

(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2018-533666

(P2018-533666A)

(43) 公表日 平成30年11月15日 (2018. 11. 15)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 O M 171/04 (2006. 01)	C 1 O M 171/04	4 H 1 O 4
C 1 O M 171/02 (2006. 01)	C 1 O M 171/02	
C 1 O N 20/00 (2006. 01)	C 1 O N 20:00 A	
C 1 O N 20/02 (2006. 01)	C 1 O N 20:00 C	
C 1 O N 20/04 (2006. 01)	C 1 O N 20:02	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-524462 (P2018-524462)
 (86) (22) 出願日 平成28年10月24日 (2016. 10. 24)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年7月5日 (2018. 7. 5)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/058424
 (87) 国際公開番号 W02017/083085
 (87) 国際公開日 平成29年5月18日 (2017. 5. 18)
 (31) 優先権主張番号 62/254, 756
 (32) 優先日 平成27年11月13日 (2015. 11. 13)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390023630
 エクソンモービル リサーチ アンド エ
 ンジニアリング カンパニー
 EXXON RESEARCH AND
 ENGINEERING COMPANY
 アメリカ合衆国, ニュージャージー州 O
 8801-0900, アナンデイル, ルー
 ト 22 イースト, 1545, ピー. オ
 ー, ボックス 900

(74) 代理人 100145403
 弁理士 山尾 憲人
 (74) 代理人 100156085
 弁理士 新免 勝利
 (74) 代理人 100138885
 弁理士 福政 充隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高粘度ベースストック組成物

(57) 【要約】

高粘度を有し、さらに、高品質のベースストックであることを示す一つまたは複数の性質を有する、グループ I I のベースストックを製造するための方法が提供される。そのようにして得られるグループ I I のベースストックは、従来からのグループ I I のベースストックでの相当する粘度よりも高い、100℃での粘度および/または40℃での粘度を有することができる。さらに、そのようにして得られるグループ I I のベースストックは、高品質のベースストックであることを示す、一つまたは複数の性質を有することができる。

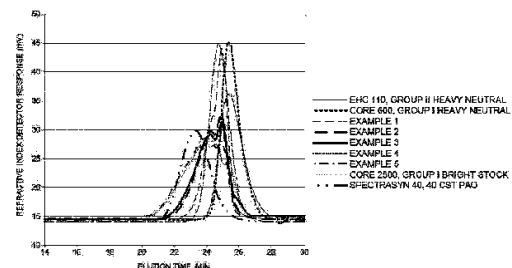


FIG. 8

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ベースストック組成物であって、前記ベースストック組成物が、 $600\text{ g/mol} \sim 4000\text{ g/mol}$ の数平均分子量 (M_n) と、 $1000\text{ g/mol} \sim 12000\text{ g/mol}$ の重量平均分子量 (M_w) と、少なくとも 1.15 の多分散度 (M_w/M_n) と、 0.03 重量%以下の硫黄含量と、 10 重量%以下の芳香族化合物含量と、少なくとも 14 cSt の 100°C での動粘度と、少なくとも 150 cSt の 40°C での動粘度と、 $50 \sim 120$ の粘度指数とを有する、組成物。

【請求項 2】

前記多分散度が、少なくとも 1.3 である、請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 3】

前記組成物が、 $^{13}\text{C-NMR}$ で測定して、 24.0 重量%以下のイプシロン炭素を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記数平均分子量 (M_n) が、少なくとも 800 g/mol である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記重量平均分子量 (M_w) が、少なくとも 1200 g/mol である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記組成物が、 0°C 以下の流動点を有する、請求項 1 に記載の組成物。

20

【請求項 7】

前記組成物が、 -50°C 以下のガラス転移温度を有するか；または、前記結晶化温度が、 -20°C 以下であるか；またはそれらの組合せである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記組成物が、少なくとも 1.05 のアニン点指数を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

前記組成物が、 $0.85\text{ g/cm}^3 \sim 0.91\text{ g/cm}^3$ の密度を有する、請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 10】

前記組成物が、a) 少なくとも 200 cSt の 40°C での動粘度；b) 少なくとも 20 cSt の 100°C での動粘度；またはc) それらの組合せを有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 11】

前記粘度指数が、少なくとも 80 である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 12】

前記粘度指数が、少なくとも 100 である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 13】

ベースストック組成物であって、前記ベースストック組成物が、 $600\text{ g/mol} \sim 4000\text{ g/mol}$ の数平均分子量 (M_n) と、 $1000\text{ g/mol} \sim 12000\text{ g/mol}$ の重量平均分子量 (M_w) と、少なくとも 1.15 の多分散度 (M_w/M_n) と、 0.03 重量%以下の硫黄含量と、 10 重量%以下の芳香族化合物含量と、少なくとも 14 cSt の 100°C での動粘度と、少なくとも 150 cSt の 40°C での動粘度と、 90 重量%を超えるか又は 95 重量%を超える飽和物含量とを有する、組成物。

40

【請求項 14】

前記組成物が、 $^{13}\text{C-NMR}$ で測定して、 24.0 重量%以下のイプシロン炭素を有する、請求項 13 に記載の組成物。

【請求項 15】

前記数平均分子量 (M_n) が、少なくとも 800 g/mol である、請求項 13 に記載

50

の組成物。

【請求項 16】

前記重量平均分子量 (M_w) が、少なくとも 1200 g/mol である、請求項 13 に記載の組成物。

【請求項 17】

ベースストック組成物を形成するための方法であって、

有効なカップリング条件下、カップリング反応ステージに、 $50\sim120$ の粘度指数、 12 cSt 以下の 100°C での動粘度と、 0.03 重量%未満の硫黄含量と、 10 重量%未満の芳香族化合物含量とを有するフィードストックを導入することであって、カップリングされた流出物を形成すること；および

前記カップリングされた流出物を分留することであって、 $50\sim120$ の粘度指数と、少なくとも 1.15 の多分散度 (M_w/M_n) と、少なくとも 14 cSt の 100°C での動粘度と、少なくとも 150 cSt の 40°C での動粘度と、 0°C 以下の流動点とを有する少なくとも第一の製品留分を形成することを含む、方法。

【請求項 18】

有効な触媒処理条件下で、前記カップリングされた流出物の少なくとも一部を触媒に暴露させることであって、触媒的に処理された流出物を形成することをさらに含み、前記カップリングされた流出物の少なくとも一部を分留することが、前記触媒的に処理された流出物の少なくとも一部を分留することを含む、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記有効な触媒処理条件が、水素化処理条件、触媒脱ろう条件および水素化精製条件の少なくとも一つを含む、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 20】

前記フィードストックが、少なくとも 90 重量%のパラフィン含量を含む、請求項 17 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(分野)

高粘度の潤滑油用ベースストック組成物、そのようなベースストック組成物を製造するための方法、およびそのようなベースストック組成物を組み入れた潤滑油が提供される。

【背景技術】

【0002】

(背景)

ベースストックを形成させるための溶剤処理のための従来からの方法で、グループ I I の高粘度のベースストックなどの各種のタイプの高粘度のベースストックを製造することができる。しかしながら、溶剤処理は一般的に、フィード原料の硫黄含量および／または窒素含量を低減させるのにはあまり有効でなく、そのため、好ましくない量のヘテロ原子含量を有するベースストックが得られる可能性がある。ヘテロ原子を除去するために、溶剤処理の前および／または後に、水素化処理および／または水素化分解を使用することも可能ではあるが、そのような水素化処理は、そのようにして得られる水素化処理されたベースストックの粘度を顕著に低下させる可能性がある。

【0003】

より一般的には、高粘度のベースストックの生産能力が減少してきているが、その理由は、潤滑油用ベースストックを製造するのに、溶剤処理から触媒処理へと製法転換してきたからである。触媒処理は、より低粘度のベースストックを製造するのに適してはいるが、触媒処理の際に使用される水素化処理および水素化分解処理によって、 100°C で約 10 cSt よりも高い粘度を有するベースストックを製造するための能力が制限される傾向がある。

10

20

30

40

50

【0004】

高粘度のベースストックを得るためのその他の選択肢としては、たとえば Exxon Mobil SpectraSyn（商標）ベースストックの中のポリーアルファオレフィンのような、特殊なポリマー物質を挙げることができる。そのようなポリマー系のベースストックは、硫黄含量を低下または最小化させた、ブライトストックタイプの粘度を有することができる。しかしながら、ポリマー系のベースストックの製造は、所望のポリマーを得るために特別なフィード原料が必要となるために、高コストとなる可能性がある。

【0005】

特許文献1には、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸エステルと α -オレフィンとから形成されるコポリマーが記載されている。それらのコポリマーは、ペルオキシド触媒の存在下、80℃～210℃の温度で共重合させることによって製造される。それらのコポリマーは、熱可塑性プラスチックを成形処理するための潤滑油として使用するのに適していると記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第4,931,197号明細書

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

20

(要旨)

一つの態様において、ベースストック組成物が提供され、当該組成物は、600g/mol～4000g/molの数平均分子量(Mn)と、1000g/mol～12000g/molの重量平均分子量(Mw)と、少なくとも1.15の多分散度(Mw/Mn)と、0.03重量%以下の硫黄含量と、10重量%以下の芳香族化合物含量と、少なくとも14cStの100℃での動粘度と、少なくとも150cStの40℃での動粘度と、50～120の粘度指数とを有している。場合によっては、粘度指数は、少なくとも80、または少なくとも90、または少なくとも100ともなり得る。

【0008】

また別の態様において、ベースストック組成物が提供され、当該組成物は、600g/mol～4000g/molの数平均分子量(Mn)と、1000g/mol～12000g/molの重量平均分子量(Mw)と、少なくとも1.15の多分散度(Mw/Mn)と、0.03重量%以下の硫黄含量と、10重量%以下の芳香族化合物含量と、少なくとも14cStの100℃での動粘度と、少なくとも150cStの40℃での動粘度と、90重量%を超えるか又は95重量%を超える飽和物(saturates)含量とを有する。

30

【0009】

さらにまた別の態様においては、ベースストック組成物を形成するための方法が提供され、当該方法は、

有効なカップリング条件下、カップリング反応ステージに、50～120の粘度指数と、12cSt以下の100℃での動粘度と、0.03重量%未満の硫黄含量と、10重量%未満の芳香族化合物含量とを有するフィードストックを導入ことであって、カップリングされた流出物を形成すること；および

40

上記カップリングされた流出物を分留することであって、50～120の粘度指数と、少なくとも1.15の多分散度(Mw/Mn)と、少なくとも14cStの100℃での動粘度と、少なくとも150cStの40℃での動粘度と、0℃以下の流動点とを有する少なくとも第一の製品留分を形成することを含む。

【0010】

さらにまた別の態様において、ベースストック組成物を形成するための方法が提供され

50

、当該方法は、

有効なカップリング条件下、カップリング反応ステージに、少なくとも90重量%のパラフィン含量と、12 c S t 以下の100℃での動粘度と、0.03重量%未満の硫黄含量と、10重量%未満の芳香族化合物含量とを有するフィードストックを導入することであって、カップリングされた流出物を形成すること；および

上記カップリングされた流出物を分留することであって、少なくとも90重量%の飽和物含量と、少なくとも1.15の多分散度(Mw/Mn)と、少なくとも14 c S t の100℃での動粘度と、少なくとも150 c S t の40℃での動粘度と、0℃以下の流動点とを有する少なくとも第一の製品留分を形成すること

を含む。

10

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】ペルオキシド触媒を使用するカップリング反応の一例を示す模式図である。

【図2】ペルオキシド触媒を使用するカップリング反応の一例を示す模式図である。

【図3】酸性の反応環境下におけるカップリング反応の一例を示す模式図である。

【図4】酸性の反応環境下におけるカップリング反応の一例を示す模式図である。

【図5】固体酸触媒の存在下におけるカップリング反応の一例を示す模式図である。

【図6】オレフィンのオリゴマー化をベースとするカップリング反応の一例を示す模式図である。

【図7】本明細書に記載の高粘度組成物を製造するのに適した反応系の一例を示す模式図である。

20

【図8】各種のベースストックサンプルについてのゲル浸透クロマトグラフィーの結果を示す図である。

【図9】各種のベースストックサンプルについての特性データを示す表である。

【図10】各種のベースストックサンプルにおける、密度対100℃での動粘度の関係を示す図である。

【図11】各種のベースストックサンプルにおける、アニリン点指数(aniline point index)対100℃での動粘度の関係を示す図である。

【図12】各種のベースストックを使用して配合した潤滑油についてのBrookfield粘度データを示す図である。

30

【図13】各種のベースストックを使用して配合した潤滑油の動粘度における、酸化により誘導された変化を示す図である。

【図14】各種のベースストックを使用して配合した潤滑油についてのBrookfield粘度データを示す図である。

【図15】各種のベースストックを使用して配合した潤滑油についてのRPVOTデータを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

(詳細な説明)

本明細書における詳細な説明および請求項の中の数値はすべて、表記された数値の「およそ」(「about」または「approximately」)とみなされるべきであって、当業者によって想定され得る実験誤差および変形形態を考慮に入れるものとする。

40

【0013】

概要

各種の態様において、高粘度を有し、さらに、高品質のベースストックであることを示す一つまたは複数の性質を有する、グループIIのベースストックを製造するための方法が提供される。そのようにして得られるグループIIのベースストックは、溶剤処理により形成された従来からのグループIIのヘビーニュートラルベースストックでの相当する粘度よりも高い、100℃での粘度および/または40℃での粘度を有することができる。さらに、そのようにして得られるグループIIのベースストックは、高品質のベースス

