

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-14656

(P2019-14656A)

(43) 公開日 平成31年1月31日(2019.1.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07D 473/08 (2006.01)	C07D 473/08	CSP 4J015
C08C 19/22 (2006.01)	C08C 19/22	4J100
C08F 4/54 (2006.01)	C08F 4/54	4J128
C08F 4/606 (2006.01)	C08F 4/606	
C07D 473/10 (2006.01)	C07D 473/10	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2017-130454 (P2017-130454)
 (22) 出願日 平成29年7月3日 (2017.7.3)

(71) 出願人 000000206
 宇部興産株式会社
 山口県宇部市大字小串1978番地の96
 (72) 発明者 山田 雄太
 千葉県市原市五井南海岸8-1 宇部興産
 株式会社内

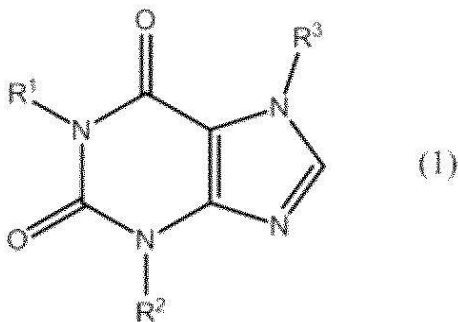
Fターム(参考) 4J015 DA04 DA05 DA37
 4J100 AS02P AS03P AS04P CA01 CA04
 CA27 CA31 DA04 DA09 DA47
 FA09 HA35 HC63 HC84 HC88
 HE05 HE14 JA29
 4J128 AA01 AB00 AC49 BA00A BA01
 BA02B BB00A BB01B BC12B BC15B
 EA01 EB12 EB13 EC01 FA02
 GA01 GA05 GA06 GA11

(54) 【発明の名称】 プリン誘導体化合物及びプリン誘導体化合物変性共役ジエン重合体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】低燃費性等の諸タイヤ物性や製造コストの並立のために添加するタイヤの変性剤として有用な新規なプリン誘導体化合物、及び該プリン誘導体化合物と反応させることにより得られる変性共役ジエン重合体。

【解決手段】式(1)で表されるプリン誘導体化合物、及び該プリン誘導体化合物と反応させることにより得られる変性共役ジエン重合体。



[R¹ ~ R³ は、夫々独立して、Hを除く、C1 ~ 16の置換基]

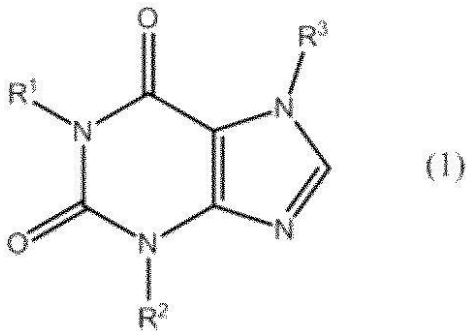
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記的一般式(1)で表される化合物。

【化 1】



10

[式中、R¹、R²、R³はそれぞれ独立して、水素原子を除く、炭素数1～16の置換基を表し、Nは窒素原子を表し、Oは酸素原子を表す。]

【請求項 2】

原料として被修飾プリン誘導体及び脱離基を有する有機化合物を用い、かつ反応系中に酸性化合物を添加する工程を含むことを特徴とする、請求項1に記載の化合物の製造方法。

【請求項 3】

3,7-ジメチル-1-(ピリジン-4-イルメチル)-3,7-ジヒドロ-1H-プリン-2,6-ジオン。

20

【請求項 4】

原料として被修飾プリン誘導体及び脱離基を有する有機化合物を用い、かつ反応系中に酸性化合物を添加する工程を含むことを特徴とする、請求項3に記載の化合物の製造方法。

【請求項 5】

7-(4-((ジエチルアミノ)メチル)ベンジル)-1,3-ジメチル-3,7-ジヒドロ-1H-プリン-2,6-ジオン。

【請求項 6】

原料として被修飾プリン誘導体及び脱離基を有する有機化合物を用い、かつ反応系中に酸性化合物を添加する工程を含むことを特徴とする、請求項5に記載の化合物の製造方法。

30

【請求項 7】

変性共役ジエン重合体を製造する方法であって、(I)共役ジエンを配位重合触媒により重合する工程と、(II)得られた共役ジエン重合体を請求項1、請求項3又は請求項5に記載の化合物と反応させる工程とを含む方法。

【請求項 8】

請求項7に記載の方法により得られた変性共役ジエン重合体。

【請求項 9】

前記記載の配位重合触媒が、(A)希土類金属化合物、(B)周期律表第2族、12族、13族から選ばれる元素の有機金属化合物から得られる触媒である、請求項7に記載の変性共役ジエン重合体の製造方法。

40

【請求項 10】

請求項9に記載の方法により得られた変性共役ジエン重合体。

【請求項 11】

変性共役ジエン重合体を製造する方法であって、(I)共役ジエンをアルカリ金属化合物により重合する工程と、(II)得られた共役ジエン重合体を請求項1、請求項3又は請求項5に記載の化合物と反応させる工程とを含む方法。

【請求項 12】

50

請求項 11 に記載の方法により得られた変性共役ジエン重合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なプリン誘導体化合物及びその製造方法に関するものである。

【0002】

本発明は、一つの実施形態として、上記プリン誘導体化合物で変性された変性共役ジエン重合体及びその製造方法を提供する。

【背景技術】

【0003】

従来、自動車タイヤ用ゴムとしては、ポリブタジエンゴム（BR）、あるいはスチレン-ブタジエンゴム（SBR）を主成分とし、他に天然ゴム等を配合したゴム組成物が用いられている。近年、自動車の低燃費化という社会的要請から、低燃費性やウェットスキッド性能、耐摩耗性等の諸物性を同時に向上し得るタイヤ用の材料が求められている。

【0004】

1, 3-ブタジエン等の共役ジエンの重合用触媒に関しては、従来数多くの提案がなされており、その幾つかは工業化されている。例えば、低シスタイプの共役ジエン重合体の製造方法としてはアルカリ金属化合物、高シスタイプの共役ジエン重合体の製造方法としてはチタン、コバルト、ニッケル、ネオジム等の化合物（一般に配位重合触媒と称される）、がよく用いられる。

【0005】

特定の重合触媒を用いることで、共役ジエン重合体の重合工程の終了時に反応性の官能基を有する化合物（変性剤）と活性重合末端とを反応させ、変性共役ジエン重合体を得ることができる。このような変性共役ジエン重合体を合成できる重合触媒系には、例えば、アルカリ金属化合物触媒や希土類元素からなる配位重合触媒等が挙げられる。

【0006】

上記の変性共役ジエン重合体の製造方法を用いることで、共役ジエン重合体の分子鎖末端に充填剤粒子との親和性を高める官能基を導入した変性共役ジエン重合体を製造することができる。そうして得られた変性共役ジエン重合体は、低燃費性等の諸物性を向上せしめる有用なタイヤ用材料として好適に用いることができるであろう。

【0007】

共役ジエン重合体の分子鎖末端に導入する変性剤には様々なものが知られているが、例えば、特許文献 1～6 には、活性な重合末端を有するポリブタジエン又はジエン系ゴムを、ニトロアミノ化合物、ニトロ化合物、ニトロアルキル化合物、アミン系化合物、イミド系化合物、キノン系化合物、チアゾール系化合物、スルフェンアミド系化合物等と反応させることで、変性共役ジエン重合体を製造する方法が開示されている。しかし、変性剤に比較的安価に入手が可能である、プリン誘導体又はそれを化学修飾した化合物を用いた例は報告されていない。

【0008】

化学修飾したプリン誘導体化合物及びその製造方法に関して、特許文献 7 には、1, 3-ジメチル-7H-プリン-2, 6-ジオン [慣用名：テオフィリン] を化学修飾し、1, 3-ジメチル-7-(ピリジン-4-イルメチル)-3, 7-ジヒドロ-1H-プリン-2, 6-ジオン [慣用名：7-(4-ピリジルメチル)テオフィリン] を製造する方法が開示されている。しかし、位置異性体である 2, 6-ジヒドロキシ-3, 7-ジメチルプリン [慣用名：テオプロミン] を化学修飾し、3, 7-ジメチル-1-(ピリジン-4-イルメチル)-3, 7-ジヒドロ-1H-プリン-2, 6-ジオン [慣用名：1-(4-ピリジルメチル)テオプロミン] を製造する方法は報告されていない。また、特許文献 7 には、1, 3-ジメチル-7H-プリン-2, 6-ジオン [慣用名：テオフィリン] を化学修飾し、1, 3-ジメチル-7-(ピリジン-4-イルメチル)-3, 7-ジヒドロ-1H-プリン-2, 6-ジオン [慣用名：7-(4-ピリジルメチル)テオフィリン]

10

20

30

40

50

を製造する方法が開示されている。しかし、4 - ((ジエチルアミノ)メチル)ベンジル基を導入し、7 - (4 - ((ジエチルアミノ)メチル)ベンジル) - 1, 3 - ジメチル - 3, 7 - ジヒドロ - 1H - プリン - 2, 6 - ジオン [慣用名 : 7 - (4 - ((ジエチルアミノ)メチル)ベンジル)テオフィリン] を製造する方法は報告されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開昭63 - 139902号公報

【特許文献2】特開昭63 - 278946号公報

【特許文献3】特開昭63 - 278947号公報

【特許文献4】特開2001 - 139633号公報

【特許文献5】特開2001 - 139634号公報

【特許文献6】特開2002 - 30110号公報

【特許文献7】米国特許第3015658号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

低燃費性等の諸タイヤ物性や製造コストの並立のため、新規の変性剤及び変性共役ジエン重合体を開発する必要がある。また、本発明は新規なプリン誘導体化合物及び、副反応の抑制が可能な当該化合物の製造方法を提供することも目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

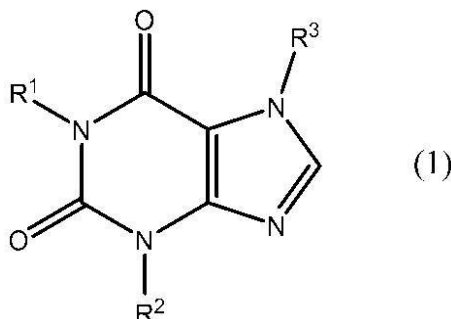
本発明者は、上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、下記に示す一連の工程を採用することによって、新規なプリン誘導体化合物及び、副反応の抑制が可能な当該化合物の製造方法を発明するに至った。また、本発明の一つの実施形態は上記プリン誘導体化合物で変性された変性共役ジエン重合体及びその製造方法を提供するものであり、共役ジエンを重合触媒により重合する工程と、得られた共役ジエン重合体を上記プリン誘導体化合物と反応させる工程とを含む。

【0012】

本発明によれば、下記的一般式(1)で表される化合物及びその製造方法を提供することができる。

【0013】

【化1】



式中、R¹、R²、R³はそれぞれ独立して、水素原子を除く、炭素数1～16の置換基を表し、Nは窒素原子を表し、Oは酸素原子を表す。

【0014】

本発明の一つの実施形態によれば、前項記載の一般式(1)で表される化合物で変性された変性共役ジエン重合体を提供することができる。

【発明の効果】

【0015】

本発明は、新規なプリン誘導体化合物及びその製造方法を提供する。また、本発明のプ

10

20

30

40

50

リン誘導体化合物は、共役ジエン重合体の変性剤として好適に用いることができ、得られたプリン誘導体化合物変性共役ジエン重合体を含むゴム組成物は、低燃費性や耐摩耗性等の諸タイヤ物性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】実施例1において合成した化合物の粗生成物について、ガスクロマトグラフィー法にて分析を行った結果である。

