

(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
2010年7月1日(01.07.2010)



(10) 国際公開番号
WO 2010/074233 A1

(51) 国際特許分類:

<i>C08F 4/6592</i> (2006.01)	<i>C10N 40/06</i> (2006.01)
<i>C08F 8/04</i> (2006.01)	<i>C10N 40/08</i> (2006.01)
<i>C08F 10/14</i> (2006.01)	<i>C10N 40/12</i> (2006.01)
<i>C10M 107/02</i> (2006.01)	<i>C10N 40/20</i> (2006.01)
<i>C10M 177/00</i> (2006.01)	<i>C10N 40/25</i> (2006.01)
<i>C10N 30/06</i> (2006.01)	<i>C10N 40/30</i> (2006.01)
<i>C10N 40/04</i> (2006.01)	<i>C10N 70/00</i> (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/071598

(22) 国際出願日: 2009年12月25日(25.12.2009)

(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 2008-334833 2008年12月26日(26.12.2008) 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). 横田 清彦

(YOKOTA, Kiyohiko) [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2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, LS, MW, 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 (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, 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))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING α -OLEFIN POLYMER, α -OLEFIN POLYMER, AND LUBRICATING OIL COMPOSITION

(54) 発明の名称: α -オレフィン重合体の製造方法、 α -オレフィン重合体、および潤滑油組成物

(57) Abstract: A process for producing an α -olefin polymer, which comprises the step of polymerizing one or more C_{6-20} α -olefins using a catalyst including a specific transition metal compound. An α -olefin polymer having a viscosity suitable for lubricating oils can be industrially easily produced by the process. Furthermore, by controlling reaction conditions in the process, the properties of the reaction product to be obtained can be varied widely.

(57) 要約: 特定の遷移金属化合物を用いてなる触媒を使用して、炭素数6~20の α -オレフィン一種以上を重合する工程を含む α -オレフィン重合体の製造方法であって、潤滑油として適切な粘度を有する α -オレフィン重合体を工業的に容易に製造することができ、さらに、反応条件の制御によって、生成物の特性を幅広く変化させることのできる、 α -オレフィン重合体の製造方法を提供する。



WO 2010/074233 A1

明 細 書

発明の名称：

α -オレフィン重合体の製造方法、 α -オレフィン重合体、および潤滑油組成物

技術分野

[0001] 本発明は、 α -オレフィン重合体の製造方法、当該製造方法によって得られる α -オレフィン重合体、および当該 α -オレフィン重合体を含む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、近年の自動車や工業用機械の性能向上に伴い、これらの潤滑油についてもさらなる高性能化が求められてきた。潤滑油の高性能化に関してはこれまでに種々の合成系潤滑油の開発が知られ、例えば、合成系潤滑油成分の一種である α -オレフィン重合体に関して以下の技術が知られている。

[0003] 特許文献 1 および 2 は、塩化アルミニウムまたは三フッ化ホウ素を用いるフリーデル・クラフト触媒によって 1-デセンを重合する方法を開示する。また、エチレンや α -オレフィンを種々の方法によって重合し、得られた重合体を潤滑油として使用する例が知られ、例えば、特許文献 3 は還元クロム触媒を用いる製造方法を開示し、特許文献 4 および 5 はカチオン重合による製造方法を開示し、特許文献 6 および 7 はチーグラ型触媒を使用する製造方法を開示し、特許文献 8 ～ 16 はメタロセン触媒を使用する製造方法を開示する。

[0004] このように、これまでに α -オレフィン重合体の製造方法に関して種々の技術が知られているが、潤滑油に求められる特性はさらに高くなっており、 α -オレフィン重合体の製造方法に関してさらなる技術開発が求められている。すなわち、近年の環境問題へ対応するために、潤滑油に対しては、低燃

費化、省エネルギー化、長寿命化が望まれており、これに対応できる α -オレフィン重合体を容易に製造することが求められている。また、それぞれの摩擦条件等に応じて最適な潤滑油を提供するためには、多種の α -オレフィン重合体を製造できることが好ましく、例えば、反応条件の制御により、 α -オレフィン重合体の特性を幅広く変化させることのできる製造方法が望まれる。

[0005] このような状況においては、上記の従来の製造方法は十分ではない。例えば、フリーデル・クラフト触媒によって得られる重合体は粘度指数や低温流動性、耐久性が十分なものではなく、また、三フッ化ホウ素は高価であり、さらには装置腐食性のあるフッ素が排出されるという問題もあった。また、他の触媒を用いる製造方法においても、種々の課題が残されている。例えば、重合体の特性に関する課題としては、分子量や低温特性に関する課題が挙げられる。また、製造方法に関する課題としては、重合活性に関する課題、必須成分であるエチレンに関する課題、高圧、多量の水素の添加、または高い反応温度等の反応条件に関する課題、不活性溶剤による希釈に関する課題、高価な触媒に関する課題が挙げられる。このように、従来の α -オレフィン重合体の製造方法を使用しても、潤滑油に適する α -オレフィン重合体を工業的に容易に製造することは困難であり、また反応条件の制御により、 α -オレフィン重合体の特性を幅広く変化させることも困難であった。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：米国特許第3 1 4 9 1 7 8号明細書
特許文献2：米国特許第3 3 8 2 2 9 1号明細書
特許文献3：特表平9-5 0 8 1 5 1号公報
特許文献4：特表平8-5 0 5 8 8 8号公報
特許文献5：特開2 0 0 0-3 5 1 8 1 3号公報
特許文献6：特開平7-1 4 5 2 0 5号公報
特許文献7：特開平5-2 7 1 3 3 9号公報

特許文献8：特開平7－133234号公報

特許文献9：特開平6－80725号公報

特許文献10：特開平3－131612号公報

特許文献11：特開平2－169526号公報

特許文献12：特開2006－176760号公報

特許文献13：特開2005－200454号公報

特許文献14：特開2005－200446号公報

特許文献15：特表2005－501957号公報

特許文献16：WO2007－011459号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は上記事情に鑑みなされたもので、 α -オレフィン重合体の製造方法であって、潤滑油として適切な粘度を有する α -オレフィン重合体を工業的に容易に製造することができ、さらに、反応条件の制御によって、生成物の特性を幅広く変化させることのできる、 α -オレフィン重合体の製造方法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

- [0008] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の遷移金属化合物を用いてなる触媒を使用することで、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。

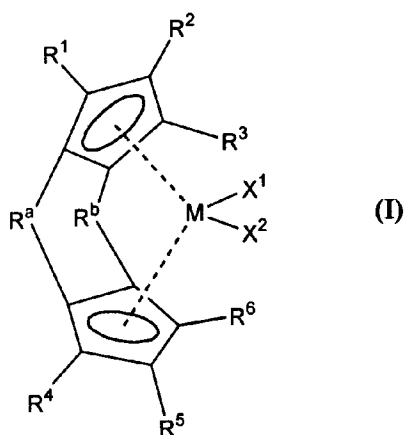
すなわち本発明は、

1. α -オレフィン重合体の製造方法であって、
以下の（A）および（B）を用いてなる触媒を使用して、炭素数6～20の α -オレフィン一種以上を重合する工程（重合工程）を含む、 α -オレフィン重合体の製造方法、