50

トックであることを表す、以下の性質の一つまたは複数を有することができる：0.03重量%以下の硫黄含量；少なくとも100の粘度指数；-20℃未満の結晶化温度；0.90 g/cm³未満の15.6℃での密度；および／またはその他の性質。

【0014】

本明細書に記載の高粘度のグループ I I のベースストック組成物は、低粘度の従来からのグループ I I のベースストックフィード原料から、または、場合によっては、0.03重量%未満の硫黄含量と10重量%未満の芳香族化合物含量とを有する最終的に高粘度の製品を（場合によっては追加の触媒処理の後で）形成させるための少なくとも約50の粘度指数および適切な芳香族化合物および硫黄含量を有するその他のタイプの低粘度フィード原料（100℃で5 cSt以下）から、複数の化合物をカップリングさせることによって形成させることが可能である。この議論においては、化合物のカップリングとは、アルキル化、オリゴマー化、および／または分子を結合および／またはカップリングさせて分子量を増大させるためのその他の反応が含まれると定義される。思いがけないことには、従来からのベースストックのフィード原料からの成分をカップリングさせることによって、所望する性質の組合せを有する高分子量の組成物を形成させることが可能であることが見出された。そのようにして得られた組成物は、高分子量の組成物の利点の多くを有することが可能でありながらも、従来からの低分子量のグループ I I のベースストックの望ましい性質の多くを依然として保持している。その組成物は、より低粘度である、従来からのグループ I I のベースストックからの化合物または他のタイプの低粘度のフィード原料をカップリングさせることによって形成されるので、最初のフィード原料を水素化処理することによって、高粘度のブライトストックを形成させるカップリングより前に、望ましい硫黄、窒素、および／または芳香族化合物含量とすることができ。そのような水素化処理は、典型的には、ベースストックの粘度を低下させるが、ベースストックをカップリングさせることによって、より高い分子量の化合物を形成させることで、実質的に粘度が高くなる。その結果として、水素化処理が原因のいかなる粘度の低下も、抑制されるか、最小化されるか、および／または軽減される。

【0015】

A P I の分類によれば、グループ I のベースストックとは、90重量%未満の飽和分子を有するか、および／または少なくとも0.03重量%の硫黄含量を有するベースストックと定義される。グループ I のベースストックはさらに、少なくとも80であるが、120未満の粘度指数（V I）を有している。グループ I I のベースストックは、少なくとも90重量%の飽和分子および0.03重量%未満の硫黄を含んでいる。グループ I I のベースストックもまた、少なくとも80であるが、120未満の粘度指数を有している。グループ I I I のベースストックは、少なくとも90重量%の飽和分子および0.03重量%未満の硫黄を含み、その粘度指数が少なくとも120である。

【0016】

この議論においては、ステージは、単一の反応器または複数の反応器に相当させることができる。場合によっては、複数の並行反応器を使用して1種または複数のプロセスを実施することも可能であるし、あるいは、複数の並行反応器を使用して、一つのステージで全部のプロセスを実施することもできる。それぞれのステージおよび／または反応器には、水素化処理用触媒を含む、一つまたは複数の触媒床を含んでいてもよい。

【0017】

供給原料を定義する一つの方法では、そのフィードストックの沸点範囲を基準にする。沸点範囲を定義するための一つの選択肢は、フィード原料についての初留点および／またはフィード原料についての終留点を使用することである。他の選択肢は、場合によってはフィード原料をより代表的に表すことができるが、一つまたは複数の温度で沸騰するフィード原料の量を基準にしてフィード原料を特徴付けることである。たとえば、フィード原料での「T5」沸点または蒸留点は、そのフィード原料の5重量%が、蒸留または沸騰留去される温度と定義される。同様にして、「T95」沸点は、フィード原料の95重量%が蒸留または沸騰留去される温度である。

10

20

30

40

50

【0018】

この議論においては、特に断らない限り、触媒法および／または溶剤法で処理されたフィードストックの潤滑油製品留分は、少なくとも約370℃(700°F)の初留点および／またはT5蒸留点を有する留分に相当する。留出物の燃料製品留分、たとえばディーゼル製品留分は、約177℃(350°F)～約370℃(700°F)の沸点範囲を有する製品留分に相当する。したがって、留出物の燃料製品留分は、少なくとも約193℃の初留点(またはその代わりにT5沸点)と、約370℃以下の終留点(またはその代わりにT95沸点)を有する。ナフサ燃料製品留分は、約35℃(95°F)～約177℃(350°F)の沸点範囲を有する製品留分に相当する。したがって、ナフサ燃料製品留分は、少なくとも約35℃の初留点(またはその代わりにT5沸点)と、約177℃以下の終留点(またはその代わりにT95沸点)を有する。35℃というのは、おおまかに、C5アルカンの各種異性体の沸点に相当することに、注目されたい。フィード原料または製品留分の沸点または沸点範囲を測定するには、適切なASTM試験法たとえば、ASTM D2887またはD86に記載の手順を使用することができる。

10

【0019】

高粘度のベースストックグループIIのベースストックを形成させるためのフィードストック

本明細書に記載されているベースストック組成物は、各種のフィードストックから形成させることができる。都合の良いタイプのフィード原料は、従来からの溶剤処理および／または水素化処理によって形成されるグループIIのベースストックとすることができる。場合によっては、そのようなフィード原料を水素化処理して、所望の硫黄含量、窒素含量、および／または芳香族化合物含量を達成させることもできる。いくつかの態様においては、そのフィード原料を、「粘度指数が拡張された」グループIIのベースストックに相当させることができる。「粘度指数が拡張された」グループIIのベースストックとは、本明細書においては、グループIIのベースストックと同様の性質を有してはいるが、そのフィード原料の粘度指数が、グループIIのベースストックの典型的な範囲よりは低いようなフィード原料として定義される。本明細書において定義された、粘度指数が拡張されたグループIIのベースストックは、少なくとも50の粘度指数を有することができる。さらに他の選択肢としては、100℃で1.5cSt～5cStの間の粘度を有するが、グループIIのベースストックの典型的な分子量よりは低い平均分子量を有する、フィードストックを使用することも可能である。

20

30

【0020】

本明細書に記載の高粘度のベースストックを形成させるのに好適な、グループIIのベースストック、拡張された粘度指数のグループIIのベースストック、および／またはその他の低粘度、低分子量フィードストックは、各種の方法で特徴付けることができる。たとえば、高粘度のベースストックを形成させるためのフィード原料として使用するのに好適なグループIIのベースストック(またはその他のフィードストック)は、以下の100℃での粘度を有することができる: 1.5cSt～20cSt、または1.5cSt～16cSt、または1.5cSt～12cSt、または1.5cSt～10cSt、または1.5cSt～8cSt、または1.5cSt～6cSt、または1.5cSt～5cSt、または1.5cSt～4cSt、または2.0cSt～20cSt、または2.0cSt～16cSt、または2.0cSt～12cSt、または2.0cSt～10cSt、または2.0cSt～8cSt、または2.0cSt～6cSt、または2.0cSt～5cSt、または2.0cSt～4cSt、または2.5cSt～20cSt、または2.5cSt～16cSt、または2.5cSt～12cSt、または2.5cSt～10cSt、または2.5cSt～8cSt、または2.5cSt～6cSt、または2.5cSt～5cSt、または2.5cSt～4cSt、または3.0cSt～20cSt、または3.0cSt～16cSt、または3.0cSt～12cSt、または3.0cSt～10cSt、または3.0cSt～8cSt、または3.0cSt～6cSt、または3.5cSt～20cSt、または3.5cSt～16cSt、または3.5cS

40

50

t ～ 12 cSt、または 3.5 cSt ～ 10 cSt、または 3.5 cSt ～ 8 cSt、または 3.5 cSt ～ 6 cSt。

【0021】

それに加えるか、またはその代わりとして、そのフィードストックは、以下の粘度指数を有することができる：50～120、または60～120、または70～120、または80～120、または90～120、または100～120、または50～110、または60～110、または70～110、または80～110、または90～110、または50～100、または60～100、または70～100、または80～100、または50～90、または60～90、または70～90、または50～80、または60～80。上に列記した粘度指数の範囲のいくつかには、グループ I I のベースストックの定義からは（下側に）外れた粘度指数が含まれていて、そのために、少なくとも部分的には、拡張された粘度指数のグループ I I のベースストック、および／またはその他の低粘度、低分子量のフィード原料に相当するということに、注目されたい。いくつかの態様においては、フィードストックの少なくとも50重量%、または少なくとも60重量%、または少なくとも70重量%、または少なくとも80重量%、または少なくとも90重量%、またはそのフィードストックの実質的に全部（少なくとも95重量%）が、グループ I I のベースストックのための粘度指数の値の従来からの範囲内、たとえば少なくとも80、および／または120以下の粘度指数を有するグループ I I のベースストックまたはその他の低分子量のフィード原料に相当することができる。場合によっては、そのフィードストックには、いくぶんかの、たとえば、少なくとも1重量%、もしくは少なくとも5重量%、もしくは少なくとも10重量%、もしくは少なくとも20重量%、もしくは少なくとも30重量%、および／または50重量%未満、もしくは40重量%以下、もしくは30重量%以下、もしくは20重量%以下、もしくは10重量%以下の、グループ I のベースストックおよび／またはグループ I I I のベースストックが含まれていてもよい。フィードストックの中のグループ I および／またはグループ I I I のベースストックの量についての上述の下界のそれぞれは、明らかに、上述の下界のそれぞれと関連していると考えられる。

【0022】

粘度指数に基づくフィード原料の特徴付けの代わりに、フィード原料のパラフィン含量に基づいてフィード原料を特徴付けることも可能である。そのような態様においては、高粘度のベースストックを形成させるためのフィード原料には、少なくとも90重量%か、または少なくとも95重量%のパラフィン含量を含むことができる。

【0023】

それに加えるか、またはその代わりとして、そのフィードストックは、0.91 g/cm³以下、または0.90 g/cm³以下、または0.89 g/cm³以下、または0.88 g/cm³、または0.87 g/cm³たとえば約0.84 g/cm³以下までの15.6℃での密度を有していてもよい。

【0024】

それに加えるか、またはその代わりとして、そのフィードストックの分子量は、数平均分子量（典型的な平均重量計算に相当）をベースとするか、および／または質量もしくは重量平均分子量（これは、分子量の平方を合計したものを分子量を合計したもので割り算したものである）をベースとして、および／または多分散度（これは、重量平均分子量を数平均分子量で割り算したものである）をベースとして、特徴付けることが可能である。

【0025】

フィード原料の数平均分子量 M_n は、数学的には次式で表すことができる：

【数1】

$$(1) \quad M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

10

20

30

40

【0026】

式(1)において N_i は、分子量 M_i を有する分子の数である。重量平均分子量の M_w は、より重い分子に対して、より大きな重みを与える。重量平均分子量は、数学的には次式で表すことができる：

【数2】

$$(2) \quad M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

【0027】

10

次いで、多分散度は、 M_w/M_n として表すことができる。各種の態様において、そのフィードストックは、1.30以下、もしくは1.25以下、もしくは1.20以下、および/または少なくとも約1.0の多分散度を有することができる。それに加えるか、またはその代わりとして、そのフィードストックが、300~1000 g/molの数平均分子量(M_n)を有していてもよい。それに加えるか、またはその代わりとして、そのフィードストックが、500~1200 g/molの重量平均分子量(M_w)を有していてもよい。

【0028】

20

いくつかの態様においては、本明細書に記載の高粘度のベースストックを形成させるために好適な、グループIIのベースストック、拡張された粘度指数のグループIIのベースストック、および/またはその他の低粘度、低分子量のフィードストックはさらに、硫黄含量および/または芳香族化合物含量を基準にして、特徴付けることもまた可能である。たとえば、好適なフィードストックは、0.03重量%(300 wppm)以下、または200 wppm以下、または100 wppm以下の硫黄含量を有することができる。それに加えるか、またはその代わりとして、好適なフィードストックは、10重量%以下、または7重量%以下、または5重量%以下の芳香族化合物含量を有することができる。

【0029】

高粘度のベースストックを形成させるための反応

グループIIのベースストック(場合によっては、拡張された粘度指数のグループIIのベースストックまたはその他の低分子量のフィードも含む)の中に見出される成分の分子量を増大させるために使用することが可能な、各種の化学的な選択肢が存在する。好適な反応の例としては、以下の反応が挙げられるが、これらに限定される訳ではない：たとえばオレフィンのオリゴマー化、Friedel-Craft芳香族アルキル化、ペルオキシドによるラジカルカップリング、または硫黄を使用した触媒作用によるカップリング。一般的には、より高い温度の反応条件の方が、反応速度を高くすることができるが、その一方で、反応時間を長くすると、カップリングされた反応生成物の収率を改良することができる。

30

【0030】

図1に、ペルオキシド触媒を使用したラジカルカップリングによる、複数の化合物をカップリングさせるための一般的なスキームの例を示す。図1に示した反応は、一例として示したものであって、特定の反応部位や生成物を表そうとしたものではない。図1に見られるように、ペルオキシドの存在に化合物を暴露させると、その結果として、ラジカルが生成する。そのラジカル化合物は、反応性が高くなり、他の化合物と容易にカップリングすることが可能となる。ペルオキシドは、本明細書における触媒とみなされるかもしれないが、そのペルオキシドは、反応の際にペルオキシドから二つのアルコールに転換されることに注意されたい。