【図2】比較例1において合成した化合物の粗生成物について、ガスクロマトグラフィー法にて分析を行った結果である。

【図3】実施例2において合成した化合物の粗生成物について、ガスクロマトグラフィー法にて分析を行った結果である。

【図4】比較例2において合成した化合物の粗生成物について、ガスクロマトグラフィー法にて分析を行った結果である。

【図5】実施例1において合成した化合物について、電子イオン化質量分析法にて分析を行った結果である。

【図6】実施例1において合成した同化合物について、 $^1\text{H-NMR}$ 法を用いて分析し得られたスペクトルチャート及び各シグナルの帰属である。

【図7】実施例2において合成した化合物について、電子イオン化質量分析法にて分析を行った結果である。

【図8】実施例2において合成した同化合物について、 $^1\text{H-NMR}$ 法を用いて分析し得られたスペクトルチャート及び各シグナルの帰属である。

【発明を実施するための形態】

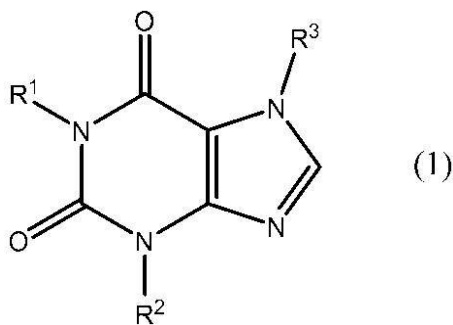
【0017】

[プリン誘導体化合物について]

本発明は、下記的一般式(1)で表される化合物及びその製造方法に関する。

【0018】

【化1】



式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して、水素原子を除く、炭素数1~16の置換基を表し、Nは窒素原子を表し、Oは酸素原子を表す。

【0019】

一つ以上の実施形態において、前項記載の一般式中 R^1 、 R^2 、 R^3 で表される置換基は、限定されるものではないが、脂肪族基若しくは複素脂肪族基、又は、芳香族基若しくは複素芳香族基が挙げられる。これらの置換基は、1個~16個の炭素原子を含み得る。また、これらの置換基は、限定されるものではないが、ホウ素原子、窒素原子、酸素原子、フッ素原子、ケイ素原子、リン原子、硫黄原子、塩素原子等の一つ以上のヘテロ原子を含んでもよい。なお、本明細書では説明を簡単にするため、化学反応により置換基を導入する化学修飾を施されたプリン誘導体を修飾プリン誘導体と称することがある。

【0020】

前項記載の脂肪族基の例として、具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -ウンデシル基、 n -ドデシル基、 n -トリデシル基、 n

10

20

30

40

50

- テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、イソプロピル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、2-エチルヘキシル基、2-ヘキシルデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等のアルキル基；ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基、等が挙げられる。前項記載の複素脂肪族基の例として、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*i*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシエトキシ基、3-(*i*-プロピルオキシ)プロピルオキシ基、1,3-ジオキソ基等のアルコキシ基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基等のアシル基；ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等のヒドロキシアルキル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*s*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；メチルアミノ基、エチルアミノ基、*n*-プロピルアミノ基、*n*-ブチルアミノ基等のアルキルアミノ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-*n*-プロピルアミノ基、ジ-*n*-ブチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、*n*-プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルエチル基、フェノキシカルボニル基等のアルコキシカルボニルアルキル基；メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、*t*-ブチルチオ基、*s*-ブチルチオ基、*n*-ペンチルチオ基、*n*-ヘキシルチオ基等のアルキルチオ基；メチルスルホニル基、トリフルオロメチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ペンタフルオロエチルスルホニル基、*n*-プロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、*n*-ブチルスルホニル基、*t*-ブチルスルホニル基、*s*-ブチルスルホニル基、*n*-ペンチルスルホニル基、*n*-ヘキシルスルホニル基等のアルキルスルホニル基；メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、*n*-プロピルカルボニルアミノ基、イソプロピルカルボニルアミノ基、*n*-ブチルカルボニルアミノ基、*t*-ブチルカルボニルアミノ基、*s*-ブチルカルボニルアミノ基、*n*-ペンチルカルボニルアミノ基等のアルキルカルボニルアミノ基、等が挙げられる。前項記載の芳香族基の例として、単環式又は多環式芳香族基が挙げられ、具体的には、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-*t*-ブチルフェニル基、ピフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-クロロフェニル基、4-フロロフェニル基、ナフタレン-1-イル基、ナフタレン-2-イル基等のアリール基、等が挙げられる。前項記載の複素芳香族基の例として、単環式又は多環式複素芳香族基が挙げられ、具体的には、ピリジル基、ピリジルメチル基、ジメチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、ジメチルアミノメチルフェニル基、ジエチルアミノメチルフェニル基、ジメチルアミノメチルベンジル基、ジエチルアミノメチルベンジル基、チエニル基、ピロリル基、ピラジニル基、ビピリジル基、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、ナフチリジニル基、アクリジニル基、フェナントロリニル等、カルバゾリル基、ベンゾ[*a*]カルバゾリル基、ベンゾ[*b*]カルバゾリル基、ベンゾ[*c*]カルバゾリル基、フェナジニル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、インドロ[3,2,1-*k*]フェノキサジニル基、インドロ[3,2,1-*j*,*k*]カルバゾリル基、等が挙げられる。

【0021】

上記の修飾プリン誘導体は、被修飾プリン誘導体、並びに、修飾により導入する置換基及び適当な脱離基を有する化合物を、溶媒中で反応させることで得られる。特に添加剤を添加する必要はないが、必要により適宜添加剤を加えてもよく、このような添加剤を反応系中に添加する工程をさらに含んでもよい。また、副反応の抑制のために、反応終了後に適当な酸性化合物を添加する工程を含む。

10

20

30

40

50

【0022】

上記の被修飾プリン誘導体には、プリン体骨格の1位、3位及び/又は7位に位置する窒素原子に共有結合により水素原子が結合した原料化合物を用いることができる。このような化合物には、2,6-ジヒドロキシ-3,7-ジメチルプリン[慣用名:テオプロミン]、1,7-ジメチルキサンチン[慣用名:パラキサンチン]、1,3-ジメチル-7H-プリン-2,6-ジオン[慣用名:テオフィリン]、3,7-ジヒドロ-1H-プリン-2,6-ジオン[慣用名:キサンチン]、等が挙げられる。

【0023】

上記の修飾により導入する置換基及び適当な脱離基を有する化合物において、適当な脱離基として、クロロ基、プロモ基、ヨード基、メシル基、トリフルリル基、トシル基等が挙げられる。また、修飾により導入する置換基及び適当な脱離基を有する化合物には、そのプロトン化塩を用いることもできる。プロトン化塩としては、塩酸塩、臭化水素酸塩、ヨウ化水素酸塩、硫酸塩等が挙げられる。

10

【0024】

上記の溶媒としては、反応の阻害を及ぼさない慣用の溶媒を用いることができる。例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタン、ジブチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジ-2-メトキシエチルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アセトン、エチルメチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、水等が挙げられる。これらのうちでは、非プロトン性極性溶媒が好ましく、N,N-ジメチルホルムアミドがより好ましい。これらの溶媒は、一種を用いてもよく、二種以上を組み合わせてもよい。

20

【0025】

上記の添加剤としては、例えば、塩基性物質及び/又は相関移動触媒が挙げられる。塩基性物質としては、例えば、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、ナトリウムt-ブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムイソプロポキシド、カリウムt-ブトキシド、リチウムメトキシド、リチウムイソプロポキシド、リチウムt-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド、マグネシウムメトキシド、マグネシウムエトキシド等のアルカリ土類金属アルコキシド、水素化ナトリウム、水素化カルシウム等の金属水素化物が挙げられる。これらのうちでは、アルカリ金属の炭酸塩が好ましく、炭酸カリウムがより好ましい。相関移動触媒としては、例えば、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩、クラウンエーテル類等が挙げられる。これらの添加剤は、一種を用いてもよく、二種以上を組み合わせてもよい。

30

40

【0026】

反応温度は0~200の範囲が好ましく、40~100の範囲がより好ましい。

【0027】

反応時間は1分~100時間の範囲が好ましく、30分~5時間がより好ましい。

【0028】

反応終了後に適当な酸性化合物を添加する工程を行うことで、副反応を抑制することがで

50

きる。酸性化合物には、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硝酸、リン酸、硫酸、トシル酸、トリフルオロ酢酸、酢酸等の任意の酸を使用することができる。

【0029】

本発明により得られた修飾プリン誘導体は、例えば、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硫酸等の酸と反応させることにより、プロトン化塩とすることができる。

【0030】

本発明により得られた修飾プリン誘導体は、抽出、洗浄、クロマトグラフィー、晶析、再結晶等の方法で精製することができる。しかし、これらの精製方法は特に制限されるものではない。

【0031】

本発明は、3,7-ジメチル-1-(ピリジン-4-イルメチル)-3,7-ジヒドロ-1H-プリン-2,6-ジオン及びその製造方法に関する。

【0032】

上記の3,7-ジメチル-1-(ピリジン-4-イルメチル)-3,7-ジヒドロ-1H-プリン-2,6-ジオンは、2,6-ジヒドロキシ-3,7-ジメチルプリンと適当な脱離基を有する4-ピリジルメチル化合物とを溶媒中で反応させることで得られる。特に添加剤を添加する必要はないが、必要により適宜添加剤を加えてもよく、このような添加剤を反応系中に添加する工程をさらに含んでもよい。また、副反応の抑制のために、反応終了後に適当な酸性化合物を添加する工程を含む。製造方法に関するその他の説明は、上記記載と同様である。

【0033】

上記の適当な脱離基を有する4-ピリジルメチル化合物としては、例えば、4-(クロロメチル)ピリジン、4-(プロモメチル)ピリジン、4-(ヨードメチル)ピリジン、4-(メシルメチル)ピリジン、4-(トリフルルメチル)ピリジン、4-(トシルメチル)ピリジン、等を使用することができる。また、適当な脱離基を有する4-ピリジルメチル化合物には、そのプロトン化塩を用いることもできる。プロトン化塩としては、塩酸塩、臭化水素酸塩、ヨウ化水素酸塩、硫酸塩等が挙げられる。

【0034】

本発明は、7-(4-((ジエチルアミノ)メチル)ベンジル)-1,3-ジメチル-3,7-ジヒドロ-1H-プリン-2,6-ジオン及びその製造方法に関する。

【0035】

上記の7-(4-((ジエチルアミノ)メチル)ベンジル)-1,3-ジメチル-3,7-ジヒドロ-1H-プリン-2,6-ジオンは、1,3-ジメチル-7H-プリン-2,6-ジオンと適当な脱離基を有する4-((ジエチルアミノ)メチル)ベンジル化合物とを溶媒中で反応させることで得られる。特に添加剤を添加する必要はないが、必要により適宜添加剤を加えてもよく、このような添加剤を反応系中に添加する工程をさらに含んでもよい。また、副反応の抑制のために、反応終了後に適当な酸性化合物を添加する工程を含む。製造方法に関するその他の説明は、上記記載と同様である。

【0036】

上記の適当な脱離基を有する4-((ジエチルアミノ)メチル)ベンジル化合物としては、例えば、4-((ジエチルアミノ)メチル)ベンジルクロリド、4-((ジエチルアミノ)メチル)ベンジルプロミド、4-((ジエチルアミノ)メチル)ベンジルヨージド、4-((ジエチルアミノ)メチル)ベンジルメシラート、4-((ジエチルアミノ)メチル)ベンジルトリフラート、4-((ジエチルアミノ)メチル)ベンジルトシラート、等を使用することができる。また、適当な脱離基を有する4-((ジエチルアミノ)メチル)ベンジル化合物には、そのプロトン化塩を用いることもできる。プロトン化塩としては、塩酸塩、臭化水素酸塩、ヨウ化水素酸塩、硫酸塩等が挙げられる。

【0037】

[プリン誘導体化合物変性共役ジエン重合体について]

本発明は、変性共役ジエン重合体を製造する方法であって、(I)共役ジエンを配位重

10

20

30

40

50

合触媒により重合する工程と、(I I) 得られた共役ジエン重合体を本発明のプリン誘導体と反応させる工程とを含む方法、並びに当該方法により得られた変性共役ジエン重合体に関する。

