

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-77336

(P2010-77336A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

|                       |             |             |
|-----------------------|-------------|-------------|
| (51) Int.Cl.          | F 1         | テーマコード (参考) |
| CO8F 4/6592 (2006.01) | CO8F 4/6592 | 4J100       |
| CO8F 10/14 (2006.01)  | CO8F 10/14  | 4J128       |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 27 頁)

|           |                              |          |  |
|-----------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2008-249916 (P2008-249916) | (71) 出願人 | 000005887<br>三井化学株式会社<br>東京都港区東新橋一丁目5番2号 |
| (22) 出願日  | 平成20年9月29日 (2008.9.29)       | (72) 発明者 | 杉村 健司<br>山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学株式会社内      |
|           |                              | (72) 発明者 | 平野 英樹<br>東京都港区東新橋1-5-2 三井化学株式会社内         |
|           |                              | (72) 発明者 | 鈴木 照文<br>千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内       |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 α-オレフィン (共) 重合体の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】炭素数6~20の -オレフィンの重合体を製造するにあたり、高い重合活性でオレフィンを重合することによって、脱灰工程の簡略化が可能なオレフィン重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】(A) 特定のメタロセン触媒である第4族遷移金属化合物、(B) 化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、並びに(C) (C-1) 第2族または第12族金属を含む有機金属化合物および(C-2) 有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、とからなる重合触媒の存在下、95~200 の温度で、炭素数6~20の -オレフィン(M)を単独重合または(共)重合することにより重合体を製造する方法。

【選択図】なし

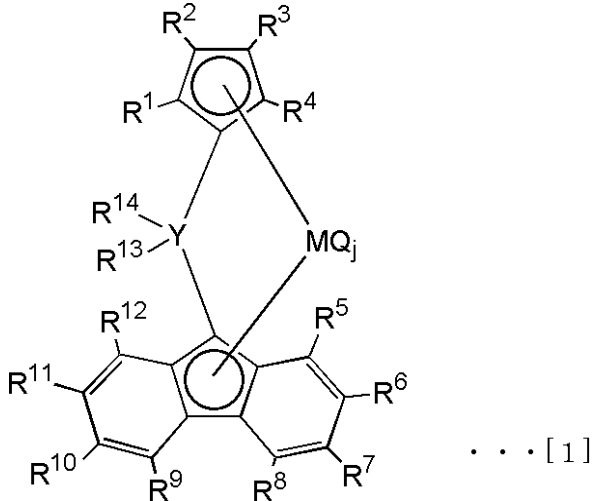
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 下記一般式[1]で表される第4族遷移金属化合物、  
 (B) 前記第4族遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、並びに  
 (C) (C-1)周期律表第2族または第12族金属を含む有機金属化合物、および、  
 (C-2)有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、  
 とからなるオレフィン重合用触媒の存在下に、95～200の温度で、炭素数6～20の  
 -オレフィン(M)の単独重合または、主モノマーとしての炭素数6～20の  
 -オレフィン(M)と炭素数2～20の-オレフィン(但し、-オレフィン(M)を除く  
 )を用いて(共)重合することにより単独重合体または共重合体を製造する方法。

10

## 【化 1】



20

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ および $R^{12}$ は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。 $R^{13}$ および $R^{14}$ は炭化水素基、ハロゲン含有炭素水素基、ハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基またはケイ素含有基から同一または異なる組合せで選ばれる1つ以上の置換基を有する置換アリール基であり、 $R^{13}$ および $R^{14}$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。MはTi、ZrまたはHfであり、Yは第14族原子であり、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれ、jは1～4の整数である。)

30

## 【請求項 2】

JIS K 2283に準拠して測定される、100での動粘度が10～10,000 mm<sup>2</sup>/Sの範囲にある単独重合体または共重合体であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、特定の構造を有するメタロセン化合物を含む触媒の存在下で、特定の重合温度で-オレフィン(共)重合体を製造する方法に関するものである。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

オレフィン重合用の均一系触媒としては、いわゆるメタロセン化合物がよく知られている。メタロセン化合物を用いてオレフィンを重合する方法、特に-オレフィンを立体規則的に重合する方法は、W. Kaminskyらによってアイソタクティック重合が報告(Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 507 (1985))されて以来、多くの改良がなされているが重合活性の点から、あるいは立体規則性の視点から更なる改良が望まれている。このような研究の一環としてシクロペンタジエニル配位子とフルオレニル配位子を架橋したメタロセン化合物を用いたプロピレン重合がJ. A. Ewenによって報告されている(J. Am. Chem. So

50

c., 110,6255(1988) )。また、W. Kaminskyが同じ触媒を用いてエチレン重合について報告している (Makromol. Chem., 193, 1643(1992) )。

【 0 0 0 3 】

また、自動車用ギヤ油、エンジン油あるいは工業用潤滑油、作動油等の潤滑油基油として用いられる合成潤滑油として特開昭 5 7 - 1 1 7 5 9 5 号に記載されているようにエチレン・ - オレフィン共重合体も粘度指数、酸化安定性、剪断安定性、耐熱性に優れる合成潤滑油として使用可能であることが知られている。

【 0 0 0 4 】

合成潤滑油として使用されるエチレン・ - オレフィン共重合体の製造方法としては従来、特公平 2 - 1 1 6 3 および特公平 2 - 7 9 9 8 号に記載されているようなバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒による方法が使用されてきた。このようなエチレン・ - オレフィン共重合体としては特にエチレン・プロピレン共重合体が主に使用されている。

10

【 0 0 0 5 】

また、共重合体を製造する方法として特開昭 6 1 - 2 2 1 2 0 7、特公平 7 - 1 2 1 9 6 9 に記載されているようなジルコノセンなどのメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物 ( アルミノキサン ) からなる触媒系を用いる方法等が知られており、特許第 2 7 9 6 3 7 6 号には特定のメタロセン触媒とアルミノキサンを組み合わせた触媒系を用いることにより得られるエチレン・ - オレフィン共重合体からなる合成潤滑油の製造方法が開示されている。

20

【 0 0 0 6 】

一方、特定のメタロセン化合物からなる触媒系を用いる、炭素数 6 ~ 2 0 の - オレフィンを主モノマーに用いた重合体の製造方法、潤滑油などとしての用途などが開示されている ( 特許文献 7 ~ 1 2 ) 。

【 0 0 0 7 】

これらの - オレフィン ( 共 ) 重合体を潤滑油などとして用いるには、触媒残渣が少ないことが好ましく、一般には複雑な脱灰工程により除去されている。従って、更なる触媒活性の高い遷移金属化合物および重合方法の出現による脱灰工程の簡略化、省略化が望まれていた。

30

【特許文献 1】特開昭 5 7 - 1 1 7 5 9 5 号公報

【特許文献 2】特公平 2 - 1 1 6 3 号公報

【特許文献 3】特公平 2 - 7 9 9 8 号公報

【特許文献 4】特開昭 6 1 - 2 2 1 2 0 7 号公報

【特許文献 5】特公平 7 - 1 2 1 9 6 9 号公報

【特許文献 6】特許第 2 7 9 6 3 7 6 号

【特許文献 7】特開 2 0 0 5 - 2 0 0 4 4 9 号公報

【特許文献 8】特開 2 0 0 5 - 2 0 0 4 5 0 号公報

【特許文献 9】特開 2 0 0 5 - 2 0 0 4 5 1 号公報

【特許文献 1 0】特開 2 0 0 5 - 2 0 0 4 5 2 号公報

【特許文献 1 1】特開 2 0 0 5 - 2 0 0 4 5 3 号公報

40

【特許文献 1 2】特開 2 0 0 6 - 1 7 6 7 6 0 号公報

【非特許文献 1】Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24,507(1985)

【非特許文献 2】J. Am. Chem. Soc., 110,6255(1988)

【非特許文献 3】Makromol. Chem., 193,1643(1992)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明は、上記の課題を解決するために行なわれたものであり、主モノマーとして炭素数 6 ~ 2 0 の - オレフィンの重合体を製造するにあたり、公知の重合方法よりも高い重合活性でオレフィンを重合することによって、脱灰工程の簡略化、省略化が可能な程度に

50

触媒残渣の少ないオレフィン重合体を製造する方法を提供することである。

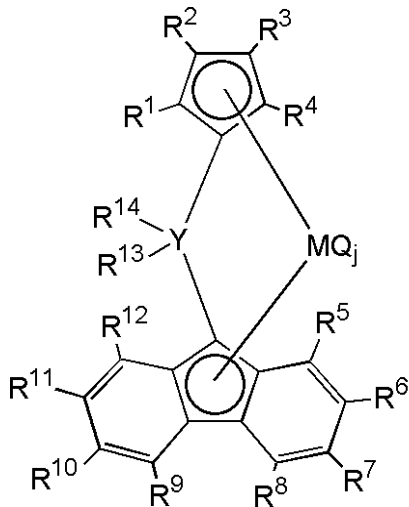
【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明に係る - オレフィン (共) 重合体の製造方法は、(A) 下記一般式 [1] で表される第4族遷移金属化合物

