

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4074191号

(P4074191)

(45) 発行日 平成20年4月9日(2008.4.9)

(24) 登録日 平成20年2月1日(2008.2.1)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 F 4/642 (2006.01) C O 8 F 4/642
C O 8 F 10/14 (2006.01) C O 8 F 10/14
C 1 O M 143/08 (2006.01) C 1 O M 143/08
C 1 O N 30/02 (2006.01) C 1 O N 30:02

請求項の数 22 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2002-519521 (P2002-519521)	(73) 特許権者	501152802
(86) (22) 出願日	平成13年8月8日(2001.8.8)		ユニロイヤル ケミカル カンパニー インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2004-506758 (P2004-506758A)		アメリカ合衆国 コネチカット、ミドルベリー、ベンソン ロード 199
(43) 公表日	平成16年3月4日(2004.3.4)	(74) 代理人	100066692
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/024815		弁理士 浅村 皓
(87) 国際公開番号	W02002/014384	(74) 代理人	100072040
(87) 国際公開日	平成14年2月21日(2002.2.21)		弁理士 浅村 肇
審査請求日	平成15年3月31日(2003.3.31)	(74) 代理人	100107504
審判番号	不服2006-6671 (P2006-6671/J1)		弁理士 安藤 克則
審判請求日	平成18年4月10日(2006.4.10)	(74) 代理人	100102897
(31) 優先権主張番号	09/637,791		弁理士 池田 幸弘
(32) 優先日	平成12年8月11日(2000.8.11)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液状ポリアルファオレフィンポリマーの製造法、そのためのメタロセン触媒、得られるポリマー及びそれを含有する潤滑剤

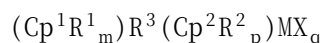
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

100℃における動粘度 (Kv_{100}) が $10 \sim 10,000$ cSt であり、 M_w が $500 \sim 80,000$ である液状ポリアルファオレフィンホモポリマー又はコポリマーを得るための少なくとも1種のアルファオレフィンの重合方法であって、

当該方法が、メタロセンプロ触媒を助触媒と組み合わせることにより得られる生成物を含む触媒の触媒として有効な量及び水素の存在下で、少なくとも1種類の 6～12個の炭素原子を含むα-オレフィン を重合させる工程を含み、

上記メタロセンプロ触媒が、下記の一般式、



(式中、配位子 (Cp^1R^1_m) の Cp^1 及び配位子 (Cp^2R^2_p) の Cp^2 は同じか又は異なるシクロペンタジエニル環であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、20個までの炭素原子を有するヒドロカルビル基、ハロカルビル基、ヘテロカルビル基、ヒドロカルビル置換オルガノメタロイド基又はハロカルビル置換オルガノメタロイド基であり、 m は0～5であり、 p は0～5であり、そして、そこに会合したシクロペンタジエニル環の隣接した炭素原子上の二つの R^1 及び／又は R^2 置換基は一緒に結合してシクロペンタジエニル環に縮合した一つの環を形成することができ、その縮合環は4～20の炭素原子を含み、 R^3 は Cp^1 及び Cp^2 を橋架けする基であり、該橋架け基 R^3 が、下記の構造、



(式中、基 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に、6～20個までの炭素原子、0～3個のヘテロ原子及び残りの原子として水素の環状基であるか、そのような環状基を含む)を持ち、Mはチタン、ジルコニウム、又はハフニウムであり、各Xは非シクロペンタジエニル配位子であり、独立に、ハロゲン又は20までの炭素原子を含むヒドロカルビル基、オキシヒドロカルビル基、ハロカルビル基、ヒドロカルビル置換オルガノメタロイド基、オキシヒドロカルビル置換オルガノメタロイド基又はハロカルビル置換オルガノメタロイド基であり、そして、qはM-2の原子価を持つ)の少なくとも1種類の化合物であり、

助触媒はアルミノキサンであり、

但し、配位子 ($\text{Cp}^1\text{R}^1_{\text{m}}$) は配位子 ($\text{Cp}^2\text{R}^2_{\text{p}}$) と異なり、橋架け基 R^3 は少なくとも2つの基 R^4 及び R^5 を含む、

上記重合方法。

【請求項2】

基 R^4 及び R^5 がそれぞれ独立に、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロシクロアルケニル、アリール、ヘテロアリール、アルカリール、アルキルヘテロアリール、アラールキル、及びヘテロアラールキル基から選択される、請求項1記載の重合方法。

【請求項3】

メタロセンプロ触媒において、その環状基が、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロシクロアルケニル、アリール、ヘテロアリール、アルカリール、アルキルヘテロアリール、アラールキル又はヘテロアラールキル基である、請求項2記載の重合方法。

【請求項4】

メタロセンプロ触媒において、配位子 ($\text{Cp}^1\text{R}^1_{\text{m}}$) が無置換シクロペンタジエニルであり、配位子 ($\text{Cp}^2\text{R}^2_{\text{p}}$) が置換又は無置換インデニル又はフルオレニルであり、Mがジルコニウムであり、 R^4 及び R^5 がそれぞれフェニル基であり、各配位子Xが塩素である、請求項3記載の重合方法。

【請求項5】

メタロセンプロ触媒が遷移金属M換算で0.0001～0.02ミリモル/リットルの量存在し、アルミノキサン助触媒が0.01から100ミリモル/リットルの量存在する、請求項1記載の重合方法。

【請求項6】

α -オレフィンが1-デセンである、請求項1記載の重合方法。

【請求項7】

メタロセンプロ触媒を、アルミノキサン助触媒及び水素と、任意の順序で、かつ、 α -オレフィンの存在下又は不存在下に組み合わせる、請求項1記載の重合方法。

【請求項8】

6～12個の炭素原子を有する少なくとも1種類の α -オレフィンの重合により得られる100℃における動粘度 (Kv_{100}) が10～10,000cStであり、 M_w が500～80,000である液状ポリアルファオレフィンホモポリマー又はコポリマーであって、

当該方法が、メタロセンプロ触媒を助触媒と組み合わせることにより得られる生成物を含む触媒の触媒として有効な量及び水素の存在下で、上記のモノマーを重合させる工程を含み、

10

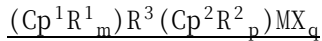
20

30

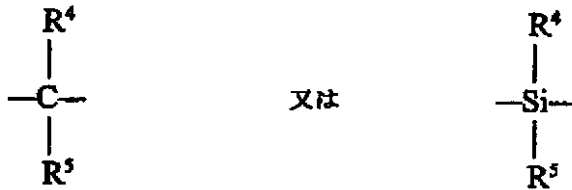
40

50

上記メタロセンプロ触媒が、下記の一般式、



(式中、配位子 $(\text{Cp}^1\text{R}^1_m)$ の Cp^1 及び配位子 $(\text{Cp}^2\text{R}^2_p)$ の Cp^2 は同じか又は異なるシクロペンタジエニル環であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、水素又は 20 個までの炭素原子を有するヒドロカルビル基、ハロカルビル基、ヘテロカルビル基、ヒドロカルビル置換オルガノメタロイド基又はハロカルビル置換オルガノメタロイド基であり、 m は 0～5 であり、 p は 0～5 であり、そして、そこに会合したシクロペンタジエニル環の隣接した炭素原子上の二つの R^1 及び／又は R^2 置換基は一緒に結合してシクロペンタジエニル環と融合した一つの環を形成することができ、その融合した環は 4～20 の炭素原子を含み、 R^3 は Cp^1 及び Cp^2 を橋架けする基であり、該橋架け基 R^3 が、下記の構造、



(式中、基 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に、6～20 個までの炭素原子、0～3 個のヘテロ原子及び残りの原子として水素の環状基であるか、そのような環状基を含む) を持ち、 M はチタン、ジルコニウム、又はハフニウムであり、各 X は非シクロペンタジエニル配位子であり、独立に、ハロゲン又は 20 までの炭素原子を含むヒドロカルビル基、オキシヒドロカルビル基、ハロカルビル基、ヒドロカルビル置換オルガノメタロイド基、オキシヒドロカルビル置換オルガノメタロイド基又はハロカルビル置換オルガノメタロイド基であり、そして、 q は $\text{M}-2$ の原子価を持つ) の少なくとも 1 種類の化合物であり、

助触媒はアルミノキサランであり、

但し、配位子 $(\text{Cp}^1\text{R}^1_m)$ は配位子 $(\text{Cp}^2\text{R}^2_p)$ と異なり、橋架け基 R^3 は少なくとも 2 つの基 R^4 及び R^5 を含む、

上記液状ポリアルファオレフィンホモポリマー又はコポリマー。

【請求項 9】

基 R^4 及び R^5 がそれぞれ独立に、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロシクロアルケニル、アリール、ヘテロアリール、アルカリール、アルキルヘテロアリール、アラールキル、及びヘテロアラールキル基から選択される、請求項 8 記載の液状ポリアルファオレフィンホモポリマー又はコポリマー。

【請求項 10】

メタロセンプロ触媒において、その環状基が、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロシクロアルケニル、アリール、ヘテロアリール、アルカリール、アルキルヘテロアリール、アラールキル又はヘテロアラールキル基である、請求項 9 記載の液状ポリアルファオレフィンホモポリマー又はコポリマー。

