



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0139400
(43) 공개일자 2021년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10M 143/00 (2006.01) *C08F 210/16* (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01) *C10M 101/02* (2006.01)
C10M 105/32 (2006.01) *C10M 107/02* (2006.01)
C10M 169/04 (2006.01) *C10M 171/02* (2006.01)
C10N 20/02 (2006.01) *C10N 20/04* (2006.01)
C10N 30/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C10M 143/00 (2013.01)
C08F 210/16 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-7033658

(22) 출원일자(국제) 2019년03월26일

심사청구일자 2021년10월19일

(85) 번역문제출일자 2021년10월19일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/013003

(87) 국제공개번호 WO 2020/194548

국제공개일자 2020년10월01일

(71) 출원인

미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤

일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시십바시 1-5-2

(72) 발명자

아베 쇼타

일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 내

(74) 대리인

제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **자동차 기어용 윤활유 조성물 및 그의 제조 방법**

(57) 요약

[과제] 전단 안정성, 온도 점도 특성 및 저온 점도 특성이 높은 수준으로 균형 좋게 우수하고, 더욱이 내열산화 안정성도 우수한 자동차 기어유용 윤활유 조성물을 제공하는 것.

[해결 수단] 윤활유 기유와, 특정의 촉매를 이용하여 제조되는 에틸렌과 α -올레핀의 액상 랜덤 공중합체를 함유하고, 100℃에 있어서의 동점도가 7~30mm²/s이며, 상기 윤활유 기유가, 100℃에 있어서의 동점도가 2~10mm²/s, 점도 지수가 105 이상, 유동점이 -10℃ 이하인 광물유, 및/또는 100℃에 있어서의 동점도가 1~10mm²/s, 점도 지수가 120 이상, 유동점이 -30℃ 이하인 합성유로 이루어지는 자동차 기어용 윤활유 조성물.

(52) CPC특허분류

C08F 4/6592 (2013.01)

C10M 101/02 (2013.01)

C10M 105/32 (2013.01)

C10M 107/02 (2013.01)

C10M 169/04 (2013.01)

C10M 171/02 (2013.01)

C10N 2020/02 (2020.05)

C10N 2020/04 (2020.05)

C10N 2030/02 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

윤활유 기유와, 이하의 방법 (a)에 의해 제조되는 에틸렌과 α -올레핀의 액상 랜덤 공중합체(C)를 함유하고, 100℃에 있어서의 동점도가 7~30mm²/s이며,

상기 윤활유 기유가, 이하의 (A1)~(A3)의 특징을 갖는 광물유(A), 및/또는 (B1)~(B3)의 특징을 갖는 합성유(B)로 이루어지는

자동차 기어용 윤활유 조성물.

(A1) 100℃에 있어서의 동점도가 2~10mm²/s인 것

(A2) 점도 지수가 105 이상인 것

(A3) 유동점이 -10℃ 이하인 것

(B1) 100℃에 있어서의 동점도가 1~10mm²/s인 것

(B2) 점도 지수가 120 이상인 것

(B3) 유동점이 -30℃ 이하인 것

(방법 (a))

(a) 하기 식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물, 및

(b) (i) 유기 알루미늄 옥시 화합물, 및

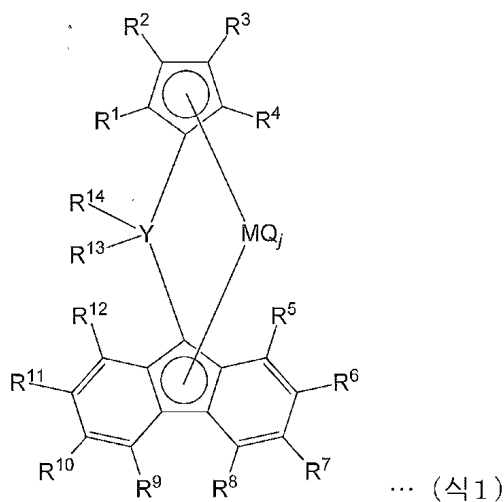
(ii) 상기 가교 메탈로센 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물

로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물

을 포함하는 촉매계하에서, 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀의 용액 중합을 행하는 공정을 포함하는,

에틸렌과 α -올레핀의 액상 랜덤 공중합체를 제조하기 위한 방법 (a)

[화학식 1]



[식 1에 있어서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ 및 R¹²는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄화수소기 또는 귀소 함유 탄화수소기이며, 인접하는 복수의 기는, 임의로, 서로 연결되어 환구조를 형성하고 있고,

R^6 및 R^{11} 은, 서로 동일하고, 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기이며,
 R^7 및 R^{10} 은, 서로 동일하고, 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기이며,
 R^6 및 R^7 은, 임의로, 탄소수 2~3의 탄화수소와 결합하여 환구조를 형성하고,
 R^{11} 및 R^{10} 은, 임의로, 탄소수 2~3의 탄화수소와 결합하여 환구조를 형성하고,
 R^6 , R^7 , R^{10} 및 R^{11} 은, 동시에는 수소 원자는 아니고;
 Y 는, 탄소 원자 또는 규소 원자이고;
 R^{13} 및 R^{14} 는, 독립하여 아릴기이고;
 M 은, Ti, Zr 또는 Hf이고;
 Q 는, 독립하여 할로젠, 탄화수소기, 음이온성 배위자 또는 고립 전자쌍에 배위 가능한 중성 배위자이고;
 j 는, 1~4의 정수이다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 식 1로 표시되는 메탈로센 화합물의 사이클로펜타다이엔일기에 결합한 치환기(R^1 , R^2 , R^3 및 R^4) 중 적어도 1개가 탄소수 4 이상의 탄화수소기인 자동차 기어용 윤활유 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

R^6 및 R^{11} 이 동일하고, 탄소수 1~20의 탄화수소기인 자동차 기어용 윤활유 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 1로 표시되는 메탈로센 화합물의 사이클로펜타다이엔일기의 3위에 결합한 치환기(R^2 또는 R^3)가 탄화수소기인 자동차 기어용 윤활유 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 식 1로 표시되는 메탈로센 화합물의 사이클로펜타다이엔일기의 3위에 결합한 탄화수소기(R^2 또는 R^3)가 n-뷰틸기인 자동차 기어용 윤활유 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

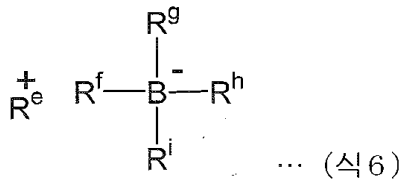
상기 식 1로 표시되는 메탈로센 화합물의 플루오렌일기의 2위 및 7위에 결합한 치환기(R^6 및 R^{11})가 모두 tert-뷰틸기인 자동차 기어용 윤활유 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가교 메탈로센 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 상기 화합물이, 하기 식 6으로 표시되는 화합물인 자동차 기어용 윤활유 조성물.

[화학식 2]



[식 6에 있어서, R^{et}는, H⁺, 카베늄 양이온, 옥소늄 양이온, 암모늄 양이온, 포스포늄 양이온, 사이클로헥틸트 라이엔일 양이온, 또는 전이 금속을 갖는 페로세늄 양이온이며, R^f~Rⁱ는, 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 탄화 수소기이다.]

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 암모늄 양이온이 다이메틸아닐리늄 양이온인 자동차 기어용 윤활유 조성물.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 촉매계가 트라이메틸 알루미늄 및 트라이아이소뷰틸 알루미늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기 알루미늄 화합물을 추가로 포함하는 자동차 기어용 윤활유 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액상 랜덤 공중합체(C)의 α-올레핀이 프로필렌인 자동차 기어용 윤활유 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 합성유(B)로서, 에스터, 및 에스터 이외의 합성유를 함유하는 자동차 기어용 윤활유 조성물.

청구항 12

윤활유 기유와, 이하의 (C1)~(C5)의 특징을 갖는 에틸렌과 α-올레핀의 액상 랜덤 공중합체를 함유하고, 100℃에 있어서의 동점도가 7~30mm²/s이며,

상기 윤활유 기유가, 이하의 (A1)~(A3)의 특징을 갖는 광물유(A), 및/또는 (B1)~(B3)의 특징을 갖는 합성유(B)로 이루어지는

자동차 기어용 윤활유 조성물.

(A1) 100℃에 있어서의 동점도가 2~10mm²/s인 것

(A2) 점도 지수가 105 이상인 것

(A3) 유동점이 -10℃ 이하인 것

(B1) 100℃에 있어서의 동점도가 1~10mm²/s인 것

(B2) 점도 지수가 120 이상인 것

(B3) 유동점이 -30℃ 이하인 것

(C1) 에틸렌 단위를 40~60몰%, 및 탄소수 3~20의 α-올레핀 단위를 60~40몰% 함유하는 것

(C2) 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는, 500~10,000의 수 평균 분자량(Mn), 및 3 이하의 분자량

분포(M_w/M_n , M_w 는 중량 평균 분자량이다.)를 갖는 것

(C3) $30 \sim 5,000 \text{mm}^2/\text{s}$ 의 100°C 동점도를 갖는 것

(C4) $30 \sim -45^\circ\text{C}$ 의 유동점을 갖는 것

(C5) $0.1\text{g}/100\text{g}$ 이하의 브로민가를 갖는 것

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 자동차 기어용 윤활유 조성물로 이루어지는 대형 자동차용 차동(differential) 기어유.

청구항 14

이하의 방법(a)에 의해 에틸렌과 α -올레핀의 액상 랜덤 공중합체(C)를 제조하는 공정, 및

윤활유 기유와, 상기 액상 랜덤 공중합체(C)를 혼합하여, 100°C 에 있어서의 동점도가 $7 \sim 30 \text{mm}^2/\text{s}$ 인 자동차 기어용 윤활유 조성물을 제조하는 공정

을 포함하고,

상기 윤활유 기유가, 이하의 (A1)~(A3)의 특징을 갖는 광물유(A), 및/또는 (B1)~(B3)의 특징을 갖는 합성유(B)로 이루어지는

자동차 기어용 윤활유 조성물의 제조 방법.

(A1) 100°C 에 있어서의 동점도가 $2 \sim 10 \text{mm}^2/\text{s}$ 인 것

(A2) 점도 지수가 105 이상인 것

(A3) 유동점이 -10°C 이하인 것

(B1) 100°C 에 있어서의 동점도가 $1 \sim 10 \text{mm}^2/\text{s}$ 인 것

(B2) 점도 지수가 120 이상인 것

(B3) 유동점이 -30°C 이하인 것

(방법(a))

(a) 하기 식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물, 및

(b) (i) 유기 알루미늄 옥시 화합물, 및

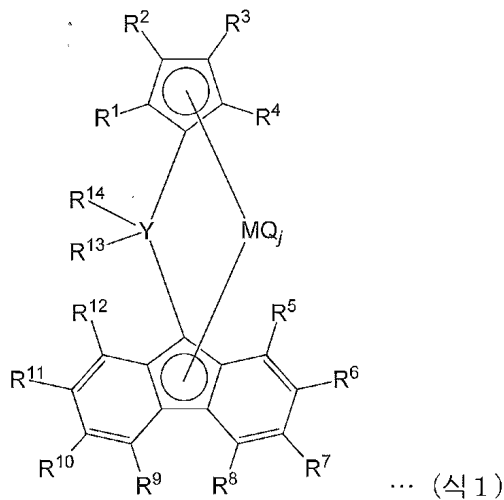
(ii) 상기 가교 메탈로센 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물

로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물

을 포함하는 촉매계하에서, 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀의 용액 중합을 행하는 공정을 포함하는,

에틸렌과 α -올레핀의 액상 랜덤 공중합체를 제조하기 위한 방법(a)

[화학식 3]



[식 1에 있어서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ 및 R¹²는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기이며, 인접하는 복수의 기는, 임의로, 서로 연결되어 환구조를 형성하고 있고,

R⁶ 및 R¹¹은, 서로 동일하고, 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기이며,

R⁷ 및 R¹⁰은, 서로 동일하고, 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기이며,

R⁶ 및 R⁷은, 임의로, 탄소수 2~3의 탄화수소와 결합하여 환구조를 형성하고,

R¹¹ 및 R¹⁰은, 임의로, 탄소수 2~3의 탄화수소와 결합하여 환구조를 형성하고,

R⁶, R⁷, R¹⁰ 및 R¹¹은, 동시에는 수소 원자는 아니고;

Y는, 탄소 원자 또는 규소 원자이고;

R¹³ 및 R¹⁴는, 독립하여 아틸기이고;

M은, Ti, Zr 또는 Hf이고;

Q는, 독립하여 할로젠, 탄화수소기, 음이온성 배위자 또는 고립 전자쌍에 배위 가능한 중성 배위자이고;

j는, 1~4의 정수이다.]

