



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113574150 A

(43) 申请公布日 2021.10.29

(21) 申请号 201980094164.6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2019.03.26

C10M 169/04 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08F 4/6592 (2006.01)

2021.09.15

C08F 210/16 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C10M 101/02 (2006.01)

PCT/JP2019/013002 2019.03.26

C10M 107/02 (2006.01)

C10M 143/00 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/194547 JA 2020.10.01

(71) 申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 阿部昌太

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 牛蔚然

权利要求书4页 说明书25页

(54) 发明名称

汽车变速箱油用润滑油组合物及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供剪切稳定性极优异、并且温度粘度特性及低温粘度特性以高水准均衡性良好地优异、而且耐热氧化稳定性也优异的汽车变速箱油用润滑油组合物。汽车变速箱用润滑油组合物,其含有润滑油基础油、和使用特定的催化剂制造的乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物,所述汽车变速箱用润滑油组合物的100℃运动粘度为 $4.0\sim 7.5\text{mm}^2/\text{s}$,-40℃时的Brookfield粘度为 $20,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,上述润滑油基础油包含100℃运动粘度为 $2\sim 10\text{mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数为105以上、倾点为-10℃以下的矿物油、及/或100℃运动粘度为 $1\sim 10\text{mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数为120以上、倾点为-30℃以下的合成油。

1. 汽车变速箱用润滑油组合物, 其含有润滑油基础油、和由以下的方法 (a) 制造的乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物 (C), 所述汽车变速箱用润滑油组合物在100℃时的运动粘度为4.0~7.5mm²/s, -40℃时的Brookfield粘度为20,000mPa·s以下,

所述润滑油基础油包含具有以下 (A1) ~ (A3) 的特征的矿物油 (A)、及/或具有 (B1) ~ (B3) 的特征的合成油 (B),

(A1) 100℃时的运动粘度为2~10mm²/s,

(A2) 粘度指数为105以上,

(A3) 倾点为-10℃以下,

(B1) 100℃时的运动粘度为1~10mm²/s,

(B2) 粘度指数为120以上,

(B3) 倾点为-30℃以下,

(方法 (a))

其为用于制造乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物的方法 (a), 包括在含有下述 (a) 及 (b) 的催化剂体系下进行乙烯与碳原子数3~20的 α -烯烃的溶液聚合的工序,

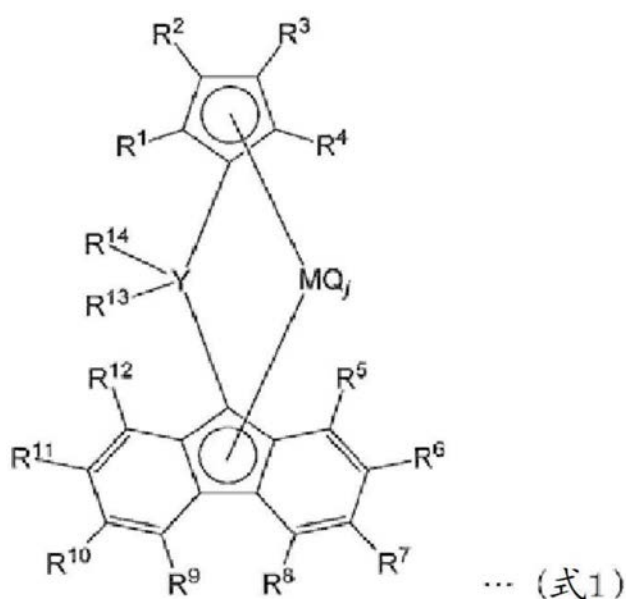
(a) 下述式1表示的交联茂金属化合物,

(b) 选自由下述 (i) 及 (ii) 组成的组中的至少一种化合物,

(i) 有机铝氧化合物,

(ii) 与所述交联茂金属化合物反应而形成离子对的化合物,

[化学式1]



式1中, R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁸、R⁹及R¹²各自独立地为氢原子、烃基或含硅的烃基, 相邻的多个基团任选地彼此连接而形成环结构,

R⁶及R¹¹彼此相同, 为氢原子、烃基或含硅的烃基,

R⁷及R¹⁰彼此相同, 为氢原子、烃基或含硅的烃基,

R⁶及R⁷任选地与碳原子数2~3的烃键合而形成环结构,

R¹¹及R¹⁰任选地与碳原子数2~3的烃键合而形成环结构,

R⁶、R⁷、R¹⁰及R¹¹不同时为氢原子;

Y为碳原子或硅原子；

R^{13} 及 R^{14} 独立地为芳基；

M为Ti、Zr或Hf；

Q独立地为卤素、烃基、阴离子配体或能够与孤对电子配位的中性配体；

j为1~4的整数。

2.如权利要求1所述的汽车变速箱用润滑油组合物,其中,与所述式1表示的茂金属化合物的环戊二烯基键合的取代基(R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4)中的至少1个为碳原子数4以上的烃基。

3.如权利要求1或2所述的汽车变速箱用润滑油组合物,其中, R^6 及 R^{11} 相同,为碳原子数1~20的烃基。

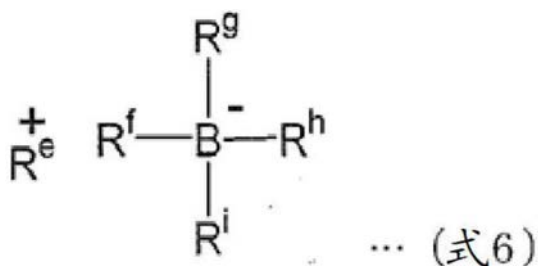
4.如权利要求1~3中任一项所述的汽车变速箱用润滑油组合物,其中,与所述式1表示的茂金属化合物的环戊二烯基的3位键合的取代基(R^2 或 R^3)为烃基。

5.如权利要求4所述的汽车变速箱用润滑油组合物,其中,与所述式1表示的茂金属化合物的环戊二烯基的3位键合的烃基(R^2 或 R^3)为正丁基。

6.如权利要求1~5中任一项所述的汽车变速箱用润滑油组合物,其中,与所述式1表示的茂金属化合物的茚基的2位及7位键合的取代基(R^6 及 R^{11})均为叔丁基。

7.如权利要求1~6中任一项所述的汽车变速箱用润滑油组合物,其中,与所述交联茂金属化合物反应而形成离子对的所述化合物为下述式6表示的化合物,

[化学式2]



式6中, R^{e+} 为 H^+ 、碳鎓阳离子、氧鎓阳离子、铵阳离子、磷阳离子、环庚三烯阳离子、或具有过渡金属的二茂铁鎓阳离子, $R^f \sim R^i$ 各自独立地为碳原子数1~20的烃基。

8.如权利要求7所述的汽车变速箱用润滑油组合物,其中,所述铵阳离子为二甲基苯胺鎓阳离子。

9.如权利要求7或8所述的汽车变速箱用润滑油组合物,其中,所述催化剂体系还包含选自自由三甲基铝及三异丁基铝组成的组中的有机铝化合物。

10.如权利要求1~9中任一项所述的汽车变速箱用润滑油组合物,其中,所述液态无规共聚物(C)的 α -烯烃为丙烯。

11.汽车变速箱用润滑油组合物,其含有润滑油基础油、和具有以下(C1)~(C5)的特征的乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物,所述汽车变速箱用润滑油组合物在100℃时的运动粘度为4.0~7.5mm²/s,-40℃时的Brookfield粘度为20,000mPa·s以下,

所述润滑油基础油包含具有以下(A1)~(A3)的特征的矿物油(A)、及/或具有(B1)~(B3)的特征的合成油(B),

(A1) 100℃时的运动粘度为2~10mm²/s,

(A2) 粘度指数为105以上,

- (A3) 倾点为 -10°C 以下,
- (B1) 100°C 时的运动粘度为 $1\sim 10\text{mm}^2/\text{s}$,
- (B2) 粘度指数为120以上,
- (B3) 倾点为 -30°C 以下,
- (C1) 含有40~60摩尔%的乙烯单元、及60~40摩尔%的碳原子数3~20的 α -烯烃单元,
- (C2) 具有由凝胶渗透色谱 (GPC) 测得的、500~10,000的数均分子量 (M_n)、及3以下的分子量分布 (M_w/M_n , M_w 为重均分子量),
- (C3) 具有 $30\sim 5,000\text{mm}^2/\text{s}$ 的 100°C 运动粘度,
- (C4) 具有 $30\sim -45^{\circ}\text{C}$ 的倾点,
- (C5) 具有0.1g/100g以下的溴值。

12. 双离合变速箱油,其是由权利要求1~11中任一项所述的汽车变速箱用润滑油组合物形成的。

13. 汽车齿轮用润滑油组合物的制造方法,其包括下述工序:

利用以下的方法 (a) 来制造乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物 (C) 的工序;及

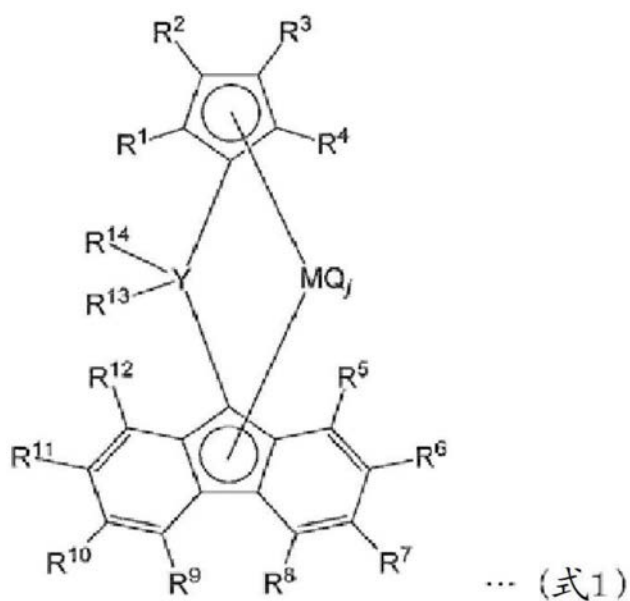
将润滑油基础油与上述液态无规共聚物 (C) 混合来制造 100°C 时的运动粘度为 $4.0\sim 7.5\text{mm}^2/\text{s}$ 、 -40°C 时的Brookfield粘度为 $20,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下的汽车变速箱用润滑油组合物的工序,

所述润滑油基础油包含具有以下 (A1) ~ (A3) 的特征的矿物油 (A)、及/或具有 (B1) ~ (B3) 的特征的合成油 (B),

- (A1) 100°C 时的运动粘度为 $2\sim 10\text{mm}^2/\text{s}$,
- (A2) 粘度指数为105以上,
- (A3) 倾点为 -10°C 以下,
- (B1) 100°C 时的运动粘度为 $1\sim 10\text{mm}^2/\text{s}$,
- (B2) 粘度指数为120以上,
- (B3) 倾点为 -30°C 以下,
- (方法 (a))

其为用于制造乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物的方法 (a),包括在含有下述 (a) 及 (b) 的催化剂体系下进行乙烯与碳原子数3~20的 α -烯烃的溶液聚合的工序,

- (a) 下述式1表示的交联茂金属化合物,
 - (b) 选自由下述 (i) 及 (ii) 组成的组中的至少一种化合物,
 - (i) 有机铝氧化合物,
 - (ii) 与上述交联茂金属化合物反应而形成离子对的化合物,
- [化学式3]



式1中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 及 R^{12} 各自独立地为氢原子、烃基或含硅的烃基, 相邻的多个基团任选地彼此连接而形成环结构,

R^6 及 R^{11} 彼此相同, 为氢原子、烃基或含硅的烃基,

R^7 及 R^{10} 彼此相同, 为氢原子、烃基或含硅的烃基,

R^6 及 R^7 任选地与碳原子数2~3的烃键合而形成环结构,

R^{11} 及 R^{10} 任选地与碳原子数2~3的烃键合而形成环结构,

R^6 、 R^7 、 R^{10} 及 R^{11} 不同时为氢原子;

