

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いてもよい。

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系原油や中間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。

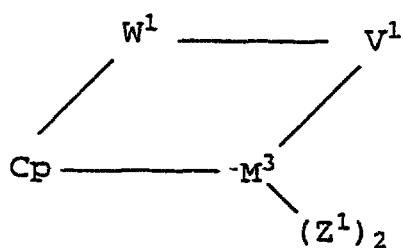


（式中、 M^2 は周期表の4族またはランタニド系列の金属であり、

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、

V¹ は、窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子である。

W¹ と V¹ とで縮合環を形成してもよい。また C^p と W¹ 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、

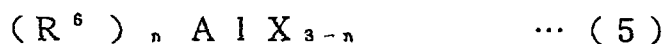
4-カルバノナボラン (1 4)、1,3-ジカルバノナボラン (1 3) などのアニオンの塩；および

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 (Al / 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425ml、スチレン75ml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30.0mM、 $[(C_5Me_4)SiMe_2(N-t-Bu)]TiCl_2$ （(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）0.06mM（0.01mMトルエン溶液）を添加した。エチレン85Nリットル/hrとプロピレン15Nリットル/hrと水素2Nリットル/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250ml、塩酸水10ml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250ml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、0.1dl/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 : JIS K 2501 に規定された方法により測定。

*3 : JIS K 2519 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 30 g を採取し、
エアオーブン中 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 JIS K 2501 に規定された方法により測定。

表 2

	実施例	比較例	
		A-1	A-2
配合油の組成 実施例 A-5 の共重合体 P A O-40 エステル (D I D A) 耐荷重能添加剤	(wt%) 95.0 5.0 100.0	95.0 5.0 100.0	90.0 5.0 5.0 100.0
配合油の物性 動粘度 *1 (mm ² /s) 100°C 外観 *2 (添加剤相溶性)	37.5 良	36.5 不良	34.0 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（テトラメチルー 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1.6 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（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 - 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。

(1 6 5 . 5 ° C × 4 8 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 4 0 ° C 動粘度 / 酸化試験前の 4 0 ° C 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 (SH 級)	14.0	14.0	14.0
(2) 清淨分散剤 (SH 級)	10.5	10.5	10.5
(3) 相溶化剤 α-オレフィン・芳香族低分子化合物 (DIDA)	5.0		
(4) ビニル化モノマー (DIDA)	70.5	5.0	
① エステル : PAO-6		70.5	75.5
② 基油 : PAO-6		100.0	100.0
合計			
配合油の物性			
動粘度 *1 (mm ² /s)	12.4	10.2	10.8
	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4750ml、スチレン25ml、さらにはエチレン10.0NL/hr、プロピレン5NL/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、0.3dl/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：0.01wt%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



* C L M S *

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。



* C L M S *

TITLELUBRICATING OILS, LUBRICATING OIL COMPOSITIONS, AND FUEL
OIL COMPOSITIONS

5

TECHNICAL FIELD

The present invention relates to lubricating oils and lubricating oil compositions. More particularly, the invention relates to lubricating oils comprising an α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer,

10 lubricating oil compositions comprising the copolymer, and lubricating oil compositions comprising a base oil composed of a mineral oil and/or a hydrocarbon synthetic oil and an α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer.

The present invention also relates to lubricating oil
15 viscosity index improvers and lubricating oil compatibility improvers each comprising an α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer.

The present invention further relates to fuel oil
compositions having lubricating properties, which comprise
20 a middle fraction fuel oil and an α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer.

BACKGROUND ART

Lubricating base oils, which comprise a mineral oil
25 contained in petroleum or a synthetic oil such as an ethylene/ α -olefin copolymer, have been hitherto known. Further, lubricating oil compositions containing a

viscosity index improver or a lubricating oil additive each comprising an α -olefin polymer are also known.

The lubricating base oils are desired to be excellent not only in viscosity properties (particularly low-
5 temperature fluidity) but also in heat stability, oxidation stability and lubricating properties.

The lubricating base oils are blended with additives such as an extreme pressure agent, but the lubricating base oils, particularly hydrocarbon synthetic oils, usually have
10 poor compatibility with the lubricating oil additives, and therefore the kind and the amount of the viscosity index improver or the lubricating oil additives added to the lubricating oils have been markedly limited.

Lubricating oil compositions wherein esters are added
15 as compatibility improvers to improve the compatibility of the lubricating base oils with the lubricating oil additives are known.

Even the lubricating oil compositions containing the viscosity index improver or the compatibility improver are
20 desired to be further improved in the heat stability, oxidation stability, lubricating properties and compatibility with the lubricating oil additives. Further, lubricating base oils, which show sufficient compatibility with the lubricating oil additives even if no compatibility
25 improver is used, are desired.

By the way, when middle fraction fuel oils such as gas oil (light oil) and heavy oil are used or stored at low temperatures, crystals of waxes contained in the oils grow.

If oils containing grown wax crystals are used, problems such as plugging (clogging) of pipes and extreme increase of viscosity of the whole oil to cause difficulty of oil flow are brought about. To cope with the problems,
5 addition of a fluidity improver such as an ethylene/ α -olefin copolymer to the middle fraction fuel oils is known.

It is also known to add polybutadiene having hydroxyl end group and containing not less than 70 % of 1,2-bonds or its hydrogenated product to the middle fraction fuel oils
10 to lower a cold filter plugging point (CFPP).

For purifying automobile exhaust gas, a low-sulfur gas oil, that is a diesel gas oil having a decreased sulfur content, tends to be used, and legal regulation is becoming severe. However, sulfur in the fuel oil contributes to
15 lubricating properties of the fuel oil, and if the sulfur content in the fuel oil is decreased, the lubricating properties of the fuel oil are sometimes lowered to thereby cause abrasion of fuel injection nozzles. Accordingly, fuel oil fluidity improvers having excellent lubricating
20 properties are desired.

The present invention has been made under such circumstances as mentioned above, and it is an object of the invention to provide a lubricating oil and a lubricating oil composition each of which is excellent not
25 only in compatibility with lubricating oil additives but also in viscosity properties, heat stability, oxidation stability and lubricating properties.

It is another object of the invention to provide a lubricating oil composition having excellent properties, which comprises a base oil composed of a mineral oil and/or a hydrocarbon synthetic oil and a viscosity index improver
 5 comprising a specific α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer.

It is a further object of the invention to provide a lubricating oil composition having excellent properties, which comprises a base oil composed of a mineral oil and/or
 10 a hydrocarbon synthetic oil, a compatibility improver comprising a specific low-molecular weight α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer and a lubricating oil additive.

It is a still further object of the invention to
 15 provide a viscosity index improver comprising a specific α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer, and a lubricating oil compatibility improver comprising a specific low-molecular weight α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer.

20

DISCLOSURE OF THE INVENTION

The lubricating oil according to the present invention comprises an α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer comprising:

25 40 to 75 % by mol of constituent units derived from ethylene,

0 to 45 % by mol of constituent units derived from an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms, and

1 to 40 % by mol of constituent units derived from an aromatic vinyl compound,

with the proviso that the total amount of the constituent units derived from ethylene and the constituent
5 units derived from the α -olefin is 60 to 99 % by mol,

said α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer having an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 0.01 to 0.50 dl/g.

The first lubricating oil composition according to the
10 present invention comprises the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer and a lubricating oil additive.

When the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer is used as a lubricating base oil and blended with at least one additive selected from an extreme
15 pressure agent, an abrasion resistance agent, an oiliness improver and a detergent-dispersant, a lubricating oil composition having excellent properties can be obtained.

The second lubricating oil composition according to the present invention comprises:

20 a base oil comprising a mineral oil and/or a hydrocarbon synthetic oil, and

an α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer which comprises 40 to 75 % by mol of constituent units derived from ethylene, 0 to 45 % by mol of constituent
25 units derived from an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms and 1 to 40 % by mol of constituent units derived from an aromatic vinyl compound, with the proviso that the total amount of the constituent units derived from ethylene and

the constituent units derived from the α -olefin is 60 to 99 % by mol, and has an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 0.1 to 5.0 dl/g.

5 The third lubricating oil composition according to the present invention comprises:

a base oil comprising a mineral oil and/or a hydrocarbon synthetic oil,

a low-molecular weight α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer which comprises 40 to 75 % by mol
10 of constituent units derived from ethylene, 0 to 45 % by mol of constituent units derived from an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms and 1 to 40 % by mol of constituent units derived from an aromatic vinyl compound, with the proviso that the total amount of the constituent units derived from
15 ethylene and the constituent units derived from the α -olefin is 60 to 99 % by mol, and has an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 0.01 to 0.30 dl/g, and

a lubricating oil additive.

20 The viscosity index improver according to the present invention comprises the same α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer as the specific α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer employable in the second lubricating oil composition.

25 The lubricating oil compatibility improver according to the present invention comprises the same low-molecular weight α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer as

the specific low-molecular weight α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer employable in the third lubricating oil composition.

The fuel oil composition according to the present invention comprises:

a middle fraction fuel oil having a boiling point of 150 to 400 °C, and

an α -olefin/aromatic vinyl type fuel oil fluidity improver comprising an α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer which comprises 60 to 90 % by mol of constituent units derived from ethylene, 0 to 39 % by mol of constituent units derived from an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms and 1 to 40 % by mol of constituent units derived from an aromatic vinyl compound, with the proviso that the total amount of the constituent units derived from ethylene and the constituent units derived from the α -olefin is 60 to 99 % by mol, and has an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 0.01 to 1.0 dl/g.

20

BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

The lubricating oil, the lubricating oil composition, the viscosity index improver, the lubricating oil compatibility improver and the fuel oil composition according to the invention are described in detail hereinafter.

25

First, the lubricating oil according to the invention is described.

The lubricating oil of the invention comprises an α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer obtained from ethylene, an aromatic vinyl compound, and optionally, an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms.

5 α -Olefin/aromatic vinyl compound random copolymer

The α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer for use in the invention is a random copolymer of ethylene and an aromatic vinyl compound (ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer) or a random copolymer of
10 ethylene, an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms and an aromatic vinyl compound (ethylene/ α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer).

In the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer, the amount of constituent units derived from
15 ethylene is in the range of 60 to 75 % by mol, preferably 60 to 70 % by mol, and the amount of constituent units derived from the aromatic vinyl compound is in the range of 25 to 40 % by mol, preferably 30 to 40 % by mol.

