



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113574141 A

(43) 申请公布日 2021.10.29

(21) 申请号 201980094166.5

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2019.03.26

G10M 107/02 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.09.15

G08F 4/6592 (2006.01)

G10N 50/10 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/013005 2019.03.26

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/194550 JA 2020.10.01

(71) 申请人 三井化学株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 阿部昌太

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 牛蔚然

权利要求书4页 说明书22页

(54) 发明名称

润滑脂组合物及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供高温下的油膜形成性和低温下的低转矩性均衡性良好地极优异、而且耐热氧化稳定性也优异的润滑脂组合物。润滑脂组合物，其含有10~98质量%的润滑油基础油(A)、89~1质量%的乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物(B)、及1~30质量%的增稠剂(C)(将(A)~(C)的总量作为100质量%)，所述润滑油基础油(A)的100℃运动粘度为1~14mm²/s、粘度指数为100以上、倾点为0℃以下，所述乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物(B)是使用特定的催化剂制造的，润滑油基础油(A)及共聚物(B)以润滑油基础油(A)与乙烯- α -烯烃共聚物(B)的混合物的100℃时的运动粘度成为1~500mm²/s、并且粘度指数为120以上的比例进行配合。

1. 润滑脂组合物,其含有10~98质量%的具有以下(A1)~(A3)的特征的润滑油基础油(A)、89~1质量%的由以下的方法(a)制造的乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物(B)、及1~30质量%的增稠剂(C)(将润滑油基础油(A)、共聚物(B)及增稠剂(C)的总量作为100质量%),润滑油基础油(A)及液态无规共聚物(B)以润滑油基础油(A)与液态无规共聚物(B)的混合物具有以下(D1)~(D2)的特征的比例进行配合,

(A1) 100°C时的运动粘度为1~14mm²/s,

(A2) 粘度指数为100以上,

(A3) 倾点为0°C以下,

(D1) 100°C时的运动粘度为1~500mm²/s,

(D2) 粘度指数为120以上,

(方法(a))

其为用于制造乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物的方法(a),包括在含有下述(a)及(b)的催化剂体系下进行乙烯与碳原子数3~20的 α -烯烃的溶液聚合的工序,

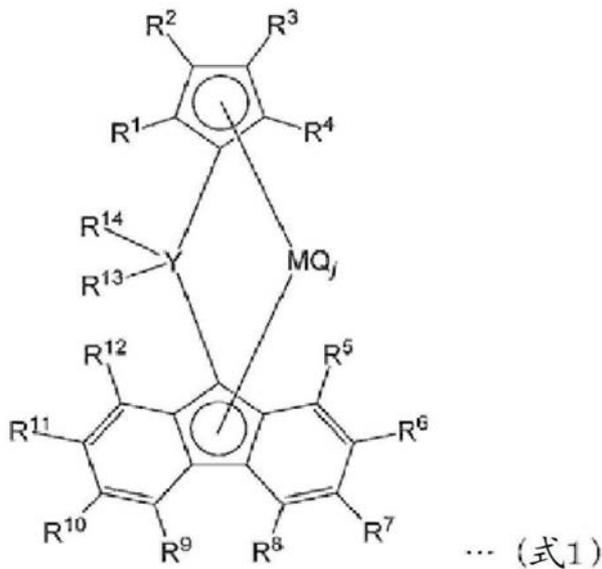
(a) 下述式1表示的交联茂金属化合物,

(b) 选自由下述(i)及(ii)组成的组中的至少一种化合物,

(i) 有机铝氧化合物,

(ii) 与上述交联茂金属化合物反应而形成离子对的化合物,

[化学式1]



式1中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 及 R^{12} 各自独立地为氢原子、烃基或含硅的烃基,相邻的多个基团任选地彼此连接而形成环结构,

R^6 及 R^{11} 彼此相同,为氢原子、烃基或含硅的烃基,

R^7 及 R^{10} 彼此相同,为氢原子、烃基或含硅的烃基,

R^6 及 R^7 任选地与碳原子数2~3的烃键合而形成环结构,

R^{11} 及 R^{10} 任选地与碳原子数2~3的烃键合而形成环结构,

R^6 、 R^7 、 R^{10} 及 R^{11} 不同时为氢原子;

Y为碳原子或硅原子;

R^{13} 及 R^{14} 独立地为芳基；

M为Ti、Zr或Hf；

Q独立地为卤素、烃基、阴离子配体或可与孤对电子配位的中性配体；

j为1~4的整数。

2. 如权利要求1所述的润滑脂组合物，其中，与所述式1表示的茂金属化合物的环戊二烯基键合的取代基(R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4)中的至少1个为碳原子数4以上的烃基。

3. 如权利要求1或2所述的润滑脂组合物，其中， R^6 及 R^{11} 相同，为碳原子数1~20的烃基。

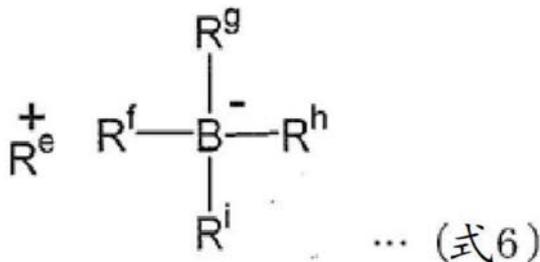
4. 如权利要求1~3中任一项所述的润滑脂组合物，其中，与所述式1表示的茂金属化合物的环戊二烯基的3位键合的取代基(R^2 或 R^3)为烃基。

5. 如权利要求4所述的润滑脂组合物，其中，与所述式1表示的茂金属化合物的环戊二烯基的3位键合的烃基(R^2 或 R^3)为正丁基。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的润滑脂组合物，其中，与所述式1表示的茂金属化合物的芴基的2位及7位键合的取代基(R^6 及 R^{11})均为叔丁基。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的润滑脂组合物，其中，与所述交联茂金属化合物反应而形成离子对的所述化合物为下述式6表示的化合物，

[化学式2]



式6中， R^{e+} 为 H^+ 、碳鎓阳离子、氧鎓阳离子、铵阳离子、磷阳离子、环庚三烯阳离子、或具有过渡金属的二茂铁鎓阳离子， $R^f \sim R^i$ 各自独立地为碳原子数1~20的烃基。

8. 如权利要求7所述的润滑脂组合物，其中，所述铵阳离子为二甲基苯胺鎓阳离子。

9. 如权利要求7或8所述的润滑脂组合物，其中，所述催化剂体系还包含选自由三甲基铝及三异丁基铝组成的组中的有机铝化合物。

10. 如权利要求1~9中任一项所述的润滑脂组合物，其中，所述润滑油基础油(A)与所述液态无规共聚物(B)的混合物在40℃时的运动粘度为1~10,000 mm^2/s 。

11. 润滑脂组合物，其含有10~98质量%的具有以下(A1)~(A3)的特征的润滑油基础油(A)、89~1质量%的具有以下(B1)~(B5)的特征的乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物、及1~30质量%的增稠剂(C) (将润滑油基础油(A)、共聚物及增稠剂(C)的总量作为100质量%)，润滑油基础油(A)及液态无规共聚物以润滑油基础油(A)与液态无规共聚物的混合物具有以下的(D1)~(D2)的特征的比例进行配合，

(A1) 100℃时的运动粘度为1~14 mm^2/s ，

(A2) 粘度指数为100以上，

(A3) 倾点为0℃以下，

(B1) 含有40~60摩尔%的乙烯单元、及60~40摩尔%的碳原子数3~20的 α -烯烃单元，

(B2) 具有由凝胶渗透色谱(GPC)测得的500~10,000的数均分子量(M_n)、及3以下的分

子量分布 (M_w/M_n , M_w 为重均分子量),

(B3) 具有 $30\sim 5,000\text{mm}^2/\text{s}$ 的 100°C 运动粘度,

(B4) 具有 $30\sim -45^\circ\text{C}$ 的倾点,

(B5) 具有 $0.1\text{g}/100\text{g}$ 以下的溴值,

(D1) 100°C 时的运动粘度为 $1\sim 500\text{mm}^2/\text{s}$,

(D2) 粘度指数为120以上。

12. 如权利要求1~11中任一项所述的润滑脂组合物,其中,所述润滑油基础油(A)还具有以下的(A4)~(A6)的特征,

(A4) 100°C 时的运动粘度为 $1\sim 10\text{mm}^2/\text{s}$,

(A5) 粘度指数为105以上,

(A6) 倾点为 -10°C 以下。

13. 如权利要求1~12中任一项所述的润滑脂组合物,其中,所述润滑油基础油(A)中的 $30\sim 100$ 质量%为合成油,该合成油是粘度指数为120以上的、聚- α -烯烃(PAO)及/或酯油。

14. 汽车部件用润滑脂,其由权利要求1~13中任一项所述的润滑脂组合物形成。

15. 润滑脂组合物的制造方法,其包括下述工序:

利用以下的方法(a)来制造乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物(B)的工序;及

将在所述润滑脂组合物中成为 $10\sim 98$ 质量%的量的具有以下(A1)~(A3)的特征的润滑油基础油(A)、在所述润滑脂组合物中成为 $89\sim 1$ 质量%的量的所述液态无规共聚物(B)、和在所述润滑脂组合物中成为 $1\sim 30$ 质量%的量的增稠剂(C)(其中,将所述润滑油基础油(A)、所述共聚物(B)及增稠剂(C)的总量作为100质量%)进行混合,从而制造以所述润滑油基础油(A)与所述液态无规共聚物(B)的混合物具有以下的(D1)~(D2)的特征的比例配合而成的润滑脂组合物的工序,

(A1) 100°C 时的运动粘度为 $1\sim 14\text{mm}^2/\text{s}$,

(A2) 粘度指数为100以上,

(A3) 倾点为 0°C 以下,

(D1) 100°C 时的运动粘度为 $1\sim 500\text{mm}^2/\text{s}$,

(D2) 粘度指数为120以上,

(方法(a))

其为用于制造乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物的方法(a),包括在含有下述(a)及(b)的催化剂体系下进行乙烯与碳原子数 $3\sim 20$ 的 α -烯烃的溶液聚合的工序,

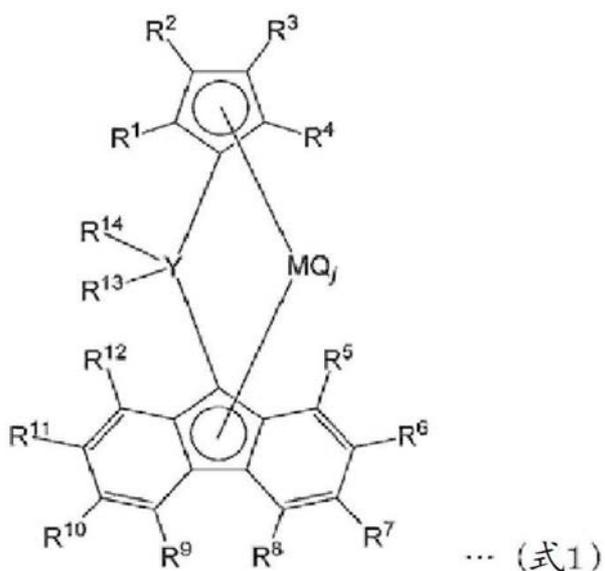
(a) 下述式1表示的交联茂金属化合物,

(b) 选自由下述(i)及(ii)组成的组中的至少一种化合物,

(i) 有机铝氧化合物,

(ii) 与上述交联茂金属化合物反应而形成离子对的化合物,

[化学式3]



