

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C07F 7/28

(45) 공고일자 2000년09월01일

(11) 등록번호 10-0265063

(24) 등록일자 2000년06월09일

(21) 출원번호 10-1993-0005923

(65) 공개번호 특 1993-0021649

(22) 출원일자 1993년04월09일

(43) 공개일자 1993년11월22일

(30) 우선권주장 92-0/1155 1992년04월09일 스위스(CH)

(73) 특허권자

시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크. 에프. 아. 프라저

스위스연방 제하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크. 에른스트 알테르 (에. 알테르)

스위스연방 제하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크. 한스 페터 비틀린 (하. 페. 비틀린)

스위스연방 제하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크. 피. 랍 보프

스위스연방 제하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크. 브이. 스펠글러

스위스연방 제하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크. 폐. 아에글러

스위스연방 제하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141

(72) 발명자

빈센트 데소브리

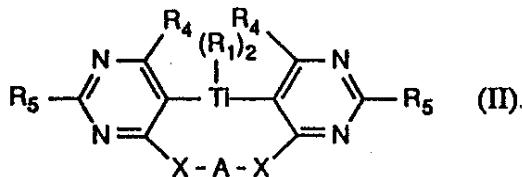
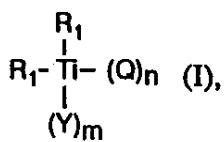
스위스연방 1723 마르리 로우테 뒤 콘핀 50

(74) 대리인

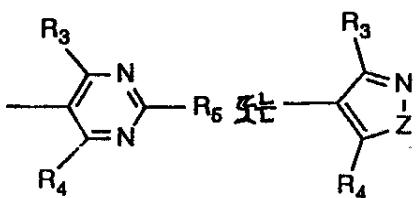
이태희

**심사관 : 고태록****(54) 플루오르를 함유하지 않는 티타노센 및 그의 용도****요약**

하기 일반식(I) 또는 (II)의 플루오르를 함유하지 않는 티타노센 화합물은 에틸렌성 불포화 이중결합을 함유하는 화합물을 광중합하기 위한 광개시제로서 적합하다:

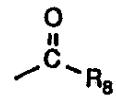


상기식에서, 양쪽  $R_1$  라디칼들은 바람직하게는 서로 독립해서 비치환되거나 또는 알킬, 알콕시,  $-Si(R_2)_3$ 에 의해 치환된 시클로펜타디엔일 $^{(1)}$ 이고, 양쪽  $R_2$  라디칼들은 특히 알킬이며, Q는

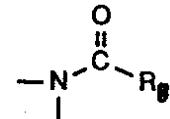


라디칼이고, Z는  $-NR_{10}-$ ,  $-O-$  또는  $-S-$ 이며, Y는 Cl, Br, I, CN, SCN,  $-O-CO-CH_3$ ,  $-O-CO-$ 페닐 또는  $-O-SO_2-CH_3$ 이고, n은 1 또는 2이며, m은 0 또는 10이고, 이때 n 및 m의 합은 20이어야하고,  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 는 서로 독립해서 수소, Cl, 알킬, 시클로알킬, 아다만틸, 페닐, 피릴 또는 비페닐릴이고, 이들 라디칼들은 비치환되거나 또는 알킬, Cl, 알킬티오,  $-NR_8R_9$ , 페닐, 페닐티오 또는  $C_1-C_{10}$  알콕시에 의해 치환되거나, 또는  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 는 알켄일, 알콕시, 시클로알콕시, 페녹시, 벤질옥

시, 테트라하이드로푸르푸릴옥시, 알킬티오, 시클로알킬티오, 벤질티오 또는 페닐티오이고,  $R_3$  및  $R_4$ 는 동시에 수소가 아니고, 또 Q가 피리미딜 라디칼이면, 한개 이상의 라디칼  $R_3$  또는  $R_4$ 는 알콕시, 시클로알콕시, 페녹시, 벤질옥시, 테트라하이드로푸르푸릴옥시 또는 알켄일옥시이고, 또 Z이  $-NR_{10}-$ 인 경우,  $R_3$  및  $R_4$ 는 Cl, Br 또는 I이고, 두개  $R_6$  라디칼은 서로 독립해서 알킬 또는 알켄일이며, 또는 두개  $R_6$  라디칼은 이들 결합된 질소원자와 합쳐져서 모르풀리노 라디칼을 형성하며,  $R_7$ 은 알킬, 시클로알킬 또는 페닐이고,  $R_8$ 은



페닐 또는  $\alpha$ -삼차  $C_4-C_6$ 알킬이며,  $R_9$ 는 특히 수소, 알킬, 시클로알킬, 페닐 또는 라디칼이고, 또한  $-N(R_9)_2$ 중의 두개의  $R_9$ 라디칼은 동일하거나 또는 상이하며, 또 이들이 결합된 질소원자와 합쳐져서 이 질소원자 뿐만아니라 다른 질소, 산소 또는 황 원자를 더 함유할 수 있는 5- 또는 6-원 헤테로고리를 형성할 수 있고,  $R_{10}$ 은  $R_9$ 에 정의된 바와 같거나 또는 추가로 비치환되거나 또는 C1,  $C_1-C_{12}$ 알킬,  $C_1-C_{10}$ 알



록시,  $C_1-C_8$ 알킬티오, 페닐티오, 모르풀리노 또는  $-N(C_1-C_4\text{알킬})_2$ 이며, X는  $-O-$ ,  $-S-$ , 메틸렌 또는 에틸렌이고, 또 A는  $C_1-C_{12}$ 알킬렌이거나 또는  $-X-A-X-$ 는 직접결합임.

## 명세서

[발명의 명칭]

플루오르를 함유하지 않는 티타노센 및 그의 용도

[발명의 상세한 설명]

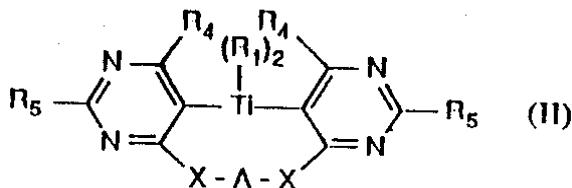
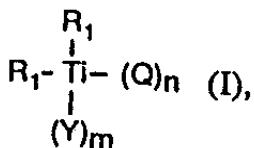
본 발명은 플루오르없는 신규 티타노센, 광개시제로서의 그의 용도, 및 이들 티타노센을 함유하는 조성물에 관한 것이다.

티타노센 화합물은 아주 효과적인 광개시제로 공지되어 있다. 예컨대 US-A-4 590 287호 및 동 제 4 910 121호에는 방향족 고리상에서 할로겐, 알킬 또는 아미노 라디칼에 의해 치환된 광개시제로서 티타노센이 기재되어 있다. US-A-4 548 891호에는 릴리이프 판을 제조하기 위해 이들 화합물을 광개시제로 사용하는 것이 기재되어 있다. US-A-4 713 401호 및 동 제4 855 468호에는 방향족 라디칼에서 한개 이상의 트리플루오로메틸기에 의해 치환된 티타노센 화합물이 기재되어 있다. US-A-4 963 470호에는 시클로펜타디엔일 고리에서 트리알킬실리콘 라디칼에 의해 치환된 티타노센이 기재되어 있다. 방향족 고리에서 질소 치환기 및 헤테로고리상 치환기를 함유하는 티타노센 화합물이 US-A-5 008 302호, US-A-5 026 625호 및 US-A-5 068 371호에 기재되어 있다. US-A-5 192 642호에는 방향족 라디칼상에 에스테르 치환기를 갖는 티타노센이 기재되어 있다. 광개시제로 효과적이라고 상기 종래 기술에 기재되어 있는 티타노센 화합물은 한가지 공통사항을 갖고있다. 즉 티탄 원자상의 방향족 리간드가 티탄에 결합된 탄소원자에 대하여 한개 이상의 오르토 위치에서 플루오르 또는 트리플루오로 메틸기에 의해 치환되어 있는 점이다. 엘.수머스, 알.에이치.울로트 및 에이.홀머들은 J.Am.Chem.Soc.77, 3604(1959)에서 비스(알킬아릴)비스(시클로펜타디엔일)티탄 화합물의 안정성이 극히 적다고 밝혔다. 엠.에이.차우다리, 피.엠.트레이첼 및 애프.지.에이.스톤은 과플루오르화된 아릴 리간드를 갖는 티타노센의 안정성을 상응하는 할로겐없는 티타노센의 안정성과 비교하였다 (J.Organomet.Chem.2, 206-212(1964)). 과플루오르화된 방향족 라디칼을 함유하는 티타노센은 훨씬 더 안정하다는 것을 알아내었다. 알.우손, 제이.포르니에스 및 엠.토마스에 의한 실험에 의해서도 동일한 결과를 얻었다(J.Organomet.Chem.358, 525-543(1988) 참조). 여기서 오르토 위치에서 플루오르 치환이 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있다.

플루오르 함유 화합물을 취급, 제조 및 처리하는 것은 흔히 공업적으로 달성하기가 간단하지 않다. 따라서 광개시제로서 사용될 수 있지만 플루오르 원자를 함유하지 않는 티타노센의 필요성이 대두되어왔다.

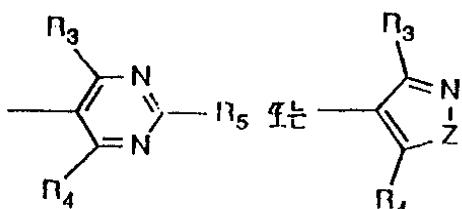
놀랍게도 피리미딘 리간드를 함유하는 티타노센 화합물은 플루오르에 의해 치환되지 않더라도 안정하고 광개시제로서 효과적이라는 것이 밝혀졌다.

따라서 본 발명은 하기 일반식(I) 및 (II)의 화합물에 관한 것이다:



상기식에서,  $R_1$  라디칼들은 서로 독립해서 시클로펜타디엔일 $^\ominus$ , 인덴일 $^\ominus$  또는 4,5,6,7-테트라하이드로인덴일 $^\ominus$ 이고, 이들 라디칼들은 비치환되거나 또는  $C_1-C_{18}$  알킬,  $C_1-C_{18}$  알콕시,  $C_2-C_{18}$  알켄일,  $C_5-C_8$  시클로알킬,  $C_1-C_4$  알킬- $C_5-C_8$  시클로알킬, 페닐, 나프틸, 페닐-치환된  $C_1-C_{12}$  알킬,  $-Si(R_2)_3$ ,  $-Ge(R_2)_3$ , 시아노,  $Cl$ ,  $Br$  또는 I에 의해 치환되어며, 또

두개의  $R_2$  라디칼들은 서로 독립해서  $C_1-C_{12}$  알킬,  $C_5-C_8$  시클로알킬, 또는 비치환되거나 또는  $C_1-C_6$  알킬-치환된 페닐 또는 벤질이며,



$Q$ 는 라디칼이고,

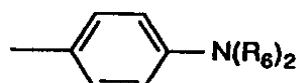
$Z$ 는  $-NR_{10}-$ ,  $-O-$  또는  $-S-$ 이며,

$Y$ 는  $Cl$ ,  $Rr$ ,  $I$ ,  $CN$ ,  $SCN$ ,  $-O-CO-CH_3$ ,  $-O-CO-$ 페닐 또는  $-O-SO_2-CH_3$ 이고,

$n$ 은 1 또는 2이며,

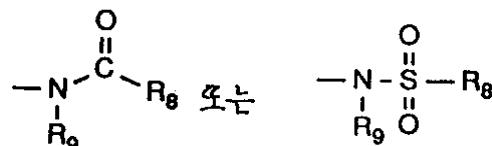
$m$ 은 0 또는 1이고, 이때  $n$  및  $m$ 의 합은 2이어야하고,

$R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 는 서로 독립해서 수소,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ , 비치환되거나 또는  $C_1-C_4$  알콕시-,  $C_5-C_6$  시클로알킬- 또는 페닐-치환된  $C_1-C_{12}$  알킬, 비치환되거나 또는  $C_1-C_4$  알킬-치환된  $C_3-C_8$  시클로알킬 또는 아다만틸이거나, 또는  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 는 페닐 피릴, 푸릴 티엔일, 이미다졸릴, 피리딜, 나프틸, 안트릴, 페난트릴 또는 비페닐릴이고, 이들 페닐 피릴, 푸릴, 티엔일, 이미다졸릴, 피리딜, 나프틸, 안트릴, 페난트릴 또는 비페닐릴 라디칼들은 비치환되거나 또는  $C_1-C_{12}$  알킬, 시클로펜틸, 시클로헥실,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $C_1-C_8$  알킬티오,  $-NR_8R_9$ , 페닐, 페닐티오 및/또는  $C_1-C_{10}$  알콕시에 의해 치환되거나 또는  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 는 비치환된  $C_2-C_{12}$  알켄일이거나 또는 비치환되거나 또는  $C_1-C_4$  알킬-,  $C_1-C_4$  알콕시-,  $C_1-C_4$  알킬티오-,  $C1-$ ,  $Br-$  또는  $I-$ 치환된 페닐



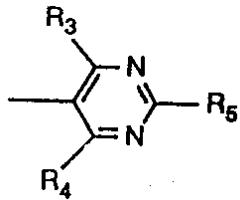
또는 에 의해 치환된  $C_2-C_{12}$  알켄일이고, 또는

$R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 는 비치환되거나 또는  $C_5-C_8$  시클로알킬- 또는 페녹시-치환된  $C_1-C_{12}$  알콕시, 중간에 한개 이상의 산소원자를 포함하는  $C_2-C_{12}$  알콕시, 비치환되거나 또는  $C_1-C_4$  알킬-치환된  $C_3-C_{12}$  시클로알콕시, 비치환되거나 또는  $C_1-C_4$  알콕시 및/또는  $C_1-C_4$  알킬-치환된 페녹시, 비치환되거나 또는  $C_1-C_4$  알킬-치환된 벤질옥시, 테트라하이드로푸르피릴옥시,  $C_2-C_6$  알켄일옥시,  $-O-Si-(R_7)_3$ ,  $C_1-C_8$  알킬티오,  $C_3-C_8$  시클로알킬티오, 비치환된 또는  $C_1-C_4$  알킬- 및/또는  $C_1-C_4$  알콕시-치환된 벤질티오, 비치환된 또는  $C_1-C_4$  알킬- 및/또는  $C_1-C_4$  알콕시-치



환된 페닐티오,  $-S(O)R_8$ ,  $-SO_2R_8$ ,  $-N(R_9)_2$ ,

이고,



$R_3$  및  $R_4$ 는 동시에 수소가 아니고, 또는 비치환되거나 또는  $C_5\text{--}C_8$ 시클로알킬- 또는 페녹시- 치환된  $C_1\text{--}C_{12}$ 알콕시, 중간에 한개 이상의 산소원자를 포함하는  $C_2\text{--}C_{12}$ 알콕시, 비치환되거나 또는  $C_1\text{--}C_4$ 알킬-치환된  $C_3\text{--}C_{12}$ 시클로알콕시, 비치환되거나 또는  $C_1\text{--}C_4$ 알콕시- 및/또는  $C_1\text{--}C_4$ 알킬-치환된 페녹시, 비치환된 또는  $C_1\text{--}C_4$ 알킬-치환된 벤질옥시 테트라하이드로푸르밀옥시 또는  $C_2\text{--}C_6$ 알켄일옥시이고,

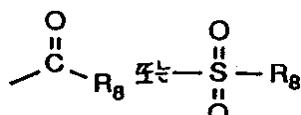
Z0I  $-\text{NR}_{10}\text{--}$ 인 경우,  $R_3$  및  $R_4$ 는 Cl, Br 또는 I이고,

두개  $R_6$  라디칼은 서로 독립해서  $C_1\text{--}C_4$ 알킬 또는  $C_2\text{--}C_{10}$ 알켄일이며, 또는 두개  $R_6$  라디칼은 이들이 결합된 질소원자와 합쳐져서 모르풀리노 라디칼을 형성하며,

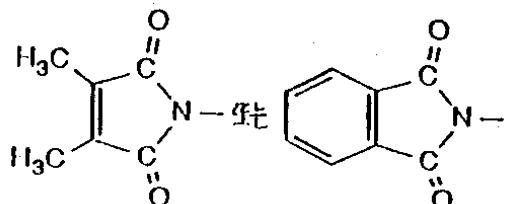
$R_7$ 은  $C_1\text{--}C_{12}$ 알킬,  $C_5\text{--}C_8$ 시클로알킬 또는 비치환되거나 또는  $C_1\text{--}C_6$ 알킬-치환된 페닐이고,

$R_8$ 은 비치환되거나 또는  $C_1\text{--}C_4$ 알킬-치환된 페닐 또는  $\alpha$ -삼차  $C_4\text{--}C_6$ 알킬이며,

$R_9$ 는 비치환되거나 또는 페닐-,  $C_7\text{--}C_{12}$ 알킬페닐-,  $C_5\text{--}C_8$ 시클로알킬- 또는  $C_1\text{--}C_4$ 알킬  $-\text{C}_5\text{--}C_8$ 시클로알킬-치환된  $C_1\text{--}C_8$ 알킬,  $C_2\text{--}C_8$ 알켄일, 비치환되거나 또는  $C_1\text{--}C_4$ 알킬-치환된  $C_5\text{--}C_8$ 시클로알콕시,  $C_6\text{--}C_{20}$ 시클로알켄일알킬,

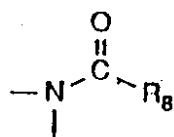


비치환되거나 또는  $C_1\text{--}C_{12}$ 알킬-치환된 페닐, 라디칼이고, 또한  $-\text{N}(R_9)_2$ 중의 두 개의  $R_9$ 라디칼은 동일하거나 또는 상이하며, 또 이들이 결합된 질소원자와 합쳐져서 이 질소원자 뿐만 아니라 다른 질소, 산소 또는 황 원자를 더 함유할 수 있는 5- 또는 6-원 헤테로고리를 형성할 수 있거나, 또



는 2개의  $R_9$ 라디칼은 이들이 결합된 질소원자와 합쳐져서 라디칼을 형성하고,

$R_{10}$ 은  $R_6$ 에 정의된 바와 같거나 또는 추가로 나프틸, 비페닐릴, 피리딜 또는 피리미딘일이고, 이들 라디칼들은 비치환되거나 또는 Cl, Br, I,  $\text{NO}_2$ ,  $C_1\text{--}C_{12}$ 알킬,  $C_1\text{--}C_{10}$ 알콕시,  $C_1\text{--}C_8$ 알킬티오, 페닐티오, 모르풀리노 또는  $-\text{N}(C_1\text{--}C_4\text{알킬})_2$ 이며, 또는  $R_{10}$ 은 Cl, Br, I,  $\text{NO}_2$ ,  $C_1\text{--}C_{10}$ 알콕시,  $C_1\text{--}C_8$ 알킬티오, 페닐티오, 모르풀리노 또는  $-\text{N}(C_1\text{--}C_4\text{알킬})_2$ 에 의해 치환된 페닐이고,



X는  $-0-$ ,  $-S-$ , 메틸렌 또는 에틸렌이고, 또

A는  $C_1\text{--}C_{12}$ 알킬렌이거나 또는  $-X\text{--}A\text{--}X$ -는 직접결합이다.

$R_1$ 기는 바람직하게는 동일한 라디칼이다.  $R_1$ 에 대한 직합한 치환기는 다음과 같다: 1 내지 18개, 특히 1 내지 12개 및 특히 1 내지 6개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄의 알킬 또는 알콕시; 2 내지 18개, 특히 2 내지 12개, 더욱 특히 2 내지 6개의 탄소원자를 갖는 알켄일, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 삼차-부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 대실, 도데실, 태트라데실, 헥사데실, 옥타데실 및 상응하는 알켄일 및 알콕시기; 5 내지 8개 고리 탄소인자를 갖는 시클로알킬, 예컨대 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 메틸시클로펜틸 및 메틸시클로헥실; 페닐 및 나프틸, 페닐-치환된  $C_1\text{--}C_{12}$ 알킬, 예컨대 벤질 및 페닐에틸; 시아노 및 Cl, I 및 Br-;  $-\text{Si}(R_2)_3$  및  $-\text{Ge}(R_2)_3$ , 이때  $R_2$ 는 바람직하게는  $C_1\text{--}C_8$ 알킬, 시클로헥실, 페닐 또는 벤질임. 알킬  $R_2$ 의 예는 메틸, 에틸, n- 및 이소-프로필, n-, 이소- 및 삼차- 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸 및 옥틸이다. 라디칼  $R_1$ 은 5개 이하, 특히 3개 이하의 치환기를 함유할 수 있다. 2개  $R_1$ 기들은 바람직하게는 시클로펜타디엔일<sup>⊖</sup> 또는 메틸시클로펜타디엔일<sup>⊖</sup> 라디칼이고, 특히 시클로펜타디엔일<sup>⊖</sup> 라디칼

이다.

$C_1-C_{12}$  알킬 라디칼은 예컨대 직쇄 또는 측쇄의  $C_1-C_{12}$  알킬, 바람직하게는  $C_1-C_8$  알킬, 특히  $C_1-C_4$  알킬이다. 그 예는 메틸, 에틸 및 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 험틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실 및 도데실의 이성질체이다. 삼차  $C_4-C_6$  알킬은 예컨대 삼차 부틸, 2-메틸부트-2-일, 2,3-디메틸부트-2-일 또는 2-메틸펜트-2-일이다.

$C_1-C_{12}$  알킬렌 A는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 험틸렌, 옥틸렌, 노닐렌, 데실렌, 운데실렌 또는 도데실렌, 바람직하게는 에틸렌 또는 메틸렌이다.

$C_1-C_4$  알콕시-치환된  $C_1-C_{12}$  알킬 라디칼의 예는 메톡시메틸, 에톡시메틸, 프로폭시메틸, 부톡시메틸, 메톡시에틸, 에톡시에틸, 부톡시에틸, 프로폭시에틸, 메톡시프로필, 에톡시프로필, 메톡시부틸, 에톡시부틸, 메톡시헥실, 메톡시옥틸 및 메톡시도데실렌이다.

페닐 치환된  $C_1-C_{12}$  알킬은 예컨대 벤질, 1, 1-디메틸벤질, 페닐에틸, 페닐프로필 또는 페닐부틸이다.

$C_1-C_4$  알킬- $C_5-C_8$  시클로알킬은  $C_1-C_4$  알킬에 의해 치환된  $C_5-C_8$  시클로알킬, 예컨대 메틸시클로펜틸 또는 메틸시클로헥실이다.

$C_5-C_8$  시클로알킬은 예컨대 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 또는 시클로옥틸, 바람직하게는 시클로펜틸 또는 시클로헥실이다.

$C_7-C_{12}$  알킬페닐-,  $C_5-C_8$  시클로알킬- 또는  $C_1-C_4$  알킬- $C_5-C_8$  알킬-치환된  $C_1-C_6$  알킬의 예는 메틸벤질, 에틸벤질, 부틸벤질, 2,6-디메틸벤질, 2,4,6-트리메틸벤질, 2,6-디메틸페닐에틸, -프로필 또는 -부틸, 2,4,6-트리메틸페닐에틸, -프로필 또는 -부틸, 2,6-디메틸페닐- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸에틸, 2,4,6-트리메틸페닐- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸에틸, 시클로펜틸- 또는 시클로헥실메틸, 시클로펜틸- 또는 시클로헥실에틸, 시클로펜틸- 또는 시클로헥실프로필, 시클로펜틸- 또는 시클로펜틸- 또는 시클로헥실부틸, (메틸시클로펜틸)메틸, (에틸시클로헥실)메틸 또는 -에틸, (부틸시클로펜틸)메틸 또는 (프로필시클로헥실)메틸 또는 -에틸이다.

$\alpha$ -삼차  $C_4-C_6$  알킬은 예컨대 삼차부틸, 1,1-디메틸프로프-1-일, 1,1,2-트리메틸프로프-1-일 또는 1,1-디메틸부트-1-일, 바람직하게는 삼차부틸이다.

$C_3-C_8$  시클로알킬 치환기는 예컨대 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 또는 시클로옥틸, 특히 시클로펜틸 또는 시클로헥실, 바람직하게는 시클로헥실이다.  $C_1-C_{12}$  알킬 치환된  $C_3-C_8$  시클로알킬은 예컨대 메틸-, 디메틸-, 에틸-, n-프로필, 이소프로필-, n-부틸-, 이소부틸-, 삼차부틸-, 옥틸- 또는 도데실시클로펜틸 또는 -시클로헥실이다.

$C_6-C_{20}$  시클로알켄일 알킬은 예컨대 시클로펜텐일-, 시클로헥센일- 또는 시클로옥тен일메틸 또는 -에틸이다.

