

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5455337号  
(P5455337)

(45) 発行日 平成26年3月26日 (2014. 3. 26)

(24) 登録日 平成26年1月17日 (2014. 1. 17)

(51) Int. Cl.	F I	
<b>CO8C</b> 19/08 (2006.01)	CO8C	19/08
<b>CO8F</b> 8/04 (2006.01)	CO8F	8/04
<b>CO8F</b> 36/14 (2006.01)	CO8F	36/14
<b>BO1J</b> 31/22 (2006.01)	BO1J	31/22 M
<b>BO1J</b> 31/24 (2006.01)	BO1J	31/24 M
請求項の数 1 外国語出願 (全 53 頁)		

(21) 出願番号 特願2008-212062 (P2008-212062)  
 (22) 出願日 平成20年8月20日 (2008. 8. 20)  
 (65) 公開番号 特開2009-57555 (P2009-57555A)  
 (43) 公開日 平成21年3月19日 (2009. 3. 19)  
 審査請求日 平成23年8月18日 (2011. 8. 18)  
 (31) 優先権主張番号 102007039525.8  
 (32) 優先日 平成19年8月21日 (2007. 8. 21)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 505422707  
 ランクセス・ドイチュランド・ゲーエムベ  
 ーハー  
 ドイツ・50569・ケルン・ケネディブ  
 ラッツ・1  
 (74) 代理人 100064908  
 弁理士 志賀 正武  
 (74) 代理人 100089037  
 弁理士 渡邊 隆  
 (74) 代理人 100108453  
 弁理士 村山 靖彦  
 (74) 代理人 100110364  
 弁理士 実広 信哉

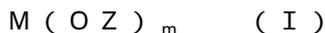
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニトリルゴムをメタセシス分解するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ニトリルゴムの分子量を低下させるための方法であって、  
 ニトリルゴムを、周期律表の遷移族 6 または 8 の金属をベースとする錯体触媒であって、  
 前記金属にカルベン様の方式で結合された少なくとも 1 個の配位子を有するメタセシス触  
 媒、およびさらに一般式 (I) :



[ 式中、

M が、元素周期律表の遷移族 4、5 または 6 の遷移金属であり、

m が、4、5 または 6 であり、そして

基 Z は同一であっても異なってもよいが、それぞれ、1 ~ 3 2 個の炭素原子を有し、  
 さらに 1 ~ 1 5 個のヘテロ原子を有していてもよい、直鎖状、分岐状、脂肪族、環式、複  
 素環式または芳香族基である ]

の化合物と接触させ、

前記メタセシス触媒と前記一般式 (I) の化合物とが、1 : 1 0 0 0 から 1 : 1 までのメ  
 タセシス触媒の一般式 (I) の化合物に対するモル比で使用される、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の触媒系の存在下にメタセシスによってニトリルゴムの分子量を低下さ

せるための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

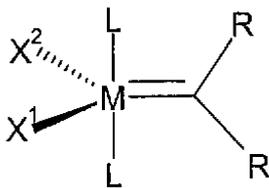
メタセシス反応は化学合成において、たとえば閉環メタセシス(RCM)、交叉メタセシス(CM)または開環メタセシス(ROMP)の形態で広く使用されている。メタセシス反応は、たとえば、オレフィンの合成のため、不飽和ポリマーの解重合のため、およびテレケリックポリマーの合成のために用いられる。

【0003】

メタセシス触媒は、特に、(特許文献1)および(特許文献2)からも公知である。それらは基本的には次の構造を有している：

【0004】

【化1】



[式中、Mはオスミウムまたはルテニウムであり、基Rは同一であっても異なってもよい有機基であって広く各種の構造をとることが可能であり、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>はアニオン性配位子であり、そして配位子Lは、電荷を持たない電子供与体である]。文献において、そのようなメタセシス触媒の文脈における「アニオン性配位子」という用語は常に、金属中心から個々に見たときに、閉じた電子殻に負の電荷を有している配位子を指している。

【0005】

近年になって、メタセシス反応は、ニトリルゴムの分解の面での重要性が増してきた。

【0006】

本発明の目的においては、ニトリルゴム(略して「NBR」と呼ぶ)は、少なくとも1種の、不飽和ニトリル、少なくとも1種の共役ジエン、および適切であるならば1種または複数のさらなる共重合性モノマーのコポリマーまたはターポリマーであるニトリルゴムである。

【0007】

水素化ニトリルゴム(略して「HNBR」と呼ぶ)は、ニトリルゴムを水素化することにより得られる。したがって、HNBR中の共重合ジエン単位のC=C二重結合が、全面的または部分的に水素化される。共重合ジエン単位の水素化度は通常50~100%の範囲である。

【0008】

水素化ニトリルゴムは特殊ゴムであって、極めて良好な耐熱性、優れた耐オゾン性および耐薬品性、ならびに優れた耐油性を有する。

【0009】

上述のHNBRの物理的および化学的性質が、極めて良好な機械的性質、特に高い耐摩耗性と組み合わさっている。この理由から、HNBRは各種広い分野において広汎な用途を有している。HNBRは、たとえば、自動車分野におけるシーリング材、ホース、ベルトおよび緩衝要素、さらには原油生産分野における油井シール材およびバルブシール材、ならびに、飛行機産業、電子産業、機械構築および造船における多くの部品に使用されて

いる。

【0010】

通常市場で商品として入手可能なHNBRは、55～120の範囲のムーニー粘度（ML1+4、100）を有しているが、これは、約200000～700000の範囲の数平均分子量 $M_n$ （測定方法：ポリスチレン標準に対するゲル浸透クロマトグラフィー（GPC））に相当する。測定される多分散性指数PDI（ $PDI = M_w / M_n$ 、ここで、 $M_w$ は重量平均分子量、そして $M_n$ は数平均分子量である）は、分子量分布の幅に関する情報を与えるが、多くの場合3以上である。残存二重結合含量は通常1～18%の範囲である（IR分光光度法により測定）。

【0011】

HNBRの加工性は、そのムーニー粘度が比較的に高いために、厳しい限界が存在する。多くの用途において、分子量がより低い、したがってムーニー粘度がより低いHNBRが望ましいであろう。それによって、加工性が顕著に改良されるであろう。

【0012】

過去においても、分解によってHNBRの鎖長を短くするための試みが多数実施されてきた。たとえば、熱機械的処理（混練）によって分子量を低下させることができる（（特許文献3））。しかしながら、この熱機械的分解は、部分酸化によって分子の中にヒドロキシル、ケト、カルボン酸およびカルボン酸エステル基のような官能基が導入され、その上、ポリマーの微細構造が実質的に変化してしまうという難点を有している。

【0013】

長い間、55未満の範囲のムーニー粘度（ML1+4、100）または $M_n < 約 200000 g / 摩尔$ の数平均分子量に相当する低モル質量を有するHNBRを、既存の製造方法によって製造することは不可能であったが、その理由は、第一には、NBRの水素化においてムーニー粘度の段階的上昇が起こり、第二には、水素化に使用されるNBR供給原料の質量を意のままに低下させることができないからであるが、そうしないと、ゴムの粘着性が強すぎて、使用される工業プラントでの作業がもはや不可能となるためである。既存の工業プラントにおいて、困難なく作業をすることが可能なNBR供給原料の最低のムーニー粘度は、約30ムーニー単位（ML1+4、100）である。そのようなNBR供給原料を使用して得られる水素化ニトリルゴムのムーニー粘度は、約55ムーニー単位（ML1+4、100）である。ムーニー粘度は、ASTM標準D1646に従って測定する。

【0014】

より最近の従来技術においては、分解による水素化の前のニトリルゴムの分子量を、30ムーニー単位未満のムーニー粘度（ML1+4、100）、または $M_n < 70000 g / 摩尔$ の数平均分子量とすることによって、この問題を解決している。分子量の低下は、メタセシスによって実施されるが、その場合、低分子量1-オレフィンが通常添加される。ニトリルゴムのメタセシスについては、たとえば、（特許文献4）、（特許文献5）、および（特許文献6）に記載がある。メタセシス反応を、水素化反応と同一の溶媒の中で実施するのが好都合であるが、それは、分解反応が完了した後で次の水素化にかける前に、分解されたニトリルゴムを溶媒から単離する必要がないからである。メタセシス分解反応は、メタセシス触媒を使用して触媒反応させられるが、その触媒は、極性基、特にニトリル基に耐性がある。

【0015】

（特許文献4）および（特許文献5）には、オレフィンメタセシスにより、ニトリルゴム出発ポリマーを分解させ、次いで水素化することによって、低ムーニー粘度を有するHNBRを得ることを含む方法が記載されている。この場合、ニトリルゴムを、第一の工程において、共オレフィン、およびオスミウム、ルテニウム、モリブデンまたはタングステンをベースとする特殊な錯体触媒の存在下に反応させ、第二の工程において水素化をしている。この方法においては、30000～250000の範囲の重量平均分子量（ $M_w$ ）、3～50の範囲のムーニー粘度（ML1+4、100）、そして2.5未満の多

10

20

30

40

50

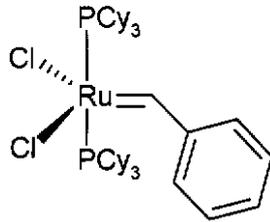
分散性指数 PDI を有する水素化ニトリルゴムを得ることが可能である。

【0016】

ニトリルゴムのメタセシスは、たとえば、次式の触媒であるビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリドを使用して実施することができる。

【0017】

【化2】



グラブス (I) 触媒

10

【0018】

メタセシスおよび水素化の結果として、そのニトリルゴムは、従来技術によってこれまで製造することが可能であった水素化ニトリルゴムよりも、分子量が低く、分子量分布が狭い。

20

【0019】

しかしながら、そのメタセシスを実施させるために使用されるグラブス (I) 触媒の量が多い。(特許文献6)における実験では、それらは、使用されるニトリルゴムを基準にして、307 ppmおよび61 ppmのRuである。必要とされる反応時間も長く、分解後の分子量はまだ比較的に高い((特許文献6)の実施例3を参照、 $M_w = 180000$  g/mol、 $M_n = 71000$  g/mol)。

【0020】

(特許文献7)には、二峰性または多峰性の分子量分布を有する低分子量HNBRゴムをベースとしてブレンド物およびそれらのゴムの加硫物が記載されている。それらの実施例によれば、メタセシスを実施するために0.5 phrのグラブス (I) 触媒が使用されている。これは、使用したニトリルゴムを基準にして614 ppmのルテニウムという大量に相当する。