【請求項 11】

メタロセンプロ触媒において、配位子 $(\text{Cp}^1\text{R}^1_m)$ が無置換シクロペンタジエニルであり、配位子 $(\text{Cp}^2\text{R}^2_p)$ が置換又は無置換インデニル又はフルオレニルであり、 M がジルコニウムであり、 R^4 及び R^5 がそれぞれフェニル基であり、各配位子 X が塩素である、請求項 10 記載の液状ポリアルファオレフィンホモポリマー又はコポリマー。

【請求項 12】

メタロセンプロ触媒を、水素及び前記助触媒と、任意の順序で、6～12 個の炭素原子を含む α -オレフィンの存在下又は不存在下に組み合わせる、請求項 8、9、10 又は 11 記載の液状ポリアルファオレフィンホモポリマー又はコポリマー。

【請求項 13】

α -オレフィンが 1-デセンである、請求項 8 記載の液状ポリアルファオレフィンホモポリマー又はコポリマー。

【請求項 14】

重合が溶液重合条件で実施される、請求項 8 記載の液状ポリアルファオレフィンホモポリマー又はコポリマー。

【請求項 15】

重合がスラリー重合条件で実施される、請求項 8 記載の液状ポリアルファオレフィンホモポリマー又はコポリマー。

【請求項 16】

M_w/M_n が 1.0 ~ 1.0、 Kv_{100} が 1.0 ~ 1.0、0.00、ヨウ素価が 0.0 ~ 1.0、かつ、 T_g が -20℃未満であり、非晶質である、請求項 8 記載の液状ポリアルファオレフィンホモポリマー又はコポリマー。

10

【請求項 17】

M_w が 750 ~ 60,000、 M_w/M_n が 1.5 ~ 5、 Kv_{100} が 2.0 ~ 7,500、ヨウ素価が 0.1 ~ 5、かつ、 T_g が -30℃未満であり、非晶質である、請求項 16 記載の液状ポリアルファオレフィンホモポリマー又はコポリマー。

【請求項 18】

M_w が 1,000 ~ 40,000、 M_w/M_n が 1.75 ~ 4、 Kv_{100} が 2.5 ~ 5,000、ヨウ素価が 0.2 ~ 3、かつ、 T_g が -40℃未満であり、非晶質である、請求項 17 記載の液状ポリアルファオレフィンホモポリマー又はコポリマー。

【請求項 19】

潤滑油及び請求項 8、11、13、15、16 又は 17 記載の液状ポリアルファオレフィンホモポリマー又はコポリマーを潤滑油組成物全重量に基づいて 1 ~ 99 重量パーセントの濃度となる量で含む、潤滑油組成物。

20

【請求項 20】

潤滑油及び請求項 8、11、13、15、16 又は 17 記載の液状ポリアルファオレフィンホモポリマー又はコポリマーを潤滑油組成物全重量に基づいて 5 ~ 85 重量パーセントの濃度となる量で含む、潤滑油組成物。

【請求項 21】

潤滑油組成物に、請求項 8、11、13、15、16 又は 17 記載の液状ポリアルファオレフィンホモポリマー又はコポリマーを潤滑油組成物全重量に基づいて 1 ~ 99 重量パーセントの濃度となる量で添加することを含む、潤滑油組成物の粘度指数を改善する方法。

30

【請求項 22】

潤滑油組成物に、請求項 8、11、13、15、16 又は 17 記載の液状ポリアルファオレフィンホモポリマー又はコポリマーを潤滑油組成物全重量に基づいて 5 ~ 85 重量パーセントの濃度となる量で添加することを含む、潤滑油組成物の粘度指数を改善する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(背景技術)

(1. 技術分野)

本発明は、液状ポリアルファオレフィン（例えば、1-デセン）ホモポリマー又はコポリマー（例えば、1-デセンから誘導体されるもの）を製造する方法であって、そのために水素及びメタロセン触媒を用いるもの、得られるポリマー及び上記液状ポリアルファオレフィンが粘度調整剤として機能する潤滑剤組成物に関する。

40

【0002】

(2. 先行技術)

触媒を用いたオレフィン類のオリゴマー化は、潤滑剤として有用な炭化水素ベースストックを製造するための公知技術である。天然鉱油系潤滑剤の性能をオリゴマー炭化水素液体の合成により改良しようという努力は、数十年にわたり、石油工業における重要な研究開発課題で有り続け、近年の数多くの優れたポリ（アルファオレフィン）合成潤滑剤（以下

50

「PAO」という)の商業生産を導いている。これらの物質は、 C_2-C_{20} オレフィン類のようなアルファオレフィン類のオリゴマー化を主たる基礎としている。合成潤滑剤に対する工業的研究の努力の焦点は、一般に、広い温度範囲にわたって有用な粘度(すなわち改善された粘度指数(VI))を示し、一方、潤滑性、耐熱安定性、抗酸化安定性及び流動点が鉱油と同等かそれ以上である液体に置かれてきた。より新しいこれらの合成潤滑剤は、鉱油潤滑剤と比べると、より低い摩擦を示し、それゆえ機械的負荷の全範囲にわたり、より広い範囲の操作条件において機械的効率を上昇させる。

【0003】

高分子化学の種々の分野に包含されているような高分子についての構造と物理的性質とのよく知られている関係から、改善された潤滑特性を与えるのに必要と考えられる構造を持つオリゴマーの合成の研究という実りある領域として、アルファオレフィン類への道筋が示された。プロピレン及びビニルモノマーの重合研究に大きく依存して、アルファオレフィン類の重合のメカニズム及びそのメカニズムのポリマー構造に対する効果が合理的によく理解され、その結果、潜在的に有用なオリゴマー化の方法及びオリゴマーの構造を目標とするための強力な手段が提供される。この手段に基づいて、炭素原子2~20個のアルファオレフィンのオリゴマーが、例えば1-デセンのオリゴマー化により商業的に有用な合成潤滑剤とともに調製され、差別化された優れた潤滑剤製品がカチオン重合又はチーグラ触媒重合を介して調製されてきた。

10

【0004】

合成潤滑剤製造における重要な問題は、好ましい粘度範囲の潤滑剤を良好な収率で触媒を過度に不活性化することなく製造することである。潤滑油範囲外の物質の生成により収率を更に低下させることなく、より低い粘度範囲の潤滑油を直接製造することは困難である場合が多い。オリゴマー化段階で潤滑剤の分子量を制御する方法は、当該技術分野において、特に、より低粘度の潤滑剤の製造における諸問題を解決するために捜し求められてきた。

20

【0005】

(発明の概要)

本発明の目的は、液状ポリアルファオレフィンポリマーを、水素及び触媒組成物として活性化された橋架けメタロセン(その橋架け基は、少なくとも2つの嵩高基を有する)を用いて製造するための重合プロセス(例えば、溶液又はスラリー条件下で、バッチ又は連続式で実施されるもの)を提供することである。

30

【0006】

本発明の更なる目的は、飽和液状低分子量ポリアルファオレフィン(例、1-デセン)ホモポリマー又はコポリマー(例、1-デセンから誘導されるもの)を提供するための水素化工程の不要な、オレフィン類の重合プロセスを提供することにある。

【0007】

本発明の追加の目的には、低い分子量(M_w)、低い多分散指数(M_w/M_n)、制御可能な動粘度(Kv_{100})、低いヨウ素価(I_2)及び低いガラス転移温度(T_g)の組み合わせを有し、得られるポリオレフィンが実質的に非晶質である、炭素原子2~12個を含む、液状のポリオレフィンホモポリマー又はコポリマーを提供することが含まれている。その方法は、2~約12個の炭素原子を有する少なくとも1種のモノマーを、重合条件下において、水素及び(a)メタロセンプロ触媒、好ましくは、少なくとも2つの嵩高基を有する橋架け基を含むもの及び(b)助触媒、好ましくはアルミノキサンを結合させて得られる生成物を含む触媒組成物の触媒として有効な量と接触させることを含む。

40

【0008】

本明細書で使用する「メタロセン」及び「メタロセンプロ触媒」という用語は、遷移金属M、少なくとも1個の非シクロペンタジエニルから誘導された配位子X及び0又は1個のヘテロ原子を含む配位子Yを有し、その配位子がMに配位しており、その数がMの原子価に相応する化合物を指すものと理解されるべきである。このような化合物、プロ触媒を活性化して、ポリオレフィンのホモポリマー又はコポリマーを調製するためにオレフィン類

