

(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2004-521977

(P2004-521977A)

(43) 公表日 平成16年7月22日(2004.7.22)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 1 O M 169/04	C 1 O M 169/04	4 H 1 O 4
C 1 O M 105/04	C 1 O M 105/04	
// C 1 O N 20:00	C 1 O N 20:00	A
C 1 O N 20:02	C 1 O N 20:02	
C 1 O N 30:08	C 1 O N 30:08	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 47 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-565029 (P2002-565029)	(71) 出願人	390023685
(86) (22) 出願日	平成14年2月8日 (2002.2.8)		シエル・インターナショナル・リサーチ
(85) 翻訳文提出日	平成15年8月13日 (2003.8.13)		・マーチャツピイ・ペー・ウイ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/001352		SHELL INTERNATIONAL
(87) 国際公開番号	W02002/064711		E RESEARCH MAATSCHA
(87) 国際公開日	平成14年8月22日 (2002.8.22)		PPIJ BESLOTEN VENNO
(31) 優先権主張番号	01301272.9		OTSHAP
(32) 優先日	平成13年2月13日 (2001.2.13)		オランダ国 2596 ハーエル, ザ・ハ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ーグ, カレル・ヴァン・ピラントラーン
(31) 優先権主張番号	01400562.3		30
(32) 優先日	平成13年3月5日 (2001.3.5)	(74) 代理人	100064355
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 川原田 一穂
(31) 優先権主張番号	01402181.0		
(32) 優先日	平成13年8月16日 (2001.8.16)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

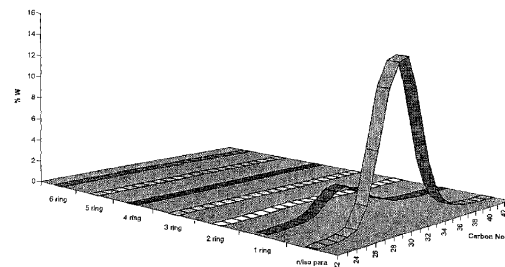
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑剤組成物

(57) 【要約】

ワックス状パラフィン性のフィッシャー・トロプシュ合成炭化水素から得られた基油と、1種以上の添加物とを含有すると共に、5.6 cStより大きい100℃での動粘度、62センチポイズ (cP) 未満の-35℃での冷時始動疑似動力学粘度 (ASTM D 5293による)、及び60000 cP未満の小型回転粘度試験値 (ASTM D 4684による) を有する潤滑剤組成物

。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ワックス状パラフィン性のフィッシャー・トロプシュ合成炭化水素から得られた基油と、1種以上の添加物とを含有すると共に、5.6 cSt より大きい100℃での動粘度、62センチポイズ(cP)未満の-35℃での冷時始動疑似動力学粘度(ASTM D 5293による)、及び60000 cP未満の小型回転粘度試験値(ASTM D 4684による)を有する潤滑剤組成物。

【請求項 2】

基油は、-39℃未満の流動点、及び3.8~5.5 cSt の100℃での動粘度を有し、潤滑剤組成物は9.3~12.5 cSt の100℃での動粘度を有する請求項1に記載の潤滑剤組成物。 10

【請求項 3】

潤滑剤組成物が、追加の基油を10重量%未満含有する請求項1又は2に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 4】

潤滑剤組成物が、追加の基油を含まない請求項3に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 5】

基油が飽和物を少なくとも98重量%含み、かつ、この飽和物フラクションの10~40重量%がシクロパラフィンからなる請求項1~4のいずれか1項に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 6】

飽和物フラクションの12重量%より多い量がシクロパラフィンからなる請求項5に記載の潤滑剤組成物。 20

【請求項 7】

1つの環を有するシクロパラフィンと2つ以上の環を有するシクロパラフィンとの重量比が3より大である請求項5又は6に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 8】

基油が、
 (a) 炭素原子数60以上の化合物と炭素原子数30以上の化合物との重量比が少なくとも0.2であり、かつフィッシャー・トロプシュ生成物中の化合物の少なくとも30重量%は炭素原子数30以上の化合物であるフィッシャー・トロプシュ生成物を水素化分解／水素化異性化する工程、
 (b) 工程(a)の生成物を、1つ以上の燃料フラクションと基油前駆体フラクションとに分離する工程、及び
 (c) 工程(b)で得られた基油前駆体フラクションに対し接触脱蠟工程を行う工程、を含む方法で得られる請求項1~7のいずれか1項に記載の潤滑剤組成物。 30

【請求項 9】

工程(a)で使用したフィッシャー・トロプシュ生成物が、炭素原子数30以上の化合物を少なくとも50重量%、更に好ましくは少なくとも55重量%有し、フィッシャー・トロプシュ生成物中の炭素原子数60以上の化合物と炭素原子数30以上の化合物との重量比が少なくとも0.4であり、かつフィッシャー・トロプシュ生成物は、ASF-アルファ値(Ander son-Schulz-Flo ry連鎖生長ファクター)が少なくとも0.925のC₂₀⁺フラクションを含有する請求項8に記載の潤滑剤組成物。 40

【請求項 10】

請求項1~9のいずれか1項に記載の潤滑剤組成物の、0W-X乗用車用モーターオイルとして、又は0W-X重質ディーゼルエンジンオイル(但し、Xは20、30又は40である)としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基油と、1種以上の添加物とを含有すると共に、5.6 cSt より大きい10 50

0℃での動粘度、62センチポイズ（cP）未満の-35℃での冷時始動疑似動力学粘度（ASTM D 5293による）、及び60000cP未満の小型回転粘度試験値（ASTM D 4684による）を有する潤滑剤組成物に向けたものである。

【背景技術】

【0002】

このような潤滑剤組成物は、SAE 0W-x 組成物とも云われる。SAEは、米国のSociety of Automotive Engineersを表す。このような名称で“0”数は、通常、高せん断下、冷時始動シミュレーター（VdCCS）で測定した時の組成物に対する-35℃での最大粘度要件に関連する。2番目の数“x”は、100℃での動粘度要件に関連する。

10

100℃での最小高温粘度要件は、エンジン操作中にオイルがまばらになり過ぎて、過度の摩耗やオイルの消費増大の恐れを防止することを意図する。最大低温粘度要件VdCCSは、寒冷の気候下でエンジンの始動又はクランク回転を容易にすることを意図する。ポンパビリティを保証するため、冷オイルは、このオイルポンプのウエル内に容易に流動又は落下しなければならない。さもないと、エンジンは、不十分な潤滑のため、損傷する恐れがある。小型回転粘度（MRV）要件は、最小ポンパビリティを保証することを意図する。

【0003】

US-A-5693598には、いわゆるポリアルファオレフィンを基剤とする0W-20の潤滑剤組成物が記載される。ポリアルファオレフィン（PAO）は、例えばUS-A-3965018に記載されるように、アルファオレフィンのオリゴマー化により製造される。このようなPAOベース原料の欠点は、例えばUS-A-6060437で述べているように、製造コストが高いことである。それでもPAOは、このような潤滑剤組成物の配合に広く使用されている。これは、PAOほどの清浄性及び低温特性を持った代替品が市販されていないからである。PAOベース原料を用いる他の面は、潤滑剤組成物中には、例えば添加剤溶解力やシール適合性のような付加的な所望特性を与えるため、例えばエステル基剤又は芳香族基剤のベース原料のような追加のベース原料も存在することである。

20

【特許文献1】US-A-5693598

【特許文献2】US-A-3965018

30

【特許文献3】US-A-6060437

【特許文献4】EP-A-776959

【特許文献5】EP-A-668342

【特許文献6】US-A-4943672

【特許文献7】US-A-5059299

【特許文献8】WO-A-9920720

【特許文献9】WO-A-0014179

【特許文献10】WO-A-0014179

【特許文献11】EP-A-532118

【特許文献12】EP-B-666894

40

【特許文献13】US-A-4859311

【特許文献14】WO-A-9718287

【特許文献15】US-A-5053373

【特許文献16】US-A-5252527

【特許文献17】US-A-4574043

【特許文献18】US-A-5157191

【特許文献19】WO-A-0029511

【特許文献20】EP-B-832171

【特許文献21】WO-A-0014188

【特許文献22】WO-A-14187

50

【特許文献 23】WO-A-0014179

【特許文献 24】WO-A-0118156

【特許文献 25】WO-A-9934917

【特許文献 26】AU-A-698392

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、0W-x組成物におけるPAOベース原料の代替品を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

この目的は、以下の潤滑剤組成物、即ちワックス状パラフィン性のフィッシャー・トロプシュ合成炭化水素から得られた基油と、1種以上の添加物とを含有すると共に、5.6cStより大きい100℃での動粘度、62センチポイズ(cP)未満の-35℃での冷時始動疑似動力学粘度(ASTM D 5293による)、及び60000cP未満の小型回転粘度試験値(ASTM D 4684による)を有する潤滑剤組成物によって達成される。

ワックス状パラフィン性のフィッシャー・トロプシュ生成物から得られる基油を基剤とする潤滑油は、SAE 0W-x配合物の所望特性を持って得られることが見いだされた。

【0006】

本発明の潤滑剤組成物に使用される基油は、フィッシャー・トロプシュ合成した炭化水素から得られる。このような供給原料からの基油の製造方法は、例えばEP-A-776959、EP-A-668342、US-A-4943672、US-A-5059299及びWO-A-9920720に記載される。この方法は、一般にフィッシャー・トロプシュ合成、水素化異性化工程及び流動点低下工程を含んでいる。この水素化異性化工程及び流動点低下工程は、

(a) フィッシャー・トロプシュ生成物を水素化分解／水素化異性化する工程、

(b) 工程(a)の生成物を、1つ以上の燃料フラクションと基油前駆体フラクションとに分離する工程、及び

(c) 工程(b)で得られた基油前駆体フラクションに対し流動点低下工程を行う工程、
のように行われる。

【0007】

前記フィッシャー・トロプシュ生成物の製造工程及び水素化異性化工程(a)の例は、いわゆる商業的Sasol法、商業的Shell Middle Distillate法又は非商業的Exxon法で知られている。

工程(a)で使用されるフィッシャー・トロプシュ生成物は、硫黄含有化合物及び窒素含有化合物を全く含まないか、極微量しか含まない。これは、殆どこのような不純物を含まない合成ガスを使用するフィッシャー・トロプシュ反応による生成物の典型である。硫黄及び窒素の量水準は、現在一般に、窒素については1ppm、硫黄については5ppmの検出限界未満である。

