

(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
2023年1月26日(26.01.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/002947 A1

- (51) 国際特許分類:
C10N 30/02 (2006.01) C10M 143/00 (2006.01)
C10N 30/06 (2006.01) C10M 143/04 (2006.01)
C10N 40/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/027870
- (22) 国際出願日: 2022年7月15日(15.07.2022)
- (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 2021-119581 2021年7月20日(20.07.2021) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI 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); 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 三井化学株式会社
- 内 Tokyo (JP). 金谷 浩貴 (KANAYA Hirotaka); 〒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: 弁理士法人エスエス国際特許事務所 (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).
- (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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,

(54) Title: VISCOSITY MODIFIER FOR LUBRICATING OIL, AND LUBRICATING OIL COMPOSITION FOR HYDRAULIC OIL

(54) 発明の名称: 潤滑油用粘度調整剤および作動油用潤滑油組成物

(57) Abstract: Provided are: a viscosity modifier for a lubricating oil, which has excellent temperature viscosity characteristics, i.e., oil film retainability at high temperatures and low-temperature viscosity characteristics, and which has excellent handling properties for continuously maintaining the long-term use performance of a hydraulic system; and a lubricating oil composition for hydraulic oils such as a hydraulic oil for machine tools, a hydraulic oil for molding machines, and a hydraulic oil for construction machines, which has excellent energy-saving properties. The viscosity modifier for a lubricating oil comprises (C) an ethylene- α -olefin copolymer having an ethylene molar content in the range of 30-70 mol%, a rotational viscosity at 150 °C of 300-8,000 mPa · s, a Hazen chromaticity of 30 or less, a molecular weight distribution (Mw/Mn) of 2.5 or less, and a B value of 1.1 or more. The lubricating oil composition for hydraulic oils contains the viscosity modifier for a lubricating oil and a lubricating oil-based oil comprising: (A) a mineral oil having a kinematic viscosity at 40 °C of 10-100 mm²/s, a viscosity index of 90 or more, and a pour point of 0 °C or less; and/or (B) a synthetic oil having a kinematic viscosity at 40 °C of 4-100 mm²/s, a viscosity index of 90 or more, and a pour point of -30 °C or less, and has a kinematic viscosity at 40 °C of 28-170 mm²/s.

(57) 要約: 優れた温度粘度特性、すなわち高温での油膜保持性および低温粘度特性を有し、かつ油圧システムの長時間の使用において性能を継続維持するハンドリング性に優れた潤滑油用粘度調整剤、および省エネルギー性に優れた工作機械用油圧作動油、成形機用油圧作動油、建機用作動油等の作動油用潤滑油組成物を提供する。エチレンモル含有率が30~70mol%の範囲にあり、150°Cにおける回転粘度が300~8,000 mPa · s、ハーゼン色度が30以下、分子量分布(Mw/Mn)が2.5以下、B値が1.1以上である(C)エチレン- α -オレフィン共重合体からなる潤滑油用粘度調整剤。40°Cにおける動粘度が10~100 mm²/sであり、粘度指数が90以上、流動点が0°C以下である(A)鉱物油、および/または40°Cにおける動粘度が4~100 mm²/sであり、粘度指数が90以上、流動点が-30°C以下である(B)合成油からなる潤滑油基油と前記潤滑油用粘度調整剤を含有する、40°Cにおける動粘度が28~170 mm²/sである作動油用潤滑油組成物。

WO 2023/002947 A1

PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：潤滑油用粘度調整剤および作動油用潤滑油組成物

技術分野

[0001] 本発明は、潤滑油用粘度調整剤、およびそれを含む作動油用潤滑油組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 産業設備機械の中でも、射出成形機、工作機械、プレス加工機、鍛圧プレス加工などの大きな仕事エネルギーを必要とする工作機械／成形機には、油圧ポンプの加圧エネルギーを運動エネルギー（仕事エネルギー）に変換できる油圧システムが多用されている。また、ショベルカー、ホイールローダ、スキッドステアローダ、トラクターなどの建機にも同様、油圧システムが広く採用されている。

[0003] 一方、地球規模で温暖化が進行し、温室効果ガスの一つである二酸化炭素排出量削減が急務となっている。これに伴い、前記のような各種産業分野で用いられる油圧システムでも電力消費量の削減が求められるようになってきた。油圧システムの消費電力量を削減するためには、潤滑油の粘度を下げることにより、油圧ポンプや配管での流体抵抗を低減する方策が有効である。低温から常温の粘度を下げることで始動時のエネルギー損失を大幅に低減することが可能である。しかし、潤滑油の粘度が下がることで、高温での作動時の内部漏洩を引き起こしたり、油膜が失われて潤滑性が悪化し摩擦損失が生じたりする懸念が生じてしまう。温度粘度特性が優れる、すなわち低温で流体損失を生じさせにくく、かつ高温で粘度の低下が小さい潤滑油が求められている（非特許文献1）。

[0004] このような要求を満たすため、温度粘度特性に優れたエチレン- α -オレフィンをベースオイルとして、また粘度調整剤として使用した作動油が検討されている（特許文献1および2）。しかし、開示されている組成物はいずれも粘度が高く、省エネルギー化の目的には不十分であった。十分に低粘度で

、温度粘度特性に優れる合成油（ポリアルファオレフィン）を単体で使用した検討が行われてきたが、未だ検討の余地があった（特許文献3）。

[0005] また、粘度調整剤としてポリメタクリレートやオレフィンコポリマーも検討されているが、これらは作動油を調製する際に液状であるため秤量が困難となる、固体であるために潤滑油基油中への溶解が困難である等といった、ハンドリング性において改良の余地が見られる（特許文献4および5）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開昭63-22897号公報
特許文献2：特開平05-70788号公報
特許文献3：特表2002-519448号公報
特許文献4：特開2014-157200号公報
特許文献5：特表2019-521227号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：出光興産 潤滑油部潤滑技術二課編著，絵とき工業用潤滑油基礎の基礎（2011），日刊工業新聞社発行

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] このような従来技術における問題点に鑑みて本発明が解決しようとする課題は、同一の潤滑油基油を含む従来潤滑油に比べて極めて優れた温度粘度特性、すなわち高温での油膜保持性および低温粘度特性を併せ持ち、かつ長期間の使用において潤滑油性能を維持可能な、すなわち剪断安定性に優れたハンドリング性の高い粘度調整剤を提供し、さらにこれを用いた省エネルギー化の可能な作動油用潤滑油組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、優れた性能を有する粘度調整剤を開発すべく鋭意検討をした結果、特定のエチレン- α -オレフィン（共）重合体を見出した。さらに

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。具体的には、以下の態様が挙げられる。

[0010] [1] 以下の(C1)～(C5)の特徴を有する(C)エチレン- α -オレフィン共重合体からなる潤滑油用粘度調整剤。

(C1) エチレンモル含有率が30～70mol%の範囲にあること

(C2) 150℃における回転粘度が300～8,000mPa・sであること

(C3) ハーゼン色度が30以下であること

(C4) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定し、ポリスチレン換算により得られた分子量において、分子量分布(Mw/Mn)が2.5以下であること

(C5) 下記式[1]

[0011] [数1]

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

(式中、 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。)

で表されるB値が、1.1以上であること

[0012] [2] 前記(C)エチレン- α -オレフィン共重合体が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定し、ポリスチレン換算により得られた重量平均分子量(Mw)が、10,000～50,000であることを満たす前記[1]に記載の潤滑油用粘度調整剤。

[0013] [3] 前記(C)エチレン- α -オレフィン共重合体が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定し、ポリスチレン換算により得られた重量平均分子量(Mw)が、12,000を超え40,000以下であることを満たす前記[1]に記載の潤滑油用粘度調整剤。

[0014] [4] 以下の(A1)～(A3)の特徴を有する(A)鉱物油、および/または(B1)～(B3)の特徴を有する(B)合成油からなる潤滑油基油と、前記〔1〕に記載の潤滑油用粘度調整剤とを含有し、40℃における動粘度が28～170 mm²/sである作動油用潤滑油組成物。

(A1) 40℃における動粘度が10～100 mm²/sであること

(A2) 粘度指数が90以上であること

(A3) 流動点が0℃以下であること

(B1) 40℃における動粘度が4～100 mm²/sであること

(B2) 粘度指数が90以上であること

(B3) 流動点が-30℃以下であること

[0015] [5] 前記(C)エチレン- α -オレフィン共重合体のエチレンモル含有率が40～60 mol%の範囲にある前記〔4〕に記載の作動油用潤滑油組成物。

[0016] [6] 前記(C)エチレン- α -オレフィン共重合体の150℃における回転粘度が1,000～5,000 mPa·sである前記〔4〕または〔5〕に記載の作動油用潤滑油組成物。

[0017] [7] 前記(C)エチレン- α -オレフィン共重合体の α -オレフィンがプロピレンである前記〔4〕～〔6〕のいずれか一項に記載の作動油用潤滑油組成物。

[0018] [8] 前記(C)エチレン- α -オレフィン共重合体の含有量が1～10質量%である前記〔4〕～〔7〕のいずれか一項に記載の作動油用潤滑油組成物。

[0019] [9] 前記〔4〕～〔8〕のいずれか一項に記載の作動油用潤滑油組成物からなる工作機械、成形機または建機用油圧作動油。

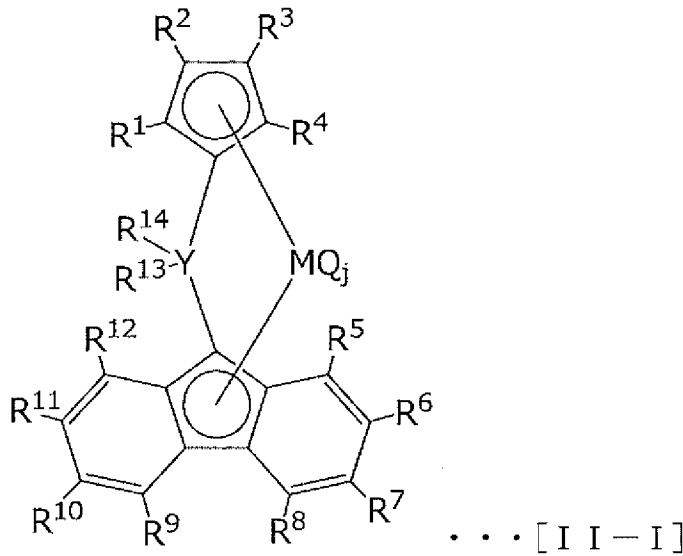
[0020] [10] 下記方法(α)により前記(C)エチレン- α -オレフィン共重合体を製造する工程を含む、前記〔1〕に記載の潤滑油用粘度調整剤の製造方法。

方法(α): 式〔11-1〕で表される架橋メタロセン化合物(a-1')

)、ならびに、

有機金属化合物 (b-1)、有機アルミニウムオキシ化合物 (b-2)、および、前記架橋メタロセン化合物 (a-1') と反応してイオン対を形成する化合物 (b-3) からなる群より選択される少なくとも1つの化合物 (b) を含む触媒系の存在下で、エチレンと炭素数が3~20の α -オレフィンとを溶液重合する工程を含む方法

[0021] [化1]



[式 [II-1] において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 および R^{12} はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1~20の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、互いに連結して環構造を形成していてもよく、

R^6 および R^{11} は、互いに同一の基であり、水素原子、炭素数1~20の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、互いに同一の基であり、水素原子、炭素数1~20の炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、

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

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

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

いてもよく、

R^{13} および R^{14} はそれぞれ独立して、アリール基であり；

Yは、炭素原子またはケイ素原子であり；

Mは、チタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり；

Qは独立して、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、アニオン性配位子または孤立電子対で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

[0022] 本発明の潤滑油用粘度調整剤は、同一の潤滑油基油を含む従来の潤滑油に比べて極めて優れた温度粘度特性、すなわち高温での油膜保持性および低温粘度特性を併せ持ち、かつ長期間の使用において潤滑油性能を維持可能な粘度調整剤であり、更には潤滑油製造時の計量精度が極めて優れ、かつ潤滑油基油への溶解性も優れる。これを用いて得られる潤滑油組成物は作動油、特に工作機械や成形機、あるいは建機用油圧作動油に好適に適用できる。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明に係る潤滑油用粘度調整剤、および作動油用潤滑油組成物（以下、作動油用潤滑油組成物は単に「潤滑油組成物」ともいう。）について詳細に説明する。

[潤滑油用粘度調整剤]

本発明に係る潤滑油用粘度調整剤は、下記の（C）エチレン- α -オレフィン共重合体からなる。

[0024] <（C）エチレン- α -オレフィン共重合体>

（C）エチレン- α -オレフィン共重合体は以下（C1）～（C5）の特徴を有する。

（C1）エチレンモル含有率が30～70mol%の範囲にあること

[0025] （C）エチレン- α -オレフィン共重合体のエチレンモル含有率は、通常30～70モル%、好ましくは40～60モル%、特に好ましくは45～58モル%である。エチレンモル含有率がこの範囲を外れると、低温で結晶性

