

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4015711号  
(P4015711)

(45) 発行日 平成19年11月28日(2007.11.28)

(24) 登録日 平成19年9月21日(2007.9.21)

(51) Int. Cl.	F I	
<b>C 1 O M 143/12</b> (2006.01)	C 1 O M 143/12	
C O 8 F 297/02 (2006.01)	C O 8 F 297/02	
C O 9 K 3/00 (2006.01)	C O 9 K 3/00	1 O 3 Z
C 1 O N 20/04 (2006.01)	C 1 O N 20:04	
C 1 O N 30/02 (2006.01)	C 1 O N 30:02	

請求項の数 14 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-230573	(73) 特許権者	590002105
(22) 出願日	平成7年9月7日(1995.9.7)		シエル・インターナショナル・リサーチ・
(65) 公開番号	特開平8-92584		マートスハツペイ・ペー・ヴェー
(43) 公開日	平成8年4月9日(1996.4.9)		オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー
審査請求日	平成14年7月8日(2002.7.8)		・エル、カレル・ファン・ビュランドトラ
(31) 優先権主張番号	303972		ーン・30
(32) 優先日	平成6年9月9日(1994.9.9)	(74) 代理人	100062007
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 川口 義雄
		(74) 代理人	100080403
			弁理士 中村 至
		(74) 代理人	100094776
			弁理士 船山 武

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑油組成物用の星形高分子粘度指数向上剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

星形高分子を含む潤滑油用粘度指数(VI)向上剤であって、該星形高分子が、結合して、構造(EP-EB-EP')<sub>n</sub>-X

〔式中、EPは6,500~85,000の範囲の数平均分子量(MW<sub>1</sub>)を有するポリイソブレンからなる外部ブロックであり、

EBは1,500~15,000の範囲の数平均分子量(MW<sub>2</sub>)を有し且つ少なくとも85%が1,4-重合しているポリブタジエンからなるブロックであり、

EP'は1,500~55,000の範囲の数平均分子量(MW<sub>3</sub>)を有するポリイソブレンからなる内部ブロックであり、

Xはポリアルケニルカップリング剤の核であり、

nは、リビングブロック共重合体分子1モル当たり2モル以上のポリアルケニルカップリング剤とカップリングしたときの星形高分子中のブロック共重合体アームの数である〕を有する分子をなすポリイソブレンブロック及びポリブタジエンブロックを含み、15重量%未満のブタジエンを含み、MW<sub>1</sub>/MW<sub>3</sub>の比率が0.75:1~7.5:1の範囲である、粘度指数(VI)向上剤。

【請求項2】

ポリアルケニルカップリング剤がジビニルベンゼンである請求項1に記載の粘度指数(VI)向上剤。

【請求項3】

外部ポリイソプレンブロックの数平均分子量 ( $MW_1$ ) が 15,000 ~ 65,000 の範囲である請求項 1 又は 2 に記載の粘度指数 (VI) 向上剤。

【請求項 4】

ポリブタジエンブロックの数平均分子量 ( $MW_2$ ) が 2,000 ~ 6,000 の範囲である請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の粘度指数 (VI) 向上剤。

【請求項 5】

内部ポリイソプレンブロックの数平均分子量 ( $MW_3$ ) が 5,000 ~ 40,000 の範囲である請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の粘度指数 (VI) 向上剤。

【請求項 6】

星形高分子が 10 重量%未満のブタジエンを含む請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の粘度指数 (VI) 向上剤。 10

【請求項 7】

$MW_1 / MW_3$  の比率が 0.9 : 1 ~ 5 : 1 の範囲である請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の粘度指数 (VI) 向上剤。

【請求項 8】

ポリブタジエンブロックの少なくとも 89% が 1,4 - 重合している請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の粘度指数 (VI) 向上剤。

【請求項 9】

n が、リビングブロック共重合体分子 1 モル当たり少なくとも 3 モルのジビニルベンゼンとカップリングしたときのアームの数である請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の粘度指数 (VI) 向上剤。 20

【請求項 10】

ポリイソプレンブロック及びポリブタジエンブロックが少なくとも部分的に水素化されている請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の粘度指数 (VI) 向上剤。

【請求項 11】

ポリイソプレンブロック及びポリブタジエンブロックが少なくとも 98% 水素化されている請求項 10 に記載の粘度指数 (VI) 向上剤。

【請求項 12】

sec-ブチルリチウムの存在下にイソプレンをアニオン重合し、リビングポリイソプロピルリチウムにブタジエンを加え、重合したリビングブロック共重合体にイソプレンを加え、次いでリビングブロック共重合体分子をポリアルケニルカップリング剤とカップリングして星形高分子を形成することを含む請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の粘度指数 (VI) 向上剤の製造法。 30

【請求項 13】

基油と、粘度指数向上量の請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の粘度指数 (VI) 向上剤とを含む潤滑油組成物。

【請求項 14】

少なくとも 85 重量%の基油と、5 ~ 15 重量%の範囲の請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の粘度指数 (VI) 向上剤とを含む潤滑油濃縮物。

【発明の詳細な説明】 40

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、星形高分子、それらの製造法、並びにそれらを含む潤滑油組成物及び潤滑油濃縮物に関する。

【0002】

【従来の技術】

潤滑油組成物の粘度は温度に応じて変化する。一般に潤滑油組成物は、所定の低温及び所定の高温における潤滑油組成物の粘度の関数である粘度指数によって同定される。所定の低温及び所定の高温は、長年にわたって変化していたが、いつでも ASTM 試験法 (ASTM D 2270) により決定される。現在では、該試験で特定された低温は 40 であ 50

り、高温は100である。100で同一の動粘度を有する2種のエンジン潤滑油組成物では、40で低い動粘度を有する組成物のほうが粘度指数が高い。高い粘度指数を有する潤滑油組成物は40～100の温度範囲では動粘度の変化が少ない。一般に、エンジン潤滑油組成物に添加される粘度指数向上剤は粘度指数のみならず動粘度をも上昇させる。

