

(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2007-506828  
(P2007-506828A)

(43) 公表日 平成19年3月22日(2007.3.22)

(51) Int.CI.	F 1	テーマコード (参考)
<b>C08G 61/08</b> (2006.01)	C08G 61/08	4 FOO6
<b>C08L 101/00</b> (2006.01)	C08L 101/00	4 HOO6
<b>C08K 5/02</b> (2006.01)	C08K 5/02	4 HO2O
<b>C08K 5/13</b> (2006.01)	C08K 5/13	4 JOO2
<b>C08J 7/04</b> (2006.01)	C08J 7/04 CE ZZ	4 JO32
	審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 52 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-527404 (P2006-527404)	(71) 出願人	396023948 チバ スペシャルティ ケミカルズ ホーリデイニング インコーポレーテッド Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ クシュトラーセ 141
(86) (22) 出願日	平成16年9月15日 (2004.9.15)	(74) 代理人	100068618 弁理士 署 経夫
(85) 翻訳文提出日	平成18年5月25日 (2006.5.25)	(74) 代理人	100104145 弁理士 宮崎 嘉夫
(86) 國際出願番号	PCT/EP2004/052190	(74) 代理人	100080908 弁理士 館石 光雄
(87) 國際公開番号	W02005/028402	(74) 代理人	100093193 弁理士 中村 善夫
(87) 國際公開日	平成17年3月31日 (2005.3.31)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	03103564.5		
(32) 優先日	平成15年9月25日 (2003.9.25)		
(33) 優先権主張國	歐州特許庁 (EP)		

(54) 【発明の名称】 弗素化された基を用いる開環メタセシス重合

## (57) 【要約】

【課題】 弗素化された基で置換された新規メタセシスオリゴマーを提供する。

【解決手段】 本発明は、弗素化された基で置換された新規メタセシスオリゴマーに関するものである。五価又は六価ルテニウム又はオスミウムカルベン触媒の触媒としての有効量を含む重合可能な組成物、前記重合可能な組成物に開環メタセシス重合 (ROMP) の反応条件を適用することによる、前記メタセシスオリゴマーを製造するための方法も開示されている。これらの新規メタセシスオリゴマーは、有機材料の撥油性及び撥水性を向上させるために有用である。

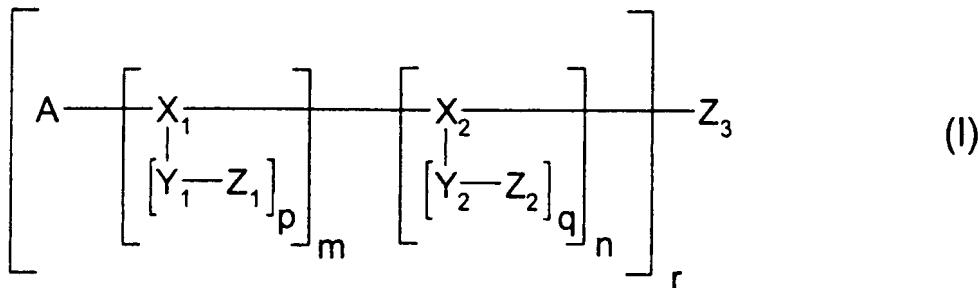
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

次式 I :

## 【化 1】



10

[ 式中、

m 及び n は互いに独立して 0、1 又は 1 より大きい数を表わすが、但し、m 及び n の合計は少なくとも 2 であり、

p 及び q は互いに独立して 0、1 又は 1 より大きい数を表わすが、但し、p 及び q が 0 を表わす場合、Z<sub>3</sub> は弗素含有基を表わし、

r は 1、2、3 又は 4 を表わし、

A 及び Z<sub>3</sub> は、連鎖移動剤 (A)<sub>r</sub> - Z<sub>3</sub> からの鎖停止基を表わし、

20

X<sub>1</sub> 及び X<sub>2</sub> は互いに独立して、メタセシスにより重合されたシクロオレフィンからの不飽和又は水素化された繰り返し単位を表わし、

Y<sub>1</sub> 及び Y<sub>2</sub> は互いに独立して同一又は異なる二価基を表わし、

Z<sub>1</sub> 及び Z<sub>2</sub> は互いに独立して弗素含有残基を表わし、

Z<sub>3</sub> は一価、二価、三価若しくは四価の残基、又は、所望により、弗素含有残基で置換された一価、二価、三価若しくは四価の残基を表わす。] で表わされる化合物。

## 【請求項 2】

前記式中、m 及び n の一方が数 2 ないし 50 を表わし、そして、他方が 0 を表わす、請求項 1 記載の化合物。

30

## 【請求項 3】

前記式中、p 及び q が互いに独立して 0 又は 1 を表わすが、但し、p 及び q が 0 を表わす場合、Z<sub>3</sub> は弗素含有基を表わす、請求項 1 記載の化合物。

## 【請求項 4】

前記式中、X<sub>1</sub> 及び X<sub>2</sub> は互いに独立して、シクロプロパン、シクロブテン、シクロペンタジエン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエン、ノルボルナジエン、ノルボルネン及びノルボルネン誘導体から選択される、メタセシスにより重合されたシクロオレフィンからの不飽和又は水素化された繰り返し単位を表わす、請求項 1 記載の化合物。

40

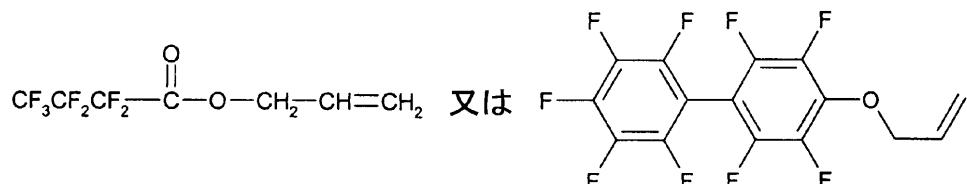
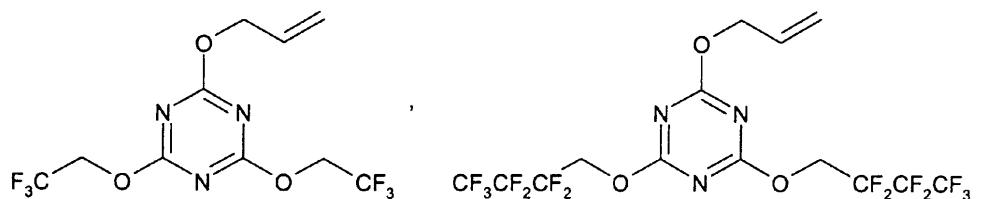
## 【請求項 5】

連鎖移動剤 (A)<sub>r</sub> - Z<sub>3</sub> において、

r が 1 を表わす場合、

A - Z<sub>3</sub> は炭素原子数 3 ないし 25 のアルキル - 1 - エン、トリフルオロエトチルアリルエーテル、ヘプタフルオロブチルアリルエーテル、ノナフルオロヘキシリルアリルエーテル、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>、アリルトリフルオロアセテート、次式：

## 【化2】

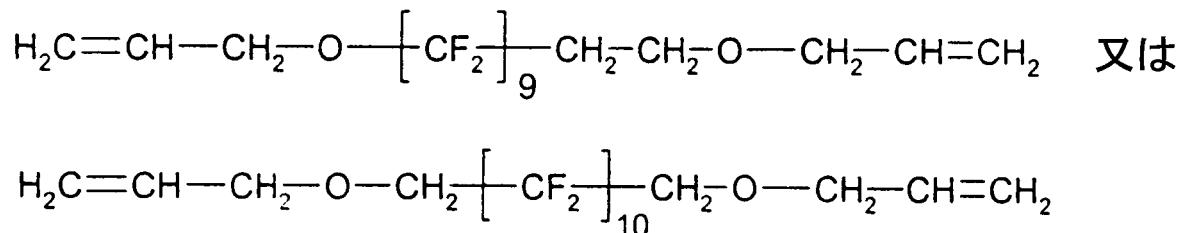


で表わされるものであり、そして、

rが2を表わす場合、

(A)<sub>2</sub>-Z<sub>3</sub>は次式：

## 【化3】

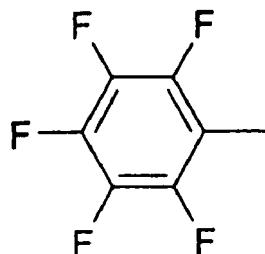


で表わされるものである、請求項1記載の化合物。

## 【請求項6】

前記式中、Z<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>は互いに独立して、炭素原子数3ないし25のフルオロアルキル基、炭素原子数3ないし25のフルオロアルコキシ基、又は、次式：

## 【化4】



40

で表わされる基から選択されたフルオロ含有残基を表わす、請求項1記載の化合物。

## 【請求項7】

式中、Y<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>が互いに独立して直接結合又はメチレン基を表わす、請求項1記載の化合物。

## 【請求項8】

前記式中、

m及びnの一方は数2ないし20を表わし、そして他方は0を表わし、

p及びqは互いに独立して0又は1を表わすが、但し、p及びqが0を表わす場合、Z<sub>3</sub>はフルオロ含有基を表わし、

50

r は 1 又は 2 を表わし、

A 及び Z<sub>3</sub> は、連鎖移動剤 (A)<sub>r</sub> - Z<sub>3</sub> からの鎖停止基を表わし、

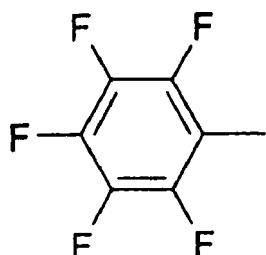
X<sub>1</sub> 及び X<sub>2</sub> は互いに独立して、シクロペントジエン、ジシクロペントジエン、ノルボルナジエン、ノルボルネン及びノルボルネン誘導体から選択される、メタセシスにより重合されたシクロオレフィンからの不飽和又は水素化された繰り返し単位を表わし、

Y<sub>1</sub> 及び Y<sub>2</sub> は互いに独立して直接結合又はメチレン基を表わし、

Z<sub>1</sub> 及び Z<sub>2</sub> は互いに独立して炭素原子数 3 ないし 25 のフルオロアルキル基、炭素原子数 3 ないし 25 のフルオロアルコキシ基、又は、次式：

【化 5】

10



で表わされる基から選択された弗素含有残基を表わし、そして

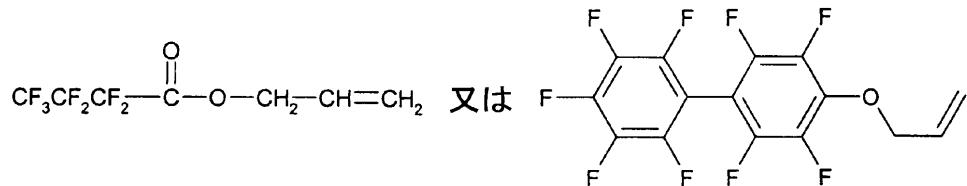
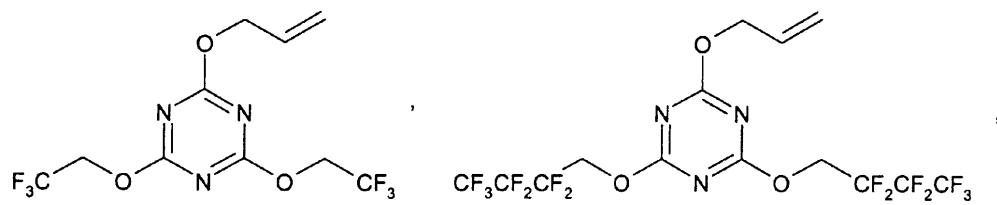
r が 1 を表わす場合、

A - Z<sub>3</sub> は炭素原子数 3 ないし 25 のアルキル - 1 - エン、トリフルオロエトチルアリルエーテル、ヘプタフルオロブチルアリルエーテル、ノナフルオロヘキシリルアリルエーテル、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>、アリルトリフルオロアセテート、次式：

20

【化 6】

30



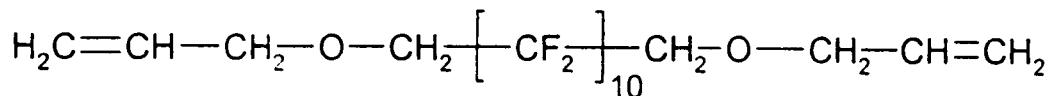
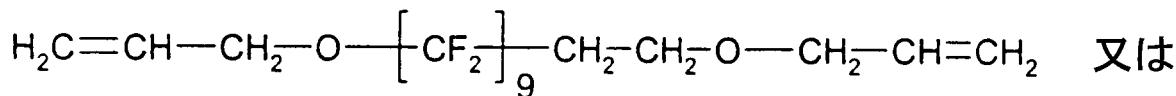
で表わされるものであり、そして、

40

r が 2 を表わす場合、

(A)<sub>2</sub> - Z<sub>3</sub> は次式：

## 【化7】



で表わされるものである、請求項1記載の化合物。

10

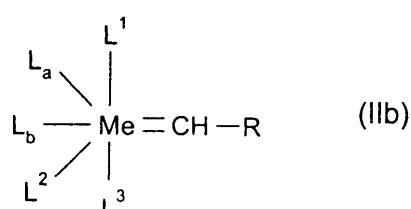
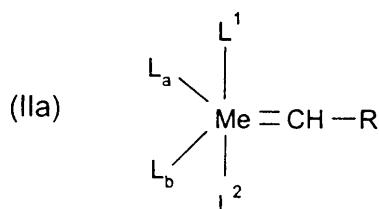
## 【請求項9】

- a) シクロオレフィンの開環メタセシス重合を行うことが可能な、五価又は六価ルテニウム又はオスミウムカルベン触媒としての有効量、並びに  
 b) 請求項1記載の連鎖移動剤(A)<sub>r</sub>-Z<sub>3</sub>及び請求項1記載の式Iで表わされる化合物を形成することが可能なモノマーを含む重合可能な組成物。

## 【請求項10】

成分(a)として、次式IIa又はIIb:

## 【化8】



20

[式中、

M eはルテニウム又はオスミウムを表わし、

L<sub>a</sub>及びL<sub>b</sub>は互いに独立してアニオン性配位子を表わし、

L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>及びL<sup>3</sup>は互いに独立して単座の中性のe<sup>-</sup>ドナー配位子を表わし、そして

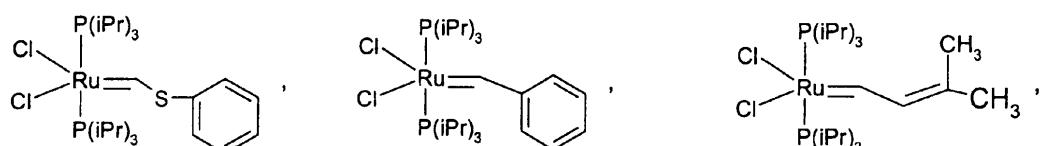
Rはアリール基、アリールチオ基又は炭素原子数3ないし5のアルケニル基を表わす。

]で表わされる五価又は六価ルテニウム又はオスミウムカルベン触媒としての有効量を含む、請求項9記載の重合可能な組成物。

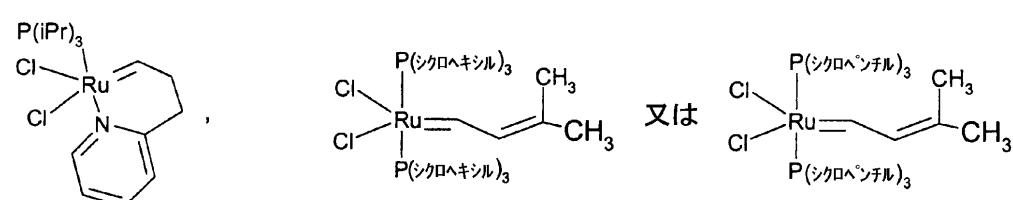
## 【請求項11】

成分(a)として、次式:

## 【化9】



30



40

で表わされる五価又は六価ルテニウムカルベン触媒としての有効量を含む、請求項9記載の重合可能な組成物。

50

**【請求項 1 2】**

- a ) 酸化、熱又は光により誘発される分解を受け易い有機材料、及び
- b ) 請求項 1 記載の少なくとも一種の化合物を含む組成物。

**【請求項 1 3】**

成分 ( a ) が天然、半合成又は合成ポリマーである、請求項 1 2 記載の組成物。

**【請求項 1 4】**

成分 ( a ) が合成ポリマーである、請求項 1 2 記載の組成物。

**【請求項 1 5】**

成分 ( b ) が、成分 ( a ) の質量に基づいて、0.001%ないし10%の量存在する 10  
、請求項 1 2 記載の組成物。

**【請求項 1 6】**

成分 ( a ) 及び成分 ( b ) 以外に、別の添加剤を更に含む、請求項 1 2 記載の組成物。

**【請求項 1 7】**

別の添加剤として、フェノール系の酸化防止剤、光安定剤及び／又は加工安定剤を含む  
、請求項 1 6 記載の組成物。

**【請求項 1 8】**

請求項 1 記載の式 I で表わされる化合物少なくとも一種を配合するか又は塗布すること  
からなる、有機材料の撥油性及び撥水性を向上させる方法。

**【請求項 1 9】**

有機材料用の撥油剤及び撥水剤としての、請求項 1 記載の式 I で表わされる化合物の使  
用。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、弗素化された基で置換された新規メタセシスオリゴマーに関するものである。  
五価又は六価ルテニウム又はオスミウムカルベン触媒の触媒としての有効量を含む重合  
可能な組成物、前記重合可能な組成物に開環メタセシス重合 ( R O M P ) の反応条件を適  
用することによる、前記メタセシスオリゴマーを製造するための方法も開示されている。  
これらの新規メタセシスオリゴマーは、例えば、有機材料例えば合成ポリマーの撥油性及  
び撥水性を向上させるためのような、種々の技術的用途において有用である。 30

**【背景技術】****【0 0 0 2】**

例えば纖維製品、カーペット、紙、皮革及び不織布のような纖維及び纖維状基材に撥油  
性及び撥水性を付与することに関する種々のフルオロケミカル組成物の用途は、例えば、  
米国特許第 6 1 2 7 4 8 5 号明細書において知られている。この文献は、合成有機ポリマー  
を含む疎水性及び疎油性の纖維、フィルム及び成形品であって、フルオロケミカル化合物  
が前記纖維、織物又は成形品内に分散され且つ前記纖維、織物又は成形品の表面に存在  
するものを開示している。フルオロケミカル化合物は、ダイマー又はトリマー酸から誘導  
されたフルオロケミカルエステル又はアミドである。 40

国際特許出願公開第 0 1 / 6 2 8 2 1 号パンフレットは、R O M P ポリマーであって、  
紫外線吸収性を有する芳香族基が架橋基により前記ポリマーに結合されている R O M P ポ  
リマーを開示している。これらの化合物は、光、熱又は酸化による分解に対する安定剤と  
して、特に合成ポリマーの安定剤として有用である。

欧洲特許出願公開第 1 2 4 1 1 9 6 号明細書は、一つ又はそれより多くのアルコキシエ  
ーテル基がオリゴマー状部分に結合された R O M P オリゴマーを開示している。これらの  
化合物は、ポリマーフィルムにおいて湿度による疊り形成を阻止するために有用である。

**【特許文献 1】米国特許第 6 1 2 7 4 8 5 号明細書****【特許文献 2】国際特許出願公開第 0 1 / 6 2 8 2 1 号パンフレット****【特許文献 3】欧洲特許出願公開第 1 2 4 1 1 9 6 号明細書**

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

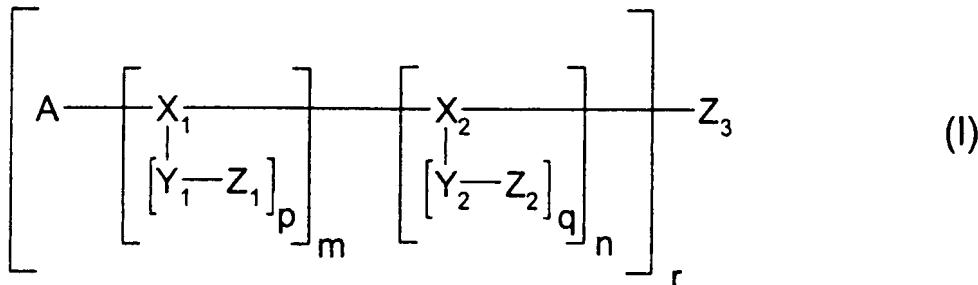
弗素化された基で置換された新規メタセシスオリゴマーが、例えば、有機材料例えば合成ポリマーの撥油性及び撥水性を向上させるためのような種々の技術的用途において有用であることが今や判った。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0004】

従って、本発明は、次式I：

## 【化1】



[式中、

20

m及びnは互いに独立して0、1又は1より大きい数を表わすが、但し、m及びnの合計は少なくとも2であり、

p及びqは互いに独立して0、1又は1より大きい数を表わすが、但し、p及びqが0を表わす場合、Z<sub>3</sub>は弗素含有基を表わし、

rは1、2、3又は4を表わし、

A及びZ<sub>3</sub>は、連鎖移動剤(A)<sub>r</sub>-Z<sub>3</sub>からの鎖停止基を表わし、

X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>は互いに独立して、メタセシスにより重合されたシクロオレフィンからの不飽和又は水素化された繰り返し単位を表わし、

Y<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>は互いに独立して同一又は異なる二価基を表わし、

Z<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>は互いに独立して弗素含有残基を表わし、

30

Z<sub>3</sub>は一価、二価、三価若しくは四価の残基、又は、所望により、弗素含有残基で置換された一価、二価、三価若しくは四価の残基を表わす。]で表わされる化合物を提供する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0005】

指數m及びnは実質的上限を有しない。好ましい実施態様において、m及びnの合計は2ないし50、好ましくは2ないし20の範囲を有し、ここで2ないし10が特に好ましい。他の好ましい実施態様において、m及びnの一方は数2ないし50を表わし、そして、他方は0を表わす。

