(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 9 月 27 日(27.09.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/128350 A1

(51) 国際特許分類:
C10M 145/14 (2006.01) *C10N 30/02* (2006.01)
C10M 143/10 (2006.01) *C10N 40/25* (2006.01)
C10N 20/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057510

(22) 国際出願日: 2012 年 3 月 23 日(23.03.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-064151 2011 年 3 月 23 日(23.03.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社 **(JX Nippon Oil & Energy Corporation)** [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目６番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高木 彰 **(TAKAGI Akira)** [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目６番３号 ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 矢口 彰 **(YAGUCHI Akira)** [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目６番３号 ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 田川 一生 **(TAGAWA Kazuo)** [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目６番３号 ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 白濱 真一 **(SHIRAHAMA Shinichi)** [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目６番３号 ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 **(HASEGAWA Yoshiki** et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号丸の内 ＭＹ ＰＬＡＺＡ（明治安田生命ビル） ９階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2012/128350 A1

(54) **Title**: VISCOSITY INDEX IMPROVER, LUBRICANT OIL ADDITIVE, AND LUBRICANT OIL COMPOSITION

(54) 発明の名称 : 粘度指数向上剤、潤滑油用添加剤および潤滑油組成物

(57) **Abstract**: A viscosity index improver according to the present invention comprises a star polymer which is produced by reacting divinylbenzene with an alkyl methacrylate including stearyl methacrylate, and which has a core part derived from the divinylbenzene and an arm part that is a polymer chain of the alkyl methacrylate. Each of a lubricant oil additive and a lubricant oil composition according to the present invention contains the viscosity index improver.

(57) 要約: 本発明の粘度指数向上剤は、ジビニルベンゼンと、ステアリルメタアクリレートを含むアルキルメタアクリレートとを反応させて得られる、前記ジビニルベンゼンに由来するコア部および前記アルキルメタアクリレートの重合鎖であるアーム部を有する星型重合体を含有する。また、本発明の潤滑油用添加剤及び潤滑油組成物は、上記の粘度指数向上剤を含有する。

明　細　書

発明の名称 ：

粘度指数向上剤、潤滑油用添加剤および潤滑油組成物

技術分野

[0001] 本発明は粘度指数向上剤、潤滑油用添加剤および潤滑油組成物に関する。具体的には、省燃費型内燃機関用潤滑油などの分野において有用な粘度指数向上剤、潤滑油用添加剤および潤滑油組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、ガソリン、ディーゼルを問わず内燃機関用潤滑油は省燃費特性の向上が求められている。その要求値も年々厳しくなり、従来の潤滑油技術では到底することが出来ない要求値になってきている。そのような状況の元、省燃費特性に最も影響をおよぼす粘度指数向上剤に関する開発がなされており、直鎖型のポリメタアクリレート（ポリメタクリレート、ポリメタアクリル酸アルキルエステル、またはＰＭＡとも呼ばれる）や星型のポリメタアクリレートなどが開発されている。

[0003] 例えば、下記特許文献１には、炭素数１および／または２のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル、炭素数１２および／または１３のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル、炭素数１４および／または１５のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル、並びに炭素数１６～２４のアルキル基から選ばれる１種以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルを必須構成単量体とする共重合体を含有してなるＧＴＬ基油用粘度指数向上剤が開示されている。

[0004] また、下記特許文献２には、（ａ）（ｉ）コア部分であって、多価（メタ）アクリル酸モノマー、それらのオリゴマーまたは重合体、あるいは多価ジビニル非アクリル酸モノマー、それらのオリゴマーまたは重合体を含むコア部分；および（ｉｉ）重合された（メタ）アクリル酸アルキルエステルの少なくとも２本のアームを含む星形重合体および（ｂ）潤滑粘性のあるオイル

を含有する組成物であって、該コア部分が特定の官能基を含む星型重合体およびそれらの組成物が開示されている。具体的には、コア部分がＣ１２～Ｃ１５／Ｃ８共重合体、Ｃ１２～Ｃ１５／Ｃ１共重合体などが例示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００８－８８２１５号公報

特許文献2：特開２００８－５１８０５２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献１、２に開示されている粘度指数向上剤であっても、実用化に供し得るものとしては未だ改善の余地がある。例えば、特許文献１に開示されている直鎖型ポリメタアクリレートの場合、粘度温度特性に優れ初期の省燃費特性は良いが、せん断安定性が悪いため、長期間使用時の省燃費特性が低下する問題がある。また、特許文献２に開示されている星型ポリメタアクリレートの場合、せん断安定性に優れるが、本来的な省燃費特性向上効果が十分にあるとはいえない。