【0008】

フィッシャー・トロプシュ反応の反応生成物中に存在し得る酸素化物(oxygenate)を除去したり、オレフィン化合物を飽和させるため、フィッシャー・トロプシュ生成物は、任意にマイルドな水素化処理工程を行なうことができる。このような水素化処理は、EP-B-668342に記載される。水素化処理工程のマイルドの程度は、好ましくはこの工程での転化率が20重量%未満、更に好ましくは10重量%未満ということで表現される。ここで転化率は、370℃より高い沸点の原料が370℃未満の沸点を有するフラクションになるまで反応する重量割合(%)として定義する。

工程(a)で使用するフィッシャー・トロプシュ生成物からは、炭素原子数が4以下である化合物及びその範囲の沸点を有する化合物を全て分離することが好ましい。フィッシャ

10

20

30

40

50

ー・トロプシュ生成物は、実質的に370℃未満の沸点を有するフラクションと、実質的に370℃よりも高い沸点を有するフラクションとに任意に分離してよい。重質の方のフラクションは、工程(a)の原料として使用される。このようなプロセスラインナップの一例は、WO-A-0014179に記載される。

【0009】

前述したフィッシャー・トロプシュ生成物は、任意のマイルドな水素化処理工程とは別のいずれの水素化転化工程を行わなかったフィッシャー・トロプシュ生成物である。このため、フィッシャー・トロプシュ生成物中の非分岐化合物は80重量%より多い。工程(a)では、フィッシャー・トロプシュ生成物の他に、他のフラクションも更に処理できる。追加可能な他のフラクションは、好適には工程(b)で得られた高沸点フラクション又は前記フラクションの一部及び／又は工程(c)で得られるような規格外の基油フラクションであってよい。

【0010】

工程(a)の水素化分解／水素化異性化反応は、水素及び触媒の存在下で行うことが好ましい。触媒は、この反応に好適な当業者に周知の触媒から選択できる。工程(a)に使用される触媒は通常、酸性官能価と水素化／脱水素化官能価とを有する。好ましい酸性官能価は、耐火性金属酸化物担体である。好適な担体材料としては、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、ジルコニア、チタニア及びそれらの混合物が挙げられる。本発明方法で使用する触媒に含まれる好ましい担体材料は、シリカ、アルミナ及びシリカーアルミナである。特に好ましい触媒は、シリカーアルミナ担体上に白金を支持したものである。所望ならば、担体にハロゲン部分、特に弗素、又は磷部分を適用すると、触媒担体の酸性度を高めることができる。好適な水素化分解／水素化異性化方法及び好適な触媒の例は、WO-A-0014179、EP-A-532118、EP-B-666894及び先に述べたEP-A-776959に記載される。

【0011】

好ましい水素化／脱水素化官能価は、第VIII族貴金属、例えばパラジウム、更に好ましくは白金である。触媒は、この水素化／脱水素化活性成分を担体材料100重量部当たり0.005～5重量部、好ましくは0.02～2重量部の量、含有してよい。この水素化転化段階用の特に好ましい触媒は、白金を担体材料100重量部当たり0.05～2重量部、更に好ましくは0.1～1重量部、含有する。触媒には触媒の強度を上げるため、バインダーも含有してよい。バインダーは、非酸性であってよい。その例は、粘土、その他当業者に公知のバインダーである。

【0012】

工程(a)では、供給原料は、触媒の存在下、高温高压で水素と接触させる。温度は通常、175～380℃の範囲、好ましくは250℃より高く、更に好ましくは300～370℃である。圧力は通常、10～250バールの範囲、好ましくは20～80バールである。水素は100～10000Nl/l/hr、好ましくは500～5000Nl/l/hrの、ガスの1時間当たり空間速度で供給してよい。炭化水素原料は、0.1～5kg/l/hr、好ましくは0.5kg/l/hrよりも高い、更に好ましくは2kg/l/hrよりも低い、重量の1時間当たり空間速度で供給してよい。水素と炭化水素原料との比は100～5000Nl/kgであってよく、好ましくは250～2500Nl/kgである。

一パス当たり反応する370℃よりも高い沸点を有する原料の、370℃未満の沸点を有するフラクションに対する重量割合(%)として定義した、工程(a)での転化率は、少なくとも20重量%、好ましくは少なくとも25重量%であるが、好ましくは80重量%以下、更に好ましくは65重量%以下である。この定義で使用した原料は、工程(a)に供給される全炭化水素原料、従って工程(b)で得られる高沸点フラクションのような全ての任意の再循環材料も含む。

【0013】

工程(b)では、工程(a)の生成物は1つ以上の燃料フラクションと、好ましくは沸点

が200～450℃のT10 重量%及び沸点が300℃以上、好ましくは400℃以上で、650℃以下、好ましくは550℃以下のT90 重量%を有する基油前駆体フラクションと、高沸点フラクションとに分離される。工程(b)で得られる沸点範囲の狭い好ましい基油前駆体フラクションについて、工程(c)を行うことにより、他の品質特性も優れた、曇りのない基油グレードを得ることができる。この分離は、ほぼ大気圧条件、好ましくは1.2～2バラ(bara)での第一蒸留により行なうことが好ましく、工程(a)の高沸点生成物からナフサフ、ケロシンのような燃料生成物及びガス油フラクションが分離される。高沸点フラクションのうち、好適には少なくとも95重量%は350℃よりも高い沸点を有するが、この高沸点フラクションは、次に真空蒸留工程で更に分離され、真空ガス油フラクション、基油前駆体フラクション及び高沸点フラクションが得られる。真空蒸留は好適には0.001～0.05バラで行われる。

10

【0014】

工程(b)の真空蒸留は、所望の基油前駆体フラクションが基油の最終生成物の規格値に関連する前記特定範囲の沸点及び動粘度を持つように操作するのが好ましい。基油前駆体フラクションの100℃での動粘度は、好ましくは3～10cStである。

好適には前記ワックス状パラフィン性生成物又は基油前駆体フラクションは、この水素化異性化プロセスにおいて、非環状イソー及びノーマルパラフィンの含有量が非環状イソー及びノーマルパラフィン全量に対し90重量%よりも増大して得られる。大部分が370℃よりも高い沸点を有するこのワックス状パラフィン性生成物に対して、次に流動点低下工程を行う。流動点低下工程は、前記刊行物に記載の溶剤脱蠟又は接触脱蠟で実施できる。脱蠟生成物は、軽質フラクション及び任意に重質フラクションを除去し、こうして本発明の潤滑剤配合物に使用するのに好適な基油を得るため、更に精製される。

20

【0015】

基油の製造は、流動点低下工程を接触脱蠟により実施する方法で行うことが好ましい。このようなプロセスにより、例えば-40℃もの充分低い流動点を有する基油が得られることが見いだされた。接触脱蠟プロセスは、触媒及び水素の存在下で基油前駆体フラクションの流動点が上記特定したように低下するいかなるプロセスでも実施できる。好適な脱蠟触媒は、モレキュラーシーブ及び任意に第V I I I族金属のような水素化機能を有する金属との組合せを有する不均質触媒である。モレキュラーシーブ、更に好適には中間細孔サイズのゼオライトは、接触脱蠟条件下で基油前駆体フラクションの流動点を低下させる良好な触媒能力を示した。好ましい中間細孔サイズのゼオライトは、0.35～0.8mmの細孔直径を有する。好適な中間細孔サイズのゼオライトは、モルデナイト、ZSM-5、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-32、ZSM-35及びZSM-48である。他の好ましいモレキュラーシーブ群は、シリカーアルミナホスフェート(SAPO)材料である。これら材料のうち、SAPO-11は、例えばUS-A-4859311に記載されるように、最も好ましい。ZSM-5は、いかなる第V I I I族金属も存在しない場合、そのHSMZ-5の形態で任意に使用できる。その他のモレキュラーシーブは、添加した第V I I I族金属と組合せて使用することが好ましい。好適な第V I I I族金属は、ニッケル、コバルト、白金及びパラジウムである。可能な組合せの例は、Pt/ZSM-35、Ni/ZSM-5、Pt/ZSM-23、Pd/ZSM-23、Pt/ZSM-48及びPt/SAPO-11である。好適なモレキュラーシーブ及び脱蠟条件の更なる詳細及び例は、WO-A-9718287、US-A-5053373、US-A-5252527及びUS-A-4574043に記載される。

30

40

【0016】

脱蠟触媒も好適にはバインダーを含有する。バインダーは、合成物質でも天然産の(無機)物質、例えば粘土、シリカ及び/又は金属酸化物であってもよい。天然産の粘土は、例えばモンモリロナイト族及びカオリン族である。バインダーは、多孔質バインダー材料、例えば耐火性酸化物が好ましく、耐火性酸化物の例としては、アルミナ、シリカーアルミナ、シリカーマグネシア、シリカージルコニア、シリカートリア、シリカーベリリア、シリカーチタニアや、三元組成、例えばシリカーアルミナートリア、シリカーアルミナージ

50

ルコニア、シリカーアルミナーマグネシア及びシリカーマグネシアージルコニアがある。更に好ましくは、本質的にアルミナを含まない低酸性度耐火性酸化物バインダー材料が使用される。これらバインダー材料の例としては、シリカ、ジルコニア、二酸化チタン、二酸化ゲルマニウム、ボリア及びこれらの2種以上の上記例のような混合物がある。最も好ましいバインダーはシリカである。

好ましい種類の脱蠟触媒は、前述のような中間のゼオライト微結晶と、前述のような本質的にアルミナを含まない低酸性度耐火性酸化物バインダー材料とを含有するが、このアルミノシリケートゼオライト微結晶の表面は、表面脱アルミ化処理により変性したものである。好ましい脱アルミ化処理は、バインダーの押出物及びゼオライトを、例えばUS-A-5157191又はWO-A-0029511に記載されるようなフルオロシリケート塩の水溶液と接触させることによるものである。前述のような好適脱蠟触媒の例は、例えばWO-A-0029511やEP-B-832171に記載されるように、脱アルミ化されたシリカ結合Pt/ZSM-5、脱アルミ化されたシリカ結合Pt/ZSM-23、脱アルミ化されたシリカ結合Pt/ZSM-12及び脱アルミ化されたシリカ結合Pt/ZSM-22である。

10

20

30

40

50

【0017】

接触脱蠟条件は、当業界で公知であり、通常、操作温度は200～500℃、好適には250～400℃の範囲であり、水素圧は10～200バール、好ましくは40～70バールの範囲であり、重量の1時間当り空間速度(WHSV)は1時間当り触媒1リットル当りオイル0.1～10kg(kg/l/hr)、好適には0.2～5kg/l/hr、更に好適には0.5～3kg/l/hrの範囲であり、また水素/オイル比はオイル1リットル当り水素100～2,000リットルの範囲である。接触脱蠟工程では、40～70バールの圧力で温度を275℃、好適には315～375℃に変化させることにより、好適には-10～-60℃に変化する各種流動点規格値を有する基油を製造することが可能である。