好ましくは、p及びqは互いに独立して0又は1を表わすが、但し、p及びqが0を表わす場合、Z<sub>3</sub>は弗素含有基を表わす。

40

式Iで表わされる化合物は、繰り返し単位X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>の最小合計数が2であるどの様なポリマー状化合物をも含む。式Iで表わされる化合物は、オリゴマー又はコオリゴマーのような低分子量のどの様なポリマー状化合物をも、或いは、高分子量のホモポリマー及びコポリマー、例えばブロック、マルチブロック又はグラジエントコポリマー並びにポリマー単位のランダム、超分岐、星型又は樹木状配置によって特徴付けられたコポリマー並びにグラフトコポリマーをも含む。

式Iで表わされる化合物は、イオン重合又はフリーラジカル重合のような他の重合方法とは逆に、メタセシス重合により得ることができる。メタセシス重合は、オレフィンメタセシス触媒により開始されるシクロアルケンの開環重合により特徴付けられる[ポリマー

50

科学及び工学のコンサイス辞典 (Concise Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering)、ジェイ・アイ・クロシュウィツ (Kroschwitz) (編者)、ジェイ・ウィレイ アンド サンズ (J. Wiley & Sons)、米国、1990年版、ISBN 0-471-51253-2、第611頁を参照]。この方法により重合可能な代表的なシクロアルケンは、ジシクロペニタジエン、ノルボルナジエン、ノルボルネン、シクロオクテン及びシクロオクタジエンを含む。

#### 【0006】

メタセシスによる重合は、式 (A), - Z<sub>3</sub> (式中、A 及び Z<sub>3</sub> は鎖停止基を表わす。) で表わされる連鎖移動剤の存在下で行われる。連鎖移動剤は、重合反応において分子量を調節し且つ制限するために使用される [エフ・ダブリュ・ビルマイヤー (F. W. Billmeyer)、ポリマー科学 (Polymer Science)、ISBN 0-471-03196-8、第63頁を参照]。

適する連鎖移動剤は、開鎖アルケン、例えば、同一又は異なる停止アルキル基として式 I で表わされる化合物中に存在するプロピレン、n-ブテン、n-ヘキセン又は n-オクトエンである。特に好ましい実施態様において、A 及び Z<sub>3</sub> は異なり、そして p 及び q は 0 を表わす。

用語、X<sub>1</sub> 及び X<sub>2</sub> を定義するメタセシスにより重合された又は重合可能なシクロオレフィンは、シクロヘキセン以外の単環式シクロオレフィン、及び、多環式、多環縮合 (融合) 式又は橋状或いは多環縮合 (融合) され且つ橋状のシクロオレフィンを含む。これらのシクロオレフィンにおける個々の環は、3 個ないし 16 個、とりわけ 3 個ないし 12 個、そして好ましくは 8 個の環員からなり、そして、O、S、N 及び Si からなる群から選択されたヘテロ原子、並びに、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、例えばメチル基又はエチル基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基、例えばメトキシ基又はエトキシ基、ハロゲン原子、例えば塩素原子又は臭素原子、シアノ基及びトリフルオロメチル基からなる群から選択された更なる置換基を含み得る。

#### 【0007】

好ましい群は、シクロプロパン、シクロブテン、シクロペニテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロペニタジエン、ジシクロペニタジエン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエン、ノルボルナジエン、ノルボルネン及びノルボルネン誘導体から選択され、メタセシスにより重合されたシクロオレフィンを含む。

シクロオレフィンの他の好ましい群は、ジエンと、いわゆるジエノフィルとのディールス・アルダー型付加反応により得られる二環式、三環式、四環式及び五環式の橋状シクロオレフィンを含む。これらの橋状シクロオレフィン付加物中の個々の環は、単環式又は二環式の炭素環式芳香族基、例えばベンゼン又はナフタレンと、或いは単環式又は二環式のヘテロ環式芳香族基、例えばチオフェン、フラン、ピリジン又はキノリンと縮合し得る。

シクロオレフィンの好ましい群は、ディールス・アルダー型付加反応により得られる炭素環式の二環式、三環式、四環式及び五環式の橋状シクロオレフィン、とりわけ、シクロペニタジエンとジエノフィルとのディールス・アルダー反応によるシクロオレフィンを含む。

この種のシクロオレフィンの好ましい群は、ノルボルネン-2、5-メトキシカルボニルノルボルネン-2、5-メチル-5-メトキシカルボニルノルボルネン-2、5-シアノノルボルネン-2、5-メチル-5-シアノノルボルネン、5,5-ジシアノノルボルネン-2,1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタリン、6-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタリン、6-メチル-6-メトキシカルボニル-1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタリン、6-メチル-6-メトキシカルボニル-1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタリン、6-シアノ-1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタリン、6-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-ジメタノ

10

20

30

40

50

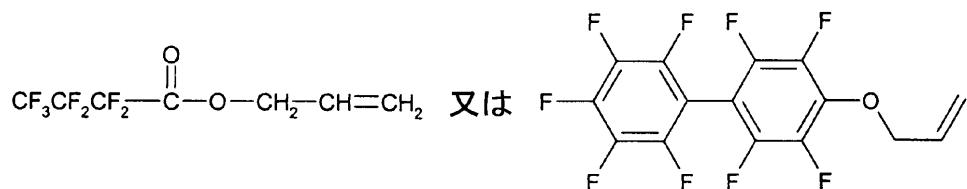
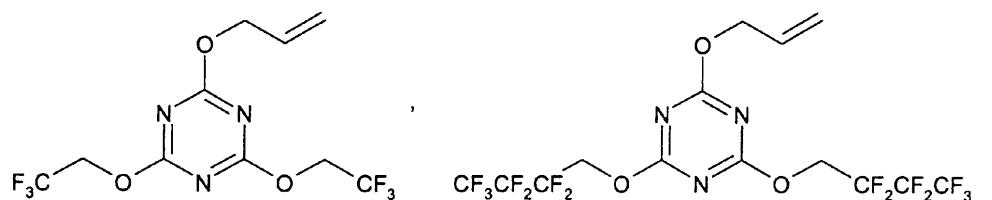
- 1 , 4 , 4 a , 5 , 6 , 7 , 8 , 8 a - オクタヒドロナフタリン、6 - エチリデン - 1 , 4 , 5 , 8 - ジメタノ - 1 , 4 , 4 a , 5 , 6 , 7 , 8 , 8 a - オクタヒドロナフタリン、6 , 7 - ジメチル - 1 , 4 , 5 , 8 - ジメタノ - 1 , 4 , 4 a , 5 , 6 , 7 , 8 , 8 a - オクタヒドロナフタリン、1 , 4 - ジメタノ - 1 , 4 , 4 a , 9 a - テトラヒドロフルオレン、ジシクロペニタジエン、トリシクロペニタジエン、テトラシクロペニタジエン、テトラシクロドデセン及びメチルテトラシクロドデセンからなる群から選択された、ノルボルネン及びノルボルナジエンに基づくモノマーを含む。

## 【0008】

興味があるのは、前記式 I [ 式中、連鎖移動剤  $(A)_r - Z_3$  において、  
r が 1 を表わす場合、

$A - Z_3$  は炭素原子数 3 ないし 25 のアルキル - 1 - エン、トリフルオロエトチルアリルエーテル、ヘプタフルオロブチルアリルエーテル、ノナフルオロヘキシルアリルエーテル、 $CF_3(CF_2)_6CH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$ 、アリルトリフルオロアセート、次式：

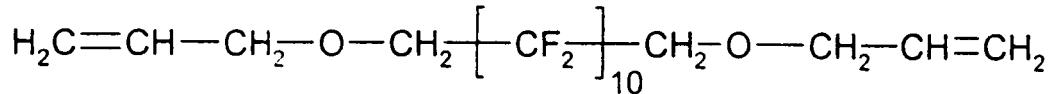
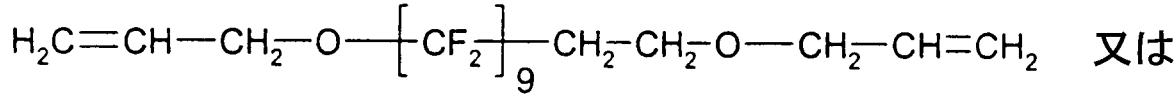
## 【化2】



で表わされるものであり、そして、

r が 2 を表わす場合、  
 $(A)_2 - Z_3$  は次式：

## 【化3】



で表わされるものである。] で表わされる化合物である。

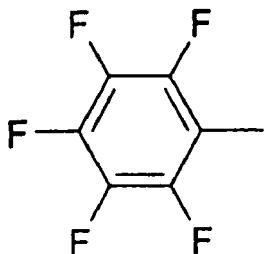
二価基  $Y_1$  及び  $Y_2$  は、p 及び q の一つが 1 又は 1 より大きい数である場合に存在する。 $Y_1$  及び  $Y_2$  は好ましくは - C (= O) - 基、- O - C (= O) - 基、炭素原子数 1 ないし 8 のアルキレン基又は直接結合を意味する。好ましくは、 $Y_1$  及び  $Y_2$  は互いに独立して直接結合又はメチレン基を表わす。

## 【0009】

とりわけ興味があるのは、式 I [ 式中、 $Z_1$  及び  $Z_2$  は互いに独立して、炭素原子数 3 ないし 25 のフルオロアルキル基、炭素原子数 3 ないし 25 のフルオロアルコキシ基、又

は、次式：

【化4】



10

で表わされる基から選択された弗素含有残基を表わす。] で表わされる化合物である。

【0010】

興味があるのは、式I [式中、

$m$ 及び $n$ の一方は数2ないし20を表わし、そして他方0を表わし、

$p$ 及び $q$ は互いに独立して0又は1を表わすが、但し、 $p$ 及び $q$ が0を表わす場合、 $Z_3$ は弗素含有基を表わし、

$r$ は1又は2を表わし、

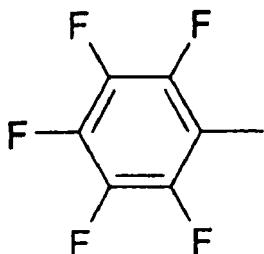
$A$ 及び $Z_3$ は、連鎖移動剤( $A$ )<sub>r</sub>- $Z_3$ からの鎖停止基を表わし、

$X_1$ 及び $X_2$ は互いに独立して、シクロpentタジエン、ジシクロpentタジエン、ノルボルナジエン、ノルボルネン及びノルボルネン誘導体から選択され、メタセシスにより重合されたシクロオレフィンからの不飽和又は水素化された繰り返し単位を表わし、

$Y_1$ 及び $Y_2$ は互いに独立して直接結合又はメチレン基を表わし、

$Z_1$ 及び $Z_2$ は互いに独立して炭素原子数3ないし25のフルオロアルキル基、炭素原子数3ないし25のフルオロアルコキシ基、又は、次式：

【化5】



30

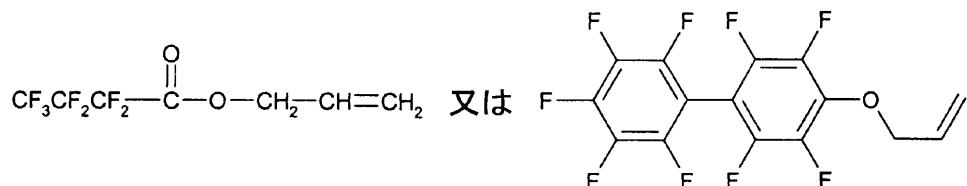
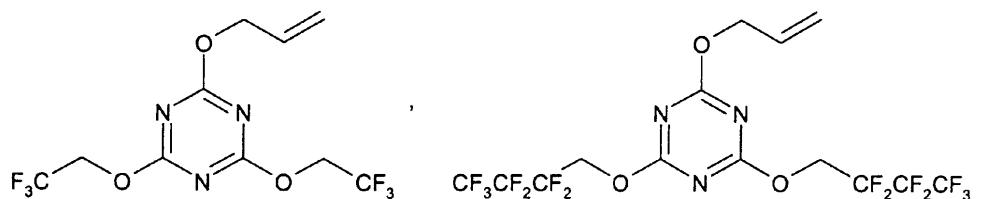
で表わされる基から選択された弗素含有残基を表わし、そして

$r$ が1を表わす場合、

$A-Z_3$ は炭素原子数3ないし25のアルキル-1-エン、トリフルオロエトチルアリルエーテル、ヘプタフルオロブチルアリルエーテル、ノナフルオロヘキシリルアリルエーテル、 $(CF_3)(CF_2)_6CH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$ 、アリルトリフルオロアセテート、次式：

40

## 【化6】

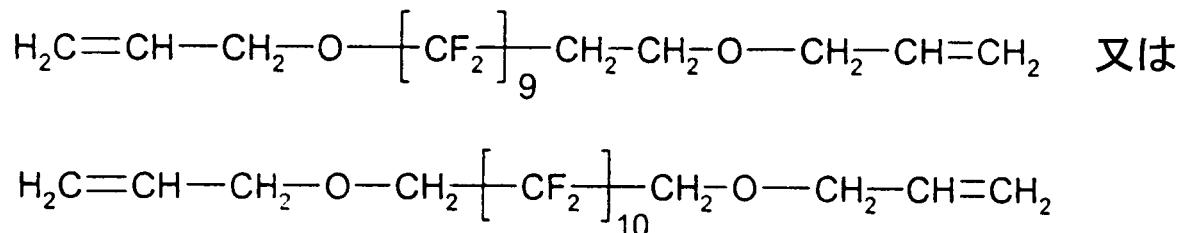


で表わされるものであり、そして、

$r$  が 2 を表わす場合、

(A)<sub>2</sub> - Z<sub>3</sub> は次式：

## 【化7】



で表わされるものである。] で表わされる化合物もある。

## 【0011】

本発明はまた、

a) シクロオレフィンの開環メタセシス重合を行うことが可能な、五価又は六価ルテニウム又はオスミウムカルベン触媒としての有効量、並びに

b) 上記において定義された連鎖移動剤 (A)<sub>r</sub> - Z<sub>3</sub> 及び式 I で表わされる化合物を形成することが可能なモノマー

を含む重合可能な組成物にも関するものである。

上述の組成物中に存在する適する五価又は六価ルテニウム又はオスミウムカルベン触媒は、「オレフィンメタセシス及びメタセシス重合 (Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization)」、ケイ・ジェイ・イビン (K. J. Ivin)、ジェイ・シー・モル (J. C. Mol)、アカデミック出版、ISBN 0-12-377045-9 の第 12 頁ないし第 44 頁に記載されている。

## 【0012】

興味があるのは、成分 (a) として、次式 I I a 又は I I b :

10

20

30

40

【化 8】



[式中、

M<sub>e</sub>はルテニウム又はオスミウムを表わし、

10

$L_a$  及び  $L_b$  は互いに独立してアニオン性配位子を表わし、

$L^1$ 、 $L^2$  及び  $L^3$  は互いに独立して单座の中性の  $e^-$  ドナー配位子を表わし、そして  $R$  はアリール基、アリールチオ基又は炭素原子数 3 ないし 5 のアルケニル基を表わす。

]で表わされる五価又は六価ルテニウム又はオスミウムカルベン触媒の触媒としての有効量を含む重合可能な組成物である。

【 0 0 1 3 】

成分( a )として、上記において定義された五価又は六価ルテニウム又はオスミウムカルベン触媒( IIa )及び( IIb )を、そして成分( b )として、上記において定義された化合物( I )を形成することが可能な連鎖移動剤を含む重合可能な組成物は、本発明の好ましい実施態様である。

アニオン性配位子  $L_a$  及び  $L_b$  は、例えば、ヒドリドイオン ( $H^-$ ) を表わすか、又は無機酸若しくは有機酸から誘導され、例えば、ハロゲン化物、例えば  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$  又は  $I^-$ ； $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$  又は  $AsF_6^-$  型のフルオロ錯体；酸素酸、アルコレート又はアセチリドのアニオン或いはシクロペントタジエンのアニオンである。

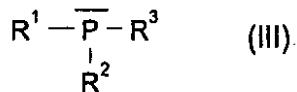
酸素酸のアニオンは、例えば、硫酸イオン、磷酸イオン、過塩素酸イオン、過臭素酸イオン、過沃素酸イオン、アンチモン酸イオン、砒酸イオン、硝酸イオン又は炭酸イオン；炭素原子数1ないし8のカルボン酸のアニオン、例えば、蟻酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、酪酸イオン、安息香酸イオン、フェニル酢酸イオン、モノ-、ジ-又はトリ-クロロ-、或いはモノ-、ジ-又はトリ-フルオロ-酢酸イオン；スルホン酸イオン、例えば、メチル-、エチル-、プロピル-又はn-ブチル-スルホン酸イオン、トリフルオロメチルスルホン酸イオン(トリフレート)、フェニルスルホン酸イオン又はベンジルスルホン酸イオン、或いは、炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基又はハロゲン原子、とりわけ弗素原子、塩素原子又は臭素原子により置換されたフェニルスルホン酸イオン又はベンジルスルホン酸イオン、例えば、p-トルエンスルホン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、4-ブロモベンジルスルホン酸イオン、p-メトキシ-又はp-エトキシ-フェニルスルホン酸イオン、ペンタフルオロフェニルスルホン酸イオン又は2・4・6-トリイソプロピルスルホン酸イオンであつてよい。

特に好ましいアニオン性配位子  $L_a$  及び  $L_b$  は  $H^-$ 、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_6H_5SO_3^-$ 、4-メチル- $C_6H_4SO_3^-$ 、3,5-ジメチル- $C_6H_3SO_3^-$ 、2,4,6-トリメチル- $C_6H_2SO_3^-$ 及び4- $CF_3-C_6H_4SO_3^-$ 及び更にシクロペンタジエニルアニオン ( $Cp^-$ ) である。 $Cl^-$  がとりわけ好ましい。

[ 0 0 1 4 ]

式 I I a 及び式 I I b で表わされる化合物において、3 個までの中性配位子  $L^1$  、 $L^2$  及び  $L^3$  は 3 個ないし約 40 個、好ましくは 3 個ないし 30 個、そして特に好ましくは 3 個ないし 18 個の炭素原子を有する 3 置換されたホスフィンである。3 置換されたホスフィンは好ましくは次式 I I I :

## 【化9】



[式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は互いに独立して炭素原子数1ないし20のアルキル基、炭素原子数3ないし12のシクロアルキル基、炭素原子数2ないし11のヘテロシクロアルキル基、炭素原子数5ないし12のアリール基、炭素原子数1ないし12のヘテロアリール基又は炭素原子数6ないし14のアルアルキル基を表わし、これらの基は、炭素原子数1ないし6のアルキル基、炭素原子数1ないし6のアルコキシ基、炭素原子数1ないし6のハロアルキル基、炭素原子数5ないし12のアリール基、-NO<sub>2</sub>基、SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、アンモニウム及びハロゲン原子からなる群から選択された1個又はそれより多くの置換基により置換されていてよく；R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は一緒になって、テトラ-又はペンタ-メチレン基を表わし、これらの基は、炭素原子数1ないし6のアルキル基、炭素原子数1ないし6のハロアルキル基、-NO<sub>2</sub>基及び炭素原子数1ないし6のアルコキシ基からなる群から選択された1個又はそれより多くの置換基により置換されていてよく；或いは、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はテトラ-又はペンタ-メチレン基を表わし、これらの基は、1個又は2個の1,2-フェニレン基と融合されていてよく；そして、R<sup>3</sup>は上記において定義されたものと同じ意味を表わす。]で表わされる化合物である。

10

20

30

## 【0015】

特に好みいのは、ホスフィン（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はメチル基、エチル基、n-又はイソ-プロピル基；n-、イソ-、第二-又は第三-ブチル基；1-、2-又は3-ペンチル基；1-、2-、3-又は4-ヘキシル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基又はベンジル基を表わす。）、例えば、(イソC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>P、(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>P及び(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>Pである。

式IIa及び式IIbで表わされる化合物において、中性配位子L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>及びL<sup>3</sup>の1個又は2個は電子供与性を有する一座の中性のe<sup>-</sup>ドナー配位子を表わすか、或いは、2個の配位子が一緒になって二座の中性のe<sup>-</sup>ドナー配位子を表わす。

このような配位子は、ヘテロアレーン、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、ビスピリジン、ピコリリミン、-ピラン、-チオピラン、フェナントロリン、ピリミジン、ビスピリミジン、ピラジン、インドール、クマロン、チオナフテン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ビスチアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、キノリン、ビスキノリン、イソキノリン、ビスイソキノリン、アクリジン、クロメン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、トリアジン、チアントレン、プリン、ビスイミダゾール及びビスオキサゾールからなる群から選択されたヘテロアレーンから誘導される。

40

50

## 【0016】

これらの配位子は、炭素原子数1ないし6のアルキル基、炭素原子数1ないし6のアルコキシ基、カルボキシ基、炭素原子数1ないし6のアルコキシカルボニル基、炭素原子数1ないし6のハロアルキル基、ニトロ基、スルホ基、アンモニウム及びハロゲン原子からなる群から選択された適する置換基により更に置換され得る。

アリール又はアリールチオ基Rは、例えば、フェニル基又はフェニルチオ基を表わすか、或いは、炭素原子数1ないし6のアルキル基、炭素原子数1ないし6のアルコキシ基、カルボキシ基、炭素原子数1ないし6のアルコキシカルボニル基、炭素原子数1ないし6のハロアルキル基、ニトロ基、スルホ基、アンモニウム及びハロゲン原子からなる群から選択された1個又はそれより多くの置換基により置換されたフェニル基又はフェニルチオ基を表わす。