#### 【0003】

ブタジエンの高1,4-付加により作られたポリブタジエンを始めとする共役ジエン共重合体の水素化重合体アームを含む水素化星形高分子である粘度指数向上剤は、米国特許第4,116,917号明細書から公知である。該特許明細書は、ブタジエンとイソプレンのアニオン重合による水素化ポリ(ブタジエン/イソプレン)テーパーアームを有する星形高分子の製造について記載しており、該星形アームは、カップリングされた核の外部に水素化ポリブタジエンブロックを含んでおり、水素化前にポリ(ブタジエン/イソプレン)ブロックをジビニルベンゼンとカップリングして非水素化星形高分子を製造した。第2級ブチルリチウムを用いてアニオン重合を開始すると、ブタジエンは当初イソプレンより速く反応するので、先ずポリブタジエンブロックが生成する。重合によりブタジエンの濃度が低下すると、イソプレンがリビング重合体に付加し始め、その結果、重合反応が完結するときには、ポリブタジエンブロック、ブタジエンとイソプレンとの付加生成物を含むテーパセグメント及びポリイソプレンブロックからなる鎖が形成されてリビングテーパ重合体を得られ、該重合体が、ジビニルベンゼンとカップリングすると、ジビニルベンゼンがカップリングした核から離れるにしたがって、ポリブタジエン含量が多くなっている星形高分子が生成する。重合条件は、ブタジエンの1,2-付加より1,4-付加のほうが有利であるために、直鎖の炭素-炭素骨格へのビニル側基の付着が最小限になり、その結果、水素化後には核から遠いアームの外部位置はポリエチレン様ブロックに類似したものとなる。さらに、ブタジエンの1,4-付加が90%、1,2-付加が10%存在する場合には、カップリング及び水素化後のポリエチレン様セグメントは、それぞれの-(CH<sub>2</sub>-CHR)-〔ここで、Rはペンダント側鎖エチル側基を表す〕について18個のエチレン-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-セグメントを含むものとなる。従って、用いた重合法により、カップリングされた核から遠い星形高分子の水素化アームの外部位置にポリエチレン様セグメントが位置する結果となる。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高性能エンジン用に配合された潤滑油組成物の粘度指数向上剤として有用な星形高分子に関する。(a)この星形高分子が少なくとも85%の1,4-重合ブタジエンを有するポリブタジエンを15重量%未満含むブロックを含み、且つ(b)外部ポリイソプレブロックと内部ポリイソプレブロックの数平均分子量比が0.75:1~7.5:1の範囲である場合に、この星形高分子は、粘度指数向上剤としての該高分子の低温性能を著しく向上させるポリ(イソプレン-ブタジエン-イソプレン)からなる特定のトリブロック共重合体アームを有する。本発明の星形高分子は、0.75:1より低いか又は7.5:1より高いブロックの分子量比を有する星形高分子(ジブロックアームを含む)に比べてポンピング粘度に対する寄与がより小さく、TP1-MRVにおいて降伏応力を示さないことから低い低温粘度を与える。本発明の星形高分子は、低粘度の流動点降下剤と併用した場合、該高分子と同等又はそれより高いブタジエン含量を有するポリ(イソプレン-ブタジエン)星形高分子、即ち、(EP-EB)<sub>n</sub>星形高分子より低い低温粘度を与える。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

従って本発明は、粘度指数(VI)向上剤として有用な星形高分子を提供し、該星形高分子は、結合して、構造(EP-EB-EP')<sub>n</sub>-X〔式中、EPは6,500~85,000の範囲の数平均分子量(MW<sub>1</sub>)を有するポリイソプレンからなる外部ブロックであり、EBは少なくとも85%の1,4-重合ブタジエンを有し且つ1,500~15,0

10

20

30

40

50

00の範囲の数平均分子量 ( $MW_2$ ) を有するポリブタジエンからなるブロックであり、EP'は1,500~55,000の範囲の数平均分子量 ( $MW_3$ ) を有するポリイソプレンからなる内部ブロックを表し、Xはポリアルケニルカップリング剤の核であり、nは、アーム1モル当たり2モル以上のポリアルケニルカップリング剤の反応により生成された星形分子1個当たりの (EP-EB-EP') アームの平均数である) を有する分子をなすポリイソブレンブロック及びポリブタジエンブロックを含み、該星形高分子は15重量%未満のポリブタジエンを含み、EP/EP'の比率は0.75:1~7.5:1の範囲である。

【0006】

アームは、カップリング前には、ポリイソブレン-ポリブタジエン-ポリイソブレン'-Li(I-B-I'-Li)構造を有している。リビング重合体をジビニルベンゼンのようなポリアルケニルカップリング剤とカップリングさせるが、その場合、ジビニルベンゼンとリビング重合体のモル比は少なくとも2:1、好ましくは少なくとも3:1である。次いで、星形高分子を選択的に少なくとも部分的に水素化してイソブレン単位及びブタジエン単位を飽和させることが可能である。少なくとも98重量%のイソブレン及びブタジエン単位を水素化するのが適当である。少なくとも95重量%が水素化されていることが好ましい。星形高分子は、本明細書に参考文献として記載されているカナダ国特許第716,645号明細書及び米国再発行特許第27,145号明細書に記載のような方法で製造し得る。

【0007】

本発明の星形高分子は、該参考文献には教示されておらず且つ驚異的に低い濃度の流動点降下剤を含むマルチグレード油の低温性能を驚異的に改良するように選択された分子量を有している。本発明の星形高分子は、室温で油濃縮物をゲル化せず、時間依存性の40動粘度及び時間依存性の粘度指数をマルチグレード油に与えない。本発明の星形高分子は、好ましくは3~15重量%、より好ましくは10重量%未満のブタジエンを含む。

【0008】

示差走査熱量計(DSC)による測定結果は、固体状態において、本発明の高分子がEB水素化ブロックを含んでいることに由来する融点及び結晶特性を有する半結晶性高分子であることを示している。これらのブロックは、ブタジエンの重合が必ずしも1,4-付加のみによるものではないので、少量の共重合ブチレンを含むポリエチレンブロックに幾分似ている。従ってアニオン重合において、ブタジエンの1,4-付加が90%で1,2-付加が10%存在する場合、カップリング及び水素化後のポリエチレン様セグメントは、それぞれの-(CH<sub>2</sub>-CHR)-〔式中、Rはエチル側基を表す〕について18個の-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)-セグメントを含むものとなる。基油中に存在するパラフィン系及びイソパラフィン系ろう形成剤と好ましくない相互作用をし得るのはこのポリエチレン様ブロックである。