【0018】

潤滑剤組成物は、好適にはフィッシャー・トロプシュ誘導した基油を65～85重量%含有する。該組成物の残部は、1種以上の添加物よりなる。潤滑剤組成物の一部は、任意に第二の基油、例えばPAO、石油誘導体を基剤とする基油又はエステルで構成される。このフラクションは、好適には10重量%未満である。しかし、本発明の利点は、フィッシャー・トロプシュ誘導基油だけを本発明の基油として使用する点であることは充分理解される。

【0019】

出願人は、ワックス状パラフィン性のフィッシャー・トロプシュ合成炭化水素から得られる特殊な新規の種類の新規の基油を用いて潤滑剤組成物を配合すると、追加の基油原料が全く又は殆ど不要であることを見い出した。この基油組成物は、飽和物を好ましくは少なくとも98重量%、更に好ましくは少なくとも99.5重量%、最も好ましくは少なくとも99.9重量%含有することが好ましい。基油中のこの飽和物フラクションは、シクロパラフィンを10～40重量%含有する。シクロパラフィンの含有量は、好ましくは30重量%未満、更に好ましくは20重量%未満である。シクロパラフィンの含有量は、好ましくは少なくとも12重量%、更に好ましくは少なくとも15重量%である。この独特の新規な基油は更に、1つの環を有するシクロパラフィンと2つ以上の環を有するシクロパラフィンとの重量比が3より大、好ましくは5より大である。この比は、好適には15よりも小であることが見い出された。

【0020】

前述のシクロパラフィン含有量は、以下の方法により測定される。同じ結果が得られるならば、他のいかなる方法を使用してもよい。基油サンプルはまず、移動相としてヘキサンの代りにペンタンを使用する高性能液体クロマトグラフィー(HPLC)法IP368/01を利用して、極性(芳香族)相と非極性(飽和物)相とに分離する。次に、飽和物及び芳香族フラクションは、フィールド脱着/フィールドイオン化(FD/FI)インター

フェースを備えたFinnigan MAT90質量分析計を用いて分析する。ここでFI (“ソフトな”イオン化技術)は、炭化水素の種類を炭素数及び水素不足について半定量分析するために使用される。質量分析での化合物の種類別は、形成される特有イオンにより決定され、普通、“z数”により分類される。このz数は、全ての炭化水素種について一般式： $C_n H_{2n+z}$ で示される。この飽和物相は、芳香族相とは別途に分析されるので、同じ化学量論の異なる(シクロ)パラフィンの含有量を測定することが可能である。質量分析計の結果は、各種炭化水素の相対比、並びに飽和物及び芳香族フラクションの平均分子量及び多分散性を測定するため、市販のソフトウェア(ポリ32、Sierra Analytics LLC, 3453 Dragoo Park Drive, Modesto, California 95350 USAから入手可能)を用いて処理される。 10

【0021】

基油組成物中の芳香族炭化水素化合物の含有量は、好ましくは1重量%未満、更に好ましくは0.5重量%未満、最も好ましくは0.1重量%未満であり、硫黄含有量は、20ppm未満であり、窒素含有量は20ppm未満である。この基油の流動点は、好ましくは-30℃未満、更に好ましくは-40℃未満である。粘度指数は、120よりも大きい。この新規な基油は通常、粘度指数が140未満であることが見い出された。基油の100℃での動粘度は、好ましくは4.0~8cStであり、Noack揮発度は、好ましくは14重量%よりも低い。

上記基油は新規であると考えられる。WO-A-0014188、WO-A-14187及びWO-A-0014179のような文献は、イソパラフィンを95重量%よりも多く含むフィッシャー・トロプシュ生成物を開示している。WO-A-0118156には、ナフテン類の含有量が10%未満のフィッシャー・トロプシュ生成物から誘導した基油が記載される。これらの基油も、出願人の特許出願EP-A-776959又はEP-A-668342に開示したように、シクロパラフィンを10重量%未満含有することが見い出されている。出願人は、EP-A-776959の実施例2及び3を繰り返し、ワックス状フィッシャー・トロプシュ合成品からそれぞれイソ及びノーマルパラフィン約96重量%及び93重量%からなる基油を得た。出願人は更に、EP-A-668342の教示に従って合成フェリエライト(ferrierite)及び白金を含む触媒を用いて、シェルMDSワックス状ラフィネート(Shell MDS Malaysia Sdn Bhdから得られる)を接触脱蠟することにより、流動点が-21℃の基油を製造し、イソ及びノーマルパラフィンの含有量が約94重量%であることを見い出した。したがって、フィッシャー・トロプシュ合成品からこれら従来の基油は、少なくともシクロパラフィンの含有量が10重量%未満のものであった。更に特許出願WO-A-9920720の実施例で開示された基油は、高含有量のシクロパラフィンを含むものではない。これは、前記実施例で使用された供給原料及び製造法がEP-A-776959及びEP-A-668342に基づいて前記従来のサンプルを作るための供給原料及び製造法に近似するためである。 20 30

【0022】

出願人は、前述のようなシクロパラフィン含有量が多い基油は、以下の方法により得られることを見い出した。この方法は、工程(a)の原料として使用するフィッシャー・トロプシュ生成物が、該フィッシャー・トロプシュ生成物中の炭素原子数60以上の化合物と炭素原子数30以上の化合物との重量比が少なくとも0.2であり、かつフィッシャー・トロプシュ生成物中の化合物の少なくとも30重量%は炭素原子数30以上の化合物であることを特徴とする。更に好ましくは、フィッシャー・トロプシュ生成物は、炭素原子数30以上の化合物を少なくとも50重量%、更に好ましくは少なくとも55重量%有する。更にまた、フィッシャー・トロプシュ生成物中の炭素原子数60以上の化合物と炭素原子数30以上の化合物との重量比は、少なくとも0.2、好ましくは0.4、更に好ましくは0.55である。フィッシャー・トロプシュ生成物は、ASF-アルファ値(Anderson-Schulz-Flory連鎖生長ファクター)が少なくとも0.925、 40 50

好ましくは少なくとも0.935、更に好ましくは少なくとも0.945、なお更に好ましくは少なくとも0.955の C_{20}^{+} フラクションを含有することが好ましい。フィッシャー・トロプシュ生成物の初期沸点は、400℃以下であればよいが、好ましくは200℃未満である。

【0023】

このようなフィッシャー・トロプシュ生成物は、比較的重質のフィッシャー・トロプシュ生成物を生成するいかなる方法によっても得られる。全てのフィッシャー・トロプシュ法がこのような重質生成物を生成するものではない。好適なフィッシャー・トロプシュ法は、WO-A-9934917やAU-A-698392に記載される。これらの方法は、

10

前述のようなフィッシャー・トロプシュ生成物を生成する。
前記方法により得られる基油は、流動点が-39℃未満で100℃での動粘度が好適には4~8cStである。100℃での実際の動粘度は、製造したい特定の0W-xグレードに依存する。0W-20及び0W-30グレードには、100℃での動粘度が3.8~5.5cStの基油を使用するのが好適である。0W-40グレードには、100℃での動粘度が5.5~8cStの基油を使用するのが好適である。

【0024】

潤滑剤組成物は、1種以上の添加物を含有する。この組成物の一部を形成する添加物の種類としては、例えば分散剤、洗剤、粘度改質性ポリマー、極圧/摩耗防止剤、酸化防止剤、流動点降下剤、乳化剤、乳化破壊剤、腐食防止剤、錆防止剤、汚染防止剤、摩擦改質剤がある。これら添加物の具体例は、例えばKirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第3編、第14巻、477~526頁に記載される。

20

【0025】

好適な摩耗防止添加物は、ジアルキルジチオリン酸亜鉛である。好適な分散剤は、灰分のない分散剤、例えばポリブチレンスクシンイミドポリアミン類又はMannic塩基型分散剤である。好適な洗剤は、塩基過剰の(over-based)金属洗剤、例えば上記一般的な教本に記載されるようなホスホネート、スルホネート、フェノレート又はサリチレート型である。好適な酸化防止剤は、ヒンダードフェノール又はアミン化合物、例えばアルキル化又はスチレン化ジフェニルアミン類、又はイオノール(ionol)誘導したヒンダードフェノールである。好適な粘度改質剤は、粘度改質性ポリマー、例えばポリイソ

30

ブチレン、オレフィン共重合体、ポリメタクリレート及びポリアルキルスチレン並びに水素化ポリイソプレンスター(star)ポリマー(Shellvis)である。好適な消泡剤は、ポリジメチルシロキサン、及びポリエチレングリコールエーテル及びエステルである。

この潤滑剤配合物は、0W-x乗用車用モーターオイルとして、又は0W-x重質ディーゼルエンジンオイル(但し、xは20、30又は40である)として使用することが好ましい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

本発明を以下の非限定的実施例により説明する。

40

【実施例1】

【0027】

実施例1では、シクロパラフィン含有量の多い基油の製造方法を説明する。

WO-A-9934917の実施例IIIで製造した触媒を用いて同刊行物の実施例VIIを繰り返し、次いでこの合成反応の流出物から C_4 以下の低沸点化合物を分離することにより、第1表に示すような沸点を有するフィッシャー・トロプシュ生成物を作った。この原料は、 C_{30}^{+} 生成物を約60重量%含有していた。 C_{60}^{+}/C_{30}^{+} 比は約0.55であった。

【0028】

第1表

50

回収量 (重量%)	温度 (℃)
初期沸点	82
10	249
30	424
50	553
70	671
90	>750

10

20

【0029】

こうして得られたフィッシャー・トロプシュ生成物を連続的に水素化分解工程（工程（a））に供給した。水素化分解工程では、フィッシャー・トロプシュ生成物、及び工程（a）の流出物中の 370°C^{+} フラクションよりなる再循環流をEP-A-532118の実施例1に記載の水素化分解触媒と反応器温度 330°C で接触させた。フィッシャー・トロプシュ生成物は、 0.8 kg/l.h のWHSVで接触し、また再循環流は、全圧35バール及び水素分圧33バールにおいて 0.2 kg/l.h で接触させた。再循環ガスの割合は、全原料に対し 2000 Nl/kg であった。全原料中の 370°C よりも高い沸点の化合物が 370°C 未満の沸点の化合物に転化した転化率は、55重量%であった。水素化分解工程の生成物は、蒸留により、ナフサ、ケロシン及びガス油の範囲の沸点を有する1種以上の燃料フラクションと、 370°C よりも高い沸点を有する塔底生成物とに分けた。