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 자동차 기어용 윤활유 조성물 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기어유, 변속기유, 작동유, 그리스와 같은 윤활유에는, 내연 기관이나 공작 기계의 보호, 방열과 같은 성능에 더하여, 내마모성, 내열성, 내슬러지성, 윤활유 소비 특성, 연비 절약성 등 다양한 성능이 요구된다. 게다가 근년, 사용되는 내연 기관이나 공업 기계의 고성능화, 고효율화, 운전 조건의 과혹화 등에 수반하여, 각 요구 성능이 더욱더 고도화되고 있다. 특히 최근에는, 윤활유의 사용 환경이 가혹화되는 한편으로, 환경 문제에 대한 배려로부터 장기 수명화가 요구되는 경향이 있어, 내열성의 향상, 산화 안정성의 향상에 더하여, 기관, 기계로부터의 진단 능력에 기인하는 저점도화의 억제, 즉 윤활유의 진단 안정성의 향상이 요구되고 있다. 또한 한편으로는, 기관의 에너지 변환 효율의 향상, 혹은 극저온 환경하에 있어서의 기관의 양호한 윤활성을 확보하기

위해, 고온하에서는 윤활유의 유막을 유지하고, 저온하에서는 보다 유동성을 유지하는 것과 같은 온도 점도 특성이 중요시되고 있다. 여기에서 기술하는 온도 점도 특성의 하나의 지표로서, JIS K2283에 기재된 방법에 의해 산출되는 점도 지수에 의해 온도 점도 특성을 수치화하는 것이 가능하고, 보다 높은 점도 지수가 보다 우수한 온도 점도 특성을 나타낸다.

[0003] 따라서, 윤활유에는, 내열성, 산화 안정성, 및 전단 안정성이 우수하고, 또한 양호한 온도 점도 특성을 갖는 재료가 요구되고 있다.

[0004] 특히, 자동차에 사용되는 윤활유, 즉 차동(differential) 기어유나 수동 변속기유와 같은 자동차용 기어유에 있어서는, 지금까지 이상의 우수한 온도 점도 특성, 더욱이 -40℃와 같은 극저온하에서의 고유동성, 즉 우수한 저온 점도 특성이 요구되고 있다. 이들 점도 특성은 자동차의 연비 성능에 직결하는 것이지만, 이 성능 향상 요구는 1997년에 교토 의정서가 채택된 이후, 근년 세계 각국의 정부에서 승용차에 대한 이산화탄소 배출 규제나 연비 규제, 혹은 장래적인 목표가 정해졌기 때문이다.

[0005] 이에 기초하여, 연비 목표 달성을 목표로 하여, 연비 향상을 위해 승용차 기관 각부는 소형화가 진행되고, 사용되는 윤활유량도 감소되어 오고 있다. 이 때문에, 윤활유에 걸리는 부하가 증대되어 오고 있어, 윤활유의 더한 장수명화가 요구되어 오고 있다.

[0006] 자동차용 기어유는 기어, 베어링 등에 의해 전단 응력을 받기 때문에, 사용 경과에 수반하여 윤활유 중에 이용되는 기재의 분자가 절단되는 것에 의해 윤활유 점도가 저하된다. 윤활유 점도가 저하되면 기어끼리, 금속간의 접촉이 생겨, 기계에 현저한 손상을 준다. 이 때문에, 미리 사용 기간의 점도 저하를 예상하여, 윤활유 제조시의 초기 점도를 높여 둬으로써, 사용·열화 후의 윤활유가 이상적인 윤활을 행할 수 있도록 대비할 필요가 있다. Society of Automobile Engineers(SAE)에 의한 자동차용 기어유의 점도 규격인 J306을 표 1에 나타낸다. 이 점도 규격에서는, CRC L-45-T-93으로 규정되는 전단 시험 후의 최저 점도가 정해져 있다.

표 1

점도 규격*1	150,000mPa·s를 나타내는 최고 온도*2	100℃동점도*3		전단 시험 후의 최저 00℃동점도*4
		최저	최고	
75W	-40℃	4.1	규정 없음	4.1
80W	-26℃	7.0		7.0
80	규정 없음	7.0	11.0	7.0
85		11.0	13.5	11.0
90		13.5	18.5	13.5
110		18.5	24.0	18.5
140		24.0	32.5	24.0

*1 : 표 중의 점도 규격을 2종류 함께 만족시키는 기어유는 멀티 그레이드로서 점도 규격 쌍방을 기재한다. 예를 들어 75W와 90 함께 표 중의 규격을 만족하는 경우, 75W-90으로 표기된다.

*2 : ASTM D2983에 준하여 측정

*3 : ASTM D445에 준하여 측정

*4 : CRC L-45-T-93에 준하여 전단 시험을 행하고, 시험 후의 100℃ 동점도를 측정

[0007]

[0008] 당연히, 윤활유 중에 이용되는 기재의 전단 안정성이 우수하면, 즉 수명이 길면 초기 점도를 높일 필요가 없어져, 그 결과 기어에 대한 윤활유의 교반 저항을 낮출 수 있기 때문에, 연비 향상을 도모할 수 있다.

[0009] 또한, 온도 점도 특성, 즉 윤활유 점도의 온도 의존성이 낮으면, 저온 환경하에 있어서도 점도 상승이 억제되어, 그 결과 윤활유에 의한 기어 저항이 종래 기술에 대해 상대적으로 낮아져, 연비 향상을 도모할 수 있다.

[0010] 더욱이, 근년의 연비 향상책으로서, 차동 기어유, 또는 수동 변속기유의 점도를 종래보다도 낮추는 것에 의해, 윤활유에 의한 교반 저항의 저감을 실현시키고 있어, 더욱더 기어에 있어서의 금속 접촉의 위험성이 높아지고 있기 때문에, 점도 저하를 발생시키지 않는 극히 전단 안정성이 높은 재료가 요구되고 있다.

- [0011] 종래, 연비 향상의 방책으로서 윤활유의 온도 점도 특성을 향상시키기 위해서, 특허문헌 1~4에 예시되는 바와 같은 메타크릴레이트 공중합체나 메타크릴산 에스터 공중합체 등을 점도 조정제, 혹은 점도 지수 향상제로서 이용한 윤활유 조성물이 알려져 있다. 그렇지만, 이들 중합체를 이용한 윤활유 조성물은 전단 안정성의 점에 있어서 개량의 여지가 있다.
- [0012] 또한, 자동차 중에서도 대형 자동차는, 보통 자동차와 달리 적재물이나 본체 하중에 의해 차동 기어에 다대한 부하가 걸릴 뿐만 아니라, 연간 주행 거리도 길다. 이 때문에, 기어유는 보다 과혹한 환경하에 있어, 전술한 메타크릴레이트 공중합체나 메타크릴산 에스터 공중합체 등으로는 전단 안정성이 부족하여, 사용에 견딜 수 없기 때문에 액상 폴리뷰테인이나 브라이트스톡과 같은 전단 안정성이 우수한 점도 조정제가 사용되고 있다. 단, 이들 점도 조정제는 작금의 연비 절약화 요구가 높아지는 가운데, 온도 점도 특성, 및 저온 점도 특성의 점에 있어서 개량의 여지가 있다.
- [0013] 종래부터, 윤활유 조성물의 전단 안정성은 함유하는 성분의 분자량에 의존함이 알려져 있다. 즉, 보다 분자량이 높은 성분을 함유하는 윤활유 조성물은 전단응력에 의한 점도 저하가 생기기 쉽고, 이 점도 저하율은 함유 성분의 분자량에 상관한다고 하는 것이다.
- [0014] 한편으로, 윤활유 조성물의 온도 점도 특성이나 저온 점도 특성은 보다 고분자량 성분을 함유하는 것에 의해 향상된다. 즉, 윤활유 조성물에 사용하는 점도 조정제, 혹은 점도 지수 향상제는 분자량이 높아짐에 따라 온도 점도 특성은 향상되지만, 전단 안정성이 저하되어 간다고 하는 이율배반의 관계에 있다. 이 점에 대해, 전단 안정성과 온도 점도 특성의 양립이라고 하는 관점에서 개량의 여지가 있다.
- [0015] 특허문헌 5에는, 이들 특성을 양립시켜, 자동차용 기어에 효과적으로 적용할 수 있는, 특정의 윤활유 기유와 특정의 에틸렌- α -올레핀 공중합체를 함유하는 윤활유 조성물이 개시되어 있다.
- [0016] 또한, 특허문헌 6에는, 에틸렌 및 α -올레핀의 액상 랜덤 공중합체의 제조 방법이 기재되고, 이 공중합체가 윤활유로서 유용하다고 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0017] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 평8-53683호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 제4414123호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 제3816847호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허공개 2009-256665호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허공개 2016-69404호 공보
- (특허문헌 0006) 유럽 특허출원공개 제2921509호 명세서

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0018] 그렇지만, 종래의 윤활유 조성물에는, 전단 안정성, 온도 점도 특성 및 저온 점도 특성이 높은 수준으로 균형 좋게 우수하고, 더욱이 내열산화 안정성도 우수한 자동차 기어용 윤활유 조성물을 제공한다고 하는 관점에서, 더한 개선의 여지가 있었다.

과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명자들은, 우수한 성능을 갖는 윤활유 조성물을 개발하기 위하여 예의 검토를 한 결과, 특정의 윤활유 기유와, 특정의 촉매를 이용하여 제조되는 에틸렌- α -올레핀 공중합체를 함유하고, 특정의 조건을 만족하는 윤활유 조성물이, 상기 과제를 해결할 수 있음을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 본 발명으로서, 구체적으로는, 이하의 태양을 들 수 있다.

[0020] [1]

[0021] 윤활유 기유와, 이하의 방법 (a)에 의해 제조되는 에틸렌과 α-올레핀의 액상 랜덤 공중합체(C)를 함유하고, 100℃에 있어서의 동점도가 7~30mm²/s이며,

[0022] 상기 윤활유 기유가, 이하의 (A1)~(A3)의 특징을 갖는 광물유(A), 및/또는 (B1)~(B3)의 특징을 갖는 합성유(B)로 이루어지는

[0023] 자동차 기어용 윤활유 조성물.

[0024] (A1) 100℃에 있어서의 동점도가 2~10mm²/s인 것

[0025] (A2) 점도 지수가 105 이상인 것

[0026] (A3) 유동점이 -10℃ 이하인 것

[0027] (B1) 100℃에 있어서의 동점도가 1~10mm²/s인 것

[0028] (B2) 점도 지수가 120 이상인 것

[0029] (B3) 유동점이 -30℃ 이하인 것

[0030] (방법 (a))

[0031] (a) 하기 식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물, 및

[0032] (b) (i) 유기 알루미늄 옥시 화합물, 및

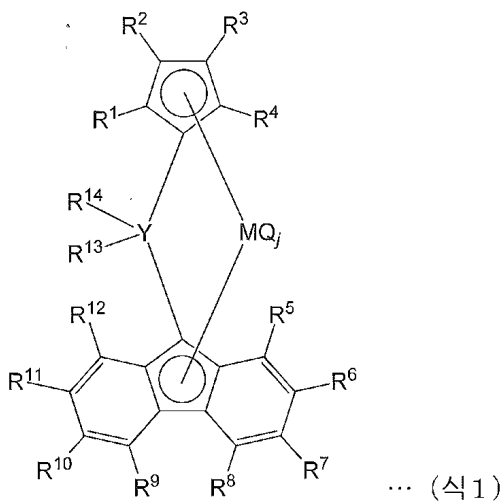
[0033] (ii) 상기 가교 메탈로센 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물

[0034] 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물

[0035] 을 포함하는 촉매계하에서, 에틸렌과 탄소수 3~20의 α-올레핀의 용액 중합을 행하는 공정을 포함하는,

[0036] 에틸렌과 α-올레핀의 액상 랜덤 공중합체를 제조하기 위한 방법 (a)

[0037] [화학식 1]



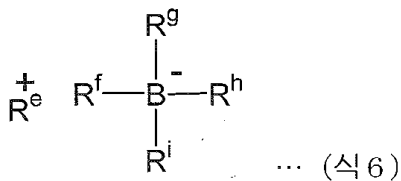
[0038]

[0039] [식 1에 있어서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ 및 R¹²는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기이며, 인접하는 복수의 기는, 임의로, 서로 연결되어 환구조를 형성하고 있고,

[0040] R⁶ 및 R¹¹은, 서로 동일하고, 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기이며,

[0041] R⁷ 및 R¹⁰은, 서로 동일하고, 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기이며,

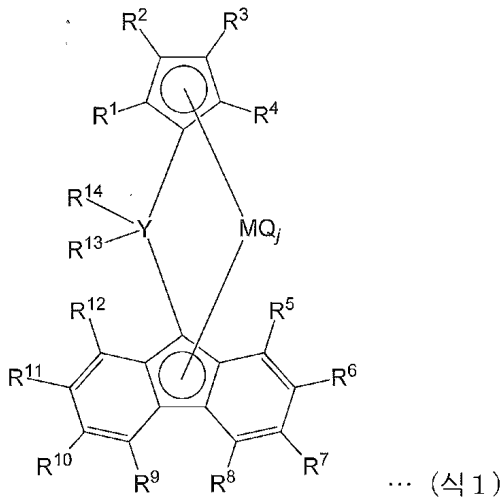
- [0042] R^6 및 R^7 은, 임의로, 탄소수 2~3의 탄화수소와 결합하여 환구조를 형성하고,
- [0043] R^{11} 및 R^{10} 은, 임의로, 탄소수 2~3의 탄화수소와 결합하여 환구조를 형성하고,
- [0044] R^6 , R^7 , R^{10} 및 R^{11} 은, 동시에는 수소 원자는 아니고;
- [0045] Y는, 탄소 원자 또는 규소 원자이고;
- [0046] R^{13} 및 R^{14} 는, 독립하여 아틸기이고;
- [0047] M은, Ti, Zr 또는 Hf이고;
- [0048] Q는, 독립하여 할로젠, 탄화수소기, 음이온성 배위자 또는 고립 전자쌍에 배위 가능한 중성 배위자이고;
- [0049] j는, 1~4의 정수이다.]
- [0050] [2]
- [0051] 상기 식 1로 표시되는 메탈로센 화합물의 사이클로펜타다이엔일기에 결합한 치환기(R^1 , R^2 , R^3 및 R^4) 중 적어도 1개가 탄소수 4 이상의 탄화수소기인 상기 [1]의 자동차 기어용 윤활유 조성물.
- [0052] [3]
- [0053] R^6 및 R^{11} 이 동일하고, 탄소수 1~20의 탄화수소기인 상기 [1] 또는 [2]의 자동차 기어용 윤활유 조성물.
- [0054] [4]
- [0055] 상기 식 1로 표시되는 메탈로센 화합물의 사이클로펜타다이엔일기의 3위에 결합한 치환기(R^2 또는 R^3)가 탄화수소기인 상기 [1] ~ [3] 중 어느 하나의 자동차 기어용 윤활유 조성물.
- [0056] [5]
- [0057] 상기 식 1로 표시되는 메탈로센 화합물의 사이클로펜타다이엔일기의 3위에 결합한 탄화수소기(R^2 또는 R^3)가 n-뷰틸기인 상기 [4]의 자동차 기어용 윤활유 조성물.
- [0058] [6]
- [0059] 상기 식 1로 표시되는 메탈로센 화합물의 플루오렌일기의 2위 및 7위에 결합한 치환기(R^6 및 R^{11})가 모두 tert-뷰틸기인 상기 [1] ~ [5] 중 어느 하나의 자동차 기어용 윤활유 조성물.
- [0060] [7]
- [0061] 상기 가교 메탈로센 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 상기 화합물이, 하기 식 6으로 표시되는 화합물인 상기 [1] ~ [6] 중 어느 하나의 자동차 기어용 윤활유 조성물.
- [0062] [화학식 2]



