

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6488423号  
(P6488423)

(45) 発行日 平成31年3月20日 (2019.3.20)

(24) 登録日 平成31年3月1日 (2019.3.1)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 12/14 (2006.01)

C O 8 F 12/14

C O 8 F 12/00 (2006.01)

C O 8 F 12/00

C O 8 F 36/02 (2006.01)

C O 8 F 36/02

C O 7 F 7/10 (2006.01)

C O 7 F 7/10

C S P F

請求項の数 24 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2018-503713 (P2018-503713)  
 (86) (22) 出願日 平成28年4月8日 (2016.4.8)  
 (65) 公表番号 特表2018-513907 (P2018-513907A)  
 (43) 公表日 平成30年5月31日 (2018.5.31)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2016/057735  
 (87) 国際公開番号 W02016/162473  
 (87) 国際公開日 平成28年10月13日 (2016.10.13)  
 審査請求日 平成30年5月18日 (2018.5.18)  
 (31) 優先権主張番号 15461526.4  
 (32) 優先日 平成27年4月10日 (2015.4.10)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 515308903  
 シントス エス. アー.  
 SYNTHOS S. A.  
 ポーランド国 PL-32-600 オシ  
 フィエンチム ヘミクフ 1  
 (73) 特許権者 517353024  
 フンダツィア ウニヴェルシテトゥ イム  
 . アダマ ミツキエヴィチャ ヴ ポズナ  
 ニュ  
 FUNDACJA UNIWERSYTE  
 TU IM. ADAMA MICKIEW  
 ICZA W POZNANIU  
 ポーランド国 PL-61-612 ポズ  
 ナン ルビエシュ 46

最終頁に続く

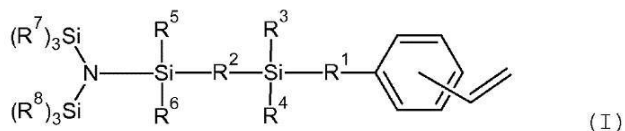
(54) 【発明の名称】 [ビス (トリヒドロカルビルシリル) アミノシリル] 官能化スチレンおよびその調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) のスチレン誘導体 :

【化 1】



(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、同一であっても異なってもよく、以下からなる群から選択されるメンバーを表す :

- a) 単結合 ;
- b)  $-(CH_2)_n-$  (式中、 $n$  は 1 ~ 12 の整数を表す) ;
- c)  $-(CH_2CH_2Y)_n-$  (式中、 $n$  は 1 ~ 12 の整数を表し、 $Y$  は独立して酸素または硫黄である) ;
- d)  $-CH_2-(CH_2CH_2Y)_n-CH_2-$  (式中、 $n$  は 1 ~ 12 の整数を表し、 $Y$  は独立して酸素または硫黄である) ;
- e)  $-(CH_2CH_2NR)_n-$  (式中、 $n$  は 1 ~ 12 の整数を表し、 $R$  は独立して 1

～ 10 個の炭素原子を含有するアルキル基または 6 ～ 10 個の炭素原子を含有するアリール基またはアラルキル基を表す) ;

f) - CH<sub>2</sub> - (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR)<sub>n</sub> - CH<sub>2</sub> - (式中、n は 1 ～ 12 の整数を表し、R は独立して 1 ～ 10 個の炭素原子を含有するアルキル基または 6 ～ 10 個の炭素原子を含有するアリール基またはアラルキル基を表す) ;

g) - (CH<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - (式中、n は 1 ～ 12 の整数を表し、R は独立して 1 ～ 10 個の炭素原子を含有するアルキル基または 6 ～ 10 個の炭素原子を含有するアリール基またはアラルキル基を表す) ;

h) - CH<sub>2</sub> - (CH<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - CH<sub>2</sub> - (式中、n は 1 ～ 12 の整数を表し、R は独立して 1 ～ 10 個の炭素原子を含有するアルキル基または 6 ～ 10 個の炭素原子を含有するアリール基またはアラルキル基を表す) ;

i) - (OSiR<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - (式中、n は 1 ～ 12 の整数を表し、R は独立して 1 ～ 10 個の炭素原子を含有するアルキル基または 6 ～ 10 個の炭素原子を含有するアリール基またはアラルキル基を表す) ; および

j) - CH<sub>2</sub> - (OSiR<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - CH<sub>2</sub> - (式中、n は 1 ～ 12 の整数を表し、R は独立して 1 ～ 10 個の炭素原子を含有するアルキル基または 6 ～ 10 個の炭素原子を含有するアリール基またはアラルキル基を表す) ;

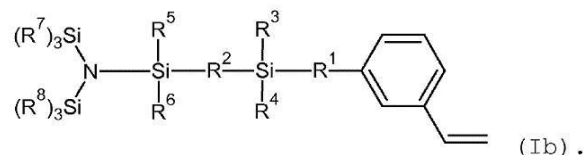
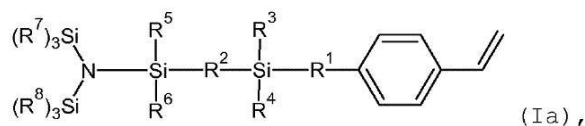
R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> は同一であっても異なってもよく、1 ～ 10 個の炭素原子を含有するアルキル基または 6 ～ 10 個の炭素原子を含有するアリール基またはアラルキル基を表し、かつ

R<sup>7</sup> および R<sup>8</sup> は同一であっても異なってもよく、各 R<sup>7</sup> および R<sup>8</sup> は独立して 1 ～ 10 個の炭素原子を含有するアルキル基、または 6 ～ 10 個の炭素原子を含有するアリール基またはアラルキル基を表す)。

【請求項 2】

式 (1a) または式 (Ib)

【化 2】



のものである、請求項 1 に記載のスチレン誘導体。

【請求項 3】

R<sup>1</sup> は、

a) 単結合 ; および

b) - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - (式中、n は 1 ～ 12 の整数を表す)

からなる群より選択される、請求項 1 または請求項 2 に記載のスチレン誘導体。

【請求項 4】

n は 1 または 2 である請求項 3 に記載のスチレン誘導体。

【請求項 5】

n は 1 である請求項 4 に記載のスチレン誘導体。

【請求項 6】

R<sup>1</sup> は - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - であり、ここで、n は 1 ～ 5 の整数である、請求項 3 に記載のスチレン誘導体。

## 【請求項 7】

n は 1 ~ 3 の整数である請求項 6 に記載のスチレン誘導体。

## 【請求項 8】

n は 1 である請求項 7 に記載のスチレン誘導体。

## 【請求項 9】

R<sup>2</sup> は b) - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - であり、ここで、n は 1 ~ 12 の整数である、請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載のスチレン誘導体。

## 【請求項 10】

n は 1 ~ 5 の整数である請求項 9 に記載のスチレン誘導体。

## 【請求項 11】

n は 1 ~ 3 の整数である請求項 10 に記載のスチレン誘導体。

10

## 【請求項 12】

n は 2 である請求項 11 に記載のスチレン誘導体。

## 【請求項 13】

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、および R<sup>6</sup> は同一であるかまたは異なり、かつ -CH<sub>3</sub> または -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> を表す請求項 1 乃至 12 のいずれか一項に記載のスチレン誘導体。

