(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5666080号
(P5666080)
(45)発行日　平成27年2月12日(2015.2.12)　(24)登録日　平成26年12月19日(2014.12.19)

(51)Int.Cl.　　F I
C08F 8/00 (2006.01)　　C08F 8/00
C08F 10/00 (2006.01)　　C08F 10/00　510

請求項の数 40　(全 48 頁)

(21)出願番号　特願2007-528101 (P2007-528101)
(86)(22)出願日　平成17年8月19日 (2005.8.19)
(65)公表番号　特表2008-510859 (P2008-510859A)
(43)公表日　平成20年4月10日 (2008.4.10)
(86)国際出願番号　PCT/US2005/030160
(87)国際公開番号　WO2006/023988
(87)国際公開日　平成18年3月2日 (2006.3.2)
審査請求日　平成20年7月28日 (2008.7.28)
(31)優先権主張番号　60/603,410
(32)優先日　平成16年8月20日 (2004.8.20)
(33)優先権主張国　米国(US)

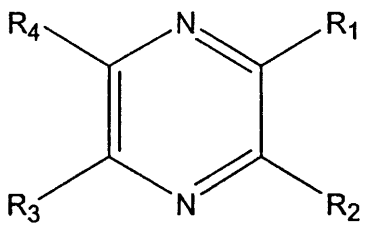
前置審査

(73)特許権者　598037547
シェブロン・オロナイト・カンパニー・エルエルシー
アメリカ合衆国、カリフォルニア州　９４５８３、サン・ラモン、ボリンジャー・キャニオン・ロード　６００１
(73)特許権者　504239353
ザ・ユニバーシティー・オブ・サザン・ミシシッピ
アメリカ合衆国、ミシシッピ州　３９４０６、ハッティズバーグ、カレッジ・ドライブ　１１８、＃５１１６
(74)代理人　110000855
特許業務法人浅村特許事務所

最終頁に続く

(54)【発明の名称】エキソ－オレフィン鎖末端を含むポリオレフィンの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ｔｅｒｔ－クロリド鎖末端またはｔｅｒｔ－クロリド鎖末端とオレフィン鎖末端との両方を含むカチオン性の準リビングポリオレフィンポリマー系を、炭素、水素及び窒素原子のみを含む一種もしくは二種以上のヒンダード第二級又は第三級アミンでルイス酸の存在下において失活させることからなる、重合体鎖に１個もしくは２個以上のエキソ－オレフィン末端基を含むポリオレフィンを製造する方法であって、前記ヒンダード第二級又は第三級アミンは下記（ａ）、（ｂ）または（ｃ）式を有する窒素含有複素芳香族である：
【化１】

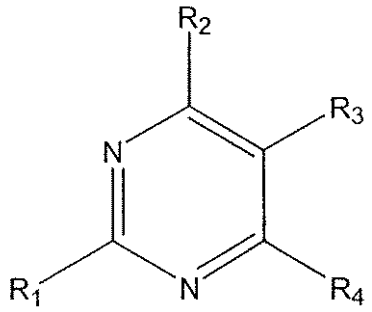


(a)

［式（ａ）において、R_1およびR_4のうちの一方は水素であり、もう一方は炭素原子数１

～２０のアルキル、炭素原子数３～８のシクロアルキル、炭素原子数６～３０のアリール、炭素原子数７～３０のアルカリール、または炭素原子数７～３０のアラルキルであり、R_2およびR_3のうちの一方は水素であり、もう一方は炭素原子数１～２０のアルキル、炭素原子数３～８のシクロアルキル、炭素原子数６～３０のアリール、炭素原子数７～３０のアルカリール、または炭素原子数７～３０のアラルキルであるか；あるいはR_1とR_2およびR_3とR_4のうちの少なくとも一対は組として独立に、炭素原子数５～７の縮合芳香族環、または炭素原子数４～８の縮合脂肪族環を形成している］、

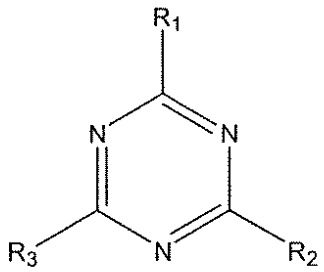
【化２】



(b)

［式（ｂ）において、R_1、R_2およびR_4はそれぞれ独立に、水素、炭素原子数１～２０のアルキル、炭素原子数３～８のシクロアルキル、炭素原子数６～３０のアリール、炭素原子数７～３０のアルカリール、または炭素原子数７～３０のアラルキルであり、R_3は、水素、炭素原子数１～２０のアルキル、炭素原子数３～８のシクロアルキル、炭素原子数６～３０のアリール、炭素原子数７～３０のアルカリール、または炭素原子数７～３０のアラルキルであるか；あるいはR_2とR_3またはR_3とR_4のうちの少なくとも一対は組として独立に、炭素原子数５～７の縮合芳香族環、または炭素原子数４～８の縮合脂肪族環を形成している；ただし、R_1が水素であるときには、R_2およびR_4はそれぞれ独立に炭素原子数１～２０のアルキル、炭素原子数３～８のシクロアルキル、炭素原子数６～３０のアリール、炭素原子数７～３０のアルカリール、または炭素原子数７～３０のアラルキルであり、さらにR_2またはR_4が水素であるときには、R_1は炭素原子数１～２０のアルキル、炭素原子数３～８のシクロアルキル、炭素原子数６～３０のアリール、炭素原子数７～３０のアルカリール、または炭素原子数７～３０のアラルキルである］、

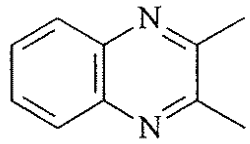
【化３】



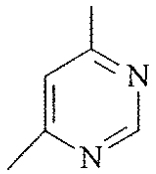
(c)

［式（ｃ）において、R_1、R_2およびR_3はそれぞれ独立に、水素、または炭素原子数１～２０のアルキル、炭素原子数３～８のシクロアルキル、炭素原子数６～３０のアリール、炭素原子数７～３０のアルカリール、または炭素原子数７～３０のアラルキルである］。

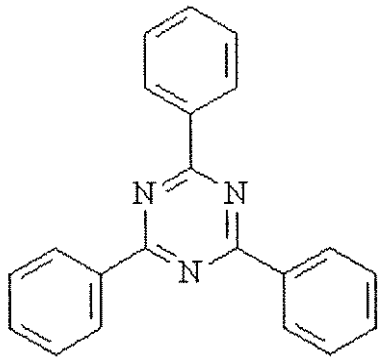
【請求項２】
ヒンダード第二級又は第三級アミンが下記式を有する請求項１に記載の方法。
【化４】



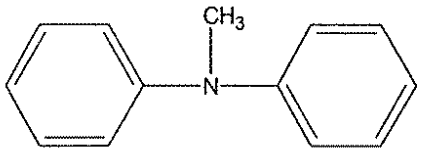
【請求項３】
ヒンダード第二級又は第三級アミンが下記式を有する請求項１に記載の方法。
【化５】



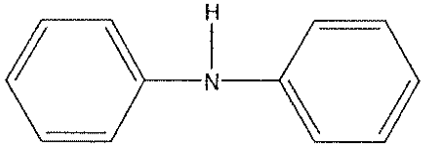
【請求項４】
ヒンダード第二級又は第三級アミンが下記式を有する請求項１に記載の方法。
【化６】



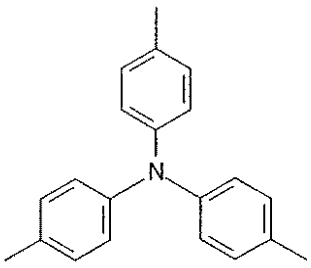
【請求項５】
ｔｅｒｔ－クロリド鎖末端またはｔｅｒｔ－クロリド鎖末端とオレフィン鎖末端との両方を含むカチオン性の準リビングポリオレフィンポリマー系を、炭素、水素及び窒素原子のみを含む一種もしくは二種以上のヒンダード第二級又は第三級アミンでルイス酸の存在下において失活させることからなる、重合体鎖に１個もしくは２個以上のエキソ－オレフィン末端基を含むポリオレフィンを製造する方法であって、前記ヒンダード第二級又は第三級アミンは下記式のいずれかの化合物である：
【化７】



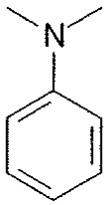
【化８】



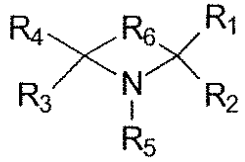
【化９】



【化１０】

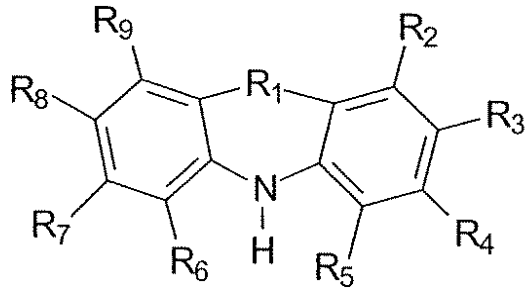


【化１１】



［式中、R_6は、炭素原子数１～４の二価炭化水素基であり、炭素原子数１～６のアルキル基で置換されていてもよく、そしてR_1、R_2、R_3、R_4およびR_5はそれぞれ独立に、水素、炭素原子１～２０個を含むアルキル、炭素原子数３～８のシクロアルキル、炭素原子数６～３０のアリール、炭素原子数７～３０のアルカリール、または炭素原子数７～３０のアラルキルである；ただし、R_1、R_2、R_3およびR_4が水素であるときには、R_5は炭素原子数４～２０の分枝アルキル、炭素原子数６～３０のアリール、または炭素原子数７～３０のアラルキルであり、そして、R_5が水素であるときには、R_1またはR_2のいずれか、およびR_3またはR_4のいずれかが炭素原子数４～２０の分枝アルキルでない限り、R_1、R_2、R_3およびR_4は水素ではない］、

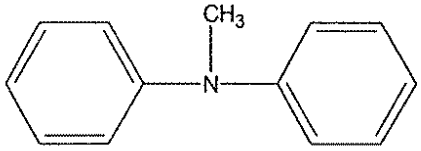
【化１２】



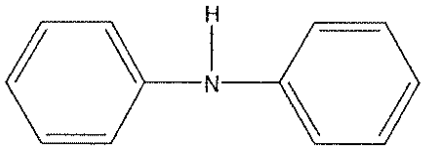
［式中、R_1は、炭素原子数１～４の二価炭化水素基であり、そしてR_2、R_3、R_4、R_7、R_8およびR_9はそれぞれ独立に、水素、炭素原子１～２０個を含むアルキル、炭素原子数３～８のシクロアルキル、炭素原子数６～３０のアリール、炭素原子数７～３０のアルカリール、または炭素原子数７～３０のアラルキルであり、そしてR_5およびR_6のうちの一方は水素であり、もう一方は炭素原子数１～２０の線状アルキルである］。

【請求項６】

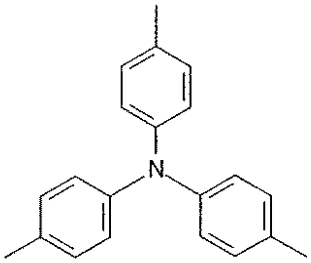
ヒンダード第二級又は第三級アミンが下記一般式を有する請求項５に記載の方法。
【化１３】



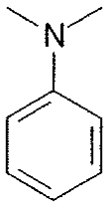
【請求項７】
ヒンダード第二級又は第三級アミンが下記一般式を有する請求項５に記載の方法。
【化１４】



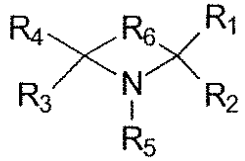
【請求項８】
ヒンダード第二級又は第三級アミンが下記一般式を有する請求項５に記載の方法。
【化１５】



【請求項９】
ヒンダード第二級又は第三級アミンが下記一般式を有する請求項５に記載の方法。
【化１６】



【請求項１０】
ヒンダード第二級又は第三級アミンが下記一般式を有する請求項５に記載の方法：
【化１７】



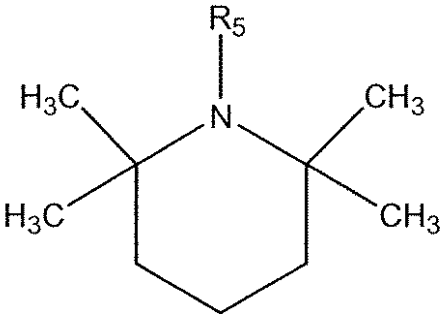
［式中、R_6は、炭素原子数１～４の二価炭化水素基であり、その各々は炭素原子数１～６のアルキル基で置換されていてもよく、そしてR_1、R_2、R_3、R_4およびR_5はそれぞれ独立に、水素、炭素原子１～２０個を含むアルキル、炭素原子数３～８のシクロアルキル、炭素原子数６～３０のアリール、炭素原子数７～３０のアルカリール、または炭素原子数７～３０のアラルキルである；ただし、R_1、R_2、R_3およびR_4が水素であるときには、R_5は炭素原子数４～２０の分枝アルキル、炭素原子数６～３０のアリール、または

炭素原子数７～３０のアラルキルであり、そして、R_5が水素であるときには、R_1またはR_2のいずれか、およびR_3またはR_4のいずれかが炭素原子数４～２０の分枝アルキルでない限り、R_1、R_2、R_3およびR_4は水素ではない］。

【請求項１１】

ヒンダード第二級又は第三級アミンが下記一般式を有する請求項１０に記載の方法：

【化１８】

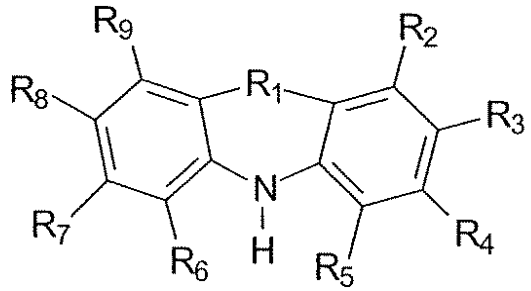


［式中、R_5は、水素またはメチルである］。

【請求項１２】

ヒンダード第二級又は第三級アミンが下記一般式を有する請求項５に記載の方法：

【化１９】



［式中、R_1は、炭素原子数１～４の二価炭化水素基であり、そしてR_2、R_3、R_4、R_7、R_8およびR_9はそれぞれ独立に、水素、炭素原子１～２０個を含むアルキル、炭素原子数３～８のシクロアルキル、炭素原子数６～３０のアリール、炭素原子数７～３０のアルカリール、または炭素原子数７～３０のアラルキルであり、そしてR_5およびR_6のうちの一方は水素であり、もう一方は炭素原子数１～２０の線状アルキルである］。

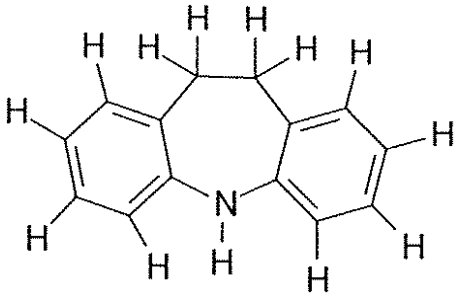
【請求項１３】

R_5およびR_6のうちの一方が水素である請求項１２に記載の方法。

【請求項１４】

ヒンダード第二級又は第三級アミンが下記一般式を有する請求項１２に記載の方法。

【化２０】



【請求項１５】

ｔｅｒｔ－クロリド鎖末端またはｔｅｒｔ－クロリド鎖末端とオレフィン鎖末端との両方を含むカチオン性の準リビングポリオレフィンポリマー系を、炭素、水素及び窒素原子のみを含む一種もしくは二種以上のヒンダード第二級又は第三級アミンであって、ルイス