- [0063]
- [0064] [식 6에 있어서, R^{e+} 는, H^+ , 카베늄 양이온, 옥소늄 양이온, 암모늄 양이온, 포스포늄 양이온, 사이클로헥틸트 라이엔일 양이온, 또는 전이 금속을 갖는 페로세늄 양이온이며, $R^f \sim R^i$ 는, 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 탄화수소기이다.]
- [0065] [8]
- [0066] 상기 암모늄 양이온이 다이메틸아닐리늄 양이온인 상기 [7]의 자동차 기어용 윤활유 조성물.

- [0067] [9]
- [0068] 상기 촉매계가 트라이메틸 알루미늄 및 트라이아이소부틸 알루미늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기 알루미늄 화합물을 추가로 포함하는 상기 [7] 또는 [8]의 자동차 기어용 윤활유 조성물.
- [0069] [10]
- [0070] 상기 액상 랜덤 공중합체(C)의 α -올레핀이 프로필렌인 상기 [1] ~ [9] 중 어느 하나에 기재된 자동차 기어용 윤활유 조성물.
- [0071] [11]
- [0072] 상기 합성유(B)로서, 에스터, 및 에스터 이외의 합성유를 함유하는 상기 [1] ~ [10] 중 어느 하나에 기재된 자동차 기어용 윤활유 조성물.
- [0073] [12]
- [0074] 윤활유 기유와, 이하의 (C1)~(C5)의 특징을 갖는 에틸렌과 α -올레핀의 액상 랜덤 공중합체를 함유하고, 100℃에 있어서의 동점도가 $7\sim 30\text{mm}^2/\text{s}$ 이며,
- [0075] 상기 윤활유 기유가, 이하의 (A1)~(A3)의 특징을 갖는 광물유(A), 및/또는 (B1)~(B3)의 특징을 갖는 합성유(B)로 이루어지는
- [0076] 자동차 기어용 윤활유 조성물.
- [0077] (A1) 100℃에 있어서의 동점도가 $2\sim 10\text{mm}^2/\text{s}$ 인 것
- [0078] (A2) 점도 지수가 105 이상인 것
- [0079] (A3) 유동점이 -10℃ 이하인 것
- [0080] (B1) 100℃에 있어서의 동점도가 $1\sim 10\text{mm}^2/\text{s}$ 인 것
- [0081] (B2) 점도 지수가 120 이상인 것
- [0082] (B3) 유동점이 -30℃ 이하인 것
- [0083] (C1) 에틸렌 단위를 40~60몰%, 및 탄소수 3~20의 α -올레핀 단위를 60~40몰% 함유하는 것
- [0084] (C2) 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는, 500~10,000의 수 평균 분자량(Mn), 및 3 이하의 분자량 분포(Mw/Mn, Mw는 중량 평균 분자량이다.)를 갖는 것
- [0085] (C3) $30\sim 5,000\text{mm}^2/\text{s}$ 의 100℃ 동점도를 갖는 것
- [0086] (C4) 30~-45℃의 유동점을 갖는 것
- [0087] (C5) 0.1g/100g 이하의 브로민가를 갖는 것
- [0088] [13]
- [0089] 상기 [1] ~ [12] 중 어느 하나의 자동차 기어용 윤활유 조성물로 이루어지는 대형 자동차용 차동 기어유.
- [0090] [14]
- [0091] 이하의 방법(a)에 의해 에틸렌과 α -올레핀의 액상 랜덤 공중합체(C)를 제조하는 공정, 및
- [0092] 윤활유 기유와, 상기 액상 랜덤 공중합체(C)를 혼합하여, 100℃에 있어서의 동점도가 $7\sim 30\text{mm}^2/\text{s}$ 인 자동차 기어용 윤활유 조성물을 제조하는 공정
- [0093] 을 포함하고,
- [0094] 상기 윤활유 기유가, 이하의 (A1)~(A3)의 특징을 갖는 광물유(A), 및/또는 (B1)~(B3)의 특징을 갖는 합성유(B)로 이루어지는
- [0095] 자동차 기어용 윤활유 조성물의 제조 방법.

- [0096] (A1) 100℃에 있어서의 동점도가 2~10mm²/s인 것
- [0097] (A2) 점도 지수가 105 이상인 것
- [0098] (A3) 유동점이 -10℃ 이하인 것
- [0099] (B1) 100℃에 있어서의 동점도가 1~10mm²/s인 것
- [0100] (B2) 점도 지수가 120 이상인 것
- [0101] (B3) 유동점이 -30℃ 이하인 것
- [0102] (방법(a))
- [0103] (a) 하기 식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물, 및
- [0104] (b) (i) 유기 알루미늄 옥시 화합물, 및
- [0105] (ii) 상기 가교 메탈로센 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물
- [0106] 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물
- [0107] 을 포함하는 촉매계하에서, 에틸렌과 탄소수 3~20의 α-올레핀의 용액 중합을 행하는 공정을 포함하는,
- [0108] 에틸렌과 α-올레핀의 액상 랜덤 공중합체를 제조하기 위한 방법(a)
- [0109] [화학식 3]



- [0110]
- [0111] [식 1에 있어서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ 및 R¹²는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기이며, 인접하는 복수의 기는, 임의로, 서로 연결되어 환구조를 형성하고 있고,
- [0112] R⁶ 및 R¹¹은, 서로 동일하고, 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기이며,
- [0113] R⁷ 및 R¹⁰은, 서로 동일하고, 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기이며,
- [0114] R⁶ 및 R⁷은, 임의로, 탄소수 2~3의 탄화수소와 결합하여 환구조를 형성하고,
- [0115] R¹¹ 및 R¹⁰은, 임의로, 탄소수 2~3의 탄화수소와 결합하여 환구조를 형성하고,
- [0116] R⁶, R⁷, R¹⁰ 및 R¹¹은, 동시에는 수소 원자는 아니고;
- [0117] Y는, 탄소 원자 또는 규소 원자이고;
- [0118] R¹³ 및 R¹⁴는, 독립하여 아틸기이고;

- [0119] M은, Ti, Zr 또는 Hf이고;
- [0120] Q는, 독립하여 할로젠, 탄화수소기, 음이온성 배위자 또는 고립 전자쌍에 배위 가능한 중성 배위자이고;
- [0121] j는, 1~4의 정수이다.]

발명의 효과

[0122] 본 발명의 윤활유 조성물은, 전단 안정성, 온도 점도 특성 및 저온 점도 특성이 높은 수준으로 균형 좋게 우수하고, 더욱이 내열산화 안정성도 우수한 윤활유 조성물이며, 자동차용 기어에 호적하게 적용할 수 있고, 특히 대형 자동차용 차동 기어유로서 호적하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0123] 이하, 본 발명에 따른 자동차 기어용 윤활유 조성물(이하, 간단히 「윤활유 조성물」이라고도 한다.)에 대해 상세히 설명한다.

[0124] 본 발명에 따른 자동차 기어용 윤활유 조성물은, 윤활유 기유와, 방법(a)에 의해 제조되는 에틸렌과 α-올레핀의 액상 랜덤 공중합체(C)(본 명세서에 있어서 「에틸렌-α-올레핀 공중합체(C)」라고도 기재한다.)를 함유하고, 100℃에 있어서의 동점도가 7~30mm²/s이며, 상기 윤활유 기유가 광물유(A) 및/또는 합성유(B)로 이루어지는 것을 특징으로 하고 있다.

[0125] <윤활유 기유>

[0126] 본 발명에 사용되는 윤활유 기유는, 그의 제조 방법이나 정제 방법 등에 따라 점도 특성이나 내열성, 산화 안정성 등의 성능·품질이 상이하다. API(American Petroleum Institute)에서는, 윤활유 기유를 그룹 I, II, III, IV, V의 5종류로 분류하고 있다. 이들 API 카테고리는 API Publication 1509, 15th Edition, Appendix E, April 2002에 있어서 정의되어 있고, 표 2에 나타내는 바와 같다.

표 2

그룹	종류	점도 지수*1	포화 탄화수소분*2 (vol%)	황분*3 (중량%)
I	광물유	80~120	< 90	> 0.03
II	광물유	80~120	≥ 90	≤ 0.03
III	광물유	≥ 120	≥ 90	≤ 0.03
IV	폴리-α-올레핀			
V	상기 이외의 윤활유 기재			

* 1 : ASTM D445 (JIS K2283)에 준하여 측정

* 2 : ASTM D3238에 준하여 측정

* 3 : ASTM D4294 (JIS K2541)에 준하여 측정

* 4 : 포화 탄화수소분이 90vol% 미만이고 또한 황분이 0.03중량% 미만 또는 포화 탄화수소분이 90vol% 이상이고 또한 황분이 0.03중량%를 초과하는 광물유도 그룹 I에 포함된다.

- [0127]
- [0128] <(A) 광물유>
- [0129] 광물유(A)는, 이하 (A1)~(A3)의 특징을 갖는다.

[0130] (A1) 100℃에 있어서의 동점도가 2~10mm²/s인 것

[0131] 이 동점도의 값은 JIS K2283에 기재된 방법에 따라 측정된 경우의 것이다. 광물유(A)의 100℃에 있어서의 동점도는, 2~10mm²/s, 바람직하게는 2.5~8mm²/s, 보다 바람직하게는 3.5~6.5mm²/s이다. 100℃에 있어서의 동점도가 이 범위에 있으면, 본 발명의 윤활유 조성물은, 휘발성, 온도 점도 특성의 점에 있어서 우수하다.

