

明 細 書

潤滑油ないし潤滑油組成物、および燃料油組成物

技術分野

本発明は、潤滑油ないし潤滑油組成物に関し、さらに詳しくは、 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体からなる合成潤滑油およびこのような共重合体を含む潤滑油組成物、ならびに鉱油および／または炭化水素系合成油からなる基油と、 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体とを含む潤滑油組成物に関する。

また、本発明は、 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体からなる潤滑油粘度指数向上剤および潤滑油用相溶化剤に関する。

さらに、本発明は、中留分燃料油と、 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体とを含む潤滑性を具備した燃料油組成物に関する。

背景技術

従来から、石油中に含まれる鉱油あるいはエチレン・ α -オレフ

イン共重合体などの合成油からなる潤滑油基油が知られており、さらに α -オレフィン重合体などからなる粘度指数向上剤あるいは潤滑油添加剤を含む潤滑油組成物が知られている。

このような潤滑油基油としては、粘度特性、特に低温流動性に優れるとともに熱安定性、酸化安定性、潤滑性に優れていることが求められている。

また潤滑油基油には、極圧剤などの添加剤が配合されるが、一般に潤滑油基油特に炭化水素系合成基油と潤滑油添加剤とは相溶性に劣ることがあり、潤滑油に配合される粘度指数向上剤あるいは潤滑油添加剤の種類および添加量は、著しく制限されたきた。

このような潤滑油基油と潤滑油添加剤との相溶性を改良するため、エステルなどを相溶化剤として添加した潤滑油組成物が知られている。

このような粘度指数向上剤あるいは相溶化剤が含まれている潤滑油組成物においても、熱安定性、酸化安定性、潤滑性、潤滑油添加剤との相溶性のさらなる改良が求められている。また、このような相溶化剤を用いなくとも潤滑油添加剤が相溶するような潤滑油基油が求められている。

ところで、軽油、重油などの中留分燃料油は、低温下で使用あるいは保存すると、油中に含まれるワックスの結晶が成長し、このようなワックスの結晶が成長した油を用いると、配管を閉塞したり、油全体の粘度が極端に上昇して流動しなくなるという問題点があり、このような問題点を解消するためエチレン・ α -オレフィン共重合体などの流動性向上剤を中留分燃料油に添加することが知られてい

る。

また、低温濾過器目詰り点（CFPP）を低下させるために、1,2-結合が70%以上の水酸基末端ポリブタジエンまたはその水素添加物などを中留分燃料油に添加することも知られている。

一方、自動車排気ガス浄化のため、ディーゼル軽油中のイオウを低減した低イオウ含有軽油を使用する傾向にあり、法的な規制も厳しくなっている。しかしながら、燃料油中のイオウは潤滑性に寄与しており、燃料油中のイオウ含量を低下させると、燃料油の潤滑性が低下し、これに伴って燃料噴射ノズルに摩耗問題を生じることがある。したがって、潤滑性に優れた燃料油流動性改良剤が求められている。

本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、潤滑油添加剤との相溶性に優れ、しかも、粘度特性、熱安定性、酸化安定性、および潤滑性に優れた潤滑油ないし潤滑油組成物を提供することを目的としている。

また、本発明は、鉱油および／または炭化水素系合成油からなる基油と、特定の α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体からなる粘度指数向上剤とからなり、優れた特性を有する潤滑油組成物を提供することを目的としている。

さらに、本発明は、鉱油および／または炭化水素系合成油からなる基油と、特定の低分子量 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体からなる相溶化剤と、潤滑油添加剤とからなり、優れた特性を有する潤滑油組成物を提供することを目的としている。

さらにまた、本発明は、特定の α -オレフィン・芳香族ビニル化

合物ランダム共重合体からなる粘度指数向上剤、および特定の低分子量 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体からなる潤滑油用相溶化剤を提供することを目的としている。

発明の開示

本発明に係る潤滑油は、
エチレンから導かれる構成単位 75 ～ 40 モル%と、
炭素原子数が 3 ～ 20 の α -オレフィンから導かれる構成単位 0 ～ 45 モル%（但し、両者の合計量は 99 ～ 60 モル%）と、
芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位 1 ～ 40 モル%と
からなり、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01 ～ 0.50 dl/g の範囲にある α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体からなることを特徴としている。

本発明に係る第1の潤滑油組成物は、
上記 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体と、
潤滑油添加剤と
を含有してなることを特徴としている。

上記のような α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を潤滑油基油とし、この潤滑油基油に、極圧剤、耐摩耗剤、油性剤および清浄分散剤から選ばれる少なくとも一種の潤滑油添加剤を配合すると、優れた特性を有する潤滑油組成物が得られる。

また、本発明に係る第2の潤滑油組成物は、
鉱油および／または炭化水素系合成油からなる基油と、

エチレンから導かれる構成単位 75 ~ 40 モル%と、炭素原子数が 3 ~ 20 の α -オレフィンから導かれる構成単位 0 ~ 45 モル% (但し、両者の合計量は 99 ~ 60 モル%) と、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位 1 ~ 40 モル%とからなり、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.1 ~ 5.0 dl/g の範囲にある α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体とを含有してなることを特徴としている。

また、本発明に係る第3の潤滑油組成物は、

鉱油および/または炭化水素系合成油からなる基油と、

エチレンから導かれる構成単位 75 ~ 40 モル%と、炭素原子数が 3 ~ 20 の α -オレフィンから導かれる構成単位 0 ~ 45 モル% (但し、両者の合計量は 99 ~ 60 モル%) と、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位 1 ~ 40 モル%とからなり、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.01 ~ 0.30 dl/g の範囲にある低分子量 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体と、

潤滑油添加剤と

からなることを特徴としている。

本発明に係る粘度指数向上剤は、本発明に係る第2の潤滑油組成物に用いられる特定の α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体と同じ α -オレフィン・芳香族ビニルランダム共重合体からなる。

また、本発明に係る潤滑油用相溶化剤は、本発明に係る第3の潤滑油組成物に用いられる特定の低分子量 α -オレフィン・芳香族ビ

ニル化合物ランダム共重合体と同じ低分子量 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体からなる。

本発明に係る燃料油組成物は、

沸点が150～400℃にある中留分燃料油と、

エチレンから導かれる構成単位90～60モル%と、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位0～39モル%（但し、両者の合計量は99～60モル%）と、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位1～40モル%とからなり、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～1.0dl/gの範囲にある α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体からなる α -オレフィン・芳香族ビニル系燃料油流動性改良剤とを含有してなることを特徴とする燃料油組成物。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る潤滑油ないし潤滑油組成物、粘度指数向上剤、潤滑油用相溶化剤、および燃料油組成物について具体的に説明する。

まず、本発明に係る潤滑油について説明する。

本発明に係る潤滑油は、エチレンと、芳香族ビニル化合物と、必要に応じて炭素原子数が3～20の α -オレフィンとから得られる α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体からなる。

α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体

本発明で用いられる α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体は、エチレンと芳香族ビニル化合物とのランダム共重合

体（エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体）、またはエチレンと炭素原子数が3～20の α -オレフィンと芳香族ビニル化合物とのランダム共重合体（エチレン・ α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体）である。

エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体では、エチレンから導かれる構成単位が75～60モル%、好ましくは70～60モル%の範囲にあり、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が25～40モル%、好ましくは30～40モル%の範囲にあることが望ましい。

ここで芳香族ビニル化合物としては、具体的には、スチレン；*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*, *p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン等のモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、ジビニルベンゼン等の官能基含有スチレン誘導体；3-フェニルプロピレン、4-フェニルブテン、 α -メチルスチレンなどが挙げられる。これらの中では、スチレンまたは4-メトキシスチレンが好ましい。

エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体には、エチレンおよび芳香族ビニル化合物以外の α -オレフィンが共重合されていてもよく、このような α -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オ

クテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が3～20の α -オレフィンが挙げられる。これらの中では、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセンまたは1-オクテンが好ましい。これらの α -オレフィンは、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

エチレン・ α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体では、エチレンから導かれる構成単位が75～40モル%、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位が45モル%以下（但し、両者の合計量は99～60モル%）、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が1～40モル%、好ましくはエチレンから導かれる構成単位が70～40モル%、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位が40モル%以下（但し、両者の合計量は99～70モル%）、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が1～30モル%の範囲にあることが望ましい。