## 【請求項 14】

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、および R<sup>6</sup> の全てが CH<sub>3</sub> を表す請求項 13 に記載のスチレン誘導体。

## 【請求項 15】

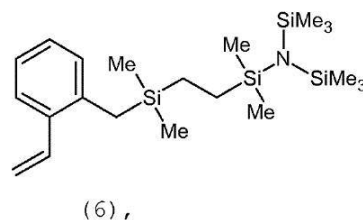
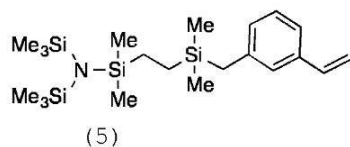
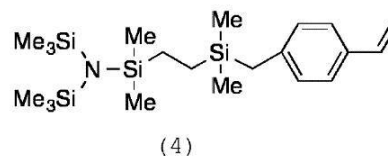
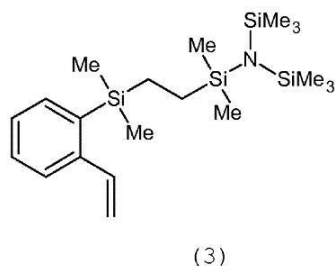
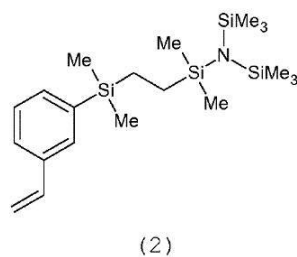
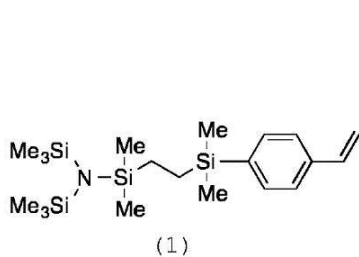
R<sup>7</sup> および R<sup>8</sup> のすべてが CH<sub>3</sub> を表す請求項 1 乃至 14 のいずれか一項に記載のスチレン誘導体。

20

## 【請求項 16】

前記スチレン誘導体は、式 (1)、(2)、(3)、(4)、(5) または (6) のものである

## 【化 3】



請求項 15 に記載のスチレン誘導体。

## 【請求項 17】

前記スチレン誘導体は、式 (1)、(2)、(4) または (5) のものである請求項 16 に記載のスチレン誘導体。

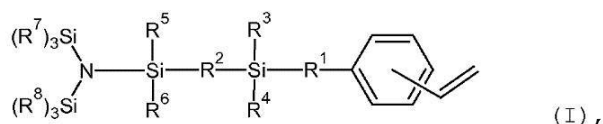
## 【請求項 18】

前記スチレン誘導体は、式 (1)、(4) または (5) のものである請求項 17 に記載のスチレン誘導体。

## 【請求項 19】

式 I :

## 【化 4】



(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、同一であっても異なってもよく、以下からなる群から選択されるメンバーを表す：

a) 単結合；

b)  $-(CH_2)_n-$  (式中、 $n$  は 1 ~ 12 の整数を表す)；

c) - (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y)<sub>n</sub> - (式中、nは1～12の整数を表し、Yは独立して酸素または硫黄である)；

d) - CH<sub>2</sub> - (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y)<sub>n</sub> - CH<sub>2</sub> - (式中、nは1～12の整数を表し、Yは独立して酸素または硫黄である)；

e) - (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR)<sub>n</sub> - (式中、nは1～12の整数を表し、Rは独立して1～10個の炭素原子を含有するアルキル基または6～10個の炭素原子を含有するアリールまたはアラルキル基を表す)；

f) - CH<sub>2</sub> - (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR)<sub>n</sub> - CH<sub>2</sub> - (式中、nは1～12の整数を表し、Rは独立して1～10個の炭素原子を含有するアルキル基または6～10個の炭素原子を含有するアリールまたはアラルキル基を表す)；

g) - (CH<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - (式中、nは1～12の整数を表し、Rは独立して1～10個の炭素原子を含有するアルキル基または6～10個の炭素原子を含有するアリール基またはアラルキル基を表す)；

h) - CH<sub>2</sub> - (CH<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - CH<sub>2</sub> - (式中、nは1～12の整数を表し、Rは独立して1～10個の炭素原子を含有するアルキル基または6～10個の炭素原子を含有するアリール基またはアラルキル基を表す)；

i) - (OSiR<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - (式中、nは1～12の整数を表し、Rは独立して1～10個の炭素原子を含有するアルキル基または6～10個の炭素原子を含有するアリール基またはアラルキル基を表す)；および

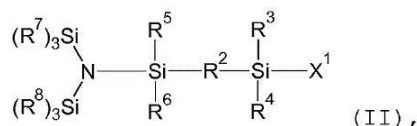
j) - CH<sub>2</sub> - (OSiR<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - CH<sub>2</sub> - (式中、nは1～12の整数を表し、Rは独立して1～10個の炭素原子を含有するアルキル基または6～10個の炭素原子を含有するアリール基またはアラルキル基を表す)；

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は同一であっても異なってもよく、1～10個の炭素原子を含有するアルキル基または6～10個の炭素原子を含有するアリールまたはアラルキル基を表し、かつ

R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は同一であっても異なってもよく、各R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は独立して1～10個の炭素原子を含有するアルキル基、または6～10個の炭素原子を含有するアリールまたはアラルキル基を表す)のスチレン誘導体の調製のための方法であって、前記方法は、

式(II)のシラン

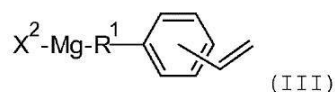
【化5】



(式中、X<sup>1</sup>は、塩素、臭素およびヨウ素原子から選択され、かつR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は上記で定義したとおりである)を

式(III)のマグネシウム化合物

【化6】



(式中、X<sup>2</sup>は、塩素、臭素およびヨウ素原子から選択され、かつR<sup>1</sup>は上記で定義したとおりである)

と反応させる方法。

【請求項 2 0】

前記反応は、不活性ガス雰囲気中有機溶媒中で行われる請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記反応は脂肪族または環状エーテル溶媒にて行われる請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 2】

前記溶媒はテトラヒドロフラン ( T H F ) である請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

スチレン誘導体のコポリマーの調製における、請求項 1 乃至 1 8 のいずれか一項に記載のスチレン誘導体の使用。

10

【請求項 2 4】

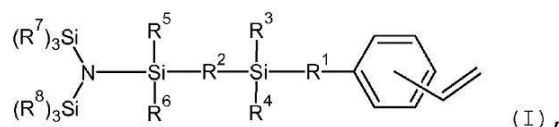
前記コポリマーは、

A ) コポリマーの重量の 2 0 重量 % ~ 9 9 . 9 5 重量 % の 1 種以上のジエンモノマー；

B ) コポリマーの重量の 0 重量 % ~ 6 0 重量 % の 1 種以上のビニル芳香族モノマー；および

C ) コポリマーの重量の 0 . 0 5 重量 % ~ 5 0 重量 % の式 ( I ) ；

【化 7】



20

( 式中、 R  <sup>1</sup>  および R  <sup>2</sup>  は同じであっても異なってもよい )  
の 1 種以上のスチレン誘導体、

に由来する繰り返し単位を含む、請求項 2 3 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1】

本発明は、[ビス(トリヒドロカルビルシリル)アミノシリル]官能化スチレンおよびその調製方法に関する。スチレン誘導体は、特有の物理化学的性質を有するスチレン-ブタジエンゴムの生産に特に適用することができる。これらのゴムは、自動車のタイヤの製造のための配合ゴムの調製に使用される。