炭素原子数3ないし5のアルケニル基は、例えば、ビニル基、1-、2-若しくは3-プロペニル基、又は、異なるブテニル基、ペンテニル基若しくはヘキセニル基の異性体、

50

1, 3 - ヘキサジエニル基若しくは 2, 4, 6 - ヘプタトリエニル基を表わし、或いは、カルベン基に直接結合した、エチリデン基、1 - 若しくは 2 - プロピリデン基、又は、1 - 、 2 - 若しくは 3 - プロピリデン基を表わす。これらの置換基は、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 5 のアルコキシ基及びフェニル基からなる群から選択された更なる置換基で置換されていてよく、該更なる置換基は、炭素原子数 1 ないし 5 のアルキル基、ハロゲン原子、又は炭素原子数 1 ないし 5 のアルコキシ基で置換されてよい。

モノマー及び連鎖移動剤は、組成物中に存在するモノマーに基づいて、0.01 質量 % ないし 9.9 質量 %、好ましくは 0.1 質量 % ないし 9.5 質量 %、特に好ましくは 1 質量 % ないし 9.0 質量 %、そしてとりわけ好ましくは 5 質量 % ないし 8.0 質量 % の量存在し得る。

#### 【0017】

前記組成物は不活性溶剤を含み得る。特別な利点の一つは、液体モノマーの場合、溶剤を使用することなくメタセシス重合を行い得ることである。別の利点は、前記重合が、水中、極性及びプロトン性溶剤中又は水 / 溶剤混合物中でさえも行き得ることである。

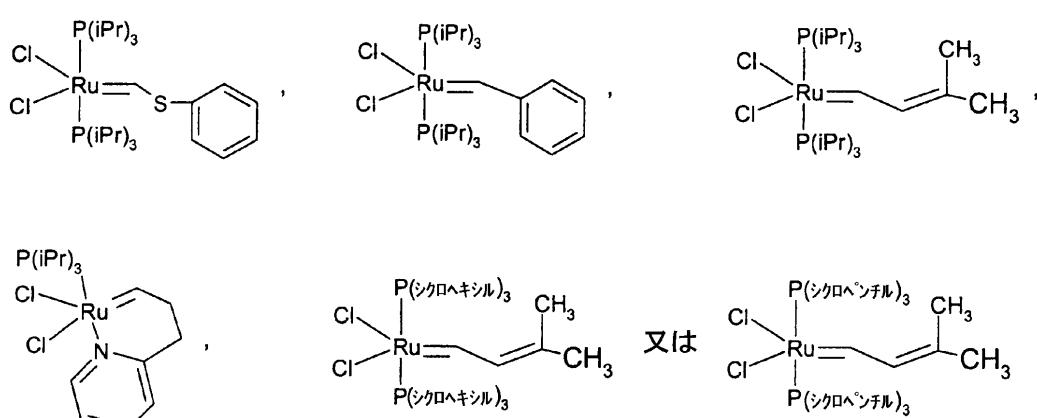
適する不活性溶剤の例はプロトン性の極性及び中性溶媒であり、これは、単独で又は少なくとも 2 種の溶剤の混合物として、使用され得る。エーテル（ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチル又はジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチル又はジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル）、ハロゲン化炭化水素等が例示される。

本発明の範囲内において、触媒量は、モノマーの量に基づいて、0.001 モル % ないし 1.0 モル %、特に好ましくは 0.01 モル % ないし 0.5 モル %、非常に特別に好ましくは 0.01 モル % ないし 0.1 モル % の量を示す。

#### 【0018】

とりわけ興味があるのは、成分 (a) として、次式：

#### 【化10】



で表わされる五価又は六価ルテニウムカルベン触媒の触媒としての有効量を含む重合可能な組成物である。

本発明の別の実施態様は、

- a ) 酸化、熱又は光により誘発される分解を受け易い有機材料、及び
- b ) 上記で定義された通りの少なくとも一種の化合物を含む組成物に関するものである。

#### 【0019】

そのような材料の具体例は、以下の通りである。

1. モノオレフィン及びジオレフィンのポリマー、例えばポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブテ - 1 - エン、ポリ - 4 - メチルペンテ - 1 - エン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリイソブレン又はポリブタジエン、並びにシクロオレフィン、例えばシクロペンテン又はノルボルネンのポリマー；ポリエチレン（所望により架橋され得る）、例えば高

10

20

30

40

50

密度ポリエチレン( H D P E )、高密度及び高分子量のポリエチレン( H D P E - H M W )、高密度及び超高分子量のポリエチレン( H D P E - U H M W )、中密度ポリエチレン( M D P E )、低密度ポリエチレン( L D P E )、線状低密度ポリエチレン( L L D P E )、( V L D P E )及び( U L D P E )。

ポリオレフィン、即ち、前段落において例示されたモノオレフィンのポリマー、特に、ポリエチレン及びポリプロピレンは、異なった、及び特に以下の方法によって製造され得る。

a ) ラジカル重合(通常、高圧及び高められた温度の条件下)。

b ) 周期律表の I V b 群、V b 群、V I b 群又はV I I I 群の一種又はそれより多くの金属原子を通常含む触媒を使用する触媒重合。これらの金属原子は通常1個又はそれより多くの配位子、典型的には、- 又は - 配位され得るオキシド、ハライド、アルコレート、エステル、エーテル、アミン、アルキル、アルケニル及び / 又はアリールを有する。これらの金属錯体は遊離形態にあり得るか、或いは、典型的には、活性化塩化マグネシウム、塩化チタン( I I I )、酸化アルミニウム又は酸化ケイ素上に固定され得る。これらの触媒は重合媒体中に可溶又は不溶であり得る。触媒は重合において単独で使用し得るか、又は、更なる活性化剤、典型的には、金属アルキル、金属ヒドリド、金属アルキルハライド、金属アルキルオキシド又は金属アルキルオキサンが使用され得、前記金属原子は周期律表の I a 群、I I a 群及び / 又はI I I a 群の元素である。活性化剤は、更なるエステル基、エーテル基、アミン基又はシリルエーテル基を用いて変性され得る。これらの触媒系は通常、フィリップス( P h i l l i p s )、スタンダード オイル インディアナ( S t a n d a r d O i l I n d i a n a )、チーグラー( Z i e g l e r )(- ナッタ)( - N a t t a )、T N Z ( デュポン( D u P o n t ) )、メタロセン又はシングルサイト触媒( S i n g l e S i t e C a t a l y s t )( S S C )と呼ばれる。

2 . 1 ) に記載されたポリマーの混合物、例えばポリプロピレンとポリイソブチレンとの混合物、ポリプロピレンとポリエチレンとの混合物( 例えば P P / H D P E 、 P P / L D P E )及び異なる種類のポリエチレンの混合物( 例えば L D P E / H D P E )。

#### 【 0 0 2 0 】

3 . モノオレフィン及びジオレフィンの相互の又は他のビニルモノマーとのコポリマー、例えばエチレン / プロピレンコポリマー、線状低密度ポリエチレン( L L D P E )及びそれらと低密度ポリエチレン( L D P E )との混合物、プロピレン / ブテ - 1 - エンコポリマー、プロピレン / イソブチレンコポリマー、エチレン / ブテ - 1 - エンコポリマー、エチレン / ヘキセンコポリマー、エチレン / メチルペンテンコポリマー、エチレン / ヘプテンコポリマー、エチレン / オクテンコポリマー、エチレン / ビニルシクロヘキサンコポリマー、エチレン / シクロオレフィンコポリマー( 例えば、エチレン / ノボルネン 例えは C O C )、エチレン / 1 - オレフィンコポリマー( ここで、1 - オレフィンは、現場で生成される。 )、プロピレン / ブタジエンコポリマー、イソブチレン / イソブレンコポリマー、エチレン / ビニルシクロヘキセンコポリマー、エチレン / アルキルアクリレートコポリマー、エチレン / アルキルメタクリレートコポリマー、エチレン / 酢酸ビニルコポリマー又はエチレン / アクリル酸コポリマー及びそれらの塩( アイオノマー )並びにエチレンとプロピレン及びヘキサジエン、ジシクロペンタジエン又はエチリデン - ノルボルネンのようなジエンとのターポリマー、及びそのようなコポリマー相互の及び 1 ) に記載されたポリマーとの混合物、例えばポリプロピレン / エチレン - プロピレンコポリマー、L D P E / エチレン - 酢酸ビニルコポリマー( E V A )、L D P E / エチレン - アクリル酸コポリマー( E A A )、L L D P E / E V A 、L L D P E / E A A 、及び交互又はランダムに構築されたポリアルキレン / 一酸化炭素コポリマー及びそれらと、例えばポリアミドのような他のポリマーとの混合物。

#### 【 0 0 2 1 】

4 . 炭化水素樹脂( 例えば炭素原子数 5 ないし 9 )であって、それらの水素化変性物( 例えば粘着付与剤樹脂 )を含むもの、及びポリアルキレンと澱粉との混合物。

1 . ) ないし 4 . ) のホモポリマー及びコポリマーは、シンジオタクチック、アイソタ

10

20

30

40

50

クチック、セミ・アイソタクチック又はアタクチックを含む何れかの立体構造を有し得、アタクチックポリマーが好ましい。ステレオブロックポリマーもまた含まれる。

5 . ポリスチレン、ポリ( p - メチルスチレン)、ポリ( - メチルスチレン)。

6 . スチレン、 - メチルスチレン；ビニルトルエンの全ての異性体、とりわけ p - ビニルトルエン；エチルスチレン、プロピルスチレン、ビニルビフェニル、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンの全ての異性体、及びそれらの混合物を含む芳香族ビニルモノマーから誘導された芳香族ホモポリマー及びコポリマー。ホモポリマー及びコポリマーはシンジオタクチック、アイソタクチック、セミ・アイソタクチック又はアタクチックを含む何れかの立体構造を有し得、アタクチックポリマーが好ましい。ステレオブロックポリマーもまた含まれる。

6 a . 上述の芳香族ビニルモノマー及びエチレン、プロピレン、ジエン、ニトリル、酸、無水マレイン酸、マレイミド、酢酸ビニル、塩化ビニル又はアクリル誘導体及びそれらの混合物から選択されたコモノマーを含むコポリマー、例えば、スチレン / ブタジエン、スチレン / アクリロニトリル、スチレン / エチレン(共重合体)、スチレン / アルキルメタクリレート、スチレン / ブタジエン / アルキルアクリレート、スチレン / ブタジエン / アルキルメタクリレート、スチレン / マレイン酸無水物、スチレン / アクリロニトリル / メチルアクリレート；スチレンコポリマー及び他のポリマー、例えばポリアクリレート、ジエンポリマー又はエチレン / プロピレン / ジエンターポリマーの高耐衝撃性の混合物；及びスチレン / ブタジエン / スチレン、スチレン / イソブレン / スチレン、スチレン / エチレン / ブチレン / スチレン又はスチレン / エチレン / プロピレン / スチレンのようなスチレンのブロックコポリマー。

6 b . 6 . )で言及されたポリマーの水素化から誘導された水素化芳香族ポリマー、とりわけ、アタクチックポリスチレンを水素化することにより製造されたポリシクロヘキシリエチレン( P C H E )を含み、それはしばしばポリビニルシクロヘキサン( P V C H )として言及される。

6 c . 6 a . )で言及されたポリマーの水素化から誘導された水素化芳香族ポリマー。

ホモポリマー及びコポリマーはシンジオタクチック、アイソタクチック、セミ・アイソタクチック又はアタクチックを含む何れかの立体構造を有し得、アタクチックポリマーが好ましい。ステレオブロックポリマーもまた含まれる。

#### 【 0 0 2 2 】

7 . スチレン又は - メチルスチレンのような芳香族ビニルモノマーのグラフトコポリマー、例えばポリブタジエンにスチレン、ポリブタジエン - スチレン又はポリブタジエン - アクリロニトリルコポリマーにスチレン；ポリブタジエンにスチレン及びアクリロニトリル(又はメタクリロニトリル)；ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリル及びメチルメタクリレート；ポリブタジエンにスチレン及びマレイン酸無水物；ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリル及びマレイン酸無水物又はマレイン酸イミド；ポリブタジエンにスチレン及びマレン酸イミド；ポリブタジエンにスチレン及びアルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート；エチレン / プロピレン / ジエンターポリマーにスチレン及びアクリロニトリル；ポリアルキルアクリレート又はポリアルキルメタクリレートにスチレン及びアクリロニトリル、アクリレート / ブタジエンコポリマーにスチレン及びアクリロニトリル、並びにそれらの 6 )に列挙されたコポリマーとの混合物、例えば、いわゆる A B S 、 M B S 、 A S A 又は A E S ポリマーとして既知であるコポリマー混合物。

8 . ハロゲン含有ポリマー、例えば、ポリクロロブレン、塩素化ゴム、イソブチレン - イソブレンの塩素化及び臭素化コポリマー(ハロブチルゴム)、塩素化又はスルホ塩素化ポリエチレン、エチレン及び塩素化エチレンのコポリマー、エピクロロヒドリンホモ - 及びコポリマー、とりわけハロゲン含有ビニル化合物のポリマー、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ弗化ビニル、ポリ弗化ビニリデン並びに塩化ビニル / 塩化ビニリデン、塩化ビニル / 酢酸ビニル又は塩化ビニリデン / 酢酸ビニルのようなそれらのコポリマー。

9 . , - 不飽和酸から誘導されたポリマー及びポリアクリレート及びポリメタクリレ

10

20

30

40

50

ートのようなその誘導体；ブチルアクリレートで耐衝撃性が改善されたポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド及びポリアクリロニトリル。

10 . 9 . )で言及されたモノマーの互いの又は他の不飽和モノマーとのコポリマー、例えばアクリロニトリル／ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル／アルキルアクリレートコポリマー、アクリロニトリル／アルコキシアルキルアクリレートコポリマー又はアクリロニトリル／ビニルハライドコポリマー又はアクリロニトリル／アルキルメタクリレート／ブタジエンターポリマー。

#### 【 0 0 2 3 】

11 . 不飽和アルコール及びアミンから誘導されたポリマー又はそれらのアシル誘導体又はアセタール、例えばポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルステアレート、ポリビニルベンゾエート、ポリビニルマレート、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレート又はポリアリルメラミン；並びに上記 1 . )で言及されたオレフィンとそれらのコポリマー。

12 . ポリアルキレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド又はビスグリシジルエーテルとそれらのコポリマーのような環式エーテルのホモポリマー及びコポリマー。

13 . ポリオキシメチレンのようなポリアセタール、及びコモノマーとしてエチレンオキシドを含むポリオキシメチレン；熱可塑性ポリウレタン、アクリレート又はMBSで変性されたポリアセタール。

14 . ポリフェニレンオキシド及びスルフィド、及びそれらのスチレンポリマー又はポリアミドとの混合物。

15 . 一方はヒドロキシル基末端を有するポリエーテル、ポリエステル及びポリブタジエンと、他方は脂肪族又は芳香族のポリイソシアネートから誘導されたポリウレタン、ならびにそれらの前駆体。

16 . ジアミンとジカルボン酸から及び／又はアミノカルボン酸又は対応するラクタムから誘導されたポリアミド及びコポリアミド、例えばポリアミド 4 、ポリアミド 6 、ポリアミド 6 / 6 、 6 / 10 、 6 / 9 、 6 / 12 、 4 / 6 、 12 / 12 、ポリアミド 11 、ポリアミド 12 、 m - キシレンジアミン及びアジピン酸から誘導された芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミン及びイソフタル酸及び／又はテレフタル酸から及び変性剤としてのエラストマーを用いて又は用いずに調製されたポリアミド、例えばポリ - 2 , 4 , 4 - トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド又はポリ - m - フェニレンイソフタルアミド；及びまた、上述のポリアミドとポリオレフィン、オレフィンコポリマー、アイオノマー又は化学的に結合されたか又はグラフトされたエラストマーとの、又は例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はポリテトラメチレングリコールのようなポリエーテルとのブロックコポリマー；並びに E P D M 又は A B S で変性されたポリアミド又はコポリアミド；及び加工の間に縮合されたポリアミド ( RIM ポリアミド系 ) 。

#### 【 0 0 2 4 】

17 . ポリ尿素、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ポリヒダントイン及びポリベンズイミダゾール。

18 . ジカルボン酸とジオールから及び／又はヒドロキシカルボン酸又は対応するラクトンから誘導されたポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ - 1 , 4 - ジメチロールシクロヘキサンテレフタレート、ポリアルキレンナフタレート ( P A N ) 及びポリヒドロキシベンゾエート、並びにヒドロキシル末端ポリエーテルから誘導されたブロックコポリエーテルエステル；及びまたポリカーボネート又はMBSで変性されたポリエステル。

19 . ポリカーボネート及びポリエステルカーボネート。

20 . ポリスルホン、ポリエーテルスルホン及びポリエーテルケトン。

21 . フェノール - ホルムアルデヒド樹脂、尿素 - ホルムアルデヒド樹脂及びメラミン / ホルムアルデヒド樹脂のような、一方はアルデヒド、そして他方はフェノール、尿素及びメラミンから誘導された架橋ポリマー。

10

20

30

40

50

22. 乾性及び非乾性アルキド樹脂。

23. 飽和及び不飽和ジカルボン酸と、架橋剤としての多価アルコール及びビニル化合物とのコポリエステルから誘導された不飽和ポリエステル樹脂、及びまたその低易燃性のハロゲン含有変性体。

24. 置換されたアクリル酸エステルから誘導された架橋性アクリル樹脂、例えばエポキシアクリレート、ウレタンアクリレート又はポリエステルアクリレート。

25. メラミン樹脂、尿素樹脂、イソシアネート、イソシアヌレート、ポリイソシアネート又はエポキシ樹脂で橋状アルキド樹脂、ポリエステル樹脂及びアクリレート樹脂。

26. 酸無水物又はアミンのような慣用の硬化剤により、又は促進剤を用いて又は用いずに橋状、脂肪族、脂環式、ヘテロ環式又は芳香族グリシジル化合物から誘導された橋状エポキシ樹脂、例えばビスフェノールAのジグリシジルエーテル生成物、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル生成物。

27. セルロース、天然ゴム、ゼラチンのような天然ポリマー、及び化学的に変性されたそれらの同族誘導体、例えば酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース及び酪酸セルロース、又はメチルセルロースのようなセルロースエーテル；並びにロジン及びその誘導体。

28. 前述のポリマーの配合物（ポリブレンド）、例えばPP/EPM、ポリアミド/EPM又はABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/アクリレート、POM/熱可塑性PUR、PC/熱可塑性PUR、POM/アクリレート、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA6.6及びコポリマー、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABS又はPBT/PET/PC。

29. 純粋なモノマー状化合物又はそれら化合物の混合物である天然及び合成有機物質、例えば鉱油、動物及び植物脂肪、油及びワックス、又は合成エステル（例えば、フタレート、アジペート、ホスフェート又はトリメリテート）に基づく油、脂肪及びワックス、及びまた、合成エステルと鉱油のあらゆる質量割合での混合物、典型的にはスピニング組成物として使用されるもの、並びにこのような物質の水性エマルジョン。

30. 天然又は合成ゴムの水性エマルジョン、例えば、天然ラテックス又はカルボキシ化されたスチレン/ブタジエンコポリマーのラテックス。

### 【0025】

好みしい有機材料は天然、半合成又は、好みしくは、合成ポリマーである。特に言及すべき有機材料は合成ポリマー、最も好みしくは熱可塑性ポリマーである。とりわけ好みしい有機材料は、ポリアセタール、ポリオレフィン、例えばポリプロピレン又はポリエチレン、ポリエーテル/ポリウレタン、ポリエステル、例えばポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート又は加硫物である。

特記すべきは、有機材料用の撥油剤及び撥水剤としての式Iで表わされる新規化合物の効果である。

式Iで表わされる化合物は、安定化される有機材料の質量に基づき、0.001%ないし10%、好みしくは0.001%ないし2%、典型的には0.01%ないし2%の濃度で前記有機材料に添加される。

式Iで表わされる化合物を含むことに加えて、本発明の組成物は、別の添加剤、典型的には下記のものを含み得る。

### 【0026】

#### 1. 酸化防止剤

##### 1.1. アルキル化モノフェノール

例えば2,6-ジ第三ブチル-4-メチルフェノール、2-第三ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジ第三ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ第三ブチル-4-n-ブチルフェノール、2,6-ジ第三ブチル-4-イソブチルフェノール、2,6-ジシクロペンチル-4-メチルフェノール、2-(2-メチルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジオクタデシル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリシクロヘキシルフェノール、2,6-ジ第三ブチル-4-メトキシメチルフェノ

10

20

30

40

50

ール、直鎖状ノニルフェノール又は側鎖が分岐しているノニルフェノール、例えば2,6-ジノニル-4-メチルフェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルウンデシ-1'-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルヘプタデシ-1'-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルトリデシ-1'-イル)フェノール及びそれらの混合物。

#### 1.2. アルキルチオメチルフェノール

例えば2,4-ジオクチルチオメチル-6-第三ブチルフェノール、2,4-ジオクチルチオメチル-6-メチルフェノール、2,4-ジオクチルチオメチル-6-エチルフェノール、2,6-ジドデシルチオメチル-4-ノニルフェノール。

#### 1.3. ヒドロキノン及びアルキル化ヒドロキノン

例えば2,6-ジ第三ブチル-4-メトキシフェノール、2,5-ジ第三ブチルヒドロキノン、2,5-ジ第三アミルヒドロキノン、2,6-ジフェニル-4-オクタデシルオキシフェノール、2,6-ジ第三ブチルヒドロキノン、2,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニルステアレート、ビス(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)アジペート。

#### 1.4. トコフェロール

例えば-トコフェロール、-トコフェロール、-トコフェロール、-トコフェロール及びこれらの混合物(ビタミンE)。

#### 1.5. ヒドロキシル化チオジフェニルエーテル

例えば2,2'-チオビス(6-第三ブチル-4-メチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-オクチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-第三ブチル-3-メチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-第三ブチル-2-メチルフェノール)、4,4'-チオビス(3,6-ジ第二アミルフェノール)、4,4'-ビス(2,6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド。

