

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年10月1日(01.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/194543 A1

(51) 国際特許分類:

C10M 169/04 (2006.01) C10N 20/02 (2006.01)
C10M 101/02 (2006.01) C10N 20/04 (2006.01)
C10M 105/32 (2006.01) C10N 30/02 (2006.01)
C10M 143/00 (2006.01) C10N 30/06 (2006.01)
C10M 171/02 (2006.01) C10N 30/10 (2006.01)
C10N 20/00 (2006.01) C10N 40/25 (2006.01)

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/012998

(22) 国際出願日: 2019年3月26日(26.03.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUBI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 阿部 昌太 (ABE Shota); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) Title: LUBRICATING OIL COMPOSITION FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINES AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 内燃機関用潤滑油組成物およびその製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide a lubricating oil composition for internal combustion engines, which has excellent fluidity in a low temperature environment, while maintaining high shear stability, and which has low agitation resistance with respect to an engine, while exhibiting excellent stability of thermal oxidation resistance. [Solution] A lubricating oil composition for internal combustion engines, which contains a lubricant base oil and a liquid random copolymer of ethylene and an α -olefin, said random copolymer being produced using a specific catalyst, and which is configured such that: the kinematic viscosity at 100 ° C is 12.5 mm²/s or more but less than 26.1 mm²/s; and the lubricant base oil is composed of a mineral oil that has a kinematic viscosity at 100 ° C of 2-10 mm²/s, a viscosity index of 95 or more and a pour point of -10 ° C or less and/or a synthetic oil that has a kinematic viscosity at 100 ° C of 1-10 mm²/s, a viscosity index of 120 or more and a pour point of -30°C or less.

(57) 要約: [課題] 高い剪断安定性を維持しながら低温環境下で流動性が優れ、機関への攪拌抵抗の低く、さらに耐熱酸化安定性にも優れる内燃機関用潤滑油組成物を提供すること。[解決手段] 潤滑油基油と、特定の触媒を用いて製造されるエチレンと α -オレフィンとの液状ランダム共重合体を含む、100°C動粘度が12.5 mm²/s以上26.1 mm²/s未満であり、前記潤滑油基油が、100°C動粘度が2~10 mm²/s、粘度指数が95以上、流動点が-10°C以下である鉱物油、および/または100°C動粘度が1~10 mm²/s、粘度指数が120以上、流動点が-30°C以下である合成油からなる内燃機関用潤滑油組成物。

WO 2020/194543 A1

明 細 書

発明の名称： 内燃機関用潤滑油組成物およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、内燃機関用潤滑油組成物およびその製造方法、特に高出力内燃機関用潤滑油組成物およびその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 石油製品は一般に温度が変わると粘度が大きく変化する、いわゆる粘度の温度依存性を有している。例えば、自動車等に用いられる潤滑油等では粘度の温度依存性が小さいことが好ましい。そこで潤滑油には、粘度の温度依存性を小さくする目的で、潤滑油基剤に可溶な、ある種のポリマーが粘度調整剤（粘度指数向上剤ともいう）として用いられている。近年では、このような粘度調整剤としてOCP（オレフィンコポリマー）が広く用いられており、潤滑油の性能を更に改善するためOCPについて特許文献1に例示されるような種々の改良がなされている。

[0003] 一方で、近年の環境負荷低減要求が高まる中で、内燃機関の燃費向上が強く求められている。その対応策の一つに、エンジン油の燃費向上技術があり、普通自動車においては低粘度化によるトルク低減を目的としたエンジン油の低粘度化が進んでいる。しかしながら、建設機械や重機械等の大排気量エンジンや船舶用クロスヘッド型ディーゼルエンジン油といった高出力型エンジンにおいては、エンジンピストンやクランクに対し多大な負荷が掛かるため、これら機関各部の保護を目的とし、表1に示すSAE（Society of Automotive Engineers）で定められる粘度規格では、40以上の高粘度エンジン油が多く用いられており、低粘度化することが困難である。また、普通自動車、自動2輪車におけるレース用車両、もしくは大型2輪等の大排気量自動2輪車についても、普通自動車や、小型、中型2輪車と比較しエンジンは高回転領域で使用され、エンジン油はより高温化し粘度低下が生じるため、高粘度エンジン油が使用される。

[0004] エンジン油において、粘度指数向上剤は潤滑油が高温時に適正な粘度を保持するために用いられるが、普通自動車用エンジン油に用いられる一般の粘度指数向上剤は分子量が比較的高く、剪断応力による分子切断が生じ、潤滑油の粘度低下を引き起こしやすい。このため特に上述のような過酷な条件にて使用される高粘度エンジン油に一般の粘度指数向上剤を使用することは不適である。このため、比較的低分子量の粘度調整剤が用いられているが、剪断による粘度低下は抑えられるものの、粘度指数向上能に劣るため、粘度の温度依存性が大きく、低温環境下、具体的には40℃以下における潤滑油の流動性が悪く、内燃機関始動時の攪拌抵抗が普通自動車用のエンジン油に比べ極めて大きく内燃機関の燃費に悪影響を与える。

[0005] 特許文献2には、高い剪断安定性を維持しながら粘度の温度依存性の低い、すなわち40℃以下において流動性が優れ、機関への攪拌抵抗の低い、内燃機関に好適に適用できる、特定の潤滑油基油と特定のエチレン- α -オレフィン共重合体を含有する潤滑油組成物が開示されている。

[0006] また、特許文献3には、エチレンおよび α -オレフィンの液状ランダム共重合体の製造方法が記載され、この共重合体が潤滑油として有用であると記載されている。

[0007]

[表1]

粘度規格*1	CCS粘度*2		MR粘度*3		100℃動粘度*4		HTHS 粘度*5
	測定温度	上限粘度	測定温度	上限粘度	下限粘度	上限粘度	下限粘度
	℃	mPa・s	℃	mPa・s	mm ² /s	mm ² /s	mPa・s
5W	30	6,600	35	60,000	3.8		
10W	-25	7,000	-30	60,000	4.1		
15W	-20	7,000	-25	60,000	5.6		
20W	-15	9,500	-20	60,000	5.6		
25W	-10	13,000	-15	60,000	9.3		
40	規定なし				12.5	<16.3	3.5*6 3.7*7
50					16.3	<21.9	3.7
60					21.9	<26.1	3.7

*1：表中の粘度規格を2種類とも満たすギア油はマルチグレードとして粘度規格双方を記載する。例えば5Wと40ともに表中の規格を満足する場合、5W-40と表記される。

*2：ASTM D5293に準じて測定

*3：ASTM D4684に準じて測定

*4：ASTM D445に準じて測定

*5：ASTM D4683に準じて測定

*6：5W-40または10W-40の場合

*7：15W-40、20W-40、25W-40のいずれかの場合

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開第00/34420号

特許文献2：特開2016-98342号公報

特許文献3：欧州特許出願公開第2921509号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、従来の潤滑油組成物には、高い剪断安定性を維持しながら粘度の温度依存性の低い、すなわち低温環境下で流動性が優れ、機関への攪拌抵抗が低く、さらに耐熱酸化安定性にも優れる内燃機関用潤滑油組成物を提供するという観点から、さらなる改善の余地があった。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、優れた性能を有する潤滑油組成物を開発すべく鋭意検討をした結果、特定の潤滑油基油に対し、特定の触媒を用いて製造されるエチレン- α -オレフィン共重合体を含有し、特定の条件を満足する潤滑油組成物が、上記課題を解決できることを見だし、本発明を完成するに至った。本発明としては、具体的には、以下の態様が挙げられる。

[0011] [1]

潤滑油基油と、以下の方法 (α) により製造されるエチレンと α -オレフィンとの液状ランダム共重合体 (C) とを含有し、100°Cにおける動粘度が12.5 mm²/s以上26.1 mm²/s未満であり、

前記潤滑油基油が、以下の(A1)~(A3)の特徴を有する鉱物油(A)、および/または(B1)~(B3)の特徴を有する合成油(B)からなる

内燃機関用潤滑油組成物。

(A1) 100°Cにおける動粘度が2~10 mm²/sであること

(A2) 粘度指数が95以上であること

(A3) 流動点が-10°C以下であること

(B1) 100°Cにおける動粘度が1~10 mm²/sであること

(B2) 粘度指数が120以上であること

(B3) 流動点が-30°C以下であること

(方法 (α))

(a) 下記式1で表される架橋メタロセン化合物、ならびに

(b) (i) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

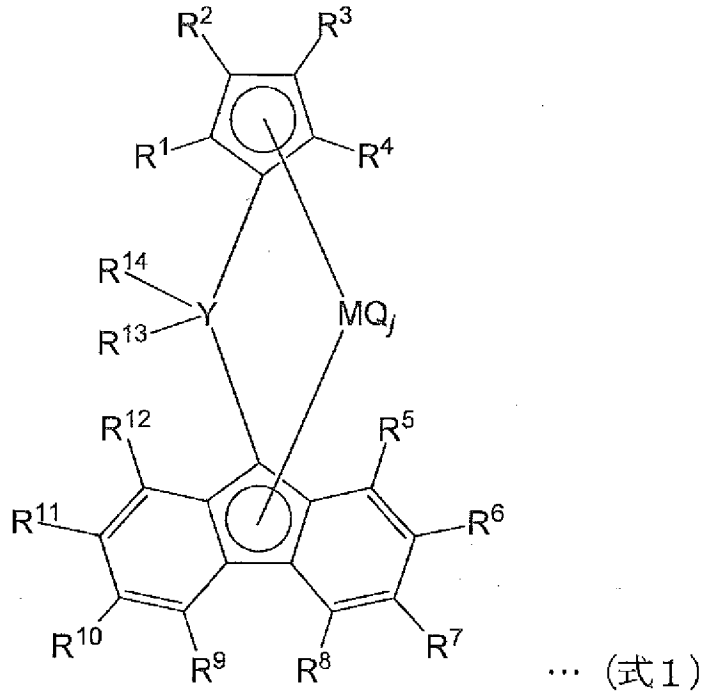
(ii) 前記架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物

からなる群から選択される少なくとも1つの化合物

を含む触媒系の下で、エチレンと炭素数3~20の α -オレフィンとの溶液重合を行う工程を含む、

エチレンと α -オレフィンとの液状ランダム共重合体を製造するための方法 (α)

[0012] [化1]



[式1において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 および R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、隣接する複数の基は、任意に、互いに連結して環構造を形成しており、

R^6 および R^{11} は、互いに同一であり、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、

R^7 および R^{10} は、互いに同一であり、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、

R^6 および R^7 は、任意に、炭素数2～3の炭化水素と結合して環構造を形成し、

R^{11} および R^{10} は、任意に、炭素数2～3の炭化水素と結合して環構造を形成し、

R^6 、 R^7 、 R^{10} および R^{11} は、同時には水素原子ではなく；

Yは、炭素原子またはケイ素原子であり；

R¹³およびR¹⁴は、独立してアリール基であり；

Mは、Ti、ZrまたはHfであり；

Qは、独立してハロゲン、炭化水素基、アニオン性配位子または孤立電子対に配位可能な中性配位子であり；

jは、1～4の整数である。]