30

【背景技術】

【 0 0 0 2】

スチレン-ブタジエンゴムがタイヤおよび他の市販のエラストマー製品の製造に使用できるかどうかを決定する重要なパラメーターは、カーボンブラックおよびシリカのような一般に使用される充填剤とのゴムの適合性である。スチレン-ブタジエンゴムと無機充填剤との間の相互作用の増加は、適用される充填剤に対するポリマーの親和性を高める適切な官能基含有ポリマーフラグメントを導入することによって達成することができる。

40

【 0 0 0 3】

特許文献 1 は、ポリマー構造への窒素含有官能基の導入が官能化ポリマーのカーボンブラックへの親和性の強力な増強をもたらすことを開示している。第 3 級窒素原子 (例えば、- C N または - N M e <sub>2</sub>) を含む 1 つの末端官能基がポリマー鎖に導入された後でさえも、変性されたポリブタジエンと充填剤との適合性の明らかな増加が観察された。変性されたポリマーの充填剤に対する親和性の増加に加えて、ゴムコンパウンドにおける充填剤の分散の明らかな改善が観察された。特許文献 1 の例では、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、およびフェナントリン誘導体のような芳香族 N - 複素環式化合物に基づくリビングアニオン重合の開始剤の合成方法および N - 官能化ポリブタジエンの生産におけるそれらの使用が記載されている。同様のアプローチ

50

が、アニオン重合のための活性開始剤の調製のために非環状アミンおよび環状アミンが使用されている特許文献 2 乃至 4 に開示されている。さらなる工程では、ジ - N - 官能化スチレン - ブタジエンポリマーの調製のためにアミンが使用される。

#### 【 0 0 0 4 】

ケイ素および / または窒素原子含有ビニル化合物は、特許文献 5 乃至 9 にさらに教示されている。

ジ - N - 官能化スチレン - ブタジエンポリマーの合成は、特許文献 1 0 乃至 1 2 にも開示されている。しかしながら、上記ポリマーを得るために、アミノ官能性アリールメチルケトンが試薬として適用されている。後者は、官能化剤および重合停止剤の役割も果たしている。上記の N - 変性法は、ポリマー鎖あたり 2 個以下のアミノ官能基を含むポリジエンの調製のみを可能にする。

10

#### 【 0 0 0 5 】

異なる N - 官能価含有量を有する N - 官能化ポリマーを調製するための別のアプローチは、適切なスチレンモノマーのポリマー鎖への導入にある。反応系へのスチレンモノマーの制御された導入は、異なる N - 官能価含有量を有する広範囲のスチレン - ブタジエンゴムをもたらす。それにより無機充填剤の異なる分散特性をもたらす。特許文献 1 3 は、様々な範囲の非環状および環状リチウムアミド ( $\text{LiNR}^1\text{R}^2$ 、例えば  $\text{LiNEt}_2$ 、 $\text{LiNMePh}$ 、 $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ 、 $\text{LiNC}_4\text{H}_8$  および  $\text{LiNC}_5\text{H}_{10}$ ) と、1, 3 - 若しくは 1, 4 - ジビニロベンゼン ( $\text{divinylobenzene}$ )、1, 3 - ジ (イソプロピレン) ベンゼンまたはさらなる工程においてアミノ官能基の含有量の異なるスチレン - ブタジエンゴムの調製に使用される異性クロロメチルスチレンの混合物と、の反応を介する N - 官能基化スチレンモノマーの調製を開示している。

20

#### 【 0 0 0 6 】

特許文献 1 4 は、共役ジエン成分とケイ素含有ビニル化合物とを含むモノマー成分を重合することによって得られる共役ジエンポリマーを教示している。ケイ素含有ビニル化合物は、シリル置換スチレンであってもよい。しかしながら、特許文献 1 4 に記載の化合物は、非特許文献 1 に開示されている N, N - ビス ( $\text{SiMe}_3$ )<sub>2</sub> アニリン誘導体と比較して、典型的な処理条件下では加水分解的に不安定である。

#### 【 0 0 0 7 】

先行技術は、一般的に使用される充填剤、すなわち非共有相互作用を介してシリカおよびカーボンブラックと相互作用することができる N 官能価の異なる含有量を有する N - 官能化ポリジエンの調製にのみ関係する。しかしながら、標準的な処方物は、多くの場合、両方のタイプの充填剤、シリカおよびカーボンブラックを異なる比率で含む。

30

#### 【 先行技術文献 】

#### 【 特許文献 】

#### 【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 米国特許第 4 9 3 5 4 7 1 号明細書

【 特許文献 2 】 米国特許第 6 5 1 5 0 8 7 号明細書

【 特許文献 3 】 欧州特許出願公開第 0 5 9 0 4 9 1 A 1 号明細書

【 特許文献 4 】 国際公開第 WO 2 0 1 1 / 0 7 6 3 7 7 号

40

【 特許文献 5 】 米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 0 4 4 2 0 2 A 1 号明細書

【 特許文献 6 】 欧州特許出願公開第 2 7 4 9 5 7 5 A 1 号明細書

【 特許文献 7 】 米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 0 4 1 1 3 4 A 1 号明細書

【 特許文献 8 】 欧州特許出願公開第 2 2 7 7 9 4 0 A 1 明細書

【 特許文献 9 】 米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 0 6 3 8 8 4 A 1 号明細書

【 特許文献 1 0 】 米国特許第 4 1 9 6 1 5 4 号明細書

【 特許文献 1 1 】 米国特許第 4 8 6 1 7 4 2 号明細書

【 特許文献 1 2 】 米国特許第 3 1 0 9 8 7 1 号明細書

【 特許文献 1 3 】 米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 1 2 3 6 3 1 A 1 号明細書

【 特許文献 1 4 】 欧州特許出願公開第 2 7 7 2 5 1 5 A 1 号明細書

50

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】Organic Letters、2001、3、2729

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

したがって、本発明の目的は、先行技術に関連する欠点を克服し、ポリジエンの合成におけるその適用がタイヤ製造に一般的に適用される2つの典型的な充填剤、即ちシリカおよびカーボンブラックの両方に対してより良好な親和性を有する鎖内変性SBRポリマー組成物をもたらす官能化スチレン誘導体を提供することであった。官能化されたスチレン誘導体はまた、特許文献14のものよりも加水分解に対してより安定であるべきである。

10

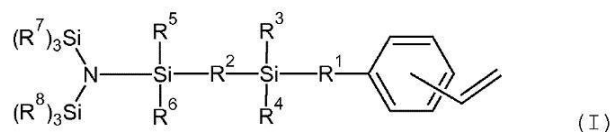
【課題を解決するための手段】

【0011】

驚くべきことに、この目的は、式Iの[ビス(トリヒドロカルビルシリル)アミノシリル]官能化スチレン誘導体によって解決されることが見出された：

【0012】

【化1】



20

【0013】

式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、同一であっても異なってもよく、以下からなる群から選択されるメンバーを表し：

