

明 細 書

発明の名称：脂肪族炭化水素溶媒に可溶な新規なボレート化合物

技術分野

[0001] 本発明は、脂肪族炭化水素溶媒に可溶であり、且つ低温下でも均一な溶液状態を保持することが可能である、オレフィンやジエンの重合用の助触媒として有用なボレート化合物、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来からオレフィンやジエンの重合用触媒として、メタロセン化合物やジイミン錯体、フェノキシ錯体等の非メタロセン系金属錯体触媒が使用されることが数多く報告されている。これら金属錯体触媒のカチオン性活性種を安定化させるために用いる助触媒として、アルキルアルミニウム、メチルアルミノオキサン等のアルミノキサン（MAO）、アンモニウムボレート等のブレンステッド酸塩、及びトリフェニルカルベニウムボレート等のルイス酸塩が使用されている（非特許文献1）。

[0003] 前記ブレンステッド酸塩による触媒活性化反応は、金属錯体触媒上の脱離基がプロトン化され、金属錯体触媒から脱離し、金属錯体触媒のカチオン性活性種を生成することにより、ブレンステッド酸塩由来の非配位性アニオンが活性種を安定化させる。当該ブレンステッド酸塩を構成する、ブレンステッド塩基としては、非配位性アニオンであるテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等の種々のボレート化合物が報告されており（非特許文献1）、ブレンステッド酸としては、窒素、リン、酸素、及び／又は硫黄を含有するブレンステッド酸が知られている（特許文献1）。

[0004] 前記ブレンステッド酸塩として、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、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、メチルピロリジニウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等の窒素を含有するブレンステッド酸塩（アンモニウムボレート）が知られている（特許文献2）。これら

アンモニウムボレートによる触媒活性化反応では、プロトン化段階でプロトンを失うことによりアミン化合物が生成する。かかるアミン化合物は、金属錯体触媒のカチオン性活性種と相互作用する可能性があり、その場合は重合反応に悪影響を及ぼすことが懸念される。

[0005] また、重合で使用される溶媒としては、非極性の炭化水素溶媒が使用されている。特に臭気や毒性の観点からトルエン等の芳香族炭化水素溶媒よりも *n*-ヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒への切り替えが進んでいる。

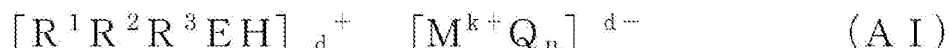
[0006] しかし、通常のテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート化合物は、トルエン等の芳香族炭化水素溶媒に難溶であること、又は、溶解したとしても、ボレート化合物が溶解した濃厚相と溶解してない希薄相の液-液2相に分離することが知られている(特許文献3)。

[0007] テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート化合物は、*n*-ヘキサンや *n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒には難溶であることから、脂肪族炭化水素溶媒に可溶な化合物が望まれ、提案されている(特許文献4)。特許文献4に記載のジ(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)ボレートやビス(水添牛脂アルキル)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)ボレートは、炭化水素溶媒に可溶な化合物として有用である。

[0008] しかし、特許文献4に記載のジ(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)ボレートやビス(水添牛脂アルキル)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)ボレートを使用する場合、触媒活性化反応後に生成するトリアルキルアミンが求核性を有するため、オレフィンやジエンの重合反応の触媒毒となり得ることが懸念される。

[0009] また、特許文献5には、下記式(AI)：

[0010] [化1]



[0011] (式中の各記号の定義は、特許文献5に記載の通りである。)

で表される化合物をオレフィン重合用の活性化剤(本明細書では、助触媒と称する。)として使用することが記載されており、該化合物の25℃下での脂肪族炭化水素溶媒中の溶解度は、カチオン基(すなわち、アンモニウム又はホスホニウム)の脂肪族炭素数とともに増加することが記載されている。しかし、特許文献5には、該化合物の低温下での脂肪族炭化水素溶媒中の溶解度については開示されていない。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1: 米国特許第5132380号明細書

特許文献2: 国際公開第2010/014344号

特許文献3: 特開2018-104335号公報

特許文献4: 特表2000-507157号公報

特許文献5: 特表2021-522243号公報

非特許文献

[0013] 非特許文献1: Chem. Rev., 2000, 100, 1391-1434

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 一般に、オレフィンやジエンの溶液重合反応の助触媒であるボレート化合物は、油状の形態で得られるため単体としての取り扱い及び計量が容易ではない。そのため、ボレート化合物は、通常、溶液重合に用いる溶媒に溶解させて均一な溶液として保管し、用時に希釈、定量して使用する必要があった。しかし、前述の通り、ボレート化合物は、一般に、脂肪族炭化水素溶媒に対する溶解性は極めて低いことが知られていた。また、本発明者は、25℃で脂肪族炭化水素溶媒に可溶な特許文献5に記載のボレート化合物を、外気温の低い冬場や低温下で、脂肪族炭化水素溶媒の溶液として保管した際に、二相に分離したり、固体が析出する等の困難に直面した。本発明は、これら

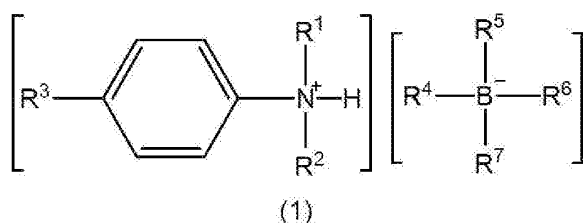
従来技術を鑑み、脂肪族炭化水素溶媒に可溶であり、且つ低温下でも均一な溶液状態を保持することが可能である、オレフィンやジエンの溶液重合反応の助触媒として有用なボレート化合物及びその工業的製法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者は、鋭意検討した結果、

下記式（１）：

[0016] [化2]



[0017] [式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、直鎖状の C_{1-20} アルキル基を表し； R^3 は、直鎖状の C_{3-8} アルキル基を表し；並びに

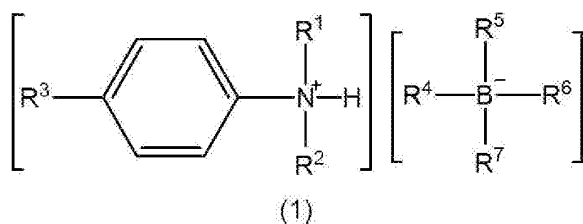
R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、１個以上の、フッ素原子又はフルオロ C_{1-4} アルキル基で置換された C_{6-14} アリール基を表す。]

で表される化合物（以下、「本発明の化合物」ともいう。）が、 n -ヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒に可溶であり、低温下でも均一な溶液状態のまま安定に保管可能であり、用時にそのまま使用することが可能であることから、オレフィンやジエンの溶液重合反応の助触媒として有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0018] 本発明の一実施形態は、例えば、以下の通りである。

[１] 式（１）：

[0019] [化3]



[0020] [式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、直鎖状の C_{16-20} アルキル基を表し； R^3 は、直鎖状の C_{3-8} アルキル基を表し；並びに R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、1個以上の、フッ素原子又はフルオロ C_{1-4} アルキル基で置換された C_{6-14} アリール基を表す。]

で表される化合物。

[2] R^1 及び R^2 が、それぞれ独立して、直鎖状の C_{16-18} アルキル基であり、且つ R^3 が、直鎖状の C_{4-6} アルキル基である、前記[1]に記載の化合物。

[3] R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 が、それぞれ独立して、1個以上の、フッ素原子又はトリフルオロメチル基でそれぞれ置換された、フェニル基、1-ナフチル基又は2-ナフチル基である、前記[1]に記載の化合物。

[4] R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 が全て、ペンタフルオロフェニル基、2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-ヘプタフルオロ-1-ナフチル基又は1, 3, 4, 5, 6, 7, 8-ヘプタフルオロ-2-ナフチル基である、前記[1]又は[2]に記載の化合物。

[5] 前記化合物が、 n -ヘキサン中、 $-15^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ の範囲において、3 mM以上の溶解度を示し、且つメチルシクロヘキサン中、 $-15^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ の範囲において、300 mM以上の溶解度を示す、前記[1]～[4]のいずれかに記載の化合物。

[6] $-15^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ の範囲において、3 mM以上の前記[1]～[4]のいずれかに記載の化合物を含有する前記化合物の n -ヘキサン溶液。

[7] $-15^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ の範囲において、300 mM以上の前記[1]～[4]のいずれかに記載の化合物を含有する前記化合物のメチルシクロヘキサン溶液。

[8] 前記[1]～[4]のいずれかに記載の化合物からなる、オレフィン及びジエンからなる群より選択される少なくとも1種のモノマーの溶液重合の助触媒。

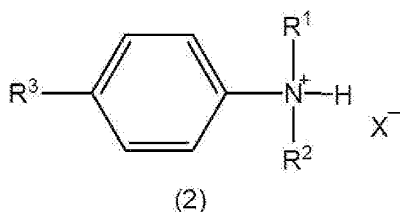
[9] 前記[1]～[4]のいずれかに記載の化合物を助触媒として使用し

て、オレフィン及びジエンからなる群から選ばれる少なくとも１種のモノマーを溶液重合することを含む、重合体の製造方法。

[１０] 前記[１]～[４]のいずれかに記載の化合物をｎ－ヘキサン又はメチルシクロヘキサンに溶解させ、均一な溶液状態を保持しながら、－１５℃～０℃で保管することを特徴とする、当該化合物の保管方法。