【0010】

【化1】



10

20

【0011】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。 $R^{13}$  および  $R^{14}$  は炭化水素基、ハロゲン原子含有炭素水素基、ハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基またはケイ素含有基から同一または異なる組合せで選ばれる1つ以上の置換基を有する置換アリール基であり、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  はそれぞれ同一でも異なってもよい。M は Ti、Zr または Hf であり、Y は第14族原子であり、Q はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれ、j は1~4の整数である。) と、(B) 前記第4族遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物と、(C) (C-1) 周期律表第2族または第12族金属を含む有機金属化合物、および (C-2) 有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物、とからなるオレフィン重合用触媒の存在下に、95~200の温度で、炭素数6~20の - オレフィン (M) の単独重合または、主モノマーとしての炭素数6~20の - オレフィン (M) と、炭素数2~20の - オレフィン (但し、 - オレフィン (M) を除く) を用いて (共) 重合させて、 - オレフィン (共) 重合体を形成させることを特徴としている。

30

【0012】

また本発明の製造方法においては、JIS K 2283 に準拠して測定される、100での動粘度が10~10,000 mm<sup>2</sup>/S の範囲にある単独重合体または共重合体が好適に製造される。

40

【発明の効果】

【0013】

本発明は、炭素原子数6~20を主モノマーとする - オレフィン (共) 重合体を高い重合活性で製造することができる。本発明の製造方法によれば、脱灰工程の簡略化、省略化することができ、製造装置の小型化や設備費の削減が可能となる。さらに本発明の方法で得られる - オレフィン (共) 重合体は優れた耐熱性 (熱履歴後の色相低下の抑制、熱処理してもゲル状沈殿物が発生しない等) を示すことも分かった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明に係る炭素数6~20の - オレフィン (M) を主モノマーとする - オ

50

レフィン（共）重合体の製造方法について具体的に説明する。なお、本明細書において「（共）重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「（共）重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。また、本発明においては、「 $\alpha$ -オレフィン」とはエチレンも包含するものとして定義され、「主モノマーとして」という表記は生成重合体に占めるモノマー由来の骨格含量が50モル%以上となるモノマーを示す用語として定義される。

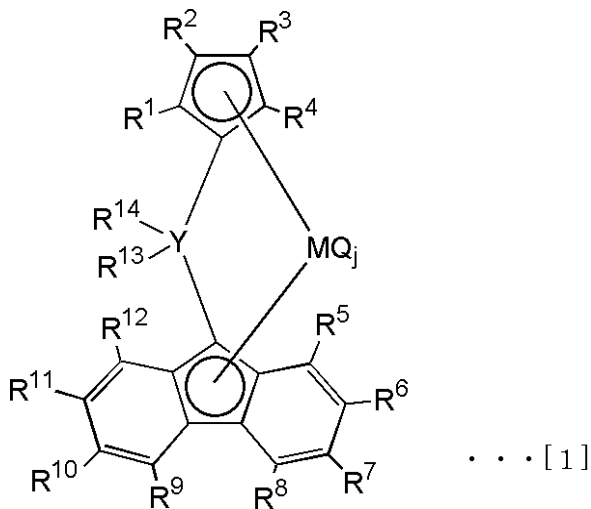
【0015】

まず、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒を形成する各成分について説明する。オレフィン重合用触媒を形成する遷移金属化合物は、(A)下記一般式[1]で表される第4族遷移金属化合物である。

10

【0016】

【化2】



20

【0017】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ および $R^{12}$ は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。 $R^{13}$ および $R^{14}$ は炭化水素基、ハロゲン原子含有炭素水素基、ハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基またはケイ素含有基から同一または異なる組合せで選ばれる1つ以上の置換基を有する置換アリール基であり、 $R^{13}$ および $R^{14}$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。MはTi、ZrまたはHfであり、Yは第14族原子であり、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれ、jは1~4の整数である。)

30

【0018】

上記一般式[1]において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ および $R^{12}$ としての炭化水素基としては、好ましくは炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数7~20のアリールアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアルキルアリール基であり、1つ以上の環構造を含んでもよい。その具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、2-メチルプロピル基、1,1-ジメチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1,1,2,2-テトラメチルプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1,1-ジメチルブチル基、1,1,3-トリメチルブチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メンチル基、ノルボルニル基、ベンジル基、2-フェニルエチル基、1-テトラヒドロナフチル基、1-メチル-1-テトラヒドロナフチル基、フェニル基、ナフチル基、トリル基等が挙げられる。

40

【0019】

50

上記一般式[1]において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ および $R^{12}$ としてのケイ素含有炭化水素基としては、好ましくはケイ素原子数1~4、炭素原子数3~20のアルキルまたはアリールシリル基であり、その具体例としては、トリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。

【0020】

上記一般式[1]におけるシクロペンタジエニル環上の $R^1$ から $R^4$ までの隣接した置換基は、互いに結合して環を形成してもよい。本発明においては $R^1$ から $R^4$ は水素原子であることが好ましい。

【0021】

上記一般式[1]におけるフルオレン環上の $R^5$ から $R^{12}$ までの隣接した置換基は、互いに結合して環を形成してもよい。そのような置換フルオレニル基として、ベンゾフルオレニル、ジベンゾフルオレニル、オクタヒドロジベンゾフルオレニル、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル等を挙げることができる。

【0022】

また、フルオレン環上の $R^5$ から $R^{12}$ の置換基または原子は、該配位子の合成上の容易さから左右対称、すなわち $R^5$ と $R^{12}$ は同一の置換基または原子、 $R^6$ と $R^{11}$ は同一の置換基または原子、 $R^7$ と $R^{10}$ は同一の置換基または原子、且つ $R^8$ と $R^9$ は同一の置換基または原子であることが好ましく、無置換フルオレン、3,6-二置換フルオレン、2,7-二置換フルオレンまたは2,3,6,7-四置換フルオレンであることがより好ましい。ここでフルオレン環上の2位、3位、6位、7位はそれぞれ一般式[1]における $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ に対応する。

【0023】

フルオレン環上の $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ から選ばれる任意の三つ以上の基は同時に水素原子ではないことが好ましく、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ の四つの基が同時に水素原子ではないことが更に好ましく、 $R^6$ と $R^7$ が互いに結合して環(1)を形成し、 $R^{10}$ と $R^{11}$ が互いに結合して環(2)を形成していることが特に好ましい。環(1)と環(2)は同一構造でも異なる構造であってもよいが、通常該配位子の合成が容易であるという理由によって環(1)と環(2)は同一構造のものが好んで用いられる。

【0024】

上記一般式[1]において、 $R^{13}$ および $R^{14}$ は置換アリール基であり、芳香核上に置換基を持つ。なお、本発明で定義する「アリール基」とはYと結合する芳香核水素原子を除く全ての芳香核水素原子が置換されていない基として定義される。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などを例示することができるがフェニル基、ナフチル基が好ましい。芳香核水素原子が置換基で置換される場合、該置換基は全ての芳香核水素原子を置換していてもよいし、特定数の芳香核水素の置換であってもよいし、一つの芳香核水素のみの置換であってもよい。置換基としては、炭化水素基、ハロゲン原子含有炭素水素基、ハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基またはケイ素含有基があげられる。

【0025】

炭化水素基の好ましい形態は総炭素原子数が1から20の炭化水素基である。総炭素原子数1から20の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、アリル(allyl)基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、t-ブチル基、アミル基、t-アミル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基、シクロプロピルメチル基などの分岐状炭化水素基；ビニル基、イソプロペニル基、プテニル基、ペンテニル基などのアルケニル基；アセチレン性の三重結合を保有するアルキニル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニ

10

20

30

40

50

ル基、アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基；ベンジル基、クミル基などのアリール基の置換した飽和炭化水素基を挙げることができる。

【0026】

ハロゲン原子含有炭化水素基の好ましい形態は、前述した総炭素原子数が1から20の炭化水素基の水素原子の一つ以上がフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子で置換された基である。このようなハロゲン原子含有炭化水素基としては、例えばトリフルオロメチル基、トリプロモメチル基を挙げることができる。

【0027】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示される。酸素含有基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基が例示される。

10

【0028】

窒素含有基としては、例えばN-メチルアミノ基、N, N-ジメチルアミノ基、N-フェニルアミノ基が例示される。

【0029】

ケイ素原子含有炭化水素基としては、ケイ素原子と芳香核が化学結合して生成する置換基であり、具体的にはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、あるいはこれらトリアルキルシリル基で置換された炭化水素基が挙げられ、その具体例としてモノ(トリメチルシリル)メチル基、ジ(トリメチルシリル)メチル基などである。