[2]

上記式1で表されるメタロセン化合物のシクロペンタジエニル基に結合した置換基(R¹、R²、R³およびR⁴)のうちの少なくとも1つが炭素数4以上の炭化水素基である前記[1]の内燃機関用潤滑油組成物。

[0013] [3]

R⁶およびR¹¹が同一であり、炭素数1～20の炭化水素基である前記[1]または[2]の内燃機関用潤滑油組成物。

[0014] [4]

上記式1で表されるメタロセン化合物のシクロペンタジエニル基の3位に結合した置換基(R²またはR³)が炭化水素基である前記[1]～[3]のいずれかの内燃機関用潤滑油組成物。

[0015] [5]

上記式1で表されるメタロセン化合物のシクロペンタジエニル基の3位に結合した炭化水素基(R²またはR³)がn-ブチル基である前記[4]の内燃機関用潤滑油組成物。

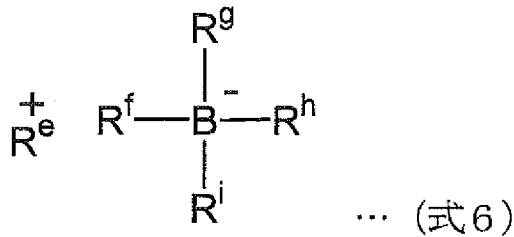
[0016] [6]

上記式1で表されるメタロセン化合物のフルオレニル基の2位および7位に結合した置換基(R⁶およびR¹¹)がすべてtert-ブチル基である前記[1]～[5]のいずれかの内燃機関用潤滑油組成物。

[0017] [7]

前記架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する前記化合物が、下記式6で表される化合物である前記[1]～[6]のいずれかの内燃機関用潤滑油組成物。

[0018] [化2]



〔式6において、 R^{e+} は、 H^+ 、カルベニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、または遷移金属を有するフェロセニウムカチオンであり、 $R^f \sim R^i$ は、それぞれ独立に炭素数1～20の炭化水素基である。〕

〔8〕

前記アンモニウムカチオンがジメチルアニリニウムカチオンである前記〔7〕の内燃機関用潤滑油組成物。

[0019] [9]

前記触媒系がトリメチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムからなる群から選択される有機アルミニウム化合物をさらに含む前記〔7〕または〔8〕の内燃機関用潤滑油組成物。

[0020] [10]

前記液状ランダム共重合体（C）の α -オレフィンがプロピレンである上記〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[0021] [11]

潤滑油基油と、以下の（C1）～（C5）の特徴を有するエチレンと α -オレフィンとの液状ランダム共重合体とを含有し、100℃における動粘度が12.5 mm²/s以上26.1 mm²/s未満であり、

前記潤滑油基油が、以下の（A1）～（A3）の特徴を有する鉱物油（A）、および／または（B1）～（B3）の特徴を有する合成油（B）からなる

内燃機関用潤滑油組成物。

（A1）100℃における動粘度が2～10 mm²/sであること

- (A 2) 粘度指数が95以上であること
- (A 3) 流動点が -10°C 以下であること
- (B 1) 100°C における動粘度が $1\sim 10\text{ mm}^2/\text{s}$ であること
- (B 2) 粘度指数が120以上であること
- (B 3) 流動点が -30°C 以下であること
- (C 1) エチレン単位を40～60モル%、および炭素数3～20の α -オレフィン単位を60～40モル%含有すること
- (C 2) ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により測定される、500～10,000の数平均分子量 (Mn)、および3以下の分子量分布 (M_w/M_n 、 M_w は重量平均分子量である。)を有すること
- (C 3) $30\sim 5,000\text{ mm}^2/\text{s}$ の 100°C 動粘度を有すること
- (C 4) $30\sim -45^{\circ}\text{C}$ の流動点を有すること
- (C 5) $0.1\text{ g}/100\text{ g}$ 以下の臭素価を有すること

[12]

前記合成油 (B) として、エステル、およびエステル以外の合成油を含有する上記 [1] ～ [11] のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[0022] [13]

少なくとも 20 mg-KOH/g の全塩基価を有する上記 [1] ～ [12] のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[0023] [14]

上記 [1] ～ [13] のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成物からなるディーゼルエンジン油。

[0024] [15]

以下の方法 (α) によりエチレンと α -オレフィンとの液状ランダム共重合体 (C) を製造する工程、および

潤滑油基油と、前記液状ランダム共重合体 (C) とを混合して、 100°C における動粘度が $12.5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $26.1\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満である内燃機関用潤滑油組成物を製造する工程

を含み、

前記潤滑油基油が、以下の(A1)～(A3)の特徴を有する鉱物油(A)、および/または(B1)～(B3)の特徴を有する合成油(B)からなる

内燃機関用潤滑油組成物の製造方法。

(A1) 100℃における動粘度が2～10 mm²/sであること

(A2) 粘度指数が95以上であること

(A3) 流動点が-10℃以下であること

(B1) 100℃における動粘度が1～10 mm²/sであること

(B2) 粘度指数が120以上であること

(B3) 流動点が-30℃以下であること

(方法(α))

(a) 下記式1で表される架橋メタロセン化合物、ならびに

(b) (i) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(ii) 前記架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物

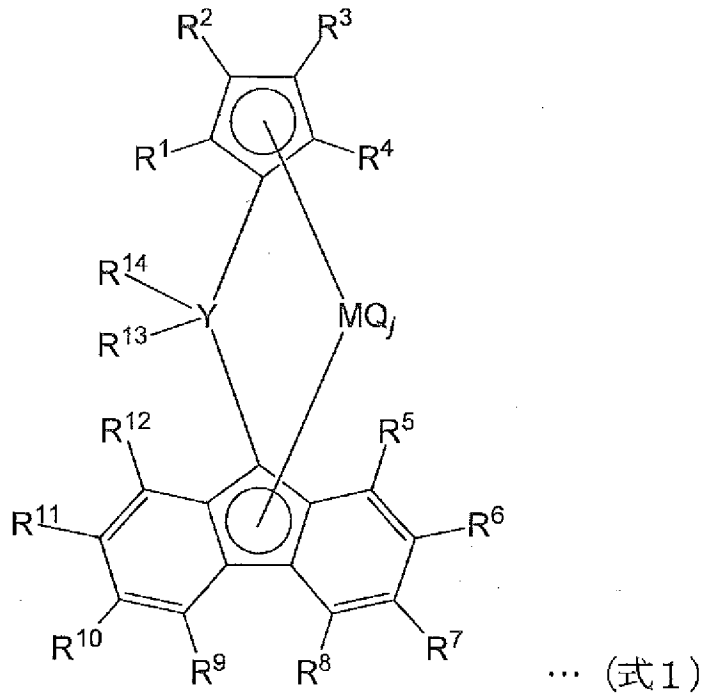
からなる群から選択される少なくとも1つの化合物

を含む触媒系の下で、エチレンと炭素数3～20のα-オレフィンとの溶液重合を行う工程を含む、

エチレンとα-オレフィンとの液状ランダム共重合体を製造するための方法(α)

[0025]

[化3]



[式1において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 および R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、隣接する複数の基は、任意に、互いに連結して環構造を形成しており、

R^6 および R^{11} は、互いに同一であり、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、

R^7 および R^{10} は、互いに同一であり、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、

R^6 および R^7 は、任意に、炭素数2～3の炭化水素と結合して環構造を形成し、

R^{11} および R^{10} は、任意に、炭素数2～3の炭化水素と結合して環構造を形成し、

R^6 、 R^7 、 R^{10} および R^{11} は、同時には水素原子ではなく；

Yは、炭素原子またはケイ素原子であり；

R^{13} および R^{14} は、独立してアリール基であり；

Mは、Ti、ZrまたはHfであり；

Qは、独立してハロゲン、炭化水素基、アニオン性配位子または孤立電子対に配位可能な中性配位子であり；

jは、1～4の整数である。]

発明の効果

[0026] 本発明の潤滑油組成物は、高い剪断安定性を維持し、極めて優れた温度粘度特性および優れた低温流動性を示し、さらに耐熱酸化安定性にも優れる潤滑油組成物であり、内燃機関油の省燃費化に寄与する。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明に係る内燃機関用潤滑油組成物（以下、単に「潤滑油組成物」ともいう。）について詳細に説明する。

[0028] 本発明に係る内燃機関用潤滑油組成物は、潤滑油基油と方法（ α ）により製造されるエチレンと α -オレフィンとの液状ランダム共重合体（C）（本明細書において「エチレン- α -オレフィン共重合体（C）」とも記載する。）とを含有し、100℃における動粘度が12.5 mm²/s以上26.1 mm²/s未満であり、前記潤滑油基油が鉱物油（A）および/または合成油（B）からなることを特徴としている。

[0029] <潤滑油基油>

本発明に使用される潤滑油基油は、その製造方法や精製方法等により粘度特性や耐熱性、酸化安定性等の性能・品質が異なる。API（American Petroleum Institute）では、潤滑油基油をグループI、II、III、IV、Vの5種類に分類している。これらAPIカテゴリーはAPI Publication 1509、15th Edition、Appendix E、April 2002において定義されており、表2に示すとおりである。

[0030]

[表2]

グループ	種類	粘度指数* ¹	飽和炭化水素分* ² (v o l %)	硫黄分* ³ (重量%)
I	鉱物油	80~120	< 90	> 0.03
II	鉱物油	80~120	≥ 90	≤ 0.03
III	鉱物油	≥ 120	≥ 90	≤ 0.03
IV	ポリ-α-オレフィン			
V	上記以外の潤滑油基材			

*1: ASTM D445 (JIS K2283) に準じて測定

*2: ASTM D3238 に準じて測定

*3: ASTM D4294 (JIS K2541) に準じて測定

*4: 飽和炭化水素分が90 v o l %未満でかつ硫黄分が0.03重量%未満
または飽和炭化水素分が90 v o l %以上でかつ硫黄分が0.03重量
%を超える鉱物油もグループ I に含まれる。

< (A) 鉱物油 >

鉱物油 (A) は、以下 (A1) ~ (A3) の特徴を有する。本発明における鉱物油 (A) は、上述の API カテゴリーにおけるグループ I ~ III に
帰属される。

[0031] (A1) 100℃における動粘度が2~10 mm²/s であること

この動粘度の値は JIS K2283 に記載の方法に従い測定した場合のものである。鉱物油 (A) の100℃における動粘度は、2~10 mm²/s
、好ましくは2.5~8 mm²/s、より好ましくは3.5~6.5 mm²/s
である。100℃における動粘度がこの範囲にあると、本発明の潤滑油組成物
は、揮発性、温度粘度特性の点において優れる。

[0032] (A2) 粘度指数が95以上であること

この粘度指数の値は JIS K2283 に記載の方法に従い測定した場合のものである。鉱物油 (A) の粘度指数は、95以上、好ましくは105以上、
より好ましくは120以上である。粘度指数がこの範囲にあると、本発明の潤滑油組成物は、優れた温度粘度特性を有する。