【0009】

水素化ポリイソブレンアームを含む星形高分子は、イソブレンが1,4-付加、3,4-付加又は1,2-付加するとき存在するペンダントアルキル側鎖基が豊富であるために、このろう前駆体との相互作用問題にわずらわされない。本発明の星形高分子は、水素化全ポリイソブレンアーム星形高分子と同様に、ろうとは相互作用しないように設計されているが、低温で結晶化してコイル体積が収縮するために、全ポリイソブレンアーム星形高分子より性能が優れている。

【0010】

本発明の星形高分子は、室温以上で油に溶解し得る。油を加熱すると、星形分子のEB部分が溶融して油に溶ける。この特性は、エンジンを高温から保護するために必要な場合に油の粘度を増大させる。温度を下げると、高分子のEBブロックに分子内結晶化が起こる。EPブロックは高分子の油溶性の保持及び分子間結晶化の低減又は防止に必要とされる。油中では、固体高分子の融点をいくらか下回る温度で結晶化が起こる。本発明の星形高分子では、油中の結晶化は40以下で発生する。さらに、該星形高分子は油中での結晶

10

20

30

40

50

化が非常に遅いため、粘度指数を測定しても増えも減りもしない。

【0011】

従来技術に対して本発明の星形高分子が有する性能上の利点は、TP1-MRV試験において、より低い温度で低剪断速度粘度に対する寄与度が低いこと及び自動破壊 (automatic failure) につながる降伏応力が不在であることから容易に観察される。本発明の星形高分子のTP1-MRV上の改善点は、(EP-EB)<sub>n</sub>星形高分子に要求されるものに比べて流動点降下濃度が低くてよいことにある。

【0012】

慣例では、エンジン潤滑油組成物は不変の粘度指数を有することが要求されるが、(EP-EB)<sub>n</sub>星形高分子及び10重量%を超えるブタジエン含量を有するものに対応するエンジン潤滑油組成物の後記比較実施例では、油中の高分子の結晶化が遅く、40以上で発生するために、粘度指数は時間の経過とともに変化する。潤滑油組成物中のそのような高分子では、40動粘度は時間依存性であり、従って粘度指数もまた時間依存性である。本明細書中の表3及び表4に記載の粘度指数は、40で動粘度にそれ以上の変化がないときに得られた粘度指数である。そのような高分子では、配合油のブレンドが完了した後、一定の動粘度に達するまでに数日を要する。

10

【0013】

40動粘度、よって粘度指数は、新たに調製した油ブレンドを室温で数日貯蔵した後に増大又は減少し得る。分子内結晶化が発生するだけで、コイル体積は減少し、40動粘度は低下し、その結果粘度指数が上昇する。しかし、別の星形高分子に由来するEBブロックが分子間結晶化するならば、40粘度は増大し、測定粘度指数は時間の経過と共に一定値まで降下する。分子内結晶化に対する分子間結晶化の程度は流動点降下剤を選択することによって変え得る。従って、所定の高分子は、ある配合物では40粘度を上昇させ、他の配合物では降下させる。しかし、結晶化部位がブタジエンの高1,4-付加から生成し、EBが比較的高い数平均分子量を有し、EPブロックが比較的低い数平均分子量を有する場合、(EP-EB)<sub>n</sub>星形高分子において分子間結晶化が起こり易くなり、その結果、星形と星形のからみ合いが発生すると、近接した隣接分子由来のEBブロックが幾つかできる。

20

【0014】

配合油中の(EP-EB)<sub>n</sub>星形高分子に対応する実施例では、動粘度が上昇し且つ粘度指数が降下する例は、EB分子量が10,000より大きく、EPブロックのサイズが比較的小さい場合に発生する。

30

【0015】

本発明の星形高分子、即ち(EP-EB-EP')<sub>n</sub>星形高分子は、時間依存性ではない40動粘度及び粘度指数を有するマルチグレード油を提供する。この場合、EBブロックの結晶化は油中40以下で発生すると考えられる。結晶化速度は温度の関数であるから、結晶化は40以下では速く、これは、TP1-MRV試験において粘度に対する高分子の寄与度が低いことで示される。

【0016】

従って本発明の高分子は、(a)水素化ポリブタジエン(ポリエチレン様)ブロックが特定の場所に位置していること及び(b)ブタジエン含量が制限されていることのために、粘度指数向上剤として改良された機能を提供すると考えられる。ポリエチレン様ブロックのブロック上の位置及びブタジエンの含量を制限することにより、ろう前駆体とポリエチレン様ブロックとの相互作用及び共結晶化が最小限となるか又は排除され、それによってポリエチレン様ブロック相互の分子間結晶化が最小限となるか又は排除され、核に結合したアームの分子内結晶化が発生したときに低温で起こるコイル体積の収縮を最大限にし得る。この分子間結晶化は、他の星形高分子を架橋結合させることにつながる。

40

【0017】

さらに、慣用の基油に含まれるパラフィン系及びイソパラフィン系ろう形成成分との相互作用を減少させるか又は排除するように、ポリブタジエンを最小限にし且つ星形高分子内

50

にポリブタジエンを適切に配置することにより、共に使用する流動点降下剤をより少量とすることができ、流動点降下剤の組成に対する感受性が低く且つ特殊な流動点降下剤を用いる必要なしに粘度指数向上剤とろう前駆体との相互作用を最小限にし得る粘度指数向上剤が得られるとも考えられる。ポリエチレン様セグメントを有する粘度指数向上剤と共に用いるのが有効であるフマレート - ビニルアセテート流れ改良剤 (flow improver) のような流動点降下剤が欧州特許出願第 296,714 号明細書に記載されている。粘度指数向上剤と基油のろう成分との相互作用は回避すべきものである。何故ならば、MRV 試験に低温冷却を課すことにより、油の高 MRV ポンプ粘度又は降伏応力破壊で証拠付けられるゲル化の原因となる高分子 - ろう格子が形成され得るからである。

