

홍동오

심사관 : 이숙주

(54) 루테튬 및 오스뮴 촉매

요약

본 발명은 금속에 배위되어 있는 브릿징 e⁻ 공여체 리간드를 포함하는 신규한 루테튬 및 오스뮴 카벤 촉매, 이의 제조방법, 및 중합체 합성, 올레핀의 폐환 복분해 및 올레핀의 이성체화시의 이의 용도에 관한 것이다.

색인어

루테튬 촉매, 오스뮴 촉매, 브릿징 e⁻ 공여체 리간드, 올레핀의 폐환 복분해, 올레핀의 이성체화

명세서

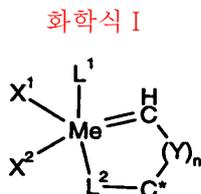
본 발명은 루테튬 및 오스뮴 카벤 촉매, 이의 제조방법, 및 중합체 합성, 올레핀의 폐환 복분해 및 올레핀의 이성체화시의 이의 용도에 관한 것이다.

최근 중요성이 더해지고 있는, 환 개질된 사이클로올레핀의 열 복분해 중합에는 적절한 촉매가 필요하다. 초기에는 촉매 및 공촉매가 사용되었으며(문헌 참조; 미국 특허 제4,060,468호 및 국제 특허공보 제WO 93/13171호), 또한 일성분 촉매가 문헌(참조; H.H. Thoi et al., J. Mol. Catal. 15:245-270, 1982)에 기재되어 있다. 당해 적용 분야에서 특히 관심을 끄는 촉매는 소위 금속 카벤, 즉 중심 금속 원자에 =CR^{*}R^{**} 그룹이 결합되어 있는 전이 금속 화합물, 예를 들면, 루테튬과 오스뮴 착물이다(문헌 참조; 제WO 93/20111호; S. Kanaoka et al., Macromolecules 28:4707-4713, 1995; C. Fraser et al., Polym. Prepr. 36:237-238, 1995; P. Schwab et al., Angew. Chem. 107:2179-2181, 1995). 이러한 유형의 착물은 또한 디엔에서 폐환 반응을 촉매하는데에도 적합하다(문헌 참조; 제WO 96/04289호).

본 발명은 추가로, 열 복분해 중합을 위한 개선된 촉매를 제공함을 목적으로 한다.

놀랍게도, 금속에 배위된 e⁻ 공여체 리간드를 갖는 루테튬 및 오스뮴 카벤이 복분해 반응 및 디엔의 폐환 반응용 촉매로서 탁월한 것으로 밝혀졌다. 이러한 리간드를 적절하게 선택함으로써, 광범위한 범위에 걸쳐 반응성, 예를 들면, 잠복성을 면밀하게 조절할 수 있다. 브릿징된 e⁻ 공여체 리간드는 중합 과정에서 성장 중합체에 혼입되어 금속 중심으로부터 제거되기 때문에, 기존의 촉매와 비교하여 반응성이 증가된다.

본 발명은 화학식 I의 화합물 및 이의 이성체를 제공한다.



위의 화학식 I에서,

Me는 루테튬 또는 오스뮴이고,

X¹ 및 X²는 각각 독립적으로 음이온성 리간드이거나, X¹과 X²가 함께 비스-음이온성 리간드를 형성하며,

Y는 산소, 황, $-NR^7-$ 또는 $-PR^7-$ 그룹[여기서, R^7 은 수소이거나, C_1-C_6 알킬, C_6-C_{13} 아르알킬, 설포닐 및 $-C(=O)R^{S2}$ (여기서, R^{S2} 는 수소이거나, C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알케닐, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_3-C_{12} 사이클로알케닐, C_2-C_{11} 헤테로사이클로알킬, C_2-C_{11} 헤테로사이클로알케닐, C_5-C_{12} 아릴, C_1-C_9 헤테로아릴, C_6-C_{14} 아르알킬, C_2-C_{13} 헤테로아르알킬, C_6-C_{14} 아르알케닐 및 C_3-C_{13} 헤테로아르알케닐 그룹으로부터 선택된 치환체이다) 그룹으로부터 선택된 치환체이다]이고,

n은 0 또는 1이며,

L^1 은 3급 포스핀이고,

L^2 는 금속 원자에 배위되며 브릿지 그룹 C^* 를 통해 카벤 그룹의 탄소원자 및 Y에 결합되는 중성 e^- 공여체 리간드이다.

본 발명은 또한 중심 원자에 인접한 리간드의 상이한 공간 배열로 인해 나타나는 모든 유형의 이성체, 예를 들면, 배위 이성체 또는 결합 이성체 및 입체 이성체를 포함하는 화학식 I의 화합물을 제공한다.

본 발명의 특히 바람직한 양태에서, Me는 바람직하게는 루테튬이다.

본원에 사용되는 용어 및 정의는 바람직하게는 다음과 같다:

음이온성 리간드 X^1 및 X^2 는 예를 들면, 수소화물 이온(H^-)이거나, 무기 또는 유기산, 예를 들면, 할라이드(예: F^- , Cl^- , Br^- 또는 I^-), BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- 또는 AsF_6^- 유형의 플루오로 착물, 산소 산, 알콜레이트 또는 아세틸라이드의 음이온 또는 사이클로펜타디엔의 음이온으로부터 유도된다.

산소 산의 음이온은 예를 들면, 황산염, 인산염, 과염소산염, 과브롬산염, 과요오드산염, 안티몬산염, 비산염, 질산염, 탄산염, C_1-C_8 카복실산의 음이온, 예를 들면, 포르메이트, 아세테이트, 프로피오네이트, 부티레이트, 벤조에이트, 페닐아세테이트, 모노-, 디- 또는 트리클로로- 또는 -플루오로아세테이트, 설포네이트, 예를 들면, 메틸설포네이트, 에틸설포네이트, 프로필설포네이트, 부틸설포네이트, 트리플루오로메틸설포네이트(트리플레이트), 비치환되거나 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시 또는 할로(특히, 플루오로, 클로로 또는 브로모)로 치환된 페닐설포네이트 또는 벤질설포네이트, 예를 들면, 토실레이트, 메실레이트, 브로실레이트, p-메톡시- 또는 p-에톡시페닐설포네이트, 펜타플루오로페닐설포네이트 또는 2,4,6-트리이소프로필설포네이트이다.

이러한 음이온은 예를 들면, 산소 산의 음이온이며, 이의 예로는, 황산염, 인산염, 과염소산염, 과브롬산염, 과요오드산염, 안티몬산염, 비산염, 질산염 또는 탄산염, 설포네이트[예를 들면, 메틸설포네이트, 에틸설포네이트, 프로필설포네이트, 부틸설포네이트, 트리플루오로메틸설포네이트(트리플레이트), 비치환되거나 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시 또는 할로(특히, 플루오로, 클로로 또는 브로모)로 치환된 페닐설포네이트 또는 벤질설포네이트, 예를 들면, 토실레이트, 메실레이트, 브로실레이트, p-메톡시- 또는 p-에톡시페닐설포네이트, 펜타플루오로페닐설포네이트 또는 2,4,6-트리이소프로필설포네이트], 포스포네이트(예를 들면, 메틸포스포네이트, 에틸포스포네이트, 프로필포스포네이트, 부틸포스포네이트, 페닐포스포네이트, p-메틸페닐포스포네이트 또는 벤질포스포네이트), C_1-C_8 카복실산으로부터 유도된 카복실레이트(예를 들면, 포르메이트, 아세테이트, 프로피오네이트, 부티레이트, 벤조에이트, 페닐아세테이트, 모노-, 디- 또는 트리클로로- 또는 -플루오로아세테이트) 및 C_1-C_{12} , 바람직하게는 C_1-C_6 , 특히 바람직하게는 C_1-C_4 알콜레이트, 특히 측쇄 C_1-C_4 알콜레이트[예를 들면, 화학식 $R_xR_yR_zC-O^-$ (여기서, R_x 는 H 또는 C_1-C_{10} 알킬이고, R_y 는 C_1-C_{10} 알킬이며, R_z 는 C_1-C_{10} 알킬 또는 페닐이고, R_x , R_y 및 R_z 의 총 탄소수는 2 내지 10, 바람직하게는 3 내지 10이다)]를 들 수 있다.

다른 적합한 음이온으로는 화학식 $R_w-C\equiv C^-$ 의 C_3-C_{18} , 바람직하게는 C_5-C_{14} , 특히 바람직하게는 C_5-C_{12} 아세틸라이드 [여기서, R_w 는 화학식 $R_xR_yR_zC-$ 의 C_1-C_{16} 알킬, 바람직하게는 α -측쇄 C_3-C_{12} 알킬 또는 비치환되거나 모노- 내지 트리

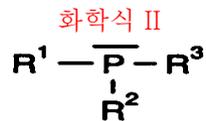
-C₁-C₄ 알킬 또는 -C₁-C₄ 알콕시로 치환된 페닐 또는 벤질이다]이다. 몇가지 예로는 i-프로필, i-부틸, t-부틸, 페닐, 벤질, 2-메틸페닐, 2,6-디메틸페닐, 2-i-프로필페닐, 2-i-프로필-6-메틸페닐, 2-t-부틸페닐, 2,6-디-t-부틸페닐 및 2-메틸-6-t-부틸페닐 아세틸라이드가 있다.

추가 음이온성 리간드는 음전하를 갖는 유기 라디칼, 예를 들면, C₁-C₁₂ 알킬(예를 들면, 메틸) 또는 아르알킬(예를 들면, 벤질)이다.

특히 바람직한 음이온성 리간드 X¹ 및 X²는 H⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻, CF₃SO₃⁻, C₆H₅-SO₃⁻, 4-메틸-C₆H₄-SO₃⁻, 3,5-디메틸-C₆H₃-SO₃⁻, 2,4,6-트리메틸-C₆H₂-SO₃⁻, 4-CF₃-C₆H₄-SO₃⁻ 및 사이클로펜타디에닐(Cp⁻)이다. Cl⁻가 특히 바람직하다.

비스음이온성 리간드 X, X', Y 및 Y'의 예는 디올, 디아민 및 하이드록시아민, 예를 들면, 카테콜, N,N'-디메틸-1,2-벤젠디아민, 2-(메틸아미노)페놀, 3-(메틸아미노)-2-부탄올 및 N,N'-비스(1,1-디메틸에틸)-1,2-에탄디아민의 비스음이온이다.

치환된 3급 포스핀 L¹은 3 내지 약 40개, 바람직하게는 3 내지 30개, 특히 바람직하게는 3 내지 18개의 탄소원자를 함유한다. 치환된 3급 포스핀은 바람직하게는 화학식 II의 화합물이다.



위의 화학식 II에서,

R¹, R² 및 R³은 각각 독립적으로 C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₁₂ 사이클로알킬, C₂-C₁₁ 헤테로사이클로알킬, C₅-C₁₂ 아릴, C₁-C₁₂ 헤테로아릴 또는 C₆-C₁₄ 아르알킬(여기서, 알킬, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 아르알킬은 비치환되거나 C₁-C₆ 알킬, C₁-C₆ 알콕시, C₁-C₆ 할로알킬, C₅-C₁₂ 아릴, -NO₂, SO₃⁻, 암모늄 및 할로젠으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체로 치환된다)이고,

R¹과 R² 라디칼은 함께 비치환되거나 C₁-C₆ 알킬, C₁-C₆ 할로알킬, -NO₂ 또는 C₁-C₆ 알콕시로 치환되며 1 또는 2개의 1,2-페닐렌 라디칼에 융합될 수 있는 테트라- 또는 펜타메틸렌을 형성하며,

R³은 앞서 정의한 바와 같다.

알킬의 예로는 메틸, 에틸, 및 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실 및 도데실의 이성체가 있다. 아릴-치환된 알킬의 예는 벤질이다. 알콕시의 예는 메톡시, 에톡시, 및 프로폭시와 부톡시의 이성체이다.

사이클로알킬의 몇가지 예로는 사이클로부틸, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 특히 사이클로펜틸 및 사이클로헥실이 있다. 치환된 사이클로알킬의 예로는 메틸-, 디메틸-, 트리메틸-, 메톡시-, 디메톡시-, 트리메톡시-, 트리플루오로메틸-, 비스-트리플루오로메틸- 및 트리스-트리플루오로메틸-치환된 사이클로펜틸 및 사이클로헥실이 있다.

