

(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
2020年10月1日(01.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/194551 A1

- (51) 国際特許分類:
C10M 143/00 (2006.01) *C10M 107/02* (2006.01)
C10M 105/32 (2006.01) *C10M 169/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/013006
- (22) 国際出願日: 2019年3月26日(26.03.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUBI 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).
- (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, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LUBRICANT OIL COMPOSITION FOR COMPRESSOR OIL AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 発明の名称: 圧縮機油用潤滑油組成物およびその製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide a lubricant oil composition which is for a compressor oil, and which has not only extremely favorable temperature viscosity properties but also good heat-resistant oxidation stability. [Solution] This lubricant oil composition for a compressor oil has a kinematic viscosity at 40 °C of 10-300 mm²/s, and contains: 10-99 mass% of a lubricant base oil (A) having a kinematic viscosity at 100 °C of 1-14 mm²/s, a viscosity index of 100 or more, and a pour point of 0 °C or less; 1-90 mass% of a liquid-phase random copolymer ethylene- α -olefin copolymer (B) formed of ethylene and α -olefin and prepared by using a specific catalyst (the sum of (A) and (B) is 100 mass%).

(57) 要約: [課題] 極めて優れた温度粘度特性を有し、さらに耐熱酸化安定性にも優れた圧縮機油用潤滑油組成物を提供すること。[解決手段] 100 °Cにおける動粘度が1~14 mm²/s、粘度指数が100以上、流動点が0 °C以下である潤滑油基油(A)を10~99質量%、および特定の触媒を用いて製造されるエチレンと α -オレフィンとの液状ランダム共重合体エチレン- α -オレフィン共重合体(B)を90~1質量%(A)、(B)の合計を100質量%とする。)含有し、40 °Cにおける動粘度が10~300 mm²/sである圧縮機油用潤滑油組成物。

WO 2020/194551 A1

明 細 書

発明の名称： 圧縮機油用潤滑油組成物およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、圧縮機油用潤滑油組成物およびその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 回転式ガス圧縮機は、往復動式ガス圧縮機に比べ、振動が少なく、大量の潤滑油を圧縮部に噴射させながら運転することで、吐き出しガスの温度を下げるのが可能である。また、回転式ガス圧縮機の中でも油冷式スクリー圧縮機は、高効率、コンパクト、低騒音、長期連続運転性、低メンテナンスコストなどの特徴により従来使用されてきた往復式圧縮機にかわり産業界での使用が広がっている。このような油冷式スクリー圧縮機は吐出圧の高圧化、フリードレン化（凝集水の生成を防ぐ）の傾向があり、全体として吐出温度が高くなる傾向にあり圧縮機油用潤滑油についても、耐熱性に対する要求が高まっている（非特許文献1）。

[0003] 一方、地球規模での温暖化が進行し、温室効果ガスの一つである二酸化炭素排出量削減が急務となっている。各種産業分野で用いられる圧縮機でも電力消費量の削減が求められるようになってきた。圧縮機の消費電力量を削減するためには、スクリー部分の潤滑油攪拌トルクの低減や、オイルポンプによって潤滑油を循環させるためのエネルギーを低く抑えることが必要になる。これに対応するため、潤滑油の粘度を下げるのが通常行われている（特許文献1）。しかし、基油の粘度を下げることにより高温での粘度も低くなってしまいうため高温時の油膜形成が困難になり、その結果耐熱性が損なわれる結果となっていた。作動温度に近い低温側での低トルクと高温での油膜形成を両立させるため、従来使用されてきた鉱油に替えて、温度粘度特性に優れる合成油（ポリアルファオレフィン）を使用した検討が行われてきたが、未だ検討の余地があった（特許文献2）。

[0004] 特許文献3には、これらの特性を両立し、圧縮機油に好適に適用できる、特定の潤滑油基油と特定のエチレン- α -オレフィン共重合体を含有する潤滑油組成物が開示されている。

[0005] また、特許文献4には、エチレンおよび α -オレフィンの液状ランダム共重合体の製造方法が記載され、この共重合体が潤滑油として有用であると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2008-179679号公報

特許文献2：特表2002-519448号公報

特許文献3：特開2016-69407号公報

特許文献4：欧州特許出願公開第2921509号明細書

非特許文献

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

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、従来の潤滑油組成物には、極めて優れた温度粘度特性、すなわち高温での油膜保持性および低温粘度特性を併せ持ち、さらに耐熱酸化安定性にも優れる圧縮機油用潤滑油組成物を提供するという観点から、さらなる改善の余地があった。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、優れた性能を有する圧縮機油用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、特定の触媒を用いて製造されるエチレン- α -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。具体的には、以下の態様が挙げられる。

[0010] [1]

以下の(A1)～(A3)の特徴を有する潤滑油基油(A)を10～99質量%、および以下の方法(α)により製造されるエチレンと α -オレフィンとの液状ランダム共重合体(B)を90～1質量%(ただし、前記潤滑油基油(A)および前記共重合体(B)の合計量を100質量%とする。)を含有し、以下の(C1)の特徴を有する圧縮機油用潤滑油組成物。

(A1) 100℃における動粘度が1～14 mm²/sであること

(A2) 粘度指数が100以上であること

(A3) 流動点が0℃以下であること

(C1) 40℃における動粘度が10～300 mm²/sであること

(方法(α))

(a) 下記式1で表される架橋メタロセン化合物、ならびに

(b) (i) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(ii) 前記架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物

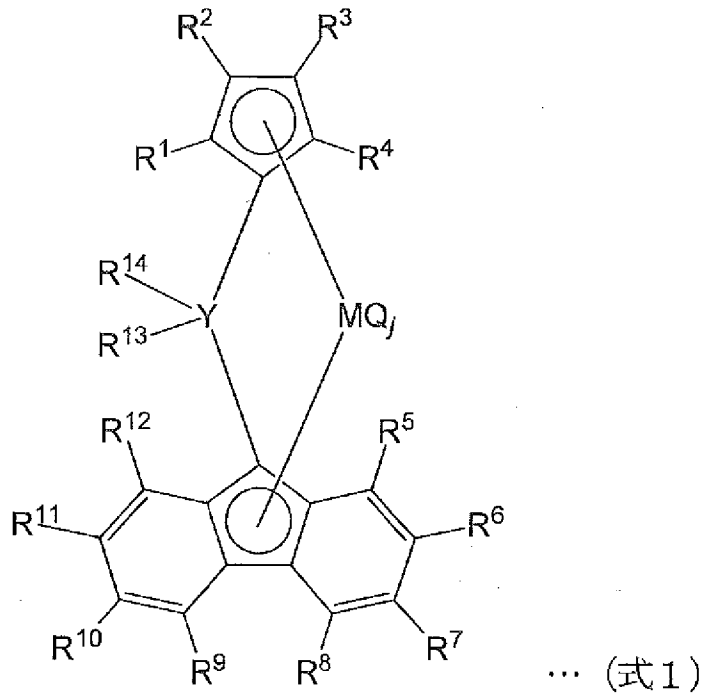
からなる群から選択される少なくとも1つの化合物

を含む触媒系の下で、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとの溶液重合を行う工程を含む、

エチレンと α -オレフィンとの液状ランダム共重合体を製造するための方法(α)

[0011]

[化1]



[式1において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 および R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、隣接する複数の基は、任意に、互いに連結して環構造を形成しており、

R^6 および R^{11} は、互いに同一であり、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、

R^7 および R^{10} は、互いに同一であり、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、

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

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

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

Yは、炭素原子またはケイ素原子であり；

R^{13} および R^{14} は、独立してアリール基であり；

Mは、Ti、ZrまたはHfであり；

Qは、独立してハロゲン、炭化水素基、アニオン性配位子または孤立電子対に配位可能な中性配位子であり；

jは、1～4の整数である。]

[2]

上記式1で表されるメタロセン化合物のシクロペンタジエニル基に結合した置換基(R¹、R²、R³およびR⁴)のうちの少なくとも1つが炭素数4以上の炭化水素基である前記[1]の圧縮機用潤滑油組成物。

[0012] [3]

R⁶およびR¹¹が同一であり、炭素数1～20の炭化水素基である前記[1]または[2]の圧縮機用潤滑油組成物。

[0013] [4]

上記式1で表されるメタロセン化合物のシクロペンタジエニル基の3位に結合した置換基(R²またはR³)が炭化水素基である前記[1]～[3]のいずれかの圧縮機用潤滑油組成物。

[0014] [5]

上記式1で表されるメタロセン化合物のシクロペンタジエニル基の3位に結合した炭化水素基(R²またはR³)がn-ブチル基である前記[4]の圧縮機用潤滑油組成物。

[0015] [6]

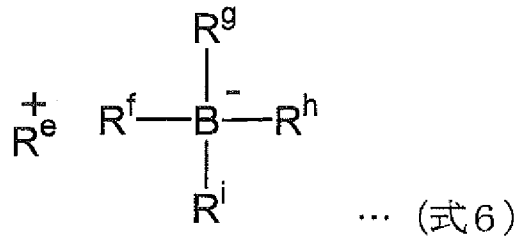
上記式1で表されるメタロセン化合物のフルオレニル基の2位および7位に結合した置換基(R⁶およびR¹¹)がすべてtert-ブチル基である前記[1]～[5]のいずれかの圧縮機用潤滑油組成物。

[0016] [7]

前記架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する前記化合物が、下記式6で表される化合物である前記[1]～[6]のいずれかの圧縮機用潤滑油組成物。

[0017]

[化2]



〔式6において、 R^{e+} は、 H^+ 、カルベニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、または遷移金属を有するフェロセニウムカチオンであり、 $R^f \sim R^i$ は、それぞれ独立に炭素数1～20の炭化水素基である。〕

〔8〕

前記アンモニウムカチオンがジメチルアニリニウムカチオンである前記〔7〕の圧縮機用潤滑油組成物。

[0018] 〔9〕

前記触媒系がトリメチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムからなる群から選択される有機アルミニウム化合物をさらに含む前記〔7〕または〔8〕の圧縮機用潤滑油組成物。