[0007] さらに、最近では省燃費特性に加え、廃棄物の削減の観点からロングドレイン性も求められてきている。通常潤滑油は使用により酸化劣化し、初期性能を保ちにくくなるため、長期使用により初期に有していた省燃費特性が悪くなることが問題視されている。この原因は、使用している粘度指数向上剤の安定性に関するものであるが、単純な安定性ではなく、せん断を受けることによるポリマーの切断が問題視されている。また、省燃費に関してもＳＡＥの粘度グレードを維持しつつ、かつ実用域でのせん断粘度を下げることが要求されているが、まだその要求を満たすものは見出されていない。

[0008] 本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、粘度温度特性、せん断安定性および酸化安定性に優れ、省燃費特性およびロングドレイン性

を達成することが可能な粘度指数向上剤、ならびに該粘度指数向上剤を用いた潤滑油用添加剤および潤滑油組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するために、本発明は、下記［１］～［６］に記載の粘度指数向上剤、下記［７］に記載の潤滑油用添加剤および下記［８］、［９］に記載の潤滑油組成物を提供する。

［１］ジビニルベンゼンと、ステアリルメタアクリレート（ｎ－オクタデシルメタアクリレート、メタクリル酸ステアリルまたはメタクリル酸ｎ－オクタデシルとも呼ばれる）を含むアルキルメタアクリレートとを反応させて得られる、ジビニルベンゼンに由来するコア部およびアルキルメタアクリレートの重合鎖であるアーム部を有する星型重合体を含有する、粘度指数向上剤。

［２］上記アルキルメタアクリレートに占めるステアリルメタアクリレートの比率が、アルキルメタアクリレート全量を基準として、４０～１００質量％である、［１］に記載の粘度指数向上剤。

［３］上記アルキルメタアクリレートに占めるメチルメタアクリレートの比率が、アルキルメタアクリレート全量を基準として、０～５０質量％である、［１］または［２］に記載の粘度指数向上剤。

［４］上記アルキルメタアクリレートに占める炭素数１０～１６のアルキル基を有するアルキルメタアクリレートの比率が、アルキルメタアクリレート全量を基準として、０～４０質量％である、［１］～［３］のいずれか一項に記載の粘度指数向上剤。

［５］上記アーム部の数平均分子量が１０，０００～６０，０００である、［１］～［４］のいずれか一項に記載の粘度指数向上剤。

［６］上記星型重合体の数平均分子量が５０，０００～１，０００，０００である、［１］～［５］のいずれか一項に記載の粘度指数向上剤。

［７］［１］～［６］のいずれか一項に記載の粘度指数向上剤を含む潤滑油用添加剤。

［８］潤滑油基油と、［１］～［６］のいずれか一項に記載の粘度指数向上剤とを含有する潤滑油組成物

［９］１５０℃におけるＨＴＨＳ粘度が１．４ｍＰａ・ｓ以上であり、かつ１００℃におけるＨＴＨＳ粘度が５．４ｍＰａ・s未満である、［８］に記載の潤滑油組成物。

発明の効果

［0010］ 以上の通り、本発明によれば、粘度温度特性、せん断安定性および酸化安定性に優れ、省燃費特性およびロングドレイン性を達成することが可能な粘度指数向上剤、ならびに該粘度指数向上剤を用いた潤滑油用添加剤および潤滑油組成物が提供される。

さらに、本発明によれば、内燃機関に使用される燃料がガソリンまたはディーゼル燃料のいずれであるかを問わず、上記の効果を得ることができる。

発明を実施するための形態

実施例 1

［0011］ 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

［0012］［第１実施形態：粘度指数向上剤］

本発明の第１実施形態に係る粘度指数向上剤は、ジビニルベンゼンと、ステアリルメタアクリレートを含むアルキルメタアクリレートとを反応させて得られる、ジビニルベンゼンに由来するコア部およびアルキルメタアクリレートの重合鎖であるアーム部を有する星型重合体を含有する。

［0013］ 星型重合体のアーム部は、ジビニルベンゼンのビニル基を起点とする、ステアリルメタアクリレートを含有するアルキルメタクリレートの重合鎖である。当該アーム部を構成するアルキルメタアクリレートに占めるステアリルメタアクリレートの比率は、アルキルメタアクリレート全量を基準として、４０～１００質量％であることが好ましく、４５～１００質量％であることがより好ましく、５０～１００質量％であることがさらに好ましく、５５～１００質量％であることが特に好ましい。ステアリルメタアクリレートの比率が上記の範囲内であると、粘度温度特性、せん断安定性および酸化安定性

を一層高水準でバランス良く達成することができる。

[0014] また、省燃費特性の観点から、アーム部を構成するアルキルメタアクリレートはメチルメタアクリレートを含むことが好ましく、この場合のメチルメタアクリレートの比率は、アルキルメタアクリレート全量を基準として、２０質量％以上であることが好ましい。一方、溶解性、粘度温度特性、せん断安定性および酸化安定性を一層高水準でバランス良く達成する観点からは、メチルメタアクリレートの比率は、５０質量％以下であることが好ましく、４５質量％以下であることがより好ましく、４３質量％以下であることがさらに好ましい。

