

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-200445

(P2005-200445A)

(43) 公開日 平成17年7月28日(2005.7.28)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 1 0 L 1/16	C 1 0 L 1/16	4 H 0 1 3
C 0 8 F 4/64	C 0 8 F 4/64	4 J 1 0 0
C 0 8 F 10/14	C 0 8 F 10/14	4 J 1 2 8

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2004-5113 (P2004-5113)	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(22) 出願日	平成16年1月13日 (2004.1.13)	(72) 発明者	平野 英樹 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	土肥 靖 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		Fターム(参考)	4H013 CB01 4J100 AA02Q AA15P AA21P CA01 CA04 CA12 DA01 DA04 DA09 FA10 FA19 FA28 JA15
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料油組成物

(57) 【要約】

【課題】 ワックスの結晶成長や粘度上昇がなく、低温濾過器目詰まり点(CFP P)および流動点を大幅に低減し、低温流動性に優れた燃料油組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 沸点が150 ~ 400 にある中留分燃料油と、
(B) メタロセン触媒を主触媒として重合された(i) (a) 炭素原子数8 ~ 20の -オレフィンから選ばれる少なくとも1種類の単量体から導かれる構成単位を20 ~ 100モル%の範囲で含有し、(b) エチレンから導かれる構成単位を0 ~ 80モル%の範囲の量で含有し、

(ii) 135 でデカリン中で測定した極限粘度[]が0.1 ~ 1.0 dl / gの範囲にある -オレフィン(共)重合体からなる燃料油流動性改良剤とを含むことを特徴とする燃料油組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

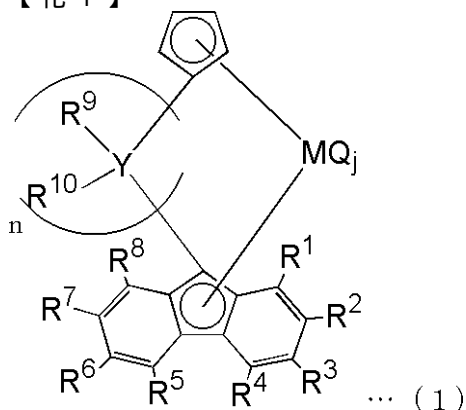
(A) 沸点が 150 ~ 400 にある中留分燃料油と、
 (B) メタロセン触媒を主触媒として重合された (i) (a) 炭素原子数 8 ~ 20 の α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種類の単量体から導かれる構成単位を 20 ~ 100 モル%の範囲で含有し、(b) エチレンから導かれる構成単位を 0 ~ 80 モル%の範囲の量で含有し、
 (ii) 135 度でデカリン中で測定した極限粘度[η]が 0.1 ~ 1.0 dl/g の範囲にある α -オレフィン(共)重合体からなる燃料油流動性改良剤と
 を含むことを特徴とする燃料油組成物。

10

【請求項 2】

メタロセン触媒が下記一般式(1)で表されるメタロセン触媒である請求項 1 に記載の燃料油組成物。

【化 1】



20

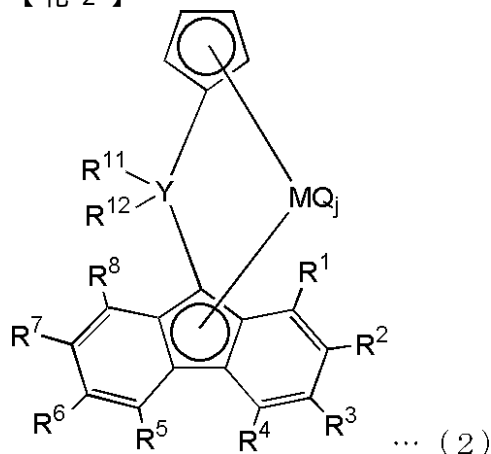
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、互いに同一でも異なってもよく、 R^1 ないし R^8 および R^9 ないし R^{10} で示される基のうち隣接した基は互いに結合して環を形成してもよく、Yは炭素原子またはケイ素原子であり、nは2~4の整数、Mは周期表第4族から選ばれた金属を示し、jは1~4の整数であり、Qはハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれ、jが2以上のときはQは互いに同一でも異なってもよい)。

30

【請求項 3】

メタロセン触媒が下記一般式(2)または(3)で表されるメタロセン触媒である請求項 1 に記載の燃料油組成物。

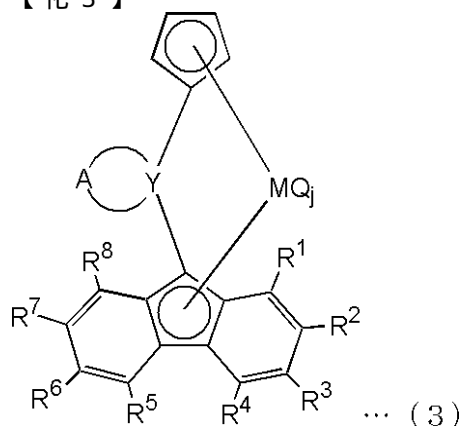
【化 2】



40

50

【化3】



10

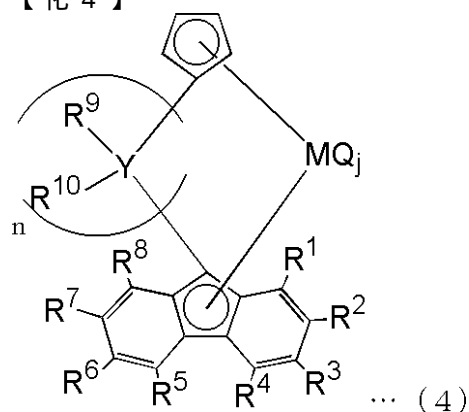
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{11} および R^{12} は、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、互いに同一でも異なってもよく、 R^1 ないし R^8 で示される基のうち隣接した基は互いに結合して環を形成してもよく、一般式(2)の場合は R^1 および R^8 から選ばれる基と R^{11} または R^{12} が互いに結合して環を形成してもよく、Aは不飽和結合および/または芳香族環を含んでいてもよい炭素原子数2~20の2価の炭化水素基を示し、AはYと共に形成する環を含めて2つ以上の環構造を含んでいてもよく、Yは炭素原子またはケイ素原子であり、Mは周期表第4族から選ばれた金属を示し、jは1~4の整数であり、Qはハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれ、jが2以上のときはQは互いに同一でも異なってもよい)。

