共重合体 A 2、および必要に応じて、外因性化合物 A 4 および A 5 の定義および好ましい態様は、少なくとも機械部品の潤滑のための方法にも適用される。

20

【実施例】

【0396】

次の実施例は本発明を示すが、本発明を制限するものではない。

(1 ジオール官能基を有する櫛型共重合体 A 1 の合成)

(1.1 : モノマーの合成)

(1.1.1 ジオール官能基を有するモノマー M 1)

ジオール官能基を有するメタクリル酸エステルモノマーの合成は、以下のプロトコルによって 3 つの工程 (第 1、2 および 3 工程) で行われる :

30

【0397】

(第 1 工程)

1, 2, 6-ヘキサントリオール (1, 2, 6-HexTri) 42.1 g (314 mmol) が 1 リットルの丸底フラスコへ導入される。モレキュラーシーブ (4 Å) 5.88 g が加えられ、続いてアセトン 570 mL が加えられる。p-トルエンスルホン酸 (pTSA) 5.01 g (26.3 mmol) が続いて徐々に加えられる。反応媒体は常温で 24 時間攪拌される。その後 NaHCO₃ 4.48 g (53.3 mmol) が加えられる。反応媒体はろ過前に 3 時間常温で攪拌される。その後、濾液は、白色結晶の懸濁液が得られるまでロータリーエバポレータを使用して、真空下で濃縮される。その後、水 500 mL 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 300 mL で 4 回抽出される。有機相は組み合わせられ、MgSO₄ により乾燥される。その後、溶剤は、ロータリーエバポレータを使用して、真空下 25 °C で完全に蒸発される。

40

【0398】

(第 2 工程)

このように得られた生成物 5.01 g (28.8 mmol) が 1 リットルの丸底フラスコへ導入される。DIPEA 4.13 g (31.9 mmol) および DMAP 37.9 mg (0.31 mmol) が丸底フラスコへ導入され、続いてメタクリル酸無水物 5.34 g (34.6 mmol) が丸底フラスコへ導入される。その後、丸底フラスコは常温で 24 時間攪拌される。続いて、メタノール 0.95 g (29.7 mmol) がこの溶液に加えられ、丸底フラスコはさらに 1 時間攪拌された。その後、生成物はヘキサン 40 mL に

50

溶解される。有機相は、続いて水 25 mL で連続的に洗浄され、0.5 M 塩酸水溶液 25 mL で 3 回、0.5 M の NaOH 水溶液 25 mL で 3 回、そして水 25 mL で再び洗浄される。有機相は、MgSO₄ により乾燥され、ろ過後、ロータリーエバポレータを使用して、真空下で濃縮されて、淡黄色液体を得る。

【0399】

(第3工程)

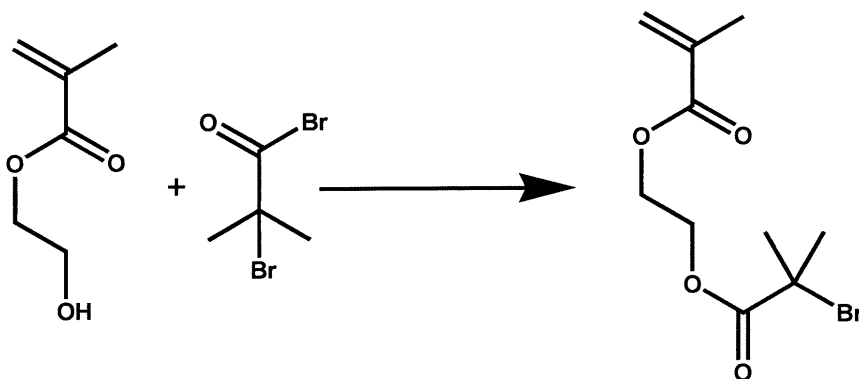
このように得られた生成物 17.23 g (71.2 mmol) を 1 リットルの丸底フラスコへ導入する。水 90 mL およびアセトニトリル 90 mL が底フラスコへ導入され、続いて酢酸 59.1 mL (159 mmol) が丸底フラスコへ導入される。その後、丸底フラスコは、アセトンの除去を促進するために緩やかに窒素を流してバブリングしつつ、30℃で24時間攪拌される。このように得られた溶液は、酢酸エチル 30 mL で 6 回抽出される。有機相は、続いて 0.5 M の NaOH 水溶液 30 mL で 5 回、およびその後水 30 mL で 3 回連続的に洗浄される。有機相は、MgSO₄ 上で乾燥され、ろ過され、その後、ロータリーエバポレータを使用して真空下で濃縮されて、淡黄色液体を得る。その特性は以下のとおりである：

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 6.02 (singlet, 1H), 5.49 (singlet, 1H), 4.08 (triplet, J = 6.4 Hz, 1H), 3.65-3.58 (multiplet, 1H), 3.57-3.50 (multiplet, 3H), 3.35 (split doublet, J = 7.6 Hz, and J = 11.2 Hz, 1H), 1.86 (split doublet, J = 1.2 Hz, and J = 1.6 Hz, 3H), 1.69-1.31 (multiplet, 6H).

【0400】

(1.1.2 臭素化されたモノマー (分岐モノマー) の合成)

【化52】



スキーム 11：臭素化されたモノマーの合成

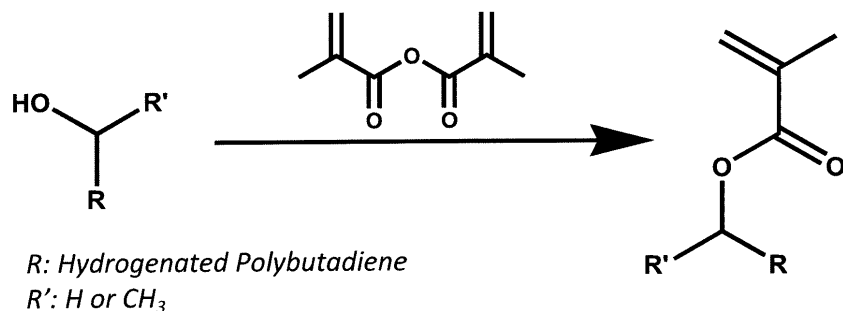
メタクリル酸ヒドロキシエチル 7 mL (58 mmol)、ピリジン 5.4 mL (66 mmol) およびジクロロメタン 75 mL が、250 mL の丸底フラスコへ導入される。その後、丸底フラスコは、セプタムを使用し密閉され、30 分間の N₂ バブリングにより脱気され、その後、氷水浴に静置される。続いて 2-ブロモ-2-メチルプロピオニルブロミド 7.7 mL (64 mmol) を、およそ 15 分間かけて反応混合物に滴下する。丸底フラスコを、6 時間攪拌する。白色の沈殿物が反応中に形成される。続いて、その液体は、固体を除去するためにろ過される。固体はジクロロメタン 10 mL で 2 回洗浄される。有機相は、蒸留水 100 mL で 2 回、10% NaHCO₃ 溶液 100 mL で 2 回、飽和 NaCl 溶液 100 mL で 2 回洗浄される。その後、有機相は MgSO₄ により乾燥され、ロータリーエバポレータを使用して溶媒を除去する。鮮黄色液体 11.6 g が得られる (収率 72%)。

¹H NMR (CDCl₃): δ: 6.05 ppm (m, 1H), 5.52 ppm (m, 1H), 4.35 ppm (m, 4H), 1.87 ppm (m, 3H), 1.85 ppm (s, 6H).

【0401】

(1.1.3 メタクリル酸のオレフィンマクロモノマー (モノマー M6-A) の合成)

【化 5 3】



10

スキーム 12 : オレフィン系モノマーの合成

K r a s o l H L B H 5 0 0 0 M (クレイバレー製) 58.8 g (11.6 mmol) がジクロロメタン (DCM) 150 g に溶解される。メタクリル酸無水物 11.9 g (77.3 mmol)、4-ジメチルアミノピリジン 56.2 mg (0.47 mmol) およびトリメチルアミン 7.37 g (76 mmol) が、続いて加えられる。溶液が常温で 24 時間攪拌される。この溶液は、0.5 M 水酸化ナトリウム水溶液で 2 回、次に 0.5 M 塩酸水溶液で 2 回、最後に蒸留水で 2 回洗浄される。有機相は MgSO_4 により乾燥され、次に、溶剤がロータリーエバポレータを使用して蒸発される。生成物は、テトラヒドロフラン (THF) に溶解され、続いてアセトンにより連続的に 3 回沈殿 (各沈殿の前に THF で再溶解される) させる。生成物は 50 °C で 18 時間真空下で乾燥される。このようにして無色・半透明の強粘液が得られる。K r a s o l (メタクリル酸エステルを与えるアルコール) の定量官能化は、 ^1H NMR によって 3.8 ~ 4.1 ppm の間のピークの完全な消失により確認され、これは K r a s o l のアルコール官能基に関する α 位のプロトンに特有である。

20

【0402】

^1H NMR (CDCl_3): δ : 6.05 ppm (m, 1H), 5.52 ppm (m, 1H), 5.1-4.9 ppm (m, 1H), 1.94 ppm (s, 3H), 2.05-0.48 ppm (1020H), traces of DCM (5.29 ppm), THF (3.75 ppm; 1.84 ppm), and acetone (2.17 ppm).