50

の重合に用いられ得るメタロセン触媒を形成するのに有用な助触媒、及び／又はそのメタロセン触媒の一種以上を用いる重合プロセスは、とりわけ以下の米国特許に記載されており、それらの内容は参照により本明細書の記載の一部とする。米国特許4,752,597; 4,892,851; 4,931,417; 4,931,517; 4,933,403; 5,001,205; 5,017,714; 5,026,798; 5,034,549; 5,036,034; 5,055,438; 5,064,802; 5,086,134; 5,087,677; 5,126,301; 5,126,303; 5,132,262; 5,132,380; 5,132,381; 5,145,819; 5,153,157; 5,155,080; 5,225,501; 5,227,478; 5,241,025; 5,243,002; 5,278,119; 5,278,265; 5,281,679; 5,296,434; 5,304,614; 5,308,817; 5,324,800; 5,328,969; 5,329,031; 5,330,948; 5,331,057; 5,349,032; 5,372,980; 5,374,753; 5,385,877; 5,391,629; 5,391,789; 5,399,636; 5,401,817; 5,406,013; 5,416,177; 5,416,178; 5,416,228; 5,427,991; 5,439,994; 5,441,920; 5,422,020; 5,449,651; 5,453,410; 5,455,365; 5,455,366; 5,459,117; 5,466,649; 5,470,811; 5,470,927; 5,477,895; 5,491,205 及び 5,491,207。

【0009】

(好ましい態様の説明)

本発明の液状ポリアルファオレフィンポリマーは、実質的に飽和しており、すなわち、後記するように低いヨウ素価を有するものであり、少なくとも1種のモノマー（例えば、1-デセン）を、水素及びメタロセンプロ触媒を適当な助触媒で活性化することにより生成した触媒組成物の存在下において重合させて得ることができる。

【0010】

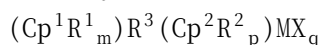
本明細書に記載の飽和液状ポリアルファオレフィンポリマーの調製に用いるのに適したアルファオレフィン類は、2～約20個の炭素原子、好ましくは約6～約12個の炭素原子を含む。好適なアルファオレフィン類としては、エチレン、プロピレン、2-メチルプロペン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン等、及びスチレン、 α -メチルスチレン等のようなビニル芳香族モノマーが挙げられる。本発明において使用するのに好ましいアルファオレフィン類は、1-オクテン、1-デセン及び1-ドデセンであり、1-デセンが最も好ましい。

【0011】

好ましい液状ポリアルファオレフィンホモポリマーは、約100重量パーセントまでの1-デセンを含有するであろうし、一方好ましい液状ポリアルファオレフィンコポリマーは、約95重量パーセントまで、好ましくは約20～約90重量パーセント、より好ましくは約30～約85重量パーセントの1-デセンを含有し、残量は他のアルファオレフィン（類）とすることができる。

【0012】

本発明で用いられる触媒組成物は、メタロセンプロ触媒を適当な助触媒で活性化して形成される。メタロセンプロ触媒は、好ましくは、下記の一般式、



(式中、配位子($\text{Cp}^1\text{R}^1_{\text{m}}$)の Cp^1 及び配位子($\text{Cp}^2\text{R}^2_{\text{p}}$)の Cp^2 は同じか又は異なるシクロペンタジエニル環であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、水素又は約20個までの炭素原子を有するヒドロカルビル基、ハロカルビル基、ヘテロカルビル基、ヒドロカルビル置換オルガノメタロイド基又はハロカルビル置換オルガノメタロイド基であり、 m は0～5であり、 p は0～5であり、そして、そこに会合したシクロペンタジエニル環の隣接した炭素原子上の二つの R^1 及び／又は R^2 置換基は一緒に結合してシクロペンタジエニル環と融合した一つの環を形成することができ、その融合した環は4～約20の炭素原子を含み、 R^3 は Cp^1 及び Cp^2 を橋架けする基であり、 M は3～6の原子価を持つ遷移金属であり、各 X は非シクロペンタジエニル配位子であり、独立に、ハロゲン又は20までの炭素原子を含むヒドロカルビル基、オキシヒドロカルビル基、ハロカルビル基、ヒドロカルビル置換オルガノメタロイド基、オキシヒドロカルビル置換オルガノメタロイド基又はハロカルビル

置換オルガノメタロイド基であり、そして、 q は $M-2$ の原子価を持つ)のメタロセン化合物類の1種又は混合物である。

【0013】

これら及び他の有用なメタロセンプロ触媒の調製法は当該技術分野において公知であり、本発明の一部を構成するわけではない。

【0014】

前述のメタロセンプロ触媒を用い、助触媒が完全にアルミノキサンであるとき、配位子($Cp^1R^1_m$)は配位子($Cp^2R^2_p$)と異ならなければならない。橋架け基 R^3 は少なくとも二個の嵩高基を含まなければならない。橋架けされたメタロセンの中でも、橋架け基 R^3 が下記の構造、



(式中、嵩高基 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に、20個までの、好ましくは約6～約12個の炭素原子及び0～3個の、酸素、硫黄、3級窒素、ホウ素又はリンのようなヘテロ原子を含有するシクロヒドロカルビル基であるか、これを含み、特に、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロシクロアルケニル、アリール、ヘテロアリール、アルカリール、アルキルヘテロアリール、アラールキル、ヘテロアラールキル等であり、 M はチタン、ジルコニウム、又はハフニウムであり、 q は2であり、各 X はハロゲンである)

を持つものであることが好ましい。

【0015】

好ましい橋架けされたメタロセン類の中で、配位子($Cp^1R^1_m$)が置換又は無置換シクロペンタジエニルであり、配位子($Cp^2R^2_p$)がインデニル又はフルオレニルであり、 M がジルコニウムであり、 R^4 及び R^5 がそれぞれ置換又は無置換フェニル基であり、各 X 配位子が塩素であるものが、更に一層好ましい。

【0016】

本発明の重合方法に使用できる、さらに他の好ましい橋架けされたメタロセン類(I)としては下記のものが挙げられる。

ジフェニルメチレン(インデニル)(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)(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、

ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、

ジフェニルメチレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-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、

ジフェニルメチレン(2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3'-tert-ブチル-5'-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、

ジキシリルメチレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2', 4', 5'-トリ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、

ジキシリルメチレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-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、

ジキシリルメチレン(2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3'-tert-ブチル-5'-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、

ジキシリルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、

ジオートリルメチレン(シクロペンタジエニル)(3, 4-ジメチル-シクロペンタジ

10

20

30

40

50

エニル) ジルコニウムジクロライド、
 ジーオートリルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-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、
 ジーオートリルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-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、
 ジーオートリルメチレン (シクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジクロラ
 イド、
 ジベンジルメチレン (シクロペンタジエニル) (テトラ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、
 ジベンジルメチレン (シクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジクロライド 10
 、
 ジベンジルメチレン (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、
 ジシクロヘキシルメチレン (シクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジクロ
 ライド、
 ジシクロヘキシル (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
 、
 ジシクロヘキシルメチレン (2-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、
 ジフェニルシリル (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3'5'-ジメチルシク 20
 ロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、
 ジフェニルシリル (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3'5'-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、
 ジフェニルシリル (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2, 4, 5-トリ
 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、
 テトラフェニルジシリル (シクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジクロラ
 イド、
 テトラフェニルジシリル (3-メチルシクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウ
 ムジクロライド、
 テトラフェニルジシリル (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 30
 ライド、
 ジーオートリルシリル (シクロペンタジエニル) (トリ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、
 ジーオートリルシリル (シクロペンタジエニル) (テトラ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、
 ジーオートリルシリル (シクロペンタジエニル) (3, 4-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、
 ジーオートリルシリル (シクロペンタジエニル) (トリ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、
 ジベンジルシリル (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 40
 、
 ジベンジルシリル (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジ
 ルコニウムジクロライド、及び、
 ジシクロヘキシルシリル (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。

【0017】

式 (I) の好ましい橋架けされたメタロセンプロ触媒とともに使用される助触媒、又は活
 性化剤は、メタロセンプロ触媒を活性化させることが知られているアルミノキサンならど
 れでもよい。MAOのようなアルキルアルミノキサン類を含むアルミノキサン助触媒の更
 なる詳細については、例えば、米国特許第5,229,478号を参照されたい。一般に、橋架け

されたメタロセンプロ触媒は、遷移金属含有量換算で約0.0001～約0.02ミリモル／リットル、好ましくは約0.0002～0.015ミリモル／リットル、より好ましくは約0.00025～約0.01ミリモル／リットルの量で反応器中に存在させることができる。これらの遷移金属の量に対応して、アルミノキサン助触媒は、約0.01～約100ミリモル／リットル、好ましくは約0.02～約75ミリモル／リットル、より好ましくは約0.025～約50ミリモル／リットルの量で使用することができる。もちろん、橋架けされたメタロセンプロ触媒及びアルミノキサン助触媒の最適水準は、選択した具体的なプロ触媒及び助触媒並びに他の重合プロセス変数にある程度依存することは認識されることであろう。

【0018】

10

アルミノキサン助触媒を使用する場合には、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*-プロピル）アルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ（*n*-ブチル）アルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のようなトリアルキルアルミニウムを含めることが、メタロセンプロ触媒を適当に活性化するのに必要なアルミノキサン量を低減するために有利であり得る。一般に、任意にトリアルキルアルミニウムを、約1～約1000、好ましくは約2～約500のメタロセンプロ触媒に対するモル比で使用する。