【0027】

#### 1.6. アルキリデンビスフェノール

例えば2,2'-メチレンビス(6-第三ブチル-4-メチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(6-第三ブチル-4-エチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[4-メチル-6-(2-メチルシクロヘキシル)フェノール]、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,2'-メチレンビス(6-ノニル-4-メチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ第三ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(6-第三ブチル-4-イソブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[6-(2-メチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、2,2'-メチレンビス[6-(2-ジメチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ第三ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(6-第三ブチル-2-メチルフェノール)、1,1-ビス(5-第三ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、2,6-ビス(3-第三ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、1,1,3-トリス(5-第三ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、1,1-ビス(5-第三ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-3-n-ドデシルメルカプトブタン、エチレングリコールビス[3,3-ビス(3'-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)ジシクロペンタジエン]、ビス[2-(3'-第三ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-6-第三ブチル-4-メチルフェニル]テレフタレート、1,1-ビス(3,5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(5-第三ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-4-n-ドデシルメルカプトブタン、1,1,5,5-テトラ(5-第三ブチル-4-ヒドロキシ-2-メルカプトフェニル)ペンタン。

10

20

30

40

50

1.7.O-, N- 及び S- ベンジル化合物

例えば 3, 5, 3', 5' - テトラ第三ブチル - 4, 4' - ジヒドロキシジベンジルエーテル、オクタデシル - 4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルベンジルメルカプトアセテート、トリデシル - 4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ第三ブチルベンジルメルカプトアセテート、トリス (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) アミン、ビス (4 - 第三ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル) ジチオテレフタレート、ビス (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) スルフィド、イソオクチル - 3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルメルカプトアセテート。

1.8. ヒドロキシベンジル化マロネート

例えば ジオクタデシル - 2, 2 - ビス (3, 5 - ジ第三ブチル - 2 - ヒドロキシベンジル) マロネート、ジオクタデシル - 2 - (3 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) マロネート、ジドデシルメルカプトエチル - 2, 2 - ビス (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) マロネート、ビス [4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) フェニル] - 2, 2 - ビス (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) マロネート。

1.9. 芳香族ヒドロキシベンジル化合物

例えば 1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2, 4, 6 - トリメチルベンゼン、1, 4 - ビス (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2, 3, 5, 6 - テトラメチルベンゼン、2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) フェノール。

1.10. トリアジン化合物

例えば 2, 4 - ビス (オクチルメルカプト) - 6 - (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - オクチルメルカプト - 4, 6 - ビス (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - オクチルメルカプト - 4, 6 - ビス (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - 1, 2, 3 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5 - トリス (4 - 第三ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル) イソシアヌレート、2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルエチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル) ヘキサヒドロ - 1, 3, 5 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジシクロヘキシリ - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート。

【0028】

1.11. ベンジルホスホネート

例えば ジメチル 2, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネート、ジエチル 3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル 3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル 5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルベンジルホスホネート、3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホン酸モノエチルエステルのカルシウム塩。

1.12. アシリルアミノフェノール

例えば 4 - ヒドロキシラウラニリド、4 - ヒドロキシステアラニリド、オクチル N - (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) カルバメート。

1.13. - (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸の下記の一価又は多価アルコールとのエステル

例えば メタノール、エタノール、n - オクタノール、イソオクタノール、オクタデカノール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N, N' - ビス (ヒドロキシエチル) オキサミド、3 - チアウ

10

20

30

40

50

ンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタン。

1.14. - (5-第三ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロピオン酸の下記の一価又は多価アルコールとのエステル

例えはメタノール、エタノール、n-オクタノール、イソオクタノール、オクタデカノール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N,N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタン、3,9-ビス[2-(3-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン。

1.15. - (3,5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸の下記の一価又は多価アルコールとのエステル

例えはメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N,N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタン。

**【0029】**

1.16. 3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル酢酸の下記の一価又は多価アルコールとのエステル

例えはメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N,N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタン。

1.17. - (3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド

例えはN,N'-ビス(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヘキサメチレンジアミド、N,N'-ビス(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)トリメチレンジアミド、N,N'-ビス(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヒドラジド、N,N'-ビス[2-(3-[3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオニルオキシ)エチル]オキサミド[ユニロイヤル(U n i r o y a l)社により供給されるナウガードXL-1(N a u g a r d X L - 1)(登録商標)]。

1.18. アスコルビン酸(ビタミンC)

1.19. アミン酸型化防止剤

例えはN,N'-ジイソプロピル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ第二ブチル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1,4-ジメチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1-エチル-3-メチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1-メチルヘプチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(2-ナフチル)-p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル

- N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - (1, 3 - ジメチルブチル) - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - (1 - メチルヘプチル) - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - シクロヘキシル - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、4 - (p - トルエンスルファモイル)ジフェニルアミン、N, N' - ジメチル - N, N' - 第二ブチル - p - フェニレンジアミン、ジフェニルアミン、N - アリルジフェニルアミン、4 - イソプロポキシジフェニルアミン、N - フェニル - 1 - ナフチルアミン、N - (4 - 第三オクチルフェニル) - 1 - ナフチルアミン、N - フェニル - 2 - ナフチルアミン；オクチル化ジフェニルアミン、例えばp, p' - ジ第三 - オクチルジフェニルアミン；4 - n - ブチルアミノフェノール、4 - ブチリルアミノフェノール、4 - ノナノイルアミノフェノール、4 - ドデカノイルアミノフェノール、4 - オクタデカノイルアミノフェノール、ビス(4 - メトキシフェニル)アミン、2, 6 - ジ第三ブチル - 4 - ジメチルアミノメチルフェノール、2, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N, N, N', N' - テトラメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、1, 2 - ビス[(2 - メチルフェニル)アミノ]エタン、1, 2 - ビス(フェニルアミノ)プロパン、(o - トリル)ビグアニド、ビス[4 - (1', 3' - ジメチルブチル)フェニル]アミン、第三オクチル化N - フェニル - 1 - ナフチルアミン、モノ - 及びジアルキル化第三ブチル / 第三オクチルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化ノニルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化ドデシルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化イソプロピル / イソヘキシルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化第三ブチルジフェニルアミンの混合物、2, 3 - ジヒドロ - 3, 3 - ジメチル - 4H - 1, 4 - ベンゾチアジン、フェノチアジン、モノ - 及びジアルキル化第三ブチル / 第三オクチルフェノチアジンの混合物、モノ - 及びジアルキル化第三オクチルフェノチアジンの混合物、N - アリルフェノチアジン、N, N, N', N' - テトラフェニル - 1, 4 - ジアミノブテ - 2 - エン、N, N - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジ - 4 - イル - ヘキサメチレンジアミン、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジ - 4 - イル)セバケート、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - オン、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - オール。

### 【0030】

#### 2. 紫外線吸収剤及び光安定剤

##### 2.1.2 - (2' - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール

例えば2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3', 5' - ジ第三ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾ - ル、2 - (5' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾ - ル、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル)フェニル)ベンゾトリアゾ - ル、2 - (3', 5' - ジ第三ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾ - ル、2 - (3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾ - ル、2 - (3' - 第二ブチル - 5' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾ - ル、2 - (3', 5' - ジ第三アミル - 2' - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾ - ル、2 - (3', 5' - ビス - ( - , - ジメチルベンジル) - 2' - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾ - ル、2 - (3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾ - ル、2 - (3' - 第三ブチル - 5' - [2 - (2 - エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル] - 2' - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾ - ル、2 - (3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - メトキシカルボニルエチル)フェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾ - ル、2 - (3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - メトキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾ - ル、2 - (3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾ - ル、2 - (3' - 第三ブチル - 5' - [2 - (2 - エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル] - 2' - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾ - ル、2 -

10

20

30

40

50

50

(3' - ドデシル - 2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) ベンゾトリアゾ - ル、2 - (3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - (2 - イソオクチルオキシカルボニルエチル) フェニルベンゾトリアゾ - ル、2 , 2' - メチレンビス [4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) - 6 - ベンゾトリアゾ - ル - 2 - イルフェノール] ; 2 - [3' - 第三ブチル - 5' - (2 - メトキシカルボニルエチル) - 2' - ヒドロキシフェニル] - 2H - ベンゾトリアゾ - ルとポリエチレングリコール300とのエステル交換生成物；[R - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-]₂ (式中、Rは3' - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシ - 5' - 2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イルフェニル基を表わす。)、2 - [2' - ヒドロキシ - 3' - ( , - ジメチルベンジル) - 5' - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) フェニル] ベンゾトリアゾ - ル、2 - [2' - ヒドロキシ - 3' - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) - 5' - ( , - ジメチルベンジル) フェニル] ベンゾトリアゾ - ル。  
10

## 【0031】

2.2.2 - ヒドロキシベンゾフェノン

例えは4 - ヒドロキシ - 、4 - メトキシ - 、4 - オクチルオキシ - 、4 - デシルオキシ - 、4 - ドデシルオキシ - 、4 - ベンジルオキシ - 、4 , 2' , 4' - トリヒドロキシ - 及び2' - ヒドロキシ - 4 , 4' - ジメトキシ誘導体。

2.3. 置換された及び非置換の安息香酸のエステル

例えは4 - 第三ブチルフェニルサリチレート、フェニルサリチレート、オクチルフェニルサリチレート、ジベンゾイルレゾルシノール、ビス(4 - 第三ブチルベンゾイル)レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、2 , 4 - ジ第三ブチルフェニル3 , 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル3 , 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル3 , 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、2 - メチル - 4 , 6 - ジ第三ブチルフェニル3 , 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート。  
20

2.4. アクリルレート

例えはエチル - シアノ - , - ジフェニルアクリレート、イソオクチル - シアノ - , - ジフェニルアクリレート、メチル - メトキシカルボニルシンナメート、メチル - シアノ - - メチル - p - メトキシシンナメート、ブチル - シアノ - - メチル - p - メトキシシンナメート、メチル - カルボメトキシ - p - メトキシシンナメート及びN - ( - カルボメトキシ - - シアノビニル) - 2 - メチルインドリン。  
30

2.5. ニッケル化合物

例えは付加的な配位子、例えはn - ブチルアミン、トリエタノールアミン又はN - シクロヘキシリジエタノールアミンを持つか又は持たない、2 , 2' - チオビス [4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) フェノール] のニッケル錯体、例えは1 : 1 又は1 : 2 錯体；ニッケルジブチルジチオカルバメート、4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ第三ブチルベンジルホスホン酸のモノアルキルエステル、例えはメチル又はエチルエステルのニッケル塩、ケトキシム例えは2 - ヒドロキシ - 4 - メチルフェニルウンデシルケトキシムのニッケル錯体、付加的な配位子を持つか又は持たない、1 - フェニル - 4 - ラウロイル - 5 - ヒドロキシピラゾールのニッケル錯体。  
40

## 【0032】

2.6. 立体障害性アミン

例えはビス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルペリジ - 4 - イル) セバケート、ビス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルペリジ - 4 - イル) スクシネート、ビス(1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、ビス(1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、ビス(1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) n - ブチル - 3 , 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルマロネート；1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンとコハク酸との縮合生成物；N , N' - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ヘキサメチレンジアミンと4 - 第三オクチルアミノ - 2 , 6  
50

- ジクロロ - 1 , 3 , 5 - s - トリアジンとの直鎖状又は環状縮合生成物；トリス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ニトリロトリアセテート、テトラキス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 1 , 2 , 3 , 4 - プタンテトラカルボキシレート、1 , 1' - (1 , 2 - エタンジイル)ビス(3 , 3 , 5 , 5 - テトラメチルピペラジノン)、4 - ベンゾイル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ステアリルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、ビス(1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル) - 2 - n - ブチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ第三ブチルベンジル)マロネート、3 - n - オクチル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 , 3 , 8 - トリアザスピロ[4 . 5]デカン - 2 , 4 - ジオン、ビス(1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル)セバケート、ビス(1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル)スクシネート；N , N' - ビス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4 - モルホリノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンとの直鎖状又は環状縮合生成物；2 - クロロ - 4 , 6 - ビス(4 - n - ブチルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジンと1 , 2 - ビス(3 - アミノプロピルアミノ)エタンとの縮合生成物；2 - クロロ - 4 , 6 - ジ(4 - n - ブチルアミノ - 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジンと1 , 2 - ビス(3 - アミノプロピルアミノ)エタンとの縮合生成物；8 - アセチル - 3 - ドデシル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 , 3 , 8 - トリアザスピロ[4 . 5]デカン - 2 , 4 - ジオン、3 - ドデシル - 1 - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ピロリジン - 2 , 5 - ジオン、3 - ドデシル - 1 - (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)ピロリジン - 2 , 5 - ジオン；4 - ヘキサデシルオキシ - 及び4 - ステアリルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン混合物；N , N' - ビス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4 - シクロヘキシルアミノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンとの縮合生成物；1 , 2 - ビス(3 - アミノプロピルアミノ)エタンと2 , 4 , 6 - トリクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジン並びに4 - ブチルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンの縮合生成物[ケミカルアブストラクト登録第136504 - 96 - 6号]；1 , 6 - ジアミノヘキサンと2 , 4 , 6 - トリクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジン並びにN , N - ジブチルアミン及び4 - ブチルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンの縮合生成物[ケミカルアブストラクト登録第192268 - 64 - 7号]；N - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - n - ドデシルスクシンイミド、N - (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - n - ドデシルスクシンイミド、2 - ウンデシル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 - オキサ - 3 , 8 - ジアザ - 4 - オキソ - スピロ[4 . 5]デカン；7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 2 - シクロウンデシル - 1 - オキサ - 3 , 8 - ジアザ - 4 - オキソ - スピロ[4 . 5]デカンとエピクロロヒドリンとの反応生成物、1 , 1 - ビス(1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルオキシカルボニル) - 2 - (4 - メトキシフェニル)エタン、N , N' - ビスホルミル - N , N' - ビス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ヘキサメチレンジアミン、4 - メトキシメチレンマロン酸と1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンとのジエステル、ポリ[メチルプロピル - 3 - オキシ - 4 - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)]シロキサン、マレイン酸無水物 - オレフィンコポリマーと2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - アミノピペリジン又は1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - アミノピペリジンとの反応生成物。

【0033】

#### 2 . 7 . オキサミド

例えば、4 , 4' - ジオクチルオキシオキサニリド、2 , 2' - ジエトキシオキサニリド、2 , 2' - ジオクチルオキシ - 5 , 5' - ジ第三ブチルオキサニリド、2 , 2' - ジドデシルオキシ - 5 , 5' - ジ第三ブチルオキサニリド、2 - エトキシ - 2' - エチルオキサニリド、N , N' - ビス(3 - ジメチルアミノプロピル)オキサミド、2 - エトキシ - 5 - 第三ブチル - 2' - エトキサニリド及びその2 - エトキシ - 2' - エチル - 5 , 4 50

' - ジ第三ブトキサニリドとの混合物、o - 及びp - メトキシ - 二置換オキサニリドの混合物並びにo - 及びp - エトキシ - 二置換オキサニリドの混合物。

#### 2 . 8 . 2 - ( 2 - ヒドロキシフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン

例えば2 , 4 , 6 - トリス(2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル ) - 4 , 6 - ビス(2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - ( 2 , 4 - ジヒドロキシフェニル ) - 4 , 6 - ビス(2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ビス(2 - ヒドロキシ - 4 - プロピルオキシフェニル) - 6 - ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル ) - 4 , 6 - ビス(4 - メチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - ドデシルオキシフェニル ) - 4 , 6 - ビス(2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - トリデシルオキシフェニル ) - 4 , 6 - ビス(2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - [ 2 - ヒドロキシ - 4 - ( 2 - ヒドロキシ - 3 - プチルオキシプロピルオキシ ) フェニル ] - 4 , 6 - ビス(2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - [ 2 - ヒドロキシ - 4 - ( 2 - ヒドロキシ - 3 - オクチルオキシプロピルオキシ ) フェニル ] - 4 , 6 - ビス(2 , 4 - ジメチル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - [ 4 - ドデシルオキシ / トリデシルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ ) - 2 - ヒドロキシフェニル ] - 4 , 6 - ビス(2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - [ 2 - ヒドロキシ - 4 - ( 2 - ヒドロキシ - 3 - ドデシルオキシプロポキシ ) フェニル ] - 4 , 6 - ビス(2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - ヘキシリオキシ ) フェニル - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシフェニル ) - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 , 6 - トリス[ 2 - ヒドロキシ - 4 - ( 3 - ブトキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ ) フェニル ] - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - ( 2 - ヒドロキシフェニル ) - 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 6 - フェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - { 2 - ヒドロキシ - 4 - [ 3 - ( 2 - エチルヘキシリ - 1 - オキシ ) - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ ] フェニル } - 4 , 6 - ビス(2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン。

【 0 0 3 4 】

#### 3 . 金属奪活剤

例えばN , N' - ジフェニルオキサミド、N - サリチラル - N' - サリチロイルヒドラジン、N , N' - ビス(サリチロイル)ヒドラジン、N , N' - ビス(3 , 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヒドラジン、3 - サリチロイルアミノ - 1 , 2 , 4 - トリアゾール、ビス(ベンジリデン)オキサリルジヒドラジド、オキサニリド、イソフタロイルジヒドラジド、セバコイルビスフェニルヒドラジド、N , N' - ジアセチルアジポイルジヒドラジド、N , N' - ビス(サリチロイル)オキサリルジヒドラジド、N , N' - ビス(サリチロイル)チオプロピオニルジヒドラジド。

#### 4 . ホスフィット及びホスホナイト

例えばトリフェニルホスフィット、ジフェニルアルキルホスフィット、フェニルジアルキルホスフィット、トリス(ノニルフェニル)ホスフィット、トリラウリルホスフィット、トリオクタデシルホスフィット、ジステアリルペンタエリトリトールジホスフィット、トリス(2 , 4 - ジ第三ブチルフェニル)ホスフィット、ジイソデシルペンタエリトリトールジホスフィット、トリオクタデシルホスフィット、ビス(2 , 4 - ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィット、ビス(2 , 6 - ジ第三ブチル - 4 - メチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィット、ビス(2 , 4 - ジクミルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィット、ビス(2 , 6 - ジ第三ブチル - 4 - メチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィット、ビス(2 , 4 - ジ第三ブチル - 6 - メチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィット、ビス(2 , 4 , 6 - トリ第三ブチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィット、トリステアリルソルビトルトリホスフィット、テトラキス(2 , 4 - ジ第三ブチルフェニル) - 4 , 4 ' - ピフェニレンジホスホナイト、6 - イソオクチルオキシ - 2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラ第三ブ

10

20

30

40

50

チル - 1 2 H - ジベンゾ [ d , g ] - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホシン、ビス ( 2 , 4 - ジ第三ブチル - 6 - メチルフェニル ) メチルホスフィット、ビス ( 2 , 4 - ジ第三ブチル - 6 - メチルフェニル ) エチルホスフィット、6 - フルオロ - 2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラ第三ブチル - 1 2 - メチル - ジベンズ [ d , g ] - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホシン、2 , 2 ' , 2 " - ニトリロ [ トリエチルトリス ( 3 , 3 ' , 5 , 5 ' - テトラ第三ブチル - 1 , 1 ' - ビフェニル - 2 , 2 ' - ジイル ) ホスフィット ] 、2 - エチルヘキシル ( 3 , 3 ' , 5 , 5 ' - テトラ第三ブチル - 1 , 1 ' - ビフェニル - 2 , 2 ' - ジイル ) ホスフィット、5 - ブチル - 5 - エチル - 2 - ( 2 , 4 , 6 - トリ第三ブチル - フェノキシ ) - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスフィラン。

【 0 0 3 5 】

10

5 . ヒドロキシルアミン

例えば N , N - ジベンジルヒドロキシルアミン、N , N - ジエチルヒドロキシルアミン、N , N - ジオクチルヒドロキシルアミン、N , N - ジラウリルヒドロキシルアミン、N , N - ジテトラデシルヒドロキシルアミン、N , N - ジヘキサデシルヒドロキシルアミン、N , N - ジオクタデシルヒドロキシルアミン、N - ヘキサデシル - N - オクタデシルヒドロキシルアミン、N - ヘプタデシル - N - オクタデシルヒドロキシルアミン、水素化黒脂アミンの N , N - ジアルキルヒドロキシルアミン。

6 . ニトロン

例えば N - ベンジル - - フェニルニトロン、N - エチル - - メチルニトロン、N - オクチル - - ヘプチルニトロン、N - ラウリル - - ウンデシルニトロン、N - テトラデシル - - トリデシルニトロン、N - ヘキサデシル - - ペンタデシルニトロン、N - オクタデシル - - ヘプタデシルニトロン、N - ヘキサデシル - - ヘプタデシルニトロン、N - オクタデシル - - ペンタデシルニトロン、N - ヘプタデシル - - ヘプタデシルニトロン、N - オクタデシル - - ヘキサデシルニトロン、水素化黒脂アミンから製造された N , N - ジアルキルヒドロキシルアミンから誘導されたニトロン。

20

7 . チオ相乗化合物

例えばジラウリルエステルチオジプロピオネート又はジステアリルチオジプロピオネート。

30

8 . 過酸化物掃去剤

例えば - チオジプロピオン酸エステル、例えばラウリル、ステアリル、ミリスチル又はトリデシルエステル、メルカプトベンズイミダゾール又は 2 - メルカプトベンズイミダゾール亜鉛塩、亜鉛ジブチルジチオカルバメート、ジオクタデシルジスルフィド、ペンタエリトリトールテトラキス ( - ドデシルメルカプト ) プロピオネート。