酸と予備反応させたヒンダード第二級又は第三級アミン化合物でルイス酸の存在下において失活させることからなる、重合体鎖に１個もしくは２個以上のエキソ－オレフィン末端基を含むポリオレフィンを製造する方法であって、前記ヒンダード第二級又は第三級アミンは１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジンまたは２，２，６，６－テトラメチルピペリジンである、ただし２，２，６，６－テトラメチルピペリジンである場合にルイス酸が四塩化チタンである。

【請求項１６】

失活を－１３０℃乃至１０℃の範囲の温度で行う請求項１～１５の内のいずれかの項に記載の方法。

【請求項１７】

失活を－８０℃乃至０℃の範囲の温度で行う請求項１６に記載の方法。

【請求項１８】

失活を－７０℃乃至－１０℃の範囲の温度で行う請求項１７に記載の方法。

【請求項１９】

失活を－６０℃乃至－２０℃の範囲の温度で行う請求項１８に記載の方法。

【請求項２０】

ポリオレフィンをその場で製造する請求項１～１９の内のいずれかの項に記載の方法。

【請求項２１】

ポリオレフィンがポリイソブチレンである請求項１～２０の内のいずれかの項に記載の方法。

【請求項２２】

準リビングポリオレフィンポリマー生成物がｔｅｒｔ－クロリド鎖末端を含んでいる請求項１～２１のいずれかに記載の方法。

【請求項２３】

ルイス酸がハロゲン化チタン又はハロゲン化ホウ素である請求項１～２２のいずれかに記載の方法。

【請求項２４】

ルイス酸がハロゲン化チタンである請求項２３に記載の方法。

【請求項２５】

ルイス酸が四塩化チタンである請求項２３に記載の方法。

【請求項２６】

準リビングポリオレフィンポリマーを、ルイス酸の存在下、かつ準リビング重合に適した反応条件下で、少なくとも一種のカチオン重合可能な単量体を開始剤と接触させることにより生成させる請求項１～２５のいずれかの内のいずれかの項に記載の方法。

【請求項２７】

少なくとも一種のカチオン重合可能な単量体が、イソブチレン、２－メチル－１－ブテン、３－メチル－１－ブテン、４－メチル－１－ペンテン、およびベーターピネンのうちの少なくとも一種からなる請求項２６に記載の方法。

【請求項２８】

少なくとも一種のカチオン重合可能な単量体がイソブチレンである請求項２７に記載の方法。

【請求項２９】

二種以上の異なるカチオン重合可能な単量体を用いる請求項２８に記載の方法。

【請求項３０】

開始剤が多官能性である請求項２６に記載の方法。

【請求項３１】

開始剤が二官能性である請求項３０に記載の方法。

【請求項３２】

二官能性開始剤が、１，３－ジ（２－クロロ－２－プロピル）－５－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン、１，４－ジ（２－クロロ－２－プロピル）ベンゼン、１，４－ジ（２－アセト

キシ－２－プロピル）ベンゼン、１，３－ジ（２－アセトキシ－２－プロピル）－５－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン、１，３－ジ（２－メトキシ－２－プロピル）－５－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン、および１，４－ジ（２－メトキシ－２－プロピル）ベンゼンのうちの少なくとも一種からなる請求項３１に記載の方法。

【請求項３３】

開始剤が一官能性である請求項２６に記載の方法。

【請求項３４】

一官能性開始剤が、２－クロロ－２－フェニルプロパン、２－アセトキシ－２－フェニルプロパン、２－プロピオノキシ－２－フェニルプロパン、２－メトキシ－２－フェニルプロパン、２－エトキシ－２－フェニルプロパン、２－クロロ－２，４，４－トリメチルペンタン、２－アセトキシ－２，４，４－トリメチルペンタン、２－プロピオノキシ－２，４，４－トリメチルペンタン、２－メトキシ－２，４，４－トリメチルペンタン、および２－エトキシ－２，４，４－トリメチルペンタンのうちの少なくとも一種からなる請求項３３に記載の方法。

【請求項３５】

生成されるポリオレフィン重合体の分子量分布、Mw／Mnが１．０１乃至３．０の範囲にある請求項１～３４の内のいずれかの項に記載の方法。

【請求項３６】

生成されるポリオレフィン重合体の分子量分布、Mw／Mnが１．１乃至２．０の範囲にある請求項３５に記載の方法。

【請求項３７】

生成されるポリオレフィン重合体の分子量分布、Mw／Mnが１．５未満である請求項３６に記載の方法。

【請求項３８】

生成されるポリオレフィンが少なくとも２０％のエキソ－オレフィン末端基を有する請求項１～１５の内のいずれかの項に記載の方法。

【請求項３９】

生成されるポリオレフィンが少なくとも５０％のエキソ－オレフィン末端基を有する請求項３８に記載の方法。

【請求項４０】

生成される生成物が少なくとも７０％のエキソ－オレフィン末端基を有する請求項４０に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本出願は、２００４年８月２０日に出願した米国仮特許出願第６０／６０３４１０号の権利を主張するものである。

【０００２】

本発明は、エキソ－オレフィン鎖末端を含むポリオレフィンの製造方法に関する。この方法は、カチオン性の準リビングポリオレフィンポリマー系を一種もしくは二種以上のヒンダード第二級又は第三級アミンで失活させることを含む。

【背景技術】

【０００３】

単一の「エキソ－オレフィン」、「二置換」オレフィン又は「メチルビニリデン」末端基を含む一官能性開始剤を用いて製造された線状ポリオレフィンは、特定の末端官能基を含む重合体を製造するための有用な前駆体である。多官能性開始剤を用いて製造された重合体は、多数のエキソ－オレフィン末端基を有することになる。特定の末端基を含む重合体は潤滑油添加剤として有用である。ヘテロ原子を含む官能化重合体の一例としてポリイソブテニルコハク酸無水物がある。末端官能基は、更に反応を進めることができる重合体を製造するためにも望ましいものである。

【０００４】
従来のイオン重合は、アニオン重合またはカチオン重合であると言える。アニオン重合は、塩基の存在下でカルボアニオンにより進行し、電子吸引基を持つ単量体に好都合である。カチオン重合は、酸の存在下でカルベニウムイオンとも呼ばれるカルボカチオンにより進行し、電子供与基を持つ単量体に好都合である。
【０００５】
従来の重合系と同様に、リビング重合系もアニオン重合またはカチオン重合のいずれかである。従来の重合とリビング重合の相違は、理想的なリビング重合が連鎖移動反応も連鎖停止反応も無しで進行することにある。リビング重合系は、単量体と開始剤の供給比を制御することで重合度を制御でき、また二種以上の異なる単量体の逐次添加によってブロック共重合体を生成させる能力が生じるから、商業的に非常に重要である。単量体を使い尽くすまで重合は続くが、重合体は将来的に何時でも追加の単量体を付加する能力を保持している。多数のそのような系が当該分野ではよく知られている。
【０００６】
更に発展したものが、従来の単量体を用いる準リビングカチオン重合系である。準リビング重合では一定の限定条件、例えば無水の試薬が要求される。準リビングカチオン重合は、連鎖移動反応の速度はゼロに近いが連鎖停止反応は存在し、ただし可逆的であるという点で、真のリビング重合とは異なっている。準リビングカチオン重合の重要な一例が、イソブチレンの準リビングカチオン重合である。
【０００７】
一般に、イソブチレンの準リビングカチオン重合によって狭い分子量分布が生じて、「ｔｅｒｔ－クロリド」末端基とも呼ばれる２－クロロ－２－メチルプロピル末端基を含む一種類の主要な重合体生成物が生じる。ある一定条件下では、少量のオレフィン異性体が生成することもある。
【０００８】
一方、従来のBF_3を用いたイソブチレンの重合では二種類の主要なオレフィン異性体、例えば高反応性のエキソ－オレフィン異性体と、「三置換」異性体または「エンドオレフィン」異性体とも呼ばれる、比較的非反応性の２－メチル－１－プロペニル異性体とが生成する。さらに、従来のイソブチレンの重合では分子量分布又は多分散性指数が大きい重合体が生じる。
【０００９】
エキソ－オレフィン異性体だけの製造は、これまでイソブチレンでは従来の重合条件で達成できなかった。
【００１０】
エキソ－オレフィン末端基だけを含むポリイソブチレンを製造するには二つの確立された方法がある。一つの方法は、重合後反応でｔｅｒｔ－クロリドを末端基とするポリイソブチレンから、カリウムｔｅｒｔ－ブトキシドを用いて化学的にハロゲン化水素を取り去ることを含む（特許文献１）。もう一つの方法は、準リビングイソブチレンをメタリルトリメチルシランでその場で失活させて、活性なリビングカルベニウムイオンをエキソ－オレフィン末端基に変換することを含む（非特許文献１）。
【００１１】
上記の方法を使用して多官能性開始剤を用いて、エキソ－オレフィン末端基を一個より多く含むポリイソブチレン重合体を製造することができる。
【００１２】
ポリイソブチレン重合体を含むポリオレフィンの製造は当該分野ではよく知られている。多数の特許文献に、エキソ－オレフィン末端基を含むポリイソブチレン重合体の製造方法が記述されているが、ヒンダード第二級又は第三級アミンを用いて準リビングカチオン重合系を失活させることを利用する方法については全く記述が無い。
【００１３】
特許文献２には、分子量分布が狭く、重量平均分子量、M(w)と数平均分子量、M(n)と

の比が１に近い重合体の製造方法が開示されている。

【００１４】

特許文献３には、平均重合度が１０乃至１００で、理論上可能な末端二重結合の割合が三塩化アルミニウムを用いて製造された生成物よりも高いイソブテン重合体が開示されている。また、この特許文献には、開始剤として三フッ化ホウ素を用いてイソブテン重合体を製造する方法も開示されている。

【００１５】

特許文献１には、線状重合体の場合には両末端に、あるいは星形重合体の場合には全末端に、不飽和またはヒドロキシル基のいずれかを持つポリイソブチレンの合成が開示されている。この方法は、テレケリック（末端反応性）二ハロゲンポリイソブチレンの溶液を還流する工程、カリウムｔ－ブトキシドなどの強塩基の溶液を添加する工程、そして撹拌してテレケリックジオレフィンポリイソブチレンを生成させる工程を含む。

【００１６】

特許文献４には、予備開始剤およびカチオン重合に有効な触媒を単量体と混合して、分子量を制御しながらカチオン重合を行う方法が開示されている。その後、得られたリビングポリマーは所望通りに処理される。

【００１７】

特許文献５には、第三級塩素でキャップしたポリイソブチレンを求電子置換によりアリルトリメチルシランでアリル化することにより、アリル末端ポリイソブチレンを製造する方法が開示されている。合成は、三塩化ホウ素を触媒としてモノ又はオリゴ第三級クロリド「イニファ」で始まるイソブチレンの重合で開始され、次いで同じ反応容器にヘキサン、アリルトリメチルシランおよび四塩化チタンが添加される。

【００１８】

特許文献６及び７には、有機酸又はそのエステルの錯体と、ルイス酸、好ましくはオレフィン単量体に添加して錯体の分子量を２００程度から百万を越えるほどに増加させることができる三塩化ホウ素とからなる触媒が開示されている。また、これらの特許文献には、ハロゲン、特にはクロリド、アリル、アクリルまたはメタクリル、アセテートまたはホルメートなどの有用な末端基を持つ種々の分子量の重合体も開示されている。

【００１９】

特許文献８及び９には、有機エーテルの錯体と、ルイス酸、好ましくはオレフィン単量体に添加して錯体の分子量を２００程度から百万を越えるほどに増加させることができる三塩化ホウ素とからなる触媒が開示されている。また、これらの特許文献には、ハロゲン、特にはクロリド、アリル、アクリルまたはメタクリル、アセテートまたはホルメートなどの有用な末端基を持つ種々の分子量の重合体も開示されている。

【００２０】

特許文献１０には、四塩化チタン、およびピリジンまたは非ヒンダードアルキルピリジンから選ばれた電子対供与体の存在下でカチオン重合により、アルファ－オレフィンまたは共役アルカジエンを含む弾性重合体を製造する方法が開示されている。重合体は分子量分布が非常に狭く単モードである。

【００２１】

特許文献１１には、アジド、シアノ、カルボニルアミノ又はチオカルボニルアミノ末端基など所望の窒素含有官能基で官能化した高分子物質を直接合成する方法が開示されている。重合と官能化は実質的に同時に起こる。

【００２２】

特許文献１２には、ポリオレフィン中間ブロックとスチレン末端ブロックを有するブロック共重合体を製造するために、リビングポリオレフィン、特にはポリイソブチレンの鎖末端から開始して、芳香族、好ましくはスチレン単量体をリビング重合させる方法が開示されている。

【００２３】

特許文献１３には、単一工程でリビングポリイソブチレンを硫酸アセチルでスルホン化

することにより、スルホン酸末端ポリイソブチレンを一ポットで製造する方法が開示されている。この方法は、ルイス酸を用いて「イニファ」開始カルボカチオン重合を行って重合体を生成させた後、スルホン化することを含む。

【００２４】

特許文献１４及び１５には、置換又は非置換ジフェニルアルキレン、メトキシスチレン、トランス－スチルベン、１－イソプロペニルナフタレンおよび２，４－ジメチルスチレンからなる群より選ばれる重合不可能な単量体からなる一種もしくは二種以上のキャップ化合物で、リビングポリマーをキャップすることが開示されている。

【００２５】

特許文献１６には、凝縮相で開始剤系の存在下でイソブテンまたはイソブテン含有単量体混合物をカチオン重合することにより、重合体鎖のうちの少なくとも６０％が少なくとも１個のオレフィン不飽和末端基を持つポリイソブチレンを製造する方法が開示されている。

【００２６】

特許文献１７には、リビング重合条件下で好適な単量体をカチオン重合してその重合をＮ置換ピロールで失活させることにより、単分散テレケリック重合体を製造する方法が開示されている。Ｎ置換ピロールを含む官能化重合体は、燃料添加剤および／または潤滑油添加剤として用いることができる。

【００２７】

特許文献１８には、カチオン重合によりリビングカルボカチオン重合系を一種もしくは二種以上の芳香族環系と反応させて製造した重合体を官能化する方法、および該方法の置換又は非置換反応生成物を、潤滑油又は燃料組成物および添加剤濃縮物に例えば分散剤、清浄剤または酸化防止剤またはＶＩ向上剤として使用することが開示されている。

【００２８】

非特許文献２。その著者は、低純度の２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルピリジン（ＤＴＢＰ）の存在下でエキソ－オレフィン生成を観察した後、準リビングポリイソブチレンからのβ－プロトン脱離について研究を行っている。著者は脱離が、ＤＴＢＰ中に6×10^{-6}モル／リットルの濃度で存在する立体障害のある環状イミン塩基の存在によるとした。この不純度を２－ｔｅｒｔ－ブチルピリジン（ＴＢＰ）を用いてシミュレートして、後者のＴＢＰを重合の開始時に（すなわち、単量体の存在下で）反応器に添加すると、結果として３時間の反応時間後に約６５％の脱離が生じてエキソ－オレフィンだけが生成することを発見した。脱離の程度が２０％又はそれ以上に達すると、^{1}Ｈ ＮＭＲとＧＰＣ両方の分析では著しいカップリングが観察された。著者（バエ及びファウスト）は、ＴＢＰなど立体障害のある塩基による脱離は望ましくなく、避けるべきであるというはっきりした考えを持っていた。この論文の最初の段落には次のように要約されている：「最後に、強塩基もβ－プロトンを脱離しうるが、回避すべきである。」その後に著者は、「その犯人」としてＤＴＢＰ中の環状イミン塩基の不純度に言及している。最後に著者は論文全体を要約して、脱離工程は運動速度定数の測定を容易にするかもしれないが、重合体製造のためには回避すべきであると述べている：「明確に規定した巨大分子の合成ではβ－プロトン脱離を回避すべきであるが、一方でこの工程の拡散制御を明らかにできるなら、活性中心の濃度を決定する新規な方法となり、それから絶対生長速度定数を計算することが可能になる」。