**【0018】**

ジビニルベンゼンとカップリングさせて星形の核に多くのアームを付着させると、特に星形の中心で互いに近接する比較的高密度のアームを有する星形高分子が生成する。水素化ポリ(イソプレン - ブタジエン)ブロック共重合体、即ち、 $(EP - EB)_n$  星形高分子の場合と同じように、高密度のポリエチレン様ブロックを星形の中心付近に配置すると、 $-(CH_2 - CH_2)-$ セグメントを有するパラフィン系及びイソパラフィン系ろう分子に対する強力な親和性が与えられ、星形の核にカップリングされた 1 個以上の水素化ポリブタジエンブロックと相互作用して結晶化過程を妨害し、それによって油の冷却時のコイルサイズの完全な収縮を妨害するか、又は結晶化が起こったときにポリブタジエンブロックの表面と会合すると考えられる。この相互作用過程により、(a) 比較的高濃度の流動点降下剤を配合物と一緒にブレンドするか、又は (b) 特殊な流動点降下剤を予備配合して

10

20

**【0019】**

星形の中心近くのポリエチレン様セグメントの密集を妨げるために、水素化ポリブタジエンブロックを核から離して配置してよい。何故そのような配置が有利であるかは明確にはわからないが、粘度指数向上剤として水素化ポリ(イソプレン - ブタジエン - イソプレン)アームを有する水素化星形高分子、即ち、 $(EP - EB - EP')$  星形高分子を用いると、溶液中で一つのアームの水素化されたポリエチレン様セグメントが近接するセグメントから離れ、ろう前駆体と、同一高分子中の多重水素化ポリブタジエンブロックとの相互作用が起こりにくくなると考えられる。

30

**【0020】**

一方、ポリエチレン様水素化ポリブタジエンブロックは、星形高分子の末端即ち周辺に近づけ過ぎて配置することはできない。ろう - ポリエチレン相互作用を最小限にするとはいえ、水素化ポリブタジエンブロックを星形高分子の外部に近づけ過ぎて配置すると、溶液中でこれらアームの分子間結晶化が起こる。分子間結晶化の結果は  $(EP - EB)_n$  星形高分子の場合と同様であり、粘度が増大し且つゲル化が発生し得、それによって多くの星形高分子の三次元結晶化が起こり、格子構造が形成される。

**【0021】**

水素化ポリ(イソプレン - ブタジエン)星形高分子の結晶化温度は、水素化ポリブタジエンのブロック分子量を減少させると共に水素化ポリイソプレンセグメントの間に水素化ポリブタジエンを配置することにより低下させ得、このように結晶化温度を低下させることにより、低温 TR1 - MRV 試験結果が改善される。さらに、流動点降下剤の種類又は濃度に感受性ではないこと、及び時間依存性粘度指数を有する油を提供しないというブタジエン含有星形高分子の付加的な利点も得られる。従って本発明は、優れた低温性能を与え且つ比較的高濃度の流動点降下剤を使用することなく、又補助流動点降下剤の必要なしに優れた低温性能を提供する半結晶性星形高分子粘度指数向上剤について記載する。

40

**【0022】****【発明の実施の形態】**

50

VI向上剤として有用な本発明の星形高分子は、好ましくは、sec-ブチルリチウムの存在下にイソプレンをアニオン重合し、リビングポリイソプロピルリチウムにブタジエンを加え、重合したリビングブロック共重合体にイソプレンを加え、次いでリビングブロック共重合体分子をポリアルケニルカップリング剤とカップリングして星形高分子を形成することにより製造する。次いで得られた星形高分子を水素化することが可能である。外部ブロックの重合が実質的に完結した後でリビングポリイソプロピルリチウムにブタジエンを加えるのが適当である。ブロック共重合体のブタジエンブロックの重合の間中、高1, 4-付加を維持することが重要であり、それによって、十分な分子量を有するポリエチレン様ブロックも得られる。しかし、イソプレンの高1, 4-付加によって内部ポリイソブレンブロックを形成することは重要ではない。従って、ブタジエンの高1, 4-付加により十分な分子量を得た後で、リビングブロック共重合体にジエチルエーテルのようなランダム化剤を加えるのが適当である。

10

**【0023】**

ランダム化剤は、ブタジエンの重合が完結した時点であってイソプレンをさらに導入して第2のポリイソブレンブロックを得る前に加えることができる。あるいはランダム化剤をブタジエンブロックの重合が実質的に完結する前に、イソプレンの導入と同時に加えることも可能であり、この場合、カップリング及び水素化の後では、星形高分子は、 $(EP-EB-EB/EP-EP)_n \times$  [式中、EB/EPは小型の水素化テーパーブタジエン/イソブレン重合体ブロックである] で表される。水素化ポリイソブレンブロック及び水素化ポリブタジエンブロックは、先に記載の分子量を有し、テーパーブロックは一般にブタジエンブロックより小型である。

20

**【0024】**

本発明の星形高分子は、水素化の前には、架橋結合したポリ(ポリアルケニルカップリング剤)の密な中心即ち核と、核から外側に伸びる多くのブロック共重合体アームとを有することを特徴とし得る。慣用のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定されるアームの数はかなり変化し得るが、典型的には約6~13個の範囲である。ブロックの数平均分子量もゲル浸透クロマトグラフィーで測定するのが適当である。

**【0025】**

一般に星形高分子は、オレフィン性不飽和結合の水素化に好適な任意の公知の従来技術を用いて水素化してよい。しかし水素化条件は、初期のオレフィン性不飽和結合の少なくとも95%、好ましくは少なくとも98%を水素化するように選択するのが適当であり、部分的に水素化されるか又は完全に水素化されたポリブタジエンブロックが、水素化又は触媒洗浄終了前に、結晶化して溶媒から分離することがないような条件を用いなければならない。星形高分子の製造に用いられるブタジエンの割合に応じて、シクロヘキサン中での水素化の間及びその後で溶液の粘度に著しい増大が見られる場合がある。ポリブタジエンブロックの結晶化を回避するためには、溶媒温度を結晶化発生温度以上に維持する必要がある。

