

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2011-514381**(P2011-514381A)**(43) 公表日 **平成23年5月6日(2011.5.6)**

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 2/22 (2006.01)	C07C 2/22	4H006
C07C 11/02 (2006.01)	C07C 11/02	4H039
C07B 61/00 (2006.01)	C07B 61/00 300	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2011-500806 (P2011-500806)	(71) 出願人	599134676 エクソンモービル・ケミカル・パテント・ インク
(86) (22) 出願日	平成21年3月18日 (2009. 3. 18)		
(85) 翻訳文提出日	平成22年9月16日 (2010. 9. 16)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/001713		アメリカ合衆国、テキサス州 77520 -5200、ベイタウン、ベイウエイ・ド ライブ 5200
(87) 国際公開番号	W02009/117110		
(87) 国際公開日	平成21年9月24日 (2009. 9. 24)		
(31) 優先権主張番号	61/069, 826	(74) 代理人	100059959 弁理士 中村 稔
(32) 優先日	平成20年3月18日 (2008. 3. 18)	(74) 代理人	100084009 弁理士 小川 信夫
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300 弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成潤滑剤の製造方法

(57) 【要約】

オリゴマー化されたポリアルファ-オレフィンの調製方法は低分子量PAOオリゴマーをルイス酸触媒、例えば、促進された三塩化アルミニウム又は三フッ化ホウ素の存在下でオリゴマー化条件下でオリゴマー化することを含む。本方法の供給原料又は供給原料成分として使用される低分子量PAOオリゴマーはメタロセン触媒PAOオリゴマー化方法からの二量体及び軽質フラクション（これらは150～600の分子量及び少なくとも25%の末端オレフィン（ビニリデン）含量を特徴とする）を含む軽質オレフィン性副生物フラクションである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルファ-オレフィン供給原料のメタロセン触媒オリゴマー化により生成された低分子量PAOオリゴマーを、ルイス酸オリゴマー化触媒の存在下でオリゴマー化することを特徴とするオリゴマー化されたポリアルファ-オレフィンの調製方法。

【請求項 2】

低分子量PAOオリゴマーがアルファ-オレフィン供給原料の $C_8H_{16} \sim C_{30}H_{60}$ オリゴマーの混合物を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

低分子量PAOオリゴマーが120～600の範囲の分子量を有し、かつ合計のオレフィン性不飽和の少なくとも25%の末端オレフィン含量を含むアルファ-オレフィン供給原料の $C_8H_{16} \sim C_{30}H_{60}$ オリゴマーの混合物を含む、請求項 2 記載の方法。

10

【請求項 4】

低分子量PAOオリゴマーの末端オレフィン含量が合計のオレフィン性不飽和の少なくとも50%である、請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

アルファ-オレフィン供給原料が $C_8 \sim C_{14}$ 供給原料を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

ルイス酸触媒がフリーデル-クラフト触媒を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

フリーデル-クラフト触媒がアルミニウムハライド又はホウ素ハライドを含む、請求項 6 記載の方法。

20

【請求項 8】

アルミニウムハライドが三塩化アルミニウムを含む、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

ホウ素ハライドが三フッ化ホウ素を含む、請求項 7 記載の方法。

【請求項 10】

ルイス酸触媒がプロトン性促進剤と組み合わせたアルミニウムハライド又はホウ素ハライドを含む、請求項 6 記載の方法。

【請求項 11】

プロトン性促進剤が水を含む、請求項 10 記載の方法。

30

【請求項 12】

プロトン性促進剤が低級アルカノールを含む、請求項 10 記載の方法。

【請求項 13】

ルイス酸触媒の量が低分子量PAOオリゴマー供給原料の合計量を基準として0.2～5質量%である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 14】

低分子量PAOオリゴマーをルイス酸触媒の存在下でアルファ-オレフィンモノマーと共オリゴマー化する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 15】

アルファ-オレフィンモノマーが $C_8 \sim C_{14}$ アルファ-オレフィンを含む、請求項 14 基の方法。

40

【請求項 16】

ルイス酸触媒の存在下のオリゴマー化を0～75の温度で行なう、請求項 1 記載の方法。

【請求項 17】

ルイス酸オリゴマー化触媒の存在下で、(i) $C_8 \sim C_{14}$ アルファ-オレフィン供給原料のメタロセン触媒オリゴマー化により生成された低分子量PAOオリゴマーフラクションから誘導され、かつアルファ-オレフィン供給原料の $C_8H_{16} \sim C_{30}H_{60}$ オリゴマーの、120～600の範囲の分子量を有する混合物を含み、かつ合計のオレフィン性不飽和の少なくとも50%の末端

50

オレフィン含量を含むC₄₀-オレフィンフラクション、(ii)C₈-C₁₄アルファ-オレフィンを共オリゴマー化することを特徴とするオリゴマー化されたポリアルファ-オレフィンの調製方法。

【請求項 18】

ルイス酸触媒がプロトン性促進剤で促進されたアルミニウムハライド又はホウ素ハライドを含む、請求項 17 記載の方法。

【請求項 19】

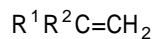
プロトン性促進剤が水、低級アルカノール、プロトン酸又はエステルを含む、請求項 18 記載の方法。

【請求項 20】

ルイス酸触媒の量が低分子量PAOオリゴマー供給原料及びC₈-C₁₄アルファ-オレフィンモノマーの合計量を基準として0.2~5質量%である、請求項 17 記載の方法。

【請求項 21】

ルイス酸オリゴマー化触媒の存在下で、少なくとも25%の式：



[式中、R¹及びR²(これらは同じであってもよく、また異なってもよい)は一緒に6~40個の炭素原子を有し、R¹は1~24個の炭素原子の炭化水素基であり、R²はR¹又はHである]

のビニリデン化合物を含む低分子量オレフィン供給原料をオリゴマー化することを特徴とする潤滑油沸騰範囲のオリゴマー化されたポリアルファ-オレフィンの調製方法。

【請求項 22】

R¹及びR²が一緒に16個から30個までの炭素原子を有する、請求項 21 記載の方法。

【請求項 23】

R¹及びR²が夫々8~11個の炭素原子を有する、請求項 22 記載の方法。

【請求項 24】

低分子量オレフィン供給原料が少なくとも50質量%の式R¹R²C=CH₂のビニリデン化合物を含む、請求項 21 記載の方法。

【請求項 25】

低分子量オレフィン供給原料が少なくとも60質量%の式R¹R²C=CH₂のビニリデン化合物のを含む、請求項 24 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は合成潤滑剤原料として有益なポリ-アルファ-オレフィン(PAO)の改良された製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