[0132] (A2) 점도 지수가 105 이상인 것

- [0133] 이 점도 지수의 값은 JIS K2283에 기재된 방법에 따라 측정된 경우의 것이다. 광물유(A)의 점도 지수는, 105 이상, 바람직하게는 115 이상, 보다 바람직하게는 120 이상이다. 점도 지수가 이 범위에 있으면, 본 발명의 윤활유 조성물은, 우수한 온도 점도 특성을 갖는다.
- [0134] (A3) 유동점이 -10°C 이하인 것
- [0135] 이 유동점의 값은 ASTM D97에 기재된 방법에 따라 측정된 경우의 것이다. 광물유(A)의 유동점은, -10°C 이하, 바람직하게는 -15°C 이하이다. 유동점이 이 범위에 있으면, 본 발명의 윤활유 조성물은, 광물유(A)를 유동점 강하제와 병용했을 때에 우수한 저온 점도 특성을 갖는다.
- [0136] 본 발명에 있어서의 광물유(A)는, 전술한 API 카테고리에 있어서의 그룹 I~III에 귀속된다.
- [0137] 광물유의 품질은 전술한 바와 같고, 정제의 방법에 의해, 전술한 각각의 품질의 광물유가 얻어진다. 광물유(A)로서는, 구체적으로는, 원유를 상압 증류하여 얻어지는 상압 잔유를 감압 증류하여 얻어진 윤활유 유분(留分)을, 용제 탈아스팔트, 용제 추출, 수소화 분해, 용제 탈랍, 수소화 정제 등의 처리를 1개 이상 행하여 정제한 것, 혹은 왁스 이성화 광유 등의 윤활유 기유를 예시할 수 있다.
- [0138] 또한, 피셔·트롭쉬법에 의해 얻어진 가스·투·리퀴드(GTL) 기유도 그룹 III 광물유로서 호적하게 이용할 수 있는 기유이다. 이와 같은 GTL 기유는, 그룹 III+ 윤활유 기유로서 다루어지는 경우도 있고, 예를 들어, 특허 문헌인 EP0776959, EP0668342, WO97/21788, WO00/15736, WO00/14188, WO00/14187, WO00/14183, WO00/14179, WO00/08115, WO99/41332, EP1029029, WO01/18156 및 WO01/57166에 기재되어 있다.
- [0139] 본 발명의 윤활유 조성물에 있어서는, 윤활유 기유로서, 광물유(A)를 단독으로 이용해도 되고, 또한, 합성유(B), 광물유(A) 중에서 선택되는 2종 이상의 윤활유의 임의 혼합물 등을 사용해도 된다.
- [0140] <(B) 합성유>
- [0141] 합성유(B)는 이하 (B1)~(B3)의 특징을 갖는다.
- [0142] (B1) 100°C 에 있어서의 동점도가 $1\sim 10\text{mm}^2/\text{s}$ 인 것
- [0143] 이 동점도의 값은 JIS K2283에 기재된 방법에 따라 측정된 경우의 것이다. 합성유(B)의 100°C 에 있어서의 동점도는, $1\sim 10\text{mm}^2/\text{s}$, 바람직하게는 $2\sim 8\text{mm}^2/\text{s}$, 보다 바람직하게는 $3.5\sim 6\text{mm}^2/\text{s}$ 이다. 100°C 에 있어서의 동점도가 이 범위에 있으면, 본 발명의 윤활유 조성물은, 휘발성, 온도 점도 특성의 점에 있어서 우수하다.
- [0144] (B2) 점도 지수가 120 이상인 것
- [0145] 이 점도 지수의 값은 JIS K2283에 기재된 방법에 따라 측정된 경우의 것이다. 합성유(B)의 점도 지수는, 120 이상, 바람직하게는 125 이상이다. 점도 지수가 이 범위에 있으면, 본 발명의 윤활유 조성물은, 우수한 온도 점도 특성을 갖는다.
- [0146] (B3) 유동점이 -30°C 이하인 것
- [0147] 이 유동점의 값은 ASTM D97에 기재된 방법에 따라 측정된 경우의 것이다. 합성유(B)의 유동점은, -30°C 이하, 바람직하게는 -40°C 이하, 보다 바람직하게는 -50°C 이하, 더 바람직하게는 -60°C 이하이다. 유동점이 이 범위에 있으면, 본 발명의 윤활유 조성물은, 우수한 저온 점도 특성을 갖는다.
- [0148] 본 발명에 있어서의 합성유(B)는, 전술한 API 카테고리에 있어서의 그룹 IV, 또는 그룹 V에 귀속된다.
- [0149] 그룹 IV에 귀속되는 폴리- α -올레핀은 미국 특허 제3,780,128호 공보, 미국 특허 제4,032,591호 공보, 일본 특허공개 평1-163136호 공보 등에 기재된 바와 같이, 산 촉매에 의해 고급 α -올레핀을 올리고머화하는 것에 의해 얻을 수 있다. 이 중 폴리- α -올레핀으로서는, 탄소 원자수 8 이상의 올레핀으로부터 선택되는 적어도 1종의 올레핀의 저분자량 올리고머를 사용할 수 있다. 상기 윤활유 기유로서 폴리- α -올레핀을 이용하면, 극히 온도 점도 특성, 저온 점도 특성, 또한 내열성이 우수한 윤활유 조성물이 얻어진다.
- [0150] 폴리- α -올레핀은, 공업적으로도 입수 가능하고, 100°C 동점도 $2\text{mm}^2/\text{s}\sim 10\text{mm}^2/\text{s}$ 의 것이 시판되고 있다. 예를 들어, NESTE사제 NEXBASE2000 시리즈, ExxonMobil Chemical사제 Spectrasyn, Ineos Oligmers사제 Durasyn, Chevron Phillips Chemical사제 Synfluid 등을 들 수 있다.
- [0151] 그룹 V에 귀속되는 합성유로서는, 예를 들어 알킬 벤젠류, 알킬 나프탈렌류, 아이소뷰텐 올리고머 또는 그의 수

소화물, 파라핀류, 폴리옥시알킬렌 글라이콜, 다이알킬 다이페닐 에터, 폴리페닐 에터, 에스터 등을 들 수 있다.

[0152] 알킬 벤젠류, 알킬 나프탈렌류의 대부분은, 통상 알킬쇄 길이가 탄소 원자수 6~14인 다이알킬 벤젠 또는 다이알킬 나프탈렌이며, 이와 같은 알킬 벤젠류 또는 알킬 나프탈렌류는, 벤젠 또는 나프탈렌과 올레핀의 프리델 크래프츠 알킬화 반응에 의해 제조된다. 알킬 벤젠류 또는 알킬 나프탈렌류의 제조에 있어서 사용되는 알킬화 올레핀은, 선상 혹은 분기상의 올레핀 또는 이들의 조합이어도 된다. 이들의 제조 방법은, 예를 들어, 미국 특허 제3,909,432호에 기재되어 있다.

[0153] 또한, 에스터는 에틸렌- α -올레핀 공중합체(C)와의 상용성의 관점에서 지방산 에스터가 바람직하다.

[0154] 지방산 에스터로서는, 특별히 한정되지 않지만, 이하와 같은 탄소, 산소, 수소만으로 이루어지는 지방산 에스터를 들 수 있고, 예를 들어, 일염기산과 알코올로부터 제조되는 모노에스터; 이염기산과 알코올로부터, 또는 다이올과 일염기산 또는 산 혼합물로부터 제조되는 다이에스터; 다이올, 트라이올(예를 들어 트라이메틸올프로페인), 테트라올(예를 들어 펜타에리트리톨), 헥사올(예를 들어 다이펜타에리트리톨) 등과 일염기산 또는 산 혼합물을 반응시켜 제조한 폴리올 에스터 등을 들 수 있다. 이들 에스터의 예로서는, 다이트라이데실 글루타레이트, 다이-2-에틸헥실 아디페이트, 다이아이소데실 아디페이트, 다이트라이데실 아디페이트, 다이-2-에틸헥실 세바케이트, 트라이데실 펠라르고네이트, 다이-2-에틸헥실 아디페이트, 다이-2-에틸헥실 아제레이트, 트라이메틸올프로페인 카프릴레이트, 트라이메틸올프로페인 펠라르고네이트, 트라이메틸올프로페인 트라이헵타노에이트, 펜타에리트리톨-2-에틸헥사노에이트, 펜타에리트리톨 펠라르고네이트, 펜타에리트리톨 테트라헵타노에이트 등을 들 수 있다.

[0155] 에틸렌- α -올레핀 공중합체(C)와의 상용성의 관점에서, 에스터를 구성하는 알코올 부위로서는, 수산기가 2작용 이상인 알코올이 바람직하고, 지방산 부위로서는, 탄소수가 8 이상인 지방산이 바람직하다. 단, 지방산에 대해서는 제조 비용의 점에 있어서, 공업적으로 입수가 용이한 탄소수가 20 이하인 지방산이 우위이다. 에스터를 구성하는 지방산은 1종이어도 되고, 2종 이상의 산 혼합물을 이용하여 제조되는 지방산 에스터를 이용해도, 본 발명의 효과는 충분히 발휘된다. 지방산 에스터로서는, 보다 구체적으로는, 트라이메틸올프로페인 라우르산 스테아르산 혼합 트라이에스터나 다이아이소데실 아디페이트 등을 들 수 있고, 이들은 에틸렌- α -올레핀 공중합체(C)와 같은 포화 탄화수소 성분과, 후술하는 극성기를 갖는 산화 방지제, 부식 방지제, 내마모제, 마찰 조정제, 유동점 강하제, 방청제 및 소포제 등의 안정제와의 상용성의 점에서 바람직하다.

[0156] 본 발명의 윤활유 조성물은, 윤활유 기유인 합성유(B)로서, 에스터 및 에스터 이외의 합성유를 포함하는 것이 바람직하고, 윤활유 기유로서 합성유(B), 특히 폴리- α -올레핀을 이용하는 경우, 윤활유 조성물 전체를 100질량%로 했을 때에, 지방산 에스터를 5~20질량%의 양으로 포함하는 것이 바람직하다. 5질량% 이상의 지방산 에스터를 함유하는 것에 의해, 각종 내연 기관, 공업 기계 내부에 있어서의 수지나 엘라스토퍼와 같은 윤활유 방지제에 대해, 양호한 적합성이 얻어진다. 구체적으로는, 윤활유 방지제의 팽윤을 억제할 수 있다. 산화 안정성 또는 내열성의 관점에서, 에스터의 양은 20질량% 이하인 것이 바람직하다. 윤활유 조성물에 광물유가 포함되는 경우, 광물유 그 자체가 윤활유 방지제의 팽윤 억제 효과를 갖기 때문에, 지방산 에스터는 반드시 필요하지는 않다.

[0157] <(C) 에틸렌- α -올레핀 공중합체>

[0158] 에틸렌- α -올레핀 공중합체(C)는, 이하의 방법(a)에 의해 제조되는 에틸렌과 α -올레핀의 액상 랜덤 공중합체(C)이다.

[0159] (방법(a))

[0160] (a) 하기 식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물, 및

[0161] (b) (i) 유기 알루미늄 옥시 화합물, 및

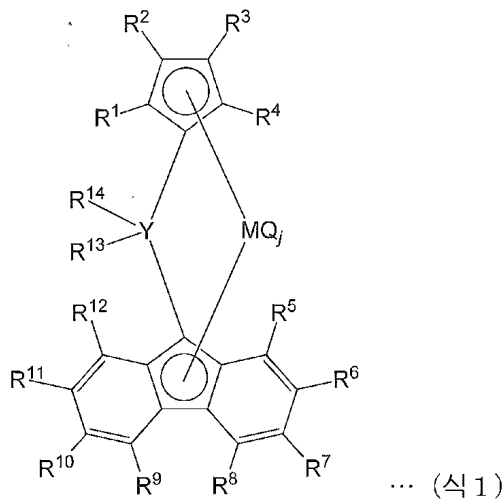
[0162] (ii) 상기 가교 메탈로센 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물

[0163] 로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물

[0164] 을 포함하는 촉매계하에서, 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀의 용액 중합을 행하는 공정을 포함하는,

[0165] 에틸렌과 α -올레핀의 액상 랜덤 공중합체를 제조하기 위한 방법(a).

[0166] [화학식 4]



[0167]

[0168] [식 1에 있어서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ 및 R¹²는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기이며, 인접하는 복수의 기는, 임의로, 서로 연결되어 환구조를 형성하고 있고,

[0169] R⁶ 및 R¹¹은, 서로 동일하고, 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기이며,

[0170] R⁷ 및 R¹⁰은, 서로 동일하고, 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기이며,

[0171] R⁶ 및 R⁷은, 임의로, 탄소수 2~3의 탄화수소와 결합하여 환구조를 형성하고,

[0172] R¹¹ 및 R¹⁰은, 임의로, 탄소수 2~3의 탄화수소와 결합하여 환구조를 형성하고,

[0173] R⁶, R⁷, R¹⁰ 및 R¹¹은, 동시에는 수소 원자는 아니고;

[0174] Y는, 탄소 원자 또는 규소 원자이고;

[0175] R¹³ 및 R¹⁴는, 독립하여 아틸기이고;

[0176] M은, Ti, Zr 또는 Hf이고;

[0177] Q는, 독립하여 할로젠, 탄화수소기, 음이온성 배위자 또는 고립 전자쌍에 배위 가능한 중성 배위자이고;

[0178] j는, 1~4의 정수이다.]

[0179] 여기에서, 상기 탄화수소기는, 탄소수가 1~20, 바람직하게는 1~15, 보다 바람직하게는 4~10이며, 예를 들어 알킬기, 아틸기 등을 의미하고, 아틸기는, 탄소수가 6~20, 바람직하게는 6~15이다.

[0180] 상기 규소 함유 탄화수소기의 예로서는, 1~4개의 규소 원자를 포함하는 탄소 원자수 3~20의 알킬기 또는 아틸기를 들 수 있고, 보다 상세하게는, 트라이메틸실릴기, tert-뷰틸다이메틸실릴기, 트라이페닐실릴기 등을 들 수 있다.

[0181] 식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물에 있어서, 사이클로펜타다이엔일기는 치환되어 있어도 비치환이어도 된다.