【0030】

$R^{13}$  および  $R^{14}$  の各々は、前記した置換基を一つ以上保有する置換アリール基である。 $R^{13}$  および  $R^{14}$  の各々が、前記置換基を二つ以上保有する置換アリール基である場合は、二つ以上の置換基は相互に同一であっても異なってもよい。また、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  はそれぞれ同一でも異なってもよい置換アリール基である。

20

【0031】

本発明においては、置換アリール基としては、炭素数1から10のアルキル基が置換されたフェニル基やハロゲン原子含有炭化水素基が置換されたフェニル基が好ましい。

【0032】

本発明において、一般式[1]におけるMは、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムである。

30

【0033】

Yは第14族原子であり、好ましくは炭素原子および珪素原子である。Qはハロゲン原子、炭素原子数が1~10の炭化水素基、または炭素数が10以下の中性、共役または非共役ジエン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組み合わせで選ばれる。ハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、炭化水素基の具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1,1-ジエチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1,1,2,2-テトラメチルプロピル、sec-ブチル、tert-ブチル、1,1-ジメチルブチル、1,1,3-トリメチルブチル、ネオペンチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシル、1-メチル-1-シクロヘキシル等が挙げられる。炭素数が10以下の中性、共役または非共役ジエンの具体例としては、s-シス-またはs-トランス-<sup>4</sup>-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス-<sup>4</sup>-1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス-<sup>4</sup>-3-メチル-1,3-ペンタジエン、s-シス-またはs-トランス-<sup>4</sup>-1,4-ジベンジル-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス-<sup>4</sup>-2,4-ヘキサジエン、s-シス-またはs-トランス-<sup>4</sup>-1,3-ペンタジエン、s-シス-またはs-トランス-<sup>4</sup>-1,4-ジトリル-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス-<sup>4</sup>-1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,3-ブタジエン等が挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基、アセテート、ベンゾエート等のカルボキシレート基、メシレート、トシレート等のスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては

40

50

、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、またはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1、2-ジメトキシエタン等のエーテル類が挙げられる。これらのうち、Qは同一でも異なった組み合わせでもよい。jは1～4の整数である。

【0034】

以下に、上記一般式[1]で表される第4族遷移金属化合物の具体例を示すが、特にこれによって本発明の範囲が限定されるものではない。

【0035】

ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-n-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-n-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-n-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、(p-トリル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウ

10

20

30

40

50

ムジメチル、(p-トリル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、(p-tert-ブチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-tert-ブチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-tert-ブチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-tert-ブチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-n-エチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-n-エチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-n-エチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-n-エチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(4-ピフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(4-ピフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(4-ピフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-ピフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-ピフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-ピフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドを例示することができる。

【0036】

(B) 前記第4族遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物

前記した第4族遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、US5321106号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。

【0037】

具体的には、ルイス酸としては、 $BR_3$  (Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロン、トリメチルボロン、トリイソブチルボロンなどが挙げられる。

イオン性化合物としては、たとえば下記一般式[2]で表される化合物が挙げられる。

【0038】

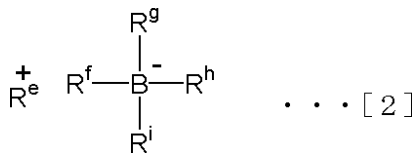
10

20

30

40

## 【化 3】



## 【0039】

式中、 $R^{e+}$ としては、 $H^+$ 、カルベニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘブチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。 $R^f \sim R^i$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。

10

## 【0040】

前記カルベニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリス(メチルフェニル)カルベニウムカチオン、トリス(ジメチルフェニル)カルベニウムカチオンなどの三置換カルベニウムカチオンなどが挙げられる。

## 【0041】

前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリ(*n*-プロピル)アンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、*N,N*-ジメチルアニリニウムカチオン、*N,N*-ジエチルアニリニウムカチオン、*N,N*-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどの*N,N*-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

20

## 【0042】

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリス(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリス(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

## 【0043】

上記のうち、 $R^e$ としては、カルベニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルベニウムカチオン、*N,N*-ジメチルアニリニウムカチオン、*N,N*-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

30

## 【0044】

カルベニウム塩として具体的には、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリス(4-メチルフェニル)カルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリス(3,5-ジメチルフェニル)カルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどを挙げる事ができる。

## 【0045】

アンモニウム塩としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、*N,N*-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩などを挙げる事ができる。

40

## 【0046】

トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムテトラフェニルボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(*p*-トリル)ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(*o*-トリル)ボレート、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(2,4-ジメチルフェニル)ボレート、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムテトラキス(3,5-ジメ

50

チルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(4-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(o-トリル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(p-トリル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(o-トリル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(2,4-ジメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(3,5-ジメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(4-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムなどが挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0047】

N, N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN, N-ジメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、N, N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが挙げられる。

## 【0048】

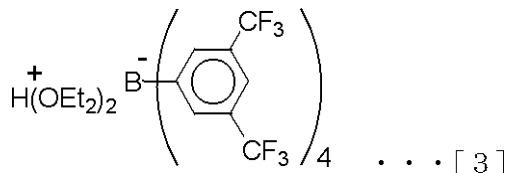
ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラフェニルボレートなどが挙げられる。

## 【0049】

さらに、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N, N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、あるいは下記式[3]または[4]で表されるボレート化合物、または下記式[5]で表される活性水素を含むボレート化合物、または下記式[6]で表されるシリル基を含むボレート化合物などを挙げることもできる。

## 【0050】

## 【化4】

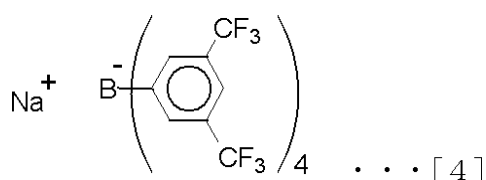


## 【0051】

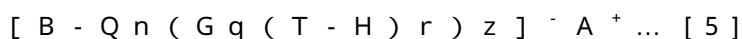
(式中、Etはエチル基を示す。)

## 【0052】

## 【化5】



## 【0053】



式[5]中、Bはホウ素を表す。Gは多結合性ヒドロカーボンラジカルを表し、好ましい多結合性ヒドロカーボンとしては炭素数1~20を含むアルキレン、アリレン、エチレン、アルカリレンラジカルであり、Gの好ましい例としては、フェニレン、ビスフェニレン、ナフタレン、メチレン、エチレン、プロピレン、1,4-ブタジエン、p-フェニレンメチレンがあげられる。多結合性ラジカルGは $r+1$ の結合、すなわち一つの結合はボレートアニオンと結合し、Gのその他の結合 $r$ は(T-H)基と結合する。A<sup>+</sup>はカチオンである。

#### 【0054】

上記式[5]中のTはO、S、NR<sup>j</sup>、またはPR<sup>j</sup>を表し、R<sup>j</sup>はヒドロカルバニルラジカル、トリヒドロカルバニルシリルラジカル、トリヒドロカルバニルゲルマニウムラジカル、またはハイドライドを表す。qは1以上の整数で好ましくは1である。T-Hグループとしては、-OH、-SH、-NRH、または-PR<sup>j</sup>Hが挙げられ、ここでR<sup>j</sup>は炭素数1~18好ましくは炭素数1~10のヒドロカルビニルラジカルまたは水素である。好ましいR<sup>j</sup>グループはアルキル、シクロアルキル、アリル、アリルアルキルまたは炭素数1~18を有するアルキルアリルである。-OH、-SH、-NR<sup>j</sup>Hまたは-PR<sup>j</sup>Hは、例えば、-C(O)-OH、-C(S)-SH、-C(O)-NR<sup>j</sup>H、及び-C(O)-PR<sup>j</sup>Hでもかまわない。最も好ましい活性水素を有する基は-OH基である。Qは、ハイドライド、ジヒドロカルビルアミド、好ましくはジアルキルアミド、ハライド、ヒドロカルビルオキシド、アルコキシド、アリルオキシド、ハイドロカルビル、置換ハイドロカルビルラジカルなどである。ここで $n+z$ は4である。

#### 【0055】

上記式[5]の[B-Q<sup>n</sup>(G<sup>q</sup>(T-H)<sup>r</sup>)<sup>z</sup>]として、例えば、トリフェニル(ヒドロキシフェニル)ボレート、ジフェニル-ジ(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリフェニル(2,4-ジヒドロキシフェニル)ボレート、トリ(p-トリル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(2,4-ジメチルフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(3,5-ジメチルフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(2-ヒドロキシエチル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシブチル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシシクロヘキシル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェニル]ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)ボレートなどが挙げられ、最も好ましくはトリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)ボレートである。さらに上記ボレート化合物の-OH基を-NHR<sup>j</sup>(ここで、R<sup>j</sup>はメチル、エチル、t-ブチル)で置換したのも好ましい。

