(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2021-522396
(P2021-522396A)
(43)公表日　令和3年8月30日(2021.8.30)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C10M 107/02	(2006.01)	C10M	107/02		4H104
C10M 177/00	(2006.01)	C10M	177/00		
C10N 30/02	(2006.01)	C10N	30:02		
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 26 頁）

(21)出願番号　特願2020-561724 (P2020-561724)
(86)(22)出願日　平成31年4月30日 (2019.4.30)
(85)翻訳文提出日　令和2年12月17日 (2020.12.17)
(86)国際出願番号　PCT/US2019/029860
(87)国際公開番号　WO2019/213050
(87)国際公開日　令和1年11月7日 (2019.11.7)
(31)優先権主張番号　62/665,363
(32)優先日　平成30年5月1日 (2018.5.1)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国 (US)

(71)出願人　520421732
ノヴィ　エルエルシー
アメリカ合衆国　９４６０８　カリフォルニア、エメリービル、ホリス　ストリート　５８８５、スウィート　１００
(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
特許業務法人浅村特許事務所

最終頁に続く

(54)【発明の名称】固有の分枝構造を呈示している炭化水素混合物

(57)【要約】
より厳格な環境規制および燃費規制によって推進された完成した潤滑油のための性能要件に取り組む制御された構造的特徴を有する炭化水素混合物が、本明細書にて提供されている。該炭化水素分子の分枝特徴は、固有でかつ優れた粘度－温度関係およびＮｏａｃｋ揮発度を有する組成物を提供するように制御されている。本発明の重要な態様は、偶数の炭素数を有する少なくとも８０％の分子を有する飽和炭化水素混合物に関する。これは、≧－０．６０３７（内部アルキル分枝）＋２．０の範囲であるＢＰ／ＢＩの分枝特性を有し、炭素ＮＭＲにより解析された場合、そこでは平均で少なくとも０．３～１．５の内部メチル分枝鎖が末端炭素から４個超の炭素が離れたところに配置されている。こうした固有の分枝構造を有する飽和炭化水素混合物は、コールドクランク・シミュレート粘度（ＣＣＳ）対Ｎｏａｃｋ揮発度の関係において、傑出した性能を常に呈示している。これにより、向上した燃費を有する低粘度のエンジンオイルの配合が可能となる。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
炭化水素混合物であって、
ａ．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、
ｂ．ＢＰ／ＢＩ≧－０．６０３７（分子あたりの内部アルキル分枝）＋２．０であり、
ｃ．平均で分子あたり０．３～１．５の５＋メチルが存在する、炭化水素混合物。
【請求項２】
前記混合物が、Ｎｏａｃｋ揮発度が２７５０（－３５℃でのＣＣＳ）（－０．８）±２の範囲内である、Ｎｏａｃｋ揮発度と－３５℃でのコールドクランク・シミュレート粘度との関係を更に有する、請求項１に記載の混合物。
【請求項３】
前記混合物が、Ｎｏａｃｋ揮発度が２７５０（－３５℃でのＣＣＳ）（－０．８）＋０．５～２７４０（－３５℃でのＣＣＳ）（－０．８）－２の範囲内である、Ｎｏａｃｋ揮発度と－３５℃でのコールドクランク・シミュレート粘度との関係を更に有する、請求項１に記載の混合物。
【請求項４】
以下の特徴：
ａ．少なくとも８０％の前記分子がＦＩＭＳによって決定される偶数の炭素数を有し、
ｂ．３．０～１０．０ｃＳｔの範囲であるＫＶ１００、
ｃ．－２０～－５５℃の範囲である流動点、
ｄ．Ｎｏａｃｋが２７５０（－３５℃でのＣＣＳ）（－０．８）±２の範囲内である、Ｎｏａｃｋと－３５℃でのＣＣＳの関係、
ｅ．≧－０．６０３７（分子あたりの内部アルキル分枝）＋２．０の範囲であるＢＰ／ＢＩ、および
ｆ．分子あたり平均で０．３～１．５の５＋メチル、を含む、請求項１に記載の炭化水素混合物。
【請求項５】
前記炭化水素混合物の炭素数が２８～４０の範囲であり、前記炭化水素混合物が以下の特徴：
ａ．３．０～６．０ｃＳｔの範囲であるＫＶ１００、
ｂ．１１ｌｎ（ＢＰ／ＢＩ）＋１３５～１１ｌｎ（ＢＰ／ＢＩ）＋１４５の範囲であるＶＩ、および
ｃ．３３ｌｎ（ＢＰ／ＢＩ）－４５～３３ｌｎ（ＢＰ／ＢＩ）－３５の範囲である流動点、を更に呈示する、請求項４に記載の炭化水素混合物。
【請求項６】
前記沸点範囲が、ＡＳＴＭ　Ｄ２８８７によって測定した場合、１２５℃（９５％でのＴＢＰ～５％でのＴＢＰ）以下である、請求項５に記載の炭化水素混合物。
【請求項７】
前記沸点範囲が、ＡＳＴＭ　Ｄ２８８７によって測定した場合、５０℃（９５％でのＴＢＰ～５％でのＴＢＰ）以下である、請求項５に記載の炭化水素混合物。
【請求項８】
その分枝近接度が、１４～３０の範囲であり、分枝指数が１５～２５の範囲である、請求項５に記載の炭化水素混合物。
【請求項９】
そのＫＶ１００が、３．２～５．５ｃＳｔの範囲である、請求項５に記載の炭化水素混合物。
【請求項１０】
そのＶＩが、１３５～１４５の範囲である、請求項５に記載の炭化水素混合物。
【請求項１１】

その流動点が、－２５～－５５℃の範囲である、請求項５に記載の炭化水素混合物。
【請求項１２】
そのＮｏａｃｋ揮発度が１６重量％未満である、請求項５に記載の炭化水素混合物。
【請求項１３】
－３５℃でのそのＣＣＳ粘度が２，０００ｃＰ未満である、請求項４に記載の炭化水素混合物。
【請求項１４】
前記炭化水素混合物が≧４２の炭素数および以下の特徴：
ａ．６．０～１０．０ｃＳｔの範囲であるＫＶ１００、
ｂ．１１ｌｎ（ＢＰ／ＢＩ）＋１４５～１１ｌｎ（ＢＰ／ＢＩ）＋１６０の範囲であるＶＩ、および
ｃ．３３ｌｎ（ＢＰ／ＢＩ）－４０～３３ｌｎ（ＢＰ／ＢＩ）－２５の範囲である流動点、を有する、請求項４に記載の混合物。
【請求項１５】
そのＢＰが１６～３０の範囲であり、ＢＩが１５～２５の範囲である、請求項１４に記載の炭化水素混合物。
【請求項１６】
そのＫＶ１００が８．０～１０．０ｃＳｔの範囲である、請求項１４に記載の炭化水素混合物。
【請求項１７】
そのＶＩが１４０～１７０の範囲である、請求項１４に記載の炭化水素混合物。
【請求項１８】
その流動点が－１５～－５０℃の範囲である、請求項１４に記載の炭化水素混合物。
【請求項１９】
潤滑油組成物であって、１～９９重量％にて前記ベースストック成分として請求項１に記載の前記炭化水素混合物と、酸化防止剤、粘度調整剤、流動点降下剤、発泡防止剤、清浄剤、分散剤、染料、マーカ、防錆剤もしくは他の腐食防止剤、乳化剤、無乳化剤、難燃剤、摩耗防止剤、摩擦調整剤、熱安定向上剤、または多機能添加剤から選択される１つまたは複数の添加剤とを含む、潤滑油組成物。
【請求項２０】
２サイクルエンジンでの使用、トランスミッション流体としての使用、油圧流体としての使用、コンプレッサでの使用、タービンでの使用、自動車エンジンオイルでの使用、船舶用グレード潤滑油としての使用、グリースとしての使用、産業用油としての使用、誘電性熱転移流体としての使用、またはプロセスオイルとしての使用のために配合されている、請求項１９に記載の潤滑油組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
固有の組成的な特徴を持ち、かつ優れた低温特性と低揮発性を示す、高性能炭化水素混合物が開発された。
【背景技術】
【０００２】
ベースストックは種々の潤滑油を製造するために一般的に使用されており、自動車用潤滑油、産業用油、タービンオイル、グリース、金属加工流体などを含んでいる。ベースストックはまた、プロセスオイル、ホワイトオイル、および熱転移流体としても使用される。完成した潤滑油は、一般にはベースオイルと添加剤といった２つの成分からなる。ベースオイルは、１つのベースストックまたはベースストックの混合物であり得るが、これはこうした完成した潤滑油においては主要な骨子であり、粘度および粘度指数、揮発性、安定性、および低温での性能といった完成した潤滑油の性能に大きく貢献する。一般には、数種類のベースストックを使用し、個々のベースストックと個々の添加剤の混合物を変更

させることで広範囲にわたる種々の完成した潤滑油を製造する。

【０００３】

米国石油協会（ＡＰＩ）は、中の飽和炭化水素の含有量、硫黄レベル、および粘度指数に基づき、ベースストックを５種類のグループに分類している（以下の表１）。グループＩ、ＩＩおよびＩＩＩのベースストックは、大半は、例えばグループＩには溶剤精製、グループＩＩおよびグループＩＩＩには水素化処理などの高価な加工によって原油から誘導される。ある特定のグループＩＩＩのベースストックはまた、ガス流体プロセス（ＧＴＬ）を用いて合成炭化水素流体から製造することも可能であり、これは天然ガス、石炭または他の化石資源から得られる。グループＩＶのベースストックであるポリアルファオレフィン（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のベースストックは、グループＩ～グループＩＶに属さないもの全てを含む。これは例えば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）およびエステルである。大量のベースストックを製造するための供給原料の大半は再利用できない。