が生じ、低温粘度が上昇し、潤滑油組成物の低温粘度特性が悪化する。

[0026] (C) エチレン- α -オレフィン共重合体のエチレンモル含有率は、「高分子分析ハンドブック」(朝倉書店 発行 P 163~170)に記載の方法に従って ^{13}C -NMRで測定される。また、この方法により求められた試料を既知試料として、フーリエ変換赤外分光(F T - I R)を用いて測定することも可能である。

[0027] (C2) 150℃における回転粘度が300~8,000 mPa·sであること

この回転粘度の値はJ I S Z 8 8 0 3に記載の方法により測定した場合のものである。(C) エチレン- α -オレフィン共重合体の150℃における回転粘度は、300~8,000 mPa·s、好ましくは800~6,000 mPa·s、より好ましくは1,000~5,000 mPa·s、さらに好ましくは1,200~4,500 mPa·s、特に好ましくは1,500~4,000 mPa·sである。(C) エチレン- α -オレフィン共重合体の150℃における回転粘度が上記範囲を上回ると、潤滑油組成物の剪断安定性、耐熱性が悪化するうえ、潤滑油基油へ均一に溶融させることが困難となる。上記範囲を下回ると、潤滑油組成物を製造する際、(C) エチレン- α -オレフィン共重合体の流動性が上昇してしまい安定した計量が困難となり、計量精度が著しく低下するため好ましくない。

[0028] (C3) ハーゼン色度が30以下であること

このハーゼン色度の値はJ I S K 0 0 7 1に記載の方法により測定した場合のものである。(C) エチレン- α -オレフィン共重合体のハーゼン色度は、30以下、好ましくは25以下、より好ましくは20以下である。(C) エチレン- α -オレフィン共重合体のハーゼン色度がこの範囲を超えるということは、(C) エチレン- α -オレフィン共重合体の分子中に酸素含有官能基が過剰に存在することを意味し、得られる潤滑油組成物の耐熱性が悪化する。

[0029] (C4) 分子量分布が2.5以下であること

(C) エチレン- α -オレフィン共重合体の分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって後述する方法に従い測定し、標準ポリスチレン換算により得られた重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) として算出される。この M_w/M_n は 2.5 以下、好ましくは 2.3 以下、より好ましくは 2.2 以下である。分子量分布がこの範囲を超えるということは、低分子量成分や高分子量成分を多く含むということであり、低分子量成分を多く含む場合は易揮発成分が増加し、潤滑油組成物において蒸発減量が増大し、かつ増粘効果が低下し、高分子量成分を多く含む場合は潤滑油組成物の剪断安定性・耐熱安定性の悪化が生じる。

[0030] (C5) B値が 1.1 以上であること

(C) エチレン- α -オレフィン共重合体の下記式 [1] で表される B 値は、1.1 以上、好ましくは 1.2 以上である。

[0031] [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。

[0032] B 値は、共重合体中における共重合モノマー連鎖分布のランダム性を示す指標であり、上記式 [1] 中の P_E 、 P_O および P_{OE} は、 ^{13}C -NMR スペクトルを測定し、J. C. Randall [Macromolecules, 15, 353 (1982)]、J. Ray [Macromolecules, 10, 773 (1977)] らの報告、「高分子分析ハンドブック」(朝倉書店 発行 P163~170) 等の公知文献に基づいて求めることができる。上記 B 値が大きいほど、エチレンおよび α -オレフィンの連鎖構造が少なく、エチレンおよび α -オレフィンの分布が一様であり、組成分布

の狭い共重合体であることを示している。その結果、B値が大きいほど（C）エチレン- α -オレフィン共重合体の流動点が低くなり、潤滑油組成物が良好な低温粘度特性を示す。B値の具体的な測定条件は実施例に記載した通りである。

[0033] （C）エチレン- α -オレフィン共重合体はさらに（C6）、（C7）の少なくとも1つの特徴を有することが好ましい。

[0034] （C6）重量平均分子量が10,000~50,000であること

（C）エチレン- α -オレフィン共重合体の重量平均分子量（Mw）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって後述する方法に従い測定し、標準ポリスチレン換算により得られる。この重量平均分子量（Mw）は好ましくは12,000~40,000であり、より好ましくは12,000を超え40,000以下であり、さらに好ましくは15,000~35,000であり、よりさらに好ましくは20,000~30,000である。（C）エチレン- α -オレフィン共重合体の重量平均分子量（Mw）が10,000以上であると、易揮発成分が少ないため、潤滑油組成物において蒸発減量が少なく、かつ増粘効果、温度粘度特性が優れ、50,000以下であると、潤滑油組成物は、流動点が低く、剪断安定性、耐熱性に優れ、かつ（C）エチレン- α -オレフィン共重合体を潤滑油基油へ均一に溶融させることが容易である。

[0035] （C7）融点が観測されないこと

（C）エチレン- α -オレフィン共重合体には示差走査熱量分析（DSC）において融点が観測されないことが好ましい。ここで、融点（Tm）が観測されないとは、示差走査型熱量測定（DSC）で測定される融解熱量（ ΔH ）（単位：J/g）が実質的に計測されないことをいう。融解熱量（ ΔH ）が実質的に計測されないとは、示差走査熱量計（DSC）測定においてピークが観測されないか、あるいは観測された融解熱量が1 J/g以下であることである。（C）エチレン- α -オレフィン共重合体の融点（Tm）および融解熱量（ ΔH ）は、示差走査熱量計（DSC）測定を行い、-100°C

まで冷却してから昇温速度10℃/分で150℃まで昇温したときにDSC曲線をJIS K 7121を参考に解析し求められる。融点が観測されないと低温で結晶成分が生じないため低温粘度の上昇が抑制され、潤滑油組成物は低温粘度特性に優れる。

[0036] (C) エチレン- α -オレフィン共重合体に用いられる α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、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、ビニルシクロヘキサンなどの炭素数3~20の直鎖状または分岐状の α -オレフィンを例示することができる。 α -オレフィンとしては、炭素数3~10の直鎖状または分岐状の α -オレフィンが好ましく、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセンおよび1-オクテンがより好ましく、得られる共重合体を用いた潤滑油の剪断安定性の点からプロピレンが最も好ましい。これらの α -オレフィンは1種単独で、または2種以上組み合わせて用いることができる。

[0037] また、極性基含有モノマー、芳香族ビニル化合物、および環状オレフィンから選択される少なくとも1種の他のモノマーを反応系に共存させて重合を進めることもできる。エチレンおよび炭素数が3~20の α -オレフィンとの合計100質量部に対して、他のモノマーは、例えば20質量部以下、好ましくは10質量部以下の量で用いることができる。

[0038] 極性基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸類、およびこれらのナトリウム塩等の金属塩類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどの α 、 β -不飽和カルボン酸エステル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどの不飽和グリシジル類などを例示することができる。

[0039] 芳香族ビニル化合物としては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチ

ルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-, *p*-ジメチルスチレン、メトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、*p*-クロロスチレン、ジビニルベンゼン、 α -メチルスチレン、アリルベンゼンなどを例示することができる。

[0040] 環状オレフィンとしては、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセンなどの炭素数3~30、好ましくは3~20の環状オレフィン類を例示することができる。

[0041] 本発明における(C)エチレン- α -オレフィン共重合体の製造方法は特に限定されないが、特公平2-1163号公報、特公平2-7998号公報に記載されているようなバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒による方法が挙げられる。また、高い重合活性で共重合体を製造する方法として特開昭61-221207号、特公平7-121969号公報、特許第2796376号公報に記載されているようなジルコノセンなどのメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物(アルミノキサン)からなる触媒系を用いる方法等を用いてもよい。この方法は、得られる共重合体の塩素含量、およびプロピレンの2,1-挿入が低減できるため、より好ましい。バナジウム系触媒による方法では、メタロセン系触媒を用いる方法に対し、助触媒に塩素化合物をより多く使用するため、得られる(C)エチレン- α -オレフィン共重合体中に微量の塩素が残存する可能性がある。

[0042] 一方、メタロセン系触媒を用いる方法では、実質的に塩素を残存させないため、機械等における金属部分の腐食の可能性を考慮する必要がなくなる。塩素含量は100ppm以下であることが好ましく、50ppm以下であることがより好ましく、20ppm以下であることがさらに好ましく、5ppm以下であることが特に好ましい。塩素含量は種々の公知の方法で定量することができる。本発明における具体的な測定方法は実施例に記載した通りである。

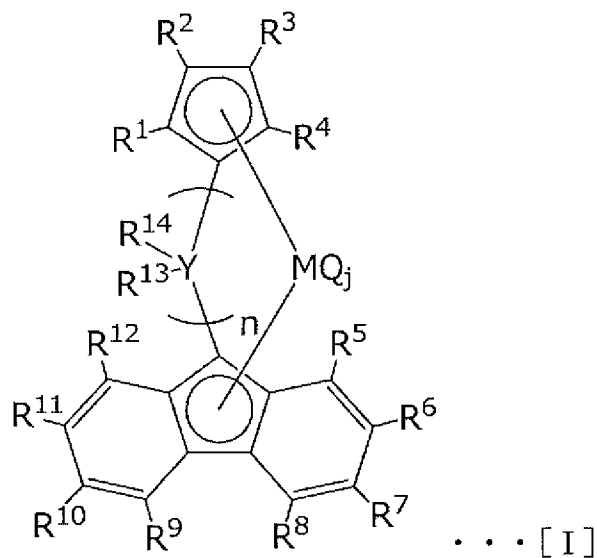
[0043] また、プロピレンの2,1-挿入低減は、共重合体分子内のエチレン連鎖

をより低減することが可能になり、エチレンの分子内結晶性を抑制できることから、潤滑油組成物の粘度温度特性、低温粘度特性を向上させることができる。プロピレンの2, 1-挿入量は特開平7-145212号公報に記載された方法に従って ^{13}C -NMR測定 of 解析によって求められ、好ましくは1%未満、さらに好ましくは0~0.5%、より好ましくは0~0.1%である。15.0~17.5 ppmの範囲にピークが観察されないものが特に好ましい。

[0044] 特に以下のような方法を用いることにより、分子量制御、分子量分布、非晶性、B値の点において良好な性能バランスを有する(C)エチレン- α -オレフィン共重合体を得られる。

[0045] (C)エチレン- α -オレフィン共重合体は、下記一般式[I]で表される架橋メタロセン化合物(a)、ならびに、有機金属化合物(b-1)、有機アルミニウムオキシ化合物(b-2)および前記架橋メタロセン化合物(a)と反応してイオン対を形成する化合物(b-3)からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(b)を含むオレフィン重合触媒の存在下で、エチレンと炭素数が3~20の α -オレフィンとを共重合、典型的には溶液重合することにより製造することができる。

[0046] [化2]



[0047] <架橋メタロセン化合物>

架橋メタロセン化合物 (a) は、上記式 [1] で表される。式 [1] 中の Y、M、 $R^1 \sim R^{14}$ 、Q、n および j を以下に説明する。

[0048] (Y、M、 $R^1 \sim R^{14}$ 、Q、n および j)

Y は、第 14 族原子であり、例えば、炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子およびスズ原子が挙げられ、好ましくは炭素原子またはケイ素原子であり、より好ましくは炭素原子である。

[0049] M は、チタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、好ましくはジルコニウム原子である。

$R^1 \sim R^{12}$ は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基からなる群より選ばれる原子または置換基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。また、 R^1 から R^{12} までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成していてもよく、互いに結合していなくてもよい。

これらの中でも、好ましい一形態としては、 R^6 および R^{11} は、互いに同一の基であり、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基である。

また他の好ましい一形態としては、 R^7 および R^{10} は、互いに同一の基であり、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基である。

また他の好ましい一形態は、 R^6 、 R^7 、 R^{10} および R^{11} は、同時に水素原子ではないことである。

また上記好ましい一形態の場合、 R^6 および R^7 は、炭素数 2 ~ 3 の炭化水素と結合して環構造を形成していてもよく、 R^{10} および R^{11} は、炭素数 2 ~ 3 の炭化水素と結合して環構造を形成していてもよい。

[0050] ここで、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状飽和炭化水素基、炭素数 2 ~ 20 の鎖状不飽和炭化水素基、炭素数 3 ~ 20 の環状不飽和炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基等が例示される。