PAOは30年にわたって高性能合成潤滑剤原料として格別有益である物質のクラスとして認められていた。それらは低温で良好な流動特性、比較的高い熱安定性及び酸化安定性、高温における低い蒸発損失、高い粘度指数、良好な摩擦挙動、良好な加水分解安定性、及び良好な耐食性を有する。PAOは毒性ではなく、しかも鉱油、その他の合成炭化水素液体、流体及びエステルと混和性である。従って、PAOはエンジンオイル、コンプレッサーオイル、油圧油、ギヤオイル、グリース及び機能性流体中の使用に適している。PAOという用語はこれらの潤滑剤原料についての名称として広くかつ通常使用されるようになっていたが、初期のオレフィンオリゴマーは残留不飽和を除去し、かつ潤滑製品の熱安定性及び酸化安定性を改良するために原料としての使用の前に水素化される。高品質潤滑剤原料としてのPAOの使用は多くの書籍、例えば、Lubrication Fundamentals, J.G. Wills, Marcel Dekker Inc., (New York, 1980)、及びSynthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids, 第2編, Rudnick及びShubkin, Marcel Dekker Inc., (New York, 1999)の主題として含まれる。

10

20

30

40

50

PAOはフリーデル-クラフト触媒、例えば、三塩化アルミニウム又は三フッ化ホウ素の使用により製造されてもよく、三フッ化ホウ素がえり抜きの触媒である。三フッ化ホウ素がプロトン性促進剤、典型的にはアルコール、例えば、イソプロパノールもしくはブタノール、水、又は酸、エステルもしくはエーテルと合わされて触媒錯体（これは潤滑剤製品における低流動点及び高粘度指数の組み合わせに必要とされる所望の分子量の高度に分岐したオリゴマー構造を有する製品へのオリゴマー化を促進するのに使用し得る）を生成することが好ましい。一般に使用されるアルファオレフィン C_8 - C_{14} 範囲のもの、好ましくは1-オクテン、1-デセン及び1-ドデセンである。奇数の炭素数のオレフィンの使用が不利であると判明されていた。この型のオレフィンは典型的にはクラッキング又はエチレン鎖成長方法により生成されてもよい。オリゴマー化に通常使用される三フッ化ホウ素触媒はポリアルファオレフィンを製造するためのプロセススキームにおけるかなりのコストに相当する。何とならば、それは一般に回収されないが、その代わり、水洗浄により失活されるからである。使用され、失活された触媒はポリアルファオレフィンを製造する商業上の操作では深い井戸注入によりしばしば廃棄され、その廃棄方法が幾つかの環境上の考慮を有するが、三フッ化ホウ素を回収するための種々の方法が提案されていた。

フリーデル-クラフト触媒を使用する現行の低粘度PAOプロセスでは、二量体又は軽質フラクションが線状アルファ-オレフィン供給原料に循環されて一層多くの潤滑原料を生成する。殆ど C_8H_{16} ~ $C_{30}H_{60}$ オリゴマー（平均 $C_{20}H_{40}$ ）を含むこれらの二量体又は軽質フラクションは280以下の比較的低い平均分子量を示し、そのプロセスの供給原料として非常に望ましくない。何とならば、その異性化（これはオリゴマー化プロセスを伴うが、高粘度指数及び低流動点を有する優れた潤滑剤である分岐鎖高級オリゴマーを製造することに関して有益である）がまた低級オリゴマー（それら自体が分子の中間に不飽和二重結合を有する高度に分岐された、高度に置換された生成物である）を含む二量体又は軽質フラクションをもたらすからである。それらは一般にかなり短い鎖分岐及び高度に置換された二重結合（三置換オレフィン及び四置換オレフィン）を有する上記分子量範囲のオリゴマーとして一般に特徴づけられるかもしれない。立体障害があるので、これらの軽質共生成物中の二重結合は接近し難く、それ故、更なる反応を受け難い。こうして、これらの二量体又は軽質フラクションは更なるオリゴマー化に向けて反応性が小さい。更に、それらは一層高度に分岐したオレフィンであり、これらの分岐分子からの潤滑製品はそれらの構造の結果としてそれ程望ましくないVI、揮発性及び熱/酸化安定性を有する。それ故、米国特許第3,149,178号に記載されたような、最終水素化工程の前の二量体フラクションの除去が常套の慣例になっていた。

【0003】

高品質PAO、特に低粘度/高VI/低流動点PAOについての需要が速く増大しつつあり、現行のフリーデル-クラフト方法の別法が提案されている。担持され、還元されたクロム触媒及びメタロセン触媒系がこのような方法に提案されていた。4~10cS、低粘度PAO原料の製造にメタロセン触媒を使用する方法がWO 2007/011973 (Wuら)に記載されている。この技術が魅力的である。何とならば、メタロセンをベースとする低粘度PAOが優れた潤滑特性を有するからである。これまでのところのこの方法の一つの不利は、4-10cS PAOを製造する場合に、或る量の C_{30} より小さい、二量体又は軽質オリゴマーが共生成物として得られることであった。これらの軽質オレフィンは潤滑剤原料として使用し得ない。何とならば、それらがあまりにも揮発性であり、かつそれらがメタロセン触媒方法に循環し得ない（何とならば、それらが通常一層線状であり、高度のビニリデン又はビニル含量を有するからである）からである。それ故、それらがその他の方法により潤滑製品に変換し得ない場合、メタロセンオリゴマー化方法からの軽質フラクションが潤滑収率損失に相当する。

2007年12月18日に出願された、共同未決米国仮特許出願第61/008,095号は、メタロセン触媒オリゴマー化方法で製造された低分子量アルファ-オレフィンオリゴマーから高品質の潤滑沸騰範囲の製品を製造するための方法を記載している。メタロセンオリゴマー化工程からの軽質オレフィン副生物の線状の特徴がそれらを米国特許出願第61/008095号に記

10

20

30

40

50

載されたイオン性液体触媒を使用するオリゴマー化方法のための供給原料としての使用に良好な選択にする。メタロセンオレフィン、主として二量体は、ルイス酸触媒方法から得られる分岐オレフィンよりもすぐにオリゴマー化又は共オリゴマー化でき、それらが鎖分岐が少なく、その結果として一層良好な潤滑特性を有する潤滑原料を生成する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

メタロセンオリゴマー化方法からの非潤滑沸騰範囲の軽質オレフィンフラクションはルイス酸触媒を使用して高品質潤滑原料に変換し得る。この方法では、メタロセン触媒、低粘度PAOオリゴマー化方法からの合計潤滑収率がその結果としてのプロセス経済性の改良とともに有意に増大し得る。メタロセンオリゴマー化からの軽質オレフィン副生物の線状の特徴がそれらをルイス酸触媒オリゴマー化工程のための供給原料としての使用に良好な選択にする。何とならば、それらが分岐オレフィンよりもすぐにオリゴマー化又は共オリゴマー化でき、鎖分岐が少なく、その結果として一層良好な潤滑特性を有する潤滑原料を生成するからである。