【0403】

30

(1.1.4 末端スチレン官能基を有するオレフィンマクロモノマー (モノマー M6-BOLF1500-St) の合成)

末端スチレン官能基を有するオレフィンマクロモノマー (OLF1500-St) の合成は、次のプロトコルによって 2 工程 (スキーム 13 と 14) で行われる:

【0404】

(第 1 工程)

4-ビニル安息香酸 (4-VBA) 4.0 g (27 mmol) が、無水ジクロロメタン (DCM) 110 mL 中に触媒量 (15 滴) の無水ジメチルホルムアミド (DMF) とともに溶解される。塩化オキサリル 5.8 mL (67 mmol) が、続いて溶液に加えられる。反応混合物は常温で 2 時間攪拌される。減圧下で溶剤を蒸発した後、得られた黄色の液体は、2 時間真空下で乾燥される。

40

【0405】

(第 2 工程)

末端に一級アルコール官能基を有し、数平均モル質量 M_n 1500 g/mol を示すオレフィン共重合体 OLF1500-OH 2.64 g (1.76 mmol)、および NEt_3 3.8 mL (27.5 mmol) が、無水 DCM 50 mL に溶解され、混合物は氷浴を使用して、約 0 °C に静置される。第 1 工程で得られた 4-ビニルベンゾイルクロリド (27 mmol) の DCM 30 mL の溶液が、続いて反応混合物におよそ 25 分かけて滴下される。その混合物は、氷浴中で 1 時間、その後常温で 24 時間、攪拌される。過剰量の 4-ビニルベンゾイルクロリドは、水 10 mL を加え、反応混合物を 1 時間攪拌することに

50

よって中和される。次いで、反応混合物は、1 M HCl 溶液 100 mL で 3 回、1 M NaOH 溶液 100 mL で 2 回、塩化ナトリウム水溶液 100 mL で 1 回連続的に洗浄される。有機相を $MgSO_4$ により乾燥し、得られた明瞭な黄色の溶液は、塩基性アルミナカラムを通してろ過される。DCM の蒸発および真空下での乾燥により、淡黄色油 2.80 g (97.6%) が得られ、その特性は以下のとおりである：

^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ : 8.00 (multiplet, 2H), 7.46 (split doublet, $J = 1.5$ Hz, and $J = 8.3$ Hz, 2H), 6.75 (split doublet, $J = 12.0$ Hz, and $J = 17.5$ Hz, 1H), 5.86 (split doublet, $J = 0.8$ Hz, and $J = 17.7$ Hz, 1H), 5.38 (doublet, $J = 11.0$ Hz, 1H), 4.41-4.28 (multiplet, 2H), 1.83-0.52 (multiplet, 961H).

【0406】

(1.1.5. 1, 2-ドデカンジオールで縮合したボロン酸エステルモノマー (mEB-C₁₂) の合成)

このモノマーは、特許文献 3 (WO2016/113229) (実施例の部分のセクション 2.1) に記載されたプロトコルによって得られる。

【0407】

(1.2: 共重合体の合成方法)

本発明の櫛型共重合体 A1 は、特許文献 1 (WO2015/110642)、特許文献 2 (WO2015/110643) および特許文献 3 (WO2016/113229) に記載された合成方法により得られ、必要に応じて、本出願に記載される方法で補足される。

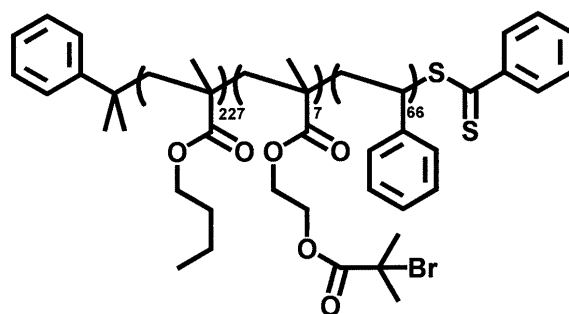
【0408】

数平均モル質量および分子量分布は、ポリ(メタクリル酸メチル)を基準とし、溶離液として THF を使用して、サイズ排除クロマトグラフィーによって得られる。

【0409】

(1.2.1 臭素化された主鎖 (臭素化されたバックボーン 1) の合成)

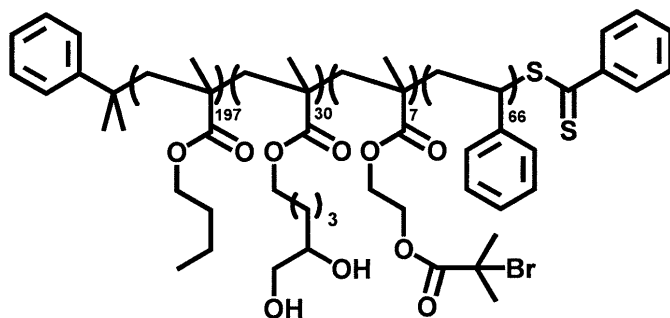
【化 54】



1.1.2 (スキーム 11) のプロトコルに記載された、臭素 0.50 g (1.8 mmol) で処理されたモノマー、メタクリル酸ブチル 8.52 g (59.9 mmol)、スチレン 1.14 g (11.0 mmol)、クミルジチオベンゾエート 35.8 mg (0.13 mmol)、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 6.3 mg (0.04 mmol) およびアニソール 5 g が、50 mL のシュレンクチューブへ導入される。反応媒体を攪拌し、窒素を 30 分間バブリングして通すことにより脱気して、65 °C で 16 時間静置する。ポリマーは、メタノールにより連続的に 3 回沈殿することにより分離され、次いで、真空下 50 °C で 16 時間乾燥される。数平均モル質量 (M_n) 38000 g/mol、分子量分布 (D) 1.2 および数平均重合度 (DP_n) 約 300 を示す共重合体得られる。このように得られたポリマーは、臭素化されたメタクリル酸エステルモノマーを約 2.3 mol% (約 5 重量%) 含んでいる。これらの値は、ポリ(メタクリル酸メチル) (PMMA) を基準とし、溶離液として THF を使用するサイズ排除クロマトグラフィーにより、および共重合中のモノマーの転化率をモニタリングすることによって、それぞれ得られる。

【0410】

(1. 2. 2 臭素化された主鎖 (臭素化されたバックボーン 2) の合成)
【化 5 5】



10

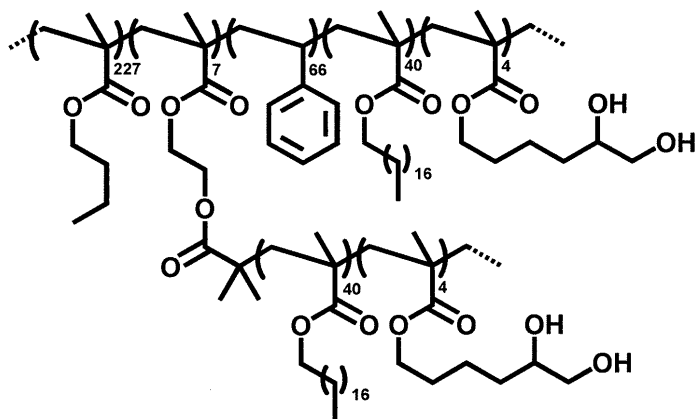
1. 1. 2 (スキーム 11) のプロトコルの記載により得られた臭素 0. 50 g (1. 8 mmol) で処理されたモノマー、メタクリル酸ブチル 7. 45 g (52. 4 mmol)、1. 1. 1 のプロトコルの記載により得られたメタクリル酸 5, 6-ジヒドロキシヘキシル 1. 46 g (7. 2 mmol)、スチレン 1. 13 g (10. 8 mmol)、クミルジチオベンゾエート 35. 8 mg (0. 13 mmol)、AIBN 6. 3 mg (0. 04 mmol) およびアニソール 5 g が、50 mL のシュレンクチューブへ導入される。反応媒体を攪拌し、窒素を 30 分間バブリングして通すことにより脱気して、65 °C に 16 時間静置される。ポリマーは、メタノールにより連続的に 3 回沈殿することにより分離され、次いで、真空下 50 °C で 16 時間乾燥される。数平均分子量 M_n 46000 g/mol、分子量分布 (D) 1. 2、および数平均重合度 (DP_n) 約 300 を示す共重合体

20

【0411】

(1. 2. 3 楕型ポリジオール共重合体 CPD i o l - 1 の ATRP による合成)

【化 5 6】



30

40

上に記載されたプロトコルによって得られた臭素化されたバックボーン 1 (臭素化されたモノマー 87 μ mol およびジチオベンゾエート約 12 μ mol) 520 mg、メタクリル酸ステアリル 13. 4 g (39. 5 mmol)、セクション 1. 1. 1 に記載されたプロトコルによって得られたメタクリル酸 5, 6-ジヒドロキシヘキシル 0. 91 g (4. 5 mmol)、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 3 g およびアニソール 10 g が、50 mL のシュレンク丸底フラスコへ導入される。平行して、2, 2'-ビピリジン 52 mg (333 μ mol)、銅 (II) ジブロミド (CuBr_2) 5 mg (20 μ mol) および CuBr 21 mg (147 μ mol) が、DMF 2 g にサンプルチューブ中で溶解され、次いでセプタムを使用して密閉される。フラスコとサンプルチューブは 30 分間溶液に窒素バブリングを行うことにより脱気される。サンプルチューブに含まれる溶液