【0019】

中性又は陰イオン金属及び／又はメタロイド含有成分は、任意であるが、アルミノキサン助触媒とともにメタロセンプロ触媒を活性化するのに使用できることも考えられる。

20

【0020】

本発明で使用される有用な中性金属及び／又はメタロイド含有成分は、パーフルオロアールボラン化合物（例えば、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、トリス（メトキシフェニル）ボラン、トリス（トリフルオロメチルフェニル）ボラン、トリス（3, 5-ジ[トリフルオロメチル]フェニル）ボラン、トリス（テトラフルオロキシリル）ボラン、トリス（テトラフルオロ-*o*-トリル）ボラン等）のようなボラン類を含む。上述のボラン類の内、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン及びトリス（3, 5-ジ[トリフルオロメチル]フェニル）ボランが好ましい。他の有用な第二成分としては、前述の化合物のアルミニウム同族体が挙げられる。

【0021】

30

本発明で用いられる好適な陰イオン金属及び／又はメタロイド含有成分としては、パーフルオロアールホウ酸塩（例えば、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸リチウム、テトラキス（トリフルオロメチルフェニル）ホウ酸リチウム、テトラキス（3, 5-ジ[トリフルオロメチル]フェニル）ホウ酸リチウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ナトリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸カリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸マグネシウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸チタン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸錫、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ジメチルアニリウム等）のようなホウ酸塩が挙げられる。上述のホウ酸塩の内、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ジメチルアニリウム並びにテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸リチウム及びテトラキス（3, 5-ジ[トリフルオロメチル]フェニル）ホウ酸リチウムのようなアルカリ金属ホウ酸塩が好ましい。他の有用な第二成分としては、前述の化合物のアルミン酸塩同族体が挙げられる。

40

【0022】

一般に、任意に中性又は陰イオン金属及び／又はメタロイド含有成分を、約0.1～約10、好ましくは約0.5～約3のメタロセンプロ触媒に対するモル比で使用する。

【0023】

メタロセンの活性化は、前述のメタロセンプロ触媒とアルミノキサン助触媒を、同時又は任意の時間間隔の任意の順序で、かつ、オレフィンモノマー（類）及び水素の存在下又は不存在下に、結合させることにより達成できる。

50

【0024】

活性化されたメタロセン触媒組成物を前もって調製し、その後それを重合反応器に、水素の存在下で、オレフィンモノマー（類）とともに導入することは特に有利である。メタロセンプロ触媒とアルミノキサン助触媒の反応は、約0～約50℃の範囲の温度で約1分～72時間の時間で有利に行われる。

【0025】

前述のモノマー類の水素及び本発明の触媒を用いる重合又は共重合は、任意の公知の方法、例えば、液相すなわち溶液若しくはスラリープロセスで、又は懸濁プロセスで、連続又はバッチ法で、実施できる。これらのプロセスは一般に約0℃～約200℃、好ましくは約50℃～約150℃の温度範囲、約10～3000psigの圧力で実施される。当業者には容易に理解されるように、重合温度の制御は、重合の質（例えば、活性）並びに最終製品の特性（例えば、ヨウ素価）に直接的関係を有する。しかし、上記温度が150℃以上に近づく場合、発熱温度、すなわち重合中に到達する最高温度は実質的に初期重合温度に近いものでなくてはならず、一例をあげれば、150℃を超える温度では発熱温度は初期重合温度を約20℃以上上回ってはならない。

【0026】

最終の液状ポリオレフィンの性質により、重合は液体モノマー中で、溶剤の不存在下、又は、所望により、溶剤の存在下で実施できる。使用できる希釈溶剤としては、ブタン類、ペンタン類、ヘキサン類、ヘプタン類、オクタン類等のような直鎖又は分枝炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタン等のような環式及び脂環式の炭化水素並びにトルエン、キシレン等のようなアルキル置換芳香族化合物、並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0027】

代表的なバッチ溶液重合プロセスは、初めに液状モノマー（例えば1-デセン）を単独で又は任意の炭化水素溶剤（例えばヘキサン、キシレン等）とともに、攪拌しているタンク反応器に導入することにより実施することができる。追加の液状モノマー（例えば1-オクテン）との共重合が所望ならば、順次に又は同時に他のモノマーとともに加えることができる。前述のトリアルキルアルミニウムのような少量の不活性不純物スカベンジャーもこの時点で添加することができる。反応器の温度は次いで所望の、例えば約0～約200℃、好ましくは約20～175℃に上げられ、次いで、計測された量の水素が攪拌されているタンク反応器に導入される。気相のモノマーとの共重合を望む場合には、例えば1-デセンを含むモノマーフィードを液相に水素フィードと共に又は別に吹き込む。重合反応を水素の存在下で本発明の触媒を用いて実施することにより、水素化段階は省略され、本発明の液状ポリアルファオレフィンは実質的に飽和し、それゆえ、低いヨウ素価（例えば約0.0～約10、好ましくは約0.1～約5、最も好ましくは約0.2～約3）を有することになる。

【0028】

ひとたび所望の条件が確立されたなら、次いで必要な量の触媒の炭化水素溶液が反応器の液相に添加される。重合速度は、重合中に存在するか加えられる触媒及びモノマー（類）の濃度によって制御される。反応器の温度は冷却コイル等の手段で制御され、反応器の初期全圧は、水素、不活性ガス、気相モノマー（類）又はこれらの組み合わせの一定の流れにより維持される。重合完了後、反応器の圧力は落され、触媒は通常の方法で失活される。

【0029】

モノマーの転化量及び反応器の内容物の粘度によっては、液状ポリオレフィン生成物の拔出しを助けるために炭化水素溶剤を加えることができる。消費された触媒成分は、例えばアルコール、水又は両者の混合物と混合し、次いで水性成分から炭化水素成分を相分離して、反応生成物から分離できる。液状ポリオレフィンは、次いで、慣用の方法（例えば蒸発、蒸留等）及び所望によりさらに処理することにより炭化水素成分から回収することができる。

【0030】

本発明の重合プロセスで得ることのできる約2～約12個の炭素原子を含有する液状ポリアルファオレフィンホモポリマー又はコポリマーは実質的に非晶質である。すなわち、得られるポリオレフィンには、示差熱分析(DSC)実験で発熱ピーク観測により求められるような結晶相が実質的に存在しない。実質的に非晶質であることに加えて、本発明の重合プロセスで得ることのできる約2～約12個の炭素原子を含有する液状ポリアルファオレフィンホモポリマー又はコポリマーは、低い分子量(M_w)、低い多分散指数(M_w/M_n)、制御可能な動粘度(Kv_{100})、高い粘度指数(VI)、低いヨウ素価(I_2) (すなわち、実質的に飽和ポリオレフィン)及び低いガラス転移温度(T_g)の、既存の液状ポリオレフィンとは異なる独特な組合せを有する。本発明の2～約12個の炭素原子を有する新規な液状ポリアルファオレフィンホモポリマー又はコポリマーは実質的に非晶質であり、 M_w は約500～約80,000、好ましくは約750～約60,000、より好ましくは約1,000～約40,000であり、 M_w/M_n は約1.0～約10、好ましくは約1.5～約5、より好ましくは約1.75～約4であり、 Kv_{100} は約10～約10,000、好ましくは約20～約7,500、より好ましくは約25～約5,000であり、ヨウ素価は約0.0～約10、好ましくは約0.1～約5、最も好ましくは約0.2～約3であり、 T_g は約-20℃未満、好ましくは約-30℃未満、より好ましくは約-40℃未満である。

10

【0031】

これらの有利な特性は、例えば、分散剤、伝熱流体、化粧品又は他の同種の消費財のような、液体特性を有する粘稠油又は不活性材料を必要とする製品のような多様な製品において、利用することができる。加えて、本発明の生成物は、グラフト重合用途に使用して、機能化した低分子量ポリマーを生成することができる。本発明のポリアルファオレフィンポリマー類は、特に、潤滑油用粘度調整剤として有用であり、その場合にはポリマーは粘度調整量で使用される。潤滑油組成物全重量に基づいて約1～約99重量パーセントの濃度で 사용할 ことができる。好ましくは、濃度は約5～約85重量パーセントである。

20

【0032】

一般に、鉱油は、米国石油協会のグループI、II、IIIとして定義された油を含む、パラフィン系、ナフテン系及びこれらの混合物のいずれであっても、潤滑油のビヒクルとして使用することができる、任意の適当な潤滑粘度範囲(例えば、100℃で2cSt～約1,000cSt、好ましくは100℃で約2～約100cSt)を取ることができる。これらの油は、好ましくは約180までの範囲の粘度指数を有することができる。これらの油の平均分子量は、約250から約800の範囲とすることができる。合成油を用いる場合は、下記のものが含まれるが、これらに限られるものではない。ポリイソブチレン、ポリブテン類、水素化ポリデセン類、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、トリメチルプロパンエステル類、ネオペンチル及びペンタエリスリトールエステル類、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジブチル、フルオロカーボン類、ケイ酸エステル類、シラン類、リン含有酸のエステル類、液状尿素類、フェロセン誘導体、水素化合成油、鎖状ポリフェニル類、シロキサン類及びシリコン類(ポリシロキサン類)、ブチル置換ビス(p-フェノキシフェニル)エーテルに代表されるアルキル置換ジフェニルエーテル類及びフェノキシフェニルエーテル類。

