

(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29日(29.07.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/084966 A1

- (51) 国際特許分類:
C10M 107/10 (2006.01) C10N 30/10 (2006.01)
C10N 30/02 (2006.01) C10N 40/00 (2006.01)
C10N 30/06 (2006.01) C10N 70/00 (2006.01)
C10N 30/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/050833
- (22) 国際出願日: 2010年1月22日(22.01.2010)
- (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 2009-013312 2009年1月23日(23.01.2009) 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): 岡田 太平 (OKADA, Tahei) [JP/JP]; 〒2990107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号
- ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, 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))



WO 2010/084966 A1

(54) Title: LUBRICANT FOR GEARS

(54) 発明の名称: 歯車用潤滑油

(57) Abstract: Disclosed is a lubricant for gears, which has a viscosity index of not less than 170, and is obtained by blending an α -olefin polymer that has a viscosity index of not less than 175. The lubricant for gears has high shear stability and high oxidation stability, and suppresses occurrence of troubles during starting-up at low temperatures.

(57) 要約: 粘度指数が175以上の α -オレフィン重合体を配合してなる、粘度指数が170以上の歯車用潤滑油であって、せん断安定性および酸化安定性が高く、また低温起動時におけるトラブルを発生しにくくする歯車用潤滑油を提供する。

明 細 書

発明の名称： 歯車用潤滑油

技術分野

[0001] 本発明は歯車用潤滑油に関し、さらに詳しくは粘度指数が高い α -オレフィン重合体を配合してなる歯車用潤滑油に関する。

背景技術

[0002] 近年、環境問題や化石燃料の枯渇問題などの観点から自然エネルギーの利用が注目され、例えば風力発電が世界中で拡大している。風力発電においては、プロペラやロータを回転させることで風の運動エネルギーを電気エネルギーに変換する。通常、風力発電機は連続運転することではなく、風速が規定範囲を外れる場合は停止させ、規定範囲内になったときに起動させる。また、発電機の発電効率を上げるために増速機が使用され、この潤滑用に増速機油が使用される。

[0003] 風力発電用増速機油としては、例えば特許文献1は、特定の添加剤を配合してなり、耐焼付性および耐疲労性に優れ、スラッジ生成が抑制された潤滑油を開示する。しかしながら風力発電に対する期待は近年さらに高まっており、従来以上に高性能な増速機油が必要とされている。例えば、風力発電機の設置場所としては砂漠地帯や極寒冷地のような寒暖の差が大きい場所が検討されることがあるが、このときに低温時の粘度が高い増速機油を使用すると低温起動時に循環ポンプの吐出圧力が上昇し、トラブルが発生しやすくなるという問題がある。従来の増速機油としては通常、粘度指数が140程度のものが使用され、この場合低温使用限界は -20°C 程度といわれている。今後風力発電の立地領域をさらに拡大するためには増速機油の低温時の粘度をさらに低下させることが好ましく、例えば、増速機油の粘度指数を170以上にすることで低温使用限界は約 10°C 低下すると予想される。

[0004] 潤滑油の粘度指数を向上するための方法として、一般的に粘度指数向上剤の添加が考えられる。しかしながら、増速機においては高い負荷がかかるた

め、せん断安定性に劣る高分子量ポリマーを増速機油に添加することは好ましくない。また、比較的分子量のポリマーを配合する場合、オレフィンコポリマーを使用すると粘度指数を上げることは困難であり、PMA（ポリメタアクリレート）を使用すると、せん断による粘度低下や酸化安定性の低下が起き易い。

このように、風力発電用増速機等においても好適に用いることができる歯車用潤滑油が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：WO2008-038701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

[0006] 本発明は上記事情に鑑みなされたもので、せん断安定性および酸化安定性が高く、また低温起動時におけるトラブルを発生しにくくする歯車用潤滑油を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の α -オレフィン重合体を配合する潤滑油によって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、

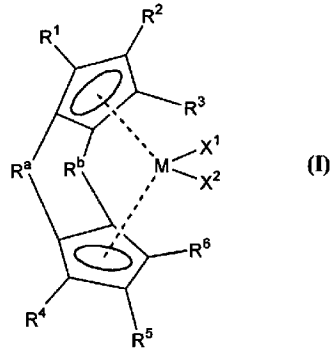
1. 粘度指数が175以上の α -オレフィン重合体を配合してなる、粘度指数が170以上の歯車用潤滑油、
2. 粘度指数が180以上の α -オレフィン重合体を配合してなる、粘度指数が175以上の歯車用潤滑油、
3. α -オレフィン重合体が、炭素数6～20の α -オレフィンを重合することで製造された重合体である、上記1または2に記載の歯車用潤滑油、
4. α -オレフィン重合体が、メタロセン触媒を使用して製造された重合体

