(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2022-544282
(P2022-544282A)
(43)公表日　令和4年10月17日(2022.10.17)

(51)国際特許分類			FI			テーマコード（参考）
Ｃ１０Ｍ　107/10		*(2006.01)*	Ｃ１０Ｍ	107/10		４Ｈ１０４
Ｃ１０Ｍ　169/04		*(2006.01)*	Ｃ１０Ｍ	169/04		
Ｃ１０Ｎ　20/00		*(2006.01)*	Ｃ１０Ｎ	20:00	Ｚ	
Ｃ１０Ｎ　30/00		*(2006.01)*	Ｃ１０Ｎ	30:00	Ｚ	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全38頁）

(21)出願番号　特願2022-508799(P2022-508799)
(86)(22)出願日　令和2年8月14日(2020.8.14)
(85)翻訳文提出日　令和4年3月24日(2022.3.24)
(86)国際出願番号　PCT/IB2020/057665
(87)国際公開番号　WO2021/028877
(87)国際公開日　令和3年2月18日(2021.2.18)
(31)優先権主張番号　62/886,407
(32)優先日　令和1年8月14日(2019.8.14)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　503148834
シェブロン ユー．エス．エー． インコーポレイテッド
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 ９４５８３、サン・ラモン、ボリンジャー・キャニオン・ロード ６００１
(74)代理人　110000855弁理士法人浅村特許事務所
(72)発明者　バン ダム、ウィレム
アメリカ合衆国、カリフォルニア、サン ラモン、ボリンジャー キャニオン ロード ６００１
(72)発明者　ペテル、ミハイル ケイ．
アメリカ合衆国、カリフォルニア、サン ラモン、ボリンジャー キャニオン ロード ６００１
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　再生可能な潤滑油組成物でエンジン性能を改善するための方法

(57)【要約】
本明細書で提供されるものは、性能要件ならびにより厳しい環境及び燃料経済性の規制に対処する潤滑油添加剤と組み合わせて、制御された構造特性を有する炭化水素混合物によって具体化された再生可能なベースオイルを含む潤滑油組成物である。潤滑油組成は、コールドクランクシミュレート粘度（ＣＣＳ）対Ｎｏａｃｋ揮発度の関係での性能を提供し、このことが、改善した燃料経済性、改善した燃料経済性保持、及び保持されたＬＳＰＩ防止を備えた低粘度エンジンオイルの配合を可能にし、さらに潤滑を要する他のデバイスまたは装置に改善された特性を付与している。
【選択図】図１

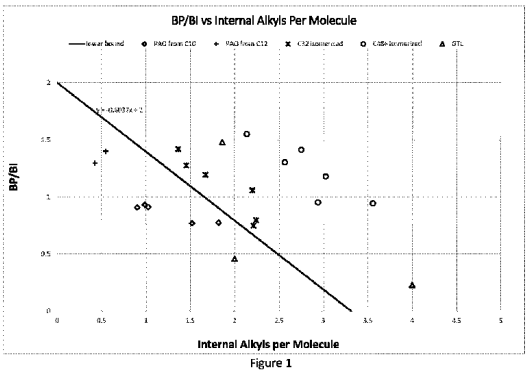


Figure 1

【特許請求の範囲】
【請求項１】
燃料経済性を改善する方法であって、潤滑油を用いて内燃エンジンを潤滑することを含み、
前記潤滑油が、
ａ．（ａ）炭化水素混合物を含む、少なくとも２５重量％の再生可能なベースオイルを有するベースオイルの混合物であって、
前記炭化水素混合物が、
ｉ．ＦＩＭＳによれば、偶数の炭素数を有する分子のパーセンテージが≧８０％であり、
ｉｉ．ＢＰ／ＢＩ≧－０．６０３７（分子あたりの内部アルキル分岐）＋２．０であり、
ｉｉｉ．平均で分子あたり０．３～１．５５＋メチルが存在する、前記ベースオイルの混合物と、
ｂ．ｉ．分散剤と、
ｉｉ．洗剤と、
ｉｉｉ．阻害剤と、
ｉｖ．摩擦調整剤と、
ｖ．流動点降下剤と、
ｖｉ．粘度調整剤と、
のうち少なくとも１つの添加剤と、を含む、前記方法。
【請求項２】
前記潤滑油組成物が、約５重量％～約３０重量％の全添加剤濃縮物と、約７０重量％～約９５重量％の前記ベースオイル混合物と、を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記組成物が、ＡＳＴＭ　Ｄ５４８１に基づいて、２．３ｃＰ未満の潤滑性高温高剪断粘度を有する、請求項１に記載の方法。
【請求項４】
前記組成物が、ＡＳＴＭ　Ｄ４４５に基づいて、７．１ｃＳｔ以下の１００℃での潤滑動粘度を有する、請求項１に記載の方法。
【請求項５】
前記組成物が、ＡＳＴＭ　Ｄ５２９３に基づいて、６２００ｍＰａ．ｓ以下の－３５℃での潤滑性低温コールドクランキング粘度を有する、請求項１に記載の方法。
【請求項６】
前記潤滑組成物が、ＳＡＥ　Ｊ３００に基づいて、０Ｗ～１２以下の潤滑性ＳＡＥ粘度グレードを有する、請求項１に記載の方法。
【請求項７】
前記燃料経済性が、少なくとも０．３％、好ましくは０．５％超で改善される、請求項１に記載の方法。
【請求項８】
燃料経済性保持を改善する方法であって、内燃エンジンを潤滑油で潤滑することを含み、
前記潤滑油が、
ａ．炭化水素混合物を含む、少なくとも２５重量％の再生可能なベースオイルを有するベースオイル混合物であって、
前記炭化水素混合物が、
ｉ．ＦＩＭＳによれば、偶数の炭素数を有する分子のパーセンテージが≧８０％であり、
ｉｉ．ＢＰ／ＢＩ≧－０．６０３７（分子あたりの内部アルキル分岐）＋２．０であり、

ｉｉｉ．平均で分子あたり０．３～１．５の５＋メチルが存在する、前記ベースオイル混合物と、
ｂ．ｉ．分散剤と、
ｉｉ．洗剤と、
ｉｉｉ．阻害剤と、
ｉｖ．摩擦調整剤と、
ｖ．流動点降下剤と、
ｖｉ．粘度調整剤と、
のうち少なくとも１つの添加剤と、を含み、
前記潤滑油組成物が、約５重量％～約３０重量％の全添加剤濃縮物と、約７０～約９５重量％の前記ベースオイル混合物を含む、前記方法。
【請求項９】
前記組成物が、ＡＳＴＭ　Ｄ５４８１に基づいて、２．３ｃＰ未満の潤滑性高温高せん断粘度を有する、請求項７に記載の方法。
【請求項１０】
前記組成物が、ＡＳＴＭ　Ｄ４４５に基づいて、７．１ｃＳｔ以下の１００℃での潤滑動粘度を有する、請求項７に記載の方法。
【請求項１１】
前記組成物が、ＡＳＴＭ　Ｄ５２９３に基づいて、６２００ｍＰａｓ以下の－３５℃での潤滑性低温コールドクランキング粘度を有する、請求項７に記載の方法。
【請求項１２】
前記組成物が、ＳＡＥ　Ｊ３００に基づいて、０Ｗ～１２以下の潤滑油ＳＡＥ粘度グレードを有する、請求項７に記載の方法。
【請求項１３】
典型的な排出間隔の燃料経済性損失が、０．５％未満、好ましくは０％未満である、請求項７に記載の方法。
【請求項１４】
延長された排出間隔の燃料経済性損失が、０．４％未満、好ましくは０％未満である、請求項７に記載の方法。
【請求項１５】
前記平均燃料経済性損失が、潤滑油の寿命全体にわたって０．５％未満、好ましくは０％未満である、請求項７に記載の方法。
【請求項１６】
前記潤滑油を長期間にわたり高温条件にさらして作動する内燃エンジンにおいて、燃料経済性保持の改善、及び低速早期着火防止の保持がある、請求項７に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
炭化水素混合物と潤滑油添加剤を含む再生可能なベースオイルを含有する潤滑油組成物でエンジン性能を改善する方法が開発されており、これは独自の組成特性を有し、様々なタイプの内燃エンジンを潤滑するために用いられるときに優れた燃料経済性改善能力と潤滑油の耐用期間にわたる燃料経済性保持特性を示している。
【背景技術】
【０００２】
エンジンオイル配合の業界傾向は、現在の、またはより良いレベルの性能を維持することも期待しながら、燃料経済の利点を高めるために低粘度レジーム（０Ｗ－Ｘ）に移行している。しかしながら、業界が低粘度に移行し、低いオイル消費を維持するにつれて、燃料経済性の耐久度が課題になるか、または利用可能な技術では達成できなくなる。オイルの粘度が低下すると、揮発性が高まり、エンジンオイルの蒸発が増加することになり、オイル粘度が上昇する。さらに、オイルの高温高せん断（ＨＴＨＳ）粘度を下げることによ

り、燃料経済性が向上させることができる。ＨＴＨＳは、低温及び高温の粘度も調整する粘度調整剤の影響を大きく受けるため、高粘度指数（ＶＩ）オイルが望ましい。いくつかの超低粘度オイルが市販されているが、それらは最も厳しい揮発性要件を満たし得ない。

【０００３】

ベースストックは、内燃エンジン、タービン、コンプレッサ、油圧システムなどのための潤滑油を含む様々な潤滑油を製造するために一般的に使用される。これらはまた、プロセスオイル、ホワイトオイル、熱伝達流体としても使用される。完成品の潤滑油は、一般的にベースオイルと添加剤の２つの成分で構成されている。１つのベースストックまたはその混合物であるベースオイルは、これらの完成品の潤滑油の主成分であり、粘度及び粘度指数、揮発性、安定性、ならびに低温性能などの性能に大きく貢献する。一般に、いくつかのベースストックは、個別のベースストックと個別の添加剤の混合物を変化させることによって、多種多様な完成品の潤滑油を製造するために使用される。

【０００４】

脂肪酸エステルを含有する潤滑油組成物を用いてエンジン燃料効率を改善する方法は、米国特許第９，８８５，００４号に記載されている。

【０００５】

Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｐｅｔｒｏｌｅｕｍ Ｉｎｓｔｉｔｕｔｅ（ＡＰＩ）は、飽和炭化水素含有量、硫黄レベル、及び粘度指数に基づいて、ベースストックを５つのグループに分類している（下の表１）。グループＩ、ＩＩ、及びＩＩＩのベースストックは、グループＩのための溶剤精製、グループＩＩ及びグループＩＩＩのための水素化処理など、広範な処理を介して、そのほとんどが原油から得られている。特定のグループＩＩＩベースストックはまた、ガスツーリキッドプロセス（ＧＴＬ）を介して合成炭化水素液体から製造され得、天然ガス、石炭、またはその他の化石資源から取得される。グループＩＶのベースストックであるポリオレフィン（ＰＡＯ）は、１－デセンなどのアルファオレフィンのオリゴマー化によって製造される。グループＶのベースストックには、ナフテン系ベースストック、ポリアルキレングリコール（ＰＡＧ）、エステルなど、グループＩ～ＩＶに属さないものがすべて含まれる。大規模ベースストック製造用原料のほとんどは再生不可能である。

【表１】

表1．ＡＰＩベースオイルの分類（ＡＰＩ　１５０９　付録E）

ＡＰＩグループ	粘度指数（ＡＳＴＭ　Ｄ２２７０）	ＡＳＴＭ　Ｄ２００７による飽和率	硫黄、％	詳細
I	80~120	<90%	>0.03%	従来方法（溶剤精製）
II	80~120	≧90%	≦0.03%	水素化処理
III	≧120	≧90%	≦0.03%	高度の水素化処理
IV				ポリアルファオレフィン（ＰＡＯ）
V				上記に含まれていない他のすべてのベーススストック（例えばエステル）

【０００６】

自動車用エンジンオイルは、断然にベースストックの最大の市場になっている。自動車業界は、排出量の削減、排出間隔の延長、及び燃費の向上が求められることから、エンジンオイルにさらに厳しい性能仕様を課している。具体的には、自動車ＯＥＭ（相手先ブランド供給）は、摩擦損失を低減し、燃料経済性の向上を達成するために、０Ｗ－２０から０Ｗ－８、さらには０Ｗ－４などの低粘度エンジンオイルの採用を推進している。エンジンオイル中のＮｏａｃｋ揮発度が低いベースオイルにより、配合物が設計された粘度をより長い運転時間にわたり保持することを可能にしており、向上した燃料経済性保持と、ＵＳ６３００２９１で説明されているより長い排出間隔を可能にしている。粘度グレードが０Ｗ－２０未満のエンジンオイルでのグループＩ及びグループＩＩの使用は、それらが混合された配合が０Ｗ－２０未満のエンジンオイルの性能仕様を満たすことができないため、非常に制限されており、グループＩＩＩ及びグループＩＶのベースストックに対する需要増加につながっている。

【０００７】

グループＩＩＩのベースストックは、そのほとんどが水素化分解及び接触脱ロウ（水素化異性化など）を通じて真空ガスオイル（ＶＧＯ）から製造されている。グループＩＩＩのベースストックはまた、溶媒精製に由来するスラックワックスの接触脱ロウ、またはガスツーリキッドベースオイル（ＧＴＬ）としても知られる、天然ガスまたは石炭ベースの原料からのフィッシャートロプシュ合成に由来するワックスの接触脱ロウによっても製造できる。

【０００８】

ＶＧＯからのグループＩＩＩベースストックの製造プロセスは、米国特許第５，９９３，６４４号及び第６，９７４，５３５号で説明されている。それらの沸点分布は、同じ粘度のＰＡＯと比較した場合、通常は高く、ＰＡＯよりも揮発性が高くなる。さらに、グループＩＩＩのベースストックは、通常、同等の粘度でグループＩＶのベースストックよりも高いコールドクランク粘度（つまり、ＡＳＴＭ　Ｄ５２９３、ＣＣＳに準拠した動的粘

度）を有する。
【０００９】
ＧＴＬベースストック処理は、米国特許第６，４２０，６１８号及び第７，２８２，１３４号、ならびに米国特許出願公開第２００８／０１５６６９７号に記載されている。例えば、後者の刊行物は、フィッシャートロプシュ合成生成物からベースストックを調製するためのプロセスを説明しており、その適切な沸点範囲を有する画分は、ＧＴＬベースストックを生成するために水素化異性化にかけられる。
【００１０】
ＧＴＬベースストックのそのような構造及び特性は、例えば、米国特許第６，０９０，９８９号及び第７，０８３，７１３号、ならびに米国特許出願公開第２００５／００７７２０８号に記載されている。米国特許出願公開第２００５／００７７２０８号では、最適化された分岐を有する潤滑油ベースストックが説明されており、ベースストックのコールドフロー特性を改善するために分子の中心に向けて分岐アルキル基が集中している。それにもかかわらず、ＧＴＬベースストックの流動点は、通常、ＰＡＯまたは他の合成炭化水素ベースストックよりも劣っている。
【００１１】
ＧＴＬベースストックに関するさらなる懸念は、新規ＧＴＬ製造施設に対する法外に大きな資本要件の結果として、商業的供給が大幅に制限されていることである。ＧＴＬベースストックを収益性の高い方法で生産するには、低コストの天然ガスへのアクセスも必要となる。さらに、ＧＴＬベースストックは、通常、広い沸点分布を有する異性化油から蒸留されるので、このプロセスは、典型的なＰＡＯプロセスと比較した場合、所望の粘度を有するベースストックに対して比較的低い収率になる。これらの金銭的及び収率の制約により、現在、唯一のグループＩＩＩ＋ＧＴＬベースストックの製造工場があり、サプライチェーン及び価格変動リスクにＧＴＬを使用する製剤が公開されている。
【００１２】
ポリアルファオレフィン（ＰＡＯ）、またはグループＩＶベースオイルは、ＡｌＣｌ３、ＢＦ３、またはＢＦ３錯体などのフリーデルクラフツ触媒の存在下でのアルファオレフィンの重合によって生成される。例えば、１－オクテン、１－デセン、及び１－ドデセンは、低分子量及び１００℃で約２ｃＳｔの低粘度から高分子量で、１００℃で１００ｃＳｔを超える粘度の粘性材料まで、広範囲な粘度を有するＰＡＯを製造するために使用されてきた。重合反応は、通常、水素の非存在下で行われ、潤滑油範囲の製品は、その後、残留不飽和を低減するために精製または水素化される。ＰＡＯベースの潤滑油を製造するためのプロセスは、例えば、米国特許第３，３８２，２９１号、第４，１７２，８５５号、第３，７４２，０８２号、第３，７８０，１２８号、第３，１４９１７８号、第４，９５６，１２２号、第５，０８２，９８６号、第７，４５６，３２９号、第７，５４４，８５０号、及び米国特許出願公開第２０１４／０３２３６６５号に開示されている。現代の潤滑油及び自動車用エンジンオイルのますます厳しくなる性能要件を満たすことができる様々なＰＡＯを調製するためのこれまでの取り組みは、特に、１－デセンのみ、または他の鉱油とのブレンドから得られる低粘度のポリアルファオレフィンベースストックを支持してきた。しかしながら、１－デセンから得られたポリオレフィンは、供給が限られているために非常に高価になり得る。１－デセンの利用可能性の制約を克服する試みにより、Ｃ８～Ｃ１２の混合アルファ－オレフィン原料からＰＡＯが生成され、特性を付与するために必要な１－デセンの量を低減させた。しかしながら、性能上の懸念から、主要なオレフィン原料として１－デセンを提供する必要性を完全に排除することはできていない。
【００１３】
同様に、Ｃ１４～Ｃ２０の範囲にある線状アルファオレフィンを使用する以前の取り組みでは、流動点が許容できないほど高いポリアルファオレフィンが製造されたが、これは０Ｗエンジンオイルを含む様々な潤滑油での使用には適していない。
【００１４】
したがって、商業的に許容可能な範囲内で、例えば、自動車及び他の用途で使用するた

