

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第6218924号  
(P6218924)

(45) 発行日 平成29年10月25日(2017.10.25)

(24) 登録日 平成29年10月6日(2017.10.6)

(51) Int.Cl. F I

C 1 O M 145/14 (2006.01) C 1 O M 145/14

C 1 O M 143/10 (2006.01) C 1 O M 143/10

C 1 O M 143/06 (2006.01) C 1 O M 143/06

C 1 O N 20/02 (2006.01) C 1 O N 20:02

C 1 O N 20/04 (2006.01) C 1 O N 20:04

請求項の数 15 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-508086 (P2016-508086)	(73) 特許権者	312017709
(86) (22) 出願日	平成26年4月8日 (2014.4.8)		エボニック オイル アディティブス ゲ
(65) 公表番号	特表2016-515658 (P2016-515658A)		ゼルシャフト ミット ペシュレンクテル
(43) 公表日	平成28年5月30日 (2016.5.30)		ハフツング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/057041		E v o n i k O i l A d d i t i v e
(87) 国際公開番号	W02014/170169		s G m b H
(87) 国際公開日	平成26年10月23日 (2014.10.23)		ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット キ
審査請求日	平成29年2月17日 (2017.2.17)		ルシェンアレー (番地なし)
(31) 優先権主張番号	13002054.8		K i r s c h e n a l l e e , D - 6 4 2
(32) 優先日	平成25年4月18日 (2013.4.18)		9 3 D a r m s t a d t , G e r m a n
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		y
		(74) 代理人	100114890
			弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
			ンハルト
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料消費量を減少させるためのギヤーオイル配合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下：

( i ) 1 0 0 での少なくとも  $1.5\text{ mm}^2/\text{s}$  の A S T M D 4 4 5 による動粘度及び 1 5 質量%未満の A S T M D 2 0 0 7 による芳香族分を有する、基油；及び

( i i ) モノマー組成物からのラジカル重合により得られるコポリマーであって、その際、前記モノマー組成物は以下のモノマーを含むものとする：

( A ) (メタ) アクリル酸とヒドロキシ化水添ポリブタジエンとのエステルを 3 0 ~ 5 0 質量%、その際、前記ヒドロキシ化水添ポリブタジエンは、 $4000 \sim 6000\text{ g/mol}$  の D I N 5 5 6 7 2 - 1 による数平均分子量  $M_n$  を有する；

( B 1 ) メチル (メタ) アクリレート  $0.2 \sim 50$  質量%；

( B 2 ) ブチル (メタ) アクリレート  $0.2 \sim 50$  質量%；

( B 3 )  $C_5 \sim C_{30}$  アルキル (メタ) アクリレート  $0.2 \sim 5$  質量%；

( C ) 8 ~ 1 7 個の炭素原子を有するスチレンモノマーを  $10 \sim 50$  質量%；及び

( D ) さらなるラジカル重合性モノマーを  $0 \sim 5$  質量%

を含むギヤーオイル配合物であって、

その際、前記モノマー ( B 1 )、( B 2 ) 及び ( B 3 ) の質量割合の合計は少なくとも 1 0 質量%であるものとする、前記ギヤーオイル配合物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のギヤーオイル配合物であって、前記モノマー組成物が、

モノマー（B1）として、メチルメタクリレート $0.2 \sim 45$ 質量%；

モノマー（B2）として、 $n$ -ブチルメタクリレート及び/又は $n$ -ブチルアクリレートを $0.2 \sim 45$ 質量%；及び

モノマー（B3）として、 $C_{12} \sim C_{14}$ アルキル（メタ）アクリレートを $0.2 \sim 5$ 質量%含むことを特徴とする、前記ギヤーオイル配合物。

【請求項3】

請求項1又は2に記載のギヤーオイル配合物であって、前記ヒドロキシ化水添ポリブタジエンが、ヒドロキシエチル基又はヒドロキシプロピル基を末端に有する水添ポリブタジエンであることを特徴とする、前記ギヤーオイル配合物。

【請求項4】

請求項1から3までのいずれか1項に記載のギヤーオイル配合物であって、前記コポリマーが、コポリマー100g当たり5gまでのヨウ素のDIN 53241-1:1995-05によるヨウ素価を有することを特徴とする、前記ギヤーオイル配合物。

【請求項5】

請求項1から4までのいずれか1項に記載のギヤーオイル配合物であって、前記さらなるラジカル重合性モノマーが、マレイン酸無水物、（ジ）アルキルフマレート、（ジ）アルキルマレエート、アミノアルキル（メタ）アクリレート、アミノアルキル（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシアアルキル（メタ）アクリレート、カルボニル含有（メタ）アクリレート、複素環式（メタ）アクリレート、複素環式ビニル化合物及びこれらからの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、前記ギヤーオイル配合物。

【請求項6】

請求項1から5までのいずれか1項に記載のギヤーオイル配合物であって、前記コポリマーが $1.0 \sim 3.1$ モル%のモル分岐度を有することを特徴とする、前記ギヤーオイル配合物。

【請求項7】

請求項1から6までのいずれか1項に記載のギヤーオイル配合物であって、前記基油が最高で2%の芳香族炭素原子の割合を有することを特徴とする、前記ギヤーオイル配合物。

【請求項8】

請求項1から7までのいずれか1項に記載のギヤーオイル配合物であって、前記基油が米国石油協会の定義によるグループ3の油であることを特徴とする、前記ギヤーオイル配合物。

【請求項9】

請求項1から8までのいずれか1項に記載のギヤーオイル配合物であって、前記ギヤーオイル配合物が成分（i）を前記ギヤーオイル配合物の総質量に対して $60 \sim 99.9$ 質量%含むことを特徴とする、前記ギヤーオイル配合物。

【請求項10】

請求項1から9までのいずれか1項に記載のギヤーオイル配合物であって、前記ギヤーオイル配合物が成分（ii）を前記ギヤーオイル配合物の総質量に対して $0.1 \sim 40$ 質量%含むことを特徴とする、前記ギヤーオイル配合物。

【請求項11】

請求項1から10までのいずれか1項に記載のギヤーオイル配合物であって、前記ギヤーオイル配合物がさらに成分（iii）として、水添ポリブタジエン、ヒドロキシ化水添ポリブタジエン又はその（メタ）アクリル酸エステル、ポリアルキル（メタ）アクリレート及びこれらからの混合物の群から選択される第二のポリマーを含むことを特徴とする、前記ギヤーオイル配合物。

【請求項12】

請求項11に記載のギヤーオイル配合物であって、前記ギヤーオイル配合物が成分（iii）を前記ギヤーオイル配合物の総質量に対して $0 \sim 3$ 質量%含むことを特徴とする、前記ギヤーオイル配合物。

10

20

30

40

50

## 【請求項 13】

請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載のギヤーオイル配合物であって、前記ギヤーオイル配合物がさらに成分 (iv) として、分散剤、消泡剤、清浄剤、酸化防止剤、摩耗防止添加剤、極圧添加剤、摩擦調整剤、腐食防止添加剤、着色剤及びこれらからの混合物からなる群から選択されるさらなる添加剤を含むことを特徴とする、前記ギヤーオイル配合物。

## 【請求項 14】

車両の燃料消費量を減少させるためのギヤーオイルとしての、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項に記載のギヤーオイル配合物の使用。

## 【請求項 15】

請求項 14 に記載の使用であって、前記ギヤーオイル配合物を自動変速装置系用ギヤーオイルとして使用することを特徴とする、前記使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、車両の燃料消費量を減少させることのできる好ましい粘度特性を有するギヤーオイル配合物に関する。

## 【0002】

車両の燃料消費量を減少させることは、様々な理由からより一層重要性を増している。車両自体に多くの構造的な改良を加えること以外に、例えばエンジンオイルやギヤーオイルといった潤滑剤により生じる攪拌損失を最小限に抑える努力も行われている。

## 【0003】

こうした目的を達成するために、通常は潤滑剤の新鮮油粘度の低減が行われる。自動変速装置系用の油に関しては、こうした理由から、例えばGeneral Motors社のDEXRON-VI規格において100での新鮮油の動粘度が最高で6.4 mm<sup>2</sup>/sであることが求められている。

## 【0004】

しかしながら新鮮油粘度の低減には限度があり、それというの、粘度の低減は潤滑油膜厚の低減をも招くためである。潤滑油膜厚が十分でないと、潤滑すべき機械部品の摩耗が高まり、寿命が短くなる。最悪の場合には、潤滑油膜厚が低いために材料の表面粗さが潤滑油膜厚を上回ってしまう。こうした状況下では機械部品は点接触を生じ、これによって、より下方に存在する材料層において圧力ないし負荷のピークが生じ、また長期にわたって材料疲労が生じる。

## 【0005】

持続的な機械的負荷によって、通常は潤滑剤の粘度が低減する。何故ならば、例えば機械的負荷によって潤滑剤のポリマー成分が破砕されるためである。こうした作用は、せん断による永久的な粘度損失とも称される。せん断による永久的な粘度損失は潤滑油膜厚の持続的な低減を招くため、潤滑剤には、長期の負荷の後であっても所定の最小粘度を下回らないことが求められる。潤滑剤のせん断による永久的な粘度損失の特性決定のための確立されている方法の一つに、CEC-L-45-A-99によるテーパローラーベアリング試験がある。自動変速装置系用油に関しては、例えばDEXRON-VI規格によって、20時間のテーパローラーベアリング試験後に100で5.5 mm<sup>2</sup>/sの最低動粘度が設定されている。

## 【0006】

最低粘度を維持しつつ燃料消費量を減少させるために、通常は潤滑剤の粘度指数が高められる。粘度指数(VI)とは、潤滑剤の粘度の温度依存性を表すものである。低い粘度指数を有する潤滑剤は、高い粘度指数を有する潤滑剤よりも温度に応じた粘度変化が大きい。所定の温度で一定の粘度での粘度指数の増加は、比較的低い温度での粘度が、より低い粘度指数を有する同等の潤滑剤の場合よりも低いことを意味する。比較的低い温度での粘度の低下によって、攪拌損失が、ひいては燃料消費量が減少する。しかしながら、こう

10

20

30

40

50

した利点は車両の暖機運転段階に限定される。

【 0 0 0 7 】

従って、運転温度が比較的高い場合であっても燃料消費量を減少することのできる潤滑剤を提供することが重要である。

【 0 0 0 8 】

潤滑油膜厚は潤滑剤の粘度のみによって決まるわけではなく、粘度と、互いに動き合う機械部品の相対的な摺動又は回転速度との関数である。粘度が一定の場合、潤滑油膜厚は速度に伴って増加する。従って、速度が高い場合には、十分な潤滑油膜厚を保証するには潤滑剤の粘度が比較的低くてもよい。こうした動作点では低い粘度が有利であり、それというのも、流体摩擦の低下によって消費エネルギーが減少し、これが燃料節約につながるためである。

10

【 0 0 0 9 】

速度が高いと、その際に生じるせん断力によって通常は自動的に潤滑剤の粘度が低下する。こうしたいわゆるせん断による粘度損失は、例えば潤滑剤の持続的な機械的負荷時に生じるように、永久的である場合がある。しかしながら、このせん断による粘度損失は一時的である場合もあり、速度が低下しかつこれに伴ってせん断力が比較的低くなると、またもとの粘度になる。このせん断力の結果としてのせん断による一時的な粘度損失は、せん断希釈とも称される。