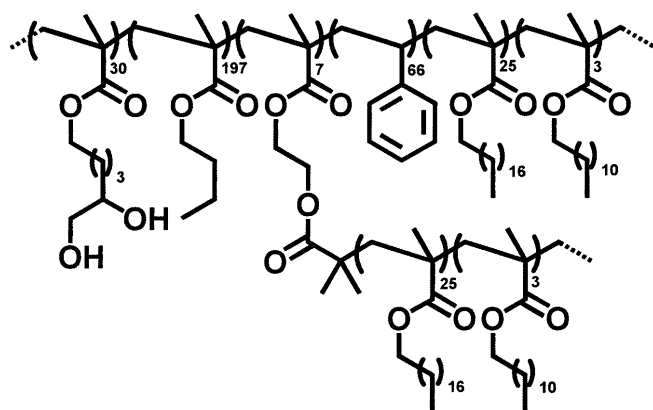
50

は取出され、その後、シリンジを使用して丸底フラスコへ注入される。その後、丸底フラスコはサーモスタットで制御された油浴に60℃で7時静置される。その溶液は、続いて、銅を除去するために塩基性アルミナカラムを通してろ過される。最終的に、ポリマーはメタノールにより連続的に3回沈殿することによって分離され、次いで、真空中50℃で20時間乾燥される。数平均モル質量 $M_n 105000 \text{ g/mol}$ 、および分子量分布 $D 1.5$ を示す共重合体を得られる。これらの値は、PMMAを基準とし、溶離液としてTHFを使用するサイズ排除クロマトグラフィーにより得られる。 ^1H NMRによって決定されたモノマーの転化率によれば、ペンダント鎖は、数平均重合度 DP_n 約40である。

【0412】

(1. 2. 4 楕型ポリジオールBBのATRPによる合成)

【化57】

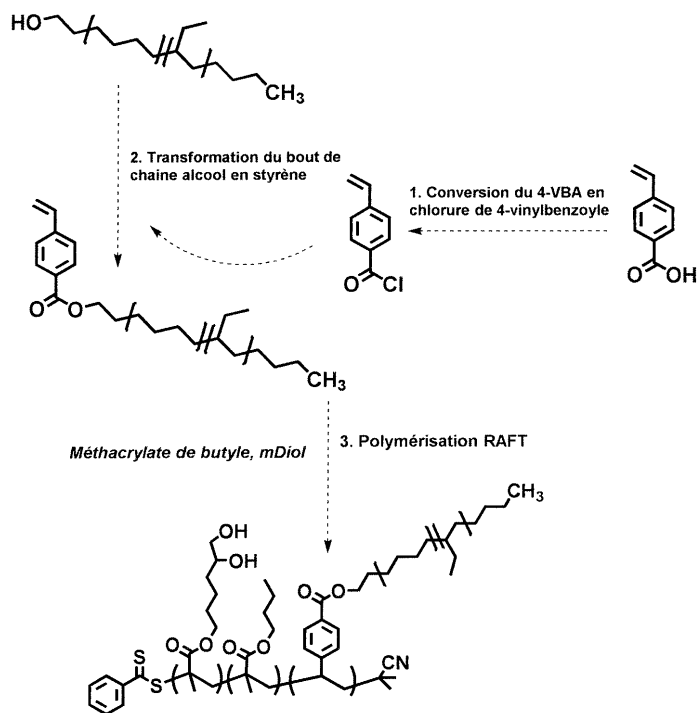


上に記載されたプロトコルによって得られた、臭素化されたバックボーン2（臭素化されたモノマー84 μmol 、ジチオベンゾエート約12 μmol ）522 mg、メタクリル酸ステアリル9.22 g（27.2 mmol）、メタクリル酸ラウリル0.80 g（3.1 mmol）およびアニソール6.8 gが、50 mLのシュレンク丸底フラスコへ導入される。平行して、2, 2'-ビピリジン48 mg（308 μmol ）、 CuBr_2 4 mg（18 μmol ）および CuBr 19 mg（133 μmol ）がサンプルチューブ中のDMF 3.3 gに溶解され、セプタムを使用して密閉される。フラスコとサンプルチューブは30分間溶液に窒素バブリングを行うことにより脱気される。サンプルチューブに含まれる溶液は取出され、その後、シリンジを使用して、丸底フラスコへ注入される。その後、丸底フラスコはサーモスタットで制御された油浴に60℃で6.3時間静置される。その溶液は、続いて、銅を除去するために塩基性アルミナカラムを通してろ過される。最終的に、ポリマーはメタノールにより連続的に3回沈殿することによって分離され、次いで、真空中50℃で20時間乾燥される。数平均モル質量 $M_n 210000 \text{ g/mol}$ 、および分子量分布 $D 1.6$ を示す共重合体を得られる。これらの値は、PMMAを基準とし、溶離液としてTHFを使用するサイズ排除クロマトグラフィーにより得られる。 ^1H NMRによって決定されたモノマーの転化率によれば、ペンダント鎖は、数平均重合度 DP_n 約30ユニットである。

【0413】

(1. 2. 5 メタクリル酸ブチル、ジオール官能基を有するメタクリル酸エステル、およびオレフィンマクロモノマーOLF1500-Stの楕型共重合体（CPDiol-2）の合成)

【化 5 8】



スキーム 1 3

主鎖中にジオール官能基を有する櫛型共重合体 C P D i o l - 2 の合成は、以下のプロトコル（上記スキーム 1 3）によって行われる。

【0 4 1 4】

メタクリル酸ブチル（BMA）2.50 g（17.5 mmol）、ジオール官能基を有するメタクリル酸エステルモノマー 0.18 g（0.89 mmol）、セクション 1.1.4 に記載のプロトコルによって得られたオレフィンマクロモノマー M 6 - B - O L F 1 5 0 0 - S t 0.89 g（0.93 mmol）、R A F T（連鎖）移動剤 2 - シアノ - 2 - プロピルベンゾジチオエート（C P B D）9.3 mg（0.04 mmol）、アゾビスイソブチロニトリル（A I B N）2.8 mg（0.02 mmol）、およびアニソール 3.6 mL が、25 mL のシュレンクチューブへ導入される。反応媒体は攪拌され、そして窒素を 30 分間バブリングして通すことにより脱気され、65 °C で 19 時間静置される。

【0 4 1 5】

19 時間の重合後、シュレンクチューブは重合を停止させるために氷浴に置かれる。ポリマーは、氷浴を使用して冷却されたメタノールにより連続的に 2 回沈殿することによって分離され、濾過され、真空下 50 °C で一晚乾燥される。このように得られた共重合体は、数平均分子量（Mn）65500 g/mol、分子量分布（D）1.25 および数平均重合度（D P n）350 を示す。先の 2 つの値はポリ（メタクリル酸メチル）を基準とし、T H F を溶離液として使用したサイズ排除クロマトグラフィーによって得られ、D P n は、重合中のモノマーの転化率を ¹H NMR でモニタリングすることによって得られる。

【0 4 1 6】

4.5 mol % のジオール繰り返し単位（4.6 重量%）、および 6.8 mol % のペナント鎖である O L F 1 5 0 0 - O C P 鎖（3.2 重量%）を含むポリ（メタクリル酸ブチル - c o - メタクリル酸アルキルジオール - c o - M 6 - B - O L F 1 5 0 0 - S t）共重合体 C P D i o l - 2 が得られる。側鎖の平均長は 10.9 個の炭素原子である。

【0 4 1 7】

（1.2.6 メタクリル酸ブチル、オレフィンマクロモノマー M 6 - B - O L F 1 5 0

10

20

30

40

50

オレフィンマクロモノマーM6-B-OLF1500-Stおよびペンダントポリジオール重合体鎖を含む櫛型共重合体(CPDio1-3)の合成が、以下のプロトコル(下記スキーム14)によって実行される:

[illegible]

Polymérisation RAFT



Squelette M6-B-OLF1500-St-co-xanthate

1. *n*-butylamine
2. 1,6-hexanediol diacrylate

Squelette M6-B-OLF1500-St-co-acrylate

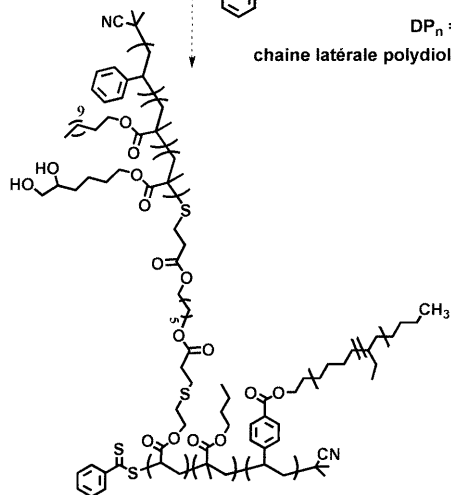
Squelette M6-B-OLF1500-St-co-acrylate



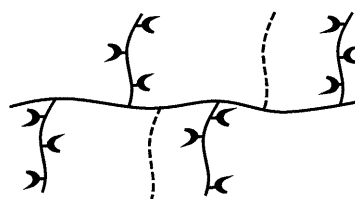
 chaine latérale polydiol

$$DP_n = 27$$

chaîne latérale polydiol



Copolymère en peigne CPDiol-3



Copolymère en peigne CPDiol-3

40

【 0 4 1 8 】

(1. 2. 6. 1 オレフィンマクロモノマーM6-B-OLF1500-Stおよびメタクリル酸2-(キサントゲン酸)エチルを含む主鎖(M6-B-OLF1500-St-co-キサントゲン酸バックボーン)の合成)

メタクリル酸ブチル4.00g(28.1mmol)、オレフィンマクロモノマーM6-B-OLF1500-Stを1.30g(1.36mmol)、メタクリル酸2-(キサントゲン酸)エチル(XEMA; R. Nicolay, Macromolecules, "Synthesis of Well-Defined Polythiol Copolymers by RAFT Polymerization", 2012, 45, 821-827に記載されたプロトコルによって合成される)1.06g(4.52mmol)、RAFT(連鎖)移動剤2-シアノ-2-プロピルベンゾジチオエート(CPBD)16.4mg(0.074mmol)、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)4.8mg(0.030mmol)およびアニソール6.4mLが、50mLのシュレンクチューブへ導入される。反応媒体は撹拌され、その後窒素を30分間バブリングして通すことにより脱気され、65℃で20.5時間静置される。

