



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118742629 A

(43) 申请公布日 2024. 10. 01

(21) 申请号 202380023382.7

(22) 申请日 2023.03.03

(30) 优先权数据

2022-032865 2022.03.03 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/007952 2023.03.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/167307 JA 2023.09.07

(71) 申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 金谷浩贵 阿部昌太

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 焦成美

(51) Int. Cl.

C10M 169/04 (2006.01)

C10N 20/00 (2006.01)

C10N 20/02 (2006.01)

C10N 20/04 (2006.01)

C10N 30/00 (2006.01)

C10N 30/02 (2006.01)

C10N 40/00 (2006.01)

C10N 40/04 (2006.01)

C10M 101/02 (2006.01)

C10M 143/04 (2006.01)

权利要求书2页 说明书34页

(54) 发明名称

润滑油组合物

(57) 摘要

[课题]从电动车辆的省燃耗化・节能化的观点考虑,提供剪切稳定性及温度粘度特性优异并且具有高散热性能的润滑油组合物。[解决手段]润滑油组合物,其含有润滑油基油和乙烯摩尔含有率为30~70摩尔%、100℃动态粘度为10~5,000mm²/s、哈森色度为30以下、分子量分布为2.5以下并且B值为1.1以上的乙烯- α -烯烃共聚物,所述润滑油组合物的100℃动态粘度为4~10mm²/s,所述润滑油基油是由100℃动态粘度为2~6mm²/s、粘度指数为105以上并且倾点为-5℃以下的矿物油及/或100℃动态粘度为1~9mm²/s、粘度指数为110以上并且倾点为-30℃以下的合成油形成的,所述润滑油组合物用于电动车辆中的电动马达的冷却及齿轮的润滑。

1. 润滑油组合物,其含有润滑油基油和具有以下的 (C1) ~ (C5) 的特征的 (C) 乙烯- α -烯烃共聚物,所述润滑油基油是由具有以下的 (A1) ~ (A3) 的特征的 (A) 矿物油及/或具有以下的 (B1) ~ (B3) 的特征的 (B) 合成油形成的,所述润滑油组合物的100℃时的动态粘度为4 ~ 10mm²/s,所述润滑油组合物用于电动车辆中的电动马达的冷却及齿轮的润滑,

(A1) 100℃时的动态粘度为2 ~ 6mm²/s;

(A2) 粘度指数为105以上;

(A3) 倾点为-5℃以下;

(B1) 100℃时的动态粘度为1 ~ 9mm²/s;

(B2) 粘度指数为110以上;

(B3) 倾点为-30℃以下;

(C1) 乙烯摩尔含有率在30 ~ 70mol % 的范围内;

(C2) 100℃时的动态粘度为10 ~ 5,000mm²/s;

(C3) 哈森色度为30以下;

(C4) 在利用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定并按聚苯乙烯换算而得到的分子量中,分子量分布 (Mw/Mn) 为2.5以下;

(C5) 由下述式[1]表示的B值为1.1以上,

[数学式1]

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

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} 表示全部二元链中的乙烯- α -烯烃链的摩尔分率。

2. 如权利要求1所述的润滑油组合物,其中,所述 (C) 乙烯- α -烯烃共聚物具有以下的 (C6) ~ (C8) 中的任意1个以上的特征, (C6) 50℃时的热扩散率为 $8.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$;

(C7) 50℃、250V时的体积电阻率为 $1.0 \times 10^{15} \sim 1.0 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$;

(C8) 50℃时的相对介电常数为2.00 ~ 2.30。

3. 如权利要求1所述的润滑油组合物,其中,所述 (C) 乙烯- α -烯烃共聚物的乙烯摩尔含有率在40 ~ 60mol % 的范围内。

4. 如权利要求1所述的润滑油组合物,其中,所述 (C) 乙烯- α -烯烃共聚物的100℃时的动态粘度为20 ~ 2,500mm²/s。

5. 如权利要求1所述的润滑油组合物,其中,所述 (C) 乙烯- α -烯烃共聚物的 α -烯烃为丙烯。

6. 如权利要求1所述的润滑油组合物,其中,将所述润滑油基油与所述 (C) 乙烯- α -烯烃共聚物的合计量设为100质量%时的所述 (C) 乙烯- α -烯烃共聚物的含量为1 ~ 10质量%。

7. 如权利要求1 ~ 6中任一项所述的润滑油组合物,其中,所述电动车辆为电动汽车、插电式混合动力车、混合动力车或燃料电池车中的任一者。

8. 如权利要求1 ~ 6中任一项所述的润滑油组合物,其中,所述电动车辆中所配备的电动马达为轮内马达。

9. 如权利要求1~6中任一项所述的润滑油组合物,其中,所述电动车辆为电动轮椅或电动推车中的任一者。

10. 如权利要求1~6中任一项所述的润滑油组合物,其中,所述电动车辆为电动滑板或电动轮滑鞋中的任一者。

润滑油组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于电动车辆中的电动马达的冷却及齿轮的润滑的润滑油组合物。

背景技术

[0002] 近年来,从地球环境保护的观点考虑,强烈要求减少CO₂,因此,在汽车领域中致力于开发用于省燃耗化的技术。作为这样的省燃耗化中的主流技术,有电动车辆,例如可举出电动汽车、插电式混合动力车、混合动力车、燃料电池车,预测今后会迅速普及。电动车辆的特征是具备电动马达,一部分或全部利用电动马达来行驶。

[0003] 在具有变速器的电动车辆中,多采用将变速器与电动马达的润滑系统共有化了的装置用变速器,主要使用现有的自动变速器油(automatic transmission fluid,ATF)、无级变速器油(continuously variable transmission fluid,CVTF)作为润滑油组合物。在这些润滑油组合物中,为了赋予湿式离合器的摩擦控制、抑制金属彼此的磨损的特性(金属间的耐磨损性)而配合有多种添加剂,体积电阻率为 $10^7 \Omega \cdot \text{m}$ 左右。另外,还存在这些润滑油组合物的体积电阻率随着润滑油本身的劣化而大大降低这样的问题。因此,作为用于电动车辆的润滑油组合物,不仅要求金属间的耐磨损性优异,而且,为了在电动马达的绝缘性方面长期维持可靠性,还要求电绝缘性优异。此外,由于近年来的提高省燃耗性能的需求、变速器与电动马达的润滑系统的简单化的需求,对于润滑油组合物,逐渐要求现有的ATF、CVTF以上的低粘度化,而且要求动力传递效率的提高、小型轻量化,逐渐对变速器施加更高的负荷。因此,在要求绝缘性的同时,逐渐还要求高耐磨损性、润滑油组合物的剪切稳定性、耐热稳定性这样的耐久性能。

[0004] 因此,在例如专利文献1、专利文献2中,提出了包含特定的磷系化合物、特定的硫系化合物的润滑油组合物,除了润滑油组合物的耐磨损性、极压性能这样的润滑油性能之外,还对体积电阻率这样的电特性进行了论述。

[0005] 作为在电动车辆的轮的内侧进行驱动的马达,轮内马达正在作为动力传动系而搭载于电动汽车、燃料电池车等中。通过在车轮的轮中内置马达,从而驱动力被直接传递至轮,因此,特征是以以往的汽油发动机汽车那样使由齿轮、驱动轴等导致的能量损耗变小。能量损耗小的轮内马达是难以释放由变速器、马达产生的热的机构,因此要求更高的散热性。

[0006] 例如在专利文献3中,记载了轮内马达所使用的润滑油与ATF、CVTF相比为少量,因此,粘度容易由于受到苛刻的剪切而降低,存在特别重视润滑性能的倾向。在专利文献4中,轮内马达所使用的润滑油存在想要尽量延长蓄电池每1次充电的行驶距离这样的电动轮椅等的需求,提供了能够提高省燃耗性的轮内马达。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本专利第5771532号公报

[0010] 专利文献2:日本专利第5779376号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2007-284564号公报

[0012] 专利文献4:日本特开2012-244810号公报

发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 在近年来的电动车辆中,从省燃耗的观点考虑,为了小型、轻量化,开发了电动马达与从电动马达向驱动部传递动力的变速器或减速机构为一体的、所谓的壳体型系统,采用其的车辆逐渐增加,因此,对于润滑油,除了以往的润滑功能之外,还逐渐要求抑制电动马达的过度发热的冷却功能。因此,逐渐要求改善润滑油的电动马达冷却性能。

[0015] 在上述专利文献中,没有对发热性、散热性抑制这样的电动马达的冷却性能进行充分的讨论,在润滑油组合物的冷却性能方面仍存在改良的余地。

[0016] 鉴于这样的现有技术中的问题,本发明所要解决的课题在于提供一种润滑油组合物,从混合动力汽车、电动汽车等电车的省燃耗化・节能化的观点考虑,所述润滑油组合物的剪切稳定性极其优异,并且与包含相同的润滑油基油的现有润滑油相比,高温时的油膜保持性能与低温时的流动性这样的温度粘度特性以高水平均衡性良好地优异,并且,从电动马达的冷却的观点考虑,所述润滑油组合物具有高散热性能。

[0017] 用于解决课题的手段

[0018] 本申请的发明人为了开发具有优异性能的用于电动车辆中的电动马达的冷却及齿轮的润滑的润滑油组合物而进行了深入研究,结果发现,针对特定的润滑油基油而含有特定的乙烯- α -烯烃(共)聚合物并且满足特定条件的润滑油组合物能够解决上述课题,从而完成了本发明。具体而言,可举出以下的方式。

[0019] (1)

[0020] 润滑油组合物,其含有润滑油基油和具有以下的(C1)~(C5)的特征的(C)乙烯- α -烯烃共聚物,所述润滑油基油是由具有以下的(A1)~(A3)的特征的(A)矿物油及/或具有以下的(B1)~(B3)的特征的(B)合成油形成的,所述润滑油组合物的100℃时的动态粘度为4~10mm²/s,所述润滑油组合物用于电动车辆中的电动马达的冷却及齿轮的润滑。

[0021] (A1) 100℃时的动态粘度为2~6mm²/s

[0022] (A2) 粘度指数为105以上

[0023] (A3) 倾点为-5℃以下

[0024] (B1) 100℃时的动态粘度为1~9mm²/s

[0025] (B2) 粘度指数为110以上

[0026] (B3) 倾点为-30℃以下

[0027] (C1) 乙烯摩尔含有率在30~70mol%的范围内

[0028] (C2) 100℃时的动态粘度为10~5,000mm²/s

[0029] (C3) 哈森色度为30以下

[0030] (C4) 在利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定并按聚苯乙烯换算而得到的分子量中,分子量分布(Mw/Mn)为2.5以下

[0031] (C5) 由下述式[1]表示的B值为1.1以上

[0032] [数学式1]

$$[0033] \quad B = \frac{P_{OE}}{2 P_O \cdot P_E} \dots [1]$$

[0034] (式中, 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} 表示全部二元链中的乙烯- α -烯烃链的摩尔分率。)

[0035] (2)

[0036] 如上述(1)所述的润滑油组合物, 其中, 前述(C) 乙烯- α -烯烃共聚物具有以下的(C6) ~ (C8) 中的任意1个以上的特征。

[0037] (C6) 50℃时的热扩散率为 $8.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$

[0038] (C7) 50℃、250V时的体积电阻率为 $1.0 \times 10^{15} \sim 1.0 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$

[0039] (C8) 50℃时的相对介电常数为 2.00 ~ 2.30

[0040] (3)

[0041] 如上述(1)或(2)所述的润滑油组合物, 其中, 前述(C) 乙烯- α -烯烃共聚物的乙烯摩尔含有率在 40 ~ 60mol % 的范围内。

[0042] (4)

[0043] 如上述(1) ~ (3) 中任一项所述的润滑油组合物, 其中, 前述(C) 乙烯- α -烯烃共聚物的 100℃时的动态粘度为 $20 \sim 2,500 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。

[0044] (5)

[0045] 如上述(1) ~ (4) 中任一项所述的润滑油组合物, 其中, 前述(C) 乙烯- α -烯烃共聚物的 α -烯烃为丙烯。

[0046] (6)

[0047] 如上述(1) ~ (5) 中任一项所述的润滑油组合物, 其中, 将前述润滑油基油与前述(C) 乙烯- α -烯烃共聚物的合计量设为 100 质量 % 时的前述(C) 乙烯- α -烯烃共聚物的含量为 1 ~ 10 质量 %。

[0048] (7)

[0049] 如上述(1) ~ (6) 中任一项所述的润滑油组合物, 其中, 前述电动车辆为电动汽车、插电式混合动力车 (plug-in hybrid vehicle)、混合动力车 (hybrid vehicle)、燃料电池车 (fuel cell vehicle)。

[0050] (7a)

[0051] 如上述(7)所述的润滑油组合物, 其中, 前述电动车辆为混合动力车或电动汽车。

[0052] (8)

[0053] 如上述(1) ~ (6) 中任一项所述的润滑油组合物, 其中, 前述电动车辆中所配备的电动马达为轮内马达。

[0054] (9)

[0055] 如上述(1) ~ (6) 中任一项所述的润滑油组合物, 其中, 前述电动车辆为电动轮椅、电动推车 (electric cart)。

[0056] (10)

[0057] 如上述(1) ~ (6) 中任一项所述的润滑油组合物, 其中, 前述电动车辆为电动滑板、电动轮滑鞋 (electric roller skate)。

[0058] 发明效果

[0059] 本发明的润滑油组合物为下述润滑油组合物,其与包含相同的润滑油基油的现有润滑油相比,温度粘度特性极其优异、即高温时的油膜保持性与低温时的流动性这样的温度粘度特性以高水平均衡性良好地优异,并且剪切稳定性极其优异,能在长期的使用中维持润滑油性能,此外还具有高散热性能,因此,可以合适地应用于电动车辆中的电动马达的冷却及齿轮的润滑。

具体实施方式

[0060] 以下,对本发明涉及的用于电动车辆中的电动马达的冷却及齿轮的润滑的润滑油组合物(以下,也简称为“润滑油组合物”)进行详细说明。

[0061] [用于电动车辆中的电动马达的冷却及齿轮的润滑的润滑油组合物]

[0062] 本发明涉及的用于电动车辆中的电动马达的冷却及齿轮的润滑的润滑油组合物的特征在于,含有由(A)矿物油及/或(B)合成油形成的润滑油基油、和(C)乙烯- α -烯烃共聚物,100℃时的动态粘度在特定的范围内。

[0063] <(C) 乙烯- α -烯烃共聚物>

[0064] (C) 乙烯- α -烯烃共聚物具有以下(C1)~(C5)的特征。

[0065] (C1) 乙烯摩尔含有率在30~70mol%的范围内

[0066] (C) 乙烯- α -烯烃共聚物的乙烯摩尔含有率通常为30~70摩尔%,优选为40~60摩尔%,特别优选为45~58摩尔%。若乙烯摩尔含有率脱离该范围,则于低温产生晶体,低温粘度上升,润滑油组合物的省燃耗性恶化。