$C_1-C_{12}$  알킬-, Cl-, Br-, 1- 또는  $C_1-C_4$  알콕시-치환된 페닐은 일치환되거나 또는 다중치환된, 특히 일치환내지 삼치환된, 특히 일치환되거나 또는 이치환된, 바람직하게는 일치환된 페닐이다. 이러한 라디칼의 예는 툴릴, 메시틸, 크실릴, 에틸페닐, 부틸페닐, 도데실페닐, 메톡시페닐, 디메톡시페닐, 에톡시페닐, 디에톡시페닐, 부톡시페닐, 클로로페닐, 디클로로페닐 및 트리클로로페닐이다. 페닐 치환기상에 있는 알킬 및 알콕시 치환기는 바람직하게는 1 내지 4개 탄소원자를 갖는다.

$C_1-C_8$  알킬티오-, 페닐- 또는 페닐티오-치환된 페닐  $R_3$ ,  $R_4$  또는  $R_5$ 는 일치환되거나 또는 다중치환된, 특히 일치환내지 삼치환된, 특히 일치환되거나 또는 이치환된, 바람직하게는 일치환된 페닐이다. 치환기는 페닐 고리의 3-, 4-, 3,4- 또는 3,4,5-위치, 바람직하게는 4-위치에 존재한다.

$C_2-C_{12}$  알켄일 라디칼은 예컨대 직쇄 또는 측쇄  $C_2-C_{12}$  알켄일, 바람직하게는  $C_2-C_8$  알켄일 특히  $C_2-C_4$  알켄일이다. 알켄일은 일불포화 또는 다중불포화될 수 있다. 그 예는 알릴, 메탈릴 1, 1-디메틸알릴, 부텐일, 헥센일, 옥텐일, 2,5,8-트리메틸노나-2,7-디엔-5-일, 운데센일 및 도데센일, 바람직하게는 알릴 및 메탈릴이다.  $C_2-C_{12}$  알켄일  $R_5$ 는 특히 2,5,8-트리메틸노나-2,7-디엔-5-일이다.

$C_1-C_{12}$  알콕시는 예컨대 직쇄 또는 측쇄이다.  $C_1-C_8$  알콕시, 특히  $C_1-C_6$  알콕시 및 특히  $C_1-C_4$  알콕시가 바람직하다. 그 예는 메톡시, 에톡시 및 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥실옥시, 험틸옥시, 옥틸옥시, 노닐옥시, 데실옥시, 운데실옥시 및 도데실옥시의 이성질체이다. 중간에 한개 이상의 산소원자를 포함하는  $C_2-C_{12}$  알콕시는 예컨대  $-O-CH_2-OCH_3$ ,  $-O-CH_2-OC_2H_5$ ,  $-O-(CH_2-O)_x-CH_3$ ,  $-O-(CH_2-O)_x-C_2H_5$ ,  $-O-(CH_2CH_2-O)_x-CH_3$  또는  $-O-(CH_2CH_2-O)_x-C_2H_5$  기,이고 이때  $x$ 는 1 내지 20의 수이다. 중간에 산소원자를 포함하는  $C_2-C_{12}$  알콕시는 특히  $-O-CH_2-OCH_3$ 이다.  $C_5-C_8$  시클로알킬-치환된  $C_1-C_{12}$  알콕시는 예컨대 시클로헥실메톡시, 시클로펜틸메톡시, 시클로헥실에톡시 또는 시클로펜틸에톡시, 바람직하게는 시클로헥실메톡시이다. 페녹시-치환된  $C_1-C_{12}$  알콕시는 예컨대 페녹시메톡시, 페녹시에톡시, 페녹시부톡시 또는 페녹시옥틸옥시, 바람직하게는 페녹시에톡시이다.

$C_3-C_{12}$  시클로알콕시는 예컨대 시클로프로폭시, 시클로펜톡시, 시클로헥실옥시, 시클로헵틸옥시, 시클로옥틸옥시 또는 시클로도데실옥시이고, 특히 시클로펜톡시 또는 시클로헥실옥시, 바람직하게는 시클로헥실옥시이다. 이들 라디칼이  $C_1-C_4$  알킬에 의해 치환되면, 이들은 일치환내지 사치환되며, 특히 일치환내지 삼치환, 바람직하게는 일치환된다. 이들 라디칼은 예컨대 메틸시클로헥시옥시, 메틸시클로펜틸옥시, 디메틸시클로헥실옥시, 에틸시클로헥실옥시, 디에틸시클로헥실옥시, 프로필시클로헥실옥시 또는 부틸시클로헥실옥시이다.

$C_1-C_4$ 알콕시-치환 페녹시는 일치환 내지 사치환, 특히 일치환 내지 삼치환, 바람직하게는 일치환되거나 또는 이치환된다. 이러한 라디칼의 예는 2,6-디메톡시페녹시, 2,4-디메톡시페녹시, 2,4,6-트리메톡시페녹시, 4-메톡시페녹시, 2-메톡시페녹시, 6-메톡시페녹시, 2,6-디에톡시페녹시, 2,4-디에톡시페녹시, 2-에톡시페녹시, 4-에톡시페녹시, 6-에톡시페녹시, 프로포시페녹시 또는 부톡시페녹시이다.

$C_1-C_4$ 알킬-치환 페녹시는 일치환 내지 사치환, 특히 일치환 내지 삼치환, 바람직하게는 일치환되거나 이치환된다. 이러한 라디칼의 예는 2,6-디메틸페녹시, 2,4-디메틸페녹시, 2,4,6-트리메틸페녹시, 4-메틸페녹시, 2-메틸페녹시, 6-메틸페녹시, 2,6-디에틸페녹시, 2,4-디에틸페녹시, 2-에틸페녹시, 4-에틸페녹시, 6-에틸페녹시, 프로필페녹시 또는 부틸페녹시이다.

$C_1-C_4$ 알킬-치환된 벤질옥시는 일치환 내지 사치환, 특히 일치환 내지 삼치환, 바람직하게는 일치환되거나 또는 이치환된다. 알킬 치환기는 메틸렌상 또는 벤질옥시라디칼의 방향족 고리상에 존재할 수 있다. 이러한 라디칼의 예는 2-메틸벤질옥시, 4-메틸벤질옥시, 6-메틸벤질옥시, 2,4-디메틸벤질옥시, 2,6-디메틸벤질옥시, 2,6-디에틸벤질옥시, 2,4-디에틸벤질옥시, 프로필벤질옥시, 부틸벤질옥시, 1-메틸-1-페닐메톡시, 1,1-디메틸-1-페닐메톡시 또는 1-메틸-1-(2,6-디메틸페닐)-메톡시이다.

$C_2-C_6$ 알켄일옥시는 예컨대 직쇄 또는 측쇄의 알켄일 라디칼을 함유한다.  $C_2-C_4$ 알켄일옥시가 바람직하다. 그 예는 알릴옥시, 메탈릴옥시, 1, 1-디메틸알릴옥시, 부텐일옥시, 헥센일옥시, 옥тен일옥시, 운데센일옥시 및 도데센일옥시, 바람직하게는 알릴옥시 및 메탈릴옥시이다.

$C_1-C_8$ 알킬티오 치환기는 예컨대 메틸티오, 에틸티오 또는 프로필티오, 부틸티오, 펜틸티오, 헥실티오, 헬틸티오 또는 옥틸티오의 이성질체이다.  $C_1-C_6$ 알킬티오 특히  $C_1-C_4$ 알킬티오, 예컨대 이소부틸티오가 바람직하다.  $C_3-C_8$ 시클로알킬티오는  $C_3-C_8$ 시클로알킬-S-이고, 이때 시클로알킬 라디칼은 상응하는 탄소원자의 수를 제외하고는 상기 정의한 바와 같다. 치환된 벤질티오 및 페닐티오는 예컨대  $C_1-C_4$ 알콕시 및/또는  $C_1-C_4$ 알킬에 의해 일치환 내지 삼치환, 예컨대 일치환되거나 또는 이치환, 특히 일치환된다. 그 예는 (4-메틸)-, (2,4-디메틸)-, (2,4,6-트리메틸)-, (4-메톡시)-, (2,4-디메톡시)-, (2,4,6-트리메톡시)-, (4-에톡시)-, (2,4-디에톡시)-, (2,4,6-트리에톡시)-, (4-에톡시-2-메틸)-, (2,4-디에톡시-6-메틸)-, (4-에톡시-2-메틸)-, (2,4-디에톡시-6-메틸)벤질티오 또는 -페닐티오이다.

할로겐은 염소, 브롬 또는 요오드이고, 특히 염소 또는 브롬, 바람직하게는 염소이다.

$-N(R_9)_2$ 중의 두개의  $R_9$  라디칼은 이들이 결합된 질소원자와 합쳐져서 이 질소원자 이외에 다른 질소원자, 산소 또는 황원자를 더 함유할 수 있는 5- 또는 6-원 헤테로고리를 형성하며, 이를 고리는 포화되거나 또는 바람직하게는 불포화된다. 이들은 예컨대 피릴, 디메틸피릴, 피페리딘일, 모르풀린일, 피페라진일, 4-메틸피페라진일, 디아졸릴, 티엔일, 티아졸릴, 이미다졸릴 또는 옥사졸릴 라디칼이다.

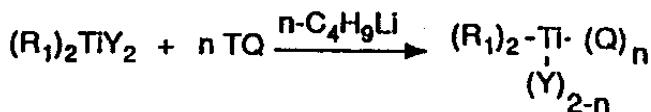
$-N(C_1-C_4\text{알킬})_2$ 는 예컨대 디메틸아미노, 디에틸아미노, 디프로필아미노, 디부틸아미노 또는 메틸에틸아미노, 특히 디메틸아미노이다.

$R_5$ 는 예컨대  $C_1-C_{12}$ 알킬, 바람직하게는  $C_1-C_8$ 알킬, 예컨대  $C_1-C_6$ 알킬, 특히  $C_1-C_4$ 알킬,  $C_3-C_8$ 시클로알킬, 특히 시클로헥실 또는 시클로펜닐, 또는 애다만릴이다.

$R_5$ 가 예컨대  $-NR_8R_9$ 에 의해 치환된 페닐이면,  $R_8$  및  $R_9$ 는 바람직하게는 동일하고 또  $C_1-C_4$ 알킬, 특히 메틸이다.

치환된 페닐  $R_{10}$ 은 일치환 또는 다중치환된 페닐, 특히 일치환 내지 삼치환, 보다 특히 일치환 또는 이치환된, 바람직하게는 일치환된 페닐이다. 이러한 라디칼의 예는 툴릴, 메시틸, 크실릴, 에틸페닐, 부틸페닐, 도데실페닐, 메톡시페닐, 디메톡시페닐, 에톡시페닐, 디에톡시페닐, 부톡시페닐, 글로로페닐, 디클로로페닐, 트리클로로페닐, 모르풀리노페닐 및 디메틸아미노페닐이다. 페닐 치환기상의 알킬 치환기는 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소원자를 갖는다.

일반식(I)의 화합물은 이 할로겐화 티타노센을 강염기 존재하에서 라디칼 Q와 반응시킴으로써 일반적으로 제조한다:



상기식 중에서,  $R_1$ , Q 및 n은 상기 정의한 바와 같고,

Y는 염소, 브롬 또는 요오드이고, 또

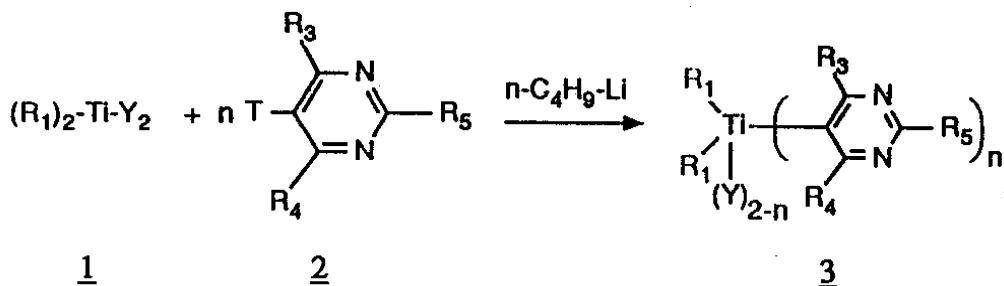
T는 수소 또는 브롬이다.

$Y=CN$  또는  $SCN$ 인 티타노센은  $Y=Cl$ 인 상응하는 티타노센으로부터 치환반응에 의해 제조한다.

$Y=-O-CO-CH_3$ ,  $-O-C-페닐$  또는  $-O-SO_2-CH_3$ 인 티타노센은 US-A-4 713 401호에 기재된 플루오르 함유 티타노센의 제법과 유사하게 제조한다.

Q가 피리미딘 라디칼인 일반식(I)(3)의 화합물은 강 염기 존재하에서 이 할로겐화 티타노센(1)을 치환된

피리미딘(2)과 반응시켜 제조한다:



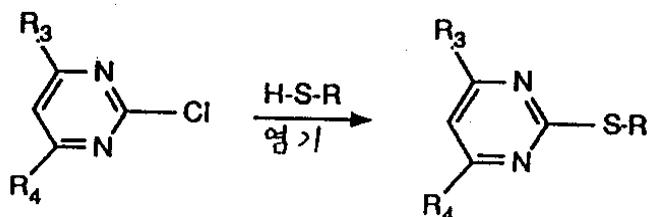
상기식에서,  $n$ ,  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 는 청구범위에서 정의한 바와 같고,  $T$ 는 수소 또는 브롬이고, 또  $Y$ 는  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  또는  $\text{I}$ 이다. 이 유형의 반응은 엠.디.메타, 디.밀러 및 엠.에프.무니 등에 의해 J.Chem.Soc. (1965), 6695에 기재되어 있다. 또한 이러한 반응에 대한 다른 정보는 디.제이.브라운에 의해 The Pyrimidines, Suppl.1, 159 또는 Suppl.2, 219, Interscience publishers, John Wiley & Sons, New York/London, 1962에 기재되어 있다.

상기 반응에서, 사용된 염기는 예컨대 5-부틸리튬, 삼차부틸리튬 또는 마그네슘 금속이다.

트리스-에테르 피리미딘 라디칼을 함유하는 티타노센( $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5 = -OR$ )의 제조에서, 화합물(2)중의  $T$ 는  $\text{Br}$  이어야하는데, 이는 상응하는 브롬화되지 않은 트리스-에테르 피리미딘이 부틸리튬에 의해 직접적으로 양성자 이탈반응 되지 않기 때문이다. 상응하는 피리미딘은 부틸리튬 및  $(R_1)_2\text{-TiY}_2$ 와 반응되기 전에 5-위치에서 브롬화된다(참조: J.Chem.Soc.1965, 5467-73).

US-A-5 075 467호에는 이 할로겐화 티타노센을 리튬 아미드 존재하,  $-30$  내지  $+25^\circ\text{C}$ 에서 플루오르화되고 가능하다면 치환된 페닐과 반응시켜 플루오르화된 티타노센을 제조하는 방법이 기재되어 있다. 예컨대 이 방법과 유사하게 본 발명에 따른 화합물도 또한 제조할 수 있다.

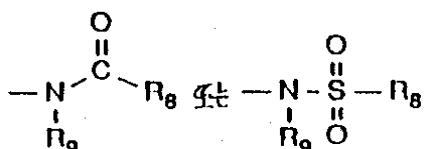
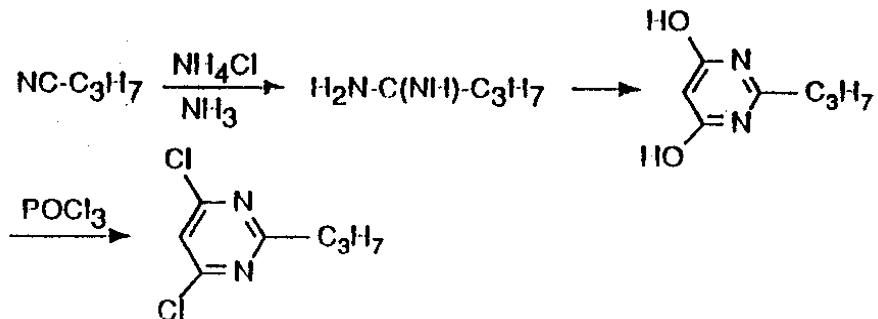
피리미딘 화합물(2)은 예컨대 바비투르산을  $\text{POCl}_3$ 을 사용하여 염소화시킨 다음 염소화된 생성물을 나트륨 알록사이드와 반응시켜 수득할 수 있다. 적합한 화학양론 및 반응 조건을 선택함에 따라서 디클로로모노에테르, 모노클로로디에테르 또는 트리스에테르 화합물을 수득할 수 있다(참조: J.Baddiley and A.Tapham, J.Chem.Soc.1944, 679, 및 D.J.Brown, The Pyrimidines, Chapter IV, 202, Interscience publishers, John Wiley & Sons, New York/London 1962). 4,6-디클로로-2-아릴피리미딘의 합성법은 제이.에이.핸드리와 알.에프.호머등에 의해 J.Chem.Soc.(1952), 328-333에 기재되어 있다. 티오에테르 라디칼을 함유하는 화합물(2)은 상응하는 염소 치환된 피리미딘을 염기 존재하, 바람직하게는 수소화 나트륨 존재하에서 상응하는 머캅탄과 반응시켜 제조한다. 2-위치에 티오에테르 라디칼을 함유하는 상기 유형의 화합물을 제조하는 방법의 예는 다음과 같다:



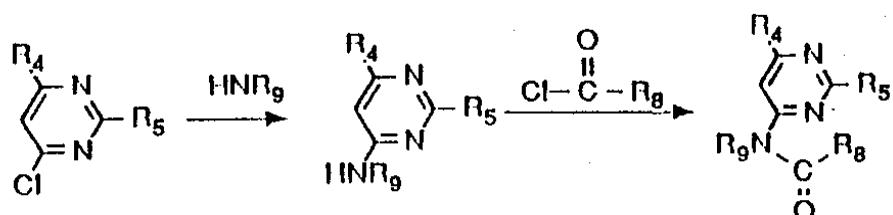
상기식에서,  $R_3$  및  $R_4$ 는 상기 정의한 바와 같고, 또  $R$ 은  $C_1\text{-}C_8$ 알킬, 또는 비치환되거나 또는 치환된 벤질 또는 페닐임.

솔폰 라디칼을 함유하는 상응하는 화합물이 바람직하고, 예컨대  $m$ -클로로페벤조산을 사용한 산화법에 의해 상술한 알킬티오에테르 화합물로 부터 제조한다.

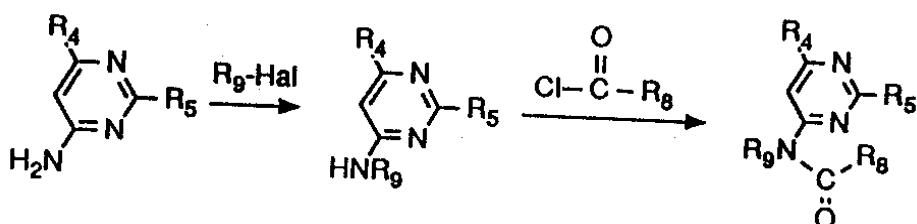
2-알킬피리미딘은 예컨대 디.제이.브라운이 Australian J.Chem., (1977) 30, 1785-1791에 기재한 방법에 의해 알킬아미딘을 통하여 알킬 니트릴로부터 제조할 수 있다.



치환기를 함유하는 피리미딘은 염소화된 피리미딘을 이차 아민과 반응시킨 다음 그 생성물을 N-아실화시킴으로써 제조할 수 있다:



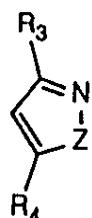
다른 가능성은 아미노피리미딘으로부터 시작하여 알킬화시킨 다음 아실화시키는 방법이다:



상기식에서, Hal은 할로겐이고, 또

$\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_8$  및  $\text{R}_9$ 는 상기 정의한 바와 같다.

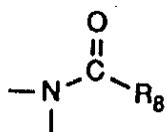
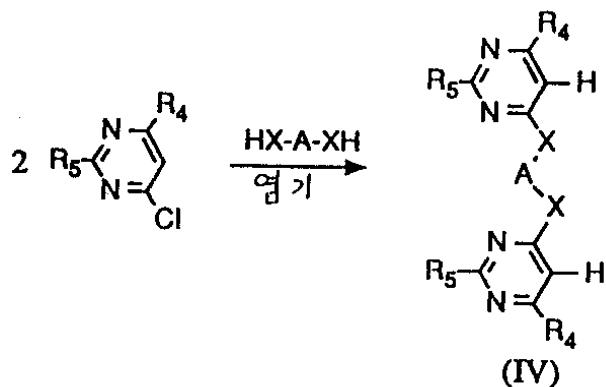
염소화된 피리미딘 및 아미노피리미딘의 제법은 일반적으로 공지되어 있다.



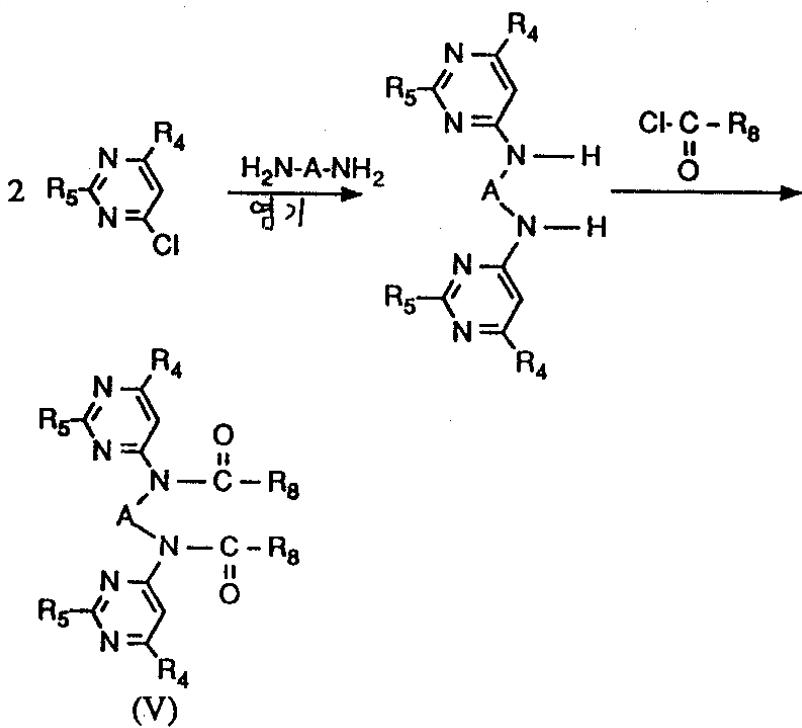
2개의 헤테로 원자를 함유하는 5원 고리 (식중에서,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  및  $\text{Z}$ 는 상기 정의한 바와 같다)의 제법은 당해 분야의 기술자에게 공지된 것이고 또 하기한 다수의 문헌에 기재되어 있다:

le, J. Chem. Soc. C (1968), 466; Synthetic Commun. 20 (1990), 3213-3218; Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim. (1990) 3, 640, 645; Bull. Chem. Soc. Jpn (1991) 2, 719-20; Synthetic Comm. 20 (1990), 3161-3166; Synthetic Comm. 20 (1990), 2799-2804; J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1991), 17-18; Can. J. Chem. 69 (1991), 625-631; Advances in Heterocyclic Chemistry (1979) 25, 154, 159, 171; J. Chem. Soc. C (1968), 172; Chem. Pharm. Bulletin 16 (1968), 148 or the reviews by A.N. Kost and I.J. Grandberg in Advances in Heterocyclic Chemistry (1966) 6, 370ff; B.J. Wakefield und D.J. Wright in Advances in Heterocyclic Chemistry (1979) 25, 148ff or K.R.H. Wooldridge Advances in Heterocyclic Chemistry (1972) 14, 12, 20, 29.

