(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
2011 年 8 月 4 日(04.08.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/093295 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 10/00 (2006.01) *C10N 20/02* (2006.01)
C08F 210/14 (2006.01) *C10N 20/04* (2006.01)
C10M 107/10 (2006.01) *C10N 30/02* (2006.01)
C10M 143/08 (2006.01) *C10N 30/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/051391

(22) 国際出願日: 2011 年 1 月 26 日(26.01.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2010-014829 2010 年 1 月 26 日(26.01.2010) JP
特願 2010-121937 2010 年 5 月 27 日(27.05.2010) JP
特願 2010-195147 2010 年 8 月 31 日(31.08.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 片山 清和 (KATAYAMA, Kiyokazu) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸１番地１ Chiba (JP). 野田 英昭 (NODA, Hideaki) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸１番地１ Chiba (JP). 清水 瞳 (SHIMIZU, Hitomi) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸１番地１ Chiba (JP). 岡野 匡貴 (OKANO, Masaki) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸１番地１ Chiba (JP).

(74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 ブリヂストン虎ノ門ビル６階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(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, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

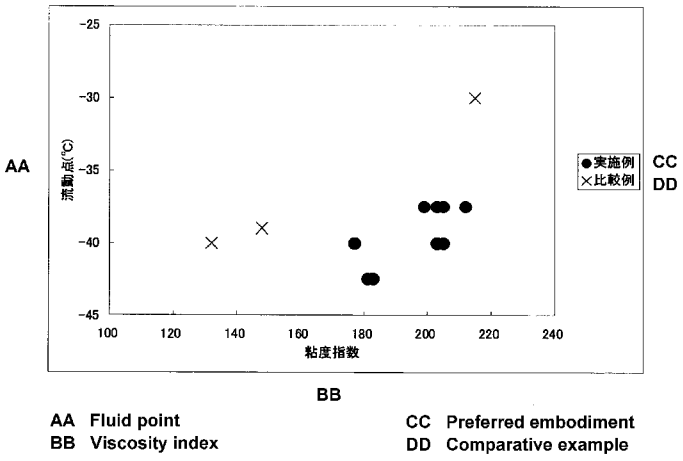
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) **Title**: α-OLEFIN (CO)POLYMER, HYDROGENATED α-OLEFIN (CO)POLYMER AND LUBRICATING OIL COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称 : α－オレフィン（共）重合体、水添 α－オレフィン（共）重合体及びそれを含有する潤滑油組成物

[図1]



AA Fluid point
BB Viscosity index
CC Preferred embodiment
DD Comparative example

(57) **Abstract**: Disclosed is an α-olefin (co)polymer characterized by being synthesized using a metallocene catalyst and by fulfilling conditions (a') and (b') below; also disclosed are a hydride of said polymer, and a high-viscosity lubricant with excellent viscosity properties and low temperature properties containing said polymers. (a') the molecules with 2,1-insertion polymer terminals measured by ^{1}H-NMR is 30 mol% or more of the total molecules. (b') the mesotriad fraction (mm) measured by ^{13}C-NMR is 50 mol% or less.

(57) 要約: メタロセン触媒を用いて合成され、かつ、下記（ａ'）及び（ｂ'）を満たすことを特徴とするα－オレフィン（共）重合体及び該重合体の水素化物並びにそれらの重合体を含有する粘度特性及び低温特性に優れる高粘度潤滑油を提供する。 （ａ'）^{1}Ｈ－ＮＭＲで測定される重合末端が２，１挿入である割合が全分子の３０モル％以上である。 （ｂ'）^{13}Ｃ－ＮＭＲで測定されるメソトリアッド分率（ｍｍ）が５０モル％以下である。

WO 2011/093295 A1

MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

α－オレフィン（共）重合体、水添α－オレフィン（共）重合体及びそれを含有する潤滑油組成物

技術分野

[0001] 本発明は、α－オレフィン（共）重合体、水添α－オレフィン（共）重合体及びそれを含有する潤滑油組成物に関する。

背景技術

[0002] これまでに自動車や工業用機械用の潤滑油に求められてきた特性として、比較的高粘度であることが挙げられるが、近年問題となっている環境への配慮から、更なる低燃費化・省エネルギー化、長寿命化が望まれており、従来用いられてきたポリα－オレフィン等に比べて、より優れた粘度特性、低温特性を有する合成潤滑油が要望されている。

従来から、炭化水素系合成潤滑油として有用なα－オレフィン共重合体を得ようとする試みがいろいろとなされている。例えば、塩化アルミニウム或いは臭化アルミニウムを触媒に用い、１－デセンと１－ドデセンを重合させる方法が挙げられる（特許文献１）。しかしながら、得られたポリ－α－オレフィンは粘度指数や低温流動性、耐久性が充分なものではなかった。また、エチレン或いはα－オレフィンを種々の方法により共重合させ、得られた重合体を炭化水素系合成潤滑油として使用する例が、いくつか知られている（例えば、特許文献２）。また、メタロセン触媒を用いてα－オレフィン共重合体を製造した例としては特許文献３が知られており、ヘキセンとドデセンあるいはテトラデセンを共重合させた例としては特許文献１等が知られている。いずれも、低分子量の重合体しか得られないとか、低温特性が十分でないなどの問題があり、ポリαオレフィンとして有用な１００℃動粘度領域で優れた粘度特性と低温特性を有する合成潤滑油は知られていない。

[0003] 一方、ポリα－オレフィンの酸化を抑止する方法として、例えば特許文献

４はメタロセン触媒で重合し、モノマーが１，２挿入を繰り返すことによる、規則正しい“くし型構造”を有する重合体を開示しており、二重結合が残っていると二重結合の酸化により潤滑油特性が失われるとの記載がある。特許文献１は三級炭素と酸化安定性との相関を示唆しているが、これを裏づける実験データの開示はなされていない。また、重合体の１，２－二置換構造に注目しているが、特許文献４に示されているようなモノマーの１，２挿入による規則正しい構造であることを別の視点から測定しているに過ぎず、選択的に合成する方法の開示はされていない。さらに、特許文献５は、臭素数を減らすことで酸化安定性が良くなるとの記載がある。

以上のように、重合体構造と酸化安定性との関係は具体的には知られていない。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：ＷＯ２００７／０１１４５９号公報

特許文献2：特開２０００－３５１８１３号公報

特許文献3：特表２００５－５０１９５７号公報

特許文献4：欧州特許ＥＰ０６１３８７３号公報

特許文献5：国際公開ＷＯ２００７／０１１８３２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は上記事情に鑑みなされたもので、粘度特性及び低温特性に優れる高粘度潤滑油として有用なαオレフィン重合体や、酸化安定性に優れる潤滑油として有用なαオレフィン重合体や、それらの水添物並びにそれらを含有する潤滑油を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、モノマーとして１－オクテンと１－ドデセンを用い、かつ、メタロセン化合物を用いてなる触媒を使用したり

、メタロセン化合物を用いてなる触媒を使用して、特定の重合末端の２，１挿入割合と、メソトリアッド分率とを有するα－オレフィン（共）重合体により、上記課題が解決することを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち本発明は、

１．メタロセン触媒を用いて合成され、かつ、下記（ａ）～（ｃ）を満たすことを特徴とする１－オクテン・１－ドデセン共重合体、

（ａ）１－オクテン単位と１－ドデセン単位の割合がモル比で２０：８０～８０：２０である。

（ｂ）^{13}Ｃ－ＮＭＲで測定されるメソトリアッド分率（ｍｍ）が５０モル%以下である。

（ｃ）１００℃動粘度が３０～１０００ｍｍ^{2}／ｓである。

２．ＧＰＣを用いて計測される数平均分子量（Ｍｎ）が１５００～１５０００である上記１記載の１－オクテン・１－ドデセン共重合体。

３．重量平均分子量（Ｍｗ）が２１００～３００００である上記１又は２記載の１－オクテン・１－ドデセン共重合体。

４．分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が３．０以下である上記１～３のいずれかに記載の１－オクテン・１－ドデセン共重合体、

５．^{1}Ｈ－ＮＭＲで測定される全モノマー単位に対する二重結合量が０．３モル%以下である上記１～４のいずれかに記載の１－オクテン・１－ドデセン共重合体、

６．上記１～５のいずれかに記載の１－オクテン・１－ドデセン共重合体及び／又は該１－オクテン・１－ドデセン共重合体を水素添加してなる水添１－オクテン・１－ドデセン共重合体を含有する潤滑油組成物、

７．メタロセン触媒を用いて合成され、かつ、下記（ａ’）及び（ｂ’）を満たすことを特徴とするα－オレフィン（共）重合体、

（ａ’）^{1}Ｈ－ＮＭＲで測定される重合末端が２，１挿入である割合が全分子の３０モル%以上である。

（ｂ’）^{13}Ｃ－ＮＭＲで測定されるメソトリアッド分率（ｍｍ）が５０モル%以下である。

８．^{13}Ｃ－ＮＭＲで測定される重合体１分子あたりの平均短鎖分岐数が２．０個以下である上記７に記載のα－オレフィン（共）重合体、

９．１－オクテン・１－ドデセン共重合体である上記７又は８に記載のα－オレフィン（共）重合体、

１０．^{1}Ｈ－ＮＭＲで測定される全モノマー単位に対する二重結合量が１．０モル%以下である上記７～９のいずれかに記載のα－オレフィン（共）重合体、

１１．ＧＰＣにより測定される分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が３．０以下である上記７～１０のいずれかに記載のα－オレフィン（共）重合体、

１２．ＧＰＣにより測定される重量平均分子量（Ｍｗ）が２００～３０，０００である上記７～１０のいずれかに記載のα－オレフィン（共）重合体、

１３．上記７～１２のいずれかに記載のαオレフィン（共）重合体を水素添加してなる水添α－オレフィン（共）重合体、及び

１４．上記７～１２のいずれかに記載のα－オレフィン（共）重合体及び／又は上記１３に記載の水添αオレフィン（共）重合体を含有する潤滑油組成物、

を提供するものである。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、粘度特性及び低温特性に優れる高粘度潤滑油として有用なα－オレフィン重合体、並びに該重合体を含有する潤滑油を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施例１－１～１－９及び比較例１－１～１－３で得られた共重合体の粘度指数と、流動点との関係を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0009] ［第一の発明］

本願第一の発明の１－オクテン・１－ドデセン共重合体は、メタロセン触媒を用いて合成され、かつ、下記（ａ）～（ｃ）を満たすことを特徴とする。

（ａ）１－オクテン単位と１－ドデセン単位の割合がモル比で２０：８０～８０：２０である。

（ｂ）^{13}Ｃ－ＮＭＲで測定されるメソトリアッド分率（ｍｍ）が５０モル%以下である。

（ｃ）１００℃動粘度が３０～１０００ｍｍ^2／ｓである。

本願第一の発明の１－オクテン・１－ドデセン共重合体は、モノマーとして１－オクテン及び１－ドデセンを用いて得られるものであり、１－オクテンに代えて１－ヘキセンを用いて得られる共重合体は粘度特性に劣り（粘度指数が小さくなる）、１－ドデセンに代えて１－ドデセンより炭素数が多いα－オレフィンを用いて得られる共重合体は流動特性に劣る。

[0010] 本願第一の発明の１－オクテン・１－ドデセン共重合体は、上述のように、（ａ）１－オクテン単位と１－ドデセン単位の割合がモル比で２０：８０～８０：２０であることを要し、好ましくは３０：７０～７０：３０であり、より好ましくは４０：６０～６０：４０であり、特に好ましくは４５：５５～５５：４５である。１－オクテン単位の割合が２０未満であると、流動点が高くなるなど低温特性に劣り、１－オクテン単位の割合が８０を超えると、粘度指数が低下するなどして粘度特性に劣る。

[0011] 本願第一の発明の１－オクテン・１－ドデセン共重合体は、上述のように、（ｂ）^{13}Ｃ－ＮＭＲで測定されるメソトリアッド分率（ｍｍ）が５０モル%以下であることを要し、好ましくは２５～５０モル%であり、より好ましくは３０～４０モル%であり、さらに好ましくは３２～３８モル%である。メソトリアッド分率（ｍｍ）が５０モル%超であると、低温特性に劣る。また、メソトリアッド分率（ｍｍ）が２５モル%以上であると、低温特性の点でより好ましい。

[0012] 本願第一の発明の１－オクテン・１－ドデセン共重合体は、上述のように

、ＪＩＳＫ２２８３に準拠して測定した（ｃ）１００℃動粘度が３０～１０００mm²／ｓであることを要し、好ましくは３０～５００mm²／ｓであり、より好ましくは４０～２００mm²／ｓである。１００℃動粘度が３０mm²／ｓ未満であると、風力発電装置等に用いられる高粘度潤滑油成分として使用した場合に耐久性などが不十分となり、１０００mm²／ｓ超であると省エネルギー性などが不十分となる。

[0013] 本願第一の発明の１－オクテン・１－ドデセン共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いて計測される数平均分子量（Ｍｎ）が１，５００～１５，０００であると、上述と同様に、風力発電装置等に用いた場合の装置寿命や、省エネルギー性の観点から好ましく、１，５００～１０，０００であるとより好ましく、２，０００～６，０００であるとさらに好ましい。

同様の理由により、本発明の１－オクテン・１－ドデセン共重合体は、ＧＰＣを用いて計測される重量平均分子量（Ｍｗ）が２，１００～３０，０００であると好ましく、２，８００～２０，０００であるとより好ましく、３，５００～１０，０００であるとさらに好ましい。

[0014] 本願第一の発明の１－オクテン・１－ドデセン共重合体は、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が３．０以下であることが好ましく、２．０以下であることがより好ましく、１．３～２．０であることがさらに好ましい。分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が３．０以下であると、高分子量成分が減少することで剪断安定性が向上し、かつ、低分子量成分が減少することで揮発性が低減される。

[0015] 本願第一の発明の１－オクテン・１－ドデセン共重合体は、¹Ｈ－ＮＭＲで測定される全モノマー単位に対する二重結合量が０．３モル%以下であると、不飽和部位が十分に水素化されるため酸化安定性の観点から好ましく、０．２モル%以下であるとより好ましく、０．１モル%以下であるとさらに好ましい。また、ＪＩＳ　Ｋ　２６０５により測定される臭素価としては０．４ｇ臭素／１００ｇ以下が好ましい。

