

(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  
2018年7月19日(19.07.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/131543 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C10M 107/02* (2006.01) *C10N 30/00* (2006.01)  
*C10M 107/06* (2006.01) *C10N 30/02* (2006.01)  
*C10N 20/00* (2006.01) *C10N 40/02* (2006.01)  
*C10N 20/02* (2006.01) *C10N 40/04* (2006.01)  
*C10N 20/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/000099
- (22) 国際出願日: 2018年1月5日(05.01.2018)
- (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 2017-005194 2017年1月16日(16.01.2017) 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); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 鈴木 照文(SUZUKI Terufumi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).
- (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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,

(54) Title: LUBRICANT OIL COMPOSITION FOR AUTOMOBILE GEARS

(54) 発明の名称: 自動車ギア用潤滑油組成物

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a lubricant oil composition for automobile gears, which has extremely excellent shear stability and also has temperature viscosity properties and oil film maintenance performance at high levels and in a good balance. The present invention relates to a lubricant oil composition for automobile gears, which comprises a lubricant oil base oil and an ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer and has a 100°C kinematic viscosity of 4.0 to 9.0 mm<sup>2</sup>/s, wherein the lubricant oil base oil comprises a mineral oil having a 100°C kinematic viscosity of 2.0 to 6.5 mm<sup>2</sup>/s, a viscosity index of 105 or more and a pour point of -10°C or lower and/or a synthetic oil having a 100°C kinematic viscosity of 1.0 to 6.5 mm<sup>2</sup>/s, a viscosity index of 120 or more and a pour point of -30°C or lower, and the ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer has an ethylene content of 55 to 85 mol%, a 100°C kinematic viscosity of 10 to 200 mm<sup>2</sup>/s, a molecular weight distribution of 2.2 or less and a melting point falling within the range from -30°C to -60°C.

(57) 要約: 本発明の課題は、剪断安定性が極めて優れ、かつ温度粘度特性および油膜保持性能が高い水準でバランス良く優れる自動車ギア用潤滑油組成物を提供することであり、本発明は、100°C動粘度が2.0~6.5 mm<sup>2</sup>/s、粘度指数が105以上、流動点が-10°C以下である鉱物油、および/または100°C動粘度が1.0~6.5 mm<sup>2</sup>/s、粘度指数が120以上、流動点が-30°C以下である合成油からなる潤滑油基油と、エチレン含有率が55~85モル%、100°C動粘度が10~200 mm<sup>2</sup>/s、分子量分布が2.2以下、-30°Cから-60°Cの範囲に融点を有するエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体とを含有し、100°C動粘度が4.0~9.0 mm<sup>2</sup>/sである自動車ギア用潤滑油組成物に係る。



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：自動車ギア用潤滑油組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、自動車ギア用潤滑油組成物に関する。

### 背景技術

[0002] ギア油、変速機油、作動油、グリースといった潤滑油には、内燃機関や工作機械の保護、放熱といった性能に加え、耐摩耗性、耐熱性、耐スラッジ性、潤滑油消費特性、省燃費性など多様な性能が要求される。しかも近年、使用される内燃機関や工作機械の高性能化、高出力化、運転条件の過酷化などに伴い、各要求性能が益々高度化されてきている。特に最近では、潤滑油の使用環境が苛酷化する一方で、環境問題への配慮から長寿命化が求められる傾向にあり、耐熱性の向上、酸化安定性の向上に加え、内燃機関や工作機械からの剪断応力に起因する低粘度化の抑制、すなわち潤滑油の剪断安定性の向上が求められている。また一方では、内燃機関のエネルギー変換効率の向上、もしくは極低温環境下における内燃機関の良好な潤滑性を確保するため、高温下では潤滑油の油膜を保持し、低温下ではより流動性を保持するといった温度粘度特性が重要視されている。ここで述べる温度粘度特性の一つの指標として、J I S K 2 2 8 3に記載の方法によって算出される粘度指数によって温度粘度特性を数値化することが可能であり、より高い粘度指数がより優れた温度粘度特性を表す。

[0003] 従って、潤滑油には、耐熱性、酸化安定性、および剪断安定性に優れ、かつ良好な温度粘度特性を有する材料が求められている。

特に、自動車に使用される潤滑油においては、これまで以上に優れた温度粘度特性が求められてきている。温度粘度特性は自動車の燃費性能に直結するものであるが、この性能向上要求は1997年に京都議定書が採択されて以降、近年世界各国の政府にて乗用車に対する二酸化炭素排出規制や燃費規制、もしくは将来的な目標が定められたためである。

[0004] これに基づき、燃費目標達成を目指し、燃費向上のため自動車機関各部は小型化が進み、使用される潤滑油量も減少してきている。このため、潤滑油に掛かる負荷が増大してきており、潤滑油の更なる長寿命化が求められてきている。また、特に普通自動車用の自動車変速機油によっては、近年では変速機油自体の無交換化が求められてきていることから、潤滑油の更なる長寿命化は喫緊の課題となっている。

[0005] 自動車用ギア油はギア、軸受等により剪断応力を受けるため、使用経過に伴い潤滑油中に用いられる基材の分子が切断されることにより潤滑油粘度が低下する。潤滑油粘度が低下するとギア同士、金属間の接触が生じ、機械に著しい損傷を与える。このため、予め使用期間の粘度低下を予想し、潤滑油製造時の初期粘度を上げておくことで、使用・劣化後の潤滑油が理想的な潤滑を行えるように備える必要がある。Society of Automobile Engineers (SAE) による自動車用ギア油の粘度規格である J 306 を表 1 に示す。この粘度規格では、CRC L-45-T-93 にて規定される剪断試験後の最低粘度が定められている。

[0006] [表1]

粘度規格* <sup>1</sup>	150,000 mPa·s を示す最高温度* <sub>2</sub>	100°C 動粘度* <sup>3</sup>		剪断試験後の最低 100°C 動粘度* <sup>4</sup>
		最低	最高	
75W	-40°C	4.1	規定なし	4.1
80W	-26°C	7.0		7.0
80	規定なし	7.0	11.0	7.0
85		11.0	13.5	11.0
90		13.5	18.5	13.5
110		18.5	24.0	18.5
140		24.0	32.5	24.0

\* 1 : 表中の粘度規格を 2 種類とも満たすギア油はマルチグレードとして粘度規格双方を記載する。例えば 75W と 90 とともに表中の規格を満足する場合、75W-90 と表記される。

\* 2 : ASTM D 2983 に準じて測定

\* 3 : ASTM D 445 に準じて測定

\* 4 : CRC L-45-T-93 に準じて剪断試験を行い、試験後の 100°C 動粘度を測定

- [0007] 当然、潤滑油中に用いられる基材の剪断安定性が優れば、すなわち寿命が長ければ初期粘度を上げる必要がなくなり、結果ギアに対する潤滑油の攪拌抵抗を下げる事ができるため、燃費向上を図ることができる。
- [0008] この考えに基づき、近年の燃費向上策として、ディファレンシャルギア油、または手動変速機油の粘度を従来よりも下げた、いわゆる低粘度潤滑油によって潤滑油による攪拌抵抗の低減を実現させているが、益々ギアにおける金属接触の危険性が高まっているため、粘度低下を生じさせない極めて剪断安定性の高い材料が求められている。
- [0009] この潤滑油の低粘度化に基づき、通常20時間の試験時間にて行われるC R C L - 4 5 - T - 9 3剪断試験について、通常の5倍にあたる試験時間100時間においてもJ306同様、潤滑油毎に試験後の最低粘度を規定し、これを維持することが求められ始めている。
- [0010] また、温度粘度特性、すなわち潤滑油粘度の温度依存性が低ければ、内燃機関始動時の低温環境下において粘度上昇が抑えられているため、結果潤滑油によるギア抵抗が温度依存性の高い潤滑油に対し相対的に低くなり、燃費向上を図ることができる。従って、粘度指数の高い潤滑油であるほど省燃費性が高いといえる。
- [0011] 従来、ディファレンシャルギア油や手動変速機油には液状ポリブテンやブライストックのような剪断安定性に優れる粘度調整剤が使用されてきたが、これらの粘度調整剤は昨今の省燃費化要求が高まる中、温度粘度特性、すなわち粘度指数の点において改良が求められてきた。
- [0012] 近年では上述のような要求を満足するため、合成潤滑油基材として、ポリ- $\alpha$ -オレフィン（PAO）が使用されている。このようなPAOは、特許文献1～3等に記載のように、酸触媒により高級 $\alpha$ -オレフィンをオリゴメリゼーションすることにより得ることができる。
- [0013] 一方、特許文献4に記載されているようにエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体もPAOと同様、粘度指数、酸化安定性、剪断安定性、耐熱性に優れる合成潤滑油として使用可能であることが知られている。