30

【0021】

さらに、当業者によって「グラブス (II) 触媒」と呼ばれている一群の触媒が、(特許文献8)から公知である。

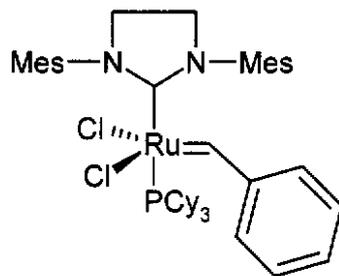
【0022】

このタイプの「グラブス (II) 触媒」、たとえば下記の触媒の1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)-2-イミダゾリデニリデン(トリシクロヘキシルホスフィン)(フェニルメチレン)ルテニウムジクロリドが、NBRのメタセシスのために使用されているが((特許文献9))、これは、共オレフィンを使用しなくてもうまくいく。

40

【0023】

## 【化3】



グラブス (II) 触媒

10

## 【0024】

それが続けての水素化（これは、同一の溶媒中で実施するのが好ましい）の後では、その水素化ニトリルゴムは、グラブス (I) タイプの触媒を使用した場合よりも、分子量が低く、分子量分布 (PDI) が狭い。分子量および分子量分布に関しては、グラブス (II) タイプの触媒を使用したメタセシス分解の方が、グラブス (I) タイプの触媒を使用した場合よりも、効率的に進行する。しかしながら、この高効率のメタセシス分解に必要なルテニウムの量は、依然として、比較的が高い。グラブス (II) 触媒を使用してメタセシスを実施した場合でも、依然として長い反応時間が必要である。

20

## 【0025】

ニトリルゴムをメタセシス分解させるための上述の方法のすべてにおいて、比較的大量の触媒を使用することが必要であり、メタセシスによって所望の低分子量ニトリルゴムを製造しようとする、長い反応時間が必要である。

## 【0026】

その他のタイプのメタセシス反応においても、使用される触媒の活性は、極めて重要である。

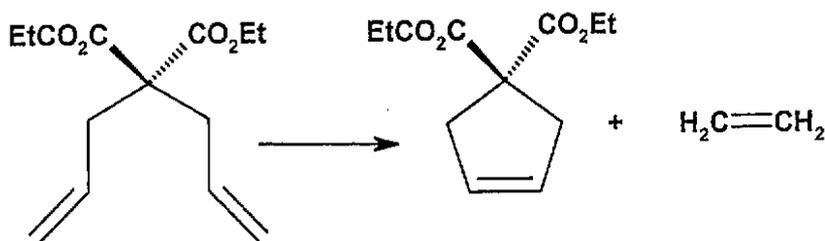
## 【0027】

(非特許文献1)には、下記のジアリルマロン酸ジエチルの閉環メタセシスにおいて、

30

## 【0028】

## 【化4】



40

グラブス (I) タイプの触媒の活性を、 $\text{CuCl}$  および  $\text{CuCl}_2$  を添加することによって向上させることが可能であるとの記載がある。この活性の向上は、ホスファン配位子がその配位座を銅イオンに明け渡すことによって銅-ホスファン錯体が形成される、解離平衡におけるシフトによって説明することができる。

## 【0029】

しかしながら、上述の閉環メタセシスにおける銅塩によってもたらされる活性の向上は、他のタイプのメタセシス反応に意のままに利用することはできない。本発明者らによる研究では、意外にも、銅塩を添加すると、ニトリルゴムのメタセシス分解におけるメタセシス反応の初期の加速には効果があるものの、メタセシスの効率が顕著に悪化することが

50

観察されるということが判った。最終的に得られる分解されたニトリルゴムの分子量は、同一の触媒の存在下に銅塩無しでメタセシス反応を実施した場合よりも実質的に高い。

【 0 0 3 0 】

まだ未公開の独国外特許出願においては、実際のメタセシス触媒に加えて1種または複数の塩を使用するメタセシスのための触媒系が記載されている。このようにメタセシス触媒に1種または複数の塩を組み合わせることによって、触媒の活性が向上する。各種のリストから選択することができる多くの意味合いは、いずれの場合においても、それらの塩のアニオンおよびカチオンの場合でもあり得る。この独国外特許出願の実施例においては、臭化リチウムを使用すると、ゴムたとえばニトリルゴムのメタセシス分解とジアリルマロン酸ジエチルの閉環メタセシスのいずれに対しても、特に有利であることが見出されている。

10

【 0 0 3 1 】

臭化物イオンが腐食促進性を有しているために、臭化リチウム、さらには臭化セシウムを使用することは、無条件に、すべてのメタセシス反応において推奨できない。低分子量水素化ニトリルゴムを製造する場合において、たとえば、さらなる安全な態様が役目を果たすが、その理由は、ニトリルゴムのメタセシス分解の後に、鋼製の反応器中、過圧下で水素化を実施するからである。ニトリルゴムの残存水分含量からその反応混合物に水が導入されるために、臭化リチウムの存在下に水素化を実施する場合、さらなる手段を講じて、鋼製オートクレーブの「孔食」が起きないようにする必要がある。この理由から、特に

20

【 0 0 3 2 】

上述の独国外特許出願の実施例からはさらに、塩化リチウムの活性向上効果は、臭化リチウムのそれよりも弱いことも明らかである。

【 0 0 3 3 】

塩の添加の結果としてメタセシス触媒の活性が向上することは、(非特許文献2)においても同様に確認された。塩化スズ、臭化スズ、ヨウ化スズ、塩化鉄(II)、臭化鉄(II)、塩化鉄(III)、塩化セリウム(III)・7H<sub>2</sub>O、塩化イッテルビウム(III)、三塩化アンチモン、二塩化ガリウムおよび三塩化アルミニウムの、1-オクテンの自己メタセシスによる7-テトラデセンおよびエチレンの生成に対する影響が、検討された。グラブス-I触媒を使用した場合には、塩化スズまたは臭化スズの添加によって、7-テトラデセンの転化率が顕著に改良されることが観察された(表1)。塩を添加しないと、25.8%の転化率が得られるが、SnCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>Oを添加すると転化率が68.5%にまで上がり、臭化スズを添加するとそれが71.9%にまで上がった。ヨウ化スズを添加すると、転化率が極端に低下して25.8%から4.1%になった。しかしながら、グラブスII触媒と組み合わせると、それら3種のスズ塩すべてにおいて、わず

30

40

【 0 0 3 4 】

しかしながら、(非特許文献2)に記載されているように、臭化スズまたは臭化鉄(II)を使用することは、上述したように臭化物の腐食性のために、ニトリルゴムの調製のための最善の解決策ではない。

50

## 【 0 0 3 5 】

水素化ニトリルゴムの調製の際には、水素化の後で溶媒を、通常は水蒸気蒸留によって除去する。触媒系の一部としてスズ塩を使用した場合、それらのスズ塩のある程度の量が廃水に入るので、廃水を精製しなければならず、費用がかかる。この理由から、ニトリルゴムの調製において触媒の活性を向上させる目的でスズの塩を使用することは、経済的に推奨できない。

## 【 0 0 3 6 】

鉄塩を使用することは、鉄塩が、水素化において使用される貴金属化合物を回収するために通常使用されるある種のイオン交換樹脂の容量を低下させるために、制限を受ける。このことはさらに、プロセス全体の経済性を損なうことにもなる。

10

## 【 0 0 3 7 】

さらに、(非特許文献3)には、ルテニウム-カルベン錯体  $Cl_2(PCy_3)_2Ru=CH$  フェニルの存在下に、 $LiCl$  を添加して、ノルボルニルオリゴペプチドを開環メタセシス重合 (ROMP) させることによって、ポリマーを合成することが記載されている。 $LiCl$  を添加するのは、凝集を回避し、成長しているポリマー鎖の溶解性を向上させることが目的である旨、明確に記載されている。触媒の塩を添加することによる活性向上効果については、何の記載もない。

## 【 0 0 3 8 】

(非特許文献4)にも、 $LiCl$  を添加して、オリゴペプチド-置換ノルボルネンの開環重合を実施することが開示されている。ここでもまた、非極性の有機溶媒中へのペプチドの溶解性向上添加剤としての  $LiCl$  の影響が強調されている。この理由から、重合度 DP の増加が、 $LiCl$  の添加によって達成可能となる。

20

## 【 0 0 3 9 】

(非特許文献1)には、NHC配位子を含むメタセシス触媒、たとえばグラブス (II) 触媒を  $LiBr$  または  $NaI$  で処理して、グラブス (II) 触媒の塩化物配位子を臭化物またはヨウ化物で置き換えることが記されている。

## 【 0 0 4 0 】

(非特許文献5)には、グラブス (I) 触媒の活性を向上させるためにテトライソプロポキシチタネートを添加することによって、1, -ジエンの開環メタセシスにおいて収率が改良されるとの記載がある。4-ペンテン酸エステルと9-デセン酸エステルの環化においては、 $LiBr$  を添加した場合よりもテトライソプロポキシチタネートを添加した場合の方が、マクロライドの収率が高くなる。他のタイプのメタセシス反応や他のメタセシス触媒に対してこの効果をどの程度適用することが可能であるかについては、何の指摘もない。

30

## 【 0 0 4 1 】

(非特許文献6)においては、[1, 3-ビス(2, 6-ジメチルフェニル)4, 5-ジヒドロイミダゾル-2-イリデン]  $(C_5H_5N)_2(Cl)_2Ru=CHPh$  を使用した、アクリロニトリルのそれ自体との、および他の官能性オレフィンとの交叉メタセシス (CM) が検討されている。テトライソプロポキシチタネートを添加すると、それぞれの反応生成物の収率が改良される。この公刊物は、ピリジン配位子を有する特定の触媒を使用したときのみに、テトライソプロポキシチタネートの活性向上作用が起きるという印象を与える。ピリジンを含まない触媒を使用したときや、他のタイプのメタセシス反応の場合に、テトライソプロポキシチタネートが有効であるかどうかについての指摘はない。

40

## 【 0 0 4 2 】

(非特許文献7)からは、アリルカルバメートとアクリル酸メチルとの交叉メタセシスにおいては、触媒としてホベイダ触媒を用いた場合、テトライソプロポキシチタネートを添加すると、その生成物収率にマイナスの影響がでることが知られている。そのために、テトライソプロポキシチタネートを添加すると、生成物収率が28%から0%にまで低下する。ジメチルアルミニウムクロリドを添加した場合もまた、収率は28%から20%へとやはり低下する。それとは対照的に、ホウ酸誘導体を添加すると生成物収率が改良され

50

る。

【0043】

上記のようなことから、どのようにすればメタセシスによりニトリルゴムの分子量を低下させることにおける改良が可能であるかについての教示は、文献からは得ることができないということが明らかであるが、その理由は、1つのメタセシス反応からの結果を他の反応へ移し替えることが、明確に可能ではないからである。特定のメタセシス触媒を使用して得られた結果を他の触媒へ移し替えることもまた不可能である。