[0016] 本願第一の発明の１－オクテン・１－ドデセン共重合体の重合末端の構造

としては、モノマーが２，１挿入したときに連鎖移動反応が起こっている割合が多いほうが好ましい。２，１挿入末端である分子の割合は好ましくは３０モル%以上、より好ましくは５０モル%以上、更に好ましくは６０モル%以上である。この割合が３０モル%以上であると分子内のメチル分岐が少なくなり、酸化や熱に対する安定性が向上する。

[0017] 本願第一の発明の１－オクテン・１－ドデセン共重合体は従来のαオレフィン重合体よりも流動点が低く、粘度指数が高いことを特徴とする。例えば、１００℃における動粘度が約４０mm^2／ｓの１－オクテン・１－ドデセン共重合体の場合は、通常、その流動点は－４０℃以下であり、粘度指数（ＶＩ）は１７０以上である。また、１００℃における動粘度が約１００mm^2／ｓの１－オクテン・１－ドデセン共重合体の場合は、通常、流動点は－３５℃以下であり、粘度指数（ＶＩ）は１９０以上である。

[0018] 本願第一の発明の１－オクテン・１－ドデセン共重合体は、下記（Ａ）メタロセン化合物と、（Ｂ）（ｂ－１）有機アルミニウムオキシ化合物及び／または（ｂ－２）上記メタロセン化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物とを触媒として用いることで合成することができる。

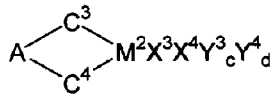
[0019] 上記（Ａ）メタロセン化合物としては、下記一般式（Ｉ）～（ＩＶ）で表されるものが用いられる。

$$(C^1)(C^2)M^1X^1X^2Y^1_aY^2_b \qquad (I)$$

（式中M^1はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを表し、C^1及びC^2は、それぞれ独立に、シクロペンタジエニル基またはインデニル基あるいはそれらのアルキル置換体を表し、C^1及びC^2は互いに同じでも異なっていても良い。また、X^1、X^2は、それぞれ独立に、σ結合性配位子又はキレート性配位子を表し、X^1及びX^2は互いに同じでも異なっていても良い。Y^1、Y^2は、それぞれ独立に、ルイス塩基を表し、Y^1及びY^2は互いに同じでも異なっていても良い。ａ及びｂは、それぞれ独立に、０又は１を表す。）

[0020]

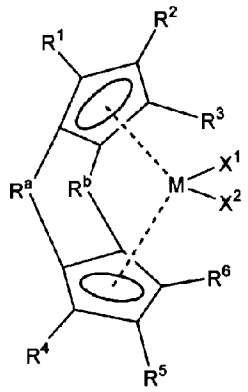
[化1]



(II)

[0021] （式中、M^2はチタン、ジルコニウム又はハフニウムであり、C^3及びC^4は、それぞれ独立に、シクロペンタジエニル基またはインデニル基あるいはそれらのアルキル置換体を表し、C^3及びC^4は互いに同じでも異なっていても良い。また、X^3、X^4は、それぞれ独立に、σ結合性配位子又はキレート性配位子を表し、X^3及びX^4は互いに同じでも異なっていても良い。Y^3、Y^4はルイス塩基、ｃ及びｄは、それぞれ独立に、０又は１を表し、Y^3及びY^4は互いに同じでも異なっていても良い。Ａは架橋基であり、－R_2Ｃ－又は－R_2Ｓｉ－を表し、Ｒは、それぞれ独立に、水素原子または炭化水素基を表す。）

[0022] [化2]

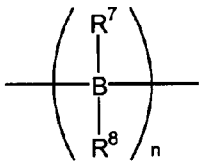


(III)

[0023] （式中、R^1～R^6は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０、好ましくは炭素数１～１０、より好ましくは炭素数１～４の炭化水素基（例えばアルキル基）、またはハロゲン原子、ケイ素原子、酸素原子、イオウ原子、窒素原子およびリン原子から選ばれる一種以上の原子を含有する炭素数１～２０の有機基を示す。R^1～R^3から選ばれる少なくとも１つが水素原子であり、R^4～R^6から選ばれる少なくとも１つが水素原子である。R^a、R^bは、それぞれ独立に、下記一般式（ａ）で表わされる連結基である。X^1およびX^2は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化

水素基、またはハロゲン原子、ケイ素原子、酸素原子、イオウ原子、窒素原子およびリン原子から選ばれる一種以上の原子を含有する炭素数１～２０の有機基を示す。Ｍは周期表第４～６族の遷移金属を示す。）

[0024] [化3]

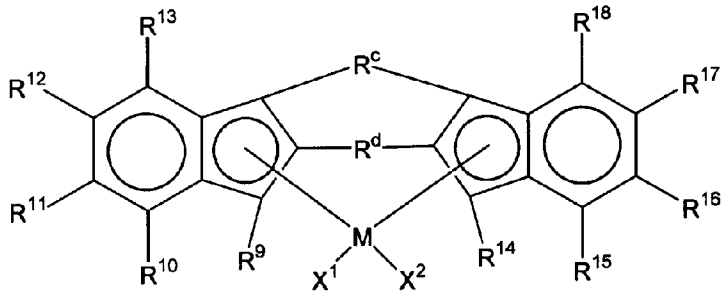


(a)

[0025] （式中、ｎは１～３の整数である。R^7及びR^8は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、または炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基を示し、好ましくは水素原子または炭素数１～４の炭化水素基、より好ましくは水素原子または炭素数１～４のアルキル基である。Ｂは周期表第１４族の原子を示す。

R^a及びR^bの好ましい例としては、－ＣＲ^{7}Ｒ^8－、－ＳｉＲ^{7}Ｒ^8－、－ＣＲ^{7}Ｒ^8－ＣＲ^{7}Ｒ^8－、及び－ＳｉＲ^{7}Ｒ^8－ＳｉＲ^{7}Ｒ^8－が挙げられる。

[0026] [化4]



(IV)

[0027] （式中、R^9～R^{18}及びX^1、X^2は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、好ましくは炭素数１～１０、より好ましくは炭素数１～４の炭化水素基（例えばアルキル基）、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基又はリン含有基を示し、隣接する基と互いに結合して環を形成してもよい。R^c、R^dは、それぞれ独立に、二つの配位子を結合する二価の基であって、炭素数１～２０、好ましくは炭素数１～１０、より好ましくは炭素数１～４

の２価の炭化水素基、炭素数１～２０の２価のハロゲン含有炭化水素基、２価のケイ素含有基、２価のゲルマニウム含有基、２価の錫含有基、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－SO_2－、－NR^{19}－、－PR^{19}－、－Ｐ（Ｏ）R^{19}－、－BR^{19}－又は－AlR^{19}－を示し、R^{19}は水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基、又は炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基を示す。Ｍは周期律表第４～６族の遷移金属を示す。）

[0028] 前記一般式（Ｉ）で表わされるメタロセン化合物の具体例としては、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（イソプロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ｎ－プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ｎ－ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ｔ－ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ヘキシルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（トリメチルシリルメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムクロロヒドリド、ビス（シクロペンタジエニル）メチルジルコニウムクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）エチルジルコニウムクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）メトキシジルコニウムクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）フェニルジルコニウムクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジフェニルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジネオペンチルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジヒドロジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジメトキシジルコニウム、更には、上記に記載の化合物において、これらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、水素原子、メチル基、フェニル基などに置き換えたもの、又、上記化合物の中心金属のジルコニウムをチタニウム、ハフニウムに置き換えたものを挙げることができる。

[0029] 前記一般式（ＩＩ）で表されるメタロセン化合物の具体例としては、エチレンービス（シクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド、エチレンービス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、メチレンービス（シクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド、メチレンービス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンービス（シクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド、イソプロピリデンービス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンービス（シクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンービス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

[0030] 前記一般式（ＩＩＩ）で表されるメタロセン化合物の具体例としては、（１，１’ーエチレン）（２，２’ーエチレン）ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、（１，１’ーエチレン）（２，２’ーエチレン）ビス（３ーメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’ーエチレン）（２，２’ーエチレン）ビス（４ーメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’ーエチレン）（２，２’ーエチレン）ビス（３，４ー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、（１，１’ーエチレン）（２，２’ーエチレン）ビス（３，５ー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、（１，１’ージメチルシリレン）（２，２’ージメチルシリレン）ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、（１，１’ージメチルシリレン）（２，２’ージメチルシリレン）ビス（３ーメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’ージメチルシリレン）（２，２’ージメチルシリレン）ビス（４ーメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’ージメチルシリレン）（２，２’ージメチルシリレン）ビス（３，４ー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、（１，１’ージメチルシリレン）（２，２’ージメチルシリレン）ビス（３，５ー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、（１，１’ージメチルシリレン）（２，２’ーエチレン）ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジ

クロリド、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－エチレン）ビス（３－メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－エチレン）ビス（４－メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－エチレン）ビス（３，４－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、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－エチレン）ビス（３，５－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、（１，１’－イソプロピリデン）（２，２’－ジメチルシリレン）ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、（１，１’－イソプロピリデン）（２，２’－ジメチルシリレン）ビス（３－メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－イソプロピリデン）（２，２’－ジメチルシリレン）ビス（４－メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－イソプロピリデン）（２，２’－ジメチルシリレン）ビス（３，４－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、（１，１’－イソプロピリデン）（２，２’－ジメチルシリレン）ビス（３，５－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、（１，１’－イソプロピリデン）（２，２’－イソプロピリデン）ビス（３－メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－イソプロピリデン）（２，２’－イソプロピリデン）ビス（４－メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－イソプロピリデン）（２，２’－イソプロピリデン）ビス（３，４－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、（１，１’－イソプロピリデン）（２，２’－イソプロピリデン）ビス（３，５－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等のジクロル体及び上記化合物のジメチル体、ジエチル体、ジヒドロ体、ジフェニル体、ジベンジル体等ならびにそれらのチタン、ハフニウム錯体を例示することができる。

[0031] 前記一般式（ＩＶ）で表される化合物としては、例えば、（１，１’－エチレン）（２，２’－エチレン）ビスインデニルジルコニウムジクロリド、（

１，１’－エチレン）（２，２’－エチレン）ビス（３－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－エチレン）（２，２’－エチレン）ビス（４－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－エチレン）（２，２’－エチレン）ビス（５－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－エチレン）（２，２’－エチレン）ビス（５，６－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－エチレン）（２，２’－エチレン）ビス（４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－エチレン）（２，２’－エチレン）ビス（５，６－ジメチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－ジメチルシリレン）ビスインデニルジルコニウムジクロリド、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－ジメチルシリレン）ビス（３－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－ジメチルシリレン）ビス（４－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－ジメチルシリレン）ビス（５－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－ジメチルシリレン）ビス（５，６－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－ジメチルシリレン）ビス（４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－ジメチルシリレン）ビス（５，６－ジメチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－エチレン）ビスインデニルジルコニウムジクロリド、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－エチレン）ビス（３－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－エチレン）ビス（４－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－エチレン）ビス（５－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－エチレン）ビス（５，６－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－ジメチルシ

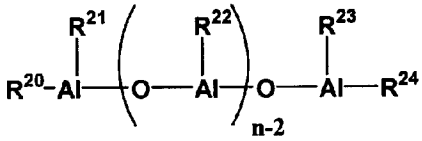
リレン）（２，２’－エチレン）ビス（４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－エチレン）ビス（５，６－ジメチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－エチレン）（２，２’－ジメチルシリレン）ビスインデニルジルコニウムジクロリド、（１，１’－エチレン）（２，２’－ジメチルシリレン）ビス（３－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－エチレン）（２，２’－ジメチルシリレン）ビス（４－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－エチレン）（２，２’－ジメチルシリレン）ビス（５－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－エチレン）（２，２’－ジメチルシリレン）ビス（５，６－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－エチレン）（２，２’－ジメチルシリレン）ビス（４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－エチレン）（２，２’－ジメチルシリレン）ビス（５，６－ジメチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－イソプロピリデン）ビスインデニルジルコニウムジクロリド、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－イソプロピリデン）ビス（３－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－イソプロピリデン）ビス（４－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－イソプロピリデン）ビス（５－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－イソプロピリデン）ビス（５，６－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－イソプロピリデン）ビス（４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－イソプロピリデン）ビス（５，６－ジメチルインデニル）ジルコニウムジクロリド等のジクロル体及び上記化合物のジメチル体、ジエチル体、ジヒドロ体、ジフェニル体、ジベンジル体等ならびにそれらのチタン、ハフニウム錯体を例示することができる。

[0032] （Ａ）成分として用いられるメタロセン化合物としては、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0033] 本発明で使用する触媒としては、（Ｂ）成分として、（ｂ－１）有機アルミニウムオキシ化合物及び／または（ｂ－２）上記メタロセン化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物が使用される。

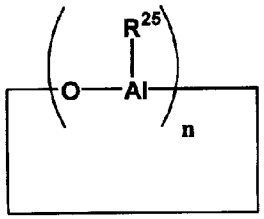
（ｂ－１）有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式（Ｖ）で示される鎖状アルミノキサン、及び、下記一般式（ＶＩ）で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

[0034] [化5]



(V)

[0035] [化6]



(VI)

[0036] （一般式（Ｖ）および（ＶＩ）において、R^{20}～R^{25}は、それぞれ独立に、炭素数１～２０、好ましくは１～１２の炭化水素基又はハロゲン原子を示す。当該炭化水素基としては、アルキル基，アルケニル基，アリール基，アリールアルキル基などが挙げられる。ｎは重合度を示し、通常２～５０、好ましくは２～４０の整数である。なお、各R^{20}～R^{25}は互いに同じでも異なっていてもよい。）

[0037] 前記アルミノキサンの具体例としては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン等が挙げられる。

[0038] 前記アルミノキサンの製造方法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法を挙げることができるが、その手段については