[0067] (C) 乙烯- α -烯烃共聚物的乙烯摩尔含有率可按照“高分子分析指南”(朝仓书店发行P163~170)中记载的方法,通过 ^{13}C -NMR进行测定。另外,也可以将利用该方法进行了求算的试样作为已知试样,使用傅里叶变换红外分光(FT-IR)进行测定。

[0068] (C2) 100℃时的动态粘度为10~5,000 mm^2/s

[0069] 该100℃时的动态粘度的值是利用JIS K2283中记载的方法测定时的值。(C) 乙烯- α -烯烃共聚物的100℃时的动态粘度为10~5,000 mm^2/s ,优选为20~4,000 mm^2/s ,更优选为25~3,500 mm^2/s ,进一步优选为30~3,000 mm^2/s ,特别优选为35~2,500 mm^2/s 。若(C) 乙烯- α -烯烃共聚物的100℃时的动态粘度高于上述范围,则润滑油组合物的剪切稳定性降低,省燃耗性恶化。若低于上述范围,则低温流动性恶化,在低温环境下的启动时燃耗显著恶化。

[0070] (C3) 哈森色度为30以下

[0071] 该哈森色度的值是利用JIS K0071中记载的方法测定时的值。(C) 乙烯- α -烯烃共聚物的哈森色度为30以下,优选为0~30,更优选为0~25,进一步优选为0~20。所谓(C) 乙烯- α -烯烃共聚物的哈森色度超出该范围,意味着在(C) 乙烯- α -烯烃共聚物的分子中过多地存在含氧官能团,得到的润滑油组合物的耐热性、电绝缘性恶化。

[0072] (C4) 分子量分布为2.5以下

[0073] 对于(C) 乙烯- α -烯烃共聚物的分子量分布而言,利用凝胶渗透色谱法(GPC),按照后述的方法进行测定,以通过按标准聚苯乙烯换算而得到的重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)之比(M_w/M_n)的形式算出。该 M_w/M_n 为2.5以下,优选为1.0~2.5,更优选为1.0~2.3,进一步优选为1.0~2.2。所谓分子量分布超出该范围,是指包含较多的低分子量成分、高分子

量成分,在包含较多的低分子量成分的情况下,易挥发成分增加,润滑油组合中蒸发减量增大,并且增稠效果降低,在包含较多的高分子量成分的情况下,产生润滑油组合物的剪切稳定性・耐热稳定性的恶化。

[0074] (C5)B值为1.1以上

[0075] (C) 乙烯- α -烯烃共聚物的由下述式[1]表示的B值为1.1以上,优选为1.1~1.5,更优选为1.2~1.4。所谓B值超出该范围,表示(C) 乙烯- α -烯烃共聚物的乙烯、或 α -烯烃的交替聚合性降低,(C) 乙烯- α -烯烃共聚物在低温下发生结晶化,润滑油组合物的低温特性恶化,省燃耗性显著恶化。

[0076] [数学式2]

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

[0078] 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} 表示全部二元链中的乙烯- α -烯烃链的摩尔分率。

[0079] B值是表示共聚物中的共聚单体链分布的无规性的指标,对于上述式[1]中的 P_E 、 P_O 及 P_{OE} 而言,可以测定 ^{13}C -NMR波谱,基于J.C.Randall[Macromolecules,15,353(1982)]、J.Ray[Macromolecules,10,773(1977)]等的报道、“高分子分析指南”(朝仓书店发行P163~170)等已知文献而求出。上述B值越大,表示乙烯及 α -烯烃的链结构越少,乙烯及 α -烯烃的分布越一致,是组成分布窄的共聚物。其结果是,B值越大,则(C) 乙烯- α -烯烃共聚物的倾点越低,润滑油组合物显示出良好的低温粘度特性。B值的具体的测定条件如实施例记载的那样。

[0080] (C) 乙烯- α -烯烃共聚物优选还具有(C6)~(C8)中的至少1个特征。

[0081] (C6) 50℃时的热扩散率为 $8.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$

[0082] 对于该50℃时的热扩散率的值而言,通过分别求出热导率、比热、密度,从而可由下式表示。

[0083] [数学式3]

$$[0084] \quad \text{热扩散率} (\text{m}^2/\text{s}) = \frac{[\text{润滑油组合物的热导率}]}{[\text{润滑油组合物的比热}] \times [\text{润滑油组合物的密度}]}$$

[0085] 对于热导率而言,依照JIS R2616,于50℃的试验温度测定。对于比热而言,使用比热测定装置(例如,真空理工制比热测定装置SH-3000型),在空气气氛下,在30℃至80℃之间,在绝热条件下连续测定,采用50℃时的比热。对于密度而言,依照JIS K2249,于50℃测定。

[0086] 期望(C) 乙烯- α -烯烃共聚物的50℃时的热扩散率优选为 $8.5 \times 10^{-5} \sim 9.8 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$,更优选为 $8.8 \times 10^{-5} \sim 9.6 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$,进一步优选为 $9.0 \times 10^{-5} \sim 9.4 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ 。若(C) 乙烯- α -烯烃共聚物的50℃时的热扩散率为上述下限值以上,则可抑制马达的发热,润滑油组合物的耐热性及电绝缘性良好。

[0087] (C7) 50℃、250V时的体积电阻率为 $1.0 \times 10^{15} \sim 1.0 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$

[0088] 该50℃、250V时的体积电阻率的值是利用JIS C2101中记载的方法而在试验温度50℃、250V的条件下测定时的值。期望(C) 乙烯- α -烯烃共聚物的50℃、250V时的体积电阻率

为 $1.0 \times 10^{15} \sim 1.0 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$, 优选为 $2.0 \times 10^{15} \sim 9.0 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$, 更优选为 $3.0 \times 10^{15} \sim 8.0 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 。若 (C) 乙烯- α -烯烃共聚物的 50°C 、 250V 时的体积电阻率为上述下限值以上, 则润滑油组合物的电绝缘性高, 因此能够维持电动车辆的安全性。

[0089] (C8) 50°C 时的相对介电常数为 $2.00 \sim 2.30$

[0090] 该 50°C 时的相对介电常数的值是利用JIS C2138中记载的方法而在试验温度 50°C 的条件下测定时的值。期望 (C) 乙烯- α -烯烃共聚物的 50°C 时的相对介电常数为 $2.00 \sim 2.30$, 优选为 $2.00 \sim 2.27$, 更优选为 $2.00 \sim 2.25$ 。若 (C) 乙烯- α -烯烃共聚物的 50°C 时的相对介电常数为上述上限值以下, 则润滑油组合物的电绝缘性高, 因此能够维持电动车辆的安全性。

[0091] (C) 乙烯- α -烯烃共聚物更优选还具有 (C9)、(C10) 中的至少1个特征。

[0092] (C9) 重均分子量为 $1,000 \sim 30,000$

[0093] 对于 (C) 乙烯- α -烯烃共聚物的重均分子量 (M_w) 而言, 利用凝胶渗透色谱法 (GPC), 按照后述的方法进行测定, 通过按标准聚苯乙烯换算而得到。该重均分子量 (M_w) 优选为 $1,200 \sim 25,000$, 更优选为 $1,400 \sim 20,000$, 进一步优选为 $1,500 \sim 16,000$ 。若 (C) 乙烯- α -烯烃共聚物的重均分子量 (M_w) 为 $1,000$ 以上, 则易挥发成分少, 因此润滑油组合物中蒸发减量少, 并且增稠效果、温度粘度特性优异, 若为 $30,000$ 以下, 则润滑油组合物的倾点低, 剪切稳定性、耐热性优异。

[0094] (C10) 观测不到熔点

[0095] 对于 (C) 乙烯- α -烯烃共聚物而言, 优选在差示扫描量热测定 (DSC) 中观测不到熔点。此处, 所谓观测不到熔点 (T_m), 是指实质上测量不到通过差示扫描量热测定 (DSC) 进行测定的熔融热 (ΔH) (单位: J/g)。所谓实质上测量不到熔融热 (ΔH), 是指: 在差示扫描量热测定 (DSC) 中观测不到峰, 或者观测到的熔融热为 1J/g 以下。对于 (C) 乙烯- α -烯烃共聚物的熔点 (T_m) 及熔融热 (ΔH) 而言, 可进行差示扫描量热测定 (DSC), 在冷却至 -100°C 后以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度升温至 150°C 时, 参考JIS K7121对DSC曲线进行分析而求出。若观测不到熔点, 则不会于低温产生结晶成分, 因此可抑制低温粘度的上升, 润滑油组合物的低温粘度特性优异。

[0096] 作为 (C) 乙烯- α -烯烃共聚物中使用的 α -烯烃, 可以例示丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯、乙烯基环己烷等碳原子数 $3 \sim 20$ 的直链状或支链状的 α -烯烃。作为 α -烯烃, 优选为碳原子数 $3 \sim 10$ 的直链状或支链状的 α -烯烃, 更优选为丙烯、1-丁烯、1-己烯及1-辛烯, 从使用了所得到的共聚物的润滑油的剪切稳定性的方面考虑, 最优选为丙烯。这些 α -烯烃可以单独使用1种, 或者组合使用2种以上。

[0097] 另外, 也可以使选自含极性基团的单体、芳香族乙烯基化合物、及环状烯烃中的至少1种其他单体在反应体系中共存而进行聚合。相对于乙烯及碳原子数为 $3 \sim 20$ 的 α -烯烃的合计100质量份而言, 可以以例如20质量份以下、优选为10质量份以下的量使用其他单体。

[0098] 作为含极性基团的单体, 可以例示丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸酐等 α, β -不饱和羧酸类、及它们的钠盐等金属盐类、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等 α, β -不饱和羧酸酯类、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯基酯类、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等不饱和缩水甘油基类等。

[0099] 作为芳香族乙烯基化合物,可以例示苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、邻,对-二甲基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、乙烯基苯甲酸、乙烯基苯甲酸甲酯、乙酸乙烯基苄酯、羟基苯乙烯、对氯苯乙烯、二乙烯基苯、 α -甲基苯乙烯、烯丙基苯等。

[0100] 作为环状烯烃,可以例示环戊烯、环庚烯、降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、四环十二碳烯等碳原子数为3~30、优选为3~20的环状烯烃类。

[0101] (C) 乙烯- α -烯烃共聚物中使用的单体的来源没有特别限制,例如,可以使用来自化石燃料的单体或来自生物质的单体,可以单独使用这些单体中的1种,也可以并用2种以上。换言之,(C) 乙烯- α -烯烃共聚物可以仅由来自化石燃料的单体构成,可以仅由来自生物质的单体构成,也可以并用来自化石燃料的单体及来自生物质的单体。所谓化石燃料,是石油、煤、天然气、页岩气或它们的组合。所谓生物质,是包括菌类、酵母、藻类及细菌类的植物来源或动物来源等的所有可再生的天然原料及其残渣。

[0102] 本发明中的(C) 乙烯- α -烯烃共聚物的制造方法没有特别限定,可举出日本特公平2-1163号公报、日本特公平2-7998号公报中记载的那样的利用包含钒化合物和有机铝化合物的钒系催化剂的方法。另外,作为以高聚合活性制造共聚物的方法,可以采用日本特开昭61-221207号公报、日本特公平7-121969号公报、日本专利第2796376号公报中记载的那样的使用包含二茂锆等茂金属化合物和有机铝氧化合物(铝氧烷)的催化剂体系的方法等。该方法能够减少得到的共聚物的氯含量、及丙烯的2,1-插入,因此是更优选的。在利用钒系催化剂的方法中,相较于使用茂金属系催化剂的方法,使用更多的氯化合物作为助催化剂,因此,有可能在得到的(C) 乙烯- α -烯烃共聚物中残存微量的氯。

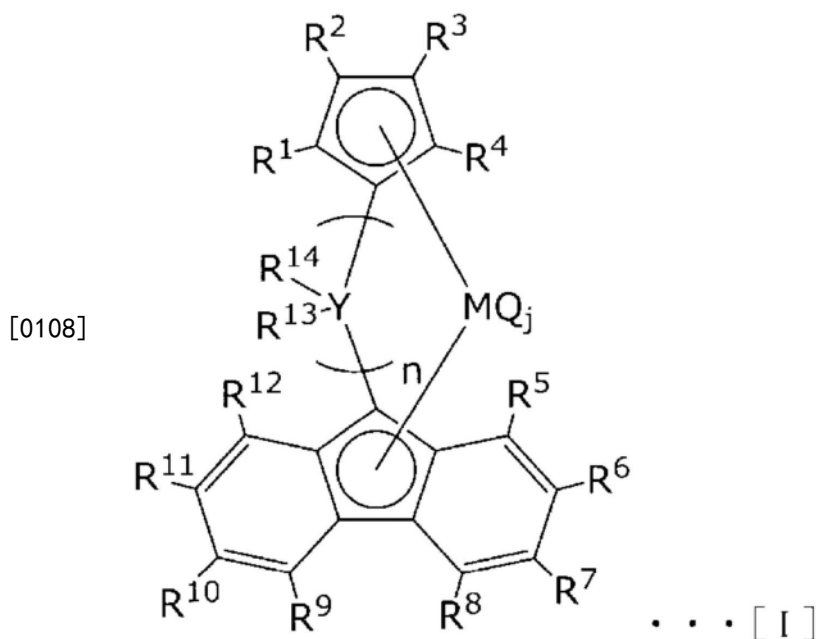
[0103] 另一方面,在使用茂金属系催化剂的方法中,实质上不残存氯,因此无需考虑机械等中的金属部分的腐蚀的可能性。氯含量优选为100ppm以下,更优选为50ppm以下,进一步优选为20ppm以下,特别优选为5ppm以下。氯含量可以利用各种已知的方法进行定量。本发明中的具体的测定方法如实施例记载的那样。

[0104] 另外,丙烯的2,1-插入减少能使共聚物分子内的乙烯链进一步减少,能够抑制乙烯的分子内结晶性,因此能够提高润滑油组合物的粘度温度特性、低温粘度特性。

[0105] 尤其是通过利用以下这样的方法,可得到在分子量控制、分子量分布、非晶性、B值的方面具有良好的性能均衡性的(C) 乙烯- α -烯烃共聚物。

[0106] 前述(C) 乙烯- α -烯烃共聚物可以通过下述方式制造:在包含下述通式[I]表示的桥连茂金属化合物(a)以及至少1种化合物(b)的烯烃聚合催化剂的存在下,使乙烯与碳原子数为3~20的 α -烯烃进行共聚,所述至少1种化合物(b)选自由有机金属化合物(b-1)、有机铝氧化合物(b-2)及与前述桥连茂金属化合物(a)反应而形成离子对的化合物(b-3)组成的组。

[0107] [化学式1]