【特許文献1】国際公開第96/04289号パンフレット

【特許文献2】国際公開第97/06185号パンフレット

【特許文献3】EP-A-0419952

10

【特許文献4】国際公開第02/100905号パンフレット

【特許文献5】国際公開第02/100941号パンフレット

【特許文献6】国際公開第03/002613号パンフレット

【特許文献7】米国特許出願公開第2004/0127647A1号明細書

【特許文献8】国際公開第00/71554号パンフレット

【特許文献9】米国特許出願公開第2004/0132891号明細書

【非特許文献1】J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 3887~3897

【非特許文献2】Inorganica Chimica Acta, 359(2006), 2910~2917

20

【非特許文献3】ChemBioChem, 2003, 4, 1229~1231

【非特許文献4】J. Org. Chem., 2003, 68, 202~2023

【非特許文献5】J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 9130

【非特許文献6】Biomol. Chem., 2005, 3, 4139

【非特許文献7】Synlett, 2005, No. 4, 670~672

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0044】

したがって、本発明の目的は、メタセシスによってニトリルゴムの分子量を低下させるために使用されるメタセシス触媒の活性向上を得ると同時に、ニトリルゴムのゲル化が起きないようにすることである。

30

【課題を解決するための手段】

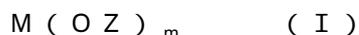
【0045】

意外にも、メタセシス触媒と特定の遷移金属化合物とを組み合わせると、メタセシスによるニトリルゴムの分子量の低下を顕著に改良することが可能となることが見出された。ゲル化が観察されることなく、顕著に狭い分子量分布と低い分子量を得ることができる。

【0046】

したがって、本発明はニトリルゴムの分子量を低下させるための方法を提供するが、ここでは、ニトリルゴムを、周期律表の遷移族6または8の金属をベースとする錯体触媒であって、カルベン様の方式でその金属に結合された少なくとも1個の配位子を有するメタセシス触媒、およびさらに一般式(I)の化合物と接触させる。

40



[式中、

Mが、元素周期律表の遷移族4、5または6の遷移金属であり、

mが、4、5または6であり、そして

基Zは同一であっても異なってもよいが、それぞれ、1~32個の炭素原子を有し、さらに1~15個のヘテロ原子を有していてもよい、直鎖状、分岐状、脂肪族、環式、複素環式または芳香族基である]

【0047】

50

本発明の方法において起きるメタセシス反応は、その間にニトリルゴムのポリマー鎖の分解が起きる交叉メタセシスである。

【0048】

一般式(I)の化合物において適切な遷移族4、5または6の遷移金属は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、およびタングステンである。

【0049】

一般式(I)の化合物において、基Zは同一であっても異なっていてもよく、1~30個の炭素原子を有し、さらに1~15個のヘテロ原子、好ましくは窒素または酸素を有していてもよい直鎖状、分岐状、脂肪族、環式、複素環式または芳香族基である。

10

【0050】

基Zが1~32個の炭素原子を有し、さらに1~15個のヘテロ原子、好ましくは窒素または酸素を有していてもよいという条件の場合、Zは、直鎖状または分岐状のC<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>-アルキル、好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-アルキル、特に好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>-アルキル、C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>-シクロアルキル、好ましくはC<sub>3</sub>~C<sub>10</sub>-シクロアルキル、特に好ましくはC<sub>5</sub>~C<sub>8</sub>-シクロアルキル、C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>-アルケニル、好ましくはC<sub>2</sub>~C<sub>18</sub>-アルケニル、C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>-アルキニル、一般式(-CHZ<sup>1</sup>-CHZ<sup>1</sup>-A<sup>2</sup>-)<sub>p</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>の基[式中、pは1~10の整数であり、基Z<sup>1</sup>は同一であっても異なっていてもよく、それぞれが水素またはメチルであるが、隣接した炭素原子の上に位置している基Z<sup>1</sup>は好ましくは異なっており、そしてA<sup>2</sup>は、酸素、硫黄もしくは-NH、C<sub>6</sub>~C<sub>24</sub>-アリアル、好ましくはC<sub>6</sub>~C<sub>14</sub>-アリアルまたは少なくとも1個のヘテロ原子、好ましくは窒素もしくは酸素を有するC<sub>4</sub>~C<sub>23</sub>-ヘテロアリアル基である]であってよい。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0051】

本発明の方法においては、次のような一般式(I)の化合物を使用するのが好ましい：Mが、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンまたはタングステンであり、mが、4、5または6であり、そしてZが、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、i-ペンチル、tert-ペンチル、ドデシル、オレイル、フェニル、または立体障害のあるフェニルである。

30

【0052】

本発明の方法における一般式(I)の化合物として、テトラエチルオキシチタネート、テトライソプロピルオキシチタネート、テトラ-tert-ブチルオキシチタネート、テトラ-tert-ブチルオキシジルコネート、ペンタエトキシニオベート、およびペンタエトキシタンタレートを使用するのが特に好ましい。

【0053】

本特許出願および発明の目的においては、以上および以下において述べる基、パラメーター、または説明の一般的な定義または好ましいとする定義はすべて、相互に組み合わせることができる、すなわち各種所望の方法で、それぞれの範囲と好ましい範囲の間で組み合わせることができる。

40

【0054】

本特許出願の目的において、メタセシス触媒または一般式(I)の化合物に関連して使用される「置換される」という用語は、指示された基または原子の上の水素原子が、それぞれの場合において指示された基の1つで置換されたことを意味しているが、ただし、指示された原子の原子価が過剰であってはならず、またその置換で安定な化合物が得られなければならない。

【0055】

本発明の方法において使用されるメタセシス触媒は、周期律表の遷移族6または8の金

50

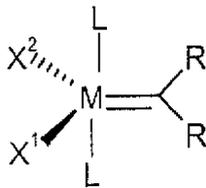
属をベースとする錯体触媒である。それらの錯体触媒は、金属に対してカルベン様の方式で結合された少なくとも1個の配位子を有するという、共通した構造的な特徴を有している。好ましい実施態様においては、錯体触媒が2個のカルベン配位子、すなわちその錯体の中心金属に対して、カルベン様の方式で結合されている2個の配位子を有している。周期律表の遷移族6および8の金属としては、モリブデン、タングステン、オスミウム、およびルテニウムが好ましい。

【0056】

本発明の方法において使用される触媒としては、一般式(A)の触媒を使用することができる：

【0057】

【化5】



(A)

[式中、

Mが、オスミウムまたはルテニウムであり、

X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は同一であっても異なってもよいが、2個の配位子、好ましくはアニオン性配位子であり、

記号Lが、同一であっても異なってもよい配位子、好ましくは電荷を持たない電子供与体であり、

基Rは同一であっても異なってもよいが、それぞれ、水素、アルキル、好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>-アルキル、シクロアルキル、好ましくはC<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>-シクロアルキル、アルケニル、好ましくはC<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>-アルケニル、アルキニル、好ましくはC<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>-アルキニル、アリール、好ましくはC<sub>6</sub>~C<sub>24</sub>-アリール、カルボキシレート、好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-カルボキシレート、アルコキシ、好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-アルコキシ、アルケニルオキシ、好ましくはC<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>-アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、好ましくはC<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>-アルキニルオキシ、アリールオキシ、好ましくはC<sub>6</sub>~C<sub>24</sub>-アリールオキシ、アルコキシカルボニル、好ましくはC<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>-アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>-アルキルアミノ、アルキルチオ、好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>-アルキルチオ、アリールチオ、好ましくはC<sub>6</sub>~C<sub>24</sub>-アリールチオ、アルキルスルホニル、好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-アルキルスルホニル、またはアルキルスルフィニル、好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-アルキルスルフィニルであるが、ここでそれらの基は、それぞれの場合において、1種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリールもしくはヘテロアリール基によって置換されているか、あるいはそれに代えて、2個の基Rが、それらが結合している共通の炭素原子と共に架橋されて、基本的に脂肪族であっても芳香族であってもよく、置換されていてもよく、あるいは1個または複数のヘテロ原子を含んでいてもよい環式基を形成していてもよい。

【0058】

一般式(A)の好適な触媒においては、1つの基Rが水素であり、もう1つの基Rが、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-アルキル、C<sub>3</sub>~C<sub>10</sub>-シクロアルキル、C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>-アルケニル、C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>-アルキニル、C<sub>6</sub>~C<sub>24</sub>-アリール、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-カルボキシレート、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-アルコキシ、C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>-アルケニルオキシ、C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>-アルキニルオキシ、C<sub>6</sub>~C<sub>24</sub>-アリールオキシ、C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>-アルコキシカルボニル、C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>-アルキルアミノ、C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>-アルキルチオ、C<sub>6</sub>~C<sub>24</sub>-アリールチオ、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-アルキルスルホニル、またはC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-アルキルスルフィニルで

10

20

30

40

50

あるが、ここで、それらの基は、それぞれの場合において、1種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリールまたはヘテロアリール基によって置換されていてもよい。

【0059】

一般式(A)の触媒において、 $X^1$  および  $X^2$  は同一であっても異なってもよく、2個の配位子がアニオン性配位子であるのが好ましい。

【0060】

$X^1$  および  $X^2$  は、たとえば、水素、ハロゲン、擬ハロゲン、直鎖状または分岐状の  $C_1 \sim C_{30}$  - アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリール、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルコキシ、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールオキシ、 $C_3 \sim C_{20}$  - アルキルジケトネート、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールジケトネート、 $C_1 \sim C_{20}$  - カルボキシレート、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルスルホネート、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールスルホネート、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルチオール、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールチオール、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルスルホニル、または  $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルスルフィニル基とすることができる。

10

【0061】

上述の基  $X^1$  および  $X^2$  は、1種または複数のさらなる基、たとえばハロゲン、好ましくはフッ素、 $C_1 \sim C_{10}$  - アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$  - アルコキシまたは  $C_6 \sim C_{24}$  - アリールによって置換されていてもよく、それらの基がさらにもう一度、ハロゲン、好ましくはフッ素、 $C_1 \sim C_5$  - アルキル、 $C_1 \sim C_5$  - アルコキシおよびフェニルからなる群から選択される1種または複数の置換基によって置換されていてもよい。

