

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5319992号
(P5319992)

(45) 発行日 平成25年10月16日(2013.10.16)

(24) 登録日 平成25年7月19日(2013.7.19)

(51) Int.Cl.

F 1

C 10M 143/08	(2006.01)	C 10M 143/08
C 10N 20/00	(2006.01)	C 10N 20:00 Z
C 10N 20/02	(2006.01)	C 10N 20:02
C 10N 20/04	(2006.01)	C 10N 20:04
C 10N 30/02	(2006.01)	C 10N 30:02

請求項の数 4 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-229795 (P2008-229795)
 (22) 出願日 平成20年9月8日 (2008.9.8)
 (65) 公開番号 特開2010-65072 (P2010-65072A)
 (43) 公開日 平成22年3月25日 (2010.3.25)
 審査請求日 平成22年8月19日 (2010.8.19)

(73) 特許権者 000005887
 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 110001070
 特許業務法人 S S I N P A T
 (74) 代理人 100103218
 弁理士 牧村 浩次
 (72) 発明者 飯村 百合子
 千葉県袖ヶ浦市長浦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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ギヤ油用潤滑油組成物

(57) 【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 -オレフィン(共)重合体(B)を含むギヤ油用潤滑油組成物であって、当該潤滑油組成物に対して、 -オレフィン(共)重合体(B)を5~40質量%含むことを特徴とするギヤ油用潤滑油組成物。

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2~7mm²/s

-オレフィン(共)重合体(B)；

(i) (a) 炭素原子数8~20の -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、 10

(ii) 100での動粘度が550~2000mm²/sの範囲、

(iii) 数平均分子量(Mn)が6000~30000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。

粘度指数 37.591n(100での動粘度) + 23.08 式(1)

(但し、1n(100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 -オレフィンが1-デセンである請求項1記載のギヤ油用潤滑

20

油組成物。

【請求項 3】

ギヤ油用潤滑油組成物が、さらに、相溶化剤、清浄分散剤、酸化防止剤、腐食防止剤、耐摩耗剤、摩擦調整剤、流動点降下剤、防錆剤、消泡剤および極圧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 記載のギヤ油用潤滑油組成物。

【請求項 4】

40 における動粘度が $8.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であり、かつ 100 における動粘度が 1
3.5 ~ 14.5 mm^2/s の範囲にある請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のギヤ油用潤滑油組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は低温においても粘度が低く、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ギヤ油用潤滑油組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ギヤ油は歯車装置用潤滑油であって、自動車その他高速高荷重歯車用、一般機械の荷重歯車用などとして、歯車軸と軸受の損傷・焼付を防止するために用いられている。このようなギヤ油においては、一般に高温で一定の粘度を保持するとともに、低温下においても粘度が低く、かつ剪断安定性、酸化安定性などに優れたものが要求される。ギヤ油の温度特性を向上させるためには、従来粘度指数向上剤及び流動点降下剤を有する高分子化合物を多量に配合することが行われている。しかしながら、上記高分子化合物が多量に配合された潤滑油組成物は、高せん断下での使用条件によっては、粘度低下を起こし、所定の粘度が得られずに、摩耗や焼き付きなどの現象を抑制する性能が低下する問題がある。また、温度特性を改良した潤滑油組成物として、高粘度指数の精製油に、エチレン - - オレフィン共重合体に極圧剤などを添加したものが開示されているが（特許文献 1；特開昭 63-280796 号公報）、これは、酸化安定性が必ずしも充分に満足しうるものではないという問題がある。

20

【0003】

30

近年、省燃費の観点から自動車用ギヤ油は省燃費性能の向上を目的に低粘度で潤滑性能の高い潤滑油の検討が進められている。更に最近では、始動時や低温下での摩擦の低減に重点が置かれ、常温から低温に至る広い温度範囲で粘度が低く、摩擦抵抗の少ない潤滑油が必要となっている。一方、省燃費の観点から自動車用ギヤ油においては、低粘度化する傾向にある。この低粘度化により、低温での性能、すなわち低温流動性は向上するが、高温での粘度も下がることになる。そのため、一般的な市販ギヤ油では、粘度指数向上剤を添加し、マルチグレード化が図られている。しかしながら、粘度指数向上剤だけを添加すると、高せん断下での使用条件によっては、粘度低下を起こし、所定の粘度が得られなくなり、ピッキング、摩耗、焼き付きなどの現象を抑制する性能が低下する可能性がある。

【特許文献 1】特開昭 63-280796 号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明者らは、このような状況下において、低粘度を保持するとともに、極低温でも粘度が低く、かつ剪断安定性、及び酸化安定性などに優れたギヤ油用潤滑油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】

【0005】

本発明者らは、優れた性能を有するギヤ油用潤滑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 - オレフィン（共）重合体を、所定の割合で配合した

50

低粘度のギヤ油用潤滑油組成物が、上記課題を解決できることを見いだし、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。

【0006】

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 - オレフィン（共）重合体（B）を含むギヤ油用潤滑油組成物であって、当該潤滑油組成物に対して、 - オレフィン（共）重合体（B）を5～40質量%含むことを特徴とするギヤ油用潤滑油組成物を提供するものである。

【0007】

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 $2 \sim 7 \text{ mm}^2/\text{s}$

10

- オレフィン（共）重合体（B）；

(i) (a) 炭素原子数8～20の - 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 $550 \sim 2000 \text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲、

(iii) 数平均分子量（Mn）が $6000 \sim 30000$ 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。

【0008】

粘度指数 $37.591n(100 \text{ での動粘度}) + 23.08$ 式(1)

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

【発明の効果】

【0009】

本発明のギヤ油用潤滑油組成物は、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】

【0010】

<潤滑油基油（A）>

本発明のギヤ油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場合は、当該基油を含む潤滑油組成物を自動車用ギヤ油に用いた場合省燃費性を低下させるおそれがあり、一方、 $2 \text{ mm}^2/\text{s}$ 未満の潤滑油基油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、得られるギヤ油用潤滑油組成物は低温流動性が低下するおそれがある。

【0011】

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、イソパラフィンを中心とした組成の高度精製油を用いることができる。

【0012】

合成炭化水素油としては、たとえば - 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。

【0013】

このうち - オレフィンオリゴマーとしては、炭素原子数8～12の - 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。この様な