特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。なお、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0039] 一方、（ｂ－２）成分としては、前記（Ａ）成分のメタロセン化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、次の一般式（ＶＩＩ）、（ＶＩＩＩ）で表されるものを好適に使用することができる。

$$([L^1-R^{26}]^{k+})_a([Z]^-)_b \quad \cdots (\mathrm{VII})$$

$$([L^2]^{k+})_a([Z]^-)_b \quad \cdots (\mathrm{VIII})$$

[0040] 一般式（ＶＩＩ）において、L^1はルイス塩基を示し、R^{26}は水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、または、アリール基、アルキルアリール基およびアリールアルキル基から選ばれる炭素数６～２０の炭化水素基を示す。

[0041] ここで、L^1の具体例としては、アンモニア，メチルアミン，アニリン，ジメチルアミン，ジエチルアミン，Ｎ－メチルアニリン，ジフェニルアミン，Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン，トリメチルアミン，トリエチルアミン，トリ－ｎ－ブチルアミン，メチルジフェニルアミン，ピリジン，ｐ－ブロモ－Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン，ｐ－ニトロ－Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン，トリフェニルホスフィン，ジフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル，ベンゾニトリルなどのニトリル類などを挙げることができる。R^{26}の具体例としては、水素原子，メチル基，エチル基，ベンジル基，トリチル基などを挙げることができる。

[0042] 一般式（ＶＩＩＩ）において、L^2はM^1、$R^{27}R^{28}M^2$、$R^{29}C$又は$R^{30}M^2$を表す。R^{27}及びR^{28}は、それぞれ独立に、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基を示し、R^{29}は炭素数１～２０のアルキル基、または、アリール基、アルキルアリール基およびアリールアルキル基から選ばれる炭素数６～２０の炭化水素基を示す。R^{30}はテトラフェニルポルフィリン、フタロシアニン等の大環状配位子を示す。

M^1は、周期律表第１～３、１１～１３、１７族元素を含むものであり、M^2は、周期律表第７～１２族元素を示す。

[0043] ここで、R^{27}、R^{28}の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げることができる。R^{29}の具体例としては、フェニル基，ｐ－トリル基，ｐ－メトキシフェニル基等を挙げることができ、R^{30}の具体例としては、テトラフェニルポルフィリン，フタロシアニンなどを挙げることができる。また、M^1の具体例としては、Ｌｉ，Ｎａ，Ｋ，Ａｇ，Ｃｕ，Ｂｒ，Ｉ，I_3などを挙げることができ、M^2の具体例としては、Ｍｎ，Ｆｅ，Ｃｏ，Ｎｉ，Ｚｎなどを挙げることができる。

[0044] 一般式（ＶＩＩ）および（ＶＩＩＩ）において、ｋは［L^1－R^{26}］、［L^2］のイオン価数で１～３の整数、ａは１以上の整数、ｂ＝（ｋ×ａ）である。

［Ｚ］$^-$は、非配位性アニオン［Z^1］$^-$又は［Z^2］$^-$を表す。

［Z^1］$^-$は複数の基が元素に結合したアニオン、すなわち［$M^3G^1G^2$・・・G^f］$^-$を表す。ここで、M^3は周期律表第５～１５族元素、好ましくは周期律表第１３～１５族元素を示す。G^1～G^fはそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数２～４０のジアルキルアミノ基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数６～２０のアリールオキシ基、炭素数７～４０のアルキルアリール基、炭素数７～４０のアリールアルキル基、炭素数１～２０のハロゲン置換炭化水素基、炭素数１～２０のアシルオキシ基又は有機メタロイド基又は炭素数２～２０のヘテ

ロ原子含有炭化水素基を示す。G^1～G^fのうち二つ以上が環を形成してもよい。ｆは［（中心金属M^3の原子価）＋１］の整数を示す。

［Z^2］$^-$は酸解離定数の逆数の対数（ｐＫａ）がー１０以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、又は一般的に超強酸と定義される酸の共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。

[0045] ここで、［Z^1］$^-$、すなわち［$M^3G^1G^2$・・・G^f］$^-$において、M^3の具体例としては、Ｂ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｐ，Ａｓ，Ｓｂなど、好ましくはＢ及びＡｌを挙げることができる。また、G^1，G^2～G^fの具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基，ジエチルアミノ基など、アルコキシ基又はアリールオキシ基として、メトキシ基，エトキシ基，ｎープロポキシ基，フェノキシ基など、炭化水素基として、メチル基，エチル基，ｎープロピル基，イソプロピル基，ｎーブチル基，イソブチル基，ｎーオクチル基，ｎーエイコシル基，フェニル基，ｐートリル基，ベンジル基，４ーｔーブチルフェニル基，３，５ージメチルフェニル基など、ハロゲン原子として、フッ素，塩素，臭素，ヨウ素、ヘテロ原子含有炭化水素基として、ｐーフルオロフェニル基，３，５ージフルオロフェニル基，ペンタクロロフェニル基，３，４，５ートリフルオロフェニル基，ペンタフルオロフェニル基，３，５ービス（トリフルオロメチル）フェニル基，ビス（トリメチルシリル）メチル基など、有機メタロイド基として、ペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基，トリメチルゲルミル基，ジフェニルアルシン基，ジシクロヘキシルアンチモン基，ジフェニルホウ素基などを挙げることができる。

[0046] また、非配位性のアニオン、すなわちｐＫａがー１０以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基［Z^2］$^-$の具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン（CF_3SO_3）$^-$，ビス（トリフルオロメタンスルホニル）メチルアニオン，ビス（トリフルオロメタンスルホニル）ベンジルアニオン，ビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド，過塩素酸アニオン（ClO_4）$^-$，トリフルオロ酢酸アニオン（C

$F_3COO)^-$，ヘキサフルオロアンチモンアニオン（$SbF_6)^-$，フルオロスルホン酸アニオン（$FSO_3)^-$，クロロスルホン酸アニオン（$ClSO_3)^-$，フルオロスルホン酸アニオン／５－フッ化アンチモン（$FSO_3/SbF_5)^-$，フルオロスルホン酸アニオン／５－フッ化ヒ素（$FSO_3/AsF_5)^-$，トリフルオロメタンスルホン酸／５－フッ化アンチモン（$CF_3SO_3/SbF_5)^-$などを挙げることができる。

[0047] このような（ｂ－２）成分化合物の具体例としては、テトラフェニルホウ酸トリエチルアンモニウム，テトラフェニルホウ酸トリ－ｎ－ブチルアンモニウム，テトラフェニルホウ酸トリメチルアンモニウム，テトラフェニルホウ酸テトラエチルアンモニウム，テトラフェニルホウ酸メチル（トリ－ｎ－ブチル）アンモニウム，テトラフェニルホウ酸ベンジル（トリ－ｎ－ブチル）アンモニウム，テトラフェニルホウ酸ジメチルジフェニルアンモニウム，テトラフェニルホウ酸トリフェニル（メチル）アンモニウム，テトラフェニルホウ酸トリメチルアニリニウム，テトラフェニルホウ酸メチルピリジニウム，テトラフェニルホウ酸ベンジルピリジニウム，テトラフェニルホウ酸メチル（２－シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸トリエチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸トリ－ｎ－ブチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸トリフェニルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸テトラ－ｎ－ブチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸テトラエチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ベンジル（トリ－ｎ－ブチル）アンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸メチルジフェニルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸トリフェニル（メチル）アンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸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）ホウ酸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）ホウ酸トリ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）ホウ酸メチルピリジニウム，テトラキス（ペン

タフルオロフェニル）ホウ酸ベンジルピリジニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸メチル（２－シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ベンジル（２－シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸メチル（４－シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸トリフェニルホスホニウム，テトラキス［ビス（３，５－ジトリフルオロメチル）フェニル］ホウ酸ジメチルアニリニウム，テトラフェニルホウ酸フェロセニウム，テトラフェニルホウ酸銀，テトラフェニルホウ酸トリチル，テトラフェニルホウ酸テトラフェニルポルフィリンマンガン，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸フェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸（１，１’－ジメチルフェロセニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸デカメチルフェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸銀，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸トリチル，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸リチウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ナトリウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸テトラフェニルポルフィリンマンガン，テトラフルオロホウ酸銀，ヘキサフルオロリン酸銀，ヘキサフルオロヒ素酸銀，過塩素酸銀，トリフルオロ酢酸銀，トリフルオロメタンスルホン酸銀などを挙げることができる。

[0048] この（ｂ－２）成分は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせて用いてもよい。本発明における（Ａ）成分と（Ｂ）成分との使用割合は、（Ｂ）成分として（ｂ－１）成分を用いた場合には、モル比で、好ましくは１：１～１：１，０００，０００、より好ましくは１：１０～１：１０，０００、（ｂ－２）成分を用いた場合には、モル比で、好ましくは１０：１～１：１００、より好ましくは２：１～１：１０である。また、（Ｂ）成分としては、（ｂ－１）及び（ｂ－２）などを単独又は二種以上組み合わせて用いることもできる。

[0049] 本発明における触媒としては、前記の（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を主成分

として含有するものであってもよいし、また、（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）有機アルミニウム化合物を主成分として含有するものであってもよい。ここで、（Ｃ）成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式（ＩＸ）

$(R^{31})_vAlQ_{3-v}$ ・・・（ＩＸ）

（式中、R^{20}は炭素数１～１０のアルキル基、Ｑは水素原子、炭素数１～２０のアルコキシ基，炭素数６～２０のアリール基又はハロゲン原子を示し、ｖは１～３の整数である。）で示される化合物が用いられる。

[0050] 前記一般式（ＩＸ）で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム，トリエチルアルミニウム，トリイソプロピルアルミニウム，トリイソブチルアルミニウム，ジメチルアルミニウムクロリド，ジエチルアルミニウムクロリド，メチルアルミニウムジクロリド，エチルアルミニウムジクロリド，ジメチルアルミニウムフルオリド，ジイソブチルアルミニウムヒドリド，ジエチルアルミニウムヒドリド，エチルアルミニウムセスキクロリド等を挙げることができる。これらの有機アルミニウム化合物は、一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。前記（Ａ）成分と（Ｃ）成分との使用割合は、モル比で、好ましくは１：１～１：１０，０００、より好ましくは１：５～１：２，０００、さらに好ましくは１：１０～１：１，０００である。この（Ｃ）成分を用いることにより、遷移金属当たりの活性を向上させることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、α－オレフィン重合体中に多量に残存し、好ましくない。

[0051] 本発明においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。この担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれをも用いることができるが、特にモルホロジー制御の点から無機酸化物担体又はそれ以外の無機担体が好ましい。

[0052] 無機酸化物担体としては、具体的には、SiO_2，Al_2O_3，ＭｇＯ，ZrO_2，TiO_2，Fe_2O_3，B_2O_3，ＣａＯ，ＺｎＯ，ＢａＯ，ThO_2やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ，ゼオライト，フェライト，グラスファイバ

ーなどを挙げることができる。これらの中では、特にSiO_2，Al_2O_3が好ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩，硝酸塩，硫酸塩などを含有してもよい。一方、上記以外の担体として、$MgCl_2$，$Mg(OC_2H_5)_2$などのマグネシウム化合物などで代表される一般式$Mg(R^{32})_aX_b$で表わされるマグネシウム化合物やその錯塩などを挙げることができる。ここで、R^{32}は炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基又は炭素数６～２０のアリール基、Ｘはハロゲン原子又は炭素数１～２０のアルキル基を示し、ａは０～２、ｂは０～２であり、かつａ＋ｂ＝２である。各R^{32}及びＸはそれぞれ同一でもよく、また異なっていてもよい。

[0053] また、有機担体としては、ポリスチレン，スチレンージビニルベンゼン共重合体，ポリエチレン，ポリプロピレン，置換ポリスチレン，ポリアリレートなどの重合体やスターチ，カーボンなどを挙げることができる。本発明において用いられる担体としては、$MgCl_2$，$MgCl(OC_2H_5)$，$Mg(OC_2H_5)_2$，SiO_2，Al_2O_3などが好ましい。また担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常１～３００μｍ、好ましくは１０～２００μｍ、より好ましくは２０～１００μｍである。粒径が小さいと１－オクテン・１－ドデセン共重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと１－オクテン・１－ドデセン共重合体の粗大粒子が増大し嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。また、担体の比表面積は、通常１～１，０００m^2／ｇ、好ましくは５０～５００m^2／ｇ、細孔容積は通常０．１～５cm^3／ｇ、好ましくは０．３～３cm^3／ｇである。比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積及び細孔容積は、例えばＢＥＴ法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる（”Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，６０，３０９（１９８３）”参照）。さらに、上記担体は、通常１５０～１，０００℃、好ましくは２００～８００℃で焼成して用いることが望ましい。

[0054] 触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の少なくとも一方を、好ましくは（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の両

方を担持させる。この担体に、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理したのち、不活性溶媒中で（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の少なくとも一方と混合する方法、担体と（Ａ）成分及び／又は（Ｂ）成分と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、（Ａ）成分又は（Ｂ）成分を担体に担持させたのち、（Ｂ）成分又は（Ａ）成分と混合する方法、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との接触反応物を担体と混合する方法、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法などを用いることができる。なお、上記の反応において、（Ｃ）成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

[0055] このようにして得られた触媒は、一旦溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよいし、そのまま重合に用いてもよい。また、本発明においては、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。例えば、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の少なくとも一方と担体とさらに必要により前記（Ｃ）成分の有機アルミニウム化合物を加え、エチレンなどのオレフィンを常圧～２ＭＰａ加えて、－２０～２００℃で１分～２時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

[0056] 本発明においては、前記（ｂ－１）成分と担体との使用割合は、質量比で、好ましくは１：０．５～１：１，０００、より好ましくは１：１～１：５０とするのが望ましく、（ｂ－２）成分と担体との使用割合は、質量比で、好ましくは１：５～１：１０，０００、より好ましくは１：１０～１：５００とするのが望ましい。触媒成分（Ｂ）として二種以上を混合して用いる場合は、各（Ｂ）成分と担体との使用割合が質量比で上記範囲内にあることが望ましい。また、（Ａ）成分と担体との使用割合は、質量比で、好ましくは１：５～１：１０，０００、より好ましくは１：１０～１：５００とするの

