

(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2010-70592

(P2010-70592A)

(43) 公開日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 O M 107/02 (2006.01)	C 1 O M 107/02	4 H 1 O 4
C 1 O N 20/02 (2006.01)	C 1 O N 20:02	
C 1 O N 20/04 (2006.01)	C 1 O N 20:04	
C 1 O N 30/08 (2006.01)	C 1 O N 30:08	
C 1 O N 30/10 (2006.01)	C 1 O N 30:10	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-236671 (P2008-236671)	(71) 出願人	000005887
(22) 出願日	平成20年9月16日 (2008.9.16)		三井化学株式会社
			東京都港区東新橋一丁目5番2号
		(74) 代理人	100103218
			弁理士 牧村 浩次
		(72) 発明者	金谷 浩貴
			千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	飯村 百合子
			千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	金重 良輔
			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】 グリース組成物

(57) 【要約】

【課題】本発明は、低温下の低トルク性及び酸化安定性に優れたグリース組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明は、100℃での動粘度が20～2000mm²/s、数平均分子量が1500～30000、分子量分布が1.1～1.8、不飽和基の含有率が10%以下及び粘度指数が特定の範囲にある炭素原子数8～20のα-オレフィン(共)重合体を0.1～90質量%含むことを特徴とするグリース組成物を提供する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 (i) ~ (vi) で規定される α -オレフィン (共) 重合体をグリース組成物全体に対して 0.1 ~ 90 質量% 含むことを特徴とするグリース組成物。

(i) (a) 炭素原子数 8 ~ 20 の α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の単量体から導かれる構成単位を 90 ~ 100 モル% の範囲及び (b) エチレンから導かれる構成単位を 0 ~ 10 モル% の範囲、

(ii) 100 °C での動粘度が 20 ~ 2000 mm²/s の範囲、

(iii) 数平均分子量 (Mn) が 1500 ~ 30000 の範囲、

(iv) 分子量分布 (Mw/Mn) が 1.1 ~ 1.8 の範囲、

(v) 分子片末端における不飽和基の含有率が 10 % 以下、並びに

(vi) 粘度指数が下記式 (1) を満たす。

$$\text{粘度指数} \geq 37.591n(100^\circ\text{Cでの動粘度}) + 23.08 \quad (1)$$

【請求項 2】

炭素原子数 8 ~ 20 の α -オレフィンが 1-デセンである請求項 1 記載のグリース組成物。

【請求項 3】

増ちょう剤及び添加剤として酸化防止剤、腐食防止剤、防錆剤、固体潤滑剤及び極圧剤からなる群より選ばれた少なくとも 1 種類を含む請求項 1 または 2 記載のグリース組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、グリース組成物に関するものであり、さらに詳しくは極低温下での低トルク性及び酸化安定性に優れたグリース組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

より低摩擦で、低騒音、長寿命である軸受 (ベアリング) を開発すべく、軸受に封入されるグリースについての研究が種々なされている。最近はとくに地球環境問題がクローズアップされ、無駄なエネルギーロスを低減する努力が先進国に義務付けられており、各種分野で用いられている軸受においても、更なる改善が要求されているが、未だ改善の余地がある。

【0003】

一方、自動車 (乗用車) は小型軽量化や居住空間の拡大が望まれていることから、エンジンルーム空間の縮小が余儀なくされており、そのためエンジンルーム内に備え付けられる各種部品の小型軽量化が一層進められている。電子制御スロットル用軸受、アイドル回転制御バルブ (ISC V) 用軸受、排気ガス再循環装置 (EGR) 用軸受等のような自動車の電子制御モータ用軸受についても、軸受の小型化による高速化や、エンジンルームが密閉されることによる高温化が問題となっている。また、エネルギーロスの低減や -30 °C 以下の極低温下における作動性のために、低トルクであることが求められ、しかもトルクが迅速に安定する性能も求められている。

【0004】

また、自動車の高性能化が進み、高出力車が増加していることから、等速ジョイントにかかる負荷も増大し、その潤滑条件がより過酷になる傾向がある。一方で、自動車の乗り心地の向上もさらに高度なレベルを要求される傾向にある。その乗り心地の向上は、厳暑地から厳寒地に至るまで、あらゆる気候の地域において必要とされる。極低温状態で自動車を始動させることも考えられ、等速ジョイントが回転する際に、等速ジョイントを構成する部品間の摩擦抵抗の違いから回転抵抗に変動が生じる場合がある。回転抵抗に変動が生じると、スティックスリップ音を発生させる場合があり、乗り心地を低下させる要因になる。

10

20

30

40

50

【0005】

従来、封入されるグリースとしては基油として鉱物油、添加剤としてモリブデン化合物を含有する等速ジョイント用グリース組成物が開示されている（例えば特許文献1および2参照）。しかしながら、極低温時に種々の要因が重なりあった際には、これらの等速ジョイント用グリース組成物では回転抵抗変動を低減する性能が不十分となる場合があり、より安定した性能への改善が望まれる。

【特許文献1】特開平10-273692号公報

【特許文献2】特開2003-165988号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0006】

本発明者らは、このような状況下において、従来の軸受に比べて格段に優れた低温下の低トルク性及び酸化安定性に優れたグリース組成物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、下記(i)～(vi)で規定される α -オレフィン(共)重合体からなる増粘剤を0.1～90質量%含むことを特徴とするグリース組成物を提供するものである。

(i) (a) 炭素原子数8～20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種の単量体から導かれる構成単位を90～100モル%の範囲及び(b) エチレンから導かれる構成単位を0～10モル%の範囲、

20

(ii) 100℃での動粘度が20～2000 mm^2/s の範囲、

(iii) 数平均分子量(Mn)が1500～30000の範囲、

(iv) 分子量分布(Mw/Mn)が1.1～1.8の範囲、

(v) 分子片末端における不飽和基の含有率が10%以下、並びに

(vi) 粘度指数が下記式(1)を満たす。

$$\text{粘度指数} \geq 37.591 \ln(100^\circ\text{Cでの動粘度}) + 23.08 \quad (1)$$

【発明の効果】

【0008】

本発明のグリース組成物は、粘度指数が高く、かつ低温流動性及び酸化安定性に優れる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

< α -オレフィン重合体>

本発明のグリース組成物に含まれる α -オレフィン(共)重合体は、下記(i)～(vi)で規定される要件を満たす重合体である。

(i) (a) 炭素原子数8～20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種の単量体から導かれる構成単位を90～100モル%の範囲及び(b) エチレンから導かれる構成単位を0～10モル%の範囲、

(ii) 100℃での動粘度が20～2000 mm^2/s の範囲、

40

(iii) 数平均分子量(Mn)が1500～30000の範囲、

(iv) 分子量分布(Mw/Mn)が1.1～1.8の範囲、

(v) 分子片末端における不飽和基の含有率が10%以下、並びに

(vi) 粘度指数が下記式(1)を満たす。

$$\text{粘度指数} \geq 37.591 \ln(100^\circ\text{Cでの動粘度}) + 23.08 \quad (1)$$

【0010】

本発明に係る α -オレフィン(共)重合体を構成する(a)炭素原子数8～20の単量体としては、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-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセンの直鎖状 α -オレフィンや

50

8-メチル-1-ノネン、7-メチル-1-デセン、6-メチル-1-ウンデセン、6, 8-ジメチル-1-デセンなどの分岐を有する α -オレフィンを挙げることができるが、好ましくは炭素原子数8~12の直鎖状 α -オレフィンであり、特に好ましくは1-デセンである。

【0011】

炭素原子数が20を超える α -オレフィンを重合して得られる α -オレフィン重合体は、粘度指数は高くなるが、結晶性が発現するためにグリースに用いた場合は混和ちょう度が高くなる可能性があり、又、低温での流動性が悪化してトルクが高くなり、潤滑性が悪化する可能性もある。一方、炭素原子数が8未満の α -オレフィンを重合して得られる α -オレフィン重合体は粘度指数が低くなり、グリースに用いた場合は高温での潤滑性が悪化する可能性がある。特に、1-デセンを重合して得られる α -オレフィン（共）重合体は、グリースに用いた場合に混和ちょう度、低温における低トルク性のバランスが最も優れる。

【0012】

本発明に係る α -オレフィン（共）重合体を構成する（a）炭素原子数8~20の α -オレフィンからなる単量体から導かれる構成単位の含有率は、90~100モル%の範囲であり、好ましくは95~100モル%である。

【0013】

また、本発明に係る α -オレフィン（共）重合体を構成する（b）エチレンから導かれる構成単位の含有率は0~10モル%の範囲であり、好ましくは0~5モル%の範囲である。

【0014】

炭素原子数8~20の α -オレフィンからなる単量体から導かれる構成単位の含有率が90モル%未満の α -オレフィン共重合体、例えば、エチレンから導かれる単位を10モル%を超える α -オレフィン共重合体は、結晶性が発現するために、グリースに用いた場合に混和ちょう度が高くなる可能性があり、又、低温での流動性が悪化してトルクが高くなり、潤滑性が悪化する可能性もある。