Y为碳原子或硅原子;

R^{13} 及 R^{14} 独立地为芳基;

M为Ti、Zr或Hf;

Q独立地为卤素、烃基、阴离子配体或能够与孤对电子配位的中性配体;

j为1~4的整数。

汽车变速箱油用润滑油组合物及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及汽车变速箱油用润滑油组合物及其制造方法。

背景技术

[0002] 对于齿轮油、变速箱油、液压油、润滑脂这样的润滑油,不仅要求对内燃机、机床的保护、散热这样的性能,而且还要求耐磨损性、耐热性、耐淤渣性、润滑油消耗特性、节省燃耗性等多种性能。而且,近年来,伴随着所使用的内燃机、工业机械的高性能化、高输出功率化、运转条件的严酷化等,各要求性能日益增高。尤其是最近,润滑油的使用环境愈发严酷,另一方面,出于对环境问题的考虑,有要求延长润滑油寿命的倾向,从而不仅要求提高耐热性、提高氧化稳定性,而且还要求抑制由来自发动机、机械的剪切应力导致的低粘度化、即提高润滑油的剪切稳定性。而另一方面,为了提高发动机的能量转换效率、或确保极低温环境下的发动机的良好润滑性,在高温下保持润滑油的油膜、在低温下进一步保持流动性这样的温度粘度特性被认为是重要的。作为此处所述的温度粘度特性的一个指标,可通过利用JIS K2283中记载的方法算出的粘度指数而将温度粘度特性量化,更高的粘度指数表示更优异的温度粘度特性。

[0003] 因此,对于润滑油而言,要求耐热性、氧化稳定性、及剪切稳定性优异、并且具有良好的温度粘度特性的材料。

[0004] 尤其是,对于汽车中使用的变速箱油,要求比以往更优异的温度粘度特性、以及-40℃这样的极低温下的高流动性、即优异的低温粘度特性。这些粘度特性直接关系到汽车的燃油效率性能,之所以要求提高该性能,是由于在1997年京都议定书通过后,近年来世界各地政府确立了针对载客车的二氧化碳排放规定、燃油效率规定、或未来目标。

[0005] 基于此,为了提高燃油效率以达成燃油效率目标,汽车变速箱中的发动机各部分日趋小型化,所使用的润滑油量也逐渐减少。因此,润滑油所承受的负荷逐渐增大,日益要求进一步延长润滑油的寿命。另外,尤其是对于普通汽车用的汽车变速箱油而言,近年来,日益要求变速箱油自身的无更换化,从这一方面考虑,进一步延长润滑油的寿命也成为紧要的课题。

[0006] 作为汽车用变速箱,可举出手动变速箱、自动变速箱、无极变速箱、双离合变速箱等,在任意的变速箱中,变速箱油均受到来自齿轮或金属带等的剪切应力,因此,在使用过程中,润滑油所使用的基材的分子被切断,由此润滑油粘度降低。若润滑油粘度降低,则发生齿轮彼此、金属间的接触,对齿轮造成显著损伤。因此,需要预先预测使用期间的粘度降低,提高润滑油制造时的初始粘度,由此使得使用・劣化后的润滑油能够进行理想的润滑。当然,若润滑油中使用的基材的剪切稳定性优异、即寿命长,则无需提高初始粘度,结果,能够降低润滑油给齿轮带来的搅拌阻力,因此能够实现燃油效率的提高。

[0007] 此外,作为近年来提高燃油效率的对策,通过使变速箱油的粘度比以往低,从而实现了由润滑油带来的搅拌阻力的降低,而为了粘度降低所采取的初始粘度的上升不仅与该对策背道而驰,而且由于低粘度化,齿轮中的金属接触的危险性日益升高,因此,要求不引

起粘度降低的、剪切稳定性极高的材料。

[0008] 就由美国汽车工程师协会 (Society of Automobile Engineers, SAE) 规定的汽车用齿轮油而言, 作为其粘度标准的J306中, 确定了由CRC L-45-T-93所规定的剪切试验后也保持在同一粘度标准内、即“Stay-in-grade”这一内容, 但近年来, 变速箱油中, 也因低粘度化而使金属接触的危险性升高, 因此, 要求对该剪切试验后的最低粘度进行规定, 以使变速箱的使用・劣化后不产生润滑性能不足。

[0009] 另外, 对于上述的低粘度变速箱油而言, 变速箱油中使用的基材的油膜保持性能高也是重要的性能。也即, 其原因在于, 若基材的油膜保持性能高, 则能够实现进一步的低粘度化、换言之能够实现节省燃耗性的提高。

[0010] 另外, 若温度粘度特性、即润滑油粘度的温度依赖性低, 则在低温环境下也可抑制粘度上升, 结果, 由润滑油带来的齿轮阻力较之现有技术相对地降低, 能够实现燃油效率的提高。

[0011] 以往, 作为提高燃油效率的对策, 为了提高润滑油的温度粘度特性, 已知有专利文献1~4所示例这样的将甲基丙烯酸盐共聚物、甲基丙烯酸酯共聚物等用作粘度调节剂或粘度指数改善剂的润滑油组合物。这样的共聚物总称为聚甲基丙烯酸酯。

[0012] 以往以来, 已知润滑油组合物的剪切稳定性依赖于所含有的成分的分子量。即, 含有分子量更高的成分的润滑油组合物容易发生由剪切应力导致的粘度降低, 该粘度降低率与含有成分的分子量相关。

[0013] 另一方面, 润滑油组合物的温度粘度特性、低温粘度特性通过更多地含有高分子量成分而提高。即, 润滑油组合物中使用的粘度调节剂或粘度指数改善剂存在下述二律背反的关系: 随着分子量的提高, 虽然温度粘度特性提高, 但是剪切稳定性降低。关于该点, 从同时实现剪切稳定性和温度粘度特性这样的观点考虑, 存在改良的余地。

[0014] 尤其是就使用了湿式离合器的双离合变速箱油而言, 由于是与手动变速箱油同样的齿轮机构, 因此对变速箱油施加高的剪切应力, 另一方面, 由于是湿式离合器, 因此填充量与手动变速箱相比明显增多, 由变速箱油带来的搅拌阻力的影响变大, 因此要求同时实现非常高的剪切稳定性和温度粘度特性。

[0015] 专利文献5公开了含有特定的润滑油基础油和特定的乙烯- α -烯烃共聚物的润滑油组合物, 所述润滑油组合物同时实现了上述特性, 能够合适地用于汽车变速箱。

[0016] 另外, 专利文献6记载了乙烯及 α -烯烃的液态无规共聚物的制造方法, 并记载了该共聚物作为润滑油有用。

[0017] 现有技术文献

[0018] 专利文献

[0019] 专利文献1: 日本特开平8-53683号公报

[0020] 专利文献2: 日本专利第4414123号公报

[0021] 专利文献3: 日本专利第3816847号公报

[0022] 专利文献4: 日本特开2009-256665号公报

[0023] 专利文献5: 日本特开2016-69405号公报

[0024] 专利文献6: 欧洲专利申请公开第2921509号说明书

发明内容

[0025] 发明要解决的课题

[0026] 然而,就以往的润滑油组合物而言,从提供剪切稳定性极优异、并且温度粘度特性及低温粘度特性以高水准均衡性良好地优异、而且耐热氧化稳定性也优异的汽车变速箱油用润滑油组合物这样的观点考虑,存在进一步改善的余地。

[0027] 用于解决课题的手段

[0028] 本申请的发明人为了开发具有优异性能的润滑油组合物而进行了深入研究,结果发现,相对特定的润滑油基础油含有使用特定的催化剂制造的乙烯- α -烯烃(共)聚合物、且满足特定条件的润滑油组合物能够解决上述课题,从而完成了本发明。作为本发明,具体而言,可举出以下的方式。

[0029] (1)汽车变速箱用润滑油组合物,其含有润滑油基础油、和由以下的方法(a)制造的、乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物(C),所述汽车变速箱用润滑油组合物在100℃时的运动粘度为 $4.0\sim 7.5\text{mm}^2/\text{s}$, -40℃时的Brookfield粘度为 $20,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,

[0030] 上述润滑油基础油包含具有以下(A1)~(A3)的特征的矿物油(A)、及/或具有(B1)~(B3)的特征的合成油(B)。

[0031] (A1) 100℃时的运动粘度为 $2\sim 10\text{mm}^2/\text{s}$,

[0032] (A2) 粘度指数为105以上,

[0033] (A3) 倾点为-10℃以下,

[0034] (B1) 100℃时的运动粘度为 $1\sim 10\text{mm}^2/\text{s}$,

[0035] (B2) 粘度指数为120以上,

[0036] (B3) 倾点为-30℃以下,

[0037] (方法(a))

[0038] 其为用于制造乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物的方法(a),包括在含有下述(a)及(b)的催化剂体系下进行乙烯与碳原子数3~20的 α -烯烃的溶液聚合的工序,

[0039] (a) 下述式1表示的交联茂金属化合物,

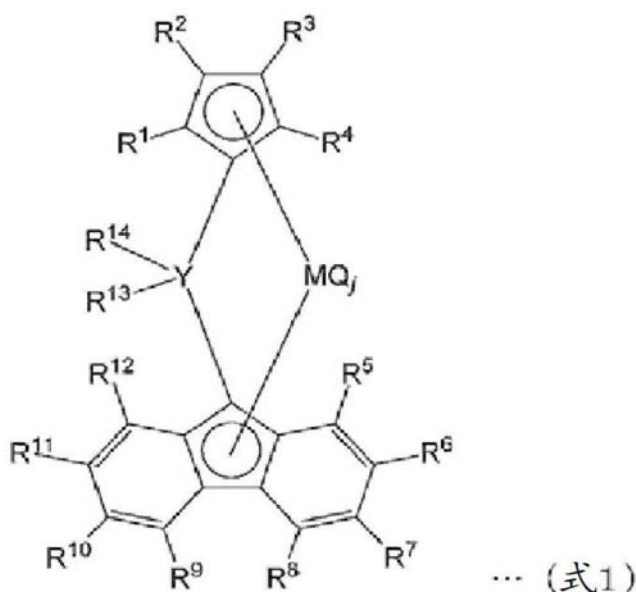
[0040] (b) 选自由下述(i)及(ii)组成的组中的至少一种化合物,

[0041] (i) 有机铝氧化合物,

[0042] (ii) 与上述交联茂金属化合物反应而形成离子对的化合物。

[0043] [化学式1]

[0044]



[0045] (式1中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 及 R^{12} 各自独立地为氢原子、烃基或含硅的烃基,相邻的多个基团任选地彼此连接而形成环结构,

[0046] R^6 及 R^{11} 彼此相同,为氢原子、烃基或含硅的烃基,

[0047] R^7 及 R^{10} 彼此相同,为氢原子、烃基或含硅的烃基,

[0048] R^6 及 R^7 任选地与碳原子数2~3的烃键合而形成环结构,

[0049] R^{11} 及 R^{10} 任选地与碳原子数2~3的烃键合而形成环结构,

[0050] R^6 、 R^7 、 R^{10} 及 R^{11} 不同时为氢原子;

[0051] Y为碳原子或硅原子;

[0052] R^{13} 及 R^{14} 独立地为芳基;

[0053] M为Ti、Zr或Hf;

[0054] Q独立地为卤素、烃基、阴离子配体或能够与孤对电子配位的中性配体;

[0055] j为1~4的整数。)

[0056] (2)如上述(1)所述的汽车变速箱用润滑油组合物,其中,与上述式1表示的茂金属化合物的环戊二烯基键合的取代基(R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4)中的至少1个为碳原子数4以上的烃基。