- [0051] 炭素数 1～20 のアルキル基としては、直鎖状飽和炭化水素基であるメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、アリル (allyl) 基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デカニル基など、分岐状飽和炭化水素基であるイソプロピル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、ネオペンチル基、3-メチルペンチル基、1, 1-ジエチルプロピル基、1, 1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1, 1-プロピルブチル基、1, 1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基、シクロプロピルメチル基などが例示される。アルキル基の炭素数は好ましくは 1～6 である。
- [0052] 炭素数 3～20 の環状飽和炭化水素基としては、環状飽和炭化水素基であるシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルネニル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基など、環状飽和炭化水素基の水素原子が炭素数 1～17 の炭化水素基で置き換えられた基である 3-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-シクロヘキシルシクロヘキシル基、4-フェニルシクロヘキシル基などが例示される。環状飽和炭化水素基の炭素数は好ましくは 5～11 である。
- [0053] 炭素数 2～20 の鎖状不飽和炭化水素基としては、アルケニル基であるエテニル基 (ビニル基)、1-プロペニル基、2-プロペニル基 (アリル基)、1-メチルエテニル基 (イソプロペニル基) など、アルキニル基であるエチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基 (プロパルギル基) などが例示される。鎖状不飽和炭化水素基の炭素数は好ましくは 2～4 である。
- [0054] 炭素数 3～20 の環状不飽和炭化水素基としては、環状不飽和炭化水素基であるシクロペンタジエニル基、ノルボルニル基、フェニル基、ナフチル基、インデニル基、アズレニル基、フェナントリル基、アントラセニル基など、環状不飽和炭化水素基の水素原子が炭素数 1～15 の炭化水素基で置き換えられた基である 3-メチルフェニル基 (メトリル基)、4-メチルフェ

ニル基（*p*-トリル基）、4-エチルフェニル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、ビフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基（メシチル基）など、直鎖状炭化水素基または分岐状飽和炭化水素基の水素原子が炭素数3～19の環状飽和炭化水素基または環状不飽和炭化水素基で置き換えられた基であるベンジル基、クミル基などが例示される。環状不飽和炭化水素基の炭素数は好ましくは6～10である。

[0055] 炭素数1～20のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、ジメチルメチレン基（イソプロピリデン基）、エチルメチレン基、メチルエチレン基、*n*-プロピレン基などが例示される。アルキレン基の炭素数は好ましくは1～6である。

[0056] 炭素数6～20のアリーレン基としては、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、4,4'-ビフェニリレン基などが例示される。アリーレン基の炭素数は好ましくは6～12である。

[0057] ケイ素含有基としては、炭素数1～20の炭化水素基において、炭素原子がケイ素原子で置き換えられた基であるトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、トリーソプロピルシリル基等のアルキルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、*t*-ブチルジフェニルシリル基等のアリールシリル基、ペンタメチルジシラニル基、トリメチルシリルメチル基などが例示される。アルキルシリル基の炭素数は1～10が好ましく、アリールシリル基の炭素数は6～18が好ましい。

[0058] 窒素含有基としては、アミノ基や、上述した炭素数1～20の炭化水素基またはケイ素含有基において、=CH-構造単位が窒素原子で置き換えられた基、-CH₂-構造単位が炭素数1～20の炭化水素基が結合した窒素原子で置き換えられた基、または-CH₃構造単位が炭素数1～20の炭化水素基が結合した窒素原子またはニトリル基で置き換えられた基であるジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、*N*-モルフォリニル基、ジメチルアミノメチル

基、シアノ基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、ピリジニル基など、N-モルフォリニル基およびニトロ基などが例示される。窒素含有基としては、ジメチルアミノ基、N-モルフォリニル基が好ましい。

[0059] 酸素含有基としては、水酸基や、上述した炭素数1~20の炭化水素基、ケイ素含有基または窒素含有基において、 $-CH_2-$ 構造単位が酸素原子またはカルボニル基で置き換えられた基、または $-CH_3$ 構造単位が炭素数1~20の炭化水素基が結合した酸素原子で置き換えられた基であるメトキシ基、エトキシ基、*t*-ブトキシ基、フェノキシ基、トリメチルシロキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、*t*-ブトキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、*n*-2-オキサブチレン基、*n*-2-オキサペンチレン基、*n*-3-オキサペンチレン基、アルデヒド基、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、トリメチルシリルカルボニル基、カルバモイル基、メチルアミノカルボニル基、カルボキシ基、メトキシカルボニル基、カルボキシメチル基、エトカルボキシメチル基、カルバモイルメチル基、フラニル基、ピラニル基などが例示される。酸素含有基としては、メトキシ基が好ましい。

[0060] ハロゲン原子としては、第17族元素であるフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示される。ハロゲン含有基としては、上述した炭素数1~20の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基または酸素含有基において、水素原子がハロゲン原子によって置換された基であるトリフルオロメチル基、トリブromoメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基などが例示される。

[0061] Qは、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から、同一のまたは異なる組合せで選ばれる。

ハロゲン原子および炭素数1~20の炭化水素基の詳細は、上述のとおり

である。Qがハロゲン原子である場合は、塩素原子が好ましい。Qが炭素数1～20の炭化水素基である場合は、該炭化水素基の炭素数は1～7であることが好ましい。

[0062] アニオン配位子としては、メトキシ基、*t*-ブトキシ基、フェノキシ基などのアルコキシ基、アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレート基、メシレート、トシレートなどのスルホネート基などを例示することができる。

[0063] 孤立電子対で配位可能な中性配位子としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル化合物などを例示することができる。

[0064] *j*は1～4の整数であり、好ましくは2である。

*n*は1～4の整数であり、好ましくは1または2であり、さらに好ましくは1である。

R^{13} および R^{14} は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、アリール基、置換アリール基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基からなる群より選ばれる原子または置換基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。また、 R^{13} および R^{14} は互いに結合して環を形成していてもよく、互いに結合していなくてもよい。 R^{13} および R^{14} の好ましい一形態としては、それぞれ独立して、アリール基である。

[0065] 炭素数1～20の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基の詳細については、上述の通りである。

アリール基としては、前述した炭素数3～20の環状不飽和炭化水素基の例と一部重複するが、芳香族化合物から誘導された置換基であるフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、テトラセニル基、クリセニル基、ピレニル基、インデニル基、アズレニル基、ピロリル基、ピリジル基、フラニル基、チオフェニル基などが例示さ

れる。アリール基としては、フェニル基または2-ナフチル基が好ましい。

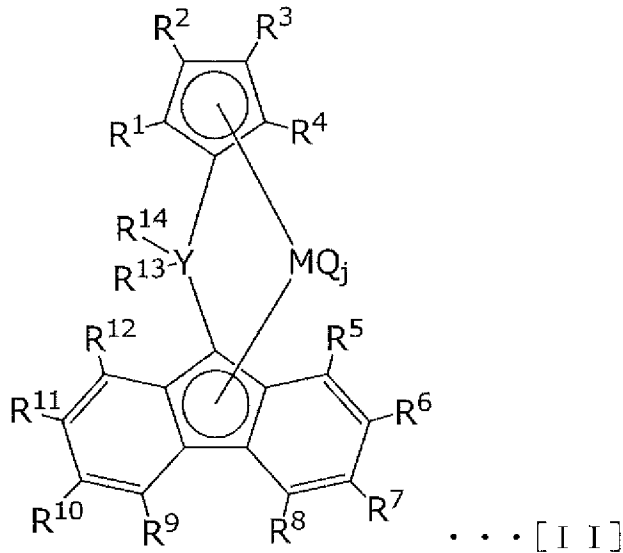
[0066] 前記芳香族化合物としては、芳香族炭化水素および複素環式芳香族化合物であるベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、テトラセン、クリセン、ピレン、インデン、アズレン、ピロール、ピリジン、フラン、チオフェンなどが例示される。

[0067] 置換アリール基としては、前述した炭素数3~20の環状不飽和炭化水素基の例と一部重複するが、前記アリール基が有する1以上の水素原子が炭素数1~20の炭化水素基、アリール基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基により置換されてなる基が挙げられ、具体的には3-メチルフェニル基(m-トリル基)、4-メチルフェニル基(p-トリル基)、3-エチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、ビフェニル基、4-(トリメチルシリル)フェニル基、4-アミノフェニル基、4-(ジメチルアミノ)フェニル基、4-(ジエチルアミノ)フェニル基、4-モルフォリニルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-フェノキシフェニル基、3,4-ジメトキシフェニル基、3,5-ジメトキシフェニル基、3-メチル-4-メトキシフェニル基、3,5-ジメチル-4-メトキシフェニル基、3-(トリフルオロメチル)フェニル基、4-(トリフルオロメチル)フェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、5-メチルナフチル基、2-(6-メチル)ピリジル基などが例示される。

[0068] 上記式[1]で表される架橋メタロセン化合物(a)において、nは1であることが好ましい。このような架橋メタロセン化合物(以下「架橋メタロセン化合物(a-1)」ともいう。)は、下記一般式[11]で表わされる。

[0069]

[化3]



式 [1 1] において、Y、M、 $R^1 \sim R^{14}$ 、Qおよびjの定義等は、上述のとおりである。

[0070] 架橋メタロセン化合物 (a-1) は、上記式 [1] におけるnが2~4の整数である化合物に比べ、製造工程が簡素化され、製造コストが低減され、ひいてはこの架橋メタロセン化合物 (a-1) を用いることで (C) エチレン- α -オレフィン共重合体の製造コストが低減されるという利点が得られる。

[0071] 上記式 [1 1] で表される架橋メタロセン化合物 (a-1) において、好ましい形態は、以下の定義で表される架橋メタロセン化合物である (この架橋性メタロセン化合物を架橋メタロセン化合物 (a-1') ともいい、架橋メタロセン化合物 (a-1') は、上述した式 [1 1] - 1 で表される化合物に対応する)。

R^6 および R^{11} は、互いに同一の基であり、水素原子、炭素数1~20の炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基である。

R^7 および R^{10} は、互いに同一の基であり、水素原子、炭素数1~20の炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基である。

R^6 、 R^7 、 R^{10} および R^{11} は、同時に水素原子ではない。

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

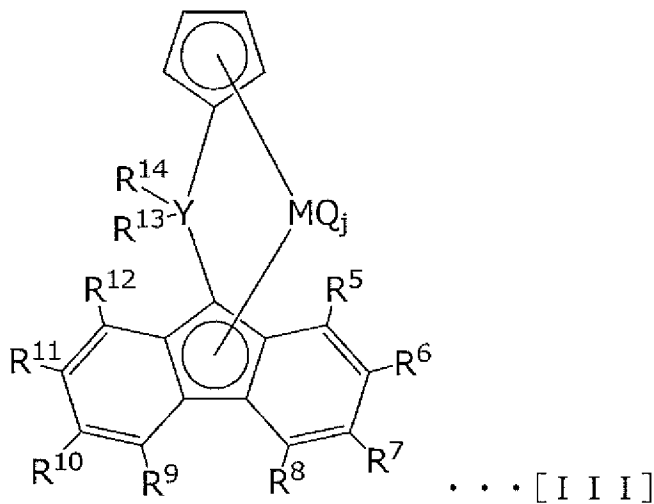
てもよい。

R^{10} および R^{11} は、炭素数2～3の炭化水素と結合して環構造を形成していてもよい。

R^{13} および R^{14} はそれぞれ独立して、アリール基である。

[0072] 上記式 [I I] で表される架橋メタロセン化合物 (a - 1) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は全て水素であることが好ましい。このような架橋メタロセン化合物 (以下「架橋メタロセン化合物 (a - 2) 」ともいう。) は、下記一般式 [I I I] で表わされる。

[0073] [化4]



式 [I I I] において、 Y 、 M 、 $R^5 \sim R^{14}$ 、 Q および j の定義等は、上述のとおりである。

[0074] 架橋メタロセン化合物 (a - 2) は、上記式 [I] における R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか一つ以上が水素原子以外の置換基で置換された化合物に比べ、製造工程が簡素化され、製造コストが低減され、ひいてはこの架橋メタロセン化合物 (a - 2) を用いることで (C) エチレン- α -オレフィン共重合体の製造コストが低減されるという利点が得られる。また、一般に高温重合を行うことにより、(C) エチレン- α -オレフィン共重合体のランダム性は低下することが知られているが、該架橋メタロセン化合物 (a - 2) を含むオレフィン重合触媒の存在下でエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーとを共重合する場合、高温重合で

あっても、得られる (C) エチレン- α -オレフィン共重合体のランダム性が高いという利点も得られる。

[0075] 上記式 [111] で表される架橋メタロセン化合物 (a-2) において、 R^{13} および R^{14} のいずれか一方が、アリール基または置換アリール基であることが好ましい。このような架橋メタロセン化合物 (a-3) は、 R^{13} および R^{14} がいずれもアリール基および置換アリール基以外の置換基である場合に比べ、生成する (C) エチレン- α -オレフィン共重合体中の二重結合量が少ないという利点を得られる。

[0076] 架橋メタロセン化合物 (a-3) において、 R^{13} および R^{14} のいずれか一方が、アリール基または置換アリール基であり、他方が炭素数 1~20 のアルキル基であることがさらに好ましく、 R^{13} および R^{14} のいずれか一方が、アリール基または置換アリール基であり、他方がメチル基であることが特に好ましい。このような架橋メタロセン化合物 (以下「架橋メタロセン化合物 (a-4)」ともいう。) は、 R^{13} および R^{14} がいずれもアリール基または置換アリール基である場合に比べ、生成する (C) エチレン- α -オレフィン共重合体中の二重結合量と重合活性とのバランスに優れ、この架橋メタロセン化合物を用いることで (C) エチレン- α -オレフィン共重合体の製造コストが低減されるという利点を得られる。