#### 【0056】

ボレート化合物の対カチオンであるA<sup>+</sup>としては、カルボニウムカチオン、トロピリウムカチオン、アンモニウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオンなどが挙げられる。またそれ自身が還元されやすい金属の陽イオンや有機金属の陽イオンも挙げられる。これらカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムイオン、ジフェニルカルボニウムイオン、シクロヘプタトリニウム、インデニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、ジプロピルアンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリオクチルアンモニウム、N,N-ジメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、2,4,6-ペンタメチルアンモニウム、N,N-ジメチルフェニルアンモニウム、ジ-(i-プロピル)アンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリフェニルホスホニウム、トリホスホニウム、トリジメチルフェニルホスホニウム、トリ(メチルフェニル)ホスホニウム、トリフェニルホスホニウムイオン、トリフェニルオキソニウムイオン、トリエチルオキソニウムイオン、ピリニウム、銀イオン、金イオン、白金イオン、銅イオン、パラジウムイオン、水銀イオン、フェロセニウムイオンなどが挙げられる。な

かでも特にアンモニウムイオンが好ましい。

【0057】



式[6]中、Bはホウ素を表す。Gは多結合性ヒドロカーボンラジカルを表し、好ましい多結合性ヒドロカーボンとしては炭素数1~20を含むアルキレン、アリレン、エチレン、アルカリレンラジカルであり、Gの好ましい例としては、フェニレン、ビスフェニレン、ナフタレン、メチレン、エチレン、プロピレン、1,4-ブタジエン、p-フェニレンメチレンがあげられる。多結合性ラジカルGはr+1の結合、すなわち一つの結合はボレートアニオンと結合し、Gのその他の結合rは(S<sub>i</sub>R<sup>k</sup>R<sup>l</sup>R<sup>m</sup>)基と結合する。A<sup>+</sup>はカチオンである。

10

【0058】

上記一般式中のR<sup>k</sup>、R<sup>l</sup>、R<sup>m</sup>はヒドロカルバニルラジカル、トリヒドロカルバニルシリルラジカル、トリヒドロカルバニルゲルマニウムラジカル、水素ラジカル、アルコキシラジカル、ヒドロキシラジカルまたはハロゲン化合物ラジカル、を表す。R<sup>k</sup>、R<sup>l</sup>、R<sup>m</sup>は同一でも独立でも良い。Qは、ハイドライド、ジヒドロカルビルアミド、好ましくはアルキルアミド、ハライド、ヒドロカルビルオキシド、アルコキシド、アリルオキシド、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルラジカルなどであり、さらに好ましくはペンタフルオロベンジルラジカルである。ここでn+zは4である。

【0059】

上記式[6]中の[B - Q<sub>n</sub> (G<sub>q</sub> (S<sub>i</sub> R<sup>k</sup> R<sup>l</sup> R<sup>m</sup>)<sub>r</sub>)<sub>z</sub>]<sup>-</sup>として、例えば、トリフェニル(4-ジメチルクロロシリルフェニル)ボレート、ジフェニルージ(4-ジメチルクロロシリルフェニル)ボレート、トリフェニル(4-ジメチルメトキシシリルフェニル)ボレート、トリ(p-トリル)(4-トリエトキシシリルフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ジメチルクロロシリルフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ジメチルメトキシシリルフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-トリメトキシシリルフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(6-ジメチルクロロシリル-2ナフチル)ボレートなどが挙げられる。

20

ボレート化合物の対カチオンであるA<sup>+</sup>は上記式[5]中のA<sup>+</sup>と同じものが挙げられる。

【0060】

ボラン化合物として具体的には、たとえばデカボラン(14)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドドデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

30

【0061】

カルボラン化合物として具体的には、たとえば4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレ

40

50

ート(14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート(13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アシル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)銅酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)金酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(トリプロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)マンガン酸塩(IV)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

10

20

30

#### 【0062】

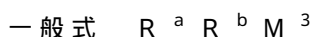
尚、上記のような第4族遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B)は2種以上混合して用いることができる。

#### 【0063】

##### (C-1)有機金属化合物

本発明で用いられる(C-1)有機金属化合物として、具体的には下記のような有機金属化合物が用いられる。

#### 【0064】



(式中、 $R^a$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 $M^3$ はMg、ZnまたはCdである。)で表される周期律表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。また、このような有機金属化合物(C-1)は、1種単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。

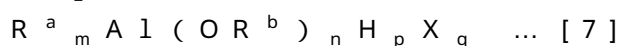
40

#### 【0065】

##### (C-2)有機アルミニウム化合物

オレフィン重合用触媒を形成する(C-2)有機アルミニウム化合物としては、例えば下記一般式[7]で表される有機アルミニウム化合物、下記一般式[8]で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物、または有機アルミニウムオキシ化合物などを挙げるることができる。

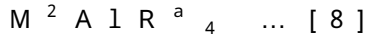
#### 【0066】



50

(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 $X$  はハロゲン原子を示し、 $m$  は  $0 < m \leq 3$ 、 $n$  は  $0 \leq n < 3$ 、 $p$  は  $0 \leq p < 3$ 、 $q$  は  $0 \leq q < 3$  の数であり、かつ  $m + n + p + q = 3$  である。) で表される有機アルミニウム化合物。このような化合物の具体例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムヒドライドを例示することができる。

【0067】



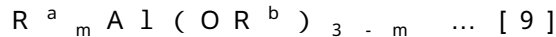
(式中、 $M^2$  は  $Li$ 、 $Na$  または  $K$  を示し、 $R^a$  は炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示す。) で表される周期律表第 1 族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。このような化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$  などを例示することができる。

10

【0068】

上記一般式 [7] で表される有機アルミニウム化合物としては、例えば下記一般式 [9]、[10]、[11]、または [12] で表される化合物などを例示できる。

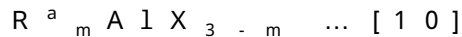
【0069】



(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 $m$  は好ましくは  $1 \leq m \leq 3$  の数である。)

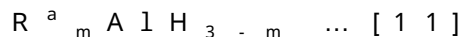
20

【0070】



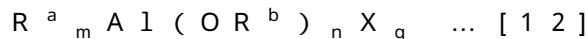
(式中、 $R^a$  は炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 $X$  はハロゲン原子を示し、 $m$  は好ましくは  $0 < m < 3$  である。)

【0071】



(式中、 $R^a$  は炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 $m$  は好ましくは  $2 \leq m < 3$  である。)

【0072】



(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 $X$  はハロゲン原子を示し、 $m$  は  $0 < m \leq 3$ 、 $n$  は  $0 \leq n < 3$ 、 $q$  は  $0 \leq q < 3$  の数であり、かつ  $m + n + q = 3$  である。)

30

【0073】

上記一般式 [9]、[10]、[11]、または [12] で表されるアルミニウム化合物として、より具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ  $n$ -ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ  $n$ -アルキルアルミニウム； トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ  $s$ - $ec$ -ブチルアルミニウム、トリ  $tert$ -ブチルアルミニウム、トリ 2-メチルブチルアルミニウム、トリ 3-メチルブチルアルミニウム、トリ 2-メチルペンチルアルミニウム、トリ 3-メチルペンチルアルミニウム、トリ 4-メチルペンチルアルミニウム、トリ 2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ 3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ 2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム； トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム； トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム； ジイソプロピルアルミニウムヒドライド、ジイソブチルアルミニウムヒドライドなどのジアルキルアルミニウムヒドライド； 一般式  $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$  (式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  は正の数であり、 $z \geq 2x$  である。) など表されるイソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム； イソブチルアルミニウムメトキシド、イ

40

50

ソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；一般式  $R^a_{2-5}Al(OR^b)_0-5$  などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

10

20

## 【0074】

また、上記一般式[7]で表される化合物に類似する化合物も使用することができ、例えば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

## 【0075】

上記一般式[8]で表される化合物としては、例えば、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを挙げることができる。

30

## 【0076】

また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組み合わせ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組み合わせなどを使用することもできる。

これらのうち、有機アルミニウム化合物が好ましい。

## 【0077】

上記一般式[7]で表される有機アルミニウム化合物、または上記一般式[8]で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

40

## 【0078】

本発明のオレフィン重合用触媒の調整において、必要に応じて担体を使用することができる。担体は、通常無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物などを挙げることができる。

## 【0079】

多孔質酸化物として、具体的には  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $ZrO$ 、 $TiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $ZnO$ 、 $BaO$ 、 $ThO_2$  など、またはこれらを含む複合物または混合物を使用、例えば天然または合成ゼオライト、 $SiO_2-MgO$ 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 $SiO_2-TiO_2$ 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ 、 $SiO_2-Ti$