20

【0062】

好ましい実施態様においては、 $X^1$  および  $X^2$  は同一であっても異なってもよく、それぞれが、ハロゲン特に、フッ素、塩素、臭素もしくはヨウ素、ベンゾエート、 $C_1 \sim C_5$  - カルボキシレート、 $C_1 \sim C_5$  - アルキル、フェノキシ、 $C_1 \sim C_5$  - アルコキシ、 $C_1 \sim C_5$  - アルキルチオール、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールチオール、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールまたは  $C_1 \sim C_5$  - アルキルスルホネートである。

【0063】

特に好ましい実施態様においては、 $X^1$  および  $X^2$  が同一であっても、それぞれハロゲン特に、塩素、 $CF_3COO$ 、 $CH_3COO$ 、 $CFH_2COO$ 、 $(CH_3)_3CO$ 、 $(CF_3)_2(CH_3)CO$ 、 $(CF_3)(CH_3)_2CO$ 、 $PhO$  (フェノキシ)、 $MeO$  (メトキシ)、 $EtO$  (エトキシ)、トシレート ( $p-CH_3-C_6H_4-SO_3$ )、メシレート (2, 4, 6-トリメチルフェニル) または  $CF_3SO_3$  (トリフルオロメタンスルホネート) である。

30

【0064】

一般式(A)において、記号Lは、同一であっても異なってもよい配位子、好ましくは電荷を持たない電子供与体を表している。

【0065】

2個の配位子Lは、たとえば、互いに独立して、ホスフィン、スルホネート化ホスフィン、ホスフェート、ホスフィナイト、ホスホナイト、アルシン、スチピン、エーテル、アミン、アミド、スルホキシド、カルボキシル、ニトロシル、ピリジン、チオエーテルまたはイミダゾリジン(「Im」)配位子とすることができる。

40

【0066】

それら2個の配位子Lが、互いに独立して、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールホスフィン、 $C_1 \sim C_5$  - アルキルホスフィンもしくは  $C_3 \sim C_{20}$  - シクロアルキルホスフィン配位子、スルホネート化  $C_6 \sim C_{24}$  - アリールホスフィンもしくはスルホネート化  $C_1 \sim C_{10}$  - アルキルホスフィン配位子、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールホスフィナイトもしくは  $C_1 \sim C_{10}$  - アルキルホスフィナイト配位子、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールホスホナイトもしくは  $C_1 \sim C_{10}$  - アルキルホスホナイト配位子、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールホスファイトもしくは  $C_1 \sim C_{10}$  - アルキルホスファイト配位子、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールアルシンもしくは  $C_1 \sim C_{10}$  - アルキルアルシン配位子、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールアミンもしくは  $C_1$

50

~ C<sub>10</sub> - アルキルアミン配位子、ピリジン配位子、C<sub>6</sub> ~ C<sub>24</sub> - アリールスルホキシドもしくは C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> - アルキルスルホキシド配位子、C<sub>6</sub> ~ C<sub>24</sub> - アリールエーテルもしくは C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> - アルキルエーテル配位子、または、C<sub>6</sub> ~ C<sub>24</sub> - アリールアミドもしくは C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> - アルキルアミド配位子であるのが好ましいが、それらのそれぞれが、フェニル基によって置換されていてもよく、そのフェニル基がさらにハロゲン -、C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> - アルキルまたは C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> - アルコキシ基によって置換されていてもよい。

【0067】

「ホスフィン」という用語には、たとえば、PPh<sub>3</sub>、P(p-Tol)<sub>3</sub>、P(o-Tol)<sub>3</sub>、PPh(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、P(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、P(p-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、P(p-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>Na)<sub>3</sub>、P(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>Na)<sub>3</sub>、P(イソプロピル)<sub>3</sub>、P(CHCH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>))<sub>3</sub>、P(シクロペンチル)<sub>3</sub>、P(シクロヘキシル)<sub>3</sub>、P(ネオペンチル)<sub>3</sub>、およびP(ネオフェニル)<sub>3</sub>が含まれる。

10

【0068】

「ホスフィナイト」という用語には、たとえば、フェニルジフェニルホスフィナイト、シクロヘキシルジシクロヘキシルホスフィナイト、イソプロピルジイソプロピルホスフィナイト、およびメチルジフェニルホスフィナイトが含まれる。

【0069】

「ホスファイト」という用語には、たとえば、トリフェニルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイト、トリ-tert-ブチルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、およびメチルジフェニルホスファイトが含まれる。

20

【0070】

「スチピン」という用語には、たとえば、トリフェニルスチピン、トリシクロヘキシルスチピン、およびトリメチルスチピンが含まれる。

【0071】

「スルホネート」という用語には、たとえば、トリフルオロメタンスルホネート、トシレート、およびメシレートが含まれる。

【0072】

「スルホキシド」という用語には、たとえば、CH<sub>3</sub>S(=O)CH<sub>3</sub> および(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SOが含まれる。

30

【0073】

「チオエーテル」という用語には、たとえば、CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SCH<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>、およびテトラヒドロチオフェンが含まれる。

【0074】

本出願の目的においては、「ピリジン」という用語は、グラフスによって国際公開第03/011455号パンフレットに記載されているようなすべての窒素含有配位子の総称として使用されている。例としては以下のものが挙げられる：ピリジン、ピコリン(-、-、および-ピコリン)、ルチジン(2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, および3,5-ルチジン)、コリジン(2,4,6-トリメチルピリジン)、トリフルオロメチルピリジン、フェニルピリジン、4-(ジメチルアミノ)ピリジン、クロロピリジン、プロモピリジン、ニトロピリジン、キノリン、ピリミジン、ピロール、イミダゾール、およびフェニルイミダゾール。

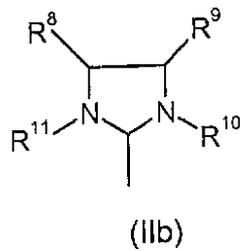
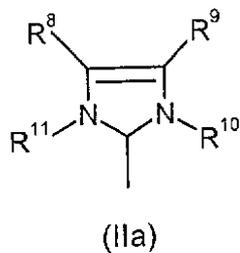
40

【0075】

イミダゾリジン基(Im)は通常、一般式(IIa)または(IIb)に相当する構造を有している。

【0076】

## 【化6】



10

〔式中、  
 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ は同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素、直鎖状または分岐状の $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ -シクロアルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキニル、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリアル、 $C_1 \sim C_{20}$ -カルボキシレート、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニルオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキニルオキシ、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリアルオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリアルチオ、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルスルホネート、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリアルスルホネート、または $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルスルフィニルである〕

20

## 【0077】

適切であるならば、基 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ の1個または複数を、1種または複数の置換基、好ましくは直鎖状または分岐状の $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_8$ -シクロアルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルコキシまたは $C_6 \sim C_{24}$ -アリアルによって置換することもできるが、ここで上述の置換基がさらに、1種または複数の基、好ましくはハロゲン特に塩素もしくは臭素、 $C_1 \sim C_5$ -アルキル、 $C_1 \sim C_5$ -アルコキシ、およびフェニルからなる群から選択される基によって、置換されていてもよい。

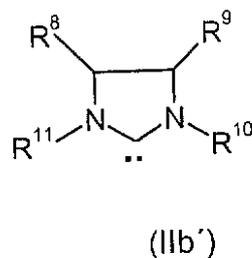
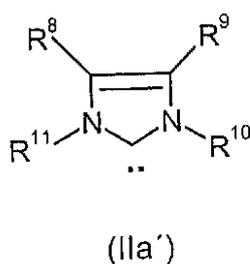
## 【0078】

単に簡明にするためだけであるが、本特許出願における一般式(IIa)および(IIb)として表されたイミダゾリジン基の構造は、(IIa')および(IIb')の構造とは等価のものであるが、これはこのイミダゾリジン基(Im)に関する文献においてしばしば見出されるものであって、イミダゾリジン基のカルベ的な性質を強調しているものである、ということをつけ加えておく。これは、本文において後ほど示される、関連する好ましい構造(IIIa)~(IIIf)にも同様に当てはまる。

30

## 【0079】

## 【化7】



40

## 【0080】

一般式(A)の触媒の好ましい実施態様においては、 $R^8$ および $R^9$ はそれぞれ、互いに独立して、水素、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリアル、特に好ましくはフェニル、直鎖状または分岐状の $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、特に好ましくはプロピルもしくはブチルであるか、それらが結合されている炭素原子と共に、シクロアルキルもしくはアリアル基を形成するが、ここで、上述の基はすべて、直鎖状または分岐状の $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_1$

50

$C_0$  - アルコキシ、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリール、ならびに、ヒドロキシ、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カルバメート、およびハロゲンからなる群から選択される官能基からなる群から選択される 1 種または複数のさらなる基によってさらに置換されていてもよい。

【0081】

一般式 (A) の触媒の好ましい実施態様においては、基  $R^{10}$  および  $R^{11}$  は同一であっても異なってもよく、それぞれ、直鎖状または分岐状の  $C_1 \sim C_{10}$  - アルキル、特に好ましくは *i* - プロピルもしくはネオペンチル、 $C_3 \sim C_{10}$  - シクロアルキル、好ましくはアダマンチル、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリール、特に好ましくはフェニル、 $C_1 \sim C_{10}$  - アルキルスルホネート、特に好ましくはメタンスルホネート、 $C_6 \sim C_{10}$  - アリールスルホネート、特に好ましくは *p* - トルエンスルホネートである。

10

【0082】

$R^{10}$  および  $R^{11}$  の意味合いとしての上述の基は、直鎖状または分岐状の  $C_1 \sim C_5$  - アルキル、特にメチル、 $C_1 \sim C_5$  - アルコキシ、アリールからなる群から選択される 1 種または複数のさらなる基、ならびに、ヒドロキシ、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カルバメート、およびハロゲンからなる群から選択される官能基によって置換されていてもよい。

20

【0083】

特に、基  $R^{10}$  および  $R^{11}$  は同一であっても異なってもよく、それぞれ、*i* - プロピル、ネオペンチル、アダマンチル、メシチルまたは 2, 6 - ジイソプロピルフェニルである。

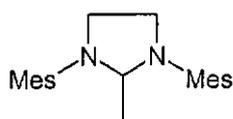
【0084】

特に好適なイミダゾリジン基 (Im) は、以下の (IIIa) ~ (IIIf) の構造を有するが、ここで Mes は、それぞれの場合において 2, 4, 6 - トリメチルフェニルであるか、またはそれに代えて、すべての場合において 2, 6 - ジイソプロピルフェニルである。

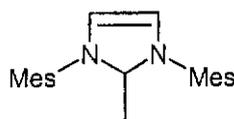
【0085】

30

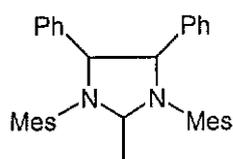
## 【化8】



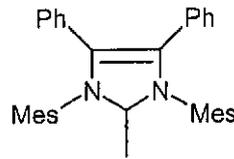
(IIIa)