[0014] 合成潤滑油として使用されるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法としては従来、特許文献5および特許文献6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使用されてきた。このようなエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体としては特にエチレン・プロピレン共重合体が主に使用されている。

[0015] また、高い重合活性で共重合体を製造する方法として特許文献7、特許文献8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が知られており、特許文献9には特定のメタロセン触媒とアルミノキサンを組み合わせた触媒系を用いることにより得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体からなる合成潤滑油の製造方法が開示されている。

[0016] 近年、粘度温度特性および剪断安定性に優れる合成潤滑油基材であるPAO或いはエチレン・プロピレン共重合体等の需要は増大する傾向にあるが、さらなる省燃費化の観点から、粘度指数改善の余地がある。

[0017] この要求に基づき、特許文献10～13に記載の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によって得られたPAOが発明されている。

[0018] しかしながら、メタロセン触媒によって得られたPAOは、潤滑油に使用した際、分子量が高くなるにつれ温度粘度特性は向上するものの、剪断安定性が低下していくといった二律背反の関係にある。この点について、剪断安定性と温度粘度特性の両立といった観点から十分な解決には至っていない。

特許文献14～15には特定のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を含有する潤滑油組成物が提案されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0019] 特許文献1：米国特許第3,780,128号公報

特許文献2：米国特許第4,032,591号公報

特許文献3：特開平1-163136号公報

特許文献4：特開昭57-117595号公報

特許文献5：特公平2-1163号公報

特許文献6：特公平2-7998号公報

特許文献7：特開昭61-221207号

特許文献8：特公平7-121969号公報

特許文献9：特許第2796376号公報

特許文献10：特開2001-335607号公報

特許文献11：特表2004-506758号公報

特許文献12：特表2009-503147号公報

特許文献13：特表2009-514991号公報

特許文献14：特開2016-69404号公報

特許文献15：特開2016-69405号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0020] 本発明の課題は、剪断安定性が極めて優れ、かつ温度粘度特性および油膜保持性能が高い水準でバランス良く優れる自動車ギア用潤滑油組成物を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0021] 本発明者らは、極めて優れた性能を有する潤滑油組成物を開発すべく鋭意検討をした結果、特定の潤滑油基油に対し、特定のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を含有し、特定の条件を満足する潤滑油組成物が、上記課題を解決できることを見だし、本発明を完成するに至った。本発明としては、具体的には、以下の態様が挙げられる。

[0022] [1] 以下の(A1)～(A3)の特徴を有する鉱物油(A)、および／または(B1)～(B3)の特徴を有する合成油(B)からなる潤滑油基油と、以下の(C1)～(C5)の特徴を有するエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(C)を含有し、100℃における動粘度が4.0～9.0mm<sup>2</sup>/sである自動車ギア用潤滑油組成物。

- (A1) 100℃における動粘度が2.0～6.5 mm<sup>2</sup>/sであること、
- (A2) 粘度指数が105以上であること、
- (A3) 流動点が-10℃以下であること、
- (B1) 100℃における動粘度が1.0～6.5 mm<sup>2</sup>/sであること、
- (B2) 粘度指数が120以上であること、
- (B3) 流動点が-30℃以下であること、
- (C1) エチレン含有率が55～85 mol%の範囲にあること、
- (C2) 100℃における動粘度が10～200 mm<sup>2</sup>/sであること、
- (C3) 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 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) が2.2以下であること、
- (C4) 流動点が-10℃以下であること、
- (C5) 示差走査熱量分析 (DSC) で測定において-30℃から-60℃の範囲にピークを持ち、融解熱量 (ΔH) が25 J/g以下である融点を有すること。

[2] 前記エチレン-α-オレフィン共重合体 (C) の100℃における動粘度が20～170 mm<sup>2</sup>/sである [1] に記載の自動車ギア用潤滑油組成物。

[3] 前記エチレン-α-オレフィン共重合体 (C) の100℃における動粘度が30～60 mm<sup>2</sup>/sである [1] または [2] に記載の自動車ギア用潤滑油組成物。

[4] 前記エチレン-α-オレフィン共重合体 (C) のエチレン含有率が58～70 mol%の範囲にある [1] に記載の自動車ギア用潤滑油組成物。

[5] 前記エチレン-α-オレフィン共重合体 (C) のα-オレフィンがプロピレンである [1] ～ [4] のいずれかに記載の自動車ギア用潤滑油組成物。

## 発明の効果

[0023] 本発明の潤滑油組成物は、同一の潤滑油基油を含む従来の潤滑油に比べて



、剪断安定性、温度粘度特性および低温粘度特性が高い水準でバランス良く優れる潤滑油組成物であり、自動車用ギアに好適に適用でき、自動車用ディファレンシャルギア油、自動車用手動変速機油、および自動車用デュアルクラッチ変速機油等として好適である。

### 発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明に係る自動車ギア用潤滑油組成物（以下、単に「潤滑油組成物」ともいう。）について詳細に説明する。

本発明に係る自動車ギア用潤滑油組成物は、潤滑油基油とエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体（C）とを含有し、100℃における動粘度が4.0～9.0 mm<sup>2</sup>/sであり、前記潤滑油基油が鉱物油（A）および/または合成油（B）からなることを特徴としている。

[0025] <潤滑油基油>

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

[0026]

[表2]

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

\*1 : ASTM D445 (JIS K2283) に準じて測定

\*2 : ASTM D3238 に準じて測定

\*3 : ASTM D4294 (JIS K2541) に準じて測定

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

[0027] < 鉱物油 (A) >

鉱物油 (A) は、以下 (A1) ~ (A3) の特徴を有する。

(A1) 100℃における動粘度が2.0~6.5 mm<sup>2</sup>/s であること

この動粘度の値は JIS K2283 に記載の方法に従い測定した場合のものである。鉱物油 (A) の100℃における動粘度は、2.0~6.5 mm<sup>2</sup>/s、好ましくは2.5~5.8 mm<sup>2</sup>/s、より好ましくは2.8~4.5 mm<sup>2</sup>/s である。100℃における動粘度がこの範囲にあると、本発明の潤滑油組成物は、揮発性、温度粘度特性の点において優れる。

[0028] (A2) 粘度指数が105以上であること

この粘度指数の値は JIS K2283 に記載の方法に従い測定した場合のものである。鉱物油 (A) の粘度指数は、105以上、好ましくは115以上、より好ましくは120以上である。粘度指数がこの範囲にあると、本発明の潤滑油組成物は、優れた温度粘度特性を有する。

[0029] (A3) 流動点が-10℃以下であること

この流動点の値は ASTM D97 に記載の方法に従い測定した場合のものである。鉱物油 (A) の流動点は、-10℃以下、好ましくは-15℃以下である。流動点がこの範囲にあると、本発明の潤滑油組成物は、鉱物油 (

A) を流動点降下剤と併用した際に優れた低温粘度特性を有する。

[0030] 本発明における鉱物油 (A) は、上述の API カテゴリーにおけるグループ I ~ III に帰属される。

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

[0031] 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 EP 0 7 7 6 9 5 9、EP 0 6 6 8 3 4 2、WO 9 7 / 2 1 7 8 8、WO 0 0 / 1 5 7 3 6、WO 0 0 / 1 4 1 8 8、WO 0 0 / 1 4 1 8 7、WO 0 0 / 1 4 1 8 3、WO 0 0 / 1 4 1 7 9、WO 0 0 / 0 8 1 1 5、WO 9 9 / 4 1 3 3 2、EP 1 0 2 9 0 2 9、WO 0 1 / 1 8 1 5 6 および WO 0 1 / 5 7 1 6 6 に記載されている。