30

9 . ポリアミド安定剤

例えば、沃化物及び / 又は燐化合物と組み合わせた銅塩及び二価マンガン塩。

1 0 . 塩基性補助安定剤

例えばメラミン、ポリビニルピロリドン、ジアンジアミド、トリアリルシアヌレート、尿素誘導体、ヒドラジン誘導体、アミン、ポリアミド、ポリウレタン、高級脂肪酸のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩、例えばカルシウムステアレート、亜鉛ステアレート、マグネシウムベヘネート、マグネシウムステアレート、ナトリウムリシノレート、カリウムパルミテート、アンチモンピロカテコレート又は亜鉛ピロカテコレート。

40

【 0 0 3 6 】

1 1 . 核剤

例えば無機物質、例えば滑石、金属酸化物、例えばニ酸化チタン又は酸化マグネシウム、好ましくはアルカリ土類金属の燐酸塩、炭酸塩又は硫酸塩；有機化合物、例えばモノ - 又はポリ - カルボン酸及びその塩、例えば 4 - 第三ブチル安息香酸、アジピン酸、ジフェニル酢酸、コハク酸ナトリウム又は安息香酸ナトリウム；ポリマー状化合物、例えばイオン性コポリマー ( " イオノマー " )。とりわけ好ましいものは、1 , 3 : 2 , 4 - ビス ( 3 ' , 4 ' - ジメチルベンジリデン ) ソルビトール、1 , 3 : 2 , 4 - ジ ( パラメチル - ジベンジリデン ) ソルビトール及び 1 , 3 : 2 , 4 - ジ ( ベンジリデン ) ソルビトールで

50

ある。

### 12. 充填材及び強化材

例えば炭酸カルシウム、珪酸塩、ガラス繊維、ガラス球、アスベスト、滑石、白土、雲母、硫酸バリウム、金属酸化物及び水酸化物、カーボンブラック、黒鉛、木粉及び他の天然産品の粉末及び繊維、合成繊維。

### 13. その他の添加剤

例えば可塑剤、潤滑剤、乳化剤、顔料、レオロジー添加剤、触媒、流れ改良剤、蛍光増白剤、防炎加工剤、帯電防止剤及び発泡剤。

### 14. ベンゾフラノン及びインドリノン

例えば米国特許第4325863号明細書；米国特許第4338244号明細書；米国特許第5175312号明細書；米国特許第5216052号明細書；米国特許第5252643号明細書；ドイツ国特許出願公開第4316611号公報；ドイツ国特許出願公開第4316622号明細書；ドイツ国特許出願公開第4316876号明細書；欧州特許出願公開第0589839号明細書又は欧州特許出願公開第0591102号明細書に開示されたもの、又は3-[4-(2-アセトキシエトキシ)フェニル]-5,7-ジ第三ブチル-ベンゾフラン-2-オン、5,7-ジ第三ブチル-3-[4-(2-ステアロイルオキシエトキシ)フェニル]ベンゾフラン-2-オン、3,3'-ビス[5,7-ジ第三ブチル-3-(4-[2-ヒドロキシエトキシ]フェニル)ベンゾフラン-2-オン]、5,7-ジ第三ブチル-3-(4-エトキシフェニル)ベンゾフラン-2-オン、3-(4-アセトキシ-3,5-ジメチルフェニル)-5,7-ジ第三ブチル-ベンゾフラン-2-オン、3-(3,5-ジメチル-4-ピバロイルオキシフェニル)-5,7-ジ第三ブチル-ベンゾフラン-2-オン、3-(3,4-ジメチルフェニル)-5,7-ジ第三ブチル-ベンゾフラン-2-オン、3-(2,3-ジメチルフェニル)-5,7-ジ第三ブチル-ベンゾフラン-2-オン。

### 【0037】

前記別の添加剤は、典型的には、処理される材料の全質量に基づいて、0.01%ないし10%の濃度で使用される。

式Iで表わされる新規化合物は、特に、フェノール系の酸化防止剤、光安定剤及び/又は加工安定剤と一緒に使用され得る。

合成ポリマーへの成分(b)及び、所望により別の添加剤の配合は、例えば、成形などの前又は間に、合成ポリマーに溶解された又は分散された化合物を適用し、適切であれば、その後、溶剤をゆっくりと蒸発させることにより、公知方法により行われる。

本発明はまた、成分(a)を5質量%ないし90質量%の量、そして成分(b)を5質量%ないし80質量%の量含む、マスター・バッチ又は濃厚物の形態の組成物に関するものである。

成分(b)及び、所望により別の添加剤を、重合の前又は間に或いは架橋前に添加することもできる。

成分(b)は、別の添加剤と共に又は単独で、純粋な形態で、或いは、ワックス、油又はポリマー中に封止されて、合成ポリマーに配合され得る。

成分(b)は、別の添加剤と共に又は単独で、合成ポリマーに噴霧することができる。それは、他の添加剤(例えば、上記の慣用の添加剤)もポリマーに上に一緒に噴霧できるように、前記添加剤又はそれらの溶融物を希釈することが可能である。重合触媒の不活性化の間に噴霧することによる添加は特に都合が良く、例えば、不活性化のために使用されるスチームを使用して行うことが可能である。

球状に重合されたポリオレフィンの場合、例えば、別の添加剤と共に又は単独で、噴霧により、成分(b)に適用することが好都合であろう。

この様にして製造された合成ポリマーは、広汎な形態、例えば、発泡体、フィルム、繊維、テープ、成形組成物として、コーティング材料、とりわけ粉体塗料、接着剤、パテのための形材として又は結合剤として、或いはとりわけ、例えば、液体又はガス用パイプ、フィルム、繊維、ジオメンプラン(遮水シート)、テープ、形材又はタンクのような、抽

10

20

30

40

50

出性媒体と長期間接触する厚層ポリオレフィン成形物として、用いることができる。

好みの厚層ポリオレフィン成形物は、1 mmないし50 mm、特に1 mmないし30 mm、例えば2 mmないし10 mmの層厚を有している。

### 【0038】

本発明の組成物は、種々の造形品の製造のために都合良く使用することができる。下記のものを例示することができる。

I - 1 ) 浮体装置、海洋用途、ポンツーン、ブイ、机用プラスチック板材、桟橋、ボート、カヤック、オール、及びビーチ強化材。

I - 2 ) 自動車用途、特に、バンパー、ダッシュボード、バッテリー、リヤ及びフロントライニング、フード下成形部品、ハットシェルフ、トランクライニング、内装ライニング、エアバッグカバー、付属品(ライト)用の電子成形部品、ダッシュボード用ペイン、ヘッドランプガラス、機器パネル、外装ライニング、室内装飾品、自動車ライト、ヘッドライト、パーキングライト、リヤライト、ストップライト、内外部装飾品；ドアパネル；ガソリンタンク；フロントサイドガラス；リヤウインドウ；シート基材、外装パネル；ワイヤ絶縁材、封止用押出異形材、外装材、ピラーカバー、シャーシ部品、エキゾーストシステム、燃料フィルター／充填材、燃料ポンプ、燃料タンク、ボディサイド成形品、コンバーティブルトップ、外部ミラー、外部装飾品、ファスナー／固定具、前部モジュール、ガラス、ヒンジ、ロックシステム、ラゲッジ／ルーフラック、圧縮／型打ち部品、シール、側面耐衝撃材、防音材／遮音材及びサンルーフ。

I - 3 ) 道路交通機器、特に、道路標識、路面表示用標識、自動車アクセサリー、警告用三角板、医薬ケース、ヘルメット、タイヤ。

I - 4 ) 備品を含む航空機、鉄道、自動車(乗用車、オートバイ)のための機器。

I - 5 ) 宇宙用途、特に、ロケット及び人工衛星のための機器、例えば再突入シールド。

I - 6 ) 建設及び設計、鉱業用途、吸音システム、路上安全地帯、及びシェルターのための機器。

II - 1 ) 機器、ケース及びカバー一般、及び電気／電子機器(パソコン用コンピュータ、電話、携帯電話、印刷機、テレビ受像機、音響及びビデオ機器)、植木鉢、衛星テレビアンテナ、及びパネル機器。

II - 2 ) 他の材料、例えば鋼鉄又は織物のための被覆材。

II - 3 ) 電子産業用機器、特に、プラグ、とりわけコンピュータ用プラグ用絶縁材、電気及び電子部品用ケース、印刷されたボード、及び電子データ記録用材料、例えばチップ、チェックカード又はクレジットカード。

II - 4 ) 電気機器、特に、洗濯機、タンブラー、オープン(高周波オープン)、食器洗浄機、ミキサー及びアイロン。

II - 5 ) ライト用カバー(例えば、街燈、ランプシェード)。

II - 6 ) ワイヤ及びケーブルとしての用途(半導体、絶縁材及びケーブル被覆材)。

II - 7 ) コンデンサー、冷蔵庫、加熱機器、空気調節器、電子部品の封止材、半導体、コーヒーメーカー、及び電気掃除機のための箔。

### 【0039】

III - 1 ) 工業製品、例えば、はめ歯歯車(ギヤ)、スライド器具、スペーサー、スクリュー、ボルト、ハンドル、ノブなど。

III - 2 ) ローターブレード、換気扇及びウィンドミル羽根、ソーラー機器、水泳プール、水泳プールカバー、プールライナー、池ライナー、クローゼット、ワードローブ、区画壁、スラット壁、折り畳み式壁、屋根、シャッター(例えば、回転式シャッター)、係止具、パイプ接続具、スリーブ、及びコンベヤーベルト。

III - 3 ) 衛生具、特に、シャワー室、トイレのシート、カバー、及び流し。

III - 4 ) 衛生用品、特に、おむつ(乳児、失禁症の成人)、女性用衛生用品、シャワーカーテン、ブラシ、マット、浴槽、移動式トイレ、歯ブラシ、及び差込み便器。

III - 5 ) 飲料水、廃水及び化学薬品用のパイプ(相互に接続又は未接続)；ワイヤ及びケーブル保護用のパイプ；ガス、油及び下水用のパイプ；雨樋下降パイプ、及び廃水処理装置用のパイプ。

理システム。

I I I - 6 ) 全ての形状の形材(窓枠)及び羽目板。

I I I - 7 ) ガラス代替品、特に、押出板、建物用ガラス(一枚、二枚又は複数壁)、航空機、学校、押出シート、建築ガラス用窓フィルム、列車、輸送、衛生具、及び温室

I I I - 8 ) 板(壁、まな板)、押出コーティング(写真紙、テトラパック及びパイプコーティング)、サイロ、木材代替品、プラスチック板材、集成材、壁、表面、家具、装飾箔、床被覆(内部及び外部適用)、フローリング、踏み板、及びタイル。

I I I - 9 ) 吸気及び排気マニホールド。

I I I - 10 ) セメント-、コンクリート-、コンポジット-用途、及びカバー、サイディング及びクラディング、外装材、手すり、バニスター、台所用ワークトップ、屋根葺き材、屋根葺きシート、タイル、及び防水シート。

I V - 1 ) 板(壁、まな板)、トレイ、人工芝、アストロターフ、スタジアムリング(アスレチック)用人工カバー、スタジアムリング(アスレチック)用人工床、及びテープ。

I V - 2 ) 長纖維及び短纖維の不織布、纖維体(カーペット/衛生用品/ジオテキスタイル/モノフィラメント; フィルター; 布巾/カーテン(日除け)/医薬用途)、バルク纖維(ガウン/防護服のような用途)、ネット、ループ、ケーブル、ストリング、コード、スレッド、安全シート-ベルト、衣服、下着、手袋、靴、ゴム靴、下着、衣類、水着、スポーツウェア、傘(パラソル、日除け傘)、パラシュート、パラグライダー、帆、“バルーン-シルク”、キャンプ用品、テント、エアベット、サンベット、バルクパック及びパック。

I V - 3 ) 屋根用、トンネル用、ゴミ集積場用、池用メンブレン、絶縁材、カバー及びシート、壁ふきメンブレン、遮水シート、水泳プール、カーテン(日除け)/遮光シールド、幌、天蓋、壁紙、食品梱包及び包装(柔らかいもの及び硬いもの)、医薬梱包(柔らかいもの及び硬いもの)、エアバッグ/安全ベルト、アーム-及びヘッド-レスト、カーペット、センターコンソール、ダッシュボード、コックピット、ドア、オーバーヘッドコンソールモジュール、ドアトリム、天井、インテリア照明、インテリアミラー、小物棚、リヤラゲッジカバー、シート、ステアリングコラム、ステアリングホイール、テキスタイル、及びトランクトリム。

V ) フィルム(梱包、ゴミ、ラミネート化、農業及び園芸、温室、マルチ、トンネル、サイレージ)、ペールラップ、水泳プール、肩入れ、壁紙、延伸フィルム、ラフィア、脱塩フィルム、バッテリー、及びコネクター。

V I - 1 ) 食品梱包及び包装(柔らかいもの及び硬いもの)、瓶。

V I - 2 ) 箱(木箱)、ラゲッジ、チェスト、ハウスホールドボックス、パレット、棚、トラック、ネジ箱、パック、及び缶のようなストレージシステム。

V I - 3 ) カートリッジ、シリンジ、医薬用途、全ての輸送用コンテナー、ゴミバスケット及びゴミ入れ、屑入れ、ゴミ箱、ゴミ容器、ビンライナー、ホイーリービン、汎用コンテナー、飲料水/汚水/化学薬品/ガス/油/ガソリン/ディーゼル用のタンク; タンクライナー、箱、木箱、バッテリーケース、トラフ、ピストンのような医療機器、眼科用途、診断機器、及び医薬ブリスター用包装。

V I I - 1 ) 押出コーティング(写真紙、テトラパック、パイプコーティング)、全ての種類の家庭用品(例えば、電気器具、魔法瓶/衣類ハンガー); 栓、ワイヤ及びケーブルクランプ、ジッパー、クロージャー、ロック、及びスナップ-クロージャーのような締結システム。

V I I - 2 ) レジャー期間のための支持用具や物品、例えば、スポーツ及びフィットネス用具、体操マット、スキーブーツ、インラインスケート、スキー、ビッグフット、アスレチック表面(例えば、テニスグランド); ネジ蓋、瓶の蓋及びストッパー、並びに缶。

V I I - 3 ) 汎用備品、発泡品(クッション、衝撃吸収材)、フォーム、スポンジ、布巾、マット、庭椅子、スタジアムシート、机、カウチ、玩具、建築キット(ボード/図/ボール)、プレイハウス、滑り台、及びプレイビーイクル。

V I I - 4 ) 光学的及び磁気的データ記録のための材料。

10

20

30

40

50

VII - 5 ) キッキンウェア（食べること、飲むこと、調理すること、保存すること）。VII - 6 ) CD、カセット及びビデオテープ用のボックス；DVD電子製品、全ての種類の事務用品（ボールペン、スタンプ及びインクパッド、マウス、棚、トランク）、全ての容積及び含有物の瓶（飲料、洗剤、香料を含む化粧品）、及び粘着テープ。

VII - 7 ) 履物（靴／靴底）、靴の中敷、スパット、接着剤、構造接着剤、食料箱（果物、野菜、肉、魚）、合成紙、瓶のラベル、カウチ、人工関節（ヒト）、印刷版（フレキソ印刷のもの）、プリント回路、及びディスプレイ工業品。

VII - 8 ) ポリマーに充填するもの（滑石、白亜、磁器白土（陶土）、珪灰石、顔料、カーボンブラック、TiO<sub>2</sub>、雲母、ナノコンポジット、ドロマイド、シリケート、ガラス、アスベスト）。

10

#### 【0040】

従って、本発明の別の実施態様は、造形品、特に、上記組成物を含むフィルム、パイプ、形材、ボトル、タンク又はコンテナー、繊維に関するものである。

本発明の別の実施態様は、上記組成物を含む成形品に関するものである。成形は特に、射出-、ブロー-、圧縮-、回転-成形又はスラッシュ-成形又は押出により行われる。

本発明はまた、少なくとも1種の式Iで表わされる化合物〔成分(b)〕を有機材料に配合するか又は塗布することからなる、有機材料の撥油性及び撥水性を向上させる方法に関するものである。

有機材料の撥油性及び撥水性を向上させる方法における、好ましい式Iで表わされる化合物又は好ましい成分(b)、及び所望により別の添加剤は、前記組成物のために記載されたものと同様である。

本発明の好ましい実施例はまた、有機材料のための撥油及び撥水剤としての、式Iで表わされる化合物の使用である。

#### 【実施例】

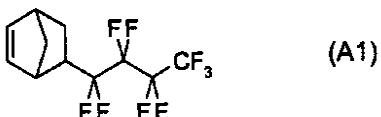
#### 【0041】

下記実施例により本発明を更に説明する。部及び%は質量による。

実施例1：式101及び102で表わされる化合物の製造

a) 式A1で表わされる化合物の製造

#### 【化11】



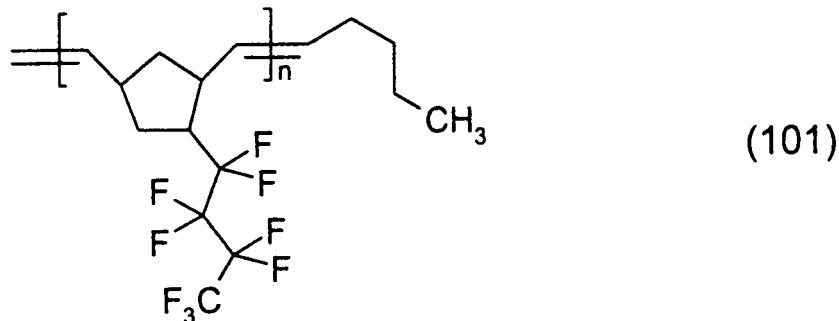
30

密封容器内に、ジシクロペニタジエン7.00g(0.05モル)及び1H,1H,2H-ペルフルオロヘキセン31.30g(0.13モル)を投入した。この混合物を165~170で70時間保持し、その後、常圧で蒸溜することにより無色油状物（沸点165~167）を得た。<sup>1</sup>H NMR:(300MHz, CDCl<sub>3</sub>)、エンド異性体とエキソ異性体との混合物:<sup>1</sup>H = 6.17(m, 1H, CH=)、5.94(m, 1H, CH=)、3.16(m, 1H, CH=)、2.92(m, 1H, CH=)、2.76(m, 1H, CHCF<sub>2</sub>)、1.96(m, 1H, CHH)、1.46(m, 1H, CHH)、1.30~1.20(m, 2H, CHH)。

40

b) 式101で表わされる化合物の製造

## 【化12】

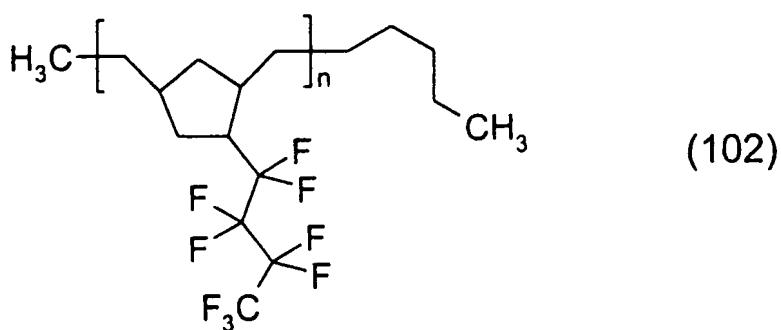


10

トルエン 10 mL 中の 1 - ヘキセン 0.5 mL (4.00 ミリモル) の溶液に、触媒ビス(トリシクロペニチルホスフィン)ジクロロ(3-メチル-2-ブテニリデン)ルテニウム(APT触媒 ASMC716) 0.40 g (0.56 ミリモル) を添加した。トルエン 20 mL 中の式 A1 で表わされる化合物 [実施例 1a に従って製造された] 15.00 g (0.05 モル) の溶液を、反応混合物内に滴下した。反応を約 50 度 6 時間保持し、その後、濾過した。溶剤を蒸発させた後、褐色樹脂状物が得られた。

c) 式 102 で表わされる化合物の製造

## 【化13】



20

トルエン 200 mL 中の式 101 で表わされる化合物 [実施例 1b に従って製造された] 15.30 g の溶液に、カーボン上の 10 質量% 白金 0.15 g (ポリマー質量の 1%) を添加した。この混合物をオートクレーブ内に注入し、そして、100 及び 40 bar ( $p_{H_2}$ ) で 24 時間、水素添加した。濾過し溶剤を蒸発させた後、黄色樹脂状物が得られた。 $M_n$  : 3672;  $M_w$  : 5878; PDI : 1.60。

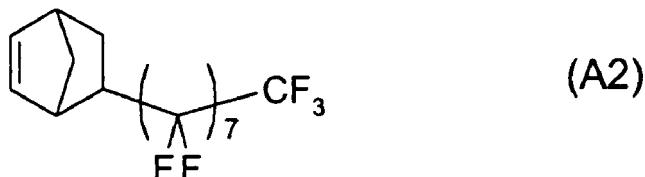
30

## 【0042】

実施例 2：式 103 及び 104 で表わされる化合物の製造

a) 式 A2 で表わされる化合物の製造

## 【化14】



40

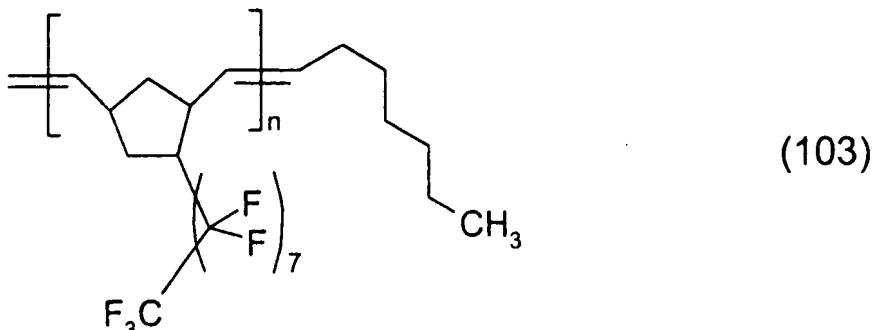
密封容器内に、ジシクロペニタジエン 5.00 g (0.04 モル) 及びヘプタデカフルオロ-1-デセン 40.50 g (0.09 モル) を投入した。この混合物を 165 ~ 170 度 60 時間保持し、その後、真空下で蒸溜することにより無色油状物 (沸点 85 ~ 90) を得た。 $^1H$  NMR : (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)、エンド異性体とエキソ異性体との混合物 : δ = 6.21 (m, 1 H, CH=)、5.98 (m, 1 H, CH=)、

