

(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2010-70591

(P2010-70591A)

(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 169/04 (2006.01)	C 1 O M 169/04	4 H 1 O 4
C 1 O M 171/04 (2006.01)	C 1 O M 171/04	
C 1 O M 143/08 (2006.01)	C 1 O M 143/08	
C 1 O M 101/02 (2006.01)	C 1 O M 101/02	
C 1 O N 20/00 (2006.01)	C 1 O N 20:00 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 42 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-236670 (P2008-236670)	(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	飯村 百合子
			千葉県袖ヶ浦市長湊580-32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	平野 英樹
			東京都港区東新橋一丁目5番2号 三井化学株式会社内
		(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
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 自動変速機用潤滑油組成物

(57) 【要約】

【課題】本発明は、低粘度であっても、極低温でも低温粘度が低く、かつ酸化安定性、剪断安定性に優れた自動変速機油組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明は、粘度指数が110以上及び100 における動粘度が2～7 mm²/s の潤滑油基油 (A) と100 での動粘度が20～2000 mm²/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 (B) を1～35質量%含む自動変速機油組成物を提供する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

潤滑油基油 (A) と下記の (i) ~ (vi) で規定される α - オレフィン (共) 重合体 (B) を含む自動変速機用潤滑油組成物であって、当該潤滑油組成物に対して、 α - オレフィン (共) 重合体 (B) を 1 ~ 35 質量% 含むことを特徴とする自動変速機用潤滑油組成物。

潤滑油基油 (A) ;

粘度指数が 110 以上及び 100 における動粘度が $2 \sim 7 \text{ mm}^2/\text{s}$

α - オレフィン (共) 重合体 (B) ;

(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 $20 \sim 2000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 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。

$$\text{粘度指数} = 37.591 \ln(100 \text{ での動粘度}) + 23.08 \cdots (1)$$

(但し、 $\ln(100 \text{ での動粘度})$ は、100 での動粘度の自然対数である)

【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 記載の自動変速機用潤滑油組成物。

【請求項 3】

自動変速機用潤滑油組成物が、さらに (C) 清浄分散剤、極圧剤、酸化防止剤、油性剤、耐摩耗剤および流動点降下剤からなる群より選ばれた少なくとも 1 種類の添加剤を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の自動変速機用潤滑油組成物。

【請求項 4】

100 における動粘度が $5.5 \sim 7.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の自動変速機用潤滑油組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は低粘度で、かつ低温流動性、酸化安定性に優れると共に、機械的な剪断粘度低下が少ない自動変速機用潤滑油組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、CO₂排出量の削減など、環境問題への対応から自動車の省燃費化が急務となっており、エンジンや自動変速機には省燃費化が強く求められている。そのため、これらに使用される潤滑油には、従来に比べより攪拌抵抗や摩擦抵抗を減少することが求められている。

【0003】

自動変速機の省燃費化手段のひとつとして、潤滑油の低粘度化が挙げられる。例えば、自動車用自動変速機に使用される潤滑油をより低粘度化することによって、攪拌抵抗及び摩擦抵抗が低減され、動力の伝達効率が向上することで自動車の燃費の向上が可能となる。

【0004】

しかしながら、低粘度化された潤滑油は油膜厚さの低減や焼き付きといった問題が生じてくる。この問題を解決するには、一般に粘度指数の高い基油を用い、その基油に適した粘度指数向上剤を用いる方法が提案されている。例えば高粘度指数油用ポリアルキルメタクリレート粘度指数向上剤が提案されている。この粘度指数向上剤は、通常、高分子のポ

10

20

30

40

50

リメタクリレートを配合が、長期にわたり使用すると粘度指数向上剤が、熱的、機械的せん断を受けて粘度低下を引き起こし、その結果、潤滑油の性能上必要とされる粘度保持による摩耗の防止や、潤滑の保持が困難となる。自動変速機油はロングドレイン化（長寿命化）も求められており、そのために、潤滑油の剪断に起因する低粘度化を一層低減する必要が生じている。

【 0 0 0 5 】

例えば、特許文献 1 に記載された潤滑油組成物は剪断安定性は向上するものの、自動変速機油の低粘度化については検討されていない。

また、近年、例えば特許文献 2 , 3 において、潤滑油を低粘度化した自動変速機油について記載されている。しかし、いずれもシャダー防止維持性能、低温粘度特性及び酸化安定性、摩擦特性、省燃費性については優れているものの、剪断安定性には未だ改善の余地がある。

【特許文献 1】：特開 2 0 0 4 - 1 4 9 7 9 4 号報

【特許文献 2】：特開 2 0 0 4 - 1 6 9 0 2 5 号報

【特許文献 3】：特開 2 0 0 7 - 2 8 4 5 6 4 号報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

本発明は、上記観点からなされたもので、自動変速機油組成物において、低粘度であっても、極低温でも低温粘度が低く、かつ酸化安定性、剪断安定性に優れた自動変速機油組成物を提供することを目的としたものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明者らは、優れた性能を有する自動変速機油組成物を開発すべく鋭意検討をした結果、特定の基油に対し、特定の α - オレフィン（共）重合体を、所定の割合で配合した低粘度の変速機用潤滑油組成物が、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明は、潤滑油基油（A）と下記の（i）～（vi）で規定される α - オレフィン（共）重合体（B）を含む自動変速機用潤滑油組成物であって、当該潤滑油組成物に対して、 α - オレフィン（共）重合体（B）を 1 - 3 5 質量 % 含むことを特徴とする自動変速機用潤滑油組成物を提供するものである。

【 0 0 0 9 】

潤滑油基油（A）；

粘度指数が 1 1 0 以上及び 1 0 0 における動粘度が $2 \sim 7 \text{ mm}^2 / \text{s}$

α - オレフィン（共）重合体（B）；

（i）（a）炭素原子数 8 ～ 2 0 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 9 0 ～ 1 0 0 モル % の範囲及び（b）エチレンから導かれる構成単位を 0 ～ 1 0 モル % の範囲、

（ii）1 0 0 での動粘度が $2 0 \sim 2 0 0 0 \text{ mm}^2 / \text{s}$ の範囲、

（iii）数平均分子量（ M_n ）が 1 5 0 0 ～ 3 0 0 0 0 の範囲、

（iv）分子量分布（ M_w / M_n ）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 1 0 % 以下、並びに

（vi）粘度指数が下記式（1）を満たす。

$$\text{粘度指数} = 37.591 \ln(100 \text{ での動粘度}) + 23.08 \cdots (1)$$

（但し、 $\ln(100 \text{ での動粘度})$ は、1 0 0 での動粘度の自然対数である）

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明の自動変速機用潤滑油組成物は、低粘度であっても、低温粘度特性及び酸化安定性、剪断安定性のバランスが良く優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