50

- 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。

【0014】

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。

10

【0015】

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（たとえばペントエリスリトール）、ヘキサオール（たとえばジペントエリスリトール）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ット、ジ-2-エチルヘキシリアジペート、ジ-2-エチルヘキシリアゼレート、トリメチロールプロパントリヘプタノエート、ペント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。

【0016】

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

20

< - オレフィン重合体（B）>

本発明のギヤ油用潤滑油組成物に含まれる - 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 - 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550～2000mm²/sの範囲、

30

(iii) 数平均分子量(Mn)が6000～30000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。

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

(但し、1n(100での動粘度)は、100での動粘度の自然対数である)

【0017】

本発明に係る - 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-ペントデセン、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の直鎖状オレフィンであり、特に好ましくは1-デセンである。

40

【0018】

炭素原子数が20より大きい - 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 - 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。

【0019】

50

本発明に係る - オレフィン(共)重合体を構成する(a)炭素原子数8~20の - 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。 - 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 - 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。

【0020】

また、本発明に係る - 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。

【0021】

さらに必要に応じて加えられる(c)炭素原子数3~6の - 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 - 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 - オレフィンからなる単量体の重合体(-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 - 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。この様な炭素原子数3~6の - 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 - オレフィンや4-メチル-1-ペンテンなどの分岐を有する - オレフィンを挙げることができる。これらの - 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。

【0022】

本発明に係る - オレフィン(共)重合体は、100での動粘度が550~2000mm²/s、好ましくは700~1000mm²/sの範囲にある。動粘度が550mm²/s未満の - オレフィン重合体は増粘性が低く、2,000mm²/sを超える - オレフィン重合体は剪断安定性に劣り、得られるギヤ油用潤滑油組成物の性能が劣る虞がある。

【0023】

本発明に係る - オレフィン(共)重合体は、数平均分子量(Mn)が6000~30000、好ましくは12000~16000の範囲にある。数平均分子量(Mn)が6000未満の - オレフィン重合体は増粘性が低く、30,000を超える - オレフィン重合体は剪断安定性に劣り、得られるギヤ油用潤滑油組成物の性能が劣る虞がある。

【0024】

本発明に係る - 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 - オレフィン重合体は、当該 - オレフィン重合体に含まれる高分子量組成部分が剪断により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虞がある。

【0025】

本発明に係る - 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 - オレフィン重合体は、ギヤ油用潤滑油組成物に用いた場合、熱による増粘やスラッジの発生が起こりやすい。

【0026】

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

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

(但し、1n(100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 - オレフィン(共)重合体を用いることにより、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有しないため、剪断安定性に優れ、両者を満足するギヤ油組成物を提供することができることができ、省燃費効果が期待できる。

【0027】

10

20

30

40

50

< - オレフィン重合体 (B) の製造方法 >

本発明に係る - オレフィン (共) 重合体を製造するには、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WO01/27124、WO02/074855、WO04/029062、EP0881236、EP1416000に記載されているような、 - 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。

10

【0028】

具体的には本発明に係る - オレフィン (共) 重合体の製造の際には、例えば、遷移金属化合物が周期表第IV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、
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 - オレフィン単独重合および、炭素数8~20の - オレフィン、エチレン、更に必要に応じて炭素数3~6の - 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。

20

さらに詳しく述べると、(A)、(B)は以下の通りである。

【0029】

[(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~VII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IV~VII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。

30

【0030】

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。

【0031】

非架橋性または架橋性メタロセン化合物としては、シクロペニタジエニル骨格を有する周期律表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。



40

式中、Mは周期律表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、シクロペニタジエニル骨格を有する配位子であり、該シクロペニ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。

【0032】

シクロペニタジエニル骨格を有する配位子としては、例えばシクロペニタジエニル基、

50

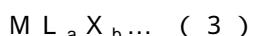
アルキル置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、アルキル置換インデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、アルキル置換フルオレニル基などを例示することができる。これらの基はハロゲン原子、トリアルキルシリル基などが置換していてもよい。

【0033】

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。)

【0034】

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I~V族の遷移金属であり、好ましくはI~VII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。)

【0035】

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。

【0036】

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-⁴⁻¹,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス-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-⁴⁻³-メチル-1,3-ペンタジエン、s-シス-またはs-トランス-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-⁴⁻²,4-ヘキ

10

20

30

40

50

サジエン、s-シス-またはs-トランス-⁴⁻¹、3-ペントジエン、s-シス-またはs-トランス-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-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。

10

【0037】

上記一般式(3)で表される化合物が、シクロペント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個のシクロペント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；イソブ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ト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もよい。

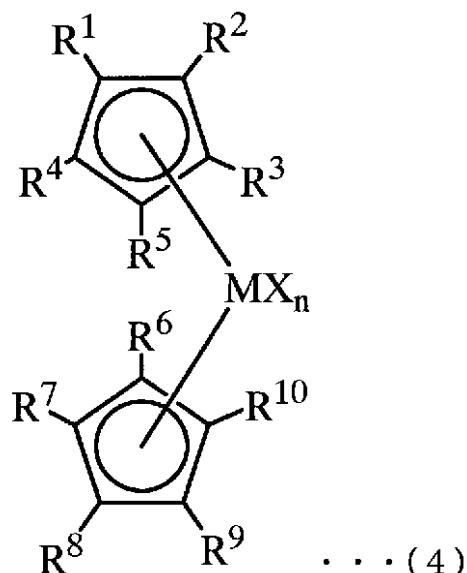
【0038】

上記一般式(3)で表される化合物が、シクロペントジエニル骨格を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。

20

【0039】

【化1】



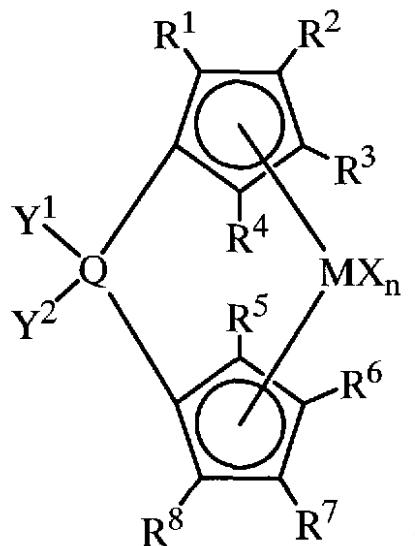
30

(式中、Mは、周期律表第I V族の遷移金属であり、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り、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰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いてもよく、R¹からR¹⁰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。)

