

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-297635

(P2007-297635A)

(43) 公開日 平成19年11月15日(2007. 11. 15)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 O M 133/56 (2006. 01)	C 1 O M 133/56	4 H O 1 3
C 1 O M 129/95 (2006. 01)	C 1 O M 129/95	4 H 1 O 4
C 1 O M 129/92 (2006. 01)	C 1 O M 129/92	
C 1 O M 169/04 (2006. 01)	C 1 O M 169/04	
C 1 O M 139/00 (2006. 01)	C 1 O M 139/00	A
審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 30 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2007-155275 (P2007-155275)	(71) 出願人	391002328
(22) 出願日	平成19年6月12日 (2007. 6. 12)		エチル・コーポレーション
(62) 分割の表示	特願平8-281796の分割		ETHYL CORPORATION
原出願日	平成8年10月3日 (1996. 10. 3)		アメリカ合衆国バージニア州23219
(31) 優先権主張番号	538310		リッチモンド・サウスフォースストリート
(32) 優先日	平成7年10月3日 (1995. 10. 3)		330
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100060782
			弁理士 小田島 平吉
		(72) 発明者	カール・エイ・マイク
			アメリカ合衆国バージニア州23832チ
			エスターフィールド・ログスウッドロード
			4907
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 コポリマーおよび求核性試薬の生成物を含んで成る油溶性分散添加剤ビニル末端プロペンポリマー類由来のコポリマー分散剤

(57) 【要約】

【課題】潤滑剤に粘度上昇を与え、そのため完成油で必要とされる粘度指数改良剤の量を低くする無灰分散剤の提供に有効な油溶性分散添加剤の提供、並びにその燃料および潤滑添加剤での用途の提供

【解決手段】不飽和酸反応体および末端ビニル不飽和基を含むポリマー鎖を主要量で有し、少なくとも500の数平均分子量を有し、そしてプロペンを少なくとも70重量パーセントそしてC₂ オレフィンおよびC₄ からC₁₀ オレフィン類から成る群から選択される少なくとも1種のオレフィンを0から30重量パーセント含んでなるコポリマーを有効成分として含んで成る油溶性分散添加剤。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不飽和酸反応体とアタクチックプロペンポリマーのコポリマーであって、該プロペンポリマーが、末端ビニル不飽和基を含むポリマー鎖を少なくとも 70% 含み、少なくとも 500 の数平均分子量を有し、そしてプロペンを少なくとも 70 重量パーセントならびに C_2 オレフィンおよび C_4 から C_{10} オレフィン類から成る群から選択される少なくとも 1 種のオレフィンを 0 から 30 重量パーセント含んでおり、そして該不飽和酸反応体が少なくとも 1 種の不飽和 C_4 から C_{10} カルボン酸または無水物もしくは酸誘導体を含む、上記コポリマーと、

アミン、アルコール、金属反応体およびそれらの混合物から成る群から選択される少なくとも 1 種の求核性試薬を

該求核性試薬と該コポリマーの付加体が生成するに有効な条件下で接触させることによって製造された生成物を含んで成る油溶性分散添加剤。

【請求項 2】

アミン、アルコール、金属反応体およびそれらの混合物から成る群から選択される少なくとも 1 種の求核性試薬が、該求核性試薬とターポリマーの付加体が生成するに有効な条件下で接触される請求項 1 記載の油溶性分散添加剤。

【請求項 3】

潤滑粘度を有する油および請求項 1 記載の油溶性分散添加剤の有効量を含んでなる潤滑剤組成物。

【請求項 4】

ガソリンまたはディーゼルの沸騰範囲で沸騰する炭化水素および請求項 1 記載の油溶性分散添加剤の 20 から 5000 ppm 含んで成る燃料組成物。

【請求項 5】

求核性試薬が N-置換ポリ(ヒドロキシアルキル)アミンまたはポリアミンとポリオールとの混合物である請求項 1 記載の油溶性分散添加剤。

【請求項 6】

請求項 1 記載の油溶性分散添加剤であって、無機もしくは有機磷化合物、無機もしくは有機硫黄化合物、ホウ素化合物、およびモノーもしくはポリーカルボン酸およびそれらの誘導体から成る群から選択される 1 種以上とさらに接触される、上記油溶性分散添加剤。

【請求項 7】

潤滑粘度を有する油および請求項 1 記載の油溶性分散添加剤の有効量を含んでなり、かつ、該不飽和酸反応体がマレイン酸または無水マレイン酸である潤滑組成物。

【請求項 8】

コポリマーがアルキルビニルデンオレフィンをさらに含む請求項 1 記載の油溶性分散添加剤。

【請求項 9】

コポリマーが、不飽和酸反応体およびアタクチックプロペンポリマーと重合可能なジもしくはポリエチレン性不飽和化合物を含む請求項 1 記載の油溶性分散添加剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規な化学方法および組成物に関し、詳細にはビニル末端プロペンコポリマーと活性不飽和モノマー類、例えば無水マレイン酸などとのコポリマーの潤滑油添加剤および燃料添加剤の原料としての使用に関する。

【背景技術】

【0002】

潤滑油では、この油の物理的および化学的特性を調節する目的で化学的添加剤が用いられている。このような添加剤は、油の粘度および粘度指数を変化させる目的、油がより高い耐酸化性を示すようにする目的、並びにエンジンおよび他の機械装置を奇麗に保ちそし

10

20

30

40

50

てそれを腐食および摩耗に対して保護しかつ粒子状物質を分散状態に維持してスラッジまたは堆積物の量を最小限にするか或はなくす目的で用いられる。

【0003】

炭化水素をベースする化学的添加剤は、具体的な機能に関して炭化水素の種類および分子量範囲または分子量分布を選択することにより、この添加剤が興味を持たれる流体型で機能を果し得るように設計されている。例えば、鉱油または合成油の粘度および粘度指数を高める目的で高分子量のポリマーを用いることができる。洗浄性、分散性、抗摩耗または耐食性能を達成する目的で低分子量または高分子量の炭化水素の尾に極性頭基を付着させるような設計を行うことができる。

【0004】

エチレンとブテンもしくはイソブチレンのオリゴマー類が油用添加剤の製造で広範に用いられてきた。潤滑油の粘度指数を高める目的でエチレンープロピレンで出来ている高分子量のオレフィンポリマー類が通常用いられている（例えば、特許文献1を参照のこと）。

【0005】

ビニリデン含有ポリマーと不飽和酸モノマー類のフリーラジカル重合が特許文献2に詳述されている。この特許文献には、高分子量オレフィン全体の少なくとも約20パーセントがアルキルビニリデン異性体から成り、その結果として生じるコポリマー生成物はコハク酸基とポリアルキル基を交互に有する。そこで好適な高分子量オレフィン類には、ポリイソブテン類、特にアルキルビニリデン異性体が全オレフィンの少なくとも50パーセントを構成するポリイソブテン類が含まれる。

【0006】

特許文献3には、未置換 α -オレフィンを基とするオリゴマーと未置換ジカルボン酸もしくは無水物と一不飽和化合物のフリーラジカル重合で燃料添加剤および潤滑添加剤の中間体として用いるためのターポリマーを得ることが開示されている。

【0007】

無水アルケニル置換コハク酸が分散剤として用いられてきた。上記無水アルケニル置換コハク酸は下記の異なる2つの方法で製造されてきた：即ち本明細書で「エン化学」と呼ぶ熱方法（例えば特許文献4参照）および塩素化方法（例えば特許文献5参照）。熱方法で製造された無水ポリイソブテニルコハク酸（「PIBSA」）はこの生成物中に二重結合を含むことを特徴としていた。塩素化方法によるPIBSAはこの生成物中に二重結合、無水コハク酸環以外の環および／または塩素を含有するモノマー類であることを特徴としていた（非特許文献1、非特許文献2を参照のこと）。上記組成物は1対1のモノマー付加体（例えば特許文献6、特許文献7参照）を含むことに加えて、ポリアルケニル由来の置換基にこはく酸基がポリアルケニル誘導置換基1個当たり少なくとも1.3個付加した付加体（例えば特許文献8参照）を含む。PIBSAは、スクシニミド類、コハク酸塩、コハク酸エステルおよびトリアゾール類を含むいくつかの市販クランクケース用無灰分散剤に偏在的な（ubiquitous）前駆体として働く。

【0008】

特許文献9にはエチレンープロピレンコポリマーを含むエチレンーアルファーオレフィンコポリマー類が開示されているが、そこでは、平均でそのポリマー鎖の少なくとも約30%に末端エテニリデン不飽和を含める必要がある。その開示されているコポリマー類はエン化学を経由した無水アルケニルこはく酸の製造で用いられる。末端エテニルまたはビニル不飽和を含むポリマー鎖の量は若干のみであり得る。また、末端エテニリデン不飽和を高レベルで含むエチレンープロピレンコポリマー類を製造する目的でメタロセン触媒を用いることも開示されている。

【0009】

今までに行われた多大な研究にも拘らず、完成潤滑剤の調合で粘度指数改良剤の使用量をより少なくすることができるとコスト低減が可能な新規無灰分散剤が求められている。完成潤滑油が実際の運転状態中にさらされる温度は比較的高いことから、熱安定性が

10

20

30

40

50

改良されていることが無灰分散剤に望まれる特性である。該潤滑剤に粘度上昇を与える、従って完成油で必要とされる粘度指数改良剤の量を低くする無灰分散剤を用いることの利点に関しては、例えば、特許文献10を参照のこと。

【0010】

【特許文献1】米国特許第5, 151, 204号明細書

【特許文献2】米国特許第5, 112, 507号明細書

【特許文献3】国際特許出願第WO95/07944号パンフレット

【特許文献4】米国特許第3, 361, 673号明細書

【特許文献5】米国特許第3, 172, 892号明細書

【特許文献6】米国特許第3, 219, 666号明細書

【特許文献7】米国特許第3, 381, 022号明細書

【特許文献8】米国特許第4, 234, 435号明細書

【特許文献9】米国特許第5, 435, 926号明細書

【特許文献10】米国特許第4, 234, 435号明細書

【非特許文献1】J. WeillおよびB. Sillion著「塩化ポリイソブテンと無水マレイン酸の反応：無水ジクロロマレイン酸による触媒機構」

【非特許文献2】Revue de l'Institut Français du Pétrole、40巻、No. 1、77-89頁（1985年1月-2月）

【発明の開示】

【0011】

本発明は、不飽和酸反応体とビニル末端アタクチックプロペンポリマー（VTTP）の新規なコポリマーの油性分散添加剤としての使用、並びに該添加剤の燃料および潤滑添加剤としての使用を開示する。

【0012】

このVTTPは、末端ビニル不飽和を含むポリマー鎖を主要量で有し、少なくとも50の数平均分子量を有し、そしてプロペンを少なくとも70重量パーセントそしてC₂オレフィンおよびC₄からC₁₀オレフィン類から成る群から選択される少なくとも1種のオレフィンを0から30重量パーセントを含んでなる。該不飽和酸反応体は、少なくとも1種の不飽和C₄からC₁₀カルボン酸もしくはジカルボン酸または無水物を含む。アミン類、アルコール類、金属反応体およびそれらの混合物から成る群から選択される少なくとも1種の求核性試薬に上記アタクチックVTTPコポリマーを該求核性試薬と該コポリマーの付加体が生成するに有効な条件下で接触させることにより、油性組成物で用いるに有用な本発明の油性分散添加剤を製造する。本発明のコポリマー類およびターポリマー類から作られる新規な分散剤は、高分子量のこはく酸エステルアミド分散剤、高分子量のスクシニミド分散剤、高分子量のこはく酸アミドトリアゾール分散剤または高分子量のスクシニクトリアゾール分散剤であり得る。上記添加剤を含有する燃料および潤滑剤組成物も本発明の一部である。

【0013】

<好適な態様の説明>

本発明の新規な化学方法および組成物は潤滑剤および燃料添加剤に重要な中間体を提供する。α-オレフィンまたはビニル末端ポリマー類と不飽和酸反応体、例えば無水マレイン酸などから作られるこの新規なコポリマー類は、燃料添加剤および潤滑添加剤として用いるに有用であり、粘度に関して重要な利点を与える新規な分散剤化学品を提供する。このコポリマー類およびそれを含んでなる分散剤は、粘度を変化させると言った有利な特性を示し、これを潤滑油で用いるとこれは粘度指数クレジット（credit）（「VIクレジット」）を与え、このことから、これをマルチグレード潤滑油に含有させるとその潤滑油から粘度指数改良剤（「VI改良剤」）を少なくともある程度除去することが可能になる。VIクレジットを調合物に与える分散剤を用いると、通常のVI改良剤の使用量を低くすることができ、従って潤滑剤調合物の処理コスト全体を低くすることが可能になる。本発明の分散剤は、冷クランクシミュレーター（cold crank simula