- a) 単結合；
- b)  $-(CH_2)_n-$  (式中、 $n$  は1～12の整数を表す)；
- c)  $-(CH_2CH_2Y)_n-$  (式中、 $n$  は1～12の整数を表し、 $Y$  は独立して酸素または硫黄であってもよい)；
- d)  $-CH_2-(CH_2CH_2Y)_n-CH_2-$  (式中、 $n$  は1～12の整数を表し、 $Y$  は独立して酸素または硫黄であってもよい)；
- e)  $-(CH_2CH_2NR)_n-$  (式中、 $n$  は1～12の整数を表し、 $R$  は独立して1～10個の炭素原子を含有するアルキル基または6～10個の炭素原子を含有するアリールまたはアラルキル基を表す)；
- f)  $-CH_2-(CH_2CH_2NR)_n-CH_2-$  (式中、 $n$  は1～12の整数を表し、 $R$  は独立して1～10個の炭素原子を含有するアルキル基または6～10個の炭素原子を含有するアリールまたはアラルキル基を表す)；
- g)  $-(CH_2SiR_2)_n-$  (式中、 $n$  は1～12の整数を表し、 $R$  は独立して1～10個の炭素原子を含有するアルキル基または6～10個の炭素原子を含有するアリール基またはアラルキル基を表す)；
- h)  $-CH_2-(CH_2SiR_2)_n-CH_2-$  (式中、 $n$  は1～12の整数を表し、 $R$  は独立して1～10個の炭素原子を含有するアルキル基または6～10個の炭素原子を含有するアリール基またはアラルキル基を表す)；
- i)  $-(OSiR_2)_n-$  (式中、 $n$  は1～12の整数を表し、 $R$  は独立して1～10個の炭素原子を含有するアルキル基または6～10個の炭素原子を含有するアリール基またはアラルキル基を表す)；および
- j)  $-CH_2-(OSiR_2)_n-CH_2-$  (式中、 $n$  は1～12の整数を表し、 $R$  は独立して1～10個の炭素原子を含有するアルキル基または6～10個の炭素原子を含有するアリール基またはアラルキル基を表す)；

30

40

50



式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は同一であっても異なってもよく、1～10個の炭素原子を含有するアルキル基または6～10個の炭素原子を含有するアリールまたはアラルキル基を表し、かつ、

$R^7$ および $R^8$ は同一であっても異なってもよく、各 $R^7$ および $R^8$ は独立して1～10個の炭素原子を含有するアルキル基、または6～10個の炭素原子を含有するアリールまたはアラルキル基を表す。

#### 【0014】

式(I)の化合物はモノマー性スチレン誘導体である。SBRポリマーの合成において、これらのスチレン誘導体(それらの構造中に $\{(R^8)_3Si\}(R^7)_3Si\}NSiR^6R^5-(R^2)-(SiR^3R^4)-(R^1)-$ 部分を含む)を使用することは、非共有結合相互作用を介して一般的に使用される充填剤に対する変性ポリマーの親和性を増大するのみならず、 $\{(R^8)_3Si\}\{(R^7)_3Si\}NSiR^6R^5-$ 部分の反応性ゆえに、変性ポリマーと充填剤、特に変性ポリマーとシリカとの共有結合的相互作用も提供する。

#### 【0015】

驚くべきことに、少量のスチレンモノマー(I)で変性されたスチレン-ブタジエンゴムをベースとするゴムコンパウンド(rubber compounds)を調製すると、官能化されていないスチレン誘導体に基づいて調製されたものと比較して、ウェットグリップが32%向上し、転がり抵抗が24%向上したゴム組成物を与えるコポリマーが得られることが見出された。

#### 【0016】

さらに、特許文献14に開示されているビス(トリメチルシリル)アミン-またはビス(トリメチルシリル)アミンアルキル-置換スチレン誘導体は、 $(Me_3Si)_2N-R$ -基の水との高い反応性により、特に酸性条件または塩基性条件下で、加水分解的に不安定である限り、重大な欠点を有することが判明されている(非特許文献1と比較されたい)。従って、例えば、 $(Me_3Si)_2N-R$ -部分を含有する分子化合物または高分子化合物の加水分解は、最終的なゴム組成物中で非共有結合のみによってカーボンブラックと相互作用することができ、水素結合によってシリカと相互作用することができる遊離した $H_2N-R$ -基の同時の回復を伴って $Me_3SiOSMe_3$ の形成をもたらす。

#### 【0017】

例えば、特許文献14において見られる、ビス(トリアルキルシリル)アミン部分( $(R^3Si)_2N-R$ -)を含有するそれらのスチレン誘導体とは対照的に、本発明による化合物は、 $\{(R^8)_3Si\}\{(R^7)_3Si\}NSiR^6R^5-R^2$ -のような3つのシリル基で囲まれた窒素原子を有する。本発明のスチレン誘導体は、驚くべきことに加水分解に対してより安定である( $NH_4Cl$ の水溶液で有機層を抽出することによって単離された $(RMe_2Si)_2NSiMe_3$ 誘導体を教示するOrganometallic Chemistry 2002、665、115と比較されたい)。

#### 【0018】

さらに、単純な $[(R_3Si)_2N-R]$ 官能化ポリマーとは対照的に、本発明に従って官能化されたコポリマー中のタイプ $\{(R^8)_3Si\}\{(R^7)_3Si\}NSiR^6R^5-R^2$ -基の任意の部分加水分解は、高温で有利には反応性シラノール基( $HO-SiR^6R^5-R^2$ -)の形成をもたらすであろう。これらの基は、MCM-41'の表面の変性に使用される $(RMe_2Si)_2NSiMe_2R'$ タイプの分子トリシルアミン誘導体について、J. Am. Chem. Soc.、2006年、第128巻、16266頁に開示されていたように、シリカ表面のヒドロキシル基 $[(SiO_2)_3Si]-OH$ と $HO-SiMe_2-R$ -官能基化ポリマーとの間の交差縮合反応により $[(SiO_2)_3Si]-O-SiMe_2-R$ -結合配列を介してシリカ充填剤と安定な共有結合を形成することができる。さらに、残りの $(Me_3Si)_2N-SiMe_2$ -部分は、非共有結合相互作用を介して炭素充填剤(例えば、カーボンブラック)と相互作用することができる。

## 【 0 0 1 9 】

第 3 の態様によれば、本発明は、エラストマーコポリマーの生産における、既に定義された構造式 ( I ) のスチレン誘導体の使用に関する。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 2 0 】

第 1 の態様では、本発明は式 I のスチレン誘導体に関する。第 2 の態様では、本発明は式 ( I ) のスチレン誘導体の調製のための方法に関する。第 3 の態様では、本発明は、そのコポリマーの調製における式 ( I ) のスチレン誘導体の使用に関する。