【表１】

表１．ＡＰＩベースオイル分類（ＡＰＩ　１５０９　添付Ｅ）

API グループ	粘度指数 (ASTM D2270)	ASTM D2007 による飽和	硫黄、%	詳細
I	80－120	＜90%	＞.03%	従来方法(溶剤精製)
II	80－120	≧90%	≦.03%	水素化処理
III	≧120	≧90%	≦.03%	高度の水素化処理
IV				ポリアルファオレフィン (PAO)
V				上記に含まれない他の全てのベースストック (例えばエステル)

【０００４】

自動車のエンジンオイルは、ベースストックにとって飛び抜けて高い需要である。自動車業界は、以前に比べると排気ガスの低減、長い排油間隔、そして良好な燃費のための要件を理由として、エンジンオイルについてはより厳格な性能基準を定めているところである。特に自動車のＯＥＭ（相手先ブランド製造）は、摩擦損失を低下させ、燃費向上を達成するため、０Ｗ－２０～０Ｗ－８といった低粘度エンジンオイルの採用を強く要求してきている。エンジンオイルにおいて低Ｎｏａｃｋ揮発度を有するベースオイルにより、配合物は、米国特許第６３００２９１号にて述べられている、向上された燃費の保持およびより長い排油間隔を可能とする、長い動作時間にわたる望ましい粘度を保持することができる。０Ｗ－ｘｘのエンジンオイルのグループＩおよびグループＩＩでの使用は非常に制限されている。これは、グループＩおよびＩＩのベースストックと混合された配合物は、０Ｗ－ｘｘのエンジンオイル向けの性能基準に合わないからであり、こうした不適合がグループＩＩＩおよびグループＩＶのベースストックに対する需要を増大させることにつながっている。

【０００５】

グループＩＩＩのベースストックは、その大半が水素化分解と触媒脱ロウ法（例えば水素異性化）による減圧軽油（ＶＧＯ）から製造される。グループＩＩＩのベースストック

はまた、溶剤精製に起因する粗ロウの触媒脱ロウ法によって、またはガス液化ベースオイル（ＧＴＬ）としても公知である、天然ガスもしくは石炭ベースの未精製の原料を基としたフィッシャー・トロプシュ合成に起因する、ロウの触媒脱ロウ法によって製造され得る。

【０００６】

ＶＧＯからグループＩＩＩのベースストックを製造するプロセスは、米国特許第５，９９３，６４４号および第６，９７４，５３５号にて述べられている。グループＩＩＩのベースストックの沸点分布は、同じ粘度のＰＡＯと比較した場合、それよりも典型的には高く、このことはＰＡＯよりも高い揮発性の原因となっている。加えて、グループＩＩＩのベースストックは、同等の粘度ではグループＩＶのベースストックよりも高いコールドクランク粘度（すなわちＡＳＴＭ　Ｄ５２９３、ＣＣＳに従って動的粘度）を典型的には有する。

【０００７】

ＧＴＬベースストック加工は、米国特許第６，４２０，６１８号および第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、後者の特許出願公開は、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について記載しており、適切な沸点範囲を有するこれらの生成物の留分は、水素異性化にかけられ、ＧＴＬベースストックを製造する。

【０００８】

ＧＴＬベースストックのこうした構造および特性は、例えば米国特許第６，０９０，９８９号および第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、最適化された分枝を有する潤滑油のベースストックが記載されている。これはベースストックのコールドフロー特性を向上させるため、分子の中心に向かって集中した状態であるアルキル分枝鎖を有している。とは言え、ＧＴＬベースストックの場合の流動点は、ＰＡＯまたは他の合成炭化水素ベースストックよりも典型的には劣っている。

【０００９】

ＧＴＬベースストックに関する更なる課題は、新しいＧＴＬを製造する設備に関して資金的な要件が法外なほど高いことから商業的な供給が大きく制限されていることである。低コストの天然ガスを利用することもまた、有利にＧＴＬベースストックを製造するために求められている。更に、ＧＴＬベースストックは広範な沸点分布を有する異性化油から典型的には蒸留されるため、典型的なＰＡＯプロセスの粘度と比較した場合、こうしたプロセスにより、望ましい粘度を有するベースストックに対して相対的に低い収率が生じる。以上のような金銭的かつ収率的な制限により、現状ではグループＩＩＩ＋ＧＴＬベースストックのみの製造プラントだけが存在しており、ＧＴＬを用いる配合物は供給連鎖および価格変動のリスクに曝されている。

【００１０】

ポリアルファオレフィン（ＰＡＯ）、またはグループＩＶのベースオイルは、$AlCl_3$、BF_3、またはBF_3複合体といったフリーデル・クラフツ触媒の存在下でアルファオレフィンを重合することにより製造される。例えば、１－オクテン、１－デセンおよび１－ドデセンを使用し、広範な範囲の粘度を有するＰＡＯを製造してきた。このＰＡＯは低分子量および１００℃で約２ｃＳｔの低粘度から、高分子量であり、１００℃で１００ｃＳｔを超える粘度を有する粘性物質へと変化している。重合反応は水素の不在下で典型的には実施される。これに従い、残留不飽和を低減させるため、潤滑油範囲の生成物は磨かれるかまたは水素化される。例えば米国特許第３，３８２，２９１号、４，１７２，８５５号、３，７４２，０８２号、３，７８０，１２８号、３，１４９，１７８号、４，９５６，１２２号、５，０８２，９８６号、７，４５６，３２９号、７，５４４，８５０号、および米国特許出願公開第２０１４／０３２３６６５号には、潤滑油ベースのＰＡＯを製造するプロセスが開示されている。最新の潤滑油および自動車のエンジンオイルのますます厳格となる性能要件と適合し得る種々のＰＡＯを調製するためのこれまでの努力は、

単独または他の鉱油といくらか混合された状態で、１－デセンから誘導された低粘度のポリアルファオレフィンベースストックに特に有利であった。ただし、１－デセンから誘導されたポリアルファオレフィンは、その供給が限定されていることに起因して法外に高額なものとなり得る。１－デセンを利用する上での制限を克服しようとする試みにより、Ｃ８～Ｃ１２混合アルファ－オレフィン系供給原料からＰＡＯを製造し、上記特性を付与するのに必要とされる１－デセンの量を低下させることができる。ただし、こうした試みであってもまだ、性能課題を理由に、優勢なオレフィン系供給原料として１－デセンを提供するという要件は完全には排除されていない。

【００１１】

同様に、Ｃ１４～Ｃ２０範囲での直鎖アルファオレフィンを使用するという従来の努力によって、ポリアルファオレフィンに許容できないほどの高い流動点が生じた。これは０Ｗエンジンオイルを含む種々の潤滑油における使用にとっては不適である。

【００１２】

したがって、粘度、Ｎｏａｃｋ揮発度、および低温コールドクランク粘度の１つ以上を含む前述の特性を有しながら、例えば自動車および他の用途で使用するために、商業的に許容できる範囲内にある特性を有する、ベースストック組成物に対する需要が未だ存在している。更に、該ベースストック組成物に組み込まれた１－デセンの量を減少させ、かつ更に好ましくはその製造において１－デセンの使用を排除することができる、向上した特性を有するベースストック組成物およびその製造の方法に対する需要が未だ存在している。

【００１３】

自動車業界に対する技術的要求に加え、環境への意識と規制により、ベースストックおよび潤滑油の製造に関して、製造者らは再利用可能な供給原料および未精製の原料を用いるようになってきている。エステルおよび再利用可能かつ生物学的起源のいくつかのグループＩＩＩの炭化水素ベースストック（米国特許第９８６２９０６Ｂ２号）は、冷蔵庫コンプレッサの潤滑油、油圧油および金属加工流体、ならびに更に近年には自動車および産業用潤滑油（米国特許出願公開第２０１７０２４０８３２Ａ１号）などの用途に使用されていることが知られている。炭化水素用の一般的な生物学的供給源は天然油である。これは、キャノーラ油、ひまし油、ヒマワリ種子油、なたね油、ピーナッツ油、大豆油、およびタル油、またはパーム油などの植物供給源を由来とし得る。炭化水素の他の市販の供給源は、藻類または酵母などの操作された微生物を含む。

【００１４】

高性能の潤滑油ベースストックに対する要求が増加していることに起因し、向上した炭化水素混合物に対する需要が未だに存在している。業界は、厳格なエンジンオイル要件に合致することができる優れたＮｏａｃｋ揮発度、および低温の粘度特性を有し、好ましくは再利用可能な供給源を由来とする、こうした炭化水素混合物を必要としている。

【発明の概要】

【００１５】

本発明は、良好に制御された構造的特徴を有する飽和炭化水素混合物に関する。これは、自動車のエンジンオイルに関するより厳格な環境規制および燃費規制によって推進された性能要件に取り組むものである。炭化水素分子の分枝特徴は、－３５℃でのＣＣＳ粘度（ＡＳＴＭ　Ｄ５３２９）と、Ｎｏａｃｋ揮発度（ＡＳＴＭ　Ｄ５８００）との驚くような関係を有する組成物を常に提供するように制御されている。

【００１６】

本発明の重要な態様は、ＦＩＭＳに則って偶数の炭素数を有する８０％超の分子を有する、飽和炭化水素混合物に関する。該混合物は、ＢＰ／ＢＩ≧－０．６０３７（分子あたりの内部アルキル分枝鎖）＋２．０の分枝特徴を呈示し、かつ該炭化水素混合物を、全体として炭素ＮＭＲにより解析される場合、この混合物は分子あたり平均で少なくとも０．３～１．５の５＋メチル分枝鎖を有する。