さらに必要に応じて加えられる（c）炭素原子数3~6の α -オレフィンから導かれる構成単位の含有率は0~30モル%の範囲であることが好ましい。

【0015】

本発明に係る α -オレフィン（共）重合体は、少なくとも1種以上の上記（a）炭素原子数8~20の α -オレフィンからなる単量体の重合体（ α -オレフィン含有率100モル%）、または（b）エチレンとの共重合体である。さらに、必要に応じて（c）炭素原子数3~6の α -オレフィンを共重成分として含有させることもできる。このような炭素原子数3~6の α -オレフィンとしてはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセンなどの直鎖状 α -オレフィンや4-メチル-1-ペンテンなどの分岐を有する α -オレフィンを挙げることができる。これらの α -オレフィンは単独でまたは2種以上組み合わせ用いることができる。

【0016】

本発明に係る α -オレフィン（共）重合体は、100℃での動粘度が、20~2000 mm^2/s 、好ましくは20~1000 mm^2/s の範囲にある。

100℃での動粘度が20未満の α -オレフィン（共）重合体は、グリースに用いた場合に、増粘性が低下し、また、揮発しやすい低分子量成分が多いためグリースの耐熱性が悪化する虞がある。また100℃での動粘度が550以上であれば、増粘効果が高いため、グリースに用いた場合に、少量の添加量でも本発明の効果を発現することが期待できる。一方、2,000 mm^2/s を超える α -オレフィン（共）重合体は高分子量成分が多いためグリース化が困難になり、外部からのせん断により高分子量成分が低分子量化するためグリースの潤滑性が変化する虞がある。

【0017】

本発明に係る α -オレフィン（共）重合体は、数平均分子量（ M_n ）が1500~30

10

20

30

40

50

000、好ましくは1500～16000の範囲にある。

数平均分子量（Mn）が1500未満の α -オレフィン（共）重合体は、グリースに用いた場合に増粘性が低下し。また、揮発しやすい低分子量成分が多いためグリースの耐熱性が悪化する虞がある。一方、数平均分子量（Mn）が30,000を超える α -オレフィン（共）重合体は高分子量成分が多いためグリース化が困難になり、外部からのせん断により高分子量成分が低分子量化するためグリースの潤滑性が変化する虞がある。

【0018】

本発明に係る α -オレフィン（共）重合体は、分子量分布（Mw/Mn）が1.1～1.8、好ましくは1.2～1.7の範囲にある。

Mw/Mnが1.8を超える α -オレフィン（共）重合体は、揮発しやすい低分子量成分が多いため、得られるグリースの耐熱性が悪化する虞があり、かつ、高分子量成分が多いためグリース化が困難になり、外部からのせん断により高分子量成分が低分子量化するためグリースの潤滑性が変化する虞がある。

【0019】

本発明に係る α -オレフィン（共）重合体は、分子片末端における不飽和基の含有率が10%以下、好ましくは5%以下、より好ましくは1%以下である。

不飽和基の含有率が10%を超える α -オレフィン（共）重合体は、得られるグリースの熱による増粘やスラッジの発生が起こりやすく潤滑性が悪化する虞がある。

【0020】

本発明に係る α -オレフィン（共）重合体は、粘度指数が下記式（1）を満たす。

$$\text{粘度指数} \geq 37.591n(100^\circ\text{Cでの動粘度}) + 23.08 \quad (1)$$

粘度指数が式（1）を下回る α -オレフィン（共）重合体は、得られるグリースの低温での流動性が悪化してトルクが高くなり、潤滑性が悪化する虞がある。

【0021】

< α -オレフィン（共）重合体の製造方法>

本発明に係る α -オレフィン（共）重合体（B）を製造する際には、特開平2-41303号公報、特開平2-41305号公報、特開平2-274703号公報、特開平2-274704号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-193796号公報、特開平4-69394号公報、特開平5-17589号公報、特開平6-122718号公報、特開平8-120127号公報、特開平8-239414号公報、特開平10-087716号公報、特開2000-212194号公報あるいはWO 01/27124、WO 02/074855、WO 04/029062、EP 0881236、EP 1416000に記載されているような、 α -オレフィン（共）重合体を製造する際に使用される触媒を用いることができる。

【0022】

具体的には本発明に係る α -オレフィン（共）重合体（B）を製造する際には、例えば、遷移金属化合物が周期表第4族の遷移金属化合物（A）と、

（B）（B-1）有機金属化合物、

（B-2）有機アルミニウム化合物、

（B-3）有機アルミニウムオキシ化合物、

（B-4）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炭素数8～20の α -オレフィン単独重合および、炭素数8～20の α -オレフィン、エチレン、更に必要に応じて炭素数3～6の α -オレフィンを共重合することにより単独重合体または共重合体を得ることができる。

さらに詳しく述べると、遷移金属化合物（A）及び化合物（B）は以下の通りである。

【0023】

〔（A）遷移金属化合物〕

本発明で用いられる遷移金属化合物（A）は、公知のオレフィン重合能を有する周期律表IV～VI族の遷移金属化合物であれば特に制限なく使用できるが、例えば周期律表I

10

20

30

40

50

V～VI族の遷移金属ハロゲン化物、遷移金属アルキル化物、遷移金属アルコキシ化物、非架橋性または架橋性メタロセン化合物などを例示することができる。好ましくは、周期律表IV族、より好ましくはIVB族の遷移金属のハロゲン化物、遷移金属のアルキル化物、遷移金属の遷移金属ハロゲン化物、遷移金属アルキル化物、遷移金属アルコキシ化物、非架橋性または架橋性メタロセン化合物などである。以下、これら遷移金属化合物(A)の好ましい形態について述べる。

【0024】

遷移金属ハロゲン化物、遷移金属アルキル化物、遷移金属アルコキシ化物として、具体的には、四塩化チタン、ジメチルチタニウムジクロライド、テトラベンジルチタン、テトラベンジルジルコニウム、テトラブトキシチタンなどを例示することができる。

10

【0025】

非架橋性または架橋性メタロセン化合物としては、シクロペンタジエニル骨格を有する周期律表第4族の遷移金属化合物としての、下記一般式(2)で表される化合物を例示することができる。



式中、Mは周期律表第IV族から選ばれる1種の遷移金属原子を示し、好ましくはIVB族の遷移金属のジルコニウム、チタン又はハフニウムである。xは、遷移金属の原子価であり、Lの個数を示す。Lは、遷移金属に配位する配位子又は基を示し、少なくとも1個のLは、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、該シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLは、ハロゲン、及び水素原子、炭素数が1～10の炭化水素基、あるいは炭素数が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合せで選ばれた1種の基又は原子である。

20

【0026】

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、例えばシクロペンタジエニル基、アルキル置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、アルキル置換インデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、アルキル置換フルオレニル基などを例示することができる。これらの基はハロゲン原子、トリアルキルシリル基などが置換していてもよい。

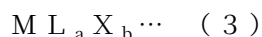
【0027】

上記一般式(2)で表される化合物が、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個以上含む場合、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子同士は、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。(以下の説明では、このような化合物を「架橋性メタロセン化合物」という場合がある。また、このような化合物以外を「非架橋メタロセン化合物」という場合がある。)

30

【0028】

このなかでも好ましいものとしては、下記一般式(3)で表される化合物を例示することができる。



(式中、Mは周期律表第IV族から選ばれる1種の遷移金属原子を示し、好ましくはIVB族の遷移金属のジルコニウム、チタン又はハフニウムであり、Lは、遷移金属に配位する配位子であり、aは1以上の整数であって、Lの個数を示し、Xは遷移金属に結合するハロゲン、及び水素原子、炭素数が1～10の炭化水素基、あるいは炭素数が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合せで選ばれた1種の基又は原子であり、bは1以上の整数であって、Xの個数を示す。)

40

【0029】

上記一般式(3)において、Lは遷移金属に配位する配位子であり、そのうち少なくとも1つはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子である。シクロペンタジエニル骨格を

50

有する配位子としては、例えばシクロペンタジエニル基；メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基；インデニル基；4，5，6，7-テトラヒドロインデニル基；フルオレニル基などを例示することができる。これらの基はハロゲン原子、トリアルキルシリル基などが置換していてもよい。

【0030】

上記一般式（3）において、aは1以上の整数であり、Lの個数を示す。上記一般式（3）において、Mは周期律表第I V族から選ばれる1種の遷移金属原子を示し、好ましくはI V B族の遷移金属のジルコニウム、チタン又はハフニウムである。Xは、遷移金属に結合する、ハロゲン、及び水素原子、炭素数が1～10の炭化水素基、あるいは炭素数が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合せで選ばれた1種の基又は原子であり、ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、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- η^4 -1，3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -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- η^4 -3-メチル-1，3-ペンタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -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- η^4 -2，4-ヘキサジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -1，3-ペンタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -1，4-ジトリル-1，3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -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、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、Xは同一でも異なった組み合わせでもよい。上記一般式（3）において、bは1以上の整数であり、Xの個数を示す。