50

3 . 1 9 ( m , 1 H , C H = ) 、 2 . 9 5 ( m , 1 H , C H = ) 、 2 . 8 0 ( m , 1 H , C H C F<sub>2</sub> ) 、 2 . 0 0 ( m , 1 H , C H H ) 、 1 . 5 4 ~ 1 . 2 5 ( m , 3 H , C H H ) 及び C H<sub>2</sub> ) 。

b ) 式 103 で表わされる化合物の製造

【化 15】

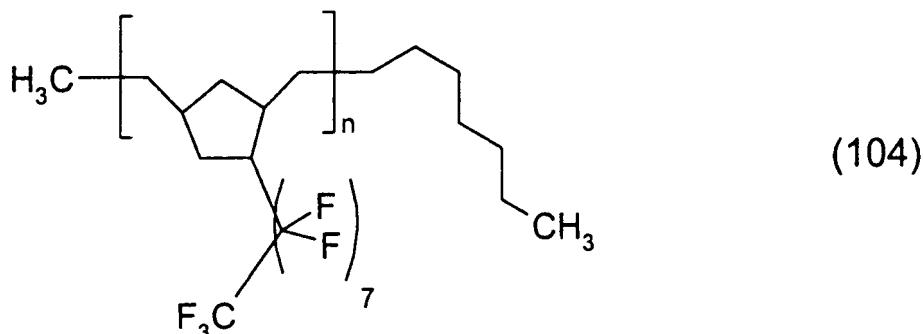


10

トルエン 10 mL 中の 1 - オクテン 0 . 4 mL ( 2 . 4 0 ミリモル ) の溶液に、触媒ビス ( トリシクロペニチルホスフィン ) ジクロロ ( 3 - メチル - 2 - ブテニリデン ) ルテニウム ( A P T 触媒 A S M C 7 1 6 ) 0 . 4 0 g ( 0 . 5 6 ミリモル ) を添加した。トルエン 20 mL 中の式 A 2 で表わされる化合物 [ 実施例 2 a に従って製造された ] 1 5 . 0 0 g ( 0 . 0 3 モル ) の溶液を、反応混合物内に滴下した。反応混合物を約 50 ℃ で 6 時間保持し、その後、濾過した。溶剤を蒸発させた後、褐色樹脂状物が得られた。

c ) 式 104 で表わされる化合物の製造

【化 16】



30

実施例 1 c と同様にして、式 104 で表わされる化合物が、黄色樹脂状物として得られた。

【0043】

実施例 3 : 式 105 及び 106 で表わされる化合物の製造

a ) 式 A 3 で表わされる化合物の製造

40

【化 17】

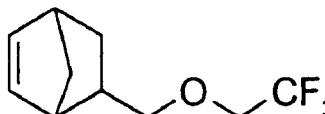


密封容器内に、トリフルオロエタノール 30 . 0 0 g ( 0 . 3 0 モル ) 、 N a O H 2 4 . 0 0 g ( 0 . 6 0 モル ) 、臭化アリル 36 . 3 0 g ( 0 . 3 0 モル ) 及びジブチルエーテル 100 mL を投入した。この混合物を 80 ℃ で 16 時間加熱した。塩を濾過した後、溶液を常圧で蒸溜して黄色油状物 ( 沸点 97 ~ 100 ℃ ) を得た。 <sup>1</sup>H N M R : ( 3 0 0 M H z , C D C l<sub>3</sub> ) : δ = 5 . 9 0 ( m , 1 H , C H = ) 、 5 . 2 7 ( m , 2 H , C H ) 、 5 0

$\text{H}_2 = )$ 、4.00 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ )、3.90 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ )。

b) 式A4で表わされる化合物の製造

【化18】



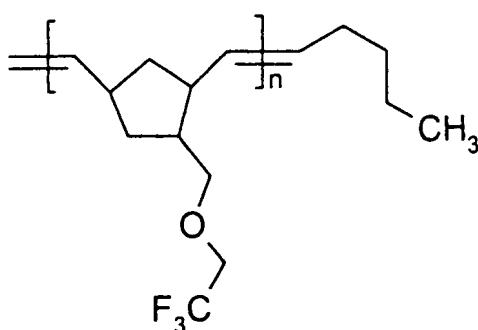
(A4)

密封容器内に、ジシクロペンタジエン7.10g(0.05モル)及び式A3で表わされる化合物[実施例3aに従って製造された]20.00g(0.14モル)を投入した。この混合物を165~170で72時間保持した。反応混合物を常圧で蒸溜することにより無色油状物(沸点160~170)を得た。 $^1\text{H NMR}$ : (300MHz, CDCl<sub>3</sub>)、エンド異性体とエキソ異性体との混合物: $\delta$ =6.08(m, 1H, CH=)、5.88(m, 1H, CH=)、3.74(m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CF}_3$ )、3.31(m, 1H,  $\text{OCH}_2\text{H}$ )、3.18(t, 1H,  $\text{OCH}_2\text{H}$ )、2.87(m, 1H, CH)、2.75(m, 1H, CH)、2.37(m, 1H, CH)、1.75(m, 1H, CHH)、1.52~1.12(m, 2H, CH<sub>2</sub>)、0.45(m, 1H, CHH)。

10

c) 式105で表わされる化合物の製造

【化19】



(105)

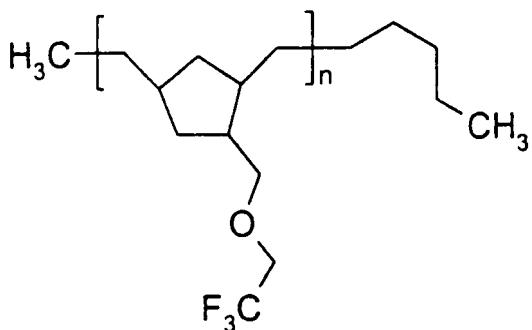
20

トルエン10mL中の1-ヘキセン0.7mL(5.40ミリモル)の溶液に、触媒ビス(トリシクロペニルホスフィン)ジクロロ(3-メチル-2-ブテニリデン)ルテニウム(APT触媒ASMC716)0.40g(0.56ミリモル)を添加した。トルエン20mL中の式A4で表わされる化合物[実施例3bに従って製造された]13.40g(0.06モル)の溶液を、反応混合物内に滴下した。反応を約50で6時間保持し、その後、濾過した。溶剤を蒸発させた後、褐色樹脂状物が得られた。 $M_n$ : 2541;  $M_w$ : 4058; PDI: 1.60。

30

d) 式106で表わされる化合物の製造

【化20】



(106)

40

実施例1cと同様にして、式105で表わされる化合物[実施例3cに従って製造され

50

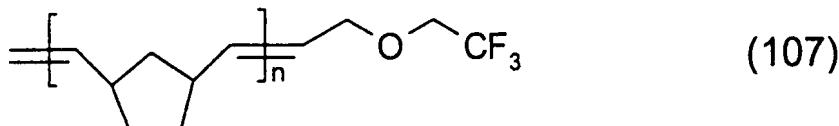
た]から式106で表わされる化合物が、黄色樹脂状物として得られた。 $M_n$  : 2512 ;  $M_w$  : 3918 ; PDI : 1.56。

## 【0044】

実施例4：式107及び108で表わされる化合物の製造

a) 式107で表わされる化合物の製造

## 【化21】



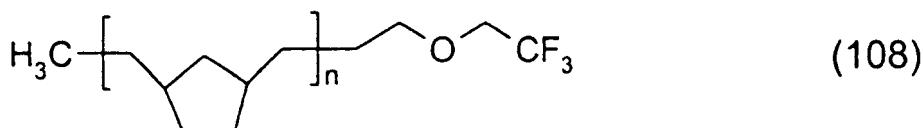
10

トルエン20mL中の式A3で表わされる化合物[実施例3aに従って製造された]2.66g(0.01モル)の溶液に、触媒ビス(トリシクロペンチルホスフィン)ジクロロ(3-メチル-2-ブテニリデン)ルテニウム(APT触媒ASMC716)0.19g(0.26ミリモル)を添加した。トルエン40mL中のノルボルネン15.10g(0.17モル)の溶液を、反応混合物内に滴下した。反応混合物を約50で5時間保持し、その後、濾過した。溶剤を蒸発させた後、暗色樹脂状物が得られた。 $M_n$  : 2192 ;  $M_w$  : 3601 ; PDI : 1.64。

b) 式108で表わされる化合物の製造

## 【化22】

20



実施例1cと同様にして、式107で表わされる化合物[実施例4aに従って製造された]から式108で表わされる化合物が、白色ワックスとして得られた。

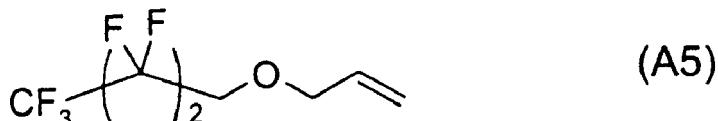
## 【0045】

実施例5：式109及び110で表わされる化合物の製造

30

a) 式A5で表わされる化合物の製造

## 【化23】

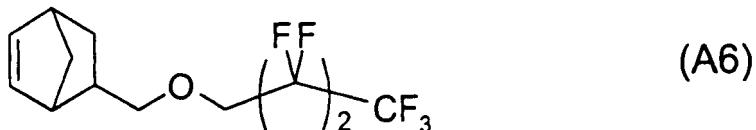


40

ジブチルエーテル50mL中のヘプタフルオロブタノール16.20g(0.08モル)の溶液に、NaH2.55g(0.08モル)を2時間かけて添加した。この懸濁液を密封容器中に50で1時間保持し、その後、臭化アリル8.4mL(0.09モル)を添加した。この混合物を50で60時間保持した。その後、4-(n-ブチルアミノ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン8gを添加し、そして、この反応混合物を80で6時間攪拌した。粗混合物を水で洗浄し、その後、常圧で蒸溜して、式A5で表わされる化合物を、黄色油状物(沸点137~140)として得た。<sup>1</sup>H NMR: (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 5.90(m, 1H, C-H=), 5.27(m, 2H, C-H<sub>2</sub>=), 4.00(m, 2H, O-C-H<sub>2</sub>), 3.90(m, 2H, O-C-H<sub>2</sub>)。

b) 式A6で表わされる化合物の製造

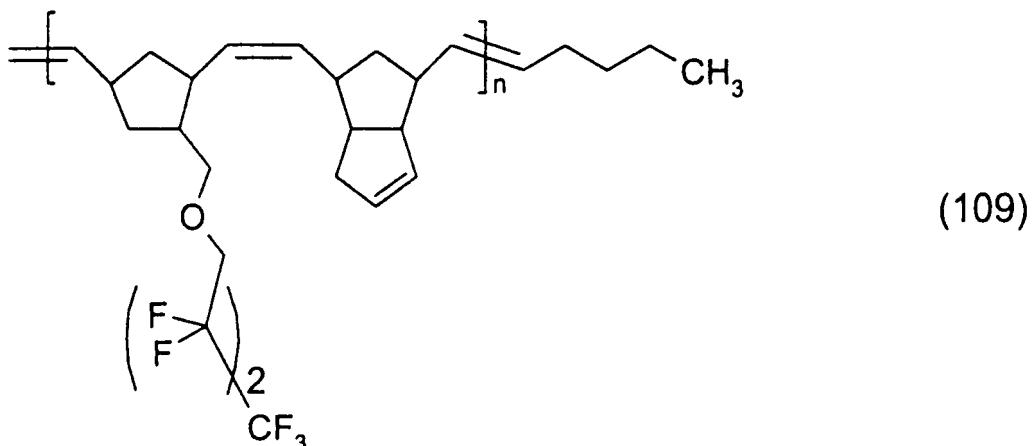
【化 2 4】



密封容器内に、ジシクロペニタジエン 2.80 g (0.02 モル) 及び式 A 5 で表わされる化合物 [実施例 5 a に従って製造された] 21.00 g (0.04 モル) を投入した。この混合物を 165 ~ 170 °C で 72 時間保持した。反応混合物を常圧で蒸溜することにより、式 A 6 で表わされる化合物からなる無色油状物（沸点 170 ~ 175 °C）を得た。  
<sup>1</sup>H NMR : (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)、エンド異性体とエキソ異性体との混合物 : δ = 6.09 (m, 1H, CH=)、5.87 (m, 1H, CH=)、3.73 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)、3.31 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>H)、3.18 (t, 1H, OCH<sub>2</sub>H)、2.87 (m, 1H, CH)、2.75 (m, 1H, CH)、2.37 (m, 1H, CH)、1.75 (m, 1H, CHH)、1.52 ~ 1.12 (m, 2H, CH<sub>2</sub>)、0.45 (m, 1H, CHH)。

### c) 式 109 で表わされる化合物の製造

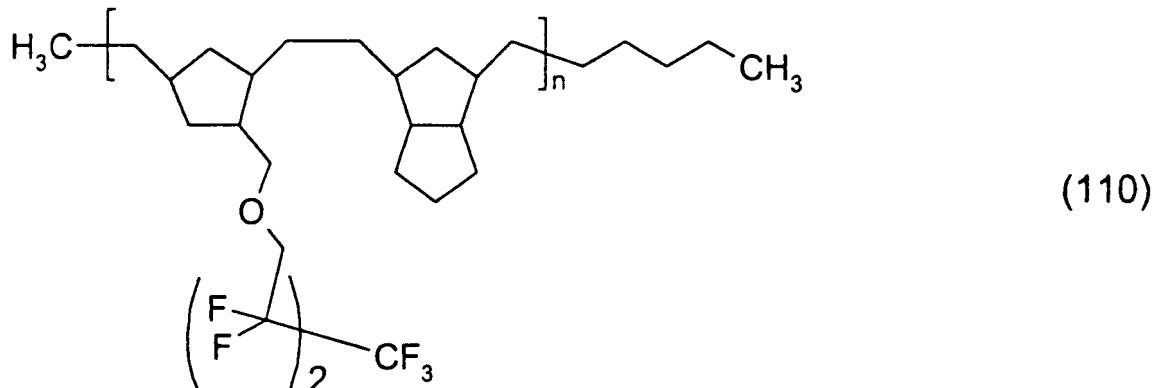
【化 2 5】



トルエン 10 mL 中の 1-ヘキセン 0.5 mL (4.20 ミリモル) の溶液に、触媒ビス(トリシクロペンチルホスフィン)ジクロロ(3-メチル-2-ブテニリデン)ルテニウム(APT触媒 ASMC716) 0.30 g (0.56 ミリモル) を添加した。トルエン 15 mL 中の式 A 6 で表わされる化合物 [実施例 5 b に従って製造された] 12.00 g (0.02 モル) 及びジシクロ pentadienyl 2.80 g (0.02 モル) の溶液を、反応混合物内に滴下した。反応混合物を約 50 ℃ で 6 時間保持し、その後、濾過した。溶剤を蒸発させた後、褐色樹脂状物として、式 109 で表わされる化合物が得られた。

d) 式 110 で表わされる化合物の製造

【化26】



10

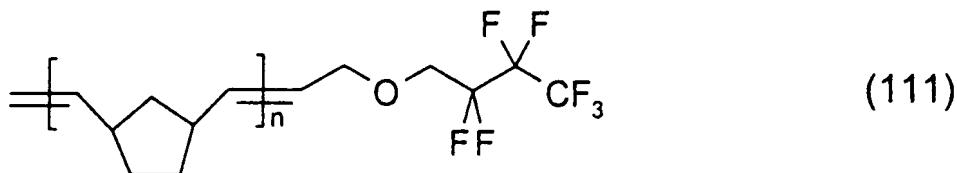
実施例 1 c と同様にして、式 109 で表わされる化合物 [ 実施例 5 c に従って製造された ] から式 110 で表わされる化合物が、白色ワックスないし黄色樹脂状物として得られた。 $M_n : 2594$  ;  $M_w : 4168$  ; PDI ; 1.61。

【0046】

実施例 6：式 111 及び 112 で表わされる化合物の製造

a ) 式 111 で表わされる化合物の製造

【化27】



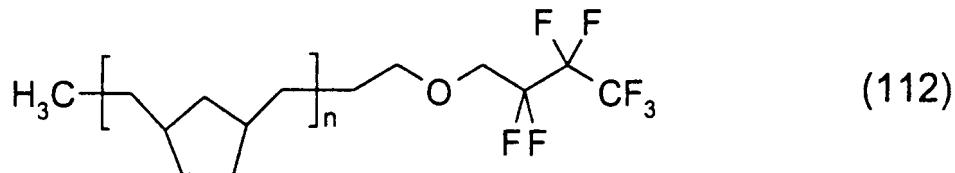
20

トルエン 20 mL 中の式 A 5 で表わされる化合物 [ 実施例 5 a に従って製造された ] 7.10 g (0.01 モル) の溶液に、触媒ビス (トリシクロペンチルホスフィン) ジクロロ (3 - メチル - 2 - プテニリデン) ルテニウム (APT 触媒 ASMC 716) 0.20 g (0.28 ミリモル) を添加した。トルエン 40 mL 中のノルボルネン 16.10 g (0.17 モル) の溶液を、反応混合物に滴下した。反応混合物を約 50 度で 6 時間保持し、その後、濾過した。溶剤を蒸発させて、式 111 で表わされる化合物を、暗色樹脂状物として得た。 $M_n : 2475$  ;  $M_w : 3136$  ; PDI ; 1.27。

30

b ) 式 112 で表わされる化合物の製造

【化28】



40

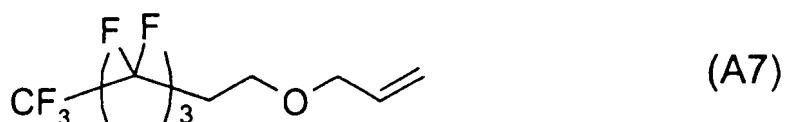
実施例 1 c と同様にして、式 111 で表わされる化合物 [ 実施例 6 a に従って製造された ] から、式 112 で表わされる化合物が白色ワックスとして得られた。

【0047】

実施例 7：式 113 及び 114 で表わされる化合物の製造

a ) 式 A 7 で表わされる化合物の製造

## 【化 2 9】



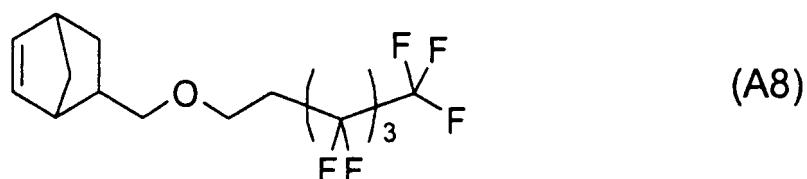
T H F 5 5 m L 中に溶解した 1 H , 1 H , 2 H , 2 H - ノナフルオロ - 1 - ヘキサノール 2 0 . 2 0 g ( 0 . 0 8 モル ) の溶液に、 N a O H 6 . 1 2 g ( 0 . 1 6 モル ) 及び B u 4 N B r 0 . 5 4 g を添加した。この反応溶液に、臭化アリル 1 6 . 2 m L ( 0 . 2 0 モル ) を滴下した。反応混合物を 5 時間還流した。室温に冷却した後、反応混合物を濾過し、そして溶剤を常圧で蒸溜して、式 A 7 で表わされる化合物を黄色油状物として得た。

10

<sup>1</sup> H N M R : ( 3 0 0 M H z , C D C l 3 ) : δ = 5 . 9 0 ( m , 1 H , C H = ) 、 5 . 2 7 ( d d , 2 H , C H 2 ) 、 4 . 0 0 ( m , 2 H , O C H 2 ) 、 3 . 7 1 ( t , 2 H , O C H 2 ) 、 2 . 4 1 ( m , 2 H , C H 2 C F 2 ) 。

b ) 式 A 8 で表わされる化合物の製造

## 【化 3 0】

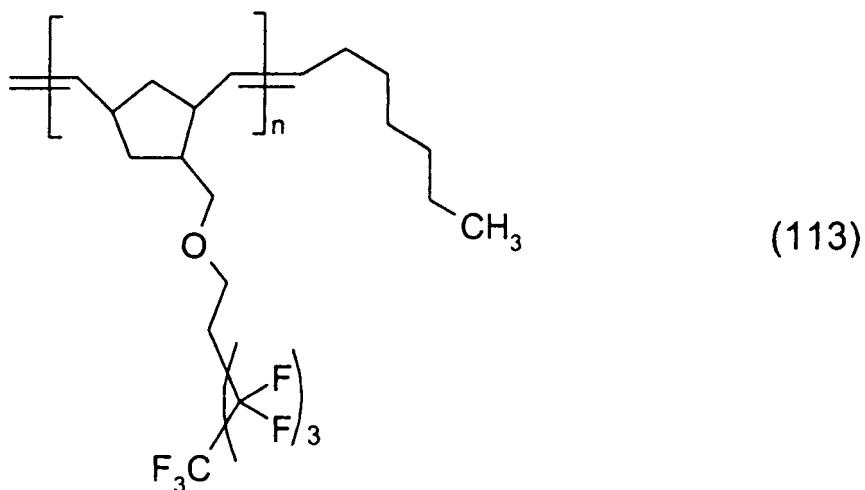


20

密封容器内に、ジシクロペニタジエン 3 . 9 3 g ( 0 . 0 3 モル ) 及び式 A 7 で表わされる化合物 1 5 . 1 0 g ( 0 . 0 5 モル ) を投入した。反応混合物を 1 6 5 ~ 1 7 0 で 2 0 時間保持した。その後、反応混合物を 4 m m H g で蒸溜して、 A 8 で表わされる化合物を無色油状物（沸点 8 0 ~ 8 2 ）として得た。<sup>1</sup> H N M R : ( 3 0 0 M H z , C D C l 3 ) 、エンド異性体とエキソ異性体との混合物： δ = 6 . 1 0 ( m , 1 H , C H = ) 、 5 . 9 0 ( m , 1 H , C H = ) 、 3 . 6 8 ( m , 2 H , O C H 2 ) 、 3 . 1 9 ( t , 1 H , C H H ) 、 3 . 0 7 ( t , 1 H , C H H ) 、 2 . 8 7 ( m , 1 H , C H ) 、 2 . 7 5 ( m , 1 H , C H ) 、 2 . 3 6 ( m , 3 H , C H 及び C H 2 C F 2 ) 、 1 . 8 3 ( m , 1 H , C H H ) 、 1 . 4 5 ( m , 1 H , C H H ) 、 1 . 2 5 ( m , 1 H , C H H ) 、 0 . 5 0 ( m , 1 H , C H H ) 。 c ) 式 1 1 3 で表わされる化合物の製造