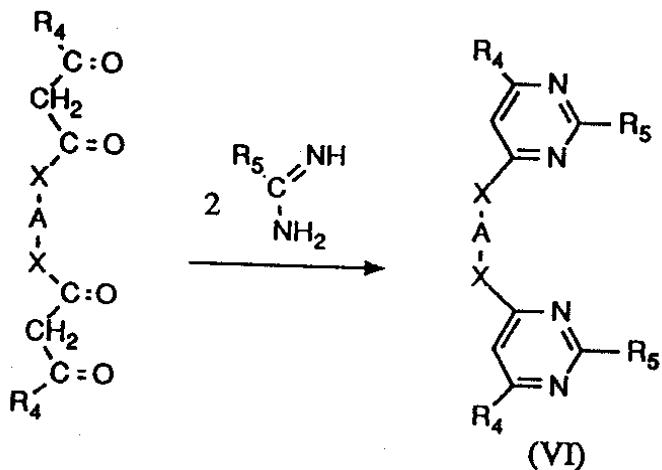
X가  $-O-$  또는  $-S-$ 인 일반식(II)의 화합물을 제조하기 위한 출발물질(IV)은 예컨대 2당량의 치환된 피리미딘을 2당량의 염기 존재하에서 1당량의 알킬렌디올 또는 알킬렌티올과 반응시켜 제조할 수 있다:



X가  $-O-$  또는  $-S-$ 인 일반식(II)의 화합물을 제조하기 위한 출발물질(V)은 2당량의 치환된 피리미딘을 2당량의 염기 존재하에서 1당량의 상응하는 비스아미노알킬렌과 반응시킨 다음 그 생성물을 아실화시켜 제조할 수 있다:

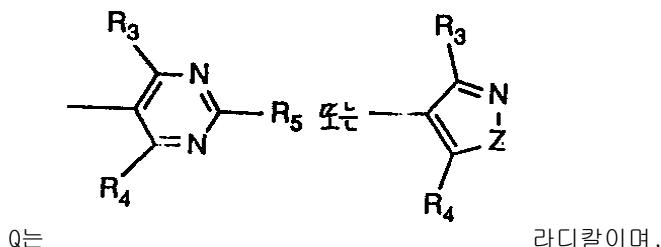


X가 메틸렌, 에틸렌 또는 직접 결합인 일반식(II)의 화합물을 제조하기 위한 출발물질(VI)은 1당량의 상응하는 테트라케톤을 2당량의 아미딘과 반응시켜 제조할 수 있다:



일반식(II)의 화합물은 사용된 피리미딘을 상응하는 일반식(IV), (V) 또는 (VI)의 화합물로 대체하여  $(R_1)_2TiY_2$ 와 반응시킴으로서 일반식(I)의 화합물과 유사하게 제조한다. 반응률은 1:1 비율로 사용되는 것이 편리하다.

$R_1$  라디칼이 서로 독립해서 시클로펜타디엔일 $^\ominus$ , 인덴일 $^\ominus$  또는 4,5,6,7-테트라하이드로인덴일 $^\ominus$ 이고, 이들 라디칼이 비치환되거나 또는  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $C_1-C_{18}$ 알콕시,  $C_2-C_{18}$ 알켄일,  $C_5-C_8$ 시클로알킬,  $C_1-C_4$ 알킬- $C_5-C_8$ 시클로알킬, 페닐, 나프틸, 페닐-치환된  $C_1-C_{12}$ 알킬,  $-Si(R_2)_3$ ,  $-Ge(R_2)_3$ , 시아노, Cl, Br 또는 I에 의해 치환되며, 또 두개의  $R_2$  라디칼은 서로 독립해서  $C_1-C_{12}$ 알킬,  $C_5-C_8$ 시클로알킬, 또는 비치환되거나 또는  $C_1-C_6$ 알킬-치환된 페닐 또는 벤질이고,



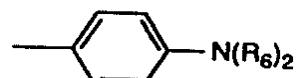
Z는  $-NR_{10}-$ ,  $-O-$  또는  $-S-$ 이고,

Y는 Cl, Br, I, CN, SCN 또는  $-O-SO_2-CH_3$ 이며,

n은 1 또는 2이고,

m은 0 또는 1이며, n 및 m의 합은 2이어야하고,

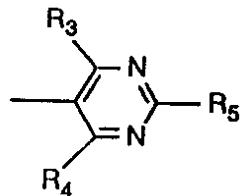
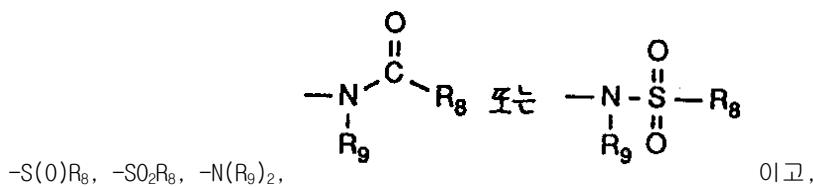
$R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 는 서로 독립해서 수소, Cl, Br, I, 비치환되거나 또는  $C_1-C_4$  알콕시- 또는 페닐-치환된  $C_1-C_{12}$  알킬, 비치환되거나 또는  $C_1-C_4$  알킬-치환된  $C_3-C_8$  시클로알킬, 비치환되거나 또는  $C_1-C_{12}$  알킬-,  $C_1-$ , Br-, I-,  $C_1-C_8$  알킬티오-,  $-NR_8R_9-$  또는  $C_1-C_{10}$ 알콕시-치환된 페닐, 피릴, 푸릴, 티엔일, 이미다졸릴 또는 피리딜이거나, 또는  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 는 비치환된  $C_2-C_{12}$  알켄일이거나 또는 비치환되거나 또는  $C_1-C_4$  알킬-,  $C_1-C_4$



알콕시-,  $C_1-C_4$  알킬티오-,  $C_1-$ , Br- 또는 I-치환된 페닐 또는  $C_2-C_{12}$  알켄일이고, 또는

에 의해 치환된

$R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 는 비치환되거나 또는  $C_5-C_8$  시클로알킬-치환된  $C_1-C_{12}$  알콕시, 중간에 한개 이상의 산소원자를 포함하는  $C_2-C_{12}$ 알콕시, 비치환되거나 또는  $C_1-C_4$  알킬-치환된  $C_3-C_{12}$  시클로알콕시 비치환되거나 또는  $C_1-C_4$  알콕시- 또는  $C_1-C_4$ 알킬-치환된 페녹시, 비치환되거나 또는  $C_1-C_4$ 알킬-치환된 벤질옥시, 테트라하이드로푸르 푸릴옥시,  $C_2-C_6$ 알켄일옥시-,  $-O-Si-(R_7)_3$ ,  $C_1-C_8$  알킬티오,  $C_3-C_8$  시클로알킬티오, 비치환된 또는  $C_1-C_4$  알킬- 및/ 또는  $C_1-C_4$ 알콕시-치환된 벤질티오, 비치환된 또는  $C_1-C_4$ 알킬- 및/ 또는  $C_1-C_4$ 알콕시-치환된 티오페닐,



$\text{R}_3$  및  $\text{R}_4$ 는 동시에 수소가 아니고, 또  
비치환되거나 또는  $\text{C}_5\text{-}\text{C}_8$  시클로알킬-치환된  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$  알콕시, 중간에 한개 이상의 산소원자를 포함하는  $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{12}$ 알콕시, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬-치환된  $\text{C}_3\text{-}\text{C}_{12}$ 시클로알콕시, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알콕시- 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬-치환된 페녹시, 비치환된 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬-치환된 벤질옥시, 테트라하이드로푸르푸릴옥시 또는  $\text{C}_2\text{-}\text{C}_6$ 알켄일옥시이고,

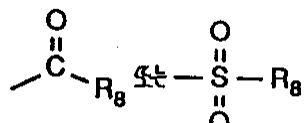
Z0I  $-\text{NR}_{10}-$ 인 경우,  $\text{R}_3$  및  $\text{R}_4$ 는 Cl, Br 또는 I이고,

두개  $\text{R}_6$  라디칼은 서로 독립해서  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬 또는  $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{10}$ 알켄일이며, 또는 두개  $\text{R}_6$  라디칼은 이들이 결합된 질소원자와 합쳐져서 모르풀리노 라디칼을 형성하며,

$\text{R}_7$ 은  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ 알킬,  $\text{C}_5\text{-}\text{C}_8$ 시클로알킬 또는 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ 알킬-치환된 페닐이고,

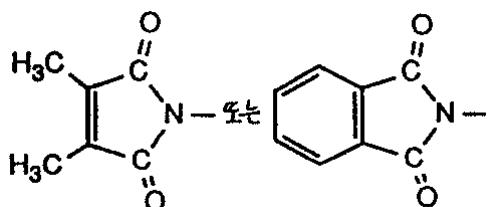
$\text{R}_8$ 는 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬-치환된 페닐 또는  $\alpha$ -삼차  $\text{C}_4\text{-}\text{C}_6$ 알킬이며,

$\text{R}_9$ 는 비치환되거나 또는 페닐-,  $\text{C}_7\text{-}\text{C}_{12}$ 알킬페닐-,  $\text{C}_5\text{-}\text{C}_8$ 시클로알킬- 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬  $-\text{C}_5\text{-}\text{C}_8$ 시클로알킬-치환된  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ 알킬,  $\text{C}_2\text{-}\text{C}_8$ 알켄일, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬-치환된  $\text{C}_5\text{-}\text{C}_8$ 시클로알킬,  $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{20}$ 시클로알켄일알킬, 비

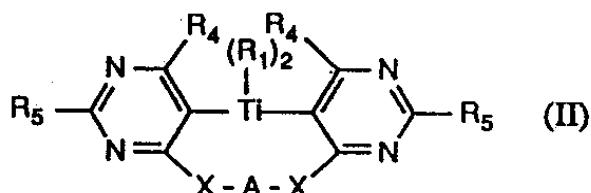


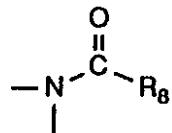
치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ 알킬-치환된 페닐,      라디칼이고, 또한  $-\text{N}(\text{R}_9)_2$ 중의 두개  
의  $\text{R}_9$ 라디칼은 동일하거나 또는 상이하며, 또 이들이 결합된 질소원자와 합쳐져서 이 질소원자 뿐만아니라  
다른 질소, 산소 또는 황 원자를 더 함유할 수 있는 5- 또는 6-원 헤테로고리를 형성하거나, 또는 두개  $\text{R}_9$

라디칼이      기이면, 두개의  $\text{R}_9$ 라디칼은 이들이 결합된 질소원자와 합쳐져서



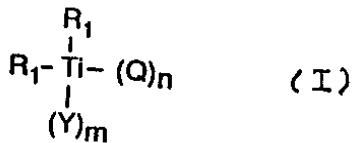
라디칼을 형성하며,  $\text{R}_{10}$ 은  $\text{R}_9$ 에 정의된 바와 같고, 또  
 $n=20$ 이면, 일반식(I)의 화합물은 하기 일반식(II)의 화합물을 포함하고,





이때, X는  $-0-$ ,  $-S-$ , 메틸렌 또는 에틸렌이고, 또

A는  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬렌이거나 또는  $-\text{X}-\text{A}-\text{X}-$ 가 직접결합인 하기 일반식(I)의 화합물이 중요하다:

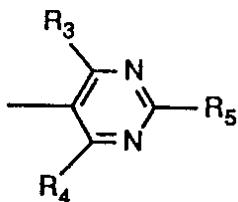


$\text{R}_1$  라디칼이 서로 독립해서 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬,  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알콕시,  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 알켄일,  $-\text{Si}(\text{R}_2)_3$  또는  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ , 특히  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬에 의해 치환된 시클로펜타디엔일<sup>⊖</sup> 인 일반식(I) 및 (II)의 화합물이 바람직하다.

$\text{R}_3$  및  $\text{R}_5$ 가 비치환되거나 또는  $\text{C}_5\text{-C}_8$ 시클로알킬- 또는 페녹시-치환된  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알콕시, 중간에 한개 이상의 산소원자를 포함하는  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 알콕시, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬-치환된  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 시클로알콕시, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콕시- 및 및/또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬-치환된 페녹시, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬-치환된 벤질옥시, 테트라하이드로푸르푸릴옥시 또는  $\text{C}_2\text{-C}_6$ 알켄일옥시인 일반식(I) 및 (II)의 화합물이 중요하다.

$\text{R}_3$  및  $\text{R}_5$ 가 비치환되거나 또는 시클로헥실- 또는 페녹시-치환된  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알콕시, 중간에 한개 이상의 산소원자를 포함하는  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 알콕시, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬-치환된  $\text{C}_5\text{-C}_8$ 시클로알콕시 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콕시-치환된 페녹시, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬-치환된 벤질옥시, 테트라하이드로푸르푸릴 또는  $\text{C}_2\text{-C}_6$ 알켄일옥시인 화합물이 특히 중요하다.

$\text{R}_5$ 가  $\text{C}_1\text{-C}_8$ 알킬티오,  $\text{C}_3\text{-C}_8$ 시클로알킬티오, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬- 및/또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콕시-치환된 벤질티오, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬- 및/또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콕시-치환된 페닐티오,  $-\text{S}(\text{O})\text{R}_8$  또는  $-\text{SO}_2\text{R}_8$ , 특히  $\text{C}_1\text{-C}_8$ 알킬티오인 일반식(I) 및 (II)의 화합물이 바람직하다.



Q가 라디칼인 화합물이 특히 바람직하다.

$\text{R}_4$ 가  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  또는  $\text{I}$ , 특히  $\text{Cl}$ 인 화합물이 특히 중요하다.

$n=2$ 이고 또  $m=0$ 인 일반식(I)의 화합물이 또한 바람직하다.

$n$  및  $m$ 의 합이 1인 일반식(I)의 화합물이 바람직하다.

$\text{Y}$ 가  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  또는  $\text{I}$ , 특히  $\text{Cl}$ 인 일반식(I)의 화합물이 중요하다.

$\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  및  $\text{R}_5$ 가 서로 독립해서 비치환되거나 또는  $\text{C}_5\text{-C}_8$ 시클로알킬- 또는 페녹시-치환된  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알콕시, 중간에 한개 이상의 산소원자를 포함하는  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 알콕시, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬-치환된  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 시클로알콕시, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콕시- 및 및/또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬-치환된 페녹시, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬-치환된 벤질옥시, 테트라하이드로푸르푸릴옥시 또는  $\text{C}_2\text{-C}_6$ 알켄일옥시인 화합물이 바람직하다.

$\text{R}_5$ 가 페닐, 피릴, 푸릴, 티엔일, 이미다졸릴, 피리딜, 나프틸, 안트릴, 페난트릴 또는 비페닐릴이고, 이 라디칼 페닐, 피릴, 푸릴, 티엔일, 이미다졸릴, 피리딜, 나프틸, 안트릴, 페난트릴 및 비페닐릴은 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬, 시클로펜틸, 시클로헥실,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_8$ 알킬티오,  $-\text{NR}_8\text{R}_9$ , 페닐, 페닐티오 또는  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알콕시에 의해 치환된, 일반식(I) 및 (II)의 화합물도 흥미롭다.

$\text{R}_3$ 이 비치환되거나 또는  $\text{C}_5\text{-C}_8$ 시클로알킬- 또는 페녹시-치환된  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알콕시, 중간에 한개 이상의 산소원자를 포함하는  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 알콕시, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬- 치환된  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 시클로알콕시, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콕시- 및/또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬-치환된 페녹시, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬-치환된 벤질옥시, 테트라하이드로푸르푸릴옥시 또는  $\text{C}_2\text{-C}_6$ 알켄일옥시이고,  $\text{R}_4$ 가  $\text{Cl}$ 이고, 또  $\text{R}_5$ 가 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_8$ 알킬티오,  $-\text{NR}_8\text{R}_9$ , 페닐, 페닐티오 또는  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알콕시에 의해 치환된 페닐인 화합물도 또한 중요하다.

$\text{R}_3$ 이 비치환되거나 또는  $\text{C}_5\text{-C}_8$ 시클로알킬- 또는 페녹시-치환된  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알콕시, 중간에 한개 이상의 산소원자를 포함하는  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 알콕시, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬-치환된  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 시클로알콕시, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콕시- 및/또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬-치환된 페녹시, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬-치환된 벤질옥시, 테트라하이

드로푸르푸릴옥시 또는  $C_2-C_6$ 알켄일옥시이고,  $R_4$ 가 CI이고, 또  $R_5$ 가  $C_1-C_{12}$ 알킬,  $C_3-C_8$ 시클로알킬 또는 아다만틸인 화합물이 중요하다.

Y가 CI,  $-O-CO-CH_3$  또는  $-O-CO-$ 페닐이고,

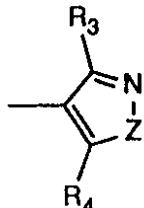
$R_3$ 이 비치환되거나 또는  $C_5-C_8$ 시클로알킬- 또는 페녹시-치환된  $C_1-C_{12}$ 알콕시, 중간에 한개 이상의 산소원자를 포함하는  $C_2-C_{12}$ 알콕시,  $C_5-C_8$ 시클로알콕시, 벤질옥시, 테트라하이드로푸르푸릴옥시 또는 CI이며,

$R_4$ 가 상기  $R_3$ 에서 정의한 바와 같거나 또 추가로 수소이며, 또

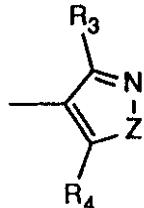
$R_5$ 가 상기  $R_3$ 에서 정의한 바와 같거나 또는 추가로 수소,  $C_1-C_{12}$ 알킬,  $C_1-C_8$ 알킬티오, 피릴, 또는 비치환되거나 또는 CI,  $C_1-C_{10}$ 알콕시, 페닐,  $C_1-C_8$ 알킬티오, 페닐티오 또는  $-NR_8R_9$ 에 의해 치환된 페닐이며, 또

$R_{10}$ 은 페닐인 일반식(I)의 화합물이 특히 언급될만한 가치가 있다.

일반식(I)의 화합물이 바람직하다.



Q가 인 일반식(I)의 화합물이 특히 중요하다.



Q가 이고 또  $R_3$  및  $R_4$ 가 CI이며, Z가  $-NR_{10}-$ 이고 또  $R_{10}$ 이 비치환되거나 또는 CI, Br, I,  $N_2O_2$ ,  $C_1-C_{12}$ 알킬,  $C_1-C_{10}$ 알콕시,  $C_1-C_8$ 알킬티오, 페닐티오, 모르폴리노 또는  $-N(C_1-C_4$ 알킬) $_2$ 에 의해 치환된 페닐인 일반식(I)의 화합물이 바람직하다.

본 발명에 따른 일반식(I) 및 (II)의 화합물은 특정 치환기에 따라 상이한 구조를 갖는 다수의 이성질체를 형성할 수 있다. 본 발명은 형성된 모든 구조적 이성질체를 포함한다.

일반식(I) 및 (II)의 화합물은 본 발명에 따라서 에틸렌성 불포화 화합물 또는 이러한 화합물을 함유하는 혼합물을 광중합시키기 위한 광개시제로서 사용된다. 다른 광개시제 및/또는 다른 첨가제와 조합하여 이용도로 사용할 수 있다.

따라서 본 발명은 (a) 한개 이상의 에틸렌성 불포화 광중합성 화합물 및 (b) 광개시제로서, 한개 이상의 일반식(I) 또는 (II)의 화합물을 포함하는 광중합성 조성물에 관한 것이다. 본 조성물은 다른 광개시제 (c) 및/또는 다른 첨가제를 더 함유할 수 있다.

적합한 광개시제(c)의 예는 일반식(I) 및 (II)에 따르지 않는 티타노센 유형, 벤조인알킬 에테르, 벤조페논, 벤질케탈, 4-아로일-1,3-디옥솔란, 디알콕시아세토페논,  $\alpha$ -히드록시- 또는  $\alpha$ -아미노아세토페논,  $\alpha$ -히드록시시클로알킬 페닐 케톤, 모노- 또는 비스아실포스핀 옥사이드, 또는 이들의 혼합물이다.

광개시제(c)와 티타노센의 혼합물은 예컨대 EP-A-242 330호 및 US-A-4 960 746호에 기재되어 있다. 본 발명에 따른 일반식(I) 및 (II)의 신규 티타노센은 여기 기재된 혼합물중에서 티타노센 성분으로 사용될 수 있다.

광개시제(b) 이외에, 본 발명에 따른 조성물은 한개 이상의 다른 광개시제(c)를 또한 함유하며, 2개 성분(c) 및 (b)의 중량비는 1:1 내지 30:1, 바람직하게는 5:1 내지 15:1일 수 있다.

불포화 화합물은 한개 이상의 올레핀 이중결합을 함유할 수 있다. 이들은 저분자량(단량체) 또는 상대적으로 고분자량(올리고머)일 수 있다. 이중결합을 함유하는 단량체의 예는 알킬 또는 히드록시알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예컨대 메틸, 에틸, 부틸, 2-에틸헥실 및 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트 및 메틸 및 에틸 메타크릴레이트이다. 실리콘 아크릴레이트도 중요하다. 다른 예는 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-치환된 (메트)아크릴아미드, 비닐 아세테이트같은 비닐 에스테르, 이소부틸 비닐 에테르와 같은 비닐 에테르, 스티렌, 알킬- 및 할로스티렌, N-비닐피리돈, 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 클로라이드이다.

한개 이상의 이중결합을 함유하는 단량체의 예는 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 네오펜릴 글리콜 디아크릴레이트, 헥사메틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 4,4'-비스(2-아트릴로일옥시메톡시) 디페닐프로판, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 테트라아크릴레이트, 비닐 아크릴레이트, 디비닐벤젠, 디비닐 속시네이트, 디알릴 프탈레이트, 트리알릴 포스페이트, 트리알릴 이소시아누레이트 및 트리스(2-아크릴로일에틸)이소시아누레이트이다.

상대적으로 고분자량(올리고머)의 다중불포화 화합물의 예는 아크릴레이트화 에폭시 수지, 아크릴레이트화

또는 비닐 에테르- 또는 에폭시-기 함유 폴리에스테르, 폴리우레탄 및 폴리에테르이다. 불포화된 올리고머의 예는 말레인산, 프탈산 및 한개 이상의 디올로 부터 통상 제조하고 약 500 내지 3000의 분자량을 갖는 불포화 폴리에스테르 수지이다. 말레이이트-말단 올리고머와 비닐에테르-단량체 및 -올리고머 이외에, 폴리에스테르-, 폴리우레탄-, 폴리에테르-, 폴리비닐 에테르- 및 에폭시-주쇄가 사용될 수 있다. WO 90/01512호에 기재된 바와 같이 비닐에테르기를 함유하는 올리고머 및 종합체의 조합물이 특히 적합하다. 비닐에테르 또는 말레인산으로 관능화 된 단량체의 공중합체도 또한 적합하다. 이 유형의 불포화 올리고머를 예비종합체라 부를 수 있다.

특히 적합한 화합물은 예컨대 에틸렌성 불포화 카르복시산 및 폴리올 또는 폴리에폭사이드와의 에스테르, 및 사슬 또는 측쇄에 에틸렌성 불포화기를 함유하는 종합체, 예컨대 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리우레탄, 및 이들의 공중합체, 폴리부타디엔 및 부타디엔 공중합체, 폴리이소프렌 및 이소프렌 공중합체, 측쇄에 (메트)아크릴기를 함유하는 종합체 및 공중합체, 이러한 종합체의 한개 이상의 혼합물이다.

불포화 카르복시산의 예는 아크릴산, 메타크릴산, 크로뮴산, 이타콘산, 신남산, 불포화 지방산, 예컨대 리놀렌산 또는 올레인산이다. 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하다.

적합한 폴리올은 방향족, 특히 지방족 및 지환족 폴리올이다. 방향족 폴리올의 예는 히드록시논, 4,4'-디히드록시비페닐, 2,2-디(4-히드록시페닐)프로판, 및 노볼락 및 레졸이다. 폴리에폭사이드의 예는 상기 폴리올, 특히 방향족 폴리올 및 에피클로로히드린을 기본으로 한다. 다른 적합한 폴리올은 종합체 사슬 또는 측기에 히드록시기를 함유하는 종합체 및 공중합체, 예컨대 폴리비닐 알코올 및 그의 공중합체, 또는 히드록시알킬 폴리메타크릴레이트 또는 그와 공중합체이다. 다른 적합한 폴리올은 히드록시 말단기를 함유하는 올리고에스테르이다.

지방족 및 지환족 폴리올의 예는 2 내지 12개 탄소원자를 갖는 알킬렌디올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 1,2-, 1,3- 및 1,4-부탄디올, 펜타디올, 헥산디올, 옥탄디올, 도데칸디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 분자량 200 내지 1500을 갖는 폴리에틸렌 글리콜, 1,3-시클로펜탄디올, 1,2-, 1,3- 및 1,4-시클로헥산디올, 1,4-디히드록시메틸시글로헥산, 글리세롤, 트리스(β-히드록시에틸)아민, 트리에틸올에탄, 트리에틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 소르비톨이다.

폴리올은 한개 이상의 불포화 카르복시산을 사용하여 부분적으로 또는 완전히 에스테르화될 수 있다. 이 때 부분적 에스테르중의 유리 히드록시기는 예컨대 다른 카르복시산을 사용하여 에테르화되거나 또는 에스테르화될 수 있다.

에스테르의 예는 다음과 같다: 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리메타크릴레이트, 테트라메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 디이타콘에이트, 디펜타에리트리톨 트리스이타콘에이트, 디펜타에리트리톨 펜타이타콘에이트, 디펜타에리트리톨 헥사이타콘에이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디이타콘에이트, 소르비톨 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라아크릴레이트, 변성된 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라메타크릴레이트, 소르비톨 펜타아크릴레이트, 소르비톨 헥사아크릴레이트, 올리고에스테르 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 글리세롤 디아크릴레이트 및 트리아크릴레이트, 1,4-시클로헥산 디아크릴레이트, 및 분자량 200 내지 1500을 갖는 폴리에틸렌 글리콜의 비스아크릴레이트 및 비스메타크릴레이트, 또는 이들의 혼합물.