【0031】

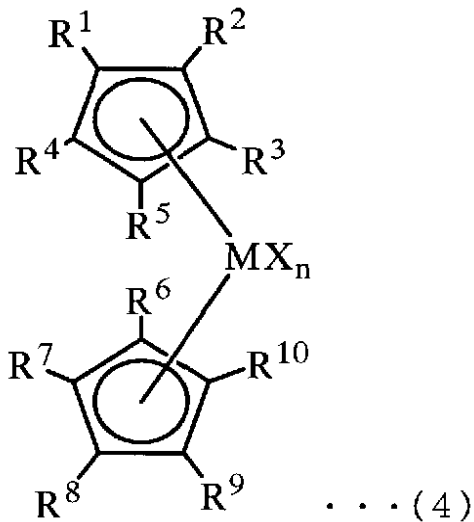
上記一般式（3）で表される化合物が、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個以上含む場合、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基；ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基；イソプロピリデンなどのアルキリデン基；シリレン基；ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。また、2個以上のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は、同一であっても異なってもよい。

【0032】

上記一般式（3）で表される化合物が、シクロペンタジエニル骨格を2つ有する配位子である場合、より具体的には下記一般式（4）または（5）で表される。

【0033】

【化 1】



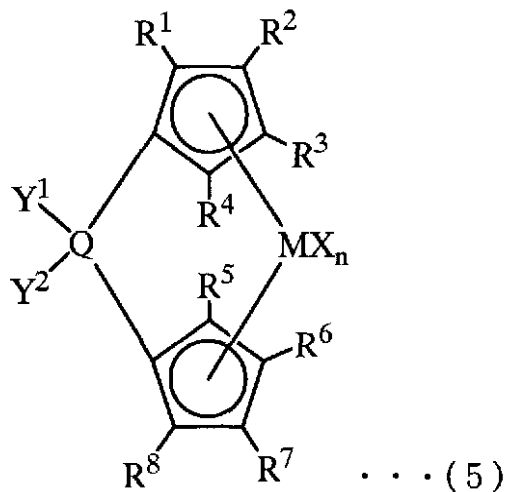
10

(式中、Mは周期律表第ⅠⅤ族から選ばれる1種の遷移金属原子を示し、好ましくはⅠⅤB族の遷移金属のジルコニウム、チタン又はハフニウムであり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} は水素、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 R^1 から R^{10} までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成していてもよく、Xは、ハロゲン、及び水素原子、炭素数が1～10の炭化水素基、あるいは炭素数が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合せで選ばれた1種の基又は原子であり、nは1または2であり、Xの個数を示す。)

20

【0034】

【化 2】



30

(式中、Mは周期律表第ⅠⅤ族から選ばれる1種の遷移金属原子を示し、好ましくはⅠⅤB族の遷移金属のジルコニウム、チタン又はハフニウムであり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は水素、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 R^1 から R^8 までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成していてもよく、Xは、ハロゲン、及び水素原子、炭素数が1～10の炭化水素基、あるいは炭素数が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合せで選ばれた1種の基又は原子であり、nは1または2であって、Xの個数を示し、Qは、炭素、ケイ素またはゲルマニウムから選ばれ、 Y^1 および Y^2 は水素、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。)

40

【0035】

50

上記一般式(4)または(5)において、炭化水素基としては、好ましくは炭素数1~20のアルキル基、炭素数7~20のアリールアルキル基、炭素数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いてもよい。その具体例としては、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、1-アダマンチル、2-アダマンチル、2-メチル-2-アダマンチル、メンチル、ノルボルニル、ベンジル、2-フェニルエチル、1-テトラヒドロナフチル、1-メチル-1-テトラヒドロナフチル、フェニル、ナフチル、トリル等が挙げられる。

10

【0036】

上記一般式(4)または(5)において、ケイ素含有炭化水素基としては、好ましくはケイ素数1~4、炭素数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、tert-ブチルジメチルシリル、トリフェニルシリル等が挙げられる。

【0037】

本発明において、上記一般式(4)の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} は水素、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。好ましい炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基の具体例としては、上記と同様のものを挙げる事ができる。また、上記一般式(5)の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は水素、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。好ましい炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基の具体例としては、上記と同様のものを挙げる事ができる。

20

【0038】

上記一般式(4)のシクロペンタジエニル環上の R^1 から R^{10} 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。そのような置換シクロペンタジエニル基として、インデニル、2-メチルインデニル、テトラヒドロインデニル、2-メチルテトラヒドロインデニル、2, 4, 4-トリメチルテトラヒドロインデニル、フルオレニル、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事ができる。また、上記一般式(5)のシクロペンタジエニル環上の R^1 から R^8 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。そのような置換シクロペンタジエニル基として、インデニル、2-メチルインデニル、テトラヒドロインデニル、2-メチルテトラヒドロインデニル、2, 4, 4-トリメチルテトラヒドロインデニル、フルオレニル、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事ができる。

30

【0039】

本発明において、一般式(4)または(5)のMは、周期律表第IV族から選ばれる1種の遷移金属原子を示し、好ましくはIVB族の遷移金属のジルコニウム、チタンまたはハフニウムである。

40

Xは、ハロゲン、及び水素原子、炭素数が1~10の炭化水素基、あるいは炭素数が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合せで選ばれた1種の基又は原子であり、ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、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、

50

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- η^4 -1, 3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -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- η^4 -3-メチル-1, 3-ペンタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -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- η^4 -2, 4-ヘキサジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -1, 3-ペンタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -1, 4-ジトリル-1, 3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -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、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、Xは同一でも異なった組み合わせでもよい。

nは1または2であり、Xの個数を示す。

【0040】

上記一般式(4)として具体的には、シクロペンタジエニルトリクロライド、シクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、(シクロペンタジエニル)(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド等を含むビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド等を含むビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(1, 3-ジエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド等を含むビス(ジエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(メチルエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(1-メチル-3-n-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド等を含むビス(メチルプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(1-メチル-3-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド等を含むビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドなどが挙げられ、上記一般式(5)として具体的には、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(1-インデニル)チタニウムジクロライド、エチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(ジ-tert-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4, 5-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルエチレンビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルエチレンビス(2-メチル-4, 5-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルエチレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルエチレンビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(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ライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

【 0 0 4 2 】

ジ (m-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 (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、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

30

40

50

エチレン(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、エチレン(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、エチレン(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、エチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン(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、プロピレン(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、プロピレン(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、プロピレン(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、プロピレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、プロピレン(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、(メチル)(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、(メチル)(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、(メチル)(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、(メチル)(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、(メチル)(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、(メチル)(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、(メチル)(ベンジル)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、(メチル)(ベンジル)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、(メチル)(ベンジル)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、(メチル)(ベンジル)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、(メチル)(ベンジル)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などを例示することができる。

【 0 0 4 5 】

40

また同様な立体構造を有するチタニウム化合物やハフニウム化合物、さらには臭化物、ヨウ化物などの他に、例えば特開平 3-9913 号公報、特開平 2-131488 号公報、特開平 3-21607 号公報、特開平 3-106907 号公報、特開平 3-188092 号公報、特開平 4-69394 号公報、特開平 4-300887 号公報、W O O 1 / 2 7 1 2 4 A 1 などに記載されているような遷移金属化合物を挙げることができる。

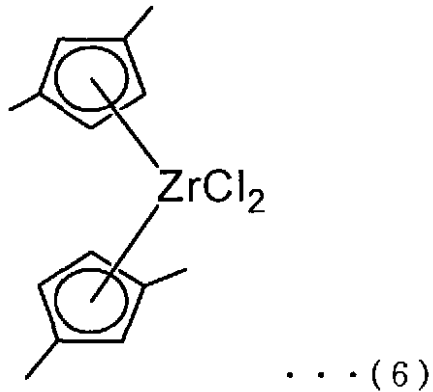
【0046】

本発明の重合例および比較重合例で用いた遷移金属化合物（A）は具体的には下記式（6）、（7）、（8）、（9）および（10）であるが、本発明においてはこの化合物に何ら限定されるものではない。