が望ましい。また、本発明における触媒としては、前記の（Ａ）成分及び（Ｂ）成分及び前記（Ｃ）成分を主成分として含有するものであってもよい。前記（Ｂ）成分と担体との使用割合及び前記（Ａ）成分と担体との使用割合は質量比で前述の範囲内にあることが望ましい。この場合の（Ｃ）成分の量は前述のように（Ａ）成分に対してモル比で、好ましくは１：１～１：１０，０００、より好ましくは１：５～１：２，０００、さらに好ましくは１：１０～１：１，０００である。この（Ｂ）成分（（ｂ－１）成分又は（ｂ－２）成分）と担体との使用割合、又は（Ａ）成分と担体との使用割合、（Ｃ）成分と（Ａ）成分との使用割合が上記範囲を逸脱すると、活性が低下することがある。このようにして調製された本発明の触媒の平均粒径は、通常２～２００μｍ、好ましくは１０～１５０μｍ、特に好ましくは２０～１００μｍであり、比表面積は、通常２０～１，０００m^2／ｇ、好ましくは５０～５００m^2／ｇである。平均粒径が２μｍ未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、２００μｍを越えると重合体中の粗大粒子が増大することがある。比表面積が２０m^2／ｇ未満であると活性が低下することがあり、１，０００m^2／ｇを越えると重合体の嵩密度が低下することがある。また、本発明の触媒において、担体１００ｇ中の遷移金属量は、通常０．０５～１０ｇ、特に０．１～２ｇであることが好ましい。遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることがある。このように担体に担持することによって工業的に有利な製造方法とすることができる。

[0057] 本発明において、重合方法は特に制限されず、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、スラリー重合法、気相重合法、などのいずれの方法を用いてもよい。重合条件については、重合温度は通常０～２００℃、好ましくは３０～１５０℃、より好ましくは４０～１２０℃である。また、原料モノマーに対する触媒の使用割合は、原料モノマー／上記（Ａ）成分（モル比）が好ましくは１～10^8，特に１００～10^5となることが好ましい。さらに、重合時間は通常５分～２０時間、反応圧力は好ましくは常圧～０．２ＭＰａＧ、特に好ましくは常圧～０．１ＭＰａＧである。

[0058] 本発明の製造方法では生産性の観点から無溶媒で行うことが好ましいが、溶媒を用いることもできる。その場合、例えば、ベンゼン，トルエン，キシレン，エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン，シクロヘキサン，メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン，ヘキサン，ヘプタン，オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム，ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。また、１－ブテンなどのモノマーを溶媒として用いてもよい。

[0059] 本発明の１－オクテン・１－ドデセン共重合体の製造方法においては、α－オレフィンを重合する際に、水素を添加することで活性が向上する。水素を用いる場合は、通常、２ＭＰａＧ以下であり、好ましくは０．００１～１ＭＰａＧ、さらに好ましくは０．０１～０．２ＭＰａＧである。

[0060] 本発明においては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。予備重合は、触媒成分に、例えば、少量のオレフィンを接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。予備重合に用いるオレフィンについては特に制限はなく、例えばエチレン、炭素数３～２０のα－オレフィン、又はこれらの混合物などを挙げることができるが、この重合において用いるモノマーと同じオレフィンを用いることが有利である。また、予備重合温度は、通常－２０～２００℃、好ましくは－１０～１３０℃、より好ましくは０～８０℃である。予備重合においては、溶媒として、不活性炭化水素，脂肪族炭化水素，芳香族炭化水素，モノマーなどを用いることができる。これらの中で特に好ましいのは脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素である。また、予備重合は無溶媒で行ってもよい。予備重合においては、触媒中の遷移金属成分１ミリモル当たりに対する予備重合生成物の量が１～１０，０００ｇ、特に１～１，０００ｇとなるように条件を調整することが好ましい。

[0061] 本発明の製造方法において、重合体の分子量を調節する方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度を選択する方法や水素を添加する方法、

窒素等の不活性ガスを添加する方法がある。

[0062] α－オレフィン重合体を潤滑油として使用する場合には、上記の重合工程のあとにモノマー（１－オクテン、１－ドデセン及びそれらのオリゴマー）を除去することが好ましい。除去方法としては、例えば、減圧下で蒸留を施す方法などが挙げられる。

また、１－オクテン・１－ドデセン共重合体に水添処理をして、水添１－オクテン・１－ドデセン共重合体を製造することが安定性向上の観点から好ましい。水添の方法としては、特に制限はなく公知の方法を使用することができる。

[0063] 本発明の製造方法を使用することで、粘度特性及び低温特性に優れる高粘度潤滑油として有用な１－オクテン・１－ドデセン共重合体を工業的に容易に製造することができ、さらに、反応温度を調節するなど、反応条件を制御することによって、生成物の特性を幅広く変化させることができる。

なお、上記の「工業的に容易に製造する」とは、例えば、水素使用量および加圧量が少量ですむこと、比較的温和で制御し易い反応温度を使用すること、不活性溶剤で希釈する工程を必要としないことなどを指す。

[0064] ［第二の発明］

本願第二の発明のα－オレフィン（共）重合体は、メタロセン触媒を用いて合成され、かつ、下記（ａ’）及び（ｂ’）を満たすことを特徴とする。

（ａ’）^{1}Ｈ－ＮＭＲで測定される重合末端が２，１挿入である割合が全分子の３０モル%以上である。

（ｂ’）^{13}Ｃ－ＮＭＲで測定されるメソトリアッド分率（ｍｍ）が５０モル%以下である。

[0065] 本願第二の発明のα－オレフィン（共）重合体の重合末端の構造としては、モノマーが２，１挿入したときに連鎖移動反応が起こっている割合が多いほうが好ましい。具体的には、^{1}Ｈ－ＮＭＲで測定される重合末端が２，１挿入である割合が３０モル%以上であることを要し、好ましくは４０モル%以上、より好ましくは６０モル%以上である。重合末端が２，１挿入である割

合が３０モル%未満であると、２，１末端構造が少ないため三級水素が多くなり、酸化安定性に劣る。

[0066] 本願第二の発明のα－オレフィン（共）重合体は、^{13}Ｃ－ＮＭＲで測定されるメソトリアッド分率（ｍｍ）が５０モル%以下であることを要し、好ましくは２５～５０モル%であり、より好ましくは３０～４０モル%である。メソトリアッド分率（ｍｍ）が５０モル%超であると、低温特性に劣る。また、メソトリアッド分率（ｍｍ）が２５モル%以上であると、低温特性の点でより好ましい。

[0067] 本願第二の発明のα－オレフィン（共）重合体は、^{13}Ｃ－ＮＭＲで測定される重合体１分子あたりの平均短鎖分岐数が２．０個以下であると好ましく、０．２～１．６個であるとより好ましく、０．４～１．４個であるとさらに好ましい。ここで、短鎖分岐とは、重合体のメチル基、エチル基及びプロピル基を示す。重合体１分子あたりの平均短鎖分岐数が２．０個以下であると、重合体中の三級水素が少なくなり、酸化安定性や粘度指数に優れる。また、平均短鎖分岐数が０．２個以上であると、低温特性に優れる。

[0068] 本願第二の発明のα－オレフィン（共）重合体は、^{1}Ｈ－ＮＭＲで測定される全モノマー単位に対する二重結合量が１．０モル%以下であると、不飽和部位が十分に水素化されるため酸化安定性の観点から好ましく、０．５モル%以下であるとより好ましく、０．３モル%以下であるとさらに好ましく、０．１モル%以下であると特に好ましい。

[0069] 上記重合末端が２，１挿入である割合と、全モノマー単位に対する二重結合量とは、以下に示す方法により測定することができる。

まず、公知の方法により、α－オレフィン（共）重合体について^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行う。^{1}Ｈ－ＮＭＲにおいてメチル基に起因するピークからメチル分岐に起因するピークを除いた強度をＡとすると、水素原子数３で割った値Ａ／３はα－オレフィン（共）重合体中のモノマー単位の総量を表す。二重結合はビニル、ビニリデン、２置換内部オレフィン、３置換内部オレフィンの４つの構造があるがそれぞれ２置換：５．４ｐｐｍ付近、３置換：５．１５

ｐｐｍ付近、ビニル：４．９５ｐｐｍ付近と５．８ｐｐｍ付近、ビニリデン：４．７ｐｐｍ付近に検出される。５．４ｐｐｍ付近、５．１５ｐｐｍ付近、４．９５ｐｐｍ付近、５．８ｐｐｍ付近及び４．７ｐｐｍ付近の各ピークの強度をそれぞれＢ、Ｃ、Ｄ、Ｅ、Ｆとする。

従って、重合末端が２，１挿入である割合Ｘ（モル%）は二重結合量中の割合として、下記式により算出できる。

Ｘ＝（（Ｂ／２）＋Ｃ）／（Ｂ／２＋Ｃ＋（Ｄ＋Ｅ）／３＋Ｆ／２）×１００

また、α－オレフィン（共）重合体中に残留している二重結合量Ｙ（モル%）は各二重結合の総量をモノマー単位総量で割ることで得られ、具体的には下記式により算出できる。

Ｙ＝（Ｂ／２＋Ｃ＋（Ｄ＋Ｅ）／３＋Ｆ／２）／（Ａ／３）×１００

[0070] 本願第二の発明のα－オレフィン（共）重合体の製造に用いられるモノマーとしては、炭素数４～２０のα－オレフィンが好ましく、具体例としては、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、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、１－オクタデセン、１－エイコセンなどが挙げられる。また置換基を有するα－オレフィンを用いてもよく、４－フェニル－１－ブテン、３－メチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、３，３－ジメチル－１－ペンテン、３，４－ジメチル－１－ペンテン、４，４－ジメチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ヘキセン、５－メチル－１－ヘキセン、６－フェニル－１－ヘキセンなどを挙げることができる。これらの中で、炭素数６～１４の無置換のα－オレフィンを用いることが好ましく、炭素数８～１２の無置換のα－オレフィンを用いることがより好ましい。特に、粘度特性や低温特性の観点からは、１－オクテンと１－ドデセンを用いて得られる１－オクテン・１－ドデセン共重合体が好ましい。

α－オレフィンの炭素数が上記範囲内であると、流動点の低下したり、重合物が液状でなくなるなどの問題が生じにくい。

[0071] 本願第二の発明のα－オレフィン（共）重合体は、ＪＩＳＫ２２８３に準拠して測定した１００℃動粘度が２～１，０００mm²／ｓであることが好ましく、１０～５００mm²／ｓであるとより好ましく、３０～２００mm²／ｓであるとさらに好ましい。１００℃動粘度が２mm²／ｓ以上であると、潤滑油成分として使用した場合の耐久性などが十分となり、１，０００mm²／ｓ以下であると省エネルギー性などが十分となる。

[0072] 本願第二の発明のα－オレフィン（共）重合体は、例えば、１００℃における動粘度が約４０mm²／ｓである場合は、通常、その流動点は－４０℃以下であり、粘度指数（ＶＩ）は１７０以上である。また、１００℃における動粘度が約１００mm²／ｓのα－オレフィン（共）重合体の場合は、通常、流動点は－３５℃以下であり、粘度指数（ＶＩ）は１９０以上である。粘度指数（ＶＩ）は、ＡＳＴＭ法Ｄ２２７０に従って算出される。

[0073] 本願第二の発明のα－オレフィン（共）重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いて計測される数平均分子量（Ｍｎ）が２００～１５，０００であると、上述と同様に、潤滑油成分として用いた場合の装置寿命や、省エネルギー性の観点から好ましく、１，０００～１０，０００であるとより好ましく、１，５００～６，０００であるとさらに好ましい。

同様の理由により、本願第二の発明のα－オレフィン（共）重合体は、ＧＰＣを用いて計測される重量平均分子量（Ｍｗ）が２００～３０，０００であると好ましく、１，０００～２０，０００であるとより好ましく、３，０００～１０，０００であるとさらに好ましい。

[0074] 本願第二の発明のα－オレフィン（共）重合体は、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が３．０以下であることが好ましく、２．０以下であることがより好ましく、１．３～２．０であることがさらに好ましい。分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が３．０以下であると、高分子量成分が減少することで剪断安定性が向上し、かつ、低分子量成分が減少することで揮発性が低減される。

[0075] 本願第二の発明のα－オレフィン（共）重合体は、上述の各種モノマーを

原料として用いられること以外は、本願第一の発明の１－オクテン・１－ドデセン共重合体と同様にして合成することができる。本願第二の発明のα－オレフィン（共）重合体の合成に用いられる触媒も、上述の本願第一の発明の１－オクテン・１－ドデセン共重合体の合成に用いられるものと同様である。

本願第二の発明のα－オレフィン（共）重合体はまた、本願第一の発明の１－オクテン・１－ドデセン共重合体と同様に、水添処理をして水添α－オレフィン（共）重合体とすることができる。

[0076] 〔潤滑油組成物〕

本発明の潤滑油組成物は、前記１－オクテン・１－ドデセン共重合体及び／又は前記水添1－オクテン・1－ドデセン共重合体或いは前記α－オレフィン（共）重合体及び／又は水添α－オレフィン（共）重合体を含有するものであり、これらの重合体を組成物全量基準で通常０．０１～１００質量%含有することが好ましい。

本発明の潤滑油組成物において、１－オクテン・１－ドデセン共重合体、水添１－オクテン・１－ドデセン共重合体、α－オレフィン（共）重合体及び水添α－オレフィン（共）重合体の使用形態は特に制限はなく、基油として用いてもよく、添加剤として用いてもよい。基油として用いる場合は、低分子量のものから高分子量のものまで広く用いることができる。基油として用いる場合は、単独で用いてもよいし、或いは他の基油と混合して用いてもよい。混合割合は、特に制限はないが、組成物全量基準で通常１～１００質量%である。添加剤として用いる場合は、例えば、粘度指数向上剤としての利用が挙げられる。この場合、比較的高分子量の（水添）1－オクテン・1－ドデセン共重合体或いは（水添）α－オレフィン（共）重合体を用いることが好ましい。例えば、高分子量の（水添）１－オクテン・１－ドデセン共重合体或いは（水添）α－オレフィン（共）重合体としては、数平均分子量が５０００を超えるものが挙げられる。また、添加量としては、組成物全量基準で通常０．０１～３３質量%である。