40

【0040】

【化2】



... (5)

(式中、Mは、周期律表第I V族の遷移金属であり、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り、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸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いてもよく、R¹からR⁸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、Y¹およびY²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いてもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。)

【0041】

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、シクロヘキシリルメチル、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。

【0042】

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。

【0043】

本発明において、上記一般式(4)のR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰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いてもよい。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ことができる。また、上記一般式(5)のR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸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いてもよい。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、

10

20

30

40

50

上記と同様のものを挙げることができる。

【0044】

上記一般式(4)のシクロペニタジエニル環上のR¹からR¹⁰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ニ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)のシクロペニタジエニル環上のR¹からR⁸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ニ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ができる。10

【0045】

本発明において、一般式(4)または(5)のMは、周期律表第IV族の遷移金属であり、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。

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、シクロヘキシリメチル、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-시스-またはs-トランス-⁴⁻¹,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス-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-⁴⁻¹,3-メチル-1,3-ペニタジエン、s-シス-またはs-トランス-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-⁴⁻²,4-ヘキサジエン、s-シス-またはs-トランス-⁴⁻¹,3-ペニタジエン、s-シス-またはs-トランス-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-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。30

nは1または2であり、Xの個数を示す。40

【0046】

上記一般式(4)として具体的には、シクロペニタジエニルトリクロライド、シクロペニタジエニルジルコニウムトリクロライド、ビス(シクロペニタジエニル)チタニウムジクロライド、ビス(シクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(ペニタメチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロライド、(シクロペニタジエニル)(ペニタメチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(メチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(エチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(プロピルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(n-ブチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロライド等を含むビス(ブチ50

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)(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(tert-ブチルシ
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(メ
チル-tert-ブチル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(メチル-tert-ブチル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、イソプロピリデン(メチル-tert-ブチ
ルシクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル)ジルコ
ニウムジクロライド、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、ジフェニルメチレン(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ライド、ジフェニルメチレン(メチルシクロ
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、ジフェニルメチレン(tert-ブ
チル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、ジフェ
ニルメチレン(メチル-tert-ブチル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、ジフェニルメチレン(メチル-tert-ブチル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、ジフェニルメチレン(メ
チル-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドリドジベンズフル
オレニル)ジルコニウムジクロライド、シクロヘキシレン(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、シクロヘキシレン(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、シクロヘキシレン(メ
チル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、シクロヘキ
シレン(tert-ブチル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、シクロヘキシレン(メチル-tert-ブチル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、シクロヘキシレン(メチル-tert-ブチル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、シクロヘキシレン(メ
チル-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドリドジベンズ
10
20
30
40
50

フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジ(p - トリル)メチレン(シクロペニタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p - トリル)メチレン(シクロペニタジエニル)(2 , 7 - ジ tert - ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p - トリル)メチレン(シクロペニタジエニル)(2 , 7 - ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p - トリル)メチレン(シクロペニタジエニル)(3 , 6 - ジ tert - ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p - tert - ブチルフェニル)メチレン(シクロペニタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

【 0 0 4 7 】

10

20

30

40

50

)(3, 6 - ジtert - プチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペントジエニル)(3, 6 - ジtert - プチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、アダマンチリデン(シクロペントジエニル)(3, 6 - ジtert - プチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペントジエニル)(3, 6 - ジtert - プチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

【 0 0 4 8 】

10

20

30

40

50

ロピレン(シクロペンタジエニル)(2 , 7 - ジtert - プチルフルオレニル) 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 - プチルフルオレニル) 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、

【0049】

(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 - プチルフルオレニル)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 - プチルフルオレニル)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 - プチルフルオレニル)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 - プチルフルオレニル)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 - プチルフルオレニル)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 - プチルフルオレニル)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 - プチルフルオレニル)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。

【0050】

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、WO01/27124A1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。

【0051】

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)で表される化合物であるが、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。

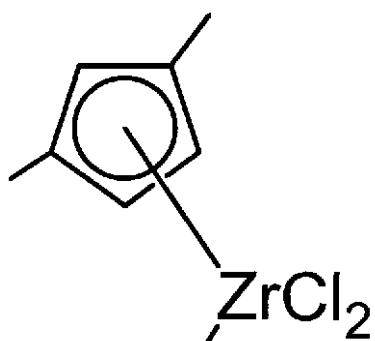
【0052】

10

20

30

【化 3】

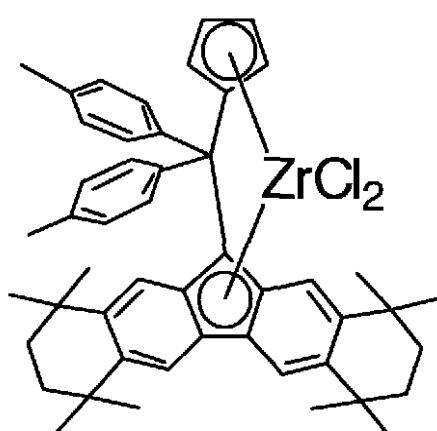


10

... (6)

【0053】

【化 4】

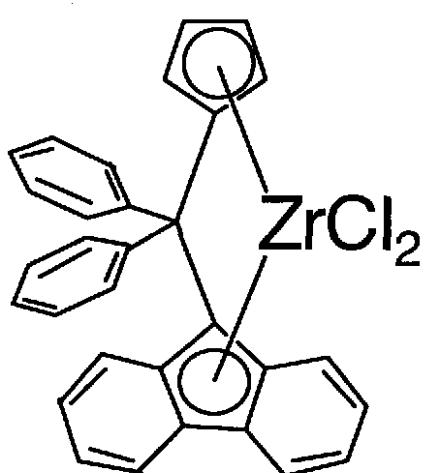


20

... (7)