【 0 0 3 8 】

本発明は、変性共役ジエン重合体を製造する方法であって、前記の配位重合触媒として (A) 希土類金属化合物及び (B) 周期律表第 2 族、1 2 族、1 3 族から選ばれる元素の有機金属化合物を用いて共役ジエンを重合させる工程と、(I I) 得られた共役ジエン重合体を本発明のプリン誘導体と反応させる工程とを含む方法、並びに当該方法により得られた変性共役ジエン重合体に関する。

【 0 0 3 9 】

本発明は、変性共役ジエン重合体を製造する方法であって、(I) 共役ジエンを (C) アルカリ金属化合物により重合する工程と、(I I) 得られた共役ジエン重合体を本発明のプリン誘導体と反応させる工程とを含む方法、並びに当該方法により得られた変性共役ジエン重合体に関する。

【 0 0 4 0 】

一つ以上の実施形態において、特定の重合触媒を用いることで、共役ジエン重合体の重合工程の終了時に反応性の官能基を有する化合物 (変性剤) と活性重合末端とを反応させ、変性共役ジエン重合体を得ることができる。このような変性共役ジエン重合体を合成できる重合触媒系には、例えば、アルカリ金属化合物触媒や希土類金属化合物からなる配位重合触媒等が挙げられる。以降、説明を簡単にするため、いくつかの特定の種類のアルカリ金属化合物触媒及び希土類金属化合物からなる配位重合を例示して説明をしていくが、当業者は同様の活性重合末端の変性反応が適用可能な共役ジエン重合体の重合触媒を選択することが可能であろう。

【 0 0 4 1 】

上記の配位重合触媒系を構成する (A) 成分である希土類金属化合物は、特に限定はなく、ジケトン型希土類金属錯体、ケトイミン型希土類金属錯体、ジイミン型希土類金属錯体、希土類金属アルコキシド、希土類金属カルボン酸塩、希土類金属リン酸塩、等が挙げられる。また、希土類金属化合物は、アルカリ金属化合物重合触媒よりも、1, 4 - シス構造の多い高シスタイプの共役ジエン重合体を得られるという点で好ましい。希土類金属としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム等が好適に用いられる。

【 0 0 4 2 】

上記の配位重合触媒系を構成する (A) 成分である希土類金属化合物は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 4 3 】

配位重合触媒系を構成する各成分の添加順序は、特に制限はない。

【 0 0 4 4 】

本発明においては、各配位重合触媒成分を無機化合物又は有機高分子化合物に担持して用いることもできる。

【 0 0 4 5 】

上記の配位重合触媒系を構成する (A) 成分である希土類金属化合物の種類は特に制限されるものではないが、好ましくは、下記一般式 (2) で表されるジケトン型希土類金属錯体を用いることができる。

【 0 0 4 6 】

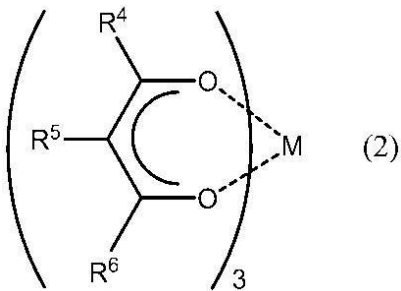
10

20

30

40

【化 2】



式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 は水素原子、又は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表し、O は酸素原子を表し、M は希土類金属原子を表す。

10

【0047】

一般式(2)の R^4 ~ R^6 における炭素数 1 ~ 12 の置換基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1,2-ジメチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等の飽和炭化水素基；ビニル基、1-プロペニル基、アリル基等の不飽和炭化水素基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基等の脂環式炭化水素基；フェニル基、ベンジル基、トルイル基、及びフェネチル基等の芳香族炭化水素基等が挙げられる。さらに、それらにヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボメトキシ基、カルボエトキシ基、アミド基、アミノ基、アルコキシ基、及びフェノキシ基等が任意の位置に置換されているものも含まれる。中でも、炭素数 1 ~ 12 の飽和炭化水素基が好ましく、特に炭素数 1 ~ 6 の飽和炭化水素基が好ましい。

20

【0048】

そして、一般式(2)の R^4 ~ R^6 は、 R^5 は水素又は炭素数 1 ~ 12 の置換基、 R^4 及び R^6 は炭素数 1 ~ 12 の置換基が好ましい。特に R^5 は水素又は炭素数 1 ~ 6 の置換基、 R^4 と R^6 は炭素数 1 ~ 6 の置換基が好ましい。

【0049】

そして、一般式(2)の R^4 ~ R^6 は、 R^5 は水素又は炭素数 1 ~ 12 の飽和炭化水素基、 R^4 及び R^6 は炭素数 1 ~ 12 の飽和炭化水素基が好ましい。特に R^5 は水素又は炭素数 1 ~ 6 の飽和炭化水素基、 R^4 と R^6 は炭素数 1 ~ 6 の飽和炭化水素基が好ましい。

30

【0050】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物がジケトン型希土類金属錯体の場合は、例えばスカンジウム化合物では、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)スカンジウム、トリス(2, 2, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)スカンジウム、トリス(2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)スカンジウム、トリス(3, 5-ヘプタンジオナト)スカンジウム、トリス(2, 4-ペンタンジオナト)スカンジウム、トリス(2, 4-ヘキサジオナト)スカンジウム、トリス(1, 5-ジシクロペンチル-2, 4-ペンタンジオナト)スカンジウム、トリス(1, 5-ジシクロヘキシル-2, 4-ペンタンジオナト)スカンジウム等が挙げられる。中でも、好ましくは、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)スカンジウム、トリス(2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)スカンジウムが挙げられる。

40

【0051】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物がジケトン型希土類金属錯体の場合は、例えばイットリウム化合物では、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)イットリウム、トリス(2, 2, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)イットリウム、トリス(2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)イットリウム、トリス(3, 5-ヘプタンジオナト)イットリウム、トリス

50

(2, 4 - ペンタンジオナト) イットリウム、トリス(2, 4 - ヘキサジオナト) イットリウム、トリス(1, 5 - ジシクロペンチル - 2, 4 - ペンタンジオナト) イットリウム、トリス(1, 5 - ジシクロヘキシル - 2, 4 - ペンタンジオナト) イットリウム等が挙げられる。中でも、好ましくは、トリス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト) イットリウム、トリス(2, 6 - ジメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト) イットリウムが挙げられる。

【0052】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物がジケトン型希土類金属錯体の場合は、例えばランタン化合物では、トリス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト)ランタン、トリス(2, 2, 6 - トリメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト)ランタン、トリス(2, 6 - ジメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト)ランタン、トリス(3, 5 - ヘプタンジオナト)ランタン、トリス(2, 4 - ペンタンジオナト)ランタン、トリス(2, 4 - ヘキサジオナト)ランタン、トリス(1, 5 - ジシクロペンチル - 2, 4 - ペンタンジオナト)ランタン、トリス(1, 5 - ジシクロヘキシル - 2, 4 - ペンタンジオナト)ランタン等が挙げられる。中でも、好ましくは、トリス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト)ランタン、トリス(2, 6 - ジメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト)ランタンが挙げられる。

10

【0053】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物がジケトン型希土類金属錯体の場合は、例えばセリウム化合物では、トリス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト)セリウム、トリス(2, 2, 6 - トリメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト)セリウム、トリス(2, 6 - ジメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト)セリウム、トリス(3, 5 - ヘプタンジオナト)セリウム、トリス(2, 4 - ペンタンジオナト)セリウム、トリス(2, 4 - ヘキサジオナト)セリウム、トリス(1, 5 - ジシクロペンチル - 2, 4 - ペンタンジオナト)セリウム、トリス(1, 5 - ジシクロヘキシル - 2, 4 - ペンタンジオナト)セリウム等が挙げられる。中でも、好ましくは、トリス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト)セリウム、トリス(2, 6 - ジメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト)セリウムが挙げられる。

20

【0054】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物がジケトン型希土類金属錯体の場合は、例えばプラセオジム化合物では、トリス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト)プラセオジム、トリス(2, 2, 6 - トリメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト)プラセオジム、トリス(2, 6 - ジメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト)プラセオジム、トリス(3, 5 - ヘプタンジオナト)プラセオジム、トリス(2, 4 - ペンタンジオナト)プラセオジム、トリス(2, 4 - ヘキサジオナト)プラセオジム、トリス(1, 5 - ジシクロペンチル - 2, 4 - ペンタンジオナト)プラセオジム、トリス(1, 5 - ジシクロヘキシル - 2, 4 - ペンタンジオナト)プラセオジム等が挙げられる。中でも、好ましくは、トリス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト)プラセオジム、トリス(2, 6 - ジメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト)プラセオジムが挙げられる。

30

40

【0055】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物がジケトン型希土類金属錯体の場合は、例えばネオジム化合物では、トリス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト)ネオジム、トリス(2, 2, 6 - トリメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト)ネオジム、トリス(2, 6 - ジメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト)ネオジム、トリス(3, 5 - ヘプタンジオナト)ネオジム、トリス(2, 4 - ペンタンジオナト)ネオジム、トリス(2, 4 - ヘキサジオナト)ネオジム、トリス(1, 5 - ジシクロペンチル - 2, 4 - ペンタンジオナト)ネオジム、トリス(1, 5 - ジシクロヘキシル - 2, 4 - ペンタンジオナト)ネオジム等が挙げられる。中でも、好ましくは、トリス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト)ネオジム、トリス(2

50

、6 - ジメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト) ネオジウムが挙げられる。

【 0 0 5 6 】

上記の配位重合触媒系を構成する (A) 成分である希土類金属化合物がジケトン型希土類金属錯体の場合は、例えばガドリニウム化合物では、トリス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト) ガドリニウム、トリス (2 , 2 , 6 - トリメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト) ガドリニウム、トリス (2 , 6 - ジメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト) ガドリニウム、トリス (3 , 5 - ヘプタンジオナト) ガドリニウム、トリス (2 , 4 - ペンタンジオナト) ガドリニウム、トリス (2 , 4 - ヘキサジオナト) ガドリニウム、トリス (1 , 5 - ジシクロペンチル - 2 , 4 - ペンタンジオナト) ガドリニウム、トリス (1 , 5 - ジシクロヘキシル - 2 , 4 - ペンタンジオナト) ガドリニウム等が挙げられる。中でも、好ましくは、トリス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト) ガドリニウム、トリス (2 , 6 - ジメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト) ガドリニウムが挙げられる。

10

【 0 0 5 7 】

上記の配位重合触媒系を構成する (A) 成分である希土類金属化合物がジケトン型希土類金属錯体の場合は、例えばテルビウム化合物では、トリス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト) テルビウム、トリス (2 , 2 , 6 - トリメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト) テルビウム、トリス (2 , 6 - ジメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト) テルビウム、トリス (3 , 5 - ヘプタンジオナト) テルビウム、トリス (2 , 4 - ペンタンジオナト) テルビウム、トリス (2 , 4 - ヘキサジオナト) テルビウム、トリス (1 , 5 - ジシクロペンチル - 2 , 4 - ペンタンジオナト) テルビウム、トリス (1 , 5 - ジシクロヘキシル - 2 , 4 - ペンタンジオナト) テルビウム等が挙げられる。中でも、好ましくは、トリス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト) テルビウム、トリス (2 , 6 - ジメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト) テルビウムが挙げられる。

20

【 0 0 5 8 】

上記の配位重合触媒系を構成する (A) 成分である希土類金属化合物がジケトン型希土類金属錯体の場合は、例えばジスプロシウム化合物では、トリス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト) ジスプロシウム、トリス (2 , 2 , 6 - トリメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト) ジスプロシウム、トリス (2 , 6 - ジメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト) ジスプロシウム、トリス (3 , 5 - ヘプタンジオナト) ジスプロシウム、トリス (2 , 4 - ペンタンジオナト) ジスプロシウム、トリス (2 , 4 - ヘキサジオナト) ジスプロシウム、トリス (1 , 5 - ジシクロペンチル - 2 , 4 - ペンタンジオナト) ジスプロシウム、トリス (1 , 5 - ジシクロヘキシル - 2 , 4 - ペンタンジオナト) ジスプロシウム等が挙げられる。中でも、好ましくは、トリス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト) ジスプロシウム、トリス (2 , 6 - ジメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト) ジスプロシウムが挙げられる。