[１１] 式（２）：

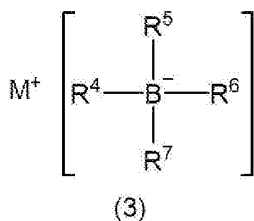
[0021] [化4]



[0022] [式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、直鎖状の C_{16-20} アルキル基を表し； R^3 は、直鎖状の C_{3-8} アルキル基を表し；並びに
 X は、ハロゲン原子を表す。]

で表される化合物、及び式（３）：

[0023] [化5]



[0024] [式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、１個以上の、フッ素原子又はフルオロ C_{1-4} アルキル基で置換された C_{6-14} アリール基を表し；
並びに
 M は、アルカリ金属を表す。]

で表される化合物を、メチルシクロヘキサン及び水の混合溶媒中で反応させる工程を含む、前記[１]に記載の化合物の製造方法。

発明の効果

[0025] 一般に、オレフィンやジエンの溶液重合の技術分野においては、触媒等の

溶解性を考慮してトルエン等の芳香族炭化水素溶媒が溶媒又は助溶媒として頻繁に使用されるが、臭気や毒性の観点のみならず、除去コストの観点から芳香族炭化水素溶媒を減量させるか、又は使用しないことが望まれている。本発明によれば、芳香族炭化水素溶媒を一切使用することなく、脂肪族炭化水素溶媒、とりわけ、*n*-ヘキサン、メチルシクロヘキサン、又はそれらの混合溶媒中で低温下でも均一な溶液状態を保持することが可能な新規なボレート化合物を提供することができる。本発明の化合物は、脂肪族炭化水素溶媒中で低温下でも均一な溶液状態を保持することができることから、取り扱い及び計量が容易な希釈溶液の状態で本発明の化合物を安定に保管することができ、オレフィンやジエンの溶液重合反応の助触媒として用時にそのまま使用することができるという利点を有する。また、本発明によれば、本発明の化合物の簡便な製造方法も提供することができる。

発明を実施するための形態

- [0026] 本明細書中に用いられる用語及び各記号の定義について、以下に説明する。
- [0027] 本明細書中、「ハロゲン原子」とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を意味する。
- [0028] 本明細書中、「直鎖状の C_{16-20} アルキル（基）」とは、直鎖状の炭素原子数16～20のアルキル基を意味し、例えば、ヘキサデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル等が挙げられる。中でも、直鎖状の C_{16-18} アルキル基が好ましい。
- [0029] 本明細書中、「直鎖状の C_{3-8} アルキル（基）」とは、直鎖状の炭素原子数3～8のアルキル基を意味し、例えば、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル等が挙げられる。中でも、直鎖状の C_{4-6} アルキル基が好ましい。
- [0030] 本明細書中、「 C_{1-4} アルキル（基）」とは、直鎖状又は分岐鎖状の炭素原子数1～4のアルキル基を意味し、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブ

チル等が挙げられる。

- [0031] 本明細書中、「フルオロ C_{1-4} アルキル(基)」は、前記「 C_{1-4} アルキル」基中の1以上の水素原子がフッ素原子で置換された基を意味する。具体的には、例えば、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、2-フルオロエチル、2,2-ジフルオロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、3,3,3-トリフルオロプロピル、4,4,4-トリフルオロブチル等が挙げられる。
- [0032] 本明細書中、「アルカリ金属」とは、周期表第Ⅰ族(第ⅠA族)に属する金属元素を意味し、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等が挙げられる。中でも、リチウム又はナトリウムが好ましい。
- [0033] 本明細書中、「炭化水素溶媒」とは、芳香族炭化水素溶媒、及び／又は脂肪族炭化水素溶媒を包含する溶媒を意味する。
- [0034] 本明細書中、「芳香族炭化水素溶媒」としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。
- [0035] 本明細書中、「脂肪族炭化水素溶媒」としては、例えば、*n*-ヘキサン、イソヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、それらの混合溶媒等が挙げられる。中でも、*n*-ヘキサン、メチルシクロヘキサン、又はそれらの混合溶媒が好ましい。
- [0036] 本明細書中、「脂肪族炭化水素溶媒に可溶」とは、特定の温度下で本発明の化合物が*n*-ヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒中に、特定の濃度で溶解し、透明な均一溶液を形成することを意味する。具体的な好ましい態様としては、例えば、本発明の化合物が、*n*-ヘキサン中、 $-15^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ の範囲において(当該範囲内のいずれの温度においても)、少なくとも3 mMの濃度、好ましくは5 mM以上の濃度で溶解し、透明な均一溶液を形成すること、本発明の化合物が、メチルシクロヘキサン中、 $-15^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ の範囲において(当該範囲内のいずれの温度においても)、少なくとも300 mMの濃度、好ましくは350 mM以上の濃度、より好ましくは400 mM以上の濃度で溶解し、透明な均一溶液を形成すること等が

挙げられる。

[0037] 本明細書中、「低温下」とは、常温よりも低い温度を意味し、上限値は、 15°C 未満であれば、特に限定されないが、通常 10°C 以下であり、好ましくは 5°C 以下であり、より好ましくは 0°C 以下である。また、下限値は、通常 -20°C 以上であり、好ましくは -15°C 以上である。

[0038] 本明細書中、「常温」とは、第18改正日本薬局方通則で規定されている常温($15^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$)をいう。

[0039] 本明細書中、「 $-15^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ の範囲における溶解度」とは、本発明の化合物を 25°C 下、脂肪族炭化水素溶媒に溶解させた溶液を、 $-15^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ の範囲内の任意の温度まで冷却した場合に、透明な均一溶液を保持し得る本発明の化合物のモル濃度、すなわち、 $-15^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ の範囲内の任意の温度における本発明の化合物の脂肪族炭化水素溶媒中の飽和溶液の濃度(mM)を意味する。

[0040] 本明細書中、「 $Y^{\circ}\text{C}\sim Z^{\circ}\text{C}$ 」(Y及びZは任意の数字を示す。)と記載する場合、特段の断りがない限り、「 $Y^{\circ}\text{C}$ 以上 $Z^{\circ}\text{C}$ 以下」を意味する。

[0041] 本明細書中、「均一な溶液状態」とは、本発明の化合物が、脂肪族炭化水素溶媒中で固体として析出せず、且つ相分離(例、二相に分離)もせずに、均一に溶解している透明な状態を意味する。

[0042] 本明細書中、「保管方法」における保管には、一定期間、静置した状態に保つこと、及び静置した状態に限らず移動することも含まれる。

[0043] 本明細書中、「溶液重合」とは、重合反応を有機溶媒等の溶媒中で行うことを意味する。それ故、溶液重合は、モノマーと溶媒の混合溶液状態から、重合反応中、及び、重合終了後も常に溶液の状態、すなわち、均一な溶液状態で行われる。

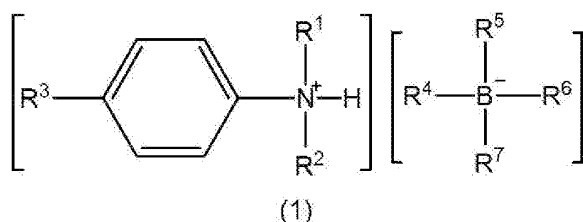
[0044] (本発明の化合物)

以下、本発明の化合物について説明する。

[0045] 本発明の化合物は、下記式(1)：

[0046]

[化6]



[0047] [式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、直鎖状の C_{16-20} アルキル基を表し； R^3 は、直鎖状の C_{3-8} アルキル基を表し；並びに

R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、1個以上の、フッ素原子又はフルオロ C_{1-4} アルキル基で置換された C_{6-14} アリール基を表す。]

で表される化合物（以下、「化合物（1）」ともいう。）である。

[0048] 化合物（1）の好ましい態様について、以下に説明する。

[0049] 以下、化合物（1）の各基について説明する。

[0050] R^1 及び R^2 は、好ましくは、それぞれ独立して、直鎖状の C_{16-18} アルキル基であり、且つ R^3 が、直鎖状の C_{4-6} アルキル基である。

[0051] R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、好ましくは、それぞれ独立して、1個以上の、フッ素原子又はフルオロ C_{1-4} アルキル基（例、トリフルオロメチル基）で置換された、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-ビフェニル基、3-ビフェニル基、4-ビフェニル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、3-フェナントリル基又は9-フェナントリル基であり、より好ましくは、それぞれ独立して、1個以上の、フッ素原子又はトリフルオロメチル基で置換された、フェニル基、1-ナフチル基又は2-ナフチル基であり、特に好ましくは、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 が全て同一の、ペンタフルオロフェニル基、2, 2', 3, 3', 4', 5, 5', 6, 6'-ノナフルオロ-4-(1, 1'-ビフェニル)基、2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-ヘプタフルオロ-1-ナフチル基又は1, 3, 4, 5, 6, 7, 8-ヘプタフルオロ-2-ナフチル基である。