Examples of the aromatic vinyl compounds include
20 styrene; mono- or polyalkylstyrenes, such as o-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methylstyrene, o,p-dimethylstyrene, o-ethylstyrene, m-ethylstyrene and p-ethylstyrene; functional group-containing styrene derivatives, such as methoxystyrene, ethoxystyrene,
25 vinylbenzoic acid, methyl vinylbenzoate, vinylbenzyl acetate, hydroxystyrene, o-chlorostyrene, p-chlorostyrene and divinylbenzene; 3-phenylpropylene; 4-phenylbutene; and

α -methylstyrene. Of these, preferable is styrene or 4-methoxystyrene.

In the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer, α -olefins other than ethylene and the vinyl aromatic compound may be copolymerized. Examples of such α -olefins include α -olefins of 3 to 20 carbon atoms, such as propylene, 1-butene, 3-methyl-1-butene, 4-methyl-1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, 1-undecene, 1-dodecene, 1-tridecene, 1-tetradecene, 1-pentadecene, 1-hexadecene, 1-heptadecene, 1-octadecene, 1-nonadecene and 1-eicosene. Of these, preferable is propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene or 1-octene. These α -olefins can be used singly or in combination of two or more kinds.

In the ethylene/ α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer, the amount of constituent units derived from ethylene is in the range of 40 to 75 % by mol, the amount of constituent units derived from the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms is in the range of not more than 45 % by mol, and the amount of constituent units derived from the aromatic vinyl compound is in the range of 1 to 40 % by mol, with the proviso that the total amount of the constituent units derived from ethylene and the constituent units derived from the α -olefin is in the range of 60 to 99 % by mol. It is preferable that the amount of constituent units derived from ethylene is in the range of 40 to 70 % by mol, the amount of constituent units derived from the α -

olefin of 3 to 20 carbon atoms is in the range of not more than 40 % by mol, and the amount of constituent units derived from the aromatic vinyl compound is in the range of 1 to 30 % by mol, with the proviso that the total amount of the constituent units derived from ethylene and the constituent units derived from the α -olefin is in the range of 70 to 99 % by mol.

When the amount of the constituent units derived from ethylene, the amount of the constituent units derived from the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms and the amount of the constituent units derived from the aromatic vinyl compound are within the above ranges, a lubricating base oil having good balance of various properties such as viscosity properties, heat resistance and lubricating properties can be obtained.

Of such copolymers as mentioned above, preferable is an α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer wherein the total amount of the constituent units derived from the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms and the constituent units derived from the aromatic vinyl compound is in the range of 0.1 to 40 % by mol.

In the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer, other monomers such as non-conjugated dienes may be copolymerized. Examples of the non-conjugated dienes include 1,4-pentadiene, 1,4-hexadiene, 4-methyl-1,5-heptadiene, 5-methylene-2-norbornene, 5-ethylidene-2-norbornene, 5-isopropenyl-2-norbornene, 2,5-norbornadiene, 1,6-cyclooctadiene, 2-ethylene-2,5-norbornadiene, 2-

isopropenyl-2,5-norbornadiene, dicyclopentadiene, 1,6-octadiene, 1,7-octadiene, tricyclopentadiene, and esters of dihydrodicyclopentadienyloxyethylene and unsaturated carboxylic acids (e.g., acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, maleic acid and fumaric acid). These non-conjugated dienes can be used singly or in combination of two or more kinds.

The α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer has an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 0.01 to 0.50 dl/g, preferably 0.02 to 0.40 dl/g.

In the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer for use in the invention, the proportion of the constituent units for forming sequences of two constituent units derived from the aromatic vinyl compound to all the constituent units derived from the aromatic vinyl compound is desired to be not more than 1 %, preferably not more than 0.1 %. The proportion of the sequences of two constituent units derived from the aromatic vinyl compound can be determined by means of ^{13}C -NMR.

The process for preparing the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer will be described later.

The lubricating oil of the invention comprising the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer is excellent in compatibility with additives as well as in viscosity properties, heat stability, oxidation stability and abrasion resistance.

Next, the first lubricating oil composition according to the invention is described.

The first lubricating oil composition of the invention comprises a lubricating base oil, which comprises the same
5 α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer as used for forming the above-mentioned lubricating oil, and a lubricating oil additive.

Lubricating oil additive

The lubricating oil additive for use in the invention
10 is at least one additive selected from an extreme pressure agent, an abrasion resistance agent, an oiliness improver and a detergent-dispersant.

Examples of the extreme pressure agents include sulfur type extreme pressure agents, such as sulfides, sulfoxides,
15 sulfones, thiophosphinates, thiocarbonates, fats and oils, sulfurized fats and oils, and olefin sulfides; phosphoric acids, such as phosphoric esters, phosphorous esters, phosphoric ester amines and phosphorous ester amines; and halogen compounds, such as chlorinated hydrocarbons.

20 Examples of the abrasion resistance agent include inorganic or organic molybdenum compounds, such as molybdenum disulfide; organoboron compounds, such as alkylmercaptyl borate; graphite; antimony sulfide; boron compounds; and polytetrafluoroethylene.

25 Examples of the oiliness improvers include higher fatty acids, such as oleic acid and stearic acid; higher alcohols, such as oleyl alcohol; amines; esters; sulfurized fats and oils; and chlorinated fats and oils.

Examples of the detergent-dispersants include metallic sulfonates, such as calcium sulfonate, magnesium sulfonate and barium sulfonate; thiophosphonates; phenates; salicylates; succinimides; benzylamine; and succinates.

5 The first lubricating oil composition of the invention may further contain a viscosity index improver, an antioxidant, an anti-corrosion agent and an anti-foaming agent.

10 As the viscosity index improvers, those generally added to lubricating oils are available, and examples thereof include natural resins, such as mineral oil, and synthetic resins, such as ethylene/ α -olefin copolymer, α -olefin homopolymer, styrene/butadiene copolymer, poly(meth)acrylate and naphthalene condensate.

15 Examples of the antioxidants include amine compounds, such as 2,6-di-t-butyl-4-methylphenol; and sulfur or phosphorus compounds, such as zinc dithiophosphate.

20 Examples of the anti-corrosion agents include carboxylic acids and their salts, such as oxalic acid; sulfonates; esters; alcohols; phosphoric acid and its salts; benzotriazole and its derivatives; and thiazole compounds.

25 Examples of the anti-foaming agents include silicone compounds, such as dimethylsiloxane and silica gel dispersion; alcohol compounds; and ester compounds.

Though the amount of the lubricating oil additive used varies depending on the lubricating properties requested, it is in the range of usually 0.01 to 80 parts by weight,

preferably 0.05 to 60 parts by weight, based on 100 parts by weight of the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer.

5 The lubricating oil composition of the invention may further contain a mineral oil or a hydrocarbon synthetic oil in an amount of up to 50 % by weight.

Since the first lubricating oil composition of the invention contains the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer as a base oil, the composition is
10 excellent in compatibility with additives as well as in viscosity properties, heat stability, oxidation stability and abrasion resistance.

Next, the second lubricating oil composition and the viscosity index improver according to the invention are
15 described.

The second lubricating oil composition of the invention comprises a base oil, which comprises a mineral oil and/or a hydrocarbon synthetic oil, and a specific α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer functioning
20 as a viscosity index improver.

The viscosity index improver of the invention comprises the same α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer as used in the second lubricating oil composition of the invention.

25

Base oil

The base oil used in the second lubricating oil composition of the invention is a lubricating base oil comprising a mineral oil and/or a hydrocarbon synthetic

oil. These oils can be used alone or as a mixture of two or more kinds without specific limitation, as far as they have a viscosity at 100 °C of 1.5 to 40.0 mm²/S, preferably 2.0 to 10.0 mm²/S.

5 The mineral oil has a viscosity in the above range.

 The mineral oil is, for example, a refined oil obtained by subjecting a paraffin base crude oil or an intermediate base crude oil to atmospheric distillation or subjecting a residual oil of the atmospheric distillation
10 to vacuum distillation and then refining the resulting distillate oil in a conventional manner, or a deep-dewaxed oil obtained by deep-dewaxing the refined oil obtained above. Examples of the refining methods include
hydrogenation, dewaxing, solvent extraction, alkali
15 distillation, sulfuric acid washing and clay treatment. These methods can be carried out singly or in appropriate combination, or the same method can be repeated plural times. In these cases, there is no specific limitation on the order of the methods and the number of repetition
20 times. In the present invention, it is particularly preferable to use a mineral oil obtained by a solvent dewaxing process that is made under severe conditions or obtained by a deep-dewaxing process such as a catalytic hydrogenation dewaxing process using a zeolite catalyst.

25 Examples of the hydrocarbon synthetic oils preferably used include oligomers obtained by polymerizing or copolymerizing olefins of 2 to 20 carbon atoms or arbitrary mixtures of these olefins, such as an oligomer of 1-octene,

an oligomer of 1-decene and an oligomer of 1-dodecene. In addition to the mineral oil and/or the hydrocarbon synthetic oil, also available are diesters, such as di-2-ethylhexyl sebacate, dioctyl adipate and dioctyl dodecanoate, and polyol esters, such as pentaerythritol tetraoleate and trimethylolpropane tripelargonate.

The oligomers are obtained by (co)polymerizing olefins of 2 to 20 carbon atoms by conventional processes.

In the second lubricating oil composition of the invention, the base oil is used in an amount of 50.0 to 99.8 % by weight, preferably 60.0 to 95.0 % by weight.

α -Olefin/aromatic vinyl compound random copolymer

In the second lubricating oil composition of the invention, a specific α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer functioning as a viscosity index improver is used as the base oil or the viscosity index improver. This copolymer is similar to the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer for forming the lubricating oil or the first lubricating oil composition of the invention mentioned above, and is a random copolymer of ethylene and an aromatic vinyl compound (ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer) or a random copolymer of ethylene, an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms and an aromatic vinyl compound (ethylene/ α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer).

The α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer for use in the second lubricating oil composition of the invention, however, has an intrinsic viscosity $[\eta]$, as

measured in decalin at 135 °C, of 0.1 to 5.0 dl/g,
preferably 0.5 to 3.0 dl/g.

The amount of the α -olefin/aromatic vinyl compound
random copolymer functioning as the viscosity index
5 improver is in the range of 1.0 to 50.0 parts by weight,
preferably 2.0 to 30.0 parts by weight, based on 100 parts
by weight of the base oil.

The second lubricating oil composition of the
invention has excellent lubricating oil properties because
10 the base oil comprising the mineral oil and/or the
hydrocarbon synthetic oil is blended with the α -
olefin/aromatic vinyl compound random copolymer functioning
as the base oil or the viscosity index improver.

