

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2011-521069

(P2011-521069A)

(43) 公表日 平成23年7月21日(2011.7.21)

(51) Int.Cl.

C08G 61/06 (2006.01)

F 1

C08G 61/06

テーマコード (参考)

4 J 0 3 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

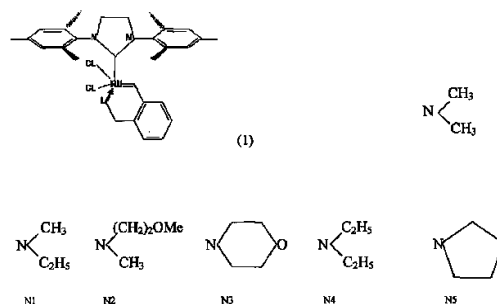
(21) 出願番号	特願2011-510451 (P2011-510451)	(71) 出願人	510230229
(86) (22) 出願日	平成20年12月24日 (2008.12.24)		リミテッド・ライアビリティ・カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成22年8月25日 (2010.8.25)		・” ユナイテッド・リサーチ・アンド・デ
(86) 国際出願番号	PCT/RU2008/000794		ベロップメント・センター”
(87) 国際公開番号	W02009/142535		ロシア119333モスクワ、レニンスキ
(87) 国際公開日	平成21年11月26日 (2009.11.26)		ー・プロスペクト55/1番、ストロエニ
(31) 優先権主張番号	2008148502		エ2
(32) 優先日	平成20年12月10日 (2008.12.10)	(74) 代理人	100081422
(33) 優先権主張国	ロシア (RU)		弁理士 田中 光雄
(31) 優先権主張番号	2008131456	(74) 代理人	100101454
(32) 優先日	平成20年7月31日 (2008.7.31)		弁理士 山田 卓二
(33) 優先権主張国	ロシア (RU)	(74) 代理人	100088801
(31) 優先権主張番号	2008120013		弁理士 山本 宗雄
(32) 優先日	平成20年5月22日 (2008.5.22)	(74) 代理人	100126789
(33) 優先権主張国	ロシア (RU)		弁理士 後藤 裕子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジシクロペンタジエンのメタセシス重合触媒、その製造方法および重合方法

(57) 【要約】

本発明は、ジシクロペンタジエン (DCPD) 開環メタセシス重合触媒およびその製造に関する。式 (1) のメタセシス重合触媒 (式中、Lは、N1、N2、N3、N4、N5を含む群から選択される置換基である。) の権利を主張する。式 (1) の触媒 (式中、LはN₁～N₅である。) の製造方法は、第2世代グラブス触媒をN、N-ジアルキル- (2-ビニルベンジル) アミンまたは1- (2-ビニルベンジル) ピロリジンまたは4- (2-ビニルベンジル) モルホリンと、不活性雰囲気中で60～85℃において溶媒の存在下において反応させ、ジアルキル-は、メチルエチレン-またはメチル (2-メトキシエチル) である。更に、式 (1) の触媒 (式中、LはN₁～N₅またはNである。) の製造方法も開示する。この方法は、ルテニウムのトリフェニルホスフィン錯体を、テトラヒドロフラン中で溶媒沸点において不活性雰囲気中で1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オールと相互作用させ、次に室温において不活性雰囲気中でトリシクロヘキシルホスフィンと相互作用させ、そのようにして製造されるルテニウムのインデニリデン錯

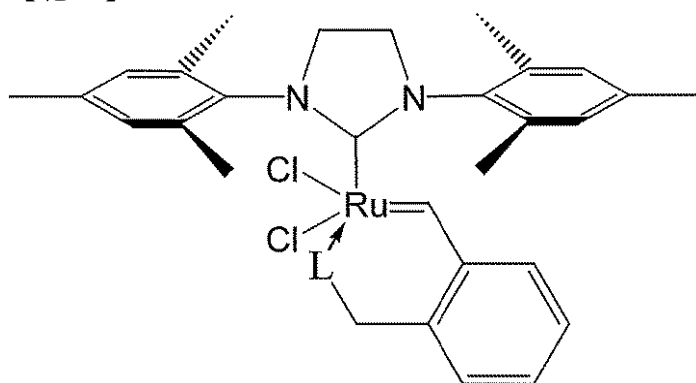


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次式：

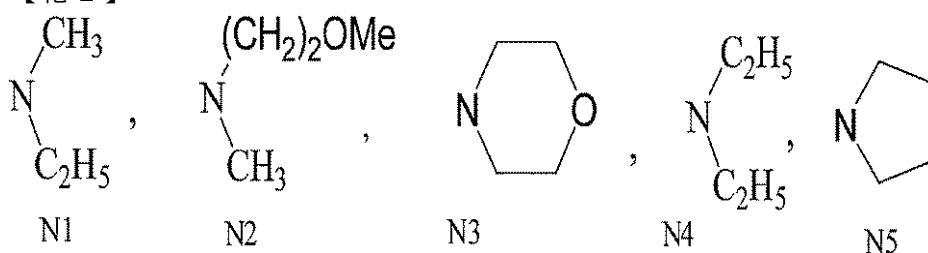
【化 1】



10

(式中、Lは、

【化 2】



20

を含む群から選択される置換基である。)

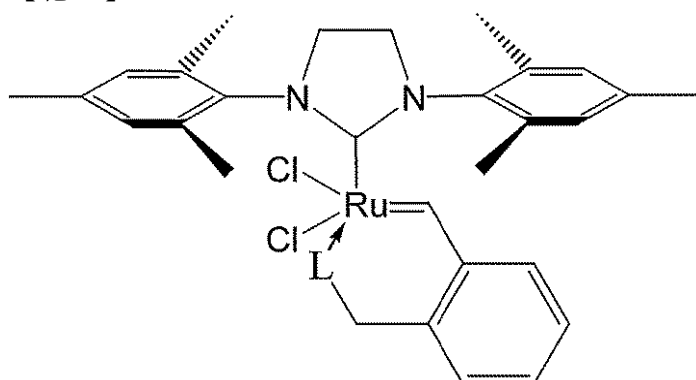
のジシクロペンタジエン開環メタセシス重合用触媒。

【請求項 2】

不活性雰囲気中で温度 60～85℃において溶媒の存在下において第 2 世代グラブス触媒を (N, N-ジアルキル- (2-ビニルベンジル) アミンまたは 1- (2-ビニルベンジル) ピロリジンまたは 4- (2-ビニルベンジル) モルホリンと相互作用させ、ジアルキルがメチルエチルまたはメチル (2-メトキシエチル) である、次式：