50

$O_2$  -  $MgO$ などを使用することができる。

【0080】

本発明では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に炭素数6～20の - オレフィンを単独重合させるか、あるいはオレフィン同士を共重合させてオレフィン低分子量重合体を製造する。

【0081】

ここで炭素原子数6～20の - オレフィン(M)としては1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が6～20、好ましくは6～16の - オレフィンを挙げるができる。また共重合体の場合は、主モノマーとしての前記の炭素原子数が6～20のオレフィン(M)と、炭素数2～20の - オレフィン(但し、 - オレフィン(M)を除く)を組み合わせ用いる。この場合は、炭素数2～20の - オレフィン(但し、 - オレフィン(M)を除く)は異なる二種以上を用いることも本発明の範囲内である。

10

【0082】

ここで炭素数2～20の - オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどを挙げるができる。このなかでも、特に好ましいのは炭素原子数が2～16の - オレフィンである。

20

【0083】

オレフィンの少なくとも一つが1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンまたは1-テトラデセンであることは、オレフィンの好ましい態様である。特に好ましいのは、1-オクテンの単独重合、1-デセンの単独重合、1-ドデセンの単独重合または1-テトラデセンの単独重合および、これらを主モノマーに用いた共重合である。

【0084】

本発明では、重合反応を炭化水素媒体中で実施することもできる。このような炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などを挙げるができる。さらに、重合に用いるオレフィンを用いることもできる。

30

【0085】

本発明では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に重合を行うが、この際には、上記第4族遷移金属化合物(A)は、重合反応系内の遷移金属原子の濃度として通常、 $10^{-9} \sim 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、好ましくは $10^{-8} \sim 10^{-4} \text{ mol/l}$ の範囲の量で用いられる。

【0086】

成分(B)は、成分(B)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(B)/M〕が通常1～50、好ましくは1～20となるような量で用いられる。

40

【0087】

成分(C-1)は、成分(C-1)と、成分(A)中の全遷移金属原子(M)とのモル比〔(C-1)/M〕が通常0.01～5000、好ましくは0.05～2000となるような量で用いられる。成分(C-2)は、成分(C-2)と、成分(A)中の全遷移金属原子(M)とのモル比〔(C-2)/M〕が通常100～25000、好ましくは500～10000となるような量で用いられる。

【0088】

重合圧力は、通常常圧～10MPaゲージ圧、好ましくは常圧～5MPaゲージ圧の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うこと

50

ができる。さらに重合を反応条件の異なる 2 段以上に分けて行うことも可能である。得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによっても調節することができる。

【0089】

本発明で得られる - オレフィン (共) 重合体の、主モノマーとしての炭素原子数が 6 ~ 20 の - オレフィン (M) に由来する骨格単位の含有率は、50 ~ 100 モル%、好ましくは 55 ~ 100 モル% の範囲であり、炭素原子数が 2 ~ 20 の - オレフィン成分〔但し、 - オレフィン (M) を除く〕単位の含有率は、0 ~ 50 モル%、好ましくは 0 ~ 45 モル% の範囲である。

【0090】

本発明では、重合反応が終了した重合反応混合物を、常法によって処理することにより - オレフィン (共) 重合体を得られる。このようにして得られる重合体は 25 において液状ないしは半固体状のオレフィン (共) 重合体であり、その 100 での動粘度は 10 ~ 10,000 mm<sup>2</sup>/S の範囲であり、好ましくは 15 ~ 5,000 mm<sup>2</sup>/S の範囲であり、更に好ましくは、20 ~ 3,000 mm<sup>2</sup>/S の範囲である。

【0091】

本発明における重合温度は通常 95 ~ 200、好ましくは 95 ~ 180、特に好ましくは 95 ~ 160 の範囲である。

【0092】

重合温度を上記のような範囲内にとすると、重合系の除熱が容易であり、除熱装置を小型化することができる。また、同一の除熱装置では、除熱効率が上がるので生産性を向上させることができる。さらに、高温で重合を行うためポリマー濃度を高くしても、溶液粘度があまり高くならず攪拌動力も低減でき、高濃度で重合することができるため生産性が向上する。

【0093】

通常オレフィンを (共) 重合する場合には、重合温度を安定させるために溶媒などを循環して除熱が行われている。ここで用いられる除熱装置では、一般に除熱量が同じであれば重合温度が高い程伝熱面積を小さくすることができ、その効果は、冷却媒体等の条件の選択によって変化するが、たとえば冷却水を用いて単純な向流型の熱交換器を用いたときに、重合温度が 100 である場合には、重合温度が 70 である場合に比べて、必要伝熱面積を約 2 分の 1 にすることも可能となる。このように重合温度を高くすると、必要伝熱面積を小さくすることができ、除熱装置を小型化することができるため、設備費を削減することができる。

【0094】

重合温度が 200 を超えると、得られるポリマーの劣化が起こる場合があり、潤滑油などの用途としては好ましくない。

【0095】

95 未満の重合温度で上記のような動粘度を有するオレフィン (共) 重合体を製造する場合、モノマー濃度を低くする、あるいは H<sub>2</sub> 分圧を高くする必要がある。モノマー濃度を低くする場合は、触媒活性と生産性が低くなる。H<sub>2</sub> 圧を高くするには重合器の耐圧を高くする必要がある、設備費が高くなる。

【0096】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0097】

粘度特性

- オレフィン (共) 重合体の 100 での動粘度は J I S K 2 2 8 3 に記載の方法により、測定、算出した。

【0098】

濁度

10

20

30

40

50

- オレフィン（共）重合体の濁度は次のように測定した。50 mmガラスセルに試料を採取し、-20 の恒温槽に1時間静置し、次いで、20 の恒温水槽に1時間静置した後、試料を取り出し、日立U-2001分光光度計にて測定を行った。測定結果は波長660 nmの吸光度で表した。

【0099】

#### 耐熱試験

- オレフィン（共）重合体の耐熱性を評価するために、次のように試験を行った。直径40 mmのガラス製シャーレに試料を30 g入れ、循風乾燥機中に180 で24時間放置後、取り出し、室温まで放冷した。試験前後の試料の全酸価をJIS K2501に記載の方法により測定し、全酸価増加を算出した。また耐熱試験後の試料の色相をASTM D1209に記載の方法により測定し、目視により沈殿物の確認をした。

10

【実施例1】

【0100】

充分に窒素置換した内容積2 Lのステンレス製オートクレーブに1-デセン1000 mlを装入し、系内の温度を100 に昇温した後、水素を供給することにより全圧を3 MPa-Gとした。次にトリイソブチルアルミニウム0.4 mmol、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド0.0005 mmolおよびN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.002 mmolを窒素で圧入し、攪拌回転数を400 rpmにすることにより重合を開始した。その後、水素のみを連続的に供給することにより全圧を3 MPa-Gに保ち、100 で60分間重合を行った。少量のメタノールを系内に添加することにより重合を停止した。175 、減圧下(1 mmHg)で、ポリマー溶液から溶媒と未反応の1-デセンを留去し、647 gの液状ポリマー(1-デセン重合体)を得た。重合活性は1290 kg/mmol-Zr・hrであった。ポリマーの分析結果、100 での動粘度は110 mm<sup>2</sup>/s、色相(APHA)は20、濁度は0.001未満で透明の液状ポリマーであった。また、得られた液状ポリマーの耐熱試験後、色相(APHA)は180、全酸価増加は0.96 mg KOH/gであり、沈殿物はなく、実用上問題の無いレベルであった。結果を表1および表2にまとめた。

20

【0101】

〔参考例1〕

実施例1において、重合終了後のポリマー溶液を1 Nの塩酸300ミリリットル中に加えて攪拌し、分液ロートで有機層を分取した後、有機層を水洗し、175 、減圧下(1 mmHg)で溶媒と未反応の1-デセンを留去したこと以外は実施例1と同様にして1-デセン重合体を製造した。得られた液状ポリマーの色相(APHA)は20、濁度は0.001未満で透明の液状ポリマーであった。また、耐熱試験後、色相(APHA)は200、全酸価増加は1.21 mg KOH/gであり、沈殿物はなく、実用上問題の無いレベルであった。結果を表2にまとめた。

30

【0102】

〔比較例1〕

実施例1において、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの量を0.003 mmolに替え、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートをMMAO-3A(東ソー・ファインケム社製)0.9 mmolに替えたこと以外は実施例1と同様にして1-デセン重合体を製造した。得られたポリマーは598 gであり、重合活性は199 kg/mmol-Zr・hrであった。ポリマーの分析結果、100 での動粘度は98 mm<sup>2</sup>/s、色相(APHA)は20、濁度は0.037で白い濁りのある半透明の液状ポリマーであった。また、耐熱試験後、色相(APHA)は300、全酸価増加は1.01 mg KOH/gであり、ゲル状の沈殿物が生成していた。この沈殿物はポリマーの酸化によるものではなく、低活性で無脱灰に起因するものであり、これら沈殿物の生成は潤滑油などの用途としては不適である。結果を表1および表2にまとめた。