10

20

30

40

50

t o r) (C C S) 粘度測定で示されるように、より低い温度でより低い粘度を与え、燃料経済性で重要な利点を与え、かつフルオロエラストマーシールに適合性を示す。

【0014】

出発アタクチックビニル末端プロペンポリマー（「VT P P」）の製造

アタクチック、即ち立体不規則性を示す、ビニル末端プロペンポリマー（「VT P P」）と不飽和酸反応体のコポリマーを生じさせることが本発明に必須である。この言葉「ビニル末端」は、末端ビニル不飽和基を含むポリマー鎖をプロペンのポリマーが主要比率で有することを意味する。このアタクチックプロペンポリマーは、末端ビニル不飽和を含むポリマー鎖を平均で好適には少なくとも70%、より好適には少なくとも90%有する。本発明で用いるに有用なビニル末端ポリマー類を、本明細書では、「高分子量 α -オレフィン」（H M W α ）のポリマー類であるとして特徴づけ、これは、該コポリマー反応生成物が潤滑油に溶解し得るようになるに十分な分子量および鎖長を有するビニル末端ポリマー類を指す。本明細書ではまた末端ビニル不飽和を1-オレフィンまたは α -オレフィンビニル不飽和とも呼び、これを一般式： $P O L Y - C H = C H_2$ で示す。

10

【0015】

この出発アタクチックVT P Pは、このVT P Pが以下に記述する如き不飽和酸反応体と反応する結果として生じるコポリマーが潤滑油に溶解し得るようになるに十分な数で炭素原子を有するべきであり、このVT P Pの数平均分子量を好適には少なくとも500、例えば500から10,000、より好適には500から5,000にすべきである。このコポリマーの生成で用いるに適した出発アタクチックVT P Pはホモポリマーであるか、或はこれにオレフィンモノマーを少量含めてもよい。例えば、この出発アタクチックプロペンポリマーは、好適には、プロペンを少なくとも70重量パーセントそしてC₂オレフィンおよびC₄からC₁₀オレフィン類から成る群から選択される少なくとも1種のオレフィンを0から30重量パーセント用いて作られる。プロペン/オレフィンコポリマー類の場合、このオレフィンモノマー類の主要部分を1-オレフィンにするのが好適であり、より好適にはオレフィンモノマーの少なくとも90%を1-オレフィンにする。

20

【0016】

この出発アタクチックVT P Pは、プロペンと、任意に少量の、C₂オレフィンおよびC₄からC₁₀オレフィン類から選択されるオレフィンモノマー類を、少なくとも1種のメタロセン（例えばシクロペンタジエニル-遷移金属化合物）とアルモキサン化合物を含む共触媒系の存在下で重合させることで入手可能である。上記メタロセン触媒成分の選択および種々のモノマー類が示す分圧を調節することを通してモノマー含有量を調節することができる。

30

【0017】

このアタクチックVT P Pの製造で用いる触媒は、4b族金属のシクロペンタジエニル誘導体である有機金属配位化合物から選択可能であり、これには、遷移金属のモノ-、ジ-およびトリ-シクロペンタジエニル類およびそれらの誘導体が含まれる。所望の出発アタクチックVT P Pを得るに特に有用なものは、ジルコニウムおよびハフニウムのヒンダードアルキルメタロセン類、特にビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライドおよびビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロライドである。このメタロセン類との反応生成物を生じさせる時に用いるアルモキサン類は、それ自身、有機アルミニウム化合物と水の反応生成物、例えばメチルアルミノキサンである。所望選択率を示す他のメタロセン触媒も存在し得るが、この上に示した置換シクロペンタジエニルハフニセンおよびジルコニセンが特に有効であることを確認した。このようなメタロセンとアルモキサンの共触媒系は本技術分野で公知であり、例えば米国特許第4,542,199; 4,814,540および5,324,800号; またH. S i n n, W. K a m i n s k y, H. J. V o l l m e r, およびR. W o l d t, A n g e w. C h e m. I n t E d. E n g l. 19巻、390頁(1980)「ポリエチレン」; W. K a m i n s k y, K. K u l p e r, W. H. B r i n t z i n g e r およびF. R. W. P. W i l d, A n g. C h e m. 24巻、507頁(1985)「Mnが800

40

50

までのポリプロペン」などに示されている。

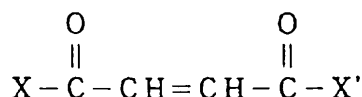
【0018】

不飽和酸反応体

本発明のコポリマーを製造する時に用いるに有用な不飽和酸反応体は、少なくとも1種の不飽和C₄からC₁₀カルボン酸または無水物または酸誘導体、好適にはジカルボン酸または無水物または酸誘導体、例えばマレイン酸もしくはフマル酸または無水物、或は酸クロライド、酸ブロマイドおよび低級アルキル酸誘導体から成る群から選択される酸誘導体を含む。この不飽和酸反応体は、好適には、一般式：

【0019】

【化1】



10

【0020】

〔式中、

XおよびX'は、同一もしくは異なるが、但しXおよびX'の少なくとも1つは、アルコール類をエステル化し、アンモニウムまたはアミン類と一緒にアミドまたはアミン塩を生じ、反応性金属または基本的に反応する金属化合物と一緒に金属塩を生じ、さもないならばアシル化の機能を果す反応を起こし得る基であることを条件とする〕

20

で表されるマレイン酸またはフマル酸反応体を含む。Xおよび/またはX'は、典型的に-OH、-O-ヒドロカルビル、-OM<+>〔ここで、M<+>は、金属、アンモニウムまたはアミンカチオンの1当量を表す〕、-NH₂、-Clまたは-Brであるか、或は無水物を形成するようにXとX'<->が一緒になって-O-であってもよい。好適には、XおよびX'は、両方のカルボキシル官能がアシル化反応を起こし得るようなXおよびX'である。XおよびX'の各々が独立して-OH、-Cl、-O-低級アルキルおよび-O-（XとX'が一緒になった時）から成る群から選択される酸反応体が好適である。他の適切な酸反応体には、電子不足のオレフィン類、例えば無水モノフェニルマレイン酸；無水モノメチル、ジメチル、モノクロロ、モノブロモ、モノフルオロ、ジクロロおよびジフルオロマレイン酸；N-フェニルマレイミドおよび他の置換マレイミド類；イソマレイミド類；フマル酸、無水マレイン酸、マレイン酸、アルキル水素マレエート類およびフマレート類、フマル酸ジアルキルおよびマレイン酸ジアルキル、フマルアニル酸およびマレインアニル酸；並びにマレオニトリルおよびフマロニトリルなどが含まれる。好適な不飽和酸反応体には無水マレイン酸およびマレイン酸が含まれる。特に好適な酸反応体は無水マレイン酸である。

30

【0021】

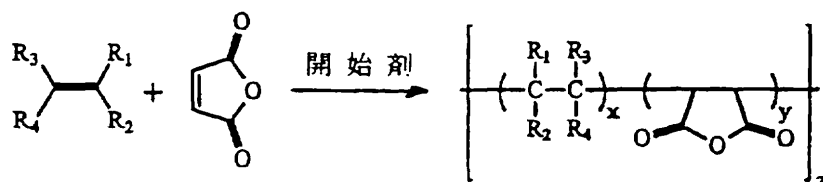
コポリマーの一般的製造

上述した如く生じさせたアタクチックVTPPはフリーラジカル開始剤存在下のフリーラジカル条件下で該不飽和酸反応体と一緒に共重合する。この反応の描写を、不飽和酸反応体として無水マレイン酸(MAN)を選択した場合のプロペンホモポリマーに関して以下に示す：

40

【0022】

【化2】



【0023】

50

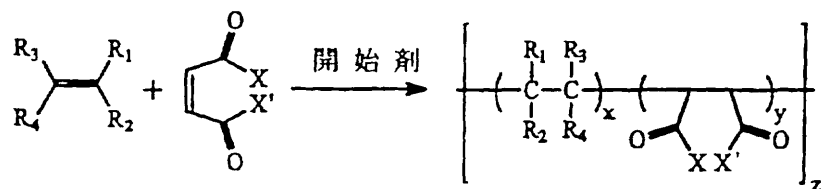
ここで、 x 、 y および z は、独立して、 ≥ 1 の整数であり、そして R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素およびポリアルキルから選択されるが、但し置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 の1つがポリアルキルでありそしてその残りの3つの置換基が水素であることを条件とする。

【0024】

該不飽和酸反応体をより幅広く定義した場合の上記反応を、より一般的に、プロペンホモポリマーに関して以下に描写する：

【0025】

【化3】



10

【0026】

ここで、 x 、 y および z は、独立して、 ≥ 1 の整数であり、そして R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素およびポリアルキルから選択されるが、但し置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 の1つがポリアルキルでありそしてその残りの3つの置換基が水素であることを条件とする。 X および X' は、独立して、この上の章「不飽和酸反応体」で定義した通りである。

【0027】

この例示した独創的反應生成物、即ち本発明の、アタクチックVTPPとMANのコポリマー（VTPP/MANコポリマー）および他のコポリマー類は、熱エン反応を経由して塩素化に続いてMANと反応させることで作られる通常のPIBSAとは異なる新規な分散剤前駆体である。このVTPP/MANコポリマーはビニル末端を有することから、これはまた、フリーラジカル条件で製造されたものであるがビニリデンオレフィンポリマーを用いて作られた従来技術のコポリマー類とは異なる。VTPP（ M_n が約1000）とMANを共重合させると高い酸価（0.91から1.99 meq KOH/g）を示す生成物が生じる。VTPP（ M_n が約1500）を用いると酸価が約1.6 meq KOH/g以下のコポリマーが生じる。より高い分子量（ M_n が2300-2700）を有するVTPP類似物を用いると、生成物の酸価がより低くなる（0.0-0.85 meq KOH/g）。本明細書における酸価測定では、トルエン： n -ブタノールが1：1の混合物にコポリマーサンプルを溶解させた後、ナトリウムイソプロポキシサイド滴定標準液を用いて、電位差終点になるまで滴定する。次に、全酸価を計算した後、これを56.1で割ることにより、ミリ当量KOH/gで表される酸価を得る。

20

30

【0028】

VTPP/MANのフリーラジカル共重合反応は約 -30°C から約 210°C 、好適には約 40°C から約 150°C の温度で実施可能である。重合度は温度に反比例する。従って、好適な高分子量コポリマーでは、より低い反応温度を用いるのが有利であり、約 40°C から 150°C の温度が好適である。それとは対照的に、比較実施例1で示すように、フリーラジカル触媒、即ち開始剤を存在させないと、酸価が低いことで明らかなように、VTPPとMANは 150°C でもあまり反応しない。

40

【0029】

過去において、ポリマー（通常ポリイソブテン）を最初に塩素化することを通して無水マレイン酸を高レベルで組み込むことが行われた。その例が米国特許第4,234,435号に与えられており、それはコラム16の4-19行に記述されている如くである。米国特許第5,299,022号のコラム13、62行に、その温度は 120°C から 260°C 、好適には 160 から 249°C であると明記されている。塩素化は費用がかかり、そして今日では、塩素を含まない添加剤の方が環境に有害でないと考えられている。

【0030】

この共重合反応は、混ぜものなし、即ちVTPPと酸反応体とフリーラジカル開始剤を

50

適切な比率で一緒にした後、反応温度で攪拌することで実施可能である。また、この反応を希釈剤中で実施することも可能である。例えば、上記反応体を溶媒の中で一緒にしてもよい。適切な溶媒には、該反応体およびフリーラジカル開始剤が混和性を示す溶媒が含まれ、アセトン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、トルエン、ジオキサン、クロロベンゼン、キシレン類などが含まれる。反応が終了した後、揮発性成分を除去してもよい。希釈剤を用いる場合、これは反応体および生じる生成物に不活性であるのが好適であり、一般にこれを効率の良い攪拌を確保するに十分な量で用いる。

【0031】

一般的には、何らかのフリーラジカル開始剤を用いて共重合を開始させることができる。このような開始剤は本技術分野でよく知られている。しかしながら、このようなフリーラジカル開始剤の選択は使用する反応温度の影響を受け得る。好適なフリーラジカル開始剤はパーオキサイド型の重合開始剤およびアゾ型の重合開始剤である。望まれるならば、この反応の開始で放射線または光分解を利用することも可能である。