[0052] 好適な化合物（1）としては、以下の化合物が挙げられる。

[0053] [化合物（1A）]

前記式(1)中の

R^1 及び R^2 が、それぞれ独立して、直鎖状の C_{16-20} アルキル基であり、 R^3 は、直鎖状の C_{3-8} アルキル基であり、並びに R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 が、それぞれ独立して、1個以上の、フッ素原子又はフルオロ C_{1-4} アルキル基(例、トリフルオロメチル基)で置換された、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-ビフェニリル基、3-ビフェニリル基、4-ビフェニリル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、3-フェナントリル基又は9-フェナントリル基である、化合物(1)。

[0054] [化合物(1B)]

前記式(1)中の

R^1 及び R^2 が、それぞれ独立して、直鎖状の C_{16-20} アルキル基であり、 R^3 は、直鎖状の C_{3-8} アルキル基であり、並びに R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 が、それぞれ独立して、1個以上の、フッ素原子又はトリフルオロメチル基で置換された、フェニル基、1-ナフチル基又は2-ナフチル基である、化合物(1)。

[0055] [化合物(1C)]

前記式(1)中の

R^1 及び R^2 が、それぞれ独立して、直鎖状の C_{16-20} アルキル基であり、 R^3 は、直鎖状の C_{3-8} アルキル基であり、並びに R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 が全て同一の、ペンタフルオロフェニル基、2, 2', 3, 3', 4', 5, 5', 6, 6'-ノナフルオロ-4-(1, 1'-ビフェニリル)基、2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-ヘプタフルオロ-1-ナフチル基又は1, 3, 4, 5, 6, 7, 8-ヘプタフルオロ-2-ナフチル基(好ましくは、ペンタフルオロフェニル基)である、化合物(1)。

[0056] [化合物(1D)]

前記式(1)中の

R^1 及び R^2 が、それぞれ独立して、直鎖状の C_{16-18} アルキル基であり、

R^3 が、直鎖状の C_{4-6} アルキル基であり、並びに
 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 が、それぞれ独立して、1個以上の、フッ素原子又はフルオロ C_{1-4} アルキル基（例、トリフルオロメチル基）で置換された、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-ビフェニリル基、3-ビフェニリル基、4-ビフェニリル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、3-フェナントリル基又は9-フェナントリル基である、化合物（1）。

[0057] [化合物（1E）]

前記式（1）中の

R^1 及び R^2 が、それぞれ独立して、直鎖状の C_{16-18} アルキル基であり、
 R^3 が、直鎖状の C_{4-6} アルキル基であり、並びに
 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 が、それぞれ独立して、1個以上の、フッ素原子又はトリフルオロメチル基で置換された、フェニル基、1-ナフチル基又は2-ナフチル基である、化合物（1）。

[0058] [化合物（1F）]

前記式（1）中の

R^1 及び R^2 が、それぞれ独立して、直鎖状の C_{16-18} アルキル基であり、
 R^3 が、直鎖状の C_{4-6} アルキル基であり、並びに
 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 が全て同一の、ペンタフルオロフェニル基、2, 2', 3, 3', 4', 5, 5', 6, 6'-ノナフルオロ-4-(1, 1'-ビフェニリル)基、2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-ヘプタフルオロ-1-ナフチル基又は1, 3, 4, 5, 6, 7, 8-ヘプタフルオロ-2-ナフチル基（好ましくは、ペンタフルオロフェニル基）である、化合物（1）。

[0059] 化合物（1）の好適な具体例としては、例えば、N, N-ジヘキサデシル-4-ブチルアニリニウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（化合物（1-1））、N, N-ジオクタデシル-4-ブチルアニリニウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（化合物（1-2））等が挙げられる。

[0060] 本発明の化合物は、脂肪族炭化水素溶媒、とりわけ、*n*-ヘキサン、メチルシクロヘキサン、又はそれらの混合溶媒に可溶であり、且つ低温下でも均一な溶液状態を保持することが可能であることから、取り扱い及び計量が容易な溶液状態で本発明の化合物を安定に保管することができるという利点を有する。そのため、本発明の化合物は、均一系のオレフィンやジエンの溶液重合用の助触媒として有用である。

[0061] (本発明の化合物の保管方法)

以下、本発明の化合物の保管方法（以下、「本発明の保管方法」ともいう。）について説明する。

[0062] 本発明の保管方法は、本発明の化合物（化合物（１））を、脂肪族炭化水素溶媒（例えば、*n*-ヘキサン、メチルシクロヘキサン、又はそれらの混合溶媒）に溶解させ、均一な溶液状態を保持しながら、低温下で一定期間保管することを特徴とする。本発明の化合物と脂肪族炭化水素溶媒との混合物が均一な溶液状態であることは、目視により確認することができる。

[0063] 保管時の化合物（１）の濃度、すなわち、溶解度、の下限值は、最低保管温度、具体的には -20°C 又は -15°C 、における化合物（１）の脂肪族炭化水素溶媒中の飽和溶液の濃度（ mM ）を基に設定することができる。

[0064] 本発明の保管方法の好適な一態様としては、化合物（１）を、少なくとも 3 mM の濃度で n -ヘキサンに溶解させ、均一な溶液状態を保持しながら、 $-15^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ 下で一定期間保管することを特徴とする保管方法である。

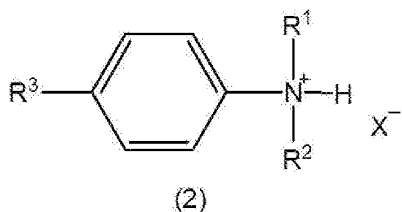
[0065] 本発明の保管方法の別の好適な一態様としては、化合物（１）を、少なくとも 300 mM の濃度でメチルシクロヘキサンに溶解させ、均一な溶液状態を保持しながら、 $-15^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ 下で一定期間保管することを特徴とする保管方法である。

[0066] (本発明の化合物の製造方法)

以下、本発明の化合物（化合物（１））の製造方法（以下、「本発明の製造方法」ともいう。）について説明する。

[0067] 本発明の製造方法は、化合物（１）の製造方法であって、下記式（２）：

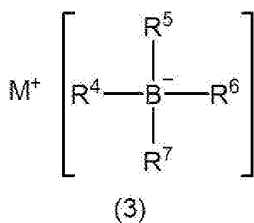
[0068] [化7]



[0069] [式中の各記号は、前記と同意義である。]

で表される化合物（以下、「化合物（２）」ともいう。）、及び式（３）：

[0070] [化8]



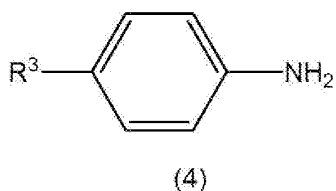
[0071] [式中の各記号は、前記と同意義である。]

で表される化合物（以下、「化合物（３）」ともいう。）を、メチルシクロヘキサン及び水の混合溶媒中で反応させる工程（以下、「工程A」ともいう。）を含むことを特徴とする。具体的には、後述する製造例に記載の製造方法が挙げられる。

[0072] 本製造方法において、原料として用いられる化合物（２）としては、例えば、N，N－ジヘキサデシルアニリン塩酸塩、N，N－ジヘプタデシルアニリン塩酸塩、N，N－ジオクタデシルアニリン塩酸塩、N，N－ジノナデシルアニリン塩酸塩、N，N－ジエイコシルアニリン塩酸塩等が挙げられる。

[0073] 化合物（２）の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、下記式（４）：

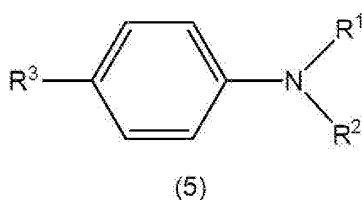
[0074] [化9]



[0075] [式中の記号は、前記と同意義である。]

で表される化合物（以下、「化合物（４）」ともいう。）を、溶媒中、塩基存在下、アルキルハライド（ R^1X' 及び R^2X' ）（式中、 X' は、ハロゲン原子を表し、その他の記号は、前記と同意義である。）と反応させることにより、下記式（５）：

[0076] [化10]



[0077] [式中の各記号は、前記と同意義である。]

で表される化合物（以下、「化合物（５）」ともいう。）を得る工程（以下、「工程１」ともいう。）、及び
前記化合物（５）を、溶媒中、塩化水素と反応させることにより、前記化合物（２）に変換する工程（以下、「工程２」ともいう。）を含む。

[0078] （工程１）

本工程は、反応に影響を及ぼさない溶媒中に行なうことができる。反応溶媒としては、特に限定されないが、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；アセトニトリル等のニトリル類； N ， N －ジメチルホルムアミド、 N ， N －ジメチルアセトアミド等のアミド類等が挙げられ、中でも好ましくは、テトラヒドロフランである。