【0054】

【化 5】

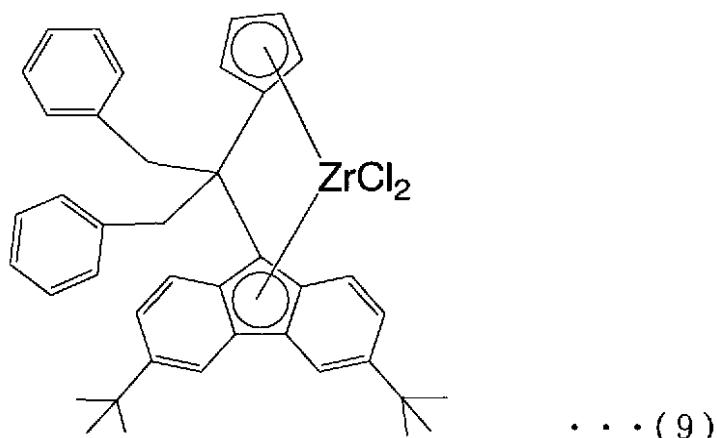


30

... (8)

【0055】

【化6】



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化合物(8)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リド、化合物(9)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リドと記載している。

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。

【0056】

[(B-1)有機金属化合物]

本発明で用いられる(B-1)有機金属化合物として、具体的には下記式(10)で表される有機金属化合物が用いられる。

【0057】



(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、M³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。

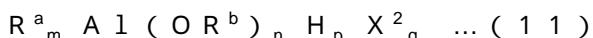
これら有機金属化合物(B-1)は、1種単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0058】

[(B-2)有機アルミニウム化合物]

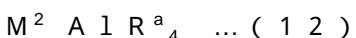
本発明で用いられる(B-2)有機アルミニウム化合物としては、例えば下記一般式(11)で表される有機アルミニウム化合物、下記一般式(12)で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物、または有機アルミニウムオキシ化合物などを挙げることができる。

【0059】



(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、X²はハロゲン原子を示し、mは0 < m < 3、nは0 < n < 3、pは0 < p < 3、qは0 < 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。

【0060】



(式中、M²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

10

20

30

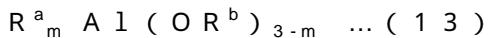
40

50

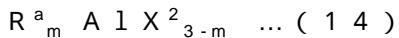
~ 4 の炭化水素基を示す。) で表される周期律表第 1 族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。このような化合物としては、LiAl(C₂H₅)₄、LiAl(C₇H₁₅)₄ などを例示することができる。

【0061】

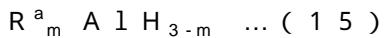
上記一般式(11)で表される有機アルミニウム化合物としては、例えば下記一般式(13)、(14)、(15)、または(16)で表される化合物などを例示できる。



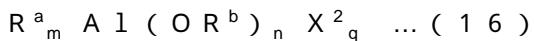
(式中、R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、m は好ましくは 1 . 5 m 3 の数である。)



(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、X² 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。)



(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、X² はハロゲン原子を示し、m は 0 < m 3、n は 0 n < 3、q は 0 q < 3 の数であり、かつ m + n + q = 3 である。)

【0062】

上記一般式(13)、(14)、(15)、または(16)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 - プチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリベ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 - プチルアルミニウム、トリ tert - プチルアルミニウム、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 - メチルベンチルアルミニウム、トリ 3 - メチルベンチルアルミニウム、トリ 4 - メチルベ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-C₄H₉)_x Al_y(C₅H₁₀)_z (式中、x、y、z は正の数であり、z 2 x である。) などで表されるイソブ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エトキシドなどのジアルキ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(O R^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プロミド、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プロミドなどのアルキルアルミニウムセス

10

20

30

40

50

キハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0063】

また、上記一般式(11)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、
10 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、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)_2Al(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

【0064】

上記一般式(12)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。

【0065】

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(11)で表される有機アルミニウム化合物、または上記一般式(12)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種以上組み合わせて用いられる。

【0066】

〔(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。

【0067】

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。

(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。

【0068】

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。

【0069】

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

10

20

30

40

50

ウム化合物を挙げることができる。

【0070】

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。

【0071】

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(B-3)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。10

【0072】

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、シクロペタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペ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。20

【0073】

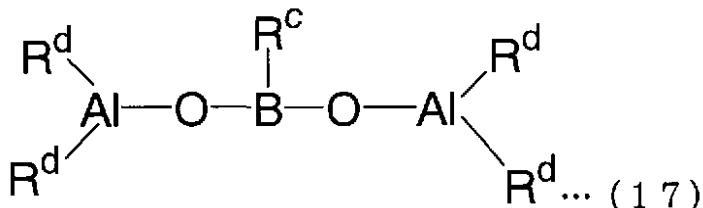
また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である。

【0074】

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(17)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もできる。30

【0075】

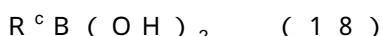
【化8】



(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いてもよく、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。)

【0076】

上記一般式(17)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(18)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。)

【0077】

10

20

30

40

50

上記一般式(18)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。

【0078】

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(11)または(12)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。10

【0079】

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。

【0080】

[(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3-1
79005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、U.S.P.-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。20

【0081】

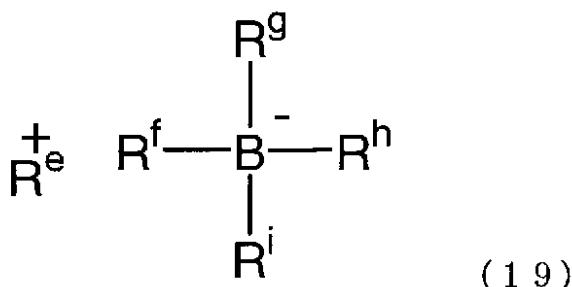
具体的には、ルイス酸としては、BR₃(Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロン、トリメチルボロン、トリイソブチルボロンなどが挙げられる。30

【0082】

イオン性化合物としては、たとえば下記一般式(19)で表される化合物が挙げられる。

【0083】

【化9】



式中、R^{e+}としては、H⁺、カルベニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘ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～Rⁱは、互いに同一でも異なっていてもよく、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。

【0084】

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50

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。

【0085】

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-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、ジシクロヘキシリ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。 10

【0086】

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。

【0087】

上記のうち、R^o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。

【0088】

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。 20

【0089】

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。 40

【0090】

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

10

20

30

40

50

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。

【0091】

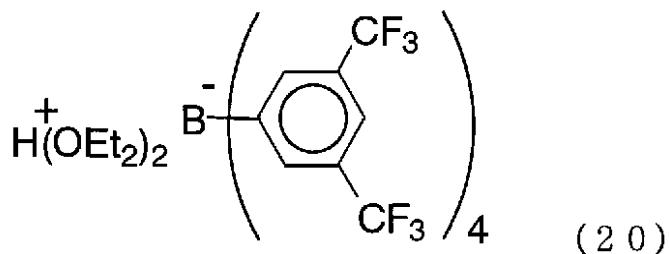
ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジシクロヘキシリルアンモニウムテトラフェニルボレートなどが挙げられる。 10