10

【0419】

20.5時間の重合後、重合を停止させるためにシュレンクチューブを氷浴に置く。ポリマーは、氷浴を使用して冷却されたメタノールにより連続的に2回沈殿することによって分離され、濾過され、真空下50℃で一晩乾燥される。このように得られた共重合体は、数平均モル質量(Mn)80600g/mol、分子量分布(D)1.61および数平均重合度(DPn)350を示す。先の2つの値はポリ(メタクリル酸メチル)を基準とし、THFを溶離液として使用したサイズ排除クロマトグラフィーによって得られ、DPnは、重合中のモノマーの転化率を¹H NMRでモニタリングすることによって得られる。

20

【0420】

7.9mol%のメタクリル酸2-(キサントゲン酸)エチル繰り返し単位(9.5重量%)、および5.6mol%のペンダント鎖であるOLF1500-OC鎖(27重量%)を含むポリ(メタクリル酸ブチル-co-メタクリル酸2-(キサントゲン酸)エチル-co-M6-B-OLF1500-St)共重合体「M6-B-OLF1500-St-co-キサントゲン酸バックボーン」が得られる。

【0421】

(1. 2. 6. 2 オレフィンマクロモノマーM6-B-OLF1500-Stおよびペンダントアクリル酸官能基を含む主鎖(M6-B-OLF1500-St-co-アクリル酸エステルバックボーン)の合成)

30

「M6-B-OLF1500-St-co-キサントゲン酸バックボーン」共重合体のキサントゲン酸官能基が、続いてジアクリル酸1,6-ヘキサジオールを用いたマイケル付加により、以下のプロトコルによってアクリル酸エステルに変換される：

【0422】

「M6-B-OLF150-St-co-キサントゲン酸バックボーン」3.70g(XEMA官能基1.50mmol)が、250mLのシュレンクチューブへ導入され、THF:DMF=1:1(体積比)の混合溶媒35mLに溶解される。n-ブチルアミン0.44g(6.00mmol)およびトリブチルホスフィン3滴が、シュレンクチューブへ導入される。反応媒体は窒素を10分間バブリングして通すことにより脱気され、その後、常温で2時間撹拌される。続いて、ジアクリル酸1,6-ヘキサジオールのTHF(3mL)溶液6.79g(30.0mmol)が導入され、反応媒体は常温で48時間撹拌される。

40

【0423】

反応媒体は、続いて真空下で濃縮され、ポリマーは氷浴を使用して冷却されたメタノールにより連続的に3回沈殿することによって分離され、濾過され、真空下50℃で一晩乾燥される。このように得られた共重合体は、ポリ(メタクリル酸メチル)を基準とし、THFを溶離液として使用したサイズ排除クロマトグラフィーによって得られた数平均モル質量(Mn)60100g/mol、分子量分布(D)1.65を示す。

50

【0424】

¹H NMR測定により、5.1mol%のペンダント鎖であるアクリル酸エステル官能基を有する繰り返し単位（9.4重量%）、および5.6mol%のペンダント鎖であるOLF1500-OCp鎖（27重量%）を含む「M6-B-OLF1500-St-co-アクリル酸エステルバックボーン」共重合体が得られる。

【0425】

（1.2.6.3 メタクリル酸ラウリル、スチレン、およびジオール官能基を有するメタクリル酸エステルの共重合による側鎖前駆体（ポリジオール側鎖）の合成）

以下のプロトコル（上記スキーム14）によって、オレフィンマクロモノマーM6-B-OLF1500-Stおよびペンダントポリジオールポリマー鎖を含む櫛型共重合体（CPDiol-3）のペンダントポリジオールポリマー鎖が調製される。

10

【0426】

メタクリル酸ラウリル（LMA）8.00g（31.4mmol）、スチレン0.54g（5.24mmol）、ジオール官能基を有するメタクリル酸エステルモノマー1.86g（9.17mmol）、RAFT（連鎖）移動剤PPBD290mg（1.31mmol）、AIBN10.8mg（0.066mmol）およびアニソール3.6mLが、50mLのシュレンクチューブへ導入される。反応媒体は攪拌され、そして窒素を30分間バブリングして通すことにより脱気され、65℃で24時間静置される。

【0427】

24時間の重合後、重合を停止させるためにシュレンクチューブを氷浴に置く。ポリマーは、氷浴を使用して冷却されたメタノールにより沈殿させ、上澄みの沈降により分離し、真空下50℃で一晩乾燥させる。このように得られた共重合体は、数平均モル質量（M_n）9850g/mol、分子量分布（D）1.27、および数平均重合度（DP_n）27を示す。先の2つの値はポリ（メタクリル酸メチル）を基準とし、THFを溶離液として使用したサイズ排除クロマトグラフィーによって得られ、DP_nは、重合中のモノマーの転化率を¹H NMRでモニタリングすることによって得られる。

20

【0428】

「ポリジオール側鎖」である、ポリ（メタクリル酸ラウリル-ジオール官能基を有するメタクリル酸エステルモノマー-co-スチレン）が得られ、前記コポリマーは、20mol%のジオール繰り返し単位（18重量%）、67mol%のメタクリル酸ラウリル繰り返し単位（76重量%）、および13mol%のスチレン繰り返し単位（6.0重量%）を有している。

30

【0429】

（1.2.6.4 オレフィンマクロモノマーM6-B-OLF1500-Stおよびペンダントポリジオールポリマー鎖を含む櫛型共重合体（CPDiol-3）の合成）

1.2.6.3に述べられていたプロトコルによって調製された「ポリジオール側鎖」共重合体1.07g（0.12mmol）が、100mLのシュレンクチューブへ導入され、THF：DMF=2：1（体積比）の混合溶媒10mLに溶解される。n-ブチルアミン65mg（0.88mmol）およびトリブチルホスフィン3滴が、溶液に加えられる。反応媒体は窒素を5分間バブリングして通すことにより脱気され、常温で2時間攪拌される。続いて、1.2.6.2に述べられていたプロトコルによって調製された「M6-B-OLF1500-St-co-アクリル酸塩バックボーン」1.70g（アクリル酸エステル官能基0.43mmol）がTHF：DMF=2：1（体積比）の混合溶媒20mLに溶解された溶液が、窒素雰囲気下で反応混合物に加えられる。続いて、反応混合物は、40℃で40時間静置される。

40

【0430】

40時間の反応後に、エタントール125mg（2.03mmol）が反応媒体に加えられ、常温で4時間攪拌される。

【0431】

オレフィンマクロモノマーM6-B-OLF1500-Stおよびペンダントポリジオ

50

ールポリマー鎖を含む櫛型共重合体 (C P D i o l - 3) は、氷浴を使用して冷却されたメタノールにより連続的に2回沈殿させ、上澄みの沈降により分離し、真空下50℃で一晩乾燥させる。

【0432】

(1. 3: 比較例の共重合体の合成方法)

(1. 3. 1 直鎖状ポリジオール-1 (比較例のL P D i o l - 1))

直鎖状ポリジオール-1は、FR1661400またはWO2018096252A1 (実施例の部分のセクション1. 2) に記載されたプロトコルによって合成された。このポリジオールは、約10mol% (8. 6重量%) のジオール官能基を有するモノマー、37mol% のメタクリル酸ラウリル (39. 8重量%)、28mol% のメタクリル酸ステアリル (40. 1重量%)、および26mol% のスチレン (11. 5重量%) を含む。共重合体は、 $M_n 53000 \text{ g/mol}$ 、 $D1. 3$ および $D P_n 250$ を示す。これらの値は、PMMAを基準とし、溶離液としてTHFを使用したサイズ排除クロマトグラフィーにより、および共重合中のモノマーの転化率をモニタリングすることにより、それぞれ得られる。

10

【0433】

(1. 3. 2 直鎖状ポリジオール-2 (比較例のL P D i o l - 2))

直鎖状ポリジオール-2は、FR1661400またはWO2018096252A1 (実施例の部分のセクション1. 2) に記載されたプロトコルによって合成された。この共重合体は、7. 0mol% (6. 0重量%) のジオール官能基を有するモノマーを含む。平均側鎖長は10. 3個の炭素原子である。数平均モル質量は 40000 g/mol である。分子量分布は1. 46である。数平均重合度 ($D P_n$) は170である。数平均モル質量および分子量分布は、ポリ (メタクリル酸メチル) を基準として使用したサイズ排除クロマトグラフィーによって得られる。

20

【0434】

(1. 4: ボロン酸共重合体の合成方法)

(1. 4. 1 直鎖状ポリ (ボロン酸エステル) - 1 (L P B 1))

直鎖状ポリ (ボロン酸エステル) は、特許文献3 (WO2016/113229) (実施例の部分のセクション2) に記載されたプロトコルによって合成された。このポリ (ボロン酸エステル) は、約4mol% のボロン酸エステル官能基を有するモノマー (8. 1重量%)、61mol% のメタクリル酸ラウリル (69. 6重量%)、および35mol% のメタクリル酸ブチル (22. 3重量%) を含んでいる。共重合体は、 $M_n 41000 \text{ g/mol}$ 、 $D1. 3$ および $D P_n 210$ を示す。これらの値は、PMMAを基準とし、溶離液としてTHFを使用したサイズ排除クロマトグラフィーにより、および共重合中のモノマーの転化率をモニタリングすることにより、それぞれ得られる。