30

【0030】

こうして得られた 370°C^{+} 沸点のフラクションは、今度は真空蒸留塔で蒸留した。この時、蒸留塔への原料の速度は 750 g/hr であり、塔頂部の圧力は 0.4 mmHg （ 0.5 ミリバール）に維持し、また塔頂部の温度は 240°C に維持した。この温度は、大気カットオフ温度 515°C に等しい。したがって、塔頂生成物の沸点範囲は、 $370\sim 515^{\circ}\text{C}$ であった。別の特性として、 $+18^{\circ}\text{C}$ の流動点及び 3.8 cSt の 100°C での動粘度を持っていた。この塔頂生成物は、更に工程（c）で基油前駆体として使用した。

40

脱蠟工程（c）では、前記基油前駆体フラクションを、WO-A-0029511の実施例9に記載されるような、Ptを0.7重量%とZSM-5を30重量%含む脱アルミ化シリカ結合ZSM-5触媒と接触させた。脱蠟条件は、全圧：40バール、反応器出口での水素分圧：36バール、WHSV： 1 kg/l.h 、温度： 340°C 、再循環ガス速度： 500 Nl/kg 原料である。

脱蠟油は蒸留し、軽質フラクション及び重質フラクションを除去して、第2表に示す特性を有する最終基油を得た。

【0031】

第2表

50

密度 d 20 / 4	8 1 4
平均沸点 (回収量 5 0 重量%)	4 3 0℃
4 0℃での動粘度	1 8 c S t
1 0 0℃での動粘度	4. 0 c S t
粘度指数	1 2 1
流動点	- 5 0℃
No a c k揮発度	1 1 重量%

10

20

【実施例 2】

【0 0 3 2】

脱蠟油を別に蒸留した他は、実施例 1 を繰り返して、溶解力特性を向上した、第 3 表に示す特性を有する基油を得た。

【0 0 3 3】

第 3 表

密度 d 20 / 4	8 1 8
平均沸点 (回収量 5 0 重量%)	4 4 8℃
4 0℃での動粘度	2 3. 4 c S t
1 0 0℃での動粘度	4. 9 c S t
粘度指数	1 2 8
流動点	- 5 5℃
No a c k揮発度	6. 8 重量%

30

40

50

【実施例 3】

【0034】

実施例 1 のようにして水素化異性化／水素化分解したフィッシャー・トロプシュ生成物の接触脱蠟により得られた、第 4 表に示す特性を有する基油 74.6 重量部を標準洗浄防止剤 (detergent inhibitor) 添加物包装品 14.6 重量部、腐食防止剤 0.25 重量部及び粘度改質剤 10.56 重量部と混練した。得られた組成物の特性を第 5 表に纏めた。第 5 表は、モーターガソリン潤滑剤用の 0W-30 規格値も示す。本実施例で得られた組成物が 0W30 モーターガソリン規格値の要件に適合することは明らかである。

【0035】

10

比較実験 A

第 1 表に示す特性を有する、ポリーアルファオレフィン-4 (PAO-4) 54.65 重量部及びポリーアルファオレフィン-5 (PAO-5) 19.94 重量部を実施例 3 と同じ量及び品質の添加物と混練した。得られた組成物の特性を第 5 表に示す。本実験及び実施例 3 から、本発明で得られた基油は、ポリーアルファオレフィン系のようなグレードの配合用と同じ添加物を 0W-30 モーターガソリン潤滑剤の配合に首尾よく使用できることが判る。

【0036】

【表 1】

第4表

	P A O - 4	P A O - 5	実施例 3 の 基油
1 0 0 ℃での動粘度 (1)	3. 9 3 4	5. 1 4 9	4. 2 3 4
4 0 ℃での動粘度 (2)	1 7. 5 3	2 4. 3 1	1 9. 3 5
粘度指数 (3)	1 2 1	1 4 8	1 2 5
VDCCS@ -35℃ (P) (4)	1 3. 6 3	2 3. 0 8	2 1. 1 7
VDCCS@ -30℃ (P) (5)	1 0. 3	1 6	1 4. 1
MRV cP @ -40℃ (6)	2 3 5 0	4 0 7 0	3 7 8 6
流動点 ℃ (7)	- 6 6 未満	- 4 5	- 4 5
Noack (重量%) (8)	1 3. 4	6. 6	1 0. 6
環 1 つのシクロパラフィ ン含有量(**) (重量%)	分析せず(*)	分析せず	1 3 重量%
環 2 つのシクロパラフィ ン含有量 (重量%)	分析せず	分析せず	1 重量%
環 3 つ以上のシクロパラ フィン含有量 (重量%)	分析せず	分析せず	< 0. 1 重量%

(*) 分析しなかったが、ポリ-アルファオレフィンの製造方法のため、ゼロと推定される。

(**) 全基油組成物に対する含有量。

【0037】

(1) ASTM D 445で測定した100℃での動粘度、(2) ASTM D 445で測定した40℃での動粘度、(3) ASTM D 2270で測定した粘度指数、(4) VDCCS@ -35℃(P)は、-35℃での動力学粘度を表し、ASTM D 5293で測定、(5) VDCCS@ -30℃(P)は、-30℃での動力学粘度を表し、ASTM D 5293で測定、(6) MRV cP@ -40℃は、小型回転粘度計試験を表し、ASTM D 4684で測定、(7) ASTM D 97による流動点、(8) ASTM D 5800で測定したNoack揮発度。

【0038】

【表2】

10

20

30

40

第5表

	0 W - 3 0 規格値	実施例 3	比較実験 A
1 0 0 °Cでの動粘度 (c S t)	9. 3 ~ 1 2. 5	9. 6 9	9. 7 7
V D C C S P @ - 3 5 °C (c P)	6 2. 0 最大	6 1. 2	4 8. 3
M R V c P @ - 4 0 °C (c P)	6 0 0 0 0 最大	1 7 5 0 0	1 2 9 0 0
降伏応力	なし	なし	なし
流動点 (°C)	—	— 6 0	— 6 0
N o a c k (重量%)	—	1 1. 7	1 1. 2

10

20

30

40

【実施例 4】

【0 0 3 9】

実施例 1、2 と同じ原料から、条件を変えて基油を製造した。第 6 表に特性を示す。実施例 5 の基油中のシクロパラフィン、ノーマルパラフィン及びイソパラフィン（第 6 表参照）を更に分析した。図 1 に、この基油中の飽和物相でのノーマルパラフィン及びイソパラフィン、環 1 つのシクロパラフィン、環 2 つのシクロパラフィン等の含有量をそれぞれの炭素数の関数として示す。

【実施例 5】

【0 0 4 0】

50

実施例 1、2 と同じ原料から、条件を変えて基油を製造した。第 6 表に特性を示す。実施例 5 の基油中のシクロパラフィン、ノーマルパラフィン及びイソパラフィン（第 6 表参照）を更に分析した。図 1 に、この基油中の飽和物相でのノーマルパラフィン及びイソパラフィン、環 1 つのシクロパラフィン、環 2 つのシクロパラフィン等の含有量をそれぞれの炭素数の関数として示す。

【 0 0 4 1 】

【 表 3 】

第 6 表

基油の種類	実施例 4	実施例 5	EP-A-776959 の実施例 2 で 得られた基油	P t / 合成フェリエ ライト触媒上でのシ ェル MDS フックスの 状ラフィネートの接 触脱蠟により得られ た基油 (**)
粘度指数	1 2 7	1 2 1	1 5 1	1 3 2
流動点 (°C)	- 4 8	- 5 4	- 1 9	- 3 9
1 0 0 °C での動粘度 (c S t)	4. 7 7	4. 1 4	4. 8 0	4. 9 6
- 4 0 °C での C C S で測定した動力 学粘度 (c P)	5 5 0 0	3 9 0 0	6 8 0 0	5 7 0 0 c P
飽和物含有量 (重量 %)	9 9. 1	9 9. 9	9 9. 8	9 9. 6

【 0 0 4 2 】

【 表 4 】

第6表 (続き)

基油の種類	実施例 4	実施例 5	EP-A-776959 の実施例 2 で 得られた基油	P t / 合成フェリエ ライト触媒上でのシ ェルMDSワックスの接 触ラフィネートにより得られ た基油 (*)	P t / 合成フェリエ ライト触媒上でのシ ェルMDSワックスの接 触ラフィネートにより得られ た基油 (**)
全シクロパラフィ ン含有量	1 3. 7	1 8. 5	4. 1	6. 1	8. 2
環 1 つのシクロパ ラフィン (重量%)	1 1. 1	1 6. 8	3. 7	4. 9	6. 4
環 2 つのシクロパ ラフィン	1. 4	1. 4	0. 2	0. 5	0. 7
環 3 つ以上のシク ロパラフィン	1. 2	0. 3	0. 2	0. 7	1. 1

(*) 反応条件: 全圧 4 0 バール、WHSV = 1 k g / 1 / h r、ガス再循環速度 = 7 0 0 N l /
k g 原料、温度 2 9 0 °C、(**) 脱蠟温度 3 2 0 °C 以外は (*) と同じ。

10

20

30

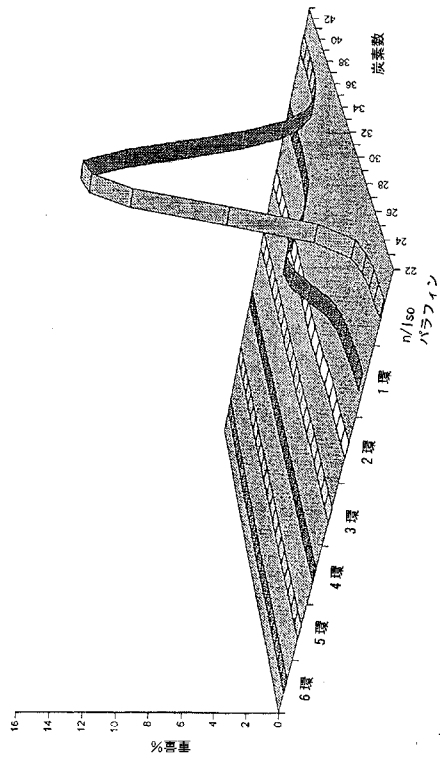
40

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図 1】 実施例 5 で製造した基油中のシクロパラフィン、ノーマルパラフィン及びイソパラフィン、環 1 つのシクロパラフィン、環 2 つのシクロパラフィン等の含有量をそれぞれの炭素数の関数として示す。

【図 1】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
22 August 2002 (22.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/064711 A1(51) International Patent Classification: C10M 169/04,
C10G 45/58Departmentale no. 3, 1-76650 Petit Couronne (UK), WED-
LOCK, David, John [GB/GB]; Pool Lane, Ince, Chester,
Cheshire CH12 4NU (GB).