【0047】

10

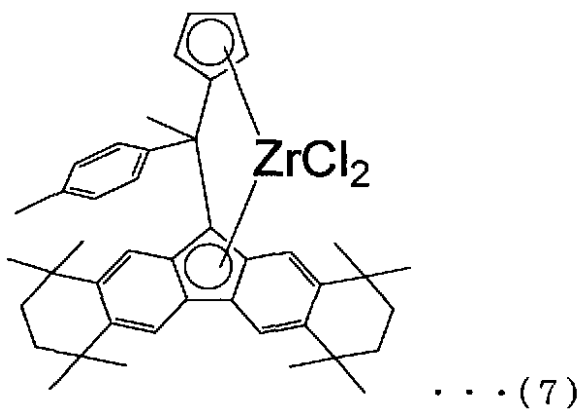
【化 3】



20

【0048】

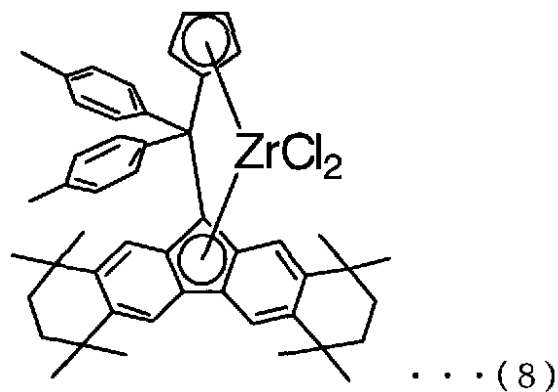
【化 4】



30

【0049】

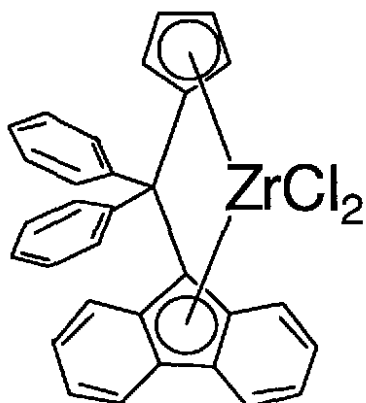
【化 5】



40

【0050】

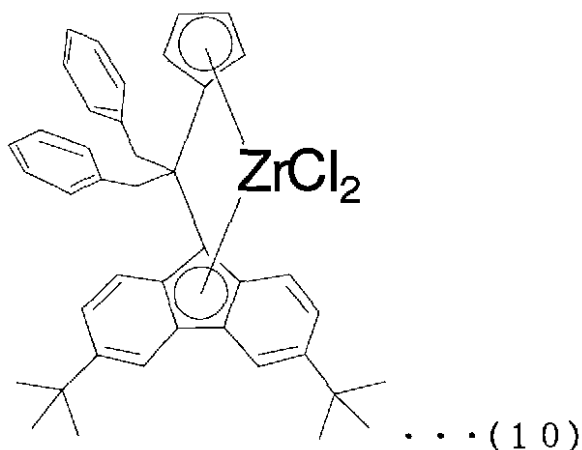
【化 6】



10

【0051】

【化 7】



20

なお本発明の重合例および比較重合例では、化合物（6）はビス（1，3-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、化合物（7）は（メチル）（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ライド、化合物（8）はジ（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ライド、化合物（9）はジフェニルメチレン（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ライド、化合物（10）はジ（ベンジル）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ライドと記載している。

30

得られた遷移金属化合物の構造は、270 MHz ¹H-NMR（日本電子 GSH-270）、FD-質量分析（日本電子 SX-102A）により、決定される。

【0052】

〔（B-1）有機金属化合物〕

本発明に係る（B-1）有機金属化合物として、具体的には下記式（11）で表される有機金属化合物が用いられる。

40

一般式 $R^a R^b M^3 \cdots (11)$

（式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、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、これら有機金属化合物（B-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。

【0053】

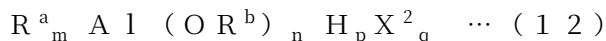
〔（B-2）有機アルミニウム化合物〕

本発明で用いられるオレフィン重合用触媒を形成する（B-2）有機アルミニウム化合

50

物としては、例えば下記一般式(12)で表される有機アルミニウム化合物、下記一般式(13)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ことができる。

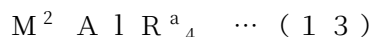
【0054】



(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^2 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ハイドライドを例示することができる。

10

【0055】

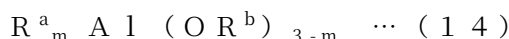


(式中、 M^2 はLi、NaまたはKを示し、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。)で表される周期律表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。このような化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを例示することができる。

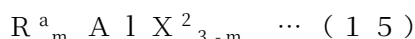
【0056】

上記一般式(12)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(14)、(15)、(16)、または(17)で表される化合物などを例示できる。

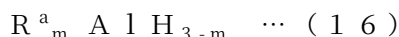
20



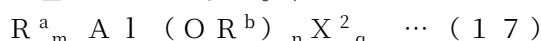
(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 m は好ましくは1、 $5 \leq m \leq 3$ の数である。)



(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^2 はハロゲン原子を示し、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である。)



(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。)



30

(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^2 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。)

【0057】

上記一般式(14)、(15)、(16)、または(17)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*sec*-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ハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；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、 $z \leq 2x$ である。)などで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、イソブチルアルミ

40

50

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ができる。

10

20

【0058】

また、上記一般式(12)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、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げるができる。

【0059】

上記一般式(13)で表される化合物としては、例えば、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを挙げるができる。

30

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。

【0060】

これらのうち、有機アルミニウム化合物が好ましい。

上記一般式(12)で表される有機アルミニウム化合物、または上記一般式(13)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は、1種単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。

【0061】

〔(B-3)有機アルミニウムオキシ化合物〕

40

本発明に係る(B-3)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0062】

従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(I) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法

50

。

(I I) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(I I I) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0063】

なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

10

【0064】

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-2)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0065】

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

20

【0066】

また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。これらの有機アルミニウムオキシ化合物(B-3)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0067】

なお、トリメチルアルミニウムから調製されるアルミノキサンは、メチルアルミノキサンあるいはMAOと呼ばれ、特によく用いられる化合物である。

アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

30

【0068】

また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である。

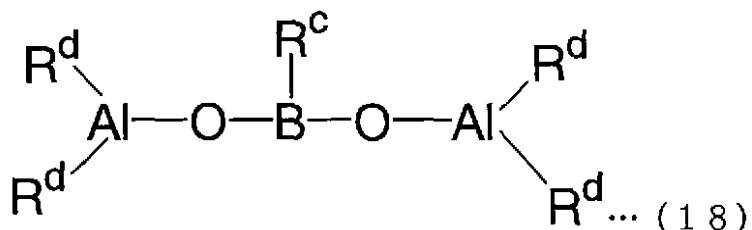
40

【0069】

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式(18)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。

【0070】

【化 8】

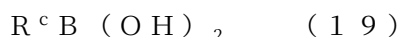


(式中、 R^c は炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。 R^d は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。)

10

【0071】

上記一般式(18)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(19)で表されるアルキルボロン酸と有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、 -80°C ～室温の温度で1分～24時間反応させることにより製造できる。



(式中、 R^c は前記と同じ基を示す。)

【0072】

上記一般式(19)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、*n*-プロピルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、*n*-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3, 5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3, 5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

20

【0073】

このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、上記一般式(12)または(13)で表される有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

30

【0074】

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特に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が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0075】

〔(B-4)前記第IV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IV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-4)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、USP-5321106号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。

40

【0076】

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。

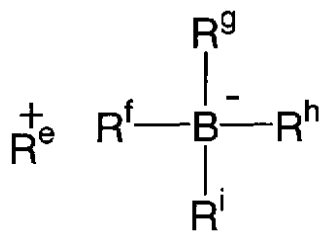
50

【0077】

イオン性化合物としては、たとえば下記一般式(20)で表される化合物が挙げられる。

【0078】

【化9】



10

式中、 R^{e+} としては、 H^+ 、カルベニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、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。

【0079】

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。

20

【0080】

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。

30

【0081】

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。

【0082】

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。

【0083】

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ことができる。

40

【0084】

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ことができる。

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-

50

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

【0085】

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。

20

【0086】

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。

30

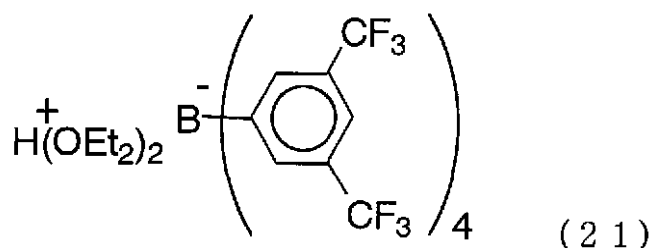
【0087】

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(21)または(22)で表されるボレート化合物、または下記式(23)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(24)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。

【0088】

【化10】

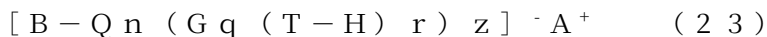
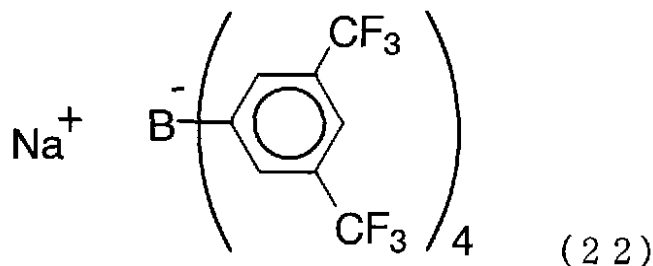
40



(式中、Etはエチル基を示す。)

【0089】

【化 1 1】



10

式(23)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^+ はカチオンである。

【0090】

上記式(23)中のTはO、S、 NR^j 、または PR^j を表し、 R^j 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^jH が挙げられ、ここで R^j 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^j 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^jH または- PR^jH は、例えば、-C(O)-OH、-C(S)-SH-C(O)- NR^jH 、及びC(O)- PR^jH 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、ヒドロカルビル、置換ヒ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。

