

(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5月14日(14.05.2010)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2010/053022 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07C 2/34 (2006.01) C07C 11/02 (2006.01)  
B01J 31/14 (2006.01) C10M 107/02 (2006.01)  
B01J 31/22 (2006.01) C10M 107/10 (2006.01)  
C07C 7/04 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)  
C07C 7/163 (2006.01) C10N 20/04 (2006.01)  
C07C 9/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/068406
- (22) 国際出願日: 2009年10月27日(27.10.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2008-283340 2008年11月4日(04.11.2008) JP  
特願 2008-334860 2008年12月26日(26.12.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 藤川 真治郎 (FUJIKAWA, Shinjiro) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 横田 清彦 (YOKOTA, Kiyohiko) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 岡野 匡貴 (OKANO, Masaki) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 辻 深奈子 (TSUJI, Minako) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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 2010/053022 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A-OLEFIN OLIGOMER, A-OLEFIN OLIGOMER, AND LUBRICATING OIL COMPOSITION

(54) 発明の名称:  $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの製造方法、 $\alpha$ -オレフィンオリゴマー、および潤滑油組成物

(57) Abstract: A method for producing an  $\alpha$ -olefin oligomer composition, which comprises a step of reacting an  $\alpha$ -olefin in the presence of hydrogen using a specific catalyst. The method for producing an  $\alpha$ -olefin oligomer composition enables reduction of the amount of the catalyst, and can produce a trimer, tetramer and pentamer with high selectivity. An  $\alpha$ -olefin oligomer obtained by the method is suitable for use as a component of a lubricating oil.

(57) 要約:  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法であって、特定の触媒を使用し、水素存在下で  $\alpha$ -オレフィンを反応させる工程を含む、 $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法である。本発明によれば、触媒量を低減化することができ、さらに三量体~五量体を高い選択率で製造することのできる  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法が提供される。本発明で得られる  $\alpha$ -オレフィンオリゴマーは潤滑油の成分として好ましく用いられる。

## 明 細 書

発明の名称：

**$\alpha$ -オレフィンオリゴマーの製造方法、 $\alpha$ -オレフィンオリゴマー、および潤滑油組成物**

### 技術分野

[0001] 本発明は、 $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの製造方法、当該製造方法によって得られる $\alpha$ -オレフィンオリゴマー、および当該 $\alpha$ -オレフィンオリゴマーを含有する潤滑油組成物に関する。

### 背景技術

[0002]  $\alpha$ -オレフィンオリゴマーは、低温における流動特性が良好で、熱及び酸化安定性が比較的高く、高温での蒸発ロスが少なく、粘度指数が比較的高い等の特徴があり、これまで潤滑油基油等に用いられてきた。従来、 $\alpha$ -オレフィンオリゴマーは、 $\text{BF}_3$ や $\text{AlCl}_3$ といった酸触媒によって製造され、通常は反応後に蒸留することで目的の重合度の $\alpha$ -オレフィンオリゴマーを得ている。例えば、1-デセンのオリゴマーに関しては三量体～五量体が潤滑油用途に用いられている。これらの製造方法においては、オリゴマー化反応時に異性化反応も起きやすく、得られる各オリゴマーの分子構造が均一でなく、種々の構造の混合物となるという問題があった。

[0003]  $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの製造方法に関しては、近年、メタロセン触媒を用いた $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの製造方法が知られ、この方法により分子構造の均一性が高められている。

[0004] メタロセン触媒を使用する $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの製造例としては、例えば、特許文献1は、メタロセン化合物およびメチルアルミノキサンを用いた触媒系による $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの製造方法を開示する。しかしながら、この方法においては $\alpha$ -オレフィンに対するアルミニウムの割合が高く、生産効率が低いこと、触媒の脱灰効率が悪いため多量の酸やアルカリが必要とされ、環境への悪影響が大きいこと、製品中の残留元素により製品

品質が悪化すること、反応に多量のトルエンを使用するため、製品への混入により製品品質が悪化することなどの問題点がある。特許文献2、3は、遷移金属化合物量を低減化しメチルアルミノキンを多量に用いることで活性向上を図った製造例を開示する。しかしながら、この方法においては使用するアルミニウム量が多いため脱灰工程における問題がある。特許文献4、5は、メタロセン化合物およびメチルアルミノキサンを用いた触媒系による $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの製造方法を開示し、メタロセン化合物およびメチルアルミノキサンの使用量は低減化されている。しかしながら、この方法においては触媒活性が低くオリゴマー収率が悪い。また、特定の遷移金属化合物が水素存在下で示す優れた触媒活性に関する開示はない。特許文献6は、触媒活性を向上させる方法として $H_2$ を添加する方法を開示するが、その効果は十分ではない。またその方法で得られるオリゴマーはほぼ二量体であり、潤滑油用として好ましい三量体以上のオリゴマーの得率が低い。

### 先行技術文献

### 特許文献

- [0005] 特許文献1：特表2005-501957号公報  
特許文献2：特開平5-39229号公報  
特許文献3：特開平7-133234号公報  
特許文献4：US2001/041817号公開公報  
特許文献5：US2001/041818号公開公報  
特許文献6：特開2006-225348号公報

### 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、優れた触媒活性を示す、 $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの製造方法を提供することを目的とするものである。
- また、 $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法であって、触媒に用いられる金属量を従来のものより低減化することができ、さらに潤滑油用とし

て適する三量体～五量体を高い選択率で製造することのできる $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法を提供することを目的とするものである。

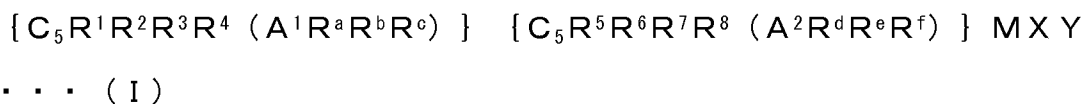
### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の遷移金属化合物を用いてなる触媒を使用することで上記課題が解決されることを見出した。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.  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法であって、以下の(A)および(B)を用いてなる触媒を使用し、水素存在下で $\alpha$ -オレフィンを反応させる工程を含む、 $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法、

(A) 一般式 (I)



(式中、 $R^1 \sim R^8$ 、 $(A^1R^aR^bR^c)$  および  $(A^2R^dR^eR^f)$  はシクロペンタジエニル基に結合する置換基を表す。 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を表し、 $R^a \sim R^f$ はそれぞれ独立に炭素数1～10の炭化水素基を表す。 $R^a$ 、 $R^b$ および $R^c$ から選ばれる2以上の基がお互いに結合して環を形成してもよく、また $R^d$ 、 $R^e$ および $R^f$ から選ばれる2以上の基がお互いに結合して環を形成してもよい。 $A^1$ および $A^2$ はそれぞれ独立に周期表第14族の元素を表す。 $M$ は周期表第4族の遷移元素を表す。 $X$ および $Y$ はそれぞれ共有結合性配位子またはイオン結合性配位子を表す。)

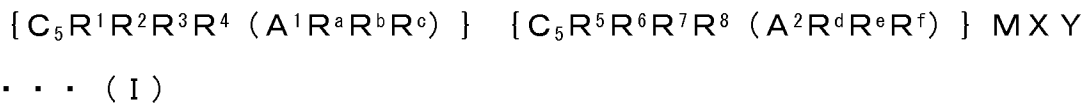
で表される遷移金属化合物

(B) アルミニウムを含有する助触媒

2.  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法であって、以下の(A)および(B)を用いてなる触媒を使用し、アルミニウム量が $\alpha$ -オレフィン1molあたり $1.89 \times 10^{-5} \sim 5.67 \times 10^{-2}$ mol、水素圧力が1～50kPa (G)の範囲で $\alpha$ -オレフィンを反応させる工程を

含む、 $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法、

(A) 一般式 (I)



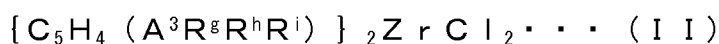
(式中、 $R^1 \sim R^8$ 、 $(A^1R^aR^bR^c)$  および  $(A^2R^dR^eR^f)$  はシクロペンタジエニル基に結合する置換基を表す。 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表し、 $R^a \sim R^f$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。 $R^a$ 、 $R^b$ および $R^c$ から選ばれる 2 以上の基がお互いに結合して環を形成してもよく、また $R^d$ 、 $R^e$ および $R^f$ から選ばれる 2 以上の基がお互いに結合して環を形成してもよい。 $A^1$ および $A^2$ はそれぞれ独立に周期表第 14 族の元素を表す。 $M$ は周期表第 4 族の遷移元素を表す。 $X$ および $Y$ はそれぞれ共有結合性配位子またはイオン結合性配位子を表す。)

で表される遷移金属化合物

(B) アルミニウムを含有する助触媒

3. (B) 成分のアルミニウムを含有する助触媒が、有機アルミニウムオキシ化合物及び／または有機アルミニウム化合物である、上記 2 に記載の  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法、

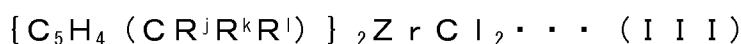
4. (A) 成分の遷移金属化合物が、一般式 (II)



(式中、 $R^g$ 、 $R^h$ および $R^i$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表し、2 以上の基がお互いに結合して環を形成してもよい。 $A^3$ は周期表第 14 族の元素を表す。)

で表される遷移金属化合物である、上記 2 に記載の  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法、

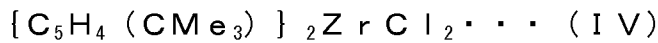
5. (A) 成分の遷移金属化合物が、一般式 (III)



(式中、 $R^j$ 、 $R^k$ および $R^l$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表し、2 以上の基がお互いに結合して環を形成してもよい。)

で表される遷移金属化合物である、上記 2 に記載の  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法、

6. (A) 成分の遷移金属化合物が、式 (I V)



で表される遷移金属化合物である、上記 2 に記載の  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法、

7.  $\alpha$ -オレフィンが 1-デセンである上記 2 に記載の  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法、

8.  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物が、質量基準で、二量体に対する三量体の割合を A、三量体に対する四量体の割合を B、四量体に対する五量体の割合を C としたときに、 $A > B$  かつ  $A > C$  を満たす  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物である上記 2 に記載の  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法、

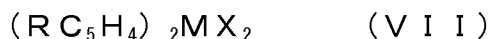
9. 上記 2 に記載の方法で得られる  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物、

10. 上記 2 に記載の方法で得られた  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物を水素化処理する工程を含む、水素化  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法、

11. 上記 10 に記載の方法で得られる水素化  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物、

12. 上記 9 に記載の  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物および/または上記 11 に記載の水素化  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物を含有する潤滑油組成物、

13. 一般式 (V I I)



(R は水素原子または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表し、M は周期律表第 4 族の遷移金属元素を表し、X は共有結合性又はイオン結合性の配位子を表す。)

で表されるメタロセン化合物、およびメチルアルミノキサンをモル比 (メチ

ルアルミノキサン／メタロセン化合物)が15～110で使用し、水素存在下で炭素数3～14の $\alpha$ -オレフィンを重合する工程を含む、 $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの製造方法、

14. 一般式(VII)で表されるメタロセン化合物と上記 $\alpha$ -オレフィンの配合割合〔メタロセン化合物(mmol)／ $\alpha$ -オレフィン(L)〕が、0.01～0.4の範囲内である上記13に記載の製造方法、

15. 一般式(VII)において、Mがジルコニウムである上記13に記載の製造方法、

16. 水素圧が、0.1～50kPaの範囲内である上記13に記載の製造方法、

17. 炭素数3～14の $\alpha$ -オレフィンが1-オクテン、1-デセンおよび1-ドデセンから選ばれる $\alpha$ -オレフィンである上記13に記載の製造方法、

18. 炭素数3～14の $\alpha$ -オレフィンが1-デセンである上記13に記載の製造方法、

19. 三量体以上の選択率が50%以上である上記13に記載の製造方法、

20. 上記13に記載の製造方法で得られる $\alpha$ -オレフィンオリゴマー、

21. 上記13に記載の製造方法により $\alpha$ -オレフィンオリゴマーを製造する工程、当該 $\alpha$ -オレフィンオリゴマーを水添して、水添 $\alpha$ -オレフィンオリゴマーを製造する工程、および当該水添 $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの蒸留により100℃動粘度が3～35mm<sup>2</sup>/sの留分を得る工程を含む、精製水添 $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの製造方法、

22. 上記21に記載の製造方法で得られる精製水添 $\alpha$ -オレフィンオリゴマー

を提供するものである。

## 発明の効果

[0008] 本発明によれば、優れた触媒活性を示す、 $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの製