めの特性を有する潤滑油組成物の必要性が依然としてあり、そのような特性は粘度、Ｎｏａｃｋ揮発度、及び低温コールドクランキング粘度のうち１つを含んでいる。さらに、改善された特性を有する潤滑油組成物、及びその製造方法の必要性が依然としてあり、そこではベースストック組成物がその中に組み込まれる１－デセンの量を低減し、さらに好ましくは、その製造における１－デセンの使用を排除し得る。

【００１５】

自動車産業に対する技術的要求に加えて、環境への意識と規制により、製造業者は、ベースストックと潤滑油の生産において、再生可能な原料と原材料を使用するようになっている。再生可能で生物学的起源のエステル及び一部のグループＩＩＩ炭化水素ベースストック（米国特許第９８６２９０６Ｂ２号）が、冷却コンプレッサ潤滑油、油圧オイル、金属作動油などの用途で使用されており、最近では自動車及び工業用潤滑油（米国特許第２０１７０２４０８３２Ａ１号）で使用されていることが知られている。炭化水素の一般的な生物的供給源は、天然油であり、これはカノーラ油、ひまし油、ヒマワリ種子油、菜種油、ピーナッツ油、大豆油、トール油、またはパーム油などの植物源から得ることができる。炭化水素の他の商業的供給源には、藻類や酵母などの操作された微生物が含まれる。

【００１６】

高性能潤滑油ベースストックの需要の高まりにより、改善された炭化水素混合物の継続的な必要性がある。業界は、これらの炭化水素混合物が、優れたＮｏａｃｋ揮発度、及び低温粘度測定特性を有し、より厳格なエンジンオイル要件を満たすことができ、好ましくは再生可能な資源からのものであることを要求している。

【００１７】

自動車業界は、現在及び将来のＣＯ２規制を満たすために、ターボチャージャーとガソリン直接噴射とを組み合わせた小型化されたガソリンエンジンに向かっている。燃料経済性を最大化するために、これらのエンジンは通常、低速及び高エンジン負荷で動作するように調整されている。これらの小型化されたターボチャージャー付きエンジンの多くは、低速早期着火（Ｌｏｗ　Ｓｐｅｅｄ　Ｐｒｅ－ｉｇｎｉｔｉｏｎ、ＬＳＰＩ）として一般的に知られる、エンジンが低速－高負荷条件で動作するときに制御不能な燃焼イベントを経験した。ＬＳＰＩは本質的にランダムであり、シリンダ内の圧力が突然上昇し、壊滅的なエンジン故障を引き起こす可能性がある。

【００１８】

多くの研究が、カルシウム処理率の影響を評価し、カルシウム含有量を増やすとＬＳＰＩの発生が増えると結論付けている。［１２－１４］一部の研究者は、ＬＳＰＩの発生を減らすための代替的な潤滑油配合方策を提案した。［１２－１４］概して、これらの潤滑油は、ＬＳＰＩ促進剤（カルシウム含有洗剤）の量を低減し、ＬＳＰＩ阻害剤（ＺＤＤＰ、ＭｏＤＴＣ、Ｍｇ含有洗剤、等）の量を増やすことによって配合された。しかしながら、カルシウム含有量を特定の制限を超えて低減することで、ピストンの堆積を増加させ、ワニスを増加させ、酸濃度を増加させ、オイル排出間隔を短くすることがある。そのため、多くの研究では、カルシウム含有洗剤の量を０．１重量％に制限している。

【００１９】

したがって、ＬＳＰＩを低減しながら燃料経済性保持を改善することができる潤滑油組成物が望まれている。

【発明の概要】

【００２０】

本発明は、自動車用エンジンオイル用のより厳しい環境及び燃料経済規制によって推進される性能要件に対処する十分に制御された構造特性を有する飽和炭化水素混合物及び潤滑油添加剤を含有する潤滑油組成物を内燃エンジンに供給することによってエンジン性能を改善する方法に関する。ベースオイル部分の炭化水素分子の分岐特性は、－３５℃での驚くべきＣＣＳ粘度（ＡＳＴＭ　Ｄ５３２９）とＮｏａｃｋ揮発度（ＡＳＴＭ　Ｄ５８００）との関係を有する組成を一貫して提供するように制御される。

【００２１】

本発明の一実施形態は、潤滑油組成物を内燃エンジンに供給すること、及び高温の動作温度でのエンジンの運転が、等しい粘度の従来の潤滑油よりも少なくとも０．３％良好な燃料経済性改善（ＦＥＩ）をもたらす方法である。好ましい実施形態では、ＦＥＩは、等しい粘度の従来の潤滑油よりも少なくとも０．５％優れている。

【００２２】

本発明のさらなる実施形態は、潤滑油組成物を内燃エンジンに供給すること、及び長期間にわたるエンジンの運転が、等しい粘度の従来の潤滑油よりも少なくとも０．５％良好である燃料経済性保持（ＦＥＲ）の恩恵となる方法である。好ましい実施形態では、ＦＥＲは等しい粘度の従来の潤滑油よりも少なくとも１．０％良い。

【００２３】

さらなる実施形態は、潤滑油組成物を内燃エンジンに供給すること、及び高温の動作温度での長期間にわたるエンジンの運転が、添加金属濃度の増加を制限することによってＬＳＰＩ防止保持利点になる方法である。好ましい実施形態では、カルシウム濃度増加は１５％以下に制限される。

【００２４】

本発明の重要な態様は、再生可能なベースオイルを有する潤滑油組成物に関し、ＦＩＭＳによる偶数の炭素数を有する分子の８０％を超える飽和炭化水素混合物を有し、ＢＰ／ＢＩ≧－０．６０３７（分子あたりの内部アルキル分岐）＋２．０の分岐特性を示す混合物を有し、炭化水素混合物が全体として炭素ＮＭＲで分析されると、平均して分子あたり少なくとも０．３～１．５　５＋のメチル分岐を有する。

【００２５】

本明細書で開示される炭化水素混合物を合成する１つの方法は、Ｃ１４～Ｃ２０アルファまたは内部オレフィンのオリゴマー化と、それに続くオリゴマーのヒドロ異性化によるものである。Ｃ１４～Ｃ２０オレフィンを使用すると、高価格の１－デセン及びその他の原油または合成ガスベースのオレフィンの原料としての需要が緩和され、Ｃ１４～Ｃ２０アルコールから得られたものなど、オレフィン原料の代替的な供給源が利用可能になる。炭化水素組成物は、１つ以上のオレフィンコモノマーから得られ、オレフィンコモノマーは、ダイマー、トリマー、及びより高次のオリゴマーにオリゴマー化される。オリゴマーは、次いで水素化異性化にかけられる。得られた炭化水素混合物は、優れた流動点、揮発性及び粘度特性、ならびに添加剤溶解特性を有する。

【図面の簡単な説明】

【００２６】

【図１】１－デセンと１－ドデセンから製造された低粘度ＰＡＯ、ＧＴＬベースオイル、水素化異性化ヘキサデセンオリゴマーなど、様々な炭化水素の分子あたりのＢＰ／ＢＩと内部アルキル分岐の関係を示している。プロットにおける直線は、ＢＰ／ＢＩ＝－０．６０３７（分子あたりの内部アルキル分岐）＋２．０の式を示している。

【図２】１－デセンと１－ドデセンから製造された低粘度ＰＡＯ、ＧＴＬベースオイル、水素化異性化ヘキサデセンオリゴマーなど、様々な炭化水素の分子あたりのＢＰ／ＢＩと５＋メチル分岐の関係を示している。これは、本特許で開示されている炭化水素混合物の分子あたり５＋メチル分岐が、０．３～１．５の固有の範囲にあることを示している。

【図３】１－デセンと１－ドデセンから製造された低粘度ＰＡＯ、ＧＴＬベースオイル、グループＩＩＩベースオイル、水素化異性化ヘキサデセンオリゴマーなど、様々な炭化水素の－３５℃でのＮｏａｃｋ揮発度とＣＣＳの関係を示している。実線と点線は、本発明の独自の炭化水素混合物である、Ｎｏａｃｋ＝２，７５０（－３５℃でのＣＣＳ）（－０．８）＋２とＮｏａｃｋ＝２，７５０（－３５℃でのＣＣＳ）（－０．８）－２によって示された－３５℃でのＮｏａｃｋ対ＣＣＳの上限と下限をそれぞれ示す。

【図４】－３５℃でＣＣＳの８００～２，８００ｃＰの範囲にある図３の拡大図である。

【図５】３つの異なる潤滑油組成物を使用する修正シーケンスＶＩＦ試験で測定された燃料経済性利点のグラフである。

【図６】長期間試験で測定された３つの異なるオイルのカルシウム含有量のグラフである

。
【発明を実施するための形態】
【００２７】
本明細書における詳細な説明及び特許請求の範囲内のすべての数値は、示された値によって「約（ａｂｏｕｔ）」または「ほぼ（ａｐｐｒｏｘｉｍａｔｅｌｙ）」変更され、当業者によって予想される実験誤差及び変動を考慮に入れている。
【００２８】
本明細書に開示されるのは、エンジン性能を改善するための方法であり、改善された燃料経済性、改善された燃料経済性保持、及び改善されたＬＳＰＩ防止保持をもたらす潤滑油組成物を具体的に供給しており、この潤滑油組成物は、高品質の合成ベースストック及び潤滑油添加剤として使用するために適合化する、ＮＭＲによって特徴付けられる独自の分岐構造を有する、飽和炭化水素混合物を含有する再生可能なベースオイルストックを含有している。炭化水素混合物は、高品質のベースストックの重要な性能属性である、非常に低い揮発性、良好な低温特性、等、優れた特性を備えている。具体的には、混合物は、ＦＩＭＳによる偶数の炭素数を有する分子の８０％以上を構成する。ＮＭＲによる炭化水素混合物の分岐特性は、≧－０．６０３７（分子あたりの内部アルキル分岐）＋２．０の範囲内にあるＢＰ／ＢＩを含む。さらに、平均して、内部メチル分岐の少なくとも０．３～１．５は、末端炭素から４炭素以上離れて位置している。この独自の分岐構造を有する飽和炭化水素は、低粘度の自動車用エンジンオイルのブレンドに有益な、驚くべきコールドクランクシミュレート粘度（ＣＣＳ）対Ｎｏａｃｋ揮発度関係を示す。
【００２９】
一実施形態では、本明細書に記載の炭化水素混合物は、オレフィンのオリゴマー化及びその後の水素化異性化の生成物である。Ｃ１４～Ｃ２０のオレフィンはオリゴマー化され、未反応の単量体、ダイマー（Ｃ２８～Ｃ４０）、及びトリマー、ならびに高級オリゴマー（≧Ｃ４２）で構成されるオリゴマー分布を形成する。未反応の単量体は、その後のオリゴマー化で再利用できるように蒸留される。次に、残りのオリゴマーを水素化異性化して、本明細書に記載の最終的な分岐構造を達成し、これが、驚くべきコールドクランクシミュレート粘度（ＣＣＳ）対Ｎｏａｃｋ揮発度の関係を一貫して及ぼす。
【００３０】
定義
本明細書で使用される再生可能とは、脂肪アルコール、オレフィン、またはオリゴマーを含む、生物学的に誘導された任意の組成物を意味する。そのような組成物は、非限定的な例として、ＷＯ２０１２／１４１７８４で論じられるように、特定のオイルを製造するように設計された生物有機体から作製され得るが、非限定的な例として、鉱油などの石油蒸留またはプロセスオイルを含んでいない。再生可能な資源に由来する材料を評価するための適切な方法は、「Ｓｔａｎｄａｒｄ Ｔｅｓｔ Ｍｅｔｈｏｄｓ ｆｏｒ Ｄｅｔｅｒｍｉｎｉｎｇ ｔｈｅ Ｂｉｏｂａｓｅｄ Ｃｏｎｔｅｎｔ ｏｆ Ｓｏｌｉｄ, Ｌｉｑｕｉｄ, ａｎｄ Ｇａｓｅｏｕｓ Ｓａｍｐｌｅｓ Ｕｓｉｎｇ Ｒａｄｉｏｃａｒｂｏｎ Ａｎａｌｙｓｉｓ」（ＡＳＴＭ Ｄ６８６６－１２ ｏｒ ＡＳＴＭ Ｄ６８６６－１１）によるものである。サンプル中の１４Ｃからのカウントは、直接的に、または二次標準を介してＳＲＭ４９９０Ｃと比較され得る。適切な基準に対して０％の１４Ｃの測定値は、炭素が完全に化石由来（例えば、石油ベース）であることを示す。１００％の１４Ｃの測定値は、完全に近代的供給源に由来する炭素を示す（例えば、参照により本明細書に組み込まれるＷＯ２０１２／１４１７８４を参照のこと）。
【００３１】
粘度は、ベースストックの流動性を測定する物理的特性である。粘度は温度の強い関数である。一般的に使用される２つの粘度測定は、粘度（ｄｙｎａｍｉｃ ｖｉｓｃｏｓｉｔｙ）と動粘度（ｋｉｎｅｍａｔｉｃ ｖｉｓｃｏｓｉｔｙ）である。粘度は、流体の流れに対する内部抵抗を測定する。エンジンオイルの－３５°Ｃでのコールドクランキングシミュレータ（ＣＣＳ）粘度は、粘度測定の例である。粘度のＳＩ単位はＰａ・ｓである

。使用される従来の単位はセンチポアズ（ｃＰ）であり、これは０．００１　Ｐａ・ｓ（または１　ｍＰａ・ｓ）に相当する。業界は、次第にＳＩ単位系に移行しつつある。動粘度は、密度に対する粘度の比率である。動粘度のＳＩ単位はｍｍ２／ｓである。業界で一般的に使用されている他の単位は、４０℃（ＫＶ４０）及び１００℃（ＫＶ１００）でのセンチストローク（ｃＳｔ）と、１００°Ｆ及び２１０°Ｆでのセイボルトユニバーサル秒（Ｓａｙｂｏｌｔ　Ｕｎｉｖｅｒｓａｌ　Ｓｅｃｏｎｄ（ＳＵＳ））である。便利なことに、１ｍｍ２／ｓは１ｃＳｔに等しい。ＡＳＴＭ　Ｄ５２９３及びＤ４４５は、ＣＣＳ及び動粘度測定のためのそれぞれの方法である。本明細書で使用される「粘度グレード」は、ＳＡＥ　ＸＷ－ＹＹ潤滑油の規定（ここで、Ｘは０または５、ＹＹは４、８、１２、１６または２０であり得る）を満たすように配合された再生可能なベースオイルを含有する潤滑油組成物を指す。様々な粘度グレードの特性は、ＳＡＥ　Ｊ３００業界標準でさらに定義されている。