[0033] (A3) 流動点が-10℃以下であること

この流動点の値は ASTM D97 に記載の方法に従い測定した場合のも

のである。鉱物油（A）の流動点は、 -10°C 以下、好ましくは -12°C 以下である。流動点がこの範囲にあると、本発明の潤滑油組成物は、鉱物油（A）を流動点降下剤と併用した際に優れた低温粘度特性を有する。

[0034] 鉱物油の品質は上述の通りであり、精製の方法により、上述したそれぞれの品質の鉱物油が得られる。鉱物油（A）としては、具体的には、原油を常圧蒸留して得られる常圧残油を減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、水素化精製等の処理を1つ以上行って精製したもの、あるいはワックス異性化鉱油等の潤滑油基油が例示できる。

[0035] また、フィッシャー・トロプシュ法によって得られたガス・トゥー・リキッド（GTL）基油もグループIII鉱物油として好適に用いることのできる基油である。このようなGTL基油は、グループIII+潤滑油基油として扱われることもあり、例えば、特許文献であるEP0776959、EP0668342、WO97/21788、WO00/15736、WO00/14188、WO00/14187、WO00/14183、WO00/14179、WO00/08115、WO99/41332、EP1029029、WO01/18156およびWO01/57166に記載されている。

[0036] 本発明の潤滑油組成物においては、潤滑油基油として、鉱物油（A）を単独で用いてもよく、また、合成油（B）および鉱物油（A）の中から選ばれる2種以上の潤滑油の任意混合物等を使用してもよい。

[0037] <（B）合成油>

合成油（B）は以下（B1）～（B3）の特徴を有する。本発明における合成油（B）は、上述のAPIカテゴリーにおけるグループIVまたはグループVに帰属される。

[0038] （B1） 100°C における動粘度が $1\sim 10\text{ mm}^2/\text{s}$ であること

この動粘度の値はJIS K2283に記載の方法に従い測定した場合のものである。合成油（B）の 100°C における動粘度は、 $1\sim 10\text{ mm}^2/\text{s}$

、好ましくは $2 \sim 8 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、より好ましくは $3.5 \sim 6 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。
100℃における動粘度がこの範囲にあると、本発明の潤滑油組成物は、揮
発性、温度粘度特性の点において優れる。

[0039] (B2) 粘度指数が120以上であること

この粘度指数の値はJIS K2283に記載の方法に従い測定した場合
のものである。合成油(B)の粘度指数は、120以上、好ましくは125
以上である。粘度指数がこの範囲にあると、本発明の潤滑油組成物は、優れ
た温度粘度特性を有する。

[0040] (B3) 流動点が-30℃以下であること

この流動点の値はASTM D97に記載の方法に従い測定した場合のも
のである。合成油(B)の流動点は、-30℃以下、好ましくは-40℃以
下、より好ましくは-50℃以下、さらに好ましくは-60℃以下である。
流動点がこの範囲にあると、本発明の潤滑油組成物は、優れた低温粘度特性
を有する。

[0041] グループIVに帰属されるポリ- α -オレフィン米国特許第3,780
,128号公報、米国特許第4,032,591号公報、特開平1-163
136号公報等に記載のように、酸触媒により高級 α -オレフィンをオリゴ
メリゼーションすることにより得ることができる。このうちポリ- α -オレ
フィンとしては、炭素原子数8以上のオレフィンから選ばれる少なくとも1
種のオレフィンの低分子量オリゴマーが使用できる。前記潤滑油基油として
ポリ- α -オレフィンを用いると、極めて温度粘度特性、低温粘度特性、さ
らには耐熱性に優れた潤滑油組成物が得られる。

[0042] ポリ- α -オレフィンは、工業的にも入手可能であり、100℃動粘度が
 $2 \text{ mm}^2/\text{s} \sim 10 \text{ mm}^2/\text{s}$ のものが市販されている。例えば、NESTE社
製NEXBASE2000シリーズ、ExxonMobil Chemical社製Spectrasyn、Ineos Oligomers社製Dura
syn、Chevron Phillips Chemical社製Synfluidなどが挙げられる。

- [0043] グループVに帰属される合成油としては、例えばアルキルベンゼン類、アルキルナフタレン類、イソブテンオリゴマーまたはその水素化物、パラフィン類、ポリオキシアルキレングリコール、ジアルキルジフェニルエーテル、ポリフェニルエーテル、エステル等が挙げられる。
- [0044] アルキルベンゼン類、アルキルナフタレン類の大部分は、通常アルキル鎖長が炭素原子数6～14のジアルキルベンゼンまたはジアルキルナフタレンであり、このようなアルキルベンゼン類またはアルキルナフタレン類は、ベンゼンまたはナフタレンとオレフィンとのフリーデルクラフトアルキル化反応によって製造される。アルキルベンゼン類またはアルキルナフタレン類の製造において使用されるアルキル化オレフィンは、線状もしくは枝分かれ状のオレフィンまたはこれらの組み合わせでもよい。これらの製造方法は、例えば、米国特許第3,909,432号に記載されている。
- [0045] また、エステルはエチレン- α -オレフィン共重合体(C)との相溶性の観点から脂肪酸エステルが好ましい。
- [0046] 脂肪酸エステルとしては、特に限定されないが、以下のような炭素、酸素、水素のみからなる脂肪酸エステルが挙げられ、例えば、一塩基酸とアルコールから製造されるモノエステル；二塩基酸とアルコールとから、またはジオールと一塩基酸または酸混合物とから製造されるジエステル；ジオール、トリオール（たとえばトリメチロールプロパン）、テトラオール（たとえばペンタエリスリトール）、ヘキサオール（たとえばジペンタエリスリトール）など一塩基酸または酸混合物とを反応させて製造したポリオールエステルなどが挙げられる。これらのエステルの例としては、ジトリデシルグルタレート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート、トリデシルペラルゴネート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジ-2-エチルヘキシルアゼレート、トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、トリメチロールプロパントリヘプタノエート、ペンタエリスリトール-2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールペラル

ゴネート、ペンタエリスリトールテトラヘプタノエートなどが挙げられる。

[0047] エチレン- α -オレフィン共重合体 (C) との相溶性の観点から、エステルを構成するアルコール部位としては、水酸基が2官能以上のアルコールが好ましく、脂肪酸部位としては、炭素数が8以上の脂肪酸が好ましい。ただし、脂肪酸については製造コストの点において、工業的に入手が容易である炭素数が20以下の脂肪酸が優位である。エステルを構成する脂肪酸は1種でもよく、2種以上の酸混合物を用いて製造される脂肪酸エステルを用いても、本発明の効果は十分に発揮される。脂肪酸エステルとしては、より具体的には、トリメチロールプロパンラウリン酸ステアリン酸混合トリエステルやジソデシルアジペートなどが挙げられ、これらはエチレン- α -オレフィン共重合体 (C) のような飽和炭化水素成分と、後述する極性基を有する酸化防止剤、腐食防止剤、耐摩耗剤、摩擦調整剤、流動点降下剤、防錆剤および消泡剤等との相溶性の点から好ましい。

[0048] 本発明の潤滑油組成物は、潤滑油基油として合成油 (B)、特にポリ- α -オレフィンを用いる場合、潤滑油組成物全体を100質量%としたときに、脂肪酸エステルを5~20質量%の量で含むことが好ましい。5質量%以上の脂肪酸エステルを含有することにより、各種内燃機関、工業機械内部における樹脂やエラストマーといった潤滑油封止材に対し、良好な適合性が得られる。具体的には、潤滑油封止材の膨潤を抑制できる。酸化安定性または耐熱性の観点から、エステルの量は20質量%以下であることが好ましい。潤滑油組成物に鉱物油が含まれる場合、鉱物油そのものが潤滑油封止剤の膨潤抑制効果を有するため、脂肪酸エステルは必ずしも要さない。

[0049] < (C) エチレン- α -オレフィン共重合体 >

エチレン- α -オレフィン共重合体 (C) は、以下の方法 (α) により製造されるエチレンと α -オレフィンとの液状ランダム共重合体 (C) である。

(方法 (α))

(a) 下記式1で表される架橋メタロセン化合物、ならびに

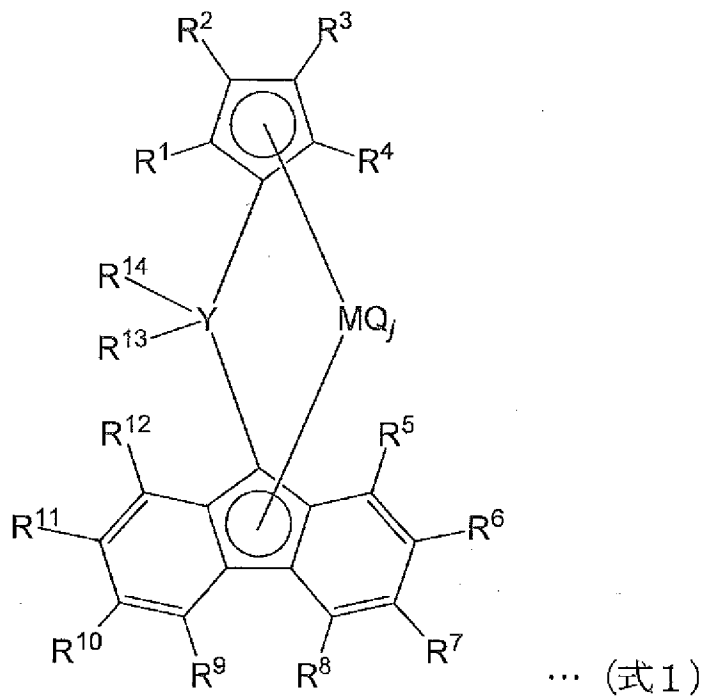
(b) (i) 有機アルミニウムオキシ化合物、および
 (ii) 前記架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物

からなる群から選択される少なくとも1つの化合物

を含む触媒系の下で、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとの溶液重合を行う工程を含む、

エチレンと α -オレフィンとの液状ランダム共重合体を製造するための方法(α)。

[0050] [化4]



[式1において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 および R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、隣接する複数の基は、任意に、互いに連結して環構造を形成しており、

R^6 および R^{11} は、互いに同一であり、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、

R^7 および R^{10} は、互いに同一であり、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、

R⁶およびR⁷は、任意に、炭素数2～3の炭化水素と結合して環構造を形成し、

R¹¹およびR¹⁰は、任意に、炭素数2～3の炭化水素と結合して環構造を形成し、

R⁶、R⁷、R¹⁰およびR¹¹は、同時には水素原子ではなく；

Yは、炭素原子またはケイ素原子であり；

R¹³およびR¹⁴は、独立してアリール基であり；

Mは、Ti、ZrまたはHfであり；

Qは、独立してハロゲン、炭化水素基、アニオン性配位子または孤立電子対に配位可能な中性配位子であり；

jは、1～4の整数である。]

ここで、前記炭化水素基は、炭素数が1～20、好ましくは1～15、より好ましくは4～10であり、例えばアルキル基、アリール基等を意味し、アリール基は、炭素数が6～20、好ましくは6～15である。