である、上記 1～3 のいずれかに記載の歯車用潤滑油、

5. メタロセン触媒が以下の (A) および (B) を用いてなる触媒である上記 4 に記載の歯車用潤滑油、

(A) 一般式 (I)

[0008] [化1]



[0009] (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

6. 歯車用潤滑油が風力発電用増速機の潤滑油である、上記 1～5 のいずれかに記載の歯車用潤滑油

を提供するものである。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、粘度指数が高く、せん断安定性および酸化安定性が高い歯車用潤滑油が得られる。当該潤滑油は風力発電用増速機油として好ましく用いられる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の歯車用潤滑油は、粘度指数が175以上の α -オレフィン重合体を配合してなる。本発明で使用する α -オレフィン重合体は、粘度指数が175以上であれば特に制限なく使用することができる。 α -オレフィン重合体の粘度指数が175以上であることで、歯車用潤滑油の粘度指数を170以上にすることが容易であり、当該観点から α -オレフィン重合体の粘度指数は好ましくは180以上、より好ましくは190以上である。本発明において α -オレフィン重合体の粘度指数の上限値としては特に制限はないが、通常は300以下のものが使用される。また、歯車用潤滑油の粘度指数は175以上であることがより好ましい。

[0012] α -オレフィン重合体の100°Cにおける動粘度は、20~200 mm²/sであることが好ましい。100°Cにおける動粘度が上記範囲内であることで、歯車用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°Cにおける動粘度は25~150 mm²/sがより好ましく、30~110 mm²/sが特に好ましい。

α -オレフィン重合体の40°Cにおける動粘度は、通常は270~450 mm²/sとなり、歯車用潤滑油成分として好適に用いることができる。

[0013] 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りやすい。

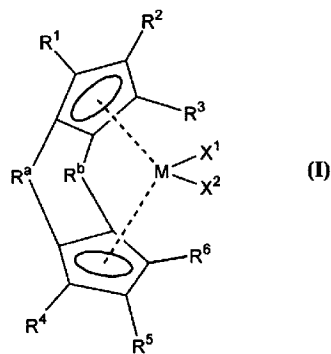
[0014] α -オレフィン重合体を製造する際の原料モノマー（ α -オレフィン）としては、通常、炭素数6~20の α -オレフィン一種以上が用いられる。炭

素数6～20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。

[0015] 上記 α -オレフィン重合体の配合量は、歯車用潤滑油全量基準で、通常70～95質量%であり、好ましくは80～90質量%である。

[0016] 上記 α -オレフィン重合体は例えばメタロセン触媒を使用して α -オレフィンを重合することで製造することができる。好ましいメタロセン触媒としては、(A)一般式(I)

[0017] [化2]



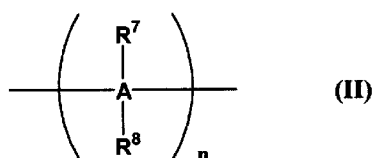
[0018] で表される遷移金属化合物並びに(B) (b-1)有機アルミニウムオキシ化合物及び/または(b-2)上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物を用いてなる触媒が挙げられる。

[0019] 上記一般式(I)で表される遷移金属化合物は、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。R¹~R⁶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)

[0020] [化3]



[0021] 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、-CR⁷R⁸-、-SiR⁷R⁸-、-CR⁷R⁸-CR⁷R⁸-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。

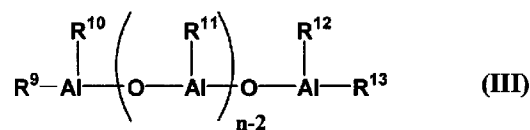
[0022] 一般式(I)で表される化合物としては、例えば、(1, 1'-エチレン)(2, 2'-エチレン)ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン)(2, 2'-エチレン)ビス(3-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン)(2, 2'-エチレン)ビス(4-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン)(2, 2'-エチレン)ビス(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン)(2, 2'-エチレン)ビス(3, 5-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(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。