20

【請求項4】

メタロセン触媒が下記一般式(4)で表されるメタロセン触媒である請求項1に記載の燃料油組成物。

【化4】



30

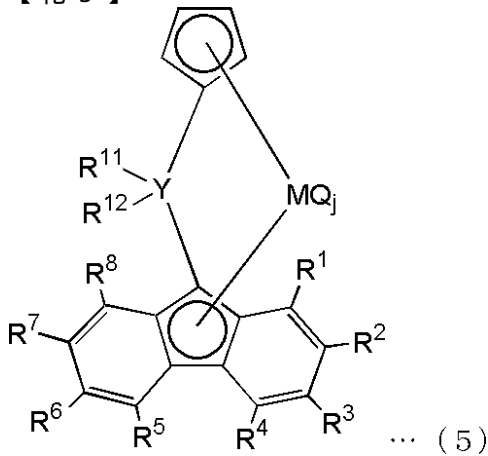
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、互いに同一でも異なってもよく、 R^1 から R^8 は同時に水素ではなく、 R^1 ないし R^8 および R^9 ないし R^{10} で示される基のうち隣接した基は互いに結合して環を形成してもよく、Yは炭素原子またはケイ素原子であり、nは2~4の整数、Mは周期表第4族から選ばれた金属を示し、jは1~4の整数であり、Qはハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれ、jが2以上のときはQは互いに同一でも異なってもよい)。

40

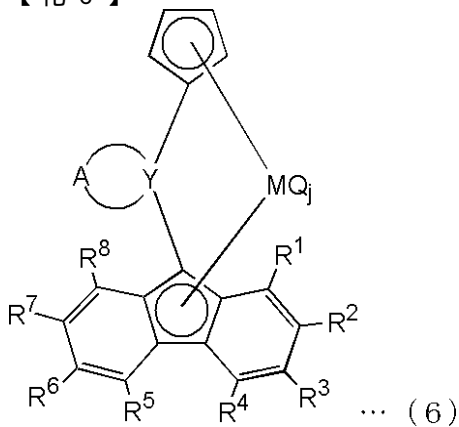
【請求項5】

メタロセン触媒が下記一般式(5)または(6)で表されるメタロセン触媒である請求項1に記載の燃料油組成物。

【化5】



【化6】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{11} および R^{12} は、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、互いに同一でも異なってもよく、 R^1 から R^8 は同時に水素ではなく、 R^1 ないし R^8 で示される基のうち隣接した基は互いに結合して環を形成してもよく、一般式(5)の場合は R^1 から R^8 は同時に水素ではなく、 R^1 および R^8 から選ばれる基と R^{11} または R^{12} が互いに結合して環を形成してもよく、Aは不飽和結合および/または芳香族環を含んでいてもよい炭素原子数2~20の2価の炭化水素基を示し、AはYと共に形成する環を含めて2つ以上の環構造を含んでいてもよく、Yは炭素原子またはケイ素原子であり、Mは周期表第4族から選ばれた金属を示し、jは1~4の整数であり、Qはハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれ、jが2以上のときはQは互いに同一でも異なってもよい)。

30

【請求項6】

上記(B) - オレフィン(共)重合体において、(a)炭素原子数8~20の - オレフィンから選ばれる少なくとも1種類の単量体から導かれる構成単位を50~100モル%の範囲で含有し、(b)エチレンから導かれる構成単位を0~50モル%の量で含有し、かつ、 ^{13}C -NMR法により求められる - オレフィン単位連鎖部のトリアッド表示によるシンジオタクティシティーが50%以上であることを特徴とする請求項1~5に記載の燃料油組成物。

40

【請求項7】

上記(B) - オレフィン(共)重合体の数平均分子量(Mn)が5,000~100,000の範囲であり、分子量分布(Mw/Mn)が3以下であることを特徴とする請求項1~6に記載の燃料油組成物。

【請求項8】

上記(B) - オレフィン(共)重合体を50 ~ 5,000 ppmの濃度で含有する請求項1 ~ 7に記載の燃料油組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料油組成物に関し、詳しくは、中留分燃料油と、特定の - オレフィン(共)重合体からなる燃料油流動性改良剤を含む、低温流動性に優れた燃料油組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

軽油、重油などの中留分燃料油は低温下で使用または保存すると、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性を失う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・ - オレフィン共重合体などの流動性向上剤を中留分燃料に添加することが知られている。

【0003】

また、低温濾過器目詰まり点(CFP)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。

【0004】

しかし、これらの添加剤を用いても、燃料油の低温流動性およびCFPPの改善は充分とは言えず、更なる改善が要望されている

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明が解決しようとする課題は、低濃度の流動性改良剤の添加により低温濾過器目詰まり点(CFP)および流動点を大幅に低減した燃料油組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、特定の炭素原子数の - オレフィンを(共)重合することにより得られる - オレフィン(共)重合物が燃料油の流動性改良剤として優れたCFPP降下能、流動点降下能を有していることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、本発明は

(A) 沸点が150 ~ 400 にある中留分燃料油と、

(B) メタロセン触媒を主触媒として重合された(i)(a)炭素原子数8 ~ 20の - オレフィンから選ばれる少なくとも1種類の単量体から導かれる構成単位を20 ~ 100モル%の範囲で含有し、(b)エチレンから導かれる構成単位を0 ~ 80モル%の範囲の量で含有し、

(ii) 135 でデカリン中で測定した極限粘度[]が0.1 ~ 1.0 dl/gの範囲にあることを特徴とする - オレフィン(共)重合体からなる燃料油流動性改良剤とを含むことを特徴とする燃料油組成物である。

【発明の効果】

【0008】

本発明の燃料油組成物は、ワックスの結晶成長や粘度上昇がなく、低温濾過器目詰まり点および流動点が低く、さらに低温流動性に優れている。

【0009】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0010】

10

20

30

40

50

本発明で用いられる中留分燃料油は、沸点が150 ~ 400 にあり、その典型的なものは軽油、A重油などであり、90%留出温度と初留点との差が110以上、例えば200以下、好ましくは115 ~ 190 であって、低温濾過器目詰まり点が-10 ~ +10 の範囲にあるものが特に好ましい。