エチレンから導かれる構成単位と、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位と、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が上記のような範囲にあると、種々のバランスたとえば粘度特性、耐熱性および潤滑性のバランスに優れた潤滑油基油が得られる。

上記共重合体の中でも、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位と、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位との合計量が0.1～40モル%の範囲にある α -オレフィン・

芳香族ビニル化合物ランダム共重合体が好ましい。

さらに α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体には、他の単量体たとえば非共役ジエンが共重合されていてよく、非共役ジエンとしては、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,5-ヘプタジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、2,5-ノルボルナジエン、1,6-シクロオクタジエン、2-エチレン-2,5-ノルボルナジエン、2-イソプロペニル-2,5-ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、トリシクロペンタジエン、および

ジヒドロジシクロペンタジエニルオキシエチレンと、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸とのエステルなどが挙げられる。これらの非共役ジエンは、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

このような α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.01～0.50 dl/g、好ましくは0.02～0.40 dl/gの範囲にあることが望ましい。

本発明で用いられる α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体は、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が2個以上連続した連鎖構造を構成する構成単位の割合が、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位に対して1%以下、好ましくは0.1%以下であることが望ましい。なお芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が2個以上連続した連鎖構造の含有割合は、 ^{13}C -NMR

により求めることができる。

なお、上記の α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の製造方法については後述する。

上記のような α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体からなる、本発明に係る潤滑油は、粘度特性、熱安定性、酸化安定性、耐摩耗性に優れ、しかも添加剤との相溶性にも優れている。

次に、本発明に係る第1の潤滑油組成物について説明する。

本発明に係る第1の潤滑油組成物は、上述した本発明に係る潤滑油を構成する α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体と同じ共重合体からなる潤滑油基油と、潤滑油添加剤とを含有している。

潤滑油添加剤

本発明で用いられる潤滑油添加剤は、極圧剤、耐摩耗剤、油性剤および清浄分散剤から選ばれた少なくとも一種の添加剤を含んでいる。

極圧剤としては、スルフィド類、スルホキシド類、スルホン類、チオホスフィネート類、チオカーボネート類、油脂、硫化油脂、硫化オレフィン等のイオウ系極圧剤、リン酸エステル、亜リン酸エステル、リン酸エステルアミン塩、亜リン酸エステルアミン塩等のリン酸類、塩素化炭化水素等のハロゲン系化合物などを例示することができる。

耐摩耗剤としては、二硫化モリブデンなどの無機または有機モリブデン化合物、アルキルメルカプチルボレート等の有機硼素化合物、

グラファイト、硫化アンチモン、硼素化合物、ポリテトラフルオロエチレン等を例示することができる。

油性剤としては、オレイン酸、ステアリン酸等の高級脂肪酸、オレイルアルコール等の高級アルコール、アミン、エステル、硫化油脂、塩素化油脂などを例示することができる。

清浄分散剤としては、カルシウムスルホネート、マグネシウムスルホネート、バリウムスルホネート等の金属スルホネート、チオホスホネート、フェナート、サリチレート、コハク酸イミド、ベンジルアミン、コハク酸エステルなどを例示することができる。

本発明に係る第1の潤滑油組成物は、さらに粘度指数向上剤、酸化防止剤、防錆剤および抑泡剤などを含んでもよい。

粘度指数向上剤としては、通常潤滑油に配合できる粘度指数向上剤を使用することができ、たとえば鉱油などの天然樹脂、あるいはエチレン・ α -オレフィン共重合体または α -オレフィン単独重合体、スチレン・ブタジエン共重合体、ポリ(メタ)アクリレート、ナフタレン縮合物などの合成樹脂が挙げられる。

酸化防止剤としては、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール等のアミン系化合物、ジチオリン酸亜鉛等のイオウまたはリン系化合物などを例示することができる。

防錆剤としては、蓚酸などのカルボン酸およびその塩；スルホン酸塩；エステル；アルコール；リン酸およびその塩；ベンゾトリアゾールおよびその誘導体；チアゾール化合物などを例示することができる。

抑泡剤としては、ジメチルシロキサン、シリカゲル分散体等のシ

リコーン系化合物、アルコール系またはエステル系の化合物などを例示することができる。

これらの潤滑油添加剤の配合量は、要求される潤滑性能によって変化するが、通常は上記 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体 100 重量部に対し、0.01～80 重量部、好ましくは 0.05～60 重量部である。

また、本発明に係る潤滑油組成物には、50 重量%までの割合で鉱油、炭化水素合成油を含んでいてもよい。

本発明に係る第 1 の潤滑油組成物は、上記のような α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を基油としているので、粘度特性、熱安定性、酸化安定性、耐摩耗性に優れ、しかも添加剤との相溶性にも優れている。

次に、本発明に係る第 2 の潤滑油組成物および粘度指数向上剤について説明する。

本発明に係る第 2 の潤滑油組成物は、鉱油または炭化水素系合成油からなる基油と、粘度指数向上剤としての機能を有する特定の α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体とを含有している。

また、本発明に係る粘度指数向上剤は、本発明に係る第 2 の潤滑油組成物に用いられる α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体と同じ共重合体からなっている。

基油

本発明に係る第 2 の潤滑油組成物に用いられる基油は、鉱油また

は炭化水素系合成油の潤滑基油が用いられ、100℃における粘度が1.5～40.0 mm²/S、好ましくは2.0～10.0 mm²/Sの粘度範囲にある基油であれば一種でも二種以上の混合物でもよく、特に制限されない。

鉱油としては、上記粘度範囲にあればよい。

このような鉱油は、たとえばパラフィン基系原油や中間基系原油を常圧蒸留するかあるいは常圧蒸留の残渣油を減圧蒸留して得られる留出油を常法に従って精製することによって得られる精製油、あるいは精製後さらに深脱ロウ処理することによって得られる深脱ロウ油などが挙げられる。この際に用いられる精製法として、水素化処理、脱ロウ処理、溶剤抽出処理、アルカリ蒸留または硫酸洗浄処理および白土処理などを単独であるいは適宜組み合わせで行なうことができ、また同一処理を複数回繰り返して行なうことができ、その順序および繰り返し回数は問わない。特に、本発明では、過酷な条件下で行なう溶剤脱ロウ処理や、ゼオライト触媒を用いた接触水添脱ロウ処理法などの深脱ロウ処理によって得られる鉱油を用いることが好ましい。

炭化水素系合成油としては、炭素数2～20のオレフィンまたはこれらのオレフィンの任意の混合物を重合または共重合させて得られるオリゴマー、たとえば1-オクテンのオリゴマー、1-デセンのオリゴマーおよび1-ドデセンのオリゴマーなどが好ましく用いられる。また前記鉱油や炭化水素系合成油に加え、ジ-2-エチルヘキシルセバケート、ジオクチルアジペート、ジオクチルドデカノエートなどのジエステル、ペンタエリスリトールテトラオレエート、トリメチ

ロールプロパントリペラルゴネートなどのポリオールエステルを用いても良い。

上記の炭素数 2 ～ 20 のオレフィンを（共）重合させて得られるオリゴマーは、従来公知の方法により製造される。

本発明に係る第 2 の潤滑油組成物中の基油は、50.0 ～ 99.8 重量%、好ましくは 60.0 ～ 95.0 重量%の量で用いられる。

α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体

本発明に係る第 2 の潤滑油組成物では、粘度指数向上剤としての機能を有する特定の α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体が基油または粘度指数向上剤として用いられる。この共重合体は、上述した本発明に係る潤滑油ないし第 1 の潤滑油組成物を構成する α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体と同様であり、エチレンと芳香族ビニル化合物とのランダム共重合体（エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体）またはエチレンと炭素原子数が 3 ～ 20 の α -オレフィンと芳香族ビニル化合物とのランダム共重合体（エチレン・ α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体）である。

ただし、本発明に係る第 2 の潤滑油組成物に用いられる α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の 135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.1 ～ 5.0 dl/g、好ましくは 0.5 ～ 3.0 dl/g であることが望ましい。

粘度指数向上剤としての機能を有する α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の添加量は、基油 100 重量部に対し、1.0 ～ 50.0 重量部、好ましくは 2.0 ～ 30.0 重量部であ

