

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-536278

(P2013-536278A)

(43) 公表日 平成25年9月19日(2013.9.19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 23/08 (2006.01)	CO8L 23/08	4H104
CO8L 91/00 (2006.01)	CO8L 91/00	4J002
C1OM 143/00 (2006.01)	C1OM 143/00	
C1ON 20/00 (2006.01)	C1ON 20:00 A	
C1ON 20/02 (2006.01)	C1ON 20:02	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 52 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-521797 (P2013-521797)	(71) 出願人	509004675 エクソンモービル ケミカル パテンツ インコーポレイテッド アメリカ合衆国 テキサス州 77520 -2101 ベイタウン ベイウエイ ド ライヴ 5200
(86) (22) 出願日	平成23年7月7日 (2011.7.7)	(74) 代理人	100092093 弁理士 辻居 幸一
(85) 翻訳文提出日	平成25年1月24日 (2013.1.24)	(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 禎男
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/043206	(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤
(87) 国際公開番号	W02012/015576	(74) 代理人	100093300 弁理士 浅井 賢治
(87) 国際公開日	平成24年2月2日 (2012.2.2)		
(31) 優先権主張番号	61/368,473		
(32) 優先日	平成22年7月28日 (2010.7.28)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	10189663.7		
(32) 優先日	平成22年11月2日 (2010.11.2)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘度調整剤としてのエチレンベースコポリマー組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、ポリマー組成物並びにその製造及び使用方法を提供する。ポリマー組成物は第1エチレンベースコポリマーと第2エチレンベースコポリマーとを含むことができる。第1エチレンベースコポリマーは、約35wt%～約52wt%の、ポリマー組成物の質量に基づいたエチレン誘導単位の質量パーセント(E_A)と、130,000以下の重量平均分子量(Mw_A)とを有し得る。第2エチレンベースコポリマーは、約65wt%～約85wt%の、ポリマー組成物の質量に基づいたエチレン誘導単位の質量パーセント(E_B)と、130,000未満の重量平均分子量(Mw_B)とを有し得る。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー組成物であって、下記：

約35wt%～約52wt%の、前記ポリマー組成物の質量に基づいたエチレン誘導単位の質量パーセント(E_A)と、130,000以下の重量平均分子量(Mw_A)とを有する第1エチレンベースコポリマー；及び

約65wt%～約85wt%の、前記ポリマー組成物の質量に基づいたエチレン誘導単位の質量パーセント(E_B)と、130,000未満の重量平均分子量(Mw_B)とを有する第2エチレンベースコポリマー

を含むポリマー組成物。

10

【請求項 2】

前記第1エチレンベースコポリマーと前記第2エチレンベースコポリマーの少なくとも一方が実質的に直鎖状の構造を有する、請求項1のポリマー組成物。

【請求項 3】

前記第1エチレンベースコポリマーが、前記第1及び第2エチレンベースコポリマーの総合質量に基づいて少なくとも33wt%の量で存在する、請求項1又は2のポリマー組成物。

【請求項 4】

前記第1エチレンベースコポリマーが10J/g未満の、前記第1エチレンベースコポリマーの第1融解に関する融解熱(H_A)を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

20

【請求項 5】

前記第1エチレンベースコポリマーが、前記第1エチレンベースコポリマーの質量に基づいて約50wt%未満のエチレン含量を有する、請求項1～4のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

【請求項 6】

前記第1エチレンベースコポリマーと前記第2エチレンベースコポリマーの少なくとも一方が、約2.4以下の分子量分布(MWD)を有する、請求項1～5のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

【請求項 7】

前記第1エチレンベースコポリマーの分子量分布(MWD)と前記第2エチレンベースコポリマーの分子量分布(MWD)の少なくとも一方が、1.80以上～1.95以下の範囲内である、請求項1～6のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

30

【請求項 8】

前記第1エチレンベースコポリマーのエチレン誘導単位の質量パーセント(E_A)が、前記第2エチレンベースコポリマーのエチレン誘導単位の質量パーセント(E_B)より小さい、請求項1～7のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

【請求項 9】

前記第2エチレンベースコポリマーのエチレン誘導単位の質量パーセント(E_B)と前記第1エチレンベースコポリマーのエチレン誘導単位の質量パーセント(E_A)の差が5以上である、請求項1～8のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

40

【請求項 10】

前記第1エチレンベースコポリマーのメルトインデックス(MI_A)と前記第2エチレンベースコポリマーのメルトインデックス(MI_B)の比が3.0以下である、請求項1～9のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

【請求項 11】

前記第1及び第2コポリマーの総合質量に基づいて、前記ポリマー組成物中の前記第1エチレンベースコポリマーの質量パーセントが、前記ポリマー組成物中の前記第2エチレンベースコポリマーの質量パーセントより小さい、請求項1～10のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

【請求項 12】

50

前記第1エチレンベースコポリマーの重量平均分子量(Mw_A)が約60,000～約130,000の、請求項1～11のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

【請求項13】

前記第2エチレンベースコポリマーの重量平均分子量(Mw_B)が約60,000～約130,000である、請求項1～12のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

【請求項14】

前記第1エチレンベースコポリマーと前記第2エチレンベースコポリマーの少なくとも一方がエチレンと、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、及びその混合物から成る群より選択されるコモノマーとを含む、請求項1～13のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

10

【請求項15】

前記第1エチレンベースコポリマーと前記第2エチレンベースコポリマーの少なくとも一方がエチレンと、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、及びその混合物から成る群より選択されるコモノマーとを含み、かつ前記第1エチレンベースコポリマーと前記第2エチレンベースコポリマーの少なくとも一方の前記コモノマーが5モル%までのポリエチレン誘導単位をさらに含む、請求項1～14のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

【請求項16】

前記第1エチレンベースコポリマーの質量パーセントが、前記第1エチレンベースコポリマーと前記第2エチレンベースコポリマーの総質量の66wt%以下である、請求項1～15のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

20

【請求項17】

前記第1エチレンベースコポリマーと前記第2エチレンベースコポリマーの総量中のエチレン誘導単位が約70モル%～約85モル%である、請求項1～16のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

【請求項18】

前記第1エチレンベースコポリマーの第1融解に関する融解熱(H_A)が、前記第2エチレンベースコポリマーの第1融解に関する融解熱(H_B)より小さい、請求項1～17のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

【請求項19】

前記第1エチレンベースコポリマーの第1融解に関する融解熱(H_A)が約0J/g～約10J/gである、請求項1～18のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

30

【請求項20】

基油と、請求項1に記載のポリマー組成物とを含む潤滑油組成物。

【請求項21】

下記：1.5以上のTE；55未満のSSI；500cSt以下の複素粘度(-31)；及びASTM1678により10W-50配合で60,000cps未満のミニ回転粘度計(MRV)粘度(-35)；の少なくとも1つを有する請求項20の潤滑油組成物。

【請求項22】

下記：

約0J/g～約15J/gの、第1エチレンベースコポリマーの第1融解に関する融解熱(H_A)と、130,000未満の重量平均分子量(Mw_A)とを有する第1エチレンベースコポリマー；及び約30J/g～約60J/gの、第2エチレンベースコポリマーの第1融解に関する融解熱(H_B)と、130,000以下の重量平均分子量(Mw_B)とを有する第2エチレンベースコポリマーを含むポリマー組成物。

40

【請求項23】

基油と、請求項22に記載のポリマー組成物とを含む、潤滑油組成物。

【請求項24】

下記：1.5以上のTE；55未満のSSI；500cSt以下の複素粘度(-31)；及びASTM1678により10W-50配合で60,000cps未満のミニ回転粘度計(MRV)粘度(-35)；の少なくとも1つを有する、請求項22～23のいずれか1項の潤滑油組成物。

50

【請求項 25】

請求項1～24のいずれかの組成物の製造方法であって、下記工程：

(a)(i) 約35wt%～約52wt%の、前記ポリマー組成物の質量に基づいたエチレン誘導単位の質量パーセント(E_A)と、130,000以下の重量平均分子量(Mw_A)とを有する第1エチレンベースコポリマーを、

(ii) 約65wt%～約85wt%の、前記ポリマー組成物の質量に基づいたエチレン誘導単位の質量パーセント(E_B)と、130,000未満の重量平均分子量(Mw_B)とを有する第2エチレンベースコポリマーと

混ぜ合わせる工程；及び

(b) 前記組成物を形成する工程

を含んでなる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

優先権の主張

この出願は、2010年7月28日に提出された米国仮出願第61/368,473(2010EM216)号及び2010年11月2日に提出されたEP出願第10189663.7号(参照によってそれらの開示全体をここに援用する)の利益及びそれらに対する優先権を主張する。

関連出願の相互参照

この出願は、2009年4月28日に提出された米国特許出願第200912/761,880号(2009EM079/2)、2009年4月28日に提出された米国特許出願第12/762,096(2009EM082/2)号、2009年9月29日に提出された米国特許出願第12/569,009(2009EM210)号、2011年1月13日に提出された米国特許出願第13/006,057(2011EM003)号、及び2011年1月13日に提出された米国特許出願第13/006,042(2011EM004)号(参照によってそれらの開示全体をここに援用する)に関連する。

発明の分野

この開示は、レオロジー調整剤及びその製造方法に関する。さらに詳細には、この開示は、流体のレオロジー特性を調整するのに役立つ組成分散ポリマー組成物及び/又は活性化度分散ポリマー組成物並びに該組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

発明の背景

潤滑流体は典型的に可動面に適用されて面間の摩擦を減らし、それによって効率を向上させ、摩耗を低減する。潤滑流体は典型的に、可動面によって生じる熱を散逸させるためにも使用される。あるタイプの潤滑流体は石油ベースの潤滑油である。該潤滑油は典型的に内燃エンジンに用いられる。潤滑油は、潤滑油が所定温度で特定粘度を有するように助ける添加剤を含有する。

一般に、潤滑油及び潤滑流体の粘度は温度に逆依存する。潤滑流体の温度が上昇すると、該流体の粘度は一般的に低減し、温度が下がると、該流体の粘度は一般的に上昇する。内燃エンジンでは、寒冷気候の際にエンジン開始を促進するため低温で粘度がより低く、かつ潤滑特性が典型的に低下する、より高い周囲温度で粘度がより高いことが望ましい。

このような潤滑流体及び潤滑油用の添加剤には、粘度指数(VI)向上剤を含め、レオロジー調整剤がある。エチレン-オレフィンコポリマーから誘導されるVI向上剤の成分は、レオロジー挙動を調整して潤滑剤粘度を高め、より広い温度範囲にわたって一定粘度を保つようにする。このようなより高いエチレン含量を有するVI向上剤は、油の濃化効率(TE)及びせん断安定性(せん断安定性指数(「SSI」)によって測定される)を改善することができる。しかしながら、高エチレン含量VI向上剤は、油配合物内で凝結又は凝集する傾向があり、これは潤滑流体から沈殿する高粘性の凝結物質をもたらす。これらの沈殿物は高粘度の領域(例えば、「塊」)又は本質的に完全な凝固(例えば、「ゲル」)として容易に見え、ポンプ及び他の潤滑流体の経路の障害物及び妨害物になる恐れがあり、害をもたらす

10

20

30

40

50

ことがあり、可動機械類の故障を引き起こす場合もある。

非晶質及び半結晶性エチレンベースコポリマーのブレンドを用いて高粘性凝結物質の形成への傾向を克服又は軽減している。例えば、その開示内容を参照によってここに援用する米国特許第7,402,235号及び第5,391,617号、並びに欧州特許第0 638,611号を参照されたい。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、高いTE及び良い低温溶液レオロジー特性を有するVI向上剤で使用するのに適した、エチレンから製造される新規レオロジー調整剤組成物に対する必要性が残っている。

10

【課題を解決するための手段】

【0004】

発明の概要

ポリマー組成物並びにその製造及び使用方法を提供する。少なくとも1つの特定実施形態では、ポリマー組成物は第1エチレンベースコポリマーと第2エチレンベースコポリマーとを含むことができる。第1エチレンベースコポリマーは、約35wt%～約52wt%の、ポリマー組成物の質量に基づいたエチレン誘導単位の質量パーセント(E_A)並びに130,000以下の重量平均分子量(Mw_A)を有し得る。第2エチレンベースコポリマーは、約65wt%～約85wt%の、ポリマー組成物の質量に基づいたエチレン誘導単位の質量パーセント(E_B)並びに130,000未満の重量平均分子量(Mw_B)を有し得る。

20

少なくとも1つの他の特定実施形態では、ポリマー組成物は第1エチレンベースコポリマーと第2エチレンベースコポリマーとを含むことができる。第1エチレンベースコポリマーは、約0J/g～約15J/gの、第1エチレンベースコポリマーの第1融解に関する融解熱(H_A)と、130,000未満の重量平均分子量(Mw_A)とを有し得る。第2エチレンベースコポリマーは、約30J/g～約60J/gの、第2エチレンベースコポリマーの第1融解に関する融解熱(H_B)と、130,000以下の重量平均分子量(Mw_B)とを有し得る。

少なくとも1つの特定実施形態では、潤滑油組成物は基油とポリマー組成物とを含むことができる。ポリマー組成物は、第1エチレンベースコポリマーと第2エチレンベースコポリマーとを含むことができる。第1エチレンベースコポリマーは、約35wt%～約52wt%の、ポリマー組成物の質量に基づいたエチレン誘導単位の質量パーセント(E_A)と、130,000以下の重量平均分子量(Mw_A)とを有し得る。第2エチレンベースコポリマーは、約65wt%～約85wt%の、ポリマー組成物の質量に基づいたエチレン誘導単位の質量パーセント(E_B)と、130,000未満の重量平均分子量(Mw_B)とを有し得る。

30

少なくとも1つの特定実施形態では、潤滑油組成物は基油とポリマー組成物とを含むことができる。ポリマー組成物は、第1エチレンベースコポリマーと第2エチレンベースコポリマーとを含むことができる。第1エチレンベースコポリマーは、約0J/g～約15J/gの、第1エチレンベースコポリマーの第1融解に関する融解熱(H_A)と、130,000未満の重量平均分子量(Mw_A)とを有し得る。第2エチレンベースコポリマーは、約30J/g～約60J/gの、第2エチレンベースコポリマーの第1融解に関する融解熱(H_B)と、130,000以下の重量平均分子量(Mw_B)を有し得る。

40

【発明を実施するための形態】

【0005】

発明の詳細な説明

エチレンベースコポリマーから作られる、VI向上剤で使用するのに適したレオロジー調整剤組成物又は「ポリマー組成物」を提供する。ここで提供するエチレンベースコポリマーは、驚くべきことに、優れた低温粘度性能及び/又は流動点と共に高いTE及びSSIを示す。エチレンベースコポリマーは、2種以上の組成分散ポリマー組成物及び/又は2種以上の結晶化度分散ポリマー組成物を含むことができる。組成分散ポリマー組成物は、異なるエチレン含量、融解熱、分子量(Mn 及び Mw)、メルトインデックス及び分子間組成分布、並

50

びにこれらの任意の組合せを有する少なくとも2種の別々のエチレンベースコポリマーから形成される。結晶化度分散ポリマー組成物は、残存結晶化度の異なる値を有する少なくとも2種の別々のエチレンベースコポリマーから形成され得る。

理論によって拘束されることを望むものではないが、モノマー分布及び鎖構造が制御されて、少なくとも2種の組成分散ポリマー集団又は結晶化度分散ポリマー集団に分離されると考えられる。これらの分散したポリマー集団は、メタロセン系触媒を利用する合成プロセスで形成可能である。また、従来考えとは対照的に、エチレンベースコポリマーの別々の分布の量と組成の間に好ましい関係がある。

【0006】

定義

この発明及び本出願の特許請求の範囲の目的では、下記定義を使用する。

本出願では、用語「複素粘度」は、せん断応力の強制的な小振幅調和振動中に、パスカル・秒の単位で測定される振動数依存性粘度関数を意味し、これは、動的粘度と異相粘度(out-of-phase viscosity)(複素粘度の虚数部)との間の差に等しい。

本出願では、用語「組成分布幅指数(Composition Distribution Breadth Index)(CDBI)は、その内容を参照によってここに援用する米国特許第5,382,630号の定義どおりである。CDBIは、メジアン全モノマー含量の50%以内のモノマー含量を有するコポリマー分子の質量パーセントとして定義される。コポリマーのCDBIは、コポリマーのサンプルの個々のフラクションを単離するための周知技術を利用して容易に決められる。1つの該技術は、L. Wild, et al., J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed., vol. 20, p. 441 (1982)及び米国特許第5,008,204号(両内容を参照によってここに援用する)に記載の昇温溶出分別(Temperature Rising Elution Fraction)(TREF)である。

本出願では、用語「組成分散」は、少なくとも2種の別々の組成のエチレンベースコポリマーを含むポリマー組成物を意味する。

本出願では、用語「コポリマー」には、2種以上のモノマーを有するいずれのポリマーも含まれる。

本出願では、用語「結晶化度分散」は、別々の値の残存結晶化度を有する少なくとも2種のエチレンベースコポリマーを含むポリマー組成物を意味する。

本出願では、用語「分散した」は、組成物が、一つには、異なる分子量分布及び/又は異なるモノマー組成分布若しくは連鎖(sequence)分布に起因する異なる組成及び/又は異なる結晶化度を有する構成ポリマーフラクションを含むことを意味する。