30

**【0026】**

一般に水素化においては、例えば、本明細書に参考文献として記載されている米国再発行特許第27, 145号明細書に記載されているような適当な触媒が使用される。ニッケル1モル当たりアルミニウム1.8~3モルを有するエチルヘキサン酸ニッケルとトリエチルアルミニウムとの混合物が好ましい。

40

**【0027】**

本発明の水素化星形高分子を種々の潤滑油組成物に加えて粘度指数特性を改良し得る。

**【0028】**

適当な潤滑油は、天然、鉱物質又は合成潤滑油である。

**【0029】**

天然の潤滑油には、動物性及び植物性油、例えばヒマシ油が含まれる。鉱油は、原油、石炭又はシェール由来の潤滑油画分を含んでおり、該画分には、白土-酸、溶媒又は水素化処理のような特定の処理を加えておいてもよい。合成潤滑油には、当該分野において公知

50

である、炭化水素合成重合体、改質酸化アルキレン重合体及びエステル潤滑油が含まれる。これらの潤滑油は、火花点火及び圧縮点火エンジン用のクランク室潤滑油であるのが好ましいが、油圧作動油、金属加工油剤及び自動変速機油も含まれる。

【0030】

本発明の組成物の潤滑基油成分は、Royal Dutch/Shell Groupの会員会社から「HVI」又は「XHVI」（商標）という名称の下に販売されているもののような鉱物質潤滑油又は鉱物質潤滑油混合物である。

【0031】

本発明の組成物中に存在する潤滑基油の粘度は、広範囲に変化し得るが、一般に100で3～35 mm<sup>2</sup>/sの範囲である。

10

【0032】

従って本発明はさらに、過半量（50重量%を超える）の潤滑油と、少量（50重量%未満）、好ましくは0.05～10重量%、より好ましくは0.2～8重量%（全ての重量%は組成物全体の量を基準とする）の範囲の本発明の星形高分子とを含む潤滑油組成物を提供する。

【0033】

本発明はさらに潤滑油濃縮物をも提供し、該濃縮物は、濃縮物全体を基準として少なくとも85重量%の基油と5～15重量%の本発明の星形高分子とを含む。そのような濃縮物は一般に、不活性キャリアー流体例えば潤滑油及び濃縮形態の1種以上の添加剤とを含んでいる。

20

【0034】

本発明の水素化星形高分子を用いて製造される潤滑油組成物はさらに、錆止め剤、酸化防止剤、洗浄剤、流動点降下剤、1種以上の追加のVI向上剤などのような他の添加剤を含んでもよい。本発明の潤滑油組成物に有用な典型的な添加剤が本明細書に参考文献として記載されている米国特許第3,772,196号明細書及び同第3,835,083号明細書に記載されている。

【0035】

本発明の好ましい星形高分子は、結合して、構造(EP-EB-EP')<sub>n</sub>-X〔式中、EPは15,000～65,000の範囲の数平均分子量(MW<sub>1</sub>)を有するポリイソプレンからなる外部ブロックであり、EBは2,000～6,000の範囲の数平均分子量(MW<sub>2</sub>)を有する少なくとも89%の1,4-重合ブタジエンを有するポリブタジエンからなるブロックであり、EP'は5,000～40,000の範囲の数平均分子量(MW<sub>3</sub>)を有するポリイソプレンからなる内部ブロックであり、Xはポリアルケニルカップリング剤の核であり、nは、星形分子1個当たりの(EP-EB-EP')アームの平均数である〕を有する分子をなすポリイソブレンブロック及びポリブタジエンブロックを含み、この星形高分子は10重量%未満のポリブタジエンを含み、EP/EP'の比率は0.9:1～5:1の範囲である。

30

【0036】

次いでカップリングした高分子を、例えば1.8:1～2.5:1の範囲のAl/Ni比率を有するエチルヘキサン酸ニッケル及びトリエチルアルミニウムの溶液で選択的に水素化して、少なくとも98%のイソプレン単位及びブタジエン単位を飽和させることが可能である。

40

【0037】

【実施例】

以下の実施例により本発明を説明する。

【0038】

実施例1（比較）

この比較実施例では、水素化イソプレン及び水素化ブタジエンからなるジブロックアームを含む星形高分子を製造した。製造の第1段階で、シクロヘキサン中イソプレンをアニオン重合してポリイソプレンのリビング分子を製造した。sec-ブチルリチウムを加えて

50



イソプレンの重合を開始した。イソプレンの重合が完結すると、45,000の数平均分子量を有するリビングポリイソプレン分子が生成した。リビングポリイソプレン分子溶液にブタジエンを加えてポリブタジエンブロックを形成した。ブタジエンの重合が完結すると、ゲル浸透クロマトグラフィーで測定して4,800の数平均分子量を有するポリブタジエンブロックが生成した。プロトンNMR分析により、微細構造改質剤の不在下、1,2-付加した結果、イソプレブロックは6.1%のビニル置換基を含み、ブタジエンブロックは11.7%のビニル置換基を含んでいることが示された。従って、1,4-付加によりブタジエンの89.3%が重合したことになる。プロトンNMRにより、高分子の10.5%がポリブタジエンからなることも測定された。

#### 【0039】

次いで、リビングブロック共重合体分子1モル当たり3モルのジビニルベンゼンを用いて、リビングジブロック共重合体アームをジビニルベンゼンとカップリングした。カップリング反応を完結させ、その後、アルコールを加えて星形高分子中に残留するリチウム部位を失活させた。続いてカップリングした高分子のプロトンNMR分析を行い、ブタジエンブロックが12.1%のビニル置換基を含むこと、即ち、1,4-付加によりブタジエンの87.9%が重合したことが示された。