る。

本発明に係る第2の潤滑油組成物は、鉱油および／または炭化水素系合成油からなる基油に、上記のような α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を基油または粘度指数向上剤として配合されているので、優れた潤滑油特性を有している。

次に、本発明に係る第3の潤滑油組成物および潤滑油用相溶化剤について説明する。

本発明に係る第3の潤滑油組成物は、鉱油および／または炭化水素系合成油からなる基油と、相溶化剤としての機能を有する特定の低分子量 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体と、潤滑油添加剤と含有している。

また、本発明に係る潤滑油用相溶化剤は、本発明に係る第3の潤滑油組成物に用いられる α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体と同じ共重合体からなっている。

基油

基油としては、上述した本発明に係る第2の潤滑油組成物の基油として用いられる鉱油、炭化水素系合成油が挙げられる。

α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体

本発明に係る第3の潤滑油組成物では、相溶化剤としての機能を有する特定の低分子量 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体が用いられる。この共重合体は、上述した本発明に係る潤滑油ないし第1の潤滑油組成物を構成する α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体と同様であり、エチレンと芳香族

ビニル化合物とのランダム共重合体（エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体）またはエチレンと炭素原子数が3～20の α -オレフィンと芳香族ビニル化合物とのランダム共重合体（エチレン・ α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体）である。ただし、本発明に係る第3の潤滑油組成物に用いられる低分子量 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.01～0.30 dl/g、好ましくは0.01～0.20 dl/gであることが望ましい。

このような相溶化剤としての機能を有する低分子量 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を用いることにより、潤滑油添加剤が基油中に溶解し易くなる。

相溶化剤としての機能を有する α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の添加量は、基油100重量部に対し、0重量部を超え50重量部以下、好ましくは0重量部を超え30重量部以下である。

なお、この低分子量 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体と潤滑油添加剤との重量比は、0.01～4.0、好ましくは0.01～2.0である。

潤滑油添加剤

本発明に係る第3の潤滑油組成物は、前述したような極圧剤、耐摩耗剤、油性剤、清浄分散剤、酸化防止剤、防錆剤および抑泡剤などの潤滑油添加剤を含んでいる。

これらの潤滑油添加剤の配合量は、要求される潤滑性能によって

変化するが、通常は潤滑油組成物中に、0.01～50重量%、好ましくは0.05～30重量%で含まれる。

本発明に係る第3の潤滑油組成物は、鉱油および／または炭化水素系合成油からなる基油に、潤滑油添加剤を配合するとともに、上記のような低分子量 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を基油または相溶化剤として配合しているので、優れた潤滑油特性を有している。

次に、 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の製造方法について説明する。

本発明で用いる（低分子量） α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体は、例えばメタロセン触媒（a）の存在下に、エチレンと芳香族ビニル化合物と、必要に応じて炭素原子数が3～20の α -オレフィンとを共重合することにより製造することができる。

上記メタロセン触媒（a）としては、シングルサイト触媒として従来より用いられているメタロセン系触媒、ならびにこれらに類似するメタロセン系触媒が制限なく用いられるが、特に遷移金属のメタロセン化合物（遷移金属化合物）（b）と、有機アルミニウムオキシ化合物（c）および／またはイオン化イオン性化合物（d）とからなる触媒が好ましく用いられる。

メタロセン化合物（b）としては、IUPAC無機化学命名法改定版（1989）による族番号1～18で表示される元素の周期表（長周期型）の4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物、具

体的には下記一般式(1)で表されるメタロセン化合物が挙げられる。



式(1)中、Mは周期表の4族から選ばれる遷移金属であり、具体的にはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、xは遷移金属の原子価である。

Lは遷移金属に配位する配位子であり、これらのうち少なくとも1個の配位子Lはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は置換基を有していてもよい。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、例えば、

シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、n-またはi-プロピルシクロペンタジエニル基、n-、i-、sec-またはt-ブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基、オクチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルヘキシルシクロペンタジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル基、エチルブチルシクロペンタジエニル基、エチルヘキシルシクロペンタジエニル基、メチルシクロヘキシルシクロペンタジエニル基等のアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペンタジエニル基、さらにインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロ

インデニル基、フルオレニル基などが挙げられる。

これらの基は、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

これらの中では、アルキル置換シクロペンタジエニル基が特に好ましい。

式(1)で示されるメタロセン化合物(b)が配位子Lとしてシクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上有する場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLとしては、炭素原子数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基($-SO_3R^1$)、ハロゲン原子または水素原子(ここで、 R^1 はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基またはハロゲン原子またはアルキル基で置換されたアリール基である。)などが挙げられる。

炭素原子数1～12の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、より具体的には、

メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基などのアルキル基、

シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、ベンジル基、ネオフィル基などのアラルキル基が挙げられる。

また、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基、オクトキシ基などが挙げられる。

アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが挙げられる。

スルホン酸含有基 ($-SO_3R^1$) としては、メタンスルホナト基、*p*-トルエンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基、*p*-クロルベンゼンスルホナト基などが挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

前記式 (1) で表されるメタロセン化合物 (b) は、例えば遷移金属の原子価が 4 である場合、より具体的には下記一般式 (2) で表される。



式 (2) 中、*M* は式 (1) の遷移金属と同様の遷移金属、好ましくはジルコニウムまたはチタンであり、 R^2 はシクロペンタジエニル骨格を有する基 (配位子) であり、 R^3 、 R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なっているとしてもよく、シクロペンタジエニル骨格を有する基または前記一般式 (1) 中のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の *L* と同様である。*k* は 1 以上の整数であり、 $k + l + m + n = 4$ である。

また本発明では、メタロセン化合物（b）として下記一般式（3）で示されるメタロセン化合物を用いることもできる。

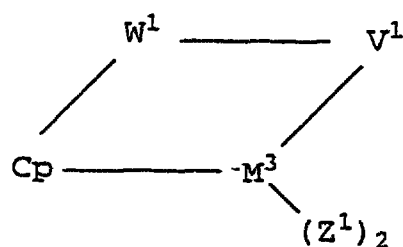


（式中、 M^2 は周期表の4族またはランタニド系列の金属であり、

L^1 は、非局在化 π 結合基の誘導体であり、金属 M^2 活性サイトに拘束幾何形状を付与しており、

Z^1 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または20以下の炭素原子、ケイ素原子もしくはゲルマニウム原子を含有する、炭化水素基、シリル基もしくはゲルミル基である。）

このような式（3）で示されるメタロセン化合物（b）の中では、下記一般式（4）で示されるメタロセン化合物が好ましい。



... (4)

式（4）中、 M^3 は、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、 Z^1 は、上記と同様である。

Cp は、 M^3 に η^5 結合様式で π 結合したシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基またはこれらの誘導体である。

W^1 は、酸素、イオウ、ホウ素もしくは周期表の14族の元素、またはこれらの元素を含む基であり、

V' は、窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子である。

W' と V' とで縮合環を形成してもよい。また C p と W' とで縮合環を形成してもよい。

一般式 (4) の C p で示される基の好ましいものとしては、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基およびこれらの飽和誘導体などが挙げられ、これらは金属原子 (M³) と環を形成する。シクロペンタジエニル基中の各炭素原子は、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基 (その 1 以上の水素原子がハロゲン原子で置き換えられている)、ヒドロカルビル置換メタロイド基 (メタロイドは周期律表第 14 族元素から選ばれる) およびハロゲン基から選択された同一または異なる基で置換されていてもよく、または非置換でもよい。また、2 種またはそれ以上の置換基は一緒になって縮合環を形成していてもよい。シクロペンタジエニル基中の少なくとも 1 つの水素原子を置換しうる好ましいヒドロカルビルおよび置換ヒドロカルビル基は 1 ~ 20 個の炭素原子を含み、かつ直鎖または分岐状のアルキル基、環状炭化水素基、アルキル置換環状炭化水素基、芳香族基およびアルキル置換芳香族基を包含する。好ましい有機メタロイド基は 14 族元素のモノー、ジーおよびトリー置換有機メタロイド基を包含し、ヒドロカルビル基のそれぞれは 1 ~ 20 個の炭素原子を含む。好ましい有機メタロイド基の具体的なものとしては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、エチルジメチルシリル、メチルジエチルシリル、フェニルジメチルシリル、メチルジフェニルシリル、トリフェニルシリル、トリフェニルゲルミル、トリメチルゲルミルなどが挙げられる。