本出願では、用語「 E_A 」は、ポリマー組成物の質量に基づいた第1エチレンベースコポリマーのエチレン誘導単位の質量パーセントを意味する。

本出願では、用語「 E_B 」は、ポリマー組成物の質量に基づいた第2エチレンベースコポリマーのエチレン誘導単位の質量パーセントを意味する。

本出願では、用語「エチレンベースコポリマー」は、エチレンと1種以上のモノマーで構成されるコポリマーを意味する。

本出願では、用語「 H_A 」は、第1エチレンベースコポリマーの第1融解に関するジュール/グラム単位の融解熱を意味する。

【0007】

本出願では、用語「HB」は、第2エチレンベースコポリマーの第1融解に関するジュール/グラム単位の融解熱を意味する。

本出願では、用語「分子間組成分布」(「InterCD」又は「分子間CD」とも)は、ポリマー鎖の中で、エチレン含量についての組成の不均一性を定義する。それは、質量パーセントエチレンに関して、コポリマーサンプル全体の所定の質量パーセントを含めるのに必要な所定コポリマーサンプルの平均エチレン組成からの標準偏差に類似する最小偏差として表され、分布の両端から等質量フラクションを排除することによって得られる。偏差は対称的である必要はない。単数として表されるとき、例えば、15wt%の分子間組成分布は正又は負の偏差の大きい方を意味するものとする。例えば、50wt%の分子間組成分布では、測定値は通常の組成分布幅指数に近い。

10

20

30

40

50

本出願では、用語「分子内組成分布」(「IntraCD」又は「分子内CD」とも)は、コポリマー鎖内で、エチレンについての組成変動を定義する。それは同一鎖のセグメントに沿った α -オレフィンとエチレンの比として表される。

本出願では、用語「 MI_A 」は、第1エチレンベースコポリマーのメルトインデックス (g/10分又はdg/分の単位) を意味する。

本出願では、用語「 MI_B 」は、第2エチレンベースコポリマーのメルトインデックス (g/10分又はdg/分の単位) を意味する。

【0008】

本出願では、用語「 Mn_A 」は、GPCで測定される、第1エチレンベースコポリマーの数平均分子量を意味する。

本出願では、用語「 Mn_B 」は、GPCで測定される、第2エチレンベースコポリマーの数平均分子量を意味する。

本出願では、用語「 Mw_A 」は、GPCで測定される、ポリスチレンに換算してグラム/モル単位の第1エチレンベースコポリマーの重量平均分子量を意味する。

本出願では、用語「 Mw_B 」は、GPCで測定される、ポリスチレンに換算してグラム/モル単位の第2エチレンベースコポリマーの重量平均分子量を意味する。

本出願では、用語「MWD」は、分子量分布、つまりMwとMnの比を意味する。

本出願では、用語「融点」は、主融解ピークと二次融解ピークの中で最高ピークを意味し、さらに詳細に後述するように、二次融解中にDSCにより決定される。

本出願では、用語「ポリエン」は、2以上の不飽和を有するモノマー又はポリマー、例えば、ジエン、トリエン等を意味する。

本出願では、用語「ポリプロピレン」は、少なくとも50%のプロピレン単位、好ましくは少なくとも70%のプロピレン単位、さらに好ましくは少なくとも80%のプロピレン単位、なおさらに好ましくは少なくとも90%のプロピレン単位、なおさらに好ましくは少なくとも95%のプロピレン単位又は100%のプロピレン単位でできているポリマーを意味する。

本出願では、用語「実質的に直鎖状の構造」は、第1エチレンベースコポリマー及び/又は第2エチレンベースコポリマーが、骨格に沿って200個の炭素原子当たり19個より多い炭素原子の炭素鎖を含む分岐点ペナントを1未満有すると特徴づけられることを意味する。

ポリマー又はコポリマーが、限定するものではないが、エチレン、プロピレン、及びブテン等のオレフィンを含むとき、該ポリマー又はコポリマー中に存在するオレフィンはオレフィンの重合形である。

【0009】

ポリマー組成物

レオロジー調整剤組成物は、好ましくは少なくとも1種の第1エチレンベースコポリマーと、少なくとも1種の第2エチレンベースコポリマーとを含む。第1エチレンベースコポリマーは、エチレンと、少なくとも1種の α -オレフィンモノマーと、場合によっては1種以上の内部オレフィンと、場合によっては1種以上のポリエンとを含む。同様に、第2エチレンベースコポリマーは、エチレンと、少なくとも1種の α -オレフィンモノマーと、場合によっては1種以上の内部オレフィンと、場合によっては1種以上のポリエンとを含む。しかしながら、第1及び第2エチレンベースコポリマーは、異なるエチレン含量、融解熱、分子量(Mn及びMw)、メルトインデックス、分子間組成分布、及び/又は結晶化度を有する。特に指定のない限り、第1エチレンベースコポリマー及び第2エチレンベースコポリマーへの全ての言及は、組成分散ポリマー組成物と結晶化度分散ポリマー組成物の両者を意味する。

第1エチレンベースコポリマーの E_A (wt%) は、好ましくは35 E_A 55の範囲内；一部の実施形態では、40 E_A 53の範囲内；他の実施形態では、45 E_A 53の範囲内；なおさらに他の実施形態では、 E_A は約47 E_A 52の範囲内である。第1エチレンベースコポリマーは、約30wt%、約33wt%、約35wt%、約37wt%、又は約40wt%の低値から約45wt%、約47wt%、約50wt%、約52wt%、又は約54wt%の高値に及び、ポリマー組成物の質量に基づいたエチレ

10

20

30

40

50

ン誘導単位の質量パーセント(E_A)を有し得る。

第2エチレンベースコポリマーの E_B (wt%)は35 E_B 85の範囲内；一部の実施形態では、55 E_B 80の範囲内；他の実施形態では、65 E_B 80の範囲内；さらに他の実施形態では、67 E_B 80の範囲内；なおさらに他の実施形態では、67 E_B 77の範囲内；なおさらに他の実施形態では、 E_B は約73である。第2エチレンベースコポリマーは約60wt%、約36wt%、約65wt%、約67wt%、又は約70wt%の低値から約80wt%、約83wt%、約85wt%、又は約87wt%の高値に及ぶ、ポリマー組成物の質量に基づいたエチレン誘導単位の質量パーセント(E_B)を有し得る。

【0010】

一部の実施形態では、ポリマー組成物について第1エチレンベースコポリマーのエチレン質量パーセント E_A は、第2エチレンベースコポリマーのエチレン質量パーセント E_B より小さくてよい。一部の実施形態では、組成分散ポリマー組成物は、エチレン質量パーセント、 E_B 及び E_A の差によって特徴づけ可能である。一部の実施形態では、 $E_B - E_A$ 12；他の実施形態では、 $E_B - E_A$ 17；さらに他の実施形態では、 $E_B - E_A$ 21；なおさらに他の実施形態では、 $E_B - E_A$ 23である。一部の実施形態では、エチレン質量パーセント、 E_B 及び E_A の差は17 $E_B - E_A$ 23範囲内；他の実施形態では、 E_B 及び E_A の差は約21である。ポリマー組成物の質量に基づいた第2エチレンベースコポリマーのエチレン誘導単位の質量パーセントと、ポリマー組成物の質量に基づいた第1エチレンベースコポリマーのエチレン誘導単位の質量パーセントの間の差は、約12、約14、約16、又は約18の低値から約20、約22、約23、又は約24の高値に及ぶことができる。

第1エチレンベースコポリマーの H_A は、0 H_A 30の範囲内；一部の実施形態では、0 H_A 15の範囲内；他の実施形態では、0 H_A 10の範囲内；さらに他の実施形態では、0 H_A 5の範囲内；なおさらに他の実施形態では、 H_A は約2である。1以上の実施形態では、第1エチレンベースコポリマーは、約0J/g、約1J/g、又は約2J/gの低値から約8J/g、約9J/g、又は約10J/gの高値に及ぶ、第1エチレンベースコポリマーの第1融解に関する融解熱(H_A)を有し得る。

第2エチレンベースコポリマーの H_B は、30 H_B 60の範囲内；一部の実施形態では、35 H_B 55の範囲内；他の実施形態では、40 H_B 50の範囲内；なおさらに他の実施形態では、 H_B は約45である。1以上の実施形態では、第2エチレンベースコポリマーは、約30J/g、約33J/g、約35J/g、又は約37J/gの低値から約47J/g、約50J/g、約53J/g、約57J/g、又は約60J/gの高値に及ぶ、第2エチレンベースコポリマーの第1融解に関する融解熱(H_B)を有し得る。

一部の実施形態では、第1エチレンベースコポリマーの融解熱 H_A は、第2エチレンベースコポリマーの融解熱 H_B より小さくてよい。一部の実施形態では、結晶化度分散ポリマー組成物は、融解熱、 H_B 及び H_A の差によって特徴づけ可能である。一部の実施形態では、 $H_B - H_A$ 4；他の実施形態では、 $H_B - H_A$ 8；さらに他の実施形態では、 $H_B - H_A$ 12；なおさらに他の実施形態では、 $H_B - H_A$ 16である。一部の実施形態では、融解熱、 H_B 及び H_A の差は8 $H_B - H_A$ 10の範囲内；他の実施形態では、 H_B と H_A の差は約9である。

第1エチレンベースコポリマーは、130,000以下、又は120,000未満、又は110,000未満、又は100,000未満、又は90,000未満、又は80,000未満、又は70,000未満の重量平均分子量(Mw_A)によって特徴づけ可能である。好ましくは、 Mw_A は、70,000~95,000である。1以上の実施形態では、第1エチレンベースコポリマーは、約60,000、約65,000、約70,000、又は約75,000の低値から約90,000、約95,000、約100,000、約105,000、又は約115,000の高値に及ぶ重量平均分子量(Mw_A)を有し得る。

【0011】

第2エチレンベースコポリマーは、130,000以下、又は120,000未満、又は110,000未満、又は100,000未満、又は90,000未満、又は80,000未満、又は70,000未満の重量平均分子量(Mw_B)によって特徴づけ可能である。好ましくは、 Mw_B は70,000~95,000である。1以上の実施形態では、第2エチレンベースコポリマーは、約60,000、約65,000、約70,000、又は約75,000の低値から約90,000、約95,000、約100,000、約105,000、又は約115,000の高値に及

ぶ重量平均分子量(MW_B)を有し得る。

【0012】

一部の実施形態では、 MI_A/MI_B は3以下、2以下、1以下である。ポリマー組成物の第1エチレンベースコポリマーのメルトインデックス(MI_A)と第2エチレンベースコポリマーのメルトインデックス(MI_B)の比は、約3.0未満、約2.8未満、約2.6未満、約2.4未満、約2.2未満、約1.8未満、又は約1.6未満であり得る。

組成分散ポリマー組成物及び/又は結晶化度分散ポリマー組成物は、さらに第1エチレンベースコポリマーのメルトインデックス MI_A と第2エチレンベースコポリマーのメルトインデックス MI_B の差の絶対値によって特徴づけ可能である。一部の実施形態では、 $MI_A - MI_B$ 3.0；他の実施形態では、 $MI_A - MI_B$ 2.5；さらに他の実施形態では、 $MI_A - MI_B$ 2.0；なおさらに他の実施形態では、 $MI_A - MI_B$ 1.5；なおさらに他の実施形態では、 $MI_A - MI_B$ 1.1；なおさらに他の実施形態では、 $MI_A - MI_B$ 1.0である。

組成分散ポリマー組成物及び/又は結晶化度分散ポリマー組成物のメルトフローレート(MFR)は、より低いエチレン含量のコポリマーのMFRとより高いエチレン含量のコポリマーMFR(これらのコポリマーが異なるMFRを有する場合)の中間であろう。より低い得エチレン含量のコポリマーは、0.2~25のMFRを有し得る。より高いエチレン含量のコポリマーは、0.2~25のMFRを有し得る。

第1及び/又は第2エチレンベースコポリマーは、3.0未満、又は2.4未満、又は2.2未満、又は2.0未満のMWDを有し得る。好ましくは、第1エチレンベースコポリマー及び/又は第2エチレンベースコポリマーのMWDは、1.80以上~1.95以下の範囲内である。

【0013】

一部の実施形態では、第1エチレンベースコポリマーと第2コポリマーのポリマーフラクションのコモノマー挿入連鎖は同一又は異なり得る。挿入連鎖は、直鎖状ポリマー構造又は実質的に直鎖状のポリマー構造をもたらし得る。第1エチレンベースコポリマー及び/又は第2エチレンベースコポリマーのどちらの実質的に直鎖状の構造も、コモノマーの組み入れに起因する分岐点の存在にもかかわらず、骨格に沿って200個の炭素原子当たり19個より多い炭素原子の炭素鎖の分岐点ペダントを1未満、300個の炭素原子当たり19個より多い炭素原子の炭素鎖の分岐点ペダントを1未満、500個の炭素原子当たり19個より多い炭素原子の炭素鎖の分岐点ペダントを1未満、又は1000個の炭素原子当たり19個より多い炭素原子の炭素鎖の分岐点ペダントを1未満有する。

【0014】

コモノマー成分

適切なコモノマーとして、限定するものではないが、プロピレン(C_3)及び他の α -オレフィン、例えば $C_4 \sim C_{20}$ α -オレフィン(本出願では「 α -オレフィン」とも呼ぶ)、好ましくはプロピレン及び $C_4 \sim C_{12}$ α -オレフィンが挙げられる。 α -オレフィンコモノマーは直鎖状又は分岐してよく、必要なら、2種以上のコモノマーを使用することができる。従って、本出願での「 α -オレフィンコモノマー」への言及には、1、2、又はそれより多くの α -オレフィンコモノマーが含まれる。

適切なコモノマーの例として、プロピレン、直鎖 $C_4 \sim C_{12}$ α -オレフィン、及び1つ以上の $C_1 \sim C_3$ アルキル分岐を有する α -オレフィンが挙げられる。具体例として以下のものがある：プロピレン；1-ブテン；3-メチル-1-ブテン；3,3-ジメチル-1-ブテン；1-ペンテン；1つ以上のメチル、エチル又はプロピル置換基を有する1-ペンテン；1つ以上のメチル、エチル又はプロピル置換基を有する1-ヘキセン；1つ以上のメチル、エチル又はプロピル置換基を有する1-ヘプテン；1つ以上のメチル、エチル又はプロピル置換基を有する1-オクテン；1つ以上のメチル、エチル又はプロピル置換基を有する1-ノンエン；エチル、メチル又はジメチル置換1-デセン、又は1-ドデセン。好ましいコモノマーとして以下のものが挙げられる：プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、1-ヘプテン、 $C_3 \sim C_5$ のいずれかにメチル置換基を有する1-ヘキセン、 C_3 又は C_4 にいずれかの化学量論的に許容できる組合せで2つのメチル置換基を有する1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、1-オク

10

20

30

40

50

テン、 C_3 又は C_4 のいずれかにメチル置換基を有する1-ペンテン、 $C_3 \sim C_5$ にいずれかの化学量論的に許容できる組合せで2つのメチル置換基を有する1-ヘキセン、 C_3 又は C_4 にいずれかの化学量論的に許容できる組合せで3つのメチル置換基を有する1-ペンテン、 C_3 又は C_4 にエチル置換基を有する1-ヘキセン、 C_3 にエチル置換基及び C_3 又は C_4 に化学量論的に許容できる位置にメチル置換基を有する1-ペンテン、1-デセン、1-ノネン、 $C_3 \sim C_9$ のいずれかにメチル置換基を有する1-ノネン、 $C_3 \sim C_7$ にいずれかの化学量論的に許容できる組合せで2つのメチル置換基を有する1-オクテン、 $C_3 \sim C_6$ にいずれかの化学量論的に許容できる組合せで3つのメチル置換基を有する1-ヘプテン、 $C_3 \sim C_7$ のいずれかにエチル置換基を有する1-オクテン、 C_3 又は C_4 にいずれかの化学量論的に許容できる組合せで2つのエチル置換基を有する1-ヘキセン、及び1-ドデセン。

10

【0015】

他の適切なモノマーとして内部オレインが挙げられる。好ましい内部オレフィン、cis-2-ブテン及びtrans-2-ブテンである。他の内部オレフィンも考えられる。内部オレフィンが存在するとき、内部オレフィンの総量の約2wt%以下などの無視できる量が低エチレン含量コポリマー中に存在し、内部オレフィンの総量の約90wt%以上などの大部分の内部オレフィンが高エチレン含量コポリマー中に存在し得る。

適切なモノマーは1種以上のポリエンをもち包含し得る。適切なポリエンとしては、非共役ジエン、好ましくは約6～約15個の炭素原子を有する直鎖炭化水素ジオレフィン又はシクロアルケニル置換アルケンである当該非共役ジエン、例えば：(a)直鎖非環式ジエン、例えば1,4-ヘキサジエン及び1,6-オクタジエン；(b)分岐鎖非環式ジエン、例えば5-メチル-1,4-ヘキサジエン；3,7-ジメチル-1,6；(c)単環脂環式ジエン、例えば1,4-シクロヘキサジエン；1,5-シクロ-オクタジエン及び1,7-シクロドデカジエン；(d)多環脂環式縮合及び架橋環ジエン、例えばテトラヒドロインデン、ノルボルナジエン、メチル-テトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン(DCPD)、ビシクロ-(2.2.1)-ヘプタ-2,5-ジエン、アルケニル、アルキリデン、シクロアルケニル及びシクロアルキリデンノルボルネン、例えば5-メチレン-2-ノルボルネン(MNB)、5-プロペニル-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-(4-シクロペンテニル)-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシリデン-2-ノルボルネン、及び5-ビニル-2-ノルボルネン(VNB)；及び(e)シクロアルケニル置換アルケン、例えばビニルシクロヘキセン、アリルシクロヘキセン、ビニルシクロオクテン、4-ビニルシクロヘキセン、アリルシクロデセン；及びビニルシクロドデセンが挙げられる。

20

30

ポリエンが存在するとき、エチレンベースコポリマーは5モル%まで、4モル%まで、3モル%まで、2モル%まで、及び1モル%までのポリエン誘導単位を含むことができる。一部の実施形態では、存在するときのポリエンの量は、約0.5モル%～約4モル%；約1.0モル%～約3.8モル%；又は約1.5モル%～約2.5モル%の範囲であり得る。