[0051] 前記ケイ素含有炭化水素基の例としては、1～4個のケイ素原子を含む炭素原子数3～20のアルキル基またはアリール基が挙げられ、より詳細には、トリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。

[0052] 式1で表される架橋メタロセン化合物において、シクロペンタジエニル基は置換されていても無置換でもよい。

[0053] 式1で表される架橋メタロセン化合物において、

(i) シクロペンタジエニル基に結合した置換基(R¹、R²、R³およびR⁴)のうち少なくとも1つが炭化水素基であることが好ましく、

(ii) 置換基(R¹、R²、R³およびR⁴)のうち少なくとも1つが炭素数4以上の炭化水素基であることがより好ましく、

(iii) シクロペンタジエニル基の3位に結合した置換基(R²またはR³)が炭素数4以上の炭化水素基(例えば、n-ブチル基)であることが最も好ましい。

- [0054] R¹、R²、R³およびR⁴のうち少なくとも2つが置換基である（すなわち、水素原子ではない）場合、上記の置換基は同一でも異なってもよく、少なくとも1つの置換基が炭素数4以上の炭化水素基であることが好ましい。
- [0055] 式1で表されるメタロセン化合物において、フルオレニル基に結合したR⁶およびR¹¹は同一であり、R⁷およびR¹⁰は同一であるが、R⁶、R⁷、R¹⁰およびR¹¹は、同時には水素原子ではない。ポリ- α -オレフィンの高温溶液重合においては、重合活性を向上させるため、好ましくはR⁶もR¹¹も水素原子ではなく、より好ましくはR⁶、R⁷、R¹⁰およびR¹¹のいずれも水素原子ではない。例えば、フルオレニル基の2位および7位に結合したR⁶およびR¹¹は、炭素数1～20の同一の炭化水素基であり、好ましくはすべてtert-ブチル基であり、R⁷およびR¹⁰は、炭素数1～20の同一の炭化水素基、好ましくはすべてtert-ブチル基である。
- [0056] シクロペンタジエニル基とフルオレニル基とを連結する主鎖部（結合部、Y）は、式1で表される前記架橋メタロセン化合物に立体的剛性を付与する構造架橋部としての、1個の炭素原子またはケイ素原子を含む2つの共有結合の架橋部である。架橋部中の架橋原子（Y）は、同一であっても異なってもよい2個のアリール基（R¹³およびR¹⁴）を有する。したがって、前記シクロペンタジエニル基と前記フルオレニル基とは、アリール基を含む共有結合架橋部によって結合されている。アリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、および置換アリール基（これは、フェニル基、ナフチル基またはアントラセニル基の1個以上の芳香族水素（sp²型水素）を置換基で置換して形成されたものである。）が挙げられる。前記置換アリール基が有する置換基の例としては、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のケイ素含有炭化水素基、ハロゲン原子などが挙げられ、好ましくはフェニル基が挙げられる。式1で表される前記架橋メタロセン化合物において、好ましくは、製造容易性の観点からR¹³とR¹⁴とは同一である。
- [0057] 式1で表される架橋メタロセン化合物において、Qは、好ましくは、ハロゲン原子または炭素数1～10の炭化水素基である。ハロゲン原子としては

、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素が挙げられ、炭素数1～10の炭化水素基としては、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-シクロヘキシルなどが挙げられる。また、*j*が2以上の整数の場合、*Q*は同一であっても異なってもよい。

[0058] このような架橋メタロセン化合物 (a) としては、

エチレン[η^5 -(3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)](η^5 -フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(3, 6-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[η^5 -(3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(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[η^5 -(3-*tert*-ブチル-5-メチル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ズフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)](ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)](ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)](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、エチレン[η^5 -(3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(2, 7-ジフェニル-3, 6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(2, 7-ジメチル-3, 6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、

エチレン[η^5 -(3-*tert*-ブチルシクロペンタジエニル)](η^5 -フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-*tert*-ブチルシクロペンタジエニル)]

ル)]] η^5 -(3,6-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[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)]][η^5 -(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[η^5 -(3-tert-ブチル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ズフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)](ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)](ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)](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、エチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)]][η^5 -(2,7-ジフェニル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)]][η^5 -(2,7-ジメチル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、

エチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](η^5 -フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)]][η^5 -(3,6-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[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)]][η^5 -(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[η^5 -(3-n-ブチル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ズフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](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、エチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)]][η^5 -(2,7-ジフェニル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)]][η^5 -(2,7-ジメチル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)]

(η^5 -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[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)][η^5 -(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)][η^5 -(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチル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ズフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)](ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)](ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)](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、ジフェニルメチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)][η^5 -(2,7-ジフェニル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)][η^5 -(2,7-ジメチル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)](η^5 -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[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)][η^5 -(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)][η^5 -(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン[η^5 -(3-tert-ブチル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ズフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)](ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)](ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)](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、ジフェニルメチレン[η^5 -(3-tert-ブチ

ルシクロペンタジエニル)][η^5 -(2,7-ジフェニル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)][η^5 -(2,7-ジメチル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](η^5 -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[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)][η^5 -(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)][η^5 -(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン[η^5 -(3-n-ブチル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ズフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](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、ジフェニルメチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)][η^5 -(2,7-ジフェニル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)][η^5 -(2,7-ジメチル-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(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)](η^5 -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[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)][η^5 -(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(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)][η^5 -(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(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチル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ズフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチル

-5-メチルシクロペンタジエニル)](ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)](ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)](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ロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(2,7-ジフェニル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(2,7-ジメチル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロロリド、

ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)](η^5 -フルオレニル)ジルコニウムジクロロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチル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ロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)](ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)](ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)](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ロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(2,7-ジフェニル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(2,7-ジメチル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロロリド、

ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](η^5 -フルオレニル)ジルコニウムジクロロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウ

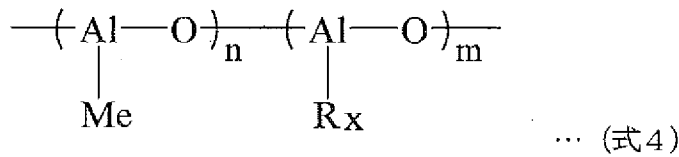
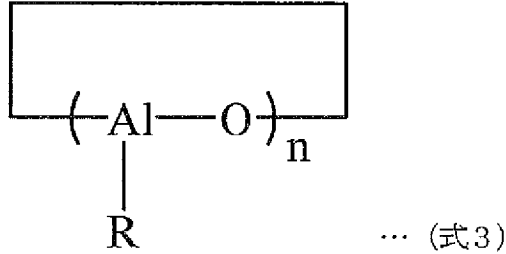
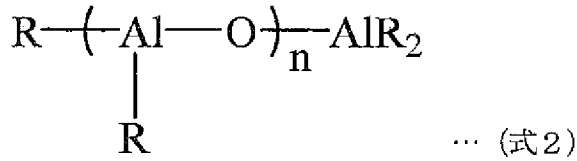
ムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](オクタメチルオクタヒドロジベンズフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](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(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](2,7-ジフェニル-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(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(2,7-ジメチル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド等が挙げられる。

[0059] これらの化合物のジルコニウム原子をハフニウム原子に置き換えた化合物またはクロロ配位子をメチル基に置き換えた化合物などが例示されるが、架橋メタロセン化合物 (a) はこれらの例示に限定されない。

[0060] 本発明における前記触媒系に使用される前記有機アルミニウムオキシ化合物としては、従来のアルミノキサンを使用できる。例えば、下記式2~5で表される直鎖状または環状のアルミノキサンを使用できる。前記有機アルミニウムオキシ化合物には、少量の有機アルミニウム化合物が含まれていてもよい。

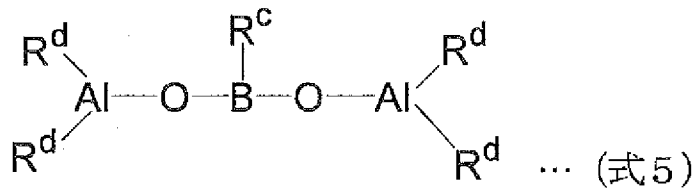
[0061]

[化5]



式2～4において、Rは独立して炭素数1～10の炭化水素基であり、R_xは独立して炭素数2～20の炭化水素基であり、mおよびnは独立して2以上、好ましくは3以上、より好ましくは10～70、最も好ましくは10～50の整数である。

[0062] [化6]



式5において、R^cは炭素数1～10の炭化水素基であり、R^dは独立して水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～10の炭化水素基である。

[0063] 式2または式3において、Rは、従来「メチルアルミノキサン」と呼ばれている有機アルミニウムオキシ化合物のメチル基 (Me) である。

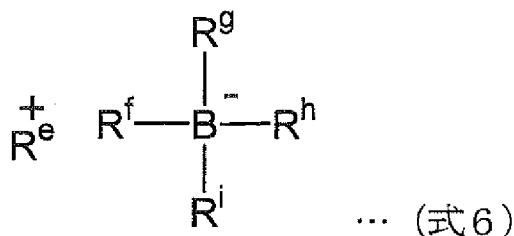
[0064] 前記メチルアルミノキサンは、容易に入手可能であり、かつ高い重合活性を有するので、ポリオレフィン重合における活性剤として一般的に使用されている。しかしながら、メチルアルミノキサンは、飽和炭化水素に溶解させ難いため、環境的に望ましくないトルエンまたはベンゼンのような芳香族炭

化水素の溶液として使用されてきた。そのため、近年、飽和炭化水素に溶解させたアルミノキサンとして、式4で表されるメチルアルミノキサンの可撓性体 (flexible body) が開発され、使用されている。式4で表されるこの修飾メチルアルミノキサンは、米国特許第4960878号明細書、米国特許第5041584号明細書に示されるように、トリメチルアルミニウムおよびトリメチルアルミニウム以外のアルキルアルミニウムを用いて調製され、例えば、トリメチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムを用いて調製される。R_xがイソブチル基であるアルミノキサンは、飽和炭化水素溶液の形でMMAO、TMAOの商品名で市販されている。(Tosoh Finechem Corporation、Tosoh Research&Technology Review、Vol 47、55 (2003)を参照のこと)。

[0065] 前記触媒系に含まれる (ii) 前記架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物 (以下、必要に応じて「イオン性化合物」という。) としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン、ボラン化合物、カルボラン化合物を使用でき、これらは韓国特許第10-0551147号公報、特開平1-501950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、米国特許第5321106号明細書等に記載されている。必要に応じて、ヘテロポリ化合物、イソポリ化合物等を使用でき、特開2004-51676号公報に記載のイオン性化合物を使用できる。前記イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用できる。より詳細には、ルイス酸の例としては、BR₃で表される化合物 (Rはフッ化物、置換されたもしくは無置換の炭素数1~20のアルキル基 (メチル基など)、置換されたもしくは無置換の炭素数6~20のアリール基 (フェニル基など) などである。) 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-フルオロフェニル) ボロン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン、およびトリス (p-トリル) ボロンが挙げられる。前記