[0015] また、アーム部を構成するアルキルメタアクリレートがメチルメタアクリレートを含む場合、ステアリルメタアクリレートおよびメチルメタアクリレートの比率の合計は、アルキルメタアクリレート全量を基準として、好ましくは６０～１００質量％、より好ましくは７０～１００質量％、さらに好ましくは８０～１００質量％である。当該比率の合計が上記の下限値に満たない場合には、せん断安定性に優れるが、本来的な省燃費特性向上効果が不十分となるおそれがある。

[0016] また、アーム部を構成するアルキルメタクリレートは、炭素数１０～１６のアルキル基を有するアルキルメタアクリレートをさらに含有してもよい。かかるアルキルメタアクリレートには、ウンデシルメタアクリレート、ドデシルメタアクリレート、トリデシルメタアクリレート、ヘプタデシルメタアクリレートおよびヘキサデシルメタアクリレートが包含される。この場合、アルキルメタアクリレートに占める炭素数１０～１６のアルキル基を有するアルキルメタアクリレートの比率は、アルキルメタアクリレート全量を基準として、０～４０質量％であることが好ましい。炭素数１０～１６のアルキル基を有するアルキルメタアクリレートの比率が上記上限値を超えると、基油への溶解性が低下する傾向にある。

[0017] 本実施形態に係る星型重合体において、アームの数平均分子量は、好ましくは１０，０００～６０，０００、より好ましくは１２，０００～５０，０

００、さらに好ましくは１３，０００～４０，０００、最も好ましくは１５，０００～３０，０００である。アーム部の数平均分子量が上記下限値に満たない場合は、粘度が過剰に高くなり省燃費特性が低下するおそれがあり、また、上記上限値を超えるとせん断安定性が悪くなるおそれがある。

[0018] また、星型重合体の数平均分子量は、好ましくは５０，０００～１，０００，０００、より好ましくは１００，０００～８００，０００、さらに好ましくは１２０，０００～６００，０００、最も好ましくは１５０，０００～４００，０００である。星型重合体の数平均分子量が上記下限値に満たない場合は、所望の効果を得るために必要な潤滑油基油への添加量が増大し、潤滑油の酸化安定性が低下するおそれがあり、また、上記上限値を超えると添加量は少なくなるがせん断安定性が低下するおそれがある。

[0019] 本実施形態に係る星形重合体において、一分子当たりが有するアーム部の数の平均値（平均アーム数）は、好ましく４～３０、より好ましくは５～２５、さらに好ましくは６～２０である。

[0020] 本実施形態に係る星型重合体の合成方法は、特に制限されないが、例えば、制御ラジカル重合プロセスを利用して、アーム部（アルキルメタアクリレートの重合鎖）となるポリアルキルメタアクリレートを重合し、次いで、ポリアルキルメタアクリレートとジビニルベンゼンとを反応させる方法が挙げられる。

[0021] 制御ラジカル重合プロセスには、原子移動ラジカル重合（ＡＴＲＰ）プロセス、可逆的付加－開裂連鎖移動（ＲＡＦＴ）プロセスまたは窒素酸化物媒介重合プロセスなどが包含される。

ＡＴＲＰ重合の重合体機構の論述は、Ｍａｔｙｊａｓｚｅｗｓｋｉらの５２４ページの反応スキーム１１．１、５６６ページの反応スキーム１１．４、５７１ページの反応スキーム１１、７、５７２ページの反応スキーム１１．８および５７５ページの反応スキーム１１．９で示されている。

ＲＡＦＴ重合の重合体機構の論述は、Ｍａｔｙｊａｓｚｅｗｓｋｉらの１２．４．４節の６６４～６６５ページで示されている。

窒素酸化物媒介重合（１０章、４６３～５２２ページ）、ＡＴＲＰ（１１章、５２３～６２８ページ）およびＲＡＦＴ（１２章、６２９～６９０ページ）の詳細な説明は、「Ｈａｎｄｂｏｏｋ ｏｆ Ｒａｄｉｃａｌ Ｐｏｌｙｍｅｒｉｚａｔｉｏｎ」（Ｋｒｚｙｓｚｔｏｆ Ｍａｔｙｊａｓｚｅｗｓｋｉ ａｎｄ Ｔｈｏｍａｓ Ｐ．Ｄａｖｉｓ著、著作権２００２、Ｊｏｈｎ Ｗｉｌｅｙ ａｎｄ Ｓｏｎｓ Ｉｎｃ．により出版（以下、「Ｍａｔｙｊａｓｚｅｗｓｋｉら」と呼ぶ）で示されている。

[0022] また、上記の合成は、バッチ操作、半バッチ操作、連続工程、フィード工程またはバルク工程として、実行され得る。また、この合成は、乳濁液、溶液または懸濁液中でなされ得る。

[0023] なお、上記の合成においては、開始剤およびジビニルベンゼン（ＤＶＢ）の使用量を変えることにより、得られるポリメタアクリレートまたは星型重合体の平均分子量を調整することができる。