【 0 0 1 0 】

従って、理想的な潤滑剤とは、高い摺動又は回転速度での燃料消費量を減少させるためにできる限り顕著なせん断希釈を示すものである。それと同時に理想的な潤滑剤とは、機械部品の寿命を最大化するために、せん断による永久的な粘度損失をごくわずかしき示さないものである。

20

【 0 0 1 1 】

潤滑剤特性の向上は、通常は潤滑油への添加剤の混合により行われる。

【 0 0 1 2 】

例えばUS 5, 565, 130及びUS 5, 597, 871から、粘度指数向上剤として例えばポリブタジエンベースの櫛形ポリマーを使用することが知られている。しかしながらここでは、燃料消費量の十分な改善は開示されていない。

【 0 0 1 3 】

30

WO 2007/003238 A1には、ポリオレフィン系マクロモノマー、特にポリブタジエン系メタクリル酸エステルと $C_1 \sim C_{10}$ アルキルメタクリレートとをベースとする油溶性櫛形ポリマーが記載されている。前記櫛形ポリマーは、粘度指数及びせん断安定性を向上させるための潤滑油用の添加剤として使用されることができる。しかしながら、トラクション係数及び燃料消費量の改善は開示されていない。

【 0 0 1 4 】

WO 2009/007147 A1には、車両の燃料消費量を改善するための、ポリオレフィン系マクロモノマー、特にポリブタジエン系メタクリル酸エステルと $C_1 \sim C_{10}$ アルキルメタクリレートとをベースとする櫛形ポリマーの使用が開示されている。しかしながら、前記櫛形ポリマーはエンジンオイル用添加剤として開示されているに過ぎない。

40

【 0 0 1 5 】

WO 2010/102903 A1には、ギヤーオイル、エンジンオイル及び作動油用の抗疲労性添加剤としての櫛形ポリマーの使用が開示されている。しかしながら、燃料消費量の減少は全く記載されていない。

【 0 0 1 6 】

DE 102009001447 A1には、高い粘度指数を有する作動油の耐荷重性能を向上させるための櫛形ポリマーの使用が開示されている。所定のISOクラスでの約80

の運転温度での、配合物の高い粘度指数とそれに伴う比較的高い粘度とによって、油圧系における燃料消費量の減少が可能となる。その際、とりわけ油圧系の体積効率の向上が重要である。これは比較的高い潤滑剤粘度によって有利な影響を受け、それというのも、

50

これによって油圧ポンプ中の漏洩流が最小化されるためである。しかしながら、体積効率の向上は機械効率の低下を伴う。しかしながら、ギヤーオイルの場合には機械効率が決定的に重要であり、そのためギヤーオイルの分野では潤滑油の低い粘度と特に低いトラクション係数とが必要とされる。従って、エネルギー効率のよい作動油の開発からギヤーオイルの開発を推論することはできない。

#### 【 0 0 1 7 】

W O 2 0 1 2 / 0 2 5 9 0 1 A 1 には、所定の摩擦調整剤と組み合わせた潤滑剤における楕形ポリマーの使用が開示されている。特にギヤーオイルの要求に適合された楕形ポリマーと基油との組合せは開示されていない。

#### 【 0 0 1 8 】

従来技術において開示されている潤滑剤の特性は、ギヤーオイルとしての使用に関して、そして燃料消費量の減少に関してなおも不十分であるため、本発明の目的は、20時間のテーパローラーベアリング試験 C E C - L - 4 5 - A - 9 9 の後に 1 0 0 で 5 . 5  $\text{mm}^2/\text{s}$  の A S T M D 4 4 5 による最低動粘度を有し、かつそれと同時に大きなせん断希釈を示すギヤーオイル配合物を提供することである。さらに、1 0 0 での新鮮油の動粘度は A S T M D 4 4 5 により最高で 6 . 4  $\text{mm}^2/\text{s}$ 、好ましくは約 6 . 0  $\text{mm}^2/\text{s}$  であることが望ましい。前記ギヤーオイル配合物はさらに、高い粘度指数を有することが望ましく、好ましくは A S T M D 2 2 7 0 による 1 8 0 を上回る、特に好ましくは 1 9 0 を上回る粘度指数を有することが望ましい。

#### 【 0 0 1 9 】

さらに、前記ギヤーオイル配合物は低いトラクション係数を有することが望ましい。トラクション係数とは、荷重を動かすのに必要な力を荷重で除したものである。この係数の値は、潤滑剤膜がどれ位容易にせん断されるかを示すものである。ギヤーオイルは低いトラクション係数を有することが理想的であり、それというのも、トラクション係数が低いと潤滑剤せん断によるエネルギー消費量がわずかであるためである。

#### 【 0 0 2 0 】

前記課題は、以下：

- ( i ) 1 0 0 での少なくとも 1 . 5  $\text{mm}^2/\text{s}$  の A S T M D 4 4 5 による動粘度及び 1 5 質量%未満の A S T M D 2 0 0 7 による芳香族分を有する、基油；及び
- ( i i ) モノマー組成物からのラジカル重合により得られるコポリマーであって、その際、前記モノマー組成物は以下のモノマーを含むものとする：
  - ( A ) (メタ)アクリル酸とヒドロキシル化水添ポリブタジエンとのエステルを 3 0 ~ 5 0 質量%、その際、前記ヒドロキシル化水添ポリブタジエンは、4 0 0 0 ~ 6 0 0 0  $\text{g}/\text{mol}$  の D I N 5 5 6 7 2 - 1 による数平均分子量  $M_n$  を有する；
  - ( B 1 ) メチル(メタ)アクリレート を 0 . 2 ~ 5 0 質量%；
  - ( B 2 ) ブチル(メタ)アクリレート を 0 . 2 ~ 5 0 質量%；
  - ( B 3 )  $C_5 \sim C_{30}$  アルキル(メタ)アクリレート を 0 . 2 ~ 5 質量%；
  - ( C ) 8 ~ 1 7 個の炭素原子を有するスチレンモノマーを 1 0 ~ 5 0 質量%；及び
  - ( D ) さらにラジカル重合性モノマーを 0 ~ 5 質量%

を含むギヤーオイル配合物であって、

その際、前記モノマー ( B 1 )、( B 2 ) 及び ( B 3 ) の質量割合の合計は少なくとも 1 0 質量%であるものとする前記ギヤーオイル配合物により解決される。

#### 【 0 0 2 1 】

その際、前記成分 ( A ) ~ ( D ) の上述の質量割合は、前記モノマー組成物の総質量に対するものである。

#### 【 0 0 2 2 】

好ましい一実施態様においては、前記成分 ( A ) ~ ( D ) の割合の合計は 1 0 0 質量%である。

#### 【 0 0 2 3 】

特に好ましくは、前記モノマー ( B 1 ) ~ ( B 3 ) の質量割合の合計は少なくとも 1 5

10

20

30

40

50

質量%であり、最も好ましくは15～45質量%である。

【0024】

本発明によるギヤーオイル配合物は、新鮮油粘度、テーパローラーベアリング試験後の最低粘度及び粘度指数に関する上述の条件を満たす。さらに、本発明によるギヤーオイル配合物は、せん断力の結果としてのせん断による好ましい一時的な粘度損失を示す。

【0025】

驚くべきことにさらに、低い芳香族分を有する基油と上記コポリマーとの本発明による組合せによって、前記ギヤーオイル配合物のトラクション係数の低下がもたらされる。

【0026】

本発明によるギヤーオイル配合物の使用によってさらに、車両用ローラーテストスタンド試験の際の燃料消費量の減少がもたらされ、その際、こうした作用は、コールドスタート段階の間のみならず前記ギヤーオイル配合物の加熱後であっても認めることができる。

【0027】

本発明により前記ギヤーオイル配合物の成分(i i)として使用されるべきコポリマーは、上記モノマーのラジカル重合により得ることができる。その際、好ましくは、上記モノマーのエチレン性不飽和基及びビニル基の二重結合が、モノマー間の共有結合の形成下

に開裂される。その際に生じるコポリマーが櫛形ポリマーである。

【0028】

本発明の意味での櫛形ポリマーは、骨格又は主鎖とも称される第一のポリマーと、側鎖と称されかつ前記骨格に共有結合している多数のその他のポリマーとを含む。本発明において、櫛形ポリマーの骨格は、上記モノマーの互いに結合した不飽和基によって形成される。(メタ)アクリル酸エステルのエステル基、スチレンモノマーのフェニル基並びにさらなるラジカル重合性コモノマーの置換基が、櫛形ポリマーの側鎖を形成する。

【0029】

本発明により使用されるべき8～17個の炭素原子を有するスチレンモノマーは、スチレン及び置換スチレンである。8～17個の炭素原子を有するスチレンモノマーの例は、スチレン、側鎖中にアルキル置換基を有する置換スチレン、例えば -メチルスチレン及び -エチルスチレン、環上にアルキル置換基を有する置換スチレン、例えばビニルトルエン及びp-メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、例えばモノクロロスチレン、ジクロロスチレン、トリブロモスチレン及びテトラブロモスチレンである。特に好ましくは、前記スチレンモノマーは非置換スチレンである。

【0030】

好ましくは、前記モノマー組成物は8～17個の炭素原子を有するスチレンモノマーを10～45質量%含む。

【0031】

「(メタ)アクリル酸」という概念は、アクリル酸、メタクリル酸並びにアクリル酸とメタクリル酸との混合物を指す。「(メタ)アクリレート」という概念は、アクリル酸のエステル、メタクリル酸のエステル、又はアクリル酸のエステルとメタクリル酸のエステルとの混合物を指す。

【0032】

好ましくは、前記モノマー組成物は、モノマー(B1)としてメチルメタクリレートを0.2～45質量%含む。同様に好ましくは、前記モノマー組成物は、モノマー(B2)としてブチルメタクリレート及び/又はブチルアクリレート、特に好ましくはn-ブチルメタクリレート及び/又はn-ブチルアクリレートを0.2～45質量%含む。

【0033】

本発明により使用されるべき $C_5 \sim C_{30}$ アルキル(メタ)アクリレートは、(メタ)アクリル酸と5～30個の炭素原子を有するアルコールとのエステルである。ここで「 $C_5 \sim C_{30}$ アルキル(メタ)アクリレート」という概念は、所定の長さのアルコールとの単一の(メタ)アクリル酸エステル、並びに種々の長さのアルコールとの(メタ)アクリル酸エステルの混合物を含む。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 4 】

適した  $C_5 \sim C_{30}$  アルキル (メタ) アクリレートには、例えばペンチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ヘプチル (メタ) アクリレート、2 - tert - ブチルヘプチル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、3 - イソ - プロピルヘプチル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、ウンデシル (メタ) アクリレート、5 - メチルウンデシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、2 - メチルドデシル (メタ) アクリレート、トリデシル (メタ) アクリレート、5 - メチルトリデシル (メタ) アクリレート、テトラデシル (メタ) アクリレート、ペンタデシル (メタ) アクリレート、ヘキサデシル (メタ) アクリレート、2 - メチルヘキサデシル (メタ) アクリレート、ヘプタデシル (メタ) アクリレート、5 - イソプロピルヘプタデシル (メタ) アクリレート、4 - tert - ブチルオクタデシル (メタ) アクリレート、5 - エチルオクタデシル (メタ) アクリレート、3 - イソプロピルオクタデシル (メタ) アクリレート、オクタデシル (メタ) アクリレート、ノナデシル (メタ) アクリレート、エイコシル (メタ) アクリレート、セチルエイコシル (メタ) アクリレート、ステアリルエイコシル (メタ) アクリレート、ドコシル (メタ) アクリレート及び / 又はエイコシルテトラトリアコンチル (メタ) アクリレートが含まれる。