造方法が提供される。

また、触媒量を低減化することができ、さらに三量体～五量体を高い選択率で製造することのできる $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法が提供される。この方法を使用することで、触媒量の低減化により製造コストを抑制することができ、また触媒残留物による製品品質の低下が回避される。さらに、三量体～五量体を高い選択率で製造することのできるため、潤滑油用として有用な成分の得率が高い。また六量体以上の成分の生成が抑えられるため、粘度が上がりすぎることがなく、水添工程や蒸留工程におけるエネルギーロスを少なくすることができる。

### 発明を実施するための形態

[0009] 本発明の $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの製造方法は、特定の触媒を使用して水素存在下で $\alpha$ -オレフィンを反応させる工程を含む、 $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの製造方法である。

[0010] 本発明で使用する触媒においては、(A)成分として、一般式(I)  

$$\{C_5R^1R^2R^3R^4(A^1R^aR^bR^c)\} \{C_5R^5R^6R^7R^8(A^2R^dR^eR^f)\} MXY$$
 . . . (I)

で表される遷移金属化合物を使用する。

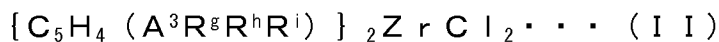
一般式(I)中、 $R^1 \sim R^8$ 、 $(A^1R^aR^bR^c)$  および  $(A^2R^dR^eR^f)$  はシクロペンタジエニル基に結合する置換基を表す。 $R^1 \sim R^8$  はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を表し、 $R^a \sim R^f$  はそれぞれ独立に炭素数1～10の炭化水素基を表す。 $R^a$ 、 $R^b$  および  $R^c$  から選ばれる2以上の基が互いに結合して環を形成してもよく、また  $R^d$ 、 $R^e$  および  $R^f$  から選ばれる2以上の基が互いに結合して環を形成してもよい。 $A^1$  および  $A^2$  はそれぞれ独立に周期表第14族の元素を表し、例えば、炭素、ケイ素、ゲルマニウムを挙げることができる。 $M$  は周期表第4族の遷移元素を表し、例えば、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムを挙げることができ、この中でジルコニウムが好ましい。 $X$  および  $Y$  はそれぞれ共有結合性配位子またはイオン結合性配位子を表し、例えば、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20(好まし



くは1～10)の炭化水素基、炭素数1～20(好ましくは1～10)のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1～20(好ましくは1～12)のリン含有炭化水素基(例えば、ジフェニルホスフィン基など)又は炭素数1～20(好ましくは1～12)のケイ素含有炭化水素基(例えば、トリメチルシリル基など)や、炭素数1～20(好ましくは1～12)の炭化水素基あるいはハロゲンを含むホウ素化合物(例えば、 $B(C_6H_5)_4$ 、 $BF_4$ など)を示す。これらの中で、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基及びアルコキシ基が好ましい。X及びYは、互いに同一であっても異なってもよい。

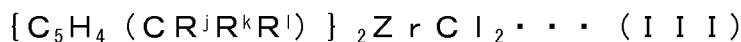
[0011] 上記のように本発明で使用する触媒には、 $(A^1R^aR^bR^c)$  や  $(A^2R^dR^eR^f)$  で表されるように、嵩高い置換基が含まれる。嵩高い置換基が存在することで、 $\alpha$ オレフィンを重合すると潤滑油用として適する三量体～五量体を高い選択率で製造することができる。 $(A^1R^aR^bR^c)$  や  $(A^2R^dR^eR^f)$  で表される置換基は、好ましくは $CR_3$ (Cは炭素原子、Rは、炭素数1～10の炭化水素基を表す。)であり、特に $CM_e_3$ が好ましい。

[0012] 上記遷移金属化合物の例としては、一般式(I I)



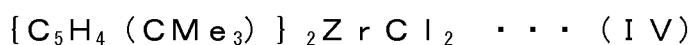
(式中、 $R^g$ 、 $R^h$ および $R^i$ はそれぞれ独立に炭素数1～10の炭化水素基を表し、2以上の基がお互いに結合して環を形成してもよい。 $A^3$ は周期表第14族の元素を表す。)

で表される遷移金属化合物が挙げられ、具体的には式(I I I)



(式中、 $R^j$ 、 $R^k$ および $R^l$ はそれぞれ独立に炭素数1～10の炭化水素基を表し、2以上の基がお互いに結合して環を形成してもよい。)

で表される遷移金属化合物が挙げられ、さらに具体的には一般式(I V)



で表される遷移金属化合物が挙げられる。一般式(I V)において、 $Me$ はメチル基を表す。

[0013] 以下に一般式(I)で表される遷移金属化合物の具体例を示す。

ビス（一置換シクロペンタジエニル）ジルコノセンとしては、ビス（*t*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（*t*-ペンチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（2-メチルペンタン-2-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（2, 4-ジメチルペンタン-2-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（2, 3-ジメチルブタン-2-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（2, 3, 3-トリメチルブタン-2-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（3-メチルペンタン-3-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（3-メチルヘキサン-3-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（3, 5-ジメチルヘキサン-3-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（2, 2, 3-トリメチルペンタン-3-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（2, 3-ジメチルペンタン-3-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（3-エチルペンタン-3-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（3-エチルヘキサン-3-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（3-エチル-5-メチルヘキサン-3-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（3-エチル-2-メチルペンタン-3-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（3-エチル-2, 2-ジメチルペンタン-3-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（1-メチルシクロヘキシル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（1-エチルシクロヘキシル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（1-イソプロピルシクロヘキシル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（1-*t*-ブチルシクロヘキシル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（1-（2, 3-ジメチルブタン-2-イル）シクロヘキシル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（1-メチル

シクロペンチル) シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス ( (1-エチルシクロペンチル) シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス ( (1-イソプロピルシクロペンチル) シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス ( (1-t-ブチルシクロペンチル) シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス ( (1-(2,3-ジメチルブタン-2-イル) シクロペンチル) シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス ( (2-フェニルプロパン-2-イル) シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス ( (2-フェニルブタン-2-イル) シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス ( (3-フェニルペンタン-3-イル) シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス ( (2-(2-インデニル) プロパン-2-イル) シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス ( (2-(2-インデニル) ブタン-2-イル) シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス ( (3-(2-インデニル) ペンタン-3-イル) シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス ( (2-(2-インデニル) プロパン-2-イル) シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス ( (2-インデニルブタン-2-イル) シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス ( (3-インデニルペンタン-3-イル) シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (1,1-ジフェニルエチル) シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (1,1-ジフェニルプロピル) シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス ( (1,1-ジフェニルブチル) シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなどが例示できる。

[0014] ビス (二置換シクロペンタジエニル) ジルコノセンとしては、ビス (1-メチル-3-t-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (1-メチル-3-t-ペンチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (1-メチル-3-(2-メチルペンタン-2-イル) シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (1-メチル-3-(2,4-ジメチルペンタン-2-イル) シクロペンタジエニル) ジルコニウ

ムジクロリド、ビス（1-メチル-3-（2, 3-ジメチルブタン-2-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1-メチル-3-（2, 3, 3-トリメチルブタン-2-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1-メチル-3-（3-メチルペンタン-3-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1-メチル-3-（3-メチルヘキサン-3-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1-メチル-3-（3, 5-ジメチルヘキサン-3-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1-メチル-3-（3, 4-ジメチルペンタン-3-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1-メチル-3-（3, 4, 4-トリメチルペンタン-3-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（1-メチル-3-エチルペンタン-3-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（1-メチル-3-エチルヘキサン-3-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（1-メチル-（3-エチル-5-メチル）ヘキサン-3-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（1-メチル-（3-エチル-4-メチル）ペンタン-3-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（1-メチル-（3-エチル-4, 4-ジメチル）ペンタン-3-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（1-メチル-3-（1-メチルシクロヘキシル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（1-メチル-3-（1-エチルシクロヘキシル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（1-メチル-3-（1-メチルシクロヘキシル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（1-メチル-3-（1-イソプロピルシクロヘキシル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（1-メチル-3-（1-t-ブチルシクロヘキシル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（1-メチル-3-（2, 3-ジメチルブタン-2-イル）シクロヘキシル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（1-メチル-3-（1-メチルシクロペンチル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリ

ド、ビス（（1-メチル-3-（1-エチルシクロペンチル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（1-メチル-3-（1-イソプロピルシクロペンチル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（1-メチル-3-（1-t-ブチルシクロペンチル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（1-メチル-3-（2,3-ジメチルブタン-2-イル）シクロペンチル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドなどが例示できる。

[0015] ビス（三置換シクロペンタジエニル）ジルコノセンとしては、ビス（1,2-ジメチル-3-t-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1,2-ジメチル-3-t-ペンチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1,2-ジメチル-3-（2-メチルペンタン-2-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1,2-ジメチル-3-（2,4-ジメチルペンタン-2-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1,2-ジメチル-3-（2,3-ジメチルブタン-2-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1,2-ジメチル-3-（2,3,4-トリメチルブタン-2-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1,2-ジメチル-3-（3-メチルペンタン-3-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1,2-ジメチル-3-（3-メチルヘキサン-3-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1,2-ジメチル-3-（2-メチルペンタン-2-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1,2-ジメチル-3-（2,4-ジメチルペンタン-2-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1,2-ジメチル-3-（2,3-ジメチルブタン-2-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1,2-ジメチル-3-（2,3,4-トリメチルブタン-2-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1,2-ジメチル-3-（3-エチルペンタン-3-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロ

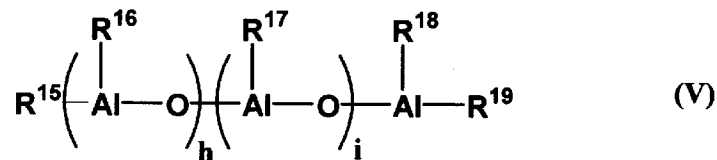
リド、ビス（１，２－ジメチル－３－（３－エチルヘキサン－３－イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（１，２－ジメチル－３－（３－エチル－５－メチルヘキサン－３－イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（１，２－ジメチル－３－（３－エチル－４－メチルペンタン－３－イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（１，２－ジメチル－３－（３－エチル－４，４－ジメチルペンタン－３－イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（１，３－ジメチル－３－（１－メチルシクロヘキシル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（１，３－ジメチル－３－（１－エチルシクロヘキシル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（１，３－ジメチル－３－（１－イソプロピルシクロヘキシル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（１，３－ジメチル－３－（１－tert-ブチルシクロヘキシル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（１，３－ジメチル－３－（２，３－ジメチルブタン－２－イル）シクロヘキシル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（１，３－ジメチル－３－（１－メチルシクロペンチル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（（１，３－ジメチル－３－（１－エチルシクロペンチル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（１，３－ジメチル－３－（１－イソプロピルシクロペンチル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（１，３－ジメチル－３－（１－tert-ブチルシクロペンチル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（１，３－ジメチル－３－（２，３－ジメチルブタン－２－イル）シクロペンチル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドなどが例示できる。

[0016] 更には、上記に記載の化合物において、これらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、水素原子、メチル基、フェニル基、メトキシ基などに置き換えたもの、又、上記化合物の中心金属のジルコニウムをチタニウム、ハフニウムに置き換えたものを挙げることができる。

[0017] 本発明で使用する触媒においては、(B)成分として、アルミニウムを含有する助触媒が使用される。アルミニウムを含有する助触媒としては、有機アルミニウムオキシ化合物や有機アルミニウム化合物が挙げられ、これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

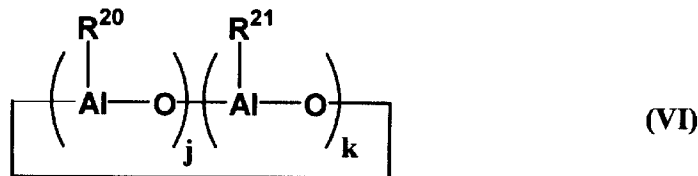
[0018] 有機アルミニウムオキシ化合物としては、一般式 (V)

[0019] [化1]



[0020] で表される鎖状アルミノキサンや、一般式 (VI)

[0021] [化2]



[0022] で表される環状アルミノキサンが挙げられる。

一般式 (V) および (VI) において、 $R^{15} \sim R^{21}$  は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を示す。 $h \sim k$  は、それぞれ 0 ~ 50 の数であり、かつ  $(h + i)$  と  $(j + k)$  は共に 1 以上である。

[0023] 一般式 (V) 及び (VI) で表わされる含酸素有機金属化合物において、 $R^{15} \sim R^{21}$  の炭素数 1 ~ 8 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基が挙げられる。