30

## 【化 3 1】



40

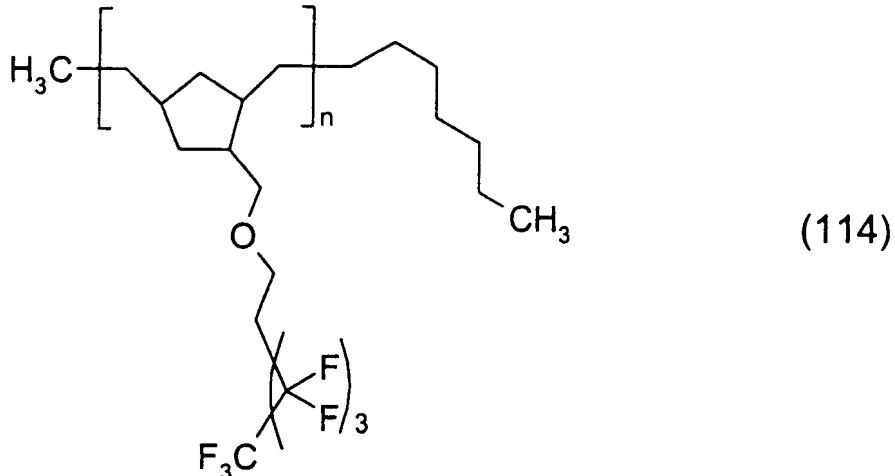
トルエン 5 m L 中の 1 - オクテン 0 . 2 m L ( 1 . 1 3 ミリモル ) の溶液に、触媒ビス(トリシクロペニチルホスフィン)ジクロロ(3 - メチル - 2 - プテニリデン)ルテニウム

50

△(APT触媒ASMC716)0.14g(0.19ミリモル)を添加した。トルエン10mL中の式A8で表わされる化合物[実施例7bに従って製造された]5.00g(0.01モル)の溶液を、反応混合物に滴下した。反応混合物を約50℃で6時間保持し、その後、濾過した。溶剤を蒸発させて、式113で表わされる化合物を黄色樹脂状物として得た。 $M_n$ : 3351;  $M_w$ : 6915; PDI: 2.06。

d) 式114で表わされる化合物の製造

【化32】



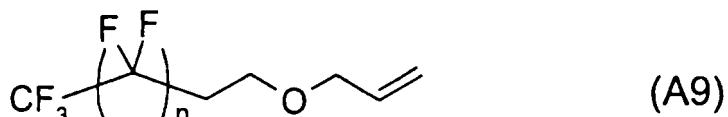
実施例1cと同様にして、式113で表わされる化合物[実施例7cに従って製造された]から、式114で表わされる化合物が黄色樹脂状物として得られた。

【0048】

実施例8：式115及び116で表わされる化合物の製造

a) 式A9で表わされる化合物の製造

【化33】



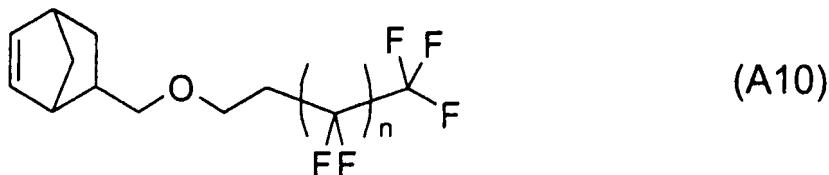
$n = 6,7$

THF 60mL中のゾニル(Zonyl)-BA-L(登録商標)39.26g(0.09モル)の溶液に、NaOH 7.09g(0.18モル)及びBu4NBr 0.63gを添加した。この反応混合物に、臭化アリル18.7mL(0.22モル)を滴下した。反応混合物を5時間還流し、その後、濾過した。溶剤を常圧で蒸溜して、式A9で表わされる化合物を黄色油状物として得た。 $^1H$  NMR: (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.90(m, 1H, CH=), 5.27(dd, 2H, CH<sub>2</sub>=), 4.02(m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.73(m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.43(m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)。

b) 式A10で表わされる化合物の製造

40

## 【化34】



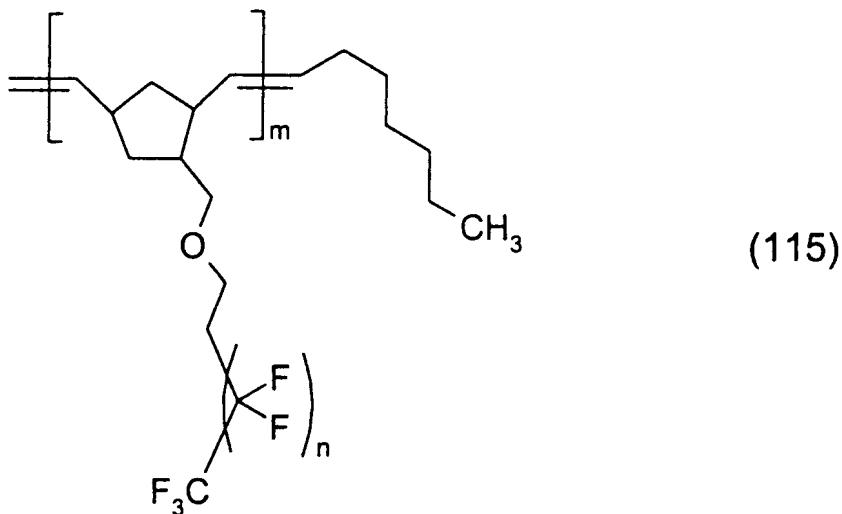
密封容器内に、ジシクロペニタジエン $4.03\text{ g}$ ( $0.03\text{ モル}$ )及び式A9で表わされる化合物[実施例8aに従って製造された] $24.63\text{ g}$ ( $0.05\text{ モル}$ )を添加した。反応混合物を $165\sim170^\circ\text{C}$ で20時間保持した。反応混合物を $1.5\text{ mmHg}$ で蒸溜して、A10で表わされる化合物を無色油状物(沸点 $70\sim126^\circ\text{C}$ )として得た。<sup>1</sup>  
 $\text{H-NMR}$ : ( $300\text{ MHz, CDCl}_3$ )、エンド異性体とエキソ異性体との混合物:  
 $=6.12(\text{m}, 1\text{ H}, \text{CH} =)$ 、 $5.93(\text{m}, 1\text{ H}, \text{CH} =)$ 、 $3.70(\text{m}, 2\text{ H}, \text{OCH}_2)$ 、 $3.20(\text{t}, 1\text{ H}, \text{CH}_2\text{H})$ 、 $3.08(\text{t}, 1\text{ H}, \text{CH}_2\text{H})$ 、 $2.92(\text{m}, 1\text{ H}, \text{CH})$ 、 $2.81(\text{m}, 1\text{ H}, \text{CH})$ 、 $2.37(\text{m}, 3\text{ H}, \text{CH}$ 及び $\text{CH}_2\text{CF}_2$ )、 $1.83(\text{m}, 1\text{ H}, \text{CH}_2\text{H})$ 、 $1.45(\text{m}, 1\text{ H}, \text{CH}_2\text{H})$ 、 $1.26(\text{m}, 1\text{ H}, \text{CH}_2\text{H})$ 、 $0.50(\text{m}, 1\text{ H}, \text{CH}_2\text{H})$ 。

10

c) 式115で表わされる化合物の製造

20

## 【化35】



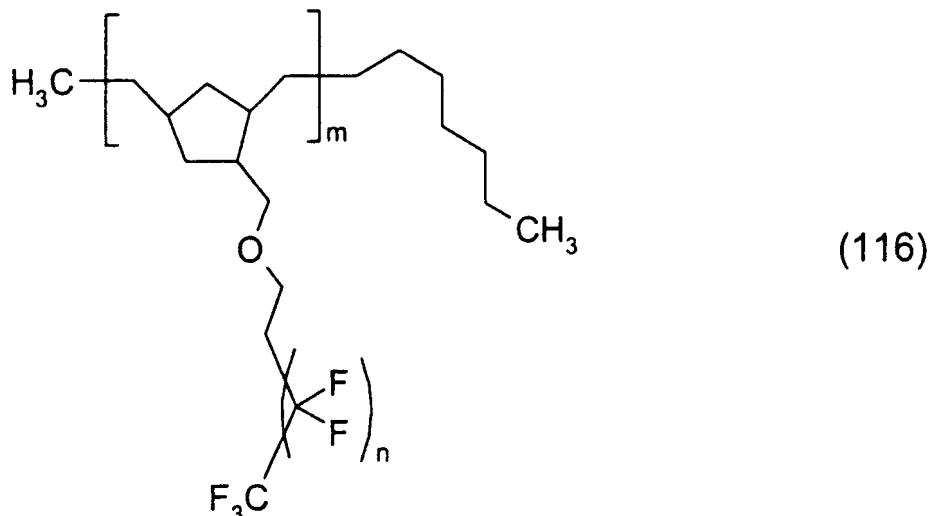
30

トルエン $33\text{ mL}$ 中の1-オクテン $1.2\text{ mL}$ ( $7.59\text{ ミリモル}$ )の溶液に、触媒ビス(トリシクロペニチルホスフィン)ジクロロ(3-メチル-2-ブテニリデン)ルテニウム(APT触媒ASMC716) $1.33\text{ g}$ ( $1.86\text{ ミリモル}$ )を添加した。トルエン $65\text{ mL}$ 中の式A10で表わされる化合物[実施例8bに従って製造された] $50.00\text{ g}$ ( $0.09\text{ モル}$ )の溶液を、反応混合物に滴下した。反応混合物を約 $50^\circ\text{C}$ で6時間保持し、その後、濾過した。溶剤を蒸発させて、式115で表わされる化合物を黄色樹脂状物として得た。 $M_n : 3517$ ;  $M_w : 4980$ ; PDI; 1.42。

40

d) 式116で表わされる化合物の製造

【化36】



10

実施例 1 c と同様にして、式 115 で表わされる化合物 [ 実施例 8 c に従って製造された ] から、式 116 で表わされる化合物が黄色樹脂状物として得られた。 $M_n$  : 3139 ;  $M_w$  : 5008 ; PDI : 1.60。

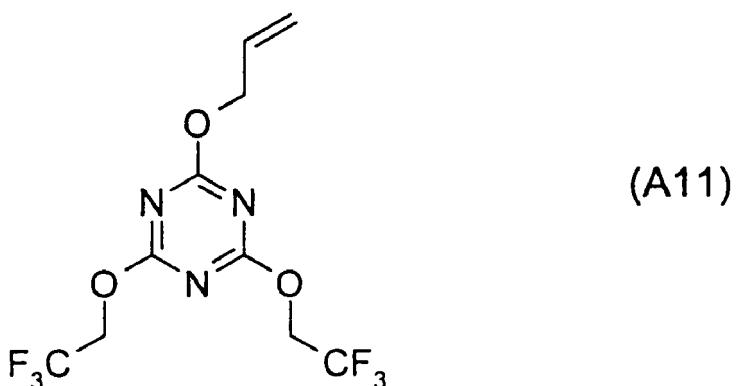
20

【0049】

実施例 9：式 117 及び 118 で表わされる化合物の製造

a ) 式 A11 で表わされる化合物の製造

【化37】



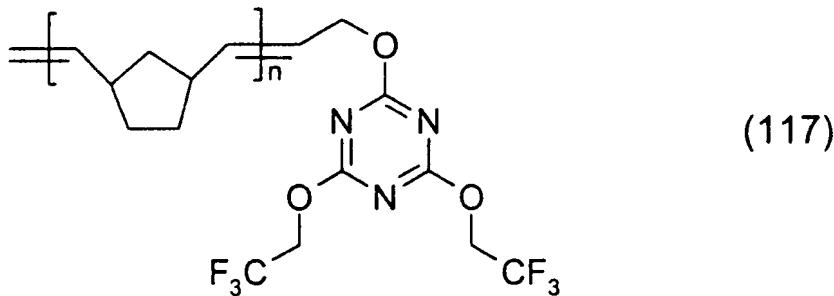
30

トルエン 200 mL 中のアリロキシ - ジクロロ - [1,3,5] - トリアジン 30.0 g (0.15 モル) の溶液に、トリフルオロエタノール 40.00 g (0.40 モル) 及び  $K_2CO_3$  60.50 g (0.44 モル) を添加した。反応混合物を 70 度で 5 時間保持し、その後、水で洗浄した。溶剤を真空中で蒸発させて (沸点 90 )、式 A11 で表わされる化合物を無色油状物として得た。 $^1H$  NMR : (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 6.00 (m, 1 H, CH=)、5.34 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>=)、4.93 (m, 2 H, OCH<sub>2</sub> 及び 2OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)。

40

b ) 式 117 で表わされる化合物の製造

【化38】

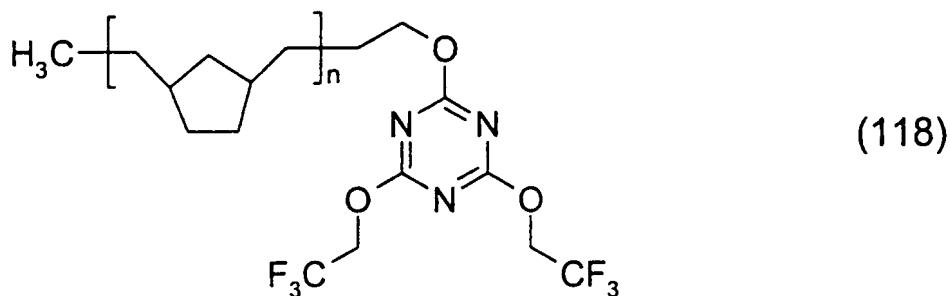


10

トルエン 30 mL 中の式 A 1 1 で表わされる化合物 [ 実施例 9 a に従って製造された ] 4.00 g (0.01 モル) の溶液に、触媒ビス (トリシクロペンチルホスフィン) ジクロロ (3 - メチル - 2 - プテニリデン) ルテニウム (APT 触媒 ASMC716) 0.16 g (0.22 ミリモル) を添加した。トルエン 30 mL 中のノルボルネン 13.60 g (0.14 モル) の溶液を、反応混合物に滴下した。反応混合物を約 50 ℃ で 4 時間保持し、その後、濾過した。溶剤を蒸発させて、式 117 で表わされる化合物を褐色樹脂状物として得た。M<sub>n</sub> : 3386 ; M<sub>w</sub> : 6165 ; PDI : 1.80。

c ) 式 118 で表わされる化合物の製造

【化39】



20

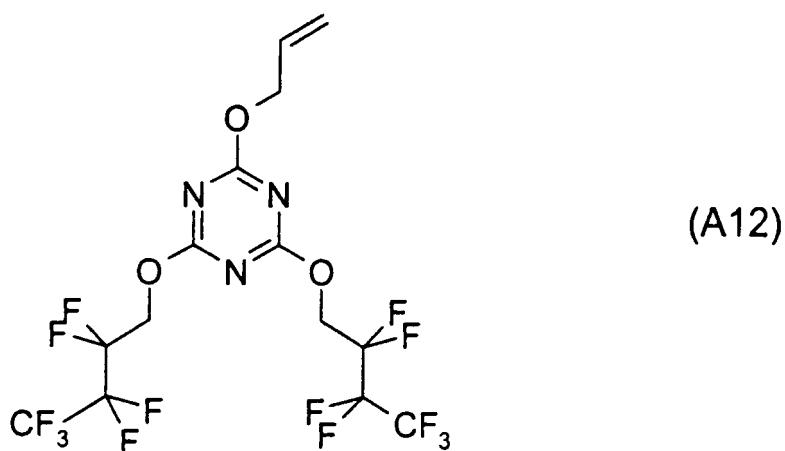
実施例 1 c と同様にして、式 117 で表わされる化合物 [ 実施例 9 b に従って製造された ] から、式 118 で表わされる化合物が黄色樹脂状物として得られた。

【0050】

実施例 10 : 式 119 及び 120 で表わされる化合物の製造

a ) 式 A 1 2 で表わされる化合物の製造

【化40】



40

50

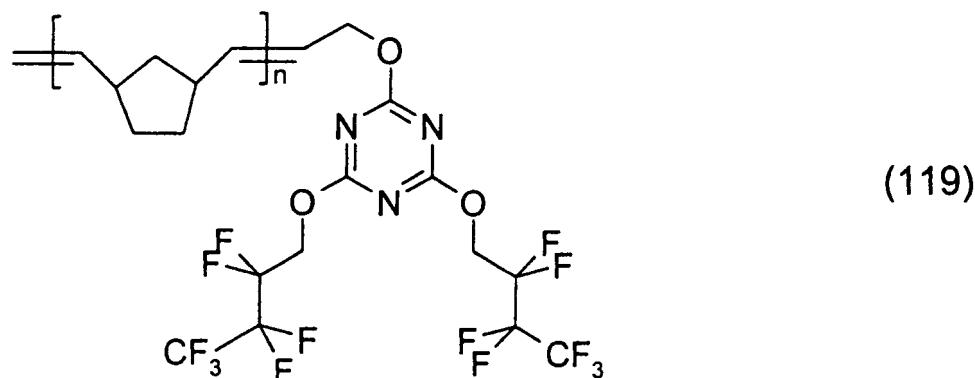
密封容器内に、アリロキシ - ジクロロ - [1, 3, 5] - トリアジン 10.00 g (0.05 モル)、1H, 1H - エプタフルオロ - 1 - ブタノール 22.30 g (0.11 モル)、トルエン 100 mL 及び K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 26.00 g (0.19 モル)を添加した。反応混合物を 80 °C で 30 時間保持した。反応混合物を濾過し、そして、シリカゲルによるクロマトグラフィーに付して、式 A 12 で表わされる化合物を無色ワックスとして得た。

<sup>1</sup>H NMR : (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 6.00 (m, 1H, CH=), 5.34 (m, 2H, CH<sub>2</sub>=), 4.93 (m, 6H, OCH<sub>2</sub> 及び 2OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)

b ) 式 119 で表わされる化合物の製造

【化 4 1】

10



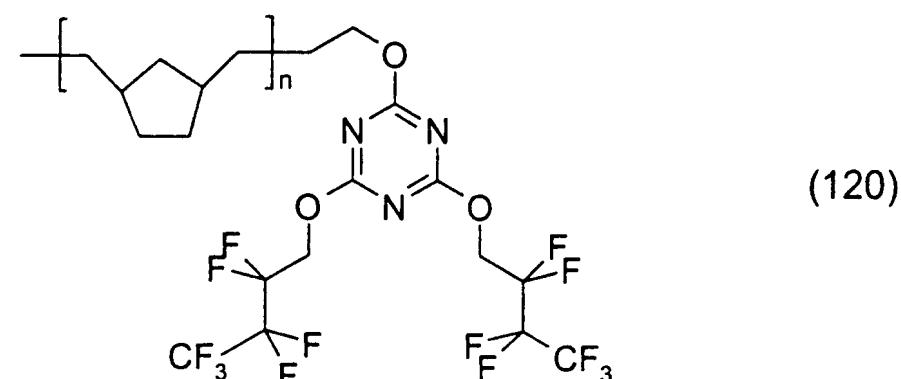
20

トルエン 30 mL 中の式 A 12 で表わされる化合物 [実施例 10 a に従って製造された] 5.20 g (0.01 モル) の溶液に、触媒ビス(トリシクロペンチルホスフィン)ジクロロ (3 - メチル - 2 - プテニリデン) ルテニウム (APT 触媒 ASMC 716) 0.13 g (0.18 ミリモル) を添加した。トルエン 30 mL 中のノルボルネン 11.00 g (0.12 モル) の溶液を、反応混合物に滴下した。反応混合物を約 50 °C で 6 時間保持し、その後、濾過した。溶剤を蒸発させて、式 119 で表わされる化合物を褐色樹脂状物として得た。M<sub>n</sub> : 3356; M<sub>w</sub> : 4847; PDI : 1.44。

c ) 式 120 で表わされる化合物の製造

30

【化 4 2】



40

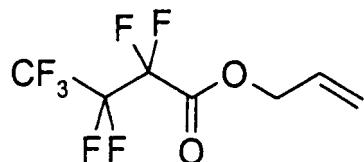
実施例 1c と同様にして、式 119 で表わされる化合物 [実施例 10 b に従って製造された] から、式 120 で表わされる化合物が、白色樹脂状物として得られた。

【0051】

実施例 11 : 式 121 及び 122 で表わされる化合物の製造

a ) 式 A 13 で表わされる化合物の製造

【化43】



(A13)

ジブチルエーテル 7.0 mL 中のアリルアルコール 3.80 g (0.06 モル) の溶液に、トリブチルアミン 15.4 mL を添加し、その後、室温で 30 分かけて、ヘプタフルオロ酸クロリド 10.00 g (0.04 モル) を滴下した。反応混合物を室温で 5 時間攪拌した。反応混合物を水で洗浄した。有機相を室温で蒸溜して、式 A13 で表わされる化合物を無色油状物として得た。<sup>1</sup>H NMR : (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 6.20 (m, 1 H, CH=), 5.50 (m, 2 H, CH=), 5.00 (m, 2 H, OCH<sub>2</sub>)。