[0077] ある一定の重合器内全圧および温度の条件下で重合を実施する場合において、水素導入による水素分圧の上昇は重合モノマーであるオレフィンの分圧の低下を引き起こし、とりわけ水素分圧が高い領域において重合速度を低下させるという問題を生じる。重合器はその設計上許容される内部全圧が制限されているため、特に低分子量のオレフィン重合体を製造する際に過度な水素導入を必要とすると、オレフィン分圧が著しく低下するため、重合活性が低下する場合がある。しかしながら、架橋メタロセン化合物 (a-4) を用いて本発明における (C) エチレン- α -オレフィン共重合体を製造する場合、上記架橋メタロセン化合物 (a-3) を用いる場合に比べ、重合器に導入する水素量が低減され、重合活性が向上し、(C) エチレン- α -オレフ

イン共重合体の製造コストが低減されるという利点を得られる。

[0078] 上記架橋メタロセン化合物 (a-4) において、 R^6 および R^{11} は隣接した置換基と互いに結合して環を形成していてもよい、炭素数 1~20 のアルキル基および炭素数 1~20 のアルキレン基であることが好ましい。このような架橋メタロセン化合物 (以下「架橋メタロセン化合物 (a-5)」ともいう。) は、 R^6 および R^{11} が炭素数 1~20 のアルキル基および炭素数 1~20 のアルキレン基以外の置換基で置換された化合物に比べ、製造工程が簡素化され、製造コストが低減され、ひいてはこの架橋メタロセン化合物 (a-5) を用いることで (C) エチレン- α -オレフィン共重合体の製造コストが低減されるという利点を得られる。

[0079] 上記一般式 [I] で表される架橋メタロセン化合物 (a)、上記一般式 [I I] で表される架橋メタロセン化合物 (a-1)、上記一般式 [I I I] で表される架橋メタロセン化合物 (a-2)、ならびに上記架橋メタロセン化合物 (a-3)、(a-4) および (a-5) において、M はジルコニウム原子であることがさらに好ましい。M がジルコニウム原子である上記架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合触媒の存在下でエチレンと炭素数 3~20 の α -オレフィンから選ばれる 1 種以上のモノマーとを共重合する場合、M がチタン原子またはハフニウム原子である場合に比べ重合活性が高く、(C) エチレン- α -オレフィン共重合体の製造コストが低減されるという利点を得られる。

[0080] このような架橋メタロセン化合物 (a) としては、[ジメチルメチレン (η^5 -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、[ジメチルメチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、[ジメチルメチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -3, 6-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、[ジメチルメチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、[ジメチルメチレン (η^5 -シクロペンタジエニル)

) (η^5 -テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [シクロヘキシリデン (η^5 -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、 [シクロヘキシリデン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [シクロヘキシリデン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -3, 6-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [シクロヘキシリデン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [シクロヘキシリデン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [ジフェニルメチレン (η^5 -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 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 7-ジ-*t*-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 -2-メチル-4-*t*-ブチルシクロペンタジエニル) (η^5 -2, 7-ジ-*t*-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 -シクロペンタジエニル) (η^5 -3, 6-ジ-*t*-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 -シクロペンタジエニル) (η^5 -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 ジフェニルメチレン { η^5 - (2-メチル-4-*i*-プロピルシクロペンタジエニル) } (η^5 -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [ジフェニルメチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [メチルフェニルメチレン (η^5 -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、 [メチルフェニルメチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 7-ジ-*t*-)] ジルコニウムジクロリド、 [メチルフェニルメチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -3, 6-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [メチルフェニルメチレン (η^5 -シ

クロペンタジエニル) (η^5 -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [メチルフェニルメチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [メチル (3-メチルフェニル) メチレン (η^5 -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、 [メチル (3-メチルフェニル) メチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [メチル (3-メチルフェニル) メチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -3, 6-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [メチル (3-メチルフェニル) メチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [メチル (3-メチルフェニル) メチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [ジフェニルシリレン (η^5 -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、 [ジフェニルシリレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [ジフェニルシリレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -3, 6-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [ジフェニルシリレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [ジフェニルシリレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [ビス (3-メチルフェニル) シリレン (η^5 -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、 [ビス (3-メチルフェニル) シリレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [ビス (3-メチルフェニル) シリレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -3, 6-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [ビス (3-メチルフェニル) シリレン (η^5 -シ

クロペンタジエニル) (η^5 -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [ビス (3-メチルフェニル) シリレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [ジシクロヘキシルシリレン (η^5 -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、 [ジシクロヘキシルシリレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [ジシクロヘキシルシリレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -3, 6-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [ジシクロヘキシルシリレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [ジシクロヘキシルシリレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [エチレン (η^5 -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 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 7-ジ-*t*-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 -シクロペンタジエニル) (η^5 -3, 6-ジ-*t*-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 -シクロペンタジエニル) (η^5 -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、 [エチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド、等が挙げられる。

[0081] 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。尚、例示した架橋メタロセン化合物 (a) の構成部分である η^5 -テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニルは4, 4, 7, 7-テトラメチル- (5 a, 5 b, 1 1 a, 1 2, 1 2 a- η^5) -1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 1 0-オクタヒドロジベンゾ [b, H] フルオレニル基、 η^5 -オクタメチルオクタヒドロジ

ベンゾフルオレニルは1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル- (5a, 5b, 11a, 12, 12a- η^5)-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ [b, H] フルオレニル基をそれぞれ表わす。

[0082] <化合物 (b) >

本発明で使用される重合触媒は、上記の架橋メタロセン化合物 (a)、ならびに有機金属化合物 (b-1)、有機アルミニウムオキシ化合物 (b-2) および架橋メタロセン化合物 (a) と反応してイオン対を形成する化合物 (b-3) からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物 (b) を含む。

[0083] 有機金属化合物 (b-1) として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

[0084] (b-1a) 一般式 $R^a_m Al (OR^b)_n H_p X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である) で表される有機アルミニウム化合物。

[0085] このような化合物として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリー-n-ブチルアルミニウム、トリー-n-ヘキシルアルミニウム、トリー-n-オクチルアルミニウムなどのトリー-n-アルキルアルミニウム、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、トリス e c-ブチルアルミニウム、トリー-t-ブチルアルミニウム、トリー-2-メチルブチルアルミニウム、トリー-3-メチルヘキシルアルミニウム、トリー-2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐状アルキルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリ(4-メチルフェニル)アルミニウムなどのトリアリールアルミニウム、ジイソプロピルアルミニウムヒドライド、ジイソブチルアルミニウムヒドライドなどのジアルキルアルミニウムヒドライド、一般式 $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5$

$H_{10})_z$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \leq 2x$ である。)で表されるイソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム、イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド、一般式 $R^{a_{2.5}}Al(OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのアルキルアルミニウムアリーロキシド、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、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドおよびその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを例示することができる。また、上記一般式 $R^{a_m}Al(OR^b)_nH_pX_q$ で表される化合物に類似する化合物も使用することができ、例えば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ な

どを挙げるができる。

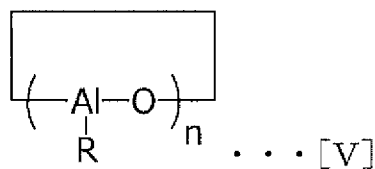
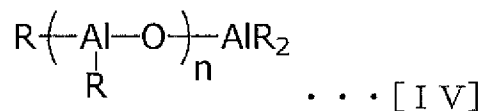
[0086] (b-1b) 一般式 $M^2AlR^a_4$ (式中、 M^2 はLi、NaまたはKを示し、 R^a は炭素数1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。) で表される周期表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

[0087] このような化合物として、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを例示することができる。

(b-1c) 一般式 $R^aR^bM^3$ (式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素数1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 M^3 はMg、ZnまたはCdである。) で表される周期表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

[0088] 有機アルミニウムオキシ化合物 (b-2) としては、従来公知のアルミノキサンをそのまま使用することができる。具体的には、下記一般式 [IV] で表わされる化合物および下記一般式 [V] で表わされる化合物を挙げるができる。

[0089] [化5]



式 [IV] および [V] 中、Rは炭素数1~10の炭化水素基、nは2以上の整数を示す。

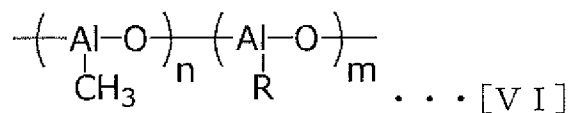
[0090] 特にRがメチル基であるメチルアルミノキサンであってnが3以上、好ましくは10以上のものが利用される。これらアルミノキサン類に若干の有機アルミニウム化合物が混入していても差し支えない。

[0091] 本発明においてエチレンと炭素数が3以上の α -オレフィンとの共重合を高温で行う場合には、特開平2-78687号公報に例示されているような

ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物も適用することができる。
 また、特開平2-167305号公報に記載されている有機アルミニウムオキシ化合物、特開平2-24701号公報、特開平3-103407号公報に記載されている二種類以上のアルキル基を有するアルミノキサンなども好適に利用できる。なお、本発明で用いられることのある「ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物」とは、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である化合物である。

[0092] また、有機アルミニウムオキシ化合物（b-2）として、下記一般式[V I]で表されるような修飾メチルアルミノキサン等も挙げることができる。

[0093] [化6]



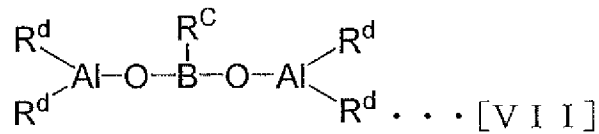
式[V I]中、Rは炭素数1~10の炭化水素基、mおよびnはそれぞれ独立に2以上の整数を示す。

[0094] この修飾メチルアルミノキサンはトリメチルアルミニウムと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るものである。このような化合物は一般にMMAOと呼ばれている。このようなMMAOは米国特許4960878号公報および米国特許5041584号公報で挙げられている方法で調製することができる。また、東ソー・ファインケム社等からもトリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを用いて調製した、Rがイソブチル基であるものがMMAOやTMAOといった名称で市販されている。このようなMMAOは各種溶媒への溶解性および保存安定性を改良したアルミノキサンであり、具体的には上記式[IV]で表わされる化合物および[V]で表わされる化合物のうちのベンゼンに対して不溶性または難溶性の化合物とは違い、脂肪族炭化水素や脂環族炭化水素に溶解する。

[0095] さらに、有機アルミニウムオキシ化合物（b-2）として、下記一般式[

V I I] で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物も挙げることができる。

[0096] [化7]

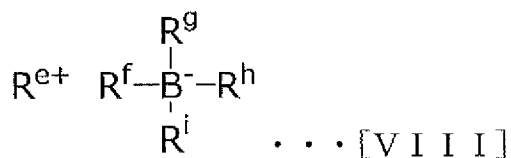


式 [V I I] 中、R^cは炭素数1～10の炭化水素基を示す。R^dは、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～10の炭化水素基を示す。

[0097] 架橋メタロセン化合物 (a) と反応してイオン対を形成する化合物 (b-3) (以下、「イオン化イオン性化合物」または単に「イオン性化合物」と略称する場合がある。) としては、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、米国特許5321106号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

[0098] 本発明において好ましく使用されるイオン化イオン性化合物は、下記一般式 [V I I I] で表されるホウ素化合物である。

[0099] [化8]



式 [V I I I] 中、R^{e+}としては、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、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。R^f～Rⁱは、互いに同一でも異なってもよく、炭素数1～20の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基から選ばれる置換基であり、好ましくは置換アリアル

基である。

- [0100] 上記カルベニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリス（4-メチルフェニル）カルベニウムカチオン、トリス（3, 5-ジメチルフェニル）カルベニウムカチオンなどの三置換カルベニウムカチオンなどが挙げられる。
- [0101] 上記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリ（n-プロピル）アンモニウムカチオン、トリイソプロピルアンモニウムカチオン、トリ（n-ブチル）アンモニウムカチオン、トリイソブチルアンモニウムカチオンなどのトリアルキル置換アンモニウムカチオン、N, N-ジメチルアニリニウムカチオン、N, N-ジエチルアニリニウムカチオン、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN, N-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。
- [0102] 上記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリス（4-メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリス（3, 5-ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。
- [0103] R^{e+} としては、上記具体例のうち、カルベニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルベニウムカチオン、N, N-ジメチルアニリニウムカチオン、N, N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。
- [0104] 本発明において好ましく使用されるイオン化イオン性化合物のうち、カルベニウムカチオンを含む化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス {3, 5-ジ-（トリフルオロメチル）フェニル} ボレート、トリス（4-メチルフェニル）カルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリス（3