また、 $h \sim k$  の値としては、1 ~ 20、特に 1 ~ 5 の範囲であるものが好ましい。

一般式 (V) 及び (VI) で表される化合物の具体例としては、直鎖状又は環状のテトラメチルジアルモキサン、テトライソブチルジアルモキサン、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、ブチルアルモキサン、イソブチ

ルアルモキサンなどが挙げられる。

[0024] 本発明で使用する有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ $n$ -ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ $n$ -アルキルアルミニウム；トリスプロピルアルミニウム、トリスブチルアルミニウム、トリス $sec$ -ブチルアルミニウム、トリス $tert$ -ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖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、トリトリ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ハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポ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；部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム（2, 6-ジ- $t$ -ブチル-4-メチルフェノキシド）、エチルアルミニウムビス（2, 6-ジ- $t$ -ブチル-4-メチルフェノキシド）、ジイソブチルアルミニウム（2, 6-ジ- $t$ -ブチル-4-メチルフェノキシド）、イソブチルアルミニウムビス（2, 6-ジ- $t$ -ブチル



ー４ー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、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミ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など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が挙げられる。

[0025] 本発明で使用する $\alpha$ -オレフィンとしては、通常、炭素数3～14の $\alpha$ -オレフィンが使用され、具体例としては、例えば、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、4-フェニル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ペンテン、3,4-ジメチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、6-フェニル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセンなどを挙げることができる。これらの中で、炭素数8～12の $\alpha$ -オレフィンが好ましく、特に炭素数10の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。

[0026] 本発明の $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法においては、アルミニウム濃度および水素圧力が特定の数値範囲内で上記の触媒を使用することが好ましい。

好ましい範囲としては、アルミニウム量が、 $\alpha$ -オレフィン1molあたり $1.89 \times 10^{-5} \sim 5.67 \times 10^{-2} \text{mol}$ 、水素圧力が、 $1 \sim 50 \text{kPa}$  (G)が挙げられる。上記のアルミニウム量は1-デセンを使用する際は、1-デセン1Lあたり $0.1 \sim 300 \text{mmol}$ に相当する。

[0027] アルミニウムを含有する助触媒を使用する際に、アルミニウム濃度が上記の規定を満たさない場合は以下の問題が生じる場合がある。すなわち、 $\alpha$ -オレフィン1molあたり $1.89 \times 10^{-5} \text{mol}$ 未満であると触媒活性が発現しないことがあり、目的とする $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの収率が低下することがある。一方、 $\alpha$ -オレフィン1molあたり $5.67 \times 10^{-2} \text{mol}$ を超えると、Alの使用量が多いため、脱灰に使用する塩酸、NaOHなどを多量に用いなければならず環境上不利となることと、目的とする不飽和炭化水素化合物の収率が低下することがある。当該観点から、好ましくは $\alpha$ -オレフィン1molあたり $9.45 \times 10^{-5} \sim 3.78 \times 10^{-2} \text{mol}$ であり、更に好ましくは $\alpha$ -オレフィン1molあたり $1.51 \times 10^{-4} \sim 1.89 \times 10^{-2} \text{mol}$ である。

[0028] 水素添加量が、上記範囲より少ないと触媒の活性が低くなり、多すぎると原料 $\alpha$ -オレフィンの飽和体が生成し、目的とする $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの収率が低下することがある。当該観点から、好ましくは $0.5 \sim 30 \text{kPa}$  (G)であり、更に好ましくは $1 \sim 10 \text{kPa}$  (G)である。

[0029] 遷移金属化合物は $\alpha$ -オレフィン1molあたり通常 $1.89 \times 10^{-7} \sim 7.56 \times 10^{-5} \text{mol}$ 、好ましくは $7.56 \times 10^{-7} \sim 5.67 \times 10^{-5} \text{mol}$ であり、更に好ましくは $1.89 \times 10^{-6} \sim 3.78 \times 10^{-5} \text{mol}$ である。 $1.89 \times 10^{-7} \text{mol}$ 未満であると触媒活性が発現しないことがあり、一方、 $7.56 \times 10^{-5} \text{mol}$ を超えると、 $\alpha$ -オレフィンの二量体の生成が増し、目的とする $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの収率が低下することがある。

上記遷移金属化合物量は、1-デセンの場合には、1-デセン1Lあたり通常 $0.001 \sim 0.4 \text{mmol}$ 、好ましくは $0.004 \sim 0.3 \text{mmol}$ 、更に好ましくは $0.01 \sim 0.2 \text{mmol}$ に相当する。

- [0030] 反応温度は通常0～100℃、好ましくは20～80℃、更に好ましくは30～70℃である。温度が低すぎる、或いは高すぎると触媒活性が発現しないことがあり、又、高すぎると $\alpha$ -オレフィンの二量体が生成して目的とする $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの収率が低下することがある。
- [0031] 反応溶媒を用いる場合、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、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素などが挙げられる。
- [0032] 本発明によれば、潤滑油に適する $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物が得られ、具体的には三量体～五量体の含有量が多い $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物が得られる。本発明の $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物は、組成物全量基準の三量体～五量体の割合は通常30質量%以上であり、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上である。また、質量基準で、二量体に対する三量体の割合をA、三量体に対する四量体の割合をB、四量体に対する五量体の割合をCとしたときに、 $A > B$ かつ $A > C$ を満たす $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物であることが好ましい。この理由は以下のとおりである。すなわち、均一系触媒を用いた $\alpha$ -オレフィンオリゴマーは連産品となり、オリゴマー分布は触媒の種類や、反応条件によって異なる。本発明の反応条件の範囲で、嵩高い置換基を有しない遷移金属化合物を使用する触媒を用いて反応を行うと二量体と六量体が多く生成する傾向があり、潤滑油に有用である三量体～五量体の得率が低くなる。一方、本発明で使用する触媒を用いると、二量体に対する三量体の割合が高くなり、三量体～五量体の生成割合が高くなる。上記 $A > B$ かつ $A > C$ の関係は、この三～五量体が多く得られる傾向を表現するものである。
- [0033] 潤滑油用に用いる場合は、得られた $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物に対して水素化処理を行い、水素化 $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物を製造してもよい。水素化処理においては、PdやNiなどの一般的な水添触媒を用い

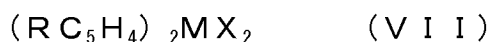
ることができ、温度は、通常、50～300℃、好ましくは60～200℃であり、水素圧は、通常、0.1～10MPa、好ましくは0.5～2MPaである。

[0034] 上記の製造方法によって得られた $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物や水素化 $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物は潤滑油組成物の調製に好ましく用いることができる。潤滑油組成物の用途としては特に制限はなく、自動車、航空機、その他の産業用機械の潤滑用に使用することができる。潤滑油組成物は、公知の添加剤を適宜配合してもよく、添加剤としては清浄分散剤、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、消泡剤および極圧剤等が挙げられる。

[0035] 本発明の $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの製造方法としては、上記の製造方法のほかに以下に示す製造方法が含まれる。なお、以下に説明する発明については「本願第2発明」と記載する。

[0036] 本願第2発明は、特定の触媒系を使用し、水素共存下で $\alpha$ -オレフィンを重合する工程を含む $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの製造方法である。なお、本願第2発明において「オリゴマー」とはモノマーの重合によって得られる重合体またはその組成物をいい、実質的に特定の一種の重合体であってもよく、二種以上（二量体、三量体等）の混合物であってもよい。

[0037] 本願第2発明で用いる触媒系においては、一般式（V I I）



で表されるメタロセン化合物が使用される。一般式（V I I）中、Rは水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を表し、Mは周期律表第4族の遷移金属元素を表し、Xは共有結合性、又はイオン結合性の配位子を表す。

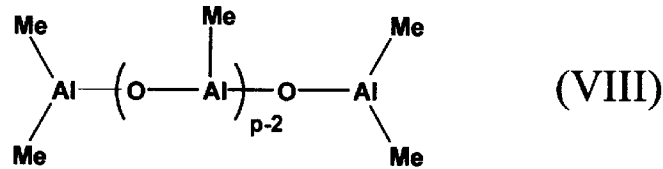
[0038] 一般式（V I I）において、Rは水素原子または炭素数1～4の炭化水素基が好ましい。Mの具体例としては、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムを挙げることができ、これらの中でジルコニウムが好ましい。Xの具体例としては、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20好ましくは1～10の炭化水素基、炭素数1～20好ましくは1～10のアルコキシ基、アミノ基

、炭素数1～20好ましくは1～12のリン含有炭化水素基（例えば、ジフェニルホスフィン基など）、炭素数1～20好ましくは1～12の珪素含有炭化水素基（例えば、トリメチルシリル基など）、炭素数1～20好ましくは1～12の炭化水素基あるいはハロゲンを含有するホウ素化合物（例えば、 $B(C_6H_5)_4$ 、 $BF_4$ など）を挙げることができ、これらの中で、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基及びアルコキシ基から選ばれる基が好ましい。

[0039] 一般式(VII)で表されるメタロセン化合物の具体例としては、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(iso-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(n-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(t-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(テキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムクロロヒドリド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)エチルジルコニウムクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)メトキシジルコニウムクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)フェニルジルコニウムクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジネオペンチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジヒドロジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジメトキシジルコニウム、更には、上記に記載の化合物において、これらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、水素原子、メチル基、フェニル基などに置き換えたもの、又、上記化合物の中心金属のジルコニウムをチタニウム、ハフニウムに置き換えたものを挙げることができる。

[0040] 本願第2発明で用いる触媒系においてはメチルアルミノキサンが使用される。メチルアルミノキサンとしては特に制限はなく従来公知のメチルアルミノキサンを使用することができ、例えば、一般式(VIII)や一般式(IX)

[0041] [化3]



[0042] で表される鎖状または環状のメチルアルミノキサンが挙げられる。一般式(VIII)、(IX)において、pは重合度を表し、通常3~50、好ましくは7~40である。

[0043] メチルアルミノキサンの製造法としては、メチルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、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、メチル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、重合時に当初メチル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メチルアルミニウム化合物と反応させる方法、テトラメチルジアルミノキサンにトリメチ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。これらのメチルアルミノキサンは、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0044] 本願第2発明の触媒系におけるメタロセン化合物とメチルアルミノキサンの配合割合は、メチルアルミノキサン/メタロセン化合物(モル比)が、通

常15~150、好ましくは20~120であり、更に好ましくは25~100である。15未満であると触媒活性が発現しないことがあり、又、 $\alpha$ -オレフィンの二量体が生成しやすく、三量体以上の収率が低下することがある。一方、150を超えると、触媒の脱灰除去が不完全になることがある。

[0045] 本願第2発明においては、モノマーとして炭素数3~14の $\alpha$ -オレフィンが使用され、具体例としては、例えば、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、4-フェニル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ペンテン、3,4-ジメチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、6-フェニル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセンなどを挙げることができる。これらの中で、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンから選ばれる $\alpha$ -オレフィンが好ましく、特に1-デセンが好ましい。

[0046] 本願第2発明においては、一般式(VII)で表されるメタロセン化合物と炭素数3~14の $\alpha$ -オレフィンの配合割合〔メタロセン化合物(mmol)/ $\alpha$ -オレフィン(L)〕が、通常0.01~0.4、好ましくは0.05~0.3であり、更に好ましくは0.1~0.2である。0.01未満であると触媒活性が発現しないことがあり、一方、0.4を超えると、 $\alpha$ -オレフィンの二量体が生成しやすく、三量体以上のオリゴマーの収率が低下することや、触媒の脱灰除去が不完全になることがある。

[0047] 本願第2発明においては、上記炭素数3~14の $\alpha$ -オレフィンの重合を水素存在下で行う。水素の添加量は、通常0.1~50kPa、好ましくは0.5~30kPaであり、更に好ましくは1~10kPaである。水素の添加量が0.1kPaより少ないと触媒活性が向上せず、50kPaより多いと、原料 $\alpha$ -オレフィンの飽和体が生成しやすく、目的とする $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの収率が低下することがある。

[0048] 本願第2発明において、反応方法には制限はなく、溶媒の不存在下に行な

ってもよく、溶媒中で行ってもよく、いずれの方法を用いてもよい。反応溶媒を用いる場合、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、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素などが挙げられる。

[0049] 本願第2発明において、重合反応の温度は通常0～100℃、好ましくは20～80℃、更に好ましくは30～70℃である。温度が低すぎる、或いは高すぎると触媒活性が発現しないことがあり、又、高すぎると $\alpha$ -オレフィンの二量体が生成しやすく、三量体以上のオリゴマーの収率が低下することがある。