성분(a)으로 적합한 화합물은 2 내지 6개, 특히 2 내지 4개의 아미노기를 갖는 방향족, 지환족 및 지방족 폴리아민의 동일하거나 또는 상이한 불포화 카르복시산의 아미드이다. 이러한 폴리아민의 예는 에틸렌디아민, 1,2- 및 1,3-프로필렌디아민, 1,2-, 1,3- 및 1,4-부틸렌디아민, 1,5-펜틸렌디아민, 1,6-헥실렌디아민, 옥틸렌디아민, 도데실렌디아민, 1,4-디아미노시클로헥산, 이소포론디아민, 페닐렌디아민, 비스페닐렌디아민, 디-β-아미노에틸 에테르, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 디(β-아미노에톡시)- 및 디(β-아미노프로포시)에탄이다. 다른 적합한 폴리아민은 필요에 따라 측쇄에 추가적인 아미노기를 갖는 중합체와 공중합체 그리고 아미노 말단기를 함유하는 올리고아미드이다. 이러한 유형의 불포화 아미드의 예는 다음과 같다: 메틸렌비스아크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌비스아크릴아미드, 디에틸렌트리아민트리스메타크릴아미드, 비스(메타크릴아미도프로포시)에탄, β-메타크릴아미도에틸 메타크릴레이트, N[(β-히드록시에톡시)에틸]아크릴아미드이다.

적합한 불포화 폴리에스테르 및 폴리아미드는 예컨대 말레인산 및 디올 또는 디아민으로 부터 유도될 수 있다. 말레인산중의 몇몇은 다른 디카르복시산으로 대체될 수 있다. 이들은 에틸렌성 불포화 공단량체, 예컨대 스티렌과 함께 사용될 수 있다. 폴리에스테르 및 폴리아미드는 디카르복시산 및 에틸렌성 불포화 디올 또는 디아민으로 부터, 특히 예컨대 6 내지 20개 탄소원자를 갖는 비교적 장쇄 디올 또는 디아민으로 부터 유도될 수 있다. 폴리우레탄의 예는 포화 또는 불포화 디아소시아네이트 및 불포화 또는 포화 디올로 부터 형성된다.

폴리부타디엔 및 폴리이소프렌 및 이들의 공중합체는 공지되어진다. 적합한 공단량체의 예는 올레핀, 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 헥센, (메트)아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌 및 비닐 클로라이드이다. (메트)아크릴레이트기를 측쇄에 갖는 종합체도 또한 공지되어있다. 이들은 예컨대 노볼락 기제 에폭시 수지와 (메트)아크릴산의 반응 생성물, (메트)아크릴산에 의해 에스테르화된 비닐 알코올 또는 히드록시알킬 유도체의 동종종합체 또는 공중합체, 또는 히드록시알킬(메트)아크릴레이트에 의해 에스테르화된 (메트)아크릴레이트의 동종종합체 및 공중합체일 수 있다.

광중합성 화합물은 단독으로 또는 임의의 소망하는 혼합물로 사용될 수 있다. 폴리올(메트)아크릴레이트

의 혼합물이 바람직하다.

본 발명에 따른 조성물에 결합제를 부가할 수 있고, 광중합성 화합물이 액체 또는 점성 물질이면 특히 유리하다. 결합제의 양은 전체 고체 함량을 기준하여 5 내지 95중량%, 바람직하게는 10 내지 90중량%, 특히 40 내지 90중량%이다. 결합제의 선택은 도포면적 및 필요한 특성, 예컨대 수성 또는 유기 용매계 중에서의 현상성, 기판과의 접착성 및 산소 감도에 따라서 다르다.

적합한 결합제의 예는 약 5,000 내지 2,000,000, 바람직하게는 10,000 내지 1,000,000의 분자량을 갖는 중합체이다. 그 예는 다음과 같다: 아크릴레이트와 메타크릴레이트의 동종중합체 및 공중합체, 예컨대 메틸 메타크릴레이트-에틸 아크릴레이트-메타크릴산의 공중합체, 폴리(알킬 메타크릴레이트), 폴리(알킬 아크릴레이트); 셀룰로오스 에스테르 및 에테르, 예컨대 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 메틸셀룰로오스 및 에틸셀룰로오스; 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐포르말, 고리화된 고무, 폴리에테르, 예컨대 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 및 폴리테트라하이드로푸란; 폴리스티렌, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 염소화 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 비닐 클로라이드-비닐리덴 클로라이드의 공중합체, 비닐리덴 클로라이드와 아크릴로니트릴의 공중합체, 메틸 메타크릴레이트 및 비닐 아세테이트, 폴리비닐 아세테이트, 공중합(에틸렌/비닐 아세테이트), 폴리카프로락탐과 같은 종합체, 폴리(헥사메틸렌디팔미드) 및 폴리(에틸렌 글리콜 테레프탈레이트) 및 폴리(헥사메틸렌 글리콜 숙시네이트)와 같은 폴리에스테르.

불포화 화합물은 비 광중합성, 필름 형성성 성분과의 혼합물로서 사용될 수 있다. 이들은 예컨대 물리적으로 건성 중합체이거나 또는 예컨대 니트로셀룰로오스 또는 셀룰로오스 아세토부티레이트와 같은 유기 용매중의 용액일 수 있다. 그러나 이들은 회학적 또는 열적으로 경화성 수지, 예컨대 폴리이소시아네이트, 폴리에폭사이드 또는 멜라민 수지일 수 있다. 열적 경화성 수지를 추가로 사용하는 것은 제1단계에서 광중합된 다음 제2 단계에서 열적 후처리에 의해 가교되는 소위 하이브리드 시스템에 사용하기에 중요하다.

광개시제 이외에, 광중합성 혼합물은 다양한 첨가제를 더 함유할 수 있다. 그 예는 너무 이른 중합반응을 방지하기 위한 열적 억제제, 예컨대 히드로퀴논, 히드로퀴논 유도체, p-메톡시페놀, β-나프톨 또는 입체장애 페놀, 예컨대 2,6-디(삼차부틸)-p-크레솔이다. 암소에서의 저장수명은 구리 나프테네이트, 스테아레이트 또는 옥타노에이트와 같은 구리 화합물; 트리페닐 포스핀, 트리부틸 포스핀, 트리메틸 포스파이트, 트리페닐 포스파이트 또는 트리벤질 포스파이트와 같은 인 화합물; 4급 암모늄 화합물, 예컨대 테트라메틸암모늄 클로라이드 또는 트리메틸벤질암모늄 클로라이드, 또는 히드록실아민 유도체, 예컨대 N-디에틸히드록실아민을 사용하는 것에 의해 향상될 수 있다. 중합반응하는 동안 대기산소를 제거하기 위해서는, 중합개시시 중합체에서의 낮은 용해도로 인하여 표면으로 이동하여 투명 표면층을 형성하여 공기와 접촉하는 것을 방지하는 파리핀 또는 그와 유사한 왁스상 물질을 부가한다. 광 안정화제로서는 예컨대 벤조트리아졸, 벤조페논, 옥사닐리드 또는 히드록시페닐-s-트리아진 유형의 UV 흡수제를 소량 부가할 수 있다. UV 광을 흡수하지 않는 광 안정화제, 예컨대 입체장애 아민(HALS)을 부가하는 것이 더욱 바람직하다.

광중합반응은 트리에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, 에틸 p-디메틸아미노벤조에이트 또는 미슬러 캐톤과 같은 아민을 부가하는 것에 의해 촉진될 수 있다. 아민의 효과는 벤조페논 유형의 방향족 캐톤을 부가하는 것에 의해 향상될 수 있다. 산소 탈기제로 사용될 수 있는 아민은 예컨대 EP-A-339 841호에 기재된 바와 같은 치환된 N,N-디알킬아닐린이다. 광중합반응은 스펙트럼 감도를 이동시키거나 또는 확대시키는 감광제를 부가하는 것에 의해서 촉진될 수 있다. 이들은 특히 방향족 카르보닐 화합물, 예컨대 벤조페논의 유도체, 티오크산톤, 안트라퀴논 또는 3-아실쿠마린 및 3-(아로일메틸렌)티아졸린 뿐만아니라 에로신, 로다닌 및 에리쓰로신 염료이다.

본 발명에 따른 조성물은 크산텐, 벤조크산텐, 벤조티오크산텐, 티아진, 피로닌, 포르피린 또는 아크리딘 염료와 같은 광활원성 염료, 및/또는 복사선에 의해 분해될 수 있는 트리할로메틸 화합물을 함유할 수 있다. 이와 유사한 조성물이 EP-A-445 624 호에 기재되어 있다.

용도에 따라 사용될 수 있는 통상의 다른 첨가제는 형광중백제, 충전제, 안료, 염료, 습윤제 및 유동 보조제이다. US-A-5 013 768호에 기재된 바와 같이 유리 미세소구체 또는 분말 유리 성유를 부가하는 것에 의해 두꺼운 착색 코팅을 경화시킬 수 있다.

본 발명은 또한 성분 (a)가 물에 용해되거나 또는 유화된 한개 이상의 에틸렌성 불포화 광중합성 화합물인 조성물에도 관한 것이다.

상기 유형의 수성 복사선 경화성 예비중합체는 다양하게 시판되고 있다. 이것은 물과 물속에 분산된 한개 이상의 예비중합체의 분산액을 의미한다. 이들 시스템에서의 물의 농도는 예컨대 5 내지 80중량%, 특히 30 내지 60중량%이다. 복사선 경화성 예비중합체 또는 예비중합체 혼합물은 95 내지 20중량%의 농도, 특히 70 내지 40중량%의 농도로 존재한다. 이들 조성물중의 물과 예비중합체에 주어진 전체 %는 각각 100이고, 또 보조제 및 첨가제의 양은 도포목적에 따라서 다양한 양으로 부가된다.

복사선 경화성 물 분산된, 흔히 용해된 필름형성성 예비중합체는 수성 예비중합체 분산액용으로 공지되고, 유리 라디칼에 의해 개시될 수 있고 또 예비중합체 100g당 0.01 내지 1.0몰의 중합성 이중결합을 갖고 400이상, 특히 500 내지 10,000의 평균 분자량을 갖는 단관능성 또는 다관능성 에틸렌성 불포화 예비중합체이다. 그러나 도포목적에 따라서 고분자량의 예비중합체도 또한 적합하다. 예컨대 중합성 C-C 이중결합과 많아야 산가 10을 갖는 폴리에스테르, 중합성 C-C 이중결합을 갖는 폴리에테르, 분자당 2개 이상의 에폭사이드기를 갖는 폴리에폭사이드와 한개 이상의  $\alpha$ ,  $\beta$ -에틸렌성 불포화 카르복시산의 반응의 히드록시 함유 생성물, EP-A-12 339호에 기재된 바와 같이  $\alpha$ ,  $\beta$ -에틸렌성 불포화 아크릴 라디칼을 함유하는 폴리우레탄(메트)아크릴레이트 및 아크릴 공중합체를 사용한다. 이들 예비중합체의 혼합물을 사용할 수도 있다. 평균 분자량이 600 이상이고, 카르복시기 함량이 0.2 내지 15%이고 또 100g의 예비중합체당 0.01 내지 0.8몰의 중합성 C-C이중결합을 갖는 중합성 예비중합체의 티오에테르 부가물인 EP-A-33 896호에 기재된 중합성 예비중합체도 또한 적합하다. 특수한 알킬(메트)아크릴레이트 중합체를 기본한 다른 적합한 수성 분산액은 EP-A-41 125호에 기재되어있고 또 우레탄 아크릴레이트로 부터 제조된 적합한 수 분

산성 복사선 경화성 예비종합체는 DE-A-2 936 039호에 기재되어 있다.

이들 수성 복사선 경화성 예비종합체 분산액에 존재할 수 있는 다른 첨가제는 분산보조제, 유화제, 산화방지제, 광 안정화제, 염료, 안료, 충전제, 예컨대 탈크, 석고, 실리카, 금홍석, 카본블랙, 산화 아연, 산화철, 반응 촉진제, 유동조절제, 윤활제, 습윤제, 중점제, 맷팅제, 소포제 및 도료 기술에서 흔히 사용되는 다른 보조제이다. 적합한 분산 보조제는 극성기를 갖는 수용성의 고분자량 유기 화합물, 예컨대 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈 및 셀룰로오스 에테르이다. 사용될 수 있는 유화제는 비아온성 또는 가능하게는 이온성 유화제이다.

광중합성 조성물을 조성물을 기준하여 0.05 내지 15중량%, 바람직하게는 0.2 내지 5중량% 양의 광개시제(b)를 함유하는 것이 유리하다.

특정 경우, 본 발명에 따른 두개 이상의 광개시제의 혼합물을 사용하는 것이 유리하다. 공지 광개시제와의 혼합물, 예컨대 벤조페논, 아세토페논 유도체, 예컨대  $\alpha$ -히드록시시클로알킬 페닐케톤, 디알콕시 아세토페논,  $\alpha$ -히드록시- 또는  $\alpha$ -아미노아세토페논, 4-아로일-1,3-디옥솔란, 벤조인 알킬 에테르 및 벤질케탈, 모노아실포스핀 옥사이드, 비스아실포스핀 옥사이드 및 또한 티타노센과의 혼합물을 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 광개시제가 하이브리드 시스템에 사용되면, 양이온 광개시제, 예컨대 방향족 술포늄 또는 요도늄 염 또는 시클로펜타디엔일아렌 철(II) 착물염이 본 발명에 따른 유리 라디칼 경화제와 더불어 사용된다.

광중합성 조성물은 다양한 목적으로, 예컨대 인쇄잉크; 니스; 나무 또는 금속용 백색 도료; 종이, 나무, 금속 또는 플라스틱에 대한 코팅물질; 빌딩 및 도로 표시용 일광 경화성 코팅물질; 사진재생 공정용; 훌로그래픽 기록물질용; 상 기록공정용 또는 유기용매 또는 수성 알칼리성 매질에서 현상될 수 있는 인쇄판 제조용; 스크린 인쇄용 마스크 제조용; 치과 보강조성물, 접착제, 압력민감성 접착제, 적층 수지, 애칭내식막 또는 영구 내식막 및 전자회로용 땜납 내식막 마스크; 매스 경화(투명 주형에서 UV 경화)에 의해 또는 US-A 4 575 330호에 기재된 바와 같은 입체석판법에 의한 3차원 물품 제조용; 복합물질(예컨대 유리섬유 및 다른 보조제를 함유할 수 있는 스티렌 폴리에스테르) 및 기타 두꺼운 층 조성물 제조용; 전자부품 코팅 또는 밀봉용; 및 광섬유용 코팅으로서 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 화합물은 유제 종합반응용 개시제로서, 액체 결정성 단량체 및 올리고머의 순서로 고정하기 위한 종합반응의 개시제로서, 및 분말 코팅을 경화시키기 위한 개시제로서 사용될 수 있다.

도료에서는 예비종합체와 다중불포화 단량체 및 또한 단일불포화 단량체와의 혼합물이 흔히 사용된다. 여기서 예비종합체는 도료 필름의 특성에 주로 관련된다; 이것을 변화시키는 것에 의해, 이 분야의 기술자들은 경화 필름의 특성을 변화시킬 수 있다. 다중불포화 단량체는 가교제로서 작용하여 도료 필름을 불용해성으로 만든다. 일불포화 단량체는 반응성 희석제로서 작용하며, 이로 인하여 용매를 사용하지 않더라도 정도가 감소될 수 있다.

불포화 폴리에스테르 수지는 단일불포화 단량체, 바람직하게는 스티렌과 조합된 2성분계로 사용된다. 광내식막에서는 특정 일성분계, 예컨대 DE-A 2 308 830호에 기재된 바와 같은 폴리말레이미드, 폴리칼콘 또는 폴리아이미드가 흔히 사용된다.

본 발명에 따른 광경화성 조성물은 모든 유형의 물질, 예컨대 나무, 직물, 종이, 세라믹, 유리; 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리올레핀 또는 셀룰로오스 아세테이트와 같은, 특히 필름형태의 플라스틱, 및 Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg 또는 Co 및 GaAs, Si 또는  $SiO_2$ 와 같은 금속에 대한 코팅 조성물로 적합하고, 그 위로 보호 코팅을 도포하거나 또는 상형성 방향으로 노출시켜 상을 형성한다.

상기 물질은 액체 조성물, 용액 또는 혼탁액을 물질에 도포하는 것에 의해 코팅된다. 용매 및 농도의 선정은 주로 조성물의 성질과 코팅법에 따라 다르다. 용매는 불활성이어야 한다. 즉 용매는 반응물과 화학반응하지 않아야 하고 또 코팅한 후 건조에 의해 제거될 수 있어야 한다. 적합한 용매의 예는 메틸에틸케톤, 이소부틸 메틸 케톤, 시클로펜тан온, 시클로헥산온, N-메틸피롤리돈, 디옥산, 테트라하이드로푸란, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1,2-디메톡시에탄. 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트 및 에틸 3-에톡시프로파이드와 같은 케톤, 에테르 및 에스테르이다.

용액은 공지 코팅법에 의해, 예컨대 스피크팅법, 침지코팅법, 나이프 코팅법, 커튼 코팅법, 솔질, 분무법에 의해, 특히 정전분무법, 및 역전로울 코팅법에 의해 물질에 균일하게 도포될 수 있다. 감광성 층을 일시적 가소성 담체에 도포한 다음 이 층을 적층에 의해 전달함으로써 최종 물질, 예컨대 구리 적층 회로판을 코팅할 수도 있다.

도포량(총 두께) 및 물질의 종류(총 담체)는 소망하는 도포면적에 따라 다르다. 층 두께 범위는 일반적으로 약 0.1  $\mu m$  내지 10  $\mu m$  이다.

본 발명에 따른 복사선 과민 조성물은 높은 감광도를 갖는 네가티브 내식막으로 사용될 수 있고 또 팽윤됨없이 수성 알칼리성 매질에서 현상될 수 있다. 이들은 전자 공학용 광내식막(갈바노내식막, 애칭내식막 및 땜납 내식막), 옵셋 인쇄판 또는 스크린 인쇄판과 같은 인쇄판 제조용, 화학적 분쇄용 또는 집적회로 제조시 마이크로내식 막으로 적합하다. 가능하게는 상기 층 담체 및 코팅된 물질의 처리 조건은 다양할 수 있다.

폴리에스테르, 셀룰로오스 아세테이트 또는 수지 코팅된 종이로 부터 제조된 필름은 사진상 기록에 사용된다. 옵셋 인쇄판에서는 가공처리된 알루미늄이 사용되고, 인쇄회로 제조에는 구리 적층이 사용되며, 또 집적회로 제조에는 실리콘 웨이퍼가 사용된다. 층 두께는 일반적으로 사진물질 및 옵셋 인쇄판에서 약 0.5 내지 10  $\mu m$ 이고 또 인쇄회로에서는 0.4 내지 약 2  $\mu m$  이다.

물질을 코팅한 후, 건조시켜 용매를 제거하여 담체상에 광내식막층을 제공한다.

“상 형성 방향”으로의 노출이라는 용어는 소정의 패턴, 예컨대 슬라이드를 함유하는 광마스크를 통하여 노출시키거나 또는 상을 형성하는 코팅 물질의 표면상으로 컴퓨터 조절하에 이동되는 레이저 비임에 노출

시키거나 컴퓨터-조절 전자비임에 노출시키는 것을 의미한다.

물질을 상형성 방향으로 노출시킨 후 및 현상하기 전에, 간단히 열처리하는 것이 유리하다. 노출부분만이 열경화된다. 사용된 온도는 일반적으로 50 내지 150°C, 바람직하게는 80 내지 130°C이고, 열처리 시간은 일반적으로 0.25 내지 10분 사이이다.

광경화성 조성물은 또한 DE-A-4 013 358에 기재된 바와 같이 인쇄판 또는 광내식 막을 제조하는 공정에 사용될 수 있다. 이 공정에서는 상형성 방향으로의 조사(irradiation)를 하기 전, 도중 또는 후에 조성을 마스크 없이 400 nm 이상의 파장을 갖는 가시광선에 잠시 노출시킨다.

노출 및 임의의 열처리 후, 광내식막의 비노출 영역은 현상제를 사용하여 원래 공지된 방식으로 제거된다.

본 발명에 따른 조성물은 상술한 바와 같이 수성-알칼리성 매질에서 현상될 수 있다. 적합한 수성-알칼리성 현상제 용액은 특히 테트라알킬암모늄 히드록사이드 또는 알칼리 금속 실리케이트, 포스페이트, 히드록사이드 또는 카르보네이트의 수용액이다. 필요에 따라서 비교적 소량의 습윤제 및/또는 유기 용매를 상기 용액에 부가할 수 있다. 소량으로 현상제 액체에 부가할 수 있는 전형적인 유기 용매는 예컨대 시클로헥산온, 2-에톡시에탄올, 툴루엔, 아세톤 및 그의 혼합물이다.

광경화는 인쇄잉크에 매우 중요한데, 이는 결합제의 건조시간이 그래픽 제품 제조 속도에 결정적인 인자이고 수초이어야 하기 때문이다. UV 경화성 잉크는 스크리닝 인쇄에 중요하다.

본 발명에 따른 혼합물은 상술한 바와 같이, 인쇄판의 제조에 매우 적합하다. 이 경우, 예컨대 용해성 선형 폴리아미드 또는 스티렌-부타디엔 또는 스티렌-이소프렌 고무의 혼합물, 카르복시기를 함유하는 폴리아크릴레이트 또는 폴리메틸 메타크릴레이트, 광중합성 단량체를 갖는 폴리비닐 알코올 또는 우레탄 아크릴레이트, 예컨대 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 및 광개시제가 사용된다. 이들 계로 부터 제조된 필름 및 판(수성 또는 건성)을 프린트 마스터의 네가티브(또는 포지티브)에 노출시키고 비 경화 부분은 적합한 용매를 사용하여 제거한다.

광경화를 적용할 수 있는 다른 분야는 금속 코팅, 예컨대 쉬트와 튜브, 캔 또는 병 마개에 대한 코팅 및 플라스틱 코팅, 예컨대 PVC-기제 마루 또는 벽지를 광경화시키는 것이다.

종이 코팅의 광경화의 예는 라벨, 레코드 자켓 또는 책 표지를 무색 래거칠하는 것이다.

광경화성 조성물의 다른 중요한 용도는 상형성 공정 및 정보 담체의 광학적 생산에 관한 것이다. 이 경우, 상술한 바와 같이, 담체에 도포된 층(습윤 또는 건성)에 자외선 또는 가시광선을 광마스크에 조사시키고, 층의 비노출 영역을 용매(=현상제) 처리로 제거한다. 광경화성 층은 전착에 의해 금속에 도포될 수 있다. 노출 영역은 가교/중합되어 불용성이고 담체상에 잔류한다. 적합하게 염색되면, 가시 상을 형성한다. 담체가 금속화된 층이면, 비노출 영역에 있는 금속은 에칭에 의해 제거될 수 있거나 또는 노출 및 현상후, 도금시키는 것에 의해 두께를 증가시킬 수 있다. 이렇게 하여 인쇄전자회로 및 광내식막이 제조될 수 있다.

본 발명에 따른 조성물의 감광도는 UV 범위(약 200 nm) 내지 약 600 nm에 걸쳐있으므로 매우 광범위하다. 적합한 복사선은 태양광 또는 인공광원의 광이다. 사용된 광원은 다양한 유형의 다수의 광이다. 점광원 및 광역 램프(램프 카펫)가 적합하다. 그 예는 다음과 같다: 탄소방전 램프, 크세논 방전 램프, 필요에 따라 금속 할라이드로 도핑된 수은 중압, 고압 및 저압 램프(금속 할로겐 램프), 마이크로파 여기 금속 증기 램프, 액시머 램프, 초화학 형광튜브, 형광 램프, 아르곤 백열램프, 전자 플래쉬 램프, 사진액 램프, 전자비임 및 신크로트론 또는 레이저 플라즈마로 부터 발생된 X-선. 램프 및 본 발명에 따라 코팅된 물질 사이의 거리는 예컨대 도포법 및 램프 유형 및 전력에 따라서 2 cm 내지 150 cm로 다양하다. 특히 적합한 광원은 레이저광, 예컨대 248 nm에서 노출하기 위한 크립톤 F 레이저와 같은 액시머 레이저이다. 가시 광선 범위의 레이저도 적용할 수 있다. 여기서, 고감도의 본 발명에 따른 물질이 매우 바람직하다. 이 방법은 전자산업에서 인쇄회로, 석판 음성 인쇄판 또는 릴리이프 인쇄판 및 사진상 기록물질을 제조하는데 사용될 수 있다.

본 발명은 도료, 인쇄잉크, 인쇄판, 치과용 조성물, 내식막 물질 및 상 기록 물질, 특히 홀로그래픽 기록을 제조하기 위해 상술한 조성물을 사용하는 것에 관한 것이다.

본 발명은 표면의 적어도 한면이 상술한 조성물로 코팅된 물질, 및 코팅된 물질을 상형성 방향으로 노출시키고, 또 노출되지 않은 영역을 용매를 사용하여 제거하는 것을 포함하는 릴리이프 상의 사진제조법에 관한 것이다.