【００２９】

【特許文献１】米国特許第４３４２８４９号明細書
【特許文献２】欧州特許第３４１０１２号明細書
【特許文献３】米国特許第４１５２４９９号明細書
【特許文献４】米国特許第４３９３１９９号明細書
【特許文献５】米国特許第４７５８６３１号明細書
【特許文献６】米国特許第４９１０３２１号明細書
【特許文献７】米国特許第５１２２５７２号明細書

【特許文献８】米国特許第４９２９６８３号明細書
【特許文献９】米国特許第５０６６７３０号明細書
【特許文献１０】米国特許第５２１９９４８号明細書
【特許文献１１】米国特許第５３３６７４５号明細書
【特許文献１２】米国特許第５４２８１１１号明細書
【特許文献１３】米国特許第５４４８０００号明細書
【特許文献１４】米国特許第５６３７６４７号明細書
【特許文献１５】米国特許第５６７７３８６号明細書
【特許文献１６】米国特許出願第１０／４３３４３９号、出願公開第２００４／００１５０２９Ａ１号明細書
【特許文献１７】米国特許出願第１０／６００８９８号、出願公開第２００４／０２６００３３Ａ１号明細書
【特許文献１８】国際出願第ＰＣＴ／ＥＰ／０５４７２号、国際公開第ＷＯ９９／０９０７４号パンフレット
【非特許文献１】Ｍ．ロス(M. Roth)及びＨ．メイヤー(H. Mayr)著、「マクロモレキュルズ(Macromolecules)」、１９９６年、第２９巻、ｐ．６１０４、
【非特許文献２】ヤング・チェオル・バエ(Young Cheol Bae)及びルドルフ・ファウスト(Rudolf Faust)著、「イソブチレンのリビングカチオン重合における遊離塩基によるβ－プロトン脱離(β-Proton elimination by Free Bases in the Living cationic Polymerization of Isobutylene）」、マクロモレキュルズ、１９９７年、第３０巻、ｐ．７３４１－７３４４
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【００３０】
本発明は、エキソ－オレフィン鎖末端を含むポリオレフィンの製造方法に関する。この方法は、カチオン性の準リビングポリオレフィンポリマー系を、一種もしくは二種以上のヒンダード第二級又は第三級アミンで失活させることを含む。また、この方法は、重合体生成物を生成させるために失活剤を添加することになるカチオン性の準リビングポリオレフィンポリマーを、ルイス酸および電子供与体または共通イオン塩又はその前駆体を使用して生成させることも含む。
【課題を解決するための手段】
【００３１】
さらに詳しくは、本発明は、カチオン性の準リビングポリオレフィンポリマー系を、炭素、水素及び窒素原子のみを含む一種もしくは二種以上のヒンダード第二級又は第三級アミンで失活させることからなる、重合体鎖に１個もしくは２個以上のエキソ－オレフィン末端基を含むポリオレフィンを製造する方法に関する、ただし、ヒンダード第二級又は第三級アミンは下記の化合物ではない：
（ａ）トリエチルアミン、
（ｂ）トリ－ｎ－ブチルアミン、
（ｃ）トリヘキシルアミン、
（ｄ）トリイソオクチルアミン、
（ｅ）２－フェニルピリジン、
（ｆ）２，３－シクロドデノピリジン、
（ｇ）ジ－ｐ－トリルアミン、
（ｈ）キナルジン、および
（ｉ）１－ピロリジノ－１－シクロペンテン。
【００３２】
失活を、約－１３０℃乃至約１０℃の範囲の温度で行うことが好ましい。より好ましくは失活を約－８０℃乃至約０℃の温度で行い、更に好ましくは失活を約－７０℃乃至約－１０℃の温度で行い、そして最も好ましくは失活を約－６０℃乃至約－２０℃の範囲の温

度で行う。

【００３３】

ポリオレフィンはポリイソブチレンであることが好ましい。

【００３４】

本発明の更なる態様では、ポリオレフィンをその場で製造する。

【００３５】

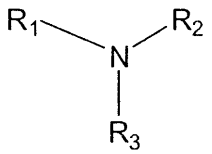
ヒンダード第二級又は第三級アミンは、線状第二級又は第三級アミンであってもよいし、環状第二級又は第三級アミンであってもよいし、あるいは芳香族第二級又は第三級アミンであってもよい。

【００３６】

本発明の方法の好ましい態様では、失活剤は下記一般式を有するヒンダード第二級又は第三級アミンである。

【００３７】

【化１】



【００３８】

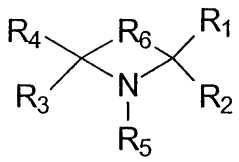
式中、R_1、R_2およびR_3は独立に、水素、炭素原子１～約２０個を含むアルキル、炭素原子数約３～約７のシクロアルキル、炭素原子数約６～約３０のアリール、炭素原子数約７～約３０のアルカリール、または炭素原子数約７～約３０のアラルキルであるか；あるいはR_1とR_2、R_2とR_3およびR_3とR_1のうちの少なくとも一対は組として独立に、炭素原子数約４～約８の縮合脂肪族環を形成している；ただし、R_1、R_2及びR_3はその一つ以下で水素であり、またR_1、R_2およびR_3全てが炭素数約３以下の線状アルキルというわけではない。

【００３９】

上記方法でヒンダードアミンは、下記一般式を有する第三級又は第二級アミンである。

【００４０】

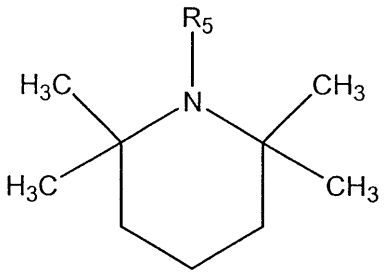
【化２】



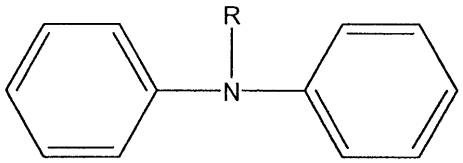
【００４１】

式中、R_6は、炭素原子数１～約４の二価炭化水素基であり、その各々は炭素原子数１～約６のアルキル基で置換されていてもよく、そしてR_1、R_2、R_3、R_4およびR_5は独立に、水素、炭素原子１～約２０個を含むアルキル、炭素原子数約３～約８のシクロアルキル、炭素原子数約６～約３０のアリール、炭素原子数７～３０のアルカリール、または炭素原子数７～３０のアラルキルである；ただし、R_1、R_2、R_3およびR_4が水素であるときには、R_5は炭素原子数約４～約２０の分枝アルキル、炭素原子数約６～約３０のアリール、または炭素原子数約７～約３０のアラルキルであり、またR_5が水素であるときには、R_1またはR_2のうちの一方、およびR_3またはR_4のうちの一方が炭素原子数約４～約２０の分枝アルキルでない限り、R_1、R_2、R_3およびR_4は水素ではない。

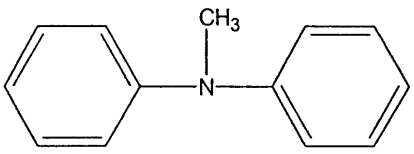
【００４２】
上記方法の特に好ましい態様では、ヒンダードアミンは下記式の第二級又は第三級アミンである。
【００４３】
【化３】



【００４４】
式中、R_5は、水素またはメチルである。
【００４５】
上記方法の別の好ましい態様では、ヒンダード第二級又は第三級アミンは下記一般式を有する。
【００４６】
【化４】

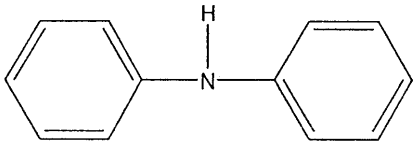


【００４７】
式中、Ｒは、水素、または炭素原子１～約２０個を含むアルキル、または炭素原子数約３～約７の芳香族又は脂肪族環である。
【００４８】
上記方法の特に好ましい態様では、ヒンダードアミンは下記式の第三級アミンである。
【００４９】
【化５】

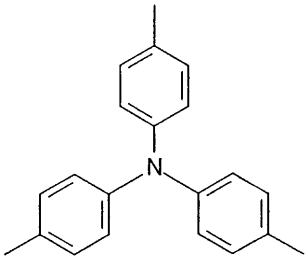


【００５０】
上記方法の更に好ましい態様では、ヒンダードアミンは下記式の第二級アミンである。
【００５１】

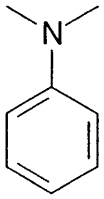
【化６】



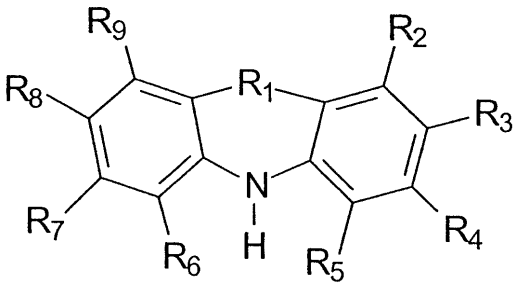
【００５２】
上記方法の別の好ましい態様では、ヒンダードアミンは下記式の第三級アミンである。
【００５３】
【化７】



【００５４】
上記方法のまた別の好ましい態様では、ヒンダードアミンは下記式の第三級アミンである。
【００５５】
【化８】



【００５６】
本発明の方法の別の態様では、ヒンダード第二級又は第三級アミンは下記一般式を有する。
【００５７】
【化９】



【００５８】
式中、R_1は、炭素原子数１～約４の二価炭化水素基であり、そしてR_2、R_3、R_4、R

$_7$、R_8およびR_9は独立に、水素、炭素原子１～約２０個を含むアルキル、炭素原子数約３～約８のシクロアルキル、炭素原子数約６～約３０のアリール、炭素原子数約７～約３０のアルカリール、または炭素原子数約７～約３０のアラルキルであり、そしてR_5およびR_6のうちの一方は水素であり、もう一方は炭素原子数１～約２０の線状アルキルである。

【００５９】

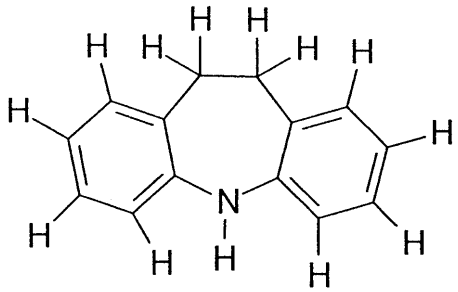
上記方法の好ましい態様では、R_5およびR_6のうちの一方は水素である。

【００６０】

上記方法の一態様では、アミンは下記式を有する。

【００６１】

【化１０】

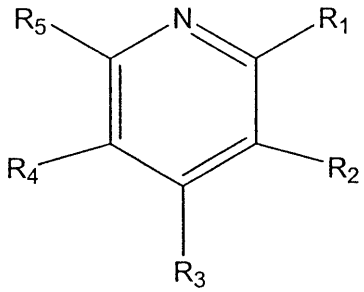


【００６２】

本発明の方法のまた別の態様では、ヒンダードアミンは下記一般式の第三級アミンである。

【００６３】

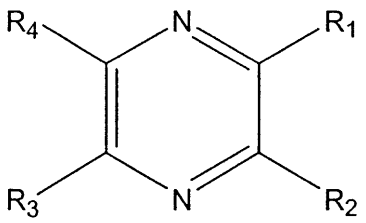
【化１１】



【００６４】

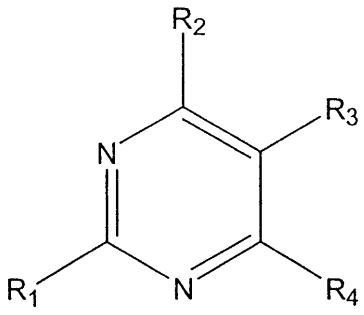
式中、R_1およびR_5のうちの一方は水素であり、もう一方は炭素原子数約３～約２０の分枝アルキル、炭素原子数約１０～約３０のアリール、または炭素原子数約１１～約３０のアラルキルであり、R_2、R_3およびR_4は独立に、水素、炭素原子数１～約２０のアルキル、炭素原子数約３～約７のシクロアルキル、炭素原子数約６～約３０のアリール、炭素原子数約７～約３０のアルカリール、または炭素原子数約７～約３０のアラルキルであるか；あるいはR_1とR_2、R_2とR_3、R_3とR_4およびR_4とR_5のうちの少なくとも一対は組として独立に、炭素原子数５～７の縮合芳香族環、または炭素原子数約４～約８の縮合脂肪族環を形成している；ただし、R_1とR_2が縮合脂肪族又は芳香族環を形成しているときには、R_5は炭素原子数約３～約２０の分枝アルキル、炭素原子数約１０～約３０のアリール、または炭素原子数約１１～約３０のアラルキルであり、またR_4とR_5が縮合脂肪族又は芳香族環を形成しているときには、R_1は炭素原子数約３～約２０の分枝アルキル、炭素原子数約１０～約３０のアリール、または炭素原子数約１１～約３０のアラルキルである。

【００６５】
上記方法の別の態様では、R_1、R_2、R_3およびR_4は水素であり、そしてR_5はｔｅｒｔ－ブチルである。
【００６６】
本発明の方法の別の態様では、ヒンダードアミンは下記（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）式を有する窒素含有複素芳香族環である。
【００６７】
【化１２】



(a)

【００６８】
（ａ）式中、R_1およびR_4のうちの一方は水素であり、もう一方は炭素原子数１～約２０のアルキル、炭素原子数約３～約８のシクロアルキル、炭素原子数約６～約３０のアリール、炭素原子数約７～約３０のアルカリール、または炭素原子数約７～約３０のアラルキルであり、R_2およびR_3のうちの一方は水素であり、もう一方は炭素原子数１～約２０のアルキル、炭素原子数約３～約８のシクロアルキル、炭素原子数約６～約３０のアリール、炭素原子数約７～約３０のアルカリール、または炭素原子数約７～約３０のアラルキルであるか；あるいはR_1とR_2およびR_3とR_4のうちの少なくとも一対は組として独立に、炭素原子数５～７の縮合芳香族環、または炭素原子数約４～約８の縮合脂肪族環を形成している、
【００６９】
【化１３】



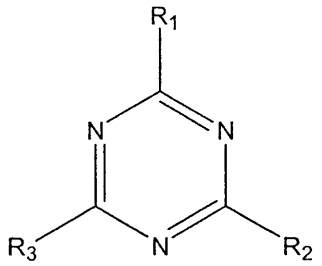
(b)

【００７０】
（ｂ）式中、R_1、R_2およびR_4は独立に、水素、または炭素原子数１～約２０のアルキル、炭素原子数約３～約８のシクロアルキル、炭素原子数約６～約３０のアリール、炭素原子数約７～約３０のアルカリール、または炭素原子数約７～約３０のアラルキルであり、R_3は、水素、炭素原子数１～約２０のアルキル、炭素原子数約３～約８のシクロアルキル、炭素原子数約６～約３０のアリール、炭素原子数約７～約３０のアルカリール、または炭素原子数約７～約３０のアラルキルであるか；あるいはR_2とR_3またはR_3とR_4

