



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113574139 A

(43) 申请公布日 2021.10.29

(21) 申请号 201980094135.X	(51) Int. Cl.
(22) 申请日 2019.03.26	<i>C10M 107/02</i> (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2021.09.15	<i>C10M 161/00</i> (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/JP2019/012997 2019.03.26	<i>C10M 169/04</i> (2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据 W02020/194542 JA 2020.10.01	<i>C10M 101/02</i> (2006.01)
(71) 申请人 三井化学株式会社 地址 日本东京都	<i>C10M 105/32</i> (2006.01)
(72) 发明人 阿部昌太	<i>C10M 135/20</i> (2006.01)
(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256 代理人 牛蔚然	<i>C10M 143/00</i> (2006.01)
	<i>C10N 20/00</i> (2006.01)
	<i>C10N 20/02</i> (2006.01)
	<i>C10N 30/02</i> (2006.01)
	<i>C10N 30/06</i> (2006.01)
	<i>C10N 40/04</i> (2006.01)

权利要求书4页 说明书27页

(54) 发明名称

润滑油组合物及其制造方法

(57) 摘要

本发明为润滑油组合物,其特征在于,含有下述(A)、(F)和作为任选成分的(G), (A)由特定的方法制造的、乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物, (F)与硫相邻的至少一个烃基是仲烃基或叔烃基的含硫化合物, (G)碳原子数3~6的 α 烯烃的聚合物;所述润滑油组合物的40°C运动粘度为450~51,000mm²/s,硫的含有率为0.1~5重量份,上述(G)成分的含有率为0~15重量份。上述润滑油组合物尤其适合于齿轮油等。

1. 润滑油组合物,其特征在于,含有下述(A)、(F)和作为任选成分的(G),
 (A)由以下的方法(a)制造的、乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物,
 (F)与硫相邻的至少一个烃基是仲烃基或叔烃基的含硫化合物,
 (G)碳原子数3~6的 α 烯烃的聚合物,

所述润滑油组合物的40°C运动粘度为450~51,000mm²/s,

其中,将润滑油组合物的总量作为100重量份,硫的含有率为0.1~5重量份,

(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,

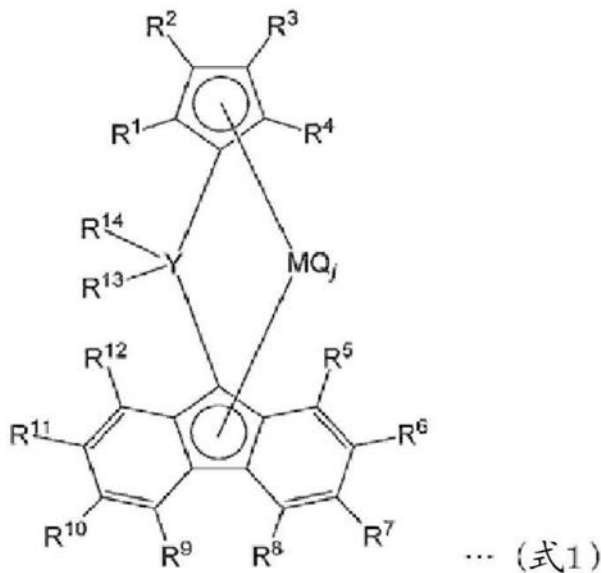
(a)下述式1表示的交联茂金属化合物,

(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)与所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,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁸、R⁹及R¹²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,

R⁶及R¹¹彼此相同,为氢原子、烃基或含硅的烃基,

R⁷及R¹⁰彼此相同,为氢原子、烃基或含硅的烃基,

R⁶及R⁷任选地与碳原子数2~3的烃键合而形成环结构,

R¹¹及R¹⁰任选地与碳原子数2~3的烃键合而形成环结构,

R⁶、R⁷、R¹⁰及R¹¹不同时为氢原子;

Y为碳原子或硅原子;

R¹³及R¹⁴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所述的润滑油组合物,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所述的润滑油组合物,其中, R^6 及 R^{11} 相同,为碳原子数1~20的烃基。

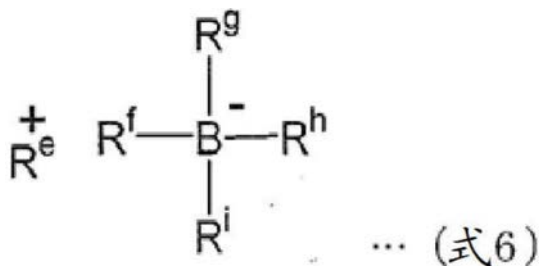
4. 如权利要求1~3中任一项所述的润滑油组合物,其中,与所述式1表示的茂金属化合物的环戊二烯基的3位键合的取代基(R^2 或 R^3)为烃基。

5. 如权利要求4所述的润滑油组合物,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油组合物,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油组合物,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所述的润滑油组合物,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所述的润滑油组合物,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所述的润滑油组合物,其特征在于,还含有满足全部的下述(B-1)~(B-3)的要件的成分(B),

(B-1) 100°C时的运动粘度为3~120 mm^2/s 以下,

(B-2) 粘度指数为90以上,

(B-3) 倾点为-10°C以下。

11. 如权利要求10所述的润滑油组合物,其特征在于,所述成分(B)为满足全部的下述(C-1)~(C-3)的要件的合成油(C),

(C-1) 100°C时的运动粘度为20~120 mm^2/s ,

(C-2) 粘度指数为120以上,

(C-3) 倾点为-30°C以下。

12. 如权利要求10所述的润滑油组合物,其特征在于,所述成分(B)为满足全部的下述(D-1)~(D-3)的要件的合成油(D),

(D-1) 100°C时的运动粘度为3~10 mm^2/s ,

(D-2) 粘度指数为120以上,

(D-3) 倾点为-40°C以下。

13. 如权利要求10所述的润滑油组合物,其特征在于,所述成分(B)为满足全部的下述

(E-1) ~ (E-3) 的要件的矿物油 (E), (E-1) 100°C 时的运动粘度为 $3 \sim 40 \text{mm}^2/\text{s}$,

(E-2) 粘度指数为 90 以上,

(E-3) 倾点为 -10°C 以下。

14. 如权利要求 11 或 12 所述的润滑油组合物, 其中, 所述成分 (C) 及/或成分 (D) 为包含碳原子数 8~20 的 α 烯烃聚合物及/或酯化合物的合成油。

15. 如权利要求 13 所述的润滑油组合物, 其特征在于, 所述成分 (E) 为选自 API 品质分类的组 (I)、(II) 及 (III) 中的 1 种以上的矿物油。

16. 如权利要求 1~9 中任一项所述的润滑油组合物, 其特征在于, 所述成分 (B) 为选自满足全部的下述 (C-1) ~ (C-3) 的要件的合成油 (C)、满足全部的下述 (D-1) ~ (D-3) 的要件的合成油 (D)、及满足全部的下述 (E-1) ~ (E-3) 的要件的矿物油 (E) 中的 1 种以上,

相对于成分 (A) ~ (E) 总量而言的饱和烃含有率为 80 重量% 以上,

(C-1) 100°C 时的运动粘度为 $20 \sim 120 \text{mm}^2/\text{s}$,

(C-2) 粘度指数为 120 以上,

(C-3) 倾点为 -30°C 以下,

(D-1) 100°C 时的运动粘度为 $3 \sim 10 \text{mm}^2/\text{s}$,

(D-2) 粘度指数为 120 以上,

(D-3) 倾点为 -40°C 以下

(E-1) 100°C 时的运动粘度为 $3 \sim 40 \text{mm}^2/\text{s}$,

(E-2) 粘度指数为 90 以上,

(E-3) 倾点为 -10°C 以下。

17. 润滑油组合物, 其特征在于, 含有乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物、(F) 与硫相邻的至少一个烷基是仲烷基或叔烷基的含硫化合物、及作为任选成分的 (G) 碳原子数 3~6 的 α 烯烃的聚合物,

所述乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物满足全部的下述 (A-1) ~ (A-5) 的要件,

(A-1) 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,

(A-2) 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 (M_w/M_n , M_w 为重均分子量),

(A-3) 具有 $30 \sim 5,000 \text{mm}^2/\text{s}$ 的 100°C 运动粘度,

(A-4) 具有 $30 \sim -45^\circ\text{C}$ 的倾点,

(A-5) 具有 0.1g/100g 以下的溴值,

所述润滑油组合物的 40°C 运动粘度为 $450 \sim 51,000 \text{mm}^2/\text{s}$,

其中, 将润滑油组合物的总量作为 100 重量份, 硫的含有率为 0.1~5 重量份。

18. 如权利要求 1~17 中任一项所述的润滑油组合物, 其中, 所述润滑油组合物为齿轮油组合物。

19. 润滑油组合物的制造方法, 其包括下述工序:

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

将所述 (A) 液态无规共聚物、(F) 与硫相邻的至少一个烷基是仲烷基或叔烷基的含硫化合物、和作为任选成分的 (G) 碳原子数 3~6 的 α 烯烃的聚合物混合而制造 40°C 运动粘度为