10

【0032】

パーオキサイド型のフリーラジカル開始剤は有機または無機であってもよく、有機開始剤は一般式： $R_3 O O R_3$ [式中、 R_3 は何らかの有機基であり、そして R_3 は水素および全ての有機基から成る群から選択される]で表される。 R_3 および R_3 は有機基、好適には炭化水素、アロイルおよびアシル基であり、これらは望まれるならば置換基、例えばハロゲンなどを有していてもよい。好適なパーオキサイド類にはジ-tert-ブチルパーオキサイド、パーオキシ安息香酸tert-ブチルおよびジクミルパーオキサイドが含まれる。適切な他のパーオキサイドの例には、決して制限するものでないが、ベンゾイルパーオキサイド；ラウロイルパーオキサイド；他の第三ブチルパーオキサイド類；2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド；第三ブチルヒドロパーオキサイド；クメンヒドロパーオキサイド；ジアセチルパーオキサイド；アセチルヒドロパーオキサイド；ジエチルパーオキシカーボネート；過安息香酸第三ブチルなどが含まれる。

20

【0033】

1,1'-アゾビスイソブチロニトリルで例示されるアゾ型化合物もまたよく知られるフリーラジカル促進材料である。このアゾ化合物は、分子内に基-N=N [ここで、この原子価は有機基で満たされ、好適にはその少なくとも1つが第三級炭素に結合している]が存在している化合物であるとして定義される。適切な他のアゾ化合物には、これらに限定するものでないが、フルオロホウ酸p-ブロモベンゼンジアゾニウム；p-トリルジアゾミノベンゼン；水酸化p-ブロモベンゼンジアゾニウム；アゾメタンおよびフェニルジアゾニウムハライド類が含まれる。アゾ型化合物の適切なリストをPinkneyの米国特許第2,551,813号に見ることができる。

30

【0034】

放射線を除き、開始剤の使用量は、勿論、選択する個々の開始剤、用いる高分子オレフィンおよび反応条件に大きく依存する。この開始剤は、好適には反応媒体に可溶である。この開始剤の通常濃度は、開始剤のモル対酸反応体のモルで0.001:1から0.2:1の範囲であり、好適な量は0.005:1から0.2:1の範囲である。

40

【0035】

重合温度は、該開始剤が分解して所望フリーラジカルが生じるに十分なほど高くなければならない。例えば、開始剤としてベンゾイルパーオキサイドを用いる場合の反応温度は約75℃から約90℃の範囲であってもよく、好適には約80℃から約85℃の範囲にする。より高い温度およびより低い温度も使用可能であり、適切な幅広い温度範囲は約-30℃から約210℃の範囲であり、好適な温度は約40℃から約150℃の範囲である。反応圧力は溶媒を液相内に維持するに充分でなければならないが、好適な圧力は大気圧である。反応時間は、通常、該酸反応体とVTPPが結果として実質的に完全にコポリマーに変化するに十分な時間である。この反応時間は1時間から24時間の範囲が適切であり、好適な反応時間は2時間から10時間の範囲である。

50

【0036】

上述したように、この主題反応は溶液型の重合反応である。適切な任意様式でVTPP、酸反応体、溶媒および開始剤と一緒にしてもよい。上述したように、この反応溶媒は該酸反応体およびVTPPの両方に混和性を示すべきである。溶液重合反応では該酸反応体とVTPPが密に接触するようにこれらを溶解させるのが好適である。適切な溶媒には、炭素原子を6から20個有する液状の飽和もしくは芳香族炭化水素、炭素原子を3から6個有するケトン類、並びに炭素原子を1分子当たり1から5個、好適には炭素原子を1分子当たり1から3個有してハロゲンで二置換されている液状の飽和脂肪族炭化水素が含まれる。

【0037】

通常の手順、例えば相分離、溶媒蒸留、沈澱などを用いて通常このコポリマーを溶媒および未反応の酸反応体から分離する。望まれるならば、この反応中に分散剤および／または共溶媒を用いてもよい。

【0038】

分散剤の一般的製造

本発明のVTPP/MANコポリマーおよび他のコポリマー類は、これら自身分散剤として用いるに有用であり、そしてまた重要なことに、潤滑油または燃料で用いられた時に改良された分散性および／または洗浄特性を与える他の分散添加剤を製造する時の中間体として用いるに有用である。以下に記述するように、単離した本コポリマーを求核剤と反応させることで有益な燃料添加剤および潤滑添加剤を製造することができる。以下に考察するように、上記アタクチックVTPPのコポリマーをアミン類、アルコール類、金属反応体およびそれらの混合物から成る群から選択される少なくとも1種の求核性試薬に、該求核性試薬と該コポリマーの付加体が生成するに有効な条件下で接触させることにより、油性組成物で用いるに有用な本発明の油溶性分散添加剤を製造する。

【0039】

種類に関して、本発明のVTPP/MANコポリマーおよび他のコポリマーおよびターポリマー類から作られる本発明の分散剤は、高分子量のこはく酸エステルアミド分散剤、高分子量のスクシニミド分散剤、高分子量のこはく酸アミドートリアゾール分散剤または高分子量のスクシニクトリアゾール分散剤であり得る。このような多様な種類の分散剤を製造するに適合し得る工程技術を文献の中に見付け出すことができる。本発明のVTPP/MANコポリマーおよび他のコポリマー類は、米国特許第3,219,666; 3,282,959; 3,640,904; 4,426,305および4,873,009号に記述されている如き条件を用いることでアルケニルこはく酸エステルアミド型分散剤に変換可能であるか、或は米国特許第3,172,892; 3,219,666; 3,272,746もしくは4,234,435号に記述されている如き条件を用いることでアルケニルスクシニミド型分散剤に変換可能であるか、或は米国特許第4,908,145および5,080,815号に記述されている如き条件を用いることでアルケニルスクシニクトリアゾール分散剤またはアルケニルこはく酸アミドートリアゾール分散剤に変換可能である（用いる反応比率に応じて）。

【0040】

米国特許第4,234,435号および5,137,980号に言及されている如き種々の後処理剤を用いた後処理を本発明の分散剤に受けさせることができる（即ち反応させることができる）。無機もしくは有機燐化合物、無機もしくは有機硫黄化合物、ホウ素化合物、およびモノもしくはポリカルボン酸およびそれらの誘導体から成る群から選択される1種以上の後処理剤に本分散添加剤を接触させてもよい。本発明の後処理を受けさせた分散剤には、適切なホウ素含有材料、例えばホウ酸または他のホウ素酸、酸化ホウ素、三ハロゲン化ホウ素、ホウ酸アンモニウム、超ホウ素化分散剤などと反応させることによるホウ素化を受けさせた分散剤が含まれる。一般的に言って、このホウ素化分散剤は、活性分散剤（即ちこの分散剤中に存在している可能性がある如何なる希釈剤の重量も未反応成分の重量も考慮から省いた）を基準にしてホウ素を約0.01から約1重量%、好適

10

20

30

40

50

にはホウ素を約 0.05 から約 0.5 重量%含有する。

【0041】

一般に、本発明に従って製造可能な分散剤は、これを潤滑油中で用いると比較的高い有効粘度を与えかつ良好な分散効率を示すことが示された。加うるに、本発明の分散剤はこれに良好なせん断安定性を持たせて製造可能である。重要なことは、本発明の分散剤が優れた冷クランク性能を示すことであり、これはポリイソブチレンから製造された分散剤に比較して改良されている。

【0042】

本発明の分散剤の製造で使用可能なポリアミン類（ポリエーテルポリアミン類を含む）およびポリヒドロキシアミン類は分子中にアミノ基を少なくとも1個有する。この種類のアミン類およびまた本発明のエステルーアミド分散剤の製造で使用可能なポリオール類は特許文献、例えば米国特許第4,234,435、4,873,009および5,137,980号などに広範に記述されている。このような求核剤はN置換ポリ（ヒドロキシアルキル）アミンまたはポリアミンとポリオールの混合物であってもよい。このポリアミンは、好適には、第一級アミノ基を分子中に少なくとも1個有しそして追加的に他のアミノ窒素原子を分子中に平均で少なくとも2個有する1種のポリアミン類またはポリアミン混合物である。本発明の分散剤の製造では、原則として、分子中に第一級アミノ基を少なくとも1個およびアミノ窒素原子を平均で少なくとも3個有する如何なるポリアミンも使用可能である。アミノ基を1分子当たり3から6個有するポリアルキレンポリアミンが適切な求核剤である。市場で「トリエチレンテトラミン」、「テトラエチレンペンタミン」および「ペンタエチレンヘキサミン」として知られる生成物混合物が好適な例である。これらは典型的に線状、分枝および環状成分を含有する。このようなポリアミンはアルコキシ化可能であり、例えばこれにN-置換C₂もしくはC₃ヒドロキシアルキル基、好適にはB-ヒドロキシエチル基を1分子当たり1または2個組み込むことができる。本発明の分散剤の製造ではまた米国特許第4,908,145号に記述されている如き他のポリアミン類、例えばアミノグアニジンおよび／またはその塩基性塩、例えば重炭酸アミノグアニジンなども使用可能である。

【0043】

1つの好適な種類のポリアミンは、式：



〔式中、

nは2から約10（好適には2から4、より好適には2または3、最も好適には2）であり、そしてmは0から10（好適には1から約6）である〕

で表される如きアルキレンポリアミン類およびそれらの混合物を含む。本発明ではまた環状ポリアミン類、例えばアミノアルキルーピペラジン類、例えばB-アミノエチルーピペラジンなども使用可能である。別の好適な種類のポリアミンは、非環状アルキレンポリアミン類を10から50重量%および環状のアルキレンポリアミン類を50から90重量パーセント含有するヒドロカルビルポリアミン類を含む。

【0044】

本発明の別の態様は、本発明の分散剤を潤滑粘度を有する油中で分散有効量、例えば0.5から20重量%、好適には3から15重量%用いることを包含する。これは上記油の粘度を上昇させることにより、粘度指数改良剤の量を、本発明の分散剤を用いないで目標粘度を達成しようとする時に要する量より低くすることが可能になる。その潤滑油組成物が使用中に高温を受ける場合でも本発明の分散剤はこの分散剤の熱劣化が実質的に起こることなく分散性を与える。

【0045】

本発明のさらなる態様は分散剤の製造で本発明のVTPP/MAN型コポリマーを用いる態様であり、この分散剤は、これを潤滑粘度を有する油に0.5から20重量%の範囲内の濃度で溶解させた時その油の粘度を有利に上昇させる。本発明の好適な分散剤は、添加剤が入っておらずそして5.0から5.5 cStの範囲の100℃動粘度を示すベース

ミネラルオイル (base mineral oil) に分散剤を結果として生じる溶液の全重量を基準にして 2.0 重量% の濃度で溶解させた時に 100℃ 動粘度を少なくとも 30%、より好適には少なくとも 40%、最も好適には少なくとも 50% 高める能力を有する分散剤である。

【0046】

追加的に、本発明のさらなる態様は、潤滑粘度を有する油に分散剤を 0.5 から 20 重量% の範囲内の濃度で溶解させた時に有利に最小限の粘度上昇を与える分散剤の製造で本発明の VTPP/MAN 型コポリマーを用いる態様である。本発明の好適な分散剤は、添加剤が入っておらずそして -20℃ の冷クランクシミュレーター粘度が 19 から 20 ポイズの範囲であるベースミネラルオイルに分散剤を結果として生じる溶液の全重量を基準にして 2.0 重量% の濃度で溶解させた時に -20℃ の冷クランクシミュレーター粘度が上昇し得る度合が 30% 以下である分散剤である。

10

【0047】

不飽和酸反応体とアタクチックプロペンポリマーのコポリマーに 3 番目のモノマーを加えたターポリマー類を本発明のコポリマー類に包含させることを意図する。例えば、不飽和酸反応体 (例えば MAN) とアタクチックプロペンポリマー (VTPP) のフリーラジカル重合を行っている時にアルキルビニリデンオレフィン (AVDO) を用いる結果として VTPP/MAN/AVDO のターポリマーを生じさせることができる。AVDO は、結果として生じるコポリマーが燃料または潤滑油中で所望の溶解度を示すようになるに十分な分子量を有し、そしてこれは一般構造 $\text{POLY-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ で表される末端ビニリデン基を有することを特徴とする。好適なものはポリイソブテン類およびプロペン類である。3 番目のモノマーとして含めるに適切なアルキルビニリデンオレフィンの開示に関しては米国特許第 5, 112, 507 号を参照のこと。