10

## 【 0 0 3 5 】

特に好ましい  $C_5 \sim C_{30}$  アルキル (メタ) アクリレートは、直鎖状  $C_{12} \sim C_{14}$  アルコール混合物のメタクリル酸エステル ( $C_{12} \sim C_{14}$  アルキルメタクリレート) である。

20

## 【 0 0 3 6 】

本発明により使用されるべきヒドロキシル化水添ポリブタジエンは、 $4000 \sim 6000 \text{ g/mol}$ 、好ましくは  $4000 \sim 5000 \text{ g/mol}$  の数平均分子量  $M_n$  を有する。その高い分子量に基づき、前記ヒドロキシル化水添ポリブタジエンは、本発明の範囲内ではマクロアルコールとも称される。

## 【 0 0 3 7 】

前記数平均分子量  $M_n$  は、商業的に入手可能なポリブタジエン標準物質を使用したサイズ排除クロマトグラフィーにより測定される。前記測定は、D I N 55672 - 1 により溶離液として T H F を用いたゲル浸透クロマトグラフィーにより行われる。

## 【 0 0 3 8 】

好ましくは、前記ヒドロキシル化水添ポリブタジエンは少なくとも 99 % の水添度を有する。これに代えて、水添度に関する指標として、本発明によるコポリマーについてヨウ素価も測定されることができる。コポリマー 100 g に付加しうるヨウ素のグラム数がヨウ素価と称される。好ましくは、本発明によるコポリマーはコポリマー 100 g 当たり最高で 5 g のヨウ素のヨウ素価を有する。ヨウ素価は、ウィイス法により D I N 53241 - 1 : 1995 - 05 により測定される。

30

## 【 0 0 3 9 】

好ましいヒドロキシル化水添ポリブタジエンは、G B 2270317 に従って得ることができる。

## 【 0 0 4 0 】

ヒドロキシル化水添ポリブタジエンは、一部市販もされている。市販のヒドロキシル化水添ポリブタジエンには、例えばKraton Polymers GmbH (ドイツ国エッシュボーン在) 社製Kraton Liquid (登録商標) L-1203、 $M_n = 4200 \text{ g/mol}$  の、1, 2 - 繰返し単位及び 1, 4 - 繰返し単位をそれぞれ約 50 % 有する、約 98 質量% O H 官能化水添ポリブタジエン (オレフィンコポリマー O C P と称される) が含まれる。水添ポリブタジエンをベースとする適したアルコールのさらなる提供元は、Total 社 (パリ在) の子会社であるCray Valley社 (パリ在) 又はSartomer社 (米国 / P A / エクストン在) である。

40

## 【 0 0 4 1 】

好ましいのはモノヒドロキシル化水添ポリブタジエンである。特に好ましくは、前記ヒドロキシル化水添ポリブタジエンは、ヒドロキシエチル基又はヒドロキシプロピル基を末

50

端に有する水添ポリブタジエンである。特に好ましいのは、ヒドロキシプロピル基を末端に有するポリブタジエンである。

【0042】

こうしたモノヒドロキシル化水添ポリブタジエンは、まずブタジエンモノマーをアニオン重合によりポリブタジエンに転化させることにより製造することができる。次いで、前記ポリブタジエンモノマーとエチレンオキシド又はプロピレンオキシドとの反応によりヒドロキシ官能化ポリブタジエンを製造することができる。このヒドロキシル化ポリブタジエンに、適した遷移金属触媒の存在下に水素添加することができる。

【0043】

本発明により使用されるべき(メタ)アクリル酸と上記のヒドロキシル化水添ポリブタジエンとのエステルは、その高い分子量に基づき、本発明の範囲内ではマクロモノマーとも称される。

【0044】

この本発明により使用されるべきマクロモノマーは、アルキル(メタ)アクリレートのエステル交換反応により製造することができる。その際、アルキル(メタ)アクリレートとヒドロキシル化水添ポリブタジエンとの反応により本発明によるエステルが形成される。その際好ましくは、メチル(メタ)アクリレート又はエチル(メタ)アクリレートが発物質として使用される。

【0045】

前記エステル交換反応は広く知られている。例えば、不均一系触媒系、例えば水酸化リチウム/酸化カルシウム混合物( $\text{LiOH}/\text{CaO}$ )、純粋な水酸化リチウム( $\text{LiOH}$ )、リチウムメトキシド( $\text{LiOMe}$ )又はナトリウムメトキシド( $\text{NaOMe}$ )、あるいは均一系触媒系、例えばチタン酸イソプロピル( $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ )又はジオクチル錫オキシド( $\text{Sn}(\text{Oct})_2\text{O}$ )をこのために使用することができる。前記反応は平衡反応である。従って通常は、遊離した低分子アルコールは例えば蒸留により除去される。

【0046】

さらに前記マクロモノマーは、例えば(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸無水物から出発して、好ましくはp-トルエンスルホン酸又はメタンスルホン酸による酸性触媒反応下に、あるいは遊離メタクリル酸から出発してDCC法(ジシクロヘキシルカルボジイミド)により、直接エステル化によって得ることができる。

【0047】

さらに、本ヒドロキシル化水添ポリブタジエンは、酸塩化物、例えば塩化(メタ)アクリロイルなどとの反応によって、エステルへ転化されることができる。

【0048】

好ましくは、本発明によるエステルの上記の製造において、重合禁止剤、例えば4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノキシラジカル及び/又はヒドロキノンモノメチルエーテルが使用される。

【0049】

本発明により使用されるべきマクロモノマーは一部市販もされており、例えばKraton Polymers GmbH(ドイツ国エッシュボーン在)社製Kraton Liquid(登録商標)L-1203から製造されたKraton Liquid(登録商標)L-1253、1,2-繰返し単位及び1,4-繰返し単位をそれぞれ約50%有する、約96質量%メタクリレート官能化水添ポリブタジエンである。このKraton Liquid(登録商標)L-1253の合成も、同様にGB 2 270 317に従って行われる。

【0050】

本発明によるモノマー組成物は、モノマー(D)として、さらなるラジカル重合性モノマーを5質量%まで含む。好ましくは、前記モノマー組成物は、成分(D)として、さらなるラジカル重合性モノマーを0.2~5質量%含む。

【0051】

その際、モノマー(D)には、すでにモノマー(A)~(C)として記載された化合物

10

20

30

40

50



は含まれない。

【 0 0 5 2 】

ラジカル重合によりコポリマーを製造するためのコモノマーとして適した前記さらなるコモノマーは、当業者に公知である。適したモノマーは、例えばWO 2 0 1 0 / 1 0 2 9 0 3 又はMortier, Roy M., Malcolm F. Fox, und Stefan T. Orszulik, “Chemistry and technology of lubricants” (Springer Science + Business Media, 2010)に記載されている。

【 0 0 5 3 】

好ましい一実施形態においては、前記さらなるラジカル重合性コモノマーは、マレイン酸無水物、(ジ)アルキルフマレート、(ジ)アルキルマレエート、アミノアルキル(メタ)アクリレート、アミノアルキル(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、カルボニル含有(メタ)アクリレート、複素環式(メタ)アクリレート、複素環式ビニル化合物及びこれらからの混合物からなる群から選択される。その際、アミノアルキル(メタ)アクリルアミドの使用が特に有利である。

10

【 0 0 5 4 】

マレイン酸無水物がモノマーとして使用される場合には、これは第一級又は第二級アミンとの重合後に反応されることができる。そのような方法は、例えばWO 2 0 0 7 / 0 7 0 8 4 5 及びDE 1 0 2 0 0 7 0 3 1 2 4 7 に記載されている。その際、第一級アミンが特に好ましい。この目的に適したアミンは、例えばN, N - ジメチルアミノプロピルアミン、N - モルホリノプロピルアミン及びN - フェニル - 1 , 4 - フェニレンジアミンである。

20

【 0 0 5 5 】

(ジ)アルキルフマレートないし(ジ)アルキルマレエートという表記は、フマル酸ないしマレイン酸のモノエステル、ジエステル並びにエステルの混合物が使用可能であることを意味する。

【 0 0 5 6 】

適した(ジ)アルキルフマレートは、とりわけ、モノメチルフマレート、ジメチルフマレート、モノエチルフマレート、ジエチルフマレート、メチルエチルフマレート、モノブチルフマレート、ジブチルフマレート、ジベンチルフマレート及びジヘキシルフマレートである。好ましい(ジ)アルキルフマレートは、それぞれのアルコール基中に、1 ~ 1 0 個、好ましくは1 ~ 8 個、特に好ましくは1 ~ 4 個の炭素原子を含む。ここで、前記アルコール基は直鎖状であっても分岐状であってもよい。

30

【 0 0 5 7 】

適した(ジ)アルキルマレエートは、とりわけ、モノメチルマレエート、ジメチルマレエート、モノエチルマレエート、ジエチルマレエート、メチルエチルマレエート、モノブチルマレエート、ジブチルマレエートである。好ましい(ジ)アルキルマレエートは、それぞれのアルコール基中に、1 ~ 1 0 個、好ましくは1 ~ 8 個、特に好ましくは1 ~ 4 個の炭素原子を含む。ここで、前記アルコール基は直鎖状であっても分岐状であってもよい。

【 0 0 5 8 】

適したアミノアルキル(メタ)アクリレートは、例えばN, N - ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N - ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N - ジエチルアミノペンチル(メタ)アクリレート及びN, N - ジブチルアミノヘキサデシル(メタ)アクリレートである。

40

【 0 0 5 9 】

適したアミノアルキル(メタ)アクリルアミドは、例えばN, N - ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドである。

【 0 0 6 0 】

適したヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、とりわけ、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3 , 4 - ジヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2 - ヒド

50

ロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2,5-ジメチル-1,6-ヘキサンジオール(メタ)アクリレート及び1,10-デカンジオール(メタ)アクリレートである。

【0061】

適したカルボニル含有(メタ)アクリレートは、例えば、2-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、カルボキシメチル(メタ)アクリレート、オキサゾリジニルエチル(メタ)アクリレート、N-(メタクリロイルオキシ)ホルムアミド、アセトニリル(メタ)アクリレート、コハク酸-モノ-2-(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、N-(メタ)アクリロイルモルホリン、N-(メタ)アクリロイル-2-ピロリジノン、N-(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)-2-ピロリジノン、N-(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-2-ピロリジノン、N-(2-(メタ)アクリロイルオキシペンタデシル)-2-ピロリジノン、N-(3-(メタ)アクリロイルオキシヘプタデシル)-2-ピロリジノン、N-(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)エチレン尿素及び2-アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレートである。