아릴의 예는 페닐 및 나프틸이다. 아릴옥시의 예는 페녹시 및 나프틸옥시이다. 치환된 아릴의 예는 메틸-, 디메틸-, 트리메틸-, 메톡시-, 디메톡시-, 트리메톡시-, 트리플루오로메틸-, 비스-트리플루오로메틸- 또는 트리스-트리플루오로메틸-치환된 페닐이다. 아르알킬의 예는 벤질이다. 치환된 아르알킬의 예는 메틸-, 디메틸-, 트리메틸-, 메톡시-, 디메톡시-, 트리메톡시-, 트리플루오로메틸-, 비스-트리플루오로메틸 또는 트리스-트리플루오로메틸-치환된 벤질이다.

본 발명의 상세한 설명란에서, 헤테로사이클로알킬은 질소, 황 및 산소 그룹으로부터 선택되는 1 또는 2개의 헤테로원자를 포함하고, 헤테로아릴은 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함한다. 헤테로사이클로알킬의 몇가지 예로는 테트라하이드로푸릴, 피롤리딘, 피페라지닐 및 테트라하이드로티에닐을 들 수 있다. 헤테로아릴의 몇가지 예로는 푸릴, 티에닐, 피롤릴, 피리딜 및 피리미디닐을 들 수 있다.

R^1 , R^2 및 R^3 이 동일한 치환체, 예를 들면, C_1 - C_6 알킬 또는 페닐인 화학식 II의 치환된 3급 포스핀이 바람직하다. 추가로, R^1 , R^2 및 R^3 라디칼이 입체 벌크성, 예를 들면, 사이클릭 또는 측쇄, 특히 α,α -이중 측쇄, 매우 특히 α -측쇄 알킬 그룹인 것이 특히 바람직하다.

또다른 바람직한 화합물 그룹은 L^1 이 R^1 , R^2 및 R^3 이 각각 독립적으로 C_1 - C_{12} 알킬, C_5 - C_8 사이클로알킬, C_6 - C_{12} 아릴 또는 C_7 - C_{13} 아르알킬인 화학식 II의 치환된 3급 포스핀(여기서, 알킬, 사이클로알킬, 아릴 및 아르알킬은 비치환되거나 C_1 - C_6 알킬, C_1 - C_6 알콕시, C_1 - C_6 할로알킬, 설펜, 트리메틸아미노, 트리에틸아미노, 암모늄 및 트리플루오로메틸인 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체로 치환된다)인 화학식 I의 화합물에 의해 형성된다.

이러한 그룹 중에서, R^1 , R^2 및 R^3 이 각각 독립적으로 C_1 - C_8 알킬, C_5 또는 C_6 사이클로알킬, C_6 - C_{10} 아릴 또는 C_7 - C_{12} 아르알킬인 화학식 II의 포스핀(여기서, 알킬, 사이클로알킬, 아릴 및 아르알킬은 비치환되거나 메틸, 메톡시, 에틸, 에톡시 및 트리플루오로메틸인 그룹으로부터 선택된 1 내지 3개의 치환체로 치환된다)이 특히 바람직하다.

R^1 , R^2 및 R^3 이 메틸, 에틸, n- 또는 i-프로필, n-, i-, s- 또는 t-부틸, 1-, 2- 또는 3-펜틸, 1-, 2-, 3- 또는 4-헥실, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 페닐, 나프틸 또는 벤질인 화학식 II의 포스핀이 특히 바람직하다.

R^1 , R^2 및 R^3 이 메틸, 에틸, n- 또는 i-프로필, n-, i-, s- 또는 t-부틸, 1-, 2- 또는 3-펜틸, 1-, 2-, 3- 또는 4-헥실, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 페닐, 나프틸 또는 벤질인 화학식 II의 화합물, 예를 들면, $(i-C_3H_7)_3P$, $(C_5H_9)_3P$ 및 $(C_6H_{11})_3P$ 가 특히 바람직하다.

적절한 e^- 공여체 리간드는 중성이며, 전자 공여 특성을 갖는다. 이러한 리간드는 예를 들면, 푸란, 티오펜, 피롤, 피리딘, 비스-피리딘, 피콜릴리민, γ -피란, γ -티오피란, 페난트롤린, 피리미딘, 비스-피리미딘, 피라진, 인돌, 쿠마론, 티오나프텐, 카바졸, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 피라졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 옥사졸, 티아졸, 비스-티아졸, 이속사졸, 이소티아졸, 퀴놀린, 비스-퀴놀린, 이소퀴놀린, 비스-이소퀴놀린, 아크리딘, 크로멘, 페나진, 페녹사진, 페노티아진, 트리아진, 티안트렌, 푸린, 비스-이미다졸 및 비스-옥사졸로 이루어진 그룹으로부터의 비치환되거나 치환된 헤테로아렌으로부터 유도된다.

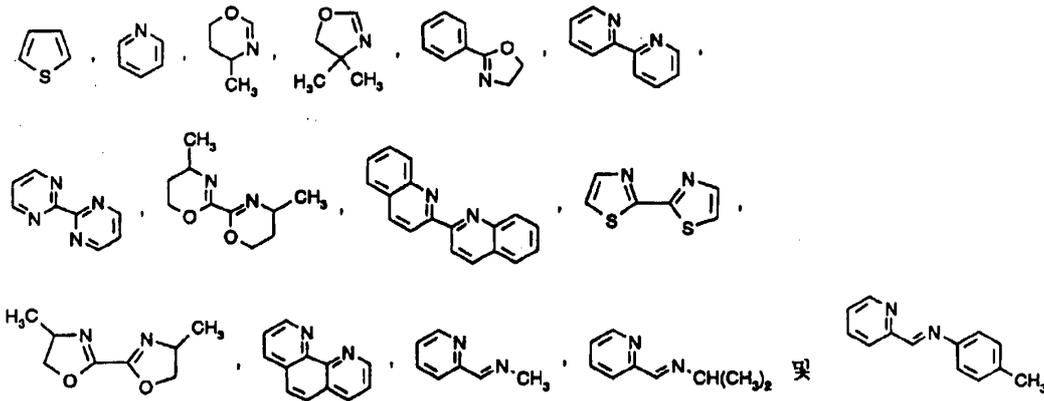
이러한 그룹의 치환체의 예로는 OH, 할로, $-C(=O)-OR_{s1}$, $-O-C(=O)R_{s4}$, $C(=O)R_{s2}$, 니트로, NH_2 , 시아노, $-SO_3M_y$, $-O-SO_3M_y$, $-N(R_{20})-SO_3M_y$, $-N=N-R_{s2}$, C_1 - C_{12} 알킬, C_2 - C_{12} 알케닐, C_1 - C_{12} 알콕시, C_3 - C_{12} 사이클로알킬, C_3 - C_{12} 사이클로알케닐, C_2 - C_{13} 헤테로사이클로알킬, C_2 - C_{13} 헤테로사이클로알케닐, C_5 - C_{12} 아릴, C_5 - C_{12} 아릴옥시, C_6 - C_{14} 아르알킬, C_6 - C_{14} 아르알콕시, C_6 - C_{14} 아르알케닐, C_1 - C_{19} 헤테로아릴, C_2 - C_9 헤테로아릴옥시, C_2 - C_{12} 헤테로아르알킬, C_3 - C_{12} 헤테로아르알케닐, 모노아미노, 디아미노, 설펜, 설펜아미드, 카바미드, 카바메이트, 설펜하이드라지드, 카보하이드라지드, 카보하이드록삼산 및 아미노카보닐아미드(여기서, M_y , R_{s1} , R_{s2} , R_{s4} 및 R_{20} 은 C_1 - C_{12} 알킬, C_2 - C_{12} 알케닐, C_3 - C_{12} 사이클로알킬, C_3 - C_{12} 사이클로알케닐, C_2 - C_{13} 헤테로사이클로알킬, C_2 - C_{13} 헤테로사이클로알케닐, C_5 - C_{12} 아릴, C_5 - C_{14} 아르알킬, C_6 - C_{14} 아르알케닐, C_1 - C_9 헤테로아릴, C_2 - C_{12} 헤테로아르알킬 또는 C_3 - C_{12} 헤테로아르알케닐이거나, R_{s1} , R_{s2} , R_{s4} 및 R_{20} 은 수소이고, 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 헤테로사이클로알킬, 헤테로사이클로알케닐, 아릴, 아르알킬, 아르알케닐, 헤테로아릴, 헤테로아르알킬 또는 헤테로아르알케닐은 비치환되거나 명시된 치환체 중의 하나로 치환되고, y는 1이고 M은 1가 금속 양이온이거나, y는 1/2이고 M은 2가 금속 양이온이다)가 있다.

본원에서, 금속 양이온이라는 용어는 알칼리 금속(예를 들면, Li, Na 또는 K)의 양이온, 알칼리 토금속(예를 들면, Mg, Ca 또는 Sr)의 양이온 또는 Mn, Fe, Zn 또는 Ag 양이온을 의미한다. 리튬, 나트륨 및 칼륨 양이온을 갖는 염이 바람직하다.

모노아미노, 디아미노, 카바미드, 카바메이트, 카보하이드라지드, 설펜아미드, 설펜하이드라지드 및 아미노카보닐아미드는 바람직하게는 $R_8C(=O)(NH)_pN(R_9)-$, $-C(=O)(NH)_pNR_8R_9$, $R_8O-C(=O)(NH)_pN(R_9)-$, $R_8R_{40}N-C(=O)(NH)_pN(R_9)-$, $-OC(=O)(NH)_pNR_8R_9$, $-N(R_{40})-C(=O)(NH)_pNR_8R_9$, $R_8S(O)_2(NH)_pN(R_9)-$, $-S(O)_2(NH)_pNR_8R_9$, $R_8R_{40}NS(O)_2N(R_9)-$ 또는 $-NR_{40}S(O)_2NR_8R_9$ [여기서, R_8 , R_9 및 R_{40} 은 각각 독립적으로 수소이거나, OH, C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알케닐, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_3-C_{12} 사이클로알케닐, C_2-C_{13} 헤테로사이클로알킬, C_2-C_{13} 헤테로사이클로알케닐, C_5-C_{12} 아릴, C_1-C_9 헤테로아릴, C_6-C_{14} 아르알킬, C_2-C_6 알케닐렌과 C_5-C_{12} 아릴을 포함하는 C_7-C_{14} 아르알케닐, C_6-C_{15} 헤테로아르알킬, C_5-C_{14} 헤테로아르알케닐 및 디- C_6-C_{10} -아릴- C_1-C_6 -알킬 그룹으로부터 선택된 치환체이고, R_8, R_9, N 그룹에서, 치환체 R_8 , 및 R_9 는 각각 독립적으로 수소이거나, 비치환되거나 OH, 할로, $-C(=O)-OR_{s1}$, $-O-C(=O)R_{s4}$, $-C(=O)R_{s2}$, 니트로, NH_2 , 시아노, $-SO_3M_y$, $-O-SO_3M_y$, $-N(R_{20})-SO_3M_y$, $-N=N-R_{s2}$, C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알케닐, C_1-C_{12} 알콕시, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_3-C_{12} 사이클로알케닐, C_2-C_{13} 헤테로사이클로알킬, C_2-C_{13} 헤테로사이클로알케닐, C_5-C_{12} 아릴, C_5-C_{12} 아릴옥시, C_6-C_{14} 아르알킬, C_6-C_{14} 아르알콕시, C_7-C_{14} 아르알케닐, C_1-C_9 헤테로아릴, C_2-C_9 헤테로아릴옥시, C_2-C_{12} 헤테로아르알킬, C_3-C_{12} 헤테로아르알케닐, 모노아미노, 디아미노, 설펜, 설펜아미드, 카바미드, 카바메이트, 설펜하이드라지드, 카보하이드라지드, 카보하이드록삼산 및 아미노카보닐아미드 라디칼의 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체로 치환된, OH, SO_3M_y , OSO_3M_y , C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_2-C_{11} 헤테로사이클로알킬, C_6-C_{10} 아릴, C_5-C_9 헤테로아릴, C_7-C_{11} 아르알킬, C_6-C_{10} 헤테로아르알킬, C_2-C_6 알케닐렌과 C_6-C_{10} 아릴을 포함하는 C_8-C_{16} 아르알케닐 및 디- C_6-C_{10} -아릴- C_1-C_6 -알킬(여기서, M_y , R_{s1} , R_{s2} , R_{s4} 및 R_{20} 은 C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알케닐, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_3-C_{12} 사이클로알케닐, C_2-C_{13} 헤테로사이클로알킬, C_2-C_{11} 헤테로사이클로알케닐, C_6-C_{12} 아릴, C_6-C_{13} 아르알킬, C_6-C_{13} 아르알케닐, C_1-C_9 헤테로아릴, C_2-C_{12} 헤테로아르알킬 또는 C_3-C_{12} 헤테로아르알케닐이거나, R_{s1} , R_{s2} , R_{s4} 및 R_{20} 은 수소이고, 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 헤테로사이클로알킬, 헤테로사이클로알케닐, 아릴, 아르알킬, 아르알케닐, 헤테로아릴, 헤테로아르알킬 또는 헤테로아르알케닐은 비치환되거나 명시된 치환체 중의 하나로 치환되고, y 는 1이고 M 은 1가 금속 양이온이거나, y 는 1/2이고 M 은 2가 금속 양이온이다)이거나, $-NR_8R_9$, $-NR_8R_9$, 또는 $R_8R_{40}N$ -의 경우, R_8 과 R_9 , R_8 와 R_9 , 또는 R_8 과 R_{40} 은 함께 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-$ 또는 $-(CH_2)_2-NR_7-(CH_2)_2-$ (여기서, R_7 은 수소, C_1-C_6 알킬, C_6-C_{13} 아르알킬, $-C(=O)R_{s2}$ 또는 설펜이다)를 형성한다] 그룹에 상응한다.