【0011】

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。

【0012】

本発明において用いられる(B) - オレフィン(共)重合体を構成する(a)炭素原子数8 ~ 20の - オレフィンとしては、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 - エイコセンの直鎖状 オレフィンや8 - メチル - 1 - ノネン、7 - メチル - 1 - デセン、6 - メチル - 1 - ウンデセン、6, 8 - ジメチル - 1 - デセンなどの分岐を有する オレフィンを挙げることができるが、好ましくは炭素原子数10 ~ 20の直鎖状 オレフィンである。

10

【0013】

本発明で用いられる(B) - オレフィン(共)重合体は、少なくとも1種以上の上記(a)炭素原子数8 ~ 20の - オレフィンからなる単量体の単独重合体または、(b)エチレンとの共重合体である。更に、必要に応じて炭素原子数3 ~ 6の - オレフィンを共重合成分として含有させることもできる。この様な炭素原子数3 ~ 6の - オレフィンとしてはプロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセンなどの直鎖状 - オレフィンや4 - メチル - 1 - ペンテンなどの分岐を有する - オレフィンを挙げることができる。これらの - オレフィンは単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

20

【0014】

本発明で用いられる(B) - オレフィン(共)重合体を構成する(a)炭素原子数8 ~ 20の - オレフィンから導かれる構成単位の含有率は20 ~ 100モル%の範囲であり、好ましくは30 ~ 100モル%、更に好ましくは50 ~ 100モル%である。

【0015】

また、本発明で用いられる(B) - オレフィン(共)重合体を構成する(b)エチレンから導かれる構成単位の含有率は0 ~ 80モル%の範囲であり、好ましくは0 ~ 70モル%、更に好ましくは0 ~ 50モル%である。

30

【0016】

更に必要に応じて加えられる炭素原子数3 ~ 6の - オレフィンから導かれる構成単位の含有率は0 ~ 30モル%の範囲であることが好ましい。

【0017】

本発明で用いられる(B) - オレフィン(共)重合体の135 でのデカリン中で測定した極限粘度[]は0.1 ~ 1.0 dl / gの範囲にあり、好ましくは0.15 ~ 0.8 dl / gの範囲にあり、更に好ましくは0.2 ~ 0.5 dl / gの範囲にある。

【0018】

本発明で用いられる(B) - オレフィン(共)重合体の数平均分子量(Mn)は5, 000 ~ 100, 000の範囲であり、好ましくは7, 000 ~ 80, 000、更に好ましくは10, 000 ~ 50, 000の範囲である。

40

【0019】

数平均分子量は分子量既知の標準物質(単分散ポリスチレン)を用いて較正されたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定することができる。

【0020】

また、本発明で用いられる(B) - オレフィン(共)重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定した分子量分布(Mw / Mn)は3以下であり、好ましくは2.8以下、更に好ましくは2以下である。

【0021】

50

更に本発明の - オレフィン (共) 重合体は - オレフィン連鎖部分が高い立体規則性を有していることが好ましい。特に、(B) - オレフィン (共) 重合体を構成する (a) 炭素原子数 8 ~ 20 の - オレフィンから導かれる構成単位の含有率が 50 ~ 100 モル % である場合には、 - オレフィン連鎖部分がシンジオタクティック構造を有する。

【0022】

シンジオタクティック構造とは、側鎖の立体構造が規則的に制御されているもののうち、炭素 - 炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものである。規則性の程度を表す指標としてはタクティシティーが用いられ、シンジオタクティック構造の程度を表す指標としてはシンジオタクティシティーが用いられる。

10

【0023】

シンジオタクティシティーは ^{13}C - NMR (同位体炭素による核磁気共鳴法スペクトル) を用いて公知の文献 [Macromolecules 24, 2334 (1991); Polymer, 30, 1350 (1989)] 等に記載の方法により求めることができる。

【0024】

^{13}C - NMR により定量されるタクティシティーは連続する複数個の構成単位の存在割合 (すなわち、連続する構成単位の相対的立体配座関係の存在割合)、例えば 2 個の場合はダイアッド、3 個の場合はトリアッドによって示すことができる。本発明におけるタクティシティーはトリアッドで 50 % 以上のシンジオタクティシティーを有するものであり、好ましくは 70 % 以上である。

20

【0025】

ここで、トリアッド連鎖でみたシンジオタクティシティー (以下、トリアッドシンジオタクティシティー、rr 分率とも称する) について説明する。

【0026】

この - オレフィン (共) 重合体の rr 分率は、 - オレフィン (共) 重合体の ^{13}C - NMR スペクトルおよび下記式 (7) により、頭 - 尾結合した - オレフィン単位 3 連鎖部の第 2 単位目の側鎖第一メチレン基 (化学式 (8) 中の [C3]) の強度 (面積) 比として求められる。

【0027】

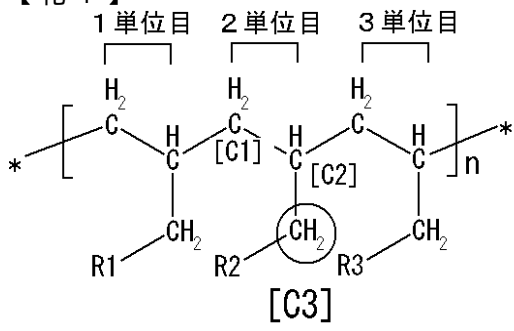
$$rr \text{ 分率 } (\%) = \text{PPP}(rr) / \{ \text{PPP}(mm) + \text{PPP}(mr) + \text{PPP}(rr) \} \quad \dots (7)$$

30

(式中、PPP(mm)、PPP(mr)、PPP(rr) は、それぞれ ^{13}C - NMR スペクトルで観察される頭 - 尾結合した - オレフィン単位 3 連鎖部の 2 単位目の側鎖第一メチレン基 [C3] の面積である。)

【0028】

【化 1】



40

【0029】

(式中、R1、R2、R3 = $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $0 \leq n \leq 17$ であり、それぞれ同一であっても異なっていても良い)