20

【0048】

適切な追加的 3 番目のモノマー類には、該不飽和酸反応体およびアタクチックプロペンポリマーと一緒に重合し得るジエン類、ポリエン類、ジ-もしくはポリエチレン系不飽和エーテル類、エステル類、アミン類、アミド類または他のアミン誘導体が含まれる。これらは不飽和酸反応体 (例えば MAN) とアタクチックプロペンポリマー (VTPP) のフリーラジカル重合中に使用可能である。適切なジエン類およびポリエン類は炭素原子を 4 から 30 個有し、例えばヘキサジエン、オクタジエン、デカジエン、ドデカジエン、ジビニルベンゼン、トリビニルシクロヘキサンおよびそれらの混合物などである。適切なジ-もしくはポリエチレン系不飽和エーテル類には、ジビニルエーテル類、ジアリルエーテル類、エチレングリコールジビニルエーテルおよびジエチレングリコールジビニルエーテルが含まれる。適切なジ-もしくはポリエチレン系不飽和エステル類にはジオール類またはポリオール類から誘導されるアクリル酸エステルまたはメタアクリル酸エステル、例えばペンタエリスリトールのジアクリレート、ペンタエリスリトールのトリアクリレート、ペンタエリスリトールのテトラアクリレート、エチレングリコールのジメタアクリレートおよびジエチレングリコールのジメタアクリレートなどが含まれる。適切なジ-もしくはポリエチレン系不飽和アミン類およびアミン誘導体にはジアリルアミン、トリアリルアミン、ジアリルホルムアミドおよびジアリルジメチルアンモニウムクロライドが含まれる。適切なジ-もしくはポリエチレン系不飽和アクリルアミド類にはジ-もしくはポリアミン類から誘導されるアクリルアミド類、例えばメチレンビスアクリルアミドおよび N, N'-エチレンビスアクリルアミドなどが含まれる。適切な追加的モノマー類には、ジ-もしくはポリカルボン酸を不飽和アルコール類および/または不飽和アミン類で官能化することで誘導されるエステル、例えばマレイン酸ジアリル、こはく酸ジアリル、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸トリアリルなどが含まれる。

30

40

【0049】

本発明の分散剤は潤滑剤および燃料の添加剤として用いられる。このような潤滑剤は、添加剤を含有する合成、半合成および鉱油、好適にはエンジンオイルとして用いられる油である。この合成油には合成エステルおよび α -オレフィン類のポリマー類が含まれる。

50

本分散添加剤を、一般的には不活性溶媒、例えば鉱油中の濃縮物として、何らかの通常様式で該潤滑剤に添加する。この濃縮物にさらなる通常添加剤、例えば防錆剤、抗摩耗剤、洗浄剤、抗酸化剤および流動点改良剤などを添加することも可能である。

【0050】

ガソリンまたはディーゼル燃料などの如き燃料の場合、吸気系を綺麗に保つための洗浄剤として本添加剤生成物を用いることができる。また、本分散剤が有する特性により、これらはまた、これらがエンジン運転中に入り込み得るエンジン潤滑油に有利な影響を与える。ガソリンまたはディーゼルの沸騰範囲で沸騰する炭化水素を含みそして本発明の分散添加剤を燃料の重量を基準にして20から5000 ppm (parts per million) 含む燃料組成物が本発明の1つの態様である。

10

【0051】

また、本発明のVTPPコポリマー類は、通常の熱エン反応そしてフェノールのアルキル化で分散剤の中間体を製造する時に用いるにも適切である。例えば、米国特許第3,736,353号に開示されている如き条件下でVTPPを用いてフェノールのアルキル化を行うことができる。その結果としてVTPPでアルキル化されたフェノール類を米国特許第3,736,357号に記述されている如き条件下でマンニッヒ型分散剤に変化させる。別の例として、VTPPとMANの間のエン反応で無水アルケニル置換こはく酸を生じさせ、これをアルケニルこはく酸エステルアミド(米国特許第4,873,009号参照)にか、或はアルケニルスクシニミド(米国特許第4,234,435号参照)にか、或はアルケニルスクシニクトリアゾール(米国特許第5,080,815号参照)に変換してもよい。

20

【0052】

以下に示す実施例では本発明の実施およびこの実施で達成可能な利点を例示する。本実施例は本発明の包括的範囲を制限することを意図するものでなく、制限せず、かつ制限するものとして解釈されるべきでない。

【0053】

<実施例>

ビニル末端プロペンポリマー類(VTPP)およびコポリマー類の製造

以下に示す実施例は本発明で用いるビニル末端プロペンポリマー類およびコポリマー類の代表的製造である。この製造で用いるメタロセン類であるビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドおよびビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライドはStrem Chemicalsが供給しており、そしてメチルアルミノキサンはAlbermarle Corporationが供給している。

30

【0054】

以下に示す手順に従ってVTPPおよびコポリマー類の分子量を測定した。直列連結していて孔サイズが100、500および1000 Åである3本のゲル浸透クロマトグラフィー用カラム(PL Gel 5 μm)に、生成物をテトラヒドロフランに0.5重量%入れた溶液を注入した。上記カラムの溶離をテトラヒドロフランを用いて行った。この生成物が示す保持時間をポリイソブテンの保持時間に比較することで分子量を測定した。このポリイソブテンが示す保持時間をポリスチレン標準が示す保持時間に比較することで、このポリイソブテンの分子量を測定した。数平均分子量を重量平均分子量で割った値(M_n/M_w)として多分散性を定義する。

40

【0055】

核磁気共鳴(NMR)および赤外分光法を用いてこのVTPPおよびコポリマー類の特徴づけを行った。このVTPPおよびコポリマーのビニル置換基は、プロトンNMRでオレフィン共鳴が5.75 ppmおよび5.0 ppm (parts per million) 付近に位置することそして炭素13 NMRで炭素共鳴が137および115 ppm 付近に位置することの特徴とする。減結合 ^{13}C NMR実験でビニル置換基の明確な同定が得られる。このビニル末端ポリマー類およびコポリマーは、ビニリデン末端ポリマー

50

(これはプロトンNMRでオレフィン共鳴を4.6 ppm付近に示しそして¹³C NMRでオレフィン炭素共鳴を145および112 ppm付近に示す)から分光法的に区別される。

【0056】

このVTPPおよびコポリマー類は赤外分光法でオレフィン吸収を波長が1641、973および911の所付近に示すことを特徴とする。

【0057】

<実施例1>

酸素も水も入っていない不活性な雰囲気グローブボックスに1リットルの圧力反応槽(Parr)を入れた。この反応槽の底にビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドの1.00重量%トルエン溶液を1.51g、トルエンを100mLそしてメチルアルミノキサンのトルエン溶液(アルミニウムが4.70重量%)を15.21g仕込んだ。この用いる触媒、トルエンおよびメチルアルミノキサンが酸素にも水にも触れないようにした。この圧力反応槽を密封した後、その不活性なグローブボックスから取り出した。この反応槽の内容物を0℃に冷却した後、液状のプロペンを450g仕込んだ。この反応槽の内容物を攪拌しながら40℃に加熱した。反応を40℃で6時間保持した。反応を10℃に冷却した後、加圧容器からメタノールを5mL導入することで触媒を失活させた。この反応槽を排気して過剰量のプロペンを除去した後、液状のポリマーを分液漏斗に移した。この混合物を60mLの10%塩酸水溶液で2回洗浄した後、60mLの飽和重炭酸ナトリウムで2回洗浄した。その結果として生じる有機層を相分離させ、そしてこの有機層を濾過助剤に通して濾過することで如何なる不溶物も除去した。溶媒および低沸点画分を真空(150℃@1トル)中で除去した。反応でビニル末端ポリプロペンポリマーを386g得た。このポリマーをゲル浸透クロマトグラフィーで分析した結果、数平均分子量は1826で多分散性は1.73であることを確認した。

【0058】

<実施例2>

酸素も水も入っていない不活性な雰囲気グローブボックスに0.5リットルの圧力反応槽(Parr)を入れた。この反応槽の底にビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド触媒の1.00重量%トルエン溶液を0.52g、トルエンを50mLそしてメチルアルミノキサンのトルエン溶液(アルミニウムが4.70重量%)を5.75g仕込んだ。この用いる触媒、トルエンおよびメチルアルミノキサンが酸素にも水にも触れないようにした。この圧力反応槽を密封した後、その不活性なグローブボックスから取り出した。この反応槽の内容物を0℃に冷却した後、液状のプロペンを172g仕込んだ。この反応槽の内容物を0℃で攪拌しそしてこの反応を0℃で6時間保持した。加圧容器からメタノールを5mL導入することで触媒を失活させた。この反応槽を排気して過剰量のプロペンを除去した後、その結果として得られた液状のポリマーを分液漏斗に移した。この混合物を30mLの10%塩酸水溶液で2回洗浄した後、30mLの飽和重炭酸ナトリウムで2回洗浄した。その結果として生じる有機層を相分離させ、そしてこの有機層を濾過助剤に通して濾過することで如何なる不溶物も除去した。溶媒および低沸点画分を真空(150℃@1トル)中で除去した。反応でビニル末端ポリプロペンポリマーを155g得た。このポリマーをゲル浸透クロマトグラフィーで分析した結果、数平均分子量は1220で多分散性は1.52であることを確認した。

【0059】

<実施例3>

酸素も水も入っていない不活性な雰囲気グローブボックスに0.5リットルの圧力反応槽(Parr)を入れた。この反応槽の底にビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド触媒の1.00重量%トルエン溶液を0.78g、トルエンを50mLそしてメチルアルミノキサンのトルエン溶液(アルミニウムが4.70重量%)を10.82g仕込んだ。この用いる触媒、トルエンおよびメチルアルミノキサンが酸素にも水にも触れないようにした。この圧力反応槽を密封した後、その不活性なグローブ

ボックスから取り出した。この反応槽の内容物を0℃に冷却した後、液状の1-ブテンを40.3g仕込んだ。次に、この反応槽に液状のプロペンを120g仕込んだ。この反応槽の内容物を攪拌しながら35℃に加熱した。この反応を35℃で6時間保持した。反応を10℃に冷却した後、加圧容器からメタノールを5mL導入することで触媒を失活させた。この反応槽を排気して過剰量のプロペンを除去した後、その結果として得られた液状のポリマーを分液漏斗に移した。この混合物を25mLの10%塩酸水溶液で2回洗浄した後、25mLの飽和重炭酸ナトリウムで2回洗浄した。その結果として生じる有機層を相分離させ、そしてこの有機層を濾過助剤に通して濾過することで如何なる不溶物も除去した。溶媒および低沸点画分を真空(150℃@1トール)中で除去した。反応でビニル末端ポリプロペン/ブテンコポリマーを88.3g得た。このコポリマーを蒸気圧浸透圧測定で分析した結果、数平均分子量は722であることを確認した。 10

【0060】

<実施例4>

酸素も水も入っていない不活性な雰囲気グローブボックスに0.5リットルの圧力反応槽(Parr)を入れた。この反応槽の底にビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド触媒の1.00重量%トルエン溶液を0.78g、トルエンを50mLそしてメチルアルミノキサンのトルエン溶液(アルミニウムが4.70重量%)を10.82g仕込んだ。この用いる触媒、トルエンおよびメチルアルミノキサンが酸素にも水にも触れないようにした。この圧力反応槽を密封した後、その不活性なグローブボックスから取り出した。この反応槽の内容物を0℃に冷却した後、液状のブテンを33.6g仕込んだ。次に、この反応槽に液状のプロペンを151g仕込んだ。この反応槽の内容物を攪拌しながら40℃に加熱した。この反応を40℃で3時間保持した後、10℃に冷却した。加圧容器からメタノールを5mL導入することで触媒を失活させた。この反応槽を排気して過剰量のプロペンを除去した後、その結果として得られた液状のポリマーを分液漏斗に移した。この混合物を25mLの10%塩酸水溶液で2回洗浄した後、25mLの飽和重炭酸ナトリウムで2回洗浄した。その結果として生じる有機層を相分離させ、そしてこの有機層を濾過助剤に通して濾過することで如何なる不溶物も除去した。溶媒および低沸点画分を真空(150℃@1トール)中で除去した。反応でビニル末端ポリプロペン/ブテンコポリマーを103g得た。このポリマーを蒸気圧浸透圧測定で分析した結果、数平均分子量は700であることを確認した。 20 30

【0061】

<実施例5>

シリンジ注入部が備わっている0.5リットルの圧力反応槽(Parr)を酸素も水も入っていない雰囲気下に置いた。この反応槽の底にビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドの1.00重量%トルエン溶液を0.83g、トルエンを50mLそしてメチルアルミノキサンのトルエン溶液(アルミニウムが4.70重量%)を9.40g仕込んだ。この用いる触媒、トルエンおよびメチルアルミノキサンが酸素にも水にも触れないようにした。この圧力反応槽を密封した後、その不活性なグローブボックスから取り出した。この反応槽の内容物を0℃に冷却した後、液状のプロペンを100g仕込んだ。この反応槽の内容物を攪拌しながら17℃に加熱した。この反応を17℃で6時間保持した。反応を10℃に冷却した後、加圧容器からメタノールを5mL導入することで触媒を失活させた。この反応槽を排気して過剰量のプロペンを除去した後、液状のポリマーを分液漏斗に移した。この混合物を25mLの10%塩酸水溶液で2回洗浄した後、25mLの飽和重炭酸ナトリウムで2回洗浄した。その結果として生じる有機層を相分離させ、そしてこの有機層を濾過助剤に通して濾過することで如何なる不溶物も除去した。溶媒および低沸点画分を真空(150℃@1トール)中で除去した。反応でビニル末端ポリプロペンポリマーを95g得た。このポリマーをゲル浸透クロマトグラフィーで分析した結果、数平均分子量は1642で多分散性は1.72であることを確認した。 40