式1中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 及 R^{12} 各自独立地为氢原子、烃基或含硅的烃基, 相邻的多个基团任选地彼此连接而形成环结构,

R^6 及 R^{11} 彼此相同, 为氢原子、烃基或含硅的烃基,

R^7 及 R^{10} 彼此相同, 为氢原子、烃基或含硅的烃基,

R^6 及 R^7 任选地与碳原子数2~3的烃键合而形成环结构,

R^{11} 及 R^{10} 任选地与碳原子数2~3的烃键合而形成环结构,

R^6 、 R^7 、 R^{10} 及 R^{11} 不同时为氢原子;

Y为碳原子或硅原子;

R^{13} 及 R^{14} 独立地为芳基;

M为Ti、Zr或Hf;

Q独立地为卤素、烃基、阴离子配体或可与孤对电子配位的中性配体;

j为1~4的整数。

润滑脂组合物及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及润滑脂组合物及其制造方法,更详细而言,涉及适合作为汽车部件等所使用的润滑脂的润滑脂组合物及其制造方法。

背景技术

[0002] 由于期望汽车(载客车)小型轻量化和扩大乘坐空间,因此不得不缩小发动机室空间,因此,发动机室内所装备的各种部件的小型轻量化进一步发展。关于电子控制节流阀用轴承、怠速控制阀(ISCV)、废气再循环装置(EGR)等这样的汽车的电子控制发动机,由传动装置(齿轮)、轴承的小型化带来的高速化、因发动机室被封闭而带来的高温化成为问题。另外,为了降低起动时的能量损伤、实现极低温下的工作性,要求在低于-20℃的低温为低转矩。

[0003] 作为这样的传动装置(齿轮)、轴承(bearing)等的滑动部所使用的润滑剂组合物,使用了润滑脂。对于这样的润滑脂,也要求承受高温使用环境的耐久性的提高、低温特性的提高。

[0004] 为了提高润滑脂的低温特性,通常施行的是使基础油的粘度降低,但由于基础油的粘度降低时高温下的粘度也会降低,因此,高温时难以形成油膜,结果,耐热性受损。为了同时实现低温下的低转矩和高温下的油膜形成,进行了代替以往使用的矿物油而使用温度粘度特性优异的合成油(聚- α -烯烃、乙烯- α -烯烃共聚物)的研究,但仍存在研究的余地(专利文献1~3)。

[0005] 专利文献4公开了同时实现上述特性、且含有特定的润滑油基础油、特定的乙烯- α -烯烃共聚物及增稠剂的润滑脂组合物。

[0006] 另外,专利文献5记载了乙烯及 α -烯烃的液态无规共聚物的制造方法,且记载了该共聚物作为润滑油有用。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开平1-308497号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2002-249794号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2005-54156号公报

[0012] 专利文献4:日本特开2016-69409号公报

[0013] 专利文献5:欧洲专利申请公开第2921509号说明书

发明内容

[0014] 发明要解决的课题

[0015] 然而,就以往的润滑脂组合物而言,从提供高温下的油膜形成性和低温下的低转矩性均衡性良好地极优异、而且耐热氧化稳定性也优异的润滑脂组合物这样的观点考虑,存在进一步改善的余地。

[0016] 用于解决课题的手段

[0017] 本申请的发明人为了开发具有优异性能的润滑脂组合物而进行了深入研究,结果发现,相对特定的润滑油基础油而含有使用特定的催化剂制造的乙烯- α -烯烃(共)聚合物及增稠剂、且满足特定条件的润滑脂组合物能够解决上述课题,从而完成了本发明。具体而言,可举出以下的方式。

[0018] (1) 润滑脂组合物,其含有10~98质量%的具有以下(A1)~(A3)的特征的润滑油基础油(A)、89~1质量%的由以下的方法(a)制造的乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物(B)、及1~30质量%的增稠剂(C)(将润滑油基础油(A)、共聚物(B)及增稠剂(C)的总量作为100质量%),润滑油基础油(A)及液态无规共聚物(B)以润滑油基础油(A)与液态无规共聚物(B)的混合物具有以下(D1)~(D2)的特征的比例进行配合。

[0019] (A1) 100°C时的运动粘度为1~14mm²/s,

[0020] (A2) 粘度指数为100以上,

[0021] (A3) 倾点为0°C以下,

[0022] (D1) 100°C时的运动粘度为1~500mm²/s,

[0023] (D2) 粘度指数为120以上,

[0024] (方法(a))

[0025] 其为用于制造乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物的方法(a),包括在含有下述(a)及(b)的催化剂体系下进行乙烯与碳原子数3~20的 α -烯烃的溶液聚合的工序,

[0026] (a) 下述式1表示的交联茂金属化合物,

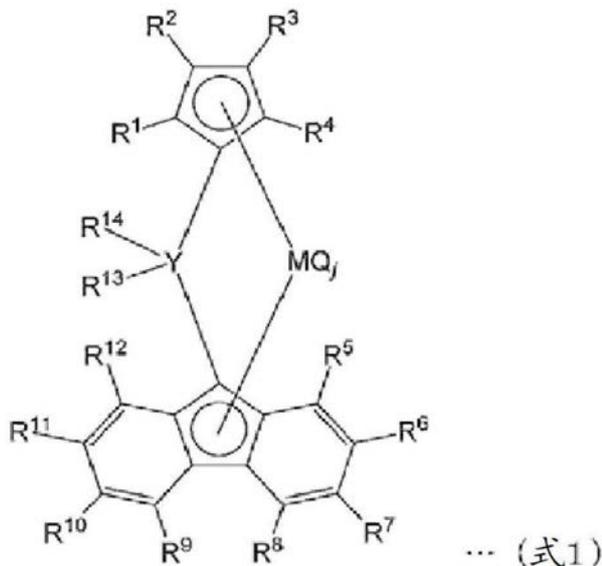
[0027] (b) 选自由下述(i)及(ii)组成的组中的至少一种化合物,

[0028] (i) 有机铝氧化合物,

[0029] (ii) 与上述交联茂金属化合物反应而形成离子对的化合物。

[0030] [化学式1]

[0031]

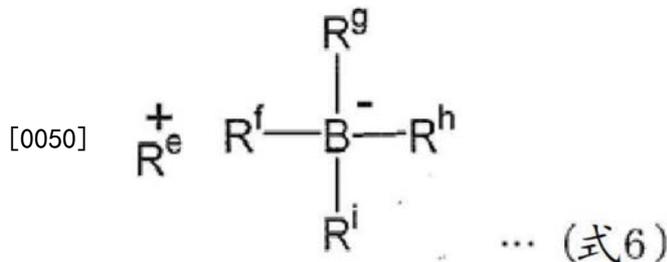


[0032] (式1中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 及 R^{12} 各自独立地为氢原子、烃基或含硅的烃基,相邻的多个基团任选地彼此连接而形成环结构,

[0033] R^6 及 R^{11} 彼此相同,为氢原子、烃基或含硅的烃基,

[0034] R^7 及 R^{10} 彼此相同,为氢原子、烃基或含硅的烃基,

- [0035] R^6 及 R^7 任选地与碳原子数2~3的烃键合而形成环结构，
- [0036] R^{11} 及 R^{10} 任选地与碳原子数2~3的烃键合而形成环结构，
- [0037] R^6 、 R^7 、 R^{10} 及 R^{11} 不同时为氢原子；
- [0038] Y为碳原子或硅原子；
- [0039] R^{13} 及 R^{14} 独立地为芳基；
- [0040] M为Ti、Zr或Hf；
- [0041] Q独立地为卤素、烃基、阴离子配体或可与孤对电子配位的中性配体；
- [0042] j为1~4的整数。)
- [0043] (2)如上述(1)所述的润滑脂组合物，其中，与上述式1表示的茂金属化合物的环戊二烯基键合的取代基(R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4)中的至少1个为碳原子数4以上的烃基。
- [0044] (3)如上述(1)或(2)所述的润滑脂组合物，其中， R^6 及 R^{11} 相同，为碳原子数1~20的烃基。
- [0045] (4)如上述(1)~(3)中任一项所述的润滑脂组合物，其中，与上述式1表示的茂金属化合物的环戊二烯基的3位键合的取代基(R^2 或 R^3)为烃基。
- [0046] (5)如上述(4)所述的润滑脂组合物，其中，与上述式1表示的茂金属化合物的环戊二烯基的3位键合的烃基(R^2 或 R^3)为正丁基。
- [0047] (6)如上述(1)~(5)中任一项所述的润滑脂组合物，其中，与上述式1表示的茂金属化合物的芳基的2位及7位键合的取代基(R^6 及 R^{11})均为叔丁基。
- [0048] (7)如上述(1)~(6)中任一项所述的润滑脂组合物，其中，与上述交联茂金属化合物反应而形成离子对的上述化合物为下述式6表示的化合物。
- [0049] [化学式2]



- [0051] (式6中， R^{e+} 为 H^+ 、碳鎓阳离子、氧鎓阳离子、铵阳离子、磷阳离子、环庚三烯阳离子、或具有过渡金属的二茂铁鎓阳离子， $R^f \sim R^i$ 各自独立地为碳原子数1~20的烃基。)
- [0052] (8)如上述(7)所述的润滑脂组合物，其中，上述铵阳离子为二甲基苯胺鎓阳离子。
- [0053] (9)如上述(7)或(8)所述的润滑脂组合物，其中，上述催化剂体系还包含选自由三甲基铝及三异丁基铝组成的组中的有机铝化合物。
- [0054] (10)如上述(1)~(9)中任一项所述的润滑脂组合物，其中，上述润滑油基础油(A)与上述液态无规共聚物(B)的混合物在40℃时的运动粘度为1~10,000 mm^2/s 。
- [0055] (11)润滑脂组合物，其含有10~98质量%的具有以下(A1)~(A3)的特征的润滑油基础油(A)、89~1质量%的具有以下(B1)~(B5)的特征的乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物、及1~30质量%的增稠剂(C)(将润滑油基础油(A)、共聚物及增稠剂(C)的总量作为100质量%)，润滑油基础油(A)及液态无规共聚物以润滑油基础油(A)与液态无规共聚物的混合物具有以下(D1)~(D2)的特征的比例进行配合。