、5-ジメチルフェニル)カルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどを例示することができる。

[0105] 本発明において好ましく使用されるイオン化イオン性化合物のうち、トリアルキル置換アンモニウムカチオンを含む化合物として、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラフェニルボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(4-メチルフェニル)ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(2-メチルフェニル)ボレート、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)ボレート、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)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(2, 4-ジメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(3, 5-ジメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス{4-(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス{3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(2-メチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(4-メチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(4-メチルフェニル)ボレート、ジオクタデシ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)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(2, 4-ジメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(3, 5-ジメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス{4-(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス{3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムなどを例示することができる。

[0106] 本発明において好ましく使用されるイオン化イオン性化合物のうち、N，N-ジアルキルアニリニウムカチオンを含む化合物として、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）ボレートなどを例示することができる。

[0107] 本発明において好ましく使用されるイオン化イオン性化合物のうち、ジアルキルアンモニウムカチオンを含む化合物として、ジ-n-プロピルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラフェニルボレートなどを例示することができる。

[0108] その他、特開2004-51676号公報によって例示されているイオン性化合物も制限無く使用が可能である。

上記のイオン性化合物（b-3）は、1種単独で用いてもよく2種以上を混合して用いてもよい。

[0109] 有機金属化合物（b-1）としては、市販品のために入手が容易なトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムが好ましい。このうち、取り扱いが容易なトリイソブチルアルミニウムが特に好ましい。

[0110] 有機アルミニウムオキシ化合物（b-2）としては、市販品のために入手が容易なメチルアルミノキサン、およびトリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを用いて調製したMMAOが好ましい。このうち、各種溶媒への溶解性および保存安定性が改良されたMMAOが特に好ましい。

[0111] イオン性化合物（b-3）としては、市販品として入手が容易であり、か

つ重合活性向上への寄与が大きいことから、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートおよび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）ボレートが好ましい。

[0112] 化合物（b）としては、重合活性が大きく向上することから、トリイソブチルアルミニウムとトリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートとの組合せ、およびトリイソブチルアルミニウムと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）ボレートとの組合せが特に好ましい。

[0113] <担体（c）>

本発明では、オレフィン重合触媒の構成成分として、必要に応じて担体（c）を用いてもよい。

[0114] 本発明で用いてもよい担体（c）は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

[0115] 多孔質酸化物として、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む複合物または混合物、例えば天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などを使用することができる。これらのうち、 SiO_2 および／または Al_2O_3 を主成分とするものが好ましい。このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が $0.5\sim 300\mu\text{m}$ 、好ましくは $1.0\sim 200\mu\text{m}$ であって、比表面積が $50\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim 700\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3\sim 3.0\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にある。このような担体は、必要に応じて $100\sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150\sim 700^\circ\text{C}$ で焼成してから使用される。

[0116] 無機塩化物としては、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 等が

用いられる。無機塩化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いてもよい。

[0117] 粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、イオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって、構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含まれるイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 $CdCl_2$ 型、 CdI_2 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha-Zr(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Zr(KPO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $\alpha-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Ti(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\gamma-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(NH_4PO_4)_2 \cdot H_2O$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。本発明で用いられる粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として、具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。

[0118] イオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層

状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質（ゲスト化合物）を導入することをインターカレーションという。ゲスト化合物としては、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ などの陽イオン性無機化合物、 $Ti(OR)_4$ 、 $Zr(OR)_4$ 、 $PO(OR)_3$ 、 $B(OR)_3$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）、 $[Al_{13}O_4(OH)_2]^{7+}$ 、 $[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$ 、 $[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $Si(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Ge(OR)_4$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）などを加水分解重縮合して得た重合体、 SiO_2 などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

[0119] これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

担体（c）としての有機化合物としては、粒径が $0.5 \sim 300 \mu m$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2~14の α -オレフィンを主成分として生成される（共）重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される（共）重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

[0120] ランダム性の高い（C）エチレン- α -オレフィン共重合体を生成可能なオレフィン重合触媒を使用する重合方法により、高温重合が可能となる。すなわち、該オレフィン重合触媒を使用することにより、高温重合時に生成する（C）エチレン- α -オレフィン共重合体のランダム性の低下を抑制することができる。溶液重合においては、生成した（C）エチレン- α -オレフ

イン共重合体を含む重合溶液の粘度が高温で低下するため、低温重合時に比べて重合器内の（C）エチレン- α -オレフィン共重合体の濃度を上げることが可能となり、結果として重合器当りの生産性が向上する。本発明におけるエチレンおよび α -オレフィンの共重合は、溶液重合、懸濁重合（スラリー重合）などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できるが、このように、本発明の効果を最大限享受し得るという観点からは溶液重合が特に好ましい。

[0121] オレフィン重合触媒の各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれる。また、触媒中の各成分の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよい。

架橋メタロセン化合物（a）（以下「成分（a）」ともいう。）は、反応容積1リットル当り、通常 10^{-9} ~ 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-8} ~ 10^{-2} モルになるような量で用いられる。

[0122] 有機金属化合物（b-1）（以下「成分（b-1）」ともいう。）は、成分（b-1）と、成分（a）中の遷移金属原子（M）とのモル比〔（b-1）/M〕が、通常0.01~50,000、好ましくは0.05~10,000となるような量で用いられる。

[0123] 有機アルミニウムオキシ化合物（b-2）（以下「成分（b-2）」ともいう。）は、成分（b-2）中のアルミニウム原子と、成分（a）中の遷移金属原子（M）とのモル比〔（b-2）/M〕が、通常10~5,000、好ましくは20~2,000となるような量で用いられる。

[0124] イオン性化合物（b-3）（以下「成分（b-3）」ともいう。）は、成分（b-3）と、成分（a）中の遷移金属原子（M）とのモル比〔（b-3）/M〕が、通常1~10,000、好ましくは1~5,000となるような量で用いられる。

[0125] 重合温度は、通常-50°C~300°Cであり、好ましくは30~250°C、より好ましくは100°C~250°C、さらに好ましくは130°C~200°Cである。前記範囲の重合温度領域では温度が高くなるに従い、重合時の溶液粘度が低下し、重合熱の除熱も容易となる。重合圧力は、通常、常圧~1

0 MP a ゲージ圧 (MP a - G)、好ましくは常圧～8 MP a - G である。

[0126] 重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに、重合を反応条件の異なる二つ以上の重合器で連続的に行うことも可能である。

得られる共重合体の分子量は、重合系中の水素濃度や重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する成分 (b) の量により調節することもできる。水素を添加する場合、その量は生成する共重合体 1 kg あたり 0.001～5,000 NL 程度が適当である。

[0127] 液相重合法において用いられる重合溶媒は、通常、不活性化炭化水素溶媒であり、好ましくは常圧下における沸点が 50℃～200℃の飽和炭化水素である。重合溶媒としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素が挙げられ、特に好ましくは、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサンが挙げられる。重合対象である α -オレフィン自身を重合溶媒として用いることもできる。尚、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類やエチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素も重合溶媒として使用することができるが、環境への負荷軽減の視点および人体健康への影響の最少化の視点からは、これらの使用は好ましくない。

[0128] オレフィン重合体の 100℃における動粘度は重合体の分子量に依存する。すなわち高分子量であれば高粘度となり、低分子量であれば低粘度となるため、上述の分子量調整により 100℃における動粘度を調整する。また、減圧蒸留のような従来公知の方法により得られた重合体の低分子量成分を除去することで、得られる重合体の分子量分布 (M_w/M_n) を調整することができる。さらに得られた重合体について、従来公知の方法により水素添加 (以下水添ともいう。) を行ってもよい。水添により得られた重合体の 2 重結合が低減されれば、酸化安定性および耐熱性が向上する。

[0129] 得られた (C) エチレン- α -オレフィン共重合体は、1種単独で用いてもよく、また、異なる分子量のものや異なるモノマー組成のものを2種類以上組み合わせてもよい。

また、(C) エチレン- α -オレフィン共重合体は、官能基をグラフト変性させてもよく、また、これらをさらに2次変性してもよい。例えば、特開昭61-126120号公報や特許第2593264号公報などに記載される方法など、2次変性としては特表2008-508402号公報などに記載される方法などが挙げられる。

[0130] [作動油用潤滑油組成物]

本発明に係る作動油用潤滑油組成物は、(A) 鉱物油、および/または (B) 合成油からなる潤滑油基油と前記潤滑油用粘度調整剤とを含有し、40℃における動粘度および粘度指数が特定の範囲にあることを特徴としている。

[0131] <(A) 鉱物油>

(A) 鉱物油は以下 (A1) ~ (A3) の特徴を有する。

(A1) 40℃における動粘度が10~100 mm²/s であること

この40℃動粘度の値は J I S K 2 2 8 3 に記載の方法に従い測定した場合のものである。(A) 鉱物油の40℃における動粘度は、10~100 mm²/s、好ましくは15~80 mm²/s、より好ましくは20~60 mm²/s である。40℃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、温度粘度特性のバランスの観点において優れる。

[0132] (A2) 粘度指数が90以上であること

この粘度指数の値は J I S K 2 2 8 3 に記載の方法に従い測定した場合のものである。(A) 鉱物油の粘度指数は、90以上、好ましくは100以上、さらに好ましくは105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。

[0133] (A3) 流動点が0℃以下であること

この流動点の値は A S T M D 9 7 に記載の方法に従い測定した場合のも

のである。(A) 鉱物油の流動点は、 0°C 以下、好ましくは -5°C 以下、より好ましくは -10°C 以下、さらに好ましくは -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優れた低温粘度特性を有する。

[0134] <(B) 合成油>

(B) 合成油は以下(B1)～(B3)の特徴を有する。

(B1) 40°C における動粘度が $4\sim 100\text{mm}^2/\text{s}$ であること

この 40°C 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。(B) 合成油の 40°C における動粘度は、 $4\sim 100\text{mm}^2/\text{s}$ 、好ましくは $4.5\sim 80\text{mm}^2/\text{s}$ 、より好ましくは $10\sim 60\text{mm}^2/\text{s}$ である。 40°C 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、温度粘度特性のバランスの観点において優れる。

[0135] (B2) 粘度指数が90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。(B) 合成油の粘度指数は、90以上、好ましくは110以上、より好ましくは115以上、さらに好ましくは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。

[0136] (B3) 流動点が -30°C 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。(B) 合成油の流動点は、 -30°C 以下、好ましくは -40°C 以下、より好ましくは -50°C 以下、さらに好ましくは -60°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優れた低温粘度特性を有する。

[0137] 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・品質が異なるが、一般に鉱物油と合成油とに大別される。また、API (American Petroleum Institute) では、潤滑油基油をグループI、II、III、I

V、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1に示すとおりである。

(A) 鉱物油はAPIカテゴリーにおけるグループI~IIIのいずれでも良く、(B) 合成油はAPIカテゴリーにおけるグループIVおよびVのいずれでも良い。以下に詳細を記す。

[0138] [表1]

グループ	油種	粘度指数*1	飽和炭化水素成分*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			

[0139] *1 : ASTM D445 (JIS K2283) に準じて測定

*2 : ASTM D3338 に準じて測定

*3 : ASTM D4294 (JIS K2541) に準じて測定

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

[0140] < (A) 鉱物油 >

(A) 鉱物油は、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。

(A) 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。

[0141] 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。

[0142] <（B）合成油>

（B）合成油は、上述のAPIカテゴリーにおけるグループⅤ、またはグループⅥに帰属される。

[0143] グループⅤに帰属されるポリ- α -オレフィン¹は米国特許第3,382,291号公報、米国特許第3,763,244号公報、米国特許第5,171,908号公報、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1-163136号公報、米国特許第4,967,032号公報、米国特許4,926,004号公報に記載のように三フッ化ホウ素、クロム酸触媒等の酸触媒によるオリゴメリゼーションにより得ることがきる。また、特開昭63-037102号公報、特開2005-200447号公報、特開2005-200448号公報、特表2009-503147号公報、特表2009-501836号公報に記載のようなメタロセン化合物を含むジルコニウム、チタン、ハフニウム等の遷移金属錯体を用いた触媒系を用いる方法等によっても得ることができる。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。

[0144] ポリ- α -オレフィン¹は、工業的にも入手可能であり、40℃動粘度5 mm²/s~4,000 mm²/sのものが市販されている。その中でも、5~

70 mm²/s のポリ- α -オレフィンを使用すると温度粘度特性に優れた潤滑油組成物が得られる点で好ましい。例えば、NESTE社製NEXBASE 2000シリーズ、ExxonMobil Chemical社製Spectrasyn、Ineos Oligomers社製Durasyn、Chevron Phillips Chemical社製Synfluidなどが挙げられる。

[0145] 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。

[0146] 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、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。

[0147] また、エステルは(C)エチレン- α -オレフィン共重合体との相溶性の観点から脂肪酸エステルが好ましい。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。