40

【0016】

結果として生じる組成物ブレンド

別々のエチレンベースコポリマーを、より結晶性が低いエチレンベースコポリマー(典型的に、wt%エチレンがより低いエチレンベースコポリマー)が第1及び第2エチレンベースコポリマーの総合質量に基づいて、約66wt%以下の量で存在できるように組み合わせることができる。第1及び第2エチレンベースコポリマーを、より結晶化度が高いエチレンベースコポリマー(典型的に、wt%エチレンがより高いエチレンベースコポリマー)が、第1及び第2エチレンベースコポリマーの総合質量に基づいて、約44wt%以上の量で存在できるような所定の質量比で組み合わせることもできる。1以上の実施形態では、より結晶性が低いエチレンベースコポリマーは、第1及び第2エチレンベースコポリマーの総合質量に基づい

50

て、約65wt%未満、約60wt%未満、約55wt%未満、約50wt%未満、又は約45wt%未満の量で存在することができる。

ポリマー組成物は、約70モル%～約85モル%の濃度又は含量のエチレン誘導単位を有し得る。例えば、ポリマー組成物は、約70モル%、約72モル%、又は約74モル%の低値から約78モル%、約80モル%、約83モル%、又は約85モル%の高値に及ぶ濃度又は含量のエチレン誘導単位を有し得る。ポリマー組成物のMFRは、より低いエチレン含量のコポリマーのMFRとより高いエチレン含量のコポリマーのMFR（第1及び第2エチレンベースコポリマーが異なるMFRを有する場合）の中間であり得る。

より低いエチレン含量のコポリマー、すなわち、第1エチレンベースコポリマーは、約50モル%～約70モル%の濃度又は含量のエチレン誘導単位と、約50モル%～約30モル%の含量のコモノマー誘導単位とを有し得る。より低いエチレン含量のコポリマーは、約0.2～約2.5のMFRをも有し得る。より低いエチレン含量のコポリマーは約1.5～約3の分子量分布(Mw/Mn)をも有し得る。

10

【0017】

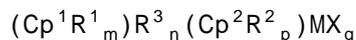
触媒

本出願で使用する「メタロセン」及び「メタロセン触媒前駆体」は、遷移金属Mを、シクロペンタジエニル(Cp)配位子、少なくとも1つの非シクロペンタジエニル誘導配位子X、及びゼロ又は1個のヘテロ原子含有配位子Yと共に有し、これらの配位子はMに配位しており、かつ数はその原子価に対応している、化合物を意味する。メタロセン触媒前駆体は一般的に中性錯体であるが、適切な共触媒で活性化されると、活性メタロセン触媒をもたらす。一般的に、オレフィンを配位、挿入及び重合できる空の配位部位を有する有機金属錯体を意味する。メタロセン触媒前駆体は好ましくは、下記タイプのどちらか又は両方の1種のメタロセン化合物、又はメタロセン化合物の混合物である：

20

(1) 配位子用の2つのCp環系を有するシクロペンタジエニル(Cp)錯体。Cp配位子は、金属とサンドイッチ錯体を形成し、自由に回転できる(架橋されていない)か又は架橋基によって強固な立体構造に閉じ込められ得る。Cp環配位子は、類似又は非類似であり、無置換、又は置換されていてよく、或いはその誘導体、例えば置換されていてよいヘテロ環式環系であってよく、置換が融合して他の飽和又は不飽和環系、例えばテトラヒドロインデニル、インデニル、又はフルオレニル環系を形成し得る。これらのシクロペンタジエニル錯体は下記一般式を有する：

30



(式中、配位子(Cp¹R¹_m)のCp¹及び配位子(Cp²R²_p)のCp²は同一若しくは異なるシクロペンタジエニル環であり；R¹及びR²はそれぞれ独立に、ハロゲン或いは約20個までの炭素原子を含むヒドロカルビル、ハロカルビル、ヒドロカルビル置換オルガノメタロイド又はハロカルビル置換オルガノメタロイド基であり；mは0～5であり；pは0～5であり；かつシクロペンタジエニル環に付随する隣接炭素原子上の2つのR¹及び/又はR²置換基が結合して4～約20個の炭素原子を含む環を形成することができ；R³は架橋基であり；nは、2つの配位子間の直接鎖内の原子の数であり、0～8、好ましくは0～3であり；Mは、3～6の原子価を有する遷移金属、好ましくは元素周期表の4、5、又は6族のものであり、好ましくはその最高酸化状態であり；各Xは非シクロペンタジエニル配位子であり、独立に、ハロゲン或いは約20個の炭素原子を含むヒドロカルビル、オキシヒドロカルビル、ハロカルビル、ヒドロカルビル置換オルガノメタロイド、オキシヒドロカルビル置換オルガノメタロイド又はハロカルビル置換オルガノメタロイド基であり；qはMの原子価マイナス2に等しい)；及び

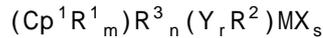
40

【0018】

(2) 配位子として1つだけCp環系を有するモノシクロペンタジエニル錯体。Cp配位子は、金属と半サンドイッチ錯体を形成し、自由に回転できる(架橋されていない)か又は架橋基によって強固な立体構造に閉じ込められてヘテロ原子含有配位子となり得る。Cp環配位子は、無置換又は置換されていてよく、或いはその誘導体、例えば置換されていてよいヘテロ環式環系であってよく、置換が融合して他の飽和又は不飽和環系、例えばテトラヒドロ

50

インデニル、インデニル、又はフルオレニル環系を形成し得る。ヘテロ原子含有配位子は、架橋基によって金属にも、場合によってはCp配位子にも結合している。ヘテロ原子自体は元素周期表のVA又はVIA族の配位数3の原子である。これらのモノシクロペンタジエニル錯体は下記一般式を有する。



式中、 R^1 は、それぞれ独立に、ハロゲン或いは約20個までの炭素原子を含むヒドロカルビル、ハロカルビル、ヒドロカルビル置換オルガノメタロイド又はハロカルビル置換オルガノメタロイド基であり； m は0~5であり；かつシクロペンタジエニル環に付随する隣接炭素原子上の2つの R^1 置換基が結合して、4~約20個の炭素原子を含む環を形成することができ； R^3 は架橋基であり； n は0~3であり； M は、3~6の原子価を有する遷移金属、好ましくは元素周期表の4、5、又は6族のものであり、好ましくはその最高酸化状態のものであり； Y はヘテロ原子含有基であり、該ヘテロ原子は、VA族の配位数3の元素又はVIA族の配位数2の元素、好ましくは窒素、リン、酸素、又はイオウであり； R^2 は、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 炭化水素基、置換 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 炭化水素基（1個以上の水素原子がハロゲン原子と置き換わっている）から成る群より選択される基であり、 Y が3配位で架橋されていないときは、 Y に2つの R 基が存在してよく、それぞれ独立に $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 炭化水素基、置換 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 炭化水素基（1個以上の水素原子がハロゲン原子と置き換わっている）から成る群より選択される基であり、各 X は非シクロペンタジエニル配位子であり、独立に、ハロゲン或いは約20個までの炭素原子を含むヒドロカルビル、オキシヒドロカルビル、ハロカルビル、ヒドロカルビル置換オルガノメタロイド、オキシヒドロカルビル置換オルガノメタロイド又はハロカルビル置換オルガノメタロイド基であり； s は M の原子価マイナス2に等しい。

上記グループ1に記載のタイプの適切なビスシクロペンタジエニルメタロセンの例は、参照によってその内容をここに援用す米国特許第5,324,800号；第5,198,401号；第5,278,119号；第5,387,568号；第5,120,867号；第5,017,714号；第4,871,705号；第4,542,199号；第4,752,597号；第5,132,262号；第5,391,629号；第5,243,001号；第5,278,264号；第5,296,434号；及び第5,304,614号で議論及び記載されているとおりでよい。

【0019】

非配位アニオン

用語「非配位アニオン」(NCA)は、遷移金属カチオンに配位しないか又は遷移金属カチオンに弱くしか配位されず、その結果、中性ルイス塩基で置き換えられるのに十分不安定なままであるアニオンを意味する。「適合性」非配位アニオンは、最初に形成された錯体が分解するときに中性まで分解されないアニオンである。さらに、このアニオンは、アニオンから中性四配位メタロセン化合物及び中性副生物を生じさせるようにアニオン性置換基又はフラグメントをカチオンに移行させないであろう。この発明により有用な非配位アニオンは、適合性であり、そのイオン電荷を+1状態で釣り合わせるという意味でメタロセンカチオンを安定化し、なおかつ重合中にエチレン的又はアセチレン的に不飽和のモノマーによる置換を許容するのに十分な不安定性を保持しているアニオンである。さらに、この発明で有用なアニオンは、重合プロセスで存在し得る重合可能モノマー以外のルイス塩基によるメタロセンカチオンの中和を大いに抑制又は阻止するのに十分な分子サイズという意味で大きいか又は嵩高いであろう。典型的にアニオンは約4以上の分子サイズを有するであろう。NCAは、アルモキサン等の他の活性化系の場合の傾向より高温で目標分子量ポリマーを生じさせるそれらの能力のため好ましい。

非配位アニオンで活性化されたメタロセンカチオンを用いる配位重合のイオン触媒の説明は、初期の研究でEP-A-0 277 003；EP-A-0 277 004；WO92/00333；米国特許第5,198,401号及び第5,278,119号（その内容を参照によってここに援用する）で見られる。これらの参考文献は、アルキル/ヒドリド基が遷移金属から引き抜かれてカチオン性にも非配位アニオンで釣り合った電荷にもなるように、メタロセン(ビスCp及びモノCp)がアニオン前駆体によってプロトン化される好ましい調製方法を開示している。活性プロトンを含まないが、活性メタロセンカチオン及び非配位アニオンを両方とも生じさせ得るイオン化合物のイオン化の利用も知られている。例えば、その内容を参照によってここに援用するEP-A-0

426 637、EP-A-0 573 403及び米国特許第5,387,568号を参照されたい。メタロセン化合物をイオン化できるブレンステッド酸以外の反応性カチオンには、フェロセニウムトリフェニルカルボニウム及びトリエチルシリニウムカチオンがある。水による分解に耐える配位錯体を形成できるいずれの金属又は半金属も第2活性化化合物のアニオンに使用するか又は含めてよい。適切な金属として、限定するものではないが、アルミニウム、金、白金等が挙げられる。適切な半金属として、限定するものではないが、ホウ素、リン、ケイ素等が挙げられる。

【0020】

イオン触媒のさらなる製造方法は、最初は中性ルイス酸であるが、メタロセン化合物とイオン化反応するとカチオンとアニオンを形成するアニオン前駆体のイオン化を利用し、例えば、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素が作用してアルキル、ヒドリド又はシリル配位子を引き抜いてメタロセンカチオンを生じさせ、非配位アニオンを安定化する。例えば、その内容を参照によってここに援用するEP-A-0 427 697及びEP-A-0 520 732を参照されたい。付加重合用のイオン触媒は、アニオン基と共に金属の酸化性基を含むアニオン前駆体による遷移金属化合物の金属中心の酸化によっても調製可能である。例えば、その内容を参照によってここに援用するEP-A-0 495 375を参照されたい。

10

【0021】

非イオン性活性化剤

金属配位子がハライド成分、例えば、標準条件下でイオン化引き抜きできない(メチルフェニル)シリレン(テトラ-メチル-シクロペンタジエニル)(tert-ブチル-アミド)ジルコニウムジクロリドを含む場合、有機金属化合物、例えばリチウム若しくはアルミニウムヒドリド又はリチウム若しくはアルミニウムアルキル、アルキルアルモキサン、グリニャール試薬等との既知のアルキル化反応によって金属配位子を変換することができる。例えば、活性化アニオン化合物の添加前又は添加しながらのアルキルアルミニウム化合物とジハライド置換メタロセン化合物の反応を記述するプロセスについて、EP-A-0 500 944、EP-A-1-0 570 982及びEP-A1-0 612 768を参照されたい。例えば、アルミニウムアルキル化合物を反応容器に導入する前にメタロセンと混合してよい。アルキルアルミニウムは捕捉剤としても適しているので、メタロセンのアルキル化に通常化学量論的に必要な量以上の使用は、メタロセン化合物を含む反応溶媒へのその添加を許容するであろう。通常は、早発活性化を回避するように、メタロセン化合物と共にアルモキサンを添加しないであろうが、捕捉剤としてもアルキル化活性化剤としても働く場合は、重合可能モノマーの存在下で反応容器に直接アルモキサンを添加することができる。アルモキサンは捕捉機能をも果たし得る。

20

30

既知のアルキルアルモキサンは、特にハライド配位子を含む当該メタロセン用の触媒活性化剤としてさらに適している。触媒活性化剤として有用なアルモキサン成分は、典型的に環状化合物では一般式(R--Al--O)_nで表され、直鎖状化合物ではR(R--Al--O)_nAlR₂で表されるオリゴマーアルミニウム化合物である。一般的アルモキサン式中、RはC₁~C₅アルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル又はペンチルであり、「n」は1~約50の整数である。最も好ましくは、Rがメチルであり、「n」が少なくとも4、すなわち、メチルアルモキサン(MAO)である。アルモキサンは、技術上周知の種々の手順で調製可能である。例えば、不活性な有機溶媒に溶かした水でアルミニウムアルキルを処理するか、又はアルミニウムアルキルを、不活性な有機溶媒に懸濁した水和硫酸銅等の水和塩と接触させて、アルモキサンを得ることができる。しかしながら、一般的に、調製するとき、アルミニウムアルキルと限定量の水の反応は、アルモキサンの直鎖状種と環状種の混合物をもたらす。

40

【0022】

重合プロセス

それぞれ別々のエチレンベースコポリマーを単一のよく攪拌したタンク反応器で溶液中にて重合することができる。重合中の溶液の粘度は10000cPs未満、又は7000cPs未満、好ましくは500cPs未満であってよい。反応器は好ましくは、ランダムコポリマー製造のため

50

のフルバックミキシングを可能にする液体充填連続流攪拌タンク反応器である。溶媒、モノマー、及び触媒を反応器に供給する。2つ以上の反応器を利用するとき、溶媒、モノマー、及び/又は触媒を第1反応器又は1つ以上の追加反応器に供給する。

反応器を反応器ジャケット若しくは冷却コイル、自動冷蔵、予冷フィード又は3つ全ての組合せによって冷却して、発熱重合反応の熱を吸収することができる。自動冷蔵反応器冷却は、反応器内に気相が存在する必要がある。予冷フィードを伴う断熱性反応器が好ましく、この場合、重合発熱は重合液体の温度上昇を許容することによって吸収される。

必要に応じて、分子量を制御するための水素の使用を回避又は削減してよい。生成されるポリマーフラクションの分子量は、反応器温度を利用して制御可能である。連続操作では、これは反応器間の温度差をもたらす、ポリマー分子量の制御に役立つ。

触媒失活速度及びポリマー特性及び/又はモノマー枯渇度に及ぼす温度の影響に応じて反応器温度を選択することができる。複数の反応器を使用するとき、一般的に温度は、第2反応器内の触媒濃度が所望量の所望ポリマー成分を生じさせるのに不十分な点を超えてはならない。従って、触媒系の詳細により反応温度を決定することができる。

一般に、単一反応器又は一連の反応器の第1反応器は、約0 ~ 約200、又は約10 ~ 約110、又は約20 ~ 約90の反応器温度で作動するであろう。好ましくは、反応温度は約20 ~ 約90又は約20 ~ 約70である。動作中の反応器又はさらに追加の反応器を使用するとき、追加の反応器温度は約40から約200まで幅があり、約50 ~ 約140が好ましく、約60 ~ 約120がさらに好ましい。発明者らは、列挙した任意の下限から列挙した任意の上限までの範囲を企図しており、その範囲は本記述の範囲内である。1種以上のビスCP触媒と1種以上のモノCP触媒を利用する共重合技術では、ビスCP触媒に比べて、モノCP触媒を利用する反応では、より低い反応温度が好ましい。

【0023】

反応圧は、触媒系の詳細によって決まる。一般に反応器は、単一反応器であっても一連の反応器の各反応器であっても2500ポンド/平方インチ圧力(psi)(17.23MPa)未満、又は200psi(15.16MPa)未満又は2000psi(13.78MPa)未満の反応器圧で作動する。好ましくは、反応器圧は、ほぼ大気圧 ~ 約2000psi(13.78MPa)、又は約200psi(1.38MPa) ~ 約2000psi(13.78MPa)、又は約300psi(2.07MPa) ~ 約1800psi(12.40MPa)である。列挙した任意の下限から列挙した任意の上限までの範囲が企図され、本記述の範囲内である。

安定性の低い触媒の場合、選択されたプロセスが連続して反応器を使用するとき第2反応器に触媒を供給することもできる。特に漸進的に重合温度が上昇する連続操作では、遷移金属としてハフニウムを含むビスシクロペンタジエニル触媒系、特に2つのシクロペンタジエニル環を連結する共有結合性の単原子ブリッジを有する当該触媒系を使用することによって最適温度を達成することができる。

本明細書に記載のプロセスで使用するのに適した特定の反応器配置及びプロセスは、米国特許第6,319,998号及び2000年10月25日に出願された米国仮特許出願第60/243,192号(これらの内容を参照によってここに援用する)に詳細に記載されている。

重合触媒又は重合プロセスの選択によって分岐が導入される。共重合プロセスは水素の存否にかかわらず起こり得る。しかしながら、水素なしの操作が好ましい。それは完全又は実質的に飽和している鎖末端をもたらすのでコポリマーの分岐を抑制するからである。理論によって限定されるものではないが、これらの飽和ポリマーは、不飽和鎖末端を有する予形成されたポリマーが新しい成長鎖に再び組み込まれる(これが分岐ポリマーをもたらす)主な分岐経路に関与し得ないと考えられる。