[0024] 合成されたアーム部を用いた星形重合体への反応率は、星形重合体に反応した重合体の量を基準として、７０％以上、好ましくは８０％以上、より好ましくは８５％以上である。反応率が低いとアーム部が残存し、分子量を上げることができない。

[0025] ＜第２実施形態：潤滑油用添加剤＞

本発明の第２実施形態に係る潤滑油用添加剤は、上記第１実施形態に係る粘度指数向上剤を含有する。

[0026] 本実施形態に係る潤滑油用添加剤は、上記第１実施形態に係る粘度指数向上剤のみからなるものであってもよく、あるいは、当該粘度指数向上剤と他の添加剤との混合物であってもよい。

[0027] 他の添加剤としては、上記第１実施形態に係る粘度指数向上剤以外の粘度指数向上剤、酸化防止剤、摩耗防止剤（または極圧剤）、腐食防止剤、防錆剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、抗乳化剤、金属不活性化剤、消泡剤、無灰摩擦調整剤等の添加剤等が挙げられる。これらの添加剤は、１種を単独で、または２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0028] 上記第１実施形態に係る粘度指数向上剤以外の粘度指数向上剤としては、ポリメタクリレート系、ポリイソブテン系、エチレンープロピレン共重合体系、スチレンーブタジエン水添共重合体系のものなどが挙げられる。

[0029] 酸化防止剤としては、フェノール系、アミン系等の無灰酸化防止剤、亜鉛系、銅系、モリブデン系等の金属系酸化防止剤が挙げられる。

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、４，４’ーメチレンビス（２，６ージーｔｅｒｔーブチルフェノール）、４，４’ービス（２，６ージーｔｅｒｔーブチルフェノール）、４，４’ービス（２ーメチルー６ーｔｅｒｔーブチルフェノール）、２，２’ーメチレンビス（４ーエチルー６ーｔｅｒｔーブチルフェノール）、２，２’ーメチレンビス（４ーメチルー６ーｔｅｒｔーブチルフェノール）、４，４’ーブチリデンビス（３ーメチルー６ーｔｅｒｔーブチルフェノール）、４，４’ーイソプロピリデンビス（２，６ージーｔｅｒｔーブチルフェノール）、２，２’ーメチレンビス（４ーメチルー６ーノニルフェノール）、２，２’ーイソブチリデンビス（４，６ージメチルフェノール）、２，２’ーメチレンビス（４ーメチルー６ーシクロヘキシルフェノール）、２，６ージーｔｅｒｔーブチルー４ーメチルフェノール、２，６ージーｔｅｒｔーブチルー４ーエチルフェノール、２，４ージメチルー６ーｔｅｒｔーブチルフェノール、２，６ージーｔｅｒｔーα－ジメチルアミノーｐークレゾール、２，６ージーｔｅｒｔーブチルー４－（Ｎ，Ｎージメチルアミノメチルフェノール）、４，４’ーチオビス（２ーメチルー６ーｔｅｒｔーブチルフェノール）、４，４’ーチオビス（３ーメチルー６ーｔｅｒｔーブチルフェノール）、２，２’ーチオビス（４ーメチルー６ーｔｅｒｔーブチルフェノール）、ビス（３ーメチルー４ーヒドロキシー５ーｔｅｒｔーブチルベンジル）スルフィド、ビス（３，５ージーｔｅｒｔーブチルー４ーヒドロキシベンジル）スルフィド、２，２’ーチオージエチレンビス［３－（３，５ージーｔｅｒｔーブチルー４ーヒドロキシフェニル）プロピオネート］、トリデシルー３－（３，５ージーｔｅｒｔーブチルー４ーヒドロキシフェニル）プロピオネート、ペンタエリスリチルーテトラキス［３－（３，５ージ

ーｔｅｒｔーブチルー４ーヒドロキシフェニル）プロピオネート］、オクチルー３ー（３，５ージーｔｅｒｔーブチルー４ーヒドロキシフェニル）プロピオネート、ステアリル３ー（３，５ージーｔｅｒｔーブチルー４ーヒドロキシフェニル）プロピオネート、オクチルー３ー（３ーメチルー５ージーｔｅｒｔーブチルー４ーヒドロキシフェニル）プロピオネート等が好ましく挙げられる。これらは二種以上を混合して使用してもよい。

アミン系酸化防止剤としては、例えば、芳香族アミン化合物、アルキルジフェニルアミン、アルキルナフチルアミン、フェニルーαーナフチルアミン、アルキルフェニルーαーナフチルアミン等の潤滑油用として一般に使用されている公知のアミン系酸化防止剤が挙げられる。

[0030] 腐食防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系、トリルトリアゾール系、チアジアゾール系、またはイミダゾール系化合物等が挙げられる。