[0079] 塩基としては、水素化ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基；トリエチルアミン、ピリジン、 N ， N －ジイソプロピルエチルアミン等の有機塩基が挙げられ、中でも好ましくは、水素化ナトリウムである。

塩基の使用量は、化合物（４）１モルに対して、通常２～５モル、好ましくは２．２～３モルである。

[0080] アルキルハライドの使用量は、化合物（４）１モルに対して、 R^1X' 及び R^2X' を各々、通常１～１．５モル、好ましくは１．１～１．３モルである。 R^1 と R^2 が同一である場合、 R^1X' 及び R^2X' の総使用量は、通常２～３モル、好ましくは２．２～２．６モルである。

[0081] 反応温度は、通常６０℃～１３０℃、好ましくは７０℃～９０℃、より好ましくは反応溶媒の還流温度であり、反応時間は、通常３～２４時間である。

[0082] （工程２）

本工程は、反応に影響を及ぼさない溶媒中に行なうことができる。反応溶媒としては、特に限定されないが、例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒等が挙げられ、中でも好ましくは、*n*-ヘキサンである。

[0083] 塩化水素としては、特に限定されないが、例えば、市販品として容易に入手可能な、塩化水素／ジエチルエーテル溶液、又は塩化水素／酢酸エチル溶液を使用することができる。

塩化水素の使用量は、化合物（５）１モルに対して、通常１～２モル、好ましくは１．１～１．５モルである。

[0084] 反応温度は、通常、常温（１５℃～２５℃）、好ましくは、室温（２０℃～２５℃）であり、反応時間は、通常１～４時間である。

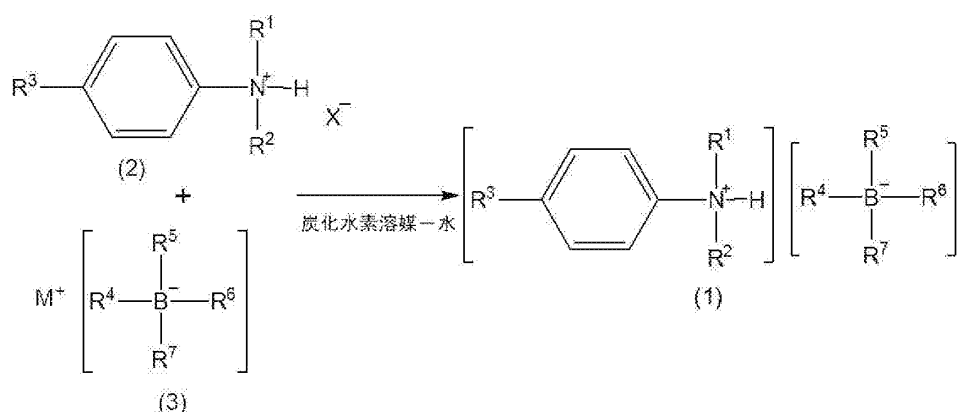
[0085] 本製造方法において、原料として用いられる化合物（３）としては、例えば、リチウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ナトリウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、リチウム テトラキス（ノナフルオロ〔１，１'-ビフェニル〕-４-イル）ボレート、ナトリウム テトラキス（ノナフルオロ〔１，１'-ビフェニル〕-４-イル）ボレート、リチウム テトラキス（ヘプタフルオロ-２-ナフチル）ボレート、ナトリウム テトラキス（ヘプタフルオロ-２-ナフチル）ボレート、リチウム 〔３，５-ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ボレート、ナトリウム 〔３，５-ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ボレート、又は

それらのジエチルエーテル錯体等が挙げられる。

[0086] 化合物(3)は、市販品や精製品を用いてもよいし、自体公知の方法（例えば、*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48(40), 7444-7447参照）により調製したものをを用いてもよい。

[0087] (工程A)

[0088] [化11]



[0089] 本工程は、炭化水素溶媒-水の混合溶媒中（二相系）で行なうことができる。使用する炭化水素溶媒としては、特に限定されないが、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、又はn-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒が挙げられ、中でも、後処理後の溶液をそのまま溶液重合反応に使用できる点で、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒が好ましい。炭化水素溶媒と水の混合比率（v/v）は、使用する炭化水素溶媒の種類により適宜設定することが可能であるが、炭化水素溶媒：水は、通常1：1～10：1であり、好ましくは、1：1～5：1である。

[0090] 反応温度は、通常、常温（15℃～25℃）、好ましくは、室温（20℃～25℃）である。反応時間は、通常1～4時間である。

[0091] 本工程では、反応終了後、有機相を水洗し、減圧下で炭化水素溶媒を留去後、残渣に炭化水素溶媒を添加して再度減圧留去する工程を3回繰り返し、得られた残渣を脂肪族炭化水素溶媒に溶解させる後処理を行うことにより、

本発明の化合物の脂肪族炭化水素溶媒溶液を得ることができる。当該溶液中に含まれる本発明の化合物の濃度を定量することにより、当該溶液を、均一透明な溶液状態のまま低温下で保管することができ、また、オレフィンやジエンの溶液重合の助触媒として、用時にそのまま簡便に使用することができる。

[0092] 本発明の化合物の脂肪族炭化水素溶媒溶液中に含まれる本発明の化合物の濃度（溶解度）の定量方法は、特に限定されないが、例えば、内部標準を用いたNMRによる定量分析により定量することができる。

[0093] 本発明の化合物は、脂肪族炭化水素溶媒に可溶であり、且つ低温下でも均一な溶液状態を保持しながら安定に保管することが可能であることから、本発明の化合物、及び／又は本発明の化合物の脂肪族炭化水素溶媒溶液（例、*n*-ヘキサン溶液、メチルシクロヘキサン溶液）は、定量が容易、且つ取り扱い易い、オレフィンやジエンの溶液重合用助触媒として有用である。

[0094] 本発明は、本発明の化合物を助触媒として使用して、オレフィン及びジエンからなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーを溶液重合することを含む、重合体の製造方法を包含する。

[0095] 本発明の化合物を助触媒として使用する重合体の製造は、具体的には、例えば、後述する試験例2に記載の方法に準じて、実施することができる。

実施例

[0096] 以下の製造例、実施例、及び試験例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの製造例及び実施例のみに限定されるものではない。％は、収率についてはmol/mol％を示し、その他については特記しない限り、重量％を示す。また、室温は、20℃～25℃を示す。

[0097] なお、分析に際しては下記機器を使用した。

¹H-NMR及び¹⁹F-NMR：日本電子株式会社（JEOL）製 ECZ 400S FT-NMR

また、下記製造例及び実施例において使用した溶媒及び試薬は、特に明記していない場合は、シグマアルドリッチ、東京化成工業株式会社、富士フ

ルム和光純薬株式会社、純正化学株式会社、関東化学株式会社、コンビ・ブロックス社等の販売業者から購入した。NMR測定に使用した重溶媒は、ケンブリッジアイソトープ研究所から購入した。

[0098] [製造例 1]

N, N-ジヘキサデシル-4-ブチルアニリン塩酸塩の合成

(1) 水素化ナトリウム (含量 66.4 wt %, 1.26 g, 33.8 mmol) にテトラヒドロフラン (10.7 g) を加え、油浴中、75℃で加熱、還流させながら、4-ブチルアニリン (2.0 g, 13.4 mmol) のテトラヒドロフラン (5.6 g) 溶液を滴下した。続いて、反応混合物に、1-ブロモヘキサデカン (8.2 g, 26.9 mmol) のテトラヒドロフラン (17.8 g) 溶液を滴下した後、加熱還流を 20 時間継続した。反応混合物を冷却後、水 (0.4 g) とテトラヒドロフラン (1.9 g) の混合溶液を加えた。水素ガスの発生が収まった後、水 (10.0 g) を加え、分液を行った。有機相を減圧濃縮後、残渣に n-ヘキサン (53.6 g) を加えて溶解させ、水洗後に減圧濃縮、及び乾燥を行うことにより、N, N-ジヘキサデシル-4-ブチルアニリン (8.2 g) を得た。

^1H NMR(CDCl_3) δ : 7.01 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H), 6.57 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H), 3.20 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 4H), 2.49 (t, $J=7.8\text{Hz}$, 2H), 1.48-1.64 (m, 4H), 1.09-1.45 (m, 56H), 0.78-0.97 (m, 9H).

(2) 上記 (1) で得られた N, N-ジヘキサデシル-4-ブチルアニリン (8.2 g, 13.7 mmol) を n-ヘキサン (27.2 g) に溶解させ、攪拌下、4 mmol/L 塩化水素/酢酸エチル溶液 (3.4 g, 15.4 mmol) を滴下した後、n-ヘキサン (19.6 g) を加え、室温下、1 時間攪拌した。生じた固体を濾別し、n-ヘキサン (11.0 g) で洗浄した後、減圧下で乾燥させることにより、標題化合物 (7.2 g, 11.3 mmol) を得た。

^1H NMR(CDCl_3) δ : 13.70 (s, 1H), 7.60 (d, $J=7.9\text{Hz}$, 2H), 7.30 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 2H), 3.35-3.53 (m, 2H), 3.03-3.24 (m, 2H), 2.65 (t, $J=7.6\text{Hz}$, 2H),

1.90-2.12 (m, 2H), 1.53-1.68 (m, 2H), 0.99-1.46 (m, 56H), 0.94 (t, J=7.3Hz, 3H), 0.88 (t, J=7.0Hz, 6H).