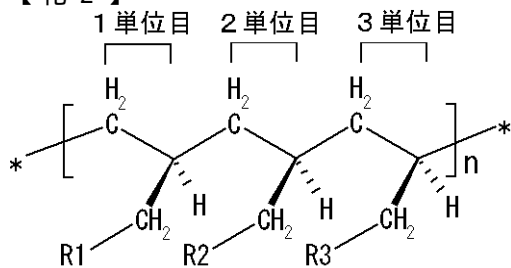
【0030】

このような PPP(mm)、PPP(mr)、PPP(rr) は、それぞれ下記構造の頭 - 尾結合した - オレフィンの 3 単位連鎖を示す。

50

【0031】

【化2】

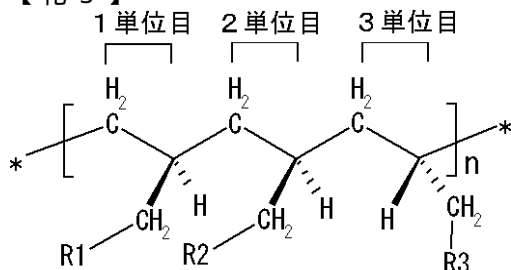


… (9) P P P (nm)

10

【0032】

【化3】

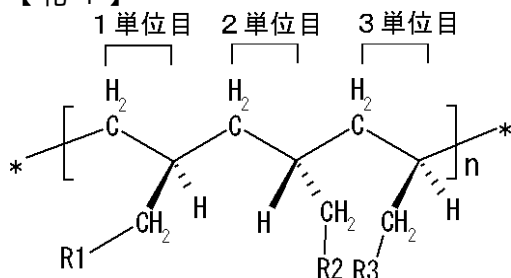


… (10) P P P (mr)

20

【0033】

【化4】



… (11) P P P (rr)

30

【0034】

(式中、R1、R2、R3 = C_nH_{2n+1}、0 ≤ n ≤ 17であり、それぞれ同一であっても異なっても良い)

【0035】

- オレフィン(共)重合体の製造

上記の - オレフィン(共)重合体の製造の際に使用されるメタロセン触媒としては、特開平2-41303号公報、特開平41305号公報、特開平2-274703号公報、特開平2-274704号公報、特開平3-179005号公報、公報、特開平3-179006号公報、特開平4-69394号公報、特開平5-17589号公報、特開平8-120127号公報、あるいはJ. A. Ewenらの文献「J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 6255-6256」に記載されているような触媒系を用いることができ、例えば、互いに非対称な配位子を有する架橋型遷移金属化合物と有機アルミニウム等の助触媒とからなる触媒系が挙げられる。

40

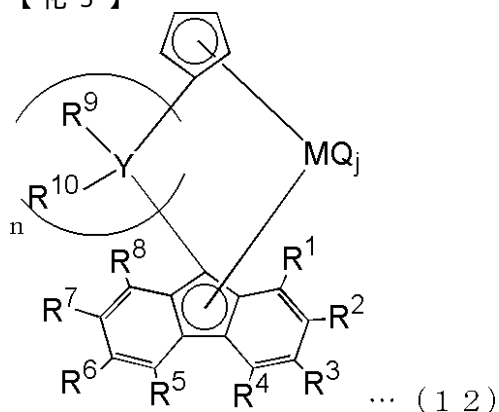
【0036】

本発明における - オレフィン(共)重合体を製造するメタロセン触媒成分としては遷移金属化合物が下記一般式(12)、(13)、(14)で表される第4族遷移金属化合物を例示することができる。

まず、一般式(12)で表される第4族遷移金属化合物について説明する。

【0037】

【化5】



10

【0038】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、互いに同一でも異なってもよく、 R^1 ないし R^8 および R^9 ないし R^{10} で示される基のうち隣接した基は互いに結合して環を形成してもよく、 Y は炭素原子またはケイ素原子であり、 n は2~4の整数、 M は周期表第4族から選ばれた金属を示し、 j は1~4の整数であり、 Q はハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれ、 j が2以上のときは Q は互いに同一でも異なってもよい。)

20

上記一般式(12)において、炭化水素基としては、好ましくは炭素数1~20のアルキル基、炭素数7~20のアリールアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアルキルアリール基であり、1つ以上の環構造を含んでいてもよい。

【0039】

炭素および水素のみから構成されるアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール基以外に、これらの炭素に直結した水素原子の一部がハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基、隣接する任意の二つの水素原子が同時に置換されて脂環族あるいは芳香族環を形成しているものも含む。

【0040】

その具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、アリル(allyl)基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デカニル基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、イソブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、 t -アミル基、ネオペンチル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基、シクロプロピルメチル基などの分岐状炭化水素基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基；ベンジル基、クミル基などのアリール基の置換した飽和炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基などの酸素原子含有炭化水素基、 N -メチルアミノ基、 N,N -ジメチルアミノ基、 N -フェニルアミノ基などの窒素原子含有炭化水素基、トリフルオロメチル基、トリプロモメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基などのハロゲン原子含有炭化水素基を挙げることができる。

30

40

【0041】

上記一般式(12)において、ケイ素含有炭化水素基としては、好ましくはケイ素数1~4、炭素数3~20のアルキルまたはアリールシリル基であり、例えば、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基の環炭素がケイ素原子と直接共有結合している基のことを示し、その具体例としては、トリメチルシリル、 $tert$ -ブチルジメチルシリル、トリフェニルシリル等が挙げられる。

50

【0042】

本発明において、上記一般式(12)の R^1 から R^{10} は水素、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。好ましい炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基の具体例としては、上記と同様のものを挙げることができる。

【0043】

上記一般式(12)のシクロペンタジエニル環上の R^1 から R^8 までの隣接した置換基は、互いに結合して環を形成してもよい。

【0044】

一般式(12)のMは、周期律表第4族元素、すなわちジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

【0045】

Yは第14族原子であり、好ましくは炭素原子または珪素原子である。nは2~4の整数であり、好ましくは2または3、特に好ましくは2である。

【0046】

Qはハロゲン、炭化水素基、炭素数が10以下の中性、共役または非共役ジエン、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子からなる群から同一または異なる組み合わせで選ばれる。Qが炭化水素基であるとき、より好ましくは炭素数が1~10の炭化水素基である。