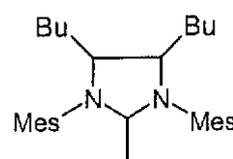
(IIIb)



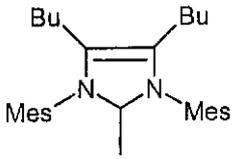
(IIIc)



(IIIId)



(IIIe)



(IIIIf)

10

20

## 【0086】

式(A)の触媒の各種代表的なものが、たとえば、国際公開第96/04289号パンフレットおよび国際公開第97/06185号パンフレットからも公知である。

## 【0087】

それらの好適なIm基に代わるものとして、一般式(A)の中の配位子Lの一方または両方が、この場合も好ましくは同一であっても異なってもよいが、トリアルキルホスフィン配位子であって、その中のアルキル基の少なくとも1個が、第二級アルキル基またはシクロアルキル基、好ましくはイソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、ネオペンチル、シクロペンチルまたはシクロヘキシルである。

30

## 【0088】

一般式(A)の中の配位子Lの一方または両方が、その中のアルキル基の少なくとも1個が、第二級アルキル基またはシクロアルキル基、好ましくはイソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、ネオペンチル、シクロペンチルまたはシクロヘキシルであるトリアルキルホスフィン配位子であれば、特に好ましい。

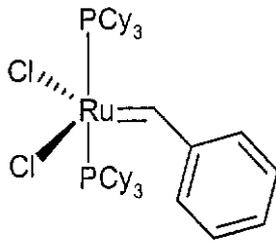
## 【0089】

下記の2種の触媒の1つを使用するのが特に好ましいが、これらは一般式(A)に分類され、構造(IV)(グラブス(I)触媒)および(V)(グラブス(II)触媒)の構造を有するが、ここでCyはシクロヘキシルである。

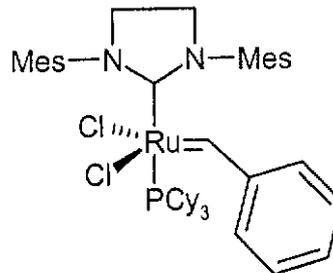
## 【0090】

40

【化9】



(IV)



(V)

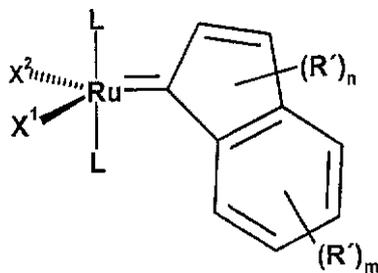
10

【0091】

さらなる実施態様においては、一般式(A1)の触媒が使用される。

【0092】

【化10】



(A1)

20

〔式中、

$X^1$ 、 $X^2$  および  $L$  は、一般式(A)における  $X^1$ 、 $X^2$  および  $L$  として一般的意味合い、好ましい意味合い、および特に好ましい意味合いと同じ意味合いを有してよく、  
 $n$  が、0、1または2であり、

$m$  が、0、1、2、3または4であり、そして

基  $R'$  は同一であっても異なってもよいが、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、アルキルチオ、アリールチオ、アルキルスルホニルまたはアルキルスルフィニル基であって、それらは、それぞれの場合において1種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリールまたはヘテロアリール基によって置換されていてもよい。

30

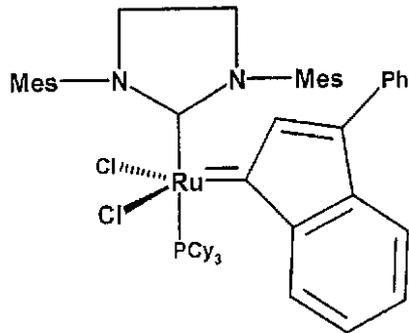
40

【0093】

一般式(A1)で表される好適な触媒としては、たとえば下記の式(VI)の触媒を使用することが可能であるが、ここで  $Me_s$  は、それぞれの場合において、2, 4, 6-トリメチルフェニルであり、 $Ph$  はフェニルである。

【0094】

【化 1 1】



(VI)

10

【 0 0 9 5】

文献においては「ノラン触媒」とも呼ばれている、この触媒は、たとえば国際公開第 2004/112951号パンフレットからも公知である。

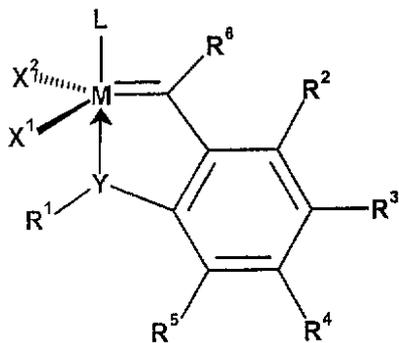
【 0 0 9 6】

本発明の方法において使用するのに好適なさらなる触媒は、一般式 (B) のものである。

20

【 0 0 9 7】

【化 1 2】



(B)

30

〔式中、

Mが、ルテニウムまたはオスミウムであり、

X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> は同一であっても異なってもよい配位子、好ましくはアニオン性配位子であり、

Yが、酸素 (O)、硫黄 (S)、N - R<sup>1</sup> 基もしくは P - R<sup>1</sup> 基 (ここで、R<sup>1</sup> は以下に定義されるものである) であり、

40

R<sup>1</sup> が、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、アルキルチオ、アリールチオ、アルキルスルホニル、またはアルキルスフィニル基であるが、それらは、それぞれの場合において、1種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリールまたはヘテロアリール基によって、場合によっては置換されていてもよく、

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> は同一であっても異なってもよいが、それぞれ水素または有機もしくは無機基であり、

R<sup>6</sup> が、水素またはアルキル、アルケニル、アルキニルもしくはアリール基であり、そして

50

Lが、式(A)におけるのと同じ意味合いを有する配位子である]

【0098】

一般式(B)の触媒は、基本的には公知である。このタイプの化合物の代表的なものは、ホベイダ(Hoveyda)らによって、米国特許出願公開第2002/0107138A1号明細書、およびAngew.Chem.Int.Ed.、2003、42、4592中に記載されている触媒、およびグレラ(Grela)によって、国際公開第2004/035596号パンフレット、Eur.J.Org.Chem.、2003、963~966、およびAngew.Chem.Int.Ed.、2002、41、4038、さらには、J.Org.Chem.、2004、69、6894~96およびChem.Eur.J.、2004、10、777~784中に記載されている触媒である。それら

10

【0099】

一般式(B)の触媒においては、Lは、電子供与体機能を通常有する配位子であって、一般式(A)におけるLの場合の一般的意味合い、好ましい意味合い、および特に好ましい意味合いと同じ意味合いを有していることができる。

【0100】

さらに、一般式(B)におけるLが、 $P(R^7)_3$ 基であるのが好ましいが、ここで基 $R^7$ はそれぞれ、互いに独立して、 $C_1 \sim C_6$ -アルキル、 $C_3 \sim C_8$ -シクロアルキルもしくはアリール、そうでなければ置換または非置換のイミダゾリジン基(「Im」)で

20

【0101】

$C_1 \sim C_6$ -アルキルは、たとえば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、ネオペンチル、1-エチルプロピル、および*n*-ヘキシルである。

【0102】

$C_3 \sim C_8$ -シクロアルキルには、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、およびシクロオクチルが含まれる。

【0103】

アリールは、6~24個の骨格炭素原子を有する芳香族基である。6~10個の骨格炭素原子を有する好適な単環式、2環式または3環式炭素環芳香族基としては、たとえば、フェニル、ピフェニル、ナフチル、フェナントレニル、またはアントラセニルをあげることができる。

30

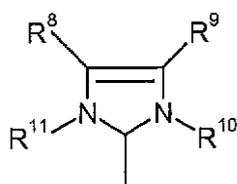
【0104】

イミダゾリジン基(Im)は通常、一般式(IIa)または(IIb)の構造を有している。

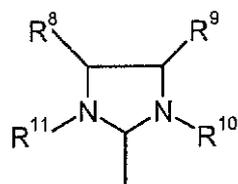
【0105】

【化13】

40



(IIa)



(IIb)

[式中、

50

$R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ は同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素、直鎖状または分岐状の $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ -シクロアルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキニル、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、 $C_1 \sim C_{20}$ -カルボキシレート、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニルオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキニルオキシ、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリールオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリールチオ、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルスルホネート、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリールスルホネート、または $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルスルフィニルである]

## 【0106】

適切であるならば、基 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ の1個または複数を、1種または複数の置換基、好ましくは直鎖状または分岐状の $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_8$ -シクロアルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルコキシまたは $C_6 \sim C_{24}$ -アリールによって置換することもできるが、ここで上述の置換基がさらに、1種または複数の基、好ましくはハロゲン特に塩素もしくは臭素、 $C_1 \sim C_5$ -アルキル、 $C_1 \sim C_5$ -アルコキシ、およびフェニルからなる群から選択される基によって、置換されていてもよい。

## 【0107】

本発明の方法の好ましい実施態様においては、 $R^8$ および $R^9$ がそれぞれ、互いに独立して、水素、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、特に好ましくはフェニル、直鎖状または分岐状の $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、特に好ましくはプロピルもしくはブチルであるか、それらが結合している炭素原子と共に、シクロアルキルまたはアリール基を形成している一般式(B)の触媒を使用するが、ここで、上述の基はすべて、直鎖状または分岐状の $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、ならびに、ヒドロキシ、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カルバメート、およびハロゲンからなる群から選択される官能基からなる群から選択される1種または複数のさらなる基によってさらに置換されていてもよい。

## 【0108】

本発明の方法の好ましい実施態様においては、基 $R^{10}$ および $R^{11}$ が同一であっても異なってもよく、それぞれ、直鎖状または分岐状の $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、特に好ましくは*i*-プロピルもしくはネオペンチル、 $C_3 \sim C_{10}$ -シクロアルキル、好ましくはアダマンチル、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、特に好ましくはフェニル、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキルスルホネート、特に好ましくはメタンスルホネート、または $C_6 \sim C_{10}$ -アリールスルホネート、特に好ましくは*p*-トルエンシルホネートである、一般式(B)の触媒を使用する。

## 【0109】

$R^{10}$ および $R^{11}$ の意味合いとしての上述の基は、直鎖状または分岐状の $C_1 \sim C_5$ -アルキル、特にメチル、 $C_1 \sim C_5$ -アルコキシ、アリールからなる群から選択される1種または複数のさらなる基、ならびに、ヒドロキシ、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カルバメート、およびハロゲンからなる群から選択される官能基によって置換されていてもよい。