（A）一般式（I）

- [0009]

[化1]



[0010] (式中、 $R^1 \sim R^6$ 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。 $R^1 \sim R^3$ から選ばれる少なくとも1つが水素原子であり、 $R^4 \sim R^6$ 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、二つのシクロペンタジエニル環を1～3個の原子で結合する二価の基である。 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。)

で表される遷移金属化合物

(B) (b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物及び／または(b-2) 上記遷移金属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

2. 一般式(I)において $R^1 \sim R^6$ がいずれも水素原子である、上記1に記載の α -オレフィン重合体の製造方法、

3. 重合工程が炭素数6～20の α -オレフィン二種以上を重合する工程である、上記1又は2に記載の α -オレフィン重合体の製造方法、

4. 前記重合工程における反応条件が、水素圧が0～0.2 MPa (G)、

反応温度が $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ である、上記1～3のいずれかに記載のオレフィン重合体の製造方法、

5. α -オレフィン重合体が、 100°C における動粘度が $20 \sim 1000 \text{ m m}^2/\text{s}$ の α -オレフィン重合体である、上記1～4のいずれかに記載の α -オレフィン重合体の製造方法、

6. α -オレフィン重合体が、 α -オレフィン単位連鎖部のトリアッド表示によるアイソタクティシティーが $20 \sim 40\%$ 、シンジオタクティシティーが 40% 以下である α -オレフィン重合体である、上記1～5のいずれかに記載の α -オレフィン重合体の製造方法、

7. 前記重合工程の後に、炭素数24以下の α -オレフィン系化合物を除去する工程を含む、上記1～6のいずれかに記載の α -オレフィン重合体の製造方法、

8. 上記1～7のいずれかに記載の製造方法により得られる α -オレフィン重合体、

9. 上記8に記載の α -オレフィン重合体を水添させて得られる水添 α -オレフィン重合体、

10. 上記8に記載の α -オレフィン重合体及び／又は上記9に記載の水添 α -オレフィン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

[0011] 本発明によれば、潤滑油として適切な粘度を有する α -オレフィン重合体を工業的に容易に製造することができ、さらに、反応条件の制御によって、生成物の特性を幅広く変化させ、所望の特性を有する α -オレフィン重合体を容易に製造することができる、 α -オレフィン重合体の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1] α -オレフィン重合体の反応温度と当該重合体の 100°C 動粘度の関係を表す図である。

[図2] α -オレフィン重合体の100℃動粘度と流動点の関係を表す図である。

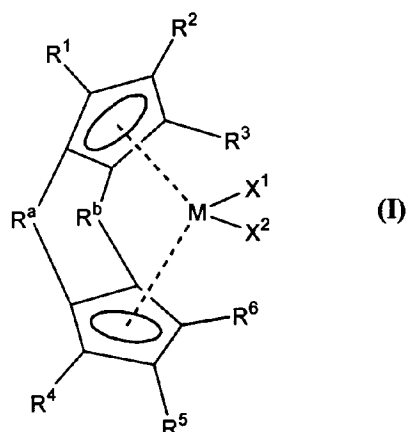
発明を実施するための形態

[0013] [α -オレフィン重合体の製造方法]

本発明の α -オレフィン重合体の製造方法は、特定の触媒を使用して、炭素数6～20の α -オレフィン一種以上を重合する工程（重合工程）を含む、 α -オレフィン重合体の製造方法である。

[0014] 本発明で使用する触媒においては、(A)成分として、一般式(I)

[0015] [化2]



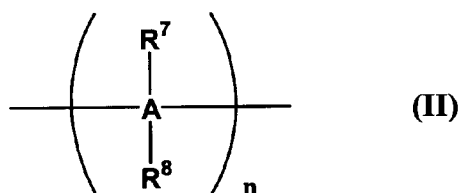
[0016] で表される遷移金属化合物を使用する。

一般式(I)で表される化合物は、二架橋型ビス(シクロペンタジエニル)系メタロセン錯体からなる遷移金属化合物であって、式中、 $R^1 \sim R^6$ 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。該メタロセン錯体が、二架橋型ビス(インデニル)系メタロセン錯体のような縮合型シクロペンタジエニル基を配位子とする錯体である場合には、所望の粘度の α -オレフィン重合体を得ようとする場合に、高圧条件、多量の水素の添加、または高い反応温度等の反応条件や、不活性溶剤による希釈を必要とするために好ましくない。 $R^1 \sim R^6$ は好ましくは水素原子又は炭素数

1～20のアルキル基であり、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。R¹～R³から選ばれる少なくとも1つは水素原子であり、R⁴～R⁶から選ばれる少なくとも1つは水素原子である。R¹～R³のいずれも水素原子でなく、またR⁴～R⁶のいずれも水素原子でない場合も同様に、所望の粘度の α -オレフィン重合体を得ようとする場合に、高圧条件、多量の水素の添加、または高い反応温度等の反応条件や、不活性溶剤による希釈を必要とするために好ましくない。

R^a、R^bは、それぞれ独立に、二つのシクロペンタジエニル環を1～3個の原子で結合する二価の基であり、好ましくは、一般式（I I）

[0017] [化3]



[0018] で表される基である。一般式（I I）中、nは1～3の整数である。R⁷、R⁸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。Aは周期表第14族の原子を示す。R^a、R^bの好ましい例としては、 $-\text{CR}^7\text{R}^8-$ 、 $-\text{SiR}^7\text{R}^8-$ 、 $-\text{CR}^7\text{R}^8-\text{CR}^7\text{R}^8-$ が挙げられる。

X¹およびX²は、それぞれ独立に、 σ 結合性の配位子であって、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。好ましいX¹およびX²としては、ハロゲン原子が挙げられる。Mは周期表第4～6族の遷移金属を示し、周期表第4族の遷移金属が好ましい。

[0019] 一般式（I）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)ビスシクロペンタジエ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-メチルシクロペンタジエニル)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-メチルシクロペンタジエニル)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, 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'-エチレン)(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'-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、(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'-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'-ジメチルシリレン)(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'-ジメチルシリレン)(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'-ジメチルシリレン)(2, 2'-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

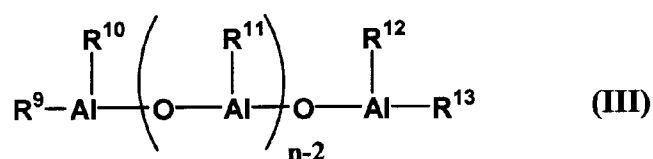
クロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) ビス (4-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) ビス (3, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-イソプロピリデン) ビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 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。

[0020] (A) 成分として用いられる遷移金属化合物としては、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0021] 本発明で使用する触媒においては、(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) 上記遷移金属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。