<潤滑油基油(A)>

本発明の自動変速機用潤滑油組成物に含まれる潤滑油基油(A)は、粘度指数が110以上、好ましくは120以上、より好ましくは130以上及び動粘度が $2 \sim 7 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、好ましくは $3 \sim 6 \text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲にある。100動粘度が $7 \text{ mm}^2/\text{s}$ を超える潤滑油基油を用いた潤滑油組成物は、自動変速機に用いた場合に省燃費性を低下させる虞があり、一方、 $2 \text{ mm}^2/\text{s}$ 未満の潤滑油基油を用いた潤滑油組成物は、自動変速機に用いた場合には、高温での粘度を低下させ十分な粘度指数が得られないので低温流動性が低下する虞がある。

10

【0012】

かかる潤滑油基油(A)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。

【0013】

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種以上組み合わせて用いることができる。

20

【0014】

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。

【0015】

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の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は、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3909432号に記載されている。

30

【0016】

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。

40

これら潤滑油基油(A)の中でも特に鉱物油系基油が経済性の観点から好適である。

【0017】

< α -オレフィン重合体(B)>

本発明の自動変速機用潤滑油組成物に含まれる α -オレフィン(共)重合体(B)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

50

単位を 0 ~ 10 モル % の範囲、

(ii) 100 での動粘度が $20 \sim 2000 \text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲、

(iii) 数平均分子量 (M_n) が $1500 \sim 30000$ の範囲、

(iv) 分子量分布 (M_w/M_n) が $1.1 \sim 1.8$ 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。

$$\text{粘度指数} = 37.591 \ln(100 \text{ での動粘度}) + 23.08 \cdots (1)$$

(但し、 $\ln(100 \text{ での動粘度})$ は、100 での動粘度の自然対数である)

【0018】

本発明に係る α -オレフィン(共)重合体(B)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 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。

10

【0019】

炭素原子数が 20 より大きい α -オレフィンの重合体は、粘度指数は高くなるが、結晶性が高くなるため低温流動性が悪化する場合がある。また、炭素原子数が 8 より小さい α -オレフィンの重合体は、粘度指数が低くなる。特に、1-デセンの(共)重合体が最も粘度指数、低温流動性のバランスに優れる。

20

【0020】

本発明に係る α -オレフィン(共)重合体(B)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。

【0021】

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は、低温粘度特性が悪化する場合がある。

また、本発明に係る α -オレフィン(共)重合体(B)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。

30

【0022】

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。

本発明に係る α -オレフィン(共)重合体(B)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 -オレフィンを共重合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 種以上組み合わせて用いることができる。

40

【0023】

本発明に係る α -オレフィン(共)重合体(B)は、100 での動粘度が、 $20 \sim 2000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、好ましくは $20 \sim 1000 \text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲にある。中でも $550 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上の α -オレフィン共重合体は増粘効果が高いので、自動変速機用潤滑油組成物に少量添加しただけで低温粘度特性及び酸化安定性、剪断安定性のバランスが良く優れる自動変速機用潤滑油組成物を得ることができる。

【0024】

50

動粘度が20未満の α -オレフィン共重合体は増粘性が低く、2,000を超える α -オレフィン共重合体は剪断安定性に劣り、添加して得られる自動変速機用潤滑油組成物の性能が劣る虞がある。

【0025】

本発明に係る α -オレフィン(共)重合体(B)は、数平均分子量(M_n)が1500~30000、好ましくは1500~16000の範囲にある。数平均分子量(M_n)が1500未満 α -オレフィン共重合体は、増粘性が低く、30,000を超える α -オレフィン共重合体は剪断安定性に劣り、添加して得られる自動変速機用潤滑油組成物の性能が劣る虞がある。

【0026】

本発明に係る α -オレフィン(共)重合体(B)は、分子量分布(M_w/M_n)が1.1~1.8、好ましくは1.2~1.7の範囲にある。 M_w/M_n が1.8を超える α -オレフィン共重合体は高分子量組成部分が剪断による分子量の低下が起きやすく、かつ熱による蒸発減量による磨耗を起こし易くなるので、添加して得られる自動変速機用潤滑油組成物の性能が劣る虞がある。

【0027】

本発明に係る α -オレフィン(共)重合体(B)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熱による増粘やスラッジの発生が起こりやすいので添加して得られる自動変速機用潤滑油組成物の性能が劣る虞がある。

【0028】

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

$$\text{粘度指数} = 37.591 \ln(100 \text{ での動粘度}) + 23.08 \cdots (1)$$

(但し、 $\ln(100 \text{ での動粘度})$ は、100 での動粘度の自然対数である)

式(1)を満たす α -オレフィン(共)重合体(B)は、低温において粘度が低く、かつ粘度指数向上剤のような高分子量の重合体を含むしないため、剪断安定性に優れ、得られる自動変速機用組成物は両者を満足することができ、省燃費効果が期待できる。

【0029】

< 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。

【0030】

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。

【0031】

〔(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Ⅴ～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Ⅴ族、より好ましくはⅤB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。

10

【0032】

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。

【0033】

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Ⅳ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。



20

式中、Mは周期律表第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ⅤB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。

【0034】

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。

30

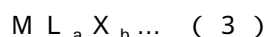
【0035】

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。)

40

【0036】

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ⅤB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

50

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。)

【0037】

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。

10

【0038】

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、チタンまた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。

20

30

40

【0039】

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いてよい。

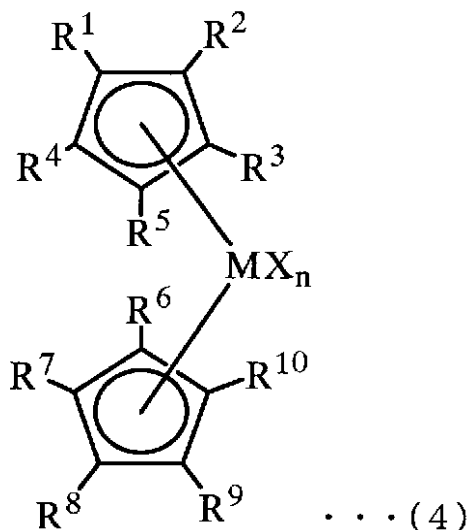
50

【 0 0 4 0 】

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。

【 0 0 4 1 】

【化 1】



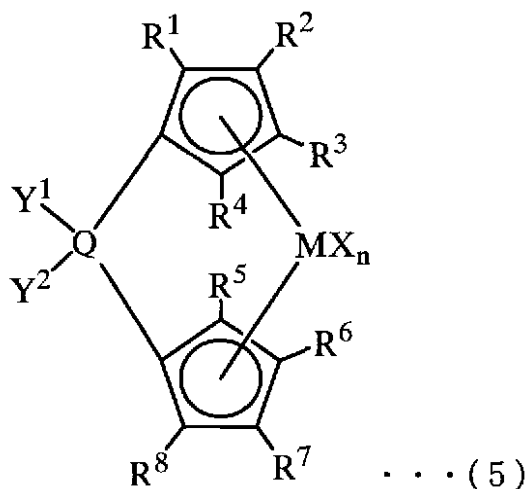
10

20

(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。)