[0050] 本願第2発明によれば、三量体以上の選択率が50%以上の $\alpha$ -オレフィンオリゴマーが得られ、このような $\alpha$ -オレフィンオリゴマーは、潤滑用途において好ましく用いることができる。

[0051] 本願第2発明においては、目的に応じて $\alpha$ -オレフィンオリゴマーにさらに処理を加えてもよい。例えば、熱安定性や酸化安定性を向上させる場合には、水素化処理により水添 $\alpha$ -オレフィンオリゴマーを製造し、さらに蒸留により精製し精製水添 $\alpha$ -オレフィンオリゴマーを製造することが好ましい。水素化処理の温度は通常50～300℃、好ましくは60～250℃、更に好ましくは70～200℃であり、水素圧は通常0.1～10MPa、好ましくは0.5～2MPa、更に好ましくは0.7～1.5MPaである。水素化処理においては、PdやNiなどを含む一般的な水添触媒を用いることができる。

[0052] 蒸留における温度は通常200℃～300℃、好ましくは220～280℃、更に好ましくは230～270℃であり、圧力は通常0.1～15Pa、好ましくは0.4～7Pa、更に好ましくは0.6～4Paである。

上記の水素化処理および蒸留によって得られる、100℃動粘度が3～35mm<sup>2</sup>/sの性質を示す留分は、潤滑用途において特に好ましく用いられる



。

[0053] 本願第2発明で得られる水添 $\alpha$ -オレフィンオリゴマーは、短鎖分岐を1分子あたり約1個（通常0.6～1.2個、好ましくは0.7～1.1個、更に好ましくは0.8～1.0個）有する（なお、本願第2発明において、メチル基、エチル基およびプロピル基を短鎖分岐と称する。）。さらに、本願第2発明で得られる水添 $\alpha$ -オレフィンオリゴマーにおいて、当該短鎖分岐は主にメチル基であり、メチル基の割合は通常80モル%以上、好ましくは85モル%以上、更に好ましくは90モル%以上である。このような構造を有する水添 $\alpha$ -オレフィンオリゴマーは、低粘度でありながら蒸発減量が少ないという特徴を有する。

### 実施例

[0054] 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。

[0055] 実施例1～24、36、37および比較例1～3において、オリゴマー分布および転化率はガスクロマトグラフィーにより分析した。以下に測定条件を示す。

カラム：HT-SIMDST（5m×0.53mm×0.17 $\mu$ m）

キャリア流量：40cm/秒

注入モード：クールオンカラム注入

インジェクション、ディテクション温度：440 $^{\circ}$ C

カラム温度：50 $^{\circ}$ C（0.1分保持）、20 $^{\circ}$ C/分で昇温、430 $^{\circ}$ C（15分保持）

インジェクション量：0.5 $\mu$ L

試料濃度：1質量%トルエン溶液（ヘキサデカン内部標準1質量%含む）

[0056] オリゴマー選択率に関しては、三量体/二量体をA、四量体/三量体をB、五量体/四量体をCとして、その値を求めた。

[0057] [実施例1]

加熱乾燥した内容積300mLのガラス製容器に窒素雰囲気下で、1-デ

セン250mLを投入し、1mol/Lのメチルアルミノキサン(MAO)を1.2mL加え、50°Cまで昇温した。次いで、10mmol/Lに調製したビス(トリーブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液4mLを加え、水素圧5kPa(G)、50°Cで6時間反応させた。この実験のAl量は1-デセン1molあたり $9.07 \times 10^{-4}$ molであり、アルミニウム/遷移金属化合物(mol比)=30であった。

1質量%希塩酸50mLで反応を停止し、脱イオン水50mLで2回洗浄し、触媒成分を分解、除去して得られた溶液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、二量体以上の各選択率は二量体47質量%、三量体26質量%、四量体11質量%、五量体6質量%、六量体以上10質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zrともに<2質量ppmであり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。また、 $A=0.55$ 、 $B=0.42$ 、 $C=0.36$ であり、 $A>B$ かつ、 $A>C$ を満たすことからオリゴマー選択率が高いことが分かる。

[0058] [実施例2]

遷移金属化合物として、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを用いた以外、実施例1と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体25質量%、三量体24質量%、四量体10質量%、五量体6質量%、六量体以上35質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zrともに<2質量ppmであり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。また、 $A=0.96$ 、 $B=0.42$ 、 $C=0.60$ であり、 $A>B$ かつ、 $A>C$ を満たすことからオリゴマー選択率が高いことが分かる。

[0059] [比較例1]

遷移金属化合物として、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドを用いた以外、実施例1と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体42質量%、三量体11質量%、四量体7質量%、五量体5質量%、六量体以上35質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、

A l、Z rともに<2質量ppmであり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。また、A=0.26、B=0.64、C=0.71であり、A<B、A<Cとなる。

比較例1においては、二量体と六量体が多く生成し、潤滑油に有用である三量体～五量体の得率が低い。

[0060] [実施例36]

遷移金属化合物として、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを用いた以外、実施例1と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体28質量%、三量体10質量%、四量体7質量%、五量体5質量%、六量体以上50質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zrともに<2質量ppmであり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。また、A=0.36、B=0.70、C=0.71であり、A>Bかつ、A>Cという関係をみかさず、三量体～五量体の選択性が低いことがわかる。

[0061] [実施例37]

遷移金属化合物として、ビス（イソプロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを用いた以外、実施例1と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体28質量%、三量体12質量%、四量体8質量%、五量体6質量%、六量体以上46質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zrともに<2質量ppmであり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。また、A=0.43、B=0.67、C=0.75であり、A>Bかつ、A>Cという関係をみかさず、三量体～五量体の選択性が低いことがわかる。

[0062] [比較例2]

遷移金属化合物として、ビス（トリメチルシリルメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを用いた以外、実施例1と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体13質量%、三量体5質量%、四量体4質量%、五量体3質量%、六量体以上75質量%であった。またこの溶液の元素分

析を行ったところ、C l、A l、Z rともに<2質量ppmであり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。また、 $A=0.38$ 、 $B=0.80$ 、 $C=0.75$ であり、 $A>B$ かつ、 $A>C$ という関係をみたさず、三量体～五量体の選択性が低いことがわかる。

[0063]

[表1]

第1表

	実施例		比較例	実施例		比較例
	1	2		36	37	
遷移金属 化合物	シクロペンタジエニル配位子	(Cp <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub>	(Cp) <sub>2</sub>	(CpEt) <sub>2</sub>	(Cp <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub>	(CpTMSMe) <sub>2</sub>
	使用量(μmol)	40	40	40	40	40
	1-デセン1Lあたりの量(mmol)	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
	1-デセン1molあたりの量(mmol)	3.03x10 <sup>-5</sup>	3.03x10 <sup>-5</sup>	3.03x10 <sup>-5</sup>	3.03x10 <sup>-5</sup>	3.03x10 <sup>-5</sup>
	1-デセン1Lあたりの量(mmol)	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
アルミニウム	1-デセン1molあたりの量(mol)	9.07x10 <sup>-4</sup>	9.07x10 <sup>-4</sup>	9.07x10 <sup>-4</sup>	9.07x10 <sup>-4</sup>	9.07x10 <sup>-4</sup>
アルミニウム/遷移金属化合物(mol比)	30	30	30	30	30	30
H <sub>2</sub> (kPaG)	5	5	5	5	5	5
温度(°C)	50	50	50	50	50	50
転化率(%)	90	50	94	50	58	28
生成分布 (質量%)	2量体	47	42	28	28	13
	3量体	26	24	11	10	5
	4量体	11	10	7	7	4
	5量体	4	6	5	5	3
	6量体以上	12	35	35	50	46
	A(3量体/2量体)	0.55	0.96	0.26	0.36	0.43
B(4量体/3量体)	0.42	0.42	0.64	0.70	0.67	0.80
C(5量体/4量体)	0.36	0.60	0.71	0.71	0.75	0.75

## [0064] [実施例 3]

アルミニウム量を 1-デセン 1 mol あたり  $1.81 \times 10^{-2}$  mol、アルミニウム/遷移金属化合物 (mol 比) = 600 に変更した以外、実施例 1 と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体 27 質量%、三量体 28 質量%、四量体 16 質量%、五量体 10 質量%、六量体以上 20 質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zr とともに < 2 質量 ppm であり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。また、 $A = 1.04$ 、 $B = 0.57$ 、 $C = 0.63$  であり、 $A > B$  かつ、 $A > C$  を満たすことからオリゴマー選択率が高いことが分かる。

## [0065] [実施例 4]

アルミニウム量を 1-デセン 1 mol あたり  $9.07 \times 10^{-3}$  mol、アルミニウム/遷移金属化合物 (mol 比) = 300 に変更した以外、実施例 1 と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体 54 質量%、三量体 28 質量%、四量体 9 質量%、五量体 3 質量%、六量体以上 6 質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zr とともに < 2 質量 ppm であり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。また、 $A = 0.52$ 、 $B = 0.32$ 、 $C = 0.33$  であり、 $A > B$  かつ、 $A > C$  を満たすことからオリゴマー選択率が高いことが分かる。

## [0066] [実施例 5]

アルミニウム量を 1-デセン 1 mol あたり  $3.02 \times 10^{-3}$  mol、アルミニウム/遷移金属化合物 (mol 比) = 100 に変更した以外、実施例 1 と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体 44 質量%、三量体 27 質量%、四量体 11 質量%、五量体 5 質量%、六量体以上 13 質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zr とともに < 2 質量 ppm であり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。また、 $A = 0.61$ 、 $B = 0.41$ 、 $C = 0.45$  であり、 $A > B$  かつ、 $A > C$  を満たすことからオリゴマー選択率が高いことが分かる。

## [0067] [実施例 6]

遷移金属化合物量を1-デセン1molあたり $2.27 \times 10^{-5}$ mol、アルミニウム量を $9.07 \times 10^{-4}$ mol、アルミニウム/遷移金属化合物(mol比)=40に変更した以外、実施例1と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体44質量%、三量体25質量%、四量体11質量%、五量体6質量%、六量体以上9質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zrともに<2質量ppmであり、実質的に触媒残渣が含まれないことが判った。また、 $A=0.57$ 、 $B=0.44$ 、 $C=0.55$ であり、 $A>B$ かつ、 $A>C$ を満たすことからオリゴマー選択率が高いことが分かる。

[0068] [実施例7]

遷移金属化合物量を1-デセン1molあたり $2.27 \times 10^{-5}$ mol、アルミニウム量を $4.54 \times 10^{-4}$ mol、アルミニウム/遷移金属化合物(mol比)=20に変更した以外、実施例1と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体37質量%、三量体22質量%、四量体11質量%、五量体6質量%、六量体以上17質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zrともに<2質量ppmであり、実質的に触媒残渣が含まれないことが判った。また、 $A=0.59$ 、 $B=0.50$ 、 $C=0.55$ であり、 $A>B$ かつ、 $A>C$ を満たすことからオリゴマー選択率が高いことが分かる。

[0069]

[表2]

		実施例				
		3	4	5	6	7
遷移金属化合物	シクロペンタジエニル配位子	(CptBu) <sub>2</sub>	(CptBu) <sub>2</sub>	(CptBu) <sub>2</sub>	(CptBu) <sub>2</sub>	(CptBu) <sub>2</sub>
	使用量 (μmol)	40	40	40	30	30
アルミニウム	1-デセン1Lあたりの量 (mmol)	0.16	0.16	0.16	0.12	0.12
	1-デセン1molあたりの量 (mol)	3.03x10 <sup>-5</sup>	3.03x10 <sup>-5</sup>	3.03x10 <sup>-5</sup>	2.27x10 <sup>-5</sup>	2.27x10 <sup>-5</sup>
	1-デセン1Lあたりの量 (mmol)	96	48	16	4.8	2.4
	1-デセン1molあたりの量 (mol)	1.81x10 <sup>-2</sup>	9.07x10 <sup>-3</sup>	3.02x10 <sup>-3</sup>	9.07x10 <sup>-4</sup>	4.54x10 <sup>-4</sup>
アルミニウム/遷移金属化合物 (mol比)		600	300	100	40	20
H <sub>2</sub> (kPaG)		5	5	5	5	5
温度 (°C)		50	50	50	50	50
転化率 (%)		96	95	94	99	98
生成分布 (質量%)	2量体	27	54	44	44	37
	3量体	28	28	27	25	22
	4量体	16	9	11	11	11
	5量体	10	3	5	6	6
	6量体以上	20	6	13	9	17
A (3量体/2量体)		1.04	0.52	0.61	0.57	0.59
B (4量体/3量体)		0.57	0.32	0.41	0.44	0.50
C (5量体/4量体)		0.63	0.33	0.45	0.55	0.55