30

【 0 0 5 9 】

上記の配位重合触媒系を構成する (A) 成分である希土類金属化合物がジケトン型希土類金属錯体の場合は、例えばホルミウム化合物では、トリス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト) ホルミウム、トリス (2 , 2 , 6 - トリメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト) ホルミウム、トリス (2 , 6 - ジメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト) ホルミウム、トリス (3 , 5 - ヘプタンジオナト) ホルミウム、トリス (2 , 4 - ペンタンジオナト) ホルミウム、トリス (2 , 4 - ヘキサジオナト) ホルミウム、トリス (1 , 5 - ジシクロペンチル - 2 , 4 - ペンタンジオナト) ホルミウム、トリス (1 , 5 - ジシクロヘキシル - 2 , 4 - ペンタンジオナト) ホルミウム等が挙げられる。中でも、好ましくは、トリス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト) ホルミウム、トリス (2 , 6 - ジメチル - 3 , 5 - ヘプタンジオナト) ホルミウムが挙げられる。

40

【 0 0 6 0 】

50

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物がジケトン型希土類金属錯体の場合は、例えばエルビウム化合物では、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)エルビウム、トリス(2, 2, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)エルビウム、トリス(2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)エルビウム、トリス(3, 5-ヘプタンジオナト)エルビウム、トリス(2, 4-ペンタンジオナト)エルビウム、トリス(2, 4-ヘキサジオナト)エルビウム、トリス(1, 5-ジシクロペンチル-2, 4-ペンタンジオナト)エルビウム、トリス(1, 5-ジシクロヘキシル-2, 4-ペンタンジオナト)エルビウム等が挙げられる。中でも、好ましくは、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)エルビウム、トリス(2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)エルビウムが挙げられる。

10

【0061】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物がジケトン型希土類金属錯体の場合は、例えばツリウム化合物では、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ツリウム、トリス(2, 2, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ツリウム、トリス(2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ツリウム、トリス(3, 5-ヘプタンジオナト)ツリウム、トリス(2, 4-ペンタンジオナト)ツリウム、トリス(2, 4-ヘキサジオナト)ツリウム、トリス(1, 5-ジシクロペンチル-2, 4-ペンタンジオナト)ツリウム、トリス(1, 5-ジシクロヘキシル-2, 4-ペンタンジオナト)ツリウム等が挙げられる。中でも、好ましくは、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ツリウム、トリス(2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ツリウムが挙げられる。

20

【0062】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属アルコキシドの場合、例えばスカンジウム化合物では、トリメトキシスカンジウム、トリエトキシスカンジウム、トリn-プロポキシスカンジウム、トリイソプロポキシスカンジウム、トリブトキシスカンジウム、トリペントキシスカンジウム、トリヘキシロキシスカンジウム、等が挙げられる。中でも、好ましくは、トリイソプロポキシスカンジウムである。

30

【0063】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属アルコキシドの場合、例えばイットリウム化合物では、トリメトキシイットリウム、トリエトキシイットリウム、トリn-プロポキシイットリウム、トリイソプロポキシイットリウム、トリブトキシイットリウム、トリペントキシイットリウム、トリヘキシロキシイットリウム、等が挙げられる。中でも、好ましくは、トリイソプロポキシイットリウムである。

30

【0064】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属アルコキシドの場合、例えばランタン化合物では、トリメトキシランタン、トリエトキシランタン、トリn-プロポキシランタン、トリイソプロポキシランタン、トリブトキシランタン、トリペントキシランタン、トリヘキシロキシランタン、等が挙げられる。中でも、好ましくは、トリイソプロポキシランタンである。

40

【0065】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属アルコキシドの場合、例えばセリウム化合物では、トリメトキシセリウム、トリエトキシセリウム、トリn-プロポキシセリウム、トリイソプロポキシセリウム、トリブトキシセリウム、トリペントキシセリウム、トリヘキシロキシセリウム、等が挙げられる。中でも、好ましくは、トリイソプロポキシセリウムである。

【0066】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属アルコキシドの場合、例えばプラセオジム化合物では、トリメトキシプラセオジム、トリエトキシプラセオジム、トリn-プロポキシプラセオジム、トリイソプロポキシプラセオジム

50

、トリプトキシプラセオジウム、トリペントキシプラセオジウム、トリヘキシロキシプラセオジウム、等が挙げられる。中でも、好ましくは、トリイソプロポキシプラセオジウムである。

【0067】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属アルコキシドの場合、例えばネオジウム化合物では、トリメトキシネオジウム、トリエトキシネオジウム、トリn-プロポキシネオジウム、トリイソプロポキシネオジウム、トリプトキシネオジウム、トリペントキシネオジウム、トリヘキシロキシネオジウム、等が挙げられる。中でも、好ましくは、トリイソプロポキシネオジウムである。

【0068】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属アルコキシドの場合、例えばガドリニウム化合物では、トリメトキシガドリニウム、トリエトキシガドリニウム、トリn-プロポキシガドリニウム、トリイソプロポキシガドリニウム、トリプトキシガドリニウム、トリペントキシガドリニウム、トリヘキシロキシガドリニウム、等が挙げられる。中でも、好ましくは、トリイソプロポキシガドリニウムである。

10

【0069】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属アルコキシドの場合、例えばテルビウム化合物では、トリメトキシテルビウム、トリエトキシテルビウム、トリn-プロポキシテルビウム、トリイソプロポキシテルビウム、トリプトキシテルビウム、トリペントキシテルビウム、トリヘキシロキシテルビウム、等が挙げられる。中でも、好ましくは、トリイソプロポキシテルビウムである。

20

【0070】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属アルコキシドの場合、例えばジスプロシウム化合物では、トリメトキシジスプロシウム、トリエトキシジスプロシウム、トリn-プロポキシジスプロシウム、トリイソプロポキシジスプロシウム、トリプトキシジスプロシウム、トリペントキシジスプロシウム、トリヘキシロキシジスプロシウム、等が挙げられる。中でも、好ましくは、トリイソプロポキシジスプロシウムである。

【0071】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属アルコキシドの場合、例えばホルミウム化合物では、トリメトキシホルミウム、トリエトキシホルミウム、トリn-プロポキシホルミウム、トリイソプロポキシホルミウム、トリプトキシホルミウム、トリペントキシホルミウム、トリヘキシロキシホルミウム、等が挙げられる。中でも、好ましくは、トリイソプロポキシホルミウムである。

30

【0072】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属アルコキシドの場合、例えばエルビウム化合物では、トリメトキシエルビウム、トリエトキシエルビウム、トリn-プロポキシエルビウム、トリイソプロポキシエルビウム、トリプトキシエルビウム、トリペントキシエルビウム、トリヘキシロキシエルビウム、等が挙げられる。中でも、好ましくは、トリイソプロポキシエルビウムである。

【0073】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属アルコキシドの場合、例えばツリウム化合物では、トリメトキシツリウム、トリエトキシツリウム、トリn-プロポキシツリウム、トリイソプロポキシツリウム、トリプトキシツリウム、トリペントキシツリウム、トリヘキシロキシツリウム、等が挙げられる。中でも、好ましくは、トリイソプロポキシツリウムである。

40

【0074】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属カルボン酸塩の場合は、例えば、2-エチルヘキサン酸スカンジウム、パーサチック酸スカンジウム、ナフテン酸スカンジウム、ステアリン酸スカンジウム、オレイン酸スカンジウム、安息香酸スカンジウム、ピコリン酸スカンジウム、ギ酸スカンジウム、酢酸スカンジウ

50

ム、アクリル酸スカンジウム、メタクリル酸スカンジウム、吉草酸スカンジウム、グルコン酸スカンジウム、クエン酸スカンジウム、フマル酸スカンジウム、乳酸スカンジウム、マレイン酸スカンジウム、シュウ酸スカンジウム、等が挙げられる。中でも、好ましくは、2-エチルヘキサン酸スカンジウム、パーサチック酸スカンジウムが挙げられる。

【0075】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属カルボン酸塩の場合は、例えば、2-エチルヘキサン酸イットリウム、パーサチック酸イットリウム、ナフテン酸イットリウム、ステアリン酸イットリウム、オレイン酸イットリウム、安息香酸イットリウム、ピコリン酸イットリウム、ギ酸イットリウム、酢酸イットリウム、アクリル酸イットリウム、メタクリル酸イットリウム、吉草酸イットリウム、グルコン酸イットリウム、クエン酸イットリウム、フマル酸イットリウム、乳酸イットリウム、マレイン酸イットリウム、シュウ酸イットリウム、等が挙げられる。中でも、好ましくは、2-エチルヘキサン酸イットリウム、パーサチック酸イットリウムが挙げられる。

10

【0076】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属カルボン酸塩の場合は、例えば、2-エチルヘキサン酸ランタン、パーサチック酸ランタン、ナフテン酸ランタン、ステアリン酸ランタン、オレイン酸ランタン、安息香酸ランタン、ピコリン酸ランタン、ギ酸ランタン、酢酸ランタン、アクリル酸ランタン、メタクリル酸ランタン、吉草酸ランタン、グルコン酸ランタン、クエン酸ランタン、フマル酸ランタン、乳酸ランタン、マレイン酸ランタン、シュウ酸ランタン、等が挙げられる。中でも、好ましくは、2-エチルヘキサン酸ランタン、パーサチック酸ランタンが挙げられる。

20

【0077】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属カルボン酸塩の場合は、例えば、2-エチルヘキサン酸セリウム、パーサチック酸セリウム、ナフテン酸セリウム、ステアリン酸セリウム、オレイン酸セリウム、安息香酸セリウム、ピコリン酸セリウム、ギ酸セリウム、酢酸セリウム、アクリル酸セリウム、メタクリル酸セリウム、吉草酸セリウム、グルコン酸セリウム、クエン酸セリウム、フマル酸セリウム、乳酸セリウム、マレイン酸セリウム、シュウ酸セリウム、等が挙げられる。中でも、好ましくは、2-エチルヘキサン酸セリウム、パーサチック酸セリウムが挙げられる。

【0078】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属カルボン酸塩の場合は、例えば、2-エチルヘキサン酸プラセオジウム、パーサチック酸プラセオジウム、ナフテン酸プラセオジウム、ステアリン酸プラセオジウム、オレイン酸プラセオジウム、安息香酸プラセオジウム、ピコリン酸プラセオジウム、ギ酸プラセオジウム、酢酸プラセオジウム、アクリル酸プラセオジウム、メタクリル酸プラセオジウム、吉草酸プラセオジウム、グルコン酸プラセオジウム、クエン酸プラセオジウム、フマル酸プラセオジウム、乳酸プラセオジウム、マレイン酸プラセオジウム、シュウ酸プラセオジウム、等が挙げられる。中でも、好ましくは、2-エチルヘキサン酸プラセオジウム、パーサチック酸プラセオジウムが挙げられる。

30

【0079】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属カルボン酸塩の場合は、例えば、2-エチルヘキサン酸ネオジウム、パーサチック酸ネオジウム、ナフテン酸ネオジウム、ステアリン酸ネオジウム、オレイン酸ネオジウム、安息香酸ネオジウム、ピコリン酸ネオジウム、ギ酸ネオジウム、酢酸ネオジウム、アクリル酸ネオジウム、メタクリル酸ネオジウム、吉草酸ネオジウム、グルコン酸ネオジウム、クエン酸ネオジウム、フマル酸ネオジウム、乳酸ネオジウム、マレイン酸ネオジウム、シュウ酸ネオジウム、等が挙げられる。中でも、好ましくは、2-エチルヘキサン酸ネオジウム、パーサチック酸ネオジウムが挙げられる。

40

【0080】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属カルボン酸塩の場合は、例えば、2-エチルヘキサン酸ガドリニウム、パーサチック酸ガドリニウム、ナフテン酸ガドリニウム、ステアリン酸ガドリニウム、オレイン酸ガドリニウム