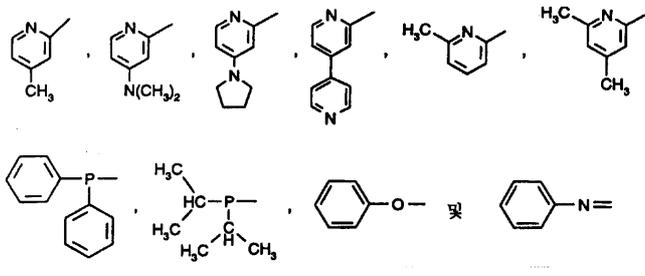
설펜 치환체는 예를 들면, 화학식 $R_{10}-SO_2-$ [여기서, R_{10} 은 비치환되거나 OH, 할로, $-C(=O)-OR_{s1}$, $-O-C(=O)R_{s4}$, $-C(=O)R_{s2}$, 니트로, NH_2 , 시아노, $-SO_3M_y$, $-O-SO_3M_y$, $-N(R_{20})-SO_3M_y$, $-N=N-R_{s2}$, C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알케닐, C_1-C_{12} 알콕시, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_3-C_{12} 사이클로알케닐, C_2-C_{13} 헤테로사이클로알킬, C_2-C_{13} 헤테로사이클로알케닐, C_5-C_{12} 아릴, C_5-C_{12} 아릴옥시, C_6-C_{13} 아르아릴, C_6-C_{13} 아르알콕시, C_6-C_{13} 아르알케닐, C_1-C_{19} 헤테로아릴, C_2-C_9 헤테로아릴옥시, C_2-C_{12} 헤테로아르알킬, C_3-C_{12} 헤테로아르알케닐, 모노아미노, 디아미노, 설펜, 설펜아미드, 카바미드, 카바메이트, 설펜하이드라지드, 카보하이드라지드, 카보하이드록삼산 및 아미노카보닐아미드 라디칼 그룹으로부터의 하나 이상의 치환체로 치환된, C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_2-C_{11} 헤테로사이클로알킬, C_5-C_{12} 아릴, C_1-C_9 헤테로아릴, C_6-C_{13} 아르알킬 또는 C_2-C_{13} 헤테로아르알킬(여기서, M_y , R_{s1} , R_{s2} , R_{s4} 및 R_{20} 은 C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알케닐, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_3-C_{12} 사이클로알케닐, C_2-C_{13} 헤테로사이클로알킬, C_2-C_{13} 헤테로사이클로알케닐, C_5-C_{12} 아릴, C_6-C_{13} 아르알킬, C_6-C_{13} 아르알케닐, C_1-C_9 헤테로아릴, C_2-C_{12} 헤테로아르알킬 또는 C_3-C_{12} 헤테로아르알케닐이거나, R_{s1} , R_{s2} , R_{s4} 및 R_{20} 은 수소이고, 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 헤테로사이클로알킬, 헤테로사이클로알케닐, 아릴, 아르알킬, 아르알케닐, 헤테로아릴, 헤테로아르알킬 또는 헤테로아르알케닐은 비치환되거나 명시된 치환체 중의 하나로 치환되고, y 는 1이고 M 은 1가 금속 양이온이거나, y 는 1/2이고 M 은 2가 금속 양이온이다]에 상응한다.

바람직한 e^- 공여체 리간드 L^2 는 예를 들면,



그룹의 헤테로아렌, 화학식 $PR^1R^2R^3$ 의 3급 포스핀, 화학식 $NR^1R^2R^3$ 의 아민, 화학식 $R^1-N=CR^2R^3$ 의 이민, 화학식 $-C(=O)R^1R^2$ 의 케톤, 화학식 $R^2C(=O)OR^1$ 의 에스테르, 화학식 HOR^1 의 알콜, 화학식 R^1OR^2 의 에테르, 화학식 R^1SR^2 의 티오에테르 또는 화학식 R^1CN 의 니트릴[여기서, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_2-C_{11} 헤테로사이클로알킬, C_5-C_{12} 아릴, C_1-C_9 헤테로아릴 또는 C_6-C_{16} 아르알킬(여기서, 알킬, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 아르알킬은 비치환되거나 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, C_1-C_6 할로알킬, C_5-C_{16} 아릴, $-NO_2$, SO_3^- , 암모늄 및 할로젠으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체로 치환된다)이고, 라디칼 R^1 및 R^2 는 함께 비치환되거나 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 할로알킬, $-NO_2$ 또는 C_1-C_6 알콕시로 치환된 테트라- 또는 펜타메틸렌, 또는 비치환되거나 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 할로알킬, $-NO_2$ 또는 C_1-C_6 알콕시로 치환되며 1 또는 2개의 1,2-페닐렌에 융합된 테트라- 또는 펜타메틸렌을 형성하며, R^3 은 앞서 정의한 바와 같다]로부터 유도된다.

바람직한 화합물 그룹은 L^2 가 비치환되거나 C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{11} 헤테로사이클로알킬, C_5-C_9 헤테로아릴, 모노아미노 및 디아미노 그룹으로부터의 하나 이상의 치환체로 치환된, 피리딜, 포스핀 그룹, 아미노 그룹, 알콕시, 아릴옥시 또는 이미노 그룹인 화학식 I의 화합물에 의해 형성된다. 이의 예로는 $(CH_3)_2N-$, H_3CO- , H_3CN- ,



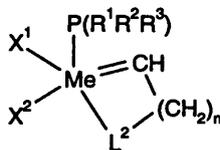
가 있다.

카벤 그룹의 탄소원자 및 Y에 결합되는 브릿지 그룹 C^* 는 예를 들면, C_1-C_8 알킬렌, C_2-C_8 알케닐렌, C_2-C_8 알키닐렌, C_3-C_{12} 사이클로알킬렌, C_6-C_{10} 아릴렌 또는 C_7-C_{12} 아르알킬렌(여기서, 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 아릴렌 및 아르알킬렌은 $-O-$, $-S-$, $-C(=O)-$, $-C(=O)O-$, $-OC(=O)O-$, $-SO_2O-$, $-OSO_2O-$ 및 $-R^7N-$ 그룹[여기서, R^7 은 수소이거나, OH , SO_3M_y , OSO_3M_y , C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_2-C_{11} 헤테로사이클로알킬, C_5-C_{10} 아릴, C_1-C_9 헤테로아릴, C_6-C_{14} 아르알킬, C_1-C_{10} 헤테로아르알킬, C_2-C_6 알케닐렌과 C_5-C_{10} 아릴을 포함하는 C_8-C_{16} 아르알케닐, C_6-C_{10} 아릴- C_1-C_6 알킬, $-C(=O)(NH)_pN(R^8)-$, $-O-C(=O)(NH)_pN(R^8)-$, $-N(R^8)C(=O)(NH)_pNR^9-$, $-SO_2(NH)_pN(R^8)-$, $-NR^8SO_2O-$ 및 $-N(R^8)S(O)_2N(R^9)-$ 그룹(여기서, R^8 및 R^9 는 각각 독립적으로 수소, OH , 또는 C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알케닐, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_3-C_{12} 사이클로알케닐, C_2-C_{11} 헤테로사이클로알킬, C_2-C_{11} 헤테로사이클로알케닐, C_5-C_{10} 아릴, C_1-C_9 헤테로아릴, C_6-C_{16} 아르알킬, C_2-C_6 알케닐렌과 C_5-C_{10} 아릴을 포함하는 C_6-C_{16} 아르알케닐, C_6-C_{15} 헤테로아르알킬, C_6-C_{15} 헤테로아르알케닐 및 C_6-C_{10} 아릴- C_1-C_6 알킬 그룹으로부터 선택된 치환체이다)으로부터 선택된 치환체이다]으로부터 선택된 하나 이상의 2가 그룹에 의해 차단될 수 있다}이다.

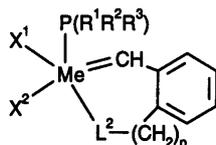
특히 바람직한 브릿지 그룹은 C₁-C₈ 알킬렌 및 C₇-C₁₂ 아르알킬렌이다.

바람직한 화학식 I의 아그룹은 화학식 Ia, Ib 및 Ic의 화합물 및 이들의 이성체를 포함한다.

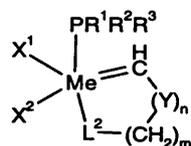
화학식 Ia



화학식 Ib



화학식 Ic



위의 화학식 Ia 내지 Ic에서,

Me는 루테튬 또는 오스뮴이고,

X¹ 및 X²는 각각 독립적으로 음이온성 리간드이거나, X¹과 X²는 함께 비스-음이온성 리간드를 형성하며,

Y는 산소, 황, -R⁷N- 또는 -PR⁷- 그룹[여기서, R⁷은 수소이거나, C₁-C₆ 알킬, C₆-C₁₃ 아르알킬, 설포닐 및 -C(=O)R^{s2} 그룹(여기서, R^{s2}은 수소이거나, C₁-C₁₂ 알킬, C₂-C₁₂ 알케닐, C₃-C₁₂ 사이클로알킬, C₃-C₁₂ 사이클로알케닐, C₂-C₁₁ 헤테로사이클로알킬, C₂-C₁₁ 헤테로사이클로알케닐, C₅-C₁₂ 아릴, C₁-C₉ 헤테로아릴, C₆-C₁₄ 아르알킬, C₂-C₁₂ 헤테로 아르알킬, C₅-C₁₄ 아르알케닐 또는 C₂-C₁₂ 헤테로아르알케닐 그룹으로부터 선택된 치환체이다)으로부터 선택된 치환체이다]이고,

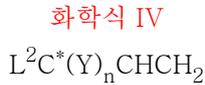
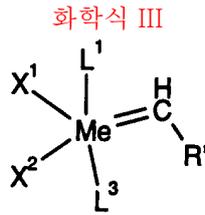
n은 0 또는 1이며,

m은 0, 1, 2 또는 3이고,

L²는 금속원자에 배위되며 브릿지 그룹 C*를 통해 카벤 그룹의 탄소원자 및 Y에 결합되는 e⁻ 공여체 리간드이다.

본 발명의 특히 바람직한 양태는 실시예에 제시된 바와 같이 제조되는 화학식 I의 촉매에 관한 것이다.

본 발명은 또한 예를 들면, 화학식 III의 화합물을 화학식 IV의 화합물과 반응시킴을 포함하여, Me, X¹, X², Y, n, L¹ 및 L²가 앞서 정의한 바와 같은 화학식 I의 화합물을 제조하는 방법을 제공한다.