Next, the third lubricating oil composition and the
15 lubricating oil compatibility improver according to the
invention are described.

The third lubricating oil composition of the invention
comprises a base oil, which comprises a mineral oil and/or
a hydrocarbon synthetic oil, a specific low-molecular
20 weight α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer
functioning as a compatibility improver, and a lubricating
oil additive.

The lubricating oil compatibility improver according
to the invention is the same α -olefin/aromatic vinyl
25 compound random copolymer as used for forming the third
lubricating oil composition of the invention.

Base oil

Examples of the base oils include the aforesaid mineral oils and hydrocarbon synthetic oils employable as the base oil of the second lubricating oil composition.

α -Olefin/aromatic vinyl compound random copolymer

5 In the third lubricating oil composition of the invention, a specific low-molecular weight α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer functioning as a compatibility improver is employed. This copolymer is similar to the α -olefin/aromatic vinyl compound random
10 copolymer for forming the lubricating oil or the first lubricating oil composition of the invention mentioned above, and is a random copolymer of ethylene and an aromatic vinyl compound (ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer) or a random copolymer of ethylene, an α -
15 olefin of 3 to 20 carbon atoms and an aromatic vinyl compound (ethylene/ α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer). The low-molecular weight α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer for use in the third lubricating oil composition of the invention, however, has
20 an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 0.01 to 0.30 dl/g, preferably 0.01 to 0.20 dl/g.

By the use of the low-molecular weight α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer functioning as the compatibility improver, the lubricating oil additive
25 can be easily dissolved in the base oil.

The amount of the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer functioning as the compatibility improver is more than 0 part by weight and not more than 50 parts by

weight, preferably more than 0 part by weight and not more than 30 parts by weight, based on 100 parts by weight of the base oil.

5 The weight ratio of the low-molecular weight α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer to the lubricating oil additive is in the range of 0.01 to 4.0, preferably 0.01 to 2.0.

Lubricating oil additive

10 The third lubricating oil composition of the invention contains a lubricating oil additive, such as the aforesaid extreme pressure agent, an abrasion resistance agent, oiliness improver, detergent-dispersant, antioxidant, anti-corrosion agent or anti-foaming agent.

15 Though the amount of the lubricating oil additive used varies depending on the lubricating properties requested, it is in the range of usually 0.01 to 50 % by weight, preferably 0.05 to 30 % by weight in the lubricating oil composition.

20 The third lubricating oil composition of the invention has excellent lubricating oil properties because the base oil comprising the mineral oil and/or the hydrocarbon synthetic oil is blended with the lubricating oil additive and the low-molecular weight α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer functioning as the base oil or
25 the compatibility improver.

Next, a process for preparing the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer is described.

The (low-molecular weight) α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer for use in the invention can be prepared by copolymerizing ethylene, the aromatic vinyl compound, and if necessary, an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms, in the presence of, for example, a metallocene catalyst (a).

As the metallocene catalyst (a), various metallocene type catalysts, such as those currently used as single site catalysts and those analogous thereto, can be employed without specific limitation. In particular, a catalyst comprising a metallocene compound (b) of a transition metal (transition metal compound), and an organoaluminum oxy-compound (c) and/or an ionizing ionic compound (d) is preferably employed.

The metallocene compound (b) is, for example, a metallocene compound of a transition metal selected from Group 4 of the periodic table (long-form periodic table) of elements indicated by Group No. 1 to 18 according to IUPAC Inorganic Nomenclature Rules, revised edition, (1989), specifically a metallocene compound represented by the following formula (1).



In the formula (1), M is a transition metal selected from elements of Group 4 of the periodic table, e.g., zirconium, titanium or hafnium, and x is a valence of the transition metal.

L is a ligand coordinated to the transition metal. At least one ligand L is a ligand having a cyclopentadienyl skeleton which may have a substituent.

Examples of the ligands having a cyclopentadienyl skeleton include alkyl or cycloalkyl substituted cyclopentadienyl groups, such as cyclopentadienyl, methylcyclopentadienyl, ethylcyclopentadienyl, n- or i-propylcyclopentadienyl, n-, i-, sec- or t-butylcyclopentadienyl, hexylcyclopentadienyl, octylcyclopentadienyl, dimethylcyclopentadienyl, trimethylcyclopentadienyl, tetramethylcyclopentadienyl, pentamethylcyclopentadienyl, methylethylcyclopentadienyl, methylpropylcyclopentadienyl, methylbutylcyclopentadienyl, methylhexylcyclopentadienyl, methylbenzylcyclopentadienyl, ethylbutylcyclopentadienyl, ethylhexylcyclopentadienyl and methylcyclohexylcyclopentadienyl.

Further, an indenyl group, a 4,5,6,7-tetrahydroindenyl group and a fluorenyl group can be also mentioned.

Those groups may be substituted with halogen atoms or trialkylsilyl groups.

Of the above ligands, particularly preferred are alkyl substituted cyclopentadienyl groups.

When the compound represented by the formula (1) has two or more ligands L having a cyclopentadienyl skeleton, two of the ligands having a cyclopentadienyl skeleton may be bonded to each other through an alkylene group such as ethylene or propylene, a substituted alkylene group such as isopropylidene and diphenylmethylene, a silylene group, or

a substituted silylene group such as dimethylsilylene, diphenylsilylene or methylphenylsilylene.

Examples of L other than the ligand having a cyclopentadienyl skeleton include a hydrocarbon group of 1 to 12 carbon atoms, an alkoxy group, an aryloxy group, a sulfonic acid-containing group ($-\text{SO}_3\text{R}^1$), a halogen atom or hydrogen atom, where R^1 is an alkyl group, an alkyl group substituted with a halogen atom, an aryl group, or an aryl group substituted with a halogen atom or an alkyl group.

Examples of the hydrocarbon groups of 1 to 12 carbon atoms include alkyl groups, cycloalkyl groups, aryl groups and aralkyl groups, more specifically, there can be mentioned:

alkyl groups, such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, t-butyl, pentyl, hexyl, octyl, decyl and dodecyl; cycloalkyl groups, such as cyclopentyl and cyclohexyl; aryl groups, such as phenyl and tolyl; and aralkyl group, such as benzyl and neophyl.

Examples of the alkoxy groups include methoxy, ethoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, sec-butoxy, t-butoxy, pentoxy, hexoxy and octoxy.

The aryloxy group is, for example, phenoxy.

Examples of the sulfonic acid-containing group ($-\text{SO}_3\text{R}^1$) include methanesulfonato, p-toluenesulfonato, trifluoromethanesulfonate and p-chlorobenzenesulfonato.

Examples of the halogen atoms include fluorine, chlorine, bromine and iodine.

The metallocene compound (b) of the above formula (1) wherein the valence of the transition metal is 4 is more specifically represented by the following formula (2):



5 wherein M is the above-mentioned transition metal, preferably zirconium or titanium, R^2 is a group (ligand) having a cyclopentadienyl skeleton, R^3 , R^4 and R^5 may be the same or different, and are each independently a group having a cyclopentadienyl skeleton or the same as L other
10 than the ligand having a cyclopentadienyl skeleton in the above formula (1), k is an integer of not less than 1, and $k+l+m+n = 4$.

In the present invention, a compound represented by the following formula (3) can be also employed as the
15 metallocene compound (b).

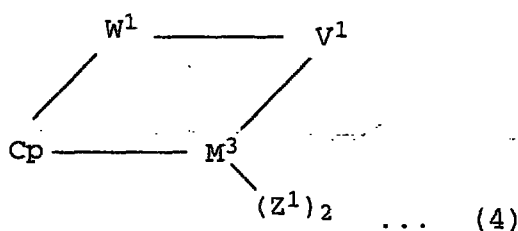


wherein, M^2 is a metal of Group 4 of the periodic table or a metal of lanthanide series;

L^1 is a derivative of delocalization π bond group and
20 imparts restraint geometrical shape to the metal M^2 active site; and

the Z^1 's are the same or different, and are each independently hydrogen, halogen, a hydrocarbon group of 20 or less carbon, silicon or germanium atoms, a silyl group
25 or a germlyl group.

Of the metallocene compounds (b) of the formula (3), preferred are metallocene compounds represented by the following formula (4).



In the formula (4), M^3 is titanium, zirconium or hafnium, and Z^1 is the same as above.

Cp is a cyclopentadienyl group which is π -bonded to M^3 in the η^5 bonding way, a substituted cyclopentadienyl group or a derivative thereof.

W^1 is oxygen, sulfur, boron, an element of Group 14 of the periodic table or a group containing any of these elements.

V^1 is a ligand containing nitrogen, phosphorus, oxygen or sulfur.

W^1 and V^1 may form together a fused ring. Further, Cp and W^1 may form together a fused ring.

Examples of preferred groups indicated by Cp in the formula (4) include a cyclopentadienyl group, an indenyl group, a fluorenyl group and saturated derivatives of these groups. These groups or derivatives form a ring together with the metal atom (M^3).

Each carbon atom in the cyclopentadienyl group may be substituted or unsubstituted with the same or a different group selected from the group consisting of hydrocarbyl groups, substituted-hydrocarbyl groups wherein one or more hydrogen atoms is replaced by a halogen atom, hydrocarbyl-substituted metalloids wherein the metalloid is selected from Group 14 of the Periodic Table of the

Elements, and halogen groups. In addition, two or more of the substituent groups may form together a fused ring. The preferred hydrocarbyl and substituted hydrocarbyl groups, which may be substituted for at least one hydrogen atom in the cyclopentadienyl group, will contain from 1 to 20 carbon atoms, and include straight and branched alkyl groups, cyclic hydrocarbon groups, alkyl-substituted cyclic hydrocarbon groups, aromatic groups and alkyl-substituted aromatic groups. Examples of the preferred organometalloid groups include mono-, di- and tri-substituted organometalloid groups of Group 14 elements, and each of the hydrocarbyl groups has 1 to 20 carbon atoms. Particular examples of the preferred organometalloid groups include trimethylsilyl, triethylsilyl, ethyldimethylsilyl, methyldiethylsilyl, phenyldimethylsilyl, methyldiphenylsilyl, triphenylsilyl, triphenylgermyl and trimethylgermyl.

Examples of the groups indicated by Z^1 in the formula (4) include hydrido, halo, alkyl, silyl, germyl, aryl, amido, aryloxy, alkoxy, phosphido, sulfido, acyl, pseudohalido (e.g., cyanide, azido), acetylacetonato and mixtures thereof. The groups indicated by Z^1 may be the same as or different from each other.