#### 【0040】

次に、エチルヘキサン酸ニッケルとトリエチルアルミニウム（ニッケル1モル当たりアルミニウム2.3モル）とを合わせて調製した触媒を用いて星形高分子を75で水素化し、初期にイソプレブロック及びブタジエンブロックに含まれていたオレフィン性不飽和結合の98%を超える部分を飽和させた。次いで、高希釈率を用い、酸性水溶液で水洗して室温で水素化触媒を抽出した。水蒸気/温水脱蔵を用いて高分子を凝固させた。示差走査熱量計を用いてポリエチレン様ブロックの融点を測定した。示差走査熱量計で測定した融点は89であった。データ及び結果を表1に要約する。

#### 【0041】

##### 実施例2（比較）

この比較実施例では、実施例1に記載の手順を用いて水素化ポリ（イソプレン-ブタジエン）ジブロック共重合体アームを含む星形高分子を製造したが、但し、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定したところ、ポリイソプレブロックの数平均分子量は41,600であり、ポリブタジエンブロックの数平均分子量は12,700であった。NMR分析の結果、1,4-付加によりブタジエンの90.5%が取り込まれ、該ブタジエンはアームの総ポリジエン含量の20.5%に相当することが示された。ジビニルベンゼンとカップリングした後でNMR分析すると、ブタジエンの1,4-付加は90.5%であり、ブタジエンはジエン含量の20.4%に相当することが示された。次いで星形高分子を75で水素化し、初期にイソプレブロック及びブタジエンブロックに含まれていたオレフィン性不飽和結合の98%を超える部分を飽和させた。溶液を100で洗浄して溶媒から高分子を分離した。データ及び結果を表1に要約する。

#### 【0042】

##### 実施例3（比較）

この比較実施例では、実施例1に記載の手順を用いて水素化ポリ（イソプレン-ブタジエン）ジブロック共重合体アームを含む星形高分子を製造したが、但し、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定したところ、ポリイソプレブロックの数平均分子量は31,700であり、ポリブタジエンブロックの数平均分子量は15,500であった。NMR分析の結果、1,4-付加によりブタジエンの90.8%が取り込まれ、総ブタジエンはアームの総ポリジエン含量の20.5%に相当することが示された。ジビニルベンゼンとカップリングした後で、カップリングした非水素化星形高分子を分析した結果、ブタジエンの1,4-付加は90.9%であり、非水素化星形高分子中のブタジエン含量は29.9%であった。次いで星形高分子を水素化し、初期にイソプレブロック及びブタジエンブロックに含まれていたオレフィン性不飽和結合の99%を超える部分を除去した。水素化により高分子溶液は極めて粘稠になった。該溶液をさらにシクロヘキサンで希釈し、次いで

10

20

30

40

50

酸洗浄して高分子を分離した。示差走査熱量計によりポリエチレン様ブロックの融点を測定すると98.5であった。データ及び結果を表1に要約する。

【0043】

実施例4(比較)

この比較実施例では、実施例1に記載の手順を用いて水素化ポリ(イソブレン-ブタジエン)ジブロック共重合体アームを含む星形高分子を製造したが、但し、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定したところ、ポリイソブレンブロックの数平均分子量は58,000であり、ポリブタジエンブロックの数平均分子量は11,200であった。NMR分析の結果、1,4-付加によりブタジエンの90.6%が取り込まれ、ブタジエンはアームの総ポリジエン含量の14.7%に相当することが示された。ジビニルベンゼンとカップリングした後、カップリングされた非水素化星形高分子を分析した結果、1,4-付加ブタジエンは90.2%であり、ブタジエンはポリジエン含量の14.5%に相当することが示された。次いで、星形高分子を水素化し、初期にイソブレンブロック及びブタジエンブロックに含まれていたオレフィン性不飽和結合の98%を超える部分を飽和させた。示差走査熱量計によりポリエチレン様ブロックの融点を測定すると95.0であった。データ及び結果を表1に要約する。

10

【0044】

実施例5(比較)

この比較実施例では、実施例1に記載の手順を用いて水素化ポリ(イソブレン-ブタジエン)ジブロック共重合体アームを含む星形高分子を製造したが、但し、カップリングの目的でリビング重合体1モル当たりジビニルベンゼン4モルの比率を用い、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定したポリイソブレンブロックの数平均分子量は30,100であり、ポリブタジエンブロックの数平均分子量は5,250であった。ポリブタジエン含量は14.8%であった。次いで星形高分子を水素化し、初期にイソブレンブロック及びブタジエンブロックに含まれていたオレフィン性不飽和結合の98%を超える部分を飽和させ、得られた溶液を酸洗浄して高分子を分離した。最終生成物をNMRにかけて分析した結果、オレフィン性不飽和結合の99.1%が除去されていたことが示された。結果を表1に要約する。

20

【0045】

実施例6(比較)

この比較実施例では、実施例1に記載の手順を用いて水素化ポリ(イソブレン-ブタジエン)ジブロック共重合体アームを含む星形高分子を製造したが、但し、カップリングの目的でリビング重合体1モル当たりジビニルベンゼン4モルの比率を用い、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定したところ、ポリイソブレンブロックの数平均分子量は38,800であり、ポリブタジエンブロックの数平均分子量は10,400であった。ブタジエンはアームの総ポリジエン含量の21.2%に相当することが示された。次いで星形高分子を水素化し、得られた溶液を90で酸水溶液と水とで洗浄した。最終生成物をNMR分析にかけたところ、水素化によりオレフィン性不飽和結合の99.2%が除去されていることが示された。示差走査熱量計によりポリエチレン様ブロックの融点を測定すると94.9であった。データ及び結果を表1に要約する。

30

40

【0046】

実施例7(比較)

この比較実施例では、実施例1に記載の手順を用いて水素化ポリ(イソブレン-ブタジエン)ジブロック共重合体アームを含む星形高分子を製造したが、但し、カップリングの目的でリビング重合体1モル当たりジビニルベンゼン4モルの比率を用いた。ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定したところ、ポリイソブレンブロック(I)の数平均分子量は56,250であり、ポリブタジエンブロック(B)の数平均分子量は12,000であった。ブタジエン含量は17.6%であった。ジブロック重合体を分析したところ、ブタジエンの10.5%がブロック共重合体に取り込まれていることが示された。ジビニルベンゼンとカップリングした後で星形高分子を水素化し、得られた反応混合物を100で