[0032] 本発明の潤滑油組成物においては、潤滑油基油として、鉱物油 (A) を単独で用いてもよく、また、合成油 (B)、鉱物油 (A) の中から選ばれる 2 種以上の潤滑油の任意混合物等を使用してもよい。

[0033] <合成油 (B)>

合成油 (B) は以下 (B1) ~ (B3) の特徴を有する。

(B1) 100°C における動粘度が 1.0 ~ 6.5 mm<sup>2</sup>/s であること

この動粘度の値は JIS 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。合成油 (B) の 100°C における動粘度は、1.0 ~ 6.5 mm<sup>2</sup>/s、好ましくは 1.5 ~ 4.5 mm<sup>2</sup>/s、より好ましくは 1.8 ~ 4.3 mm<sup>2</sup>/s である。100°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、温度粘度特性の点において優れる。

[0034] (B2) 粘度指数が120以上であること

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

[0035] (B3) 流動点が-30℃以下であること

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

[0036] 本発明における合成油(B)は、上述のAPIカテゴリーにおけるグループIV、またはグループVに帰属される。

グループIVに帰属されるポリ- $\alpha$ -オレフィン<sup>1</sup>は米国特許第3,780,128号公報、米国特許第4,032,591号公報、特開平1-163136号公報等に記載のように、酸触媒により高級 $\alpha$ -オレフィンをオリゴメリゼーションすることにより得ることができる。このうちポリ- $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素原子数8以上のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンの低分子量オリゴマーが使用できる。前記潤滑油基油としてポリ- $\alpha$ -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。

[0037] ポリ- $\alpha$ -オレフィン<sup>1</sup>は、工業的にも入手可能であり、100℃動粘度 $2\text{ mm}^2/\text{s} \sim 10\text{ mm}^2/\text{s}$ のものが市販されている。例えば、NESTE社製NEXBASE2000シリーズ、ExxonMobil Chemical社製Spectrasyn、Ineos Oligomers社製Durasyn、Chevron Phillips Chemical社製Synfluidなどが挙げられる。

[0038] 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。

[0039] アルキルベンゼン類、アルキルナフタレン類の大部分は、通常アルキル鎖長が炭素原子数6～14のジアルキルベンゼンまたはジアルキルナフタレンであり、このようなアルキルベンゼン類またはアルキルナフタレン類は、ベンゼンまたはナフタレンとオレフィンとのフリーデルクラフトアルキル化反応によって製造される。アルキルベンゼン類またはアルキルナフタレン類の製造において使用されるアルキル化オレフィンは、線状もしくは枝分かれ状のオレフィンまたはこれらの組み合わせでもよい。これらの製造方法は、例えば、米国特許第3,909,432号に記載されている。

[0040] また、エステルは後述のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(C)との相溶性の観点から脂肪酸エステルが好ましい。

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。

[0041] また、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) との相溶性の観点から、エステルを構成するアルコール部位としては、水酸基が2官能以上のアルコールが好ましく、脂肪酸部位としては、炭素数が8以上の脂肪酸が好ましい。ただし、脂肪酸については製造コストの点において、工業的に入手が容易である炭素数が20以下の脂肪酸が優位である。エステルを構成する脂肪酸は1種でもよく、2種以上の酸混合物を用いて製造される脂肪酸エステルを用いても、本発明の効果は十分に発揮される。脂肪酸エステルとしては、より具体的には、トリメチロールプロパンラウリン酸ステアリン酸混合トリエステルやジイソデシルアジペートなどが挙げられ、これらはエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) のような飽和炭化水素成分と、後述する極性基を有する酸化防止剤、腐食防止剤、耐摩耗剤、摩擦調整剤、流動点降下剤、防錆剤および消泡剤等の安定剤との相溶性の点から好ましい。

[0042] 本発明の潤滑油組成物は、潤滑油基油である合成油 (B) として、エステルおよびエステル以外の合成油を含むことが好ましく、潤滑油基油として合成油 (B)、特にポリ- $\alpha$ -オレフィンを用いる場合、潤滑油組成物全体を100質量%としたときに、脂肪酸エステルを5~20質量%の量で含むことが好ましい。5質量%以上の脂肪酸エステルを含有することにより、各種内燃機関、工業機械内部における樹脂やエラストマーといった潤滑油封止材に対し、良好な適合性が得られる。具体的には、潤滑油封止材の膨潤を抑制できる。酸化安定性または耐熱性の観点から、エステルの量は20質量%以下であることが好ましい。潤滑油組成物に鉱物油が含まれる場合、鉱物油そのものが潤滑油封止剤の膨潤抑制効果を有するため、脂肪酸エステルは必ずしも要さない。

[0043] <エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C)>

本発明に係るエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) は以下 (C1) ~ (C5) の特徴を有する。

[0044] (C1) エチレン含有率が55~85モル%であること

エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) のエチレン含有率は、55~85モル%、好ましくは58~70モル%、特に好ましくは60~68モル%である。エチレン含有率がこれよりも過度に低いと潤滑油組成物の粘度温度特性が悪化し、これよりも過度に高いと分子内のエチレン連鎖が伸びることによりエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体が高い結晶性を発現し、潤滑油組成物の低温粘度特性を悪化させる場合がある。

[0045] エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) のエチレン含有率は、「高分子分析ハンドブック」(朝倉書店 発行 P163~170)に記載の方法に従って $^{13}\text{C}$ -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 (FT-IR) を用いて測定することも可能である。

[0046] (C2) 100°Cにおける動粘度が10~200 mm<sup>2</sup>/sであること

この動粘度の値はJIS K2283に記載の方法により測定した場合のものである。エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) の100°Cにおける動粘度は、10~200 mm<sup>2</sup>/s、好ましくは20~170 mm<sup>2</sup>/s、より好ましくは30~100 mm<sup>2</sup>/s、更に好ましくは30~65 mm<sup>2</sup>/s、最も好ましくは30~60 mm<sup>2</sup>/sの範囲である。エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) の100°Cにおける動粘度が上記範囲内であると、潤滑油組成物の剪断安定性および低温粘度特性の点で好ましい。

また、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) は、極限粘度が0.2 dl/g未満であることが好ましい。

[0047] (C3) 分子量分布が2.2以下であること

エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) 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 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の比 (Mw/Mn) として算出される。このMw/Mnは2.2以下であり、好ましくは2.0以下、より好ましくは1.8以下である。分子量分布がこの範囲を過度に超えると、高温環境での使用において低分子

量成分の揮発による潤滑油組成物の粘度変化、もしくは潤滑油組成物の剪断安定性の悪化が生じる。また、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) の分子量分布は少なくとも 1.4 以上あることが好ましい。分子量分布がこの範囲にあると、潤滑油組成物の粘度温度特性が優れる。

[0048] (C4) 流動点が $-10^{\circ}\text{C}$ 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。エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) の流動点は、 $-10^{\circ}\text{C}$  以下、好ましくは $-15^{\circ}\text{C}$  以下、より好ましくは $-20^{\circ}\text{C}$  以下、さらに好ましくは $-25^{\circ}\text{C}$  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。

[0049] (C5) 示差走査熱量分析 (DSC) で測定において $-30^{\circ}\text{C}$  から $-60^{\circ}\text{C}$  の範囲にピークを持ち、融解熱量 ( $\Delta H$ ) が  $25\text{ J/g}$  以下である融点を有すること

エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) の融点 ( $T_m$ ) および融解熱量 ( $\Delta H$ ) は、示差走査熱量計 (DSC) 測定を行い、 $150^{\circ}\text{C}$  まで昇温した後、 $-100^{\circ}\text{C}$  まで冷却してから昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で  $150^{\circ}\text{C}$  まで昇温したときに DSC 曲線を JIS K7121 を参考に解析し求められる。エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) は、この示差走査熱量分析 (DSC) 条件において $-30^{\circ}\text{C}$  から $-60^{\circ}\text{C}$  の範囲、好ましくは $-35^{\circ}\text{C}$  から $-58^{\circ}\text{C}$  の範囲、より好ましくは $-40^{\circ}\text{C}$  から $-50^{\circ}\text{C}$  の範囲に融点のピークが観測される。この時観測される融点 ( $T_m$ ) のピークより計測される融解熱量 ( $\Delta H$ ) (単位:  $\text{J/g}$ ) は  $25\text{ J/g}$  以下、好ましくは  $23\text{ J/g}$  以下、より好ましくは  $20\text{ J/g}$  以下である。融点のピーク、および融解熱量がこの範囲にあると、 $-40^{\circ}\text{C}$  以上の温度領域において固化することなく優れた低温粘度特性を有し、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) の分子内、および/または分子間相互作用により、温度粘度特性の優れた潤滑油組成物が得られる。