のうちの少なくとも一対は組として独立に、炭素原子数５～７の縮合芳香族環、または炭素原子数約４～約８の縮合脂肪族環を形成している；ただし、R_1が水素であるときには、R_2およびR_4は独立に炭素原子数１～約２０のアルキル、炭素原子数約３～約８のシクロアルキル、炭素原子数約６～約３０のアリール、炭素原子数約７～約３０のアルカリール、または炭素原子数約７～約３０のアラルキルであり、さらにR_2またはR_4が水素であるときには、R_1は炭素原子数１～約２０のアルキル、炭素原子数約３～約８のシクロアルキル、炭素原子数約６～約３０のアリール、炭素原子数約７～約３０のアルカリール、または炭素原子数約７～約３０のアラルキルである、および

【００７１】

【化１４】



(c)

【００７２】

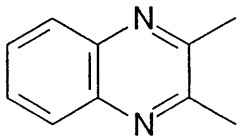
（ｃ）式中、R_1、R_2およびR_3は独立に、水素、または炭素原子数１～約２０のアルキル、炭素原子数約３～約８のシクロアルキル、炭素原子数約６～約３０のアリール、炭素原子数約７～約３０のアルカリール、または炭素原子数約７～約３０のアラルキルである。

【００７３】

上記方法の好ましい態様では、ヒンダードアミンは下記式を有する。

【００７４】

【化１５】

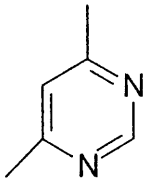


【００７５】

上記方法の更なる態様では、ヒンダードアミンは下記式を有する。

【００７６】

【化１６】

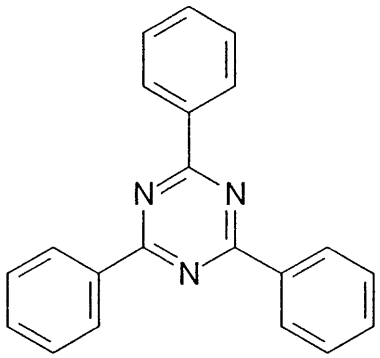


【００７７】

上記方法の更に別の好ましい態様では、ヒンダードアミンは下記式を有する。

【００７８】

【化１７】



【００７９】
本発明の方法では、ｔｅｒｔ－クロリド鎖末端またはオレフィン鎖末端とｔｅｒｔ－クロリド鎖末端との両方を含む準リビングポリオレフィンポリマー生成物を、ルイス酸の存在下でヒンダード第二級又は第三級アミンで失活させることにより、ポリオレフィンを製造する。
【００８０】
本発明のまた別の態様では、ｔｅｒｔ－クロリド鎖末端を含む準リビングポリオレフィンポリマー生成物を、ルイス酸の存在下でヒンダード第二級又は第三級アミンで失活させることにより、ポリオレフィンを製造する。
【００８１】
ルイス酸は、チタン又はホウ素のハロゲン化物であることが好ましい。より好ましくは、ルイス酸はハロゲン化チタンである。最も好ましくは、ルイス酸は四塩化チタンである。四塩化チタンの濃度は、プロトン性不純物、電子供与体、共通イオン塩又はその前駆体および失活剤又は失活剤群を一緒にした濃度を二倍以上上回ることが好ましい。
【００８２】
本発明の方法を使用して得られたポリオレフィン生成物は、エキソ－オレフィン鎖末端を全鎖末端に基づき１％乃至１００％の範囲で有する。好ましくは、ポリオレフィン生成物は少なくとも３％のエキソ－オレフィン鎖末端を有し、より好ましくは少なくとも２０％のエキソ－オレフィン鎖末端を有し、更に好ましくは少なくとも５０％のエキソ－オレフィン鎖末端を有し、また更に好ましくは少なくとも７０％のエキソ－オレフィン鎖末端を有し、そしてまた更に好ましくは９０％のエキソ－オレフィン鎖末端を有する。最も好ましくは、ポリオレフィン生成物は全鎖末端に基づき少なくとも９９％のエキソ－オレフィン鎖末端を有する。
【００８３】
本発明の方法で準リビングポリオレフィンポリマーは、ルイス酸の存在下、かつ準リビング重合に適した反応条件下で、少なくとも一種のカチオン重合可能な単量体を開始剤と接触させることにより生成させる。少なくとも一種のカチオン重合可能な単量体は、イソブチレン、２－メチル－１－ブテン、３－メチル－１－ブテン、４－メチル－１－ペンテン、およびベーターピネンのうちの少なくとも一種からなることが好ましい。より好ましくは、少なくとも一種のカチオン重合可能な単量体はイソブチレンである。
【００８４】
本発明の方法では、二種以上の異なるカチオン重合可能な単量体を用いることができる。
【００８５】
本発明の方法で開始剤は、一官能性であっても多官能性であってもよい。好ましくは、開始剤は一官能性または二官能性である。より好ましくは、開始剤は一官能性である。
【００８６】
本発明の方法で一官能性開始剤は、２－クロロ－２－フェニルプロパン、２－アセチル

－２－フェニルプロパン、２－プロピオニル－２－フェニルプロパン、２－メトキシ－２－フェニルプロパン、２－エトキシ－２－フェニルプロパン、２－クロロ－２，４，４－トリメチルペンタン、２－アセトキシ－２，４，４－トリメチルペンタン、２－プロピオノキシ－２，４，４－トリメチルペンタン、２－メトキシ－２，４，４－トリメチルペンタン、および２－エトキシ－２，４，４－トリメチルペンタンのうちの少なくとも一種からなる。

【００８７】

本発明の方法で二官能性開始剤としては、１，３－ジ（２－クロロ－２－プロピル）－５－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン、１，４－ジ（２－クロロ－２－プロピル）ベンゼン、１，４－ジ（２－アセトキシ－２－プロピル）ベンゼン、１，３－ジ（２－アセトキシ－２－プロピル）－５－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン、１，３－ジ（２－メトキシ－２－プロピル）－５－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン、および１，４－ジ（２－メトキシ－２－プロピル）ベンゼンを挙げることができる。

【００８８】

本発明の方法で多官能性開始剤の例としては、１，３，５－トリ（２－クロロ－２－プロピル）ベンゼンがある。

【００８９】

本発明の方法でポリオレフィン重合体の分子量分布、M_w/M_nは、約１．０１乃至約３．０の範囲にある。好ましくは、ポリオレフィン重合体の分子量分布、M_w/M_nは約１．１乃至約２．０の範囲にある。より好ましくは、ポリオレフィン重合体の分子量分布、M_w/M_nは１．５未満である。

【００９０】

また、本発明は、カチオン性の準リビングポリオレフィンポリマー系を、炭素、水素及び窒素原子のみを含む一種もしくは二種以上のヒンダード第二級又は第三級アミンであって、ルイス酸と予備反応させたヒンダード第二級又は第三級アミン化合物で失活させることからなる、重合体鎖に１個もしくは２個以上のエキソ－オレフィン末端基を含むポリオレフィンを製造する方法にも関する、ただし、ヒンダード第二級又は第三級アミンは下記の化合物ではない：

（ａ）トリエチルアミン、
（ｂ）トリ－ｎ－ブチルアミン、
（ｃ）トリヘキシルアミン、
（ｄ）トリイソオクチルアミン、
（ｅ）２－フェニルピリジン、
（ｆ）２，３－シクロドデノピリジン、
（ｇ）ジ－ｐ－トリルアミン、
（ｈ）キナルジン、および
（ｉ）１－ピロリジノ－１－シクロペンテン。

【００９１】

上記方法の好ましい態様では、ルイス酸は四塩化チタンである。

【００９２】

上記方法の更に好ましい態様では、ルイス酸は四塩化チタンであり、そしてヒンダードアミンは１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジンである。

【００９３】

上記方法の別の好ましい態様では、ルイス酸は四塩化チタンであり、そしてヒンダード第二級又は第三級アミンは２，２，６，６－テトラメチルピペリジンである。

【発明の効果】

【００９４】

本発明のポリオレフィン重合体の製造に失活剤として使用される１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジンおよびＮ－メチルジフェニルアミンなど充分に立体障害のあるヒンダード第二級又は第三級アミン類が、ポリオレフィン重合体のエンド－オレフィン鎖末

端及びｔｅｒｔ－クロリド鎖末端を、エキソ－オレフィン鎖末端に定量的に変換できることを確認した。如何なる理論にもとらわれることはないが、これらの失活剤は、ポリイソブチレン鎖末端のｇｅｍ－ジメチル炭素から排他的にプロトンを取り去るのに、選択的に触媒として作用すると考えられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００９５】

［定義］

以下の用語は、本明細書で使用するとき、特に断わらない限り以下の意味を有する。

【００９６】

「アルキル」は、本明細書で使用するとき、一般に炭素原子数１～約２０の直鎖及び分枝鎖飽和脂肪族基を意味する。直鎖及び分枝鎖飽和脂肪族基の幾つかの例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソプロピル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチルおよびｔｅｒｔ－ブチル等がある。

【００９７】

「芳香族又は脂肪族縮合環」は、本明細書で使用するとき、環の２個の隣接炭素原子で形成された環を意味し、形成された環は環に縮合している。

【００９８】

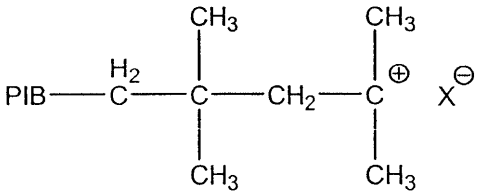
「分枝アルキル」は、本明細書で使用するとき、アルキル基が分子の残部に結合している位置を表す炭素原子が、第三級又は第四級炭素原子のいずれかであるアルキル基を意味する。「第三級炭素」は、本明細書で使用するとき、３個の別の炭素原子に結合している炭素原子を意味する。「第四級炭素」は、本明細書で使用するとき、４個の別の炭素原子に結合している炭素原子を意味する。

【００９９】

「カルベニウムイオン」又は「カルボカチオン」は、本明細書で使用するとき、３個のsp^2結合置換基と空のｐ軌道を持つ正に荷電した炭素原子を意味する。

【０１００】

【化１８】



PIB カルベニウムイオン

【０１０１】

「連鎖移動反応」は、本明細書で使用するとき、一つの重合鎖の生長の停止とそれに伴う別の重合鎖の起こりうる開始を意味する。

【０１０２】

「共通イオン塩」は、本明細書で使用するとき、生長したカルベニウムイオンと対イオンの対の解離を防ぐために、準リビングカチオン重合混合物に任意に添加されるイオン性の塩を意味する。共通イオン塩のアニオンは、生長した鎖末端の対イオンと同じである。共通イオン塩のカチオンは、一般にはテトラ－ｎ－ブチルアンモニウムイオンのような脂肪族第四級アンモニウムカチオンであり、有機媒体への溶解度を与える。

【０１０３】

「共通イオン塩前駆体」は、本明細書で使用するとき、準リビングカチオン重合混合物に任意に添加されて、ルイス酸とのその場での反応により、生長した鎖末端の対アニオンと同じ対アニオンを発生させるイオン性の塩を意味する。一例として塩化テトラ－ｎ－ブ

チルアンモニウムがある。

【０１０４】

「制御した分子量分布」は、本明細書で使用するとき、所望の分子量分布を有するポリオレフィン重合体を意味する。分子量分布又は多分散性指数（ＰＤＩ）は、本明細書では重合体鎖の平均分子量を数平均分子量で割算することにより、M_w／M_nで算出される。

【０１０５】

「カップリング生成物」は、本明細書で使用するとき、ＰＩＢエキソ－オレフィン鎖末端にＰＩＢ末端カルベニウムイオンが付加した生成物を意味する。カップリング生成物の数平均分子量は、主重合体生成物の数平均分子量のおよそ二倍である。

【０１０６】

「カップリング」は、本明細書で使用するとき、ポリイソブチレンエキソ－オレフィン鎖末端にポリイソブチレン末端カルベニウムイオンが付加することを意味する。

【０１０７】

「従来の重合」は、本明細書で使用するとき、オレフィンを含む連鎖反応重合が、連鎖伝達粒子としてイオン、アニオン又はカチオンのいずれかによって進行する重合を意味する。重合は、連鎖開始、連鎖生長、連鎖移動および連鎖停止の工程で進む。

【０１０８】

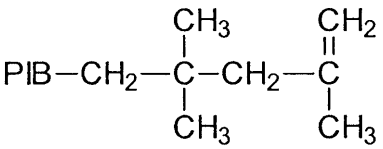
「二ＥＡＳ生成物」は、本明細書で使用するとき、２個の別個のポリイソブチレン末端カルベニウムイオンが単一の失活剤分子と反応して共有結合を形成したときに、結果として生じる生成物を意味する。二ＥＡＳ生成物は、その構造中に失活剤の残基を含む。

【０１０９】

「二置換オレフィン」又は「エキソ－オレフィン」又は「メチルビニリデン」は、本明細書で使用するとき、下記に示すようにエキソ－オレフィン鎖末端を含むオレフィン重合体鎖を意味する。

【０１１０】

【化１９】



【０１１１】

「二価炭化水素基」は、本明細書で使用するとき、その分子の残部に対して２つの結合点を持つ炭化水素基を意味する。

【０１１２】

「ＥＡＳ生成物」は、本明細書で使用するとき、１個のポリイソブチレン末端カルベニウムイオンが単一の失活剤分子と反応して共有結合を形成したときに、結果として生じる生成物を意味する。ＥＡＳ生成物は、その構造中に失活剤の残基を含む。

【０１１３】

「電子供与体」は、本明細書で使用するとき、重合反応に添加されて、ルイス酸と完全に錯体を作る、またはルイス酸と全く錯体を作らないのいずれかである塩基性及び／又は求核物質を意味する。電子供与体の濃度は、プロトン性不純物、例えば水の濃度を上回る。

【０１１４】

「求電子芳香族置換又はＥＡＳ」は、本明細書で使用するとき、ＥＡＳ生成物が生成する工程を意味する。

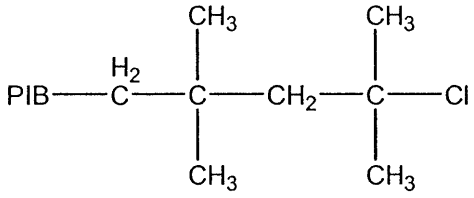
【０１１５】

「ｇｅｍ－ジメチル炭素」は、本明細書で使用するとき、下記の構造で示すように、ポ

リオレフィン重合体鎖末端のカルベニウムイオンまたはクロリド結合炭素に対してアルファ位にある２個のメチル炭素を意味する。

【０１１６】

【化２０】



PIB tert-クロリド

【０１１７】

「炭化水素基」は、主として炭素と水素とからなる有機基を意味し、脂肪族、脂環式、芳香族またはそれらの組合せ、例えばアラルキルまたはアルカリールであってよい。そのような炭化水素基は、脂肪族不飽和、すなわちオレフィン又はアセチレン不飽和を含んでいてもよいし、また少量のヘテロ原子、例えば酸素または窒素、または塩素などのハロゲンを含んでいてもよい。

【０１１８】

「開始剤」は、本明細書で使用するとき、重合を開始して重合体鎖の先端の原子価を満たす化学部分、もしくはそのような部分を供給する分子を意味する。一官能性開始剤が使用されるなら、鎖末端（ＣＥ）濃度は開始剤の濃度に等しい。多官能性開始剤では、開始剤の官能価がｘであるとき鎖末端濃度は開始剤濃度のｘ倍に等しい。