【００１７】

本明細書に開示の該炭化水素混合物を合成する方法の１つは、Ｃ１４～Ｃ２０のアルファオレフィンまたは内部オレフィンをオリゴマー化にかけ、その後該オリゴマーを水素異性化することである。Ｃ１４～Ｃ２０のオレフィンを使用することで、供給原料として高額の１－デセンおよび他の原油または合成ガスベースのオレフィンの必要性が減少し、Ｃ１４～Ｃ２０アルコールから誘導された供給源など、オレフィン系供給原料の代替的な供給源が利用可能となる。該炭化水素組成物は、１つまたは複数のオレフィンコモノマーから誘導される。この場合、当該オレフィンコモノマーは、二量体、三量体およびより高次のオリゴマーへとオリゴマー化される。次に、オリゴマーは水素異性化にかけられる。生じた炭化水素混合物は、優れた流動点、揮発性および粘度特性、ならびに添加剤の溶解特徴を有している。

【００１８】

本発明の更なる態様は、完成した該潤滑油配合物が、ベースストックとしての飽和炭化水素混合物、および１つまたは複数の潤滑油またはグリース添加剤を含む、完成した潤滑油配合物を目的とした、開示された飽和炭化水素混合物のベースストックとしての使用である。

【図面の簡単な説明】

【００１９】

【図１】１－デセンおよび１－ドデセンから製造された低粘度ＰＡＯ、ＧＴＬベースオイル、および水素異性化されたヘキサデセンオリゴマーを含む種々の炭化水素に対し、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。プロット中の直線は、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。

【００２０】

【図２】１－デセンおよび１－ドデセンから製造された低粘度ＰＡＯ、ＧＴＬベースオイル、および水素異性化されたヘキサデセンオリゴマーを含む種々の炭化水素に対し、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。これは本特許で開示されている炭化水素混合物に関して分子あたりの５＋メチル分枝鎖が、０．３～１．５といった固有の範囲内に収まっていることを示している。

【００２１】

【図３】１－デセンおよび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、および水素異性化されたヘキサデセンオリゴマーを含む種々の炭化水素に対し、Ｎｏａｃｋ揮発度と－３５℃でのＣＣＳとの関係を示している。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いる。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。

【００２２】

【図４】図４は、－３５℃でのＣＣＳの８００～２，８００ｃＰの範囲にて図３を拡大した図である。

【発明を実施するための形態】

【００２３】

ＮＭＲによって特性評価されるような固有の分枝構造を有する、飽和炭化水素混合物を本明細書では開示している。この混合物は、高品質の合成ベースストックとして使用されるのに好適なものである。この炭化水素混合物は、極度に低い揮発度、良好な低温特性などを含む、傑出した特性を有する。これは高品質のベースストックの重要な性能属性である。特定の場合には、ＦＩＭＳに則って、混合物は偶数の炭素数を有する８０％超の分子を含む。ＮＭＲによる炭化水素混合物の分枝特徴は、≧－０．６０３７（分子あたりの内部アルキル分枝鎖）＋２．０といった範囲であるＢＰ／ＢＩを含む。加えて、平均で少なくとも０．３～１．５の内部メチル分枝鎖が、末端の炭素から４個超の炭素が離れたところに存在している。この固有の分枝構造を有する飽和炭化水素は、コールドクランク・シ

ミュレート粘度（ＣＣＳ）対Ｎｏａｃｋ揮発度の驚くような関係を呈する。これは低粘度である自動車のエンジンオイルを混合するのに有利である。

【００２４】

一実施形態では、本明細書に記載の炭化水素混合物は、オレフィンをオリゴマー化し、その後水素異性化した生成物である。Ｃ１４～Ｃ２０オレフィンはオリゴマー化され、未反応の単量体、二量体（Ｃ２８～Ｃ４０）、および三量体およびより高次のオリゴマー（≧Ｃ４２）からな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可能な再利用のために留去される。次に、残留オリゴマーは水素異性化され、コールドクランク・シミュレート粘度（ＣＣＳ）対Ｎｏａｃｋ揮発度の驚くような関係を常に付与する、本明細書に記載の最終分枝構造を得る。

【００２５】

炭化水素特性の説明

以下の特性は、今までにない飽和炭化水素混合物を記載するのに使用されている。

【００２６】

粘度は、ベースストックの流動度を測定する物理特性である。粘度は温度と強く相関している。２つの一般的に使用されている粘度測定は、動的粘度および動粘度である。動的粘度は、流れに対する流体の内部抵抗性を測定する。エンジンオイルについての－３５℃でのコールドクランク・シミュレート（ＣＣＳ）粘度は動的粘度測定の一例である。動的粘度のＳＩ単位はＰａ・ｓである。使用されている従来の単位はセンチポアズ（ｃＰ）である。これは０．００１Ｐａ・ｓ（または１ｍＰａ・ｓ）と等しい。業界は、緩やかにＳＩ単位へと移行中である。動粘度は、密度に対する動的粘度の比率である。動粘度のＳＩ単位は、mm^2／ｓである。業界において他の一般的に使用されている単位は、４０℃（ＫＶ４０）および１００℃（ＫＶ１００）でのセンチストーク（ｃＳｔ）、ならびに１００°Ｆおよび２１０°Ｆでのセイボルトユニバーサル秒（ＳＵＳ）である。好都合なことには、$1mm^2$／ｓは１ｃＳｔと等しい。ＡＳＴＭ　Ｄ５２９３およびＤ４４５は、ＣＣＳ測定および動粘度測定に対するそれぞれの方法である。

【００２７】

粘度指数（ＶＩ）は、温度の関数として、ベースストックの動粘度における変化を測定するために使用されている実験上の数である。高いＶＩであればあるほど、温度に伴う粘度における相対的な変化はより低くなる。高いＶＩベースストックは、大半の潤滑油用途にとっては望ましい。特にマルチグレードの自動車エンジンオイルおよび他の自動車用潤滑油は、使用温度の変化を大きく受ける。ＡＳＴＭ　Ｄ２２７０は、ＶＩを決定するための一般的に許容された方法である。

【００２８】

流動点は、検査試料の動きを観察した際の最低温度である。大半の潤滑油は液相で操作されるよう設計されているため、ベースストックにとってこれは最も重要な特性の１つである。流動点が低いことが通常は望ましく、特に冷涼な天候での潤滑時に望ましい。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。この方法は、ＡＳＴＭ　Ｄ５９５０およびＡＳＴＭ　Ｄ６７４９などの自動化された方法へと徐々に置き換えられているところである。１℃の試験間隔を有するＡＳＴＭ　Ｄ５９５０は、本特許に対する例に関する流動点測定に使用されている。

【００２９】

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。これは排気ガスおよび動作寿命といった課題（特に軽グレードのベースストックに関する課題）を理由として、非常に重要な規格となっている。揮発性は、特に沸点曲線の前端部にて、オイルの分子組成によって変化する。Ｎｏａｃｋ（ＡＳＴＭ　Ｄ５８００）は、自動車用潤滑油に関する揮発性を測定するための、一般的に許容された方法である。Ｎｏａｃｋ試験方法自体は、内燃機関の動作などの高温時の運転における蒸発損失をシミュレートするものである。

【００３０】

沸点分布は、５％および９５％の物質が蒸発する真沸点（ＴＢＰ）によって定義されて

いる、沸点範囲である。これは本明細書ではＡＳＴＭ　Ｄ２８８７によって測定される。
【００３１】
ＮＭＲ分枝解析
炭化水素の特性評価に関して、ＮＭＲ分光法により測定された分枝パラメータは、以下のものを含む。すなわち、
【００３２】
分枝指数（Ｂｒａｎｃｈｉｎｇ　ｉｎｄｅｘ、ＢＩ）：イソパラフィン炭化水素中、^{1}Ｈ　ＮＭＲ化学範囲が０．５～２．１ｐｐｍにて発生する全水素中、０．５～１．０５ｐｐｍである化学シフト範囲にて発生するメチル水素のパーセンテージ。
【００３３】
分枝近接度（Ｂｒａｎｃｈｉｎｇ　ｐｒｏｘｉｍｉｔｙ、ＢＰ）：^{13}Ｃ　ＮＭＲ化学シフト（２９．８ｐｐｍ）にて発生する末端基または分枝鎖から取り除かれた４以上の数の炭素原子であるメチレン炭素を再現するパーセンテージ。
【００３４】
内部アルキル炭素：末端メチル炭素から取り除かれた３個以上の炭素である、メチル炭素、エチル炭素、またはプロピル炭素の数である。これは、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、および^{13}Ｃ　ＮＭＲ化学シフトで０．５ｐｐｍ～２２．０ｐｐｍの間で発生する未知のメチルを含むが、１３．８ｐｐｍにて発生する末端メチル炭素は除く。
【００３５】
５＋メチル炭素：平均的なイソパラフィン分子中、１３Ｃ　ＮＭＲ化学シフトで１９．６ｐｐｍにて発生する末端の炭素から４個超離れた炭素であるメチン炭素に結合するメチル炭素の数である。
【００３６】
ＮＭＲスペクトルは、５ｍｍのＢＢＩプローブを使用するＢｒｕｋｅｒ　ＡＶＡＮＣＥ５００分光計を用いて取得された。各サンプルは$CDCl_3$と１：１（重量：重量）で混合された。^{1}Ｈ　ＮＭＲは５００．１１ＭＨｚにて、各スペクトルに対し共に適用された６４回のスキャンを用い、４秒間隔で加えられた９．０μｓ（３０°）パルスを使用して記録された。^{13}Ｃ　ＮＭＲは１２５．７５ＭＨｚにて、各スペクトルに対し共に適用された４０９６回のスキャンを用い、６秒間隔で加えられ、７．０μｓパルスを使用し、かつ逆ゲート付デカップリングを用いて記録された。少量の０．１Ｍの$Cr(acac)_3$を緩和剤として添加し、ＴＭＳを内部標準として使用した。
【００３７】
本発明の潤滑油ベースストックサンプルの分枝特性は、以下の６段階のプロセスに従って決定される。手順の詳細は、米国特許２００５００７７２０８（Ａ１）号にて提供されており、その全体が本明細書に組み入れられている。以下の手順は現在の一連のサンプルを特性評価するためにわずかに変更されている：
１）ＣＨ分枝の中心およびＤＥＰＴパルスシーケンスを使用したCH_3分枝の終端点の識別（Ｄｏｄｄｒｅｌｌ，Ｄ．Ｔ．；Ｄ．Ｔ．Ｐｅｇｇ；Ｍ．Ｒ．Ｂｅｎｄａｌｌ，Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｍａｇｎｅｔｉｃ　Ｒｅｓｏｎａｎｃｅ　１９８２，４８，３２３ｆｆ．）。
２）ＡＰＴパルスシーケンスを使用した、複数の分枝鎖（第４級炭素）を開始させる炭素の欠損の検査（Ｐａｔｔ，Ｓ．Ｌ．；Ｊ．Ｎ．Ｓｈｏｏｌｅｒｙ，Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｍａｇｎｅｔｉｃ　Ｒｅｓｏｎａｎｃｅ　１９８２，４６，５３５ｆｆ．）。
３）表形式および計算済の値を使用し、種々の分枝炭素共鳴を特定の分枝位置および長さに代入（Ｌｉｎｄｅｍａｎ，Ｌ．Ｐ．，Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｑｕａｌｉｔａｔｉｖｅ　Ａｎａｌｙｔｉｃａｌ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　４３，１９７１　１２４５ｆｆ；Ｎｅｔｚｅｌ，Ｄ．Ａ．，ｅｔ．ａｌ．，Ｆｕｅｌ，６０，１９８１，３０７ｆｆ．）。
分枝鎖ＮＭＲ化学シフト（ｐｐｍ）