【0024】

代替実施形態では、アルカン溶媒(溶液法ではヘキサン又はスラリー法ではプロピレン)中で第1及び第2エチレンベースコポリマーを重合させて、最後に溶媒を除去することができる。第1及び第2エチレンベースコポリマーは、最終潤滑剤配合物に必要な程度を超えた中程度の粘度と分子量を有し得る。例えば、大部分の伝統的なEPDM製造プラントは、潤滑剤配合物に適切な粘度を有する低粘度ポリマーを「仕上げる」ことができない。別の例では、低粘度コポリマーは、貯蔵時に低温流れの傾向がある。二番目の例は、特により低

いプラトームジユラスを有する非晶質コポリマーで真実であり得る。次にベール(bale)を連続工程で処理して最終潤滑剤組成物を作製する。

一部の実施形態では、エチレンと第1モノマーを第1メタロセン触媒の存在下、第1重合反応ゾーンで第1重合条件下で重合させて、第1エチレンベースコポリマーを含む第1流出物を生成することができる。エチレンと第2モノマーを第2メタロセン触媒の存在下、第2重合反応ゾーンで第2重合条件下で重合させて、第2エチレンベースコポリマーを含む第2流出物を生成することもできる。結果として生じる別々のコポリマーを次に混合するか又は他の方法でブレンドしてレオロジー調整剤を提供することができる。

1以上の実施形態では、第1及び第2重合条件は、スラリー相、溶液相及びバルク相から成る群より独立に選択され得る。第1及び第2重合条件が溶液相であるとき、ポリマー組成物を形成する工程は、固体ポリマー組成物を生成するため第1流出物、又は第2流出物、又は両方からの溶媒の実質的な除去をさらに含むことができる。

1以上の実施形態では、仕上げ工程前の下流に連結された2つの反応器からの流出ポリマー溶液で平行して別々の重合を行なうことができる。別の実施形態では、別々の重合を連続して行なうことができ、この場合1つの反応器の流出物を次の反応器に供給する。さらに別の実施形態では、別々の重合を同一反応器内で、好ましくは逐次重合で行なうことができる。

【0025】

エチレンベースコポリマーをメタロセン触媒により1つの反応器で重合させて第1エチレンベースコポリマーを形成し、別の反応器で第2エチレンベースコポリマーを形成することができる。第1及び第2エチレンベースコポリマーを混ぜ合わせてから仕上げ工程に供してポリマー組成物を生成することができる。直列反応器配置で第1エチレンベースコポリマーを最初に製造し；或いは、第2エチレンベースコポリマーを最初に製造することができる、或いは並列反応器配置でエチレンベースコポリマーを同時に製造することができる。

メタロセン触媒、並びに重合プロセスで用いられる非配位イオン及び非イオン性活性化剤とのそれらの使用については、その内容を参照によってここに援用する米国仮特許出願第61/173,528号（発明の名称「エチレンベースコポリマー及びそれを含む潤滑油組成物」、代理人事件整理番号2009EM079-PRV、2009年4月28日出願）に開示かつ記載されている。

適切なビスシクロペンタジエニルメタロセンの例として、限定するものではないが、その内容を参照によってここに援用する米国特許第5,324,800号；第5,198,401号；第5,278,119号；第5,387,568号；第5,120,867号；第5,017,714号；第4,871,705号；第4,542,199号；第4,752,597号；第5,132,262号；第5,391,629号；第5,243,001号；第5,278,264号；第5,296,434号；及び第5,304,614号に開示されているタイプが挙げられる。

【0026】

潤滑油組成物

ポリマー組成物と1種以上の基油を含む潤滑油組成物をも提供する。基油は、水素化分解、水素化、若しくは他の精製プロセス、非精製プロセス、又は再精製プロセス由来であれ、潤滑粘度の天然油又は合成油であるか又はそれらを含んでよい。基油は使用済み油であるか又はそれらを含んでよい。天然油としては、動物油、植物油、鉱物油及びその混合物が挙げられる。合成油としては、炭化水素油、シリコンベース油、及びリン含有酸の液体エステルが挙げられる。合成油は、フィッシャー・トロプシュガス・ツー・リキッド合成手順により製造可能であり、他のガス・ツー・リキッド油であってもよい。

一実施形態では、基油はポリオレフィン(PAO)、例えばPAO-2、PAO-4、PAO-5、PAO-6、PAO-7若しくはPAO-8(数値は100での動粘性率に関連する)等であるか又はそれらを含む。好ましくは、ポリオレフィンはドデセン及びノドデセン又はデセンから調製される。一般に、潤滑粘度の油として好適なポリオレフィンは、PAO-20又はPAO-30油の粘度未満の粘度を有する。1以上の実施形態では、米国石油協会(API)基油互換性指針で特定しているように基油を定義することができる。例えば、基油は、APIグループI、II、III、IV、Vの油又はその混合物であるか又はそれらを含むことができる。

1以上の実施形態では、基油は、クランクケース潤滑油として都合よく利用される油又

10

20

30

40

50

はそのブレンドを含むことができる。例えば、適切な基油は、火花点火及び圧縮点火内燃エンジン、例えば自動車及びトラックエンジン、船舶及び鉄道ディーゼルエンジン等のためのクランクケース潤滑油を含み得る。動力伝達流体、例えばオートマチック・トランスミッション液、トラクター液、ユニバーサルトラクター液及び油圧油、ヘビーデューティ油圧油、パワーステアリング液等で都合よく利用され、及び/又はそれらとして使用するために適合した当該油を含むこともできる。適切な基油は、ギア潤滑油、工業油、ポンプ油及び他の潤滑油であるか又はそれらを含むこともできる。

【0027】

1以上の実施形態では、基油は、石油由来の炭化水素油のみならず、二塩基酸のエステル等の合成潤滑油；一塩基酸、ポリグリコール、二塩基酸及びアルコールのエステル化により作られた複合エステル；ポリオレフィン油等を含むこともできる。従って、記載される潤滑油組成物を適宜合成基油、例えばジカルボン酸、ポリグリコール及びアルコールのアルキルエステル；ポリ-オレフィン；ポリブテン；アルキルベンゼン；リン酸の有機エステル；ポリシリコン油等に組み入れることができる。油、例えば、鉱物潤滑油中1wt%~49wt%のような濃縮形態で潤滑油組成物を利用することもでき、前述したように油中で本発明の反応を行なうことによってこの形態で潤滑油組成物を調製し得る。

潤滑油組成物は、基油と、1種以上の組成分散ポリマー組成物及び/又は1種以上の結晶化度分散ポリマー組成物と、必要に応じて、流動点降下剤とを含むことができる。潤滑油組成物は、1.5超え、又は1.7超え、又は1.9超え、又は2.2超え、又は2.4超え又は2.6超えの濃化効率を有し得る。潤滑油組成物は、55未満、又は45未満、又は35未満、又は30未満、又は25未満、又は20未満、又は15未満のせん断安定性指数を有し得る。潤滑油組成物は、-35で500センチストーク(cSt)未満、又は450cSt未満、又は300cSt未満、又は100cSt未満、又は50cSt未満、又は20cSt未満、又は10cSt未満の複素粘度を有し得る。潤滑油組成物は、ASTM1678に従って-35にて10W-50フォーミュレーションで60,000cps未満のミニ回転粘度計(Mini Rotary Viscometer)(MRV)粘度を有し得る。潤滑油組成物は、所望特性のいずれの組合せをも有し得る。例えば、潤滑油組成物は、約1.5より高いか又は約2.6より高い濃化効率、55未満又は35未満又は25未満のせん断安定性指数、-35で500cSt未満又は300cSt未満又は50cSt未満の複素粘度、及び/又はASTM1678に従って-35にて10W-50フォーミュレーションで約60,000cps未満のミニ回転粘度計(MRV)粘度を有し得る。

潤滑油組成物は、好ましくは約2.5wt%、又は約1.5wt%、又は約1.0wt%又は約0.5wt%の組成分散及び/又は結晶化度分散ポリマー組成物を含む。一部の実施形態では、潤滑油組成物中のポリマー組成物の量は、約0.5wt%、約1wt%、又は約2wt%の低値から約2.5wt%、約3wt%、約5wt%、又は約10wt%の高値まで変動し得る。

【0028】

油添加剤

本発明の潤滑油組成物は、任意に1種以上の通常の添加剤、例えば、流動点降下剤、耐摩耗剤、抗酸化剤、他の粘度指数向上剤、分散剤、腐食防止剤、消泡剤、清浄剤、さび止め剤、摩擦調整剤等を含むことができる。

抗腐食剤としても知られる腐食防止剤は、潤滑油組成物が接触した金属部分の劣化を減少させる。例示腐食防止剤として、ホスホ硫化炭化水素並びに好ましくはアルキル化フェノール又はアルキルフェノールチオエステルの存在下、かつ好ましくは二酸化炭素の存在下でホスホ硫化炭化水素とアルカリ土類金属の酸化物又は水酸化物の反応によって得られる生成物が挙げられる。ホスホ硫化炭化水素は、適切な炭化水素、例えばテルペン、C₂~C₆オレフィンポリマーの重石油留分、例えばポリイソブチレンを5~30wt%のリンスルフィドと1/2~15時間、66~316の範囲の温度で反応させることによって調製される。ホスホ硫化炭化水素の中和は、当業者に既知の方法で達成可能である。

酸化防止剤、又は抗酸化剤は、金属表面上のスラッジ及びワニス様沈着物等の酸化生成物、並びに粘度上昇によって証明されるように、稼動中の鉱物油の劣化の傾向を減少させる。該酸化防止剤として、C₅~C₁₂アルキル側鎖を有するアルキルフェノールチオエステルのアルカリ土類金属塩、例えば、カルシウムノニルフェネートスルフィド、バリウム

オクチルフェナートスルフィド、ジオクチルフェニルアミン、フェニル ナフチルアミン、ホスホ硫化又は硫化炭化水素等が挙げられる。本発明で有用な他の酸化防止剤又は抗酸化剤には米国特許第5,068,047号に記載されているような油溶性銅化合物がある。

【0029】

摩擦調整剤は、オートマチック・トランスミッション液等の潤滑油組成物に適正な摩擦特性を与えるのに役立つ。適切な摩擦調整剤の代表例は、脂肪酸エステル及びアミドを開示している米国特許第3,933,659号；ポリイソブテニルコハク酸無水物-アミノアルカノールのモリブデン錯体について記載している米国特許第4,176,074号；二量体化脂肪酸のグリセロールエステルを開示している米国特許第4,105,571号；アルカンリン酸塩を開示している米国特許第3,779,928号；ホスホナートとオレアミドの反応生成物を開示している米国特許第3,778,375号；S-カルボキシアルキレンヒドロカルビルスクシンイミド、S-カルボキシアルキレンヒドロカルビルスクシンアミド酸及びその混合物を開示している米国特許第3,852,205号；N(ヒドロキシアルキル)アルケニル-スクシンアミド酸又はスクシンイミドを開示している米国特許第3,879,306号；ジ(低級アルキル)ホスファイトとエポキシドの反応生成物を開示している米国特許第3,932,290号；及びホスホ硫化N-(ヒドロキシアルキル)アルケニルスクシンイミドのアルキレンオキシド付加物を開示している米国特許第4,028,258号で見つかる。好ましい摩擦調整剤は、米国特許第4,344,853号に記載されているようなヒドロカルビル置換コハク酸又はコハク酸無水物及びチオビス-アルカノールのコハク酸エステル、又はその金属塩である。

10

【0030】

分散剤は、使用中の酸化の結果として生じる油不溶物を流体中に浮遊状態で維持し、それによってスラッジの凝集及び金属部分にスラッジが沈殿又は沈着するのを防止する。適切な分散剤として、高分子量N置換アルケニルスクシンイミド、油溶性ポリイソブチレンコハク酸無水物とテトラエチレンペンタミン等のエチレンアミンとの反応生成物及びそのホウ酸塩が挙げられる。高分子量エステル(オレフィン置換コハク酸と一価若しくは多価脂肪族アルコールのエステル化の結果として生じる)又は高分子量アルキル化フェノールからのマンニヒ塩基(高分子量アルキル置換フェノール、アルキレンポリアミンとアルデヒド、例えばホルムアルデヒドの縮合の結果として生じる)も分散剤として有用である。

20

潤滑油流動性向上剤としても知られる流動点降下剤(「ppd」)は、流体が流れるか又は流体を注げる温度を下げる。技術上周知のいずれの適切な流動点降下剤も使用できる。例えば、適切な流動点降下剤として、限定するものではないが、1種以上のC₈~C₁₈ジアルキルフマラートビニルアセタートコポリマー、ポリメチルメタクリラート、アルキルメタクリラート及びワックスナフタレンが挙げられる。

30

いずれの1種以上の消泡剤によっても泡を制御することができる。適切な消泡剤として、ポリシロキサン、例えばシリコン油及びポリジメチルシロキサンが挙げられる。

耐摩耗剤は、金属部分の摩耗を減らす。通常の耐摩耗剤の代表は亜鉛ジアルキルジチオホスファート及び亜鉛ジアリールジチオホスファートであり、これらは抗酸化剤としても役立つ。

清浄剤及び金属さび止め剤としては、スルホン酸、アルキルフェノール、硫化アルキルフェノール、アルキルサリチラート、ナフテナート及び他の油溶性モノカルボン酸及びジカルボン酸の金属塩が挙げられる。高塩基性(すなわち、過剰塩基性)金属塩、例えば高塩基性アルカリ土類金属スルホン酸塩(特にCa及びMg塩)は清浄剤としてよく使われる。

40

【0031】

これらの通常の添加剤を含む組成物をそれらの普通の付随機能をもたらすのに有効な量で基油中にブレンドすることができる。従って、典型的配合物は、質量による量で、VI向上剤(0.01%~12%)；腐食防止剤(0.01%~5%)；酸化防止剤(0.01%~5%)；降下剤(0.01%~5%)；消泡剤(0.001%~3%)；耐摩耗剤(0.001%~5%)；摩擦調整剤(0.01%~5%)；清浄剤/さび止め剤(0.01~10%)；及び基油を含むことができる。

他の添加剤を使用する場合、必須というわけではないが、粘度指数向上剤(上記濃縮量で)と、1種以上の他の添加剤との濃縮溶液又は分散液を含む添加剤濃縮物、例えば「添加

50

剤パッケージ」と表示される濃縮物を調製することが望ましく、それによって数種の添加剤を同時に基油に添加して潤滑油組成物を形成することができる。添加剤濃縮物の潤滑油への溶解は、溶媒によって及び穏やかに加熱しながら混合することによって促進可能であるが、これは必須ではない。典型的に、添加剤パッケージを所定量の基礎潤滑油と混ぜ合わせる時に最終配合物で所望濃度を与えるために適正な量で粘度指数向上剤及び任意の追加の添加剤を含有するように添加剤パッケージを配合することができる。従って、本発明の生成物を少量の基油又は他の適合性溶媒に他の望ましい添加剤と共に添加して、残りの基油と適切な比率で典型的に2.5~90質量%、好ましくは5~75質量%、なおさらに好ましくは8~50質量%の添加剤の総量で活性成分を含有する添加剤パッケージを形成することができる。最終配合物は、典型的に約10wt%の添加剤パッケージと残りは基油を使用し得る。

これらの通常の添加剤を含有するときはそれらの普通の付随機能を与えるのに有効な量で組成物を基油とブレンドすることができる。従って、典型的な配合物は、質量による量で、VI向上剤(約0.01%~約12%)；腐食防止剤(約0.01%~約5%)；酸化防止剤(約0.01%~約5%)；降下剤(約0.01%~約5%)；消泡剤(約0.001%~約3%)；耐摩耗剤(約0.001%~約5%)；摩擦調整剤(約0.01%~約5%)；清浄剤/さび止め剤(約0.01~約10%)；及び基油を含むことができる。

他の添加剤を使用する場合、必須というわけではないが、VI向上剤(濃縮量で)と、1種以上の他の添加剤との濃縮溶液又は分散液を含む添加剤濃縮物、例えば「添加剤パッケージ」と表示される濃縮物を調製することが望ましく、それによって数種の添加剤を同時に基油に添加して潤滑油組成物を形成することができる。添加剤濃縮物の潤滑油への溶解は、溶媒によって及び穏やかに加熱しながら混合することによって促進可能であるが、これは必須ではない。添加剤パッケージを所定量の基油と混ぜ合わせるときに最終配合物で所望濃度を与えるために適正な量でVI向上剤及び任意の追加の添加剤を含有するように添加剤パッケージを配合することができる。

【0032】

基油とのブレンドिंग

通常のプロセッシング方法は、その内容を参照によってここに援用する米国特許第4,464,493号に記載されている。この通常のプロセスは、ポリマーの分解のためポリマーを高温で押出機を通過させる工程及び押出機のダイ面にわたって熱油を循環させながら、分解したポリマーを、押出機から熱油中に流出するときに粒子サイズまで小さくする工程が必要である。本発明のペレット化固体ポリマー組成物は、上述したように、VI向上剤に適した粘度を直接与えるように基油と直接ブレンドすることによって添加可能であり、その結果、従来技術の複雑な多工程プロセスが必要ない。固体ポリマー組成物はさらなるせん断及び分解プロセスを必要とせず基油に溶解可能である。

ポリマー組成物は、粘度調整剤濃縮物を調製するためには室温で潤滑油に10パーセントまでの濃度で溶けるであろう。潤滑油用途で用いられる典型的な添加剤を含んでなる追加の添加剤パッケージを最終的に含む該濃縮物は、一般的にマルチグレード潤滑油生産者によりさらに最終濃度(通常約1%)に希釈される。この場合、濃縮物は注げる均一の固体フリー溶液であろう。