【0062】

無水マレイン酸とVTPPおよびコポリマー類のフリーラジカル重合

このVTPP／無水マレイン酸のコポリマーを赤外（IR）分光法および酸価測定で特徴づけする。このVTPP／無水マレイン酸のコポリマーはIRで波長が 1860 ± 5 および 1770 ± 5 の所にカルボニル吸収を示す。

【0063】

このVTPP無水マレイン酸コポリマーの酸価値測定で下記の手順を利用した。ケロセン：1－ブタノールが1：1の混合物にVTPP／無水マレイン酸を既知量で溶解させた後、ナトリウムイソプロポキサイド標準滴定液を用いて、電位差終点になるまで滴定した。この酸価を計算した後、56.1で割ることにより、サンプル1グラム当たりのKOHのミリ当量で表される酸価を得る。

【0064】

<実施例6>

頭頂攪拌機、コンデンサおよび熱電対を取り付けた5Lのフラスコに窒素雰囲気下で液状のポリプロペンを1057g仕込んだ。このポリプロペンは立体不規則性を示し、これの数平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィーで1416（多分散性は1.75）であった。このポリプロペンは不飽和であり、90%以上が末端ビニル基を含んでいた。このポリマーを窒素下で攪拌しながら150℃に加熱した。1000mLのキシレンに無水マレイン酸が201.7g入っている溶液（予め濾過して、混入する加水分解物を除去しておいた）をその加熱したポリプロペンに注意深く加えた。その結果として生じた混合物を145℃に加熱した後、シリンジを用いて2時間かけてジ－t－ブチルパーオキシドを16.07g加えた。このパーオキシド添加中の反応温度を145－147℃の範囲に維持した。次に、この反応温度を1時間かけて155℃に上昇させた後、この温度に1時間保持した。溶媒および残存する無水マレイン酸を真空中で除去した。酸価が1.45ミリ当量（meq）のKOH/gであるVTPP／MANコポリマー生成物を全体で1209.3g回収した。

【0065】

<実施例7>

実施例6と同様に装備した500mLのフラスコに窒素雰囲気下で液状ポリプロペンを100g仕込んだ。このポリプロペンは立体不規則性を示し、これの数平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィーで1163（多分散性は1.89）であった。このポリプロペンは不飽和であり、90%以上が末端ビニル基を含んでいた。このポリマーを窒素下で攪拌しながら110℃に加熱した。110mLのトルエンに無水マレイン酸が12.21g入っている溶液をその加熱したポリプロペンに注意深く加えた。その結果として生じた混合物を110℃に加熱した後、1,1'－アゾビス（シクロヘキサンカルボニトリル）（ABCN）を0.53g加えた。この混合物を110－120℃で1時間加熱した後、ABCNを更に0.47g加えた。その後更に1時間加熱し、そして3番目のABCN（0.51g）を加えた。その後更に1時間加熱し、そして4番目のABCN（0.50g）を仕込んだ。この混合物を更に1時間反応させた後、5番目のABCN（0.48g）を仕込んだ。更に1時間加熱した後、最終ABCN仕込み物を0.53g加えた。加えた全ABCN量は3.02gであった。この反応温度を1時間かけて115℃に上昇させた。最終反応温度を165℃にして、溶媒および残存する無水マレイン酸を真空中で除去した。酸価が0.71meqのKOH/gである生成物を全体で105.9g単離した。

【0066】

<実施例8>

実施例6と同様に装備した500mLのフラスコに窒素雰囲気下で液状ポリプロペンを100g仕込んだ。このポリプロペンは立体不規則性を示し、これの数平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィーで1016（多分散性は1.74）であった。このポリプロペンは不飽和であり、90%以上が末端ビニル基を含んでいた。このポリマーを窒素下で攪拌しながら110℃に加熱した。実施例6と同様に反応を実施したが、ここでは、溶媒を用いないで無水マレイン酸を固体として19.3g用いそしてジ－t－ブチルパーオキシドを2.0g用いた。酸価が1.12meqのKOH/gであるVTPP／MANコポリ

マー生成物を全体で 107 g 単離した。

【0067】

<実施例 9>

実施例 6 と同様に装備した 500 mL のフラスコに窒素雰囲気下で液状ポリプロペンを 100 g 仕込んだ。このポリプロペンは立体不規則性を示し、これの数平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィーで 1016（多分散性は 1.74）であった。このポリプロペンは不飽和であり、90%以上が末端ビニル基を含んでいた。実施例 3 と同様に反応を実施したが、ここでは、100 g の加工油に入れたスラリーとして添加した無水マレイン酸を 19.3 g そしてジ-tert-ブチルパーオキシドを 2.1 g 用いた。混入する加水分解物の濾過は実施しなかった。酸価が 0.69 meq の KOH/g である VT PP/MAN コポリマー生成物を全体で 204 g 単離した。 10

【0068】

<比較実施例 1>

実施例 6 と同様に装備した 250 mL のフラスコに窒素雰囲気下で液状ポリプロペンを 50 g 仕込んだ。このポリプロペンは立体不規則性を示し、これの数平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィーで 1016（多分散性は 1.74）であった。このポリプロペンは不飽和であり、90%以上が末端ビニル基を含んでいた。このポリマーを窒素下で攪拌しながら 150℃ に加熱した。実施例 6 と同様に反応を実施したが、ここでは、50 mL のキシレンに 9.65 g の無水マレイン酸を入れた溶液（予め濾過して、混入する加水分解物を除去しておいた）をその加熱したポリマーに加えた。反応混合物を 155℃ に 5 時間維持した。この反応ではパーオキシドを全く用いなかった。反応生成物の単離を実施例 6 と同様に行った。酸価が 0.054 meq の KOH/g の単離生成物を全体で 59.78 g 単離した。 20

【0069】

実施例番号 1 に詳述した基本的手順を利用した種々の類似物を以下の表 1 に例示する。この表では下記の省略形を用いる：VT PP はビニル末端ポリプロペンを表し、Mn は平均数分子量を表し、Pd は多分散性を表し、MAN は無水マレイン酸を表し、そして DTBP はジ-tert-ブチルパーオキシドを表す。ミリ当量の KOH/g で示す酸価を与える。

【0070】

30

【表 1】

ビニル末端ポリプロペン／無水マレイン酸コポリマー類 実施例6の類似物 表 1							
実施例番号 #	VTPP Mn (Pd)	VTPP (g)	MAN (g)	Xylene (ml)	DTBP (g)	酸価 # (meq)	生成物 (g)
10	1590 (1.87)	805.0	138.1	600	12.20	1.37	918.6
11	1559 (1.90)	805.0	140.4	600	12.19	1.37	957.1
12	2312 (1.74)	826.3	85.5	400	12.79	0.85	918.9
13	2354 (1.84)	125.0	18.3	100	1.98	1.19	145.8
14	2722 (1.64)	50.3	5.1	60	1.00	0.81	50.2
15	989 (1.76)	200.0	29.8	125	3.06	1.34	220.2
16	989 (1.76)	200.0	44.7	175	3.08	1.61	238.1
17	1042 (1.51)	160.1	44.7	175	2.99	1.99	205.7
18	967 (1.80)	380.0	42.4	177	5.69	0.91	420.8
19	1386 (1.78)	686.6	130.8	500	10.41	1.48	827.7
20	1735 (1.76)	300.3	38.2	190	4.48	1.07	341.1
21	993 (1.72)	360.1	98.1	175	5.64	1.66	432.8

10

20

【0071】

VTPP／MANコポリマー類と求核剤の反応

アミン類を用いた官能化

VTPP／MAN／アミン生成物を赤外分光法で特徴づけする。生成物は赤外で波長（ 30 cm^{-1} ）が 1770 ± 5 および 1700 ± 5 の所にカルボニル吸収を示す。

【0072】

<実施例22>

頭頂攪拌機、Dean Starkトラップおよび温度計を取り付けた4 Lの樹脂製容器にVTPP／MANコポリマー（Mn 2214、酸価 1.37 meq KOH/g ）を600 g、加工油を897.1 gおよびトルエンを1600 mL仕込んだ。この混合物を連続窒素パージ下で攪拌しながら 110°C に加熱した。上記混合物に約10分かけてテトラエチレンペンタミンに匹敵する市販のポリエチレンアミン混合物を103.7 g加えた。その結果として生じた混合物を 120°C に加熱した後、トルエン／水を1時間共沸させた。次に、更に1時間かけて反応温度を 150°C に上昇させた。溶媒および残存する水を真空中で除去することで生成物を1561.4 g得た。

40

【0073】

<実施例23>

実施例15と同様に装備した12 LのフラスコにVTPP／MANコポリマー（Mn 1902、酸価 1.45 meq KOH/g ）を1020.6 g、加工油を1836.4 gおよびトルエンを1000 mL仕込んだ。この混合物を連続窒素パージ下で攪拌しながら 85°C に加熱した。上記混合物に約60分かけてテトラエチレンペンタミンに匹敵する市販のポリエチレンアミン混合物を183.3 g加えた。このポリエチレンアミンを半分加えた時点で、この反応混合物にトルエンを更に2000 mL加えた。上記ポリアミンの残りを加えた後、この反応混合物にトルエンを更に2000 mL加えた。その結果として

50

生じた混合物を120℃に加熱した後、トルエン／水を1時間共沸させた。次に、溶媒を除去しながら更に1時間かけて反応温度を150℃に上昇させた。溶媒および残存する水を真空中で除去することで生成物を3057.1g得た。

【0074】

実施例番号15に詳述した基本的手順を利用した種々の類似物を以下の表2に例示する。この表では下記の省略形を用いる：VTPPはビニル末端ポリプロペンを表し、Mnは平均数分子量を表し、Pdは多分散性を表し、MANは無水マレイン酸を表し、そしてPO#5は希釈加工油を表す。用いたアミン類はテトラエチレンペンタミンに類似したポリエチレンアミン混合物である。反応を142℃以外の温度で実施する場合の溶媒はトルエンである。反応を142℃で行う場合の溶媒としてキシレンを利用した。

10

【0075】

【表2】

ビニル末端ポリプロペン／無水マレイン酸／アミン分散剤候補品 実施例20の類似物 表2							
実施例 番号 #	VTPP/ MAN Mn (Pd)	VTPP/ MAN (g)	アミン (g)	PO #5 (g)	溶媒 (g)	添加温度	生成物 (g)
24	2202 (1.82)	638.0	109.8	936.5	2500	85	1651.6
25	2921 (1.74)	653.4	68.5	904.7	1500	85	1608.0
26	2637 (1.79)	98.9	12.6	139.8	400	85	238.9
27	2637 (1.79)	49.9	6.47	70.5	175	85	124.1
28	1745 (1.64)	100.2	20.4	151.6	250	110	267.9
29	1745 (1.64)	91.6	18.80	138.6	150	142	244.3
30	2321 (1.57)	75.9	19.8	89.9	350	90	168.9
31	2321 (1.57)	78.6	12.5	73.3	350	90	160.4
32	1902 (1.78)	97.2	17.4	92.7	300	85	203.4
33	1618 (1.64)	99.9	19.4	149.5	500	85	250.9
34	2354 (1.85)	2539	50.2	72.3	100	110	127.8

20

30

【0076】

重炭酸アミノグアニジンを用いた官能化

<実施例35>

頭頂攪拌機、Dean Starkトラップおよび温度計を取り付けた0.5Lの樹脂製容器にVTPP/MANコポリマー(Mn 1619、酸価1.07 meq KOH/g)を26.4g、加工油を35.4g、トルエンを50mLおよび重炭酸アミノグアニジンを3.8g仕込んだ。この混合物を連続窒素パージ下で攪拌しながら115℃に加熱した。その結果として生じた混合物を、水と二酸化炭素を除去しながら2時間共沸させた。次に、1時間かけて反応温度を150℃に上昇させた後、1時間保持した。溶媒および残存する水を真空中で除去することで生成物を62.8g得た。