[0019] 〔10〕

前記液状ランダム共重合体（B）の含有量が1～20質量%である上記〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の圧縮機油用潤滑油組成物。

[0020] 〔11〕

以下の（A1）～（A3）の特徴を有する潤滑油基油（A）を10～99質量%、および以下の（B1）～（B5）の特徴を有するエチレンと α -オレフィンとの液状ランダム共重合体を90～1質量%（ただし、前記潤滑油基油（A）および前記共重合体の合計量を100質量%とする。）を含有し、以下の（C1）の特徴を有する圧縮機油用潤滑油組成物。

（A1）100℃における動粘度が1～14 mm²/sであること

（A2）粘度指数が100以上であること

（A3）流動点が0℃以下であること

(B1) エチレン単位を40～60モル%、および炭素数3～20の α -オレフィン単位を60～40モル%含有すること

(B2) ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により測定される、500～10,000の数平均分子量 (Mn)、および3以下の分子量分布 (Mw/Mn、Mwは重量平均分子量である。) を有すること

(B3) 30～5,000 mm²/sの100℃動粘度を有すること

(B4) 30～-45℃の流動点を有すること

(B5) 0.1 g/100 g以下の臭素価を有すること

(C1) 40℃における動粘度が10～300 mm²/sであること

[12]

前記潤滑油基油 (A) がさらに以下の (A4)～(A6) を満たす上記 [1]～[11] のいずれかに記載の圧縮機油用潤滑油組成物。

(A4) 100℃における動粘度が1～10 mm²/sであること

(A5) 粘度指数が110以上であること

(A6) 流動点が-10℃以下であること

[13]

前記潤滑油基油 (A) のうち、30～100質量%が鉱物油である上記 [1]～[12] のいずれかに記載の圧縮機油用潤滑油組成物。

[0021] [14]

前記潤滑油基油 (A) のうち、30～100質量%が合成油であり、かつポリ α -オレフィン (PAO) および/またはエステル油である上記 [1]～[12] のいずれかに記載の圧縮機油用潤滑油組成物。

[0022] [15]

40℃における動粘度が20～100 mm²/sである上記 [1]～[14] のいずれかに記載の圧縮機油用潤滑油組成物。

[0023] [16]

上記 [1]～[15] のいずれかに記載の圧縮機油用潤滑油組成物からなる回転式圧縮機油。

[0024] [17]

上記〔1〕～〔15〕のいずれかに記載の圧縮機油用潤滑油組成物からなる油冷スクリー式圧縮機油。

[0025] [18]

圧縮機油用潤滑油組成物の製造方法であって、

以下の方法（ α ）によりエチレンと α -オレフィンとの液状ランダム共重合体（B）を製造する工程、および

前記潤滑油組成物中で10～99質量%となる量の、以下の（A1）～（A3）の特徴を有する潤滑油基油（A）と、前記潤滑油組成物中で90～1質量%となる量の、前記液状ランダム共重合体（B）（ただし、前記潤滑油基油（A）および前記共重合体（B）の合計量を100質量%とする。）とを混合して、以下の（C1）の特徴を有する圧縮機油用潤滑油組成物を製造する工程

を含む圧縮機油用潤滑油組成物の製造方法。

（A1）100℃における動粘度が1～14 mm²/sであること

（A2）粘度指数が100以上であること

（A3）流動点が0℃以下であること

（C1）40℃における動粘度が10～300 mm²/sであること

（方法（ α ））

（a）下記式1で表される架橋メタロセン化合物、ならびに

（b）（i）有機アルミニウムオキシ化合物、および

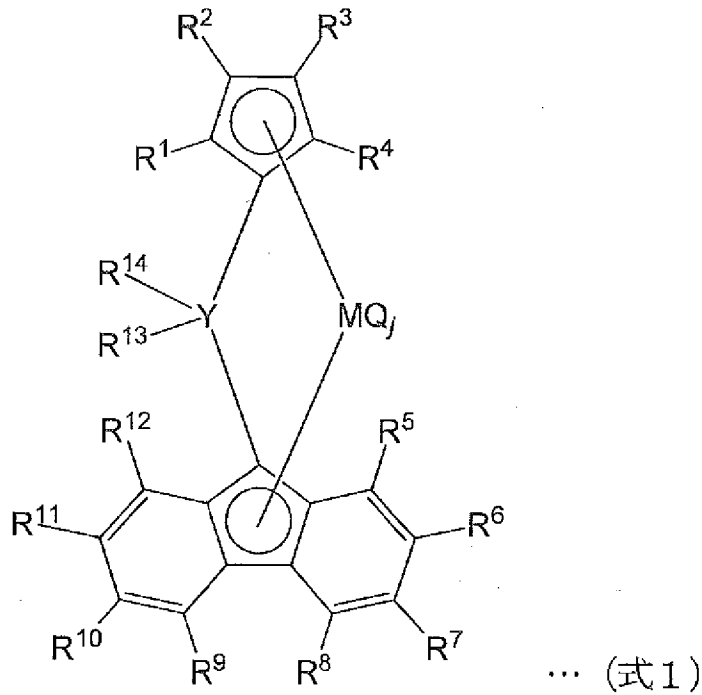
（ii）前記架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物

からなる群から選択される少なくとも1つの化合物

を含む触媒系の下で、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとの溶液重合を行う工程を含む、

エチレンと α -オレフィンとの液状ランダム共重合体を製造するための方法（ α ）

[0026] [化3]



[式1において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 および R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、隣接する複数の基は、任意に、互いに連結して環構造を形成しており、

R^6 および R^{11} は、互いに同一であり、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、

R^7 および R^{10} は、互いに同一であり、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、

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

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

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

Yは、炭素原子またはケイ素原子であり；

R^{13} および R^{14} は、独立してアリール基であり；

Mは、Ti、ZrまたはHfであり；

Qは、独立してハロゲン、炭化水素基、アニオン性配位子または孤立電子対に配位可能な中性配位子であり；

jは、1～4の整数である。]

発明の効果

[0027] 本発明の圧縮機油用潤滑油組成物は、極めて優れた温度粘度特性、すなわち高温での油膜保持性および低温粘度特性を併せ持ち、さらに耐熱酸化安定性にも優れた潤滑油組成物であり、圧縮機油、特に回転式圧縮機油または油冷スクリー式圧縮機油に好適に適用できる。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明に係る圧縮機油用潤滑油組成物（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。

[0029] 本発明に係る圧縮機油用潤滑油組成物は、潤滑油基油（A）と方法（ α ）により製造されるエチレンと α -オレフィンとの液状ランダム共重合体（B）（本明細書において「エチレン- α -オレフィン共重合体（B）」とも記載する。）とを含有し、40℃における動粘度が特定の範囲にあることを特徴としている。

[0030] <（A）潤滑油基油>

潤滑油基油（A）は以下（A1）～（A3）の特徴を有する。

[0031] （A1）100℃における動粘度が1～14 mm²/sであること

この100℃動粘度の値はJIS K 2283に記載の方法に従い測定した場合のものである。潤滑油基油（A）の100℃における動粘度は、1～14 mm²/s、好ましくは1～10 mm²/s、より好ましくは2～8 mm²/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、温度粘度特性のバランスの観点において優れる。

[0032] （A2）粘度指数が100以上であること

この粘度指数の値はJIS K 2283に記載の方法に従い測定した場合のものである。潤滑油基油（A）の粘度指数は、100以上、好ましくは110以上、さらに好ましくは120以上である。粘度指数がこの範囲にあると

、本発明の潤滑油組成物は優れた温度粘度特性を有する。

[0033] (A3) 流動点が0℃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。潤滑油基油(A)の流動点は、0℃以下、好ましくは-10℃以下、より好ましくは-20℃以下、さらに好ましくは-30℃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。

[0034] 本発明に使用される潤滑油基油は、その製造方法や精製方法等により粘度特性や耐熱性、酸化安定性等の性能・品質が異なるが、一般に鉱物油と合成油とに大別される。また、API (American Petroleum Institute) では、潤滑油基油をグループI、II、III、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1に示すとおりである。潤滑油基油(A)は、鉱物油、合成油のいずれでも良く、またAPIカテゴリーにおけるグループI~Vのいずれでも良い。以下に詳細を記す。

[0035] [表1]

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

*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90vol%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90vol%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。

<鉱物油>

鉱物油は、上述のAPIカテゴリーにおけるグループI～IIIに帰属される。

[0036] 鉱物油の品質は上述の通りであり、精製の方法により、上述したそれぞれの品質の鉱物油が得られる。鉱物油としては、具体的には、原油を常圧蒸留して得られる常圧残油を減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、水素化精製等の処理を1つ以上行って精製したもの、あるいはワックス異性化鉱油等の潤滑油基油が例示できる。

[0037] また、フィッシャー・トロプシュ法によって得られたガス・トゥー・リキッド（GTL）基油もグループIII鉱物油として好適に用いることのできる基油である。このようなGTL基油は、グループIII+潤滑油基油として扱われることもあり、例えば、特許文献であるEP0776959、EP0668342、WO97/21788、WO00/15736、WO00/14188、WO00/14187、WO00/14183、WO00/14179、WO00/08115、WO99/41332、EP1029029、WO01/18156およびWO01/57166に記載されている。

[0038] <合成油>

合成油は、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。

[0039] グループIVに帰属されるポリ- α -オレフィン¹は米国特許第3,382,291号公報、米国特許第3,763,244号公報、米国特許第5,171,908号公報、米国特許第3,780,128号公報、米国特許第4,032,591号公報、特開平1-163136号公報、米国特許第4,967,032号公報、米国特許4,926,004号公報に記載のように三フッ化ホウ素、クロム酸触媒等の酸触媒による高級 α -オレフィンのオリゴメリゼーションにより得ることがきる。また、特開昭63-037102号公報、特開2005-200447号公報、特開2005-200448号公報、特開2009-503147号公報、特開2009-501836