## 【0110】

特に、基 $R^{10}$ および $R^{11}$ は同一であっても異なってもよく、それぞれ、*i*-プロピル、ネオペンチル、アダマンチル、またはメシチルである。

## 【0111】

特に好適なイミダゾリジン基(Im)は、先に一般式(A)のところで述べた構造(II Ia ~ II If)を有している。

## 【0112】

10

20

30

40

50

一般式(B)の触媒においては、 $X^1$ および $X^2$ は同一であっても異なってもよく、それぞれ、たとえば、水素、ハロゲン、擬ハロゲン、直鎖状または分岐状の $C_1 \sim C_3$  - アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリール、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルコキシ、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールオキシ、 $C_3 \sim C_{20}$  - アルキルジケトネート、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールジケトネート、 $C_1 \sim C_{20}$  - カルボキシレート、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルスルホネート、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールスルホネート、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルチオール、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールチオール、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルスルホニル、または $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルスルフィニルであってよい。

【0113】

上述の基 $X^1$ および $X^2$ は、1種または複数のさらなる基、たとえばハロゲン、好ましくはフッ素、 $C_1 \sim C_{10}$  - アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$  - アルコキシまたは $C_6 \sim C_{24}$  - アリールによって置換されていてもよく、これらの基がさらに、ハロゲン、好ましくはフッ素、 $C_1 \sim C_5$  - アルキル、 $C_1 \sim C_5$  - アルコキシおよびフェニルからなる群から選択される1種または複数の置換基によって置換されていてもよい。

10

【0114】

好ましい実施態様においては、 $X^1$ および $X^2$ は同一であっても異なってもよく、それぞれが、ハロゲン特に、フッ素、塩素、臭素もしくはヨウ素、ベンゾエート、 $C_1 \sim C_5$  - カルボキシレート、 $C_1 \sim C_5$  - アルキル、フェノキシ、 $C_1 \sim C_5$  - アルコキシ、 $C_1 \sim C_5$  - アルキルチオール、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールチオール、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールまたは $C_1 \sim C_5$  - アルキルスルホネートである。

20

【0115】

特に好ましい実施態様においては、 $X^1$ および $X^2$ が同一であって、それぞれハロゲン特に、塩素、 $CF_3COO$ 、 $CH_3COO$ 、 $CFH_2COO$ 、 $(CH_3)_3CO$ 、 $(CF_3)_2(CH_3)CO$ 、 $(CF_3)(CH_3)_2CO$ 、 $PhO$ (フェノキシ)、 $MeO$ (メトキシ)、 $EtO$ (エトキシ)、トシレート( $p-CH_3-C_6H_4-SO_3$ )、メシレート(2, 4, 6 - トリメチルフェニル)または $CF_3SO_3$ (トリフルオロメタンスルホネート)である。

【0116】

一般式(B)においては、基 $R^1$ が、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、アルキルチオ、アリールチオ、アルキルスルホニル、またはアルキルスルフィニル基であるが、それらは、それぞれの場合において、1種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリールまたはヘテロアリール基によって、場合によっては置換されていてもよい。

30

【0117】

基 $R^1$ は通常、 $C_1 \sim C_{30}$  - アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$  - シクロアルキル、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルキニル、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリール、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルコキシ、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルケニルオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルキニルオキシ、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルアミノ、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールチオ、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルスルホニルまたは $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルスルフィニル基であるが、それらは、それぞれの場合において、場合によっては1種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリールまたはヘテロアリール基によって置換されていてもよい。

40

【0118】

$R^1$ は、 $C_3 \sim C_{20}$  - シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリール基、または直鎖状または分岐状の $C_1 \sim C_{30}$  - アルキル基であるのが好ましいが、これは、適切であるならば、1個もしくは複数の二重結合もしくは三重結合、または1個もしくは複数のヘテロ原子、好ましくは酸素もしくは窒素によって中断されていてもよい。 $R^1$ が、直鎖状または分岐状の $C_1 \sim C_{12}$  - アルキル基であれば特に好ましい。

【0119】

50

$C_3 \sim C_{20}$  - シクロアルキル基には、たとえば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、およびシクロオクチルが含まれる。

【0120】

$C_1 \sim C_{12}$  - アルキル基は、たとえば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、ネオペンチル、1-エチルプロピル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、または*n*-ドデシルであってよい。特には、 $R^1$ がメチルまたはイソプロピルである。

【0121】

$C_6 \sim C_{24}$  - アリール基は、6～24個の骨格炭素原子を有する芳香族基である。6～10個の骨格炭素原子を有する好適な単環式、2環式または3環式炭素環芳香族基としては、たとえば、フェニル、ビフェニル、ナフチル、フェナントレニル、またはアントラセニルをあげることができる。

10

【0122】

一般式(B)において、基 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は同一であっても異なってもよく、それぞれ水素または有機もしくは無機基とすることができる。

【0123】

適切な実施態様においては、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ が同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素、ハロゲン、ニトロ、 $CF_3$ 、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、アルキルチオ、アリールチオ、アルキルスルホニルまたはアルキルスルフィニルであるが、それらはそれぞれの場合において、場合によっては、1種または複数のアルキル、アルコキシ、ハロゲン、アリールまたはヘテロアリール基により置換されていてもよい。

20

【0124】

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ は通常同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素、ハロゲン、好ましくは塩素もしくは臭素、ニトロ、 $CF_3$ 、 $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ -シクロアルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキニル、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニルオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキニルオキシ、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリールオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルアミノ、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリールチオ、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルスルホニルまたは $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルスルフィニルであるが、それらは、それぞれの場合において、場合によっては、1種または複数の $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ、ハロゲン、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、またはヘテロアリール基によって置換されていてもよい。

30

【0125】

特に有用な実施態様においては、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ が同一であっても異なってもよく、それぞれ、ニトロ、直鎖状または分岐状の $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル、 $C_5 \sim C_{20}$ -シクロアルキル、直鎖状または分岐状の $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシまたは $C_6 \sim C_{24}$ -アリール基、好ましくはフェニルもしくはナフチルである。それらの $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル基および $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ基は、場合によっては、1個もしくは複数の二重結合もしくは三重結合、または1個もしくは複数のヘテロ原子、好ましくは酸素もしくは窒素によって中断されていてもよい。

40

【0126】

さらに、基 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ または $R^5$ の2種以上が、脂肪族または芳香族を介して架橋されていてもよい。たとえば、 $R^3$ と $R^4$ とが、式(B)のフェニル環の中でそれらが結合されている炭素原子と共に縮合フェニル環を形成すると、全体としてナフチル構造が生成する。

【0127】

一般式(B)においては、基 $R^6$ は、水素または、アルキル、アルケニル、アルキニル

50

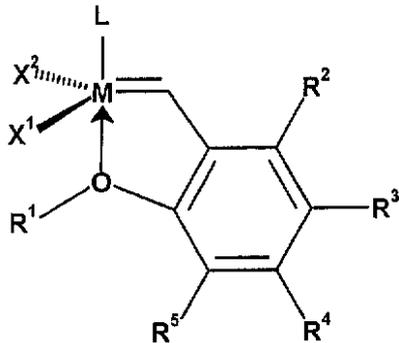
もしくはアリール基である。R<sup>6</sup>が、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>-アルキル基、C<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>-アルケニル基、C<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>-アルキニル基、またはC<sub>6</sub>～C<sub>24</sub>-アリール基であるのが好ましい。R<sup>6</sup>が水素であれば特に好ましい。

【0128】

本発明の方法において好適なさらなる触媒は、一般式(B1)の触媒である。

【0129】

【化14】



(B1)

[式中、

M、L、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、およびR<sup>5</sup>は、一般式(B)において述べた一般的意味合い、好ましい意味合い、および特に好ましい意味合いと同じ意味合いを有することができる]

【0130】

一般式(B1)の触媒は基本的には、たとえば米国特許出願公開第2002/0107138A1号明細書(ホベイダ(Hoveyda)ら)からも公知であり、そこに記載された調製法により得ることができる。

【0131】

以下のような一般式(B1)の触媒が特に好ましい：

Mが、ルテニウムであり、

X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>が、共にハロゲン、特に共に塩素であり、

R<sup>1</sup>が、直鎖状または分岐状のC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>-アルキル基であり、

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>が、一般式(B)において述べた一般的な意味合いおよび好ましい意味合いを有しており、そして

Lが、一般式(B)において述べた一般的な意味合いおよび好ましい意味合いを有している。

【0132】

以下のような一般式(B1)の触媒が極めて特に好ましい：

Mが、ルテニウムであり、

X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>が、共に塩素であり、

R<sup>1</sup>が、イソプロピル基であり、

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>が、すべて水素であり、そして

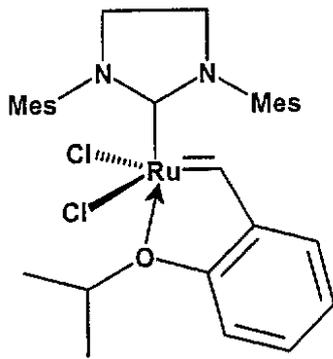
Lが、式(IIa)または(IIb)の置換または非置換イミダゾリジン基であるが、ここで、基R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>はすべて、上述した一般的な意味合いおよび好ましい意味合いを有している。

【0133】

本発明の方法においては、一般構造式(B1)に属し、式(VII)を有する触媒を使用するのが極めて特に好ましいが、ここでMesは、それぞれの場合において、2,4,6-トリメチルフェニルである。

【 0 1 3 4 】

【 化 1 5 】



(VII)

10

【 0 1 3 5 】

この触媒 (VII) は、文献においては「ホベイダ触媒」とも呼ばれている。

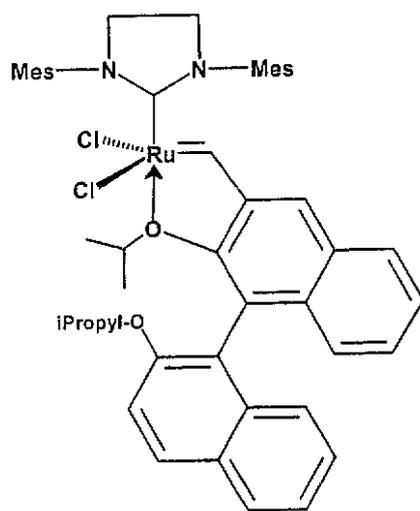
【 0 1 3 6 】

さらに好適な触媒は、一般構造式 (B1) に属し、式 (VIII)、(IX)、(X)、(XI)、(XII)、(XIII)、(XIV) および (XV) の 1 つを有するものであるが、ここで Mes は、それぞれの場合において、2, 4, 6 - トリメチルフェニルである。