50

、安息香酸ガドリニウム、ピコリン酸ガドリニウム、ギ酸ガドリニウム、酢酸ガドリニウム、アクリル酸ガドリニウム、メタクリル酸ガドリニウム、吉草酸ガドリニウム、グルコン酸ガドリニウム、クエン酸ガドリニウム、フマル酸ガドリニウム、乳酸ガドリニウム、マレイン酸ガドリニウム、シュウ酸ガドリニウム、等が挙げられる。中でも、好ましくは、2 - エチルヘキサン酸ガドリニウム、パーサチック酸ガドリニウムが挙げられる。

【0081】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属カルボン酸塩の場合は、例えば、2 - エチルヘキサン酸テルビウム、パーサチック酸テルビウム、ナフテン酸テルビウム、ステアリン酸テルビウム、オレイン酸テルビウム、安息香酸テルビウム、ピコリン酸テルビウム、ギ酸テルビウム、酢酸テルビウム、アクリル酸テルビウム、メタクリル酸テルビウム、吉草酸テルビウム、グルコン酸テルビウム、クエン酸テルビウム、フマル酸テルビウム、乳酸テルビウム、マレイン酸テルビウム、シュウ酸テルビウム、等が挙げられる。中でも、好ましくは、2 - エチルヘキサン酸テルビウム、パーサチック酸テルビウムが挙げられる。

10

【0082】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属カルボン酸塩の場合は、例えば、2 - エチルヘキサン酸ジスプロシウム、パーサチック酸ジスプロシウム、ナフテン酸ジスプロシウム、ステアリン酸ジスプロシウム、オレイン酸ジスプロシウム、安息香酸ジスプロシウム、ピコリン酸ジスプロシウム、ギ酸ジスプロシウム、酢酸ジスプロシウム、アクリル酸ジスプロシウム、メタクリル酸ジスプロシウム、吉草酸ジスプロシウム、グルコン酸ジスプロシウム、クエン酸ジスプロシウム、フマル酸ジスプロシウム、乳酸ジスプロシウム、マレイン酸ジスプロシウム、シュウ酸ジスプロシウム、等が挙げられる。中でも、好ましくは、2 - エチルヘキサン酸ジスプロシウム、パーサチック酸ジスプロシウムが挙げられる。

20

【0083】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属カルボン酸塩の場合は、例えば、2 - エチルヘキサン酸ホルミウム、パーサチック酸ホルミウム、ナフテン酸ホルミウム、ステアリン酸ホルミウム、オレイン酸ホルミウム、安息香酸ホルミウム、ピコリン酸ホルミウム、ギ酸ホルミウム、酢酸ホルミウム、アクリル酸ホルミウム、メタクリル酸ホルミウム、吉草酸ホルミウム、グルコン酸ホルミウム、クエン酸ホルミウム、フマル酸ホルミウム、乳酸ホルミウム、マレイン酸ホルミウム、シュウ酸ホルミウム、等が挙げられる。中でも、好ましくは、2 - エチルヘキサン酸ホルミウム、パーサチック酸ホルミウムが挙げられる。

30

【0084】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属カルボン酸塩の場合は、例えば、2 - エチルヘキサン酸エルビウム、パーサチック酸エルビウム、ナフテン酸エルビウム、ステアリン酸エルビウム、オレイン酸エルビウム、安息香酸エルビウム、ピコリン酸エルビウム、ギ酸エルビウム、酢酸エルビウム、アクリル酸エルビウム、メタクリル酸エルビウム、吉草酸エルビウム、グルコン酸エルビウム、クエン酸エルビウム、フマル酸エルビウム、乳酸エルビウム、マレイン酸エルビウム、シュウ酸エルビウム、等が挙げられる。中でも、好ましくは、2 - エチルヘキサン酸エルビウム、パーサチック酸エルビウムが挙げられる。

40

【0085】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属カルボン酸塩の場合は、例えば、2 - エチルヘキサン酸ツリウム、パーサチック酸ツリウム、ナフテン酸ツリウム、ステアリン酸ツリウム、オレイン酸ツリウム、安息香酸ツリウム、ピコリン酸ツリウム、ギ酸ツリウム、酢酸ツリウム、アクリル酸ツリウム、メタクリル酸ツリウム、吉草酸ツリウム、グルコン酸ツリウム、クエン酸ツリウム、フマル酸ツリウム、乳酸ツリウム、マレイン酸ツリウム、シュウ酸ツリウム、等が挙げられる。中でも、好ましくは、2 - エチルヘキサン酸ツリウム、パーサチック酸ツリウムが挙げられる。

50

【 0 0 8 6 】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属リン酸塩の場合は、例えば、スカンジウムジ(2-エチルヘキシル)リン酸塩、スカンジウムジブチルリン酸塩、スカンジウムジペンチルリン酸塩、スカンジウムジヘキシルリン酸塩、スカンジウムジヘプチルリン酸塩、スカンジウムジオクチルリン酸塩、スカンジウムジ(1-メチルヘプチル)リン酸塩、スカンジウムジデシルリン酸塩、スカンジウムジドデシルリン酸塩、スカンジウムジオクタデシルリン酸塩、スカンジウムジオレイルリン酸塩、スカンジウムジフェニルリン酸塩、スカンジウムジ(p-ノニルフェニル)リン酸塩、スカンジウムブチル(2-エチルヘキシル)リン酸塩、スカンジウム(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)リン酸塩、スカンジウム(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)リン酸塩、等が挙げられる。中でも、好ましくは、スカンジウムジ(2-エチルヘキシル)リン酸塩が挙げられる。

10

【 0 0 8 7 】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属リン酸塩の場合は、例えば、イットリウムジ(2-エチルヘキシル)リン酸塩、イットリウムジブチルリン酸塩、イットリウムジペンチルリン酸塩、イットリウムジヘキシルリン酸塩、イットリウムジヘプチルリン酸塩、イットリウムジオクチルリン酸塩、イットリウムジ(1-メチルヘプチル)リン酸塩、イットリウムジデシルリン酸塩、イットリウムジドデシルリン酸塩、イットリウムジオクタデシルリン酸塩、イットリウムジオレイルリン酸塩、イットリウムジフェニルリン酸塩、イットリウムジ(p-ノニルフェニル)リン酸塩、イットリウムブチル(2-エチルヘキシル)リン酸塩、イットリウム(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)リン酸塩、イットリウム(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)リン酸塩、等が挙げられる。中でも、好ましくは、イットリウムジ(2-エチルヘキシル)リン酸塩が挙げられる。

20

【 0 0 8 8 】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属リン酸塩の場合は、例えば、ランタンジ(2-エチルヘキシル)リン酸塩、ランタンジブチルリン酸塩、ランタンジペンチルリン酸塩、ランタンジヘキシルリン酸塩、ランタンジヘプチルリン酸塩、ランタンジオクチルリン酸塩、ランタンジ(1-メチルヘプチル)リン酸塩、ランタンジデシルリン酸塩、ランタンジドデシルリン酸塩、ランタンジオクタデシルリン酸塩、ランタンジオレイルリン酸塩、ランタンジフェニルリン酸塩、ランタンジ(p-ノニルフェニル)リン酸塩、ランタンブチル(2-エチルヘキシル)リン酸塩、ランタン(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)リン酸塩、ランタン(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)リン酸塩、等が挙げられる。中でも、好ましくは、ランタンジ(2-エチルヘキシル)リン酸塩が挙げられる。

30

【 0 0 8 9 】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属リン酸塩の場合は、例えば、セリウムジ(2-エチルヘキシル)リン酸塩、セリウムジブチルリン酸塩、セリウムジペンチルリン酸塩、セリウムジヘキシルリン酸塩、セリウムジヘプチルリン酸塩、セリウムジオクチルリン酸塩、セリウムジ(1-メチルヘプチル)リン酸塩、セリウムジデシルリン酸塩、セリウムジドデシルリン酸塩、セリウムジオクタデシルリン酸塩、セリウムジオレイルリン酸塩、セリウムジフェニルリン酸塩、セリウムジ(p-ノニルフェニル)リン酸塩、セリウムブチル(2-エチルヘキシル)リン酸塩、セリウム(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)リン酸塩、セリウム(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)リン酸塩、等が挙げられる。中でも、好ましくは、セリウムジ(2-エチルヘキシル)リン酸塩が挙げられる。

40

【 0 0 9 0 】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属リン酸塩の場合は、例えば、プラセオジウムジ(2-エチルヘキシル)リン酸塩、プラセオジウムジブチルリン酸塩、プラセオジウムジペンチルリン酸塩、プラセオジウムジヘキシルリン酸塩

50

、プラセオジムジヘプチルリン酸塩、プラセオジムジオクチルリン酸塩、プラセオジムジ（１－メチルヘプチル）リン酸塩、プラセオジムジデシルリン酸塩、プラセオジムジドデシルリン酸塩、プラセオジムジオクタデシルリン酸塩、プラセオジムジオレイルリン酸塩、プラセオジムジフェニルリン酸塩、プラセオジムジ（*p*-ノニルフェニル）リン酸塩、プラセオジムブチル（２－エチルヘキシル）リン酸塩、プラセオジム（１－メチルヘプチル）（２－エチルヘキシル）リン酸塩、プラセオジム（２－エチルヘキシル）（*p*-ノニルフェニル）リン酸塩、等が挙げられる。中でも、好ましくは、プラセオジムジ（２－エチルヘキシル）リン酸塩が挙げられる。

【００９１】

上記の配位重合触媒系を構成する（Ａ）成分である希土類金属化合物が希土類金属リン酸塩の場合は、例えば、ネオジムジ（２－エチルヘキシル）リン酸塩、ネオジムジブチルリン酸塩、ネオジムジペンチルリン酸塩、ネオジムジヘキシルリン酸塩、ネオジムジヘプチルリン酸塩、ネオジムジオクチルリン酸塩、ネオジムジ（１－メチルヘプチル）リン酸塩、ネオジムジデシルリン酸塩、ネオジムジドデシルリン酸塩、ネオジムジオクタデシルリン酸塩、ネオジムジオレイルリン酸塩、ネオジムジフェニルリン酸塩、ネオジムジ（*p*-ノニルフェニル）リン酸塩、ネオジムブチル（２－エチルヘキシル）リン酸塩、ネオジム（１－メチルヘプチル）（２－エチルヘキシル）リン酸塩、ネオジム（２－エチルヘキシル）（*p*-ノニルフェニル）リン酸塩、等が挙げられる。中でも、好ましくは、ネオジムジ（２－エチルヘキシル）リン酸塩が挙げられる。

【００９２】

上記の配位重合触媒系を構成する（Ａ）成分である希土類金属化合物が希土類金属リン酸塩の場合は、例えば、ガドリニウムジ（２－エチルヘキシル）リン酸塩、ガドリニウムジブチルリン酸塩、ガドリニウムジペンチルリン酸塩、ガドリニウムジヘキシルリン酸塩、ガドリニウムジヘプチルリン酸塩、ガドリニウムジオクチルリン酸塩、ガドリニウムジ（１－メチルヘプチル）リン酸塩、ガドリニウムジデシルリン酸塩、ガドリニウムジドデシルリン酸塩、ガドリニウムジオクタデシルリン酸塩、ガドリニウムジオレイルリン酸塩、ガドリニウムジフェニルリン酸塩、ガドリニウムジ（*p*-ノニルフェニル）リン酸塩、ガドリニウムブチル（２－エチルヘキシル）リン酸塩、ガドリニウム（１－メチルヘプチル）（２－エチルヘキシル）リン酸塩、ガドリニウム（２－エチルヘキシル）（*p*-ノニルフェニル）リン酸塩、等が挙げられる。中でも、好ましくは、ガドリニウムジ（２－エチルヘキシル）リン酸塩が挙げられる。