[0031] 防錆剤としては、例えば、石油スルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、ジノニルナフタレンスルホネート、アルケニルコハク酸エステル、または多価アルコールエステル等が挙げられる。

[0032] 金属不活性化剤としては、例えば、イミダゾリン、ピリミジン誘導体、アルキルチアジアゾール、メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾールまたはその誘導体、１，３，４ーチアジアゾールポリスルフィド、１，３，４ーチアジアゾリルー２，５ービスジアルキルジチオカーバメート、２ー（アルキルジチオ）ベンゾイミダゾール、またはβー（ｏーカルボキシベンジルチオ）プロピオンニトリル等が挙げられる。

[0033] 消泡剤としては、例えば、２５℃における動粘度が１０００～１０万ｍｍ^2／ｓのシリコーンオイル、アルケニルコハク酸誘導体、ポリヒドロキシ脂肪族アルコールと長鎖脂肪酸のエステル、メチルサリチレートとｏーヒドロキシベンジルアルコール等が挙げられる。

[0034] 無灰摩擦調整剤としては、潤滑油用の無灰摩擦調整剤として通常用いられる任意の化合物が使用可能であり、例えば、炭素数６～３０のアルキル基またはアルケニル基、特に炭素数６～３０の直鎖アルキル基または直鎖アルケ

ニル基を分子中に少なくとも１個有する、アミン化合物、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、脂肪酸、脂肪族アルコール、脂肪族エーテル等の無灰摩擦調整剤等が挙げられる。また特開２００９－２８６８３１号公報に記載の窒素含有化合物およびその酸変性誘導体等、国際公開第２００５／０３７９６７号パンフレットに例示されている各種無灰摩擦調整剤を用いることもできる。

[0035] 本実施形態に係る潤滑油用添加剤が上記第１実施形態に係る粘度指数向上剤と他の添加剤との混合物である場合、これらの混合割合は特に制限されず、目的とする用途に応じて適宜選定することができる。

[0036] ［第３実施形態：潤滑油組成物］

本発明の第３実施形態に係る潤滑油組成物は、潤滑油基油と、上記第１実施形態に係る粘度指数向上剤とを含有する。当該潤滑油組成物は、上記第２実施形態の説明で例示した他の添加剤をさらに含有してもよい。

[0037] 本実施形態における潤滑油基油としては、特に制限されず、通常の潤滑油に使用される潤滑油基油が使用できる。具体的には、鉱油系潤滑油基油、合成油系潤滑油基油またはこれらの中から選ばれる２種以上の潤滑油基油を任意の割合で混合した混合物等が使用できる。

[0038] 鉱油系潤滑油基油としては、具体的には、原油を常圧蒸留して得られる常圧残油を減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、水素化精製等の処理を１つ以上行って精製したもの、あるいはワックス異性化鉱油、ＧＴＬワックス（ガストゥリキッドワックス）を異性化する手法で製造される基油等が例示できる。

[0039] また、合成油系潤滑油としては、具体的には、ポリブテンまたはその水素化物；１－オクテンオリゴマー、１－デセンオリゴマー等のポリ－α－オレフィンまたはその水素化物；ジトリデシルグルタレート、ジ－２－エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ－２－エチルヘキシルセバケート等のジエステル；トリメチロールプロパン

カプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、ペンタエリスリトールー２－エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネート等のポリオールエステル；アルキルナフタレン、アルキルベンゼン等の芳香族系合成油またはこれらの混合物等が例示できる。

[0040] 潤滑油基油の１００℃における動粘度は、好ましくは２．５～１０．０ｍｍ^2／ｓ、より好ましくは３．０～８．０ｍｍ^2／ｓ、さらに好ましくは３．５～６．０ｍｍ^2／ｓである。また、潤滑油基油の粘度指数は、好ましくは９０～１６５、より好ましくは１００～１５５、さらに好ましくは１２０～１５０である。

さらに、本添加剤の効果を発揮するため基油のクロマト分析による飽和分は好ましくは８０％以上、より好ましくは８５％以上、さらに好ましいのは９０％以上、最も好ましいのは９５％以上である。

[0041] また、第１実施形態に係る粘度指数向上剤の含有量は、潤滑油組成物全量を基準として、好ましくは０．１～２０．０質量％、より好ましくは０．５～１５．０質量％、更に好ましくは１．０～１０．０質量％である。当該含有量が上記下限値未満であると、十分な添加効果が得られないおそれがあり、また、上記上限値を超えるとせん断安定性が低下し、省燃費の持続性が悪くなるおそれがある。

[0042] また、本実施形態に係る潤滑油組成物の１００℃における動粘度は、好ましくは３．０～１６．３ｍｍ^2／ｓ、より好ましくは３．５～１２．５ｍｍ^2／ｓ、さらに好ましくは４．０～９．３ｍｍ^2／ｓである。１００℃における動粘度が上記下限値未満の場合には潤滑性不足を来たすおそれがあり、また、上記上限値を超える場合には必要な低温粘度および十分な省燃費性能が得られないおそれがある。