[0023] (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て用いてもよい。

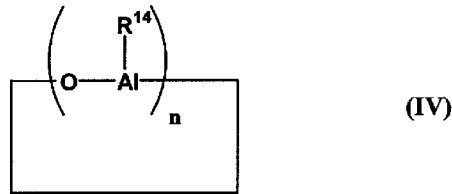
[0024] (B) 成分として用いられる (b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式 (III)

[0025] [化4]



[0026] で示される鎖状アルミノキサン、及び、下記一般式 (IV)

[0027] [化5]



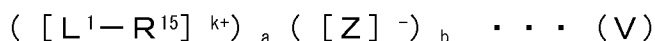
[0028] で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

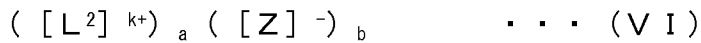
一般式 (I I I) および (I V) において、 $R^9 \sim R^{14}$ は炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 12 の炭化水素基又はハロゲン原子を示す。当該炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基などが挙げられる。 n は重合度を示し、通常 2 ~ 50、好ましくは 2 ~ 40 の整数である。なお、各 $R^9 \sim R^{14}$ は同じでも異なってもよい。))

[0029] 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。

[0030] 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用いてもよい。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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ができる。

[0034] 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。

[0035] 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などを挙げるができる。

[0036] 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。

[0037] 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事ができる。

[0038] また、 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^-)などを挙げる事ができる。

[0039] 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ー-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(トリー-n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニルホウ酸ベンジル(トリー-n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニルホウ酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニルホウ酸メチルピリジニウム、テトラフェニルホウ酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニルホウ酸メ

チル（2-シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）
ホウ酸トリエチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホ
ウ酸トリー-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）
ホウ酸トリー-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（トリー-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ニウム，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。

[0040] この (b-2) 成分は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせて用いてもよい。(A) 成分と (B) 成分との使用割合は、(B) 成分として (b-1) 成分を用いた場合には、モル比で、好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 1, 0 0 0, 0 0 0、より好ましくは 1 : 1 0 ~ 1 : 1 0, 0 0 0、(b-2) 成分を用いた場合には、モル比で、好ましくは 1 0 : 1 ~ 1 : 1 0 0、より好ましくは 2 : 1 ~ 1 : 1 0 である。また、(B) 成分としては、(b-1) 及び (b-2) などを単独又は二種以上組み合わせて用いることもできる。

[0041] 上記触媒としては、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 ~ 1 0 のアルキル基、Qは水素原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 2 0 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。

[0042] 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。

[0043] 上記触媒においては、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。

[0044] 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。

[0045] また、有機担体としては、ポリスチレン、スチレン-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。上記触媒において用いられる担体としては、 MgCl_2 , $\text{MgCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$, $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, 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1~300 μm 、好ましくは10

～200 μm、より好ましくは20～100 μm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1～1,000 m²/g、好ましくは50～500 m²/g、細孔容積は通常0.1～5 cm³/g、好ましくは0.3～3 cm³/gである。比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積及び細孔容積は、例えばBET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる（‘J. Am. Chem. Soc.’, 60, 309 (1983)’参照）。さらに、上記担体は、通常150～1,000℃、好ましくは200～800℃で焼成して用いることが望ましい。

[0046] 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。

[0047] 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、触媒調製においては、(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。

[0048] 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、使用する触媒としては、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触媒の平均粒径は、通常 $2\sim 200\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 150\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20\sim 100\mu\text{m}$ であり、比表面積は、通常 $20\sim 1,000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ である。平均粒径が $2\mu\text{m}$ 未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、 $200\mu\text{m}$ 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 $20\text{m}^2/\text{g}$ 未満であると活性が低下することがあり、 $1,000\text{m}^2/\text{g}$ を越えると重合体の

嵩密度が低下することがある。また、上記触媒において、担体100g中の遷移金属量は、通常0.05~10g、特に0.1~2gであることが好ましい。遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることがある。このように担体に担持することによって工業的に有利な製造方法とすることができる。

[0049] 上記触媒を使用する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~0.2MPaG、特に好ましくは常圧~0.1MPaGである。

[0050] 上記触媒を使用する α -オレフィンオリゴマーの製造方法においては、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。