【表２】

表２：炭素ＮＭＲによるアルキル分枝のｐｐｍシフトを記載

分枝	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

４）末端メチル炭素の積分強度と単一炭素の強度とを比較する（総積分／混合物における分子あたりの炭素数）ことで、異なる炭素位置での分枝発生の相対頻度を定量化。例えば、分子あたりの５＋メチル分枝鎖の数は、単一炭素の強度に対する１９．６ｐｐｍの化学シフトでのシグナル強度から計算される。

２－メチル分枝鎖といった固有の場合に関し、末端メチルおよび分枝メチルの両方が同様の共鳴位置で発生した場合には、分枝発生頻度の計算を行う前に該強度を２つに分割した。

４－メチル分枝の留分を計算および合計する場合、該５＋メチルへの寄与は重複計算を避けるために減算されなくてはならない。

未知のメチル分枝は５．０～２２．５ｐｐｍの間で生じるシグナルの寄与から計算される。ただし、これには表２で報告されたいずれかの分枝鎖を含んではいない。

５）分枝指数（ＢＩ）および分枝近接度（ＢＰ）を、米国特許第６，０９０，９８９号（その全体が参照として本明細書に組み入れられている）に記載の計算値を用いて計算する。

６）工程３および工程４に記載の分枝（２－メチル分枝を除く）を加算することで、分子あたりの内部アルキル分枝鎖を計算する。これらの分枝鎖は、３－メチル、４－メチル、５＋メチル、内部エチル、ｎ－プロピル、隣接メチルおよび未知のメチルを含む。

【００３８】

ＦＩＭＳ解析：本発明の炭化水素分布は、ＦＩＭＳ（電界イオン質量分析）によって決定される。ＦＩＭＳスペクトルは、Ｗａｔｅｒｓ　ＧＣＴ－ＴＯＦ質量分析計を用いて得られた。サンプルを固体プローブを用いて導入し、約４０℃から、１分あたり５０℃ずつの割合で５００℃まで加熱した。質量分析計は、４０ｍ／ｚから、１桁につき５秒ずつの割合で１０００ｍ／ｚまでスキャンした。得られた質量スペクトルを合計し、パラフィンと最大で６つの環を含有するシクロパラフィンの炭素数分布を提供する、平均化スペクトルを１つ生成した。

【００３９】

炭化水素構造および特性

本明細書に開示された炭化水素混合物の構造は、ＦＩＭＳおよびＮＭＲによって特性評価される。ＦＩＭＳ解析は、炭化水素混合物中の分子の８０％超が偶数の炭素数を有することを示している。

【００４０】

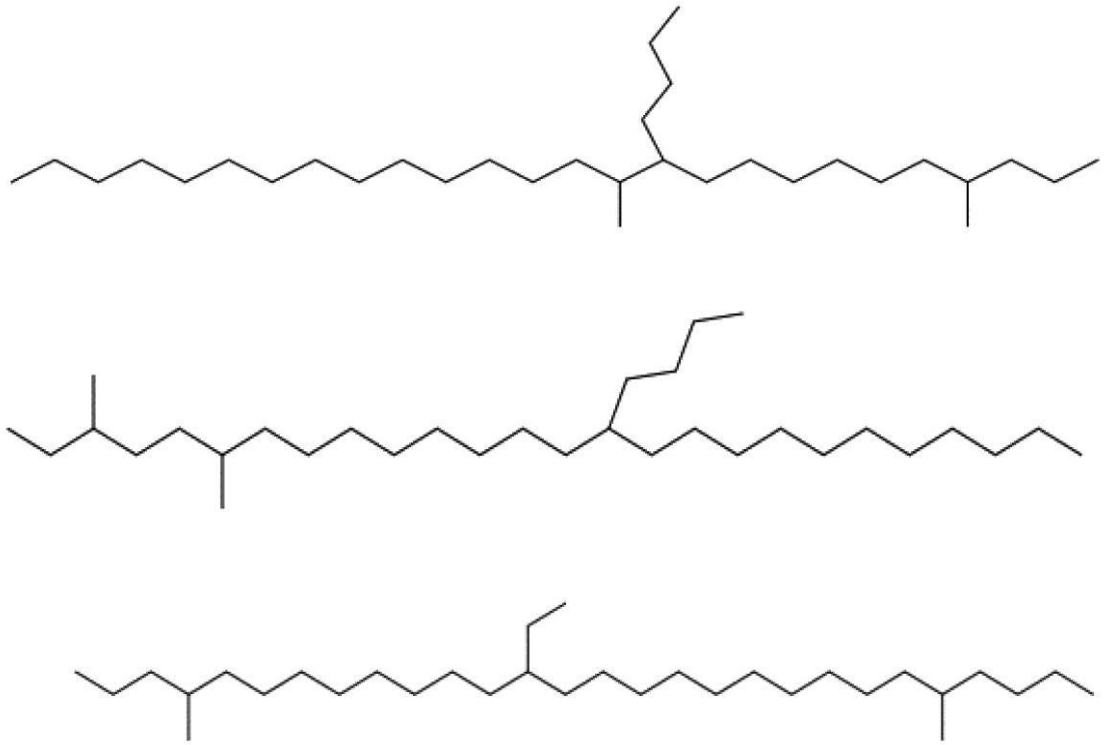
本明細書にて開示の炭化水素混合物の固有の分枝構造は、ＢＰ、ＢＩ、内部アルキル分枝、および５＋メチルなどのＮＭＲパラメータによって特徴付けられる。炭化水素混合物のＢＰ／ＢＩは、≧－０．６０３７（分子あたりの内部アルキル分枝）＋２．０の範囲で

ある。炭化水素混合物の５＋メチルは、平均して分子あたり０．３～１．５である。

【００４１】

炭化水素混合物は、炭素数分布に基づき２つの分子範囲に分類することが可能である。これはすなわち、Ｃ２８～Ｃ４０炭素と、Ｃ４２以上の炭素である。一般には、各炭化水素混合物中に存在する分子の約９５％または９５％超は、特定範囲内の炭素数を有する。Ｃ２８～Ｃ４０範囲について代表的な分子構造は、ＮＭＲ解析およびＦＩＭＳ解析に基づいて提案され得る。特定の理論のいずれか１つに縛られるものではないが、オレフィンをオリゴマー化かつ水素異性化することで作製された構造は、該構造全体にわたって分布しているメチル分枝鎖、エチル分枝鎖、ブチル分枝鎖を有し、分枝指数および分枝近接度は、驚くべきことに生成物の良好な低温特性に寄与すると考えられている。本発明の炭化水素混合物中の代表的な構造は以下の通りである。

【化１】



【００４２】

炭化水素混合物の固有の分枝構造および狭い炭素分布により、該炭化水素混合物は高品質の合成ベースオイル（特に低粘度のエンジンオイル用途）として使用されるのに好適となる。該炭化水素混合物は：

・３．０～１０．０ｃＳｔの範囲であるＫＶ１００、

・－２０～－５５℃の範囲である流動点、

・Ｎｏａｃｋが２７５０（－３５℃にてＣＣＳ）$^{(-0.8)}$±２の範囲内であるような、Ｎｏａｃｋと－３５℃でのＣＣＳの関係

を呈する。

【００４３】

炭化水素混合物についてのＮｏａｃｋとＣＣＳの関係は、図３および図４に示されている。各図において、最上部の線は、Ｎｏａｃｋ＝２７５０（－３５℃にてＣＣＳ）$^{(-0.8)}$＋２を表し、下のグラフの線は、Ｎｏａｃｋ＝２７５０（－３５℃にてＣＣＳ）$^{(-0.8)}$－２を表す。より好ましい炭化水素混合物は、Ｎｏａｃｋが、Ｎｏａｃｋ＝２７５０（－３５℃にてＣＣＳ）$^{(-0.8)}$＋０．５～Ｎｏａｃｋ＝２７５０（－３５℃にてＣＣＳ）$^{(-0.8)}$－２の間となるようにＮｏａｃｋと－３５℃でのＣＣＳの関係を有する。図３および図４において開始点に近い炭化水素混合物は、低粘度および－３５℃での揮発度が減少していることに起因して、低粘度のエンジンオイルに対してより有利