[0070] [実施例8]

遷移金属化合物量を1-デセン1molあたり2.27x10<sup>-5</sup>mol、アルミニウム量を4.54x10<sup>-4</sup>mol、アルミニウム/遷移金属化合物 (m



o l 比) = 20、H<sub>2</sub>圧を3 kPa (G)に変更した以外、実施例1と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体42質量%、三量体24質量%、四量体11質量%、五量体6質量%、六量体以上17質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zrともに<2Wtppmであり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。また、A=0.57、B=0.46、C=0.55 (C)であり、A>Bかつ、A>Cを満たすことからオリゴマー選択率が高いことが分かる。

[0071] [実施例9]

遷移金属化合物量を1-デセン1molあたり $1.89 \times 10^{-5}$ mol、アルミニウム量を $4.73 \times 10^{-4}$ mol、アルミニウム/遷移金属化合物 (mol比) = 25に変更した以外、実施例1と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体35質量%、三量体23質量%、四量体12質量%、五量体7質量%、六量体以上23質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zrともに<2質量ppmであり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。また、A=0.66、B=0.52、C=0.58であり、A>Bかつ、A>Cを満たすことからオリゴマー選択率が高いことが分かる。

[0072] [実施例10]

遷移金属化合物量を1-デセン1molあたり $1.89 \times 10^{-5}$ mol、アルミニウム量を $4.73 \times 10^{-4}$ mol、アルミニウム/遷移金属化合物 (mol比) = 25、H<sub>2</sub>圧を10kPaに変更した以外、実施例1と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体35質量%、三量体23質量%、四量体12質量%、五量体7質量%、六量体以上23質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zrともに<2質量ppmであり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。また、A=0.66、B=0.52、C=0.58であり、A>Bかつ、A>Cを満たすことからオリゴマー選択率が高いことが分かる。

[0073] [実施例11]

遷移金属化合物量を1-デセン1molあたり $1.89 \times 10^{-5}$ mol、アルミニウム量を $4.73 \times 10^{-4}$ mol、アルミニウム/遷移金属化合物(mol比)=25、 $H_2$ 圧を3kPaに変更した以外、実施例1と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体38質量%、三量体25質量%、四量体12質量%、五量体7質量%、六量体以上18質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zrともに<2質量ppmであり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。また、 $A=0.66$ 、 $B=0.48$ 、 $C=0.58$ であり、 $A>B$ かつ、 $A>C$ を満たすことからオリゴマー選択率が高いことが分かる。

[0074] [実施例12]

遷移金属化合物量を1-デセン1molあたり $1.51 \times 10^{-5}$ mol、アルミニウム量を $9.07 \times 10^{-4}$ mol、アルミニウム/遷移金属化合物(mol比)=60に変更した以外、実施例1と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体37質量%、三量体24質量%、四量体12質量%、五量体7質量%、六量体以上18質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zrともに<2質量ppmであり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。また、 $A=0.65$ 、 $B=0.50$ 、 $C=0.58$ であり、 $A>B$ かつ、 $A>C$ を満たすことからオリゴマー選択率が高いことが分かる。

[0075]

[表3]

		実施例					
		8	9	10	11	12	
遷移金属化合物	シクロペンタジエニル配位子	(OptBu) <sub>2</sub>	(CptBu) <sub>2</sub>	(CptBu) <sub>2</sub>	(CptBu) <sub>2</sub>	(CptBu) <sub>2</sub>	
	使用量 (μmol)	30	25	25	25	20	
	1-デセン1Lあたりの量 (mmol)	0.12	0.1	0.1	0.1	0.08	
	1-デセン1molあたりの量 (mol)	2.27x10 <sup>-5</sup>	1.89x10 <sup>-5</sup>	1.89x10 <sup>-5</sup>	1.89x10 <sup>-5</sup>	1.51x10 <sup>-5</sup>	
	1-デセン1Lあたりの量 (mmol)	2.4	2.5	2.5	2.5	4.8	
アルミニウム	1-デセン1molあたりの量 (mol)	4.54x10 <sup>-4</sup>	4.73x10 <sup>-4</sup>	4.73x10 <sup>-4</sup>	4.73x10 <sup>-4</sup>	9.07x10 <sup>-4</sup>	
アルミニウム/遷移金属化合物 (mol比)		20	25	25	25	60	
	H <sub>2</sub> (kPaG)	3	5	10	3	5	
	温度 (°C)	50	50	50	50	50	
	転化率 (%)	98	97	98	88	98	
生成分布 (質量%)	2量体	42	35	35	38	37	
	3量体	24	23	23	25	24	
	4量体	11	12	12	12	12	
	5量体	6	7	7	7	7	
	6量体以上	17	23	23	18	20	
	A (3量体/2量体)	0.57	0.66	0.66	0.66	0.65	
	B (4量体/3量体)	0.46	0.52	0.52	0.48	0.50	
	C (5量体/4量体)	0.55	0.58	0.58	0.58	0.58	

[0076] [実施例13]

遷移金属化合物量を1-デセン1molあたり1.51x10<sup>-5</sup>mol、アルミニウム量を6.05x10<sup>-4</sup>mol、アルミニウム/遷移金属化合物 (m

o l 比) = 40に変更した以外、実施例1と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体39質量%、三量体25質量%、四量体12質量%、五量体7質量%、六量体以上16質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zrともに<2質量ppmであり、実質的に触媒残渣が含まれないことが判った。また、A=0.64、B=0.48、C=0.58であり、A>Bかつ、A>Cを満たすことからオリゴマー選択率が高いことが分かる。

[0077] [実施例14]

遷移金属化合物量を1-デセン1molあたり $1.51 \times 10^{-5}$ mol、アルミニウム量を $3.02 \times 10^{-4}$ mol、アルミニウム/遷移金属化合物(mol比) = 20に変更した以外、実施例1と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体31質量%、三量体21質量%、四量体12質量%、五量体8質量%、六量体以上25質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zrともに<2質量ppmであり、実質的に触媒残渣が含まれないことが判った。また、A=0.68、B=0.57、C=0.67であり、A>Bかつ、A>Cを満たすことからオリゴマー選択率が高いことが分かる。

[0078] [実施例15]

遷移金属化合物量を1-デセン1molあたり $1.51 \times 10^{-5}$ mol、アルミニウム量を $3.78 \times 10^{-4}$ mol、アルミニウム/遷移金属化合物(mol比) = 25に変更した以外、実施例1と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体35質量%、三量体24質量%、四量体12質量%、五量体7質量%、六量体以上18質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zrともに<2質量ppmであり、実質的に触媒残渣が含まれないことが判った。また、A=0.69、B=0.50、C=0.58であり、A>Bかつ、A>Cを満たすことからオリゴマー選択率が高いことが分かる。

[0079] [実施例16]

遷移金属化合物量を1-デセン1molあたり $1.13 \times 10^{-5}$ mol、アルミニウム量を $3.40 \times 10^{-4}$ mol、アルミニウム/遷移金属化合物(mol比)=30に変更した以外、実施例1と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体24質量%、三量体21質量%、四量体12質量%、五量体8質量%、六量体以上21質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zrともに<2質量ppmであり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。また、 $A=0.88$ 、 $B=0.57$ 、 $C=0.67$ であり、 $A>B$ かつ、 $A>C$ を満たすことからオリゴマー選択率が高いことが分かる。

[0080] [実施例17]

遷移金属化合物量を1-デセン1molあたり $1.13 \times 10^{-5}$ mol、アルミニウム量を $3.40 \times 10^{-4}$ mol、アルミニウム/遷移金属化合物(mol比)=30、反応温度40°Cに変更した以外、実施例1と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体22質量%、三量体19質量%、四量体11質量%、五量体8質量%、六量体以上35質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zrともに<2質量ppmであり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。また、 $A=0.86$ 、 $B=0.58$ 、 $C=0.73$ であり、 $A>B$ かつ、 $A>C$ を満たすことからオリゴマー選択率が高いことが分かる。

[0081] [実施例18]

遷移金属化合物量を1-デセン1molあたり $3.78 \times 10^{-6}$ mol、アルミニウム量を $4.54 \times 10^{-4}$ mol、アルミニウム/遷移金属化合物(mol比)=120、反応温度50°Cに変更した以外、実施例1と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体29質量%、三量体26質量%、四量体14質量%、五量体8質量%、六量体以上23質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zrともに<2質量ppmであり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。また、 $A=0.90$ 、 $B=0.54$ 、 $C=0.57$ であり、 $A>B$ かつ、 $A>C$ を満たすことからオ

リゴマー選択率が高いことが分かる。

[0082] [比較例 3]

加熱乾燥した内容積 1 L のステンレス製オートクレーブに、1-デセン 100 mL、トルエン 100 mL を投入し、3.3 mol/L、MAO を 20 mL 加え、60°C まで昇温した。次いで、6.2 mmol/L に調製したビス(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 40 mL を加え、60°C で 1 時間反応させた。この実験のアルミニウム量は、 $\alpha$ -オレフィン 1 mol あたり 0.125 mol であり、アルミニウム/遷移金属化合物 (mol 比) = 266 であった。

1 質量%希塩酸 50 mL で反応を停止し、脱イオン水 50 mL で 2 回洗浄し、触媒成分を分解、除去して得られた溶液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、二量体以上の各選択率は二量体 60 質量%、三量体 23 質量%、四量体 9 質量%、五量体 3 質量%、六量体以上 5% であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl が 5 質量 ppm、Al が 15 質量 ppm、Zr が 6 質量 ppm、触媒残査が完全には除去できていないことが判った。

[0083]

[表4]

第4表

	実施例						比較例
	13	14	15	16	17	18	
遷移金属化合物	シクロペンタジエニル配位子	(CptBu) <sub>2</sub>	(CptBu) <sub>2</sub>	(CptBu) <sub>2</sub>	(CptBu) <sub>2</sub>	(CptBu) <sub>2</sub>	(CptBu) <sub>2</sub>
	使用量 (μmol)	20	20	20	15	15	5
	1-デセン1Lあたりの量 (mmol)	0.08	0.08	0.08	0.06	0.06	0.02
	1-デセン1molあたりの量 (mol)	1.51x10 <sup>-5</sup>	1.51x10 <sup>-5</sup>	1.51x10 <sup>-5</sup>	1.13x10 <sup>-5</sup>	1.13x10 <sup>-5</sup>	3.78x10 <sup>-6</sup>
	1-デセン1Lあたりの量 (mmol)	3.2	1.6	2	1.8	1.8	2.4
アルミニウム	1-デセン1molあたりの量 (mol)	6.05x10 <sup>-4</sup>	3.02x10 <sup>-4</sup>	3.78x10 <sup>-4</sup>	3.40x10 <sup>-4</sup>	3.40x10 <sup>-4</sup>	4.54x10 <sup>-4</sup>
アルミニウム/遷移金属化合物 (mol比)	40	20	25	30	30	120	266
H <sub>2</sub> (kPaG)	5	5	3	5	5	5	0
温度 (°C)	50	50	50	50	40	50	60
転化率 (%)	72	70	85	62	90	85	94
生成分布 (質量%)	2量体	39	31	35	24	22	29
	3量体	25	21	24	21	19	26
	4量体	12	12	12	12	11	14
	5量体	7	8	7	8	8	8
	6量体以上	17	28	22	35	40	23
	A (3量体/2量体)	0.64	0.68	0.69	0.88	0.86	0.90
B (4量体/3量体)	0.48	0.57	0.50	0.57	0.58	0.54	0.39
C (5量体/4量体)	0.58	0.67	0.58	0.67	0.73	0.57	0.33

## [0084] [実施例 19]

遷移金属化合物として、ビス（（3-メチルペンタン-3-イル）シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを用い、1-デセン1molあたり $7.55 \times 10^{-6}$ mol、アルミニウム量を $7.55 \times 10^{-4}$ mol、アルミニウム/遷移金属化合物（mol比）=100、反応温度40°Cに変更した以外、実施例1と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体15質量%、三量体27質量%、四量体19質量%、五量体12質量%、六量体以上28質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zrともに<2質量ppmであり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。また、 $A=1.8$ 、 $B=0.7$ 、 $C=0.63$ であり、 $A>B$ かつ、 $A>C$ を満たすことからオリゴマー選択率が高いことが分かる。

## [0085] [実施例 20]

遷移金属化合物を1-デセン1molあたり $1.89 \times 10^{-5}$ mol、アルミニウム量を $1.89 \times 10^{-3}$ mol、アルミニウム/遷移金属化合物（mol比）=100、反応温度50°Cに変更した以外、実施例19と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体31質量%、三量体34質量%、四量体16質量%、五量体7質量%、六量体以上12質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zrともに<2質量ppmであり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。また、 $A=1.1$ 、 $B=0.47$ 、 $C=0.44$ であり、 $A>B$ かつ、 $A>C$ を満たすことからオリゴマー選択率が高いことが分かる。