40

【0031】

潤滑油の沸点範囲の分子を用いたラジカルカップリング反応の、同様の模式的な例を図2に示す。図1に示した反応は、一例として示したものであって、特定の反応部位や生成物を表そうとしたものではない。図2の反応例にも見られるように、ペルオキシドを使用

50

したラジカルカップリングを使用して、二つの潤滑油の沸点範囲の分子を共にカップリングさせて、より大きな化合物を生成させることができる。潤滑油の沸点範囲のフィード原料、たとえばグループ I の潤滑油用ベースストックの一部を、より高い分子量の化合物に転換させることによって、高粘度の潤滑油用ベースストックを製造することが可能であるということが発見された。

【0032】

図2に示した反応スキームにおいては、ジアルキルペルオキシドがペルオキシド源として使用されている。各種の都合のよいジアルキルペルオキシドを使用することができる。場合によっては、そのペルオキシドの中のアルキル基がそれぞれ、少なくとも3個の炭素、または少なくとも4個の炭素、または少なくとも5個の炭素を含んでいてもよい。いくつかの態様においては、そのペルオキシドが、三級炭素のところでアルキル基の一方または両方と結合していてもよい。たとえば、そのアルキル基の一方または両方が、*tert*-ブチル（三級ブチル）基であってもよい。カップリング反応を容易とするために、フィードストックを、（フィードストックの重量に対して）5重量%～100重量%、または5重量%～70重量%、または5重量%～60重量%、または5重量%～50重量%、または5重量%～40重量%、または5重量%～30重量%、または5重量%～20重量%、または10重量%～80重量%、または10重量%～70重量%、または10重量%～60重量%、または10重量%～50重量%、または10重量%～40重量%、または10重量%～30重量%、または10重量%～20重量%、または15重量%～80重量%、または15重量%～70重量%、または15重量%～60重量%、または15重量%～50重量%、または15重量%～40重量%、または15重量%～30重量%、または20重量%～80重量%、または20重量%～70重量%、または20重量%～60重量%、または20重量%～50重量%、または20重量%～40重量%、または20重量%～30重量%、または25重量%～80重量%、または25重量%～70重量%、または25重量%～60重量%、または25重量%～50重量%、または25重量%～40重量%、または30重量%～80重量%、または30重量%～70重量%、または30重量%～60重量%、または30重量%～50重量%、または30重量%～40重量%のジアルキルペルオキシドと混合することが可能である。フィードストックは、ジアルキルペルオキシドに対して、都合の良い時間、たとえば約10分間～約10時間の間、暴露させることができる。フィードストックをジアルキルペルオキシドに暴露させる際の温度は、約50℃～約300℃、好ましくは約120℃～約260℃、場合によっては少なくとも約140℃および/または場合によっては約230℃以下とすることができる。上述の時間および温度の条件は、バッチ操作の場合のものであるが、当業者ならば、適切な流速／滞留時間／温度を選択することによって、連続流動式の反応スキームとして、この反応を適用することが容易に可能であるということに注目されたい。米国特許第4,913,794号明細書に記載されている反応器の構成および温度／空間速度は、高粘度、高品質のベースストックを生成させるために使用可能な、また別な条件例を提供している（この特許を、反応器の構成、温度、および空間速度に関連して、参考として引用し本明細書に組み入れたものとする）。

【0033】

図3～5は、他のタイプの反応スキームの例を模式的に示しているが、それに含まれている例は、硫酸を用いた芳香族のカップリング（図3）、シュウ酸、ホルムアルデヒド、または硫黄を用いた芳香族のカップリング（図4）、および担持された（貴）金属を用いたモレキュラーシーブ触媒の存在下での芳香族のアルキル化反応（図5）である。図3～5に示された反応はすべて、例として挙げたものであって、これらの反応メカニズムは、当業者には一般的に公知である。図3に示したような、硫酸を使用したカップリングは、一般的には、150℃～250℃の間の温度、および約100 psig（0.7 MPa g）～1000 psig（7 MPa g）の間の圧力で実施することができる。図4に示したような、硫黄またはカルボニル基を含む有機化合物を使用したカップリングは、一般的には、100℃～200℃の間の温度および/または一般的なFriedel-Craft

アルキル化反応に適した温度で実施することができる。その反応に触媒作用を与えるために、その反応環境の中に追加の酸を導入することもまた可能である。好適な酸としては、たとえば、従来からの F r i e d e l - C r a f t アルキル化反応に適した触媒が挙げられる。担持された金属を含むモレキュラーシーブの存在下における芳香族アルキル化反応もまた、従来から公知のプロセスである。図 5 には、P t / M C M - 2 2 触媒の存在下で実施した芳香族アルキル化反応の例を示しているが、各種の都合の良い従来からの芳香族アルキル化触媒を使用することもできる。

【0034】

図 1 ～ 5 に示した反応メカニズムにはすべて、高い温度と、ペルオキシド触媒、酸性触媒、および／または酸性の反応環境の存在とが含まれていることに注目されたい。図 1 ～ 5 に示したものと同様な条件下で起こすことが可能なさらなる反応は、オレフィンのオリゴマー化反応であって、そこでは、フィード原料の中の二つのオレフィン含有化合物がカップリングされて、単一の、より大きなオレフィン含有化合物が生成する。オレフィンのオリゴマー化反応の一例を、図 6 に示す。任意選択的に、低分子量フィードが、グループ I I のベースストックの生成に好適でない場合、および／または（拡張された）グループ I I のベースストックが、十分な量のオレフィン含有化合物を含んでいるような場合には、オレフィンのオリゴマー化反応を、高粘度のベースストックを形成させるための主たるカップリング反応メカニズムとして使用することも可能である。

【0035】

グループ I I のベースストックおよび／または低分子量フィードをカップリング反応に暴露させた後で生成する反応生成物は、望ましい性質を有する高粘度のベースストックに相当させることが可能であるか、あるいは場合によっては、さらなる水素化処理を使用して、その高粘度のベースストックの性質を改良することも可能である。一例として、そのカップリング反応がペルオキシド触媒をベースとするような態様においては、そのカップリング反応が、反応生成物の中に追加の酸素ヘテロ原子を導入する可能性がある。水素化処理の前には、酸素ヘテロ原子が存在しているために、高粘度のベースストックの反応生成物の性質が、あまり好ましくない状態になっている可能性がある。高粘度のベースストックを水素化処理することによって、酸素ヘテロ原子を除去することができ、それによって、性質が改良される。

【0036】

図 7 は、本明細書に記載の高粘度のベースストックを製造するのに適した反応系の一例を示している。図 7 において、グループ I I のベースストック（および／または、拡張された粘度指数のグループ I I のベースストックおよび／またはその他の低分子量フィード）の最初のフィード原料 7 0 5 を、カップリング反応ステージ 7 1 0、たとえばペルオキシド触媒の存在下にカップリングさせるための反応ステージの中に通す。そのカップリングステージからの流出物 7 1 5 を、分留器 7 2 0、たとえば減圧蒸留カラムの中に通す。分留器 7 2 0 は、そのカップリング流出物 7 1 5 を分離して、複数の製品、たとえば 1 種または複数のライトニュートラル製品 7 3 2、1 種または複数のヘビーニュートラル製品 7 3 4、およびブライトストック製品 7 3 6 とすることができる。図 7 に示すように場合によっては、ブライトストック製品 7 3 6 の一部を、さらなる処理をすることなく、使用することも可能である。ブライトストック製品の残りの部分 7 3 8 を、次いで、7 4 0 で触媒処理することができる。本明細書に記載の方法により形成されたブライトストック製品は、ブライトストック製品の硫黄含量、芳香族化合物含量、および V I を基準にすると、グループ I I のブライトストック製品に相当するとすることが可能であることに注目されたい。場合によっては、ライトニュートラル製品および／またはヘビーニュートラル製品もまた、さらなる処理無しで使用できるか、または少なくとも一部を、触媒的に処理することもできる。触媒処理 7 4 0 としては、水素化処理、触媒脱ろう処理、および／または水素化精製の一つまたは複数を行うことができる。触媒的に処理された流出物 7 4 5 は、次いで、7 5 0 で分離されて、少なくとも燃料沸点範囲の製品 7 5 2 と高粘度のベースストック製品 7 5 5 とが形成される。その燃料沸点範囲の製品は、約 7 5 0 ° F (3 9

10

20

30

40

50

9℃)以下、または約700°F(371℃)以下、または約650°F(343℃)以下の、T95沸点を有することができる。場合によっては、複数の燃料沸点範囲の製品752を形成させることも可能であるが、その追加の燃料沸点範囲の製品は、ナフサ沸点範囲の製品、灯油沸点範囲の製品、および／または追加のより低い沸点範囲のディーゼル製品に相当する。

【0037】

いくつかのフィード原料では、カップリングされた流出物を、触媒処理ステージ740に通さなくても、本明細書に記載の高粘度のベースストックを製造することが可能となることに注目されたい。たとえば、1500g/molより高い重量平均分子量および／または1200g/molより高い数平均分子量を有する高粘度のベースストックは、カップリング反応の後で追加の触媒処理をしなくても、好適な使用性能を有することができる。

10

【0038】

触媒処理条件

カップリング反応の後で、本明細書に記載の高粘度のベースストックは、場合によっては、しかし好ましくは、触媒的に処理して、そのベースストックの性質を改良することができる。その任意工程の触媒処理としては、水素化処理、触媒脱ろう処理、および／または水素化精製の一つまたは複数を行うことができる。2種以上のタイプの触媒処理が実施されるような態様においては、第一のタイプの触媒処理からの流出物を、場合によっては、第二のタイプの触媒処理の前に、分離させることができる。たとえば、水素化処理または水素化精製処理の後に、気液分離を実施して、生成している可能性のある、ライトエンド、H₂S、および／またはNH₃を除去することもできる。

20

【0039】

典型的には、水素化処理を使用して、フィード原料の硫黄、窒素、および芳香族の含量を低減させる。フラッシュ分離器からの原油の重質部分を水素化処理するために使用される触媒としては、従来からの水素化用触媒たとえば、少なくとも1種の第V I I I族非貴金属(IUPAC周期律表の第8~10列)、好ましくはFe、Co、および／またはNi、たとえばCoおよび／またはNi；ならびに少なくとも1種の第V I族金属(IUPAC周期律表の第6列)、好ましくはMoおよび／またはWを含むものが挙げられる。そのような水素化用触媒は、場合によっては、遷移金属のスルフィドを含み、それらは、耐火性のサポート(support)またはキャリア(carrier)たとえばアルミナおよび／またはシリカの上に、含浸されるか、または分散される。それらのサポートまたはキャリアそのものは、典型的には、顕著もしくは測定可能なほどの触媒活性は有していない。実質的にキャリアフリーまたはサポートフリーの触媒(一般的にバルク触媒と呼ばれている)は、一般的には、それらの担持された相当物よりも高い容積活性を有している。

30

【0040】

それらの触媒は、バルクの形態、または担持された形態のいずれであってもよい。アルミナおよび／またはシリカに加えて、その他の好適なサポート／キャリア物質としては、ゼオライト、チタニア、シリカーチタニア、およびチタニアーアルミナなどが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。好適なアルミナは、多孔質アルミナ、たとえばガンマまたはエータアルミナで、以下の物性を有するものである：平均細孔径が、50~200Å、または75~150Å；表面積が、100~300m²/g、または150~250m²/g；そして細孔容積が、0.25~1.0cm³/g、または0.35~0.8cm³/g。より一般的には、従来からの方法で、留出物(潤滑油用ベースオイルを含む)の沸点範囲のフィード原料を水素化処理するのに適した触媒のために各種都合の良い細孔径、形状、および／または細孔径分布を使用すればよい。一つまたは複数の反応容器において、2種以上のタイプの水素化用触媒を使用することができるということも、本発明の開示の範囲の内である。

40

【0041】

50

酸化物の形態にある少なくとも１種の第ⅤⅠⅠⅠ族の非貴金属を、典型的には、約２重量％～約４０重量％、好ましくは約４重量％～約１５重量％の範囲の量で存在させることができる。酸化物の形態にある少なくとも１種の第ⅤⅠ族金属を、好ましくは担持触媒として、典型的には、約２重量％～約７０重量％の範囲内、約６重量％～約４０重量％または約１０重量％～約３０重量％の範囲内の量で存在させることができる。これらの重量パーセントは、触媒の全重量を規準にしたものである。好適な金属触媒には、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、またはチタニアの上に、コバルト／モリブデン（１～１０％の酸化物としてのCo、１０～４０％の酸化物としてのMo）、ニッケル／モリブデン（１～１０％の酸化物としてのNi、１０～４０％の酸化物としてのCo）、またはニッケル／タングステン（１～１０％の酸化物としてのNi、１０～４０％の酸化物としてのW）が含まれる。