As the metallocene compound (b), the metallocene compound represented by the formula (3) is particularly preferable from the viewpoints of polymerization activity and transparency, rigidity, heat resistance and impact resistance of the resulting molded product. The

metallocene compounds (b) mentioned above may be used singly or in combination of two or more kinds.

The metallocene compound (b) for use in the invention may be diluted with a hydrocarbon or a halogenated hydrocarbon prior to use.

Next, the organoaluminum oxy-compound (c) and the ionizing ionic compound (d) used for forming the metallocene catalyst (a) are described.

The organoaluminum oxy-compound (c) for use in the invention may be aluminoxane conventionally known or a benzene-insoluble organoaluminum oxy-compound (c) exemplified in Japanese Patent Laid-Open Publication No. 78687/1990.

The aluminoxane is prepared by, for example, the following processes, and is generally recovered as a hydrocarbon solvent solution.

(1) An organoaluminum compound such as trialkylaluminum is added to an aromatic hydrocarbon solvent suspension of a compound containing adsorbed water or a salt containing water of crystallization, e.g., magnesium chloride hydrate, copper sulfate hydrate, aluminum sulfate hydrate, nickel sulfate hydrate or cerous chloride hydrate, to thereby allow the organoaluminum compound to react with the adsorbed water or the water of crystallization, followed by recovering aluminoxane as its aromatic hydrocarbon solvent solution.

(2) Water, ice or water vapor is allowed to directly act on an organoaluminum compound such as trialkylaluminum

in a medium such as benzene, toluene, ethyl ether or tetrahydrofuran, followed by recovering aluminoxane as its aromatic hydrocarbon solvent solution.

(3) An organotin oxide such as dimethyltin oxide or dibutyltin oxide is allowed to react with an organoaluminum compound such as trialkylaluminum in a hydrocarbon medium such as decane, benzene or toluene.

Examples of the ionizing ionic compounds (d) includes Lewis acid, ionic compounds, borane compounds and carborane compounds. These ionizing ionic compounds are described in National Publications of international Patent No. 501950/1989 and No. 502036/1989, Japanese Patent Laid-Open Publications No. 179005/1991, No. 179006/1991, No. 207703/1991 and No. 207704/1991, and U.S. Patent No. 5,321,106.

The Lewis acid which may be used as the ionizing ionic compound (d) is, for example, a compound represented by the formula BR_3 (each R is the same or different and is a phenyl group which may have a substituent such as fluorine, methyl or trifluoromethyl, or a fluorine atom). Examples of such compounds include trifluoroboron, triphenylboron, tris(4-fluorophenyl)boron, tris(3,5-difluorophenyl)boron, tris(4-fluoromethylphenyl)boron and tris(pentafluorophenyl)boron.

The ionic compound which may be used as the ionizing ionic compound (d) is a salt comprising a cationic compound and an anionic compound. The anionic compound reacts with the metallocene compound (b) to render the compound (b)

cationic and to form an ion pair, whereby the transition metal cation seed is stabilized. Examples of such anions include organoboron compound anion, organoarsenic compound anion and organoaluminum compound anion. Preferable are

5 anions which are relatively bulky and stabilize the transition metal cation seed. Examples of the cations include metallic cation, organometallic cation, carbonium cation, tripium cation, oxonium cation, sulfonium cation, phosphonium cation and ammonium cation. More specifically,

10 there can be mentioned triphenylcarbenium cation, tributylammonium cation, N,N-dimethylammonium cation, ferrocenium cation, etc.

Of these, preferable are the ionic compounds containing a boron compound as the anionic compound, and

15 examples thereof include trialkyl-substituted ammonium salts, N,N,-dialkylanilinium salts, dialkylammonium salts and triarylphosphonium salts.

Examples of the trialkyl-substituted ammonium salts include triethylammoniumtetra(phenyl)boron,

20 tripropylammoniumtetra(phenyl)boron, tri(n-butyl)ammoniumtetra(phenyl)boron and trimethylammoniumtetra(p-tolyl)boron.

Examples of the N,N,-dialkylanilinium salts include N,N-dimethylaniliniumtetra(phenyl)boron.

25 Examples of the dialkylammonium salts include di(n-propyl)ammoniumtetra(pentafluorophenyl)boron and dicyclohexylammoniumtetra(phenyl)boron.

Examples of the triarylphosphonium salts include triphenylphosphoniumtetra(phenyl)boron, tri(methylphenyl)phosphoniumtetra(phenyl)boron and tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetra(phenyl)boron.

- 5 Also available as the ionic compounds are triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate, N,N-dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate and ferroceniumtetra(pentafluorophenyl)borate.

- 10 Examples of borane compounds which may be used as the ionizing ionic compound (d) include decaborane(14); salts of anions, such as bis[tri(n-butyl)ammonium]nonaborate and bis[tri(n-butyl)ammonium]decaborate; and salts of metallic borane anions, such as tri(n-
- 15 butyl)ammoniumbis(dodecahydridododecaborate)cobaltate(III) and bis[tri(n-
- butyl)ammonium]bis(dodecahydridododecaborate)-nickelate(III).

- Examples of the carborane compounds which may be used as the ionizing ionic compound (d) include salts of anions,
- 20 such as 4-carbanonaborane(14) and 1,3-dicarbanonaborane(13); and salts of metallic carborane anions, such as tri(n-butyl)ammoniumbis(nonahydrido-1,3-dicarbanonaborate)cobaltate(III) and tri(n-
- butyl)ammoniumbis(undecahydrido-7,8-
- 25 dicarbaundecaborate)ferrate(III).

The ionizing ionic compounds (d) mentioned above can be used singly or in combination of two or more kinds.

The metallocene catalyst (a) used in the invention may optionally contain the following organoaluminum compound (e), in addition to the above components.

The organoaluminum compound (e) which is optionally used is, for example, an organoaluminum compound represented by the following formula (5):



wherein R^6 is a hydrocarbon group of 1 to 15 carbon atoms (preferably 1 to 4 carbon atoms), X is a halogen atom or hydrogen, and n is 1 to 3.

The hydrocarbon group of 1 to 15 carbon atoms is, for example, an alkyl group, a cycloalkyl group or an aryl group. Examples of such groups include methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl and isobutyl.

Examples of the organoaluminum compounds include:

trialkylaluminums, such as trimethylaluminum, triethylaluminum, triisopropylaluminum, tri-n-butylaluminum, triisobutylaluminum and tri-sec-butylaluminum;

alkenylaluminums represented by the formula $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$ (wherein x, y and z are each a positive number, and $z \geq 2x$), such as isoprenylaluminum;

dialkylaluminum halides, such as dimethylaluminum chloride and diisobutylaluminum chloride;

dialkylaluminum hydrides, such as diisobutylaluminum hydride;

dialkylaluminum alkoxides, such as dimethylaluminum methoxide; and

dialkylaluminum aryloxides, such as diethylaluminum phenoxide.

Copolymerization of ethylene, the aromatic vinyl compound, and if desired, the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms may be carried out batchwise or continuously. When the copolymerization is carried out continuously, the metallocene catalyst (a) is used in the following concentration.

The concentration of the metallocene compound (b) in the polymerization system is in the range of usually 0.00005 to 0.1 mmol/liter (polymerization volume), preferably 0.0001 to 0.05 mmol/liter.

The organoaluminum oxy-compound (c) is used in such an amount that the ratio of the aluminum atom in the organoaluminum oxy-compound to the transition metal in the metallocene compound (b) in the polymerization system, Al/transition metal, is in the range of 0.1 to 10,000, preferably 1 to 5,000.

The ionizing ionic compound (d) is used in such an amount that the molar ratio of the ionizing ionic compound (d) to the metallocene compound (b) in the polymerization system (ionizing ionic compound (d)/metallocene compound (b)) is in the range of 0.1 to 20, preferably 1 to 10.

The organoaluminum compound (e) is used in such an amount that the concentration of the organoaluminum compound (e) is in the range of usually 0 to 5 mmol/liter (polymerization volume), preferably 0 to 2 mmol/liter.

The copolymerization reaction to prepare the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer is carried out under the conditions of a temperature of usually -30 to +250 °C, preferably 0 to 200 °C, and a pressure of usually more than 0 and not more than 80 kg/cm² (gauge pressure), preferably more than 0 and not more than 50 kg/cm² (gauge pressure).

The reaction time (average residence time in case of continuous copolymerization) is in the range of usually 5 minutes to 3 hours, preferably 10 minutes to 1.5 hours, though it varies depending on the reaction conditions such as catalyst concentration and polymerization temperature.

In the preparation of the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer, ethylene, the aromatic vinyl compound and optionally the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms are fed to the polymerization system in such amounts that the copolymer of aforesaid specific composition can be obtained. In the copolymerization, a molecular weight modifier such as hydrogen can be used.

When ethylene, the aromatic vinyl compound and optionally the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms are copolymerized as described above, the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer is generally obtained as a polymerization solution containing it. The polymerization solution is treated in a conventional manner, whereby the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer is obtained.

Next, the fuel oil composition according to the invention is described.

The fuel oil composition of the invention comprises:

a middle fraction fuel oil having a boiling point of
5 150 to 400 °C, and

an α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer obtained from ethylene, an aromatic vinyl compound, and optionally, an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms.

Middle fraction fuel oil

10 The middle fraction fuel oil for use in the invention has a boiling point of 150 to 400 °C, and a typical example of the middle fraction fuel oil is gas oil or fuel oil A. Particularly preferable is a middle fraction fuel oil having a difference between the 90 % running point and the
15 initial boiling point of not less than 110 °C and, e.g., not more than 200 °C, preferably 115 to 190 °C, and having a cold filter plugging point of -10 °C to +10 °C.

The middle fraction fuel oil may be used alone or as a mixture of two or more kinds.

20 α -Olefin/aromatic vinyl compound random copolymer

In the present invention, the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer is used as a fuel oil fluidity improver. This copolymer is a random copolymer of ethylene and an aromatic vinyl compound (ethylene/aromatic vinyl
25 compound random copolymer) or a random copolymer of ethylene, an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms and an aromatic vinyl compound (ethylene/ α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer).

In the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer, the amount of constituent units derived from ethylene is in the range of 60 to 90 % by mol, preferably 65 to 85 % by mol, and the amount of constituent units
5 derived from the aromatic vinyl compound is in the range of 10 to 40 % by mol, preferably 15 to 35 % by mol.