20

30

【0091】

上記式(23)の $[B-Q_n(G_q(T-H)_r)_z]$ 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、ジフェニルージ(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^j(ここで、 R^j はメチル、エチル、t-ブチル)で置換したのも好ましい。

40

【0092】

ボレート化合物の対カチオンである A^+ 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、オキシニウムカチオン、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。またそれ自信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

50

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、トリフェニルオキシニウムイオン、トリエチルオキシニウムイオン、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。

10

【0093】

$$[B-Qn(Gq(SiR^kR^lR^m)r)z]^{-}A^{+} \cdots (24)$$

式(24)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(SiR^kR^lR^m)基と結合する。A⁺はカチオンである。

20

【0094】

上記式(24)中のR^k、R^l、R^m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^k、R^l、R^m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、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。

【0095】

上記式(24)中の[B-Qn(Gq(SiR^kR^lR^m)r)z]⁻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(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。

30

【0096】

ボレート化合物の対カチオンであるA⁺は 上記式(23)中の A⁺と同じものが挙げられる。

40

ボラン化合物として具体的には、たとえばデカボラン、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。

【0097】

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、1, 3-ジカル

50

パノナボラン、6, 9-ジカルバデカボラン、ドデカハイドライド-1-フェニル-1, 3-ジカルパノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1, 3-ジカルパノナボラン、ウンデカハイドライド-1, 3-ジメチル-1, 3-ジカルパノナボラン、7, 8-ジカルバウンデカボラン、2,7-ジカルバウンデカボラン、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)アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート、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、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、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-アリル-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-ジカルパノナボレート)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。

【0098】

尚、上記のような第IV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もできる。

本発明の重合例で用いた(B)成分としては、上記に示した(B-3)有機アルミニウムオキシ化合物を用いた、具体的には市販されている日本アルキルアルミ株式会社製のMAO/トルエン溶液である。

【0099】

また、本発明において用いられる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。

【0100】

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、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などを使用することができる。

【0101】

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 α -オレフィンを (共) 重合させて α -オレフィン (共) 重合体 (B) を製造する。

本発明に係る α -オレフィン (共) 重合体 (B) を製造する具体的態様を、以下に詳細に説明する。

10

【0102】

本発明では、重合反応は炭化水素媒体中で実施される。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ことができる。さらに、重合に用いるオレフィンをを用いることもできる。

【0103】

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 IV 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^{-8} ~ 1 グラム原子 / リットル、好ましくは 10^{-7} ~ 10^{-1} グラム原子 / リットルの範囲の量で用いられる。

20

【0104】

(B-1) 成分は、(B-1) 成分と、(A) 成分中の全遷移金属原子 (M) とのモル比 [(B-1)/M] が通常 $0.01 \sim 5000$ 、好ましくは $0.05 \sim 2000$ となるような量で用いられる。(B-2) 成分は、(B-2) 成分と、(A) 成分中の全遷移金属原子 (M) とのモル比 [(B-2)/M] が通常 $100 \sim 25000$ 、好ましくは $500 \sim 10000$ となるような量で用いられる。(B-3) 成分は、(B-3) 成分中のアルミニウム原子と、(A) 成分中の全遷移金属 (M) とのモル比 [(B-3)/M] が、通常 $10 \sim 5000$ 、好ましくは $20 \sim 2000$ となるような量で用いられる。(B-4) 成分は、(B-4) 成分と、(A) 成分中の遷移金属原子 (M) とのモル比 [(B-4)/M] が通常 $1 \sim 50$ 、好ましくは $1 \sim 20$ となるような量で用いられる。

30

【0105】

また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常 $-50 \sim +200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲である。重合圧力は、通常常圧 $\sim 10\text{MPa}$ ゲージ圧、好ましくは常圧 $\sim 5\text{MPa}$ 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。

40

【0106】

< グリース組成物 >

本発明のグリース組成物は、前記 α -オレフィン (共) 重合体を $0.1 \sim 90$ 質量%、好ましくは $0.1 \sim 80$ 質量% 含んでなる。 α -オレフィン (共) 重合体の含有量が 0.1 質量% 未満のグリース組成物は、低温での流動性が悪化してトルクが高くなる虞があり、一方、 90 質量% を超えるグリース組成物は、グリース化が困難になる虞がある。

【0107】

また、基油と増粘剤の混合物は、好ましくは、 100°C での動粘度が $5 \sim 100\text{mm}^2/\text{s}$ 、より好ましくは $5 \sim 50\text{mm}^2/\text{s}$ である。

50

本発明のグリース組成物は、前記 α -オレフィン（共）重合体及び基油又は増粘剤の外に増ちょう剤及び添加剤として一般的に使用される酸化防止剤、腐食防止剤、防錆剤、固体潤滑剤及び極圧剤からなる群より選ばれた少なくとも１種類を含んでもよい。これらの添加剤は単独で用いてもよいし、２種以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

【０１０８】

<基油>

本発明のグリース組成物に含まれる基油は、動粘度が $2 \sim 7 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、好ましくは $3 \sim 7 \text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲にあり、粘度指数が １１０以上、好ましくは １２０以上、より好ましくは １３０以上である。

【０１０９】

かかる基油としては、上記動粘度及び粘度指数を満たす限り、種々公知の基油、例えば、鉱物油、合成炭化水素油及びエステル油等を用い得る。

鉱物油は一般に精製の仕方により幾つかの等級があるが、一般に ０．５～１０％のワックス分を含む鉱物油が使用される。たとえば、水素分解精製法で製造された流動点が低く、粘度指数の高い、イソパラフィンを主体とした組成の高度精製油を用いることができる。

【０１１０】

合成炭化水素油としては、たとえば α -オレフィンオリゴマー（ＰＡＯ）、アルキルベンゼン類、アルキルナフタレン類などが挙げられ、これらは１種単独で、または２種以上組み合わせ用いることができる。

【０１１１】

このうち α -オレフィンオリゴマーとしては、炭素原子数 ８～１２の α -オレフィンから選ばれる少なくとも１種のオレフィンの低分子量オリゴマーが使用できる。このような α -オレフィンオリゴマーは、チーグラー触媒、ルイス酸を触媒としたカチオン重合、熱重合、ラジカル重合によって製造することができる。

【０１１２】

アルキルベンゼン類、アルキルナフタレン類は通常大部分がアルキル鎖長が炭素原子数 ６～１４のジアルキルベンゼンまたはジアルキルナフタレンであり、このようなアルキルベンゼン類またはアルキルナフタレン類は、ベンゼンまたはナフタレンとオレフィンとのフリーデルクラフトアルキル化反応によって製造される。アルキルベンゼン類またはアルキルナフタレン類の製造において使用されるアルキル化オレフィン、線状もしくは枝分かれ状のオレフィンまたはこれらの組み合わせでもよい。これらの製造方法は、たとえば、米国特許第 ３ ９ ０ ９ ４ ３ ２ 号に記載されている。

【０１１３】

エステル油としては、一塩基酸とアルコールから製造されるモノエステル；二塩基酸とアルコールとから、またはジオールと一塩基酸または酸混合物とから製造されるジエステル；ジオール、トリオール（たとえばトリメチロールプロパン）、テトラオール（たとえばペンタエリスリトール）、ヘキサオール（たとえばジペンタエリスリトール）などと一塩基酸または酸混合物とを反応させて製造したポリオールエステルなどが挙げられる。これらのエステルの例としては、トリデシルペラルゴネート、ジ-２-エチルヘキシルアジペート、ジ-２-エチルヘキシルアゼレート、トリメチロールプロパントリヘプタノエート、ペンタエリスリトールテトラヘプタノエートなどが挙げられる。

【０１１４】

<増粘剤>

本発明のグリース組成物に含まれる増粘剤としては、種々公知の増粘剤を使用し得る。具体的には、例えば、炭化水素重合物系、石油樹脂系、スチレン系、ポリメタクリレート系などの高分子量体が挙げられる。

【０１１５】

<増ちょう剤>

本発明のグリース組成物に含まれる増ちょう剤としては、種々公知の増ちょう剤を使用

10

20

30

40

50

し得る。具体的には、例えばリチウム石けんや複合リチウム石けんによって代表される石けん系増ちょう剤、ジウレアによって代表されるウレア系増ちょう剤、有機化クレイやシリカによって代表される無機系増ちょう剤、ポリテトラフルオロエチレン、及びメラミンシアヌレートによって代表される有機系増ちょう剤等が挙げられる。ウレア系増ちょう剤は、例えば、基油中で、所定のジイソシアネートと、所定のモノアミンとを反応させることにより得ることができる。ジイソシアネートの好ましい具体例は、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートである。モノアミンとしては、脂肪族アミン、芳香族アミン、脂環式アミン又はこれらの混合物が挙げられる。脂肪族アミンの具体例としては、オクチルアミン、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン及びオレイルアミンが挙げられる。芳香族アミンの具体例としては、アニリン及びp-トルイジンが挙げられる。脂環式アミンの具体例としては、シクロヘキシルアミンが挙げられる。上述したモノアミンのうち、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン又はこれらの混合物を用いて得られるジウレア系増ちょう剤が好ましい。増ちょう剤の含有量は目的のちょう度に合わせて適宜決定され、必要に応じ1～30質量%の範囲で用いられる。

