

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6088548号
(P6088548)

(45) 発行日 平成29年3月1日(2017.3.1)

(24) 登録日 平成29年2月10日(2017.2.10)

| (51) Int.Cl. | F I |
|-----------------------|-------------|
| CO8L 23/08 (2006.01) | CO8L 23/08 |
| CO8F 2/04 (2006.01) | CO8F 2/04 |
| CO8F 210/02 (2006.01) | CO8F 210/02 |
| CO8F 4/6592 (2006.01) | CO8F 4/6592 |

請求項の数 7 (全 37 頁)

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2014-555549 (P2014-555549) | (73) 特許権者 | 509004675 |
| (86) (22) 出願日 | 平成24年12月13日 (2012.12.13) | | エクソンモービル ケミカル パテント |
| (65) 公表番号 | 特表2015-505578 (P2015-505578A) | | インコーポレイテッド |
| (43) 公表日 | 平成27年2月23日 (2015.2.23) | | アメリカ合衆国 テキサス州 77520 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2012/069375 | | -2101 ベイタウン ベイウエイ ド |
| (87) 国際公開番号 | W02013/115912 | | ライヴ 5200 |
| (87) 国際公開日 | 平成25年8月8日 (2013.8.8) | (74) 代理人 | 100092093 |
| 審査請求日 | 平成26年8月1日 (2014.8.1) | | 弁理士 辻居 幸一 |
| (31) 優先権主張番号 | 13/365,678 | (74) 代理人 | 100082005 |
| (32) 優先日 | 平成24年2月3日 (2012.2.3) | | 弁理士 熊倉 禎男 |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | (74) 代理人 | 100084663 |
| (31) 優先権主張番号 | 13/365,698 | | 弁理士 箱田 篤 |
| (32) 優先日 | 平成24年2月3日 (2012.2.3) | (74) 代理人 | 100093300 |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | 弁理士 浅井 賢治 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 油改質剤として有用なポリマー組成物を製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリマー組成物を調製する方法であって、

(a) (i) 第1のエチレンモノマー、(ii) 第1の - オレフィンモノマー、(iii) 第1の溶媒、(iv) 第1の水素、及び(v) 第1のメタロセン触媒、を第1の重合反応ゾーンに供給して、第1のエチレン - - オレフィンコポリマーを生成するステップと、

(b) (ii) 第2のエチレンモノマー、(ii) 第2の - オレフィンモノマー、(iii) 第2の溶媒、(iv) 第2の水素、及び(v) 第2のメタロセン触媒、を第2の重合反応ゾーンに供給して、第2のエチレン - - オレフィンコポリマーを生成するステップと、

(c) 第1のエチレン - - オレフィンコポリマーと第2のエチレン - - オレフィンコポリマーとを混ぜ合わせて、ポリマー組成物を形成するステップと

を含み、

第1のエチレン - - オレフィンコポリマーが60～80重量%のエチレン含量を有し、第2のエチレン - - オレフィンコポリマーが60重量%未満のエチレン含量を有し、

第1のエチレン - - オレフィンコポリマーが、34を超える、230 / 21.6 kg及び230 / 2.16 kgで測定したMFRの比と定義される、メルトフローレート比(MFR R)を有し、ASTM D1238条件L(230 / 2.16 kg)により測定した少なくとも1.5 g / 10分のメルトフローレート(MFR)を有していてもよ

く、

方法は、以下の

(1) 第1の水素が、ステップ(a)において供給される(a)(i)~(iv)の総重量に対して0.17~1.0重量%の第1の水素フィード濃度でステップ(a)において供給されること、及び

(2) 第2の水素が、ステップ(b)において供給される(b)(i)~(iv)の総重量に対して0.12~0.5重量%の第2の水素フィード濃度でステップ(b)において供給されること

を満たす、

ポリマー組成物を調製する方法。

10

【請求項2】

第1の重合反応ゾーンにおける温度と第2の重合反応ゾーンにおける温度が40 未満異なる、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

第1の重合反応ゾーンにおけるエチレンの変換率%と第2の重合反応ゾーンにおけるエチレンの変換率%が少なくとも5%異なる、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

第1及び第2のメタロセン触媒の少なくとも1つが $\mu - (C_6H_5)_2C$ (シクロペンタジエニル)(フルオレニル) $M(R)_2$ 、 $\mu - (C_6H_5)_2C$ (3-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル) $M(R)_2$ 、 $\mu - (CH_3)_2C$ (シクロペンタジエニル)(フルオレニル) $M(R)_2$ 、 $\mu - (C_6H_5)_2C$ (シクロペンタジエニル)(2-メチルインデニル) $M(R)_2$ 、 $\mu - (C_6H_5)_2C$ (3-メチルシクロペンタジエニル)(2-メチルインデニル) $M(R)_2$ 、 $\mu - (C_6H_5)_2C$ (シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル) $M(R)_2$ 及び $\mu - (CH_3)_2C$ (シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル) $M(R)_2$ の少なくとも1つである遷移金属化合物を含み、MがZr及びHfからなる群から選択され、RがCl及びCH₃からなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

20

【請求項5】

第1及び第2の重合反応ゾーンが直列で存在する、請求項1から4のいずれか1項に記載の方法。

30

【請求項6】

第1のエチレン-オレフィンコポリマーのエチレン含量が63~77重量%である、請求項1から5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

第2のエチレン-オレフィンコポリマーのエチレン含量が42~54重量%である、請求項1から6のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

優先権

40

本出願は、それらの開示が参照により全体として本明細書に組み込まれる、2012年2月3日に提出した米国非仮出願第13/365,698号並びに弁理士整理番号22388-00011 US/2012EM018を有する、2012年2月3日に提出した「粘度指数向上剤としての改善された特性を有するポリマー組成物及び潤滑油におけるその使用」と題する米国非仮出願第13/365,678号の優先権を主張するものである。

【0002】

関連出願の相互参照

本出願は、それらの開示が参照により全体として本明細書に組み込まれる、2009年4月28日に提出した仮出願第61/173,528号(2009EM079)及び20

50

09年4月28日に出願した仮出願第61/173,501号(2009EM082)の優先権をそれぞれ順に主張する2010年4月16日に出願した米国特許出願第12/761,880号(2009EM079/2)及び2010年4月16日に提出した米国特許出願第762,096号(2009EM082/2)に関連する。

【0003】

本開示は、ポリマー組成物、特にレオロジー改質剤として有用なポリマー組成物を調製する方法に関する。とりわけ、本開示は、流体のレオロジー特性を改良するのに有用な結晶性分散ポリマー組成物を調製する方法に関する。

【背景技術】

【0004】

潤滑流体は、摩擦を低減させ、それにより、効率を改善し、摩耗を低減させるために可動面の間に塗布される。潤滑流体はまた、可動面が発生する熱を放散させる機能をしばしば果たす。

潤滑流体の1つの種類は、内燃機関に用いられる石油ベースの潤滑油である。潤滑油は、潤滑油が所定の温度で特定の粘度を有するのに有用な添加物を含む。一般的に、潤滑油及び流体の粘度は、逆温度依存性を示す。潤滑流体の温度が上昇するとき、粘度が一般的に低下し、温度が低下するとき、粘度が一般的に増加する。例えば、内燃機関については、寒冷気候時に機関が始動することを促進するために低温でより低い粘度を、潤滑特性が一般的に低下するより高い周囲温度でより高い粘度を有することが望ましい。

潤滑流体及び油の添加剤は、粘度指数(VI)向上剤などのレオロジー改質剤を含む。多くがエチレン-アルファオレフィンコポリマー由来である、VI向上成分は、粘度を増加させ、潤滑剤が使用される温度の範囲にわたって粘度がより一定となるように潤滑剤のレオロジー挙動を改良する。エチレン含量がより高いコポリマーは、油の粘稠化及びせん断安定性を効率的に促進する。しかし、エチレン含量がより高いコポリマーは、油配合物中で凝集する傾向もあり、これが極めて粘稠な配合物が得られることにつながる。凝集は、制御された静止状態での冷却の周囲又は準周囲条件で一般的に起こる。その他の点では有益な、エチレン含量がより高い増粘剤のこの有害な特性は、低温溶液のレオロジーにより測定される。低温で高粘度の形成の傾向を克服又は緩和するために、これらのエチレン含量がより高いコポリマー配合物について様々な改善法が提案された。

粘稠化効率(TE)及びせん断安定性指数(SSI)により測定したVI向上剤の性能は、VI向上剤の構造の適切な、及び注意深い操作によって実質的に改善することができると考えられる。特に、モノマーの分布及び鎖構造が制御され、少なくとも2つの組成が異なり及び/又は結晶化度が異なるポリマーに分離される場合に性能が改善することが発見された。これらの異なるポリマーは、重合工程にメタロセンベースの触媒を用いる合成法を用いることによって得ることができる。

1つの提案された解決策は、潤滑油配合物用の非晶質及び半結晶性の、エチレンベースのコポリマーの組成物を使用することである。2つのそのようなエチレンコポリマーの組合せは、粘稠化効率、せん断安定性指数、低温粘度性能及び流動点並びに容易な溶解のためのペレットとしての「最終加工」の改善を可能にする。伝統的には、そのようなコポリマー組成物は、押出機又は溶媒を用いる方法において通常のパナジウムベースのチーグラ-ナッタ触媒により調製された2つのポリマーを混合することにより調製される。例えば、それらの開示が参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第7,402,235号及び第5,391,617号並びに欧州特許第0638,611号を参照のこと。

【0005】

メタロセン触媒によるエチレン-α-オレフィンコポリマーを用いて調製された類似のコポリマー組成物は、低温で保存する場合、潤滑油中でゲルを形成する傾向を有し得る。メタロセン触媒によるコポリマーのそのようなゲル化は、ポリマーを含む潤滑油溶液若しくはポリアルファオレフィン(PAO)溶液を-15から10まで温度サイクルさせるときに視覚的に、又は別法として、降伏応力及びtanδを測定する低温レオロジー試験で観測することができる。0MPa~4000MPaの範囲の降伏応力が2.4重量%

10

20

30

40

50

のポリマーを含むP A O溶液中のメタロセン触媒によるポリマーについて0 及び - 1 5 で観測され、これは、視覚的ゲル試験法により評価されたゲルの出現の程度に一般的に対応する。さらに、 \tan の値は、ゲルを形成する溶液の傾向に逆対応する。すなわち、より高い値は、非ゲル化潤滑油を構成するより高い傾向を示すものである。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

低温でゲルを有利にほとんど又は全く形成しない潤滑油用の粘度指数向上剤として使用するのに適するポリマー組成物を調製する方法が必要である。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本開示は、ポリマー組成物、特に、レオロジー及び視覚的ゲル試験により確認されるように潤滑油中でのゲル形成が少ないか又は全くなく、粘度調整剤として有用であるポリマー組成物を調製する方法に関する。本明細書で述べる方法は、好ましくは(a)第1の重合反応ゾーンにおける水素フィード濃度が、第1の重合反応ゾーン内への水素、エチレンモノマー、 α -オレフィンモノマー及び溶媒のフィード(複数可)の総重量に対して0.0~1.0重量%であり、及び/又は(b)第2の重合反応ゾーンにおける水素フィード濃度が、第2の重合反応ゾーン内への水素、エチレンモノマー、 α -オレフィンモノマー及び溶媒のフィード(複数可)の総重量に対して0.0~0.5重量%であるように、第1及び/又は第2の重合反応ゾーンにおける水素フィード(複数可)の濃度を調節することによってこの目的を達成することを意図している。

【0008】

一実施形態において、本発明は、ポリマー組成物を調製する方法であって、

(a)(i)第1のエチレンモノマー、(ii)第1の α -オレフィンモノマー、(iii)第1の溶媒、(iv)第1の水素(フィード流形態の)を選択してもよく、及び(v)第1のメタロセン触媒、を第1の重合反応ゾーンに供給して、第1のエチレン- α -オレフィンコポリマーを生成するステップと、

(b)(ii)第2のエチレンモノマー、(iii)第2の α -オレフィンモノマー、(iii)第2の溶媒、(iv)第2の水素(フィード流形態の)を選択してもよく、及び(v)第2のメタロセン触媒、を第2の重合反応ゾーンに供給して、第2のエチレン- α -オレフィンコポリマーを生成するステップと、

(c)第1のエチレン- α -オレフィンコポリマーと第2のエチレン- α -オレフィンコポリマーとを混ぜ合わせて、ポリマー組成物を形成するステップとを含み、

第1のエチレン- α -オレフィンコポリマーが約60~約80重量%のエチレン含量を有し、第2のエチレン- α -オレフィンコポリマーが約60重量%未満のエチレン含量を有し、

方法は、以下の

(1)第1の水素が、ステップ(a)において供給される(a)(i)~(iv)の総重量に対して0.0~1.0重量%の第1の水素フィード濃度でステップ(a)において供給されること、及び

(2)第2の水素が、ステップ(b)において供給される(b)(i)~(iv)の総重量に対して0.0~0.5重量%の第2の水素フィード濃度でステップ(b)において供給されること

の少なくとも1つを満たす、

ポリマー組成物を調製する方法を提供する。

【0009】

本開示の別の態様は、本発明の方法により製造されるポリマー組成物及びそのようなポリマー組成物を含む潤滑油組成物を対象とする。好ましい実施形態において、本発明の方

10

20

30

40

50

法は、(a)第1のエチレン- -オレフィンコポリマー、及び(b)第2のエチレン-
 -オレフィンコポリマーを含むポリマー組成物を生成する。第1のエチレン- -オレ
 フィンコポリマー(a)は、約60~約80重量%のエチレン含量を有し、第2のエチレ
 ン- -オレフィンコポリマー(b)は、約60重量%未満のエチレン含量を有する。第
 1のエチレン- -オレフィンコポリマー(a)は、30を超える、230 / 21.6
 kg及び230 / 2.16kgで測定したMFRの比と定義される、メルトフローレ
 ート比(MFR R)を有し得、またASTM D1238条件L(230 / 2.16kg
)により測定した少なくとも約1.5g/10分のメルトフローレート(MFR)を有し
 てもよい。ポリマー組成物が20未満のSSIを有する実施形態において、第1のコ
 ポリマーがMFR R条件のみを満たすことが好ましい。ポリマー組成物が約20~約26
 のSSIを有する実施形態において、レオロジー及び視覚的ゲル試験により測定される特
 定の所望のゲルを形成しない能力(gel-free performance)を達成するためにMFR及び
 MFR R条件の両方が満たされることが好ましい。

10

【0010】

本開示のさらに他の目的及び利点は、最良の態様の単なる例示により、好ましい実施形
 態においてのみ示され、説明されている、以下の詳細な説明から当業者により容易に明ら
 かになる。明確に理解されるように、本開示は、その他及び異なる実施形態の能力があり
 、そのいくつかの詳細は、本開示から逸脱することなく、様々な明らかな観点で修正す
 ることができる。したがって、その記述は、事実上例示となるものと考えべきであって、
 限定的なものと考えべきではない。

20

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の方法は、第1のエチレン- -オレフィンコポリマー、及び第2のエチレン-
 -オレフィンコポリマーを含むポリマー組成物を調製することを対象とするものであり
 、それにより、そのような組成物は、好ましくは、ゲル化をほとんどないし全く伴わない
 潤滑油組成物における粘度調整剤として有用である。本発明は、好ましくは(a)第1の
 重合反応ゾーンにおける水素フィード濃度が、第1の重合反応ゾーン内への水素、エチレ
 ンモノマー、 -オレフィンコモノマー及び溶媒のフィード(複数可)の総重量に対して
 0.0~1.0重量%であり、及び/又は(b)第2の重合反応ゾーンにおける水素フィ
 ード濃度が、第2の重合反応ゾーン内への水素、エチレンモノマー、 -オレフィンコモ
 ノマー及び溶媒のフィード(複数可)の総重量に対して、0.0~0.5重量%であるよ
 うに、第1及び/又は第2の重合反応ゾーンにおける水素フィード(複数可)の濃度を調
 節する(例えば、低下させる)ことによりそのような方法を提供する。