それ故、本開示によれば、オリゴマー化された(oligomeric)ポリアルファ-オレフィンの調製方法は低分子量オレフィン供給原料をオリゴマー化条件下でルイス酸触媒の存在下でオリゴマー化することを特徴とする。本方法の供給原料又は供給原料成分として使用される低分子量オレフィンはメタロセン触媒PAOオリゴマー化方法からの二量体及び軽質フラクションを含む軽質オレフィン性副生物フラクションを含む。これらのオレフィン供給原料は120~600の範囲の分子量及び少なくとも25%の末端オレフィン含量を有すると特徴づけられるかもしれない。

本オリゴマー化工程で使用される触媒はルイス酸、例えば、三フッ化ホウ素又は三塩化アルミニウムを含む。一般に、ルイス酸触媒の量は典型的にはオレフィン供給原料の合計量を基準として0.1~10質量%、殆どの場合には0.2~3又は5質量%である。

オリゴマー化又は共オリゴマー化のためにメタロセン方法からの低分子量アルファ-オレフィンオリゴマーを使用することに幾つかの利点がある：(1)新しい、既に廃棄された供給原料(これは特別な炭素数のフラクション、選ばれたフラクションの混合物を含み得る)を利用することにおける融通性及び経済性、又は、最も望ましくは、 α -オレフィンの除去を含み、もしくは含まない、合計の、未分別PAO蒸留副生物の使用；(2)末端ビニリデン二重結合の存在により与えられる一層大きい反応性が高度に望ましい性質及び高性能の特徴を有する液体生成物をもたらす。

【発明を実施するための形態】

【0005】

本明細書中の詳細な説明及び特許請求の範囲内の全ての数値は示された値の“約”又は“おおよそ”により修飾され、当業者により予想される実験誤差及び変動を考慮する。

オレフィン供給原料

本方法に使用されるオレフィン供給原料はメタロセン触媒PAOオリゴマー化方法からの二量体及び軽質フラクションを含む軽質オレフィン性副生物フラクションを含む。これらの中間体軽質フラクションは一般に初期のアルファ-オレフィン出発物質から誘導された高度に反応性のオリゴマーの混合物を含む C_{42} - (通常 C_{40} -)オレフィン性蒸留留分として特徴づけられるかもしれない。これらのフラクションは120~600、典型的には140~560の範囲(平均200)の分子量を示し、かつ合計オレフィン性不飽和の少なくとも25%の末端オレフィン含量を含む、殆どの C_8H_{16} ~ $C_{30}H_{60}$ オリゴマー(平均 $C_{20}H_{40}$)を含む。混合物のビニリデン含量は、実際に、メタロセン触媒及びオリゴマー化条件に応じて、少なくとも50%、例えば、60又は更には80%であってもよい。アルファ-オレフィン二量体/三量体フラクション中に相当して少ないその他の型のオレフィン性不飽和と一緒の多量のビニリデンオレフィンは、 1H -NMR及び ^{13}C -NMRにより確かめられるように特異であり、かつ有利な性質を有する潤滑範囲の生成物を生成するためにルイス酸触媒によるその後のオリゴマー化のための出発物質としてこれらの特異なオレフィンを利用する本方法に特徴を与え

10

20

30

40

50

る。

供給原料として使用されるメタロセン由来中間体はメタロセンオリゴマー化触媒を使用してアルファ-オレフィン供給原料のオリゴマー化により生成される。この初期オリゴマー化工程に使用されるアルファオレフィン供給原料は典型的には4~24個の炭素原子、通常6~20個、好ましくは8~14個の炭素原子のアルファ-オレフィンモノマー、例えば、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、及び1-テトラデセンである。偶数の炭素数を有するオレフィンが線状アルファ-オレフィンであるので好ましいが、末端二重結合から離れて少なくとも2個の炭素の位置にアルキル置換基を含む分岐鎖オレフィンを使用することが可能である。これらの1-オレフィンと同じ分子量範囲のその他のモノマーと共オリゴマー化されてもよい。これらの出発物質は本ルイス酸触媒工程のための供給原料の大半を形成する低分子量二量体及び三量体だけでなく、潤滑原料として直接に有益である潤滑沸騰範囲の一層高い分子量のオリゴマーから拡大する或る範囲の生成物を製造するためにメタロセン触媒を使用してオリゴマー化される。初期の供給原料オレフィンは触媒毒、例えば、過酸化物、酸素、硫黄、窒素含有有機化合物、及びノ又はWO 2007/011973に記載されたようなアセチレン性化合物を除去するために処理されることが好ましい。この処理は触媒生産性を、典型的には5倍より大きく、有利な場合には、10倍より大きく増大すると考えられる。これらのアルファ-オレフィン出発物質からの最低分子量オリゴマーは典型的にはC₈からC₃₀まで、殆どの場合にはC₁₆からC₃₀までの範囲の炭素数を有する。これらの小オリゴマーは通常典型的には高性能潤滑原料として使用されるC₃₀より大きく、例えば、C₄₀以上の炭素数を有する高級オリゴマーから分別により分離される。

10

20

【0006】

メタロセン触媒を使用する初期オリゴマー化工程は選ばれたアルファ-オレフィン供給原料及びメタロセン触媒に適切な条件下で行なわれる。好ましいメタロセン触媒アルファ-オレフィンオリゴマー化方法がWO 2007/011973に記載されており、供給原料、メタロセン触媒、プロセス条件及び生成物の特徴の詳細につき、これが参考にされる。その方法から製造され、かつ本オリゴマー化工程で供給原料として使用される軽質オレフィン性オリゴマーは潤滑原料として使用すべきフラクション又はルイス酸触媒プロセス工程のための供給原料として使用すべきフラクションに依存する値に定められたカットポイントで蒸留によりメタロセンオリゴマー化工程から得られたアルファ-オレフィンオリゴマーの生混合物から分離されることが好適であるかもしれない。WO 2007/011973で注目されたように、潤滑原料フラクションに選ばれるPAOオリゴマーは0より上の融点を持たず、0未満、典型的には-45未満又は更にはそれより低く、例えば、-75未満の流動点を有し、好ましくは1.5-20 cStのKV₁₀₀（これは殆どの場合に1.5~10 cStの範囲のような所望の生成物仕様に依りて選ばれるであろう）を有する液体である。ノアク揮発度試験（ASTM D5800）により測定されるような潤滑範囲のフラクションの揮発度は典型的には25質量%以下、好ましくは14質量%以下である。潤滑フラクションの臭素価は、潤滑原料としての使用の前に水素化により低下されるために、典型的には1.8以上である。分子量範囲に関して、潤滑原料としての使用に選ばれるフラクションは典型的にはC₂₀以上の炭化水素について80%以上、好ましくはC₂₀以上の炭化水素について85%以上、好ましくは90%以上、更に好ましくは95%以上、好ましくは98%以上、好ましくは99%以上の選択性を有する。C₂₀以下の炭化水素についての相当する選択性は通常50%以下、好ましくは40%以下、例えば、20%以下、10%以下である。