30

【0435】

(1. 4. 2 ランダム直鎖状ポリ (ボロン酸エステル) 共重合体 (L P B 2))

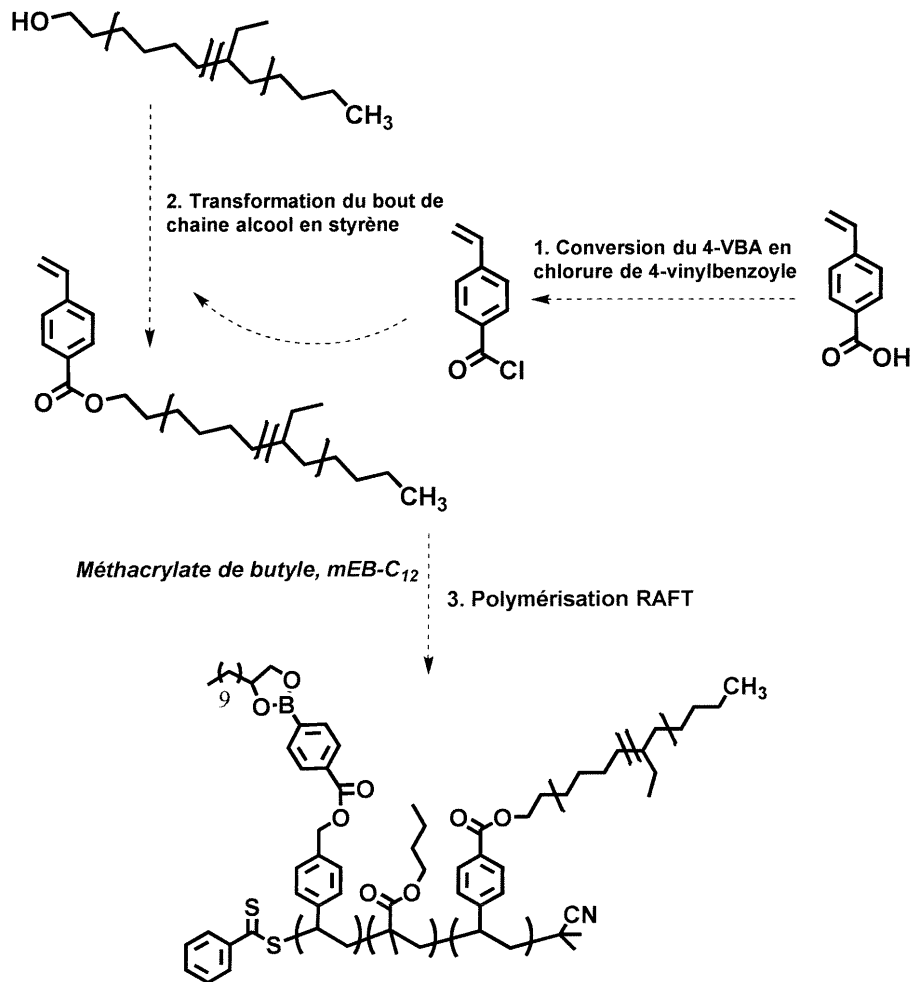
この共重合体は、6. 0mol% の $B-C_{12}E$ 繰り返し単位 (10重量%) を含む。平均側鎖長は12個の炭素原子である。数平均モル質量は 45700 g/mol である。分子量分布は1. 39である。数平均重合度 ($D P_n$) は175である。数平均モル質量および分子量分布は、ポリ (メタクリル酸メチル) を基準とし、THFを溶離液として使用したサイズ排除クロマトグラフィーによって得られる。この共重合体は、特許文献3 (WO2016/113229) の実施例の部分のセクション2に述べられていたプロトコルによって得られる。

40

【0436】

(1. 4. 3 メタクリル酸ブチル、ボロン酸 C_{12} エステル官能基を有するスチレン、およびオレフィンマクロモノマー $M6-B-OLF1500-St$ の櫛型共重合体 (P B B 2) の合成)

【化 6 0】



スキーム 15

主鎖中にボロン酸エステル官能基を有する櫛型共重合体 PBB2 の合成は、以下のプロトコルによって行われる：

【0437】

メタクリル酸ブチル (BMA) 2.50 g (17.5 mmol)、特許文献 3 (WO 2016/113229) (実施例の部分のセクション 2.1) に記載されたプロトコルによって得られた 1,2-ドデカンジオールと縮合されたボロン酸エステルモノマー (B-C₁₂Em) 0.39 g (0.87 mmol)、セクション 1.1.4 に記載されたプロトコルによって得られたオレフィンマクロモノマー M6-B-OLF1500-St 0.89 g (0.93 mmol)、RAFT (連鎖) 移動剤 2-シアノー-2-プロピルベンゾジチオエート (CPBD) 9.3 mg (0.04 mmol)、AIBN 2.8 mg (0.02 mmol) およびアニソール 3.8 mL が、25 mL のシュレンクチューブへ導入される。反応媒体は攪拌され、窒素を 30 分間バブリングして通すことにより脱気され、65 °C で 19 時間静置される。

【0438】

19 時間の重合後、重合を停止させるためにシュレンクチューブを氷浴に置く。ポリマーは、氷浴を使用して冷却されたアセトンにより沈殿させ、上澄みの沈降により分離し、その後、ペースト状のポリマー相を、真空下 50 °C で一晩乾燥させて分離される。このように得られた共重合体は、数平均モル質量 (Mn) 54800 g/mol、分子量分布 (D) 1.23 および数平均重合度 (DPn) 280 を示す。先の 2 つの値はポリ (メタクリル酸メチル) を基準とし、THF を溶離液として使用したサイズ排除クロマトグラフィーによって得られ、DPn は、重合中のモノマーの転化率を ¹H NMR でモニタリング

することによって得られる。

【0439】

5. 7mol%のB-C₁₂Em繰り返し単位(12重量%)および6. 8mol%のM6-B-OLF1500-St繰り返し単位(30重量%)を含むポリ(メタクリル酸ブチル-c-o-B-C₁₂Em-c-o-M6-B-OLF1500-St)共重合体PBB2が得られる。

【0440】

(2. 組成物の調製)

各ポリマーはグループIIIの基油に溶解され、10重量%のポリマー溶液を得る。基油中にポリマーを完全に溶解させた後、これらの溶液は、レオロジーにおいて測定される処方の調製のための母溶液として使用される。

10

【0441】

(2. 1 組成物の処方用成分)

(潤滑基油)

テストされる組成物中に使用される潤滑基油は、Yubase 4との名称でSKにより上市されている、API分類のグループIIIの油である。この油は次の特性を示す：

- ASTM D445基準によって測定された40℃での動粘度は19. 57cStであり；
- ASTM D445基準によって測定された100℃での動粘度は4. 23cStであり；
- ASTM D2270基準によって測定された粘度指数は122であり；
- DIN 51581基準によって測定されたノアック(Noack)揮発性は15重量%であり；
- ASTM D92基準によって測定された引火点は230℃であり；
- ASTM D97基準によって測定された流動点は-15℃である。

20

【0442】

(2. 2 組成物の処方)

(組成物Bの調製)

グループIII基油1. 60gおよび10重量%橢型ポリジオールCPDiol-1の母溶液0. 40gがサンプルチューブへ導入され、ボルテックスミキサーを使用して、30秒間激しく混合される。この処方は、橢型ポリジオールCPDiol-1を2重量%含んでいる。

30

【0443】

(組成物Cの調製)

グループIII基油1. 60gおよび10重量%橢型ポリジオールBBの母溶液0. 40gが、サンプルチューブへ導入され、ボルテックスミキサーを使用して、30秒間激しく混合される。この処方は、橢型ポリジオールBBを2重量%含んでいる。

【0444】

(組成物D(比較例)の調製)

グループIII基油1. 60gおよび10重量%直鎖状ポリジオール-1(LPDiol-1)の母溶液0. 40gが、サンプルチューブへ導入され、ボルテックスミキサーを使用して、30秒間激しく混合される。この処方は、直鎖状ポリジオール-1(LPDiol-1)を2重量%含んでいる。

40

【0445】

(組成物F(本発明)の調製)

グループIII基油1. 20g、10重量%橢型ポリジオールCPDiol-1の母溶液0. 40g、および10重量%直鎖状ポリ(ボロン酸エステル)-1(LPB1)の母溶液0. 40gが、サンプルチューブへ導入され、ボルテックスミキサーを使用して、30秒間激しく混合される。この処方は、橢型ポリジオールCPDiol-1を2重量%、TD 4-37、および直鎖状ポリ(ボロン酸エステル)-1(LPB1)を2重量%含

50

んでいる。

【0446】

(組成物 G (本発明) の調製)

グループ I I I 基油 1.20 g、10 重量% 楕型ポリジオール B B の母溶液 0.40 g、および 10 重量% 直鎖状ポリ (ボロン酸エステル) - 1 (L P B 1) の母溶液 0.40 g が、サンプルチューブへ導入され、ボルテックスミキサーを使用して、30 秒間激しく混合される。この処方、楕型ポリジオール B B を 2 重量%、および直鎖状ポリ (ボロン酸エステル) - 1 (L P B 1) を 2 重量% 含んでいる。

【0447】

(組成物 H (比較例) の調製)