30

【0012】

一実施形態において、ポリマー組成物を調製する方法は、
 (a)(i)第1のエチレンモノマー、(ii)第1の -オレフィンコモノマー、(i
 iii)第1の溶媒、(iv)第1の水素を選択してもよく、及び(v)第1のメタロセン
 触媒、を第1の重合反応ゾーンに供給して、第1のエチレン- -オレフィンコポリマー
 を生成するステップと、
 (b)(i)第2のエチレンモノマー、(ii)第2の -オレフィンコモノマー、(i
 iii)第2の溶媒、(iv)第2の水素を選択してもよく、及び(v)第2のメタロセン
 触媒、を第2の重合反応ゾーンに供給して、第2のエチレン- -オレフィンコポリマ
 ーを生成するステップと、
 (c)第1のエチレン- -オレフィンコポリマーと第2のエチレン- -オレフィン
 コポリマーとを混ぜ合わせて、ポリマー組成物を形成するステップと
 を含み、

40

第1のエチレン- -オレフィンコポリマーが約60~約80重量%のエチレン含量を
 有し、第2のエチレン- -オレフィンコポリマーが約60重量%未満のエチレン含量を
 有し、

方法は、以下の

50

(1) 第1の水素が、ステップ(a)において供給される(a)(i)~(iv)の総重量に対して0.0~1.0重量%の第1の水素フィード濃度でステップ(a)において供給されること、及び

(2) 第2の水素が、ステップ(b)において供給される(b)(i)~(iv)の総重量に対して0.0~0.5重量%の第2の水素フィード濃度でステップ(b)において供給されること

の少なくとも1つを満たす。

【0013】

好ましくは、本発明により調製されるポリマー組成物は、潤滑流体のレオロジー特性を改良するのに有用である結晶化度分散エチレンベースのコポリマーを含むポリマー成分を含む。結晶化度分散ポリマー組成物は、少なくとも2つのエチレン-オレフィン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、各コポリマーについて残存結晶化度の個別の値が互いに異なる、好ましくは少なくとも2つのエチレン-オレフィンコポリマーから形成される。

【0014】

好ましくは、本開示の方法により調製されるポリマー組成物は、(a)第1のエチレン-オレフィンコポリマー、及び(b)第2のエチレン-オレフィンコポリマーを含む。第1のエチレン-オレフィンコポリマー(a)は、約60~約80重量%のエチレン含量を有し、本明細書において「半結晶性」エチレン-オレフィンコポリマーと呼ぶことができる。より一般的には、第1のエチレン-オレフィンコポリマーのエチレン含量は、約63~約77重量%であり、さらにより一般的には、第1のエチレン-オレフィンコポリマーのエチレン含量は、約65~約75重量%である。第2のエチレン-オレフィンコポリマー(b)は、約60重量%未満、より一般的には約55重量%未満、さらにより一般的には42~約54重量%のエチレン含量を有し、第1のエチレン-オレフィンコポリマー(a)よりも低い結晶性のエチレン-オレフィンコポリマーであり、本明細書において「非晶質」エチレン-オレフィンコポリマーと呼ぶことができる。第1のエチレン-オレフィンコポリマー(a)は、30超、より一般的には約55まで、さらにより一般的には約33~約45、好ましくは34超、より好ましくは約34~約45、より好ましくは約35~約43の、230 / 21.6 kg及び230 / 2.16 kgで測定したMFRの比と定義される、メルトフローレート比(MFRR)を有する。第1のエチレン-オレフィンコポリマー(a)は、MFR状態も観測する場合に、少なくとも約1.5 g / 10分であるMFRを有し、別の実施形態において、MFRは少なくとも約1.6 g / 10分である。MFRのより一般的な範囲は、約1.5 g / 10分~約6.5 g / 10分であり、より一般的な範囲は、約2.5 g / 10分~約5.5 g / 10分である。MFRは、ASTM D1238条件L(230 / 2.16 kg)によって測定される。一実施形態において、第1のエチレン-オレフィンコポリマー(a)は、30超のMFRR及び少なくとも約1.5 g / 10分のMFRを有する。より好ましくは、第1のエチレン-オレフィンコポリマー(a)は、30超のMFRR及び少なくとも約1.6 g / 10分のMFRを有する。

【0015】

一実施形態において、ポリマー組成物は、組成物における(a)及び(b)の総量に対して約30重量%~約70重量%の第1のエチレン-オレフィンコポリマー(a)及び約70重量%~約30重量%の第2のエチレン-オレフィンコポリマー(b)を一般的に含む。別の実施形態において、ポリマー組成物は、組成物における(a)及び(b)の総量に対して約40重量%~約60重量%の第1のエチレン-オレフィンコポリマー(a)及び約60重量%~約40重量%の第2のエチレン-オレフィンコポリマー(b)を一般的に含む。特定の実施形態において、ポリマー組成物は、組成物における(a)及び(b)の総量に対して約50~約54重量%の第1のエチレン-オレフィンコポリマー(a)及び約46~約50重量%の第2のエチレン-オレフィンコポリマー(b)を含む。

10

20

30

40

50

【0016】

1つの実施形態における第1のエチレン-オレフィンコポリマーの重量平均分子量は、一般的に約60,000 g/mol～約120,000 g/molである。別の実施形態において、第1のエチレン-オレフィンコポリマーの重量平均分子量は、一般的に約70,000 g/mol～約110,000 g/molである。一実施形態における第2のエチレン-オレフィンコポリマーの重量平均分子量は、一般的に約60,000 g/mol～約120,000 g/molである。別の実施形態において、第2のエチレン-オレフィンコポリマーの重量平均分子量は、一般的に約70,000 g/mol～約110,000 g/molである。一実施形態における第1のエチレン-オレフィンコポリマー、及び第2のエチレン-オレフィンコポリマーの組成物の重量平均分子量は、一般的に約60,000 g/mol～約120,000 g/molである。別の実施形態において、第1のエチレン-オレフィンコポリマー、及び第2のエチレン-オレフィンコポリマーの組成物の重量平均分子量は、一般的に約70,000 g/mol～約110,000 g/molである。さらなる実施形態において、第1のエチレン-オレフィンコポリマー、及び第2のエチレン-オレフィンコポリマーの組成物の重量平均分子量は、一般的に約80,000 g/mol～約100,000 g/molである。エチレン-オレフィンコポリマーのそれぞれの分子量分布は、一般的に約2.5未満、より一般的には約2.1～約2.4である。GPCにより決定されるポリマー分布は、一般的に単峰型である。

10

【0017】

一実施形態において、第1のエチレン-オレフィンコポリマー、及び第2のエチレン-オレフィンコポリマーを含むポリマー組成物は、一般的に約50重量%～約70重量%の総エチレン含量を有する。別の実施形態において、ポリマー組成物は、一般的に約55重量%～約65重量%の総エチレン含量を有する。特定の実施形態において、ポリマー組成物は、約57重量%～約63重量%の総エチレン含量を有する。

20

【0018】

一実施形態において、第1のエチレン-オレフィンコポリマー、及び第2のエチレン-オレフィンコポリマーを含むポリマー組成物は、一般的に、30超の、 $230/21.6$ kg及び $230/2.16$ kgで測定したMFRの比と定義される、メルトフローレート比(MFRR)を有する。特定の実施形態において、ポリマー組成物は、32～38、好ましくは33～37のMFRRを有する。別の実施形態において、ポリマー組成物は、一般的に34超、より一般的には34超38までのMFRRを有する。

30

【0019】

一実施形態において、第1のエチレン-オレフィンコポリマー、及び第2のエチレン-オレフィンコポリマーを含むポリマー組成物は、一般的に、2.0 g/10分以上の、ASTM D1238条件L($230/2.16$ kg)により測定したMFRを有する。特定の実施形態において、ポリマー組成物は、3.0以上のMFRを有する。

一実施形態において、第1のエチレン-オレフィンコポリマー、及び第2のエチレン-オレフィンコポリマーを含むポリマー組成物は、一般的に、30 mPa以下の、0で測定した降伏応力(YS)を有する。別の実施形態において、ポリマー組成物は、一般的に、20 mPa以下の、0で測定したYSを有する。特定の実施形態において、ポリマー組成物は、10 mPa以下の、0で測定したYSを有する。

40

【0020】

一実施形態において、第1のエチレン-オレフィンコポリマー、及び第2のエチレン-オレフィンコポリマーを含むポリマー組成物は、一般的に、30 mPa以下の、-15で測定したYSを有する。別の実施形態において、ポリマー組成物は、一般的に、20 mPa以下の、-15で測定したYSを有する。特定の実施形態において、ポリマー組成物は、10 mPa以下の、-15で測定したYSを有する。

一実施形態において、第1のエチレン-オレフィンコポリマー、及び第2のエチレン-オレフィンコポリマーを含むポリマー組成物は、一般的に1.5以上のtan

50

を有する。別の実施形態において、ポリマー組成物は、一般的に2.0以上の \tan を有する。別の実施形態において、ポリマー組成物は、一般的に2.5以上の \tan を有する。特定の実施形態において、ポリマー組成物は、3.0以上の \tan を有する。

【0021】

粘度指数(VI)向上剤としての、エチレンベースのレオロジー改質剤の性能は、粘稠化効率(TE)及びせん断安定性指数(SS I)、特にTEとSS Iの比により測定される。高エチレン又は半結晶性エチレン-プロピレンコポリマーのTEは、100で6.06cStの動粘度を有する1.5重量%のポリマー含量のグループI基油溶液中で測定するとき一般的に24のSS Iで1.80より大きく、より一般的には24のSS Iで1.85より大きく、最も一般的には24のSS Iで1.90より大きい。低エチレン又は非晶質エチレン-プロピレンコポリマーのTEは、一般的に24のSS Iで約1.75である。所定のSS Iにおけるオレフィンコポリマーの組成がTEを主として決定すること、及びそのTEがより高いので、より高いエチレン含量のものが好ましいことが一般的に考えられている。レオロジー改質剤のエチレン含量を増加させることによってTE/SS I比の改善をもたらされるが、それによってオレフィンコポリマーの結晶化度の増大ももたらされると考えられる。しかし、結晶性ポリマーは会合する傾向があるため、結晶化度の増大は、VI向上剤としてのレオロジー改質剤の性能を損なうと考えられる。これらの会合は、油に不均一な外観をもたらす高粘度の領域(例えば、「塊」としてはっきりと見える。

10

【0022】

定義

本明細書における本開示及び特許請求の範囲の目的のために、下文に示す定義を用いる。

20

本明細書で用いているように、「コポリマー」という用語は、2種以上のモノマーを有するポリマーを含む。

本明細書で用いているように、「結晶化度分散」という用語は、少なくとも2つのエチレン-オレフィンコポリマーから得られるポリマー組成物に関して、少なくとも2つのコポリマーが互いに異なる残存結晶化度値を有することを意味する。本明細書で用いているように、第2のエチレンベースのコポリマーなどの「エチレンベースの」コポリマーは、本明細書で特に明確に述べない限り、最小限のエチレン含量(例えば、少なくとも50重量%)を有することは必要とされない。

30

【0023】

本明細書で用いているように、「EA」又は「重量% $C_2(a)$ 」という用語は、第1のエチレンベースのコポリマーの重量に対する第1のエチレンベースのコポリマーにおけるエチレン由来の単位の重量パーセントを意味する。

本明細書で用いているように、「EB」又は「重量% $C_2(b)$ 」という用語は、第2のエチレンベースのコポリマーの重量に対する第2のエチレンベースのコポリマーにおけるエチレン由来の単位の重量パーセントを意味する。

本明細書で用いているように、「MnA」という用語は、GPCにより測定される、第1のエチレンベースのコポリマーの数平均分子量を意味する。

40

本明細書で用いているように、「MnB」という用語は、GPCにより測定される、第2のエチレンベースのコポリマーの数平均分子量を意味する。

本明細書で用いているように、「MwA」という用語は、GPCにより測定される、ポリスチレンに関するグラム/モル単位での第1のエチレンベースのコポリマーの重量平均分子量を意味する。

本明細書で用いているように、「MwB」という用語は、GPCにより測定される、ポリスチレンに関するグラム/モル単位での第2のエチレンベースのコポリマーの重量平均分子量を意味する。

本明細書で用いているように、「MWD」という用語は、分子量分布、又は重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比を意味する。

50

本明細書で用いているように、成分に関する「第1」及び「第2」という用語（例えば、「第1の水素」又は「第2の水素」）は、単に識別子であって、成分が異なることを示唆又は必要とするものではない（特に明確に述べない限り）。

【0024】

本明細書及び添付した特許請求の範囲の目的のために、ポリマー又はコポリマーが、エチレン、プロピレン及びブテンを含むが、これらに限定されない - オレフィンを含むと呼ばれる場合、そのようなポリマー又はコポリマーに存在するオレフィンは、重合した形態のオレフィンである。例えば、コポリマーが60～80重量%の「エチレン」含量を有すると言われる場合、コポリマーにおけるマー単位が重合反応におけるエチレンに由来し、前記誘導単位がコポリマーの重量に対して60～80重量%で存在すると理解される。

10

【0025】

ポリマー組成物

本開示の実施形態において、本明細書で述べる潤滑流体用のレオロジー改質剤は、結晶化度分散ポリマー組成物を含む。これらのポリマー組成物は、第1のエチレン - - オレフィンコポリマー、及び第2のエチレン - - オレフィンコポリマーを含む。

上文で述べたように、比較的により高いエチレン含量を有する第1のエチレン - - オレフィンコポリマーは、エチレンとアルファオレフィンモノマーとのコポリマーである。

上文で述べたように、比較的により低いエチレン含量を有する第2のエチレン - - オレフィンコポリマーは、エチレンとアルファオレフィンとのコポリマーである。

20

第1及び第2のエチレン - - オレフィンコポリマーは、それぞれエチレン及び1つ又は複数の - オレフィンモノマーを含む。 - オレフィンモノマーは、 $C_3 - C_{20}$ アルファオレフィン及びその混合物からなる群から選択される。好ましくは、各コポリマーにおけるモノマーは、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン又はそれらの混合物である。

【0026】

モノマー成分

適切なモノマーは、プロピレン (C_3) 及び $C_4 - C_{20}$ アルファオレフィンなどの他のアルファオレフィン（本明細書で「 - オレフィン」とも呼ぶ）、好ましくはプロピレン及び $C_4 - C_{12}$ - オレフィンを含むが、これらに限定されない。 - オレフィンモノマーは、線状又は分枝状であり得、所望の場合、2つ以上のモノマーを用いることができる。したがって、本明細書における「アルファオレフィンモノマー」への言及は、1つ、2つ又はそれ以上のアルファオレフィンモノマーを含む。

30

【0027】

適切なモノマーの例は、プロピレン、線状 $C_4 - C_{12}$ - オレフィン及び1つ又は複数の $C_1 - C_3$ アルキル分枝を有する - オレフィンを含む。特定の例は、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つ又は複数のメチル、エチル又はプロピル置換基を有する1 - ペンテン；1つ又は複数のメチル、エチル又はプロピル置換基を有する1 - ヘキセン；1つ又は複数のメチル、エチル又はプロピル置換基を有する1 - ヘプテン；1つ又は複数のメチル、エチル又はプロピル置換基を有する1 - オクテン；1つ又は複数のメチル、エチル又はプロピル置換基を有する1 - ノネン；エチル、メチル若しくはジメチル置換1 - デセン又は1 - ドデセンを含む。好ましいモノマーは、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ブテン、1 - ヘキセン、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、 $C_3 - C_5$ 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 に任意の化学量論的に許容される組合せの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、 $C_3 - C_5$ に任意の化学量論的に許容される組合せの2つのメチル置換基を有する1 - ヘキセン、 C_3 又は C_4 に任意の化学量論的に許容される組合せの3つのメチル置換基を有する1 - ペンテン、 C_3 又は C_4 のエチル置換基を有す

40

50

る 1 - ヘキセン、 C_3 のエチル置換基及び C_3 又は C_4 の化学量論的に許容される位置におけるメチル置換基を有する 1 - ペンテン、1 - デセン、1 - ノネン、 $C_3 - C_9$ のいずれかにメチル置換基を有する 1 - ノネン、 $C_3 - C_7$ の任意の化学量論的に許容される組合せに 2 つのメチル置換基を有する 1 - オクテン、 $C_3 - C_6$ の任意の化学量論的に許容される組合せに 3 つのメチル置換基を有する 1 - ヘプテン、 $C_3 - C_7$ 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 の任意の化学量論的に許容される組合せに 2 つのメチル置換基を有する 1 - ヘキセン及び 1 - ドデセンを含む。