30

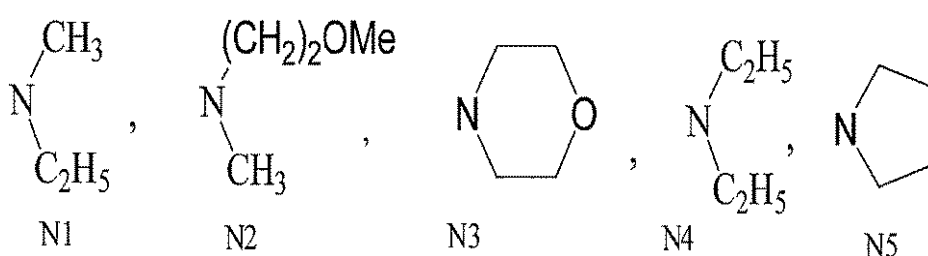
【化 3】



40

(式中、Lは、

【化 4】



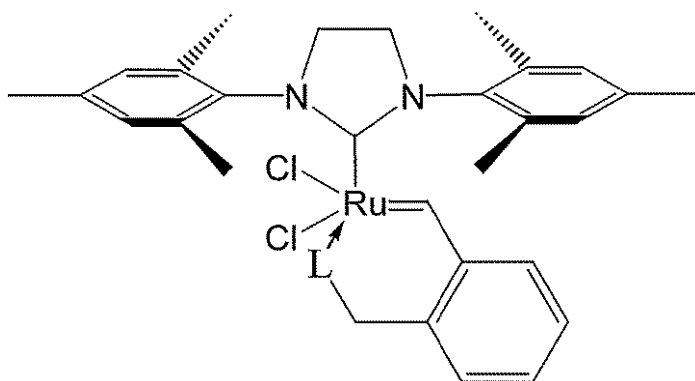
50

を含む群から選択される置換基である。)の触媒の製造方法。

【請求項 3】

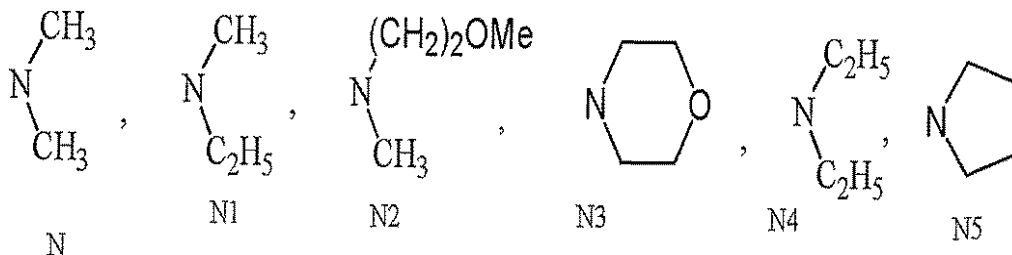
ルテニウムのトリフェニルホスフィン錯体を 1, 1-ジフェニル-2-プロピリン-1-オールと、テトラヒドロフラン中で溶媒が沸騰する温度において不活性雰囲気中で相互作用させ、次にトリシクロヘキシルホスフィンと室温において不活性雰囲気中で相互作用させ；生じるルテニウムのインデニリデン錯体を回収し、次に段階的に、1つのリアクター中で、トルエン中で 60～70℃において加熱しながら不活性雰囲気中で 1, 3-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジンおよび 2-(N, N-ジアルキルアミノエチル)スチレンまたは 1-(2-ビニルベンジル)ピロリジンまたは 4-(2-ビニルベンジル)モルホリンと相互作用させ、ジアルキルがジメチル、ジエチル、またはメチルエチルまたはメチル(2-メトキシエチル)である、次式：

【化 5】



(式中、L は、

【化 6】



を含む群から選択される置換基である。)の触媒の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の触媒を用いて基質対触媒のモル比 70000:1～200000:1 で重合を行う、ジシクロペンタジエンのメタセシス重合方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

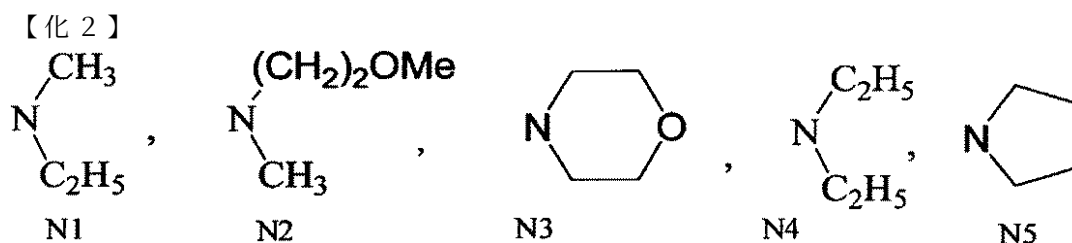
【0001】

本発明は、ジシクロペンタジエン(DCPD)メタセシス重合用触媒およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

触媒活性が制御された一連のメタセシス重合用触媒は既知であり、Grubbsによって公開され、California Institute of Technologyによって特許が取得されている[UNG THAY; SCHRODI YANN, US 2005261451 2005-11-24; A. Hejl, M. W. Day, R. H. Grubbs Organometallics 2006, 25, 6149-6154



から選択される置換基である。)

のジシクロペンタジエンメタセシス重合用触媒を創り出した。

【0011】

請求項に記載の触媒は、特許〔US2005261451〕に開示されている触媒よりも優れており、モノマー：触媒のモル比70000：1～200000：1で、高い適用特性を有するポリジシクロペンタジエンの製造を可能にし、一方、既知の触媒に関して、この比は30000：1～40000：1である（US2005261451 2005-11-24）。