10

【００４２】

水素化処理は、水素の存在下に実施される。したがって、水素のストリームが、その中に水素化用触媒が配置されている、容器または反応ゾーンまたは水素化処理ゾーンの中に、フィードまたは注入される。水素（水素「処理ガス」の中に含まれる）が、反応ゾーンの中に供給される。処理ガス（本開示においてはこの様に呼ぶ）は、純粋な水素または水素含有ガスのいずれであってもよいが、後者は、目的としている反応をさせるのに十分な量で水素を含み、場合によっては１種または複数の他のガス（たとえば、窒素および軽質炭化水素たとえばメタン）を含むガスであって、反応物または生成物のいずれに対しても、妨害作用を及ぼしたり影響を与えたりすることがない、ガスのストリームである。不純物、たとえば H_2S および NH_3 は望ましいものではなく、典型的には、反応器に通すより前に処理ガスから除去される。反応ステージに導入される処理ガスのストリームは、好ましくは少なくとも約５０容積％、より好ましくは少なくとも約７５容積％の水素を含むであろう。

20

【００４３】

水素は、約１００SCF/B（フィード原料１バレルあたりの標準立方フィートの水素）（ $17 Nm^3/m^3$ ）～約１５００SCF/B（ $253 Nm^3/m^3$ ）の速度で供給することができる。約２００SCF/B（ $34 Nm^3/m^3$ ）～約１２００SCF/B（ $202 Nm^3/m^3$ ）の範囲で水素を供給するのが好ましい。水素は、水素化処理反応器および／または反応ゾーンに入るフィード原料に併行流的に供給するか、または別のガス導管を通して水素化処理ゾーンに別途に供給することができる。

30

【００４４】

水素化処理条件としては、以下の条件が挙げられる：温度が、 $200^\circ C \sim 450^\circ C$ 、または $315^\circ C \sim 425^\circ C$ ；圧力が、 $250 psig$ （ $1.8 MPa g$ ）～ $5000 psig$ （ $34.6 MPa g$ ）または $300 psig$ （ $2.1 MPa g$ ）～ $3000 psig$ （ $20.8 MPa g$ ）；時間基準の液空間速度（LHSV）が、 $0.1 hr^{-1} \sim 10 hr^{-1}$ ；および水素処理速度が、 $200 scf/B$ （ $35.6 m^3/m^3$ ）～ $10,000 scf/B$ （ $1781 m^3/m^3$ ）、または 500 （ $89 m^3/m^3$ ）～ $10,000 scf/B$ （ $1781 m^3/m^3$ ）。

【００４５】

それに加えるか、またはその代わりとして、高粘度のベースストック予定物を、触媒脱ろう条件下に暴露させることも可能である。触媒脱ろう法を使用して、高粘度のベースストックの冷時流動性を改良することが可能であり、そして潜在的には、いくらかの、ヘテロ原子を除去したり、芳香族を飽和させたりすることも可能である。適切な脱ろう触媒としては、モレキュラーシーブ、たとえば結晶性アルミノシリケート（ゼオライト）を挙げることができる。一つの実施態様においては、そのモレキュラーシーブが、ZSM-5、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、ゼオライトベータ、またはそれらの組合せ、たとえばZSM-23および／またはZSM-48、またはZSM-48および／またはゼオライトベータを含むか、それらから実質的になるか、またはそれらであってよい。場合によっては、しかし好ましくは、クラッキングによってではなく、異

40

50

性化による脱ろうが選択的に行われるモレキュラーシーブ、たとえばZSM-48、ゼオライトベータ、ZSM-23、またはそれらの組合せを使用するのがよい。それに加えるか、またはその代わりとして、そのモレキュラーシーブが、10員環の1-Dモレキュラーシーブを含むか、それから実質的になるか、またはそれであってよい。例としては、EU-1、ZSM-35（または、フェリエライト）、ZSM-11、ZSM-57、NU-87、SAPO-11、ZSM-48、ZSM-23、およびZSM-22が挙げられる。好ましい物質は、EU-2、EU-11、ZBM-30、ZSM-48、またはZSM-23である。ZSM-48が最も好ましい。シリカ対アルミナの比が約(20:1)から約(40:1)までで、ZSM-23構造を有するゼオライトは、時には、SSZ-32とも呼ばれるので、注意されたい。上記の物質と等構造であるその他のモレキュラーシーブとしては、テータ-1、NU-10、EU-13、KZ-1、およびNU-23が挙げられる。場合によっては、しかし好ましくは、その脱ろう触媒に、モレキュラーシーブのためのバインダー、たとえばアルミナ、チタニア、シリカ、シリカアルミナ、ジルコニア、またはそれらの組合せ、たとえばアルミナおよび／もしくはチタニア、またはシリカおよび／もしくはジルコニアおよび／もしくはチタニアが含まれているのがよい。

10

【0046】

本明細書の開示に従う処理において使用される脱ろう触媒が、シリカ対アルミナの低い比率を有する触媒であるのが好ましい。たとえば、ZSM-48の場合には、そのゼオライトの中のシリカ対アルミナの比率を、約(200:1)未満、たとえば約(110:1)未満、または約(100:1)未満、または約(90:1)未満、または約(75:1)未満とすることができる。各種の実施態様において、シリカ対アルミナの比率を、(50:1)から(200:1)まで、たとえば(60:1)から(160:1)まで、または(70:1)から(100:1)までとすることができる。

20

【0047】

各種の実施態様において、本明細書の開示に従う触媒には、金属の水素添加成分が含まれる。その金属の水素添加成分は、典型的には、第V I 族および／または第V I I I 族の金属である。その金属の水素添加成分が、第V I I I 族の貴金属であるのが好ましい。その金属の水素添加成分が、Pt、Pd、またはそれらの混合物であるのが好ましい。それらに代わる好ましい実施態様においては、その金属の水素添加成分を、非貴金属の第V I I I 族金属と第V I 族金属との組合せとすることができる。好適な組合せとしては、Ni、Co、またはFeとMoまたはWとの組合せ、好ましくはNiとMoまたはWとの組合せが挙げられる。

30

【0048】

その金属の水素添加成分を、各種都合の良い方法で、触媒に添加すればよい。金属の水素添加成分を添加するための一つの方法が、初期湿潤法である。たとえば、ゼオライトとバインダーとを組み合わせた後で、その組み合わせたゼオライトとバインダーを、押出成形して触媒粒子とする。次いで、これらの触媒粒子を、好適な金属前駆体を含む溶液に暴露させる。別な方法として、イオン交換法によって金属を触媒に添加することも可能であるが、その場合には、押出成形をする前に、金属前駆体をゼオライトの混合物（またはゼオライトおよびバインダー）に添加する。

40

【0049】

触媒の中の金属の量は、触媒を基準にして少なくとも0.1重量%、または触媒を基準にして、少なくとも0.15重量%、または少なくとも0.2重量%、または少なくとも0.25重量%、または少なくとも0.3重量%、または少なくとも0.5重量%とすることができる。触媒の中の金属の量は、触媒を基準にして20重量%以下、または10重量%以下、または5重量%以下、または2.5重量%以下、または1重量%以下とすることができる。その金属が、Pt、Pd、他の第V I I I 族貴金属、またはそれらの組合せであるような実施態様では、金属の量を、0.1~5重量%、好ましくは0.1~2重量%、または0.25~1.8重量%、または0.4~1.5重量%とすることができる。その金属が、非貴金属の第V I I I 族金属と第V I 族金属との組合せであるような実施態

50

様では、金属を組み合わせた量を、0.5重量%～20重量%、または1重量%～15重量%、または2.5重量%～10重量%とすることができる。

【0050】

脱ろう触媒にはさらに、バインダーを含んでいてもよい。いくつかの実施態様においては、その脱ろう触媒を、低表面積のバインダーを使用して配合することもできるが、ここで低表面積バインダーとは、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、または $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、または $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の表面積を有するバインダーを表している。バインダーを使用して配合された触媒の中のゼオライトの量は、バインダーとゼオライトとを合計した重量に対して、約30重量%のゼオライト～90重量%のゼオライトとすることができる。ゼオライトの量は、バインダーとゼオライトを合計した重量の、好ましくは少なくとも約50重量%、たとえば少なくとも約60重量%、または約65重量%～約80重量%である。

10

【0051】

ゼオライトはバインダーと、各種都合の良い方法で組み合わせることができる。たとえば、結合触媒は、ゼオライトとバインダー共に粉体から出発して、水を添加することによってそれらの粉体を組み合わせてペースト化して混合物を形成させ、次いでその混合物を押出成形して、所望のサイズの結合触媒とすることにより、製造することができる。押出成形助剤をさらに使用して、ゼオライトとバインダーとの混合物の押出成形の流動性を改良することもできる。触媒の中の骨格であるアルミナの量は、0.1～3.33重量%、または0.1～2.7重量%、または0.2～2重量%、または0.3～1重量%の範囲とするのがよい。

20

【0052】

サワー環境の中の触媒脱ろう処理域における工程条件は、次の通りである：温度が、 $200\sim450^\circ\text{C}$ 、好ましくは $270\sim400^\circ\text{C}$ ；水素分圧が、 $1.8\text{ MPa g}\sim34.6\text{ MPa g}$ ($250\text{ psig}\sim5000\text{ psig}$)、好ましくは $4.8\text{ MPa g}\sim20.8\text{ MPa g}$ ；および水素循環速度が、 $35.6\text{ m}^3/\text{m}^3$ (200 SCF/B)～ $1781\text{ m}^3/\text{m}^3$ ($10,000\text{ scf/B}$)、好ましくは $178\text{ m}^3/\text{m}^3$ (1000 SCF/B)～ $890.6\text{ m}^3/\text{m}^3$ (5000 SCF/B)。さらに他の実施態様においては、以下の条件とすることができる：温度が、約 600°F (343°C)～約 815°F (435°C)の範囲；水素分圧が、約 $500\text{ psig}\sim3000\text{ psig}$ ($3.5\text{ MPa g}\sim20.9\text{ MPa g}$)；および水素処理ガス速度が、約 $213\text{ m}^3/\text{m}^3\sim1068\text{ m}^3/\text{m}^3$ ($1200\text{ SCF/B}\sim6000\text{ SCF/B}$)。たとえば、サワー条件下で脱ろうステージを運転するのならば、これら後者の条件が適切となるであろう。LHSVは、約 $0.2\text{ h}^{-1}\sim10\text{ h}^{-1}$ 、たとえば約 $0.5\text{ h}^{-1}\sim5\text{ h}^{-1}$ および／または約 $1\text{ h}^{-1}\sim4\text{ h}^{-1}$ とすることができる。

30

【0053】

それに加えるか、またはその代わりとして、高粘度のベースストック予定物を、水素化精製条件または芳香族飽和条件下に暴露させることも可能である。水素化精製および／または芳香族飽和触媒としては、第V I 族金属、第V I I I 族金属、およびそれらの混合物を含む触媒を挙げることができる。一つの実施態様においては、好ましい金属として、強い水素添加機能を有する少なくとも1種の金属スルフィドが挙げられる。また別の実施態様においては、その水素化精製触媒には、第V I I I 族貴金属、たとえばPt、Pd、またはそれらの組合せを含むことも可能である。それらの金属の混合物は、金属触媒として存在させてもよいが、その場合、金属の量は、触媒を基準にして、約30重量%以上である。好適な金属酸化物担体としては、低酸性の酸化物たとえばシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、またはチタニア、好ましくはアルミナが挙げられる。芳香族飽和のために好適な水素化精製触媒には、多孔質担体の上で比較的強い水素添加機能を有する少なくとも1種の金属が含まれるであろう。典型的な担体物質としては、非晶質または結晶質の酸化物物質たとえば、アルミナ、シリカ、およびシリカーアルミナが挙げられる。それらの担体物質は、たとえばハロゲン化、特にフッ素化によって変性されていてもよい。触媒の金属含量は多くの場合、多くても、非貴金属の場合で、約20重量パーセントである。一つ

40

50

の実施態様においては、好ましい水素化精製触媒には、M 4 1 S タイプまたはそのファミリーの触媒に属する、結晶性物質が含まれていてもよい。M 4 1 S ファミリーの触媒は、高いシリカ含量を有するメソ細孔性の物質である。例を挙げれば、M C M - 4 1、M C M - 4 8、および M C M - 5 0 などがある。このタイプで好ましいものは、M C M - 4 1 である。芳香族飽和と水素化精製とで別の触媒を使用するのなら、芳香族飽和触媒は、芳香族飽和に対する活性および／または選択性に基づいて選択することができるし、その一方で、水素化精製触媒は、製品規格、たとえば製品の色相および多核芳香族の低減を改良するための活性に基づいて選択することができる。

【0054】

水素化精製の条件としては、以下のものが挙げられる：温度が、約 1 2 5 °C ~ 約 4 2 5 °C、好ましくは約 1 8 0 °C ~ 約 2 8 0 °C；水素分圧が、約 5 0 0 p s i g (3 . 4 M P a) ~ 約 3 0 0 0 p s i g (2 0 . 7 M P a)、好ましくは約 1 5 0 0 p s i g (1 0 . 3 M P a) ~ 約 2 5 0 0 p s i g (1 7 . 2 M P a)；および液の時間当たりの空間速度が、約 0 . 1 h r ⁻¹ ~ 約 5 h r ⁻¹ L H S V、好ましくは約 0 . 5 h r ⁻¹ ~ 約 1 . 5 h r ⁻¹。それに加えて、3 5 . 6 m ³ / m ³ ~ 1 7 8 1 m ³ / m ³ (2 0 0 S C F / B ~ 1 0 , 0 0 0 S C F / B) の水素処理ガス速度を使用することができる。

【0055】

高粘度ベースストックの性質

フィードストックをカップリング反応条件に暴露させた後、そして各種の任意の触媒処理をした後で、得られた流出物を分留して、少なくとも高粘度のベースストック製品を形成させることができる。その高粘度のベースストック製品は、各種の方法で特性分析をして、その組成物の新規な性能を立証することができる。