450~51,000mm²/s、硫的含有率为0.1~5重量份的润滑油组合物的工序，

(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，

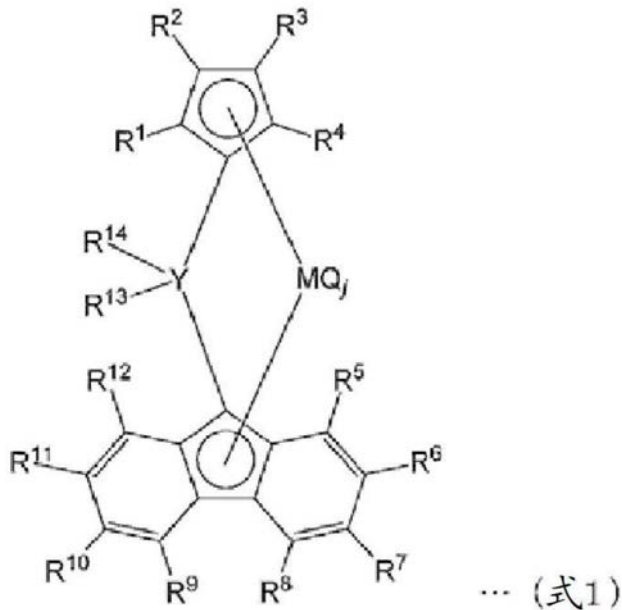
(a) 下述式1表示的交联茂金属化合物，

(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) 与所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。

润滑油组合物及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及润滑油组合物及其制造方法。更详细而言,涉及包含特定的成分、主要用于产业用机械、运输用机械的润滑油组合物及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,环境问题在全球范围内受到很大关注,作为对应手段之一,可举出下述手段:在工厂、运输经营机构等中削减产业机械、运输机械的电力消耗量、燃耗量。作为解决上述问题的策略之一,要求这些机械中使用的各种润滑油实现更进一步的省电及节省燃耗效果。

[0003] 润滑油制品通常具有所谓的粘度的温度依赖性,即,若温度发生变化,则粘度大幅变化。对于使用了润滑油的机器而言,由于存在使用温度大幅变化的情况,所以认为粘度的温度依赖性小的润滑油是优选的。因此,在润滑油中,为了减小粘度的温度依赖性,可使用可溶于润滑油基剂的某种聚合物作为粘度改良剂。近年来,作为这样的粘度改良剂, α 烯烃聚合物已被广泛使用,为了进一步改善润滑油的性能均衡性,进行了各种进一步的改良。(专利文献1)

[0004] 上述那样的粘度指数改善剂通常用于在高温时保持适当的粘度。另一方面,最近,作为减轻环境负担的一环,对于节省能源、节省资源进行了深入思考,尤其是需要将低温时的粘度上升抑制为较低的值(低温特性优异)、而且耐久性、耐热氧化稳定性也优异的粘度改良剂。在通常的润滑油用途中,为了得到优异的低温特性,将包含的聚合物的浓度尽可能地抑制为较低的值,这包括经济性方面在内也是有利的,鉴于上述等理由,已知有尽可能使用高分子量的聚合物的方法。然而,分子量高的 α 烯烃聚合物在剪切稳定性方面存在不利的倾向。

[0005] 在工业用润滑油中,尤其是齿轮油用途中,也要求高度的耐久性(剪切稳定性)、耐热氧化稳定性,要求考虑了与粘度特性的均衡性的性能。另外,在各种润滑油中,对于齿轮油而言,因为其在特别严酷的条件下使用,因而强烈要求高性能化、长寿命化,对于作为影响稳定的油膜形成的成分的极压添加剂,也期望进一步提升其性能。

[0006] 作为润滑油基剂,根据API品质分类,矿物油被分类为组(I)~(III)的3级,进而,聚 $\cdot\alpha$ 烯烃(PAO)被分类为组(IV),其他被分类为组(V)。在用于汽车的各种润滑油用途中,为了应对要求性能的提高及环境负担的减轻,从以往广泛使用的组(I)矿物油,变为提高组(II)及(III)矿物油、或如聚 $\cdot\alpha$ 烯烃这样的合成油的使用率。另一方面,在工业用润滑油用途中也要求长寿命、高耐久性,也使用上述的组(III)矿物油或聚 $\cdot\alpha$ 烯烃。尤其是,在近年来的工业用齿轮油中,作为耐久性的主要参数,强烈要求剪切稳定性。对于上述要求的剪切稳定性,利用以往的高分子量型的粘度调节剂难以应对,而使用聚丁烯等分子量较低的 α 烯烃聚合物。然而,根据用途的不同,在聚丁烯的粘度特性、尤其是低温下的充分的流动性方面存在改善的余地。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开00/34420号小册子

发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 上述的极压添加剂例如是与形成机械等的摩擦面的材料进行化学反应而在摩擦面上形成耐压性被膜的成分。这些摩擦面的材料多为金属,因而极压添加剂倾向于形成为极性高的成分

[0012] 另一方面,聚· α 烯烃等合成油的基础油的极性低的情况较多,因此,尤其是在对高粘度的要求高的工业用齿轮油用途中,面临着极性高的极压添加剂的相容性差这样的问题。

[0013] 因此,本发明要解决的课题在于提供下述工业用润滑油,所述工业用润滑油与极压添加剂的相容性优异,粘度特性及剪切稳定性的均衡性优异,并且耐久性、耐热氧化稳定性也优异。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 本申请的发明人在这样的状况下进行了深入研究,结果发现,以使用特定的催化剂制造的乙烯· α -烯烃共聚物、和根据需要使用的具有特定的粘度、粘度指数、倾点的1种以上的合成油及/或矿物油为基剂,且在基剂中组合特定的极压添加剂,由此解决了上述那样的问题,从而完成了本发明。

[0016] 作为本发明,具体而言,可举出以下的方式。

[0017] [1] 润滑油组合物,其特征在于,含有下述(A)、(F)和作为任选成分的(G),

[0018] (A) 由以下的方法(a)制造的、乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物,

[0019] (F) 与硫相邻的至少一个烃基是仲烃基或叔烃基的含硫化合物,

[0020] (G) 碳原子数3~6的 α 烯烃的聚合物,

[0021] 所述润滑油组合物的40°C运动粘度为450~51,000 mm^2/s ,

[0022] 硫的含有率为0.1~5重量份。

[0023] (其中,将润滑油组合物的总量作为100重量份。)

[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,

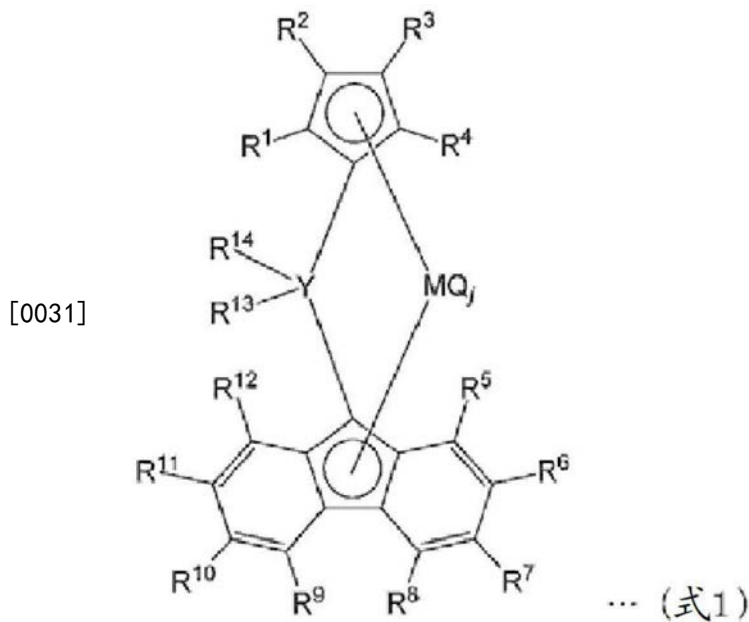
[0026] (a) 下述式1表示的交联茂金属化合物,

[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]



[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、阴离子配体或能够与孤对电子配位的中性配体;

[0042] j为1~4的整数。)

[0043] [2]如[1]所述的润滑油组合物, 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[1]或[2]所述的润滑油组合物, 其中, R^6 及 R^{11} 相同, 为碳原子数1~20的烃基。

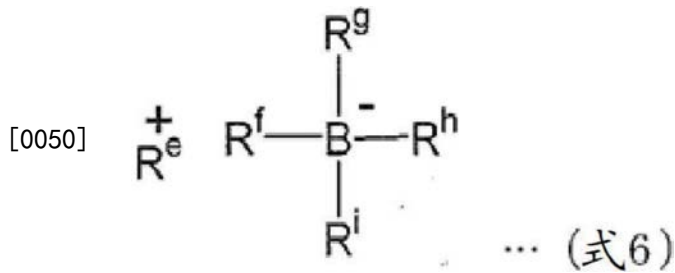
[0045] [4]如[1]~[3]中任一项所述的润滑油组合物, 其中, 与上述式1表示的茂金属化合物的环戊二烯基的3位键合的取代基(R^2 或 R^3)为烃基。

[0046] [5]如[4]所述的润滑油组合物, 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[1]~[5]中任一项所述的润滑油组合物, 其中, 与上述式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。

[0048] [7]如[1]~[6]中任一项所述的润滑油组合物, 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[7]所述的润滑油组合物,其中,上述铵阳离子为二甲基苯胺鎓阳离子。