【０１１９】

「ヒンダード第二級又は第三級アミン」は、本明細書で使用するとき、ルイス酸と完全には錯体を作れないほど充分な立体障害があるものの、カルベニウムイオンとの反応は可能であるぐらいの立体障害があるように、適切に置換された化合物を意味する。ヒンダードアミンは第三級アミンであることが好ましい。

【０１２０】

「ルイス酸」は、本明細書で使用するとき、一対の電子を受容して共有結合を形成することができる化合物を意味する。

【０１２１】

「リビング重合」は、本明細書で使用するとき、測定可能な連鎖移動反応も連鎖停止反応も無しに進行する重合を意味する。

【０１２２】

「準リビング重合」は、本明細書で使用するとき、可逆的な連鎖停止反応は作動しうるが、不可逆的な連鎖停止反応と連鎖移動反応はゼロに近いリビング重合を意味する。

【０１２３】

「失活剤」は、本明細書で使用するとき、重合反応に添加されて生長鎖末端と反応する化学化合物を意味する。

【０１２４】

「ポリオレフィン」は、本明細書で使用するとき、一種もしくは二種以上のオレフィン、例えばエチレン、プロピレン、スチレン、イソブチレン等の付加重合によって生成する重合体を意味する。

【０１２５】

「プロトン性不純物」は、本明細書で使用するとき、重合反応混合物中の酸性水素原子をその構造に含む不純物、例えば水を意味する。

【０１２６】

「位置特異的」は、本明細書で使用するとき、幾つかの可能な異性生成物のうちの一種だけ又は殆ど一種だけを与える化学反応を意味する。

【０１２７】

「停止」は、本明細書で使用するとき、ルイス酸の分解により重合工程または失活反応を停止させる化学反応を意味する。

【０１２８】

「停止剤」は、本明細書で使用するとき、重合工程または失活反応を停止させるが、同時に新たな重合体鎖を開始できない化学化合物を意味する。停止剤として多数のアルコールを使用することができる。

【０１２９】

「ｔｅｒｔ－クロリド」は、ポリオレフィン重合体鎖の２－クロロ－２－メチルプロピル末端基を意味する。

【０１３０】

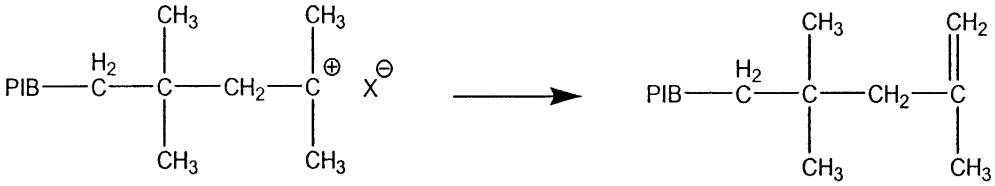
特に断わらない限り、パーセントは全て質量％である。

【０１３１】

本発明のポリオレフィン重合体の製造に失活剤として使用される１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジンおよびＮ－メチルジフェニルアミンなど充分に立体障害のあるヒンダード第二級又は第三級アミン類が、ポリオレフィン重合体のエンド－オレフィン鎖末端及びｔｅｒｔ－クロリド鎖末端を、エキソ－オレフィン鎖末端に定量的に変換できることを確認した。如何なる理論にもとらわれることはないが、これらの失活剤は下記に示すように、ポリイソブチレン鎖末端のｇｅｍ－ジメチル炭素から排他的にプロトンを取り去るのに、選択的に触媒として作用すると考えられる。

【０１３２】

【化２１】



PIB カルベニウムイオン　　エキソ－オレフィン PIB

【０１３３】

本発明に使用される失活剤は、一官能性開始剤が使用されようと多官能性開始剤が使用されようとそれとは無関係に、エンド－オレフィン鎖末端とｔｅｒｔ－クロリド鎖末端を含むポリオレフィン重合体をエキソ－オレフィン鎖末端に定量的に変換することができる。さらに、この変換速度は一官能性開始剤でも二官能性開始剤でも同じである。一官能性開始剤の２－クロロ－２，４，４－トリメチルペンタンの添加後１５分以内で、１００％の変換が観察された。

【０１３４】

［エキソ－オレフィン末端基を高比率で鎖に含むポリオレフィン重合体の一般的な製造方法］

以下に、本発明のポリオレフィン重合体の製造の代表的な方法を記載する。

【０１３５】

本発明の方法は、バッチ法、連続法、半バッチ法、もしくは当該分野の熟練者には知られている任意の方法で実施することができる。

【０１３６】

重合反応は不活性ガス中で実質的に無水の環境で行う。次のような反応体を反応器に充

填する：
１）希釈剤、
２）開始剤、
３）電子供与体、または共通イオン塩又はその前駆体、
４）一種もしくは二種以上の単量体、および
５）ルイス酸、一般にはチタン又はホウ素のハロゲン化物からなる。
【０１３７】
反応混合物を、約－１３０℃乃至約１０℃の範囲の所望の温度で平衡にする。本発明の方法は、任意の所望の圧力で、大気圧、減圧または過圧で行うことができる。
【０１３８】
重合反応の進行を、反応混合物中に残っている単量体の量の測定によりその場でモニタする。単量体の高度の変換を観察した後、失活剤を添加する前に失活前の鎖末端組成を測定するために一部（アリコート）を取り出す。アリコートの重合反応を所望の温度で平衡にした適当なアルコールで停止させる。
【０１３９】
６）ヒンダード第二級又は第三級アミンを、反応混合物に添加して重合反応を失活させる。
【０１４０】
所望の生成物を得るために反応体の濃度を変えることができるが、エキソ－オレフィン鎖末端を高い収量で得るためにはある一定の反応体比が重要であることが分かっている。その比を下記に記す。
【０１４１】
単量体と開始剤とのモル比は、約３：１乃至約２００００：１の範囲にある。好ましくは、単量体と開始剤とのモル比は約５：１乃至約２０００：１の範囲にある。より好ましくは、単量体と開始剤とのモル比は約１０：１乃至１５０：１の範囲にある。単量体と開始剤とのモル比が、ポリオレフィンの最終的な分子量を制御する。
【０１４２】
ルイス酸と鎖末端とのモル比は、約０．１：１乃至約２５００：１の範囲にある。好ましくは、ルイス酸と鎖末端とのモル比は約２：１乃至約２００：１の範囲にある。より好ましくは、ルイス酸と鎖末端とのモル比は約２：１乃至１５：１である。
【０１４３】
ルイス酸と電子供与体とのモル比は、約１．１：１乃至約１００００：１の範囲にある。好ましくは、ルイス酸と電子供与体とのモル比は約２：１乃至約１００：１の範囲にある。より好ましくは、ルイス酸と電子供与体とのモル比は約４：１乃至３０：１である。
【０１４４】
ルイス酸と失活剤とのモル比は、約１．１：１乃至約２５００：１の範囲にある。好ましくは、ルイス酸と失活剤とのモル比は約２：１乃至約１００：１の範囲にある。より好ましくは、ルイス酸と失活剤とのモル比は約２：１乃至１５：１である。
【０１４５】
失活剤と鎖末端とのモル比は、約０．２５：１乃至約２０：１の範囲にある。好ましくは、失活剤と鎖末端とのモル比は約０．５：１乃至約５：１の範囲にある。より好ましくは、失活剤と鎖末端とのモル比は約０．５：１乃至４：１である。
【０１４６】
ポリオレフィン重合体のエキソ－オレフィン鎖末端の濃度を測定するために、失活剤を添加したのち様々な時間間隔で反応混合物から追加のアリコートを取り出す。全てのアリコート試料および残った反応混合物で、所望の温度で平衡にした適当なアルコールを用いて重合反応を停止させる。
【０１４７】
エキソ－オレフィン鎖末端の濃度を、エンド－オレフィン及びｔｅｒｔ－クロリド鎖末端の濃度と共に^{1}Ｈ ＮＭＲを使用して定める。カップリング生成物の量を定性的に求める

ために、ＧＰＣスペクトルも取る。

【０１４８】

以下に、本発明のポリオレフィン重合体の製造に使用するのに適した化合物を記載する。

【０１４９】

［希釈剤］

希釈剤はその極性により、生長種のイオン化平衡および交換速度に影響を及ぼし、極性はその誘電率から見積もることができる。一般に、誘電率の低い溶媒はイオン対が解離し難いので好ましい。好適な溶媒としては、これらに限定されるものではないが、凝固点がかなり低くて好ましい重合温度で使用できる低沸点のアルカン類および一又は多ハロゲン化アルキル類が挙げられる。具体的な溶媒としては、カチオン重合に使用できる代表的な液体希釈剤または溶媒の若干の例を挙げると、アルカン類（一般にはC_2－C_{10}アルカン、例えばプロパン、ノルマルブタン、ノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタン、ノルマルオクタン、ノルマルノナンおよびノルマルデカンなどのノルマルアルカン、およびイソブタン、イソペンタン、イソヘキサン、３－メチルペンタン、２，２－ジメチルブタンおよび２，３－ジメチルブタン等を含む分枝アルカン）、アルケン及びハロゲン化アルケニル類（例えば、塩化ビニル）、二硫化炭素、クロロホルム、塩化エチル、塩化Ｎ－ブチル、塩化メチレン、塩化メチル、１，２－ジクロロエタン、１，１，２，２－テトラクロロエタン、二酸化硫黄、無水酢酸、四塩化炭素、アセトニトリル、ネオペンタン、ベンゼン、トルエン、メチルシクロヘキサン、クロロベンゼン、１，１－ジクロロエタン、１，１－ジクロロエテン、１，２－ジクロロエテン、塩化ｎ－プロピル、塩化イソプロピル、１，２－ジクロロプロパン、または１，３－ジクロロプロパン、ニトロ－アルカン類（例えば、ニトロプロパン）を挙げることができる。混合溶媒（例えば、上記に挙げたものの組合せ）も使用することができる。

【０１５０】

［開始剤］

リビング及び準リビングカルボカチオン重合の開始剤化合物は、当該分野ではよく知られている。開始剤は、所望とする生成物に応じて一官能性であっても多官能性であってもよい。所望の重合体が線状であるなら、一官能性及び二官能性開始剤が用いられる。星形重合体を製造するには、開始剤は２個より多い反応部位を持つべきである。考えられる開始剤化合物は、一般式（Ｘ’－CR_aR_b）$_nR_c$（ただし、R_a、R_bおよびR_cは独立に、アルキル基、芳香族基、アルキル芳香族基のうちの少なくとも一種からなり、同じでも異なっていてもよく、そしてＸ’は、アセテート、エテレート、ヒドロキシル基またはハロゲンである）で表すことができる。R_cの価数はｎであり、ｎは１～４の整数である。R_a、R_bおよびR_cは、炭素原子１～約２０個、好ましくは炭素原子１～約８個を含む炭化水素基であることが好ましい。Ｘ’はハロゲンであることが好ましく、より好ましくは塩素である。場合によっては、R_a、R_bおよびR_cの構造を生長種または単量体に似せて選択することが好ましく、例えば、ポリスチレンには１－フェニルエチル誘導体、あるいはポリイソブテンには２，４，４－トリメチルペンチル誘導体である。好適な化合物としては例えば、ハロゲン化クミル、ジクミル及びトリクミル、特には塩化物、すなわち、２－クロロ－２－フェニルプロパン、すなわち塩化クミル；１，４－ジ（２－クロロ－２－プロピル）ベンゼン、すなわちジ（塩化クミル）；１，３，５－トリ（２－クロロ－２－プロピル）ベンゼン、すなわちトリ（塩化クミル）；２，４，４－トリメチル－２－クロロペンタン；２－アセトキシ－２－フェニルプロパン、すなわち酢酸クミル；２－プロピオノキシ－２－フェニルプロパン、すなわちプロピオン酸クミル；２－メトキシ－２－フェニルプロパン、すなわちクミルメチルエーテル；１，４－ジ（２－メトキシ－２－プロピル）ベンゼン、すなわちジ（クミルメチルエーテル）；１，３，５－トリ（２－メトキシ－２－プロピル）ベンゼン、すなわちトリ（クミルメチルエーテル）、および類似化合物を挙げることができる。その他の好適な例は米国特許第４９４６８９９号明細書に見い出すことができる。特に好ましい例は、２－クロロ－２，４，４－トリメチルペンタン（ＴＭ

ＰＣｌ）、１，３，５－トリ（２－クロロ－２－プロピル）ベンゼン、および１，３－ジ（２－クロロ－２－プロピル）－５－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン（ｂＤＣＣ）、１，３－ジ（２－アセトキシ－２－プロピル）－５－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン、１，３－ジ（２－メトキシ－２－プロピル）－５－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン、および１，４－ジ（２－メトキシ－２－プロピル）ベンゼンである。

【０１５１】

全反応混合物における鎖末端の濃度は、約０．０００１モル／リットル乃至約２．０モル／リットルの範囲にあってよい。好ましくは、鎖末端の濃度は約０．００１モル／リットル乃至約１．０モル／リットルの範囲にある。より好ましくは、鎖末端の濃度は約０．００５モル／リットル乃至約０．５モル／リットルの範囲にある。

【０１５２】

［電子供与体］

電子供与体は、従来の重合系をリビング及び／又は準リビングカチオン重合系に変えることが明らかになっている。本発明に用いられる電子供与体は、特別な化合物又は化合物の部類にはっきりと限定されるわけではない。例としては、ピリジン類およびアルキルアミン類、非プロトン性アミド類、スルホキシド類、エステル類、および金属原子に酸素原子が結合している金属化合物等を挙げることができる。ピリジン化合物としては、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルピリジン、２，６－ジメチルピリジン、２，４－ジメチルピリジン、２，４，６－トリメチルピリジン、２－メチルピリジン、およびピリジンが挙げられる。Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリンおよびＮ，Ｎ－ジメチルトルイジンも用いることができる。アミド化合物としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、およびＮ，Ｎ－ジエチルアセトアミドが挙げられる。スルホキシド化合物の例としてはジメチルスルホキシドがある。ジエチルエーテルはエーテル化合物の例であり、そして酢酸メチルおよび酢酸エチルはエステル化合物の例である。リン酸トリメチル、リン酸トリブチル、ヘキサメチルリン酸トリアミドなどのリン酸エステル化合物も用いることができる。チタン酸テトライソプロピルなどの酸素含有金属化合物も電子供与体として使用できる。

【０１５３】

全反応混合物における電子供与体の濃度は、約０．００１モル／リットル乃至約０．１モル／リットルの範囲にあってよい。好ましくは、電子供与体の濃度は約０．００１モル／リットル乃至約０．０５モル／リットルの範囲にある。より好ましくは、電子供与体の濃度は約０．００２モル／リットル乃至約０．０２モル／リットルの範囲にある。

【０１５４】

［共通イオン塩及び共通イオン塩前駆体］

電子供与体に加えてもしくはその代わりに、共通イオン塩又は塩前駆体を任意に反応混合物に添加することができる。一般にこれらの塩は、イオン強度を高め、遊離イオンを抑え、そして配位子交換体と有利に相互作用させるために使用される。特に好ましいのは共通イオン塩前駆体、例えば塩化テトラ－ｎ－ブチルアンモニウム（ｎ－$Ｂｕ_4$ＮＣｌ）である。

【０１５５】

全反応混合物における共通イオン塩又は塩前駆体の濃度は、約０．０００５モル／リットル乃至約０．０５モル／リットルの範囲にあってよい。好ましくは、共通イオン塩又は塩前駆体の濃度は約０．０００５モル／リットル乃至約０．０２５モル／リットルの範囲にある。より好ましくは、共通イオン塩又は塩前駆体の濃度は約０．００１モル／リットル乃至約０．００７モル／リットルの範囲にある。