【0116】

<酸化防止剤>

本発明のグリース組成物に含まれる酸化防止剤としては、種々公知の酸化防止剤を使用し得る。具体的には、例えばアミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤を使用することができる。アミン系酸化防止剤の具体例としては、フェニル α -ナフチルアミン、ジフェニルアミン、フェニレンジアミン、オレイルアミドアミン、フェノチアジン等がある。また、フェノール系酸化防止剤の具体例としては、また、フェノール系酸化防止剤としては、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-フェニルフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-オクチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス-6-tert-ブチル-m-クレゾール、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、n-オクタデシル- β -(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、2-n-オクチル・チオ-4, 6-ジ(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチル)フェノキシ-1, 3, 5-トリアジン、4, 4'-チオビス-[6-tert-ブチル-m-クレゾール]、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール等があげられる。酸化防止剤は、必要に応じて0～3質量%の範囲で用いられる。

【0117】

<腐食防止剤>

本発明のグリース組成物に含まれる腐食防止剤としては、種々公知の腐食防止剤を使用し得る。具体的には、例えばベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、チアジアゾール等があげられる。腐食防止剤は、必要に応じて0～3質量%の範囲で用いられる。

【0118】

<防錆剤>

本発明のグリース組成物に含まれる防錆剤としては、種々公知の防錆剤を使用し得る。具体的には、例えば、各種アミン化合物、カルボン酸金属塩、多価アルコールエステル、リン化合物、スルホネートなどの化合物が挙げられる。防錆剤は、必要に応じて0～3質量%の範囲で用いられる。

【0119】

<固体潤滑剤>

本発明のグリース組成物に含まれる固体潤滑剤としては、種々公知の固体潤滑剤を使用し得る。具体的には、例えば、二硫化モリブデン、グラファイトなどの化合物があげられる。固体潤滑剤は、必要に応じて0～3質量%の範囲で用いられる。

【0120】

<極圧剤>

本発明のグリース組成物に含まれる極圧剤としては、種々公知の極圧剤を使用し得る。具体的には、例えば、スルフィド類、スルホキシド類、スルホン類、チオホスフィネート類、チオカーボネート類、硫化油脂、硫化オレフィンなどのイオウ系極圧剤；リン酸エステル、亜リン酸エステル、リン酸エステルアミン塩、亜リン酸エステルアミン類などのリン酸類；塩素化炭化水素などのハロゲン系化合物などを例示することができる。極圧剤は、必要に応じて0～15質量%の範囲で用いられる。

【実施例】

【0121】

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、本発明はそれら実施例によって限定されるものではない。

本発明に係る α -オレフィン（共）重合体の物性等は以下の方法で測定した。

【0122】

（1）動粘度（ mm^2/s ）及び粘度指数

100℃での動粘度及び粘度指数は、JIS K 2283に記載の方法により、測定、算出した。

【0123】

（2）数平均分子量（ M_n ）及び分子量分布（ M_w/M_n ）

数平均分子量（ M_n ）および分子量分布（ M_w/M_n ）は、島津製作所製のGPC（クロマトパックC-R4A）を用い以下のようにして測定した。分離カラムとして、TSKG 6000H XL、G 4000H XL、G 3000H XL、G 2000H XLを用い、カラム温度を40℃とし、移動相にはテトラヒドロフラン（和光純薬）を用い、展開速度を0.8 ml/分とし、試料濃度を0.2重量%とし、試料注入量を20マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンとしては、東ソー社製のものを用いた。

【0124】

（3）分子片末端における不飽和基の含有率

分子片末端における不飽和基の含有率は、日本電子製EX 400型核磁気共鳴装置を用い以下のようにして測定した。 $^1\text{H-NMR}$ は、サンプル管中で重合体を、ロック溶媒として重水素化クロロホルム中（アルドリッチ、99.8atom%D）、2重量%に調整した試料を常温において測定した。該重合体の各水素のピークは、末端の飽和メチル基に基づくピーク（A）が0.65～0.85 ppm、ビニリデン基に基づくピーク（B）が4.70 ppm～4.80 ppm、ビニル基に基づくピーク（C）および（D）が各々4.85～5.0 ppmと5.7～5.9 ppm、内部オレフィンに基づくピーク（E）が5.10～5.30 ppm、メチレン基に基づくピーク（F）が0.90～2.0 ppmに観測される。各ピーク（A）、（B）、（C）、（D）、（E）、（F）のピーク面積を各々SA、SB、SC、SD、SE、SFとすれば、全プロトン数あたりの不飽和結合の個数Nは（A）、（B）、（C）、（D）、（E）、（F）のピークの強度から下記式（25）にて算出される。

【0125】

A：メチル；0.65～0.85 ppm

B：ビニリデン；4.70～4.80 ppm

C：ビニル；4.85～5.00 ppm

D：ビニル；5.70～5.90 ppm

E：内部オレフィン（3置換体）；5.1～5.3 ppm

F：メチレン；0.9～2.0 ppm

$$N[\text{個}/\text{全プロトン数}] = [S_B/2 + (S_C + S_D)/3 + S_E] / (S_A + S_B + S_C + S_D + S_E + S_F) \cdots (25)$$

分子片末端における不飽和基の含有率は、上記式（25）より求めたNとVPOにより測定した絶対平均分子量Mを用いて、下記式（26）にて算出される。

【0126】

分子片末端における不飽和基の含有率 [%] = $N \times M \times (2 / 14) \cdots (26)$

N: 不飽和基数 [個/全プロトン]

M: 絶対分子量

本発明に係る α -オレフィン (共) 重合体を含むグリース組成物の物性等は以下の方法で測定した。

【0127】

(1) 混和ちょう度

グリース ちょう度試験方法 (JIS K 2220-7) に準拠し、25℃下、ちょう度計に取り付けた円錐を試料に落下させ、5秒間かけて進入した深さを計測した。

10

【0128】

(2) 酸化安定度 (kPa)

グリース 酸化安定度試験法 (JIS K 2220-12) に準拠し、酸素ボンベで 755 kPa に加圧した試料を 99℃ に加熱し、100時間経過後の圧力降下を測定した。

【0129】

(3) 起動トルク (mN・m) 及び回転トルク (mN・m)

JIS B 1521 で規定される開放形軸受けに試料を詰め、グリース 低温トルク試験方法 (JIS K 2220-18) に準拠して -40℃ に於けるトルクを測定した。

【0130】

実施例及び比較例で用いた α -オレフィン (共) 重合体は以下の方法で製造した

20

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

【0131】

〔 α -オレフィン (共) 重合体の重合例〕

本発明に係る α -オレフィン (共) 重合体等は、以下の重合例により製造した。

なお、重合例で使用しているビス (1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライドは特開 2000-136195 号に記載の方法を参考に合成した。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ライドは特開 2004-182715 号化合物に記載の方法を参考に合成した。ジフェニルメチレン (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ライドは特開平 2-274703 号に記載の方法を参考に合成した。ジ (ベンジル) 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ライドは特開 2004-189666 号に記載の方法を参考に合成した。

30

また、(メチル) (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ライドは以下の方法で合成した。

【0132】

〔6, 6'-メチル, (p-トリル) フルベンの合成〕

窒素雰囲気下、200 ml の 3 口フラスコにリチウムシクロペンタジエン 5.9 g (81.9 mmol) に脱水ジエチルエーテル 100 ml を加えて攪拌した。このスラリー溶液をアイスバスで冷却し、4'-メチルアセトフェノン 10.0 g (74.5 mmol) を滴下した。その後室温で 20 時間攪拌し、得られた溶液を希塩酸水溶液でクエンチした。ヘキサン 50 ml を添加し、この有機層を水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、得られた粘性液体をヘキサンでカラムクロマトグラフィー分離し、赤色粘性液体の目的物を得た。(収量 9.8 g、収率 72%)。

40

【0133】

〔メチル (p-トリル) 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) メタンの合成〕

窒素雰囲気下、200 ml の 3 口フラスコでテトラヒドロフラン 80 ml およびオクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン 5.0 g (12.9 mmol) を混合し、この溶液

50

を -20°C に冷却後、 n -ブチルリチウム 8.45 ml (1.61 M ヘキサン溶液, 13.5 mmol)をゆっくり滴下し室温で5時間攪拌した。その後この反応液を -20°C に冷却後、 $6,6'$ -メチル, (p -トリル)フルベン 2.6 g (14.2 mmol)をゆっくり滴下し、徐々に室温に戻しながら1時間攪拌した。この反応液を希塩酸水溶液でクエンチ後、ジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去後、得られた固体をメタノールで再結晶し、白色固体の目的生成物を得た(収量 7.2 g 、収率 98%)。