40

【0077】

アルコキシル化アミン類を用いた官能化

<実施例36>

頭頂攪拌機、Dean Starkトラップおよび温度計を取り付けた0.5Lの樹脂製容器にVTPP/MANコポリマー(Mn 2214、酸価1.37 meq KOH/g)を100g、加工油を157.16g、トルエンを200mL仕込んだ。この混合物を連続窒素パージ下で攪拌しながら110℃に加熱した。4当量のプロピレンオキサイドでアルコキシル化したヘキサメチレンジアミン23.9gを上記混合物に約5分かけて加

50

えた。その結果として生じた混合物を130℃に加熱した後、トルエン／水を1時間共沸させた。次に、この反応温度を190℃に上昇させた後、190℃に4時間保持した。溶媒および残存する水を真空中で除去することで生成物を259.6g得た。

【0078】

VTPP／MAN／アミン生成物の後処理

<実施例37>

頭頂攪拌機、Dean Starkトラップおよび温度計を取り付けた0.5Lの樹脂製容器に、実施例23で調製した分散剤サンプルを150gおよびキシレンを70mL仕込んだ。この混合物を連続窒素パージ下で攪拌しながら150℃に加熱した。50mLのキシレンに入れてスラリー状にしたホウ酸3.5gを上記混合物に約20分かけて加えた。その結果として生じた混合物を150℃に加熱した後、キシレン／水を1時間共沸させた。次に、この反応温度を155℃に上昇させた後、155℃に1時間保持した。溶媒および残存する水を真空中で除去した。その結果として生じた生成物を濾過することで生成物を131.2g得、これのホウ素含有量は0.17%で窒素含有量は1.51%であることを確認した。

10

【0079】

<実施例38>

頭頂攪拌機、Dean Starkトラップおよび温度計を取り付けた0.5Lの樹脂製容器に、実施例23で調製した分散剤サンプルを150gおよびホウ素化剤(boronating agent)を25.5g仕込んだ。このホウ素化剤として、ポリブチルフェノールとテトラエチレンペンタミンとホルムアルデヒドのマンニッヒ縮合生成物中に懸濁させたホウ酸(ホウ素を2.7重量%含有する)を用いる。この混合物を窒素パージ下で攪拌しながら150℃に加熱しそして150℃に2時間保持した。次に、反応温度を105℃に下げてその温度を17時間維持した。その結果として生じた生成物を濾過することで生成物を159.3g得、これのホウ素含有量は0.39%で窒素含有量は1.40%であることを確認した。

20

【0080】

VTPPとMANと追加的不飽和試薬のフリーラジカル重合

<実施例39> (VTPP／無水マレイン酸／1,9-デカジエン)

実施例6と同様に装備した500mLのフラスコに液状ポリプロペンを54.6gおよび1,9-デカジエンを0.83g仕込んだ。このポリプロペンは立体不規則性を示し、これの数平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィーで1416(多分散性は1.75)であった。このポリプロペンは不飽和であり、90%以上が末端ビニル基を含んでいた。このポリマーとジエンを窒素下で攪拌しながら150℃に加熱した。50mLのキシレンに無水マレイン酸が10.6g入っている溶液(予め濾過して、混入する加水分解物を除去しておいた)をその加熱したポリプロペンに注意深く加えた。その結果として生じた混合物を145℃に加熱した後、シリンジを用いて2時間かけてジ-tert-ブチルパーオキシドを1.0g加えた。このパーオキシド添加中の反応温度を145-147℃の範囲に維持した。次に、この反応温度を1時間かけて155℃に上昇させた後、この温度に1時間保持した。溶媒および残存する無水マレイン酸を真空中で除去した。酸価が1.37ミリ当量(meq)のKOH/gでMnが1758(ゲル浸透クロマトグラフィー)であるターポリマー生成物を全体で62.2g回収した。

30

40

【0081】

<実施例40> (VTPP／無水マレイン酸／1,9-デカジエン+アミン)

頭頂攪拌機、Dean Starkトラップおよび温度計を取り付けた500mLの樹脂製容器に、実施例39で得たVTPP／ジエン／MANターポリマー(Mn 2214、酸価1.37meq KOH/g)を34.7g、加工油を52.5gおよびトルエンを100mL仕込んだ。この混合物を連続窒素パージ下で攪拌しながら110℃に加熱した。上記混合物に約10分かけてテトラエチレンペンタミンに匹敵するポリエチレンアミン混合物を6.0g加えた。その結果として生じた混合物を120℃に加熱した後、トル

50

エン／水を1時間共沸させた。次に、この反応温度を更に1時間かけて150℃に上昇させた。溶媒および残存する水を真空中で除去することでターポリマー生成物を86.19 g得た。

【0082】

<実施例41> (VTTPP/MAN/ジアリルホルムアミド)

実施例6と同様に装備した500mLのフラスコに液状ポリプロペンを50.1gおよびジアリルホルムアミド(DAF)を0.5g仕込んだ。このポリプロペンは立体不規則性を示し、これの数平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィーで1416(多分散性は1.75)であった。このポリプロペンは不飽和であり、90%以上が末端ビニル基を含んでいた。このポリマーとジアリルホルムアミドを窒素下で攪拌しながら150℃に加熱した。40mLのキシレンに無水マレイン酸が9.68g入っている溶液(予め濾過して、混入する加水分解物を除去しておいた)をその加熱したポリプロペンに注意深く加えた。その結果として生じた混合物を145℃に加熱した後、シリンジを用いて2時間かけてジ-tert-ブチルパーオキシドを1.1g加えた。このパーオキシド添加中の反応温度を145-147℃の範囲に維持した。次に、この反応温度を1時間かけて155℃に上昇させた後、この温度に1時間保持した。溶媒および残存する無水マレイン酸を真空中で除去した。酸価が1.55ミリ当量(meq)のKOH/gでMnが1719(ゲル浸透クロマトグラフィー)であるターポリマー生成物を全体で59.82g回収した。

10

【0083】

<実施例42> (VTTPP/無水マレイン酸/ジアリルホルムアミド+アミン)

頭頂攪拌機、Dean Starkトラップおよび温度計を取り付けた1リットルの樹脂製容器に、実施例41で得たVTTPP/DAF/MANターポリマー(Mn 1719、酸価1.55meq KOH/g)を44.38g、加工油を66.4gおよびトルエンを175mL仕込んだ。この混合物を連続窒素パージ下で攪拌しながら110℃に加熱した。上記混合物に約10分かけてテトラエチレンペンタミンに匹敵するポリエチレンアミン混合物を8.5g加えた。その結果として生じた混合物を120℃に加熱した後、トルエン／水を1時間共沸させた。次に、この反応温度を更に1時間かけて150℃に上昇させた。溶媒および残存する水を真空中で除去することで生成物を118.6g得た。

20

【0084】

<実施例43> (VTTPP/MAN/ポリブテン)

実施例6と同様に装備した500mLのフラスコに液状ポリプロペンを100gおよびポリブテンを100g仕込んだ。このポリプロペンは立体不規則性を示し、これの数平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィーで1016(多分散性は1.75)であった。このポリプロペンは不飽和であり、90%以上が末端ビニル基を含んでいた。上記ポリブテンはBASfが供給しているGlissopal(商標)1000であった。このVTTPPとポリブテンを窒素下で攪拌しながら150℃に加熱した。175mLのキシレンに無水マレイン酸が45g入っている溶液(予め濾過して、混入する加水分解物を除去しておいた)をその加熱したポリプロペンに注意深く加えた。その結果として生じた混合物を145℃に加熱した後、シリンジを用いて2時間かけてジ-tert-ブチルパーオキシドを3.1g加えた。このパーオキシド添加中の反応温度を145-147℃の範囲に維持した。次に、この反応温度を1時間かけて155℃に上昇させた後、この温度に1時間保持した。溶媒および残存する無水マレイン酸を真空中で除去した。酸価が1.65ミリ当量(meq)のKOH/gである生成物を全体で228.5g回収した。

30

40

【0085】

<実施例44> (VTTPP/MAN/ポリブテン+アミン)

頭頂攪拌機、Dean Starkトラップおよび温度計を取り付けた1000mLの樹脂製容器に、実施例43で得たVTTPP/MAN/ポリブテン生成物(酸価1.65meq KOH/g)を100g、加工油を151.0gおよびトルエンを275mL仕込んだ。この混合物を連続窒素パージ下で攪拌しながら110℃に加熱した。上記混合物に約10分かけてテトラエチレンペンタミンに匹敵するポリエチレンアミン混合物を20.

50

3 g 加えた。その結果として生じた混合物を 120℃ に加熱した後、トルエン／水を 1 時間共沸させた。次に、この反応温度を更に 1 時間かけて 150℃ に上昇させた。溶媒および残存する水を真空中で除去することで生成物を 265.5 g 得た。

【0086】

<実施例 45> (VTPP のエン反応)

100 mL の圧力反応槽 (Parr) を窒素でフラッシュ洗浄した後、液状プロペン／1-ヘキセンコポリマーを 40 g、無水マレイン酸を 9.0 g および 1,3-ジブromo-5,5-ジメチルーヒダントイン (Aldrich Chemical Co. が供給している) を 9.8 mg 仕込んだ。このプロペン／1-ヘキセンコポリマーは立体不規則性を示し、これの数平均分子量は蒸気圧浸透圧測定で 700 であった。このプロペン／1-ヘキセンコポリマーは不飽和であり、90% 以上が末端ビニル基を含んでいた。この反応槽の頭部空間を窒素でフラッシュ洗浄した後、これを密封し、そしてその内容物を 235℃ に加熱した。この反応混合物を 235℃ に 14 時間維持した。次に、この反応混合物を ~150℃ に冷却した後、その内容物をフラスコに移した。残存する無水マレイン酸を真空中で除去した。酸価が 1.21 ミリ当量 (meq) の KOH/g である生成物を全体で 37.9 g 回収した。シリカゲル使用クロマトグラフィー分離でヘプタンを用いて溶離させて未反応の出発コポリマーを除去した結果、このエン反応の変換率は 84% であることが示された。

10

【0087】

<実施例 46> (VTPP のエン反応)

100 mL の圧力反応槽 (Parr) を窒素でフラッシュ洗浄した後、液状ポリプロペンを 40 g、無水マレイン酸を 5.8 g および 1,3-ジブromo-5,5-ジメチルーヒダントイン (Aldrich Chemical Co. が供給している) を 9.2 mg 仕込んだ。このポリプロペンはアタクチックで結晶性を示さない、即ち立体不規則性を示し、これの数平均分子量は蒸気圧浸透圧測定で 742 であった。このポリプロペンは不飽和であり、90% 以上が末端ビニル基を含んでいた。この反応槽の頭部空間を窒素でフラッシュ洗浄した後、これを密封し、そしてその内容物を 235℃ に加熱した。この反応混合物を 235℃ に 14 時間維持した。次に、この反応混合物を ~150℃ に冷却した後、その内容物をフラスコに移した。残存する無水マレイン酸を真空中で除去した。酸価が 1.01 ミリ当量 (meq) の KOH/g である生成物を全体で 42.6 g 回収した。シリカゲル使用クロマトグラフィー分離でヘプタンを用いて溶離させて未反応の出発コポリマーを除去した結果、このエン反応の変換率は 81% であることが示された。

20

30

【0088】

使用実施例

金属を含有するスルホン酸塩、ジチオ燐酸亜鉛抗摩耗剤、抗酸化剤、流動点降下剤、および Shell Chemical Company が供給している粘度指数改良剤 (Shellvis 260) を利用したモーターオイル調合物の中に、実施例 22、26 および 32 と同様に製造した生成物、市販分散剤 1 (Ethyl Corp. が供給している HiTEC (商標) 7049 マンニヒ型分散剤) および市販分散剤 2 (Ethyl Corp. が供給している HiTEC (商標) 646 スクシニミド型分散剤) をブレンドした。市販分散剤 1 を 7 重量% および粘度指数改良剤を 7 重量% ブレンドすると 100℃ の粘度が 10.33 cSt になる一方、市販分散剤 2 をブレンドすると 100℃ の粘度が 10.59 cSt になった。実施例 22 の分散剤をブレンドすると 100℃ の粘度が 14.83 cSt になり、実施例 26 の分散剤をブレンドすると 100℃ の粘度が 16.96 cSt になり、そして実施例 32 の分散剤をブレンドすると 100℃ の粘度が 19.87 cSt になった。実施例 22、26 および 32 の分散剤および市販分散剤 1 の活量 (activities) はほぼ等しい (約 40 重量%) が、市販分散剤 2 の活量はより高く 65 重量% であった。本発明の分散剤 (実施例 22、26 および 32) は市販分散剤 1 または 2 に比べて有意に高い 100℃ 粘度をモーターオイル調合物に与えたが、これは本発明の VTPP/MAN コポリマー中間体が有利な特殊構造を有することによるものである。