30

40

【0007】

WO 2007/011973の方法で使用されたメタロセン触媒は橋かけされていない、置換ビス-シクロペンタジエニル遷移金属化合物である。触媒の一つの好ましいクラスは低い生成物粘度でもって高い触媒生産性を与える高度に置換されたメタロセンである。メタロセンの別の好ましいクラスは、橋かけされていない、置換又は未置換インデン及びノ又はフロウレンを含む、橋かけされていない置換シクロペンタジエンである。必要によりメタロセン成分のための活性剤、例えば、メチルアルミノキサン(MAO)が典型的には10:1から0.1:1ま

50

での遷移金属化合物対活性剤のモル比で使用されてもよい。有機アルミニウム化合物、例えば、アルキルアルミニウム化合物が、活性剤として使用される場合、アルキルアルミニウム化合物対遷移金属化合物のモル比が1:4~4000:1の範囲であってもよい。オリゴマー化条件は典型的には水素が反応器の全圧を基準として、345kPa (50psi) 以下、典型的には7kPa (1psi) ~ 345kPa (50psi)、(好ましくは20kPa (3psi) ~ 275kPa (40psi)、例えば、35kPa (5psi) ~ 210kPa (30psi))、又は175kPa (25psi) 以下、好ましくは70kPa (10psi) 以下の分圧で存在することを必要とする。水素は触媒/活性剤/補助活性剤溶液、モノマー、及びその反応中に存在する希釈剤又は溶媒の合計容積を基準として10容積%以上の一種以上のアルファ-オレフィンモノマー供給原料で10~10,000ppm(質量基準)、好ましくは25~7,500ppm、例えば、25~5,000ppmの濃度で通常存在する。その反応の滞留時間は典型的には少なくとも5分であり、また反応ゾーン中の温度は反応中に10以下であるように調節される。メタロセン触媒成分、活性剤及び典型的かつ好ましい反応条件並びに生成物パラメーターがWO 2007/011973に全て記載されており、このような記載についてこれが参考にされる。

10

20

30

40

50

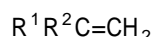
【0008】

本開示の第二のオリゴマー化工程のための供給原料として有益な二量体フラクションを生じ得る別のメタロセン触媒アルファ-オレフィンオリゴマー化方法が米国特許第6,548,724号及びこの特許に引用された文献中の追加のメタロセン触媒オリゴマー化方法に記載されており、このような別法の詳細についてこれが参考にされる。本開示の第二のオリゴマー化工程のための供給原料として有益な二量体フラクションを生じ得るその他のメタロセン重合方法がWO 2007011459、WO 2007011462、並びに米国特許第5,017,299号及び同第5,186,851号に記載されており、このようなメタロセン触媒オリゴマー化方法に関する情報について、これがまた参考にされる。アルファ-オレフィン出発物質を使用するこのようなメタロセンオリゴマー化方法からの軽質オレフィンPAOオリゴマーフラクションが供給原料の成分としてこのような軽質オレフィン性副生物を利用する本方法における供給原料として使用されてもよい。

本方法のための供給原料として使用される二量体は少なくとも一つの炭素-炭素不飽和二重結合を有する。その不飽和はメタロセン方法に特徴的な非異性化重合メカニズムの結果として二量体を構成する二つのモノマー単位の結合部に多少中央に通常配置される。初期メタロセン重合工程が単一1-オレフィン供給原料を使用してアルファ-オレフィンホモポリマーをつくる場合、その不飽和は中央に位置されるであろうが、2種の1-オレフィンモノマーが使用されてメタロセンコポリマーを生成した場合、二重結合の位置は使用された2種のモノマーの鎖長に従って中央からはずれてシフトされるかもしれない。いずれにしても、この二重結合はその特徴がビニル性又はビニリデン性である。末端ビニリデン基は式 $R^aR^bC=CH_2$ により表され、 $R^b=H$ の場合にビニルと称される。不飽和の量はASTM D1159による臭素価測定もしくは均等の方法により、又はプロトンもしくは炭素-13NMRに従って定量的に測定し得る。プロトンNMR分光分析がまたオレフィン性不飽和の型を区別し、定量し得る。

【0009】

本オリゴマー化方法のためのオレフィン供給原料の少なくとも25%を構成する特徴的なビニリデン化合物は、それ故、下記の式の不飽和炭化水素と定義し得る。



式中、 R^1 及び R^2 (これらは同じであってもよく、また異なってもよい)は一緒に6~40個の炭素原子を有し、 R^1 は1~24個の炭素原子の炭化水素基であり、 R^2 は R^1 又はHである。典型的には、 R^1 及び R^2 は一緒に16~30個の炭素原子、好ましくは8~11個の炭素原子を有し、また単一モノマーから調製された二量体の場合には、 R^1 及び R^2 が同じである。好ましい二量体において、 R^1 及び R^2 は夫々7~13個の炭素原子を有する。

メタロセンオリゴマー化方法からの軽質オレフィン(殆ど二量体及び三量体)フラクションは本方法において唯一の供給原料として使用されてもよく、又はそれはメタロセンオリゴマー化工程のためのオレフィン出発物質として使用される型のアルファ-オレフィン

と一緒にオレフィン性供給原料成分の一種として使用されてもよい。アルファ-オレフィンもしくは線状もしくは分岐構造を有するその他の内部オレフィン、又はそれらの混合物は低分子量アルファ-オレフィンオリゴマーと一緒に供給原料として使用されてもよい。それ故、メタロセン軽質オレフィン性アルファ-オレフィンオリゴマーは、例えば、6~24個の炭素原子、通常6~20個、好ましくは8~14個の炭素原子のモノマーのアルファ-オレフィン、好ましくは炭素番号付きオレフィン（例えば、1-デセン、1-オクテン、1-ドデセン、1-ヘキセン、1-テトラデセン、1-オクタデセン又はこれらの混合物）を含むオレフィンと合わされて供給原料として使用されてもよい。最適潤滑特性が得られるべきである場合には線状アルファ-オレフィンが好ましいが、末端二重結合から少なくとも2個の炭素だけ離れてアルキル置換基を含む分岐鎖オレフィンを使用することがまた可能である。軽質アルファ-オレフィンオリゴマーが使用されてもよい比率はおそらく出発物質の入手可能性及び生成物について所望されるパラメーター（それら自体はまた本方法のルイス酸触媒オリゴマー化工程で使用される反応条件に依存する）により実際の操作において定められるべきである。典型的な比は質量基準で90:10から10:70又は10:90まで、更に通常質量基準で80:20から20:80までであるが、通常軽質アルファ-オレフィンオリゴマー（二量体/三量体）フラクションはオレフィン性供給原料の少なくとも50質量%を構成するであろう。何とならば、出発物質に一部依存する、最終生成物の性質が、軽質オリゴマーフラクションの比率を増大することにより有利に影響されるからである。それ故、オレフィン供給原料中の軽質オリゴマーフラクションに好ましい比率は少なくとも50質量%、更に好ましくは少なくとも60質量%、もしくは70質量%、又は80質量%である。