40

50

## 【0103】

## 〔比較例2〕

実施例1において、1-デセン1000mlの代わりにn-ヘプタン600mlと1-デセン400mlを装入し、その後の系内の温度と重合温度を90に替えたこと以外は実施例1と同様にして1-デセン重合体を製造した。得られたポリマーは193gであり、重合活性は386kg/mmol-Zr・hrであった。ポリマーの分析結果、100での動粘度は108mm<sup>2</sup>/s、色相(APHA)は20で、濁度は0.030で白い濁りのある半透明の液状ポリマーであった。また、耐熱試験後、色相(APHA)は270、全酸価増加は1.16mgKOH/gであり、ゲル状の沈殿物が生成していた。この沈殿物はポリマーの酸化によるものではなく、低活性で無脱灰に起因するものであり、これら沈殿物の生成は潤滑油などの用途としては不適である。結果を表1および表2にまとめた。

10

## 【実施例2】

## 【0104】

十分に窒素置換した内容積2Lのステンレス製オートクレーブに1-デセン1000mlを装入し、系内の温度を120に昇温した後、水素を供給することにより全圧を3MPa-Gとした。次にトリイソブチルアルミニウム0.4mmol、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド0.0005mmolおよびN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.002mmolを窒素で圧入し、攪拌回転数を400rpmにすることにより重合を開始した。その後、水素のみを連続的に供給することにより全圧を3MPa-Gに保ち、120で60分間重合を行った。少量のメタノールを系内に添加することにより重合を停止した。175、減圧下(1mmHg)で、ポリマー溶液から溶媒と未反応の1-デセンを留去し、642gの液状ポリマー(1-デセン重合体)を得た。重合活性は1280kg/mmol-Zr・hrであった。ポリマーの分析結果、100での動粘度は61mm<sup>2</sup>/s、色相(APHA)は15、濁度は0.001未満で透明の液状ポリマーであった。また、得られた液状ポリマーの耐熱試験後、色相(APHA)は180、全酸価増加は1.03mgKOH/gであり、沈殿物はなく、実用上問題の無いレベルであった。結果を表1および表2にまとめた。

20

## 【0105】

## 〔比較例3〕

実施例2において、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの量を0.003mmolに替え、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートをMMAO-3A(東ソー・ファインケム社製)0.9mmolに替えたこと以外は実施例2と同様にして1-デセン重合体を製造した。得られたポリマーは482gであり、重合活性は161kg/mmol-Zr・hrであった。ポリマーの分析結果、100での動粘度は54mm<sup>2</sup>/s、色相(APHA)は25、濁度は0.042で白い濁りのある半透明の液状ポリマーであった。また、耐熱試験後、色相(APHA)は400、全酸価増加は1.10mgKOH/gであり、ゲル状の沈殿物が生成していた。この沈殿物はポリマーの酸化によるものではなく、低活性で無脱灰に起因するものであり、これら沈殿物の生成は潤滑油などの用途としては不適である。結果を表1および表2にまとめた。

30

40

## 【0106】

## 〔比較例4〕

実施例2において、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの量を0.0025mmolに替え、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートをMAO(アルベマール社製)0.75mmolに替えたこと以外は実施例2と同様にして1-デセン重合体を製造した。得られたポリマーは547gであり、重合活性は219kg/mmol-Zr・hrであった。ポリマーの分析結果、100での動粘度は

50

60 mm<sup>2</sup> / s、色相 ( A P H A ) は 20、濁度は 0.036 で白い濁りのある半透明の液状ポリマーであった。また、耐熱試験後、色相 ( A P H A ) は 280、全酸価増加は 1.21 mg KOH / g であり、ゲル状の沈殿物が生成していた。この沈殿物はポリマーの酸化によるものではなく、低活性で無脱灰に起因するものであり、これら沈殿物の生成は潤滑油などの用途としては不適である。結果を表 1 および表 2 にまとめた。

【 0 1 0 7 】

〔 比較例 5 〕

実施例 2 において、1 - デセン 1000 ml の代わりに n - ヘプタン 800 ml と 1 - デセン 200 ml を装入し、その後の系内の温度と重合温度を 90 に替えたこと以外は実施例 2 と同様にして 1 - デセン重合体を製造した。得られたポリマーは 65 g であり、  
10  
重合活性は 130 kg / mmol - Zr · hr であった。ポリマーの分析結果、100 での動粘度は 72 mm<sup>2</sup> / s、色相 ( A P H A ) は 25、濁度は 0.049 で白い濁りのある半透明の液状ポリマーであった。また、耐熱試験後、色相 ( A P H A ) は 420、全酸価増加は 1.20 mg KOH / g であり、ゲル状の沈殿物が生成していた。この沈殿物はポリマーの酸化によるものではなく、低活性で無脱灰に起因するものであり、これら沈殿物の生成は潤滑油などの用途としては不適である。結果を表 1 および表 2 にまとめた。

【 実施例 3 】

【 0 1 0 8 】

十分に窒素置換した内容積 2 L のステンレス製オートクレーブに 1 - デセン 1000 ml を装入し、系内の温度を 120 に昇温した後、水素を供給することにより全圧を 3  
20  
MPa - G とした。次にトリイソブチルアルミニウム 0.4 mmol、ジ ( p - クロロ - フェニル ) メチレン ( シクロペンタジエニル ) ( オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル ) ジルコニウムジクロリド 0.0005 mmol および N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス ( ペンタフルオロフェニル ) ボレート 0.002 mmol を窒素で圧入し、攪拌回転数を 400 rpm にすることにより重合を開始した。その後、水素のみを連続的に供給することにより全圧を 3 MPa - G に保ち、120 で 60 分間重合を行った。少量のメタノールを系内に添加することにより重合を停止した。175、減圧下 ( 1 mmHg ) で、ポリマー溶液から溶媒と未反応の 1 - デセンを留去し、665 g の液状ポリマー ( 1 - デセン重合体 ) を得た。重合活性は 1330 kg / mmol - Zr · hr であ  
30  
った。ポリマーの分析結果、100 での動粘度は 84 mm<sup>2</sup> / s、色相 ( A P H A ) は 10、濁度は 0.001 未満で透明の液状ポリマーであった。また、得られた液状ポリマーの耐熱試験後、色相 ( A P H A ) は 150、全酸価増加は 1.09 mg KOH / g であり、沈殿物はなく、実用上問題の無いレベルであった。結果を表 1 および表 2 にまとめた。

【 0 1 0 9 】

〔 比較例 6 〕

実施例 3 において、ジ ( p - クロロ - フェニル ) メチレン ( シクロペンタジエニル ) ( オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル ) ジルコニウムジクロリドの量を 0.003 mmol に替え、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス ( ペンタフルオロフェニル ) ボレートを MMAO - 3A ( 東ソー・ファインケム社製 ) 0.9 mmol に替えたこと  
40  
以外は実施例 3 と同様にして 1 - デセン重合体を製造した。得られたポリマーは 465 g であり、重合活性は 155 kg / mmol - Zr · hr であった。ポリマーの分析結果、100 での動粘度は 78 mm<sup>2</sup> / s、色相 ( A P H A ) は 25、濁度は 0.040 で白い濁りのある半透明の液状ポリマーであった。また、耐熱試験後、色相 ( A P H A ) は 400、全酸価増加は 1.25 mg KOH / g であり、ゲル状の沈殿物が生成していた。この沈殿物はポリマーの酸化によるものではなく、低活性で無脱灰に起因するものであり、これら沈殿物の生成は潤滑油などの用途としては不適である。結果を表 1 および表 2 にまとめた。

【 0 1 1 0 】

〔 比較例 7 〕

10

20

30

40

50

実施例 3 において、ジ ( p - クロロ - フェニル ) メチレン ( シクロペンタジエニル ) ( オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル ) ジルコニウムジクロリドの量を 0 . 0 0 2 5 m m o l に替え、 N , N - ジメチルアニリニウムテトラキス ( ペンタフルオロフェニル ) ボレート ( M A O ( アルベマール社製 ) 0 . 7 5 m m o l に替えたこと以外は実施例 3 と同様にして 1 - デセン重合体を製造した。得られたポリマーは 5 2 0 g であり、重合活性は 2 0 8 k g / m m o l - Z r · h r であった。ポリマーの分析結果、1 0 0 での動粘度は 7 6 m m <sup>2</sup> / s 、色相 ( A P H A ) は 2 0 、濁度は 0 . 0 3 8 で白い濁りのある半透明の液状ポリマーであった。また、耐熱試験後、色相 ( A P H A ) は 2 7 0 、全酸価増加は 1 . 1 6 m g K O H / g であり、ゲル状の沈殿物が生成していた。この沈殿物はポリマーの酸化によるものではなく、低活性で無脱灰に起因するものであり、これら沈殿物の生成は潤滑油などの用途としては不適である。結果を表 1 および表 2 にまとめた。