## 【 0 0 2 1 】

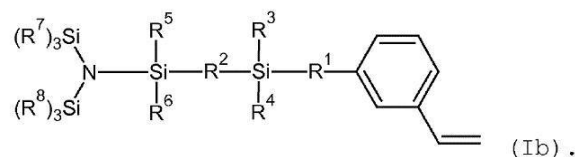
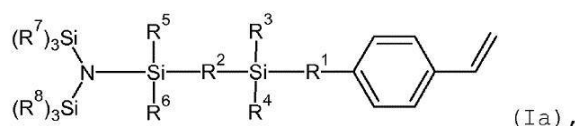
式 ( I ) のスチレン誘導体

10

第 1 の態様の好ましい実施形態において、スチレン誘導体は、パラまたはメタ異性体、すなわち式 ( I a ) または ( I b ) のものである。

## 【 0 0 2 2 】

## 【 化 2 】



20

## 【 0 0 2 3 】

スチレン誘導体が、以下からなる群から選択される  $R^1$  を有することがさらに好ましい：

a) 単結合；および

b)  $-(CH_2)_n-$  (式中、 $n$  は 1 ~ 12 の整数を表す)。

## 【 0 0 2 4 】

30

より好ましくは、 $R^1$  は b)  $-(CH_2)_n-$  であり、ここで、 $n$  は 1 ~ 5 の整数であり、好ましくは  $n$  は 1 ~ 3 の整数であり、特に  $n$  は 1 である。

さらに、 $R^2$  は b)  $-(CH_2)_n-$  であり、ここで、 $n$  は 1 ~ 12 の整数であり、好ましくは  $n$  は 1 ~ 5 の整数であり、より好ましくは  $n$  は 1 ~ 3 の整数であり、特に  $n$  は 2 である。

## 【 0 0 2 5 】

$R^2 = -CH_2-CH_2-$  を有する (すなわち ( $R^2$  の)  $n = 2$  である) 一般式 ( I ) の化合物 (式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  は同一であるかまたは異なり、 $-Me$  または  $Ph$  基を表し、 $R^1$  は単結合、または  $-(CH_2)_n-$  基を表し、( $R^1$  の)  $n$  は 1 または 2、好ましくは 1 の値をとる) もまた好ましい。

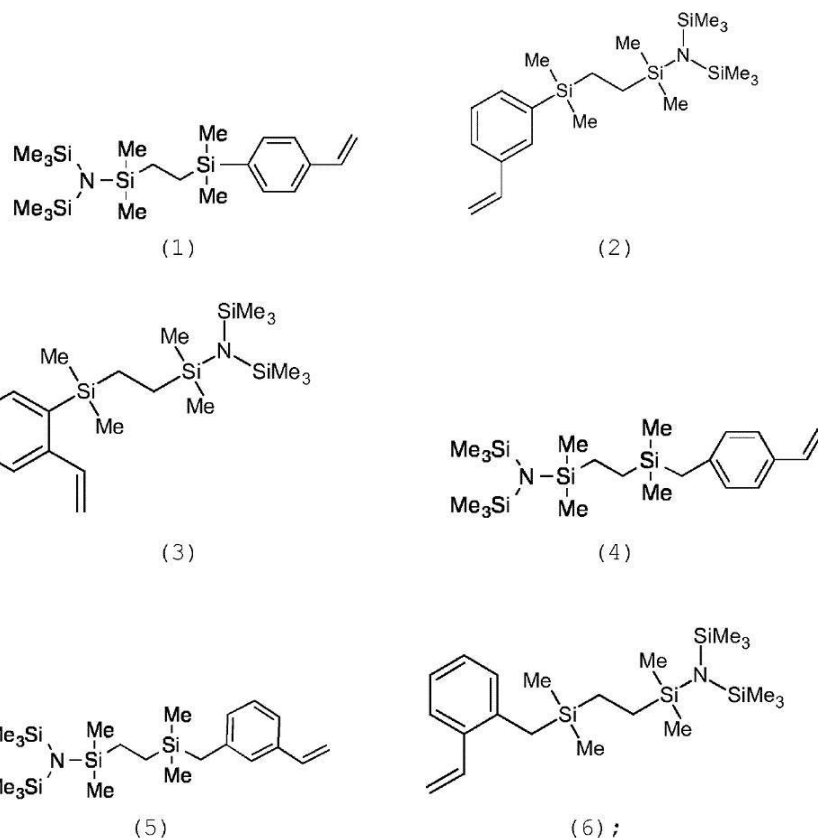
40

## 【 0 0 2 6 】

式 ( I ) のスチレン誘導体中の  $R^2$  は、 $(CH_2)_2$  であることが一般に好ましい。このタイプの好ましいスチレン誘導体は、式 ( 1 )、( 2 )、( 3 )、( 4 )、( 5 ) および ( 6 ) のいずれか 1 つから選択され、

## 【 0 0 2 7 】

## 【化 3】



10

20

## 【0028】

より好ましくは、式(I)のスチレン誘導体は、式(1)、(2)、(4)および(5)のいずれか1つから選択され、最も好ましくは、式(I)のスチレン誘導体は、式(1)、(4)、および(5)のいずれか1つから選択される。

30

## 【0029】

また、本発明によれば、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は同一であるかまたは異なっており、かつ $CH_3$ または $C_6H_5$ を表すことが好ましく、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は同じであり、全てが $CH_3$ を表すことがより好ましい。 $R^7$ および $R^8$ のすべてが $CH_3$ を表すことが最も好ましく、上記した式(1)、(4)または(5)のスチレン誘導体であることがより好ましい。

## 【0030】

したがって、本発明は、特に以下の[ビス(トリメチルシリル)アミノ]官能化スチレンを提供する：

式(1)で表される1-[{N,N-ビス(トリメチルシリロアミノ(trimethylsilyloamino))}(ジメチルシリル)]-2-{(4-ビニルフェニル)ジメチルシリル}エタン；

40

式(4)で表される1-[{N,N-ビス(トリメチルシリルアミノ)}(ジメチルシリル)]-2-{(4-ビニルフェニルメチル)ジメチルシリル}エタン；および

式(5)で表される1-[{N,N-ビス(トリメチルシリルアミノ)}(ジメチルシリル)]-2-{(3-ビニルフェニルメチル)ジメチルシリル}エタン。

## 【0031】

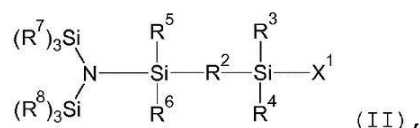
第2の態様において、本発明は、上記した式(I)のスチレン誘導体の調製のための方法に関し、同方法において、

式(II)のシラン

50

【 0 0 3 2 】

【 化 4 】



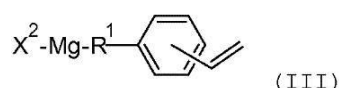
【 0 0 3 3 】

(式中、 $\text{X}^1$  は、塩素、臭素およびヨウ素原子から選択され、かつ  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  および  $\text{R}^8$  は上記で定義したとおりである) を

式 (III) のマグネシウム化合物

【 0 0 3 4 】

【 化 5 】



【 0 0 3 5 】

(式中、 $\text{X}^2$  は、塩素、臭素およびヨウ素原子から選択され、かつ  $\text{R}^1$  は上記で定義したとおりである)