【0062】

適した複素環式(メタ)アクリレートは、とりわけ、2-(1-イミダゾリル)エチル(メタ)アクリレート、2-(4-モルホリニル)エチル(メタ)アクリレート、1-(2-メタクリロイルオキシエチル)-2-ピロリドン、N-メタクリロイルモルホリン、N-メタクリロイル-2-ピロリジノン、N-(2-メタクリロイルオキシエチル)-2-ピロリジノン及びN-(3-メタクリロイルオキシプロピル)-2-ピロリジノンである。

【0063】

適した複素環式ビニル化合物は、例えば、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、3-エチル-4-ビニルピリジン、2,3-ジメチル-5-ビニルピリジン、ビニルピリミジン、ビニルピペリジン、9-ビニルカルバゾール、3-ビニルカルバゾール、4-ビニルカルバゾール、1-ビニルイミダゾール、2-メチル-1-ビニルイミダゾール、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピロリジン、3-ビニルピロリジン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルブチロラクタム、ビニルオキソラン、ビニルフラン、ビニルオキサゾール及び水添ビニルオキサゾールである。

【0064】

本発明により使用されるべきコポリマーは、そのモル分岐度(f-branch)をもとにして特徴付けられることができる。ここで、前記モノマー組成物中の全てのモノマーの総物質質量に対する、使用されるマクロモノマー(成分(A))のモル%でのパーセンテージが、モル分岐度と称される。使用されるマクロモノマーの物質質量は、前記マクロモノマーの数平均分子量 $M_n$ をもとに算出される。前記分岐度の算出はWO 2007/003238 A1の特に第13頁及び第14頁に詳細に記載されており、ここで、その内容は本明細書に援用されるものとする。

【0065】

本発明により使用されるべきコポリマーは、好ましくは1.0~3.1モル%、特に好ましくは1.2~2.8モル%、最も好ましくは1.4~1.8モル%のモル分岐度を有する。

【0066】

本発明により使用されるべきコポリマーの製造は、ラジカル重合により、また制御されたラジカル重合の関連する方法、例えばA T R P (Atom Transfer Radical Polymerisation (原子移動ラジカル重合))又はR A F T (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (可逆的付加開裂連鎖移動重合))によって行われることができる。

【0067】

通常のラジカル重合は、特にUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Editionにおいて説明されている。一般に、このために重合開始剤及び場合により連鎖移動剤が使用される。

## 【0068】

使用可能な開始剤には特に、当該技術分野において広く公知であるアゾ開始剤、例えば AIBN 及び 1, 1 - アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、及びペルオキシ化合物、例えばメチルエチルケトンペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、ジラウリルペルオキシド、tert - ブチルペル - 2 - エチルヘキサノエート、ケトンペルオキシド、tert - ブチルペルオクトエート、メチルイソブチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、tert - ブチルペルオキシベンゾエート、tert - ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、2, 5 - ビス(2 - エチルヘキサノイルペルオキシ) - 2, 5 - ジメチルヘキサン、tert - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、tert - ブチルペルオキシ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノエート、ジクミルペルオキシド、1, 1 - ビス(tert - ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1 - ビス(tert - ブチルペルオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、クミルヒドロペルオキシド、tert - ブチルヒドロペルオキシド、ビス(4 - tert - ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、前述の化合物のうちの2つ以上の互いの混合物、並びに前述の化合物と挙げられていないが同様にラジカルを形成しうる化合物との混合物が含まれる。連鎖移動剤として、特に油溶性メルカプタン、例えば n - ドデシルメルカプタン又は 2 - メルカプトエタノール、あるいは例えばテルピノールのようなテルペン類のクラスからの連鎖移動剤が適している。

10

## 【0069】

ATRP 法は、自体公知である。機構の説明により限定されるべきではないが、これは「リビング」ラジカル重合であると考えられる。前記方法では、遷移金属化合物を移動可能な原子団を有する化合物と反応させる。この際、前記移動可能な原子団が前記遷移金属化合物に移動し、それにより金属が酸化される。前記反応の際にラジカルが形成され、これがエチレン基に付加する。しかしながら、前記原子団の前記遷移金属化合物への移動は可逆的であるため、前記原子団は移動して成長ポリマー鎖に戻され、これにより制御された重合系が形成される。それに応じて、ポリマーの構造、分子量及び分子量分布を制御することができる。

20

## 【0070】

前記反応の実施は、例えば J-S. Wang, et al., J. Am. Chem. Soc, vol. 117, p. 5614-5615 (1995)、Matyjaszewski, Macromolecules, vol. 28, p. 7901-7910 (1995) に記載されている。さらに、特許出願明細書 WO 96 / 30421、WO 97 / 47661、WO 97 / 18247、WO 98 / 40415 及び WO 99 / 10387 には、上述の ATRP の別形が開示されている。さらに、本発明によるポリマーは例えば RAFT 法によっても得ることができる。前記方法は例えば WO 98 / 01478 及び WO 2004 / 083169 に詳細に記載されている。

30

## 【0071】

前記重合は、標準圧、減圧又は高圧で実施されることができる。重合温度も重要ではない。しかしながら、これは通常は、- 20 ~ 200、好ましくは 50 ~ 150、特に好ましくは 80 ~ 130 の範囲内である。

## 【0072】

前記重合は、溶剤を用いて実施されてもよいし溶剤を用いずに実施されてもよい。ここで、溶剤という概念は広義に解釈されるべきである。溶剤の選択は使用されるモノマーの極性に応じて行われ、その際好ましくは、100N 油、軽質ガス油及び/又は芳香族炭化水素、例えばトルエン又はキシレンが使用されてよい。

40

## 【0073】

上記モノマーの上述のラジカル共重合の他に、本発明によるコポリマーは重合類似反応によっても得ることができる。

## 【0074】

この場合、まず公知の方法で低分子モノマーからポリマーが製造され、これが引き続き反応される。この場合、前記コポリマーの骨格は、反応性モノマー、例えばマレイン酸無

50

水物、メタクリル酸又はグリシジルメタクリレートとその他の非反応性短鎖骨格モノマーとから合成されることができる。この場合、上述の開始剤系、例えば *t*-ブチルペルベンゾエート又は *t*-ブチル-ペル-2-エチルヘキサノエート及び調節剤、例えば *n*-ドデシルメルカプタンが使用されることができる。

【0075】

さらなるステップ、例えばアルコールシス又はアミノリシスにおいて、枝とも称される側鎖が生成されうる。この際に上述のヒドロキシル化水添ポリブタジエンが使用されることができる。

【0076】

まず最初に形成される骨格ポリマーとマクロアルコールとの反応は、実質的に、マクロモノマーの合成に関連して上述されたマクロアルコールと低分子化合物との反応に相当する。

【0077】

例えば、前記マクロアルコールは、例えば *p*-トルエンスルホン酸又はメタンスルホン酸による触媒作用下に、骨格ポリマー中のマレイン酸無水物官能基又はメタクリル酸官能基に結合されることができる。低分子アルコール及び/又はアミン、例えば *n*-ブタノール又は *N*-(3-アミノプロピル)モルホリンの付加によって、特にマレイン酸無水物骨格においてこうした重合類似反応が行われて完全な転化がもたらされる。

【0078】

骨格中のグリシジル官能基においては、マクロアルコールの付加によって櫛形ポリマーを生成させることができる。

【0079】

さらに、前記マクロアルコールを重合類似アルコールシスによって短鎖エステル官能基を含む骨格と反応させることができ、それによって櫛形ポリマーが生成される。

【0080】

骨格ポリマーと高分子化合物との反応に加え、低分子モノマーの反応により得られた適切に官能化されたポリマーを、さらなる低分子モノマーと、櫛形ポリマーの形成下に反応させることができる。この場合、まず最初に製造された骨格ポリマーは複数の官能基を有しており、この官能基は多重グラフト重合の開始剤としての役割を担う。

【0081】

例えば、イソブテンの多重カチオン重合を開始させることができ、これによってポリオレフィン側鎖を有する櫛形ポリマーが生じる。上述の ATRP 法及び/又は RAFT 法も、定義された構造を有する櫛形ポリマーを得るためのこのようなグラフト共重合に適している。

【0082】

本発明によるギヤーオイル配合物は、成分(i)として基油を含有する。前記基油は、100 での少なくとも  $1.5 \text{ mm}^2/\text{s}$  の ASTM D445 による動粘度及び 15 質量%未満の ASTM D2007 による芳香族分を有する。

【0083】

100 での ASTM D445 による前記動粘度は、好ましくは  $2 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、特に好ましくは  $3 \text{ mm}^2/\text{s}$  である。

【0084】

前記基油の芳香族分は、少なくとも1つの芳香族構造要素を有する化合物の、前記基油の質量に対する質量%での割合を示し、かつ ASTM D2007 によりゲル吸着クロマトグラフィーにより測定される。好ましくは、ASTM D2007 による前記芳香族分は、10 質量%未満、好ましくは 5 質量%未満である。

【0085】

好ましい一実施形態においては、前記基油はさらに、最高で 2%、好ましくは最高で 0.5%、特に好ましくは最高で 0.1% という、芳香族炭素原子の低い割合を特徴としている。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 6 】

前記芳香族炭素原子の割合は、本発明の範囲内ではG. Brandesの方法による赤外分光法によって求められる。前記方法は、G. Brandesにより“Die Strukturgruppen von Erdölfraktionen I. Mitteilung: Die Strukturgruppenanalyse mit Hilfe der Ultrarotspektroskopie”, Brennstoff-Chemie 37 (17/18), 263 (1956)に詳細に記載されている。それによれば、 $1610\text{ cm}^{-1}$ の吸収バンドでの芳香族炭素原子の量 $C_A$ と、 $720\text{ cm}^{-1}$ のバンドでのパラフィン系炭素原子の量 $C_P$ とが求められる。キャリアレーションのために、種々の芳香族分ないしパラフィン分を有する複数の油の測定が行われ、かつBrandesの方法により $C_A$ 及び $C_P$ が求められる。ナフテン系炭素原子の量 $C_N$ は、100%までの差分から求められる。何故ならば、いずれの固有の吸収もナフテン系には帰属されえないためである。

10

## 【 0 0 8 7 】

その際、驚くべきことに、特に本発明により使用されるべきコポリマーと、わずかな割合の芳香族炭素原子ないしわずかな芳香族分を有する基油との組合せによって、トラクション係数の低下が生じることが判明した。

## 【 0 0 8 8 】

基油とは、通常、18～40個の炭素原子を有する炭化水素からなる、260～566(500～1050°F)の沸点を有する油と定義されている。本発明により使用されるべき基油は、鉱物油、合成油又は天然油であってよい。同様に、種々の基油の混合物も使用可能である。こうした油は広く公知である。

20

## 【 0 0 8 9 】

鉱物油は自体公知であり、市販されている。鉱物油は一般に、石油又は原油から蒸留及び/又は精留及び場合によりさらなる精製法及び純化法により取得され、その際、鉱物油という概念には特に原油又は石油の高沸点分が含まれる。一般に、鉱物油の沸点は、5000 Paで200 超、好ましくは300 超である。シェール油の低温乾留、石炭のコークス化、空気排除下での褐炭の蒸留並びに石炭もしくは褐炭の水素化による製造も同様に可能である。それに応じて、鉱物油はその起源によって異なる割合の芳香族、環状、分岐状及び直鎖状の炭化水素を有する。