[0182] 식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물에 있어서,

[0183] (i) 사이클로펜타다이엔일기에 결합한 치환기(R¹, R², R³ 및 R⁴) 중 적어도 1개가 탄화수소기인 것이 바람직하고,

[0184] (ii) 치환기(R¹, R², R³ 및 R⁴) 중 적어도 1개가 탄소수 4 이상의 탄화수소기인 것이 보다 바람직하고,

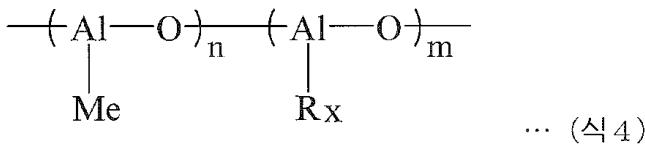
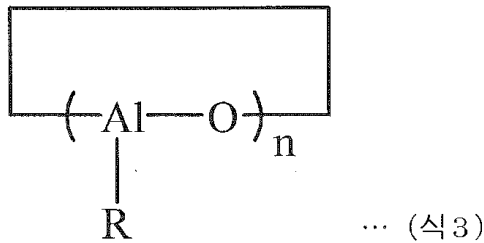
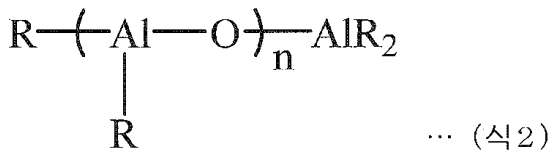
- [0185] (iii) 사이클로펜타다이엔일기의 3위에 결합한 치환기(R^2 또는 R^3)가 탄소수 4 이상의 탄화수소기(예를 들어, n-뷰틸기)인 것이 가장 바람직하다.
- [0186] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 적어도 2개가 치환기인(즉, 수소 원자가 아닌) 경우, 상기의 치환기는 동일해도 상이해도 되고, 적어도 1개의 치환기가 탄소수 4 이상의 탄화수소기인 것이 바람직하다.
- [0187] 식 1로 표시되는 메탈로센 화합물에 있어서, 플루오렌일기에 결합한 R^6 및 R^{11} 은 동일하고, R^7 및 R^{10} 은 동일하지만, R^6 , R^7 , R^{10} 및 R^{11} 은, 동시에는 수소 원자는 아니다. 폴리- α -올레핀의 고온 용액 중합에 있어서는, 중합 활성을 향상시키기 위해, 바람직하게는 R^6 도 R^{11} 도 수소 원자는 아니고, 보다 바람직하게는 R^6 , R^7 , R^{10} 및 R^{11} 의 어느 것도 수소 원자는 아니다. 예를 들어, 플루오렌일기의 2위 및 7위에 결합한 R^6 및 R^{11} 은, 탄소수 1~20의 동일한 탄화수소기이고, 바람직하게는 모두 tert-뷰틸기이며, R^7 및 R^{10} 은, 탄소수 1~20의 동일한 탄화수소기, 바람직하게는 모두 tert-뷰틸기이다.
- [0188] 사이클로펜타다이엔일기와 플루오렌일기를 연결하는 주쇄부(결합부, Y)는, 식 1로 표시되는 상기 가교 메탈로센 화합물에 입체적 강성을 부여하는 구조 가교부로서의, 1개의 탄소 원자 또는 규소 원자를 포함하는 2개의 공유 결합의 가교부이다. 가교부 중의 가교 원자(Y)는, 동일해도 상이해도 되는 2개의 아틸기(R^{13} 및 R^{14})를 갖는다. 따라서, 상기 사이클로펜타다이엔일기와 상기 플루오렌일기는, 아틸기를 포함하는 공유 결합 가교부에 의해 결합되어 있다. 아틸기의 예로서는, 페닐기, 나프틸기, 안트라센일기, 및 치환 아틸기(이것은, 페닐기, 나프틸기 또는 안트라센일기의 1개 이상의 방향족 수소(sp^2 형 수소)를 치환기로 치환하여 형성된 것이다.)를 들 수 있다. 상기 치환 아틸기가 갖는 치환기의 예로서는, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 규소 함유 탄화수소기, 할로젠 원자 등을 들 수 있고, 바람직하게는 페닐기를 들 수 있다. 식 1로 표시되는 상기 가교 메탈로센 화합물에 있어서, 바람직하게는, 제조 용이성의 관점에서 R^{13} 과 R^{14} 는 동일하다.
- [0189] 식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물에 있어서, Q는, 바람직하게는, 할로젠 원자 또는 탄소수 1~10의 탄화수소기이다. 할로젠 원자로서는, 불소, 염소, 브로민 또는 아이오딘을 들 수 있고, 탄소수 1~10의 탄화수소기로서는, 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, 2-메틸프로필, 1,1-다이메틸프로필, 2,2-다이메틸프로필, 1,1-다이에틸프로필, 1-에틸-1-메틸프로필, 1,1,2,2-테트라메틸프로필, sec-뷰틸, tert-뷰틸, 1,1-다이메틸뷰틸, 1,1,3-트라이메틸뷰틸, 네오펜틸, 사이클로헥실메틸, 사이클로헥실, 1-메틸-1-사이클로헥실 등을 들 수 있다. 또한, j가 2 이상의 정수인 경우, Q는 동일해도 상이해도 된다.
- [0190] 이와 같은 가교 메탈로센 화합물(a)로서는,
- [0191] 에틸렌[n^5 -(3-tert-뷰틸-5-메틸 사이클로펜타다이엔일)](n^5 -플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌[n^5 -(3-tert-뷰틸-5-메틸 사이클로펜타다이엔일)](n^5 -플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌[n^5 -(3,6-다이-tert-뷰틸 플루오렌일)]지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌[n^5 -(3-tert-뷰틸-5-메틸 사이클로펜타다이엔일)](n^5 -(2,7-다이-tert-뷰틸 플루오렌일))지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌[n^5 -(3-tert-뷰틸-5-메틸 사이클로펜타다이엔일)](옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌[n^5 -(3-tert-뷰틸-5-메틸 사이클로펜타다이엔일)](벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌[n^5 -(3-tert-뷰틸-5-메틸 사이클로펜타다이엔일)](다이벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌[n^5 -(3-tert-뷰틸-5-메틸 사이클로펜타다이엔일)](옥타하이드로다이벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌[n^5 -(3-tert-뷰틸-5-메틸 사이클로펜타다이엔일)](n^5 -(2,7-다이페닐-3,6-다이-tert-뷰틸 플루오렌일))지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌[n^5 -(3-tert-뷰틸-5-메틸 사이클로펜타다이엔일)](n^5 -(2,7-다이메틸-3,6-다이-tert-뷰틸 플루오렌일))지르코늄 다이클로라이드,
- [0192] 에틸렌[n^5 -(3-tert-뷰틸 사이클로펜타다이엔일)](n^5 -플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌[n^5 -(3-tert-뷰틸 사이클로펜타다이엔일)](n^5 -(3,6-다이-tert-뷰틸 플루오렌일))지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌[n^5 -(3-tert-뷰틸 사이클로펜타다이엔일)](n^5 -(2,7-다이-tert-뷰틸 플루오렌일))지르코늄 다이클로라이드, 에틸렌

오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-톨릴)메틸렌[n^5 -(3-n-뷰틸 사이클로펜타다이엔일)](벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-톨릴)메틸렌[n^5 -(3-n-뷰틸 사이클로펜타다이엔일)](다이벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-톨릴)메틸렌[n^5 -(3-n-뷰틸 사이클로펜타다이엔일)](옥타하이드로다이벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-톨릴)메틸렌[n^5 -(3-n-뷰틸 사이클로펜타다이엔일)](2,7-다이페닐-3,6-다이-tert-뷰틸 플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-톨릴)메틸렌[n^5 -(3-n-뷰틸 사이클로펜타다이엔일)][n^5 -(2,7-다이메틸-3,6-다이-tert-뷰틸 플루오렌일)]지르코늄 다이클로라이드 등을 들 수 있다.

[0200] 이들 화합물의 지르코늄 원자를 hafnium 원자로 치환한 화합물 또는 클로로 배위자를 메틸기로 치환한 화합물 등이 예시되지만, 가교 메탈로센 화합물(a)는 이들 예시로 한정되지 않는다.

[0201] 본 발명에 있어서의 상기 촉매계에 사용되는 상기 유기 알루미늄 옥시 화합물로서는, 종래의 알루미늄옥세인을 사용할 수 있다. 예를 들어, 하기 식 2~5로 표시되는 직쇄상 또는 환상의 알루미늄옥세인을 사용할 수 있다. 상기 유기 알루미늄 옥시 화합물에는, 소량의 유기 알루미늄 화합물이 포함되어 있어도 된다.

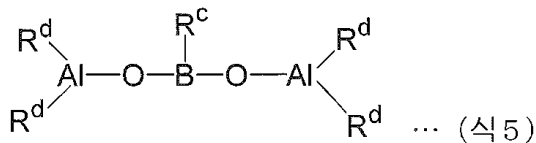
[0202] [화학식 5]



[0203]

[0204] 식 2~4에 있어서, R은 독립하여 탄소수 1~10의 탄화수소기이고, R_x는 독립하여 탄소수 2~20의 탄화수소기이며, m 및 n은 독립하여 2 이상, 바람직하게는 3 이상, 보다 바람직하게는 10~70, 가장 바람직하게는 10~50의 정수이다.

[0205] [화학식 6]



[0206]

[0207] 식 5에 있어서, R^c는 탄소수 1~10의 탄화수소기이고, R^d는 독립하여 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1~10의 탄화수소기이다.

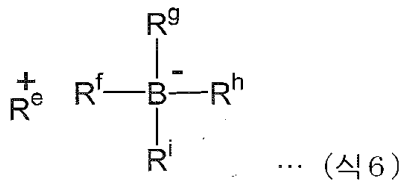
[0208] 식 2 또는 식 3에 있어서, R은, 종래 「메틸알루미늄옥세인」이라고 불리고 있는 유기 알루미늄 옥시 화합물의 메틸기(Me)이다.

[0209] 상기 메틸알루미늄옥세인은, 용이하게 입수 가능하고, 또한 높은 중합 활성을 가지므로, 폴리올레핀 중합에 있어서의 활성제로서 일반적으로 사용되고 있다. 그렇지만, 메틸알루미늄옥세인은, 포화 탄화수소에 용해시키기 어렵기 때문에, 환경적으로 바람직하지 않은 톨루엔 또는 벤젠과 같은 방향족 탄화수소의 용액으로서 사용되어

왔다. 그 때문에, 근년, 포화 탄화수소에 용해시킨 알루미늄세인으로서 식 4로 표시되는 메틸알루미늄세인의 가요성체(flexible body)가 개발되어, 사용되고 있다. 식 4로 표시되는 이 수식 메틸알루미늄세인은, 미국 특허 제4960878호 명세서, 미국 특허 제5041584호 명세서에 나타나는 바와 같이, 트라이메틸 알루미늄 및 트라이메틸 알루미늄 이외의 알킬 알루미늄을 이용하여 조제되고, 예를 들어, 트라이메틸 알루미늄 및 트리아이소부틸 알루미늄을 이용하여 조제된다. Rx가 아이소부틸기인 알루미늄세인은, 포화 탄화수소 용액의 형태로 MMAO, TMAO의 상품명으로 시판되고 있다. (Tosoh Finechem Corporation, Tosoh Research&Technology Review, Vol 47, 55(2003)를 참조).

[0210] 상기 촉매계에 포함되는 (ii) 상기 가교 메탈로센 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(이하, 필요에 따라서 「이온성 화합물」이라고 한다.)로서는, 루이스산, 이온성 화합물, 보레인, 보레인 화합물, 카보레인 화합물을 사용할 수 있고, 이들은 한국 특허 제10-0551147호 공보, 일본 특허공개 평1-501950호 공보, 일본 특허공개 평3-179005호 공보, 일본 특허공개 평3-179006호 공보, 일본 특허공개 평3-207703호 공보, 일본 특허공개 평3-207704호 공보, 미국 특허 제5321106호 명세서 등에 기재되어 있다. 필요에 따라서, 헤테로폴리 화합물, 아이소폴리 화합물 등을 사용할 수 있고, 일본 특허공개 2004-51676호 공보에 기재된 이온성 화합물을 사용할 수 있다. 상기 이온성 화합물은, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 보다 상세하게는, 루이스산의 예로서는, BR₃으로 표시되는 화합물(R은 불화물, 치환된 혹은 비치환된 탄소수 1~20의 알킬기(메틸기 등), 치환된 혹은 비치환된 탄소수 6~20의 아릴기(페닐기 등) 등이다.)을 들 수 있고, 예를 들어 트라이플루오로붕소, 트라이페닐붕소, 트리스(4-플루오로페닐)붕소, 트리스(3,5-다이플루오로페닐)붕소, 트리스(4-플루오로페닐)붕소, 트리스(펜타플루오로페닐)붕소, 및 트리스(p-톨릴)붕소를 들 수 있다. 상기 이온성 화합물을 이용하면, 유기 알루미늄 옥시 화합물과 비교하여, 그 사용량 및 슬러지 발생량이 비교적 적어, 경제적으로 유리하다. 본 발명에 있어서는, 상기 이온성 화합물로서 하기 식 6으로 표시되는 화합물이 사용되는 것이 바람직하다.

[0211] [화학식 7]



[0212]

[0213] 식 6에 있어서, R^{et}는, H⁺, 카베늄 양이온, 옥소늄 양이온, 암모늄 양이온, 포스포늄 양이온, 사이클로헵틸트라이엔일 양이온, 또는 전이 금속을 갖는 페로세늄 양이온이며, R^f~Rⁱ는, 각각 독립적으로 유기기, 바람직하게는 탄소수 1~20의 탄화수소기, 보다 바람직하게는 아릴기, 예를 들어 펜타플루오로페닐기이다. 상기 카베늄 양이온의 예로서는, 트리스(메틸페닐)카베늄 양이온, 트리스(다이메틸페닐)카베늄 양이온 등을 들 수 있고, 상기 암모늄 양이온의 예로서는, 다이메틸아닐리늄 양이온 등을 들 수 있다.

[0214] 상기 식 6으로 표시되는 화합물로서는, 바람직하게는 N,N-다이알킬 아닐리늄염, 구체적으로는 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라페닐보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(3,5-다이트라이플루오로메틸페닐)보레이트, N,N-다이에틸아닐리늄 테트라페닐보레이트, N,N-다이에틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-다이에틸아닐리늄 테트라키스(3,5-다이트라이플루오로메틸페닐)보레이트, N,N-2,4,6-펜타메틸아닐리늄 테트라페닐보레이트, N,N-2,4,6-펜타메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 들 수 있다.

[0215] 본 발명에 이용되는 상기 촉매계는, 필요에 따라서, 추가로 (c) 유기 알루미늄 화합물을 포함한다. 상기 유기 알루미늄 화합물은, 상기 가교 메탈로센 화합물, 상기 유기 알루미늄 옥시 화합물, 상기 이온성 화합물 등을 활성화하는 역할을 한다. 상기 유기 알루미늄 화합물로서는, 바람직하게는 하기 식 7로 표시되는 유기 알루미늄, 및 하기 식 8로 표시되는 제1족 금속과 알루미늄의 착알킬화물을 사용할 수 있다.