[0053] [9]如[7]或[8]所述的润滑油组合物,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[1]~[9]中任一项所述的润滑油组合物,其特征在于,还含有满足全部的下述(B-1)~(B-3)的要件的成分(B)。

[0055] (B-1) 100°C时的运动粘度为3~120 mm^2/s 以下,

[0056] (B-2) 粘度指数为90以上,

[0057] (B-3) 倾点为-10°C以下。

[0058] [11]如[10]所述的润滑油组合物,其特征在于,上述成分(B)为满足全部的下述(C-1)~(C-3)的要件的合成油(C)。

[0059] (C-1) 100°C时的运动粘度为20~120 mm^2/s ,

[0060] (C-2) 粘度指数为120以上,

[0061] (C-3) 倾点为-30°C以下。

[0062] [12]如[10]所述的润滑油组合物,其特征在于,上述成分(B)为满足全部的下述(D-1)~(D-3)的要件的合成油(D)。

[0063] (D-1) 100°C时的运动粘度为3~10 mm^2/s ,

[0064] (D-2) 粘度指数为120以上,

[0065] (D-3) 倾点为-40°C以下。

[0066] [13]如[10]所述的润滑油组合物,其特征在于,上述成分(B)为满足全部的下述(E-1)~(E-3)的要件的矿物油(E)。

[0067] (E-1) 100°C时的运动粘度为3~40 mm^2/s ,

[0068] (E-2) 粘度指数为90以上,

[0069] (E-3) 倾点为-10°C以下。

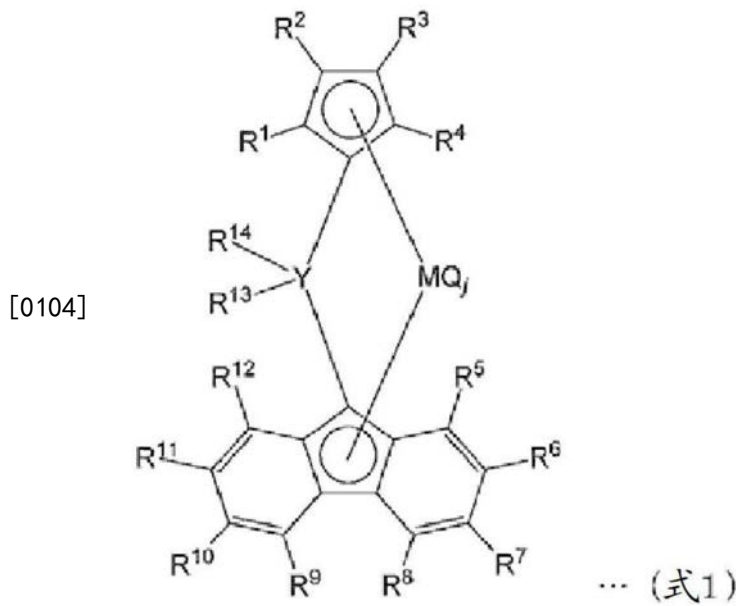
[0070] [14]如[11]或[12]所述的润滑油组合物,其中,上述成分(C)及/或成分(D)为包含碳原子数8~20的 α 烯烃聚合物及/或酯化合物的合成油。

[0071] [15]如[13]所述的润滑油组合物,其特征在于,上述成分(E)为选自API品质分类的组(I)、(II)及(III)中的1种以上的矿物油。

[0072] [16]如[10]所述的润滑油组合物,其特征在于,上述成分(B)为选自满足全部的下述(C-1)~(C-3)的要件的合成油(C)、满足全部的下述(D-1)~(D-3)的要件的合成油(D)、及满足全部的下述(E-1)~(E-3)的要件的矿物油(E)中的1种以上,

[0073] 相对于成分(A)~(E)总量而言的饱和烃含有率为80重量%以上。

- [0074] (C-1) 100℃时的运动粘度为20~120mm²/s,
- [0075] (C-2) 粘度指数为120以上,
- [0076] (C-3) 倾点为-30℃以下,
- [0077] (D-1) 100℃时的运动粘度为3~10mm²/s
- [0078] (D-2) 粘度指数为120以上,
- [0079] (D-3) 倾点为-40℃以下
- [0080] (E-1) 100℃时的运动粘度为3~40mm²/s
- [0081] (E-2) 粘度指数为90以上,
- [0082] (E-3) 倾点为-10℃以下。
- [0083] [17] 润滑油组合物,其特征在于,含有乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物、(F) 与硫相邻的至少一个烃基是仲烃基或叔烃基的含硫化合物、及作为任选成分的 (G) 碳原子数3~6的 α 烯烃的聚合物,
- [0084] 所述乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物满足全部的下述 (A-1) ~ (A-5) 的要件,
- [0085] (A-1) 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,
- [0086] (A-2) 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。),
- [0087] (A-3) 具有30~5,000mm²/s的100℃运动粘度,
- [0088] (A-4) 具有30~-45℃的倾点,
- [0089] (A-5) 具有0.1g/100g以下的溴值,
- [0090] 所述润滑油组合物的40℃运动粘度为962~4570mm²/s,
- [0091] 硫的含有率为0.1~5重量份。
- [0092] (其中,将润滑油组合物的总量作为100重量份。)
- [0093] [18] 如[1]~[17]中任一项所述的润滑油组合物,其中,上述润滑油组合物为齿轮油组合物。
- [0094] [19] 润滑油组合物的制造方法,其包括下述工序:
- [0095] 利用以下的方法 (a) 来制造 (A) 乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物的工序;及
- [0096] 将上述 (A) 液态无规共聚物、(F) 与硫相邻的至少一个烃基是仲烃基或叔烃基的含硫化合物、(B) 满足全部的下述 (B-1) ~ (B-3) 的要件的成分 (B) 和作为任选成分的 (G) 碳原子数3~6的 α 烯烃的聚合物混合而制造40℃运动粘度为450~51,000mm²/s、硫的含有率为0.1~5重量份的润滑油组合物的工序。
- [0097] (方法 (a))
- [0098] 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,
- [0099] (a) 下述式1表示的交联茂金属化合物,
- [0100] (b) 选自由下述 (i) 及 (ii) 组成的组中的至少一种化合物,
- [0101] (i) 有机铝氧化合物,
- [0102] (ii) 与上述交联茂金属化合物反应而形成离子对的化合物。
- [0103] [化学式3]



[0105] (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,

[0106] R^6 及 R^{11} 彼此相同, 为氢原子、烃基或含硅的烃基,

[0107] R^7 及 R^{10} 彼此相同, 为氢原子、烃基或含硅的烃基,

[0108] 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,

[0109] 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,

[0110] R^6 、 R^7 、 R^{10} 及 R^{11} 不同时为氢原子;

[0111] Y为碳原子或硅原子;

[0112] R^{13} 及 R^{14} 独立地为芳基;

[0113] M为Ti、Zr或Hf;

[0114] Q独立地为卤素、烃基、阴离子配体或能够与孤对电子配位的中性配体;

[0115] j为1~4的整数。)

[0116] 发明的效果

[0117] 对于本发明的润滑油组合物而言, 即使含有被认为适合作为极压添加剂的硫化合物的情况下, 相容性也优异, 即, 显示透明性优异的液态, 粘度特性和剪切稳定性也优异, 因此是在节省能源、节省资源等方面优异并且耐久性、耐热氧化稳定性优异的润滑油组合物。因此, 适合作为工业用润滑油、尤其是齿轮油。

具体实施方式

[0118] 本发明的润滑油组合物的特征在于, 包含由下述方法(a)制造的、乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物(本说明书中, 也记载为“乙烯· α -烯烃共聚物(A)”)和满足特定要件的硫化合物(F)。以下, 对各成分进行说明。

[0119] [乙烯· α 烯烃共聚物(A)]

[0120] 本发明中的乙烯· α 烯烃共聚物(A)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。

[0121] (方法(a))

[0122] 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,

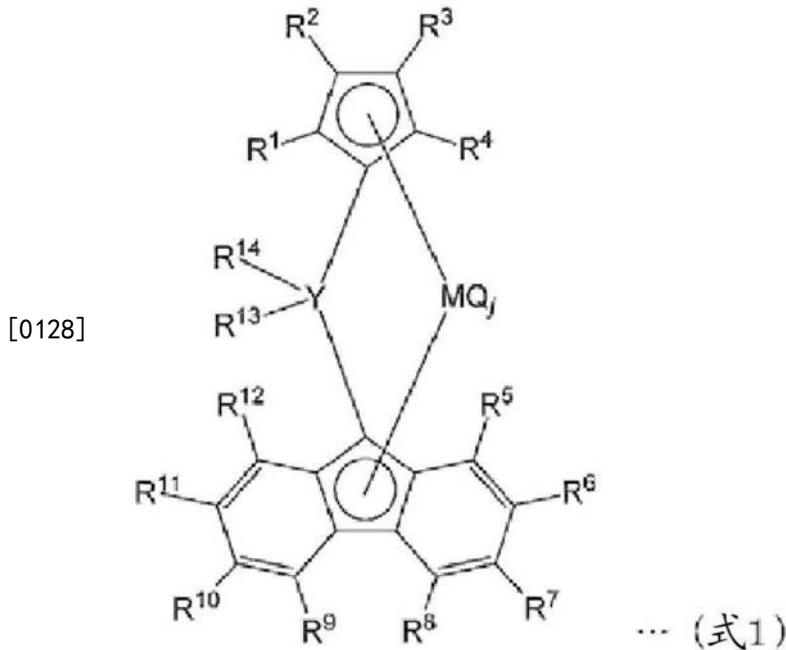
[0123] (a) 下述式1表示的交联茂金属化合物,

[0124] (b) 选自由下述(i)及(ii)组成的组中的至少一种化合物,

[0125] (i) 有机铝氧化合物,

[0126] (ii) 与上述交联茂金属化合物反应而形成离子对的化合物。

[0127] [化学式4]