## 【 0 0 9 0 】

鉱物油の芳香族分の低減は、鉱物油の水素処理により達成されることができる。この場合、水添法によって芳香族分が低減されかつナフテン分が生成される。

30

## 【 0 0 9 1 】

合成油は、とりわけ有機エステル、例えばジエステル及びポリエステル、ポリアルキレングリコール、ポリエーテル、合成炭化水素、特にポリオレフィンを含み、そのうちポリ-オレフィン(PAO)が好ましく、またシリコン油及びペルフルオロアルキルエーテルを含む。さらに、ガス・トゥー・リキッド(GTL)法、コール・トゥー・リキッド(CTL)法又はバイオマス・トゥー・リキッド(BTL)法に由来する合成基油が使用可能である。こうした合成基油は多くの場合に鉱物油よりもやや高価であるが、その性能に関して有利である。

## 【 0 0 9 2 】

天然油は、動物性油又は植物性油であり、例えば牛脚油やホホバ油である。

40

## 【 0 0 9 3 】

潤滑油配合物用の基油は、米国石油協会(API)により、飽和分、硫黄分及び粘度指数に応じていくつかのグループに分類される(API 1509, Annex E - API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils, September 2011)。鉱物油はグループ1(水素処理されていない)に分類され、飽和分、硫黄分及び粘度指数に応じてグループ2及びグループ3(双方とも水素処理されている)に分類される。PAOはグループ4に相当する。その他全ての基油はグループ5に含まれる。

## 【 0 0 9 4 】

50

特に好ましくは、本発明により使用されるべき基油は米国石油協会の定義によるグループ3のオイルであり、それというの、グループ3の油を含有する本発明によるコポリマーによって、前記ギヤーオイル配合物のトラクション係数が特に低下されるためである。グループ3の油は、少なくとも120のASTM D 2270による粘度指数、少なくとも90%のASTM D 2007による飽和分、10質量%未満のASTM D 2007による芳香族分及び最高で0.03%の規格ASTM D 1552、D 2622、D 3120、D 4294及びD 4927による硫黄分を有する（API 1509, Annex E - API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils, September 2011）。本発明により使用されるべきグループ3の油は、さらに上述の動粘度を有する。

10

**【0095】**

本発明によるギヤーオイル配合物は、基油（成分（i））を、好ましくは前記ギヤーオイル配合物の総質量に対して60～99.9質量%、好ましくは前記ギヤーオイル配合物の総質量に対して60～90質量%、特に好ましくは前記ギヤーオイル配合物の総質量に対して70～80質量%含む。

**【0096】**

前記ギヤーオイル配合物中での前記コポリマー（成分（ii））の濃度は、好ましくは前記ギヤーオイル配合物の総質量に対して0.1～40質量%の範囲内、特に好ましくは前記ギヤーオイル配合物の総質量に対して0.2～20質量%の範囲内、極めて特に好ましくは前記ギヤーオイル配合物の総質量に対して0.5～10質量%の範囲内である。

20

**【0097】**

特定の一実施形態においては、前記成分（i）及び（ii）の割合の合計は100質量%である。

**【0098】**

本発明によるギヤーオイル配合物は、さらに成分（iii）として、水添ポリブタジエン、ヒドロキシル化水添ポリブタジエン又はその（メタ）アクリル酸エステル、ポリアルキル（メタ）アクリレート及びこれらからの混合物の群から選択される第二のポリマーを含むことができる。好ましくは、前記ギヤーオイル配合物は成分（iii）を前記ギヤーオイル配合物の総質量に対して0～3質量%、好ましくは前記ギヤーオイル配合物の総質量に対して0.005～2質量%含む。

30

**【0099】**

前記水添ポリブタジエン及び前記ヒドロキシル化水添ポリブタジエンないしそのメタクリル酸エステルは、好ましくは4000～6000 g/molの数平均分子量 $M_n$ を有する。前記ヒドロキシル化水添ポリブタジエンは、例えば上記ヒドロキシル化水添ポリブタジエン、特にヒドロキシエチル基又はヒドロキシプロピル基を末端に有する水添ポリブタジエンであってもよいし、その（メタ）アクリル酸エステルであってもよい。前記ポリアルキル（メタ）アクリレートは、例えば上記（メタ）アクリル酸エステルの重合生成物であってもよい。

**【0100】**

前記ギヤーオイル配合物が成分（iii）を含有する場合には、前記成分（i）、（ii）及び（iii）の質量割合の合計は100質量%であることができる。

40

**【0101】**

本発明によるギヤーオイル配合物は、さらに成分（iv）として、分散剤、消泡剤、清浄剤、酸化防止剤、摩耗防止添加剤、極圧添加剤、摩擦調整剤、腐食防止添加剤、着色剤及びこれらからの混合物からなる群から選択されるさらなる添加剤を含むことができる。

**【0102】**

好ましくは、添加剤の全濃度は、前記ギヤーオイル配合物の総質量に対して20質量%まで、特に好ましくは0.05～15質量%、特に好ましくは5～15質量%である。分散剤（及びホウ化分散剤）は、好ましくは0～5質量%の濃度で、清浄剤は0.05～3質量%の濃度で、腐食防止添加剤は0.05～2質量%の濃度で、摩擦調整剤は0.05

50

～ 5 質量%の濃度で、摩耗防止添加剤及び極圧添加剤はそれぞれ 0.1 ～ 3 質量%の濃度で、酸化防止剤は 0.5 ～ 1.5 質量%の濃度で、消泡剤は 10 ～ 2500 ppm の濃度で、また着色剤は 0.01 ～ 1 質量%の濃度で使用される。前記濃度はそれぞれ前記ギヤオイル配合物の総質量に対するものである。

#### 【0103】

組成に応じて、前記成分 (i)、(ii)、(iii) 及び (iv) 又は (i)、(ii) 及び (iv) の合計は 100 質量%であることができる。

#### 【0104】

目的に適った分散剤には、とりわけポリ(イソブチレン)誘導体、例えばポリ(イソブチレン)スクシンイミド(PIBSI)及びホウ化PIBSI; N/O官能基を有するエチレンプロピレン-オリゴマーが含まれる。

10

#### 【0105】

好ましい清浄剤には、とりわけ、金属含有化合物、例えばフェノキシド; サリチレート; チオホスネート、特にチオピロホスホネート、チオホスホネート及びホスホネート; スルホネート及びカーボネートが含まれる。金属として、前記化合物は特に、カルシウム、マグネシウム及びバリウムを含有することができる。前記化合物は、好ましくは中性又は過塩基性の形態で使用されることができる。

#### 【0106】

適した酸化防止剤には、例えばフェノール、例えば 2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール(2, 6 - DTB)、ブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール、4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール); 芳香族アミン、特にアルキル化ジフェニルアミン、N - フェニル - 1 - ナフチルアミン(PNA)、2, 2, 4 - トリメチルジヒドロキノン(TMQ)ポリマー; 硫黄及びリンを含有する化合物、例えばジチオリン酸金属塩、例えばジチオリン酸亜鉛(ZnDTP)、「OOS - トリエステル」= ジチオリン酸とオレフィン、シクロペンタジエン、ノルボルナジエン、 $\alpha$  - ピネン、ポリブテン、アクリル酸エステル、マレイン酸エステルからの活性化された二重結合との反応生成物(燃焼時に無灰); 有機硫黄化合物、例えばジアルキルスルフィド、ジアリールスルフィド、ポリスルフィド、変性チオール、チオフェン誘導体、ザンテート、チオグリコール、チオアルデヒド、硫黄含有カルボン酸; 複素環式硫黄/窒素化合物、特にジアルキルジメルカプトチアジアゾール、2 - メルカプトベンゾイミダゾール; ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛及びメチレンビス(ジアルキルジチオカルバメート); 有機リン化合物、例えばトリアリールホスファイト及びトリアルキルホスファイト; 有機銅化合物、並びに過塩基性カルシウム系及びマグネシウム系のフェノキシド及びサリチレートが含まれる。

20

30

#### 【0107】

好ましい摩耗防止添加剤及び極圧添加剤には、とりわけ、リン化合物、例えばリン酸トリアルキル、リン酸トリアリール、例えばリン酸トリクレジル、アミン中和モノアルキルリン酸エステル及びアミン中和ジアルキルリン酸エステル、エトキシ化モノアルキルリン酸エステル及びエトキシ化ジアルキルリン酸エステル、亜リン酸塩、ホスホン酸塩、ホスフィン; 硫黄及びリンを含有する化合物、例えばジチオリン酸金属塩、例えば  $C_{3-12}$  ジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZnDTP)、ジアルキルジチオリン酸アンモニウム、ジアルキルジチオリン酸アンチモン、ジアルキルジチオリン酸モリブデン、ジアルキルジチオリン酸鉛、「OOS - トリエステル」= ジチオリン酸とオレフィン、シクロペンタジエン、ノルボルナジエン、 $\alpha$  - ピネン、ポリブテン、アクリル酸エステル、マレイン酸エステルからの活性化された二重結合との反応生成物、トリフェニルホスホロチオエート(TPPT); 硫黄及び窒素を含有する化合物、例えば亜鉛ビス(アミルジチオカルバメート)、又はメチレンビス(ジ - n - ブチルジチオカルバメート); 元素状硫黄を含有する硫黄化合物及び  $H_2S$  硫化炭化水素(ジイソブチレン、テルペン); 硫化グリセリド及び脂肪酸エステル; 過塩基性スルホネート; 塩素化合物、あるいは固形物、例えばグラファイト又は二硫化モリブデンが含まれる。

40

50

## 【 0 1 0 8 】

摩擦調整剤としては、とりわけ、機械的作用を有する化合物、例えば二硫化モリブデン、グラファイト（フッ素化グラファイトを含む）、ポリ（トリフルオロエチレン）、ポリアミド、ポリイミド；吸着層を形成する化合物、例えば長鎖カルボン酸、脂肪酸エステル、エーテル、アルコール、アミン、アミド、イミド；摩擦化学反応によって層を形成する化合物、例えば飽和脂肪酸、リン酸エステル及びチオリン酸エステル、キサントゲン酸塩、硫化脂肪酸；ポリマー様層を形成する化合物、例えばエトキシ化ジカルボン酸部分エステル、ジアルキルフタル酸エステル、メタクリレート、不飽和脂肪酸、硫化オレフィン、又は有機金属化合物、例えばモリブデン化合物（ジチオリン酸モリブデン及びモリブデンジチオカルバメート Mo D T C ）及びその Z n D T P との組合せ、銅含有有機化合物が使用されることができる。

10

## 【 0 1 0 9 】

上述の化合物のうちのいくつかは、複数の機能を果たすことができる。例えば、Z n D T P は、主として摩耗防止添加剤及び極圧添加剤であるが、酸化防止剤及び腐食防止剤（本明細書において、金属不動態化剤／不活性化剤）の特徴も有する。

## 【 0 1 1 0 】

上述の添加剤は、とりわけ T. Mang, W. Dresel (eds.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001; R. M. Mortier, ST. Orszulik (eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants" に詳述されている。