[0050] エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) に用いられる  $\alpha$ -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 $\alpha$ -オレフィン为例示することができる。 $\alpha$ -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 $\alpha$ -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組成物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 $\alpha$ -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。

[0051] 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 $\alpha$ -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。

[0052] 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 $\alpha$ 、 $\beta$ -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 $\alpha$ 、 $\beta$ -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。

[0053] 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、 $\alpha$ -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。

[0054] 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

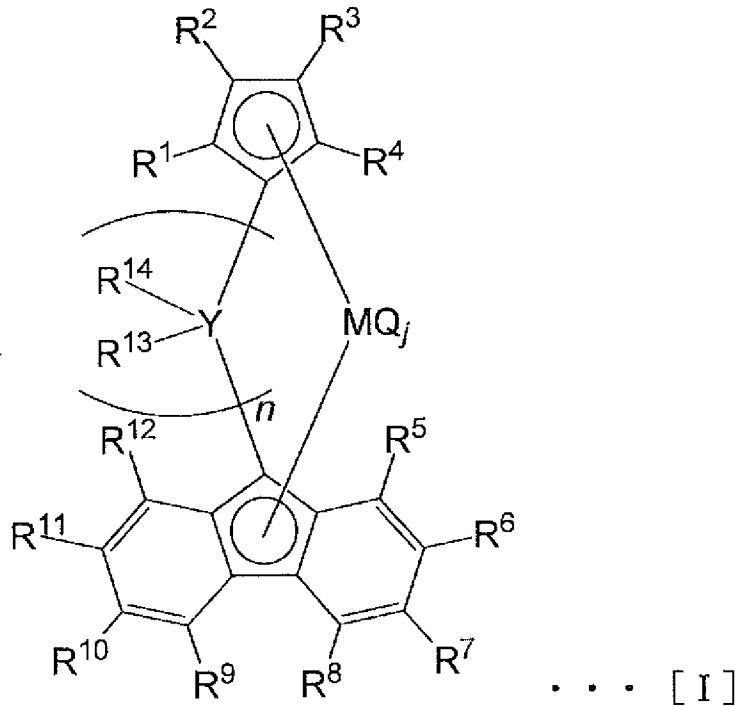
ン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセンなどの炭素数3~30、好ましくは3~20の環状オレフィン類を例示することができる。

[0055] 本発明に係るエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(C)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ニウム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く、得られる共重合体の外観の点からはメタロセン系触媒を用いることがより好ましい。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、エチレン含有率の上昇につれ白濁した共重合体を与えることから得られる潤滑油組成物製造の透明性が損なわれる場合がある。

[0056] 本発明に係るエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(C)は、下記一般式[1]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 $\alpha$ -オレフィンとを共重合することにより製造することができる。

[0057]

[化1]



[0058] &lt;架橋メタロセン化合物&gt;

架橋メタロセン化合物 (a) は、上記式 [I] で表される。式 [I] 中の Y、M、R<sup>1</sup>~R<sup>14</sup>、Q、n および j を以下に説明する。

(Y、M、R<sup>1</sup>~R<sup>14</sup>、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。

[0059] 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<sup>1</sup>~R<sup>12</sup> 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<sup>1</sup> から R<sup>12</sup> 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。

[0060] 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。

[0061] 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、*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。

[0062] 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。

[0063] 炭素数2～20の鎖状不飽和炭化水素基としては、アリル (allyl) 基、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。

[0064] 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（m-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。

[0065] 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。

[0066] 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。

[0067] 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、トリイ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。

[0068] 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、 $-CH_2$ 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 $-CH_3$ 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。

[0069] 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。

[0070] 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、トリブロモメチル基、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。

[0071] 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。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] *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。

[0075] 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。

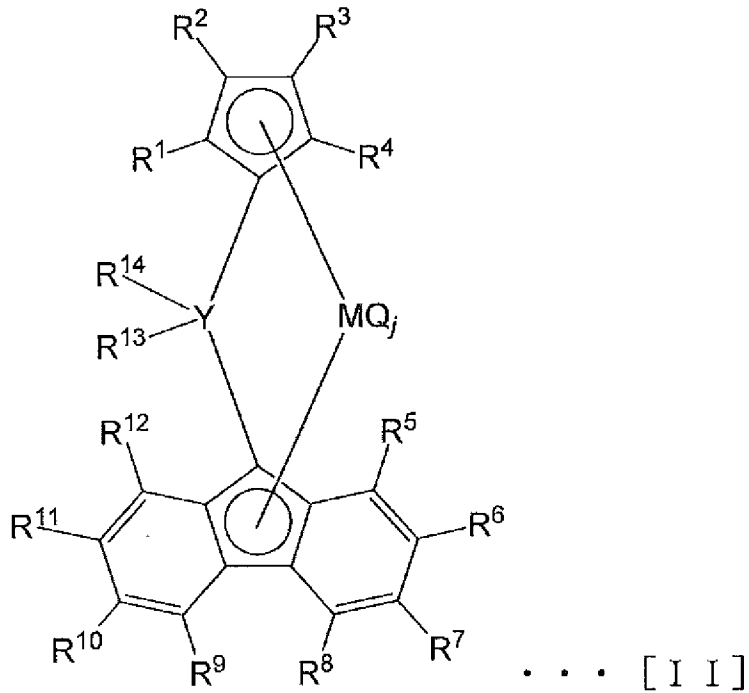
[0076] 前記芳香族化合物としては、芳香族炭化水素および複素環式芳香族化合物であるベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、テトラセン、クリセン、ピレン、インデン、アズレン、ピロール、ピリジン、フラン、チオフェンなどが例示される。

[0077] 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。

[0078] 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[II]で表わされる。



[0079] [化2]



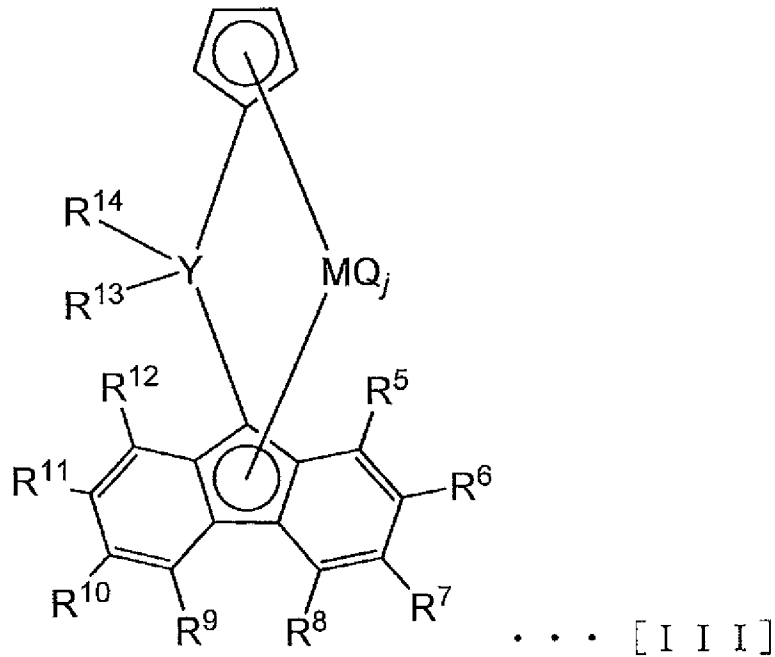
[0080] 式 [ I I ] において、Y、M、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、Qおよびjの定義等は、上述のとおりである。

架橋メタロセン化合物 (a-1) は、上記式 [ I ] 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) を用いることでエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) の製造コストが低減されるという利点が得られる。

[0081] 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<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>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。

[0082]

[化3]



式 [III] において、Y、M、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、Q および j の定義等は、上述のとおりである。

[0083] 架橋メタロセン化合物 (a-2) は、上記式 [I] における R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> 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) を用いることでエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) 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、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) 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  $\alpha$ -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、得られるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) のランダム性が高いという利点も得られる。