【０１５６】

［単量体］

本発明の方法に使用するのに適した単量体は、炭化水素単量体、すなわち水素原子と炭素原子だけを含む化合物、特にはオレフィンおよびジオレフィンであり、通常は炭素原子数約２～約２０のものであるが、好ましくは約４～約８のものである。この方法は、その

ような単量体を重合して、異なってはいても分子量が均一な重合体、例えば約３００乃至１００万ｇ／モルを越える重合体を生成させるのに用いることができる。そのような重合体は、分子量が約２００乃至１００００ｇ／モルの低分子量液体又は粘性重合体であってもよいし、あるいは分子量が約１０００００乃至１０００００００ｇ／モル又はそれ以上の固体ワックス状乃至塑性又は弾性物質であってもよい。好適な単量体としては、イソブチレン、スチレン、ベータピネン、イソプレン、ブタジエンなどの化合物、およびこれらの種の置換化合物等を挙げることができる。特に好ましい単量体は、イソブチレン、２－メチル－ブテン、３－メチル－１－ブテン、４－メチル－１－ペンテン、およびベーターピネンである。更に好ましい単量体はイソブチレンである。単量体の混合物も使用することができる。

【０１５７】

全反応混合物における単量体の濃度は、約０．０１モル／リットル乃至約５．０モル／リットルの範囲にあってよい。好ましくは、単量体の濃度は約０．１モル／リットル乃至約２．０モル／リットルの範囲にある。より好ましくは、単量体の濃度は約０．３モル／リットル乃至約１．０モル／リットルの範囲にある。最も好ましくは、単量体の濃度は０．５モル／リットルである。

【０１５８】

［ルイス酸］

本発明のための触媒として適したルイス酸としては、これらに限定されるものではないが、ハロゲン化チタン及びホウ素、特には四塩化チタンおよび三塩化ホウ素が挙げられる。ハロゲン化チタン、特には四塩化チタンを使用することが好ましい。ルイス酸の強度とその濃度は特定の単量体に対して調整すべきである。さらに、これらルイス酸の強度は求核添加剤を用いて調整することができる。場合によってはこれらルイス酸は補助開始剤とも呼ばれる。

【０１５９】

開始剤系に存在するルイス酸の量は変えることができる。ただし、適切な重合及び失活速度を遂行できるほどルイス酸の濃度が充分であることが望ましい。生成した重合体を沈殿させるほどルイス酸濃度を高くすべきではない。

【０１６０】

全反応混合物におけるルイス酸の濃度は、約０．００１モル／リットル乃至約３．０モル／リットルの範囲にあってよい。好ましくは、ルイス酸の濃度は約０．００５モル／リットル乃至約１．５モル／リットルの範囲にある。より好ましくは、ルイス酸の濃度は約０．０５モル／リットル乃至約１．０モル／リットルの範囲にある。

【０１６１】

［失活剤］

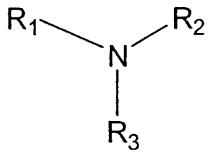
本発明のポリオレフィンの製造に使用される失活剤は、ヒンダード第二級又は第三級アミン化合物であり、例えば２－ｔｅｒｔ－ブチルピリジン、ｎ－トリブチルアミン、１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジン、およびＮ－メチルジフェニルアミンがある。

【０１６２】

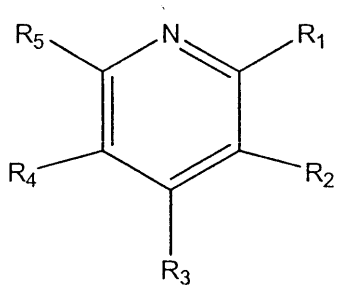
本発明に失活剤として用いられるヒンダード第二級又は第三級アミンは、下記一般式を有する。

【０１６３】

【化２２】

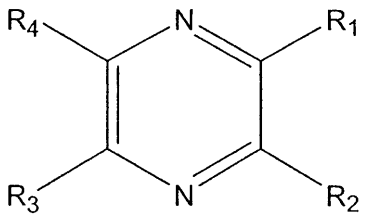


【０１６４】
式中、R_1、R_2およびR_3は独立に、水素、炭素原子１～約２０個を含むアルキル、炭素原子数約３～約７のシクロアルキル、炭素原子数約６～約３０のアリール、炭素原子数約７～約３０のアルカリール、または炭素原子数約７～約３０のアラルキルであるか；あるいはR_1とR_2、R_2とR_3およびR_3とR_1のうちの少なくとも一対は組として独立に、炭素原子数約４～約８の縮合脂肪族環を形成している；ただし、R_1、R_2およびR_3はその一つ以下で水素であり、またR_1、R_2およびR_3全てが炭素数約３以下の線状アルキルというわけではない。
【０１６５】
上記方法の好ましい態様では、ヒンダード第二級又は第三級アミンは下記一般式を有する。
【０１６６】
【化２３】



【０１６７】
式中、R_1およびR_5のうちの一方は水素であり、もう一方は炭素原子数約３～約２０の分枝アルキル、炭素原子数約１０～約３０のアリール、または炭素原子数約１１～約３０のアラルキルであり、R_2、R_3およびR_4は独立に、水素、炭素原子数１～約２０のアルキル、炭素原子数約３～約７のシクロアルキル、炭素原子数約６～約３０のアリール、炭素原子数約７～約３０のアルカリール、または炭素原子数約７～約３０のアラルキルであるか；あるいはR_1とR_2、R_2とR_3、R_3とR_4およびR_4とR_5のうちの少なくとも一対は組として独立に、炭素原子数５～７の縮合芳香族環、または炭素原子数約４～約８の縮合脂肪族環を形成している；ただし、R_1とR_2が縮合脂肪族又は芳香族環を形成しているときには、R_5は炭素原子数約３～約２０の分枝アルキル、炭素原子数約１０～約３０のアリール、または炭素原子数約１１～約３０のアラルキルであり、またR_4とR_5が縮合脂肪族又は芳香族環を形成しているときには、R_1は炭素原子数約３～約２０の分枝アルキル、炭素原子数約１０～約３０のアリール、または炭素原子数約１１～約３０のアラルキルである。
【０１６８】
上記方法の好ましい態様では、R_1は水素であり、そしてR_5はｔｅｒｔ－ブチルであり、そしてR_2、R_3およびR_4は水素である。
【０１６９】
本発明の方法に用いられるヒンダードアミンは、下記（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）式を有する窒素含有複素芳香族環であってもよい。
【０１７０】

【化２４】



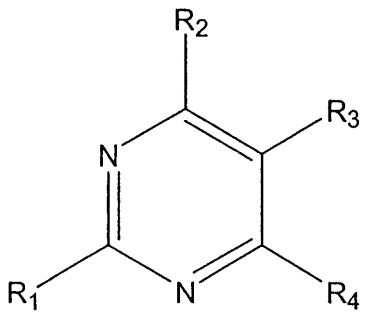
(a)

【０１７１】

（ａ）式中、R_1およびR_4のうちの一方は水素であり、もう一方は炭素原子数１～約２０のアルキル、炭素原子数約３～約８のシクロアルキル、炭素原子数約６～約３０のアリール、炭素原子数約７～約３０のアルカリール、または炭素原子数約７～約３０のアラルキルであり、R_2およびR_3のうちの一方は水素であり、もう一方は炭素原子数１～約２０のアルキル、炭素原子数約３～約８のシクロアルキル、炭素原子数約６～約３０のアリール、炭素原子数約７～約３０のアルカリール、または炭素原子数約７～約３０のアラルキルであるか；あるいはR_1とR_2およびR_3とR_4のうちの少なくとも一対は組として独立に、炭素原子数５～７の縮合芳香族環、または炭素原子数約４～約８の縮合脂肪族環を形成している。

【０１７２】

【化２５】



(b)

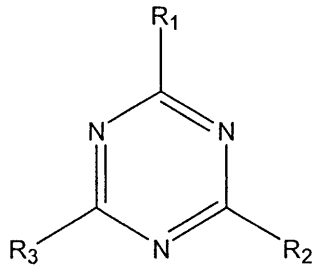
【０１７３】

（ｂ）式中、R_1、R_2およびR_4は独立に、水素、または炭素原子数１～約２０のアルキル、炭素原子数約３～約８のシクロアルキル、炭素原子数約６～約３０のアリール、炭素原子数約７～約３０のアルカリール、または炭素原子数約７～約３０のアラルキルであり、R_3は、水素、炭素原子数１～約２０のアルキル、炭素原子数約３～約８のシクロアルキル、炭素原子数約６～約３０のアリール、炭素原子数約７～約３０のアルカリール、または炭素原子数約７～約３０のアラルキルであるか；あるいはR_2とR_3またはR_3とR_4のうちの少なくとも一対は組として独立に、炭素原子数５～７の縮合芳香族環、または炭素原子数約４～約８の縮合脂肪族環を形成している；ただし、R_1が水素であるときには、R_2およびR_4は独立に炭素原子数１～約２０のアルキル、炭素原子数約３～約８のシクロアルキル、炭素原子数約６～約３０のアリール、炭素原子数約７～約３０のアルカリール、または炭素原子数約７～約３０のアラルキルであり、さらにR_2またはR_4が水素であるときには、R_1は炭素原子数１～約２０のアルキル、炭素原子数約３～約８のシクロアルキル、炭素原子数約６～約３０のアリール、炭素原子数約７～約３０のアルカリール、

または炭素原子数約７～約３０のアラルキルである。

【０１７４】

【化２６】



(c)

【０１７５】

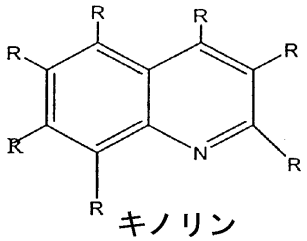
（ｃ）式中、R_1、R_2およびR_3は独立に、水素、または炭素原子数１～約２０のアルキル、炭素原子数約３～約８のシクロアルキル、炭素原子数約６～約３０のアリール、炭素原子数約７～約３０のアルカリール、または炭素原子数約７～約３０のアラルキルである。

【０１７６】

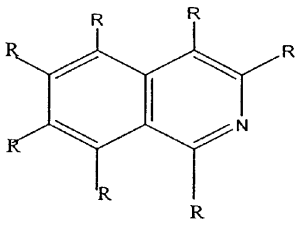
本発明の方法に用いることができるその他のヒンダード第二級又は第三級アミンの構造を下記に記す。下記の構造は例としてのみ意図したものであり、決して本発明の範囲を限定するものではない。

【０１７７】

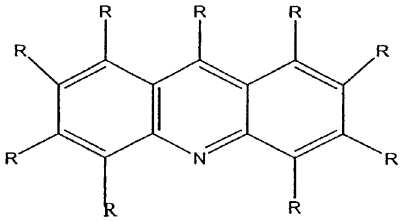
【化２７】



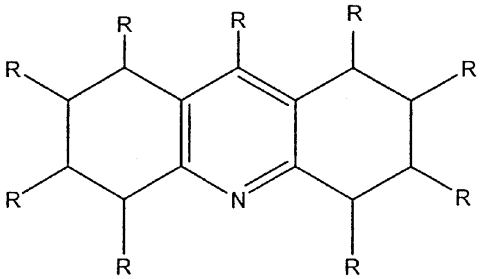
キノリン



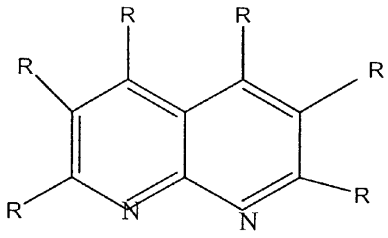
イソキノリン

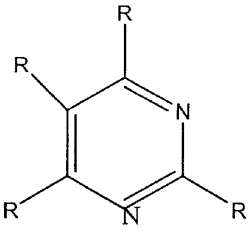


アクリジン

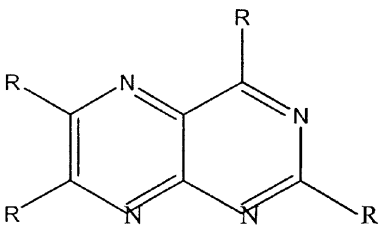


ピラジン





ピリミジン



プテリジン

【０１７８】

本発明の方法に用いることができるその他のヒンダード第二級又は第三級の構造は、窒素原子をリン原子で置き換えることにより得ることができる。記載した構造は例としてのみ意図したものであり、決して本発明の範囲を限定するものではない。

【０１７９】

全反応混合物における失活剤の濃度は、約０．０００１モル／リットル乃至約２．０モル／リットルの範囲にあってよい。好ましくは、失活剤の濃度は約０．００１モル／リットル乃至約１．０モル／リットルの範囲にある。より好ましくは、失活剤の濃度は約０．００５モル／リットル乃至約０．５モル／リットルの範囲にある。

【０１８０】

［停止剤］

本発明の重合反応を停止させるのに、任意の可溶性アルコールを使用することができる。好ましいのは、炭素原子約１～約８個を含むモノアルコール類である。

【実施例】

【０１８１】

［実施例１］　一官能性開始剤と１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジンを用いたポリイソブチレンの製造

頭上機械撹拌器と白金抵抗温度計を備えた２５０ミリリットル四つ口丸底フラスコを、ＡＴＲ－ＦＴＩＲプローブの端部に取り付けたが、Ｒ．Ｆ．ストレイ(R.F. Storey)及びＱ．Ａ．トーマス(Q.A. Thomas)著、「マクロモレキュルズ」、２００３年、第３６巻、ｐ．５０６５－５０７１に記載されているように、プローブは導光管によりにＦＴＩＲ分光計に接続されている。この組立装置を、実質的に不活性な雰囲気のＭブラウン・グローブボックス内で乾燥窒素ガス中で、－６０℃のヘプタン浴に浸漬した。大気のバックグラウンド・スペクトルを取って、それ以後に収集した全てのスペクトルから差し引いた。次に、フラスコに下記の反応体を充填した：

－６０℃で平衡にしたヘキサン１１３ミリリットル、

－６０℃で平衡にした塩化メチル７５．７ミリリットル、

室温で平衡にした２－クロロ－２，４，４－トリメチルペンタン０．４７７ミリリットル、

室温で平衡にした２，６－ジメチルピリジン０．２３３ミリリットル。

【０１８２】

丸底フラスコの内容物を平衡にし、そして－６０℃で平衡にしたイソブチレン８．２ミリリットルの添加に先立って、８８７ｃｍ$^{-1}$の基準吸光度を決定するために、フーリエ変換赤外分光法（ＦＴＩＲ）データをおよそ１０分間に渡って継続して取った。

【０１８３】

次に、撹拌を続けながら、四塩化チタン１．８２ミリリットルをフラスコに加えた。反応を進行させ、８８７ｃｍ$^{-1}$のイソブチレンピークをその場でフーリエ変換赤外分光法でモニタすることにより測定したところ、およそ９５％の高い変換に至った。フーリエ変換赤外分光法によるモニタに用いた方法については後で記載する。失活前のアリコートおよそ５－１０ミリリットルをガラスピペットを用いてフラスコから取り出し、－６０℃で平衡にした無水メタノール４ミリリットルを含むシンチレーション・バイアルに入れて、重合反応を停止させた。このアリコートを用いて１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジンによる失活反応の基準を決定し、また失活剤無しの場合の構造及び分子量的特徴の基準とした。

【０１８４】

イソブチレン変換が９９％の時点で、丸底フラスコの重合反応を１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジン０．７１ミリリットルを添加することにより失活させた。失活後のアリコートおよそ５－１０ミリリットルを、１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジンの添加後様々な時間間隔で、－６０℃で平衡にした無水メタノール４ミリリットルを含むシンチレーション・バイアルに入れることにより停止させた。