[0109] <桥连茂金属化合物>

[0110] 桥连茂金属化合物(a)由上述式[I]表示。以下对式[I]中的Y、M、 $R^1 \sim R^{14}$ 、Q、n及j进行说明。

[0111] (Y、M、 $R^1 \sim R^{14}$ 、Q、n及j)

[0112] Y为第14族原子,例如,可举出碳原子、硅原子、锗原子及锡原子,优选为碳原子或硅原子,更优选为碳原子。

[0113] M为钛原子、锆原子或铪原子,优选为锆原子。

[0114] $R^1 \sim R^{12}$ 为选自由氢原子、碳原子数1~20的烷基、含硅基团、含氮基团、含氧基团、卤素原子及含卤素基团组成的组中的原子或取代基,各自可以相同也可以不同。另外,从 R^1 至 R^{12} 的相邻的取代基可以彼此键合而形成环,也可以不彼此键合。

[0115] 此处,作为碳原子数1~20的烷基,可例示碳原子数1~20的烷基、碳原子数3~20的环状饱和烷基、碳原子数2~20的链状不饱和烷基、碳原子数3~20的环状不饱和烷基、碳原子数1~20的亚烷基、碳原子数6~20的亚芳基等。

[0116] 作为碳原子数1~20的烷基,可例示作为直链状饱和烷基的甲基、乙基、正丙基、烯丙基(allyl)基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等;作为支链状饱和烷基的异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、叔戊基、新戊基、3-甲基戊基、1,1-二乙基丙基、1,1-二甲基丁基、1-甲基-1-丙基丁基、1,1-丙基丁基、1,1-二甲基-2-甲基丙基、1-甲基-1-异丙基-2-甲基丙基、环丙基甲基等。烷基的碳原子数优选为1~6。

[0117] 作为碳原子数3~20的环状饱和烷基,可例示作为环状饱和烷基的环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、降冰片烯基、1-金刚烷基、2-金刚烷基等;作为环状饱和烷基的氢原子被碳原子数1~17的烷基取代而成的基团的3-甲基环戊基、3-甲基环己基、4-甲基环己基、4-环己基环己基、4-苯基环己基等。环状饱和烷基的碳原子数优选为5~11。

[0118] 作为碳原子数2~20的链状不饱和烷基,可例示作为烯基的乙烯基(vinyl group)、1-丙烯基、2-丙烯基(烯丙基)、1-甲基乙烯基(异丙烯基)等;作为炔基的乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基(炔丙基)等。链状不饱和烷基的碳原子数优选为2~4。

[0119] 作为碳原子数3~20的环状不饱和烃基,可例示作为环状不饱和烃基的环戊二烯基、降冰片基、苯基、萘基、茚基、薹基、菲基、蒽基等;作为环状不饱和烃基的氢原子被碳原子数1~15的烃基取代而成的基团的3-甲基苯基(间甲苯基)、4-甲基苯基(对甲苯基)、4-乙基苯基、4-叔丁基苯基、4-环己基苯基、联苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基(均三甲苯基)等;作为直链状烃基或支链状饱和烃基的氢原子被碳原子数3~19的环状饱和烃基或环状不饱和烃基取代而成的基团的苣基、枯基等。环状不饱和烃基的碳原子数优选为6~10。

[0120] 作为碳原子数1~20的亚烷基,可例示亚甲基、亚乙基、二甲基亚甲基(异亚丙基)、乙基亚甲基、甲基亚乙基、亚正丙基等。亚烷基的碳原子数优选为1~6。

[0121] 作为碳原子数6~20的亚芳基,可例示邻亚苯基、间亚苯基、对亚苯基、4,4'-亚联苯基等。亚芳基的碳原子数优选为6~12。

[0122] 作为含硅基团,可例示作为碳原子数1~20的烃基中的碳原子被替换为硅原子而成的基团的三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基等烷基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基、甲基二苯基甲硅烷基、叔丁基二苯基甲硅烷基等芳基甲硅烷基、五甲基乙硅烷基、三甲基甲硅烷基甲基等。烷基甲硅烷基的碳原子数优选为1~10,芳基甲硅烷基的碳原子数优选为6~18。

[0123] 作为含氮基团,可例示:氨基;作为上述的碳原子数1~20的烃基或含硅基团中的=CH-结构单元被替换为氮原子而成的基团、-CH₂-结构单元被替换为键合有碳原子数1~20的烃基的氮原子而成的基团、或-CH₃结构单元被替换为键合有碳原子数1~20的烃基的氮原子或腈基而成的基团的二甲基氨基、二乙基氨基、N-吗啉基、二甲基氨基甲基、氰基、吡咯烷基、哌啶基、吡啶基等N-吗啉基及硝基等。作为含氮基团,优选为二甲基氨基、N-吗啉基。

[0124] 作为含氧基团,可例示:羟基;作为上述的碳原子数1~20的烃基、含硅基团或含氮基团中的-CH₂-结构单元被替换为氧原子或羰基而成的基团、或-CH₃结构单元被替换为键合有碳原子数1~20的烃基的氧原子而成的基团的甲氧基、乙氧基、叔丁氧基、苯氧基、三甲基甲硅烷氧基、甲氧基乙氧基、羟基甲基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、叔丁氧基甲基、1-羟基乙基、1-甲氧基乙基、1-乙氧基乙基、2-羟基乙基、2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、2-氧杂亚正丁基、2-氧杂亚正戊基、3-氧杂亚正戊基、醛基、乙酰基、丙酰基、苯甲酰基、三甲基甲硅烷基羰基、氨基甲酰基、甲基氨基羰基、羧基、甲氧基羰基、羧甲基、乙氧基羧甲基、氨基甲酰基甲基、呋喃基、吡喃基等。作为含氧基团,优选为甲氧基。

[0125] 作为卤素原子,可例示作为第17族元素的氟、氯、溴、碘等。作为含卤素基团,可例示作为上述的碳原子数1~20的烃基、含硅基团、含氮基团或含氧基团中的氢原子被卤素原子取代而成的基团的三氟甲基、三溴甲基、五氟乙基、五氟苯基等。

[0126] Q是从卤素原子、碳原子数1~20的烃基、阴离子配体及能利用孤对电子配位的中性配体中以相同的或不同的组合的方式选择的。卤素原子及碳原子数1~20的烃基的详情如上所述。Q为卤素原子的情况下,优选为氯原子。Q为碳原子数1~20的烃基的情况下,该烃基的碳原子数优选为1~7。

[0127] 作为阴离子配体,可以例示甲氧基、叔丁氧基、苯氧基等烷氧基、乙酸根、苯甲酸根等羧酸根基团、甲磺酸根、甲苯磺酸根等磺酸根基团等。

[0128] 作为能利用孤对电子配位的中性配体,可以例示三甲基膦、三乙基膦、三苯基膦、二苯基甲基膦等有机磷化合物、四氢呋喃、乙醚、二氧杂环己烷、1,2-二甲氧基乙烷等醚化合物等。

[0129] j为1~4的整数,优选为2。

[0130] n为1~4的整数,优选为1或2,进一步优选为1。

[0131] R^{13} 及 R^{14} 为选自氢原子、碳原子数1~20的烷基、芳基、取代芳基、含硅基团、含氮基团、含氧基团、卤素原子及含卤素基团组成的组中的原子或取代基,各自可以相同也可以不同。另外, R^{13} 及 R^{14} 可以彼此键合而形成环,也可以不彼此键合。

[0132] 关于碳原子数1~20的烷基、含硅基团、含氮基团、含氧基团、卤素原子及含卤素基团的详情,如上文所述。

[0133] 作为芳基,与前述的碳原子数3~20的环状不饱和烷基的例子有一部分重复,可例示作为由芳香族化合物衍生的取代基的苯基、1-萘基、2-萘基、蒎基、菲基、并四苯基、蒽基、芘基、茚基、萹基、吡咯基、吡啶基、呋喃基、噻吩基等。作为芳基,优选为苯基或2-萘基。

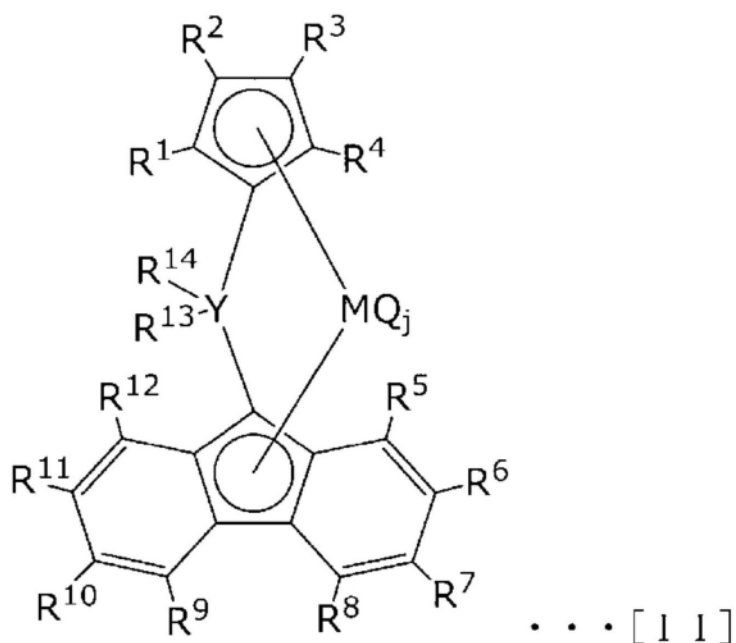
[0134] 作为前述芳香族化合物,可例示作为芳香族烃及杂环式芳香族化合物的苯、萘、蒎、菲、并四苯、蒽、芘、茚、萹、吡咯、吡啶、呋喃、噻吩等。

[0135] 作为取代芳基,与前述的碳原子数3~20的环状不饱和烷基的例子有一部分重复,可举出前述芳基所具有的1个以上的氢原子被选自碳原子数1~20的烷基、芳基、含硅基团、含氮基团、含氧基团、卤素原子及含卤素基团组成的组中的至少1种取代基取代而成的基团,具体而言,可例示3-甲基苯基(间甲苯基)、4-甲基苯基(对甲苯基)、3-乙基苯基、4-乙基苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、联苯基、4-(三甲基甲硅烷基)苯基、4-氨基苯基、4-(二甲基氨基)苯基、4-(二乙基氨基)苯基、4-吗啉基苯基、4-甲氧基苯基、4-乙氧基苯基、4-苯氧基苯基、3,4-二甲氧基苯基、3,5-二甲氧基苯基、3-甲基-4-甲氧基苯基、3,5-二甲基-4-甲氧基苯基、3-(三氟甲基)苯基、4-(三氟甲基)苯基、3-氯苯基、4-氯苯基、3-氟苯基、4-氟苯基、5-甲基萘基、2-(6-甲基)吡啶基等。

[0136] 上述式[I]表示的桥连茂金属化合物(a)中,n优选为1。这样的桥连茂金属化合物(以下也称为“桥连茂金属化合物(a-1)”)由下述通式[II]表示。

[0137] [化学式2]

[0138]



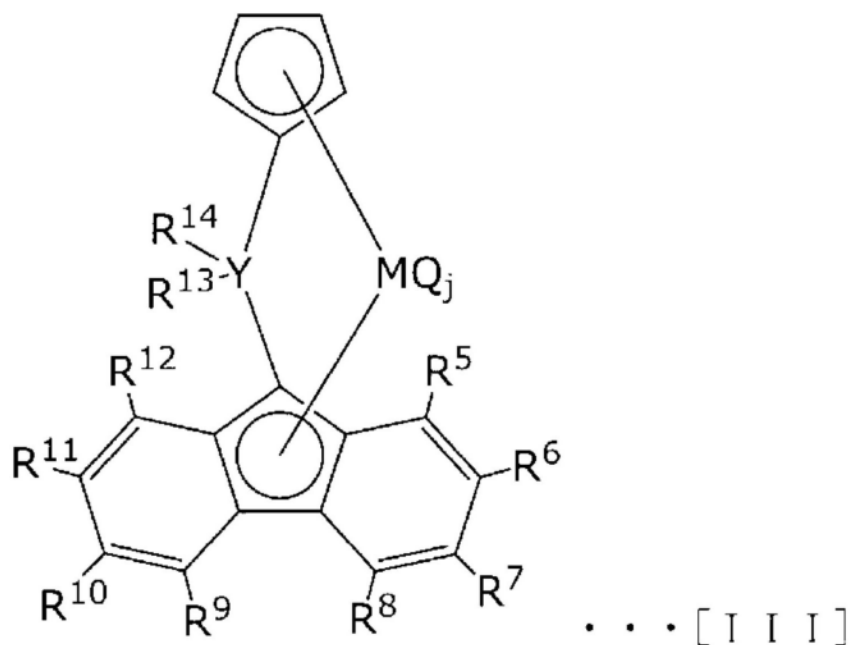
[0139] 式[II]中, Y、M、 $R^1 \sim R^{14}$ 、Q及j的定义等如上所述。

[0140] 桥连茂金属化合物(a-1)与上述式[I]中的n为2~4的整数的化合物相比,制造工序得以简化,制造成本得以降低,由此,通过使用该桥连茂金属化合物(a-1),可获得(C)乙烯- α -烯烃共聚物的制造成本得以降低这样的优点。

[0141] 上述式[II]表示的桥连茂金属化合物(a-1)中,优选 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 全部为氢。这样的桥连茂金属化合物(以下也称为“桥连茂金属化合物(a-2)”)由下述通式[III]表示。

[0142] [化学式3]

[0143]



[0144] 式[III]中, Y、M、 $R^5 \sim R^{14}$ 、Q及j的定义等如上所述。

[0145] 桥连茂金属化合物(a-2)与上述式[I]中的 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中的任意一个以上被氢原子以外的取代基取代而成的化合物相比,制造工序得以简化,制造成本得以降低,由此,通过使用该桥连茂金属化合物(a-2),可获得(C)乙烯- α -烯烃共聚物的制造成本得以降低这

样的优点。另外,虽然已知通常进行高温聚合会导致(C)乙烯- α -烯烃共聚物的无规性降低,但在包含该桥连茂金属化合物(a-2)的烯烃聚合催化剂的存在下使乙烯与选自碳原子数3~20的 α -烯烃中的1种以上单体进行共聚的情况下,还可获得如下优点:即使是高温聚合,得到的(C)乙烯- α -烯烃共聚物的无规性也高。

[0146] 上述式[III]表示的桥连茂金属化合物(a-2)中,优选 R^{13} 及 R^{14} 中的任一者为芳基或取代芳基。这样的桥连茂金属化合物(a-3)与 R^{13} 及 R^{14} 均为除芳基及取代芳基以外的取代基的情况相比,可获得生成的(C)乙烯- α -烯烃共聚物中的双键量少这样的优点。