## [0086] [実施例 21]

遷移金属化合物を1-デセン1molあたり $1.89 \times 10^{-5}$ mol、アルミニウム量を $5.66 \times 10^{-3}$ mol、アルミニウム/遷移金属化合物（mol比）=300、反応温度35°Cに変更した以外、実施例19と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体20質量%、三量体29質量%、四量体17質量%、五量体10質量%、六量体以上23質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zrともに<2質量ppmで



あり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。また、 $A = 1.4$ 、 $B = 0.61$ 、 $C = 0.59$ であり、 $A > B$ かつ、 $A > C$ を満たすことからオリゴマー選択率が高いことが分かる。

[0087] [実施例 22]

遷移金属化合物を 1-デセン 1 mol あたり  $7.55 \times 10^{-5}$  mol、アルミニウム量を  $7.55 \times 10^{-3}$  mol、アルミニウム/遷移金属化合物 (mol 比) = 1000、反応温度 30°C に変更した以外、実施例 19 と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体 11 質量%、三量体 23 質量%、四量体 17 質量%、五量体 12 質量%、六量体以上 36 質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zr とともに < 2 質量 ppm であり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。また、 $A = 2.1$ 、 $B = 0.74$ 、 $C = 0.71$ であり、 $A > B$ かつ、 $A > C$ を満たすことからオリゴマー選択率が高いことが分かる。

[0088] [実施例 23]

遷移金属化合物を 1-デセン 1 mol あたり  $3.77 \times 10^{-5}$  mol、アルミニウム量を  $7.55 \times 10^{-4}$  mol、アルミニウム/遷移金属化合物 (mol 比) = 20、反応温度 40°C に変更した以外、実施例 19 と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体 23 質量%、三量体 28 質量%、四量体 17 質量%、五量体 11 質量%、六量体以上 21 質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zr とともに < 2 質量 ppm であり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。また、 $A = 1.2$ 、 $B = 0.61$ 、 $C = 0.65$ であり、 $A > B$ かつ、 $A > C$ を満たすことからオリゴマー選択率が高いことが分かる。

[0089] [実施例 24]

遷移金属化合物を 1-デセン 1 mol あたり  $3.77 \times 10^{-6}$  mol、アルミニウム量を  $1.51 \times 10^{-3}$  mol、アルミニウム/遷移金属化合物 (mol 比) = 400、反応温度 40°C に変更した以外、実施例 19 と同様に行った。二量体以上の各選択率は二量体 27 質量%、三量体 28 質量%、四量体

1.7質量%、五量体1.0質量%、六量体以上1.7質量%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zrともに<2質量ppmであり、実質的に触媒残渣が含まれないことが判った。また、 $A=1.0$ 、 $B=0.61$ 、 $C=0.59$ であり、 $A>B$ かつ、 $A>C$ を満たすことからオリゴマー選択率が高いことが分かる。

[0090]

[表5]

第5表

		実施例						
		19	20	21	22	23	24	
遷移金属 化合物	シクロペンタジエニル配位子	(CpMeCEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(CpMeCEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(CpMeCEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(CpMeCEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(CpMeCEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(CpMeCEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	
	使用量 (μmol)	10	25	25	10	50	5	
	1-デセン1Lあたりの量 (mmol)	0.04	0.1	0.1	0.04	0.2	0.02	
	1-デセン1molあたりの量 (mol)	7.55x10 <sup>-6</sup>	1.89x10 <sup>-5</sup>	1.89x10 <sup>-5</sup>	7.55x10 <sup>-6</sup>	3.77x10 <sup>-5</sup>	3.77x10 <sup>-6</sup>	
	1-デセン1Lあたりの量 (mmol)	4	10	30	40	4	8	
アルミニウム	1-デセン1molあたりの量 (mol)	7.55x10 <sup>-4</sup>	1.89x10 <sup>-3</sup>	5.66x10 <sup>-3</sup>	7.55x10 <sup>-3</sup>	7.55x10 <sup>-4</sup>	1.51x10 <sup>-3</sup>	
	アルミニウム/遷移金属化合物 (mol比)	100	100	300	1000	20	400	
H <sub>2</sub> (kPaG)		5	1	1	1	5	5	
温度 (°C)		40	50	35	30	40	40	
転化率 (%)		13	85	96	79	81	89	
生成分布 (質量%)	2量体	15	31	20	11	23	27	
	3量体	27	34	29	23	28	28	
	4量体	19	16	17	17	17	17	
	5量体	12	7	10	12	11	10	
	6量体以上	27	12	23	36	21	18	
	A(3量体/2量体)	1.8	1.1	1.4	2.1	1.2	1.0	
B(4量体/3量体)	0.70	0.47	0.61	0.74	0.61	0.61		
C(5量体/4量体)	0.63	0.44	0.59	0.71	0.65	0.59		

[0091] 実施例 25～30 および比較例 4～6 において、オリゴマー収率および二量体選択率等はガスクロマトグラフィーにより分析した。また触媒残渣量は元素分析により求めた。

実施例 31～35 および比較例 7～13 において、炭素分布をガスクロマトグラフィーにより行いオリゴマー全体中の各成分量を調べた。また、平均重合度はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）測定によって求めた〔平均重合度：数平均分子量／PS（ポリスチレン）換算モノマー分子量（3、4、5量体に相当する各分子量をそれぞれ3、4、5で割ったものの平均値）〕。また、短鎖分岐数（個／1000炭素）、オリゴマー1分子あたりの平均短鎖分岐数（平均重合度×モノマーの炭素数×短鎖分岐数／1000）および分岐基率は<sup>13</sup>C-NMR（CDCl<sub>3</sub>）測定によって求めた。40℃動粘度および100℃動粘度はJISK2283に準拠して測定した。粘度指数はJISK2283に準拠して測定した。流動点はJISK2269に準拠して測定した。引火点はJISK2265（クリーブランド開放式）に準拠して測定した。蒸発量（Noack）は、ASTM D5800に準拠し、250℃、1時間後の基油の蒸発損失を測定した。

[0092] 測定条件の詳細を以下に示す。

[0093] 〔ガスクロマトクグラフィー測定〕

カラム：HT-SIMDST（5m×0.53mm×0.17μm）

キャリア流量：40cm/秒

注入モード：クールオンカラム注入

インジェクション、ディテクション温度：440℃

カラム温度：50℃（0.1分保持）、20℃/分で昇温、430℃（15分保持）

INJ量：0.5μL

試料濃度：1質量%トルエン溶液（ヘキサデカン内部標準1質量%含む）

〔GPC測定〕

GPCカラム：TOSOH TSK-GEL MULTIPORE HXL

—M (2本) および Shodex KF801 (1本) のカラム

溶媒 : THF

温度 : 40°C

流速 : 1.0 mL/min

注入濃度 : 0.1 質量%

注入量 : 100  $\mu$ l

分子量換算 : ポリスチレン (PS) 換算

検出器 : RI

[0094] [<sup>13</sup>C-NMR測定]

測定機 : JEOL製 LAMBDA500

試料溶媒 : CDCl<sub>3</sub>

測定条件 : 30度パルス、パルス繰り返し時間 = 10秒、積算1000回、  
26°C

解析 : 15~20.8 ppmをメチル基、14.5~15 ppmをプロピル  
基のメチル炭素、10.3~13.5 ppmをエチル基のメチル炭素と同定

。

短鎖分岐数 (個/1000炭素) : メチル基炭素 (メチル基+エチル基+プロ  
ピル基) の面積強度計÷ (10.3~46 ppmの全面積強度) × 100  
0

[0095] [実施例25]

窒素置換した内容積5L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2.5Lと、同じく脱気、脱水済みトルエ  
ン2.5Lを加えた後、65°Cに昇温し、1.0mol/Lに調整したメチ  
ルアルミノキサンのトルエン溶液40mlを加えた。

次に、40mmol/Lに調整したビス (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10mLを加え、水素5kPaを連続的に  
供給し攪拌しながら、65°Cで3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0.16m

mol / (1-デセン) L であり、メチルアルノキサン / メタロセン化合物 (モル比) = 100 であった。1%希塩酸 500 mL で反応を停止し、脱イオン水 100 mL で2回洗浄し、触媒成分を分解、除去して得られた溶液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、オリゴマー収率は86%、二量体以上の各選択率は二量体49%、三量体17%、四量体10%、五量体6%、六量体以上18%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zr ともに < 2 質量 ppm であり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。

[0096] [実施例 26]

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、50°C に昇温し、1.0 mol / L に調整したメチルアルミノキサンのトルエン溶液 12 mL を加えた。

次に、40 mmol / L に調整したビス (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 10 mL を加え、水素 5 kPa を連続的に供給し攪拌しながら、50°C で7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 0.16 mol / (1-デセン) L であり、メチルアルノキサン / メタロセン化合物 (モル比) = 30 であった。1%希塩酸 500 mL で反応を停止し、脱イオン水 100 mL で2回洗浄し、触媒成分を分解、除去して得られた溶液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、オリゴマー収率は94%、二量体以上の各選択率は二量体42%、三量体11%、四量体7%、五量体5%、六量体以上35%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zr ともに < 2 質量 ppm であり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。

[0097] [実施例 27]

窒素置換した内容積 1 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 250 mL を加えた後、50°C に昇温し、1

0.1 mmol/Lに調整したメチルアルミノキサンのトルエン溶液1.8 mLを加えた。

次に、40 mmol/Lに調整したビス（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1 mLを加え、50°Cに昇温した後、水素5 kPaを連続的に供給し攪拌しながら、50°Cで2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0.16 mmol / (1-デセン) Lであり、メチルアルミノキサン/メタロセン化合物（モル比）=45であった。1%希塩酸50 mLで反応を停止し、脱イオン水10 mLで2回洗浄し、触媒成分を分解、除去して得られた溶液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、オリゴマー収率は87%、二量体以上の各選択率は二量体32%、三量体11%、四量体7%、五量体5%、六量体以上45%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zrともに<2質量ppmであり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。

[0098] [実施例28]

窒素置換した内容量1 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250 mLを加えた後、50°Cに昇温し、0.1 mmol/Lに調整したメチルアルミノキサンのトルエン溶液0.6 mLを加えた。

次に、25 mmol/Lに調整したビス（*t*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液1 mLを加え、水素2.5 kPaを連続的に供給し攪拌しながら、50°Cで5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0.10 mmol / (1-デセン) Lであり、メチルアルミノキサン/メタロセン化合物（モル比）=24であった。1%希塩酸50 mLで反応を停止し、脱イオン水10 mLで2回洗浄し、触媒成分を分解、除去して得られた溶液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、オリゴマー収率は92%、二量体以上の各選択率は二量体42%、三量体24%、四量体12%、五量体7%

、六量体以上15%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zrともに<2質量ppmであり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。

[0099] [実施例29]

ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドの代わりに、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを用い、1.0mol/Lに調整したメチルアルミノキサンのトルエン溶液1.2mlを用いた以外は実施例27と同様に実施した。

この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0.16mol/(1-デセン)Lであり、メチルアルノキサン/メタロセン化合物（モル比）=30であった。1%希塩酸50mLで反応を停止し、脱イオン水10mLで2回洗浄し、触媒成分を分解、除去して得られた溶液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、オリゴマー収率は79%、二量体以上の各選択率は二量体28%、三量体10%、四量体7%、五量体5%、六量体以上50%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zrともに<2質量ppmであり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。

[0100] [実施例30]

ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドの代わりに、ビス（イソプロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを用いた以外は実施例29と同様に実施した。

この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0.16mol/(1-デセン)Lであり、メチルアルノキサン/メタロセン化合物（モル比）=30であった。1%希塩酸50mLで反応を停止し、脱イオン水10mLで2回洗浄し、触媒成分を分解、除去して得られた溶液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、オリゴマー収率は88%、二量体以上の各選択率は二量体28%、三量体12%、四量体8%、五量体6%、六量体以上46%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl



、Al、Zrとも<2質量ppmであり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。

[0101] [比較例4]

窒素置換した内容量1L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100mLと、同じく脱気、脱水済みトルエン100mLを加えた後、60°Cに昇温し、3.3mmol/Lに調整したメチルアルミノキサンのトルエン溶液20mLを加えた。