[0148] (C) エチレン- α -オレフィン共重合体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イソデシルアジペートなどが挙げられ、これらは(C)エチレン- α -オレフィン共重合体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の安定剤との相溶性の点から好ましい。

[0149] 本発明の潤滑油組成物は、潤滑油基油として(B)合成油、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1~20質量%の量で含むことが好ましい。1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。

[0150] (B) 合成油は、(A) 鉱物油に比べて耐熱性や温度粘度特性に優れている点で好ましい。本発明の潤滑油組成物においては、潤滑油基油として、(A) 鉱物油または (B) 合成油を 1 種単独で用いてもよく、また、(A) 鉱物油、(B) 合成油の中から選ばれる 2 種以上の潤滑油の任意混合物等を使用してもよい。

[0151] 本発明に係る作動油用潤滑油組成物は、前記 (A) 鉱物油、および/または (B) 合成油からなる潤滑油基油および前記潤滑油用粘度調整剤を含有し、以下の (D 1) の特徴を有する。

[0152] (D 1) 40℃における動粘度が $28 \sim 170 \text{ mm}^2/\text{s}$ であること
この 40℃における動粘度 (JIS K 2283 に記載の方法に従い測定される動粘度) は、 $28 \sim 170 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、好ましくは $30 \sim 110 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、より好ましく $36 \sim 80 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、さらに好ましくは $40 \sim 75 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。作動油用潤滑油組成物の 40℃における動粘度が $110 \text{ mm}^2/\text{s}$ を超えると潤滑油組成物を攪拌する際の攪拌トルクが上昇し、潤滑油組成物を用いた油圧システムの省エネルギー性が劣り、 $28 \text{ mm}^2/\text{s}$ を下回ると潤滑油組成物の油膜を保持できずに十分な潤滑性が得られない。

[0153] 一般的に工業用潤滑油の製品の粘度は 40℃動粘度によって規定されており、粘度範囲は JIS K 2001 (ISO 3448 準拠) によって定められている。各粘度を中心として上下それぞれに 10% の許容範囲が設けられている。例えば 40℃動粘度が $68 \text{ mm}^2/\text{s}$ である潤滑油は ISO VG 68 と表示し、許容される 40℃動粘度の範囲は $61.2 \sim 74.8 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。油圧システムの種類、使用条件によって適する範囲が異なるが、油圧作動油には ISO VG 32 から ISO VG 150 が好ましく用いられる。性能を比較する際には、同等粘度グレードの潤滑油組成物同士を比較することが通常行われる。

[0154] 本発明に係る作動油用潤滑油組成物は、さらに (D 2)、(D 3) の特徴を有することが好ましい。

(D 2) 粘度指数が 120 以上であること

この粘度指数（J I S K 2 2 8 3 に記載の方法に従い測定される粘度指数）は、好ましくは120以上、より好ましくは130以上、さらに好ましくは140以上、特に好ましくは150以上である。粘度指数がこの範囲であると、潤滑油組成物は優れた温度粘度特性を有し、幅広い温度で前記省エネルギー性と潤滑性を両立させることが可能となる。

[0155] (D3) 流動点が−20℃以下であること

本発明に係る作動油用潤滑油組成物の流動点（ASTM D97に記載の方法に従って測定される流動点）は好ましくは−20℃以下、より好ましくは−30℃以下、さらに好ましくは−40℃以下である。流動点が低いことは、潤滑油組成物が低温特性に優れることを示す。

[0156] 本発明の作動油用潤滑油組成物は、前記（C）エチレン- α -オレフィン共重合体を1~10質量%の割合で含有することが好ましく、より好ましくは、2~10質量%の割合で、さらに好ましくは、3~8質量%の割合で、特に好ましくは4~7質量%の割合で含有する。

[0157] 本発明の作動油用潤滑油組成物は、前記（A）鉱物油、および／または（B）合成油からなる潤滑油基油を90~99質量%、前記潤滑油用粘度調整剤を1~10質量%の割合で含有することが好ましい。ただし、前記潤滑油基油と前記潤滑油用粘度調整剤との合計を100質量%とする。本発明の作動油用潤滑油組成物は、好ましくは、前記潤滑油基油を90~98質量%、前記潤滑油用粘度調整剤を2~10質量%の割合で、より好ましくは、前記潤滑油基油を92~97質量%、前記潤滑油用粘度調整剤を3~8質量%の割合で、さらに好ましくは、前記潤滑油基油を93~96質量%、前記潤滑油用粘度調整剤を4~7質量%の割合で含有する。

[0158] 好ましい一態様としては、潤滑油基油のうち、30~100質量%が（A）鉱物油である態様が挙げられる。潤滑油基油に占める（A）鉱物油の割合が高いと後述する添加剤の溶解性に優れるほか、入手容易で経済性に優れている。50~100質量%が鉱物油であるとより好ましく、80~100質量%が鉱物油であるとさらに好ましい。鉱物油の中では、APIカテゴリー

におけるグループⅠⅠⅠが、温度粘度特性に優れ、高温での油膜保持と低温での低トルクとを両立できるため、好ましい。

[0159] 別の好ましい一態様としては、潤滑油基油のうち、30～100質量%が、(B)合成油であって、かつ(B)合成油がポリ- α -オレフィンおよび/またはエステル油である態様が挙げられる。50～100質量%が合成油であるとより好ましく、80～100質量%が合成油であるとさらに好ましい。潤滑油基油に占める(B)合成油の割合が高いと、耐熱性、温度粘度特性、低温特性が優れており、好ましい。

[0160] また、本発明の作動油用潤滑油組成物は、極圧剤、清浄分散剤、粘度指数向上剤、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。

[0161] 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る。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。極圧剤は、金属同士が高負荷状態に晒された場合に、焼付け防止の効果を有するものの総称であり、特に限定されないが、スルフィド類、スルホキシド類、スルホン類、チオホスフィネート類、チオカーボネート類、硫化油脂、硫化オレフィンなどのイオウ系極圧剤；リン酸エステル、亜リン酸エステル、リン酸エステルアミン塩、亜リン酸エステルアミン類などのリン酸類；塩素化炭化水素などのハロゲン系化合物などを例示することができる。また、これらの化合物を2種類以上併用してもよい。

[0162] なお、極圧潤滑条件に至るまでに、炭化水素、または潤滑油組成物を構成する他の有機成分が、加熱、せん断により極圧潤滑条件以前に炭化してしまい、金属表面に炭化物被膜を形成する可能性がある。このため、極圧剤単独の使用では、炭化物被膜により極圧剤と金属表面の接触が阻害され、極圧剤の十分な効果が期待できないおそれがある。

[0163] 極圧剤は単独で添加してもよいが、本発明における作動油用潤滑油組成物は共重合体といった飽和炭化水素を主成分とするため、予め使用する他の添加剤とともに、鉱物油または合成炭化水素油等の潤滑油基油に溶解させた状

態で添加した方が、分散性の観点から好ましい。具体的には、極圧剤成分などの諸成分をあらかじめ配合し、更に鉱物油または合成炭化水素油等の潤滑油基油に溶解させた、いわゆる添加剤パッケージを選択して潤滑油組成物に添加する方法がより好ましい。

[0164] 好ましい添加剤パッケージとしては、LUBRIZOL社製Anglamol-98A、Anglamol-6043、Angramol 6085U、LUBRIZOL 1047U、AFTON CHEMICAL社製HITEC1532、AFTON CHEMICAL社製HITEC307、AFTON CHEMICAL社製HITEC3339、LANXESS社製Additin RC 9410等が挙げられる。

[0165] 極圧剤は、必要に応じて潤滑油組成物100質量%に対して0~10質量%の範囲で用いられる。耐摩耗剤としては、二硫化モリブデンなどの無機または有機モリブデン化合物、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。

[0166] 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。

[0167] 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。

[0168] 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0.01～5.0質量%の範囲で用いられる。

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。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0～15質量%の範囲で用いられる。

[0169] 粘度指数向上剤としては、エチレン- α -オレフィン共重合体（（C）エチレン- α -オレフィン共重合体を除く。）の他に、分子量が50,000を超えるようなオレフィンコポリマー、メタクリレート系共重合体、液状ポリブテン、100℃動粘度15 mm²/s以上のポリ- α -オレフィン等の既知の粘度指数向上剤を併用することができる。粘度指数向上剤は、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。

[0170] 酸化防止剤としては、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール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。

[0171] 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。

[0172] 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。

[0173] 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。

[0174] 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。

[0175] 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。

[0176] 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 $20,000\sim 400,000$ の範囲にあり、好ましくは $30,000\sim 300,000$ 、より好ましくは $40,000\sim 200,000$ の範囲にある。

[0177] 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。

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。

[0178] <用途>

本発明の潤滑油組成物は、種々の産業用機械や輸送用機械の作動油に好適に使用でき、同一の潤滑油基油を含む従来の潤滑油に比べて極めて優れた温度粘度特性、すなわち高温での油膜保持性および低温粘度特性を有し、油圧システムの省エネルギー化に大きく寄与できる。また、剪断安定性に優れる

ため油圧システムの長時間使用における潤滑性能を維持し、システムの性能維持に寄与する。本発明の潤滑油組成物は、特に工作機械用油圧作動油、成形機用油圧作動油、建機用油圧作動油として極めて有用である。

実施例

[0179] 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。

[0180] [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作動油の物性等は以下の方法で測定した。

[0181] <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。

[0182] [数3]

エチレンモル含有率 (mol%) =

$$\frac{[\text{エチレン重量含有率 (wt\%)} + 28]}{[\text{エチレン重量含有率 (wt\%)} + 28] + [\text{プロピレン重量含有率 (wt\%)} + 42]}$$

[0183] <150°C 回転粘度>

150°C 回転粘度は、JIS Z8803 に記載の方法に従い、B 型粘度計を用いて測定した。

[0184] <ハーゼン色度>

JIS K0071 に記載の方法に従い、ハーゼン色度 (APHA 値) を求めた。

[0185] <B 値>

オージクロロベンゼン／ベンゼン- d_6 (4/1 [vol/vol%]) を測定溶媒とし、測定温度 120°C、スペクトル幅 250 ppm、パルス繰り返し時間 5.5 秒、かつパルス幅 4.7・sec (45° パルス) の測定条件下 (100 MHz、日本電子 ECX 400 P)、または測定温度 120°C、スペクトル幅 250 ppm、パルス繰り返し時間 5.5 秒、かつパルス幅 5.0・sec (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 ^{13}C -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。ピークの帰属は前述の公知文献を参考にして行った。

[0186] [数4]

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

式 [1] 中、PE 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。

[0187] <重量平均分子量、分子量分布>

分子量分布は、東ソー株式会社 HLC-8320 GPC 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 Super Multi pore HZ-M (4 本) を用い、カラム温度を 40°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 0.35 ml/分とし、試料濃度を 5.5 g/L とし、試料注入量を 20 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 (PSt Quick MP-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) および数平均分子量 (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。

[0188] <融点>

セイコーインスツルメント社 X-DSC-7000 を用い、簡易密閉でき

るアルミサンプルパンに約8mgのエチレン- α -オレフィン共重合体を入れてDSCセルに配置し、DSCセルを窒素雰囲気下にて室温から150℃まで10℃/分で昇温し、次いで、150℃で5分間保持した後、10℃/分で降温し、DSCセルを-100℃まで冷却した（降温過程）。次いで、100℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温し、昇温過程で得られるエンタルピー曲線が極大値を示す温度を融点（ T_m ）とし、融解に伴う吸熱量の総和を融解熱量（ ΔH ）とした。ピークが観測されないか、融解熱量（ ΔH ）の値が1J/g以下の場合、融点（ T_m ）なしとみなした。融点（ T_m ）、および融解熱量（ ΔH ）の求め方はJIS K 7121に基づいて行った。

[0189] <塩素含量>

サーモフィッシャーサイエンティフィック社ICS-1600を用い、エチレン- α -オレフィン共重合体を、試料ポートに入れてAr/O₂気流中、燃焼炉設定温度900℃にて燃焼分解した。このときの発生ガスを吸収液に吸収させ、イオンクロマトグラフ法にて塩素含量（含有塩素量）を定量した。

[0190] <計量精度>

電子天秤に静置した2Lセパラブルフラスコに、80℃に加熱したポリマーをギアポンプにて100g投入した。その際、ポンプを停止させた後、吐出口からの液だれを確認し、これにより規定重量に対し5%以上の誤差が生じたものを計量時液だれありとした。

[0191] <溶解性>

2Lセパラブルフラスコに100gのポリマーを秤量し、後述する鉱物油900gを添加した後、80℃に昇温した後攪拌棒にて回転数100rpmで攪拌を行い、30分ごとに目視にて均質に完全溶解する時間を測定した。3時間の攪拌においても未溶解物が確認できたものは「溶解せず」と評価した。