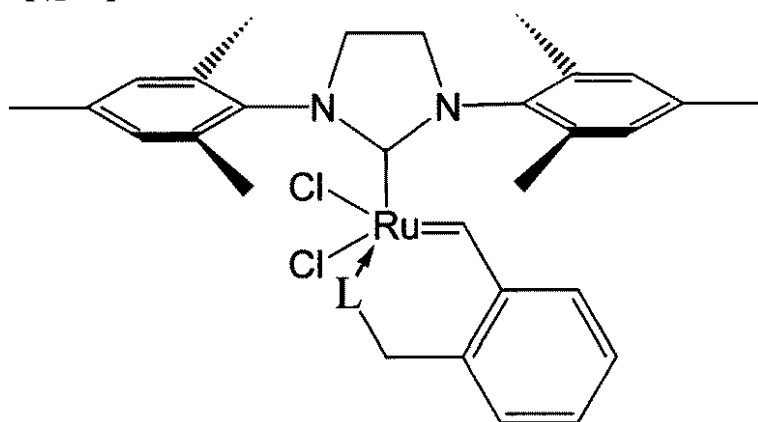
【0012】

課題のセットに従って、発明者らは、請求項に記載の触媒の製造方法を開発した。

【0013】

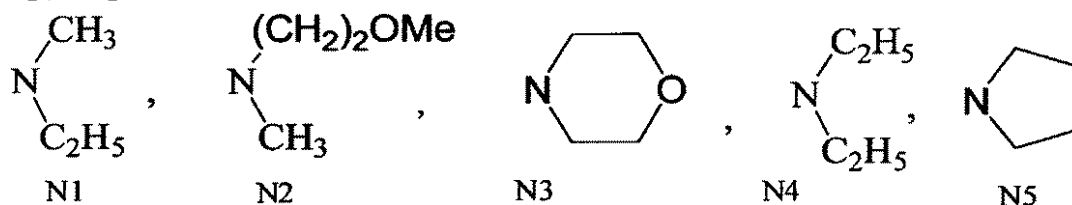
次式：

【化 3】



(式中、Lは、下記群：

【化 4】



から選択される置換基である。)

の触媒を製造するために、第2世代グラブス触媒（GII）を、不活性雰囲気中で温度60～85℃において、溶媒の存在中で、N，N-ジアルキル（2-ビニルベンジル）アミンまたは1-（2-ビニルベンジル）ピロリドンまたは4-（2-ビニルベンジル）モルホリンと相互作用させ、ジアルキルはメチルエチルまたはジエチルまたはメチル（2-メトキシエチル）である。

【0014】

次式：

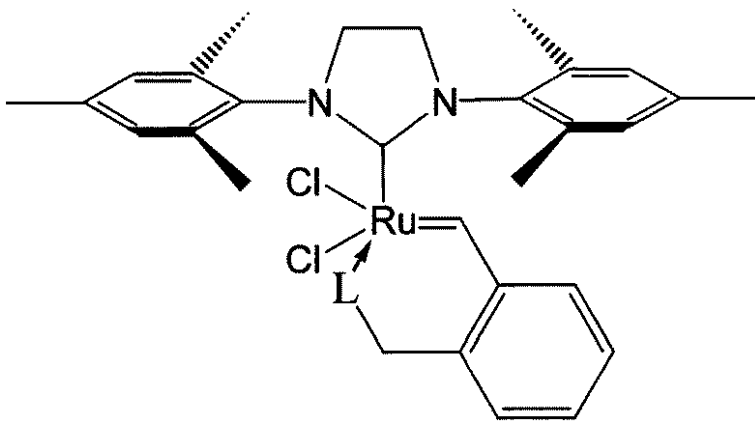
10

20

30

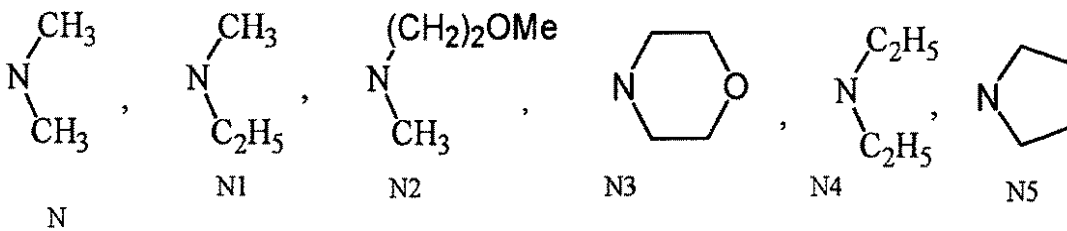
40

【化 5】



(式中、Lは、下記群：

【化 6】



から選択される置換基である。)

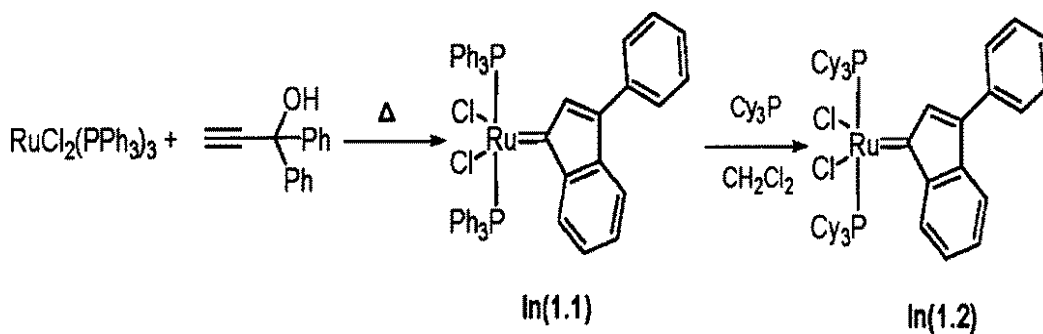
の触媒を製造するために、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ を、テトラヒドロフラン中で溶媒が沸騰する温度において、不活性雰囲気中で1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オールと相互作用させ、次に室温において不活性雰囲気中でトリシクロヘキシルホスフィンと相互作用させ；ルテニウムのインデニリデン錯体を単離し、次に1つのリアクターにおいてトルエン中で60～70℃に加熱しながら不活性雰囲気中で段階的に1, 3-ビス-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-2-トリクロロメチル-イミダゾリジンおよび2-(N, N-ジアルキル-アミノメチル)スチレンまたは1-(2-ビニル-ベンジル)ピロリジンまたは4-(2-ビニル-ベンジル)モルホリンと相互作用させ、ジアルキルはジメチル、ジエチルまたはメチルエチルまたはメチル(2-メトキシエチル)である。