[0051] 上記触媒を使用する α -オレフィン重合体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、0.2MPaG以下であり、好ましくは0.001~0.1MPaG、さらに好ましくは0.01~0.1MPaGである。

[0052] 上記触媒を使用する α -オレフィン重合体の製造方法においては、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、不活性化炭化水素、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1～10,000g、特に1～1,000gとなるように条件を調整することが好ましい。

[0053] 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。

[0054] 本発明で使用する α -オレフィン重合体は、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）を除去してもよい。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することが、歯車用潤滑油の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。

[0055] 上記の（A）成分および（B）成分を用いてなる触媒を使用して重合反応を行うと、従来のフリーデル・クラフト反応と異なり異性化反応が生じにくい。このため、得られる α -オレフィン重合体は、酸化安定性が向上すると同時に、粘度指数が高く低温流動性に優れたものになり、歯車用潤滑油の成分として特に好ましく用いられる。

[0056] 本発明の歯車用潤滑油は、上記 α -オレフィン重合体を配合してなり、粘度指数が170以上の潤滑油である。歯車用潤滑油の粘度指数が170以上であることで、低温起動時におけるトラブルを発生しにくくすることができる。粘度指数の上限値について特に制限はないが、例えば、本発明によれば粘度指数が300以下の歯車用潤滑油が得られる。

このように、本発明の歯車用潤滑油は粘度指数向上剤を配合しなくても高い粘度指数を達成することができるため、せん断安定性に優れたものになる。

本発明の歯車用潤滑油は、 -20°C における動粘度が $20,000\text{mm}^2/\text{s}$ 以下であることが好ましい。上記規定を満たすことで、低温起動時におけるトラブルを発生しにくくすることができる。当該観点から、 -20°C における動粘度はより好ましくは $18,000\text{mm}^2/\text{s}$ 以下、特に好ましくは $17,000\text{mm}^2/\text{s}$ 以下である。また、適切な潤滑作用が得られることから、本発明の歯車用潤滑油は、 40°C における動粘度が $300\sim 340\text{mm}^2/\text{s}$ であることが好ましい。

[0057] 本発明の歯車用潤滑油は、本発明の目的が損なわれない範囲において、従来公知の基油と混合して使用したり、各種添加剤を配合してもよい。

基油としては、鉱油や合成油を使用することができ、ここで鉱油としては、例えば、パラフィン系鉱油、中間系鉱油、ナフテン系鉱油などが挙げられ、具体例としては、溶剤精製または水素精製による軽質ニュートラル油、中質ニュートラル油、重質ニュートラル油又はブライトストックなどを挙げることができる。また、合成油としては、例えば、ポリブテン、ポリオールエステル、二塩基酸エステル、リン酸エステル、ポリフェニルエーテル、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ポリオキシアルキレングリコール、ネオペンチルグリコール、シリコンオイル、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、更にはヒンダードエステルなどを用いることができる。これらの基油は、単独で、あるいは二種以上組み合わせて使用することができ、鉱油と合成油とを組み合わせて使用してもよい。

添加剤としては、例えば、極圧剤、油性剤、耐摩耗剤、無灰清浄分散剤、酸化防止剤、防錆剤、金属不活性化剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤および消泡剤が挙げられる。

[0058] 極圧剤、油性剤、耐摩耗剤としては、例えば硫化オレフィン、ジアルキルポリスルフィド、ジアリールアルキルポリスルフィド、ジアリールポリスルフィドなどの硫黄系化合物、酸性リン酸エステル、リン酸エステル、チオリン酸エステル、亜リン酸エステル、アルキルヒドロゲンホスファイト、上記エステルのアミン塩などのリン系化合物、塩素化油脂、塩素化パラフィン、塩素化脂肪酸エステル、塩素化脂肪酸などの塩素系化合物、アルキル若しくはアルケニルマレイン酸エステル、アルキル若しくはアルケニルコハク酸エステル、ポリオールエステルなどのエステル系化合物、アルキル若しくはアルケニルマレイン酸、アルキル若しくはアルケニルコハク酸などの有機酸系化合物、ナフテン酸塩、ジチオリン酸亜鉛（ZnDTP）、ジチオカルバミン酸亜鉛（ZnDTC）、硫化オキシモリブデンオルガノホスホロジチオエート（MODTP）、硫化オキシモリブデンジチオカルバメート（MODTC）などの有機金属系化合物などが挙げられる。