【0047】

ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1,1-ジエチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1,1,2,2-テトラメチルプロピル、sec-ブチル、tert-ブチル、1,1-ジメチルブチル、1,1,3-トリメチルブチル、ネオペンチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシル、1-メチル-1-シクロヘキシル等が挙げられる。炭素数が10以下の中性、共役または非共役ジエンの具体例としては、s-シス-またはs-トランス-⁴-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス-⁴-1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス-⁴-3-メチル-1,3-ペンタジエン、s-シス-またはs-トランス-⁴-1,4-ジベンジル-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス-⁴-2,4-ヘキサジエン、s-シス-またはs-トランス-⁴-1,3-ペンタジエン、s-シス-またはs-トランス-⁴-1,4-ジトリル-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス-⁴-1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,3-ブタジエン等が挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基、アセテート、ベンゾエート等のカルボキシレート基、メシレート、トシレート等のスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、またはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサソラン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類が挙げられる。jが2以上の整数である場合は、複数のQは同一でも異なってもよい。

【0048】

式(12)において、Yは2~4の複数個存在するが、複数のYは相互に同一であっても異なってもよい。Yに結合する複数の R^9 及び複数の R^{10} は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。例えば同一のYに結合する複数の R^9 が相互に異なってもよいし、異なるYに結合する複数の R^9 が相互に同一であってもよい。また、 R^9 もしくは R^{10} 同士が環を形成していてもよい。

【0049】

以下に、上記一般式(12)で表される第4族遷移金属化合物の具体例を示すが、特にこれによって本発明の範囲が限定されるものではない。

エチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリ

10

20

30

40

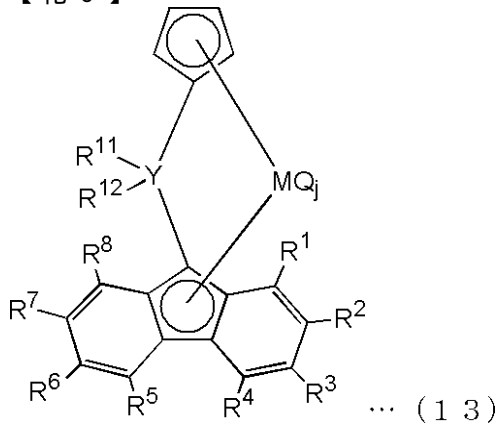
50

レン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジメチル、プロピレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジメチル、プロピレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジメチル、プロピレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ハフニウムジメチル等を例示することができる。

次に、一般式(13)、(14)で表される第4族遷移金属化合物について説明する。

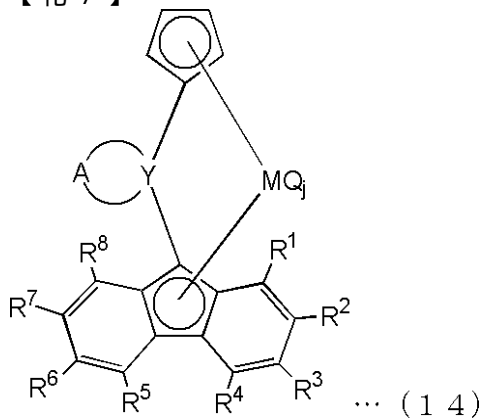
【0050】

【化6】



【0051】

【化7】



【0052】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{11} および R^{12} は、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、互いに同一でも異なってもよく、 R^1 ないし R^8 で示される基のうち隣接した基は互いに結合して環を形成してもよく、一般式(13)の場合は R^1 および R^8 から選ばれる基と R^{11} または R^{12} が互いに結合して環を形成してもよく、Aは不飽和結合および/または芳香族環を含んでいてもよい炭素原子数2~20の2価の炭化水素基を示し、AはYと共に形成する環を含めて2つ以上の環構造を含んでいてもよく、Yは炭素原子またはケイ素原子であり、Mは周期表第4族から選ばれた金属を示し、jは1~4の整数であり、Qはハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれ、jが2以上のときはQは互いに同一でも異なってもよい。)

30

40

【0053】

上記一般式(13)、(14)において、炭化水素基としては、好ましくは炭素数1~20のアルキル基、炭素数7~20のアリールアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアルキルアリール基であり、1つ以上の環構造を含んでいてもよい。

【0054】

炭素および水素のみから構成されるアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール基以

50

外に、これらの炭素に直結した水素原子の一部がハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基、隣接する任意の二つの水素原子が同時に置換されて脂環族あるいは芳香族環を形成しているものも含む。

【0055】

その具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、アリル(allyl)基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デカニル基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、ネオペンチル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基、シクロプロピルメチル基などの分岐状炭化水素基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基；ベンジル基、クミル基などのアリール基の置換した飽和炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基などの酸素原子含有炭化水素基、*N*-メチルアミノ基、*N,N*-ジメチルアミノ基、*N*-フェニルアミノ基などの窒素原子含有炭化水素基、トリフルオロメチル基、トリプロモメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基などのハロゲン原子含有炭化水素基を挙げることができる。

10

【0056】

上記一般式(13)、(14)において、ケイ素含有炭化水素基としては、好ましくはケイ素数1~4、炭素数3~20のアルキルまたはアリールシリル基であり、例えば、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基の環炭素がケイ素原子と直接共有結合している基のことを示し、その具体例としては、トリメチルシリル、*tert*-ブチルジメチルシリル、トリフェニルシリル等が挙げられる。

20

【0057】

本発明において、上記一般式(13)、(14)の R^1 から R^{10} は水素、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。好ましい炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基の具体例としては、上記と同様のものを挙げることができる。

30

【0058】

上記一般式(13)、(14)のシクロペンタジエニル環上の R^1 から R^8 までの隣接した置換基は、互いに結合して環を形成してもよい。

【0059】

上記一般式(13)、(14)のMは、周期律表第4族元素、すなわちジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

【0060】

Yは第14族原子であり、好ましくは炭素原子または珪素原子である。Qはハロゲン、炭化水素基、炭素数が10以下の中性、共役または非共役ジエン、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子からなる群から同一または異なる組み合わせで選ばれる。Qが炭化水素基であるとき、より好ましくは炭素数が1~10の炭化水素基である。