【００９３】

上記の配位重合触媒系を構成する（Ａ）成分である希土類金属化合物が希土類金属リン酸塩の場合は、例えば、テルビウムジ（２－エチルヘキシル）リン酸塩、テルビウムジブチルリン酸塩、テルビウムジペンチルリン酸塩、テルビウムジヘキシルリン酸塩、テルビウムジヘプチルリン酸塩、テルビウムジオクチルリン酸塩、テルビウムジ（１－メチルヘプチル）リン酸塩、テルビウムジデシルリン酸塩、テルビウムジドデシルリン酸塩、テルビウムジオクタデシルリン酸塩、テルビウムジオレイルリン酸塩、テルビウムジフェニルリン酸塩、テルビウムジ（*p*-ノニルフェニル）リン酸塩、テルビウムブチル（２－エチルヘキシル）リン酸塩、テルビウム（１－メチルヘプチル）（２－エチルヘキシル）リン酸塩、テルビウム（２－エチルヘキシル）（*p*-ノニルフェニル）リン酸塩、等が挙げられる。中でも、好ましくは、テルビウムジ（２－エチルヘキシル）リン酸塩が挙げられる。

【００９４】

上記の配位重合触媒系を構成する（Ａ）成分である希土類金属化合物が希土類金属リン酸塩の場合は、例えば、ジスプロシウムジ（２－エチルヘキシル）リン酸塩、ジスプロシウムジブチルリン酸塩、ジスプロシウムジペンチルリン酸塩、ジスプロシウムジヘキシルリン酸塩、ジスプロシウムジヘプチルリン酸塩、ジスプロシウムジオクチルリン酸塩、ジスプロシウムジ（１－メチルヘプチル）リン酸塩、ジスプロシウムジデシルリン酸塩、ジスプロシウムジドデシルリン酸塩、ジスプロシウムジオクタデシルリン酸塩、ジスプロシ

10

20

30

40

50

ウムジオレイルリン酸塩、ジスプロシウムジフェニルリン酸塩、ジスプロシウムジ(p-ノニルフェニル)リン酸塩、ジスプロシウムブチル(2-エチルヘキシル)リン酸塩、ジスプロシウム(1-メチルヘブチル)(2-エチルヘキシル)リン酸塩、ジスプロシウム(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)リン酸塩、等が挙げられる。中でも、好ましくは、ジスプロシウムジ(2-エチルヘキシル)リン酸塩が挙げられる。

【0095】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属リン酸塩の場合は、例えば、ホルミウムジ(2-エチルヘキシル)リン酸塩、ホルミウムジブチルリン酸塩、ホルミウムジペンチルリン酸塩、ホルミウムジヘキシルリン酸塩、ホルミウムジヘブチルリン酸塩、ホルミウムジオクチルリン酸塩、ホルミウムジ(1-メチルヘブチル)リン酸塩、ホルミウムジデシルリン酸塩、ホルミウムジドデシルリン酸塩、ホルミウムジオクタデシルリン酸塩、ホルミウムジオレイルリン酸塩、ホルミウムジフェニルリン酸塩、ホルミウムジ(p-ノニルフェニル)リン酸塩、ホルミウムブチル(2-エチルヘキシル)リン酸塩、ホルミウム(1-メチルヘブチル)(2-エチルヘキシル)リン酸塩、ホルミウム(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)リン酸塩、等が挙げられる。中でも、好ましくは、ホルミウムジ(2-エチルヘキシル)リン酸塩が挙げられる。

10

【0096】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属リン酸塩の場合は、例えば、エルビウムジ(2-エチルヘキシル)リン酸塩、エルビウムジブチルリン酸塩、エルビウムジペンチルリン酸塩、エルビウムジヘキシルリン酸塩、エルビウムジヘブチルリン酸塩、エルビウムジオクチルリン酸塩、エルビウムジ(1-メチルヘブチル)リン酸塩、エルビウムジデシルリン酸塩、エルビウムジドデシルリン酸塩、エルビウムジオクタデシルリン酸塩、エルビウムジオレイルリン酸塩、エルビウムジフェニルリン酸塩、エルビウムジ(p-ノニルフェニル)リン酸塩、エルビウムブチル(2-エチルヘキシル)リン酸塩、エルビウム(1-メチルヘブチル)(2-エチルヘキシル)リン酸塩、エルビウム(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)リン酸塩、等が挙げられる。中でも、好ましくは、エルビウムジ(2-エチルヘキシル)リン酸塩が挙げられる。

20

【0097】

上記の配位重合触媒系を構成する(A)成分である希土類金属化合物が希土類金属リン酸塩の場合は、例えば、トリウムジ(2-エチルヘキシル)リン酸塩、トリウムジブチルリン酸塩、トリウムジペンチルリン酸塩、トリウムジヘキシルリン酸塩、トリウムジヘブチルリン酸塩、トリウムジオクチルリン酸塩、トリウムジ(1-メチルヘブチル)リン酸塩、トリウムジデシルリン酸塩、トリウムジドデシルリン酸塩、トリウムジオクタデシルリン酸塩、トリウムジオレイルリン酸塩、トリウムジフェニルリン酸塩、トリウムジ(p-ノニルフェニル)リン酸塩、トリウムブチル(2-エチルヘキシル)リン酸塩、トリウム(1-メチルヘブチル)(2-エチルヘキシル)リン酸塩、トリウム(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)リン酸塩、等が挙げられる。中でも、好ましくは、トリウムジ(2-エチルヘキシル)リン酸塩が挙げられる。

30

40

【0098】

上記の配位重合触媒系を構成する(B)成分である周期律表第2族、12族、13族元素の有機金属化合物としては、例えば、有機マグネシウム、有機亜鉛、有機アルミニウム等が用いられる。これらの化合物の中で好ましくは、ジアルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムクロライド、アルキルマグネシウムプロマイド、ジアルキル亜鉛、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムプロマイド、アルキルアルミニウムセスキクロライド、アルキルアルミニウムセスキプロマイド、アルキルアルミニウムジクロライド、ジアルキルアルミニウムハイドライド等である。

【0099】

具体的な化合物としては、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムクロラ

50

イド、ブチルマグネシウムクロライド、ヘキシルマグネシウムクロライド、オクチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムプロマイド、ブチルマグネシウムプロマイド、ブチルマグネシウムアイオダイド、ヘキシルマグネシウムアイオダイド等のアルキルマグネシウムハライドが挙げられる。

【0100】

さらに、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジオクチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルヘキシルマグネシウム等のジアルキルマグネシウムが挙げられる。

【0101】

さらに、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、ジヘキシル亜鉛、ジオクチル亜鉛、ジデシル亜鉛等のトリアルキル亜鉛が挙げられる。

10

【0102】

さらに、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウムが挙げられる。

【0103】

さらに、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド等の有機アルミニウムハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキハイドライド等の水素化有機アルミニウム化合物も挙げることができる。

20

【0104】

上記の配位重合触媒系を構成する(B)成分として、アルモキサンを用いてもよい。アルモキサンとしては、有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触させることによって得られるものであって、一般式(-Al(R')O-)nで示される鎖状アルモキサン、あるいは環状アルモキサンが挙げられる(R'は炭素数1~10の炭化水素基であり、一部ハロゲン原子及び/又はアルコキシ基で置換されたものも含む。nは重合度であり、5以上、好ましくは10以上である)。R'として、はメチル、エチル、プロピル、イソブチル基が挙げられるが、メチル基が好ましい。アルモキサンの原料として用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム及びその混合物等が挙げられる。

30

【0105】

それらの中でも、トリメチルアルミニウムとトリブチルアルミニウムの混合物を原料として用いたアルモキサンを好適に用いることができる。

【0106】

また、縮合剤としては、典型的なものとして水が挙げられるが、この他に上記のトリアルキルアルミニウムが縮合反応する任意のもの、例えば無機物等の吸着水やジオール等が挙げられる。

【0107】

上記の配位重合触媒系を構成する(B)成分である周期律表第2族、12族、13族元素の有機金属化合物は、単独で用いることもできるが、2種類以上併用することも可能である。

40

【0108】

上述した配位重合触媒系における得られる共役ジエン重合体の分子量調節剤としては、水素、水素化金属化合物、水素化有機金属化合物、から選ばれる化合物を用いることができる。

【0109】

上述した配位重合触媒系における分子量調節剤の水素化金属化合物としては、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化マグネシウム、水素化カルシウム、ボラン、水素化アルミニウム、水素化ガリウム、シラン、ゲルマン、水素化ホウ素リチウ

50

ム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウムアルミニウム、水素化ナトリウムアルミニウム、等が挙げられる。

【0110】

上述した配位重合触媒系における分子量調節剤の水素化有機金属化合物としては、メチルボラン、エチルボラン、プロピルボラン、ブチルボラン、フェニルボラン等のアルキルボラン、ジメチルボラン、ジエチルボラン、ジプロピルボラン、ジブチルボラン、ジフェニルボラン等のジアルキルボラン、メチルアルミニウムジハイドライド、エチルアルミニウムジハイドライド、プロピルアルミニウムジハイドライド、ブチルアルミニウムジハイドライド、フェニルアルミニウムジハイドライド等のアルキルアルミニウムジハイドライド、ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジブチルアルミニウムハイドライド、ジフェニルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、メチルシラン、エチルシラン、プロピルシラン、ブチルシラン、フェニルシラン、ジメチルシラン、ジエチルシラン、ジプロピルシラン、ジブチルシラン、ジフェニルシラン、トリメチルシラン、トリエチルシラン、トリプロピルシラン、トリブチルシラン、トリフェニルシラン等のシラン類、メチルゲルマン、エチルゲルマン、プロピルゲルマン、ブチルゲルマン、フェニルゲルマン、ジメチルゲルマン、ジエチルゲルマン、ジプロピルゲルマン、ジブチルゲルマン、ジフェニルゲルマン、トリメチルゲルマン、トリエチルゲルマン、トリプロピルゲルマン、トリブチルゲルマン、トリフェニルゲルマン等のゲルマン類、等が挙げられる。

10

20

【0111】

これらの中でも、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライドが好ましく、ジイソブチルアルミニウムハイドライドが特に好ましい。

【0112】

上述した配位重合触媒系に、非配位性アニオン及びカチオンとからなるイオン性化合物を添加してもよい。非配位性アニオンとしては、例えば、テトラ（フェニル）ボレート、テトラ（フルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ジフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（トリフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（テトラフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（3, 5 - ビストリフルオロメチルフェニル）ボレート、テトラキス（テトラフルオロメチルフェニル）ボレート、テトラ（トリイル）ボレート、テトラ（キシリル）ボレート、トリフェニル（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリス（ペンタフルオロフェニル）（フェニル）ボレート、トリデカハイドライド - 7, 8 - ジカルバウンデカボレート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。

30

【0113】

一方、カチオンとしては、カルベニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、フェロセニウムカチオン等が挙げられる。

【0114】

カルベニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリ置換フェニルカルベニウムカチオン等の三置換カルベニウムカチオンが挙げられる。トリ置換フェニルカルベニウムカチオンの具体例としては、トリ（メチルフェニル）カルベニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）カルベニウムカチオンが挙げられる。

40

【0115】

アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ（n - ブチル）アンモニウムカチオン等のトリアルキルアンモニウムカチオン、N, N - ジメチルアニリニウムカチオン、N, N - ジエチルアニリニウムカチオン、N, N - 2, 4, 6 - ペンタメチルアニリニウムカチオン等のN, N - ジアルキルアニリニウムカチオン、ジ（イソプロピル）アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオン等のジアルキルアンモニウムカチオンが挙げられる。

50

【0116】

ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、テトラフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、テトラ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオン、テトラ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオン等のアリールホスホニウムカチオンが挙げられる。

【0117】

上記のイオン性化合物は、上記で例示した非配位性アニオン及びカチオンの中から、それぞれ任意に選択して組み合わせたものを好ましく用いることができる

【0118】

中でも、イオン性化合物としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(フルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1,1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等が好ましい。イオン性化合物を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

10

【0119】

上記の共役ジエン重合体を製造する工程において、使用する触媒が(C)アルカリ金属化合物の場合は、例えば、メチルリチウム、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、等が挙げられる。中でも、好ましくは、n-ブチルリチウムが挙げられる。アルカリ金属化合物(C)は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

20

【0120】

共役ジエン化合物モノマーとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチルペンタジエン、4-メチルペンタジエン、2,4-ヘキサジエン等が挙げられる。中でも、1,3-ブタジエンを主成分とする共役ジエン化合物モノマーが好ましい。これらのモノマー成分は、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0121】