号公報に記載のようなメタロセン化合物を含むジルコニウム、チタン、ハフニウム等の遷移金属錯体を用いた触媒系を用いる方法等によっても得ることができる。このうちポリ- α -オレフィンとしては、炭素原子数6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(A)としてポリ- α -オレフィンを用いると、極めて温度粘度特性、低温粘度特性、さらには耐熱性に優れた潤滑油組成物が得られる。

[0040] ポリ- α -オレフィンは、工業的にも入手可能であり、100°C動粘度2 mm²/s~150 mm²/sのものが市販されている。その中でも、2~14 mm²/sのポリ- α -オレフィンを使用すると温度粘度特性に優れた潤滑油組成物が得られる点で好ましい。例えば、NESTE社製NEXBASE 2000シリーズ、ExxonMobil Chemical社製Spectrasyn、Ineos Oligomers社製Durasyn、Chevron Phillips Chemical社製Synfluidなどが挙げられる。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] また、エステルはエチレン- α -オレフィン共重合体(B)との相溶性の

観点から脂肪酸エステルが好ましい。

[0044] 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。

[0045] エチレン- α -オレフィン共重合体（B）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- α -オレフィン共重合体（B）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。

[0046] 本発明の潤滑油組成物は、潤滑油基油（A）として合成油、特にポリ- α -オレフィンを用いる場合、潤滑油組成物全体を100質量%としたときに、脂肪酸エステルを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。

[0047] 合成油は、鉱物油に比べて耐熱性や温度粘度特性に優れている点で好ましい。

本発明の潤滑油組成物においては、潤滑油基油（A）として、合成油または鉱物油を1種単独で用いてもよく、また、合成油、鉱物油の中から選ばれる2種以上の潤滑油の任意混合物等を使用してもよい。

[0048] <（B）エチレン- α -オレフィン共重合体>

エチレン- α -オレフィン共重合体（B）は、以下の方法（ α ）により製造されるエチレンと α -オレフィンとの液状ランダム共重合体（B）である。

（方法（ α ））

（a）下記式1で表される架橋メタロセン化合物、ならびに

（b）（i）有機アルミニウムオキシ化合物、および

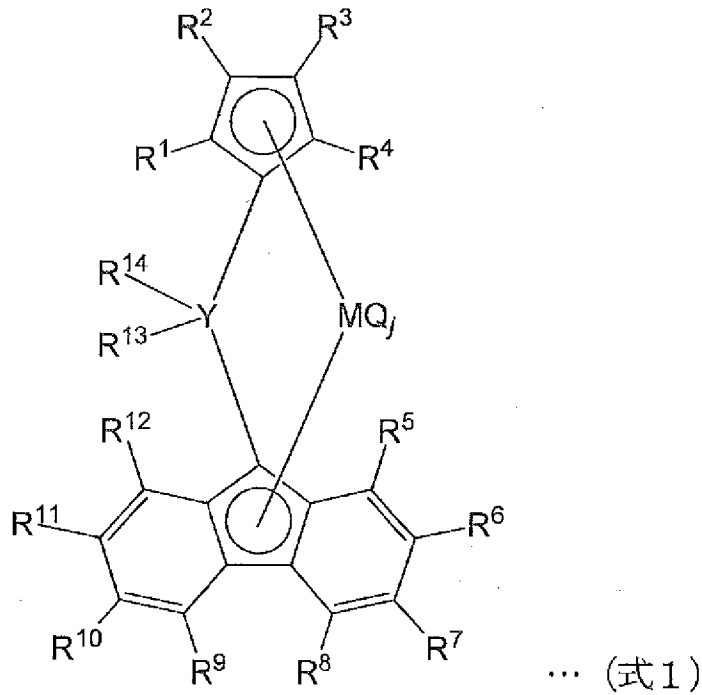
（ii）前記架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物

からなる群から選択される少なくとも1つの化合物

を含む触媒系の下で、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとの溶液重合を行う工程を含む、

エチレンと α -オレフィンとの液状ランダム共重合体を製造するための方法（ α ）。

[0049] [化4]



[式1において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 および R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、隣接する複数の基は、任意に、互いに連結して環構造を形成しており、

R^6 および R^{11} は、互いに同一であり、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、

R^7 および R^{10} は、互いに同一であり、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、

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

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

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

Yは、炭素原子またはケイ素原子であり；

R^{13} および R^{14} は、独立してアリール基であり；

Mは、Ti、ZrまたはHfであり；

Qは、独立してハロゲン、炭化水素基、アニオン性配位子または孤立電子対に配位可能な中性配位子であり；

jは、1～4の整数である。]

ここで、前記炭化水素基は、炭素数が1～20、好ましくは1～15、より好ましくは4～10であり、例えばアルキル基、アリアル基等を意味し、アリアル基は、炭素数が6～20、好ましくは6～15である。

[0050] 前記ケイ素含有炭化水素基の例としては、1～4個のケイ素原子を含む炭素原子数3～20のアルキル基またはアリアル基が挙げられ、より詳細には、トリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。

[0051] 式1で表される架橋メタロセン化合物において、シクロペンタジエニル基は置換されていても無置換でもよい。

[0052] 式1で表される架橋メタロセン化合物において、

(i) シクロペンタジエニル基に結合した置換基 (R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4)のうち少なくとも1つが炭化水素基であることが好ましく、

(ii) 置換基 (R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4)のうち少なくとも1つが炭素数4以上の炭化水素基であることがより好ましく、

(iii) シクロペンタジエニル基の3位に結合した置換基 (R^2 または R^3)が炭素数4以上の炭化水素基 (例えば、n-ブチル基) であることが最も好ましい。

[0053] R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち少なくとも2つが置換基である (すなわち、水素原子ではない) 場合、上記の置換基は同一でも異なってもよく、少なくとも1つの置換基が炭素数4以上の炭化水素基であることが好ましい。

[0054] 式1で表されるメタロセン化合物において、フルオレニル基に結合した R^6 および R^{11} は同一であり、 R^7 および R^{10} は同一であるが、 R^6 、 R^7 、 R^{10} および R^{11} は、同時には水素原子ではない。ポリ- α -オレフィンの高温溶液重合においては、重合活性を向上させるため、好ましくは R^6 も R^{11} も水素原子ではなく、より好ましくは R^6 、 R^7 、 R^{10} および R^{11} のいずれも水素原子ではない。例

例えば、フルオレニル基の2位および7位に結合したR⁶およびR¹¹は、炭素数1～20の同一の炭化水素基であり、好ましくはすべてtert-ブチル基であり、R⁷およびR¹⁰は、炭素数1～20の同一の炭化水素基、好ましくはすべてtert-ブチル基である。

[0055] シクロペンタジエニル基とフルオレニル基とを連結する主鎖部（結合部、Y）は、式1で表される前記架橋メタロセン化合物に立体的剛性を付与する構造架橋部としての、1個の炭素原子またはケイ素原子を含む2つの共有結合の架橋部である。架橋部中の架橋原子（Y）は、同一であっても異なってもよい2個のアリール基（R¹³およびR¹⁴）を有する。したがって、前記シクロペンタジエニル基と前記フルオレニル基とは、アリール基を含む共有結合架橋部によって結合されている。アリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、および置換アリール基（これは、フェニル基、ナフチル基またはアントラセニル基の1個以上の芳香族水素（sp²型水素）を置換基で置換して形成されたものである。）が挙げられる。前記置換アリール基が有する置換基の例としては、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のケイ素含有炭化水素基、ハロゲン原子などが挙げられ、好ましくはフェニル基が挙げられる。式1で表される前記架橋メタロセン化合物において、好ましくは、製造容易性の観点からR¹³とR¹⁴とは同一である。

[0056] 式1で表される架橋メタロセン化合物において、Qは、好ましくは、ハロゲン原子または炭素数1～10の炭化水素基である。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素が挙げられ、炭素数1～10の炭化水素基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1,1-ジエチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1,1,2,2-テトラメチルプロピル、sec-ブチル、tert-ブチル、1,1-ジメチルブチル、1,1,3-トリメチルブチル、ネオペンチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシル、1-メチル-1-シクロヘキシルなどが挙げられる。また、jが2以上の整数の場合、Qは同一であっても異なってもよ

い。

[0057] このような架橋メタロセン化合物 (a) としては、

エチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)](η^5 -フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)](オクタメチルオクタヒドロジベンズフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)](ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)](ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)](オクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(2,7-ジフェニル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(2,7-ジメチル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、

エチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)](η^5 -フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)](オクタメチルオクタヒドロジベンズフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)](ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)](ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)](オクタヒドロジベンゾ

フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)][η^5 -(2,7-ジフェニル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)][η^5 -(2,7-ジメチル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、

エチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](η^5 -フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)][η^5 -(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)][η^5 -(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](オクタメチルオクタヒドロジベンズフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](オクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)][η^5 -(2,7-ジフェニル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、エチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)][η^5 -(2,7-ジメチル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、

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

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

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

ジフェニルメチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](η^5 -フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5

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

ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] (η^5 -フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)](オクタメチルオクタヒドロジベンズフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)](ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)](ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)](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(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(2,7-ジフェニル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(2,7-ジメチル

-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、

ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)](η^5 -フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)](オクタメチルオクタヒドロジベンズフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)](ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)](ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)](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(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(2,7-ジフェニル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(2,7-ジメチル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、

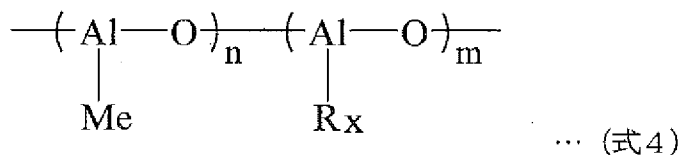
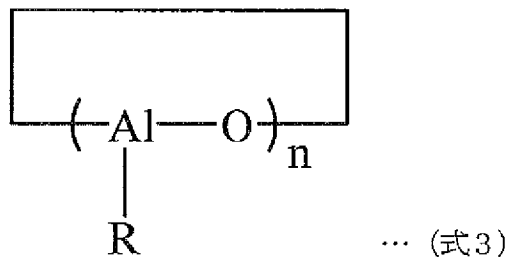
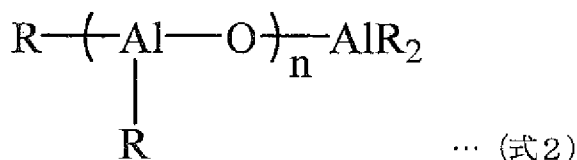
ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](η^5 -フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)] [η^5 -(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](オクタメチルオクタヒドロジベンズフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](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(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)](2,7-ジフェニル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)][η^5 -(2,7-ジメチル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド等が挙げられる。