一般式(4)の Z^1 の具体的なものとしては、ヒドライド、ハロ、アルキル、シリル、ゲルミル、アリール、アミド、アリールオキシ、アルコキシ、ホスファイド、サルファイド、アシル、疑似ハライドたとえばシアニド、アジドなど、アセチルアセトネートまたはそれらの混合物などが挙げられ、これらは互いに同一でも異なってもよい。

メタロセン化合物(b)としては、前記一般式(3)で示されるメタロセン化合物が特に重合活性ならびに成形体の透明性、剛性、耐熱性および耐衝撃性の面から好ましい。これまで説明したメタロセン化合物(b)は単独で用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

本発明で使用するメタロセン化合物(b)は、炭化水素またはハロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよい。

次に、メタロセン触媒(a)を形成する際に用いられる有機アルミニウムオキシ化合物(c)およびイオン化イオン性化合物(d)について説明する。

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物(c)は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物(c)であってもよい。

アルミノオキサンは、例えば下記のような方法によって製造され、通常炭化水素溶媒の溶液として回収される。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム

水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などを懸濁した芳香族炭化水素溶媒に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて芳香族炭化水素溶媒の溶液として回収する方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水(水、氷または水蒸気)を作用させて芳香族炭化水素溶媒の溶液として回収する方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

イオン化イオン性化合物(d)としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物、およびカルボラン化合物を例示することができる。これらのイオン化イオン性化合物(d)は、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号公報などに記載されている。

イオン化イオン性化合物(d)として用いるルイス酸としては、BR₃。(ここで、Rは同一であっても異なってもよく、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素原子である。)で示される化合物が挙げられ、例えば

トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス（4-フルオロフェニル）ボロン、トリス（3,5-ジフルオロフェニル）ボロン、トリス（4-フルオロメチルフェニル）ボロン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロンなどが挙げられる。

イオン化イオン性化合物（d）として用いるイオン性化合物は、カチオン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩である。アニオン性化合物は、前記メタロセン化合物（b）と反応することによりメタロセン化合物（b）をカチオン化し、イオン対を形成することにより遷移金属カチオン種を安定化させる働きがある。そのようなアニオンとしては、有機ホウ素化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオンなどがあり、比較的嵩高で遷移金属カチオン種を安定化させるものが好ましい。カチオンとしては、金属カチオン、有機金属カチオン、カルボニウムカチオン、トリピウムカチオン、オキシニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが挙げられる。さらに詳しくはトリフェニルカルベニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアンモニウムカチオン、フェロセニウムカチオンなどである。

これらのうち、アニオン性化合物としてホウ素化合物を含有するイオン性化合物が好ましく、具体的にはイオン性化合物としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることができる。

上記トリアルキル置換アンモニウム塩としては、例えばトリエチ

ルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（*p*-トリル）ホウ素などが挙げられる。

前記 *N, N*-ジアルキルアニリニウム塩としては、例えば *N, N*-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

前記ジアルキルアンモニウム塩としては、例えばジ（*n*-プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

前記トリアリールホスフォニウム塩としては、例えばトリフェニルホスフォニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（メチルフェニル）ホスフォニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（ジメチルフェニル）ホスフォニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

さらに前記イオン性化合物としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、*N, N*-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどを挙げることができる。

イオン化イオン性化合物（*d*）として用いるボラン化合物としては、下記のような化合物を挙げることができる。

デカボラン（14）；

ビス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕デカボレートなどのアニオンの塩；

および

トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ドデカハイドライドドデカボレート）コバルト酸塩（III）、ビス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕ビス（ドデカハイドライドドデカボレート）ニッケル酸塩（III）などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

イオン化イオン性化合物（d）として用いるカルボラン化合物としては、

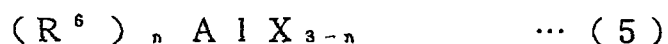
4-カルバノナボラン（14）、1,3-ジカルバノナボラン（13）などのアニオンの塩；および

トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート）コバルト酸塩（III）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート）鉄酸塩（III）などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

上記のようなイオン化イオン性化合物（d）は、2種以上組合せて用いてもよい。

本発明で用いるメタロセン触媒（a）は、必要に応じて、前記各成分に加えてさらに下記有機アルミニウム化合物（e）を含んでもよい。

必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物（e）としては、例えば下記一般式（5）で示される有機アルミニウム化合物を挙げることができる。



式（5）中、 R^6 は、炭素原子数1～15、好ましくは1～4の

炭化水素基であり、Xは、ハロゲン原子または水素原子であり、nは1～3である。

このような炭素原子数1～15の炭化水素基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基などが挙げられる。

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には以下のような化合物が挙げられる。

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、

一般式 $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$:

(式中、x、y、zは正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)

で表わされるイソプレニルアルミニウム等のアルケニルアルミニウム、

ジメチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド、

ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、

ジメチルアルミニウムメトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド、

ジエチルアルミニウムフェノキシド等のジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

エチレンと、芳香族ビニル化合物と、必要に応じて炭素原子数が 3 ～ 20 の α -オレフィンとは、バッチ法、連続法のいずれの方法で共重合されてもよい。共重合を連続法で実施するに際しては、メタロセン触媒 (a) は以下のような濃度で用いられる。

すなわち、重合系内のメタロセン化合物 (b) の濃度は、通常 0.00005 ～ 0.1 ミリモル／リットル (重合容積)、好ましくは 0.0001 ～ 0.05 ミリモル／リットルである。

また有機アルミニウムオキシ化合物 (c) は、重合系内のメタロセン化合物 (b) の遷移金属に対するアルミニウム原子の比 (A1 / 遷移金属) で 0.1 ～ 10000、好ましくは 1 ～ 5000 の量で供給される。

イオン化イオン性化合物 (d) は、重合系内のメタロセン化合物 (b) に対するイオン化イオン性化合物 (d) のモル比 (イオン化イオン性化合物 (d) / メタロセン化合物 (b)) で 0.1 ～ 20、好ましくは 1 ～ 10 の量で供給される。

また有機アルミニウム化合物 (e) が用いられる場合には、通常約 0 ～ 5 ミリモル／リットル (重合容積)、好ましくは約 0 ～ 2 ミリモル／リットルとなるような量で供給される。

α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を製造する際の共重合反応は、通常温度が $-30 \sim +250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、圧力が 0 を超えて $\sim 80 \text{ kg/cm}^2$ (ゲージ圧)、好ましくは 0 を超えて $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$ (ゲージ圧) の条件下に行われる。

また反応時間 (共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時

間)は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常5分間～3時間、好ましくは10分間～1.5時間である。

α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を製造する際には、エチレンおよび芳香族ビニル化合物、必要に応じて炭素原子数が3～20の α -オレフィンは、前記のような特定組成の共重合体を得られるような量で重合系に供給される。さらに共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

上記のようにしてエチレンおよび芳香族ビニル化合物、必要に応じて炭素原子数が3～20の α -オレフィンを共重合させると、 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体は通常これを含む重合液として得られる。この重合液は常法により処理され、 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を得られる。

次に、本発明に係る燃料油組成物について説明する。

本発明に係る燃料油組成物は、

沸点が150～400℃にある中留分燃料油と、

エチレン、芳香族ビニル化合物、および必要に応じて炭素原子数が3～20の α -オレフィンから得られる α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体と

からなる。

中留分燃料油

本発明で用いられる中留分燃料油は、沸点が150～400℃の範囲にあり、その典型的な中留分燃料油は軽油、A重油などであり、90%留出温度と初留点の差が110℃以上、たとえば200℃以

下、好ましくは115ないし190℃であって、低温濾過器目詰り点が-10℃ないし+10℃の範囲にあるものが特に好ましい。

これらの中留分燃料油は1種または2種以上の混合物であってもよい。

α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体

本発明では、 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体は、燃料油流動性改良剤として用いられる。この共重合体は、エチレンと芳香族ビニル化合物とのランダム共重合体（エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体）、またはエチレンと炭素原子数が3～20の α -オレフィンと芳香族ビニル化合物とのランダム共重合体（エチレン・ α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体）である。

エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体では、エチレンから導かれる構成単位が90～60モル%、好ましくは85～65モル%の範囲にあり、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が10～40モル%、好ましくは15～35モル%の範囲にあることが望ましい。

ここで芳香族ビニル化合物としては、具体的には、スチレン；o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン等のモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼン等の官能基含有スチレン誘導

体；3-フェニルプロピレン、4-フェニルブテン、 α -メチルスチレンなどが挙げられる。これらの中では、スチレンまたは4-メトキシスチレンが好ましい。

エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体には、エチレンおよび芳香族ビニル化合物以外の α -オレフィンが共重合されていてもよい。このような α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が3～20の α -オレフィンが挙げられる。これらの中では、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセンまたは1-オクテンが好ましい。これらの α -オレフィンは、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

エチレン・ α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体では、エチレンから導かれる構成単位が90～60モル%、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位が39モル%以下（但し、両者の合計量は99～60モル%）、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が1～40モル%、好ましくはエチレンから導かれる構成単位が85～65モル%、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位が10～32モル%（但し、両者の合計量は95～75モル%）、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が5～25モル%の範囲にあることが望まし

い。

エチレンから導かれる構成単位と、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位と、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が上記のような範囲にあると、低温流動性改良効果などの潤滑性に優れている。

上記共重合体の中でも、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位と、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位との合計量が39～6モル%、好ましくは32～13モル%、より好ましくは30～15モル%の範囲にある α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体が好ましい。

さらに α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体には、他の単量体たとえば非共役ジエンが共重合されていてよい。このような非共役ジエンの具体例は、既に前述した通りである。

このような α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.01～1.0dl/g、好ましくは0.05～0.5dl/gの範囲にあることが望ましい。

また、このような燃料油流動性改良剤としての機能を有する α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体は、0.005～5.0重量%、好ましくは0.01～1.0重量%の量で燃料油組成物に含まれる。

本発明で用いられる α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体は、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が2個以上連続した連鎖構造を構成する構成単位の割合が、芳香族ビニル化

合物から導かれる構成単位に対して1%以下、好ましくは0.1%以下であることが望ましい。なお芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が2個以上連続した連鎖構造の含有割合は、 ^{13}C -NMRにより求めることができる。

上記のような α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体は、上述した α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の製造方法により、製造することができる。

発明の効果

本発明に係る潤滑油ないし第1の潤滑油組成物は、粘度特性、熱安定性、酸化安定性および耐摩耗性に優れ、しかも、潤滑油添加剤との相溶性にも優れている。

また、本発明に係る第2の潤滑油組成物は、鉱油および／または炭化水素系合成油からなる基油と、特定の α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体からなる粘度指数向上剤または基油と含有しているので、優れた潤滑油特性を有する。

また、本発明に係る第3の潤滑油組成物は、鉱油および／または炭化水素系合成油からなる基油と、特定の低分子量 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体からなる相溶化剤または基油と、潤滑油添加剤と、さらに必要に応じて特定の α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体からなる粘度指数向上剤とを含有しているので、優れた潤滑油特性を有する。

また、本発明によれば、特定の α -オレフィン・芳香族ビニル化

合物ランダム共重合体からなる粘度指数向上剤、および特定の低分子量 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体からなる潤滑油用相溶化剤が得られる。

本発明に係る燃料油組成物を構成する α -オレフィン・芳香族ビニル系燃料油流動性改良剤は、中留分燃料油中のワックスの結晶成長を防止して中留分燃料油の粘度上昇を防止するとともに低温濾過器目詰り点(CFPP)および流動点を低下させ、しかも、優れた潤滑性を有し、これにより燃料および空気の供給を安定化させ安全運転を可能にするとともに燃料噴射ノズルの摩耗を抑制する効果がある。

したがって、本発明に係る燃料油組成物は、中留分燃料油の粘度上昇を防止し、低温濾過器目詰り点および流動点を低くするとともに、燃料噴射ノズルの摩耗を抑制する効果を有する。

実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

実施例 A-1

[α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の合成]

冷却管および攪拌装置を備えたガラス製の 1 リットル反応装置を窒素で十分に置換し、トルエン 425 ml、スチレン 75 ml を仕込み、攪拌しながらエチレンで飽和させた。次いで、系内を 40℃ に昇温し、メチルアルミノオキサン(東ソーアクゾ社製、10 重量%トルエン溶液)を A1 と触媒とのモル比が 500 となるようにメ

チルアルミノオキサン 30.0 mM、(t-ブチルアミド)ジメチル
(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジク
ロリド 0.06 mM (0.01 mM トルエン溶液) を添加した。エ
チレン 100 N リットル/hr を連続的に供給しながら 80℃ で 60
分間重合した。

重合終了後、イソブチルアルコール 250 ml、塩酸水 10 ml
を加えて 80℃ で 30 分間加熱攪拌し、イソブチルアルコールを含
む反応液を分液ロートに移し、水 250 ml で 2 回洗浄し、油水分
離した。次いで油層部を 3 リットルのメタノールに添加してポリマ
ーを析出させた。析出したポリマーを 130℃ で 12 時間真空乾燥
し、エチレン・スチレンランダム共重合体 20 g を得た。

得られた共重合体を構成するエチレンとスチレンとのモル比 (エ
チレン/スチレン) は 69/31 であった。この共重合体 (a) の
135℃ デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 0.3 dl/g で
あった。

得られた共重合体の粘度、全酸価および耐熱試験後の物性を表 1
に示す。

この共重合体は合成潤滑油として使用され、良好な性能を示した。

実施例 A-2

[α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の合成]

トルエン 450 ml、スチレン 50 ml、さらにエチレン 95 N
リットル/hr、プロピレン 5 N l/hr を連続的に供給した以外は、
実施例 A-1 と同様にして、エチレン・プロピレン・スチレンラン

ダム共重合体を合成した。

得られた共重合体のエチレンとプロピレンとスチレンとのモル比（エチレン／プロピレン／スチレン）は、69／11／20であった。また、この共重合体（b）の135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は0.4 dl／gであった。

得られたこの共重合体の粘度、全酸価および耐熱試験後の物性を表1に示す。

この共重合体は合成潤滑油として使用され、良好な性能を示した。

実施例 A - 3

〔 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の合成〕

トルエン450 ml、スチレン50 ml、さらにエチレン85 Nリットル／hr、プロピレン15 N l／hrを連続的に供給した以外は、実施例1と同様にして、エチレン・プロピレン・スチレンランダム共重合体を合成した。

得られた共重合体のエチレンとプロピレンとスチレンとのモル比（エチレン／プロピレン／スチレン）は、62／19／19であった。また、この共重合体（c）の135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は0.4 dl／gであった。

得られた共重合体の粘度、全酸価および耐熱試験後の物性を表1に示す。

この共重合体は合成潤滑油として使用され、良好な性能を示した。

実施例 A - 4

[α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の合成]

冷却管、及び攪拌装置を備えたガラス製の 1 リットル反応装置を窒素で十分に置換し、トルエン 425 ml、スチレン 75 ml を仕込み、攪拌しながらエチレンで飽和させた。次いで、系内を 40℃ に昇温し、メチルアルミノオキサン（東ソーアクゾ社製 10 重量% トルエン溶液）を Al と触媒とのモル比が 500 となるようにメチルアルミノオキサン 30.0 mM、 $[(C_5Me_4)SiMe_2(N-t-Bu)]TiCl_2$ （(t-ブチルアミド)ジメチル（テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリド）0.06 mM（0.01 mM トルエン溶液）を添加した。エチレン 85 N リットル/h r とプロピレン 15 N リットル/h r と水素 2 N リットル/h r を連続的に供給しながら 80℃ で 60 分重合した。重合終了後、イソブチルアルコール 250 ml、塩酸水 10 ml を加えて 80℃、30 分加熱攪拌し、イソブチルアルコールを含む反応液を分液ロートに移し水 250 ml で 2 回洗浄し油水分離した。次いで油層部を 3 リットルのメタノールに添加しポリマーを析出させた。析出したポリマーを 130℃、12 時間、真空乾燥しエチレン・プロピレン・スチレンランダム共重合体を得た。