30

40

【0033】

本発明の潤滑油組成物はまた、一種以上の他の物質、例えば、洗剤、防錆剤、酸化防止剤、分散剤、流動点降下剤、消泡剤、耐磨耗剤、他の粘度調整剤、減摩剤等を、通常の水準で公知の実務に従って含有できる。本発明で利用できる他の物質としては極圧添加剤が挙げられ、金属フェナート又はスルフォネート、スクシンイミドポリマー、金属含有又は非含有フォスフォロジチオエート類等によりそれぞれ例示されるように、低温特性調整剤等が、通常の水準で公知の実務に従って使用できる。これらの物質は本発明の組成物の価値を減じるものではなく、むしろこれらの物質の持つ通常の性質を、これらの物質が配合される特定の組成物に付与するのに役立つ。

50

【0034】

例

下記の例は、本発明を説明するもの（例1～31）及び本発明の範囲外のもの（比較例A～K）を含んでいる。これらの例で用いられたプロ触媒、助触媒、溶剤類及びモノマー類は下記のとおりである。

1. ジフェニルメチリデン（シクロペンタジエニル）－（9－フルオレニル）ジルコニウムジクロライド $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp-9-Flu})\text{ZrCl}_2]$
2. ジフェニルメチリデン（3－n－ブチル－シクロペンタジエニル）－（9－フルオレニル）ジルコニウムジクロライド $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{nBuCp-9-Flu})\text{ZrCl}_2]$
3. ジフェニルシリル（シクロペンタジエニル）－（9－フルオレニル）ジルコニウムジクロライド $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp-9-Flu})\text{ZrCl}_2]$ 10
4. イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）－（9－フルオレニル）ジルコニウムジクロライド $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp-9-Flu})\text{ZrCl}_2]$
5. ジメチルシリルビス（9－フルオレニル）ジルコニウムジクロライド $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{ZrCl}_2]$
6. （ラセミ体）エチレンビス（1－インデニル）ジルコニウムジクロライド $[\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$
7. ジメチルシリルビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2]$
8. （ラセミ体）ジメチルシリルビス（2－メチル－1－インデニル）ジルコニウムジクロライド $[\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2]$ 20
9. メソージメチルシリルビス（2－メチル－1－インデニル）ジルコニウムジクロライド $[\text{meso-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2]$
10. ジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（tert－ブチルアミド）チタンジクロライド $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{ButN})\text{TiCl}_2]$
11. ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$
12. 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 $[(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2]$
13. メチルアルミノキサン $[\text{MAO}]$ 、トルエン中10重量%Al
14. トリイソブチルアルミニウム $[\text{Al}(\text{Bu}^i)_3]$ 、ヘキサン中25重量%Al 30

【0035】

ヘキサン溶剤、オレフィンモノマー類である1－ヘキセン、1－オクテン、1－デセン、1－ドデセン及び1－ヘキサデセンは、3オングストロームモレキュラーシーブ及び活性化シリカ／アルミナ上で精製した。無水グレードのトルエン溶剤はAldrich Chemical Co. (Milwaukee, Wisconsin)から受入れた状態で使用し、乾燥し脱酸素した窒素又はアルゴン下で保管した。

【0036】

特にことわらない限り、すべての重合は、磁気結合攪拌機、熱電対及び種々の注入口を装備した、ジャケット付き3リットルビュッキ（Buechi）オートクレーブ中で実施された。オートクレーブは使用に先だって窒素及び無水ヘキサンでフラッシュし、次いでモノマー（類）を、自由選択的に不活性の希釈剤とともに、充填した。自由選択的にTIBAlを不純物スカベンジャーとして用い、次いで触媒成分の添加の前に、反応器を所望の圧力及び温度に上げた。重合は触媒成分の添加により開始した。所望により、アルゴン、窒素及び／又は水素を添加することにより反応圧力を維持した。重合は、オートクレーブの圧力を落とし、次いで反応器の内容物を、1%塩酸で酸性としたイソプロパノールと水の混合物を入れた容器に攪拌しながら移して停止した。高粘度の生成物を反応器から拔出して、洗い容器に移すのを容易にするために、周期的にヘキサンを用いた。液状ポリオレフィンの特性を求めるために、以下の手順を用いた。

【0037】

10

20

30

40

50

動粘度 (Kv) 及び粘度指数 (VI)

液状ポリオレフィンの動粘度 (Kv) は、改良オストワルド粘度計を用い、ASTM D 445 に従い、100℃ (100℃での Kv) 又は 40℃ (40℃での Kv) で報告した。粘度指数 (VI) は、それぞれのポリオレフィンについて測定された動粘度を用いて、ASTM D 2270 に従って測定した。

【0038】重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) 及び (M_w/M_n)

液状ポリオレフィンの分子量、 M_w 及び M_n は、35℃テトラヒドロフラン中で、Waters R A401 屈折率計及び5個の Waters Styragel HT カラム (HT6, HT5, HT4, HT3 及び HT2) を装備した Waters GPCII ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて測定した。流速は毎分 1 ミリリットル、濃度は 0.25% であった。分子量は、American Polymer Standards Corp. の (分子量 162 から分子量 600, 000 の範囲の) ポリスチレン標準に対して二次曲線回帰を用いて補正した溶出時間から算出した。

10

【0039】ガラス転移温度 (T_g) 及び結晶転移温度 (T_c)

液状ポリオレフィン類のガラス転移温度及び結晶転移温度 (それぞれ T_g 及び T_c) は、20~25mg のポリマーを成形することなく示差熱分析により測定した。 T_g はガラス転移の中間点として報告され、他方 T_c は (観測されればであるが) 試料の加熱曲線における発熱ピークの最大点として報告され、Perkin Elmer DSC 7 示差熱分析計 (-100℃~180℃、加熱速度 20℃/分) で記録した。補正はインジウム及びオクタン標準品の両方を用いて行った。

20

【0040】枝分かれ率及び相対不飽和度

液状ポリオレフィン類の枝分かれ量は、Perkin-Elmer 赤外線スペクトルメーター、モデル Paragon 1000 PC を用いたポリマー薄膜の赤外分析、ポリマー中のメチル基対メチレン基の相対強度の比較により求めた。この方法は、EP コポリマーにおけるエチレン対プロピレンの相対比を求める ASTM D 3900 による測定に密接に対応するものである。ポリマーの相対不飽和度は、同一のポリマー膜の 800~1100 cm^{-1} 及び 1600~1700 cm^{-1} の領域の解析を介して定性的に測定した。

【0041】ヨウ素価による不飽和度の測定

液状ポリオレフィン類の不飽和量は、100グラムの試料に付加されるヨウ素のグラム数として定義されるヨウ素価 (I_2 価) の測定により求めた。2重結合への付加により試料と結合するハロゲンだけが真の不飽和度の測定である。置換反応と、程度は小さいものの脱離反応は、この測定に若干の誤差をもたらす。この方法では、ヨウ素の2重結合への遅い付加速度は、酢酸水銀の触媒作用により促進され、約一時間後には反応を完了することができ、より遅い置換反応と脱離反応の影響は最小化される。この方法は、Gallo 等の "Unsaturation in Isoprene-Isobutylene Copolymers" Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 40, (1948) pp. 1277-1280 より採用された。約5未満のヨウ素価を実質的に飽和であると考えた。

30

40

【0042】NMR 分光法によるポリマー分析

ポリマーの NMR 分析は Process NMR Associates, LLC (Dunbury, CT) により実施された。実施された構造帰属には、ポリマー中の不飽和の検出、炭素の化学シフトの帰属、モノマー付加機構、並びに 5 連鎖、3 連鎖及び 2 連鎖の定量が含まれている。 C_3 化学シフトの帰属及び積分はポリマーの連鎖に関する情報を求めるために使用された。これらの試料における C_3 共鳴は、John C. Randall, "Polymer Sequence Determination" Academic Press, New York (1977) Chapter 1 における連鎖の定量に用いられたポリプロピレンにおけるメチル共鳴と構造的に同様であった。アルキル鎖を C_3 で置換する効果は、共鳴位置を 21 ppm から 34 ppm に変え、全部の化学シフトの分散を約 28% 低減する。しかし、

50

ポリプロピレンにおいて観測されたように、これらのポリマー試料におけるすべての5連鎖は分離された。5連鎖の官能価は積分され、3連鎖及び2連鎖の官能価も5連鎖の官能価から算出された。

【0043】

個々の例についての具体的な重合条件及び得られたポリマーの物理的特性を以下の表1～10にまとめる。

【0044】

(例1)

乾燥した3リットルのビュッキ(Buechi)反応器に、アルゴン雰囲気下に750mLの無水1-デセンモノマーを入れた。ここに、水分及び不純物を取り除くため、25重量%トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液1.15mLを加え、反応器の温度を70℃にまで上げた。温度が70℃に到達次第、既知体積の容器から、圧力降下により1モルの水素ガスを反応器に添加した。次いで、 $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp-9-Flu})\text{ZrCl}_2$ 0.007gの溶液を、10重量%MAOのトルエン溶液8.8mLに溶解した。これは使用30分前に調製しておいたものであり、200psigアルゴン圧力で攪拌している反応器に圧入した。反応器は、温度70℃及び200psigに30分間保たれた。