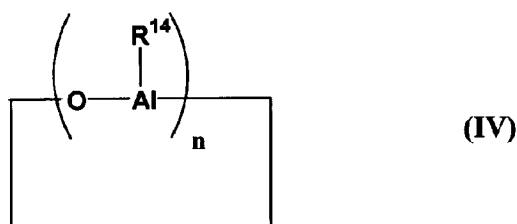
(b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式 (I I I)

[0022] [化4]



[0023] で示される鎖状アルミノキサン、及び、下記一般式 (I V)

[0024] [化5]



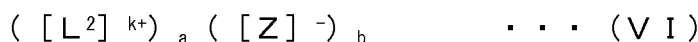
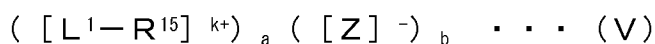
[0025] で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

一般式 (I I I) および (I V) において、 $R^9 \sim R^{14}$ は炭素数 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 $R^9 \sim R^{14}$ は同じでも異なってもよい。))

[0026] 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。

[0027] 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。

[0028] 一方、(b-2) 成分としては、前記 (A) 成分の遷移金属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 (V)、(V I)



で表されるものを好適に使用することができる。

[0029] 一般式 (V) において、 L^1 はルイス塩基を示し、 R^{15} 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。

[0030] 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^{15} 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。

[0031] 一般式 (VI) において、 L^2 は M^1 、 $R^{16}R^{17}M^2$ 、 $R^{18}C$ 又は $R^{19}M^2$ を表す。 R^{16} 及び R^{17} はそれぞれ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、 R^{18} 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^{19} 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。

[0032] ここで、 R^{16} 、 R^{17} 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^{18} 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^{19}

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。

[0033] 一般式 (V) および (VI) において、 k は $[L^1-R^{15}]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数で 1～3 の整数、 a は 1 以上の整数、 $b = (k \times a)$ 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 $[M^3G^1G^2 \cdots G^f]^-$ 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。 $G^1 \sim G^f$ 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。 $G^1 \sim G^f$ のうち二つ以上が環を形成してもよい。 f は $[(\text{中心金属 } M^3 \text{ の原子価}) + 1]$ の整数を示す。

$[Z^2]^-$ は酸解離定数の逆数の対数 (pK_a) が -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。

[0034] ここで、 $[Z^1]^-$ 、すなわち $[M^3G^1G^2 \cdots G^f]^-$ 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 , $G^2 \sim G^f$ 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 -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 -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 n -オクチル基、 n -エイ

コシル基、フェニル基、*p*-トリル基、ベンジル基、4-*t*-ブチルフェニル基、3,5-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*-フルオロフェニル基、3,5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3,4,5-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-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。

[0035] また、非配位性のアニオン、すなわち pK_a が -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 $(CF_3COO)^-$ 、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。

[0036] 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

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の錯体, 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，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。

[0037] 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1：1～1：10、000、000、より好ましくは1：10～1：100、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用いることもできる。

[0038] 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（V I I）



（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。

[0039] 前記一般式（V I I）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。

[0040] 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。

[0041] 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 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ などのマグネシウム化合物などで代表される一般式 $\text{Mg}(\text{R}^{21})_a\text{X}_b$ 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^{21} 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^{21} 及び X はそれぞれ同一でもよく、また異なってもよい。

[0042] 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

において用いられる担体としては、 $MgCl_2$ 、 $MgCl(O C_2H_5)$ 、 $Mg(O C_2H_5)_2$ 、 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 $1 \sim 300 \mu m$ 、好ましくは $10 \sim 200 \mu m$ 、より好ましくは $20 \sim 100 \mu m$ である。粒径が小さいと α -オレフィン重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと α -オレフィン重合体中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 $1 \sim 1,000 m^2/g$ 、好ましくは $50 \sim 500 m^2/g$ 、細孔容積は通常 $0.1 \sim 5 cm^3/g$ 、好ましくは $0.3 \sim 3 cm^3/g$ 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 $150 \sim 1,000^\circ C$ 、好ましくは $200 \sim 800^\circ C$ で焼成して用いることが望ましい。

- [0043] 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のが望ましい。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。

[0044] 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、 $-20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 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。

[0045] 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2～200 μm 、好ましくは10～150 μm 、特に好ましくは20～100 μm であり、比表面積は、通常20～1,000 m^2/g 、好ましくは50～

500 m²/g である。平均粒径が2 μm未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、200 μm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20 m²/g 未満であると活性が低下することがあり、1,000 m²/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100 g 中の遷移金属量は、通常0.05～10 g、特に0.1～2 g 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。

[0046] 本発明の α -オレフィン重合体の製造方法の重合工程においては、炭素数6～20の α -オレフィン一種以上を原料モノマーとして使用する。炭素数6から20の α -オレフィンとしては、例えば、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が用いられる。なかでも入手が容易で安価な、炭素数6以上14以下のものがさらに好ましく、炭素数8以上12以下のものが特に好ましい。

[0047] 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1～10⁸、特に100～10⁵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～0.2 MPa G、特に好ましくは常圧～0.1 MPa Gである。

[0048] 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。

[0049] 本発明の製造方法においては、炭素数6～20の 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、0.2 MPa G以下であり、好ましくは0.001～0.1 MPa G、さらに好ましくは0.01～0.1 MPa Gである。

[0050] 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1～10,000 g、特に1～1,000 gとなるように条件を調整することが好ましい。

[0051] 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。

[0052] 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炭素数24以下の α -オレフィン系化合物（ α -オレフィンおよび

α -オレフィンオリゴマー)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、 α -オレフィン重合体に水添処理をして、水添 α -オレフィン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。

[0053] 本発明の製造方法を使用することで、潤滑油として適切な粘度を有する α -オレフィン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。

[0054] [α -オレフィン重合体]

本発明の α -オレフィン重合体は、上記の製造方法によって得られる α -オレフィン重合体であり、JISK2283に準拠して測定した100℃における動粘度が20～1000mm²/sであることが好ましい。100℃における動粘度が上記範囲内であることで、高粘度潤滑油成分として好適に用いることができる。当該観点から、100℃における動粘度は25～800mm²/sがより好ましく、30～700mm²/sが特に好ましい。

[0055] 本発明の α -オレフィン重合体は、数平均分子量は、通常、1500～10,000、好ましくは1800～8,000、更に好ましくは2000～7000である。分子量分布(Mw/Mn)は、通常、1.5～4である。これらの値は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めることができる。

[0056] 本発明の α -オレフィン重合体は、 α -オレフィン単位連鎖部のトリアッド表示によるアイソタクティシティーが、通常20～40%、好ましくは25～35%であり、シンジオタクティシティーが通常40%以下、好ましくは15～35%である。上記立体規則性を満たすことで、良好な低温特性の