(21) International Application Number: PCT/EP02/01352

(22) International Filing Date: 8 February 2002 (08.02.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

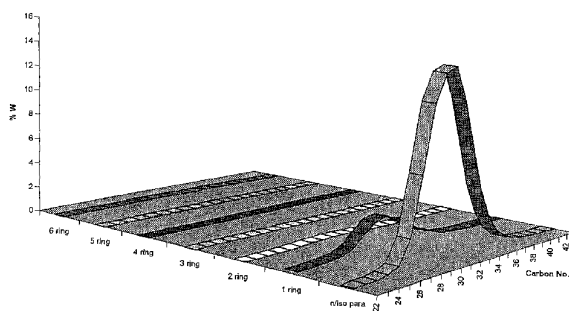
(30) Priority Data:
01301272.9 13 February 2001 (13.02.2001) EP
01400562.3 5 March 2001 (05.03.2001) EP
01402181.0 16 August 2001 (16.08.2001) EP(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, NZ, OM, PG, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, TR), OAPI patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).(71) Applicant (for all designated States except US): SHELL
INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPI
B.V. [NL/NL]; Carel van Bylandtlaan 30, NL-2596 HR
The Hague (NL).

Published:

(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): DANIEL, Mervyn,
Frank [GB/US]; 22111 Vobe Court, Katy, TX 77449 (US).
GERMAINE, Gilbert, Robert, Bernard [FR/FR]; Routewith international search report
before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments

[Continued on next page]

(54) Title: LUBRICANT COMPOSITION



(57) Abstract: A lubricant composition comprising a base oil and one or more additives wherein the lubricant composition has a kinematic viscosity at 100 °C of more than 5.6 cSt, a cold cranking simulated dynamic viscosity at -35 °C according to ASTM D 5293 of less than 62 centiPoise (cP) and a mini rotary viscosity test value of less than 60000 cP according to ASTM d 4684, wherein the base oil has been obtained from a waxy paraffinic Fischer-Tropsch synthesized hydrocarbons.

WO 02/064711 A1

WO 02/064711 A1

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

LUBRICANT COMPOSITION

The invention is directed to a lubricant composition comprising a base oil and one or more additives wherein the lubricant composition has a kinematic viscosity at 100 °C of more than 5.6 cSt, a cold cranking simulated dynamic viscosity at -35 °C according to ASTM D 5293 of less than 62 centiPoise (cP) and a mini rotary viscosity test value of less than 60000 cP according to ASTM D 4684.

Such lubricant compositions are also referred to as SAE 0W-x compositions. SAE stands for Society of Automotive Engineers in the USA. The "0" number in such a designation is associated with a maximum viscosity requirement at -35 °C for that composition as measured typically by a cold cranking simulator (VdCCS) under high shear. The second number "x" is associated with a kinematic viscosity requirement at 100 °C.

The minimum high temperature viscosity requirement at 100 °C is intended to prevent the oil from thinning out too much during engine operation which can lead to excessive wear and increased oil consumption. The maximum low temperature viscosity requirement, VdCCS, is intended to facilitate engine starting or cranking in cold weather. To ensure pumpability the cold oil should readily flow or slump into the well for the oil pump, otherwise the engine can be damaged due to insufficient lubrication. The mini rotary viscosity (MRV) requirement is intended to ensure a minimum pumpability performance.

US-A-5693598 describes a lubricant formulation according to 0W-20 based on so-called poly-alpha olefins. Poly-alpha olefins are prepared by oligomerisation of alpha olefins (PAO) as for example described in

WO 02/064711

- 2 -

PCT/EP02/01352

US-A-3965018. The disadvantage of such PAO base stock is its high cost of manufacture, as for example mentioned in the introductory part of US-A-6060437. Nevertheless PAO are widely used to formulate such lubricant compositions because no commercially available alternative exists having the cleanliness and low temperature properties as PAO. Another aspect of using PAO base stock is that additional base stock like for example ester based or aromatic based base stock will also be present in the lubricant formulation in order to confer additional desired characteristics as for example additive solvency and seal compatibility. The object of the present invention is to provide an alternative for PAO base stocks in 0W-x compositions.

This object is achieved with the following composition. Lubricant composition comprising a base oil and one or more additives wherein the lubricant composition has a kinematic viscosity at 100 °C of more than 5.6 cSt, a cold cranking simulated dynamic viscosity at -35 °C according to ASTM D 5293 of less than 62 centiPoise (cP) and a mini rotary viscosity test value of less than 60000 cP according to ASTM D 4684, wherein the base oil has been obtained from waxy paraffinic Fischer-Tropsch synthesized hydrocarbons.

It has been found that lubricants based on base oils obtainable from a waxy paraffinic Fischer-Tropsch product can be obtained having the desired properties of an SAE 0W-x formulation.

The base oil to be used in the lubricant composition according to the invention is obtained from Fischer-Tropsch synthesized hydrocarbons. Processes to prepare the base oils from such a feedstock are described in for example EP-A-776959, EP-A-668342, US-A-4943672, US-A-5059299 and WO-A-9920720. The process will generally comprise a Fischer-Tropsch synthesis, a

WO 02/064711

- 3 -

PCT/EP02/01352

hydroisomerisation step and a pour point reducing step,
wherein said hydroisomerisation step and pour point
reducing step are performed as:

- 5 (a) hydrocracking/hydroisomerising a Fischer-Tropsch
product,
(b) separating the product of step (a) into at least one
or more fuel fractions and a base oil precursor fraction,
and
10 (c) performing a pour point reducing step to the base oil
precursor fraction obtained in step (b).

Examples of Fischer-Tropsch synthesis processes steps
to prepare said Fischer-Tropsch product and
hydroisomerisation steps (a) are known from the so-called
commercial Sasol process, the commercial Shell Middle
15 Distillate Process or the non-commercial Exxon process.

The Fischer-Tropsch product used in step (a) will
contain no or very little sulphur and nitrogen containing
compounds. This is typical for a product derived from a
Fischer-Tropsch reaction which uses synthesis gas
20 containing almost no such impurities. Sulphur and
nitrogen levels will generally be below the detection
limit, which is currently 1 ppm for nitrogen and 5 ppm
for sulphur.

The Fischer-Tropsch product may optionally be
25 subjected to a mild hydrotreatment step in order to
remove any oxygenates and saturate any olefinic compounds
present in the reaction product of the Fischer-Tropsch
reaction. Such a hydrotreatment is described in
EP-B-668342. The mildness of the hydrotreating step is
30 preferably expressed in that the degree of conversion in
this step is less than 20 wt% and more preferably less
than 10 wt%. The conversion is here defined as the weight
percentage of the feed boiling above 370 °C, which reacts
to a fraction boiling below 370 °C.

WO 02/064711

- 4 -

PCT/EP02/01352

Preferably any compounds having 4 or less carbon atoms and any compounds having a boiling point in that range are separated from a Fischer-Tropsch synthesis product before being used in step (a). The Fischer-Tropsch product may optionally be separated into a fraction boiling substantially below 370 °C and a fraction boiling substantially above 370 °C wherein the heavier fraction is used as feed to step (a). An example of such a process line-up is disclosed in WO-A-0014179.

The Fischer-Tropsch product as described in detail above is a Fischer-Tropsch product, which has not been subjected to any hydroconversion step apart from an optional mild hydrotreating step. The content of non-branched compounds in the Fischer-Tropsch product will therefore be above 80 wt%. In addition to the Fischer-Tropsch product also other fractions may be additionally processed in step (a). Possible other fractions may suitably be the higher boiling fraction obtained in step (b) or part of said fraction and/or off-spec base oil fractions as obtained in step (c).

The hydrocracking/hydroisomerisation reaction of step (a) is preferably performed in the presence of hydrogen and a catalyst, which catalyst can be chosen from those known to one skilled in the art as being suitable for this reaction. Catalysts for use in step (a) typically comprise an acidic functionality and a hydrogenation/dehydrogenation functionality. Preferred acidic functionalities are refractory metal oxide carriers. Suitable carrier materials include silica, alumina, silica-alumina, zirconia, titania and mixtures thereof. Preferred carrier materials for inclusion in the catalyst for use in the process of this invention are silica, alumina and silica-alumina. A particularly preferred catalyst comprises platinum supported on a silica-alumina carrier. If desired, applying a halogen

WO 02/064711

- 5 -

PCT/EP02/01352

moiety, in particular fluorine, or a phosphorous moiety to the carrier, may enhance the acidity of the catalyst carrier. Examples of suitable hydrocracking/hydro-isomerisation processes and suitable catalysts are described in WO-A-0014179, EP-A-532118, EP-A-666894 and the earlier referred to EP-A-776959.

Preferred hydrogenation/dehydrogenation functionalities are Group VIII noble metals, for example palladium and more preferably platinum. The catalyst may comprise the hydrogenation/dehydrogenation active component in an amount of from 0.005 to 5 parts by weight, preferably from 0.02 to 2 parts by weight, per 100 parts by weight of carrier material. A particularly preferred catalyst for use in the hydroconversion stage comprises platinum in an amount in the range of from 0.05 to 2 parts by weight, more preferably from 0.1 to 1 parts by weight, per 100 parts by weight of carrier material. The catalyst may also comprise a binder to enhance the strength of the catalyst. The binder can be non-acidic. Examples are clays and other binders known to one skilled in the art.

In step (a) the feed is contacted with hydrogen in the presence of the catalyst at elevated temperature and pressure. The temperatures typically will be in the range of from 175 to 380 °C, preferably higher than 250 °C and more preferably from 300 to 370 °C. The pressure will typically be in the range of from 10 to 250 bar and preferably between 20 and 80 bar. Hydrogen may be supplied at a gas hourly space velocity of from 100 to 10000 NL/l/hr, preferably from 500 to 5000 NL/l/hr. The hydrocarbon feed may be provided at a weight hourly space velocity of from 0.1 to 5 kg/l/hr, preferably higher than 0.5 kg/l/hr and more preferably lower than 2 kg/l/hr. The ratio of hydrogen to

WO 02/064711

- 6 -

PCT/EP02/01352

hydrocarbon feed may range from 100 to 5000 Nl/kg and is preferably from 250 to 2500 Nl/kg.

5 The conversion in step (a) as defined as the weight percentage of the feed boiling above 370 °C which reacts per pass to a fraction boiling below 370 °C, is at least 20 wt%, preferably at least 25 wt%, but preferably not more than 80 wt%, more preferably not more than 65 wt%. The feed as used above in the definition is the total hydrocarbon feed fed to step (a), thus also including any
10 optional recycle of the higher boiling fraction as obtained in step (b).