【0092】

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

【0093】

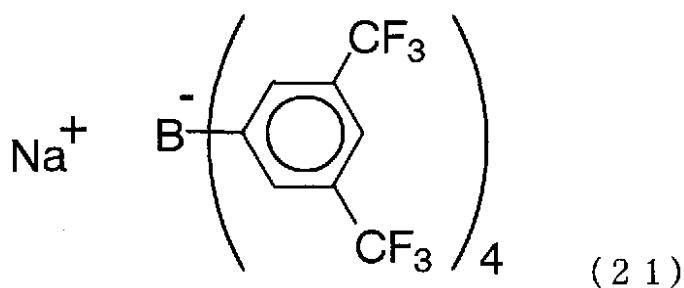
【化10】



(式中、Etはエチル基を示す。)

【0094】

【化11】



[B - Qn(Gq(T-H)r)z]^-A^+ (22)

式(22)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、好みの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の好みの例としては、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。

【0095】

上記式(22)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

10

20

30

40

50

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、ハイドロカルビル、置換ハイドロカルビルラジカルなどである。ここでn+zは4である。

【0096】

上記式(22)の[B-Qn(Gq(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-(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)で置換したものも好ましい。

【0097】

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、トロピルリウムカチオン、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。

$$[B-Qn(Gq(SiR^kR^lR^m)r)z]^+ A^+ \quad (23)$$

【0098】

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(SiR^kR^lR^m)基と結合する。A⁺は

カチオンである。

【0099】

上記一般式中の 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。

【0100】

上記式(23)中の $[B - Q_n(Gq(SiR^kR^lR^m)r)]^z$ 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、ジフェニルージ(4-ジメチルクロロシリルフェニル)ボレート、トリフェニル(4-ジメチルメトキシシリルフェニル)ボレート、トリ(p-トリル)(4-トリエトキシシリルフェニル)ボレート、トリス(ペントフルオロフェニル)(4-ジメチルクロロシリルフェニル)ボレート、トリス(ペントフルオロフェニル)(4-ジメチルメトキシシリルフェニル)ボレート、トリス(ペントフルオロフェニル)(4-トリメトキシシリルフェニル)ボレート、トリス(ペントフルオロフェニル)(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。

【0101】

ボレート化合物の対カチオンである A^+ は 上記式(22)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デカボレート)ニッケル酸塩(II)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0102】

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-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

10

20

30

40

50

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。

【0103】

10

尚、上記のような第Ⅴ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。

【0104】

20

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。

30

【0105】

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。

【0106】

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-オレフィンを(共)重合させてオレフィン低分子量重合体を製造する。

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

40

【0107】

本発明では、-オレフィンの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、シクロペタン、シクロヘキサン、メチルシクロペ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用いることもできる。

【0108】

50

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

【0109】

(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、成分(A)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。
10

【0110】

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 $-50 \sim +200$ 、好ましくは $0 \sim 180$ の範囲である。重合圧力は、通常常圧～ 10 MPa ゲージ圧、好ましくは常圧～ 5 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(共)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。
20

【0111】

<ギヤ油用潤滑油組成物>

本発明のギヤ油用潤滑油組成物は、前記潤滑油基油(A)及び前記 - オレフィン(共)重合体(B)を含むギヤ油用潤滑油組成物であって、当該潤滑油組成物に対して、 - オレフィン(共)重合体(B)を $5 \sim 40$ 質量%含む。

【0112】

本発明のギヤ油用潤滑油組成物は、好ましくは、 40 における動粘度が $80 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下に制御されたものであり、より好ましくは、 40 における動粘度が $70 \sim 80 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、特に好ましくは、 $70 \sim 76 \text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲に制御されたものである。
30 100 における動粘度が $13.5 \sim 14.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲に制御されたものであり、より好ましくは、 100 における動粘度が $13.8 \sim 14.2 \text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲に制御されたものである。 40 における動粘度が $80 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、 100 における動粘度が $13.5 \sim 14.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲であると、低温始動時に粘度を低く保てることから燃費性に貢献する。

【0113】

本発明のギヤ油用潤滑油組成物は、前記潤滑油基油(A)及び前記 - オレフィン(共)重合体に加え、相溶化剤、清浄分散剤、酸化防止剤、腐食防止剤、耐摩耗剤、摩擦調整剤、流動点降下剤、防錆剤、消泡剤および極圧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。
40

【0114】

<相溶化剤>

本発明のギヤ油用潤滑油組成物に含まれる相溶化剤としては、エステルを配合することができる。エステルとしては、二塩基酸(例えば、フタル酸、コハク酸、アルキルコハク酸、アルケニルコハク酸、マレイン酸、アゼライン酸、スペリン酸、セバチン酸、フマル酸、アジピン酸、リノール酸ダイマー等。)と各種アルコール(例えば、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、エチレンギリコール、ジエチレンギリコールモノエーテル、プロピレンギリコール等。)とのエステル；炭素数 $5 \sim 18$ のモノカルボン酸とポリオール(例えば、ネオペンチルグリコール
50

ル、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール等。)とのエステル；その他、ポリオキシアルキレングリコール、ポリオキシアルキレングリコールエステル、ポリオキシアルキレングリコールエーテル、リン酸エステル等も挙げることができる。これらの相溶化剤の含有量は、ギヤ油用潤滑油組成物全重量基準で10～25質量%、好ましくは14～22質量%である。

【0115】

<清浄分散剤>

本発明のギヤ油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fosfanoate、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。10

【0116】

<酸化防止剤>

本発明のギヤ油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。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】

<防錆剤>

本発明のギヤ油用潤滑油組成物に含まれる防錆剤としては、例えば、脂肪酸、アルケニルコハク酸ハーフエステル、脂肪酸セッケン、アルキルスルホン酸塩、多価アルコール脂肪酸エステル、脂肪酸アミン、酸化パラフィン、アルキルポリオキシエチレンエーテル等が挙げられ、これらは、通常0～3質量%の割合で使用される。20