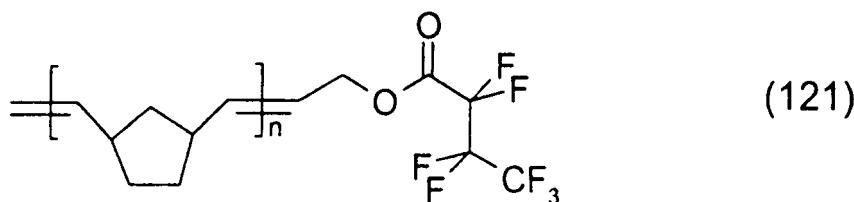
10

20

30

b ) 式 121 で表わされる化合物の製造

【化44】



(121)

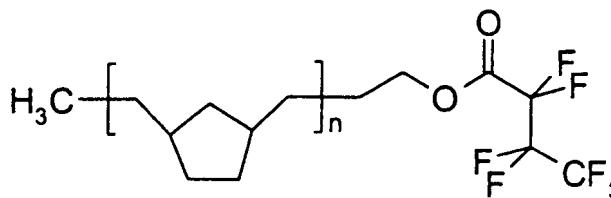
トルエン 2.0 mL 中の式 A13 で表わされる化合物 [実施例 11a に従って製造された] 17.70 g (0.01 モル) の溶液に、触媒ビス(トリシクロペンチルホスフィン)ジクロロ(3-メチル-2-ブテニリデン)ルテニウム (APT 触媒 ASM C 716) 0.18 g (0.25 ミリモル) を添加した。トルエン 3.0 mL 中のノルボルネン 15.00 g (0.16 モル) の溶液を、反応混合物に滴下した。反応混合物を約 50 ℃ で 6 時間保持し、その後、濾過した。溶剤を蒸発させて、式 121 で表わされる化合物を暗色樹脂状物として得た。M<sub>n</sub> : 3736; M<sub>w</sub> : 6247; PDI : 1.67。

20

30

c ) 式 122 で表わされる化合物の製造

【化45】



(122)

実施例 1c と同様にして、式 121 で表わされる化合物 [実施例 11b に従って製造された] から、式 122 で表わされる化合物が黄色樹脂状物として得られた。

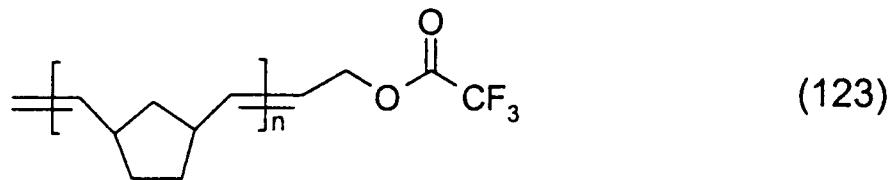
40

【0052】

実施例 12 : 式 123 及び 124 で表わされる化合物の製造

a ) 式 123 で表わされる化合物の製造

## 【化46】



トルエン 15 mL 中のアリルトリフルオロアセート 1.36 g (8.85 ミリモル) の溶液に、触媒ビス(トリシクロペンチルホスフィン)ジクロロ(3-メチル-2-ブテニリデン)ルテニウム(APT触媒ASM C 716) 0.12 g (0.17 ミリモル) を添加した。トルエン 25 mL 中のノルボルネン 10.00 g (0.11 モル) の溶液を、反応混合物に滴下した。反応混合物を約 50 °C で 6 時間保持し、その後、濾過した。溶剤を蒸発させて、式 123 で表わされる化合物を暗色樹脂状物として得た。 $M_n$  : 3014 ;  $M_w$  : 5535 ; PDI : 1.84。

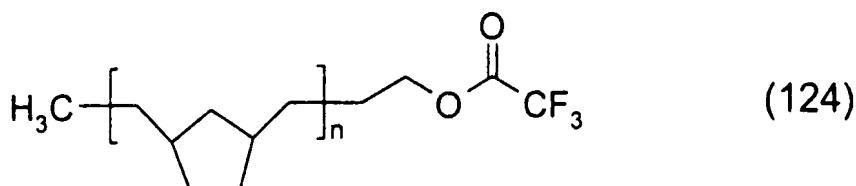
10

20

30

b) 式 124 で表わされる化合物の製造

## 【化47】



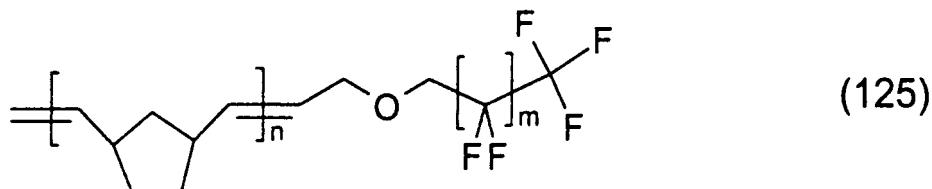
実施例 1c と同様にして、式 123 で表わされる化合物 [実施例 12a に従って製造された] から、式 124 で表わされる化合物が黄色樹脂状物として得られた。

## 【0053】

実施例 13：式 125 及び 126 で表わされる化合物の製造

a) 式 125 で表わされる化合物の製造

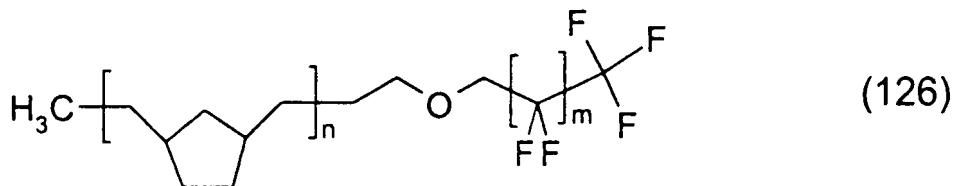
## 【化48】



ジクロロメタン 75 mL 中の式 A9 で表わされる化合物 [実施例 8a に従って製造された] 11.20 g (0.16 ミリモル) の溶液に、触媒ビス(トリシクロペンチルホスフィン)ジクロロ(3-メチル-2-ブテニリデン)ルテニウム(APT触媒ASM C 716) 0.11 g (0.15 ミリモル) を添加した。ジクロロメタン 25 mL 中のノルボルネン 15.00 g (0.16 モル) の溶液を、反応混合物に滴下した。反応混合物を約 40 °C で 8 時間保持し、その後、濾過した。溶剤を蒸発させて、式 125 で表わされる化合物を暗色樹脂状物として得た。 $M_n$  : 2413 ;  $M_w$  : 2879 ; PDI : 1.19。b) 式 126 で表わされる化合物の製造

40

【化49】



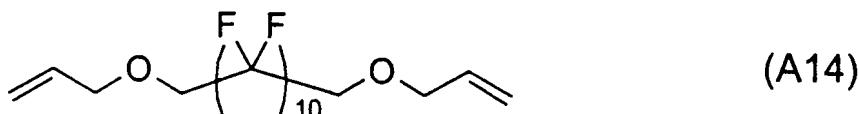
実施例 1 c と同様にして、式 125 で表わされる化合物 [ 実施例 13 a に従って製造された ] から、式 126 で表わされる化合物が白色ワックスとして得られた。  $M_n : 221$  10  
 $M_w : 2528$  ; PDI ; 1.14。

【0054】

実施例 14：式 127 で表わされる化合物の製造

a ) 式 A 14 で表わされる化合物の製造

【化50】

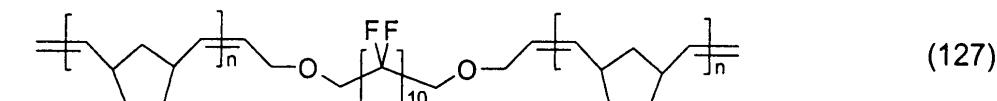


20

MIBK 150 mL 中の 1H, 1H, 12H, 12H - ペルフルオロ - 1, 12 - ドデカンジオール 4.50 g (8.00 ミリモル) の溶液に、水酸化ナトリウム 1.28 g (32.02 ミリモル) 及び臭化アリル 3.4 mL (40.03 ミリモル) g を添加した。この混合物を一晩 60 度で保持し、その後濾過した。溶液を水で洗浄し、溶剤を蒸発させた後、式 A 14 で表わされる化合物 4.32 g を黄色油状物として得た。<sup>1</sup>H NMR : (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 5.85 (m, 1H, CH=), 5.25 (t, 2H, CH<sub>2</sub>=, J = 15 Hz), 4.10 (d, 2H, CH<sub>2</sub>, J = 7.5 Hz), 3.90 (t, 2H, CH<sub>2</sub>, J = 15 Hz)。

b ) 式 127 で表わされる化合物の製造

【化51】



30

ジクロロメタン 30 mL 中の式 A 14 で表わされる化合物 [ 実施例 14 a に従って製造された ] 4.20 g (6.54 ミリモル) の溶液に、触媒ビス(トリシクロペンチルホスフィン)ジクロロ(3-メチル-2-ブテニリデン)ルテニウム (APT触媒 ASMC 716) 0.36 g (0.51 ミリモル) を添加した。この混合物を加熱還流した。その後、ジクロロメタン 25 mL 中のノルボルネン 4.92 g (52.32 ミリモル) の溶液を、反応混合物に滴下した。混合物を還流下で 3 時間保持し、その後濾過した。溶剤を蒸発させて、式 127 で表わされる化合物 8.29 g を褐色スポンジ状固体として得た。  $M_n : 2933$  ;  $M_w : 4838$  ; PDI ; 1.65。

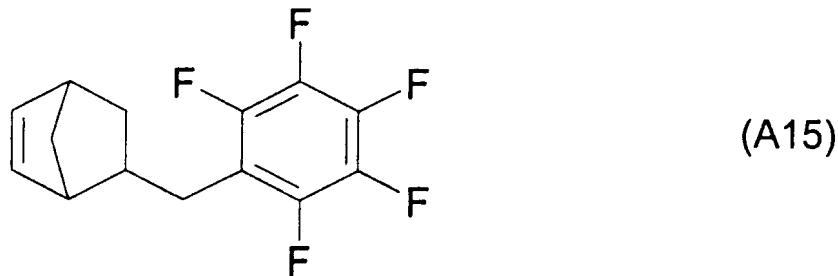
40

【0055】

実施例 15：式 A 15 で表わされる化合物の製造

a ) 式 A 15 で表わされる化合物の製造

【化52】

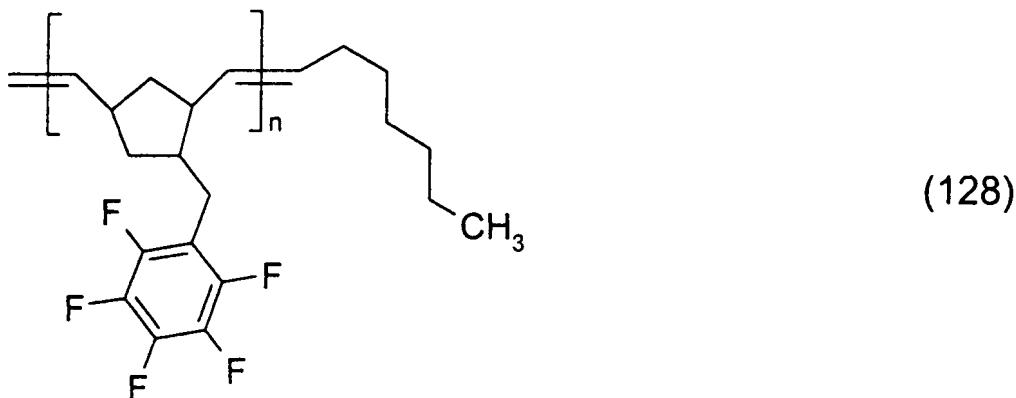


10

密封容器内に、アリルペンタフルオロベンゼン 11.0 g (52.85ミリモル) 及びジシクロペニタジエン 4.18 g (31.71ミリモル) を投入した。混合物を 165 ~ 170 で 48 時間保持した。その後、粗混合物を 67 ~ 69 、真空下 (0.8 mmHg) で蒸溜して、式 A15 で表わされる化合物 7.20 g を無色油状物として得た。<sup>1</sup>H-NMR : (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 6.16 (m, 1 H, CH=), 5.95 (m, 1 H, CH=), 2.70 (m, 1 H, CH), 2.54 (m, 1 H, CHH), 2.36 (m, 2 H, CH<sub>2</sub> Ar), 1.77 (m, 1 H, CHH), 1.34 (m, 1 H, CHH), 1.13 (m, 1 H, CHH), 0.55 (m, 1 H, CHH)。b) 式 128 で表わされる化合物の製造

【化53】

20



30

トルエン 20 mL 中の式 A15 で表わされる化合物 [実施例 15 a に従って製造された] 5.31 g (19.36ミリモル) の溶液に、1-オクテン 0.25 mL (1.61ミリモル) 及び触媒ビス(トリシクロペニチルホスフィン)ジクロロ(3-メチル-2-ブテニリデン)ルテニウム (APT触媒 ASMC716) 0.13 g (0.18ミリモル) を添加した。この混合物を 85 に加熱し、そして前記温度で 18 時間保持した。濾過し、溶剤を蒸発させた後、式 128 で表わされる化合物 4.93 g を黄色固体 (軟化点: 72 ~ 79) として得た。M<sub>n</sub> : 4052; M<sub>w</sub> : 8367; PDI : 2.06。

40

【0056】

実施例 16 : ポリプロピレンにおける撥水性及び撥油性

式 I で表わされる化合物の反発性を決定するために、それらを下記手順に従って試験した。試料調製は、ポリプロピレン不織布と添加剤との組み合わせ、及び表面への添加剤の移行を可能にし、そして化学基の表面配列を好適にするところの熱処理 (例えば、130 で 10 分間) である。この特別な熱サイクルは、基材表面上の均質な再分散を得るために、式 I で表わされる化合物を溶融するために必要である。纖維質量 40 g / g cm<sup>2</sup> のポリプロピレン不織布の工業用試料を、試験化合物の 1% イソプロパノール溶液に浸漬し、同時に、超音波エネルギーを 1 分間適用した。その後、試料を室温で一晩、その後、オーブン中で 90 で 2 時間、乾燥した。試料の一部分を、その後、130 で 10 分間熟

50

成した。

処理した不織布試料を、INDA試験法80.8(99)と同様の撥水性試験により評価した。前記不織布の湿潤性を、水/イソプロパノール混合物を用いて試験した。湿潤性の所見を、0(水で濡れる、撥水性なし)ないし10(最適な撥水性)で評価した。結果を表1に要約する。

【表1】

表1:

実施例	化合物	乾燥後の撥水性	アニーリング後の撥水性
14a <sup>a)</sup>	—	2	2
14b <sup>b)</sup>	104	4	6
14c <sup>b)</sup>	106	2	3
14d <sup>b)</sup>	110	3	3
14e <sup>b)</sup>	113	7	6
14f <sup>b)</sup>	114	4	5
14g <sup>b)</sup>	116	7	9
14h <sup>b)</sup>	120	5	4

10

20

30

a ) 比較例

b ) 実施例

処理した不織布試料を、AATCC試験法118-1997/ISO14419と同様の撥油性試験により評価した。前記試験は、試験溶剤として炭化水素を使用すること以外は、既に記載した撥水性試験と同様の概念に従っている。湿潤性の所見を、0(撥水性なし)ないし8(最適な撥水性)で評価した。結果を表2に要約する。

【表2】

表2:

実施例	化合物	乾燥後の撥油性	アニーリング後の撥油性
14i <sup>a)</sup>	—	0	0
14k <sup>b)</sup>	104	0	1
14l <sup>b)</sup>	113	4	5
14m <sup>b)</sup>	116	2	2
14n <sup>b)</sup>	120	2	1

10

20

a ) 比較例

b ) 実施例

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inte al Application No PCT/EP2004/052190
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08G61/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y	EP 1 298 156 A (MITSUI CHEMICALS, INC) 2 April 2003 (2003-04-02) page 24, line 51 - page 25, line 4; claims	1-19
Y	WO 01/62821 A1 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC; CIBA SPECIALTY CHEMICALS S.P.A.); 30 August 2001 (2001-08-30) cited in the application claims	1-19
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 656 (C-1286), 13 December 1994 (1994-12-13) & JP 06 256477 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD), 13 September 1994 (1994-09-13) abstract	1,2,12, 18,19
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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		
Date of the actual completion of the International search  8 March 2005		Date of mailing of the International search report  21/03/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Deraedt, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte...al Application No  
PCT/EP2004/052190

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JAMES FEAST W ET AL: "Synthesis of fluorinated polymers via ROMP: a review" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 100, no. 1-2, December 1999 (1999-12), pages 117-125, XP004363076 ISSN: 0022-1139 page 118, left-hand column, paragraph 3	1,2,12, 18,19
X	ITOH T ET AL: "Synthesis of novel bis- and oligo-gem-difluorocyclopropanes" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 112, no. 1, 28 November 2001 (2001-11-28), pages 63-68, XP004322986 ISSN: 0022-1139 page 63 - page 68	1
A	US 5 880 231 A (GRUBBS ET AL) 9 March 1999 (1999-03-09) claims	1
A	STEVE J. McLAIN, ET AL.: "Surface Properties and Metathesis Synthesis of Block Copolymers Including Perfluoroalkyl-Ended Polyethylenes" MACROMOLECULES, vol. 29, 1996, pages 8211-8219, XP002320431 page 8218, left-hand column, last paragraph	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP2004/052190

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 1298156	A 02-04-2003	EP 1298156 A1		02-04-2003
		CN 1462286 A		17-12-2003
		WO 02088216 A1		07-11-2002
		TW 575596 B		11-02-2004
		US 2003187168 A1		02-10-2003
WO 0162821	A1 30-08-2001	AU 3173801 A		03-09-2001
		CA 2399871 A1		30-08-2001
		EP 1263833 A1		11-12-2002
		JP 2003524019 T		12-08-2003
		US 2003191242 A1		09-10-2003
		ZA 200206692 A		24-02-2003
JP 06256477	A 13-09-1994	NONE		
US 5880231	A 09-03-1999	US 5342909 A		30-08-1994
		US 5312940 A		17-05-1994
		AU 691645 B2		21-05-1998
		AU 3272895 A		04-03-1996
		CA 2196061 A1		15-02-1996
		EP 1253156 A2		30-10-2002
		EP 1251135 A2		23-10-2002
		EP 0773948 A1		21-05-1997
		JP 3352035 B2		03-12-2002
		JP 11262667 A		28-09-1999
		JP 3067031 B2		17-07-2000
		JP 9512828 T		22-12-1997
		WO 9604289 A1		15-02-1996
		US 5922863 A		13-07-1999
		US 5728917 A		17-03-1998
		US 5750815 A		12-05-1998
		US 5969170 A		19-10-1999
		US 5849851 A		15-12-1998
		US 5710298 A		20-01-1998
		WO 9320111 A2		14-10-1993

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 65/00 (2006.01)	C 0 8 L 65/00	4 J 0 3 8
C 0 9 K 3/18 (2006.01)	C 0 9 K 3/18	1 0 2
C 0 7 D 251/34 (2006.01)	C 0 7 D 251/34	C S P M
C 0 7 C 22/00 (2006.01)	C 0 7 C 22/00	
C 0 9 D 157/08 (2006.01)	C 0 9 D 157/08	

(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,HU,IE,IT,LU,MC,NL,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,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,M,A,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100104385

弁理士 加藤 勉

(74)代理人 100109690

弁理士 小野塚 薫

(74)代理人 100131266

弁理士 高 昌宏

(74)代理人 100093414

弁理士 村越 祐輔

(72)発明者 ラツツアーリ,ダリオ

イタリア国,アイ-40138 ボローニヤ,ヴィア マサレンチ 173

(72)発明者 ピッチネリ,ピエロ

イタリア国,アイ-40037 サッソ マルコーニ,ヴィア ポレッターナ 212

(72)発明者 ゼッダ,アレッサンドロ

スイス国,ツェーハー-4056 バーゼル,フリーデンスガーセ 6

(72)発明者 ペリ,フランセスカ

イタリア国,アイ-40133 ボローニヤ,ヴィア パウロ ベンティヴォーリョ 8

(72)発明者 ブルンナー,マーチン

スイス国,ツェーハー-4323 ヴォールバッハ,ローゼンシュトラーセ 5

F ターム(参考) 4F006 AA12 AB32 BA10 CA10 EA03

4H006 AA01 AB48 EA15

4H020 BA12 BA26

4J002 AB011 AB021 AC011 AC031 AC061 AC081 AC091 AC121 AE001 BB011

BB031 BB041 BB051 BB061 BB071 BB081 BB121 BB141 BB151 BB171

BC011 BC031 BC051 BC061 BC081 BC091 BD051 BD081 BD101 BD131

BE021 BF021 BG041 BG101 BG131 BH011 BH021 BJ001 BL001 BN061

BN151 BN161 BP011 CB001 CC031 CC161 CC181 CE002 CF051 CF061

CF081 CF191 CG041 CH021 CH071 CH091 CK031 CK041 CL011 CL031

CM012 CM041 CN011 CN031 EC077 ED056 EH036 EH046 EH127 EJ026

EJ036 EJ037 EL066 EL096 EN026 EP016 ER007 ET016 EU027 EU167

EU186 EU187 EU196 EV036 EV047 EV076 EV137 EW126 FD052 FD057

FD076 FD200 GC00 GL00 GM00 GN00 GQ00

4J032 CA22 CA23 CA24 CA25 CA28 CA34 CA38 CA63 CB04 CD02

CE03 CE05 CF03 CG09

4J038 CM011 GA12 KA12 NA07 PC08