次に、6.2mmol/Lに調整したビス(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40mLを加え、攪拌しながら、60°Cで1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2.5mmol/(1-デセン)Lであり、メチルアルミノキサン/メタロセン化合物(モル比)=266であった。1%希塩酸50mLで反応を停止し、脱イオン水10mLで2回洗浄した。実施例25~30と比べ、脱灰時の水/油界面付近に多量の沈殿が発生した。水洗後の溶液の元素分析を行ったところ、Clが5質量ppm、Alが15質量ppm、Zrが6質量ppmであり、触媒残査が完全には除去できていないことが判った。オリゴマー収率は94%、二量体以上の各選択率は二量体60%、三量体23%、四量体9%、五量体3%、六量体以上5%であった。

[0102] [比較例5]

窒素置換した内容量1L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400mLを加えた後、50°Cに昇温し、1.0mmol/Lに調整したメチルアルミノキサンのトルエン溶液2mLを加えた。

次に、40mmol/Lに調整したビス(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5mLを加え、水素100kPaを連続的に供給し攪拌しながら、50°Cで5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0.5mm

o l / (1-デセン) L であり、メチルアルノキサン/メタロセン化合物 (モル比) = 10 であった。1%希塩酸 50 mL で反応を停止し、脱イオン水 10 mL で2回洗浄し、触媒成分を分解、除去して得られた溶液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、オリゴマー収率は90%、二量体以上の各選択率は二量体77%、三量体15%、四量体5%、五量体2%、六量体以上1%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zr ともに < 2 質量 ppm であり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。

[0103] [比較例6]

H<sub>2</sub>を導入しない以外は実施例28と同様に実施した。この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0.10 mmol / (1-デセン) L であり、メチルアルノキサン/メタロセン化合物 (モル比) = 24 であった。1%希塩酸 50 mL で反応を停止し、脱イオン水 10 mL で2回洗浄し、触媒成分を分解、除去して得られた溶液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、オリゴマー収率は25%と非常に低く、二量体以上の各選択率は二量体46%、三量体21%、四量体9%、五量体5%、六量体以上19%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、Cl、Al、Zr ともに < 2 質量 ppm であり、実質的に触媒残査が含まれないことが判った。

[0104] 実施例25~30および比較例4~6の主な製造条件および得られた $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの分析結果を第6表、第7表に示す。

[0105]

[表6]

第6表

	実施例										比較例		
	25	26	27	28	29	30	4	5	6				
(RC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0.4	0.4	0.04	-	-	-	0.248	0.2	-	-	-	
	(tBuC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	-	-	-	0.025	-	-	-	-	-	-	0.025	
	(EtC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )ZrCl <sub>2</sub>	-	-	-	-	0.04	-	-	-	-	-	-	
	(iPrC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )ZrCl <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	0.04	-	-	-	-	-	
MAO(メチルアルミノキサン)	40	12	1.8	0.6	1.2	1.2	66	2	0.6	-	-		
1-デセン	2.5	2.5	0.25	0.25	0.25	0.25	0.1	0.4	0.25	-	-		
H <sub>2</sub>	5	5	5	2.5	5	5	-	100	-	-	-		
モル比: MAO/(RC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	100	30	45	24	30	30	266	10	24	-	-		
(RC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> と1-デセンの配合割合	0.16	0.16	0.16	0.1	0.16	0.16	2.48	0.5	0.1	-	-		

[0106]

[表7]

第7表

	実施例										比較例			
	25	26	27	28	29	30	30	4	5	6				
オリゴマー収率	%													
触媒活性 (オリゴマー量)	kg/g(cat) (RC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> (g)基準													
	kg/g(MAO)													
選択率	二量体	49	42	32	42	28	28	60	77	46				
	三量体	17	11	11	24	10	12	23	15	21				
	四量体	10	7	7	12	7	8	9	5	9				
	五量体	6	5	5	7	5	6	3	2	5				
	六量体以上	18	35	45	15	50	46	5	1	19				
		<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2			
触媒残渣	Cl	質量ppm												
	Al	質量ppm												
	Zr	質量ppm												

[0107] [実施例31]

実施例25で得た脱灰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 5 L のステンレス製オートクレーブにパラジウム／アルミナ触媒（5% Pd 担持品）1 質量%を加え、水素 0.8 MPa 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。その後、上記触媒を濾過により除去し、得られた水添液を単蒸留装置を用いて 1.33 Pa、200~270°C にて分留を行った。得られたフラクションのうち三量体を主成分とする留分を集めた（三量体 90.1 質量%、四量体 9.3 質量%、五量体 0.5 質量%）。この留分は、平均重合度は 3.0 であり、短鎖分岐数が 30.1 個/1000 炭素、オリゴマー 1 分子あたりの平均短鎖分岐数が 0.90 個である。また、短鎖分岐基種はメチル基分岐 98.6 モル%、エチル基分岐 1.4 モル%と実質的にメチル基分岐からなることが明らかとなった。

この留分は 40°C 動粘度 14.45 mm<sup>2</sup>/s、100°C 動粘度 3.55 mm<sup>2</sup>/s、粘度指数 129、流動点 < -50°C、引火点 240°C、蒸発量（Noack）10.7 質量%であった。

[0108] [実施例 32]

実施例 31 で水添後、分留し得られたフラクションのうち四量体を主成分とする留分を集めた（三量体 10.5 質量%、四量体 65.6 質量%、五量体 20.2 質量%、六量体以上 3.7 質量%）。この留分の性状を第 8 表に示す。

[0109] [実施例 33]

実施例 31 で水添後、分留し得られたフラクションのうち五量体を主成分とする留分を集めた（三量体 0.3 質量%、四量体 22.1 質量%、五量体 56.0 質量%、六量体以上 21.7 質量%）。この留分の性状を第 8 表に示す。

[0110] [実施例 34]

実施例 31 で水添後、分留後の残渣を調べた（四量体 5.0 質量%、五量体 12.8 質量%、六量体以上 82.2 質量%）。この残渣の性状を第 8 表に示す。

[0111] [実施例 35]

実施例 26 で得た脱灰液を実施例 31 と同様に水添、分留し、分留後の残渣を調べた（四量体 9.9 質量%、五量体 10.1 質量%、六量体以上 80.0 質量%）。この残渣の性状を第 8 表に示す。

[0112] [比較例 7~10]

市販のポリ- $\alpha$ -オレフィンの性状を調べた。結果を第 8 表に示す。実施例 31~35 と比較して 1 分子あたりの平均短鎖分岐数が多く、またエチル基分岐、プロピル基分岐を多く含むことがわかる。また、実施例 31~35 と比較して、動粘度が同等あるいは若干高いにも関わらず、蒸発量が大きく、また引火点が低くなっている。これには分岐基の種類およびその量に関する相違点が影響していると考えられる。

[0113] [比較例 11]

特許第 3378436 号を参考に、ジメチルシリル（2-インデニル）（2-メチル-5-*t*-ブチル-6-フェノキシ）チタニウムジクロリドを合成した。

次に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 4 L を加えた後、50°C に昇温し、2.0 mol/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 50 mL を加えた。続けて 20 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ボレートのトルエン懸濁液 50 mL を加えた。

最後に、20 mmol/L に調整したジメチルシリル（2-インデニル）（2-メチル-5-*t*-ブチル-6-フェノキシ）チタニウムジクロリドのトルエン溶液 50 mL を加え、50°C で 96 時間反応させた。

1%希塩酸 1 L で反応を停止し、脱イオン水 200 mL で 2 回洗浄し、触媒成分を分解、除去して得られた溶液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、オリゴマー収率は 84%、二量体以上の各選択率は二量体 17%、三量体 24%、四量体 14%、五量体 10%、六量体以上 35%であった。またこの溶液の元素分析を行ったところ、C、H、Al、Ti とともに < 2

質量 ppm であり、実質的に触媒残渣が含まれないことが判った。

[0114] この脱灰液を実施例 31 と同様に水添、分留し、三量体を主成分とする留分を集めた（三量体 88.5 質量%、四量体 9.9 質量%、五量体 0.8 質量%）。この留分の性状を第 8 表に示す。比較例 13 においては、実施例 31～35 と比較して短鎖分岐が極めて少なく、流動点が高いという潤滑油基材としては不十分な性状を有することが判った。

[0115] [比較例 12]

比較例 11 で水添後、分留し得られたフラクションのうち四量体を主成分とする留分を集めた（四量体 84.6 質量%、五量体 13.2 質量%、六量体以上 1.7 質量%）。この留分の性状を第 3 表に示す。実施例 31～35 と比較して短鎖分岐が極めて少なく、流動点が高いという潤滑油基材としては不十分な性状を有することが判った。

[0116] [比較例 13]

比較例 11 で水添後、分留後の残渣を調べた（四量体 27.7 質量%、五量体 28.5 質量%、六量体以上 43.3 質量%）。この残渣の性状を第 3 表に示す。実施例 31～35 と比較して短鎖分岐が極めて少なく、流動点が高いという潤滑油基材としては不十分な性状を有することが判った。

[0117]

[表8]

第8表

	実施例										比較例													
	31	32	33	34	35	7	8	9	10	11	12	13	31	32	33	34	35	7	8	9	10	11	12	13
炭素分布	炭素数20(二量体)	質量%	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.0	0.0	0.0	0.7	0.1	0.2
	炭素数30(三量体)	質量%	90.1	10.5	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	84.0	30.2	1.2	0.6	88.5	0.4	0.3							
	炭素数40(四量体)	質量%	9.3	65.6	22.1	5.0	9.9	15.0	50.5	63.3	38.7	9.9	84.6	27.7										
	炭素数50(五量体)	質量%	0.5	20.2	56.0	12.8	10.1	0.4	17.3	31.6	34.7	0.8	13.2	28.5										
	炭素数60以上(六量体以上)	質量%	0.0	3.7	21.7	82.2	80.0	0.0	1.9	3.9	26.0	0.1	1.7	43.3										
平均重合度	n	3.0	4.0	4.8	7.5	9.2	3.2	3.9	4.3	4.8	3.0	4.0	5.0											
短鎖分岐数	個/1000炭素	30.1	22.8	18.3	12.0	9.6	42.5	36.7	36.2	39.3	4.8	3.6	2.7											
オリゴマー1分子あたりの平均短鎖分岐数	個	0.90	0.91	0.88	0.90	0.88	1.38	1.42	1.56	1.89	0.14	0.14	0.14											
分岐基率	メチル基	モル%	98.6	96.9	95.8	93	92	59.7	61.5	64.5	66.1	91.6	83.6	73.3										
	エチル基	モル%	1.4	1.5	1.9	2.5	2.8	17.5	18.3	15.4	13.6	8.4	6.6	10.6										
	プロピル基	モル%	0	1.6	2.3	4.5	5.2	22.8	20.2	20.1	20.3	0	9.8	16.1										
40°C動粘度	mm <sup>2</sup> /s	14.45	27.87	41.78	119.1	208.1	17.31	28.8	46	63	14.18	28.05	49.46											
100°C動粘度	mm <sup>2</sup> /s	3.55	5.53	7.46	16.94	27.3	3.94	5.6	7.78	9.8	3.58	5.709	8.728											
粘度指数	-	129	140	146	155	168	125	136	138	139	139	150	156											
流動点	°C	<-50	<-50	<-50	<-50	-50	<-50	<-50	<-50	<-50	<-37	-42	-36											
引火点(COC)	°C	240	254	262	278	276	236	240	256	270	246	-	-											
蒸発量	質量%	10.7	4.7	3.3	1.8	1.7	14.9	6.7	-	1.6	-	-	-											



### 産業上の利用可能性

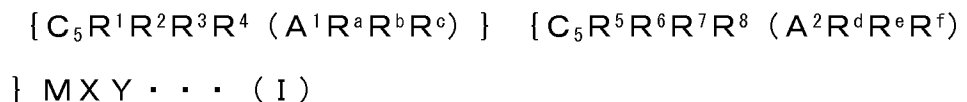
[0118] 本発明によれば、触媒量を低減化することができ、さらに三量体～五量体を高い選択率で製造することのできる $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法が提供される。本発明で得られる $\alpha$ -オレフィンオリゴマーは潤滑油の成分として好ましく用いられる。

## 請求の範囲

[請求項1]

$\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法であって、以下の(A)および(B)を用いてなる触媒を使用し、水素存在下で $\alpha$ -オレフィンを反応させる工程を含む、 $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法。

(A) 一般式 (I)