【0118】

<耐摩耗剤>

本発明のギヤ油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。耐摩耗剤は、必要に応じて、0～3質量%の範囲で用いられる。30

【0119】

<摩擦調整剤>

本発明のギヤ油用潤滑油組成物に含まれる摩擦調整剤としては、種々公知の摩擦調整剤を使用し得る。具体的には、例えば、炭素数6～30のアルキル基又はアルケニル基、特に炭素数8～24の直鎖アルキル基又は直鎖アルケニル基を分子中に少なくとも1個有する、アミン化合物、脂肪酸アミド、脂肪酸金属塩等が例示できる。アミン化合物としては、直鎖状若しくは分枝状のアルキル基若しくはアルケニル基を有する脂肪族(ポリ)アミン、又はこれらのアルキレンオキシド付加物等が例示できる。摩擦調整剤は必要に応じて、0～3質量%の範囲で用いられる。

【0120】

<流動点降下剤>

本発明のギヤ油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、通常、0～3質量%の範囲で用いられる。40

【0121】

<防錆剤>

本発明のギヤ油用潤滑油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。50

【0122】

<消泡剤>

本発明のギヤ油用潤滑油組成物に含まれる消泡剤としては、種々公知の消泡剤を使用し得る。具体的には、例えば、ジメチルシロキサン、シリカゲル分散体などのシリコーン系化合物、アルコール系またはエステル系の化合物などを例示することができる。消泡剤は、必要に応じて、0～0.2質量%の範囲で用いられる。

【0123】

<極圧剤>

本発明のギヤ油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。極圧剤は、必要に応じて、0～15質量%の範囲で用いられる。

10

【実施例】

【0124】

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-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。

20

【0125】

(1)動粘度(mm^2/s)及び粘度指数

JIS K 2283に準拠し、40における動粘度(KV40)および100における動粘度(KV100)を測定し、粘度指数を算出した。

【0126】

(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、TSK G6000H XL、G4000H XL、G3000H XL、G2000H 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0.8ml/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。

30

【0127】

(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。 $^1\text{H-NMR}$ 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(アルドリッヂ、99.8 atom% 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)のピーク面積を各自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(24)にて算出される。

40

【0128】

【化12】

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

・・・(24)

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

分子片末端における不飽和基の含有率は、上記式(24)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(25)にて算出される。

【0129】

分子片末端における不飽和基の含有率 [%] = N × M × (2 / 14) (25)

)

N : 不飽和基数 [個／全プロトン]

M : 絶対分子量

【0130】

(5) 流動点 ()

JIS-K-2269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-オレフィン(共)重合体(B)を含むギヤ油用潤滑油組成物の物性等は以下の方法で測定した。

【0131】

(1) 粘度特性 (mm²/s)

JIS-K2283に準拠し、40における動粘度(KV40)および100における動粘度(KV100)を測定し、粘度指数を算出した。

【0132】

(2) 低温粘度 (MPa·s)

低温粘度は、-40におけるブルックフィールド粘度(JPI-5S-26-85に準拠)を測定した。評価は、150000 MPa·s以下を合格とした。

【0133】

(3) 剪断安定性

剪断安定性はDIN52350-6に記載の方法に準拠し、KRL剪断安定性試験機を用いて評価した。配合油を60で20hrの間、剪断条件下(1450rpm)におき、試験前後での100での動粘度の減少率を評価した。

【0134】

(4) 酸化安定性

酸化性能試験は、JIS-K2514に規定する内燃機関用潤滑油酸化安定度試験(I-SOT)に準拠した試験法を用いた。試験法は以下に示すとおりで、性能評価は96hr試験後の動粘度をJIS-K2283(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、JIS-K2501(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。

【0135】

I-SOT試験条件 試料油 250ml 触媒 Cu : 厚さ0.5mm、26mm×60.4mm Fe : 厚さ0.5mm、26mm×121.4mm CuとFeを繋いで円筒状に巻く 搅拌速度 1300rpm 温度 165.5

10

20

30

40

50

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

【0136】

なお、実施例や比較例で使用しているビス(1,3-ジメチルシクロペニタジエニル)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(シクロペニタジエニル)(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(シクロペニタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドは特開平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(シクロペニタジエニル)(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2004-189666号に記載の方法を参考に合成した。10

【0137】

〔重合例1〕

充分に窒素置換した1000mlのオートクレーブにヘプタン400ml、1-デセン100ml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0.2mmolを加え、さらにジ(p-トリル)メチレン(シクロペニタジエニル)(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0.001mmol [ジルコニウム原子に換算して0.001mmol]、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0.004mmolを加え、50まで昇温した後、水素ガスで0.8MPa・Gに加圧し、温度を55にして20 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、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。

【0138】

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

【0139】

30

〔重合例2〕

充分に窒素置換した1000mlのオートクレーブにヘプタン425ml、1-デセン75ml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0.2mmolを加え、さらにジ(p-トリル)メチレン(シクロペニタジエニル)(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0.002mmol [ジルコニウム原子に換算して0.002mmol]、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0.008mmolを加え、55まで昇温した後、水素ガスで0.8MPa・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、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。40

【0140】

得られた透明液状の1-デセン重合体の収量は15.5gであり、重合活性は7.8kg-polymer/mmol-Zr·hrであった。得られた1-デセン重合体(重合体2)の物性を表1に示す。

【0141】

〔重合例3〕

重合例2において、重合温度を60から40に変更する以外は、重合例2と同様に

50

行い 1 - デセン重合体を得た。

【0142】

得られた透明液状の 1 - デセン重合体の収量は 19.3 g であり、重合活性は 9.7 kg - polymer / mmol - Zr · hr であった。得られた 1 - デセン重合体（重合体 3）の物性を表 1 に示す。

【0143】

[重合例 4]

充分に窒素置換した 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、メチルアルミニノキサン [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。

【0144】

得られた透明液状の 1 - デセン重合体の収量は 29.4 g であり、重合活性は 14.7 kg - polymer / mmol - Zr · hr であった。得られた 1 - デセン重合体（重合体 4）の物性を表 1 に示す。

【0145】

[重合例 5]

充分に窒素置換した 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) ダブ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、メチルアルミニノキサン [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。

【0146】

得られた透明液状の 1 - デセン・エチレン共重合体の収量は 11.8 g であり、重合活性は 5.9 kg - polymer / mmol - Zr · hr であった。得られた 1 - デセン・エチレン共重合体（共重合体 5）の物性を表 1 に示す。