【0134】

〔(メチル)(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合成〕

窒素雰囲気下、 50 ml のシュレンク管に脱水ジエチルエーテル 20 ml とメチル(p -トリル)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)メタン 1.0 g (1.76 mmol)を入れ攪拌した。この溶液を -20°C に冷やしながら n -ブチルリチウム 2.1 ml (1.61 M ヘキサン溶液, 3.47 mmol)をゆっくり滴下し、徐々に室温に戻しながら48時間攪拌した。その後、 -60°C に冷却し四塩化ジルコニウム 0.4 g (1.76 mmol)を添加し徐々に室温に戻しながら24時間攪拌した。この反応溶液をグローブボックス内で固体と溶液部に分離し溶液層を濃縮乾固後、ジエチルエーテルを添加し冷蔵庫で放置した。得られた橙赤色析出物を少量のペンタンで洗浄しその後乾燥させ赤桃色粉体の目的生成物を得た(収量 270 mg 、収率 21%)。

【0135】

〔重合例1〕

十分に窒素置換した 1000 ml のオートクレーブに n -ヘプタン 925 ml 、 1 -デセン 75 ml を装入し、 95°C まで昇温した。オートクレーブに水素ガスを加え、 $3\text{ MPa}\cdot\text{G}$ に加圧し、続いてトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.4 mmol を加え、次いで(メチル)(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ヘプタン溶液 0.003 mmol [ジルコニウム原子に換算して 0.003 mmol]と 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)ボレートのヘプタンスラリー 0.012 mmol を加え、温度を 100°C にして60分間攪拌しながら重合した。重合後、少量のメタノールを添加し重合を停止した後、冷却、脱圧した。この溶液を取り出し 0.6 mol/L の塩酸水溶液 500 ml 中にポリマー溶液を加え、攪拌した。この溶液を分液ロートに移し、有機層を分取した後、もう一度、 0.6 mol/L の塩酸水溶液 500 ml 中を加え同様の操作を行った。その後、有機層を 500 ml の水を用いて水洗を3回行い、有機層を分取し、 175°C 、減圧下 (1 mmHg)で溶媒と未反応の 1 -デセンを留去した。

【0136】

得られた透明液状の 1 -デセン重合体(重合体1)の収量は 15.7 g であり、重合活性は $5.2\text{ kg-polymer/mol-Zr}\cdot\text{hr}$ であった。重合体1は、 $M_n=1,760$ 、 $M_w/M_n=1.31$ で、 100°C での動粘度 $=20\text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数 179 、NMRにより測定した不飽和基含有率は 0.1% 未満であった。その結果を表1に示す。

【0137】

〔重合例2〕

十分に窒素置換した 1000 ml のオートクレーブにヘプタン 400 ml 、 1 -デセン 100 ml を装入し、続いてトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.2 mmol を加え、さらにジ(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トルエン溶液 0.001 mmol [ジルコニウム原子に換算して 0.001 mmol]、 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)ボレートのヘプタンスラリー 0.004 mmol を加え、 50°C まで昇温した後、水素ガスで $0.8\text{ MPa}\cdot\text{G}$ に加圧し、温度を 55°C にして60分間攪拌しながら重合した。重合後、冷却、脱圧し、少量のイソプロパノールを添加

し重合を停止した。これを、 1 mol/L の塩酸水溶液 300 ml 中にポリマー溶液を加え、攪拌した。この溶液を分液ロートに移し、有機層を分取した後、有機層を 500 ml の水で水洗を行い、有機層を分取し、 175°C 、減圧下 (1 mmHg) で溶媒と未反応の1-デセンを留去した。

【0138】

得られた透明液状の1-デセン重合体 (重合体2) の収量は 30.8 g であり、重合活性は $30.8\text{ kg-polymer/mmole-Zr}\cdot\text{hr}$ であった。重合体2は、 $M_n=12,760$ 、 $M_w/M_n=1.55$ 、 100°C での動粘度 $=605\text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数281、NMRにより測定した不飽和基含有率は 0.1% 未満であった。その結果を表1に示す。

10

【0139】

〔重合例3〕

十分に窒素置換した 1000 ml のガラス製重合容器にn-デカン 250 ml 、1-デセン 250 ml を装入し、 100°C まで昇温した。続いてジフェニルメチレン (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のトルエン溶液 0.002 mmol [ジルコニウム原子に換算して 0.002 mmol]を加え、メチルアルミノキサン [MAO] [日本アルキルアルミ製 10% トルエン溶液] をアルミニウム原子に換算して 2 mmol を加え、その後ガラス容器に水素ガス 30 L/hr 、エチレンガス 30 L/hr を加え、温度を 130°C にして60分間攪拌しながら重合した。重合中は 130°C を保ちながら、水素ガス、エチレンガスを連続的に供給した。重合後、ガスの供給を停止し、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。これを、 1 mol/L の塩酸水溶液 300 ml 中にポリマー溶液を加え、攪拌した。この溶液を分液ロートに移し、有機層を分取した後、有機層を 500 ml の水で水洗を行い、有機層を分取し、 175°C 、減圧下 (1 mmHg) で溶媒と未反応の1-デセンを留去した。

20

【0140】

得られた透明液状の1-デセン・エチレン共重合体 (共重合体3) の収量は 30.6 g であり、重合活性は $15.3\text{ kg-polymer/mmole-Zr}\cdot\text{hr}$ であった。共重合体3は、 $M_n=12,900$ 、 $M_w/M_n=1.42$ 、 100°C での動粘度 $=605\text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数280、NMRにより測定したエチレン含量は $5\text{ mol}\%$ 、不飽和基含有率は 0.1% 未満であった。その結果を表1に示す。

30

【0141】

〔重合例4〕

十分に窒素置換した 1000 ml のガラス製重合容器にn-デカン 250 ml 、1-デセン 250 ml を装入し、 75°C まで昇温した。続いてジフェニルメチレン (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のトルエン溶液 0.002 mmol [ジルコニウム原子に換算して 0.002 mmol]を加え、メチルアルミノキサン [MAO] [日本アルキルアルミ製 10% トルエン溶液] をアルミニウム原子に換算して 2 mmol を加え、その後ガラス容器に水素ガス 35 L/hr を加え、温度を 80°C にして60分間攪拌しながら重合した。重合中は 80°C を保ちながら、水素ガスを連続的に供給した。重合後、ガスの供給を停止し、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。これを、 1 mol/L の塩酸水溶液 300 ml 中にポリマー溶液を加え、攪拌した。この溶液を分液ロートに移し、有機層を分取した後、有機層を 500 ml の水で水洗を行い、有機層を分取し、 175°C 、減圧下 (1 mmHg) で溶媒と未反応の1-デセンを留去した。

40

【0142】

得られた透明液状の1-デセン重合体 (重合体4) の収量は 29.4 g であり、重合活性は $14.7\text{ kg-polymer/mmole-Zr}\cdot\text{hr}$ であった。重合体4は、 $M_n=23,120$ 、 $M_w/M_n=1.48$ 、 100°C での動粘度 $=2,000\text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数326、NMRにより測定した不飽和基含有率は 0.1% 未満であった。その結果を表1に示す。

50

【0143】

〔重合例5〕

充分に窒素置換した1000mlのガラス製重合容器にn-デカン250ml、1-デセン250mlを装入し、95℃まで昇温した。続いてジ（ベンジル）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のトルエン溶液0.002mmol[ジルコニウム原子に換算して0.002mmol]を加え、メチルアルミノキサン[MAO]〔日本アルキルアルミ製10%トルエン溶液〕をアルミニウム原子に換算して2mmolを加え、その後ガラス容器に水素ガス20L/hr、エチレングス5L/hrを加え、温度を100℃にして60分間攪拌しながら重合した。重合中は100℃を保ちながら、水素ガス、エチレングスを連続的に供給した。重合後、ガスの供給を停止し、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。これを、1mol/Lの塩酸水溶液300ml中にポリマー溶液を加え、攪拌した。この溶液を分液ロートに移し、有機層を分取した後、有機層を500mlの水で水洗を行い、有機層を分取し、175℃、減圧下（1mmHg）で溶媒と未反応の1-デセンを留去した。

10

【0144】

得られた透明液状の1-デセン・エチレン共重合体（共重合体5）の収量は11.8gであり、重合活性は5.9kg-polymer/mol-Zr・hrであった。共重合体5は、 $M_n = 21,680$ 、 $M_w/M_n = 1.58$ 、100℃での動粘度=2000mm²/s、粘度指数324、NMRにより測定したエチレン含量は10mol%、不飽和基含有率は0.1%未満であった。その結果を表1に示す。