【 0 0 4 2 】

【化 2】



30

40

(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

50

、 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。)

【0043】

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

【0044】

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。

20

【0045】

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ができる。

【0046】

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ことができる。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ことができる。

30

40

【0047】

本発明において、一般式(4)または(5)の M は、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムである。

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

50

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。

nは1または2であり、Xの個数を示す。

【0048】

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

10

20

30

40

50

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 5 2 】

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 - 9 9 1 3 号公報、特開平 2 - 1 3 1 4 8 8 号公報、特開平 3 - 2 1 6 0 7 号公報、特開平 3 - 1 0 6 9 0 7 号公報、特開平 3 - 1 8 8 0 9 2 号公報、特開平 4 - 6 9 3 9 4 号公報、特開平 4 - 3 0 0 8 8 7 号公報、W O 0 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。

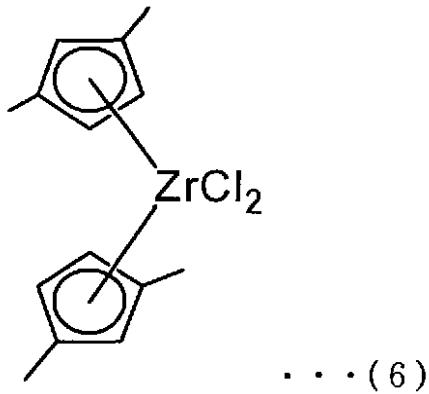
【 0 0 5 3 】

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 (1 0) であるが、本発明においてはこの化合物に

10

【 0 0 5 4 】

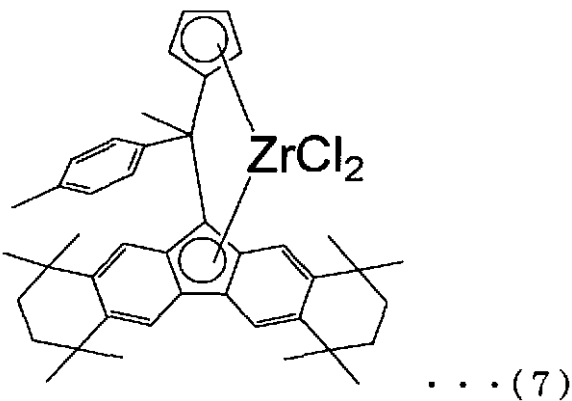
【 化 3 】



20

【 0 0 5 5 】

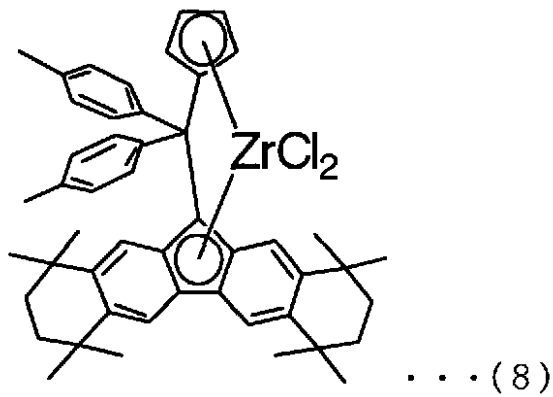
【 化 4 】



30

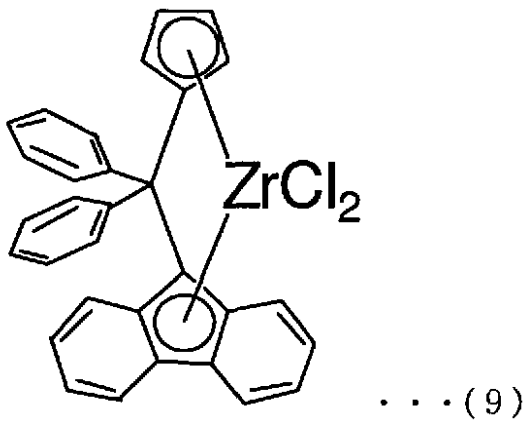
【 0 0 5 6 】

【化 5】



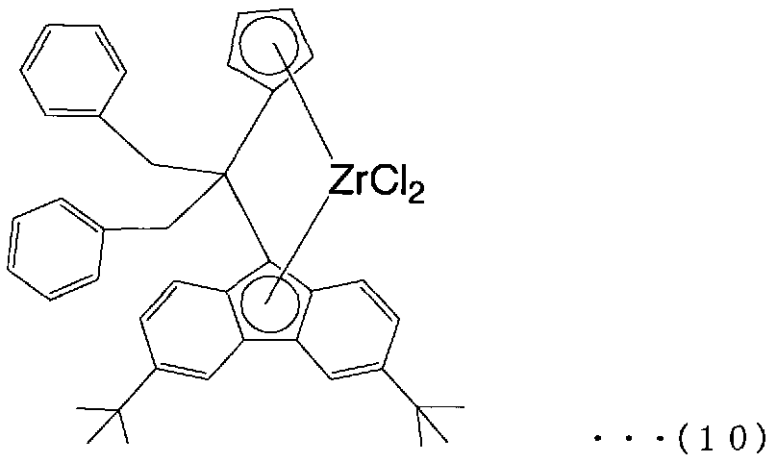
【 0 0 5 7 】

【化 6】



【 0 0 5 8 】

【化 7】



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。

得られた遷移金属化合物の構造は、 $270\text{ MHz } ^1\text{H-NMR}$ （日本電子 GSH-27

0)、FD-質量分析(日本電子SX-102A)により、決定される。

【0059】

〔(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。



(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。

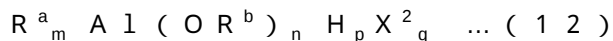
10

【0060】

〔(B-2)有機アルミニウム化合物〕

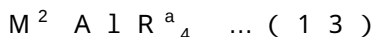
本発明で用いられるオレフィン重合用触媒を形成する(B-2)有機アルミニウム化合物としては、例えば下記一般式(12)で表される有機アルミニウム化合物、下記一般式(13)で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物、または有機アルミニウムオキシ化合物などを挙げることができる。

【0061】



(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。

20

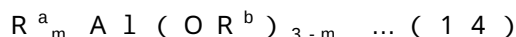


(式中、 M^2 はLi、NaまたはKを示し、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。)で表される周期律表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。このような化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを例示することができる。