得られた共重合体を構成するエチレンとプロピレンとスチレンとのモル比（エチレン／プロピレン／スチレン）は 68／29／3 であった。この共重合体（d）の 135℃ デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.1 dl/g であった。

得られた共重合体の粘度、全酸価および耐熱試験後の物性を表 1 に示す。

この共重合体は合成潤滑油として使用され、良好な性能を示した。

実施例 A-5

[α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の合成]

冷却管および攪拌装置を備えたガラス製の 1 リットル反応装置を窒素で十分に置換し、トルエン 425 ml、スチレン 75 ml を仕込み、攪拌しながらエチレンで飽和させた。次いで、系内を 80℃ に昇温し、メチルアルミノオキサン（東ソーアクゾ社製、10 重量 % トルエン溶液）を A1 と触媒とのモル比が 500 となるようにメチルアルミノオキサン 30.0 mM、 $[(C_5Me_4)SiMe_2(N-t-Bu)]TiCl_2$ （t-ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリド 0.06 mM（0.01 mM トルエン溶液）を添加した。エチレン 51 N リットル/hr とプロピレン 9 N リットル/hr と水素 40 N リットル/hr を連続的に供給しながら 80℃ で 60 分間重合した。

重合終了後、イソブチルアルコール 250 ml、塩酸水 10 ml を加えて 80℃ で 30 分間加熱攪拌し、イソブチルアルコールを含む反応液を分液ロートに移し、水 250 ml で 2 回洗浄し、油水分離した。次いで油層部を 3 リットルのメタノールに添加してポリマーを析出させた。析出したポリマーを 130℃ で 12 時間真空乾燥し、エチレン・プロピレン・スチレンランダム共重合体を得た。

得られた共重合体を構成するエチレンとプロピレンとスチレンとのモル比（エチレン／プロピレン／スチレン）は 69／28／3 であった。この共重合体（e）の 135℃ デカリン中で測定した極限

粘度 $[\eta]$ は 0.03 dl/g であった。

得られた共重合体の粘度、全酸価および耐熱試験後の物性を表 1 に示す。

この共重合体は合成潤滑油として使用され、良好な性能を示した。

実施例 A - 6

実施例 A - 5 において、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリドの代わりにイソプロピリデンビスインデニルジルコニウムジクロライドを用いた以外は、実施例 A - 5 と同様にして、エチレン・プロピレン・スチレンランダム共重合体を合成した。

得られた共重合体のエチレンとプロピレンとスチレンとのモル比(エチレン/プロピレン/スチレン)は、 $72/25/3$ であった。また、この共重合体(f)の 135°C デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 0.01 dl/g であった。

得られた共重合体の粘度、全酸価および耐熱試験後の物性を表 1 に示す。

この共重合体は合成潤滑油として使用され、良好な性能を示した。

実施例 A - 7

実施例 A - 5 で得られたエチレン・プロピレン・スチレンランダム共重合体(e) 95.0 重量部と、耐荷重能添加剤 5.0 重量部とを約 60°C の温度下で混合し、配合油を調製した。

得られた配合油の動粘度および外観(耐荷重能添加剤の相溶性)

を表 2 に示す。

比較例 A - 1

実施例 A - 7 において、実施例 A - 5 で得られたエチレン・プロピレン・スチレンランダム共重合体 (e) の代わりに、PAO - 40 (1-デセンのオリゴマー; モービル社製、商品名 SHF - 401) を用いた以外は、実施例 A - 7 と同様にして、配合油を調製した。

得られた配合油の動粘度および外観 (耐荷重能添加剤の相溶性) を表 2 に示す。

比較例 A - 2

PAO - 40 (1-デセンのオリゴマー) 90.0 重量部と、エステル (DIDA: ジイソデシルアジペート、(株) 大八化学工業所製) 5.0 重量部と、耐荷重能添加剤 5.0 重量部とを約 60℃ の温度下で混合し、配合油を調製した。

得られた配合油の動粘度および外観 (耐荷重能添加剤の相溶性) を表 2 に示す。

表 1

	実 施 例					
	A - 1	A - 2	A - 3	A - 4	A - 5	A - 6
極限粘度 [η] (dl/g)	0.3	0.4	0.4	0.1	0.03	0.01
粘度 *1 (mPa·S) 100°C	16,500	49,000	54,000	150	39	9.5
全酸価 *2 (mg-KOH/g)	0.18	0.11	0.13	0.05	0.04	0.02
潤滑性 四球式耐荷重能試験 *3 (kg/cm ²)	—	—	—	4.0	3.0	2.5
耐熱試験 *4 後の物性 (200°C×6.5hrs)						
蒸発減量 *5 (wt%)	0.8	0.5	0.5	3.0	13.0	20.5
全酸価 *6 (mg-KOH/g)	3.80	4.30	4.10	4.50	4.00	4.05

* 1 : ブルックフィールド粘度計 (DV-II) により測定。

* 2 : J I S K 2 5 0 1 に規定された方法により測定。

* 3 : J I S K 2 5 1 9 に規定された方法により測定。

* 4 : 当社法 55mm (径) × 35mm (高さ) の円筒ガラス容器にサンプル30gを採取し、
エアークーブン中 200°C×6.5時間加熱処理

* 5 : 上記*4の耐熱試験後の減量を測定。

* 6 : 上記*4の耐熱試験後 J I S K 2 5 0 1 に規定された方法により測定。

表 2

	実施例	比較例	
	A - 7	A - 1	A - 2
配合油の組成 (wt%)			
実施例 A - 5 の共重合体	95.0		
PAO - 40		95.0	90.0
エステル (DIDA)			5.0
耐荷重能添加剤	5.0	5.0	5.0
合計 (wt%)	100.0	100.0	100.0
配合油の物性			
動粘度 *1 (mm ² /s) 100℃	37.5	36.5	34.0
外観 *2 (添加剤相溶性)	良	不良	良

* 1 : JIS K 2283に規定された方法で測定。

* 2 : 目視判定

実施例 B - 1

[α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の合成]

冷却管および攪拌装置を備えたガラス製の 1 リットル反応装置を窒素で十分に置換し、トルエン 425 ml、スチレン 75 ml を仕込み、攪拌しながらエチレンで飽和させた。次いで、系内を 40℃ に昇温し、メチルアルミノオキサン（東ソーアクゾ社製、10 重量 % トルエン溶液）を A1 と触媒とのモル比が 500 となるように 30.0 mM、(t-ブチルアミド)ジメチル（テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリド 0.06 mM（0.01 mM トルエン溶液）を添加した。エチレン 100 N リットル/hr を連続的に供給しながら 80℃ で 60 分間重合した。

重合終了後、イソブチルアルコール 250 ml、塩酸水 10 ml を加えて 80℃ で 30 分間加熱攪拌し、イソブチルアルコールを含む反応液を分液ロートに移し、水 250 ml で 2 回洗浄し、油水分離した。次いで油層部を 3 リットルのメタノールに添加してポリマーを析出させた。析出したポリマーを 130℃ で 12 時間真空乾燥し、エチレン・スチレンランダム共重合体 24 g を得た。

得られた共重合体を構成するエチレンとスチレンとのモル比（エチレン/スチレン）は 71/29 であった。この共重合体（g）の 135℃ デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 1.1 dl/g であった。

[潤滑油組成物の調製]

上記のようにして得られた共重合体（g）を鉱油 A（富士興産社製、100 ニュートラルオイル）に対し 10 重量 % の濃度で加熱溶

解して粘稠な液体を調製する。これをさらに鉱油 B（富士興産社製、150 ニュートラルオイル）に配合（100℃粘度が約 11 mm²/S になる濃度）し、得られた配合油の動粘度、粘度指数、酸化安定性を測定した。その結果を表 3 に示す。

実施例 B-2

〔 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の合成〕

トルエン 450 ml、スチレン 50 ml、さらにエチレン 95 N リットル/hr、プロピレン 5 N l/hr を連続的に供給した以外は、実施例 B-1 と同様にしてエチレン・プロピレン・スチレンランダム共重合体を合成した。

得られた共重合体のエチレンとプロピレンとスチレンとのモル比（エチレン/プロピレン/スチレン）は、71/10/19 であった。またこの共重合体（h）の 135℃デカリン中で測定した極限粘度〔 η 〕は 1.5 dl/g であった。