[0077] 本発明の潤滑油組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で各種公知の添加剤を適宜配合することができる。例えば、リン酸エステル、亜リン酸エステルなどのリン系極圧剤、オレイン酸、ステアリン酸、ダイマー酸などのカルボン酸又はそのエステルなどの油性剤、ジチオリン酸亜鉛（ＺｎＤＴＰ、アリール型を除く）、ジチオカルバミン酸亜鉛（ＺｎＤＴＣ）、硫化オキシモリブデンジチオカルバメート（ＭｏＤＴＣ）、ジチオリン酸ニッケル（ＮｉＤＴＰ）、ジチオカルバミン酸ニッケル（ＮｉＤＴＣ）などの耐摩耗剤、アミン系やフェノール系の酸化防止剤、チアジアゾール、ベンゾトリアゾールなどの金属不活性化剤、アルケニルコハク酸又はそのエステルやイミドなどのスラッジ分散剤、ソルビタンエステル、中性アルカリ土類金属のスルホネート、フェネート、サリチレートなどの防錆剤、ジメチルポリシロキサン，ポリアクリレートなどの消泡剤などを挙げることができる。

[0078] 本発明の潤滑油組成物の用途は特に制限はなく、ガソリンエンジン油（２サイクル、４サイクル）、ディーゼルエンジン油等の内燃機関油、ギヤ油、ＡＴＦ（自動変速機油）、ＰＳＦ（パワーステアリング油）、緩衝油等の駆動系及びシャーシ油、タービン油、作動油、工作機械油、冷凍機油等の設備油、圧延油、切削研削油、熱処理油等の加工油、グリース等として使用することができる。

実施例

[0079] 次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

[0080] α－オレフィン重合体の物性評価は以下の方法により行った。

（１）流動点

ＪＩＳ　Ｋ　２２６９に準拠し測定した。

（２）動粘度及び粘度指数

動粘度は、ＪＩＳ　Ｋ　２２８３に準拠し測定した。粘度指数は、動粘度より、ＪＩＳ　Ｋ　２２８３に準拠し計算して求めた。

（３）数平均分子量及び分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）

日本分光製ＧＰＣ－９００（カラム；ＴＯＳＯＨ　ＴＳＫ－ＧＥＬ　ＭＵＬＴＩＰＯＲＥ　ＨＸＬ－Ｍ（２本）＋Ｓｈｏｄｅｘ　ＫＦ８０１（１本））装置を用い、溶媒；テトラヒドロフラン、温度；４０℃、ポリスチレン換算で求めた。

（４）メソトリアッド分率（ｍｍ）、末端構造

［Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ２４，２３３４（１９９１）；Ｐｏｌｙｍｅｒ，３０，１３５０（１９８９）］に記載の方法により^{13}Ｃ－ＮＭＲを用いて求めた。

（５）二重結合量

日本電子製ＢＵＲＵＫＥＲ５００ＭＨｚＮＭＲ装置を用い、重クロロホルム溶剤に溶解させて^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定した。

^{1}Ｈ－ＮＭＲにおいてメチル基に起因するピークからメチル分岐に起因するピークを除いた強度をＡとすると、水素原子数３で割った値Ａ／３は共重合体中のモノマー単位の総量を表す。二重結合はビニル、ビニリデン、２置換内部オレフィン、３置換内部オレフィンの４つの構造があるがそれぞれ２置換：５．４ｐｐｍ、３置換：５．１５ｐｐｍ、ビニル：４．９５ｐｐｍ付近と５．８ｐｐｍ付近、ビニリデン：４．７ｐｐｍに検出される。５．４ｐｐｍ付近、５．１５ｐｐｍ付近、４．９５ｐｐｍ付近、５．８ｐｐｍ付近及び４．７ｐｐｍ付近の各ピークの強度をそれぞれＢ、Ｃ、Ｄ、Ｅ、Ｆとすると二重結合炭素に結合する水素原子の数で割った値（Ｄ＋Ｅ）／３、Ｂ／２、Ｃ、Ｆ／２は各二重結合の量を表す。共重合体中に残留している二重結合量Ｙ（モル%）は各二重結合の総量をモノマー単位総量でわった

Ｙ＝（Ｂ／２＋Ｃ＋（Ｄ＋Ｅ）／３＋Ｆ／２）／（Ａ／３）×１００

で算出できる。

（６）１分子中の二重結合量の数

ＧＰＣによりもとまる数平均分子量Ｍｎと共重合体を構成するモノマーの平均分子量Ｆから平均重合度Ｐ

Ｐ＝（Ｍｎ／Ｆ）

を算出することができる。平均モノマー分子量Ｆは共重合組成から求めることができる。具体的にはドデセンの含有量をＸモル%としたとき、

Ｆ＝１６８×Ｘ／１００＋１１２×（１－Ｘ／１００）

で算出される。

１分子に含まれる二重結合の数Ｎは、二重結合量Ｙに平均重合度を掛け合わせた

Ｎ＝Ｐ×Ｙ×１／１００

で求めることができる。

[0081] （７）引火点

ＪＩＳ２２６５に準拠し、クリーブランド開放式で求めた。

（８）重合体１分子中の平均短鎖分岐数

下記式より求めた。

重合体１分子中の平均短鎖分岐数：平均重合度Ｐ×平均モノマー炭素数×短鎖分岐率

（短鎖分岐率）

日本電子製ＢＵＲＵＫＥＲ５００ＭＨｚＮＭＲ装置を用い、重クロロホルム溶剤に溶解させて^{13}Ｃ－ＮＭＲを測定した。

測定条件：３０度パルス、パルス繰り返し時間＝１０秒、積算１０００回、２６℃

解析：１５～２０．８ｐｐｍをメチル基、１４．５～１５ｐｐｍをプロピル基のメチル炭素、１０．３～１３．５ｐｐｍをエチル基のメチル炭素と同定。

短鎖分岐率（個／全１０００炭素）：メチル基炭素（メチル基＋エチル基＋プロピル基）の面積強度計÷（１０．３～４６ｐｐｍの全面積強度）×１０００

（９）酸化安定性試験

ＪＩＳ　Ｋ　２５１４の回転ボンベ式酸化安定度試験（ＲＢＯＴ試験）に準拠して行った。

[0082] 製造例１－１〔（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－ジメチルシリレン）－ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドの製造〕

窒素置換した１０００ｍｌ三つ口フラスコに、金属Ｎａ約１３．８ｇ（６００ｍｍｏｌ）と乾燥ＴＨＦ（テトラヒドロフラン）４００ｍｌを入れ、０℃で攪拌を行った。５分後、これにシクロペンタジエン１～２ｍｌを滴下し、水素の発生がおさまったら、新たにシクロペンタジエン１～２ｍｌを加え、これを繰り返し、合計５０ｍｌ（６００ｍｍｏｌ）のシクロペンタジエンを加えた。反応溶液は無色透明から薄いピンク色に変化した。ＴＨＦを減圧留去後、結晶をヘキサンで二回洗浄し、減圧乾固させることにより、シクロペンタジエニルナトリウムをピンク色粉末として得た。

シクロペンタジエニルナトリウム４３．０ｇ（４８０ｍｍｏｌ）にＴＨＦ４５７ｍｌを０℃で加え攪拌をした。－７８℃に冷却し、ジクロロジメチルシラン２９．２ｍｌ（４８０ｍｍｏｌ）をゆっくり滴下した。溶液はピンク色から白色に変化した。室温で一晩攪拌後、ＴＨＦを留去し、黄色粉末〔化合物（１）〕を得た。

化合物（１）をヘキサン１５０ｍｌで抽出し、上澄み液を窒素置換した１０００ｍｌ三つ口フラスコに移送した。－７８℃に冷却後、ｎ－ブチルリチウム（２．７３ｍｏｌ／ｌ）を１７５．８ｍｌ（４８０ｍｍｏｌ）滴下した。反応溶液は黄色から白濁色になった。室温で一晩攪拌後、濾過により上澄みを留去した。得られた白色固体をヘキサン１００ｍｌで洗浄した。減圧下乾燥することにより、ジリチウム塩〔化合物（２）〕を白色粉末として得た。

化合物（２）２７．４ｇ（１３７ｍｍｏｌ）にジエチルエーテル５０ｍｌ、ヘキサン１００ｍｌを加えた。－７８℃に冷却後、ジクロロジメチルシラン１６．７ｍｌ（１３７ｍｍｏｌ）をゆっくり滴下した。室温で５時間攪拌後、沈殿を濾過により取り除き、濾液を濃縮した。ヘキサンから再結晶することにより、針状透明結晶として化合物（３）を４．０５ｇ（収率１２％）得た。

窒素置換した２００ｍｌシュレンク管に、化合物（３）４．０５ｇ（１６．６ｍｍｏｌ）をヘキサン６０ｍｌに溶解し攪拌を行った。－７８℃に冷却後、ｎ－ブチルリチウム（２．７３ｍｏｌ／ｌ）を１２．１ｍｌ（３３．１ｍｍｏｌ）滴下し、室温で終夜攪拌した。白濁溶液の溶媒を減圧で留去後、沈殿をヘキサン２０ｍｌで洗浄した。減圧下乾燥することにより、ジリチウム塩〔化合物（４）〕を白色粉末として得た。

[0083] 化合物（４）にトルエン３４ｍｌを加えた。この懸濁液に、四塩化ジルコニウム３．９ｇ（１６．６ｍｍｏｌ）のトルエン５１ｍｌ懸濁液を－２０℃で滴下した。室温で一晩攪拌した後、溶媒を減圧で留去し、目的物〔化合物（５）〕を得た。化合物（５）をジクロロメタン３０ｍｌで抽出し、濾液を濃縮した。ヘキサン１０ｍｌで洗浄後、減圧乾燥を行うことにより、（５）を５００ｍｇ（収率７．４％）得た。このものの^{1}Ｈ－ＮＭＲを求めたところ次の結果が得られた。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）δ：０．４９〔６Ｈ，ｓ，（ＣＨ$_{3}$）$_{2}$Ｓｉ〕、０．８７〔６Ｈ，ｓ，（ＣＨ$_{3}$）$_{2}$Ｓｉ〕、６．４０（２Ｈ，ｔ，－ＣＨ－）、６．８９（４Ｈ，ｄ，－ＣＨ－）

[0084] 実施例１－１

内容積１リットルのステンレス製オートクレーブを十分乾燥し、窒素置換の後に、１－ドデセン２００ミリリットル、１－オクテン２００ミリリットル、次にトリイソブチルアルミニウム０．３ミリモルをいれ、１０５℃に昇温した。別途準備した触媒混合液（１０ミリリットルのガラス製シュレンク瓶に窒素雰囲気下でトリイソブチルアルミニウム０．２０ミリモル（０．５ミリモル／ミリリットルのトルエン溶液；０．４ミリリットル）、製造例１－１で得た（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－ジメチルシリレン）－ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド４マイクロモル（５マイクロモル／ミリリットルのトルエン溶液；０．８ミリリットル）及び粉末状の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０．０８ミリモル（６４ミリグラム）を入れ室温で１分ほど

攪拌した後、１－オクテン１ミリリットル、１－ドデセン１ミリリットルを加えて更に室温で１時間攪拌したもの）を１．６ミリリットル投入後、水素０．０５ＭＰａＧを導入し、重合を開始した。１２０分後、残りの触媒混合液１．６ミリリットルを添加し、更に１０５℃で１２０分反応させた後、メタノール１０ミリリットルを投入し重合を停止させた。内容物を取り出し、１質量％ＮａＯＨ水溶液２００ミリリットル中に加え、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、有機層を東洋ろ紙製２Ｃのろ紙で固形分を取り除いた。得られた溶液からロータリーエバポレーター（約１．０×10^{-4}ＭＰａの減圧下、オイルバス１００℃）で、トルエン、原料、メタノール等を留去し、無色透明液体２７５ｇを得た。更に薄膜蒸留装置（柴田科学製分子蒸留装置ＭＳ－３００特型、高真空排気装置ＤＳ－２１２Ｚ）を用いて５×10^{-6}ＭＰａの減圧下、１８０℃で蒸留を行い、炭素数２４以下の成分を取除いた重合物２３９ｇを得た。得られた重合物について前記の分析方法により得られた結果を第１表に示す。次に蒸留後重合物を内容積１リットルのステンレス製オートクレーブに入れ、安定化ニッケル触媒（堺化学工業株式会社製　ＳＮ７５０）を重量比で１質量％添加後、２ＭＰａの水素のもと１３０℃で６時間反応させた。反応終了後、温度を８０℃付近まで冷却した後、内容物を取り出し、１μｍのフィルターを用いて７０℃で触媒成分を濾過分離し、水素化物２３９ｇを得た。前記の分析方法により得られた結果を第１表に示す。

[0085] 実施例１－２

重合温度を９０℃にした以外は実施例１－１と同様に行い、炭素数２４以下の成分を取除いた無色透明の重合物の水素化物２０９ｇを得た。前記の分析方法により得られた結果を第１表に示す。

[0086] 実施例１－３

１－ドデセンを２６０ミリリットル、１－オクテン１４０ｍｌとした以外は実施例１－１と同様に行い、炭素数２４以下の成分を取除いた無色透明の重合物の水素化物２３８ｇを得た。前記の分析方法により得られた結果を第

１表に示す。

[0087] 実施例１－４

重合温度を９０℃にした以外は実施例１－３と同様に行い、炭素数２４以下の成分を取除いた無色透明の重合物の水素化物２０８ｇを得た。前記の分析方法により得られた結果を第１表に示す。

[0088] 実施例１－５

１－ドデセンを１４０ミリリットル、１－オクテン２６０ｍｌとした以外は実施例１－１と同様に行い、炭素数２４以下の成分を取除いた無色透明の重合物の水素化物２４０ｇを得た。前記の分析方法により得られた結果を第１表に示す。

[0089] 実施例１－６

重合温度を９０℃にした以外は実施例１－５と同様に行い、炭素数２４以下の成分を取除いた無色透明の重合物の水素化物２１５ｇを得た。前記の分析方法により得られた結果を第１表に示す。

[0090] 実施例１－７

１－ドデセンを３２０ミリリットル、１－オクテンを８０ｍｌ、重合温度を９０℃にした以外は実施例１－１と同様に行い、炭素数２４以下の成分を取除いた無色透明の重合物の水素化物２１２ｇを得た。前記の分析方法により得られた結果を第１表に示す。