[0043] また、本実施形態に係る潤滑油組成物の粘度指数は、好ましくは１５０～２５０、より好ましくは１６０～２４０、さらに好ましくは１７０～２３０である。粘度指数が上記下限値未満の場合には、ＨＴＨＳ粘度を維持しながら、省燃費性を向上させることが困難となるおそれがあり、さらに低温粘度

を低減させることが困難となるおそれがある。また、粘度指数が上記上限値を超える場合には、低温流動性が悪化し、更に添加剤の溶解性やシール材料との適合性が不足することによる不具合が発生するおそれがある。

[0044] また、本実施形態に係る潤滑油組成物の１５０℃におけるＨＴＨＳ粘度は、１．４ｍＰａ・ｓ以上、好ましくは１．７ｍＰａ・s以上、より好ましくは２．０ｍＰａ・s以上、さらに好ましいのは２．３ｍＰａ・ｓ以上で、最も好ましいのは２．６ｍＰａ・ｓ以上である。また、潤滑油組成物の１００℃におけるＨＴＨＳ粘度は、好ましくは５．４ｍＰａ・s未満、より好ましくは５．２ｍＰａ・s以下である。ここでいう１５０℃または１００℃におけるＨＴＨＳ粘度とは、ＡＳＴＭ ＡＳＴＭ Ｄ４６８３に規定される１５０℃または１００℃での高温高せん断粘度を示す。１５０℃または１００℃におけるＨＴＨＳ粘度が上記上限値を超える場合には必要な低温粘度および十分な省燃費性能が得られないおそれがあり、また、上記下限値未満の場合には、蒸発性が高く、潤滑性不足を来たすおそれがある。

[0045] 第１実施形態に係る粘度指数向上剤、第２実施形態に係る潤滑油用添加剤、および第３実施形態に係る潤滑油組成物の用途は特に制限されず、内燃機関用潤滑油、駆動系潤滑油等の幅広い分野で使用することができる。

[0046] 特に、第１実施形態に係る粘度指数向上剤、第２実施形態に係る潤滑油用添加剤、および第３実施形態に係る潤滑油組成物は、粘度温度特性、せん断安定性および酸化安定性に優れ、省燃費特性およびロングドレイン性を達成することが可能であるため、内燃機関用潤滑油の分野において有用である。この場合の内燃機関は、燃料としてガソリンまたはディーゼル燃料のいずれであるかを問わない。

実施例

[0047] 以下、実施例および比較例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0048] ［実施例１］

窒素入口、中速機械攪拌機、熱電対および水冷式冷却器を備え付けた容器

（反応フラスコ）にて、室温、窒素の流量２８．３Ｌ／ｈｒの条件下で、メチルメタアクリレートおよびステアリルメタアクリレートの混合物（混合比率：メチルメタアクリレート／ステアリルメタアクリレート＝６０／４０（質量比））、ＡＩＢＮ開始剤（１当量）、ジチオ安息香酸クミル（２当量）およびオイルを混合した。このとき、混合を確実にするために、N_2ブランケット下にて、２０分間撹拌した。その後、窒素の流量を１４．２Ｌ／ｈｒまで低下させ、混合物を４時間にわたって９０℃まで加熱した。次に、容器内にジビニルベンゼンを添加し、その混合物を９０℃で１２時間撹拌し、目的の星型重合体（以下、場合によりＰＭＡ１という。）を得た。

得られた星型重合体について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ、ポリスチレン換算）により、アーム部及び星型重合体の数平均分子量を測定した。また、星型重合体に添加された重合体の量に基づいて、星形重合体の平均アーム数および星形重合体への転化率を求めた。得られた結果を表１に示す。

分子量の測定方法は以下の通り実施した。得られた星型重合体をＴＨＦ溶媒（テトラヒドロフラン）に1ｍａｓｓ％になるように溶解し、移動相にＴＨＦ、検出器としてＲＩ（屈折率）を用い、流速０．５ｍｌ／ｍｉｎ、カラム温度４０℃にて測定を実施した。検量線は市販標準試薬のポリスチレンを使用し、１００００～５０００００までのリテンションタイムを測定し分子量分布決定に用いた。

[0049] ［実施例２、３、比較例１～３］

実施例２、３及び比較例１～３においては、それぞれ実施例１におけるメチルメタアクリレートおよびステアリルメタアクリレートの混合物に代えて、表１に示す組成を有するアルキルメタアクリレートを用いたこと以外は実施例１と同様にして、星型重合体の合成を行った（以下、場合により、得られた星型重合体をＰＭＡ２～６という。）。