〔潤滑油組成物の調製〕

上記のようにして得られた共重合体（h）を実施例 B-1 と同様に配合して配合油を調製した。

得られた配合油の動粘度、粘度指数、酸化安定性を表 3 に示す。

実施例 B-3

〔 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の合成〕

トルエン 450 ml、スチレン 50 ml、さらにエチレン 85 N リットル/hr、プロピレン 15 N l/hr を連続的に供給した以外は、

実施例 B - 1 と同様にして、エチレン・プロピレン・スチレンランダム共重合体を合成した。

得られた共重合体のエチレンとプロピレンとスチレンとのモル比（エチレン／プロピレン／スチレン）は、59／21／20であった。またこの共重合体（i）の135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は1.6dl/gであった。

[潤滑油組成物の調製]

上記のようにして得られた共重合体（i）を実施例 B - 1 と同様に配合して配合油を調製した。

得られた配合油の動粘度、粘度指数、酸化安定性を表3に示す。

実施例 B - 4

実施例 B - 1 で用いたエチレン・スチレンランダム共重合体（g）と鉱油 A（富士興産社製、100ニュートラルオイル）とからなる粘稠液体を、鉱油 B に変えて低粘度 PAO - 6（1-デセンのオリゴマー；新日鐵化学（株）製、商品名 シンフルード 61）に配合（100℃粘度が約11mm²/Sになる濃度）し、得られた配合油の動粘度、粘度指数、酸化安定性を測定した。その結果を表3に示す。

実施例 B - 5

実施例 B - 1 で得られたエチレン・スチレンランダム共重合体（g）を、鉱油 A に変えて低粘度 PAO - 4（1-デセンのオリゴマー；新日鐵化学（株）製、商品名 シンフルード 41）に10重量%の濃度で加熱溶解して粘稠な液体を調製した。この粘稠液体を更

に実施例 B - 4 と同様に、低粘度 P A O - 6 (1-デセンのオリゴマー；新日鐵化学(株)製、商品名 シンフルード 6 1) に配合 (100℃粘度が約 11 mm²/S になる濃度) し、得られた配合油の動粘度、粘度指数、酸化安定性を測定した。その結果を表 3 に示す。

実施例 B - 6

実施例 B - 1 で得られたエチレン・スチレンランダム共重合体 (g) と鉱油 A との混合粘稠液体と、清浄分散剤、更に相溶化剤としてエチレンとプロピレンとスチレンとのモル比が 69 / 11 / 20 であり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 [η] が 0.2 dl / g である低分子量 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体 (エチレン・プロピレン・スチレンランダム共重合体) とを、基油 P A O - 6 (1-デセンのオリゴマー；新日鐵化学(株)製、商品名 シンフルード 6 1) に混合し、配合油を調製した。

得られた配合油の動粘度、粘度指数および外観 (添加剤の相溶性) を表 4 に示す。

比較例 B - 1

実施例 B - 6 において、相溶化剤として低分子量 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の代わりに、エステル (D I D A : ジイソデシルアジペート、(株)大八化学工業所製) を用いた以外は、実施例 B - 6 と同様に行なった。

得られた配合油の動粘度、粘度指数および外観 (添加剤の相溶性) を表 4 に示す。

比較例 B - 2

実施例 B - 6 において、相溶化剤として低分子量 α - オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を用いなかった以外は、実施例 B - 6 と同様に行なった。

得られた配合油の動粘度、粘度指数および外観（添加剤の相溶性）を表 4 に示す。

表 3

	実 施 例				
	B - 1	B - 2	B - 3	B - 4	B - 5
粘稠液体の組成 (wt%)					
実施例 B - 1 の共重合体	10.0			10.0	10.0
実施例 B - 2 の共重合体		10.0			
実施例 B - 3 の共重合体			10.0		
鉱油 A (100ニュートラル)	90.0	90.0	90.0	90.0	
P A O - 4					90.0
合 計 (wt%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
配合油の組成 (wt%)					
上記粘稠液体	24.0	18.5	15.5	25.3	25.8
鉱油 B	76.0	81.5	84.5		
P A O - 6				74.7	74.2
合 計 (wt%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
配合油の物性					
動粘度 *1 (mm ² /s) 100℃	11.10	10.99	11.04	11.02	10.96
40℃	68.8	67.5	68.1	61.9	60.3
粘度指数 *2	153	154	153	172	176
酸化試験後 *3 の物性					
動粘度比 *4 (40℃)	0.66	0.68	0.65	0.75	0.73
全酸価 *5 (mg-KOH/g)	5.6	5.1	5.0	4.0	3.8

* 1 : J I S K 2 2 8 3 に規定された方法で測定。

* 2 : J I S K 2 2 8 3 に規定された方法で算出。

* 3 : J I S K 2 5 1 4 に規定された方法に準拠。

(165.5℃×48時間)

* 4 : J I S K 2 2 8 3 に規定された方法で測定。

酸化試験後の40℃動粘度／酸化試験前の40℃動粘度

* 5 : J I S K 2 5 0 1 に規定された方法により測定。

表 4

	実施例	比較例	
	B - 6	B - 1	B - 2
配合油の組成 (wt%)			
(1) 実施例 B - 1 の共重合体と鉱油 A との混合物からなる粘稠液体	14.0	14.0	14.0
(2) 清浄分散剤 (SH 級)	10.5	10.5	10.5
(3) 相溶化剤			
① 低分子量 α -オレフィン・芳香族 ビニル化合物ランダム共重合体	5.0		
② エステル (DIDA)		5.0	
(4) 基油 : PAO - 6	70.5	70.5	75.5
合 計 (wt%)	100.0	100.0	100.0
配合油の物性			
動粘度 *1 (mm ² /s) 100℃	12.4	10.2	10.8
40℃	72.7	56.1	62.1
粘度指数 *2	170	172	166
外観 *3 (添加剤相溶性)	良	良	不良

* 1 : JIS K 2283 に規定された方法で測定。

* 2 : JIS K 2283 に規定された方法で算出。

* 3 : 目視判定

実施例 C - 1

(1) エチレン・スチレンランダム共重合体 (A) の合成

冷却管、及び攪拌装置を備えたガラス製の 1 リットル反応装置を窒素で十分に置換し、トルエン 450 ml、スチレン 50 ml を仕込み、攪拌しながらエチレンで飽和させた。次いで、系内を 40℃ に昇温し、メチルアルミノオキサン（東ソーアクゾ社製 10 重量%トルエン溶液）を A1 と触媒とのモル比が 500 となるようにメチルアルミノオキサン 30.0 mM、 $[(C_5Me_4)SiMe_2(N-t-Bu)]TiCl_2$ ((t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル η^5 シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド) 0.06 mM (0.01 mM トルエン溶液) を添加した。エチレン 100 NL/hr を連続的に供給しながら 80℃ で 60 分重合した。重合終了後、イソブチルアルコール 250 ml、塩酸水 10 ml を加えて 80℃、30 分加熱攪拌し、イソブチルアルコールを含む反応液を分液ロートに移し、水 250 ml で 2 回洗浄し油水分離した。次いで、油層部を 3 リットルのメタノールに添加し、ポリマーを析出させた。析出したポリマーを 130℃、12 時間、真空乾燥し、エチレン・スチレンランダム共重合体 (A) を得た。

得られた共重合体 (A) を構成するエチレンとスチレンとのモル比 (エチレン/スチレン) は 81/19 であった。また、この共重合体 (A) の 135℃ デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.4 dl/g であった。

(2) 燃料油組成物の性能評価

市販の 2 号軽油 (イオウ含量: 0.1 重量%) に、上記エチレン

・スチレンランダム共重合体（A）を0.02重量％添加して、この組成物について流動点、低温濾過目詰り点（CFPP）および潤滑性を評価した。

結果を表5に示す。

実施例 C - 2

実施例 C - 1 において、エチレン・スチレンランダム共重合体（A）の燃料油組成物中の含量を0.10重量％に変更した以外は、実施例 C - 1 と同一条件で組成物を調製し、実施例 C - 1 と同様に評価した。