であることが見いだされている。

【００４４】

Ｃ２８～Ｃ４０の範囲である炭素数を有する、本発明に従った炭化水素混合物、および別の実施形態でのＣ２８～Ｃ３６の範囲の炭素数、または別の実施形態でのＣ３２の炭素数を有する分子は、上記のＢＰ／ＢＩ、分子あたりの内部アルキル分枝鎖、分子あたりの５＋メチル分枝鎖、およびＮｏａｃｋ／ＣＣＳ関係といった特徴に加え、以下のような特徴を一般には呈する。すなわち、

・３．０～６．０ｃＳｔの範囲であるＫＶ１００、

・１１ｌｎ（ＢＰ／ＢＩ）＋１３５～１１ｌｎ（ＢＰ／ＢＩ）＋１４５の範囲であるＶＩ、および

・３３ｌｎ（ＢＰ／ＢＩ）－４５～３３ｌｎ（ＢＰ／ＢＩ）－３５の範囲である流動点である。

【００４５】

一実施形態では、Ｃ２８～Ｃ４０の炭化水素混合物についてのＫＶ１００は、３．２～５．５ｃＳｔの範囲であり、別の実施形態では、ＫＶ１００は４．０～５．２ｃＳｔの範囲であり、別の実施形態では、４．１～４．５ｃＳｔである。

【００４６】

Ｃ２８～Ｃ４０の炭化水素混合物についてのＶＩは、一実施形態では１２５～１５５の範囲であり、別の実施形態では、１３５～１４５の範囲である。

【００４７】

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

【００４８】

Ｃ２８～Ｃ４０の炭化水素混合物の沸点範囲は、一実施形態では、ＡＳＴＭ　Ｄ２８８７によって測定した場合、１２５℃（９５％でのＴＢＰ～５％でのＴＢＰ）に過ぎず、別の実施形態では１００℃、一実施形態では７５℃、別の実施形態では５０℃、および一実施形態では３０℃に過ぎない。好ましい実施形態では、たった５０℃の沸点範囲、および更により好ましくはたった３０℃の沸点範囲を有するものは、驚くべきことに、所与のＫＶ１００に対して低いＮｏａｃｋ揮発度（ＡＳＴＭ　Ｄ５８００）を提供する。

【００４９】

一実施形態でのＣ２８～Ｃ４０の炭化水素混合物は、１５～２５の範囲である分枝指数（ＢＩ）を有する１４～３０の範囲である分枝近接度（ＢＰ）を有し、別の実施形態では１５～２８の範囲でのＢＰおよび１６～２４の範囲でのＢＩを有する。

【００５０】

Ｃ２８～Ｃ４０の炭化水素混合物の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、また一実施形態では７重量％未満である。一実施形態では、Ｃ２８～Ｃ４０炭化水素混合物はまた、２７００ｃＰ未満である－３５℃でのＣＣＳ粘度を有し、別の実施形態では２０００ｃＰ未満、一実施形態では１７００ｃＰ未満、また一実施形態では１５００ｃＰ未満の粘度を有する。

【００５１】

Ｃ４２以上の炭素数範囲を有する炭化水素混合物は、上記のＢＰ／ＢＩ、分子あたりの内部アルキル分枝鎖、分子あたりの５＋メチル分枝鎖、およびＮｏａｃｋと－３５℃でのＣＣＳとの関係といった特徴に加え、以下のような特徴を一般には呈する。すなわち、

・６．０～１０．０ｃＳｔの範囲であるＫＶ１００、

・１１ｌｎ（ＢＰ／ＢＩ）＋１４５～１１ｌｎ（ＢＰ／ＢＩ）＋１６０の範囲であるＶＩ、および

・３３ｌｎ（ＢＰ／ＢＩ）－４０～３３ｌｎ（ＢＰ／ＢＩ）－２５の範囲である流動点である。

【００５２】

一実施形態では、Ｃ４２以上の炭素数を含む炭化水素混合物は８．０～１０．０ｃＳｔの範囲であるＫＶ１００を有し、別の実施形態では８．５～９．５ｃＳｔの範囲であるＫＶ１００を有する。

【００５３】

一実施形態にて≧４２個の炭素を有する炭化水素混合物のＶＩは、１４０～１７０であり、別の実施形態では１５０～１６０である。

【００５４】

一実施形態での流動点は、－１５～－５０℃の範囲であり、別の実施形態での流動点は－２０～－４０℃の範囲である。

【００５５】

一実施形態では、≧４２個の炭素を含む炭化水素混合物は、１７～２３の範囲であるＢＩを有する、１８～２８の範囲であるＢＰを有する。別の実施形態では、炭化水素混合物は１８～２８の範囲であるＢＰと、１７～２３の範囲であるＢＩを有する。

【００５６】

一般には、上で開示された両方の炭化水素混合物は、以下の特徴を呈する。すなわち、

・ＦＩＭＳに則って、少なくとも８０％の該分子が偶数の炭素数を有する、

・３．０～１０．０ｃＳｔの範囲であるＫＶ１００、

・－２０～－５５℃の範囲である流動点、

・Ｎｏａｃｋが２７５０（－３５℃でのＣＣＳ）$^{(-0.8)}$±２の範囲内であるような、Ｎｏａｃｋと－３５℃でのＣＣＳの関係、

・分子あたり≧－０．６０３７（内部アルキル分枝）＋２．０の範囲でのＢＰ／ＢＩ、および

・平均で分子あたり０．３～１．５の５＋メチル分枝鎖である。

【００５７】

合成

本開示の炭化水素混合物を作製するための、可能なプロセスまたは方法が本明細書にて提供されている。本明細書に開示の新規炭化水素混合物は、オレフィンのオリゴマー化を通じて合成されることができ、望ましい炭素鎖長を得る。その後、水素異性化し、流動点やＣＣＳなどといったコールドフロー特性を向上させる。一実施形態では、長さにしてＣ１４～Ｃ２０のオレフィンは、酸触媒を用いてオリゴマー化され、オリゴマー混合物を形成する。該オレフィンは、例えば原油またはガスベースのオレフィンといった天然に存在する分子、またはエチレン重合によって調達することができる。いくつかの変形例では、本明細書に記載のオレフィン系供給原料中の炭素原子のうち約１００％が、再利用可能な炭素供給源から作り出され得る。例えば、アルファオレフィンコモノマーは、再利用可能な炭素供給源から製造されたエタノールを脱水することで誘導されたエチレンのオリゴマー化によって製造されてよい。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利用可能な炭素供給源から製造されたエタノール以外の１級アルコールを脱水することによって製造されてよい。当該再利用可能なアルコールは、ガンマアルミナまたは硫酸を用いてオレフィンへと脱水可能である。いくつかの実施形態では、再利用可能な炭素資源から誘導された修飾されたテルペン供給原料または部分的に水素化されたテルペン供給原料は、再利用可能な炭素資源から誘導された１つまたは複数のオレフィンと組み合わされる。

【００５８】

一実施形態では、Ｃ１４～Ｃ２０の間のオレフィン単量体は、BF_3ならびに／または直鎖アルコールおよびアルキルアセテートエステルなどのアルコールおよび／もしくはエステルの混合物を用いて活性化させたBF_3の存在下にて、６０～４００分の平均滞留時間にて連続撹拌タンクリアクタ（ＣＳＴＲ）を使用してオリゴマー化される。別の実施形態では、Ｃ１４～Ｃ２０のオレフィン単量体は、BF_3および／または活性化されたBF_3の存在下で９０～３００分の平均滞留時間にて連続撹拌タンクリアクタ中でオリゴマー化される。更に別の実施形態では、Ｃ１４～Ｃ２０のオレフィン単量体は、BF_3および

／または活性化されたBF_3の存在下で１２０～２４０分の平均滞留時間にて、連続撹拌タンクリアクタを用いてオリゴマー化される。オリゴマー化反応の温度は、１０℃～９０℃の範囲であってよい。ただし、好ましい一実施形態では、該温度は、該反応の継続時間中、１５℃～７５℃の範囲で維持され、最も好ましくは２０℃～４０℃の範囲で維持される。

【００５９】

オリゴマー化プロセスに好適なルイス酸触媒には、例えば$AlCl_3$、BF_3、BF_3複合体、BCl_3、$AlBr_3$、$TiCl_3$、$TiCl_4$、$SnCl_4$および$SbCl_5$といった、通常フリーデル・クラフツ触媒として使用されているハロゲン化メタロイドおよびハロゲン化金属が挙げられる。共触媒プロトン助触媒（例えば水、アルコール、酸、またはエステル）の有無に関わらず、ハロゲン化メタロイドおよびハロゲン化金属触媒のいずれも使用され得る。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・クラフツ触媒、ブレンステッド酸、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、ＩＶＢ族金属酸化物、ＶＢ族金属酸化物、ＶＩＢ金属酸化物、ＶＩＩＩ金属の水酸化物またはＶＩＩＩ金属の遊離金属形態、およびそれらの任意の組合せからなる群から選択される。