【0015】

この方法は、2つのパーツからなる。グラブスの第2世代触媒の代わりに改良された方法で製造されたインデニリデン錯体In(1.2)を適用する。

【0016】

【化 7】



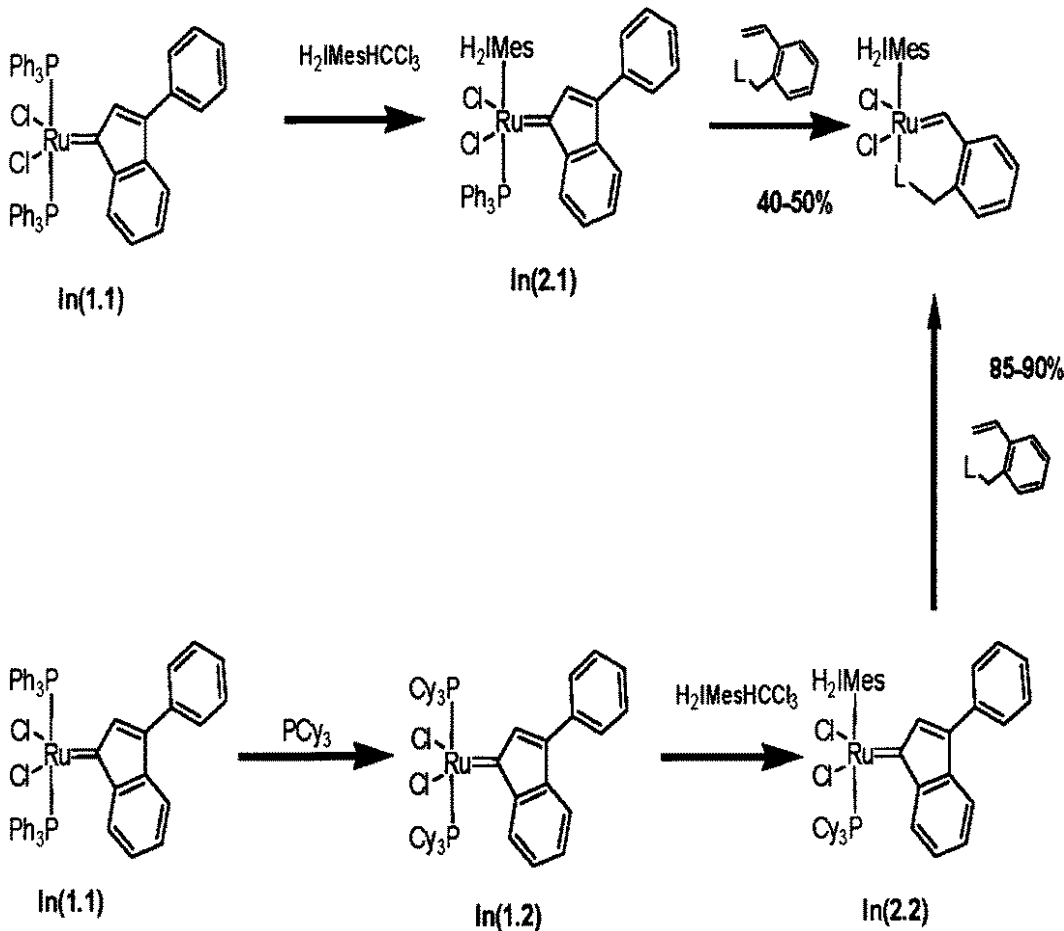
【0017】

第1パート(前駆体の合成)は、中間生成物の単離なしに行われる2つの段階からなる。 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ と1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オールとを処理することによるルテニウムのインデニリデントリフェニルホスフィンカルベン錯体の合成およびトリシクロヘキシルホスフィン錯体の製造である。第2パートは、インデニリデ

ン錯体の N-複素環カルベン前駆体：[1, 3-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン-CSIMes(H)(CCl₃)]および標的生成物の形成に関連するアミノスチレンでの処理を含む。第1世代のグラブス触媒の代わりに、この方法は改良された技術によって製造されるインデニリデン錯体(In1, 2)を使用する。標的生成物の収率は、刊行物によると、75~90%である。

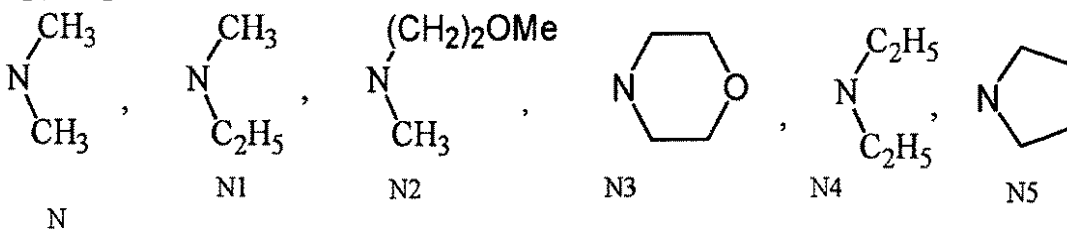
【0018】

【化8】



(式中、Lは、下記群：

【化9】



から選択される置換基である。)

【0019】

ジシクロペンタジエンメタセシス重合の方法は、請求項に記載の触媒を、基質対触媒のモル比70000:1~200000:1で用いて重合を行うことからなる。この触媒を用いるメタセシス重合は、触媒が35℃においてモノマーへの良好な溶解性を有するので、触媒のモノマーへの溶解性の増加によって触媒消費の低減を可能にする。

【0020】

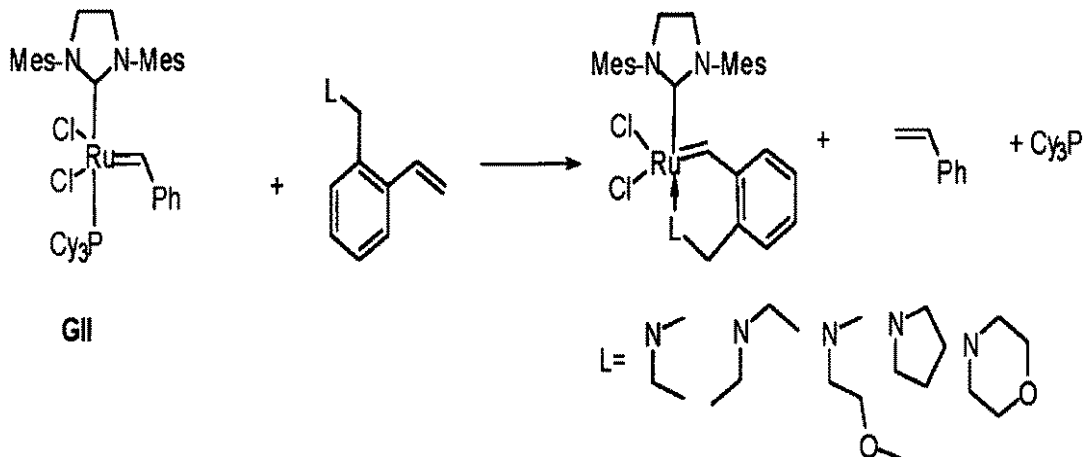
発明を実施するための最良の形態

第2世代グラブス触媒(GII)と、関連アミン誘導体である2-ビニルベンジルアミンとの、不活性雰囲気中で温度60~85℃において溶媒の存在中での相互作用によって触媒を製造する。