Examples of the aromatic vinyl compounds include styrene; mono- or polyalkylstyrenes, such as o-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methylstyrene, o,p-
10 dimethylstyrene, o-ethylstyrene, m-ethylstyrene and p-ethylstyrene; functional group-containing styrene derivatives, such as methoxystyrene, ethoxystyrene, vinylbenzoic acid, methyl vinylbenzoate, vinylbenzyl acetate, hydroxystyrene, o-chlorostyrene, p-chlorostyrene
15 and divinylbenzene; 3-phenylpropylene; 4-phenylbutene; and α -methylstyrene. Of these, preferable is styrene or 4-methoxystyrene.

In the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer, α -olefins other than ethylene and the vinyl
20 aromatic compound may be copolymerized. Examples of such α -olefins include α -olefins of 3 to 20 carbon atoms, such as propylene, 1-butene, 3-methyl-1-butene, 4-methyl-1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, 1-undecene, 1-dodecene, 1-
25 tridecene, 1-tetradecene, 1-pentadecene, 1-hexadecene, 1-heptadecene, 1-octadecene, 1-nonadecene and 1-eicosene. Of these, preferable is propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-

hexene or 1-octene. These α -olefins can be used singly or in combination of two or more kinds.

In the ethylene/ α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer, the amount of constituent units derived from ethylene is in the range of 60 to 90 % by mol, the amount of constituent units derived from the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms is in the range of not more than 39 % by mol, and the amount of constituent units derived from the aromatic vinyl compound is in the range of 1 to 40 % by mol, with the proviso that the total amount of the constituent units derived from ethylene and the constituent units derived from the α -olefin is in the range of 60 to 99 % by mol. It is preferable that the amount of constituent units derived from ethylene is in the range of 65 to 85 % by mol, the amount of constituent units derived from the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms is in the range of 10 to 32 % by mol, and the amount of constituent units derived from the aromatic vinyl compound is in the range of 5 to 25 % by mol, with the proviso that the total amount of the constituent units derived from ethylene and the constituent units derived from the α -olefin is in the range of 75 to 95 % by mol.

When the amount of the constituent units derived from ethylene, the amount of the constituent units derived from the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms and the amount of the constituent units derived from the aromatic vinyl compound are within the above ranges, the α -olefin/aromatic vinyl

compound random copolymer is excellent in lubricating properties such as low-temperature fluidity improving effects.

Of such copolymers as mentioned above, preferable is
5 an α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer wherein the total amount of the constituent units derived from the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms and the constituent units derived from the aromatic vinyl compound is in the range of 6 to 39 % by mol, preferably 13 to 32 %
10 by mol, more preferably 15 to 30 % by mol.

The α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer may be copolymerized with other monomers such as non-conjugated dienes. Examples of the non-conjugated dienes are the same as those previously described.

15 The α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer has an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 0.01 to 1.0 dl/g, preferably 0.05 to 0.5 dl/g.

In the fuel oil composition, the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer functioning as the fuel oil
20 fluidity improver is contained in an amount of 0.005 to 5.0 % by weight, preferably 0.01 to 1.0 % by weight.

In the α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer for use in the invention, the proportion of the constituent units for forming sequences of two constituent
25 units derived from the aromatic vinyl compound to all the constituent units derived from the aromatic vinyl compound is desired to be not more than 1 %, preferably not more than 0.1 %. The proportion of the sequences of two

constituent units derived from the aromatic vinyl compound can be determined by means of ^{13}C -NMR.

The α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer can be prepared by the aforementioned process for preparing
5 an α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer.

EFFECT OF THE INVENTION

The lubricating oil and the first lubricating oil composition according to the invention are excellent in
10 compatibility with lubricating oil additives as well as in viscosity properties, heat stability, oxidation stability and abrasion resistance.

The second lubricating oil composition according to the invention has excellent lubricating oil properties
15 because the composition comprises a base oil composed of a mineral oil and/or a hydrocarbon synthetic oil and a viscosity index improver or a base oil each comprising the specific α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer.

The third lubricating oil composition according to the
20 invention has excellent lubricating oil properties because the composition comprises a base oil composed of a mineral oil and/or a hydrocarbon synthetic oil, a compatibility improver or a base oil each comprising the specific low-molecular weight α -olefin/aromatic vinyl compound random
25 copolymer, a lubricating oil additive, and optionally, a viscosity index improver comprising the specific α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer.

There are also provided by the invention a viscosity index improver comprising the specific α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer, and a lubricating oil compatibility improver comprising the specific low-
5 molecular weight α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer.

The α -olefin/aromatic vinyl type fuel oil fluidity improver for constituting the fuel oil composition of the invention prevents growth of wax crystals in the middle
10 fraction fuel oil to thereby inhibit viscosity increase of the middle fraction fuel oil and to lower the cold filter plugging point (CFPP) and the pour point. Moreover, the fluidity improver has excellent lubricating properties. By virtue of these advantageous properties, fuel supply and
15 air supply can be stabilized to achieve safety operation, and abrasion of fuel injection nozzles can be inhibited.

Accordingly, the fuel oil composition of the invention is prevented from viscosity increase of the middle fraction fuel oil and is lowered in the cold filter plugging point
20 and the pour point. Besides, the fuel oil composition contributes to inhibition of abrasion of fuel injection nozzles.

EXAMPLE

25 The present invention is further described with reference to the following examples, but it should be construed that the invention is in no way limited to those examples.

Example A-1Synthesis of α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer

A 1-liter glass reactor equipped with a cooling tube
5 and a stirrer was thoroughly purged with nitrogen. To the
reactor were introduced 425 ml of toluene and 75 ml of
styrene. Then, the reactor was saturated with ethylene
while stirring. The temperature of the system was elevated
to 40 °C, and to the system were added 30.0 mM of
10 methylaluminoxane (TOHSO AQUZO Co., 10 wt% toluene
solution) and 0.06 mM of (t-
butylamide)dimethyl(tetramethyl- η^5 -
cyclopentadienyl)silane titanium dichloride (0.01 mM toluene
solution) so that the molar ratio of Al to the catalyst
15 became 500. Then, ethylene was continuously fed at a rate
of 100 N liter/hr to perform polymerization at 80 °C for 60
minutes.

After the polymerization was completed, 250 ml of
isobutyl alcohol and 10 ml of hydrochloric acid were added,
20 and the mixture was stirred at 80 °C for 30 minutes. The
reaction solution containing isobutyl alcohol was
transferred into a separatory funnel, washed twice with 250
ml of water, and separated into an oil phase and an aqueous
phase. The oil phase portion was added to 3 liters of
25 methanol to precipitate a polymer. The precipitated
polymer was vacuum dried at 130 °C for 12 hours to obtain
20 g of an ethylene/styrene random copolymer.

In the copolymer (a), the molar ratio between ethylene and styrene (ethylene/styrene) was 69/31. The copolymer (a) had an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 0.3 dl/g.

- 5 The viscosity of the copolymer, the total acid number thereof and the properties thereof after heat resistance test are set forth in Table 1.

The copolymer was used as a synthetic lubricating oil. As a result, the copolymer exhibited good performance.

10

Example A-2

Synthesis of α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer

- 15 An ethylene/propylene/styrene random copolymer was synthesized in the same manner as in Example A-1, except that 450 ml of toluene and 50 ml of styrene were introduced into the reactor, and ethylene and propylene were continuously fed at rates of 95 N liter/hr and 5 Nl/hr, respectively.

- 20 In the copolymer, the molar ratio among ethylene, propylene and styrene (ethylene/propylene/styrene) was 69/11/20. The copolymer (b) had an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 0.4 dl/g.

- 25 The viscosity of the copolymer, the total acid number thereof and the properties thereof after heat resistance test are set forth in Table 1.

The copolymer was used as a synthetic lubricating oil. As a result, the copolymer exhibited good performance.

Example A-3Synthesis of α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer

5 An ethylene/propylene/styrene random copolymer was synthesized in the same manner as in Example A-1, except that 450 ml of toluene and 50 ml of styrene were introduced into the reactor, and ethylene and propylene were continuously fed at rates of 85 N liter/hr and 15 Nl/hr,
10 respectively.

 In the copolymer, the molar ratio among ethylene, propylene and styrene (ethylene/propylene/styrene) was 62/19/19. The copolymer (c) had an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 0.4 dl/g.

15 The viscosity of the copolymer, the total acid number thereof and the properties thereof after heat resistance test are set forth in Table 1.

 The copolymer was used as a synthetic lubricating oil. As a result, the copolymer exhibited good performance.

20

Example A-4Synthesis of α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer

 A 1-liter glass reactor equipped with a cooling tube
25 and a stirrer was thoroughly purged with nitrogen. To the reactor were introduced 425 ml of toluene and 75 ml of styrene. Then, the reactor was saturated with ethylene while stirring. The temperature of the system was elevated

to 40 °C, and to the system were added 30.0 mM of methylaluminoxane (TOHSO AQUZO Co., 10 wt% toluene solution) and 0.06 mM of $[(C_5Me_4)SiMe_2(N-t-Bu)]TiCl_2$ ((t-butylamide)dimethyl(tetramethyl- η^5 -

- 5 cyclopentadienyl)silanetitanium dichloride) (0.01 mM toluene solution) so that the molar ratio of Al to the catalyst became 500. Then, ethylene, propylene and hydrogen were continuously fed at rates of 85 N liter/hr, 15 N liter/hr and 2 N liter/hr, respectively, to perform
 10 polymerization at 80 °C for 60 minutes. After the polymerization was completed, 250 ml of isobutyl alcohol and 10 ml of hydrochloric acid were added, and the mixture was stirred at 80 °C for 30 minutes. The reaction solution containing isobutyl alcohol was transferred into a
 15 separatory funnel, washed twice with 250 ml of water, and separated into an oil phase and an aqueous phase. The oil phase portion was added to 3 liters of methanol to precipitate a polymer. The precipitated polymer was vacuum dried at 130 °C for 12 hours to obtain an
 20 ethylene/propylene/styrene random copolymer.

In the copolymer, the molar ratio among ethylene, propylene and styrene (ethylene/propylene/styrene) was 68/29/3. The copolymer (d) had an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 0.1 dl/g.

- 25 The viscosity of the copolymer, the total acid number thereof and the properties thereof after heat resistance test are set forth in Table 1.

The copolymer was used as a synthetic lubricating oil. As a result, the copolymer exhibited good performance.