위의 화학식 III 및 IV에서,

X¹, X² 및 L¹은 화학식 I에 정의한 바와 같고,

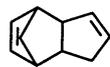
R'는 C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₁₂ 사이클로알킬, C₂-C₁₁ 헤테로사이클로알킬, C₅-C₁₂ 아릴, C₁-C₉ 헤테로아릴 및 C₆-C₁₄ 아르알킬 그룹(여기서, 알킬, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 아르알킬은 비치환되거나 C₁-C₆ 알킬, C₁-C₆ 알콕시, C₁-C₆ 할로알킬, C₅-C₁₂ 아릴, -NO₂, SO₃⁻, 암모늄 및 할로젠 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체로 치환된다)으로부터 선택된 치환체이며,

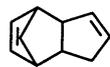
L³은 중성 e⁻ 공여체 리간드이고, L², C*, Y 및 n은 앞서 정의한 바와 같다.

삭제

화학식 IV의 화합물에서, 중성 e⁻ 공여체 리간드 L³는 L¹에 대해 정의한 바와 같다. 상기한 방법은 화학식 III의 화합물을 용매에 용해시킨 다음 목적하는 화학식 IV의 화합물을 가함으로써 자체 공지된 방법으로 수행한다. 화학식 III의 화합물:화학식 IV의 화합물의 몰 비는 일반적으로 1:1 내지 1:100, 바람직하게는 1:1 내지 1:5이다. 반응은 예를 들면, -78 내지 150°C, 바람직하게는 0 내지 100°C, 특히 바람직하게는 실온 내지 50°C의 온도에서 수행한다.

본 발명은 또한 디사이클로펜타디엔 또는 다른 개질 사이클로올레핀, 또는 다른 개질 사이클로올레핀과 혼합된 디사이클로펜타디엔(α)과 측매량의 하나 이상의 화학식 I의 화합물 및 이의 이성체(β)(여기서, Me, X¹, X², Y, n, L¹ 및 L²는 앞서 정의한 바와 같다) 및, 경우에 따라, 추가의 중합체용 첨가제를 포함하는 조성물을 제공한다.



디사이클로펜타디엔은 화학식 의 화합물로서, 공지되어 시판되고 있는 사이클로펜타디엔의 이량체이다. 추가의 사이클로펜타디엔과 함께, 디사이클로펜타디엔은 소위 딜스-알더 부가물(Diels-Alder adduct)를 형성하기 때문에, 사용될 수 있는 올리고머를 형성하는 것으로 공지되어 있다. 본 발명에 따르면, 당해 조성물은 순수한 디사이클로펜타디엔, 디



사이클로펜타디엔의 올리고머 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 올리고머는 화학식 의 화합물(여기서, p는 1 내지 100, 바람직하게는 1 내지 50, 특히 바람직하게는 1 내지 20, 가장 바람직하게는 1 내지 10이다)이다.

본 발명의 조성물에서 공단량체로서 존재할 수 있는 개질 사이클로올레핀으로서 공지된 사이클로올레핀은 공지되어 있다.

사이클릭 올레핀은 예를 들면, 2 내지 4개의 환을 가지며, 비치환되거나 치환되고, 예를 들면, 하나 이상의 환 내에 O, S, N 또는 Si와 같은 헤테로원자를 함유할 수 있으며/있거나, 융합된 방향족 또는 헤테로방향족 환(예를 들면, o-페닐렌, o-나프틸렌, o-피리디닐렌 또는 o-피리미디닐렌)을 함유할 수 있는, 융합 및/또는 브릿징된 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 환 시스템일 수 있다. 각각의 사이클릭 환은 3 내지 16환 원, 바람직하게는 3 내지 12환 원, 특히 바람직하게는 3 내지 8환

원일 수 있다. 사이클릭 올레핀은 환 크기에 따라 추가로 비방향족 이중 결합을 바람직하게는 2 내지 4개 함유할 수 있다. 관련된 환 치환체는 불활성, 즉 루테늄 및 오스뮴 화합물의 화학적 안정성을 손상시키지 않는다. 사이클로올레핀은 개질된 환 또는 환 시스템이다.

사이클릭 올레핀이 하나 이상, 예를 들면, 2 내지 4개의 이중 결합을 함유할 경우, 반응 조건, 선택된 단량체 및 촉매의 양에 따라, 가교결합 중합체가 또한 형성될 수 있다.

용합된 지환족 환은 바람직하게는 3 내지 8, 보다 바람직하게는 4 내지 7, 특히 바람직하게는 5 또는 6개의 환 탄소원자를 함유한다.

조성물 중에 존재하며 본 발명의 촉매를 사용하여 중합시킬 수 있는 사이클릭 올레핀은 공지되어 있으며, 예를 들면, 제 WO 96/20235호에 기술되어 있다.

공단량체성 사이클로올레핀은 조성물 중에 존재하는 단량체를 기준으로 하여, 0.01 내지 99중량%, 바람직하게는 0.1 내지 95중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 90중량%, 가장 바람직하게는 5 내지 80중량%의 양으로 존재할 수 있다. 공단량체로서 노르보넨이 20 내지 60중량%의 양으로 존재하는 것이 매우 특히 바람직하다.

조성물 중에 존재하며 본 발명의 촉매를 사용하여 폐환시킬 수 있는 디엔은 문헌(참조; Miller, S. J., Blackwell, H. E., Grubbs, R. H., J. Am. Chem. Soc. 118:9606-9614, 1996; Grubbs, R. H., Miller, S. J., Fu, G. C., Acc. Chem. Res. 28:446-452, 1995)에 기술되어 있다.

본 발명의 촉매는 또한 루테늄 촉매에 관한 문헌(참조; McGrath, D. V., Grubbs, R. H., Organometallics 13:224, 1994)에 이미 기술되어 있는 바와 같이, 불포화 중합체를 분해하거나 이중 결합 부분을 이성체화하는데 사용될 수 있다.

본 발명의 조성물은 불활성 용매를 포함할 수 있다. 특정한 장점 중의 하나는 액체 단량체의 경우, 용매를 사용하지 않고도 복분해 중합을 수행할 수 있다는 점이다. 추가의 장점은 중합 반응을 심지어 물, 극성 및 양성자성 용매 또는 물/용매 혼합물 중에서도 수행할 수 있다는 점이다. 이러한 경우에는, 본원에서 계면활성제를 사용하는 것이 유리하다.

적합한 불활성 용매의 예로는 양성자성 극성 용매 및 비양성자성 용매를 들 수 있으며, 이는 단독으로 사용되거나 2가지 이상의 용매 혼합물로서 사용될 수 있다. 이의 예로는 에테르(디부틸 에테르, 테트라하이드로푸란, 디옥산, 에틸렌 글리콜 모노메틸 또는 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 또는 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르), 할로젠화 탄화수소 등이 있다.

DCPD를 포함하는 본 발명의 조성물은 산소 및 습기에 민감하지 않기 때문에, 불활성 가스를 사용하지 않고도 저장 및 반응시킬 수 있다.

본원에서, 촉매량이란, 단량체의 양을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.001 내지 20몰%, 특히 바람직하게는 0.01 내지 15몰%, 매우 특히 바람직하게는 0.01 내지 10몰%의 양을 나타낸다. 높은 열촉매 활성을 기준으로 할 경우, 0.001 내지 2몰%의 양이 매우 특히 바람직하다.

중합 반응에 사용되는 본 발명의 조성물은, 사용되는 촉매가 특히 안정성이 매우 높기 때문에, 중합하기 전에 직접 제조하거나 예비형성된 혼합물로서 사용할 수 있다. 혼합물은 중합하기 전에, 즉시 사용가능한 제형의 형태로 연장된 기간 동안 저장할 수 있으며, 이것이 대규모 산업적인 용도에 유리하다.

본 발명의 조성물은 중합체에 적합한 첨가제를 포함할 수 있으며, 여기서 첨가제는 바람직하게는 화학적 특성과 물리적 특성을 향상시키기 위한 제형 보조제로서 사용된다. 보조제는 중합 반응에 유해한 영향을 미치지 않으면서 놀라울 정도로 높은 농도, 예를 들면, 조성물을 기준으로 하여, 70중량% 이하, 바람직하게는 1 내지 70중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 60중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 50중량%, 가장 바람직하게는 10 내지 40중량%의 농도로 존재할 수 있다. 이러한 보조제로는 다수가 밝혀져 있으며, 하기에 보조제를 예를 들어 기술하였다.

1. 산화방지제

1.1. 알킬화 모노페놀, 예를 들면, 2,6-디-3급-부틸-4-메틸페놀, 2-부틸-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-3급-부틸-4-에틸페놀, 2,6-디-3급-부틸-4-n-부틸페놀, 2,6-디-3급-부틸-4-이소부틸페놀, 2,6-디사이클로펜틸-4-메틸페놀, 2-(α -메틸

사이클로헥실)-4,6-디메틸페놀, 2,6-디옥타데실-4-메틸페놀, 2,4,6-트리사이클로헥실페놀, 2,6-디-3급-부틸-4-메톡시메틸페놀, 직쇄 또는 측쇄 노닐페놀, 예를 들면, 2,6-디노닐-4-메틸페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸운데크-1'-일)페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸헵타데크-1'-일)페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸트리데크-1'-일)페놀 및 이들의 혼합물;

1.2. 알킬티오메틸페놀, 예를 들면, 2,4-디옥틸티오메틸-6-3급-부틸페놀, 2,4-디옥틸티오메틸-6-메틸페놀, 2,4-디옥틸티오메틸-6-에틸페놀, 2,6-디도데실-티오메틸-4-노닐페놀;

1.3. 하이드로퀴논 및 알킬화 하이드로퀴논, 예를 들면, 2,6-디-3급-부틸-4-메톡시페놀, 2,5-디-3급-부틸하이드로퀴논, 2,5-디-3급-아밀하이드로퀴논, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀, 2,6-디-3급-부틸하이드로퀴논, 2,5-디-3급-부틸-4-하이드록시아니졸, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시아니졸, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐 스테아레이트, 비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐) 아디페이트;

1.4. 토크페롤, 예를 들면, α -토크페롤, β -토크페롤, γ -토크페롤, δ -토크페롤 및 이들의 혼합물(비타민 E);

1.5. 하이드록실화 티오디페닐 에테르, 예를 들면, 2,2'-티오비스(6-3급-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-티오비스(4-옥틸페놀), 4,4'-티오비스(6-3급-부틸-3-메틸페놀), 4,4'-티오비스(6-3급-부틸-2-메틸페놀), 4,4'-티오비스(3,6-디-2급-아밀페놀), 4,4'-비스(2,6-디메틸-4-하이드록시페닐)디설파이드;

1.6. 알킬리덴비스페놀, 예를 들면, 2,2'-메틸렌비스(6-3급-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-3급-부틸-4-에틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[4-메틸-6-(α -메틸사이클로헥실)페놀], 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-사이클로헥실페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-노닐-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-3급-부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-3급-부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(6-3급-부틸-4-이소부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[6-(α -메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(α,α -디메틸벤질)-4-노닐페놀], 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-3급-부틸페놀), 4,4'-메틸렌비스(6-3급-부틸-2-메틸페놀), 1,1-비스(5-3급-부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)부탄, 2,6-비스(3-3급-부틸-5-메틸-2-하이드록시벤질)-4-메틸페놀, 1,1,3-트리스(5-3급-부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)부탄, 1,1-비스(5-3급-부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)-3-n-도데실머캅토부탄, 에틸렌 글리콜 비스[3,3-비스(3'-3급-부틸-4'-하이드록시페닐)부티레이트], 비스(3-3급-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)디사이클로펜타디엔, 비스[2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-메틸벤질)-6-3급-부틸-4-메틸페닐]테레프탈레이트, 1,1-비스(3,5-디메틸-2-하이드록시페닐)부탄, 2,2-비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(5-3급-부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)-4-n-도데실머캅토부탄, 1,1,5,5-테트라-(5-3급-부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)펜탄;

1.7. O-, N- 및 S-벤질 화합물, 예를 들면, 3,5,3',5'-테트라-3급-부틸-4,4'-디하이드록시디벤질 에테르, 옥타데실-4-하이드록시-3,5-디메틸벤질머캅토아세테이트, 트리데실-4-하이드록시-3,5-디-3급-부틸벤질머캅토아세테이트, 트리스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질)아민, 비스(4-3급-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)디티오테레프탈레이트, 비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질)설파이드, 이소옥틸-3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질머캅토아세테이트;