【0045】

完了したとき、反応器の圧力を下げ、移送を助けるために、400mLのヘキサンを、重合したデセン溶液に加えた。反応器の内容物は、攪拌器を備え、100mLの酸性イソプロパノールを入れた容器に圧力移送し、2分間攪拌した。白い羊毛状のアルミニウムアルコキサイドと推定される物質が、水相に沈殿し沈降した。次いで1リットルの脱イオン水を、洗った混合物に加え、攪拌し、沈降を待ち、次いで有機層をアルミニウム残渣を含む水層から除いた。

【0046】

ポリマーは、残った有機溶液から、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下に蒸発を行うことにより得られた。 M_n が9,000で多分散性 M_w/M_n が2.00のポリオレフィン物質が460グラム得られた。DSC分析によれば、 T_g は -72.6°C で、結晶化の徴候は見られなかった。100℃における動粘度測定によれば、粘度は635cSt、粘度指数は282であった。不飽和の尺度であるヨウ素価は0.9であった。

【0047】

この物質について実施した ^1H 及び ^{13}C NMR分析によれば、このポリマー中に検知し得る不飽和は存在しないことがわかった。このポリマーのポリマー分布分析によれば、この生成物は構造的に基本的にシンジオタクチックであった。すなわち、3連鎖%rrは72.95%であり、5連鎖%rrrrは44.39%であった。NMRの結果は例6の表にまとめてある。

【0048】

(例2)

同一の物質及び量で、より高温を用いて例1の手順を繰り返し、ポリマー粘度の反応温度依存性を観察した。反応は、初期温度95℃において設定し、次いで反応器の温度を160℃に上げ、その後制御しながらもとの設定まで再び下げた。重合と後処理の後、 M_n が3,780で多分散性 M_w/M_n が2.14のポリマー物質450グラムが得られた。DSC分析によれば、ガラス転移温度 T_g は -76.6°C であり、結晶化の徴候は見られなかった。100℃における動粘度測定によれば、粘度は144cSt、粘度指数は217であった。不飽和の尺度であるヨウ素価は3.75であった。この物質について行った ^1H 及び ^{13}C NMR分析によれば、このポリマー中に検知し得る不飽和は存在しないことがわかった。このポリマーのポリマー分布分析によれば、この生成物は構造的に基本的にシンジオタクチックであった。すなわち3連鎖%rrは56.87%であり、5連鎖%rrrrは22.31%であった。NMRの結果は例6の表にまとめてある。

【0049】

(例3)

例 1 と同一の物質を温度 150℃ で用い、反応器を制御して（すなわち、反応器が著しい発熱を示さない）例 1 の手順を繰り返し、100 cSt の粘度の市販のポリ（1-デセン）に相当する物質を調製した。重合と後処理の後、133 グラムのポリマー物質が得られた。100℃ における動粘度測定によれば、粘度は 107 cSt、粘度指数は 210 であった。不飽和の尺度であるヨウ素価は 5.6 であった。

【0050】

Crompton Corporation (Meddleybury, CT) から入手可能な Synton（登録商標）PAO-100 として知られている高粘度ポリ（1-デセン）の市販品試料を入手し、合成した物質と比較した。この試料の 100℃ における Kv は 100.3 cSt であり、VI は 171 と算出された。不飽和の尺度であるヨウ素価は 5.2 であった。すなわち、同等の粘度では、例 3 の物質は粘度指数で 39 ポイントの増加を示し、これは従来技術に比べ温度-粘度挙動が改善されていることを示している。

【0051】

（例 4～12 及び比較例 A）

例 4～12 及び比較例 A は、例 1～3 と同様の条件下で $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp-9-Flu})\text{ZrCl}_2$ 及び MAO を使用する 1-デセンの重合に対する温度の影響を示す。下記の表 1 に示すとおりである。すべての例で、MAO 対プロ触媒のモル比は、触媒の添加量は異なっても、1000:1 に保った。

【0052】

表 1

例／ 比較例	触媒 (g)	温度 (°C)	発熱 (°C)	活性 (Kg/g 触媒)	%デセン 転化率	Kv (100°C)	Kv (40°C)	VI	I ₂ 価
1	0.007	70	70	65.74	82.8	635	7,275	282	0.9
2	0.007	95	160	64.25	81.0	144	1,371	217	3.8
3	0.003	150	157	44.18	24.0	107	958	210	5.6
4	0.014	40	43	26.05	65.6	2,463	34,232	344	0.4
5	0.028	40	112	16.84	84.8	698	8,120	286	1.8
6	0.014	70	115	33.42	84.2	282	2,884	246	2.6
7	0.014	70	150	32.49	81.8	175	1,657	228	5.2
8	0.007	95	98	38.74	73.0	521	5,907	271	0.8
9	0.007	95	122	66.00	83.0	316	3,303	250	2.2
10	0.002	120	124	124.10	45.0	280	2,872	245	1.8
11	0.007	150	169	40.61	51.0	58	465	195	9.4
12	0.007	120	182	49.49	65.0	64	516	199	8.1
A	0.007	150	200	38.57	49.0	34	241	188	15.9

【0053】

これらのデータが示すように、ポリ（1-デセン）の粘度は、主として富水素環境では重合温度に支配される。加えて、不飽和度は、バッチ重合における発熱が制御される度合いに影響される可能性がある。発熱温度が初期温度 150℃ を 20℃ 以上超えることのなかった例 3 及び 11 に比べ、比較例 A により示されるように設定温度又は発熱が初期温度 150℃ から 20℃ 以上を超える例では、ヨウ素価の増加を伴う粘度の低下が起こる。これは、水素化分解による連鎖移動が不飽和末端を生じるベータ水素化物脱離とますます競争関係にあることを示す。また、触媒の劣化が優勢となるかもしれないことにも注意を要する。1-デセンの転化率及びプロ触媒の効率の低下に示されるとおりである。

【0054】

（例 13～16 MAO 濃度の影響）

例 1 の条件を 70℃ において利用し、MAO の対 $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp-9-Flu})\text{ZrCl}_2$ 触媒の比率を 250:1～1000:1 に変化させ、かつ、MAO に加えて 0.44 mmol の $\text{Al}(\text{Bu}^i)_3$ を添加して不純物スカベンジャーとして作用させた。重合条件及び特性を下記の表 2 に記す。

10

20

30

40

50

【0055】

表 2

例	触媒 (g)	MAO/M	温度 (°C)	発熱 (°C)	活性 Kg/g触媒	%デセン 転化率	Kv (100°C)	Kv (40°C)	VI	I ₂ 価
13	0.007	1,018	70	72	63.69	80.2	800	9,818	289	0.4
14	0.007	1,018	70	71	59.25	74.6	982	12,250	300	0.4
15	0.007	509	70	71	58.94	74.2	1,132	14,254	307	0.5
16	0.007	254	70	70	43.05	54.2	1,308	16,881	314	0.5

10

【0056】

これらのデータが示すように、MAO濃度の変化はヨウ素価によって測られるポリマーの飽和度には影響しない。MAO/M比が若干低下するとともに、触媒活性及びデセン転化率の僅かな低下が観察され、ポリ（1-デセン）粘度のわずかな上昇が伴う。これらの例では、モル比の範囲は250～1000を用いたが、これは一例にしかすぎない。実際は、モル比の範囲は、最終の所望のポリマー粘度及び触媒効率によって、例で示したよりもはるかに変動し得る。

【0057】

(比較例B)

例2の条件を同じ物質につき繰り返したが、水素は反応器に添加しなかった。重合と後処理を行ったところ、39グラムのポリマーが得られた。このことは、触媒効率及びモノマー転化率の両方が大幅に低下したことを示す。100°Cの動粘度測定によれば、粘度は1,085 cStで、これは分子量の著しい増加を意味している。不飽和の尺度であるヨウ素価は26.35であった。

20

【0058】

この物質について行った¹H及び¹³C NMR分析によれば、このポリマー中に相当量の末端ビニリデン不飽和結合が存在することがわかった。これは、¹³C NMRの110と140 ppmの間の2つのピークに現れる。このポリマーのポリマーシーケンス分布分析によれば、生成物は、構造的に基本的にシンジオタクチックであった。すなわち2連鎖%rrは86.59%であり、5連鎖%rrrrは40.36%であった。この比較例の結果は表3に

30

【0059】

表 3

例または比較例	1	2	B
H ₂ (mmol)	1,000	1,000	0
重合温度 (°C)	70	95	95
活性 (Kg/g 触媒)	65.73	64.2	5.5
% デセン転化率	82.8	80.9	6.9
Kv(100°C) (cSt)	635	144	1,085
ヨウ素価 (I ₂ 価)	0.9	3.8	26.35
検知されたオレフィン結合 (¹³ C-NMR 使用)	検出されず	検出されず	116, 139 ppm 強い
<u>¹³C-NMR、2 連分布</u>			
% _{rr}	83.35	56.87	86.59
% _{em}	16.65	43.13	13.41
<u>3 連分布</u>			
% _{rrr}	72.95	36.10	76.81
% _{rrm}	20.80	41.54	19.57
% _{mmm}	6.25	22.35	3.62
<u>5 連分布</u>			
% _{rrrr}	44.39	22.31	40.36
% _{rrrm}	20.73	13.12	21.35
% _{rrmm}	10.46	18.21	10.62
% _{mmmm}	0.86	1.30	1.06
% _{mmmr}	1.68	3.27	0.56
% _{rrmmr}	3.72	17.78	2.00
% _{mmrrr}	9.50	9.50	5.24
% _{mmrrm}	7.83	0.68	15.10
% _{mmrrm/rmrr}	3.62	13.84	3.71