[0057] (3)如上述(1)或(2)所述的汽车变速箱用润滑油组合物,其中, R^6 及 R^{11} 相同,为碳原子数1~20的烃基。

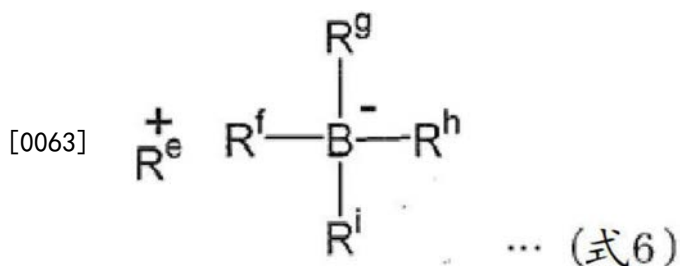
[0058] (4)如上述(1)~(3)中任一项所述的汽车变速箱用润滑油组合物,其中,与上述式1表示的茂金属化合物的环戊二烯基的3位键合的取代基(R^2 或 R^3)为烃基。

[0059] (5)如上述(4)所述的汽车变速箱用润滑油组合物,其中,与上述式1表示的茂金属化合物的环戊二烯基的3位键合的烃基(R^2 或 R^3)为正丁基。

[0060] (6)如上述(1)~(5)中任一项所述的汽车变速箱用润滑油组合物,其中,与上述式1表示的茂金属化合物的茚基的2位及7位键合的取代基(R^6 及 R^{11})均为叔丁基。

[0061] (7)如上述(1)~(6)中任一项所述的汽车变速箱用润滑油组合物,其中,与上述交联茂金属化合物反应而形成离子对的上述化合物为下述式6表示的化合物。

[0062] [化学式2]



[0064] (式6中, R^{e+} 为 H^+ 、碳鎓阳离子、氧鎓阳离子、铵阳离子、磷阳离子、环庚三烯阳离子、或具有过渡金属的二茂铁鎓阳离子, $R^f \sim R^i$ 各自独立地为碳原子数1~20的烃基。)

[0065] (8)如上述(7)所述的汽车变速箱用润滑油组合物,其中,上述铵阳离子为二甲基苯胺鎓阳离子。

[0066] (9)如上述(7)或(8)所述的汽车变速箱用润滑油组合物,其中,上述催化剂体系还包含选自由三甲基铝及三异丁基铝组成的组中的有机铝化合物。

[0067] (10)如上述(1)~(9)中任一项所述的汽车变速箱用润滑油组合物,其中,上述液态无规共聚物(C)的 α -烯烃为丙烯。

[0068] (11)汽车变速箱用润滑油组合物,其含有润滑油基础油、和具有以下(C1)~(C5)的特征的乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物,所述汽车变速箱用润滑油组合物在100℃时的运动粘度为4.0~7.5mm²/s, -40℃时的Brookfield粘度为20,000mPa·s以下,

[0069] 上述润滑油基础油包含具有以下(A1)~(A3)的特征的矿物油(A)、及/或具有(B1)~(B3)的特征的合成油(B)。

[0070] (A1) 100℃时的运动粘度为2~10mm²/s,

[0071] (A2) 粘度指数为105以上,

[0072] (A3) 倾点为-10℃以下,

[0073] (B1) 100℃时的运动粘度为1~10mm²/s,

[0074] (B2) 粘度指数为120以上,

[0075] (B3) 倾点为-30℃以下,

[0076] (C1) 含有40~60摩尔%的乙烯单元、及60~40摩尔%的碳原子数3~20的 α -烯烃单元,

[0077] (C2) 具有由凝胶渗透色谱(GPC)测得的、500~10,000的数均分子量(Mn)、及3以下的分子量分布(Mw/Mn, Mw为重均分子量。),

[0078] (C3) 具有30~5,000mm²/s的100℃运动粘度,

[0079] (C4) 具有30~-45℃的倾点,

[0080] (C5) 具有0.1g/100g以下的溴值。

[0081] (12)双离合变速箱油,其是由上述(1)~(11)中任一项所述的汽车变速箱用润滑油组合物形成的。

[0082] (13)汽车齿轮用润滑油组合物的制造方法,其包括下述工序:

[0083] 利用以下的方法(a)来制造乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物(C)的工序;及

[0084] 将润滑油基础油与上述液态无规共聚物(C)混合来制造100℃时的运动粘度为4.0~7.5mm²/s、-40℃时的Brookfield粘度为20,000mPa·s以下的汽车变速箱用润滑油组合物的工序,

[0085] 上述润滑油基础油包含具有以下 (A1) ~ (A3) 的特征的矿物油 (A)、及/或具有 (B1) ~ (B3) 的特征的合成油 (B)。

[0086] (A1) 100℃时的运动粘度为 $2 \sim 10 \text{ mm}^2/\text{s}$,

[0087] (A2) 粘度指数为105以上,

[0088] (A3) 倾点为-10℃以下,

[0089] (B1) 100℃时的运动粘度为 $1 \sim 10 \text{ mm}^2/\text{s}$,

[0090] (B2) 粘度指数为120以上,

[0091] (B3) 倾点为-30℃以下,

[0092] (方法(a))

[0093] 其为用于制造乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物的方法(a),包括在含有下述(a)及(b)的催化剂体系下进行乙烯与碳原子数3~20的 α -烯烃的溶液聚合的工序,

[0094] (a) 下述式1表示的交联茂金属化合物,

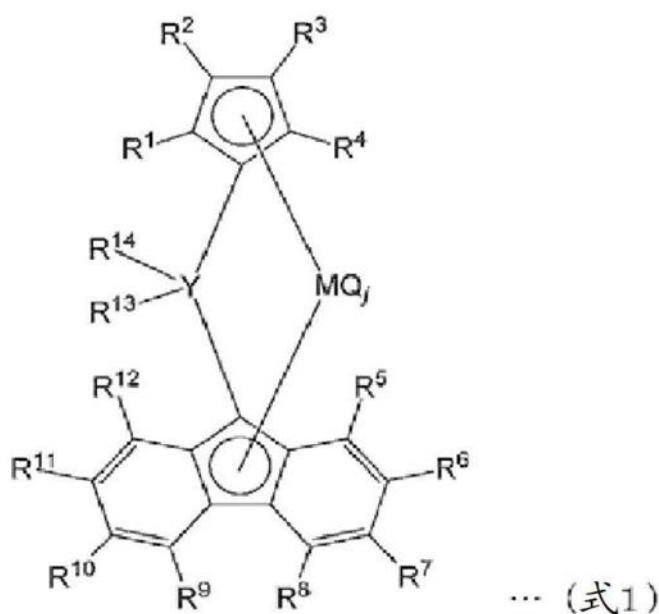
[0095] (b) 选自由下述(i)及(ii)组成的组中的至少一种化合物,

[0096] (i) 有机铝氧化合物,

[0097] (ii) 与上述交联茂金属化合物反应而形成离子对的化合物。

[0098] [化学式3]

[0099]



[0100] (式1中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 及 R^{12} 各自独立地为氢原子、烃基或含硅的烃基,相邻的多个基团任选地彼此连接而形成环结构,

[0101] R^6 及 R^{11} 彼此相同,为氢原子、烃基或含硅的烃基,

[0102] R^7 及 R^{10} 彼此相同,为氢原子、烃基或含硅的烃基,

[0103] R^6 及 R^7 任选地与碳原子数2~3的烃键合而形成环结构,

[0104] R^{11} 及 R^{10} 任选地与碳原子数2~3的烃键合而形成环结构,

[0105] R^6 、 R^7 、 R^{10} 及 R^{11} 不同时为氢原子;

[0106] Y为碳原子或硅原子;

[0107] R^{13} 及 R^{14} 独立地为芳基;

[0108] M为Ti、Zr或Hf;

[0109] Q独立地为卤素、烃基、阴离子配体或能够与孤对电子配位的中性配体；

[0110] j为1~4的整数。)

[0111] 发明的效果

[0112] 本发明的润滑油组合物为具有极高的剪切稳定性、并且温度粘度特性及低温粘度特性以高水准均衡性良好地优异、而且耐热氧化稳定性也优异的润滑油组合物，能够合适地用于汽车变速箱油、特别是双离合变速箱油。

具体实施方式

[0113] 以下，对本发明涉及的汽车变速箱用润滑油组合物(以下，也简称为“润滑油组合物”)详细地进行说明。

[0114] 本发明涉及的汽车变速箱用润滑油组合物的特征在于，含有润滑油基础油、和由方法(a)制造的乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物(C)(本说明书中，也记载为“乙烯- α -烯烃共聚物(C)”)，100℃时的运动粘度为4.0~7.5mm²/s，-40℃时的Brookfield粘度为20,000mPa·s以下，上述润滑油基础油包含矿物油(A)或合成油(B)。

[0115] <润滑油基础油>

[0116] 就本发明中使用的润滑油基础油而言，根据其制造方法、纯化方法等不同，粘度特性、耐热性、氧化稳定性等性能·品质不同。API(American Petroleum Institute,美国石油学会)中，将润滑油基础油分类为组I、II、III、IV、V这五种。这些API类别在API Publication 1509、15th Edition、Appendix E、April 2002中被定义，如表1所示。

[0117] [表1]

组	种类	粘度指数 ¹	饱和烃含量 ² (vol%)	硫含量 ³ (重量%)
I	矿物油	80~120	<90	>0.03
II	矿物油	80~120	≥90	≤0.03
III	矿物油	≥120	≥90	≤0.03
IV	聚- α -烯烃			
V	上述以外的润滑油基材			

[0119] *1:按照ASTM D445(JIS K2283)测定

[0120] *2:按照ASTM D3238测定

[0121] *3:按照ASTM D4294(JIS K2541)测定

[0122] *4:饱和烃含量小于90vol%且硫含量小于0.03重量%、或者饱和烃含量为90vol%以上且硫含量大于0.03重量%的矿物油也被包含在组I内

[0123] <(A)矿物油>

[0124] 矿物油(A)具有以下(A1)~(A3)的特征。

[0125] (A1)100℃时的运动粘度为2~10mm²/s

[0126] 该运动粘度的值为按照JIS K2283中记载的方法测定时的值。矿物油(A)的100℃时的运动粘度为2~10mm²/s,优选为2.5~8mm²/s,更优选为3.5~6.5mm²/s。100℃时的运动粘度在该范围内时，本发明的润滑油组合物在挥发性、温度粘度特性的方面优异。

[0127] (A2)粘度指数为105以上

[0128] 该粘度指数的值为按照JIS K2283中记载的方法测定时的值。矿物油(A)的粘度指数为105以上,优选为115以上,更优选为120以上。粘度指数在上述范围内时,本发明的润滑油组合物具有优异的温度粘度特性。

[0129] (A3)倾点为-10℃以下

[0130] 该倾点的值为按照ASTM D97中记载的方法进行测定时的值。矿物油(A)的倾点为-10℃以下,优选为-15℃以下。若倾点在上述范围内,则就本发明的润滑油组合物而言,在将矿物油(A)与倾点降低剂并用时,具有优异的低温粘度特性。

[0131] 本发明中的矿物油(A)归属于上述的API类别中的组I~III。

[0132] 矿物油的品质如上文所述,可利用纯化的方法,得到上述的各种品质的矿物油。作为矿物油(A),具体而言,可示例下述润滑油基础油:针对将常压残余油(其是通过对原油进行常压蒸馏而得到的)减压蒸馏而得到的润滑油馏分,进行溶剂脱沥青、溶剂萃取、氢化分解、溶剂脱蜡、氢化纯化等处理中的1种以上从而进行纯化而得到的产物;或者,蜡异构化矿物油;等等。

[0133] 另外,利用费-托法得到的天然气合成油(GTL)基础油也是能够合适地用作组III矿物油的基础油。这样的GTL基础油有时也作为组III+润滑油基础油来处理,例如,记载于专利文献EP0776959、EP0668342、W097/21788、W000/15736、W000/14188、W000/14187、W000/14183、W000/14179、W000/08115、W099/41332、EP1029029、W001/18156及W001/57166中。

[0134] 本发明的润滑油组合物中,作为润滑油基础油,可以单独使用矿物油(A),另外,也可以使用选自合成油(B)、矿物油(A)中的2种以上的润滑油的任意混合物等。