1.8. 하이드록시벤질화 말로네이트, 예를 들면, 디옥타데실 2,2-비스(3,5-디-3급-부틸-2-하이드록시벤질)말로네이트, 디옥타데실-2-(3-3급-부틸-4-하이드록시-5-메틸벤질)말로네이트, 디도데실 머캅토에틸-2,2-비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질)말로네이트, 디-[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐]-2,2-비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질)말로네이트;

1.9. 방향족 하이드록시벤질 화합물, 예를 들면, 1,3,5-트리스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 1,4-비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질)-2,3,5,6-테트라메틸벤젠, 2,4,6-트리스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질)페놀;

1.10. 트리아진 화합물, 예를 들면, 2,4-비스옥틸머캅토-6-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2-옥틸머캅토-4,6-비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2-옥틸머캅토-4,6-비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페녹시)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페녹시)-1,2,3-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(4-3급-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)이소시아누레이트, 2,4,6-트리스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐에틸)-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐프로피오닐)헥사하이드로-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디사이클로헥실-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트;

1.11. 벤질포스포네이트, 예를 들면, 디메틸-2,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트, 디에틸-3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실-3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실-5-3급-부틸-4-하이드록시-3-메틸벤질포스포네이트, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질포스포산 모노에틸 에스테르의 칼슘염;

1.12. 아실아미노페놀, 예를 들면, 4-하이드록시라우르아닐리드, 4-하이드록시스테아르아닐리드, 옥틸 N-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)카바메이트;

1.13. β -(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산과 1가 또는 다가 알콜(예를 들면, 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, i-옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(하이드록시에틸) 이소시아누레이트, N,N'-비스(하이드록시에틸)옥살아미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸롤프로판, 4-하이드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비사이클로[2.2.2]옥탄)의 에스테르;

1.14. β -(5-3급-부틸-4-하이드록시-3-메틸페닐)프로피온산과 1가 또는 다가 알콜(예를 들면, 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, i-옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(하이드록시에틸) 이소시아누레이트, N,N'-비스(하이드록시에틸)옥살아미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸롤프로판, 4-하이드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비사이클로[2.2.2]옥탄)의 에스테르;

1.15. β -(3,5-디사이클로헥실-4-하이드록시페닐)프로피온산과 1가 또는 다가 알콜(예를 들면, 메탄올, 에탄올, 옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(하이드록시에틸) 이소시아누레이트, N,N'-비스(하이드록시에틸)옥살아미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸롤프로판, 4-하이드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비사이클로[2.2.2]옥탄)의 에스테르;

1.16. 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐아세트산과 1가 또는 다가 알콜(예를 들면, 메탄올, 에탄올, 옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(하이드록시에틸) 이소시아누레이트, N,N'-비스(하이드록시에틸)옥살아미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸롤프로판, 4-하이드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비사이클로[2.2.2]옥탄)의 에스테르;

1.17. β -(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산의 아미드, 예를 들면, N,N'-비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐)헥사메틸렌디아미드, N,N'-비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐)트리메틸렌디아미드, N,N'-비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐)하이드라지드, N,N'-비스[2-(3-[3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐]프로피오닐옥시)에틸]옥사미드(제품명; Naugard^R XL-1, 제조원; Uniroyal);

1.18. 아스코르브산(비타민 C);

1.19. 아민계 산화방지제, 예를 들면, N,N'-디이소프로필-p-페닐렌디아민, N,N'-디-2급-부틸-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1,4-디메틸-펜틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-에틸-3-메틸펜틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-메틸헥틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-디사이클로헥실-p-페닐렌디아민, N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, N,N'-디(2-나프틸)-p-페닐렌디아민, N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1-메틸헥틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-사이클로헥실-N'-페닐-p-페닐렌디아민, 4-(p-톨루엔설포아미도)디페닐아민, N,N'-디메틸-N,N'-디-2급-부틸-p-페닐렌디아민, 디페닐아민, N-알릴디페닐아민, 4-이소프로폭시디페닐아민, N-페닐-1-나프틸아민, N-(4-3급-옥틸페닐)-1-나프틸아민, N-페닐-2-나프틸아민, 옥틸화 디페닐아민, 예를 들면, p,p'-디-3급-옥틸디페닐아민, 4-n-부틸아미노페놀, 4-부틸아미노페놀, 4-노나노일아미노페놀, 4-도데카노일아미노페놀, 4-옥타데카노일아미노페놀, 디-(4-메톡시페닐)아민, 2,6-디-3급-부틸-4-디메틸아미노메틸페놀, 2,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N,N',N'-테트라메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 1,2-디-[(2-메틸페닐)아미노]에탄, 1,2-디(페닐아미노)프로판, (o-톨릴)비구아니드, 디-[4-(1',3'-디메틸부틸)페닐]아민, 3급-옥틸화 N-페닐-1-나프틸아민, 모노- 및 디알킬화 3급 부틸/3급-옥틸디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 노닐디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 도데실디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 이소프로필/이소헥실디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 3급-부틸디

페닐아민의 혼합물, 2,3-디하이드로-3,3-디메틸-4H-1,4-벤조티아진, 페노티아진, 모노- 및 디알킬화 3급 부틸/3급 옥틸페노티아진의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 3급 옥틸페노티아진의 혼합물, N-알릴페노티아진, N,N,N',N'-테트라페닐-1,4-디아미노부트-2-엔, N,N-비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)헥사메틸렌디아민, 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-올.

2. UV 흡수제 및 광안정화제

2.1. 2-(2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸. 예를 들면, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(5'-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-2급-부틸-5'-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-4'-옥톡시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-아밀-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-비스(α,α-디메틸벤질)-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)카보닐에틸]-2'-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)카보닐에틸]-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-도데실-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-이소옥틸옥시카보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-벤조트리아졸-2-일페놀]; 2-[3'-3급-부틸-5'-(2-메톡시카보닐에틸)-2'-하이드록시페닐]벤조트리아졸과 폴리에틸렌 글리콜 300과의 에스테르 교환 반응 생성물;

$[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$ (여기서, R은 3'-3급-부틸-4'-하이드록시-5'-2H-벤조트리아졸-2-일페닐이다); 2-[2'-하이드록시-3'-(α,α-디메틸벤질)-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐]벤조트리아졸; 2-[2'-하이드록시-3'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-5'-(α,α-디메틸벤질)페닐]벤조트리아졸;

2.2. 2-하이드록시벤조페논. 예를 들면, 4-하이드록시, 4-메톡시, 4-옥톡시, 4-데실옥시, 4-도데실옥시, 4-벤질옥시, 4,2',4'-트리하이드록시 및 2'-하이드록시-4,4'-디메톡시 유도체;

2.3. 치환되거나 비치환된 벤조산의 에스테르. 예를 들면, 4-3급 부틸-페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일레소르신을, 비스(4-3급-부틸벤조일)레소르신을, 벤조일레소르신을, 2,4-디-3급-부틸페닐-3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조에이트, 헥사데실-3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조에이트, 옥타데실-3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조에이트, 2-메틸-4,6-디-3급-부틸페닐-3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조에이트;

2.4. 아크릴레이트. 예를 들면, 에틸 α-시아노-β,β-디페닐아크릴레이트 또는 이소옥틸 α-시아노-β,β-디페닐아크릴레이트, 메틸-α-카보메톡시신나메이트, 메틸-α-시아노-β-메틸-p-메톡시신나메이트 또는 부틸-α-시아노-β-메틸-p-메톡시신나메이트, 메틸-α-카보메톡시-p-메톡시신나메이트 및 N-(β-카보메톡시-β-시아노비닐)-2-메틸인돌린;

2.5. 니켈 화합물. 예를 들면, 부가적인 리간드(예를 들면, n-부틸아민, 트리에탄올아민 또는 N-사이클로헥실디에탄올아민)를 함유하거나 함유하지 않는, 2,2'-티오-비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀]의 니켈 착물(예를 들면, 1:1 또는 1:2 착물), 니켈 디부틸디티오카바메이트, 모노알킬 에스테르(예를 들면, 메틸 또는 에틸 에스테르)의 니켈 염, 4-하이드록시-3,5-디-3급-부틸벤질포스폰산의 니켈 염, 케톡심(예를 들면, 2-하이드록시-4-메틸페닐 운데실 케톡심)의 니켈 착물, 부가적인 리간드를 함유하거나 함유하지 않는, 1-페닐-4-라우로일-5-하이드록시피라졸의 니켈 착물;

2.6. 입체장애된 아민. 예를 들면, 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)석시네이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘)-n-부틸-3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질말로네이트, 1-하이드록시에틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리딘과 석신산의 축합물, N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-3급-옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-s-트리아진의 선형 또는 사이클릭 축합물, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)니트릴로트리아세테이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라오에이트, 1,1'-(1,2-에탄디일)-비스-(3,3,5,5-테트라메틸피페라지논), 4-벤조일-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-2-n-부틸-2-(2-하이드록시-3,5-디-3급-부틸벤질)말로네이트, 3-n-옥틸-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스포로[4.5]데칸-2,4-디온, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)석시네이트, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-모르폴리노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의

선형 또는 사이클릭 축합물, 2-클로로-4,6-디(4-n-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄의 축합물, 2-클로로-4,6-디-(4-n-부틸아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄의 축합물, 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 3-도데실-1-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)피롤리딘-2,5-디온, 3-도데실-1-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘)피롤리딘-2,5-디온, 4-헥사데실옥시- 및 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 혼합물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)-헥사메틸렌디아민과 4-사이클로헥실아미노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 축합물, 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄과 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 및 또한 4-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 축합물(CAS 등록 번호 136504-96-6); N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)-n-도데실석신이미드, N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘)-n-도데실석신이미드, 2-운데실-7,7,9,9-테트라메틸-1-옥사-3,8-디아자-4-옥소스피로[4.5]데칸, 7,7,9,9-테트라메틸-2-사이클로운데실-1-옥사-3,8-디아자-4-옥소스피로[4.5]데칸과 에피클로로하이드린의 반응 생성물, 1,1-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘옥시카보닐)-2-(4-메톡시페닐)에테르, N,N'-비스포름일-N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)헥사메틸렌디아민, 4-메톡시메틸렌말론산과 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-하이드록시피페리딘의 디에스테르, 폴리[메틸프로필-3-옥시-4-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)]실록산, 말론산 무수물- α -올레핀 공중합체와 2,2,6,6-테트라메틸-4-아미노피페리딘 또는 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-아미노피페리딘의 반응 생성물;

2.7. 옥살아미드. 예를 들면, 4,4'-디옥틸옥시옥사닐리드, 2,2'-디에톡시옥사닐리드, 2,2'-디옥틸옥시-5,5'-디-3급-부틸옥사닐리드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-디-3급-부틸옥사닐리드, 2-에톡시-2'-에틸옥사닐리드, N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)옥살아미드, 2-에톡시-5-3급-부틸-2'-에틸옥사닐리드 및 이와 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디-3급-부틸옥사닐리드와의 혼합물, o- 및 p-메톡시-이치환된 옥사닐리드와 o- 및 p-에톡시-이치환된 옥사닐리드의 혼합물;

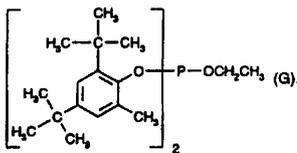
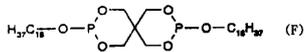
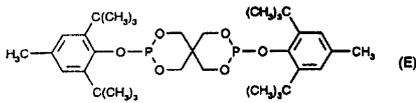
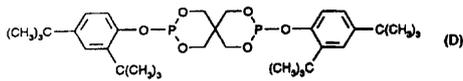
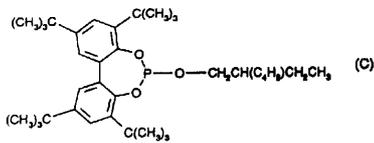
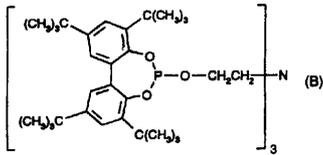
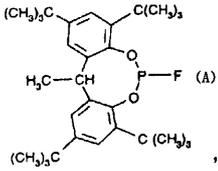
2.8. 2-(2-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아진. 예를 들면, 2,4,6-트리스(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디하이드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-하이드록시-4-프로필옥시페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-도데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-트리데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-(하이드록시-4-(2-하이드록시-3-부틸옥시프로필옥시)페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-옥틸옥시프로필옥시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[4-도데실옥시/트리데실옥시-2-하이드록시프로폭시]-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-도데실옥시프로폭시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-헥실옥시)페닐-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-메톡시페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스[2-하이드록시-4-(3-부톡시-2-하이드록시프로폭시)페닐]-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시페닐)-4-(4-메톡시페닐)-6-페닐-1,3,5-트리아진, 2-{2-하이드록시-4-[3-(2-에틸헥실-1-옥시)-2-하이드록시프로필옥시]페닐}-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진.