[0129] (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,

[0130] R^6 及 R^{11} 彼此相同,为氢原子、烃基或含硅的烃基,

[0131] R^7 及 R^{10} 彼此相同,为氢原子、烃基或含硅的烃基,

[0132] 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,

[0133] 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,

[0134] R^6 、 R^7 、 R^{10} 及 R^{11} 不同时为氢原子;

[0135] Y为碳原子或硅原子;

[0136] R^{13} 及 R^{14} 独立地为芳基;

[0137] M为Ti、Zr或Hf;

[0138] 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;

[0139] j为1~4的整数。)

[0140] 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。

[0141] 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。

[0142] 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。

[0143] 式1表示的交联茂金属化合物中,

[0144] (i) 优选与环戊二烯基键合的取代基 (R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4) 中的至少一个为烷基,
 [0145] (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以上的烷基,
 [0146] (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以上的烷基 (例如,正丁基)。

[0147] 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以上的烷基。

[0148] 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,优选为 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的相同的烷基,优选全部为叔丁基, R^7 及 R^{10} 为碳原子数1~20的相同的烷基,优选全部为叔丁基。

[0149] 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的烷基、碳原子数1~20的含硅的烷基、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。

[0150] 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的烷基。作为卤原子,可举出氟、氯、溴或碘,作为碳原子数1~10的烷基,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。

[0151] 作为这样的交联茂金属化合物 (a), 可举出:

[0152] 乙烯 [η^5 - (3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)] (η^5 -茱基) 二氯化锆、乙烯 [η^5 - (3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)] [η^5 - (3,6-二叔丁基茱基)] 二氯化锆、乙烯 [η^5 - (3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)] [η^5 - (2,7-二叔丁基茱基)] 二氯化锆、乙烯 [η^5 - (3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)] (八甲基八氢二苯并茱基) 二氯化锆、乙烯 [η^5 - (3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)] (苯并茱基) 二氯化锆、乙烯 [η^5 - (3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)] (二苯并茱基) 二氯化锆、乙烯 [η^5 - (3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)] (八氢二苯并茱基) 二氯化锆、乙烯 [η^5 - (3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)] [η^5 - (2,7-二苯基-3,6-二叔丁基茱基)] 二氯化锆、乙烯 [η^5 - (3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)] [η^5 - (2,7-二甲基-3,6-二叔丁基茱基)] 二氯化锆、

[0153] 乙烯 [η^5 - (3-叔丁基环戊二烯基)] (η^5 -茱基) 二氯化锆、乙烯 [η^5 - (3-叔丁基环戊二烯基)] [η^5 - (3,6-二叔丁基茱基)] 二氯化锆、乙烯 [η^5 - (3-叔丁基环戊二烯基)] [η^5 - (2,7-二叔丁基茱基)] 二氯化锆、乙烯 [η^5 - (3-叔丁基环戊二烯基)] (八甲基八氢二苯并茱基) 二氯化锆、乙烯 [η^5 - (3-叔丁基环戊二烯基)] (苯并茱基) 二氯化锆、乙烯 [η^5 - (3-叔丁基环戊二烯基)] (二苯并茱基) 二氯化锆、乙烯 [η^5 - (3-叔丁基环戊二烯基)] (八氢二苯并茱基) 二氯化锆、乙烯 [η^5 - (3-叔丁基环戊二烯基)] [η^5 - (2,7-二苯基-3,6-二叔丁基茱基)] 二氯化锆、乙

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

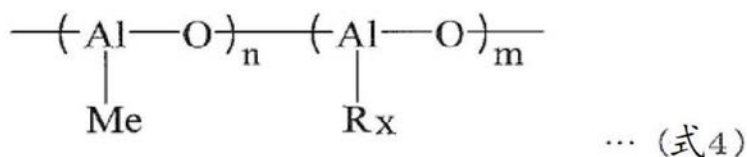
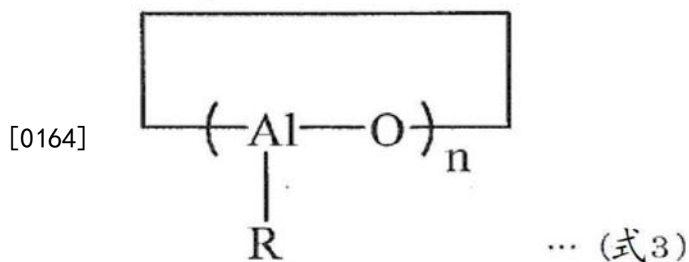
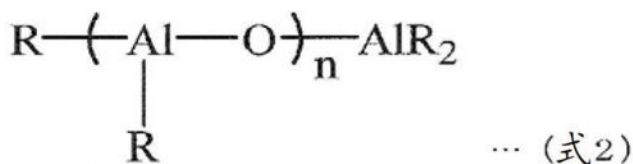
[0159] 二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ (η^5 -芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(3,6\text{-二叔丁基芴基})]$ 二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(2,7\text{-二叔丁基芴基})]$ 二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ (八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ (苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ (二苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ (八氢二苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(2,7\text{-二苯基-3,6-二叔丁基芴基})]$ 二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(2,7\text{-二甲基-3,6-二叔丁基芴基})]$ 二氯化锆、

[0160] 二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-正丁基环戊二烯基})]$ (η^5 -芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-正丁基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(3,6\text{-二叔丁基芴基})]$ 二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-正丁基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(2,7\text{-二叔丁基芴基})]$ 二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-正丁基环戊二烯基})]$ (八甲基八氢二苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-正丁基环戊二烯基})]$ (苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-正丁基环戊二烯基})]$ (二苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-正丁基环戊二烯基})]$ (八氢二苯并芴基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-正丁基环戊二烯基})]$ (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 $[\eta^5-(3\text{-正丁基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(2,7\text{-二甲基-3,6-二叔丁基芴基})]$ 二氯化锆等。

[0161] 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)不限于于这些示例。

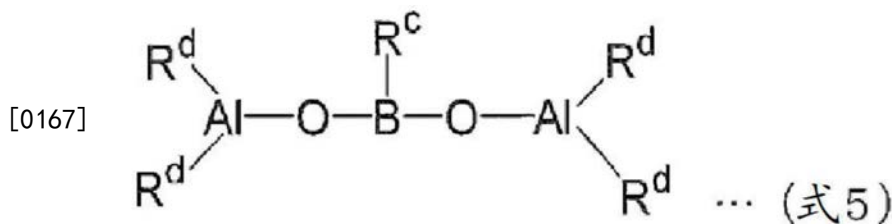
[0162] 作为本发明中的上述催化剂体系所使用的上述有机铝氧化合物,可以使用以往的铝氧烷。例如,可以使用下述式2~5表示的直链状或环状的铝氧烷。上述有机铝氧化合物中可以包含少量的有机铝化合物。

[0163] [化学式5]



[0165] 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。

[0166] [化学式6]



[0168] 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。

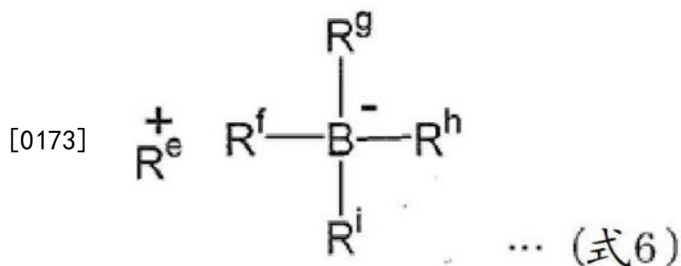
[0169] 式2或式3中,R是以往被称为“甲基铝氧烷”的有机铝氧化合物的甲基(Me)。

[0170] 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))。

[0171] 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。

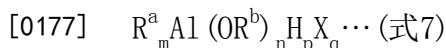
[0172] [化学式7]



[0174] 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。

[0175] 作为上述式6表示的化合物,优选可举出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。

[0176] 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。



[0178] 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, $m+n+p+q=3$ 。



[0180] 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。

[0181] 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 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ 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 $(C_2H_5)_2 AlN(C_2H_5) Al(C_2H_5)_2$ 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。

[0182] 在用于制造上述乙烯- α -烯烃共聚物(C)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。

[0183] 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]。

[0184] [1] (a) 式1表示的交联茂金属化合物、及(b) (i) 有机铝氧化合物

[0185] [2] (a) 式1表示的交联茂金属化合物、(b) (i) 有机铝氧化合物、及(c) 有机铝化合物。

[0186] [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。

[0187] [4] (a) 式1表示的交联茂金属化合物、以及(b) (i) 有机铝氧化合物、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。

[0188] (a) 式1表示的交联茂金属化合物(成分(a))、(b) (i) 有机铝氧化合物(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, 将混合催化剂组合体导入填充有原料单体的聚合反应器中。