따라서 본 발명은 한개 이상의 에틸렌성 불포화 이중결합을 함유하는 비휘발성의 단량체, 올리고머 또는 중합체 화합물을 광중합반응시키는 방법에 관한 것이고, 이때 일반식(I) 또는 (II)의 화합물을 상기 화합물에 부가하고 200 내지 600nm 범위의 광을 조사한다.

하기 실시예는 본 발명을 자세하게 설명한다. 하기의 상세한 설명 및 특허청구의 범위에서 부 및 %는 특별히 언급하지 않는 한 중량기준이다.

#### [I] 출발물질의 제조]

##### [실시예 1]

##### [2,4-디벤질옥시-6-클로로피리미딘의 제조]

아르곤 보호성 가스 분위기 존재하에서 이 반응을 실행한다. 100 ml의 THF중의 무수 벤질 알코올 24.8 ml(0.24몰)를 25°C에서 120 ml의 테트라하이드로푸란(THF)중의 NaH 9.6 g(0.24몰, 파라핀중의 60% 혼탁액)에 적가한다. 이 반응 혼합물을 50°C에서 0.5 시간 동안 가온시키고, 냉각시킨 다음 100ml의 THF중에 13.8ml의 2,4,6-트리클로로피리미딘이 용해되고 0°C로 냉각된 용액에 적가한다. 이 혼합물을 철야로 25°C로 가온시킨 다음 200 ml의 물에 뜯는다. 툴루엔을 사용하여 3회 추출한 후, 조합한 유기상을 100ml의 물

로 세척하고,  $MgSO_4$ 를 사용하여 건조시키고, 여과한 다음 회전 증발기상에서 증발시킨다. 실라키겔상에서 여과(용출제: 아세트산 에틸:헥산 1:1)하여 표제 생성물 39.9 g(이론치의 100%)을 수득한다.

#### [실시예 2]

##### [2,4-이소프로록시-6-클로로피리미딘의 제조]

아르곤 보호가스 분위기하에서 이 반응을 실행한다. 작은 조각형의 나트륨 4.6 g을 180 ml의 이소프로판올과 함께 4시간 동안 환류시킨다. 이 혼합물을 냉각시켜 가벼운 침전물을 수득하며 이것을 50 ml의 THF에 용해시킨다. 이 용액을 0°C로 냉각시킨 후, 11.5 ml(0.1몰)의 2,4,6-트리클로로피리미딘이 20 ml의 무수 이소프로판올에 용해된 용액에 적가한다. 백색 물질이 즉시 석출된다. 이 반응 혼합물을 철야로 25°C로 가온시킨다. 박층 크로마토그래피하면 출발물질이 존재하지 않음을 나타낸다. 회전증발기상에서 용매를 제거하고 그 잔류물을 100 ml의 툴루엔에 용해시킨다. 생성한 혼탁액을 100 ml의 물을 사용하여 2회 처리하고, 수성상을 100 ml의 툴루엔을 사용하여 다수회 추출한다. 유기상을 모으고  $MgSO_4$ 를 사용하여 건조시킨다. 여과한 후, 용매를 제거하여 22.8g의 잔류물(99.1%)을 수득한다.  $SiO_2$ (용출제 디에틸 에테르:헥산 5:95)상에서 분리하여 18g(이론치의 78.3%)의 순수한 표제 화합물을 수득한다.

#### [실시예 3]

##### [6-클로로-4-(3-메틸부트-1-옥시)-2-페닐피리미딘의 제조]

아르곤 보호가스 분위기 존재하에서 반응을 실행한다. 50ml의 3-메틸부탄올중의 나트륨 삼차아밀레이트 6.7g(60.5몰)의 용액을 50ml의 3-메틸부탄올중에 4,6-디클로로-2-페닐피리미딘 12.4g이 용해되고 0°C로 냉각된 용액에 적가한다. 이 반응 혼합물을 철야로 25°C로 가온시킨다. 박층 크로마토그래피는 출발물질이 존재하지 않음을 나타낸다. 이 반응 혼합물을 180ml의 물에 끓고 또 80ml의 아세트산 에틸을 사용하여 3회 추출한다. 모든 유기상을 물로 세척하고,  $MgSO_4$ 상에서 건조시키고 여과한다. 용매를 제거하여 표제 화합물 14.6g(이론치의 96%)을 수득한다.

원소분석:

이론치: C: 69.1%	실측치: C: 69.1%
H: 6.2%	H: 6.4%
N: 10.1%	N: 10.0%
Cl: 12.8%	Cl: 12.6%

#### [실시예 4]

##### [6-클로로-2,4-디에톡시피리미딘의 제조]

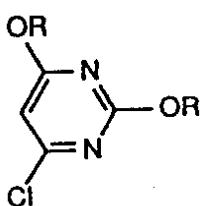
아르곤 보호가스 분위기 존재하에서 작은 조각의 나트륨 7.35g(0.32몰)을 100ml의 무수 에탄올에 부가한다. 나트륨이 용해될 때 까지 이 혼탁액을 환류하에 유지한다. 상기 용액을 냉각시키고 0°C에서 100ml의 에탄올에 2,4,6-트리클로로피리미딘 18.4ml(0.16몰)이 용해된 용액에 적가한다. 온도를 서서히 25°C로 가온시키고, 에탄올을 회전증발기 상에서 제거하고, 또 100ml의 물을 부가한다. 이 혼합물을 100ml의 툴루엔으로 3회 추출한다. 모든 유기상을 100ml의 물로 2회 세척하고,  $MgSO_4$ 상에서 건조시키고, 여과하고 증발시켜 32.5g의 조 생성물을 수득한다. 헥산을 용출제로 사용한  $SiO_2$  플래쉬 크로마토그래피로 정제하여 24.9g(이론치의 76.9%)을 수득한다.

원소분석:

이론치: C: 47.4%	실측치: C: 48.3%
H: 5.5%	H: 5.8%
N: 13.8%	N: 13.8%
Cl: 17.5%	Cl: 17.0%

#### [실시예 5 내지 8]

실시예 1 또는 3의 화합물과 유사하게 실시예 5 내지 8의 화합물을 제조하고 하기 표 1에 나타낸다.



[표 1]

실시예	R	합성	수율 [%]	원소분석 [%] 원자 / 이론치 / 실측치
5	메톡시 예닐	A	48.3	C: 45.7 46.7 H: 5.8 5.7 N: 10.7 10.5
6	3-메틸-부트-1-올	C	51.3	C: 58.6 59.7 H: 8.1 8.3 N: 9.8 9.4 Cl: 12.4 12.2
7	시클로 헤실	A	42.8	C: 61.8 61.4 H: 7.5 7.6 N: 9.0 8.8 Cl: 11.4 12.7
8	시클로 헤실 메틸	A	99.9	C: 63.8 64.2 H: 8.0 8.3 N: 8.3 8.1 Cl: 10.5 10.4

A: 실시예 / 외 방법

C: 실시예 3의 방법

[실시예 9]

## [2,4-디클로로-6-(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘의 제조]

150ml의 3-메틸부탄올에 나트륨 삼차아밀레이트 28.6g(0.26몰)이 용해된 용액을 45 내지 50°C에서 30분간 교반하고, 20°C로 냉각시키며 또 -30°C에서 150ml의 3-메틸 부탄올에 30ml(0.26몰)의 트리클로로피리미딘이 용해된 용액에 적가한다. 상기 용액을 완전히 부가하면, 온도는 0°C이다. 이 반응 혼합물을 철야로 방지한다. 용매를 제거하고 그 잔류물을 150ml의 물에 용해시킨다. 툴루엔을 사용하여 3회 추출하고, 모은 유기상을 MgSO<sub>4</sub>를 사용하여 건조시키고 증발시켜 60.36g(이론치의 98.7%)의 표제 화합물을 수득한다.

원소분석:

이론치: C: 46.0%      실측치: C: 45.9%

H: 9.1%

H: 9.1%

N: 11.9%

N: 12.0%

Cl: 30.2%

Cl: 30.6%

[실시예 10]

## [6-클로로-2-이소부틸티오-4-(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘의 제조]

40ml의 THF에 이소부틸 마캡탄 6.7ml(55.3몰)이 용해된 용액을 90ml의 THF에 2.2g의 NaH가 혼탁된 혼탁액에 적가한다. 이 부가반응 동안, 온도가 50°C 이상으로 증가되지 않도록 냉각한다. 용액을 20°C로 냉각시키고 또 -10°C에서 13.0g의 2,4-디클로로-6-(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘이 80ml의 THF에 용해된 용액에 부가한다. 온도가 서서히 25°C로 올라가면, 반응 혼합물을 200ml의 물에 뜯는다. 툴루엔을 사용하여 3회 추출하고, 모은 유기상을 MgSO<sub>4</sub>를 사용하여 건조시키고 또 용매를 증발시켜 17.3g의 혼합물을 수득한다. SiO<sub>2</sub>(석유 에테르 80° 내지 110°C)상에서 분리하여 11.5g(이론치의 71.9%)의 표제 생성물을 수득한다.

원소분석:

이론치: C: 54.1%      실측치: C: 57.2%

H: 7.3%

H: 8.0%

N: 9.7%

N: 8.8%

S: 11.1%

S: 10.4%

Cl: 12.3%

Cl: 11.0%

[실시예 11]

## [5-브로모-2,4-디(1,1-디메틸프로록시)피리미딘의 제조]

11.1 : 5-브로모우라실

우라실 39.4g(0.35몰)을 200ml의 아세트산에 용해시키고, 그 혼합물을 70°C로 가온시킨다. 이 혼합물을 200ml의 아세트산에 용해된 브롬 20ml(0.38몰)의 용액에 2시간에 걸쳐 적가한다. 오렌지색 혼탁액을 70°C에서 하룻밤동안 유지시킨 다음 0 내지 5°C로 냉각시킨다. 수득한 침전물을 여과하고, 200ml의 냉수로 세척하고 건조시켜 5-브로모우라실 60.2g(이론치의 89.7%)을 수득한다.

원소분석 :

이론치: C: 25.16%	실측치: C: 25.26%
H: 1.58%	H: 1.62%
N: 14.67%	N: 14.69%
Br: 41.84%	Br: 41.66%

#### 11.2: 5-브로모-2,4-디클로로피리미딘

48ml의 디메틸아닐린 및 40g(0.21몰)의 5-브로모우라실을 실온에서 580ml(6.3몰)의 옥시염화인에 부가하고, 그 혼합물을 4.5시간 동안 환류시킨다. 이 반응 혼합물을 서서히 냉수에 부가하고, 디클로로메탄을 사용하여 수회 추출한다. 모든 유기상을 MgSO<sub>4</sub>를 사용하여 건조시키고 또 여과하며, 회전증발기상에서 용매를 증발시켜 15g (이론치의 31.4%)의 5-브로모-2,4-디클로로피리미딘을 수득한다.

원소분석: 이론치: C: 21.08%	실측치: C: 21.09%
H: 0.44%	H: 0.48%
N: 12.29%	N: 12.39%
Cl: 31.12%	Cl: 29.65%
Br: 35.07%	Br: 34.75%

#### 11.3: 5-브로모-2,4-디(1,1-디메틸프로필옥시)-피리미딘

21.5g(0.195몰)의 나트륨 삼차아밀레이트를 아르곤 보호가스하에서 150ml의 THF에 용해시키고, 또 80ml의 THF에 용해된 14.8g(0.065몰)의 5-브로모-2,4-디클로로피리미딘을 부가한다. 적색을 띠는 혼탁액을 4시간 동안 환류시킨다. 냉각시킨 반응 혼합물을 150ml의 물에 뜯고 또 툴루엔을 사용하여 3회 추출한다. 모든 유기상을 MgSO<sub>4</sub>상에서 건조시키고 또 용매를 제거하여 20.25g의 조 생성물을 수득한다. 아세트산 에틸: 석유 에테르 5:95를 용출제로 사용하여 SiO<sub>2</sub>상에서 정제하여 19.25g(이론치의 89.5%)의 표제 화합물을 수득한다.

원소분석 :

이론치: C: 50.8%	실측치: C: 52.2%
H: 7.0%	H: 7.6%
N: 8.5%	N: 8.3%
Br: 24.1%	Br: 22.8%

[실시예 12]

#### [5-브로모-2,4,6-트리스(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘의 제조]

##### 12.1 : 2,4,6-트리스(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘

49.5g(0.45몰)의 나트륨 삼차아밀레이트를 50°C에서 200ml의 이소펜탄올에 용해시키고, 또 50ml의 이소펜탄올중의 13ml(0.11몰)의 트리클로로피리미딘을 상기 용액에 30분간에 걸쳐 적가한다. 이 혼합물을 50°C에서 1시간 동안 가온시킨 후, 박층 크로마토그래피하면 상기 혼합물이 출발물질을 전혀 함유하고 있지 않음을 나타낸다. 용매를 회전 증발기상에서 제거하고, 그 잔류물을 200ml의 물에 뜯는다. 이 혼합물을 150ml의 툴루엔으로 3회 추출하고 유기상을 MgSO<sub>4</sub>상에서 건조시키고 또 여과한다. 용매를 제거하여 37.5g (이론치의 98.7%)의 2,4,6-트리스(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘을 수득한다.

원소분석 :

이론치: C: 67.4%	실측치: C: 67.3%
H: 10.1%	H: 10.6%
N: 8.3%	N: 7.6%

##### 12.2: 5-브로모-2,4,6-트리스(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘

35.0g(0.1몰)의 2,4,6-트리스(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘을 75.7ml의 아세트산 및 14.7ml의 무수 아세트산에 용해시키고, 그 용액을 100°C로 가온시킨다. 23g(0.13몰)의 N-브로모모숙신이미드를 부가하고, 그 반응 혼합물의 온도를 10분간 120°C로 조정한 다음 100°C에서 3시간 동안 유지시킨다. 이 혼합물을 냉각시키고, 용매를 회전 증발기상에서 제거하고, 100ml의 물을 부가하며, 또 혼탁액을 100ml의 디클로로메탄을 사용하여 3회 추출한다. 모든 유기상을 물로 세척하고, MgSO<sub>4</sub>상에서 건조시키고 또 여과하며, 용매를 회전 증발기상에서 제거한다. 특수한 비점의 스피리트(80 내지 110°C)를 용출제로 사용한 SiO<sub>2</sub> 플래쉬 크로마토그래피에 의해 정제하여 33.6g(이론치의 77.9%)의 표제 화합물을 무색 액체로 수득한다.

## 원소분석:

이론치: C: 54.7%	실측치: C: 56.8%
H: 8.0%	H: 8.5%
N: 6.7%	N: 6.2%
Br: 19.1%	Br: 17.7%

## [실시예 13]

## [5-브로모-2,4,6-트리스(시클로헥실옥시)피리미딘의 제조]

40mL의 THF중의 20.3mL(0.1925몰)의 시클로헥산올을 아르곤 보호가스하에서 100mL THF중의 5.8g(0.1925몰)수소화 나트륨(오일중의 60%)에 적가한다. 부가가 완료되면, 반응 혼합물을 40분간 50°C로 가열시키고, 40mL THF중의 2,4,6-트리플루오로피리미딘 6.3mL(0.055몰)를 적가하며 온도는 50°C로 유지된다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 180mL의 물에 냇고 또 툴루엔을 사용하여 3회 추출한다. 모든 유기상을 100mL의 물을 사용하여 2회 세척하고, MgSO<sub>4</sub> 상에서 건조 여과시키며, 용매를 회전증발기 상에서 건조시킨다. 머크사 제품인 입경 25 내지 40μm의 실리카겔 LiChroprep Si 60 상에서 툴루엔:헥산 1:1을 용출제로 사용하여 크로마토그래피함으로써 정제한다.

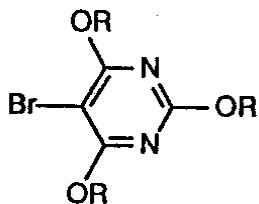
원소분석: 이론치: C: 70.6%      실측치: C: 71.4%

H: 9.2%	H: 10.1%
N: 7.5%	N: 6.9%

브롬화 단계는 실시예 12.2에 기재된 바와 같이 실행한다. 이 화합물은 120 내지 124°C의 융점을 갖는다.

## [실시예 14 내지 18]

실시예 13의 화합물과 유사한 방법으로 실시예 14 내지 18의 화합물을 제조한다. 실시예 14 및 17에서, THF를 디메틸아세트아미드(DMA)로 대체한다. 브롬화 단계는 실시예 12.2하에 기재된 바와 같이 실행한다. 이 화합물을 하기 표 2에 수록한다.



[표 2]

실시예	R	융점 [°C]	원소분석 [%]		
			원자 / 이론치	/	실측치
14	메트라리드로 푸르푸릴	120-124	C: 49.7 H: 5.9 N: 6.1 Br: 17.4	50.3 6.2 5.9 16.6	
15	이소프로필	오일	C: 46.8 H: 6.4 N: 8.4 Br: 24.0	46.9 6.3 8.4 24.3	
16	에틸	42-44	C: 41.3 H: 5.2 N: 9.6 Br: 27.5	41.4 5.2 9.6 27.2	
17	메톡시 에틸	오일	C: 41.0 H: 5.6 N: 7.4 Br: 21.0	41.4 5.7 7.4 19.8	
18	시클로 헥실 메탄	76-81	C: 60.6 H: 7.9 N: 5.7 Br: 16.1	61.1 8.6 5.4 15.5	

## [실시예 19]

## [2,4,6-트리메톡시피리미딘의 제조]

80mL의 메탄올중의 13, 5mL의 2,4,6-트리클로로피리미딘을 아르곤 보호가스하에서 냉각하면서 메탄올 (0.576몰)중의 5.4M 나트륨 메톡사이드 용액 106mL에 적가한다. 상기 혼합물을 90분간 환류시킨 후, 용매

를 제거하고 그 잔류물을 물에 끓는다. 혼합물을 툴루엔을 사용하여 2회 추출하고, 유기상을  $MgSO_4$ 상에서 건조 및 여과시키고, 또 용매를 제거한다. 표적 생성물을 정량적으로 수득한다. NMR 데이터: 시그날: 3.95 ppm (9H에 대한 단일선) 및 5.7 ppm(1H에 대한 단일선). 브롬화 단계는 실시예 12.2에 기재된 바와 같이 실행한다. NMR 데이터: 시그날: 4 ppm(9H에 대한 단일선)

#### [실시예 20]

##### [6-클로로-4-(3-메틸부트-1-옥시)-2-프로필피리미딘의 제조]

4,6-디클로로-2-페닐피리미딘을 4,6-디클로로-2-프로필피리미딘으로 대체하여 실시예 20의 화합물을 실시 예 3의 화합물과 유사하게 제조한다.

원소분석: 이론치: C: 59.4%      실측치: C: 60.2%

H: 7.9%	H: 8.2%
N: 11.5%	N: 11.3%
Cl: 14.6%	Cl: 13.7%

#### [실시예 21]

##### [6-클로로-4-(2-에틸헥실옥시)-2-프로필피리미딘의 제조]

4,6-디클로로-2-페닐피리미딘을 4,6-디클로로-2-프로필피리미딘으로 대체하고 또 3-메틸부탄올을 2-에틸헥산올로 대체하여 실시예 3의 화합물과 유사하게 실시예 21의 화합물을 제조한다. NMR 데이터( $CDCl_3$ ): 시그날: 6.6 ppm (1H에 대한 단일선), 4.3 ppm(2H에 대한 이중선), 3.8 ppm(2H에 대한 이중선) 및 0.7 내지 2.2 ppm(20H에 대한 다중선).

#### [실시예 22]

##### [6-클로로-4-(3-메틸부트-1-옥시)-2-이소프로필피리미딘의 제조]

4,6-디클로로-2-페닐피리미딘을 4,6-디클로로-2-이소프로필피리미딘으로 대체하여 실시예 3의 화합물과 유사하게 실시예 22의 화합물을 제조한다.

NMR 데이터( $CDCl_3$ ): 시그날: 6.5 ppm(1H에 대한 단일선), 4.4 ppm(2H에 대한 이중선), 3.1 ppm(1H에 대한 7중선), 1.0 내지 2.2 ppm(2H에 대한 다중선), 1.3 ppm(6H에 대한 이중선) 및 1.0 ppm(6H에 대한 이중선).

#### [실시예 23]

##### [6-클로로-4-(2-에틸헥실옥시)-2-이소프로필피리미딘의 제조]

4,6-디클로로-2-페닐피리미딘을 4,6-디클로로-2-이소프로필피리미딘으로 대체하고 또 3-메틸부탄올을 2-에틸헥산올로 대체하여 실시예 3의 화합물과 유사하게 실시예 23의 화합물을 제조한다.

NMR 데이터( $CDCl_3$ ): 시그날: 6.5 ppm(1H에 대한 단일선), 4.3 ppm(2H에 대한 이중선), 3.1 ppm(1H에 대한 7중선) 및 0.7 내지 2.1 ppm(21H에 대한 다중선).

#### [실시예 24]

##### [6-클로로-4-(3-메틸부트-1-옥시)-2-데실피리미딘의 제조]

4,6-디클로로-2-페닐피리미딘을 4,6-디클로로-2-데실피리미딘으로 대체하여 실시예 3의 화합물과 유사하게 실시예 24의 화합물을 제조한다.

NMR 데이터( $CDCl_3$ ): 시그날: 6.5 ppm(1H에 대한 단일선), 4.4 ppm(2H에 대한 이중선), 2.8 ppm(2H에 대한 삼중선) 및 0.7 내지 2.1 ppm(28H에 대한 다중선).

#### [실시예 25]

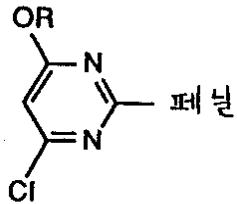
##### [6-클로로-4-(2-에틸헥실옥시)-2-데실피리미딘의 제조]

4,6-디클로로-2-페닐피리미딘을 4,6-디클로로-2-데실피리미딘으로 대체하고 또 3-메틸부탄올을 2-에틸헥산올로 대체하여 실시예 3의 화합물과 유사하게 실시예 25의 화합물을 제조한다.

NMR 데이터( $CDCl_3$ ): 시그날: 6.5 ppm(1H에 대한 단일선), 4.3 ppm(2H에 대한 이중선), 2.8 ppm(2H에 대한 삼중선) 및 0.7 내지 2.0 ppm(34H에 대한 다중선).

#### [실시예 26 내지 35]

각 알코올 또는 알콕사이드를 사용하여 실시예 3, 4 또는 43.3의 화합물과 유사하게 실시예 26 내지 35의 화합물을 제조한다. 그 결과를 하기 표 3에 나타낸다.



[표 3]

실시예	R	융점 [°C]	원소 분석 [%] 원자 / 이론치 / 실측치	제조방법
26	메틸	66-71	C: 62.3 62.1 H: 4.2 4.5 N: 9.1 8.6 Cl: 11.5 11.0	D
27	에틸	52-69	C: 63.3 63.2 H: 4.7 4.6 N: 8.7 8.3 Cl: 11.0 11.0	Z
28	이소프로필	57-64	C: 62.8 62.8 H: 5.3 5.3 N: 11.3 11.1 Cl: 14.3 14.2	C
29	이소부틸	분석 액체	C: 64.0 64.3 H: 5.8 5.9 N: 10.7 10.5 Cl: 13.5 13.2	C
30	페닐	40-45	C: 69.3 67.2 H: 7.9 7.2 N: 8.1 8.5 Cl: 10.2 13.0	C
31	2-에틸 히드록시	황색 오일	C: 68.1 67.8 H: 6.9 7.3 N: 8.8 8.7	C
32	세틸로 히드록시	44-48	C: 66.6 66.7 H: 5.9 6.1 N: 9.7 8.9 Cl: 12.3 11.5	Z
33	세틸로 히드록시 메틸	55-63	C: 67.4 66.4 H: 6.3 6.1 N: 9.3 9.3 Cl: 11.7 13.1	Z
34	메톡시 에틸	43-46	+)	C
35	페녹시 메틸	123-127	C: 66.2 66.0 H: 4.6 4.8 N: 8.6 8.5 Cl: 10.8 11.1	Z

D: 실시예 4과 유사한 제법

C: 실시예 3과 유사한 제법

Z: 실시예 43.3과 유사한 제법

+: NMR 데이터( $\text{CDCl}_3$ ): 시그널: 8.3 ppm(2H에 대한 다중선), 7.4 ppm(3H에 대한 다중선), 6.6 ppm(1H에 대한 단일선), 4.6 ppm(2H에 대한 다중선), 3.7 ppm(2H에 대한 다중선) 및 3.4 ppm(3H에 대한 단일선).