[0084] 上記式 [III] で表される架橋メタロセン化合物 (a-2) において、R<sup>13</sup> および R<sup>14</sup> 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<sup>13</sup> および R<sup>14</sup>

<sup>4</sup>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、生成するエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) 中の不飽和結合量が少ないという利点を得られる。

[0085] 架橋メタロセン化合物 (a-3) において、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>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<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>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<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>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、生成するエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) 中の不飽和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エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) の製造コストが低減されるという利点を得られる。

[0086] 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。重合反応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) を用いて本発明に係るエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) 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、重合反応器に導入する水素量が低減され、重合活性が向上し、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) の製造コストが低減されるという利点を得られる。

[0087] 上記架橋メタロセン化合物 (a-4) において、R<sup>6</sup>およびR<sup>11</sup>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)を用いることでエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(C)の製造コストが低減されるという利点を得られる。

[0088] 上記一般式[1]で表される架橋メタロセン化合物(a)、上記一般式[11]で表される架橋メタロセン化合物(a-1)、上記一般式[111]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 $\alpha$ -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、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(C)の製造コストが低減されるという利点を得られる。

[0089] 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( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -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( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -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( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -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( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -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( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -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( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -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( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -3, 6- $\eta$ -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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -2, 7- $\eta$ -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 ( $\eta^5$ -2-メチル-4-t-ブチルシクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -2, 7- $\eta$ -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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -3, 6- $\eta$ -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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -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 { $\eta^5$ - (2-メチル-4-i-プロピルシクロペンタジエニル)} ( $\eta^5$ -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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -2, 7- $\eta$ -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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -3, 6- $\eta$ -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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -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( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -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( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -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( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -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( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -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( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -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( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -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( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -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( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -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( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -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( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -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( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -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( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -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( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -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( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -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( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -フルオレニル) ] ジルコニウムジクロリド、 [エチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -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。

[0090] 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  $\eta^5$ -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- $\eta^5$ ) -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、 $\eta^5$ -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- (5 a, 5 b, 1 1 a, 1 2, 1 2 a- $\eta^5$ ) -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。

[0091] <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。

[0092] 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律表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

(b-1 a) 一般式  $R^a_m A | (OR^b)_n H_p X_q$  (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。

[0093] 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、トリーイソプロピルアルミニウム、トリーイソブチルアルミニウム、トリーsec-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  $(i-C_4H_9)_x A |_y (C_5H_{10})_z$  (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



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  $R^{a_{2.5}}A \mid (OR^b)_{0.5}$  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-tert-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  $R^a_m A \mid (OR^b)_n H_p X_q$  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る。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、 $(C_2H_5)_2 A \mid N(C_2H_5) A \mid (C_2H_5)_2$  などを挙げるることができる。

[0094] (b-1b) 一般式  $M^2 A \mid R^a_4$  (式中、 $M^2$ はLi、NaまたはKを示し

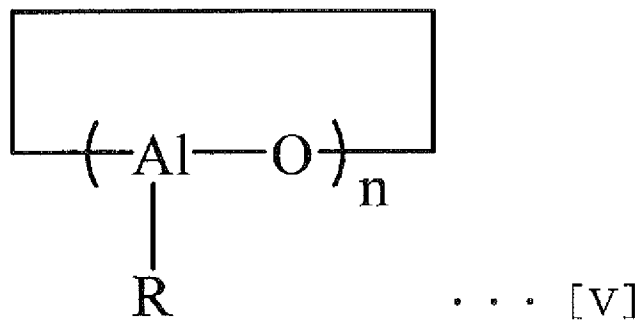
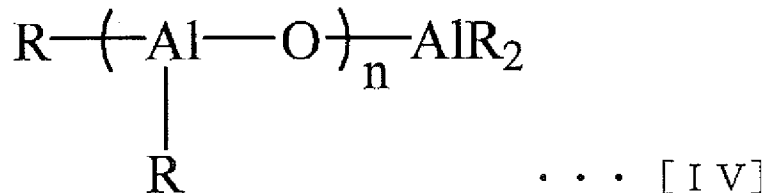
、R<sup>a</sup>は炭素数1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。)で表される周期律表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

[0095] このような化合物として、LiAl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、LiAl(C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>4</sub>などを例示することができる。

(b-1c) 一般式 R<sup>a</sup>R<sup>b</sup>M<sup>3</sup> (式中、R<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>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<sup>3</sup>はMg、ZnまたはCdである。)で表される周期律表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

[0096] 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ことができる。

[0097] [化4]



[0098] 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。

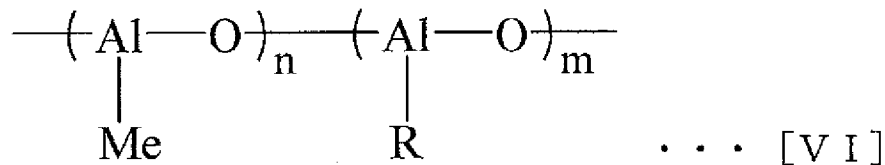
特にRがメチル基であるメチルアルミノキサンであってnが3以上、好ましくは10以上のものが利用される。これらアルミノキサン類に若干の有機アルミニウム化合物が混入していても差し支えない。

[0099] 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。

[0100] 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 [VI] 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ができる。

[0101] [化5]



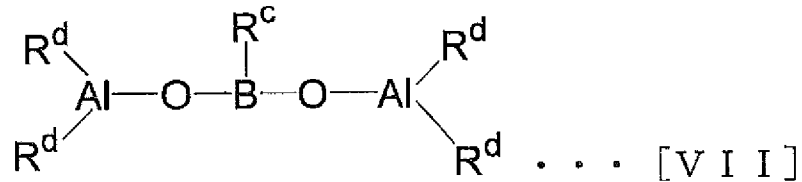
式 [VI] 中、R は炭素数 1~10 の炭化水素基、m および n はそれぞれ独立に 2 以上の整数を示す。

[0102] 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。

[0103] 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 [VII] 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。

[0104] [化6]

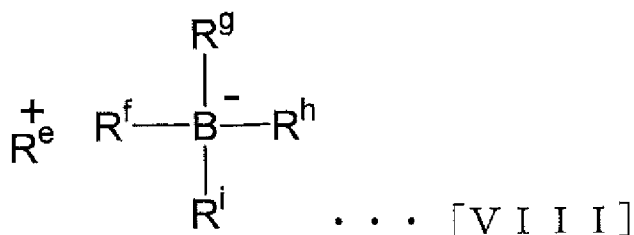


式 [VII] 中、R<sup>c</sup>は炭素数1～10の炭化水素基を示す。R<sup>d</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～10の炭化水素基を示す。

[0105] 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、特開平1-501950号公報、特開平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。

[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は、下記一般式 [VIII] で表されるホウ素化合物である。

[0107] [化7]



[0108] 式 [VIII] 中、R<sup>e+</sup>としては、H<sup>+</sup>、カルベニウムカチオン、オキシニウ

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<sup>f</sup>~R<sup>i</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよく、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ール基である。

[0109] 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。

[0110] 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。

[0111] 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。

[0112] R<sup>+</sup>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。

[0113] 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。

[0114] 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。

[0115] 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。

[0116] 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。

[0117] 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。

[0118] 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。

[0119] 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。

[0120] 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。

[0121] 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。

[0122] <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。

[0123] 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。

[0124] 多孔質酸化物として、具体的にはSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO、TiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、ZnO、BaO、ThO<sub>2</sub>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、SiO<sub>2</sub>-MgO、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-MgOなどを使用することができる。これらのうち、SiO<sub>2</sub>および/またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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0.5~300μm、好ましくは1.0~200μm



であって、比表面積が50～1000 m<sup>2</sup>/g、好ましくは100～700 m<sup>2</sup>/gの範囲にあり、細孔容積が0.3～3.0 cm<sup>3</sup>/gの範囲にある。このような担体は、必要に応じて100～1000℃、好ましくは150～700℃で焼成してから使用される。

[0125] 無機塩化物としては、MgCl<sub>2</sub>、MgBr<sub>2</sub>、MnCl<sub>2</sub>、MnBr<sub>2</sub>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。