[0058] 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。

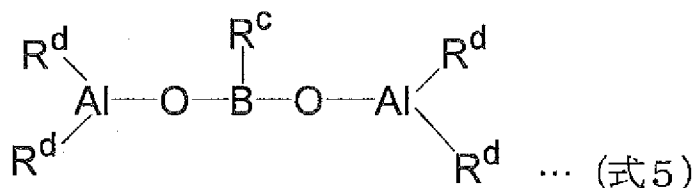
[0059] 本発明における前記触媒系に使用される前記有機アルミニウムオキシ化合物としては、従来のアルミノキサンを使用できる。例えば、下記式2~5で表される直鎖状または環状のアルミノキサンを使用できる。前記有機アルミニウムオキシ化合物には、少量の有機アルミニウム化合物が含まれていてもよい。

[0060] [化5]



式2~4において、Rは独立して炭素数1~10の炭化水素基であり、R_xは独立して炭素数2~20の炭化水素基であり、mおよびnは独立して2以上、好ましくは3以上、より好ましくは10~70、最も好ましくは10~50の整数である。

[0061] [化6]



式5において、 R^c は炭素数1～10の炭化水素基であり、 R^d は独立して水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～10の炭化水素基である。

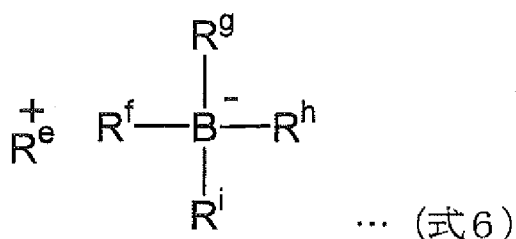
[0062] 式2または式3において、 R は、従来「メチルアルミノキサン」と呼ばれている有機アルミニウムオキシ化合物のメチル基 (Me) である。

[0063] 前記メチルアルミノキサンは、容易に入手可能であり、かつ高い重合活性を有するので、ポリオレフィン重合における活性剤として一般的に使用されている。しかしながら、メチルアルミノキサンは、飽和炭化水素に溶解させ難いため、環境的に望ましくないトルエンまたはベンゼンのような芳香族炭化水素の溶液として使用されてきた。そのため、近年、飽和炭化水素に溶解させたアルミノキサンとして、式4で表されるメチルアルミノキサンの可撓性体 (flexible body) が開発され、使用されている。式4で表されるこの修飾メチルアルミノキサンは、米国特許第4960878号明細書、米国特許第5041584号明細書に示されるように、トリメチルアルミニウムおよび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、例えば、トリメチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムを用いて調製される。 R_x がイソブチル基であるアルミノキサンは、飽和炭化水素溶液の形でMMAO、TMAOの商品名で市販されている。(Tosoh Finechem Corporation、Tosoh Research&Technology Review、Vol 47、55 (2003) を参照のこと)。

[0064] 前記触媒系に含まれる (ii) 前記架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物 (以下、必要に応じて「イオン性化合物」という。) としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン、ボラン化合物、カルボラン化合物を使用でき、これらは韓国特許第10-0551147号公報、特開平1-501950号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-17

9006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、米国特許第5321106号明細書等に記載されている。必要に応じて、ヘテロポリ化合物、イソポリ化合物等を使用でき、特開2004-51676号公報に記載のイオン性化合物を使用できる。前記イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用できる。より詳細には、ルイス酸の例としては、 BR_3 で表される化合物（Rはフッ化物、置換されたもしくは無置換の炭素数1~20のアルキル基（メチル基など）、置換されたもしくは無置換の炭素数6~20のアリール基（フェニル基など）などである。）が挙げられ、例えばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス（4-フルオロフェニル）ボロン、トリス（3,5-ジフルオロフェニル）ボロン、トリス（4-フルオロフェニル）ボロン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン、およびトリス（p-トリル）ボロンが挙げられる。前記イオン性化合物を用いると、有機アルミニウムオキシ化合物と比較して、その使用量およびスラッジ発生量が比較的少なく、経済的に有利である。本発明においては、前記イオン性化合物として、下記式6で表される化合物が使用されることが好ましい。

[0065] [化7]



式6において、 R^{e+} は、 H^+ 、カルベニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、または遷移金属を有するフェロセニウムカチオンであり、 $R^f \sim R^i$ は、それぞれ独立に有機基、好ましくは炭素数1~20の炭化水素基、より好ましくはアリール基、例えばペンタフルオロフェニル基である。前記カルベニウムカチオンの例としては、トリス（メチルフェニル）カルベニウムカチオン、トリス（ジメチルフェニル）カルベニウムカチオンなどが挙げら

れ、前記アンモニウムカチオンの例としては、ジメチルアニリニウムカチオンなどが挙げられる。

[0066] 上記式6で表される化合物としては、好ましくはN,N-ジアルキルアニリニウム塩、具体的には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)ボレートなどが挙げられる。

[0067] 本発明に用いられる前記触媒系は、必要に応じて、さらに(c)有機アルミニウム化合物を含む。前記有機アルミニウム化合物は、前記架橋メタロセン化合物、前記有機アルミニウムオキシ化合物、前記イオン性化合物などを活性化する役割を果たす。前記有機アルミニウム化合物としては、好ましくは下記式7で表される有機アルミニウム、および下記式8で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物を使用できる。

[0068] $R^a_m A I (OR^b)_n H_p X_q \dots$ (式7)

式7において、 R^a 及び R^b は、それぞれ独立に、炭素数1~15、好ましくは炭素数1~4の炭化水素基であり、 X はハロゲン原子であり、 m は $0 < m \leq 3$ の整数であり、 n は $0 \leq n \leq 3$ の整数であり、 p は $0 < p \leq 3$ の整数であり、 q は $0 \leq q < 3$ の整数であり、 $m + n + p + q = 3$ である。

[0069] $M^2 A I R^a_4 \dots$ (式8)

式8において、 M^2 はLi、NaまたはKを表し、 R^a は炭素数1~15、好ましくは炭素数1~4の炭化水素基である。

[0070] 式7で表される有機アルミニウム化合物の例としては、入手容易なトリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどが挙げられる。式8で

表される第1族金属とアルミニウムとのアルキル錯体化合物の例としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などが挙げられる。式7で表される化合物に類似する化合物を使用できる。例えば、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ のように、少なくとも2つのアルミニウム化合物が窒素原子を介して結合した有機アルミニウム化合物を用いることができる。

[0071] 前記エチレン- α -オレフィン共重合体(B)を製造するための方法において、式1で表される(a)架橋メタロセン化合物の量は、好ましくは全触媒組成物に対して5~50重量%である。そして、好ましくは、(b)(i)有機アルミニウムオキシ化合物の量は、使用される架橋メタロセン化合物のモル数に対して50~500当量であり、(b)(ii)前記架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物の量は、使用される架橋メタロセン化合物のモル数に対して1~5当量であり、(c)有機アルミニウム化合物の量は、使用される架橋メタロセン化合物のモル数に対して5~100当量である。

[0072] 本発明で用いられる前記触媒系は、例えば以下の[1]~[4]を有していてもよい。

[1] (a)式1で表される架橋メタロセン化合物、および(b)(i)有機アルミニウムオキシ化合物

[2] (a)式1で表される架橋メタロセン化合物、(b)(i)有機アルミニウムオキシ化合物、および(c)有機アルミニウム化合物。

[3] (a)式1で表される架橋メタロセン化合物、(b)(ii)前記架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物、および(c)有機アルミニウム化合物。

[4] (a)式1で表される架橋メタロセン化合物、ならびに(b)(i)有機アルミニウムオキシ化合物、および(ii)前記架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物。

[0073] (a)式1で表される架橋メタロセン化合物(成分(a))、(b)(i)有機アルミニウムオキシ化合物(成分(b))、(ii)架橋メタロセン化合

物と反応してイオン対を形成する化合物、および／または (c) 有機アルミニウム化合物 (成分 (c)) は、出発原料モノマー (エチレンと炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィンとの混合物) に対して、任意の順序で導入されてもよい。例えば、成分 (a)、(b) および／または (c) は、原料モノマーが充填されている重合反応器に、単独でまたは任意の順序で導入される。あるいは、必要に応じて、成分 (a)、(b) および／または (c) のうち少なくとも 2 つの成分を混合した後、混合触媒組成物が、原料モノマーが充填された重合反応器に導入される。

[0074] 前記エチレン- α -オレフィン共重合体 (B) は、前記触媒系の下でのエチレンと炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィンとの溶液重合によって調製される。炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセンなどの直鎖状 α -オレフィン、イソブチレン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの分岐状 α -オレフィン、およびそれらの混合物のうち 1 種以上を使用できる。好ましくは 1 種以上の炭素数 3 ~ 6 の α -オレフィンを使用でき、より好ましくはプロピレンを使用できる。前記溶液重合は、プロパン、ブタン、ヘキサンなどの不活性溶媒、またはオレフィン単量体そのものを媒体として使用することにより実施できる。本発明のエチレンと α -オレフィンとの共重合において、共重合の温度は、通常 80 ~ 150 °C、好ましくは 90 ~ 120 °C であり、共重合の圧力は、通常大気圧 ~ 500 kgf / cm²、好ましくは大気圧 ~ 50 kgf / cm² であり、これらは反応材料、反応条件などに応じて変動し得る。