【0060】

比較例 B の水素添加なし（本発明の範囲外）で得られるポリオレフィンと比較して、Ph₂C(Cp-9-Flu)ZrCl₂触媒を用いて 1-デセンの重合中に水素添加をする（本発明の範囲内）

例 1 及び 2 では、実質的に飽和のポリオレフィンが生成する。水素はまた、同時に分子量調節剤、触媒活性化剤及び Ph₂C(Cp-9-Flu)ZrCl₂/MAO 触媒系の効率の良い連鎖停止剤として働くことができる。引き続き比較例で、この橋架けされたメタロセン構造が、本発明の範囲外の他のメタロセン類に対して効率的であることが示されるであろう。

【0061】

（例 17～21 水素濃度の効果）

例 17～21 は、反応器中の水素濃度の効果の大きさを求めるために実施した。例 17～21 で使用した物質は例 1 と同様であり、Ph₂C(Cp-9-Flu)ZrCl₂触媒 0.007 g を、10 重量% MAO のトルエン溶液に、1000:1 の MAO:Zr 比で溶解したものである。反応器条件は、温度 95 °C に設定し、750 mL の 1-デセン及び 0.44 モルの Al(Buⁱ)₃を入れてから、ガス成分及び触媒溶液を導入した。各例は 30 分間実施し、反応器の

10

20

30

40

50

著しい発熱はなかった。例 17～20 は、特定の圧力において、必要に応じて水素を供給しながら実施した。例 21 は、水素は例 1 と同様な方法で添加するが、窒素と組み合わせて全反応器圧を 200 psig としてから重合を行う点で相違した。結果は下記の表 4 にまとめられている。

【0062】

表 4

例	圧力 (psig)	水素 (mol)	活性 Kg/g 触媒	% デセン 転化率	Kv (100°C)	Kv (40°C)	VI	I ₂ 価
17	5	0.033	34.14	43	998	11,818	307	4.1
18	8	0.045	38.9	49	1,074	13,074	308	2.5
19	15	0.123	53.03	60	863	10,326	296	1.7
20	30	0.212	50.02	63	722	8417	288	1.4
21	200	2.18	61.13	77	512	5781	271	1.2

10

【0063】

例 17～21 は、水素が、最小濃度及び圧力で、生成ポリマーの末端基を飽和させるのに効果的であることを示す。しかし、使用可能な動粘度まで分子量を効果的に下げ、かつ、活性化効果を十分に発揮するには、部分的には水素の反応媒体中への溶解度が低いため、重合容器中で相当な水素濃度が必要とされる。

20

【0064】

(例 22～27)

例 2 と本質的に同様な手順及び物質を用いて、種々のモノマーを用いて重合を行った。例 22～26 では、500 mL のモノマーを 500 mL のヘキサンと組み合わせて反応器容積を 1 リットルとし、次いで Al(Buⁱ)₃ を加えて不純物を取り除いた。例 27 では、274 mL の 1-オクテン、165 mL の 1-デセン及び 311 mL の 1-ドデセンからなる、反応器中合計 750 mL のモノマー混合物を用いた。これらの例の結果は下記の表 5 にまとめてある。

30

【0065】

表 5

例	モノマー(s)	活性 Kg/g 触媒	% デセン 転化率	Kv (100°C)	VI	I ₂ 価	T _g (°C)	M _w	M _w /M _n
22	1-ヘキセン	27.84	57.7	2,862	251	1.2	-42.5	13,800	2.24
23	1-オクテン	40.38	79.1	888	276	0.6	-62.9	14,000	2.12
24	1-デセン	40.97	77.4	515	272	1.5	-70.5	15,500	2.04
25	1-ドデセン	39.20	72.4	402	264	1.2	-21.7	15,800	1.84
26	1-ヘキサデセン	38.35	68.6	193	n/a	4.2	40.1	15,700	1.82
27	1-オクテン 1-デセン及び 1-ドデセン	45.9	58	561	271	1.1	-67.7	14,900	2.54

40

【0066】

これらのデータが示すように、本発明で意図する触媒は広範囲のモノマーに対して適用可能で、最終生成物の所望の性質によって制約を受けるのみである。すなわち、(例 2 の) 特定のメタロセン触媒及び水素を用いて異なるモノマーを重合してみると、ホモ重合においてモノマーの大きさが増すにつれて Kv₁₀₀ は低下するが、得られるポリマーの全体の分子量は GPC で測定するとほぼ同じままであることがわかる。加えて、ヨウ素価は全体にかなり低く、このことは、ポリマー中に、仮に存在するとしても、ごくわずかの不飽和

50

結合しか存在しないことを示す。ガラス転移温度 (T_g) により測定して、非晶質の挙動が、モノマーとしての 1-デセンについて最小であることにも注意を要する。

【0067】

(例 28~29)

乾燥した 3 リットルのビュッキ (Buechi) 反応器に、アルゴン雰囲気下で 750 mL の乾燥 1-デセンモノマーを満たした。次いで、25 重量% $\text{Al}(\text{Bu}^i)_3$ のヘキサン溶液 1.15 mL を加えて、水分及び不純物を取り除き、反応器の温度を 95°C にまで上げた。次いで、既知体積の容器から圧力降下により 1 モルの水素ガスを反応器に添加した。次いで、10% MAO のトルエン溶液 8.8 mL に溶解した、例 28 については 0.008 g の $\text{Ph}_2\text{C}(\text{3-nBuCp-9-Flu})\text{ZrCl}_2$ 、例 29 については 0.008 g の $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp-9-Flu})\text{ZrCl}_2$ の溶液 (使用 30 分前に調製しておく) を、200 psig アルゴン圧力下で攪拌している反応器に圧入した。反応器は、温度 95°C 及び 200 psig に 30 分間維持した。

10

【0068】

重合が完了したとき、反応器の圧力を下げ、移送を助けるために、400 mL のヘキサンを、重合したデセン溶液に加えた。反応器の内容物は、攪拌器を備え、100 mL の酸性イソプロパノールを入れた容器に圧力移送し、2 分間攪拌した。白い羊毛状のアルミニウムアルコキサイドと推定される物質が、水相に沈殿し沈降した。次いで 1 リットルの脱イオン水を、洗った混合物に加え、攪拌し、沈降を待ち、次いで有機層をアルミニウム残渣を含む水層から除いた。ポリマーは、残った有機溶液から、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下に蒸発を行うことにより得られた。各例につき、461 グラムのポリマー物質が得られた。結果を次の表 6 にまとめる。

20

【0069】

表 6

例	触媒 (g)	温度 (°C)	活性 Kg/g 触媒	%デセン 転化率	Kv (100°C)	Kv (40°C)	VI	I ₂ 価
28	0.008	92	57.66	83	335	3,379	258	2.7
29	0.007	86	61.13	77	521	5,781	271	1.2

【0070】

(例 30~31)

乾燥した 3 リットルのビュッキ (Buechi) 反応器に、アルゴン雰囲気下で 750 mL の無水 1-デセンモノマーを入れた。次いで、25 重量% $\text{Al}(\text{Bu}^i)_3$ のヘキサン溶液 1.15 mL を加えて、水分及び不純物を取り除き、反応器の温度を下記の表 7 に示した所望の温度にまで上げた。所望の温度に到達した後、既知体積の容器から圧力降下により 1 モルの水素ガスを反応器に添加した。次いで、MAO : Zr のモル比が 1000 : 1 になるように 10 重量% MAO のトルエン溶液に溶解した 0.029 g の $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp-9-Flu})\text{ZrCl}_2$ の溶液 (使用 30 分前に調製しておく) を、200 psig アルゴン圧力下で攪拌している反応器に圧入した。反応器は、温度 95°C 及び 200 psig に 30 分間維持した。

30

【0071】

重合が完了したとき、反応器の圧力を下げ、移送を助けるために、400 mL のヘキサンを、重合したデセン溶液に加えた。次いで反応器の内容物は、攪拌器を備え、100 mL の酸性イソプロパノールを入れた容器に圧力移送し、2 分間攪拌した。白い羊毛状のアルミニウムアルコキサイドと推定される物質が、水相に沈殿し沈降した。次いで 1 リットルの脱イオン水を、洗った混合物に加え、攪拌し、沈降を待ち、次いで有機層をアルミニウム残渣を含む水層から除いた。ポリマーは、残った有機溶液から、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下に蒸発を行うことにより得られた。結果を次の表 7 にまとめる。