[0059] 無灰清浄分散剤としては、例えばコハク酸イミド類、ホウ素含有コハク酸イミド類、ベンジルアミン類、ホウ素含有ベンジルアミン類、コハク酸エステル類、脂肪酸あるいはコハク酸で代表される一価又は二価カルボン酸アミド類などが挙げられる。

[0060] 酸化防止剤としては、従来潤滑油に使用されているアミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤及び硫黄系酸化防止剤を使用することができる。これらの酸化防止剤は、一種を単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。アミン系酸化防止剤としては、例えば、モノオクチルジフェニルアミン、モノノニルジフェニルアミンなどのモノアルキルジフェニルアミン系化合物、4, 4'-ジブチルジフェニルアミン、4, 4'-ジペンチルジフェニルアミン、4, 4'-ジヘキシルジフェニルアミン、4, 4'-ジヘプチルジフェニルアミン、4, 4'-ジオクチルジフェニルアミン、4, 4'

’-ジノニルジフェニルアミンなどのジアルキルジフェニルアミン系化合物、テトラブチルジフェニルアミン、テトラヘキシルジフェニルアミン、テトラオクチルジフェニルアミン、テトラノニルジフェニルアミンなどのポリアルキルジフェニルアミン系化合物、 α -ナフチルアミン、フェニル- α -ナフチルアミン、ブチルフェニル- α -ナフチルアミン、ペンチルフェニル- α -ナフチルアミン、ヘキシルフェニル- α -ナフチルアミン、ヘプチルフェニル- α -ナフチルアミン、オクチルフェニル- α -ナフチルアミン、ノニルフェニル- α -ナフチルアミンなどのナフチルアミン系化合物が挙げられる。

[0061] フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、オクタデシル3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートなどのモノフェノール系化合物、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)などのジフェノール系化合物が挙げられる。

硫黄系酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(4, 6-ビス(オクチルチオ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノール、五硫化リンとピネンとの反応物などのチオテルペン系化合物、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどのジアルキルチオジプロピオネートなどが挙げられる。

[0062] 防錆剤としては、金属系スルホネート、コハク酸エステルなどを挙げることができ、金属不活性化剤としては、ベンゾトリアゾール、チアジアゾールなどを挙げるができる。

粘度指数向上剤としては、例えば、ポリメタクリレート、分散型ポリメタクリレート、オレフィン系共重合体(例えば、エチレン-プロピレン共重合体など)、分散型オレフィン系共重合体、スチレン系共重合体(例えば、スチレン-ジエン水素化共重合体など)などが挙げられる。

流動点降下剤としては、重量平均分子量が5万～15万程度のポリメタクリレートなどを用いることができる。

消泡剤としては、高分子シリコーン系消泡剤、ポリアクリレート系消泡剤が好ましく、この高分子シリコーン系消泡剤等を配合することにより、消泡性が効果的に発揮される。

前記高分子シリコーン系消泡剤としては、例えばオルガノポリシロキサンを挙げることができ、特にトリフルオロプロピルメチルシリコーン油などの含フッ素オルガノポリシロキサンが好適である。

[0063] 本発明の歯車用潤滑油は、粘度指数が高く、せん断安定性および酸化安定性が高い潤滑油であり、例えば自動車用ギヤ油、工業用ギヤ油等として好適に用いられるが、特に風力発電用増速機油として好ましく用いられる。

実施例

[0064] 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。

[0065] 製造例 1

窒素置換した内容積5 Lのステンレス製オートクレーブに、窒素バブリングにて脱気、脱水済み1-デセン2.5 Lを加えた後、105°Cに昇温し、1.0 mmol/Lに調整したトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液6.3 mL、10 mmol/Lに調整した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）ボレートのトルエン懸濁液5 mLを加えた。

次に、10 mmol/Lに調整した（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のトルエン溶液2.5 mLを加え、水素50 kPaを連続的に供給し攪拌しながら、105°Cで6時間反応させた。

上記反応におけるメタロセン化合物と1-デセンの配合割合は0.025 mmol / (1-デセン) Lであり、トリイソブチルアルミニウム / メタロセン化合物（モル比）= 100、ボレート化合物 / メタロセン化合物（モル