得られた各星型重合体についてのアーム部の数平均分子量、星型重合体の数平均分子量、星形重合体の平均アーム数、ならびに星形重合体への転化率

を表１に示す。

[0050] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
星型重合体	PMA1	PMA2	PMA3	PMA4	PMA5	PMA6
アルキルメタアクリレートの組成(質量%)						
メチルメタアクリレート	30	40	45	30	30	30
ラウリルメタアクリレート	−	−	−	70	−	−
パルミチルメタアクリレート	−	−	−	−	70	−
ステアリルメタアクリレート	70	60	55	−	−	−
イコシルメタアクリレート	−	−	−	−	−	70
アーム部の数平均分子量	19,500	18,700	17,500	18,300	18,800	18,300
多分散性	1.15	1.14	1.15	1.13	1.14	1.15
星型重合体の数平均分子量	180,000	182,000	168,000	186,000	192,000	178,000
平均アーム数	9	10	10	10	10	10
アーム転化率(質量%)	87	89	88	91	86	82

[0051] [実施例４～６、比較例４～６]

実施例４～６および比較例４～６においては、それぞれ潤滑油基油としてのグループＩＩＩ基油（ＳＫ　ＹＵＢＡＳＥ－４）にパッケージ添加剤（8mass%：無灰分散剤3mass%，金属系清浄剤　3mass%、ＺＤＴＰ　1mass%、ＭｏＤＴＣ　０．４ｍａｓｓ%、アミン系酸化防止剤　０．６ｍａｓｓ%）を配合し、さらに、エンジン油の規格である０Ｗ－２０を満たすようにＰＭＡ１～６のいずれかを添加して、潤滑油組成物を得た。各潤滑油組成物の組成及び各種性状を表２に示す。なお、表２中、「Y.S.」は降伏応力（Yield Stress）を意味する。

[0052] [表2]

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 4	比較例 5	比較例 6
潤滑油組成物の組成(質量%)						
潤滑油基油	88.7	88.8	88.4	88.7	88.6	87.9
パッケージ添加剤	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
PMA1	3.3	−	−	−	−	−
PMA2	−	3.2	−	−	−	−
PMA3	−	−	3.6	−	−	−
PMA4	−	−	−	3.3	−	−
PMA5	−	−	−	−	3.4	−
PMA6	−	−	−	−	−	4.1
外観	透明	透明	曇	曇	透明	不溶
40℃における動粘度(mm^2/s)	37.3	34.2	33.9	38.8	37.9	39.1
100℃における動粘度(mm^2/s)	8.05	7.45	7.3	7.7	7.65	7.99
粘度指数	197	191	189	173	176	181
150℃における HTHS 粘度(mPa·s)	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
100℃における HTHS 粘度(mPa·s)	5.3	5.2	5.1	5.8	5.7	5.8
MRV 粘度(−40℃)						
Y.S.の有無	Y.S.なし	Y.S.なし	Y.S.なし	Y.S.なし	Y.S.なし	Y.S.有
粘度,mPa·s	14,000	12,800	10,300	>60,000	28,000	(測定不能)

[0053] [超音波せん断安定性試験]

実施例４の潤滑油組成物について、せん断安定性をＳＯＮＩＣ法で評価した。試験前後の粘度比（試験後の動粘度を試験前の動粘度で除した値）を表３に示す。

[0054] [比較例７]

撹拌装置、加熱装置、冷却装置、温度計、窒素吹き込み管および滴下槽を備えた反応容器に、トルエンを１，５００質量部仕込み、８５℃に温調し窒素置換を６０分行った。次に、メタクリル酸メチル１７００質量部、メタクリル酸ｎ－ドデシルエステル１０２０質量部、メタクリル酸２－メチルウンデシルエステル２５５質量部、メタクリル酸ｎ－トリデシルエステル１０２０質量部、メタクリル酸２－メチルドデシルエステル２５５質量部、メタクリル酸ｎ－テトラデシルエステル１２２４質量部、メタクリル酸２－ドデシルエステル３０６質量部、メタクリル酸ｎ－ペンタデシルエステル１２２４質量部、メタクリル酸２－メチルテトラデシルエステル３０６質量部、およびメタクリル酸ｎ－ヘキサデシルエステル８３０質量部の混合物（合計８，５００質量部）、重合開始剤として２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）４質量部および２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）１７質量部を滴下槽に仕込み、密閉下８５℃で２時間かけて等速で滴下槽の溶液を滴下して重合反応を行った。引き続き、８５℃で２時間熟成し、１２０℃、２０ｍｍＨｇの減圧度でトルエンを留去し、直鎖型ポリメタアクリレート（以下、場合によりＶＭ１という）を得た。

次に、得られたＶＭＡ１を粘度指数向上剤として用い、表３に示す潤滑油組成物を調製し、上記と同様の超音波せん断安定性試験を実施した。得られた結果を表３に示す。

[0055] [比較例８]

実施例１におけるメチルメタアクリレートおよびステアリルメタアクリレートの混合物に代えて、$C_{12\sim15}$メタクリレート（７０重量％）およびメタクリル酸２－エチルヘキシル（３０重量％）の混合物を用いたこと、ならびに