40

50

本発明の他の分散剤が示す有利な 100℃粘度測定値を表 3 に詳述する。

【0089】

【表 3】

VTPP/MAN/アミン分散剤 粘度測定値 (100℃の粘度および-25℃の冷クランク) 表 3			
サンプル	分散剤(重量%)	100℃の粘度	-25℃の冷クランク (cP)
市販品 1	7.00	10.59	3300
市販品 2	7.00	10.33	3920
実施例 2 2	7.00	14.83	2970
実施例 2 4	7.00	14.01	2930
実施例 2 5	7.00	12.15	3140
実施例 2 6	7.00	16.96	3430
実施例 2 7	7.00	14.26	3360
実施例 2 8	7.00	12.57	2770
実施例 2 9	7.00	12.57	2770
実施例 3 0	7.00	12.22	2870
実施例 3 1	7.00	11.28	2950
実施例 3 2	7.00	19.87	2870
実施例 3 3	7.00	12.24	3070
実施例 3 6	7.00	13.06	3440
実施例 3 7	7.00	12.94	3160

10

20

30

40

50

【0090】

より重要なことに、本発明の分散剤は、完成オイルの低温粘度測定値に悪影響を与えることなく 100℃粘度を有意に高める。本発明の分散剤を、金属を含有するスルホン酸塩、ジチオ磷酸亜鉛抗摩耗剤、抗酸化剤、流動点降下剤、および Shell Chemical Company が供給している粘度指数改良剤 (Shellvis 260) を利用したモーターオイル調合物の中にブレンドした。本分散剤を 7 重量%そして粘度指数改良剤を 7 重量%ブレンドしたブレンド物は、5W-30 低温-25℃冷クランクシミュレーターの仕様である 3500 センチポイズ (cP) 未満を容易に満足させた。本発明の分散剤を調合したオイルがそのように優れた-25℃冷クランクシミュレーター性能を示すことを表 3 に表す。市販分散剤 1 を 7 重量%そして粘度指数改良剤を 7 重量%ブレンドした場合に得られた-25℃冷クランクシミュレーター粘度は 3300 cP であったが、通常のスクシニミド分散剤である市販分散剤 2 の場合の-25℃冷クランクシミュレーター粘度は 3920 cP であり、不合格であった。実施例 2 2 の分散剤をブレンドしたブレンド物が示した-25℃冷クランクシミュレーター粘度は 2970 cP であり、そして実施例 3 2 の分散剤をブレンドしたブレンド物が示した-25℃冷クランクシミュレーター粘度は 2870 cP であった。

【0091】

金属を含有するスルホン酸塩、ジチオ磷酸亜鉛抗摩耗剤、抗酸化剤、流動点降下剤、および Shell Chemical Company が供給している粘度指数改良剤 (Shellvis 260) を調合した 5W-30 モーターオイルの中に、実施例 2 2、2 4 および 3 2 と同様に製造した生成物、市販分散剤 1 および市販分散剤 2 をブレンドした。市販分散剤 1 または市販分散剤 2 を 7 重量%用いた場合、目標粘度である 10.3-10.6 cTs を満足させるには粘度指数改良剤を 7 重量%用いる必要があった。他方、実施例 2 4 の分散剤を完成油中 7 重量%の濃度で入れた場合、10.82 cTs の 100℃

粘度を得るに必要な上記粘度指数改良剤の量は3重量%のみであった。同様に、実施例32の分散剤を完成油中7重量%の濃度で入れそして上記粘度指数改良剤を2.5重量%入れたオイルの粘度は、目標範囲よりも十分に上であった。このオイルの100℃粘度は12.48cStであった。

【0092】

本発明の分散剤はオイルに有意なVIクレジットを与える能力を有することで所望の目標粘度を達成するに要する通常のVI改良剤の量が低くなり得ることを上記結果は示している。このようにモーターオイルに入れるVI改良剤の量を低くすることができることにより、コストおよびエンジンの奇麗さの両方で利点を得ることができる。本発明の他の分散剤が示す粘度指数クレジットの利点を表4に詳述する。

10

【0093】

【表4】

VTPP/MAN/アミン分散剤の粘度指数クレジット 表4					
サンプル	ベース ストック	分散剤 (重量%)	VII (重量%)	粘度 (cSt) 100℃	-25℃冷ク ランク (cP)
実施例24	グループI	7.00	7.00	15.05	3470
実施例24	グループI	7.00	3.00	10.82	3200
実施例24	グループI	7.00	1.00	9.19	3950
実施例32	グループI	7.00	7.00	19.87	2870
実施例32	グループI	7.00	4.00	13.67	2830
実施例32	グループI	7.00	2.50	12.48	3070
実施例22	グループII	4.50	7.00	13.32	3000
実施例22	グループII	4.50	4.00	10.41	2760
実施例22	グループII	4.50	3.00	9.18	2700

20

【0094】

本発明の分散剤は、VIクレジットおよび望ましい低温粘度測定値の両方を与えると言った理由で優れた驚くべきブレンド特性を示す。本発明の分散剤は、所望の粘度グレードを維持しながら、重質ベースストックを通常の分散剤より多い量で受け入れる。重質ベースストックをより多い量で調合したブレンド物は改良された揮発性を示すモーターオイルを与える。金属を含有するスルホン酸塩、ジチオ磷酸亜鉛抗摩耗剤、抗酸化剤、流動点降下剤、およびShell Chemical Companyが供給しているVI改良剤(Shellvis 260)、並びに軽質ベースストックと重質ベースストックの混合物、Ashland 100 HFおよびAshland 325 HFを利用したモーターオイル調合物に、実施例24と同様に製造した生成物、市販分散剤1(マンニヒ型)および市販分散剤2(スクシニミド型)をブレンドした。市販分散剤1を7重量%、VI改良剤を7重量%およびAshland 325を6重量%ブレンドした場合の100℃粘度は10.33cStで-25℃冷クランクシミュレーター粘度は3300cPであったが、市販分散剤2を用いた場合の100℃粘度は10.59cStで-25℃冷クランクシミュレーター粘度は3920cPであり、不合格であった。実施例24の分散剤を7重量%、VI改良剤を7重量%およびAshland 325 HFを6重量%含有させたブレンド物が100℃で示す粘度は14.01cStでありそして-25℃冷クランクシミュレーター粘度は2930cPであった。実施例24の分散剤を7重量%、粘度指数改良剤を3重量%およびAshland 325 HFを15重量%用いたブレンド物が100℃で示す粘度は10.8cStでありそして-25℃冷クランクシミュレーター粘度は3200cPであった。市販分散剤2をブレンドした場合、重質ベースストックであるAshland 325 HFの量を6重量%のみにした時でも5W-30グレードを満足させず、そして市販分散剤1の場合、重質ベースストックを6重量%用いた時単に

30

40

50

5W-30のボーダーラインであったが、本発明の分散剤は重質ベースストックを15重量%に及んで用いることを可能にし、5W-30 visグレードを保持した。このように、本発明の分散剤は、重質ベースストックをより高い濃度で用いることを可能にすることで、より高価でより高い揮発性を示す軽質ベースストックの量を低くすることが可能になることから、改良された揮発性を示す完成油が得られると言った利点を与える。

【0095】

酸化的増粘に抵抗しそしてエンジンのスラッジを分散させる能力を本発明の分散剤が有することを、酸化的増粘ベンチ試験〔この試験では、シーケンスVE (Sequence VE) エンジン試験で苛酷に使用された使用済み油の存在下、モーターオイルの中に調合した分散剤に酸化的応力をかける〕で測定する。その使用済み油は粘性を示し、エンジンスラッジの源として働く。試験分散剤を調合した油の中に空気を168時間に及ぶ試験期間全体を通して導入しながら160℃で加熱した。この試験全体を通して規則的間隔で取り出したサンプルを粘度上昇およびスポットディスパーサンシー (dispersancy) に関して監視した。粘度上昇度が低いことは酸化的増粘に対する抵抗が良好であることを示す。応力をかけた油の滴をWhatman No. 3031915 吸取紙上に落下させることでスポットディスパーサンシー評価を行う。16時間後、ディスパーサンシーの内側環の直径および外側に位置する油の環の直径を測定する。パーセントスポットディスパーサンシーは、内側環の直径を外側環の直径で割った値に100を掛けた値である。スポットディスパーサンシー値が70%を越えることはディスパーサンシーが良好なことの指示である。分散剤を用いない時に得られた値は36から38%である。この試験手順は米国特許第4,908,145号の実施例1に記述されている。

【0096】

金属を含有するスルホン酸塩、ジチオ磷酸亜鉛抗摩耗剤、抗酸化剤、流動点降下剤、およびShell Chemical Companyが供給しているVI改良剤 (Shellvis 260) を利用したモーターオイル調合物に市販分散剤1を7重量%ブレンドすると、粘度が156パーセント上昇しそして油増粘ベンチ試験におけるスポットディスパーサンシーは91%であった。この市販分散剤はシーケンスVE試験およびシーケンスIIIE試験で優れた特性を示す。実施例22の本発明の分散剤をこの上と同じ調合物に7重量%ブレンドした場合に生じた粘度上昇は6.1パーセントのみであり、そしてスポットディスパーサンシーは93%であった。実施例25の分散剤をこの上と同じ調合物に7重量%ブレンドした場合に生じた粘度上昇は25.6パーセントのみであり、そしてスポットディスパーサンシーは82%であった。この結果は、本発明の分散剤は酸化的安定性および分散性の両方で優れた結果を達成することを示している。本発明の他の分散剤が示す酸化的安定性およびディスパーサンシーを表5に詳述する。

【0097】

【表 5】

VTPP/MAN/アミン分散剤 酸化安定性およびディスパーサンシー（油増粘試験） 表 5			
サンプル	VII (重量%)	粘度上昇 @ 168時間	スポットディス パーサンシー率
市販品 1	7.00	156.5	91%
市販品 2	7.00	25.4	71%
実施例 2 2	7.00	6.1	93%
実施例 2 2	3.50	25.0	80%
実施例 3 4	7.00	12.7	74%
実施例 2 4	7.00	40.3	77%
実施例 2 5	7.00	25.6	82%
実施例 3 7	7.00	60.7	92%
実施例 3 8	7.00	55.6	98%
実施例 2 2	7.00	18.7	94%

【0098】

完成モーターオイルの燃料経済性を向上させる能力を本発明の分散剤が有することを燃料経済性ベンチ試験で測定した。金属を含有するスルホン酸塩、ジチオ磷酸亜鉛抗摩耗剤、抗酸化剤、流動点降下剤、および Shell Chemical Company が供給している粘度指数改良剤（Shellvis 260）を利用したモーターオイル調合物に市販分散剤 1 を 7 重量% ブレンドした時に得られたシーケンス V I - A エンジン試験性能は最低限であった（増強燃料効率の上昇率は 0.90%）。シーケンス V I - A エンジン試験の増強燃料効率に関する合格限界上昇率は $\geq 1.1\%$ である。この燃料経済性ベンチ試験において、市販分散剤 1 を上記の如くブレンドした場合に得られた予測増強燃料効率上昇率（predicted enhanced fuel efficiency increase）は 0.91% である。この燃料経済性ベンチ試験において実施例 2 4 および 2 5 の分散剤が示す予測増強燃料効率上昇値は 1.26 および 1.38 である。本発明の分散剤は完成クランクケースオイルに価値ある燃料経済性有益さを与えることを上記結果は示している。本発明の他の分散剤で予測される増強燃料経済性上昇率（E F E I）を表 6 に示す。

【0099】

【表 6】

燃料経済性ベンチ試験結果 VTPP/MAN/アミン分散剤 5W-30 オイル 表 6			
サンプル	ベースストック	分散剤（重量%）	E F E I（予測）
市販品	グループ I	7.00	0.91
実施例 2 4	グループ I	7.00	1.26
実施例 2 5	グループ I	7.00	1.38
市販品	グループ II	4.50	1.07
実施例 2 2	グループ II	4.50	1.43

【0100】

本発明の実施で達成可能な利点は、この上に示したことに加えて、プロピレンはイソブチレンまたは混合ブテン流よりも歴史的に安価であった事実である。このようなコスト差は、ガソリンおよび他の燃料で用いられる酸素化ブレンド剤 (oxygenated blending agents)、例えばメチルトーブチルエーテルなどの製造でイソブチレンおよび他のブテン類の使用量が増えるにつれて増大する可能性がある。