【0056】

本明細書に記載されている実施例においては、カップリング反応からの流出物の分留は、カップリング反応からの反応生成物から親のフィード原料物質（より低い分子量）を分離するための分留に相当する。これは、短経路の単一ステージ減圧蒸留を使用するか、または各種その他の都合の良いタイプの、温度をベースとする分離器／分留器によって実施することができる。また別の分留の選択肢として、そのカップリングされた反応生成物をさらに分留して複数のベースストックを作り出す、たとえばそのカップリングされた反応生成物から、ヘビーニュートラルとブライトストック範囲の物質との両方を製造することができる。さらにまた別な選択肢としては、分留を実施して、そのカップリング反応生成物の内の最も軽質（すなわち、最も低分子量）の部分が、最初のフィード原料と共に分離されるようにすることも可能であろう。カップリングされた反応生成物から、このタイプの、より狭い留分をカットすることによって、そのカップリングされた反応生成物から、より高い粘度のベースストックを得ることが可能であるが、ただし収率低下という犠牲が発生する。

【0057】

高粘度のベースストックを特性分析するための一つの直接的な方法は、ゲル浸透クロマトグラフィー（G P C）を使用して、その高粘度のベースストックの分子量分布の特性分析をすることである。G P C は、高分子量のポリマーの特性分析に最も一般的に使用される技術である。しかしながら、本明細書に記載の高粘度のベースストックが、従来からのグループ I I のベースストック（または従来のグループ I のブライトストック）に比較して分子量分布がより広いために、その差を明確にするには、G P C が便利となり得る。

【0058】

G P C（またはその他の各種の好都合な質量特性分析方法）によって求めることが可能な三つの特性は、多分散性、M_w、および M_n であり、これらは先に定義されている。

【0059】

伝統的な平均重量に関しては、高粘度フィードストックは、6 0 0 g / m o l ~ 4 0 0 0 g / m o l の数平均分子量（M_n）を有することができる。たとえば、数平均分子量を以下のようにすることができる：6 0 0 g / m o l ~ 4 0 0 0 g / m o l、または 6 0 0

g/mol～3500 g/mol、または600 g/mol～3000 g/mol、または700 g/mol～4000 g/mol、または700 g/mol～3500 g/mol、または700 g/mol～3000 g/mol、または800 g/mol～4000 g/mol、または800 g/mol～3500 g/mol、または800 g/mol～3000 g/mol、または1000 g/mol～4000 g/mol、または1000 g/mol～3500 g/mol、または1000 g/mol～3000 g/mol、または1100 g/mol～4000 g/mol、または1100 g/mol～3500 g/mol、または1100 g/mol～3000 g/mol、または1200 g/mol～4000 g/mol、または1200 g/mol～3500 g/mol、または1200 g/mol～3000 g/mol。

10

【0060】

それに加えるか、またはその代わりとして、高粘度のフィードストックは、1000 g/mol～12000 g/molの重量平均分子量(Mw)を有することができる。たとえば、重量平均分子量を以下のようにすることができる：1000 g/mol～12000 g/mol、または1000 g/mol～10000 g/mol、または1000 g/mol～8000 g/mol、または1000 g/mol～7000 g/mol、または1200 g/mol～12000 g/mol、または1200 g/mol～10000 g/mol、または1200 g/mol～8000 g/mol、または1200 g/mol～7000 g/mol、または1400 g/mol～12000 g/mol、または1400 g/mol～10000 g/mol、または1400 g/mol～8000 g/mol、または1400 g/mol～7000 g/mol、または1600 g/mol～12000 g/mol、または1600 g/mol～10000 g/mol、または1600 g/mol～8000 g/mol、または1600 g/mol～7000 g/mol。

20

【0061】

それに加えるか、またはその代わりとして、高粘度のベースストックは、従来からの溶剤処理法および／または触媒処理法によって形成されたベースストックに比較して、思いがけないことには、高い多分散度を有することができる。多分散度は、Mw/Mnとして表すことができる。各種の態様において、そのフィードストックは、以下のような多分散度を有することができる。少なくとも1.15、もしくは少なくとも1.20、もしくは少なくとも1.25、もしくは少なくとも1.30、もしくは少なくとも1.35、もしくは少なくとも1.40、もしくは少なくとも1.45、もしくは少なくとも1.50、もしくは少なくとも1.55、もしくは少なくとも1.60、もしくは少なくとも1.70、および／または6.0以下、もしくは5.0以下、もしくは4.0以下。

30

【0062】

上述の分子量的な性質に加えて、GPCを使用してさらに、サンプルの中の各種の成分の溶出時間に基づいて、高粘度のベースストックを、従来からのグループI、グループII、および／またはグループIIIのベースストックから、定量的に区別することが可能である。GPCにおける溶出時間は、分子量に対して反比例するので、短い時間で出現するピークは、サンプルの中に、より重質の化合物が存在していることを実証している。鉱物質石油のフィード原料から形成された従来からのベースストックでは、23分（これは、数平均分子量(M_n)約3000 g/molに相当する）より前には、従来からのベースストックの0.5重量%未満しか溶出しない。このことは、鉱物質石油サンプルの性質を反映しており、それは、典型的には、3000 g/molよりも大きな分子量を有する物質を、ほとんどまたは全く含んでいない。同様にして、従来からのグループIIのベースストックでは、その組成物の0.5重量%未満しか、24分より前（約1800 g/molに相当）に溶出しないであろう。それとは対照的に、本明細書に記載の高粘度のグループIIのベースストックには、1800 g/molより高い、または3000 g/molより高い分子量(M_n)を有する物質をかなりの量で含むことが可能であって、たとえば高粘度のベースストックが、1800 g/molより高い分子量を有する化合物を、少なくとも約5重量%、もしくは少なくとも約10重量%、もしくは少なくとも約20重量

40

50

%、もしくは少なくとも約30重量%含むか、または3000 g/molより高い分子量を有する化合物を、少なくとも約5重量、もしくは少なくとも約10重量%、もしくは少なくとも約20重量%、もしくは少なくとも約30重量%含む。

【0063】

組成的な差についての知見を得ることが可能な、また別な特性分析方法が、定量的¹³C-NMRである。¹³C-NMRを使用すると、29~31 ppmのところの特性ピークに基づいて、サンプルの中に存在しているイプシロン炭素の数を求めることができる。「イプシロン炭素」とは、炭化水素の中で、分岐（および／または官能基）から少なくとも炭素5個分だけ離れたところにある炭素を指している。したがって、イプシロン炭素の量は、組成物の中のどの程度が、ろう状の化合物に相当しているかの指標である。従来からの方法によって製造されたグループIのブライトストックでは、イプシロン炭素の量は、少なくとも約25重量%~27重量%となり得る。このことは、典型的なグループIのブライトストックには、ろう状の化合物が高い割合で含まれているということを反映している。それとは対照的に、本明細書に記載の高粘度のグループIIのベースストックは、24.0重量%以下、23.5重量%以下、または23.0重量%以下、または22.5重量%以下、または22.0重量%以下、または21.5重量%以下のイプシロン炭素含量しか有していない。本明細書に記載の、高粘度（100℃で>20 cSt）のグループIIのベースストックにおけるそのようなイプシロン炭素含量は、従来からのヘビーニュートラル（100℃以下で12 cSt）のグループIIのベースストックにおけるイプシロン炭素の量と同等とすることができる。粘度との関連で、イプシロン炭素の量が少ないということは、カップリング反応を使用することによって、高粘度のベースストックのための、より大きな化合物が生成するということからは、予想もされないことである。いかなる特定の理論にも拘束されないとすると、思いがけないことには、高粘度のベースストックのイプシロン炭素含量が低いことが、思いがけないことには、有利な低温特性、たとえば流動点、曇り点、および低温粘度などに貢献している可能性があると考えられる。

【0064】

思いがけない有利な低温特性の一例は、高粘度のベースストックにおける結晶化温度である。従来からのグループIのブライトストックは、0℃~-10℃の間の結晶化温度しか有することかできなかったが、このことは、ある種の環境における使用に困難をもたらす可能性がある。それとは対照的に、本明細書に記載の高粘度のグループIIのベースストックは、-25℃以下、または-30℃以下、または-35℃以下、または-40℃以下、または-50℃以下、または-60℃以下の結晶化温度を有することができる。

【0065】

それに加えるか、またはその代わりとして、本明細書に記載の高粘度のベースストックは、従来からの高粘度のベースストックよりも有利なガラス転移温度を有することができる。本明細書に記載の高粘度のグループIIのベースストックは、-50℃以下、または-60℃以下、または-70℃以下のガラス転移温度を有することができる。

【0066】

本明細書に記載の高粘度のベースストックの組成物は、従来からのグループIIのベースストックおよび／または従来からのグループIのブライトストックとは明らかに異なっているものの、その高粘度のベースストックのいくつかの性質は、従来からのグループIIのベースストックと同様（similar）および／または同等（comparable）に留まることが可能である。高粘度のベースストックの15.6℃での密度を、たとえば0.85 g/cm³~0.91 g/cm³とすることができるが、これは、従来からのグループIIのヘビーニュートラルベースストックでの密度と同様である。たとえば、その密度は、以下のようにすることができる：0.85 g/cm³~0.91 g/cm³、または0.85 g/cm³~0.90 g/cm³、または0.85 g/cm³~0.89 g/cm³、または0.86 g/cm³~0.91 g/cm³、または0.86 g/cm³~0.90 g/cm³、または0.86 g/cm³~0.89 g/cm³、または0.87 g/cm³~0.91 g/cm³、または0.87 g/cm³~0.90 g/cm

3。

【0067】

従来からのベースストックと比較して、本明細書に記載の高粘度のベースストックを特性解析するためのまた別な選択肢は、粘度および／または粘度指数に基づくものである。粘度に関しては、比較するのに都合の良い値は、40℃または100℃での動粘度である。従来からのグループIIのヘビーニュートラルのベースストックでは、40℃での動粘度は、典型的には、50cSt～100cStである。従来からのグループIのブライトストックでは、460cStの40℃での動粘度が、各種の規格に適合させるのには望ましい。それとは対照的に、本明細書に記載の高粘度のベースストックは、以下のような40℃での動粘度を有することができる：少なくとも150cSt、または少なくとも200cSt、または少なくとも250cSt、または少なくとも300cSt、または少なくとも350cSt、または少なくとも400cSt、たとえば最高約30000cStまで、またはそれ以上。それに加えるか、またはその代わりとして、本明細書に記載の高粘度のベースストックは、以下のような100℃での動粘度を有することができる：少なくとも14cSt、または少なくとも16cSt、または少なくとも18cSt、または少なくとも20cSt、または少なくとも24cSt、または少なくとも28cSt、または少なくとも30cSt、または少なくとも35cSt、または少なくとも40cSt、または少なくとも50cSt、たとえば最高1000cStまで、またはそれ以上。このことは、典型的には、12cSt以下の100℃での粘度しか有することができない、従来からのグループIIのヘビーニュートラルのベースストックとは対照的である。したがって、動粘度に基づけば、本明細書に記載の高粘度のグループIIのベースストックは、グループIのブライトストックと同等の粘度を有することが可能でありながらも、グループIIのヘビーニュートラルのベースストックに同等のその他の性質（たとえば、密度）を有している。

【0068】

高粘度のベースストックの粘度指数もまた、その高粘度のベースストックをグループIIのベースストックとして使用するのに適したものとすることができる。各種の態様において、高粘度のベースストックの粘度指数を、約80～120、または90～120、または100～120、または105～120とすることができる。それに加えるか、またはその代わりとして、本明細書に記載の高粘度のベースストックを、飽和物含量に基づいて、たとえば少なくとも90重量%、または少なくとも95重量%の飽和物含量を有するベースストックとして特徴付けることも可能である。

【0069】

それに加えるか、またはその代わりとして、高粘度のベースストックはさらに、望ましい流動点を有することもできる。各種の態様において、高粘度のベースストックの流動点を次のようにすることができる：0℃以下、または-10℃以下、または-20℃以下、または-30℃以下、または-40℃以下、および／または、各種都合の良い低い流動点の値まで、たとえば-60℃、またはさらに低温。

【0070】

芳香族化合物に関しては、高粘度のベースストックの中の全芳香族化合物を次のようにすることができる：約10重量%以下、または約7重量%以下、または約5重量%以下、または約3重量%以下、または約1重量%以下、または約0.5重量%以下。

【0071】

ベースストックのさらに別の特性としては、ベースストックのアニリン点および／またはアニリン点指数が挙げられる。アニリン点は、極性の化合物と溶媒和する能力と相関がある性質である。アニリン点指数は、ベースストックのアニリン点を、そのベースストックで予想されるアニリン点に対して関連づける指数値である。多くの典型的なベースストックにおいては、予想されるアニリン点は、 $\text{アニリン点} = 10.79 \times [\ln(\text{粘度}@100^\circ\text{C})] + 94.688$ の式に基づいて計算することができる。ベースストックについてのアニリン点指数は、実測されたアニリン点を、前の式で予測された値で割り算するこ