[0099] [製造例2]

N, N-ジオクタデシル-4-ブチルアニリン塩酸塩の合成

(1) 水素化ナトリウム (含量 66.4 wt %, 1.26 g、33.8 mmol) にテトラヒドロフラン (10.7 g) を加え、油浴中、75℃で加熱、還流させながら、4-ブチルアニリン (2.0 g、13.4 mmol) のテトラヒドロフラン (5.6 g) 溶液を滴下した。続いて、反応混合物に、1-ブロモオクタデカン (9.8 g、29.4 mmol) のテトラヒドロフラン (17.8 g) 溶液を滴下した後、加熱還流を21時間継続した。反応混合物を冷却後、水 (0.5 g) とテトラヒドロフラン (1.8 g) の混合溶液を加えた。水素ガスの発生が収まった後、水 (10.0 g) を加え、分液を行った。有機相を減圧濃縮後、残渣にn-ヘキサン (53.6 g) を加えて溶解させ、水洗後に減圧濃縮、及び乾燥を行うことにより、N, N-ジオクタデシル-4-ブチルアニリン (9.7 g) を得た。

^1H NMR(CDCl_3) δ : 7.01 (d, J=8.7Hz, 2H), 6.57 (d, J=8.7Hz, 2H), 3.21 (t, J=7.5Hz, 4H), 2.49 (t, J=7.5Hz, 2H), 1.47-1.65 (m, 4H), 1.01-1.46 (m, 64H), 0.79-0.98 (m, 9H).

(2) 上記(1)で得られたN, N-ジオクタデシル-4-ブチルアニリン (9.3 g、14.2 mmol) をn-ヘプタン (64.9 g) に溶解させ、攪拌下、4 mol/L 塩化水素/酢酸エチル溶液 (3.5 g、15.8 mmol) を滴下した後、室温下、2時間攪拌した。生じた固体を濾別し、n-ヘプタン (12.8 g) で洗浄した後、減圧下で乾燥させることにより、標題化合物 (8.4 g、12.2 mmol) を得た。

^1H NMR(CDCl_3) δ : 13.71 (bs, 1H), 7.59 (d, J=8.6Hz, 2H), 7.29 (d, J=8.6Hz, 2H), 3.32-3.54 (m, 2H), 3.02-3.22 (m, 2H), 2.65 (t, J=7.9Hz, 2H), 1.87-2.12 (m, 2H), 1.54-1.67 (m, 2H), 1.05-1.45 (m, 64H), 0.94 (t, J=7.3Hz, 3H), 0.87 (t, J=7.0Hz, 6H).

[0100] [製造例3]

N, N-ジヘキサデシルアニリンの合成

水素化ナトリウム（含量66.4wt%、2.07g、55.5mmol）にテトラヒドロフラン（10.72g）を加え、油浴中、75℃で加熱、還流させながら、アニリン（2.0g、21.9mmol）のテトラヒドロフラン（5.5g）溶液を滴下した。続いて、反応混合物に、1-ブromoヘキサデカン（13.1g、42.9mmol）のテトラヒドロフラン（17.8g）溶液を滴下した後、加熱還流を5時間継続した。反応混合物を冷却後、水（0.4g）とテトラヒドロフラン（1.8g）の混合溶液を加えた。水素ガスの発生が収まった後、水（10.1g）及びテトラヒドロフラン（6.3g）を加え、分液を行った。有機相を45℃で加熱し、エタノール（111g）を加え、20℃まで冷却し、20℃～25℃で15時間攪拌した。生じた固体を濾別し、エタノールで洗浄後、減圧下で乾燥することにより、標題化合物（10.4g）を得た。

^1H NMR(CDCl_3) δ : 7.12-7.23 (m, 3H), 6.55-6.69 (m, 2H), 3.24 (m, 4H), 1.58-1.49 (m, 4H), 1.30-1.11 (m, 52H), 0.88 (t, J=6.9 Hz, 6H).

[0101] [製造例4]

N, N-ジオクタデシルアニリン塩酸塩の合成

水素化ナトリウム（含量66.4wt%、10.09g、270.7mmol）にテトラヒドロフラン（53.6g）を加え、油浴中、75℃で加熱、還流させながら、アニリン（10.01g、107.5mmol）のテトラヒドロフラン（26.81g）溶液を滴下した。続いて、反応混合物に、1-ブromoオクタデカン（78.9g、236.7mmol）のテトラヒドロフラン（89.1g）溶液を滴下した後、加熱還流を5時間継続した。反応混合物を冷却後、水（2.0g）とテトラヒドロフラン（8.9g）の混合溶液を加えた。水素ガスの発生が収まった後、水（50.0g）を加え、分液を行った。有機相を減圧濃縮し、残渣にn-ヘキサン（425g）及び水（50.7g）を加えて攪拌した後、有機相にn-ヘキサン（43g）及び

水（49.7 g）を加えて再度攪拌後に分液を行うことにより、N, N-ジオクタデシルアニリンのヘキサン溶液（531.6 g）を得た。

得られたN, N-ジオクタデシルアニリンのヘキサン溶液（528.1 g）にn-ヘキサン（170.7 g）を加え、攪拌下、1 mol/L 塩化水素／ジエチルエーテル溶液（77.3 g、118.7 mmol）を滴下後、室温で1.5時間攪拌した。生じた固体を濾別し、n-ヘキサン（213 g）で洗浄後、固体をn-ヘキサン（637.3 g）に分散させ、50℃で2時間攪拌した後、室温まで冷却した。固体を濾別した後、n-ヘキサン（213 g）で洗浄後、減圧下で乾燥させることにより、標題化合物（65.9 g、103.9 mmol）を得た。

^1H NMR(CDCl_3) δ : 7.19 (m, 2H), 6.64-6.59 (m, 3H), 3.40-3.05 (m, 4H), 1.57 (m, 4H), 1.02-1.46 (m, 60H), 0.88 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 6H).

[0102] [製造例5]

N, N-ジオクタデシル-4-メチルアニリンの合成

水素化ナトリウム（含量66.4 wt%, 1.75 g、47.0 mmol）にテトラヒドロフラン（10.7 g）を加え、油浴中、75℃で加熱、還流させながら、4-メチルアニリン（2.0 g、18.7 mmol）のテトラヒドロフラン（5.4 g）溶液を滴下した。続いて、反応混合物に、1-ブロモオクタデカン（12.4 g、37.2 mmol）のテトラヒドロフラン（17.85 g）溶液を滴下した後、加熱還流を5時間継続した。反応混合物を冷却後、水（0.4 g）とテトラヒドロフラン（1.9 g）の混合溶液を加えた。水素ガスの発生が収まった後、水（10.0 g）を加え、分液を行った。有機相にテトラヒドロフラン（5.4 g）を加えて45℃で加熱攪拌しながら、エタノール（81 g）を添加後、25℃まで冷却し、20時間攪拌を継続した。生じた固体を濾別し、エタノールで洗浄後、減圧下で乾燥することにより、標題化合物（10.2 g）を得た。

^1H NMR(CDCl_3) δ : 7.01 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 2H), 6.56 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H), 3.20 (t, $J=7.8\text{Hz}$, 4H), 2.23 (s, 3H), 1.47-1.65 (4H), 1.06-1.46 (m, 60H), 0.

88 (t, J=6.9Hz, 6H).

[0103] [製造例 6]

N, N-ジドデシル-4-ブチルアニリン塩酸塩の合成

(1) 水素化ナトリウム (含量 66.4 wt %, 1.26 g, 33.8 mmol) にテトラヒドロフラン (10.8 g) を加え、油浴中、75℃で加熱、還流させながら、4-ブチルアニリン (2.0 g, 13.4 mmol) のテトラヒドロフラン (5.5 g) 溶液を滴下した。続いて、反応混合物に、1-ブロモドデカン (6.7 g, 26.9 mmol) のテトラヒドロフラン (17.9 g) 溶液を滴下した後、加熱還流を19時間継続した。反応混合物を冷却後、水 (0.4 g) とテトラヒドロフラン (1.8 g) の混合溶液を加えた。水素ガスの発生が収まった後、水 (10.0 g) を加え、分液を行った。有機相を減圧濃縮後、残渣にn-ヘキサン (43.6 g) を加えて溶解させ、水洗後に減圧濃縮、及び乾燥を行うことにより、N, N-ジドデシル-4-ブチルアニリン (6.7 g) を得た。

^1H NMR(CDCl_3) δ : 7.01 (d, J=8.7Hz, 2H), 6.57 (d, J=8.7Hz, 2H), 3.21 (t, J=7.8Hz, 4H), 2.49 (t, J=7.5Hz, 2H), 1.47-1.65 (m, 4H), 1.15-1.47 (m, 40H), 0.94-0.87 (m, 2H).