と反応させる。

【 0 0 3 6 】

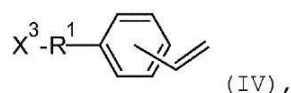
好ましくは、反応は不活性ガス雰囲気中有機溶媒中で行われ、より好ましくは、反応は脂肪族または環状エーテル溶媒 (特に溶媒はテトラヒドロフラン、THF である) 中で行われる。

【 0 0 3 7 】

式 (III) を有する有機マグネシウム化合物は、式 (II) を有するシランの存在下にて、一般式 (IV) を有するハロゲノ官能性スチレン

【 0 0 3 8 】

【 化 6 】



【 0 0 3 9 】

(式中、 $\text{X}^3$  が塩素、臭素およびヨウ素原子から選択される) とマグネシウムとの間に、反応媒体中にて、その場で (in situ) で形成されるか、或いは、反応媒体 (別の反応器で調製したすぐに使用できる試薬として式 (II) を有するシランとして) 中に導入されるかのいずれかであってもよい。

【 0 0 4 0 】

式 (III) のマグネシウム化合物が不安定であるので、反応を連続的に実施する、すなわち反応器にマグネシウム、溶媒 (任意の量、例えば必要量の約 10 % にて) および活性化剤 (最も有利には、マグネシウム 1 モル当たり例えば約 0.005 モルの量のヨウ素) を装填すると有利である。ヨウ素でマグネシウム表面を活性化する間、反応器の内容物を攪拌し、溶媒の沸点にて、(ヨウ素元素の) 茶色が消失するまで加熱すべきである。次に、式 (II) のシランおよびその後に溶媒の残りの部分を、このように調製した系に室温で導入する。この後、一般式 (IV) を有するハロゲノ ( $\text{X}^3$ ) - 官能性スチレンの導

10

20

30

40

50

入が行われ、これは2つのステップにて実施され、すなわちハロゲン官能性スチレンの量の10モル%以下(化学量論比から生じる)が最初に導入される。反応開始(それは、温度上昇によって示される)の後、式(IV)のハロゲン官能性スチレンの残りの部分は、溶媒の穏やかな沸騰が維持されるような速度で段階的に導入される。反応は反応物の任意の比で進行するが、反応化学量論とは異なる反応物比を使用する場合、多くの副生成物が形成される。式(II)のシランに対してそれぞれ、5~10モル%の過剰量のマグネシウムおよび、3~6モル%の過剰量の一般式(III)のハロゲン官能性スチレンにて、本発明の反応を実施することが有利である。前記反応は、好ましくは25~100の範囲の温度で、最適には約66で実施される。反応時間は、典型的には約5時間である。

10

#### 【0041】

本発明の第2の態様に従う合成は、好ましくは防湿反応器中で実施され、最も有利にはアルゴンまたは窒素雰囲気中で実施される。物質を順次反応器に導入する。すなわち、マグネシウム表面活性化の段階(phase)時では、マグネシウムを最初に導入し、次に溶媒を加え、次にヨウ素を導入するが、反応段階時では、(好ましくは室温での)導入の順序は、シラン(II)、次にハロゲン官能性スチレン(IV)である。微量の水および酸素の存在下でのシラン(II)および有機マグネシウム化合物(III)の分解の可能性を避けるために、好ましくは、すべての液体試薬および溶媒は、乾燥および脱酸素されるべきである。次いで、反応混合物を加熱し、反応が完了するまで撹拌する。

#### 【0042】

20

活性化されたマグネシウムを含有する反応器への試薬の導入の逆の順序、すなわち最初にハロゲン官能性スチレン(一般式(IV)を有する)を、次にシラン(II)を導入することも可能であるが、それは、一般式(III)および(IV)を有する化合物の部分重合の結果として、望ましい生成物の収率を低減させることになり得る。

#### 【0043】

本発明の第2の態様に従う反応の未加工の(raw)生成物は、公知の方法によって単離される。一般に、単離は、反応後の混合物から溶媒を蒸発させた後、生成物をハロゲン化マグネシウム $MgX^1X^2$ (反応の副生成物として形成される)から分離し、得られた懸濁液を濾過または遠心分離にかけることからなる。分離は、典型的には、脂肪族炭化水素、有利にはヘキサンまたはシクロヘキサンによる抽出によって行われる。生成物は、減圧下で溶媒および揮発性不純物を蒸発させることによって濾液から回収される。

30

#### 【0044】

本発明に従って得られた化合物は、独特の物理化学的性質を有するスチレン-ブタジエンゴムを得るためのモノマー基質として適用される。したがって、第3の態様において、本発明は、そのコポリマーの調製における式(I)のスチレン誘導体の使用に関する。

#### 【0045】

好ましくは、コポリマーは、

A) コポリマーの重量の20重量%~99.95重量%の1種以上のジエンモノマー；

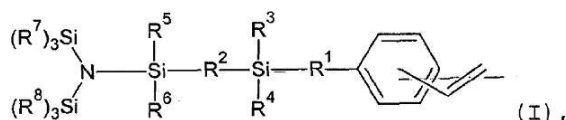
B) コポリマーの重量の0重量%~60重量%の1種以上のビニル芳香族モノマー；および

40

C) コポリマーの重量の0.05重量%~50重量%の式(I)

#### 【0046】

#### 【化7】



#### 【0047】

50

(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は同じであっても異なってもよい)  
の1種以上のスチレン誘導体  
に由来する繰り返し単位を含む。

#### 【0048】

本発明のスチレン誘導体の使用のさらなる詳細は、本願と同日付にて出願された、発明の名称が「[ビス(トリヒドロカルビルシリル)アミノシリル]官能化スチレンに基づくエラストマーコポリマーおよびゴムの調製におけるその使用」である国際出願、PCT/EP 2016/057834 (代理人参照番号P99714) に開示されており、その開示内容全体が本明細書に組み込まれる。国際出願PCT/EP 2016/057834 (代理人参照番号P99714) は、欧州特許出願第15461525.6号 (代理人参照番号P95042) からの優先権を主張する。欧州特許出願第15461525.6号は、本出願の優先権出願である欧州特許出願第15461526.4号と同日付にて出願された。

10

#### 【0049】

本発明の主題は、本発明を説明するが本発明を限定するものではない、実施例においてより詳細に提示される。

生成物は以下を用いて分析された：

- Bruker Ultra Shield 600 MHz 型および Bruker 500 MHz 型の NMR 分光光度計を用いて記録された  $^1\text{H}$  NMR、および  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル；