[0192] <動粘度>

100℃動粘度および40℃動粘度は、JIS K 2283に記載の方法により、測定した。

[0193] <低温粘度>

低温粘度は、ASTM D 6821に記載の方法により、-40℃における粘度を測定した。粘度が200,000 mPa・sを超えた場合、測定不可とした。

[0194] <剪断安定性>

潤滑油組成物の剪断安定性に関して、潤滑油組成物に対して、CRC L-45-T-93に記載の方法に準拠し、KRL剪断試験機を用いて、試験時間20時間、試験温度60℃、ベアリング回転数1450 rpmの剪断条件下にて剪断試験を行い、試験後の40℃動粘度を測定した。

[0195] [エチレン- α -オレフィン共重合体(B)の製造]

エチレン- α -オレフィン共重合体(B)は以下の重合例に従い製造した。なお、得られたエチレン- α -オレフィン共重合体(B)について、必要に応じて、下記方法で水添操作を実施した。

[0196] <水添操作>

内容積1Lのステンレス製オートクレーブに0.5質量%Pd/アルミナ触媒のヘキサン溶液100mLおよびエチレン- α -オレフィン共重合体の30質量%ヘキサン溶液500mLを加え、オートクレーブを密閉した後、窒素置換を行なった。次いで、攪拌をしながら140℃まで昇温し、系内を水素置換した後、水素で1.5MPaまで昇圧して15分間水添反応を実施した。

[0197] <メタロセン化合物の合成>

[合成例1]

[メチルフェニルメチレン(η^5 -シクロペンタジエニル)(η^5 -2,7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリドの合成

(i) 6-メチル-6-フェニルフルベンの合成

窒素雰囲気下、200mL三口フラスコにリチウムシクロペンタジエン7

、3 g (101.6 mmol) および脱水テトラヒドロフラン100 mLを加えて攪拌した。溶液をアイスバスで冷却し、アセトフェノン15.0 g (111.8 mmol) を滴下した。その後、室温で20時間攪拌し、得られた溶液を希塩酸水溶液でクエンチした。ヘキサン100 mLを加えて可溶分を抽出し、この有機層を水、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、溶媒を留去し、得られた粘性液体をカラムクロマトグラフィ（ヘキサン）で分離し、目的物（赤色粘性液体）を得た。

[0198] (ii) メチル（シクロペンタジエニル）（2,7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル）（フェニル）メタンの合成

窒素雰囲気下、100 mL三口フラスコに2,7-ジ-*t*-ブチルフルオレン2.01 g (7.20 mmol) および脱水-*t*-ブチルメチルエーテル50 mLを添加した。氷浴で冷却しながら*n*-ブチルリチウム/ヘキサン溶液（1.65 M）4.60 mL (7.59 mmol) を徐々に添加し、室温で16時間攪拌した。6-メチル-6-フェニルフルベン1.66 g (9.85 mmol) を添加した後、加熱還流下で1時間攪拌した。氷浴で冷却しながら水50 mLを徐々に添加し、得られた二層の溶液を200 mL分液漏斗に移した。ジエチルエーテル50 mLを加えて数回振った後水層を除き、有機層を水50 mLで3回、飽和食塩水50 mLで1回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで30分間乾燥した後、減圧下で溶媒を留去した。少量のヘキサンを加えて得た溶液に超音波を当てたところ固体が析出したので、これを採取して少量のヘキサンで洗浄した。減圧下で乾燥し、白色固体としてメチル（シクロペンタジエニル）（2,7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル）（フェニル）メタン2.83 gを得た。

[0199] (iii) [メチルフェニルメチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2,7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、100 mLシュレンク管にメチル（シクロペンタジエニル）（2,7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル）（フェニル）メタン1.50 g (3.36 mmol)、脱水トルエン50 mLおよびTHF 570 μ L (7

、0.3 mmol) を順次添加した。氷浴で冷却しながら *n*-ブチルリチウム／ヘキサン溶液 (1.65 M) 4.20 mL (6.93 mmol) を徐々に添加し、45℃で5時間攪拌した。減圧下で溶媒を留去し、脱水ジエチルエーテル40 mLを添加して赤色溶液とした。メタノール／ドライアイス浴で冷却しながら四塩化ジルコニウム 728 mg (3.12 mmol) を添加し、室温まで徐々に昇温しながら16時間攪拌したところ、赤橙色スラリーが得られた。減圧下で溶媒を留去して得られた固体をグローブボックス内に持ち込み、ヘキサンで洗浄した後、ジクロロメタンで抽出した。減圧下で溶媒を留去して濃縮した後、少量のヘキサンを加え、-20℃で放置したところ赤橙色固体が析出した。この固体を少量のヘキサンで洗浄した後、減圧下で乾燥することにより、赤橙色固体として [メチルフェニルメチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド 1.20 g を得た。

[0200] [合成例2]

[エチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリドの合成

[エチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリドは、特許第4367687号公報に記載の方法で合成した。

[0201] <重合例1>

十分に窒素置換した内容積2 Lのステンレス製オートクレーブにヘプタン 910 mL およびプロピレン 50 g を装入し、系内の温度を130℃に昇温した後、水素0.082 MPa、エチレン0.082 MPaを供給することにより全圧を1 MPa Gとした。次にトリイソブチルアルミニウム0.4 mmol、[メチルフェニルメチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド 0.0006 mmol 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0.006 mmolを窒素で圧入し、攪拌回転数を

400 rpmにすることにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を1 MPa Gに保ち、130°Cで5分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレン、プロピレン、水素をパージした。得られたポリマー溶液を、0.2 mol/lの塩酸1000 mLで3回、次いで蒸留水1000 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た後、さらに神鋼パンテック製2-03型薄膜蒸留装置を用いて、減圧度を400 Paに保持し、設定温度180°C、流量3.1 ml/minにて薄膜蒸留を行い、エチレン-プロピレン共重合体26 gを得た。

[0202] <重合例2>

十分に窒素置換した内容積2 Lのステンレス製オートクレーブにヘプタン910 mLおよびプロピレン50 gを装入し、系内の温度を130°Cに昇温した後、水素0.047 MPa、エチレン0.085 MPaを供給することにより全圧を1 MPa Gとした。次にトリイソブチルアルミニウム0.4 mmol、[メチルフェニルメチレン (η^5 -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 0.0006 mmol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0.006 mmolを窒素で圧入し、攪拌回転数を400 rpmにすることにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を1 MPa Gに保ち、130°Cで5分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレン、プロピレン、水素をパージした。得られたポリマー溶液を、0.2 mol/lの塩酸1000 mLで3回、次いで蒸留水1000 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た後、さらに神鋼パンテック製2-03型薄膜蒸留装置を用いて、減圧度を400 Paに保持し、設定温度180°C、流量3.1 ml/minにて薄膜蒸留を行い、エチレン-プロピ

レン共重合体 26 g を得た。

[0203] <重合例 3>

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 r、プロピレンを 75 L/h r、水素を 100 L/h r 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 [エチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2,7-ジ-*t*-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。さらに、このエチレン-プロピレン共重合体に対して上記の水添操作を施した。

[0204] <重合例 4>

十分に窒素置換した内容積 1 L のガラス製重合器にデカン 250 mL を装入し、系内の温度を 130°C に昇温した後、エチレンを 25 L/h r、プロピレンを 75 L/h r、水素を 100 L/h r 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 0.213 mmol と [メチルフェニルメチレン (η^5 -シクロペンタジエニル) (η^5 -2,7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)] ジルコニウムジクロリド 0.00402 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、130℃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℃の減圧下で一晩乾燥し、エチレン-プロピレン共重合体0.77 gを得た。さらに、このエチレン-プロピレン共重合体に対して上記の水添操作を施した。

[0205] <重合例5>

充分窒素置換した容量2リットルの攪拌翼付連続重合器に、脱水精製したヘキサン1リットルを張り、96 mmol/Lに調整した、エチルアルミニウムセスキクロリド ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5} \cdot \text{Cl}_{1.5}$) のヘキサン溶液を500 ml/hの量で連続的に1時間供給した後、更に触媒として16 mmol/lに調整した $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ のヘキサン溶液を500 ml/hの量で、ヘキサンを500 ml/hの量で連続的に供給した。一方重合器上部から、重合器内の重合液が常に1リットルになるように重合液を連続的に抜き出した。次にバブリング管を用いてエチレンガスを38 L/hの量で、プロピレンガスを38 L/hの量で水素ガスを3 L/hの量で供給した。共重合反応は、重合器外部に取り付けられたジャケットに冷媒を循環させることにより35℃で行った。

[0206] 上記条件にて得られたエチレン-プロピレン共重合体を含む重合溶液を、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130℃の減圧下で一晩乾燥した。得られたエチレン-プロピレン共重合体のエチレン含有量は53.0 mol%、150℃回転粘度は3,100 mPa·s、Mwは24,000、Mw/Mnは2.1、B値は1.2、塩素含量は18 ppmであり、融点（融解ピーク）は観測されなかった。

[0207] <重合例6>

充分窒素置換した容量2リットルの攪拌翼付連続重合器に、脱水精製した

ヘキサン1リットルを張り、 96 mmol/L に調整した、エチルアルミニウムセスキクロリド ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5} \cdot \text{Cl}_{1.5}$) のヘキサン溶液を 500 ml/h の量で連続的に1時間供給した後、更に触媒として 16 mmol/L に調整した $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ のヘキサン溶液を 500 ml/h の量で、ヘキサンを 500 ml/h の量で連続的に供給した。一方重合器上部から、重合器内の重合液が常に1リットルになるように重合液を連続的に抜き出した。次にバブリング管を用いてエチレンガスを 47 L/h の量で、プロピレンガスを 47 L/h の量で水素ガスを 20 L/h の量で供給した。共重合反応は、重合器外部に取り付けられたジャケットに冷媒を循環させることにより 35°C で行った。

[0208] 上記条件にて得られたエチレン-プロピレン共重合体を含む重合溶液を、 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 130°C の減圧下で一晩乾燥した。得られたエチレン-プロピレン共重合体のエチレン含有量は $54.9\text{ mol}\%$ 、 150°C 回転粘度は $260\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、 M_w は $14,000$ 、 M_w/M_n は 2.0 、 B 値は 1.2 、塩素含量は 20 ppm であり、融点（融解ピーク）は観測されなかった。

[0209] 重合例1～重合例4にて得られたポリマー（重合例3および4については水添ポリマー）をそれぞれ重合体1～重合体4とした。重合体1～重合体4およびポリメタクリレート（PMA）、ポリブテン（PIB）、オレフィンコポリマー（OCP）の物性、および鉱物油への溶解性評価結果を表2に示す。また、固体であるOCPを除いた液状のポリマーについて配合のための計量精度を評価し、併せて表2に示した。用いたPMA、PIB、OCP、および鉱物油は以下のとおりである。

[0210] ポリメタクリレート（PMA）；エチレン- α オレフィン共重合体と同様にGPCにて測定した重量平均分子量が $41,800$ であるポリメタクリレート（Evonik社製Viscoplex 0-220）

[0211] ポリブテン（PIB）；エチレン- α オレフィン共重合体と同様にGPC

にて測定した重量平均分子量が8,400、分子量分布が2.6である高分子量液状ポリブテン（JX日鉱日石エネルギー社製日石ポリブテンHV-1900）

[0212] オレフィンコポリマー（OCP）；エチレン- α オレフィン共重合体と同様にGPCにて測定した重量平均分子量が155,000、分子量分布が2.1である固体のオレフィンコポリマー（ExxonMobil Chemical社製PARATONE 8900）

[0213] (A) 鉱物油；鉱物油1（40℃動粘度：19.3mm²/s、粘度指数：126、流動点：-15℃であるAPI（American Petroleum Institute）Group III 鉱物油（SK Lubricants社製Yubase-4））

[0214]

[表2]

	重合体1	重合体2	重合体3	重合体4	PMA	PIB	OCP
重合例	重合例1	重合例2	重合例3	重合例4	-	-	-
I/I分子含有率	56.3	53.0	53.4	48.7	-	-	55.7
150℃回転粘度	1,580	3,000	270	10	150	180	>20,000
MW	20,000	24,500	12,500	4,000	42,000		155,000
Mw/Mn	2.0	2.1	2.0	1.7	1.9	2.6	2.1
ハーゼン色度	5	5	5	10	50	20	-
B値	1.2	1.2	1.2	1.2	-	-	-
融点	なし	なし	なし	なし	-	なし	29
塩素含量	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-	-	-
計量時液たれ	なし	なし	なし	あり	あり	あり	-
80℃溶解時間	1.0	1.0	0.5	0.5	1.0	1.0	溶解せず

[0215] 潤滑油組成物を配合するにあたって、既述の計量精度、(A) 鉱物油への

溶解性の評価を行った。重合体1～重合体3は80℃において計量時にギアポンプからの液だれもなく、30分から1時間程度で問題なく溶解した。一方で、重合体4、PMAおよびPIBはギアポンプでの計量停止時においても吐出口先端部からポリマーが滴下し、所定の充填量に対し誤差が生じた。また、OCPは80℃においては3時間経過した後も溶解しなかった。