イオン性化合物を用いると、有機アルミニウムオキシ化合物と比較して、その使用量およびスラッジ発生量が比較的少なく、経済的に有利である。本発明においては、前記イオン性化合物として、下記式6で表される化合物が使用されることが好ましい。

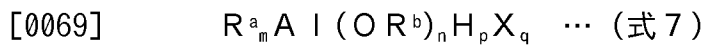
[0066] [化7]



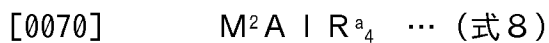
式6において、 R^{e+} は、 H^+ 、カルベニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、または遷移金属を有するフェロセニウムカチオンであり、 $R^f \sim R^i$ は、それぞれ独立に有機基、好ましくは炭素数1～20の炭化水素基、より好ましくはアリール基、例えばペンタフルオロフェニル基である。前記カルベニウムカチオンの例としては、トリス（メチルフェニル）カルベニウムカチオン、トリス（ジメチルフェニル）カルベニウムカチオンなどが挙げられ、前記アンモニウムカチオンの例としては、ジメチルアニリニウムカチオンなどが挙げられる。

[0067] 上記式6で表される化合物としては、好ましくはN,N-ジアルキルアニリニウム塩、具体的にはN,N-ジメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、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、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、N,N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-ジエ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、N,N-ジエチルアニリニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-2,4,6-ペンタ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)ボレートなどが挙げられる。

[0068] 本発明に用いられる前記触媒系は、必要に応じて、さらに (c) 有機アルミニウム化合物を含む。前記有機アルミニウム化合物は、前記架橋メタロセン化合物、前記有機アルミニウムオキシ化合物、前記イオン性化合物などを活性化する役割を果たす。前記有機アルミニウム化合物としては、好ましくは下記式 7 で表される有機アルミニウム、および下記式 8 で表される第 1 族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物を使用できる。



式 7 において、 R^a 及び R^b は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 15、好ましくは炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基であり、 X はハロゲン原子であり、 m は $0 < m \leq 3$ の整数であり、 n は $0 \leq n \leq 3$ の整数であり、 p は $0 < p \leq 3$ の整数であり、 q は $0 \leq q < 3$ の整数であり、 $m + n + p + q = 3$ である。



式 8 において、 M^2 は Li 、 Na または K を表し、 R^a は炭素数 1 ~ 15、好ましくは炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基である。

[0071] 式 7 で表される有機アルミニウム化合物の例としては、入手容易なトリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどが挙げられる。式 8 で表される第 1 族金属とアルミニウムとのアルキル錯体化合物の例としては、 $Li A I (C_2 H_5)_4$ 、 $Li A I (C_7 H_{15})_4$ などが挙げられる。式 7 で表される化合物に類似する化合物を使用できる。例えば、 $(C_2 H_5)_2 A I N (C_2 H_5) A I (C_2 H_5)_2$ のように、少なくとも 2 つのアルミニウム化合物が窒素原子を介して結合した有機アルミニウム化合物を用いることができる。

[0072] 前記エチレン- α -オレフィン共重合体 (C) を製造するための方法において、式 1 で表される (a) 架橋メタロセン化合物の量は、好ましくは全触媒組成物に対して 5 ~ 50 重量% である。そして、好ましくは、(b) (i) 有機アルミニウムオキシ化合物の量は、使用される架橋メタロセン化合物のモル数に対して 50 ~ 500 当量であり、(b) (ii) 前記架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物の量は、使用される架橋メタロセン化合物のモル数に対して 1 ~ 5 当量であり、(c) 有機アルミニウム化

化合物の量は、使用される架橋メタロセン化合物のモル数に対して5～100当量である。

[0073] 本発明で用いられる前記触媒系は、例えば以下の[1]～[4]を有していてもよい。

[1] (a) 式1で表される架橋メタロセン化合物、および(b) (i) 有機アルミニウムオキシ化合物

[2] (a) 式1で表される架橋メタロセン化合物、(b) (i) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(c) 有機アルミニウム化合物。

[3] (a) 式1で表される架橋メタロセン化合物、(b) (ii) 前記架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物、および(c) 有機アルミニウム化合物。

[4] (a) 式1で表される架橋メタロセン化合物、ならびに(b) (i) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(ii) 前記架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物。

[0074] (a) 式1で表される架橋メタロセン化合物(成分(a))、(b) (i) 有機アルミニウムオキシ化合物(成分(b))、(ii) 架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物、および/または(c) 有機アルミニウム化合物(成分(c))は、出発原料モノマー(エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとの混合物)に対して、任意の順序で導入されてもよい。例えば、成分(a)、(b)および/または(c)は、原料モノマーが充填されている重合反応器に、単独でまたは任意の順序で導入される。あるいは、必要に応じて、成分(a)、(b)および/または(c)のうち少なくとも2つの成分を混合した後、混合触媒組成物が、原料モノマーが充填された重合反応器に導入される。

[0075] 前記エチレン- α -オレフィン共重合体(C)は、前記触媒系の下でのエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとの溶液重合によって調製される。炭素数3～20の α -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 α -オレフィン、イソブチレン、3

ーメチルー１－ブテン、４－メチルー１－ペンテンなどの分岐状 α -オレフィン、およびそれらの混合物のうちの１種以上を使用できる。好ましくは１種以上の炭素数３～６の α -オレフィンを使用でき、より好ましくはプロピレンを使用できる。前記溶液重合は、プロパン、ブタン、ヘキサンなどの不活性溶媒、またはオレフィン単量体そのものを媒体として使用することにより実施できる。本発明のエチレンと α -オレフィンとの共重合において、共重合の温度は、通常８０～１５０℃、好ましくは９０～１２０℃であり、共重合の圧力は、通常大気圧～５００kgf/cm²、好ましくは大気圧～５０kgf/cm²であり、これらは反応材料、反応条件などに応じて変動し得る。

[0076] 重合は回分式、半連続式または連続式で実施でき、好ましくは連続式で実施される。

[0077] 前記エチレン- α -オレフィン共重合体（C）は、室温で液相であり、 α -オレフィン単位がコポリマー鎖中に均一に分布した構造を有する。前記エチレン- α -オレフィン共重合体（C）は、たとえば６０～４０モル%、好ましくは４５～５５モル%の、エチレンから誘導されるエチレン単位、およびたとえば４０～６０モル%、好ましくは４５～５５モル%の、炭素数３～２０の α -オレフィンから誘導される炭素数３～２０の α -オレフィン単位を含む。

[0078] 前記エチレン- α -オレフィン共重合体（C）の数平均分子量（M_n）は、たとえば５００～１０，０００、好ましくは８００～６，０００であり、分子量分布（M_w/M_n、M_wは重量平均分子量）は、たとえば３以下、好ましくは２以下である。数平均分子量（M_n）および分子量分布（M_w/M_n）はゲルパーミアエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される。

[0079] 前記エチレン- α -オレフィン共重合体（C）は、たとえば３０～５，０００、好ましくは５０～３，０００mm²/sの１００℃動粘度、たとえば３０～－４５℃、好ましくは２０～－３５℃の流動点、たとえば０．１g/1

00 g以下の臭素価を有する。

[0080] 式1で示される架橋メタロセン化合物は、特にエチレンと α -オレフィンとの共重合に対する重合活性が高く、この架橋メタロセン化合物を用いることで分子末端への水素導入により重合が選択的に停止するため、得られるエチレン- α -オレフィン共重合体(C)の不飽和結合が少なくなる。また、エチレン- α -オレフィン共重合体(C)は、ランダム共重合性が高いため、制御された分子量分布を有し、剪断安定性、粘度特性に優れる。このため、エチレン- α -オレフィン共重合体(C)を含む本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、高い剪断安定性を維持し、極めて優れた温度粘度特性および優れた低温流動性を示し、さらに耐熱酸化安定性にも優れると考えられる。

[0081] <内燃機関用潤滑油組成物>

本発明に係る内燃機関用潤滑油組成物は、前記鉱物油(A)および/または合成油(B)からなる潤滑油基油ならびに前記エチレン- α -オレフィン共重合体(C)を含有する。

[0082] 本発明に係る内燃機関用潤滑油組成物の100℃における動粘度は12.5 mm²/s以上26.1 mm²/s未満である。この動粘度の値は、JIS K 2283に記載の方法により測定した場合のものである。内燃機関用潤滑油組成物の100℃における動粘度が26.1 mm²/sを過度に超えると潤滑油の内燃機関各部への攪拌抵抗が増加し、省燃費性能が劣る。100℃における動粘度が12.5 mm²/sよりも過度に小さいと金属接触が生じる可能性がある。100℃における動粘度は好ましくは13.0 mm²/s以上26.1 mm²/s未満であり、より好ましくは15.0 mm²/s以上26.1 mm²/s未満、さらに好ましくは16.3 mm²/s以上26.1 mm²/s未満である。この範囲において良好な剪断安定性を維持した状態で、高い省燃費性能が得られる。

[0083] さらに、本発明の内燃機関用潤滑油組成物のASTM D 6278に準拠したBoschインジェクターを用いたKurt Orban剪断試験にて90サイクル試験後の100℃における動粘度の低下率は、通常、0.5

%未満である。すなわち、本発明の内燃機関用潤滑油組成物は極めて高い剪断安定性を有する。本試験での粘度低下率が0.5%未満であれば、建設機械や重機械等の大排気量エンジンや船舶用クロスヘッド型ディーゼルエンジン油といった高出力型エンジンや、普通自動車、自動2輪車におけるレース用車両、もしくは大型2輪等の大排気量自動2輪車等の高回転型エンジンに好適に用いることができる。

[0084] 本発明の内燃機関用潤滑油組成物において、前記鉱物油（A）および／または合成油（B）からなる潤滑油基油と前記エチレン- α -オレフィン共重合体（C）との配合割合は、目的とする用途における要求特性を満たせば特に制限されるものではないが、通常、前記潤滑油基油と前記エチレン- α -オレフィン共重合体（C）との質量比（潤滑油基油の質量／共重合体（C）の質量）は99／1～30／70である。

[0085] また、本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、清浄分散剤、粘度調整剤、酸化防止剤、腐食防止剤、耐摩耗剤、摩擦調整剤、流動点降下剤、防錆剤および消泡剤等の添加剤を含んでいてもよい。

[0086] 本発明の潤滑油組成物に用いられる添加剤としては下記のを例示することができ、これらを1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

[0087] 清浄分散剤としては、金属スルホネート、金属フェネート、金属フォスファネート、コハク酸イミドなどを例示することができる。アルカリ金属およびアルカリ土類金属サリチレート、フェネートおよびスルホネート洗浄剤は、本発明の潤滑油組成物において好ましい。具体的には、例えば、カルシウム、またはマグネシウムのスルホネート；フェネート；サリチレート；コハク酸イミド；ベンジルアミンなどを例示することができる。清浄分散剤は、必要に応じて潤滑油組成物100質量%に対して0～18質量%の範囲で用いられる。