【0147】

[比較重合例 1]

連続重合反応器を用いて、精製トルエンを 1 L / hr、精製 1 - デセンを 1 L / hr メチルアルミニノキサン [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 11 mmol / L、ビス (1,3-ジメチルシクロペンタジエニル) ダブ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 0.02 mmol / 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 250 L / hr、水素 50 L / 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

10

20

30

40

50

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)乾燥した。

重合活性は、710g-polymer/mmol-Zr·hrであつた。得られた1-デセン重合体(比較重合体1)の物性を表1に示す。

【0148】

〔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℃に変更することいがいは比較重合例1に記載の方法で重合した。10

重合活性は、320g-polymer/mmol-Zr·hrであつた。得られた1-デセン・エチレン共重合体(比較共重合体2)の物性を表1に示す。

【0149】

〔比較重合例3〕

比較重合例1においてビス(1,3-ジメチルシクロペニタジエニル)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(シクロペニタジエニル)(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0.04mmol[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℃に変更することいがいは比較重合例1と同様に行った。20

【0150】

重合活性は、78g-polymer/mmol-Zr·hrであつた。得られた1-デセン重合体(比較重合体3)の物性を表1に示す。

【0151】

【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	比較重合例3
α-オレフイン(共)重合 体	重合体1	重合体2	重合体3	重合体4	重合体5	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	90	100	25	100
エチレン量(モル%)	0	0	0	0	10	0	75	0
100°C動粘度(mm^2/s)	605	730	1080	2000	1130	592	1300	3430
40°C動粘度(mm^2/s)	6821	8450	12846	30730	14260	7890	22250	59667
粘度指数	281	290	311	322	307	261	283	339
式(1)の右辺	264	271	286	309	287	263	293	329
Mn	12760	12490	16740	23120	21680	12450	12200	27500
Mw/Mn	1.55	1.67	1.61	1.48	1.58	1.61	1.68	1.70
不飽和基量(%)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	35.0	15.0	1.0
流動点(°C)	-27.5	-25.0	-22.5	-17.5	-20.5	-20.0	-5.0	

表1

比較例で用いた他の重合体は以下の通りである。

(1) ポリ - 1 - デセン (PAO - 1000)
 ポリ 1 - デセン ; エクソンモービル社製、商品名 ; Spectrasyn Ultra
 1000
 (2) エチレン - プロピレン共重合体 (HC 2000)
 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
 (3) ポリメタクリレート系重合体
 三洋化成社製、商品名 AC - 807
 物性を表 2 に示す。

【0152】

10

【表 2】

表2

	PAO-1000	HC-2000	AC-807
重合体	ポリ1-デセン	EPR	PMA
100°C動粘度(mm ² /s)	1000	2000	
40°C動粘度(mm ² /s)	11000	37500	
粘度指数	307	300	
式(1)の右辺	283	309	
Mn	9230	8280	30800
Mw/Mn	3.1	1.7	1.8
不飽和基量(%)	<0.1	<0.1	<0.1
流動点(°C)	-20.0	-7.5	<-50.0

20

実施例及び比較例で用いた潤滑油基油 (A)、およびその他添加剤は以下のものを用いた。

【0153】

<潤滑油基油 (A)>

(1) 鉱物油 (Nexbase 3050)

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 3050、粘度指数 : 127、100 での動粘度 : 5.0 mm²/s

(2) 合成油 (PAO - 4)

40

新日鐵化学株式会社製、商品名 ; シンフルード 401

粘度指数 : 122、100 での動粘度 : 3.9 mm²/s

(3) 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

【0154】

<相溶化剤>

大八化学工業株式会社製、ジイソデシルアジペート (DIDA)

<極圧剤>

LUBRIZOL 社製、商品名 ; アングラモル 98 - A

50

<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 A C 1 3 6

【0155】

〔実施例1〕

100 での動粘度 $5.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ の高度精製鉱油 (N e x b a s e 3 0 5 0) : 7 5 . 3 %、重合例 1 で得られた重合体 1 : 1 8 . 2 %、極圧剤 : 6 . 5 %を配合しギヤ油用潤滑油組成物を得た。得られたギヤ油用潤滑油組成物の温度 粘度特性、低温粘度、剪断安定性、酸化安定性の評価結果を表 3 に示す。

【0156】

〔実施例2〕

100 での動粘度 $3.9 \text{ mm}^2/\text{s}$ のポリ - - オレフィン (P A O - 4) 6 4 . 8 %、重合例 2 で得られた重合体 2 : 1 3 . 7 %、極圧剤 : 6 . 5 %、ジイソデシルジアジペート (D I D A) : 1 5 %を配合しギヤ油用潤滑油組成物を得た。得られたギヤ油用潤滑油組成物の温度 粘度特性、低温粘度、剪断安定性、酸化安定性の評価結果を表 3 に示す。

10

【0157】

〔実施例3〕

100 動粘度 $5.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ の高度精製鉱油 (N e x b a s e 3 0 5 0) : 7 9 . 0 %、重合例 3 で得られた重合体 3 : 1 4 . 5 %、極圧剤 6 . 5 %を配合しギヤ油用潤滑油組成物を得た。得られたギヤ油用潤滑油組成物の温度 粘度特性、低温粘度、剪断安定性、酸化安定性の評価結果を表 3 に示す。

20

【0158】

〔実施例4〕

100 での動粘度 $5.8 \text{ mm}^2/\text{s}$ のポリ - - オレフィン (P A O - 6) : 7 2 . 9 %、重合例 4 で得られた重合体 4 : 5 . 6 %、極圧剤 6 . 5 %、ジイソデシルジアジペート (D I D A) 1 5 %を配合しギヤ油用潤滑油組成物を得た。得られたギヤ油用潤滑油組成物の温度 粘度特性、低温粘度、剪断安定性、酸化安定性の評価結果を表 3 に示す。

【0159】

〔実施例5〕

100 での動粘度 $5.8 \text{ mm}^2/\text{s}$ のポリ - - オレフィン (P A O - 6) : 6 4 . 8 %、重合例 5 で得られた共重合体 5 : 1 3 . 7 %、極圧剤 : 6 . 5 %、ジイソデシルジアジペート (D I D A) : 1 5 %を配合しギヤ油用潤滑油組成物を得た。得られたギヤ油用潤滑油組成物の温度 粘度特性、低温粘度、剪断安定性、酸化安定性の評価結果を表 3 に示す。