40

【0061】

ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1,1-ジエチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1,1,2,2-テトラメチルプロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、1,1-ジメチルブチル、1,1,3-トリメチルブチル、ネオペンチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシル、1-メチル-1-シクロヘキシル等が挙げられる。炭素数が10以下の中性、共役または非共役ジエンの具体例としては、*s*-シス-または*s*-トランス-⁴-1,3-ブタジエン、*s*-シス-または*s*

50

-トランス-⁴-1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス-⁴-3-メチル-1,3-ペンタジエン、s-シス-またはs-トランス-⁴-1,4-ジベンジル-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス-⁴-2,4-ヘキサジエン、s-シス-またはs-トランス-⁴-1,3-ペンタジエン、s-シス-またはs-トランス-⁴-1,4-ジトリル-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス-⁴-1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,3-ブタジエン等が挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基、アセテート、ベンゾエート等のカルボキシレート基、メシレート、トシレート等のスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、またはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサソ、1、2-ジメトキシエタン等のエーテル類が挙げられる。jが2以上の整数である場合は、複数のQは同一でも異なってもよい。

10

【0062】

R¹¹、R¹²は炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。炭化水素基およびケイ素含有基としては前記と同一の基を挙げることができる。

【0063】

R¹¹およびR¹²が互いに結合して環を形成してもよい。また、R¹¹およびR¹²がフェニル基等のアリール基、またはアルキルアリール基である場合は、R¹からR⁸が同時に水素ではないことが好ましい。具体的には、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷の任意の二つ以上の置換基が水素ではないか、R²からR⁷の隣り合う基が互いに結合して環を形成していることが好ましい。

20

【0064】

以下に、上記一般式(13)、(14)で表される第4族遷移金属化合物の具体例を示すが、特にこれによって本発明の範囲が限定されるものではない。

【0065】

シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、アダマンチリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジエチルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、アダマンチリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジエチルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロリド、アダマンチリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロリド、ジエチルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン

30

40

50

ン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(3,4-ジメチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(3,4-ジメチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(3,5-ジメチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(3,5-ジメチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(4-シクロヘキシルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(4-シクロヘキシルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス{3-(トリフルオロメチル)フェニル}メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス{3-(トリフルオロメチル)フェニル}メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド等を例示することができる。

10

20

30

【0066】

また、助触媒成分としては以下の[1]~[4]のうちから選ばれる少なくとも1種の化合物を用いることができる。

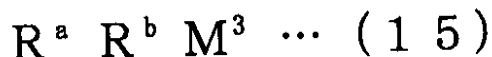
【0067】

[1]有機金属化合物

本発明の - オレフィン(共)重合体を製造するために用いられる有機金属化合物として、具体的には下記のような有機金属化合物が用いられる。

【0068】

【化8】



40

【0069】

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 M^3 はMg、ZnまたはCdである。)で表される周期律表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

【0070】

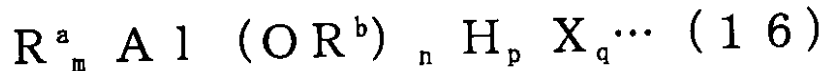
[2]有機アルミニウム化合物

オレフィン重合用触媒を形成する[2]有機アルミニウム化合物としては、例えば下記一般式(16)で表される有機アルミニウム化合物、下記一般式(17)で表されるI族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物などを挙げるすることができる。

【0071】

50

【化9】



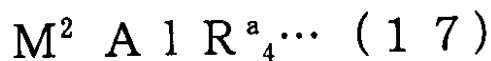
【0072】

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。このような化合物の具体例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムヒドライドを例示することができる。

10

【0073】

【化10】



【0074】

(式中、 M^2 は Li 、 Na または K を示し、 R^a は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。) で表される周期律表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。このような化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを例示することができる。

【0075】

20

[3]有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる[3]有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノ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であってもよい。

【0076】

なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0077】

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

30

【0078】

上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0079】

[4]遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物[4] (以下、「イオン化イオン性化合物」という。) としては、特開平1-501950号公報、特開平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たルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。

40

【0080】

このようなイオン化イオン性化合物[4]は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0081】

成分[1]は、成分[1]と、触媒として用いられる遷移金属化合物中の全遷移金属原子(M)とのモル比〔[1]/ M 〕が通常0.01～5000、好ましくは0.05～2000となるような量で用いられる。成分[2]は、成分[2]と、触媒として用いられる遷移金属化合物

50

中の全遷移金属原子 (M) とのモル比〔[2]/M〕が通常 100 ~ 25000、好ましくは 500 ~ 10000 となるような量で用いられる。成分[3]は、成分[3]中のアルミニウム原子と、触媒として用いられる遷移金属化合物中の全遷移金属 (M) とのモル比〔[3]/M〕が、通常 10 ~ 5000、好ましくは 20 ~ 2000 となるような量で用いられる。成分[4]は、成分[4]と、触媒として用いられる遷移金属化合物中の遷移金属原子 (M) とのモル比〔[4]/M〕が、通常 1 ~ 50、好ましくは 1 ~ 20 となるような量で用いられる。

【0082】

本発明で用いられる - オレフィン (共) 重合体の製造方法としては、例えば上述したような触媒の存在下に、(a) 炭素原子数 8 ~ 20 の - オレフィンおよび (b) エチレン、更に必要に応じて炭素原子数 3 ~ 6 の - オレフィンを通常液相で共重合させる。この際、重合溶媒として一般にヘキサン、トルエンの如き炭化水素溶媒が用いられるが、- オレフィンを溶媒として用いてもよい。

10

【0083】

重合反応は、バッチ法あるいは連続法いずれの方法で行ってもよく、通常温度は - 20 ~ + 150、好ましくは 0 ~ 120、更に好ましくは 0 ~ 100 であり、圧力が 0 を超えて 7.8 MPa (80 kgf/cm²、ゲージ圧) 以下、好ましくは 0 を越えて 4.9 MPa (50 kgf/cm²、ゲージ圧) 以下の条件下に行われる。