[0088] 特に船舶用高出力型エンジンに用いられる清浄分散剤は、ISO 3771に記載の方法によって測定される全塩基価が30～350mg KOH/gで

あり、潤滑油組成物100質量%に対して0.5~18質量%の範囲にて配合され、潤滑油組成物の全塩基価が20mg KOH/g以上となるよう調整される。

[0089] 粘度調整剤としては、分子量が50,000未満のメタクリレート系共重合体、液状ポリブテン、鉱物油であるブライトストック等の既知の粘度調整剤を併用することができる。粘度調整剤は、必要に応じて潤滑油組成物100質量%に対して0~50質量%の範囲で用いられる。

[0090] 酸化防止剤としては、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどのフェノール系やアミン系の化合物が挙げられる。酸化防止剤は、必要に応じて潤滑油組成物100質量%に対して0~3質量%の範囲で用いられる。

[0091] 腐食防止剤としては、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、チアジアゾール等の化合物が挙げられる。腐食防止剤は、必要に応じてグリース組成物100質量%に対して0~3質量%の範囲で用いられる。

[0092] 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、グラファイト、硫化アンチモン、ポリテトラフルオロエチレンなどを例示することができる。耐摩耗剤は、必要に応じて潤滑油組成物100質量%に対して0~3質量%の範囲で用いられる。

[0093] 摩擦調整剤としては、炭素数6~30のアルキル基又はアルケニル基、特に炭素数6~30の直鎖アルキル基又は直鎖アルケニル基を分子中に少なくとも1個有する、アミン化合物、イミド化合物、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、脂肪酸金属塩等を例示することができる。

[0094] アミン化合物としては、炭素数6~30の直鎖状若しくは分枝状、好ましくは直鎖状の脂肪族モノアミン、直鎖状若しくは分枝状、好ましくは直鎖状の脂肪族ポリアミン、又はこれら脂肪族アミンのアルキレンオキシド付加物等が例示できる。イミド化合物としては、炭素数6~30の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又はアルケニル基を有するコハク酸イミド及び/又はそのカルボン酸、ホウ酸、リン酸、硫酸等による変性化合物等が挙げられる。

脂肪酸エステルとしては、炭素数7～31の直鎖状又は分枝状、好ましくは直鎖状の脂肪酸と、脂肪族1価アルコール又は脂肪族多価アルコールとのエステル等が例示できる。脂肪酸アミドとしては、炭素数7～31の直鎖状又は分枝状、好ましくは直鎖状の脂肪酸と、脂肪族モノアミン又は脂肪族ポリアミンとのアミド等が例示できる。脂肪酸金属塩としては、炭素数7～31の直鎖状又は分枝状、好ましくは直鎖状の脂肪酸の、アルカリ土類金属塩（マグネシウム塩、カルシウム塩等）や亜鉛塩等が挙げられる。

- [0095] 摩擦調整剤は、必要に応じて潤滑油組成物100質量%に対して0～5.0質量%の範囲で用いられる。
- [0096] 流動点降下剤としては、種々公知の流動点降下剤を使用し得る。具体的には、有機酸エステル基を含有する高分子化合物が用いられ、有機酸エステル基を含有するビニル重合体が特に好適に用いられる。有機酸エステル基を含有するビニル重合体としては例えばメタクリル酸アルキルの（共）重合体、アクリル酸アルキルの（共）重合体、フマル酸アルキルの（共）重合体、マレイン酸アルキルの（共）重合体、アルキル化ナフタレン等が挙げられる。
- [0097] このような流動点降下剤は、融点が -13°C 以下であり、好ましくは -15°C 、さらに好ましくは -17°C 以下である。流動点降下剤の融点は、示差走査型熱量計（DSC）を用いて測定される。具体的には、試料約5mgをアルミパンに詰めて 200°C まで昇温し、 200°C で5分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で -40°C まで冷却し、 -40°C で5分保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温する際の吸熱曲線から求める。
- [0098] 上記流動点降下剤はさらに、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって得られるポリスチレン換算重量平均分子量が20,000～400,000の範囲にあり、好ましくは30,000～300,000、より好ましくは40,000～200,000の範囲にある。
- [0099] 流動点降下剤は、必要に応じて潤滑油組成物100質量%に対して0～2質量%の範囲で用いられる。
- [0100] 防錆剤としては、各種アミン化合物、カルボン酸金属塩、多価アルコール

エステル、リン化合物、スルホネートなどの化合物が挙げられる。防錆剤は、必要に応じて潤滑油組成物100質量%に対して0～3質量%の範囲で用いられる。

[0101] 消泡剤としては、ジメチルシロキサン、シリカゲル分散体など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。消泡剤は、必要に応じて潤滑油組成物100質量%に対して0～0.2質量%の範囲で用いられる。

[0102] 上記の添加剤以外にも、抗乳化剤、着色剤、油性剤（油性向上剤）などを必要に応じて用いることができる。

[0103] 内燃機関用潤滑油においては、この用途のために各種必要添加剤を配合し、鉱物油もしくは合成炭化水素油等の潤滑油に濃縮溶解させた、いわゆるDIパッケージが工業的に供給されており、このようなDIパッケージを本発明の潤滑油組成物に適用することもできる。

[0104] <用途>

本発明の潤滑油組成物は、SAE粘度規格40以上の内燃機関油に好適に使用でき、良好な剪断安定性を維持しながら40℃以下において高い流動性が得られるため、建設機械や重機械等の大排気量エンジンや船舶用クロスヘッド型ディーゼルエンジン油といった高出力型エンジンや、普通自動車、自動2輪車におけるレース用車両、もしくは大型2輪等の大排気量自動2輪車等の高回転型エンジンの省燃費エンジン油として好適に使用できる。

実施例

[0105] 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。

[0106] [評価方法]

下記実施例および比較例等において、エチレン- α -オレフィン共重合体および内燃機関油用潤滑油組成物の物性等は以下の方法で測定した。

[0107] <エチレン含有量 (mol%)>

日本分光社製フーリエ変換赤外分光光度計FT/IR-610またはFT

／IR-6100を用い、長鎖メチレン基の横揺れ振動に基づく 721 cm^{-1} 付近の吸収とプロピレンの骨格振動に基づく 1155 cm^{-1} 付近の吸収との吸光度比 ($D_{1155\text{ cm}^{-1}}/D_{721\text{ cm}^{-1}}$) を算出し、予め作成しておいた検量線 (ASTM D3900での標準試料を使って作成) よりエチレン含有量 (重量%) を求めた。次に、得られたエチレン含有量 (重量%) を用い、下記式に従ってエチレン含有量 (mol%) を求めた。

[0108] [数1]

$$\text{エチレン含有量(mol\%)} = \frac{[\text{エチレン含有量(重量\%)} \div 28]}{[\text{エチレン含有量(重量\%)} \div 28] + [\text{プロピレン含有量(重量\%)} \div 42]}$$

<B値>

o-ジクロロベンゼン／ベンゼン-d₆ (4/1 [vol/vol%]) を測定溶媒とし、測定温度120℃、スペクトル幅250ppm、パルス繰り返し時間5.5秒、かつパルス幅4.7μ秒 (45°パルス) の測定条件下 (100MHz、日本電子ECX400P)、または測定温度120℃、スペクトル幅250ppm、パルス繰り返し時間5.5秒、かつパルス幅5.0μ秒 (45°パルス) の測定条件下 (125 MHz、ブルカー・バイオスピン AVANCE III cryo-500) にて¹³C-NMRスペクトルを測定し、下記式 [1] に基づきB値を算出した。

[0109] [数2]

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

式 [1] 中、 P_E はエチレン成分の含有モル分率を示し、 P_O は α -オレフィン成分の含有モル分率を示し、 P_{OE} は全 dyad 連鎖のエチレン- α -オレフィン連鎖のモル分率を示す。

[0110] <分子量分布>

分子量分布は、東ソー株式会社HLC-8320GPCを用いて以下のようにして測定した。分離カラムとして、TSK gel SuperMult

i p o r e H Z - M (4 本) を用い、カラム温度を 4 0 ° C とし、移動相にはテトラヒドロフラン (和光純薬社製) を用い、展開速度を 0 . 3 5 m l / 分とし、試料濃度を 5 . 5 g / L とし、試料注入量を 2 0 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 (P S t Q u i c k M P - M) のものを用いた。汎用校正の手順に従い、ポリスチレン分子量換算として重量平均分子量 (M w) 並びに数平均分子量 (M n) を算出し、これらの値から分子量分布 (M w / M n) を算出した。

[0111] <粘度特性>

1 0 0 ° C 動粘度および粘度指数は、J I S K 2 2 8 3 に記載の方法により、測定、算出した。

[0112] <CCS粘度>

CCS粘度はASTM D 5 2 9 3 に記載の方法により - 1 0 ° C 、 - 1 5 ° C 、 - 2 0 ° C 、 - 2 5 ° C または - 3 0 ° C において測定した。

[0113] <剪断試験後粘度低下率>

ASTM D 6 2 7 8 に記載の方法により Bosch インジェクターを用いた Kurt O r b a h n 剪断試験にて 9 0 サイクルの試験を行い、下式で表される剪断による 1 0 0 ° C 動粘度の低下率 (剪断試験粘度低下率) を評価した。

[0114] 剪断試験粘度低下率 (%) = (剪断前の 1 0 0 ° C 動粘度 - 剪断後の 1 0 0 ° C 動粘度) / 剪断前の 1 0 0 ° C 動粘度 × 1 0 0

<耐熱酸化安定性>

耐熱酸化安定性に関しては、J I S K 2 5 1 4 に記載の内燃機関用潤滑油酸価安定度試験 (I S O T) の方法に準拠し、試験時間 7 2 時間後のラッカー度を評価した。

[0115] [エチレン- α -オレフィン共重合体 (C) の製造]

エチレン- α -オレフィン共重合体 (C) は以下の重合例に従い製造した。

[0116] [重合例 1]

十分に窒素置換した内容積 1 L のガラス製重合器にヘプタン 250 mL を装入し、系内の温度を 50 °C に昇温した後、エチレンを 25 L/h、プロピレンを 75 L/h、水素を 100 L/h の流量で連続的に重合器内に供給し、攪拌回転数 600 rpm で攪拌した。次にトリイソブチルアルミニウム 0.2 mmol を重合器に装入し、および 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 0.023 mmol とジフェニルメチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)][η^5 -(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド 0.00230 mmol をトルエン中で 15 分以上予備混合したものを重合器に装入することにより重合を開始した。その後、エチレン、プロピレン、水素の連続的供給を継続し、50 °C で 15 分間重合を行った。少量のイソブチルアルコールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のモノマーをパーズした。得られたポリマー溶液を、0.2 mol/l の塩酸 100 mL で 3 回、次いで蒸留水 100 mL で 3 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。得られたポリマーを 80 °C の減圧下で一晩乾燥し、エチレン-プロピレン共重合体 1.43 g を得た。得られたポリマーのエチレン含有量は 52.4 mol%、Mw は 13,600、Mw/Mn は 1.9、B 値は 1.2 であり、100 °C 動粘度は 2,000 mm²/s であった。