【０１８５】

次に、丸底フラスコには１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジンの添加後９０分の時点で、－６０℃で平衡にしたメタノールを適当な量加えて残りの重合反応混合物を停止させた。

【０１８６】

アリコート試料および最終的に停止させた反応混合物を室温まで放温し、揮発成分を蒸発させた。各アリコート試料にヘキサン１－２ミリリットルを加えると、重合体がメタノールに沈殿した。各アリコート試料からポリイソブチレンを回収し、そして残存する如何なる不純物も除去するために、ボルテックス混合機を用いて新鮮なメタノールと一緒にかき混ぜてメタノールをデカントした。各アリコートから回収したポリイソブチレン試料を室温の減圧オーブンに少なくとも２４時間入れて、残っていた如何なる溶媒も取り除いた。

【０１８７】

実施例１－５および比較例Ａ－Ｅで使用した希釈剤は、ヘキサンと塩化メチルの容量比６０：４０の混合物であった。

【０１８８】

以下に記載するように、^{1}Ｈ各磁気共鳴分光法（^{1}Ｈ　ＮＭＲ）およびゲル透過クロマトグラフィ（ＧＰＣ）を使用して、ポリイソブチレン試料の分析を行った。

【０１８９】

（イソブチレンのフーリエ変換赤外分光法によるモニタ方法）

重合反応の後で、８８７ｃｍ$^{-1}$のイソブチレンピークをフーリエ変換赤外分光法によりモニタした。この方法については、Ｒ．Ｆ．ストレイ及びＱ．Ａ．トーマス著、「マクロモレキュルズ」、２００３年、第３６巻、ｐ．５０６５－５０７１に記載されている。

【０１９０】

（^{1}Ｈ　ＮＭＲデータの収集方法）

ブルカー(Bruker)ＡＣ－３００（３００ＭＨｚ）分光光度計を使用して、試料濃度ＣＤＣｌ$_{3}$中３％乃至５％（質量／質量）を用いて、^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルを収集した。末端基の分析のために^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルを使用した。以降の項に記載するように^{1}Ｈ　ＮＭＲ積分を用いて、エキソ－オレフィン、エンド－オレフィン、ｔｅｒｔ－クロリドおよびカップリングオレフィンの鎖末端の割合を得た。

【０１９１】

（ＧＰＣデータの収集方法）

数平均分子量（M_n）、重量平均分子量（M_w）、および多分散性指数（ＰＤＩ）、すなわちM_w／M_nを決定するためにＧＰＣデータを使用した。オレフィンカップリング生成物を定性的に検出するためにもＧＰＣを使用した。

【０１９２】

（ポリイソブチレン生成物の鎖末端の量の割合の計算方法）

ポリイソブチレン試料中のエキソ－オレフィン、エンド－オレフィン及びｔｅｒｔ－クロリド鎖末端、およびＥＡＳ、二ＥＡＳ及びカップリング生成物の割合を、^{1}Ｈ　ＮＭＲ積分を用いて定めた。これら六種で１００％の鎖末端を表すと仮定した。場合によっては、^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルの定性的検査によりＥＡＳ、二ＥＡＳ及びカップリング生成物は存在しないと思われ、またＧＰＣクロマトグラムで重合体主ピークの低溶離量側に肩が無いのを確認することによっても、二ＥＡＳ及びカップリング生成物については存在しないと思われた。以下に、二つの方法を記す。カップリング生成物が検出されたときは「一般的方法」を使用し、カップリング生成物が存在しないと思われたときは「特別な方法」を使用した。

【０１９３】

（一般的方法）

エキソ－オレフィンの量の割合を規定する下記の方程式と類似の方程式を用いて、各種類の鎖末端のモル量の割合を得た。

【０１９４】

$$F(exo)=(A_{exo})/(A_{exo}+A_{endo}+A_{tert\text{-}Cl}+A_{EAS}+2A_{di\text{-}EAS}+2A_{coupled}) \quad (1)$$

【０１９５】

ここで、A_{endo}は５．１５ｐｐｍにおける単独オレフィン共鳴の面積であり、A_{exo}は４．６３ｐｐｍにおけるエキソ－オレフィン共鳴の面積であり、そして$A_{tert\text{-}Cl}$は下記のようにして算出した。

【０１９６】

$$A_{tert\text{-}Cl}=(A_{1.65\text{-}1.72}/6)-A_{endo} \quad (2)$$

【０１９７】

ここで、$A_{1.65\text{-}1.72}$はエンド－オレフィン及びｔｅｒｔ－クロリド鎖末端のｇｅｍ－ジメチルプロトンに関係した入り組んだピークの積分面積である。ＥＡＳ又は二ＥＡＳ生成物が存在する場合に、その積分面積は各状況に基づいて見積り、他のピークが入り組んでいないピークに基づいて積分を求め、そしてその特徴的なピークを持つプロトンの数に基づいて面積を規格化した。方程式（１）で二ＥＡＳ及びカップリング生成物両方に２の係数が見られるが、その理由はこれら生成物いずれの発生にも２個のポリイソブチレン鎖が消費される、という事実にあることに留意されたい。$A_{coupled}$は下記のようにして算出した。

【０１９８】

$$A_{coupled}=(A_{5.0\text{-}4.75}-A_{4.5\text{-}4.75})/2 \quad (3)$$

【０１９９】

ここで、$A_{5.0\text{-}4.75}$はエキソ－オレフィンプロトンのうちの１個とカップリング生成物の２個の同等なプロトンに関係した入り組んだピークの積分面積であり、そして$A_{4.5\text{-}4.75}$はもう一方のエキソ－オレフィンプロトンに関係したピークの積分面積である。

【０２００】

（特別な方法）

カップリング生成物が定性的に存在しない場合には、エキソ－オレフィンの量の割合を規定する下記の方程式と類似の方程式を用いて、各種類の鎖末端のモル量の割合を得た。

【０２０１】

$$F(exo)=(A_{exo})/(A_{exo}+A_{endo}+A_{tert\text{-}Cl}+A_{EAS}+2A_{di\text{-}EAS}) \quad (1)$$

【０２０２】

ここで、A_{endo}は５．１５ｐｐｍにおける単独オレフィン共鳴の面積であり、A_{exo}は百万分の４．６３部と４．８５部における２つのエキソ－オレフィン共鳴の平均面積であり、そして$A_{tert\text{-}Cl}$、A_{EAS}および$A_{di\text{-}EAS}$は「一般的方法」に記載したのと同じようにして算出した。

【０２０３】

下記第１表は、実施例１－１５および比較例Ａ－Ｅで使用した反応体の量をまとめて示す。

【０２０４】

下記第２表は、実施例１－１５および比較例Ａ－Ｅで使用した反応体のモル量をまとめて示す。

【０２０５】

下記第３表は、実施例１－１５および比較例Ａ－Ｅで製造したポリイソブチレン試料のエキソ－オレフィン含量をまとめて示す。データを全末端基のモル％で記す。

【０２０６】

下記第４表は、実施例１－１５および比較例Ａ－Ｅで製造したポリイソブチレン試料の

全鎖末端組成をまとめて示す。

【０２０７】

下記第１、２、３及び４表では、反応体について以下の略語を用いている。

ＴＭＰＣｌは、２－クロロ－２，４，４－トリメチルペンタンの略語である。

１２２６６ＰＭＰｉｐは、１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジンの略語である。

ＮＭＤＰＡは、Ｎ－メチルジフェニルアミンの略語である。

２ｔＢＰは、２－ｔｅｒｔ－ブチルピリジンの略語である。

ＴＰＡは、トリペンチルアミン（異性体の混合物）の略語である。

ＤＰＡは、ジフェニルアミンの略語である。

ＴＴＡは、トリ－ｐ－トリルアミンの略語である。

ＤＭＡは、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリンの略語である。

ＢＥＴは、Ｎ－ベンジル－Ｎ－エチル－ｍ－トルイジンの略語である。

２，３ＤＭＱは、２，３－ジメチルキノキサリンの略語である。

ＤＤＡは、１０，１１－ジヒドロ－５Ｈ－ジベンゾ［ｂ，ｆ］アゼピンの略語である。

４，６ＤＭＰは、４，６－ジメチルピリミジンの略語である。

２４６ＴＴは、２，４，６－トリフェニル－１，３，５－トリアジンの略語である。

ＴＨＡは、トリ－ｎ－ヘキシルアミンの略語である。

２ＰＰは、２－フェニルピリジンの略語である。

ＤＴＡは、ジ－ｐ－トリルアミンの略語である。

ＴｎＢＡは、トリ－ｎ－ブチルアミンの略語である。

２２６６ＴＭＰｉｐは、２，２，６，６－テトラメチルピペラジンの略語である。

ＮＮＤＩＰＰＡは、Ｎ，Ｎ－ジイソプロピル－３－ペンチルアミンの略語である。

１２２６６ＴＭＰｉｐ／$TiCl_4$は、１，２，２，６，６－ペンタメチルピペラジンと四塩化チタンの混合物の略語である。

【０２０８】

第　１　表

実施例	開始剤	開始剤（ｇ）	2,6-ｼﾞﾒﾁﾙﾋﾟﾘｼﾞﾝ（ｇ）	ｲｿﾌﾞﾁﾚﾝ（ｇ）	四塩化チタン（ｇ）	失活剤	失活剤（ｇ）	全反応容量（Ｌ）	全希釈剤容量（Ｌ）	温度（℃）
1	TMPCl	0.4163	0.2143	5.6110	3.1489	12266PMPip	0.6087	0.200	0.189	-60
2	TMPCl	0.4163	0.2143	5.6110	3.1489	NMDPA	0.7183	0.200	0.189	-60
3	TMPCl	0.4163	0.2143	5.6110	3.1489	2tBP	0.5300	0.200	0.189	-60
4	TMPCl	0.417	0.212	5.611	3.149	2266TMPip	0.792	0.201	0.19	-60
5	TMPCl	0.417	0.214	5.611	3.149[a]	12266PMPip/$TiCl_4$	0.871[b]	0.201	0.19[c]	-60
6	TMPCl	0.0416	0.0214	1.1222	0.3149	TPA	0.1270	0.020	0.018	-60
7	TMPCl	0.0416	0.0214	1.1222	0.3149	DPA	0.0948	0.020	0.018	-60
8	TMPCl	0.0416	0.0214	1.1222	0.3149	TTA	0.1610	0.020	0.018	-60
9	TMPCl	0.0416	0.0214	1.1222	0.3149	DMA	0.0679	0.020	0.018	-60
10	TMPCl	0.0416	0.0214	1.1222	0.3149	BET	0.1260	0.020	0.018	-60
11	TMPCl	0.0416	0.0214	1.1222	0.3149	2,3DMQ	0.0860	0.020	0.018	-60
12	TMPCl	0.0416	0.0214	1.1222	0.3149	DDA	0.1090	0.020	0.018	-60
13	TMPCl	0.0416	0.0214	1.1222	0.3149	4,6DMP	0.0610	0.020	0.018	-60
14	TMPCl	0.0416	0.0214	1.1222	0.3149	246TT	0.1730	0.020	0.018	-60
15	TMPCl	0.417	0.214	5.611	3.149	NNDIPPA	0.961	0.202	0.19	-60

【０２０９】

10　20　30　40　50

【０２１０】

第　１　表（続き）

実施例	開始剤	開始剤（ｇ）	2,6-ｼﾞﾒﾁﾙﾋﾟﾘｼﾞﾝ（ｇ）	ｲｿﾌﾞﾁﾚﾝ（ｇ）	四塩化チタン（ｇ）	失活剤	失活剤（ｇ）	全反応容量（Ｌ）	全希釈剤容量（Ｌ）	温度（℃）
A	TMPCl	0.0416	0.0214	1.1222	0.3149	THA	0.1510	0.020	0.018	-60
B	TMPCl	0.0416	0.0214	1.1222	0.3149	2PP	0.0870	0.020	0.018	-60
C	TMPCl	0.0416	0.0214	1.1222	0.3149	ｷﾅﾙｼﾞﾝ	0.0800	0.020	0.018	-60
D	TMPCl	0.0416	0.0214	1.1222	0.3149	DTA	0.1100	0.020	0.018	-60
E	TMPCl	0.0416	0.0214	1.1222	0.3149	TnBA	0.1040	0.020	0.018	-60

a：全$TiCl_4$のうち２．０８７グラム（６６．３％）をイソブチレンの重合の触媒作用をさせるのに使用し、１．０６２グラム（３３．７％）を１２２６６ＰＭＰｉｐと予備反応させた。
b：１２２６６ＰＭＰｉｐを、重合反応器に添加する前に、$TiCl_4$１．０６２グラムおよび希釈剤０．０４７５リットルと３３分間予備反応させた。
c：全希釈剤のうち０．１４２５リットル（７５％）でイソブチレンの重合を希釈するために希釈し、０．４７５リットル（２５％）を１２２６６ＰＭＰｉｐ／$TiCl_4$予備反応を希釈するのに使用した。

10　20　30　40

第　2　表

実施例	開始剤	開始剤（M）	2,6-ジメチルピリジン（M）	イソブチレン（M）	四塩化チタン（M）	失活剤	失活剤（M）	全反応容量（L）	全希釈剤容量（L）	温度（℃）
1	TMPCl	0.014	0.010	0.500	0.083	12266PMPip	0.0196	0.200	0.189	-60
2	TMPCl	0.014	0.010	0.500	0.083	NMDPA	0.0196	0.200	0.189	-60
3	TMPCl	0.014	0.010	0.500	0.083	2tBP	0.0196	0.200	0.189	-60
4	TMPCl	0.014	0.010	0.500	0.083	2266PMPip	0.028	0.201	0.19	-60
5	TMPCl	0.018[a] (0.014)	0.013[a] (0.010)	0.655[a] (0.500)	0.072[a] (0.083)	12266PMPip/ $TiCl_4$	0.028[b]	0.201[c]	0.19[c]	-60
6	TMPCl	0.014	0.010	1.0	0.083	TPA	0.028	0.020	0.018	-60
7	TMPCl	0.014	0.010	1.0	0.083	DPA	0.028	0.020	0.018	-60
8	TMPCl	0.014	0.010	1.0	0.083	TTA	0.028	0.020	0.018	-60
9	TMPCl	0.014	0.010	1.0	0.083	DMA	0.028	0.020	0.018	-60
10	TMPCl	0.014	0.010	1.0	0.083	BET	0.028	0.020	0.018	-60
11	TMPCl	0.014	0.010	1.0	0.083	2,3DMQ	0.028	0.020	0.018	-60
12	TMPCl	0.014	0.010	1.0	0.083	DDA	0.028	0.020	0.018	-60
13	TMPCl	0.014	0.010	1.0	0.083	4,6DMP	0.028	0.020	0.018	-60
14	TMPCl	0.014	0.010	1.0	0.083	246TT	0.028	0.020	0.018	-60
15	TMPCl	0.014	0.010	0.5	0.083	NNDIPPA	0.028	0.202	0.19	-60