[0217] 식 7에 있어서, R^a 및 R^b는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~15, 바람직하게는 탄소수 1~4의 탄화수소기이고, X는 할로젠 원자이며, m은 0<m≤3의 정수이고, n은 0≤n≤3의 정수이며, p는 0<p≤3의 정수이고, q는 0≤q<3의

정수이며, $m+n+p+q=3$ 이다.

- [0218] $M^2AlR_4^a \dots$ (식 8)
- [0219] 식 8에 있어서, M^2 는 Li, Na 또는 K를 나타내고, R^a 는 탄소수 1~15, 바람직하게는 탄소수 1~4의 탄화수소기이다.
- [0220] 식 7로 표시되는 유기 알루미늄 화합물의 예로서는, 입수 용이한 트라이메틸 알루미늄, 트라이아이소부틸 알루미늄 등을 들 수 있다. 식 8로 표시되는 제1족 금속과 알루미늄의 알킬 착체 화합물의 예로서는, $LiAl(C_2H_5)_4$, $LiAl(C_7H_{15})_4$ 등을 들 수 있다. 식 7로 표시되는 화합물과 유사한 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들어, $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ 와 같이, 적어도 2개의 알루미늄 화합물이 질소 원자를 개재시켜 결합한 유기 알루미늄 화합물을 이용할 수 있다.
- [0221] 상기 에틸렌- α -올레핀 공중합체(C)를 제조하기 위한 방법에 있어서, 식 1로 표시되는 (a) 가교 메탈로센 화합물의 양은, 바람직하게는 전체 촉매 조성물에 대해서 5~50중량%이다. 그리고, 바람직하게는, (b) (i) 유기 알루미늄 옥시 화합물의 양은, 사용되는 가교 메탈로센 화합물의 몰수에 대해서 50~500당량이고, (b) (ii) 상기 가교 메탈로센 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물의 양은, 사용되는 가교 메탈로센 화합물의 몰수에 대해서 1~5당량이며, (c) 유기 알루미늄 화합물의 양은, 사용되는 가교 메탈로센 화합물의 몰수에 대해서 5~100당량이다.
- [0222] 본 발명에서 이용되는 상기 촉매계는, 예를 들어 이하의 [1] ~ [4] 를 갖고 있어도 된다.
- [0223] [1] (a) 식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물, 및 (b) (i) 유기 알루미늄 옥시 화합물
- [0224] [2] (a) 식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물, (b) (i) 유기 알루미늄 옥시 화합물, 및 (c) 유기 알루미늄 화합물.
- [0225] [3] (a) 식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물, (b) (ii) 상기 가교 메탈로센 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및 (c) 유기 알루미늄 화합물.
- [0226] [4] (a) 식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물, 및 (b) (i) 유기 알루미늄 옥시 화합물, 및 (ii) 상기 가교 메탈로센 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물.
- [0227] (a) 식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물(성분(a)), (b) (i) 유기 알루미늄 옥시 화합물(성분(b)), (ii) 가교 메탈로센 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및/또는 (c) 유기 알루미늄 화합물(성분(c))은, 출발 원료 모노머(에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀의 혼합물)에 대해서, 임의의 순서로 도입되어도 된다. 예를 들어, 성분(a), (b) 및/또는 (c)은, 원료 모노머가 충전되어 있는 중합 반응기에, 단독으로 또는 임의의 순서로 도입된다. 혹은, 필요에 따라서, 성분(a), (b) 및/또는 (c) 중 적어도 2개의 성분을 혼합한 후, 혼합 촉매 조성물이, 원료 모노머가 충전된 중합 반응기에 도입된다.
- [0228] 상기 에틸렌- α -올레핀 공중합체(C)는, 상기 촉매계하에서의 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀의 용액 중합에 의해 조제된다. 탄소수 3~20의 α -올레핀으로서, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센 등의 직쇄상 α -올레핀, 아이소부틸렌, 3-메틸-1-부텐, 4-메틸-1-펜텐 등의 분기상 α -올레핀, 및 그들의 혼합물 중 1종 이상을 사용할 수 있다. 바람직하게는 1종 이상의 탄소수 3~6의 α -올레핀을 사용할 수 있고, 보다 바람직하게는 프로필렌을 사용할 수 있다. 상기 용액 중합은, 프로페인, 뷰테인, 헥세인 등의 불활성 용매, 또는 올레핀 단량체 그 자체를 매체로서 사용하는 것에 의해 실시할 수 있다. 본 발명의 에틸렌과 α -올레핀의 공중합에 있어서, 공중합의 온도는, 통상 80~150℃, 바람직하게는 90~120℃이고, 공중합의 압력은, 통상 대기압~500kgf/cm², 바람직하게는 대기압~50kgf/cm²이며, 이들은 반응 재료, 반응 조건 등에 따라서 변동할 수 있다.
- [0229] 중합은 회분식, 반연속식 또는 연속식으로 실시할 수 있고, 바람직하게는 연속식으로 실시된다.
- [0230] 상기 에틸렌- α -올레핀 공중합체(C)는, 실온에서 액상이며, α -올레핀 단위가 코폴리머쇄 중에 균일하게 분포한 구조를 갖는다. 상기 에틸렌- α -올레핀 공중합체(C)는, 예를 들어 60~40몰%, 바람직하게는 45~55몰%의, 에틸렌으로부터 유도되는 에틸렌 단위, 및 예를 들어 40~60몰%, 바람직하게는 45~55몰%의, 탄소수 3~20의 α -올레핀으로부터 유도되는 탄소수 3~20의 α -올레핀 단위를 포함한다.
- [0231] 상기 에틸렌- α -올레핀 공중합체(C)의 수 평균 분자량(Mn)은, 예를 들어 500~10,000, 바람직하게는 800~6,000

이며, 분자량 분포(Mw/Mn, Mw는 중량 평균 분자량)는, 예를 들어 3 이하, 바람직하게는 2 이하이다. 수 평균 분자량(Mn) 및 분자량 분포(Mw/Mn)는 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된다.

- [0232] 상기 에틸렌- α -올레핀 공중합체(C)는, 예를 들어 30~5,000, 바람직하게는 50~3,000mm²/s의 100℃ 동점도, 예를 들어 30~-45℃, 바람직하게는 20~-35℃의 유동점, 예를 들어 0.1g/100g 이하의 브로민가를 갖는다.
- [0233] 식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물은, 특히 에틸렌과 α -올레핀의 공중합에 대한 중합 활성이 높아, 이 가교 메탈로센 화합물을 이용함으로써 분자 말단으로의 수소 도입에 의해 중합이 선택적으로 정지되기 때문에, 얻어지는 에틸렌- α -올레핀 공중합체(C)의 불포화 결합이 적어진다. 또한, 에틸렌- α -올레핀 공중합체(C)는, 랜덤 공중합성이 높기 때문에, 제어된 분자량 분포를 가져, 전단 안정성, 점도 특성이 우수하다. 이 때문에, 에틸렌- α -올레핀 공중합체(C)를 포함하는 본 발명의 자동차 기어용 윤활유 조성물은, 전단 안정성, 온도 점도 특성 및 저온 점도 특성이 높은 수준으로 균형 좋게 우수하고, 더욱이 내열산화 안정성도 우수하다고 생각된다.
- [0234] <자동차 기어용 윤활유 조성물>
- [0235] 본 발명에 따른 자동차 기어용 윤활유 조성물은, 상기 광물유(A) 및/또는 합성유(B)로 이루어지는 윤활유 기유 및 상기 에틸렌- α -올레핀 공중합체(C)를 함유 한다.
- [0236] 본 발명에 따른 자동차 기어용 윤활유 조성물은 100℃에 있어서의 동점도가 7~30mm²/s이다. 이 동점도의 값은, JIS K2283에 기재된 방법에 의해 측정한 경우의 것이다. 자동차 기어용 윤활유 조성물의 100℃에 있어서의 동점도가 30mm²/s를 과도하게 초과하면 윤활유 그 자체의 유막 유지 성능이 향상되기 때문에, 본 발명에 의해 얻어지는 효과가 충분히 발휘되지 않고, 또한, 연비 절약 성능이 뒤떨어진다. 100℃에 있어서의 동점도가 7mm²/s보다도 과도하게 작으면 유막 유지 성능이 부족하여, 기어간에서의 금속 접촉이 생길 가능성이 높아진다. 100℃에 있어서의 동점도는 바람직하게는 9~30mm²/s이고, 보다 바람직하게는 11~27mm²/s이다. 이 범위에 있어서 높은 연비 절약 성능과 극히 우수한 전단 안정성이 얻어진다.
- [0237] 본 발명의 자동차 기어용 윤활유 조성물에 있어서, 상기 광물유(A), 및/또는 합성유(B)로 이루어지는 윤활유 기유와 상기 에틸렌- α -올레핀 공중합체(C)의 배합 비율은, 목적으로 하는 용도에 있어서의 요구 특성을 만족시키면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 통상, 상기 윤활유 기유와 상기 에틸렌- α -올레핀 공중합체(C)의 질량비(윤활유 기유의 질량/공중합체(C)의 질량)는 99/1~50/50이다.
- [0238] 또한, 본 발명의 자동차 기어용 윤활유 조성물은, 극압제, 청정 분산제, 점도 지수 향상제, 산화 방지제, 부식 방지제, 내마모제, 마찰 조정제, 유동점 강하제, 방청제 및 소포제 등의 첨가제를 포함하고 있어도 된다.
- [0239] 본 발명의 윤활유 조성물에 이용되는 첨가제로서는 하기의 것을 예시할 수 있고, 이들을 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수 있다.
- [0240] 극압제는, 자동차 기어가 고부하 상태에 노출되었을 경우에, 버닝 방지의 효과를 갖는 것의 총칭이며, 특별히 한정되지 않지만, 설파이드류, 설펡사이드류, 설펡류, 싸이오포스피네이트류, 싸이오카보네이트류, 황화 유지, 황화 올레핀 등의 황계 극압제; 인산 에스터, 아인산 에스터, 인산 에스터 아민염, 아인산 에스터 아민류 등의 인산류; 염소화 탄화수소 등의 할로젠계 화합물 등을 예시할 수 있다. 또한, 이들 화합물을 2종류 이상 병용해도 된다.
- [0241] 한편, 극압 윤활 조건에 이를 때까지, 탄화수소, 또는 윤활유 조성물을 구성하는 다른 유기 성분이, 가열, 전단에 의해 극압 윤활 조건 이전에 탄화되어 버려, 금속 표면에 탄화물 피막을 형성할 가능성이 있다. 이 때문에, 극압제 단독의 사용으로는, 탄화물 피막에 의해 극압제와 금속 표면의 접촉이 저해되어, 극압제의 충분한 효과를 기대할 수 없을 우려가 있다.
- [0242] 극압제는 단독으로 첨가해도 되지만, 본 발명에 있어서의 자동차용 기어유는 공중합체와 같은 포화 탄화수소를 주성분으로 하기 때문에, 미리 사용하는 다른 첨가제와 함께, 광물유 혹은 합성 탄화수소유 등의 윤활유 기유에 용해시킨 상태로 첨가한 편이, 분산성의 관점에서 바람직하다. 구체적으로는, 극압제 성분 등의 제 성분을 미리 배합하고, 추가로 광물유 혹은 합성 탄화수소유 등의 윤활유 기유에 용해시킨, 이른바 극압제 패키지를 선택하여 윤활유 조성물에 첨가하는 방법이 보다 바람직하다.
- [0243] 바람직한 극압제(패키지)로서는, LUBRIZOL사제 Anglamol-98A, LUBRIZOL사제 Anglamol-6043, AFTON CHEMICAL사제 HITEC1532, AFTON CHEMICAL사제 HITEC307, AFTON CHEMICAL사제 HITEC3339, RHEIN CHEMIE사제 Additin RC

9410 등을 들 수 있다.