ＡＩＢＮ開始剤（１当量）に代えてＴｒｉｇｏｎｏｘ（商標）－２１（「Ｔ－２１」）開始剤（１当量）を用いたこと以外は実施例１と同様にして、星型重合体（以下、場合によりＶＭ２という）を合成した。

次に、得られたＶＭ２を粘度指数向上剤として用い、表３に示す潤滑油組成物を調製し、上記と同様の超音波せん断安定性試験を実施した。得られた結果を表３に示す。

[0056] [表3]

	実施例 4	比較例 7	比較例 8
粘度指数向上剤の種類	PMA1	VM1	VM2
潤滑油組成物の組成(%)			
パッケージ添加剤	8.0	8.0	8.0
粘度指数向上剤	3.3	2.5	3.8
潤滑油基油	88.7	89.5	88.2
超音波せん断前			
40℃における動粘度(mm^2/s)	37.3	39.9	38.5
100℃における動粘度(mm^2/s)	8.05	8.48	7.98
粘度指数	197	197	186
超音波せん断後			
40℃における動粘度(mm^2/s)	37.2	38.8	38.0
100℃における動粘度(mm^2/s)	8.04	7.45	7.55
粘度指数	196	162	171
粘度比(40℃)	1.00	0.97	0.99
粘度比(100℃)	1.00	0.88	0.95
粘度指数比	1.00	0.82	0.92

請求の範囲

[請求項1] ジビニルベンゼンと、ステアリルメタアクリレートを含むアルキルメタアクリレートとを反応させて得られる、前記ジビニルベンゼンに由来するコア部および前記アルキルメタアクリレートの重合鎖であるアーム部を有する星型重合体を含有する、粘度指数向上剤。

[請求項2] 前記アルキルメタアクリレートに占める前記ステアリルメタアクリレートの比率が、前記アルキルメタアクリレート全量を基準として、４０～１００質量％である、請求項１に記載の粘度指数向上剤。

[請求項3] 前記アルキルメタアクリレートに占めるメチルメタアクリレートの比率が、前記アルキルメタアクリレート全量を基準として、０～５０質量％である、請求項１または２に記載の粘度指数向上剤。

[請求項4] 前記アルキルメタアクリレートに占める炭素数１０～１６のアルキル基を有するアルキルメタアクリレートの比率が、前記アルキルメタアクリレート全量を基準として、０～４０質量％である、請求項１～３のいずれか一項に記載の粘度指数向上剤。

[請求項5] 前記アーム部の数平均分子量が１０，０００～６０，０００である、請求項１～４のいずれか一項に記載の粘度指数向上剤。

[請求項6] 前記星型重合体の数平均分子量が５０，０００～１，０００，０００である、請求項１～５のいずれか一項に記載の粘度指数向上剤。

[請求項7] 請求項１～６のいずれか一項に記載の粘度指数向上剤を含む潤滑油用添加剤。

[請求項8] 潤滑油基油と、請求項１～６のいずれか一項に記載の粘度指数向上剤とを含有する潤滑油組成物

[請求項9] １５０℃におけるＨＴＨＳ粘度が１．４ｍＰａ・ｓ以上であり、かつ１００℃におけるＨＴＨＳ粘度が５．４ｍＰａ・s未満である、請求項８に記載の潤滑油組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/057510

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C10M145/14(2006.01)i, *C10M143/10*(2006.01)i, *C10N20/04*(2006.01)n, *C10N30/02*(2006.01)n, *C10N40/25*(2006.01)n

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)
C10M143/00-145/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-518052 A (The Lubrizol Corp.), 29 May 2008 (29.05.2008), claims; examples & US 2007/0244018 A1 & WO 2006/047398 A2	1-9
A	JP 9-511784 A (Ethyl Additives Corp.), 25 November 1997 (25.11.1997), claims; examples & US 5552491 A & WO 1996/023012 A1	1-9
A	FR 2262102 A1 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE), 19 September 1975 (19.09.1975), claims; examples (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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
05 June, 2012 (05.06.12)	19 June, 2012 (19.06.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５７５１０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C10M145/14(2006.01)i, C10M143/10(2006.01)i, C10N20/04(2006.01)n, C10N30/02(2006.01)n, C10N40/25(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C10M143/00-145/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2008-518052 A (ザ　ルブリゾル　コーポレイション) 2008.05.29, 特許請求の範囲,実施例 & US 2007/0244018 A1 & WO 2006/047398 A2	1-9
A	JP 9-511784 A (エチル　アディティブズ　コーポレイション) 1997.11.25, 特許請求の範囲,実施例 & US 5552491 A & WO 1996/023012 A1	1-9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０５．０６．２０１２	１９．０６．２０１２

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｚ　３５５３
坂井　哲也
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	FR 2262102 A1 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 1975.09.19, 特許請求の範囲,実施例（ファミリーなし）	1-9