## 【 0 1 1 1 】

本発明はさらに、車両の燃料消費量を減少させるためのギヤーオイルとしての上記ギヤーオイル配合物の使用に関する。

20

## 【 0 1 1 2 】

その際、前記ギヤーオイル配合物は、手動変速装置系、半自動変速装置系、デュアルクラッチないし D S G 変速装置系、自動変速装置系及び無段変速装置系（C V T）において使用されることができる。特に好ましくは、前記ギヤーオイル配合物は自動変速装置系用ギヤーオイルとして使用される。さらに、上記ギヤーオイル配合物はトランスファーケース及び車軸ないし差動装置において使用されることができる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 1 1 3 】

【 図 1 】 車両の燃料消費量を測定するための、新欧州ドライビングサイクル（New European Driving Cycle, NEDC）の速度プロファイルを示す図。

30

## 【 0 1 1 4 】

## 実施例

以下の実施例において以下の略記を用いる：



【表 1】

MM1	M <sub>n</sub> =4750 g/molを有する ヒドロキシプロピル基を末端に有する水添ポリブタジエンのメタクリル酸エステル
AMA1	合成イソ-C11-C15アルコール混合物（イソ割合約60%）のメタクリル酸エステル
AMA2	合成C10-C15アルコール混合物（イソ割合約15%）のメタクリル酸エステル
AMA3	直鎖状C12-C14アルコール混合物のメタクリル酸エステル
AMA4	合成C10-C15アルコール混合物（イソ割合約15%）のメタクリル酸エステルと 直鎖状C16-C18アルコール混合物のメタクリル酸エステルとの混合物
BMA	n-ブチルメタクリレート
MMA	メチルメタクリレート
Sty	スチレン
BA	n-ブチルアクリレート
t-DDM	tert-ドデシルメルカプタン
DMA PMAm	N,N-ジメチルアミノメタクリルアミド
BDtBPB	2,2-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ブタン
n-DDM	ドデシルメルカプタン
tBPO	tert-ブチルペルオクトエート

10

20

## 【0115】

ヒドロキシル化水添ポリブタジエンの合成

30

マクロアルコールとして、4750 g/molの平均分子量M<sub>n</sub>を有するヒドロキシプロピル基を末端に有する水添ポリブタジエンを製造した。

## 【0116】

マクロアルコールの合成を、20～45℃でのブチルリチウムを用いた1,3-ブタジエンのアニオン重合により行った。所望の重合度に達した後、この反応をプロピレンオキシドの添加により中断させ、かつメタノールを用いた沈殿によりリチウムを分離除去した。次いで、このポリマーに、貴金属触媒の存在下に140℃まででかつ200バールの圧力で水素雰囲気下に水素添加した。水素添加の終了後、この貴金属触媒を分離除去し、かつ有機溶剤を真空下に除去した。終了時に、基油Nexbase 3020（APIグループ2の基油、100℃でのASTM D445による動粘度2.1～2.3 mm<sup>2</sup>/s）で希釈して、ポリマー含有率を70質量%とした。

40

## 【0117】

このマクロアルコールのビニル含有率は61%であり、水添率は>99%であり、かつOH価は>98%であった。これらの値をH-NMR（核磁気共鳴分光法）により測定した。

## 【0118】

マクロモノマーMM1の合成

サーベル攪拌機、給気管、制御装置付き熱電対、加熱マントル、3mm螺旋ワイヤを有する不規則充填カラム、蒸気分配器、上部温度計、還流冷却器及び基質冷却器を備えた2L攪拌装置中に、上記マクロアルコール1000gを60℃での攪拌によりメチルメタク

50

リレート (MMA) 450 g 中に溶解させる。この溶液に、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシラジカル 20 ppm 及びヒドロキノンモノメチルエーテル 200 ppm を添加する。安定化のための通気下に MMA が還流するまで加熱 (底部温度約 110 ) した後に、共沸乾燥のために MMA 約 20 g を留去する。95 に冷却した後、 $\text{LiOCH}_3$  0.30 g を添加し、還流するまで再び加熱する。約 1 時間の反応時間の後に、メタノール生成により頂部温度は約 64 に低下する。生成されたメタノール / MMA 共沸混合物を、約 100 の一定した塔頂温度が再び達成されるまで継続的に留去する。この温度でさらにもう 1 時間、後反応させる。さらなる後処理のために、大部分の MMA を真空下に排出する。不溶性の触媒残分を加圧ろ過により分離除去する (Seitz T100 0デブスフィルター)。下記コポリマー合成に「同伴された」Nexbase 3020の含分を相応して考慮した。

10

## 【0119】

## コポリマーの合成

## コポリマー 1

ガラスビーカー中で、以下の反応混合物を調製した：油中の 70 % マクロモノマー溶液 87.9 g、AMA 3 3.9 g、BMA 27.3 g、Sty 51.9 g、MMA 0.3 g、DMA PMAm 5.1 g、Shell Risella 907 (軽質ナフテン系 / パラフィン系基油) 65.0 g 及び Nexbase 3020 8.6 g。サーベル攪拌機、窒素供給管、温度計、制御された油浴及び還流冷却器を備えた 500 mL 4 ッ口丸底フラスコ中に上記反応混合物 75 g を装入し、攪拌下に 120 に加熱した。加熱段階の間に、不活性化のために窒素をこの反応フラスコに通した。120 に達した後、BDtBPB 0.09 g をこの反応フラスコに入れ、同時に、残りの反応混合物と BDtBPB 0.21 g とからなる供給を開始した。供給時間は 3 時間であり、反応温度を 120 で一定に保った。供給終了の 2 時間後及び 5 時間後にそれぞれ再度 BDtBPB 0.30 g を添加し、このフラスコの内容物を翌日に Nexbase 3020 102.9 g の添加により希釈した。澄明な高粘稠溶液が得られた。

20

## 【0120】

## コポリマー 2

コポリマー 1 と同様であるが、但し以下の反応混合物を用いた：油中の 70 % マクロモノマー溶液 90.0 g、AMA 3 0.3 g、BMA 19.2 g、Sty 59.7 g、MMA 0.3 g、BA 7.5 g、Shell Risella 907 (軽質ナフテン系 / パラフィン系基油) 65.0 g 及び Nexbase 3020 8.0 g。

30

## 【0121】

## コポリマー 3

コポリマー 1 と同様であるが、但し以下の反応混合物を用いた：油中の 70 % マクロモノマー溶液 82.5 g、AMA 3 7.4 g、BMA 63.0 g、Sty 16.5 g、MMA 0.3 g、DMA PMAm 5.1 g、Shell Risella 907 (軽質ナフテン系 / パラフィン系基油) 65.0 g 及び Nexbase 3020 10.3 g。

## 【0122】

## コポリマー 4

サーベル攪拌機、窒素供給管、温度計、制御された油浴及び還流冷却器を備えた 500 mL 4 ッ口丸底フラスコ中に、油中の 70 % マクロモノマー溶液 90.0 g、AMA 3 0.3 g、BMA 0.3 g、Sty 26.7 g、MMA 59.7 g 及び o - キシレン 73 g を装入し、攪拌下に 120 に加熱した。加熱段階の間に、不活性化のために窒素をこの反応フラスコに通した。120 に達した後、BDtBPB 0.30 g をこの反応フラスコに入れ、反応温度を 120 で一定に保った。BDtBPB を添加し始めてから 2 時間後及び 5 時間後にそれぞれ再度 BDtBPB を 0.30 g 添加し、このフラスコの内容物を翌日に Nexbase 3020 110.9 g 及び Shell Risella 907 の添加により希釈した。o - キシレンを引き続き真空の印加により除去した。帯白色の混濁を有する高粘稠溶液が得られた。

40

50

## 【 0 1 2 3 】

## コポリマー 5

コポリマー 1 と同様であるが、但し以下の反応混合物を用いた：油中の 70 % マクロモノマー溶液 90 . 0 g、AMA 3 0 . 3 g、BMA 26 . 7 g、Sty 59 . 7 g、MMA 0 . 3 g、Shell Risella 907 ( 軽質ナフテン系 / パラフィン系基油 ) 65 . 0 g 及び Nexbase 3020 8 . 0 g。

## 【 0 1 2 4 】

## コポリマー 6 ( 比較ポリマー )

ガラスビーカー中で、以下の反応混合物を調製した：AMA 2 126 . 4 g、AMA 1 129 . 4 g、AMA 4 1 . 5 g、MMA 29 . 8 g、DMA PMAm 5 . 1 g 及び n - DDM 4 . 1 g。サーベル攪拌機、窒素供給管、温度計、制御された油浴及び還流冷却器を備えた 500 mL 4 ッ口丸底フラスコ中に、100 N 油 108 g 及び上記反応混合物 12 g を装入し、攪拌下に 100 に加熱した。加熱段階の間に、不活性化のために窒素をこの反応フラスコに通した。100 に達した後、tBPO 0 . 13 g をこの反応フラスコに入れ、同時に、残りの反応混合物と tBPO 0 . 70 g とからなる供給を開始した。供給時間は 3 . 5 時間であり、反応温度を 100 で一定に保った。供給終了の 2 時間に再度 tBPO 0 . 58 g を添加し、100 で一晩攪拌した。澄明な粘稠溶液が得られた。

## 【 0 1 2 5 】

## コポリマー 7 ( 比較ポリマー )

サーベル攪拌機、窒素供給管、温度計、制御された油浴及び還流冷却器を備えた 500 mL 4 ッ口丸底フラスコ中に、AMA 241 . 1 g、MMA 33 . 8 g、150 N 油 114 . 6 g、n - DDM 4 . 1 g 及び t - DDM 3 . 0 g を装入した。攪拌下に 110 に加熱した。加熱段階の間に、不活性化のために窒素をこの反応フラスコに通した。110 に達した後、tBPO 0 . 69 g 及び 150 N 油 2 . 06 g からの混合物をシリンジポンプを用いて 3 時間以内に計量供給した。供給終了の 1 時間後に再度 tBPO 0 . 55 g を添加し、110 で一晩、後反応させた。澄明な粘稠溶液が得られた。

## 【 0 1 2 6 】

## コポリマー 8 ( 比較ポリマー )

サーベル攪拌機、窒素供給管、温度計、制御された油浴及び還流冷却器を備えた 500 mL 4 ッ口丸底フラスコ中に、70 % マクロモノマー溶液 34 . 3 g、AMA 3 7 . 5 g、BMA 100 . 5 g、Sty 18 . 0 g、Shell Risella 907 ( 軽質ナフテン系 / パラフィン系基油 ) 65 . 0 g 及び 100 N 油 24 . 7 g を装入した。攪拌下に 120 に加熱した。加熱段階の間に、不活性化のために窒素をこの反応フラスコに通した。120 に達した後、BDtBPB 0 . 3 g を添加した。BNtBPB を添加し始めてから 3 時間後及び 5 時間後にそれぞれ再度 BDtBPB を 0 . 3 g 添加し、120 で一晩、後反応させた。翌日、フラスコ内容物を 150 N 油 125 g の添加により希釈した。澄明な粘稠溶液が得られた。

## 【 0 1 2 7 】

## コポリマー 9 ( 比較ポリマー )

70 % マクロモノマー溶液 25 . 7 g、AMA 3 7 . 5 g、BMA 106 . 5 g、Sty 18 . 0 g、Shell Risella 907 ( 軽質ナフテン系 / パラフィン系基油 ) 65 . 0 g 及び 100 N 油 27 . 3 g を装入したこと以外は、コポリマー 8 と同様に行った。