【0101】

本明細書および添付請求の範囲を考慮することで上記および他の態様が明らかになるであろう。

【0102】

本発明の特徴および好適な態様は以下のとおりである。

1. 不飽和酸反応体とアタクチックプロペンポリマーのコポリマーであって、上記プロペンポリマーが、末端ビニル不飽和基を含むポリマー鎖を主要量で有し、少なくとも500の数平均分子量を有し、そしてプロペンを少なくとも70重量パーセントならびにC₂オレフィンおよびC₄からC₁₀オレフィン類から成る群から選択される少なくとも1種のオレフィンを0から30重量パーセントを含んでおり、そして上記不飽和酸反応体が少なくとも1種の不飽和C₄からC₁₀カルボン酸または無水物もしくは酸誘導体を含むコポリマー。
2. 該不飽和酸反応体が少なくとも1種の不飽和C₄からC₁₀ジカルボン酸または無水物または酸誘導体を含む第1項記載のコポリマー。
3. 該不飽和酸反応体がマレイン酸もしくはフマル酸または無水物であるか或は酸クロライド、酸ブロマイドおよび低級アルキル酸エステル誘導体から成る群から選択される酸誘導体である第1項記載のコポリマー。
4. 該不飽和酸反応体がマレイン酸または無水マレイン酸である第1項記載のコポリマー。
5. 油性組成物で用いるに有用な油溶性分散添加剤であって、アミン類、アルコール類、金属反応体およびそれらの混合物から成る群から選択される少なくとも1種の求核性試薬に第2項のコポリマーを該求核性試薬と該コポリマーの付加体が生成するに有効な条件下で接触させることによって生じさせた生成物を含む分散添加剤。
6. 該求核性試薬がアミノ基を1分子当たり3から6個含むポリアルキレンポリアミンである第5項記載の分散添加剤。
7. 該不飽和酸反応体がマレイン酸または無水マレイン酸である第6項記載の分散添加剤。
8. 潤滑粘度を有する油そして第6項記載の分散添加剤を分散有効量で含む潤滑剤組成物。
9. ガソリンまたはディーゼルの沸騰範囲で沸騰する炭化水素そして第6項記載の分散添加剤を20から5000 ppm含む燃料組成物。
10. 該ポリアミンがテトラエチレンペンタミンを含む第7項記載の分散添加剤。
11. 該求核性試薬がN-置換ポリ(ヒドロキシアルキル)アミンまたはポリアミンとポリオール混合物である第5項記載の分散添加剤。
12. 該不飽和酸反応体がマレイン酸または無水マレイン酸である第11項記載の分散添加剤。
13. 潤滑粘度を有する油そして第11項記載の分散添加剤を分散有効量で含む潤滑剤組成物。
14. ガソリンまたはディーゼルの沸騰範囲で沸騰する炭化水素そして第11項記載の分散添加剤を20から5000 ppm含む燃料組成物。
15. 該求核性試薬がアミノグアニジンの塩基性塩である第5項記載の分散添加剤。
16. 該不飽和酸反応体がマレイン酸または無水マレイン酸である第15項記載の分散添加剤。
17. 潤滑粘度を有する油そして第15項記載の分散添加剤を分散有効量で含む潤滑剤組成物。

10

20

30

40

50

18. ガソリンまたはディーゼルの沸騰範囲で沸騰する炭化水素そして第15項記載の分散添加剤を20から5000ppm含む燃料組成物。
19. 無機もしくは有機燐化合物、無機もしくは有機硫黄化合物、ホウ素化合物、およびモノもしくはポリカルボン酸およびそれらの誘導体から成る群から選択される1種以上の後処理剤に接触させた第6項記載の分散添加剤。
20. 該後処理剤が無機の燐酸もしくは無水物、無機の亜硫酸、ホウ酸、不飽和ジカルボン酸もしくは誘導体、またはそれらの前駆体、或はそれらの混合物である第19項記載の分散添加剤。
21. 無機もしくは有機燐化合物、無機もしくは有機硫黄化合物、ホウ素化合物、およびモノもしくはポリカルボン酸およびそれらの誘導体から成る群から選択される1種以上の後処理剤に接触させた第11項記載の分散添加剤。 10
22. 該後処理剤が無機の燐酸もしくは無水物、無機の亜硫酸、ホウ酸、不飽和ジカルボン酸もしくはその誘導体、またはそれらの前駆体、或はそれらの混合物である第21項記載の分散添加剤。
23. 潤滑粘度を有する油を含みそして該不飽和酸反応体がマレイン酸または無水マレイン酸である第19項記載の分散添加剤を分散有効量で含む潤滑剤組成物。
24. 潤滑粘度を有する油を含みそして該不飽和酸反応体がマレイン酸または無水マレイン酸である第21項記載の分散添加剤を分散有効量で含む潤滑剤組成物。
25. アルキルビニリデンオレフィンを更に用いて作られる第1項のコポリマー。
26. 油性組成物で用いるに有用な油溶性分散添加剤であって、アミン類、アルコール類、金属反応体およびそれらの混合物から成る群から選択される少なくとも1種の求核性試薬に第25項のコポリマーを該求核性試薬と該コポリマーの付加体が生成するに有効な条件下で接触させることによって生じさせた生成物を含む分散添加剤。 20
27. 該求核性試薬がアミノ基を1分子当たり3から6個含むポリアルキレンポリアミンである第26項記載の分散添加剤。
28. 該不飽和酸反応体がマレイン酸または無水マレイン酸である第27項記載の分散添加剤。
29. 潤滑粘度を有する油そして第27項記載の分散添加剤を分散有効量で含む潤滑剤組成物。
30. ガソリンまたはディーゼルの沸騰範囲で沸騰する炭化水素そして第27項記載の分散添加剤を20から5000ppm含む燃料組成物。 30
31. 該求核性試薬がN-置換ポリ(ヒドロキシアルキル)アミンまたはポリアミンとポリオールとの混合物である第26項記載の分散添加剤。
32. 該不飽和酸反応体がマレイン酸または無水マレイン酸である第31項記載の分散添加剤。
33. 潤滑粘度を有する油そして第31項記載の分散添加剤を分散有効量で含む潤滑剤組成物。
34. ガソリンまたはディーゼルの沸騰範囲で沸騰する炭化水素そして第31項記載の分散添加剤を20から5000ppm含む燃料組成物。
35. 該求核性試薬がアミノグアニジンの塩基性塩である第26項記載の分散添加剤。 40
36. 潤滑粘度を有する油そして第35項記載の分散添加剤を分散有効量で含む潤滑剤組成物。
37. ガソリンまたはディーゼルの沸騰範囲で沸騰する炭化水素そして第35項記載の分散添加剤を20から5000ppm含む燃料組成物。
38. 該不飽和酸反応体がマレイン酸または無水マレイン酸である第35項記載の分散添加剤。
39. 上記不飽和酸反応体および上記アタクチックプロペンポリマーと一緒に重合し得る少なくとも1種のジ-もしくはポリエチレン系不飽和化合物を更に用いて作られる第1項のコポリマー。
40. 上記ジ-もしくはポリエチレン系不飽和化合物が線状 α , ω ジエンである第39 50

項のコポリマー。

41. 油性組成物で用いるに有用な油溶性分散添加剤であって、アミン類、アルコール類、金属反応体およびそれらの混合物から成る群から選択される少なくとも1種の求核性試薬に第39項のコポリマーを該求核性試薬と該コポリマーの付加体が生成するに有効な条件下で接触させることによって生じさせた生成物を含む分散添加剤。

42. 該求核性試薬がアミノ基を1分子当たり3から6個含むポリアルキレンポリアミンである第41項記載の分散添加剤。

43. 該不飽和酸反応体がマレイン酸または無水マレイン酸である第42項記載の分散添加剤。

44. 潤滑粘度を有する油そして第42項記載の分散添加剤を分散有効量で含む潤滑剤組成物。 10

45. ガソリンまたはディーゼルの沸騰範囲で沸騰する炭化水素そして第42項記載の分散添加剤を20から5000ppm含む燃料組成物。

46. 該求核性試薬がN-置換ポリ(ヒドロキシアルキル)アミンまたはポリアミンとポリオール混合物である第41項記載の分散添加剤。

47. 該不飽和酸反応体がマレイン酸または無水マレイン酸である第46項記載の分散添加剤。

48. 潤滑粘度を有する油そして第46項記載の分散添加剤を分散有効量で含む潤滑剤組成物。

49. ガソリンまたはディーゼルの沸騰範囲で沸騰する炭化水素そして第46項記載の分散添加剤を20から5000ppm含む燃料組成物。 20

50. 該求核性試薬がアミノグアニジンの塩基性塩である第41項記載の分散添加剤。

51. 該不飽和酸反応体がマレイン酸または無水マレイン酸である第50項記載の分散添加剤。

52. 潤滑粘度を有する油そして第50項記載の分散添加剤を分散有効量で含む潤滑剤組成物。

53. ガソリンまたはディーゼルの沸騰範囲で沸騰する炭化水素そして第50項記載の分散添加剤を20から5000ppm含む燃料組成物。

54. 潤滑粘度を有する油そして第5項記載の分散添加剤を分散有効量で含む潤滑剤組成物。 30

55. 第54項の潤滑剤組成物を潤滑接触状態に入れて内燃機関を運転することを含む使用方法。

56. 内燃機関で用いられる潤滑油組成物で向上したVIクレジットを得る改良方法であって、上記改良が、第5項の分散添加剤を分散有効量で上記潤滑油の中に組み込むことで上記分散剤が入っていない匹敵する潤滑油組成物に比較してVIクレジットを向上させることを含む方法。

57. 内燃機関で用いられる潤滑油組成物で向上した分散性および酸化安定性を得る改良方法であって、上記改良が、第5項の分散添加剤を分散有効量で上記潤滑油の中に組み込むことで上記分散剤が入っていない匹敵する潤滑油組成物に比較して分散性および酸化安定性を向上させることを含む方法。 40

58. 改良された自動車用内燃機関であって、上記改良が第54項の潤滑剤組成物を潤滑接触状態で該内燃機関に入れることを含む改良された自動車用内燃機関。

59. 油性組成物で用いるに有用な油溶性分散添加剤であって、アミン類、アルコール類、金属反応体およびそれらの混合物から成る群から選択される少なくとも1種の求核性試薬に第1項のコポリマーを該求核性試薬と該コポリマーの付加体が生成するに有効な条件下で接触させることによって生じさせた生成物を含む分散添加剤。

60. 潤滑粘度を有する油そして第59項記載の分散添加剤を分散有効量で含む潤滑剤組成物。

61. ガソリンまたはディーゼルの沸騰範囲で沸騰する炭化水素そして第59項記載の分散添加剤を20から5000ppm含む燃料組成物。 50

62. 不飽和酸反応体とアタクチックプロペンポリマーのフリーラジカル重合で生じるコポリマー反応生成物であって、上記プロペンポリマーが、末端ビニル不飽和を含むポリマー鎖を主要量で有し、少なくとも500の数平均分子量を有し、そしてプロペンを少なくとも70重量パーセントそしてC₂オレフィンおよびC₄からC₁₀オレフィン類から成る群から選択される少なくとも1種のオレフィンを0から30重量パーセント用いて作られており、そして上記不飽和酸反応体が、少なくとも1種の不飽和C₄からC₁₀カルボン酸または無水物または酸誘導体を含むコポリマー反応生成物。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 1 0 M 137/00	(2006.01)	C 1 0 M 137/00	
C 1 0 M 135/02	(2006.01)	C 1 0 M 135/02	
C 1 0 L 1/10	(2006.01)	C 1 0 L 1/10	
C 1 0 L 1/188	(2006.01)	C 1 0 L 1/188	
C 1 0 L 1/192	(2006.01)	C 1 0 L 1/192	
C 1 0 L 1/224	(2006.01)	C 1 0 L 1/224	
C 1 0 N 20/00	(2006.01)	C 1 0 N 20:00	Z
C 1 0 N 20/04	(2006.01)	C 1 0 N 20:04	
C 1 0 N 30/02	(2006.01)	C 1 0 N 30:02	
C 1 0 N 30/04	(2006.01)	C 1 0 N 30:04	
C 1 0 N 30/08	(2006.01)	C 1 0 N 30:08	
C 1 0 N 40/25	(2006.01)	C 1 0 N 40:25	
 (72)発明者 ジョセフ・ジェイ・バルチヨ			
アメリカ合衆国バージニア州 2 3 2 3 3 リッチモンド・グレイズエンドレイン 3 7 3 3			
(72)発明者 ダニエル・ユアンーフ・ユ			
アメリカ合衆国バージニア州 2 3 1 1 3 メカニカビル・ノーマンドストーンドライブ 2 0 1 0			
F ターム(参考) 4H013 CE02 CE03			
4H104 BC05C BC09C BF03C BH07C BJ05C EA03C EA03R EA21C EB07 LA01			
LA02 LA04 PA41			