ポリマー組成物は、好ましくは約10~約50のSSI(ASTM D97により決定される)を有する。

【0033】

特定実施形態

好ましいポリマー組成物は、ポリマー組成物の総質量に基づいて少なくとも33wt%の第1エチレンベースポリマーと、ポリマー組成物の総質量に基づいて好ましくは67wt%以下の第2エチレンベースポリマーとを含む。一部の実施形態では、ポリマー組成物は、ポリマー組成物の質量に基づいて約40wt%の第1エチレンベースポリマーと、ポリマー組成物の質量に基づいて約60wt%の第2エチレンベースポリマーとを含む。一部の実施形態では、ポリマー組成物中の第1エチレンベースポリマーの量は、第1エチレンベースポリ

マーと第2エチレンベースコポリマーの総合質量に基づいて、約35wt%、約45wt%、約50wt%、約55wt%、約60wt%、約65wt%、約70wt%、約75wt%、約80wt%、約85wt%、又は約90wt%であり得る。一部の実施形態では、ポリマー組成物中の第2エチレンベースコポリマーの量は、第1エチレンベースコポリマーと第2エチレンベースコポリマーの総合質量に基づいて、約10wt%、約15wt%、約20wt%、約25wt%、約30wt%、約35wt%、約40wt%、約50wt%、又は約55wt%であり得る。一部の実施形態では、ポリマー組成物中の第1エチレンベースコポリマーの質量パーセントは、ポリマー組成物中の第2エチレンベースコポリマーの質量パーセントより大きい。

第1及び第2エチレンベースコポリマーがエチレンとプロピレンのコポリマーである実施形態では、第1及び第2エチレンベースコポリマーは、第1及び第2エチレンベースコポリマーの総合質量に基づいて、22wt%以上、好ましくは19wt%以上のエチレン含量によって区別可能である。より結晶性が低いエチレンベースコポリマーは、より結晶性が低いエチレンベースコポリマーの質量に基づいて、約55wt%未満、約54wt%未満、約53wt%未満、又は約52wt%未満のエチレン含量を有し得る。第1及び第2エチレンベースコポリマーは、周囲温度から約-35℃に温度を下げることによって合成又は石油基油内の溶液の粘度に悪影響を示さない(又は第1及び第2エチレンベースコポリマーのない粘度調整剤に比べて少ない悪影響を示す)粘度調整剤を形成することができる。

【0034】

理論によって拘束されることを望むものではないが、組成分散及び/又は結晶化度分散したレオロジー調整剤は、組成分散ブレンドと同じ平均組成の等量の単一エチレンベースコポリマーに比べて、流体液のレオロジーの変化によって測定されるように、希釈溶液内における巨視的結晶化の有害効果の傾向が少ないと考えられる。また、これらの組成分散及び/又は結晶化度分散ポリマーは、同様の分子量及びTEの等価の組成均一ポリマーに比べて、周囲温度から周囲温度未満の温度へ冷却するときの結晶化を少なくし、溶液内でより良い低温流れ特性をもたらすと考えられる。これらのポリマー組成物並びに基油を含む潤滑油組成物でのそれらの使用は、組成分散ポリマーの、成分への物理的分離によるみならず、DSCによる融点と融解熱の比が、同じ平均エチレン含量、融解粘度及び組成の単分散ポリマーで観察されるであろうより高いことによっても他の組成単分散オレフィンコポリマーとは区別可能である。

【0035】

ポリマー解析

ASTM D1903によりエチレンベースコポリマーのエチレン質量パーセント(C₂wt%)としてのエチレン含量を決定した。

エチレンベースコポリマーの結晶化温度T_c、及び融点T_mのDSC測定はTA Instruments Model 2910 DSCを用いて行なった。典型的に、気密蓋付きパン内に6~10mgのポリマーを密封し、機器に装填した。窒素環境内で、最初にサンプルを20℃/分で-100℃に冷却した。次にそれを10℃/分で220℃に加熱し、融解データ(第1加熱)を得た。これは、受け取ったままの条件下での融解挙動(熱履歴及びサンプルの調製方法によって影響を受け得る)に関する情報を与える。次にサンプルを220℃で平衡化してその熱履歴を消去した。サンプルを溶融物から10℃/分で-100℃に冷却し、-100℃で平衡化することによって結晶化データ(第1冷却)を得た。最後にサンプルを再び10℃/分で220℃に加熱してさらなる融解データ(第2加熱)を得た。吸熱融解転移(第1及び第2加熱)及び発熱結晶化転移(第1冷却)をピーク温度及びピーク下面積について解析した。本明細書で使用する用語「融点」は、上述した第2融解中にDSCによって決定される主融解ピーク及び二次融解ピーク間の最高ピークである。典型的に約30℃~約175℃で最大ピークであり、かつ約0℃~約200℃の温度間に生じた、サンプルの融解ピーク下の面積として熱出力を記録した。融解熱の尺度としてジュールで熱出力を測定した。サンプルの融解の範囲内で最大熱吸収の温度として融点を記録する。

【0036】

示差屈折率(DRI)検出器、オンライン光散乱(LS)検出器、及び粘度計を備えた高温サイ

ズ排除クロマトグラフ(Waters Corporation又はPolymer Laboratories)を用いて分子量(重量平均分子量Mw、数平均分子量Mn、及び分子量分布Mw/Mn又はMWD)を決定した。検出器の較正方法を含め、後述しない実験の詳細はT. Sun, P. Brant, R. R. Chance、及びW. W. Graessley, MACROMOLECULES, Volume 34, Number 19, pp. 6812-6820, (2001)に記載されている。

3種のPolymer Laboratories PLgel 10mm Mixed-Bカラムを使用した。公称流速は0.5cm³/分であり、公称注入体積は300μLだった。種々の移送ライン、カラム及び示差屈折計(DRI検出器)を145℃で維持したオープン内に収容した。抗酸化剤として6グラムのブチル化ヒドロキシトルエンを4リットルのAldrich試薬グレード1,2,4-トリクロロベンゼン(TCB)に溶かしてSEC実験用の溶媒を調製した。次にTCB混合物を0.7μmのガラスプレフィルターでろ過し、引き続き0.1μmのテフロンフィルターを通してろ過した。次にSECに入る前にTCBをオンライン脱気装置で脱気した。乾燥ポリマーをガラス容器に入れ、所望量のTCBを添加してから混合物を約2時間連続的に攪拌しながら160℃で加熱することによってポリマー溶液を調製した。重量測定法で全ての量を測定した。質量/体積の単位でポリマー濃度を表すために用いたTCB密度は室温で1.463g/mlであり、145℃で1.324g/mlである。注入濃度は約1.0mg/ml～約2.0mg/mlの範囲であり、より高い分子量のサンプルにはより低い濃度を用いた。各サンプルを流す前にDRI検出器及び注入器をバージした。次に装置内の流速を0.5ml/分に上げ、かつDRIを約8～9時間安定化した後に最初のサンプルを注入した。サンプルを流す前に約1時間～約1.5時間LSレーザーをオンにした。

【0037】

下記方程式を用いて、基線減算DRIシグナル I_{DRI} からクロマトグラムの各点の濃度 c を計算する：

$$c = K_{DRI} I_{DRI} / (dn/dc)$$

式中、 K_{DRI} はDRIを較正することによって決まる定数であり、 (dn/dc) は、光散乱(LS)解析について後述するのと同じである。この明細書全体を通じてSEC法のパラメーターに関する単位は、濃度をg/cm³で表し、分子量をg/モルで表し、固有粘度をdL/gで表すようなものである。

用いた光散乱検出器はWyatt Technology High Temperature mini-DAWNであった。クロマトグラムの各点のポリマー分子量 M は、静的光散乱のZimmモデルを利用するLS出力を解析することによって決定される(M.B. Huglin, LIGHT SCATTERING FROM POLYMER SOLUTION S, Academic Press, 1971)：

【0038】

【数1】

$$\frac{K_0 c}{\Delta R(\theta)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2 c$$

ここで、 $R(\theta)$ は、散乱角 θ で測定された過剰のレイリー光散乱強度であり、 c はDRI解析から決定されたポリマー濃度であり、 A_2 は第2ビリアル係数であり[本発明及びそれに加えて特許請求の範囲の目的では、プロピレンポリマーで $A_2=0.0006$ 、その他は0.001]、 $P(\theta)$ は単分散ランダムコイルの形状因子であり(M.B. Huglin, LIGHT SCATTERING FROM POLYMER SOLUTIONS, Academic Press, 1971)、 K_0 はシステムの光学定数である。

【0039】

【数2】

$$K_0 = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A}$$

式中、 N_A はアボガドロ数であり、 (dn/dc) は、システムの屈折率増分である。145℃及び $\lambda=690$ nmでTCBについては屈折率 $n=1.500$ である。この発明及びそれに加えて特許請求の範囲の目的ではプロピレンポリマーで $(dn/dc)=0.104$ 、その他は0.1である。

ホイートストン・ブリッジ構造で2つの圧力変換器と共に配置された4つのキャピラリー

を有する高温Viscotek Corporation粘度計を用いて比粘度を決定した。一方の変換器は検出器全体にわたる総圧力降下を測定し、ブリッジの両側面間に位置する他方の変換器は差圧を測定する。それらの出力から粘度計を流れる溶液の比粘度 η_s を計算する。下記方程式からクロマトグラムの各点の固有粘度 $[\eta]$ を計算する。

$$\eta_s = c[\eta] + 0.3(c[\eta])^2$$

式中、 c は濃度であり、DRI出力から決定された。

分岐指数(g')は、以下のようにSEC-DRI-LS-VIS法の出力を用いて計算される。サンプルの平均固有粘度 $[\eta]_{avg}$ は下記式により計算される。

【 0 0 4 0 】

【 数 3 】

$$[\eta]_{avg} = \frac{\sum c_i [\eta]_i}{\sum c_i}$$

式中、総和は、積分限界間のクロマトグラフィースライス*i*の全てにわたる。

分岐指数 g' は下記のように定義される。

【 0 0 4 1 】

【 数 4 】

$$g' = \frac{[\eta]_{avg}}{kM_v^\alpha}$$

式中、本発明及びそれに加えて特許請求の範囲の目的では、エチレン、プロピレン、及びブテンポリマーで $\alpha = 0.695$ であり；エチレンポリマーでは $k = 0.000579$ 、プロピレンポリマーでは $k = 0.000228$ 、ブテンポリマーでは $k = 0.000181$ である。 M_v は、LS解析で決定された分子量に基づいた粘度平均分子量である。

Anton-Parr低温溶液レオロジー(低温レオロジー)実験はAnton-Parr Model MCR501レオメータで1"コーン及びプレートセットアップを用いて行なった。コーンは公称1°の角度と50 μ mのギャップを有する。約100 μ lのサンプルをシリンジ-ピペットを用いて底プレート上に置いた。次にコーンとプレートとの間の体積が完全に溶液で占められるようにコーンをプレート上に下げる。次に温度を1.5 /分の冷却速度で下げながら、0.1ラジアン/秒の各振動数で複素粘度を測定し、10%の歪みを加え、毎分の値を記録する。次に0.1ラジアン/秒の粘度を温度の関数としてプロットしてゲル化の効果を観察する。

【 0 0 4 2 】

走査型ブルックフィールド粘度計

走査型ブルックフィールド粘度計をASTM D5133に従って操作した。25ml ~ 30mlのサンプルをガラス固定子中にフィルラインまで注ぎ、それを油浴に浸漬させた。油浴をプログラムして1 /時間の走査速度で-5 ~ -40 まで冷却した。サンプルを90 に90分間予熱して熱履歴を消去した。温度勾配プログラムを設定して1 /時間の走査速度で-5 ~ -40 に冷却した。サンプル収集モードでは、ゲル化指数(GI)及び最大粘度を調べることができる。トルク対温度のデータセットを粘度-温度プロットに変換し、ゲル化点及び / 又は対応ゲル化指数を確立することができる。

ASTM D1238により190 にて2.16kgの荷重下でメルトインデックス(MI)を測定した。

ASTM D1238により230 にて2.16kgの荷重又は21.6kgの荷重下でメルトフローレート(MFR)を測定した。

ASTM D445により濃化効率(TE)を決定した。

ASTM D6278によりKurt Orbahn機を用いて30及び90パスでせん断安定性指数(SSI)を決定した。

サンプルをまず-15 に加熱し、15分間待つことによってせん断応力データを得た。次にせん断応力を測定しながら、せん断速度を20点/ディケード(decade)及び1秒/点で対数的に 10^{-3} から10まで変えることによって対数的に増える歪みを加える。

レーザー光散乱により補強したサイズ排除クロマトグラフィーの方法でポリマーの回転

10

20

30

40

50

運動の半径を分子量の関数として測定することによって分岐点の数を決定した。これらの手順は、出版物"A Study of the Separation Principle in Size Exclusion Chromatography" (T. Sun, R. R. Chance, W. W. Graessley and D. J. Lohse in the journal MACROMOLECULES, 2004, Volume 37, Issue 11, pp. 4304-4312) 及び"Effect of Short Chain Branching on the Coil Dimensions of Polyolefins in Dilute Solution" (T. Sun, R. R. Chance, W. W. Graessley and P. Brant in the journal MACROMOLECULES, 2001, Volume 34, Issue 19, pp. 6812-6820) に記載されており、これらの内容は参照によってここに援用される。

【0043】

本質的に均一の分子内及び分子間の組成分布を有する狭く、かつおそらく低い多分散指数を有するポリマー中の分岐は、2.16kgの荷重で測定されるTE対MFR@230 の比によっても記述可能である。このパラメーターの高い値は、低レベルの分岐を示し、低レベルは分岐の本質的レベルを示す。

分子間組成分布は、CDBIとは異なり、メジアン総モルモノマー含量より小さい範囲内、例えばメジアンの25wt%以内の質量パーセントのコポリマー含量を予期する。例えば、ガウス組成分布では、この例で「ポリマーフラクション」として本明細書で用いられるポリマーの95.5%は、標準偏差が10%の場合に平均の20wt%以内のエチレンである。このポリマーフラクションについての分子間組成分布は、該サンプルでは20wt%のエチレンであり、すなわち、10%の標準偏差は20wt%の分子間組成分布をもたらす。

組成の不均一性、分子間CDと分子内CDは両方ともカーボン13 NMRで決定可能である。分子間CD及び分子内CDを測定するための通常の技術は、MACROMOLECULES, H. N. Cheng, Masahiro Kakugo, 表題 "エチレン-プロピレンコポリマーの組成の不均一性のカーボン13 NMR解析 (Carbon-13 NMR analysis of compositional heterogeneity in ethylene-propylene copolymers)" Volume 24, Issue 8, pp. 1724-1726, (1991)、及び出版物MACROMOLECULES, C. Cozewith, 表題 "不均一系触媒触媒で製造されたエチレン-プロピレンコポリマーのカーボン13 NMR連鎖分布の解釈 (Interpretation of carbon-13 NMR sequence distribution for ethylene-propylene copolymers made with heterogeneous catalysts)" Volume 20, Issue 6, pp. 1237-1244, (1987)に記載されている。

一般的に、二つ組(diad)及び三つ組(triad)分布の通常のカーボン13 NMR測定を用いてエチレンベースコポリマーを特徴づける。カーボン13 NMRを測定するためのいずれの通常の技術も利用可能である。例えば、エチレンベースコポリマーサンプルを溶媒、例えば、トリクロロベンゼンに4.5wt%濃度で溶解させる。NMR分光計で100MHzにて高温、例えば、140 でカーボン13 NMRスペクトルを得る。典型的な分光計はパルスフーリエ変換Varian XL-400 NMR分光計である。重水素化o-ジクロロベンゼンを同軸管に入れて内部ロックシグナルを維持する。下記機器条件を利用する：パルス角、75°；パルス遅延、25秒；取得時間、0.5秒；掃引幅、16000Hz。スペクトルの積分によりカーボン13 NMRピーク面積の測定値を決定した。MACROMOLECULES, Kakugo et al., Volume 15, Issue 4, pp. 1150-1152, (1982)に提示されている方程式から二つ組及び三つ組の濃度を計算した。次に二つ組及び三つ組の濃度を正規化してモル分率分布を得た。メタンピーク、メチレンピーク、及び二つ組バランスからポリマー組成を計算した。これらの値を個々に考慮するか又は3つの値の平均を利用することができる。特に指定のない限り、この出願はこれらの3つの値の平均を利用する。次に結果を上記参考文献に開示されている通常モデル方程式と比較する。

【0044】

これらの測定の一態様は、出版物の手順によりエチレンベースポリマーについての重合系の反応性比($r_1 r_2$)の決定を含む。分子内又は分子間のどちらかに組成の不均一性を有するポリマーは、小さいか又は無視できる量しか組成の不均一性を持たないポリマーよりずっと大きい反応性を有する。

理論又は1つの計算方法に限定するものではないが、いわゆる理想的な共重合の1つの典型モデルは、ターミナル共重合モデルによって表されると考えられる：

10

20

30

40

50

$$m = M(r_1 M + 1) / (r_2 + M) \quad (1)$$

式中、 r_1 及び r_2 は反応性比であり、 m はコポリマー中のモノマーの比 m_1/m_2 であり、 M は反応器内のモノマーの比 M_1/M_2 であり、二つ組及び三つ組濃度は一次マルコフ(Markov)統計に従う。このモデルでは、9つの方程式が導かれ、それぞれ、二つ組及び三つ組濃度 P_{12} 及び P_{21} 、プロピレン末端鎖に付加するプロピレンの確率に関する。従ってカーボン13 NMRデータをこれらの方程式に当てはめてモデルパラメーターとして P_{12} 及び P_{21} を得、これから下記関係により r_1 及び r_2 を得ることができる。

$$r_1 M = (1 - P_{12}) / P_{12}$$

$$r_2 / M = (1 - P_{21}) / P_{21}$$

$r_1 r_2 = 1$ のランダム共重合に対応する方程式を用いて上記方程式(1)を $m = r_1 M$ に単純化することもできる。ポリマー中のエチレン分率 E は $1 - P_{12}$ に等しい。これによりポリマー組成について二つ組及び三つ組の方程式を書くことができる。