第　2　表（続き）

実施例	開始剤	開始剤（M）	2,6-ｼﾞﾒﾁﾙﾋﾟﾘｼﾞﾝ（M）	ｲｿﾌﾞﾁﾚﾝ（M）	四塩化チタン（M）	失活剤	失活剤（M）	全反応容量（L）	全希釈剤容量（L）	温度（℃）
A	TMPCl	0.014	0.010	1.0	0.083	THA	0.028	0.020	0.018	-60
B	TMPCl	0.014	0.010	1.0	0.083	2PP	0.028	0.020	0.018	-60
C	TMPCl	0.014	0.010	1.0	0.083	ｷﾅﾙｼﾞﾝ	0.028	0.020	0.018	-60
D	TMPCl	0.014	0.010	1.0	0.083	DTA	0.028	0.020	0.018	-60
E	TMPCl	0.014	0.010	1.0	0.083	TnBA	0.028	0.020	0.018	-60

a：ＩＢ重合中の濃度、括弧内の数字は重合反応と失活剤／ＴｉＣｌ$_4$予備反応を一緒にした後の最終濃度である。
b：重合反応と失活剤／ＴｉＣｌ$_4$予備反応を一緒にした後の最終濃度。
c：重合反応と失活剤／ＴｉＣｌ$_4$予備反応を一緒にした後の最終容量。

［実施例２］　一官能性開始剤とＮ－メチルジフェニルアミンを用いたポリイソブチレンの製造
　実施例１に記載したようにして第１表に列挙した条件を用いてポリイソブチレンを製造した。実施例２の条件は、失活剤が１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジンの代わりに、Ｎ－メチルジフェニルアミンであったこと以外は実施例１の条件と同じであった。
【０２１３】
　ポリイソブチレン試料を、実施例１のポリイソブチレン試料について上述したようにして集め、そして分析した。
【０２１４】
　下記第３表は、失活剤の添加後様々な時間間隔で得られたデータをまとめて示す。アリコート試料を集めるのに要した実時間（分）は、第３表に記した時間のうちの数分、１～５分以内であった。
【０２１５】
［実施例３］　一官能性開始剤と２－ｔｅｒｔ－ブチルピリジンを用いたポリイソブチレンの製造
　実施例１に記載したようにして第１表に列挙した条件を用いてポリイソブチレンを製造した。実施例３の条件は、失活剤が１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジンの代わりに、２－ｔｅｒｔ－ブチルピリジンであったこと以外は実施例１の条件と同じであった。
【０２１６】
　ポリイソブチレン試料を、実施例１のポリイソブチレン試料について上述したようにして集め、そして分析した。
【０２１７】
［実施例４］　一官能性開始剤と２，２，６，６－テトラメチルピペリジンを用いたポリイソブチレンの製造
　実施例１に記載したようにして第１表に列挙した条件を用いてポリイソブチレンを製造した。実施例４の条件は、失活剤が２，２，６，６－テトラメチルピペリジンであったこと、そして鎖末端濃度の二倍の濃度で使用したこと以外は実施例１の条件と同様であった。
【０２１８】
　ポリイソブチレン試料を、実施例１のポリイソブチレン試料について上述したようにして集め、そして分析した。
【０２１９】
　下記第３表は、失活剤の添加後様々な時間間隔で得られたデータをまとめて示す。
【０２２０】
［実施例５］　一官能性開始剤と１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジンを用いたポリイソブチレンの製造：失活前の１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジンと四塩化チタンの予備反応
　反応器の配置、ＡＴＲ－ＦＴＩＲプローブと導光管、ＦＴＩＲ分光計と分光学的方法及び分析、定温ヘプタン浴並びにグローブボックスは、実施例１に記載したのと同じであった。２５０ミリリットル反応フラスコに下記の反応体を充填した：
　－６０℃で平衡にしたヘキサン８５．５ミリリットル、
　－６０℃で平衡にした塩化メチル５７ミリリットル、
　室温で平衡にした２，６－ジメチルピリジン０．２３ミリリットル、および
　室温で平衡にした２－クロロ－２，４，４－トリメチルペンタン０．４８ミリリットル。
【０２２１】
　８８７ｃｍ$^{-1}$の基準吸光度を決定し、次に－６０℃で平衡にしたイソブチレン８．１８ミリリットルを２５０ミリリットル反応フラスコに加えた。
【０２２２】

別の５００ミリリットル二つ口フラスコに下記の反応体を充填した：
－６０℃で平衡にしたヘキサン２８．５ミリリットル、
－６０℃で平衡にした塩化メチル１９ミリリットル、および
室温で平衡にした１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジン１．０２ミリリットル。
両フラスコを－６０℃のヘプタン浴で平衡にした。

【０２２３】
次に、四塩化チタン１．２ミリリットルを２５０ミリリットル反応フラスコに加えた。次いで、四塩化チタン０．６２ミリリットルを５００ミリリットルフラスコに加えた。

【０２２４】
３３分の重合時間経過後に、失活前のアリコート（５－１０ミリリットル）を２５０ミリリットル反応フラスコの内容物から取り出し、予備冷却したメタノール１０－１５ミリリットルで停止させ、次に５００ミリリットルフラスコの内容物を２５０ミリリットル反応フラスコに注入することで重合を失活させた。１、３、５、８、１５及び３０分でアリコートを取り出し、予備冷却メタノールで停止させた。６０分で反応器の残りの内容物を予備冷却メタノールを用いて停止させた。

【０２２５】
ポリイソブチレン試料を、実施例１のポリイソブチレン試料について上述したようにして収集し、そして分析した。

【０２２６】
［実施例６］　一官能性開始剤と混合異性体からなるトリペンチルアミン（ＴＰＡ）を用いたポリイソブチレンの製造
２５０ミリリットル四つ口丸底フラスコに、頭上機械撹拌器と白金抵抗温度計を取り付けた。この組立装置を、実質的に不活性な雰囲気のグローブボックス内で乾燥窒素ガス中で、－６０℃のヘプタン浴に浸漬した。次に、フラスコに下記の反応体を充填した：
－６０℃で平衡にしたヘキサン１０８ミリリットル、
－６０℃で平衡にした塩化メチル７２ミリリットル、
室温で平衡にした２－クロロ－２，４，４－トリメチルペンタン０．４８ミリリットル、
室温で平衡にした２，６－ジメチルピリジン０．２３ミリリットル、
－６０℃で平衡にしたイソブチレン１６．４ミリリットル。
丸底フラスコの内容物を－６０℃で平衡にした。

【０２２７】
撹拌を続けながら、次に四塩化チタン１．８２ミリリットルをフラスコに加えた。反応を１２分間進行させた後、重合溶液２０ミリリットルを４本の別々の６０ミリリットル試験管に入れ、ねじ込みキャップを付した。

【０２２８】
各試験管で更に４分間重合を続行させ（反応は全部で１６分間）、この時点で４本の試験管のうちの１本をメタノール５ミリリットルで停止させて、失活剤添加前の比較例とした。残りの３本の溶液を、時々振とうしながら８分間反応を続行させ（反応は全部で２４分間）、この時点で反応重合物を含む試験管のうちの１本にトリペンチルアミン（異性体の混合物）０．１２７０グラムを添加した。ＴＰＡを添加した後、残りの重合物のうちの１つをメタノール５ミリリットルで停止させて、別の比較例とした。ＴＰＡ失活反応を１５分間進行させ、この時点で反応を停止させるためにメタノール５ミリリットルを加えた。次に、最後の未失活重合試験管をメタノール５ミリリットルで停止させて、最終比較例とした。失活剤非含有反応物を用いて失活反応の比較基準とし、また失活剤無しの場合の構造及び分子量的特徴の基準とした。

【０２２９】
最終反応混合物における反応体のモル量を下記第２表に記し、そして様々な時間間隔でのエキソ－オレフィンの結果を第３表にまとめて示す。

【０２３０】
［実施例７－１４］　一官能性開始剤と種々の失活剤を用いたポリイソブチレンの製造
上記実施例６に記載した方法に従って、ただしＴＰＡ以外の種々の失活剤を用いてポリイソブチレンを製造した。次のような失活剤（実施例７－１４）の評価を行って、エキソ－オレフィンＰＩＢを生成させた：ジフェニルアミン（ＤＰＡ）、トリ－ｐ－トリルアミン（ＴＴＡ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン（ＤＭＡ）、Ｎ－ベンジル－Ｎ－エチル－ｍ－トルイジン（ＢＥＴ）、２，３－ジメチルキノキサリン（２３ＤＭＱ）、１０，１１－ジヒドロ－５Ｈ－ジベンゾ［ｂ，ｆ］アゼピン（ＤＤＡ）、４，６－ジメチルピリミジン（４６ＤＭＰ）、および２，４，６－トリフェニル－１，３，５－トリアジン（２４６ＴＴ）。
【０２３１】
実施例７－１４の反応体の量を第１表に列挙する。最終反応混合物における反応体のモル量を下記第２表に記し、そして様々な時間間隔でのエキソ－オレフィンの結果を第３表にまとめて示す。
【０２３２】
［実施例１５］　一官能性開始剤とＮ，Ｎ－ジイソプロピル－３－ベンチルアミンを用いたポリイソブチレンの製造
実施例１の方法に従って第１表に列挙した条件を用いてポリイソブチレンを製造した。実施例１５の条件は、失活剤がＮ，Ｎ－ジイソプロピル－３－ベンチルアミンであったこと以外は実施例４の条件と同じである。
【０２３３】
ポリイソブチレン試料を、実施例１のポリイソブチレン試料について上述したようにして集め、そして分析した。
【０２３４】
下記第３表は、失活剤の添加後様々な時間間隔で得られたデータをまとめて示す。
【０２３５】
［比較例Ａ－Ｅ］　一官能性開始剤と種々の失活剤を用いたポリイソブチレンの製造
実施例６に記載した方法に従って、ただしＴＰＡ以外の種々の失活剤を用いてポリイソブチレンを製造した。比較例は、対照アリコートで発生したＰＩＢのエキソ－オレフィンより多くエキソ－オレフィンＰＩＢを生じなかった第二級及び第三級アミンを表す。
【０２３６】
比較例Ａ－Ｅの反応体の量を第１表に列挙する。最終反応混合物における反応体のモル量を下記第２表に記し、そして様々な時間間隔でのエキソ－オレフィンの結果を第３表にまとめて示す。
【０２３７】

第　3　表

実施例	失活剤	失活時間（失活剤添加後の分）							
		～0	～15	～30	～45	～50－60	～75	～90	～180
		エキソーオレフィン（全鎖末端のうちの%）							
1	1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン	1	79	81	90	87	93	91	N/A
2	N-メチルジフェニルアミン	0	85	86	84	85	84	84	84
3	2-tert-ブチルピリジン	3	62	65	69	66	67	68	N/A
4	2,2,6,6-テトラメチルピペリジン	3	96	96	N/A	96	N/A	N/A	N/A
5	12266PMPip/$TiCl_4$	11	76	76	N/A	76	N/A	N/A	N/A
6	TPA	7	N/A	N/A	22	N/A	N/A	N/A	N/A
7	DPA	7	50	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
8	TTA	7	70	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
9	DMA	7	61	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
10	BET	7	63	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
11	2,3DMQ	7	94	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
12	DDA	7	99	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
13	4,6DMP	7	69	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
14	246TT	7	67	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
15	N,N-ジイソプロピル-3-ペンチルアミン	0	N/A	10	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

【表６】

第　３　表（続き）

実施例	失活剤	失活時間（失活剤添加後の分）					
		～０　～１５	～３０	～４５	～５０－６０	～７５	～９０　～１８０
		エキソーオレフィン（全鎖末端のうちの％）					
A	THA	7　7	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A　N/A
B	2PP	7　7	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A　N/A
C	ｷﾅﾙｼﾞﾝ	7　7	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A　N/A
D	DTA	7　7	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A　N/A
E	TnBA	7　7	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A　N/A

【０２３９】

第　４　表　失活９０分後の鎖末端組成[b]

実施例	失活剤	ｴｷｿｰｵﾚﾌｨﾝ鎖末端（％）	ｴﾝﾄﾞｰｵﾚﾌｨﾝ鎖末端（％）	tert-Cl鎖末端（％）	EAS鎖末端（％）	二EAS鎖末端（％）	ｶｯﾌﾟﾘﾝｸﾞ生成物（％）	反応温度（℃）
1	1,2,2,6,6-ﾍﾟﾝﾀﾒﾁﾙﾋﾟﾍﾟﾘｼﾞﾝ	９１	0	3	0	0	6	－６０
2	N-ﾒﾁﾙｼﾞﾌｪﾆﾙｱﾐﾝ	８４	0	0	１５	N/A	1	－６０
3	2-tert-ﾌﾞﾁﾙﾋﾟﾘｼﾞﾝ	６８	0	0	0	0	３２	－６０
4	2,2,6,6-ﾃﾄﾗﾒﾁﾙﾋﾟﾍﾟﾘｼﾞﾝ	９６	0	＜２	0	0	＜２	－６０
5	12266PMPip/$TiCl_4$[c]	７６	＜１	２０	0	0	＜３	－６０
6	TPA[d]	２２	＜２	７５	0	0	0	－６０
7	DPA[e]	５０	＜１	４６	0	0	＜３	－６０
8	TTA[e]	７０	＜１	２３	0	0	7	－６０
9	DMA[d]	６１	＜１	３８	0	0	0	－６０
１０	BET[e]	６３	＜１	３６	0	0	＜１	－６０
１１	2,3-DMQ[e]	９４	＜２	＜１	N/A	N/A	＜２	－６０
１２	DDA[e]	９９	＜１	＜１	0	0	＜１	－６０
１３	4,6DMP[e]	６９	＜１	２４	0	0	6	－６０
１４	246TT[e]	６７	＜１	３２	N/A	N/A	＜１	－６０
１５	N,N-ｼﾞｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙ-3-ﾍﾟﾝﾁﾙｱﾐﾝ[a]	１７	0	８２	0	0	1	－６０

第　４　表（続き）

実施例	失活剤	ｴｷｿｰｵﾚﾌｨﾝ鎖末端（％）	ｴﾝﾄﾞｰｵﾚﾌｨﾝ鎖末端（％）	tert-Cl鎖末端（％）	EAS鎖末端（％）	二EAS鎖末端（％）	ｶｯﾌﾟﾘﾝｸﾞ生成物（％）	反応温度（℃）
A	THA[d]	8	＜１	８９	0	0	＜２	－６０
B	2PP[e]	8	＜１	８９	0	0	＜２	－６０
C	ｷﾅﾙｼﾞﾝ[e]	8	＜１	８９	0	0	＜２	－６０
D	DTA[e]	8	＜１	８９	0	0	＜２	－６０
E	TnBA[d]	8	＜１	８９	0	0	＜２	－６０

Ｎ／Ａ：Ｎ－メチルジフェニルアミンの二ＥＡＳ鎖末端データは入手不能である。
a：失活時間は１８０分であった。
b：失活時間は９０分であった。
c：失活時間は６０分であった。
d：失活時間は４５分であった。
e：失活時間は１５分であった。

フロントページの続き

(72)発明者 ケイシー・ディー・ストークス
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 ９４９４５、ノバート、セブンス・ストリート １１４３
(72)発明者 ケルビー・シミソン
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 ９５９０１、メリーズヴィル、スプリング・バレー・ロード ９６４３
(72)発明者 ロブソン・エフ・ストーリー
アメリカ合衆国、ミシシッピ州 ３９４０２、ハッティズバーグ、ホリー・ドライブ １１１
(72)発明者 ジェームズ・ジェー・ハリソン
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 ９４９４７、ノバート、ストーンヘイバン・コート １２

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 米国特許出願公開第２００３／０１９１２５７（ＵＳ，Ａ１）
特表２００８－５１０８５５（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１５４８１５（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２２８６２７（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２２４１１３（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２７９８７１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１０５００５（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－０１７５００（ＪＰ，Ａ）
特表２００２－５４０２３４（ＪＰ，Ａ）
Macromolecular symposia, １９９８年, vol.132, p.11-23

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ ８／００