## 【 0 1 2 8 】

## コポリマー 10 ( 比較ポリマー )

70 % マクロモノマー溶液 25 . 7 g、AMA 3 7 . 5 g、BMA 124 . 5 g、Shell Risella 907 ( 軽質ナフテン系 / パラフィン系基油 ) 65 . 0 g 及び 100 N 油 27 . 3 g を装入したこと以外は、コポリマー 8 と同様に行った。

## 【 0 1 2 9 】

第 1 表に、コポリマー合成のためのモノマー組成の一覧を示す。コポリマー 1、2、4

10

20

30

40

50

及び 5 は本発明によるコポリマーである。

【 0 1 3 0 】

【表 2】

第1表：

コポリマー合成のためのモノマー組成及びコポリマーの分岐度「f-branch」。

各モノマーの質量割合を、それぞれ全てのモノマーの総質量に対する質量％で示す。

本発明によるコポリマーを「Erf」で示し、比較コポリマーを「Vgl」で示す。

コポリマー	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Erf.	Erf.	Erf.	Erf.	Erf.	Vgl.	Vgl.	Vgl.	Vgl.	Vgl.
MM1	41,0	42,0	38,5	42,0	42,0			16,0	12,0	12,0
AMA1						44,4	87,7			
AMA2						43,4				
AMA3	2,6	0,2	4,9	0,2	0,2			5,0	5,0	5,0
AMA4						0,5				
BMA	18,2	12,8	42,0	0,2	17,8			67,0	71,0	83,0
BA		5,0								
Sty	34,6	39,8	11,0	17,8	39,8			12,0	12,0	
MMA	0,2	0,2	0,2	39,8	0,2	9,9	12,3			
DMA PMAm	3,4		3,4			1,8				
f-branch	1,62	1,59	1,69	1,43	1,6	0,00	0,00	0,47	0,33	0,35

【 0 1 3 1 】

モル分岐度（「f-branch」）の算出は 94 % のマクロモノマー転化率に基づいており、すなわち、全てのコポリマーはなおも残留マクロモノマーを含有しており、従ってコポリマーとヒドロキシプロピル基を末端に有する水添ポリブタジエンとからのポリマー混合物である。前記ポリマーの分離を行わない。従って、前記コポリマー添加剤から調製されたギヤーオイル配合物は、常にポリマー混合物を含有する。

【 0 1 3 2 】

ギヤーオイル配合物

上述のコポリマーをギヤーオイル配合物の製造に使用した（第 2 表）。ギヤーオイル配合物 E 1 ~ E 5 は本発明による配合物である。配合物 C E 6 は従来技術から公知である比較配合物である。

【 0 1 3 3 】

基油として、Nexbase 3030（ベルギー在、Neste Oil N.V. 社より入手可能）を使用した。Nexbase 3030は、IR法の検出限界未満（< 0.1 %）の芳香族炭素原子の割合（% - C A）を有する A P I グループ 3 の基油である。

【 0 1 3 4 】

使用した流動点降下剤は、Evonik Oil Additives社製 C<sub>12</sub> ~ C<sub>18</sub>メタクリレートからのコポリマーである。D I パッケージは、粘度調節剤を含まない D E X R O N - V I に適合する D I パッケージである。

【 0 1 3 5 】

前記配合物 E 1 ~ E 5 及び C E 6 の基油粘度は、100 で 3.8 mm<sup>2</sup>/s であった。

【 0 1 3 6 】

## 【表 3】

第2表：

ギヤーオイル配合物の組成。

個々の配合成分の質量割合を、ギヤーオイル配合物の総質量に対する質量%で示す。

ギヤーオイル配合物	E1	E2	E3	E4	E5	CE 6
コポリマー 1	5,2					
コポリマー 2		5,4				
コポリマー 3			5,4			
コポリマー 4				10,7		
コポリマー 5					5,7	
コポリマー 6						8,5
DIパッケージ	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
流動点降下剤	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Nexbase 3030	79,5	79,3	79,3	74,0	79,0	76,2

## 【 0 1 3 7 】

さらに、比較油配合物を第 3 表に従って 1 5 0 N 配合油をベースとして製造した。この配合物の基油粘度は 1 0 0 で 5 . 4 mm<sup>2</sup> / s であった。この配合物をコポリマー 6 ~ 1 0 の不安定性を試験するために使用した（以下参照）。

## 【 0 1 3 8 】

## 【表 4】

第3表：

比較油配合物の組成。

個々の配合成分の質量割合を、比較油配合物の総質量に対する質量%で示す。

比較油配合物	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5
コポリマー 6	24,6				
コポリマー 7		29,5			
コポリマー 8			15,0		
コポリマー 9				15,0	
コポリマー 10					15,0
DIパッケージ	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
150N 配合油	74,8	69,9	84,4	84,4	84,4

## 【 0 1 3 9 】

ギヤーオイル配合物の粘度測定評価

ギヤーオイル配合物の粘度測定評価を、ASTM D 4 4 5 による 4 0 での動粘度（KV 4 0）ないし 1 0 0 での動粘度（KV 1 0 0）、及び ASTM D 2 2 7 0 による粘度指数（VI）、及び高温でかつ高せん断での ASTM 4 6 8 3 による 8 0 での動粘度（HTHS 8 0）ないし 1 0 0 での動粘度（HTHS 1 0 0）の測定に

より行った。

【 0 1 4 0 】

低せん断下での 1 0 0 での動粘度 ( D V ) を、生成物から、1 0 0 での密度及び動粘度 ( K V 1 0 0 ) から算出した。

【 0 1 4 1 】

さらに、せん断安定性を、2 0 時間のテーパーローラーベアリング試験 C E C - L - 4 5 - A - 9 9 の後の 1 0 0 での動粘度をもとに決定した ( K R L 2 0 h 後の K V 1 0 0 ) 。

【 0 1 4 2 】

せん断の前後の粘度値から、永久せん断安定性指数 ( P S S I ) を以下の通り算出した 10

：

$$P S S I = ( K V 1 0 0_{\text{せん断前}} - K V 1 0 0_{\text{せん断後}} ) / ( K V 1 0 0_{\text{せん断前}} - \text{基油粘度} ) \times 1 0 0$$

P S S I は、ポリマーによってのみ配合物にもたらされた粘度損失のパーセンテージを示す。従って、P S S I はポリマーに関する固有値であり、添加量や他の配合成分 ( 油やその他の添加剤 ) にはほとんど依存しない。このことは、含有しているポリマーは同一であるが基油や添加剤が異なる配合物 C E 1 及び C E 6 の P S S I 値の比較から明らかとなる ( 第 4 表及び第 5 表 ) 。

【 0 1 4 3 】

高せん断及び低せん断下での動粘度から、一時的せん断安定性指数 ( T S S I ) を以下の通り算出した 20

$$T S S I = ( D V 1 0 0_{\text{低せん断}} - D V 1 0 0_{\text{高せん断}} ) / ( D V 1 0 0_{\text{低せん断}} - D V_{\text{基油}} ) \times 1 0 0$$

ギヤーオイル配合物の基油 ( Nexbase 3030 ) の D V 1 0 0 は 2 . 4 5 m P a s であった。

【 0 1 4 4 】

D E X R O N - V I 規格によれば、ギヤーオイル配合物は最高で 6 . 4 m m<sup>2</sup> / s の K V 1 0 0 及び少なくとも 5 . 5 m m<sup>2</sup> / s のせん断後 K V 1 0 0 を有していなければならない。こうした要求及び 3 . 8 m m<sup>2</sup> / s の基油粘度 ( Nexbase 3030 ) から、適したギヤーオイル配合物は最高で 3 4 の P S S I を有してよいと導き出すことができる。 30

【 0 1 4 5 】

第 4 表に挙げた比較例のうち、配合物 C E 1 及び C E 2、従ってコポリマー 6 及び 7 のみがこうした要求を満たす。それに対して、コポリマー 8 ~ 1 0 を含有する配合物 C E 3 ~ C E 5 の P S S I は高すぎる。従って、配合物 C E 3 ~ C E 5 において使用されているコポリマーは、ギヤーオイル配合物の添加剤として利用するにはせん断安定性が不十分である。

【 0 1 4 6 】

このことは、本発明によるコポリマーの厳密なモノマー組成が、ギヤーオイル添加剤としてのその適性にとって極めて重要であることを示している。

【 0 1 4 7 】

C E 1 におけるポリマー ( コポリマー 6 ) は、同等のせん断安定性で、C E 2 におけるポリマー ( コポリマー 7 ) よりも明らかに高い粘度指数を達成しているため、さらなる粘度測定による特性決定をコポリマー 6 に限定した。 40

【 0 1 4 8 】

## 【表 5】

第4表：

比較油配合物 CE1～CE5の粘度測定による評価

比較油配合物	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5
KV40 (mm <sup>2</sup> /s)	92,47	95,62	44,02	41,97	43,13
KV100 (mm <sup>2</sup> /s)	14,22	13,97	14,12	13,95	15,97
VI	159	149	336	347	385
KRL20h後の KV100 (mm <sup>2</sup> /s)	12,85	12,87	10,63	測定不可能	10,50
PSSI	15,6	12,9	40,1	不溶性成分	51,8

10

## 【0149】

ギヤールオイル配合物 E 1 ～ E 5 及び C E 6 についての測定データを第 5 表にまとめる。これらのギヤールオイル配合物はいずれも、D E X R O N - V I 規格により要求される最高で 6 . 4 m m <sup>2</sup> / s の新鮮油粘度 K V 1 0 0 を有する。

20

## 【0150】

しかしながら、比較配合物 C E 6 は本発明による配合物 E 1 ～ E 5 よりも明らかに低い粘度指数を有することが判明した。さらに、比較配合物 C E 6 は本発明による配合物よりも一時的なせん断による粘度損失が低い。このことは、配合物 E 1 ～ E 6 の T S S I 値がより高いことから明らかである。

## 【0151】

一時的なせん断による粘度損失はさらに、1 0 0 度かつ高せん断での粘度 ( H T H S 1 0 0 ) と 1 0 0 度かつ低せん断での動粘度との差をもとにして算出することができる。この差は、配合物 E 1 ～ E 4 に関して、配合物 C E 6 よりも明らかに高い。

## 【0152】

30

## 【表 6】

第5表：

ギヤーオイル配合物E1～E5及びCE6の粘度測定による評価

ギヤーオイル配合物	E1	E2	E3	E4	E5	CE6
KV40 (mm <sup>2</sup> /s)	24,30	24,36	21,60	25,85	24,68	28,43
KV100 (mm <sup>2</sup> /s)	6,02	6,02	6,12	6,02	6,02	6,03
VI	211	211	260	192	210	166
KRL20h後の KV100 (mm <sup>2</sup> /s)	5,63	5,6	5,429	5,67	5,70	5,71
PSSI	17,6	18,9	29,8	15,8	14,6	14,3
TSSI	15,5	12,7	28,0	17,3	13,0	1,1
PSSI/TSSI	1,1	1,5	1,1	0,9	1,1	13,0
HTHS 80°C (mPas)	6,61	6,62	5,92	6,61	6,63	7,18
HTHS 100°C (mPas)	4,43	4,49	4,17	4,39	4,49	4,78
100°C (低せん断)での 動粘度 (mPas)	4,79	4,79	4,84	4,80	4,79	4,81
密度 100°C (g/cm <sup>3</sup> )	0,7962	0,7952	0,7952	0,7968	0,7965	0,7969