10

20

【0010】

ルイス酸触媒オリゴマー化

軽質オレフィンフラクションのオリゴマー化はルイス酸を含む触媒の存在下で行なわれる。オレフィンオリゴマー化反応に使用し得るルイス酸触媒として、フリーデル-クラフツ触媒として通常使用される金属ハライド及びメタロイドハライドが挙げられ、これらの好適な例として、 AlCl_3 、 BF_3 、 AlBr_3 、 TiCl_3 、及び TiCl_4 そのもの又はプロトン性促進剤と一緒にこれらが挙げられる。固体ルイス酸触媒、例えば、合成又は天然ゼオライト、酸クレイ、ポリマーの酸性樹脂、無定形固体触媒、例えば、シリカ-アルミナ、及びヘテロポリ酸、例えば、タングステンジルコネート、タングステンモリブデート、タングステンバナデート、リタングステン酸塩及びモリブドタングストバナドゲルマネート（例えば、 WO_x/ZrO_2 、 WO_x/MoO_3 ）がまた使用されてもよいが、これらは一般に通常のPAOオリゴマー化方法で使用される金属ハライド及びメタロイドハライド程には経済的に有利ではない。一般に、全供給原料を基準として0.1~10質量%、好ましくは0.2~3又は5質量%の酸触媒がオリゴマー化又は共オリゴマー化方法で使用される。

30

【0011】

メタロセンオリゴマー化からの軽質オレフィンフラクションのオリゴマー化に最も頻繁に使用されるルイス酸触媒は通常のPAOオリゴマー化方法で典型的に使用される金属ハライド触媒及びメタロイドハライド触媒、たいていの場合には、三塩化アルミニウム及び三フッ化ホウ素であり、その中で後者が好ましい。しかしながら、三フッ化ホウ素は、それがプロトン性促進剤と組み合わせて使用されない限り、オリゴマー化における触媒としての使用に特に適さない。この型の種々の促進剤が BF_3 触媒オレフィンオリゴマー化方法について良く実証されており、水、アルコール、例えば、エタノール、イソプロパノールもしくはブタノールを含む低級(C_1 - C_6)アルカノール、酸（これらは有機酸、例えば、カルボン酸もしくはその酸無水物、例えば、酢酸、プロピオン酸、もしくはブタン酸もしくは無水酢酸、又は無機酸、例えば、米国特許第3,149,178号に記載されたリン酸であってもよい）、エステル、例えば、米国特許第6,824,671号に記載された酢酸エチル、アルコールアルコキシレート、例えば、グリコールエーテル、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル（2-メトキシエタノール）もしくはプロピレングリコールモノエチルエーテル又は米国特許第5,068,487号に記載された混合 C_2 - C_{24} 、好ましくは C_2 - C_{18} 、最も好ましくは C_6 - C_{12} 直鎖アルコール及びエーテル、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル

40

50

又はメチルエチルエーテル、ケトン、アルデヒド並びにアルキルハライドの如き物質が挙げられる。プロトン性促進剤は三フッ化ホウ素と触媒錯体を生成し、それはオリゴマー化のための触媒として利用できる錯体である。この錯体は通常過剰の三フッ化ホウ素（これは混合物中に吸着される）を含む。

メタロセンオリゴマー化工程からの低分子量アルファ-オレフィンオリゴマー（これはルイス酸触媒の存在下でオリゴマー化される）は典型的には120～600の範囲の数平均分子量を有し、25%より大きい末端オレフィン含量を有する。供給原料中に一層多量の末端オレフィンを有することが一般に好ましい。

【0012】

ルイス酸触媒オリゴマー化工程で溶媒又は希釈剤を使用することが可能であるが、使用される触媒系が液体である場合には、これはまたその反応の溶媒又は希釈剤として機能することがあり、その結果、追加の溶媒又は希釈剤が必要とされない。しかしながら、選ばれる触媒系に対し非反応性である追加の液体が所望により、例えば、反応混合物の粘度を調節し、又は凝縮蒸気の還流による蒸発により反応の熱を運び去るために存在してもよい。炭化水素、例えば、アルカン及び芳香族化合物、例えば、ヘキサン又はトルエンが、この目的に適している。こうして、軽質アルファ-オレフィンオリゴマー反応体そのもの又は追加のアルファ-オレフィン共供給原料と一緒にこれが溶媒又は希釈剤を添加して、又は添加しないで触媒系の存在下で直接オリゴマー化されてもよい。その反応は三フッ化ホウ素の如きガス状触媒が通常不活性雰囲気、例えば、窒素のもとで使用される場合に密閉環境中で通常行なわれるであろう。

ルイス酸触媒オリゴマー化反応の温度は実用的な操作において-10～300、好ましくは0～75の間で有益に変化し得る。その系は大気圧下で操作し得る。何とならば、その系が典型的にはこの目的のために通常使用される温度で低い蒸気圧を示すからである。しかしながら、密閉反応環境を、例えば、自然発生圧力のもとに維持することが所望される場合には、それは軽度の圧力下で操作されてもよい。固体ルイス酸を触媒として使用する場合、オリゴマー化は触媒の固定床を下に流れる方式で使用して通常行なわれるが、例えば、攪拌タンク反応器中の、操作の別の形態が可能である。

オリゴマー化反応の完結後に、触媒活性が水又は希薄な水性塩基、例えば、5質量%のNaOH溶液の添加により消失されてもよい。有機層が分離され、蒸留されて原料以外の成分を除去してもよい。促進されたBF₃触媒が使用される場合、ガス状BF₃及び促進剤は反応の終了時に失活されない場合に循環されてもよい。固体触媒が使用される場合、その反応が固定床中に行なわれなかったならば、簡単な濾過が触媒をオリゴマー生成物から分離するのに必要とされる全てのものである。次いでオリゴマー生成物が分別されて未反応の軽質オレフィンと残留不飽和を除去するために水素化に送られる所望の沸騰範囲のオリゴマーとを除去してもよい。