【 0 0 4 5 】

$$EE = E^2$$

$$EE = 2E(1 - E)$$

$$PP = (1 - E)^2$$

$$EEE = E^3$$

$$EEP = 2E^2(1 - E)$$

$$EPE = E^2(1 - E)$$

$$PEP = E(1 - E)^2$$

$$PPE = 2E(1 - E)^2$$

$$PPP = (1 - E)^3$$

これらの方程式の変動及び拡張は、異なる活性部位を有する触媒の使用、存在する触媒種の数を見積もるための方程式、又は複合モデル、例えば3つ以上の種が存在するモデル等を含め、本明細書で援用する参考文献に提供されている。

これらのモデリング方程式、及びMACROMOLECULES, C. Cozewith, Ver Strate, Volume 4, pp. 482-489, (1971)によって提示されている当該方程式から、共重合動力学から生じる

【 0 0 4 6 】

【 数 5 】

\bar{r}_1 、 \bar{r}_2 、及び $\overline{r_1 r_2}$

の平均値が下記式によって与えられる。

【 0 0 4 7 】

【 数 6 】

$$\bar{r}_1 = (\sum r_{1i} f_i / G_i) / (\sum f_i / G_i)$$

$$\bar{r}_2 = (\sum r_{2i} f_i / G_i) / (\sum f_i / G_i)$$

$$\overline{r_1 r_2} = (\sum r_{1i} f_i / G_i) (\sum r_{2i} f_i / G_i) / (\sum f_i / G_i)^2$$

式中、 $G_i = r_{1i} M \pm 2 + \underline{r_2} / M$

【 0 0 4 8 】

当業者は、これらの方程式及び上記で引用した参考文献に提示されたモデルを利用してエチレンベースコポリマー組成物の分布を特徴づけ得る。

分子内CDを測定するためのさらなる情報及び技術は、その内容を参照によってここに援用するMACROMOLECULES, Randel, James C., Volume 11, Issue 1, pp. 33-36, (1978)、MACROMOLECULES, Cheng, H.N., Volume 17, Issue 10, pp. 1950-1955, (1984)、及びMACROMOLECULES, Ray, G. Joseph, Johnson, Paul E., and Knox, Jack R., Volume 10 Issue 4, pp. 773-778, (1977)で見つかる。このような技術は、オレフィンポリマーを解析及び特徴づけする技術分野の当業者には容易に分かる。

【 0 0 4 9 】

10

20

30

40

50

昇温溶出分別(Temperature Rising Elution Fractionation)(TREF)。半結晶性コポリマーの溶解度は温度の強関数であるという周知の原理に基づくPolymer Char TREF 200によって行なわれるEPコポリマーの分別によって、分子間組成の不均一性の決定を行なった。対応する方法は、米国特許第5,008,204号に記載されている。機器は、固体ステンレススチールビーズを詰めたカラムである。問題のコポリマーを1,2-オルト-ジクロロベンゼン(oDCB)に160℃で60分間溶かした。半ミリリットル(ml)のポリマー溶液(濃度=4~5mg/ml)をカラムに注入し、そこで140℃にて45分間安定化した。溶液を1ml/分で140℃から-15℃に冷却し、この温度で10分間平衡化した。これが、減少性結晶化度の連続層内の静止状態の溶液からコポリマーをビーズの表面上に結晶させた。純粋溶媒(oDCB)を5分間-15℃で1ml/分の流速にて赤外線検出器を通してポンプでくみ上げた。次に弁を切り替えてこの冷却oDCBを同じ流速で-15℃にて10分間カラムに流した。溶出された物質をコポリマーの可溶性フラクションと名付けた。この点で、加熱器は作動中であり、温度を2℃/分の制御速度で上方に140℃までプログラムしながら、溶媒をカラムと赤外線検出器の両方に流し続けた。赤外線検出器は、カラムからの流出物中のコポリマーの濃度を連続的に測定し、連続溶解度分布曲線を得た。

特定の実施形態では、第1エチレンベースコポリマーは、第1及び第2エチレンベースコポリマーの総合質量に基づいて少なくとも33wt%の量でポリマー組成物中に存在することができ、15J/g未満、さらに好ましくは10J/g未満の結晶化度を有することができ、かつ第1エチレンベースコポリマーの質量に基づいて55wt%未満、又は54wt%未満、又は53wt%未満、又は52wt%未満、又は51wt%未満のエチレン含量の組成を有することができる。

【0050】

本発明のさらな特定の実施形態として、下記実施形態が挙げられる。

実施形態1：下記：(a)(i)50、40、30、20、10又は5wt%以上の分子間組成分布と、(ii)実質的に直鎖状の構造とを有する第1エチレンベースコポリマー；及び(b)(i)50、40、30、20、10又は5wt%以下の分子間組成分布と、(ii)実質的に直鎖状の構造とを有する第2エチレンベースコポリマーを含むポリマー組成物。

実施形態2：下記：(a)(i)50、40、30、20、10又は5wt%以上の分子間組成分布と、(ii)実質的に直鎖状の構造とを有する第1エチレンベースコポリマー；及び(b)(i)50、40、30、20、10又は5wt%以下の分子内組成分布と、(ii)実質的に直鎖状の構造とを有する第2エチレンベースコポリマーを含む潤滑流体用ポリマー組成物。

実施形態3：下記：(a)(i)50、40、30、20、10又は5wt%以上の分子内組成分布と、(ii)実質的に直鎖状の構造とを有する第1エチレンベースコポリマー；及び(b)(i)50、40、30、20、10又は5wt%以下の分子間組成分布と、(ii)実質的に直鎖状の構造とを有する第2エチレンベースコポリマーを含むポリマー組成物。

実施形態4：下記：(a)(i)50、40、30、20、10又は5wt%以上の分子内組成分布と、(ii)実質的に直鎖状の構造とを有する第1エチレンベースコポリマー；及び(b)(i)50、40、30、20、10又は5wt%以下の分子内組成分布と、(ii)実質的に直鎖状の構造とを有する第2エチレンベースコポリマーを含むポリマー組成物。

実施形態5：第1エチレンベースコポリマーのエチレン含量(E_A)又は第2エチレンベースコポリマーのエチレン含量(E_B)が、ポリマー組成物の質量に基づいて35以上~85以下の範囲内である、実施形態1~4のポリマー組成物。

実施形態6： E_B と E_A の差の絶対値が5wt%以上である、実施形態1~4のポリマー組成物。

実施形態7：第1エチレンベースコポリマー及び/又は第2エチレンベースコポリマーがそれぞれエチレンとモノマーとを含む、実施形態1~4のポリマー組成物。モノマーは独立に、 $C_3 \sim C_{20}$ -オレフィン及びその混合物から成る群より選択され得る。 $C_3 \sim C_{20}$ -オレフィンは、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、又はその任意の組合せであり得る。

【0051】

実施形態8：第1及び/又は第2エチレンベースコポリマーのモノマーがさらにポリエチレンモノマーを含む実施形態1~4のポリマー組成物であって、該ポリマー組成物がモル%までのポリエチレン誘導単位をさらに含む、ポリマー組成物。

実施形態9：(a)基油と(b)実施形態1～4のいずれか1つのポリマー組成物とを含む、潤滑油組成物。潤滑油組成物は、下記：(i)1.5以上のTE；(ii)55未満のSSI；及び(iii)-31で500cSt以下の複素粘度から成る群より選択される物理的性質を有する。

【0052】

この出願で提供する本発明のさらなる実施形態を以下に記載する。

A. ポリマー組成物であって、下記：

約35wt%～約52wt%の、該ポリマー組成物の質量に基づいたエチレン誘導単位の質量パーセント(E_A)と、130,000以下の重量平均分子量(Mw_A)とを有する第1エチレンベースコポリマー；及び

約65wt%～約85wt%の、該ポリマー組成物の質量に基づいたエチレン誘導単位の質量パーセント(E_B)と、130,000未満の重量平均分子量(Mw_B)とを有する第2エチレンベースコポリマー

を含むポリマー組成物。

B. 第1及び第2エチレンベースコポリマーの少なくとも一方が実質的に直鎖状の構造を有する、実施形態Aのポリマー組成物。

C. 第1エチレンベースコポリマーが、第1及び第2エチレンベースコポリマーの総合質量に基づいて少なくとも33wt%の量で存在する、実施形態A又はBのポリマー組成物。

D. 第1エチレンベースコポリマーが、10J/g未満の、第1エチレンベースコポリマーの第1融解に関する融解熱(H_A)を有する、実施形態A～Cのいずれか1つに記載のポリマー組成物。

E. 第1エチレンベースコポリマーが、第1エチレンベースコポリマーの質量に基づいて約50wt%未満のエチレン含量を有する、実施形態A～Dのいずれか1つに記載のポリマー組成物。

【0053】

F. 第1エチレンベースコポリマーと第2エチレンベースコポリマーの少なくとも一方が、約2.4以下の分子量分布(MWD)を有する、実施形態A～Eのいずれか1つに記載のポリマー組成物。

G. 第1エチレンベースコポリマーの分子量分布(MWD)と第2エチレンベースコポリマーの分子量分布(MWD)の少なくとも一方が、1.80以上～1.95以下の範囲内である、実施形態A～Fのいずれか1つに記載のポリマー組成物。

H. 第1エチレンベースコポリマーのエチレン誘導単位の質量パーセント(E_A)が、第2エチレンベースコポリマーのエチレン誘導単位の質量パーセント(E_B)より小さい、実施形態A～Gのいずれか1つに記載のポリマー組成物。

I. 第2エチレンベースコポリマーのエチレン誘導単位の質量パーセント(E_B)と第1エチレンベースコポリマーのエチレン誘導単位の質量パーセント(E_A)の差が5以上である、実施形態A～Hのいずれか1つに記載のポリマー組成物。

J. 第1エチレンベースコポリマーのメルトインデックス(MI_A)と第2エチレンベースコポリマーのメルトインデックス(MI_B)の比が3.0以下である、実施形態A～Iのいずれか1つに記載のポリマー組成物。

K. 第1及び第2コポリマーの総合質量に基づいて、ポリマー組成物中の第1エチレンベースコポリマーの質量パーセントが、ポリマー組成物中の第2エチレンベースコポリマー質量パーセントより小さい、実施形態A～Jのいずれか1つに記載のポリマー組成物。

L. 第1エチレンベースコポリマーの重量平均分子量(Mw_A)が約60,000～約130,000の、実施形態A～Kのいずれか1つに記載のポリマー組成物。

M. 第2エチレンベースコポリマーの重量平均分子量(Mw_B)が約60,000～約130,000の、実施形態A～Lのいずれか1つに記載のポリマー組成物。

【0054】

N. 第1エチレンベースコポリマーと第2エチレンベースコポリマーの少なくとも一方がエチレンと、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、及びその混合物から成る群より選択されるモノマーとを含む、実施形態A～Mのいずれか1つに記載のポリマー組成物。

- O. 第1エチレンベースコポリマーと第2エチレンベースコポリマーの少なくとも一方がエチレンと、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、及びその混合物から成る群より選択されるモノマーとを含み、かつ第1エチレンベースコポリマーと第2エチレンベースコポリマーの少なくとも一方のモノマーが5モル%までのポリエチレン誘導単位をさらに含む、実施形態A~Nのいずれか1つに記載のポリマー組成物。
- P. 第1エチレンベースコポリマーの質量パーセントが、第1エチレンベースコポリマーと第2エチレンベースコポリマーの総質量の66wt%以下である、実施形態A~Oのいずれか1つに記載のポリマー組成物。
- Q. 第1エチレンベースコポリマーと第2エチレンベースコポリマーの総量中のエチレン誘導単位が約70モル%~約85モル%の、実施形態A~Pのいずれか1つに記載のポリマー組成物。
- R. 第1エチレンベースコポリマーの第1融解に関する融解熱(H_A)が、第2エチレンベースコポリマーの第1融解に関する融解熱(H_B)より小さい、実施形態A~Qのいずれか1つに記載のポリマー組成物。
- S. 第1エチレンベースコポリマーの第1融解に関する融解熱(H_A)が約0J/g~約10J/gの、実施形態A~Rのいずれか1つに記載のポリマー組成物。
- T. 基油と、実施形態A~Sのいずれか1つに記載のポリマー組成物とを含む、潤滑油組成物。
- U. 下記：1.5以上のTE；55未満のSSI；500cSt以下の複素粘度(-31)；及びASTM1678により10W-50配合で60,000cps未満のミニ回転粘度計(MRV)粘度(-35)；の少なくとも1つを有する、実施形態Tの潤滑油組成物。
- 【0055】
- V. 下記：
約0J/g~約15J/gの、第1エチレンベースコポリマーの第1融解に関する融解熱(H_A)と、130,000未満の重量平均分子量(Mw_A)とを有する第1エチレンベースコポリマー；及び約30J/g~約60J/gの、第2エチレンベースコポリマーの第1融解に関する融解熱(H_B)と、130,000以下の重量平均分子量(Mw_B)とを有する第2エチレンベースコポリマーを含むポリマー組成物。
- W. 第1エチレンベースコポリマーの第1融解に関する融解熱(H_A)が約0J/g~約10J/gの、実施形態Vのポリマー組成物。
- X. 第1エチレンベースコポリマーと第2エチレンベースコポリマーの少なくとも一方が実質的に直鎖状の構造を有する、実施形態V又はWのポリマー組成物。
- Y. 第1エチレンベースコポリマーと第2エチレンベースコポリマーの少なくとも一方が約2.4以下の分子量分布(MWD)を有する、実施形態V~Xのいずれか1つに記載のポリマー組成物。
- Z. 第1エチレンベースコポリマーの分子量分布(MWD)と第2エチレンベースコポリマーの分子量分布(MWD)の少なくとも一方が1.80以上~1.95以下の範囲内である、実施形態V~Yのいずれか1つに記載のポリマー組成物。
- AA. 第1エチレンベースコポリマーの質量パーセントが第2エチレンベースコポリマーの質量パーセントより大きい、実施形態V~Zのいずれか1つに記載のポリマー組成物。
- BB. 第1エチレンベースコポリマーの重量平均分子量(Mw_A)が約60,000~約130,000の、実施形態V~AAのいずれか1つに記載のポリマー組成物。
- CC. 第2エチレンベースコポリマーの重量平均分子量(Mw_B)が約60,000~約130,000の、実施形態V~BBのいずれか1つに記載のポリマー組成物。
- DD. 第1エチレンベースコポリマーと第2エチレンベースコポリマーの少なくとも一方が、エチレンと、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、及びその混合物から成る群より選択されるモノマーとを含む、実施形態V~CCのいずれか1つに記載のポリマー組成物。
- 【0056】
- EE. 第1エチレンベースコポリマーと第2エチレンベースコポリマーの少なくとも一方が

、エチレンと、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、及びその混合物から成る群より選択されるモノマーとを含み、かつ第1エチレンベースコポリマーと第2エチレンベースコポリマーの少なくとも一方が5モル%までのポリエチレン誘導単位をさらに含む、実施形態V~DDのいずれか1つに記載のポリマー組成物。

FF. 第1エチレンベースコポリマーのメルトインデックス(MI_A)と第2エチレンベースコポリマーのメルトインデックス(MI_B)の比が3.0以下である、実施形態V~EEのいずれか1つに記載のポリマー組成物。

GG. 第1エチレンベースコポリマーの質量パーセントが、第1エチレンベースコポリマーと第2エチレンベースコポリマーの総質量の約66wt%未満である、実施形態V~FFのいずれか1つに記載のポリマー組成物。

HH. 第1エチレンベースコポリマーが、第1エチレンベースコポリマーと第2エチレンベースコポリマーの総合質量に基づいて少なくとも33wt%の量で存在する、実施形態V~GGのいずれか1つに記載のポリマー組成物。

II. 第1エチレンベースコポリマーが、第1エチレンベースコポリマーの総質量に基づいて55wt%未満のエチレン含量を有する、実施形態V~HHのいずれか1つに記載のポリマー組成物。

JJ. 第1エチレンベースコポリマーが、第1エチレンベースコポリマーの総質量に基づいて53wt%未満のエチレン含量を有する、実施形態V~IIのいずれか1つに記載のポリマー組成物。

KK. 第1エチレンベースコポリマーと第2エチレンベースコポリマーの総量中のエチレン含量が約70モル%~約85モル%の、実施形態V~JJのいずれか1つに記載のポリマー組成物。

LL. 基油と、実施形態V~KKのいずれか1つに記載のポリマー組成物とを含む、潤滑油組成物。

MM. 下記：1.5以上のTE；55未満のSSI；500cSt以下の複素粘度(-31)；及びASTM1678により10W-50配合で60,000cps未満のミニ回転粘度計(MRV)粘度(-35)；の少なくとも1つを有する、実施形態LLの潤滑油組成物。

NN. 実施形態A~MMのいずれかの組成物の製造方法であって、実施形態A~MMのいずれかに記載の第1コポリマーと第2コポリマーとを混ぜ合わせる工程及び組成物を形成する工程を含んでなる方法。

【実施例】

【0057】

以下の非限定例を参照して前述の議論をさらに記述することができる。

実施例1

実施例1のエチレンプロピレンコポリマーの調製

1つの連続攪拌反応器で実施例1の全てのポリマー組成物を合成した。溶媒としてヘキサンを用いて溶液中で重合を行なった。反応器内では、約110~115の温度、約20バールの全圧並びにそれぞれ約1.3kg/時間及び2kg/時間のエチレン及びプロピレン供給速度で重合を行なった。触媒として、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)ホウ素を用いてジ(p-トリエチルシリルフェニル)メテニル[(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)]ハフニウムジメチルを活性化した。プロセス中、水素添加及び温度制御を利用して所望のMFRを達成した。反応器の外で活性化した触媒を必要に応じて目標の重合温度を維持するのに有効な量で加えた。