L P B 2 のグループ I I I 基油溶液 (39.2 重量%) 0.53 g が、同じ基油 6.76 g と混合される。この混合物は、常温で 1 分間ボルテックスミキサーの中で攪拌される。得られた L P B 2 溶液は、続けて、L P D i o l - 2 のグループ I I I 基油溶液 (25.4 重量%) 0.71 g と混合される。このように得られた混合物は、常温で 2 分間ボルテックスミキサーの中で攪拌される。2.60 重量% の直鎖状コポリマー L P B 2 および 2.25 重量% の直鎖状コポリマー L P D i o l - 2 を含む溶液が得られる。

【0448】

(組成物 I (本発明) の調製)

楕型ポリジオール共重合体 C P D i o l - 2 を 0.60 g およびグループ I I I 基油 5.40 g が、フラスコへ導入される。得られた混合物は、楕型ポリジオール共重合体 C P D i o l - 2 が完全に溶解するまで、100℃で攪拌される。このようにして、10 重量% の楕型ポリジオール共重合体 C P D i o l - 2 溶液が得られる。楕型ポリ (ボロン酸エステル) 共重合体 P B B 2 を 0.60 g およびグループ I I I 基油 5.40 g が、フラスコへ導入される。このように得られた混合物は、ポリ (ボロン酸エステル) P B B 2 が完全に溶解するまで、100℃で攪拌される。このようにして、10 重量% の楕型ポリ (ボロン酸エステル) 共重合体 P B B 2 溶液が得られる。

【0449】

ポリジオール C P D i o l - 2 のグループ I I I 基油溶液 (10 重量%) 1.47 g が、同じ基油 2.94 g と混合される。この混合物は、常温で 1 分間ボルテックスミキサーの中で攪拌される。このように得られた C P D i o l - 2 溶液は、続いてポリ (ボロン酸エステル) P B B 2 のグループ I I I 基油溶液 (10 重量%) 1.47 g と混合され、常温で 2 分間ボルテックスミキサーの中で攪拌される。2.50 重量% の楕型ポリジオール共重合体 C P D i o l - 2 および 2.50 重量% 楕型ポリ (ボロン酸エステル) 共重合体 P B B 2 を含む組成物 I は、このようにして得られる。

【0450】

(組成物 J (本発明) の調製)

上で調製した楕型ポリジオール C P D i o l - 2 の溶液 (10% 重量) 1.47 g が、グループ I I I 基油 4.03 g と混合される。この混合物は、常温で 1 分間ボルテックスミキサーの中で攪拌される。このように得られた C P D i o l - 2 溶液は、続いて L P B 2 のグループ I I I 基油溶液 (39.2 重量%) 0.38 g と混合され、常温で 2 分間ボルテックスミキサーの中で攪拌される。2.50 重量% の楕型ポリジオール共重合体 C P D i o l - 2 および 2.50 重量% の直鎖状ポリ (ボロン酸エステル) 共重合体 L P B 2 を含む溶液は、このように得られる。

【0451】

(3. ポリマー溶液のレオロジー)

次式によって計算した相対粘度が、温度変化に対する系の粘度の変化を表すために選ばれた。これは、グループ I I I 基油自体が有する粘度が低下した場合でも、測定対象の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。

10

20

30

40

【数 1】

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

【0452】

(3. 1 粘度 (組成物 A-G) を測定するための機器およびプロトコル)

レオロジー特性の測定はAnton Paar社の落球式粘度計「Lovis 2000」を使用して行われた。

【0453】

実験の温度範囲にわたってグループ I I I 基油中でゲルを形成しないポリマーの処方の場合には、型番 DG 26. 7 の円筒形状を使用してレオロジー測定が行われた。粘度は、10℃～90℃の温度範囲において、剪断速度の変化に対して測定された。各温度については、系の粘度は、1～100 s⁻¹ の剪断速度の変化に対して測定された。T = 10℃、50℃および90℃において、剪断速度の変化に対して粘度の測定が行われた。その後同じプレートに置かれた測定ポイントを使用して、各温度について平均粘度を計算した。

10

【0454】

(3. 2 レオロジーで得られた結果)

組成物 B、C および D の相対粘度が、90℃、50℃および次に10℃で測定された (図9)。組成物はすべてポリマーを2重量%含んでいる。2つの櫛型ポリジオールは同様の構造を示すが、組成物 B (ペンダント鎖上にジオール官能基を有する) の相対粘度は、組成物 C (バックボーン上に官能基を有する) の相対粘度より著しく低い。組成物 D は、平均重合度約250のモノマー単位を示すポリジオールから作られる。このポリマーは、組成物 B (平均重合度約300のバックボーンを有する) のポリマーより有意に短い。しかしながら、組成物 D の相対粘度は、温度の全範囲において、組成物 B の相対粘度より有意に大きい。これは、ブラシ型ジオール重合体 (特にブラシ型のペンダント鎖がジオール官能基を含んでいる場合) は、直鎖状ジオール重合体より油の粘度に対して低い影響しか及ぼさないことを意味する。さらに、組成物 B は、組成物 C および D と比べ、温度に対する相対粘度をより大きく増加させる。

20

【0455】

組成物 F および G の相対粘度が、90℃、50℃および次に10℃で測定された (図10)。これらの2つの組成物は、冷却および続いて90℃から10℃の温度への加熱が、3サイクルにわたって行われた。組成物はいずれも、1つのサイクルから別のサイクルまで各温度で相対粘度が非常に接近している。これは、これらの処方のレオロジー的挙動が、少なくとも3サイクルにわたって再現可能であることを意味する。温度が上昇する場合、これらの2つの組成物では、相対粘度が大きく増加する。組成物 F および G は、50℃ではほぼ同じ相対粘度を示す。一方、組成物 F は10℃ではあまり粘性が高くなく、90℃では粘性がより高い。これは、特に櫛型ポリジオール BB から得られた処方と比べ、櫛型ポリジオール C P D i o l - 1 から得られた処方は、無極性油の粘性化を高めることが可能であることを意味する。

30

40

【0456】

(3. 3 粘度 (組成物 H、I および J) を測定するための機器およびプロトコル)

レオロジー測定は、Anton Paar社の応力制御クエット型 MCR 501 タイプのレオメータを使用して行われた。

【0457】

レオロジー測定は、型番 DG 26. 7 の円筒形状を使用して行われた。粘度は、10℃～150℃の温度範囲において、剪断速度の変化に対して測定された。各温度については、系の粘度は、1～100 s⁻¹ の剪断速度の変化に対して測定された。T = 10℃、40℃、70℃、100℃、130℃および150℃において、剪断速度の変化に対して粘度測定が行われた (10℃～150℃)。その後、同じプレートに置かれた測定ポイン

50

トを使用して、各温度について平均粘度を計算した（ $15 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ ）。

【0458】

下記の表1は、温度変化に対する組成物H～Jの絶対粘度の変化を示す。

【0459】

（3.4 レオロジー結果（組成物H、IおよびJ））

組成物IおよびJの相対粘度が $10^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲で測定され、組成物Hの相対粘度と比較された。溶液の粘度は、 $15 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ の剪断速度に対して得られた絶対粘度の平均をとることにより計算された。これらの組成物の相対粘度が図11に示される。

【表2】

表1

温度 [$^\circ\text{C}$]	η [mPa·s] Yubase 4	η [mPa·s] 組成物 H	η [mPa·s] 組成物 I	η [mPa·s] 組成物 J
10	63.4	99.9	82.1	89.7
40	16.4	27.2	21.8	24.2
70	6.61	11.4	8.84	10.2
100	3.45	6.18	4.80	5.87
130	2.10	3.89	3.14	3.92
150	1.60	2.98	2.53	3.18

【0460】

直鎖状ポリジオールLPD i o l - 2および直鎖状ポリ（ボロン酸エステル）LPB 2が、同じ潤滑組成物（組成物H）中にも存在する場合、全温度範囲において、グループIII基油自体が有する粘度が低下するのを有効に補償していることが観察される。これは、 $10^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の間における相対粘度が実質的に直線的に増加することによって反映される（図11、破線－穴あき正方形）。しかしながら、組成物Hは、さらに 10°C の相対粘度が1.58であり、処方低温時の粘度に影響を与える。

【0461】

櫛型ポリジオール共重合体CPD i o l - 2およびブラシ型ポリ（ボロン酸エステル）共重合体PBB 2が、同じ潤滑組成物（組成物I）中にも存在する場合、低温での相対粘度が 10°C で $\eta_{rel} = 1.30$ まで有意に減少する。同時に、処方Hと比べて、高温でグループIII基油自体が有する粘度が低下するのを補償する作用は低いことが観察される（図11、破線／実線－星）。

【0462】

組成物Iを希釈し、ブラシ型ポリジオール共重合体CPD i o l - 2を2.10重量%およびブラシ型ポリ（ボロン酸エステル）共重合体PBB 2を2.10重量%にすると、 10°C での相対粘度は、さらに $\eta_{rel} = 1.21$ まで低減できる（図12－Id、点線－星）。しかしながら、線状コポリマーを含み、低温条件下で低い相対粘度を有する組成物と異なり、組成物Idは高温での粘性化する挙動を保持する（ 150°C での $\eta_{rel} = 1.43$ ）。相対粘度値は、連続する3回の $10^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の冷熱サイクル（Id－1、Id－2およびId－3）について表される。3回のサイクル間の変化は無視できる程度であり、 $10^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の相対粘度の増加を常に与える（図13）。

【0463】

櫛型ポリジオール共重合体CPD i o l - 2および直鎖状ポリ（ボロン酸エステル）共重合体LPB 2が、同じ潤滑組成物（組成物J）中にも存在する場合、2つの系の利点が組み合わせられる。線状コポリマーだけを含む処方と比較して、会合性共重合体の構