【００３２】

粘度指数（ＶＩ）は、温度の関数としてのベースストックの動粘度の変化を測定するために使用される経験的な数値である。ＶＩが高いほど、温度による粘度の相対的変化は少なくなる。高ＶＩベースストックが、ほとんどの潤滑油用途に望ましく、特にマルチグレードの自動車用エンジンオイル、及び大きな動作温度変動がある他の自動車用潤滑油での用途に望ましい。ＡＳＴＭ　Ｄ２２７０は、ＶＩを判定するために一般的に受け入れられている方法である。

【００３３】

流動点は、試験片の動きが観察される最低温度である。ほとんどの潤滑油は液相で作動するように設計されているため、これはベースストックにとって最も重要な特性の１つである。特に寒冷時の潤滑では、通常、低流動点が望ましい。ＡＳＴＭ　Ｄ９７は、流動点を測定するための標準的な手動の方法である。これは、ＡＳＴＭ　Ｄ５９５０やＡＳＴＭ　Ｄ６７４９などの自動的方法に徐々に置き換えられている。本特許の例では、１℃の試験間隔のＡＳＴＭ　Ｄ５９５０が流動点測定に使用されている。

【００３４】

揮発性は、高温での蒸発によるオイル損失の測定値である。これは、特に軽量グレードのベースストックの場合、排出量と動作寿命の懸念から非常に重要な規格になっている。揮発性は、特に沸点曲線の前端で、オイルの分子組成に依存する。Ｎｏａｃｋ（ＡＳＴＭ　Ｄ５８００）は、自動車用潤滑油の揮発性を測定するために一般的に受け入れられている方法である。Ｎｏａｃｋ試験方法自体は、動作中の内燃エンジンなどの高温サービスでの蒸発損失をシミュレートしている。

【００３５】

燃料経済性の改善：基準オイルで同じ試験条件で同じエンジンを運転した場合に観察されたものと比較した候補オイルで運転しているエンジンの燃料消費量の減少である。

【００３６】

燃料経済性の保持：潤滑油が内燃エンジン内でエージング条件にさらされている期間にわたって燃料消費レベルを維持する潤滑油の能力である。燃料経済性の保持は、潤滑油が内燃エンジン内のエージング条件にさらされている期間にわたって燃料経済性の改善を維持する潤滑油の能力としても表されることができる。燃料経済性の保持は、潤滑油が内燃エンジン内のエージング条件にさらされている期間にわたる燃料経済性損失の欠如としても表されることができる。

【００３７】

沸点分布は、５％及び９５％の材料が蒸発する真沸点（ＴＢＰ）によって規定される沸点範囲である。本明細書では、ＡＳＴＭ　Ｄ２８８７によって測定される。

【００３８】

炭化水素の特性評価のためにＮＭＲ分光法によって測定されたＮＭＲ分岐分析分岐パラメータには、以下が含まれる。

【００３９】

分岐指数（ＢＩ）：イソパラフィン系炭化水素の１Ｈ　ＮＭＲ化学範囲０．５～２．１ｐｐｍに現れるすべての水素のうち、化学シフト範囲０．５～１．０５ｐｐｍに現れるメチル水素のパーセンテージ。

【００４０】

分岐近接度（ＢＰ）：１３Ｃ　ＮＭＲ化学シフト２９．８ｐｐｍで現れる末端基または分岐から除去された４つ以上の炭素原子である繰り返しメチレン炭素のパーセンテージ。

【００４１】

内部アルキル炭素：末端メチル炭素から３つ以上の炭素が除去されているメチル、エチル、またはプロピル炭素の数であり、これには、３－メチル、４－メチル、５＋メチル、隣接メチル、内部エチル、ｎ－プロピル、及び１３．８ｐｐｍで現れる末端メチル炭素を除く、１３Ｃ　ＮＭＲ化学シフト０．５ｐｐｍと２２．０ｐｐｍとの間に現れる未知のメチルが含まれる。

【００４２】

５＋メチル炭素：メチン炭素に結合しているメチル炭素の数であり、これは、平均的なイソパラフィン系分子の１３Ｃ　ＮＭＲ化学シフト１９．６ｐｐｍで現れる末端炭素から４超の炭素で離れている。

【００４３】

ＮＭＲスペクトルを、５ｍｍＢＢＩプローブを使用したＢｒｕｋｅｒＡＶＡＮＣＥ５００分光計を使用して取得した。各サンプルをＣＤＣｌ３と１：１（重量：重量）で混合した。１Ｈ　ＮＭＲは、５００．１１ＭＨｚで記録され、９．０μｓ（３０ｏ）のパルスを４秒間隔で適用し、各スペクトルに６４スキャンを追加した。１３Ｃ　ＮＭＲは、７．０μｓパルスを使用して１２５．７５ＭＨｚで記録され、逆ゲート付きデカップリングを使用して、６秒間隔で適用され、各スペクトルに４０９６スキャンを追加した。緩和剤として少量の０．１Ｍ　Ｃｒ（ａｃａｃ）３を添加し、内部標準としてＴＭＳを使用した。

【００４４】

本発明の潤滑油ベースストックサンプルの分岐特性は、以下の６段階のプロセスに従って判定される。手順は、米国特許第２００５００７７２０８Ａ１号に詳細に提供されており、その全体が本明細書に組み込まれている。以下の手順は、現在のサンプルセットを特徴付けるために少し変更されている。

【００４５】

１）ＤＥＰＴパルスシーケンス（Ｄｏｄｄｒｅｌｌ、Ｄ．Ｔ．；Ｄ．Ｔ．　Ｐｅｇｇ；Ｍ．Ｒ．　Ｂｅｎｄａｌｌ、Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｍａｇｎｅｔｉｃ　Ｒｅｓｏｎａｎｃｅ　１９８２、４８、３２３ｆｆ）を使用して、ＣＨ分岐中心とＣＨ３分岐末端点を特定する。

【００４６】

２）ＡＰＴパルスシーケンスを使用して、複数の分岐を開始する炭素（第４炭素）がないことを検証する（Ｐａｔｔ、Ｓ．Ｌ．；Ｊ．Ｎ．　Ｓｈｏｏｌｅｒｙ、Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｍａｇｎｅｔｉｃ　Ｒｅｓｏｎａｎｃｅ　１９８２、４６、５３５ｆｆ）。

【００４７】

３）集計値及び計算値を使用して、様々な分岐炭素共鳴を特定の分岐位置及び長さに割り当てる（Ｌｉｎｄｅｍａｎ，Ｌ．Ｐ．，Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｑｕａｌｉｔａｔｉｖｅ　Ａｎａｌｙｔｉｃａｌ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　４３，１９７１　１２４５ｆｆ；Ｎｅｔｚｅｌ，Ｄ．Ａ．，ｅｔ．ａｌ．，Ｆｕｅｌ，６０，１９８１，３０７ｆｆ．）。

分岐ＮＭＲ化学シフト（ｐｐｍ）

【表２】

表2．炭素NMRによるアルキル分岐のｐｐｍシフトを記載

分岐	ＮＭＲ化学シフト（ｐｐｍ）
２－メチル	２２．５
３－メチル	１９．１または１１．４
４－メチル	１４．０
５＋メチル	１９．６
内部エチル	１０．８
ｎ－プロピル	１４．４
隣接メチル	１６．７

【００４８】

４）末端メチル炭素の積分強度を単一炭素の強度（混合物中の分子あたりの総積分／炭素数）と比較することにより、様々な炭素位置での分岐発生の相対頻度を定量化する。例えば、分子あたり５＋メチル分岐の数は、単一炭素の強度に対する１９．６ｐｐｍの化学シフトでの信号強度から計算される。

【００４９】

末端と分岐メチルの両方が同じ共鳴位置で発生する２－メチル分岐の特有なケースについて、分岐発生頻度の計算を行う前に、強度を２で割った。

【００５０】

４－メチル分岐の留分を計算して集計した場合、５＋メチルへの寄与は重複計算を回避するために減算されなくてはならない。

【００５１】

未知のメチル分岐が、５．０ｐｐｍ～２２．５ｐｐｍに現れるシグナルの寄与から計算されるが、表２に報告されている分岐は含まれていない。

【００５２】

５）参照によりその全体が本明細書に組み込まれている米国特許第６，０９０，９８９号に記載されている計算値を使用して、分岐指数（ＢＩ）及び分岐近接度（ＢＰ）を計算する。

【００５３】

６）２－メチル分岐を除いて、ステップ３と４で見つかった分岐を合計して、分子あたりの内部アルキル分岐の合計を計算する。これらの分岐には、３－メチル、４－メチル、５＋メチル、内部エチル、ｎ－プロピル、隣接メチル、及び未知のメチルが含まれる。

【００５４】

ＦＩＭＳ分析：本発明の炭化水素分布は、ＦＩＭＳ（電界イオン質量分析）によって判定される。ＦＩＭＳスペクトルは、ＷａｔｅｒｓＧＣＴ－ＴＯＦ質量分析計を用いて取得した。サンプルは、毎分５０℃の速度で約４０℃～５００℃に加熱された固体プローブを介して導入された。質量分析計は、ディケードごとに５秒の速度でｍ／ｚ４０からｍ／ｚ１０００までスキャンされた。取得した質量スペクトルを合計して、最大６つの環を含むパラフィン及びシクロパラフィンの炭素数分布を提供する１つの平均スペクトルを生成した。

【００５５】

炭化水素構造及び特性

本明細書で開示される炭化水素混合物の構造は、ＦＩＭＳ及びＮＭＲによって特徴付けられている。ＦＩＭＳ分析は、炭化水素混合物中の分子の８０％超が、偶数の炭素数を有していることを実証している。

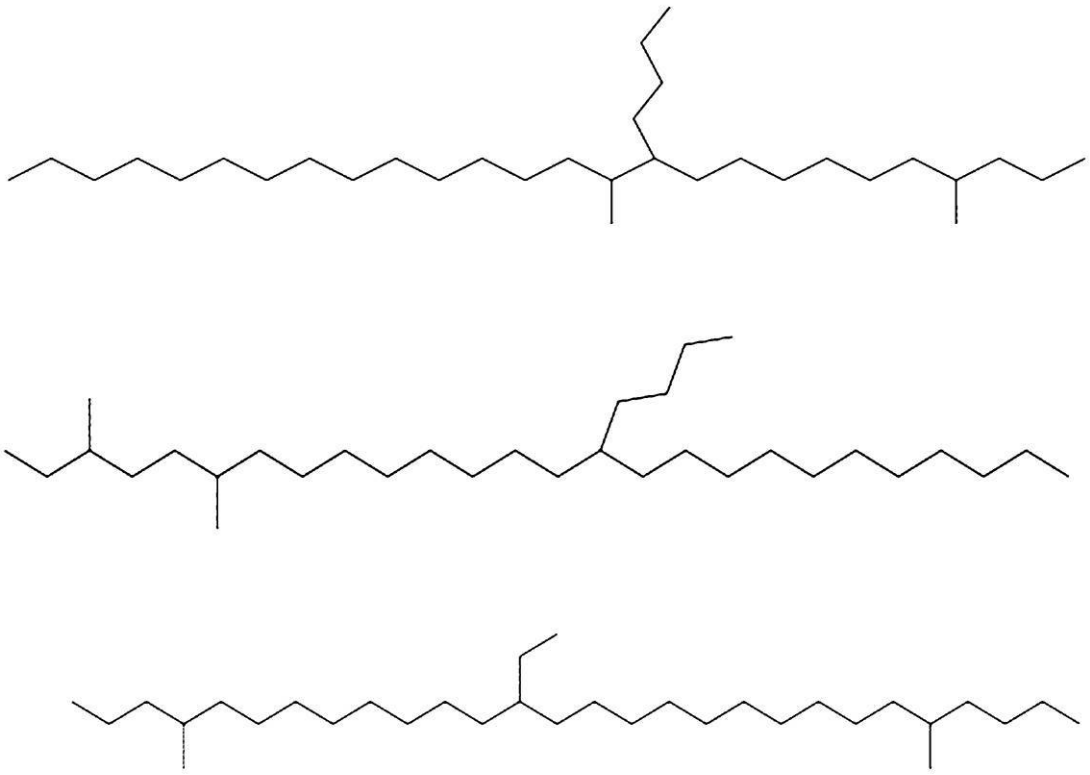
【００５６】

本明細書で開示される炭化水素混合物の独特の分岐構造は、ＢＰ、ＢＩ、内部アルキル分岐、及び５＋メチルなどのＮＭＲパラメータによって特徴付けられる。炭化水素混合物のＢＰ／ＢＩは、≧－０．６０３７（分子あたりの内部アルキル分岐）＋２．０の範囲内にある。炭化水素混合物の５＋メチルは、平均して１分子あたり０．３～１．５である。

【００５７】

炭化水素混合物は、炭素数の分布に基づいて、Ｃ２８～Ｃ４０の炭素とＣ４２以上の炭素の２つの炭素範囲に分類され得る。概して、各炭化水素混合物に存在する分子の約９５％、または約９５％以上は、指定された範囲内の炭素数を有している。Ｃ２８～Ｃ４０の範囲の代表的な分子構造は、ＮＭＲ及びＦＩＭＳの分析に基づいて提案され得る。特定の理論に縛られることを望まないが、オレフィンのオリゴマー化及び水素化異性化によって形成された構造は、構造全体に分布するメチル、エチル、ブチル分岐を有し、分岐指数及び分岐近接性は、製品の驚くほど良好な低温特性に寄与すると考えられる。本発明の炭化水素混合物の例示的な構造は以下の通りである。

【化１】



【００５８】

炭化水素混合物の独特の分岐構造と狭い炭素分布により、特に低粘度のエンジンオイル用途向けに、高品質の合成ベースオイルとして使用するのに適するようになっている。炭化水素混合物は以下を示す。

・３．０～１０．０ｃＳｔの範囲にあるＫＶ１００
・－２０から－５５℃の範囲にある流動点
・Ｎｏａｃｋが２７５０（－３５℃でのＣＣＳ）$^{(-0.8)}$±２の間にあるような－３５℃でのＮｏａｃｋとＣＣＳの関係

【００５９】

炭化水素混合物のＮｏａｃｋとＣＣＳの関係を図３と図４に示す。各図において、上の線はＮｏａｃｋ＝２７５０（－３５℃でのＣＣＳ）（－０．８）＋２を表し、下のグラフ線はＮｏａｃｋ＝２７５０（－３５℃でのＣＣＳ）（－０．８）－２を表している。より好ましくは、炭化水素混合物は、Ｎｏａｃｋ＝２７５０（－３５℃でのＣＣＳ）（－０．

８）＋０．５とＮｏａｃｋ＝２７５０（－３５℃でのＣＣＳ）（－０．８）－２との間にあるような－３５℃でのＮｏａｃｋとＣＣＳの関係を有している。図３及び図４の原点に近い炭化水素混合物は、－３５℃での低揮発性及び低減した粘度のために、低粘度のエンジンオイルにより有利であることが分かった。

【００６０】

炭素数がＣ２８～Ｃ４０の範囲にある本発明による炭化水素混合物、及び炭素数がＣ２８～Ｃ３６の範囲にある別の実施形態、またはＣ３２の炭素数を有する分子である別の実施形態では、本発明による炭化水素混合物は、概して、ＢＰ／ＢＩ、分子ごとの内部アルキル分岐、分子ごとの５＋メチル分岐、上述のＮｏａｃｋ／ＣＣＳ関係の特性に加えて、以下の特性を示している。

・３．０～６．０ｃＳｔの範囲にあるＫＶ１００

・１１　ｌｎ（ＢＰ／ＢＩ）＋１３５～１１　ｌｎ（ＢＰ／ＢＩ）＋１４５の範囲にあるＶＩ

・３３　ｌｎ（ＢＰ／ＢＩ）－４５～３３　ｌｎ（ＢＰ／ＢＩ）－３５の範囲にある流動点

【００６１】

一実施形態では、Ｃ２８～Ｃ４０炭化水素混合物のＫＶ１００は、３．２～５．５ｃＳｔの範囲にあり、別の実施形態では、ＫＶ１００は４．０～５．２ｃＳｔの範囲にあり、別の実施形態では、４．１～４．５ｃＳｔにある。

【００６２】

Ｃ２８～Ｃ４０炭化水素混合物のＶＩは、一実施形態では１２５～１５５の範囲にあり、別の実施形態では１３５～１４５の範囲にある。

【００６３】

一実施形態では、炭化水素混合物の流動点は、２５～－５５℃の範囲にあり、別の実施形態では、３５～－４５℃の範囲にある。

【００６４】

一実施形態におけるＣ２８～Ｃ４０の炭化水素混合物の沸点範囲は、ＡＳＴＭ　Ｄ２８８７によって測定される場合、１２５℃（９５％でのＴＢＰ－５％でのＴＢＰ）以下であり、別の実施形態では１００℃以下であり、一実施形態では７５℃以下であり、別の実施形態では５０℃以下であり、一実施形態では３０℃以下である。好ましい実施形態では、沸点範囲が５０℃以下で、さらにより好ましくは３０℃以下のものは、所与のＫＶ１００に対して驚くほど低いＮｏａｃｋ揮発度（ＡＳＴＭ　Ｄ５８００）をもたらす。