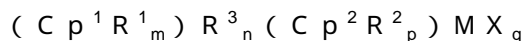
【 0 0 2 8 】

触媒

「メタロセン」及び「メタロセン触媒前駆体」という用語は、本明細書で用いているように、遷移金属 M をシクロペンタジエニル (C_p) 配位子、少なくとも 1 つの非シクロペンタジエニル由来配位子 X (例えば、脱離基) 及びタイプ (2) の項における式に示す、ゼロ又は 1 個のヘテロ原子含有配位子 Y とともに有する化合物を意味し、配位子が M に配位し、その数とその原子価に対応する。メタロセン触媒前駆体は、一般的に中性錯体であるが、適切な助触媒により活性化するとき、活性メタロセン触媒を生じ、これは、オレフィンに配位し、挿入し、重合させることができる空の配位部位を有する有機金属錯体を一般的に意味する。メタロセン触媒前駆体は、好ましくは、以下のタイプのいずれか又は両方のメタロセン化合物の 1 つ、又は混合物である：

(1) 配位子のための 2 つの C_p 環系を有するシクロペンタジエニル (C_p) 錯体。 C_p 配位子は、金属とのサンドイッチ錯体を形成し、自由に回転することができる (非架橋) 又は架橋原子団を介して剛性構造に固定することができる。 C_p 環配位子は、類似若しくは非類似の非置換のもの、置換されたもの、又は置換されていてもよい複素環系のようなその誘導体であってよく、置換体は、縮合して、テトラヒドロインデニル、インデニル又はフクオレニル環系のような他の飽和又は不飽和環系を形成することができる。これらのシクロペンタジエニル錯体は、以下の一般式を有する。

【 0 0 2 9 】



(式中、配位子 ($C_p^1 R^1_m$) の C_p^1 及び配位子 ($C_p^2 R^2_p$) の C_p^2 は、同じ又は異なるシクロペンタジエニル環であり、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、ハロゲン又は最大約 20 個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有機メタロイド若しくはハロカルビル置換有機メタロイド基であり、m は、0 ~ 5 であり、p は、0 ~ 5 であり、それに結合しているシクロペンタジエニル環の隣接炭素原子上の 2 つの R^1 及び / 又は R^2 置換基は、一緒になって 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、架橋原子団であり、n は、2 つの配位子間の直接鎖における原子の数であり、0 ~ 8、好ましくは 0 ~ 3 であり、M は、好ましくは元素の周期表の 4、5 又は 6 族の 3 ~ 6 の原子価を有する遷移金属であり、好ましくはその最高の酸化状態にあり、各 X は、非シクロペンタジエニル配位子であり、独立に、ハロゲン又は最大約 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有機メタロイド、オキシヒドロカルビル置換有機メタロイド若しくはハロカルビル置換有機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)、並びに

(2) 1 つの C_p 環系のみを配位子として有するモノシクロペンタジエニル錯体。 C_p 配位子は、金属との半サンドイッチ錯体を形成し、自由に回転することができる (非架橋) 又はヘテロ原子含有配位子への架橋原子団を介して剛性構造に固定することができる。 C_p 環配位子は、非置換のもの、置換されたもの、又は置換されていてもよい複素環系のようなその誘導体であってよく、置換体は、縮合させて、テトラヒドロインデニル、インデニル又はフクオレニル環系のような他の飽和又は不飽和環系を形成させることができる。ヘテロ原子含有配位子は、架橋原子団を介して金属と C_p 配位子の両方に結合してもよい。ヘテロ原子自体は、元素の周期表の V A 又は V I A 族の 3 の配位数を有する原子である。これらのモノシクロペンタジエニル錯体は、以下の一般式を有する。

【 0 0 3 0 】

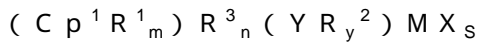
10

20

30

40

50



(式中、 R^1 は、それぞれ独立に、ハロゲン又は最大約20個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有機メタロイド若しくはハロカルビル置換有機メタロイド基であり、 m は、0～5であり、それに結合しているシクロペンタジエニル環の隣接炭素原子上の2つの R^1 置換基は、一緒になって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、架橋原子団であり、 n は、0～3であり、 M は、好ましくは元素の周期表の4、5又は6族の3～6の原子価を有する遷移金属であり、好ましくはその最高の酸化状態にあり、 Y は、ヘテロ原子がVA族の3の配位数又はVIA族の2の配位数を有する元素、好ましくは窒素、リン、酸素又は硫黄であるヘテロ原子含有基であり、 R^2 は、 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素ラジカル、1つ又は複数の水素原子がハロゲン原子で置換されている、置換 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素ラジカルからなる群から選択されるラジカルであり、 Y が3配位であり、非架橋である場合、それぞれ独立に $C_1 - C_{20}$ 炭化水素ラジカル、1つ又は複数の水素原子がハロゲン原子で置換されている、置換 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素ラジカルからなる群から選択されるラジカルである2つの R 基が Y 上にそれぞれ独立に存在してもよく、各 X は、非シクロペンタジエニル配位子であり、独立に、ハロゲン又は最大約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有機メタロイド、オキシヒドロカルビル置換有機メタロイド若しくはハロカルビル置換有機メタロイド基であり、 s は、 M の原子価マイナス2に等しく、 Y が、ヘテロ原子がVA族の3の配位数を有する元素であるヘテロ原子含有基である場合、 y は、1であり、 Y が、ヘテロ原子がVIA族の2の配位数を有する元素であるヘテロ原子含有基である場合、 y は0である)

10

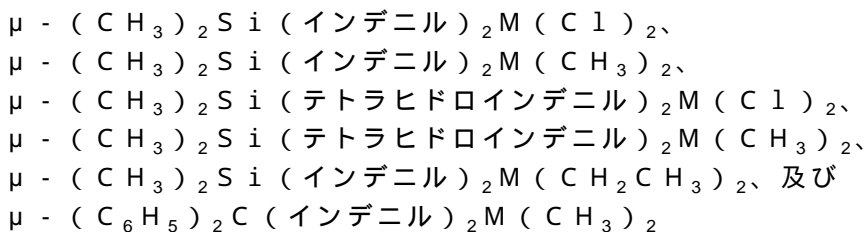
20

【0031】

上の群1に記載されている適切なタイプのピシクロペンタジエニルメタロセンの例は、参照により本明細書に組み込まれる、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号において論じられ、記載されている通りであり得る。

【0032】

群1に記載されているタイプの好ましいピシクロペンタジエニルメタロセンの実例となるものであるが、非限定的な例は、



のラセミ異性体であり、

M は、 Zr 及び Hf からなる群から選択される。

30

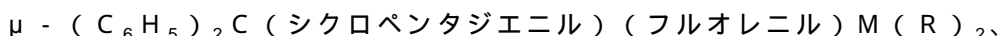
40

【0033】

群1に記載されているタイプの適切な非対称シクロペンタジエニルメタロセンの例は、米国特許第4,892,851号、第5,334,677号、第5,416,228号及び第5,449,651号に開示され、刊行物J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, p. 6255に記載されており、それらのすべては、米国特許の実施の目的のために参照により本明細書に組み込まれる。

【0034】

$X = R$ である、群1に記載されているタイプの好ましい非対称シクロペンタジエニルメタロセンの実例となるものであるが、非限定的な例は、



50

$\mu - (C_6H_5)_2C(3\text{-メチルシクロペンタジエニル})(\text{フルオレニル})M(R)_2$ 、
 $\mu - (CH_3)_2C(\text{シクロペンタジエニル})(\text{フルオレニル})M(R)_2$ 、
 R が好ましくは CH_3 である $\mu - (C_6H_5)_2C(\text{シクロペンタジエニル})(2\text{-メチルインデニル})M(R)_2$ 、
 R が好ましくは Cl である $\mu - (C_6H_5)_2C(3\text{-メチルシクロペンタジエニル})(2\text{-メチルインデニル})M(R)_2$ 、
 $\mu - (C_6H_5)_2C(\text{シクロペンタジエニル})(2,7\text{-ジメチルフルオレニル})M(R)_2$ 、及び
 $\mu - (CH_3)_2C(\text{シクロペンタジエニル})(2,7\text{-ジメチルフルオレニル})M(R)_2$

10

M は、 Zr 及び Hf からなる群から選択され、 R は、 Cl 及び CH_3 からなる群から選択される。好ましくは、メタロセン触媒は、 $\mu - (\text{ジ} - (p\text{-トリエチルシリルフェニル})\text{メタン})(\text{シクロペンタジエニル})(2,7\text{-ジ} - t\text{-ブチルフルオレニル})$ ハフニウムジメチルである。

【0035】

上の群2に記載されているタイプの適切なモノシクロペンタジエニルメタロセンの例は、米国特許第5,026,798号、第5,057,475号、第5,350,723号、第5,264,405号、第5,055,438号に開示され、国際公開第96/002244号に記載されており、それらのすべては、米国特許の実施の目的のために参照により本明細書に組み込まれる。

20

【0036】

$X = R$ である、群2に記載されているタイプの好ましいモノシクロペンタジエニルメタロセンの実例となるものであるが、非限定的な例は、

$\mu - (CH_3)_2Si(\text{シクロペンタジエニル})(1\text{-アダマンチルアミド})M(R)_2$ 、
 $\mu - (CH_3)_2Si(3\text{-tertブチルシクロペンタジエニル})(1\text{-アダマンチルアミド})M(R)_2$ 、
 $\mu - (CH_2(\text{テトラメチルシクロペンタジエニル})(1\text{-アダマンチルアミド})M(R)_2$ 、
 $\mu - (CH_3)_2Si(\text{テトラメチルシクロペンタジエニル})(1\text{-アダマンチルアミド})M(R)_2$ 、
 $\mu - (CH_3)_2C(\text{テトラメチルシクロペンタジエニル})(1\text{-アダマンチルアミド})M(R)_2$ 、
 $\mu - (CH_3)_2Si(\text{テトラメチルシクロペンタジエニル})(1\text{-tertブチルアミド})M(R)_2$ 、
 $\mu - (CH_3)_2Si(\text{フルオレニル})(1\text{-tertブチルアミド})M(R)_2$ 、
 $\mu - (CH_3)_2Si(\text{テトラメチルシクロペンタジエニル})(1\text{-シクロドデシルアミド})M(R)_2$ 、及び
 $\mu - (C_6H_5)_2C(\text{テトラメチルシクロペンタジエニル})(1\text{-シクロドデシルアミド})M(R)_2$

30

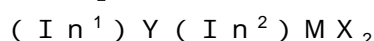
40

であり、
 M は、 Ti 、 Zr 及び Hf からなる群から選択され、 R は、 Cl 及び CH_3 からなる群から選択される。

【0037】

第1及び第2のメタロセン触媒は、同じ又は異なっていてよい。いくつかの実施形態において、第1及び第2のメタロセン触媒の少なくとも1つは、以下の式を有する架橋ビスインデニルメタロセンである遷移金属化合物を含む。

【0038】



50

(式中、 $I n^1$ 及び $I n^2$ は、Mに結合し、Yにより架橋された置換又は非置換インデニル基であり、Yは、 $I n^1$ を $I n^2$ と結合させる直接鎖における原子の数が1～8個である架橋原子団であり、直接鎖は、C又はSiを含み、Mは、3、4、5又は6族遷移金属である)

【0039】

いくつかの好ましい実施形態($X = R$)において、第1及び第2のメタロセン触媒の少なくとも1つは、 $\mu - (C_6H_5)_2C$ (シクロペンタジエニル)(フルオレニル) $M(R)_2$ 、 $\mu - (C_6H_5)_2C$ (3-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル) $M(R)_2$ 、 $\mu - (CH_3)_2C$ (シクロペンタジエニル)(フルオレニル) $M(R)_2$ 、 $\mu - (C_6H_5)_2C$ (シクロペンタジエニル)(2-メチルインデニル) $M(CH_3)_2$ 、 $\mu - (C_6H_5)_2C$ (3-メチルシクロペンタジエニル)(2-メチルインデニル) $M(Cl)_2$ 、 $\mu - (C_6H_5)_2C$ (シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル) $M(R)_2$ 及び $\mu - (CH_3)_2C$ (シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル) $M(R)_2$ の少なくとも1つを含み、Mは、Zr及びHfからなる群から選択され、Rは、Cl及び CH_3 からなる群から選択される。

10

【0040】

いくつかの好ましい実施形態において、第1及び第2のメタロセン触媒の少なくとも1つは、 μ -ジメチルシリルピス(インデニル)ハフニウムジメチル、 μ -ジメチルシリルピス(インデニル)ジルコニウムジメチル、(μ -ジメチルシリル)ピス(2-メチル-4-(3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジメチル、(μ -ジメチルシリル)ピス(2-メチル-4-(3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)インデニル)ハフニウムジメチル、(μ -ジメチルシリル)ピス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジメチル、(μ -ジメチルシリル)ピス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ハフニウムジメチル、(μ -ジメチルシリル)ピス(2-メチル-4-(N-カルバジル)インデニル)ジルコニウムジメチル、(μ -ジメチルシリル)ピス(2-メチル-4-(N-カルバジル)インデニル)ハフニウムジメチル、ジメチルシリルピス(2-メチル)-5,5,8,8-テトラメチル-5,6,7,8-テトラヒドロベンゾ(f)インデニル)ハフニウムジメチル、ジフェニルシリルピス(2-(メチル)-5,5,8,8-テトラメチル-5,6,7,8-テトラヒドロベンゾ(f)インデニル)ハフニウムジメチル、ジフェニルシリルピス(5,5,8,8-テトラメチル-5,6,7,8-テトラヒドロベンゾ(f)インデニル)ハフニウムジメチル、ジフェニルシリルピス(2-(メチル)-5,5,8,8-テトラメチル-5,6,7,8-テトラヒドロベンゾ(f)インデニル)ジルコニウムジクロリド、シクロプロピルシリルピス(2-(メチル)-5,5,8,8-テトラメチル-5,6,7,8-テトラヒドロベンゾ(f)インデニル)ハフニウムジメチル及び μ -(ジ-(p-トリエチルシリルフェニル)メタン)(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の少なくとも1つを含む。

20

30

【0041】

非配位性陰イオン

「非配位性陰イオン」(NCA)という用語は、遷移金属陽イオンに配位せず又は陽イオンに弱く配位し、それにより、天然ルイス塩基による置換を十分に受けやすい状態に留まる陰イオンを意味する。「適合性(compatible)」非配位性陰イオンは、最初に形成された錯体が分解するとき中性まで分解されないものである。さらに、陰イオンは、中性4配位メタロセン化合物及び陰イオンから中性副生成物を形成させるように陰イオン性置換基又は断片を陽イオンに輸送しない。本発明による有用な非配位性陰イオンは、適合性であり、そのイオン電荷を+1状態にバランスさせるという意味でメタロセン陽イオンを安定化させるものであり、重合時にエチレン性又はアセチレン性不飽和モノマーによる置換を十分に受けやすい状態を維持する。さらに、本発明において有用な陰イオンは、重合過程において存在し得る重合性モノマー以外のルイス塩基によるメタロセン陽イオンの中和を著しく抑制又は妨げるのに十分な分子サイズの意味で大きい又はかさばる。一般的

40

50

に、陰イオンは、約4オングストローム以上の分子サイズを有する。NCAは、アルモキサンなどの他の活性化系に関する状況での傾向より高い温度で標的分子量ポリマーを生成させる能力があるため好ましい。

【0042】

非配位性陰イオンにより活性化されるメタロセン陽イオンを用いる配位重合用のイオン性触媒の記述は、参照により本明細書に組み込まれる、欧州特許出願公開第0277003号、欧州特許出願公開第0277004号、国際公開第92/00333号、米国特許第5,198,401号及び第5,278,119号における初期の研究に見られる。これらの参考文献は、非配位性陰イオンによりアルキル/ヒドリド基が遷移金属から引き抜かれて、それを陽イオン性及び電荷均衡の両方にするようにメタロセン(ビスCp及びモノCp)を陰イオン性前駆体によりプロトン化する、好ましい調製の方法を開示している。活性プロトンを含まないが、活性メタロセン陽イオン及び非配位性陰イオンの両方を生成することができるイオン化イオン性化合物の使用も公知である。例えば、参照により本明細書に組み込まれる、欧州特許出願公開第0426637号、欧州特許出願公開第0573403号及び米国特許第5,387,568号を参照のこと。メタロセン化合物をイオン化することができるブレンステッド酸以外の反応性陽イオンは、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リニウム陽イオンを含む。水(又は他のブレンステッド若しくはルイス酸)による劣化に抵抗性である配位錯体を形成することができる任意の金属又はメタロイドは、第2の活性化因子化合物の陰イオンに用いる又は含めることができる。適切な金属は、アルミニウム、金、白金などを含むが、これらに限定されない。適切なメタロイドは、ホウ素、リン、ケイ素などを含むが、これらに限定されない。