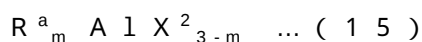
30

【0062】

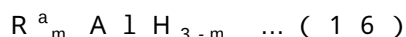
上記一般式(12)で表される有機アルミニウム化合物としては、例えば下記一般式(14)、(15)、(16)、または(17)で表される化合物などを例示できる。



(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、 $m \leq 3$ の数である。)

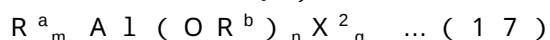


(式中、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 X^2 はハロゲン原子を示し、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である。)



(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、 $m < 3$ である。)

40



(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。)

【0063】

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

50

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 $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$ （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
 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
 ユム(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。

【0064】

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、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

【0065】

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

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。

【0066】

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

10

20

30

40

50

み合わせて用いられる。

【0067】

〔(B-3)有機アルミニウムオキシ化合物〕

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。

【0068】

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) 吸着水を含む化合物または結晶水を含む塩類、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。

10

(II) 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。

(III) 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。

20

【0069】

なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含むしてもよい。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。

【0070】

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。

【0071】

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。

30

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。

【0072】

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Al成分がAl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。

【0073】

40

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。

50

【 0 0 7 4 】

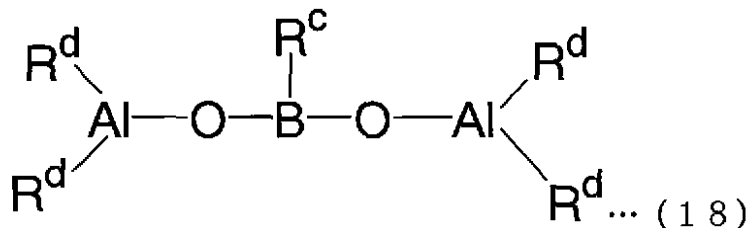
また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60 のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である。

【 0 0 7 5 】

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。

【 0 0 7 6 】

【化8】

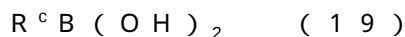


10

(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いるてもよく、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。)

【 0 0 7 7 】

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~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。)

【 0 0 7 8 】

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。

30

【 0 0 7 9 】

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。

【 0 0 8 0 】

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。

40

【 0 0 8 1 】

〔(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。

50

【 0 0 8 2 】

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。

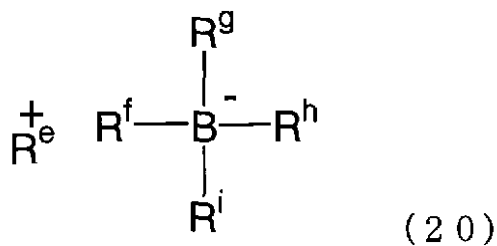
【 0 0 8 3 】

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。

10

【 0 0 8 4 】

【 化 9 】



20

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。

【 0 0 8 5 】

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。

【 0 0 8 6 】

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、トリイソプロピ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、トリイソブ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

【 0 0 8 7 】

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。

40

【 0 0 8 8 】

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。

【 0 0 8 9 】

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(

50

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。

【0090】

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-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。

【0091】

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。

【0092】

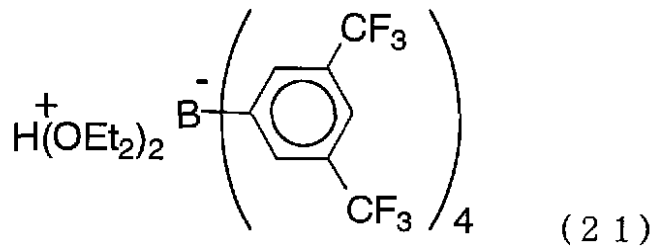
ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラフェニルボレートなどが挙げられる。

【0093】

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ができる。

【0094】

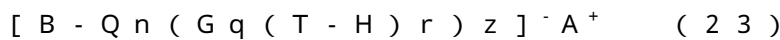
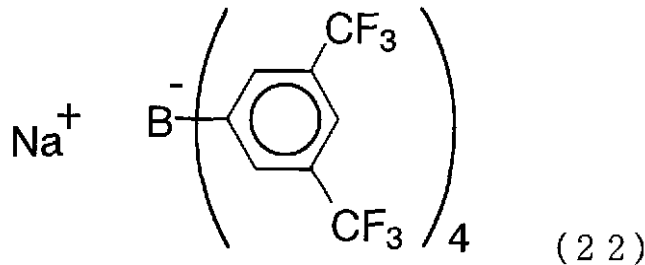
【化 1 0】



(式中、Et はエチル基を示す。)

【0095】

【化 1 1】



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。

【0096】

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、-NR^jH、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。

【0097】

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

10

20

30

40

50

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。

【0098】

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。

【0099】



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。

【0100】

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、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。

【0101】

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-ジメチルククロシリルフェニル)ボレート、ジフェニル-ジ(4-ジメチルククロシリルフェニル)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-ジメチルククロシリルフェニル)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-ジメチルククロシリル-2ナフチル)ボレートなどが挙げられる。

【0102】

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。

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。

【0103】

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-ジカルバノナボラン、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、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。

【0104】

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、今回上記に示した(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。

【0105】

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。

【0106】

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。

【0107】

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。

【0108】

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併用することもできる。

【0109】

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。

【0110】

(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0.01~5000、好ましくは0.05~2000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100~25000、好ましくは500~10000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10~5000、好ましくは20~2000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1~50、好ましくは1~20となるような量で用いられる。

【0111】

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~+200、好ましくは0~180の範囲である。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

10

20

30

40

50

できる。

【0112】

< 自動変速機用潤滑油組成物 >

本発明の自動変速機用潤滑油組成物は、前記潤滑油基油（A）及び前記 α -オレフィン（共）重合体（B）を含む自動変速機用潤滑油組成物であって、当該潤滑油組成物に対して、 α -オレフィン（共）重合体（B）を1～35質量%含む。

【0113】

本発明の自動変速機用潤滑油組成物は、好ましくは、100における動粘度が5.5～7.5 mm²/sである。100における動粘度が5.5 mm²/s未満の自動変速機用潤滑油組成物は、粘度-温度特性の向上が小さくなる虞があり、一方、7.5 mm²/sを超える自動変速機用潤滑油組成物は、剪断による粘度低下の変化量が大きくなり、かつ、常温での粘度も高くなることから省燃費性も悪化する虞がある。

10

【0114】

本発明の自動変速機用潤滑油組成物は、前記潤滑油基油（A）及び前記 α -オレフィン（共）重合体に加え、（C）清浄分散剤、極圧剤、酸化防止剤、油性剤、耐摩耗剤および流動点降下剤からなる群より選ばれた少なくとも1種類の添加剤を含んでもよい。