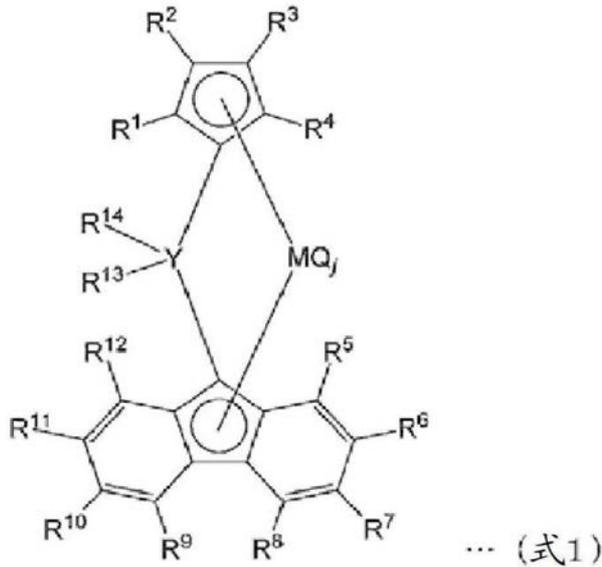
- [0056] (A1) 100℃时的运动粘度为1~14mm²/s,
- [0057] (A2) 粘度指数为100以上,
- [0058] (A3) 倾点为0℃以下,
- [0059] (B1) 含有40~60摩尔%的乙烯单元、及60~40摩尔%的碳原子数3~20的 α -烯烃单元,
- [0060] (B2) 具有由凝胶渗透色谱(GPC)测得的500~10,000的数均分子量(Mn)、及3以下的分子量分布(Mw/Mn, Mw为重均分子量。),
- [0061] (B3) 具有30~5,000mm²/s的100℃运动粘度,
- [0062] (B4) 具有30~-45℃的倾点,
- [0063] (B5) 具有0.1g/100g以下的溴值,
- [0064] (D1) 100℃时的运动粘度为1~500mm²/s
- [0065] (D2) 粘度指数为120以上。
- [0066] (12)如上述(1)~(11)中任一项所述的润滑脂组合物,其中,上述润滑油基础油(A)还具有以下的(A4)~(A6)的特征。
- [0067] (A4) 100℃时的运动粘度为1~10mm²/s,
- [0068] (A5) 粘度指数为105以上,
- [0069] (A6) 倾点为-10℃以下。
- [0070] (13)如上述(1)~(12)中任一项所述的润滑脂组合物,其中,上述润滑油基础油(A)中的30~100质量%为合成油,该合成油是粘度指数为120以上的、聚- α -烯烃(PAO)及/或酯油。
- [0071] (14)汽车部件用润滑脂,其由上述(1)~(13)中任一项所述的润滑脂组合物形成。
- [0072] (15)润滑脂组合物的制造方法,其包括下述工序:
- [0073] 利用以下的方法(a)来制造乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物(B)的工序;及
- [0074] 将在上述润滑脂组合物中成为10~98质量%的量的具有以下(A1)~(A3)的特征的润滑油基础油(A)、在上述润滑脂组合物中成为89~1质量%的量的上述液态无规共聚物(B)、和在上述润滑脂组合物中成为1~30质量%的量的增稠剂(C)(其中,将上述润滑油基础油(A)、上述共聚物(B)及增稠剂(C)的总量作为100质量%)混合,从而制造以上述润滑油基础油(A)与上述液态无规共聚物(B)的混合物具有以下的(D1)~(D2)的特征的比例配合而成的润滑脂组合物的工序。
- [0075] (A1) 100℃时的运动粘度为1~14mm²/s,
- [0076] (A2) 粘度指数为100以上,
- [0077] (A3) 倾点为0℃以下,
- [0078] (D1) 100℃时的运动粘度为1~500mm²/s,
- [0079] (D2) 粘度指数为120以上,
- [0080] (方法(a))
- [0081] 其为用于制造乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物的方法(a),包括在含有下述(a)及(b)的催化剂体系下进行乙烯与碳原子数3~20的 α -烯烃的溶液聚合的工序,
- [0082] (a) 下述式1表示的交联茂金属化合物,
- [0083] (b) 选自由下述(i)及(ii)组成的组中的至少一种化合物,

[0084] (i) 有机铝氧化合物，

[0085] (ii) 与上述交联茂金属化合物反应而形成离子对的化合物。

[0086] [化学式3]

[0087]



[0088] (式1中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 及 R^{12} 各自独立地为氢原子、烃基或含硅的烃基, 相邻的多个基团任选地彼此连接而形成环结构,

[0089] R^6 及 R^{11} 彼此相同, 为氢原子、烃基或含硅的烃基,

[0090] R^7 及 R^{10} 彼此相同, 为氢原子、烃基或含硅的烃基,

[0091] R^6 及 R^7 任选地与碳原子数2~3的烃键合而形成环结构,

[0092] R^{11} 及 R^{10} 任选地与碳原子数2~3的烃键合而形成环结构,

[0093] R^6 、 R^7 、 R^{10} 及 R^{11} 不同时为氢原子;

[0094] Y为碳原子或硅原子;

[0095] R^{13} 及 R^{14} 独立地为芳基;

[0096] M为Ti、Zr或Hf;

[0097] Q独立地为卤素、烃基、阴离子配体或可与孤对电子配位的中性配体;

[0098] j为1~4的整数。)

[0099] 发明的效果

[0100] 本发明的润滑脂组合物为高温下的油膜形成性和低温下的低转矩性均衡性良好地极优异、而且耐热氧化稳定性也优异的润滑脂组合物, 能够合适地用于汽车部件用润滑脂。

具体实施方式

[0101] 以下, 对本发明涉及的润滑脂组合物详细地进行说明。

[0102] 本发明涉及的润滑脂组合物含有润滑油基础油(A)、由方法(a)制造的乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物(B)(本说明书中, 也记载为“乙烯- α -烯烃共聚物(B)”)及增稠剂(C), 润滑油基础油(A)及乙烯- α -烯烃共聚物(B)以它们的混合物在100℃时的运动粘度成为1~500mm²/s、并且粘度指数成为120以上这样的比例配合。

[0103] <(A) 润滑油基础油>

[0104] 润滑油基础油(A)具有以下(A1)~(A3)的特征。

[0105] (A1) 100℃时的运动粘度为1~14mm²/s

[0106] 该100℃运动粘度的值为按照JIS K2283中记载的方法测定时的值。润滑油基础油(A)的100℃时的运动粘度为1~14mm²/s,优选为1~10mm²/s,更优选为2~8mm²/s。100℃时的运动粘度在该范围内时,从挥发性、温度粘度特性的均衡性的观点考虑,本发明的润滑脂组合物是优选的。

[0107] (A2) 粘度指数为100以上

[0108] 该粘度指数为按照JIS K2283中记载的方法测定时的值。润滑油基础油(A)的粘度指数为100以上,优选为105以上,更优选为110以上,进一步优选为120以上。粘度指数在该范围内时,本发明的润滑脂组合物具有优异的温度粘度特性。

[0109] (A3) 倾点为0℃以下

[0110] 该倾点的值为按照ASTM D97中记载的方法测定时的值。润滑油基础油(A)的倾点为0℃以下,优选为-10℃以下,更优选为-30℃以下。倾点在该范围内时,本发明的润滑脂组合物具有优异的低温粘度特性。

[0111] 就本发明中使用的润滑油基础油而言,根据其制造方法、纯化方法等的不同,粘度特性、耐热性、氧化稳定性等性能·品质不同,通常大致分为矿物油和合成油。另外,API(American Petroleum Institute,美国石油学会)中,将润滑油基础油分类为组I、II、III、IV、V这五种。这些API类别在API Publication 1509、15th Edition、Appendix E、April 2002中被定义,如表1所示。润滑油基础油(A)可以为矿物油、合成油中的任意,还可以为API类别中的组I~V中的任意。以下记载其详细内容。

[0112] [表1]

组	种类	粘度指数 ¹	饱和烃含量 ² (vol%)	硫含量 ³ (重量%)
I	矿物油	80~120	<90	>0.03
II	矿物油	80~120	≥90	≤0.03
III	矿物油	≥120	≥90	≤0.03
IV	聚-α-烯烃			
V	上述以外的润滑油基材			

[0114] *1:按照ASTM D445(JIS K2283)测定

[0115] *2:按照ASTM D3238测定

[0116] *3:按照ASTM D4294(JIS K2541)测定

[0117] *4:饱和烃含量小于90vol%且硫含量小于0.03重量%、或者饱和烃含量为90vol%以上且硫含量大于0.03重量%的矿物油也被包含在组I内

[0118] <矿物油>

[0119] 矿物油归属于上述的API类别中的组I~III。

[0120] 矿物油的品质如上文所述,利用纯化的方法,可得到上述的各种品质的矿物油。作为矿物油,具体而言,可示例下述润滑油基础油:针对将常压残余油(其是通过对原油进行常压蒸馏而得到的)减压蒸馏而得到的润滑油馏分,进行溶剂脱沥青、溶剂萃取、氢化分解、溶剂脱蜡、氢化纯化等处理中的1种以上从而进行纯化而得到的产物;或者,蜡异构化矿物

油;等等。

[0121] 另外,利用费-托法得到的天然气合成油(GTL)基础油也能够合适地用作组III矿物油的基础油。这样的GTL基础油有时也作为组III+润滑油基础油来处理,例如,记载于专利文献EP0776959、EP0668342、W097/21788、W000/15736、W000/14188、W000/14187、W000/14183、W000/14179、W000/08115、W099/41332、EP1029029、W001/18156及W001/57166中。

[0122] <合成油>

[0123] 合成油归属于上述的API类别中的组IV、或组V。

[0124] 就归属于组IV的聚- α -烯烃而言,可以如美国专利第3,780,128号公报、美国专利第4,032,591号公报、日本特开平1-163136号公报等中记载的那样利用酸催化剂将高级 α -烯烃进行低聚反应而得到。其中,作为聚- α -烯烃,可以使用选自碳原子数8以上的烯烃中的至少一种烯烃的低分子量低聚物。使用聚- α -烯烃作为上述润滑油基础油(A)时,可获得温度粘度特性、低温粘度特性、及耐热性极优异的润滑脂组合物。

[0125] 聚- α -烯烃可在工业上获得,100℃运动粘度为 $2\text{mm}^2/\text{s}\sim 100\text{mm}^2/\text{s}$ 的聚- α -烯烃已有市售。其中,使用 $2\sim 14\text{mm}^2/\text{s}$ 的聚- α -烯烃时,可获得温度粘度特性优异的润滑脂组合物,从这一方面考虑是优选的。

[0126] 例如,可举出NESTE公司制NEXBASE2000系列、ExxonMobil CHEMICAL公司制Spectrasyn、Ineos Oligomers公司制Durasyn、Chevron Phillips CHEMICAL公司制Synfluid等。

[0127] 作为归属于组V的合成油,可举出例如烷基苯类、烷基萘类、异丁烯低聚物或其氢化物、石蜡类、聚氧亚烷基二醇、二烷基二苯基醚、聚苯基醚、酯等。

[0128] 烷基苯类、烷基萘类的大部分通常是烷基链长为碳原子数6~14的二烷基苯或二烷基萘,这样的烷基苯类或烷基萘类可利用苯或萘与烯烃的傅克烷基化反应而制造。烷基苯类或烷基萘类的制造中使用的烷基化烯烃可以是直链或带支链的烯烃或它们的组合。它们的制造方法例如记载于美国专利第3,909,432号中。