[0075] 重合は回分式、半連続式または連続式で実施でき、好ましくは連続式で実施される。

[0076] 前記エチレン- α -オレフィン共重合体 (B) は、室温で液相であり、 α -オレフィン単位がコポリマー鎖中に均一に分布した構造を有する。前記エチレン- α -オレフィン共重合体 (B) は、たとえば 60 ~ 40 モル%、好ましくは 45 ~ 55 モル%の、エチレンから誘導されるエチレン単位、およ

びたとえば40～60モル%、好ましくは45～55モル%の、炭素数3～20の α -オレフィンから誘導される炭素数3～20の α -オレフィン単位を含む。

[0077] 前記エチレン- α -オレフィン共重合体(B)の数平均分子量(M_n)は、たとえば500～10,000、好ましくは800～6,000であり、分子量分布(M_w/M_n 、 M_w は重量平均分子量)は、たとえば3以下、好ましくは2以下である。数平均分子量(M_n)および分子量分布(M_w/M_n)はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される。

[0078] 前記エチレン- α -オレフィン共重合体(B)は、たとえば30～5,000、好ましくは50～3,000 mm^2/s の100°C動粘度、たとえば30～-45°C、好ましくは20～-35°Cの流動点、たとえば0.1g/100g以下の臭素価を有する。

[0079] 式1で示される架橋メタロセン化合物は、特にエチレンと α -オレフィンとの共重合に対する重合活性が高く、この架橋メタロセン化合物を用いることで分子末端への水素導入により重合が選択的に停止するため、得られるエチレン- α -オレフィン共重合体(B)の不飽和結合が少なくなる。また、エチレン- α -オレフィン共重合体(B)は、ランダム共重合性が高いため、制御された分子量分布を有し、剪断安定性、粘度特性に優れる。このため、エチレン- α -オレフィン共重合体(B)を含む本発明の圧縮機用潤滑油組成物は、極めて優れた温度粘度特性、すなわち高温での油膜保持性および低温粘度特性を併せ持ち、さらに耐熱酸化安定性にも優れると考えられる。

[0080] <圧縮機油用潤滑油組成物>

本発明に係る圧縮機油用潤滑油組成物は、前記潤滑油基油(A)および前記エチレン- α -オレフィン共重合体(B)を含有し、以下の(C1)の特徴を有する。

[0081] (C1) 40°Cにおける動粘度が10～300 mm^2/s であること

この40°Cにおける動粘度(JIS K2283に記載の方法に従い測定さ

れる動粘度)は、 $10\sim 300\text{ mm}^2/\text{s}$ 、好ましくは $20\sim 250\text{ mm}^2/\text{s}$ 、より好ましく $20\sim 200\text{ mm}^2/\text{s}$ 、さらに好ましくは $20\sim 100\text{ mm}^2/\text{s}$ である。圧縮機油用潤滑油組成物の 40°C における動粘度が $300\text{ mm}^2/\text{s}$ を過度に超えると潤滑油組成物を攪拌する際の攪拌トルクが上昇し、圧縮機の省エネルギー性が劣り、 $10\text{ mm}^2/\text{s}$ を過度に下回ると潤滑油組成物の油膜を保持できずに十分な潤滑性が得られない。

[0082] 一般的に工業用潤滑油の製品の粘度は 40°C 動粘度によって規定されており、粘度範囲はJIS K2001 (ISO3448準拠)によって定められている。各粘度を中心として上下それぞれに10%の許容範囲が設けられている。例えば 40°C 動粘度が $68\text{ mm}^2/\text{s}$ である潤滑油はISO VG68と表示し、許容される 40°C 動粘度の範囲は $61.2\sim 74.8\text{ mm}^2/\text{s}$ である。圧縮機の種類、使用条件によって適する範囲が異なるが、圧縮機油にはISO VG32からISO VG220が好ましく用いられる。性能を比較する際には、同等粘度グレードの潤滑油組成物同士を比較することが通常行われる。

[0083] 本発明に係る圧縮機油用潤滑油組成物は、さらに(C2)の特徴を有することが好ましい。

[0084] (C2) 粘度指数が120以上であること

この粘度指数(JIS K2283に記載の方法に従い測定される粘度指数)は、好ましくは120以上、より好ましくは130以上、さらに好ましくは140以上、特に好ましくは150以上である。粘度指数がこの範囲であると、潤滑油組成物は優れた温度粘度特性を有し、幅広い温度で前記省エネルギー性と潤滑性を両立させることが可能となる。

[0085] 本発明に係る圧縮機油用潤滑油組成物の流動点(ASTM D97に記載の方法に従って測定される流動点)は好ましくは -20°C 以下、より好ましくは -30°C 以下、さらに好ましくは -40°C 以下である。流動点が低いことは、潤滑油組成物が低温特性に優れることを示す。

[0086] 本発明の圧縮機油用潤滑油組成物は、前記潤滑油基油(A)を10~99

質量%、前記エチレン- α -オレフィン共重合体 (B) を 90~1 質量%の割合で各成分を含有する。ただし、前記潤滑油基油 (A) と前記エチレン- α -オレフィン共重合体 (B) との合計を 100 質量%とする。本発明の圧縮機油用潤滑油組成物は、好ましくは、前記潤滑油基油 (A) を 50~99 質量%、前記エチレン- α -オレフィン共重合体 (B) 50~1 質量%の割合で、より好ましくは、前記潤滑油基油 (A) を 70~99 質量%、前記エチレン- α -オレフィン共重合体 (B) を 30~1 質量%の割合で、さらに好ましくは、前記潤滑油基油 (A) を 80~99 質量%、前記エチレン- α -オレフィン共重合体 (B) を 20~1 質量%の割合で各成分を含有する。

[0087] 好ましい一態様としては、潤滑油基油のうち、30~100 質量%が鉱物油である態様が挙げられる。潤滑油基油 (A) に占める鉱物油の割合が高いと後述する添加剤の溶解性に優れるほか、入手容易で経済性に優れている。50~100 質量%が鉱物油であるとより好ましく、80~100 質量%が鉱物油であるとさらに好ましい。鉱物油の中では、API カテゴリーにおけるグループ III が、温度粘度特性に優れ、高温での油膜保持と低温での低トルクとを両立できるため、好ましい。

[0088] 別の好ましい一態様としては、潤滑油基油のうち、30~100 質量%が、合成油であって、かつポリ- α -オレフィンおよび/またはエステル油である態様が挙げられる。50~100 質量%が合成油であるとより好ましく、80~100 質量%が合成油であるとさらに好ましい。潤滑油基油 (A) に占める合成油の割合が高いと、耐熱性、温度粘度特性、低温特性が優れており、好ましい。

[0089] また、本発明の圧縮機油用潤滑油組成物は、極圧剤、清浄分散剤、粘度指数向上剤、酸化防止剤、腐食防止剤、耐摩耗剤、摩擦調整剤、流動点降下剤、防錆剤および消泡剤等の添加剤を含んでいてもよい。

[0090] 本発明の潤滑油組成物に用いられる添加剤としては下記のを例示することができ、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。

- [0091] 極圧剤は、金属同士が高負荷状態に晒された場合に、焼付け防止の効果を有するものの総称であり、特に限定されないが、スルフィド類、スルホキシド類、スルホン類、チオホスフィネート類、チオカーボネート類、硫化油脂、硫化オレフィンなどのイオウ系極圧剤；リン酸エステル、亜リン酸エステル、リン酸エステルアミン塩、亜リン酸エステルアミン類などのリン酸類；塩素化炭化水素などのハロゲン系化合物などを例示することができる。また、これらの化合物を2種類以上併用してもよい。
- [0092] なお、極圧潤滑条件に至るまでに、炭化水素、または潤滑油組成物を構成する他の有機成分が、加熱、せん断により極圧潤滑条件以前に炭化してしまい、金属表面に炭化物被膜を形成する可能性がある。このため、極圧剤単独の使用では、炭化物被膜により極圧剤と金属表面の接触が阻害され、極圧剤の十分な効果が期待できないおそれがある。
- [0093] 極圧剤は単独で添加してもよいが、本発明における圧縮機油用潤滑油組成物は共重合体といった飽和炭化水素を主成分とするため、予め使用する他の添加剤とともに、鉱物油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、いわゆる添加剤パッケージを選択して潤滑油組成物に添加する方法がより好ましい。
- [0094] 好ましい添加剤パッケージとしては、LUBRIZOL社製Anglamol-98A、Anglamol-6043、Angramol 6085U、LUBRIZOL 1047U、AFTON CHEMICAL社製HITEC1532、AFTON CHEMICAL社製HITEC307、AFTON CHEMICAL社製HITEC3339、RHEIN CHEMIE社製Additin RC 9410等が挙げられる。
- [0095] 極圧剤は、必要に応じて潤滑油組成物100質量%に対して0~10質量%の範囲で用いられる。
- [0096] 耐摩耗剤としては、二硫化モリブデンなどの無機または有機モリブデン化

合物、グラファイト、硫化アンチモン、ポリテトラフルオロエチレンなどを例示することができる。耐摩耗剤は、必要に応じて潤滑油組成物100質量%に対して0~3質量%の範囲で用いられる。

[0097] 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。

[0098] アミン化合物としては、炭素数6~30の直鎖状若しくは分枝状、好ましくは直鎖状の脂肪族モノアミン、直鎖状若しくは分枝状、好ましくは直鎖状の脂肪族ポリアミン、又はこれら脂肪族アミンのアルキレンオキシド付加物等が例示できる。イミド化合物としては、炭素数6~30の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又はアルケニル基を有するコハク酸イミド及び/又はそのカルボン酸、ホウ酸、リン酸、硫酸等による変性化合物等が挙げられる。脂肪酸エステルとしては、炭素数7~31の直鎖状又は分枝状、好ましくは直鎖状の脂肪酸と、脂肪族1価アルコール又は脂肪族多価アルコールとのエステル等が例示できる。脂肪酸アミドとしては、炭素数7~31の直鎖状又は分枝状、好ましくは直鎖状の脂肪酸と、脂肪族モノアミン又は脂肪族ポリアミンとのアミド等が例示できる。脂肪酸金属塩としては、炭素数7~31の直鎖状又は分枝状、好ましくは直鎖状の脂肪酸の、アルカリ土類金属塩（マグネシウム塩、カルシウム塩等）や亜鉛塩等が挙げられる。