【0021】

このプロセスのスキームは下記の通りである：

【化10】



10

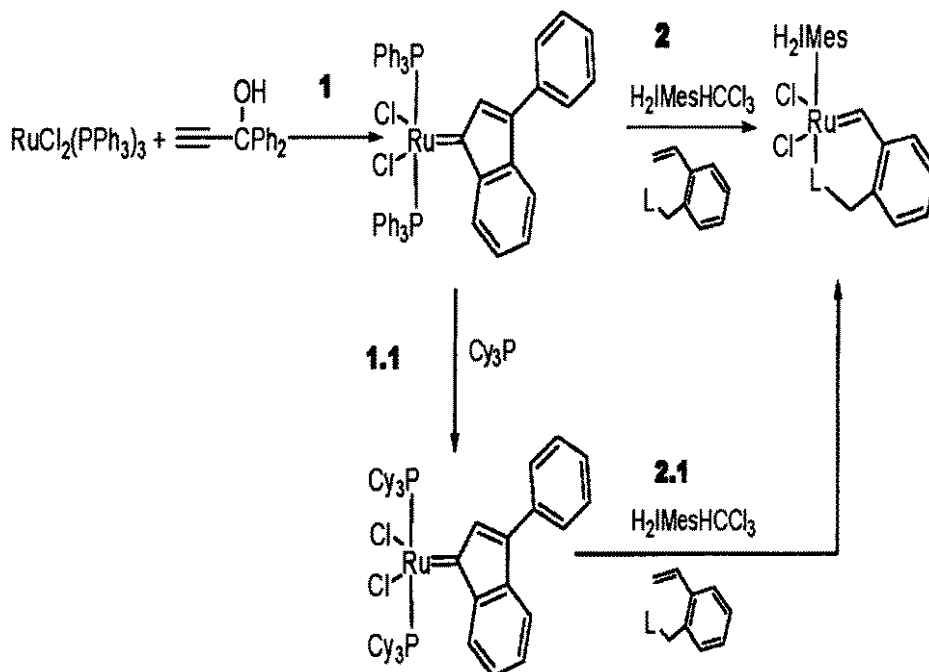
【0022】

標的生成物の収率は70～98%である。

【0023】

下記スキームに従って、触媒をルテニウム塩化物のトリフェニルホスフィン錯体から製造する：

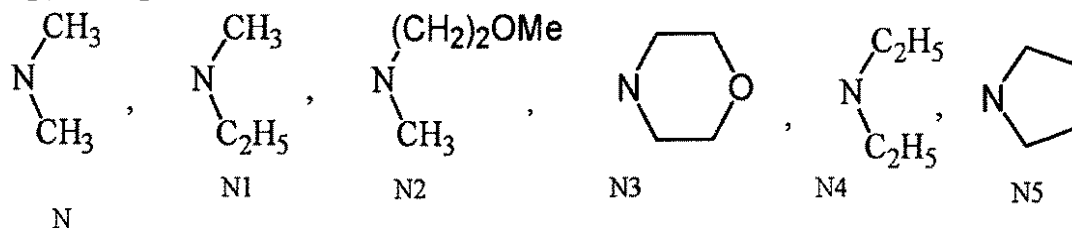
【化11】



30

(式中、Lは、下記群：

【化12】



40

から選択される置換基である。)

【0024】

スキーム5

50

ルテニウム塩化物のトリフェニルホスフィン錯体は、ジフェニルプロピノールと相互作用して、トリフェニルホスフィン配位子を有するルテニウムのインデニリデン錯体 In (1. 1) を生成する。次に、In (1. 1) を、イミダゾールのクロロホルムアダクトおよびアミノスチレンによる更なる処理を伴って、トリシクロヘキシルホスフィンとの反応に導入する。

【0025】

段階1は、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ と 1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オールとのテトラヒドロフラン中での沸騰を伴って、収率99%で行われる。

【0026】

段階1. 1は、段階1の後に室温において、生成物回収を除いて収率90~93%で行われる。

10

【0027】

段階2. 1は、トルエン中で60~70℃において、収率86~90%で行われる。

【0028】

段階2は、トルエン中で60~70℃において、収率40~50%で行われる。

【0029】

ジシクロペンタジエンのメタセシス重合は、請求項に記載の触媒を、基質対触媒のモル比70000:1~200000:1で用いて行われる。触媒を35℃においてDCPD中に溶解する。次に、得られる混合物を50℃において20分間加熱し、次に200℃において30分間加熱する。

20

【0030】

下記実施例を用いて本発明を説明する。

【実施例】

【0031】

反応システムへの水分や空気の侵入を排除する条件下で触媒の合成を行った。シュレンクの技術 (Shlenk's techniques) および真空システムおよびドライアルゴンのラインに接続されたリアクターを使用した。標準方法を用いて溶媒-塩化メチレン、トルエン、ヘキサン、メタノールを乾燥させ、不活性雰囲気中で保持した [Armarego, Wilfred, L. F.; Chai, Christina, L. L. (2003). Purification of Laboratory Chemicals (第5版). Elsevier.]。2-ビニル-N, N-アルキルベンジルアミンを既知の方法で製造した [G/S/Kolesnikov, Synthesis of vinyl derivatives of aromatic and heterocyclic compounds, 1960]。

30

【0032】

実施例1

第2世代グラブス触媒 (GII) 220mg (0.26mmol) を25mlシュレンクフラスコに入れた。このフラスコはアルゴンで満たされており、純粋なトルエン4ml中の(2-メトキシエチル)メチル(2-ビニルベンジル)アミン186mg (0.91mmol) の溶液を添加した。反応混合物を10分間85℃において加熱し、次に冷却し、溶媒を真空中で蒸発させた。残留物をヘキサンで洗浄し、真空中で乾燥した。緑色結晶の形態で触媒N2を170mg (98%) 得た。¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δH: 1.81 (3H, c), 2.19-2.58 (18H, m), 2.96-3.14 (6H, m), 3.38 (1H, m), 3.95 (1H, m), 4.04 (4H, m), 5.34 (1H, d, J13.7Hz), 6.58 (1H, d, J7.3Hz), 6.95-7.13 (6H, m), 7.46 (1H, t, J7.3Hz), 18.75 (1H, c)。

40

【0033】

実施例2

実施例1と同様に、60℃において1時間加熱し、N2を163mg (94%) 得た。

50

【0034】

実施例 3

第2世代グラブス触媒 (G I I) 200 mg (0.23 mmol) を 25 ml シュレンクフラスコに入れた。このフラスコはアルゴンで満たされており、純粋なトルエン 4 ml 中の N-メチル-N-(2-ビニルベンジル) エチルアミン 140 mg (0.78 mmol) の溶液を添加した。反応混合物を 20 分間 85 °C において加熱し、次に冷却し、溶媒を真空中で蒸発させた。残留物をメタノールで洗浄し、真空中で乾燥した。緑色結晶の形態で触媒 N1 を 125 mg (83 %) 得た。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δH: 0.48 (3H, t, J 7.1 Hz), 1.64 (3H, c), 1.97 (4H, m), 2.35–2.93 (16H, m), 3.24 (1H, m), 4.03 (4H, m), 5.26 (1H, d, J 14.4 Hz), 6.55 (1H, d, J 7.2 Hz), 6.90–7.1 (6H, m), 7.41 (1H, t, J 7.2 Hz), 18.70 (1H, c).