オリゴマー生成物

メタロセンオリゴマー中間体からのオリゴマー生成物の生成は下記のスキームにより表し得る。

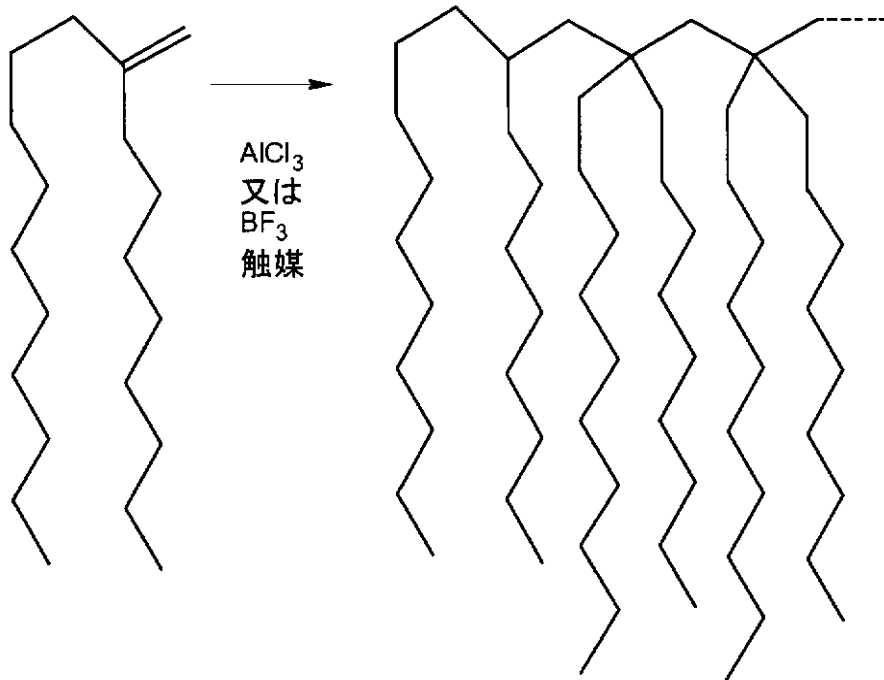
【0013】

10

20

30

【化1】



10

20

【0014】

この場合、示された最終オリゴマー生成物の部分は高度に分岐された鎖構造を有するPAO反応体の三量体（これは低揮発度、低流動点及び高粘度指数の潤滑原料成分を構成すると予想し得る）である。しかしながら、出発物質の炭素数及び選ばれた反応条件に応じて、生成物は二量体、三量体又は反応体の二重結合部位により結合された連続単位を含む高級オリゴマーであるかもしれない。鎖分岐の程度は殆ど反応体により決められ、その結果、メタロセン生成PAO中間体それ自体が或る程度の鎖分岐（メタロセンオリゴマー化系への供給原料としての分岐鎖オレフィンの使用によるような）を有する場合、追加的分岐がルイス酸触媒反応からの最終生成物中に存在するであろう。しかしながら、先に指摘したように、メタロセンオリゴマーは殆ど線状オリゴマー（付加が起こる中央のオレフィン性二重結合を有する）である。

30

ルイス酸触媒オリゴマー化工程からのオリゴマー生成物は低流動点及び高粘度指数の両方を有する、レオロジー特性のそれらの組み合わせについて注目し得る。流動点は一般に20以上の粘度（100）を有する高分子量オリゴマーの場合でさえも-40より下である。流動点（ASTM D97又はその他の均等方法）は一般に-40～-55の範囲であり、通常-45より下である。粘度指数（ASTM D2270）は一般に130より上であり、通常135～150の範囲である。生成物粘度はオリゴマー化条件、特に、反応温度及び反応時間の变化により变化されるかもしれない、一層高い温度及び期間が一層高い分子量／一層高い粘度の生成物をもたらす。生成物の潤滑剤（C₃₀+）フラクションは典型的には4-300 cSt（100）の物質であるが、特別低い粘度の生成物2-4 cSt（100）はまた低粘度原料が必要とされる潤滑剤中の使用のために得られてもよい。経済的に重要な4-6 cSt（100）範囲の生成物がすぐに得られ、総合の潤滑剤収率（アルファ-オレフィン出発物質を基準とする）をメタロセンオリゴマー化からの二量体／三量体副生物フラクション（これらは潤滑剤フラクション中に既に含まれ得なかった）のこの使用により改良することを可能にする。殆どの場合、低粘度、高品質潤滑剤についての需要が4-40、例えば、4-30又は6-40 cSt（100）の範囲の原料に向かう傾向があり、これらが本オリゴマー化方法の生成物としてすぐに得られる。生成物の分子量は25-30 cSt（100）の範囲の粘度を有するオリゴマーについて典型的には420以上、殆どの場合には600以上から典型的には2,000までに及ぶ範囲である。高分子量及び相当する粘度は反応条件の好適な選択により得られるかもしれない。多分散性インデックス(PDI)の値は典型的には1.15から1.4までであり、この範囲の一層高い値は高

40

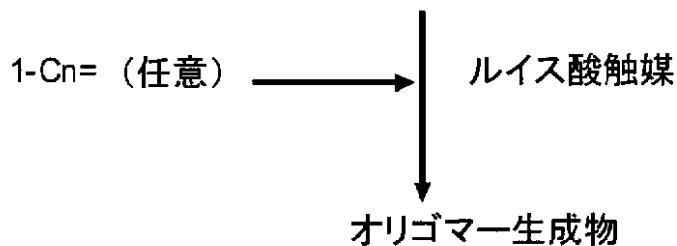
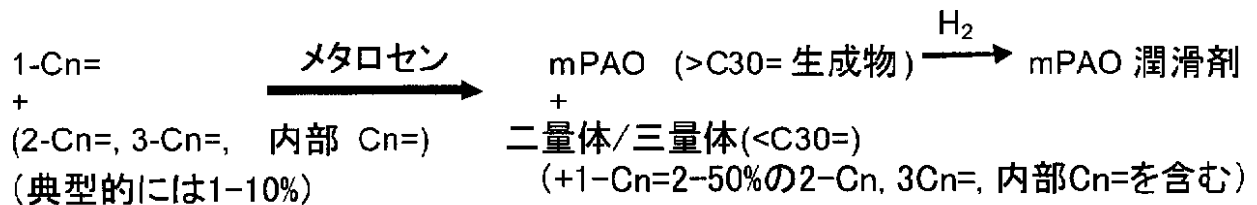
50

分子量オリゴマー（異なるオリゴマー種の数が増大する重合度により増大される）と関連している。オリゴマー化における生成物変換（二量体からオリゴマーへ）の比較的高いレベルが典型的には90質量%以上の範囲ですぐに得られる。潤滑剤フラクション（ C_{30+} ）は通常生成物の85質量%以上、典型的には90質量%である。

本オリゴマー化方法により可能にされる総合の反応スキームは以下のように表されてもよく、初期のアルファ-オレフィン供給原料から出発し、本オリゴマー化工程のための供給原料として使用されるメタロセン二量体/三量体中間体生成物を經由する。