[0099] 摩擦調整剤は、必要に応じて潤滑油組成物100質量%に対して0.01~5.0質量%の範囲で用いられる。

[0100] 清浄分散剤としては、金属スルホネート、金属フェネート、金属フォスファネート、コハク酸イミドなどを例示することができる。清浄分散剤は、必要に応じて潤滑油組成物100質量%に対して0~15質量%の範囲で用いられる。

[0101] 粘度指数向上剤としては、エチレン- α -オレフィン共重合体（エチレン- α -オレフィン共重合体（B）を除く。）の他に、分子量が50,000

を超えるようなオレフィンコポリマー、メタクリレート系共重合体、液状ポリブテン、 100°C 動粘度 $15\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上のポリ- α -オレフィン等の既知の粘度指数向上剤を併用することができる。粘度指数向上剤は、必要に応じて潤滑油組成物 100 質量%に対して $0\sim 50$ 質量%の範囲で用いられる。

[0102] 酸化防止剤としては、 $2,6$ -ジ-*t*-ブチル- 4 -メチルフェノールなどのフェノール系やアミン系の化合物が挙げられる。酸化防止剤は、必要に応じて潤滑油組成物 100 質量%に対して $0\sim 3$ 質量%の範囲で用いられる。

[0103] 腐食防止剤としては、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、チアジアゾール等の化合物が挙げられる。腐食防止剤は、必要に応じて潤滑油組成物 100 質量%に対して $0\sim 3$ 質量%の範囲で用いられる。

[0104] 防錆剤としては、各種アミン化合物、カルボン酸金属塩、多価アルコールエステル、リン化合物、スルホネートなどの化合物が挙げられる。防錆剤は、必要に応じて潤滑油組成物 100 質量%に対して $0\sim 3$ 質量%の範囲で用いられる。

[0105] 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ン系化合物、アルコール系またはエステル系の化合物などを例示することができる。消泡剤は、必要に応じて潤滑油組成物 100 質量%に対して $0\sim 0.2$ 質量%の範囲で用いられる。

[0106] 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。

[0107] このような流動点降下剤は、融点が -13°C 以下であり、好ましくは -15°C 、さらに好ましくは -17°C 以下である。流動点降下剤の融点は、示差走査型熱量計（DSC）を用いて測定される。具体的には、試料約 5 mg を

アルミパンに詰めて200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した後、10℃/分で-40℃まで冷却し、-40℃で5分保持した後、10℃/分で昇温する際の吸熱曲線から求める。

[0108] 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20,000~400,000の範囲にあり、好ましくは30,000~300,000、より好ましくは40,000~200,000の範囲にある。

[0109] 流動点降下剤は、必要に応じて潤滑油組成物100質量%に対して0~2質量%の範囲で用いられる。

[0110] 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。

[0111] <用途>

本発明の潤滑油組成物は、種々の産業用機械等の圧縮機油に好適に使用でき、極めて優れた温度粘度特性、すなわち高温での油膜保持性および低温粘度特性を有し、圧縮機の省エネルギー化に大きく寄与できる。本発明の潤滑油組成物は、回転式圧縮機油、特に油冷スクリー式圧縮機油に適合する。

実施例

[0112] 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。

[0113] [評価方法]

下記実施例および比較例等において、エチレン- α -オレフィン共重合体および圧縮機油の物性等は以下の方法で測定した。

[0114] <エチレン含有量 (mol%) >

日本分光社製フーリエ変換赤外分光光度計FT/IR-610またはFT/IR-6100を用い、長鎖メチレン基の横揺れ振動に基づく721 cm⁻¹付近の吸収とプロピレンの骨格振動に基づく1155 cm⁻¹付近の吸収との吸光度比 (D1155 cm⁻¹/D721 cm⁻¹) を算出し、予め作成しておいた検量線 (ASTM D3900での標準試料を使って作成) よりエチレン含有

量（重量％）を求めた。次に、得られたエチレン含有量（重量％）を用い、下記式に従ってエチレン含有量（mol％）を求めた。

[0115] [数1]

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

<B値>

o-ジクロロベンゼン/ベンゼン-d₆ (4/1 [vol/vol%]) を測定溶媒とし、測定温度120℃、スペクトル幅250ppm、パルス繰り返し時間5.5秒、かつパルス幅4.7μ秒(45°パルス)の測定条件下(100MHz、日本電子ECX400P)、または測定温度120℃、スペクトル幅250ppm、パルス繰り返し時間5.5秒、かつパルス幅5.0μ秒(45°パルス)の測定条件下(125MHz、ブルカー・バイオスピンAVANCE III cryo-500)にて¹³C-NMRスペクトルを測定し、下記式[1]に基づきB値を算出した。ピークの帰属は前述の公知文献を参考にして行った。

[0116] [数2]

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

式[1]中、P_Eはエチレン成分の含有モル分率を示し、P_Oはα-オレフィン成分の含有モル分率を示し、P_{OE}は全dyad連鎖のエチレン-α-オレフィン連鎖のモル分率を示す。

[0117] <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5.5g/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（P S t Q u i c k M P - M）のものを用いた。汎用校正の手順に従い、ポリスチレン分子量換算として重量平均分子量（M_w）並びに数平均分子量（M_n）を算出し、これらの値から分子量分布（M_w/M_n）を算出した。

[0118] <粘度特性>

100℃動粘度、40℃動粘度、および粘度指数は、J I S K 2 2 8 3に記載の方法により、測定、算出した。

[0119] <流動点>

流動点はA S T M D 9 7に記載の方法により測定した。なお、流動点が-50℃を下回る場合は、<-50 (°C)>と記載した。

[0120] <-40℃粘度>

低温粘度特性として、A S T M D 2 9 8 3に準拠し、-40℃にてブルックフィールド粘度計により-40℃粘度を測定した。

[0121] <耐熱酸化安定性>

耐熱酸化安定性に関しては、J I S K 2 5 1 4に記載の内燃機関用潤滑油酸価安定度試験（I S O T）の方法に準拠し、試験時間72時間後のラッカー度を評価した。

[0122] [エチレン- α -オレフィン共重合体（B）の製造]

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

[0123] [重合例1]

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120gを装入し、系内の温度を150℃に昇温した後、水素0.85MPa、エチレン0.19MPa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、ジフェニルメチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)][η^5 -(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド0.0002mmol

、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°Cで5分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレン、プロピレン、水素をパージした。得られたポリマー溶液は、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。得られたポリマーは80°Cの減圧下で10時間乾燥した。得られたポリマーのエチレン含有量は49.5mol%、Mwは5,100、Mw/Mnは1.7、B値は1.2、100°C動粘度は150mm²/sであった。

[0124] [重合例2]

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145gを装入し、系内の温度を150°Cに昇温した後、水素0.40MPa、エチレン0.27MPa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、ジフェニルメチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)][η^5 -(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド0.0001mmol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°Cで5分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレン、プロピレン、水素をパージした。得られたポリマー溶液を、0.2mol/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°C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。得られたポリマーのエチレン含有量は52.9mol%、Mwは8,

600、 M_w/M_n は1.8、B値は1.2であり、100°C動粘度は600 mm²/sであった。

[0125] [重合例3]

十分に窒素置換した内容積1Lのガラス製重合器にヘプタン250 mLを装入し、系内の温度を50°Cに昇温した後、エチレンを25 L/h、プロピレンを75 L/h、水素を100 L/hの流量で連続的に重合器内に供給し、攪拌回転数600 rpmで攪拌した。次にトリイソブチルアルミニウム0.2 mmolを重合器に装入し、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0.023 mmolとジフェニルメチレン[η^5 -(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)][η^5 -(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド0.00230 mmolをトルエン中で15分以上予備混合したものを重合器に装入することにより重合を開始した。その後、エチレン、プロピレン、水素の連続的供給を継続し、50°Cで15分間重合を行った。少量のイソブチルアルコールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のモノマーをパーズした。得られたポリマー溶液を、0.2 mol/lの塩酸100 mLで3回、次いで蒸留水100 mLで3回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。得られたポリマーを80°Cの減圧下で一晩乾燥し、エチレン-プロピレン共重合体1.43 gを得た。得られたポリマーのエチレン含有量は52.4 mol%、 M_w は13,600、 M_w/M_n は1.9、B値は1.2であり、100°C動粘度は2,000 mm²/sであった。

[0126] [重合例4]

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760 ml、プロピレン120 gを装入し、系内の温度を150°Cに昇温した後、水素0.85 MPa、エチレン0.19 MPaを供給することにより全圧を3 MPaGとした。次に、トリイソブチルアルミニウム0.4 mmol、ジメチルシリルピス(インデニル)ジルコニウムジクロリド0.0002 mmol、及びMMA0.059 mmolを窒素で圧入し、攪拌回転数を

400 rpmにすることにより重合を開始した。その後、エチレンを連続的に供給することにより全圧を3 MPa Gに保ち、150°Cで5分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレン、プロピレン、水素をパーズした。得られたポリマー溶液は、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。得られたポリマーは80°Cの減圧下で10時間乾燥した。得られたポリマーのエチレン含有量は48.5 mol%、Mwは5,000、Mw/Mnは1.8、B値は1.2、100°C動粘度は150 mm²/sであった。

[0127] [重合例5]

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710 mLおよびプロピレン145 gを装入し、系内の温度を150°Cに昇温した後、水素0.40 MPa、エチレン0.27 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、ジメチルシリルビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド0.0001 mmolおよびMMA0.029 mmolを窒素で圧入し、攪拌回転数を400 rpmにすることにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を3 MPa Gに保ち、150°Cで5分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレン、プロピレン、水素をパーズした。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°Cの減圧下で一晩乾燥し、エチレン-プロピレン共重合体52.2 gを得た。得られたポリマーのエチレン含有量は53.3 mol%、Mwは8,500、Mw/Mnは1.9、B値は1.2であり、100°C動粘度は600 mm²/sであった。