重合方法は、特に制限はなく、1,3-ブタジエン等の共役ジエン化合物モノマーそのものを重合溶媒とする塊状重合(バルク重合)、溶液重合等を適用できる。溶液重合での溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、上記のオレフィン化合物やシス-2-ブテン、トランス-2-ブテン等のオレフィン系炭化水素等が挙げられる。重合に用いる溶媒としては、いくつかの異なる種類の溶媒を混合して用いることもできる。

30

【0122】

中でも、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン等が好適に用いられる。

【0123】

重合温度は-30~150の範囲が好ましく、0~80の範囲がより好ましく、30~70の範囲が特に好ましい。重合時間は1分~12時間の範囲が好ましく、5分~5時間が特に好ましく、10分~1時間がさらに好ましい。

40

【0124】

変性反応に使用する有機溶媒としては、それ自身が共役ジエン重合体と反応しないものであれば、自由に使用できる。通常は、共役ジエン重合体の製造に用いた溶媒と同じものが用いられる。その具体例としては、ベンゼン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、n-ヘプタン、n-ヘキサン、n-ペンタン、n-オクタン等の炭素原子数5~10の脂肪族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、テトラリン、デカリン等の脂環式炭化水素系溶媒等が挙げられ

50

る。

【0125】

変性反応の反応溶液の温度は、 $-30 \sim 100$ の範囲にあることが好ましく、特に $0 \sim 90$ の範囲にあることが好ましい。変性反応の時間には特に制限はないが、 $1 \sim 5$ 時間の範囲にあることが好ましく、 $3 \sim 1$ 時間の範囲にあることがさらに好ましい。変性反応時間が短すぎると反応が充分進行せず、時間が長すぎると重合体がゲル化しやすくなる。

【0126】

変性反応溶液における共役ジエン重合体の量は、変性反応溶液 1 リットル当たり、通常は $2 \sim 300$ g、好ましくは $10 \sim 200$ g の範囲である。

10

【0127】

変性反応における変性剤の使用量は、共役ジエン重合体 100 g に対して、通常は $0.01 \sim 150$ mmol、好ましくは $0.1 \sim 100$ mmol、更に好ましくは $0.2 \sim 50$ mmol の範囲にある。使用量が少な過ぎると、変性共役ジエン重合体中に導入される変性基の量が少なくなり、十分な変性効果が得られない。使用量が多すぎると、変性共役ジエン重合体中に未反応変性剤が残存し、その除去に手間がかかるため好ましくない。

【0128】

変性反応の実施に際しては、重合反応に引き続いて変性剤を添加したのち、重合停止剤を添加し、反応生成物中に残留している溶媒や未反応モノマーをスチームストリッピング法や真空乾燥法等で除去する方法、あるいは、重合停止剤を添加したのち、変性剤を添加する方法等が挙げられる。重合停止剤の種類によっては、重合体が変性剤と反応する部位の活性を低下させることがあるため、重合停止前に変性剤を添加する方法が好ましい。

20

【0129】

[実施例]

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。しかし、本発明は下記例に制限されるものではない。

【0130】

[実施例 1: 3,7-ジメチル-1-(ピリジン-4-イルメチル)-3,7-ジヒドロ-1H-プリン-2,6-ジオンの合成]

1 L 三口フラスコに、2,6-ジヒドロキシ-3,7-ジメチルプリンを 7.1 g (40 mmol)、4-(プロモメチル)ピリジン臭化水素酸塩を 10 g (40 mmol)、炭酸カリウムを 12 g (87 mmol)、N,N-ジメチルホルムアミドを 800 mL 加え、マグネティックスターラーを用いて攪拌した。 60 において 3 時間反応を行った後、反応終了時に塩酸 (6 mol/L) を 20 mL 加えた。N,N-ジメチルホルムアミドを留去した後、クロロホルム/飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で抽出処理を行い、目的物の粗生成物を得た。得られた粗生成物のガスクロマトグラフィー分析結果を図 1 に示す。粗生成物中の目的物含量は 98% 以上であった。

30

【0131】

[比較例 1: 3,7-ジメチル-1-(ピリジン-4-イルメチル)-3,7-ジヒドロ-1H-プリン-2,6-ジオンの合成]

実施例 1 において反応終了時に塩酸 (6 mol/L) 20 mL を添加しなかった以外は同様にして、目的化合物の合成反応を行った。得られた粗生成物のガスクロマトグラフィー分析結果を図 2 に示す。粗生成物中の目的物含量は 3.3% であった。

40

【0132】

[実施例 2: 7-(4-((ジエチルアミノ)メチル)ベンジル)-1,3-ジメチル-3,7-ジヒドロ-1H-プリン-2,6-ジオンの合成]

500 mL 三口フラスコに、1,3-ジメチル-7H-プリン-2,6-ジオンを 2.8 g (16 mmol)、4-((ジエチルアミノ)メチル)ベンジルプロミド臭化水素酸塩を 5.5 g (16 mmol)、炭酸カリウムを 4.8 g (34 mmol)、N,N-ジメチルホルムアミドを 260 mL 加え、マグネティックスターラーを用いて攪拌した。

50

80 において6時間反応を行った後、反応終了時に塩酸(6 mol/L)を20 mL加えた。N,N-ジメチルホルムアミドを留去した後、クロロホルム/飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で抽出処理を行い、目的物の粗生成物を得た。得られた粗生成物のガスクロマトグラフィー分析結果を図3に示す。粗生成物中の目的物含量は98%以上であった。

【0133】

[比較例2: 7-(4-((ジエチルアミノ)メチル)ベンジル)-1,3-ジメチル-3,7-ジヒドロ-1H-プリン-2,6-ジオンの合成]

実施例2において反応終了時に塩酸(6 mol/L)20 mLを添加しなかった以外は同様にして、目的化合物の合成反応を行った。得られた粗生成物のガスクロマトグラフィー分析結果を図4に示す。粗生成物中の目的物含量は22.7%であった。

10

【0134】

実施例1及び比較例1、並びに、実施例2及び比較例2を比較すればわかるように、本発明の方法を用いることにより、被修飾プリン誘導体の化学修飾反応における目的化合物の選択率及び収率を向上させることができる。また、目的化合物を高い純度で得られるため、その使用用途によっては、当該化合物の精製工程を省くことができ、製造プロセスの簡素化を達成できるであろう。

【0135】

[3,7-ジメチル-1-(ピリジン-4-イルメチル)-3,7-ジヒドロ-1H-プリン-2,6-ジオンの合成の精製、質量分析及び¹H-NMR分析]

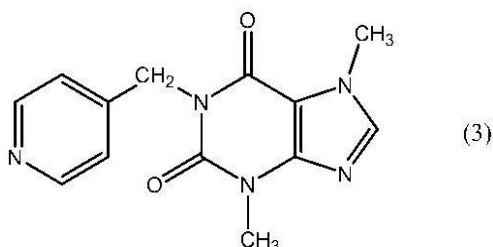
実施例1において合成した化合物について、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、3,7-ジメチル-1-(ピリジン-4-イルメチル)-3,7-ジヒドロ-1H-プリン-2,6-ジオンを4.2 g単離した。電子イオン化質量分析法にて分析を行った結果を図5に示す。目的化合物の分子イオンピーク(m/z: 271)が明瞭に観測されていることがわかる。また、同様の精製を行った実施例1において合成した同化合物について、¹H-NMR法を用いて分析し得られたスペクトルチャート及び各シグナルの帰属を図6に示す。各シグナルのケミカルシフト及び積分値は以下の通りである; δ ppm (395.75 MHz, CDCl₃): 3.56 (3H, s), 3.97 (3H, s), 5.16 (2H, s), 7.30 (2H, d), 7.52 (1H, s), 8.51 (2H, d)。質量分析及び¹H-NMR分析の結果より、実施例1において合成した化合物は、目的とする3,7-ジメチル-1-(ピリジン-4-イルメチル)-3,7-ジヒドロ-1H-プリン-2,6-ジオンであると同定された。生成物の構造式を化学式(3)に示す。

20

30

【0136】

【化3】



40

【0137】

[7-(4-((ジエチルアミノ)メチル)ベンジル)-1,3-ジメチル-3,7-ジヒドロ-1H-プリン-2,6-ジオンの精製、質量分析及び¹H-NMR分析]

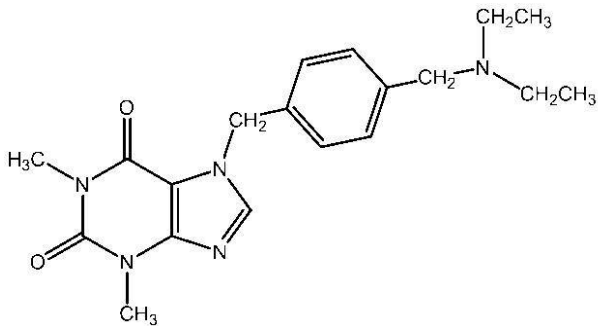
実施例2において合成した化合物について、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、7-(4-((ジエチルアミノ)メチル)ベンジル)-1,3-ジメチル-3,7-ジヒドロ-1H-プリン-2,6-ジオンを1.3 g単離した。電子イオン化質量分析法にて分析を行った結果を図7に示す。当該化合物の分子イオンピーク(m/z: 355)が明瞭に観測されていることがわかる。また、実施例2において合成した同化合物について、¹H-NMR法を用いて分析し得られたスペクトルチャート及

50

び各シグナルの帰属を図 8 に示す。各シグナルのケミカルシフトおよび積分値は以下の通りである； ppm (395.75 MHz, CDCl_3) : 1.00 (6 H, t), 2.48 (4 H, q), 2.90 (2 H, s), 3.39 (3 H, s), 3.56 (3 H, s), 5.46 (2 H, s), 7.24 (2 H, d), 7.33 (2 H, d), 7.52 (1 H, s)。質量分析及び ^1H -NMR 分析の結果より、実施例 2 において合成した化合物は、目的とする 7 - (4 - ((ジエチルアミノ)メチル)ベンジル) - 1, 3 - ジメチル - 3, 7 - ジヒドロ - 1 H - プリン - 2, 6 - ジオンであると同定された。生成物の構造式を化学式 (4) に示す。

【0138】

【化 4】



(4)

【0139】

[合成ゴム変性剤用途]

本発明のプリン誘導体化合物は、一つの実施形態として、例えば、合成ゴムの変性剤として用いることができる。本発明の化合物を分子内に導入した合成ゴムは、例えば、タイヤ用途における低燃費性や耐摩耗性等の諸物性を改善する効果を奏する。

【0140】

[実施例 3： 3, 7 - ジメチル - 1 - (ピリジン - 4 - イルメチル) - 3, 7 - ジヒドロ - 1 H - プリン - 2, 6 - ジオン変性ポリブタジエンの合成 (配位重合触媒使用)]

配位重合触媒を使用する系において、実施例 1 において合成した化合物を分子内に導入したポリブタジエンを合成した。耐圧オートクレーブの内部を窒素置換し、1, 3 - ブタジエン 500 mL 及びシクロヘキサン 475 mL を加えた。トリエチルアルミニウム / シクロヘキサン溶液 (2 mol / L) を 3.4 mL、トリス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト) ガドリニウム / シクロヘキサン溶液 (5 mmol / L) を 6 mL、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート / トルエン溶液 (4 mmol / L) を 15 mL 添加し、20 で 25 分間、ポリブタジエンを重合した。次いで、実施例 1 において合成した 3, 7 - ジメチル - 1 - (ピリジン - 4 - イルメチル) - 3, 7 - ジヒドロ - 1 H - プリン - 2, 6 - ジオン / o - ジクロロベンゼン溶液 (50 mmol / L) を 10 mL 添加し、ポリブタジエンの重合活性末端との反応、すなわち変性処理を行った。変性処理を 20 で 15 分間行った後、老化防止剤を含むエタノール溶液 5 mL を添加して反応をクエンチし、次いで 300 mL のエタノールを加えてポリマーを回収、乾燥させ、3, 7 - ジメチル - 1 - (ピリジン - 4 - イルメチル) - 3, 7 - ジヒドロ - 1 H - プリン - 2, 6 - ジオン変性ポリブタジエン 30.2 g を得た。得られた変性ポリブタジエンの素ゴム物性を表 1 に示す。