反応器から出るコポリマー溶液に水を添加してさらなる重合を停止させてから、フラッシング又は液相分離等の従来既知の液化方法を利用して、まず大量のヘキサンを除去して濃縮溶液を得てから、液化装置又は二軸液化押出機を用いて結果として0.5wt%未満の溶媒及び他の揮発性物質を含む溶融ポリマー組成物となるように無水条件で溶媒の残りを揮散させることによって液化した。固化するまで溶融ポリマーを冷却した。

表1は、実施例1のエチレンベースコポリマーの種々の特性を示す。

【0058】

10

20

30

40

ID	M_w (g/mol)	Mw/Mn	EPR ポリマ ー Wt% C2	MRF 2.16 kg 230C	MFR 21.6 kg 230C
PR01	82000	1.84	63.6	9.2	175
PR02	71000	1.85	70.5	13	238
PR03	97,000	1.95	74.4	15	280
PR04	80,000	1.93	71.8	12	239
PR05	89,000	2.07	71.8	12	259
PR06	99,000	2	71.9	15	277
PR07	103,000	2.07	70.9	8	184
PR08	110,000	2.04	68.2	7.9	159
PR09	95,000	2.14	64.1	4.9	155
PR10	109,000	1.91	60.6	12	377
PR11	98,000	1.85	54	12	288
PR12	108,000	1.98	51.5		

10

【 0 0 5 9 】

1 st 融解 Tm, °C	1 st 融解 Hf, J/g	2 nd 冷却 Tc, °C	2 nd 冷却 Hc, J/g	2 nd 融解 Tm, °C	2 nd 融解 Hf, J/g
3.2	26	-2	29	-2.5	27
24, 46	38	14	41	31	33
-13	21	-16	21	-14	17
23, 44	41	13	43	27	41
-3	28	-5.7	22	-4.3	23
21, 48	54	18, 26	49	37	48
-15	18	-18	20	-17	21
-9.4	21	-13	23	-11	25

20

30

【 0 0 6 0 】

表2は、試験添加剤ポリマーを形成するためのPRポリマーのブレンドングを示す。

サンプル	PR01	PR02	PR03	PR04	PR05	PR06
1			280	120		
2		120	280			
3			280			120
4	320			80		
5	280			120		
6	240			160		
7	320	80				
8	280	120				
9	240	160				
10	320					80
11	280					120
12	240					160
13				120	280	
14		120			280	
15					280	120
16				120		
17		120				
18						120
19				80		
20				120		
21				120		

10

20

【 0 0 6 1 】

表 2 続き					
PR07	PR08	PR09	PR10	PR11	PR12
	280				
	280				
	280				
320					
280					
280					

10

20

【 0 0 6 2 】

表 2 続き						
サンプル	PR01	PR02	PR03	PR04	PR05	PR06
22		80				
23		120				
24		160				
25						80
26						120
27						160
28				120		
29		120				
30						120
31				120		
32		120				
33						120
34				120		
35		120				
36						120
37				120		
38		120				
39						120
40				80		
41		80				
42						80
43				80		
44		80				
45						80
46				160		
47		160				
48						160
49				160		
50		160				
51						160
52		200				
53		200				
54		200				
55		200				
56				200		
57				200		
58				200		
59				200		
60						200
61						200

10

20

30

40

【 0 0 6 3 】

表 2 続き					
PR07	PR08	PR09	PR10	PR11	PR12
320					
280					
240					
320					
280					
240					
		280			
		280			
		280			
			280		
			280		
			280		
				280	
				280	
				280	
					280
					280
					280
					320
					320
					320
			320		
			320		
			320		
					240
					240
					240
			240		
			240		
			240		
			200		
		200			
				200	
					200
			200		
		200			
				200	
					200
			200		
		200			

10

20

30

40

表 2 続き						
サンプル	PR01	PR02	PR03	PR04	PR05	PR06
62						200
63						200
63						200
64				240		
65				240		
66				240		
67				240		
68		240				
69		240				
70		240				
71		240				
72						240
73						240
74						240
75						240
76				160		
77		160				
78						160
79				160		
80		160				
81						160

10

20

【 0 0 6 5 】

表 2 続き					
PR07	PR08	PR09	PR10	PR11	PR12
				200	
					200
					200
		160			
			160		
				160	
					160
		160			
			160		
				160	
					160
		160			
			160		
				160	
					160
				240	
				240	
				240	
		240			
		240			
		240			

10

20

【 0 0 6 6 】

表3は、表2の選ばれた潤滑油添加剤ポリマーについての特徴データを示す。これらの分散ブレンドは、一定分量の種々のポリマーを用いて複数バッチで、250mlの内部空洞を有するBrabenderミキサー内で約120～約150 の温度にて3～5分間、15～200rpmの速度で回転する低せん断ブレードを用いて溶融ブレンドングにより作製した。ミキシング操作中は窒素ブランケットを有することにより、またミキシング前にはIrganox 1076とIrgafos 168の3:1混合物を1000ppm添加してエチレンベースコポリマーを保護した。

30

【 0 0 6 7 】

BTEC No.	実際の C 2 wt %	MW (g/mol)	Mw/Mn	MRF 2 .16kg 230C	MFR 2 1.6kg 230C	1st 融解 Tm, °C	1st 融解 Hf, J/g	2nd 冷 却 Tc, °C	2nd 冷 却 Hc, J/g	2nd 融解 Tm, °C	2nd 融解 Hf, J/g
2	63.2	73,000	1.82	14	275	5.4, 47	21	-20, 7 .9	26	-3.7 , 31	17
7	65	78,000	1.9	9.7	198	13, 4 6	22	-2.8	33	4.1	22
8	65.5	79,000	1.86	10	219	16, 4 6	23	-1.2	37	8	27
1	62.5	76,000	1.84	13	244	2.6, 51	33	-18, 3 .7	25	-4.6 , 33	37
4	65.5	80,000	1.9	9.5	210	11, 4 6	30	-2.9	28	4.5	27
5	65.6	78,000	1.93	9.6	211	14, 4 6	32	0.6	31	6.7	35
10	64.7	74,000	1.89	13	261	11, 4 6	32	-7.6, 17	31	2.5	27
11	65.9	76,000	1.88	13	258	14, 4 6	32	-7.7, 20	31	6.6, 48	32
13	64.2	76,000	1.89	11	257	9.3, 47	29	-3.9	34	2.7	32
14	64.4	75,000	1.87	13	245	13, 4 5	39	-6.4	40	-3.3	28
16	63.4	83,000	1.93	9	182	2.2, 45	36	-12	36	-2.9	25
17	63.6	81,000	1.96	8.6	181	5.9, 46	27	-14, 8 .7	29	-2.3 , 44	24
19	59.7	86,000	1.85	8.4	185	-7.1, 48	26	-23, 3 .9	23	-12, 42	22
20	61.8	84,000	1.93	8.6	184	1.2, 48	24	-21, 4 .7	23	-6.2 , 36	22
22	60.3	86,000	1.9	8.6	185	-8.0, 47	26	-23, 6 .5	25	-11, 37	22
23	62.1	83,000	1.99	9.5	195	2.0, 46	20	-23, 8 .7	26	-6.2 , 41	23
25	60.7	83,000	1.93	8.9	195	-7.1, 45	16	-23, 1 8	22	-11, 44	25

10

20

30

40

【 0 0 6 8 】

表3続き

BTEC No.	実際の C 2 wt %	MW (g/mol)	Mw/Mn	MRF 2 .16kg 230C	MFR 2 1.6kg 230C	1st 融解 Tm, °C	1st 融解 Hf, J/g	2nd 冷 却 Tc, °C	2nd 冷 却 Hc, J/g	2nd 融解 Tm, °C	2nd 融解 Hf, J/g
26	62.7	80,000	1.97	11	216	2.5, 46	29	-22, 2 0	30	-6.2 , 45	30
15	65.5	76,000	1.93	10	204	14, 4 7	29	-10, 1 9	32	4.6, 48	31
24	63	82,000	1.99	13	263	20, 4 5	24	-23, 8 .2	33	-4.5 , 33	29
6	65.5	71,000	1.81	14	309	16, 4 6	30	0	30	7.3	32
32	59.5	91,000	2.45	6.1	170						
36	55.7	75,000	2.08	11	342						
37	54.5	84,000	1.95	8.3	208						
39	57.4	83,000	2.04	8.9	227						
42	53.3	84,000	2.15	8.7	227						
43	56.6	96,000	2.71	5.4	159						
46	55.9	78,000	1.95	11	237						
47	57.3	84,000	2.09	8.9	226						
48	60.1	81,000	2.12	9.2	221						
50	61.7	90,000	2.68	6.3	167						
51	63	85,000	2.64	6.9	186						
54	61.2	74,000	2.05	10	238						
55	59.4	79,000	2.03	9.9	234						
59	58.7	78,000	2.1	9.4	215						

10

20

30

40

【 0 0 6 9 】

表3続き											
BTEC No.	実際の C 2 wt %	MW (g /mol)	Mw/Mn	MRF 2 .16kg 230C	MFR 2 1.6kg 230C	1st 融解 Tm, °C	1st 融解 Hf, J/g	2nd 冷却 Tc, °C	2nd 冷却 Hc, J/g	2nd 融解 Tm, °C	2nd 融解 Hf, J/g
62	63.8	72,000	2.17	12	294						
63	62.7	77,000	2.12	9.4	224						
70	63.8	76,000	2.06	11	238						
31	58.5	93,000	2.3	6	165						
34	55.5	75,000	2.06	11	279						
38	55.8	84,000	2.1	8.6	208						
40	51.6	79,000	2.05	12	272						
41	53.3	88,000	2.09	7	192						
44	57.1	97,000	2.53	5.4	156						
49	60.3	96,000	2.61	6.4	166						
52	62.7	85,000	2.38	7	171						
56	62	86,000	2.24	7.2	188						
65	64	85,000	2.26	7.5	182						
66	62.2	73,000	2.24	11	253						
69	65.1	84,000	2.23	7.7	174						
71	62.7	77,000	1.9	11	218						

10

20

30

40

【 0 0 7 0 】

表4a ~ 4eは、潤滑油添加剤ポリマーの10W-50配合を示す。

1.4gのEPRポリマー、添加剤パッケージとして14gのInfineum D3426、0.7gのInfineum 9340(400BN、スルホン酸Mg)、1gのInfineum 9330(300BN、スルホン酸カルシウム)、及び流動点降下剤として0.3gのInfineum V387を含有する53gのEHC45(4.6CStを有するグループ11基油)及び31gのEHC60(6.1CStを有するグループ11基油)を用いて全ての配合を行なった。

【 0 0 7 1 】

	P8900G	P8900K	36	37	39	42	46	47
KV 100 (cSt)	19.69	19.16	17.56	18.64	18.63	18.38	18.92	18.3
CCS @ -20°C (cP)	3090	3150	3630	3550	3690	3460	3480	3390
CCS @ -25°C (cP)	6,440	6,580	7090	6910	7160	7020	6720	6680
MRV @ -25°C (降伏応力)	<35	<35	<35	<35	<35	<35	<35	<35
MRV @ -25°C v isc. (cP)	15,200	13,700	15,300	15,700	16,500	16,600	15,100	13,700
MRV @ -30°C (降伏応力)	<35	<35	<35	<35	<35	<35	<35	<35
MRV @ -30°C v isc. (cP)	53,800	30,100	43,000	44,300	56,700	51,300	40,300	36,700
流動点 (°C)	-40	-41	-39	-41	-41	-39	-39	-41

10

20

【 0 0 7 2 】

	48	54	55	59	62	63	70	31
KV 100 (cSt)	19.08	18.5	19.49	19.49	18.39	19.63	19.74	20.06
CCS @ -20°C (cP)	3780	3460	3460	3460	3600	3770	3550	3170
CCS @ -25°C (cP)	7140	6880	6530	6830	7080	NA	6870	NA
MRV @ -25°C (降伏応力)	<35	<35	<35	<35	<35	<35	<35	<35
MRV @ -25°C visc. (cP)	16,700	13,400	14,700	14,100	13,600	15,800	12,300	19,500
MRV @ -30°C (降伏応力)	<35	<35	<35	<35	<35	<70	<35	>350
MRV @ -30°C visc. (cP)	44,100	36,000	39,300	38,000	36,100	43,700	33,300	>400,000
流動点 (°C)	-37	-37	-39	-38	-40	-40	-40	-32

30

40

【 0 0 7 3 】

	32	43	44	49	50	51	52	56
KV 100 (cSt)	20.21	20.57	20.31	19.89	20.23	19.64	19.9	20.46
CCS @ -2 0°C (cP)	3660	3750	3540	3400	3710	3880	3320	3370
CCS @ -2 5°C (cP)	NA							
MRV @ -2 5°C(降伏 応力)	<35	<35	<35	<35	<35	<105	<35	<35
MRV @ -2 5°C visc (cP)	18,600	24,700	21,100	18,800	18,100	20,900	15,000	18,400
MRV @ -3 0°C(降伏 応力)	<210	<35	>350	>315	<210	>350	>350	>350
MRV @ -3 0°Cvisc. (cP)	>400,0 00							
流動点 (°C)	-37	-35	-31	-32	-36	-38	-32	-32

10

20

【 0 0 7 4 】

	65	69	33	45	60	73	34	38
KV 100 (cSt)	19.92	19.77	19.95	20.05	19.73	19.68	17.9	18.88
CCS @ -20°C (cP)	3300	3280	3,450	3,640	3,480	3,480	3400	3430
CCS @ -25°C (cP)	NA	NA	7,160	7,260	6,990	6,920	6810	6940
MRV @ -25°C (降伏応力)	<35	<35	<35	<35	<35	<35	<35	<35
MRV @ -25°C visc. (cP)	17,800	14,100	17,400	18,700	16,800	14,800	14,400	15,200
MRV @ -30°C (降伏応力)	>350	<70	>350	>350	<280	<140	<35	<35
MRV @ -30°C visc. (cP)	>400,0 00	119,00 0	400,00 0	400,00 0	296,00 0	114,00 0	38,100	40,200
流動点 (°C)	-32	-38	-33	-33	-33	-33	-34	-35

30

40

【 0 0 7 5 】

表4e	40	41	66	71	67	75
KV 100 (cSt)	18.25	19.02	18.74	18.98	19.35	19.42
CCS @ -20°C (cP)	3490	3500	3280	3290	3,370	3,490
CCS @ -25°C (cP)	6840	7050	6740	6800	6,640	6,990
MRV @ -25°C (降伏応力)	<35	<35	<35	<35	<35	<35
MRV @ -25°C visc. (cP)	16,200	16,700	12,600	11,400	12,300	13,200
MRV @ -30°C (降伏応力)	<35	<35	<35	<35	<35	<35
MRV @ -30°C visc. (cP)	40,700	44,700	33,200	30,700	35,600	41,100
流動点 (°C)	-36	-35	-39	-41	-36	-34

10

20

【 0 0 7 6 】

KV 100cStはASTM D445-5により測定した。-20 のCCS(cP)はASTM D5293-4により決定した。-25 のCCS(cP)はASTM D5293-5により決定した。-25 のMRVはASTM D4684-4により決定した。-30 のMRV(降伏応力)はASTM D4684-5により決定した。-30 のMRV(粘度)はASTM D4684-5により決定した。流動点()はASTM D5949-31により決定した。

表5は、実施例1のエチレンベースコポリマーのTE及びSSI値を示す。

【 0 0 7 7 】

表5			
EPR ポリマー	K0 30 パス	K0 90 パス	TE
2	18.41	22.57	1.96
7	20.32	25.31	2.12
8	18.87	23.59	2.09
1	17.56	21.55	1.95
4	21.55	26.44	2.09
5	21.36	26.75	2.1
10	18.46	23.57	1.97
11	17.02	21.91	1.98
13	19.13	24.05	2.03
14	16.34	20.67	1.7
16	20	24.81	2.06
17	22.67	27.32	2.11
19	23.28	28.33	2.1
20	22.4	27.41	2.11
22	23.44	28.24	2.12
23	22.38	26.89	2.1
25	22.51	28.36	2.12
26	21.13	26.04	2.08
15	16.34	20.23	1.99
24	20.81	25.65	2.05
36	17.66	22.12	1.86
37	24.1	28.62	2.03
39	22.94	28.87	2.01
42	25	28.81	2.01
43	32.54	36.57	2.21
46	21.68	25.78	1.98
47	23.9	27.53	2.01
48	22.26	26.67	2.01
51	28.14	32.16	2.14

10

20

30

【 0 0 7 8 】

表5続き			
EPR ポリマー	K0 30 パス	K0 90 パス	TE
55	22.35	26.39	2
59	20.3	24.66	2.02
62	14.64	14.64	1.88
63	20.65	25.04	2.01
32	28.59	31.67	2.18
50	28.59	32.87	2.18
54	19.02	22.15	1.98
70	18	21.52	1.98
31	29.51	33.55	2.22
34	20.47	24.52	1.86
38	22.49	25.46	2.05
40	23.4	27.2	1.95
41	25.32	29.04	2.05
44	31.84	36.13	2.23
49	28.17	32.64	2.17
52	26.12	30.1	2.16
56	26.12	30.44	2.16
65	25.35	30.06	2.14
66	19.03	23.24	1.94
69	25.6	29.58	2.16
71	20.23	24.8	2.01
33	28.96	32.87	2.18
45	31.11	35.27	2.22
60	26.64	30.35	2.2
67	22.06	27.99	2.13
73	25.51	29.31	2.17
75	20.59	25.48	2.15