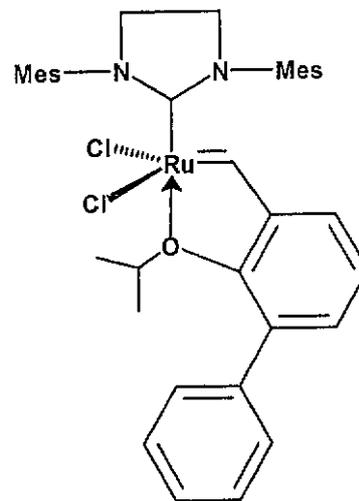
20

【 0 1 3 7 】

【 化 1 6 A 】



(VIII)

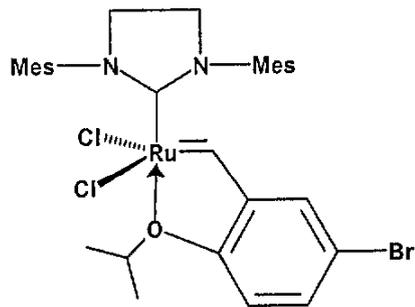


(IX)

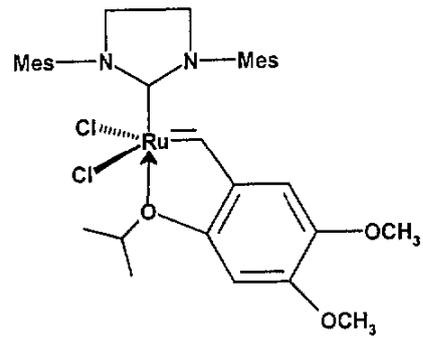
30

40

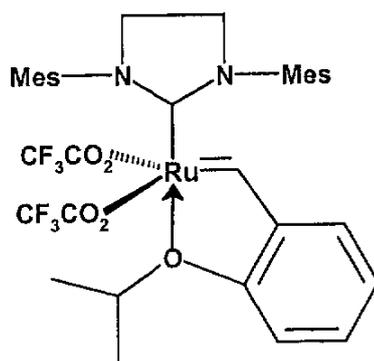
## 【化 1 6 B】



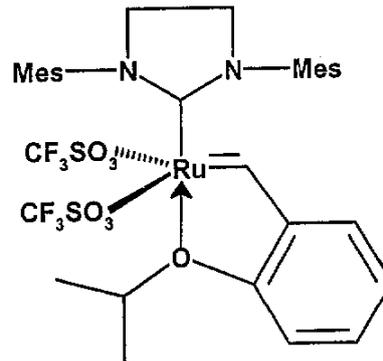
(X)



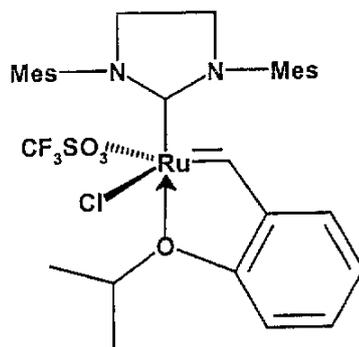
(XI)



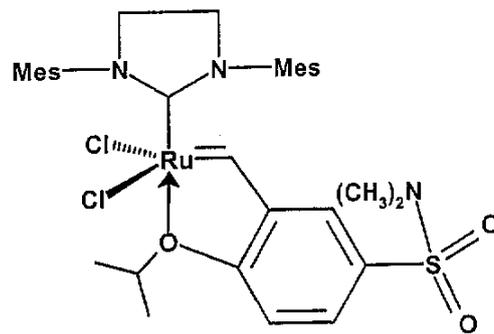
(XII)



(XIII)



(XIV)



(XV)

## 【 0 1 3 8 】

本発明の方法において好適なさらなる触媒は、一般式(B2)の触媒である。

## 【 0 1 3 9 】

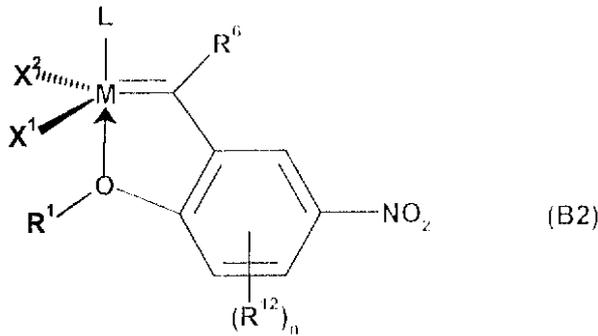
10

20

30

40

## 【化 17】



10

[ 式中、  
M、L、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、およびR<sup>6</sup>が、式(B)において述べた一般的な意味合いおよび好ましい意味合いを有し、

基R<sup>12</sup>は同一であっても異なってもよいが、式(B)の基R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、およびR<sup>5</sup>において述べた一般的な意味合いおよび好ましい意味合い(水素を除く)を有し、  
そして

nが、0、1、2または3である]

## 【0140】

20

一般式(B2)の触媒は基本的には、たとえば、国際公開第2004/035596号パンフレット(グレラ(Grela))からも公知であり、そこに記載された調製法により得ることができる。

## 【0141】

以下のような一般式(B2)の触媒を使用するのが特に好ましい：

Mが、ルテニウムであり、

X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>が、共にハロゲン、特に共に塩素であり、

R<sup>1</sup>が、直鎖状または分岐状のC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>-アルキル基であり、

R<sup>12</sup>が、一般式(B2)において述べた一般的な意味合いを有し、

nが、0、1、2または3であり、

R<sup>6</sup>が、水素であり、そして

Lが、一般式(B)において述べた一般的な意味合いを有している。

30

## 【0142】

以下のような一般式(B2)の触媒を使用するのが極めて特に好ましい：

Mが、ルテニウムであり、

X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>が、共に塩素であり、

R<sup>1</sup>が、イソプロピル基であり、

nが、0であり、そして

Lが、式(IIa)または(IIb)の置換または非置換イミダゾリジン基であるが、ここで、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>は同一であっても異なってもよく、一般式(B1)の触媒におけるLの一般的意味合いおよび好ましい意味合いを有してよい。

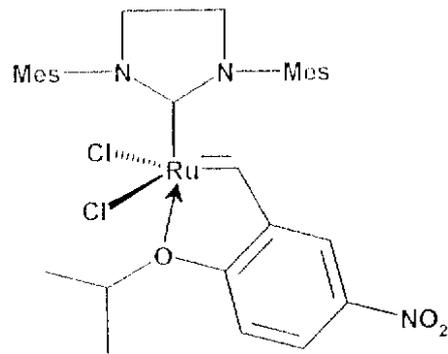
40

## 【0143】

さらに特に有用な触媒は、一般式(B2)に属し、構造(XVI)を有するものである。

## 【0144】

## 【化18】



(XVI)

10

## 【0145】

触媒 (XVI) は、文献においては「グレラ触媒」とも呼ばれている。

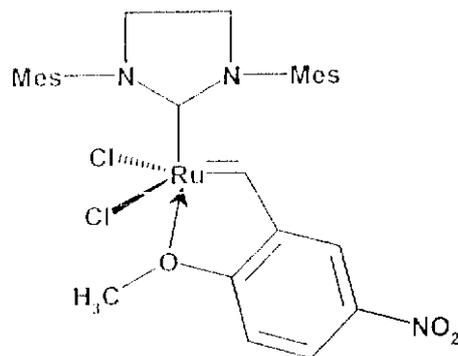
## 【0146】

本発明の方法に好適であって、一般式 (B2) に属するさらなる触媒は、構造 (XVI) を有するが、ここで Mes は、それぞれの場合において、2, 4, 6 - トリメチルフェニルである。

20

## 【0147】

## 【化19】



(XVII)

30

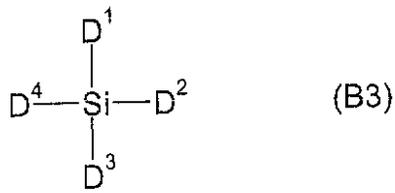
## 【0148】

本発明の方法のさらに別な実施態様においては、樹枝状の構造を有する一般式 (B3) の触媒を使用することも可能である。

## 【0149】

40

【化20】

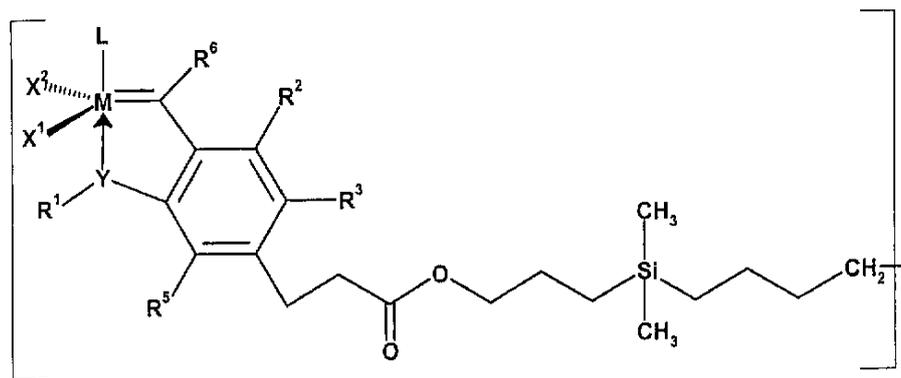


10

【式中、 $D^1$ 、 $D^2$ 、 $D^3$ 、および $D^4$ はそれぞれ、下記の一般式(XVII)の構造を有しているが、これが、メチレン基を介して式(B3)のケイ素に対して直角に結合されている。

【0150】

【化21】



20

(XVIII)

30

(式中、  
M、L、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、およびR<sup>6</sup>は、一般式(B)において述べた一般的意味合いおよび好ましい意味合いと同じ意味合いを有することができる。)