[0126] 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<sub>2</sub>型、CdI<sub>2</sub>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、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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。

[0127] 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）、 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$ 、 $[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$ 、 $[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^+$ 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。

[0128] 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 $\alpha$ -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。

[0129] ランダム性の高いエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) 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エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) 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、生成したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) 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エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) 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 $\alpha$ -オレフィンの共重合は、溶液重合、懸濁重合（スラリー重合）などの液相重合または気相重合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。

[0130] 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。

[0131] 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。

[0132] 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。

[0133] 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。

[0134] 重合温度は、通常-50℃～300℃であり、好ましくは30～250℃、より好ましくは100℃～250℃、さらに好ましくは130℃～200℃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～10MPaゲージ圧(MPa-G)、好ましくは常圧～8MPa-Gである。

[0135] 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1kgあたり0.001～5,000NL程度が適当である。

[0136] 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 $\alpha$ -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。

[0137] エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(C)の100℃における動粘度は共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、得られる共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共重合体の不飽和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。

[0138] 得られたエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体（C）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、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体（C）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。

[0139] <自動車ギア用潤滑油組成物>

本発明に係る自動車ギア用潤滑油組成物は、前記鉱物油（A）および／または合成油（B）からなる潤滑油基油ならびに前記エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体（C）を含有する。

[0140] 本発明に係る自動車ギア用潤滑油組成物は100℃における動粘度が4.0～9.0 mm<sup>2</sup>/sである。この動粘度の値は、JIS K2283に記載の方法により測定した場合のものである。自動車ギア用潤滑油組成物の100℃における動粘度が9.0 mm<sup>2</sup>/sを過度に超えると潤滑油そのものの油膜保持性能が向上するため、本発明により得られる効果が十分に発揮されず、また、省燃費性能が劣る。100℃における動粘度が4.0 mm<sup>2</sup>/sよりも過度に小さいと油膜保持性能が不足し、ギア間での金属接触が生じる可能性が高まる。100℃における動粘度は好ましくは4.0～9.0 mm<sup>2</sup>/sであり、より好ましくは4.2～6.5 mm<sup>2</sup>/sである。この範囲において

高い省燃費性能と極めて優れた剪断安定性が得られる。

[0141] 本発明の自動車ギア用潤滑油組成物において、前記鉱物油（A）、および／または合成油（B）からなる潤滑油基油と前記エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体（C）との配合割合は、目的とする用途における要求特性を満たせば特に制限されるものではないが、通常、前記潤滑油基油と前記エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体（C）との質量比（潤滑油基油の質量／共重合体（C）の質量）は99／1～50／50、好ましくは85／15～60／40、より好ましくは80／20～65／35である。

[0142] また、本発明の自動車ギア用潤滑油組成物は、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。

[0143] 本発明の自動車ギア用潤滑油組成物に用いられる添加剤としては下記のことを例示することができ、これらを1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

極圧剤は、自動車ギア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。

[0144] なお、極圧潤滑条件に至るまでに、炭化水素、または自動車ギア用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。

[0145] 極圧剤は単独で添加してもよいが、本発明における自動車用ギア油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、鉱物油もしく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、更に鉱物油もしくは合成炭化水素油等の潤滑油基油に溶解させた、いわゆる極圧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。

[0146] 好ましい極圧剤（パッケージ）としては、LUBRIZOL社製Anglamol-98A、LUBRIZOL社製Anglamol-6043、AFTON CHEMICAL社製HITEC1532、AFTON CHEMICAL社製HITEC307、AFTON CHEMICAL社製HITEC3339、RHEIN CHEMIE社製Additin RC 9410等が挙げられる。

[0147] 極圧剤は、必要に応じて自動車ギア用潤滑油組成物100質量%に対して0~10質量%の範囲で用いられる。

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、必要に応じて自動車ギア用潤滑油組成物100質量%に対して0~15質量%の範囲で用いられる。

[0148] 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、必要に応じて自動車ギア用潤滑油組成物100質量%に対して0~3質量%の範囲で用いられる。

[0149] 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。

[0150] 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の直鎖状又は分岐状、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の直鎖状又は分岐状、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の直鎖状又は分岐状、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。

[0151] 摩擦調整剤は、必要に応じて自動車ギア用潤滑油組成物100質量%に対して0～5.0質量%の範囲で用いられる。

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

[0152] 腐食防止剤としては、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、チアジアゾール等の化合物が挙げられる。腐食防止剤は、必要に応じてグリース組成物100質量%に対して0～3質量%の範囲で用いられる。

[0153] 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、必要に応じて自動車ギア用潤滑油組成物100質量%に対して0～3質量%の範囲で用いられる。

[0154] 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、必要に応じて自動車ギア用潤滑油組成物100質量%に対して0～0.2質量%の範囲で用いられる。

[0155] 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。

[0156] このような流動点降下剤は、融点が $-13^{\circ}\text{C}$ 以下であり、好ましくは $-15^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-17^{\circ}\text{C}$ 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 $5\text{mg}$ をアルミパンに詰めて $200^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、 $200^{\circ}\text{C}$ で5分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で $-40^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、 $-40^{\circ}\text{C}$ 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。

[0157] 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。

[0158] 流動点降下剤は、必要に応じて自動車ギア用潤滑油組成物 $100$ 質量％に対して $0\sim 2$ 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。

[0159] <用途>

本発明の自動車ギア用潤滑油組成物は、ディファレンシャルギア油、または手動変速機油などのような自動車用ギア油に好適に使用でき、極めて優れた剪断安定性と温度粘度特性を有し、自動車の省燃費性能に大きく寄与できる。

## 実施例

[0160] 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。

[評価方法]

下記実施例および比較例等において、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体および自動車ギア油用潤滑油組成物の物性等は以下の方法で測定した。

[0161] <不飽和結合量 (個/1000C) >

o-ジクロロベンゼン-d<sub>4</sub>を測定溶媒とし、測定温度120℃、スペクトル幅20ppm、パルス繰り返し時間7.0秒、かつパルス幅6.15μsec(45°パルス)の測定条件下にて、<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(400MHz、日本電子ECX400P)を測定した。ケミカルシフト基準には、溶媒ピーク(オルトジクロロベンゼン 7.1ppm)を用い、0~3ppmに観測されるメインピークと、4~6ppmに観測されるビニル、ビニリデン、二置換オレフィンおよび三置換オレフィンに由来するピークの積分値の比率より、炭素原子1000個当たりの不飽和結合量(個/1000C)を算出した。

[0162] <エチレン含有率 (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721cm<sup>-1</sup>付近の吸収とプロピレンの骨格振動に基づく1155cm<sup>-1</sup>付近の吸収との吸光度比(D1155cm<sup>-1</sup>/D721cm<sup>-1</sup>)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)よりエチレン含有率(重量%)を求めた。次に、得られたエチレン含有率(重量%)を用い、下記式に従ってエチレン含有率(mol%)を求めた。

[0163] [数1]

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

[0164] <分子量分布>

分子量分布は、東ソー株式会社HLC-8320GPCを用いて以下のようにして測定した。分離カラムとして、TSKgel SuperMulti poreHZ-M(4本)を用い、カラム温度を40℃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0.35ml/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（Mw）並びに数平均分子量（Mn）を算出し、これらの値から分子量分布（Mw/Mn）を算出した。

[0165] <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- $\alpha$ -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（Tm）とし、融解に伴う吸熱量の総和を融解熱量（ $\Delta H$ ）とした。ピークが観測されないか、融解熱量（ $\Delta H$ ）の値が1 J/g以下の場合、融点（Tm）は観測されないとみなした。融点（Tm）、および融解熱量（ $\Delta H$ ）の求め方はJIS K 7121に基づいた。

[0166] <粘度特性>

100℃動粘度、および粘度指数は、JIS K 2283に記載の方法により、測定、算出した。

[0167] <流動点>

流動点はASTM D 97に記載の方法により測定した。なお、流動点が-60℃を下回る場合は、-60℃以下と記載した。

[0168] <剪断試験>

自動車ギア用潤滑油組成物の剪断安定性に関しては、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100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を行い、下式で表される剪断による100℃動