とによって計算することができる。本明細書に記載のベースストックは、少なくとも1.05のアニン点指数の値を有することができる。

【0072】

高粘度ベースストックの特性分析の実施例

下記の実施例1～6は、低粘度フィード原料に対してカップリング反応を使用することにより調製した高粘度のベースストックに関連するものである。実施例1、2、3、および5のために使用したフィード原料は、EHC-20であったが、このものは、100℃で約2.5cStの粘度を有する、市販の低分子量の水素化処理した炭化水素フィード原料である。実施例4は、フィード原料としてEHC-45を使用して形成させたが、このものは、ExxonMobil Corporationから入手可能な低粘度（約4.5cSt）のグループIIのベースストックである。実施例6は、市販の、約2.7cStの粘度を有するFischer-Tropsch液体を使用して形成させた。

10

【0073】

以下の実施例1～6においては、最初のフィード原料を、蒸留コンデンサーを取り付けたガラス製の丸底フラスコの中に入れた。実施例1～6についての反応条件に関するさらなる詳細および生成物は、図9に示している。フィード原料は最初に、窒素を用いてパージし、次いで加熱して150℃とした。ラジカル開始剤のジ-tert-ブチルペルオキシド（DTBP、フィード原料中のベースストックの重量に対して、10～100重量%）を、シリンジポンプを使用し、1～4時間かけて、徐々に添加した。DTBPの分解生成物である、tert-ブタノール（主）およびアセトン（副）は、その反応混合物から蒸留により連続的に除去した。DTBPの添加が完了した後、さらに1～2時間、その反応混合物を150℃に維持し、次いで温度を185℃に上げて、さらに1～2時間維持した。減圧蒸留（＜0.1mmHg、すなわち＜0.013kPa、200℃）により、その反応混合物から、過剰および未反応のフィード原料を最初に除去した。実施例2～4では、その残存物質を次いで、Pd/C触媒上、150℃～200℃、500～1000psigの水素圧で、水素化生成処理を行って、最終生成物を得た。

20

【0074】

グループIIのベースストックに相当するフィード原料、および／またはその他の低分子量フィード原料に対してカップリング反応を実施すると、従来からの溶剤処理法および／または触媒水素化処理法によって製造された潤滑油用ベースストックよりも高い分子量の成分を含む製品を製造することができる。その、より高い分子量の製品はさらに、従来からの潤滑油用ベースオイル製品では観察されなかった、いくつかの性質も有している。いかなる特定の理論にも拘束されないとすると、その高粘度のベースストックの特異な組成的な性質は、高分子量を有するその高粘度のベースストックの性能に関連しており、しかも、分子量がもっと低い化合物に通常伴っている他のベースストックの性質は維持しているのだと考えられる。

30

【0075】

表1に、いくつかのベースストックについて、各種の分子量に関連する性質を示す。その第1行は、EHC 110（ExxonMobil Corporationから入手可能）についての性質を示しているが、このものは、従来からのグループIIのヘビーニュートラルのベースストックである。その第2行は、Core 600（ExxonMobil Corporationから入手可能）についての性質を示しているが、このものは、従来からのグループIのヘビーニュートラルのベースストックである。第3～8行は、実施例1～6に相当する。第9行は、Core 2500（ExxonMobil Corporationから入手可能）についての性質を示しているが、このものは、従来からのグループIのブライトストックである。最終行は、SpectraSyn（商標）40についての性質を示しているが、このものは、C8～C12アルファオレフィンをオリゴマー化させることによって形成されるポリアルファオレフィンのベースストックであって、ExxonMobil Corporationから入手可能である。

40

【0076】

50

【表 1】

表 1-分子量的性質

内容	Mw	Mn	PD = Mw/Mn	24 分より前の 溶出分 Wt% (> 1800 Mn)
EHC 110, グループ II のヘビーニュートラル	708	501	1.41	<0.2
Core 600, グループ I のヘビーニュートラル	720	573	1.26	<0.2
実施例 1	1315	1146	1.15	16
実施例 2	1690	1287	1.31	36
実施例 3	1749	1231	1.42	38
実施例 4	2309	1426	1.62	51
実施例 5	2527	1699	1.49	57
実施例 6	1941	1541	1.26	45
Core 2500, グループ I のブライトストック	1163	966	1.20	9
SpectraSyn 40, 40 cSt PAO	2768	2188	1.27	78

【0077】

それぞれの組成物について、表 1 では、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定した、重量平均分子量、数平均分子量、多分散度、ならびに、さらなる特性を示している。M_w、M_n、および多分散度についての定義は、先に挙げた。サンプルの分子量は、周囲条件下で、Agilent Technologies 製の 300 mm×7.5 mm、5 μm の Plegel Mixed-D カラムを 3 本備えた、Waters Alliance 2690 HPLC 装置を使用した、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって分析した。最初にテトラヒドロフラン（THF）を用いてサンプルを希釈して、約 0.6 w/v % の溶液とした。次いで、100 μL のサンプル溶液をカラムに注入し、Sigma-Aldrich から購入した、安定剤無添加のテトラヒドロフラン（THF）を、1 mL/分の流速で使用して、溶出させた。Waters 2410 屈折率検出器と、Waters 486 可変 UV 検出器（254 nm の波長）の 2 種の検出器を使用した。

【0078】

表 1 に見られるように、実施例 1～6 の高粘度のベースストックは、従来からのグループ I またはグループ II のベースストックの分子量よりは高い分子量（M_w または M_n）を有している。

【0079】

表 1 はさらに、サンプルの多分散度も示している。表 1 に見られるように、実施例 2～5 は、1.3 よりも大きい多分散度を有しているが、このことは、サンプルの中の分子量の変動量が異常に大きいことを示している。それとは対照的に、従来法で形成されたグループ I のヘビーニュートラル、グループ I のブライトストック、およびポリアルファオレフィンのベースストックは、1.3 未満の多分散度の値を有している。表 1 の第 1 行にあるグループ II のヘビーニュートラルが、1.3 よりも高い多分散度の値を有しているにも関わらず、その数平均分子量が 600 g/mol 未満であり、このことは、本明細書に記載の高粘度のベースストックよりもはるかに低い分子量組成であることを示唆していることに注目されたい。

【0080】

表 1 の最終列に、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）特性分析の際に、それぞれの

サンプルで、24分よりも前に溶出した（1800 g/molに相当する）重量パーセントを示している。先に記したように、GPCにおける溶出時間は、分子量に対して反比例するので、そのため、24分（または23分より前にさえ）より前にピークが存在しているということは、サンプルの中に、より重質の化合物が存在していることを実証している。従来からの鉱物質石油源からのものには、典型的には、この分子量の化合物に限られた数のみ含まれるという事実から、GPCにより24分より前にピークが存在しているということを、一つの特性として選択した。このことは、表1における従来からのヘビーニュートラルのベースストックに示されているが、この場合、24分より前に溶出する重量パーセントが0.2重量%未満である。グループIのブライトストックは、24分よりも前に溶出する物質を、ほんのわずかしき含んでいないが、図8に見られるように、グループIのブライトストックの中で、23分より前に溶出する化合物は、ほとんど皆無である。このことは、従来からのグループIまたはグループIIのベースストックと、本明細書に記載の高粘度のベースストックとの間の違いを明らかに示しているが、その理由は、従来からのベースストックの中には全然存在していない化合物が、その高粘度のベースストックの中には存在しているからである。それぞれのサンプルのGPCの特性分析に関するさらに詳しいことは、図8に示されていて、そこには、全域の特性分析結果が示されている。

10

【0081】

表1および図8に見られるように、グループIIのベースストックフィード原料および/または低粘度で、低分子量のフィード原料を使用してカップリング反応を実施すると、特異な分子量プロファイルを有する組成物を生成させることができる。これらの高粘度の組成物の新規性が、それらの組成物の性質に基づけば、さらに一層理解できる。図9に、実施例1～6からの高粘度のベースストックについての各種の物理的および化学的性質を、従来からのEHC 110のヘビーニュートラルのベースストックおよびCORE 2500のグループIのブライトストックと比較して、示している。

20

【0082】

図9において、最初の二つの性質は、40℃および100℃での動粘度に相当する。従来からのグループIおよびグループIIのベースストックの粘度の値は、予想される値を代表している。実施例1～6は、少なくとも20 cStの粘度を有しており、この値は、従来からのグループIIのヘビーニュートラルのベースストックよりも実質的に高いが、それでもなお、グループIIのベースストックの冷時流動性タイプの好ましい性質を有している。図9における実施例1～6についての粘度指数もまた、グループIIのベースストックについての予想通り、80～120の間である。

30

【0083】

図9における、その次の性質は密度である。従来から、オリゴマー化されたベースストックの密度は、そのオリゴマーを形成させるために使用された個々の化合物の密度よりは、高くなることが予想されていた。従来から、粘度の増加が、密度の増加と相関があるであろうこともまた予想されていた。しかしながら、実施例1～6において、ベースストックの中に高分子量の化合物を生成させても、実質的な密度の増加は起きなかった。その代わりに、実施例1～6における高粘度のベースストックの密度は、従来からのグループIIのベースストックと同等であり、そしてグループIのブライトストックの密度よりは低い。ベースストックでは、密度が低い方が望ましいが、その理由は、密度が低いことは、通常、エネルギー効率の改良と相関しているからである。したがって、本明細書に記載の高粘度のベースストックは、高品質でエネルギー効率の高いベースストックの恩恵を受ける用途での、望ましい代替物を与える。

40

【0084】

従来からのベースストックと比較して、本明細書に記載の高粘度のベースストックの密度が、予想外の特性を有していることを、図10においてさらに説明する。図10に、各種のベースストックについての、100℃での動粘度対15.6℃での密度の対数プロットを示している。図10の中の四角印は、本明細書に記載のカップリング反応を用いて合

50

成した高粘度のベースストックである、実施例 1～6 に対応している。丸印は、EHC シリーズ (ExxonMobil から入手可能) からの各種の市販のグループ II のベースストックに対応している。三角印は、CORE シリーズ (ExxonMobil から入手可能) からの各種の市販のグループ I のベースストックに対応している。それぞれのトレンドラインは、市販のグループ I およびグループ II のベースストックからのデータポイントに合わせたものである。図 10 に見られるように、本明細書に記載の高粘度のベースストック (たとえば実施例 1～6) は、従来からのグループ I またはグループ II のベースストックについてのトレンドラインから予想されるよりは、実質的に低い密度を有している。

【0085】

実施例 1～6 の硫黄含量は、典型的なグループ II のベースストックで予想される硫黄含量と同様である。これは、典型的なグループ I のブライトストックとは対照的であって、それらは多くの場合、かなりの硫黄含量を有している。

【0086】

本明細書に記載の高粘度のベースストックは、思いがけないことには、そのベースストックの粘度からすると、高いアニリン点を有することができる。図 9 に見られるように、実施例 1～6 はそれぞれ、少なくとも 130℃ のアニリン点 (ASTM D611 に従って測定) を有している。これは、それぞれ 120℃ 近くのアニリン点を有する、図 9 に示した従来からのベースストックのアニリン点とは対照的である。

【0087】

そのアニリン点が予想外の性質であることは、図 11 にも見ることができる。図 11 に、各種のベースストックについての、100℃ での動粘度対アニリン点の対数プロットを示している。図 11 の中の四角印は、本明細書に記載のカップリング反応を用いて合成した高粘度のベースストックの、実施例 1～6 に対応している。丸印は、EHC シリーズ (ExxonMobil から入手可能) からの各種の市販のグループ II のベースストックに対応している。この直線は、グループ II のベースストックについての予想されるアニリン点の値を示しており、アニリン点指数を計算するのに使用することができる。図 11 に見られるように、実施例 1～6 はすべて、1 よりも大きいアニリン点指数を有しており、このことは、同様の 100℃ での粘度を有するグループ II のベースストックで期待されるよりも高いアニリン点であることを示している。

【0088】

図 9 における、その次の二つの性質は、示差走査熱分析法を使用して求めた、ガラス転移温度および結晶化温度である。本明細書に記載の高粘度のベースストックのガラス転移温度は、従来からのグループ I のブライトストックのガラス転移温度とは同等ないしは、それより良好である。しかし、高粘度のベースストックでの結晶化温度は、思いがけないことには、従来からのグループ I のブライトストックよりも勝っている。図 9 に見られるように、従来からのグループ I のブライトストックは、0℃～10℃ の間の結晶化温度を有している。それとは対照的に、実施例 2～4 の高粘度のベースストックは、-65℃ 以下の結晶化温度を有している。このことは、冷時流動性における実質的な改良であって、(ブライトストックに近い粘度を有する) 高粘度のベースストックが、たとえば流動点および/または曇り点の性質で、グループ II のベースストックと同等またはさらに優れた値を有することができることを示唆している。

【0089】

図 9 における最後の二つの性質は、 ^{13}C -NMR によって求めた性質である。一つの性質は、サンプル中のイプシロン炭素のパーセントであって、これは、29～31 ppm の特性ピークに相当する。「イプシロン炭素」とは、炭化水素または炭化水素様の化合物において、分岐 (および/または官能基) から、炭素 5 個分離して存在している炭素である。そのようなイプシロン炭素は、サンプルの中に、ろう質の長鎖が存在していることを示唆している。ろう質の長鎖は、従来からの潤滑油用ベースストックの中に一般的に存在しているが、そのようなろう質の長鎖の量が多くなると、典型的には、冷時流動性た

10

20

30

40

50

例えば、流動点または曇り点における好ましくない値との間には、相関がある。図9における従来からのグループIのブライトストックは、約27重量%のイブシロン炭素という、典型的な値を有している。実施例1～6の高粘度のベースストックは、グループIのブライトストックと同様の粘度を有しているが、実施例1～6はさらに、23.5重量%より低いイブシロン炭素も有していて、これは、はるかに低粘度のグループIIのヘビーニュートラルのベースストックと同様である。