【００６０】

該二量体部分が１００ｇあたり１００ｍｇ未満のBr_2といったＢｒ指数へと異性化することなく飽和されている場合（ＡＳＴＭ　Ｄ２７１０）、該オリゴマー化生成物の該二量体部分（Ｃ２８～Ｃ４０）が２５～３５の分枝近接度（ＢＰ）、好ましくは２７～３５、より好ましくは２７～３３、および最も好ましくは２８～３２の分枝近接度を有することを確実にするには、ＣＳＴＲ内でのオリゴマー化反応温度および滞留時間を適切に制御することが必要とされる。水素異性化に先立ち分枝近接度が低すぎると、図１中の実線に該当する異性化炭化水素混合物がもたらされる。これは図３および図４に示されている範囲内に適合する所与のＮｏａｃｋ揮発度に関して、－３５℃の値ではあまり望ましくない高さを有するＣＣＳ粘度を生じる。反対に、分枝近接度が高すぎると、許容できる流動点に達するようにするためより多くの異性化が必要になる。これはＮｏａｃｋ揮発度および－３５℃でのＣＣＳを同時に増加させる。一実施形態では、不飽和オリゴマー生成物は未反応の単量体を取り除くために蒸留される。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と分離されてよい。また、それ自身のオリゴマー化のため、この未反応の単量体をリサイクルし、第１および／または第２の供給原料の混合物へと戻すことができる。

【００６１】

該オリゴマー生成物は次いで水素異性化され、理想的な分枝特徴を得るのに必要とされる追加の内部アルキル分枝鎖を提供する。一実施形態では、二量体（Ｃ２８～Ｃ４０）とそれよりも重いオリゴマー（≧Ｃ４２）の両方を含むオリゴマー生成物全体が、蒸留による分離に先立ち水素異性化される。水素異性化された生成物は次いで、蒸留によって最終の炭化水素生成物に分けられる。別の実施形態では、二量体およびこれよりも重いオリゴマーは個別に分留および水素異性化される。

【００６２】

本発明で有用な水素異性化触媒は通常、形状選択的分子ふるい、水素化に関して触媒として活性である金属または金属混合物、および耐熱性の酸化担体を含む。水素化成分の存在により、特にＶＩおよび安定性といった点で生成物の向上がもたらされる。典型的な触媒として活性な水素化金属には、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、白金およびパラジウムが挙げられる。白金およびパラジウムが特に好ましく、白金が最も好ましい。白金および／またはパラジウムを使用する場合、典型的には金属成分は全触媒の０．１～５重量％の範囲であり、通常は０．１～２重量％であり、１０重量％を超えることはない。水素異性化触媒は例えば、米国特許第７，３９０，７６３号および第９，６１６，４１９号、ならびに米国特許出願公開第２０１１／０１９２７６６号および第２０１７／０１８３５８３号にて述べられている。

【００６３】
水素異性化に関する条件は、上記の特異的な分枝特性を有する異性化炭化水素混合物を得るように調整されている。したがってこれは、使用される供給原料の特徴によって変化する。反応温度は、一般には約０．５ｈｒ$^{-1}$～約２０ｈｒ$^{-1}$である液空間速度（ＬＨＳＶ）にて、一般には約２００℃～４００℃であり、好ましくは２６０℃～３７０℃であり、最も好ましくは２８８℃～３４５℃である。圧力は、典型的には約１５ｐｓｉｇ～約２５００ｐｓｉｇ、好ましくは約５０ｐｓｉｇ～約２０００ｐｓｉｇ、より好ましくは約１００ｐｓｉｇ～約１５００ｐｓｉｇである。低圧により異性化選択率は増強される。これは、更なる異性化と供給原料の分解の低下をもたらす。こうすることで収率を増加させる。

【００６４】
水素異性化プロセス中、水素は反応帯に存在しており、典型的には、約０．１～１０ＭＳＣＦ／ｂｂｌ（バレルにつき１０００標準立方フィート）の水素対供給原料比、好ましくは約０．３～約５ＭＳＣＦ／ｂｂｌの水素対供給原料比で水素中に存在する。水素を生成物から分け、反応帯へとリサイクルしてよい。

【００６５】
一実施形態では、水素化の追加工程は、下流の水素異性化触媒を保護するために水素異性化前に添加される。別の実施形態では、水素化または水素化仕上げといった追加工程は、炭化水素混合物の飽和および安定性を更に向上させるために水素異性化後に添加される。

【００６６】
水素異性化炭化水素混合物は、Ｃ２８～Ｃ４０の範囲である炭素数を有する二量体、およびＣ４２以上の炭素数を有する三量体＋の混合物からなる。該炭化水素混合物のそれぞれは、分子あたり≧－０．６０３７（内部アルキル分枝）±２．０の範囲でのＢＰ／ＢＩ、および分子あたり５番目またはそれ以上の位置にて、平均では０．３～１．５メチル分枝鎖を呈する。重要なことには、各組成物中、少なくとも８０％の分子はまた、ＦＩＭＳによって決定されるような偶数の炭素数を有する。別の実施形態では、炭化水素組成物のそれぞれはまた、Ｎｏａｃｋが２７５０（－３５℃にてＣＣＳ）$^{(-0.8)}$±２の範囲内であるよう、－３５℃でのＮｏａｃｋとＣＣＳの関係を呈している。こうした特徴により、低粘度のエンジンオイルの配合物および多数の他の高性能の潤滑油生成物が可能となる。

【００６７】
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供給原料として使用されている。該供給原料としてＣ１６オレフィンを用いる場合、水素異性化二量体生成物は、＜８％のＮｏａｃｋ損失を有する４．３ｃＳｔのＫＶ１００およびおよそ１，７００ｃＰの－３５℃でのＣＣＳを一般には呈している。極度に低いＮｏａｃｋ揮発度は、他の３．９～４．４ｃＳｔの合成ベースストックと比較した場合、高い開始沸点と狭い沸点分布が原因である。これにより、厳格な揮発性要件を有する低粘度エンジンオイルにて使用するのに理想的となる。優れたＣＣＳおよび流動点特徴は、上述の分枝特徴に起因する。一実施形態では、該物質は≦－４０℃の流動点を有する。これはミニロータリー粘度基準（ＡＳＴＭ　Ｄ４６８４）およびスキャンニングブルックフィールド粘度基準（ＡＳＴＭ　Ｄ２９８３）を含む、０Ｗ配合物に関する重要なエンジンオイル配合要件に合格するのに必要である。

【００６８】
潤滑油配合物
本明細書に開示の該炭化水素混合物は、潤滑油ベースストックとして使用されることが可能であり、添加剤を含む最終の潤滑油生成物を配合するものである。ある特定の変形例では、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、追加のベースストック、例えば、１つまたは複数の市販のＰＡＯ、１つまたは複数のガス流体（ＧＴＬ）ベースストック、１つまたは複数の鉱油ベースストック、植物油ベースストック、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、または任意の他の種類の再利用可能なベースストックを用いて混合される。任意の有効量の追加ベースストックが、望ましい特性を有する混合ベースオイルに達するように追加されてよい。例えば、混合ベースオイルでは、第２のベースストック（例えば、市販で入手可能なベースオイルであるＰＡＯ、ＧＴＬベースストック、１つまたは複数の鉱油ベースストック、植物油ベースストック、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）に対する本明細書に記載の第１のベースストックの比が、作製され得る組成物の総重量に基づき、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％であり得る。

【００６９】

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また、本明細書に開示されている。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り製造された炭化水素混合物の少なくとも一部、ならびに酸化防止剤、粘度調整剤、流動点降下剤、発泡防止剤、清浄剤、分散剤、染料、マーカ、防錆剤もしくは他の腐食防止剤、乳化剤、無乳化剤、難燃剤、摩耗防止剤、摩擦調整剤、熱安定向上剤、多機能添加剤（例えば酸化防止剤および分散剤の両方として機能する添加剤）またはそれらの任意の組合せの群から選択される、１つまたは複数の添加剤を含むベースオイルを含む。潤滑油組成物は、本明細書に記載の炭化水素混合物および任意の潤滑油添加剤、潤滑油添加剤の組合せ、または入手可能な添加剤パッケージを含む。

【００７０】

ベースストックとして使用されている、本明細書に記載の組成物のいずれかは、完成した潤滑油組成物の総重量に基づき、約１％超で存在することができる。あ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、配合物中の総重量に基づき、約２、５、１５または２０重量％超である。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き、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。ある特定の実施形態では、本明細書にて提供されている配合物中のベースストックの量は、配合物の総量に基づき、約１％、５％、７％、１０％、１３％、１５％、２０％、３０％、４０％、５０％、６０％、７０％、８０％、９０％、または９９％である。

【００７１】

当技術分野にて公知であるように、潤滑油添加剤の種類および量は、完成した潤滑油組成物を特定用途向けのある特定の業界水準または規定と合致させるため、ベースオイルとの組合せにおいて選択されている。一般には、組成物中のそれぞれの添加剤の濃度は、これを使用する場合、組成物の総重量に基づき、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％の範囲であってよい。更には、組成物中の添加剤の総量は、組成物の総重量に基づき、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％の範囲であってよい。

【００７２】

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、タービンオイルおよびグリースとして、自動車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、およびプロセスオイルとして使用するための潤滑油組成物中に配合されている。プロセスオイルの用途には、圧延機用オイル、コーニングオイル、可塑剤、スピンドルオイル、重合加工、離型剤、コーティング剤、接着剤、シーラント、ポリッシュワックスおよびワックス混合物、引抜油、およびスタンピングオイル、ゴム配合剤、薬学的プロセス助剤、パーソナルケア製品、およびインクといったものが挙げられるがこれに限定されない。