[0147] 桥连茂金属化合物(a-3)中,进一步优选 R^{13} 及 R^{14} 中的任一者为芳基或取代芳基、另一者为碳原子数1~20的烷基,特别优选 R^{13} 及 R^{14} 中的任一者为芳基或取代芳基、另一者为甲基。这样的桥连茂金属化合物(以下也称为“桥连茂金属化合物(a-4)”)与 R^{13} 及 R^{14} 均为芳基或取代芳基的情况相比,生成的(C)乙烯- α -烯烃共聚物中的双键量与聚合活性的均衡性优异,通过使用该桥连茂金属化合物,可获得(C)乙烯- α -烯烃共聚物的制造成本得以降低这样的优点。

[0148] 在某一恒定的聚合器内总压力及温度的条件下实施聚合的情况下,产生如下问题:由导入氢而导致的氢分压的上升引起作为聚合单体的烯烃的分压降低,尤其是在氢分压高的区域,使聚合速度降低。聚合反应器的在其设计上被允许的内部总压力受到限制,因此,尤其是在制造低分子量的烯烃聚合物时,若需要过度地导入氢,则烯烃分压显著降低,因而聚合活性有时降低。然而,使用桥连茂金属化合物(a-4)制造本发明中的(C)乙烯- α -烯烃共聚物的情况下,与使用上述桥连茂金属化合物(a-3)的情况相比,可获得如下优点:导入至聚合反应器中的氢量得以降低,聚合活性提高,(C)乙烯- α -烯烃共聚物的制造成本得以降低。

[0149] 上述桥连茂金属化合物(a-4)中, R^6 及 R^{11} 优选为可与相邻的取代基彼此键合而形成环的、碳原子数1~20的烷基或碳原子数1~20的亚烷基。这样的桥连茂金属化合物(以下也称为“桥连茂金属化合物(a-5)”)与 R^6 及 R^{11} 被除碳原子数1~20的烷基或碳原子数1~20的亚烷基以外的取代基取代而成的化合物相比,制造工序得以简化,制造成本得以降低,由此,通过使用该桥连茂金属化合物(a-5),可获得(C)乙烯- α -烯烃共聚物的制造成本得以降低这样的优点。

[0150] 上述通式[I]表示的桥连茂金属化合物(a)、上述通式[II]表示的桥连茂金属化合物(a-1)、上述通式[III]表示的桥连茂金属化合物(a-2)、以及上述桥连茂金属化合物(a-3)、(a-4)及(a-5)中,M进一步优选为锆原子。在包含M为锆原子的上述桥连茂金属化合物的烯烃聚合催化剂的存在下使乙烯与选自碳原子数3~20的 α -烯烃中的1种以上单体进行共聚的情况下,与M为钛原子或铪原子的情况相比,可获得聚合活性高、(C)乙烯- α -烯烃共聚物的制造成本得以降低这样的优点。

[0151] 作为这样的桥连茂金属化合物(a),可举出:

[0152] [二甲基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -苄基)]二氯化锆、[二甲基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基苄基)]二氯化锆、[二甲基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -3,6-二叔丁基苄基)]二氯化锆、[二甲基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -八甲基八氢二苯并苄基)]二氯化锆、[二甲基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -四甲基八氢二苯并苄基)]二氯化锆、

[0153] [亚环己基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -苄基)]二氯化锆、[亚环己基(η^5 -环戊二烯基)

(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[亚环己基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[亚环己基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -八甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆、[亚环己基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -四甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆、

[0154] [二苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -芴基)]二氯化锆、[二苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[二苯基亚甲基(η^5 -2-甲基-4-叔丁基环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[二苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[二苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -八甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆、[二苯基亚甲基(η^5 -(2-甲基-4-异丙基环戊二烯基))(η^5 -八甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆、[二苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -四甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆、

[0155] [甲基苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -芴基)]二氯化锆、[甲基苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[甲基苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[甲基苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -八甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆、[甲基苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -四甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆、

[0156] [甲基(3-甲基苯基)亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -芴基)]二氯化锆、[甲基(3-甲基苯基)亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[甲基(3-甲基苯基)亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[甲基(3-甲基苯基)亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -八甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆、[甲基(3-甲基苯基)亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -四甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆、

[0157] [二苯基亚甲硅基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -芴基)]二氯化锆、[二苯基亚甲硅基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[二苯基亚甲硅基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[二苯基亚甲硅基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -八甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆、[二苯基亚甲硅基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -四甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆、

[0158] [双(3-甲基苯基)亚甲硅基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -芴基)]二氯化锆、[双(3-甲基苯基)亚甲硅基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[双(3-甲基苯基)亚甲硅基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[双(3-甲基苯基)亚甲硅基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -八甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆、[双(3-甲基苯基)亚甲硅基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -四甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆、

[0159] [二环己基亚甲硅基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -芴基)]二氯化锆、[二环己基亚甲硅基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[二环己基亚甲硅基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[二环己基亚甲硅基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -八甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆、[二环己基亚甲硅基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -四甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆、

[0160] [亚乙基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -芴基)]二氯化锆、[亚乙基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[亚乙基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -3,6-二叔丁基芴基)]二氯化锆、[亚乙基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -八甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆、[亚乙基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -四甲基八氢二苯并芴基)]二氯化锆等。

[0161] 可例示将这些化合物的锆原子替换为铪原子而得到的化合物或将氯配体替换为甲基而得到的化合物等,但桥连茂金属化合物(a)不限于这些示例。需要说明的是,分别地,作为所例示的桥连茂金属化合物(a)的构成部分的 η^5 -四甲基八氢二苯并芴基表示4,4,7,

7-四甲基-(5a,5b,11a,12,12a- η^5)-1,2,3,4,7,8,9,10-八氢二苯并[b,H]芴基, η^5 -八甲基八氢二苯并芴基表示1,1,4,4,7,7,10,10-八甲基-(5a,5b,11a,12,12a- η^5)-1,2,3,4,7,8,9,10-八氢二苯并[b,H]芴基。

[0162] <化合物(b)>

[0163] 前述烯烃聚合催化剂包含上述的桥连茂金属化合物(a)以及选自由有机金属化合物(b-1)、有机铝氧化合物(b-2)及与桥连茂金属化合物(a)反应而形成离子对的化合物(b-3)组成的组中的至少1种化合物(b)。

[0164] 作为有机金属化合物(b-1),具体而言,可使用下述这样的元素周期表第1、2族及第12、13族的有机金属化合物。

[0165] (b-1a)通式 $R_m^a Al(OR^b)_n H_p X_q$ 表示的有机铝化合物。(式中, R^a 及 R^b 彼此可以相同,也可以不同,表示碳原子数1~15、优选为1~4的烃基,X表示卤素原子,m为 $0 < m \leq 3$ 的数,n为 $0 \leq n < 3$ 的数,p为 $0 \leq p < 3$ 的数,q为 $0 \leq q < 3$ 的数,并且 $m+n+p+q=3$)

[0166] 作为这样的化合物,可以例示:

[0167] 三甲基铝、三乙基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝等三正烷基铝、

[0168] 三异丙基铝、三异丁基铝、三仲丁基铝、三叔丁基铝、三-2-甲基丁基铝、三-3-甲基己基铝、三-2-乙基己基铝等三支链状烷基铝、

[0169] 三环己基铝、三环辛基铝等三环烷基铝、

[0170] 三苯基铝、三(4-甲基苯基)铝等三芳基铝、

[0171] 二异丙基氢化铝、二异丁基氢化铝等二烷基氢化铝、

[0172] 通式 $(i-C_4H_9)_x Al(C_5H_{10})_z$ (式中,x、y、z为正数, $z \leq 2x$)表示的异戊二烯基铝等链烯基铝、

[0173] 异丁基甲醇铝、异丁基乙醇铝等烷基烷醇铝、

[0174] 二甲基甲醇铝、二乙基乙醇铝、二丁基丁醇铝等二烷基烷醇铝、乙基倍半乙醇铝、丁基倍半丁醇铝等烷基倍半烷醇铝、

[0175] 具有通式 $R_{2.5}^a Al(OR^b)_{0.5}$ 等表示的平均组成的被部分烷氧基化的烷基铝、二乙基苯酚铝、二乙基(2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚)铝等烷基芳氧基铝、

[0176] 二甲基氯化铝、二乙基氯化铝、二丁基氯化铝、二乙基溴化铝、二异丁基氯化铝等二烷基卤化铝、

[0177] 乙基倍半氯化铝、丁基倍半氯化铝、乙基倍半溴化铝等烷基倍半卤化铝、

[0178] 乙基二氯化铝等烷基二卤化铝等被部分卤化的烷基铝、

[0179] 二乙基氢化铝、二丁基氢化铝等二烷基氢化铝、

[0180] 乙基二氢化铝、丙基二氢化铝等烷基二氢化铝及其他的被部分氢化的烷基铝、

[0181] 乙基乙氧基氯化铝、丁基丁氧基氯化铝、乙基乙氧基溴化铝等被部分烷氧基化及卤化的烷基铝等。

[0182] 另外,也可以使用与上述通式 $R_m^a Al(OR^b)_n H_p X_q$ 表示的化合物类似的化合物,例如可以举出2个以上的铝化合物介由氮原子键合而成的有机铝化合物。作为这样的化合物,具体而言,可以举出 $(C_2H_5)_2 AlN(C_2H_5) Al(C_2H_5)_2$ 等。

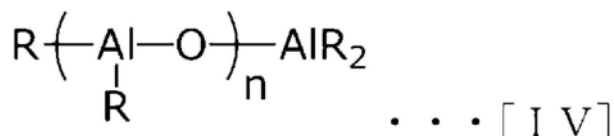
[0183] (b-1b)通式 $M^2 AlR^a_4$ 表示的元素周期表第1族金属与铝的络合烷基化物。(式中, M^2 表示Li、Na或K, R^a 表示碳原子数1~15、优选为1~4的烃基。)

[0184] 作为这样的化合物,可以例示 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$ 等。

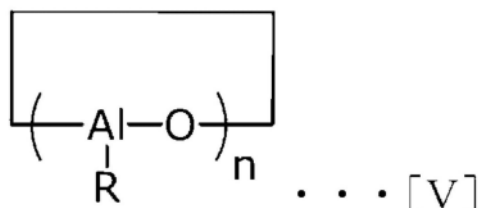
[0185] (b-1c) 通式 $\text{R}^a\text{R}^b\text{M}^3$ 表示的元素周期表第2族或第12族金属的二烷基化合物。(式中, R^a 及 R^b 彼此可以相同,也可以不同,表示碳原子数1~15、优选为1~4的烃基, M^3 为Mg、Zn或Cd。)

[0186] 作为有机铝氧化合物(b-2),可以直接使用以往已知的铝氧烷。具体而言,可以举出下述通式[IV]表示的化合物及下述通式[V]表示的化合物。

[0187] [化学式4]



[0188]



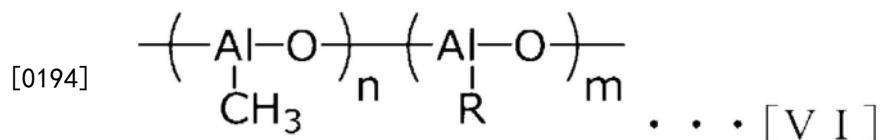
[0189] 式[IV]及[V]中,R表示碳原子数1~10的烃基,n表示2以上的整数。

[0190] 尤其可利用R为甲基并且n为3以上、优选为10以上的甲基铝氧烷。也可以在这些铝氧烷类中混入若干有机铝化合物。

[0191] 本发明中,于高温进行乙烯与碳原子数为3以上的 α -烯烃的共聚的情况下,也可以应用日本特开平2-78687号公报中例示的那样的苯不溶性的有机铝氧化合物。另外,也可以优选利用日本特开平2-167305号公报中记载的有机铝氧化合物、日本特开平2-24701号公报、日本特开平3-103407号公报中记载的具有两种以上的烷基的铝氧烷等。需要说明的是,本发明中有时可使用的“苯不溶性的有机铝氧化合物”是指:溶解于60℃的苯中的Al成分以Al原子换算计通常为10%以下、优选为5%以下、特别优选为2%以下的、相对于苯为不溶性或难溶性的化合物。

[0192] 另外,作为有机铝氧化合物(b-2),也可以举出下述通式[VI]表示的那样的修饰甲基铝氧烷等。

[0193] [化学式5]



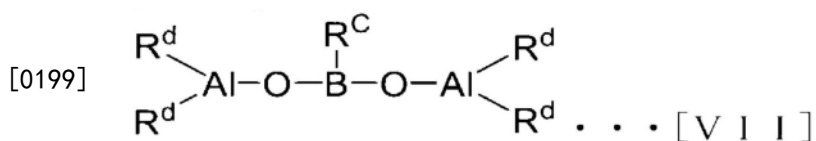
[0195] 式[VI]中,R表示碳原子数1~10的烃基,m及n各自独立地表示2以上的整数。

[0196] 该修饰甲基铝氧烷是使用三甲基铝和除三甲基铝以外的烷基铝制备的化合物。这样的化合物通常被称为MMAO。这样的MMAO可以利用美国专利4960878号公报及美国专利5041584号公报中列举的方法制备。另外,使用三甲基铝和三异丁基铝制备的R为异丁基的物质也由Tosoh-Finechem公司等以MMAO、TMAO这样的名称在市场上销售。这样的MMAO是改良了在各种溶剂中的溶解性及保存稳定性的铝氧烷,具体而言,与上述式[IV]表示的化合物及[V]表示的化合物中的相对于苯为不溶性或难溶性的化合物不同,溶解于脂肪族烃、脂

环族烃。

[0197] 此外,作为有机铝氧化合物(b-2),也可以举出下述通式[VII]表示的包含硼的有机铝氧化合物。

[0198] [化学式6]

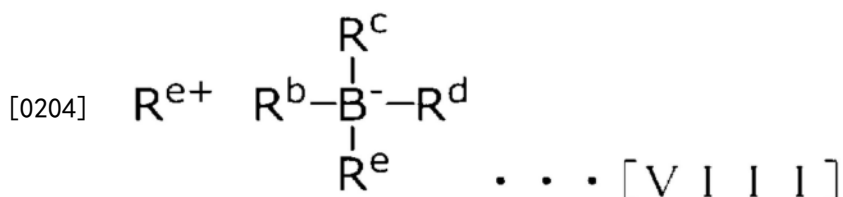


[0200] 式[VII]中, R^C 表示碳原子数1~10的烃基。 R^d 彼此可以相同,也可以不同,表示氢原子、卤素原子或碳原子数1~10的烃基。

[0201] 作为与桥连茂金属化合物(a)反应而形成离子对的化合物(b-3)(以下,有时简称为“离子化离子性化合物”或仅简称为“离子性化合物”),可以举出日本特表平1-501950号公报、日本特表平1-502036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5321106号公报等中记载的路易斯酸、离子性化合物、硼烷化合物及碳硼烷化合物等。此外,也可以举出杂多化合物及同多化合物。

[0202] 本发明中优选使用的离子化离子性化合物为下述通式[VIII]表示的硼化合物。

[0203] [化学式7]