【００６５】

一実施形態におけるＣ２８～Ｃ４０の炭化水素混合物は、１５～２５の範囲にある分岐指数（ＢＩ）を有する１４～３０の範囲にある分岐近接性（ＢＰ）を有し、別の実施形態では、１５～２８の範囲にあるＢＰ及び１６～２４の範囲にあるＢＩを有する。

【００６６】

Ｃ２８～Ｃ４０炭化水素混合物のＮｏａｃｋ揮発度（ＡＳＴＭ　Ｄ５８００）は、一実施形態では１６重量％未満であり、一実施形態では１２重量％未満であり、一実施形態では１０重量％未満であり、一実施形態では８重量％未満であり、一実施形態では７重量％未満である。一実施形態におけるＣ２８～Ｃ４０の炭化水素混合物はまた、－３５℃でのＣＣＳ粘度が２７００ｃＰ未満であり、別の実施形態では２０００ｃＰ未満であり、一実施形態では１７００ｃＰ未満であり、一実施形態では１５００ｃＰ未満である。

【００６７】

炭素数範囲がＣ４２以上である炭化水素混合物は、ＢＰ／ＢＩ、分子あたりの内部アルキル分岐、分子あたりの５＋メチル分岐、及び上述の－３５℃でのＮｏａｃｋとＣＣＳの関係の特性に加えて、概して以下の特性を示す。

・６．０～１０．０ｃＳｔの範囲にあるＫＶ１００

・１１　ｌｎ（ＢＰ／ＢＩ）＋１４５～１１　ｌｎ（ＢＰ／ＢＩ）＋１６０の範囲にあるＶＩ

・３３　ｌｎ（ＢＰ／ＢＩ）－４０～３３　ｌｎ（ＢＰ／ＢＩ）－２５の範囲にある流動点

【００６８】
Ｃ４２以上の炭素を含む炭化水素混合物は、一実施形態では、８．０～１０．０ｃＳｔの範囲のＫＶ１００を有し、別の実施形態では、８．５～９．５ｃＳｔの範囲のＫＶ１００を有する。
【００６９】
≧４２の炭素を有する炭化水素混合物のＶＩは、一実施形態では１４０～１７０であり、別の実施形態では１５０～１６０である。
【００７０】
流動点は、一実施形態では、－１５から－５０℃の範囲にあり、別の実施形態では、－２０～－４０℃の範囲にある。
【００７１】
一実施形態では、≧４２の炭素を含む炭化水素混合物は、１７～２３の範囲のＢＩを有する１８～２８の範囲のＢＰを有する。別の実施形態では、炭化水素混合物は、１８～２８の範囲にあるＢＰ及び１７～２３の範囲にあるＢＩを有する。
【００７２】
概して、上で開示された両方の炭化水素混合物は、以下の特性を示す。
・ＦＩＭＳによると分子の少なくとも８０％が偶数の炭素数を有する
・３．０～１０．０ｃＳｔの範囲にあるＫＶ１００
・－２０～－５５℃の範囲の流動点
・Ｎｏａｃｋが２７５０（－３５℃でのＣＣＳ）$^{(-0.8)}$±２であるような、－３５℃でのＮｏａｃｋとＣＣＳの関係
・分子あたり≧－０．６０３７（内部アルキル分岐）＋２．０の範囲のＢＰ／ＢＩ
・分子あたり平均０．３～１．５の５＋メチル分岐
【００７３】
合成
開示された炭化水素混合物を製造するための可能なプロセスまたは方法が、本明細書で提供されている。本明細書で開示される新規の炭化水素混合物は、オレフィンオリゴマー化を介して所望の炭素鎖長を達成し、続いて流動異性化によって、流動点及びＣＣＳ、等といった、それらのコールドフロー特性を改善することで合成されることができる。一実施形態では、長さがＣ１４～Ｃ２０のオレフィンは、酸触媒を使用してオリゴマー化され、オリゴマー混合物を形成する。オレフィンは、原油やガスベースのオレフィンなどの天然分子から、またはエチレン重合から供給され得る。いくつかの変形例では、本明細書に記載のオレフィン原料中の炭素原子の約１００％は、再生可能な炭素源に由来し得る。例えば、アルファオレフィンコモノマーは、再生可能な炭素源から生成されたエタノールの脱水に由来するエチレンのオリゴマー化によって生成され得る。いくつかの変形例では、アルファオレフィンコモノマーは、再生可能な炭素源から生成されるエタノール以外の第一級アルコールの脱水によって生成され得る。前述の再生可能なアルコールは、ガンマアルミナまたは硫酸を使用して脱水してオレフィンにすることができる。いくつかの実施形態では、再生可能資源に由来する修飾された、または部分的に水素化されたテルペン原料は、再生可能資源に由来する１つ以上のオレフィンと結合される。
【００７４】
一実施形態では、Ｃ１４～Ｃ２０の間のオレフィンモノマーは、BF_3の存在下で、及び／または、直鎖アルコール及び酢酸アルキルエステルなどの、アルコール及び／またはエステルの混合物で促進されたBF_3の存在下で、平均滞留時間が６０～４００分の連続撹拌槽型反応器（ＣＳＴＲ）を用いてオリゴマー化されている。別の実施形態では、Ｃ１４～Ｃ２０のオレフィンモノマーは、BF_3及び／または促進されたBF_3の存在下で、平均滞留時間が９０～３００分の連続撹拌槽型反応器を使用してオリゴマー化されている。さらに別の実施形態では、Ｃ１４～Ｃ２０のオレフィンモノマーは、BF_3及び／または促進されたBF_3の存在下で、平均滞留時間が１２０～２４０分の連続撹拌槽型反応器を使用してオリゴマー化されている。オリゴマー化反応の温度は、１０℃～９０℃の範囲

であり得る。しかしながら、１つの好ましい実施形態では、温度は、反応の間、１５～７５℃の範囲に、最も好ましくは２０℃～４０℃の範囲に維持される。

【００７５】

オリゴマー化プロセスに適したルイス酸触媒には、例えば、$AlCl_3$、BF_3、BF_3錯体、BCl_3、$AlBr_3$、$TiCl_3$、$TiCl_4$、$SnCl_4$、及び$SbCl_5$など、フリーデルクラフツ触媒として通常使用されるメタロイドハライド及びメタルハライドが含まれる。メタロイドハライドまたはメタルハライド触媒のいずれも、助触媒プロトン促進剤（例えば、水、アルコール、酸、またはエステル）の有無にかかわらず使用することができる。一実施形態では、オリゴマー化触媒は、ゼオライト、フリーデルクラフト触媒、ブロンステッド酸、ルイス酸、酸性樹脂、酸性固体酸化物、酸性シリカアルミノホスフェート、グループＩＶＢ金属酸化物、グループＶＢ金属酸化物、グループＶＩＢ金属酸化物、第ＶＩＩＩ族金属の水酸化物または遊離金属形態、及びそれらの任意の組み合わせからなる群から選択される。

【００７６】

ダイマー部分が異性化せずに１００ｍｇBr_2／１００ｇ未満のＢｒ指数（ＡＳＴＭＤ２７１０）に飽和させる場合、オリゴマー化生成物のダイマー部分（Ｃ２８～Ｃ４０）が、２５～３５の間で、好ましくは２７～３５の間で、より好ましくは２７～３３の間で、最も好ましくは２８～３２の間で分岐近接度（ＢＰ）を有することを確実にするために、ＣＳＴＲ内のオリゴマー化反応温度及び滞留時間の適切な制御が必要とされる。水素化異性化前の分岐近接度が低すぎると、図１の実線の下に位置する異性化炭化水素混合物となり、－３５℃で、所与のＮｏａｃｋ揮発度の値が図３及び４に示す範囲内になる、より望ましくない高いＣＣＳ粘度になる。逆に、分岐の近接度が高すぎると、許容可能な流動点に到達するためにより多くの異性化が必要になり、このことで－３５℃でのＮｏａｃｋの揮発性とＣＣＳが同時に増加する。一実施形態では、未反応の単量体を除去するために不飽和オリゴマー生成物が蒸留される。例えば、未反応の単量体は、蒸留などによってオリゴマー生成物から分離され得、そのオリゴマー化のために第１及び／または第２の原料の混合物の中へ再循環されることができる。

【００７７】

次に、オリゴマー生成物を水素化異性化して、理想的な分岐特性を達成するために必要な追加の内部アルキル分岐を提供する。一実施形態では、ダイマー（Ｃ２８～Ｃ４０）及びより重いオリゴマー（≧Ｃ４２）の両方を含むオリゴマー生成物全体が、蒸留による分離の前に水素化異性化される。次に、水素化異性化生成物は、蒸留によって最終的な炭化水素生成物に分離される。別の実施形態では、ダイマー及びより重いオリゴマーは、別個に分別され、水素化異性化される。

【００７８】

本発明で有用な水素化異性化触媒は、通常、形状選択的モレキュラーシーブ、水素化に対して触媒的に活性である金属または金属混合物、及び耐火性酸化物担体を含む。水素化成分の存在は、製品の改善、特にＶＩと安定性につながる。典型的な触媒活性水素化金属には、クロム、モリブデン、ニッケル、バナジウム、コバルト、タングステン、亜鉛、白金、及びパラジウムが含まれる。白金とパラジウムが特に好ましく、白金が最も好ましい。白金及び／またはパラジウムが使用される場合、金属含有量は、典型的には全触媒の０．１～５重量パーセントの範囲内であり、通常は０．１～２重量パーセントであり、１０重量パーセントを超えない。水素化異性化触媒は、例えば、米国特許第７，３９０，７６３号及び第９，６１６，４１９号、ならびに米国特許出願公開第２０１１／０１９２７６６号及び第２０１７／０１８３５８３号に記載されている。

【００７９】

水素化異性化の条件は、上述のように、特定の分岐特性を備えた異性化炭化水素混合物を達成するように調整され、そのため、使用される原料の特性に依存する。反応温度は、一般に約２００℃～４００℃の間であり、好ましくは２６０℃～３７０℃の間であり、最も好ましくは２８８℃～３４５℃の間であり、液時空間速度（ＬＨＳＶ）は一般に約０．

５時間$^{-1}$～約２０時間$^{-1}$の間である。圧力は、典型的には、約１５ｐｓｉｇ～約２５００ｐｓｉｇであり、好ましくは約５０ｐｓｉｇ～約２０００ｐｓｉｇであり、より好ましくは約１００ｐｓｉｇ～約１５００ｐｓｉｇである。低圧は異性化選択性を高め、その結果、異性化が進み、原料のクラッキングが少なくなり、収率が向上する。

【００８０】

水素は、水素化異性化プロセス中に反応ゾーンに存在し、通常、水素対原料比が約０．１～１０ＭＳＣＦ／ｂｂｌであり、（１バレルあたり１０００標準立方フィート）、好ましくは約０．３～約５ＭＳＣＦ／ｂｂｌである。水素は生成物から分離され、反応ゾーンにリサイクルされる。

【００８１】

一実施形態では、水素化の追加のステップが、水素化異性化の前に追加されて、下流の水素化異性化触媒を保護する。別の実施形態では、炭化水素混合物の飽和及び安定性をさらに改善するために、水素化異性化の後に水素化または水素化仕上げの追加のステップが追加される。

【００８２】

水素化異性化炭化水素混合物は、Ｃ２８～Ｃ４０の範囲の炭素数を有するダイマーと、Ｃ４２以上の炭素数を有するトリマー＋の混合物と、で構成される。各炭化水素混合物は、分子あたり≧－０．６０３７（内部アルキル分岐）±２．０の範囲のＢＰ／ＢＩを示し、平均して、分子あたり５番目以上の位置で０．３～１．５のメチル分岐を示す。重要なことに、各組成の分子の少なくとも８０％がまた、ＦＩＭＳによって判定された均一な炭素数を有している。別の実施形態では、炭化水素組成物の各々はまた、Ｎｏａｃｋが２７５０（－３５℃でのＣＣＳ）$^{(-0.8)}$±２の間であるような、－３５℃でのＮｏａｃｋとＣＣＳの関係も示す。これらの特性が、低粘度エンジンオイルや他の多くの高性能潤滑油製品の配合を可能にする。

【００８３】

一実施形態では、Ｃ１６オレフィンは、オリゴマー化反応のための原料として使用されている。原料としてＣ１６オレフィンを使用する場合、水素化異性化ダイマー生成物は一般に４．３ｃＳｔのＫＶ１００を示し、Ｎｏａｃｋ損失は＜８％であり、－３５℃でのＣＣＳは約１，７００ｃＰである。Ｎｏａｃｋ揮発度が非常に低いのは、他の３．９～４．４ｃＳｔの合成ベースストックと比較した場合、開始沸点が高く、沸点分布が狭いためである。このことが、厳しい揮発度要件を有する低粘度エンジンオイルでの使用に対して理想的なものにしている。優れたＣＣＳ及び流動点の特性は、上述の分岐特性によるものである。一実施形態では、材料は、≦－４０℃の流動点を有する。このことは、Ｍｉｎｉ－Ｒｏｔａｒｙ Ｖｉｓｃｏｓｉｔｙ（ＡＳＴＭ Ｄ４６８４）及びＳｃａｎｎｉｎｇ Ｂｒｏｏｋｆｉｅｌｄ Ｖｉｓｃｏｓｉｔｙ（ＡＳＴＭ Ｄ２９８３）規格を含む、０Ｗ配合の重要なエンジンオイル配合要件に合格するために必要となる。

【００８４】

エンジン性能を向上させるための完成した潤滑油の配合

本明細書では、従来のベースオイルと比較して、再生可能なベースオイルを使用して配合された超低粘度エンジン油の燃料経済性の改善、ならびに燃料経済性の保持およびＬＳＰＩ防止について説明する。本明細書に記載の再生可能ベースオイルを含有する完成した潤滑油組成物は、摩擦を低減し、その結果、フレッシュな時に燃費を改善するだけでなく、従来のベースオイル配合物と比較して、エージング時に予想外に低減した摩擦を維持する。これらの利点は、完成したエンジンオイルの配合に活用され、変更されたシーケンスＶＩＦ燃料経済性エンジン試験スタンドを使用して、燃料経済性の改善と燃料経済性保持の利点を実証した。試験結果は、完成したエンジンオイル配合に再生可能なベースオイルを使用することで、再生可能なベースの潤滑油の粘度測定では説明できない、予期しない大幅なフレッシュなオイルの燃料経済の改善がもたらされることを示している。さらに、エージングしたオイルの燃料経済性は、従来のベースオイルのエンジンオイル配合物と比較して著しく良好に保持され、エンジン内の潤滑油の寿命にわたって前例のない燃料経済

性の改善及び保持になる。

【００８５】

また、本明細書では、シーケンスＶＩＦエンジンにおいて高温にさらされる長期間にわたるカルシウム増加量の低減も記載されており、これにより潤滑油組成物のＬＳＰＩ防止特性を保持する能力が向上する。

【００８６】

本明細書に記載の再生可能ベースオイルを含有する潤滑油組成物は、潤滑油関連の様々な最終用途に使用することができ、例えば、可動及び／または相互作用する機械部品、構成要素、または表面の潤滑を必要とするデバイスまたは装置用の潤滑油またはグリースが挙げられる。有用な装置には、エンジンや機械が含まれる。より具体的な機器には、ガソリン燃焼エンジン、ディーゼル燃焼エンジン、天然ガス燃焼エンジン、ギアボックス、風力タービン、及び循環油圧ポンプが含まれるが、これらに限定されない。本明細書に記載のベースオイルを含有する潤滑油組成物は、自動車用クランクケース潤滑油、自動車用ギアオイル、トランスミッションオイル、及び循環潤滑油、産業用ギア潤滑油、グリース、圧縮機用オイル、ポンプ用オイル、冷蔵用潤滑油、油圧潤滑油、金属作動流体を含む多くの産業用潤滑油の配合に使用できる。