[0216] [作動油用潤滑油組成物の調製]

作動油用潤滑油組成物を調製するにあたり、上述の(C)エチレン- α -オレフィン共重合体、PMA、PIB、(A)鉱物油の他に以下のものを用いた。

流動点降下剤；BASF社製Irgaflow 720P

(B)合成油；合成油1(40℃動粘度：17.7mm²/s、粘度指数：123、流動点：-60℃以下であるAPI(American Petroleum Institute)Group IVポリ- α -オレフィン(Chevron Phillips Chemical社製Synfluid PAO-4))

[0217] <作動油用潤滑油組成物>

[実施例1]

鉱物油1と(C)エチレン- α -オレフィン共重合体として重合体1とを用い、これらと流動点降下剤とを合わせて100質量%となるよう、ISO46相当粘度に作動油用潤滑油組成物を配合し、潤滑油組成物を調製した。それぞれの成分の添加量、および潤滑油組成物の物性を表3に示す。

[0218] [実施例2]

重合体1を、表3に記載の添加量にて重合体2に置き換え、鉱物油1の添加量を調整した以外は、実施例1と同様に潤滑油組成物を配合し、潤滑油組成物を調製した。潤滑油組成物の物性を表3に示す。

[0219] [参考例1]

重合体1を、表3に記載の添加量にて表2に記載の重合体3に置き換え、鉱物油1の添加量を調整した以外は、実施例1と同様に潤滑油組成物を配合

し、潤滑油組成物を調製した。潤滑油組成物の物性を表3に示す。

[0220] [比較例1]

重合体1を、表3に記載の添加量にてポリメタクリレート（PMA）に置き換え、鉱物油1の添加量を調整した以外は、実施例1と同様に潤滑油組成物を配合し、潤滑油組成物を調製した。潤滑油組成物の物性を表3に示す。

[0221] [比較例2]

重合体1を、表3に記載の添加量にて表2に記載の重合体4に置き換え、鉱物油1の添加量を調整した以外は、実施例1と同様に潤滑油組成物を配合し、潤滑油組成物を調製した。潤滑油組成物の物性を表3に示す。

[0222] [比較例3]

重合体1を、表3に記載の添加量にてポリブテン（PIB）に置き換え、鉱物油1の添加量を調整した以外は、実施例1と同様に潤滑油組成物を配合し、潤滑油組成物を調製した。潤滑油組成物の物性を表3に示す。

[0223]

鉱物油1を、表3に記載の添加量にて合成油1に置き換え、重合体2の添加量を調整した以外は、実施例2と同様に潤滑油組成物を配合し、潤滑油組成物を調製した。潤滑油組成物の物性を表3に示す。

[0224]

[表3]

	実施例1	実施例2	参考例1	比較例1	比較例2	比較例3	実施例3
重合体1	質量% 5.2						
重合体2		質量% 4.7					4.5
重合体3			質量% 7.3				
重合体4					質量% 17.1		
PMA				質量% 15.5			
PIB						質量% 9.1	
流動点低下剤	質量% 0.3	質量% 0.3	質量% 0.3	質量% 0.3	質量% 0.3	質量% 0.3	
鈷物油1	質量% 94.5	質量% 95.0	質量% 92.4	質量% 84.5	質量% 82.6	質量% 90.6	
合成油1	質量%						質量% 95.5
100°C動粘度	mm ² /s 8.73	mm ² /s 8.83	mm ² /s 8.71	mm ² /s 9.77	mm ² /s 8.28	mm ² /s 7.68	mm ² /s 8.78
40°C動粘度	mm ² /s 45.9	mm ² /s 46.2	mm ² /s 46.0	mm ² /s 45.4	mm ² /s 46.1	mm ² /s 45.9	mm ² /s 46.0
低溫粘度	mPa·s 25,000	mPa·s 40,000	mPa·s 52,000	mPa·s 17,000	mPa·s 85,000	測定不可	mPa·s 8,400
剪断試験後40°C動粘度	mm ² /s 41.1	mm ² /s 40.3	mm ² /s 43.4	mm ² /s 37.7	mm ² /s 45.9	mm ² /s 43.7	mm ² /s 40.6

[0225] 潤滑油基油に (A) 鈷物油を用いた作動油用潤滑油組成物として、(C)

エチレン- α -オレフィン共重合体を含有する実施例1および2と(C)エチレン- α -オレフィン共重合体に代わりPMAを含有する比較例1を比較すると、実施例1および2は剪断試験後の40℃動粘度が比較例1より高い40 mm²/s以上を維持しており、本願の作動油用潤滑油組成物は作動油としてより長時間性能を維持し、作動機構を保護し続けることができる。また、重合体4を用いた比較例2は計量精度が低いため、工業的に潤滑油組成物を得ることが非常に困難である。一方で、(C)エチレン- α -オレフィン共重合体に代わりPIBを含有する比較例3はISO46となるよう配合した場合、100℃動粘度が8 mm²/sを下回っており、作動機構を連続的に使用し油温が上昇した際に、作動油潤滑油組成物を使用する作動機構内の金属摺動面の油膜強度が低く、油膜切れが生じて金属接触を生じさせ、結果として摺動面の摩耗を生じさせてしまう虞がある。また、低温において流動性が著しく低下し、低温環境下での使用が不可能である。

請求の範囲

[請求項1] 以下の(C1)～(C5)の特徴を有する(C)エチレン- α -オレフィン共重合体からなる潤滑油用粘度調整剤。

(C1) エチレンモル含有率が30～70mol%の範囲にあること

(C2) 150℃における回転粘度が300～8,000mPa・sであること

(C3) ハーゼン色度が30以下であること

(C4) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定し、ポリスチレン換算により得られた分子量において、分子量分布(Mw/Mn)が2.5以下であること

(C5) 下記式[1]

[数1]

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

(式中、 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。)

で表されるB値が、1.1以上であること

[請求項2] 前記(C)エチレン- α -オレフィン共重合体が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定し、ポリスチレン換算により得られた重量平均分子量(Mw)が、10,000～50,000であることを満たす請求項1に記載の潤滑油用粘度調整剤。

[請求項3] 前記(C)エチレン- α -オレフィン共重合体が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定し、ポリスチレン換算により得られた重量平均分子量(Mw)が、12,000を超え40,000以下であることを満たす請求項1に記載の潤滑油用粘度調整剤。

[請求項4] 以下の(A1)～(A3)の特徴を有する(A)鉱物油、および／または(B1)～(B3)の特徴を有する(B)合成油からなる潤滑油基油と、請求項1に記載の潤滑油用粘度調整剤とを含有し、40℃における動粘度が28～170 mm²/sである作動油用潤滑油組成物。

(A1) 40℃における動粘度が10～100 mm²/sであること

(A2) 粘度指数が90以上であること

(A3) 流動点が0℃以下であること

(B1) 40℃における動粘度が4～100 mm²/sであること

(B2) 粘度指数が90以上であること

(B3) 流動点が-30℃以下であること

[請求項5] 前記(C)エチレン- α -オレフィン共重合体のエチレンモル含有率が40～60 mol%の範囲にある請求項4に記載の作動油用潤滑油組成物。

[請求項6] 前記(C)エチレン- α -オレフィン共重合体の150℃における回転粘度が1,000～5,000 mPa·sである請求項4または請求項5に記載の作動油用潤滑油組成物。

[請求項7] 前記(C)エチレン- α -オレフィン共重合体の α -オレフィンがプロピレンである請求項4～6のいずれか一項に記載の作動油用潤滑油組成物。

[請求項8] 前記(C)エチレン- α -オレフィン共重合体の含有量が1～10質量%である請求項4～7のいずれか一項に記載の作動油用潤滑油組成物。

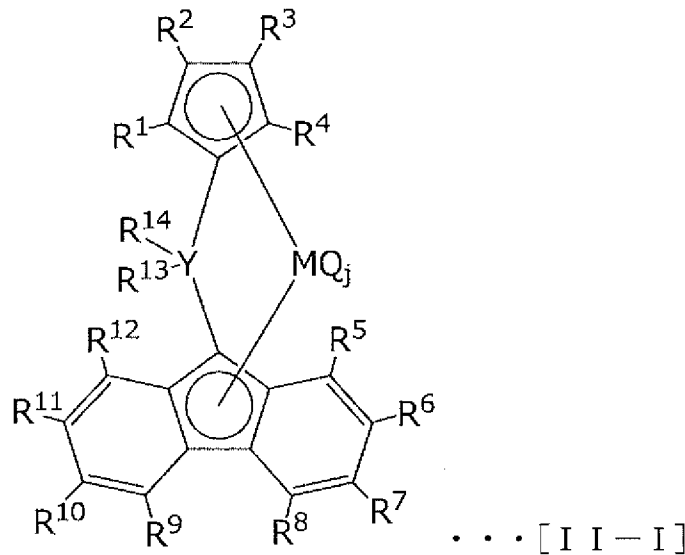
[請求項9] 前記請求項4～8のいずれか一項に記載の作動油用潤滑油組成物からなる工作機械、成形機または建機用油圧作動油。

[請求項10] 下記方法(α)により前記(C)エチレン- α -オレフィン共重合体を製造する工程を含む、請求項1に記載の潤滑油用粘度調整剤の製造方法。

方法 (α) : 式 [I I - I] で表される架橋メタロセン化合物 (a - 1')、ならびに、

有機金属化合物 (b - 1)、有機アルミニウムオキシ化合物 (b - 2)、および、前記架橋メタロセン化合物 (a - 1') と反応してイオン対を形成する化合物 (b - 3) からなる群より選択される少なくとも 1 つの化合物 (b) を含む触媒系の存在下で、エチレンと炭素数が 3 ~ 2 0 の α - オレフィンとを溶液重合する工程を含む方法

[化1]



[式 [I I - I] において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 および R^{12} はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 2 0 の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、互いに連結して環構造を形成していてもよく、

R^6 および R^{11} は、互いに同一の基であり、水素原子、炭素数 1 ~ 2 0 の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、互いに同一の基であり、水素原子、炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、

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

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

R¹⁰およびR¹¹は、炭素数2～3の炭化水素と結合して環構造を形成していてもよく、

R¹³およびR¹⁴はそれぞれ独立して、アリール基であり；

Yは、炭素原子またはケイ素原子であり；

Mは、チタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり

；

Qは独立して、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、アニオン性配位子または孤立電子対で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/JP2022/027870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C10N 30/02(2006.01)n; C10N 30/06(2006.01)n; C10N 40/08(2006.01)n; C10M 143/00(2006.01)i; C10M 143/04(2006.01)i FI: C10M143/00; C10M143/04; C10N40:08; C10N30:02; C10N30:06		
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) C10M101/00-177/00; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-69408 A (MITSUI CHEMICALS INC) 09 May 2016 (2016-05-09) claim 1, paragraphs [0032]-[0038]	1-10
A	JP 2000-351813 A (MITSUI CHEMICALS INC) 19 December 2000 (2000-12-19) claim 1, paragraphs [0019]-[0022]	1-10
A	WO 2017/061601 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 13 April 2017 (2017-04-13) paragraph [0012]	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 02 September 2022		Date of mailing of the international search report 20 September 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/027870

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2016-69408 A	09 May 2016	(Family: none)	
JP 2000-351813 A	19 December 2000	US 6459005 B1 column 4, claim 1 KR 10-2000-0071607 A EP 1876189 A2 EP 1043341 A2 CN 1270180 A	
WO 2017/061601 A1	13 April 2017	US 2018/0282649 A1 paragraphs [0019]-[0021] KR 10-2018-0063105 A JP 2017-71690 A EP 3360950 A1 CN 108138067 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C10N 30/02(2006.01)n; C10N 30/06(2006.01)n; C10N 40/08(2006.01)n; C10M 143/00(2006.01)i; C10M 143/04(2006.01)i FI: C10M143/00; C10M143/04; C10N40:08; C10N30:02; C10N30:06		
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）） C10M101/00-177/00; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
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
A	JP 2016-69408 A (三井化学株式会社) 09.05.2016 (2016-05-09) [請求項1], [0032]-[0038]	1-10
A	JP 2000-351813 A (三井化学株式会社) 19.12.2000 (2000-12-19) [請求項1], [0019]-[0022]	1-10
A	WO 2017/061601 A1 (出光興産株式会社) 13.04.2017 (2017-04-13) [0012]	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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	02.09.2022	国際調査報告の発送日 20.09.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 宮崎 大輔 4V 4676 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/027870

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-69408 A	09.05.2016	(ファミリーなし)	
JP 2000-351813 A	19.12.2000	US 6459005 B1 第4欄, 請求項1	
		KR 10-2000-0071607 A	
		EP 1876189 A2	
		EP 1043341 A2	
		CN 1270180 A	
WO 2017/061601 A1	13.04.2017	US 2018/0282649 A1 [0019]-[0021]	
		KR 10-2018-0063105 A	
		JP 2017-71690 A	
		EP 3360950 A1	
		CN 108138067 A	