(2) 上記 (1) で得られたN, N-ジドデシル-4-ブチルアニリン (6.5 g, 13.4 mmol) をn-ヘキサン (21.6 g) に溶解させ、攪拌下、4 mmol/L 塩化水素/酢酸エチル溶液 (3.3 g, 15.0 mmol) を滴下した後、n-ヘキサン (6.4 g) を加え、室温下、2時間攪拌した。生じた固体を濾別し、n-ヘキサン (8.7 g) で洗浄した後、減圧下で乾燥させることにより、標題化合物 (5.8 g, 11.1 mmol) を得た。

^1H NMR(CDCl_3) δ : 13.70 (s, 1H), 7.59 (d, J=8.6Hz, 2H), 7.29 (d, J=8.6Hz, 2H), 3.31-3.58 (m, 2H), 2.87-3.28 (m, 2H), 2.65 (t, J=7.6Hz, 2H), 1.85-2.15 (m, 2H), 1.52-1.69 (m, 2H), 1.05-1.46 (m, 40H), 0.94 (t, J=7.3Hz, 3H), 0.87 (t, J=6.7Hz, 6H).

[0104] [製造例 7]

N, N-ジテトラデシル-4-ブチルアニリン塩酸塩の合成

(1) 水素化ナトリウム (含量 66.4 wt %, 1.26 g, 33.8 mmol) にテトラヒドロフラン (10.7 g, mmol) を加え、油浴中、75 °C で加熱、還流させながら、4-ブチルアニリン (2.0 g, 13.4 mmol) のテトラヒドロフラン (5.4 g) 溶液を滴下した。続いて、反応混合物に、1-ブロモテトラデカン (7.4 g, 26.7 mmol) のテトラヒドロフラン (18.0 g) 溶液を滴下した後、加熱還流を 12 時間続けた。反応混合物を冷却後、水 (0.4 g) とテトラヒドロフラン (1.9 g) の混合溶液を加えた。水素ガスの発生が収まった後、水 (10.0 g) を加え、分液を行った。有機相を減圧濃縮後、残渣に n-ヘキサン (53.6 g) を加えて溶解させ、水洗後に減圧濃縮、及び乾燥を行うことにより、N, N-ジテトラデシル-4-ブチルアニリン (7.5 g) を得た。

^1H NMR(CDCl_3) δ : 7.01 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 2H), 6.57 (d, $J=9.2\text{Hz}$, 2H), 3.20 (t, $J=7.6\text{Hz}$, 4H), 2.49 (t, $J=7.9\text{Hz}$, 2H), 1.46-1.65 (m, 4H), 1.00-1.46 (m, 48H), 0.78-0.98 (m, 9H).

(2) 上記 (1) で得られた N, N-ジテトラデシル-4-ブチルアニリン (7.0 g, 12.9 mmol) を n-ヘキサン (46 g) に溶解させ、攪拌下、4 mol/L 塩化水素/酢酸エチル溶液 (3.1 g, 14.1 mmol) を滴下した後、室温下で 1 時間攪拌した。生じた固体を濾別し、n-ヘキサン (23.3 g) で洗浄した後、減圧下で乾燥させることにより、標題化合物 (5.7 g, 9.9 mmol) を得た。

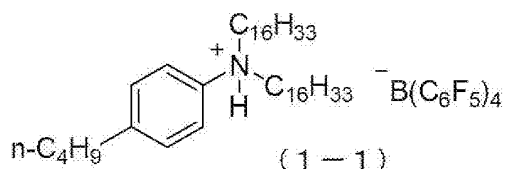
^1H NMR(CDCl_3) δ : 13.41-13.99 (bs, 1H), 7.59 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 2H), 7.29 (d, $J=7.9\text{Hz}$, 2H), 3.29-3.55 (m, 2H), 3.01-3.28 (m, 2H), 2.65 (t, $J=7.6\text{Hz}$, 2H), 1.85-2.12 (m, 2H), 1.49-1.71 (m, 2H), 1.00-1.49 (m, 48H), 0.94 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 3H), 0.87 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 6H).

[0105] [実施例 1]

N, N-ジヘキサデシル-4-ブチルアニリニウム テトラキス (ペンタフ

ルオロフェニル) ボレート (化合物 (1-1))

[0106] [化12]



[0107] 製造例1で得たN, N-ジヘキサデシル-4-ブチルアニリン塩酸塩 (5.0 g、7.9 mmol) をメチルシクロヘキサン (19.3 g) に溶解させ、攪拌しながら、水 (10.0 g) 及びリチウム テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ミジエチルエーテル錯体 (8.2 g、7.9 mmol) を加え、室温下で2時間攪拌した。反応混合物を分液し、有機相を水洗後、メチルシクロヘキサン (18 g) を減圧下で留去した後、残渣にメチルシクロヘキサン (18 g) を加え、再度、メチルシクロヘキサン (16 g) を減圧下で留去した。再度、残渣にメチルシクロヘキサン (18 g) を加え、メチルシクロヘキサン (16 g) を減圧下で留去した。さらに再度、残渣にメチルシクロヘキサン (16 g) を加え、メチルシクロヘキサン (16 g) を減圧下で留去することにより、N, N-ジヘキサデシル-4-ブチルアニリニウム テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのメチルシクロヘキサン溶液を得た。内部標準を用いたNMRによる定量分析の結果、N, N-ジヘキサデシル-4-ブチルアニリニウム テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートの濃度は、50.0重量% (351 mM) であった。

^1H NMR(CDCl_3) δ : 7.39 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 2H), 7.02 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H), 3.19-3.72 (m, 4H), 2.71 (t, $J=7.8\text{Hz}$, 2H), 1.55-1.74 (m, 2H), 1.00-1.55 (m, 58H), 0.96 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 3H), 0.87 (t, $J=6.9\text{Hz}$, 6H);

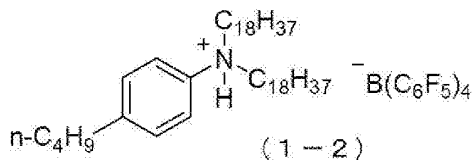
^{19}F NMR(CDCl_3) δ : -132.5 (d, $J=10.1\text{Hz}$, 8F), -161.8 (t, $J=21.0\text{Hz}$, 4F), -166.0 (t, $J=18.1\text{Hz}$, 8F).

[0108] [実施例2]

N, N-ジオクタデシル-4-ブチルアニリニウム テトラキス (ペンタフ

ルオロフェニル) ボレート (化合物 (1-2))

[0109] [化13]



[0110] 製造例2で得たN, N-ジオクタデシルアニリン塩酸塩 (5.0 g、7.2 mmol) をメチルシクロヘキサン (19.3 g) に溶解させ、攪拌しながら水 (10.0 g) 及びリチウム テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ミジエチルエーテル錯体 (8.2 g、7.2 mmol) を加え、室温下で2時間攪拌した。反応混合物を分液し、有機相を水洗後、メチルシクロヘキサン (18 g) を減圧下で留去した後、残渣にメチルシクロヘキサン (18 g) を加え、再度、メチルシクロヘキサン (16 g) を減圧下で留去した。再度、残渣にメチルシクロヘキサン (18 g) を加え、メチルシクロヘキサン (16 g) を減圧下で留去した。さらに再度、残渣にメチルシクロヘキサン (16 g) を添加し、メチルシクロヘキサン (16 g) を減圧下で留去することにより、標題化合物のメチルシクロヘキサン溶液を得た。内部標準を用いたNMRによる定量分析の結果、N, N-ジヘキサデシル-4-ブチルアニリニウム テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートの濃度は、50.9重量% (333 mM) であった。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 0.87 (d, $J=6.9\text{Hz}$, 6H), 0.96 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 3H), 1.01-1.53 (m, 66H), 1.57-1.73 (m, 2H), 2.71 (t, $J=7.8\text{Hz}$, 2H), 3.22-3.73 (m, 4H), 7.02 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H), 7.39 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H);

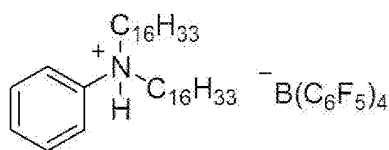
$^{19}\text{F NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : -132.5 (d, $J=10.1\text{Hz}$, 8F), -161.8 (t, $J=21.0\text{Hz}$, 4F), -166.0 (t, $J=18.1\text{Hz}$, 8F).