[0129] 另外,从与乙烯- α -烯烃共聚物(B)的相容性的观点考虑,酯优选为脂肪酸酯。

[0130] 作为脂肪酸酯,没有特别限定,可举出以下这样的仅包含碳、氧、氢的脂肪酸酯,例如,可举出由一元酸和醇制造的单酯;由二元酸与醇制造的二酯、或由二元醇与一元酸或酸混合物制造的二酯;使二元醇、三元醇(例如三羟甲基丙烷)、四元醇(例如季戊四醇)、六元醇(例如二季戊四醇)等与一元酸或酸混合物反应而制造的多元醇酯;等等。作为这些酯的例子,可举出戊二酸二(十三烷基)酯、己二酸二(2-乙基己酯)、己二酸二异癸酯、己二酸二(十三烷基)酯、癸二酸二(2-乙基己酯)、壬酸十三烷基酯、己二酸二(2-乙基己酯)、壬二酸二(2-乙基己酯)、三羟甲基丙烷辛酸酯、三羟甲基丙烷壬酸酯、三羟甲基丙烷三庚酸酯、季戊四醇-2-乙基己酸酯、季戊四醇壬酸酯、季戊四醇四庚酸酯等。

[0131] 从与乙烯- α -烯烃共聚物(B)的相容性的观点考虑,作为构成酯的醇部位,优选羟基为2官能以上的醇,作为脂肪酸部位,优选碳原子数为8以上的脂肪酸。其中,关于脂肪酸,从制造成本的方面考虑,工业上容易获得的碳原子数为20以下的脂肪酸是优选的。构成酯的脂肪酸可以为1种,使用利用2种以上的酸混合物制造的脂肪酸酯,也可充分发挥本发明的效果。作为脂肪酸酯,更具体而言,可举出三羟甲基丙烷月桂酸硬脂酸混合三酯、己二酸二异癸酯等,从乙烯- α -烯烃共聚物(B)这样的饱和烃成分、与后述的具有极性基团的抗氧

化剂、防腐剂、耐磨损剂、摩擦调节剂、倾点降低剂、防锈剂及消泡剂等稳定剂的相容性的方面考虑,这些脂肪酸酯是优选的。

[0132] 就本发明的润滑脂组合物而言,使用合成油、尤其是聚- α -烯烃作为润滑油基础油(A)的情况下,以润滑脂组合物整体为100质量%时,优选以5~20质量%的量含有脂肪酸酯。通过含有5质量%以上的脂肪酸酯,可获得相对于树脂、弹性体这样的密封材料的良好适应性。具体而言,能够抑制润滑油密封材料的溶胀。从氧化稳定性或耐热性的观点考虑,酯的量优选为20质量%以下。润滑脂组合物中含有矿物油的情况下,由于矿物油自身具有抑制润滑油密封剂的溶胀的效果,因此脂肪酸酯不是必需的。

[0133] 与矿物油相比,合成油的耐热性、温度粘度特性更优异,从这一方面考虑是优选的。

[0134] 本发明的润滑脂组合物中,作为润滑油基础油(A),可以单独使用合成油或矿物油中的一种,另外,也可以使用选自合成油、矿物油中的2种以上润滑油的任意混合物等。

[0135] <(B) 乙烯- α -烯烃共聚物>

[0136] 乙烯- α -烯烃共聚物(B)为由以下的方法(a)制造的乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物。

[0137] (方法(a))

[0138] 其为用于制造乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物的方法(a),包括在含有下述(a)及(b)的催化剂体系下进行乙烯与碳原子数3~20的 α -烯烃的溶液聚合的工序,

[0139] (a) 下述式1表示的交联茂金属化合物,

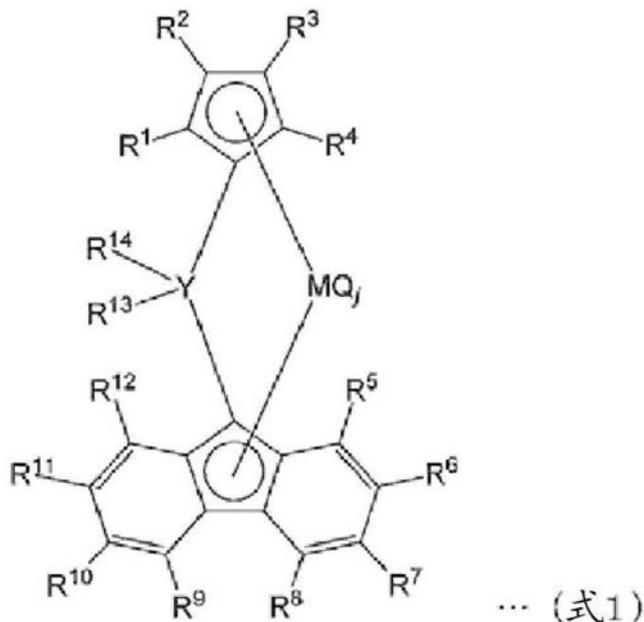
[0140] (b) 选自由下述(i)及(ii)组成的组中的至少一种化合物,

[0141] (i) 有机铝氧化合物,

[0142] (ii) 与上述交联茂金属化合物反应而形成离子对的化合物。

[0143] [化学式4]

[0144]



[0145] (式1中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 及 R^{12} 各自独立地为氢原子、烃基或含硅的烃基,相邻的多个基团任选地彼此连接而形成环结构,

- [0146] R^6 及 R^{11} 彼此相同,为氢原子、烃基或含硅的烃基,
- [0147] R^7 及 R^{10} 彼此相同,为氢原子、烃基或含硅的烃基,
- [0148] R^6 及 R^7 任选地与碳原子数2~3的烃键合而形成环结构,
- [0149] R^{11} 及 R^{10} 任选地与碳原子数2~3的烃键合而形成环结构,
- [0150] R^6 、 R^7 、 R^{10} 及 R^{11} 不同时为氢原子;
- [0151] Y为碳原子或硅原子;
- [0152] R^{13} 及 R^{14} 独立地为芳基;
- [0153] M为Ti、Zr或Hf;
- [0154] Q独立地为卤素、烃基、阴离子配体或可与孤对电子配位的中性配体;
- [0155] j为1~4的整数。)
- [0156] 其中,上述烃基的碳原子数为1~20,优选为1~15,更优选为4~10,是指例如烷基、芳基等,芳基的碳原子数为6~20,优选为6~15。
- [0157] 作为上述含硅的烃基的例子,可举出含有1~4个硅原子的碳原子数3~20的烷基或芳基,更详细而言,可举出三甲基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基等。
- [0158] 式1表示的交联茂金属化合物中,环戊二烯基可以被取代也可以为未取代。
- [0159] 式1表示的交联茂金属化合物中,
- [0160] (i) 优选与环戊二烯基键合的取代基(R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4)中的至少一个为烃基,
- [0161] (ii) 更优选取代基(R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4)中的至少一个为碳原子数4以上的烃基,
- [0162] (iii) 最优选与环戊二烯基的3位键合的取代基(R^2 或 R^3)为碳原子数4以上的烃基(例如,正丁基)。
- [0163] R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中的至少2个为取代基(即,不是氢原子)时,上述的取代基可以相同也可以不同,优选至少1个取代基为碳原子数4以上的烃基。
- [0164] 式1表示的茂金属化合物中,与茱基键合的 R^6 及 R^{11} 相同, R^7 及 R^{10} 相同,但 R^6 、 R^7 、 R^{10} 及 R^{11} 不同时为氢原子。聚- α -烯烃的高温溶液聚合中,为了提高聚合活性,优选 R^6 和 R^{11} 均不是氢原子,更优选 R^6 、 R^7 、 R^{10} 及 R^{11} 均不是氢原子。例如,与茱基的2位及7位键合的 R^6 及 R^{11} 为碳原子数1~20的相同的烃基,优选全部为叔丁基, R^7 及 R^{10} 为碳原子数1~20的相同的烃基,优选全部为叔丁基。
- [0165] 将环戊二烯基与茱基连接的主链部(键合部,Y)是作为对式1表示的上述交联茂金属化合物赋予立体刚性的结构桥联部的、含有1个碳原子或硅原子的2个共价键的桥联部。桥联部中的桥联原子(Y)具有可以相同也可不同的2个芳基(R^{13} 及 R^{14})。因此,上述环戊二烯基与上述茱基通过含有芳基的共价键桥联部而键合。作为芳基的例子,可举出苯基、萘基、蒽基、及取代芳基(其是由取代基将苯基、萘基或蒽基的1个以上的芳香族氢(sp^2 型氢)取代而成的基团)。作为上述取代芳基所具有的取代基的例子,可举出碳原子数1~20的烃基、碳原子数1~20的含硅的烃基、卤原子等,优选可举出苯基。式1表示的上述交联茂金属化合物中,从制造容易性的观点考虑,优选 R^{13} 与 R^{14} 相同。
- [0166] 式1表示的交联茂金属化合物中,Q优选为卤原子或碳原子数1~10的烃基。作为卤原子,可举出氟、氯、溴或碘,作为碳原子数1~10的烃基,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1,1-二乙基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1,1,2,2-四甲基丙基、仲丁基、叔丁基、1,1-二甲基丁基、1,1,3-三甲基丁基、新戊基、环己

基甲基、环己基、1-甲基-1-环己基等。另外, j 为2以上的整数时, Q 可以相同也可以不同。

[0167] 作为这样的交联茂金属化合物(a), 可举出:

[0168] 乙烯 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基-5-甲基环戊二烯基})]$ ($\eta^5\text{-苄基}$)二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基-5-甲基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(3,6\text{-二叔丁基苄基})]$ 二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基-5-甲基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(2,7\text{-二叔丁基苄基})]$ 二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基-5-甲基环戊二烯基})]$ (八甲基八氢二苯并苄基)二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基-5-甲基环戊二烯基})]$ (苯并苄基)二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基-5-甲基环戊二烯基})]$ (二苯并苄基)二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基-5-甲基环戊二烯基})]$ (八氢二苯并苄基)二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基-5-甲基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(2,7\text{-二苯基-3,6-二叔丁基苄基})]$ 二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基-5-甲基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(2,7\text{-二甲基-3,6-二叔丁基苄基})]$ 二氯化锆、

[0169] 乙烯 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ ($\eta^5\text{-苄基}$)二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(3,6\text{-二叔丁基苄基})]$ 二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(2,7\text{-二叔丁基苄基})]$ 二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ (八甲基八氢二苯并苄基)二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ (苯并苄基)二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ (二苯并苄基)二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ (八氢二苯并苄基)二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(2,7\text{-二苯基-3,6-二叔丁基苄基})]$ 二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(2,7\text{-二甲基-3,6-二叔丁基苄基})]$ 二氯化锆、

[0170] 乙烯 $[\eta^5-(3\text{-正丁基环戊二烯基})]$ ($\eta^5\text{-苄基}$)二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-正丁基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(3,6\text{-二叔丁基苄基})]$ 二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-正丁基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(2,7\text{-二叔丁基苄基})]$ 二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-正丁基环戊二烯基})]$ (八甲基八氢二苯并苄基)二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-正丁基环戊二烯基})]$ (苯并苄基)二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-正丁基环戊二烯基})]$ (二苯并苄基)二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-正丁基环戊二烯基})]$ (八氢二苯并苄基)二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-正丁基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(2,7\text{-二苯基-3,6-二叔丁基苄基})]$ 二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-正丁基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(2,7\text{-二甲基-3,6-二叔丁基苄基})]$ 二氯化锆、