10

## 【 0 1 1 1 】

## 〔 比較例 8 〕

実施例 3 において、1 - デセン 1 0 0 0 m l の代わりに n - ヘプタン 8 0 0 m l と 1 - デセン 2 0 0 m l を装入し、その後の系内の温度と重合温度を 9 0 に替えたこと以外は実施例 3 と同様にして 1 - デセン重合体を製造した。得られたポリマーは 6 1 g であり、重合活性は 1 2 2 k g / m m o l - Z r · h r であった。ポリマーの分析結果、1 0 0 での動粘度は 9 0 m m <sup>2</sup> / s 、色相 ( A P H A ) は 2 5 、濁度は 0 . 0 4 5 で白い濁りのある半透明の液状ポリマーであった。また、耐熱試験後、色相 ( A P H A ) は 4 6 0 、全酸価増加は 1 . 0 4 m g K O H / g であり、ゲル状の沈殿物が生成していた。この沈殿物はポリマーの酸化によるものではなく、低活性で無脱灰に起因するものであり、これら沈殿物の生成は潤滑油などの用途としては不適である。結果を表 1 および表 2 にまとめた。

20

## 【 実施例 4 】

## 【 0 1 1 2 】

十分に窒素置換した内容積 2 L のステンレス製オートクレーブに 1 - デセン 1 0 0 0 m l を装入し、系内の温度を 1 4 0 に昇温した後、水素を供給することにより全圧を 3 M P a - G とした。次にトリイソブチルアルミニウム 0 . 4 m m o l 、ジ ( p - トリル ) メチレン ( シクロペンタジエニル ) ( オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル ) ジルコニウムジクロリド 0 . 0 0 0 5 m m o l および N , N - ジメチルアニリニウムテトラキス ( ペンタフルオロフェニル ) ボレート 0 . 0 0 2 m m o l を窒素で圧入し、攪拌回転数を 4 0 0 r p m にすることにより重合を開始した。その後、水素のみを連続的に供給することにより全圧を 3 M P a - G に保ち、1 4 0 で 6 0 分間重合を行った。少量のメタノールを系内に添加することにより重合を停止した。1 7 5 、減圧下 ( 1 m m H g ) で、ポリマー溶液から溶媒と未反応の 1 - デセンを留去し、6 2 3 g の液状ポリマー ( 1 - デセン重合体 ) を得た。重合活性は 1 2 5 0 k g / m m o l - Z r · h r であった。ポリマーの分析結果、1 0 0 での動粘度は 3 0 m m <sup>2</sup> / s 、色相 ( A P H A ) は 1 5 、濁度は 0 . 0 0 1 未満で透明の液状ポリマーであった。また、得られた液状ポリマーの耐熱試験後、色相 ( A P H A ) は 1 4 0 、全酸価増加は 0 . 9 8 m g K O H / g であり、沈殿物はなく、実用上問題の無いレベルであった。結果を表 1 および表 2 にまとめた。

30

## 【 実施例 5 】

## 【 0 1 1 3 】

実施例 4 において、1 - デセン 1 0 0 0 m l の代わりに n - ヘプタン 4 5 0 m l と 1 - デセン 5 5 0 m l を装入したこと以外は実施例 4 と同様にして 1 - デセン重合体を製造した。その結果、3 0 4 g の液状ポリマー ( 1 - デセン重合体 ) を得た。重合活性は 6 0 8 k g / m m o l - Z r · h r であった。ポリマーの分析結果、1 0 0 での動粘度は 2 0 m m <sup>2</sup> / s 、色相 ( A P H A ) は 2 0 、濁度は 0 . 0 0 1 未満で透明の液状ポリマーであった。また、得られた液状ポリマーの耐熱試験後、色相 ( A P H A ) は 1 5 0 、全酸価増加は 1 . 1 5 m g K O H / g であり、沈殿物はなく、実用上問題の無いレベルであった。結果を表 1 および表 2 にまとめた。

40

## 【 0 1 1 4 】

50

## 〔比較例 9〕

実施例 4 において、ジ ( p - トリル ) メチレン ( シクロペンタジエニル ) ( オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル ) ジルコニウムジクロリドの量を 0 . 0 0 3 m m o l に替え、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス ( ペンタフルオロフェニル ) ボレートを M M A O - 3 A ( 東ソー・ファインケム社製 ) 0 . 9 m m o l に替えたこと以外は実施例 4 と同様にして 1 - デセン重合体を製造した。得られたポリマーは 2 5 8 g であり、重合活性は 8 6 k g / m m o l - Z r · h r であった。ポリマーの分析結果、1 0 0 での動粘度は 3 6 m m <sup>2</sup> / s、色相 ( A P H A ) は 3 0、濁度は 0 . 0 6 7 で白い濁りのある半透明の液状ポリマーであった。また、耐熱試験後、色相 ( A P H A ) は 5 0 0、全酸価増加は 1 . 2 4 m g K O H / g であり、ゲル状の沈殿物が生成していた。この沈殿物はポリマーの酸化によるものではなく、低活性で無脱灰に起因するものであり、これら沈殿物の生成は潤滑油などの用途としては不適である。結果を表 1 および表 2 にまとめた。

10

## 【 0 1 1 5 】

## 〔比較例 1 0〕

実施例 4 において、ジ ( p - トリル ) メチレン ( シクロペンタジエニル ) ( オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル ) ジルコニウムジクロリドの量を 0 . 0 0 3 m m o l に替え、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス ( ペンタフルオロフェニル ) ボレートを M M A O - 3 A ( 東ソー・ファインケム社製 ) 3 . 0 m m o l に替えたこと以外は実施例 4 と同様にして 1 - デセン重合体を製造した。得られたポリマーは 6 1 0 g であり、重合活性は 2 0 3 k g / m m o l - Z r · h r であった。ポリマーの分析結果、1 0 0 での動粘度は 2 8 m m <sup>2</sup> / s、色相 ( A P H A ) は 2 0、濁度は 0 . 0 3 5 で白い濁りのある半透明の液状ポリマーであった。また、耐熱試験後、色相 ( A P H A ) は 3 0 0、全酸価増加は 1 . 0 5 m g K O H / g であり、ゲル状の沈殿物が生成していた。この沈殿物はポリマーの酸化によるものではなく、低活性で無脱灰に起因するものであり、これら沈殿物の生成は潤滑油などの用途としては不適である。結果を表 1 および表 2 にまとめた。

20

## 【 0 1 1 6 】

## 〔比較例 1 1〕

実施例 4 において、1 - デセン 1 0 0 0 m l の代わりに n - ヘプタン 9 0 0 m l と 1 - デセン 1 0 0 m l を装入し、その後の系内の温度と重合温度を 9 0 に替えたこと以外は実施例 4 と同様にして 1 - デセン重合体を製造した。得られたポリマーは 1 6 g であり、重合活性は 3 2 k g / m m o l - Z r · h r であった。ポリマーの分析結果、1 0 0 での動粘度は 4 4 m m <sup>2</sup> / s、色相 ( A P H A ) は 3 0、濁度は 0 . 0 8 5 で白い濁りのある半透明の液状ポリマーであった。また、耐熱試験後、色相 ( A P H A ) は 4 8 0、全酸価増加は 1 . 2 6 m g K O H / g であり、ゲル状の沈殿物が生成していた。この沈殿物はポリマーの酸化によるものではなく、低活性で無脱灰に起因するものであり、これら沈殿物の生成は潤滑油などの用途としては不適である。結果を表 1 および表 2 にまとめた。

30

## 【 0 1 1 7 】

## 〔比較例 1 2〕

実施例 4 において、1 - デセン 1 0 0 0 m l の代わりに n - ヘプタン 8 0 0 m l と 1 - デセン 2 0 0 m l を装入し、ジ ( p - トリル ) メチレン ( シクロペンタジエニル ) ( オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル ) ジルコニウムジクロリドの替わりに、ジ ( フェニル ) メチレン ( シクロペンタジエニル ) ( 2 , 7 - ジ - tert - ブチルフルオレニル ) ジルコニウムジクロリド 0 . 0 0 0 5 m m o l を用いたこと以外は実施例 4 と同様にして 1 - デセン重合体を製造した。得られたポリマーは 1 5 g であり、重合活性は 3 0 k g / m m o l - Z r · h r であった。ポリマーの分析結果、1 0 0 での動粘度は 3 0 m m <sup>2</sup> / s、色相 ( A P H A ) は 3 0、濁度は 0 . 0 8 8 で白い濁りのある半透明の液状ポリマーであった。また、耐熱試験後、色相 ( A P H A ) は 5 0 0、全酸価増加は 1 . 0 8 m g K O H / g であり、ゲル状の沈殿物が生成していた。この沈殿物はポリマーの酸化によるものではなく、低活性で無脱灰に起因するものであり、これら沈殿物の生成は潤滑油などの用途としては不適である。結果を表 1 および表 2 にまとめた。