[0189] 上述乙烯- α -烯烃共聚物(C) 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℃, 优选为90~120℃, 共聚的压力通常为大气压~500kgf/cm², 优选为大气压~50kgf/cm², 这些可根据反应材料、反应条件等而变化。

[0190] 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。

[0191] 上述乙烯- α -烯烃共聚物(C) 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(C) 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、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。

[0192] 上述乙烯- α -烯烃共聚物(C) 的数均分子量(Mn) 例如为500~10,000, 优选为800~6,000, 分子量分布(Mw/Mn, Mw为重均分子量) 例如为3以下, 优选为2以下。数均分子量(Mn) 及分子量分布(Mw/Mn) 由凝胶渗透色谱(GPC) 测得。

[0193] 上述乙烯- α -烯烃共聚物(A) 具有例如30~5,000、优选50~3,000mm²/s的100℃运动粘度、例如30~-45℃、优选20~-35℃的倾点、例如0.1g/100g以下的溴值。

[0194] 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(A) 的不饱和键变少。另外, 乙烯- α -烯烃共聚物(A) 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。

[0195] 因此,对于含有本发明中使用的乙烯· α -烯烃共聚物的润滑油组合物而言,粘度特性及剪切稳定性的均衡性优异,并且耐久性、耐热氧化稳定性优异。

[0196] [润滑油基材]

[0197] 本发明中,可根据需要使用其他润滑油材料。优选可使用满足全部的下述(B-1)~(B-3)的要件的成分(B)。

[0198] (B-1) 100°C时的运动粘度为3~120mm²/s,优选为4~110mm²/s,

[0199] (B-2) 粘度指数为90以上,优选为95以上,

[0200] (B-3) 倾点为-10°C以下,优选为-15°C以下。

[0201] 需要说明的是,(B)成分为除乙烯· α -烯烃共聚物(A)、碳原子数3~6的 α 烯烃聚合物(G)以外的成分。

[0202] 作为这样的润滑油材料的优选例,可举出下述的(C)~(E)成分这样的合成油、矿物油。

[0203] 本发明中根据需要使用的矿物油(E)作为所谓润滑油基材而为人所知。润滑油基材由API(美国石油协会)分类所规定,被分类为各组。将润滑油基材的特性示于表1。

[0204] 作为润滑油基材的矿物油通常经过脱蜡等纯化工序而使用,根据纯化方法,由三个等级构成。

[0205] [表1]

组	种类	粘度指数*1	饱和烃含量*2 (vol%)	硫含量*3 (重量%)
(I)*4	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剂			

[0207] *1:按照ASTM D445(JIS K2283)测定

[0208] *2:按照ASTM D3238测定

[0209] *3:按照ASTM D4294(JIS K2541)测定

[0210] *4:饱和烃含量小于90(vol%)且硫含量小于0.03重量%、或者饱和烃含量为90(vol%)以上且硫含量大于0.03重量%的矿物油被包含在组(I)内

[0211] 矿物油(E)具有下述(E-1)~(E-3)的特性,优选为属于API品质分类的组(I)~(III)(优选属于组(III))的、利用氢化分解法等纯化而得到的高粘度指数矿物油。

[0212] (E-1) 100°C时的运动粘度为3~40mm²/s,优选为5~35mm²/s,

[0213] (E-2) 粘度指数为90以上,优选为95以上,

[0214] (E-3) 倾点为-10°C以下,优选为-15°C以下。

[0215] 本发明中根据需要使用的合成油(D)具有下述(D-1)~(D-3)的特性,优选为较低粘度的聚 α -烯烃(PAO)及/或多元醇酯、脂肪酸酯等。

[0216] (D-1) 100°C时的运动粘度为3~10mm²/s,优选为4~8mm²/s,

[0217] (D-2) 粘度指数为120以上,优选为125以上,

[0218] (D-3) 倾点为-40°C以下,优选为-50°C以下。

[0219] 表1中的属于组(IV)的聚 α -烯烃(PAO)是至少以碳原子数为8以上的 α -烯烃为原料单体进行聚合而得到的烃聚合物,例如可例举将1-癸烯聚合而得到的聚癸烯等。这样的聚 α -烯烃是进一步优选的合成油(D)的方案。

[0220] 这样的 α -烯烃低聚物可利用以齐格勒催化剂、路易斯酸为催化剂的阳离子聚合、热聚合、自由基聚合来制造。当然,也可通过在上述的专利文献1中记载的催化剂的存在下,将对应的烯烃聚合而得到。

[0221] 作为属于表1中的组(V)的基础油,可示例烷基苯类、烷基萘类、酯油等。

[0222] 烷基苯类、烷基萘类通常大部分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。上述制造方法例如记载于美国专利第3909432号中。

[0223] 作为酯,可举出:由一元酸与醇制造的单酯;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)、三羟甲基丙烷三庚酸酯、季戊四醇四庚酸酯等。

[0224] 作为本发明中根据需要使用的合成油(C),满足下述(C-1)~(C-3)的特性,并且优选为属于组(IV)的聚 α -烯烃(PAO),但也可含有属于组(V)的酯等合成油。

[0225] (C-1) 100℃时的运动粘度为20~120mm²/s,优选为30~110mm²/s,

[0226] (C-2) 粘度指数为120以上,优选为130以上,

[0227] (C-3) 倾点为-30℃以下,优选为-35℃以下。

[0228] 需要说明的是,适合用作本发明中的低粘度的润滑油基材的成分(B)包含选自合成油(C)、合成油(D)或矿物油(E)中的1种以上的成分,可以是合成油(C)、合成油(D)及矿物油(E)中的各1种或2种以上,另外,也可以是合成油(C)或合成油(D)、与矿物油(E)的混合物。

[0229] 若将乙烯· α 烯烃共聚物(A)与后述的硫化合物(F)之和作为100重量份,则上述的(B)~(E)成分可以优选以2~80重量份、进一步优选以3~60重量份、特别优选以4~40重量份的比例使用。

[0230] 本发明的润滑油组合物中,相对于上述的成分(A)~(E)的烃成分总量而言的饱和烃含有率优选为80重量%以上。更优选为90%以上,进一步优选为95%以上,特别优选为96%以上。

[0231] 上述饱和烃比率过低时,存在作为润滑油的耐久性不充分的情况。

[0232] 本发明中根据需要使用的碳原子数3~6的 α 烯烃聚合物(G)是选自碳原子数3~6的 α -烯烃中的 α -烯烃的结构单元大于70摩尔%的 α -烯烃聚合物,以润滑油组合物总量为100重量份时,为15重量份以下,优选为12重量份以下,更优选为10重量份以下,进一步优选为5重量份以下,特别优选为2重量份以下。优选的下限为0重量份。

[0233] 碳原子数3~6的 α 烯烃聚合物(G)的含有率过高时,存在剪切粘度经时降低的情况。

[0234] [硫化合物(F)]

[0235] 本发明中使用的硫化合物(F)的特征在于与硫相邻的碳原子为仲碳或叔碳。作为含有这样的碳的取代基,可举出异丙基(i-Pr)、仲丁基(s-Bu)、叔丁基(t-Bu)、2-己基、3-己基、2-甲基-2-戊基、3-甲基-3-戊基等。

[0236] 具有这样的结构的取代基的硫化合物(F)通常作为极压添加剂使用,令人惊讶的是,尽管其保持强极性,但与上述的乙烯· α -烯烃共聚物(A)的相容性高,可形成透明性优异的润滑油组合物。另外,硫化合物(F)存在如下倾向:即使在各种油剂为高粘度的情况下也不易损害相容性,作为后述的润滑油组合物,易于得到透明性高的制品。认为上述的相容性与极性的同时实现是由上述的含有大体积的烃的取代基的结构带来的。

[0237] 对于本发明中使用的硫化合物(F)而言,碳相对于硫的原子数比优选为1.5~20,进一步优选为1.8~15,特别优选为2~10。满足这样的范围的硫化合物具有强的极性,因此,认为例如与金属机器的齿轮等的表面具有强的相互作用,可形成牢固的被膜。

[0238] 上述原子数比过高时,存在极性不足的情况,另一方面,上述原子数比过低时,存在与乙烯· α -烯烃共聚物(A)的相容性降低的情况。

[0239] 对于上述那样的硫化合物而言,可举出例如在硫的链的两端具有上述的仲烃或叔烃结构的烃取代基的结构的化合物作为优选的例子。例如,可举出具有t-Bu₂-S、s-Bu₂-S、i-Pr₂-S、t-Bu-S-S-t-Bu、s-Bu-S-S-s-Bu、i-Pr-S-S-i-Pr、t-Bu-S-S-S-t-Bu、s-Bu-S-S-S-s-Bu、i-Pr-S-S-S-i-Pr、t-Bu-S-S-S-S-t-Bu、s-Bu-S-S-S-S-s-Bu、i-Pr-S-S-S-S-i-Pr结构的化合物等。(其中,Bu表示丁基,Pr表示丙基,s-表示仲(secondary)、t-表示叔(tertiary)。当然,S为硫。)

[0240] 对于本发明的润滑油组合物而言,以润滑油组合物的总量为100重量份时,硫的含有率为0.1~5重量份,优选为0.5~4重量份,进一步优选为1~3重量份。