[실시예 36]

[6-클로로-2-p-클로로페닐-4-(2-에틸헥실옥시)파리미딘의 제조]

36.1: p-클로로벤즈아미딘 히드로클로라이드

(참조: F.C. Schaefer und A.P.Krapcho, Journal of the Chemical Society, Vol.27, (1962), 1255)

275.14g(2몰)의 4-클로로벤조니트릴, 427.9g의 염화 암모늄(8몰) 및 681.2g(40몰)의 암모니아를 6.3리터 오브클레이브에 도입한다. 압력을 약 10바아로 상승시킨다. 이 혼합물을 125°C에서 18시간 동안 가열시키고, 그 동안 압력을 65바아로 상승시킨다. 고체 잔류물을 2리터의 뜨거운 물에 용해시키고 따뜻한 동안 여과하고, 수성상을 30% NaOH에 의해 염기성화시킨다. 생성한 혼탁액을 여과하여 158.4 내지 158.5°C의 융점을 갖는 생성물 240.8g(이론치의 63.1%)을 수득한다.

## 원소분석:

이론치: C: 54.4%	실측치: C: 54.2%
H: 4.6%	H: 4.6%
N: 18.1%	N: 17.7%
Cl: 22.9%	Cl: 22.9%

## 36.2: 2-p-클로로페닐히드록시피리미돈

500mL의 메탄올 및 메탄올중의 30% 나트륨 메톡사이드 용액 280.9g(1.56몰)을 보호 가스 분위기하, 2.5리터의 술포화 플라스크에서 혼합한다. 120.4g(0.78몰)의 p-클로로벤즈아미딘 하이드로클로라이드를 부가하고, 그 혼합물을 30분간 환류시킨다. 89.4mL(103.05g, 0.78몰)의 디메틸 말로네이트를 1.5시간에 걸쳐 적가한다. 이 반응 혼합물을 한시간 더 반응시킨 다음 냉각시키고, 또 용매를 회전 증발기상에서 제거한다. 잔류물을 2리터의 물에 현탁시키고 또 아세트산을 사용하여 pH 3 내지 4로 산성화시킨다. 현탁액을 여과하고 또 여가 케이크를 물로 세척하며 건조시켜 250°C 이상의 융점을 갖는 169.4g(이론치의 97.6%)의 생성물을 수득한다.

## 원소분석:

이론치: C: 54.0%	실측치: C: 53.4%
H: 3.2%	H: 3.3%
N: 12.6%	N: 12.2%
Cl: 15.9%	Cl: 15.8%

## 36.3: 2-p-클로로페닐-2, 4-디클로로피리미딘

90g(0.4몰)의 2-p-클로로페닐히드록시피리미돈 및 1리터의 클로로벤젠을 보호가스 분위기하의 2.5리터의 술포화 플라스크에서 50°C로 가열시킨다. 부가하는 동안 온도가 50°C로 유지되는 속도로 219.7mL의 옥시염화인(2.4몰)을 약 3시간에 걸쳐 적가한다. 250mL(1.6몰)의 디메틸아닐린을 약 1시간에 걸쳐 적가하는데 그동안 온도가 50°C로 유지되게 한다. 상기 혼합물을 130°C에서 약 16시간 동안 가온시킨 다음 냉각시키고, 2리터의 빙수를 부가하며, 상들을 분리하며 수성상을 클로로벤젠으로 추출한다. 조합한 유기상을 MgSO<sub>4</sub>상에서 건조시키고, 여과하며 또 회전증발기상에서 증발시킨다. 잔류물을 메탄올로 부터 재결정화시켜 융점이 124.0 내지 124.1°C인 생성물 42.8g(이론치의 51.5%)을 수득한다.

## 원소분석:

이론치: C: 46.3%	실측치: C: 46.3%
H: 1.9%	H: 2.1%
N: 10.8%	N: 10.6%
Cl: 41.0%	Cl: 40.3%

## 36.4: 6-클로로-2-(p-클로로페닐)-4-(2-에틸헥실옥시)피리미딘

2-(p-클로로페닐)-4,6-디클로로피리미딘이 6-클로로-2-(p-클로로페닐)-4-(2-에틸헥실옥시)피리미딘으로 전환되는 반응은 4,6-디클로로-2-페닐피리미딘을 4,6-디클로로-2-(p-클로로페닐)피리미딘으로 대체하고 또 3-메틸부탄올을 2-에틸헥산올로 대체하여 실시예 3에 기재된 바와 같은 방법과 유사하게 실행한다.

## 원소분석: 이론치: C: 61.2%      실측치: C: 62.7%

H: 6.3%	H: 6.7%
N: 7.9%	N: 7.2%
Cl: 20.1%	Cl: 18.9%

## [실시예 37]

## [6-클로로-2-(p-클로로페닐)-4-페녹시에톡시피리미딘의 제조]

4,6-디클로로 출발물질의 반응을 실시예 43.3의 방법 대신 실시예 3의 방법으로 실행한 이외에는 실시예 36의 방법과 유사하게 실시예 37의 화합물을 제조한다.

## [실시예 38]

## [4-클로로-6-(3-메틸부트-1-옥시)-2-(p-옥틸페닐티오)피리미딘의 제조]

## 38.1: p-옥틸티오벤조니트릴

p-클로로벤조니트릴 103.2 g(0.75몰), 탄산칼륨 140g 및 디메틸아세트아미드중의 옥탄티올 143.2mL(0.825몰)를 보호가스 분위하의 술포화반응 플라스크내 100°C에서 약 16시간 동안 교반한다. 수득한 백색 현탁액을 냉각시키고, 빙수에 봇고 또 디클로로메탄을 사용하여 다수회 추출한다. 유기상을 모으고, 물로 세척하며, MgSO<sub>4</sub>상에서 건조시키고 여과 및 증발시켜 92°C/0.1mm Hg에서 증류되는 193.1g의 조 생성물을 수득한다.

## 38.2: 2-(p-옥틸페닐티오)히드록시피리미돈(아미딘 중간체의 단리 없음)

100g(0.404몰)의 4-옥틸티오벤조니트릴을 2.5리터의 솔포화반응 플라스크내에 있는 300ml의 크실렌에 용해시키고, 또 톨루엔중의 50% 나트륨 아미드 혼탁액 41g(0.525몰)을 부가한다. 이 혼탁액을 135°C로 가열시킨다. 3.5시간 후, 출발물질을 완전히 반응시킨다(확인: 박층 크로마토그래피). 이 반응 혼합물을 60°C로 냉각시키고, 또 200 ml의 메탄올을 서서히 적가한다. 상기 베이지색 혼합물을 100ml의 메탄올중의 46.3ml(0.404몰)의 디메틸 말로네이트를 60°C에서 1시간에 걸쳐 적가한다. 교반하기 곤란한 상기 혼탁액을 200ml의 메탄올을 사용하여 희석시키고 또 실온에서 약 16시간 동안 방치한다. 아세트산을 사용하여 pH를 3으로 조정하고 또 점성 혼합물을 여과한다. 고체 잔류물을 물로 세척하고 40°C에서 건조시켜 융점이 250°C 이상인 생성물을 이론치의 68.5%의 수율로 수득한다.

원소분석: 이론치: C: 65.0%      실측치: C: 64.7%

H: 7.3%	H: 7.1%
N: 8.4%	N: 8.0%
S: 9.6%	S: 9.6%

### 38.3: 4,6-디클로로-2-(p-옥틸페닐티오)피리미딘

2-(p-옥틸페닐티오)하드록시피리미돈으로 부터 4,6-디클로로-2-(p-옥틸페닐티오)피리미딘을 실시예 36.3의 화합물과 유사하게 97.1%의 수율로 수득한다:

원소분석: 이론치: C: 58.5%      실측치: C: 58.6%

H: 6.0%	H: 6.1%
N: 7.6%	N: 7.7%
S: 8.7%	S: 9.0%
Cl: 19.2%	Cl: 18.0%

### 38.4: 4-클로로-6-(3-메틸부트-1-옥시)-2-(p-옥틸페닐티오)피리미딘

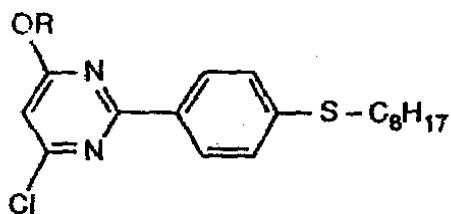
4,6-디클로로-2-(p-옥틸페닐티오)피리미딘으로 부터 실시예 3의 제조방법에 의해 표제 생성물을 수득한다.

원소분석:      이론치: C: 65.5%      실측치: C: 65.8%

H: 7.9%	H: 8.0%
N: 6.7%	N: 6.6%
S: 7.6%	S: 7.7%
Cl: 8.4%	Cl: 8.4%

#### [실시예 39 및 40]

4,6-디크로로-2-(p-옥틸페닐티오)피리미딘으로 부터 하기 표 4에 나타낸 제법과 유사하게 실시예 39 및 40의 화합물을 수득한다.



[표 4]

실시예	R	원소분석 [%]	
		원자 / 이론치	실측치
39	에틸	C: 63.4 H: 7.2 N: 7.4 S: 8.5 Cl: 9.4	62.8 7.2 7.3 8.6 9.4
40	페녹시에틸	C: 66.3 H: 6.6 N: 6.0 S: 6.8 Cl: 7.5	66.1 6.6 5.8 6.8 6.7

[실시예 41]

[2-부톡시페닐-4-클로로-6-(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘]

## 41.1: p-부톡시벤조니트릴

보호가스 분위기하의 솔vens화반응 플라스크내에서 금속이 완전히 반응할 때 까지 250ml의 부탄을 및 15.2g(0.66몰)의 나트륨을 가열시킨다. 상기 혼합물을 냉각시키고, p-클로로벤조니트릴을 소량씩 부가하고, 그 반응 혼합물을 약 16시간 동안 환류시킨다. 냉각된 혼합물을 물에 끓고 아세트산 애탈을 사용하여 추출한다. 유기상을 MgSO<sub>4</sub>상에서 건조 및 여과시키고 용매를 증발시켜 이론치의 95%로 표제 생성물을 수득한다.

원소분석: 이론치: C: 75.4%      실측치: C: 75.4%

H: 7.4%	H: 7.5%
N: 8.8%	N: 8.1%

## 41.2: 2-(p-부톡시페닐)하드록시피리미돈

p-부톡시벤조니트릴로 부터 이론치의 83.3%의 수율로 실시예 38.2의 화합물과 유사하게 표제 생성물을 수득한다. 이 생성물은 259 내지 265°C에서 융해된다.

원소분석: 이론치: C: 64.6%      실측치: C: 64.5%

H: 6.2%	H: 6.2%
N: 10.8%	N: 10.6%

## 41.3: 2-(p-부톡시페닐)-4,6-디클로로피리미딘

2-(p-부톡시페닐)하드록시피리미돈으로 부터 이론치의 46%의 수율로 실시예 38.3의 화합물과 유사하게 표제 생성물을 수득한다. 이 생성물은 54 내지 58°C의 온도에서 융해된다.

원소분석: 이론치: C: 56.6%      실측치: C: 56.6%

H: 4.8%	H: 4.9%
N: 9.4%	N: 9.4%
Cl: 23.9%	Cl: 23.8%

## 41.4: 2-부톡시페닐-4-클로로-6-(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘

2-(p-부톡시페닐)-4,6-디클로로피리미딘으로 부터 실시예 3의 방법에 의해 2-부톡시페닐-4-클로로-6-(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘을 제조한다. 상기 생성물은 이론치의 87%의 수율로 수득하고 또 47 내지 50°C의 융점 범위를 갖는다.

원소분석: 이론치: C: 65.4%      실측치: C: 65.6%

H: 7.2%	H: 7.3%
N: 8.0%	N: 7.7%
Cl: 10.2%	Cl: 9.9%

[실시예 42]

[2-부톡시페닐-4-클로로-6-(2-에틸헥실옥시)피리미딘의 제조]

제조방법은 2-(p-부톡시페닐)-4,6-디클로로피리미딘으로 부터 실시예 43.3의 방법에 의해 실행한다.

원소분석:	이론치: C: 67.6%	실측치: C: 67.5%
	H: 8.0%	H: 7.9%
	N: 7.2%	N: 7.3%
	Cl: 9.1%	Cl: 9.4%

## [실시예 43]

[4-클로로-2-(p-메틸페닐티오)-6-페녹시에톡시피리미딘의 제조]

## 43.1: 2-(p-메틸페닐티오)히드록시피리미돈

6-(메틸티오)벤조니트릴을 나트륨 아미드와 반응시켜 아민을 생성하고 이것을 단리함 없이 그대로 실시 예 38.2에 기재된 방법으로 디메틸 말로네이트와 반응시켜 표제 화합물을 제조한다. 250°C 이상의 융점을 갖는 생성물을 이론치의 63.3%의 수율로 수득한다.

원소분석:	이론치: C: 56.4%	실측치: C: 55.5%
	H: 4.3%	H: 4.4%
	N: 12.0%	N: 11.5%
	Cl: 13.7%	Cl: 13.2%

## 43.2: 4,6-디클로로-2-(p-메틸페닐티오)피리미딘

38.3하에 기재된 방법에 의해 피리미돈을 반응시켜 표제 화합물을 수득한다. 이론치의 74.2%로 수득하고 재결정한 후의 융점은 111.6 내지 113.4°C이다.

원소분석:	이론치: C: 48.7%	실측치: C: 48.7%
	H: 3.0%	H: 3.1%
	N: 10.3%	N: 10.6%
	S: 11.8%	S: 12.0%
	Cl: 26.2%	Cl: 25.8%

## 43.3: 4-클로로-2-(p-메틸페닐티오)-6-페녹시에톡시피리미딘

150mI의 2-메틸-2-부탄올, 2.33g(0.101몰)와 나트륨, 13mI의 2-페녹시에탄올 및 미량의 염화철(III)을 술품화반응 플라스크에서 환류시킨다. 이 혼탁액을 나트륨이 완전히 반응될 때 까지 환류시킨다. 이 혼합물을 냉각시키고, 아르곤하에서 적하깔때기로 옮기고, 0°C에서 1.5시간에 걸쳐 150mI의 무수 테트라하이드로 푸란중의 4,6-디클로로-2-2-(p-메틸페닐티오)피리미딘 25g의 혼합물에 적가한다. 반응 혼합물을 약 16 시간에 걸쳐 20°C로 승온시킨다. 이 혼합물을 빙수에 놓고, 톨루엔으로 다수회 추출한다. 유기상을 모으고, 물로 세척하며, MgSO<sub>4</sub>상에서 건조시키며 여과 및 증발시켜 128 내지 132°C의 융점범위를 갖는 표제 생성물을 이론치의 65% 수율로 수득한다.

원소분석:	이론치: C: 61.2%	실측치: C: 61.0%
	H: 4.6%	H: 4.6%
	N: 7.5%	N: 7.4%
	S: 8.6%	S: 8.7%
	Cl: 9.5%	Cl: 9.8%

## [실시예 44]

[4-클로로-6-에톡시-2-(p-메틸페닐티오)피리미딘의 제조]

2,4,6-트리 클로로피리미딘을 4,6-디클로로-2-(p-메틸페닐티오)피리미딘으로 대체하여 실시예 4에서 기재된 방법과 유사하게 반응을 실행한다. 94 내지 97°C의 융점 범위를 갖는 표제 화합물을 이론치의 82%의 수율로 수득한다.

원소분석:	이론치: C: 55.6%	실측치: C: 55.7%
	H: 4.7%	H: 4.7%
	N: 10.0%	N: 9.8%
	S: 11.4%	S: 11.4%
	Cl: 12.6%	Cl: 12.6%

## [실시예 45]

[4-클로로-2-(p-메틸페닐티오)-6-(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘의 제조]

4,6-디클로로-2-페닐피리미딘을 4,6-디클로로-2-(p-메틸페닐티오)피리미딘으로 대체한 이외에는 실시예 3에 기재된 방법과 유사하게 제조한다. 융점 범위가 83 내지 86°C인 표제 화합물을 이론치의 92.4% 수율로 수득한다.

NMR 데이터( $\text{CDCl}_3$ ): 8.3 ppm, 8.16 ppm, 7.3 ppm, 7.16 ppm(AA' BB' 시스템 4H), 6.5 ppm(단일선, 1H), 4.5 ppm(삼중선, 2H), 2.5 ppm(단일선, 3H), 1.7 ppm(삼중선, 2H), 0.9 ppm(이중선, 6H)에서 시그널.

[실시예 46]

[4-클로로-2-(p-메틸페닐티오)-6-(2-에틸헥실옥시)피리미딘의 제조]

4,6-디클로로-2-페닐피리미딘을 4,6-디클로로-2-(p-메틸페닐티오)피리미딘으로 대체하고 또 3-메틸부탄을 2-에틸헥산올로 대체한 이외에는 실시예 3에 기재한 방법과 유사하게 제조반응을 실행한다. 상기 표제화합물을 이론치의 85%의 수율로 수지 형태로 수득한다.

NMR 데이터( $\text{CDCl}_3$ ): 8.3 ppm, 8.1 ppm, 7.2 ppm, 7.1 ppm(AA' BB' 시스템 4H), 6.5 ppm(단일선, 1H), 4.4 ppm(삼중선, 2H), 2.5 ppm(단일선, 3H), 0.8 내지 2.0 ppm(다중선, 15H)에서 시그널.

[실시예 47]

[2-(비페닐)-4-클로로-6-(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘의 제조]

47.1: 2-(비페닐)하드록시피리미돈

p-클로로벤조니트릴을 p-페닐벤조니트릴로 대체한 이외에는 실시예 38.2에 기재한 방법과 유사하게 표제화합물을 제조한다. 250°C 이상의 융점을 갖는 생성물을 이론치의 62%의 수율로 수득한다.

원소분석: 이론치: C: 72.2%      실측치: C: 71.6%

H: 4.6%

H: 4.6%

N: 10.6%

N: 10.0%

47.2: 2-(비페닐)-4,6-클로로피리미딘

실시예 38.3에 기재된 방법과 유사하게 표제화합물을 제조한다. 융점 115.0 내지 115.4°C의 생성물을 이론치의 62%의 수율로 수득한다.

원소분석: 이론치: C: 63.8%      실측치: C: 63.9%

H: 3.3%

H: 3.6%

N: 9.3%

N: 8.8%

CI: 23.5%

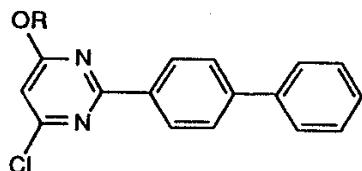
CI: 22.6%

47.3: 2-(비페닐)-4-클로로-6-(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘

표제화합물의 제법 및 물리적 데이터를 하기 표 5에 나타낸다.

[실시예 48 및 49]

실시예 48 및 49의 화합물 및 이들의 물리적 데이터를 하기 표 5에 나타낸다.



[표 5]

실시예	R	융점 [°C]	합성	수율 [%]	원자분석 [%] 원자 / 이론치 / 실측치
47.3	3-메틸부트-1-일	53-57	Z	57	C: 71.5 71.5 H: 6.0 6.0 N: 7.9 7.7 Cl: 10.1 9.8
48	2-에틸페닐	수지	A	80.3	C: 72.8 72.8 H: 7.1 6.8 N: 7.1 6.8 Cl: 9.0 9.2
49	페녹시메틸	123-127	Z	72	C: 71.6 71.3 H: 4.8 4.7 N: 7.0 6.9 Cl: 8.8 8.3

A: 실시예 / 과 윤사한 제법  
Z: 실시예 43.3 과 윤사한 제법

[실시예 50]

[4-클로로-2-(p-페닐페닐티오)-6-(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘의 제조]

50.1: 2-(페닐티오페닐)벤조니트릴

실시예 38.1에 기재된 방법과 유사하게 화합물을 제조한다. 수득한 표제 화합물은 110 내지 115°C의 융점 범위를 갖는다.

50.2: 2-(페닐티오페닐)히드록시피리미돈

실시예 38.2의 화합물과 유사하게 표제 화합물을 제조한다. 250°C 이상의 융점을 갖는 표제 화합물을 이론치의 63.8%의 수율로 수득한다.

원소분석: 이론치: C: 64.9%      실측치: C: 64.5%

H: 4.1%	H: 4.2%
N: 9.5%	N: 9.2%
S: 10.8%	S: 10.8%

50.3: 4,6-디클로로-2-(p-페닐티오페닐)피리미딘

실시예 38.3의 화합물과 유사하게 표제 화합물을 제조한다. 94 내지 97°C의 융점 범위를 갖는 상기 생성물을 이론치의 91.9%의 수율로 수득한다.

원소분석: 이론치: C: 57.7%      실측치: C: 58.5%

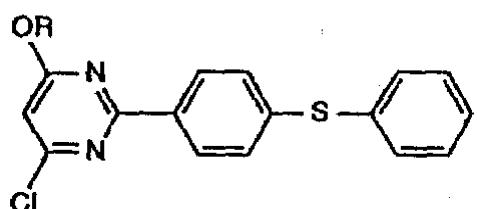
H: 3.0%	H: 3.3%
N: 8.4%	N: 8.4%
S: 9.6%	S: 9.6%
Cl: 21.3%	Cl: 19.2%

50.4: 4-클로로-2-(p-페닐티오페닐)-6-(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘

실시예 50.4의 화합물 및 그의 제법과 물리적 데이터를 하기 표 6에 나타낸다.

[실시예 51 및 52]

실시예 38.1 내지 38.3의 화합물과 유사하게 실시예 51 및 52의 화합물의 출발물질을 제조한다. 최종 생성물을 생성하는 반응은 하기 표 6에 나타낸 방법에 의해 실행된다.



[표 6]

실시예	R	융점 [°C]	수율 [%]	합성	원소분석 [%]		
					원자	/이론치	/실측치
50.4	3-메틸부트-1-일	47-51	42	Z	C: 65.5 H: 5.5 N: 7.3 S: 8.3 Cl: 9.2	65.3 5.4 7.3 8.5 9.1	
51	2-에틸페닐	점성 액체	80	Z	C: 67.5 H: 6.4 N: 6.6 S: 7.5 Cl: 8.3	68.5 6.8 6.1 7.2 7.5	
52	페녹시에틸	101-105	54	Z	C: 66.3 H: 4.4 N: 6.4 S: 7.4 Cl: 8.2	66.2 4.5 6.3 7.5 7.7	

Z: 실시예 43.3 과 유사한 제법

[실시예 53]

[4-클로로-2-(p-디메틸아미노페닐)-6-(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘의 제조]

### 53.1: 2-(p-디메틸아미노페닐)하드록시피리미돈

실시예 38.2의 화합물과 유사하게 이론치의 84.1%의 수율로 250°C 이상의 융점을 갖는 표제 생성물을 수득한다.

원소분석: 이론치: C: 62.3%      실측치: C: 56.9%

H: 5.7%	H: 6.1%
N: 18.2%	N: 16.4%

### 53.2: 2-(p-디메틸아미노페닐)-4,6-디클로로피리미딘

실시예 38.3의 화합물과 유사하게 상기 화합물을 제조한다. 이론치의 63.8%의 수율로 수득하고 융점 범위는 168.5 내지 169.5°C이다.

원소분석: 이론치: C: 53.8%      실측치: C: 54.6%

H: 4.1%	H: 4.3%
N: 15.7%	N: 15.7%
Cl: 26.4%	Cl: 25.2%

### 53.3: 4-클로로-2-(p-디메틸아미노페닐)-6-(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘

실시예 43.3의 방법에 의해 상기 표제 생성물을 제조한다. 수율은 이론치의 75.3%이고 또 융점 범위는 83 내지 93°C이다.

원소분석: 이론치: C: 63.8%      실측치: C: 63.7%

H: 6.9%	H: 6.8%
N: 13.1%	N: 13.3%
Cl: 11.1%	Cl: 11.1%

[실시예 54]

[4-클로로-2-피롤로-6-(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘의 제조]

### 54.1: 4,6-디클로로-2-피롤로피리미딘

19.7g(0.12몰)의 2-아미노-4,6-디클로로피리미딘, 37g(0.24몰)의 디메톡시테트라히드로푸란 및 0.05g의 p-톨루엔솔폰산을 140°C로 가열시키고, 형성된 메탄올을 즉시 증류에 의해 제거한다. 상기 혼합물을 140°C에서 2시간 동안 교반하고, 냉각시키며, 디클로로메탄으로 희석시키며 또 SiO<sub>2</sub>를 통하여 여과하고, 용매를 제거하고, 또 헥сан을 용출제로 사용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 상기 생성물을 정제하여 16.3g, 즉 이론치의 63.2%로 수득한다. 메탄올로부터 재결정시킨 후 상기 생성물은 53.3 내지 56.3°C의 융점을 갖는다

#### 54.2: 4-클로로-2-피롤로-6-(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘

4,6-디클로로-2-피롤로피리미딘으로 부터 실시예 3의 방법과 유사하게 4-클로로-2-피롤로-6-(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘을 제조한다.

NMR 데이터( $\text{CDCl}_3$ ): 7.6ppm(삼중선, 2H), 6.4ppm(단일선, 1H), 6.2ppm(삼중선, 2H), 4.4ppm(삼중선, 2H), 1.7ppm(삼중선, 3H) 및 1.0ppm(이중선, 6H)에서 시그널.