[0205] 式[VIII]中,作为 R^{e+} ,可举出 H^+ 、碳鎓阳离子、氧鎓阳离子、铵阳离子、磷阳离子、环庚基三烯基阳离子、具有过渡金属的二茂铁鎓阳离子等。 $R^f \sim R^i$ 彼此可以相同,也可以不同,为选自碳原子数1~20的烃基、含硅基团、含氮基团、含氧基团、卤素原子及含卤素基团中的取代基,优选为取代芳基。

[0206] 作为上述碳鎓阳离子,具体而言,可举出三苯基碳鎓阳离子、三(4-甲基苯基)碳鎓阳离子、三(3,5-二甲基苯基)碳鎓阳离子等三取代碳鎓阳离子等。

[0207] 作为上述铵阳离子,具体而言,可举出三甲基铵阳离子、三乙基铵阳离子、三(正丙基)铵阳离子、三异丙基铵阳离子、三(正丁基)铵阳离子、三异丁基铵阳离子等三烷基取代铵阳离子、N,N-二甲基苯胺鎓阳离子、N,N-二乙基苯胺鎓阳离子、N,N-2,4,6-五甲基苯胺鎓阳离子等N,N-二烷基苯胺鎓阳离子、二异丙基铵阳离子、二环己基铵阳离子等二烷基铵阳离子等。

[0208] 作为上述磷阳离子,具体而言,可举出三苯基磷阳离子、三(4-甲基苯基)磷阳离子、三(3,5-二甲基苯基)磷阳离子等三芳基磷阳离子等。

[0209] 上述具体例中,作为 R^{e+} ,优选为碳鎓阳离子、铵阳离子等,特别优选为三苯基碳鎓阳离子、N,N-二甲基苯胺鎓阳离子、N,N-二乙基苯胺鎓阳离子。

[0210] 本发明中优选使用的离子化离子性化合物中,作为包含碳鎓阳离子的化合物,可以例示四苯基硼酸三苯基碳鎓、四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓、四{3,5-二-(三氟甲基)苯

基} 硼酸三苯基碳鎓、四(五氟苯基) 硼酸三(4-甲基苯基) 碳鎓、四(五氟苯基) 硼酸三(3,5-二甲基苯基) 碳鎓等。

[0211] 本发明中优选使用的离子化离子性化合物中,作为包含三烷基取代铵阳离子的化合物,可以例示四苯基硼酸三乙基铵、四苯基硼酸三丙基铵、四苯基硼酸三(正丁基) 铵、四(4-甲基苯基) 硼酸三甲基铵、四(2-甲基苯基) 硼酸三甲基铵、四(五氟苯基) 硼酸三(正丁基) 铵、四(五氟苯基) 硼酸三乙基铵、四(五氟苯基) 硼酸三丙基铵、四(2,4-二甲基苯基) 硼酸三丙基铵、四(3,5-二甲基苯基) 硼酸三(正丁基) 铵、四{4-(三氟甲基) 苯基} 硼酸三(正丁基) 铵、四{3,5-二(三氟甲基) 苯基} 硼酸三(正丁基) 铵、四(2-甲基苯基) 硼酸三(正丁基) 铵、四苯基硼酸双十八烷基甲基铵、四(4-甲基苯基) 硼酸双十八烷基甲基铵、四(4-甲基苯基) 硼酸双十八烷基甲基铵、四(五氟苯基) 硼酸双十八烷基甲基铵、四(2,4-二甲基苯基) 硼酸双十八烷基甲基铵、四(3,5-二甲基苯基) 硼酸双十八烷基甲基铵、四{4-(三氟甲基) 苯基} 硼酸双十八烷基甲基铵、四{3,5-二(三氟甲基) 苯基} 硼酸双十八烷基甲基铵、双十八烷基甲基铵等。

[0212] 本发明中优选使用的离子化离子性化合物中,作为包含N,N-二烷基苯胺鎓阳离子的化合物,可以例示四苯基硼酸N,N-二甲基苯胺鎓、四(五氟苯基) 硼酸N,N-二甲基苯胺鎓、四{3,5-二(三氟甲基) 苯基} 硼酸N,N-二甲基苯胺鎓、四苯基硼酸N,N-二乙基苯胺鎓、四(五氟苯基) 硼酸N,N-二乙基苯胺鎓、四{3,5-二(三氟甲基) 苯基} 硼酸N,N-二乙基苯胺鎓、四苯基硼酸N,N-2,4,6-五甲基苯胺鎓、四(五氟苯基) 硼酸N,N-2,4,6-五甲基苯胺鎓等。

[0213] 本发明中优选使用的离子化离子性化合物中,作为包含二烷基铵阳离子的化合物,可以例示四(五氟苯基) 硼酸二正丙基铵、四苯基硼酸二环己基铵等。

[0214] 此外,也可以没有限制地使用由日本特开2004-51676号公报例示的离子性化合物。

[0215] 上述的离子性化合物(b-3)可以单独使用1种,也可以混合2种以上而使用。

[0216] 作为有机金属化合物(b-1),优选由于为市售品而容易获得的三甲基铝、三乙基铝及三异丁基铝。其中,特别优选操作容易的三异丁基铝。

[0217] 作为有机铝氧化合物(b-2),优选由于为市售品而容易获得的甲基铝氧烷、及使用三甲基铝和三异丁基铝制备的MMAO。其中,特别优选在各种溶剂中的溶解性及保存稳定性已被改良的MMAO。

[0218] 作为离子性化合物(b-3),优选为四(五氟苯基) 硼酸三苯基碳鎓及四(五氟苯基) 硼酸N,N-二甲基苯胺鎓,这是因为它们容易以市售品的形式获得,并且对提高聚合活性的贡献大。

[0219] 作为化合物(b),特别优选为三异丁基铝与四(五氟苯基) 硼酸三苯基碳鎓的组合、及三异丁基铝与四(五氟苯基) 硼酸N,N-二甲基苯胺鎓的组合,这是因为它们大幅提高聚合活性。

[0220] <担载体(c)>

[0221] 本发明中,可以根据需要而使用担载体(c)作为烯烃聚合催化剂的构成成分。

[0222] 本发明中可使用的担载体(c)为无机或有机的化合物,并且为颗粒状或微粒状的固体。其中,作为无机化合物,优选为多孔氧化物、无机氯化物、粘土、粘土矿物或离子交换性层状化合物。

[0223] 作为多孔氧化物,具体而言,可以使用 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 等、或者包含它们的复合物或混合物、例如天然或合成沸石、 SiO_2 - MgO 、 SiO_2 - Al_2O_3 、 SiO_2 - TiO_2 、 SiO_2 - V_2O_5 、 SiO_2 - Cr_2O_3 、 SiO_2 - TiO_2 - MgO 等。它们之中,优选以 SiO_2 及/或 Al_2O_3 为主成分的多孔氧化物。对于这样的多孔氧化物而言,根据种类及制法的不同,其性状不同,本发明中优选使用的担载体的粒径为 $0.5 \sim 300\mu\text{m}$,优选为 $1.0 \sim 200\mu\text{m}$,比表面积在 $50 \sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 、优选 $100 \sim 700\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,细孔容积在 $0.3 \sim 3.0\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内。这样的担载体可根据需要于 $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、优选 $150 \sim 700^\circ\text{C}$ 进行烧成后使用。

[0224] 作为无机氯化物,可使用 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 等。无机氯化物可以直接使用,也可以利用球磨机、振动磨进行粉碎后使用。另外,也可以使用在将无机氯化物溶解于醇等溶剂后、利用析出剂使其以微粒状析出而得到的物质。

[0225] 粘土通常以粘土矿物为主成分而构成。另外,离子交换性层状化合物为具有下述晶体结构、并且其中所含的离子能够交换的化合物,所述晶体结构为利用离子键等使所构成的面以弱结合力相互平行地层叠而成的晶体结构。大部分的粘土矿物为离子交换性层状化合物。另外,作为这些粘土、粘土矿物、离子交换性层状化合物,不限于天然产物,也可以使用人工合成物。另外,作为粘土、粘土矿物或离子交换性层状化合物,可以例示粘土、粘土矿物、以及六方最密堆积型、铋型、 CdCl_2 型、 CdI_2 型等具有层状晶体结构的离子结晶性化合物等。作为这样的粘土、粘土矿物,可举出高岭土、膨润土、木节粘土、蛙目粘土、水铝英石、硅铁石、叶蜡石、云母类、蒙脱石类、蛭石、绿泥石类、坡缕石、高岭石、珍珠陶土、地开石、埃洛石等,作为离子交换性层状化合物,可举出 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等多价金属的结晶性酸性盐等。也优选对本发明中使用的粘土、粘土矿物实施化学处理。作为化学处理,将附着于表面的杂质除去的表面处理、对粘土的晶体结构施加影响的处理等均可使用。作为化学处理,具体而言,可举出酸处理、碱处理、盐类处理、有机物处理等。

[0226] 离子交换性层状化合物可以是利用离子交换性、使层间的交换性离子与其他的大体积的离子交换从而使得层间扩大的状态的层状化合物。这样的大体积的离子担负支撑层状结构的支柱的作用,通常被称为支柱(pillar)。另外,将如上所述地在层状化合物的层间导入其他物质(客体化合物)称为插入(intercalation)。作为客体化合物,可举出 TiCl_4 、 ZrCl_4 等阳离子性无机化合物、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 、 $\text{PO}(\text{OR})_3$ 、 $\text{B}(\text{OR})_3$ 等金属醇盐(R为烃基等)、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$ 等金属氢氧化物离子等。这些化合物可单独使用1种或者组合2种以上而使用。另外,在将这些化合物插入时,也可以使将 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OR})_4$ 等金属醇盐(R为烃基等)等水解缩聚而得到的聚合物、 SiO_2 等胶体状无机化合物等共存。另外,作为支柱,可举出通过将上述金属氢氧化物离子插入至层间后进行加热脱水而生成的氧化物等。

[0227] 它们之中,优选的是粘土或粘土矿物,特别优选的是蒙脱石、蛭石、针钠钙石、带云母及合成云母。

[0228] 关于作为担载体(c)的有机化合物,可以举出粒径在 $0.5 \sim 300\mu\text{m}$ 的范围内的颗粒状或微粒状固体。具体而言,可以例示以乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等碳原子数为2~14的 α -烯烃为主成分而生成的(共)聚合物或以乙烯基环己烷、苯乙烯为主成分而生成的

(共)聚合物、及它们的改性物。

[0229] 通过使用能生成无规性高的(C)乙烯- α -烯烃共聚物的烯烃聚合催化剂的聚合方法,能够进行高温聚合。即,通过使用该烯烃聚合催化剂,能够抑制在高温聚合时生成的(C)乙烯- α -烯烃共聚物的无规性的降低。在溶液聚合中,包含所生成的(C)乙烯- α -烯烃共聚物的聚合溶液的粘度于高温时降低,因此,与低温聚合时相比,能提高聚合器内的(C)乙烯- α -烯烃共聚物的浓度,作为结果,每一个聚合器的生产率提高。本发明中的乙烯及 α -烯烃的共聚可利用溶液聚合、悬浮聚合(淤浆聚合)等液相聚合法或气相聚合法中的任意方法实施,从可如上所述地最大限度地享有本发明的效果这样的观点考虑,特别优选溶液聚合。

[0230] 烯烃聚合催化剂的各成分的使用方法、添加顺序可任意选择。另外,可以使催化剂中的各成分的至少2种以上预先接触。

[0231] 桥连茂金属化合物(a)(以下也称为“成分(a)”)以每1升反应容积中通常为 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-1}$ 摩尔、优选为 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ 摩尔这样的量使用。

[0232] 有机金属化合物(b-1)(以下也称为“成分(b-1)”)以成分(b-1)与成分(a)中的过渡金属原子(M)的摩尔比[(b-1)/M]通常为0.01~50,000、优选为0.05~10,000这样的量使用。

[0233] 有机铝氧化合物(b-2)(以下也称为“成分(b-2)”)以成分(b-2)中的铝原子与成分(a)中的过渡金属原子(M)的摩尔比[(b-2)/M]通常为10~5,000、优选为20~2,000这样的量使用。

[0234] 离子性化合物(b-3)(以下也称为“成分(b-3)”)以成分(b-3)与成分(a)中的过渡金属原子(M)的摩尔比[(b-3)/M]通常为1~10,000、优选为1~5,000这样的量使用。

[0235] 聚合温度通常为-50℃~300℃,优选为30~250℃,更优选为100℃~250℃,进一步优选为130℃~200℃。在前述范围的聚合温度区域中,随着温度升高,聚合时的溶液粘度降低,也容易除去聚合热。聚合压力通常为常压~10MPa表压(MPa-G),优选为常压~8MPa-G。

[0236] 聚合反应可以利用分批式、半连续式、连续式中的任意方法进行。此外,也可以利用反应条件不同的两个以上的聚合器连续地进行聚合。

[0237] 所得到的共聚物的分子量可以通过改变聚合体系中的氢浓度、聚合温度而进行调节。此外,也可以通过使用的成分(b)的量进行调节。添加氢的情况下,其量相对于每1kg生成的共聚物为0.001~5,000NL左右是适当的。

[0238] 液相聚合法中使用的聚合溶剂通常为非活性烃溶剂,优选为常压下的沸点为50℃~200℃的饱和烃。作为聚合溶剂,具体而言,可举出丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、煤油等脂肪族烃、环戊烷、环己烷、甲基环戊烷等脂环族烃,特别优选可举出己烷、庚烷、辛烷、癸烷、环己烷。也可以将作为聚合对象的 α -烯烃自身作为聚合溶剂使用。需要说明的是,苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类、氯化乙烯、氯苯、二氯甲烷等卤化烃也可以作为聚合溶剂使用,但从减轻对环境的负担的观点及对人体健康的影响最少化的观点考虑,使用这些物质是不理想的。

[0239] 烯烃聚合物的100℃时的动态粘度取决于聚合物的分子量。即,若为高分子量,则成为高粘度,若为低分子量,则成为低粘度,因此,通过上述的分子量调整,从而调整100℃时的动态粘度。另外,通过利用减压蒸馏这样的以往已知的方法将所得到的聚合物的低分

子量成分除去,可以调整所得到的聚合物的分子量分布(Mw/Mn)。此外,对于所得到的聚合物,也可以利用以往已知的方法进行氢化(以下也称为加氢。)。若通过加氢而得到的聚合物的双键得以减少,则氧化稳定性及耐热性提高。

[0240] 所得到的(C)乙烯- α -烯烃共聚物可以单独使用1种,另外,也可以将2种以上的不同分子量的乙烯- α -烯烃共聚物、不同单体组成的乙烯- α -烯烃共聚物组合。

[0241] 另外,就(C)乙烯- α -烯烃共聚物而言,可以对官能团进行接枝改性,另外,也可以对它们进一步进行2次改性。例如,可举出日本特开昭61-126120号公报、日本专利第2593264号公报等中记载的方法等,作为2次改性,可举出日本特表2008-508402号公报等中记载的方法等。