【００８７】

これらの利点は、長い時間／持続時間と高温用に変更されたシーケンスＶＩＦエンジン試験で観察された。ＡＳＴＭ　Ｄ８２２６に記載されているシーケンスＶＩＦエンジン試験は、当業者には既知であるように、低粘度オイルのための反復可能な実験室条件下での自動車用エンジンオイルの燃料節約能力の比較燃料経済性改善（ＦＥＩ）評価を含む。

【００８８】

試験パラメータは、以下の通りである。（１）試験期間は１９６時間である。（２）燃料消費量は、ＳＡＥ　２０Ｗ－３０ベースライン（ＢＬ）潤滑油の６つの速度／負荷／温度試験条件で測定され、一貫したエンジン応答を確実にした。（３）候補の潤滑油を導入し、エージング条件で１６時間にわたりエージングし、次いでＦＥＩ１の６つの試験条件で燃料消費量が測定された。（４）候補の潤滑油をエンジンに残し、ＦＥＩ２のエージング条件で１０９時間にわたりエージングした。（５）ＢＬの６つの試験条件の各々の燃料消費量は、試験の最後に繰り返され、試験期間中の一貫したエンジン応答をさらに確実にした。（５）ＦＥＩ１、ＦＥＩ２、及びＦＥＩ合計（ＦＥＩ１にＦＥＩ２を加算）が、候補オイルの燃費測定値とベースライン潤滑油（ＢＬ）の燃費測定値との比較から計算される。

【００８９】

燃料消費量は、ＳＡＥ　２０Ｗ－３０ベースライン（ＢＬ）潤滑油の６つの速度／負荷／温度試験条件で測定され、一貫したエンジン応答を確実にした。候補の潤滑油を導入し、エージング条件で１６時間にわたりエージングした後、６つの試験条件で燃料消費量が測定された（表３）。ＢＬの６つの試験条件の各々の燃料消費量は、試験の最後に繰り返され、試験期間中の一貫したエンジン応答をさらに確実にした。

【表３】

表3．シーケンスＶＩＦエンジン試験の運用目標

試験条件	段階１	段階２	段階３	段階４	段階５	段階６
速度、ｒｐｍ	２０００	２０００	１５００	６９５	６９５	６９５
トルク、Ｎｍ	１０５	１０５	１０５	２０	２０	４０
潤滑油温度、°Ｃ	１００	６５	１００	１００	３５	１００
冷却水温度、°Ｃ	９４	６５	９４	９４	３５	９４

このシーケンスＶＩＦエンジン試験条件への変更が示されている。

【表４】

表4．シーケンスＶＩＦ条件の変更

	段階	シーケンスＶＩＦ	変更したシーケンスＶＩＦ
1	ＳＯＴ　ＢＬ　ＦＥ	２０Ｗ－３０	２０Ｗ－３０
2	フラッシング	ＣＯ	ＣＯ
3	エージングフェーズ１	１２０°Ｃ／１６時間	１２０°Ｃ／１６時間
4	ＣＯ　ＦＥ（ＦＥＩ１）	試験条件（表３）	試験条件（表３）＊
5	エージングフェーズ２	１２０°Ｃ／１０９時間	１４０°Ｃ／１４４時間
6	ＣＯ　ＦＥ（ＦＥＩ２）	試験条件（表３）	試験条件（表３）＊
7	フラッシング	２０Ｗ－３０	－
8	ＥＯＴ　ＢＬ　ＦＥ	２０Ｗ－３０	－
9	エージングフェーズ３	－	１４０°Ｃ／１４４時間
１０	ＣＯ　ＦＥ（ＦＥＩ３）	－	試験条件（表３）＊
１１	フラッシング	－	２０Ｗ－３０
１２	ＥＯＴ　ＢＬ　ＦＥ	－	２０Ｗ－３０

ＳＯＴ－試験の開始（Ｓｔａｒｔ　ｏｆ　Ｔｅｓｔ）、ＢＬ－ベースラインオイル、（Ｂａｓｅｌｉｎｅ　Ｏｉｌ）、ＣＯ－候補のオイル（Ｃａｎｄｉｄａｔｅ　Ｏｉｌ）、ＦＥ－燃費経済性測定値（Ｆｕｅｌ　Ｅｃｏｎｏｍｙ　Ｍｅａｓｕｒｅｍｅｎｔ）、ＥＯＴ－試験の終了（Ｅｎｄ　ｏｆ　ｔｈｅ　ｔｅｓｔ）、＊－ＦＥＩ１，２，３は、重み付けされていない燃料消費量データに基づく

【００９０】

本発明の潤滑油は、ベースオイル混合物に使用される再生可能なベースオイルを含み、さらに、以下の添加剤のうちの１つ以上を含み、それらは、分散剤、抑制剤、酸化防止剤、洗剤、摩擦調整剤、流動点降下剤、粘度調整剤、等である。

【００９１】

一実施形態では、ベースオイルの総量中の再生可能なベースオイルの量は、少なくとも２０重量％である。別の実施形態では、ベースオイルの総量中の再生可能なベースオイルの量は、約２０重量％～約１００重量％である。当技術分野で知られているように、内燃エンジンの燃料経済性は、潤滑油の粘度によって、かつ摩擦特性によって部分的に決定される。潤滑油の摩擦特性は、洗剤、耐摩耗添加剤、摩擦調整剤などの界面活性添加剤が、エンジン内の潤滑接点の金属表面に固体の摩擦変化表面層を形成できるという意味で、添加剤の化学的性質によって決定される。潤滑油の粘度が変化しない限り、ベースオイルがエンジンの摩擦を変化させる役割を果たすことは、当業者によって予期されていない。

【００９２】
本発明の一実施形態は、再生可能なベースオイルを含み、粘度が等しく、再生可能なベースオイルを含有しない比較用潤滑油と同じ添加剤を有する潤滑油から燃料経済性の改善を引き出す方法を説明する。
【００９３】
一実施形態では、９０重量％の再生可能なベースオイルと、分散剤、洗浄剤、抑制剤、摩擦調整剤、及び流動点降下剤を含む、１０重量％の添加剤の組み合わせと、を含む潤滑油組成物を使用するときの燃料経済性の改善は、再生可能なベースオイルを含まない等粘度の従来の潤滑油よりも少なくとも０．３％、好ましくは０．５％優れている。
【００９４】
当技術分野で知られているように、燃料経済性改善測定は、フレッシュな潤滑油、または適度に厳しい運転条件を表す条件で少量のエージングにさらされた潤滑油に対して行われる。また、多くの場合、高温化した周囲条件によって、またはオイル交換間隔が延長された場合など、長期間のエージング条件に潤滑油をさらすことによって、運転条件がより厳しくなる可能性があることも知られている。しかしながら、より厳しいエージング条件にさらされた潤滑油の燃料経済性を判定するための標準化されたツールは存在せず、本明細書に記載するような厳しいエージング条件については、表４の５行目を参照されたい。
【００９５】
本発明は、再生可能なベースオイルを含み、再生可能なベースオイルを全く含まない比較用潤滑油と同等の粘度及び同じ添加剤を有する潤滑油から燃料経済性保持（ＦＥＲ）の利点を引き出す方法を説明する。燃料経済性保持（ＦＥＲ）は、典型的なより短いオイル交換間隔を表すエージング期間の後に評価される。これとは別に、ＦＥＲは、延長したオイル交換間隔を表すエージング期間の後に評価される。
【００９６】
一実施形態では、より短いオイル交換間隔を表す条件での燃料経済性保持は、潤滑油組成物が、９０重量％の再生可能なベースオイルと、分散剤、洗浄剤、抑制剤、摩擦調整剤、及び流動点降下剤を含む１０重量％の添加剤の組み合わせと、を含むものを使用する場合、再生可能なベースオイルを含まない等しい粘度の従来の潤滑油よりも少なくとも１．０％、好ましくは１．５％優れている。
【００９７】
一実施形態では、より短いオイル交換間隔を表す条件での燃料経済性保持は、４５重量％の再生可能なベースオイルと、４５％の再生不可能なベースオイルと、分散剤、洗浄剤、抑制剤、摩擦調整剤、及び流動点降下剤を含む１０重量％の添加剤の組み合わせと、を含む潤滑油組成物を使用する場合、再生可能なベースオイルを含まない等しい粘度の従来の潤滑油よりも少なくとも０．５％、好ましくは１．０％優れている。
【００９８】
一実施形態では、延長されたオイル交換間隔を表す条件での燃料経済性保持（ＦＥＲ）は、９０重量％の再生可能なベースオイルと、分散剤、洗浄剤、抑制剤、摩擦調整剤、及び流動点降下剤を含む１０重量％の添加剤の組み合わせと、を含む潤滑油組成物を使用する場合、再生可能なベースオイルを含まない等しい粘度の従来の潤滑油よりも少なくとも１．０％、好ましくは１．５％優れている。
【００９９】
一実施形態では、延長されたオイル交換間隔を表す条件での燃料経済性保持（ＦＥＲ）は、４５重量％の再生可能なベースオイルと、４５％の再生不可能なベースオイルと、分散剤、洗浄剤、抑制剤、摩擦調整剤、及び流動点降下剤を含む１０重量％の添加剤の組み合わせと、を含む潤滑油組成物を使用する場合、再生可能なベースオイルを含まない等しい粘度の従来の潤滑油よりも少なくとも０．５％、好ましくは１．０％優れている。
【０１００】
一実施形態では、潤滑油の寿命にわたる燃料経済性保持は、４５重量％の再生可能なベースオイルと、４５％の再生不可能なベースオイルと、分散剤、洗浄剤、抑制剤、摩擦調

整剤、及び流動点降下剤を含む１０重量％の添加剤の組み合わせと、を含む潤滑油組成物を使用する場合、再生可能なベースオイルを含まない等しい粘度の従来の潤滑油よりも少なくとも０．５％、好ましくは１．０％優れている。

【０１０１】

本明細書に記載の「潤滑油の寿命」は、潤滑油がエンジンに投入されてから、潤滑油を補充しないとエンジン損傷が生じ得るレベルまで潤滑油の状態が劣化するまでの期間を含む。

【０１０２】

一実施形態では、潤滑油の寿命にわたる燃料経済性保持は、９０重量％の再生可能なベースオイルと、分散剤、洗浄剤、抑制剤、摩擦調整剤及び流動点降下剤を含む１０重量％の添加剤の組み合わせと、を含む潤滑油組成物を使用する場合、再生可能なベースオイルを含まない等しい粘度の従来の潤滑油よりも少なくとも１．０％、好ましくは１．５％優れている。

【０１０３】

本発明のさらなる実施形態は、長期間にわたる内燃エンジンの運転において、低速早期着火（ＬＳＰＩ）防止能力を保持しながら、ＦＥＲを改善する方法である。潤滑油配合物は、ダイナモメーターに取り付けられたＧＭ　Ｈｉｇｈ　Ｆｅａｔｕｒｅ　３．６Ｌ　ＬＹ７　Ｖ６エンジン内で高温にさらすことによってエージングされた。潤滑油配合物は２段階でエージングされた。エージング段階１では、潤滑油配合物を１２０℃で１６時間にわたりさらした。次のエージング段階では、潤滑油配合物を１４０℃で２８８時間にわたりさらした。エージング段階の間、２５時間ごとに潤滑油をサンプリングして、使用済みオイルの分析と化学的特性評価を行い、試験中の潤滑油添加剤の変化を観察した。

【０１０４】

表９及び図６に示すように、比較オイル（実施例１、２及び３）はすべて、それらがエンジン中で時間を経るにつれてカルシウム含有量において有意な増加を示した。比較オイルのカルシウム含有量は、試験の終わりに２０％～７６％の範囲で増加した。比較すると、本明細書に記載されている本発明の潤滑油組成物は、試験期間を通じて元の値に非常に近いカルシウム濃度を維持した。

【０１０５】

以前の研究では、より高い粘度のベースストックはＬＳＰＩを増加させ、潤滑油の揮発度はＬＳＰＩの発生にわずかな影響しか及ぼさないと結論付けている。現在の作業では、すべての潤滑油は、同様の動粘度を有するベースストックで配合されている。以前の研究からの結論に基づいて、４つのオイルすべてがＬＳＰＩの発生に関して同じ挙動を示すと予測される。しかしながら、以前の研究は、カルシウムの濃度を上げるとＬＳＰＩ率が上昇すると結論付けている。比較オイル１、２、及び３は、これらの潤滑油がより高い温度と長時間のエージングにさらされたため、カルシウム含有量の大幅な増加を示している。以前の研究の結論と表９に示される結果に基づいて、３つの比較オイルすべてが、エージングとともに増加するＬＳＰＩ発生を示すと予測している。対照的に、本明細書に記載の潤滑油組成物は、試験を通じてそのＬＳＰＩ防止性能を保持することになる。

【０１０６】

特定の変形例では、本明細書に記載の方法に従って調製されたベースストックは、１つ以上の追加のベースストックとブレンドされており、それらは例えば、１つ以上の市販のＰＡＯ、ガスツーリキッド（ＧＴＬ）ベースストック、１つ以上のミネラルベースストック、植物油ベースストック、藻類由来ベースストック、本明細書に記載の第２のベースストック、または再生可能なベースストックの他のいずれかのタイプである。追加のベースストックの任意の有効量が、所望の特性を有するブレンドしたベースオイルに到達するために追加され得る。例えば、ブレンドしたベースオイルは、本明細書に記載の第１のベースオイルの第２のベースオイル（例えば、市販のベースオイルＰＡＯ、ＧＴＬベースオイル、１つ以上の鉱物ベースオイル、植物油ベースオイル、藻類由来のベースストック、本明細書に記載の第２のベースストック）に対する比率を含むことができ、この比率は、作

製され得る組成物の総重量に基づいて、約１～９９％、約１～８０％、約１～７０％、約１～６０％、約１～５０％、約１～４０％、約１～３０％、約１～２０％、または約１～１０％である。

【０１０７】

本明細書に記載の炭化水素混合物を含む潤滑油組成物も本明細書に開示される。いくつかの変形例では、潤滑油組成物は、本明細書に記載の方法のいずれかによって生成される炭化水素混合物の少なくとも一部を含むベースオイルと、酸化防止剤、粘度調整剤、注入点降下剤、発泡防止剤、洗剤、分散剤、染料、マーカー、防錆剤または他の腐食防止剤、乳化剤、脱乳化剤、耐摩耗剤、摩擦調整剤、熱安定性向上剤、多機能添加剤（例えば、酸化防止剤と分散剤の両方として機能する添加剤）またはこれらの任意の組み合わせの群から選択される１つ以上の添加剤と、を含む。潤滑油組成物は、本明細書に記載の炭化水素混合物、及び任意の潤滑油添加剤、潤滑油添加剤の組み合わせ、または利用可能な添加剤パッケージを含み得る。

【０１０８】

ベースストックとして使用される本明細書に記載の組成物のいずれも、完成した潤滑油組成物の総重量に基づいて、約１％を超えて存在し得る。特定の実施形態では、配合物中のベースストックの量は、配合物の総重量に基づいて、約２、５、１５または２０重量％を超える。いくつかの実施形態では、組成物中のベースオイルの量は、組成物の総重量に基づいて、約１～９９％、約１～８０％、約１～７０％、約１～６０％、約１～５０％、約１～４０％、約１～３０％、約１～２０％、または約１～１０％である。特定の実施形態において、本明細書で提供される製剤中のベースストックの量は、約１％、５％、７％、１０％、１３％、１５％、２０％、３０％、４０％、５である。業界で知られているように、潤滑油添加剤の種類と量は、完成した潤滑油組成が特定の用途向けの特定の業界標準または仕様を満たすように、ベースオイルと組み合わせて選択される。概して、組成物中の各添加剤の濃度は、使用される場合、組成物の総重量に基づいて、約０．００１重量％～約２０重量％、約０．０１重量％～約１０重量％、約０．１重量％～約５重量％、または約０．１重量％～約２．５重量％の範囲であり得る。さらに、組成物中の添加剤の総量は、組成物の総重量に基づいて、約０．００１重量％～約５０重量％、約０．０１重量％～約４０重量％、約０．０１重量％～約３０重量％、約０．０１重量％～約２０重量％、約０．１重量％～約１０重量％、または約０．１重量％～約５重量％の範囲であり得、配合物の総重量に基づいて、０％、６０％、７０％、８０％、９０％、または９９％であり得る。