造のタイプのこのような組み合わせは、 $100^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において、基油自体の有する粘度が低下するのを大きく補償するのが観察され（図11、実線—中実の円）、それは低温における相対粘度の著しい減少とともに生じる。

【0464】

相対粘度値が、5回の連続する $10^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ の冷熱サイクルについて表される（J-1、J-2、J-3、J-4およびJ-5）。これらの値は、5回のサイクル間でごくわずかな変化でしかなく、 $10^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ の間で常に約0.65の相対粘度の増加を与える。これは、この温度範囲におけるグループIII基油自体の有する粘度が低下するのを良好に補償していることを反映している（図14）。

【図1】

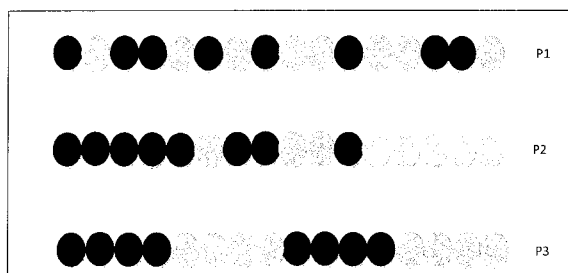


Figure 1

【図2】



Figure 2

【図3】

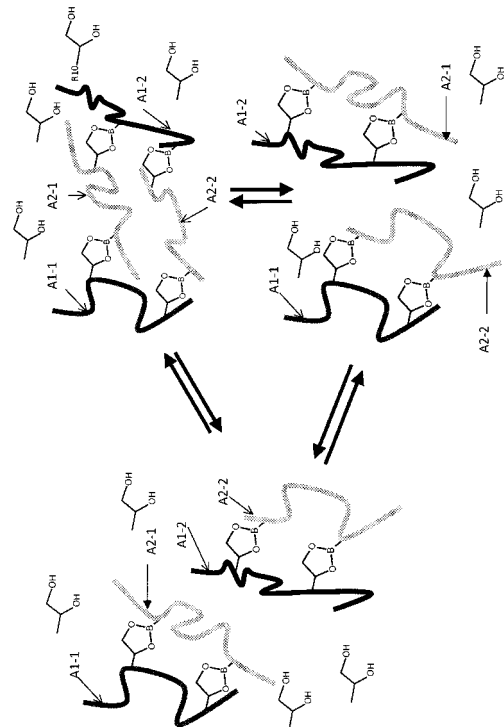


Figure 3

【図 4】

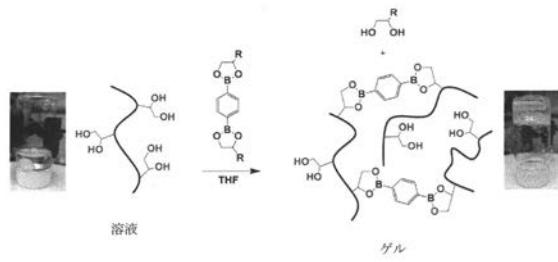


Figure 4

【図 5】

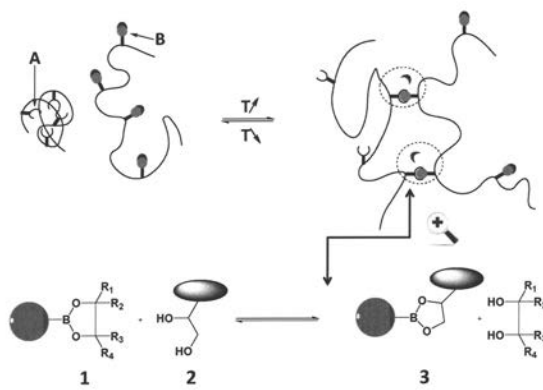


Figure 5

【図 6 C】

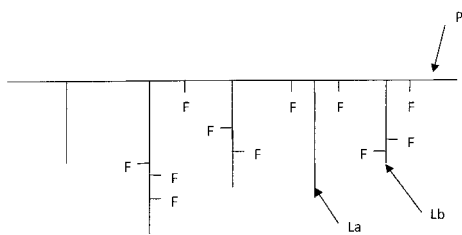


FIGURE 6C

【図 6 A】

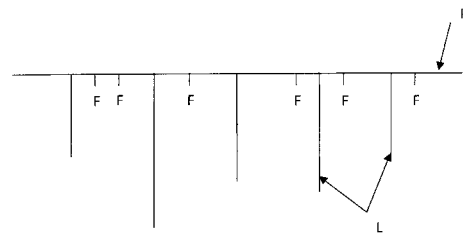


FIGURE 6A

【図 6 B】

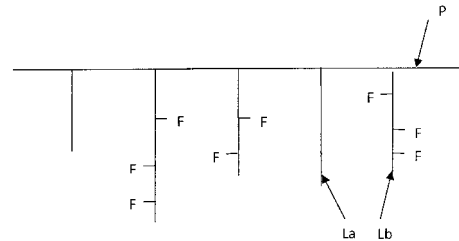


FIGURE 6B

【図 7】

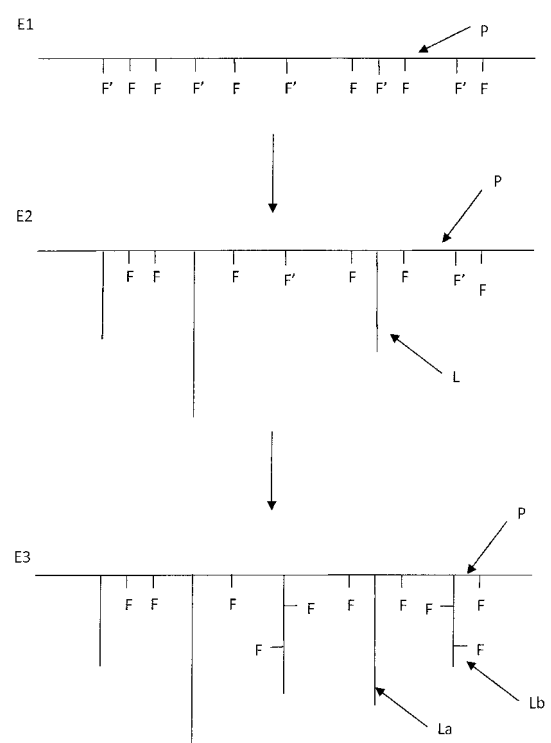


FIGURE 7

【図 8】

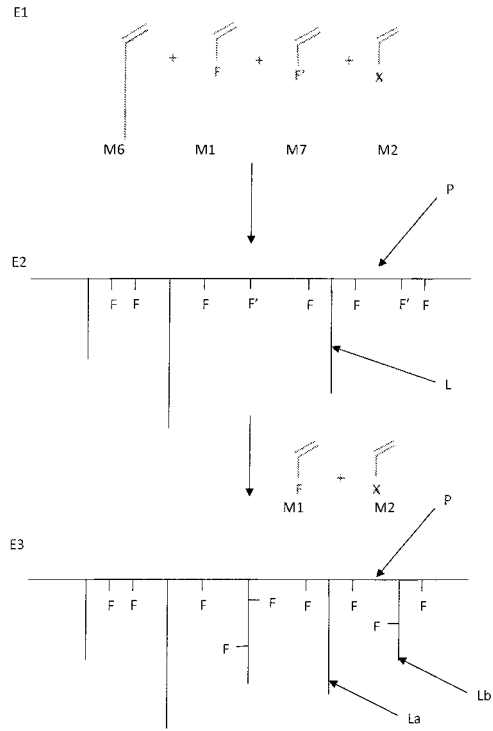


FIGURE 8

【図 9】

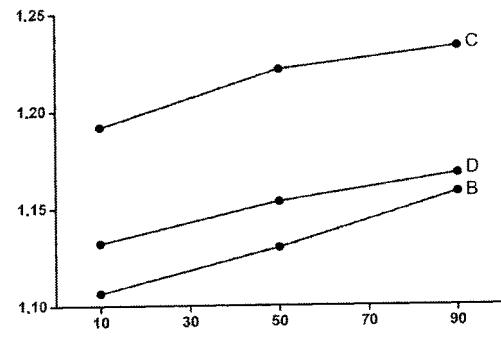


Figure 9

【図 10】

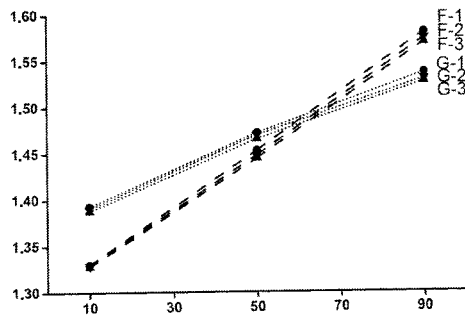


Figure 10

【図 12】

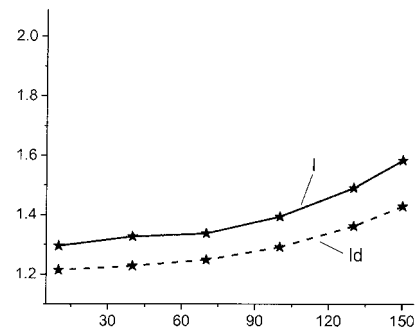


Figure 12

【図 11】

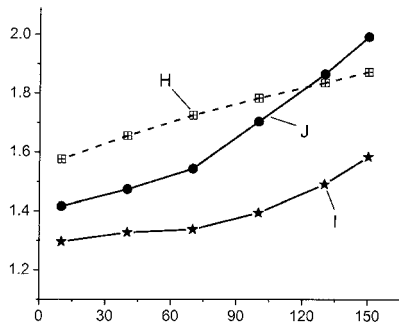


Figure 11

【図 13】

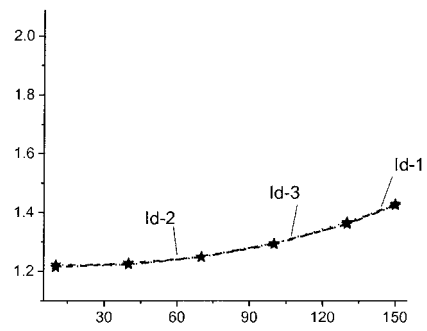


Figure 13

【図 14】

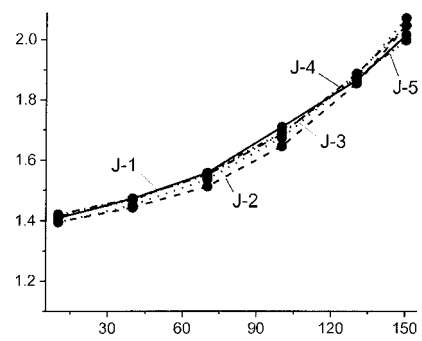


Figure 14

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/050509

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08L 51/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 43/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 33/14</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/55</i> (2006.01)i; <i>C08L 25/14</i> (2006.01)i; <i>C10M 123/04</i> (2006.01)i; <i>C10M 169/02</i> (2006.01)i; <i>C10N 30/02</i> (2006.01)i; <i>C08L 51/06</i> (2006.01)n; <i>C08F 2/38</i> (2006.01)n; <i>C08F 293/00</i> (2006.01)n; <i>C08F 289/00</i> (2006.01)n; <i>C08F 230/06</i> (2006.01)n; <i>C08F 220/18</i> (2006.01)n; <i>C08C 19/02</i> (2006.01)n; <i>C08C 19/28</i> (2006.01)n; <i>C08C 19/38</i> (2006.01)n; <i>C08F 8/00</i> (2006.01)n; <i>C08F 8/12</i> (2006.01)n; <i>C08G 81/02</i> (2006.01)n; <i>C08G 83/00</i> (2006.01)n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F; C08L; C08K; C10M; 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, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015110642 A1 (TOTAL MARKETING SERVICES [FR]; ECOLE SUPERIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIM) 30 July 2015 (2015-07-30) cited in the application claims 1-4,6,8,9; figure 2 page 20, line 33 - page 21, line 24 page 37, lines 9-18 page 39, line 18 - page 54, line 21	1-13
Y	US 2011319305 A1 (EISENBERG BORIS [DE] ET AL) 29 December 2011 (2011-12-29) cited in the application claims 1-4,6-12,20; examples paragraphs [0014], [0022] - [0052] paragraphs [0095] - [0113], [0116] - [0155]	1-13
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 07 June 2019		Date of mailing of the international search report 18 June 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Hollender, C Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/050509**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0570073 A1 (MINI RICERCA SCIENT TECNOLOG [IT]) 18 November 1993 (1993-11-18) cited in the application claims 1-3,6-10; examples	1,12,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2019/050509

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2015110642	A1	30 July 2015	BR	112016017352	A2	06 February 2018
				CA	2937927	A1	30 July 2015
				CN	106459307	A	22 February 2017
				EP	3099722	A1	07 December 2016
				FR	3016885	A1	31 July 2015
				JP	2017507228	A	16 March 2017
				KR	20160130759	A	14 November 2016
				MA	39195	A1	31 October 2017
				UA	119161	C2	10 May 2019
				US	2017008989	A1	12 January 2017
				WO	2015110642	A1	30 July 2015
				ZA	201605210	B	29 November 2017
US	2011319305	A1	29 December 2011	BR	PI1009437	A2	01 March 2016
				CA	2755054	A1	16 September 2010
				CN	102395664	A	28 March 2012
				DE	102009001447	A1	16 September 2010
				EP	2406359	A1	18 January 2012
				JP	5675660	B2	25 February 2015
				JP	2012520358	A	06 September 2012
				KR	20110139254	A	28 December 2011
				SG	174234	A1	28 October 2011
				US	2011319305	A1	29 December 2011
				US	2012258899	A1	11 October 2012
				WO	2010102871	A1	16 September 2010
EP	0570073	A1	18 November 1993	CA	2096310	A1	16 November 1993
				DE	69321758	D1	03 December 1998