[0171] 二苯基亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基-5-甲基环戊二烯基})]$ ($\eta^5\text{-苄基}$)二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基-5-甲基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(3,6\text{-二叔丁基苄基})]$ 二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基-5-甲基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(2,7\text{-二叔丁基苄基})]$ 二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基-5-甲基环戊二烯基})]$ (八甲基八氢二苯并苄基)二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基-5-甲基环戊二烯基})]$ (苯并苄基)二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基-5-甲基环戊二烯基})]$ (二苯并苄基)二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基-5-甲基环戊二烯基})]$ (八氢二苯并苄基)二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基-5-甲基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(2,7\text{-二苯基-3,6-二叔丁基苄基})]$ 二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基-5-甲基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(2,7\text{-二甲基-3,6-二叔丁基苄基})]$ 二氯化锆、

[0172] 二苯基亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ ($\eta^5\text{-苄基}$)二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(3,6\text{-二叔丁基苄基})]$ 二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(2,7\text{-二叔丁基苄基})]$ 二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ (八甲基八氢二苯并苄基)二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ (苯并苄基)二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ (二苯并苄基)二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ (八氢二苯并苄基)二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5-$

(3-叔丁基环戊二烯基)] $[\eta^5$ -(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5$ -(3-叔丁基环戊二烯基)] $[\eta^5$ -(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、

[0173] 二苯基亚甲基 $[\eta^5$ -(3-正丁基环戊二烯基)] $(\eta^5$ -芴基)二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5$ -(3-正丁基环戊二烯基)] $[\eta^5$ -(3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5$ -(3-正丁基环戊二烯基)] $[\eta^5$ -(2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5$ -(3-正丁基环戊二烯基)](八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5$ -(3-正丁基环戊二烯基)](苯并芴基)二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5$ -(3-正丁基环戊二烯基)](二苯并芴基)二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5$ -(3-正丁基环戊二烯基)](八氢二苯并芴基)二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5$ -(3-正丁基环戊二烯基)] $[\eta^5$ -(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5$ -(3-正丁基环戊二烯基)] $[\eta^5$ -(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、

[0174] 二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)] $(\eta^5$ -芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)] $[\eta^5$ -(3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)] $[\eta^5$ -(2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)](八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)](苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)](二苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)](八氢二苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)] $[\eta^5$ -(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)] $[\eta^5$ -(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、

[0175] 二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-叔丁基环戊二烯基)] $(\eta^5$ -芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-叔丁基环戊二烯基)] $[\eta^5$ -(3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-叔丁基环戊二烯基)] $[\eta^5$ -(2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-叔丁基环戊二烯基)](八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-叔丁基环戊二烯基)](苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-叔丁基环戊二烯基)](二苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-叔丁基环戊二烯基)](八氢二苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-叔丁基环戊二烯基)] $[\eta^5$ -(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-叔丁基环戊二烯基)] $[\eta^5$ -(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、

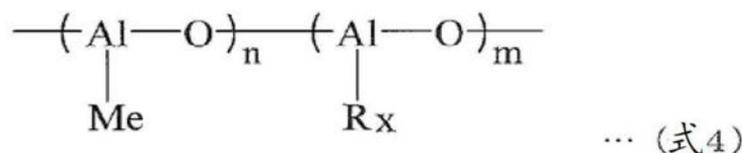
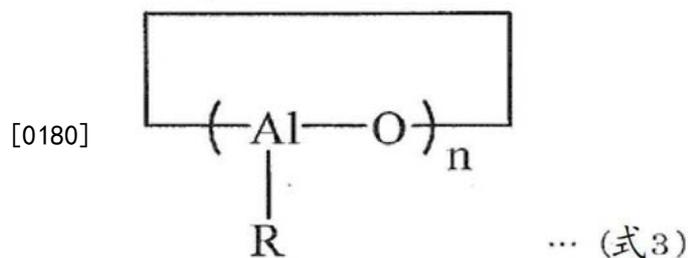
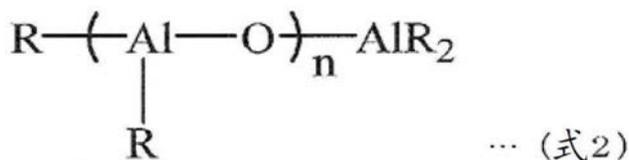
[0176] 二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-正丁基环戊二烯基)] $(\eta^5$ -芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-正丁基环戊二烯基)] $[\eta^5$ -(3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-正丁基环戊二烯基)] $[\eta^5$ -(2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-正丁基环戊二烯基)](八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-正丁基环戊二烯基)](苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-正丁基环戊二烯基)](二苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-正丁基环戊二烯基)](八氢二苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-正丁基环戊二烯基)](2,7-二苯基-3,6-二叔丁基芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5$ -(3-正丁基环戊二烯基)] $[\eta^5$ -(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆等。

[0177] 可示例将这些化合物的锆原子替换为铪原子而得到的化合物或者将氯配体替换

为甲基而得到的化合物等,但交联茂金属化合物(a)不限于这些示例。

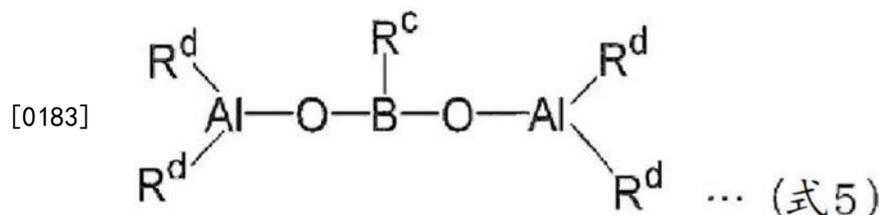
[0178] 作为本发明中的上述催化剂体系所使用的上述有机铝氧化合物,可以使用以往的铝氧烷。例如,可以使用下述式2~5表示的直链状或环状的铝氧烷。上述有机铝氧化合物中可以包含少量的有机铝化合物。

[0179] [化学式5]



[0181] 式2~4中,R独立地为碳原子数1~10的烃基,R_x独立地为碳原子数2~20的烃基,m及n独立地为2以上,优选为3以上,更优选为10~70,最优选为10~50的整数。

[0182] [化学式6]



[0184] 式5中,R^c为碳原子数1~10的烃基,R^d独立地为氢原子、卤原子或碳原子数1~10的烃基。

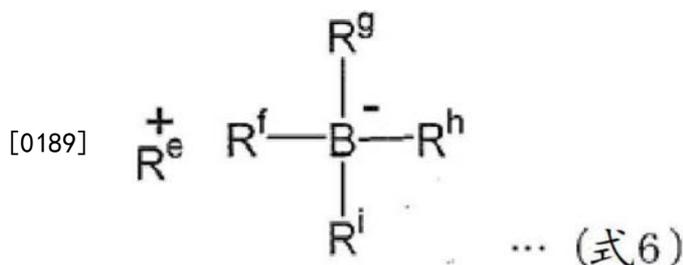
[0185] 式2或式3中,R是以往被称为“甲基铝氧烷”的有机铝氧化合物的甲基(Me)。

[0186] 上述甲基铝氧烷能够容易地获得,并且具有高的聚合活性,因此通常用作聚烯烃聚合中的活性剂。然而,甲基铝氧烷难以溶解于饱和烃中,因此以环境不友好的甲苯或苯这样的芳香族烃的溶液的方式使用。因此,近年来,作为溶解于饱和烃的铝氧烷,开发并使用了式4表示的甲基铝氧烷的柔性体(flexible body)。就式4表示的该修饰甲基铝氧烷而言,如美国专利第4960878号说明书、美国专利第5041584号说明书所示,使用三甲基铝及三甲基铝以外的烷基铝来制备,例如,使用三甲基铝及三异丁基铝来制备。R_x为异丁基的铝氧烷以饱和烃溶液的形式以MMAO、TMAO的商品名被市售。(参见Tosoh Finechem Corporation、Tosoh Research&Technology Review、Vol 47、55(2003))。

[0187] 作为上述催化剂体系中包含的(ii)与上述交联茂金属化合物反应而形成离子对的化合物,(以下,根据需要称为“离子性化合物”),可以使用路易斯酸、离子性化合物、硼

烷、硼烷化合物、碳硼烷化合物,这些记载于韩国专利第10-0551147号公报、日本特开平1-501950号公报、日本特开平3-179005号公报、日本特开平3-179006号公报、日本特开平3-207703号公报、日本特开平3-207704号公报、美国专利第5321106号说明书等中。根据需要,可以使用杂多化合物、同多化合物等,可以使用日本特开2004-51676号公报中记载的离子性化合物。上述离子性化合物可以单独使用一种或混合两种以上而使用。更详细而言,作为路易斯酸的例子,可举出 BR_3 表示的化合物(R为氟化物、经取代或未取代的碳原子数1~20的烷基(甲基等)、经取代或未取代的碳原子数6~20的芳基(苯基等)等。),可举出例如三氟化硼、三苯基硼、三(4-氟苯基)硼、三(3,5-二氟苯基)硼、三(4-氟苯基)硼、三(五氟苯基)硼、及三(对甲苯基)硼。使用上述离子性化合物时,与有机铝氧化合物相比,其使用量及淤渣产生量较少,经济上是有利的。本发明中,作为上述离子性化合物,优选使用下述式6表示的化合物。

[0188] [化学式7]



[0190] 式6中, R^{e+} 为 H^+ 、碳鎓阳离子、氧鎓阳离子、铵阳离子、磷阳离子、环庚三烯阳离子、或具有过渡金属的二茂铁鎓阳离子, $R^f \sim R^i$ 各自独立地为有机基团,优选为碳原子数1~20的烃基,更优选为芳基,例如为五氟苯基。作为上述碳鎓阳离子的例子,可举出三(甲基苯基)碳鎓阳离子、三(二甲基苯基)碳鎓阳离子等,作为上述铵阳离子的例子,可举出二甲基苯胺鎓阳离子等。

[0191] 作为上述式6表示的化合物,优选N,N-二烷基苯胺鎓盐,具体而言,可举出N,N-二甲基苯胺鎓四苯基硼酸盐、四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯胺鎓、N,N-二甲基苯胺鎓四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸盐、N,N-二乙基苯胺鎓四苯基硼酸盐、N,N-二乙基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二乙基苯胺鎓四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸盐、N,N-2,4,6-五甲基苯胺鎓四苯基硼酸盐、N,N-2,4,6-五甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐等。

[0192] 本发明中使用的上述催化剂体系根据需要还含有(c)有机铝化合物。上述有机铝化合物发挥将上述交联茂金属化合物、上述有机铝氧化合物、上述离子性化合物等活化的作用。作为上述有机铝化合物,可优选使用下述式7表示的有机铝、及下述式8表示的第1族金属与铝的烷基络合物。



[0194] 式7中, R^a 及 R^b 各自独立地为碳原子数1~15、优选碳原子数1~4的烃基,X为卤原子,m为 $0 < m \leq 3$ 的整数,n为 $0 \leq n \leq 3$ 的整数,p为 $0 < p \leq 3$ 的整数,q为 $0 \leq q < 3$ 的整数, $m+n+p+q=3$ 。