In step (b) the product of step (a) is preferably separated into one or more fuel fractions, a base oil precursor fraction having preferably a T10 wt% boiling
15 point of between 200 and 450 °C and a T90 wt% boiling point of at least 300, preferably at least 400 and of at most 650 preferably at most 550 °C, and a higher boiling fraction. By performing step (c) on the preferred narrow boiling base oil precursor fraction obtained in step (b)
20 a haze free base oil grade can be obtained having also excellent other quality properties. The separation is preferably performed by means of a first distillation at about atmospheric conditions, preferably at a pressure of between 1.2-2 bara, wherein the fuel product, such as
25 naphtha, kerosene and gas oil fractions, are separated from the higher boiling fraction of the product of step (a). The higher boiling fraction, of which suitably at least 95 wt% boils above 350 °C, is subsequently further separated in a vacuum distillation step wherein a vacuum
30 gas oil fraction, the base oil precursor fraction and the higher boiling fraction are obtained. The vacuum distillation is suitably performed at a pressure of between 0.001 and 0.05 bara.

The vacuum distillation of step (b) is preferably
35 operated such that the desired base oil precursor

WO 02/064711

- 7 -

PCT/EP02/01352

fraction is obtained boiling in the specified range and having a kinematic viscosity, which relates to the base oil end product(s) specification. The kinematic viscosity at 100 °C of the base oil precursor fraction is preferably between 3 and 10 cSt.

Suitably the above described waxy paraffinic product or base oil precursor fraction is obtained in the hydroisomerisation process step wherein the content on non-cyclic iso-paraffin compounds, relative to the total of non-cyclic iso- and normal paraffins, is increased to above 90 wt%. This waxy paraffinic product, which boils for the greater part above 370 °C, is subsequently subjected to a pour point reducing step. The pour point reducing step can be by means of solvent dewaxing or catalytic dewaxing according to the aforementioned publications. The dewaxed product is further purified in order to remove both a light and optionally a heavy fraction, such to obtain the base oil suitable for use in the lubricant formulation of the present invention.

Preferably the base oil is prepared by a process wherein the pour point reducing step is performed by means of a catalytic dewaxing. With such a process it has been found that base oils have a sufficiently low pour point of, for example as low as -40 °C. The catalytic dewaxing process can be performed by any process wherein in the presence of a catalyst and hydrogen the pour point of the base oil precursor fraction is reduced as specified above. Suitable dewaxing catalysts are heterogeneous catalysts comprising a molecular sieve and optionally in combination with a metal having a hydrogenation function, such as the Group VIII metals. Molecular sieves, and more suitably intermediate pore size zeolites, have shown a good catalytic ability to reduce the pour point of the base oil precursor fraction under catalytic dewaxing conditions. Preferably the

WO 02/064711

- 8 -

PCT/EP02/01352

intermediate pore size zeolites have a pore diameter of between 0.35 and 0.8 nm. Suitable intermediate pore size zeolites are mordenite, ZSM-5, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, SSZ-32, ZSM-35 and ZSM-48. Another preferred group of molecular sieves are the silica-aluminaphosphate (SAPO) materials of which SAPO-11 is most preferred as for example described in US-A-4859311. ZSM-5 may optionally be used in its HZSM-5 form in the absence of any Group VIII metal. The other molecular sieves are preferably used in combination with an added Group VIII metal. Suitable Group VIII metals are nickel, cobalt, platinum and palladium. Examples of possible combinations are Pt/ZSM-35, Ni/ZSM-5, Pt/ZSM-23, Pd/ZSM-23, Pt/ZSM-48 and Pt/SAPO-11. Further details and examples of suitable molecular sieves and dewaxing conditions are for example described in WO-A-9718278, US-A-4343692, US-A-5053373, WO-A-0014184, US-A-5252527 and US-A-4574043.

The dewaxing catalyst suitably also comprises a binder. The binder can be a synthetic or naturally occurring (inorganic) substance, for example clay, silica and/or metal oxides. Natural occurring clays are for example of the montmorillonite and kaolin families. The binder is preferably a porous binder material, for example a refractory oxide of which examples are: alumina, silica-alumina, silica-magnesia, silica-zirconia, silica-thoria, silica-beryllia, silica-titania as well as ternary compositions for example silica-alumina-thoria, silica-alumina-zirconia, silica-alumina-magnesia and silica-magnesia-zirconia. More preferably a low acidity refractory oxide binder material, which is essentially free of alumina, is used. Examples of these binder materials are silica, zirconia, titanium dioxide, germanium dioxide, boria and mixtures of two or more of these of which examples are listed above. The most preferred binder is silica.

WO 02/064711

- 9 -

PCT/EP02/01352

A preferred class of dewaxing catalysts comprise intermediate zeolite crystallites as described above and a low acidity refractory oxide binder material which is essentially free of alumina as described above, wherein the surface of the aluminosilicate zeolite crystallites has been modified by subjecting the aluminosilicate zeolite crystallites to a surface dealumination treatment. A preferred dealumination treatment is by contacting an extrudate of the binder and the zeolite with an aqueous solution of a fluorosilicate salt as described in for example US-A-5157191 or WO-A-0029511. Examples of suitable dewaxing catalysts as described above are silica bound and dealuminated Pt/ZSM-5, silica bound and dealuminated Pt/ZSM-23, silica bound and dealuminated Pt/ZSM-12, silica bound and dealuminated Pt/ZSM-22, as for example described in WO-A-0029511 and EP-B-832171.

Catalytic dewaxing conditions are known in the art and typically involve operating temperatures in the range of from 200 to 500 °C, suitably from 250 to 400 °C, hydrogen pressures in the range of from 10 to 200 bar, preferably from 40 to 70 bar, weight hourly space velocities (WHSV) in the range of from 0.1 to 10 kg of oil per litre of catalyst per hour (kg/l/hr), suitably from 0.2 to 5 kg/l/hr, more suitably from 0.5 to 3 kg/l/hr and hydrogen to oil ratios in the range of from 100 to 2,000 litres of hydrogen per litre of oil. By varying the temperature between 275 °C, suitably between 315 °C and 375 °C at between 40-70 bars, in the catalytic dewaxing step it is possible to prepare base oils having different pour point specifications varying from suitably -10 to -60 °C.

The lubricant composition suitably comprises between 65 and 85 wt% of the Fischer-Tropsch derived base oil. The remaining part of the composition consists of one or

WO 02/064711

- 10 -

PCT/EP02/01352

more additives. Optionally part of the lubricant composition may comprise of a second base oil, for example PAO, petroleum derived based base oil or esters. This fraction will suitably be less than 10 wt%. The advantages of the invention are however fully appreciated when only the Fischer-Tropsch derived base oil are used as base oil according to the present invention.

Applicants have found that when a special novel class of base oils, as obtainable from waxy paraffinic Fischer-Tropsch synthesized hydrocarbons, is used to formulate the lubricant composition no or much less additional base stock is needed. This base oil composition preferably comprises preferably at least 98 wt% saturates, more preferably at least 99.5 wt% saturates and most preferably at least 99.9 wt%. This saturates fraction in the base oil comprises between 10 and 40 wt% of cyclo-paraffins. Preferably the content of cyclo-paraffins is less than 30 wt% and more preferably less than 20 wt%. Preferably the content of cyclo-paraffins is at least 12 wt% and more preferably at least 15 wt%. The unique and novel base oils are further characterized in that the weight ratio of 1-ring cyclo-paraffins relative to cyclo-paraffins having two or more rings is greater than 3 preferably greater than 5. It was found that this ratio is suitably smaller than 15.

The cyclo-paraffin content as described above is measured by the following method. Any other method resulting in the same results may also be used. The base oil sample is first separated into a polar (aromatic) phase and a non-polar (saturates) phase by making use of a high performance liquid chromatography (HPLC) method IP368/01, wherein as mobile phase pentane is used instead of hexane as the method states. The saturates and aromatic fractions are then analyzed using a Finnigan MAT90 mass spectrometer equipped with a Field

WO 02/064711

- 11 -

PCT/EP02/01352

desorption/Field Ionisation (FD/FI) interface, wherein FI (a "soft" ionisation technique) is used for the semi-quantitative determination of hydrocarbon types in terms of carbon number and hydrogen deficiency. The type classification of compounds in mass spectrometry is determined by the characteristic ions formed and is normally classified by "z number". This is given by the general formula for all hydrocarbon species: C_nH_{2n+z} . Because the saturates phase is analysed separately from the aromatic phase it is possible to determine the content of the different (cyclo)-paraffins having the same stoichiometry. The results of the mass spectrometer are processed using commercial software (poly 32; available from Sierra Analytics LLC, 3453 Dragoo Park Drive, Modesto, California GA95350 USA) to determine the relative proportions of each hydrocarbon type and the average molecular weight and polydispersity of the saturates and aromatics fractions.

The base oil composition preferably has a content of aromatic hydrocarbon compounds of less than 1 wt%, more preferably less than 0.5 wt% and most preferably less than 0.1 wt%, a sulphur content of less than 20 ppm and a nitrogen content of less than 20 ppm. The pour point of the base oil is preferably less than -30°C and more preferably lower than -40°C . The viscosity index is preferably higher than 120. It has been found that the novel base oils typically have a viscosity index of below 140. The kinematic viscosity at 100°C of the base oil is preferably between 4.0 and 8 cSt and the Noack volatility is preferably lower than 14 wt%.

The above base oil is believed to be novel. Relevant publications like WO-A-0014188, WO-A-14187 and WO-A-0014179 disclose base oils derived from a Fischer-Tropsch synthesis product containing more than 95 wt% iso-paraffins. WO-A-0118156 describes a base oil derived

WO 02/064711

- 12 -

PCT/EP02/01352

from a Fischer-Tropsch product having a naphthenics content of less than 10%. Also the base oils as disclosed in applicant's patent applications EP-A-776959 or EP-A-668342 have been found to comprise less than 10 wt% of cyclo-paraffins. Applicants repeated Example 2 and 3 of EP-A-776959 and base oils were obtained, from a waxy Fischer-Tropsch synthesis product, wherein the base oils consisted of respectively about 96 wt% and 93 wt% of iso-paraffins and any n-paraffins. Applicants further prepared a base oil having a pour point of -21 °C by catalytic dewaxing a Shell MDS Waxy Raffinate using a catalyst comprising synthetic ferrierite and platinum according to the teaching of EP-A-668342 and found that the content of iso- and normal paraffins was about 94 wt%. Thus these prior art base oils derived from a Fischer-Tropsch synthesis product had at least a cyclo-paraffin content of below 10 wt%. Furthermore the base oils as disclosed by the examples of application WO-A-9920720 will not comprise a high cyclo-paraffin content. This because feedstock and preparation used in said examples is very similar to the feedstock and preparation to prepare the above prior art samples based on EP-A-776959 and EP-A-668342.