その結果を表5に示す。

実施例 C - 3

（1）エチレン・プロピレン・スチレンランダム共重合体（B）の合成

トルエン4750 ml、スチレン25 ml、さらにはエチレン10.0 NL/hr、プロピレン5 NL/hrを連続的に供給した点以外は、実施例 C - 1 と同様に実施した。

得られたエチレン・プロピレン・スチレンランダム共重合体（B）を構成するエチレンとプロピレンとスチレンとのモル比（エチレン／プロピレン／スチレン）は78／11／11であった。また、この共重合体（B）の135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.3 dl/gであった。

（2）燃料油組成物の性能評価

実施例 C - 1 において、上記エチレン・プロピレン・スチレンランダム共重合体 (B) を用いた以外は、実施例 C - 1 と同様に評価した。

その結果を表 5 に示す。

実施例 C - 4

実施例 C - 3 において、エチレン・プロピレン・スチレンランダム共重合体 (B) の燃料油組成物中の含量を 0. 1 0 重量%に変更した以外は、実施例 C - 3 と同一条件で組成物を調製し、実施例 C - 3 と同様に評価した。

その結果を表 5 に示す。

実施例 C - 5

(1) エチレン・プロピレン・スチレンランダム共重合体 (C) の合成

トルエン 4 8 8 0 ml、スチレン 1 2 ml、さらにはエチレン 9 5 N L / hr、プロピレン 6 N L / hr を連続的に供給した点以外は、実施例 C - 1 と同様に実施した。

得られたエチレン・プロピレン・スチレンランダム共重合体 (C) を構成するエチレンとプロピレンとスチレンとのモル比 (エチレン / プロピレン / スチレン) は 7 9 / 1 6 / 5 であった。また、この共重合体 (C) の 1 3 5 °C デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0. 4 dl / g であった。

(2) 燃料油組成物の性能評価

実施例 C-1 において、上記エチレン・プロピレン・スチレンランダム共重合体 (C) を用いた以外は、実施例 C-1 と同様に評価した。

その結果を表 5 に示す。

比較例 C-1

実施例 C-1 で用いた市販の 2 号軽油について、流動点、低温濾過目詰り点および潤滑性を評価した。

その結果を表 5 に示す。

実施例 C-6

実施例 C-3 において、軽油を低イオウ軽油（イオウ含量：0.01 重量% 以下）に変更した以外は、実施例 C-3 と同一条件で組成物を調製し、実施例 C-3 と同様に評価した。

その結果を表 6 に示す。

実施例 C-7

実施例 C-6 においてエチレン・プロピレン・スチレンランダム共重合体の燃料油組成物中の含量を 0.10 重量% に変更した以外は、実施例 C-6 と同様に同一条件で組成物を調製し、実施例 C-6 と同様に評価した。

その結果を表 6 に示す。

比較例 C-2

実施例 C - 7 と同様の軽油（イオウ含量：0. 0 1 重量％以下）を用いて、前記と同様に評価した。

その結果を表 6 に示す。

表 5

	実 施 例					比較例
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-1
燃料油組成物の組成 (wt%)						
α-オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体	0.02	0.10	0.02	0.10	0.02	
軽油 (イオウ含量: 0.1 wt%)	99.98	99.90	99.98	99.90	99.98	100.0
合 計 (wt%)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.0
燃料油組成物の物性						
流動点 (°C)	-22.5	-25.0	-25.0	-30.0	-25.0	-15.0
低温濾過器目詰り点 (°C)	-7	-8	-7	-9	-8	-3
潤滑性 (摩擦係数)	0.238	0.226	0.234	0.222	0.225	0.260

表 6

	実 施 例		比較例
	C-6	C-7	C-2
燃料油組成物の組成 (wt%)			
α-オレフィン・芳香族ビニル 化合物ランダム共重合体	0.02	0.10	
低イオウ軽油 (イオウ含量：0.01 wt%以下)	99.98	99.90	100.0
合 計 (wt%)	100.00	100.00	100.0
燃料油組成物の物性			
流動点 (°C)	-25.0	-30.0	-17.5
低温濾過器目詰り点 (°C)	-8	-9	-4
潤滑性 (摩擦係数)	0.246	0.234	0.272

【評価法】

[流動点] J I S K 2 2 6 9 に従って測定した。

[低温濾過目詰り点] J I S K 2 2 8 8 に従って測定した。

[潤滑性] オプチモール社製 S R V 摩擦摩耗試験機を用い、
試験開始温度：60℃、試験片接触：鋼球／プレート、
荷重：20N、振動数：50Hz、振幅：1mmの条件
下で30分間摺動時の摩擦係数を評価した。

請求の範囲

1.

エチレンから導かれる構成単位 75 ~ 40 モル%と、

炭素原子数が 3 ~ 20 の α -オレフィンから導かれる構成単位 0 ~ 45 モル% (但し、両者の合計量は 99 ~ 60 モル%) と、

芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位 1 ~ 40 モル%と
からなり、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.01 ~ 0.50 dl/g の範囲にある α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体からなることを特徴とする潤滑油。

2.

エチレンから導かれる構成単位 75 ~ 40 モル%と、炭素原子数が 3 ~ 20 の α -オレフィンから導かれる構成単位 0 ~ 45 モル% (但し、両者の合計量は 99 ~ 60 モル%) と、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位 1 ~ 40 モル%とからなり、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.01 ~ 0.50 dl/g の範囲にある α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体と、

潤滑油添加剤と

を含有してなることを特徴とする潤滑油組成物。

3.

前記潤滑油添加剤が、極圧剤、耐摩耗剤、油性剤および清浄分散剤から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の潤滑油組成物。



4.

鉱油および／または炭化水素系合成油からなる基油と、

エチレンから導かれる構成単位 75 ～ 40 モル％と、炭素原子数が 3 ～ 20 の α -オレフィンから導かれる構成単位 0 ～ 45 モル％（但し、両者の合計量は 99 ～ 60 モル％）と、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位 1 ～ 40 モル％とからなり、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.1 ～ 5.0 dl/g の範囲にある α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体からなる粘度指数向上剤と

を含有してなることを特徴とする潤滑油組成物。

5.

エチレンから導かれる構成単位 75 ～ 40 モル％と、炭素原子数が 3 ～ 20 の α -オレフィンから導かれる構成単位 0 ～ 45 モル％（但し、両者の合計量は 99 ～ 60 モル％）と、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位 1 ～ 40 モル％とからなり、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.1 ～ 5.0 dl/g の範囲にある α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体からなることを特徴とする粘度指数向上剤。

6.

鉱油および／または炭化水素系合成油からなる基油と、

エチレンから導かれる構成単位 75 ～ 40 モル％と、炭素原子数が 3 ～ 20 の α -オレフィンから導かれる構成単位 0 ～ 45 モル％（但し、両者の合計量は 99 ～ 60 モル％）と、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位 1 ～ 40 モル％とからなり、135℃、デ



カリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が $0.01 \sim 0.30 \text{ dl/g}$ の範囲にある低分子量 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体からなる相溶化剤と、

潤滑油添加剤と

を含有してなることを特徴とする潤滑油組成物。

7.

エチレンから導かれる構成単位 $75 \sim 40$ モル%と、炭素原子数が $3 \sim 20$ の α -オレフィンから導かれる構成単位 $0 \sim 45$ モル% (但し、両者の合計量は $99 \sim 60$ モル%) と、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位 $1 \sim 40$ モル%とからなり、 135°C 、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が $0.01 \sim 0.30 \text{ dl/g}$ の範囲にある低分子量 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体からなることを特徴とする潤滑油用相溶化剤。

8.

請求の範囲第5項に記載の粘度指数向上剤をさらに含むことを特徴とする請求の範囲第6項に記載の潤滑油組成物。

9.

沸点が $150 \sim 400^\circ\text{C}$ にある中留分燃料油と、

エチレンから導かれる構成単位 $90 \sim 60$ モル%と、炭素原子数が $3 \sim 20$ の α -オレフィンから導かれる構成単位 $0 \sim 39$ モル% (但し、両者の合計量は $99 \sim 60$ モル%) と、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位 $1 \sim 40$ モル%とからなり、 135°C 、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が $0.01 \sim 1.0 \text{ dl/g}$ の範囲にある α -オレフィン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体



からなる α -オレフィン・芳香族ビニル系燃料油流動性改良剤と含有してなることを特徴とする燃料油組成物。