[0135] <(B)合成油>

[0136] 合成油(B)具有以下(B1)~(B3)的特征。

[0137] (B1)100℃时的运动粘度为1~10mm²/s

[0138] 该运动粘度的值为按照JIS K2283中记载的方法测定时的值。合成油(B)的100℃时的运动粘度为1~10mm²/s,优选为2~8mm²/s,更优选为3.5~6mm²/s。100℃时的运动粘度在该范围内时,本发明的润滑油组合物在挥发性、温度粘度特性的方面优异。

[0139] (B2)粘度指数为120以上

[0140] 该粘度指数的值为按照JIS K2283中记载的方法进行测定时的值。合成油(B)的粘度指数为120以上,优选为125以上。粘度指数在上述范围内时,本发明的润滑油组合物具有优异的温度粘度特性。

[0141] (B3)倾点为-30℃以下

[0142] 该倾点的值为按照ASTM D97中记载的方法测定时的值。合成油(B)的倾点为-30℃以下,优选为-40℃以下,更优选为-50℃以下,进一步优选为-60℃以下。倾点在上述范围内时,本发明的润滑油组合物具有优异的低温粘度特性。

[0143] 本发明中的合成油(B)归属于上述的API类别中的组IV、或组V。

[0144] 就归属于组IV的聚- α -烯烃而言,可以如美国专利第3,780,128号公报、美国专利第4,032,591号公报、日本特开平1-163136号公报等中记载的那样通过利用酸催化剂将高级 α -烯烃进行低聚反应而得到。其中,作为聚- α -烯烃,可以使用选自碳原子数8以上的烯烃中的至少一种烯烃的低分子量低聚物。使用聚- α -烯烃作为上述润滑油基础油时,可得到温度粘度特性、低温粘度特性、以及耐热性极优异的润滑油组合物。

[0145] 聚- α -烯烃可工业上也可获得,100℃时的运动粘度为 $2\text{mm}^2/\text{s}\sim 10\text{mm}^2/\text{s}$ 的聚- α -烯烃已在市场上销售。例如,可举出NESTE公司制NEXBASE2000系列、ExxonMobil CHEMICAL公司制Spectrasyn、Ineos Oligomers公司制Durasyn、Chevron Phillips CHEMICAL公司制Synfluid等。

[0146] 作为归属于组V的合成油,可举出例如烷基苯类、烷基萘类、异丁烯低聚物或其氢化物、石蜡类、聚氧亚烷基二醇、二烷基二苯基醚、聚苯基醚、酯等。

[0147] 烷基苯类、烷基萘类的大部分通常是烷基链长为碳原子数6~14的二烷基苯或二烷基萘,这样的烷基苯类或烷基萘类可利用苯或萘与烯烃的傅克烷基化反应而制造。烷基苯类或烷基萘类的制造中使用的烷基化烯烃可以是直链或带支链的烯烃或它们的组合。它们的制造方法例如记载于美国专利第3,909,432号中。

[0148] 另外,从与乙烯- α -烯烃共聚物(C)的相容性的观点考虑,酯优选为脂肪酸酯。

[0149] 作为脂肪酸酯,没有特别限定,可举出以下这样的仅包含碳、氧、氢的脂肪酸酯,例如,可举出由一元酸和醇制造的单酯;由二元酸与醇制造的二酯、或由二元醇与一元酸或酸混合物制造的二酯;使二元醇、三元醇(例如三羟甲基丙烷)、四元醇(例如季戊四醇)、六元醇(例如二季戊四醇)等与一元酸或酸混合物反应而制造的多元醇酯;等等。作为这些酯的例子,可举出戊二酸二(十三烷基)酯、己二酸二(2-乙基己酯)、己二酸二异癸酯、己二酸二(十三烷基)酯、癸二酸二(2-乙基己酯)、壬酸十三烷基酯、己二酸二(2-乙基己酯)、壬二酸二(2-乙基己酯)、三羟甲基丙烷辛酸酯、三羟甲基丙烷壬酸酯、三羟甲基丙烷三庚酸酯、季戊四醇-2-乙基己酸酯、季戊四醇壬酸酯、季戊四醇四庚酸酯等。

[0150] 从与乙烯- α -烯烃共聚物(C)的相容性的观点考虑,作为构成酯的醇部位,优选羟基为2官能以上的醇,作为脂肪酸部位,优选碳原子数为8以上的脂肪酸。其中,关于脂肪酸,从制造成本的方面考虑,工业上容易获得的碳原子数为20以下的脂肪酸是优选的。构成酯的脂肪酸可以为1种,使用利用2种以上的酸混合物制造的脂肪酸酯,也可充分发挥本发明的效果。作为脂肪酸酯,更具体而言,可举出三羟甲基丙烷月桂酸硬脂酸混合三酯、己二酸二异癸酯等,从乙烯- α -烯烃共聚物(A)这样的饱和烃成分、与后述的具有极性基团的抗氧化剂、防腐剂、耐磨损剂、摩擦调节剂、倾点降低剂、防锈剂及消泡剂等稳定剂的相容性的方面考虑,这些脂肪酸酯是优选的。

[0151] 使用合成油(B)、特别是聚- α -烯烃作为润滑油基础油的情况下,将润滑油组合物整体为100质量%时,本发明的润滑油组合物优选以5~20质量%的量包含脂肪酸酯。通过含有5质量%以上的脂肪酸酯,可以获得相对于各种内燃机、工业机械内部的树脂、弹性体这样的润滑油密封材料的良好适应性。具体而言,能够抑制润滑油密封材料的溶胀。从氧化稳定性或耐热性的观点考虑,酯的量优选为20质量%以下。润滑油组合物中含有矿物油的情况下,由于矿物油自身具有抑制润滑油密封剂的溶胀的效果,因此脂肪酸酯不是必需的。

[0152] <(C) 乙烯- α -烯烃共聚物>

[0153] 乙烯- α -烯烃共聚物(C)为乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物(C),其由以下的方法(a)制造。

[0154] (方法(a))

[0155] 其为用于制造乙烯与 α -烯烃的液态无规共聚物的方法(a),包括在含有下述(a)及

(b) 的催化剂体系下进行乙烯与碳原子数3~20的 α -烯烃的溶液聚合的工序，

[0156] (a) 下述式1表示的交联茂金属化合物，

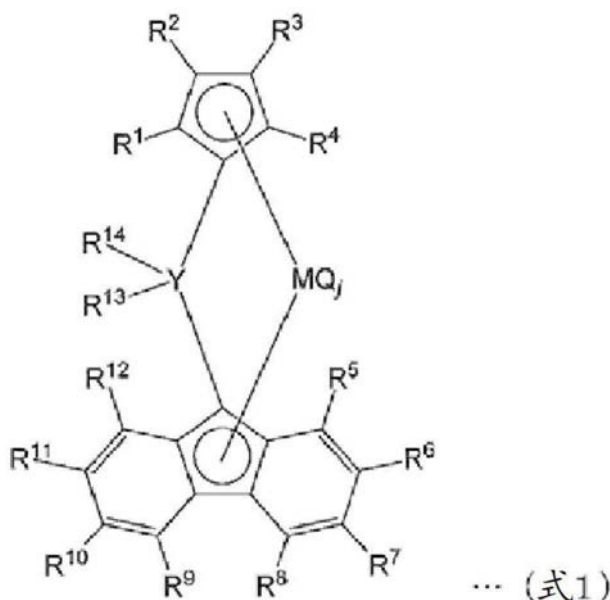
[0157] (b) 选自由下述 (i) 及 (ii) 组成的组中的至少一种化合物，

[0158] (i) 有机铝氧化合物，

[0159] (ii) 与上述交联茂金属化合物反应而形成离子对的化合物。

[0160] [化学式4]

[0161]



[0162] (式1中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 及 R^{12} 各自独立地为氢原子、烃基或含硅的烃基，相邻的多个基团任选地彼此连接而形成环结构，

[0163] R^6 及 R^{11} 彼此相同，为氢原子、烃基或含硅的烃基，

[0164] R^7 及 R^{10} 彼此相同，为氢原子、烃基或含硅的烃基，

[0165] R^6 及 R^7 任选地与碳原子数2~3的烃键合而形成环结构，

[0166] R^{11} 及 R^{10} 任选地与碳原子数2~3的烃键合而形成环结构，

[0167] R^6 、 R^7 、 R^{10} 及 R^{11} 不同时为氢原子；

[0168] Y为碳原子或硅原子；

[0169] R^{13} 及 R^{14} 独立地为芳基；

[0170] M为Ti、Zr或Hf；

[0171] Q独立地为卤素、烃基、阴离子配体或能够与孤对电子配位的中性配体；

[0172] j为1~4的整数。)

[0173] 其中，上述烃基的碳原子数为1~20，优选为1~15，更优选为4~10，是指例如烷基、芳基等，芳基的碳原子数为6~20，优选为6~15。

[0174] 作为上述含硅的烃基的例子，可举出含有1~4个硅原子的碳原子数3~20的烷基或芳基，更详细而言，可举出三甲基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基等。

[0175] 式1表示的交联茂金属化合物中，环戊二烯基可以被取代也可以为未取代。

[0176] 式1表示的交联茂金属化合物中，

[0177] (i) 优选与环戊二烯基键合的取代基(R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4)中的至少一个为烃基，

[0178] (ii) 更优选取代基(R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4)中的至少一个为碳原子数4以上的烃基，

[0179] (iii) 最优选与环戊二烯基的3位键合的取代基(R^2 或 R^3)为碳原子数4以上的烃基(例如,正丁基)。

[0180] R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中的至少2个为取代基(即,不是氢原子)时,上述的取代基可以相同也可以不同,优选至少1个取代基为碳原子数4以上的烃基。

[0181] 式1表示的茂金属化合物中,与茈基键合的 R^6 及 R^{11} 相同, R^7 及 R^{10} 相同,但 R^6 、 R^7 、 R^{10} 及 R^{11} 不同时为氢原子。聚- α -烯烃的高温溶液聚合中,为了提高聚合活性,优选 R^6 和 R^{11} 均不是氢原子,更优选 R^6 、 R^7 、 R^{10} 及 R^{11} 均不是氢原子。例如,与茈基的2位及7位键合的 R^6 及 R^{11} 为碳原子数1~20的相同的烃基,优选全部为叔丁基, R^7 及 R^{10} 为碳原子数1~20的相同的烃基,优选全部为叔丁基。

[0182] 将环戊二烯基与茈基连接的主链部(键合部,Y)是作为对式1表示的上述交联茂金属化合物赋予立体刚性的结构桥联部的、含有1个碳原子或硅原子的2个共价键的桥联部。桥联部中的桥联原子(Y)具有可以相同也可不同的2个芳基(R^{13} 及 R^{14})。因此,上述环戊二烯基与上述茈基通过含有芳基的共价键桥联部而键合。作为芳基的例子,可举出苯基、萘基、蒽基、及取代芳基(其是由取代基将苯基、萘基或蒽基的1个以上的芳香族氢(sp^2 型氢)取代而成的基团)。作为上述取代芳基所具有的取代基的例子,可举出碳原子数1~20的烃基、碳原子数1~20的含硅的烃基、卤原子等,优选可举出苯基。式1表示的上述交联茂金属化合物中,从制造容易性的观点考虑,优选 R^{13} 与 R^{14} 相同。

[0183] 式1表示的交联茂金属化合物中,Q优选为卤原子或碳原子数1~10的烃基。作为卤原子,可举出氟、氯、溴或碘,作为碳原子数1~10的烃基,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1,1-二乙基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1,1,2,2-四甲基丙基、仲丁基、叔丁基、1,1-二甲基丁基、1,1,3-三甲基丁基、新戊基、环己基甲基、环己基、1-甲基-1-环己基等。另外,j为2以上的整数时,Q可以相同也可以不同。

[0184] 作为这样的交联茂金属化合物(a),可举出:

[0185] 乙烯[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)](η^5 -茈基)二氯化锆、乙烯[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)][η^5 -(3,6-二叔丁基茈基)]二氯化锆、乙烯[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)][η^5 -(2,7-二叔丁基茈基)]二氯化锆、乙烯[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)](八甲基八氢二苯并茈基)二氯化锆、乙烯[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)](苯并茈基)二氯化锆、乙烯[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)](二苯并茈基)二氯化锆、乙烯[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)](八氢二苯并茈基)二氯化锆、乙烯[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)][η^5 -(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基茈基)]二氯化锆、乙烯[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)][η^5 -(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基茈基)]二氯化锆、

[0186] 乙烯[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)](η^5 -茈基)二氯化锆、乙烯[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)][η^5 -(3,6-二叔丁基茈基)]二氯化锆、乙烯[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)][η^5 -(2,7-二叔丁基茈基)]二氯化锆、乙烯[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)](八甲基八氢二苯并茈基)二氯化锆、乙烯[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)](苯并茈基)二氯化锆、乙烯[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)](二苯并茈基)二氯化锆、乙烯[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)](八氢二苯并茈基)二氯化锆、乙烯[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)][η^5 -(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基茈基)]二氯化锆、乙烯[η^5 -(3-叔丁基环戊二烯基)][η^5 -(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基茈基)]二氯化锆、

[0187] 乙烯[η^5 -(3-正丁基环戊二烯基)](η^5 -茈基)二氯化锆、乙烯[η^5 -(3-正丁基环戊二

烯基)] $[\eta^5-(3,6\text{-二叔丁基苻基})]$ 二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-正丁基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(2,7\text{-二叔丁基苻基})]$ 二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-正丁基环戊二烯基})]$ (八甲基八氢二苯并苻基)二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-正丁基环戊二烯基})]$ (苯并苻基)二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-正丁基环戊二烯基})]$ (二苯并苻基)二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-正丁基环戊二烯基})]$ (八氢二苯并苻基)二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-正丁基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(2,7\text{-二苯基-}3,6\text{-二叔丁基苻基})]$ 二氯化锆、乙烯 $[\eta^5-(3\text{-正丁基环戊二烯基})]$ $[\eta^5-(2,7\text{-二甲基-}3,6\text{-二叔丁基苻基})]$ 二氯化锆、

[0188] 二苯基亚甲基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)](η^5 -苈基)二氯化锆、二苯基亚甲基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)](η^5 -(3,6-二叔丁基苈基)]二氯化锆、二苯基亚甲基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)](η^5 -(2,7-二叔丁基苈基)]二氯化锆、二苯基亚甲基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)](八甲基八氢二苯并苈基)二氯化锆、二苯基亚甲基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)](苯并苈基)二氯化锆、二苯基亚甲基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)](二苯并苈基)二氯化锆、二苯基亚甲基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)](八氢二苯并苈基)二氯化锆、二苯基亚甲基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)](η^5 -(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苈基)]二氯化锆、二苯基亚甲基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)](η^5 -(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基苈基)]二氯化锆、

[0189] 二苯基亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})][\eta^5\text{-苄基}]$ 二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})][\eta^5-(3,6\text{-二叔丁基苄基})]$ 二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})][\eta^5-(2,7\text{-二叔丁基苄基})]$ 二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ (八甲基八氢二苯并苄基)二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ (苯并苄基)二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ (二苯并苄基)二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})]$ (八氢二苯并苄基)二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})][\eta^5-(2,7\text{-二苯基-}3,6\text{-二叔丁基苄基})]$ 二氯化锆、二苯基亚甲基 $[\eta^5-(3\text{-叔丁基环戊二烯基})][\eta^5-(2,7\text{-二甲基-}3,6\text{-二叔丁基苄基})]$ 二氯化锆、

[0190] 二苯基亚甲基[η^5 -(3-正丁基环戊二烯基)](η^5 -苄基)二氯化锆、二苯基亚甲基[η^5 -(3-正丁基环戊二烯基)](η^5 -(3,6-二叔丁基苄基))二氯化锆、二苯基亚甲基[η^5 -(3-正丁基环戊二烯基)](η^5 -(2,7-二叔丁基苄基))二氯化锆、二苯基亚甲基[η^5 -(3-正丁基环戊二烯基)](八甲基八氢二苯并苄基)二氯化锆、二苯基亚甲基[η^5 -(3-正丁基环戊二烯基)](苯并苄基)二氯化锆、二苯基亚甲基[η^5 -(3-正丁基环戊二烯基)](二苯并苄基)二氯化锆、二苯基亚甲基[η^5 -(3-正丁基环戊二烯基)](八氢二苯并苄基)二氯化锆、二苯基亚甲基[η^5 -(3-正丁基环戊二烯基)](η^5 -(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基))二氯化锆、二苯基亚甲基[η^5 -(3-正丁基环戊二烯基)](η^5 -(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基苄基))二氯化锆、

[0191] 二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)](η^5 -苄基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)] [η^5 -(3,6-二叔丁基苄基)]二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)] [η^5 -(2,7-二叔丁基苄基)]二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)](八甲基八氢二苯并苄基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)](苯并苄基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)](二苯并苄基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)](八氢二苯并苄基)二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基[η^5 -(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)] [η^5 -(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基苄基)]

基)]二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5\text{-(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)}][\eta^5\text{-(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基芴基)}]$ 二氯化锆、

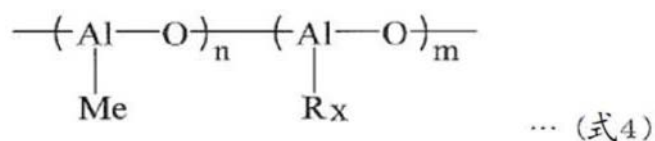
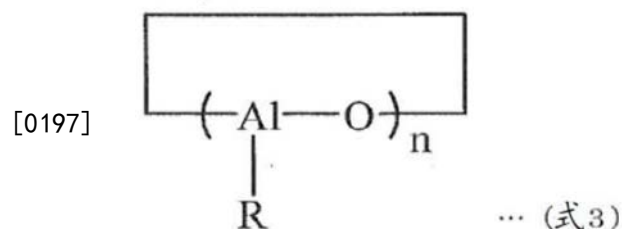
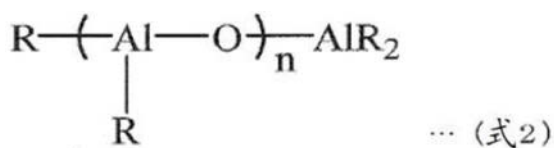
[0192] 二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5\text{-(3-叔丁基环戊二烯基)}](\eta^5\text{-芴基})$ 二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5\text{-(3-叔丁基环戊二烯基)}][\eta^5\text{-(3,6-二叔丁基芴基)}]$ 二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5\text{-(3-叔丁基环戊二烯基)}][\eta^5\text{-(2,7-二叔丁基芴基)}]$ 二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5\text{-(3-叔丁基环戊二烯基)}](\text{八甲基八氢二苯并芴基})$ 二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5\text{-(3-叔丁基环戊二烯基)}](\text{苯并芴基})$ 二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5\text{-(3-叔丁基环戊二烯基)}](\text{二苯并芴基})$ 二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5\text{-(3-叔丁基环戊二烯基)}](\text{八氢二苯并芴基})$ 二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5\text{-(3-叔丁基环戊二烯基)}][\eta^5\text{-(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基芴基)}]$ 二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5\text{-(3-叔丁基环戊二烯基)}][\eta^5\text{-(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基芴基)}]$ 二氯化锆、

[0193] 二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5\text{-(3-正丁基环戊二烯基)}](\eta^5\text{-芴基})$ 二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5\text{-(3-正丁基环戊二烯基)}][\eta^5\text{-(3,6-二叔丁基芴基)}]$ 二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5\text{-(3-正丁基环戊二烯基)}][\eta^5\text{-(2,7-二叔丁基芴基)}]$ 二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5\text{-(3-正丁基环戊二烯基)}](\text{八甲基八氢二苯并芴基})$ 二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5\text{-(3-正丁基环戊二烯基)}](\text{苯并芴基})$ 二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5\text{-(3-正丁基环戊二烯基)}](\text{二苯并芴基})$ 二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5\text{-(3-正丁基环戊二烯基)}](\text{八氢二苯并芴基})$ 二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5\text{-(3-正丁基环戊二烯基)}](2,7\text{-二苯基-3,6-二叔丁基芴基})$ 二氯化锆、二(对甲苯基)亚甲基 $[\eta^5\text{-(3-正丁基环戊二烯基)}][\eta^5\text{-(2,7-二甲基-3,6-二叔丁基芴基)}]$ 二氯化锆等。

[0194] 可示例将这些化合物的锆原子替换为铪原子而得到的化合物或者将氯配体替换为甲基而得到的化合物等,但交联茂金属化合物(a)不限于这些示例。

[0195] 作为本发明中的上述催化剂体系所使用的上述有机铝氧化合物,可以使用以往的铝氧烷。例如,可以使用下述式2~5表示的直链状或环状的铝氧烷。上述有机铝氧化合物中可以包含少量的有机铝化合物。

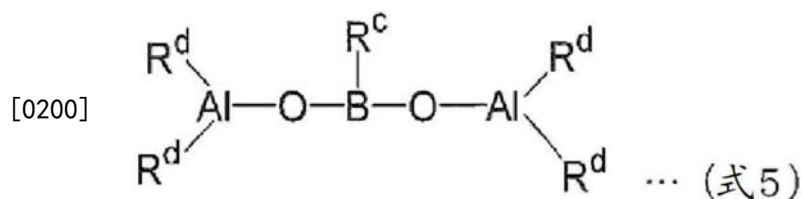
[0196] [化学式5]



[0198] 式2~4中,R独立地为碳原子数1~10的烃基,R_x独立地为碳原子数2~20的烃基,m

及n独立地为2以上,优选为3以上,更优选为10~70,最优选为10~50的整数。

[0199] [化学式6]



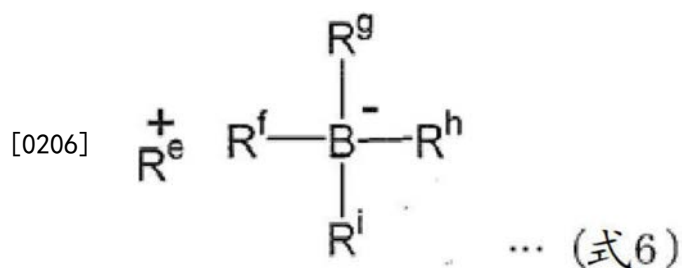
[0201] 式5中, R^{c} 为碳原子数1~10的烷基, R^{d} 独立地为氢原子、卤原子或碳原子数1~10的烷基。

[0202] 式2或式3中, R 是以往被称为“甲基铝氧烷”的有机铝氧化合物的甲基 (Me)。

[0203] 上述甲基铝氧烷能够容易地获得,并且具有高的聚合活性,因此通常用作聚烯烃聚合中的活性剂。然而,甲基铝氧烷难以溶解于饱和烃中,因此以环境不友好的甲苯或苯这样的芳香族烃的溶液的方式使用。因此,近年来,作为溶解于饱和烃的铝氧烷,开发并使用了式4表示的甲基铝氧烷的柔性体 (flexible body)。就式4表示的该修饰甲基铝氧烷而言,如美国专利第4960878号说明书、美国专利第5041584号说明书所示,使用三甲基铝及三甲基铝以外的烷基铝来制备,例如,使用三甲基铝及三异丁基铝来制备。 R_x 为异丁基的铝氧烷以饱和烃溶液的形式以MMAO、TMAO的商品名被市售。(参见Tosoh Finechem Corporation、Tosoh Research&Technology Review、Vol 47、55 (2003))。