【0115】

< 清浄分散剤 >

本発明の自動変速機用潤滑油組成物に含まれる清浄分散剤としては、種々公知の清浄分散剤を使用し得る。具体的には、例えば、金属スルホネート、金属フェネート、金属フォスファネート、コハク酸イミドなどを例示することができ、通常、0～15質量%の範囲で用いられる。

20

【0116】

< 極圧剤 >

本発明の自動変速機用潤滑油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。

30

【0117】

< 酸化防止剤 >

本発明の自動変速機用潤滑油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、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどのフェノール系やアミン系の化合物が挙げられる。これらは、通常0.05～5質量%の割合で使用される。

【0118】

< 油性剤 >

本発明の自動変速機用潤滑油組成物に含まれる油性剤としては、種々公知の油性剤を使用し得る。具体的には、例えば、オレイン酸、ステアリン酸、高級アルコール、アミン、エステル、硫化油脂、酸性リン酸エステル、酸性亜リン酸エステルが挙げられる。

40

【0119】

< 耐摩耗剤 >

本発明の自動変速機用潤滑油組成物に含まれる耐摩耗剤としては、種々公知の耐摩耗剤を使用し得る。具体的には、例えば、二硫化モリブデンなどの無機または有機モリブデン化合物、アルキルメルカプチルボレートなどの有機ホウ素化合物；グラファイト、硫化アンチモン、ホウ素化合物、ポリテトラフルオロエチレンなどを例示することができる。これらは通常0.05～5質量%の割合で使用される。

【0120】

< 流動点降下剤 >

50

本発明の自動変速機用潤滑油組成物に含まれる流動点降下剤としては、種々公知の流動点降下剤を使用し得る。具体的には、例えば、ポリメタクリレート、アルキルナフタレンなどを例示することができる。これらは、通常0～5質量%の割合で使用される。

本発明の自動変速機用潤滑油組成物は上記添加剤の外に、さび止め剤、腐食防止剤、金属不活性化剤、消泡剤、着色剤、自動変速機用パッケージ添加剤、あるいはこれらのうち少なくとも1種を含有する各種潤滑油用パッケージ添加剤などを添加することができる。

【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。

本発明に係る潤滑油基油(A)及び α -オレフィン(共)重合体(A)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及び40での動粘度並びに粘度指数は、JIS K2283に記載の方法により、測定、算出した。

【0123】

(2) 数平均分子量(Mn)及び分子量分布(Mw/Mn)

数平均分子量(Mn)および分子量分布(Mw/Mn)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、TSKG6000HXL、G4000HXL、G3000HXL、G2000HXL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0.8ml/分とし、試料濃度を0.2質量%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EX400型核磁気共鳴装置を用い以下のようにして測定した。 ^1H -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質量%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0.65～0.85ppm、ビニリデン基に基づくピーク(B)が4.70ppm～4.80ppm、ビニル基に基づくピーク(C)および(D)が各々4.85～5.0ppmと5.7～5.9ppm、内部オレフィンに基づくピーク(E)が5.10～5.30ppm、メチレン基に基づくピーク(F)が0.90～2.0ppm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】

【化12】

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

・・・(25)

A: メチル; 0.65～0.85ppm

B: ビニリデン; 4.70～4.80ppm

C: ビニル; 4.85～5.00ppm

D: ビニル; 5.70～5.90ppm

E : 内部オレフィン (3 置換体) ; 5 . 1 ~ 5 . 3 p p m

F : メチレン ; 0 . 9 ~ 2 . 0 p p m

【 0 1 2 6 】

分子片末端における不飽和基の含有率は、上記式 (2 5) より求めた N と V P O により測定した絶対平均分子量 M を用いて、下記式 (2 6) にて算出される。

分子片末端における不飽和基の含有率 [%] = $N \times M \times (2 / 1 4) \cdot \cdot \cdot (2 6)$

N : 不飽和基数 [個 / 全プロトン]

M : 絶対分子量

【 0 1 2 7 】

(4) 流動点 ()

10

J I S - K - 2 2 6 9 に準拠して流動点 を測定した。

本発明に係る潤滑油基油 (A) 及び α - オレフィン (共) 重合体 (A) を含む自動変速機用潤滑油組成物の物性等は以下の方法で測定した。

【 0 1 2 8 】

(1) 粘度特性

自動変速機用潤滑油組成物の 1 0 0 および 4 0 での動粘度、粘度指数は J I S K 2 2 8 3 に記載の方法により、測定、算出した。

【 0 1 2 9 】

(3) 低温粘度

自動変速機用潤滑油組成物の低温粘度は、A S T M D 2 9 8 3 に準拠して、ブルックフィールド粘度計により - 2 6 、 - 4 0 における粘度を測定した。評価は - 4 0 の低温粘度が 1 5 , 0 0 0 m m ² / s 以下を合格とした。

20

【 0 1 3 0 】

(4) K R L 剪断粘度低下

自動変速機用潤滑油組成物の剪断安定性は D I N 5 2 3 5 0 - 6 に記載の方法に準拠し、K R L 剪断安定性試験機を用いて評価した。配合油を 6 0 で 2 0 h r の間、剪断条件下 (1 4 5 0 r p m) におき、試験前後での 1 0 0 での動粘度の減少率を評価した。

【 0 1 3 1 】

(5) 酸化安定性

自動変速機用潤滑油組成物の酸化性能試験は、J I S K 2 5 1 4 に規定する内燃機関用潤滑油酸化安定度試験 (I S O T) に準拠した試験法を用いて行った。試験は、触媒として銅板と鉄板を入れたガラス容器に試験油 (配合油) 2 5 0 m l を入れ、1 3 0 0 r p m で空気を巻き込むよう攪拌しながら、1 5 0 で 9 6 時間加熱して試験油を酸化劣化させた。性能評価は 9 6 h r 試験後の動粘度を J I S K 2 2 8 3 (原油および石油製品の動粘度試験方法並びに石油製品粘度指数算出方法) によって求め、また、全酸価を、J I S K 2 5 0 1 (石油製品中和価試験方法) に規定する電位差滴定法によって求める。これらの値から算術的に変化率を求め、変化率が小さいものほど酸化劣化を抑制できると評価される。またスラッジ生成の有無により行った。

30

【 0 1 3 2 】

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。

40

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。

【 0 1 3 3 】

[α - オレフィン (共) 重合体 (B) の重合例]

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

なお、重合例等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 2 0 0 0 - 1 3 6 1 9 5 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 2 0 0 4 - 1 8 2 7 1 5 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