【0090】

13C-NMRを使用してさらに、117ppm～150ppmの間のピークに基づいて、サンプル中の芳香族炭素の量を求めることができる。13C-NMRを使用して特徴付けられた実施例2～4では、測定された芳香族化合物の含量は、グループIIのヘビーニュートラルのベースストックと同等であった。

10

【0091】

実施例5：潤滑油の配合—ギヤオイルの性質

上述の物理的および化学的な性質に加えて、高粘度のベースストックは、別なタイプの改良された性質も与えることができる。この実施例においては、実施例3に相当する高粘度のベースストックを使用して、ISO VG 220ギヤオイルを配合した。ISO VG 220ギヤオイルはさらに、従来からのCORE 2500のグループIのブライトストックも使用して配合した。両方のギヤオイルに、同一の添加剤パッケージの同一量と、同一のリバランス用ライトニュートラルベースストックを使用して、所望の粘度グレードを作製した。二つの配合物の性能特性を測定した。測定した特性の一つは、ASTM試験法D2983-13の、-20℃でのBrookfield粘度を使用した、低温特性であった。測定した第二の特性は、ASTM試験法D2983-2、US Steel Oxidationを使用した、121℃で13日間酸化させる酸化安定性であった。

20

【0092】

図12に、従来からのグループIのブライトストックを使用して配合したギヤオイルと、実施例3の高粘度のグループIIのベースストックを使用して配合したギヤオイルについて、-20℃でのBrookfield粘度の比較を示す。図12に見られるように、実施例3を使用して配合したギヤオイルは、100,000未満のBrookfield粘度を有しているのに対して、従来からのグループIのブライトストックを使用して配合したギヤオイルは、400,000近くの粘度を有している。従来からのブライトストックの結晶化温度が0℃～-10℃にあり、そのことが、高粘度に寄与しているらしいことに注目されたい。実施例3の高粘度のベースストックの結晶化温度がより低いこと（および／または、その他の有利な低温特性）のために、それを配合したギヤオイルが、低温でも望ましい粘度を保持することが可能となるのである。

30

【0093】

図13に、従来からのブライトストックおよび実施例3の高粘度のベースストックそれぞれを使用して配合したギヤオイルについての、US Steel酸化試験を実施した結果を示す。従来から、より高い分子量のベースストックを使用して配合したギヤオイルは、この過酷な酸化試験では、あまり好ましくない結果が予想されるとされてきた。しかしながら、実質的には高い分子量でありながらも、実施例3の高粘度のグループIIのベースストックを使用して配合したギヤオイルは、従来からのグループIのブライトストックを使用して配合したギヤオイルより低いが、同等の（この方法の実験誤差の範囲内で同様の）酸化度を有していた。

40

【0094】

実施例6：潤滑油の配合—ギヤオイルの性質

この実施例においては、実施例3に相当する高粘度のベースストックを使用して、ISO VG 220ギヤオイルを配合した。第二のISO VG 220ギヤオイルは、従来からのCORE 2500のグループIのブライトストックを使用して配合した。第三のISO VG 220ギヤオイルは、表1の最終行に示したポリアルファオレフィンのベースストックを使用して配合した。配合されたギヤオイルに、同一の添加剤パッケージ

50

の同一量と、同一のリバランス用ライトニュートラルベースストックを使用して、所望の粘度グレードを作製した。二つの配合物の性能特性を測定した。測定した特性の一つは、ASTM試験法D2983の、 -35°C でのBrookfield粘度を使用した、低温特性であった。測定した第二の特性は、ASTM試験法D2272の、 150°C でのRotating Pressure Vessel Oxidation Test (RPVOT)を使用した酸化安定性であった。

【0095】

図14に、従来からのグループIのブライトストックを使用して配合したギヤオイル、実施例3の高粘度のベースストックを使用して配合したギヤオイル、およびポリアルファオレフィン（高粘度のグループIV）ベースストックを使用して配合したギヤオイルについて、 -35°C でのBrookfield粘度の比較を示す。図14に見られるように、実施例3を使用して配合したギヤオイルが、約217,000の、 -35°C でのBrookfield粘度を有しているのに対して、従来からのブライトストックを使用して配合したギヤオイルは、テストリミット1,000,000を超える -35°C でのBrookfield粘度を有している。実施例5にて本明細書に記載の高粘度のグループIIのベースストックを使用してギヤオイルを配合すると、従来からのグループIのブライトストックよりも優れた低温性能が得られる。図14において、グループIVのベースストックを使用して配合したギヤオイルが、さらに低い -35°C でのBrookfield粘度を与えているのは、驚くほどのことではない。

【0096】

図15に、Rotating Pressure Vessel Oxidation Test (RPVOT)の結果を示すが、これは、高度に安定なギヤオイルを評価するための過酷な試験 (demanding test) であって、図14に示したのと同じタイプのベースストックを使用して配合したギヤオイルについて実施した。RPVOT酸化安定性試験においては、実施例3の高粘度のベースストックを使用して配合したギヤオイルの方が、伝統的なブライトストックを使用して同様に配合したギヤオイルよりも、3倍も性能が高かった (2335分対705分、図15参照)。実際のところ、実施例3からのベースストックを使用して配合したギヤオイルは、グループIVのポリアルファオレフィンを使用して配合したギヤオイルと同様の性能を示した (2335分対2282分、図15参照)。

【0097】

さらなる実施態様

実施態様1

ベースストック組成物 (base stock composition) であって、前記ベースストック組成物が、 $600\text{ g/mol} \sim 4000\text{ g/mol}$ の数平均分子量 (Mn) と、 $1000\text{ g/mol} \sim 12000\text{ g/mol}$ の重量平均分子量 (Mw) と、少なくとも1.15の多分散度 (polydispersity) (Mw/Mn) と、0.03重量%以下の硫黄含量 (sulfur content) と、10重量%以下の芳香族化合物含量 (aromatics content) と、少なくとも14 cStの 100°C での動粘度 (kinematic viscosity) と、少なくとも150 cStの 40°C での動粘度と、50～120の粘度指数 (viscosity index) とを有する、組成物。

【0098】

実施態様2

前記粘度指数が、少なくとも80、または少なくとも90、または少なくとも100である、請求項1に記載の組成物。

【0099】

実施態様3

ベースストック組成物であって、前記ベースストック組成物が、 $600\text{ g/mol} \sim 4000\text{ g/mol}$ の数平均分子量 (Mn) と、 $1000\text{ g/mol} \sim 12000\text{ g/mol}$ の重量平均分子量 (Mw) と、少なくとも1.15の多分散度 (Mw/Mn) と、0.

0.3重量%以下の硫黄含量と、1.0重量%以下の芳香族化合物含量と、少なくとも14 cStの100℃での動粘度と、少なくとも150 cStの40℃での動粘度と、90重量%を超えるか又は95重量%を超える飽和物含量 (saturates content) とを有する、組成物。

【0100】

実施態様4

前記多分散度が、少なくとも1.3、または少なくとも1.4、または少なくとも1.5、または少なくとも1.6、または少なくとも1.7である、実施態様1～3のいずれかに記載の組成物。

【0101】

実施態様5

前記組成物が、 ^{13}C -NMRにより測定して、24.0重量%以下、または23.5重量%以下、または23.0重量%以下、または22.5重量%以下、または22.0重量%以下のイプシロン (ϵ) 炭素を含む、実施態様1～4のいずれかに記載の組成物。

【0102】

実施態様6

前記数平均分子量 (M_n) が、少なくとも700 g/mol、または少なくとも800 g/mol、または少なくとも1000 g/mol、または少なくとも1200 g/molである、実施態様1～5のいずれかに記載の組成物。

【0103】

実施態様7

前記重量平均分子量 (M_w) が、少なくとも1200 g/mol、または少なくとも1400 g/molである、実施態様1～6のいずれかに記載の組成物。

【0104】

実施態様8

前記組成物が、0℃以下、または-10℃以下、または-20℃以下、または-30℃以下の流動点 (pour point) を有する、実施態様1～7のいずれかに記載の組成物。

【0105】

実施態様9

前記組成物が、-50℃以下、または-60℃以下、または-70℃以下のガラス転移温度 (glass transition temperature) を有するか；または前記結晶化温度 (crystallization temperature) が、-20℃以下、または-30℃以下、または-40℃以下、または-50℃以下であるか；またはそれらの組合せを有する、実施態様1～8のいずれかに記載の組成物。

【0106】

実施態様10

前記組成物が、少なくとも1.05のアニリン点指数 (aniline point index) を有する、実施態様1～9のいずれかに記載の組成物。

【0107】

実施態様11

前記組成物が、0.85 g/cm³～0.91 g/cm³、または少なくとも0.86 g/cm³、または少なくとも0.87 g/cm³、または0.90 g/cm³以下の密度を有する、実施態様1～10のいずれかに記載の組成物。

【0108】

実施態様12

前記組成物が、a) 少なくとも200 cSt、または少なくとも250 cSt、または少なくとも300 cSt、または少なくとも350 cStの40℃での動粘度；b) 少なくとも16 cSt、または少なくとも18 cSt、または少なくとも20 cSt、または少なくとも24 cSt、または少なくとも28 cSt、または少なくとも30 cSt、または少なくとも35 cSt、または少なくとも40 cStの100℃での動粘度；または

10

20

30

40

50

c) それらの組合せを有する、実施態様 1 ～ 11 のいずれかに記載の組成物。

【0109】

実施態様 13

上記請求項のいずれかに記載のベースストック組成物を含む、配合された潤滑油 (formulated lubricant)。

【0110】

実施態様 14

ベースストック組成物を形成するための方法であって、

有効なカップリング条件下、カップリング反応ステージ (coupling reaction stage) に、50～120 の粘度指数と、12 cSt 以下の 100℃での動粘度と、0.03 重量%未満の硫黄含量と、10 重量%未満の芳香族化合物含量とを有するフィードストックを導入すること (又は工程) であって、カップリングされた流出物 (coupled effluent) を形成すること (又は工程) ; および

カップリングされた流出物を分留すること (又は工程) であって、50～120 の粘度指数と、少なくとも 1.15 の多分散度 (M_w/M_n) と、少なくとも 14 cSt の 100℃での動粘度と、少なくとも 150 cSt の 40℃での動粘度と、0℃以下の流動点とを有する少なくとも第一の製品留分 (又は生成物留分又は生成物フラクション (product fraction)) を形成すること (又は工程)

を含む方法。

【0111】

実施態様 15

ベースストック組成物を形成するための方法であって、

有効なカップリング条件下、カップリング反応ステージに、少なくとも 90 重量% (場合によっては、少なくとも 95 重量%) のパラフィン含量 (paraffin content) と、12 cSt 以下の 100℃での動粘度と、0.03 重量%未満の硫黄含量と、10 重量%未満の芳香族化合物含量とを有するフィードストック (又は供給原料 (feedstock)) を導入すること (又は工程) であって、カップリングされた流出物 (coupled effluent) を形成すること (又は工程) ; および

カップリングされた流出物を分留すること (又は工程) であって、少なくとも 90 重量% (場合によっては、少なくとも 95 重量%) の飽和物含量と、少なくとも 1.15 の多分散度 (M_w/M_n) と、少なくとも 14 cSt の 100℃での動粘度と、少なくとも 150 cSt の 40℃での動粘度と、0℃以下の流動点とを有する少なくとも第一の製品留分を形成すること (又は工程)

を含む、方法。

【0112】

実施態様 16

有効な触媒処理条件下で、カップリングされた流出物の少なくとも一部を触媒に暴露させて、触媒的に処理された流出物を形成すること (又は工程) をさらに含み、カップリングされた流出物の少なくとも一部を分留すること (又は工程) が、触媒的に処理された流出物の少なくとも一部分を分留すること (又は工程) を含む、実施態様 14 または 15 に記載の方法。

【0113】

実施態様 17

有効な触媒処理条件が、水素化処理条件、触媒脱ろう条件および水素化精製条件の少なくとも一つを含む、実施態様 14～16 のいずれかに記載の方法。

【0114】

本明細書において、数値の下限および上限が記載されている場合には、各種の下限から各種の上限までの範囲が、考慮に入っている。特定の実施態様に関連させて本発明の開示を記述してきたが、それに限定される訳ではない。特定の条件下での、操作のために好適な変更/修正は、当業者にとっては明らかであるとする。したがって、以下の特許請求項