10

20

## 【0153】

ギヤーオイル配合物のトラクション係数の測定

トラクション測定をミニトラクションマシン (MTM 2) で行った。以下の測定パラメータないし試験体を測定に使用した。各測定のために新規の試験体セットを使用した。

## 【0154】

30

## 【表 7】

試験装置	PCS Instruments 社製 MTM 2
ディスク	鋼, AISI 52100, 直径 = 46 mm RMS = 25-30 nm, Rockwell C 硬さ = 63 弾性率 = 207 GPa
ボール	鋼, AISI 52100, 直径 = 19,05 mm RMS = 10-13 nm, Rockwell C 硬さ = 58-65 弾性率 = 207 GPa
速度	2000 mm/s
温度	100°C
荷重	30-75 N
滑り率	50%

40

## 【0155】

まず、芳香族分含有基油をベースとするギヤーオイル配合物のトラクション挙動を試験した。この配合物は、その組成に関して、例えば DE 1 0 2 0 0 9 0 0 1 4 4 7 A 1 に記

50



載されているような作動油に相当する。そのために、コポリマー 5 ないしコポリマー 7 を A P I グループ 1 の 1 0 0 N 油 (  $K V 1 0 0 = 3 . 8 \text{ mm}^2 / \text{s}$  ; I R 法による % - C A = 2 . 1 、芳香族分 1 7 % ) 中に溶解させ、かつ 1 0 0 でのトラクション係数を上記の通り測定した。結果を第 6 表にまとめる。

【 0 1 5 6 】

【表 8】

第6表：

芳香族分含有配合油をベースとするギヤーオイル配合物のトラクション係数。

個々の配合成分の質量割合を、ギヤーオイル配合物の総質量に対する質量%で示す。

ギヤーオイル配合物	E6	CE8
コポリマー 5	9,4	
コポリマー 7		18,6
100N 配合油	90,6	81,4
KV40°C (mm <sup>2</sup> /s)	30,31	40,86
KV100°C (mm <sup>2</sup> /s)	7,51	7,50
VI	231	152
トラクション係数	0,033	0,034

【 0 1 5 7 】

配合物 E 6 のトラクション係数と配合物 C E 8 のトラクション係数との差は測定誤差内であり、有意とは見なされない。従ってこの測定から、芳香族分含有油中での本発明によるコポリマーのトラクション挙動と公知の比較ポリマーのトラクション挙動とは実質的に相違しないとの推論が可能である。

【 0 1 5 8 】

さらに、低い芳香族分を有する基油をベースとするギヤーオイル配合物のトラクション挙動を試験した。そのために、配合物 E 1 ~ E 5 及び C E 6 のトラクション係数を測定した。結果を第 7 表に示す。

【 0 1 5 9 】

【表 9】

第7表：

低い芳香族分を有する配合油をベースとするギヤーオイル配合物のトラクション係数。

トラクション係数の低下のパーセンテージをCE6との差をもとにして算出した。

ギヤーオイル配合物	トラクション係数	トラクション係数の低下 (%)
E1	0,020	33,3
E2	0,024	20,0
E4	0,023	23,3
E5	0,021	30,0
E3	0,018	40,0
CE6	0,030	0,0

## 【 0 1 6 0 】

驚くべきことに、本発明によるギヤーオイル配合物は、比較配合物 C E 6 よりも明らかに低いトラクション係数を有する。これは、本発明によるコポリマーと低い芳香族分を有する基油との本発明による組合せによっては達成されるが比較ポリマーと低い芳香族分を有する基油との組合せによっては達成されないトラクション係数に関する相乗効果を裏付けるものである。この相乗効果は、燃料を節約するギヤーオイルを調製するための重要な必要条件の一つである。

## 【 0 1 6 1 】

特に、本発明によるコポリマーが比較ポリマーに比して何ら改善をもたらさない芳香族分含有配合油をベースとするギヤーオイル配合物と比較して、低い芳香族分を有する基油においてトラクション係数を本発明によるコポリマーによって明らかに低下させることができることは、驚くべきことであった。

## 【 0 1 6 2 】

## 燃料消費量の測定

燃料消費量の測定を、認められたローリングテストベッドで実施した（ISP Salzbergen 社）。このために使用した車両は、6 段自動変速装置系を搭載した Hyundai ix35（ガソリンエンジン、6 2 0 0 r p m で最高出力 1 2 0 k W ; 4 6 0 0 r p m で最大トルク 1 9 4 N m）である。この車両を各試験の前に相応してコンディション調整した。測定結果の望ましくないずれを回避するために、対象となる油の前及び後にその都度対照油を通した（工場充填油）。それぞれの試験油を（及び対照油も）、連続する日に 4 回測定した。報告した結果は、それぞれ 4 回の各測定からの平均値である。いかなるキャリーオーバー効果をも回避するために、新鮮な試験油を測定する前に、自動変速装置系及びトルク変換装置を、測定すべきこの新鮮な試験油で 5 回パージした。燃料消費量を、それぞれの C O<sub>2</sub> 放出量から算出した。全ての試験に関して、相応する参照燃料（R F - 0 2 - 0 8 E 5、C E C E 4 5 参照燃料）を使用した。使用した試験装置のデータを以下の表にまとめる：

## 【表 1 0 】

## 2.1 試験設備－シャシダイナモーター

供給元	MAHA-AIP GmbH & Co. KG
型名	ECDM 48L -4x4
車両負荷シミュレーション（惰走）の誤差	0.5%以内
車両速度制御の誤差	+/- 0.08 km/h

## 2.2 試験設備－ガスサンプリング及び分析装置システム

システム	Horiba MEXA-7400HLE, Horiba CVS-7400S
CO/CO <sub>2</sub> 分析装置	MEXA AIA-721A / MEXA AIA-722
NO <sub>x</sub> 分析装置	MEXA CLA-750LE
HC分析装置	MEXA FIA-726LE
ガス測定の精度	測定目盛りの1%以内

## 【 0 1 6 3 】

燃料測定の結果を以下に示す：

運転サイクル E C E（欧州都市サイクル）1 + 2（コールドスタート）に関する 1 0 0 k m 当たりの燃料消費量（L）、運転サイクル E C E 3 + 4（中程度油温度）に関する 1

0 0 k m 当 たり の 燃 料 消 費 量 ( L ) 、 E U D C ( 特 別 都 市 運 転 サ イ ク ル 、 「 よ り 高 温 の 」 運 転 範 囲 - 試 験 終 了 時 の 油 温 度 約 6 5 ) に 関 す る 1 0 0 k m 当 たり の 燃 料 消 費 量 ( L ) 、 及 び 全 て の サ イ ク ル か ら 平 均 化 さ れ た N E D C ( 新 欧 州 ド ラ イ ビ ン グ サ イ ク ル ) に 関 す る 同 様 に 1 0 0 k m 当 たり の 燃 料 消 費 量 ( L ) 。 N E D C の 速 度 プ ロ フ ァ イ ル を 図 1 に 示 す。

【 0 1 6 4 】

燃 料 消 費 量 測 定 を 、 ギ ャ ー オ イ ル 配 合 物 E 1 、 E 4 及 び C E 6 を 用 い て 行 っ た 。 結 果 を 第 8 表 に 示 す。

【 0 1 6 5 】

【 表 1 1 】

10

第8表：

測定サイクルに応じた、100km当りのギヤーオイル配合物E1、E4及びCE6の燃料消費量 (L)

測定サイクル	対照1	E1	E4	CE6	対照2	%変位 対照
ECE 1+2		12,73	12,83	12,87		
ECE 3+4		10,21	10,19	10,29		
EUDC		6,82	6,78	6,88		
NEDC	8,57	8,53	8,52	8,62	8,54	0,35

20

【 0 1 6 6 】

本 発 明 に よ る ギ ャ ー オ イ ル 配 合 物 を 用 い た 場 合 、 比 較 配 合 物 C E 6 を 用 い た 場 合 よ り も 低 い 燃 料 消 費 量 が 達 成 さ れ る こ と が 判 明 し た 。 比 較 ギ ャ ー オ イ ル 配 合 物 C E 6 に 対 す る 本 発 明 に よ る ギ ャ ー オ イ ル 配 合 物 の 燃 料 節 約 の パ ー セ ン テ ー ジ を 第 9 表 に 示 す 。 こ こ で 、 燃 料 節 約 が 認 め ら れ る の が コ ー ル ド ス タ ー ト 段 階 ( E C E 1 + 2 ) に と ど ま ら な い こ と が 特 徴 的 で あ る 。 ギ ャ ー オ イ ル が 運 転 に よ っ て 明 ら か に 加 熱 さ れ て い る サ イ ク ル ( 特 に E U D C ) に お い て も 依 然 と し て 、 本 発 明 に よ る 配 合 物 に 関 し て 明 ら か な 利 点 が 認 め ら れ る こ と が 明 ら か で あ る 。

30

【 0 1 6 7 】

こ う し た 効 果 は 、 高 め ら れ た 粘 度 指 数 に よ っ て の み で は 説 明 が つ か な い 。 何 故 な ら ば 、 潤 滑 剤 E 1 、 E 4 及 び C E 6 は 各 々 同 一 の K V 1 0 0 に 調 整 さ れ て お り 、 従 っ て 、 潤 滑 剤 の 粘 度 は 比 較 的 高 い 運 転 温 度 に お い て よ り 一 層 同 等 に な っ て い る た め で あ る 。

【 0 1 6 8 】

【 表 1 2 】

第9表：

測定サイクルに応じた、比較ギヤーオイル配合物CE6に対する

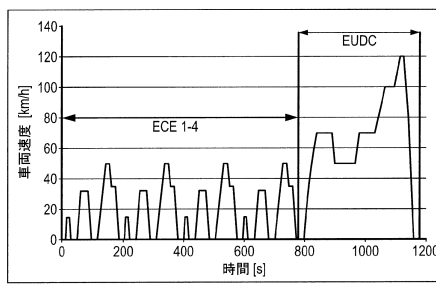
本発明によるギヤーオイル配合物の燃料節約のパーセンテージ

40

ギヤーオイル配合物	E1	E4
ECE 1+2	1,09	0,31
ECE 3+4	0,78	0,97
EUDC	0,87	1,45
NEDC	1,04	1,16

## 【図 1】

新欧州ドライビングサイクル



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 1 0 N 30/06 (2006.01) C 1 0 N 30:06  
C 1 0 N 40/04 (2006.01) C 1 0 N 40:04

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(72)発明者 ボリス アイゼンベアク

ドイツ連邦共和国 ヘッペンハイム アム プファルツバッハ 79 ツェー

(72)発明者 トアステン シュテアー

ドイツ連邦共和国 フランクフルト ファレンティン - ゼンガー - シュトラッセ 29

審査官 中野 孝一

(56)参考文献 特表2012-520359(JP,A)

特表2012-529550(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10M101/00-177/00