重合体となる。

[0057] 本発明の α -オレフィン重合体は、従来の製造方法で得られる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°C における動粘度が約 $40\text{ mm}^2/\text{s}$ の α -オレフィン重合体の場合は、通常、その流動点は -45°C 以下であり、粘度指数（VI）は170以上である。また、 100°C における動粘度が約 $100\text{ mm}^2/\text{s}$ の α -オレフィン重合体の場合は、通常、流動点は -40°C 以下であり、粘度指数（VI）は190以上である。

[0058] 〔潤滑油組成物〕

本発明の潤滑油組成物は、前記 α -オレフィン重合体及び／又は前記水添 α -オレフィン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。

本発明の潤滑油組成物において、 α -オレフィン重合体や水添 α -オレフィン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 α -オレフィン重合体を用いることが好ましい。例えば、高分子量の α -オレフィン重合体としては、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。

[0059] 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（M o D T C）、ジチオリン酸ニッケル（N i D T P）、ジチオカルバミン酸ニッケル（N i D T C）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。

[0060] 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、A T F（自動変速機油）、P S F（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

[0061] 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。

[0062] 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

J I S K 2269に準拠し測定した。

（２）動粘度及び粘度指数

動粘度は、J I S K 2283に準拠し測定した。粘度指数は、動粘度より、J I S 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（M_w/M_n）

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；23℃、ポリスチレン換算で求めた。

（４）立体規則性、末端構造、分岐構造

[Macromolecules 24, 2334 (1991); Polymer, 30, 1350 (1989)] に記載の方法により¹³C-NMRを用いて求めた。

[0063] [製造例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合成

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、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 4.05 g（収率 12%）得た。

窒素置換した 200 ml シュレンク管に、化合物（３） 4.05 g（16.6 mmol）をヘキサン 60 ml に溶解し攪拌を行った。−78℃に冷却後、*n*-ブチルリチウム（2.73 mol/l）を 12.1 ml（33.1 mmol）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 20 ml 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。

- [0064] 化合物（４）にトルエン 34 ml を加えた。この懸濁液に、四塩化ジルコニウム 3.9 g（16.6 mmol）のトルエン 51 ml 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 30 ml で抽出し、炉液を濃縮した。ヘキサン 10 ml で洗浄後、減圧乾燥を行うことにより、化合物（５）を 500 mg（収率 7.4%）得た。このものの¹H-NMRを求めたところ次の結果が得られた。

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃) δ: 0.49 [6H, s, (CH₃)₂Si]、0.87 [6H, s, (CH₃)₂Si]、6.40 (2H, t, -CH-)、6.89 (4H, d, -CH-)

- [0065] 〔製造例 2〕（1, 1'-ジメチルシリレン）（2, 2'-イソプロピリデン）-ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドの合成

シクロペンタジエニルナトリウム 12.8 g（143 mmol）に THF 100 ml を 0℃で加え攪拌をした。−78℃に冷却後、6, 6-ジメチルフルベン 17.3 ml（143 mmol）の THF 溶液 50 ml を滴下した。反応溶液は濃オレンジ色になり若干濁った。室温で 3 時間攪拌後、水 100 ml で加水分解をした。溶媒を減圧下留去した後、水とヘキサンで分液し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、減圧蒸留（30℃/10.6 Pa）を行うことにより、化合物（６）を 4.66 g（収率 18.9%）得た。

窒素置換した200m lシュレンク管に、化合物(6) 4.66g (27.0mmol)をTHF 50m l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19.8m l (54.0mmol)を滴下し、室温で終夜攪拌を行った。再び−78℃に冷却後、ジクロロジメチルシラン3.3m l (27.0mmol)のTHF 21m l溶液を30分かけて滴下を行った。室温で終夜攪拌後、反応溶液は白濁色から黄色になった。沈殿を濾過により取り除き、炉液を濃縮した。得られた黄色油状物を減圧蒸留(35~45℃/7.98Pa)することにより、化合物(7)を1.0g (収率16.2%)得た。

窒素置換した200m lシュレンク管に、化合物(7) 1.0g (4.38mmol)をヘキサン41m l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3.20m l (8.76mmol)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10m l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(8)〕を白色粉末として得た。

[0066] 化合物(8)にトルエン14m lを加えた。この懸濁液に、四塩化ジルコニウム1.02g (4.38mmol)のトルエン14m l懸濁液を−20℃で滴下した。室温で終夜攪拌した後、溶媒を減圧で留去し、目的物〔化合物(9)〕を得た。化合物(9)をジクロロメタン20m lで抽出し、炉液を濃縮した。ヘキサン10m lで洗浄後、減圧乾燥を行うことにより、化合物(9)を140mg (収率8.2%)得た。このものの¹H-NMRを求めたところ次の結果が得られた。

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃) δ: 0.45 [3H, s, (CH₃)₂Si]、0.91 [3H, s, (CH₃)₂Si]、1.43 [3H, s, (CH₃)C]、2.06 [3H, s, (CH₃)C]、6.06 (2H, m, -CH-)、6.44 (2H, m, -CH-)、6.72 (2H, m, -CH-)

[0067] [実施例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-デセン200ミリリットルを入れ、60℃に昇温した。メチル

アルミノキサン 0.5 ミリモル (2.0 ミリモル/ｍｌ のトルエン溶液 ; 0.25 ｍｌ) を投入した後、製造例 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 5 マイクロモル (5 マイクロモル/ｍｌ のトルエン溶液 ; 1 ｍｌ) を投入後、すぐに水素を導入し、0.05 MPa G とし、重合を開始した。

120 分後、メタノール 10 ｍｌ を投入し重合を停止させた。内容物を取り出し、1 mol/l の塩酸 200 ｍｌ 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 2 C 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°C) で、ヘプタン、原料、メタノール等を留去し、無色透明液体 88 g 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。

[0068] [実施例 2]

重合温度を 70°C にした以外は実施例 1 と同様に行い、無色透明液体 111 g 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。

[実施例 3]

重合温度を 50°C にした以外は実施例 1 と同様に行い、無色透明液体 61 g 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。

[実施例 4]

メチルアルミノキサンの代わりにトリイソブチルアルミニウム 0.5 ミリモルと 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 0.01 ミリモルを用いた以外は実施例 1 と同様に行い、無色透明液体 61 g 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。

[実施例 5]

1-デセンを 400 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムを 1.0 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) ボレートを 0.02 ミリモル、(1, 1' - ジメチルシリレン) (2

、 2'-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を10マイクロモル、重合温度を100℃、反応時間を240分にした以外は実施例4と同様に行い、無色透明液体230g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。

〔実施例6〕

重合温度を88℃にした以外は実施例5と同様に行い、無色透明液体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。

[0069] 〔実施例7〕

(1, 1'-ジメチルシリレン)(2, 2'-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の代わりに製造例2で得られた(1, 1'-ジメチルシリレン)(2, 2'-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を用いた以外は実施例1と同様に行い、無色透明液体90g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。

〔実施例8〕

重合温度を80℃にした以外は実施例7と同様に行い、無色透明液体69g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。