20

- Bruker MS320 型および GC-MS Varian Saturn 2000 型の GC-MS 質量分析計。

#### 【実施例】

#### 【0050】

##### 実施例 1

マグネチックスターラー、滴下ロートおよびガス導入アタッチメントおよびオイルバルブ (Zaitsev washer) を備えた還流コンデンサーを備えた容量 1 リットルの反応器に、アルゴン雰囲気下にて、金属マグネシウム (13.37 g、0.55 mol) を装填し、続いて乾燥かつ脱酸素化したテトラヒドロフラン (THF、200 mL) およびヨウ素 ( $\text{I}_2$ 、0.69 g、2.75 mmol) を添加した。これに続いて、反応器の内容物を攪拌しながら 50 に加熱した。マグネシウムの活性化は、茶色が消えるまで行い、続いて反応器の内容物を室温に冷却した。次いで、このようにして調製した活性化されたマグネシウムに、1 - [N, N - ビス(トリメチルシリルアミノ)] (ジメチルシリル) - 2 - {クロロ - ジメチルシリル} エタン (170.10 g、0.50 mol) および溶媒の残りの部分 (300 mL) を添加した。滴下漏斗に 1 - ブロモ - 4 - ビニルベンゼン (99 g、0.53 mol) を充填した。反応の開始段階で、1 - ブロモ - 4 - ビニルベンゼン 9.90 mL を反応器の内容物を攪拌することなく混合物中に滴下した。反応の進行の明瞭な徴候が観察されたら、残りの量のハロゲン化ビニルベンゼン誘導体の投入を、反応器内容物が約 2 時間の間に細心の注意を払って沸騰するような速度で開始した。1 - ブロモ - 4 - ビニルベンゼンの投入が完了した後、反応器の温度を 60 の範囲で 1 時間維持し、その後室温に冷却した。僅かに過剰の (4 - ビニルフェニル) 臭化マグネシウムを中和するために、10 mL の 2 - プロパノールを加えた。その後、減圧下で反応後の混合物から溶媒を蒸発させ、1.00 L の n - ヘキサンを残留物に添加した。得られた懸濁液を濾別し、沈殿物をそれぞれ 200 mL の n - ヘキサンで 3 回洗浄した。次いで、得られた濾液から減圧下で溶媒を留去し、その後、一定の圧力になるまで 50 で減圧乾燥した。1 - [N, N - ビス(トリメチルシリルアミノ)] (ジメチルシリル) - 2 - { (4 - ビニルフェニル) ジメチルシリル } エタンの 191.70 g を収率 94% にて得た。生成物を分光分析に供した。

30

40

#### 【0051】

GC-MS : 408.4 (0.5) ; 407.4 (1.0) ; 381.4 (1.0) ;

50

380.4 (3.0); 379.3 (6.0); 220.3 (15.0); 219.3 (27.0); 218.3 (100); 217.6 (27.0); 216.2 (24.0); 204.2 (2.0); 203.2 (3.0); 202.1 (5.0); 188.1 (5.0); 161.1 (33.0); 145.1 (4.0); 131.1 (10.0); 130.0 (30.0); 100.0 (13.0); 73.1 (18.0); 59.1 (7.5)。

# 【0052】

NMR:

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K) (ppm) = 7.49 (d, 2H, - $\text{C}_6\text{H}_4$ -); 7.41 (d, 2H, - $\text{C}_6\text{H}_4$ -); 6.73 (dd, 1H, -CH=); 5.79 (d, 1H, = $\text{CH}_2$ ); 5.27 (d, 1H, = $\text{CH}_2$ ); 0.66 (m, 2H, - $\text{CH}_2$ -); 0.53 (m, 2H, - $\text{CH}_2$ -); 0.28 (s, 6H, - $\text{SiMe}_2$ -); 0.18 (s, 24H, - $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ , - $\text{SiMe}_2$ -)。

10

# 【0053】

$^{13}\text{C}$  NMR (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K) (ppm) = 139.23; 137.90; 136.92; 133.87; 125.48; 113.97; 12.58; 8.01; 5.55; 3.08; -3.55。

# 【0054】

$^{29}\text{Si}$  NMR (99.38 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K) (ppm) = 4.88; 2.29; -1.50。

20

## 実施例 2

マグネチックスターラー、滴下ポートおよびガス導入アタッチメントおよびオイルバルブ (Zaitsev washer) を備えた還流コンデンサーを備えた容量 20 リットルの反応器に、アルゴン雰囲気下にて、金属マグネシウム (153.73 g、6.32 mol) を装填し、続いて乾燥かつ脱酸素化したテトラヒドロフラン (THF、1.00 L) およびヨウ素 ( $\text{I}_2$ 、7.97 g、31.62 mmol) を添加した。これに続いて、反応器の内容物を攪拌しながら 50 に加熱した。マグネシウムの活性化は、茶色が消えるまで行い、続いて反応器の内容物を室温に冷却した。次いで、このようにして調製した活性化されたマグネシウムに、1- [N, N-ビス(トリメチルシリルアミノ)] (ジメチルシリル) - 2-クロロジメチルシリル} - エタン (1956.20 g、5.75 mol) および溶媒の残りの部分 (9.00 L) を添加した。滴下漏斗に 1-プロモ-4-ビニルベンゼン (1, 105 g、6.04 mol) を充填した。反応の開始段階で、1-プロモ-4-ビニルベンゼン 100 mL を反応器の内容物を攪拌することなく反応系中に滴下した。反応の進行の明瞭な徴候が観察されたら、残りの量のハロゲン化スチレン誘導体の投入を、反応器内容物が約 5 時間の間に細心の注意を払って沸騰するような速度で開始した。1-プロモ-4-ビニルベンゼンの投入が完了した後、反応器の温度を約 60 で 1 時間維持し、その後室温に冷却した。僅かに過剰の (4-ビニルフェニル) 臭化マグネシウムを中和するために、30 mL の 2-プロパノールを添加した。その後、減圧下で反応後の混合物から溶媒を蒸発させ、5.00 L の n-ヘキサンを残留物に添加した。得られた懸濁液を濾別し、沈殿物を n-ヘキサン 500 mL 部で 3 回洗浄した。次いで、得られた濾液から減圧下で溶媒を留去し、その後、一定の圧力になるまで 50 で減圧乾燥した。1- [ {N, N-ビス(トリメチルシリルアミノ)} (ジメチルシリル) ] - 2- { (4-ビニルフェニル) ジメチルシリル } エタンの 2157.80 g を収率 92 % にて得た。

30

40

# 【0055】

## 実施例 3

実施例 1 と同様に操作して、1- [ {N, N-ビス(トリメチルシリルアミノ)} ジメチルシリル] - 2- {クロロジメチルシリル} エタン (78.82 g、0.23 mol) を 1- (クロロメチル) - 4-ビニルベンゼン (37.13 g、0.24 mol) と、I

50

$_2$  (0.38 g、1.16 mmol) で活性化した Mg の 6.19 g (0.26 mol) の存在下で反応させた。1 - [ { N , N - ビス (トリメチルシリルアミノ) } (ジメチルシリル) ] - 2 - { (4 - ビニルフェニルメチル) ジメチルシリル } エタンの 91.03 g を収率 93 % にて得た。生成物を分光分析に供した。

【0056】

GC - MS :

393.2 (0.9) ; 260.2 (3.4) ; 237.4 (2.0) ; 236.4 (10.3) ; 234.5 (41.4) ; 223.5 (2.6) ; 222.5 (12.7) ; 221.6 (19.1) ; 220.7 (100.0) ; 208.0 (2.8) ; 188.8 (1.4) ; 186.8 (1.5) ; 177.8 (1.7) ; 176.9 (2.3) ; 175.9 (14.8) ; 151.7 (7.5) ; 117.7 (3.9) ; 100.5 (2.6) ; 73.3 (2.8) 。