50

ルコニウムジクロリドは特開平 2 - 2 7 4 7 0 3 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リドは特開 2 0 0 4 - 1 8 9 6 6 6 号に記載の方法を参考に合成した。

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リドは以下の方法で合成した。

【0134】

〔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%）。

10

【0135】

〔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、この溶液を -20℃ 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℃ 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%）。

20

【0136】

〔（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〕

30

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℃ 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℃ 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%）。

40

【0137】

〔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 700 ml、1-デセン 300 ml を装入し、105℃ まで昇温した。オートクレーブに水素ガスを加え、3 MPa・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 0.0015 mmol [ジルコニウム原子に換算して 0.0015 mmol] と MMAO-3A [東ソーファインケム社製] のヘキサン溶液をアルミニウム原子に換算して 0.75 mmol を加え、温度を 110℃ 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

50

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、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 1) の収量は 97.3 g であり、重合活性は 64.9 kg-polymer / mmol-Zr · hr であった。重合体 1 の物性を表 1 に示す。

【0139】

〔重合例 2〕

十分に窒素置換した 1000 ml のオートクレーブに 1 - デセン 1,000 ml を装入し、100 まで昇温した。オートクレーブに水素ガスを加え、3 MPa · 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 0.001 mmol [ジルコニウム原子に換算して 0.001 mmol] と MMAO-3A [東ソーファインケム社製] のヘキサン溶液をアルミニウム原子に換算して 0.5 mmol を加え、その後温度を 105 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、減圧下 (1 mmHg) で溶媒と未反応の 1 - デセンを留去した。

【0140】

得られた透明液状の 1 - デセン重合体 (重合体 2) の収量は 227 g であり、重合活性は 227 kg-polymer / mmol-Zr · hr であった。重合体 2 の物性を表 1 に示す。

【0141】

〔重合例 3〕

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) ボレーートのヘプタンスラリー 0.004 mmol を加え、50 まで昇温した後、水素ガスで 0.8 MPa · G に加圧し、温度を 55 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、減圧下 (1 mmHg) で溶媒と未反応の 1 - デセンを留去した。

【0142】

得られた透明液状の 1 - デセン重合体 (重合体 3) の収量は 30.8 g であり、重合活性は 30.8 kg-polymer / mmol-Zr · hr であった。重合体 3 の物性を表 1 に示す。

【0143】

〔重合例 4〕

十分に窒素置換した 1000 ml のオートクレーブにヘプタン 425 ml、1 - デセン 75 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

10

20

30

40

50

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 0.002 mmol [ジルコニウム原子に換算して 0.002 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)ボレーートのヘプタンスラリー 0.008 mmol を加え、55 まで昇温した後、水素ガスで 0.8 MPa・G に加圧し、温度を 60 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 、減圧下 (1 mmHg) で溶媒と未反応の 1-デセンを留去した。

【0144】

得られた透明液状の 1-デセン重合体 (重合体 4) の収量は 15.5 g であり、重合活性は 7.8 kg-polymer / mmol-Zr・hr であった。重合体 4 の物性を表 1 に示す。

【0145】

〔重合例 5〕

重合例 4 において、1-デセンの重合を 60 で行うところを 40 に変えた以外は重合例 4 と同様な操作を行った。

得られた透明液状の 1-デセン重合体 (重合体 5) の収量は 19.3 g であり、重合活性は 9.7 kg-polymer / mmol-Zr・hr であった。重合体 5 の物性を表 1 に示す。

【0146】

〔重合例 6〕

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 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 にして 60 分間攪拌しながら重合した。重合中は 80 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 、減圧下 (1 mmHg) で溶媒と未反応の 1-デセンを留去した。

【0147】

得られた透明液状の 1-デセン重合体 (重合体 6) の収量は 29.4 g であり、重合活性は 14.7 kg-polymer / mmol-Zr・hr であった。重合体 6 の物性を表 1 に示す。

【0148】

〔重合例 7〕

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、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 0.002 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 20 L/hr、エチレンガス 5 L/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

10

20

30

40

50

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。

【0149】

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7)の収量は11.8gであり、重合活性は5.9kg-polymer/mmol-Zr・hrであった。共重合体7の物性を表1に示す。

【0150】

[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。

比較重合体1の重合活性は、710g-polymer/mmol-Zr・hrであった。比較重合体1の物性を表1に示す。

【0151】

[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に変更することはいがいは比較重合例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。

比較共重合体2の重合活性は、320g-polymer/mmol-Zr・hrであった。比較共重合体2の物性を表1に示す。

【0152】

[比較重合例3]

比較重合例1においてビス(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用いるところを、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のトルエン溶液0.04mmol[ジルコニウム原子に換算して0.04mmol]を用い、温度20のところを15に変更することはいがいは比較重合例1に記載の方法で重合して、1-デセン重合体(比較重合体3)を得た。

【0153】

比較重合体3の重合活性は、78g-polymer/mmol-Zr・hrであった。比較重合体3の物性を表1に示す。

【0154】

【表 1】

	重合例1	重合例2	重合例3	重合例4	重合例5	重合例6	重合例7	比較重合例1	比較重合例2	比較重合例3
α -オレフィン(共)重合体	重合体1	重合体2	重合体3	重合体4	重合体5	重合体6	重合体7	比較重合体1	比較重合体2	比較重合体3
1-デセン量(モル%)	100	100	100	100	100	100	90	100	25	100
エチレン量(モル%)	0	0	0	0	0	0	10	0	75	0
100℃動粘度(mm ² /s)	39	101	605	730	1080	2000	1130	592	1300	3430
40℃動粘度(mm ² /s)	310	879	6821	8450	12846	30730	14260	7890	22250	48510
粘度指数	179	208	281	290	311	322	307	261	283	339
式(1)の右辺	161	197	264	271	286	309	287	263	293	329
Mn	2480	4200	12760	12490	16740	23120	21680	12450	12200	27500
Mw/Mn	1.43	1.60	1.55	1.67	1.61	1.48	1.58	1.61	1.68	1.60
不飽和基量(%)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	35.0	15.0	1.0
流動点(°C)	-42.5	-40.0	-27.5	-25.0	-22.5	-17.5	-20.5	-20.0	-5.0	0

表1

比較例で用いた重合例及び比較重合体で得られた α -オレフィン(共)重合体以外の重

10

20

30

40

50

合体は以下の通りである。

(1) エチレン・プロピレン共重合体 (EPR - 1)

三井化学社製 商品名 ; ルーカント HC 40

(2) エチレン・プロピレン共重合体 (EPR - 2)

三井化学社製 商品名 ; ルーカント HC 2000

(3) 1-デセン重合体 (PAO - 1000)

エクソンモービル社製、商品名 ; SpectraSyn Ultra 1000

(4) ポリメタクリレート系粘度指数向上剤 (PMA)