比) = 2であった。1%希塩酸500mLで反応を停止し、脱イオン水100mLで2回洗浄し、触媒成分を分解、除去した。溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zrともに2質量ppm未満であり、実質的に触媒残渣が含まれないことが判った。

触媒成分を分解、除去して得られた溶液からモノマー及び二量体を減圧除去した後、窒素置換した内容量5Lのステンレス製オートクレーブに入れ、パラジウム/アルミナ触媒(5%Pd担持品)1質量%を加えた。水素0.8MPaを連続的に供給し攪拌しながら、85°Cで5時間反応させた。反応後、反応液を二番のろ紙で触成分を分離し、目的物を得た。

[0066] 製造例2

内容積2リットルのステンレス製オートクレーブを十分乾燥し、窒素置換の後に、窒素雰囲気下で1-ドデセン780ミリリットル、1-オクテン420ミリリットルを入れ105°Cに昇温した。次に窒素雰囲気下でトリイソブチルアルミニウム0.3ミリモル(1ミリモル/ミリリットルのトルエン溶液; 0.3ミリリットル)、(1, 1'-ジメチルシリレン)(2, 2'-ジメチルシリレン)-ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド15マイクロモル(5マイクロモル/ミリリットルのトルエン溶液; 3ミリリットル)及びN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート60マイクロモル(20マイクロモル/ミリリットルのトルエン溶液; 3ミリリットル)を入れしばらく攪拌したのち、水素0.05MPaGを導入、重合を開始した。105°Cで120分反応させた後、メタノール10mlを投入し重合を停止させた。内容物を取り出し、1質量%NaOH水溶液500ml中に加え、攪拌した。この溶液を分液漏斗に移し、有機層を分取した後、有機層を水洗し、有機層を東洋ろ紙製2Cのろ紙で固形分を取り除いた。得られた溶液からロータリーエバポレーター(約 1.0×10^{-4} MPaの減圧下、オイルバス100°C)で、トルエン、原料、メタノール等を留去し、無色透明液体666gを得た。更に薄膜蒸留装置(柴田科学製分子蒸留装置MS-300特型、高真空排気装置DS-2

12Z) を用いて 5×10^{-6} MPa の減圧下、 180°C で蒸留を行い、炭素数 24 以下成分を取除いた重合体 631 g を得た。更に得られた重合体を内容積 2 リットルのステンレス製オートクレーブに入れ、安定化ニッケル触媒（堺化学工業株式会社製 SN750）を質量比で 1 質量% 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、目的物 630 g を得た。

[0067] [潤滑油の調製]

第 1 表に記載の配合量（質量部）で潤滑油を調製した。なお、各潤滑油は実際の使用時の温度を考慮して、 60°C における動粘度が約 $125 \text{ mm}^2/\text{s}$ になるように調製した。その性状および性能を第 2 表に示す。

[0068] [表 1]

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
PAO1	86.16	-	-	-	-
PAO2	-	86.16	-	-	-
PAO3	-	-	86.16	-	-
PAO4	-	-	-	56.16	-
PMA	-	-	-	30	70.16
OCP	-	-	-	-	16
エステル	10	10	10	10	10
添加剤	3.84	3.84	3.84	3.84	3.84

[0069] 第 1 表に記載の化合物の詳細は以下のとおりである。

PAO1：製造例 1 で得られた α -オレフィン重合体（ 40°C における動粘度 $345.9 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、 100°C における動粘度 $45.82 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数 192）

PAO2：製造例 2 で得られた α -オレフィン重合体（ 40°C における動粘度 $440.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、 100°C における動粘度 $51.00 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数 179）

PAO3：アモコ社製 durasyn 174（ 40°C における動粘度 $395 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、 100°C における動粘度 $40 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数 149）

PAO4：アモコ社製 durasyn 172（ 40°C における動粘度 $63 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、1

00°Cにおける動粘度9.8 mm²/s、粘度指数139)

PMA : Mw 3700のポリメタアクリレートをPAO4で希釈して使用 (50 : 50)

OCP : 三井化学(株)製Lucant HC2000

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

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

[0070] [表2]