〔実施例9〕

(1, 1'-ジメチルシリレン)(2, 2'-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の代わりに製造例2で得られた(1, 1'-ジメチルシリレン)(2, 2'-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を用い、重合温度を80℃にした以外は実施例4と同様に行い、無色透明液体81g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。

[0070] 〔比較例1〕

(1, 1'-ジメチルシリレン)(2, 2'-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の代わりにビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを用いた以外は実施例1と同様に

行い、無色透明液体 65 g 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。

〔比較例 2〕

重合温度を 50℃、水素を 0.02 MPa とした以外は比較例 1 と同様に行い、無色透明液体 103 g 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。

〔比較例 3〕

(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代わりにビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドを用いた以外は実施例 1 と同様に行い、無色透明液体 40 g 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。

〔比較例 4〕

重合温度を 50℃、水素を 0.02 MPa とした以外は比較例 3 と同様に行い、無色透明液体 96 g 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。

〔比較例 5〕

(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代わりにビス (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を用いた以外は実施例 1 と同様に行い、無色透明液体 43 g 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。

[0071] 〔比較例 6〕

(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代わりに rac (エチリデン) -ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリドを用いた以外は実施例 1 と同様に行い、無色透明液体 100 g 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。

〔比較例 7〕

(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代わりに (エチリデン)
-ビス (2メチルー4フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリドを用
い、重合温度を 80℃にした以外は実施例 1 と同様に行い、無色透明液体 1
07 g 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。

〔比較例 8〕

ジフェニルメチリデン-シクロペンタジエニルフルオレニルジルコニウム
ジクロリドを用い、重合温度を 90℃、水素を 0.8 MPa にした以外は実
施例 1 と同様に行い、無色透明液体 38 g 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。

〔比較例 9〕

(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代わりに (1, 2'-
ジメチルシリレン) (2, 1'-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を用い、重合温度を 70℃、水素を 0.5 MPa にし
た以外は実施例 1 と同様に行い、無色透明液体 112 g 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。

[0072] [表1]

		第1表								
		実施例								
反応条件	遷移金属化合物:種類	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	遷移金属化合物:使用量(μmol)	A	A	A	A	A	A	B	B	B
	助触媒	MAO	MAO	MAO	B1/TIBA	B1/TIBA	B1/TIBA	MAO	MAO	B1/TIBA
	1-デセン使用量(ml)	200	200	200	200	400	400	200	200	200
	H ₂ 使用量(MPaG)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	温度(℃)	60	70	50	60	100	88	60	80	90
収量(g)		88	111	61	61	230	212	90	69	81
活性(kg/gZr)		193	243	134	134	252	232	197	151	178
100℃における動粘度(mm ² /s)		56	33	118	624	49	115	153	42	96
40℃における動粘度(mm ² /s)		420	227	1023	7955	398	1057	1364	318	841
粘度指数		202	191	218	269	185	210	228	188	207
流動点(℃)		-47.5	-55	-40	-25	-45	-40	-45	-47.5	-40
数平均分子量		2528	1968	4288	10729	2646	4097	3713	2183	3158
重量平均分子量		7308	4991	13886	20074	4576	7397	12578	5688	6946
分子量分布:Mw/Mn		2.89	2.54	3.19	1.87	1.73	1.81	3.39	2.61	2.20
立体規則性:mm(モル%)		29	31	32	37	35	32	32	33	33
立体規則性:mr(モル%)		47	39	40	32	36	38	37	37	47
立体規則性:rr(モル%)		24	30	28	31	29	30	31	30	21

[0073] [表2]

		第2表								
		比較例								
反応条件	遷移金属化合物:種類	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	遷移金属化合物:使用量(μ mol)	C	C	D	D	E	F	G	H	I
	助触媒	MAO	MAO	MAO	MAO	MAO	MAO	MAO	MAO	MAO
	1-デセン使用量(ml)	200	200	200	200	200	200	200	200	200
	H ₂ 使用量(MPaG)	0.05	0.02	0.05	0.02	0.05	0.05	0.05	0.8	0.5
温度(°C)		60	50	60	50	60	60	80	90	70
収量(g)		65	103	40	96	43	100	107	38	112
活性(kg/gZr)		143	226	88	211	94	219	235	83	246
100°Cにおける動粘度(mm ² /s)		8.4	24	17	30	35	499	522	557	185
40°Cにおける動粘度(mm ² /s)		48	159	101	215	249	6116	7248	6116	1820
粘度指数		152	183	184	181	189	267	237	248	227
流動点(°C)		-50	-52.5	-50	-55	-50	-16	-15	-25	-30
数平均分子量		1238	1845	1596	2007	1631	8888	8891	7499	5100
重量平均分子量		3024	4027	2823	4496	4135	15896	14844	17041	8989
分子量分布:Mw/Mn		2.44	2.18	1.77	2.24	2.54	1.79	1.67	2.27	1.76
立体規則性:mm(モル%)		36	37	36	38	38	88	88	17	62
立体規則性:mr(モル%)		-	-	-	-	-	-	-	59	-
立体規則性:rr(モル%)		-	-	-	-	-	-	-	25	-

[0074] 第1表および第2表中の記載事項について以下に説明する。

〔遷移金属化合物〕

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: (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド

C: ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド

D: ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド

E: 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

F: rac(エチリデン) -ビス(1-インデニル) ジルコニウムジクロリド

G: (エチリデン) -ビス(2-メチルー4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド

H: ジフェニルメチリデン-シクロペンタジエニルフルオレニルジルコニウムジクロリド

I: (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-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

〔助触媒〕

MAO：メチルアルミノキサン

B1：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

TIBA：トリイソブチルアルミニウム

[0075] 第1表および第2表から分かるように、比較例1～5においても立体規則性mmに関して実施例の重合体と類似する値を示す重合体を得られている。しかしながら、第3表および第1図で示されるように、実施例1～6では同じ遷移金属化合物を使用し、助触媒の変更や反応温度を温和な範囲で調整することで、潤滑油として好ましい動粘度（100℃における動粘度が20～1000mm²/s）の α -オレフィン重合体を自由に製造することができるのに対して、比較例1～5では、同様の温度範囲で重合した場合は潤滑油として好ましい特性の重合体を得られにくい。

[0076] [表3]

第3表											
	実施例						比較例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
触媒系	A/ MAO	A/ MAO	A/ MAO	A/ B1 TIBA	A/ B1 TIBA	A/ B1 TIBA	C/ MAO	C/ MAO	D/ MAO	D/ MAO	E/ MAO
重合温度(℃)	60	70	50	60	100	88	60	50	60	50	60
100℃における動粘度(mm ² /s)	56	33	118	624	49	115	8.4	24	17	30	35

[0077] 第1表および第2表から分かるように、比較例6～9の α -オレフィン重合体は、100℃における動粘度に関しては潤滑油として好ましい値を示している。しかしながら、比較例8においては触媒活性が低い。また比較例6、7および9においては得られる重合体の立体規則性に関して実施例とは相違する。この結果、第4表および第2図で示されるように、本願発明で得られる α -オレフィン重合体は同じ動粘度のもので比べると、比較例の α -オレフィン重合体よりも低い流動点を示しており、潤滑油としてより好ましい性質を有している。