10

【0057】

NMR :

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz、 $\text{CDCl}_3$ 、300 K) (ppm) = 7.28 (d、2H、- $\text{C}_6\text{H}_4$ -) ; 6.97 (d、2H、- $\text{C}_6\text{H}_4$ -) ; 6.67 (dd、1H、-CH=) ; 5.68 (d、1H、= $\text{CH}_2$ ) ; 5.68 (d、1H、= $\text{CH}_2$ ) ; 5.16 (d、1H、= $\text{CH}_2$ ) ; 2.11 (s、2H、- $\text{CH}_2$ -) ; 0.51, 0.43 (m、4H、- $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -) ; 0.21, 0.19, 0.18, -0.02 (s、30H、- $\text{CH}_3$ ) 。

20

【0058】

$^{13}\text{C}$  NMR (75.46 MHz、 $\text{CDCl}_3$ 、300 K) (ppm) = 140.43 ; 136.82 ; 133.34 ; 128.13 ; 126.08 ; 111.90 ; 25.12 ; 12.49 ; 7.15 ; 5.58 ; 3.06 ; -4.09 。

【0059】

$^{29}\text{Si}$  NMR (99.38 MHz、 $\text{CDCl}_3$ 、300 K) (ppm) = 4.85 ; 3.98 ; 2.31 。

実施例 4

実施例 1 と同様に操作して、1 - [ { N , N - ビス (トリメチルシリルアミノ) } (ジメチルシリル) ] - 2 - クロロジメチロシリル } エタン (78.82 g ; 0.232 mol) を、0.38 g (1.16 mmol) の  $\text{I}_2$  で活性化された 6.19 g (0.255 mol) の Mg の存在下で、1 - (クロロメチル) - 4 - ビニルベンゼンおよび 1 - (クロロメチル) - 3 - ビニルベンゼン (37.13 g ; 0.24 mol) の混合物と反応させた。1 - [ { N , N - ビス (トリメチルシリルアミノ) } (ジメチルシリル) ] - 2 - { (4 - ビニルフェニルメチル) ジメチルシリル } エタンと 1 - [ { N , N - ビス (トリメチルシリルアミノ) } (ジメチルシリル) ] - 2 - { (3 - ビニルフェニルメチル) ジメチルシリル } エタンとの混合物の 88.10 g を収率 90 % にて得た。

30

【0060】

GC - MS :

パラ異性体 : 393.2 (0.9) ; 260.2 (3.4) ; 237.4 (2.0) ; 236.4 (10.3) ; 234.5 (41.4) ; 223.5 (2.6) ; 222.5 (12.7) ; 221.6 (19.1) ; 220.7 (100.0) ; 208.0 (2.8) ; 188.8 (1.4) ; 186.8 (1.5) ; 177.8 (1.7) ; 176.9 (2.3) ; 175.9 (14.8) ; 151.7 (7.5) ; 117.7 (3.9) ; 100.5 (2.6) ; 73.3 (2.8) 。

40

【0061】

メタ異性体 : 237.3 (1.8) ; 236.3 (7.8) ; 235 (7.9) ; 234.4 (36.5) ; 223.5 (2.8) ; 222.5 (14.8) ; 221.5 (21.2) ; 220.6 (100.0) ; 219.0 (7.7) ; 207.9 (1.8) ; 186.7 (1.4) ; 188.7 (1.4) ; 177.7 (1.6) ; 176.8 (3

50



. 0 ) ; 1 7 5 . 8 ( 1 7 . 5 ) ; 1 5 1 . 6 ( 8 . 5 ) ; 1 4 9 . 7 ( 3 . 3 ) ; 1 0  
0 . 4 ( 2 . 8 ) ; 7 3 . 2 ( 3 . 3 ) 。

**【 0 0 6 2 】**

NMR :

<sup>1</sup> H NMR ( 3 0 0 M H z 、 C D C l <sub>3</sub> 、 3 0 0 K ) ( p p m ) = 7 . 2 8 ( d )  
; 7 . 1 7 ( m ) ; 7 . 0 6 ( s ) ; 6 . 9 8 ( d ) ; 6 . 9 2 ( d ) ( - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - )  
; 6 . 6 9 ( d d ) 、 5 . 7 0 ( d d ) ; 5 . 1 9 ( d d ) ( 3 H 、 - C H = C H <sub>2</sub> ) ;  
2 . 1 1 ( s 、 2 H 、 - C H <sub>2</sub> - ) ; 0 . 7 4 ( m ) ; 0 . 6 2 ( m ) ; 0 . 5 3 ( m )  
; 0 . 4 3 ( m ) ( 4 H 、 - C H <sub>2</sub> C H <sub>2</sub> - ) ; 0 . 2 2 ( s ) ; 0 . 2 1 ( s ) ; 0 .  
2 0 ( s ) ; 0 . 1 8 ( s ) ; 0 . 1 7 ( s ) ; - 0 . 0 1 ( s ) ; - 0 . 0 2 ( s ) ( 10  
3 0 H 、 - C H <sub>3</sub> ) 。

**【 0 0 6 3 】**

<sup>13</sup> C NMR ( 7 5 . 4 6 M H z 、 C D C l <sub>3</sub> 、 3 0 0 K ) ( p p m ) = 1 4 0 .  
7 ; 1 4 0 . 4 3 ; 1 3 7 . 3 6 ; 1 3 7 . 2 1 ; 1 3 6 . 8 2 ; 1 3 3 . 3 5 ; 1 2 8  
. 2 6 ; 1 2 8 . 1 3 ; 1 2 7 . 6 4 ; 1 2 6 . 0 8 ; 1 2 5 . 9 6 ; 1 2 1 . 8 3 ; 1  
1 3 . 2 2 ; 1 1 1 . 9 0 ; 2 5 . 1 2 ; 1 2 . 4 9 ; 7 . 1 5 ; 7 . 1 2 ; 5 . 5 9 ;  
3 . 1 0 ; - 4 . 0 7 ; - 4 . 0 6 。

## フロントページの続き

(74)代理人 100105957

弁理士 恩田 誠

(74)代理人 100068755

弁理士 恩田 博宣

(74)代理人 100142907

弁理士 本田 淳

(74)代理人 100152489

弁理士 中村 美樹

(72)発明者 マチエイエフスキ、ヒェロニム

ポーランド国 61 - 896 ポズナン ウリツァ トバロバ 43 / 17

(72)発明者 コヴナツキ、イレネウシュ

ポーランド国 61 - 249 ポズナン オシェドレ スタレ ジェグジェ 89 ツェ / 5

(72)発明者 マルシニク、ボグダン

ポーランド国 62 - 020 スバジェンツ ウリツァ ビルコンスキフ 13

審査官 横山 法緒

(56)参考文献 特開2011-074310(JP, A)

特開2014-034651(JP, A)

国際公開第2008/123164(WO, A1)

特開昭59-053515(JP, A)

特開平06-184237(JP, A)

特開平09-124733(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 6/00 - 246/00

C07F 7/10

C07C 1/00 - 409/44

CAplus/REGISTRY(STN)