【0015】

【化2】



10

20

【0016】

ルイス酸触媒工程からの潤滑範囲のオリゴマー生成物は残留不飽和を除去するため、また生成物を安定化するように潤滑剤原料としての使用の前に水素化されることが望ましい。水素化は、例えば、金属（通常貴金属）水素化触媒を使用して、通常のPAOの水素処理に通常の様式で行ない得る。

下記の実施例において、メタロセン二量体フラクションがWO 2007011973、WO 2007011832又はWO 2007011459に記載された型の合成方法を使用して生成し得る。実際に使用される調製操作において、トルエン溶媒及び供給原料アルファ-オレフィンがこれらの刊行物に記載された方法に従って精製され、全ての合成工程及び操作が触媒失活又は空気、酸素、水分及びその他の毒による毒を避けるために窒素雰囲気下で行なわれた。

30

【実施例】

【0017】

下記の例示の操作を使用する操作のバッチ方式を使用して、メタロセンPAOを合成することができる。精製1-デセン（50g）及びトリイソブチルアルミニウム(TIBA)原液3.173gを窒素雰囲気下で500mlのフラスコに仕込む。次いでその反応フラスコを攪拌しながら120に加熱する。トルエン20g、TIBA原液0.079g、rac-エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドの原液0.430g及び0.8012 NCA原液を含むその反応フラスコに取り付けられた添加ポート中の溶液を15分以内に1-デセン混合物に添加し、その間に120 付近の反応温度を3 高く又は低くならないように維持する。その反応混合物を反応温度で16時間攪拌する。次いで熱を止め、その混合物をイソプロパノール3mlで反応停止する。次いで粗生成物を5%のNaOH水溶液100mlで洗浄し、続いて脱イオン水100mlで3回洗浄する。次いで有機層を分離し、硫酸ナトリウム20gで1時間乾燥させる。固体を濾別し、濾液を最初に低真空蒸留により蒸留してトルエン、未反応の1-デセン及び軽質オレフィン二量体フラクションを除去し、続いて160 / 1ミリトル真空における高真空蒸留により蒸留して C_{30} 以上のオリゴマーを単離する。次いで二量体フラクションを蒸留によりトルエン及び未反応のモノマーから分離してもよい。

40

50

【 0 0 1 8 】

[実施例 1]

AlCl₃を使用する軽質ポリアルファオレフィンのオリゴマー化

上記された一般操作により生成されたmPAO-二量体（正味50.4g）を水0.4gとともに窒素雰囲気下で500mlの丸底フラスコに仕込んだ。無水AlCl₃（2.5g）を非常にゆっくりと添加して温度を0-5 に維持した。添加後、その反応液を0-5 で4時間攪拌し、その後にトルエン（100ml）を添加した。その反応混合物を室温に温め、次いで攪拌を16時間続けた。水25mlを添加することによりその反応を停止した。水層がpH約7に達するまで生成物を水（4x50ml）及び食塩水（1x50ml）で洗浄した。有機層を乾燥させ、濾過した。次いで低沸騰（トルエン）成分をロータリーエバポレーターにより除去し、高沸騰成分（PAO-二量体）を160-170 で真空下でクーゲルロール(Kugelrohr)を使用する蒸留により分離した。最終生成物をIR、GC、NMR及びGPCにより特性決定した。GC分析は6.7%のPAO-二量体、93.3%の潤滑生成物を示す。蒸留されたオリゴマーは表1に示されるような性質を示すことがわかった。

10

【 0 0 1 9 】

表 1

KV 100°C	7.94 cSt
KV 40°C	57.09 cSt
粘度指数	105
流動点	-57°C

20

【 0 0 2 0 】

[実施例 2]

AlCl₃を使用するポリアルファオレフィンと1-デセンの共オリゴマー化

実施例1で使用されたのと同じmPAO-二量体（正味40g）を1-デセン（20g）及び水（0.4g）とともに窒素雰囲気下で500mlの丸底フラスコに仕込んだ。無水AlCl₃（3g）を非常にゆっくりと添加して温度を0-5 に維持した。添加後、その反応混合物を0-5 で4時間攪拌し、次いでトルエン100mlを添加した。その反応混合物を室温に温め、次いで攪拌を16時間続けた。水50ml及びトルエン75mlを添加することによりその反応を停止した。水層が約7のpHに達するまで生成物を水（4x75ml）及び食塩水（1x750ml）で洗浄した。有機層を乾燥させ、濾過した。低沸騰（トルエン）成分をロータリーエバポレーターにより除去し、高沸騰成分（PAO-二量体）を160-170 で真空下でクーゲルロールにより除去した。最終オリゴマー生成物をIR、GC、NMR及びGPCにより特性決定した。GC分析は生成物転化率95%、6.31%のPAO-二量体及び93.7%の潤滑生成物を示す。蒸留されたオリゴマーは表2に示されるような性質を示すことがわかった。

30

【 0 0 2 1 】

表 2

KV 100°C	13.46 cSt
KV 40°C	115.12 cSt
粘度指数	114
流動点	-51°C

40

【 0 0 2 2 】

[実施例 3 - 5]

AlCl₃を使用するPAO-二量体と1-デセンの共オリゴマー化

無水AlCl₃（2.7g）及びデカン12.0gを窒素雰囲気下で500mlの丸底フラスコに仕込んだ。同じニートmPAO-二量体30.23g及び1-デセン（実施例3）15.16gの混合物を非常にゆっくりと添加し、続いて40 以下で激しく攪拌しながら水0.121gとデカン5gを添加した。Al

50

C13触媒濃度は2.5質量%に等しかった。水の添加後、その反応混合物を40 で3時間攪拌し、その時に水50ml及びトルエン150mlを添加することによりその反応を停止した。水層pHが約7になるまで生成物を水(4x120ml)及び食塩水(1x100ml)で洗浄した。次いで生成物を濾過し、乾燥させた。低沸騰(トルエン)成分をRotovapTMにより除去し、高沸騰成分を160-170 で真空下で空気浴オープンにより除去した。最終生成物をGC、及びGPCにより特性決定した。

下記の表3に示されるように、mPAO二量体対デセンの異なるモル比を使用して実施例5及び6を同じ条件下で同じ方法で行なった。

分子量比(Mw、Mn)、生成物転化率及び蒸留されたオリゴマーの潤滑収率を表3に示し、またそれらのレオロジー特性を表4に示す。

【0023】

[実施例6]

AlCl₃を使用するPAO-二量体と1-デセンのオリゴマー化

mPAO二量体のみを供給原料として使用し(デセンなし)、ほんの0.5時間の反応時間を用いた以外は、同じ反応温度、AlCl₃触媒及び触媒濃度を使用して実施例3の操作を繰り返して低分子量/低粘度のオリゴマー生成物を生成した。