Applicants found that the base oil, having the higher cyclo-paraffin content as described above, is obtainable by the following process. This process is characterised in that the Fischer-Tropsch product used as feed to step (a) has a weight ratio of compounds having at least 60 or more carbon atoms and compounds having at least 30 carbon atoms in the Fischer-Tropsch product of at least 0.2 and wherein at least 30 wt% of compounds in the Fischer-Tropsch product have at least 30 carbon atoms. More preferably the Fischer-Tropsch product has at least 50 wt%, and more preferably at least 55 wt% of compounds having at least 30 carbon atoms. Furthermore the weight

WO 02/064711

- 13 -

PCT/EP02/01352

ratio of compounds having at least 60 or more carbon atoms and compounds having at least 30 carbon atoms of the Fischer-Tropsch product is at least 0.2, preferably at least 0.4 and more preferably at least 0.55.

5 Preferably the Fischer-Tropsch product comprises a C_{20}^{+} fraction having an ASF-alpha value (Anderson-Schulz-Flory chain growth factor) of at least 0.925, preferably at least 0.935, more preferably at least 0.945, even more preferably at least 0.955. The initial boiling point of
10 the Fischer-Tropsch product may range up to 400 °C, but is preferably below 200 °C.

Such a Fischer-Tropsch product can be obtained by any process, which yields a relatively heavy Fischer-Tropsch product. Not all Fischer-Tropsch processes yield such a
15 heavy product. Examples of suitable Fischer-Tropsch processes are described in WO-A-9934917 and in AU-A-698392. These processes may yield a Fischer-Tropsch product as described above.

The base oil as obtainable by the above processes has
20 a pour point of less than -39 °C and a kinematic viscosity at 100 °C which is suitably between 4 and 8 cSt. The actual kinematic viscosity at 100 °C will depend on the specific OW-x grade one wishes to prepare. For the OW-20 and OW-30 lubricant grades a base oil
25 having a kinematic viscosity at 100 °C of between 3.8 and 5.5 cSt is suitably used. For an OW-40 grade a base oil having a kinematic viscosity at 100 °C of between 5.5 and 8 cSt is suitably used.

The lubricant composition comprises one or more
30 additives. Examples of additive types which may form part of the composition are dispersants, detergents, viscosity modifying polymers, extreme pressure/antiwear additives, antioxidants, pour point depressants, emulsifiers, demulsifiers, corrosion inhibitors, rust inhibitors,
35 antistaining additives, friction modifiers. Specific

examples of such additives are described in for example Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, third edition, volume 14, pages 477-526.

5 Suitably the anti-wear additive is a zinc dialkyl dithiophosphate. Suitably the dispersant is an ashless dispersant, for example polybutylene succinimide polyamines or Mannic base type dispersants. Suitably the detergent is an over-based metallic detergent, for example the phosphonate, sulfonate, phenolate or
10 salicylate types as described in the above referred to General Textbook. Suitably the antioxidant is a hindered phenolic or aminic compound, for example alkylated or styrenated diphenylamines or ionol derived hindered phenols. Suitably the viscosity modifier is a viscosity
15 modifying polymer, for example polyisobutylenes, olefin copolymers, polymethacrylates and polyalkylstyrenes and hydrogenated polyisoprene star polymer (Shellvis). Examples of suitable antifoaming agents are polydimethylsiloxanes and polyethylene glycol ethers and
20 esters.

The lubricant formulation is preferably an OW-x passenger car motor oil or OW-x heavy duty diesel engine oil, wherein x is 20, 30 or 40.

25 The invention will be illustrated by means of the following non-limiting examples.

Example 1

Example 1 illustrates the process to prepare a base oil having a higher cyclo-paraffin content.

30 A Fischer-Tropsch product was made having boiling curve as in Table 1 by repeating Example VII of WO-A-9934917 using the catalyst as prepared in Example III of the same publication and subsequently removing the C₄ and lower boiling compounds from the effluent of the synthesis reaction. The feed contained

about 60 wt% C₃₀⁺ product. The ratio C₆₀⁺/C₃₀⁺ was about 0.55.

Table 1

Recovered (wt%)	Temperature (°C)
Initial boiling point	82
10	249
30	424
50	553
70	671
90	>750

The Fischer-Tropsch product as thus obtained was continuously fed to a hydrocracking step (step (a)). In the hydrocracking step the Fischer-Tropsch product and a recycle stream consisting of the 370 °C⁺ fraction of the effluent of step (a) was contacted with a hydrocracking catalyst of Example 1 of EP-A-532118 at a reactor temperature of 330 °C. The Fischer-Tropsch product WHSV was contacted at 0.8 kg/l.h and the recycle stream was contacted at 0.2 kg/l.h at a total pressure of 35 bar and a hydrogen partial pressure of 33 bar. The recycle gas rate was 2000 Nl/kg of total feed. The conversion of compounds boiling above 370 °C in the total feed which were converted to products boiling below 370 °C was 55 wt%. The product of the hydrocracking step was distilled into one or more fuels fractions boiling in the naphtha, kerosene and gas oil range and a bottom product boiling above 370 °C.

The 370 °C⁺ fraction thus obtained was in turn distilled in a vacuum distillation column, wherein the feed rate to the column was 750 g/h, the pressure at the

WO 02/064711

- 16 -

PCT/EP02/01352

top was kept at 0.4 mm Hg (0.5 mbar) and the temperature at the top was kept at 240 °C, which is equal to an atmospheric cut off temperature of 515 °C. The top product had thus a boiling range of between 370 and 515 °C. Further properties were a pour point of +18 °C and a kinematic viscosity at 100 °C of 3.8 cSt. This top product was further used as the base oil precursor fraction in step (c).

In the dewaxing step (c) the base oil precursor fraction was contacted with a dealuminated silica bound ZSM-5 catalyst comprising 0.7% by weight Pt and 30 wt% ZSM-5 as described in Example 9 of WO-A-0029511. The dewaxing conditions were: total pressure 40 bar, a hydrogen partial pressure at the reactor outlet of 36 bar, WHSV = 1 kg/l.h, a temperature of 340 °C and a recycle gas rate of 500 Nl/kg feed.

The dewaxed oil was distilled, wherein a lighter and a heavier fraction was removed to obtain the final base oil having properties as listed in Table 2.

Table 2

Density d20/4	814
Mean boiling point (50 wt% recovered)	430 °C
Kinematic viscosity at 40 °C	18 cSt
Kinematic viscosity at 100 °C	4.0 cSt
Viscosity index	121
Pour point	-50 °C
Noack volatility	11 wt%

Example 2

Example 1 was repeated except that the dewaxed oil was distilled differently to yield the base oil having properties as listed in Table 3.

Table 3

Density d20/4	818
Mean boiling point (50 wt% recovered)	448 °C
Kinematic viscosity at 40 °C	23.4 cSt
Kinematic viscosity at 100 °C	4.9 cSt
Viscosity index	128
Pour point	-55 °C
Noack volatility	6.8 wt%

Example 3

74.6 weight parts of a base oil, having the properties as listed in Table 4 and which was obtained by catalytic dewaxing of a hydroisomerised/hydrocracked Fischer-Tropsch product as illustrated by Examples 1 and 2, was blended with 14.6 weight parts of a standard detergent inhibitor additive package, 0.25 weight parts of a corrosion inhibitor and 10.56 weight parts of a viscosity modifier. The properties of the resulting composition are listed in Table 5. Table 5 also shows the 0W-30 specifications for motor gasoline lubricants. It is clear that the composition as obtained in this Example meets the requirements of an 0W30 motor gasoline specification.

Comparative experiment A

54.65 weight parts of a poly-alpha olefin-4 (PAO-4) and 19.94 weight parts of a poly-alpha olefin-5 (PAO-5), having the properties as listed in Table 1 were blended with the same quantity and quality of additives as in Example 3. The properties of the resulting composition are listed in Table 5. This experiment and Example 3 shows that a base oil as obtained by the present invention can be successfully used to formulate 0W-30 motor gasoline lubricants using the same additives as

used to formulate such a grade based on poly-alpha olefins.

Table 4

	PAO-4	PAO-5	Base oil of Example 3
kinematic viscosity at 100 °C (1)	3.934	5.149	4.234
kinematic viscosity at 40 °C (2)	17.53	24.31	19.35
viscosity index (3)	121	148	125
VDCCS @ -35 °C (P) (4)	13.63	23.08	21.17
VDCCS @ -30 °C (P) (5)	10.3	16	14.1
MRV cP @ -40 °C (6)	2350	4070	3786
Pour Point °C (7)	less than -66	-45	-45
Noack (wt%) (8)	13.4	6.6	10.6
Content (**) 1-ring cyclo-paraffins (wt%)	n.a. (*)	n.a.	13 wt%
content 2-ring cyclo-paraffins (wt%)	n.a.	n.a.	1 wt%
Content of 3 and higher ring cyclo-paraffins	n.a.	n.a.	<0.1 wt%

(*) Not analysed but presumed to be zero due to the manner in which poly-alpha olefins are prepared.

(**) Content as based on the whole base oil composition

- 5 (1) Kinematic viscosity at 100 °C as determined by ASTM D 445, (2) Kinematic viscosity at 40 °C as determined by ASTM D 445, (3) Viscosity Index as determined by ASTM D 2270, (4) VDCCS @ -35 °C (P) stands for dynamic viscosity at -35 degrees Centigrade and is measured according to ASTM D 5293, (5) VDCCS @ -35 °C (P) stands for dynamic viscosity at -35 degrees Centigrade

WO 02/064711

- 19 -

PCT/EP02/01352

and is measured according to ASTM D 5293, (6) MRV cP @ -40 °C stands for mini rotary viscometer test and is measured according to ASTM D 4684, (7) pour point according to ASTM D 97, (8) Noack volatility as determined by ASTM D 5800.

Table 5

	0W-30 specifi- cations	Example 3	Comparative experiment A
kinematic viscosity at 100 °C (cSt)	9.3-12.5	9.69	9.77
VDCCS F @ -35 °C (cP)	62.0 max	61.2	48.3
MRV cP @ -40 °C (cP)	60000 max	17500	12900
Yield stress	No	No	No
Pour Point (°C)	-	-60	-60
Noack (wt%)	-	11.7	11.2

Example 4-5

Base oils as prepared from the same feed as in Examples 1 and 2 under varying conditions were prepared. Properties are listed in Table 6. The cyclo-paraffins and normal and iso-paraffins of the base oil of Example 5 (see Table 6) were further analysed. In Figure 1 the content of the components, normal and iso-paraffins, 1-ring cyclo-paraffins, 2-ring cyclo-paraffins, etc. in the saturates phase as a function of their respective carbon numbers are shown of the base oil of Example 5.