[0117] [重合例 2]

十分に窒素置換した内容積 1 L のガラス製重合器にヘプタン 250 mL を装入し、系内の温度を 50 °C に昇温した後、エチレンを 25 L/h、プロピレンを 75 L/h、水素を 100 L/h の流量で連続的に重合器内に供給し、攪拌回転数 600 rpm で攪拌した。次にトリイソブチルアルミニウム 0.2 mmol を重合器に装入し、次いで MMA 0.688 mmol とジメチルシリルピス(インデニル)ジルコニウムジクロリド 0.00230 mmol をトルエン中で 15 分以上予備混合したものを重合器に装入することにより重合を開始した。その後、エチレン、プロピレン、水素の連続的供給を継続し、50 °C で 15 分間重合を行った。少量のイソブチルアルコールを系

内に添加することにより重合を停止した後、未反応のモノマーをパージした。得られたポリマー溶液を、 0.2 mol/l の塩酸 100 mL で3回、次いで蒸留水 100 mL で3回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。得られたポリマーを 80°C の減圧下で一晩乾燥し、エチレン-プロピレン共重合体 1.43 g を得た。得られたポリマーのエチレン含有量は $52.1 \text{ mol}\%$ 、 M_w は $13,800$ 、 M_w/M_n は 2.0 、 B 値は 1.2 であり、 100°C 動粘度は $2,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ であった。

[0118] 重合例1で得られた共重合体、および重合例2で得られた共重合体を、以下、それぞれ、重合体1、および重合体2と記載する。

[0119] [内燃機関用潤滑油組成物の調製]

以下の潤滑油組成物の調製において用いられたエチレン- α -オレフィン共重合体(C)以外の成分は以下のとおりである。

潤滑油基油；鉍物油(A)として以下の潤滑油基油を用いた。

鉍物油-A： 100°C 動粘度が $6.8 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数が 97 、流動点が -12.5°C であるAPI Group I 鉍物油(JX日鉍日石社製スーパーオイルN-46)

鉍物油-B： 100°C 動粘度が $8.8 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数が 101 、流動点が -12.5°C であるAPI Group I 鉍物油(JX日鉍日石社製スーパーオイルN-68)

鉍物油-C： 100°C 動粘度が $5.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数が 106 、流動点が -12.5°C であるAPI Group I 鉍物油(JX日鉍日石社製スーパーオイルN-32)

鉍物油-D： 100°C 動粘度が $4.2 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数が 122 、流動点が -15°C であるAPI Group III 鉍物油(SK Lubricants社製Yubase-4)

鉍物油-E： 100°C 動粘度が $6.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数が 131 、流動点が -12°C であるAPI Group III 鉍物油(SK Lubricants社製Yubase-6)

合成油（B）；合成油（B）として以下の潤滑油基油を用いた。

合成油-A：100℃動粘度が4.0mm²/s、粘度指数が123、流動点が-60℃以下である合成油ポリ- α -オレフィン（Nestle社製NEXBASE2004）

合成油-B：100℃動粘度が5.8mm²/s、粘度指数が138、流動点が-60℃以下である合成油ポリ- α -オレフィン（Nestle社製NEXBASE2006）

合成油-C：脂肪酸エステルである、100℃動粘度が3.7mm²/s、粘度指数が156、流動点が-60℃以下である大八化学社製ジイソデシルアジペート

DIパッケージ（DI）；Infineum社製P-5202

流動点降下剤（PPD）；BASF社製IRGAFLO 720P

ブライトストック；100℃動粘度が29.9mm²/s、粘度指数が97、流動点が-10.0℃であるAPI Group I 鉱物油（JX日鉱日石社製ブライトストックN460）

<内燃機関用潤滑油組成物>

[実施例1]

潤滑油基油として鉱物油（A）である鉱物油-Aおよび鉱物油-Bを、エチレン- α -オレフィン共重合体（C）として重合例1で得られた共重合体（重合体1）を用い、これらと、DIパッケージ（DI）、および流動点降下剤（PPD）とを常法により混合して、内燃機関油用潤滑油組成物を調製した。それぞれの成分の添加量、および得られた潤滑油組成物の物性等は表3に示す通りである。

[0120] [実施例2～6、比較例1～5]

成分の種類および添加量を表3に記載のとおり変更した以外は実施例1と同様にして、潤滑油組成物を配合調製した。得られた潤滑油組成物の物性等は表3に示す通りである。

[0121]

[表3]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
重合体1	質量%	4.0	5.0	9.0	8.0	12.0	14.0					
重合体2	質量%							4.0	5.0	9.0		
プライトストック	質量%										26.5	44.2
鉱物油-A	質量%	54.9	54.3	51.7				54.9	54.3	51.7	40.3	28.8
鉱物油-B	質量%	29.6	29.2	27.8				29.6	29.2	27.8	21.7	15.5
鉱物油-C	質量%				80.5	76.5	74.5					
DI	質量%	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
PPD	質量%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
100°C動粘度	mm ² /s	16.2	17.7	24.6	15.1	21.3	25.5	16.3	17.5	24.4	15.4	19.0
粘度指数	-	121	124	134	143	152	157	122	122	134	105	103
-10°C CCS粘度	mPa·s	4,500	5,000	7,600	2,600	3,900	4,700				6,200	11,000
-15°C CCS粘度	mPa·s	8,600	9,300	14,000	4,200	6,500	8,200				13,000	23,000
ISOT	ワニス度	付着物(薄)	付着物(薄)	付着物(中)	付着物(中)	付着物(中)	付着物(中)	付着物(濃)	付着物(濃)	付着物(濃)	付着物(濃)	付着物(濃)

表3

〔実施例 7〕

潤滑油基油として鉱物油（A）である鉱物油-Dおよび鉱物油-Eを、エチレン- α -オレフィン共重合体（C）として重合体1を用い、これらと、DIパッケージ（DI）、および流動点降下剤（PPD）とを常法により混合して、内燃機関油用潤滑油組成物を調製した。それぞれの成分の添加量、および得られた潤滑油組成物の物性等は表4に示す通りである。

[0122] 〔実施例 8～15、比較例 6～8〕

成分の種類および添加量を表4に記載のとおり変更した以外は実施例7と同様にして、内燃機関油用潤滑油組成物を配合調製した。得られた潤滑油組成物の物性等は表4に示す通りである。

[0123]

[表4]

表4

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例6	比較例7	比較例8
重合体1	質量% 8.0	質量% 11.0	質量% 14.5	質量% 10.0	質量% 13.0	質量% 17.0	質量% 8.0	質量% 11.0	質量% 15.0			
重合体2										8.0	10.0	8.0
錳物油-D	質量% 48.3	質量% 46.5	質量% 44.4							48.3		
錳物油-E	質量% 32.2	質量% 31.0	質量% 29.6							32.2		
合成油-A				質量% 59.0	質量% 56.0	質量% 52.0					59.0	
合成油-B							質量% 61.0	質量% 58.0	質量% 54.0			質量% 61.0
合成油-C				質量% 20.0	質量% 20.0	質量% 20.0	質量% 20.0	質量% 20.0	質量% 20.0		質量% 20.0	質量% 20.0
DI	質量% 11.0	質量% 11.0	質量% 11.0	質量% 11.0	質量% 11.0	質量% 11.0	質量% 11.0	質量% 11.0	質量% 11.0	質量% 11.0	質量% 11.0	質量% 11.0
PPD	質量% 0.5	質量% 0.5	質量% 0.5							0.5		
100°C動粘度	mm ² /s 13.5	mm ² /s 17.6	mm ² /s 24.5	mm ² /s 13.0	mm ² /s 17.0	mm ² /s 23.8	mm ² /s 13.7	mm ² /s 17.6	mm ² /s 24.4	mm ² /s 13.5	mm ² /s 13.1	mm ² /s 13.8
粘度指数	- 161	- 165	- 168	- 172	- 178	- 189	- 164	- 169	- 173	- 160	- 172	- 165
-15°C CCS粘度	mPa·s 3,750	mPa·s 5,990	mPa·s 4,920									
-20°C CCS粘度						5,920		4,830				
-25°C CCS粘度				6,430	6,160		5,470					
-30°C CCS粘度												
剪断試験後粘度低下率	% <0.5	% <0.5	% <0.5	% <0.5	% <0.5	% <0.5	% <0.5	% <0.5	% <0.5	% <0.5	% <0.5	% <0.5
ISOT	付着物(薄)	付着物(薄)	付着物(薄)	付着物(薄)	付着物(薄)	付着物(薄)	付着物(薄)	付着物(薄)	付着物(薄)	付着物(濃)	付着物(濃)	付着物(濃)

請求の範囲

[請求項1]

潤滑油基油と、以下の方法（ α ）により製造されるエチレンと α -オレフィンとの液状ランダム共重合体（C）とを含有し、100℃における動粘度が12.5 mm²/s以上26.1 mm²/s未満であり

、
前記潤滑油基油が、以下の（A1）～（A3）の特徴を有する鉱物油（A）、および/または（B1）～（B3）の特徴を有する合成油（B）からなる

内燃機関用潤滑油組成物。

（A1）100℃における動粘度が2～10 mm²/sであること

（A2）粘度指数が95以上であること

（A3）流動点が-10℃以下であること

（B1）100℃における動粘度が1～10 mm²/sであること

（B2）粘度指数が120以上であること

（B3）流動点が-30℃以下であること

（方法（ α ））

（a）下記式1で表される架橋メタロセン化合物、ならびに

（b）（i）有機アルミニウムオキシ化合物、および

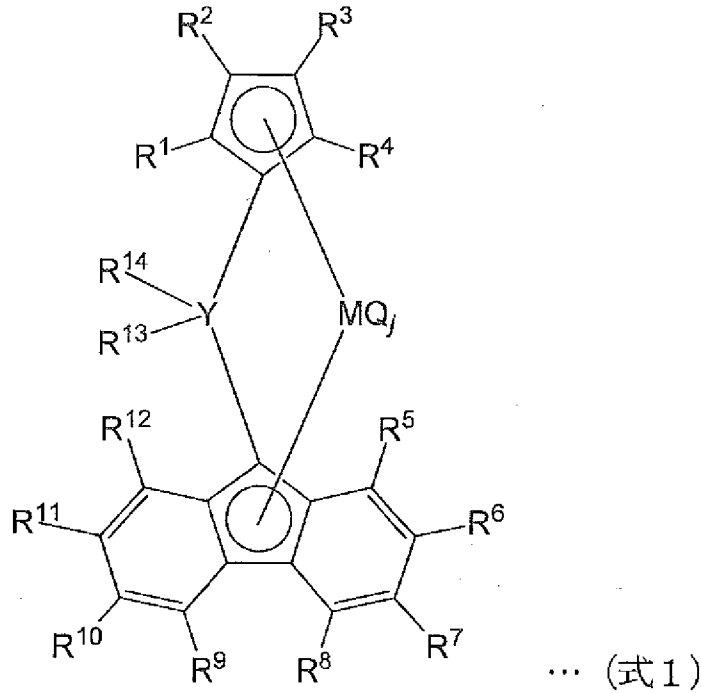
（ii）前記架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物