[0241] 若满足上述那样的范围,则有透明感,并且能以高水平同时实现被膜形成等润滑性能。若硫的含有率过低,则存在润滑油性能变得不充分的情况,若硫的含有率过高,则存在损害作为润滑油的透明感的情况。

[0242] [润滑油组合物]

[0243] 本发明的润滑油组合物优选包含上述乙烯· α -烯烃共聚物(A),且根据需要包含含有选自合成油(C)、合成油(D)及矿物油(E)等中的1种以上的成分(B)。另外,本发明的润滑油组合物包含上述硫化合物(F)。它们的含有比率如前文所述。

[0244] 对于本发明的润滑油组合物而言,根据需要,可以以相对于上述组合物100重量份而言为20重量份以下的比例配合倾点降低剂、极压添加剂、摩擦调节剂、油性剂、抗氧化剂、防锈剂、防腐蚀剂等已知的添加剂。

[0245] 这样的润滑油组合物的特征在于,以良好的均衡性呈现优异的粘度特性和剪切稳定性。

[0246] [倾点降低剂]

[0247] 作为倾点降低剂,可举出甲基丙烯酸烷基酯的聚合物或共聚物、丙烯酸烷基酯的聚合物或共聚物、富马酸烷基酯的聚合物或共聚物、马来酸烷基酯的聚合物或共聚物、烷基芳香族系的化合物等。其中,特别优选聚甲基丙烯酸酯系倾点降低剂(其为包含甲基丙烯酸烷基酯的聚合物或共聚物的倾点降低剂),甲基丙烯酸烷基酯的烷基的碳原子数优选为12~20,其含量为组合物总量的0.05~2重量%。这些可以从作为倾点降低剂而市售的物质获

得。作为市售的商品名,可举出例如三洋化成公司制Aclube146、Aclube136、东邦化学公司制Lubran141、Lubran171等。

[0248] 对于上述成分而言,可以使其在矿物油、酯等中溶解或稀释来使用。优选的浓度为10~80%,进一步优选为30~70%。

[0249] [极压添加剂]

[0250] 作为极压添加剂,除了前述的硫化合物外,可举出硫化烯烃、硫化油脂、硫醚类、磷酸酯、亚磷酸酯、磷酸酯胺盐、亚磷酸酯胺盐等。

[0251] 对于上述成分而言,可以使其在包含酯、前述的烯烃聚合物的溶剂等中溶解或稀释来使用。优选的浓度为10~80%,进一步优选为30~70%。

[0252] [摩擦调节剂]

[0253] 作为摩擦调节剂,可举出以二硫代磷酸钼、二硫代氨基甲酸钼等有机钼化合物为代表的有机金属系摩擦调节剂。

[0254] 对于上述成分而言,可以使其在酯等中溶解或稀释来使用。优选的浓度为10~80%,进一步优选为30~70%。

[0255] 另外,作为油性剂,可举出具有碳原子数8~22的烷基的脂肪酸、脂肪酸酯、高级醇等。

[0256] [抗氧化剂]

[0257] 作为抗氧化剂,具体而言,可举出:2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚等酚系抗氧化剂;二辛基二苯基胺等胺系抗氧化剂;等等。

[0258] 另外,作为消泡剂,可举出:二甲基硅氧烷、硅胶分散体等有机硅系消泡剂;醇、酯系消泡剂;等等。

[0259] 对于上述成分而言,可使其在酯等中溶解或稀释来使用。优选的浓度为10~80%,进一步优选为30~70%。

[0260] [防锈剂]

[0261] 作为防锈剂,可举出羧酸、羧酸盐、酯、磷酸等。另外,作为防腐蚀剂,可举出苯并三唑及其衍生物、噻唑系化合物等。

[0262] 另外,作为防腐蚀剂,可举出苯并三唑系、噻二唑系、咪唑系的化合物等。

[0263] 本发明的润滑油组合物的粘度特性和剪切稳定性尤其优异,并且耐久性、耐热氧化稳定性优异,作为工业用润滑油是有效的。

[0264] 本发明的润滑油组合物的40℃时的运动粘度在450~51,000mm²/s的范围内。优选地,作为工业用润滑油,可举出ISO-500~ISO-46,000的粘度范围的润滑油组合物,作为开放型齿轮油,特别有效。

[0265] 本发明的润滑油组合物可以合适地用作各种产业用机械、运输用机械的工业用润滑油。尤其适合于齿轮油。此外,可以合适地用作建设用机械的齿轮油。

[0266] 对于本发明的润滑油组合物而言,预期其在金属表面上形成被膜的能力优异,可成为具有高润滑性能、并且即使在低温下透明性也优异的润滑油。虽然随着持续使用,存在透明性逐渐降低的倾向,但反而还能将透明度作为劣化、更换时刻的指标。因此,透明性也是对于润滑油而言的重要性能之一。

[0267] 实施例

[0268] 以下,基于实施例具体地说明本发明,实施例中的各种物性以下述方式进行测定。

[0269] [乙烯含量]

[0270] 使用日本电子LA500型核磁共振装置,在邻二氯苯与苯-d₆的混合溶剂(邻二氯苯/苯-d₆=3/1~4/1(体积比))中,在120℃、脉冲宽度为45°脉冲、脉冲重复时间为5.5秒的条件下进行测定。重复测定次数为1000次以上,优选为10000次以上。

[0271] [B值]

[0272] 将邻二氯苯/苯-d₆(4/1[vol/vol%])作为测定溶剂,在测定温度为120℃、谱宽为250ppm、脉冲重复时间为5.5秒、并且脉冲宽度为4.7μ秒(45°脉冲)的测定条件下(100MHz,日本电子ECX400P)、或者测定温度为120℃、谱宽为250ppm、脉冲重复时间为5.5秒、并且脉冲宽度为5.0μ秒(45°脉冲)的测定条件下(125MHz,Bruker BioSpin AVANCEIIIcryo-500),测定¹³C-NMR波谱,基于下式[1]算出B值。

[0273] [数学式1]

$$[0274] \quad B = \frac{P_{OE}}{2 P_O \cdot P_E} \quad \dots [1]$$

[0275] 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。

[0276] [饱和烃含有率]

[0277] 使用日本电子株式会社制ECX400型核磁共振装置,溶剂适当使用氘代邻二氯苯、氘代氯仿、氘代苯。

[0278] 适当地选择50~60mg/0.5mL的试样浓度、室温~120℃的测定温度。观测核为¹H(400MHz),序列为单脉冲,脉冲宽度为5.12μ秒(45°脉冲),重复时间为7.0秒,累积次数为500次以上,以7.10ppm为化学位移的基准值进行了测定。来自乙烯基、甲基等的¹H等的峰利用常规方法进行分配,与上述的乙烯含量的结果一起算出饱和烃含有率。

[0279] 需要说明的是,本申请的实验例所使用的聚烯烃中,基本未观察到来自不饱和碳-碳键的峰。

[0280] [运动粘度(40℃、100℃)]

[0281] 基于ASTM D 445进行测定。需要说明的是,本实施例中,基于各ISO分类,如下这样调节配合油的粘度。

[0282] (1) IS0460:以运动粘度(40℃)成为460±46mm²/s的方式进行配制。

[0283] (2) IS01000:以运动粘度(40℃)成为1000±100mm²/s的方式进行配制。

[0284] (3) IS02200:以运动粘度(40℃)成为2200±220mm²/s的方式进行配制。

[0285] (4) IS03200:以运动粘度(40℃)成为3200±320mm²/s的方式进行配制。

[0286] (5) IS04600:以运动粘度(40℃)成为4600±460mm²/s的方式进行配制。

[0287] (6) IS06800:以运动粘度(40℃)成为6800±680mm²/s的方式进行配制。

[0288] (7) IS010000:以运动粘度(40℃)成为10000±1000mm²/s的方式进行配制。

[0289] (8) IS022000:以运动粘度(40℃)成为22000±2200mm²/s的方式进行配制。

[0290] [粘度指数]