[0196] 式8中, M^2 表示Li、Na或K, R^a 为碳原子数1~15、优选碳原子数1~4的烃基。

[0197] 作为式7表示的有机铝化合物的例子,可举出容易获得的三甲基铝、三异丁基铝

等。作为式8表示的第1族金属与铝的烷基络合化合物的例子,可举出 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$ 等。可以使用与式7表示的化合物类似的化合物。例如,可以使用如 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 这样、至少2个铝化合物介由氮原子而结合的有机铝化合物。

[0198] 在用于制造上述乙烯- α -烯烃共聚物(B)的方法中,式1表示的(a)交联茂金属化合物的量相对于全部催化剂组合物而言优选为5~50重量%。此外,优选地,(b)(i)有机铝氧化化合物的量相对于所使用的交联茂金属化合物的摩尔数而言为50~500当量,(b)(ii)与上述交联茂金属化合物反应而形成离子对的化合物的量相对于所使用的交联茂金属化合物的摩尔数而言为1~5当量,(c)有机铝化合物的量相对于所使用的交联茂金属化合物的摩尔数而言为5~100当量。

[0199] 本发明中使用的上述催化剂体系例如可以具有以下的[1]~[4]。

[0200] [1] (a) 式1表示的交联茂金属化合物、及(b)(i)有机铝氧化化合物

[0201] [2] (a) 式1表示的交联茂金属化合物、(b)(i)有机铝氧化化合物、及(c)有机铝化合物。

[0202] [3] (a) 式1表示的交联茂金属化合物、(b)(ii)与上述交联茂金属化合物反应而形成离子对的化合物、及(c)有机铝化合物。

[0203] [4] (a) 式1表示的交联茂金属化合物、以及(b)(i)有机铝氧化化合物、及(ii)与上述交联茂金属化合物反应而形成离子对的化合物。

[0204] (a) 式1表示的交联茂金属化合物(成分(a))、(b)(i)有机铝氧化化合物(成分(b))、(ii)与交联茂金属化合物反应而形成离子对的化合物、及/或(c)有机铝化合物(成分(c))可以相对于起始原料单体(乙烯与碳原子数3~20的 α -烯烃的混合物)以任意的顺序导入。例如,将成分(a)、(b)及/或(c)单独或以任意的顺序导入填充有原料单体的聚合反应器中。或者,根据需要,将成分(a)、(b)及/或(c)中的至少2种成分混合后,将混合催化剂组合物导入填充有原料单体的聚合反应器中。

[0205] 上述乙烯- α -烯烃共聚物(B)通过上述催化剂体系下的乙烯与碳原子数3~20的 α -烯烃的溶液聚合而制备。作为碳原子数3~20的 α -烯烃,可以使用丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯等直链状 α -烯烃、异丁烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等支链状 α -烯烃、及它们的混合物中的1种以上。优选可使用1种以上的碳原子数3~6的 α -烯烃,更优选可使用丙烯。上述溶液聚合可以通过使用丙烷、丁烷、己烷等非活性溶剂、或烯烃单体自身作为介质而实施。本发明的乙烯与 α -烯烃的共聚中,共聚的温度通常为80~150 $^{\circ}\text{C}$,优选为90~120 $^{\circ}\text{C}$,共聚的压力通常为大气压~500 kgf/cm^2 ,优选为大气压~50 kgf/cm^2 ,这些可根据反应材料、反应条件等而变化。

[0206] 聚合可以以分批式、半连续式或连续式实施,优选以连续式实施。

[0207] 上述乙烯- α -烯烃共聚物(B)于室温为液相,具有 α -烯烃单元在共聚物链中均匀地分布的结构。上述乙烯- α -烯烃共聚物(B)包含例如60~40摩尔%(优选45~55摩尔%)的衍生自乙烯的乙烯单元、以及例如40~60摩尔%(优选45~55摩尔%)的衍生自碳原子数3~20的 α -烯烃的碳原子数3~20的 α -烯烃单元。

[0208] 上述乙烯- α -烯烃共聚物(B)的数均分子量(M_n)例如为500~10,000,优选为800~6,000,分子量分布(M_w/M_n , M_w 为重均分子量)例如为3以下,优选为2以下。数均分子量(M_n)及分子量分布(M_w/M_n)由凝胶渗透色谱(GPC)测得。

[0209] 上述乙烯- α -烯烃共聚物(B)具有例如30~5,000、优选50~3,000 mm^2/s 的100 $^\circ\text{C}$ 运动粘度、例如30~-45 $^\circ\text{C}$ 、优选20~-35 $^\circ\text{C}$ 的倾点、例如0.1g/100g以下的溴值。

[0210] 式1表示的交联茂金属化合物尤其对乙烯与 α -烯烃的共聚的聚合活性高,通过使用该交联茂金属化合物,借助向分子末端导入氢而选择性地使聚合停止,因此得到的乙烯- α -烯烃共聚物(B)的不饱和键变少。另外,由于乙烯- α -烯烃共聚物(B)的无规共聚性高,因此具有受控的分子量分布,剪切稳定性、粘度特性优异。因此认为,就含有乙烯- α -烯烃共聚物(B)的本发明的润滑脂组合物而言,高温下的油膜形成性和低温下的低转矩性均衡性良好地极优异,而且耐热氧化稳定性也优异。

[0211] <(C)增稠剂>

[0212] 作为本发明的润滑脂组合物中包含的增稠剂(C),可使用各种已知的增稠剂。具体而言,可举出例如以锂皂、复合锂皂为代表的皂系增稠剂、以双脲为代表的脲系增稠剂、以有机粘土、二氧化硅为代表的无机系增稠剂、以聚四氟乙烯、及氰尿酸三聚氰胺为代表的有机系增稠剂等。

[0213] 作为皂系增稠剂,可举出例如钠皂、锂皂、钙皂、铝皂、复合钠皂、复合锂皂、复合钙皂、复合铝皂、复合钡皂等。这些皂中,优选通用性高、在耐热稳定性、耐水性方面均衡性优异的锂皂,其中,尤其优选1,2-羟基硬脂酸锂。

[0214] 脲系增稠剂例如可以通过在基础油中使规定的二异氰酸酯、与规定的单胺反应而得到。二异氰酸酯的优选具体例为二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯。作为单胺,可举出脂肪族胺、芳香族胺、脂环式胺或它们的混合物。作为脂肪族胺的具体例,可举出辛基胺、十二烷基胺、十六烷基胺、十八烷基胺及油胺。作为芳香族胺的具体例,可举出苯胺及对甲苯胺。作为脂环式胺的具体例,可举出环己胺。

[0215] <润滑脂组合物>

[0216] 本发明涉及的润滑脂组合物含有上述润滑油基础油(A)、上述乙烯- α -烯烃共聚物(B)、及增稠剂(C)。

[0217] 本发明的润滑脂组合物以下述比例含有各成分:10~98质量%的上述润滑油基础油(A)、89~1质量%的上述乙烯- α -烯烃共聚物(B)、及1~30质量%的上述增稠剂(C)。其中,将上述润滑油基础油(A)、上述乙烯- α -烯烃共聚物(B)及上述增稠剂(C)的总量作为100质量%。本发明涉及的润滑脂组合物优选以下述比例含有各成分:20~90质量%的上述润滑油基础油(A)、79~5质量%的上述乙烯- α -烯烃共聚物(B)、及1~20质量%的上述增稠剂(C),更优选以下述比例含有各成分:30~80质量%的上述润滑油基础油(A)、68~10质量%的上述乙烯- α -烯烃共聚物(B)、及2~10质量%的上述增稠剂(C),进一步优选以下述比例含有各成分:30~60质量%的上述润滑油基础油(A)、60~30质量%的上述乙烯- α -烯烃共聚物(B)、及2~10质量%的上述增稠剂(C)。

[0218] 润滑油基础油(A)中的30~100质量%为合成油、并且该合成油是粘度指数为120以上的聚- α -烯烃及/或酯油时,从润滑脂组合物的耐热性、温度粘度特性提高的方面考虑是优选的。50~100质量%为合成油时,是更优选的,80~100质量%为合成油时,是进一步优选的。

[0219] 本发明涉及的润滑脂组合物中,上述润滑油基础油(A)及上述乙烯- α -烯烃共聚物(B)以上述润滑油基础油(A)与上述乙烯- α -烯烃共聚物(B)的混合物具有以下(D1)~(D2)

的特征的比例进行配合。

[0220] (D1) 100℃时的运动粘度为1~500mm²/s

[0221] 该100℃时的运动粘度(按照JIS K2283中记载的方法测得的运动粘度)为1~500mm²/s,优选为5~300mm²/s、特别优选为20~200mm²/s。上述润滑油基础油(A)及上述乙烯- α -烯烃共聚物(B)的混合物在100℃时的运动粘度过度超过500mm²/s时,润滑脂组合物的低温特性降低,具有使用了该润滑脂组合物的部件的汽车中,节省燃耗性差。100℃时的运动粘度过度低于1mm²/s时,高温下无法充分地保持润滑脂组合物的油膜。

[0222] (D2) 粘度指数为120以上

[0223] 该粘度指数(按照JIS K2283中记载的方法测得的粘度指数)为120以上、优选为130以上、更优选为140以上。粘度指数在该范围内时,润滑脂组合物具有优异的温度粘度特性,能够同时实现高温下的油膜厚度和低温特性。

[0224] 本发明涉及的润滑脂组合物中,上述润滑油基础油(A)及上述乙烯- α -烯烃共聚物(B)以上述润滑油基础油(A)及上述乙烯- α -烯烃共聚物(B)的混合物在40℃时的运动粘度(按照JIS K2283中记载的方法测得的运动粘度)优选成为1~10,000mm²/s、更优选成为1~2,000mm²/s、进一步优选成为1~500mm²/s的比例进行配合。该40℃时的运动粘度在上述范围内时,润滑脂组合物具有优异的低温特性。

[0225] 本发明涉及的润滑脂组合物的混合稠度(按照润滑脂稠度试验方法(ASTM D217),于25℃使安装于稠度计上的圆锥落下至试样中,由经5秒钟进入的深度算出的混合稠度)优选为200~430,更优选为220~385,进一步优选为265~295(相当于NLGI NO.2)。混合稠度为430以下时,润滑脂组合物在使用时,润滑脂不易滴落,容易保持润滑性。为200以上时,润滑脂组合物在搅拌时的能量损失小,因此,具有使用了润滑脂组合物的部件的汽车的节省燃耗性优异。混合稠度例如可以通过增稠剂的添加量来使其增减。

[0226] 本发明涉及的润滑脂组合物的滴点(按照JIS K2220,将试样以1~1.5℃/分钟的升温速度进行加热时,试样首次滴下时的温度)优选为150℃以上,更优选为180℃以上,进一步优选为200℃以上。滴点在该范围内时,润滑脂组合物于高温不易滴落,保持润滑性。滴点例如可以通过选择增稠剂的种类来使其增减。