【０１０９】

いくつかの変形例では、本明細書に記載のベースオイルは、２サイクルエンジンオイルとして、トランスミッションオイルとして、油圧流体として、コンプレッサオイルとして、タービンオイル及びグリースとして、自動車用エンジンオイルとして、ギアオイルとして、船舶用潤滑油として、及びプロセスオイルとして使用するための潤滑油組成物に配合されている。プロセスオイルの用途には、圧延機油、コーニングオイル、可塑剤、スピンドルオイル、ポリマー加工、剥離剤、コーティング、接着剤、シーラント、ポリッシュとワックス用ブレンド、引き抜き油、スタンピングオイル、ゴム配合、医薬品プロセスエイド、パーソナルケア製品、及びインクが含まれるが、これらに限定されない。

【０１１０】

さらに他の変形例では、本明細書に記載のベースオイルは、工業用オイルまたはグリース配合物として配合され、抗酸化剤、耐摩耗剤、極圧剤、脱泡剤、洗剤／分散剤、防錆剤及び腐食防止剤、増粘剤、粘着付与剤、ならびに解乳化剤から選択される少なくとも１つの添加剤を含んでいる。本発明のベースストックは、芳香族炭化水素、ポリアルファオレフィン、ポリオールエステル、及び天然植物油から選択される化合物の比較的純粋なブレンドに流動点を改善し、安定性を増し、酸化速度を低減するための添加剤を加えたものから構成される誘電性熱伝達流体として配合され得ることも企図される。

【０１１１】

本発明は、以下の実施例によって、さらに説明され、これらは限定的であることを意図していない。

【実施例】

【０１１２】

実施例１～６（Ｃ２８～Ｃ４０の炭化水素混合物）

実施例１

８％未満の分岐及び内部オレフィンを含む１－ヘキサデセンを、ブタノールと酢酸ブチルの助触媒組成を用いＢＦ$_3$下でオリゴマー化した。オレフィンと助触媒を半連続的に添加している間に、反応を２０℃で保持した。滞留時間は９０分であった。次に、未反応の単量体を蒸留除去し、０．１％未満の単量体蒸留残渣を残した。その後の蒸留が行われ、ダイマーをトリマー＋から分離し、ダイマー留分に残っているトリマーは５％未満であった。

【０１１３】

次に、ダイマーを、アルミナと結合したＭＲＥ構造タイプの触媒である貴金属を含浸させたアルミノシル酸塩で水素化異性化した。反応は、固定床式反応器内で５００ｐｓｉｇ及び３０７℃で実施された。分解された分子は、オンラインストリッパ（ｏｎｌｉｎｅ ｓｔｒｉｐｐｅｒ）を用いて水素化異性化Ｃ１６ダイマーと分けられた。

【０１１４】

実施例２

オリゴマー化及びそれに続く蒸留は、実施例１と同様に実施された。次に、アルミナと結合されたＭＲＥ構造タイプの触媒である、貴金属を含浸させたアルミノシル酸塩を用いてダイマーを水素化異性化した。反応は、固定床式反応器内で５００ｐｓｉｇ及び３１３℃で実施された。分解された分子は、オンラインストリッパを用いて、水素化異性化Ｃ１６ダイマーと分けられた。

【０１１５】

実施例３

オリゴマー化及びそれに続く蒸留は、実施例１と同様に実施された。次に、アルミナと結合したＭＲＥ構造タイプの触媒である、貴金属を含浸させたアルミノシル酸塩を用いてダイマーを水素化異性化した。反応は、固定床式反応器内で５００ｐｓｉｇ及び３２４℃で実施された。分解された分子は、オンラインストリッパを用いて、水素化異性化Ｃ１６ダイマーと分けられた。

【０１１６】

実施例４

オリゴマー化及びそれに続く蒸留は、実施例１と同様に実施された。次に、アルミナと結合したＭＴＴ構造タイプの触媒である、貴金属を含浸させたアルミノシル酸塩を用いてダイマーを水素化異性化した。反応は、固定床式反応器内で５００ｐｓｉｇ及び３１６℃で実施された。分解された分子は、オンラインストリッパを用いて、水素化異性化Ｃ１６ダイマーと分けられた。

【０１１７】

実施例５

オリゴマー化及びそれに続く蒸留は、実施例１と同様に実施された。次に、アルミナと結合したＭＴＴ構造タイプの触媒である、貴金属を含浸させたアルミノシル酸塩を用いてダイマーを水素化異性化した。反応は、固定床式反応器内で５００ｐｓｉｇ及び３２１℃で実施された。分解された分子は、オンラインストリッパを用いて、水素化異性化Ｃ１６ダイマーと分けられた。

【０１１８】

実施例６

オリゴマー化及びそれに続く蒸留は、実施例１と同様に実施された。次に、アルミナと結合したＭＴＴ構造タイプの触媒である、貴金属を含浸させたアルミノシル酸塩を用いてダイマーを水素化異性化した。反応は、固定床式反応器内で５００ｐｓｉｇ及び３３２℃

で実施された。分解された分子は、オンラインストリッパを用いて、水素化異性化Ｃ１６ダイマーと分けられた。

【０１１９】

実施例７～１２（Ｃ≧４２炭化水素混合物）

実施例７

８％未満の分岐及び内部オレフィンを含む１－ヘキサデセンを、ブタノールと酢酸ブチルの助触媒組成を用いＢＦ$_3$下でオリゴマー化した。オレフィンと助触媒を半連続的に添加している間に、反応を２０℃で保持した。滞留時間は９０分であった。次に、未反応の単量体を蒸留除去し、０．１％未満の単量体蒸留残渣を残した。その後の蒸留を行って、ダイマーをトリマーおよびより高次のオリゴマーから分離し、得られたダイマーは、５％未満のトリマーを有する。

【０１２０】

次に、トリマー及びより高次のオリゴマー（トリマー＋）留分が、アルミナと結合したＭＲＥ構造タイプ触媒である貴金属を含浸させたアルミノシル酸塩で水素化異性化した。反応は、固定式床反応器内で５００ｐｓｉｇ及び３１３℃で実施された。分解された分子は、オンラインストリッパを用いて、水素化異性化Ｃ１６トリマー＋と分けられた。

【０１２１】

実施例８

オリゴマー化及びそれに続く蒸留は、実施例７と同様に実施された。次に、アルミナと結合したＭＲＥ構造タイプの触媒である、貴金属を含浸させたアルミノシル酸塩を用いてトリマー＋留分を水素化異性化した。反応は、固定式床反応器内で５００　ｐｓｉｇ及び３１８℃で実施された。分解された分子は、オンラインストリッパを用いて、水素化異性化Ｃ１６トリマー＋と分けられた。

【０１２２】

実施例９

オリゴマー化及びそれに続く蒸留は、実施例７と同様に実施された。次に、アルミナと結合したＭＲＥ構造タイプの触媒である、貴金属を含浸させたアルミノシル酸塩を用いてトリマー＋留分を水素化異性化した。反応は、固定床式反応器内で５００ｐｓｉｇ及び３２４℃で実施された。分解された分子は、オンラインストリッパを用いて、水素化異性化Ｃ１６トリマー＋と分けられた。

【０１２３】

実施例１０

オリゴマー化及びその後の蒸留は、実施例７と同様に実施された。次に、アルミナと結合したＭＴＴ構造タイプの触媒である、貴金属を含浸させたアルミノシル酸塩を用いてトリマー＋留分を水素化異性化した。反応は、固定床式反応器内で５００ｐｓｉｇ及び３２１℃で実施された。分解された分子は、オンラインストリッパを用いて、水素化異性化Ｃ１６トリマー＋と分けられた。

【０１２４】

実施例１１

オリゴマー化及びその後の蒸留は、実施例７と同様に実施された。次に、アルミナと結合したＭＴＴ構造タイプの触媒である、貴金属を含浸させたアルミノシル酸塩を用いてトリマー＋留分を水素化異性化した。反応は、固定床式反応器内で５００ｐｓｉｇ及び３２７℃で実施された。分解された分子は、オンラインストリッパを用いて、水素化異性化Ｃ１６トリマー＋と分けられた。

【０１２５】

実施例１２

オリゴマー化及びその後の蒸留は、実施例７と同じように実施された。次に、アルミナと結合したＭＴＴ構造タイプの触媒である、貴金属を含浸させたアルミノシル酸塩を用いてトリマー＋留分を水素化異性化した。反応は、固定床式反応器内で５００ｐｓｉｇ及び３３２℃で実施された。分解された分子は、オンラインストリッパを用いて、水素化異性

化Ｃ１６トリマー＋と分けられた。

【０１２６】

実施例１～１２で得られた炭化水素混合物の検査結果は、以下の表３にその概要が示されている。

【表５】

表5

例	BP/BI	内部アルキル	５＋メチル	ＫＶ４０、ｃＳｔ	ＫＶ１００、ｃＳｔ	ＶＩ	Ｎｏａｃｋ、重量%	流動点（℃）	－３５℃でのＣＣＳ、ｃＰ
No.1	1.42	1.36	0.32	18.57	4.306	144	6.9	-30	1809
No.2	1.19	1.67	0.50	18.67	4.297	142	NM*	-36	1384
No.3	0.80	2.24	0.95	19.01	4.290	136	7.9	-51	1581
No.4	1.28	1.46	0.42	18.76	4.324	143	7.0	-32	1480
No.5	1.06	2.20	0.60	18.85	4.313	141	NM*	-38	1430
No.6	0.75	2.21	0.88	18.99	4.303	138	8.0	-50	1558
No.7	1.55	2.14	0.76	49.66	8.764	156	1.6	-19	26272
No.8	1.30	2.57	1.17	49.99	8.744	154	1.6	-24	11278
No.9	0.94	3.56	1.37	50.76	8.730	151	1.7	-34	10769
No.10	1.41	2.75	1.14	48.93	8.642	156	1.9	-22	124967
No.11	1.18	3.03	1.18	49.09	8.597	154	2.3	-28	18252
No.12	0.95	2.94	1.29	49.44	8.533	150	2.2	-35	8589

＊NM：測定されず

【０１２７】

比較によるＧＴＬベースストック及びＰＡＯベースストック

図１～４で使用されている比較によるＧＴＬサンプル及びＰＡＯサンプルの特性評価の結果は、表４にその概要が示されている。ＧＴＬの比較例は、次の刊行物、ＧＴＬ＃１はＷＯ２００７０６８７９５、ＧＴＬ＃２はＷＯ２００７０６８７９５、ＧＴＬ＃３はＵＳ２００５００７７２０に示されている。ＰＡＯの比較例は、市販で入手可能なサンプルに関しては上記の技法を用いて測定された。

【表６】

表6

サンプル	ＢＰ／ＢＩ	内部アルキル	５＋メチル	ＫＶ４０、ｃＳｔ	ＫＶ１００、ｃＳｔ	Ｉ	Ｎｏａｃｋ、重量％	流動点(℃)	－３５℃でのＣＣＳ、ｃＰ
GTL#1	0.46	2	2						
GTL#2	0.23	4	2						
GTL#3	1.57	1.86	1.75	23.62	5.488	82		-9	
C10 PAO#1	0.91	1.03	0.00	16.60	3.831	24	13.6	<-60	1435
C10 PAO#2	0.91	0.90	0.00	16.77	3.828	21	14.1	<-60	1117
C10 PAO#3	0.77	1.52	0.14	16.61	3.809	19	14.8	<-60	1192
C10 PAO#4	0.94	0.77	0.00	16.59	3.803	21	12.6	<-60	1324
C10 PAO#5	0.77	1.82	0.18	46.33	7.746	36	3.7	<-60	
C10 PAO#6	0.93	0.99	0.05	46.50	7.795	36	3.4	<-60	
C12 PAO#1	1.30	0.43	0.00	23.71	4.990	41	6.5	-47	2260
C12 PAO#2	1.40	0.55	0.00	39.05	7.139	47	3.2	-42	

【０１２８】

前述のデータをグラフ的に表す場合、本発明の炭化水素混合物を先行技術の炭化水素混合物と比較すると、重要な構造的な違いおよび特性的な違いは、明白に確認されており、本発明の炭化水素混合物の特性を驚くほど向上させることを立証している。図１～図４は、上記の特性評価のうちの一部をグラフ的に表している。

【０１２９】

図１は、種々の炭化水素混合物について、ＢＰ／ＢＩと分子あたりの内部アルキル分枝鎖との関係を示している。プロットで用いた直線は、ＢＰ／ＢＩ－０．６０３７（分子あたりの内部アルキル分枝鎖）＋２．０という式を表す。本発明の全ての炭化水素混合物は、線より上に存在する。先行技術の炭化水素混合物のうち、いくつかの炭化水素もまた、線より上に存在する一方で、これらは図２～図４に示されているように、本発明の炭化水素混合物の他の重要な特徴と合致していない。

【０１３０】

図２は、種々の炭化水素混合物について、ＢＰ／ＢＩと分子あたりの５＋メチル分枝鎖との関係を示している。これは本発明の炭化水素混合物に対する分子あたりの５＋メチル分枝鎖が、０．３～１．５の固有の範囲内に収まっていることを示している。先行技術の全ての混合物は、範囲外である。

【０１３１】
図３および図４は、種々の炭化水素混合物について、Ｎｏａｃｋ揮発度と－３５℃でのＣＣＳとの関係を示している。いくつかの市販で入手可能なグループＩＩＩのベースオイルは、ＦＩＭＳによる８０％の偶数の炭素数といった要件と合致していないものだが、これが追加で含まれる。実線と点線は、本発明の固有の炭化水素混合物によって呈示されたＮｏａｃｋ対－３５℃でのＣＣＳの上限と下限を表しており、この上限と下限はそれぞれ、Ｎｏａｃｋ＝２，７５０（－３５℃でのＣＣＳ）（－０．８）＋２およびＮｏａｃｋ＝２，７５０（－３５℃でのＣＣＳ）（－０．８）－２である。本発明の全ての炭化水素混合物は範囲に該当している一方、本質的には先行技術の全てのサンプルは、図１および図２にて見られるような望ましい分枝を有さない高粘度のＰＡＯを除いて、範囲外に存在していることが明らかにされ得る。図４は、－３５℃にてＣＣＳが８００～２，８００ｃＰの範囲にて、図３を拡大した図である。一般に、エンジンオイルの配合に関して、－３５℃での所与のＣＣＳ粘度についての低Ｎｏａｃｋ揮発度が、０Ｗ－２０～０Ｗ－８配合物といった最近のエンジンオイル配合物にとって理想的であるため、好ましいベースストックは、図３および図４の開始点に対してできる限り近接した範囲にある。

【０１３２】
前述のデータおよび図は、ＮＭＲによって特徴付けられるような本発明の炭化水素混合物の固有の分枝特徴、および生じた固有の特性を示している。構造的特徴の新規組合せは、高品質のベースストックの重要な性能属性である、極度に低い揮発度および良好な低温特性を含む傑出した特性をもたらすことが明らかとなっている。

実施例１３

【０１３３】
表７は、３つの潤滑油組成物の比較を示しており、燃料経済性の改善の利点のために修正されたシーケンスのＶＩＦ試験で使用される場合の、本明細書に記載されるような本発明の従来の能力、高揮発度及び潤滑油組成物を示している。表７に示すように、９０重量％の再生可能なベースオイルと、分散剤、洗浄剤、阻害剤、摩擦調整剤、及び流動点降下剤を含む１０重量％の添加剤パッケージと、を含有する本発明の潤滑油を、ＳＡＥ　０Ｗ－８潤滑油の粘度グレード規定を満たすように混合した。１００℃での潤滑油の動粘度は５．４７ｃＳｔ、－３５℃でのＣＣＳ粘度は２４００ｃＰ、Ｎｏａｃｋ揮発度は７％であった。比較用潤滑油１は、９０％のＡＰＩグループＩＶベースオイルと、分散剤、洗剤、抑制剤、摩擦調整剤、及び流動点降下剤を含む１０重量％の同じ添加剤パッケージと、で作成された。この比較用潤滑油もまた、ＳＡＥ　０Ｗ－８潤滑油の粘度グレード規定を満たすようにブレンドされた。比較用潤滑油の１００℃での動粘度は４．８２ｃＳｔで、－３５℃でのＣＣＳ粘度は２０００ｃＰで、Ｎｏａｃｋ揮発度は１０．８％であった。比較のために使用した第３のオイルは、市販で入手可能な潤滑油であるために購入した。この潤滑油はまた、ＳＡＥ　０Ｗ－８潤滑油の粘度グレード規定にも適合した。第３の市販で入手可能な潤滑油の１００℃での動粘度は５．３１ｃＳｔで、－３５℃でのＣＣＳ粘度は１２３６ｃＰで、Ｎｏａｃｋ揮発度は３０．８％であった。