Example A-5

5 Synthesis of α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer

A 1-liter glass reactor equipped with a cooling tube and a stirrer was thoroughly purged with nitrogen. To the reactor were introduced 425 ml of toluene and 75 ml of
 10 styrene. Then, the reactor was saturated with ethylene while stirring. The temperature of the system was elevated to 80 °C, and to the system were added 30.0 mM of methylaluminoxane (TOHSO AQUZO Co., 10 wt% toluene solution) and 0.06 mM of $[(C_5Me_4)SiMe_2(N-t-Bu)]TiCl_2$ ((t-
 15 butylamide)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silane titanium dichloride) (0.01 mM toluene solution) so that the molar ratio of Al to the catalyst became 500. Then, ethylene, propylene and
 20 hydrogen were continuously fed at rates of 51 N liter/hr, 9 N liter/hr and 40 N liter/hr, respectively, to perform polymerization at 80 °C for 60 minutes.

After the polymerization was completed, 250 ml of isobutyl alcohol and 10 ml of hydrochloric acid were added, and the mixture was stirred at 80 °C for 30 minutes. The
 25 reaction solution containing isobutyl alcohol was transferred into a separatory funnel, washed twice with 250 ml of water, and separated into an oil phase and an aqueous phase. The oil phase portion was added to 3 liters of

methanol to precipitate a polymer. The precipitated polymer was vacuum dried at 130 °C for 12 hours to obtain an ethylene/propylene/styrene random copolymer.

5 In the copolymer, the molar ratio among ethylene, propylene and styrene (ethylene/propylene/styrene) was 69/28/3. The copolymer (e) had an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 0.03 dl/g.

The viscosity of the copolymer, the total acid number thereof and the properties thereof after heat resistance
10 test are set forth in Table 1.

The copolymer was used as a synthetic lubricating oil. As a result, the copolymer exhibited good performance.

Example A-6

15 An ethylene/propylene/styrene random copolymer was synthesized in the same manner as in Example A-5, except that isopropylidenebisindenylzirconium dichloride was used in place of the (t-butylamide)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silanetitanium dichloride.

20 In the copolymer, the molar ratio among ethylene, propylene and styrene (ethylene/propylene/styrene) was 72/25/3. The copolymer (f) had an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 0.01 dl/g.

The viscosity of the copolymer, the total acid number
25 thereof and the properties thereof after heat resistance test are set forth in Table 1.

The copolymer was used as a synthetic lubricating oil. As a result, the copolymer exhibited good performance.

Example A-7

95.0 Parts by weight of the ethylene/propylene/styrene random copolymer (e) obtained in Example A-5 and 5.0 parts
5 by weight of a load carrying additive were blended at about 60 °C to prepare a blended oil.

The kinematic viscosity and appearance (compatibility with the load carrying additive) of the blended oil are set forth in Table 2.

10

Comparative Example A-1

A blended oil was prepared in the same manner as in Example A-7, except that PAO-40 (oligomer of 1-decene, available from Mobil Co., trade name: SHF-401) was used in
15 place of the ethylene/propylene/styrene random copolymer (e) obtained in Example A-5.

The kinematic viscosity and appearance (compatibility with the load carrying additive) of the blended oil are set forth in Table 2.

20

Comparative Example A-2

90.0 Parts by weight of PAO-40 (oligomer of 1-decene), 5.0 parts by weight of an ester (DIDA: diisodecyl adipate, available from Daihachi Kagaku Kogyosho) and 5.0 parts by
25 weight of a load carrying additive were blended at about 60 °C to prepare a blended oil.

The kinematic viscosity and appearance (compatibility with the load carrying additive) of the blended oil are set forth in Table 2.

5

Table 1

	Examples					
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
Intrinsic viscosity (η) (dl/g)	0.3	0.4	0.4	0.1	0.03	0.01
Viscosity *1 (mPa·S) 100°C	16,500	49,000	54,000	150	39	9.5
Total acid number *2 (mg-KOH/g)	0.18	0.11	0.13	0.05	0.04	0.02
Lubricating properties Four ball load resistance test *3 (kg/cm ²)	-	-	-	4.0	3.0	2.5
Properties after heat resistance test *4 (200°C x 6.5 hrs)						
Evaporation loss *5 (wt%)	0.8	0.5	0.5	3.0	13.0	20.5
Total acid number *6 (mg-KOH/g)	3.80	4.30	4.10	4.50	4.00	4.05

Remarks:

*1: Measured by Brookfield viscometer (DV-II).

*2: Measured by the method defined by JIS K 2501.

10 *3: Measured by the method defined by JIS K 2519.

*4: The heat resistance test was measured by the original method of our company, that is, 30 g of a sample contained in a cylindrical glass container (diameter: 55 mm, height 35 mm) was heated in an air oven at 200 °C for 6.5 hours.

15 *5: The loss in weight after the heat resistance test (*4) was measured.

*6: Measured by the method defined by JIS K 2501 after the heat resistance test (*4).

Table 2

	Example	Compar. Example	
	A-7	A-1	A-2
Component ratio of blended oil (wt%)			
Copolymer of Ex. A-5	95.0		
PAO-40		95.0	90.0
Ester (DIDA)			5.0
Load resistant additive	5.0	5.0	5.0
Total (wt%)	100.0	100.0	100.0
Properties of blended oil			
Kinematic viscosity *1 (mm ² /S)100°C	37.5	36.5	34.0
Appearance *2 (compatibility with additives)	good	bad	good

Remarks:

*1: Measured by the method defined by JIS K 2283.

5 *2: Evaluated by visual observation.

Example B-1

Synthesis of α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer

- 10 A 1-liter glass reactor equipped with a cooling tube and a stirrer was thoroughly purged with nitrogen. To the reactor were introduced 425 ml of toluene and 75 ml of styrene. Then, the reactor was saturated with ethylene while stirring. The temperature of the system was elevated
- 15 to 40 °C, and to the system were added 30.0 mM of methylaluminoxane (TOHSO AQUZO Co., 10 wt% toluene solution) and 0.06 mM of (t-butylamide)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silanetitanium dichloride (0.01 mM toluene
- 20 solution) so that the molar ratio of Al to the catalyst

became 500. Then, ethylene was continuously fed at a rate of 100 N liter/hr to perform polymerization at 80 °C for 60 minutes.

After the polymerization was completed, 250 ml of
5 isobutyl alcohol and 10 ml of hydrochloric acid were added, and the mixture was stirred at 80 °C for 30 minutes. The reaction solution containing isobutyl alcohol was transferred into a separatory funnel, washed twice with 250 ml of water, and separated into an oil phase and an aqueous
10 phase. The oil phase portion was added to 3 liters of methanol to precipitate a polymer. The precipitated polymer was vacuum dried at 130 °C for 12 hours to obtain 24 g of an ethylene/styrene random copolymer.

In the copolymer, the molar ratio between ethylene and
15 styrene (ethylene/styrene) was 71/29. The copolymer (g) had an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 1.1 dl/g.

Preparation of lubricating oil composition

The copolymer (g) was dissolved in a mineral oil A
20 (available from Fuji Kosansha, 100 neutral oil) under heating in a concentration of 10 % by weight based on the mineral oil A, to prepare a viscous liquid. The viscous liquid was blended with a mineral oil B (available from Fuji Kosansha, 150 neutral oil) in such a manner that the
25 100°C viscosity of the resulting blended oil became about 11 mm²/S. The resulting blended oil was measured on the kinematic viscosity, viscosity index and oxidation stability. The results are set forth in Table 3.

Example B-2Synthesis of α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer

5 An ethylene/propylene/styrene random copolymer was synthesized in the same manner as in Example B-1, except that 450 ml of toluene and 50 ml of styrene were introduced into the reactor, and ethylene and propylene were continuously fed at rates of 95 N liter/hr and 5 Nl/hr, respectively.

10 In the copolymer, the molar ratio among ethylene, propylene and styrene (ethylene/propylene/styrene) was 71/10/19. The copolymer (h) had an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 1.5 dl/g.

Preparation of lubricating oil composition

15 A blended oil was prepared in the same manner as in Example B-1, except that the copolymer (h) was used.

The kinematic viscosity, viscosity index and oxidation stability of the blended oil are set forth in Table 3.

20 Example B-3

Synthesis of α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer

An ethylene/propylene/styrene random copolymer was synthesized in the same manner as in Example B-1, except
25 that 450 ml of toluene and 50 ml of styrene were introduced into the reactor, and ethylene and propylene were continuously fed at rates of 85 N liter/hr and 15 Nl/hr, respectively.

In the copolymer, the molar ratio among ethylene, propylene and styrene (ethylene/propylene/styrene) was 59/21/20. The copolymer (i) had an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 1.6 dl/g.

5 Preparation of lubricating oil composition

A blended oil was prepared in the same manner as in Example B-1, except that the copolymer (i) was used.

The kinematic viscosity, viscosity index and oxidation stability of the blended oil are set forth in Table 3.

10

Example B-4

A blended oil was prepared in the same manner as in Example B-1, except that the viscous liquid consisting of the ethylene/styrene random copolymer (g) and the mineral oil A (available from Fuji Kosansha, 100 neutral oil) was blended with low-viscosity PAO-6 (oligomer of 1-decene, available from Shinnittetsu Kagaku K.K., trade name: Shinfluid 61) in place of the mineral oil B in such a manner that the 100°C viscosity of the resulting blended oil became about 11 mm²/S. The resulting blended oil was measured on the kinematic viscosity, viscosity index and oxidation stability. The results are set forth in Table 3.

20

Example B-5

25 A viscous liquid was prepared in the same manner as in Example B-1, except that the ethylene/styrene random copolymer (g) was dissolved in low-viscosity PAO-4 (oligomer of 1-decene, available from Shinnittetsu Kagaku

K.K., trade name: Shinfluid 41) in place of the mineral oil A under heating in a concentration of 10 % by weight based on the PAO-4. Then, similarly to Example B-4, the viscous liquid was blended with low-viscosity PAO-6 (oligomer of 1-decene, available from Shinnittetsu Kagaku K.K., trade name: Shinfluid 61) in such a manner that the 100°C viscosity of the resulting blended oil became about 11 mm²/S. The resulting blended oil was measured on kinematic viscosity, viscosity index and oxidation stability. The results are set forth in Table 3.