[0242] <(A)矿物油>

[0243] (A)矿物油具有以下(A1)~(A3)的特征。

[0244] (A1)100℃时的动态粘度为 $2 \sim 6 \text{ mm}^2/\text{s}$

[0245] 该100℃动态粘度的值是按照JIS K2283中记载的方法测定时的值。(A)矿物油的100℃时的动态粘度为 $2 \sim 8 \text{ mm}^2/\text{s}$,优选为 $2.3 \sim 5.5 \text{ mm}^2/\text{s}$,更优选为 $2.8 \sim 5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。若100℃时的动态粘度在该范围内,则本发明的润滑油组合物从挥发性、温度粘度特性的均衡性的观点来看是优异的。

[0246] (A2)粘度指数为105以上

[0247] 该粘度指数的值是按照JIS K2283中记载的方法测定时的值。(A)矿物油的粘度指数为105以上,优选为110以上,进一步优选为115以上。若粘度指数在该范围内,则本发明的润滑油组合物具有优异的温度粘度特性。

[0248] (A3)倾点为-5℃以下

[0249] 该倾点的值是按照ASTM D97中记载的方法测定时的值。(A)矿物油的倾点为-5℃以下,更优选为-10℃以下,进一步优选为-12℃以下。若倾点在该范围内,则本发明的润滑油组合物具有优异的低温粘度特性。

[0250] <(B)合成油>

[0251] (B)合成油具有以下(B1)~(B3)的特征。

[0252] (B1)100℃时的动态粘度为 $1 \sim 9 \text{ mm}^2/\text{s}$

[0253] 该100℃动态粘度的值是按照JIS K2283中记载的方法测定时的值。(B)合成油的100℃时的动态粘度为 $1 \sim 9 \text{ mm}^2/\text{s}$,优选为 $1.5 \sim 7 \text{ mm}^2/\text{s}$,更优选为 $1.8 \sim 5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。若100℃时的动态粘度在该范围内,则本发明的润滑油组合物从挥发性、温度粘度特性的均衡性的观点来看是优异的。

[0254] (B2)粘度指数为110以上

[0255] 该粘度指数的值是按照JIS K2283中记载的方法测定时的值。(B)合成油的粘度指数为110以上,优选为115以上,更优选为120以上。若粘度指数在该范围内,则本发明的润滑油组合物具有优异的温度粘度特性。

[0256] (B3)倾点为-30℃以下

[0257] 该倾点的值是按照ASTM D97中记载的方法测定时的值。(B)合成油的倾点为-30℃以下,优选为-40℃以下,更优选为-50℃以下,进一步优选为-60℃以下。若倾点在该范围内,则本发明的润滑油组合物具有优异的低温粘度特性。

[0258] 就本发明中使用的润滑油基油而言,根据其制造方法、纯化方法等的不同,粘度特性、耐热性、氧化稳定性等性能・品质不同,但通常被大致分为矿物油和合成油。另外,在API(American Petroleum Institute,美国石油协会)中,将润滑油基油分类为组I、II、III、IV、V这5种。这些API类别(API categories)在API出版物1509,第15版,附录E,2002年4月(API Publication 1509,15th Edition,Appendix E, April 2002)中被定义,如表1所示。(A)矿物油可以为API类别中的组I~III中的任意矿物油,(B)合成油可以为API类别中的组IV及V中的任意合成油。详细记载如下。

[0259] [表1]

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

[0261] *1:依照ASTM D445(JIS K2283)测定

[0262] *2:依照ASTM D3338测定

[0263] *3:依照ASTM D4294(JIS K2541)测定

[0264] *2:饱和烃小于90vol%并且硫分大于0.03重量%的矿物油也包括在组I中。

[0265] <(A)矿物油>

[0266] (A)矿物油归属于上述的API类别中的组I~III。

[0267] (A)矿物油的品质如上所述,通过纯化的方法,可得到上述的各种品质的矿物油。作为矿物油,具体而言,可以例示:将对原油进行常压蒸馏而得到的常压残余油减压蒸馏,对所得的润滑油馏分实施溶剂脱沥青、溶剂萃取、氢化分解、溶剂脱蜡、氢化纯化等处理中的1种以上来进行纯化而得到的产物;或者蜡异构化矿物油等润滑油基油。

[0268] 另外,利用费-托法得到的天然气制(Gas-to-liquid,GTL)基油也是可作为组III矿物油而合适地使用的基油。这样的GTL基油有时也作为组III+润滑油基油来处理,例如被记载于专利文献EP0776959、EP0668342、W097/21788、W000/15736、W000/14188、W000/14187、W000/14183、W000/14179、W000/08115、W099/41332、EP1029029、W001/18156及W001/57166中。

[0269] <(B)合成油>

[0270] (B)合成油归属于上述的API类别中的组IV或组V。

[0271] 归属于组IV的聚α-烯烃可以如美国专利第3,382,291号公报、美国专利第3,763,244号公报、美国专利第5,171,908号公报、美国专利第3,780,128号公报、美国专利第4,032,591号公报、日本特开平1-163136号公报、美国专利第4,967,032号公报、美国专利4,

926,004号公报中记载的那样通过利用三氟化硼、铬酸催化剂等酸催化剂的低聚反应而得到。另外,也可以通过利用包含日本特开昭63-037102号公报、日本特开2005-200447号公报、日本特开2005-200448号公报、日本特表2009-503147号公报、日本特表2009-501836号公报中记载的那样的茂金属化合物、并且使用了锆、钛、钪等的过渡金属络合物的催化剂体系的方法等得到。若使用聚 α -烯烃作为前述润滑油基油,则可得到温度粘度特性、低温粘度特性、以及耐热性极其优异的润滑油组合物。

[0272] 聚- α -烯烃也可以在工业上获得,100℃动态粘度为 $2\text{mm}^2/\text{s} \sim 300\text{mm}^2/\text{s}$ 的聚- α -烯烃已在市场上销售。其中,若使用 $2 \sim 6\text{mm}^2/\text{s}$ 的聚- α -烯烃,则可得到温度粘度特性优异的润滑油组合物,从这一点考虑是优选的。例如,可举出NESTE公司制NEXBASE2000系列、ExxonMobil Chemical公司制Spectrasyn系列、Ineos Oligomers公司制Durasyn系列、Chevron Phillips Chemical公司制Synfluid系列等。

[0273] 作为归属于组V的合成油,例如可举出烷基苯类、烷基萘类、异丁烯低聚物或其氢化物、链烷烃类、聚氧亚烷基二醇、二烷基二苯基醚、聚苯醚、酯等。

[0274] 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通过苯或萘与烯烃的傅-克烷基化反应来制造。烷基苯类或烷基萘类的制造中使用的烷基化烯烃可以是线状或支链状的烯烃或者它们的组合。它们的制造方法例如被记载于美国专利第3,909,432号中。

[0275] 另外,从与(C)乙烯- α -烯烃共聚物的相容性的观点考虑,酯优选为脂肪酸酯。作为脂肪酸酯,没有特别限定,可举出以下这样的仅由碳、氧、氢形成的脂肪酸酯,例如,可举出由一元酸和醇制造的单酯;由二元酸和醇、或由二元醇和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。作为这些酯的例子,可举出戊二酸双十三烷基酯、己二酸二-2-乙基己酯、己二酸二异癸酯、己二酸双十三烷基酯、癸二酸二-2-乙基己酯、壬酸十三烷基酯、己二酸二-2-乙基己酯、壬二酸二-2-乙基己酯、三羟甲基丙烷辛酸酯、三羟甲基丙烷壬酸酯、三羟甲基丙烷三庚酸酯、季戊四醇-2-乙基己酸酯、季戊四醇壬酸酯、季戊四醇四庚酸酯等。

[0276] 从与(C)乙烯- α -烯烃共聚物的相容性的观点考虑,作为构成酯的醇部位,优选羟基为2官能以上的醇,作为脂肪酸部位,优选碳原子数为8以上的脂肪酸。但是,关于脂肪酸,从制造成本方面考虑,在工业上容易获得的碳原子数为20以下的脂肪酸是优选的。构成酯的脂肪酸可以为1种,即使利用使用2种以上的酸混合物制造的脂肪酸酯,也可充分发挥本发明的效果。作为脂肪酸酯,更具体而言,可举出三羟甲基丙烷月桂酸硬脂酸混合三酯、己二酸二异癸酯等,它们从(C)乙烯- α -烯烃共聚物之类的饱和烃成分与后述的具有极性基团的抗氧化剂、防腐蚀剂、抗磨剂、摩擦调节剂、倾点下降剂、防锈剂及消泡剂等稳定剂的相容性方面考虑是优选的。

[0277] 对于本发明的润滑油组合物而言,在使用(B)合成油、尤其是聚 α -烯烃作为润滑油基油的情况下,将润滑油组合物整体设为100质量%时,优选以1~20质量%的量包含脂肪酸酯。通过含有1质量%以上的脂肪酸酯,可针对电动车辆中的树脂、弹性体之类的润滑油密封材料获得良好的适应性。具体而言,能够抑制润滑油密封材料的溶胀。从氧化稳定性或耐热性的观点考虑,酯的量优选为20质量%以下。在润滑油组合物中包含矿物油的情况下,

矿物油自身具有抑制润滑油密封剂溶胀的效果,因此未必需要脂肪酸酯。

[0278] (B) 合成油与 (A) 矿物油相比,耐热性、温度粘度特性优异,从这一点考虑是优选的。本发明的润滑油组合物中,作为润滑油基油,可以单独使用 (A) 矿物油或 (B) 合成油中的 1 种,另外,也可以使用选自 (A) 矿物油、(B) 合成油中的 2 种以上润滑油的任意混合物等。

[0279] 本发明涉及的用于电动车辆中的电动马达的冷却及齿轮的润滑的润滑油组合物含有前述 (A) 矿物油及/或 (B) 合成油、以及前述 (C) 乙烯- α -烯烃共聚物,具有以下的 (D1) 的特征。

[0280] (D1) 100℃时的动态粘度为 $4 \sim 10 \text{ mm}^2/\text{s}$

[0281] 该 100℃时的动态粘度(按照 JIS K2283 中记载的方法测定的动态粘度) 为 $4 \sim 10 \text{ mm}^2/\text{s}$, 优选为 $4 \sim 7.5 \text{ mm}^2/\text{s}$, 更优选为 $4 \sim 6.5 \text{ mm}^2/\text{s}$, 进一步优选为 $4.2 \sim 6 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。若用于电动车辆中的电动马达的冷却及齿轮的润滑的润滑油组合物的 100℃时的动态粘度过度大于 $10 \text{ mm}^2/\text{s}$, 则对润滑油的齿轮或金属链等的搅拌阻力增加, 省燃耗性能差, 若过度小于 $4 \text{ mm}^2/\text{s}$, 则有可能产生齿轮或金属链间的金属接触。

[0282] 本发明涉及的用于电动车辆中的电动马达的冷却及齿轮的润滑的润滑油组合物优选还具有 (D2)、(D3) 的特征。

[0283] (D2) 粘度指数为 110 以上

[0284] 该粘度指数(按照 JIS K2283 中记载的方法测定的粘度指数) 优选为 110 以上, 更优选为 120 以上, 进一步优选为 125 以上, 特别优选为 130 以上。若粘度指数为该范围, 则润滑油组合物具有优异的温度粘度特性, 能在宽温度范围内同时实现前述节能性和润滑性。

[0285] (D3) 倾点为 -40℃ 以下

[0286] 本发明涉及的用于电动车辆中的电动马达的冷却及齿轮的润滑的润滑油组合物的倾点(按照 ASTM D97 中记载的方法测定的倾点) 优选为 -40℃ 以下, 更优选为 -45℃ 以下, 进一步优选为 -50℃ 以下。倾点低表示润滑油组合物的低温特性优异。

[0287] 本发明的用于电动车辆中的电动马达的冷却及齿轮的润滑的润滑油组合物优选以 90 ~ 99 质量% 的比例含有前述由 (A) 矿物油及/或 (B) 合成油形成的润滑油基油、以 10 ~ 1 质量% 的比例含有前述 (C) 乙烯- α -烯烃共聚物。其中, 将前述润滑油基油与前述 (C) 乙烯- α -烯烃共聚物的合计设为 100 质量%。本发明的用于电动车辆中的电动马达的冷却及齿轮的润滑的润滑油组合物优选以 92 ~ 99 质量% 的比例含有前述润滑油基油、以 8 ~ 1 质量% 的比例含有前述 (C) 乙烯- α -烯烃共聚物, 更优选以 95 ~ 99 质量% 的比例含有前述润滑油基油、以 5 ~ 1 质量% 的比例含有前述 (C) 乙烯- α -烯烃共聚物, 进一步优选以 96 ~ 99 质量% 的比例含有前述润滑油基油、以 4 ~ 1 质量% 的比例含有前述 (C) 乙烯- α -烯烃共聚物。

[0288] 作为一个优选方式, 可举出润滑油基油中的 30 ~ 100 质量% 为 (A) 矿物油的方式。若 (A) 矿物油在润滑油基油中所占的比例高, 则后述的添加剂的溶解性优异, 除此之外, 还容易获得并且经济性优异。更优选 50 ~ 100 质量% 为矿物油, 进一步优选 80 ~ 100 质量% 为矿物油。矿物油之中, API 类别中的组 III 的温度粘度特性优异, 能够同时实现高温时的油膜保持和低温时的低扭矩, 因此是优选的。

[0289] 作为另一个优选方式, 可举出润滑油基油中的 30 ~ 100 质量% 为 (B) 合成油、并且 (B) 合成油为聚 α -烯烃及/或酯油的方式。更优选 50 ~ 100 质量% 为合成油, 进一步优选 80 ~ 100 质量% 为合成油。若 (B) 合成油在润滑油基油中所占的比例高, 则耐热性、温度粘度特

性、低温特性优异,是优选的。

[0290] 另外,本发明的用于电动车辆中的电动马达的冷却及齿轮的润滑的润滑油组合物可以包含极压添加剂、清净分散剂、粘度指数改进剂、抗氧化剂、防腐蚀剂、抗磨剂、摩擦调节剂、倾点下降剂、防锈剂及消泡剂等添加剂。

[0291] 作为本发明的润滑油组合物中使用的添加剂,可以例示下述的添加剂,它们可以单独使用1种或者组合2种以上而使用。

[0292] 极压添加剂是在金属彼此被置于高负荷状态下时具有防止咬损(seizing)的效果的物质的总称,没有特别限定,可以例示硫醚类、亚砷类、砷类、硫代次膦酸酯(thiophosphinate)类、硫代碳酸酯类、硫化油脂、硫化烯烃等硫系极压添加剂;磷酸酯、亚磷酸酯、磷酸酯胺盐、亚磷酸酯胺类等磷酸类;氯化烃等卤素系化合物等。另外,可以将这些化合物并用2种以上。