(式中、 $R^1 \sim R^8$ 、 $(A^1R^aR^bR^c)$  および  $(A^2R^dR^eR^f)$  はシクロペンタジエニル基に結合する置換基を表す。 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を表し、 $R^a \sim R^f$ はそれぞれ独立に炭素数1～10の炭化水素基を表す。 $R^a$ 、 $R^b$ および $R^c$ から選ばれる2以上の基がお互いに結合して環を形成してもよく、また $R^d$ 、 $R^e$ および $R^f$ から選ばれる2以上の基がお互いに結合して環を形成してもよい。 $A^1$ および $A^2$ はそれぞれ独立に周期表第14族の元素を表す。 $M$ は周期表第4族の遷移元素を表す。 $X$ および $Y$ はそれぞれ共有結合性配位子またはイオン結合性配位子を表す。)

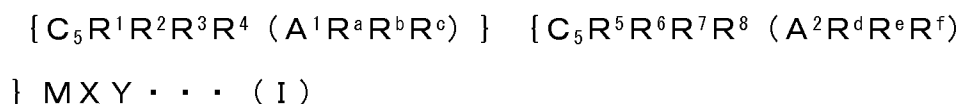
で表される遷移金属化合物

(B) アルミニウムを含有する助触媒

[請求項2]

$\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法であって、以下の(A)および(B)を用いてなる触媒を使用し、アルミニウム量が $\alpha$ -オレフィン1molあたり $1.89 \times 10^{-5} \sim 5.67 \times 10^{-2}$ mol、水素圧力が1～50kPa(G)の範囲で $\alpha$ -オレフィンを反応させる工程を含む、 $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法。

(A) 一般式 (I)



(式中、 $R^1 \sim R^8$ 、 $(A^1 R^a R^b R^c)$  および  $(A^2 R^d R^e R^f)$  はシクロペンタジエニル基に結合する置換基を表す。 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表し、 $R^a \sim R^f$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。 $R^a$ 、 $R^b$ および $R^c$ から選ばれる 2 以上の基がお互いに結合して環を形成してもよく、また  $R^d$ 、 $R^e$ および $R^f$ から選ばれる 2 以上の基がお互いに結合して環を形成してもよい。 $A^1$ および $A^2$ はそれぞれ独立に周期表第 14 族の元素を表す。 $M$ は周期表第 4 族の遷移元素を表す。 $X$ および $Y$ はそれぞれ共有結合性配位子またはイオン結合性配位子を表す。)

で表される遷移金属化合物

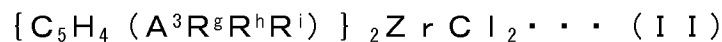
(B) アルミニウムを含有する助触媒

[請求項3]

(B) 成分のアルミニウムを含有する助触媒が、有機アルミニウムオキシ化合物及び/または有機アルミニウム化合物である、請求項 2 に記載の  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法。

[請求項4]

(A) 成分の遷移金属化合物が、一般式 (I I)

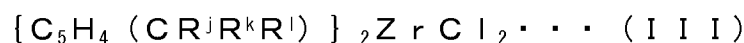


(式中、 $R^g$ 、 $R^h$ および $R^i$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表し、2 以上の基がお互いに結合して環を形成してもよい。 $A^3$ は周期表第 14 族の元素を表す。)

で表される遷移金属化合物である、請求項 2 に記載の  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法。

[請求項5]

(A) 成分の遷移金属化合物が、一般式 (I I I)

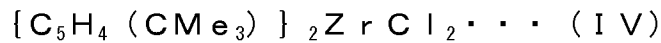


(式中、 $R^j$ 、 $R^k$ および $R^l$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表し、2 以上の基がお互いに結合して環を形成してもよい。)

で表される遷移金属化合物である、請求項 2 に記載の  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法。

[請求項6]

(A) 成分の遷移金属化合物が、式 (I V)



で表される遷移金属化合物である、請求項2に記載の $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法。

[請求項7]  $\alpha$ -オレフィンが1-デセンである請求項2に記載の $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法。

[請求項8]  $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物が、質量基準で、二量体に対する三量体の割合をA、三量体に対する四量体の割合をB、四量体に対する五量体の割合をCとしたときに、 $A > B$ かつ $A > C$ を満たす $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物である請求項2に記載の $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法。

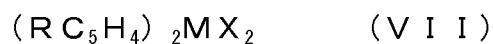
[請求項9] 請求項2に記載の方法で得られる $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物。

[請求項10] 請求項2に記載の方法で得られた $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物を水素化処理する工程を含む、水素化 $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物の製造方法。

[請求項11] 請求項10に記載の方法で得られる水素化 $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物。

[請求項12] 請求項9に記載の $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物および/または請求項11に記載の水素化 $\alpha$ -オレフィンオリゴマー組成物を含有する潤滑油組成物。

[請求項13] 一般式 (V I I)



(Rは水素原子または炭素数1~10の炭化水素基を表し、Mは周期律表第4族の遷移金属元素を表し、Xは共有結合性又はイオン結合性の配位子を表す。)

で表されるメタロセン化合物、およびメチルアルミノキサンをモル比(メチルアルミノキサン/メタロセン化合物)が15~110で使用し、水素存在下で炭素数3~14の $\alpha$ -オレフィンを重合する工程を

含む、 $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの製造方法。

- [請求項14] 一般式(V I I)で表されるメタロセン化合物と上記 $\alpha$ -オレフィンの配合割合[メタロセン化合物(mm o l)/ $\alpha$ -オレフィン(L)]が、0.01~0.4の範囲内である請求項13に記載の製造方法。
- [請求項15] 一般式(V I I)において、Mがジルコニウムである請求項13に記載の製造方法。
- [請求項16] 水素圧が、0.1~50 k P aの範囲内である請求項13に記載の製造方法。
- [請求項17] 炭素数3~14の $\alpha$ -オレフィンが1-オクテン、1-デセンおよび1-ドデセンから選ばれる $\alpha$ -オレフィンである請求項13に記載の製造方法。
- [請求項18] 炭素数3~14の $\alpha$ -オレフィンが1-デセンである請求項13に記載の製造方法。
- [請求項19] 三量体以上の選択率が50%以上である請求項13に記載の製造方法。
- [請求項20] 請求項13に記載の製造方法で得られる $\alpha$ -オレフィンオリゴマー。
- [請求項21] 請求項13に記載の製造方法により $\alpha$ -オレフィンオリゴマーを製造する工程、当該 $\alpha$ -オレフィンオリゴマーを水添して、水添 $\alpha$ -オレフィンオリゴマーを製造する工程、および当該水添 $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの蒸留により100°C動粘度が3~35 mm<sup>2</sup>/sの留分を得る工程を含む、精製水添 $\alpha$ -オレフィンオリゴマーの製造方法。
- [請求項22] 請求項21に記載の製造方法で得られる精製水添 $\alpha$ -オレフィンオリゴマー。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068406

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>C07C2/34(2006.01) i, B01J31/14(2006.01) i, B01J31/22(2006.01) i,</i> <i>C07C7/04(2006.01) i, C07C7/163(2006.01) i, C07C9/22(2006.01) i,</i> <i>C07C11/02(2006.01) i, C10M107/02(2006.01) i, C10M107/10(2006.01) i,</i> 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) <i>C07C2/34, B01J31/14, B01J31/22, C07C7/04, C07C7/163, C07C9/22, C07C11/02,</i> <i>C10M107/02, C10M107/10, C07B61/00, C10N20/04</i>										
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2009</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2009</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2009</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009							
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009							
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JST7580 (JDreamII), CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)										
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>										
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.								
X	JP 1-207248 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 21 August 1989 (21.08.1989),	1-3, 7-9, 12, 20								
Y	claims; page 7, upper left column, lines 1 to 9;	10, 11, 22								
A	page 7, upper right column, lines 9 to 13; examples; page 13, table 3 & US 4814540 A & EP 268214 A1	4-6, 13-19, 21								
Y	JP 2005-501957 A (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.),	1-12, 22								
A	20 January 2005 (20.01.2005), claims; paragraphs [0041], [0060] to [0068] & US 2003/0055184 A1 & EP 1442104 A1 & WO 2003/020856 A1	13-21								
<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 18 December, 2009 (18.12.09)		Date of mailing of the international search report 28 December, 2009 (28.12.09)								
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer								
Facsimile No.		Telephone No.								

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068406

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2008-111126 A (Chevron Oronite Co., L.L.C.), 15 May 2008 (15.05.2008), paragraph [0267] & US 2008/0103074 A1 & EP 1925658 A1	1-12 13-22
Y A	Christoph JANIAC et al., Macromol. Rapid Commun., 1995, Vol.16, p.643-650	1-12 13-22
A	Christoph JANIAC et al., Macromol. Symp., 2006, Vol.236, p.14-22	1-22

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2009/068406

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
(International Patent Classification (IPC))

*C07B61/00*(2006.01)n, *C10N20/04*(2006.01)n

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



<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C07C2/34(2006.01)i, B01J31/14(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)i, C07C7/04(2006.01)i, C07C7/163(2006.01)i, C07C9/22(2006.01)i, C07C11/02(2006.01)i, C10M107/02(2006.01)i, C10M107/10(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n, C10N20/04(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. C07C2/34, B01J31/14, B01J31/22, C07C7/04, C07C7/163, C07C9/22, C07C11/02, C10M107/02, C10M107/10, C07B61/00, C10N20/04</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> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2009年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2009年	日本国実用新案登録公報	1996-2009年	日本国登録実用新案公報	1994-2009年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2009年																
日本国実用新案登録公報	1996-2009年																
日本国登録実用新案公報	1994-2009年																
<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>JSTPlus/JST7580(JDreamII), CPlus(STN), REGISTRY(STN)</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</td> <td rowspan="3">JP 1-207248 A (出光興産株式会社) 1989.08.21, 特許請求の範囲、 第7頁左上欄第1-9行、第7頁右上欄第9-13行、実施例、 第13頁第3表 &amp; US 4814540 A &amp; EP 268214 A1</td> <td>1-3, 7-9, 12, 20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>10, 11, 22</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>4-6, 13-19, 21</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td rowspan="2">JP 2005-501957 A (シエル・インターナシヨネイル・リサーチ・ マーチャツピイ・ベー・ウイ) 2005.01.20, 【特許請求の範囲】、【0041】、【0060】 - 【0068】 &amp; US 2003/0055184 A1 &amp; EP 1442104 A1 &amp; WO 2003/020856 A1</td> <td>1-12, 22</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>13-21</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	JP 1-207248 A (出光興産株式会社) 1989.08.21, 特許請求の範囲、 第7頁左上欄第1-9行、第7頁右上欄第9-13行、実施例、 第13頁第3表 & US 4814540 A & EP 268214 A1	1-3, 7-9, 12, 20	Y	10, 11, 22	A	4-6, 13-19, 21	Y	JP 2005-501957 A (シエル・インターナシヨネイル・リサーチ・ マーチャツピイ・ベー・ウイ) 2005.01.20, 【特許請求の範囲】、【0041】、【0060】 - 【0068】 & US 2003/0055184 A1 & EP 1442104 A1 & WO 2003/020856 A1	1-12, 22	A	13-21
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号															
X	JP 1-207248 A (出光興産株式会社) 1989.08.21, 特許請求の範囲、 第7頁左上欄第1-9行、第7頁右上欄第9-13行、実施例、 第13頁第3表 & US 4814540 A & EP 268214 A1	1-3, 7-9, 12, 20															
Y		10, 11, 22															
A		4-6, 13-19, 21															
Y	JP 2005-501957 A (シエル・インターナシヨネイル・リサーチ・ マーチャツピイ・ベー・ウイ) 2005.01.20, 【特許請求の範囲】、【0041】、【0060】 - 【0068】 & US 2003/0055184 A1 & EP 1442104 A1 & WO 2003/020856 A1	1-12, 22															
A		13-21															
<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> <table border="0"> <tr> <td>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「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	「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	「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	「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)	「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	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願						
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「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																
「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	「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																
「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)	「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																
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献																
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願																	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>18.12.2009</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>28.12.2009</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/JP)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<table border="1"> <tr> <td>特許庁審査官 (権限のある職員)</td> <td>4V</td> <td>3850</td> </tr> <tr> <td>牟田 博一</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>電話番号 03-3581-1101 内線 3483</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	特許庁審査官 (権限のある職員)	4V	3850	牟田 博一			電話番号 03-3581-1101 内線 3483								
特許庁審査官 (権限のある職員)	4V	3850															
牟田 博一																	
電話番号 03-3581-1101 内線 3483																	

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 A	JP 2008-111126 A (シェブロン・オロナイト・カンパニー・エルエルシー) 2008.05.15, 【0267】 & US 2008/0103074 A1 & EP 1925658 A1	1-12 13-22
Y A	Christoph JANIAC 外2名, Macromol. Rapid Commun., 1995, Vol.16, p.643-650	1-12 13-22
A	Christoph JANIAC 外1名, Macromol. Symp., 2006, Vol.236, p.14-22	1-22