[0091] 実施例１－８

１－ドデセンを２８０ミリリットル、１－オクテン１２０ｍｌ、重合温度を９０℃とした以外は実施例１－１と同様に行い、炭素数２４以下の成分を取除いた無色透明の重合物の水素化物２０３ｇを得た。前記の分析方法により得られた結果を第１表に示す。

[0092] 実施例１－９

１－ドデセンを３００ミリリットル、１－オクテン１００ｍｌ、重合温度を９０℃とした以外は実施例１－１と同様に行い、炭素数２４以下の成分を取除いた無色透明の重合物の水素化物１９９ｇを得た。前記の分析方法によ

り得られた結果を第１表に示す。

[0093] 実施例１－１０

内容積１リットルのステンレス製反応器を十分乾燥し、窒素置換の後に、１－オクテン１６６ミリリットルと１－ドデセン２３４ミリリットル、次にトリイソブチルアルミニウム０．２ミリモル、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０．００８ミリモルを入れ、１分ほど攪拌した後、４０℃に昇温した。次に、ビス（２－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド０．００４ミリモルを投入後、水素０．０２ＭＰａＧを導入し、重合を開始した。４０℃で１２０分反応させた後、メタノール２ミリリットルを投入し重合を停止させた。

内容物を１Ｌのステンレス製容器に抜出し、トルエン２００ミリリットル、１質量％ＮａＯＨ水溶液２００ミリリットルを加え、１時間攪拌した。１時間静置したのち水相を抜き取り、新たに純水２００ミリリットルを加え１時間攪拌後１時間静置し水相を抜出した。この操作を２回繰り返した。有機層を２マイクロメートルのフィルターで濾過した後ナス型フラスコに移し、約３．０×10^{-1}ＭＰａの減圧下、１４０℃で、トルエン、原料、メタノール等の軽質成分を留去し、無色透明の粘性液体２０４グラムを得た。得られた粘性液体２００gを用い、薄膜蒸留装置（柴田科学社製分子蒸留装置ＭＳ－３００）を用いて５×10^{-6}ＭＰａの減圧下、１８０℃で蒸留を行い、炭素数２０以下成分を完全に取除いた無色透明の粘性液体１６８ｇを得た。

得られた粘性液体１５０グラムとヘプタン２００ｍｌを内容積２リットルのステンレス製オートクレーブに入れ、安定化ニッケル触媒（堺化学工業株式会社製　ＳＮ７５０）を粘性液体に対して質量比で１質量％添加後、０．７ＭＰａの水素のもと８５℃で６時間反応させた。反応終了後、温度を４０℃付近まで冷却した後、内容物を取り出し、２μｍのフィルターを用いて触媒成分を濾過分離した。ロータリーエバポレーターを用いてヘプタンを完全に留去し、水素化物１４８グラムを得た。前記の分析方法により得られた結果を第１表に示す。

[0094] 実施例１－１１

ビス（２－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリドの変わりにイソプロピリデン（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を使用し、昇温温度、重合温度を８０℃とした以外は実施例１－１０と同様に行い、炭素数２０以下成分を完全に取除いた無色透明の粘性液体７８グラムを得た。得られた粘性液体７５グラムを用い、実施例１－１０と同様に水素化反応を行い、水素化物７２グラムを得た。前記の分析方法により得られた結果を第１表に示す。

[0095] 実施例１－１２

ビス（２－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリドの変わりにビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドを使用し、１－オクテンを３００ミリリットル、１－ドデセンを１００ミリリットル、昇温温度、重合温度を５０℃とした以外は実施例１－１０と同様に行い、炭素数２０以下成分を完全に取除いた無色透明の粘性液体１５０グラム、水素化物１４７グラムを得た。前記の分析方法により得られた結果を第１表に示す。

[0096] 比較例１－１

モノマーとして、１－テトラデセン１６０ミリリットル及び１－ヘキセン２４０ｍｌを用いた以外は実施例１－１と同様に行い、炭素数２４以下の成分を取除いた無色透明の重合物の水素化物２３６ｇを得た。前記の分析方法により得られた結果を第２表に示す。

[0097] 比較例１－２

モノマーとして、１－ドデセン２６７ミリリットル及び１－ヘキセン１３３ｍｌを用いた以外は実施例１－１と同様に行い、炭素数２４以下の成分を取除いた無色透明の重合物の水素化物２１５ｇを得た。前記の分析方法により得られた結果を第２表に示す。

[0098] 比較例１－３

モノマーとして、１－ドデセン３００ミリリットル及び１－ヘキセン１００ｍｌを用い、重合温度を８０℃とした以外は実施例１－１と同様に行い、

炭素数２４以下の成分を取除いた無色透明の重合物の水素化物１８３ｇを得た。前記の分析方法により得られた結果を第２表に示す。

[0099]

[表1]

第1-1表

	錯体	反応条件						水素化前の共重合体						
		モノマー比率				水素圧	温度	Mn	Mw	Mw/Mn	平均重合度P	二重結合量	1分子中の二重結合数	2,1挿入末端の割合
		1ーオクテン		1ードデセン										
		vol%	mol%	vol%	mol%	MPa	℃	–	–	–	–	mo%	個	%
実施例1-1	A	50	59	50	41	0.05	105	2738	3816	1.39	20	5.3	1.08	68
実施例1-2	A	50	59	50	41	0.05	90	4030	6131	1.52	30	3.0	0.91	70
実施例1-3	A	35	43	65	57	0.05	105	2927	4097	1.40	20	5.2	1.06	68
実施例1-4	A	35	43	65	57	0.05	90	4513	6705	1.49	31	6.2	1.95	69
実施例1-5	A	75	72	25	28	0.05	105	2683	3650	1.36	21	5.2	1.09	71
実施例1-6	A	75	72	25	28	0.05	90	4110	6114	1.49	32	3.0	0.96	69
実施例1-7	A	20	26	80	74	0.05	90	5181	8990	1.74	26	3.1	0.81	70
実施例1-8	A	30	38	70	62	0.05	90	5157	8643	1.68	35	3.2	1.12	69
実施例1-9	A	25	32	75	68	0.05	90	5313	8878	1.67	35	3.2	1.14	69
実施例1-10	B	42	58	50	50	0.02	40	2383	4301	1.80	17	–	–	–
実施例1-11	C	42	58	50	50	0.8	80	4935	8561	1.73	35	–	–	–
実施例1-12	D	75	25	72	28	0.02	50	2111	3398	1.61	17	–	–	–

［錯体］

Ａ：（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－ジメチルシリレン）－ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド

Ｂ：ビス（２－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド

Ｃ：イソプロピリデン（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

Ｄ：ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド

[0100]

[表2]

第1-2表

	水素化後の共重合体						
	収量	二重結合量	(mm)	動粘度 (mm^2/s)		粘度指数	流動点
	(g)	(mol%)	(mol%)	40℃	100℃	-	(℃)
実施例1-1	239	0.1>	35	462	53	181	-42.5
実施例1-2	209	0.1>	36	1258	124	203	-40
実施例1-3	238	0.1>	36	462	53	183	-42.5
実施例1-4	208	0.1>	-	1195	122	205	-40
実施例1-5	240	0.1>	34	521	57	177	-40
実施例1-6	215	0.1>	-	1472	139	203	-37.5
実施例1-7	212	0.1>	33	1067	117	212	-37.5
実施例1-8	203	0.1>	-	1078	115	199	-37.5
実施例1-9	199	0.1>	-	1055	117	205	-37.5
実施例1-10	148	0.1>	38	437	51	180	-45
実施例1-11	72	0.1>	39	1413	141	212	-37.5
実施例1-12	147	0.1>	38	320	39	175	-45

[0101] [表3]

第2-1表

	反応条件							水素化前の共重合体				
	モノマー比率											
	1-ヘキセン		1-ドデセン		1-テトラデセン		水素圧	温度	Mw/Mn	平均重合度P	二重結合量	1分子中の二重結合数	2,1挿入末端の割合
	vol%	mol%	vol%	mol%	vol%	mol%	MPa	℃	-	-	mo%	個	%
比較例1-1	60	57	0	0	40	43	0.05	105	1.67	19.7	5.2	1.03	67
比較例1-2	33	30	67	70	0	0	0.05	105	1.72	22.7	4.1	0.93	71
比較例1-3	25	23	75	77	0	0	0.05	80	1.72	63.2	1.6	1.01	68

[0102] [表4]

第2-2表

	水素化後の共重合体						
	収量	二重結合量	(mm)	動粘度 (mm^2/s)		粘度指数	流動点
	(g)	(mol%)	(mol%)	40℃	100℃	-	(℃)
比較例1-1	236	0.1>	35	454	46	148	-39
比較例1-2	215	0.1>	36	661	54	132	-40
比較例1-3	183	0.1>	35	3842	296	215	-30

[0103] 図１に実施例１－１～１－９及び比較例１－１～１－３で得られた共重合

体の粘度指数と、流動点との関係を示す。本発明の１－オクテン・１－ドデセン共重合体が、他のモノマーを使用して得られた共重合体と比較して、粘度特性と低温特性のバランスに優れることが判る。

[0104] 実施例２－１

内容積２リットルのステンレス製オートクレーブを十分乾燥し、窒素置換の後に、窒素雰囲気下で１－ドデセン７８０ミリリットル、１－オクテン４２０ミリリットルを入れ１０５℃に昇温した。次に窒素雰囲気下でトリイソブチルアルミニウム０．３ミリモル（１ミリモル／ミリリットルのトルエン溶液；０．３ミリリットル）、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－ジメチルシリレン）－ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド１５マイクロモル（５マイクロモル／ミリリットルのトルエン溶液；３ミリリットル）及び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６０マイクモル（２０マイクロモル／ミリリットルのトルエンスラリー液；３ミリリットル）を入れしばらく攪拌したのち、水素を０．０５ＭＰａＧで導入し、重合を開始した。１０５℃で１２０分間反応させた後、メタノール１０ｍｌを投入し重合を停止させた。内容物を取り出し、１質量％ＮａＯＨ水溶液５００ｍｌ中に加え、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、有機層を東洋ろ紙製２Ｃのろ紙で固形分を取り除いた。得られた溶液からロータリーエバポレーター（約１．０×10^{-4}ＭＰａの減圧下、オイルバス１００℃）で、トルエン、原料、メタノール等を留去し、無色透明液体６６６ｇを得た。更に薄膜蒸留装置（柴田科学製分子蒸留装置ＭＳ－３００特型、高真空排気装置ＤＳ－２１２Ｚ）を用いて５×10^{-6}ＭＰａの減圧下、１８０℃で蒸留を行い、炭素数２４以下の成分を取除いた重合物６３１ｇを得た。更に得られた重合物を内容積２リットルのステンレス製オートクレーブに入れ、安定化ニッケル触媒（堺化学工業株式会社製　ＳＮ７５０）を１質量％添加後、２ＭＰａの水素のもと１３０℃で６時間反応させた。反応終了後、温度を８０℃付近まで冷却した後、内容物を取り出し、１μｍのフィルターを用いて７０℃で

触媒成分を濾過分離し、水添物２６０ｇを得た。重合体及び水添物の物性を第３表に示す。

[0105] 実施例２－２

内容積１０７リットルのステンレス製反応器を十分乾燥し、窒素置換の後に、１－デセン４０リットルを加え、次にトリイソブチルアルミニウム２０ミリモルをいれ、８８℃に昇温した。別途準備した触媒混合液（容積２リットルのガラス製シュレンク瓶に窒素雰囲気下で脱水トルエン７００ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム４０ミリモル、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－ジメチルシリレン）－ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド０．８ミリモル及び粉末状の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１．６ミリモルを入れ室温で１分ほど攪拌した後、１－デセン１００ミリリットルを加えて更に室温で１時間攪拌したもの）を８０ミリリットル投入後、水素０．０２ＭＰａＧを導入し、温度を１１０℃に上げて重合を開始した。以降６０分毎に触媒混合液８０ミリリットルを添加し、１１０℃で３００分反応させた後、メタノール１００ミリリットルを投入し重合を停止させた。

内容物を２つの１００Ｌのステンレス製容器に２０リットルずつ抜出し、各容器にトルエン２０リットル、１質量％ＮａＯＨ水溶液２０リットルを加え、１時間攪拌した。１時間静置したのち水相を抜き取り、新たに純水２０リットルを加え１時間攪拌後１時間静置し水相を抜出した。この操作を２回繰り返した。有機層を２マイクロメートルのフィルターで濾過した後、内容積１０７リットルのステンレス製反応器に移し、約３．０×10^{-1}ＭＰａの減圧下、１４０℃で、トルエン、原料、メタノール等の軽質成分を留去し、無色透明の粘性液体２４．３キログラムを得た。得られた粘性液体５ｋｇを用い、薄膜蒸留装置（ＵＩＣ社製短行程蒸留装置ＫＤＬ－５）を用いて５×10^{-6}ＭＰａの減圧下、１８０℃で蒸留を行い、炭素数２０以下の成分を完全に取除いた無色透明の粘性液体４．７ｋｇを得た。

得られた粘性液体３．０キログラムを内容積５リットルのステンレス製オー

トクレーブに入れ、安定化ニッケル触媒（堺化学工業株式会社製　ＳＮ７５０）を１質量%添加後、２ＭＰａの水素のもと１３０℃で６時間反応させた。反応終了後、温度を８０℃付近まで冷却した後、内容物を取り出し、１μｍのフィルターを用いて７０℃で触媒成分を濾過分離し、水素化物３．０キログラムを得た。重合体及び水添物の物性を第３表に示す。

[0106] 比較例２－１

市販のポリアルファオレフィンとしてイネオス社製Ｄｕｒａｓｙｎ（登録商標）１７４を上記分析法で調べた。結果を第３表に記す。

[0107]

[表5]

第3-1表

	モノマー			水素化前の重合体									
	C8	C10	C12	(mm) (モル%)	Mw	Mn	Mw/Mn	平均重合度P	2, 1末端の割合 (モル%)	重合体1分子あたりの平均短鎖分岐数 (個)	分岐基比率(モル%)		
											メチル基	エチル基	プロピル基
実施例2-1	420mL	-	780mL	35.9	5867	3599	1.63	25	71	不明	不明	不明	不明
実施例2-2	-	40L	-	35.9	4676	2941	1.59	13	69	1.6	95	5	0
比較例2-1	不明			不明	3618	2079	1.74	15	不明	4.3	73	14	13