[0227] 本发明中的润滑脂组合物的蒸发量(按照JIS K2220,将试样于99℃加热22小时,基于此时减少的质量而算出的蒸发量)优选为1%以下,更优选为0.5%以下,进一步优选为0.3%以下。蒸发量在该范围内时,润滑脂组合物的长期耐热性优异。蒸发量例如可以通过下述方式来使其降低:选择粘度高、蒸发减量少的润滑油基础油;使用分子量足够高、分子量分布窄的乙烯- α -烯烃。

[0228] 本发明中的润滑脂组合物的离油度(按照JIS K2220,将试样于100℃加热24小时,根据此时从试样分离的油的质量算出的离油度)优选为20%以下,更优选为15%以下,进一步优选为10%以下。离油度在该范围内时,润滑脂组合物的长期耐热性优异。离油度例如可通过选择增稠剂的种类而使其增减。

[0229] 就本发明涉及的润滑脂组合物在-40℃时的低温转矩(将试样装填于由JIS B1521规定的开放型轴承、按照润滑脂低温转矩试验方法(JIS K2220-18)测得的-40℃时的转矩)而言,起动转矩优选为500mN·m以下,更优选为250mN·m,进一步优选为150mN·m,旋转转矩优选为200mN·m以下,更优选为120mN·m以下,进一步优选为80mN·m以下。低温转矩在

该范围内时,使用了润滑脂组合物的发动机等起动时的能量损失小,因此具有其的汽车的节省燃耗性优异。该低温转矩例如可以通过下述方式使其降低:使润滑油基础油与乙烯- α -烯烃(共)聚合物的混合物的粘度降低;使温度粘度指数提高。

[0230] 另外,本发明的润滑脂组合物还可以含有极压添加剂、清洁分散剂、粘度指数改善剂、抗氧化剂、防腐蚀剂、耐磨损剂、摩擦调节剂、倾点降低剂、固体润滑剂、防锈剂及消泡剂等添加剂。

[0231] 作为本发明的润滑脂组合物中使用的添加剂,可示例下述的物质,这些可以单独使用一种或组合两种以上而使用。

[0232] 极压添加剂是具有防止高负荷下的咬损效果的物质的总称,没有特别限定,可示例硫醚类、亚砷类、砷类、硫代次膦酸酯类、硫代碳酸酯类、硫化油脂、硫化烯烃等硫系极压添加剂;磷酸酯、亚磷酸酯、磷酸酯胺盐、亚磷酸酯胺类等磷酸类;氯化烃等卤素系化合物等。另外,可以并用两种以上的这些化合物。

[0233] 需要说明的是,在达到极压润滑条件之前,烃、或构成润滑脂组合物的其他有机成分可能在加热、剪切的作用下,在极压润滑条件以前发生碳化,在金属表面形成碳化物被膜。因此,在单独使用极压添加剂时,由于极压添加剂与金属表面的接触被碳化物被膜阻碍,有可能无法期待极压添加剂的充分效果。

[0234] 极压添加剂可以单独添加,但由于本发明中的润滑脂组合物以共聚物这样的饱和烃为主成分,因此,从分散性的观点考虑,优选以预先将其与使用的其他添加剂一同溶解到矿物油或合成烃油等润滑油基础油中的状态进行添加的方法。具体而言,更优选下述方法:选择所谓的极压添加剂复合剂并添加到润滑脂组合物中,所述添加剂复合剂是预先配合极压添加剂成分等各成分并进一步使其溶解于矿物油或合成烃油等润滑油基础油中而得到的。

[0235] 作为优选的极压添加剂(复合剂),可举出LUBRIZOL公司制Anglamol-98A、LUBRIZOL公司制Anglamol-6043、Angramol-6085U、AFTON CHEMICAL公司制HITEC1532、AFTON CHEMICAL公司制HITEC307、AFTON CHEMICAL公司制HITEC3339、RHEIN CHEMIE公司制Additin RC 9410等。

[0236] 极压添加剂根据需要以相对于润滑脂组合物100质量%而言0~10质量%的范围使用。

[0237] 作为耐磨损剂,可示例二硫化钼等无机或有机钼化合物、石墨、硫化锑、聚四氟乙烯等。耐磨损剂根据需要以相对于润滑脂组合物100质量%而言0~3质量%的范围使用。

[0238] 作为摩擦调节剂,可示例分子中具有至少1个碳原子数6~30的烷基或链烯基(尤其是碳原子数6~30的直链烷基或直链链烯基)的、胺化合物、酰亚胺化合物、脂肪酸酯、脂肪酸酰胺、脂肪酸金属盐等。

[0239] 作为胺化合物,可示例碳原子数6~30的直链状或支链状(优选直链状)的脂肪族单胺、直链状或支链状(优选直链状)的脂肪族多胺、或者这些脂肪族胺的环氧烷加成物等。作为酰亚胺化合物,可举出具有碳原子数6~30的直链状或支链状的烷基或链烯基的琥珀酰亚胺及/或其基于羧酸、硼酸、磷酸、硫酸等的改性化合物等。作为脂肪酸酯,可示例碳原子数7~31的直链状或支链状(优选直链状)的脂肪酸、与脂肪族一元醇或脂肪族多元醇的酯等。作为脂肪酸酰胺,可示例碳原子数7~31的直链状或支链状(优选直链状)的脂肪酸、

与脂肪族单胺或脂肪族多胺的酰胺等。作为脂肪酸金属盐,可举出碳原子数7~31的直链状或支链状(优选直链状)的脂肪酸的、碱土金属盐(镁盐、钙盐等)、锌盐等。

[0240] 摩擦调节剂根据需要以相对于润滑脂组合物100质量%而言0~5.0质量%的范围使用。

[0241] 作为清洁分散剂,可示例金属磺酸盐、金属酚盐、金属膦酸盐、琥珀酰亚胺等。清洁分散剂根据需要以相对于润滑脂组合物100质量%而言为0~15质量%的范围使用。

[0242] 作为粘度指数改善剂,除了乙烯- α -烯烃共聚物(不包括乙烯- α -烯烃共聚物(B))外,还可以并用分子量超过50,000这样的烯烃共聚物、甲基丙烯酸酯系共聚物、癸烯低聚物等聚 α 烯烃、液态聚丁烯等已知的粘度指数改善剂。粘度指数改善剂根据需要以相对于润滑脂组合物100质量%而言为0~80质量%的范围使用。

[0243] 作为抗氧化剂,可举出2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚等酚系、胺系的化合物。抗氧化剂根据需要以相对于润滑脂组合物100质量%而言为0~3质量%的范围使用。

[0244] 作为防腐蚀剂,可举出苯并三唑、苯并咪唑、噻二唑等化合物。防腐蚀剂根据需要以相对于润滑脂组合物100质量%而言为0~3质量%的范围使用。

[0245] 作为固体润滑剂,可举出二硫化钼、石墨、氰尿酸三聚氰胺等化合物、PTFE。固体润滑剂根据需要以相对于润滑脂组合物100质量%而言为0~3质量%的范围使用。

[0246] 作为防锈剂,可举出各种胺化合物、羧酸金属盐、多元醇酯、磷化合物、磺酸盐等化合物。防锈剂根据需要以相对于润滑脂组合物100质量%而言为0~3质量%的范围使用。

[0247] 作为消泡剂,可示例二甲基硅氧烷、硅胶分散体等有机硅系化合物、醇系或酯系的化合物等。消泡剂根据需要以相对于润滑脂组合物100质量%而言为0~0.2质量%的范围使用。

[0248] 作为倾点降低剂,可使用各种已知的倾点降低剂。具体而言,可使用含有有机酸酯基的高分子化合物,特别优选使用含有有机酸酯基的乙烯基聚合物。作为含有有机酸酯基的乙烯基聚合物,可举出例如甲基丙烯酸烷基酯的(共)聚合物、丙烯酸烷基酯的(共)聚合物、富马酸烷基酯的(共)聚合物、马来酸烷基酯的(共)聚合物、烷基化萘等。

[0249] 这样的倾点降低剂的熔点为-13℃以下,优选为-15℃,进一步优选为-17℃以下。倾点降低剂的熔点使用差示扫描量热计(DSC)来测定。具体而言,将约5mg试样填入铝盘中,升温至200℃,于200℃保持5分钟,然后以10℃/分钟的速度冷却至-40℃,于-40℃保持5分钟,然后以10℃/分钟的速度进行升温,根据此时的吸热曲线求出。

[0250] 此外,就上述倾点降低剂而言,通过凝胶渗透色谱得到的按聚苯乙烯换算的重均分子量在20,000~400,000的范围内,优选在30,000~300,000、更优选在40,000~200,000的范围内。倾点降低剂根据需要以相对于润滑脂组合物100质量%相对于润滑脂组合物100质量%而言为0~2质量%的范围使用。

[0251] 除了上述添加剂以外,还可以根据需要使用抗乳化剂、着色剂、油性剂(油性改进剂)等。

[0252] <用途>

[0253] 本发明的润滑脂组合物能够合适地用于各种汽车部件、产业设备机械及家庭用机器的润滑脂,高温下的油膜形成性和低温下的低转矩性的均衡性良好且极为优异。本发明的润滑脂组合物尤其是作为汽车部件用润滑脂极为有用。

[0254] 实施例

[0255] 以下,基于实施例进一步具体地说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0256] [评价方法]

[0257] 下述实施例及比较例等中,乙烯- α -烯烃共聚物、润滑油基础油与乙烯- α -烯烃的混合物及润滑脂组合物的物性等利用以下的方法测定。

[0258] <乙烯含量(mol%)>

[0259] 使用日本分光公司制傅里叶变换红外分光光度计FT/IR-610或FT/IR-6100,算出基于长链亚甲基的摇摆振动的 721cm^{-1} 附近的吸收与基于丙烯的骨架振动的 1155cm^{-1} 附近的吸收的吸光度比($D_{1155\text{cm}^{-1}}/D_{721\text{cm}^{-1}}$),根据预先制作的标准曲线(使用基于ASTM D3900的标准试样而制作),求出乙烯含量(重量%)。接着,使用得到的乙烯含量(重量%),按照下式求出乙烯含量(mol%)。

[0260] [数学式1]

$$[0261] \quad \text{乙烯含量 (mol\%)} = \frac{[\text{乙烯含量 (重量\%)} \div 28]}{[\text{乙烯含量 (重量\%)} \div 28] + [\text{丙烯含量 (重量\%)} \div 42]}$$

[0262] <B值>

[0263] 将邻二氯苯/苯- d_6 (4/1[vol/vol%])作为测定溶剂,在测定温度为 120°C 、谱宽为250ppm、脉冲重复时间为5.5秒、并且脉冲宽度为 $4.7\mu\text{s}$ (45° 脉冲)的测定条件下(100MHz,日本电子ECX400P)、或者测定温度为 120°C 、谱宽为250ppm、脉冲重复时间为5.5秒、并且脉冲宽度为 $5.0\mu\text{s}$ (45° 脉冲)的测定条件下(125MHz,Bruker BioSpin AVANCEIIIcryo-500),测定 ^{13}C -NMR波谱,基于下式[1]算出B值。

[0264] [数学式2]

$$[0265] \quad B = \frac{P_{OE}}{2 P_O \cdot P_E} \dots [1]$$

[0266] 式[1]中, P_E 表示乙烯成分的含有摩尔分率, P_O 表示 α -烯烃成分的含有摩尔分率, P_{OE} 表示全部二单元组链(dyad sequences)中的乙烯- α -烯烃链的摩尔分率。