30

【0160】

【表3】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
基油	Nexbase3050	PAO-4	Nexbase3050	PAO-6	PAO-6
含有量(質量%)	75. 3	64. 8	79. 0	72. 9	64. 8
重合体	重合体1	重合体2	重合体3	重合体4	共重合体5
含有量(質量%)	18. 2	13. 7	14. 5	5. 6	13. 7
極圧剤 含有量(質量%)	6. 5	6. 5	6. 5	6. 5	6. 5
DIDA 含有量(質量%)	0	15. 0	0	15. 0	15. 0
動粘度					
100°C(mm ² /s)	14. 0	13. 7	13. 9	14. 0	13. 5
40°C(mm ² /s)	79. 7	74. 1	79. 4	76. 6	74. 1
粘度指数	182	192	181	190	187
低温粘度	合格	合格	合格	合格	合格
-40°C(mPa·s)	147000	16800	143000	26000	18500
KRL剪断粘度低下率(%)	11. 0	4. 6	22. 6	30. 9	11. 8
酸化安定性(165. 5°C × 96hrs)					
動粘度変化率(%)	1. 4	1. 6	1. 8	1. 6	1. 7
全酸価増加量(mgKOH/g)	0. 6	0. 5	0. 6	0. 5	0. 6
スラッジ	無し	無し	無し	無し	無し

表3

〔比較例1〕

100 動粘度 5. 0 mm²/s の高度精製鉱油 (Nexbase3050) : 89. 2%、比較重合例1で得られた比較重合体1:4. 3%、極圧剤:6. 5%を配合しギヤ油用潤滑油組成物を得た。得られたギヤ油用潤滑油組成物の温度 粘度特性、低温粘度、

剪断安定性、酸化安定性の評価結果を表4に示す。

【0161】

[比較例2]

100 動粘度 $3.9\text{ mm}^2/\text{s}$ の合成油(PAO-4) : 66.7%、比較重合例2で得られた比較共重合体2:11.8%、極圧剤:6.5%、DIDA:15.0%を配合しギヤ油用潤滑油組成物を得た。得られたギヤ油用潤滑油組成物の温度 粘度特性、低温粘度、剪断安定性、酸化安定性の評価結果を表4に示す。

【0162】

[比較例3]

100 動粘度 $5.0\text{ mm}^2/\text{s}$ の高度精製鉱油(Nexbase 3050) : 83.10%、比較重合3で得られた比較重合体3:9.2%、極圧剤:6.5%、流動点降下剤:0.5%を配合しギヤ油用潤滑油組成物を得た。得られたギヤ油用潤滑油組成物の温度 粘度特性、低温粘度、剪断安定性、酸化安定性の評価結果を表4に示す。

【0163】

[比較例4]

100 動粘度 $5.0\text{ mm}^2/\text{s}$ の高度精製鉱油(Nexbase 3050) : 78.9%、PAO-1000(Spectrasyn Ultra 1000) : 14.6%、極圧剤:6.5%を配合しギヤ油用潤滑油組成物を得た。得られたギヤ油用潤滑油組成物の温度 粘度特性、低温粘度、剪断安定性、酸化安定性の評価結果を表4に示す。

【0164】

[比較例5]

100 動粘度 $5.0\text{ mm}^2/\text{s}$ の高度精製鉱油(Nexbase 3050) : 89.5%、ルーカントHC-2000:3.5%、極圧剤:6.5%、流動点降下剤:0.5%を配合しギヤ油用潤滑油組成物を得た。得られたギヤ油用潤滑油組成物の温度 粘度特性、低温粘度、剪断安定性、酸化安定性の評価結果を表4に示す。

【0165】

[比較例6]

100 動粘度 $3.9\text{ mm}^2/\text{s}$ の合成油(PAO-4) : 57.5%、ポリメタクリート系重合体(AC-807) : 21.6%、極圧剤:6.5%、DIDA:14.4%を配合しギヤ油用潤滑油組成物を得た。得られたギヤ油用潤滑油組成物の温度 粘度特性、低温粘度、剪断安定性、酸化安定性の評価結果を表4に示す。

【0166】

10

20

30

【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
基油	Nexbase3050	PAO-4	Nexbase3050	Nexbase3050	Nexbase3050	PAO-4
含有量(質量%)	89.2	66.7	83.8	78.9	89.5	57.5
重合体	比較重合体1	比較共重合体2	比較重合体3	PAO-1000	HC-2000	AC-807
含有量(質量%)	4.3	11.8	9.2	14.6	3.5	21.6
極圧剤 含有量(質量%)	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
DIDA 含有量(質量%)	0	15.0	0	0	0	14.4
流動点降下剤 含有量(質量%)	0	0	0.5	0	0.5	0
動粘度						
100°C(mm ² /s)	14.1	13.6	13.6	14.1	14.2	13.7
40°C(mm ² /s)	82.0	76.8	76.1	80.9	87.8	63.8
粘度指数	178	182	183	181	167	225
低温粘度	合格	不合格	不合格	合格	不合格	合格
-40°C(mPa·s)	138000	>200000	>200000	148000	165000	9200
KRL剪断粘度低下率(%)	9.5	15.8	31.6	33.3	12.0	34.9
酸化安定性(165.5°C × 96hrs)						
動粘度変化率(%)	103.5	21.6	23.5	2.0	60	104
全酸価増加量(mgKOH/g)	5.06	4.64	2.96	1.05	3.70	3.69
スラッシュ	有り	無し	無し	無し	無し	無し

表4

【産業上の利用可能性】

【 0 1 6 7 】

本発明のギヤ油用潤滑油組成物は、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。従って、自動車用、工業用、農業用等の各種ギヤ油用の潤滑油組成物として好適に使用できる。特に自動車用ギヤ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
C 10 N 30/10 (2006.01) C 10 N 30:10
C 10 N 40/04 (2006.01) C 10 N 40:04

(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

審査官 坂井 哲也

(56)参考文献 特表平04-502775 (JP, A)
国際公開第2007/005094 (WO, A1)
特表2004-506758 (JP, A)
国際公開第2007/011832 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 10 M 101/00 - 177/00
C 10 N 40/04