[0204] 作为上述催化剂体系中包含的 (ii) 与上述交联茂金属化合物反应而形成离子对的化合物, (以下,根据需要称为“离子性化合物”) , 可以使用路易斯酸、离子性化合物、硼烷、硼烷化合物、碳硼烷化合物, 这些记载于韩国专利第10-0551147号公报、日本特开平1-501950号公报、日本特开平3-179005号公报、日本特开平3-179006号公报、日本特开平3-207703号公报、日本特开平3-207704号公报、美国专利第5321106号说明书等中。根据需要, 可以使用杂多化合物、同多化合物等, 可以使用日本特开2004-51676号公报中记载的离子性化合物。上述离子性化合物可以单独使用一种或混合两种以上而使用。更详细而言, 作为路易斯酸的例子, 可举出 BR_3 表示的化合物 (R 为氟化物、经取代或未取代的碳原子数1~20的烷基 (甲基等)、经取代或未取代的碳原子数6~20的芳基 (苯基等) 等。), 可举出例如三氟化硼、三苯基硼、三 (4-氟苯基) 硼、三 (3,5-二氟苯基) 硼、三 (4-氟苯基) 硼、三 (五氟苯基) 硼、及三 (对甲苯基) 硼。使用上述离子性化合物时, 与有机铝氧化合物相比, 其使用量及淤渣产生量较少, 经济上是有利的。本发明中, 作为上述离子性化合物, 优选使用下述式6表示的化合物。

[0205] [化学式7]



[0207] 式6中, $\text{R}^{\text{e}+}$ 为 H^+ 、碳鎓阳离子、氧鎓阳离子、铵阳离子、磷阳离子、环庚三烯阳离子、或具有过渡金属的二茂铁鎓阳离子, $\text{R}^{\text{f}} \sim \text{R}^{\text{i}}$ 各自独立地为有机基团, 优选为碳原子数1~20

的烃基,更优选为芳基,例如为五氟苯基。作为上述碳鎓阳离子的例子,可举出三(甲基苯基)碳鎓阳离子、三(二甲基苯基)碳鎓阳离子等,作为上述铵阳离子的例子,可举出二甲基苯胺鎓阳离子等。

[0208] 作为上述式6表示的化合物,优选N,N-二烷基苯胺鎓盐,具体而言可举出N,N-二甲基苯胺鎓四苯基硼酸盐、四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯胺鎓、N,N-二甲基苯胺鎓四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸盐、N,N-二乙基苯胺鎓四苯基硼酸盐、N,N-二乙基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二乙基苯胺鎓四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸盐、N,N-2,4,6-五甲基苯胺鎓四苯基硼酸盐、N,N-2,4,6-五甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐等。

[0209] 本发明中使用的上述催化剂体系根据需要还含有(c)有机铝化合物。上述有机铝化合物发挥将上述交联茂金属化合物、上述有机铝氧化合物、上述离子性化合物等活化的作用。作为上述有机铝化合物,可优选使用下述式7表示的有机铝、及下述式8表示的第1族金属与铝的烷基络合物。

[0210] $R^a_m Al(OR^b)_n H_p X_q \cdots$ (式7)

[0211] 式7中, R^a 及 R^b 各自独立地为碳原子数1~15、优选碳原子数1~4的烃基,X为卤原子,m为 $0 < m \leq 3$ 的整数,n为 $0 \leq n \leq 3$ 的整数,p为 $0 < p \leq 3$ 的整数,q为 $0 \leq q < 3$ 的整数, $m+n+p+q=3$ 。

[0212] $M^2 AlR^a_4 \cdots$ (式8)

[0213] 式8中, M^2 表示Li、Na或K, R^a 为碳原子数1~15、优选碳原子数1~4的烃基。

[0214] 作为式7表示的有机铝化合物的例子,可举出容易获得的三甲基铝、三异丁基铝等。作为式8表示的第1族金属与铝的烷基络合化合物的例子,可举出 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ 等。可以使用与式7表示的化合物类似的化合物。例如,可以使用如 $(C_2H_5)_2 AlN(C_2H_5) Al(C_2H_5)_2$ 这样、至少2个铝化合物介由氮原子而结合的有机铝化合物。

[0215] 在用于制造上述乙烯- α -烯烃共聚物(C)的方法中,式1表示的(a)交联茂金属化合物的量相对于全部催化剂组合物而言优选为5~50重量%。此外,优选地,(b)(i)有机铝氧化合物的量相对于所使用的交联茂金属化合物的摩尔数而言为50~500当量,(b)(ii)与上述交联茂金属化合物反应而形成离子对的化合物的量相对于所使用的交联茂金属化合物的摩尔数而言为1~5当量,(c)有机铝化合物的量相对于所使用的交联茂金属化合物的摩尔数而言为5~100当量。

[0216] 本发明中使用的上述催化剂体系例如可以具有以下的[1]~[4]。

[0217] [1] (a) 式1表示的交联茂金属化合物、及(b)(i)有机铝氧化合物

[0218] [2] (a) 式1表示的交联茂金属化合物、(b)(i)有机铝氧化合物、及(c)有机铝化合物。

[0219] [3] (a) 式1表示的交联茂金属化合物、(b)(ii)与上述交联茂金属化合物反应而形成离子对的化合物、及(c)有机铝化合物。

[0220] [4] (a) 式1表示的交联茂金属化合物、以及(b)(i)有机铝氧化合物、及(ii)与上述交联茂金属化合物反应而形成离子对的化合物。

[0221] (a) 式1表示的交联茂金属化合物(成分(a))、(b)(i)有机铝氧化合物(成分(b))、(ii)与交联茂金属化合物反应而形成离子对的化合物、及/或(c)有机铝化合物(成分(c))可以相对于起始原料单体(乙烯与碳原子数3~20的 α -烯烃的混合物)以任意的顺序导入。

例如,将成分(a)、(b)及/或(c)单独或以任意的顺序导入填充有原料单体的聚合反应器中。或者,根据需要,将成分(a)、(b)及/或(c)中的至少2种成分混合后,将混合催化剂组合物导入填充有原料单体的聚合反应器中。

[0222] 上述乙烯- α -烯烃共聚物(C)通过上述催化剂体系下的、乙烯与碳原子数3~20的 α -烯烃的溶液聚合而制备。作为碳原子数3~20的 α -烯烃,可以使用丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯等直链状 α -烯烃、异丁烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等支链状 α -烯烃、及它们的混合物中的1种以上。优选可使用1种以上的碳原子数3~6的 α -烯烃,更优选可使用丙烯。上述溶液聚合可以通过使用丙烷、丁烷、己烷等非活性溶剂、或烯烃单体自身作为介质而实施。本发明的乙烯与 α -烯烃的共聚中,共聚的温度通常为80~150℃,优选为90~120℃,共聚的压力通常为大气压~500kgf/cm²,优选为大气压~50kgf/cm²,这些可根据反应材料、反应条件等而变化。

[0223] 聚合可以以分批式、半连续式或连续式实施,优选以连续式实施。

[0224] 上述乙烯- α -烯烃共聚物(C)于室温为液相,具有 α -烯烃单元在共聚物链中均匀地分布的结构。上述乙烯- α -烯烃共聚物(C)包含例如60~40摩尔%(优选45~55摩尔%)的衍生自乙烯的乙烯单元、及例如40~60摩尔%(优选45~55摩尔%)的衍生自碳原子数3~20的 α -烯烃的、碳原子数3~20的 α -烯烃单元。

[0225] 上述乙烯- α -烯烃共聚物(C)的数均分子量(Mn)例如为500~10,000,优选为800~6,000,分子量分布(Mw/Mn,Mw为重均分子量)例如为3以下,优选为2以下。数均分子量(Mn)及分子量分布(Mw/Mn)由凝胶渗透色谱(GPC)测得。

[0226] 上述乙烯- α -烯烃共聚物(C)具有例如30~5,000、优选50~3,000mm²/s的100℃运动粘度、例如30~-45℃、优选20~-35℃的倾点、例如0.1g/100g以下的溴值。

[0227] 式1表示的交联茂金属化合物尤其对乙烯与 α -烯烃的共聚的聚合活性高,通过使用该交联茂金属化合物,借助向分子末端导入氢而选择性地使聚合停止,因此得到的乙烯- α -烯烃共聚物(C)的不饱和键变少。另外,乙烯- α -烯烃共聚物(C)的无规共聚性高,因此具有受控的分子量分布,剪切稳定性、粘度特性优异。因此认为,就包含乙烯- α -烯烃共聚物(C)的本发明的汽车变速箱用润滑油组合物而言,具有极高的剪切稳定性,温度粘度特性及低温粘度特性以高水准均衡性良好地优异,而且耐热氧化稳定性也优异。

[0228] <汽车变速箱用润滑油组合物>

[0229] 本发明涉及的汽车变速箱用润滑油组合物含有润滑油基础油以及上述乙烯- α -烯烃共聚物(C),所述润滑油基础油包含上述矿物油(A)及/或合成油(B)。

[0230] 本发明涉及的汽车齿轮用润滑油组合物的100℃时的运动粘度为4.0~7.5mm²/s。该运动粘度的值为按照JIS K2283中记载的方法测定时的值。若汽车齿轮用润滑油组合物的100℃时的运动粘度过度超过7.5mm²/s,则润滑油对齿轮或金属链等的搅拌阻力增加,节省燃耗性差。若100℃时的运动粘度过度低于4.0mm²/s,则可能在齿轮或金属链间发生金属接触。100℃时的运动粘度优选为4.0~7.0mm²/s,更优选为4.2~6.5mm²/s,进一步优选为4.2~6.0mm²/s。在该范围内时,可获得高的节省燃耗性和极优异的剪切稳定性。

[0231] 另外,本发明的汽车变速箱用润滑油组合物的-40℃时的Brookfield粘度为20,000mPa·s以下,优选为15,000mPa·s以下,更优选为10,000mPa·s以下,进一步优选为8,000mPa·s以下。该-40℃时的Brookfield粘度的值为按照ASTM D2983、于-40℃利用

Brookfield粘度计测定时的值。就使用了该粘度在该范围内的汽车变速箱用润滑油组合物的汽车而言,低温环境下汽车起动时的燃油效率性能优异。

[0232] 此外,本发明的汽车变速箱用润滑油组合物的按照JASO M347进行60分钟超声波照射的超声波剪切试验中的100℃时的运动粘度的降低率优选小于1.0%。即,本发明的汽车变速箱用润滑油组合物具有极高的剪切稳定性。若本试验中的粘度降低率小于1.0%,则不仅能够应对变速箱油的无更换化要求,而且能够实现进一步低粘度化、即节省能耗。

[0233] 本发明的汽车变速箱用润滑油组合物中,包含上述矿物油(A)、及/或合成油(B)的润滑油基础油与上述乙烯- α -烯烃共聚物(C)的配合比例满足目标用途的要求特性即可,没有特别限定,通常,上述润滑油基础油与上述乙烯- α -烯烃共聚物(C)的质量比(润滑油基础油的质量/共聚物(C)的质量)为99/1~50/50。

[0234] 另外,本发明的汽车变速箱用润滑油组合物还可以含有极压添加剂、清洁分散剂、粘度指数改善剂、抗氧化剂、防腐蚀剂、耐磨损剂、摩擦调节剂、倾点降低剂、防锈剂及消泡剂等添加剂。

[0235] 作为本发明的润滑油组合物中使用的添加剂,可示例下述的物质,这些可以单独使用一种或组合两种以上而使用。

[0236] 极压添加剂是在汽车齿轮暴露于高负荷状态时具有防止咬损效果的物质的总称,没有特别限定,可示例:硫醚类、亚砷类、砷类、硫代次膦酸酯类、硫代碳酸酯类、硫化油脂、硫化烯烃等硫系极压添加剂;磷酸酯、亚磷酸酯、磷酸酯胺盐、亚磷酸酯胺类等磷酸类;氯化烃等卤素系化合物等。另外,可以并用两种以上的这些化合物。

[0237] 需要说明的是,在达到极压润滑条件之前,烃或构成润滑油组合物的其他有机成分可能因加热、剪切而在极压润滑条件之前就发生碳化,在金属表面形成碳化物被膜。因此,在单独使用极压添加剂时,由于极压添加剂与金属表面的接触被碳化物被膜阻碍,有可能无法期待极压添加剂的充分效果。