[0128] [重合例6]

十分に窒素置換した内容積1 Lのガラス製重合器にヘプタン250 mLを

装入し、系内の温度を50℃に昇温した後、エチレンを25L/h、プロピレンを75L/h、水素を100L/hの流量で連続的に重合器内に供給し、攪拌回転数600rpmで攪拌した。次にトリイソブチルアルミニウム0.2mmolを重合器に装入し、次いでMMA0.688mmolとジメチルシリルビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド0.00230mmolをトルエン中で15分以上予備混合したものを重合器に装入することにより重合を開始した。その後、エチレン、プロピレン、水素の連続的供給を継続し、50℃で15分間重合を行った。少量のイソブチルアルコールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のモノマーをパーズした。得られたポリマー溶液を、0.2mol/lの塩酸100mLで3回、次いで蒸留水100mL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1.43gを得た。得られたポリマーのエチレン含有量は52.1mol%、Mwは13,800、Mw/Mnは2.0、B値は1.2であり、100℃動粘度は2,000mm²/sであった。

[0129] 重合例1で得られた共重合体、重合例2で得られた共重合体、重合例3で得られた共重合体、重合例4で得られた共重合体、重合例5で得られた共重合体、および重合例6で得られた共重合体を、以下、それぞれ、重合体1、重合体2、重合体3、重合体4、重合体5、および重合体6と記載する。

[0130] [圧縮機油用潤滑油組成物の調製]

以下の潤滑油組成物の調製において用いられたエチレン- α -オレフィン共重合体以外の成分は以下のとおりである。

[0131] 潤滑油基油；鉍物油として以下の潤滑油基油を用いた。

鉍物油-A：100℃動粘度が6.5mm²/s、粘度指数が131、流動点が-12.5℃であるAPI（American Petroleum Institute）Group III鉍物油（SK Lubricants社製Yubase-6）

鉍物油-B：100℃動粘度が6.8mm²/s、粘度指数が108、流動点

が -12.5°C であるAPI (American Petroleum Institute) Group I 鉱物油 (JX日鉱日石エネルギー製スーパーオイルN-32)

また合成油としては以下の潤滑油基油を用いた。

合成油-A : 100°C 動粘度が $4.0\text{mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数が123、流動点が -50°C 以下である合成油ポリ- α -オレフィン (Neste社製NEXBASE2004)

合成油-B : 100°C 動粘度が $5.8\text{mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数が138、流動点が -50°C 以下である合成油ポリ- α -オレフィン (Neste社製NEXBASE2006)

合成油-C : 100°C 動粘度が $8.0\text{mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数が142、流動点が -50°C である合成油ポリ- α -オレフィン (エクソンモービルケミカル製、SpectraSyn (登録商標) 8)

合成油-D : 100°C 動粘度が $4.5\text{mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数が142、流動点が -50°C 以下であるエステル系合成油トリメチロールプロパンカプリレート (TMTC)、Cognis製SYNATIVE (登録商標) ESTMTC

潤滑油基油、およびエチレン- α -オレフィン共重合体に加え、以下の各種添加剤を用いた。

流動点降下剤 (PPD) - A ; BASF社製IRGAFLOW 720P

添加剤パッケージ-A ; Afton Chemical社製HITEC-3339

添加剤パッケージ-B ; LUBRIZOL社製LUBRIZOL 1047UI

酸化防止剤 ; フェノール系酸化防止剤 (BASF社製Irganox L135)

<圧縮機油用潤滑油組成物>

[0132] [実施例1]

潤滑油基油（A）として合成油－Aを、エチレン－ α －オレフィン共重合体（B）として重合例2で得られた共重合体（重合体2）を用い、これらと酸化防止剤とを合わせて100質量%となるよう、圧縮機油用潤滑油組成物を配合調整した。それぞれの成分の添加量は表2に示す通りである。潤滑油組成物の物性を表2に示す。

[0133] [実施例2～16、比較例1～7]

成分の種類および添加量を表2に記載のとおり変更した以外は実施例1と同様にして、圧縮機油用潤滑油組成物を配合調製した。得られた潤滑油組成物の物性等は表2に示す通りである。

[0134]

請求の範囲

[請求項1]

以下の(A1)～(A3)の特徴を有する潤滑油基油(A)を10～99質量%、および以下の方法(α)により製造されるエチレンと α -オレフィンとの液状ランダム共重合体(B)を90～1質量%(ただし、前記潤滑油基油(A)および前記共重合体(B)の合計量を100質量%とする。)を含有し、以下の(C1)の特徴を有する圧縮機油用潤滑油組成物。

(A1) 100℃における動粘度が1～14 mm²/sであること

(A2) 粘度指数が100以上であること

(A3) 流動点が0℃以下であること

(C1) 40℃における動粘度が10～300 mm²/sであること

(方法(α))

(a) 下記式1で表される架橋メタロセン化合物、ならびに

(b) (i) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

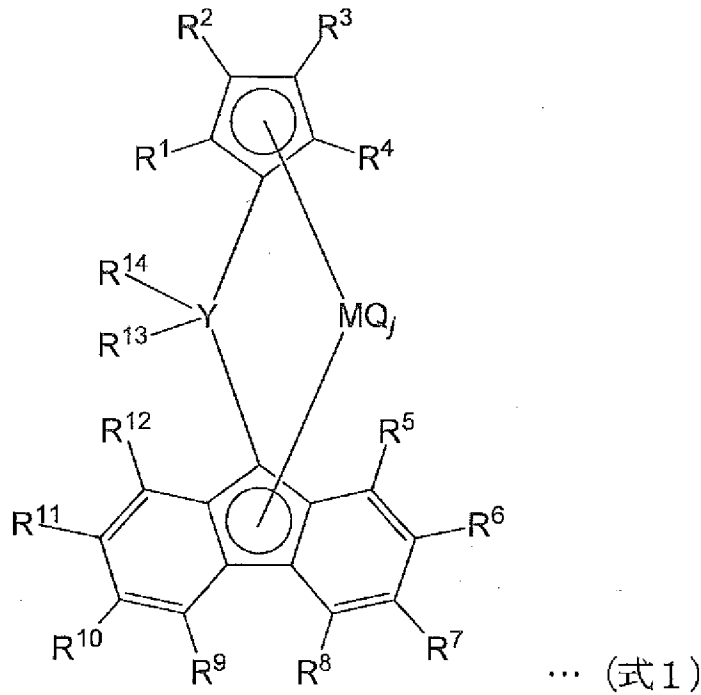
(ii) 前記架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物

からなる群から選択される少なくとも1つの化合物

を含む触媒系の下で、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとの溶液重合を行う工程を含む、

エチレンと α -オレフィンとの液状ランダム共重合体を製造するための方法(α)

[化1]



〔式1において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 および R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、隣接する複数の基は、任意に、互いに連結して環構造を形成しており、

R^6 および R^{11} は、互いに同一であり、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、

R^7 および R^{10} は、互いに同一であり、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、

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

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

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

Yは、炭素原子またはケイ素原子であり；

R^{13} および R^{14} は、独立してアリール基であり；

Mは、Ti、ZrまたはHfであり；

Qは、独立してハロゲン、炭化水素基、アニオン性配位子または孤立電子対に配位可能な中性配位子であり；

jは、1～4の整数である。]

[請求項2] 上記式1で表されるメタロセン化合物のシクロペンタジエニル基に結合した置換基(R¹、R²、R³およびR⁴)のうちの少なくとも1つが炭素数4以上の炭化水素基である請求項1に記載の圧縮機用潤滑油組成物。

[請求項3] R⁶およびR¹¹が同一であり、炭素数1～20の炭化水素基である請求項1または2に記載の圧縮機用潤滑油組成物。

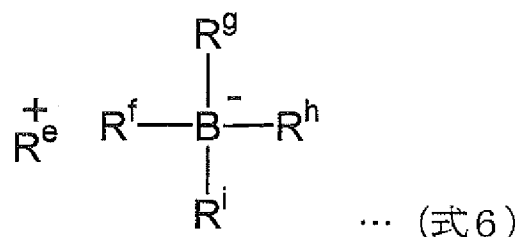
[請求項4] 上記式1で表されるメタロセン化合物のシクロペンタジエニル基の3位に結合した置換基(R²またはR³)が炭化水素基である請求項1～3のいずれか一項に記載の圧縮機用潤滑油組成物。

[請求項5] 上記式1で表されるメタロセン化合物のシクロペンタジエニル基の3位に結合した炭化水素基(R²またはR³)がn-ブチル基である請求項4に記載の圧縮機用潤滑油組成物。

[請求項6] 上記式1で表されるメタロセン化合物のフルオレニル基の2位および7位に結合した置換基(R⁶およびR¹¹)がすべてtert-ブチル基である請求項1～5のいずれか一項に記載の圧縮機用潤滑油組成物。

[請求項7] 前記架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する前記化合物が、下記式6で表される化合物である請求項1～6のいずれか一項に記載の圧縮機用潤滑油組成物。

[化2]



〔式6において、 R^{e+} は、 H^+ 、カルベニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、または遷移金属を有するフェロセニウムカチオンであり、 $R^f \sim R^i$ は、それぞれ独立に炭素数1～20の炭化水素基である。〕

[請求項8] 前記アンモニウムカチオンがジメチルアニリニウムカチオンである請求項7に記載の圧縮機用潤滑油組成物。

[請求項9] 前記触媒系がトリメチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムからなる群から選択される有機アルミニウム化合物をさらに含む請求項7または8に記載の圧縮機用潤滑油組成物。