10

20

30

【 0 0 7 9 】

表5のTE及びSSI値は、下記潤滑特性を有するExxonMobilグループI基油を用いて、Americas Core 150中、実施例1のエチレンベースコポリマーの1wt%ポリマー濃度で測定した：ASTM D445-5、100 での動粘性率(KV)=5.189cSt、ASTM D445-3、40 での動粘性率=29cSt min.、ASTM D2270粘度指数 = 95 min.、ASTM D92引火点COC=210 min.、ASTM D97流動点 = -15 max、及びASTM D5800 Noack揮発度=20wt% max。

【 0 0 8 0 】

40

実施例2

実施例2のmCPUエチレンプロピレンコポリマーの調製

直列の2つの攪拌反応器で系への供給原料の連続導入及び系からの生成物の連続回収で重合を行なった。用いた触媒/活性化剤系はジ(p-トリエチルシリルフェニル)メチレン [(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル)]ハフニウムジメチル/N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペルフルオロフェニル)ボラートであった。エチレン及びプロピレン供給原料を混ぜ合わせてから予冷イソヘキサンストリームと混合した。トルエン中の触媒成分の混合物を別々に反応器にポンプで送りこみ、第2ポートを通して入れた。第1反応器を出るポリマー溶液を第2反応器に入れた。モノマーのヘキサン溶液を別のポートを介して第2反応器に供給した。圧力を大気圧に下げる圧力制御弁を介して第2

50

反応器から生成物を出した。反応温度は表6a及び6bに示してある。表6a及び6bに記載のメタロセン及び活性化剤濃度が達成されるように触媒と活性化剤をトルエンに溶解させた。トリn-オクチルアルミニウム(TNOA)をイソヘキサンに3wt%で溶かし、それが反応器に入る直前に混合溶媒及びモノマーストリームに加えて、いずれの触媒毒の濃度をもさらに下げた。捕捉剤の供給速度は表6a及び6bに記載してある。反応器内の全圧は1,600psi(11.02MPa)だった。エチレン及びプロピレン供給速度は表6a及び6bに記載してある。このプロセスでは、温度制御を利用して所望のMFRを達成した。さらに、反応器の外で活性化した触媒を必要に応じて目標重合温度を維持するのに有効な量で加えた。第2反応器から出てくるコポリマー溶液にメタノールの添加した後、液相分離によってさらなる重合を停止させた。次に大量のイソヘキサンを除去して濃縮溶液を得てから、溶融ポリマー組成物となるように液化装置を用いて無水条件下で溶媒の残りを放散させることによってコポリマー溶液を液化した。ギアポンプに連結した単軸押出機を用いて溶融ポリマーを排出し、冷却水が供給される水中ペレタイザーでペレット化した。表6a及び6bは反応パラメーターを要約する。

【0081】

mCPU 実施例		1	2	3	4	5	6	7	8
反応器温度 (第1反応器)T	(°C)	126.0 1	126.0 5	126.4 2	126.7 1	126.4 9	126.5 6	126.4 9	126.6 3
反応器温度 (第2反応器)T	(°C)	124.9 8	123.8 3	124.3 7	124.0 1	124.5 4	122.7 8	122.5 3	122.2 4
触媒濃度	(g/l)	0.13	0.13	0.13	0.13	0.25	0.25	0.25	0.25
触媒濃度	(g/l)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
触媒供給速度 (第1反応器)	(cc/ 分)	2.32	2.17	2.60	2.74	1.43	1.75	1.32	1.92
触媒供給速度 (第2反応器)	(cc/ 分)	1.13	1.07	1.14	1.13	1.34	1.13	1.08	1.10
溶媒供給速度 第1反応器	(kg/ 時間)	25.54	25.55	25.63	25.63	25.62	25.97	25.96	25.97
溶媒供給速度 第2反応器	(kg/ 時間)	50.56	53.70	53.71	52.88	52.04	52.90	52.89	52.90
C2供給速度 (第1反応器)	(kg/ 時間)	2.67	2.67	2.70	2.70	2.70	2.78	2.78	2.78
C2供給速度 (第2反応器)	(kg/ 時間)	3.61	3.96	3.96	3.79	3.63	3.79	3.79	3.79
C3供給速度 (第1反応器)	(kg/ 時間)	1.25	1.24	1.17	1.17	1.17	1.08	1.08	1.08
C3供給速度 (第2反応器)	(kg/ 時間)	5.56	5.13	5.12	5.33	5.53	5.32	5.32	5.32
TNOA供給速度 (第1反応器)	(kg/ 時間)	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011
TNOA供給速度 (第2反応器)	(kg/ 時間)	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009
重合速度 (第1反応器)	(kg/ 時間)	3.13	3.12	3.14	3.15	3.15	3.17	3.17	3.18

【0082】

表6a続き									
mCPU 実施例		1	2	3	4	5	6	7	8
重合速度 (第1及び第2反 応器)	(kg/ 時間)	9.76	9.94	10.00	9.90	9.87	9.78	9.75	9.73
ポリスプリッ ト(第1反応器 で生じたポリ マー%)	%	32.05	31.41	31.37	31.86	31.89	32.42	32.48	32.63
MFR(第2反応器 ポリマー, 230 °C 2.16KG)	g/10 分	4.58	4.55	4.46	7.20	9.75	6.44	4.12	7.19
MFR(第2反応器 ポリマー, 230 °C 21.6KG)	g/10 分	153.0 9	154.89	147.3 7	233.9 5	318.4 5	212.0 0	142.7 3	235.8 8
エチレン含量(第2反応器 ポ リマー, %)	%	54.32	55.85	57.23	54.90	53.12	56.21	56.88	56.06
MFR(第1反応器 ポリマー, 230 °C 2.16KG)	g/10 分	1.35	1.17	1.16	2.31	2.28	2.58	1.31	3.34
MFR(第1反応器 ポリマー, 230 °C 21.6KG)	g/10 分	54.93	47.92	45.00	85.15	85.03	96.19	53.04	120.3 8
エチレン含量(第1反応器 ポ リマー, %)	%	70.22	70.70	71.71	71.18	70.72	72.99	74.07	72.96

10

20

30

【 0 0 8 3 】

表6b								
mCPU実施例		9	10	11	12	13	14	15
反応器温度 (第1反応器)T	(°C)	126.39	126.52	126.48	126.48	126.44	126.39	126.49
反応器温度 (第2反応器)T	(°C)	122.43	123.51	123.09	123.10	122.49	122.43	121.84
触媒濃度	(g/l)	0.25	0.23	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
触媒濃度	(g/l)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
触媒供給速度 (第1反応器)	(cc/分)	2.49	1.13	1.29	1.87	1.84	2.49	1.35
触媒供給速度 (第2反応器)	(cc/分)	1.11	1.12	1.11	1.18	1.09	1.11	1.05
溶媒供給速度 第1反応器	(kg/時間)	25.97	25.62	25.62	25.98	25.96	25.97	25.95
溶媒供給速度 第2反応器	(kg/時間)	52.90	52.88	52.05	52.90	52.90	52.90	52.81
C2供給速度 (第1反応器)	(kg/時間)	2.78	2.70	2.70	2.78	2.78	2.78	2.78
C2供給速度 (第2反応器)	(kg/時間)	3.78	3.79	3.63	3.79	3.79	3.78	3.78
C3供給速度 (第1反応器)	(kg/時間)	1.08	1.17	1.17	1.08	1.08	1.08	1.09
C3供給速度 (第2反応器)	(kg/時間)	5.32	5.33	5.53	5.32	5.32	5.32	5.33
TNOA供給速度 (第1反応器)	(kg/時間)	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011
TNOA供給速度 (第2反応器)	(kg/時間)	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009
重合速度 (第1反応器)	(kg/時間)	3.18	3.14	3.14	3.18	3.18	3.18	3.17
重合速度 (第1及び第2反 応器)	(kg/時間)	9.77	9.83	9.70	9.84	9.78	9.77	9.67

10

20

30

【 0 0 8 4 】

表6b続き								
mCPU実施例		9	10	11	12	13	14	15
ポリスプリット(第1反応器で生じたポリマー%)	%	31.96	31.94	32.33	32.34	32.52	32.52	32.74
MFR(第2反応器ポリマー, 230°C2.16KG)	g/10分	7.37	5.22	6.29	8.24	6.71	7.37	4.19
MFR(第2反応器ポリマー, 230°C21.6KG)	g/10分	235.80	175.58	200.52	274.52	212.89	235.80	141.36
エチレン含量(第2反応器ポリマー, %)	%	55.85	54.61	54.09	55.59	55.86	55.85	56.62
MFR(第1反応器ポリマー, 230°C2.16KG)	g/10分	4.07	1.40	1.81	3.39	3.09	4.07	1.65
MFR(第1反応器ポリマー, 230°C21.6KG)	g/10分	142.02	54.29	72.08	123.68	108.98	142.02	64.31
エチレン含量(第1反応器ポリマー, %)	%	72.74	71.57	71.49	72.94	72.85	72.74	73.43

10

20

【 0 0 8 5 】

表7a及び7bは実施例2のコポリマーの特性を要約する。

mCPU 実施例		1	2	3
エチレン含量C2(高エチレンポリマー)		70.22	70.70	71.71
エチレン含量C2(ペレット)		52.95	55.82	57.00
MFR(高エチレンポリマー, 230°C, 2.16 KG)		1.35	1.17	1.16
MFR(高エチレンポリマー, 230°C, 21.6KG)		54.93	47.92	45.00
ペレットMFR(230C, 21.6KG)		221.92	146.31	123.68
ペレットMFR(230C, 2.16KG)		6.50	4.12	3.48
ペレットMFRR		34.14	35.50	35.54
%高エチレンポリマー		32.05	31.41	31.37
%低エチレンポリマー		67.95	68.59	68.63
TE (ENJ102 基油)	ASTM D445	1.70	1.79	1.96
SSI (ENJ102 基油)	ASTM D97	20.20	22.16	26.51

10

20

【 0 0 8 6 】

4	5	6	7	8
71.18	70.72	72.99	74.07	72.96
54.68	53.11	55.53	56.54	55.72
2.31	2.28	2.58	1.31	3.34
85.15	85.03	96.19	53.04	120.38
210.53	290.45	217.78	129.49	232.96
6.61	8.57	6.52	3.70	6.99
31.85	33.89	33.40	35.00	33.33
31.86	31.89	32.42	32.48	32.63
68.14	68.11	67.58	67.52	67.37
1.79	1.91	1.77	1.95	1.80
23.12	25.13	21.43	26.05	21.86

30

40

【 0 0 8 7 】

50

表7b								
mCPU実施例		9	10	11	12	13	14	15
エチレン含量C2(高エチレンポリマー)		72.74	71.57	71.49	72.94	72.85	72.74	73.43
エチレン含量C2(ペレット)		55.72	54.96	53.84	55.39	55.87	55.72	56.36
MFR(高エチレンポリマー, 230°C, 2.16 KG)		4.07	1.40	1.81	3.39	3.09	4.07	1.65
MFR(高エチレンポリマー, 230°C, 21.6KG)		142.02	54.29	72.08	123.68	108.98	142.02	64.31
ペレットMFR(230°C, 21.6KG)		218.63	172.83	186.01	253.03	180.84	218.63	126.66
ペレットMFR(230°C, 2.16KG)		6.71	4.97	5.49	7.54	5.36	6.71	3.63
ペレットMFRR		32.58	34.77	33.88	33.56	33.74	32.58	34.89
%高エチレンポリマー		31.96	31.94	32.33	32.34	32.52	32.52	32.74
%低エチレンポリマー		68.04	68.06	67.67	67.66	67.48	67.48	67.26
TE(ENJ102基油)	ASTM D 445							
SSI(ENJ102基油)	ASTM D 97							

10

20

【0088】

表7a(mCPU実施例1~8)のTE及びSSI値はENJ102基油中1wt%ポリマー濃度で測定した。

30

数的上限のセットと数的下限のセットを用いて特定の実施形態及び特徴を記述した。特に指定のない限り、当然のことながらいずれの下限からいずれの上限への範囲も企図される。特定の下限、上限及び範囲は、以下に示す1以上の請求項で現れる。全ての数値は、「約」又は「およそ」の表示された値であり、当業者が予想するであろう実験誤差及び変動を考慮する。

種々の用語を上で定義した。請求項に用いられる用語が上で定義されていない限りにおいては、それには、関連技術の人が少なくとも1つの印刷された出版物又は発行された特許で反映されるように当該用語を与えた最も広い定義を与えるべきである。さらに、この出願で引用した全ての特許、試験手順、及び他の文書は、該開示がこの出願と矛盾しない限りにおいて参照によって完全に援用され、かつ全ての権限で該援用が許容される。

40

前述のものは本発明の実施形態に関するが、本発明の基本的範囲、及び下記特許請求の範囲によって決まる本発明の範囲を逸脱することなく、本発明の他の実施形態及びさらなる実施形態を考え出すことができる。

【手続補正書】

【提出日】平成25年1月24日(2013.1.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ポリマー組成物であって、下記：

約35wt%～約52wt%の、前記ポリマー組成物の質量に基づいたエチレン誘導単位の質量パーセント(E_A)と、130,000以下の重量平均分子量(Mw_A)とを有する第1エチレンベースコポリマー；及び

約65wt%～約85wt%の、前記ポリマー組成物の質量に基づいたエチレン誘導単位の質量パーセント(E_B)と、70,000～130,000未満の重量平均分子量(Mw_B)とを有する第2エチレンベースコポリマー

を含むポリマー組成物。

【請求項 2】

前記第1エチレンベースコポリマーと前記第2エチレンベースコポリマーの少なくとも一方が実質的に直鎖状の構造を有する、請求項1のポリマー組成物。

【請求項 3】

前記第1エチレンベースコポリマーが、前記第1及び第2エチレンベースコポリマーの総質量に基づいて少なくとも33wt%の量で存在する、請求項1又は2のポリマー組成物。

【請求項 4】

前記第1エチレンベースコポリマーと前記第2エチレンベースコポリマーの少なくとも一方が、約2.4以下の分子量分布(MWD)を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

【請求項 5】

前記第2エチレンベースコポリマーのエチレン誘導単位の質量パーセント(E_B)と前記第1エチレンベースコポリマーのエチレン誘導単位の質量パーセント(E_A)の差が14以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

【請求項 6】

前記第1エチレンベースコポリマーの重量平均分子量(Mw_A)が約60,000～約130,000の、請求項1～5のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

【請求項 7】

前記第1エチレンベースコポリマーと前記第2エチレンベースコポリマーの総量中のエチレン誘導単位が、約70モル%～約85モル%である、請求項1～6のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

【請求項 8】

前記第1エチレンベースコポリマーが、約0J/g～約15J/gの、前記第1エチレンベースコポリマーの第1融解に関する融解熱(H_A)を有し、かつ前記第2エチレンベースコポリマーが、約30J/g～約60J/gの、前記第2エチレンベースコポリマーの第1融解に関する融解熱(H_B)を有する、請求項1～7のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

【請求項 9】

基油と、請求項1～8のいずれか1項に記載のポリマー組成物とを含む潤滑油組成物。

【請求項 10】

下記：1.5以上のTE；55未満のSSI；500cSt以下の複素粘度(-31)；及びASTM1678により10W-50配合で60,000cps未満のミニ回転粘度計(MRV)粘度(-35)；の少なくとも1つを有する、請求項9の潤滑油組成物。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2011/043206

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L23/16 C10M143/02 C08L23/08 ADD.		
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) C08L C10M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	US 2010/273693 A1 (DATTA SUDHIN [US] ET AL) 28 October 2010 (2010-10-28) paragraphs [0081], [0090], [0118] - [0123]; claims 1-25 -----	1,2, 4-10, 12-20, 22,23,25
X	US 7 402 235 B2 (HUANG CHOR [US]) 22 July 2008 (2008-07-22) cited in the application column 6, lines 4-7; claims 1,15 -----	1,6,7,20
X,P	WO 2010/126721 A1 (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC [US]; DATTA SUDHIN [US]; CANICH JO ANN MAR) 4 November 2010 (2010-11-04) claims 1-25 -----	1-20,23, 25
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document 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 8 September 2011		Date of mailing of the international search report 16/09/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Knutzen-Mies, Karen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2011/043206

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010273693 A1	28-10-2010	US 2010273692 A1	28-10-2010
US 7402235 B2	22-07-2008	US 2004038850 A1	26-02-2004
WO 2010126721 A1	04-11-2010	US 2010273936 A1	28-10-2010
		WO 2010129151 A1	11-11-2010
		WO 2010126720 A1	04-11-2010

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 1 0 N 20/04 (2006.01)	C 1 0 N 20:04	
C 1 0 N 30/02 (2006.01)	C 1 0 N 30:02	
C 1 0 N 40/25 (2006.01)	C 1 0 N 40:25	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, T M), EP(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, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, I D, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO , NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(特許庁注: 以下のものは登録商標)

1. テフロン

(74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき

(72)発明者 ダッタ サディン
アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 0 0 7 ヒューストン イースト コーワン ドライブ 3 1
5

(72)発明者 コルブ レーニア
アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 3 4 5 キングウッド パーク スプリング レーン 3 4 1
1

(72)発明者 ファン リーパオ オー
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 8 6 4 8 ローレンスヴィル エヴァンス レーン 2
2

(72)発明者 ミナク ベルネロ ヴェラ
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 8 8 0 7 ブリッジウォーター パペン ロード 9 4
5

(72)発明者 ツェー ムン フー
アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 8 6 シーブルック フェア オークス ドライブ 1 7 0
6

(72)発明者 シロタ エリック ビー
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 8 8 2 2 フレミントン バートロン ロード 1 0 6

(72)発明者 スミルノワ ダイアナ
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 8 8 2 9 ハイ ブリッジ スティルウェル ロード
5

Fターム(参考) 4H104 CA01C EA02C EA03C EA04C EB05 LA01 PA41
4J002 AE001 BB001 BB052 BB152 CF001 CP031 HA01