[0293] 需要说明的是,在达到极压润滑条件之前,烃、或构成润滑油组合物的其他有机成分可能在加热、剪切的作用下,在极压润滑条件以前发生碳化,在金属表面形成碳化物被膜。因此,单独使用极压添加剂时,极压添加剂与金属表面的接触被碳化物被膜阻碍,可能无法期待极压添加剂的充分的效果。

[0294] 对于极压添加剂而言,虽然可单独添加,但由于本发明中的用于电动车辆中的电动马达的冷却及齿轮的润滑的润滑油组合物以共聚物之类的饱和烃为主成分,因此,从分散性的观点考虑,优选以预先将其与使用的其他添加剂一同溶解到矿物油或合成烃油等润滑油基油中的状态进行添加的方法。具体而言,更优选下述方法:选择所谓的添加剂复合剂(package),添加至润滑油组合物中,所述添加剂复合剂是预先将极压添加剂成分等各成分配合,进而溶解到矿物油或合成烃油等润滑油基油中而得到的。

[0295] 对于用于电动车辆中的电动马达的冷却及齿轮的润滑的润滑油而言,在工业上供给了所谓的DI复合剂,该DI复合剂是为了自动变速器油、无级变速器油用润滑油而配合各种必要添加剂并使其在矿物油或合成烃油等润滑油中浓缩溶解从而得到的,例如作为自动变速器油用DI复合剂,可举出AFTON CHEMICAL公司制HITEC3419D、AFTON CHEMICAL公司制HITEC2426等,作为无级变速器油用DI复合剂,可举出LUBRIZOL公司制Lubrizol6373等,也可以将这些DI复合剂应用于本发明的润滑油组合物。

[0296] 极压添加剂可根据需要在相对于润滑油组合物100质量%而言为0~10质量%的范围内使用。作为抗磨剂,可以例示二硫化钼等无机或有机钼化合物、石墨、硫化锑、聚四氟乙烯等。抗磨剂可根据需要在相对于润滑油组合物100质量%而言为0~3质量%的范围内使用。

[0297] 作为摩擦调节剂,可以例示在分子中具有至少1个碳原子数6~30的烷基或烯基、尤其是碳原子数6~30的直链烷基或直链烯基的、胺化合物、酰亚胺化合物、脂肪酸酯、脂肪酸酰胺、脂肪酸金属盐等。

[0298] 作为胺化合物,可以例示:碳原子数6~30的直链状或支链状、优选为直链状的脂肪族单胺;直链状或支链状、优选为直链状的脂肪族多胺;或者这些脂肪族胺的环氧烷加成物等。作为酰亚胺化合物,可举出具有碳原子数6~30的直链状或支链状的烷基或烯基的琥珀酰亚胺及/或其利用羧酸、硼酸、磷酸、硫酸等得到的改性化合物等。作为脂肪酸酯,可以例示碳原子数7~31的直链状或支链状、优选为直链状的脂肪酸与脂肪族1元醇或脂肪族多

元醇形成的酯等。作为脂肪酸酰胺,可以例示碳原子数7~31的直链状或支链状、优选为直链状的脂肪酸与脂肪族单胺或脂肪族多胺形成的酰胺等。作为脂肪酸金属盐,可举出碳原子数7~31的直链状或支链状、优选为直链状的脂肪酸的碱土金属盐(镁盐、钙盐等)、锌盐等。

[0299] 摩擦调节剂可根据需要在相对于润滑油组合物100质量%而言为0.01~5.0质量%的范围内使用。

[0300] 作为清净分散剂,可以例示金属磺酸盐、金属酚盐、金属膦酸盐、琥珀酰亚胺等。清净分散剂可根据需要在相对于润滑油组合物100质量%而言为0~15质量%的范围内使用。

[0301] 作为粘度指数改进剂,除了乙烯- α -烯烃共聚物(不包括(C)乙烯- α -烯烃共聚物。)以外,还可以并用分子量大于50,000的这样的烯烃共聚物、甲基丙烯酸酯系共聚物、液态聚丁烯、100℃动态粘度为 $15\text{mm}^2/\text{s}$ 以上的聚 α -烯烃等已知的粘度指数改进剂。粘度指数改进剂可根据需要在相对于润滑油组合物100质量%而言为0~10质量%的范围内使用。

[0302] 作为抗氧化剂,可举出2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚等酚系、胺系的化合物。抗氧化剂可根据需要在相对于润滑油组合物100质量%而言为0~3质量%的范围内使用。

[0303] 作为防腐蚀剂,可举出苯并三唑、苯并咪唑、噻二唑等化合物。防腐蚀剂可根据需要在相对于润滑油组合物100质量%而言为0~3质量%的范围内使用。

[0304] 作为防锈剂,可举出各种胺化合物、羧酸金属盐、多元醇酯、磷化合物、磺酸盐等化合物。防锈剂可根据需要在相对于润滑油组合物100质量%而言为0~3质量%的范围内使用。

[0305] 作为消泡剂,可以例示二甲基硅氧烷、硅胶分散体等有机硅系化合物、醇系或酯系的化合物等。消泡剂可根据需要在相对于润滑油组合物100质量%而言为0~0.2质量%的范围内使用。

[0306] 作为倾点下降剂,可使用各种已知的倾点下降剂。具体而言,可使用含有有机酸酯基的高分子化合物,可特别合适地使用含有有机酸酯基的乙烯基聚合物。作为含有有机酸酯基的乙烯基聚合物,例如可举出甲基丙烯酸烷基酯的(共)聚合物、丙烯酸烷基酯的(共)聚合物、富马酸烷基酯的(共)聚合物、马来酸烷基酯的(共)聚合物、烷基化萘等,优选为丙烯酸烷基酯的(共)聚合物,更优选为作为碳原子数为1~10个的醇与丙烯酸形成的酯化合物的丙烯酸烷基酯的(共)聚合物。

[0307] 这样的倾点下降剂的熔点为-13℃以下,优选为-15℃,进一步优选为-17℃以下。倾点下降剂的熔点可使用差示扫描量热计(DSC)测定。具体而言,将约5mg试样装填到铝盘中,升温至200℃,于200℃保持5分钟,然后以10℃/分钟冷却至-40℃,于-40℃保持5分钟,然后以10℃/分钟进行升温,由此时的吸热曲线求出。

[0308] 此外,对于上述倾点下降剂而言,通过凝胶渗透色谱法得到的按聚苯乙烯换算的重均分子量在20,000~400,000的范围内,优选在30,000~300,000的范围内,更优选在40,000~200,000的范围内。

[0309] 倾点下降剂可根据需要在相对于润滑油组合物100质量%而言为0~2质量%、优选为0.01~1质量%、更优选为0.02~0.4质量%、进一步优选为0.05~0.35质量%的范围内使用。若倾点下降剂的添加量高于上述范围,则存在润滑油组合物的剪切稳定性降低、润滑性由于低粘度化而恶化的担忧。另外,存在倾点下降能力也受损的担忧。

[0310] 除了上述的添加剂以外,还可以根据需要使用破乳剂、着色剂、油性剂(油性改进剂)等。

[0311] 在电动车辆中,有时也使用所谓的DI复合剂,所述DI复合剂是配合被用于自动变速器油、无级变速器油中的各种必要添加剂并使其在矿物油或合成烃油等润滑油中浓缩溶解从而得到的。DI复合剂已被工业供给,例如作为自动变速器油用DI复合剂,可举出AF TON CHEMICAL公司制HITEC3419D、AFTON CHEMICAL公司制HITEC2426等,作为无级变速器油用DI复合剂,可举出LUBRI ZOL公司制Lubrizol6373等,也可以将这些DI复合剂应用于本发明的润滑油组合物。

[0312] <用途>

[0313] 本发明的润滑油组合物可以用于搭载于例如电动汽车、插电式混合动力车、混合动力车、燃料电池车这样的电动车辆中的电动马达的冷却及齿轮的润滑,与包含相同的润滑油基油的现有润滑油相比,具有极其优异的温度粘度特性、即高温时的油膜保持性及低温粘度特性,能够大大有助于电动车辆的节能化。作为电动车辆,在齿轮与电动马达的距离短、即要求高散热性的配备有轮内马达的电动车辆中是特别有用的。另外,作为电动车辆,在要求利用高润滑性实现顺利的行驶的、面向需要护理的人员的电动轮椅、电动推车中也是特别有用的。此外,在瞬间需要高输出功率的电动滑板、电动轮滑鞋中也要求散热性,因此是特别有用的。另外,由于剪切稳定性优异,因此能维持电动车辆的长时间使用中的润滑性能,有助于系统的性能维持。此外,本发明的润滑油组合物的散热性能极其优异,因此,不仅具有电动车辆的齿轮、轴承的润滑性能,而且具有较高的电动马达冷却性能。本发明的润滑油组合物对于电动车辆中的电动马达的冷却及齿轮的润滑而言极其有用。

[0314] 实施例

[0315] 以下,基于实施例进一步具体地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0316] [评价方法]

[0317] 在下述实施例及比较例等中,乙烯- α -烯烃共聚物及润滑油组合物的物性等利用以下的方法测定。

[0318] <乙烯摩尔含有率(mol%)>

[0319] 使用日本分光公司制傅里叶变换红外分光光度计FT/IR-610或FT/IR-6100,算出基于长链亚甲基的摇摆振动的 721cm^{-1} 附近的吸收与基于丙烯的骨架振动的 1155cm^{-1} 附近的吸收的吸光度比($D_{1155\text{cm}^{-1}}/D_{721\text{cm}^{-1}}$),利用预先制成的标准曲线(使用ASTM D3900中的标准试样制成)求出乙烯含有率(重量%)。接下来,使用所得到的乙烯含有率(乙烯重量含有率(重量%)),按照下述式求出乙烯含有率(乙烯摩尔含有率(mol%))。

[0320] [数学式4]

$$[0321] \quad \text{乙烯摩尔含有率 (mol\%)} = \frac{[\text{乙烯重量含有率 (wt\%)} \div 28]}{[\text{乙烯重量含有率 (wt\%)} \div 28] + [\text{丙烯重量含有率 (wt\%)} \div 42]}$$

[0322] <动态粘度及粘度指数>

[0323] 100℃动态粘度、40℃动态粘度及粘度指数利用JIS K2283中记载的方法进行测定。

[0324] <重均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)>

[0325] 使用Tosoh株式会社HLC-8320GPC,如下所述地测定了分子量分布。作为分离柱,使

用TSKgel SuperMultiporeHZ-M(4根),使柱温为40℃,使用四氢呋喃(和光纯药公司制)作为流动相,使展开速度为0.35ml/分钟,使试样浓度为5.5g/L,使试样注入量为20微升,使用差示折射计作为检测器。作为标准聚苯乙烯,使用Toso h公司制(PStQuick MP-M)的标准聚苯乙烯。按照通用校正的步骤,以按聚苯乙烯分子量换算的方式算出重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn),由它们的值算出分子量分布(Mw/Mn)。

[0326] <哈森色度>

[0327] 按照JIS K0071中记载的方法,求出APHA值。

[0328] <B值>

[0329] 将邻二氯苯/苯-d₆(4/1[vol/vol%])作为测定溶剂,在测定温度为120℃、波谱宽度为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ECX 400P)、或者测定温度为120℃、波谱宽度为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,基于下述式[1]算出B值。峰的归属参考前述的已知文献来进行。

[0330] [数学式5]

$$[0331] \quad B = \frac{P_{OE}}{2 P_O \cdot P_E} \dots [1]$$

[0332] 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}表示全部二元链中的乙烯-α-烯烃链的摩尔分率。

[0333] <热扩散率>

[0334] 对于热扩散率而言,分别求出润滑油组合物的热导率、比热、密度,由此,由下式表示。

[0335] [数学式6]

$$[0336] \quad \text{热扩散率 (m}^2/\text{s)} = \frac{[\text{润滑油组合物的热导率}]}{[\text{润滑油组合物的比热}] \times [\text{润滑油组合物的密度}]}$$

[0337] 对于热导率而言,依照JIS R2616,于50℃的试验温度测定。对于比热而言,使用真空理工制比热测定装置SH-3000型,在空气气氛下,在30℃至80℃之间,在绝热条件下连续测定,采用50℃时的比热。对于密度而言,依照JIS K2249,于50℃测定。

[0338] <体积电阻率>

[0339] 体积电阻率是依照JIS C2101而在试验温度50℃、250V测定的。

[0340] <相对介电常数>

[0341] 相对介电常数是依照JIS C2138而在试验温度50℃测定的。

[0342] <熔点>

[0343] 使用Seiko Instruments Inc.X-DSC-7000,在能简易密闭的铝样品盘中装入约8mg的乙烯-α-烯烃共聚物,配置于DSC单元中,在氮气氛下将DSC单元以10℃/分钟从室温升温至150℃,接着,于150℃保持5分钟后,以10℃/分钟进行降温,将DSC单元冷却至-100℃(降温过程)。接着,于100℃保持5分钟后,以10℃/分钟进行升温,将升温过程中所得的焓曲

线显示出极大值的温度作为熔点 (T_m), 将伴随着熔解的吸热量的总和作为熔融热 (ΔH)。在观测不到峰、或者熔融热 (ΔH) 的值为 1J/g 以下的情况下, 视为无熔点 (T_m)。熔点 (T_m) 及熔融热 (ΔH) 的求法基于 JIS K7121 来进行。

[0344] <氯含量>

[0345] 使用 Thermo Fisher Scientific 公司 ICS-1600, 将乙烯- α -烯烃共聚物装入试样舟皿中, 在 Ar/O_2 气流中, 在燃烧炉设定温度为 900°C 的条件下进行燃烧分解。将此时产生的气体吸收进吸收液中, 利用离子色谱法对氯含量进行定量。

[0346] <倾点>

[0347] 倾点利用 ASTM D97 中记载的方法进行测定。需要说明的是, 在倾点低于 -50°C 的情况下, 记载为 <-50 。

[0348] <低温粘度>

[0349] 对于低温粘度而言, 利用 ASTM D6821 中记载的方法, 测定了 -40°C 时的粘度。

[0350] <剪切稳定性>

[0351] 针对润滑油组合物, 依照作为自动变速器油剪切稳定性试验方法的 JASO M347, 进行 60 分钟的超声波照射, 对由下式表示的因照射而产生的 100°C 时的动态粘度的降低率 (剪切试验后粘度降低率) 进行评价。

[0352] [数学式 7]

$$[0353] \quad \text{剪切试验后粘度降低率 (\%)} = \frac{[\text{超声波照射前的 } 100^\circ\text{C 动态粘度}] - [\text{超声波照射后的 } 100^\circ\text{C 动态粘度}]}{[\text{超声波照射前的 } 100^\circ\text{C 动态粘度}]} \times 100$$

[0354] [乙烯- α -烯烃共聚物 (B) 的制造]