【0043】

イオン性触媒を調製するさらなる方法は、最初は中性ルイス酸であるが、アルキル、ヒドリド又はシリル配位子を引き抜くように作用するメタロセン化合物、例えば、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素とのイオン化反応によって陽イオン及び陰イオンを生成するイオン化陰イオン性前駆体を用いて、メタロセン陽イオン及び安定化非配位性陽イオンを生成させる。例えば、参照により本明細書に組み込まれる、欧州特許出願公開第0427697号及び欧州特許出願公開第0520732号を参照のこと。付加重合用のイオン性触媒も、金属酸化基並びに陰イオン基を含む陰イオン性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調製することができる。例えば、参照により本明細書に組み込まれる欧州特許出願公開第0495375号を参照のこと。

【0044】

いくつかの実施形態において、第1及び第2の重合反応ゾーンの少なくとも1つは、例えば、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)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペルフルオロナフチル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペルフルオロピフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペルフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペルフルオロナフチル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペルフルオロピフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、アルミノキサン、アルモキサン及びアルミニウムアルキルを含む活性化剤を含む。

【0045】

非イオン性活性化剤

金属配位子が、標準的条件下ではイオン化引き抜きの能力のない、ハロゲン化物部分、例えば、(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、それらは、リチウム若しくはアルミニウム水素化物又はアルキル、アルキルアルモキサン、グリニャール試薬等のような有機金属化合物との公知のアルキル化反応により変換することができる。活性化陰イオン性化合物の添加の前又は添加と同時のアルキルアルミニウム化合物とジハロゲン化物置換メ

10

20

30

40

50

タロセン化合物との反応を記述する方法については、例えば、欧州特許出願公開第0500944号、欧州特許出願公開第0570982号及び欧州特許出願公開第0612768号を参照のこと。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することができる。アルキルアルミニウムは捕捉剤としても適しているため、メタロセンのアルキル化のために通常化学量論的に必要な量を超えてそれを使用することは、それをメタロセン化合物とともに反応溶媒に加えることが可能となる。通常、アルモキサンは、時期尚早の活性化を避けるためにメタロセンとともに加えないが、捕捉剤とアルキル化活性化剤との両方としての役割を果たす場合には、重合性モノマーの存在下で反応容器に直接加えることができる。アルモキサンは、捕捉機能も果たし得る。

【0046】

公知のアルキルアルモキサンは、特に、ハロゲン化物配位子を含むメタロセン用の触媒活性化剤としてさらに適している。一般的に触媒活性化剤として有用なアルモキサン成分は、環状化合物である一般式 $(R - Al - O)_n$ 又は線状化合物である $R(R - Al - O)_n Al R_2$ により表されるオリゴマーアルミニウム化合物である。アルモキサンの一般式において、Rは、 $C_1 - C_5$ アルキルラジカル、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は、メチルであり、「n」は、少なくとも4である。すなわち、メチルアルモキサン(MAO)である。アルモキサンは、当技術分野で公知の様々な手順により調製することができる。例えば、アルミニウムアルキルを水で処理して不活性有機溶媒中に溶解して、又はそれを不活性有機溶媒中に懸濁した水和硫酸銅など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。一般的に、調製されるが、アルミニウムアルキルと限られた量の水との反応により、アルモキサンの線状及び環状種の混合物が得られる。

【0047】

重合法

本発明の方法は、第1のエチレン- α -オレフィンコポリマー、及び第2のエチレン- α -オレフィンコポリマーを含むポリマー組成物を調製することを対象とするものであり、それにより、そのような組成物は、好ましくは、ゲル化をほとんどないし全く伴わない潤滑油組成物における粘度調整剤として有用である。本発明は、好ましくは(a)第1の重合反応ゾーンにおける水素フィード濃度が、第1の重合反応ゾーン内への水素、エチレンモノマー、 α -オレフィンモノマー及び溶媒のフィード(複数可)の総重量に対して0.0～1.0重量%であり、及び/又は(b)第2の重合反応ゾーンにおける水素フィード濃度が、第2の重合反応ゾーン内への水素、エチレンモノマー、 α -オレフィンモノマー及び溶媒のフィード(複数可)の総重量に対して0.0～0.5重量%であるように、第1及び/又は第2の重合反応ゾーンにおける水素フィード(複数可)の濃度を調節する(例えば、低下させる)ことによりそのような方法を提供する。

【0048】

一実施形態において、ポリマー組成物を調製する方法は、
 (a) (i) 第1のエチレンモノマー、(ii) 第1の α -オレフィンモノマー、(iii) 第1の溶媒、(iv) 第1の水素を選択してもよく、及び(v) 第1のメタロセン触媒、を第1の重合反応ゾーンに供給して、第1のエチレン- α -オレフィンコポリマーを生成するステップと、
 (b) (i) 第2のエチレンモノマー、(ii) 第2の α -オレフィンモノマー、(iii) 第2の溶媒、(iv) 第2の水素を選択してもよく、及び(v) 第2のメタロセン触媒、を第2の重合反応ゾーンに供給して、第2のエチレン- α -オレフィンコポリマーを生成するステップと、
 (c) 第1のエチレン- α -オレフィンコポリマーと第2のエチレン- α -オレフィンコポリマーとを混ぜ合わせて、ポリマー組成物を形成するステップと
 を含み、

第1のエチレン- α -オレフィンコポリマーが約60～約80重量%のエチレン含量を有し、第2のエチレン- α -オレフィンコポリマーが約60重量%未満のエチレン含量を

10

20

30

40

50

有し、

方法は、以下の

(1) 第1の水素が、ステップ(a)において供給される(a)(i)~(iv)の総重量に対して0.0~1.0重量%の第1の水素フィード濃度でステップ(a)において供給されること、及び

(2) 第2の水素が、ステップ(b)において供給される(b)(i)~(iv)の総重量に対して0.0~0.5重量%の第2の水素フィード濃度でステップ(b)において供給されること

の少なくとも1つを満たす。

【0049】

本明細書で用いているように、「第1の水素」及び「第2の水素」という用語に示されている「水素」は、水素フィード流形態で供給される(例えば、第1又は第2の重合反応ゾーンに)水素を意味する。

【0050】

第1の水素フィード濃度(重量%)は、第1の重合反応ゾーン内に供給される水素(もしあれば)、エチレンモノマー、 α -オレフィンモノマー及び溶媒の新たなフィードの総重量に基づく。同様に、第2の水素フィード濃度(重量%)は、第2の重合反応ゾーン内に供給される水素(もしあれば)、エチレンモノマー、 α -オレフィンモノマー及び溶媒の新たなフィードの総重量に基づく。前述の成分のいずれかを含むリサイクル流を第1及び/又は第2の重合反応ゾーン内に送り返してもよいが、リサイクルされる成分(複数可)の量(複数可)は、第1及び第2の水素フィード濃度の重量%の決定に含めない。したがって、水素フィード濃度は、それぞれを重合反応ゾーン内に個別に又は別の成分とともに供給することができる、水素(もしあれば)、エチレンモノマー、 α -オレフィンモノマー及び溶媒の初期のフィードに基づいている。

【0051】

一実施形態において、第1の水素フィード濃度は、ステップ(a)において供給される(a)(i)~(iv)の総重量に対して1.0重量%未満、好ましくは0.0~0.5重量%又は0.0~0.2重量%である。第1の水素フィード濃度は、0.0重量%、すなわち、水素が第1の重合反応ゾーン内に供給されないこともあり得る。

一実施形態において、第2の水素フィード濃度は、ステップ(b)において供給される(b)(i)~(iv)の総重量に対して0.5重量%未満、好ましくは0.0~0.2重量%である。第2の水素フィード濃度は、0.0重量%、すなわち、水素が第1の重合反応ゾーン内に供給されないこともあり得る。

好ましくは、第1の水素フィード濃度は、ステップ(a)において供給される(a)(i)~(iv)の総重量に対して0.0~1.0重量%であり、第2の水素フィード濃度は、ステップ(b)において供給される(b)(i)~(iv)の総重量に対して0.0~0.5重量%である。好ましくは、第1の水素フィード濃度は、ステップ(a)において供給される(a)(i)~(iv)の総重量に対して0.0重量%であり、第2の水素フィード濃度は、ステップ(b)において供給される(b)(i)~(iv)の総重量に対して0.0~0.2重量%である。

【0052】

各個別のエチレン- α -オレフィンコポリマーは、単一完全攪拌槽型反応器中溶液中で重合させることができる。重合中の溶液の粘度は、10000 cPs未満、又は7000 cPs未満、好ましくは500 cPs未満であり得る。反応器は、好ましくはランダムコポリマーの製造のための完全逆混合を可能にする液体充填連続流通式攪拌槽型反応器である。溶媒、モノマー及び触媒を反応器に供給する。2つ以上の反応器を用いる場合、溶媒、モノマー及び/又は触媒(複数可)を第1の反応器又は1つ若しくは複数の追加の反応器に供給する。

反応器を反応器ジャケット若しくは冷却コイル、自己冷却装置、前冷却フィード又は3つすべての併用により冷却して、発熱重合反応の熱を吸収することができる。自己冷却式

10

20

30

40

50

反応器冷却は、反応器中の蒸気相の存在を必要とする。重合液体の温度上昇を可能にすることにより重合の発熱が吸収される、前冷却フィードを用いる断熱式反応器が好ましい。

【0053】

生成するポリマー画分の分子量を制御するのに反応温度を用いることができる。連続操作では、これが反応器間で潜在的な温度差をもたらす可能性があり、その制御がポリマーの分子量の制御に有用であり得る。例えば、いくつかの好ましい実施形態において、第1の重合反応ゾーン及び第2の重合反応ゾーンにおける温度は、40 未満異なり、好ましくは30 未満、20 未満又は10 未満異なり、好ましくは5 未満又は3 未満異なる。

反応温度は、触媒の不活性化速度並びにポリマーの特性及び/又はモノマーの減少の程度に対する温度の影響によって選択することができる。複数の反応器を用いる場合、一般的に温度は、第2の反応器における触媒の濃度が所望のポリマー成分を所望の量で調製するのに不十分である点を超えるべきでない。したがって、反応温度は、触媒系の詳細により決定することができる。

一般的に、単一反応器又は連続反応器における第1の反応器は、約0 ~ 約200、又は約80 ~ 約180、又は約100 ~ 約150 の反応温度で稼働する。好ましくは、反応温度は、約100 ~ 約150 又は約110 ~ 約150 である。1つ又は複数の追加の反応器を用いる場合、追加の反応器の温度は、約40 から約200 まで変化し、約50 から約150 までが好ましく、約100 から約150 までがより好ましい。任意の列挙した下限から任意の列挙した上限までの範囲が発明者らにより意図されており、本説明の範囲内にある。1つ又は複数のビス-Cp触媒と1つ又は複数のモノ-Cp触媒を利用する共重合技術において、ビス-Cp触媒と比較したときモノ-Cp触媒を利用する反応についてより低い反応温度が好ましい。

【0054】

反応圧力は、触媒系の詳細により決定される。一般的に、反応器は、単一反応器であるか一連の反応器のそれぞれであるかであり、1平方インチ当たり2500ポンド(psi)(17.23MPa)未満又は2200psi(15.16MPa)未満又は2000psi(13.78MPa)未満の反応圧力で稼働する。好ましくは、反応圧力は、ほぼ大気圧~約2000psi(13.78MPa)、約200psi(1.38MPa)~約2000psi(13.78MPa)又は約300psi(2.07MPa)~約1800psi(12.40MPa)である。任意の列挙した下限から任意の列挙した上限までの範囲が意図されており、本説明の範囲内にある。

【0055】

さほど安定でない触媒の場合、選択される方法が反応器を直列で用いる場合には触媒を第2の反応器に供給することもできる。遷移金属としてハフニウムを含み、特に2つのシクロペンタジエニル環を結合させる共有結合性単一原子架橋を有するビスシクロペンタジエニル触媒系を用いることによって、特に漸進的に増加する重合温度を用いる連続操作について、最適温度を達成することができる。

本明細書で述べる方法に用いるのに適する特定の反応器の構成及び方法は、参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第6,319,998号及び2000年10月25日に出願した出願番号60/243,192を有する米国仮特許出願に詳細に記述されている。分岐は、重合触媒又は方法の選択により導入することができる。

代替実施形態において、第1及び第2のエチレンベースのコポリマーを、溶液法におけるヘキサン(若しくはヘキサンの異性体)、スラリー法におけるプロピレンなどのアルカン溶媒中で重合させ、処理して溶媒を除去することができる。第1及び第2のエチレンベースのコポリマーは、中粘度及び最終潤滑油配合物に必要なものを超える分子量を有し得る。例えば、伝統的なエチレン-プロピレン-ジエン(EPDM)ゴム製造プラントの大部分は、潤滑油配合物用の適正な粘度を有する低粘度ポリマーを製造することができない。別の例において、低粘度コポリマーは、保存時に低温流れの傾向がある。第2の例は、より低いプラトー弾性率を有する非晶質コポリマーについて特に当てはまり得る。次いで

10

20

30

40

50

、ペールを一連のステップにより処理して最終潤滑油組成物を生成する。

【0056】

第1の重合反応ゾーン（「第1のエチレン変換率」）及び第2の重合反応ゾーン（「第2のエチレン変換率」）におけるエチレン変換率（％）は、同じ又は異なっていてよい。いくつかの実施形態において、第1及び第2のエチレン変換率は、異なり、値（変換率％）が少なくとも5％、10％、少なくとも15％又は少なくとも20％異なり、第1又は第2のエチレン変換率のいずれかがより高い値を有する。1つの好ましい実施形態において、第1のエチレン変換率は、第2のエチレン変換率より高い。

いくつかの実施形態において、エチレンと第1の α -オレフィンモノマーを第1の重合反応ゾーンにおいて第1の重合条件下で第1のメタロセン触媒の存在下で重合させて、第1のエチレンベースのコポリマーを含む第1の流出液を生成することができる。エチレンと第2の α -オレフィンモノマーも第2の重合反応ゾーンにおいて第2の重合条件下で第2のメタロセン触媒の存在下で重合させて、第2のエチレン- α -オレフィンコポリマーを含む第2の流出液を生成することができる。得られる個別のコポリマーを混合又は別の方法で配合して、レオロジー改質剤を得ることができる。

10

【0057】

1つ又は複数の実施形態において、第1及び第2の重合条件は、スラリー相、溶液相及びバルク相の少なくとも1つを含み得る。第1及び第2の重合条件が溶液相である場合、ポリマー組成物の形成は、固形ポリマー組成物を生成させるための第1の流出液、第2の流出液又は両方からの溶媒の実質的な除去をさらに含み得る。

20

1つ又は複数の実施形態において、最終処理前の下流の組み合わせられた3つの反応器からの流出ポリマー溶液を用いて、別個の重合を並行して実施することができる。別の実施形態において、1つの反応器の流出液を次の反応器に供給する場合、別個の重合を連続して実施することができる。さらに別の実施形態において、別個の重合を同じ反応器中で、好ましくは逐次重合で実施することができる。

【0058】

エチレン- α -オレフィンコポリマーは、メタロセン触媒により重合させて、1つの反応器中で第1のエチレンベースのコポリマーを、別の反応器中で第2のエチレン- α -オレフィンコポリマーを形成させることができる。第1及び第2のエチレン- α -オレフィンコポリマーを混合し、次いで、最終処理ステップにかけて、ポリマー組成物を生成させることができる。第1のエチレンベースのコポリマーを最初に調製することができ、或いは、第2のエチレン- α -オレフィンコポリマーを直列反応器構成で最初に調製することができ、又はエチレン- α -オレフィンコポリマーを並列反応器構成で同時に調製することができる。

30

メタロセン触媒、並びに重合工程で使用される非配位性イオン及び非イオン性活性化剤とのそれらの使用は、参照により本明細書に組み込まれる、2009年4月28日に出願した「エチレンベースのコポリマー、及びそれを含む潤滑油組成物」と題する出願番号61/173,528を有する米国仮特許出願において論じられ、記載されている通りであり得る。

【0059】

適切なビスシクロペンタジエニルメタロセンの例は、参照により本明細書に組み込まれる、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を含むが、これらに限定されない。