【0084】

重合に際して、(a) 炭素原子数 8 ~ 20 の - オレフィン、(b) エチレンおよび必要に応じて導入される炭素原子数 3 ~ 6 の - オレフィンは、特定組成の - オレフィン (共) 重合体を得られるような量割合で重合系内に供給される。また、重合の際には、水素などの分子量調節剤を添加することもできる。

20

【0085】

本発明において流動性改良剤として用いられる (B) - オレフィン (共) 重合体は、50 ppm ~ 5,000 ppm、好ましくは 100 ppm ~ 2,000 ppm の量で燃料油組成物に含まれる。

【0086】

[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、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

【0087】

平均分子量・分子量分布

数平均分子量 (Mn) および分子量分布 (Mw/Mn) は、島津製作所製の GPC (クロマトパック C-R4A) を用い以下のようにして測定した。分離カラムとして、TSK G6000HXL、G4000HXL、G3000HXL、G2000HXL を用い、カラム温度を 40 とし、移動相にはテトラヒドロフラン (和光純薬) を用い、展開速度を 0.8 ml/分とし、試料濃度を 0.2 重量% とし、試料注入量を 200 マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンとしては、東ソー社製のものをを用いた。

【0088】

40

燃料油組成物の性能評価

市販の 2 号軽油 (硫黄含量: 0.1 重量%) に、下記実施例の重合体を 100 ppm 又は 1,000 ppm の割合で添加し、これらの燃料油組成物について低温濾過器目詰まり点 (CFPP) および流動点を評価した。

低温濾過器目詰まり点は JIS K 2288 に記載の方法に従って測定し、流動点は JIS K 2269 に記載の方法に従って測定した。

【実施例 1】

【0089】

内容量 1000 ml のガラス製オートクレーブに温度計、気体吹き込み管、ガラス製攪拌羽根を備え、十分に窒素置換した。その後、n-デカン 450 ml と 1-デセン 50 m

50

1を装入し、窒素を50リットル/時間で流通させながら温度を130 にした。一方、十分に窒素置換した内容量30mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、これに遷移金属化合物としてジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液0.002mmol、およびメチルアルミノキサンのトルエン溶液(A1=1.53M)2mmolを加え、30分間攪拌した。ガラス製オートクレーブ中の窒素を止め、次にエチレンを20リットル/時間と水素を30リットル/時間の量で流通させてから、次いで上記溶液を加え、重合を開始した。重合中はエチレンを20リットル/時間と水素を30リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、130 で20分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。これを、1Nの塩酸300ml中にポリマー溶液を加え、攪拌した。この溶液を分液ロートに移し、有機層を分取した後、有機層を水洗し、175、減圧下(1mmHg)で溶媒と未反応の1-デセンを留去した。得られた透明の液状ポリマーは46.52gであり、重合活性は69.8kg-polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、エチレン含量は73モル%、 $[\eta]=0.46\text{dl/g}$ であり、 $M_w=101,910$ 、 $M_n=65,330$ 、 $M_w/M_n=1.56$ であった。

10

【0090】

得られたポリマーを用いた燃料油組成物の性能評価結果を表1に示した。

【実施例2】

【0091】

内容量1000mlのガラス製オートクレーブに温度計、気体吹き込み管、ガラス製攪拌羽根を備え、十分に窒素置換した。その後、n-デカン250mlと1-デセン250mlを装入し、窒素を50リットル/時間で流通させながら温度を110 にした。一方、十分に窒素置換した内容量30mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、これに遷移金属化合物としてジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液0.002mmol、およびメチルアルミノキサンのトルエン溶液(A1=1.53M)2mmolを加え、30分間攪拌した。ガラス製オートクレーブ中の窒素を止め、次にエチレンを5リットル/時間と水素を40リットル/時間の量で流通させてから、次いで上記溶液を加え、重合を開始した。重合中はエチレンを5リットル/時間と水素を40リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、110 で20分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。これを、1Nの塩酸300ml中にポリマー溶液を加え、攪拌した。この溶液を分液ロートに移し、有機層を分取した後、有機層を水洗し、175、減圧下(1mmHg)で溶媒と未反応の1-デセンを留去した。得られた透明の液状ポリマーは34.73gであり、重合活性は52.10kg-polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、エチレン含量は15モル%、 $[\eta]=0.18\text{dl/g}$ であり、 $M_w=31,890$ 、 $M_n=19,130$ 、 $M_w/M_n=1.67$ であった。また、ポリマーのトリアッド連鎖でみたシンジオタクティシティーは65%であった。

20

30

【0092】

得られたポリマーを用いた燃料油組成物の性能評価結果を表1に示した。

【実施例3】

【0093】

内容量1000mlのガラス製オートクレーブに温度計、気体吹き込み管、ガラス製攪拌羽根を備え、十分に窒素置換した。その後、トルエン250mlと1-デセン250mlを装入し、窒素を50リットル/時間で流通させながら温度を50 にした。一方、十分に窒素置換した内容量30mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、これに遷移金属化合物としてジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液0.002mmol、およびメチルアルミノキサンのトルエン溶液(A1=1.53M)2mmolを加え、30分間攪拌した。ガラス製オートクレーブ中の窒素を止め、次にエチレンを5リットル/時間と水素を10リットル/時間の量で流通させてから、次いで上記溶液を加え、重合を開始した。重合中

40

50

はエチレンを5リットル/時間と水素を10リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、50℃で60分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。これを、1Nの塩酸300ml中にポリマー溶液を加え、攪拌した。この溶液を分液ロートに移し、有機層を分取した後、有機層を水洗し、175℃、減圧下(1mmHg)で溶媒と未反応の1-デセンを留去した。得られた透明の液状ポリマーは51.90gであり、重合活性は25.95kg-polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、エチレン含量は21モル%、 $[\eta] = 0.48 \text{ dl/g}$ であり、 $M_w = 117,550$ 、 $M_n = 71,020$ 、 $M_w/M_n = 1.66$ であった。また、ポリマーのトリアド連鎖でみたシジジオタクティシティーは54%であった。