50

酸水溶液と水とで洗浄した。その後で測定すると、水素化により、初期にイソプレンプロック及びブタジエンプロックに含まれていたオレフィン性不飽和結合の99.3%が除去されていた。示差走査熱量計によりポリエチレン様ブロックの融点を測定すると92.0であった。データ及び結果を表1に要約する。

【0047】

#### 実施例8

本発明のこの実施例では、実施例1に記載の手順を用いて水素化ポリ(イソプレン-ブタジエン-イソプレン)トリブロック共重合体アームを含む星形高分子を製造したが、但し、ポリ(イソプレン-ブタジエン)ブロックが取り込まれた後で、リビング重合体に再びイソプレン単量体を加えた。ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定したところ、外部ポリイソプレンプロックの数平均分子量は34,200であり、ポリブタジエンプロックの数平均分子量は5,300であり、内部ポリイソプレンプロックの数平均分子量は11,100であった。トリブロック重合体アームをNMR分析した結果、ブタジエンの10.5%がブロック共重合体に取り込まれており、このブタジエンの90.0%が1,4-付加により重合していることが示された。ジビニルベンゼンとカップリングした後の星形高分子セメントの固体含量は20%から10%に減少した。次いで星形高分子を65で水素化し、得られた反応混合物を50で酸水溶液と水とで洗浄した。その後で測定したところ、水素化により、初期にイソプレンプロック及びブタジエンプロックに含まれていたオレフィン性不飽和結合の99.3%が除去されていた。示差走査熱量計によりポリエチレン様ブロックの融点を測定すると84.8であった。データ及び結果を表1に示す。

【0048】

#### 実施例9

本発明のこの実施例では、実施例1及び8に記載の手順を用いて水素化ポリ(イソプレン-ブタジエン-イソプレン)トリブロック共重合体アームを含む星形高分子を製造した。GPCにより測定したところ、外部ポリイソプレンプロックの数平均分子量は26,000であり、ポリブタジエンプロックの数平均分子量は5,200であり、内部ポリイソプレンプロックの数平均分子量は22,300であった。トリブロック重合体をNMR分析にかけた結果、ブタジエンの10.5%が取り込まれ、ブタジエンの90.0%が1,4-付加により重合していることが示された。ジビニルベンゼンとカップリングした後、星形高分子のセメントを水素化し、得られた反応混合物を酸水溶液と水とで洗浄した。その後で測定すると、水素化により、初期にイソプレンプロック及びブタジエンプロックに含まれていたオレフィン性不飽和結合の99.3%が除去されていた。データ及び結果を表1に示す。

【0049】

#### 実施例10(比較)

この比較実施例では、単一のポリスチレンブロック及び単一の水素化ポリイソプレンプロックからなるアームを含む選択的に水素化された星形高分子を製造した。製造の第1段階で、シクロヘキサン中スチレンをアニオン重合してポリスチレンのリビング分子を製造した。sec-ブチルリチウムを加えてスチレンの重合を開始した。スチレンの重合が完結すると、3,200の数平均分子量を有するリビングポリスチレン分子が生成した。次いで、リビングポリスチレン分子溶液にイソプレンを加えてポリイソプレンプロックを形成した。次いで、イソプレンの重合が完結すると、51,000の数平均分子量を有するポリイソプレンプロックが生成した。

【0050】

次いでポリマー分子1モル当たり3モルのジビニルベンゼンを用いて、リビング重合体分子をジビニルベンゼンとカップリングした。カップリング反応を進めて完結させた後で、メタノールを加えて星形高分子中に残留するリチウム部位を失活させた。

【0051】

次いで、実施例1の触媒(2.3:1 Al/Ni)を用いて星形高分子を水素化し、初期にポリイソプレンに含まれていたオレフィン性不飽和結合の98%を超える部分及び芳

10

20

30

40

50

香族性不飽和結合の15%未満を飽和させた。

【0052】

実施例11 (比較)

この比較実施例では、実施例1に記載の手順を用いて水素化ポリイソブレンからなる単体重合体アームを含む星形高分子を製造したが、但し、ブタジエンを省き、ポリイソブレンブロックの数平均分子量は35,000であった。データ及び結果を表1に示す。

【0053】

実施例12 (比較)

この比較実施例では、実施例1に記載の手順を用いて水素化ポリイソブレンからなる単体重合体アームを含む星形高分子を製造したが、但し、ブタジエンを省き、ポリイソブレン

10

【0054】

実施例13 (比較)

この比較実施例では、線状水素化ポリ(イソブレン-ブタジエン-イソブレン)ブロック共重合体を製造した。製造の第1段階で、シクロヘキサン中イソブレンをアニオン重合してポリイソブレンのリビング分子を製造した。sec-ブチルリチウムを加えてイソブレンの重合を開始した。イソブレンの重合が完結すると、91,400の数平均分子量を有するリビングポリイソブレン分子が生成した。リビングポリイソブレンアニオン溶液にブタジエンを加えてポリブタジエンブロックを形成した。ポリブタジエンブロックの数平均分子量は16,500であった。次いで、リビング重合体アニオンを追加のイソブレンと

20

【0055】

実施例14~26

これらの実施例では、表1に記載の高分子から5%油濃縮物を製造した。高分子を攪拌しながら115でHVI100ニュートラル(Exxon社製低流動基油)に溶解した。濃縮物を一晩放置して室温に冷却した。表2は、室温で流体であるか又はゲル化した高分子濃縮物を示している。

30

【0056】

実施例27~40

実施例1で製造した高分子を用いてSAE10W-30マルチグレード油を製造し、実施例2~13で製造した高分子を用いてSAE10W-40マルチグレードエンジンオイルを製造した。SAE10W-40油では、100で13.5~15.0センチストーク(mm<sup>2</sup>/s)の範囲の動粘度を有する潤滑油組成物を得るように、用いた各VI向上剤の量を調節した。SAE10W-30及びSAE10W-40の潤滑油組成物は