[0078]

[表4]

	第4表								
	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	6	7	9
触媒系	A/ MAO	A/ MAO	A/ MAO	A/ B1 TIBA	A/ B1 TIBA	A/ B1 TIBA	F/ MAO	G/ MAO	I/ MAO
100℃における動粘度(mm ² /s)	56	33	118	624	49	115	499	522	185
流動点(℃)	-47.5	-55	-40	-25	-45	-40	-16	-15	-30

[0079] [実施例 10]

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-デセン 400 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 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-デセン 2 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 0.02 MPa G を導入し、重合を開始した。120 分後、残りの触媒混合液 1.6 ml を添加し、更に 105℃で 120 分反応させた後、メタノール 10 ml を投入し重合を停止させた。内容物を取り出し、1 wt % NaOH 水溶液 200 ml 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、東洋ろ紙製 2C のろ紙で有機層の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 275 g 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 Pa

の減圧下、 180°C で蒸留を行い、炭素数20以下の成分を取除いた重合物261 g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。

[0080] 〔実施例11〕

実施例10で得られた重合物を内容積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 wt %添加後、2 MPaの水素のもと 130°C で6時間反応させた。反応終了後、温度を 80°C 付近まで冷却した後、内容物を取り出し、 $1\mu\text{m}$ のフィルターを用いて 70°C で触媒成分を濾過分離し、水添物260 g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。

[0081] 〔実施例12〕

1-デセンの代わりに1-ドデセン400ミリリットルを用いた以外は実施例10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230 g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。

〔実施例13〕

実施例12で得られた重合物を使用し、触媒をパラジウム／アルミナ触媒（5% Pd担持品）に変えた以外は実施例11と同様に水素化を行い、重合物水添体229 g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。

[0082] 〔実施例14〕

1-デセンの代わりに1-オクテン400ミリリットルを用いた以外は実施例10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254 g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。

〔実施例15〕

実施例14で得られた重合物を使用した以外は実施例13と同様に水素化を行い、重合物水添体252 g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。

[0083]

[表5]

第5表

		実施例					
		10	11	12	13	14	15
反応条件	遷移金属化合物:種類	A	-	A	-	A	-
	遷移金属化合物:使用量(μ mol)	4	-	4	-	4	-
	助触媒	B1/TIBA	-	B1/TIBA	-	B1/TIBA	-
	1-デセン使用量(ml)	400	-	-	-	-	-
	1-ドデセン使用量(ml)	-	-	400	-	-	-
	1-オクテン使用量(ml)	-	-	-	-	400	-
	H ₂ 使用量(MPaG)	0.05	-	0.05	-	0.05	-
	温度(°C)	105	-	105	-	105	-
収量(g)		261	260	230	229	254	252
活性(kg/gZr)		715	-	630	-	696	-
100°Cにおける動粘度(mm ² /s)		53	53	-	48	-	63
40°Cにおける動粘度(mm ² /s)		440	444	-	381	-	621
粘度指数		185	183	-	188	-	174
流動点(°C)		-42.5	-42.5	-	-30	-	-40

[0084] 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 1 : 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

T I B A : トリイソブチルアルミニウム

産業上の利用可能性

[0085] 本発明によれば、潤滑油として適切な粘度を有する α -オレフィン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。

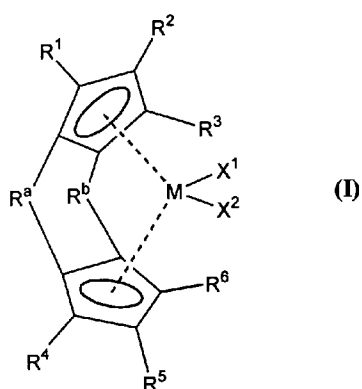
請求の範囲

[請求項1]

α -オレフィン重合体の製造方法であって、
以下の（A）および（B）を用いてなる触媒を使用して、炭素数6～20の α -オレフィン一種以上を重合する工程（重合工程）を含む、 α -オレフィン重合体の製造方法。

（A）一般式（I）

[化1]



（式中、 $R^1 \sim R^6$ 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。 $R^1 \sim R^3$ から選ばれる少なくとも1つが水素原子であり、 $R^4 \sim R^6$ 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、二つのシクロペンタジエニル環を1～3個の原子で結合する二価の基である。 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。）