【0141】

[実施例 4： 7 - (4 - ((ジエチルアミノ)メチル)ベンジル) - 1, 3 - ジメチル - 3, 7 - ジヒドロ - 1 H - プリン - 2, 6 - ジオン変性ポリブタジエンの合成 (配位重合触媒使用)]

配位重合触媒を使用する系において、実施例 2 において合成した化合物を分子内に導入したポリブタジエンを合成した。実施例 3 において使用する変性剤として、実施例 1 で合成した化合物に代えて実施例 2 で合成した化合物を用いたこと以外は同様にして、7 - (4 - ((ジエチルアミノ)メチル)ベンジル) - 1, 3 - ジメチル - 3, 7 - ジヒドロ -

10

20

30

40

50

1H-プリン-2,6-ジオン変性ポリブタジエン28.3gを得た。得られた変性ポリブタジエンの素ゴム物性を表1に示す。

【0142】

[比較例3：未変性ポリブタジエンの合成(配位重合触媒使用)]

変性処理による諸タイヤ物性の改善効果を明らかにするために、比較として、配位重合触媒を使用する系において、未変性ポリブタジエンの合成も行った。未変性ポリブタジエンの合成法は、実施例1及び実施例2において合成したプリン誘導体化合物を用いて変性する工程を含まないこと以外は、上記のポリブタジエンの合成法と同一である。得られた未変性ポリブタジエンの素ゴム物性を表1に示す。

【0143】

[実施例5：3,7-ジメチル-1-(ピリジン-4-イルメチル)-3,7-ジヒドロ-1H-プリン-2,6-ジオン変性ポリブタジエンの合成(アルカリ金属化合物重合触媒使用)]

アルカリ金属化合物重合触媒を使用する系において、実施例1において合成した化合物を分子内に導入したポリブタジエンを合成した。耐圧オートクレーブの内部を窒素置換し、1,3-ブタジエン60mL及びシクロヘキサン540mLを加えた。n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.6mol/L)を0.30mL添加し、80で15分間、ポリブタジエンを重合した。次いで、実施例1において合成した3,7-ジメチル-1-(ピリジン-4-イルメチル)-3,7-ジヒドロ-1H-プリン-2,6-ジオン/o-ジクロロベンゼン溶液(50mmol/L)を10mL添加し、ポリブタジエンの重合活性末端との反応、すなわち変性処理を行った。変性処理を80で15分間行った後、老化防止剤を含むエタノール溶液5mLを添加して反応をクエンチし、次いで300mLのエタノールを加えてポリマーを回収、乾燥させ、変性ポリブタジエン31.9gを得た。得られた変性ポリブタジエンの素ゴム物性を表1に示す。

【0144】

[実施例6：7-(4-(ジエチルアミノ)メチル)ベンジル)-1,3-ジメチル-3,7-ジヒドロ-1H-プリン-2,6-ジオン変性ポリブタジエンの合成(アルカリ金属化合物重合触媒使用)]

アルカリ金属化合物重合触媒を使用する系において、実施例2において合成した化合物を分子内に導入したポリブタジエンを合成した。実施例5において使用する変性剤として、実施例1で合成した化合物に代えて実施例2で合成した化合物を用いたこと以外は同様にして、7-(4-(ジエチルアミノ)メチル)ベンジル)-1,3-ジメチル-3,7-ジヒドロ-1H-プリン-2,6-ジオン変性ポリブタジエン28.3gを得た。得られた変性ポリブタジエンの素ゴム物性を表1に示す。

【0145】

10

20

30

【表 1】

ポリブタジエンの種類	重合触媒金属種	変性剤化合物	ムーニー粘度 ML ₁₊₄ (100°C)	数平均分子量 Mn [万]	重量平均分子量 Mw [万]	Mw / Mn	マイクロ構造 [%]		
							<i>cis</i>	<i>vinyI</i>	<i>trans</i>
実施例 3 で合成した 変性ポリブタジエン	ガドリニウム	実施例 1 で 合成した化合物	55	19.9	62.4	3.13	97.8	0.7	1.5
実施例 4 で合成した 変性ポリブタジエン	ガドリニウム	実施例 2 で 合成した化合物	52	16.9	50.1	2.97	98.0	0.7	1.4
比較例 3 で合成した 未変性ポリブタジエン	ガドリニウム	—	52	21.8	55.0	2.52	98.0	0.6	1.3
実施例 5 で合成した 変性ポリブタジエン	リチウム	実施例 1 で 合成した化合物	—	16.5	21.5	1.30	45.4	7.9	46.7
実施例 6 で合成した 変性ポリブタジエン	リチウム	実施例 2 で 合成した化合物	—	17.8	24.5	1.38	47.8	7.7	44.4

10

【 0 1 4 6 】

[本発明のプリン誘導体化合物で変性したポリブタジエンを構成素材として用いたタイヤ用加硫ゴム組成物の作製及び物性評価]

実施例 1 及び実施例 2 において合成したプリン誘導体化合物を分子内に導入したポリブタジエンを構成素材として用いた、タイヤ用加硫ゴム組成物の作製及び物性評価を行った。比較として、未変性ポリブタジエンについても同様の評価を行った。バンバリーミキサーを用いて、実施例 3、実施例 4 又は比較例 3 で合成したポリブタジエン (50 質量部)、並びに、天然ゴム (50 質量部)、カーボンブラック (50 質量部)、プロセスオイル (3 質量部)、酸化亜鉛 (3 質量部)、ステアリン酸 (2 質量部) 及び老化防止剤 (2 質量部) を混練する一次配合を行い、次いで、オープンロールを用いて、硫黄粉末 (1.5 質量部)、加硫促進剤 (1 質量部) を添加する二次配合を行った。得られた配合ゴム組成物を 150 で 15 分間プレス加硫して、評価用の試験片を作製した。得られた加硫試験片を用い、低燃費性及び耐摩耗性を評価した。低燃費性評価については、JIS - K 6394 に基づき、動的粘弾性測定装置 (GABO 社製、E P L E X O R 100N) を使用し、周波数 16 Hz、動歪み 0.3 % の条件で測定し、60 における損失係数 \tan を低燃費性の指標として用いた。60 における \tan は、タイヤ用ゴム組成物において、低発熱性能の指標として一般に用いられているものである。 \tan が小さいほど発熱しにくく、すなわちタイヤとして低燃費性に優れることを示す。また、耐摩耗性評価については、JIS - K 6264 - 2 に基づき、ピコ摩耗試験機を使用し、試験片の摩耗前後の質量変化を測定し、耐摩耗性の指標として用いた。表 2 に、3, 7 - ジメチル - 1 - (ピリジン - 4 - イルメチル) - 3, 7 - ジヒドロ - 1H - プリン - 2, 6 - ジオン変性ポリブタジエン、7 - (4 - ((ジエチルアミノ) メチル) ベンジル) - 1, 3 - ジメチル - 3, 7 - ジヒドロ - 1H - プリン - 2, 6 - ジオン変性ポリブタジエン、及び未変性ポリブタジエンを用いて作製した加硫ゴム組成物の低燃費性指数及び耐摩耗性指数を示す。表中の指数は、未変性ポリブタジエンを使用した場合を 100 とし、特性が良いほど値が大きくなるように記載した。これより、本発明のプリン誘導体化合物は、タイヤ用材料として、低燃費性や耐摩耗性等の諸物性を改善するための変性剤として好適に使用できることがわかる。

20

30

40

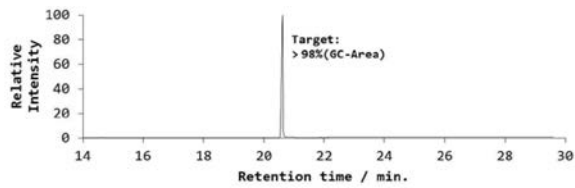
【 0 1 4 7 】

【表 2】

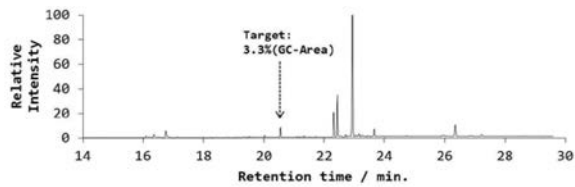
ポリブタジエンゴムの種類	変性剤化合物	低燃費性指数	耐摩耗性指数
実施例 3 で合成した 変性ポリブタジエン	[実施例 1 にて合成] 3,7-ジメチル-1-(ピリジン-4- イルメチル)-3,7-ジヒドロ-1 <i>H</i> - プリン-2,6-ジオン	110	107
実施例 4 で合成した 変性ポリブタジエン	[実施例 2 にて合成] 7-(4-((ジエチルアミノ)メチル) ベンジル)-1,3-ジメチル-3,7- ジヒドロ-1 <i>H</i> -プリン-2,6-ジオン	111	105
比較例 3 で合成した 未変性ポリブタジエン	—	100	100

10

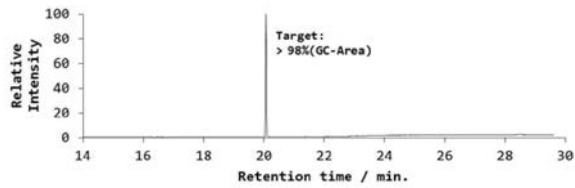
【図 1】



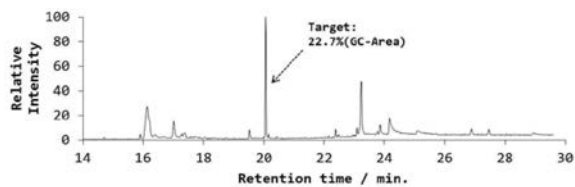
【図 2】



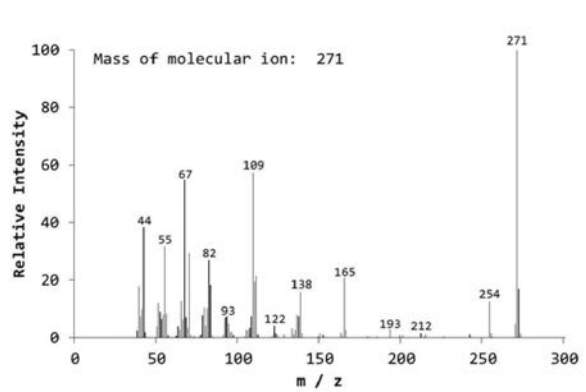
【図 3】



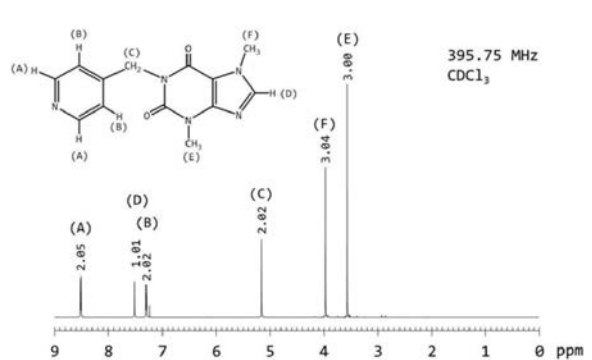
【図 4】



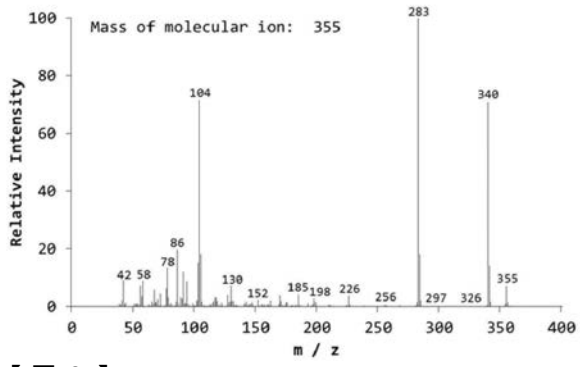
【図 5】



【図 6】



【 図 7 】



【 図 8 】