- [0244] 극압제는, 필요에 따라서 윤활유 조성물 100질량%에 대해서 0~10질량%의 범위로 이용된다.
- [0245] 청정 분산제로서는, 금속 설포네이트, 금속 페네이트, 금속 포스파네이트, 석신산 이미드 등을 예시할 수 있다. 청정 분산제는, 필요에 따라서 윤활유 조성물 100질량%에 대해서 0~15질량%의 범위로 이용된다.
- [0246] 점도 지수 향상제로서는, 에틸렌- α -올레핀 공중합체(에틸렌- α -올레핀 공중합체(C)를 제외한다.) 외에, 분자량이 50,000을 초과하는 올레핀 코폴리머, 메타크릴레이트계 공중합체, 액상 폴리부텐 등의 기지의 점도 지수 향상제를 병용할 수 있다. 점도 지수 향상제는, 필요에 따라서 윤활유 조성물 100질량%에 대해서 0~50질량%의 범위로 이용된다.
- [0247] 내마모제로서는, 이황화 몰리브데넘 등의 무기 또는 유기 몰리브데넘 화합물, 그래파이트, 황화 안티모니, 폴리테트라플루오로에틸렌 등을 예시할 수 있다. 내마모제는, 필요에 따라서 윤활유 조성물 100질량%에 대해서 0~3질량%의 범위로 이용된다.
- [0248] 마찰 조정제로서는, 탄소수 6~30의 알킬기 또는 알켄일기, 특히 탄소수 6~30의 직쇄 알킬기 또는 직쇄 알켄일기를 분자 중에 적어도 1개 갖는, 아민 화합물, 이미드 화합물, 지방산 에스터, 지방산 아마이드, 지방산 금속염 등을 예시할 수 있다.
- [0249] 아민 화합물로서는, 탄소수 6~30의 직쇄상 혹은 분기상, 바람직하게는 직쇄상의 지방족 모노아민, 직쇄상 혹은 분기상, 바람직하게는 직쇄상의 지방족 폴리아민, 또는 이들 지방족 아민의 알킬렌 옥사이드 부가물 등을 예시할 수 있다. 이미드 화합물로서는, 탄소수 6~30의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기 또는 알켄일기를 갖는 석신산 이미드 및/또는 그의 카복실산, 붕산, 인산, 황산 등에 의한 변성 화합물 등을 들 수 있다. 지방산 에스터로서는, 탄소수 7~31의 직쇄상 또는 분기상, 바람직하게는 직쇄상의 지방산과 지방족 1가 알코올 또는 지방족 다가 알코올의 에스터 등을 예시할 수 있다. 지방산 아마이드로서는, 탄소수 7~31의 직쇄상 또는 분기상, 바람직하게는 직쇄상의 지방산과 지방족 모노아민 또는 지방족 폴리아민의 아마이드 등을 예시할 수 있다. 지방산 금속염으로서는, 탄소수 7~31의 직쇄상 또는 분기상, 바람직하게는 직쇄상의 지방산의, 알칼리 토류 금속염(마그네슘염, 칼슘염 등)이나 아연염 등을 들 수 있다.
- [0250] 마찰 조정제는, 필요에 따라서 윤활유 조성물 100질량%에 대해서 0~5.0질량%의 범위로 이용된다.
- [0251] 산화 방지제로서는, 2,6-다이-*t*-부틸-4-메틸페놀 등의 페놀계나 아민계의 화합물을 들 수 있다. 산화 방지제는, 필요에 따라서 윤활유 조성물 100질량%에 대해서 0~3질량%의 범위로 이용된다.
- [0252] 부식 방지제로서는, 벤조트리아졸, 벤즈이미다졸, 싸이아다이아졸 등의 화합물을 들 수 있다. 부식 방지제는, 필요에 따라서 그리스 조성물 100질량%에 대해서 0~3질량%의 범위로 이용된다.
- [0253] 방청제로서는, 각종 아민 화합물, 카복실산 금속염, 다가 알코올 에스터, 인 화합물, 설포네이트 등의 화합물을 들 수 있다. 방청제는, 필요에 따라서 윤활유 조성물 100질량%에 대해서 0~3질량%의 범위로 이용된다.
- [0254] 소포제로서는, 다이메틸실록세인, 실리카 겔 분산체 등의 실리콘계 화합물, 알코올계 또는 에스터계의 화합물 등을 예시할 수 있다. 소포제는, 필요에 따라서 윤활유 조성물 100질량%에 대해서 0~0.2질량%의 범위로 이용된다.
- [0255] 유동점 강하제로서는, 여러 가지 공지된 유동점 강하제를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 유기산 에스터기를 함유하는 고분자 화합물이 이용되고, 유기산 에스터기를 함유하는 바이닐 중합체가 특히 효과적으로 이용된다. 유기산 에스터기를 함유하는 바이닐 중합체로서는 예를 들어 메타크릴산 알킬의 (공)중합체, 아크릴산 알킬의 (공)중합체, 푸마르산 알킬의 (공)중합체, 말레산 알킬의 (공)중합체, 알킬화 나프탈렌 등을 들 수 있다.
- [0256] 이와 같은 유동점 강하제는, 용점이 -13°C 이하이며, 바람직하게는 -15°C , 더 바람직하게는 -17°C 이하이다. 유동점 강하제의 용점은, 시차 주사형 열량계(DSC)를 이용하여 측정된다. 구체적으로는, 시료 약 5mg을 알루미늄 팬에 채우고 200°C 까지 승온하고, 200°C 에서 5분간 유지한 후, $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 으로 -40°C 까지 냉각하고, -40°C 에서 5분 유지한 후, $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 으로 승온할 때의 흡열 곡선으로부터 구한다.
- [0257] 상기 유동점 강하제는 더욱이, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 의해 얻어지는 폴리스타이렌 환산 중량 평균 분자량이 20,000~400,000의 범위에 있고, 바람직하게는 30,000~300,000, 보다 바람직하게는 40,000~200,000의 범위에 있다.

- [0258] 유동점 강하제는, 필요에 따라서 윤활유 조성물 100질량%에 대해서 0~2질량%의 범위로 이용된다.
- [0259] 상기의 첨가제 이외에도, 항유화제, 착색제, 유성제(유성 향상제) 등을 필요에 따라서 이용할 수 있다.
- [0260] <용도>
- [0261] 본 발명의 윤활유 조성물은, 차동 기어유, 또는 수동 변속기유 등과 같은 자동차용 기어유에 효과적으로 사용할 수 있고, 극히 우수한 전단 안정성과 저온 점도 특성을 가져, 자동차의 연비 절약 성능에 크게 기여할 수 있다. 특히 차동 기어에 다대한 부하가 생기는 대형 자동차용 차동 기어유로서 극히 유용하다.
- [0262] **실시예**
- [0263] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0264] [평가 방법]
- [0265] 하기 실시예 및 비교예 등에 있어서, 에틸렌- α -올레핀 공중합체 및 자동차 기어유용 윤활유 조성물의 물성 등은 이하의 방법으로 측정했다.
- [0266] <에틸렌 함유량(mol%)>
- [0267] 닛폰 분광사제 푸리에 변환 적외 분광 광도계 FT/IR-610 또는 FT/IR-6100을 이용하여, 장쇄 메틸렌기의 좌우 흔들림 진동에 기초하는 721cm^{-1} 부근의 흡수와 프로필렌의 골격 진동에 기초하는 1155cm^{-1} 부근의 흡수의 흡광도 비($D_{1155\text{cm}^{-1}}/D_{721\text{cm}^{-1}}$)를 산출하고, 미리 작성해 둔 검량선(ASTM D3900에서의 표준 시료를 사용하여 작성)으로부터 에틸렌 함유량(중량%)을 구했다. 다음에, 얻어진 에틸렌 함유량(중량%)을 이용하여 하기 식에 따라 에틸렌 함유량(mol%)을 구했다.

수학식 1

$$\text{에틸렌 함유량(mol\%)} = \frac{[\text{에틸렌 함유량(중량\%)} \div 28]}{[\text{에틸렌 함유량(중량\%)} \div 28] + [\text{프로필렌 함유량(중량\%)} \div 42]}$$

[0268]

[0269] <B치>

[0270] o-다이클로로벤젠/벤젠- d_6 (4/1 [vol/vol%])을 측정 용매로 하고, 측정 온도 120℃, 스펙트럼 폭 250ppm, 펄스 반복 시간 5.5초, 또한 펄스 폭 4.7 μ 초(45° 펄스)의 측정 조건하(100MHz, 니혼 전자 ECX400P), 또는 측정 온도 120℃, 스펙트럼 폭 250 ppm, 펄스 반복 시간 5.5초, 또한 펄스 폭 5.0 μ 초(45° 펄스)의 측정 조건하(125MHz, 브루커·바이오스핀 AVANCEIIIcryo-500)에서 ^{13}C -NMR 스펙트럼을 측정하여, 하기 식 [1]에 기초하여 B치를 산출했다.

수학식 2

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

[0271]

[0272] 식 [1] 중, P_E 는 에틸렌 성분의 함유 몰분율을 나타내고, P_O 는 α -올레핀 성분의 함유 몰분율을 나타내고, P_{OE} 는 전체 dyad 연쇄의 에틸렌- α -올레핀 연쇄의 몰분율을 나타낸다.

[0273] <분자량 분포>

[0274] 분자량 분포는, 도소 주식회사 HLC-8320 GPC를 이용하여 이하와 같이 하여 측정했다. 분리 컬럼으로서, TSKgel SuperMult iporeHZ-M(4개)을 이용하고, 컬럼 온도를 40℃로 하고, 이동상으로는 테트라하이드로퓨란(와코 준야쿠

사제)을 이용하고, 전개 속도를 0.35ml/분으로 하고, 시료 농도를 5.5g/L로 하고, 시료 주입량을 20마이크로리터로 하고, 검출기로서 시차 굴절계를 이용했다. 표준 폴리스타이렌으로서, 도소사제(PStQuick MP-M)의 것을 이용했다. 범용 교정의 수순에 따라, 폴리스타이렌 분자량 환산으로서 중량 평균 분자량(Mw) 및 수 평균 분자량(Mn)을 산출하고, 이들 값으로부터 분자량 분포(Mw/Mn)를 산출했다.

- [0275] <점도 특성>
- [0276] 100℃ 동점도, 및 점도 지수는, JIS K2283에 기재된 방법에 의해, 측정, 산출했다.
- [0277] <유동점>
- [0278] 유동점은 ASTM D97에 기재된 방법에 의해 측정했다. 한편, 유동점이 -60℃를 하회하는 경우는, -60℃ 이하로 기재했다.
- [0279] <전단 시험>
- [0280] 윤활유 조성물의 전단 안정성에 관해서는, 윤활유 조성물에 대해서, CRC L-45-T-93에 기재된 방법에 준거하여, KRL 전단 시험기를 이용하여, 시험 시간 20시간, 시험 온도 60℃, 베어링 회전수 1450rpm의 전단 조건하에서 전단을 행하고, 아래 식으로 표시되는 전단에 의한 100℃ 동점도의 저하율(전단 시험 점도 저하율)을 평가했다.
- [0281] 전단 시험 점도 저하율(%)=(전단 전의 100℃ 동점도-전단 후의 100℃ 동점도)/전단 전의 100℃ 동점도×100
- [0282] <-26℃ 점도, -40℃ 점도>
- [0283] 저온 점도 특성으로서, ASTM D2983에 준거하여, 각각 -26℃, 또는 -40℃에서 브룩필드 점도계에 의해 -40℃ 점도를 측정했다.
- [0284] <내열산화 안정성>
- [0285] 내열산화 안정성에 관해서는, JIS K2514에 기재된 내연 기관용 윤활유 산가 안정도 시험(ISOT) 방법에 준거하여, 시험 시간 72시간 후의 래커도를 평가했다.
- [0286] [에틸렌- α -올레핀 공중합체(C)의 제조]
- [0287] 에틸렌- α -올레핀 공중합체(C)는 이하의 중합예에 따라 제조했다.
- [0288] [중합예 1]
- [0289] 충분히 질소 치환한 내용적 2L의 스테인리스제 오토클레이브에 헵테인 760ml, 프로필렌 120g을 장입하고, 계내의 온도를 150℃로 승온한 후, 수소 0.85MPa, 에틸렌 0.19MPa를 공급하는 것에 의해 전체압을 3MPaG로 했다. 다음에, 트리아이소뷰틸 알루미늄 0.4mmol, 다이페닐메틸렌[η^5 -(3-n-뷰틸 사이클로펜타다이엔일)] [η^5 -(2,7-다이-tert-뷰틸 플루오렌일)]지르코늄 다이클로라이드 0.0002mmol, 및 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 0.002mmol을 질소로 압입하고, 교반 회전수를 400rpm으로 하는 것에 의해 중합을 개시했다. 그 후, 에틸렌을 연속적으로 공급하는 것에 의해 전체압을 3MPaG로 유지하고, 150℃에서 5분간 중합을 행했다. 소량의 에탄올을 계내에 첨가하는 것에 의해 중합을 정지한 후, 미반응의 에틸렌, 프로필렌, 수소를 퍼지했다. 얻어진 폴리머 용액은, 0.2mol/L의 염산 1000ml로 3회, 그 다음에 증류수 1000ml로 3회 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조 후, 용매를 감압 증류제거했다. 얻어진 폴리머는 80℃의 감압하에서 10시간 건조했다. 얻어진 폴리머의 에틸렌 함유량은 49.5mol%, Mw는 5,100, Mw/Mn은 1.7, B치는 1.2, 100℃ 동점도는 150mm²/s였다.
- [0290] [중합예 2]
- [0291] 충분히 질소 치환한 내용적 2L의 스테인리스제 오토클레이브에 헵테인 710mL 및 프로필렌 145g을 장입하고, 계내의 온도를 150℃로 승온한 후, 수소 0.40MPa, 에틸렌 0.27MPa를 공급하는 것에 의해 전체압을 3MPaG로 했다. 다음에 트리아이소뷰틸 알루미늄 0.4mmol, 다이페닐메틸렌[η^5 -(3-n-뷰틸 사이클로펜타다이엔일)] [η^5 -(2,7-다이-tert-뷰틸 플루오렌일)]지르코늄 다이클로라이드 0.0001mmol 및 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 0.001mmol을 질소로 압입하고, 교반 회전수를 400rpm으로 하는 것에 의해 중합을 개시했다. 그 후, 에틸렌만을 연속적으로 공급하는 것에 의해 전체압을 3MPaG로 유지하고, 150℃에서 5분간 중합을 행했다. 소량의 에탄올을 계내에 첨가하는 것에 의해 중합을 정지한 후, 미반응의 에틸렌, 프로필렌, 수소를 퍼지했다. 얻어진 폴리머 용액을, 0.2mol/l의 염산 1000mL로 3회, 그 다음에 증류수 1000mL로 3회 세정하고,

황산 마그네슘으로 건조 후, 용매를 감압 증류제거했다. 얻어진 폴리머를 80℃의 감압하에서 하룻밤 건조하여, 에틸렌-프로필렌 공중합체 52.2g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 에틸렌 함유량은 52.9mol%, Mw는 8,600, Mw/Mn은 1.8, B치는 1.2이며, 100℃ 동점도는 600mm²/s였다.