20

【0145】

〔比較重合例1〕

連続重合反応器を用いて、精製トルエンを1L/hr、精製1-デセンを1L/hrメチルアルミノキサン[MAO]〔日本アルキルアルミ製10%トルエン溶液〕をアルミニウム原子に換算して11mmol/L、ビス（1,3-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライドをジルコニウム原子に換算して0.02mmol/Lの割合で連続的に供給し、重合器内において同時に窒素250L/hr、水素50L/hrの割合で連続的に供給し、重合温度20℃、常圧、滞留時間1.0時間となる条件下に重合を行った。ポリマー溶液を重合器より連続的に抜き出し、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。そのポリマー溶液に水1L、塩酸少々（20mL程度）を加え、15分間攪拌した後、静置し、水層を分離する。次に水2Lを加え10分間攪拌後、静置し、水層を分離する。これを2回繰り返した。その後、ポリマー溶液よりトルエンを除去することにより無色透明な液状ポリマーを得た。さらにこの液状ポリマーを180℃で1時間減圧（15mmHg）乾燥して、透明液状の1-デセン重合体（比較重合体1）を得た。

30

【0146】

比較重合体1の重合活性は、710g-polymer/mol-Zr・hrであった。比較重合体1は、 $M_n = 12,450$ 、 $M_w/M_n = 1.61$ 、100℃での動粘度=592mm²/s、粘度指数261、不飽和基含有率は35%であった。その結果を表1に示す。

【0147】

〔比較重合例2〕

比較重合例1において窒素250L/hr、水素50L/hr用いるところを、エチレン250L/hr、窒素50L/hr用い、温度20℃のところを32℃に変更することにより比較重合例1に記載の方法で重合し、1-デセン・エチレン共重合体（比較共重合体2）を得た。

40

【0148】

比較共重合体2の重合活性は、320g-polymer/mol-Zr・hrであった。比較共重合体2は、 $M_n = 12,200$ 、 $M_w/M_n = 1.68$ 、100℃での動粘度=1300mm²/s、粘度指数283、NMRにより測定したエチレン含量は75mol%、不飽和基含有率は15%であった。その結果を表1に示す。

50

【 0 1 4 9 】

【 表 1 】

表 1

	重合例 1	重合例 2	重合例 3	重合例 4	重合例 5	比較重合例 1	比較重合例 2
α -オレフィン(共)重合体	重合体 1	重合体 2	共重合体 3	重合体 4	共重合体 5	比較重合体 1	比較共重合体 2
1-デセン量(モル%)	100	100	95	100	90	100	25
エチレン量(モル%)	0	0	5	0	10	0	75
100°C動粘度(mm ² /s)	20	605	605	2000	2000	592	1300
粘度指数	179	281	280	326	324	261	283
式(1)の右辺	136	264	264	309	309	263	293
Mn	1760	12760	12900	23120	21680	12450	12200
Mw/Mn	1.31	1.55	1.42	1.48	1.58	1.61	1.68
不飽和基量(%)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	35	15

【 0 1 5 0 】

10

20

30

40

50

実施例及び比較例で用いた基油、増ちょう剤及び酸化防止剤は以下のものを用いた。

<基油>

(1) PAO 6

100℃での動粘度：6 mm²/s のポリ α -オレフィン；新日鐵化学株式会社、商品名；シンフルード 601

(2) PAO 10

100℃での動粘度：10 mm²/s のポリ α -オレフィン；ライオン株式会社、商品名；リポループ 100

(3) エステル油

100℃での動粘度：7 mm²/s；花王株式会社、商品名；カオーループ 262

10

<増ちょう剤>

(1) ステアリン酸リチウム 日東化成工業株式会社製

(2) ジウレア化合物 基油中でジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート（三井化学ポリウレタン株式会社、商品名；コスモネート M-50）とシクロヘキシルアミン（関東電化工業株式会社製）とを反応させることにより得た。

【0151】

<酸化防止剤>

(1) 2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-フェニルフェノール、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-*t*-オクチルフェノール）、

比較例では、以下の増粘剤を用いた。

20

【0152】

<増粘剤>

重合例及び比較重合例で得られた α -オレフィン（共）重合体以外の増粘剤は以下重合体を用いた。

【0153】

(1) PAO 40

100℃での動粘度：40 mm²/s、粘度指数：155、Mn：1640 の1-デセン重合体、INEOS 社、商品名；Durasyn 174

(2) エチレン・プロピレン共重合体（EPR）

100℃での動粘度：2000 mm²/s、粘度指数：300、Mn：8280、三井化学社製、商品名；ルーカント HC 2000

30

(3) ブテン重合体

100℃での動粘度：593 mm²/s、粘度指数：124、Mn：1870、出光興産株式会社、商品名；ポリブテン 300R

上記、増粘剤の物性を表 2 に示す。

【0154】

【表 2】

表2

	PAO40 (ポリイソセレン)	EPR	ブテン重合体
100℃動粘度(mm ² /s)	40	2000	593
粘度指数	155	300	124
式(1)の右辺	162	309	263
Mn	1640	8280	1870
Mw/Mn	1.31	1.70	1.82
不飽和基量(%)	<0.1	<0.1	<0.1

〔実施例 1〕

100℃動粘度 6.0 mm²/s の PAO 6 (シンフルード 601) 47.0 質量%、重合実施例 1 で得られた 100℃動粘度 20 mm²/s の α-オレフィン (共) 重合体 32.0 質量%、ステアリン酸 Li 増ちょう剤 20.0 質量%、酸化防止剤 (テトラキス [メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン) 1.0 質量% を高温下で攪拌してグリース組成物を調製した。得られたグリース組成物の混和ちょう度、酸化安定度、起動トルク、回転トルクを評価した。結果を表 3 に示す。

【0155】

〔実施例 2～16〕

実施例 1 において増粘剤、基油、増ちょう剤、酸化防止剤の種類、添加量を表 3、表 4 に記載の通りに適宜変更してグリース組成物を調整した。結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0156】

10

20

【表 3】

表3

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
増粘剤	重合体1	重合体1	重合体2	重合体2	重合体3	重合体4	重合体4	共重合体5
含有量(質量%)	32	32	8	8	8	4	4	4
基油	PAO6	PAO6	PAO6	PAO6	PAO6	PAO10	PAO10	PAO10
含有量(質量%)	47	51	71	75	71	75	79	75
増粘剤と基油の 100°C動粘度(mm ² /s)	10	10	10	10	10	13	12	13
増ちょう剤	St-Li	ジフルア	St-Li	ジフルア	St-Li	St-Li	ジフルア	St-Li
含有量(質量%)	20	16	20	16	20	20	16	20
酸化防止剤								
含有量(質量%)	1	1	1	1	1	1	1	1
グリース性能								
混和ちよう度	242	247	247	254	250	250	255	254
酸化安定度(kPa)	15	14	15	15	14	13	14	14
起動トルク(mN・m)	98	112	105	129	110	115	138	114
回転トルク(mN・m)	31	37	35	45	38	38	48	39

【表 4】

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
増粘剤	重合体1	重合体1	重合体2	重合体2	重合体3	重合体4	重合体4	共重合体5
含有量(質量%)	42	42	10	10	10	6	6	6
基油	エステル油	エステル油	エステル油	エステル油	エステル油	エステル油	エステル油	エステル油
含有量(質量%)	37	41	69	73	69	73	77	73
増粘剤と基油の 100°C動粘度(mm ² /s)	12	12	12	12	12	11	11	11
増ちよう剤	St-Li	ジウル7	St-Li	ジウル7	St-Li	St-Li	ジウル7	St-Li
含有量(質量%)	20	16	20	16	20	20	16	20
酸化防止剤								
含有量(質量%)	1	1	1	1	1	1	1	1
グリース性能								
混和ちよう度	247	252	250	258	248	249	255	259
酸化安定度(kPa)	19	20	20	20	19	19	20	19
起動トルク(mN・m)	87	103	100	123	110	116	138	120
回転トルク(mN・m)	29	32	34	42	37	38	44	41

〔比較例 1 ~ 6〕

10

20

30

40

50

実施例 1 において増粘剤、基油、増ちょう剤、酸化防止剤の種類、添加量を表 5 に記載の通りに適宜変更してグリース組成物を調整した。結果を表 5 に示す。

【 0 1 5 8 】

【表 5】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
増粘剤	PAO40	PAO40	比較重合体 1	比較共重合体 2	EPR	ブテン重合体
含有量(質量%)	28	28	9	8	5	30
基油	PAO6	PAO6	PAO6	PAO6	PAO6	PAO6
含有量(質量%)	51	55	70	71	74	49
増粘剤と基油の 100℃動粘度(mm ² /s)	12	12	10	10	10	27
増ちょう剤	St-Li	ジウル 7	St-Li	St-Li	St-Li	St-Li
含有量(質量%)	20	16	20	20	20	20
酸化防止剤						
含有量(質量%)	1	1	1	1	1	1
グリース性能						
混和ちよう度	244	248	247	185	251	210
酸化安定度(kPa)	18	21	84	13	17	145
起動トルク(mN・m)	252	288	112	470	620	1040
回転トルク(mN・m)	82	91	38	145	200	355

表 5

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 1 0 N 40/02	(2006.01)	C 1 0 N 40:02	
C 1 0 N 40/04	(2006.01)	C 1 0 N 40:04	
C 1 0 N 50/10	(2006.01)	C 1 0 N 50:10	

(72)発明者 土肥 靖
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 檜原 真弓
千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4H104 BA07A BA08A EA02A EA03A LA04 LA05 PA01 PA02 QA18