40

【0060】

潤滑油組成物

ポリマー組成物及び1つ又は複数の基油（若しくはベースストック）を含む潤滑油組成

50

物も提供される。ベースストックは、水素化分解、水素添加、他の精製工程、非精製工程又は再精製工程により得られるかどうかを問わず、潤滑性粘度の天然又は合成油であり又は含み得る。ベースストックは、使用済み油であり又は含み得る。天然油は、動物油、食物油、鉱油及びそれらの混合物を含む。合成油は、炭化水素油、シリコーンベースの油及びリン含有酸の液体エステルを含む。合成油も、他の気体 - 液体油、並びにフィッシャー - トロプシュ気体 - 液体合成法により製造することができる。

【0061】

一実施形態において、ベースストックは、PAO-2、PAO-4、PAO-5、PAO-6、PAO-7又はPAO-8（数値は100における動粘度に関連する）を含むポリアルファオレフィン（PAO）である又は含む。好ましくは、ポリアルファオレフィンは、ドデセン及びノ又はデセンから調製される。一般的に、潤滑性粘度の油として適するポリアルファオレフィンは、PAO-20又はPAO-30油の粘度より小さい粘度を有する。1つ又は複数の実施形態において、ベースストックは、米国石油協会（API）基油互換性ガイドライン（Base Oil Interchangeability Guideline）に指定されているように定義することができる。例えば、ベースストックは、API群I、II、III、IV、V油又はそれらの混合物であり又は含み得る。

10

【0062】

1つ又は複数の実施形態において、ベースストックは、クランクケース潤滑油として好都合に用いられる油又はその組成物を含み得る。例えば、適切なベースストックは、自動車及びトラックエンジン、船用及び鉄道ディーゼル機関などの火花点火及び圧縮点火内燃機関用のクランクケース潤滑油を含み得る。適切なベースストックは、例えばオートマチックトランスミッション流体、トラクタ流体、ユニバーサルトラクタ流体及び油圧流体、高耐荷重油圧流体、パワーステアリング流体等のような、慣例的に動力伝達液に用いられ、及びノ又は動力伝達液として使用するために適合された油も含み得る。適切なベースストックはまた、ギア潤滑油、工業潤滑油、ポンプ油及び他の潤滑油であり又は含み得る。

20

1つ又は複数の実施形態において、ベースストックは、石油由来の炭化水素油を含むだけでなく、二塩基酸のエステル；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調製される複合エステル；ポリオレフィン油等のような合成潤滑油も含み得る。したがって、述べた潤滑油組成物は、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；ポリアルファオレフィン；ポリブテン；アルキルベンゼン；リン酸の有機エステル；ポリシリコーン油；等のような合成基油ベースストックに適切に混入させることができる。潤滑油組成物は、取扱いを容易にするために、例えば、鉱物潤滑油、油中1重量%～49重量%などの濃縮物の形で用いることもでき、前述のように油中で本発明の反応を行うことによってこの形態に調製することができる。

30

潤滑油組成物は、ベースストック及び1つ若しくは複数の組成分散ポリマー組成物並びにノ又は1つ若しくは複数の結晶化度分散ポリマー組成物、並びに任意選択で流動点降下剤を含み得る。潤滑油組成物は、1.5より大きい、又は1.7より大きい、又は1.9より大きい、又は2.2より大きい又は2.4より大きい又は2.6より大きい粘稠化効率を有し得る。潤滑油組成物は、55より小さい、又は45より小さい、又は35より小さい、又は30より小さい、又は25より小さい、又は20より小さい、又は15より小さいせん断安定性指数を有し得る。潤滑油組成物は、ASTM D4684に準じた60,000cps未満の小型回転粘度計（MRV）粘度を有し得る。潤滑油組成物は、ASTM 5949に準じた-25 未満の流動点を有し得る。潤滑油組成物は、所望の特性のいずれかの組合せを有し得る。例えば、潤滑油組成物は、約1.5より大きい若しくは約2.6より大きい粘稠化効率、55より小さい若しくは33より小さい若しくは25より小さいせん断安定性指数及びノ又はASTM D4684に準じた60,000cps未満の10W-50配合物中-35における小型回転粘度計（MRV）粘度を有し得る。

40

【0063】

潤滑油組成物は、好ましくは約2.5重量%、若しくは約1.5重量%、若しくは約1.0重量%若しくは約0.5重量%の組成分散及びノ又は結晶化度分散ポリマー組成物を

50

含む。いくつかの実施形態において、潤滑油組成物中のポリマー組成物の量は、約 0.5 重量%の低値から、約 1 重量%、又は約 2 重量%、約 2.5 重量%の高値までの範囲にあり得る。

本発明の潤滑油組成物は、例えば、流動点降下剤、摩耗防止剤、抗酸化剤、他の粘度指数向上剤、分散剤、腐食防止剤、消泡剤、洗剤、さび止め剤、摩擦調整剤などのような 1 つ又は複数の通常の添加剤を含んでいてもよい。

【0064】

腐食防止剤は、防食剤としても公知であり、潤滑油組成物により接触される金属部品の劣化を低減する。例となる腐食防止剤は、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、及びまた好ましくは二酸化炭素の存在下でのホスホ硫化炭化水素とアルカリ土類金属酸化物又は水酸化物との反応により得られる生成物を含む。ホスホ硫化炭化水素は、テルペン、ポリイソブチレンなどの C₂ - C₆ オレフィンポリマーの重質石油画分などの適切な炭化水素を 5 ~ 30 重量%のリンの硫化物と 66 ~ 316 の範囲内の温度で 1/2 ~ 15 時間反応させることにより調製される。ホスホ硫化炭化水素の中和は、当業者に公知の方法により達成することができる。

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堆積物などの酸化の生成物により、並びに粘度の増大により明らかなような、鉱油が使用中に劣化する傾向を減少させる。そのような酸化防止剤は、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サルファイド、バリウムオクチルフェネートサルファイド、ジオクチルフェニルアミン、フェニルアルファナフチルアミン、ホスホ硫化又は硫化炭化水素等を含む。本発明において有用な他の酸化防止剤又は抗酸化剤は、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を含む。

【0065】

摩擦調整剤は、オートマチックトランスミッションフルードなどの潤滑油組成物に適切な摩擦特性を付与する役割を果たす。適切な摩擦調整剤の代表的な例は、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；ポリイソブチレンコハク酸無水物 - アミノアルカノールのモリブデン錯体を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；アルカンホスホン酸塩を開示している米国特許第 3,779,928 号；ホスホネートとオレアミドと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れら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) ホスファイト及び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；並びにホスホ硫化 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 号に見いだされる。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、コハク酸エステル、又はヒドロカルビル置換コハク酸若しくは無水物の金属塩及びチオビスアルカノールである。

【0066】

分散剤は、使用時の酸化に起因する油不溶性物質を流体中に懸濁状態に保持し、それにより、スラッジの綿状沈殿及び金属部品上の析出又は堆積を防ぐ。適切な分散剤は、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などのエチレンアミンとの反応生成物及びそのホウ酸塩を含む。高分子量エステル（一価又は多価脂肪族アルコールによるオレフィン置換コハク酸のエステル化により得られる）又は高分子量アルキル化フェノールのマンニヒ塩基（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及びホルムアルデヒドなどのアルデヒドの縮合により得られる）も分散剤として有用である。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

流動点降下剤（「PPD」）は、別名潤滑油流動性向上剤として公知であり、流体が流れる又は注がれることができる温度を低下させる。当技術分野で公知の適切な流動点降下剤を用いることができる。例えば、適切な流動点降下剤は、1つ又は複数のC₈-C₁₈フマル酸ジアルキル酢酸ビニルコポリマー、ポリメチルメタクリレート、アルキルメタクリレート及びワックスナフタレンを含むが、これらに限定されない。

泡制御は、任意の1つ又は複数の消泡剤によりもたらすことができる。適切な消泡剤は、シリコン油及びポリジメチルシロキサンなどのポリシロキサンを含む。

摩耗防止剤は、金属部品の摩耗を低減させる。通常の摩耗防止剤の代表物は、抗酸化剤としての役割も果たす、ジアルキルジチオリン酸亜鉛及びジアリールジチオリン酸亜鉛である。

10

【 0 0 6 8 】

洗剤及びさび止め剤は、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、アルキルサリチル酸、ナフテネート及び他の油溶性モノ-及びジカルボン酸の金属塩を含む。高度に塩基性のアルカリ土類金属スルホネート（特にCa及びMg塩）などの高度に塩基性（すなわち、過塩基性）金属塩は、洗剤として頻繁に使用される。

これらの通常の添加剤を含む組成物は、それらの通常の付随機能をもたらすのに有効な量でベースストックと配合することができる。したがって、典型的な配合物は、重量で、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%）、流動点降下剤（約0.01%～約5%）、消泡剤（約0.001%～約3%）、摩耗防止剤（約0.001%～約5%）、摩擦調整剤（約0.01%～約5%）、洗剤/さび止め剤（約0.01～約10%）及び基油を含み得る。

20

【 0 0 6 9 】

他の添加剤を用いる場合、必要でないが、VI向上剤（濃縮された量の）の濃溶液又は分散体並びに1つ又は複数の他の添加剤を含む添加剤濃縮物を調製することが望ましい場合があり、そのような濃縮物は、「添加剤パッケージ」と表され、それにより、数種の添加剤をベースストックに同時に加えて、潤滑油組成物を形成することができる。潤滑油への添加剤濃縮物の溶解は、溶媒により、また穏やかな加熱により達成される混合により促進することができるが、これは必須ではない。添加剤パッケージをあらかじめ定めた量の基油と混ぜ合わせる場合、添加剤パッケージは、最終配合物中所望の濃度を得るのに適切な量のVI向上剤及び任意選択の添加剤を含むように調合することができる。

30

【 0 0 7 0 】

ベースストック油との配合

通常の配合方法は、参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第4,464,493号に記載されている。この通常の方法は、ポリマーをポリマーの分解のために高温で押出機に通し、押出機から出て、熱油中に入るときに分解ポリマーを粒子サイズに縮小する間に押出機のダイ面に熱油を循環させる。上述のような本発明のペレット化された固体ポリマー組成物は、VI向上剤に対して粘度を直接示すようにするために基油と直接配合することができ、そのため従来技術の複雑な多段階工程は必要でない。固体ポリマー組成物は、追加のせん断及び分解工程の必要なしにベースストックに溶解することができる。

40

ポリマー組成物は、粘度調整剤濃縮物を調製するために15パーセントの濃度まで潤滑油に室温で溶解できる。上述のような、潤滑油応用例に用いられる一般的な添加剤を含む追加の添加剤パッケージを最終的に含む、そのような濃縮物は、一般的にマルチグレード潤滑油製造装置（multi-grade lube oil producers）により最終濃度（通常約1%）にさらに希釈する。この場合、濃縮物は、注ぐことができる均一な固体不含有溶液である。

ポリマー組成物は、一般的に約10～約60のSSI（ASTM D6278に従って測定される）を有する。好ましい組成物は、20～30のSSIを有する。

【 0 0 7 1 】

特定の実施形態

ポリマーの分析

50

エチレンベースのコポリマーのエチレン重量パーセント (C_2 重量%) としてのエチレン含量は、ASTM D3900 に従って測定した。

【0072】

視覚的ゲル化試験

視覚的ゲル化試験は、その開示が参照により本明細書に組み込まれる、ネットワーク又はゲルを形成するポリマーの傾向を判定するためのレオロジー的方法と題する2011年9月29日に出願された米国仮特許出願第61/540997号に開示されているように行った。溶液の40mlの試料を125ml透明ガラスバイアル(又はジャー)に入れ、キャップで密封する。一般的なガラスバイアルは、Fisher Scientific Corporationから入手できる(カタログ番号:02-912-345)。ガラスバイアルを10 + / - 3 に維持した低温冷蔵庫に10 で8時間保存した。ガラスバイアルを次に冷凍庫に - 15 + / - 0.5 で16時間保存した。上述の温度条件を複数サイクル反復した。1サイクルは、10 で8時間とそれに続く - 15 で16時間の試料の保存から構成されていた。ガラスバイアルは、1及び4温度サイクルの後に評価した。熱電対を、試料と同じであるが、溶媒又は基油のみを含む参照バイアルに入れて、実際の試料温度をモニターした。試料の評点付けは、冷凍庫に - 15 で16時間保存の後直ちに行った。評点付け時に、バイアルを直ちに注ぐか又はほぼ水平な位置まで傾けた。バイアルの外側に凝縮状態が生じた場合、凝縮物をペーパータオルで拭いた。以下の視覚的等級付けを用いて、試料を視覚的に評価した。

【0073】

【表1】

| 等級 | 性状 | 詳細なコメント |
|----|--------|-------------------------|
| 0 | ゲルなし | 鏡面を有する自由流動液 |
| 1 | 軽度のゲル | わずかな不均一性、表面粗度 |
| 2 | 中等度のゲル | 多大な不均一性、バイアルからのわずかな引き離し |
| 3 | 重度のゲル | バイアルからの引き離し、大きな可視的塊 |
| 4 | 固体 | 固体ゲル |

【0074】

メルトフローレート(MFR)は、2.16キログラムの荷重又は21.6キログラムの荷重のもとで、230 でASTM D1238に従って測定した。

せん断安定性指数(SSI)は、Kurt Orbanディーゼル注入装置用いて30サイクルでASTM D6278に従って測定した。

降伏応力及びtan()の測定は、その開示が参照により本明細書に組み込まれる、ネットワーク又はゲルを形成するポリマーの傾向を判定するためのレオロジー的方法と題する2011年9月29日に出願された米国仮出願第61/540,997号に開示されているように行った。レオロジーは、VII(試験油)を含む2.4重量%PAO4溶液について実施した。2つの方法を用いて、VIIの低温性能を決定した。

【0075】

定常状態流動法: 100 Pa ~ 0.002 Paの様々な応力に対するずり速度応答を、60mm² × 2'01'' スチールコーン取付具を装着したTA Instrument AR-1000レオメーターを用いて一定温度で測定した。降伏応力は、粘度-ずり応力応答をHerschel-Bulkeyモデルに当てはめることによって計算した。一般的に、より低い降伏応力値が優れた低温性能のために望ましい。20mPa未満の降伏応力を有する溶液が試験油において好ましい。

振動レオロジー法: 貯蔵弾性率(G')、損失弾性率(G'')、複素粘度及びtan(G'/G'')を、40 ~ -18 の温度範囲にわたる1 / 分の冷却速度で0.2 Paの振動応力を加えて1ラジアン/秒の角周波数で測定する。測定中ゲルポイント($G' > G''$)が存在しないことが望ましい。また、VIIのより優れた低温性能のため

に - 15 でより高い $\tan \delta$ 値が好ましい。V I Iにおける $\tan \delta$ の好ましい値は、試験油において、3.0超である。

【0076】

粘稠化効率 (TE) は、油中での、ポリマーの粘稠化能力の尺度であり、 $TE = 2 / c \times \ln (kV_{(polymer+oil)}) / kV_{oil}) / \ln (2)$ と定義され、c は、ポリマーの濃度であり、kV は、ASTM D445 に準じる 100 における動粘度である。せん断安定性指数 (SSI) は、エンジンにおける永久的機械的せん断劣化に対するポリマーの抵抗性の指標である。SSI は、ASTM D6278 に示されている手順に従ってポリマー - 油溶液を高せん断 Bosch ディーゼル注入装置に 30 サイクル通すことにより測定することができる。ポリマーの SSI は、以下の式を用いてポリマーを含まない油の粘度並びにポリマー - 油溶液の初期及びせん断粘度から計算することができる。

$$SSI = 100 \times (kV_{(polymer+oil), fresh} - kV_{(polymer+oil), sheared}) / (kV_{(polymer+oil), fresh} - kV_{oil, fresh})$$

【実施例】

【0077】

エチレン - オレフィンコポリマーの調製

上述のようなコポリマー組成物を次の通りに合成した。コポリマー組成物は、直列に接続した 2 つの連続攪拌槽型反応器で合成した。第 1 のコポリマー成分、未反応モノマー及び溶媒を含む第 1 の反応器からの流出液をさらなるモノマーと共に第 2 の反応器に供給し、異なる工程条件下で重合を継続して、第 2 のコポリマー成分を生成させた。重合は、イソヘキサンを溶媒として用いた溶液中で行わせた。重合工程中に、水素添加及び温度制御を用いて、所望のメルトフローレートを達成した。反応器の外部から活性化した触媒を必要に応じて標的重合温度を維持するのに有効な量で加えた。