40

50

## 【 0 1 1 8 】

## 〔 比較例 1 3 〕

実施例 4 において、1 - デセン 1 0 0 0 m l の代わりに n - ヘブタン 7 0 0 m l と 1 - デセン 3 0 0 m l を装入し、ジ ( p - トリル ) メチレン ( シクロペンタジエニル ) ( オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル ) ジルコニウムジクロリドの替わりに、ジ ( メチル ) メチレン ( シクロペンタジエニル ) ( 2 , 7 - ジ - tert - ブチルフルオレニル ) ジルコニウムジクロリド 0 . 0 0 0 5 m m o l を用い、重合終了後のポリマー溶液を 1 N の塩酸 3 0 0 ミリリットル中に加えて攪拌し、分液ロートで有機層を分取した後、有機層を水洗し、1 7 5 、減圧下 ( 1 m m H g ) で溶媒と未反応の 1 - デセンを留去したこと以外は実施例 4 と同様にして 1 - デセン重合体を製造した。得られたポリマーは 1 0 4 g であり、重合活性は 2 0 8 k g / m m o l - Z r ・ h r であった。ポリマーの分析結果、1 0 0 での動粘度は 2 6 m m <sup>2</sup> / s 、色相 ( A P H A ) は 2 0 、濁度は 0 . 0 0 1 未満で透明の液状ポリマーであった。また、耐熱試験後、色相 ( A P H A ) は 2 2 0 、全酸価増加は 1 . 4 8 m g K O H / g であり、ゲル状の沈殿物が生成していた。この沈殿物はポリマーの酸化によるものであり、これら沈殿物の生成は潤滑油などの用途としては不適である。結果を表 1 および表 2 にまとめた。

## 【 0 1 1 9 】

【表 1】

|       | ヘプタン<br>mL | 1-デセン<br>mL | 成分(A) |           | 成分(B) |           | 重合<br>温度<br>°C | 収量<br>g | 重合<br>活性<br>(*) | KV<br>(100°C)<br>mm <sup>2</sup> /s |
|-------|------------|-------------|-------|-----------|-------|-----------|----------------|---------|-----------------|-------------------------------------|
|       |            |             | 種類    | 量<br>mmol | 種類    | 量<br>mmol |                |         |                 |                                     |
| 実施例1  | 0          | 1000        | a-1   | 0.0005    | b-1   | 0.002     | 100            | 647     | 1290            | 110                                 |
| 参考例1  |            |             |       |           |       |           |                |         |                 |                                     |
| 比較例1  | 0          | 1000        | a-1   | 0.003     | b-2   | 0.9       | 100            | 598     | 199             | 98                                  |
| 比較例2  | 600        | 400         | a-1   | 0.0005    | b-1   | 0.002     | 90             | 193     | 386             | 108                                 |
| 実施例2  | 0          | 1000        | a-1   | 0.0005    | b-1   | 0.002     | 120            | 642     | 1280            | 61                                  |
| 比較例3  | 0          | 1000        | a-1   | 0.003     | b-2   | 0.9       | 120            | 482     | 161             | 54                                  |
| 比較例4  | 0          | 1000        | a-1   | 0.0025    | b-3   | 0.75      | 120            | 547     | 219             | 60                                  |
| 比較例5  | 800        | 200         | a-1   | 0.0005    | b-1   | 0.002     | 90             | 65      | 130             | 72                                  |
| 実施例3  | 0          | 1000        | a-2   | 0.0005    | b-1   | 0.002     | 120            | 665     | 1330            | 84                                  |
| 比較例6  | 0          | 1000        | a-2   | 0.003     | b-2   | 0.9       | 120            | 465     | 155             | 78                                  |
| 比較例7  | 0          | 1000        | a-2   | 0.0025    | b-3   | 0.75      | 120            | 520     | 208             | 76                                  |
| 比較例8  | 800        | 200         | a-2   | 0.0005    | b-1   | 0.002     | 90             | 61      | 122             | 90                                  |
| 実施例4  | 0          | 1000        | a-1   | 0.0005    | b-1   | 0.002     | 140            | 623     | 1250            | 30                                  |
| 実施例5  | 450        | 550         | a-1   | 0.0005    | b-1   | 0.002     | 140            | 304     | 608             | 20                                  |
| 比較例9  | 0          | 1000        | a-1   | 0.003     | b-2   | 0.9       | 140            | 258     | 86              | 36                                  |
| 比較例10 | 0          | 1000        | a-1   | 0.003     | b-2   | 3         | 140            | 610     | 203             | 28                                  |
| 比較例11 | 900        | 100         | a-1   | 0.0005    | b-1   | 0.002     | 90             | 16      | 32              | 44                                  |
| 比較例12 | 800        | 200         | a-3   | 0.0005    | b-1   | 0.002     | 140            | 15      | 30              | 30                                  |
| 比較例13 | 700        | 300         | a-4   | 0.0005    | b-1   | 0.002     | 140            | 104     | 208             | 26                                  |

10

20

30

- a-1) ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド
- a-2) ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド
- a-3) ジ(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド
- a-4) ジ(メチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド
- b-1) N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート
- b-2) MMAO-3A
- b-3) MAO
- (\*) kg/mmol-Zr·hr

【 0 1 2 0 】

【表 2】

|       | 耐熱試験前        |        |     | 耐熱試験後        |                   |          |
|-------|--------------|--------|-----|--------------|-------------------|----------|
|       | 色相<br>(APHA) | 濁度     | 目視  | 色相<br>(APHA) | 全酸価<br>増加<br>(**) | 沈殿物      |
| 実施例1  | 20           | <0.001 | 透明  | 180          | 0.96              | 無し       |
| 参考例1  | 20           | <0.001 | 透明  | 200          | 1.21              | 無し       |
| 比較例1  | 20           | 0.037  | 半透明 | 300          | 1.01              | ゲル状沈殿物生成 |
| 比較例2  | 20           | 0.030  | 半透明 | 270          | 1.16              | ゲル状沈殿物生成 |
| 実施例2  | 15           | <0.001 | 透明  | 180          | 1.03              | 無し       |
| 比較例3  | 25           | 0.042  | 半透明 | 400          | 1.10              | ゲル状沈殿物生成 |
| 比較例4  | 20           | 0.036  | 半透明 | 280          | 1.21              | ゲル状沈殿物生成 |
| 比較例5  | 25           | 0.049  | 半透明 | 420          | 1.20              | ゲル状沈殿物生成 |
| 実施例3  | 10           | <0.001 | 透明  | 150          | 1.09              | 無し       |
| 比較例6  | 25           | 0.040  | 半透明 | 400          | 1.25              | ゲル状沈殿物生成 |
| 比較例7  | 20           | 0.038  | 半透明 | 270          | 1.16              | ゲル状沈殿物生成 |
| 比較例8  | 25           | 0.045  | 半透明 | 460          | 1.04              | ゲル状沈殿物生成 |
| 実施例4  | 15           | <0.001 | 透明  | 140          | 0.98              | 無し       |
| 実施例5  | 20           | <0.001 | 透明  | 150          | 1.15              | 無し       |
| 比較例9  | 30           | 0.067  | 半透明 | 500          | 1.24              | ゲル状沈殿物生成 |
| 比較例10 | 20           | 0.035  | 半透明 | 300          | 1.05              | ゲル状沈殿物生成 |
| 比較例11 | 30           | 0.085  | 半透明 | 480          | 1.26              | ゲル状沈殿物生成 |
| 比較例12 | 30           | 0.088  | 半透明 | 500          | 1.08              | ゲル状沈殿物生成 |
| 比較例13 | 20           | <0.001 | 透明  | 220          | 1.48              | ゲル状沈殿物生成 |

10

20

(\*\*) mgKOH/g

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J100 AA02Q AA03Q AA04Q AA07Q AA15P AA15Q AA16P AA16Q AA17P AA17Q  
AA18P AA18Q AA19P AA21P AA21Q CA01 CA04 DA09 FA10 JA28  
4J128 AA01 AB00 AC01 AC10 AC28 AD06 AD07 AD08 AD13 AD19  
BA00A BA02B BB00A BB01B BC05B BC08B BC09B BC12B BC15B BC18B  
BC20B BC24B BC25B BC26B BC29B CA24A CA25A CA26A CA27A CA28A  
CA29A CA30A EB01 EB02 EB03 EB04 EB05 EB06 EB07 EB08  
EB09 EB10 EC01 EC02 FA01 FA02 GA05 GA26 GB01