【表７】

表７．潤滑油組成と燃料経済性の改善

	本発明の潤滑油	比較実施例	
		例１	例２
グループＩＶベースオイル	－	８９．９１	－
再生可能なベースオイル	８９．９１	－	－
添加剤パッケージ	９．５９	９．５９	－
流動点降下剤	０．５	０．５	－
グループＩＶベースオイル（希釈オイル）	－	－	－
市販オイル	－	－	１００
合計	１００	１００	１００
１００℃での動粘度	５．５	４．８	５．３
－３５℃でのＣＣＳ	２４００	２０００	１２３６
１５０℃でのＨＴＨＳ	１．９４	１．７１	１．９６
ＳＡＥ粘度グレード	０Ｗ－８	０Ｗ－８	０Ｗ－８
２５０℃でのＮｏａｃｋ	６．５	１０．８	３０．９
基準オイルに対する燃料経済性の変化率（％）	３．７	２．５２	２．８４

【０１３４】

基準潤滑油（候補潤滑油に対する各試験の前後に評価した）の残留物をすべて排除するための３度のフラッシング手順に続いて、本発明の潤滑油の５９００ｍｌのサンプルと２つの比較用潤滑油をＧＭ３．６Ｌ　Ｖ－６エンジンに添加した。燃料経済性改善（ＦＥＩ）は、ＳＡＥ　２０Ｗ－３０粘度グレードオイルである基準潤滑油で消費された燃料に対する燃料消費量の増減のパーセンテージとして表される。表７は、ＳＡＥ　０Ｗ－８粘度グレードの比較用潤滑油が、２．５～３．０％の燃料経済性改善（ＦＥＩ）の範囲で、その低粘度に基づいた燃料経済性の利点を示すことを示している。本発明の潤滑油で見出された３．７％のＦＥＩは、高品質のグループＩＶベースオイルを使用したクラス最高の結果を表す従来能力の比較例１と比較してＦＥを１．２％改善することから、非常に驚くべき結果である。これらの潤滑油の粘度がほぼ同じであり、摩擦特性の原因となる添加剤システムが完全に同じであることを考えると、この結果は特に驚くべきものである。

【０１３５】

実施例１４

【表８】

表８

	比較例		本発明の潤滑油	
	例１	例２	例１	例２
市販オイル	１００	－	－	－
再生不可能な合成ベースオイル	－	８９．９１	４４．２６	－
再生可能なベースオイル	－	－	４６．６５	８９．９１
添加剤パッケージ	－	９．５９	９．５９	９．５９
流動点降下剤	－	０．５	０．５	０．５
合計	１００	１００	１００	１００
１００℃での動粘度	５．３	４．８	４．４	５．５
－３５℃でのＣＣＳ	１２３６	２０００	１３９４	２４００
１５０℃でのＨＴＨＳ	１．９６	１．７１	１．６５	１．９４
ＳＡＥ粘度グレード	０Ｗ－８	０Ｗ－８	０Ｗ－８	０Ｗ－８
２５０℃でのＮｏａｃｋ	３０．９	１０．８	１４．２	６．５
通常の排出間隔（１７２時間）後の基準オイルに対するＦＥ変化率％	１．１７	１．８８	３．０７	３．９２
延長した排出間隔（３２８時間）後の基準オイルに対するＦＥ変化率％	－０．２８	２．０４	３．３７	４
潤滑油の寿命全体にわたる平均ＦＥ変化率％	０．４４５	１．９６	３．２１９	３．９５８

【０１３６】

表８は、本明細書に記載されるように燃料経済性保持利点のための修正されたシーケンスＶＩＦ試験で使用されるときの４つの潤滑油組成物の比較を示しており、２つは、従来の能力を示しており、２つは本発明の潤滑油組成物を示している。表８に示すように、４５重量％の再生可能なベースオイルと、４５％の再生不可能なベースオイルと、分散剤、洗剤、抑制剤、摩擦調整剤、及び流動点降下剤を含有する１０重量％の添加剤パッケージと、を含有する本発明の潤滑油組成物１が、ＳＡＥ０Ｗ－８潤滑油粘度グレードの規定を満たすようにブレンドされた。１００℃での潤滑油の動粘度は４．４ｃＳｔで、－３５℃でのＣＣＳ粘度は１３９４ｃＰで、Ｎｏａｃｋ揮発度は１４％であった。９０重量％の再生可能なベースオイルと、分散剤、洗剤、抑制剤、摩擦調整剤、及び流動点降下剤を含む１０重量％の添加剤パッケージと、を含有する本発明の潤滑油組成物２が、ＳＡＥ０Ｗ－８潤滑油の粘度グレード規定を満たすためにブレンドされた。１００℃での潤滑油の動粘度は５．５ｃＳｔで、－３５℃でのＣＣＳ粘度は２４００ｃＰで、Ｎｏａｃｋ揮発度は７％であった。市販で入手可能な潤滑油であるため、比較のための比較オイル１を購入した。この潤滑油もまた、ＳＡＥ０Ｗ－８潤滑油粘度グレード規定を満たした。第３の市販の潤滑油の１００℃での動粘度は５．３１ｃＳｔで、－３５℃でのＣＣＳ粘度は１２３６ｃＰで、Ｎｏａｃｋ揮発度は３０．８％であった。比較用潤滑油２は、９０％のＡＰＩグループＩＶベースオイルと、分散剤、洗剤、抑制剤、摩擦調整剤、及び流動点降下剤を含む１０重量％の同じ添加剤パッケージと、で作成された。この比較用潤滑油もまた、ＳＡＥ０Ｗ－８潤滑油の粘度グレード規定を満たすためにブレンドされた。比較用潤滑油の１０

０℃での動粘度は４．８２ｃＳｔで、－３５℃でのＣＣＳ粘度は２０００ｃＰで、Ｎｏａｃｋ揮発度は１０．８％であった。

【０１３７】

基準潤滑油（候補潤滑油に対する各試験の前後に評価した）の残留物をすべて排除するための３度のフラッシング手順に続いて、本発明の潤滑油の５９００ｍｌのサンプルと２つの比較用潤滑油をＧＭ３．６Ｌ　Ｖ－６エンジンに添加した。燃料経済性改善（ＦＥＩ）は、ＳＡＥ２０Ｗ－３０粘度グレードオイルである基準潤滑油で消費された燃料に対する燃料消費量の増減のパーセンテージとして表される。

【０１３８】

ＧＭ３．６Ｌエンジンは、長時間のエージング期間中に１２０℃から１４０℃に上昇した潤滑油温度を除いて、ＡＳＴＭシーケンスＶＩＦエンジン試験でより詳細に規定された条件で運転された。修正された試験条件の詳細な説明を表４にまとめる。各候補試験は、フレッシュな状態の潤滑油の燃料経済性測定で開始され、その後、潤滑油エージング後１７２時間で追加の燃料経済性測定が続き、３２８時間後に再度行われた。１７２時間のエージング後、潤滑油は通常の排出間隔条件と同様に劣化する。したがって、１７２時間の試験期間後に実施された燃料経済性測定は、通常の排出間隔条件での燃料経済性の劣化を表している。３２８時間のエージング後、潤滑油は、延長した排出間隔条件と同様に劣化する。したがって、３２８時間の試験期間後に実施された燃料経済性測定は、延長された排出間隔条件での燃料経済性の劣化を表している。エージング条件は、ＡＳＴＭシーケンスＶＩＦエンジン試験でより詳細に規定されている。燃料経済性の評価は、表３でより詳細に規定されている６段階の総燃料消費量の測定値に基づいている。

【０１３９】

表８はまた、潤滑油が通常の延長された排出間隔条件と同様にエージングされた後の基準オイルに対する燃料経済性の変化（％）をまとめたものである。さらに、表８は、潤滑油の寿命全体にわたる燃料経済性の平均変化（％）をまとめたものである。燃料経済性値の平均変化は、通常の延長された排出間隔での燃料経済性の変化（％）の値を平均することによって計算された。

【０１４０】

表８に示されるように、高温でエンジン内においてエージングした後の比較用潤滑油は、本発明の潤滑油と比較して急速に増大する不利な点を示し、これは燃料経済性の恩恵の損失を受けず、潤滑油の寿命全体にわたって優れた燃料経済性保持力を備えている。例えば、比較例１と比較例２を通常の排出間隔条件と同様にエージングすると、これらは１％～２％の範囲で燃料経済性の向上を示した。一方で、本発明の潤滑油は、３％～４％の範囲で燃料経済性改善の利点を保持している。

【０１４１】

さらに、比較例１を延長した排出間隔条件と同様にエージングすると、その燃料経済性改善の利点がすべて失われ、基準オイルよりも高い燃料消費量が示された。比較例２は、延長された排出間隔条件と同様にエージングしたときに、燃料経済性の利点を約２％維持した。一方で、本発明の潤滑油は、延長された排出間隔条件でエージングされた場合、３％～４％の範囲で燃料経済性の改善の利点を保持した。

【０１４２】

典型的な延長された排出間隔条件では、本発明の潤滑油１及び２は、比較例よりも約１％～２％優れた燃料経済性保持の利点を示し、これは、高品質のグループＩＶベースオイルを使用するクラスで最高の結果を表している。これらの結果は非常に驚くべきものである。燃料経済性保持の利点での向上は、Ｎｏａｃｋ揮発度の違いでは説明することができない。例えば、延長された排出間隔条件では、高揮発度の比較例１とクラス最高である例２は、２０％のＮｏａｃｋ揮発度の差異と、約２％の燃料経済性の利点を示した。これに基づくと、当業者は、比較例２と本発明の潤滑油２との間の４％のＮＯＡＣＫ揮発度差異に基づいて、本発明の潤滑油２が、０．４％の燃料経済性の利点をもたらすと予想する。しかしながら、この結果は、比較例２と本発明の潤滑油２との間で＞　２％の燃料経済性

の利点があることを示した。さらに、本発明の潤滑油１は、クラス最高の比較例２と比較して、そのＮｏａｃｋ揮発度が約４％高いにもかかわらず、１．３％の燃料経済性改善を示した。

【表９】

表９	例１	例２	本発明の潤滑油１	本発明の潤滑油２
市販オイル	１００	－	－	－
再生不可能な合成ベースオイル	－	８９．９１	４４．２６	－
再生可能なベースオイル	－	－	４６．６５	８９．９１
添加剤パッケージ	－	９．５９	９．５９	９．５９
流動点降下剤	－	０．５	０．５	０．５
合計	１００	１００	１００	１００
１００℃での動粘度	５．３	４．８	４．４	５．５
－３５℃でのＣＣＳ	１２３６	２０００	１３９４	２４００
１５０℃でのＨＴＨＳ	１．９６	１．７１	１．６５	１．９４
ＳＡＥ粘度グレード	０Ｗ－８	０Ｗ－８	０Ｗ－８	０Ｗ－８
２５０℃でのＮｏａｃｋ	３０．９	１０．８	１４．２	６．５
試験開始時のＣａ	２００６	１５８５	１５９７	１５７３
試験終了時（３４０時間）のＣａ	３５３４	１９０２	２０２４	１５９５
Ｃａの増加率％	７６．１７	２０％	２６．７３	１．３％

【０１４３】

表９は、４つの潤滑油組成物の比較を示しており、２つは従来の能力を示し、２つは本明細書に記載の本発明の２つの潤滑油組成物を示し、修正されたシーケンスＶＩＦ試験で使用されたときに、延長された排出間隔の期間にわたってエンジン内の高温にさらされた後の低減したカルシウム濃度増加レベルを示している。

参考文献：

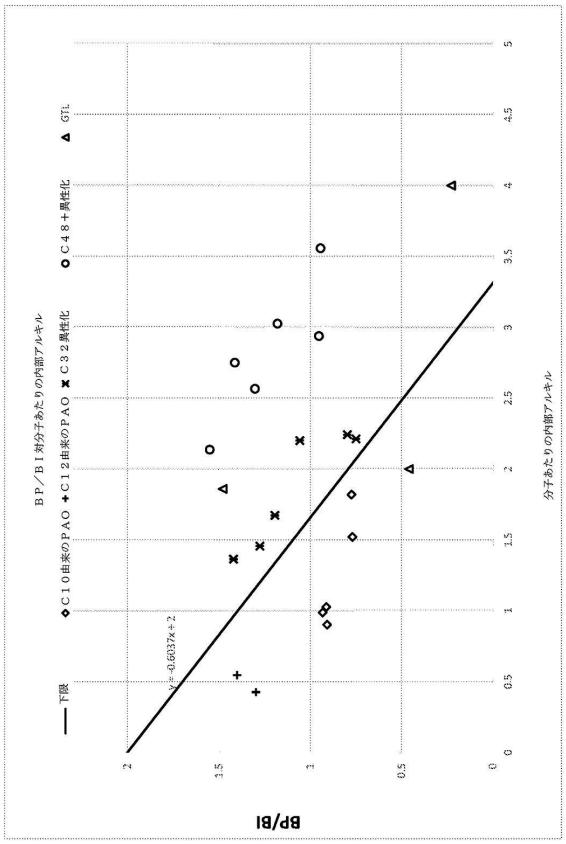
１．Ａｍａｎｎ，Ｍ．，Ａｌｇｅｒ，Ｔ．，ａｎｄ Ｍｅｈｔａ，Ｄ．，“Ｔｈｅ Ｅｆｆｅｃｔ ｏｆ ＥＧＲ ｏｎ Ｌｏｗ－Ｓｐｅｅｄ Ｐｒｅ－Ｉｇｎｉｔｉｏｎ ｉｎ Ｂｏｏｓｔｅｄ ＳＩ Ｅｎｇｉｎｅｓ”、ＳＡＥ Ｉｎｔ．Ｊ．Ｅｎｇｉｎｅｓ ４（１）：２３５－２４５，２０１１，ｄｏｉ：１０．４２７１／２０１１－０１－０３３９．
２．Ａｍａｎｎ，Ｍ．，Ａｌｇｅｒ，Ｔ．，Ｗｅｓｔｍｏｒｅｌａｎｄ，Ｂ．，ａｎｄ Ｒｏｔｈｍａｉｅｒ，Ａ．，“Ｔｈｅ Ｅｆｆｅｃｔｓ ｏｆ Ｐｉｓｔｏｎ Ｃｒｅｖｉｃｅｓ ａｎｄ Ｉｎｊｅｃｔｉｏｎ Ｓｔｒａｔｅｇｙ ｏｎ Ｌｏｗ－Ｓｐｅｅｄ Ｐｒｅ－Ｉｇｎｉｔｉｏｎ ｉｎ Ｂｏｏｓｔｅｄ ＳＩ Ｅｎｇｉｎｅｓ”、ＳＡＥ Ｉｎｔ．Ｊ．Ｅｎｇｉｎｅｓ ５（３）：１２１６－１２２８，２０１２，ｄｏｉ：１０．４２７１／２０１２－０１－１１４８．
３．Ｒｉｔｃｈｉｅ，Ａ．，Ｂｏｅｓｅ，Ｄ．，ａｎｄ Ｙｏｕｎｇ，Ａ．，“Ｃｏｎｔｒｏｌｌｉｎｇ Ｌｏｗ－Ｓｐｅｅｄ Ｐｒｅ－Ｉｇｎｉｔｉｏｎｉｎ Ｍｏｄｅｒｎ Ａｕｔｏｍｏｔｉｖｅ Ｅｑｕｉｐｍｅｎｔ Ｐａｒｔ３：Ｉｄｅｎｔｉｆｉｃａｔｉｏｎ ｏｆ Ｋｅｙ Ａｄｄｉｔｉｖｅ Ｃｏｍｐｏｎｅｎｔ Ｔｙｐｅｓ ａｎｄ Ｏｔｈｅｒ Ｌｕｂｒｉｃａｎｔ Ｃｏｍｐｏｓｉｔｉｏｎ Ｅｆｆｅｃｔｓ ｏｎ Ｌｏｗ－Ｓｐｅｅｄ Ｐｒｅ－Ｉｇｎｉｔｉｏｎ”、ＳＡＥ Ｉｎｔ．Ｊ．Ｅｎｇｉｎｅｓ ９（