第 1 の反応器において、エチレン、プロピレン、並びに 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) ホウ素及び [シクロペンタジエニル (2, 7 - ジ - t - ブチルフルオレニル) ジ - p - トリエチルシランフェニルメタン] ハフニウムジメチルの反応生成物を含む触媒の存在下で、第 1 のコポリマー成分を生成させた。

【0078】

第 2 の反応器において、エチレン、プロピレン、並びに 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) ホウ素及び [シクロペンタジエニル (2, 7 - ジ - t - ブチルフルオレニル) ジ - p - トリエチルシランフェニルメタン] ハフニウムジメチルの反応生成物を含む触媒の存在下で、第 2 のコポリマー成分を生成させた。

第 2 の反応器から出てきた混合コポリマー溶液を冷却し、最初にイソヘキサンの大部分を除去することにより、フラッシング又は液相分離などの通常公知の揮発分除去法を用いて揮発分を除去して、濃縮溶液を得、次いで、最後に 0.5 重量%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揮発分除去装置を用いて無水条件で残りの溶媒をストリップングした。溶融ポリマー組成物をスクリーによりペレタイザーに進め、ペレタイザーからのポリマー組成物ペレットを水中に沈め、固体になるまで冷却した。

【0079】

エチレン - オレフィンコポリマー組成物を調製する方法のさらなる詳細は、下の表 A に示す。

比較例 A に、エチレンモノマー、オレフィンモノマー、溶媒及び水素の総フィードに対して、第 1 のコポリマー (非晶質) 成分用の水素フィード濃度が 0.6 重量%であり、第 2 のコポリマー (半結晶性) 成分用の水素フィード濃度が 1.2 重量%である方法を示す。

発明の実施例 1 に、エチレンモノマー、オレフィンモノマー、溶媒及び水素の総フィードに対して、第 1 のコポリマー (半結晶性) 成分用の水素フィード濃度が 0.17 重量%であり、第 2 のコポリマー (非晶質) 成分用の水素フィード濃度が 0.12 重量%である方法を示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 0 】

【 表 2 】

表A

| | 比較例A | 発明の実施例1 |
|-------------------------------|----------|----------|
| 総MFR | 4.2 | 4.75 |
| 半結晶性(SC)MFR | 2.8 | 4.2 |
| 非晶質(AM)MFR | 10.9 | 5.6 |
| 総%C2 | 65.2 | 60.6 |
| 半結晶性%C2 | 72 | 69.2 |
| 非晶質%C2 | 49.2 | 51.2 |
| 半結晶性重量% | 70.1 | 51.8 |
| 非晶質重量% | 29.9 | 48.2 |
| 総MFRR | 21.9 | 34 |
| 半結晶性MFRR | NA | 38.7 |
| 第1の反応器成分 | 非晶質(AM) | 半結晶性(SC) |
| 第2の反応器成分 | 半結晶性(SC) | 非晶質(AM) |
| 反応器温度(SC)、℃ | 140 | 132 |
| 反応器温度(AM)、℃ | 99 | 134 |
| C ₂ 変換率(AM)、% | 80 | 69.2 |
| C ₃ 変換率(AM)、% | 83 | 43.2 |
| C ₂ 変換率(SC)、% | 75 | 91.6 |
| C ₃ 変換率(SC)、% | 54 | 69.2 |
| C ₂ フィード濃度(SC)、重量% | 17.1 | 7.3 |
| C ₃ フィード濃度(SC)、重量% | 9.6 | 3.9 |
| C ₆ フィード濃度(SC)、重量% | 72.1 | 88.6 |
| H ₂ フィード濃度(SC)、重量% | 1.2 | 0.17* |
| C ₂ フィード濃度(AM)、重量% | 3.1 | 7.5* |
| C ₃ フィード濃度(AM)、重量% | 3.2 | 12.7* |
| C ₆ フィード濃度(AM)、重量% | 93.1 | 79.6* |
| H ₂ フィード濃度(AM)、重量% | 0.6 | 0.12* |
| ゲル評点付け(4サイクル) | 3 | 0 |
| 降伏応力@0℃、mPa | 50.3 | 0 |
| 降伏応力@-15℃、mPa | 84.0 | 0 |
| Tan δ | 0.8 | 18.2 |

*R2フィードのみ;R1流出液を除く

【 0 0 8 1 】

表Aに示すように、比較例A（0.6重量%、非晶質成分）と比較して第1の重合反応ゾーンにおけるより低い水素フィード濃度（0.17重量%、半結晶性成分）を有する発明の実施例1は、0のゲル評点をもたらしたが、比較例Aは、3のゲル評点をもたらした。

さらに、比較例A（1.2重量%、半結晶性成分）と比較して第2の重合反応ゾーンにおけるより低い水素フィード濃度（0.12重量%、非晶質成分）を有する発明の実施例1は、0のゲル評点をもたらしたが、比較例Aは、3のゲル評点もたらした。

さらに、41の比較例Aの温度差（第1の反応器における99；第2の反応器における140）と比較して、わずか2の第1の反応器（132）と第2の反応器（134）との間の温度差を有する発明の実施例1は、ゲル評点の改善をもたらした。

【 0 0 8 2 】

10

20

30

40

50

5%の比較例Aのエチレン変換率の差(第1の反応器における80%、第2の反応器における75%)と比較して、22%の第1の反応器(91.6%)と第2の反応器(69.2%)との間のエチレン変換率の差を有する発明の実施例1がゲルの評点の改善をもたらしたことも認められた。

表Aに示されている別の差は、比較例Aが第1の重合ゾーンにおける非晶質成分及び第2の重合ゾーンにおける半結晶性成分を調製することである。発明の実施例1は、他方で、第1の重合ゾーンにおける半結晶性成分及び第2の重合ゾーンにおける非晶質成分を調製する。

【0083】

本開示の例示的な実施形態は、以下を含む。

実施形態1:

ポリマー組成物を調製する方法であって、

(a)(i)第1のエチレンモノマー、(ii)第1の α -オレフィンモノマー、(iii)第1の溶媒、(iv)第1の水素を選択してもよく、及び(v)第1のメタロセン触媒、を第1の重合反応ゾーンに供給して、第1のエチレン- α -オレフィンコポリマーを生成するステップと、

(b)(i)第2のエチレンモノマー、(ii)第2の α -オレフィンモノマー、(iii)第2の溶媒、(iv)第2の水素を選択してもよく、及び(a)第2のメタロセン触媒、を第2の重合反応ゾーンに供給して、第2のエチレン- α -オレフィンコポリマーを生成するステップと、

(c)第1のエチレン- α -オレフィンコポリマーと第2のエチレン- α -オレフィンコポリマーとを混ぜ合わせて、ポリマー組成物を形成するステップとを含み、

第1のエチレン- α -オレフィンコポリマーが約60~約80重量%のエチレン含量を有し、第2のエチレン- α -オレフィンコポリマーが約60重量%未満のエチレン含量を有し、

方法は、以下の

(1)第1の水素が、ステップ(a)において供給される(a)(i)~(iv)の総重量に対して0.0~1.0重量%の第1の水素フィード濃度でステップ(a)において供給されること、及び

(2)第2の水素が、ステップ(b)において供給される(b)(i)~(iv)の総重量に対して0.0~0.5重量%の第2の水素フィード濃度でステップ(b)において供給されること

の少なくとも1つを満たし、

好ましくは、ポリマー組成物は、

(a)第1のエチレン- α -オレフィンコポリマー、及び

(b)第2のエチレン- α -オレフィンコポリマー

を含み、

(c)第1のエチレン- α -オレフィンコポリマー(a)は、約60~約80重量%のエチレン含量を有し、

(d)第2のエチレン- α -オレフィンコポリマー(b)は、約60重量%未満のエチレン含量を有し、

(e)第1のエチレン- α -オレフィンコポリマー(a)は、30を超える、 $230/21.6 \text{ kg}$ 及び $230/2.16 \text{ kg}$ で測定したMFRの比と定義される、メルトフローレート比(MFRR)を有し、ASTM D1238条件L($230/2.16 \text{ kg}$)により測定した少なくとも約 $1.5 \text{ g}/10$ 分のメルトフローレート(MFR)を有していてもよい。好ましくは、実施形態1の方法は、実施形態A~Jのいずれかのポリマー組成物を調製する。好ましくは、第1の重合反応ゾーンにおける温度と第2の重合反応ゾーンにおける温度は、40未満、好ましくは20未満異なる。好ましくは、第1の重合反応ゾーンにおけるエチレンの変換率%と第2の重合反応ゾーンにおけるエチレ

10

20

30

40

50

ンの変換率%が少なくとも5%、好ましくは少なくとも10%異なる。

【0084】

実施形態2：第1の水素フィード濃度が、ステップ(a)において供給される(a)(i)~(iv)の総重量に対して0.0~1.0重量%であり、第2の水素フィード濃度が0.0~0.5重量%である、実施形態1の方法。

実施形態3：水素フィード濃度が、ステップ(a)において供給される(a)(i)~(iv)の総重量に対して0.0~0.5重量%である、実施形態1~2の方法。

実施形態4：第1及び第2の水素フィード濃度の少なくとも1つが0.0~0.2重量%である(第1の水素フィード濃度についてはステップ(a)において供給される(a)(i)~(iv)の総重量に対して、及び第2の水素フィード濃度についてはステップ(b)において供給される(b)(i)~(iv)の総重量に対して)、実施形態1~3のいずれかの方法。

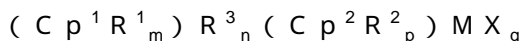
実施形態5：第1の水素フィード濃度が、ステップ(a)において供給される(a)(i)~(iv)の総重量に対して0.0重量%である、実施形態1~4のいずれかの方法。

実施形態6：第1の水素フィード濃度が、ステップ(a)において供給される(a)(i)~(iv)の総重量に対して0.0重量%であり、第2の水素フィード濃度が、ステップ(b)において供給される(b)(i)~(iv)の総重量に対して0.0~0.2重量%である、実施形態1~5のいずれかの方法。

実施形態7：第1及び第2の溶媒の少なくとも1つがヘキサン又はヘキサンの異性体を含む、実施形態1~6のいずれかの方法。

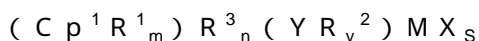
【0085】

実施形態8：第1及び第2のメタロセン触媒の少なくとも1つが以下の式を有する遷移金属化合物を含む、実施形態1~7のいずれかの方法。



(式中、配位子(Cp¹R¹_m)のCp¹及び配位子(Cp²R²_p)のCp²は、同じ又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、ハロゲン又は最大約20個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有機メタロイド若しくはハロカルビル置換有機メタロイド基であり、mは、0~5であり、pは、0~5であり、それに結合しているシクロペンタジエニル環の隣接炭素原子上の2つのR¹及び/又はR²置換基は、一緒になって、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、架橋原子団であり、nは、2つの配位子間の直接鎖における原子の数であり、0~8、好ましくは0~3であり、Mは、好ましくは元素の周期表の4、5又は6族の3~6の原子価を有する遷移金属であり、好ましくはその最高の酸化状態にあり、各Xは、非シクロペンタジエニル配位子であり、独立に、ハロゲン又は最大約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有機メタロイド、オキシヒドロカルビル置換有機メタロイド若しくはハロカルビル置換有機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)；又は

【0086】



(式中、R¹は、それぞれ独立に、ハロゲン又は最大約20個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有機メタロイド若しくはハロカルビル置換有機メタロイド基であり、mは、0~5であり、それに結合しているシクロペンタジエニル環の隣接炭素原子上の2つのR¹置換基は、一緒になって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、架橋原子団であり、nは、0~3であり、Mは、好ましくは元素の周期表の4、5又は6族の3~6の原子価を有する遷移金属であり、好ましくはその最高の酸化状態にあり、Yは、ヘテロ原子がVA族の3の配位数又はVIA族の2の配位数を有する元素、好ましくは窒素、リン、酸素又は硫黄であるヘテロ原子含有基であり、R²は、C₁-C₂₀炭化水素ラジカル、1つ又は複数の水素原子がハロゲン原子で置換されている、置換C₁-C₂₀炭化水素ラジカルからなる群から選択されるラジカルで

あり、Yが3配位であり、非架橋である場合、それぞれ独立にC₁-C₂₀炭化水素ラジカル、1つ又は複数の水素原子がハロゲン原子で置換されている、置換C₁-C₂₀炭化水素ラジカルからなる群から選択されるラジカルである2つのR基がそれぞれ独立にY上に存在してもよく、各Xは、非シクロペンタジエニル配位子であり、独立に、ハロゲン又は最大約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有機メタロイド、オキシヒドロカルビル置換有機メタロイド若しくはハロカルビル置換有機メタロイド基であり、sは、Mの原子価マイナス2に等しく、Yが、ヘテロ原子がV A族の3の配位数を有する元素であるヘテロ原子含有基である場合、yは、1であり、Yが、ヘテロ原子がV I A族の2の配位数を有する元素であるヘテロ原子含有基である場合、yは0である)

10

【0087】

実施形態9：X=Rであり、第1及び第2のメタロセン触媒の少なくとも1つが μ -(C₆H₅)₂C(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)M(R)₂、 μ -(C₆H₅)₂C(3-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)M(R)₂、 μ -(CH₃)₂C(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)M(R)₂、 μ -(C₆H₅)₂C(シクロペンタジエニル)(2-メチルインデニル)M(R)₂、 μ -(C₆H₅)₂C(3-メチルシクロペンタジエニル)(2-メチルインデニル)M(R)₂、 μ -(C₆H₅)₂C(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)M(R)₂、及び μ -(CH₃)₂C(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)M(R)₂の少なくとも1つである遷移金属化合物を含み、MがZr及びHfからなる群から選択され、RがCl及びCH₃からなる群から選択される、実施形態1から8のいずれかの方法。

20

【0088】

実施形態10：第1及び第2のメタロセン触媒の少なくとも1つが μ -ジメチルシリルビス(インデニル)ハフニウムジメチル、 μ -ジメチルシリルビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、(μ -ジメチルシリル)ビス(2-メチル-4-(3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジメチル、(μ -ジメチルシリル)ビス(2-メチル-4-(3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)インデニル)ハフニウムジメチル、(μ -ジメチルシリル)ビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジメチル、(μ -ジメチルシリル)ビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ハフニウムジメチル、(μ -ジメチルシリル)ビス(2-メチル-4-(N-カルバジル)インデニル)ジルコニウムジメチル、(μ -ジメチルシリル)ビス(2-メチル-4-(N-カルバジル)インデニル)ハフニウムジメチル、ジメチルシリルビス(2-メチル)-5,5,8,8-テトラメチル-5,6,7,8-テトラヒドロベンゾ(f)インデニル)ハフニウムジメチル、ジフェニルシリルビス(2-(メチル)-5,5,8,8-テトラメチル-5,6,7,8-テトラヒドロベンゾ(f)インデニル)ハフニウムジメチル、ジフェニルシリルビス(5,5,8,8-テトラメチル-5,6,7,8-テトラヒドロベンゾ(f)インデニル)ハフニウムジメチル、ジフェニルシリルビス(2-(メチル)-5,5,8,8-テトラメチル-5,6,7,8-テトラヒドロベンゾ(f)インデニル)ジルコニウムジクロリド、シクロプロピルシリルビス(2-(メチル)-5,5,8,8-テトラメチル-5,6,7,8-テトラヒドロベンゾ(f)インデニル)ハフニウムジメチル及び μ -(ジ-(p-トリエチルシリルフェニル)メタン)(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の少なくとも1つである遷移金属化合物を含む、実施形態1から9のいずれかの方法。

30

40

【0089】

実施形態11：第1及び第2の重合反応ゾーンの少なくとも1つが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)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペルフルオロナフチル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペルフルオロピフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペルフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペ

50

ルフルオロナフチル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペルフルオロピフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、アルミノキサン、アルモキサン及びアルミニウムアルキルの少なくとも1つである活性化剤をさらに含む、実施形態1から10のいずれかの方法。