で表される遷移金属化合物

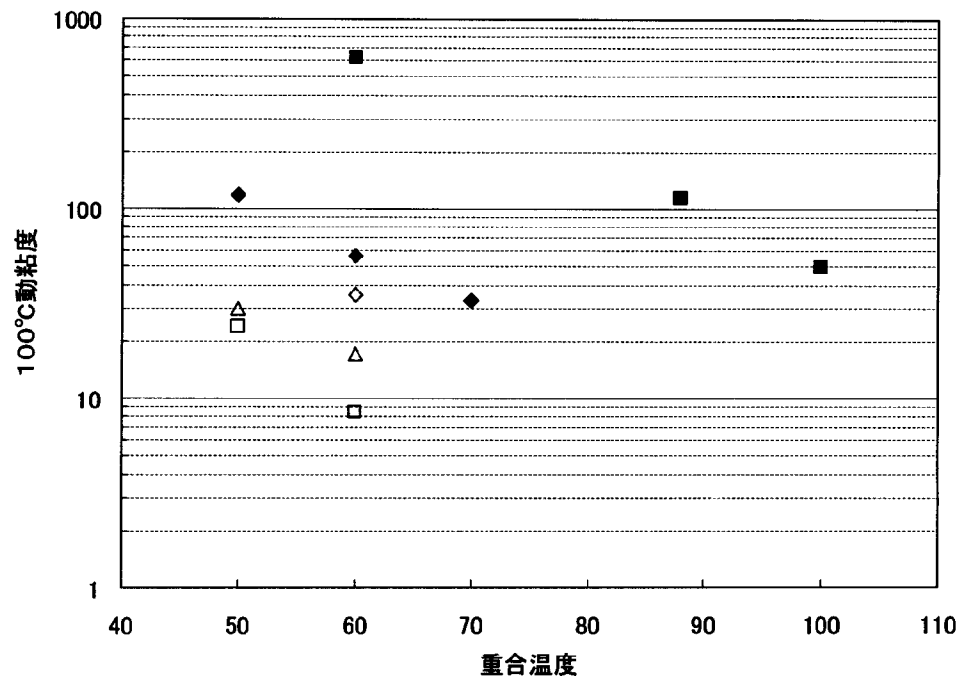
（B）（b-1）有機アルミニウムオキシ化合物及び／または（b-

2) 上記遷移金属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

- [請求項2] 一般式 (I) において $R^1 \sim R^6$ がいずれも水素原子である、請求項 1 に記載の α -オレフィン重合体の製造方法。
- [請求項3] 重合工程が炭素数 6 ~ 20 の α -オレフィン二種以上を重合する工程である、請求項 1 又は 2 に記載の α -オレフィン重合体の製造方法。
- [請求項4] 前記重合工程における反応条件が、水素圧が 0 ~ 0.2 MPa (G)、反応温度が 0 ~ 200 °C である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のオレフィン重合体の製造方法。
- [請求項5] α -オレフィン重合体が、100 °C における動粘度が 20 ~ 1000 mm²/s の α -オレフィン重合体である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の α -オレフィン重合体の製造方法。
- [請求項6] α -オレフィン重合体が、 α -オレフィン単位連鎖部のトリアド表示によるアイソタクティシティーが 20 ~ 40 %、シンジオタクティシティーが 40 % 以下である α -オレフィン重合体である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の α -オレフィン重合体の製造方法。
- [請求項7] 前記重合工程の後に、炭素数 24 以下の α -オレフィン系化合物を除去する工程を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の α -オレフィン重合体の製造方法。
- [請求項8] 請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の製造方法により得られる α -オレフィン重合体。
- [請求項9] 請求項 8 に記載の α -オレフィン重合体を水添させて得られる水添 α -オレフィン重合体。
- [請求項10] 請求項 8 に記載の α -オレフィン重合体及び／又は請求項 9 に記載の水添 α -オレフィン重合体を含有する潤滑油組成物。

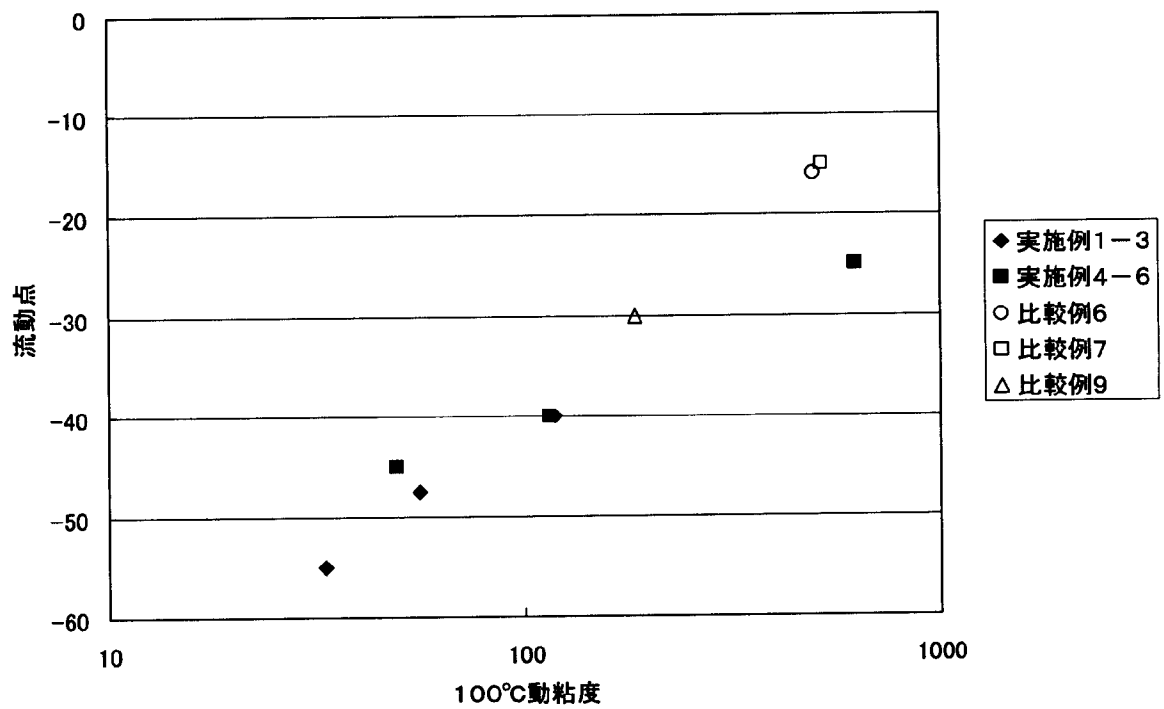
[図1]

第1図



[図2]

第2図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071598

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

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)

C08F4/6592, C08F8/04, C08F10/14, C10M107/02, C10M177/00, C10N30/06,
C10N40/04, C10N40/06, C10N40/08, C10N40/12, C10N40/20, C10N40/25,
C10N40/30, C10N70/00

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 07-102013 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 18 April 1995 (18.04.1995), claims; paragraph [0031]; example 1 (Family: none)	1-6, 8 3, 7, 9, 10
X Y	WO 95/09172 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 06 April 1995 (06.04.1995), claims; page 42, line 18 to page 43, line 9; page 67, line 1 to page 68, line 9 & US 5854165 A & US 6171994 B1 & EP 721954 A1 & DE 69434894 D & DE 69434894 T & CA 2172635 A	1-6, 8 3, 7, 9, 10
X Y A	JP 2001-139620 A (Japan Polyolefins Co., Ltd.), 22 May 2001 (22.05.2001), claims; paragraphs [0117], [0118] (Family: none)	1, 4-6, 8 3, 7, 9, 10 2

☒ 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
25 January, 2010 (25.01.10)Date of mailing of the international search report
09 February, 2010 (09.02.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071598

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2003-105016 A (Japan Polyolefins Co., Ltd.), 09 April 2003 (09.04.2003), claims; paragraphs [0075] to [0085] (Family: none)	1, 4-6, 8 3, 7, 9, 10 2
Y	JP 2001-335607 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 04 December 2001 (04.12.2001), claims; paragraphs [0047], [0048], [0059] to [0076] & US 2002/0143113 A1 & US 2002/0010290 A1 & EP 1164146 A2 & CA 2349063 A & TW 237645 B & CA 2349063 A1	3, 9, 10
Y	JP 2006-348153 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 28 December 2006 (28.12.2006), claims; paragraphs [0001], [0043] & US 2009/0082532 A1 & EP 1892253 A1	10
Y	JP 2000-072825 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 07 March 2000 (07.03.2000), claims; paragraphs [0012], [0068], [0069], [0075] (Family: none)	10
Y	JP 2003-510382 A (BP Corporation North America Inc.), 18 March 2003 (18.03.2003), claims; paragraphs [0086] to [0112] & US 2001/0041817 A1 & US 2001/0041818 A1 & EP 1141043 A & DE 60016169 D & DE 60016169 T & AU 6798900 A & BR 7167 A & CA 2351329 A & ID 29402 A & TW 548280 B & AT 283293 T & ES 2231239 T & PT 1141043 E & CN 1321169 A & RU 2235756 C	7
Y	WO 2007/011832 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.), 25 January 2007 (25.01.2007), claims; paragraph [0126] & EP 1920031 A & CA 2615895 A	7
Y	JP 2000-063425 A (Teijin Ltd.), 29 February 2000 (29.02.2000), claims & US 6232407 B1 & US 2001/0009950 A1 & EP 964005 A1	9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071598

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*C08F4/6592(2006.01)i, C08F8/04(2006.01)i, C08F10/14(2006.01)i,
C10M107/02(2006.01)i, C10M177/00(2006.01)i, C10N30/06(2006.01)n,
C10N40/04(2006.01)n, C10N40/06(2006.01)n, C10N40/08(2006.01)n,
C10N40/12(2006.01)n, C10N40/20(2006.01)n, C10N40/25(2006.01)n,
C10N40/30(2006.01)n, C10N70/00(2006.01)n*

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national
classification and IPC)

The invention in claim 1 involves compounds in which Ra and Rb each is any of all divalent bonding groups constituted of one to three atoms and M is any of all transition metals of Groups 4 to 6 of the periodic table. The invention in claim 1 hence has an exceedingly wide scope.