- [0291] 粘度指数利用JIS K2283中记载的方法进行测定、计算。
- [0292] [分子量分布 (Mw/Mn)]
- [0293] 将下述的液相色谱用泵、取样装置、凝胶渗透色谱 (GPC) 用柱、差示折射率检测器 (RI检测器) 连接, 进行GPC测定来确定。
- [0294] 液相色谱装置: Waters公司制515HPLC Pump
- [0295] 取样装置: Waters公司制717plus Autosampler装置
- [0296] 流动相: THF (含有稳定剂, 液相色谱用级别)
- [0297] 色谱柱: 将1根PL公司制MIXED-D与1根PL公司制500Å 串联连接。
- [0298] 样品浓度: 5mg/mL
- [0299] 流动相流速: 1.0mL/分钟
- [0300] 测定温度: 常温
- [0301] 标准曲线用标准样品: PL公司制EasiCal PS-1
- [0302] [剪切稳定性 (粘度降低率%)]
- [0303] 使用KRL剪切试验机, 基于CEC-L-45 (CEC: 欧洲的汽车用燃料·润滑油试验法的管理机构) 进行试验, 评价40°C时的粘度的降低率。
- [0304] 剪切稳定性是因润滑油中的共聚物成分在金属滑动部受到剪切、分子链发生切断而导致的运动粘度损失的程度。
- [0305] [相容性 (极压添加剂的溶解性)]
- [0306] 于60°C的温度对配合油进行加热搅拌后, 观察经过10天后的外观, 按照以下的评价进行评价。
- [0307] 评分A: 透明, 评分B: 稍浑浊, 评分C: 浑浊
- [0308] [极压添加剂的分析 (GC/MS法)]
- [0309] 利用同时使用气相色谱法和质谱仪的所谓GC/MS法测定了极压添加剂中含有的硫化化合物的结构。测定条件如下所述。
- [0310] 装置: 日本电子制Jms-Q1000GC K9型装置
- [0311] 色谱柱: DB5MS+DG (内径: 0.25mm, 长度: 30m)
- [0312] 柱温控制模式: 于40°C保持3分钟, 以10°C/分钟的速度升温, 达到320°C后保持29分钟, 然后结束。
- [0313] 流动相: 氦 (流速: 0.7ml/分钟)
- [0314] 样品注入温度: 280°C, 狭缝 (1/20)
- [0315] 样品注入量: 1μL (稀释溶剂: 己烷)
- [0316] 电离法: EI (电子电离), 电离温度: 200°C
- [0317] [耐热氧化稳定性]
- [0318] 耐热氧化稳定性按照JIS K2514中记载的内燃机用润滑油酸值稳定度试验的方法, 对试验时间为72小时后的漆度进行评价。
- [0319] [本发明中使用的成分]
- [0320] 关于实施例、比较例中使用的润滑油基剂等成分, 归纳于表2。
- [0321] [表2]

[0322]

	成分备注 (主成分)	粘度100℃ (mm ² /s)	粘度40℃ (mm ² /s)	粘度指数	倾点 (℃)
CHEVRON制 NEXBASE2006	聚癸烯 (饱和率~100%)	5.83	30.5	137	-65.0
BFS公司制TMTc	多元醇酯	4.40	19.5	140	-50.0
JX公司制 Brightstock N460	矿物油 (API组I)	29.9	460	97	-10.0
JX公司制HV1900	主成分聚丁烯	3950			
UNICHEMA公司制 PRIOLUBE3986	多元醇酯	2030	54900	264	
SHELL化学制 SV251	粘度调节剂	1480	15500	346	

[0323] 实施例、比较例中使用的极压添加剂如下所示。

[0324] • AFTON公司制HITEC (商标) -3339

[0325] 含硫率:32.6重量%,含磷率:1.19重量% (目录值)

[0326] 利用上述GC/MS法,检测到作为含硫成分的二叔丁基多硫醚。此外,还包含暗示了矿物油的成分。

[0327] • AFTON公司制HITEC (商标) 343

[0328] 利用上述GC/MS法,未检测到暗示具有仲烷基、叔烷基的硫化合物的峰。

[0329] [乙烯- α -烯烃共聚物(A)的聚合方法]

[0330] [聚合例1]

[0331] 向经充分氮置换的内容积1L的玻璃制聚合器中,装入250mL的庚烷,将体系内的温度升温至50℃后,将乙烯以25L/hr的流量、丙烯以75L/hr的流量、氢以100L/hr的流量连续地供给至聚合器内,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(η^5 -3-正丁基环戊二烯基)(η^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15分钟聚合。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,用硫酸镁干燥后,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1.43g的乙烯-丙烯共聚物。得到的聚合物(聚合物1)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℃时的运动粘度为2,000mm²/s。

[0332] [聚合例2]

[0333] 向经充分氮置换的内容积1L的玻璃制聚合器中,装入250mL的庚烷,将体系内的温度升温至50℃后,将乙烯以25L/hr的流量、丙烯以75L/hr的流量、氢以100L/hr的流量连续地供给至聚合器内,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MMAO 0.688mmol与二甲基甲硅烷基双(茚基)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,用硫酸镁干燥后,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1.43g的乙烯-丙烯共聚物。得到的聚合物(聚合物2)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℃运动粘度为2,000 mm^2/s 。

[0334] [聚合例3]

[0335] 向经充分氮置换的内容积1L的玻璃制聚合器中,装入癸烷250mL,使体系内的温度升至130℃后,将乙烯以25L/hr的流量、丙烯以75L/hr的流量、氢以100L/hr的流量连续地供给至聚合器内,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MMAO 1.213mmol与[[二苯基亚甲基(η^5 - (3-正丁基环戊二烯基) (η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆0.00402mmol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130℃进行15分钟聚合。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,用硫酸镁干燥后,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0.77g。得到的聚合物(聚合物3)的乙烯含量为48.8mol%, M_w 为4,100, M_w/M_n 为1.7,B值为1.2,100℃运动粘度为100 mm^2/s 。

[0336] [聚合例4]

[0337] 向经充分氮置换的内容积1L的玻璃制聚合器中,装入癸烷250mL,使体系内的温度升至130℃后,将乙烯以25L/hr的流量、丙烯以75L/hr的流量、氢以100L/hr的流量连续地供给至聚合器内,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MMAO 1.213mmol与二甲基甲硅烷基双(茛基)二氯化锆0.00402mmol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130℃进行15分钟聚合。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,用硫酸镁干燥后,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0.77g。得到的聚合物(聚合物4)的乙烯含量为48.7mol%, M_w 为4,200, M_w/M_n 为1.8,B值为1.2,100℃运动粘度为100 mm^2/s 。

[0338] (实施例1)

[0339] 将作为粘度调节剂的聚合例3中得到的聚合物3(其为乙烯·丙烯共聚物(A))93.0重量%、分类为API组(V)的多元醇酯(BFS公司制TMTc)5.0重量%、极压添加剂HITEC(商标)-3339(AFTON公司制)2.0重量%进行配合,调节为相当于ISO1000的粘度。将配合油的润滑油物性示于表3。

[0340] (实施例2)

[0341] 将作为乙烯·丙烯共聚物(A)的聚合例1中得到的聚合物1(9.5重量%)、聚合例3中得到的聚合物3(83.5重量%)、作为合成油(D)的多元醇酯(BFS公司制TMTc)5.0重量%、极压添加剂HITEC(商标)-3339(AFTON公司制)2.0重量%进行配合,调节为相当于ISO2200的粘度。将配合油的润滑油物性示于表3。

[0342] (实施例3)

[0343] 除了使用聚合例1中得到的共聚物1(28.0重量%)、聚合例3中得到的聚合物3(65.0重量%)作为乙烯·丙烯共聚物(A)以外,与实施例2同样地配合,调节为相当于ISO3200的粘度。将配合油的润滑油物性示于表3。

[0344] (实施例4)

[0345] 除了使用聚合例1中得到的聚合物1 (48.0重量%)、聚合例3中得到的聚合物3 (45.0重量%) 作为乙烯·丙烯共聚物 (A) 以外,与实施例2同样地配合,调节为相当于ISO6800的粘度。将配合油的润滑油物性示于表3。

[0346] (实施例5)

[0347] 将作为乙烯·丙烯共聚物 (A) 的聚合例1中得到的聚合物1 (4.0重量%)、聚合例3中得到的聚合物3 (84.0重量%)、作为合成油 (D) 的聚 α -烯烃 (CHEVRON公司制NEXBASE2006) 10.0重量%、极压添加剂HITEC (商标) -3339 (AFTON公司制) 2.0重量%进行配合,调节为相当于ISO1000的粘度。将配合油的润滑油物性示于表3。

[0348] (实施例6)

[0349] 除了使用聚合例1中得到的聚合物1 (30.0重量%)、聚合例3中得到的聚合物3 (58.0重量%) 作为乙烯·丙烯共聚物 (A) 以外,与实施例5同样地配合,调节为相当于ISO3200的粘度。将配合油的润滑油物性示于表3。

[0350] (实施例7)

[0351] 将作为乙烯·丙烯共聚物 (A) 的聚合例1中得到的聚合物1 (10.0重量%)、聚合例3中得到的聚合物3 (73.0重量%)、作为合成油 (D) 的聚 α -烯烃 (CHEVRON公司制NEXBASE2006) 10.0重量%及多元醇酯 (BFS公司制TMT) 5.0重量%、极压添加剂HITEC (商标) -3339 (AFTON公司制) 2.0重量%进行配合,调节为相当于ISO1000的粘度。将配合油的润滑油物性示于表3。

[0352] (实施例8)

[0353] 除了使用聚合例1中得到的聚合物1 (30.0重量%)、聚合例3中得到的聚合物3 (53.0重量%) 作为乙烯·丙烯共聚物 (A) 以外,与实施例7同样地配合,调节为相当于ISO2200的粘度。将配合油的润滑油物性示于表3。

[0354] (实施例9)

[0355] 将作为乙烯·丙烯共聚物 (A) 的聚合例1中得到的聚合物1 (18.0重量%)、作为合成油 (C) 的高粘度聚 α -烯烃 (INEOS公司制DURASYN180) 80.0重量%、极压添加剂HITEC (商标) -3339 (AFTON公司制) 2.0重量%进行配合,调节为相当于ISO2200的粘度。将配合油的润滑油物性示于表3。

[0356] (实施例10)

[0357] 除了使用聚合例1中得到的聚合物1 (27.0重量%) 作为乙烯·丙烯共聚物 (A)、使用高粘度聚 α -烯烃 (INEOS公司制DURASYN180) 71.0重量%作为合成油 (C) 以外,与实施例9同样地配合,调节为相当于ISO3200的粘度。将配合油的润滑油物性示于表3。