分子量比(Mw、Mn)、生成物転化率及び蒸留されたオリゴマーの潤滑収率を表3に示し、またレオロジー特性を表4に示し、出発物質としてメタロセン二量体を使用して低粘度(4-6 cSt)生成物を生成することについての潜在性を実証する。

【0024】

表3

実施例	供給原料	Mn/Mw	Mw/Mn	生成物 転化率 (%) ⁽¹⁾	潤滑 生成物 (%) ⁽²⁾
3	mPAO二量体+1-デセン(2:1)	1326/1639	1.24	95	93
4	mPAO二量体+1-デセン(1:1)	1503/1961	1.3	88	89
5	mPAO二量体+1-デセン(1:2)	1764/2414	1.37	92	91
6	PAO二量体	839/988	1.18	91	84

注:

1. 生成物転化率: 生成物に変換されたモノマー又は供給原料の量又は%
2. 潤滑生成物: GCにより測定されたC30+より上の生成物の量

【0025】

表4 生成物オリゴマーレオロジー

実施例	KV 40°C	KV 100°C	VI	流動点、°C
3	119.80	15.42	135	-48
4	172.34	20.33	138	-45
5	269.1	27.9	137	-42
6	27.1	5.46	141	-48

【0026】

全ての特許、試験操作、及び本明細書に引用されたその他の書類(優先権の書類を含む)はこのような開示が不一致ではない程度に、またこのような包含が許される全ての法的範囲について参考として十分に含まれる。

本明細書に開示された例示形態が特別に記載されたが、種々のその他の改良が当業者に明らかであり、またこの開示の精神及び範囲から逸脱しないで当業者によりすぐになし得ることが理解されるであろう。それ故、特許請求の範囲は本明細書に示された実施例及び記載に限定されないが、むしろ特許請求の範囲がこの開示が関係する当業者によりその均

10

20

30

40

50

等物として処理される全ての特徴を含む、本明細書に存する特許し得る新規性の全ての特徴を包含すると見なされることが意図される。

数的下限及び数的上限が本明細書にリストされる場合、下限から上限までの範囲が意図される。

【手続補正書】

【提出日】平成22年9月16日(2010.9.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルファ-オレフィン供給原料のメタロセン触媒オリゴマー化により生成された低分子量PAOオリゴマーをルイス酸オリゴマー化触媒の存在下でオリゴマー化することを特徴とするオリゴマー化されたポリアルファ-オレフィンの調製方法。

【請求項2】

低分子量PAOオリゴマーが120～600の範囲の分子量を有し、かつ合計のオレフィン性不飽和の少なくとも25%の末端オレフィン含量を含むアルファ-オレフィン供給原料の C_8H_{16} ～ $C_{30}H_{60}$ オリゴマーの混合物を含む、請求項1記載の方法。

【請求項3】

ルイス酸触媒がプロトン性促進剤と組み合わせたアルミニウムハライド又はホウ素ハライドを含む、請求項1記載の方法。

【請求項4】

プロトン性促進剤が水又は低級アルカノールを含む、請求項3記載の方法。

【請求項5】

ルイス酸触媒の量が低分子量PAOオリゴマー供給原料の合計量を基準として0.2～5質量%である、請求項1記載の方法。

【請求項6】

低分子量PAOオリゴマーをルイス酸触媒の存在下でアルファ-オレフィンモノマーと共オリゴマー化する、請求項1記載の方法。

【請求項7】

ルイス酸オリゴマー化触媒の存在下で、(i) C_8 - C_{14} アルファ-オレフィン供給原料のメタロセン触媒オリゴマー化により生成された低分子量PAOオリゴマーフラクションから誘導され、かつアルファ-オレフィン供給原料の C_8H_{16} ～ $C_{30}H_{60}$ オリゴマーの、120～600の範囲の分子量を有する混合物を含み、かつ合計のオレフィン性不飽和の少なくとも50%の末端オレフィン含量を含む C_{40} -オレフィンフラクション、(ii) C_8 - C_{14} アルファ-オレフィンを共オリゴマー化することを特徴とするオリゴマーのポリアルファ-オレフィンの調製方法。

【請求項8】

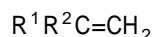
ルイス酸触媒がプロトン性促進剤で促進されたアルミニウムハライド又はホウ素ハライドを含む、請求項7記載の方法。

【請求項9】

ルイス酸触媒の量が低分子量PAOオリゴマー供給原料及び C_8 - C_{14} アルファ-オレフィンモノマーの合計量を基準として0.2～5質量%である、請求項7記載の方法。

【請求項10】

ルイス酸オリゴマー化触媒の存在下で、少なくとも25%の式：



[式中、 R^1 及び R^2 (これらは同じであってもよく、また異なってもよい)は一緒に6～40個の炭素原子を有し、 R^1 は1～24個の炭素原子の炭化水素基であり、 R^2 は R^1 又はHで

ある]

のビニリデン化合物を含む低分子量オレフィン供給原料をオリゴマー化することを特徴とする潤滑油沸騰範囲のオリゴマー化されたポリアルファ-オレフィンの調製方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 09/01713
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C07C 2/02 (2009.01) USPC - 585/502; 585/532; 585/525 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) USPC: 585/502; 585/532; 585/525 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Electronic Databases Searched: USPTO WEST (PGPUB, EPAB, JPAB, USPT), Google scholar. Search Terms Used: PAO or oligomeric poly alpha-olefin, aluminum halide or boron, promoter, protic, water or alcohol, metallocene and lewis		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X -- Y	US 2001/0041817 A1 (Bagher et al.) 15 November 2001 (15.11.2001) entire document especially para [0003]; [0020]; [0030]; [0037]; [0039]; [0040]; [0043]; [0049]; [0051]; [0054]; [0068]	1-20 ----- 21-25
Y	US 4,587,374 A (Peters) 6 May 1986 (06.05.1986) especially col 3, ln 40-48	21-25
A	WO 2007/011973 A1 (Wu et al.) 25 January 2007 (25.01.2007) entire document	1-25
A	US 6,548,724 A (Bagher et al.) 15 April 2003 (15.04.2003) entire document	1-25
A	US 6,180,575 B1 (Nype) 30 January 2001 (30.01.2001) entire document	1-25
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 April 2009 (23.04.2009)		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-size: 1.2em; font-weight: bold;">30 APR 2009</div>
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Les W. Young <small>PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774</small>

フロントページの続き

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

(72)発明者 パティル アブヒマニユ オー
 アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07090 ウェストフィールド エヴァーグリーン コ
 ート 12

(72)発明者 ヤン ノーマン
 アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07090 ウェストフィールド ノーマンディー ドラ
 イヴ 2

(72)発明者 ウー マーガレット エム
 アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08588 スキルマン リッチモンド ドライヴ 45

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC21 BA09 BA37 BB11 BC31 BC34
 4H039 CA29 CL19