[0238] 极压添加剂可以单独添加,但由于本发明中的汽车用齿轮油以共聚物这样的饱和烃为主成分,因此,从分散性的观点考虑,优选以预先将其与使用的其他添加剂一同溶解到矿物油或合成烃油等润滑油基础油中的状态进行添加的方法。具体而言,更优选下述方法:选择所谓的极压添加剂复合剂(package)并添加到润滑油组合物中,所述极压添加剂复合剂是预先配合极压添加剂成分等各成分并进一步使其溶解于矿物油或合成烃油等润滑油基础油中而得到的。

[0239] 作为优选的极压添加剂(复合剂),可举出LUBRIZOL公司制Anglamol-98A、LUBRIZOL公司制Anglamol-6043、AFTON CHEMICAL公司制HITEC1532、AFTON CHEMICAL公司制HITEC307、AFTON CHEMICAL公司制HITEC3339、RHEIN CHEMIE公司制Additin RC 9410等。

[0240] 极压添加剂根据需以相对于润滑油组合物100质量%而言为0~10质量%的范围使用。

[0241] 作为耐磨损剂,可示例二硫化钼等无机或有机钼化合物、石墨、硫化锑、聚四氟乙烯等。耐磨损剂根据需以相对于润滑油组合物100质量%而言为0~3质量%的范围使用。

[0242] 作为摩擦调节剂,可示例分子中具有至少1个碳原子数6~30的烷基或链烯基(尤其是碳原子数6~30的直链烷基或直链链烯基)的、胺化合物、酰亚胺化合物、脂肪酸酯、脂肪酸酰胺、脂肪酸金属盐等。

[0243] 作为胺化合物,可示例碳原子数6~30的直链状或支链状(优选直链状)的脂肪族单胺、直链状或支链状(优选直链状)的脂肪族多胺、或者这些脂肪族胺的环氧烷加成物等。作为酰亚胺化合物,可举出具有碳原子数6~30的直链状或支链状的烷基或链烯基的琥珀酰亚胺及/或其基于羧酸、硼酸、磷酸、硫酸等的改性化合物等。作为脂肪酸酯,可示例碳原子数7~31的直链状或支链状(优选直链状)的脂肪酸、与脂肪族一元醇或脂肪族多元醇的酯等。作为脂肪酸酰胺,可示例碳原子数7~31的直链状或支链状(优选直链状)的脂肪酸、与脂肪族单胺或脂肪族多胺的酰胺等。作为脂肪酸金属盐,可举出碳原子数7~31的直链状或支链状(优选直链状)的脂肪酸的、碱土金属盐(镁盐、钙盐等)、锌盐等。

[0244] 摩擦调节剂根据需要以相对于润滑油组合物100质量%而言为0~5.0质量%的范围使用。

[0245] 作为清洁分散剂,可示例金属磺酸盐、金属酚盐、金属膦酸盐、琥珀酰亚胺等。清洁分散剂根据需要以相对于润滑油组合物100质量%而言为0~15质量%的范围使用。

[0246] 作为粘度指数改善剂,除了乙烯- α -烯烃共聚物(不包括乙烯- α -烯烃共聚物(C))外,还可以并用分子量超过50,000这样的烯烃共聚物、甲基丙烯酸酯系共聚物、液态聚丁烯等已知的粘度指数改善剂。粘度指数改善剂根据需要以相对于润滑油组合物100质量%而言0~50质量%的范围使用。

[0247] 作为抗氧化剂,可举出2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚等酚系、胺系的化合物。抗氧化剂根据需要以相对于润滑油组合物100质量%而言0~3质量%的范围使用。

[0248] 作为防腐蚀剂,可举出苯并三唑、苯并咪唑、噻二唑等化合物。防腐蚀剂根据需要以相对于润滑脂组合物100质量%而言为0~3质量%的范围使用。

[0249] 作为防锈剂,可举出各种胺化合物、羧酸金属盐、多元醇酯、磷化合物、磺酸盐等化合物。防锈剂根据需要以相对于润滑油组合物100质量%而言0~3质量%的范围使用。

[0250] 作为消泡剂,可示例二甲基硅氧烷、硅胶分散体等有机硅系化合物、醇系或酯系的化合物等。消泡剂根据需要以相对于润滑油组合物100质量%而言为0~0.2质量%的范围使用。

[0251] 作为倾点降低剂,可使用各种已知的倾点降低剂。具体而言,可使用含有有机酸酯基的高分子化合物,特别优选使用含有有机酸酯基的乙烯基聚合物。作为含有有机酸酯基的乙烯基聚合物,可举出例如甲基丙烯酸烷基酯的(共)聚合物、丙烯酸烷基酯的(共)聚合物、富马酸烷基酯的(共)聚合物、马来酸烷基酯的(共)聚合物、烷基化萘等。

[0252] 这样的倾点降低剂的熔点为-13℃以下,优选为-15℃,进一步优选为-17℃以下。倾点降低剂的熔点使用差示扫描量热计(DSC)来测定。具体而言,将约5mg试样填入铝盘中,升温至200℃,于200℃保持5分钟,然后以10℃/分钟的速度冷却至-40℃,于-40℃保持5分钟,然后以10℃/分钟的速度进行升温,根据此时的吸热曲线求出。

[0253] 此外,就上述倾点降低剂而言,通过凝胶渗透色谱得到的按聚苯乙烯换算的重均分子量在20,000~400,000的范围内,优选在30,000~300,000、更优选在40,000~200,000的范围内。

[0254] 倾点降低剂根据需要以相对于润滑油组合物100质量%而言为0~2质量%的范围使用。

[0255] 除了上述添加剂以外,还可以根据需要使用抗乳化剂、着色剂、油性剂(油性改进

剂)等。

[0256] 在自动变速箱油、无极变速箱油中,工业上供给所谓的DI复合剂,所述DI复合剂是为了其用途而配合各种必要添加剂、并浓缩溶解于矿物油或合成烃油等润滑油中而得到的,例如作为自动变速箱油用DI复合剂,可举出AFTON CHEMICAL公司制HITEC3419D、AFTON CHEMICAL公司制HITEC2426等,作为无极变速箱油用DI复合剂,可举出LUBRIZOL公司制Lubrizol6373等,也可以将这些DI复合剂应用于本发明的润滑油组合物。

[0257] <用途>

[0258] 本发明的润滑油组合物能够合适地用于手动变速箱油、自动变速箱油、无极变速箱油、双离合变速箱油这样的汽车变速箱油,具有极优异的剪切稳定性,并且温度粘度特性及低温粘度特性以高水准均衡性良好地优异,能够大幅有助于汽车的节省燃耗性。特别是能够合适地用于变速箱油被施加高的剪切应力、并且变速箱油对搅拌阻力的影响大的双离合变速箱油。

[0259] 实施例

[0260] 以下,基于实施例进一步具体地说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0261] [评价方法]

[0262] 下述实施例及比较例等中,乙烯- α -烯烃共聚物及汽车变速箱油用润滑油组合物的物性等利用以下的方法测定。

[0263] <乙烯含量(mol%)>

[0264] 使用日本分光公司制傅里叶变换红外分光光度计FT/IR-610或FT/IR-6100,算出基于长链亚甲基的摇摆振动的 721cm^{-1} 附近的吸收与基于丙烯的骨架振动的 1155cm^{-1} 附近的吸收的吸光度比($D_{1155\text{cm}^{-1}}/D_{721\text{cm}^{-1}}$),根据预先制作的标准曲线(使用基于ASTM D3900的标准试样而制作),求出乙烯含量(重量%)。接着,使用得到的乙烯含量(重量%),按照下式求出乙烯含量(mol%)。

[0265] [数学式1]

$$[0266] \quad \text{乙烯含量 (mol\%)} = \frac{[\text{乙烯含量 (重量\%)} \div 28]}{[\text{乙烯含量 (重量\%)} \div 28] + [\text{丙烯含量 (重量\%)} \div 42]}$$

[0267] <B值>

[0268] 以邻二氯苯/苯- d_6 (4/1[vol/vol%])为测定溶剂,在测定温度为 120°C 、谱宽为250ppm、脉冲重复时间为5.5秒、并且脉冲宽度为 $4.7\mu\text{s}$ (45° 脉冲)的测定条件下(100MHz,日本电子ECX400P)、或者测定温度为 120°C 、谱宽为250ppm、脉冲重复时间为5.5秒、并且脉冲宽度为 $5.0\mu\text{s}$ (45° 脉冲)的测定条件下(125MHz,Bruker BioSpin AVANCEIIIcryo-500),测定 ^{13}C -NMR波谱,基于下式[1]算出B值。

[0269] [数学式2]

$$[0270] \quad B = \frac{P_{OE}}{2 P_O \cdot P_E} \quad \dots [1]$$

[0271] 式[1]中, P_E 表示乙烯成分的含有摩尔分率, P_O 表示 α -烯烃成分的含有摩尔分率, P_{OE} 表示全部二单元组链(dyad sequences)中的乙烯- α -烯烃链的摩尔分率。

[0272] <分子量分布>

[0273] 分子量分布使用东曹株式会社HLC-8320GPC以下述方式进行测定。作为分离柱,使用TSKgel SuperMultiporeHZ-M(4根),使柱温为40℃,流动相使用四氢呋喃(和光纯药公司制),使展开速度为0.35ml/分钟,使试样浓度为5.5g/L,使进样量为20微升,作为检测器,使用示差折光仪。作为标准聚苯乙烯,使用东曹公司制(PStQuick MP-M)的聚苯乙烯。按照通用校正的步骤,算出按聚苯乙烯分子量换算的重均分子量(Mw)以及数均分子量(Mn),根据它们的值算出分子量分布(Mw/Mn)。

[0274] <粘度特性>

[0275] 100℃运动粘度、40℃运动粘度、及粘度指数利用JIS K2283中记载的方法进行测定、计算。

[0276] <-40℃粘度>

[0277] 作为低温粘度特性,按照ASTM D2983、于-40℃利用Brookfield粘度计测定-40℃粘度。

[0278] <倾点>

[0279] 倾点利用ASTM D97中记载的方法测定。需要说明的是,倾点低于-60℃时,记载为-60℃以下。

[0280] <剪切试验(1)>

[0281] 针对润滑油组合物,按照作为自动变速箱油剪切稳定性试验方法的JASO M347,进行60分钟的超声波照射,对由下式表示的基于照射的100℃时的运动粘度的降低率(剪切试验(1)粘度降低率)进行评价。

[0282] 剪切试验(1)粘度降低率(%) = (照射前的100℃运动粘度-照射后的100℃运动粘度)/照射前的100℃运动粘度×100

[0283] <剪切试验(2)>

[0284] 针对润滑油组合物,按照CRC L-45-T-93中记载的方法,使用KRL剪切试验机,在试验时间为20小时、试验温度为60℃、轴承转速为1450rpm的剪切条件下进行剪切,对由下式表示的基于剪切的100℃运动粘度的降低率(剪切试验(2)粘度降低率)进行评价。

[0285] 剪切试验(2)粘度降低率(%) = (剪切前的100℃运动粘度-剪切后的100℃运动粘度)/剪切前的100℃运动粘度×100

[0286] <耐热氧化稳定性>

[0287] 关于耐热氧化稳定性,按照JIS K2514中记载的内燃机用润滑油酸值稳定度试验(ISOT)的方法,对试验时间72小时后的漆度进行评价。

[0288] [乙烯-α-烯烃共聚物(C)的制造]

[0289] 乙烯-α-烯烃共聚物(C)按照以下的聚合例制造。

[0290] [聚合例1]

[0291] 向经充分氮置换的内容积2L的不锈钢制高压釜中装入庚烷710mL及丙烯145g,将体系内的温度升至150℃,然后,供给氢0.40MPa、乙烯0.27MPa,由此使总压为3MPaG。接着,用氮气将三异丁基铝0.4mmol、二苯基亚甲基[η⁵-(3-正丁基环戊二烯基)][η⁵-(2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆0.0001mmol及四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯胺鎓0.001mmol压入,使搅拌转速为400rpm,由此引发聚合。然后,通过连续地仅供给乙烯而使总压保持为3MPaG,于