10

【0035】

実施例 4

実施例 3 と同様に、60 °C において 1 時間加熱し、N1 を収量 127 mg (84 %) で得た。

【0036】

実施例 5

第2世代グラブス触媒 (G I I) 220 mg (0.26 mmol) を、4-(2-ビニルベンジル) モルホリン 186 mg (0.91 mmol) を有する純粋なトルエン 4 ml 中で 10 分間 85 °C において加熱した。トルエンを蒸発させ、ヘキサン 5 ml を添加した。残留物を濾過し、ヘキサンおよび冷メタノール 4 ml で洗浄した。148 mg の 86 % 錯体 N3 を得た。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δH: 1.56 (2H, c), 2.06 (2H, m), 2.32–2.75 (16H, m), 3.08 (2H, m), 3.25 (2H, m), 3.57 (2H, m), 4.11 (4H, m), 4.15 (2H, m), 6.60 (1H, d, J 7.2 Hz), 7.00 (1H, d, J 8.2 Hz), 7.07 (4H, c), 7.17 (1H, t, J 7.2 Hz), 7.42 (1H, t, J 7.2 Hz), 18.92 (1H, c)

20

【0037】

実施例 6

実施例 5 と同様に、60 °C において 1 時間加熱した。N3 の収量 145 mg (83 %)

30

【0038】

実施例 7

第2世代グラブス触媒 (G I I) 170 mg (0.2 mmol) を 25 ml シュレンクフラスコに入れた。このフラスコはアルゴンで満たされており、ドライトルエン 4 ml 中の N,N-ジエチル-(2-ビニルベンジル) アミン 114 mg (0.6 mmol) の溶液を添加した。反応混合物を 2 時間加熱し (70 °C)、次に冷却し、溶媒を真空中で蒸発させた。シクロヘキサン：テトラヒドロフラン = 4 : 1 混合物を用いて抽出することによるシリカゲルプレパラティブクロマトグラフィ (preparative chromatography) を用いて生成物を回収した。緑色結晶の形態で触媒 N4 を 115 mg (71 %) 得た。

40

【0039】

実施例 8

第2世代グラブス触媒 (G I I) 200 mg (0.23 mmol) を 25 ml シュレンクフラスコに入れた。このフラスコはアルゴンで満たされており、純粋なトルエン 4 ml 中の 1-(2-ビニルベンジル) ピロリジン 110 mg (0.57 mmol) の溶液を添加した。反応混合物を 20 分間 70 °C において加熱し、次に冷却し、溶媒を真空中で蒸発させた。残留物をメタノールで洗浄し、真空中で乾燥させた。緑色結晶の形態の触媒 N5 を 109 mg (71 %) 得た。¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δH: 1.

50

2.7 (2H, m), 1.44 (2H, m), 2.09 (2H, m), 2.38 (12H, c), 2.47 (6H, c), 4.07 (4H, m), 4.21 (2H, m), 6.69 (1H, d, J 7.5 Hz), 6.97 (1H, d, J 7.5 Hz), 7.03 (4H, c), 7.16 (1H, t, J 7.5 Hz), 7.48 (1H, t, J 7.5 Hz), 18.79 (1H, c).

【0040】

実施例 9

$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 15 g (15.64 mmol)、1,1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール 5.3 g (25.45 mmol) を 1000 ml シュレンクフラスコに入れ、アルゴンでパージした。純粋なテトラヒドロフラン 800 ml を添加し、3 時間アルゴン下で還流した。混合物を真空中で 50% まで蒸発させ、トリシクロヘキシルホスフィン 14 g (50.04 mmol) をアルゴンの流れの中で添加し、8 時間周囲温度において攪拌した。溶媒を真空中で蒸発させ、残留物にアセトン 400 ml を添加し、次に懸濁液を -40°C において 10 時間貯蔵した。残留物を濾過し、段階的にメタノール、アセトン、ヘキサンで洗浄し、真空中で乾燥させた。ルテニウムのインデニリデン錯体 $\text{In}(1.2)$ 15.3 g を収量 14.83 mmol (94.8%) で得た。

【0041】

実施例 10

純粋なトルエン 210 ml 中の $\text{In}(1.2)$ 9.23 g (10 mmol) 1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン 7.232 g (17 mmol) を 250 ml シュレンクフラスコに入れ、不活性雰囲気中で 70°C において 15 時間加熱した。混合物を冷却し、アミノスチレン 4.036 g (25 mmol) をアルゴンの流れの中で添加し、次に 3.5 時間加熱した。混合物を冷却し、濾過し、トルエンを真空中で蒸発させ、残留物をヘキサン 55 ml 中に懸濁した。混合物を -40°C において 10 時間保持した。残留物を濾過し、ヘキサン 2×15 ml およびメタノール 3×15 ml で洗浄した。真空中での乾燥後、錯体 N を 5.366 g (85.8%) で得た。NMR ^1H (300 MHz CD_2Cl_2) 1.75 (6H, c); 2.33 (18H, br. d); 4.01 (6H, br. c); 6.63 (1H, d, J 7.6 Hz); 6.94 m. (5H); 7.11 (1H, t, J 7.6 Hz); 7.43 (1H, t, J 7.6 Hz); 18.58 c. (1H).