Example B-6

The viscous liquid obtained in Example B-1, which was a mixture of the ethylene/styrene random copolymer (g) and the mineral oil A, was blended with a detergent-dispersant, a low-molecular weight α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer (ethylene/propylene/styrene random copolymer, ethylene/propylene/styrene molar ratio: 69/11/20, intrinsic viscosity $[\eta]$ measured in decalin at 135 °C: 0.2 dl/g) as a compatibility improver and a base oil PAO-6 (oligomer of 1-decene, available from Shinnittetsu Kagaku K.K., trade name: Shinfluid 61), to prepare a blended oil.

The kinematic viscosity, viscosity index and appearance (compatibility with additive) of the blended oil are set forth in Table 4.

Comparative Example B-1

A blended oil was prepared in the same manner as in Example B-6, except that an ester (DIDA: diisodecyl adipate, available from Daihachi Kagaku Kogyosho) was used as the compatibility improver in place of the low-molecular weight α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer.

The kinematic viscosity, viscosity index and appearance (compatibility with additive) of the blended oil are set forth in Table 4.

10 Comparative Example B-2

A blended oil was prepared in the same manner as in Example B-6, except that the low-molecular weight α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer as the compatibility improver was not used.

15 The kinematic viscosity, viscosity index and appearance (compatibility with additive) of the blended oil are set forth in Table 4.

Table 3

	Examples				
	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
Component ratio of viscous liquid (wt%)					
Copolymer of Ex. B-1	10.0			10.0	10.0
Copolymer of Ex. B-2		10.0			
Copolymer of Ex. B-3			10.0		
Mineral oil A (100 netural)	90.0	90.0	90.0	90.0	
PAO-4					90.0
Total (wt%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Component ratio of blended oil (wt%)					
Viscous liquid	24.0	18.5	15.5	25.3	25.8
Mineral oil B	76.0	81.5	84.5		
PAO-6				74.7	74.2
Total (wt%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Properties of blended oil					
Kinematic viscosity *1 (mm ² /s)					
100 °C	11.10	10.99	11.04	11.02	10.96
40 °C	68.8	67.5	68.1	61.9	60.3
Viscosity index *2	153	154	153	172	176
Properties after oxidation test *3					
Kinematic viscosity ratio *4 (40 °C)	0.66	0.68	0.65	0.75	0.73
Total acid number *5 (mg-KOH/g)	5.6	5.1	5.0	4.0	3.8

Remarks:

*1: Measured by the method defined by JIS K 2283.

5 *2: Calculated by the method defined by JIS K 2283.

*3: Evaluated in accordance with the method defined by JIS K 2514. (165.5 °C x 48 hrs)

*4: Measured by the method defined by JIS K 2283.

10 40 °C kinematic viscosity after oxidation test/40 °C kinematic viscosity before oxidation test.

*5: Measured by the method defined by JIS K 2501.

Table 4

	Example	Comp. Example	
	B-6	B-1	B-2
Component ratio of blended oil (wt%)			
(1) Viscous liquid (mixture of copolymer of Ex. B-1 and mineral oil A)	14.0	14.0	14.0
(2) Detergent-dispersant (SH grade)	10.5	10.5	10.5
(3) Compatibility improver (i) Low-molecular weight α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer (ii) Ester (DIDA)	5.0	5.0	
(4) Base oil (PAO-6)	70.5	70.5	75.5
Total (wt%)	100.0	100.0	100.0
Properties of blended oil			
Kinematic viscosity *1 (mm ² /s) 100 °C	12.4	10.2	10.8
40 °C	72.2	56.1	62.1
Viscosity index *2	170	172	166
Appearance *3 (compatibility with additive)	good	good	bad

Remarks:

- 5 *1: Measured by the method defined by JIS K 2283.
 *2: Calculated by the method defined by JIS K 2283.
 *3: Evaluated by visual observation.

Example C-1

- 10 (1) Synthesis of ethylene/styrene random copolymer (A)

A 1-liter glass reactor equipped with a cooling tube and a stirrer was thoroughly purged with nitrogen. To the reactor were introduced 450 ml of toluene and 50 ml of styrene. Then, the reactor was saturated with ethylene

while stirring. The temperature of the system was elevated to 40 °C, and to the system were added 30.0 mM of methylaluminoxane (TOHSO AQUZO Co., 10 wt% toluene solution) and 0.06 mM of $[(C_5Me_4)SiMe_2(N-t-Bu)]TiCl_2$ ((t-butylamide)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silanetitanium dichloride) (0.01 mM toluene solution) so that the molar ratio of Al to the catalyst became 500. Then, ethylene was continuously fed at a rate of 100 NL/hr to perform polymerization at 80 °C for 60 minutes. After the polymerization was completed, 250 ml of isobutyl alcohol and 10 ml of hydrochloric acid were added, and the mixture was stirred at 80 °C for 30 minutes. The reaction solution containing isobutyl alcohol was transferred into a separatory funnel, washed twice with 250 ml of water, and separated into an oil phase and an aqueous phase. The oil phase portion was added to 3 liters of methanol to precipitate a polymer. The precipitated polymer was vacuum dried at 130 °C for 12 hours to obtain an ethylene/styrene random copolymer (A).

In the copolymer (A), the molar ratio between ethylene and styrene (ethylene/styrene) was 81/19. The copolymer (A) had an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 0.4 dl/g.

(2) Evaluation on performance of fuel oil composition

To a commercially available gas oil No. 2 (sulfur content: 0.1 % by weight), 0.02 % by weight of the ethylene/styrene random copolymer (A) was added. The

resulting composition was evaluated on the pour point, cold filter plugging point (CFPP) and lubricating properties.

The results are set forth in Table 5.

5 Example C-2

A fuel oil composition was prepared in the same manner as in Example C-1, except that the content of the ethylene/styrene random copolymer (A) in the fuel oil composition was varied to 0.10 % by weight. The
10 composition was evaluated in the same manner as in Example C-1.

The results are set forth in Table 5.

Example C-3

15 (1) Synthesis of ethylene/propylene/styrene random copolymer (B)

An ethylene/propylene/styrene random copolymer (B) was prepared in the same manner as in Example C-1, except that 4,750 ml of toluene and 25 ml of styrene were introduced
20 into the reactor, and ethylene and propylene were continuously fed at rates of 100 NL/hr and 5 NL/hr, respectively.

In the ethylene/propylene/styrene random copolymer (B), the molar ratio among ethylene, propylene and styrene
25 (ethylene/propylene/styrene) was 78/11/11. The copolymer (B) had an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 0.3 dl/g.

(2) Evaluation on performance of fuel oil composition

Evaluation of a fuel oil composition was carried out in the same manner as in Example C-1, except that the ethylene/propylene/styrene random copolymer (B) was used.

The results are set forth in Table 5.

5

Example C-4

A fuel oil composition was prepared in the same manner as in Example C-3, except that the content of the ethylene/propylene/styrene random copolymer (B) in the fuel
10 oil composition was varied to 0.10 % by weight. The composition was evaluated in the same manner as in Example C-3.

The results are set forth in Table 5.

15

Example C-5

(1) Synthesis of ethylene/propylene/styrene random copolymer (C)

An ethylene/propylene/styrene random copolymer (C) was prepared in the same manner as in Example C-1, except that
20 4,880 ml of toluene and 12 ml of styrene were introduced into the reactor, and ethylene and propylene were continuously fed at rates of 95 NL/hr and 6 NL/hr, respectively.

In the ethylene/propylene/styrene random copolymer
25 (C), the molar ratio among ethylene, propylene and styrene (ethylene/propylene/styrene) was 79/16/5. The copolymer (C) had an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 0.4 dl/g.

(2) Evaluation on performance of fuel oil composition

Evaluation of a fuel oil composition was carried out in the same manner as in Example C-1, except that the ethylene/propylene/styrene random copolymer (C) was used.

5 The results are set forth in Table 5.

Comparative Example C-1

The commercially available gas oil No. 2 used in Example C-1 was evaluated on the pour point, cold filter
10 plugging point and lubricating properties.

The results are set forth in Table 5.

Example C-6

A fuel oil composition was prepared in the same manner
15 as in Example C-3, except that the gas oil was replaced with a low-sulfur gas oil (sulfur content: not more than 0.01 % by weight). The composition was evaluated in the same manner as in Example C-3.

The results are set forth in Table 6.
20

Example C-7

A fuel oil composition was prepared in the same manner as in Example C-6, except that the content of the ethylene/propylene/styrene random copolymer in the fuel oil
25 composition was varied to 0.10 % by weight. The composition was evaluated in the same manner as in Example C-6.

The results are set forth in Table 6.

Comparative Example C-2

The same gas oil (sulfur content: not more than 0.01 % by weight) as used in Example C-7 was evaluated in the same manner as described above.

The results are set forth in Table 6.

Table 5

	Example					Comp. Exam.
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-1
Component ratio of fuel oil composition (wt%)						
α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer	0.02	0.10	0.02	0.10	0.02	--
Gas oil (sulfur content: 0.1 wt%)	99.98	99.90	99.98	99.90	99.98	100.0
Total (wt%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Properties of fuel oil composition						
Pour point (°C)	-22.5	-25.0	-25.0	-30.0	-25.0	-15.0
Cold filter plugging point (°C)	-7	-8	-7	-9	-8	-3
Lubricating properties (friction coefficient)	0.238	0.226	0.234	0.222	0.225	0.260

Table 6

	Examples		Comp. Example
	C-6	C-7	C-2
Component ratio of fuel oil composition (wt%)			
α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer	0.02	0.10	--
Low-sulfur gas oil (sulfur content: not more than 0.01 wt%)	99.98	99.90	100.0
Total (wt%)	100.00	100.00	100.0
Properties of fuel oil composition			
Pour point (°C)	-25.0	-30.0	-17.5
Cold filter plugging point (°C)	-8	-9	-4
Lubricating properties (friction coefficient)	0.246	0.234	0.272

Evaluation methods:

The pour point was measured in accordance with JIS K 2269.

The cold filter plugging point was measured in accordance with JIS K 2288.

The lubricating properties were evaluated based on the friction coefficient which was measured by a SRV friction tester (available from Optimol Co.) when the specimen was subjected to vibrating for 30 min. under the conditions of a test starting temperature of 60 °C, specimen contact of steel ball/plate, a load of 20 N, a frequency of 50 Hz and an amplitude of 1 mm.