2)：832－840，2016，doi：10.4271／2016－01－0717.
4.Takeuchi，K.，Fujimoto，K.，Hirano，S.，and Yamashita，M.，“Investigation of Engine Oil Effect on Abnormal Combustion in Turbocharged Direct Injection－Spark Ignition Engines”、SAE Int.J.Fuels Lubr.5(3)：1017－1024，2012，doi：10.4271／2012－01－1615.
5.Takeuchi，K.，Fujimoto，K.，Hirano，S.，and Yamashita，M.，“Investigation of Engine Oil Effect on Abnormal Combustion in Turbocharged Direct Injection－Spark Ignition Engines”、SAE Int.J.Fuels Lubr.5(3)：1017－1024，2012，doi：10.4271／2012－01－1615.
6.Boese D.a.R.A.，“Controlling low－speed pre－ignition in modern automotive equipment：Defining approaches to and methods for analyzing data in new studies of lubricant－and fuel－related effects”in
7.Presentation at 20th International Colloquium Tribology，Germany，January12－14，2016.
8.Onodera，K.，Kato，T.，Ogano，S.，Fujimoto，K.et al.，“Engine Oil Formulation Technology to Prevent Pre－ignition in Turbocharged Direct Injection Spark Ignition Engines”、SAE Technical Paper 2015－01－2027，2015，doi：10.4271／2015－01－2027.
9.Boese，D.，Ritchie，A.，and Young，A.，“Controlling Low－Speed Pre－Ignition in Modern Automotive Equipment：Defining Approaches to and Methods for Analyzing Data in New Studies of Lubricant and Fuel－Related Effects(Part 2)”、SAE Technical Paper 2016－01－0716，2016，doi：10.4271／2016－01－0716.
10.Dahnz，C.，Han，K.，Spicher，U.etal.，“Investigations on Pre－Ignition in Highly Supercharged SI Engines”、SAE Int.J.Engines 3(1)：214－224，2010，doi：10.4271／2010－01－0355.
11.Takeuchi，K.，Fujimoto，K.，Hirano，S.，and Yamashita，M.，“Investigation of Engine Oil Effect on Abnormal Combustion in Turbocharged Direct Injection－Spark Ignition Engines”、SAE Int.J.Fuels Lubr.5(3)：1017－1024，2012，doi：10.4271／2012－01－1615.
12.Kocsis，M.，Briggs，T.，and Anderson，G.，“The Impact of Lubricant Volatility，Viscosity and Detergent Chemistry on Low Speed Pre－Ignition Behavior”、SAE Int.J.Engines

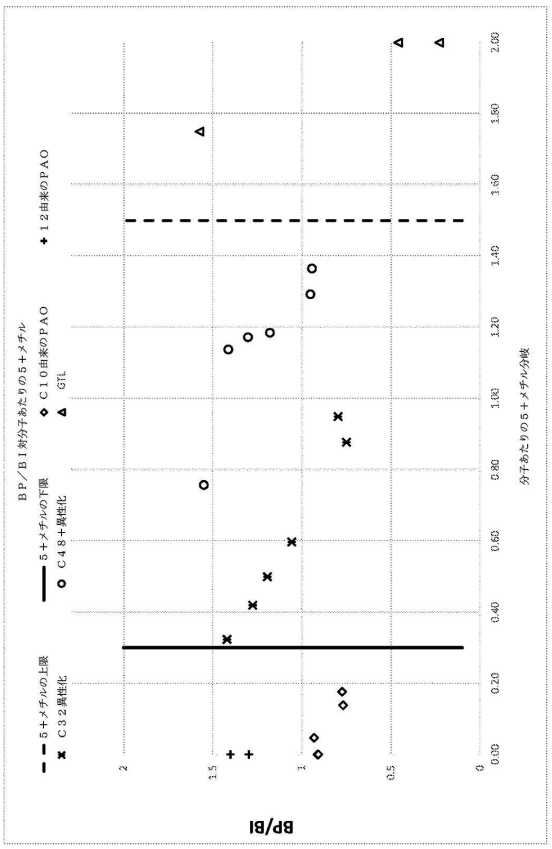
１０（３）：２０１７，ｄｏｉ：１０．４２７１／２０１７－０１－０６８５．
１３．Ｍｉｃｈｌｂｅｒｇｅｒ，Ａ．，Ｓｕｔｔｏｎ，Ｍ．，ａｎｄ Ｄｏｈｎｅｒ，Ｂ．，“Ｌｏｗ Ｓｐｅｅｄ Ｐｒｅ－Ｉｇｎｉｔｉｏｎ（ＬＳＰＩ）Ｄｕｒａｂｉｌｉｔｙ－Ａ Ｓｔｕｄｙ ｏｆ ＬＳＰＩ ｉｎ Ｆｒｅｓｈ ａｎｄ Ａｇｅｄ Ｅｎｇｉｎｅ Ｏｉｌｓ”、ＳＡＥ Ｔｅｃｈｎｉｃａｌ Ｐａｐｅｒ ２０１８－０１－０９３４，２０１８，ｄｏｉ：１０．４２７１／２０１８－０１－０９３４．
１４．Ｈｉｒａｎｏ，Ｓ．，Ｙａｍａｓｈｉｔａ，Ｍ．，Ｆｕｊｉｍｏｔｏ，Ｋ．，ａｎｄ Ｋａｔｏ，Ｋ．，“Ｉｎｖｅｓｔｉｇａｔｉｏｎ ｏｆ Ｅｎｇｉｎｅ Ｏｉｌ Ｅｆｆｅｃｔ ｏｎ Ａｂｎｏｒｍａｌ Ｃｏｍｂｕｓｔｉｏｎ ｉｎ Ｔｕｒｂｏｃｈａｒｇｅｄ Ｄｉｒｅｃｔ Ｉｎｊｅｃｔｉｏｎ－Ｓｐａｒｋ Ｉｇｎｉｔｉｏｎ Ｅｎｇｉｎｅｓ （Ｐａｒｔ２）”、ＳＡＥ Ｔｅｃｈｎｉｃａｌ Ｐａｐｅｒ ２０１３－０１－２５６９，２０１３，ｄｏｉ：１０．４２７１／２０１３－０１－２５６９．
１５．Ａｎｄｒｅｗｓ，Ａ．，Ｂｕｒｎｓ，Ｒ．，Ｄｏｕｇｈｅｒｔｙ，Ｒ．，Ｄｅｃｋｍａｎ，Ｄ．ｅｔ ａｌ．，“Ｉｎｖｅｓｔｉｇａｔｉｏｎ ｏｆ Ｅｎｇｉｎｅ Ｏｉｌ Ｂａｓｅ Ｓｔｏｃｋ Ｅｆｆｅｃｔｓ ｏｎ Ｌｏｗ Ｓｐｅｅｄ Ｐｒｅ－Ｉｇｎｉｔｉｏｎ ｉｎ ａ Ｔｕｒｂｏｃｈａｒｇｅｄ Ｄｉｒｅｃｔ Ｉｎｊｅｃｔｉｏｎ ＳＩ Ｅｎｇｉｎｅ”、ＳＡＥ Ｉｎｔ．Ｊ．Ｆｕｅｌｓ Ｌｕｂｒ．９（２）：２０１６，ｄｏｉ：１０．４２７１／２０１６－０１－９０７１．

【図面】

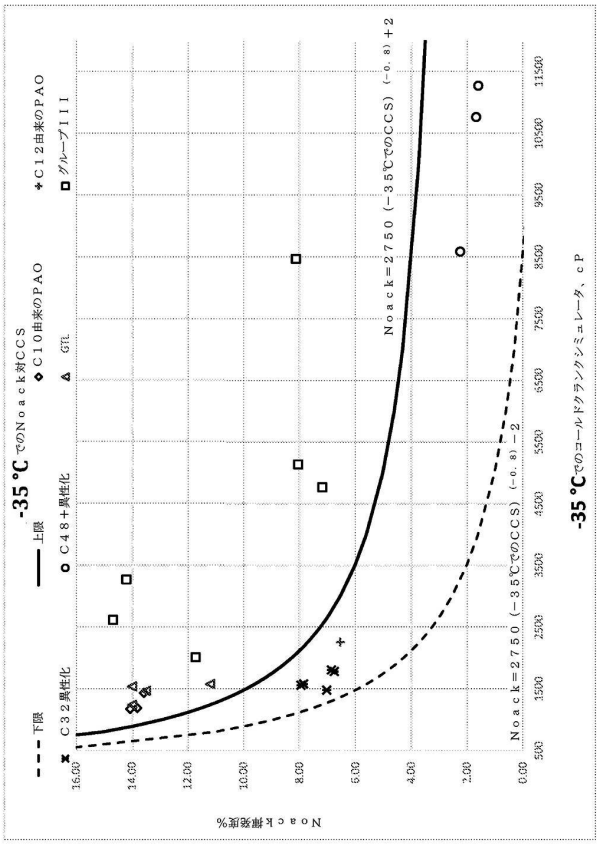
【図１】



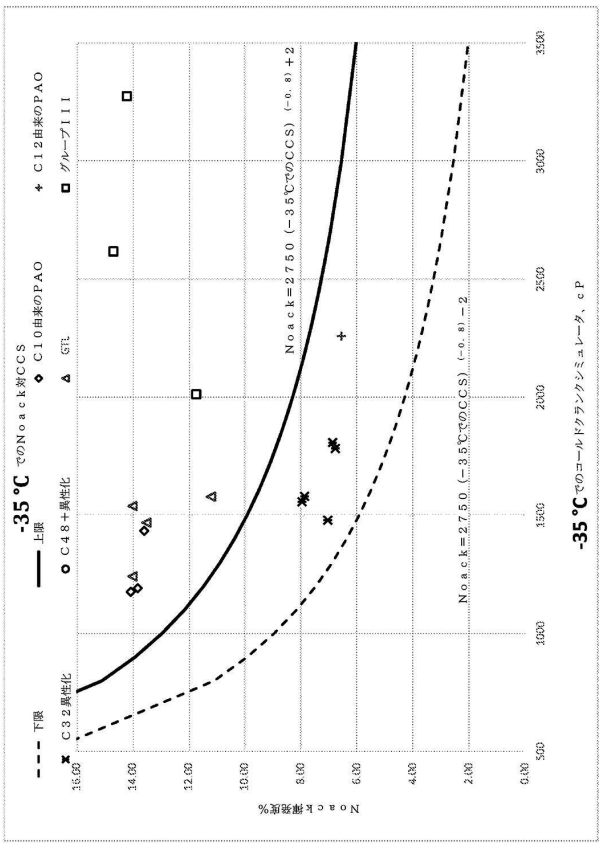
【図２】



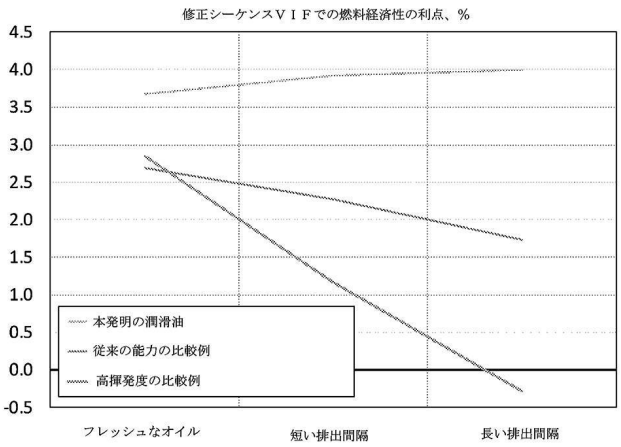
【図３】


-35 ℃ でのNoack対CCS
上限
下限
C32異性化
C48＋異性化
C10由来のPAO
GTL
C12由来のPAO
グループIII
Noack=2750（−35℃でのCCS）^(−0.8)＋2
Noack=2750（−35℃でのCCS）^(−0.8)−2
-35 ℃でのコールドクランクシミュレータ、cP
Noack揮発度%

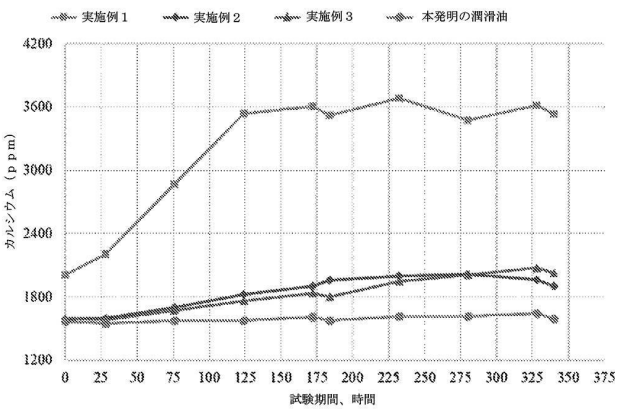
【図４】


-35 ℃ でのNoack対CCS
上限
下限
C32異性化
C48＋異性化
C10由来のPAO
GTL
C12由来のPAO
グループIII
Noack=2750（−35℃でのCCS）^(−0.8)＋2
Noack=2750（−35℃でのCCS）^(−0.8)−2
-35 ℃でのコールドクランクシミュレータ、cP
Noack揮発度%

【図５】


修正シーケンスVIFでの燃料経済性の利点、%
本発明の潤滑油
従来の能力の比較例
高揮発度の比較例
フレッシュなオイル
短い排出間隔
長い排出間隔

【図６】


実施例１
実施例２
実施例３
本発明の潤滑油
カルシウム（ppm）
試験期間、時間

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2020/057665

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10M107/10 C10M171/02 C10M171/04 C10M177/00
ADD. C10N20/00 C10N20/02 C10N20/04 C10N30/00 C10N30/02
C10N40/25 C10N60/00 C10N60/02 C10N70/00
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C10M C10N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2019/213050 A1 (NOVVI LLC [US]; CHEVRON USA INC [US]) 7 November 2019 (2019-11-07) paragraphs [0041], [0068] - [0073] claims; examples; tables 3, 4	1-16
X	WO 2012/134688 A1 (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC [US]; WU MARGARET M [US] ET AL.) 4 October 2012 (2012-10-04) paragraphs [0023], [0024] claims; examples; tables 2-6	1-16
X	US 2007/123659 A1 (WU MARGARET M [US] ET AL) 31 May 2007 (2007-05-31) paragraphs [0118] - [0122] claims; examples; tables	1-16

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 October 2020	29/10/2020

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Keipert, Olaf

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2020/057665

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 376 637 A1 (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO [US]) 4 July 1990 (1990-07-04) example 11 -----	1-16
A	WO 2019/014540 A1 (NOVVI LLC [US]) 17 January 2019 (2019-01-17) paragraph [0045]; figures 6, 8, 9 -----	1-16
A	WO 2007/144473 A1 (NESTE OIL OYJ [FI]; KOIVUSALMI EIJA [FI]) 21 December 2007 (2007-12-21) abstract; claims -----	1-16

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/IB2020/057665

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2019213050 A1	07-11-2019	US 2019338211 A1	07-11-2019
		WO 2019213050 A1	07-11-2019
WO 2012134688 A1	04-10-2012	US 2014323665 A1	30-10-2014
		WO 2012134688 A1	04-10-2012
US 2007123659 A1	31-05-2007	AT 503818 T	15-04-2011
		AU 2006320904 A1	07-06-2007
		CA 2631324 A1	07-06-2007
		EP 1966351 A1	10-09-2008
		JP 2009517523 A	30-04-2009
		US 2007123659 A1	31-05-2007
		WO 2007064392 A1	07-06-2007
EP 0376637 A1	04-07-1990	CA 2004494 A1	29-06-1990
		EP 0376637 A1	04-07-1990
		JP H02283794 A	21-11-1990
WO 2019014540 A1	17-01-2019	EP 3652281 A1	20-05-2020
		US 2020165538 A1	28-05-2020
		WO 2019014540 A1	17-01-2019
WO 2007144473 A1	21-12-2007	AU 2007259105 A1	21-12-2007
		CA 2654935 A1	21-12-2007
		CN 101484552 A	15-07-2009
		DK 2038375 T3	25-04-2016
		EP 2038375 A1	25-03-2009
		ES 2569427 T3	10-05-2016
		FI 20065404 A	15-12-2007
		JP 5325777 B2	23-10-2013
		JP 2009539944 A	19-11-2009
		KR 20090025336 A	10-03-2009
		PL 2038375 T3	31-08-2016
		RU 2009100931 A	20-07-2010
		US 2007299291 A1	27-12-2007
		WO 2007144473 A1	21-12-2007

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(72)発明者　リー、デイビッド エス.
アメリカ合衆国、カリフォルニア、サン ラモン、ボリンジャー キャニオン ロード ６００１

Ｆターム（参考）　4H104　BA06A EA01 EB04 EB05 EB07 EB08 EB20 LA20 PA41