粘度の低下率（剪断試験粘度低下率）を評価した。

$$\text{剪断試験粘度低下率 (\%)} = (\text{剪断前の } 100^\circ\text{C 動粘度} - \text{剪断後の } 100^\circ\text{C 動粘度}) / \text{剪断前の } 100^\circ\text{C 動粘度} \times 100$$

[0169] <-40°C粘度>

低温粘度特性として、ASTM D2983に準拠し、それぞれ-40°Cにてブルックフィールド粘度計により-40°C粘度を測定した。

[0170] <外観>

得られた組成物の外観について目視評価を行った。

○：透明

△：僅かな濁りが認められる

×：明らかに濁っている。

[0171] [エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) の製造]

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

[0172] <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- $\alpha$ -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°C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。

[0173] <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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -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。

[0174] (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。

[0175] (iii) [メチルフェニルメチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -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  $\mu$ 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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -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。

[0176] [合成例2]

[エチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -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。

[0177] <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 35 g を装入し、系内の温度を130℃に昇温した後、水素 2.33 MPa、エチレン 0.07 MPa を供給することにより全圧を3 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 ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -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

r p m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3 MP a Gに保ち、130℃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、水素をパーズした。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℃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℃、流量3.1 ml/minにて薄膜蒸留を行い、外観が無色透明なエチレン-プロピレン共重合体22.2 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水添操作を施した。

以上の操作により得られたポリマー（重合体1）の評価結果を表3に示す。

[0178] <重合例2>

プロピレン45 gを装入、水素2.26 MP a、エチレン0.15 MP aを供給した以外は重合例1と同様の操作により外観が無色透明なエチレン-プロピレン共重合体を得た。さらに、このエチレン-プロピレン共重合体に対して水添操作を施した。

以上の操作により得られたポリマー（重合体2）の評価結果を表3に示す。

[0179] <重合例3>

プロピレン45 gを装入、水素2.20 MP a、エチレン0.12 MP aを供給した以外は重合例1と同様の操作により外観が無色透明なエチレン-プロピレン共重合体を得た。さらに、このエチレン-プロピレン共重合体に対して水添操作を施した。

以上の操作により得られたポリマー（重合体3）の評価結果を表3に示す。

[0180] <重合例4>

プロピレン45gを装入、水素2.17MPa、エチレン0.15MPaを供給した以外は重合例1と同様の操作により外観が無色透明なエチレン-プロピレン共重合体を得た。さらに、このエチレン-プロピレン共重合体に対して水添操作を施した。

以上の操作により得られたポリマー（重合体4）の評価結果を表3に示す。

[0181] <重合例5>

十分に窒素置換した内容積2Lのステンレス製オートクレーブにヘプタン760ml、プロピレン50gを装入し、系内の温度を150℃に昇温した後、水素2.10MPa、エチレン0.12MPaを供給することにより全圧を3MPaGとした。次に、トリイソブチルアルミニウム0.4mmol、[メチルフェニルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -2,7-ジイソブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド0.0002mmol、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0.002mmolを窒素で圧入し、攪拌回転数を400rpmにすることにより重合を開始した。その後、エチレンを連続的に供給することにより全圧を3MPaGに保ち、150℃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は、0.2mol/Lの塩酸1000mlで3回、次いで蒸留水1000ml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10時間乾燥し、エチレン-プロピレン共重合体を得た。さらに、このエチレン-プロピレン共重合体に対して水添操作を施した。

以上の操作により得られたポリマー（重合体5）の評価結果を表3に示す。

[0182] <重合例6>

プロピレン50gを装入、水素2.15MPa、エチレン0.12MPaを供給した以外は重合例1と同様の操作により外観が無色透明なエチレン-



プロピレン共重合体（重合体3）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水添操作を施した。

以上の操作により得られたポリマー（重合体6）の評価結果を表3に示す。

[0183] <重合例7>

十分に窒素置換した内容積2Lのステンレス製オートクレーブにヘプタン710mLおよびプロピレン95gを装入し、系内の温度を150℃に昇温した後、水素1.34MPa、エチレン0.32MPaを供給することにより全圧を3MPaGとした。次にトリイソブチルアルミニウム0.4mmol、[メチルフェニルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド0.0001mmol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0.001mmolを窒素で圧入し、攪拌回転数を400rpm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3MPaGに保ち、150℃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、0.2mol/Lの塩酸1000mLで3回、次いで蒸留水1000mL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52.2g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水添操作を施した。

以上の操作により得られたポリマー（重合体7）の評価結果を表3に示す。

[0184] <重合例8>

充分窒素置換した容量2リットルの攪拌翼付連続重合反応器に、脱水精製したヘキサン1リットルを張り、96mmol/Lに調整した、エチルアルミニウムセスキクロリド( $Al(C_2H_5)_{1.5}Cl_{1.5}$ )のヘキサン溶液を50

0 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VO(OCH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub>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、重合液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28 L/hの量で、プロピレンガスを25 L/hの量で水素ガスを100 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。

- [0185] 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（重合体8）の評価結果を表3に示す。



## [0186] [自動車ギア用潤滑油組成物の調製]

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

潤滑油基油；100℃動粘度が3.0mm<sup>2</sup>/s、粘度指数が106、流動点が-30℃であるAPI (American Petroleum Institute) Group II 鉱物油 (Neste社製NEXBASE 3030、鉱物油-A)、100℃動粘度が4.0mm<sup>2</sup>/s、粘度指数が123、流動点が-60℃以下である合成油ポリ- $\alpha$ -オレフィン (Neste社製NEXBASE 2004、合成油-A)、ならびに脂肪酸エステルである、100℃動粘度が4.3mm<sup>2</sup>/s、粘度指数が143であるBASF社製トリメチロールプロパンC8/C10エステル (合成油-B)。極圧剤パッケージ；Lubrizol社製Anglamol-6043 (EP) 流動点降下剤；BASF社製IRGAFLO 720P (PPD) PAO；100℃動粘度が65mm<sup>2</sup>/s、粘度指数が179であるメタロセン触媒系にて製造されたExxonMobil Chemical社製Spectrasyn Elite 65 (mPAO)

## [0187] &lt;自動車ギア用潤滑油組成物/75W&gt;

実施例1~9、および比較例1~4では、SAEによるギア油粘度規格75Wを満たすよう、表4-1および表-2に示す配合比にて配合調整を行った。得られた潤滑油組成物の潤滑油特性を併せて表4-1および表4-2に示す。

## [0188]

[表4-1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
重合体1	29.5						24.1
重合体2		27.2					
重合体3			24.0				
重合体4				23.0			
重合体5					21.3		
重合体6							
重合体7							
重合体8						30.0	
mPAO							
鉱物油-A	66.7	69.0	72.2	73.2	74.9	66.2	
合成油-A							57.4
合成油-B							15.0
EP	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
PPD	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
100°C動粘度	7.82	7.84	7.80	7.86	7.82	7.88	7.81
40°C動粘度	40.1	40.0	39.9	40.0	39.9	40.5	40.0
粘度指数	170	171	170	172	171	170	170
-40°C粘度	30,200	32,200	39,200	40,700	40,400	9,120	10,600
剪断試験粘度低下率	<0.1	<0.1	0.2	0.3	0.3	<0.1	<0.1
外觀	○	○	○	○	○	△	○

表4-1

[表4-2]

表4-2	比較例								
	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4			
重合体1	質量%								
重合体2	質量%								
重合体3	質量%								
重合体4	質量%	19.0				42.3			
重合体5	質量%		16.6						
重合体6	質量%		21.5						
重合体7	質量%			10.4					
重合体8	質量%								
mPAO	質量%				35.8				
鉱物油-A	質量%		74.7	85.8	60.4	53.9			
合成油-A	質量%	62.5	64.9						
合成油-B	質量%	15.0	15.0						
EP	質量%	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5			
PPD	質量%		0.3	0.3	0.3	0.3			
100°C動粘度	mm <sup>2</sup> /s	7.86	7.88	7.67	8.05	7.76			
40°C動粘度	mm <sup>2</sup> /s	40.1	39.9	40.3	40.1	40.0			
粘度指数	-	171	173	163	179	167			
-40°C粘度	mPa·s	9,180	9,690	17,900	48,000	12,200			
剪断試験粘度低下率	%	0.1	0.4	0.3	3.5	1.8			
外観		○	○	○	○	○			
						>150,000			
						0.7			