40

【0057】

【表1】

表1

実施例	イソブレン I (MW <sub>1</sub> )	ブタジエン B (MW <sub>2</sub> )	イソブレン I' (MW <sub>3</sub> )	I / I'	融点 °C	ブタジエン%
1	45,000	4,800	該当せず	-	89	10.5
2	41,600	12,700	該当せず	-	-	20.5
3	31,700	15,500	該当せず	-	98.5	29.9
4	58,000	11,200	該当せず	-	95.0	14.5
5	30,100	5,250	該当せず	-	89.9	14.8
6	38,800	10,400	該当せず	-	94.9	21.2
7	56,250	12,000	該当せず	-	92.0	17.6
8	34,200	5,300	11,100	3.1	84.8	10.5
9	26,000	5,200	22,300	1.2	-	10.5
11	35,000	該当せず	該当せず	-	-	該当せず
12	46,000	該当せず	該当せず	-	-	該当せず
13	91,400	16,500	116,000	0.79	-	7.9

【 0 0 5 8 】

【 表 2 】

表2

実施例	高分子	濃縮物流動性	
14	1	流動容易-非ゲル化	
15	2	流動極めて遅い-ゲル化	
16	3	流動不能-ゲル化	10
17	4	流動不能-ゲル化	
18	5	流動容易-非ゲル化	
19	6	流動不能-ゲル化	
20	7	流動不能-ゲル化	
21	8	流動容易-非ゲル化	
22	9	流動容易-非ゲル化	
23	10	流動容易-非ゲル化	20
24	11	流動容易-非ゲル化	
25	12	流動容易-非ゲル化	
26	13	流動不能-ゲル化	

## 【0059】

各潤滑油組成物について、ミニロータリー粘度計を用いTP1-MRV法(ASM D3684)に従って、粘度指数(VI)、-20での低温クランク刺激剤(CCS)粘度(センチポイズ)、-25でのエンジンオイルポンピング粘度(ポイズ)を測定した。粘度が300ポイズ以上であるか又は試験中に降伏応力が存在するとTP1-MRVの結果が不合格となる。データ及び結果を表3に示す。

30

## 【0060】

## 実施例41~54

実施例27~40と同一材料を用いて一連のSAE 10W-40マルチグレード油を製造したが、但し、流動点降下剤はRohm and Haas社から入手し得るポリメタクリレート「Acryloid 160」0.5重量%に変えた。マルチグレード油の特性を表4に示す。

## 【0061】

## 【表3】

40

表3

実施例	高分子	高分子重量%	動粘度100% mm <sup>2</sup> /s	粘度指数	CCS -20°C cP (x10 <sup>-3</sup> Pas)	TP1 MRV <sup>(a)</sup> -25t, cP (x10 <sup>-3</sup> Pas)
27	1	1.04	11.20	175**	2,710	不合格-降伏応力
28	2	1.10	15.03	185**	3,180	不合格-降伏応力
29	3	1.07	13.65	33***	2,860	不合格-降伏応力; 合格、205 P;
30	4	0.84	13.54	217**	2,760	合格、224 P(b)
31	5	1.18	13.61	205**	2,850	不合格-降伏応力
32	6	0.98	13.82	193**	3,090	不合格-降伏応力
33	7	0.75	13.65	214**	2,780	不合格-降伏応力
34	8	0.98	13.77	157	2,820	合格-160 P
35	9	1.01	13.64	159	2,860	合格-111 P
36	10	0.97	13.75	158	3,040	合格-150 P
37	11	1.27	14.17	160	3,190	合格-172 P
38	12	1.02	13.5	158	3,010	合格-147 P
39	13	0.74	13.90	159	3,140	不合格-降伏応力
40	無し	0.0	6.36	119	2,510	合格-66 P

(a) 降伏応力

(b) 3回の試験において、2回合格、1回不合格

\*\* 時間に依存して増大

\*\*\* 時間に依存して減少

【0062】

【表4】

10

20

30

40

表4

実施例	高分子	高分子 重量%	動粘度 100℃	CCS -20℃ cP (x10 <sup>-3</sup> Pa s)	TPI MRV	VI
41	1	1.04	13.82	2,970	143	186**
42	2	1.10	13.88	2,880	113	176**
43	3	1.07	13.96	3,000	不合格*	-
44	4	0.84	14.09	2,800	128	211**
45	5	1.18	13.81	2,980	128	211**
46	6	0.98	14.1	2,990	112	134***
47	7	0.75	13.91	2,890	133	211*
48	8	0.98	14.06	2,910	120	158
49	9	1.01	13.94	2,980	129	158
50	10	0.97	14.13	3,200	173	159
51	11	1.27	14.41	3,430	176	161
52	12	1.02	13.83	3,250	174	159
53	13	0.74	14.12	3,330	177	159
54	無し	0.0	6.47	2,360	72	124

\* 降伏応力により不合格

\*\* 粘度指数上昇

\*\*\* 粘度指数降下



## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
C 1 0 N 40/25 (2006.01) C 1 0 N 40:25  
C 1 0 N 60/02 (2006.01) C 1 0 N 60:02  
C 1 0 N 70/00 (2006.01) C 1 0 N 70:00

(72)発明者 デイル・リー・ハンドリン・ジュニア  
アメリカ合衆国、テキサス・77082、ヒューストン、ホロウグリーン・ドライブ・13790  
(72)発明者 ロバート・バーネット・ローズ  
アメリカ合衆国、テキサス・77070、ヒューストン、ノーモント・ドライブ・11735  
(72)発明者 クレイグ・アルドレッド・ステーブンス  
アメリカ合衆国、テキサス・77094、ヒューストン、ミルズ・メドウ・レーン・19515

審査官 山本 昌広

(56)参考文献 特表平6 - 506249 (JP, A)  
特開平4 - 283296 (JP, A)  
特開昭52 - 96695 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10M 143/12  
C10N 20/04  
C10N 30/02  
C10N 40/25-40/28  
C10N 60/02  
C10N 70/00  
C08F 293/00-297/08  
C09K 3/00