三洋化成社製、商品名 AC - 728

上記各重合体の物性を表 2 に示す。

10

【0155】

【表 2】

表2

	HC-40	HC-2000	PAO-1000	AC-728
重合体	EPR	EPR	ポリ1-デセン	PMA
100℃動粘度(mm ² /s)	40	2000	1000	852
40℃動粘度(mm ² /s)	380	37500	10000	
粘度指数	155	300	307	
式(1)の右辺	162	309	283	
Mn	1640	8280	9230	
Mw/Mn	1.4	1.7	3.1	
不飽和基量(%)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
流動点(℃)	-42.5	-7.5	-20.0	

20

30

実施例及び比較例で用いた潤滑油基油、その他添加剤は以下のものを用いた。

【0156】

< 潤滑油基油 (A) >

(1) 鉱物油 (NEXBASE 3043)

米国石油学会が定めた API 1509 の APPENDIX E で規定されているグループ 3 に分類される水素化精製した基油 ;

Fortum 社製、商品名 ; Nexbase 3043、粘度指数 : 121、100 での動粘度 : 4.3 mm²/s

(2) 鉱物油 (YUBASE 4)

米国石油学会が定めた API 1509 の APPENDIX E で規定されているグループ 3 に分類される高度精製基油 ;

YUKONG 社製、商品名 ; YUBASE 4、粘度指数 : 120、100 での動粘度 : 4.2 mm²/s

40

(3) 鉱物油 (NT - 100)

米国石油学会が定めた API 1509 の APPENDIX E で規定されているグループ 1 に分類される溶剤精製基油 (100N) ;

富士興産社製、商品名「フッコール NT 100」粘度指数 : 101、100 での動粘度 : 4.3 mm²/s

(4) 鉱物油 (LW - 70)

50

日本興産社製、商品名：SUNPURE LW-70；粘度指数：96、100 での動粘度：3.0 mm²/s

(5) 合成油 (PAO-6)

新日鐵化学株式会社製、商品名；シンフルード601、粘度指数：136、100 での動粘度：5.8 mm²/s

【0157】

< ATF 添加剤 >

Infinium社製、商品名「Hit ec 2426」、金属不活性剤、酸化安定剤、清浄剤、分散剤、耐摩耗剤、消泡剤等を含有

【0158】

< 流動点降下剤 >

ポリメタクリレート系化合物 三洋化成社製、商品名；アクループAC146

【0159】

〔実施例1〕

100 での動粘度 4.2 mm²/s の高度精製鉱油 (YUBASE 4)：87.5 質量%、重合体 1：5.0 質量%、ATF 添加剤 (Hit ec 2426)：7.5 質量% 配合して自動変速機用潤滑油組成物を得た。得られた自動変速機用潤滑油組成物の物性を前記記載の方法で測定した。結果を表3に示す。

【0160】

〔実施例2〕

100 での動粘度 4.3 mm²/s の高度精製鉱油 (NEXBASE 3043)：86.0 質量%、重合体 2：6.5 質量%、ATF 添加剤 (Hit ec 2426)：7.5 質量% 配合して自動変速機用潤滑油組成物を得た。得られた自動変速機用潤滑油組成物の物性を前記記載の方法で測定した。結果を表3に示す。

【0161】

〔実施例3〕

100 での動粘度 4.3 mm²/s の高度精製鉱油 (NEXBASE 3043)：88.3 質量%、重合体 3：4.2 質量%、ATF 添加剤 (Hit ec 2426) 7.5 質量% 配合して自動変速機用潤滑油組成物を得た。得られた自動変速機用潤滑油組成物の物性を前記記載の方法で測定した。結果を表3に示す。

【0162】

〔実施例4〕

100 での動粘度 4.3 mm²/s の高度精製鉱油 (NEXBASE 3043)：89.0 質量%、重合体 4：3.5 質量%、ATF 添加剤 (Hit ec 2426) 7.5 質量% 配合して自動変速機用潤滑油組成物を得た。得られた自動変速機用潤滑油組成物の物性を前記記載の方法で測定した。結果を表3に示す。

【0163】

〔実施例5〕

100 での動粘度 4.3 mm²/s の高度精製鉱油 (NEXBASE 3043)：89.3 質量%、重合体 5：3.2 質量%、ATF 添加剤 (Hit ec 2426) 7.5 質量% 配合して自動変速機用潤滑油組成物を得た。得られた自動変速機用潤滑油組成物の物性を前記記載の方法で測定した。結果を表3に示す。

【0164】

〔実施例6〕

100 での動粘度 4.2 mm²/s の高度精製鉱油 (YUBASE 4)：89.4 質量%、重合体 5：3.1 質量%、ATF 添加剤 (Hit ec 2426)：7.5 質量% 配合して自動変速機用潤滑油組成物を得た。得られた自動変速機用潤滑油組成物の物性を前記記載の方法で測定した。結果を表3に示す。

【0165】

〔実施例7〕

10

20

30

40

50

100 での動粘度 $4.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ の高度精製鉱油 (NEXBASE 3043) : 90.3 質量%、重合体 6 : 2.2 質量%、ATF 添加剤 (Hittec 2426) : 7.5 質量% 配合して自動変速機用潤滑油組成物を得た。得られた自動変速機用潤滑油組成物の物性を前記記載の方法で測定した。結果を表 3 に示す。

【0166】

〔実施例 8〕

100 での動粘度 $4.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ の高度精製鉱油 (NEXBASE 3043) : 84.5 質量%、共重合体 7 : 8.0 質量%、ATF 添加剤 (Hittec 2426) : 7.5 質量% 配合して自動変速機用潤滑油組成物を得た。得られた自動変速機用潤滑油組成物の物性を前記記載の方法で測定した。結果を表 3 に示す。

10

【0167】

【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
基油	YUBASE-4	Nexbase3043	Nexbase3043	Nexbase3043	Nexbase3043	YUBASE-4	Nexbase3043	Nexbase3043
含有量(質量%)	87.5	86.0	88.3	89.0	89.3	89.4	90.3	84.5
重合体	重合体1	重合体2	重合体3	重合体4	重合体5	重合体5	重合体6	重合体7
含有量(質量%)	5.0	6.5	4.2	3.5	3.2	3.1	2.2	8.0
ATF添加剤								
含有量(質量%)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
動粘度								
100°C(mm ² /s)	6.0	6.7	7.3	7.2	7.3	7.2	7.1	7.1
40°C(mm ² /s)	28.9	32.8	35.6	34.7	35.6	36.2	33.8	34.1
粘度指数	165	169	174	176	178	179	180	177
低温粘度	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
−26°C(mPa・s)	2050	2150	1820	1860	1890	1670	1980	1910
−40°C(mPa・s)	14500	12400	12500	13800	14000	9250	14800	14400
KRL剪断粘度低下率(%)	7.7	8.3	9.8	10.5	12.1	11.6	16.0	11.8
酸化安定性(150°C×96hrs)								
動粘度変化率(%)	0.6	0.9	0.8	1.0	1.5	1.6	1.3	1.4
全酸価増加量(mgKOH/g)	0.11	0.15	0.15	0.1	0.12	0.15	0.11	0.18
スラッジ	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し