第2表

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
動粘度(40°C):mm ² /s	285.2	291.3	317.7	288.1	298.7
動粘度(100°C):mm ² /s	36.72	35.88	32.39	36.25	34.86
粘度指数	178	171	142	175	163
動粘度(60°C):mm ² /s	124.8	124.9	124.8	124.7	124.9
動粘度(0°C):mm ² /s	2995	3286	4934	3140	3683
動粘度(-10°C):mm ² /s	6640	7494	12800	7064	8701
動粘度(-20°C):mm ² /s	16500	19300	38500	17900	23400
動粘度(-30°C):mm ² /s	47100	57400	139000	52100	73300
せん断安定性(40°C粘度低下率)	0.0	0.0	0.0	6.4	0.8
せん断安定性(100°C粘度低下率)	0.0	0.0	0.0	5.1	0.6
シエル4球試験	1961	1961	1961	1569	1961
RBOT	2320	2650	2180	1680	1460

[0071] なお、実施例における各試験は以下の方法にしたがって行った。

動粘度、粘度指数 : J I S K 2 2 8 3

せん断安定性 : J P I - 5 S - 2 9

シエル4球試験 : A S T M D 2 7 8 3

RBOT (回転ポンベ式酸化安定度試験) : J I S K 2 5 1 4

産業上の利用可能性

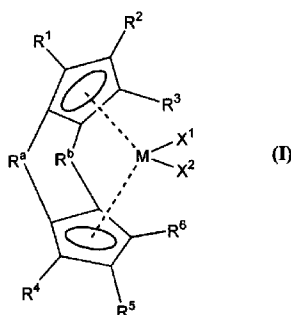
[0072] 本発明によれば、粘度指数が高く、せん断安定性および酸化安定性が高い歯車用潤滑油が得られる。本発明の歯車用潤滑油は風力発電用増速機油として好ましく利用でき、これにより風力発電の低温使用限界を低下することができ、立地領域が大きく拡大する。

請求の範囲

- [請求項1] 粘度指数が175以上の α -オレフィン重合体を配合してなる、粘度指数が170以上の歯車用潤滑油。
- [請求項2] 粘度指数が180以上の α -オレフィン重合体を配合してなる、粘度指数が175以上の歯車用潤滑油。
- [請求項3] α -オレフィン重合体が、炭素数6~20の α -オレフィンを重合することで製造された重合体である、請求項1または2に記載の歯車用潤滑油。
- [請求項4] α -オレフィン重合体が、メタロセン触媒を使用して製造された重合体である、請求項1~3のいずれかに記載の歯車用潤滑油。
- [請求項5] メタロセン触媒が以下の(A)および(B)を用いてなる触媒である請求項4に記載の歯車用潤滑油。

(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6] 歯車用潤滑油が風力発電用増速機の潤滑油である、請求項1～5のいずれかに記載の歯車用潤滑油。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050833

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C10M107/10</i> (2006.01) i, <i>C10N30/02</i> (2006.01) n, <i>C10N30/06</i> (2006.01) n, <i>C10N30/08</i> (2006.01) n, <i>C10N30/10</i> (2006.01) n, <i>C10N40/00</i> (2006.01) n, <i>C10N70/00</i> (2006.01) n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C10M107/10</i> , <i>C10N30/02</i> , <i>C10N30/06</i> , <i>C10N30/08</i> , <i>C10N30/10</i> , <i>C10N40/00</i> , <i>C10N70/00</i> 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	WO 2007/005094 A1 (Exxonmobil Chemical Patents Inc.), 11 January 2007 (11.01.2007), claims; paragraphs [0021], [0026], [0079]; examples & JP 2009-500489 A & US 2007/0000807 A1 & EP 1907516 A & CA 2608181 A	1-4, 6 5, 6
X Y	JP 2006-176760 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 06 July 2006 (06.07.2006), claims; paragraphs [0020] to [0133], [0144]; examples 2 to 10 & JP 2008-297555 A & US 2006/0116303 A1 & EP 1661921 A1 & CN 1782044 A	1-5 5, 6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 March, 2010 (26.03.10)		Date of mailing of the international search report 06 April, 2010 (06.04.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050833