3. 금속 탈활성화제. 예를 들면, N,N'-디페닐옥살아미드, N-살리실랄-N'-살리실로일하이드라진, N,N'-비스(살리실로일)하이드라진, N,N'-비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐프로피오닐)하이드라진, 3-살리실로일아미노-1,2,4-트리아졸, 비스(벤질리덴)옥살릴 디하이드라지드, 옥사닐리드, 이소프탈로일 디하이드라지드, 세바코일 비스페닐하이드라지드, N,N'-디아세틸아디포일 디하이드라지드, N,N'-비스(살리실로일)옥살릴 디하이드라지드, N,N'-비스(살리실로일)티오프로피오닐 디하이드라지드.

4. 포스파이트, 포스핀 및 포스포나이트. 예를 들면, 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬 포스파이트, 페닐 디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 트리메틸포스핀, 트리-n-부틸포스핀, 트리페닐포스핀, 디스테아릴 펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-3급-부틸페닐)포스파이트, 디이소데실 펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,6-디-3급-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리-3급-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스테아릴 소르비톨 트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-3급-부틸페닐) 4,4'-비페닐렌 디포스포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-3급-부틸-12H-디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-3급-부틸-12-메틸-디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐) 메틸 포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐) 에틸 포스파이트, 2,2',2''-니트릴로[트리에틸-트리스(3,3',5,5'-테트라-3급-부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일)포스파이트], 2-에틸헥실(3,3',5,5'-테트라-3급-부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일)포스파이트.

하기의 포스파이트를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

트리스(2,4-디-3급-부틸페닐) 포스파이트[제품명; 이르가포스(Irgafos)^R 168, 제조원; Ciba-Geigy), 트리스(노닐페닐) 포스파이트,



5. 하이드록실아민. 예를 들면, N,N-디벤질하이드록실아민, N,N-디에틸하이드록실아민, N,N-디옥틸하이드록실아민, N,N-디라우릴하이드록실아민, N,N-디테트라데실하이드록실아민, N,N-디헥사데실하이드록실아민, N,N-디옥타데실하이드록실아민, N-헥사데실-N-옥타데실하이드록실아민, N-헵타데실-N-옥타데실하이드록실아민, 및 수소화 우지 지방 아민으로부터 제조된 N,N-디알킬하이드록실아민.

6. 니트론. 예를 들면, N-벤질 α-페닐 니트론, N-에틸 α-메틸 니트론, N-옥틸 α-헵틸 니트론, N-라우릴 α-운데실 니트론, N-테트라데실 α-트리데실 니트론, N-헥사데실 α-펜타데실 니트론, N-옥타데실 α-헵타데실 니트론, N-헥사데실 α-헵타데실 니트론, N-옥타데실 α-펜타데실 니트론, N-헵타데실 α-헵타데실 니트론, N-옥타데실 α-헥사데실 니트론, 및 수소화 우지 지방 아민으로부터 제조된 N,N-디알킬하이드록실아민으로부터 유도된 니트론.

7. 티오상승제(thiosynergist). 예를 들면, 디라우릴 티오디프로피오네이트 또는 디스테아릴 티오디프로피오네이트.

8. 과산화물 제거제. 예를 들면, β-티오디프로피온산의 에스테르(예를 들면, 라우릴, 스테아릴, 미리스틸 또는 트리데실 에스테르), 머캅토벤즈이미다졸, 2-머캅토벤즈이미다졸의 아연염, 아연 디부틸디티오카바메이트, 디옥타데실 디설파이드, 펜타에리트리톨 테트라키스(β-도데실머캅토)프로피오네이트.

9. 폴리아미드 안정화제. 예를 들면, 요오드화물 및/또는 인 화합물과 배합된 구리염 및 2가 망간염.

10. 염기성 공안정화제. 예를 들면, 멜라민, 폴리비닐피롤리돈, 디시안디아미드, 트리알릴 시아누레이트, 우레아 유도체, 하이드라진 유도체, 아민, 폴리아민, 폴리우레탄, 고급 지방산의 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 염(예를 들면, 칼슘 스테아레이트, 아연 스테아레이트, 마그네슘 베헤네이트, 마그네슘 스테아레이트, 나트륨 리시놀레에이트, 칼륨 팔미테이트, 안티몬 피로카테콜레이트 또는 아연 피로카테콜레이트).

11. 핵생성제. 예를 들면, 활석, 금속 산화물(예를 들면, 이산화티타늄 또는 산화마그네슘), 바람직하게는 알칼리 토금속의 인산염, 탄산염 또는 황산염과 같은 무기 성분, 모노- 또는 폴리카복실산 및 이의 염(예를 들면, 4-3급-부틸벤조산, 아디프산, 디페닐아세트산, 나트륨 석시네이트 또는 나트륨 벤조에이트)과 같은 유기 화합물; 및 중합체 화합물(예를 들면, 이온성 공중합체(이오노머)).

12. 충전제 및 보강제. 예를 들면, 탄산칼슘, 규산염, 유리 섬유, 석면, 활석, 카올린, 운모, 황산바륨, 금속 산화물 및 금속 수산화물, 카본블랙, 흑연, 목재분, 또는 다른 천연제품의 가루 또는 섬유 및 합성 섬유.

13. 기타 첨가제. 예를 들면, 가소제, 윤활제, 유화제, 안료, 유동학적 첨가제, 촉매, 균전성 보조제, 광학 증백제, 방염제, 대전방지제, 발포제.

14. 벤조푸라논 및 인돌리논. 예를 들면, US 제4 325 863호, US 제4 338 244호, US 제5 175 312호, US 제5 216 052호, US 제5 252 643호, DE-A 제4316611호, DE-A 제4316622호, DE-A 제4316876호, EP-A 제0589839호 또는 EP-A 제0591102호에 기술된 바와 같은 벤조푸라논 및 인돌리논, 또는 3-[4-(2-아세톡시에톡시)페닐]-5,7-디-3급-부틸벤조푸라논-2-온, 5,7-디-3급-부틸-3-[4-(2-스테아로일옥시에톡시)페닐]벤조푸라논-2-온, 3,3'-비스[5,7-디-3급-부틸-3-(4-[2-하이드록시에톡시]페닐)벤조푸라논-2-온], 5,7-디-3급-부틸-3-(4-에톡시페닐)벤조푸라논-2-온, 3-(4-아세톡시-3,5-디메틸페닐)-5,7-디-3급-부틸벤조푸라논-2-온, 3-(3,5-디에틸-4-피발로일옥시페닐)-5,7-디-3급-부틸벤조푸라논-2-온, 3-(3,4-디메틸페닐)-5,7-디-3급-부틸벤조푸라논-2-온, 3-(2,3-디메틸페닐)-5,7-디-3급-부틸벤조푸라논-2-온.

본 발명은 또한 디사이클로펜타디엔 또는 다른 개질 사이클로올레핀, 또는 다른 개질 사이클로올레핀과 혼합된 디사이클로펜타디엔(a') 및 촉매량의 하나 이상의 화학식 Ia 내지 Ie의 화합물 및 이의 이성체(β')(여기서, Me 및 Me'는 각각 독립적으로 루테튬 또는 오스뮴이고, X, X', Y, Y', L¹, L², L^{2'}, L³, L^{3'}, L⁴, L⁵, L^{5'}, Z, Z¹, Z^{1'}, R, R' 및 R"는 앞서 정의한 바와 같다) 및, 경우에 따라, 추가의 중합체용 첨가제를 포함하는 조성물을 가열하고, 경우에 따라, 수득되는 복분해 중합체를 형성시킴을 포함하는, 복분해 중합체의 제조방법을 제공한다.

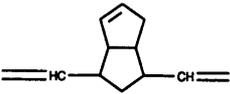
본 발명의 방법은 바람직하게는 0°C 이상의 온도에서 수행한다. 특히, 본 발명의 방법은 0 내지 300°C, 바람직하게는 실온 내지 250°C, 특히 바람직하게는 실온 내지 200°C, 가장 바람직하게는 실온 내지 160°C의 온도에서 수행한다. 중합시킨 후, 중합체를 승온, 예를 들면, 80 내지 200°C에서 컨디셔닝하는 것이 유리할 수 있다. 선형 중합체를 제조하기 위해, 반응을 희석 용액 중에서 수행하는 것이 바람직하다.

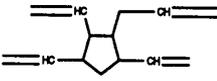
중합 반응은 예를 들면, 압연, 주조, 압축성형, 사출성형 또는 압출과 같은 성형 공정과 관련이 있을 수 있다. 본 발명의 방법을 사용할 경우, 성형품의 기계적 생산을 위한 물질 또는 모든 종류의 성형품과 피복물을 제조하기 위한 열가소적으로 변형될 수 있는 물질을 제조할 수 있다. 유리하게는, 성형 단계 및 중합 단계를 용매가 함유되어 있지 않은 반응 시스템에서 연계시키며, 이 경우 예를 들면, 사출성형, 압출, 예비결정형 중합(가능하게는 대기압 이상의 압력하에서)과 같은 가공 기법을 사용할 수 있다.

본 발명은 또한 본 발명의 방법으로 제조할 수 있는 중합체를 제공한다.

중합체 중에서, 단지 탄소와 수소만을 함유하는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법에 의해 제조되는 중합체는 구조 단위가 랜덤하게 분포되어 있는 단독 중합체 또는 공중합체이거나, 그래프트 중합체 또는 블록 중합체 및 이러한 종류의 가교결합 중합체일 수 있다. 이들의 평균 분자량(M_w)은 예를 들면, 500 내지 2백만달톤(dalton), 바람직하게는 1000 내지 1백만달톤(좁은 분자량 분포를 갖는 폴리스티렌을 기준으로 비교하여, GPC로 측정함)이다.

놀랍게도, 중합시 화학식  의 구조 단위를 갖는 선형 중합체 또는 공중합체에 상응하고 본 발명의 바람직한 양태인 폴리디사이클로펜타디엔이 높은 수율로 수득된다는 사실이 밝혀졌다. 본 발명의 추가의 바람직한 양태로는

본 발명의 방법에 의해 제조될 수 있는 화학식  의 구조 단위를 갖는 가교결합 공중합체가 포함된다.

가교결합되지 않은 중합체 또는 선형 중합체는 올리고머 및 중합체를 포함하며, 예를 들면, 5 내지 5000개, 유리하게는 10 내지 2000개, 바람직하게는 20 내지 1000개, 특히 바람직하게는 20 내지 500개, 가장 바람직하게는 20 내지 300개의 구조 단위를 함유할 수 있다. 중합체를 가공할 경우에는 분자량이 비교적 작도록 하고, 성형품으로 가공하는 경우에는 분자량이 비교적 높은 중합체를 적절하게 사용하는 것이 바람직하다.

사용되는 단량체의 성질 및 양에 따라, 본 발명의 중합체의 특성이 달라질 수 있다. 일부는 높은 산소투과성, 탁월한 유전 특성(낮은 유전상수, 낮은 손실율 또는 $\tan \delta$ 값), 우수한 열 안정성(100°C 이상의 유리 전이 온도), 우수한 인성(충격 및 노치 충격 강도), 가요성 및 기계 강도(파단저항), 경도 및 낮은 수흡수성 측면에서 주목할만 하다. 또다른 일부는 높은 투명도 및 낮은 반사 지수와 같은 탁월한 광학 특성을 나타낸다. 또한, 낮은 수축도 및 탁월한 표면 특성(평활성, 광택성, 접착성)도 강조할만 하다. 따라서, 이들은 광범위한 산업 분야에 사용될 수 있다.