[0267] <分子量分布>

[0268] 分子量分布使用东曹株式会社HLC-8320GPC以下述方式进行测定。作为分离柱,使用TSKgel SuperMultiporeHZ-M(4根),使柱温为 40°C ,流动相使用四氢呋喃(和光纯药公司制),使展开速度为 $0.35\text{ml}/\text{分钟}$,使试样浓度为 $5.5\text{g}/\text{L}$,使进样量为20微升,作为检测器,使用示差折光仪。作为标准聚苯乙烯,使用东曹公司制(PStQuick MP-M)的聚苯乙烯。按照通用校正的步骤,算出按聚苯乙烯分子量换算的重均分子量(M_w)以及数均分子量(M_n),根据它们的值算出分子量分布(M_w/M_n)。

[0269] <粘度特性>

[0270] 100°C 运动粘度、 40°C 运动粘度、及粘度指数利用JIS K2283中记载的方法进行测定、计算。

[0271] 本发明涉及的润滑脂组合物的物性等利用以下的方法测定。

[0272] <混合稠度>

[0273] 按照润滑脂稠度试验方法 (ASTM D217), 于25℃使安装有稠度计的圆锥落下至试样中, 由经过5秒进入的深度算出。

[0274] <滴点>

[0275] 按照JIS K2220, 将试样以1~1.5℃/分钟的升温速度加热时, 将试样开始滴下时的温度作为滴点。

[0276] <蒸发量>

[0277] 按照JIS K2220, 基于将试样于99℃进行22小时加热时的重量变化, 算出蒸发量。

[0278] <离油度>

[0279] 按照JIS K2220, 对将试样于100℃进行24小时的加热时从试样分离出的油的质量进行测定, 算出离油度。

[0280] <低温转矩>

[0281] 在JIS B1521所规定的开放型轴承中装入试样, 按照润滑脂低温转矩试验方法 (JIS K2220-18), 测定-40℃时的起动转矩 (mN·m) 及旋转转矩 (mN·m)。

[0282] <耐热氧化稳定性>

[0283] 按照润滑脂氧化稳定度试验法 (JIS K 2220-12), 将用氧气瓶加压至755kPa的试样加热至99℃, 测定经过100小时后的压力降低 (氧化压力损失) (kPa)。

[0284] [乙烯- α -烯烃共聚物 (B) 的制造]

[0285] 乙烯- α -烯烃共聚物 (B) 按照以下的聚合例制造。

[0286] [聚合例1]

[0287] 向经充分氮置换的内容积2L的不锈钢制高压釜中装入庚烷710mL及丙烯145g, 将体系内的温度升至150℃, 然后, 供给氢0.40MPa、乙烯0.27MPa, 由此使总压为3MPaG。接着, 用氮气将三异丁基铝0.4mmol、二苯基亚甲基 [n^5 - (3-正丁基环戊二烯基)] [n^5 - (2,7-二叔丁基芴基)] 二氯化锆0.0001mmol及四 (五氟苯基) 硼酸N,N-二甲基苯胺鎓0.001mmol压入, 使搅拌转速为400rpm, 由此引发聚合。然后, 通过连续地仅供给乙烯而使总压保持为3MPaG, 于150℃进行5分钟聚合。通过将少量的乙醇添加至体系内而使聚合停止, 然后清除未反应的乙烯、丙烯、氢。针对得到的聚合物溶液, 用0.2mol/l的盐酸1000mL清洗3次, 接着用蒸馏水1000mL清洗3次, 用硫酸镁进行干燥, 然后, 将溶剂减压蒸馏除去。将得到的聚合物在80℃的减压下干燥一晚, 得到乙烯-丙烯共聚物52.2g。得到的聚合物的乙烯含量为52.9mol%, Mw为8,600, Mw/Mn为1.8, B值为1.2, 100℃运动粘度为600mm²/s。

[0288] [聚合例2]

[0289] 向经充分氮置换的内容积1L的玻璃制聚合器中装入250mL庚烷, 将体系内的温度升温至50℃, 然后, 将乙烯以25L/h的流量、丙烯以75L/h的流量、氢以100L/h的流量连续地向聚合器内供给, 以600rpm的搅拌转速进行搅拌。接着, 将0.2mmol的三异丁基铝装入聚合器中, 然后将使四 (五氟苯基) 硼酸N,N-二甲基苯胺鎓0.023mmol与二苯基亚甲基 [n^5 - (3-正丁基环戊二烯基)] [n^5 - (2,7-二叔丁基芴基)] 二氯化锆0.00230mmol在甲苯中预混合15分钟以上而得到的物质装入聚合器中, 由此引发聚合。然后, 继续进行乙烯、丙烯、氢的连续供给, 于50℃进行聚合15分钟。通过将少量的异丁醇添加至体系内而使聚合停止, 然后清除未反应的单体。针对得到的聚合物溶液, 用0.2mol/l的盐酸100mL清洗3次, 接着用蒸馏水100mL清洗3次, 用硫酸镁进行干燥, 然后, 将溶剂减压蒸馏除去。将得到的聚合物在80℃减

压下干燥一晚,得到1.43g的乙烯-丙烯共聚物。得到的聚合物的乙烯含量为52.4mol%, M_w 为13,600, M_w/M_n 为1.9,B值为1.2,100°C运动粘度为2,000 mm^2/s 。

[0290] [聚合例3]

[0291] 向经充分氮置换的内容积2L的不锈钢制高压釜中装入庚烷710mL及丙烯145g,将体系内的温度升至150°C,然后,供给氢0.40MPa、乙烯0.27MPa,由此使总压为3MPaG。接着,用氮气将三异丁基铝0.4mmol、二甲基甲硅烷基双(茛基)二氯化锆0.0001mmol及MMA0.029mmol压入,使搅拌转速为400rpm,由此引发聚合。然后,通过连续地仅供给乙烯而使总压保持为3MPaG,于150°C进行5分钟聚合。通过将少量的乙醇添加至体系内而使聚合停止,然后清除未反应的乙烯、丙烯、氢。针对得到的聚合物溶液,用0.2mol/l的盐酸1000mL清洗3次,接着用蒸馏水1000mL清洗3次,用硫酸镁进行干燥,然后,将溶剂减压蒸馏除去。将得到的聚合物在80°C减压下干燥一晚,得到乙烯-丙烯共聚物52.2g。得到的聚合物的乙烯含量为53.3mol%, M_w 为8,500, M_w/M_n 为1.9,B值为1.2,100°C运动粘度为600 mm^2/s 。

[0292] [聚合例4]

[0293] 向经充分氮置换的内容积1L的玻璃制聚合器中装入250mL庚烷,将体系内的温度升温至50°C,然后,将乙烯以25L/h的流量、丙烯以75L/h的流量、氢以100L/h的流量连续地向聚合器内供给,以600rpm的搅拌转速进行搅拌。接着,将0.2mmol的三异丁基铝装入聚合器中,然后将使MMA0.688mmol与二甲基甲硅烷基双(茛基)二氯化锆0.00230mmol在甲苯中预混合15分钟以上而得到的物质装入聚合器中,由此引发聚合。然后,继续乙烯、丙烯、氢的连续供给,于50°C进行聚合15分钟。通过将少量的异丁醇添加至体系内而使聚合停止,然后清除未反应的单体。针对得到的聚合物溶液,用0.2mol/l的盐酸100mL清洗3次,接着用蒸馏水100mL清洗3次,用硫酸镁进行干燥,然后,将溶剂减压蒸馏除去。将得到的聚合物在80°C减压下干燥一晚,得到1.43g的乙烯-丙烯共聚物。得到的聚合物的乙烯含量为52.1mol%, M_w 为13,800, M_w/M_n 为2.0,B值为1.2,100°C运动粘度为2,000 mm^2/s 。

[0294] 以下,将聚合例1中得到的共聚物、聚合例2中得到的共聚物、聚合例3中得到的共聚物、及聚合例4中得到的共聚物分别记载为聚合物1、聚合物2、聚合物3、及聚合物4。

[0295] [润滑脂组合物的制备]

[0296] 以下的润滑脂组合物的制备中使用的乙烯- α -烯炔共聚物(B)以外的成分如下所示。

[0297] 润滑油基础油:作为合成油,使用以下的润滑油基础油。

[0298] 合成油-A:100°C运动粘度为5.8 mm^2/s 、40°C运动粘度为30.4 mm^2/s 、粘度指数为138、倾点为-50°C以下的合成油聚- α -烯炔(Neste公司制NEXBASE2006)

[0299] 作为增稠剂,使用以下的增稠剂。

[0300] 锂皂:1,2-羟基硬脂酸锂

[0301] 抗氧化剂:酚系抗氧化剂(BASF公司制Irganox L135)

[0302] <润滑脂组合物>

[0303] [实施例1]

[0304] 作为润滑油基础油(A),使用合成油-A,作为乙烯- α -烯炔共聚物(B),使用聚合例1中得到的共聚物(聚合物1),作为增稠剂(C),使用锂皂,以它们与抗氧化剂的合计成为100质量%的方式,在高温下进行搅拌而制备润滑脂组合物。各自的添加量如表2所示。将润滑

脂组合物的物性示于表2。

[0305] 另外,制备以表2所示的质量比(44.8:50.0)包含作为润滑油基础油(A)的合成油-A和作为乙烯- α -烯烃共聚物(B)的聚合物1的混合物,针对该混合物,测定100°C及40°C时的运动粘度、以及粘度指数。将结果示于表2。

[0306] [实施例2~4、比较例1~4]

[0307] 除了将成分的种类及添加量如表2中记载的那样进行变更以外,与实施例1同样地配制润滑脂组合物。得到的润滑脂组合物的物性等如表2所示。

[0308] 另外,制备以表2所示的质量比包含作为润滑油基础油(A)的合成油-A和作为乙烯- α -烯烃共聚物(B)的聚合物1、2、3或4的混合物,针对该混合物,测定100°C及40°C时的运动粘度、以及粘度指数。将结果示于表2。

[0309] [表2]

[0310]

表2

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
聚合物1	50.0		23.0					
聚合物2		37.0		13.0				
聚合物3					50.0		23.0	
聚合物4						37.0		13.0
合成油-A	44.8	57.8	67.3	77.3	44.8	57.8	67.3	77.3
基础/聚合物40°C运动粘度	1000	968	52	51	1005	978	50	53
基础/聚合物100°C运动粘度	100	102	8.7	10.1	102	105	8.6	10.8
基础/聚合物粘度指数	187	200	149	162	187	201	150	161
增稠剂	5.0	5.0	9.5	9.5	5.0	5.0	9.5	9.5
抗氧化剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
混合稠度	273	273	287	286	275	270	285	288
滴点	204	206	204	211	207	203	208	210
蒸发量	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0
离油度	1.3	1.0	6.3	6.0	1.2	1.0	6.0	5.8
-40°C起动转矩	210	200	100	130	200	220	110	120
-40°C旋转转矩	100	90	48	59	100	100	49	56
氧化压力损失	10	10	10	10	80	90	80	70