Various examples of the metal compound are shown in Detailed Description of the Invention. However, the compounds disclosed in the meaning of PCT Article 5 are limited to metallocene compounds in which Ra and Rb each is carbon or silicon and which have zirconium as M, and no embodiments using any other component are shown. It is highly probable that when carbon or silicon is used as Ra and Rb and a metal belonging to the same group as zirconium is used as M, then a catalyst component having similar performance is obtained. However, it is a matter of common technical knowledge for persons skilled in the art that in the field of catalysts including a metal compound, catalyst performances (including stability) are considerably affected by conditions such as the central metal of a metal compound as a catalyst component, valence of the metal, structure of a ligand, crosslinked structure, and a cocatalyst to be used. In view of this, not all compounds included in claim 1 are considered to function as a catalyst. Consequently, claim 1 lacks a support in the meaning of PCT Article 6.

Therefore, a search was made for the range which is supported by and disclosed in the description, i.e., for the process for α -olefin polymer production using a catalyst including the transition metal compound specifically described in the description, i.e., a transition metal compound in which Ra and Rb are carbon or silicon and M is a Group-4 transition metal, and for an α -olefin polymer obtained by the process.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. 特別ページ参照

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（I P C））

Int.Cl. C08F4/6592, C08F8/04, C08F10/14, C10M107/02, C10M177/00, C10N30/06, C10N40/04, C10N40/06, C10N40/08, C10N40/12, C10N40/20, C10N40/25, C10N40/30, C10N70/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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）

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 Y	JP 07-102013 A（出光興産株式会社）1995. 04. 18, 特許請求の範囲、 【0 0 3 1】、実施例 1（ファミリーなし）	1-6, 8 3, 7, 9, 10
X Y	WO 95/09172 A1（出光興産株式会社）1995. 04. 06, 特許請求の範囲、 第 4 2 頁 1 8 行－第 4 3 頁 9 行、第 6 7 頁 1 行－第 6 8 頁 9 行 & US 5854165 A & US 6171994 B1 & EP 721954 A1 & DE 69434894 D & DE 69434894 T & CA 2172635 A	1-6, 8 3, 7, 9, 10

☒ 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

2 5 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

中島 芳人

4 J

4 6 7 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
X Y A	JP 2001-139620 A (日本ポリオレフィン株式会社) 2001.05.22, 特許請求の範囲、【0117】、【0118】 (ファミリーなし)	1, 4-6, 8 3, 7, 9, 10 2
X Y A	JP 2003-105016 A (日本ポリオレフィン株式会社) 2003.04.09, 特許請求の範囲、【0075】～【0085】 (ファミリーなし)	1, 4-6, 8 3, 7, 9, 10 2
Y	JP 2001-335607 A (出光石油化学株式会社) 2001.12.04, 特許請求の範囲、【0047】、【0048】、【0059】～【0076】 & US 2002/0143113 A1 & US 2002/0010290 A1 & EP 1164146 A2 & CA 2349063 A & TW 237645 B & CA 2349063 A1	3, 9, 10
Y	JP 2006-348153 A (出光興産株式会社) 2006.12.28, 特許請求の範囲、【0001】、【0043】 & US 2009/0082532 A1 & EP 1892253 A1	10
Y	JP 2000-072825 A (出光興産株式会社) 2000.03.07, 特許請求の範囲、【0012】、【0068】、【0069】、【0075】 (ファミリーなし)	10
Y	JP 2003-510382 A (ビービー・コーポレーション・ノース・アメリカ・インコーポレーテッド) 2003.03.18, 特許請求の範囲、【0086】～【0112】 & US 2001/0041817 A1 & US 2001/0041818 A1 & EP 1141043 A & DE 60016169 D & DE 60016169 T & AU 6798900 A & BR 7167 A & CA 2351329 A & ID 29402 A & TW 548280 B & AT 283293 T & ES 2231239 T & PT 1141043 E & CN 1321169 A & RU 2235756 C	7
Y	WO 2007/011832 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 2007.01.25, Claims、【0126】 & EP 1920031 A & CA 2615895 A	7
Y	JP 2000-063425 A (帝人株式会社) 2000.02.29, 特許請求の範囲 & US 6232407 B1 & US 2001/0009950 A1 & EP 964005 A1	9

発明の属する分野の分類

C08F4/6592(2006.01)i, C08F8/04(2006.01)i, C08F10/14(2006.01)i, C10M107/02(2006.01)i, C10M177/00(2006.01)i, C10N30/06(2006.01)n, C10N40/04(2006.01)n, C10N40/06(2006.01)n, C10N40/08(2006.01)n, C10N40/12(2006.01)n, C10N40/20(2006.01)n, C10N40/25(2006.01)n, C10N40/30(2006.01)n, C10N70/00(2006.01)n

請求項1に係る発明において、R a、R bは1～3個の原子で結合する二価の全ての基を含み、Mは周期律表4～6族の全ての遷移金属化合物を含むものであるから、当該発明は非常に広範なものとなっている。

当該金属化合物について本願の発明の詳細な説明欄では、種々のものが例示されてはいるものの、PCT第5条の意味において開示されているのは、R a、R bが炭素、又は、ケイ素であり、Mとしてジルコニウムを有するメタロセン化合物のみであり、他の成分を用いた例は記載されていない。R a、R bとして炭素、又は、ケイ素を使用し、Mとしてジルコニウムと同族に属する金属を用いた場合には、類似の性能を有する触媒成分が得られる蓋然性は高いものの、金属化合物を使用した触媒の分野では、触媒成分である金属化合物の中心金属及びその価数、配位子の構造、橋かけ構造、及び、使用される共触媒等の条件により触媒性能（安定性等を含む）が大きく影響をうけることが、当業者の技術的常識であることからすると、請求項1に含まれる化合物全てが触媒として作用するとは認められない。したがって、請求項1は、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、明細書に具体的に記載されているR a、R bとして炭素、ケイ素を使用し、Mとして第4族の遷移金属を用いた遷移金属化合物を含む触媒を用いた α -オレフィン重合体の製造方法、及び、それによって得られた α -オレフィン重合体について行った。