[0111] [比較例1]

N, N-ジヘキサデシルアニリニウム テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (比較例1の化合物)

[0112]

[化14]



[0113] 製造例3で得たN, N-ジヘキサデシルアニリン (6.0 g、11.1 mmol) をメチルシクロヘキサン (24.6 g) に溶解させ、攪拌しながら水 (7.2 g) 及び2 mol/L 塩酸 (5.8 g、11.3 mmol) を加えた。反応混合物に、リチウム テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ミジエチルエーテル錯体 (11.5 g、11.1 mmol) を加え、室温下で2時間攪拌した。得られた反応混合物を分液し、有機相を水洗後、メチルシクロヘキサン (23 g) を減圧下で留去した後、残渣にメチルシクロヘキサン (24 g) を加え、再度、メチルシクロヘキサン (24 g) を減圧下で留去した。同様のメチルシクロヘキサンの添加、及び留去を更に2回繰り返すことにより、標題化合物のメチルシクロヘキサン溶液 (52.7 重量% (401 mM)) を得た。

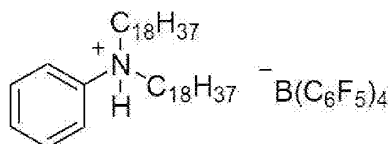
$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 7.54–7.71 (m, 3H), 7.07–7.21 (m, 2H), 3.51 (t, $J=8.0$ Hz, 4H), 0.99–1.52 (56H), 0.87 (t, $J=6.9$ Hz, 6H);

$^{19}\text{F NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : -132.5 (d, $J=10.1$ Hz, 8F), -161.7 (t, $J=21.0$ Hz, 4F), -166.0 (t, $J=18.1$ Hz, 8F).

[0114] [比較例2]

N, N-ジオクタデシルアニリニウム テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (比較例2の化合物)

[0115] [化15]



[0116] 製造例4で得たN, N-ジオクタデシルアニリン塩酸塩 (7.02 g、11.1 mmol) 及びメチルシクロヘキサン (27.1 g) を混合し、攪拌

しながらリチウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート 三ジエチルエーテル錯体（11.4 g、11.0 mmol）及び水（14.0 g）を添加し、その混合物を室温下で2時間攪拌した。得られた反応混合物を分液し、有機相を水洗した後、メチルシクロヘキサン（26 g）を減圧下で留去した後、メチルシクロヘキサン（27 g）を加え、再度、メチルシクロヘキサン（22 g）を減圧下で留去した。同様のメチルシクロヘキサンの添加、及び留去を更に2回繰り返すことにより、標題化合物のメチルシクロヘキサン溶液を得た。内部標準を用いたNMRによる定量分析の結果、該溶液中のN, N-ジオクタデシルアニリニウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートの濃度は、49.0重量%（338 mM）であった。

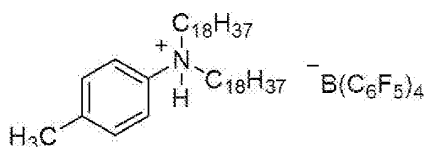
^1H NMR(CDCl_3) δ : 7.54–7.70 (m, 3H), 7.15 (d, $J=6.7\text{Hz}$, 2H), 3.51 (t, $J=7.9\text{Hz}$, 4H), 1.35–1.59 (m, 4H), 0.94–1.35 (60H), 0.87 (t, $J=6.7\text{Hz}$, 6H);

^{19}F NMR(CDCl_3) δ : -132.6 (d, $J=10.1\text{Hz}$, 8F), -161.8 (t, $J=21.0\text{Hz}$, 4F), -166.0 (t, $J=18.1\text{Hz}$, 8F).

[0117] [比較例3]

N, N-ジオクタデシル-4-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（比較例3の化合物）

[0118] [化16]



[0119] 製造例5で得たN, N-ジオクタデシル-4-メチルアニリン（5.0 g、8.2 mmol）をメチルシクロヘキサン（20.5 g）に溶解させ、攪拌しながら水（6.5 g）及び2 mol/L 塩酸（4.3 g、8.3 mmol）を加えた。反応混合物に、リチウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート 三ジエチルエーテル錯体（8.5 g、8.2 mmol）を加え、室温下で2時間攪拌した。得られた反応混合物を分液し、有機相を

水洗後、メチルシクロヘキサン（１７ｇ）を減圧下で留去した後、残渣にメチルシクロヘキサン（１７ｇ）を加え、再度、メチルシクロヘキサン（１４ｇ）を減圧下で留去した。残渣に再度、メチルシクロヘキサン（１５ｇ）を加え、メチルシクロヘキサン（１６ｇ）を減圧下で留去することにより、標題化合物のメチルシクロヘキサン溶液を得た。内部標準を用いたNMRによる定量分析の結果、該溶液中のN，N－ジヘキサデシル－4－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）ボレートの濃度は、５１．３重量％（３６６mM）であった。

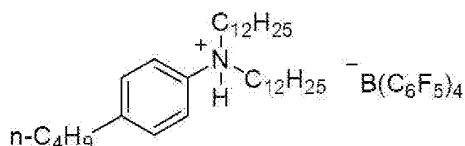
$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 7.38 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 2H), 7.00 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H), 3.47 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 4H), 2.46 (s, 3H), 0.95–1.54 (64H), 0.87 (t, $J=6.9\text{Hz}$, 6H);

$^{19}\text{F NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : -132.5 (d, $J=10.1\text{Hz}$, 8F), -161.8 (t, $J=20.2\text{Hz}$, 4F), -166.0 (t, $J=18.1\text{Hz}$, 8F).

[0120] [比較例４]

N，N－ジドデシル－4－ブチルアニリニウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（比較例４の化合物）

[0121] [化17]



[0122] 製造例６で得たN，N－ジドデシル－4－ブチルアニリン塩酸塩（５．０ｇ、９．６mmol）をメチルシクロヘキサン（１９．３ｇ）に溶解させ、攪拌しながら水（１０．０ｇ）及びリチウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート 三ジエチルエーテル錯体（９．９ｇ、９．６mmol）を加え、室温下で２時間攪拌した。得られた反応混合物を分液し、有機相を水洗後、メチルシクロヘキサン（１２ｇ）を減圧下で留去した後、残渣にメチルシクロヘキサン（１２ｇ）を加え、再度、メチルシクロヘキサン（１０ｇ）を減圧下で留去した。残渣に再度、メチルシクロヘキサン（２１ｇ）

を加え、メチルシクロヘキサン（9 g）を減圧下で留去することにより、標題化合物のメチルシクロヘキサン溶液を得た。内部標準を用いたNMRによる定量分析の結果、該溶液中のN，N－ジドデシル－4－ブチルアニリニウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートの濃度は、58.6重量%（472 mM）であった。

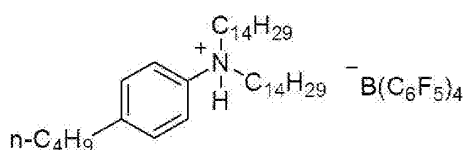
^1H NMR(CDCl_3) δ : 7.39 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H), 7.02 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H), 3.48 (bs, 4H), 2.71 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 1.54–1.75 (m, 2H), 0.99–1.54 (m, 42H), 0.96 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 3H), 0.88–0.84 (t, $J=6.9\text{Hz}$, 6H);

^{19}F NMR(CDCl_3) δ : -132.5 (d, $J=10.1\text{Hz}$, 8F), -161.8 (t, $J=20.2\text{Hz}$, 4F), -166.0 (t, $J=18.8\text{Hz}$, 8F).

[0123] [比較例5]

N，N－ジテトラデシル－4－ブチルアニリニウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（比較例5の化合物）

[0124] [化18]



[0125] 製造例7で得たN，N－ジテトラデシル－4－ブチルアニリン塩酸塩（5.0 g、8.6 mmol）をメチルシクロヘキサン（19.3 g）に溶解させ、攪拌しながら水（10.0 g）及びリチウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート ミジエチルエーテル錯体（9.0 g、8.7 mmol）を加え、室温下で2時間攪拌した。得られた反応混合物を分液し、有機相を水洗後、メチルシクロヘキサン（17 g）を減圧下で留去した後、残渣にメチルシクロヘキサン（17 g）を加え、再度、メチルシクロヘキサン（16 g）を減圧下で留去した。残渣に再度、メチルシクロヘキサン（18 g）を加え、メチルシクロヘキサン（16 g）を減圧下で留去した。更に、残渣に再度メチルシクロヘキサン（17 g）を加え、メチルシクロヘキサン（17 g）を減圧下で留去することにより、標題化合物のメチルシクロヘキ

サン溶液を得た。内部標準を用いたNMRによる定量分析の結果、該溶液中のN，N－ジテトラデシル－4－ブチルアニリニウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートの濃度は、55.5重量%（423 mM）であった。

¹H NMR(CDCl₃) δ：7.38 (d, J=8.7Hz, 2H), 7.02 (d, J=8.7Hz, 2H), 3.48 (bs, 4H), 2.71 (t, J=7.8Hz, 2H), 1.54-1.74 (m, 2H), 1.01-1.54 (m, 50H), 0.95 (t, J=7.3Hz, 3H), 0.86 (t, J=6.9Hz, 6H) ;
¹⁹F NMR(CDCl₃) δ：-132.5 (d, J=10.1Hz, 8F), -161.8 (t, J=20.2Hz, 4F), -166.0 (t, J=18.1Hz, 8F).