からなる群から選択される少なくとも1つの化合物

を含む触媒系の下で、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとの溶液重合を行う工程を含む、

エチレンと α -オレフィンとの液状ランダム共重合体を製造するための方法（ α ）

[化1]



〔式1において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 および R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、隣接する複数の基は、任意に、互いに連結して環構造を形成しており、

R^6 および R^{11} は、互いに同一であり、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、

R^7 および R^{10} は、互いに同一であり、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、

R^6 および R^7 は、任意に、炭素数2～3の炭化水素と結合して環構造を形成し、

R^{11} および R^{10} は、任意に、炭素数2～3の炭化水素と結合して環構造を形成し、

R^6 、 R^7 、 R^{10} および R^{11} は、同時には水素原子ではなく；

Yは、炭素原子またはケイ素原子であり；

R^{13} および R^{14} は、独立してアリール基であり；

Mは、Ti、ZrまたはHfであり；

Qは、独立してハロゲン、炭化水素基、アニオン性配位子または孤立電子対に配位可能な中性配位子であり；

jは、1～4の整数である。]

[請求項2] 上記式1で表されるメタロセン化合物のシクロペンタジエニル基に結合した置換基（R¹、R²、R³およびR⁴）のうちの少なくとも1つが炭素数4以上の炭化水素基である請求項1に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[請求項3] R⁶およびR¹¹が同一であり、炭素数1～20の炭化水素基である請求項1または2に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

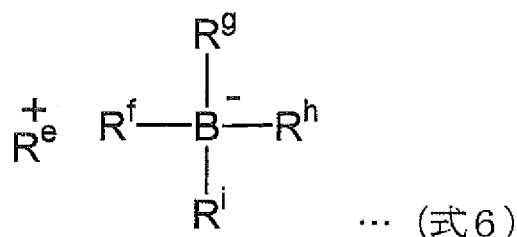
[請求項4] 上記式1で表されるメタロセン化合物のシクロペンタジエニル基の3位に結合した置換基（R²またはR³）が炭化水素基である請求項1～3のいずれか一項に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[請求項5] 上記式1で表されるメタロセン化合物のシクロペンタジエニル基の3位に結合した炭化水素基（R²またはR³）がn-ブチル基である請求項4に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[請求項6] 上記式1で表されるメタロセン化合物のフルオレニル基の2位および7位に結合した置換基（R⁶およびR¹¹）がすべてtert-ブチル基である請求項1～5のいずれか一項に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[請求項7] 前記架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する前記化合物が、下記式6で表される化合物である請求項1～6のいずれか一項に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[化2]



〔式6において、 R^{*+} は、 H^+ 、カルベニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、または遷移金属を有するフェロセニウムカチオンであり、 $R^f \sim R^i$ は、それぞれ独立に炭素数1～20の炭化水素基である。〕

[請求項8] 前記アンモニウムカチオンがジメチルアニリニウムカチオンである請求項7に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[請求項9] 前記触媒系がトリメチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムからなる群から選択される有機アルミニウム化合物をさらに含む請求項7または8に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[請求項10] 前記液状ランダム共重合体(C)の α -オレフィンがプロピレンである請求項1～9のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[請求項11] 潤滑油基油と、以下の(C1)～(C5)の特徴を有するエチレンと α -オレフィンとの液状ランダム共重合体とを含有し、100℃における動粘度が12.5 mm²/s以上26.1 mm²/s未満であり

、
前記潤滑油基油が、以下の(A1)～(A3)の特徴を有する鉱物油(A)、および/または(B1)～(B3)の特徴を有する合成油(B)からなる
内燃機関用潤滑油組成物。

(A1) 100℃における動粘度が2～10 mm²/sであること

(A2) 粘度指数が95以上であること

(A3) 流動点が-10℃以下であること

(B1) 100℃における動粘度が1～10 mm²/sであること

(B2) 粘度指数が120以上であること

(B3) 流動点が-30℃以下であること

(C1) エチレン単位を40～60モル%、および炭素数3～20の α -オレフィン単位を60～40モル%含有すること

(C2) ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により測定される、
500～10,000の数平均分子量 (Mn)、および3以下の分子
量分布 (Mw/Mn、Mwは重量平均分子量である。) を有すること

(C3) 30～5,000 mm²/sの100℃動粘度を有すること

(C4) 30～-45℃の流動点を有すること

(C5) 0.1 g/100 g以下の臭素価を有すること

[請求項12] 前記合成油 (B) として、エステル、およびエステル以外の合成油
を含有する請求項1～11のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成
物。

[請求項13] 少なくとも20 mg-KOH/gの全塩基価を有する請求項1～1
2のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[請求項14] 請求項1～13のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成物からな
るディーゼルエンジン油。

[請求項15] 以下の方法 (α) によりエチレンとα-オレフィンとの液状ランダ
ム共重合体 (C) を製造する工程、および
潤滑油基油と、前記液状ランダム共重合体 (C) とを混合して、1
00℃における動粘度が12.5 mm²/s以上26.1 mm²/s未
満である内燃機関用潤滑油組成物を製造する工程
を含み、

前記潤滑油基油が、以下の (A1)～(A3) の特徴を有する鉱物
油 (A)、および/または (B1)～(B3) の特徴を有する合成油
(B) からなる

内燃機関用潤滑油組成物の製造方法。

(A1) 100℃における動粘度が2～10 mm²/sであること

(A2) 粘度指数が95以上であること

(A3) 流動点が-10℃以下であること

(B1) 100℃における動粘度が1～10 mm²/sであること

(B2) 粘度指数が120以上であること

(B3) 流動点が -30°C 以下であること

(方法 (α))

(a) 下記式1で表される架橋メタロセン化合物、ならびに

(b) (i) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

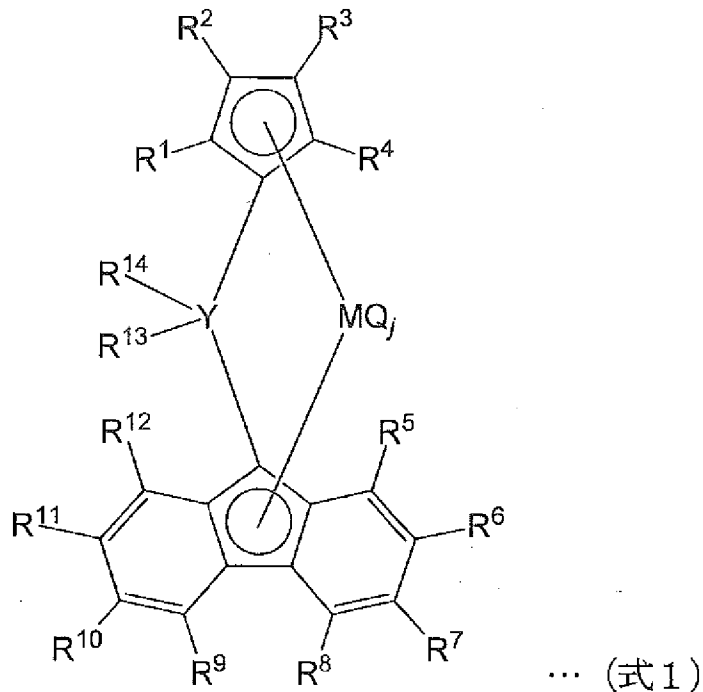
(ii) 前記架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物

からなる群から選択される少なくとも1つの化合物

を含む触媒系の下で、エチレンと炭素数3~20の α -オレフィンとの溶液重合を行う工程を含む、

エチレンと α -オレフィンとの液状ランダム共重合体を製造するための方法 (α)

[化3]



〔式1において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 および R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、隣接する複数の基は、任意に、互いに連結して環構造を形成しており、

R⁶およびR¹¹は、互いに同一であり、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、

R⁷およびR¹⁰は、互いに同一であり、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、

R⁶およびR⁷は、任意に、炭素数2～3の炭化水素と結合して環構造を形成し、

R¹¹およびR¹⁰は、任意に、炭素数2～3の炭化水素と結合して環構造を形成し、

R⁶、R⁷、R¹⁰およびR¹¹は、同時には水素原子ではなく；

Yは、炭素原子またはケイ素原子であり；

R¹³およびR¹⁴は、独立してアリール基であり；

Mは、Ti、ZrまたはHfであり；

Qは、独立してハロゲン、炭化水素基、アニオン性配位子または孤立電子対に配位可能な中性配位子であり；

jは、1～4の整数である。]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/012998

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. C10M169/04(2006.01)i, C10M101/02(2006.01)i, C10M105/32(2006.01)i, C10M143/00(2006.01)i, C10M171/02(2006.01)i, C10N20/00(2006.01)n, C10N20/02(2006.01)n, C10N20/04(2006.01)n, C10N30/02(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n, C10N30/10(2006.01)n, C10N40/25(2006.01)n 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) Int.Cl. C10M169/04, C10M101/02, C10M105/32, C10M143/00, C10M171/02, C10N20/00, C10N20/02, C10N20/04, C10N30/02, C10N30/06, C10N30/10, C10N40/25 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CPlus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2016-098342 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 30 May 2016, claims, paragraphs [0056]-[0078], [0093]-[0096], [0107]-[0118], [0130], [0181]-[0212], tables 3, 4 (Family: none)	1-15 1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23.04.2019		Date of mailing of the international search report 14.05.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/012998

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2015/0266985 A1 (DAELIM INDUSTRIAL CO., LTD.) 24 September 2015, abstract, paragraphs [0010]- [0012], [0015]-[0019], [0041], [0051]-[0067], tables 1-4 & WO 2014/077617 A1 & EP 2921509 A1 & KR 10- 1394943 B & CN 104797608 A & KR 10-1394943 B1	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C10M169/04(2006.01)i, C10M101/02(2006.01)i, C10M105/32(2006.01)i, C10M143/00(2006.01)i, C10M171/02(2006.01)i, C10N20/00(2006.01)n, C10N20/02(2006.01)n, C10N20/04(2006.01)n, C10N30/02(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n, C10N30/10(2006.01)n, C10N40/25(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C10M169/04, C10M101/02, C10M105/32, C10M143/00, C10M171/02, C10N20/00, C10N20/02, C10N20/04, C10N30/02, C10N30/06, C10N30/10, C10N40/25

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2016-098342 A (三井化学株式会社)	1-15
Y	2016.05.30, 特許請求の範囲, 段落[0056]-[0078], [0093]-[0096], [0107]-[0118], [0130], [0181]-[0212], 表3-4 (ファミリーなし)	1-15

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 23.04.2019	国際調査報告の発送日 14.05.2019
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 厚田 一拓 電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	US 2015/0266985 A1 (DAELIM INDUSTRIAL CO., LTD.) 2015.09.24, 要旨, 段落[0010]-[0012], [0015]-[0019], [0041], [0051]-[0067], 表1-4 & WO 2014/077617 A1 & EP 2921509 A1 & KR 10-1394943 B & CN 104797608 A & KR 10-1394943 B1	1-15