				DE	69321758	T2	15 April 1999
				EP	0570073	A1	18 November 1993
				HU	214835	B	29 June 1998
				IT	1258916	B	01 March 1996
				JP	3483910	B2	06 January 2004
				JP	H0665588	A	08 March 1994
				RU	2081123	C1	10 June 1997
				US	5370807	A	06 December 1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/050509

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE				
INV.	C08L51/00	C08L43/00	C08L33/14	C08K5/55
	C10M123/04	C10M169/02	C10N30/02	C08L25/14
ADD.	C08L51/06	C08F2/38	C08F293/00	C08F289/00
				C08F230/06
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 C08L C08K C10M C10N				
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, CHEM ABS Data, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents			no. des revendications visées
Y	WO 2015/110642 A1 (TOTAL MARKETING SERVICES [FR]; ECOLE SUPERIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIM) 30 juillet 2015 (2015-07-30) cité dans la demande revendications 1-4,6,8,9; figure 2 page 20, ligne 33 - page 21, ligne 24 page 37, lignes 9-18 page 39, ligne 18 - page 54, ligne 21 -----			1-13
Y	US 2011/319305 A1 (EISENBERG BORIS [DE] ET AL) 29 décembre 2011 (2011-12-29) cité dans la demande revendications 1-4,6-12,20; exemples alinéas [0014], [0022] - [0052] alinéas [0095] - [0113], [0116] - [0155] ----- -/--			1-13
☒ 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 "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets				
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
7 juin 2019			18/06/2019	
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 Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Fonctionnaire autorisé Hollender, C	

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/050509

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 570 073 A1 (MINI RICERCA SCIENT TECNOLOG [IT]) 18 novembre 1993 (1993-11-18) cité dans la demande revendications 1-3,6-10; exemples -----	1,12,13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/050509

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2015110642 A1	30-07-2015	BR 112016017352 A2	06-02-2018
		CA 2937927 A1	30-07-2015
		CN 106459307 A	22-02-2017
		EP 3099722 A1	07-12-2016
		FR 3016885 A1	31-07-2015
		JP 2017507228 A	16-03-2017
		KR 20160130759 A	14-11-2016
		MA 39195 A1	31-10-2017
		UA 119161 C2	10-05-2019
		US 2017008989 A1	12-01-2017
		WO 2015110642 A1	30-07-2015
		ZA 201605210 B	29-11-2017

US 2011319305 A1	29-12-2011	BR P11009437 A2	01-03-2016
		CA 2755054 A1	16-09-2010
		CN 102395664 A	28-03-2012
		DE 102009001447 A1	16-09-2010
		EP 2406359 A1	18-01-2012
		JP 5675660 B2	25-02-2015
		JP 2012520358 A	06-09-2012
		KR 20110139254 A	28-12-2011
		SG 174234 A1	28-10-2011
		US 2011319305 A1	29-12-2011
		US 2012258899 A1	11-10-2012
		WO 2010102871 A1	16-09-2010

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

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 51/00 (2006.01)	C 0 8 L 51/00	
C 0 8 F 220/22 (2006.01)	C 0 8 F 220/22	
C 0 8 F 212/32 (2006.01)	C 0 8 F 212/32	
C 0 8 F 265/06 (2006.01)	C 0 8 F 265/06	
C 1 0 N 40/25 (2006.01)	C 1 0 N 40:25	
C 1 0 N 40/04 (2006.01)	C 1 0 N 40:04	
C 1 0 N 30/02 (2006.01)	C 1 0 N 30:02	
C 1 0 N 30/06 (2006.01)	C 1 0 N 30:06	

(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,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,RO,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,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,KG,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,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

- (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
 イル・ドゥ・パリ (ウーエスペーセーイー)
 ECOLE SUPERIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE IN
 DUSTRIELLES DE LA VILLE DE PARIS (ESPCI)
 フランス国, エフー75231 パリ セデックス 05, リュ ヴォークラン 10
- (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
- (74)代理人 100213470
 弁理士 中尾 真二
- (72)発明者 デクロワ・グレゴリー
 フランス国, 69126 ブランダ, シュマン ドゥ ミロン 150
- (72)発明者 ブリアン・ファニ
 フランス国, 69003 リヨン, リュ デュノワール 55
- (72)発明者 ニコライ・ルノー
 フランス国, 91370 ヴェリエーレ ル ビュイツソン, リュ ドゥ ヴィレーヌ 22
- (72)発明者 ドゥルーノ・ティボー
 フランス国, 72440 クドルシウ, レルムノディエール

Fターム(参考) 4H104 BA04A BA07A BB31A BB33A BB34A BB41A BH03A BJ05C CA04A CB00
 CB01C CB14A CJ02A CJ15C DA02A DA06A LA01 LA03 PA02 PA41
 4J002 BC10X BN12W FD020 FD330 GM00 GN00 GT00 HA02
 4J026 AA45 BA30 DB02 DB09 DB17 DB32 EA05 GA08 GA09
 4J100 AB01P AB01Q AB02Q AL03P AL08R BA15P BA15Q BA15R BA87Q BB03R
 BC43Q CA04 CA05 DA01 FA03 FA04 FA19 FA28 GC25 GC35

JA11 JA13 JA24 JA28