#### [실시예 55]

##### [4,6-디(3-메틸부트-1-옥시)-2-페닐피리미딘의 제조]

트리클로로피리미딘을 4,6-디클로로-2-페닐피리미딘으로 대체한 이외에는 실시예 12.1에 기재된 방법과 유사하게 제조반응을 실행한다. 황색의 액체를 이론치의 89.3%의 수율로 수득한다.

원소분석: 이론치: C: 73.1%      실측치: C: 73.1%

H: 8.6%	H: 8.6%
N: 8.5%	N: 8.6%

#### [실시예 56]

##### [5-브로모-4,6-디(3-메틸부트-1-옥시)-2-페닐피리미딘의 제조]

실시예 12.2에 기재된 방법과 유사하게 표제 생성물을 무색 액체로 이론치의 72.4%의 수율로 수득한다.

원소분석: 이론치: C: 59.0%      실측치: C: 59.4%

H: 6.7%	H: 6.7%
N: 6.9%	N: 6.8%
Br: 19.6%	Br: 19.3%

#### [실시예 57]

##### [6-클로로-4-(2-에틸헥실)피리미딘의 제조]

4,6-디클로로-2-페닐피리미딘을 4,6-디클로로피리미딘으로 대체하고 또 3-메틸부탄올을 2-에틸헥산올로 대체한 이외에는 실시예 3에 기재된 방법과 유사하게 상기 화합물을 제조한다. 수율: 이론치의 76.2%

NMR 데이터( $\text{CDCl}_3$ ): 시그널: 8.4ppm(단일선, 1H), 6.7ppm(단일선, 1H), 4.4ppm(이중선, 2H) 및 0.8 내지 2.0ppm(다중선, 15H).

#### [II) 티타노센의 제조]

#### [실시예 58]

##### [비스[시클로펜타디엔일]비스[6-클로로-2,4-디(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘일]티타늄의 제조]

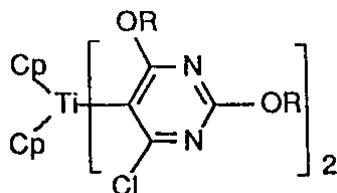
40ml의 무수 테트라하이드로푸란(THF)중의 5.7g(19.8몰)의 6-클로로-2,4-디(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘을 자기 교반기 및 아르곤 도입관을 장착한 플라스크에서  $-40^{\circ}\text{C}$ 로 냉각시킨다. 헥산중의 n-부틸리튬의 1.6M 용액 12.4ml(19.8밀리몰)를 상기 용액에 교반하면서 적가한다. 상기 오렌지색 용액에 2.25g(9밀리몰)의 고체 디시클로펜타디엔일티타늄 디클로라이드를  $-40^{\circ}\text{C}$ 에서 부가한다. 생성한 혼탁액을 서서히  $25^{\circ}\text{C}$ 로 옮겨온다. 상기 혼합물을 40ml의 물에 끊고 또 <sup>®</sup>Hyflo를 통하여 여과한다. 수성상을 제거하고, 적색 오렌지상을 황산 마그네슘상에서 건조시키고, 여과하여 또 화전 증발기상에서 증발시킨다. 잔류물을 플래시 크로마토그래피( $\text{SiO}_2$ ; 용출제: 아세트산 애틸/특수한 비점 범위의 스피리트(80 내지 110°C) 5:95)하여 융점 범위 89 내지 96°C의 표제 화합물을 2.7g(이론치의 40%)를 수득한다.

원소분석: 이론치: C: 60.9%      실측치: C: 60.0%

H: 7.3%	H: 7.4%
N: 7.5%	N: 6.9%
Cl: 9.5%	Cl: 9.4%

#### [실시예 59 내지 65]

실시예 58의 화합물과 유사하게 실시예 59 내지 65의 화합물을 제조한다. 이들의 구조 및 물리적 데이터를 하기 표 7에 나타낸다.



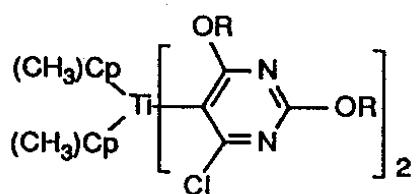
[표 7]

실시예	R	용점 범위 [°C]	수율 [%]	원소 분석 [%] 원자 / 이온치 / 실측치
59	메틸	175-178	-	-
60	에틸	140-150	55.2	C: 53.7 53.8 H: 5.5 5.0 N: 9.6 9.5 Cl: 12.2 12.0
61	이소프로필	170-175	38.2	C: 56.5 56.6 H: 6.0 5.8 N: 8.8 8.1 Cl: 11.1 10.5
62	메톡시에틸		28.6	C: 51.4 50.9 H: 5.5 5.5 N: 8.0 8.2 Cl: 10.1 10.2
63	시클로헥실*	89-96	13.9	C: 63.2 63.4 H: 6.8 7.1 N: 7.0 6.6 Cl: 8.9 8.9
64	시클로헥실 메틸	164-172	49.0	C: 64.7 65.3 H: 7.3 7.9 N: 6.6 6.5 Cl: 8.3 7.8
65	벤젠	168-175	30.6	C: 66.6 65.9 H: 4.6 4.9 N: 6.8 6.1 Cl: 8.6 7.7

\* 플라스틱로마토그래피는 아세트산 메틸: 흑산 20:80 을  
용출제로 사용하여 실측하였다.

[실시예 66 및 67]

디시클로펜타디엔일티타늄 디클로라이드를 비스(메틸시클로펜타디엔일)티타늄 디클로라이드로 대체한 이 외에는 실시예 58의 화합물과 유사하게 실시예 66 및 67의 화합물을 제조한다. 이 화합물의 구조 및 물리적 데이터를 하기 표 8에 나타낸다.



[표 8]

실시예	R	융점 [°C]	수율 [%]	원소분석 [%] 원자 / 이론치 / 실측치
66	메틸	169-173	-	C: 55.2 55.5 H: 5.6 6.1 N: 9.2 8.4
67	에틸	115-123	11	C: 57.4 56.4 H: 5.9 6.0 N: 10.3 10.1

[실시예 68]

[클로로비스(시클로펜타디엔일)(6-클로로-2,4-디시클로헥실옥시피리미딘일)티타늄의 제조]

6.15g(19.8밀리몰)의 6-클로로-2,4-비스(시클로헥실옥시)피리미딘을 아르곤 보호 가스하의 40mI의 THF에 용해시키고, 그 용액을 -40°C로 냉각시키며, 또 12.4mI의 n-부틸리튬(1.6M/헥산)을 적가한다. 상기 생성한 용액에 2.25g(9밀리몰)의 고체 비스시클로펜타디엔일티타늄 디클로라이드를 -40°C에서 부가한다. 상기 반응 혼합물을 서서히 -40°C에서부터 25°C로 가열시킨 다음 40mI의 물에 붓고 <sup>®</sup> Hyflo를 통하여 여과한다. 수성상을 제거하고, 유기상을 황산 마그네슘상에서 건조시키고, 여과하며 또 회전 증발기상에서 증발시킨다. 잔류물을 플래쉬 크로마토그래피(SiO<sub>2</sub>)를 통하여 제거하여 실시예 63의 화합물 1.0g 및 145 내지 155°C의 융점범위를 갖는 화합물 0.9g을 수득한다.

원소분석: 이론치: C: 59.7%      실측치: C: 60.3%

H: 6.2%	H: 6.2%
N: 5.4%	N: 6.9%
Cl: 13.6%	Cl: 13.1%

[실시예 69]

[비스[시클로펜타디엔일]비스[6-클로로-2-이소부틸티오-4-(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘일]티타늄의 제조]

6-클로로-2,4-디(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘을 6-클로로-2-이소부틸티오-4-(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘으로 대체한 이외에는 실시예 58의 화합물과 유사하게 실시예 69의 화합물을 제조한다. 123 내지 132°C의 융점 범위를 갖는 표제 화합물을 수득한다.

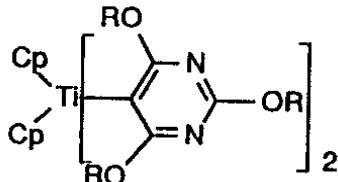
[실시예 70]

[비스[시클로펜타디엔일]비스[2,4-비스(1,1-디메틸프로포록시)피리미딘일]티타늄의 제조]

6-클로로-2,4-디(3-메틸부트-1-옥시)피리미딘을 5-브로모-2,4-비스(1,1-디메틸프로포록시)피리미딘으로 대체한 이외에는 실시예 58의 화합물과 유사하게 실시예 70의 화합물을 제조한다. 135 내지 145°C의 융점 범위를 갖는 화합물을 수득한다.

[실시예 71 내지 78]

각 경우에서 사용된 출발물질을 5-브롬화 피리미딘 유도체로 대체한 이외에는 실시예 58의 화합물과 유사하게 실시예 71 내지 78의 화합물을 제조한다. 실시예 71 내지 78의 화합물 및 이들의 물리적 데이터를 하기 표 9에 나타낸다.



[표 9]

실험례	R	용점 범위 [°C]	수율 [%]	원자 / 이론치 / 실측치 탄소 / 이론치 / 실측치
71	메틸	118-119	99.8	C: 55.8 55.7 H: 5.5 5.6 N: 10.9 11.0
72	에틸	148-165	26.7	C: 60.0 59.8 H: 6.7 6.8 N: 9.3 9.2
73	이소프로필	135-145	44.2	C: 63.2 62.2 H: 7.7 7.6 N: 8.2 8.1
74	메톡시 메틸	액체	39.9	C: 55.4 55.6 H: 6.7 7.2 N: 7.2 6.8
75	3-메틸부트-1-일	액체	46.3	C: 67.6 68.7 H: 9.0 9.4 N: 6.6 5.9
76	세클로 헤실	75-85	13.5	C: 70.1 70.3 H: 8.3 8.9 N: 6.1 5.4
77	세클로 헤실 메틸	127-138	42.9	C: 71.4 70.5 H: 8.8 8.9 N: 5.6 5.2
78	레트라 리드로 푸르푸린	왁스	36.0	C: 61.5 60.7 H: 6.9 6.9 N: 6.0 5.7

[실시례 79]

[비스시클로펜타디엔일비스[6-클로로-4-(3-메틸부트-1-옥시)-2-페닐피리미딘일]티타늄의 제조]

아르곤 보호 가스 분위기 하에서 상기 반응을 실행한다. 헥산(13.8밀리몰)중의 1.6M n-부틸리튬 용액 8.6ml를 0°C로 냉각된, 12.5ml의 THF중의 디이소프로필아민 1.95ml(13.8ml)의 용액에 적가한다. 생성한 용액을 -78°C로 냉각시키고, 또 12.5ml의 THF중의 4-클로로-6-(3-메틸부트-1-옥시)-2-페닐피리미딘 3.7g의 용액을 적가한다. 상기 혼합물을 -78°C에서 2시간 동안 교반하면, 1.1g의 고체 비스시클로펜타디엔일 티타늄 디클로라이드를 부가한다. 적색 혼탁액을 -78°C에서 철야로 교반하고, 과량의 이산화 탄소(고체)를 부가한다. 이 오렌지-갈색 용액을 90ml의 물에 놓고 또 아세트산 에틸을 사용하여 추출한다. 유기상을 MgSO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고, 여과 및 증발시켜 4.9g의 적색 생성물을 수득한다. SiO<sub>2</sub> 상에서 정제(아세트산 에틸: 특수 비점의 스피리트(80 내지 110°C) 1:9)하여 0.45g의 출발물질, 66 내지 76°C의 융점 범위를 갖는 생성물의 오렌지-적색 구조적 이성질체 0.3g 및 융점 범위가 169 내지 174°C인 생성물의 황색 구조적 이성질체 2.65g을 수득한다.

오렌지-적색 생성물의 원소분석:

이론치: C: 65.9%	실측치: C: 65.6%
H: 5.8%	H: 5.9%
N: 7.7%	N: 7.2%
Cl: 9.7%	Cl: 10.2%

황색 생성물의 원소분석:

이론치: C: 65.9%	실측치: C: 63.8%
H: 5.8%	H: 5.6%
N: 7.7%	N: 7.0%
Cl: 9.7%	Cl: 9.0%

[실시례 80]

[비스시클로펜타디엔일비스[6-클로로-4-(3-메틸부트-1-옥시)-2-페닐피리미딘일]티타늄의 적색 구조적 이성질체의 선택적 제조]

아르곤 보호가스하에 슬픈화반응 플라스크에 18ml의 증류된 THF 및 8.3ml의 디이소프로필아민 정제물을

채우고 그 혼합물을  $-78^{\circ}\text{C}$ 로 냉각시킨다. 헥산중의 *n*-부틸리튬 1.6M 용액 36.65mL를 적가한다. 이 용액을  $0^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 교반한다. 두번째 반응 플라스크에서, 27mL의 무수 THF, 17.0g의 4-클로로-6-(3-메틸부트-1-옥시)-2-페닐피리미딘 및 6.95g의 비스시클로펜타디엔일티타늄 디클로라이드를 교반에 의해 혼탁시키고(생성한 혼탁액은 적색임) 또  $-20/-15^{\circ}\text{C}$ 로 냉각시킨다. 리튬 디이소프로필아민(LDA) 용액을 적하 깔때기로 옮기고 상기 혼탁액에 서서히 적가한다. 0.5 시간 후, 냉각 용액을 60mL의 에탄올 및 3.7mL 아세트산의 혼합물에 붇는다. 이 혼합물을 물을 사용하여 희석시키고 또 아세트산 에틸을 사용하여 다수회 추출한다. 모은 유기상을  $\text{MgSO}_4$  상에서 건조시키고 여과하며, 또 용매를 회전증발기상에서 제거한다. 플래쉬 크로마토그래피(용출제: 아세트산 에틸: 석유 에테르 20:80)하여 융점 범위 112 내지  $122^{\circ}\text{C}$ 의 생성물 12.1g를 이론치의 60%의 수율로 수득한다.

원소분석: 이론치: C: 65.9%      실측치: C: 65.7%

H: 5.8%

H: 5.7%

N: 7.7%

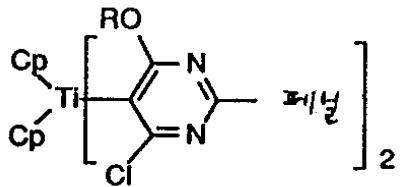
N: 7.6%

Cl: 9.7%

Cl: 9.7%

[실시예 81 내지 90]

실시예 79의 화합물과 유사하게 실시예 81 내지 90의 화합물을 제조한다. 화합물 및 이들의 데이터는 하기 표 10에 나타낸다.



[표 10]

실험 번호	R	융점 [°C]	수 용 량 [%]	원소 분석 [%] 원자 / 이온치 / 산화치
81	페틸	185-200	53	C: 62.3 62.1 H: 4.2 4.5 N: 9.1 8.6 Cl: 11.5 11.0
82	에틸 (A)*	208-218	18	C: 63.3 63.2 H: 4.7 4.6 N: 8.7 8.3 Cl: 11.0 11.0
	에틸 (B)*	215-220	35	C: 63.3 63.0 H: 4.7 4.8 N: 8.7 8.2 Cl: 11.0 11.1
83	이소프로필	105-115	28	C: 64.2 65.2 H: 5.1 5.4 N: 8.3 7.8 Cl: 10.5 9.9
84	이소부틸	103-115	26.4	C: 65.1 65.5 H: 5.5 5.6 N: 8.0 7.5 Cl: 10.1 9.8
85	페닐	78-88	16.2	C: 69.0 68.3 H: 7.2 7.2 N: 6.4 6.3 Cl: 8.2 8.5
86	2-에틸페닐	수지	21.8	C: 67.9 67.9 H: 6.7 6.9 N: 6.9 6.6 Cl: 8.7 8.4

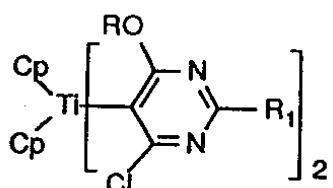
\* (A) 및 (B)는 칼럼 크로마토그래피에 의해 측정될 수 있는 2개의 구조적 이성질체

실시예	R	유점 [°C]	수율 [%]	원소분석 [%]
87	시클로헥실	130-140	25	C: 66.9 67.6 H: 5.6 6.0 N: 7.4 7.0 Cl: 9.4 8.7
88	시클로 헥실메틸 (A)*	188-196	10	C: 67.6 67.4 H: 5.9 6.0 N: 7.2 7.0 Cl: 9.1 9.0
	시클로 헥실메틸 (B)*		15	C: 67.6 66.9 H: 5.9 5.9 N: 7.2 6.8 Cl: 9.1 10.0
89	메톡시에틸	94-104	42.2	C: 61.3 61.9 H: 4.9 5.2 N: 7.9 7.6 Cl: 10.1 9.8
90	페녹시에틸	110-120	22.5	C: 66.6 65.0 H: 4.6 4.9 N: 6.8 6.1 Cl: 8.6 8.1

\* (A) 및 (B)는 한국 크로마토그래피에 의해 제거될 수  
있는 2개의 구조적 이성질체

[실시예 91 내지 96]

실시예 79의 화합물과 유사하게 실시예 91 내지 96의 화합물을 제조한다. 화합물 및 이들의 데이터를 하기 표 11에 나타낸다. 점성 액체인 실시예 91의 화합물을 제외하고는 수지형태의 물질을 수득한다.

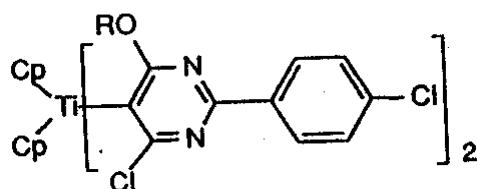


[표 11]

실시예	R	R <sub>1</sub>	수율 [%]	원소분석 [%] 원자 / 이온치 / 실측치
91	3-메틸부트-1-일	n-프로필	40.6	C: 61.7 61.7 H: 7.0 7.1 N: 8.5 8.4 Cl: 10.7 10.0
92	2-에틸-헥실	n-프로필	45	C: 64.4 64.9 H: 7.8 8.3 N: 7.5 6.9 Cl: 9.5 8.5
93	3-메틸부트-1-일	이소프로필	6.2	C: 61.7 59.8 H: 7.0 6.6 N: 8.5 7.8 Cl: 10.7 10.0
94	2-에틸-헥실	이소프로필	41.3	C: 64.4 62.1 H: 7.8 7.7 N: 7.5 7.0 Cl: 9.5 8.9
95	3-메틸부트-1-일	페닐	22	C: 67.2 65.3 H: 8.7 8.9 N: 6.5 5.9 Cl: 8.3 6.7
96	2-에틸-헥실	페닐	-	C: 68.8 68.5 H: 9.2 10.0 N: 6.0 4.8 Cl: 7.5 5.9

[실시예 97 및 98]

실시예 79의 화합물과 유사하게 실시예 97 및 98의 화합물을 제조한다. 화합물 및 이들의 데이터를 하기 표 12에 나타낸다.

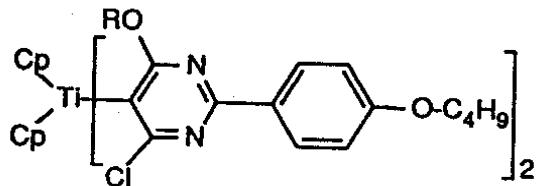


[표 12]

실시예	R	융점 [°C]	수율 [%]	원소분석 [%] 원자 / 이온치 / 실측치
97	2-에틸-헥실	83-95	42	C: 62.6 62.8 H: 5.9 6.1 N: 6.4 5.9 Cl: 16.1 15.7
98	페녹시에틸	107-117	15.5	C: 61.5 62.1 H: 4.0 4.3 N: 6.2 6.1 Cl: 15.8 15.4

[실시예 99 및 100]

실시예 79의 화합물과 유사하게 실시예 99 및 100의 화합물을 제조한다. 화합물 및 이들의 데이터를 하기 표 13에 나타낸다.

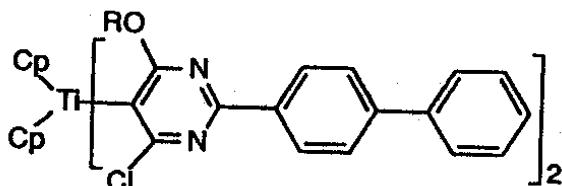


[표 13]

실시예	R	융점 [°C]	수율 [%]	원소 분석 [%] [원자 / 이온치 / 실측치]
99	3-메틸부트-1-일	90-110	65	C: 66.0 66.0 H: 6.7 6.9 N: 6.4 6.3 Cl: 8.1 8.2
100	2-에틸-제실	수지	28.7	C: 67.7 69.7 H: 7.4 7.9 N: 5.9 5.5 Cl: 7.4 7.0

[실시예 101 내지 103]

실시예 79의 화합물과 유사하게 실시예 101 및 103의 화합물을 제조한다. 화합물 및 이들의 데이터를 하기 표 14에 나타낸다.

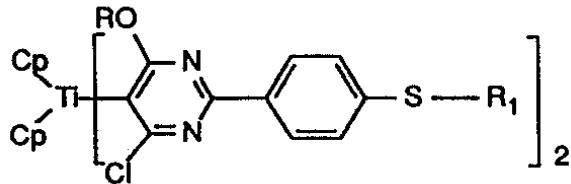


[표 14]

실시예	R	융점 [°C]	수율 [%]	원소 분석 [%] [원자 / 이온치 / 실측치]
101	3-메틸부트-1-일	73-83	7.3	C: 70.8 70.8 H: 5.7 6.2 N: 6.4 5.6 Cl: 8.0 7.3
102	2-에틸-제실	73-85	33.5	C: 72.0 72.1 H: 6.7 6.8 N: 5.8 5.2 Cl: 7.3 7.0
103	페녹시에틸	110-120	13	C: 71.0 71.0 H: 4.7 5.1 N: 5.7 5.6 Cl: 7.2 7.0

[실시예 104 내지 110]

실시예 79의 화합물과 유사하게 실시예 104 내지 110의 화합물을 제조한다. 화합물 및 이들의 데이터를 하기 표 15에 나타낸다.

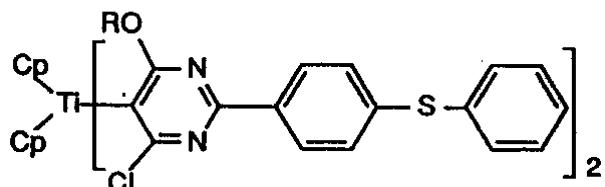


[표 15]

실시례	R	R <sub>1</sub>	유점 [°C]	수용 [%]	원소 분석 [%]		
					원자 / 이온화 / 총분석	원자 / 이온화 / 총분석	원자 / 이온화 / 총분석
104	3-메틸부트-1-일	옥 틸	수지	47.0	C: 66.1 H: 7.3 N: 5.5 S: 6.3 Cl: 7.0	65.7 7.2 5.1 6.1 7.4	
105	에 틸	옥 틸	수지	15.5	C: 64.3 H: 6.7 N: 6.0 S: 6.9 Cl: 7.6	64.7 6.9 5.5 6.3 7.1	
106	페녹시에틸	옥 틸	수지	40.4	C: 66.6 H: 6.3 N: 5.0 S: 5.7 Cl: 6.3	66.8 6.3 5.0 5.6 6.2	
107	에 틸	메 틸	155-165	44.6	C: 58.6 H: 4.6 N: 7.6 S: 8.7 Cl: 9.6	59.7 4.9 7.2 8.3 9.1	
108	3-메틸부트-1-일	메 틸	102-112	45.0	C: 61.4 H: 5.7 N: 6.8 S: 8.6 Cl: 7.8	61.4 5.8 6.6 8.7 7.5	
109	2-에틸-헥실	메 틸	수지	24.6	C: 63.3 H: 6.5 N: 6.2 S: 7.8 Cl: 7.1	61.4 6.2 5.9 7.7 7.0	
110	페녹시에틸	메 틸	101-110	15.0	C: 62.5 H: 4.6 N: 6.1 S: 7.0 Cl: 7.7	63.3 5.0 5.7 6.4 7.2	

[실시례 111 내지 113]

실시례 79의 화합물과 유사하게 실시례 111 내지 113의 화합물을 제조한다. 화합물 및 이들의 데이터를 하기 표 16에 나타낸다.