[0358] (实施例11)

[0359] 将作为乙烯·丙烯共聚物 (A) 的聚合例1中得到的聚合物1 (20.0重量%)、作为合成油 (C) 的高粘度聚 α -烯烃 (INEOS公司制DURASYN180) 73.0重量%、作为合成油 (D) 的多元醇酯 (BFS公司制TMT) 5.0重量%、极压添加剂HITEC (商标) -3339 (AFTON公司制) 2.0重量%进行配合,调节为相当于ISO2200的粘度。将配合油的润滑油物性示于表3。

[0360] (实施例12)

[0361] 除了使用聚合例1中得到的聚合物1 (30.0重量%) 作为乙烯·丙烯共聚物 (A)、使

用高粘度聚 α -烯烃(INEOS公司制DURASYN180) 63.0重量%作为合成油(C)以外,与实施例11同样地配合,调节为相当于ISO3200的粘度。将配合油的润滑油物性示于表3。

[0362] (实施例13)

[0363] 将作为乙烯·丙烯共聚物(A)的聚合例1中得到的聚合物1(30.0重量%)、作为合成油(C)的高粘度聚 α -烯烃(INEOS公司制DURASYN180) 53.0重量%、作为合成油(D)的低粘度聚 α -烯烃(CHEVRON公司制NEXBASE2006) 10.0重量%、作为合成油(D)的多元醇酯(BFS公司制TMTc) 5.0重量%、极压添加剂HITEC(商标)-3339(AFTON公司制) 2.0重量%进行配合,调节为相当于ISO2200的粘度。将配合油的润滑油物性示于表3。

[0364] (实施例14)

[0365] 除了使用聚合例1中得到的聚合物1(40.0重量%)作为乙烯·丙烯共聚物(A)、使用高粘度聚 α -烯烃(INEOS公司制DURASYN180) 43.0重量%作为合成油(C)以外,与实施例13同样地配合,调节为相当于ISO3200的粘度。将配合油的润滑油物性示于表3。

[0366] (实施例15)

[0367] 将作为乙烯·丙烯共聚物(A)的聚合例1中得到的聚合物1(20.0重量%)、作为矿物油(E)的光亮油(bright stock)(JX公司制N460) 78.0重量%、极压添加剂HITEC(商标)-3339(AFTON公司制) 2.0重量%进行配合,调节为相当于ISO2200的粘度。将配合油的润滑油物性示于表3。

[0368] (实施例16)

[0369] 除了使用聚合例1中得到的聚合物1(40.0重量%)作为乙烯·丙烯共聚物(A)、使用光亮油(bright stock)(JX公司制N460) 58.0重量%作为矿物油(E)以外,与实施例15同样地配合,调节为相当于ISO4600的粘度。将配合油的润滑油物性示于表3。

[0370] [表3]

[0371]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16
聚合物1		9.5	28.0	48.0	4.0	30.0	10.0	30.0	18.0	27.0	20.0	30.0	30.0	40.0	20.0	40.0
聚合物2																
聚合物3	93.0	83.5	65.0	45.0	84.0	58.0	73.0	53.0								
聚合物4																
Durasyn180									80.0	71.0	73.0	63.0	53.0	43.0		
NEXBASE2006					10.0	10.0	10.0	10.0					10.0	10.0		
TMTC	5.0	5.0	5.0	5.0			5.0	5.0			5.0	5.0	5.0	5.0		
Brightlock N460															78.0	58.0
HITC339	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
40℃运动粘度	962	2,010	3,120	6,300	1,100	2,980	1,050	2,300	2,120	3,300	2,100	3,100	2,120	3,150	2,120	4,600
粘度指数	163	185	200	220	168	200	170	200	155	230	161	225	170	295	151	188
剪切试验粘度降低率	0	7	9	7	7	10	7	11	10	10	10	11	11	11	10	10
相容性(外观)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
ISO T	附着物(浅)	附着物(浅)	附着物(浅)	附着物(浅)	附着物(浅)	附着物(浅)	附着物(浅)	附着物(浅)	附着物(中)	附着物(中)	附着物(中)	附着物(中)	附着物(中)	附着物(中)	附着物(中)	附着物(中)
漆度																

[0372] (比较例1)

[0373] 将作为粘度调节剂的聚丁烯(JX公司HV-1900)20.0重量%、作为乙烯·丙烯共聚物(A)的聚合例3中得到的聚合物3(78.0重量%)、极压添加剂HITEC(商标)-3339(AFTON公司制)2.0重量%进行配合,调节为相当于ISO2200的粘度。将配合油的润滑油物性示于表4。

[0374] (比较例2)

[0375] 除了使用聚丁烯(JX公司HV-1900)42.0重量%、使用作为乙烯·丙烯共聚物(A)的聚合例3中得到的聚合物3(56.0重量%)以外,与比较例1同样地配合,调节为相当于ISO6800的粘度。将配合油的润滑油物性示于表4。

[0376] (比较例3)

[0377] 除了将作为极压添加剂的HITEC(商标)-3339(AFTON公司制)变更为HITEC(商标)343(AFTON公司)以外,与实施例1同样地配合,调节为相当于ISO1000的粘度。将配合油的相容性评价结果示于表4。

[0378] (比较例4)

[0379] 除了将作为极压添加剂的HITEC(商标)-3339(AFTON公司制)变更为HITEC(商标)343(AFTON公司)以外,与实施例2同样地配合,调节为相当于ISO2200的粘度。将配合油的相容性评价结果示于表4。

[0380] (比较例5)

[0381] 除了将作为极压添加剂的HITEC(商标)-3339(AFTON公司制)变更为HITEC(商标)343(AFTON公司)以外,与实施例3同样地配合,调节为相当于ISO3200的粘度。将配合油的相容性评价结果示于表4。

[0382] (比较例6)

[0383] 除了将作为极压添加剂的HITEC(商标)-3339(AFTON公司制)变更为HITEC(商标)343(AFTON公司)以外,与实施例4同样地配合,调节为相当于ISO6800的粘度。将配合油的相容性评价结果示于表4。

[0384] (比较例7)

[0385] 除了将作为极压添加剂的HITEC(商标)-3339(AFTON公司制)变更为HITEC(商标)343(AFTON公司)以外,与实施例15同样地配合,调节为相当于ISO2200的粘度。将配合油的相容性评价结果示于表4。

[0386] (比较例8)

[0387] 除了将作为极压添加剂的HITEC(商标)-3339(AFTON公司制)变更为HITEC(商标)343(AFTON公司)以外,与实施例16同样地配合,调节为相当于ISO4600的粘度。将配合油的相容性评价结果示于表4。

[0388] (比较例9)

[0389] 除了将聚合物3变更为聚合例4中得到的聚合物4以外,与实施例1同样地配合,配制成相当于ISO1000的粘度。将配合油的润滑油物性示于表4。

[0390] (比较例10)

[0391] 将聚合物1变更为聚合例2中得到的聚合物2,将聚合物3变更为聚合例4中得到的聚合物4,除此以外与实施例2同样地配合,配制成相当于ISO2200的粘度。将配合油的润滑油物性示于表4。

[0392] (比较例11)

[0393] 将聚合物1变更为聚合例2中得到的聚合物2,将聚合物3变更为聚合例4中得到的聚合物4,除此以外,与实施例4同样地配合,配制成相当于ISO6800的粘度。将配合油的润滑油物性示于表4。

[0394] (比较例12)

[0395] 将聚合物1变更为聚合例2中得到的聚合物2,将聚合物3变更为聚合例4中得到的聚合物4,除此以外与实施例8同样地配合,配制成相当于ISO2200的粘度。将配合油的润滑油物性示于表4。

[0396] (比较例13)

[0397] 除了将聚合物1变更为聚合例2中得到的聚合物2以外,与实施例14同样地配合,配制成相当于ISO3200的粘度。将配合油的润滑油物性示于表4。

[0398] (比较例14)

[0399] 除了将聚合物1变更为聚合例2中得到的聚合物2以外,与实施例15同样地配合,配制成相当于ISO2200的粘度。将配合油的润滑油物性示于表4。

[0400] [表4]

[0401]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9	比较例 1 0	比较例 1 1	比较例 1 2	比较例 1 3	比较例 1 4
聚合物1				9.5	28.0	48.0	20.0	40.0						
聚合物2										9.5	48.0	30.0	40.0	20.0
聚合物3	78.0	56.0	93.0	83.5	65.0	45.0								
聚合物4									93.0	83.5	45.0	53.0		
HV1900	20.0	42.0												
Durasyn180													43.0	
NEXBASE2006												10.0	10.0	
TMTC			5.0	5.0	5.0	5.0			5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
Brightstock N460							78.0	58.0						78.0
HITEC3339	2.0	2.0							2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
HITEC343			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0						
40℃运动粘度	2,360	6,800							966	2,000	6,600	2,250	3,200	2,180
粘度指数	144	166							165	181	225	196	300	152
剪切试验粘度降低率	13								0	8	9		12	12
相容性(外观)	A	A	C	C	C	C	C	C	A	A	A	A	A	A
ISOT	附着物(深)	附着物(深)							附着物(深)	附着物(深)	附着物(深)	附着物(深)	附着物(深)	附着物(深)
漆度														