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-335607 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 04 December 2001 (04.12.2001), claims; examples & US 2002/0143113 A1 & US 2002/0010290 A1 & EP 1164146 A2 & CA 2349063 A & TW 237645 B & CA 2349063 A1	5
Y	JP 2004-506758 A (Uniroyal Chemical Co., Inc.), 04 March 2004 (04.03.2004), claims; examples & US 6858767 B1 & EP 1309633 A & WO 2002/014384 A2 & DE 60128926 D & DE 60128926 T & AU 8317701 A & CA 2416894 A & BR 113185 A & AT 364640 T	5
Y	WO 2008/038701 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 03 April 2008 (03.04.2008), claims; paragraph [0008]; examples & US 2010/0009880 A & EP 2067846 A1 & CN 101517056 A	6
Y	JP 2006-152166 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 15 June 2006 (15.06.2006), claims; paragraphs [0008] to [0011], [0026]; examples (Family: none)	6
E,X	JP 2010-65072 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 25 March 2010 (25.03.2010), claims; paragraphs [0017], [0027] to [0105]; examples (Family: none)	1-5

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C10M107/10(2006.01)i, C10N30/02(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n, C10N30/08(2006.01)n, C10N30/10(2006.01)n, C10N40/00(2006.01)n, C10N70/00(2006.01)n</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C10M107/10, C10N30/02, C10N30/06, C10N30/08, C10N30/10, C10N40/00, C10N70/00</p>											
<p>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</p> <p>日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010年</p>											
<p>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)</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>WO 2007/005094 A1 (エクソンモービル・ケミカル・パテント・インク) 2007.01.11, 特許請求の範囲、【0021】、【0026】、【0079】、実施例等 & JP 2009-500489 A & US 2007/0000807 A1 & EP 1907516 A & CA 2608181 A</td> <td>1-4, 6 5, 6</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2006-176760 A (三井化学株式会社) 2006.07.06, 特許請求の範囲、【0020】 - 【0133】、【0144】、実施例 2-10 等 & JP 2008-297555 A & US 2006/0116303 A1 & EP 1661921 A1 & CN 1782044 A</td> <td>1-5 5, 6</td> </tr> </tbody> </table>			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	WO 2007/005094 A1 (エクソンモービル・ケミカル・パテント・インク) 2007.01.11, 特許請求の範囲、【0021】、【0026】、【0079】、実施例等 & JP 2009-500489 A & US 2007/0000807 A1 & EP 1907516 A & CA 2608181 A	1-4, 6 5, 6	X Y	JP 2006-176760 A (三井化学株式会社) 2006.07.06, 特許請求の範囲、【0020】 - 【0133】、【0144】、実施例 2-10 等 & JP 2008-297555 A & US 2006/0116303 A1 & EP 1661921 A1 & CN 1782044 A	1-5 5, 6
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	WO 2007/005094 A1 (エクソンモービル・ケミカル・パテント・インク) 2007.01.11, 特許請求の範囲、【0021】、【0026】、【0079】、実施例等 & JP 2009-500489 A & US 2007/0000807 A1 & EP 1907516 A & CA 2608181 A	1-4, 6 5, 6									
X Y	JP 2006-176760 A (三井化学株式会社) 2006.07.06, 特許請求の範囲、【0020】 - 【0133】、【0144】、実施例 2-10 等 & JP 2008-297555 A & US 2006/0116303 A1 & EP 1661921 A1 & CN 1782044 A	1-5 5, 6									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p>											
<p>国際調査を完了した日</p> <p>26.03.2010</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>06.04.2010</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>森 健一</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3483</p>	<p>4V 4510</p>									

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2001-335607 A (出光石油化学株式会社) 2001. 12. 04, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2002/0143113 A1 & US 2002/0010290 A1 & EP 1164146 A2 & CA 2349063 A & TW 237645 B & CA 2349063 A1	5
Y	JP 2004-506758 A (ユニロイヤル ケミカル カンパニー インコーポレイテッド) 2004. 03. 04, 特許請求の範囲、実施例等 & US 6858767 B1 & EP 1309633 A & WO 2002/014384 A2 & DE 60128926 D & DE 60128926 T & AU 8317701 A & CA 2416894 A & BR 113185 A & AT 364640 T	5
Y	WO 2008/038701 A1 (出光興産株式会社) 2008. 04. 03, 請求の範囲、【0008】、実施例等 & US 2010/0009880 A & EP 2067846 A1 & CN 101517056 A	6
Y	JP 2006-152166 A (出光興産株式会社) 2006. 06. 15, 特許請求の範囲、【0008】 - 【0011】、【0026】、実施例等 (ファミリーなし)	6
E, X	JP 2010-65072 A (三井化学株式会社) 2010. 03. 25, 特許請求の範囲、【0017】、【0027】 - 【0105】、実施例等 (ファミリーなし)	1-5