[표 16]

실시예	R	융점 [°C]	수율 [%]	원소분석 [%]	
				원자	이론치
111	3-메틸부트 -/-일	87-97	20.8	C: 66.0 H: 5.3 N: 5.9 S: 7.5 Cl: 6.8	65.5 5.3 5.9 7.5 6.7
112	2-에틸- 헥실	67-77	44.6	C: 67.6 H: 6.1 N: 5.4 S: 6.2 Cl: 6.9	67.9 6.3 5.2 6.3 6.8
113	페녹시에틸	94-104	32.7	C: 66.6 H: 4.4 N: 5.3 S: 6.8 Cl: 6.1	67.7 4.9 5.1 6.5 5.9

[실시예 114]

[비스(시클로펜타디엔일)비스[6-클로로-2-(p-N, N-디메틸아미노페닐)-4-(3-메틸부틸-옥시)피리미딘일]티타늄의 제조]

실시예 79에 기재된 방법과 유사하게 표제 화합물을 제조한다. 이 화합물은 105 내지 115°C의 융점 범위를 갖고 이론치의 16%의 수율로 수득한다.

원소분석: 이론치: C: 64.8%      실측치: C: 64.7%

H: 6.4%      H: 6.5%

N: 10.3%      N: 10.7%

Cl: 8.7%      Cl: 8.8%

[실시예 115]

[비스(시클로펜타디엔일)비스[6-클로로-4-(3-메틸부트-1-옥시)-2-피롤로피리미딘일]티타늄의 제조]

실시예 79에 기재된 방법과 유사하게 표제 화합물을 제조한다. 이 화합물은 152 내지 158°C의 융점 범위를 갖고 이론치의 38%의 수율로 수득한다.

원소분석: 이론치: C: 61.6%      실측치: C: 59.2%

H: 5.7%      H: 5.6%

N: 11.9%      N: 11.0%

Cl: 10.0%      Cl: 9.4%

[실시예 116]

[비스(시클로펜타디엔일)비스[4,6-디-(3-메틸부트-1-옥시)-2-페닐피리미딘일]티타늄의 제조]

실시예 79에 기재된 방법과 유사하게 표제 화합물을 제조한다. 이 화합물은 173 내지 175°C의 융점 범위를 갖고 이론치의 37%의 수율로 수득한다.

원소분석: 이론치: C: 72.1%      실측치: C: 72.3%

H: 7.7%      H: 7.8%

N: 6.7%      N: 6.6%

[실시예 117]

[비스(시클로펜타디엔일)비스[6-클로로-4-(2-에틸헥실옥시)피리미딘일]티타늄의 제조]

실시예 79에 기재된 방법과 유사하게 표제 화합물을 제조한다. 이 화합물은 이론치의 49%의 수율로 수지로 수득한다.

원소분석: 이론치: C: 61.7%      실측치: C: 61.9%

H: 7.0%      H: 7.4%

N: 8.5%      N: 8.1%

CI: 10.7%

CI: 10.0%

## [실시예 118]

## [비스(시클로펜타디엔일)-[4-클로로-6-(3-메틸부트-1-옥시)-2-페닐피리미딘일]아세톡시티타늄의 제조]

200ml의 테트라하이드로푸란중의 디이소프로필아민 15.6ml(0.11몰)의 용액에 질소 분위기하, 0°C에서 69ml(0.11몰, 1.6M)의 부틸리튬을 15분간에 걸쳐 적가한다. 상기 용액을 -70 내지 -60°C에서 2시간에 걸쳐 1000ml의 테트라하이드로푸란중의 티타노센 디클로라이드 24.9g(0.1몰) 및 27.7g(0.1몰)의 4-클로로-6-(3-메틸부트-1-옥시)-2-페닐피리미딘의 혼탁액에 적가한다. 상기 반응 혼합물을 -70°C에서 1시간 동안 교반하고 교반하면서 물 및 19.0g(0.23몰)의 아세트산에 뜯는다. 생성한 적색-오렌지 유제를 <sup>®</sup>Hyflo를 통하여 여과한다. 유기상을 제거하고, 황산 마그네슘상에서 건조시키며 또 여과하고 회전 증발기상에서 증발시킨다. 잔류물을 헥산:아세트산 에틸 3:1을 용출제로 사용하여 플래쉬 크로마토그래피에 의해 정제하여 융점 158°C를 갖는 황색 분말인 표제 화합물 11.2g(이론치의 22.4%)을 수득한다.

원소분석: 이론치: C: 62.4%      실측치: C: 62.9%

H: 5.8%

H: 5.8%

N: 5.6%

N: 4.6%

CI: 7.1%

CI: 7.0%

## [실시예 119]

## [비스(시클로펜타디엔일)-[4-클로로-6-(3-메틸부트-1-옥시)-2-페닐피리미딘일]벤조일옥시티타늄의 제조]

아세트산을 벤조산으로 대체한 이외에는 실시예 118의 화합물과 유사하게 표제 화합물을 제조한다. 118 내지 120°C의 융점을 갖는 오렌지색 분말로서 표제 화합물 2.6g(이론치의 4.6%)을 수득한다.

원소분석: 이론치: C: 66.1%      실측치: C: 66.3%

H: 5.6%

H: 5.6%

N: 5.0%

N: 4.6%

CI: 6.3%

CI: 6.4%

## [실시예 120]

## [비스(시클로펜타디엔일)비스[3,5-디클로로-1-페닐피라졸-4-일]티타늄의 제조]

## 120.1: N-페닐-3,5-디클로로피라졸

에이.미카엘리스 및 에이취.로머등이 Berichte XXXIII, 3009(1898)에 기재한 방법에 의해 N-페닐-3,5-디클로로피라졸의 제법을 실행한다. 그러나, 상기 기재된 바와 같이 22 내지 26°C의 융점 범위를 갖는 N-페닐-3,5-디클로로피라졸을 고체가 아니라 담황색오일로서 수득한다.

원소분석: 이론치: C: 50.8%      실측치: C: 50.8%

H: 2.8%

H: 3.0%

N: 13.2%

N: 13.3%

CI: 33.3%

CI: 32.9%

## 120.2:

## 비스(시클로펜타디엔일)[4-클로로-6-(3-메틸부트-1-옥시)-2-페닐피리미딘일]벤조일시티타늄

실시예 80의 화합물과 유사하게 표제 생성물을 제조한다. 그러나 4-클로로-6-(3-메틸부트-1-옥시)-2-페닐피리미딘을 N-페닐-3,5-디클로로피라졸로 대체한다. 이 화합물을 상이한 방법으로 단리한다; 리튬 디이소프로필아민을 부가한 후, 반응 혼합물을 물/아세트산에 부어 적색 침전물을 수득한다. 침전물을 여과하고, 물로 세척하며 234 내지 244°C의 융점 범위를 갖는 표제 화합물을 이론치의 80.4%의 수율로 수득한다.

원소분석: 이론치: C: 55.9%      실측치: C: 55.9%

H: 3.4%

H: 3.8%

N: 9.3%

N: 8.9%

CI: 23.6%

CI: 22.0%

## [실시예 121]

## [니스에서의 반응성 시험]

하기 성분들을 혼합하여 광경화성 조성물을 수득한다:

10.0g의 디펜타에리트리톨 모노히드록시펜타아크릴레이트, <sup>®</sup>SR 399, 영국 버크셔 소재 사르토머 컴파니 제품,

15.0g의 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 영국 버크셔 소재 사르토머 컴파니 제품,

15.0g의 N-비닐피롤리돈, 플루카 제품,

10.0g의 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 데구사 제품,

50.0g의 우레탄 아크릴레이트 <sup>®</sup> Actilan AJ20, 소시에테 나쇼날 데스 로우드레스 엣 엑스플로시프스 제품,

0.3g의 유동보조제 <sup>®</sup> Byk 300, Byk-Mallinckrodt 제품.

상기 조성물의 일부를 고체 함량을 기준하여 본 발명에 따른 0.3%의 티타노센 광개시제와 혼합한다. 모든 조작을 적색 광하에서 실행한다. 개시제와 혼합된 시료를 200  $\mu\text{m}$  알루미늄 호일에 도포한다. 건조층 두께는 60 $\mu\text{m}$ 이다. 76 $\mu\text{m}$  두께의 폴리에스테르 필름을 상기 층에 도포하고, 상이한 광학 밀도(Stauffer wedge)를 갖는 21단계의 표준 시험 네가티브를 그위에 놓는다. 시료를 제2 자외선 투명 필름으로 덮고 진공에 의해 금속판에 대하여 압축시킨다. 5kW의 램프를 이용하여 30cm의 거리를 두고 제1 시험에서는 5초간, 제2 시험에서는 10초간 또 제3 시험에서는 20초간 노출시킨다. 노출후, 필름 및 마스크를 제거하고, 노출층을 23°C에서 초음파 욕중의 에탄올에서 10초간 현상시킨다. 팬 보조되는 오븐중의 40°C에서 5분간 건조를 실행한다. 사용된 개시제계의 감도는 점착없이 상형성된 최종 웨지 단계로 표시된다. 단계의 수가 높을수록, 시험계의 감도는 더 높다.

시험 결과를 하기 표 17 및 18에 나타낸다.

[표 17]

실시예의 화합물	하기 시간동안 노출한후 상형성 단계수			
	5초	10초	20초	노출후
60	9	12	15	
61	8	11	13	
62	8	11	13	
65	7	10	13	
72	7	7	11	
74	8	11	13	
75	9	11	14	

[표 18]

실시예의 화합물	하기 시간동안 노출한후 상형성 단계수			
	5초	10초	20초	노출후
58	8	10	13	
63	7	9	12	
68	7	9	12	
73	9	11	15	
76	7	9	12	

[실시예 122]

[땡납 내식막에서의 반응성 시험]

하기 성분으로부터 조성물을 제조한다:

37.64g의 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 <sup>®</sup>SR 444, 영국 버크셔 소재,

사르토머 컴퍼니 제품,

10.76g의 헥사메톡시메틸멜라민 <sup>®</sup>Cymel 301, 아메리칸 시안아미드 코포레이숀 제품, 카르복시기를 함유하는 47.30g의 열가소성 아크릴레이트 <sup>®</sup>Carboset 525,

미합중국 오하이오 소재의 비.에프.굿리치 제품,

4.30g의 폴리비닐피롤리돈 PVP 30, 스위스연방 주그 소재의 GAF AG제품.

100g의 상기 조성물에 0.5g의 이르가리트 그린, 319.0g의 염화 메틸렌 및 30.0g의 메탄올을 부가한다.

상기 조성물의 일부를 고체 함량을 기준하여 0.3%의 시험 티타노센 화합물과 혼합한다. 모든 조작은 적색 광하에서 실행한다. 개시제가 혼합된 시료를 30 $\mu\text{m}$ 의 건조층 두께로 200 $\mu\text{m}$ 의 알루미늄 호일에 도포한다. 팬 보조되는 오븐중, 60°C에서 15분간 가온시키는 것에 의해 용매를 제거한다. 76 $\mu\text{m}$  두께의 폴리에스테르 필름을 상기 층에 도포하고 또 상이한 광학 밀도(Stauffer wedge)를 갖는 21단계의 표준화 시험 네가티브를 그 위에 놓는다. 시료를 제2 자외선 투명 필름으로 덮고 진공에 의해 금속판에 대해 압축한다. 시료를 30 cm 거리에서 5kW 램프를 사용하여 제1 시험에서는 10초간, 제2 시험에서는 20초간 또 제3 시험에서는 40초간 노출시킨다. 노출시킨 후, 필름 및 마스크를 제거하고, 초음파욕중의 23°C에서 노출층을 현상제 A\*를 사용하여 4분간 현상시킨 다음 건조시킨다. 사용된 개시제의 감도는 점착성 없이 상형성된 최종 웨지 단계로 표시된다. 단계수가 높으면 높을수록, 계의 감도는 더 높다.

그 결과를 하기 표 19 및 20에 나타낸다.

\*현상제 A는 다음을 포함한다:

15.00g의 나트륨 메타실리케이트.9H<sub>2</sub>O

0.16g의 수산화 칼륨

3.00g의 폴리에틸렌 글리콜 6000

0.50g의 레볼린산

1000.0g의 탈이온수.

[표 19]

실험 예의 화합물	하기 시간동안 노출한후 상형성 단계수			
	10초	20초	40초	노출 후
61	8	11	13	
62	8	10	13	
65	7	9	12	

[표 20]

실험 예의 화합물	하기 시간동안 노출한후 상형성 단계수			
	10초	20초	40초	노출 후
58	9	12	15	
60	9	12	15	
63	8	10	13	
64	8	10	13	
68	8	10	13	

[실시 예 123]

[에칭 내식막 배합물에서의 반응성]

하기 성분들을 광경화성 조성물과 혼합한다:

10.0g의 디펜타에리트리톨 모노히드록시펜타아크릴레이트, ®SR 399,

영국 버크셔에 소재하는 사르토머 컴파니 제품,

15.0g의 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 영국 버크셔에 소재하는 사르토머 컴파니 제품,

15.0g의 N-비닐피롤리돈, 플루카 제품,

10.0g의 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 데구사 제품,

50.0g의 우레탄 아크릴레이트 ®Actilan AJ20, 소이에테 나쇼날 데스 포우드레스 엣 엑스플로시프스

제품,

0.3g의 유동 보조제 <sup>®</sup>Byk 300, Byk-Mallinckrodt 제품.

상기 조성물의 일부를 고체 함량을 기준하여 0.3%의 본 발명에 따른 티타노센 광 개시제와 혼합한다. 모든 조작은 적색 광하에서 실행한다. 개시제와 혼합된 시료를 두께 100  $\mu\text{m}$  로 300  $\mu\text{m}$ 의 알루미늄 호일에 도포한다. 건조층 두께는 60  $\mu\text{m}$  내지 70  $\mu\text{m}$  이다. 76  $\mu\text{m}$  두께의 폴리에스테르 필름을 상기 층에 도포하고, 또 상이한 광학 밀도(Stauffer wedge)의 21단계를 갖는 표준화 시험 네가티브를 그 위에 놓는다. 시료를 제2 UV 투명 폴리에스테르 필름으로 덮고 진공을 이용하여 금속판에 대하여 압축시킨다. 30cm 거리에서 5kW 램프를 이용하여 제1 시험에서는 5초간, 제2 시험에서는 10초간 또 제3 시험에서는 20초간 노출시킨다. 노출시킨 후, 필름 및 마스크를 제거하고, 노출층을 23°C, 초음파욕중의 에탄올에서 10초간 현상시킨다. 팬 보조되는 오븐중, 40°C에서 5분간 건조시킨다. 사용된 개시제계의 감도는 점착성 없이 상형성된 최종 웨지 단계로써 표시된다. 단계수가 높을 수록, 시험계의 감도는 더 높다. 그 결과를 하기 표 21에 나타낸다.

[표 21]

실험의 화합물	화기 시간동안 노출한후 생활성 단계수			
	5초	10초	20초	노출 후
107	11	14	17	
108	12	15	18	
110	11	13	16	
111	10	12	15	
112	11	13	16	
113	11	13	16	
114	13	15	18	
120	9	11	13	

실험의 화합물	화기 시간동안 노출한후 생활성 단계수			
	5초	10초	20초	노출 후
81	11	14	17	
82B	8	11	13	
83	9	12	14	
84	10	13	15	
85	11	14	16	
87	10	12	15	
88A	10	12	15	
89	11	14	17	
90	11	13	16	
97	11	13	16	
98	10	12	15	
101	10	12	15	
102	12	15	18	
103	10	13	16	
99	10	13	16	
100	10	13	16	
105	10	12	15	
106	10	13	16	

[실시예 124]

[땀납 레지스트 배합물에서의 반응성]

하기 성분으로부터 조성물을 제조한다:

37.64g의 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 데구사 제품,

10.76g의 헥사메톡시메틸멜라민 ®Cymel 301, 아메리칸 시안아미드 코포레이숀 제품, 3 내지 5%의 카르복

시기를 함유하는 47.30g의 폴리아크릴레이트 ®Carboset 525,

미합중국 오하이오에 소재하는 비.에프.굿리치 제품,

4.30g의 폴리비닐피롤리돈 PVP 30, 스위스 연방의 주크에 소재하는 GAF 아게 제품.

상기 조성물 100g에 0.5g의 Irgalith Green, 319.0g의 염화메틸렌 및 30.0g의 메탄올을 부가한다. 상기 조성물의 일부를 고체 함량을 기준하여 시험될 0.3%의 티타노센 화합물과 혼합한다. 모든 조작은 적색 광학에서 실행한다. 개시제와 혼합된 시료를 200 $\mu\text{m}$  두께로 300 $\mu\text{m}$ 의 알루미늄 호일에 도포한다. 건조층 두께는 30 내지 35 $\mu\text{m}$ 이다. 시료를 실온에서 5분간 건조시킨다. 팬이 보조되는 오븐중 60°C에서 15분간 가온시키는 것에 의해 용매를 제거한다. 76 $\mu\text{m}$  두께의 폴리에스테르 필름을 층에 도포하고, 상이한 광학밀도 (Stauffer wedge)의 21단계를 갖는 표준화 시험 네가티브를 그위에 놓는다. 시료를 제2 자외선 투명 폴리에스테르 필름으로 덮고 또 진공에 의해 금속판에 대하여 압축시킨다. 시료를 30cm 거리에서 5kW의 펌프를 이용하여 제1 시험에서는 10초, 제2 시험에서는 20초간 또 제3 시험에서는 40초간 노출시킨다. 노출시킨 후, 필름 및 마스크를 제거하고, 노출층을 초음파욕중, 23°C에서 4분간 현상제\*로 현상시킨 다음 40°C에서 5분간 건조시킨다. 사용된 개시제의 강도는 점착성 없이 상형성된 최종 웨지 단계로 표시된다. 단계수가 높을수록 계의 강도는 더 높다.

그 결과를 하기 표 22에 나타낸다.

\*현상제는 다음을 포함한다:

15.00g의 나트륨 메타실리케이트.9H<sub>2</sub>O

0.16g의 수산화 칼륨

3.00g의 폴리에틸렌 글리콜 6000

0.50g의 레볼린산

1000.5g의 탈이온수.

[표 22]

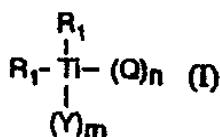
설비의화물	최저시간동안 노출한 후 상용성 단계수			
	10초	20초	40초	노출후
81	12	14	17	
82 B	12	14	17	
83	11	14	16	
84	11	13	16	
85	11	13	16	
87	10	12	15	
88 A	10	12	15	
89	12	14	17	
90	11	13	16	
97	12	14	16	
98	10	12	15	
101	10	12	15	
102	13	15	17	
103	10	12	15	
99	11	13	16	
100	11	13	15	
105	11	13	16	
106	11	13	16	

설비의화물	최저시간동안 노출한 후 상용성 단계수			
	10초	20초	40초	노출후
107	12	14	17	
108	13	16	19	
110	11	13	16	
111	11	13	15	
112	11	13	16	
113	10	12	15	
114	15	17	20	
120	10	12	15	

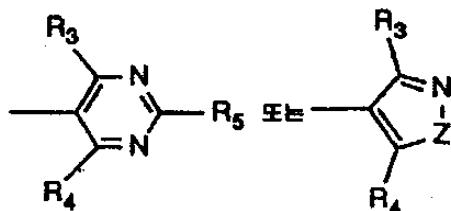
## (57) 청구의 범위

청구항 1

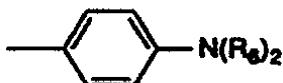
하기 일반식(I)의 화합물:



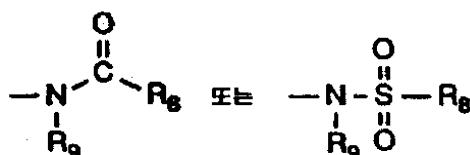
상기식에서,  $\text{R}_1$  라디칼들은 서로 독립해서 시클로펜타디엔일, 인덴일 또는 4,5,6,7-테트라하이드로인덴일이고, 이들 라디칼들은 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$  알킬,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$  알콕시,  $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{18}$  알켄일,  $\text{C}_5\text{-}\text{C}_8$  시클로알킬,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  알킬- $\text{C}_5\text{-}\text{C}_8$  시클로알킬, 페닐, 나프틸, 페닐-치환된  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$  알킬,  $-\text{Si}(\text{R}_2)_3$ ,  $-\text{Ge}(\text{R}_2)_3$ , 시아노,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  또는 I에 의해 치환되며, 또 두개의  $\text{R}_2$  라디칼들은 서로 독립해서  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$  알킬,  $\text{C}_5\text{-}\text{C}_8$  시클로알킬, 또는 비치



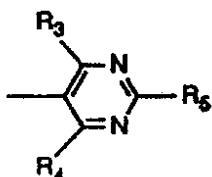
환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$  알킬-치환된 페닐 또는 벤질이며, Q는 라디칼이고, Z는  $-\text{NR}_{10}-$ ,  $-\text{O}-$  또는  $-\text{S}-$ 이며, Y는  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{CN}$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-\text{페닐}$  또는  $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{CH}_3$ 이고, n은 1 또는 2이며, m은 0 또는 10이고, 이때 n 및 m의 합은 20이어야하고,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  및  $\text{R}_5$ 는 서로 독립해서 수소,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ , 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  알콕시-,  $\text{C}_5\text{-}\text{C}_6$  시클로알킬- 또는 페닐-치환된  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$  알킬, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  알킬-치환된  $\text{C}_3\text{-}\text{C}_8$  시클로알킬 또는 아다만틸이거나, 또는  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  및  $\text{R}_5$ 는 페닐, 피릴, 푸릴, 티엔일, 이미다졸릴, 피리딜, 나프틸, 안트릴, 페난트릴 또는 비페닐릴이고, 이들 페닐, 피릴, 푸릴, 티엔일, 이미다졸릴, 피리딜, 나프틸, 안트릴, 페난트릴 또는 비페닐릴 라디칼들은 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$  알킬, 시클로펜틸, 시클로헥실,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$  알킬티오,  $-\text{NR}_8\text{R}_9$ , 페닐, 페닐티오 및/또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$  알콕시에 의해 치환되거나 또는  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  및  $\text{R}_5$ 는 비치환된  $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{12}$  알켄일이거나 또는 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  알킬-,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  알콕시-,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  알킬티오-,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  또는  $\text{I}^-$ -치환된 페닐 또는



에 의해 치환된  $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{12}$  알켄일이고, 또는  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  및  $\text{R}_5$ 는 비치환되거나 또는  $\text{C}_5\text{-}\text{C}_8$  시클로알킬- 또는 페녹시-치환된  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$  알콕시, 중간에 한개 이상의 산소원자를 포함하는  $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{12}$  알콕시, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  알킬-치환된  $\text{C}_3\text{-}\text{C}_{12}$  시클로알콕시, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  알콕시 및/또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  알킬-치환된 페녹시, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  알킬-치환된 벤질옥시, 테트라하이드로푸르푸릴옥시,  $\text{C}_2\text{-}\text{C}_6$  알켄일옥시,  $-\text{O}-\text{Si}-(\text{R}_7)_3$ ,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$  알킬티오,  $\text{C}_3\text{-}\text{C}_8$  시클로알킬티오, 비치환된 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  알킬- 및/또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  알콕시-치환된 벤질티오, 비치환된 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  알킬- 및/또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  알콕시-치환된 페닐티오,  $-\text{S}(\text{O})\text{R}_8$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}_8$ ,



$-\text{N}(\text{R}_9)_2$ , 그리고,  $\text{R}_3$  및  $\text{R}_4$ 는 동시에 수소가 아니고, 또



라티칼중의 한개 이상의 라디칼  $\text{R}_3$  또는  $\text{R}_4$ 는 비치환되거나 또는  $\text{C}_5\text{-}\text{C}_8$  시클로알킬- 또는 페녹시- 치환된  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$  알콕시, 중간에 한개 이상의 산소원자를 포함하는  $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{12}$  알콕시, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  알킬-치환된  $\text{C}_3\text{-}\text{C}_{12}$  시클로알콕시, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  알콕시- 및/또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  알킬-치환된 페녹시, 비치환된 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  알킬-치환된 벤질옥시 테트라하이드로푸르푸릴옥시 또는  $\text{C}_2\text{-}\text{C}_6$  알켄일옥시이고, Z는  $-\text{NR}_{10}-$ 인 경우,  $\text{R}_3$  및  $\text{R}_4$ 는  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  또는  $\text{I}$ 이고, 두개  $\text{R}_6$  라디칼은 서로 독립해서  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  알킬 또는  $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{10}$  알켄일이며, 또는 두개  $\text{R}_6$  라디칼은 이들이 결합된 질소원자와 합쳐져서 모르폴리노 라디칼을 형성하며,  $\text{R}_7$ 은  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$  알킬,  $\text{C}_5\text{-}\text{C}_8$  시클로알킬 또는 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$  알킬-치환된 페닐이고,  $\text{R}_8$ 은 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  알킬-치환된 페닐 또는  $\alpha$ -삼차  $\text{C}_4\text{-}\text{C}_6$  알킬이며,  $\text{R}_9$ 은 비치환되거나 또는 페닐-,  $\text{C}_7\text{-}\text{C}_{12}$  알킬페닐-,  $\text{C}_5\text{-}\text{C}_8$  시클로알킬- 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  알킬-  $\text{C}_5\text{-}\text{C}_8$  시클로알킬-치환된  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$  알킬, 비치환되거나 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  알킬