【0042】

実施例 11

純粋なトルエン 210 ml 中の $\text{In}(1.2)$ 0.923 g (1 mmol)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン 0.723 g (1.7 mmol) を 25 ml シュレンクフラスコに入れ、不活性雰囲気中で 70°C において 15 時間加熱した。混合物を冷却し、ジエチル(2-ビニルベンジル)アミン 0.662 g (3.5 mmol) をアルゴンの流れの中で添加し、次に 6 時間加熱した。混合物を冷却し、濾過し、トルエンを真空中で蒸発させ、残留物をヘキサン 5.5 ml 中に懸濁した。混合物を -40°C において 10 時間保持した。残留物を濾過し、ヘキサンおよびメタノールで洗浄した。真空中での乾燥後、触媒 N 4 を 0.477 g (73%) で得た。

【0043】

実施例 12

実施例 11 と同様に、 60°C において 15 および 6 時間加熱し、N 4 を 0.424 g (64%) で得た。

【0044】

実施例 13

純粋なトルエン 210 ml 中の $\text{In}(1.2)$ 0.923 g (1 mmol)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン 0.723 g (1.7 mmol) を 250 ml シュレンクフラスコに入れ、不活性雰囲気中

で70℃において15時間加熱した。混合物を冷却し、1-(2-ビニルベンジル)ピロリジン0.655g(3.5mmol)をアルゴンの流れの中で添加し、次に6時間加熱した。混合物を冷却し、濾過し、トルエンを真空中で蒸発させ、残留物をヘキサン5.5ml中に懸濁した。混合物を-40℃において10時間保持した。残留物を濾過し、ヘキサンおよびメタノールで洗浄した。真空乾燥後、N5を0.488g(75%)得た。

【0045】

実施例14

実施例13と同様に、60℃において15時間加熱した。N5を0.437g(67%)得た。

【0046】

実施例15

純粋なトルエン210ml中のIn(1.2)0.923g(1mmol)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン0.723g(1.7mmol)を25mlシュレンクフラスコに入れ、次に15時間加熱した。混合物を冷却し、N-メチル-N-(2-ビニルベンジル)ビニルアミン0.628g(3.5mmol)をアルゴンの流れに添加し、不活性雰囲気中で3.5時間加熱した。混合物を冷却し、濾過し、トルエンを真空中で蒸発させ、残留物をヘキサン5.5ml中に懸濁した。混合物を-20℃において10時間保持した。残留物を濾過し、ヘキサンおよびメタノールで洗浄した。真空乾燥後、N1を0.510g(78%)得た。

【0047】

実施例16

実施例15と同様に、60℃において15時間加熱した。N1を0.503g(77%)得た。

【0048】

実施例17

純粋なトルエン210ml中のIn(1.2)0.923g(1mmol)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン0.723g(1.7mmol)を25mlシュレンクフラスコに入れ、不活性雰囲気中で70℃において15時間加熱した。混合物を冷却し、(2-メトキシエチル)メチル(2-ビニルベンジル)アミン0.715g(3.5mmol)をアルゴンの流れに添加し、次に3.5時間加熱した。混合物を冷却し、濾過し、トルエンを真空中で蒸発させ、残留物をヘキサン5.5ml中に懸濁した。混合物を-40℃において10時間保持した。残留物を濾過し、ヘキサンおよびメタノールで洗浄した。真空乾燥後、N2を0.540g(81%)得た。

【0049】

実施例18

実施例17と同様に、60℃において15時間加熱した。N2を0.542g(81%)得た。

【0050】

実施例19

純粋なトルエン210ml中のIn(1.2)0.923g(1mmol)、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジン0.723g(1.7mmol)を25mlシュレンクフラスコに入れ、不活性雰囲気中で70℃において15時間加熱した。混合物を冷却し、4-(2-ビニルベンジル)モルホリン0.710g(3.5mmol)をアルゴンの流れの中で添加し、次に3.5時間加熱した。混合物を冷却し、濾過し、トルエンを真空中で蒸発させ、残留物をヘキサン5.5ml中に懸濁した。混合物を-40℃において10時間保持した。残留物を濾過し、ヘキサンおよびメタノールで洗浄した。真空乾燥後、N3を収量0.522g(79%)で得た。

【0051】

10

20

30

40

50

実施例 20

実施例 19 と同様に、60℃において15時間加熱した。N3を0.516g(78%)得た。

【0052】

実施例 21

錯体 In(2.2)253mg(0.26mmol)を25mlシュレンクフラスコに入れた。フラスコをアルゴンでバージし、純粋なトルエン4ml中のN-メチル-N-(2-ビニルベンジル)エチルアミン170mg(0.94mmol)の溶液を添加した。反応混合物を7時間70℃において加熱し、次に冷却し、溶媒を真空中で蒸発させた。残留物をメタノールで洗浄し、真空中で乾燥した。緑色結晶の形態のN1を135mg(80%)得た。

10

【0053】

実施例 22

実施例 21 と同様に、60℃において7時間加熱した。N3を収量127mg(75%)で得た。

【0054】

実施例 23

錯体 <<N>>1.37mg(0.0017mmol)を35℃において純度99%のジシクロペンタジエン(DCPD)26.87g(173mmol)中に溶解する(触媒対DCPDのモル比は1:100000である。)。混合物をビーカー中で50℃において20分間加熱し、次に200℃において30分間加熱する。固体の透明な臭いのないポリジシクロペンタジエン(PDCPD)のサンプルが得られる。ガラス転移温度Tg152℃、弾性率1.80GPa、熱膨張率81.6、降伏点引張強さ52.0MPa。

20

【0055】

実施例 24

錯体 <<N>>1.89mg(0.0024mmol)を35℃において純度99%のDCPD26.87g(173mmol)中に溶解する(触媒対DCPDのモル比は1:70000である。)。混合物をビーカー中で50℃において20分間加熱し、次に200℃において30分間加熱する。固体の透明な臭いのないPDCPDのサンプルが得られる。ガラス転移温度161℃、弾性率1.86GPa、熱膨張率45.8、降伏点引張強さ56.1MPa。

30

【0056】

実施例 25

錯体 <<N4>>1.87mg(0.0024mmol)を35℃において純度99%のDCPD26.87g(173mmol)中に溶解する(触媒対DCPDのモル比は1:70000である。)。混合物をビーカー中で50℃において20分間加熱し、次に200℃において30分間加熱する。固体の透明な臭いのないPDCPDのサンプルが得られる。ガラス転移温度173℃、弾性率1.68GPa、熱膨張率66.0、降伏点引張強さ52.4MPa。

【0057】

実施例 26

錯体 <<N4>>1.3mg(0.0017mmol)を35℃において純度99%のDCPD26.87g(173mmol)に溶解する(触媒対DCPDのモル比は1:100000である。)。混合物をビーカー中で50℃において20分間加熱し、次に200℃において30分間加熱する。固体の透明な臭いのないPDCPDのサンプルを得る。ガラス転移温度153℃、弾性率1.78GPa、熱膨張率86.0、降伏点引張強さ52.1MPa。

40

【0058】

実施例 27

錯体 <<N2>>1.6mg(0.0024mmol)を35℃において純度99%の

50

DCPD 26.87 g (173 mmol) に溶解する (触媒対 DCPD のモル比は 1 : 70000 である。)。混合物をビーカー中で 50 °C において発熱反応が開始するまで加熱し、次に 200 °C において 30 分間加熱する。固体の透明な臭いのない PDCPD のサンプルを得た。ガラス転移温度 168 °C、弾性率 1.80 GPa、熱膨張率 56.0、降伏点引張強さ 58.5 MPa、極限引張応力 43.5 MPa、降伏範囲内の相対伸び率 (relative elongation within yield range) 9.1 %、破断点伸び 31.8 %。