【0094】

得られたポリマーを用いた燃料油組成物の性能評価結果を表1に示した。

10

【実施例4】

【0095】

内容量1000mlのガラス製オートクレーブに温度計、気体吹き込み管、ガラス製攪拌羽根を備え、十分に窒素置換した。その後、n-ヘプタン250mlと1-デセン250mlを装入し、窒素を50リットル/時間で流通させながら温度を80℃にした。一方、十分に窒素置換した内容量30mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、これに遷移金属化合物としてジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液0.002mmol、およびメチルアルミノキサンのトルエン溶液($Al = 1.53M$)2mmolを加え、30分間攪拌した。ガラス製オートクレーブ中の窒素を止め、次に水素を35リットル/時間の量で流通させてから、次いで上記溶液を加え、重合を開始した。重合中は水素を35リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、80℃で60分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。これを、1Nの塩酸300ml中にポリマー溶液を加え、攪拌した。この溶液を分液ロートに移し、有機層を分取した後、有機層を水洗し、175℃、減圧下(1mmHg)で溶媒と未反応の1-デセンを留去した。得られた透明の液状ポリマーは29.43gであり、重合活性は14.72kg-polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 0.18 \text{ dl/g}$ であり、 $M_w = 34,140$ 、 $M_n = 23,120$ 、 $M_w/M_n = 1.48$ であった。また、ポリマーのトリアド連鎖でみたシジジオタクティシティーは81%であった。

20

30

【0096】

得られたポリマーを用いた燃料油組成物の性能評価結果を表1に示した。

【0097】

[比較例1]

内容量1000mlのガラス製オートクレーブに温度計、気体吹き込み管、ガラス製攪拌羽根を備え、十分に窒素置換した。その後、n-デカン250mlと1-デセン250mlを装入し、窒素を50リットル/時間で流通させながら温度を150℃にした。一方、十分に窒素置換した内容量30mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、これに遷移金属化合物としてジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液0.002mmol、およびメチルアルミノキサンのトルエン溶液($Al = 1.53M$)2mmolを加え、30分間攪拌した。ガラス製オートクレーブ中の窒素を止め、次にエチレンを20リットル/時間と水素を20リットル/時間の量で流通させてから、次いで上記溶液を加え、重合を開始した。重合中はエチレンを20リットル/時間と水素を20リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、150℃で60分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。これを、1Nの塩酸300ml中にポリマー溶液を加え、攪拌した。この溶液を分液ロートに移し、有機層を分取した後、有機層を水洗し、175℃、減圧下(1mmHg)で溶媒と未反応の1-デセンを留去した。得られた透明の液状ポリマーは16.82gであり、重合活性は8.41kg-polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、エチレン含量は35モル%、 $[\eta] = 0.09 \text{ dl/g}$ であり、M

40

50

$w = 15,790$ 、 $Mn = 10,520$ 、 $Mw/Mn = 1.50$ であった。また、ポリマーのトリアッド連鎖でみたシンジオタクチシティーは46%であった。

【0098】

得られたポリマーを用いた燃料油組成物の性能評価結果を表1に示した。

【0099】

[比較例2]

内容量1000mlのガラス製オートクレーブに温度計、気体吹き込み管、ガラス製攪拌羽根を備え、十分に窒素置換した。その後、トルエン500mlを装入し、窒素を50リットル/時間で流通させながら温度を60℃にした。一方、十分に窒素置換した内容量30mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、これに遷移金属化合物としてビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液0.04mmol、およびメチルアルミノキサンのトルエン溶液($Al = 1.53M$)10mmolを加え、30分間攪拌した。ガラス製オートクレーブ中の窒素を止め、次にエチレンを25リットル/時間とプロピレンを25リットル/時間の量で流通させてから、次いで上記溶液を加え、重合を開始した。重合中はエチレンを25リットル/時間とプロピレンを25リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、60℃で30分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。これを、1Nの塩酸300ml中にポリマー溶液を加え、攪拌した。この溶液を分液ロートに移し、有機層を分取した後、有機層を水洗し、160℃、減圧下(1mmHg)で溶媒を留去した。得られた透明の液状ポリマーは18.85gであり、重合活性は0.94kg-polymer/20mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、エチレン含量は71モル%、 $[\eta] = 0.20dl/g$ であり、 $Mw = 13,340$ 、 $Mn = 6,770$ 、 $Mw/Mn = 1.57$ であった。

【0100】

得られたポリマーを用いた燃料油組成物の性能評価結果を表1に示した。

【0101】

[比較例3]

市販のポリデセン($Mw = 27,450$ 、 $Mn = 10,850$ 、 $Mw/Mn = 2.53$ 、アタクティックポリマー(シンジオタクティシティー<40%))を用いた燃料油組成物の性能評価結果を表1に示した。

【0102】

10

20

30

【表 1】

	ポリマー					評価結果		
	モノマ ー種	モノマ ー比	数平均分子量 (PSt 換算)	Mw/ Mn	[η] (dl/g)	添加量 (ppm)	CFPP ($^{\circ}$ C)	流動点 ($^{\circ}$ C)
実施例 1 (1)	C10/C2	17/73	65,330	1.6	0.46	100	-13	-22
(2)	同上					1,000	-16	-25
実施例 2	C10/C2	85/15	19,130	1.7	0.18	1,000	-12	-21
実施例 3 (1)	C10/C2	79/21	71,020	1.7	0.48	100	-12	-20
(2)	同上					1,000	-15	-24
実施例 4	C10	100	23,120	1.5	0.18	1,000	-12	-20
比較例 1	C10/C2	65/35	10,520	1.5	0.09	1,000	-7	-16
比較例 2	C3/C2	29/71	6,770	1.6	0.20	1,000	-8	-17
比較例 3	C10	100	10,850	2.5	—	1,000	-3	-15
ブランク	—	—	—	—	—	0	-2	-15

10

20

【産業上の利用可能性】

【0103】

本発明の燃料油組成物は、ワックスの結晶成長や粘度上昇がなく、低温濾過器目詰まり点および流動点が低く、さらに低温流動性に優れているので、配管を閉塞したり、油全体の粘度が極端に上昇して流動性を失うというような従来の問題点を解消することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J128 AA01 AB00 AB01 AC01 AC08 AC09 AC10 AC20 AC26 AC27
AC28 AD07 AD08 AD13 AD18 BA01B BB01B BC08B BC12A BC15B
BC16B BC24B BC25B EB02 EB07 EC01 EC03 FA02 FA07 GA01
GA04 GA06 GA12 GB01