150℃进行5分钟聚合。通过将少量的乙醇添加至体系内而使聚合停止,然后清除未反应的乙烯、丙烯、氢。针对得到的聚合物溶液,用0.2mol/l的盐酸1000mL清洗3次,接着用蒸馏水1000mL清洗3次,用硫酸镁进行干燥,然后,将溶剂减压蒸馏除去。将得到的聚合物在80℃的减压下干燥一晚,得到乙烯-丙烯共聚物52.2g。得到的聚合物的乙烯含量为52.9mol%, Mw为8,600, Mw/Mn为1.8, B值为1.2, 100℃运动粘度为600mm²/s。

[0292] [聚合例2]

[0293] 向经充分氮置换的内容积1L的玻璃制聚合器中装入250mL庚烷,将体系内的温度升温至50℃,然后,将乙烯以25L/h的流量、丙烯以75L/h的流量、氢以100L/h的流量连续地向聚合器内供给,以600rpm的搅拌转速进行搅拌。接着将0.2mmol的三异丁基铝装入聚合器中,然后将使四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯胺鎓0.023mmol与二苯基亚甲基[η⁵-(3-正丁基环戊二烯基)][η⁵-(2,7-二叔丁基芴基)]二氯化锆0.00230mmol在甲苯中预混合15分钟以上而得到的物质装入聚合器中,由此引发聚合。然后,继续进行乙烯、丙烯、氢的连续供给,于50℃进行聚合15分钟。通过将少量的异丁醇添加至体系内而使聚合停止,然后清除未反应的单体。针对得到的聚合物溶液,用0.2mol/l的盐酸100mL清洗3次,接着用蒸馏水100mL清洗3次,用硫酸镁进行干燥,然后,将溶剂减压蒸馏除去。将得到的聚合物在80℃减压下干燥一晚,得到1.43g的乙烯-丙烯共聚物。得到的聚合物的乙烯含量为52.4mol%, Mw为13,600, Mw/Mn为1.9, B值为1.2, 100℃运动粘度为2,000mm²/s。

[0294] [聚合例3]

[0295] 向经充分氮置换的内容积2L的不锈钢制高压釜中装入庚烷710mL及丙烯145g,将体系内的温度升至150℃,然后,供给氢0.40MPa、乙烯0.27MPa,由此使总压为3MPaG。接着,用氮气将三异丁基铝0.4mmol、二甲基甲硅烷基双(茚基)二氯化锆0.0001mmol及MMA0.029mmol压入,使搅拌转速为400rpm,由此引发聚合。然后,通过连续地仅供给乙烯而使总压保持为3MPaG,于150℃进行5分钟聚合。通过将少量的乙醇添加至体系内而使聚合停止,然后清除未反应的乙烯、丙烯、氢。针对得到的聚合物溶液,用0.2mol/l的盐酸1000mL清洗3次,接着用蒸馏水1000mL清洗3次,用硫酸镁进行干燥,然后,将溶剂减压蒸馏除去。将得到的聚合物在80℃减压下干燥一晚,得到乙烯-丙烯共聚物52.2g。得到的聚合物的乙烯含量为53.3mol%, Mw为8,500, Mw/Mn为1.9, B值为1.2, 100℃运动粘度为600mm²/s。

[0296] [聚合例4]

[0297] 向经充分氮置换的内容积1L的玻璃制聚合器中装入250mL庚烷,将体系内的温度升温至50℃,然后,将乙烯以25L/h的流量、丙烯以75L/h的流量、氢以100L/h的流量连续地向聚合器内供给,以600rpm的搅拌转速进行搅拌。接着,将0.2mmol的三异丁基铝装入聚合器中,然后将使MMA0.0688mmol与二甲基甲硅烷基双(茚基)二氯化锆0.00230mmol在甲苯中预混合15分钟以上而得到的物质装入聚合器中,由此引发聚合。然后,继续乙烯、丙烯、氢的连续供给,于50℃进行聚合15分钟。通过将少量的异丁醇添加至体系内而使聚合停止,然后清除未反应的单体。针对得到的聚合物溶液,用0.2mol/l的盐酸100mL清洗3次,接着用蒸馏水100mL清洗3次,用硫酸镁进行干燥,然后,将溶剂减压蒸馏除去。将得到的聚合物在80℃减压下干燥一晚,得到1.43g的乙烯-丙烯共聚物。得到的聚合物的乙烯含量为52.1mol%, Mw为13,800, Mw/Mn为2.0, B值为1.2, 100℃运动粘度为2,000mm²/s。

[0298] 以下,将聚合例1中得到的共聚物、聚合例2中得到的共聚物、聚合例3中得到的共

聚物、及聚合例4中得到的共聚物分别记载为聚合物1、聚合物2、聚合物3、及聚合物4。

[0299] [汽车变速箱用润滑油组合物的制备]

[0300] 以下的润滑油组合物的制备中使用的乙烯- α -烯烃共聚物(C)以外的成分如下所示。

[0301] 润滑油基础油:作为矿物油(A),使用以下的润滑油基础油。

[0302] 矿物油-A:100℃运动粘度为 $3.0\text{mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数为106、倾点为-30℃的API (American Petroleum Institute) Group II矿物油(Neste公司制Nexbase3030)

[0303] 矿物油-B:100℃运动粘度为 $3.1\text{mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数为105、倾点为-40℃的API Group II矿物油(SK Lubricants公司制Yubase-L3)

[0304] 矿物油-C:100℃运动粘度为 $4.2\text{mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数为122、倾点为-15℃的API Group III矿物油(SK Lubricants公司制Yubase-4)

[0305] 合成油(B):作为合成油(B),使用100℃运动粘度为 $4.0\text{mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数为123、倾点为-60℃以下的合成油聚- α -烯烃(Neste公司制NEXBASE2004,合成油-A)。

[0306] DI复合剂:Lubrizol公司制Lubrizol-6373(DI-A)、以及Afton Chemical公司制HITEC-3419D(DI-B)

[0307] 极压添加剂复合剂:Lubrizol公司制Anglamol-6043(EP)

[0308] 倾点降低剂:BASF公司制IRGAFL0 720P(PPD)

[0309] 聚甲基丙烯酸酯: M_w 为约41,800的高分子量聚甲基丙烯酸酯(Evonik Industries公司制Viscoplex 0-220,PMA-A)。该聚甲基丙烯酸酯具有倾点降低能力。

[0310] 聚丁烯: M_w 为约8,300的高分子量液态聚丁烯(JX日矿日石能源公司制日石Polybutene HV-1900,PIB)

[0311] <汽车变速箱用润滑油组合物>

[0312] [实施例1]

[0313] 作为润滑油基础油,使用作为矿物油(A)的矿物油-A及矿物油-C,作为乙烯- α -烯烃共聚物(C),使用聚合例1中得到的共聚物(聚合物1),作为DI复合剂,使用DI-A,以它们与倾点降低剂合计成为100质量%的方式配制汽车变速箱油用润滑油组合物。各成分的添加量如表2所示。

[0314] [实施例2~4、比较例1~4]

[0315] 将成分的种类及添加量按照表2中的记载进行变更,除此以外,与实施例1同样地配制润滑油组合物。

[0316] [比较例5]

[0317] 针对作为市售无极变速箱油的日产汽车CVT Fluid NS-2(市售油-A),测定100℃运动粘度、粘度指数、-40℃粘度、剪切试验粘度降低率。将其结果示于表2。

[0318] [表2]

[0319]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
聚合物1	7.0		6.0						市售油-A
聚合物2		5.0		4.5					
聚合物3					6.0				
聚合物4						4.5			
PMA-A							9.5		
PIB								8.0	
矿物油-A	34.0	35.0					33.0	33.5	
矿物油-C	51.0	52.0					50.0	50.5	
合成油-A			82.0	83.5	82.0	83.5			
DI-A	7.5	7.5					7.5	7.5	
DI-B			12.0	12.0	12.0	12.0			市售油-A
PPD	0.5	0.5						0.5	
100℃运动粘度	mm ² /s	7.1	7.3	7.3	7.3	7.3	7.0	7.2	
粘度指数	-	163	165	161	159	161	188	153	
-40℃粘度	mPa·s	15,000	14,000	8,500	9,000	8,500	9,500	>30,000	
剪切试验(1)粘度降低率	%	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	7	<1.0	5
ISOT	清漆度	附着物(中)	附着物(中)	附着物(浅)	附着物(深)	附着物(深)	附着物(深)	附着物(中)	附着物(中)

[0320] 实施例1~4、及比较例1~5中,以100℃运动粘度成为约7.0~7.3mm²/s的方式进行汽车变速箱油的配制。将得到的润滑油组合物的润滑油特性一并示于表2。

[0321] [实施例5]

[0322] 作为润滑油基础油,使用作为矿物油(A)的矿物油-B,作为乙烯- α -烯烃共聚物(C),使用聚合物1,作为DI复合剂,使用DI-B,以它们与倾点降低剂合计成为100质量%的方式,配制汽车变速箱油用润滑油组合物。各成分的添加量如表3所示。

[0323] [实施例6、比较例6]

[0324] 将成分的种类及添加量按照表3中的记载进行变更,除此以外,与实施例5同样地配制润滑油组合物。

[0325] [比较例7]

[0326] 针对作为市售自动变速箱油的Daimler公司制ATF 134FE(市售油-B),测定100℃运动粘度、粘度指数、-40℃粘度、剪切试验粘度降低率。将其结果示于表3。

[0327] [表3]

[0328]

		实施例5	实施例6	比较例6	比较例7
聚合物1	质量%	2.0			市售油-B
聚合物2	质量%		1.5		
PMA-A	质量%			2.5	
矿物油-B	质量%	85.5	86.0	85.5	
DI-B	质量%	12.0	12.0	12.0	
PPD	质量%	0.5	0.5		
100℃运动粘度	mm ² /s	4.4	4.4	4.3	4.3
粘度指数	-	133	135	141	160
-40℃粘度	mPa·s	6,500	6,000	4,000	4,000
剪切试验(1)粘度降低率	%	<1.0	<1.0	3	1
ISOT	清漆度	附着物(中)	附着物(中)	附着物(深)	附着物(中)

[0329] 实施例5~6、及比较例6~7中,以100℃运动粘度成为约4.0~4.5mm²/s的方式,进行汽车变速箱油用润滑油组合物的配制。将得到的润滑油组合物的润滑油特性一并示于表3。

[0330] [实施例7]

[0331] 作为润滑油基础油,使用作为矿物油(A)的矿物油-A,作为乙烯- α -烯烃共聚物(C),使用聚合物1,作为极压添加剂复合剂,使用EP,以它们与倾点降低剂合计成为100质量%的方式,配制汽车变速箱油用润滑油组合物。各成分的添加量如表4所示。

[0332] [实施例8、比较例8]

[0333] 除了将成分的种类及添加量按照表4中的记载进行变更以外,与实施例7同样地配制润滑油组合物。

[0334] [表4]

[0335]

		实施例7	实施例8	比较例8
聚合物1	质量%	9.0		
聚合物2	质量%		7.0	
PMA-A	质量%			12.0

矿物油-A	质量%	87.0	89.0	84.5
EP	质量%	3.5	3.5	3.5
PPD	质量%	0.5	0.5	
100℃运动粘度	mm ² /s	6.4	6.4	6.4
粘度指数	-	170	173	213
-40℃粘度	mPa • s	8,500	7,000	5,500
剪切试验 (1) 粘度降低率	%	<1.0	<1.0	9
剪切试验 (2) 粘度降低率	%	1	3	15
ISOT	清漆度	附着物 (中)	附着物 (中)	附着物 (深)

[0336] 实施例7~8、及比较例8中,以100℃运动粘度成为约6.3~6.5mm²/s的方式,进行汽车变速箱油用润滑油组合物的配制。将得到的润滑油组合物的润滑油特性一并示于表4。