본 발명의 중합체는 캐리어 물질 표면 상의 피막으로서, 높은 접착 강도 측면에서 주목할만 하다. 또한, 피복 물질은 높은 표면 평활도 및 광택도 측면에서 주목할만 하다. 우수한 기계 특성 중에서도, 낮은 수축성과 높은 충격 강도 뿐만 아니라 열 안정성도 특히 강조되어야 한다. 이형 용이성 및 높은 용매 저항성도 언급할만 하다. 표면을 추가로 개질, 예를 들면, 페인팅 또는 프린팅할 수 있으며, 이 경우 피복물의 접착 강도가 높아야 한다.

본 발명에 따라 수득가능한 중합체는 차, 보트, 레저용품, 펠리트, 파이프, 시트 등을 위한 성형품과 같은 모든 종류의 제품을 제조하고, 전기 및 전자 소자를 제조하기 위한 절연재, 임플란트, 피복 물질용 결합제, 모형제작을 위한 열경화성 조성물 또는 표면 에너지가 낮은 기관(테플론, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌)을 결합하기 위한 접착제로서 특히 적합하다. 본 발명의 조성물은 또한 열중합에 의해 피복물을 제조하는데 사용할 수 있으며, 이때 투명한 조성물 및 심지어 착색된 조성물을 둘다 사용할 수 있다. 백색 및 유색 안료를 둘다 사용할 수 있다. 모든 종류의 소비재를 위한 열가소성 성형 공정에 의한 성형품의 제조도 언급되어야 한다.

본 발명의 조성물은 또한 보호 피막을 제조하는데 특히 적합하다. 본 발명은 또한 본 발명의 조성물을 용매의 존재 또는 부재하에 필름으로서 예를 들면, 침지, 브러싱, 플로우 피복, 롤링, 나이프 피복 또는 방사 피복 기법에 의해 캐리어에 도포하고, 용매를 사용한 경우에는 용매를 제거하며, 필름을 가열하여 중합시킴으로써, 피복 물질을 제조하기 위한 본 발명의 또다른 별법을 제공한다. 이러한 방법을 사용하는데 있어서, 기관의 표면을 개질 또는 보호할 수 있다(부식 보호).

본 발명은 추가로 본 발명의 중합체의 피막이 기관에 도포되어 있는 피복된 캐리어 물질을 제공한다.

본 발명은 또한 본 발명의 중합체로 이루어진 경화 필름을 갖는 피복 기관을 제공한다.

적합한 기관(캐리어 물질)의 예는 유리, 광물질, 세라믹, 플라스틱, 목재, 반금속, 금속, 금속 산화물 및 금속 질화물이다. 필름의 두께는 필수적으로 목적하는 용도에 따라 좌우되며, 예를 들면, 0.1 내지 1000 μm , 바람직하게는 0.5 내지 500 μm , 특히 바람직하게는 1 내지 100 μm 일 수 있다. 피복재는 높은 접착 강도, 우수한 열 특성 및 우수한 기계적 특성 측면에서 주목할만 하다.

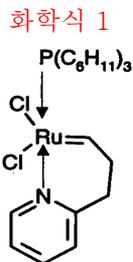
본 발명의 피복재는 브러싱, 나이프 피복, 커텐 피복과 같은 플로우 피복 또는 방사 피복과 같은 공지된 방법으로 제조할 수 있다.

피복시킬 경우, 추가로 1 내지 3개, 바람직하게는 1개의 이중 결합을 함유하고 본원에서 용합된 폴리사이클릭 환 시스템인 사이클로올레핀을 부가적으로 사용하여 열 복분해 중합을 수행할 경우 종종 특히 우수한 결과가 성취된다.

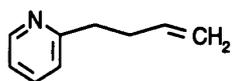
하기에는 본 발명의 실시예가 예시되어 있다.

A) 촉매의 제조

A1) 촉매 1



a) $\text{RuCl}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3(=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)$ 200mg을 메틸렌 클로라이드 10ml에 용해시킨다. 실온(RT)에서, 화학식



(1.1)의 화합물 5당량을 가한다. 실온에서 30분 동안 교반한 후, 반응 혼합물을 진공하에서 농축시키고, 수득된 잔류물을 헥산(3×5ml)으로 세척하여 진공하에서 건조시킨다. 순수한 화학식 1의 생성물이 거의 정량적인 수율로 수득된다.

b) a)와는 다르게, 이소프로판올 250ml 중의 RuCl_2 (시스,시스-사이클로옥타디엔) 5.0g(17.8mmol), 트리에틸아민 5.0ml 및 트리사이클로헥실포스핀 10.0g를 함유하는 갈색 현탁액을 반응시켜 화학식 1의 화합물을 제조할 수 있다. 이들 현탁액을 80℃에서 1시간 동안 교반한다. 수득가능한 적색 투명 용액을 -20℃에서 1시간 동안 냉각시킨다. 디에틸 에테르 중의 1M HCl 용액 35.6ml를 가한 다음, 15분 동안 교반한다. 1-헥산 4.1ml를 황색 현탁액에 가한 다음, 2시간 동안 교반한다. 혼합물을 실온으로 서서히 가온하여 진공하에서 농축시킨다. 메틸렌 클로라이드 150ml와 2-(3-부테닐)피리딘 4.7g을 가한 후, 혼합물을 2시간 동안 교반하여 농축시킨 다음 메탄올 3.25ml로 세척한다. 수득된 담갈색 미분말을 진공하에서 건조시킨다.

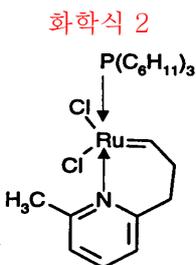
$^1\text{H NMR}$: 19.46 (d, 1, $J_{\text{PH}}=11.4\text{Hz}$, 카벤-H); 7.64, 7.23 (t, m, 3, Py-H); 3.65 (t, 2, γ -H); 2.5-1.2 (m, 35, β -H 및 PCy_3). $^{31}\text{P NMR}$: 36.8.

원소 분석

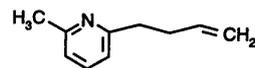
계산치 : C, 54.64; H, 7.41; N, 2.45; Cl, 12.41; P, 5.42

실측치 : C, 55.00; H, 7.56; N, 2.40; Cl, 12.20; P, 5.20

A2) 촉매 2



a) 실시예 A1의 a)의 방법에 의해 $\text{RuCl}_2(\text{=CH-C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ 200mg과 화학식



(2.1)의 화합물 5

당량으로부터 순수한 화학식 2의 화합물을 거의 정량적인 수율로 수득한다.

b) 실시예 A1의 b)의 방법에 따라, $\text{RuCl}_2(\text{시스,시스-사이클로옥타디엔})$ 5.0g(17.8mmol), 트리에틸아민 5.0ml 및 트리사이클로헥실포스핀 10.0g을 1-헥산 4.1ml 및 2-(3-부테닐)-6-메틸피리딘 5.2g과 반응시켜 화학식 2의 화합물을 수득한다.

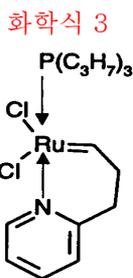
$^1\text{H NMR}$: 19.76 (dt, 1, $J_{\text{PH}}=12.6\text{Hz}$, 카벤-H); 7.50, 7.06 (t, m, 3, Py-H); 3.39 (t, 2, γ -H); 3.25 (s, 3, 오르토-Me Py) ; 2.91 (m, 2, β -H); 2.4-1.2 (m, 33, PCy_3). $^{31}\text{P NMR}$: 34.7.

원소 분석

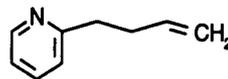
계산치 : C, 55.38; H, 7.57; N, 2.39; Cl, 12.11; P, 5.28

실측치 : C, 56.10; H, 7.80; N, 2.25; Cl, 12.01; P, 5.10

A3) 촉매 3



a) 실시예 A1의 방법에 의해 $\text{RuCl}_2(\text{=CH-C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 200mg과 화학식



(1.1)의 화합물 5당량으로

부터 순수한 화학식 3의 화합물을 거의 정량적인 수율로 수득한다.

b) 실시예 A1의 b)의 방법에 따라, $\text{RuCl}_2(\text{시스,시스-사이클로옥타디엔})$ 5.0g(17.8mmol), 트리에틸아민 5.0ml 및 트리아소프로필포스핀 7.2ml를 헥산 4.1ml 및 2-(3-부테닐)피리딘 4.7g과 반응시켜 화학식 3의 화합물을 수득한다.

$^1\text{H NMR}$: 19.47 (dt, 1, $J_{\text{PH}}=11.7\text{Hz}$, 카벤-H); 7.51, 7.05 (t, m, 3, Py-H); 3.40 (t, 2, γ -H); 2.59 (m, 3, PCHMe_2); 2.50 (m, 2, β -H); 1.41 (dd, 18, PCHMe_2). $^{31}\text{P NMR}$: 44.1.

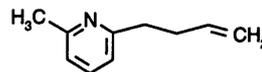
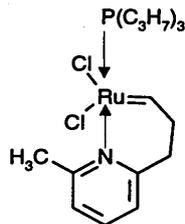
원소 분석

계산치 : C, 45.24; H, 6.70; N, 3.10; Cl, 15.71; P, 6.86

실측치 : C, 45.80; H, 6.90; N, 2.98; Cl, 15.31; P, 6.55

A4) 촉매 4

화학식 4



a) 실시예 A1 방법에 의해 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 200mg과 화학식 (2.1)의 화합물 5당량으로부터 순수한 화학식 4의 화합물을 거의 정량적인 수율로 수득한다.

b) 실시예 A1의 b)의 방법에 따라, $\text{RuCl}_2(\text{시스,시스-사이클로옥타디엔})$ 5.0g(17.8mmol), 트리에틸아민 5.0ml 및 트리이소프로필포스핀 7.2ml를 헥산 4.1ml 및 2-(3-부테닐)-6-메틸피리딘 5.2g과 반응시켜 화학식 4의 화합물을 수득한다.

$^1\text{H NMR}$: 19.78 (dt, 1, $J_{\text{PH}}=13.1\text{Hz}$, 카벤-H); 8.75(d, 1, 오르토-H Py); 7.65, 7.25 (t, m, 3, Py-H); 3.65 (t, 2, γ -H); 3.22(s, 3, 오르토-Me Py); 2.59 (m, 3, PCHMe_2); 2.93 (m, 2, β -H); 1.41(dd, 18, PCHMe_2). $^{31}\text{P NMR}$: 42.3.

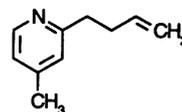
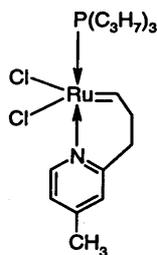
원소 분석

계산치 : C, 46.45; H, 6.93; N, 3.01; Cl, 15.24; P, 6.66

실측치 : C, 46.95; H, 7.05; N, 2.90; Cl, 15.35; P, 6.50

A5) 촉매 5

화학식 5

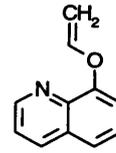
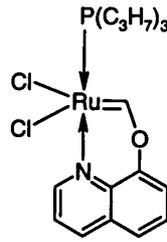


실시예 A1의 방법에 의해 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)[\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3]_2$ 200mg과 화학식 (5.1)의 화합물 2당량으로부터 순수한 화학식 5의 화합물을 거의 정량적인 수율로 수득한다.

$^1\text{H NMR}$: 19.7 (m, 1, 카벤-H). $^{31}\text{P NMR}$: 40.

A6) 촉매 6

화학식 6



실시에 A1의 방법에 의해 $\text{RuCl}_2(\text{=CH-C}_6\text{H}_5)[\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3]_2$ 200mg과 화학식 (6.1)의 화합물 1.5당량으로부터 순수한 화학식 6의 화합물을 거의 정량적인 수율로 수득한다.

$^1\text{H NMR}$: 15.46 (d, 1, $J_{\text{PH}}=11.53\text{Hz}$, 카벤-H); 9.0-7.4 (m, 6, 퀴놀린-H); 2.69 (m, 3, PCHMe_2); 1.47 (m, 18, PCHMe_2). $^{31}\text{P NMR}$: 44.9.

B) 용도 실시예-중합

B1) DCPD(디사이클로펜타디엔)의 중합

a) DCPD(제조원; Shell, 94% 농도, 탈기시킴)를 촉매 0.3(중량)%와 혼합한다.