[0108] [表6]

第3-2表

	水素化後の重合体				
	動粘度 (mm^2/s)		二重結合量 (モル%)	粘度指数	引火点 (℃)	流動点 (℃)
	40℃	100℃				
実施例2-1	440	51	0.1>	179	282	-42.5
実施例2-2	409	49	0.5	182	274	-42.5
比較例2-1	400	40	0.1>	150	278	-40.0

[0109] 実施例２－３～２－４及び比較例２－２

実施例２－１～２－２及び比較例２－１のαオレフィン（共）重合体を用いて、第４表に記載の組成にしたがって潤滑油組成物を調製した。

調製した試料油は前記した方法で各性状を評価した。結果を第４表に示す。

[0110]

[表7]

第4表

	(共)重合体		エステル系化合物	添加剤		40℃動粘度	100℃動粘度	粘度指数	引火点	流動点	酸化安定性
		(質量%)	(質量%)	(質量%)		(mm^2/s)	(mm^2/s)		(℃)	(℃)	(分)
実施例2-3	実施例2-1	86	10	4		342	40.1	170	256	不明	3162
実施例2-4	実施例2-2	86	10	4		361	42.6	173	n.d.	不明	2039
比較例2-2	比較例2-1	86	10	4		318	32.3	142	256	-40.0	1800

[0111] エステル系化合物：トリメチロールプロパンとイソステアリン酸とのエステル（モル比１：２）

添加剤：（オクタデシル－３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、４，４’ジオクチルジフェニルアミン、ジアルキルアミノメチルベンゾトリアゾール

[0112] 実施例２－５

内容積２リットルのステンレス製反応器を十分乾燥し、窒素置換の後に、１－オクテン４００ミリリットル、１－ドデセン６００ミリリットルを加え、次にトリイソブチルアルミニウム０．５ミリモルをいれ、１０５℃に昇温した。別途準備した触媒混合液［容積５００ミリリットルのガラス製シュレンク瓶に窒素雰囲気下で脱水トルエン１６０ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム４０ミリモル、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－ジメチルシリレン）－ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド０．８ミリモル及び粉末状の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１．６ミリモルを入れ室温で１分ほど攪拌した後、１－オクテン２００ミリリットルを加えて更に室温で１時間攪拌したもの］をメタロセン化合物基準で２μｍｏｌ投入後、水素０．０２ＭＰａＧを導入し、温度を１０５℃に上げて重合を開始した。以降６０分毎に触媒混合液０．５ミリリットルを添加し、１０５℃で３００分反応させた後、メタノール１００ミリリットルを投入し重合を停止させた。

１質量％ＮａＯＨ水溶液０．２５リットルを加え、１時間攪拌した。１時間静置したのち水相を抜き取り、新たに純水０．２５リットルを加え１時間攪拌後１時間静置し水相を抜出した。この操作を２回繰り返した。有機層を２マイクロメートルのフィルターで濾過した後、約３．０×１０$^{-1}$ＭＰａの減圧下、１４０℃で、トルエン、原料、メタノール等の軽質成分を留去し、無色透明の粘性液体０．６０キログラムを得た。得られた粘性液体を用い、薄膜蒸留装置（ＵＩＣ社製短行程蒸留装置ＫＤＬ－５）を用いて５×１０$^{-6}$ＭＰａの減圧下、１８０℃で蒸留を行い、炭素数２０以下の成分を完全に取除い

た無色透明の粘性液体（重合物）０．５４キログラムを得た。

得られた粘性液体０．５キログラムを内容積１リットルのステンレス製オートクレーブに入れ、安定化ニッケル触媒（堺化学工業株式会社製　ＳＮ７５０）を１質量%添加後、２ＭＰａの水素のもと１３０℃で６時間反応させた。反応終了後、温度を８０℃付近まで冷却した後、内容物を取り出し、１μｍのフィルターを用いて７０℃で触媒成分を濾過分離し、水素化物０．５キログラムを得た。重合物及び水素化物について、前記の分析方法により得られた結果を第５表に示す。

尚、酸化安定性試験は、上述のようにして得られた水素化物９９質量%、並びに酸化防止剤であるイルガノックスＬ－１０７　０．５質量%及びイルガノックスＬ－５７　０．５質量%からなる組成物５ｇに対し、容器隙間に水１ｍｌと、触媒である銅粉３０ｍｇとを加え調製し、上述のようにＪＩＳＫ２５１４の回転ボンベ式酸化安定度試験（ＲＢＯＴ試験）に準拠して行った。

[0113] 実施例２－６

重合の反応温度を８５℃にした以外は実施例３－１と同様に行い、軽質成分を取除いた無色透明の粘性液体０．６６キログラム、炭素数２０以下の成分を完全に取除いた無色透明の粘性液体（重合物）０．５２キログラム、水素化物０．５キログラムを得た。前記の分析方法により得られた結果を第５表に示す。

[0114] 比較例２－３

市販のポリアルファオレフィンとしてイネオス社製Ｄｕｒａｓｙｎ（登録商標）１７４を上記分析法で調べた。結果を第５表に記す。

[0115]

[表8]

第5-1表

	モノマー			水素化前の重合体							
	C8	C10	C12	動粘度 (mm^2/s) 40℃	動粘度 (mm^2/s) 100℃	引火点 (℃)	流動点 (℃)	(mm) (モル%)	Mw	Mn	Mw/Mn	平均重合度
実施例2-5	400mL	-	600mL	330	38	310	-47	32.8	3308	2535	1.30	18
実施例2-6	400mL	-	600mL	1407	145	292	-40	34.0	7276	4932	1.48	35
比較例2-3	C10ポリマー			400	40	278	-40	不明	3618	2079	1.74	15

[0116]

[表9]

第5-2表

	水素化前の重合体					
	2, 1末端の割合（モル%）	重合体1分子あたりの平均短鎖分岐数（個）	分岐基比率（モル%）			
			メチル基	エチル基	プロピル基	
実施例2-5	78	1.3	80.6	19.4	0.0	
実施例2-6	78	1.3	47.2	52.8	0.0	
比較例2-3	不明	4.3	73.0	14.0	13.0	

水素化体

[0117]

[表10]

第5-3表

	水素化後の重合体						
	動粘度 (mm^2/s)		粘度指数	二重結合量（モル%）	引火点（℃）	流動点（℃）	酸化安定性（分）
	40℃	100℃					
実施例2-5	399	47	177	0	276	-45	2584
実施例2-6	1272	130	210	0	280	-40	2691
比較例2-3	400	40	150	0	278	-40	1205

[0118] 実施例２－７

［（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２‘－ジメチルシリレン）－ビス（ｔ－ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドの合成］

オルガノメタリクス（Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ）第１０巻，第１７８７ページ（１９９１年）」に記載の方法に従って合成し、合成に使用した溶剤は全て脱水処理を施したものを使用した。

窒素置換した１０００ｍＬ三つ口フラスコに、金属Ｎａ　約１３．８ｇ（６００ｍｍｏｌ）と乾燥ＴＨＦ（テトラヒドロフラン）４００ｍＬを入れ、０℃で攪拌を行った。５分後、これにシクロペンタジエン　１～２ｍＬを滴下し、水素の発生がおさまったら、新たにシクロペンタジエン　１～２ｍＬを加え、これを繰り返し、合計５０ｍＬ（６００ｍｍｏｌ）のシクロペンタジエンを加えた。反応溶液は無色透明から薄いピンク色に変化した。ＴＨＦを減圧留去後、結晶をヘキサンで二回洗浄し、減圧乾固させることにより、シクロペンタジエニルナトリウムをピンク色粉末として得た。

シクロペンタジエニルナトリウム４３．０ｇ（４８０ｍｍｏｌ）にＴＨＦ４５７ｍＬを０℃で加え攪拌をした。－７８℃に冷却し、ジクロロジメチルシラン　２９．２ｍＬ（４８０ｍｍｏｌ）をゆっくり滴下した。溶液はピンク色から白色に変化した。室温で一晩攪拌後、ＴＨＦを留去し、黄色粉末状の化合物（１）を得た。

化合物（１）をヘキサン　１５０ｍＬで抽出し、上澄み液を窒素置換した１０００ｍＬ三つ口フラスコに移送した。－７８℃に冷却後、ｎ－ブチルリチウム（２．７３ｍｏｌ／Ｌ）を１７５．８ｍＬ（４８０ｍｍｏｌ）滴下した。反応溶液は黄色から白濁色になった。室温で一晩攪拌後、濾過により上澄みを留去した。得られた白色固体をヘキサン１００ｍＬで洗浄した。減圧下乾燥することにより、ジリチウム塩である化合物（２）を白色粉末として得た。

化合物（２）　２７．４ｇ（１３７ｍｍｏｌ）にジエチルエーテル　５０ｍＬ、ヘキサン　１００ｍＬを加えた。－７８℃に冷却後、ジクロロジメチルシラン　１６．７ｍＬ（１３７ｍｍｏｌ）をゆっくり滴下した。室温で５時間攪拌後、沈殿を濾過により取り除き、炉液を濃縮した。ヘキサンから再結晶することにより、針状透明結晶として化合物（３）を４．０５ｇ（収率１２％）得た。

窒素置換した２００ｍＬシュレンク管に、化合物（３）　１．５ｇ（６．１ｍｍｏｌ）をエーテル　６０ｍＬに溶解し攪拌を行った。－７８℃に冷却

後、ｎ－ブチルリチウム（２．６４ｍｏｌ／Ｌ）を５．１ｍＬ（１３．５ｍｍｏｌ）滴下し、室温で１ｈ攪拌した。白濁溶液の溶媒をろ過により沈殿物と分離した。沈殿物をヘキサン　２０ｍＬで洗浄した。減圧下乾燥することにより、ジリチウム塩である化合物（４）を白色粉末として得た。

化合物（４）にＴＨＦ　３０ｍＬを加えた。この溶液に、ｔ－ブチルブロマイド　１．８５ｇ（１３．５ｍｍｏｌ）のＴＨＦ　１０ｍＬ溶液液を－７８℃で滴下した。室温で攪拌後、CH_2CI_2溶媒を４０ｍＬ加え、加熱還流を６ｈ続けた。反応終了後、ろ過し、再結晶より白黄色の化合物（４）を０．９ｇ（収率４１％）で得た。

窒素置換した２００ｍＬシュレンク管に、化合物（４）　０．７７ｇ（２．２ｍｍｏｌ）をエーテル　３０ｍＬに溶解し攪拌を行った。－７８℃に冷却後、ｎ－ブチルリチウム　（２．６９ｍｏｌ／Ｌ）を１．７７ｍＬ（４．８ｍｍｏｌ）滴下し、室温で３ｈ攪拌した。白濁溶液の溶媒をろ過により沈殿物と分離した。沈殿物をヘキサン２０ｍＬで洗浄した。減圧下乾燥することにより、ジリチウム塩である化合物（５）を白色粉末として得た。

化合物（５）にトルエン　１０ｍＬを加えた。この懸濁液に、四塩化ジルコニウム　０．５ｇ（２．２ｍｍｏｌ）のトルエン　１０ｍＬ懸濁液を－７８℃で滴下した。室温で一晩攪拌した後、溶媒を減圧で留去した。得られた化合物（６）をジクロロメタン　３０ｍＬで抽出し、ろ液を濃縮し、再結晶を行うことにより化合物（６）を　０．４３ｇ（収率３８％）得た。このものの^{1}Ｈ－ＮＭＲを求めたところ次の結果が得られた。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）　δ：０．５２〔６Ｈ，ｓ，（Ｃ$\underline{H}_3$）$_2$Ｓｉ〕，０．８７〔６Ｈ，ｓ，（Ｃ$\underline{H}_3$）$_2$Ｓｉ〕，１．３７（１８Ｈ，ｓ，－Ｃ（Ｃ$\underline{H}_3$）），６．７７（４Ｈ，ｓ，－Ｃｐ$\underline{H}$－）

[0119] ［重合体水素化物の製造］

内容積１リットルのステンレス製反応器を十分乾燥し、窒素置換の後に、１－オクテン１６０ミリリットル、１－ドデセン２４０ミリリットルを加え、次にトリイソブチルアルミニウム０．２ミリモルをいれ、７０℃に昇温し

た。別途準備した触媒混合液（容積５００ミリリットルのガラス製シュレンク瓶に窒素雰囲気下で脱水トルエン１８０ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム４０ミリモル、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－ジメチルシリレン）－ビス（ｔ－ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド０．８ミリモル及び粉末状の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１．６ミリモルを入れ室温で１分ほど攪拌した後、１－オクテン２０ミリリットルを加えて更に室温で１時間攪拌したもの）を１ミリリットル（４μｍｏｌ）投入後、水素０．０２ＭＰａＧを導入し、７０℃で重合を開始した。以降６０分毎に触媒混合液１ミリリットルを添加し、８７℃で３００分反応させた後、メタノール１０ミリリットルを投入し重合を停止させた。

１質量％ＮａＯＨ水溶液１００ミリリットルを加え、１時間攪拌した。１時間静置したのち水相を抜き取り、新たに純水１００ミリリットルを加え１時間攪拌後１時間静置し水相を抜出した。この操作を２回繰り返した。有機層を２マイクロメートルのフィルターで濾過した後、約３．０×10^{-1}ＭＰａの減圧下、１４０℃で、トルエン、原料、メタノール等の軽質成分を留去し、無色透明の粘性液体２１８グラムを得た。得られた粘性液体を用い、薄膜蒸留装置（ＵＩＣ社製短行程蒸留装置ＫＤＬ－５）を用いて５×10^{-6}ＭＰａの減圧下、１８０℃で蒸留を行い、炭素数３６以下成分を完全に取除いた無色透明の粘性液体１９５グラムを得た。

得られた粘性液体１９５グラムを内容積１リットルのステンレス製オートクレーブに入れ、安定化ニッケル触媒（堺化学工業株式会社製　ＳＮ７５０）を１質量％添加後、２ＭＰａの水素のもと１３０℃で６時間反応させた。反応終了後、温度を８０℃付近まで冷却した後、内容物を取り出し、１μｍのフィルターを用いて７０℃で触媒成分を濾過分離し、水素化物１９０グラムを得た。前記の分析方法により得られた結果を第６表に示す。