[0292] [중합예 3]

[0293] 충분히 질소 치환한 내용적 1L의 유리제 중합기에 헵테인 250mL를 장입하고, 계 내의 온도를 50℃로 승온한 후, 에틸렌을 25L/h, 프로필렌을 75L/h, 수소를 100L/h의 유량으로 연속적으로 중합기 내에 공급하고, 교반 회전수 600rpm으로 교반했다. 다음에 트리아이소부틸 알루미늄 0.2mmol을 중합기에 장입하고, 및 N,N-다이메틸아닐린 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 0.023mmol과 다이페닐메틸렌[η^5 -(3-n-부틸 사이클로펜타다이엔일)] [η^5 -(2,7-다이-tert-부틸 플루오렌일)]지르코늄 다이클로라이드 0.00230mmol을 톨루엔 중에서 15분 이상 예비 혼합한 것을 중합기에 장입하는 것에 의해 중합을 개시했다. 그 후, 에틸렌, 프로필렌, 수소의 연속적 공급을 계속하고, 50℃에서 15분간 중합을 행했다. 소량의 아이소부틸 알코올을 계 내에 첨가하는 것에 의해 중합을 정지한 후, 미반응의 모노머를 퍼지했다. 얻어진 폴리머 용액을, 0.2mol/l의 염산 100mL로 3회, 그 다음에 증류수 100mL로 3회 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조 후, 용매를 감압 증류제거했다. 얻어진 폴리머를 80℃의 감압하에서 하룻밤 건조하여, 에틸렌-프로필렌 공중합체 1.43g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 에틸렌 함유량은 52.4mol%, Mw는 13,600, Mw/Mn은 1.9, B치는 1.2이며, 100℃ 동점도는 2,000mm²/s였다.

[0294] [중합예 4]

[0295] 충분히 질소 치환한 내용적 2L의 스테인리스제 오토클레이브에 헵테인 760ml, 프로필렌 120g을 장입하고, 계 내의 온도를 150℃로 승온한 후, 수소 0.85MPa, 에틸렌 0.19MPa를 공급하는 것에 의해 전체압을 3MPaG로 했다. 다음에, 트리아이소부틸 알루미늄 0.4mmol, 다이메틸실릴비스(인텐일)지르코늄 다이클로라이드 0.0002mmol, 및 MMAO 0.059mmol을 질소로 압입하고, 교반 회전수를 400rpm으로 하는 것에 의해 중합을 개시했다. 그 후, 에틸렌을 연속적으로 공급하는 것에 의해 전체압을 3MPaG로 유지하고, 150℃에서 5분간 중합을 행했다. 소량의 에탄올을 계 내에 첨가하는 것에 의해 중합을 정지한 후, 미반응의 에틸렌, 프로필렌, 수소를 퍼지했다. 얻어진 폴리머 용액은, 0.2mol/L의 염산 1000ml로 3회, 그 다음에 증류수 1000ml로 3회 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조 후, 용매를 감압 증류제거했다. 얻어진 폴리머는 80℃의 감압하에서 10시간 건조했다. 얻어진 폴리머의 에틸렌 함유량은 48.5mol%, Mw는 5,000, Mw/Mn은 1.8, B치는 1.2, 100℃ 동점도는 150mm²/s였다.

[0296] [중합예 5]

[0297] 충분히 질소 치환한 내용적 2L의 스테인리스제 오토클레이브에 헵테인 710mL 및 프로필렌 145g을 장입하고, 계 내의 온도를 150℃로 승온한 후, 수소 0.40MPa, 에틸렌 0.27MPa를 공급하는 것에 의해 전체압을 3MPaG로 했다. 다음에 트리아이소부틸 알루미늄 0.4mmol, 다이메틸실릴비스(인텐일)지르코늄 다이클로라이드 0.0001mmol 및 MMAO 0.029mmol을 질소로 압입하고, 교반 회전수를 400rpm으로 하는 것에 의해 중합을 개시했다. 그 후, 에틸렌만을 연속적으로 공급하는 것에 의해 전체압을 3MPaG로 유지하고, 150℃에서 5분간 중합을 행했다. 소량의 에탄올을 계 내에 첨가하는 것에 의해 중합을 정지한 후, 미반응의 에틸렌, 프로필렌, 수소를 퍼지했다. 얻어진 폴리머 용액을, 0.2mol/l의 염산 1000mL로 3회, 그 다음에 증류수 1000mL로 3회 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조 후, 용매를 감압 증류제거했다. 얻어진 폴리머를 80℃의 감압하에서 하룻밤 건조하여, 에틸렌-프로필렌 공중합체 52.2g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 에틸렌 함유량은 53.3mol%, Mw는 8,500, Mw/Mn은 1.9, B치는 1.2이며, 100℃ 동점도는 600mm²/s였다.

[0298] [중합예 6]

[0299] 충분히 질소 치환한 내용적 1L의 유리제 중합기에 헵테인 250mL를 장입하고, 계 내의 온도를 50℃로 승온한 후, 에틸렌을 25L/h, 프로필렌을 75L/h, 수소를 100L/h의 유량으로 연속적으로 중합기 내에 공급하고, 교반 회전수 600rpm으로 교반했다. 다음에 트리아이소부틸 알루미늄 0.2mmol을 중합기에 장입하고, 그 다음에 MMAO 0.688mmol과 다이메틸실릴비스(인텐일)지르코늄 다이클로라이드 0.00230mmol을 톨루엔 중에서 15분 이상 예비 혼합한 것을 중합기에 장입하는 것에 의해 중합을 개시했다. 그 후, 에틸렌, 프로필렌, 수소의 연속적 공급을 계속하고, 50℃에서 15분간 중합을 행했다. 소량의 아이소부틸 알코올을 계 내에 첨가하는 것에 의해 중합을 정지한 후, 미반응의 모노머를 퍼지했다. 얻어진 폴리머 용액을, 0.2mol/l의 염산 100mL로 3회, 그 다음에 증류수 100mL로 3회 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조 후, 용매를 감압 증류제거했다. 얻어진 폴리머를 80℃의

감압하에서 하룻밤 건조하여, 에틸렌-프로필렌 공중합체 1.43g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 에틸렌 함유량은 52.1mol%, Mw는 13,800, Mw/Mn은 2.0, B치는 1.2이며, 100℃ 동점도는 2,000mm²/s였다.

- [0300] 중합예 1에서 얻어진 공중합체, 중합예 2에서 얻어진 공중합체, 중합예 3에서 얻어진 공중합체, 중합예 4에서 얻어진 공중합체, 및 중합예 5에서 얻어진 공중합체를, 이하, 각각, 중합체 1, 중합체 2, 중합체 3, 중합체 4, 및 중합체 5로 기재한다.
- [0301] [자동차 기어용 윤활유 조성물의 조제]
- [0302] 이하의 윤활유 조성물의 조제에 있어서 이용된 에틸렌- α -올레핀 공중합체(C) 이외의 성분은 이하와 같다.
- [0303] 윤활유 기유; 100℃ 동점도가 4.2mm²/s, 점도 지수가 122, 유동점이 -15℃인 API(American Petroleum Institute) Group III 광물유(SK Lubricants사제 Yubase-4, 광물유-A),
- [0304] 100℃ 동점도가 5.8mm²/s, 점도 지수가 138, 유동점이 -60℃ 이하인 합성유 폴리- α -올레핀(Neste사제 NEXBASE2006, 합성유-A), 및
- [0305] 지방산 에스터인, 100℃ 동점도가 3.7mm²/s, 점도 지수가 156, 유동점이 -60℃ 이하인 다이하치 화학사제 다이 아이소데실 아디페이트(합성유-B).
- [0306] 극압제 패키지; Lubrizol사제 Anglamol-98A(EP)
- [0307] 유동점 강하제; BASF사제 IRGAFLO 720P(PPD)
- [0308] 폴리메타크릴레이트; Mw가 약 41,800인 고분자량 폴리메타크릴레이트(Evonik Industries사제 Viscoplex 0-220, PMA-A)
- [0309] 폴리뷰텐; Mw가 약 8,300인 고분자량 액상 폴리뷰텐(JX 닛코 닛세키 에너지사제 닛세키 폴리뷰텐 HV-1900, PIB).
- [0310] <자동차 기어용 윤활유 조성물/75W-90>
- [0311] 실시예 1~5, 및 비교예 1~4에서는, Society of Automobile Engineers(SAE)에 의한 기어유 점도 규격 75W-90에 맞추어, 100℃ 동점도(전단 시험 전의 100℃ 동점도)가 약 13.5~15.0mm²/s가 되도록 표 3에 나타내는 배합비로 배합 조정을 행했다. 얻어진 윤활유 조성물의 윤활유 특성을 아울러 표 3에 나타낸다.
- [0312] [실시예 1]
- [0313] 윤활유 기유로서 광물유(A)인 광물유-A를, 에틸렌- α -올레핀 공중합체(C)로서 중합예 1에서 얻어진 공중합체(중합체 1)를 이용하고, 이들과, 극압제 패키지와, 유동점 강하제를 합하여 100질량%가 되도록 자동차 기어유용 윤활유 조성물을 배합 조정했다. 각각의 성분의 첨가량(질량%)은 표 3에 나타내는 바와 같다.
- [0314] [실시예 2~5, 비교예 1~4]
- [0315] 성분의 종류 및 첨가량을 표 3에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 윤활유 조성물을 배합 조제했다.

표 3

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
중합제 1	질량% 28.0								
중합제 2		질량% 18.0		질량% 14.0					
중합제 3			질량% 13.0		질량% 11.0				
중합제 4						질량% 28.0			
중합제 5							질량% 18.0		
PMA-A								질량% 18.5	
PIB									질량% 20.0
광물유-A	질량% 65.0	질량% 75.0	질량% 80.0			질량% 65.0	질량% 75.0		질량% 73.0
합성유-A				질량% 64.0	질량% 68.0			질량% 60.0	
합성유-B				질량% 15.0	질량% 15.0			질량% 15.0	
EP	질량% 6.5	질량% 6.5	질량% 6.5	질량% 6.5	질량% 6.5	질량% 6.5	질량% 6.5	질량% 6.5	질량% 6.5
PPD	질량% 0.5	질량% 0.5	질량% 0.5			질량% 0.5	질량% 0.5		질량% 0.5
100°C 동점도	mm ² /s 14.9	mm ² /s 15.0	mm ² /s 15.0	mm ² /s 13.7	mm ² /s 14.7	mm ² /s 14.9	mm ² /s 14.9	mm ² /s 14.0	mm ² /s 14.2
점도 지수	- 159	- 170	- 174	- 166	- 175	- 159	- 170	- 198	- 153
-40°C 점도	mPa·s 100,000	mPa·s 88,000	mPa·s 82,000	mPa·s 30,000	mPa·s 29,000	mPa·s 100,000	mPa·s 88,000	mPa·s 17,000	mPa·s >150,000
전단 시험 점도 저하율	% <1.0	% 5	% 8	% 1	% 7	% <1.0	% 5	% 30	% 2
ISOT	라커도	부착물 (중)	부착물 (중)	부착물 (박)	부착물 (박)	부착물 (중)	부착물 (중)	부착물 (중)	부착물 (중)

[0316]

[0317]

이 점도 규격은 보통 자동차, 대형 자동차용 차동 기어유, 및 트럭, 버스용 수동 변속기유 등에 호적하게 이용되는 점도 규격이다.

[0318]

<자동차 기어유 윤활유 조성물/80W-140, 75W-140>

[0319]

실시예 6~10에서는, SAE에 의한 기어유 점도 규격 80W-140, 내지는 75W-140에 맞추고 100°C 동점도를 약 24~26mm²/s가 되도록 표 4에 나타내는 배합비로 배합 조정을 행했다. 얻어진 윤활유 조성물의 윤활유 특성을 아울러 표 4에 나타낸다.

[0320]

[실시예 6]

[0321]

윤활유 기유로서 광물유(A)인 광물유-A, 에틸렌-α-올레핀 공중합체(C)로서 중합체 1을 이용하고, 극압제 패키지, 유동점 강하제를 합하여 100질량%가 되도록 자동차 기어유용 윤활유 조성물을 배합 조정했다. 각각의 성분의 첨가량(질량%)은 표 4에 나타내는 바와 같다.

[0322]

[실시예 7~10]

[0323] 성분의 종류 및 첨가량을 표 4에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 6과 마찬가지로 하여, 윤활유 조성물을 배합 조제했다.

표 4

표 4

		실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
중합체1	질량%	43.0				
중합체2	질량%		27.0		27.5	
중합체3	질량%			21.0		21.0
광물유-A	질량%	50.0	66.0	72.0		
합성유-A	질량%				53.0	58.0
합성유-B	질량%				13.0	14.5
EP	질량%	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
PPD	질량%	0.5	0.5	0.5		
100℃동점도	mm ² /s	26.0	25.2	27.2	24.0	24.3
점도 지수	-	163	175	183	181	189
-26℃점도	mPa·s	35,000	25,000	25,000	-	-
-40℃점도	mPa·s	>150,000	>150,000	>150,000	86,000	65,000
전단 시험 점도 저하율	%	<1.0	6	15	6	15
I S O T	래커도	부착물 (중)	부착물 (중)	부착물 (중)	부착물 (박)	부착물 (박)

[0324]

[0325] 이 점도 규격은 대형차용 차동 기어유, 및 중기계·건설기계용 차동 기어유, 및 수동 변속기유 등에 호적하게 이용되는 점도 규격이다.