【００７３】

更に他の変形例では、本明細書に記載のベースオイルは、酸化防止剤、摩耗防止剤、極圧剤、消泡剤、清浄剤／分散剤、防錆剤および腐食防止剤、増粘剤、粘着付与剤、および抗乳化剤から選択される少なくとも１つの添加剤を含む、産業用油またはグリース配合物として配合されている。本発明のベースストックは、流動点を向上させ、安定性を増加させ、かつ酸化率を減少させるための添加剤と共に、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、および天然植物油から選択される化合物の相対的に純粋な混合物からなる誘電性熱転移流体として配合され得ることも企図されている。

【００７４】

本発明は、以下の例によって更に示されているが、これは限定を意図したものではない。

【００７５】

例

例１～例６（Ｃ２８～Ｃ４０炭化水素混合物）

例１

８％未満の分岐オレフィンおよび内部オレフィンを有する１－ヘキサデセンは、ブタノールとブチルアセテートの共触媒組成物を有するBF_3の下でオリゴマー化された。反応は、オレフィンと共触媒を半連続式に添加している間、２０℃に維持された。滞留時間は９０分であった。未反応の単量体を次いで留去し、０．１％未満の単量体蒸留残液を残した。続く蒸留は、二量体留分中に残留した５％未満の三量体を有する三量体＋から、二量体を分離するために実施された。

【００７６】

次に二量体は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ナケイ酸塩を用いて水素異性化された。該反応は、５００ｐｓｉｇおよび３０７℃で固定床リアクタにて実施された。分解された分子は、オンラインストリッパー（ｏｎｌｉｎｅ　ｓｔｒｉｐｐｅｒ）を用いて水素異性化Ｃ１６二量体と分けられた。

【００７７】

例２

オリゴマー化およびそれに続く蒸留は、例１と同様に実施された。次に二量体は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ナケイ酸塩を用いて水素異性化された。該反応は、５００ｐｓｉｇおよび３１３℃で固定床リアクタにて実施された。分解された分子は、オンラインストリッパーを用いて水素異性化Ｃ１６二量体と分けられた。

【００７８】

例３

オリゴマー化およびそれに続く蒸留は、例１と同様に実施された。次に二量体は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ナケイ酸塩を用いて水素異性化された。該反応は、５００ｐｓｉｇおよび３２４℃で固定床リアクタにて実施された。分解された分子は、オンラインストリッパーを用いて水素異性化Ｃ１６二量体と分けられた。

【００７９】

例４

オリゴマー化およびそれに続く蒸留は、例１と同様に実施された。次に二量体は、アルミナと結合されたＭＴＴ構造タイプの触媒である、貴金属を含浸させたアルミナケイ酸塩を用いて水素異性化された。該反応は、５００ｐｓｉｇおよび３１６℃で固定床リアクタにて実施された。分解された分子は、オンラインストリッパーを用いて水素異性化Ｃ１６二量体と分けられた。

【００８０】

例５

オリゴマー化およびそれに続く蒸留は、例１と同様に実施された。次に二量体は、アルミナと結合されたＭＴＴ構造タイプの触媒である、貴金属を含浸させたアルミナケイ酸塩

を用いて水素異性化された。該反応は、５００ｐｓｉｇおよび３２１℃で固定床リアクタにて実施された。分解された分子は、オンラインストリッパーを用いて水素異性化Ｃ１６二量体と分けられた。

【００８１】

例６

オリゴマー化およびそれに続く蒸留は、例１と同様に実施された。次に二量体は、アルミナと結合されたＭＴＴ構造タイプの触媒である、貴金属を含浸させたアルミナケイ酸塩を用いて水素異性化された。該反応は、５００ｐｓｉｇおよび３３２℃で固定床リアクタにて実施された。分解された分子は、オンラインストリッパーを用いて水素異性化Ｃ１６二量体と分けられた。

【００８２】

例７～１２（Ｃ≧４２の炭化水素混合物）

例７

８％未満の分岐オレフィンおよび内部オレフィンを有する１－ヘキサデセンは、ブタノールとブチルアセテートの共触媒組成物を有するBF_3の下でオリゴマー化された。反応は、オレフィンと共触媒を半連続式に添加している間、２０℃に維持された。滞留時間は９０分であった。未反応の単量体を次いで留去し、０．１％未満の単量体蒸留残液を残した。続く蒸留は、三量体およびより高次のオリゴマーから二量体を分離するために実施された。生じた二量体は５％未満の三量体を有している。

【００８３】

次に三量体およびより高次のオリゴマー（三量体＋）留分は、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ナケイ酸塩を用いて水素異性化された。該反応は、５００ｐｓｉｇおよび３１３℃で固定床リアクタにて実施された。分解された分子は、オンラインストリッパーを用いて水素異性化Ｃ１６三量体＋と分けられた。

【００８４】

例８

オリゴマー化およびそれに続く蒸留は、例７と同様に実施された。次に三量体＋留分は、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ナケイ酸塩を用いて水素異性化された。該反応は、５００ｐｓｉｇおよび３１８℃で固定床リアクタにて実施された。分解された分子は、オンラインストリッパーを用いて水素異性化Ｃ１６三量体＋と分けられた。

【００８５】

例９

オリゴマー化およびそれに続く蒸留は、例７と同様に実施された。次に三量体＋留分は、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ナケイ酸塩を用いて水素異性化された。該反応は、５００ｐｓｉｇおよび３２４℃で固定床リアクタにて実施された。分解された分子は、オンラインストリッパーを用いて水素異性化Ｃ１６三量体＋と分けられた。

【００８６】

例１０

オリゴマー化およびそれに続く蒸留は、例７と同様に実施された。次に三量体＋留分は、アルミナと結合されたＭＴＴ構造タイプの触媒である、貴金属を含浸させたアルミナケイ酸塩を用いて水素異性化された。該反応は、５００ｐｓｉｇおよび３２１℃で固定床リアクタにて実施された。分解された分子は、オンラインストリッパーを用いて水素異性化Ｃ１６三量体＋と分けられた。

【００８７】

例１１

オリゴマー化およびそれに続く蒸留は、例７と同様に実施された。次に三量体＋留分は、アルミナと結合されたＭＴＴ構造タイプの触媒である、貴金属を含浸させたアルミナケ

イ酸塩を用いて水素異性化された。該反応は、５００ｐｓｉｇおよび３２７℃で固定床リアクタにて実施された。分解された分子は、オンラインストリッパーを用いて水素異性化Ｃ１６三量体＋と分けられた。

【００８８】

例１２

オリゴマー化およびそれに続く蒸留は、例７と同様に実施された。次に三量体＋留分は、アルミナと結合されたＭＴＴ構造タイプの触媒である、貴金属を含浸させたアルミナケイ酸塩を用いて水素異性化された。該反応は、５００ｐｓｉｇおよび３３２℃で固定床リアクタにて実施された。分解された分子は、オンラインストリッパーを用いて水素異性化Ｃ１６三量体＋と分けられた。

例１～例１２にて得られた炭化水素混合物に関する検査結果は、以下の表３にその概要が示されている。

【表３】

表３

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

【００８９】

＊ＮＭ：測定されず

【００９０】

比較によるＧＴＬベースストックおよびＰＡＯベースストック

図１～図４で使用されている比較によるＧＴＬサンプルおよび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、以下の刊行物：ＧＴＬ＃１国際公開第２００７０６８７９５号、ＧＴＬ　＃２国際公開第２００７０６８７９５号、ＧＴＬ　＃３米国特許出願公開第２００５００７７２０号に示されている。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術を用いて測定された。

【表４】

表４

サンプル	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
GTL #1	0.46	2	2						
GTL #2	0.23	4	2						
GTL #3	1.57	1.86	1.75	23.62	5.488	182		−9	
C10 PAO #1	0.91	1.03	0.00	16.60	3.831	124	13.6	＜−60	1435
C10 PAO #2	0.91	0.90	0.00	16.77	3.828	121	14.1	＜−60	1117
C10 PAO #3	0.77	1.52	0.14	16.61	3.809	119	14.8	＜−60	1192
C10 PAO #4	0.94	0.77	0.00	16.59	3.803	121	12.6	＜−60	1324
C10 PAO #5	0.77	1.82	0.18	46.33	7.746	136	3.7	＜−60	
C10 PAO #6	0.93	0.99	0.05	46.50	7.795	136	3.4	＜−60	
C12 PAO #1	1.30	0.43	0.00	23.71	4.990	141	6.5	−47	2260
C12 PAO #2	1.40	0.55	0.00	39.05	7.139	147	3.2	−42	

【００９１】

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。

【００９２】

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。

【００９３】

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。

【００９４】

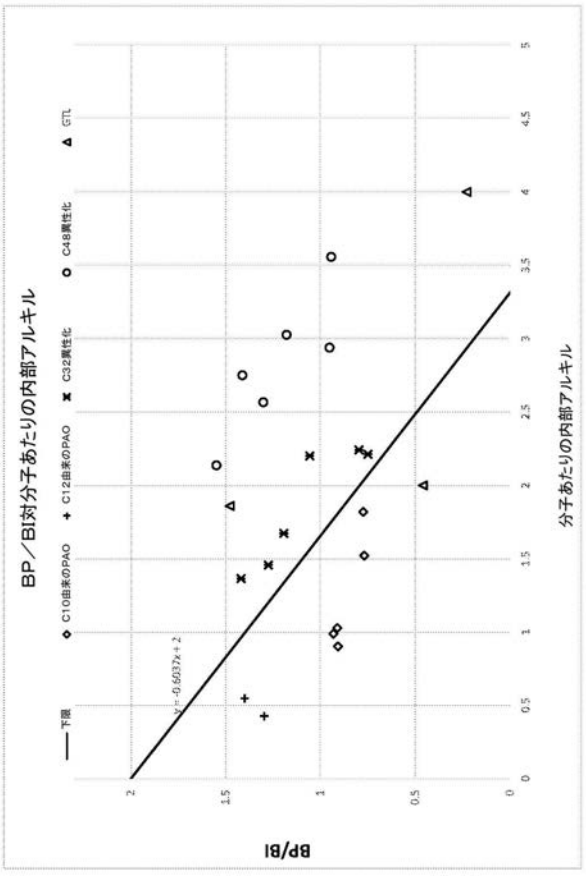
図３および図４は、種々の炭化水素混合物について、Ｎｏａｃｋ揮発度と－３５℃でのＣＣＳとの関係を示している。いくつかの市販で入手可能なグループＩＩＩのベースオイルは、ＦＩＭＳによる８０％の偶数の炭素数といった要件と合致していないものだが、これが追加で含まれる。実線と点線は、本発明の固有の炭化水素混合物によって呈示されたＮｏａｃｋ対－３５℃でのＣＣＳの上限と下限を表している。この上限と下限はそれぞれ、Ｎｏａｃｋ＝２，７５０（－３５℃でのＣＣＳ）$^{(-0.8)}$＋２およびＮｏａｃｋ＝２，７５０（－３５℃でのＣＣＳ）$^{(-0.8)}$－２である。本発明の全ての炭化水素混合物は範囲に該当している一方、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。一般には、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。