40

【0072】

表 7

例	H ₂ (mol)	触媒 (g)	温度 (°C)	活性 Kg/g 触媒	% デセン 転化率	Kv (100°C)	Kv (40°C)	VI	I ₂ 価
30	1.0	0.029	40	4.45	23	1,080	12,555	314	0.8
31	1.0	0.029	95	4.95	26	110	900	222	9.2

【0073】

これらのデータが示すように、（本発明の範囲内の）触媒の橋架け置換基の性質は、適当な重合速度を実現するためだけでなく、重合中の水素化の効率にある程度穏やかな効果を与えるためにも重要である。

10

【0074】

（比較例 C～E）

乾燥した 3 リットルのビュッキ（Buechi）反応器に、アルゴン雰囲気下で 750 mL の無水 1-デセンモノマーを入れた。次いで、25 重量% Al(Buⁱ)₃ のヘキサン溶液 1.15 mL を加えて、水分及び不純物を取り除き、反応器の温度を下記の表に示した所望の温度にまで上げた。所望の温度に到達した後、既知体積の容器から圧力降下により水素ガスを次表に示した所望のモル数まで反応器に添加した。次いで、MAO：Zr のモル比が 1000：1 になるように 10 重量% MAO のトルエン溶液に溶解した 0.022 g の Me₂C(Cp-9-Flu)ZrCl₂ の溶液（使用 30 分前に調製しておく）を、200 psig アルゴン圧力下で攪拌している反応器に圧入した。反応器は、所望の温度及び 200 psig に 30 分間維持した。

20

【0075】

完了したとき、反応器の圧力を下げ、移送を助けるために、400 mL のヘキサンを、重合したデセン溶液に加えた。次いで反応器の内容物は、攪拌器を備え、100 mL の酸性イソプロパノールを入れた容器に圧力移送し、2 分間攪拌した。白い羊毛状のアルミニウムアルコキサイドと推定される物質が、水相に沈殿し沈降した。次いで 1 リットルの脱イオン水を、洗った混合物に加え、攪拌し、沈降を待ち、次いで有機層をアルミニウム残渣を含む水層から除いた。ポリマーは、残った有機溶液から、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下に蒸発を行うことにより得られた。結果を次の表 8 にまとめる。

30

【0076】

表 8

比較例	H ₂ (mol)	温度 (°C)	活性 Kg/g 触媒	% デセン 転化率	Kv (100°C)	Kv (40°C)	VI	I ₂ 価
C	1.0	40	2.68	11	290	2,347	276	10.4
D	1.0	95	9.66	38	18	83	237	48.5
E	3.7	95	6.66	26	20	103	219	32.1

40

【0077】

これらのデータが示すように、本発明の範囲外の触媒を使用すると、重合速度、モノマー転化率及び重合中の水素化の効率に影響し、その結果、本発明の範囲内の触媒を用いた例 17～21、24 及び 28～31 で得られた 1-デセンのポリオレフィン類に比べ著しく高いヨウ素価となる。

【0078】

（比較例 F～I）

乾燥した 3 リットルのビュッキ（Buechi）反応器に、アルゴン雰囲気下で 750 mL の無水 1-デセンモノマーを入れた。25 重量% Al(Buⁱ)₃ のヘキサン溶液 1.15 mL を加えて、水分及び不純物を取り除き、反応器の温度を下記の表に示した所望の温度にまで上げ

50

た。所望の温度に到達した後、既知体積の容器から圧力降下により水素ガスを次表に示した所望のモル数まで反応器に添加した。次いで、MAO：Zrのモル比が1000：1になるように、種々の橋かけしていないメタロセン触媒（比較例F、G及びH用）並びに橋かけされたメタロセン触媒（比較例I用）（それらのタイプと重量とは次表に示した。それらは非晶質のポリマーを生成することが知られている）の溶液を10重量%MAOのトルエン溶液に溶解した（使用30分前に調製しておく）を、200psigアルゴン圧力下で攪拌している反応器に圧入した。反応器は、所望の温度及び200psigに30分間維持した。

【0079】

完了したとき、反応器の圧力を下げ、移送を助けるために、400mLのヘキサンを、重合したデセン溶液に加えた。次いで反応器の中身は、攪拌器を備え、100mLの酸性イソプロパノールを入れた容器に圧力移送し、2分間攪拌した。白い羊毛状のアルミニウムアルコキサイドと推定される物質が、水相に沈殿し沈降した。次いで1リットルの脱イオン水を、洗った混合物に加え、攪拌し、沈降を待ち、次いで有機層をアルミニウム残渣を含む水層から除いた。

【0080】

ポリマーは、残った有機溶液から、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下に蒸発を行うことにより得られた。結果を次の表9にまとめる。

【0081】

表 9

比較例	主触媒 M	グラム M	H ₂ (mol)	温度 (°C)	活性 Kg/g触媒	%デセン 転化率	Kv (100°C)	Kv (40°C)	VI	I ₂ 価
F	Cp ₂ ZrCl ₂	0.030	0.0	40	5.39	29	41.4	295	196	26
G	Cp ₂ ZrCl ₂	0.013	1.0	86	15.12	34	2.56	7.81	181	157
H	(nBuCp) ₂ ZrC I ₂	0.009	1.0	89	21.97	34	2.34	7.12	163	133
I	Me ₂ Si(Cp) ₂ Zr Cl ₂	0.018	1.0	40	4.28	14	12	68	175	49.1

【0082】

これらのデータが示すように、本発明の範囲外の触媒を使用すると、著しく高いヨウ素価を有するポリオレフィンが生成する。

【0083】

（比較例J）

乾燥した3リットルのビュッキ（Buechi）反応器に、アルゴン雰囲気下で750mLの無水1-デセンモノマーを入れた。これに、25重量%Al(Buⁱ)₃のヘキサン溶液1.15mLを加えて、水分及び不純物を取り除き、反応器の温度を40°Cにまで上げた。次に、既知体積の容器から圧力降下により1モルの水素ガスを反応器に添加した。次いで、MAO：Zrのモル比が1000：1になるように10重量%MAOのトルエン溶液に溶解した0.011gのrac-Et(Ind)₂ZrCl₂の溶液（使用30分前に調製しておく）を、200psigアルゴン圧力下で攪拌している反応器に圧入した。反応器は、40°C及び200psigに30分間維持した。

【0084】

重合及び後処理後、粘度702cSt及び粘度指数296のポリマー状物質379gが得られた。不飽和の尺度であるヨウ素価は0.4であった。この物質について行った¹H及び¹³C NMR分析によれば、このポリマー中に検知し得る不飽和は存在しないことがわかった。このポリマーのポリマーシーケンス分布分析によれば、この生成物は構造的に基本的にアイソタクチックであった。すなわち3連鎖%mmは78.66%であった。

【0085】

例Jのポリマーについて行ったDSC分析によれば、このポリマーが -73.8°C のガラス転移温度に加えて、 24.5°C の結晶転移温度を有することがわかったが、このことは、このポリマーが非晶質ではなく、潤滑油用途には不適當であることを示す。この例の結果を次の表10にまとめる。

【0086】

(比較例K)

比較例Iと本質的に同じ手順と物質を用いて、 0.024 グラムの $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ を同条件で重合した。後処理後、 355 グラムのポリ(1-デセン)が回収され、モノマー転化率は 64% であった。このポリマーは、 $1,624\text{cSt}$ の Kv_{100} 、 341 のV I及び 0.35 のヨウ素価を有した。このポリマーについて行ったDSC分析によれば、このポリマーが -66.0°C のガラス転移温度に加えて、 33.1°C の結晶転移温度を有することがわかったが、このことは、このポリマーが非晶質ではなく、潤滑油用途には不適當であることを示す。

【0087】

表 10

比較例	主触媒	H_2 (mol)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	活性 Kg/g触媒	%デセン 転化率	Kv (100°C)	Kv (40°C)	VI	I_2 価	結晶転移 温度 ($^{\circ}\text{C}$)
J	<i>rac</i> -Et(Ind) $_2$ ZrCl $_2$	1.0	40	34.44	68	702	7,528	296	0.4	24.5
K	<i>rac</i> -Me $_2$ Si(2-MeInd) $_2$ ZrCl $_2$	1.0	40	14.79	64	1,624	18,529	341	0.35	33.1

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 ディマイオ、アンソニー、ジェイ
アメリカ合衆国 コネチカット、ウッドベリー、 パーンヒル ロード 160
- (72)発明者 ブランスキー、ジョン、アール
アメリカ合衆国 コネチカット、サジントン、 ローウェリー ドライブ 42
- (72)発明者 バドワース、ジョン、ジー
アメリカ合衆国 コネチカット、ウォルコット、 リチャード アヴェニュー 79
- (72)発明者 ギリス、ダニエル、ジェイ
アメリカ合衆国 テキサス、ヴィクトリア、 パーク ビュー 106

合議体

審判長 宮坂 初男

審判官 高原 慎太郎

審判官 福井 美穂

- (56)参考文献 特表2000-507635 (JP, A)
欧州特許出願公開第586777 (EP, A1)
特開平3-131612 (JP, A)
特開平5-140228 (JP, A)
特開2002-37811 (JP, A)
特表2002-518582 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F4/64-4/658