[請求項10] 前記液状ランダム共重合体(B)の含有量が1～20質量%である請求項の1～9いずれか一項に記載の圧縮機用潤滑油組成物。

[請求項11] 以下の(A1)～(A3)の特徴を有する潤滑油基油(A)を10～99質量%、および以下の(B1)～(B5)の特徴を有するエチレンと α -オレフィンとの液状ランダム共重合体を90～1質量%(ただし、前記潤滑油基油(A)および前記共重合体の合計量を100質量%とする。)を含有し、以下の(C1)の特徴を有する圧縮機用潤滑油組成物。

(A1) 100℃における動粘度が1～14 mm²/sであること

(A2) 粘度指数が100以上であること

(A3) 流動点が0℃以下であること

(B1) エチレン単位を40～60モル%、および炭素数3～20の α -オレフィン単位を60～40モル%含有すること

(B2) ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定される、500～10,000の数平均分子量(M_n)、および3以下の分子量分布(M_w/M_n 、 M_w は重量平均分子量である。)を有すること

(B3) 30～5,000 mm²/sの100℃動粘度を有すること

(B4) 30～-45℃の流動点を有すること

- (B5) 0.1 g / 100 g 以下の臭素価を有すること
- (C1) 40°Cにおける動粘度が10~300 mm²/s であること
- [請求項12] 前記潤滑油基油 (A) がさらに以下の (A4) ~ (A6) を満たす請求項1~11のいずれか一項に記載の圧縮機油用潤滑油組成物。
- (A4) 100°Cにおける動粘度が1~10 mm²/s であること
- (A5) 粘度指数が110以上であること
- (A6) 流動点が-10°C以下であること
- [請求項13] 前記潤滑油基油 (A) のうち、30~100質量%が鉱物油である請求項1~12のいずれか一項に記載の圧縮機油用潤滑油組成物。
- [請求項14] 前記潤滑油基油 (A) のうち、30~100質量%が合成油であり、かつポリ α オレフィン (PAO) および/またはエステル油である請求項1~12のいずれか一項に記載の圧縮機油用潤滑油組成物。
- [請求項15] 40°Cにおける動粘度が20~100 mm²/s である請求項1~14のいずれか一項に記載の圧縮機油用潤滑油組成物。
- [請求項16] 請求項1~15のいずれか一項に記載の圧縮機油用潤滑油組成物からなる回転式圧縮機油。
- [請求項17] 請求項1~15のいずれか一項に記載の圧縮機油用潤滑油組成物からなる油冷スクリー式圧縮機油。
- [請求項18] 圧縮機油用潤滑油組成物の製造方法であって、
以下の方法 (α) によりエチレンと α -オレフィンとの液状ランダム共重合体 (B) を製造する工程、および
前記潤滑油組成物中で10~99質量%となる量の、以下の (A1) ~ (A3) の特徴を有する潤滑油基油 (A) と、前記潤滑油組成物中で90~1質量%となる量の、前記液状ランダム共重合体 (B) (ただし、前記潤滑油基油 (A) および前記共重合体 (B) の合計量を100質量%とする。) とを混合して、以下の (C1) の特徴を有する圧縮機油用潤滑油組成物を製造する工程を含む圧縮機油用潤滑油組成物の製造方法。

(A1) 100℃における動粘度が1～14 mm²/sであること

(A2) 粘度指数が100以上であること

(A3) 流動点が0℃以下であること

(C1) 40℃における動粘度が10～300 mm²/sであること

(方法(α))

(a) 下記式1で表される架橋メタロセン化合物、ならびに

(b) (i) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

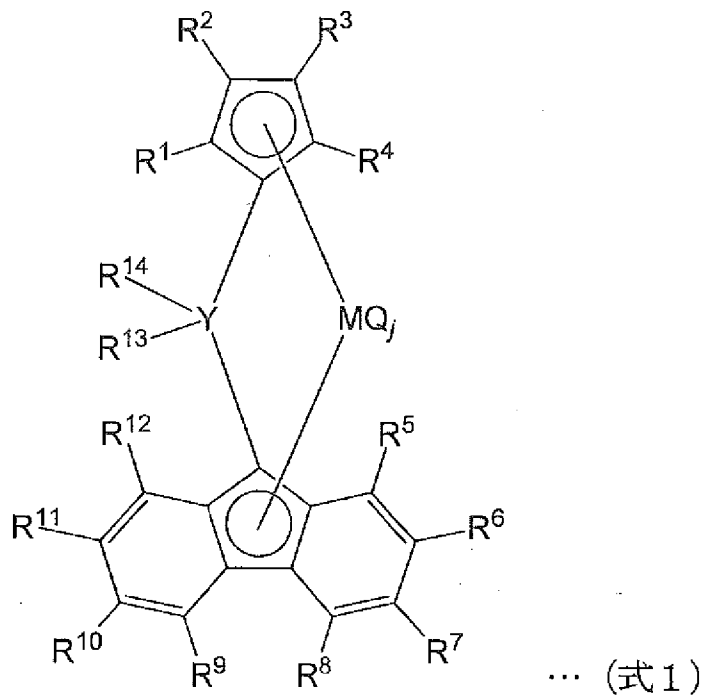
(ii) 前記架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物

からなる群から選択される少なくとも1つの化合物

を含む触媒系の下で、エチレンと炭素数3～20のα-オレフィンとの溶液重合を行う工程を含む、

エチレンとα-オレフィンとの液状ランダム共重合体を製造するための方法(α)

[化3]



[式1において、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁸、R⁹およびR¹²は、そ

れぞれ独立に、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、隣接する複数の基は、任意に、互いに連結して環構造を形成しており、

R^6 および R^{11} は、互いに同一であり、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、

R^7 および R^{10} は、互いに同一であり、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であり、

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

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

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

Yは、炭素原子またはケイ素原子であり；

R^{13} および R^{14} は、独立してアリール基であり；

Mは、Ti、ZrまたはHfであり；

Qは、独立してハロゲン、炭化水素基、アニオン性配位子または孤立電子対に配位可能な中性配位子であり；

jは、1～4の整数である。]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/013006

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C10M143/00 (2006.01) i, C10M105/32 (2006.01) i, C10M107/02 (2006.01) i, C10M169/04 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C10M143/00, C10M105/32, C10M107/02, C10M169/04

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 1971-2019
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-069407 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 09 May	1-17
Y	2016, claims, paragraphs [0032]-[0116], examples 1, 3, 4, 6, 7, 9, 11, 12, 14, 16, 18, 19, 21, 23-31, 33-35, 37 (Family: none)	1-18
Y	WO 2015/147215 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 01 October 2015, claims, paragraph [0043], examples 2, 7, 8 & US 2017/0114166 A1, claims, paragraph [0071], examples 2, 7, 8 & EP 3124505 A1 & KR 10-2016-0121566 A & CN 106133006 A	1-18

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 18.06.2019	Date of mailing of the international search report 02.07.2019
---	--

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/JP2019/013006

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-544948 A (THE LUBRIZOL CORPORATION) 19 December 2013, claims, paragraph [0028], examples 1, 2 & US 2014/0005086 A1, claims, paragraph [0030], examples 1, 2 & WO 2012/078572 A1 & EP 2649167 A1 & CA 2820583 A & CN 103354832 A & KR 10-2013-0130003 A	1-18
Y	JP 2013-506036 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 21 February 2013, claims, paragraphs [0023], [0047], examples 1-7 & US 2012/0190601 A1, claims, paragraphs [0026], [0054], examples 1-7 & WO 2011/037585 A1 & EP 2483377 A1 & CA 2775584 A & CN 102549126 A & AU 2010298066 A & KR 10-2012-0073285 A	1-18
Y	WO 2009/101936 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 20 August 2009, claims, paragraphs [0024], [0075]-[0081], examples 1-13 & US 2009/0209721 A1, claims, paragraphs [0036], [0085]-[0091], examples 1-13 & EP 2243795 A1 & CA 2703606 A	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C10M143/00(2006.01)i, C10M105/32(2006.01)i, C10M107/02(2006.01)i, C10M169/04(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C10M143/00, C10M105/32, C10M107/02, C10M169/04			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2019年 日本国実用新案登録公報 1996-2019年 日本国登録実用新案公報 1994-2019年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CPlus/REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	JP 2016-069407 A (三井化学株式会社) 2016.05.09, 特許請求の範囲、【0032】～【0116】、実施例1, 3, 4, 6, 7, 9, 11, 12, 14, 16, 18, 19, 21, 23-31, 33-35, 37 (ファミリーなし)	1-17	
Y		1-18	
Y	WO 2015/147215 A1 (三井化学株式会社) 2015.10.01, 特許請求の範囲、【0043】、実施例2, 7, 8 & US 2017/0114166 A1 (CLAIMS, [0071], EXAMPLES 2, 7, 8) & EP 3124505 A1 & KR 10-2016-0121566 A & CN 106133006 A	1-18	
<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。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 18.06.2019		国際調査報告の発送日 02.07.2019	
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) 上條 のぶよ 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	
		4Z	9454

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2013-544948 A (ザ ルブリゾル コーポレイション) 2013.12.19, 特許請求の範囲、【0028】、実施例1, 2 & US 2014/0005086 A1 (CLAIMS, [0030], EXAMPLES 1,2) & WO 2012/078572 A1 & EP 2649167 A1 & CA 2820583 A & CN 103354832 A & KR 10-2013-0130003 A	1-18
Y	JP 2013-506036 A (三井化学株式会社) 2013.02.21, 特許請求の範 囲、【0023】、【0047】、実施例1-7 & US 2012/0190601 A1 (CLAIMS, [0026], [0054], EXAMPLES 1-7)& WO 2011/037585 A1 & EP 2483377 A1 & CA 2775584 A & CN 102549126 A & AU 2010298066 A & KR 10-2012-0073285 A	1-18
Y	WO 2009/101936 A1 (三井化学株式会社) 2009.08.20, 特許請求の範 囲、【0024】、【0075】～【0081】、実施例1-13 & US 2009/0209721 A1 (CLAIMS, [0036], [0085]-[0091], EXAMPLES 1-13)& EP 2243795 A1 & CA 2703606 A	1-18