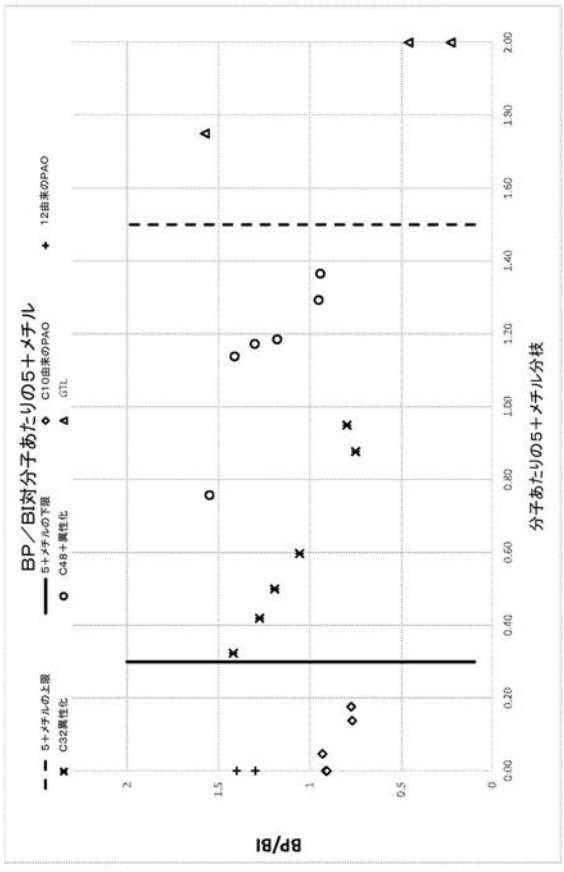
【００９５】

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。

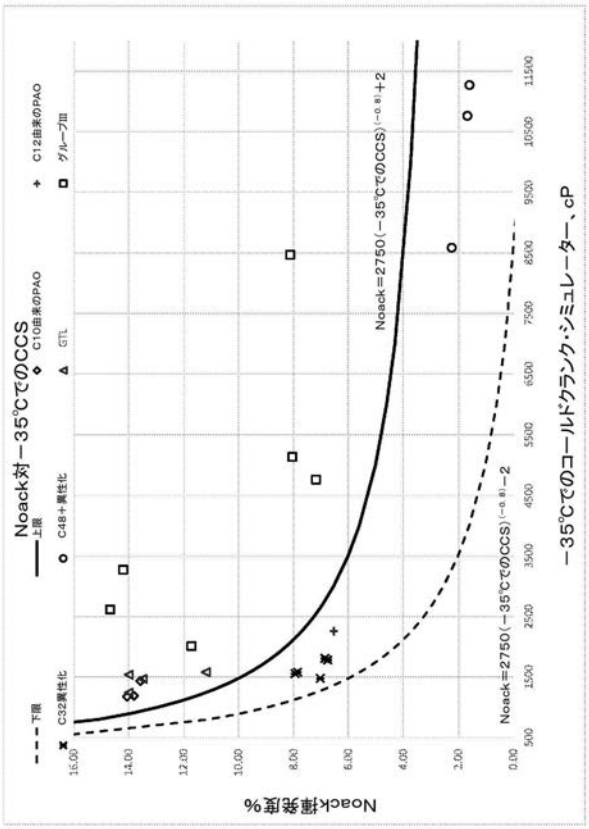
【図１】



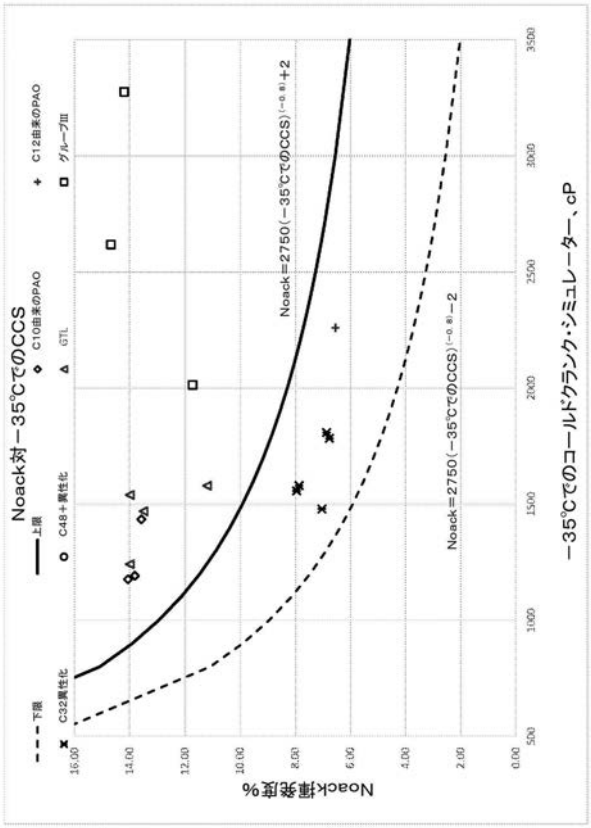
【図２】



【図３】


Noack対−35℃でのCCS
下限
上限
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
Noack揮発度%
−35℃でのコールドクランク・シミュレーター、cP

【図４】


Noack対−35℃でのCCS
下限
上限
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
Noack揮発度%
−35℃でのコールドクランク・シミュレーター、cP

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2019/029860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10M143/08 C10M171/00 C10M107/10 C10G45/58 C10G50/02
C10G69/12 C10M105/04
ADD. C10N20/02 C10N30/02 C10N30/08 C10N40/04 C10N40/08
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 C10G 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	WO 2016/182930 A1 (NOVVI LLC [US]) 17 November 2016 (2016-11-17) claims 1, 5, 87, 115, 119, 146; par. 2, 11, 63	1-20
A	WO 2012/134688 A1 (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC [US]; WU MARGARET M [US] ET AL.) 4 October 2012 (2012-10-04) paragraph [0101]; claim 1; examples 10,11; table 4	1-20
X,P	WO 2019/014540 A1 (NOVVI LLC [US]) 17 January 2019 (2019-01-17) paragraphs [0011], [0015], [0064]; example 3; table 1 page 29, paragraph 17 claim 1	1,19,20

-/--

[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
2 July 2019	11/07/2019

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	Greß, Tobias

1

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2019/029860

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2019/014533 A1 (NOVVI LLC [US]) 17 January 2019 (2019-01-17) paragraphs [0007], [0122]; claims 1,4,14,23 -----	1-3,19, 20

1

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2019/029860

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2016182930 A1	17-11-2016	EP 3294840 A1	21-03-2018
		US 2018119033 A1	03-05-2018
		WO 2016182930 A1	17-11-2016
WO 2012134688 A1	04-10-2012	US 2014323665 A1	30-10-2014
		WO 2012134688 A1	04-10-2012
WO 2019014540 A1	17-01-2019	NONE	
WO 2019014533 A1	17-01-2019	NONE	

フロントページの続き

(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,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,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,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT

(72)発明者 バラルト、エデュアルド
アメリカ合衆国、カリフォルニア、エメリービル、ホリス ストリート ５８８５、スウィート１００、ノヴィ エルエルシー
(72)発明者 チェン、コン ヤン
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、シェブロン ユー．エス．エー． インコーポレイテッド
(72)発明者 ハオ、ヤリン
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、シェブロン ユー．エス．エー． インコーポレイテッド
(72)発明者 ホー、リウェニー
アメリカ合衆国、カリフォルニア、エメリービル、ホリス ストリート ５８８５、スウィート１００、ノヴィ エルエルシー
(72)発明者 ホー、ウィルビー
アメリカ合衆国、カリフォルニア、エメリービル、ホリス ストリート ５８８５、スウィート１００、ノヴィ エルエルシー
(72)発明者 プラダン、アジット
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、シェブロン ユー．エス．エー． インコーポレイテッド
(72)発明者 ロザリー、ジェイソン
アメリカ合衆国、カリフォルニア、エメリービル、ホリス ストリート ５８８５、スウィート１００、ノヴィ エルエルシー
(72)発明者 トーマス、ベントン
アメリカ合衆国、カリフォルニア、エメリービル、ホリス ストリート ５８８５、スウィート１００、ノヴィ エルエルシー
(72)発明者 ウェルズ、ジェイソン
アメリカ合衆国、カリフォルニア、エメリービル、ホリス ストリート ５８８５、スウィート１００、ノヴィ エルエルシー

Ｆターム(参考) 4H104 BA07A JA11 LA01 LA20 PA03 PA05 PA09 PA20 PA41 PA45
QA18