【0090】

実施形態12: X=Rであり、第1及び第2のメタロセン触媒が $\mu - (C_6H_5)_2C$ (シクロペンタジエニル)(フルオレニル) $M(R)_2$ 、 $\mu - (C_6H_5)_2C$ (3-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル) $M(R)_2$ 、 $\mu - (CH_3)_2C$ (シクロペンタジエニル)(フルオレニル) $M(R)_2$ 、 $\mu - (C_6H_5)_2C$ (シクロペンタジエニル)(2-メチルインデニル) $M(R)_2$ 、 $\mu - (C_6H_5)_2C$ (3-メチルシクロペンタジエニル)(2-メチルインデニル) $M(R)_2$ 、 $\mu - (C_6H_5)_2C$ (シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル) $M(R)_2$ 及び $\mu - (CH_3)_2C$ (シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル) $M(R)_2$ の少なくとも1つである遷移金属化合物を含み、MがZr及びHfからなる群から選択され、RがCl及びCH₃からなる群から選択される、実施形態1から11のいずれかの方法。

10

【0091】

実施形態13: 第1及び第2の重合反応ゾーンが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)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペルフルオロナフチル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペルフルオロピフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペルフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペルフルオロナフチル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペルフルオロピフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、アルミノキサン、アルモキサン及びアルミニウムアルキルの少なくとも1つである活性化剤をさらに含む、実施形態1から12のいずれかの方法。

20

【0092】

実施形態14: 第1及び第2の重合条件がスラリー相、溶液相又はバルク相にある、実施形態1から13のいずれかの方法。

30

実施形態15: 第1及び第2の重合反応ゾーンが直列に存在する、実施形態1から14のいずれかの方法。

実施形態16: 第1のエチレン-オレフィンコポリマーが30を超える、230/21.6kg及び230/2.16kgで測定したMFRの比と定義される、メルトフローレート比(MFR_R)を有する、実施形態1から15のいずれかの方法。

実施形態17: 第1のエチレン-オレフィンコポリマーがASTM D1238条件L(230/2.16kg)により測定した少なくとも約1.5g/10分のメルトフローレート(MFR)を有する、実施形態1から16のいずれかの方法。

実施形態18: 第1及び第2のエチレン-オレフィンコポリマーがそれぞれC₃-C₂₀アルファオレフィンからなる群から選択される1つ又は複数のモノマーを含む、実施形態1から17のいずれかの方法。

40

実施形態19: 第1及び第2のエチレン-オレフィンコポリマーがそれぞれプロピレンモノマーを含む、実施形態1から18のいずれかの方法。

実施形態20: ポリマー組成物が、組成物における(a)及び(b)の総量に対して約40重量%~約60重量%の第1のエチレン-オレフィンコポリマー(a)及び約60重量%~約40重量%の第2のエチレン-オレフィンコポリマー(b)を含む、実施形態1から19のいずれかの方法。

【0093】

実施形態21: 第1のエチレン-オレフィンコポリマー、及び第2のエチレン-オレフィンコポリマーの少なくとも1つの重量平均分子量が約60,000g/mol

50

～約120,000 g/molである、実施形態1から20のいずれかの方法。

実施形態22：第1及び第2のエチレン-オレフィンコポリマーの少なくとも1つの分子量分布が約2.5未満である、実施形態1から21のいずれかの方法。

実施形態23：第1のエチレン-オレフィンコポリマーのエチレン含量が約63～約77重量%である、実施形態1から22のいずれかの方法。

実施形態24：第2のエチレン-オレフィンコポリマーが約42～約54重量%のエチレン含量を有する、実施形態1から23のいずれかの方法。

実施形態25：実施形態1から24のいずれかの方法により製造されるポリマー組成物。

【0094】

本開示のさらなる実施形態は、以下の組成物のような、実施形態1～24のいずれかの方法により製造される組成物を含み得る。

【0095】

実施形態A：好ましくは実施形態1～24のいずれかの方法により調製され、

(a) 第1のエチレン-オレフィンコポリマー、及び

(b) 第2のエチレン-オレフィンコポリマー

を含み、

(c) 第1のエチレン-オレフィンコポリマー(a)が約60～約80重量%のエチレン含量を有し、

(d) 第2のエチレン-オレフィンコポリマー(b)が約60重量%未満のエチレン含量を有し、

(e) 第1のエチレン-オレフィンコポリマー(a)が30を超える、 $230 / 21.6 \text{ kg}$ 及び $230 / 2.16 \text{ kg}$ で測定したMFRの比と定義される、メルトフローレート比(MFRR)を有し、ASTM D1238条件L($230 / 2.16 \text{ kg}$)により測定した少なくとも約1.5 g/10分のメルトフローレート(MFR)を有していてもよい、

ポリマー組成物。

実施形態B：第2のエチレン-オレフィンコポリマーが約42～約54重量%のエチレン含量を有する、実施形態Aのポリマー組成物。

実施形態C：第1及び第2のエチレン-オレフィンコポリマーがそれぞれ C_3 - C_2 アルファオレフィンからなる群から選択される1つ又は複数のモノマーを含む、実施形態A及びBのいずれかのポリマー組成物。

実施形態D：第1及び第2のエチレン-オレフィンコポリマーがそれぞれプロピレンを含む、実施形態Cのポリマー組成物。

実施形態E：組成物が、組成物における(a)及び(b)の総量に対して約30重量%～約70重量%の第1のエチレン-オレフィンコポリマー(a)及び約70重量%～約30重量%の第2のエチレン-オレフィンコポリマー(b)を含む、実施形態AからDのいずれかのポリマー組成物。

【0096】

実施形態F：組成物が、組成物における(a)及び(b)の総量に対して約40重量%～約60重量%の第1のエチレン-オレフィンコポリマー(a)及び約60重量%～約40重量%の第2のエチレン-オレフィンコポリマー(b)を含む、実施形態AからDのいずれかのポリマー組成物。

実施形態G：組成物が、組成物における(a)及び(b)の総量に対して約50～約54重量%の第1のエチレン-オレフィンコポリマー(a)及び約46～約50重量%の第2のエチレン-オレフィンコポリマー(b)を含む、実施形態AからEのいずれかのポリマー組成物。

【0097】

実施形態H：第1のエチレン-オレフィンコポリマーの重量平均分子量が約60,000 g/mol～約120,000 g/molである、実施形態AからGのいずれかの

10

20

30

40

50

ポリマー組成物。

実施形態 I：第 2 のエチレン - - オレフィンコポリマーの重量平均分子量が約 60,000 g/mol ~ 約 120,000 g/mol である、実施形態 A から H のいずれかのポリマー組成物。

実施形態 J：第 1 のエチレン - - オレフィンコポリマー、及び第 2 のエチレン - - オレフィンコポリマーの重量平均分子量が約 60,000 g/mol ~ 約 120,000 g/mol である、実施形態 A から I のいずれかのポリマー組成物。

実施形態 K：第 1 及び第 2 のエチレン - - オレフィンコポリマーのそれぞれの分子量分布が約 2.5 未満である、実施形態 A から J のいずれかのポリマー組成物。

実施形態 L：第 1 及び第 2 のエチレン - - オレフィンコポリマーがメタロセン触媒によるエチレン - - オレフィンコポリマーである、実施形態 A から K のいずれかのポリマー組成物。

10

【0098】

実施形態 M：第 1 のエチレン - - オレフィンコポリマー (a) が ASTM D1238 条件 L (230 / 2.16 kg) により測定した少なくとも約 1.5 g / 10 分の MFR、並びに 30 を超える、230 / 21.6 kg 及び 230 / 2.16 kg で測定した MFR の比と定義される、MFR R の両方を有する、実施形態 A から L のいずれかのポリマー組成物。

実施形態 N：第 1 のエチレン - - オレフィンコポリマー (a) が ASTM D1238 条件 L (230 / 2.16 kg) により測定した少なくとも約 1.6 g / 10 分の MFR 並びに 34 を超える、230 / 21.6 kg 及び 230 / 2.16 kg で測定した MFR の比と定義される、MFR R の両方を有する、実施形態 A から L のいずれかのポリマー組成物。

20

実施形態 O：第 1 のエチレン - - オレフィンコポリマーのエチレン含量が約 63 ~ 77 重量% である、実施形態 A から M のいずれかのポリマー組成物。

実施形態 P：第 2 のエチレン - - オレフィンコポリマーのエチレン含量が約 55 重量% 未満である、実施形態 A から O のいずれかのポリマー組成物。

実施形態 Q：第 1 のエチレン - - オレフィンコポリマーの MFR が ASTM D1238 条件 L (230 / 2.16 kg) により測定して最大約 6.5 g / 10 分である、実施形態 A から P のいずれかのポリマー組成物。

30

実施形態 R：230 / 21.6 kg 及び 230 / 2.16 kg で測定した MFR の比と定義される、第 1 のエチレン - - オレフィンコポリマーの MFR R が最大約 55 である、実施形態 A から Q のいずれかのポリマー組成物。

【0099】

実施形態 S：(i) 潤滑油ベースストック、並びに (ii)

(a) 第 1 のエチレン - - オレフィンコポリマー、及び

(b) 第 2 のエチレン - - オレフィンコポリマー

を含む、ポリマー組成物を含み、

(c) 第 1 のエチレン - - オレフィンコポリマー (a) が約 60 ~ 約 80 重量% のエチレン含量を有し、

40

(d) 第 2 のエチレン - - オレフィンコポリマー (b) が約 60 重量% 未満のエチレン含量を有し、

(e) 第 1 のエチレン - - オレフィンコポリマー (a) が 30 を超える、230 / 21.6 kg 及び 230 / 2.16 kg で測定した MFR の比と定義される、メルトフローレート比 (MFR R) を有し、ASTM D1238 条件 L (230 / 2.16 kg) により測定した少なくとも約 1.5 g / 10 分のメルトフローレート (MFR) を有していてもよい、

潤滑油組成物。

【0100】

実施形態 T：第 2 のエチレン - - オレフィンコポリマーが約 42 ~ 54 重量% のエチ

50

レン含量を有する、実施形態 S の潤滑油組成物。

実施形態 U：第 1 及び第 2 のエチレン - - オレフィンコポリマーがそれぞれ $C_3 - C_2$ 。アルファオレフィンからなる群から選択される 1 つ又は複数のモノマーを含む、実施形態 S 及び T のいずれかの潤滑油組成物。

実施形態 V：第 1 及び第 2 のエチレン - - オレフィンコポリマーがそれぞれプロピレンを含む、実施形態 S 及び T のいずれかの潤滑油組成物。

実施形態 W：ポリマー組成物が、ポリマー組成物における (a) 及び (b) の総量に対して約 30 重量% ~ 約 70 重量% の第 1 のエチレン - - オレフィンコポリマー (a) 及び約 70 重量% ~ 約 30 重量% の第 2 のエチレン - - オレフィンコポリマー (b) を含む、実施形態 S から V のいずれかの潤滑油組成物。

10

実施形態 X：ポリマー組成物が、ポリマー組成物における (a) 及び (b) の総量に対して約 60 重量% ~ 約 40 重量% の第 1 のエチレン - - オレフィンコポリマー (a) 及び約 40 重量% ~ 約 60 重量% の第 2 のエチレン - - オレフィンコポリマー (b) を含む、実施形態 S から V のいずれかの潤滑油組成物。

実施形態 Y：ポリマー組成物が、ポリマー組成物における (a) 及び (b) の総量に対して約 50 ~ 約 54 重量% の第 1 のエチレン - - オレフィンコポリマー (a) 及び約 50 ~ 約 46 重量% の第 2 のエチレン - - オレフィンコポリマー (b) を含む、実施形態 S から V のいずれかの潤滑油組成物。

【 0 1 0 1 】

実施形態 Z：第 1 のエチレン - - オレフィンコポリマーの重量平均分子量が約 60,000 g/mol ~ 約 120,000 g/mol である、実施形態 S から Y のいずれかの潤滑油組成物。

20

実施形態 AA：第 2 のエチレン - - オレフィンコポリマーの重量平均分子量が約 60,000 g/mol ~ 約 120,000 g/mol である、実施形態 S から Z のいずれかの潤滑油組成物。

実施形態 BB：第 1 のエチレン - - オレフィンコポリマー、及び第 2 のエチレン - - オレフィンコポリマーの組成物の重量平均分子量が約 60,000 g/mol ~ 約 120,000 g/mol である、実施形態 S から AA のいずれかの潤滑油組成物。

実施形態 CC：第 1 及び第 2 のエチレン - - オレフィンコポリマーの分子量分布が約 2.5 未満である、実施形態 S から BB のいずれかの潤滑油組成物。

30

実施形態 DD：第 1 及び第 2 のエチレン - - オレフィンコポリマーがメタロセン触媒によるエチレン - - オレフィンコポリマーである、実施形態 S から CC のいずれかの潤滑油組成物。

【 0 1 0 2 】

実施形態 EE：第 1 のエチレン - - オレフィンコポリマー (a) が ASTM D 1238 条件 L (230 / 2.16 kg) により測定した少なくとも約 1.5 g / 10 分の MFR、並びに 30 を超える、230 / 21.6 kg 及び 230 / 2.16 kg で測定した MFR の比と定義される、MFR R の両方を有する、実施形態 S から DD のいずれかの潤滑油組成物。

実施形態 FF：第 1 のエチレン - - オレフィンコポリマー (a) が ASTM D 1238 条件 L (230 / 2.16 kg) により測定した少なくとも約 1.6 g / 10 分の MFR、並びに 34 を超える、230 / 21.6 kg 及び 230 / 2.16 kg で測定した MFR の比と定義される、MFR R の両方を有する、実施形態 S から EE のいずれかの潤滑油組成物。

40

実施形態 GG：(a) 第 1 のエチレン - - オレフィンコポリマーが、30 を超える、230 / 21.6 kg 及び 230 / 2.16 kg で測定した MFR の比と定義される、MFR R を有し、(b) 潤滑油組成物が 20 未満のせん断安定性指数を有する、実施形態 S から FF のいずれかの潤滑油組成物。

実施形態 HH：潤滑油組成物が約 20 ~ 約 26 のせん断安定性指数を有する、実施形態 S から GG のいずれかの潤滑油組成物。

50

実施形態 I I : 第 1 のエチレン - オレフィンコポリマーのエチレン含量が約 6 3 ~ 約 7 7 重量 % である、実施形態 S から H H のいずれかの潤滑油組成物。

実施形態 J J : 第 2 のエチレン - オレフィンコポリマーのエチレン含量が約 5 5 重量 % 未満である、実施形態 S から I I のいずれかの潤滑油組成物。

実施形態 K K : 第 1 のエチレン - オレフィンコポリマーの M F R が A S T M D 1 2 3 8 条件 L (2 3 0 / 2 . 1 6 k g) により測定して最大約 6 . 5 g / 1 0 分である、実施形態 S から J J のいずれかの潤滑油組成物。

【 0 1 0 3 】

実施形態 L L : 2 3 0 / 2 1 . 6 k g 及び 2 3 0 / 2 . 1 6 k g で測定した M F R の比と定義される、第 1 のエチレン - オレフィンコポリマーの M F R R が最大約 5 5 である、実施形態 S から K K のいずれかの潤滑油組成物。

10

実施形態 M M : 2 3 0 / 2 1 . 6 k g 及び 2 3 0 / 2 . 1 6 k g で測定した M F R の比と定義される、第 1 のエチレン - オレフィンコポリマーの M F R R が最大約 5 5 . 3 9 である、実施形態 S から L L のいずれかの潤滑油組成物。

実施形態 N N : 潤滑油組成物が、視覚的ゲル化試験による 0 ~ 1 のゲル評点を有する、実施形態 S から M M のいずれかの潤滑油組成物。

実施形態 O O : 実施形態 A から R のいずれかにおいて定義された第 1 のエチレン - オレフィンコポリマー、実施形態 A から R のいずれかにおいて定義された第 2 のエチレン - オレフィンコポリマー、及び潤滑油ベースストックを得るステップと、前記第 1 のエチレン - オレフィンコポリマー、前記第 2 のエチレン - オレフィンコポリマー、及び前記潤滑油ベースストックを混ぜ合わせるステップとを含む潤滑油組成物におけるゲル化を低減する方法。

20

【 0 1 0 4 】

一連の上限値及び一連の下限値を用いて、特定の実施形態及び特徴を記述した。特に示さない限り、任意の下限から任意の上限までの範囲が意図されることを十分に理解すべきである。ある下限値、上限値が、以下の 1 つ又は複数の特許請求の範囲に出現する。すべての数値は、当業者により予想されるような実験誤差及び変動を考慮に入れている。