[0355] 乙烯- α -烯烃共聚物 (B) 按照以下的聚合例来制造。需要说明的是, 对于所得到的乙烯- α -烯烃共聚物 (B), 根据需要, 利用下述方法实施加氢操作。

[0356] <加氢操作>

[0357] 向容积为 1L 的不锈钢制高压釜中加入 0.5 质量 % Pd/氧化铝催化剂的己烷溶液 100mL 及乙烯- α -烯烃共聚物的 30 质量 % 己烷溶液 500mL, 将高压釜密闭后, 进行氮置换。接着, 一边搅拌一边升温至 140°C , 对体系内进行氢置换, 然后利用氢增压至 1.5MPa , 实施 15 分钟加氢反应。

[0358] <茂金属化合物的合成>

[0359] (合成例 1)

[0360] [甲基苯基亚甲基 (η^5 -环戊二烯基) (η^5 -2,7-二叔丁基芴基)] 二氯化锆的合成

[0361] (i) 6-甲基-6-苯基富烯的合成

[0362] 在氮气氛下, 向 200mL 三颈瓶中加入环戊二烯锂 7.3g (101.6mmol) 及无水四氢呋喃 100mL, 进行搅拌。在冰浴中将溶液冷却, 滴加苯乙酮 15.0g (111.8mmol)。然后, 于室温搅拌 20 小时, 利用稀盐酸水溶液将所得到的溶液淬灭。加入己烷 100mL, 萃取可溶成分, 将该有机层用水、饱和食盐水洗涤后, 用无水硫酸镁干燥。然后, 将溶剂蒸馏除去, 利用柱色谱法 (己烷) 对所得到的粘性液体进行分离, 得到目标物 (红色粘性液体)。

[0363] (ii) 甲基 (环戊二烯基) (2,7-二叔丁基芴基) (苯基) 甲烷的合成

[0364] 在氮气氛下, 向 100mL 三颈瓶中添加入 2,7-二叔丁基芴 2.01g (7.20mmol) 及无水叔丁基甲基醚 50mL。一边在冰浴中冷却一边缓缓添加正丁基锂/己烷溶液 (1.65M) 4.60mL

(7.59mmol), 于室温搅拌16小时。添加6-甲基-6-苯基富烯1.66g (9.85mmol) 后, 在加热回流下搅拌1小时。一边在冰浴中冷却一边缓缓添加水50mL, 将所得到的两层溶液移至200mL分液漏斗中。加入乙醚50mL并振荡数次后, 除去水层, 将有机层用50mL水洗涤3次, 用50mL饱和食盐水洗涤1次。用无水硫酸镁干燥30分钟后, 在减压下将溶剂蒸馏除去。向添加少量的己烷而得到的溶液照射超声波, 结果析出固体, 因此, 收集该固体并用少量的己烷洗涤。在减压下干燥, 以白色固体的形态得到甲基(环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)(苯基)甲烷2.83g。

[0365] (iii) [甲基苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆的合成

[0366] 在氮气氛下, 向100mL舒伦克管中依次添加甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)(苯基)甲烷1.50g (3.36mmol)、无水甲苯50mL及THF 570 μ L (7.03mmol)。一边在冰浴中冷却一边缓缓添加正丁基锂/己烷溶液(1.65M) 4.20mL (6.93mmol), 于45℃搅拌5小时。在减压下将溶剂蒸馏除去, 添加无水乙醚40mL而制成红色溶液。一边在甲醇/干冰浴中冷却一边添加四氯化锆728mg (3.12mmol), 一边缓缓升温至室温, 一边搅拌16小时, 结果, 得到橙红色浆料。在减压下将溶剂蒸馏除去, 将所得到的固体拿进手套箱内, 用己烷洗涤后, 用二氯甲烷萃取。在减压下将溶剂蒸馏除去而浓缩后, 加入少量的己烷, 于-20℃放置, 结果析出了橙红色固体。将该固体用少量的己烷洗涤后, 在减压下干燥, 由此, 以橙红色固体的形态得到[甲基苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆1.20g。

[0367] (合成例2)

[0368] [亚乙基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆的合成

[0369] [亚乙基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆利用日本专利第4367687号公报中记载的方法来合成。

[0370] <聚合例1>

[0371] 向充分进行了氮置换的内容积为2L的不锈钢制高压釜中装入庚烷910mL及丙烯45g, 将体系内的温度升温至130℃后, 通过供给2.24MPa氢、0.09MPa乙烯而使总压力为3MPaG。接下来, 用氮压入三异丁基铝0.4mmol、[甲基苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆0.0006mmol及四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯胺鎓0.006mmol, 使搅拌转速为400rpm, 由此开始聚合。然后, 仅连续地供给乙烯, 由此将总压力保持为3MPaG, 于130℃进行5分钟聚合。通过向体系内添加少量的乙醇而使聚合停止后, 对未反应的乙烯、丙烯、氢进行吹扫。将所得到的聚合物溶液用1000mL的0.2mol/l的盐酸洗涤3次, 接着用1000mL蒸馏水洗涤3次, 用硫酸镁干燥后, 在减压下将溶剂蒸馏除去。将所得到的聚合物在80℃的减压下干燥一夜, 得到乙烯-丙烯共聚物22.2g。进一步对该乙烯-丙烯共聚物实施加氢操作, 得到聚合物1。

[0372] <聚合例2>

[0373] 向充分进行了氮置换的内容积为2L的不锈钢制高压釜中装入庚烷770mL及丙烯130g, 将体系内的温度升温至150℃后, 通过供给0.95MPa氢、0.18MPa乙烯而使总压力为3MPaG。接下来, 用氮压入三异丁基铝0.4mmol、[甲基苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆0.0002mmol及四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯胺鎓0.002mmol, 使搅拌转速为400rpm, 由此开始聚合。然后, 仅连续地供给乙烯, 由此将总压力保持为

3MPaG,于150℃进行5分钟聚合。通过向体系内添加少量的乙醇而使聚合停止后,对未反应的乙烯、丙烯、氢进行吹扫。将所得到的聚合物溶液用1000mL的0.2mol/l的盐酸洗涤3次,接着用1000mL蒸馏水洗涤3次,用硫酸镁干燥后,在减压下将溶剂蒸馏除去。将所得到的聚合物在80℃的减压下干燥一夜,得到乙烯-丙烯共聚物34.2g。进一步对该乙烯-丙烯共聚物实施加氢操作,得到聚合物2。

[0374] <聚合例3>

[0375] 向充分进行了氮置换的内容积为2L的不锈钢制高压釜中装入庚烷710mL及丙烯145g,将体系内的温度升温至150℃后,通过供给0.40MPa氢、0.27MPa乙烯而使总压力为3MPaG。接下来,用氮压入三异丁基铝0.4mmol、[甲基苯基亚甲基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆0.0001mmol及四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯胺鎓0.001mmol,使搅拌转速为400rpm,由此开始聚合。然后,仅连续地供给乙烯,由此将总压力保持为3MPaG,于150℃进行5分钟聚合。通过向体系内添加少量的乙醇而使聚合停止后,对未反应的乙烯、丙烯、氢进行吹扫。将所得到的聚合物溶液用1000mL的0.2mol/l的盐酸洗涤3次,接着用1000mL蒸馏水洗涤3次,用硫酸镁干燥后,在减压下将溶剂蒸馏除去。将所得到的聚合物在80℃的减压下干燥一夜,得到乙烯-丙烯共聚物52.2g。进一步对该乙烯-丙烯共聚物实施加氢操作,得到聚合物3。

[0376] <聚合例4>

[0377] 向充分进行了氮置换的内容积为1L的玻璃制聚合器中装入庚烷250mL,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。接下来,将三异丁基铝0.2mmol装入聚合器中,接着将在甲苯中对MMAO 0.688mmol和[亚乙基(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆0.00230mmol进行15分钟以上的预混合而得到的产物装入聚合器中,由此开始聚合。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。通过向体系内添加少量的异丁醇而使聚合停止后,对未反应的单体进行吹扫。将所得到的聚合物溶液用100mL的0.2mol/l的盐酸洗涤3次,接着用100mL蒸馏水洗涤3次,用硫酸镁干燥后,在减压下将溶剂蒸馏除去。将所得到的聚合物在80℃的减压下干燥一夜,得到乙烯-丙烯共聚物1.43g。进一步对该乙烯-丙烯共聚物实施加氢操作,得到聚合物4。

[0378] 将聚合例1~聚合例4中得到的乙烯-丙烯共聚物(分别为聚合物1~聚合物4)、和聚甲基丙烯酸酯(PMA)、聚 α 烯烃(PAO)、聚丁烯(PIB)的物性示于表2。

[0379] 聚甲基丙烯酸酯(PMA);Evonik公司制Viscoplex 0-220

[0380] 聚 α 烯烃(PAO);ExxonMobil Chemical公司制Spectrasyn PA0-100

[0381] 聚丁烯(PIB);JX Nippon Oil&Energy Corporation制日石聚丁烯HV-1900

[0382] (A)矿物油;100℃动态粘度:3.1mm²/s、粘度指数:115、倾点:-24℃的API(American Petroleum Institute)组II矿物油(SK Lubricants公司制Yubase-3)

[0383] [表2]

[0384]

表2

		聚合物1	聚合物2	聚合物3	聚合物4	PMA	PAO	PIB
聚合例		聚合例1	聚合例2	聚合例3	聚合例4	—	—	—
乙烯摩尔含有率	mol %	51.9	51.1	52.7	53.4	—	—	—
100°C动态粘度	mm ² /s	40	100	600	2,000	650	100	3,700
Mw		2,700	4,100	5,800	12,500	42,000	4,000	8,400
Mw/Mn		1.4	1.6	1.9	2.0	1.9	1.6	2.6
哈森色度		5	5	5	5	50	30	20
B值		1.2	1.2	1.2	1.2	—	—	—
热扩散率	m ² /s	9.12E-05	9.26E-05	9.24E-05	9.23E-05	6.43E-05	9.01E-05	5.62E-05
体积电阻率	Ω·cm	4.0E+15	7.4E+15	3.9E+15	6.3E+16	8.9E+14	4.1E+15	1.1E+16
相对介电常数		2.08	2.09	2.11	2.20	2.51	2.39	2.16
熔点	°C	无	无	无	无	—	无	无
氯含量	ppm	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—	—	—

[0385] [用于电动车辆中的电动马达的冷却及齿轮的润滑的润滑油组合物的制备]

[0386] 在制备用于电动车辆中的电动马达的冷却及齿轮的润滑的润滑油组合物时,除了上述的(C) 乙烯-α-烯烃共聚物、PMA、PAO、PIB、(A) 矿物油以外,还使用以下的物质。

[0387] 倾点下降剂;BASF公司制Irgaflow 720P

[0388] DI复合剂;AFTON CHEMICAL公司制HITEC 3419D

[0389] <用于电动车辆中的电动马达的冷却及齿轮的润滑的润滑油组合物>

[0390] [实施例1]

[0391] 使用(A)矿物油和作为(C)乙烯- α -烯烃共聚物的聚合物1,以将它们与DI复合剂、倾点下降剂合起来为100质量%的方式,以相当于ISO46的粘度配合制备用于电动车辆中的电动马达的冷却及齿轮的润滑的润滑油组合物。将各成分的添加量及润滑油组合物的物性示于表3。

[0392] [实施例2]

[0393] 将聚合物1替换成聚合物2,如表3中记载的那样调整各成分的添加量,除此以外,与实施例1同样地配合制备润滑油组合物。将润滑油组合物的物性示于表3。

[0394] [实施例3]

[0395] 将聚合物1替换成聚合物3,如表3中记载的那样调整各成分的添加量,除此以外,与实施例1同样地配合制备润滑油组合物。将润滑油组合物的物性示于表3。

[0396] [实施例4]

[0397] 将聚合物1替换成聚合物4,如表3中记载的那样调整各成分的添加量,除此以外,与实施例1同样地配合制备润滑油组合物。将润滑油组合物的物性示于表3。

[0398] [比较例1]

[0399] 将聚合物1替换成聚甲基丙烯酸酯(PMA),不添加倾点下降剂,如表3中记载的那样调整各成分的添加量,除此以外,与实施例1同样地配合制备润滑油组合物。将润滑油组合物的物性示于表3。

[0400] [比较例2]

[0401] 将聚合物1替换成聚 α 烯烃(PAO),如表3中记载的那样调整各成分的添加量,除此以外,与实施例1同样地配合制备润滑油组合物。将润滑油组合物的物性示于表3。

[0402] [比较例3]

[0403] 将聚合物1替换成聚丁烯(PIB),如表3中记载的那样调整各成分的添加量,除此以外,与实施例1同样地配合制备润滑油组合物。将润滑油组合物的物性示于表3。

[0404] [表3]

[0405]

表3

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1	比较例2	比较例3
聚合物1	质量%	5.0						
聚合物2	质量%		3.5					
聚合物3	质量%			1.9				
聚合物4	质量%				1.4			
PMA	质量%					2.6		
PAO	质量%						3.0	
PIB	质量%							4.8
倾点下降剂	质量%	0.3	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3
DI复合剂	质量%	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
矿物油	质量%	82.7	84.2	85.8	86.3	85.4	84.7	82.9
100°C动态粘度	mm ² /s	4.38	4.36	4.35	4.39	4.32	4.36	4.38
40°C动态粘度	mm ² /s	20.3	20.0	19.7	19.7	18.9	19.9	20.5
粘度指数	—	128	131	134	135	141	132	126
倾点	°C	-40	-45	<-50	<-50	<-50	-45	-38
低温粘度	mPa·s	15,000	13,000	6,500	6,800	4,000	12,000	19,000
剪切试验后粘度降低率	%	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	3.0	<0.1	1.2
热扩散率	m ² /s	7.08E-02	7.10E-02	7.13E-02	7.25E-02	—	6.95E-02	6.75E-02

[0406] 作为在润滑油基油中使用了(A)矿物油的、用于电动车辆中的电动马达的冷却及齿轮的润滑的润滑油组合物,对含有(C)乙烯- α -烯烃共聚物的实施例1~3和代替(C)乙烯- α -烯烃共聚物而含有PMA的比较例1进行比较时,本发明的润滑油组合物在剪切试验后也不

产生粘度降低,因此,能够在长期内持续保护电动车辆的机构。另一方面,代替(C) 乙烯- α -烯烃共聚物而含有PAO或PIB的比较例2、比较例3的润滑油组合物的热扩散率低于 7.0×10^{-2} ,得不到充分的马达冷却性能。(C) 乙烯- α -烯烃共聚物以亚甲基链为主骨架,与PAO、PIB相比时,分子末端的自由度小,因此,可抑制由分子振动导致的发热,认为在用于润滑油组合物的情况下可发挥优异的冷却乃至散热性能。另外,在低温时流动性不足,因此,在低温环境下省燃耗性显著地劣化。