경화 조건: 80°C에서 1시간, 100°C에서 1시간, 120°C에서 2시간.

DSC(시차 주사 열량계)에 의한 ΔH - 및 T_g 측정, 300°C까지의 TGA(열중력 분석)에 의한 중량 손실을 측정.

촉매	개시 온도 ^a	$\Delta\text{H}[\text{J/g}]$	$T_g[^\circ\text{C}]$	중량손실율[%]
1	55	391	60	9.0
2	<30	n.d.	86	2.4
3	n.d.	360	108	4.5
4	n.d.	380	136	3.4

a 겔화가 시작되는 온도

n.d. 측정되지 않음

b) DCPD(제조원; BFGoodrich, 98% 농도)를 촉매와 혼합한다($[\text{DCPD}]/[\text{촉매}]=7500/1$). 그후, DSC를 사용하여 발열 온도 및 개시 온도를 측정한다. 2차적으로, 폴리DCPD의 유리 전이 온도를 측정한다.

촉매	개시 온도 ^a	$\Delta\text{H}[\text{J/g}]$	$T_g[^\circ\text{C}]$
1	76	257	100
2	35	343	140
3	76	380	137
4	40	371	138
5	45	368	140

B2) 디메틸-2-노보넨-5,6-디카복실레이트의 중합

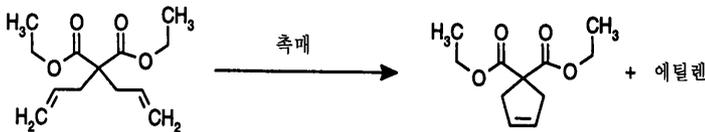
디메틸-2-노보넨-5,6-디카복실레이트를 CH₂Cl₂(40%)에 용해시킨 다음, 이들 용액을 화학식 2의 촉매 3중량%의 존재 하에서 20℃로 항온처리한다. 형성된 중합체를 메탄올로 침전시킨다. M_n 및 M_w를 GPC(겔투과 크로마토그래피)로 측정한다.

시간[h]	수율[%]	M _n [× 10 ³]	M _w /M _n
1.5	22.5	25.3	1.99
4.5	46	28.8	2.12
8	50	30.4	2.02
24	72	23.9	2.06

B3) 노보넨의 중합

화학식 6의 촉매 2mg과 노보넨 200mg(500당량)을 클로로포름 5ml에 용해시킨다. 4시간 후, 중합체를 메탄올에 침전시킴으로써 92% 수율로 수득한다. 중합체에서 90%가 트랜스 이중 결합이다.

B4) 디에틸 디알릴말로네이트의 폐환 반응



촉매(개환 디올레핀을 기준으로 하여 0.5몰%)를 질소 대기하에서 메틸렌 클로라이드 2ml 중의 디에틸 디알릴말로네이트 120mg(0.5mmol)의 용액에 가한다. 이들 혼합물을 제시된 온도에서 교반하면서 반응시키고, 전환율, 즉 사이클릭 올레핀의 형성 정도를 일정한 시간 간격으로 GC를 사용하여 주기적으로 모니터링한다.

촉매	용매	온도(℃)	시간(h)	전환율(%)
3	CH ₂ Cl ₂	실온	24	5.5
3	1,1,2-트리클로로에탄	60	3	7.5
3	1,1,2-트리클로로에탄	60	5	9.6
3	1,1,2-트리클로로에탄	60	24	13
4	1,1,2-트리클로로에탄	실온	0.5	5
4	1,1,2-트리클로로에탄	실온	6	52
4	1,1,2-트리클로로에탄	실온	72	94
4	1,1,2-트리클로로에탄	60	0.5	70
4	1,1,2-트리클로로에탄	60	6	100

B5) 첨가제[산화방지제, HALS(HALS:장애된 아민 광안정화제), UV-흡수제]의 효과

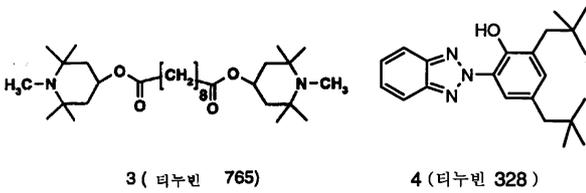
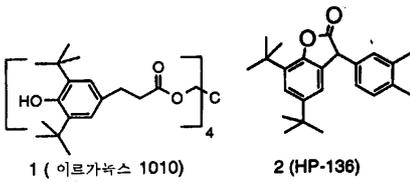
a) DCPD(제조원: BFGoodrich, 98%)를 표에 제시되어 있는 관련 촉매 0.03중량% 및 표에 제시된 양의 관련 첨가제와 혼합한다.

경화 조건 : 120℃에서 2시간, 150℃에서 1시간.

DSC로 T_g 측정.

촉매	부가되는 첨가제	DCPD 중의 첨가제의 함량 (중량%)	T _g
3	-	-	142

4	-	-	140
3	1	1	140
3	2	1	140
3	3	1	141
3	4	1	139
3	1	2	140
3	1	5	139
4	1	1	140
4	2	1	139
4	3	1	139
4	4	1	140
4	1	2	139
4	1	5	139



b) a)에서와 동일한 실험 조건하에서, 첨가제 혼합물을 사용한다.

첨가제 혼합물 1 : 이르가녹스 1010(1) 0.75중량%

이르가녹스 HP 136(2) 0.25중량%

티누빈 765(3) 0.40중량%

첨가제 혼합물 2 : 이르가녹스 1010(1) 0.75중량%

이르가녹스 HP 136(2) 0.25중량%

티누빈 765(3) 0.40중량%

티누빈 328(4) 0.20중량%

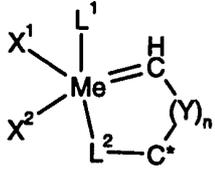
측매	부가되는 첨가제(혼합물)	T _g (°C)
A	-	142
B	-	140
A	1	140
B	1	141
A	2	142
B	2	139

(57) 청구의 범위

청구항 1.

화학식 I의 화합물.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

Me는 루테튬 또는 오스뮴이고,

X¹ 및 X²는 각각 독립적으로 음이온성 리간드이거나, X¹과 X²는 짝 비스-음이온성 리간드를 형성하며,

Y는 산소, 황, -NR⁷- 또는 -PR⁷- 그룹이고, 여기서, R⁷은 수소이거나, C₁-C₆ 알킬, C₆-C₁₃ 아르알킬, 설포닐 및 -C(=O)R^{s2}그룹으로부터 선택된 치환체이고, R^{s2}는 수소이거나, C₁-C₁₂ 알킬, C₂-C₁₂ 알케닐, C₃-C₁₂ 사이클로알킬, C₃-C₁₂ 사이클로알케닐, C₂-C₁₁ 헤테로사이클로알킬, C₂-C₁₁ 헤테로사이클로알케닐, C₅-C₁₂ 아릴, C₁-C₉ 헤테로아릴, C₆-C₁₄ 아르알킬, C₂-C₁₃ 헤테로아르알킬, C₆-C₁₄ 아르알케닐 및 C₃-C₁₃ 헤테로아르알케닐 그룹으로부터 선택된 치환체이고,

n은 0 또는 1이며,

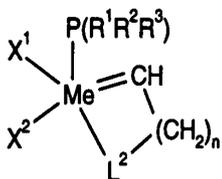
L¹은 3급 포스핀이고,

L²는 금속 원자에 배위되며 브릿지 그룹 C*를 통해 카벤 그룹의 탄소원자 및 Y에 결합되는 중성 e⁻ 공여체 리간드이다.

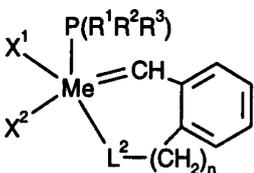
청구항 2.

제1항에 있어서, 화학식 Ia, Ib 또는 Ic의 화합물.

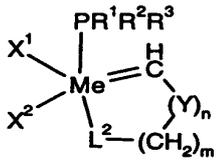
화학식 Ia



화학식 Ib



화학식 Ic



위의 화학식 Ia 내지 Ic에서,

Me는 루테튬 또는 오스뮴이고,

X¹ 및 X²는 각각 독립적으로 음이온성 리간드이거나, X¹과 X²는 함께 비스-음이온성 리간드를 형성하며,

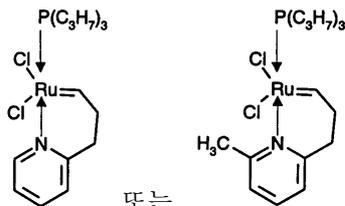
Y는 산소, 황, -NR⁷- 또는 -PR⁷- 그룹이고, 여기서, R⁷은 수소이거나, C₁-C₆ 알킬, C₆-C₁₃ 아르알킬, 설포닐 및 -C(=O)R^{S2} 그룹으로부터 선택된 치환체이고, R^{S2}은 수소이거나, C₁-C₁₂ 알킬, C₂-C₁₂ 알케닐, C₃-C₁₂ 사이클로알킬, C₃-C₁₂ 사이클로알케닐, C₂-C₁₁ 헤테로사이클로알킬, C₂-C₁₁ 헤테로사이클로알케닐, C₅-C₁₂ 아릴, C₁-C₉ 헤테로아릴, C₆-C₁₄ 아르알킬, C₂-C₁₂ 헤테로아르알킬, C₅-C₁₄ 아르알케닐 또는 C₂-C₁₂ 헤테로아르알케닐 그룹으로부터 선택된 치환체이고,

n은 0 또는 1이며,

m은 0, 1, 2 또는 3이고,

L²는 금속원자에 배위되며 브릿지 그룹 C*를 통해 카벤 그룹의 탄소원자 및 Y에 결합되는 중성 e⁻ 공여체 리간드이다.

청구항 3.

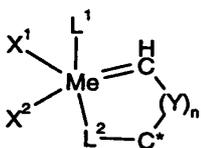


제1항에 있어서, 화학식 또는 의 화합물.

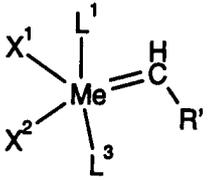
청구항 4.

화학식 III의 화합물을 화학식 IV의 화합물과 반응시킴을 포함하는, 제1항에 따르는 화학식 I의 화합물의 제조방법.

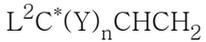
화학식 I



화학식 III



화학식 IV



위의 화학식 I, III 및 IV에서,

Me, X^1 , X^2 , Y, n, L^1 , L^2 및 C^* 는 제1항에서 정의한 바와 같고,

R' 는 C_1 - C_{20} 알킬, C_3 - C_{12} 사이클로알킬, C_2 - C_{11} 헤테로사이클로알킬, C_5 - C_{12} 아릴, C_1 - C_9 헤테로아릴 및 C_6 - C_{14} 아르알킬 그룹으로부터 선택된 치환체이며, 여기서, 알킬, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 아르알킬은 비치환되거나 C_1 - C_6 알킬, C_1 - C_6 알콕시, C_1 - C_6 할로알킬, C_6 - C_{16} 아릴, $-NO_2$, SO_3^- , 암모늄 및 할로젠 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체로 치환되고,

L^3 은 중성 e^- 공여체 리간드이다.

청구항 5.

디사이클로펜타디엔, 또는 2 내지 4개의 환을 가지며, 비치환되거나 치환되고, 하나 이상의 환 내에 O, S, N 또는 Si와 같은 헤테로원자를 함유할 수 있고/있거나 융합된 방향족 또는 헤테로방향족 환을 함유할 수 있는 융합 및/또는 브릿징된 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 환 시스템으로부터 선택된 다른 개질 사이클로올레핀, 또는 상기 다른 개질 사이클로올레핀과 혼합된 디사이클로펜타디엔(α)과, 단량체의 양을 기준으로 하여, 0.001 내지 20몰%의 양으로 하나 이상의 화학식 I의 화합물(β)(여기서, Me, X^1 , X^2 , Y, n, L^1 및 L^2 는 제1항에서 정의한 바와 같다) 및, 경우에 따라, 추가의 중합체용 첨가제를 포함하는 조성물.

청구항 6.

삭제

청구항 7.

제1항에 따르는 화학식 I의 화합물을 사용함을 특징으로 하는, 복분해 중합체의 제조, 디엔의 폐환, 이중 결합 부분의 이성체화 또는 불포화 중합체의 분해 방법.

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제