「含む」という用語（及びその文法的変異体）は、本明細書で用いているように、「有する」又は「包含する」という包括的意味で用いられており、「のみからなる」という排他的意味では用いられていない。「a」及び「an」という用語は、本明細書で用いているように、単数形に加えて複数形も含むと理解される。

30

【 0 1 0 5 】

様々な用語を上で定義した。特許請求の範囲で用いられる用語が上で定義されていない限りでは、関連技術分野の技術者が少なくとも 1 つの刊行物又は発行された特許に反映されている当該用語に与えた最も広い定義を与えるべきである。さらに、本願書で引用したすべての特許、試験手順書及び他の文書は、そのような開示が本明細書と矛盾しない程度まで、またそのような組込みが許容されるすべての根拠のために参照により完全に組み込まれる。

【 0 1 0 6 】

本開示の先行する記述は、本開示を例示し、説明するものである。さらに、本開示は、好ましい実施形態のみを示し、説明するが、上述のように、本開示が様々な他の組合せ、修正形態及び環境において使用することができ、上述の教示及び / 又は関連技術の技術若しくは知識に相応の、本明細書で述べた概念の範囲内の変更又は修正が可能であることを理解すべきである。

40

【 0 1 0 7 】

前述のものは、本開示の実施形態を対象とするものであるが、本発明の他の及びさらなる実施形態は、その基本的範囲から逸脱することなく考案することができ、その範囲は、後続する特許請求の範囲により決定される。

【 0 1 0 8 】

上文で述べた実施形態は、さらに、それを実施する公知の最良の態様を説明するもので

50

あり、他の当業者が、そのような又は他の実施形態において、また特定の応用分野又は用途により要求される様々な修正により本開示を利用することを可能にするものである。したがって、説明は、本明細書に開示した形態にそれを限定するものでない。また、添付した特許請求の範囲は、代替実施形態を含むと解釈されるものとする。

本発明は、また、以下の態様であり得る。

〔 1 〕 ポリマー組成物を調製する方法であって、

（ a ）（ i ）第 1 のエチレンモノマー、（ i i ）第 1 の - オレフィンモノマー、（ i i i ）第 1 の溶媒、（ i v ）第 1 の水素を選択してもよく、及び（ v ）第 1 のメタロセン触媒、を第 1 の重合反応ゾーンに供給して、第 1 のエチレン - - オレフィンコポリマーを生成するステップと、

（ b ）（ i i ）第 2 のエチレンモノマー、（ i i ）第 2 の - オレフィンモノマー、（ i i i ）第 2 の溶媒、（ i v ）第 2 の水素を選択してもよく、及び（ v ）第 2 のメタロセン触媒、を第 2 の重合反応ゾーンに供給して、第 2 のエチレン - - オレフィンコポリマーを生成するステップと、

（ c ）第 1 のエチレン - - オレフィンコポリマーと第 2 のエチレン - - オレフィンコポリマーとを混ぜ合わせて、ポリマー組成物を形成するステップと
を含み、

第 1 のエチレン - - オレフィンコポリマーが約 6 0 ~ 約 8 0 重量 % のエチレン含量を有し、第 2 のエチレン - - オレフィンコポリマーが約 6 0 重量 % 未満のエチレン含量を有し、

方法は、以下の

（ 1 ）第 1 の水素が、ステップ（ a ）において供給される（ a ）（ i ） ~ （ i v ）の総重量に対して 0 . 0 ~ 1 . 0 重量 % の第 1 の水素フィード濃度でステップ（ a ）において供給されること、及び

（ 2 ）第 2 の水素が、ステップ（ b ）において供給される（ b ）（ i ） ~ （ i v ）の総重量に対して 0 . 0 ~ 0 . 5 重量 % の第 2 の水素フィード濃度でステップ（ b ）において供給されること

の少なくとも 1 つを満たす、

ポリマー組成物を調製する方法。

〔 2 〕 ポリマー組成物が

（ a ）第 1 のエチレン - - オレフィンコポリマー、及び

（ b ）第 2 のエチレン - - オレフィンコポリマー

を含み、

（ c ）第 1 のエチレン - - オレフィンコポリマー（ a ）は、約 6 0 ~ 約 8 0 重量 % のエチレン含量を有し、

（ d ）第 2 のエチレン - - オレフィンコポリマー（ b ）は、約 6 0 重量 % 未満のエチレン含量を有し、

（ e ）第 1 のエチレン - - オレフィンコポリマー（ a ）は、3 0 を超える、2 3 0 / 2 1 . 6 k g 及び 2 3 0 / 2 . 1 6 k g で測定した M F R の比と定義される、メルトフローレート比（ M F R R ）を有し、A S T M D 1 2 3 8 条件 L（ 2 3 0 / 2 . 1 6 k g ）により測定した少なくとも約 1 . 5 g / 1 0 分のメルトフローレート（ M F R ）を有していてもよい、前記〔 1 〕に記載の方法。

〔 3 〕第 1 のエチレン - - オレフィンコポリマーが A S T M D 1 2 3 8 条件 L（ 2 3 0 / 2 . 1 6 k g ）により測定した少なくとも約 1 . 5 g / 1 0 分のメルトフローレート（ M F R ）を有する、前記〔 1 〕又は〔 2 〕に記載の方法。

〔 4 〕第 1 の重合反応ゾーンにおける温度と第 2 の重合反応ゾーンにおける温度が 4 0 未満異なる、前記〔 1 〕から〔 3 〕までのいずれか 1 項に記載の方法。

〔 5 〕第 1 の重合反応ゾーンにおける温度と第 2 の重合反応ゾーンにおける温度が 1 0 未満異なる、前記〔 1 〕から〔 4 〕までのいずれか 1 項に記載の方法。

〔 6 〕第 1 の重合反応ゾーンにおけるエチレンの変換率 % と第 2 の重合反応ゾーンにお

10

20

30

40

50

るエチレンの変換率%が少なくとも5%異なる、前記〔1〕から〔5〕までのいずれか1項に記載の方法。

〔7〕第1の重合反応ゾーンにおけるエチレンの変換率%と第2の重合反応ゾーンにおけるエチレンの変換率%が少なくとも10%異なる、前記〔1〕から〔6〕までのいずれか1項に記載の方法。

〔8〕第1の水素フィード濃度が、ステップ(a)において供給される(a)(i)~(iv)の総重量に対して0.0~1.0重量%であり、第2の水素フィード濃度が、ステップ(b)において供給される(b)(i)~(iv)の総重量に対して0.0~0.5重量%である、前記〔1〕から〔7〕までのいずれか1項に記載の方法。

〔9〕第1の水素フィード濃度がステップ(a)において供給される(a)(i)~(iv)の総重量に対して0.0~0.5重量%である、前記〔1〕から〔8〕までのいずれか1項に記載の方法。

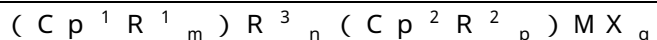
〔10〕第1及び第2の水素フィード濃度の少なくとも1つが、第1の水素フィード濃度についてはステップ(a)において供給される(a)(i)~(iv)の総重量に対して、及び第2の水素フィード濃度についてはステップ(b)において供給される(b)(i)~(iv)の総重量に対して、0.0~0.2重量%である、前記〔1〕から〔9〕までのいずれか1項に記載の方法。

〔11〕第1の水素フィード濃度がステップ(a)において供給される(a)(i)~(iv)の総重量に対して0.0重量%である、前記〔1〕から〔10〕までのいずれか1項に記載の方法。

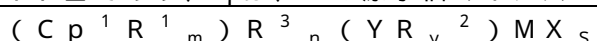
〔12〕第1の水素フィード濃度がステップ(a)において供給される(a)(i)~(iv)の総重量に対して0.0重量%であり、第2の水素フィード濃度がステップ(b)において供給される(b)(i)~(iv)の総重量に対して0.0~0.2重量%である、前記〔1〕から〔11〕までのいずれか1項に記載の方法。

〔13〕第1及び第2の溶媒の少なくとも1つがヘキサン又はヘキサンの異性体を含む、前記〔1〕から〔12〕までのいずれか1項に記載の方法。

〔14〕第1及び第2のメタロセン触媒の少なくとも1つが以下の式を有する遷移金属化合物を含む、前記〔1〕から〔13〕までのいずれか1項に記載の方法。



(式中、配位子(Cp¹R¹_m)のCp¹及び配位子(Cp²R²_p)のCp²は、同じ又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、ハロゲン又は最大約20個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有機メタロイド若しくはハロカルビル置換有機メタロイド基であり、mは、0~5であり、pは、0~5であり、それに結合しているシクロペンタジエニル環の隣接炭素原子上の2つのR¹及び/又はR²置換基は、一緒になって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、架橋原子団であり、nは、2つの配位子間の直接鎖における原子の数であり、0~8であり、Mは、3~6の原子価を有する遷移金属であり、各Xは、非シクロペンタジエニル配位子であり、独立に、ハロゲン又は最大約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有機メタロイド、オキシヒドロカルビル置換有機メタロイド若しくはハロカルビル置換有機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)；又は



(式中、R¹は、それぞれ独立に、ハロゲン又は最大約20個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有機メタロイド若しくはハロカルビル置換有機メタロイド基であり、mは、0~5であり、それに結合しているシクロペンタジエニル環の隣接炭素原子上の2つのR¹置換基は、一緒になって、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、架橋原子団であり、nは、0~3であり、Mは、3~6の原子価を有する遷移金属であり、Yは、ヘテロ原子がVA族の3の配位数又はVIA族の2の配位数を有する元素であるヘテロ原子含有基であり、R²は、C₁-C₂₀炭化水素ラジカル、1つ又は複数の水素原子がハロゲン原子で置換されている、置換C₁-

10

20

30

40

50

C_{20} 炭化水素ラジカルからなる群から選択されるラジカルであり、Yが3配位であり、非架橋である場合、それぞれ独立に $C_1 - C_{20}$ 炭化水素ラジカル、1つ又は複数の水素原子がハロゲン原子で置換されている、置換 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素ラジカルからなる群から選択されるラジカルである2つのR基がそれぞれ独立にY上に存在してもよく、各Xは、非シクロペンタジエニル配位子であり、独立に、ハロゲン又は最大約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有機メタロイド、オキシヒドロカルビル置換有機メタロイド若しくはハロカルビル置換有機メタロイド基であり、sは、Mの原子価マイナス2に等しく、Yが、ヘテロ原子がVA族の3の配位数を有する元素であるヘテロ原子含有基である場合、yは、1であり、Yが、ヘテロ原子がVIA族の2の配位数を有する元素であるヘテロ原子含有基である場合、yは0である)

10

[15] X = Rであり、第1及び第2のメタロセン触媒の少なくとも1つが $\mu - (C_6H_5)_2C$ (シクロペンタジエニル)(フルオレニル)M(R)₂、 $\mu - (C_6H_5)_2C$ (3-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)M(R)₂、 $\mu - (CH_3)_2C$ (シクロペンタジエニル)(フルオレニル)M(R)₂、 $\mu - (C_6H_5)_2C$ (シクロペンタジエニル)(2-メチルインデニル)M(R)₂、 $\mu - (C_6H_5)_2C$ (3-メチルシクロペンタジエニル)(2-メチルインデニル)M(R)₂、 $\mu - (C_6H_5)_2C$ (シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)M(R)₂及び $\mu - (CH_3)_2C$ (シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)M(R)₂の少なくとも1つである遷移金属化合物を含み、MがZr及びHfからなる群から選択され、RがCl及びCH₃からなる群から選択される、前記[14]に記載の方法。

20

[16] 第1及び第2のメタロセン触媒の少なくとも1つが μ -ジメチルシリルビス(インデニル)ハフニウムジメチル、 μ -ジメチルシリルビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、(μ -ジメチルシリル)ビス(2-メチル-4-(3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジメチル、(μ -ジメチルシリル)ビス(2-メチル-4-(3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)インデニル)ハフニウムジメチル、(μ -ジメチルシリル)ビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジメチル、(μ -ジメチルシリル)ビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ハフニウムジメチル、(μ -ジメチルシリル)ビス(2-メチル-4-(N-カルバジル)インデニル)ジルコニウムジメチル、(μ -ジメチルシリル)ビス(2-メチル-4-(N-カルバジル)インデニル)ハフニウムジメチル、ジメチルシリルビス(2-メチル)-5,5,8,8-テトラメチル-5,6,7,8-テトラヒドロベンゾ(f)インデニル)ハフニウムジメチル、ジフェニルシリルビス(2-(メチル)-5,5,8,8-テトラメチル-5,6,7,8-テトラヒドロベンゾ(f)インデニル)ハフニウムジメチル、ジフェニルシリルビス(5,5,8,8-テトラメチル-5,6,7,8-テトラヒドロベンゾ(f)インデニル)ハフニウムジメチル、ジフェニルシリルビス(2-(メチル)-5,5,8,8-テトラメチル-5,6,7,8-テトラヒドロベンゾ(f)インデニル)ジルコニウムジクロリド、シクロプロピルシリルビス(2-(メチル)-5,5,8,8-テトラメチル-5,6,7,8-テトラヒドロベンゾ(f)インデニル)-ハフニウムジメチル及び μ -(ジ-(p-トリエチルシリルフェニル)メタン)(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)ハフニウムジメチルの少なくとも1つである遷移金属化合物を含む、前記[1]から[13]までのいずれか1項に記載の方法。

20

30

40

[17] 第1及び第2の重合反応ゾーンの少なくとも1つが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)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペルフルオロナフチル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペルフルオロピフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペルフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペルフルオロナフチル)ボレート、トリフェニル-カルベニウムテトラキス(ペルフルオロピフェニル)

50

ル)ポレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ポレート、アルミノキサン、アルモキサン及びアルミニウムアルキルの少なくとも1つである活性化剤をさらに含む、前記〔1〕から〔16〕までのいずれか1項に記載の方法。

〔18〕第1及び第2の重合条件が溶液相にある、前記〔1〕から〔17〕までのいずれか1項に記載の方法。

〔19〕第1及び第2の重合反応ゾーンが直列で存在する、前記〔1〕から〔18〕までのいずれか1項に記載の方法。

〔20〕第1及び第2のエチレン- -オレフィンコポリマーがそれぞれC₃-C₂₀アルファオレフィンからなる群から選択される1つ又は複数のモノマーを含む、前記〔1〕から〔19〕までのいずれか1項に記載の方法。

10

〔21〕第1及び第2のエチレン- -オレフィンコポリマーがそれぞれプロピレンモノマーを含む、前記〔1〕から〔20〕までのいずれか1項に記載の方法。

〔22〕ポリマー組成物が、ポリマー組成物における(a)及び(b)の総量に対して約40重量%~約60重量%の第1のエチレン- -オレフィンコポリマー(a)及び約60重量%~約40重量%の第2のエチレン- -オレフィンコポリマー(b)を含む、前記〔1〕から〔21〕までのいずれか1項に記載の方法。

〔23〕第1のエチレン- -オレフィンコポリマーのエチレン含量が約63~約77重量%である、前記〔1〕から〔22〕までのいずれか1項に記載の方法。

〔24〕第2のエチレン- -オレフィンコポリマーのエチレン含量が約42~約54重量%である、前記〔1〕から〔23〕までのいずれか1項に記載の方法。

20

フロントページの続き

- (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
- (74)代理人 100111796
弁理士 服部 博信
- (72)発明者 コルブ ライナー
アメリカ合衆国 テキサス州 77345 キングウッド パーク スプリング レーン 341
1
- (72)発明者 マツナガ フィリップ ティー
アメリカ合衆国 テキサス州 77059 ヒューストン ヘザーデール ドライヴ 16403
- (72)発明者 ラヴィシャンカル ペリアガラム エス
アメリカ合衆国 テキサス州 77345 キングウッド ソアリング パイン コート 600
6
- (72)発明者 ステファニアク リサ ビー ヴィ
アメリカ合衆国 テキサス州 77098 ヒューストン ノーフォーク ストリート 1831
- (72)発明者 コスティン クインティン ピー
アメリカ合衆国 ルイジアナ州 70806 バトン ルージュ ラサール アベニュー 774
4 # 25

審査官 久保 道弘

- (56)参考文献 国際公開第2012/015576 (WO, A1)
国際公開第2012/015572 (WO, A1)
米国特許出願公開第2004/0034168 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 23/00 - 23/36
C08F 210/00 - 210/18
C08F 4/6592
C08F 2/00 - 2/60