WO 02/064711

20

PCT/EP02/01352

Table 6

Base oil type	Example 4	Example 5	Base oil as obtained in Example 2 of EP-A-776959	Base oil as obtained by catalytic dewaxing a Shell MDS Waxy Raffinate over a Pt/synthetic ferrierite catalyst (*)	Base oil as obtained by catalytic dewaxing a Shell MDS Waxy Raffinate over a Pt/synthetic ferrierite catalyst (**)
Viscosity Index	127	121	151	138	132
Pour point (°C)	-48	-54	-19	-21	-39
Kinematic viscosity at 100 °C (cSt)	4.77	4.14	4.80	4.91	4.96
Dynamic viscosity as measured by CCS at -40 °C (cP)	5500	3900	6800	5300 cP	5700 cP
Saturates content (wt%)	99.1	99.9	99.8	99.7	99.6
Total cycloparaffin content	13.7	18.5	4.1	6.1	8.2
1-ring cycloparaffins (wt%)	11.1	16.8	3.7	4.9	6.4

WO 02/064711

PCT/EP02/01352

21

Table 6 (cont'd)

Base oil type	Example 4	Example 5	Base oil as obtained in Example 2 of EP-A-776959	Base oil as obtained by catalytic dewaxing a Shell MDS Waxy Raffinate over a Pt/synthetic ferrierite catalyst (*)	Base oil as obtained by catalytic dewaxing a Shell MDS Waxy Raffinate over a Pt/synthetic ferrierite catalyst (**)
2-ring cyclo-paraffins	1.4	1.4	0.2	0.5	0.7
3 and higher number rings cyclo-paraffins	1.2	0.3	0.2	0.7	1.1

(*) Reaction conditions: total pressure 40 bars, WHSV=1 kg/l/h, gas recycle rate = 700 NI/kg feed and temperature of 290 °C.

(**) as in (*) but at 320 °C dewaxing temperature.

C L A I M S

1. A lubricant composition comprising a base oil and one or more additives wherein the lubricant composition has a kinematic viscosity at 100 °C of more than 5.6 cSt, a cold cranking simulated dynamic viscosity at -35 °C according to ASTM D 5293 of less than 62 centiPoise (cP) and a mini rotary viscosity test value of less than 60000 cP according to ASTM D 4684, wherein the base oil has been obtained from a waxy paraffinic Fischer-Tropsch synthesized hydrocarbons.
2. Lubricant composition according to claim 1, wherein the base oil has a pour point of less than -39 °C and a kinematic viscosity at 100 °C of between 3.8 and 5.5 cSt and the lubricant composition has a kinematic viscosity at 100 °C of between 9.3 and 12.5 cSt.
3. Lubricant composition according to any one of claims 1-2, wherein the lubricant composition comprises less than 10 wt% of an additional base oil.
4. Lubricant composition according to claim 3, wherein the lubricant composition comprises no additional base oil.
5. Lubricant composition according to any one of claims 1-4, wherein the base oil comprises at least 98 wt% saturates and wherein the saturates fraction consists of between 10 and 40 wt% of cyclo-paraffins.
6. Lubricant composition according to claim 5, wherein the saturates fraction consists of more than 12 wt% of cyclo-paraffins.
7. Lubricant composition according to any one of claims 5-6, wherein the weight ratio of 1-ring cyclo-paraffins relative to cyclo-paraffins having two or more rings is greater than 3.

WO 02/064711

- 23 -

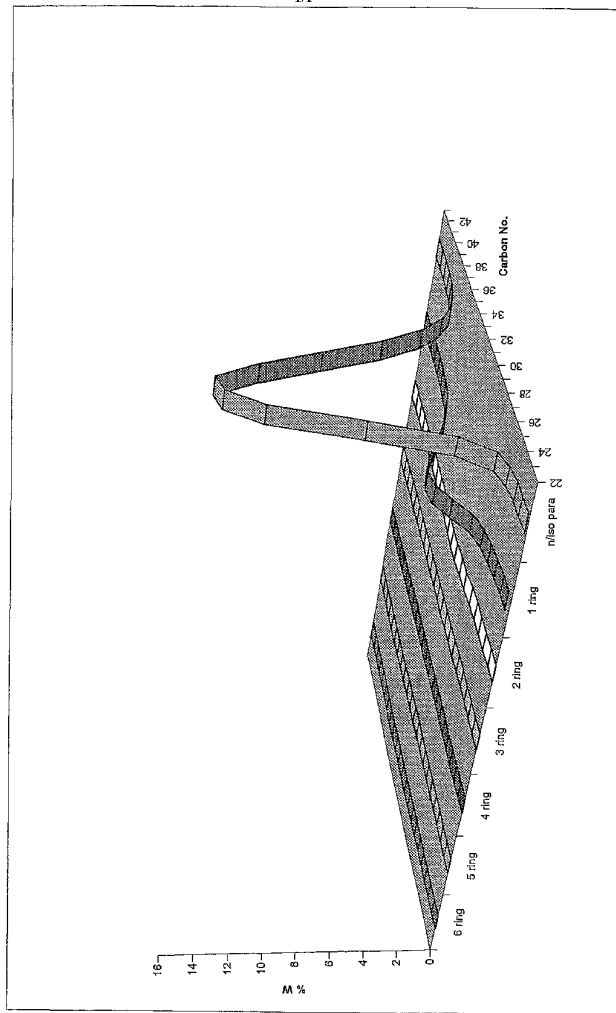
PCT/EP02/01352

8. Lubricant composition according to any one of claims 1-7, wherein the base oil is obtainable from a process comprising the following steps:
- 5 (a) hydrocracking/hydroisomerising a Fischer-Tropsch product having a weight ratio of compounds having at least 60 or more carbon atoms and compounds having at least 30 carbon atoms of at least 0.2 and wherein at least 30 wt% of compounds in the Fischer-Tropsch product have at least 30 carbon atoms,
- 10 (b) separating the product of step (a) into at least one or more fuel fractions and a base oil precursor fraction, and
- (c) performing a catalytic dewaxing step to the base oil precursor fraction obtained in step (b).
- 15 9. Lubricant composition according to claim 8, wherein the Fischer-Tropsch product used in step (a) has at least 50 wt%, and more preferably at least 55 wt% of compounds having at least 30 carbon atoms and wherein the weight ratio of compounds having at least 60 or more carbon
- 20 atoms and compounds having at least 30 carbon atoms of the Fischer-Tropsch product is at least 0.4 and wherein the Fischer-Tropsch product comprises a C_{20}^{+} fraction having an ASF-alpha value (Anderson-Schulz-Flory chain growth factor) of at least 0.925.
- 25 10. Use of a lubricant according to any one of claims 1-9 as an 0W-X passenger car motor oil or as an 0W-X heavy duty diesel engine oil, where X is 20, 30 or 40.

WO 02/064711

1/1

PCT/EP02/01352



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/01352
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C10M169/04 C10G45/58		
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) IPC 7 C10M 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 practical, search terms used) EPO-Internal, MPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 20720 A (MOBIL OIL CORP) 29 April 1999 (1999-04-29) cited in the application claim 19	1-4 8
A	page 3, line 27 - page 4, line 3 page 6, line 4 - page 7, line 14 page 7, line 23 - page 8, line 24 page 12, line 3 - line 8 examples	
X	US 6 165 949 A (HABEEB JACOB J ET AL) 26 December 2000 (2000-12-26) claims 1,5,7,10,25,26,28 examples 1,2	1-4 8
A		
	-/-	
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in 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 document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claims 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 "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 July 2002		Date of mailing of the international search report 29/07/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5518 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer De Herdt, 0

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 02/01352

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 01 18156 A (TOTAL RAFFINAGE DISTRIB S A :BERTOMEU OLIVIER (FR)) 15 March 2001 (2001-03-15) claims 1,9,12,13	1-4
A	page 4, line 1 - line 9 page 5, line 13 - line 27 page 10, line 1 - line 33 page 11, line 5 - line 29 -----	8
A	WO 00 15736 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 23 March 2000 (2000-03-23) claims 1,6,8-11 -----	1,8,10

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 02/01352

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9920720	A	29-04-1999	AU 739549 B2	18-10-2001
			AU 1088699 A	10-05-1999
			BG 104433 A	31-01-2001
			BR 9813120 A	15-08-2000
			CA 2306886 A1	29-04-1999
			CN 1279708 T	10-01-2001
			EP 1029029 A1	23-08-2000
			HR 20000259 A1	31-12-2000
			HU 0100005 A2	28-05-2001
			JP 2001520302 T	30-10-2001
			NO 20002010 A	14-06-2000
			PL 340097 A1	15-01-2001
			SI 20333 A	28-02-2001
			SK 5802000 A3	11-06-2001
			TR 200001084 T2	21-09-2000
			WO 9920720 A1	29-04-1999
			US 6090989 A	18-07-2000
			ZA 9809526 A	19-04-2000
US 6165949	A	26-12-2000	AU 5690299 A	27-03-2000
			BR 9913410 A	22-05-2001
			EP 1114132 A2	11-07-2001
			NO 20011123 A	02-05-2001
			US 2002086803 A1	04-07-2002
WO 0014188 A2	16-03-2000			
WO 0118156	A	15-03-2001	FR 2798136 A1	09-03-2001
			AU 7299300 A	10-04-2001
			EP 1212390 A1	12-06-2002
			WO 0118156 A1	15-03-2001
WO 0015736	A	23-03-2000	US 6332974 B1	25-12-2001
			AU 5680899 A	03-04-2000
			BR 9913583 A	22-05-2001
			EP 1144551 A2	17-10-2001
			NO 20011245 A	10-05-2001
			WO 0015736 A2	23-03-2000

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 1 0 N 40:25	C 1 0 N 40:25	
C 1 0 N 70:00	C 1 0 N 70:00	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 マーヴィン・フランク・ダニエル
アメリカ合衆国 テキサス州 77449 ケイティアー ヴォーブ コート 22111

(72)発明者 ジルベール・ロベール・ベルナール・ジェルメヌ
フランス国 エフー76650 プティ クロンヌ ルート デパルトマンタル ナンバー 3

(72)発明者 デイヴィッド・ジョン・ウェドロック
イギリス国 チェシャー シーエイチ2 4エヌユー チェスター インス プール レーン (番地なし)

Fターム(参考) 4H104 BA02A EA02Z EA04A JA01 LA04 PA41 PA42