[0126] [試験例1]（溶解性能評価）

実施例1、2及び比較例1～5で得られた各化合物を50重量%含有するメチルシクロヘキサン溶液、及び、前記各化合物を0.6重量%（≒3 mM）含有するn－ヘキサン溶液を調製し、室温又は－15℃下で3日間保管後、各溶液の外観を目視により確認した。結果を以下の表1及び表2に示す。表中の溶解性の評価の各記号は、以下を意味する。

- ：均一透明な溶液状態。
- △：濁りのある状態。
- ×：二相分離又は結晶析出。

[0127] [表1]

50重量%ボレート化合物／メチルシクロヘキサン溶液の溶解性評価結果

ボレート化合物	濃度[mM] (50重量%)	溶解性 室温、3日間	溶解性 -15℃、3日間
実施例1 (化合物(1-1))	356	○	○*
実施例2 (化合物(1-2))	342	○	○
比較例1	404	○	○
比較例2	351	○	○
比較例3	348	○	×**
比較例4	394	○	○
比較例5	368	○	○

*－20℃下でも均一透明な溶液（○）。
**－20℃下でも二相分離又は結晶析出（×）。

[0128] [表2]

0.6 重量% ($\approx 3\text{mM}$) ボレート化合物／*n*-ヘキサン溶液の溶解性評価結果

ボレート化合物	溶解性 室温、3 日間	溶解性 -15°C、3 日間
実施例 1 (化合物 (1-1))	○	○
実施例 2 (化合物 (1-2))	○	○
比較例 1	○	×
比較例 2	○	×
比較例 3	○	×
比較例 4	○	×
比較例 5	○	×

[0129] 表 1、2 によれば、実施例 1 及び 2 はいずれも、比較例 1～5 と比較して、脂肪族炭化水素溶媒に対して、低温下でも顕著に高い溶解性を保持できることが確認された。

[0130] [試験例 2] (重合性能評価)

本発明の化合物 (化合物 (1-2)) を助触媒として用いた一般的な重合方法を以下に示す。

グローブボックス内で、100 mL オートクレープに、1-オクテン、トリイソブチルアルミニウム (TIBA、1.00 M ヘキサン溶液)、溶媒 (メチルシクロヘキサン (MCH)) を加え、モノマー溶液を調製した。重合触媒であるジメチルシリレン (tert-ブチルアミド) - (テトラメチルシクロペンタジエニル) - チタニウム (IV) - ジクロリド (CGC)、トリイソブチルアルミニウム (1.00 M ヘキサン溶液)、及び溶媒を加え、予め定めた濃度の触媒溶液を調製し、シュレンク管に移した。化合物 (1-2) (助触媒) を溶媒に溶解し、予め定めた濃度の助触媒溶液を調製し、シュレンク管に移した。モノマー溶液、触媒溶液、及び助触媒溶液を混合した後、溶媒総量及びトリイソブチルアルミニウム総量が一定になるように調製した。オートクレープ内をエチレングスでパージした後に、触媒溶液及び助触媒溶液をオートクレープに順次加えて速やかに、エチレングス圧をあら

はじめ定めた圧力に調節し、50℃で6分間攪拌した。反応混合物を氷冷後、エチレンガスを抜いた後、混合物を、塩酸3 mLを含むメタノール（100 mL）に注ぎ、30分室温で攪拌した。沈殿物を濾取し、60℃で減圧下乾燥することにより、エチレン-オクテン共重合体（47.3 mg）を得た。

[0131] （反応条件）

触媒：CGC（3 μ mol）；

触媒：助触媒＝1：1；

TIBA（3000 μ mol）；

溶媒総量（40 mL）；

1-オクテン（1 mL）；

エチレン圧（8気圧）；

反応温度50℃；

反応時間6分

[0132] （融点測定）

示差走査熱量測定法（DSC）により試料の融点を測定した。DSC7000X（日立ハイテクサイエンス社製）を用いて実施した。熱履歴の除去のため、室温から250度へ昇温（昇温速度：20℃/分）後に5分間250℃で保持した。その後、10℃/分で-100℃まで降温後に10分間保持し、10℃/分の速度で-100℃から250℃まで昇温した。融点は2回目の昇温時の値を記録した。上述の条件で得られたポリマーの融点は127.5℃であった。

[0133] 上述のように、本発明の化合物は、メタロセン触媒重合の助触媒として機能することが明らかとなった。

産業上の利用可能性

[0134] 本発明によれば、芳香族炭化水素溶媒を一切使用することなく、脂肪族炭化水素溶媒、とりわけ、n-ヘキサン、メチルシクロヘキサン、又はそれらの混合溶媒中で低温下でも均一な溶液状態を保持することが可能な新規なボ

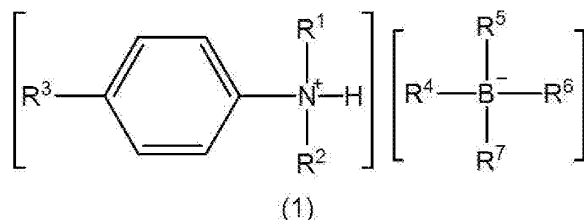
レート化合物を提供することができる。本発明の化合物は、脂肪族炭化水素溶媒中で低温下でも均一な溶液状態を保持することができることから、取り扱い及び計量が容易な希釈溶液の状態では本発明の化合物を安定に保管することができ、それにより、オレフィンやジエンの溶液重合反応の助触媒として用時にそのまま使用することができるという利点を有する。また、本発明によれば、本発明の化合物の簡便な製造方法も提供することができる。

[0135] 本出願は、日本国で2023年9月21日に出願された特願2023-156460を基礎としており、その内容は本明細書にすべて包含されるものである。

請求の範囲

[請求項1] 式(1)：

[化1]



[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、直鎖状の C_{16-20} アルキル基を表し； R^3 は、直鎖状の C_{3-8} アルキル基を表し；並びに R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、1個以上の、フッ素原子又はフルオロ C_{1-4} アルキル基で置換された C_{6-14} アリール基を表す。]

で表される化合物。

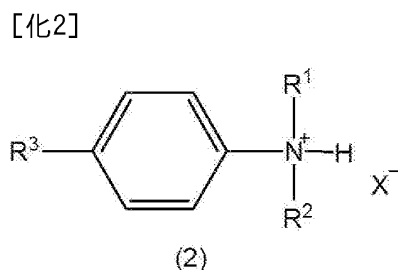
[請求項2] R^1 及び R^2 が、それぞれ独立して、直鎖状の C_{16-18} アルキル基であり、且つ R^3 が、直鎖状の C_{4-6} アルキル基である、請求項1に記載の化合物。

[請求項3] R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 が、それぞれ独立して、1個以上の、フッ素原子又はトリフルオロメチル基でそれぞれ置換された、フェニル基、1-ナフチル基又は2-ナフチル基である、請求項1に記載の化合物。

[請求項4] R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 が全て、ペンタフルオロフェニル基、2,3,4,5,6,7,8-ヘプタフルオロ-1-ナフチル基又は1,3,4,5,6,7,8-ヘプタフルオロ-2-ナフチル基である、請求項1に記載の化合物。

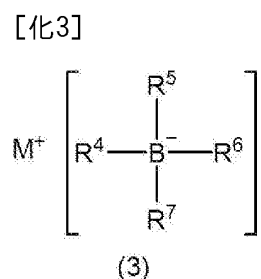
[請求項5] 前記化合物が、*n*-ヘキサン中、 $-15^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ の範囲において、3mM以上の溶解度を示し、且つメチルシクロヘキサン中、 $-15^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ の範囲において、300mM以上の溶解度を示す、請求項1～4のいずれか一項に記載の化合物。

- [請求項6] − 15℃～25℃の範囲において、3 mM以上の請求項1～4のいずれか一項に記載の化合物を含有する前記化合物のn-ヘキサン溶液。
- [請求項7] − 15℃～25℃の範囲において、300 mM以上の請求項1～4のいずれか一項に記載の化合物を含有する前記化合物のメチルシクロヘキサン溶液。
- [請求項8] 請求項1～4のいずれか一項に記載の化合物を含有する、オレフィン及びジエンからなる群より選択される少なくとも1種のモノマーの溶液重合用の助触媒。
- [請求項9] 請求項1～4のいずれか一項に記載の化合物をn-ヘキサン又はメチルシクロヘキサンに溶解させ、均一な溶液状態を保持しながら、−15℃～0℃で保管することを特徴とする、当該化合物の保管方法。
- [請求項10] 式(2)：



[式中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、直鎖状のC₁₆₋₂₀アルキル基を表し；R³は、直鎖状のC₃₋₈アルキル基を表し；並びにXは、ハロゲン原子を表す。]

で表される化合物、及び式(3)：



[式中、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立して、1個以上の

、フッ素原子又はフルオロ C_{1-4} アルキル基で置換された C_{6-14} アリール基を表し；並びに

Mは、アルカリ金属を表す。]

で表される化合物を、メチルシクロヘキサン及び水の混合溶媒中で反応させる工程を含む、請求項 1 に記載の化合物の製造方法。