【0059】

実施例 28

DCPD : N2 = 100000 : 1 のモル比において実施例 27 と同様である。

10

【0060】

実施例 29

DCPD : N2 = 150000 : 1 のモル比において実施例 27 と同様である。

【0061】

実施例 30

DCPD : N2 = 200000 : 1 のモル比において実施例 27 と同様である。

【0062】

得られるポリマーの技術的特徴を下記表に示す。

【0063】

【表 1】

20

表

DCPD/N2	T _g , °C	曲げ 弾性率, GPa	熱膨張率, μm/ (m°C)	引張 強さ MPa	極限 引張 強さ, MPa	降伏範囲 内の 相対伸び 率, %	破断点 伸び, %
70000:1	168	1.80	56	58.5	43.5	9.1	31.8
100000:1	164	1.91	85.4	57.0	43.5	8.9	99
150000:1	156	1.84	63.4	56.1	41.4	9.4	47.1
200000:1	138	1.81					

30

【産業上の利用可能性】

【0064】

ジシクロペンタジエン開環メタセシス重合用触媒は、ポリジシクロペンタジエンの製造に使用されうる。製造されるポリマーは臭いがなく、それらの機械的および熱的特性は、ポリジシクロペンタジエンからの工業材料の特性に一致し、場合によっては越える。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 2008/000794

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F 4/80 (2006.01); C07F 15/00 (2006.01); B01J 23/46 (2006.01); B01J 31/18 (2006.01); C08F 32/00 (2006.01); C08G 61/08 (2006.01); C08K 5/56 (2006.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F 4/80, 32/00, C07F 15/00, C08G 61/08, B01J 23/46, 31/18, C08K 5/56 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PAJ, Esp@senet, DWPO, USPTO, CIPO, SIPO		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2005/0261451 A1 (CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 24.11.2005, the claims	1-4
A	RU 2168518 C2 (TSIBA SPESHIALTI CHEMIKALS K HOLDING INK.) 10.06.2001, the claims	1-4
A	US 5969170 A (CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 19.10.1999, the claims	1-4
A	US 6111121 A (CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 29.08.2000, the claims	1-4
A	EP 1757613 A1 (VIACATT N. V.) 28.02.2007, the claims	1-4
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "Y" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 May 2009 (29.05.2009)		Date of mailing of the international search report 18 June 2009 (18.06.2009)
Name and mailing address of the ISA/ RU		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ		Международная заявка № PCT/RU 2008/000794
А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:		
	<i>C08F 4/80 (2006.01)</i>	<i>C08F 32/00 (2006.01)</i>
	<i>C07F 15/00 (2006.01)</i>	<i>C08G 61/08 (2006.01)</i>
	<i>B01J 23/46 (2006.01)</i>	<i>C08K 5/56 (2006.01)</i>
Согласно Международной патентной классификации МПК <i>B01J 31/18 (2006.01)</i>		
В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:		
Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК: C08F 4/80, 32/00, C07F 15/00, C08G 61/08, B01J 23/46, 31/18, C08K 5/56		
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки: Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (названия базы и, если, возможно, поисковые термины): PAJ, Esp@cenet, DWPO, USPTO, CIPO, SIPO		
С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:		
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	US 2005/0261451 A1 (CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 24.11.2005, формула	1-4
A	RU 2168518 C2 (ЦИБА СПЕЦИАЛТИ ЧЕМИКАЛС ХОЛДИНГ ИНК.) 10.06.2001, формула	1-4
A	US 5969170 A (CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 19.10.1999, формула	1-4
A	US 6111121 A (CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 29.08.2000, формула	1-4
A	EP 1757613 A1 (VIACATT N.V.) 28.02.2007, формула	1-4
следующие документы указаны в продолжении графы С. ☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении		
* Особые категории ссылаемых документов: А документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным Е более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее L документ, подтверждающий сомнению признание (я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого связанного документа, а также в других целях (как указано) O документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д. P документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета T более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение X документ, являющийся наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности Y документ, являющийся наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста & документ, являющийся патентом-аналогом		
Дата действительного завершения международного поиска: 29 мая 2009 (29.05.2009)		Дата отправки настоящего отчета о международном поиске: 18 июня 2009 (18.06.2009)
Наименование и адрес Международного поискового органа Федеральный институт промышленной собственности РФ, 123995, Москва, Г-59, ГСП-5, Бережковская наб., 30,1 Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА		Уполномоченное лицо: В. Теплякова Телефон № (499) 240-25-91
Форма PCT/ISA/210 (второй лист)(июль 2008)		

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ウラディミル・ウラディミロヴィッチ・アフアナシエフ

ロシア142290モスクウスカヤ・オブラスト、プスチノ、マイクロライオン・エイビー24-149番

(72)発明者 タチャナ・モデストフナ・ドルギナ

ロシア167023レスプブリカ・コミ、シクティウカル、コムニスティチェスカヤ62-20番

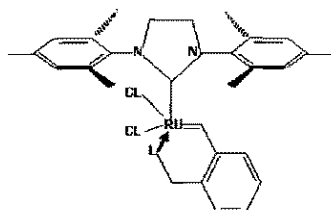
(72)発明者 ナターリヤ・ボリソウナ・ベスパロワ

ロシア119333モスクワ、グブキナ4-85番

Fターム(参考) 4J032 CA38 CD02 CE03

【要約の続き】

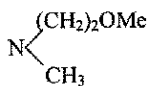
体を回収し、次に前記錯体を1つのリアクター中で段階的に1, 3-ビス-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-2-(トリクロロメチル)イミダゾリジンおよび2-(N, N-ジアルキルアミノメチル)スチレンまたは1-(2-ビニルベンジル)ピロリジンまたは4-(2-ビニルベンジル)モルホリンと、トルエン中で60~70℃に加熱しながら不活性雰囲気中で相互作用させることを含み、ジアルキルはジメチル、ジエチルまたはメチルエチルまたはメチル(2-メトキシエチル)である。更に、上記触媒を使用するジシクロペンタジエンのメタセシス重合の方法も開示する。技術的結果は、触媒収率の増加および高い適用性を有するポリジシクロペンタジエンの製造を可能にする。



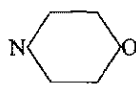
(I)



N1



N2



N3



N4



N5