[0189] この粘度規格は自動車ディファレンシャルギア油、並びに手動変速機油、デュアルクラッチ変速機油等に好適に用いられる粘度規格である。

鉱物油（A）とエチレン-α-オレフィン共重合体（C）を含有する実施例1～実施例6の潤滑油組成物、および合成油（B）とエチレン-α-オレフィン共重合体を含有する実施例7～実施例9の自動車ギア用潤滑油組成物はいずれも粘度指数が170以上であり、高温下での機械保護性能に優れるため、より高負荷対応の低粘度潤滑油が得られる。また、-40°C粘度が5

0, 000 mPa·s 以下、および剪断試験粘度低下率が 0.5% を下回る、低温流動性、および剪断安定性にも優れた自動車ギア用潤滑油組成物である。特に実施例 1 および実施例 2 のようにエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の 100°C 動粘度が 60 mm<sup>2</sup>/s 以下であると剪断試験後の粘度低下率は 0.1% 未満となり、普通乗用車用ディファレンシャルギア油に例示できるような無交換で用いられる自動車ギア用潤滑油に特に好適に用いることができる。

[0190] エチレン含有率が 55 mol% 未満である重合体 6 を用いた比較例 1 と実施例とを比較すると、本発明により得られる潤滑油組成物は粘度指数が特に優れ、すなわち機械に対する潤滑油の攪拌抵抗を低減できる省燃費性に優れた潤滑油組成物であることがわかる。また、また、比較例 2 と実施例の対比より、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (C) の 100°C 動粘度が 200 mm<sup>2</sup>/s 以下であることで剪断安定性が著しく優れることがわかる。

[0191] また、本発明により得られる自動車ギア用潤滑油組成物は、温度粘度特性、低温粘度特性に優れるとされるメタロセン系触媒にて製造される PAO に対しても、実施例 2、もしくは実施例 3 と比較例 3 とを比較すると、温度粘度特性および剪断安定性に優れることが分かる。

加えて比較例 4 との対比により、自動車ギア用潤滑油組成物の 100°C 動粘度が 9.0 mm<sup>2</sup>/s 以下であることで、低温流動性と剪断安定性が著しく優れることがわかる。

## 請求の範囲

[請求項1] 以下の(A1)～(A3)の特徴を有する鉱物油(A)、および／または(B1)～(B3)の特徴を有する合成油(B)からなる潤滑油基油と、以下の(C1)～(C5)の特徴を有するエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(C)を含有し、100℃における動粘度が4.0～9.0 mm<sup>2</sup>/sである自動車ギア用潤滑油組成物。

(A1) 100℃における動粘度が2.0～6.5 mm<sup>2</sup>/sであること、

(A2) 粘度指数が105以上であること、

(A3) 流動点が-10℃以下であること、

(B1) 100℃における動粘度が1.0～6.5 mm<sup>2</sup>/sであること、

(B2) 粘度指数が120以上であること、

(B3) 流動点が-30℃以下であること、

(C1) エチレン含有率が55～85 mol%の範囲にあること、

(C2) 100℃における動粘度が10～200 mm<sup>2</sup>/sであること、

(C3) ゲルパーミアク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2.2以下であること、

(C4) 流動点が-10℃以下であること、

(C5) 示差走査熱量分析(DSC)で測定において-30℃から-60℃の範囲にピークを持ち、融解熱量( $\Delta H$ )が25 J/g以下である融点を有すること。

[請求項2] 前記エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(C)の100℃における動粘度が20～170 mm<sup>2</sup>/sである請求項1に記載の自動車ギア用潤滑油組成物。

[請求項3] 前記エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(C)の100℃における



動粘度が $30 \sim 60 \text{ mm}^2/\text{s}$ である請求項1または2に記載の自動車ギア用潤滑油組成物。

[請求項4] 前記エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(C)のエチレン含有率が $58 \sim 70 \text{ mol}\%$ の範囲にある請求項1に記載の自動車ギア用潤滑油組成物。

[請求項5] 前記エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(C)の $\alpha$ -オレフィンがプロピレンである請求項1～4のいずれかに記載の自動車ギア用潤滑油組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/000099

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
Int.Cl. C10M107/02 (2006.01) i, C10M107/06 (2006.01) i, C10N20/00 (2006.01) n, C10N20/02 (2006.01) n, C10N20/04 (2006.01) n, C10N30/00 (2006.01) n, C10N30/02 (2006.01) n, C10N40/02 (2006.01) n, C10N40/04 (2006.01) n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C10M107/02, C10M107/06, C10N20/00, C10N20/02, C10N20/04, C10N30/00, C10N30/02, C10N40/02, C10N40/04		
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	1971-2018	
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018	
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/039295 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 17 March 2016, claims 1-5, examples 1-6 & US 2017/0253827 A1, claims 1-5, examples 1-6 & EP 3192856 A1 & KR 10-2017-0027863 A & CN 106795449 A	1-5
A	JP 2016-69406 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 09 May 2016, claims 1-7, examples 1-52 (Family: none)	1-5
<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 22 February 2018 (22.02.2018)		Date of mailing of the international search report 06 March 2018 (06.03.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/000099

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-69405 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 09 May 2016, claims 1-5, examples 1-16 (Family: none)	1-5
A	JP 2016-69404 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 09 May 2016, claims 1-6, examples 1-15 (Family: none)	1-5
A	JP 2012-525470 A (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 22 October 2012, claims 1-25, examples 1-3 & US 2010/0273936 A1, claims 1-25, examples 1-19 & WO 2010/126720 A1 & EP 2424907 A1 & SG 175171 A & CN 102414230 A & CA 2777463 A & KR 10-2015-0005510 A	1-5
A	JP 2008-37963 A (IDEMITSUKOSAN CO., LTD.) 21 February 2008, claims 1-4, examples 1-4 & US 2009/0312211 A1, claims 1-4, examples 1-4 & WO 2008/016038 A1 & EP 2053117 A1 & KR 10-2009-0050051 A & CN 101495607 A	1-5
A	US 2013/0281340 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 24 October 2013, examples 1-5, claims 1-25 & WO 2013/158253 A1	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. C10M107/02(2006.01)i, C10M107/06(2006.01)i, C10N20/00(2006.01)n, C10N20/02(2006.01)n, C10N20/04(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n, C10N30/02(2006.01)n, C10N40/02(2006.01)n, C10N40/04(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. C10M107/02, C10M107/06, C10N20/00, C10N20/02, C10N20/04, C10N30/00, C10N30/02, C10N40/02, C10N40/04</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 1971-2018年                  日本国実用新案登録公報 1996-2018年                  日本国登録実用新案公報 1994-2018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>		
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	WO 2016/039295 A1（三井化学株式会社）2016.03.17, 請求項 1-5、実施例 1-6 & US 2017/0253827 A1, 請求項 1-5、実施例 1-6 & EP 3192856 A1 & KR 10-2017-0027863 A & CN 106795449 A	1-5
A	JP 2016-69406 A（三井化学株式会社）2016.05.09, 請求項 1-7、実施例 1-52 (ファミリーなし)	1-5
<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                  「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
22.02.2018	06.03.2018	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 中野 孝一 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 9153

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
A	JP 2016-69405 A (三井化学株式会社) 2016. 05. 09, 請求項 1-5、実施例 1-16 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2016-69404 A (三井化学株式会社) 2016. 05. 09, 請求項 1-6、実施例 1-15 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2012-525470 A (エクソンモービル・ケミカル・パテント・イン ク) 2012. 10. 22, 請求項 1-25、実施例 1-3 & US 2010/0273936 A1, 請求項 1-25、実施例 1-19 & WO 2010/126720 A1 & EP 2424907 A1 & SG 175171 A & CN 102414230 A & CA 2777463 A & KR 10-2015-0005510 A	1-5
A	JP 2008-37963 A (出光興産株式会社) 2008. 02. 21, 請求項 1-4、実施例 1-4 & US 2009/0312211 A1, 請求項 1-4、実施例 1-4 & WO 2008/016038 A1 & EP 2053117 A1 & KR 10-2009-0050051 A & CN 101495607 A	1-5
A	US 2013/0281340 A1 (EXXON MOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 2013. 10. 24, 実施例 1-5、請求項 1-25 & WO 2013/158253 A1	1-5