尚、酸化安定性試験は、上述のようにして得られた水素化物９９質量％、並びに酸化防止剤であるイルガノックスＬ－１０７　０．５質量％及びイル

ガノックスＬ－５７　０．５質量%からなる組成物５ｇに対し、容器隙間に水１ｍｌと、触媒である銅粉３０ｍｇとを加え調製し、上述のようにＪＩＳＫ２５１４の回転ボンベ式酸化安定度試験（ＲＢＯＴ試験）に準拠して行った。

[0120] 参考例

実施例１－１２と同様にして１－オクテン・１－ドデセン共重合体を製造し、さらに水素化を行って水素化物を得た。前記の分析方法により得られた結果を第６表に示す。

[0121]

[表11]

第6-1表

	モノマー			水素化前の重合体							
	C8	C10	C12	動粘度 (mm^2/s) 40℃	動粘度 (mm^2/s) 100℃	引火点 (℃)	流動点 (℃)	(mm) (モル%)	Mw	Mn	Mw/Mn	平均重合度P
実施例2-7	160mL	-	240mL	291	38.1	288	-48	33.0	3858	2412	1.60	16
参考例	300mL	-	100mL	320	39.1	276	-45	38.0	3398	2111	1.61	13

[0122]

[表12]

第6-2表

	水素化前の重合体				
	2，1末端の割合（モル%）	重合体1分子あたりの平均短鎖分岐数（個）	分岐基比率（モル%）		
			メチル基	エチル基	プロピル基
実施例2-7	75	1.3	83.6	16.4	0.0
参考例	9	1.3	92.0	2.8	5.2

[0123] [表13]

第6-3表

	水素化後の重合体						
	動粘度（mm^2/s）		粘度指数	二重結合量（モル%）	引火点（℃）	流動点（℃）	酸化安定性（分）
	40℃	100℃					
実施例2-7	307.0	39.8	183	0.1>	276	-48	2395
参考例	301.97	37.0	172	0.1>	280	-45	1727

[0124] 上述のように、本発明のα－オレフィン（共）重合体においては、１－オクテン・１－ドデセン共重合体は優れた酸化安定性を示すことがわかる。

産業上の利用可能性

[0125] 本発明によれば、粘度特性及び低温特性に優れる高粘度潤滑油として有用なα－オレフィン（共）重合体を工業的に容易に製造することができ、潤滑油に要求される低燃費化、省エネルギー化、長寿命化に貢献する。

請求の範囲

[請求項1] メタロセン触媒を用いて合成され、かつ、下記（ａ’）及び（ｂ’）を満たすことを特徴とするα－オレフィン（共）重合体。

（ａ’）^{1}Ｈ－ＮＭＲで測定される重合末端が２，１挿入である割合が全分子の３０モル%以上である。

（ｂ’）^{13}Ｃ－ＮＭＲで測定されるメソトリアッド分率（ｍｍ）が５０モル%以下である。

[請求項2] ^{13}Ｃ－ＮＭＲで測定される重合体１分子あたりの平均短鎖分岐数が２．０個以下である請求項１に記載のα－オレフィン（共）重合体。

[請求項3] １－オクテン・１－ドデセン共重合体である請求項１又は２に記載のα－オレフィン（共）重合体。

[請求項4] ^{1}Ｈ－ＮＭＲで測定される全モノマー単位に対する二重結合量が１．０モル%以下である請求項１～３のいずれかに記載のα－オレフィン（共）重合体。

[請求項5] ＧＰＣにより測定される分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が３．０以下である請求項１～４のいずれかに記載のα－オレフィン（共）重合体。

[請求項6] ＧＰＣにより測定される重量平均分子量（Ｍｗ）が２００～３０，０００である請求項１～５のいずれかに記載のα－オレフィン（共）重合体。

[請求項7] 請求項１～６のいずれかに記載のαオレフィン（共）重合体を水素添加してなる水添α－オレフィン（共）重合体。

[請求項8] 請求項１～６のいずれかに記載のα－オレフィン（共）重合体及び／又は請求項７に記載の水添αオレフィン（共）重合体を含有する潤滑油組成物。

[請求項9] メタロセン触媒を用いて合成され、かつ、下記（ａ）～（ｃ）を満たすことを特徴とする１－オクテン・１－ドデセン共重合体。

（ａ）１－オクテン単位と１－ドデセン単位の割合がモル比で２０：８０～８０：２０である。

（ｂ）^{13}Ｃ－ＮＭＲで測定されるメソトリアッド分率（ｍｍ）が５０モル%以下である。

（ｃ）１００℃動粘度が３０～１０００ｍｍ^2／ｓである。

[請求項10] ＧＰＣを用いて計測される数平均分子量（Ｍｎ）が１５００～１５０００である請求項９記載の１－オクテン・１－ドデセン共重合体。

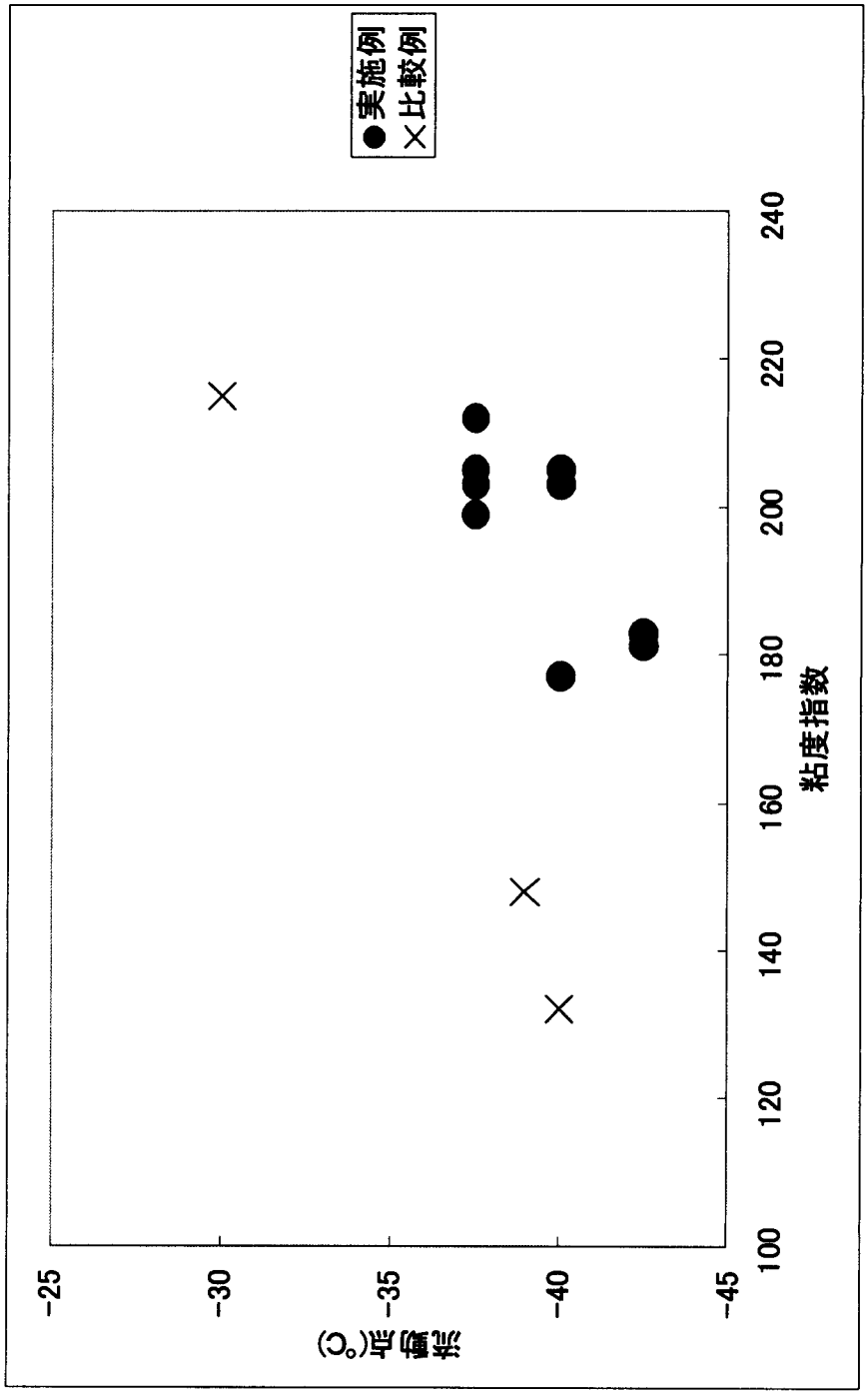
[請求項11] 重量平均分子量（Ｍｗ）が２１００～３００００である請求項９又は１０記載の１－オクテン・１－ドデセン共重合体。

[請求項12] 分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が３．０以下である請求項９～１１のいずれかに記載の１－オクテン・１－ドデセン共重合体。

[請求項13] ^{1}Ｈ－ＮＭＲで測定される全モノマー単位に対する二重結合量が０．３モル%以下である請求項９～１２のいずれかに記載の１－オクテン・１－ドデセン共重合体。

[請求項14] 請求項９～１３のいずれかに記載の１－オクテン・１－ドデセン共重合体及び／又は該１－オクテン・１－ドデセン共重合体を水素添加してなる水添１－オクテン・１－ドデセン共重合体を含有する潤滑油組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/051391

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F10/00(2006.01)i, *C08F210/14*(2006.01)i, *C10M107/10*(2006.01)i, *C10M143/08*(2006.01)n, *C10N20/02*(2006.01)n, *C10N20/04*(2006.01)n, *C10N30/02*(2006.01)n, *C10N30/10*(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)
C08C19/00-19/44, C08F4/60-4/70, C08F6/00-246/00, C08F301/00, C10M101/00-177/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/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	JP 2009-149911 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 09 July 2009 (09.07.2009), claims 1 to 7; paragraphs [0048], [0075] to [0077] & US 2002/0143113 A1 & US 2002/0010290 A1 & EP 1164146 A2 & JP 2001-335607 A	1-8
X	JP 2009-501836 A (Exxonmobil Chemical Patents Inc.), 22 January 2009 (22.01.2009), paragraphs [0196] to [0202], [0250] to [0251] & US 2009/0005279 A1 & WO 2007/011459 A1	1-2,5-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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	Date of mailing of the international search report
12 April, 2011 (12.04.11)	26 April, 2011 (26.04.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/051391

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2010/084966 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 29 July 2010 (29.07.2010), claims 1 to 6; paragraph [0066] (Family: none)	1-14
A	JP 2007-297567 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 15 November 2007 (15.11.2007), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2008-528709 A (Exxonmobil Chemical Patents Inc.), 31 July 2008 (31.07.2008), entire text & US 2006/0161034 A1 & EP 1836145 A & WO 2006/078395 A1	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/051391

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document 1: JP 2009-149911 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.) 09 July 2009 (09.07.2009)

Document 2: JP 2009-501836 A (Exxonmobil Chemical Patents Inc.) 22 January 2009 (22.01.2009)

Documents 1 and 2 shown above disclose α-olefin polymers each of which is produced using the catalyst system as described in the description. Particularly with respect to the α-olefin polymer disclosed in document 2, it is disclosed that the polymer meets the requirement relating to the ratio of 2,1-insertion as described in claim 1.

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Although documents 1 and 2 do not disclose the mesotriad fractions of the polymers and document 1 does not disclose the ratio of 2,1-insertion in the polymer, the polymers disclosed in these documents are produced using the catalyst system as described in the description. Therefore, it is considered that the polymers disclosed in these documents meet the requirements as described in claim 1.

Therefore, it cannot be considered that there is a common or same special technical feature among the inventions described in claims 1-14. Consequently, the inventions described in claims 1-14 cannot be regarded as a group of inventions.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０５１３９１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F10/00(2006.01)i, C08F210/14(2006.01)i, C10M107/10(2006.01)i, C10M143/08(2006.01)n, C10N20/02(2006.01)n, C10N20/04(2006.01)n, C10N30/02(2006.01)n, C10N30/10(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.　C08C19/00-19/44, C08F4/60-4/70, C08F6/00-246/00, C08F301/00, C10M101/00-177/00

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	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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 2009-149911 A (出光石油化学株式会社) 2009.07.09, 請求項 1-7, 【0048】, 【0075】-【0077】 & US 2002/0143113 A1 & US 2002/0010290 A1 & EP 1164146 A2 & JP 2001-335607 A	1-8
X	JP 2009-501836 A (エクソンモービル・ケミカル・パテンツ・インク) 2009.01.22, 【0196】-【0202】, 【0250】-【0251】 & US 2009/0005279 A1 & WO 2007/011459 A1	1-2, 5-6

☑　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
「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
「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
「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）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「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
「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
「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
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １２．０４．２０１１	国際調査報告の発送日 ２６．０４．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｊ　３５５６ 鈴木　亨 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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
P, X	WO 2010/084966 A1（出光興産株式会社）2010.07.29, 請求項1-6, 【0066】（ファミリーなし）	1-14
A	JP 2007-297567 A（住友化学株式会社）2007.11.15, 全文（ファミリーなし）	1-14
A	JP 2008-528709 A（エクソンモービル・ケミカル・パテンツ・インク）2008.07.31, 全文 & US 2006/0161034 A1 & EP 1836145 A & WO 2006/078395 A1	1-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０５１３９１

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

文献１：JP 2009-149911 A（出光石油化学株式会社）2009.07.09
文献２：JP 2009-501836 A（エクソンモービル・ケミカル・パテンツ・インク）2009.01.22

上記文献１、２には、明細書に記載の触媒系を用いて製造したα－オレフィン重合体が開示されており、特に、文献２に開示されたα－オレフィン重合体は、請求項１に記載の２，１挿入の割合を満たす点が開示されている。

文献１、２には、重合体のメソトリアッド分率及び文献１には、２，１挿入の割合は、開示されていないが、明細書に記載の触媒系を使用し製造されたものなので、請求項１に記載の要件を満たすものと認められる。

したがって、請求項１－１４に係る発明の間に、共通する又は同一の特別な技術的特徴が存するものとは認められない。よって、請求項１－１４に係る発明は、一群の発明ではない。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。