〔比較例 1〕

10

20

30

40

50

100 動粘度 $4.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ の高度精製鉱油 (NEXBASE 3043) : 88.2 質量%、比較重合体 1 : 4.3 質量%、ATF 用添加剤 (Hittec 2426) : 7.5 質量% 配合して自動変速機用潤滑油組成物を得た。得られた自動変速機用潤滑油組成物の物性を前記記載の方法で測定した。結果を表 4 に示す。

【0168】

〔比較例 2〕

100 動粘度 $4.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ の溶剤精製鉱油 (NT-100) : 89.9 質量%、比較共重合体 2 : 2.6 質量%、ATF 添加剤 (Hittec 2426) : 7.5 質量% 配合して自動変速機用潤滑油組成物を得た。得られた自動変速機用潤滑油組成物の物性を前記記載の方法で測定した。結果を表 4 に示す。

10

【0169】

〔比較例 3〕

100 動粘度 $4.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ の高度精製鉱油 (NEXBASE-3043) : 90.5 質量%、比較重合体 3 : 2.0 質量%、ATF 添加剤 (Hittec 2426) : 7.5 質量% 配合して自動変速機用潤滑油組成物を得た。得られた自動変速機用潤滑油組成物の物性を前記記載の方法で測定した。結果を表 4 に示す。

【0170】

〔比較例 4〕

100 動粘度 $4.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ の高度精製鉱油 (NEXBASE-3043) : 82.7 質量%、EPR-1 : 9.8 質量%、ATF 添加剤 (Hittec 2426) : 7.5 質量% 配合して自動変速機用潤滑油組成物を得た。得られた自動変速機用潤滑油組成物の物性を前記記載の方法で測定した。結果を表 4 に示す。

20

【0171】

〔比較例 5〕

100 動粘度 $4.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ の高度精製鉱油 (NEXBASE-3043) : 90.0 質量%、EPR-2 : 2.5 質量%、ATF 添加剤 (Hittec 2426) : 7.5 質量% 配合して自動変速機用潤滑油組成物を得た。得られた自動変速機用潤滑油組成物の物性を前記記載の方法で測定した。結果を表 4 に示す。

【0172】

〔比較例 6〕

100 動粘度 $4.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ の高度精製鉱油 (NEXBASE 3043) : 89.0 質量%、EPR-2 : 3.0 質量%、流動点降下剤 (AC146) : 0.5 質量%、ATF 添加剤 (Hittec 2426) : 7.5 質量% 配合して自動変速機用潤滑油組成物を得た。得られた自動変速機用潤滑油組成物の物性を前記記載の方法で測定した。結果を表 4 に示す。

30

【0173】

〔比較例 7〕

100 動粘度 $3.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ の鉱物油 (SUNPURE LW70) : 85.2 質量%、PAO-1000 : 7.3 質量%、ATF 添加剤 (Hittec 2426) : 7.5 質量% 配合して自動変速機用潤滑油組成物を得た。得られた自動変速機用潤滑油組成物の物性を前記記載の方法で測定した。結果を表 4 に示す。

40

【0174】

〔比較例 8〕

100 動粘度 $5.8 \text{ mm}^2/\text{s}$ の合成油 (シンフルード 601) : 85.5 質量%、PMA : 7.0 質量%、ATF 添加剤 (Hittec 2426) : 7.5 質量% 配合して自動変速機用潤滑油組成物を得た。得られた自動変速機用潤滑油組成物の物性を前記記載の方法で測定した。結果を表 4 に示す。

【0175】

【表 4】

表4

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
基油	Nexbase3043	NT-100	Nexbase3043	Nexbase3043	Nexbase3043	Nexbase3043	LW-70	PAO-6
含有量(質量%)	88.2	89.9	90.5	82.7	90.0	89.0	85.2	85.5
重合体	比較重合体1	比較共重合体2	比較重合体3	HC-40	HC-2000	HC-2000	PAO-1000	AC-728
含有量(質量%)	4.3	2.6	2.0	9.8	2.5	3.0	7.3	7.0
ATF添加剤								
含有量(質量%)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
流動点降下剤:含有量(質量%)	0	0	0	0	0	0.5	0	0
動粘度								
100°C(mm ² /s)	7.1	7.1	6.6	7.3	7.2	7.7	7.2	7.0
40°C(mm ² /s)	34.8	37.4	31.3	37.4	37.8	38.6	31.7	32.5
粘度指数	174	155	171	165	156	174	203	186
低温粘度	合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	合格	合格
-26°C(mPa·s)	1840	7180	2290	2470	5980	2600	1300	1150
-40°C(mPa·s)	13800	601000	18820	23200	306000	16500	5460	5650
KRL剪断粘度低下率(%)	9.6	14.1	17.5	8.1	15.8	12.2	21.6	27.0
酸化安定性(150°C×96hrs)								
動粘度変化率(%)	35.0	11.0	1.2	1.6	26.0	1.5	5.6	5.0
全酸価増加量(mgKOH/g)	1.80	0.20	0.56	1.10	1.56	0.12	0.21	0.91
スラッジ	有り	有り	無し	無し	無し	無し	無し	無し

【産業上の利用可能性】

10

20

30

40

50

【 0 1 7 6 】

本発明の自動変速機油組成物は低粘度であっても、低温特性が優れ、かつ酸化安定性、剪断安定性に優れている。従って、自動車用の自動変速機や変速機を備えた建設機械、農機、手動変速機の自動変速機油組成物として好適に使用できる。特に自動車用変速機油の潤滑油組成物として好適に使用できる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)
C 1 0 N	20/02	(2006.01)	C 1 0 N 20:02	
C 1 0 N	20/04	(2006.01)	C 1 0 N 20:04	
C 1 0 N	30/02	(2006.01)	C 1 0 N 30:02	
C 1 0 N	30/10	(2006.01)	C 1 0 N 30:10	
C 1 0 N	40/04	(2006.01)	C 1 0 N 40:04	

(72)発明者 檜原 真弓
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

(72)発明者 吉園 純一
山口県玖珂郡和木町和木 6 - 1 - 2 三井化学株式会社内

F ターム(参考) 4H104 CA05C DA02A EA02A EA02C EA02Z EA03C EA21C LA01 LA05 PA03