What is claimed is:

1. A lubricating oil comprising an α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer which comprises:

40 to 75 % by mol of constituent units derived from
5 ethylene,

0 to 45 % by mol of constituent units derived from an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms, and

1 to 40 % by mol of constituent units derived from an aromatic vinyl compound,

10 with the proviso that the total amount of the constituent units derived from ethylene and the constituent units derived from the α -olefin is 60 to 99 % by mol,

said α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer having an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin
15 at 135 °C, of 0.01 to 0.50 dl/g.

2. A lubricating oil composition comprising:

an α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer which comprises 40 to 75 % by mol of constituent units
20 derived from ethylene, 0 to 45 % by mol of constituent units derived from an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms and 1 to 40 % by mol of constituent units derived from an aromatic vinyl compound, with the proviso that the total amount of the constituent units derived from ethylene and
25 the constituent units derived from the α -olefin is 60 to 99 % by mol, and has an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 0.01 to 0.50 dl/g, and
a lubricating oil additive.



3. The lubricating oil composition as claimed in claim 2, wherein the lubricating oil additive is at least one additive selected from an extreme pressure agent, an abrasion resistance agent, an oiliness improver and a detergent-dispersant.

4. A lubricating oil composition comprising:
a base oil comprising a mineral oil and/or a hydrocarbon synthetic oil, and
a viscosity index improver comprising an α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer which comprises 40 to 75 % by mol of constituent units derived from ethylene, 0 to 45 % by mol of constituent units derived from an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms and 1 to 40 % by mol of constituent units derived from an aromatic vinyl compound, with the proviso that the total amount of the constituent units derived from ethylene and the constituent units derived from the α -olefin is 60 to 99 % by mol, and has an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 0.1 to 5.0 dl/g.

5. A viscosity index improver comprising an α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer which comprises 40 to 75 % by mol of constituent units derived from ethylene, 0 to 45 % by mol of constituent units derived from an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms and 1 to 40 % by mol of constituent units derived from an aromatic



vinyl compound, with the proviso that the total amount of the constituent units derived from ethylene and the constituent units derived from the α -olefin is 60 to 99 % by mol, and has an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in
5 decalin at 135 °C, of 0.1 to 5.0 dl/g.

6. A lubricating oil composition comprising:
a base oil comprising a mineral oil and/or a hydrocarbon synthetic oil,
10 a compatibility improver comprising a low-molecular weight α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer which comprises 40 to 75 % by mol of constituent units derived from ethylene, 0 to 45 % by mol of constituent units derived from an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms and
15 1 to 40 % by mol of constituent units derived from an aromatic vinyl compound, with the proviso that the total amount of the constituent units derived from ethylene and the constituent units derived from the α -olefin is 60 to 99 % by mol, and has an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured
20 in decalin at 135 °C, of 0.01 to 0.30 dl/g, and
a lubricating oil additive.

7. A lubricating oil compatibility improver comprising a low-molecular weight α -olefin/aromatic vinyl
25 compound random copolymer which comprises 40 to 75 % by mol of constituent units derived from ethylene, 0 to 45 % by mol of constituent units derived from an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms and 1 to 40 % by mol of constituent units



derived from an aromatic vinyl compound, with the proviso that the total amount of the constituent units derived from ethylene and the constituent units derived from the α -olefin is 60 to 99 % by mol, and has an intrinsic viscosity [η], as measured in decalin at 135 °C, of 0.01 to 0.30 dl/g.

8. The lubricating oil composition as claimed in claim 6, further comprising the viscosity index improver as claimed in claim 5.

9. A fuel oil composition comprising:
a middle fraction fuel oil having a boiling point of 150 to 400 °C; and
an α -olefin/aromatic vinyl type fuel oil fluidity improver comprising an α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer which comprises 60 to 90 % by mol of constituent units derived from ethylene, 0 to 39 % by mol of constituent units derived from an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms and 1 to 40 % by mol of constituent units derived from an aromatic vinyl compound, with the proviso that the total amount of the constituent units derived from ethylene and the constituent units derived from the α -olefin is 60 to 99 % by mol, and has an intrinsic viscosity [η], as measured in decalin at 135 °C, of 0.01 to 1.0 dl/g.



ABSTRACT

The lubricating oil of the invention comprises an α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer comprising constituent units derived from ethylene, constituent units
5 derived from an aromatic vinyl compound and optionally constituent units derived from an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms in specific proportions and having an intrinsic viscosity, as measured in decalin at 135 °C, of 0.01 to 0.50 dl/g. The lubricating oil is excellent in
10 compatibility with lubricating oil additives as well as in viscosity properties, heat stability, oxidation stability and abrasion resistance.

The lubricating oil composition of the invention comprises an α -olefin/aromatic vinyl compound random
15 copolymer and a base oil. The random copolymer comprises the same constituent units as in the above-mentioned random copolymer in specific proportions and has an intrinsic viscosity, as measured in decalin at 135 °C, of 0.1 to 5.0 dl/g, and the base oil comprises a mineral oil and/or a
20 hydrocarbon synthetic oil. The lubricating oil composition has excellent lubricating oil properties.

The fuel oil composition of the invention comprises an α -olefin/aromatic vinyl type fuel oil fluidity improver and a middle fraction fuel oil having a boiling point of 150 to
25 400 °C. The fuel oil fluidity improver comprises an α -olefin/aromatic vinyl compound random copolymer comprising the same constituent units as in the above-mentioned random copolymer in specific proportions and having an intrinsic

viscosity, as measured in decalin at 135 °C, of 0.01 to 1.0 dl/g. The fuel oil composition is prevented from viscosity increase of the middle fraction fuel oil and is lowered in the cold filter plugging point and the pour point.

- 5 Besides, the fuel oil composition contributes to inhibition of abrasion of fuel injection nozzles.

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(POS)



9804205-4

(51) 国際特許分類6 C10M 107/12, 143/10, C10L 1/16 // C08F 210/02, C08L 23/08, C10N 20:02, 30:00, 30:02	A1	(11) 国際公開番号 WO98/33872 (43) 国際公開日 1998年8月6日(06.08.98)									
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00212 (22) 国際出願日 1998年1月21日(21.01.98) (30) 優先権データ <table border="0"> <tr> <td>特願平9/19506 ✓</td> <td>1997年1月31日(31.01.97) ✓</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/19507 ✓</td> <td>1997年1月31日(31.01.97) ✓</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/27631 ✓</td> <td>1997年2月12日(12.02.97) ✓</td> <td>JP</td> </tr> </table> (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 金重良輔(KANESHIGE, Ryouyuke)(JP/JP) 平野英樹(HIRANO, Hideki)(JP/JP) 田中正秀(TANAKA, Masahide)(JP/JP) 〒299-01 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内 Chiba, (JP) 森園賢一(MORIZONO, Kenichi)(JP/JP) 岡田圭司(OKADA, Keiji)(JP/JP) 〒740 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内 Yamaguchi, (JP)		特願平9/19506 ✓	1997年1月31日(31.01.97) ✓	JP	特願平9/19507 ✓	1997年1月31日(31.01.97) ✓	JP	特願平9/27631 ✓	1997年2月12日(12.02.97) ✓	JP	(74) 代理人 弁理士 鈴木俊一郎(SUZUKI, Shunichiro) 〒141 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6F 鈴木国際特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AU, CA, CN, ID, JP, KR, NZ, SG, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT, NL). 添付公開書類 国際調査報告書
特願平9/19506 ✓	1997年1月31日(31.01.97) ✓	JP									
特願平9/19507 ✓	1997年1月31日(31.01.97) ✓	JP									
特願平9/27631 ✓	1997年2月12日(12.02.97) ✓	JP									
(54)Title: LUBRICATING OIL OR LUBRICATING OIL COMPOSITION AND FUEL OIL COMPOSITION (54)発明の名称 潤滑油ないし潤滑油組成物、および燃料油組成物 (57) Abstract A lubricating oil comprising a random copolymer of an α-olefin/aromatic vinyl compound, wherein the copolymer has a viscosity falling within a specific range and comprises ethylene, an aromatic vinyl compound, and optionally an α-olefin. The lubricating oil possesses excellent viscosity properties, thermal stability, oxidation stability, abrasion resistance, and compatibility with lubricating oil additives. The random copolymer having a different viscosity range is useful as a viscosity index improver and a compatibilizing agent for a lubricating oil. The invention also provides a lubricating oil composition comprising a base oil and the viscosity index improver or the compatibilizing agent. The invention further provides a fuel oil composition comprising a fuel oil fluidity improver based on the above random copolymer having a different viscosity range and a middle fraction fuel oil having a boiling point of 150 to 400 °C. The fuel oil composition prevents an increase in viscosity of the middle fraction fuel oil, lowers the clogging point and the flow point in a low-temperature filter, and inhibits the abrasion of a fuel jet nozzle.											

本発明に係る潤滑油は、エチレン、芳香族ビニル化合物及び場合により α -オレフィンを含む、特定粘度範囲の 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り、粘度特性、熱安定性、酸化安定性、耐摩耗性、潤滑油添加剤との相溶性に優れるものである。

また、異なる粘度範囲を有する上記のランダム共重合体は、粘度指数向上剤、潤滑油用相溶化剤として有用であり、本発明は、基油と、これらの粘度指数向上剤、相溶化剤とからなる潤滑油組成物をも包含する。

更に、本発明は、異なる粘度範囲を有する上記ランダム共重合体からなる燃料油流動性改良剤と、沸点が150～400℃にある中留分燃料油とを含有する燃料油組成物を包含し、この燃料油組成物は、中留分燃料油の粘度上昇を防止し、低温濾過器目詰り点及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。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード（参考情報）

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	英国	LV	ラトヴィア	TD	チャード
AU	オーストラリア	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TM	トルクメニスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TR	トルコ
BB	バルバドス	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	ML	マリ	UA	ウクライナ
BG	ブルガリア	IE	アイルランド	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BR	ブラジル	IL	イスラエル	MR	モーリタニア	US	米国
BY	ベラルーシ	IS	アイスランド	MW	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
CA	カナダ	IT	イタリア	MX	メキシコ	VN	ベトナム
CC	中央アフリカ共和国	JP	日本	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CH	スイス	KE	ケニア	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボワール	KR	韓国	NZ	ニュージーランド		
CM	カメルーン	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド		
CC	中国	KG	キルギス	PT	ポルトガル		
CC	キプロス	KZ	韓国	RO	ルーマニア		
CC	キューバ	LC	セント・ルシア	RS	ロシア		
CC	ドミニカ	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
DD	デンマーク	LR	リベリア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LS	レソト	SI	スロベニア		
ES	スペイン			SK	スロバキア		
				SL	シエラ・レオネ		