10

20

30

40

50

が、そのような変更／修正を本明細書の開示の真の精神および範囲の中に入るものとして、すべてカバーしていると考えるべきであるということが意図されている。

【図 1】

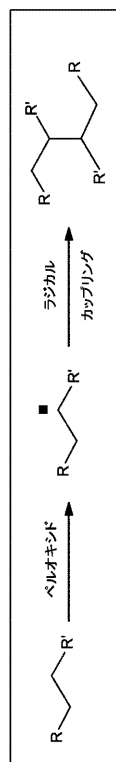


図 1

【図 2】

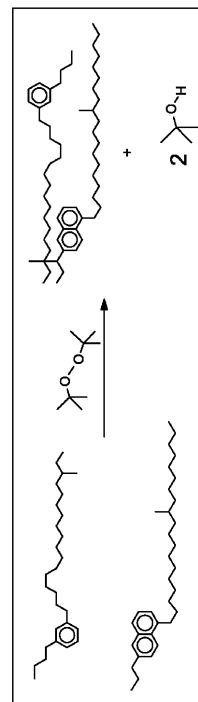


FIG. 2

【図 3】

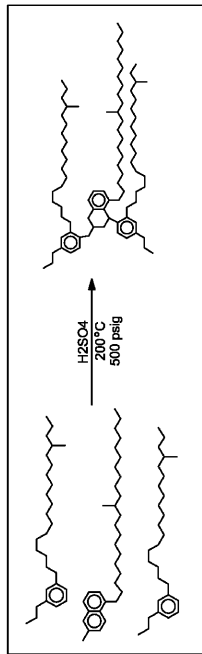


FIG. 3

【図 4】

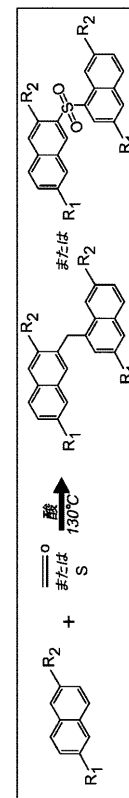


図 4

【図 5】

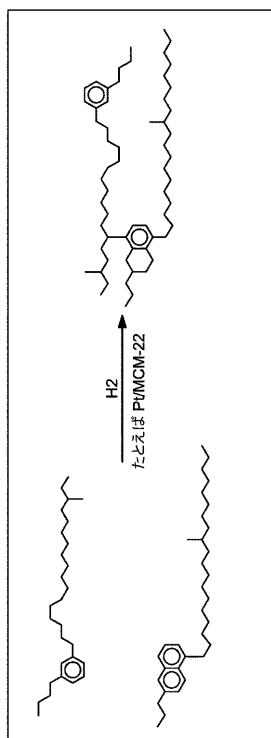


図 5

【図 6】

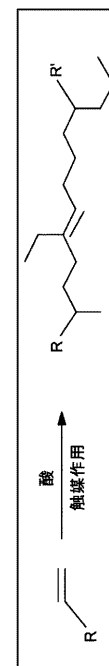


図 6

【図 7】

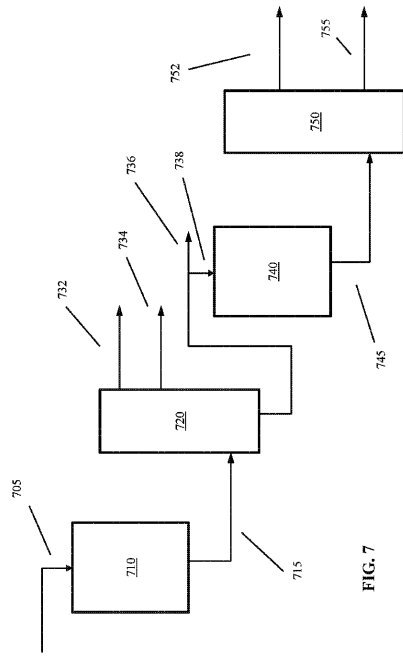


FIG. 7

【図 8】

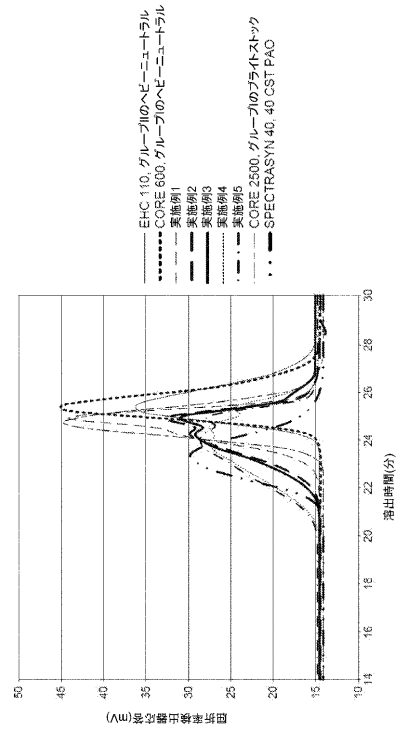


図 8

【図 9】

内容	EHC 110 グループIIのヘビークロマトグラフィー	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
原料	NA	EHC 20	EHC 20	EHC 20	EHC 45	EHC 20	F-T液体
添加剤/キレート剤	NA	10%/2 hrs	30%/2 hrs	30%/4 hrs	30%/4 hrs	100%/4 hrs	30%/2 hrs
水素化程度の有無	NA	No	Yes	Yes	Yes	No	No
粘度 @ 100 °C, cSt	10.4	20.2	20.5	28.6	43.4	65.3	27.8
粘度 @ 40 °C, cSt	89.8	476	209	390	639	1205	316.6
粘度指数	97	103	116	109	113	112	118
密度 @ 15.6 °C, g/cc	0.8766	0.9019	0.8577	0.8630	0.8788	0.8750	0.8515
比重, %	ASTM D1551	ND	<0.0005%	<0.0005%	0.0008%	ND	ND
アニリン点, °C	ASTM D11	119.4	120.0	133.8	140.8	144.1	150.2
アニリン点指数	ASTM D11	0.995	1.05	1.11	1.10	1.06	1.07
ガラス転移温度 Tg, °C	測定法	ND	-58.8	ND	-78.34	-67.99	ND
熱安定性試験 (DSC)	測定法	ND	<60 °C	<60 °C	<60 °C	<60 °C	ND
熱安定性試験 (DSC)	測定法	ND	<60 °C	<60 °C	<60 °C	<60 °C	ND
イソプロピル炭素 %	@ 29-31 ppm	22.7%	27.3%	22.6%	21.1%	21.4%	21.6%
芳香族炭素 %	@ 117-150 ppm	0.4%	5.1%	ND	0.0%	0.9%	ND

図 9

【図 10】

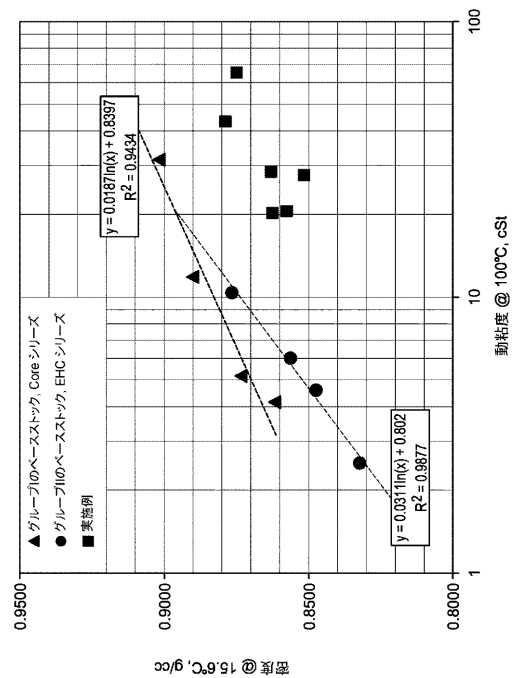
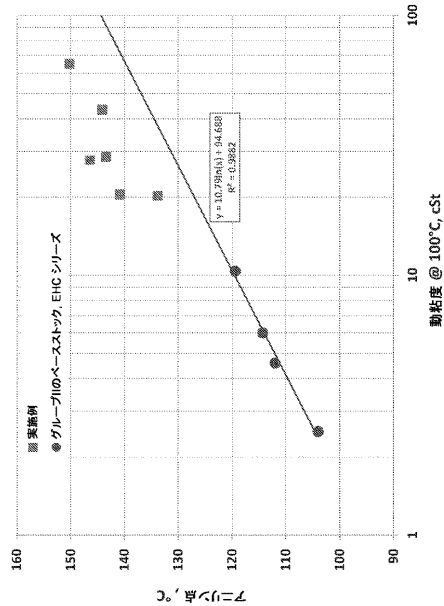
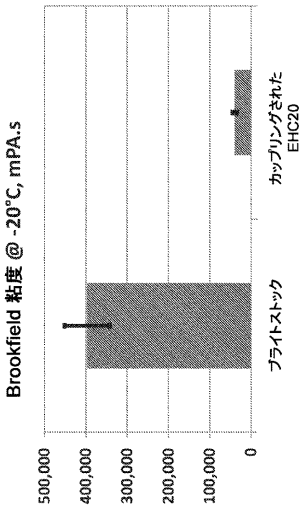


図 10

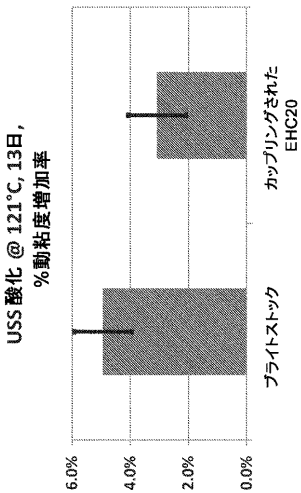
【図 1 1】



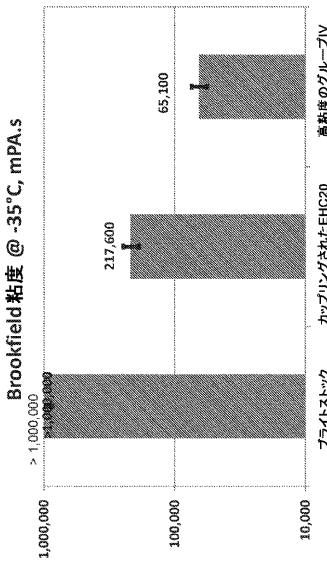
【図 1 2】



【図 1 3】



【図 1 4】



【図 15】

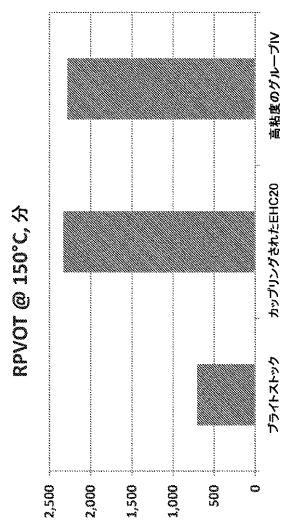


図15

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2016/058424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C10M101/02 C10M109/02 C10G50/02 C10M171/02
ADD.

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 C10G

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	US 2014/378720 A1 (WU MARGARET M [US] ET AL) 25 December 2014 (2014-12-25) example 77 -----	1-16
X	GB 1 454 498 A (SHELL INT RESEARCH) 3 November 1976 (1976-11-03) examples III, VI -----	13-20
X	US 5 306 416 A (LE QUANG N [US] ET AL) 26 April 1994 (1994-04-26) example 8 -----	13-20
X	US 5 271 825 A (BORTZ ROBERT W [US] ET AL) 21 December 1993 (1993-12-21) table 6 -----	1-20
X	US 2010/323937 A1 (WU MARGARET M [US] ET AL) 23 December 2010 (2010-12-23) examples 13-19 -----	1-16

☐ 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

12 January 2017

Date of mailing of the international search report

02/02/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertrand, Samuel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2016/058424

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2014378720 A1	25-12-2014	AU 2006269945 A1	25-01-2007
		AU 2006270436 A1	25-01-2007
		CA 2615982 A1	25-01-2007
		CA 2616009 A1	25-01-2007
		EP 1910431 A1	16-04-2008
		EP 1910432 A1	16-04-2008
		JP 4914894 B2	11-04-2012
		JP 5635234 B2	03-12-2014
		JP 2009501836 A	22-01-2009
		JP 2009503147 A	29-01-2009
		US 2007043248 A1	22-02-2007
		US 2009005279 A1	01-01-2009
		US 2013158307 A1	20-06-2013
		US 2014378720 A1	25-12-2014
		WO 2007011459 A1	25-01-2007
		WO 2007011973 A1	25-01-2007

GB 1454498 A	03-11-1976	DE 2361652 A1	20-06-1974
		FR 2210656 A1	12-07-1974
		GB 1454498 A	03-11-1976
		IT 1000820 B	10-04-1976
		JP S4989704 A	27-08-1974
		NL 7316910 A	17-06-1974

US 5306416 A	26-04-1994	NONE	

US 5271825 A	21-12-1993	NONE	

US 2010323937 A1	23-12-2010	CA 2713106 A1	30-07-2009
		CN 101977946 A	16-02-2011
		EP 2254916 A1	01-12-2010
		JP 5401474 B2	29-01-2014
		JP 2011523423 A	11-08-2011
		US 2010323937 A1	23-12-2010
		WO 2009094192 A1	30-07-2009

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 1 0 N	30/02	(2006.01)	C 1 0 N	20:04
			C 1 0 N	30:02

(81)指定国 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, JP, KE, KG, 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, TZ, UA

(72)発明者 スージー・シー・ホ
アメリカ合衆国 0 8 5 4 0 ニュージャージー州プリンストン、スチュアート・ロード 1 0 6 6 番

(72)発明者 チャールズ・エル・ベイカー・ジュニア
アメリカ合衆国 1 9 3 7 3 ペンシルベニア州ソーントン、メメル・ドライブ 2 1 番

(72)発明者 シュージ・ルオ
アメリカ合衆国 0 7 9 2 0 ニュージャージー州バスキング・リッジ、オルダー・レイン 7 8 番

(72)発明者 ハルウ・オウマール・マハマト
アメリカ合衆国 0 8 5 0 2 ニュージャージー州ベル・ミード、タウンシップ・ライン・ロード 5 0 1 番

Fターム(参考) 4H104 EA02A EA03A EA04A EA06A LA01