【0151】

そのような一般式(B3)の触媒は米国特許出願公開第2002/0107138A1号明細書からも公知であり、その記載に従って調製することができる。

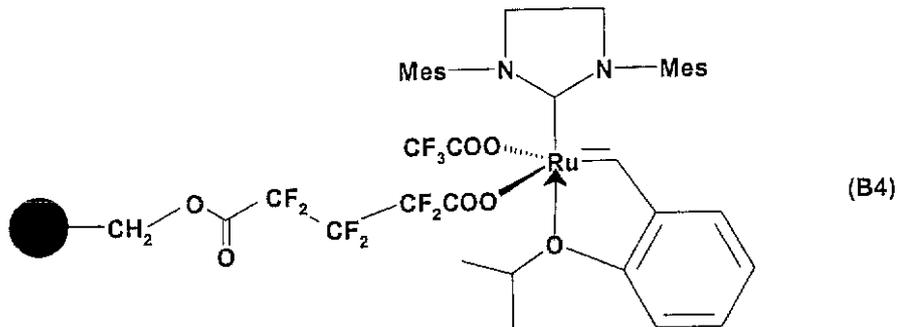
【0152】

本発明の方法のさらに別な実施態様においては、式(B4)の触媒を使用することも可能である。

40

【0153】

【化 2 2】



10

[ 式中、記号の

【 0 1 5 4】

【化 2 3】



20

は担体を表している]

【 0 1 5 5】

担体は、好ましくはポリ(スチレン - ジビニルベンゼン)コポリマー (P S - D V B) である。

【 0 1 5 6】

これら式 ( B 4 ) の触媒は基本的には、Chem. Eur. J.、2004、10、777 ~ 784 から公知であり、そこに記載されている調製法により得ることができる。

【 0 1 5 7】

上述の基本的にタイプ ( B ) の触媒はすべて、NBRメタセシスの反応混合物中でそのまま使用することもでき、あるいは固体担体の上に適用して固定させることもできる。適切な固体相または担体は、第一にはメタセシスの反応混合物に対して不活性であり、第二には触媒の活性に悪影響を及ぼすことがない物質である。触媒を固定するためには、たとえば、金属、ガラス、ポリマー、セラミック、有機ポリマー球状体または無機ゾル - ゲル、さらにはカーボンブラック、ケイ酸塩、炭酸カルシウム、および硫酸バリウムを使用することができる。

30

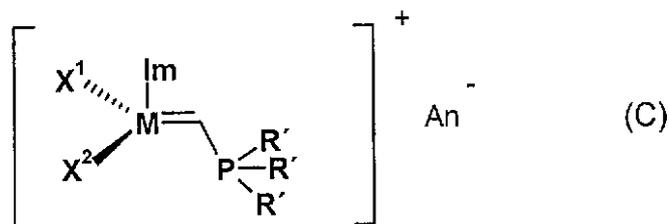
【 0 1 5 8】

本発明の方法のさらなる実施態様においては、一般式 ( C ) の触媒を使用することも可能である。

40

【 0 1 5 9】

## 【化 2 4】



10

[ 式中、  
Mが、ルテニウムまたはオスミウムであり、  
X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は同一であっても異なってもよいが、アニオン性配位子であり、  
基R'は同一であっても異なってもよいが、有機基であり、  
Imが、置換または非置換のイミダゾリジン基であり、そして  
Anが、アニオンである ]

## 【 0 1 6 0 】

20

一般式 ( C ) の触媒は基本的には公知である (たとえば、Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43, 6161 ~ 6165 参照)。

## 【 0 1 6 1 】

一般式 ( C ) における X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> は、式 ( A ) および ( B ) の場合と同じ一般的意味合い、好ましい意味合い、および特に好ましい意味合いと同じ意味合いを有してよい。

## 【 0 1 6 2 】

イミダゾリジン基 ( Im ) は通常、式 ( A ) および ( B ) の触媒について上述した、一般式 ( I I a ) または ( I I b ) の構造を有していて、そこで記載されたすべての構造が好ましいが、特に式 ( I I I a ) ~ ( I I I f ) のものが好ましい。

30

## 【 0 1 6 3 】

一般式 ( C ) における基 R' は同一であっても異なってもよく、それぞれ、直鎖状または分岐状の C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub>-アルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>-シクロアルキル、またはアリール基であるが、ここで、その C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub>-アルキル基は、1個もしくは複数の二重結合もしくは三重結合または1個または複数のヘテロ原子、好ましくは酸素もしくは窒素によって中断されていてもよい。

## 【 0 1 6 4 】

アリールは、6 ~ 24 個の骨格炭素原子を有する芳香族基である。6 ~ 10 個の骨格炭素原子を有する好適な単環式、2環式または3環式炭素環芳香族基としては、たとえば、フェニル、ピフェニル、ナフチル、フェナントレニル、またはアントラセニルをあげることができる。

40

## 【 0 1 6 5 】

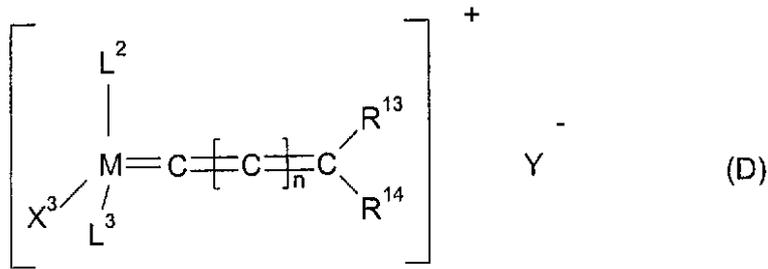
一般式 ( C ) における基 R' が同一であっても、それぞれフェニル、シクロヘキシル、シクロペンチル、イソプロピル、o-トリル、o-キシリル、またはメシチルであるのが好ましい。

## 【 0 1 6 6 】

本発明の方法において使用するのに好適なさらなる触媒は、一般式 ( D ) の触媒である。

## 【 0 1 6 7 】

## 【化25】



10

[ 式中、

Mが、ルテニウムまたはオスミウムであり、

R<sup>13</sup> および R<sup>14</sup> がそれぞれ、互いに独立して、水素、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルキル、C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルケニル、C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルキニル、C<sub>6</sub> ~ C<sub>24</sub> - アリール、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> - カルボキシレート、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルコキシ、C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルケニルオキシ、C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルキニルオキシ、C<sub>6</sub> ~ C<sub>24</sub> - アリールオキシ、C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルコキシカルボニル、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルキルチオ、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルキルスルホニル、または C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルキルスルフィニルであり、

X<sup>3</sup> が、アニオン性配位子であり、

L<sup>2</sup> が、単環式であっても多環式であってもよい、電荷を有さない p - 結合された配位子であり、

20

L<sup>3</sup> が、ホスフィン、スルホネート化ホスフィン、フッ素化ホスフィン、3個までのアミノアルキル、アンモニオアルキル、アルコシアルキル、アルコシカルボニルアルキル、ヒドロカルボニルアルキル、ヒドロシアルキルもしくはケトアルキル基を有する官能化ホスフィン、ホスファイト、ホスフィナイト、ホスホナイト、ホスフィンアミン、アルシン、スチピン、エーテル、アミン、アミド、イミン、スルホキシド、チオエーテル、およびピリジンからなる群から選択される配位子であり、

Y<sup>-</sup> が、非配位アニオンであり、そして

n が、0、1、2、3、4または5である ]

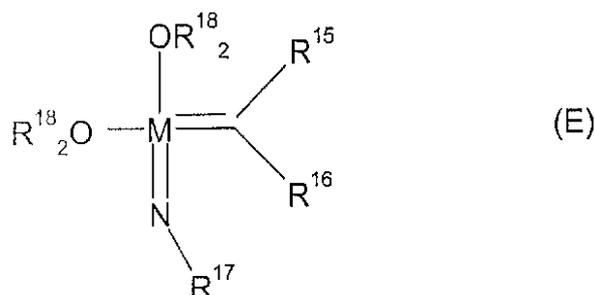
## 【0168】

30

本発明の方法のさらなる実施態様においては、一般式 (E) の触媒を使用することも可能である。

## 【0169】

## 【化26】



40

[ 式中、

M<sup>2</sup> が、モリブデンまたはタングステンであり、

R<sup>15</sup> および R<sup>16</sup> は同一であっても異なってもよいが、それぞれ、水素、C<sub>1</sub> ~ C

50

$C_{20}$  - アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルキニル、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリール、 $C_1 \sim C_{20}$  - カルボキシレート、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルコキシ、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルケニルオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルキニルオキシ、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルチオ、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルスルホニル、または  $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルスルフィニルであり、 $R^{17}$  および  $R^{18}$  は同一であっても異なってもよいが、それぞれ、置換もしくはハロゲン - 置換の  $C_1 \sim C_{20}$  - アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリール、 $C_6 \sim C_{30}$  - アラルキル基、またはそれらのシリコン含有類似体である]

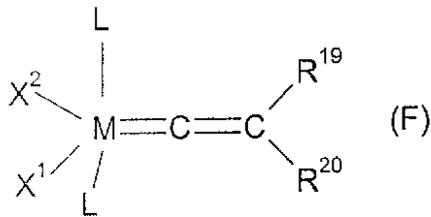
【0170】

本発明の方法のさらに別な実施態様には、一般式 (F) の触媒の使用が含まれる。

10

【0171】

【化27】



20

[ 式中、

M が、ルテニウムまたはオスミウムであり、

$X^1$  および  $X^2$  は同一であっても異なってもよいが、一般式 (A) および (B) における  $X^1$  および  $X^2$  の意味合いのすべてを有してよいアニオン性配位子であり、

記号 L は、同一であっても異なってもよい配位子であって、一般式 (A) および (B) における L の一般的な意味合いおよび好ましい意味合いのすべてを有してよく、

$R^{19}$  および  $R^{20}$  は同一であっても異なってもよいが、それぞれ水素または置換もしくは非置換のアルキルである]

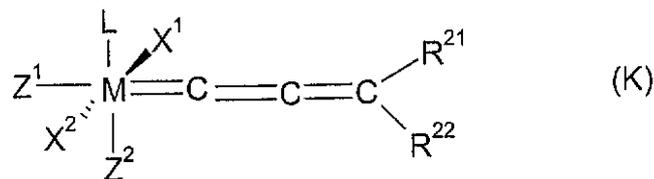
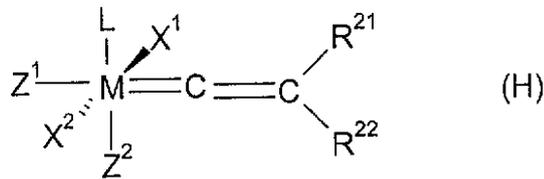
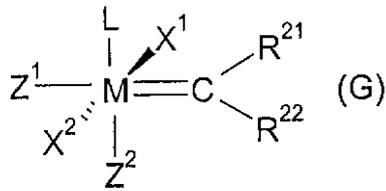
30

【0172】

本発明の方法のさらに別な実施態様には、一般式 (G)、(H)、(K) の触媒の使用が含まれる。

【0173】

## 【化 2 8】



[ 式中、

Mが、オスミウムまたはルテニウムであり、

X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は同一であっても異なってもよいが、2個の配位子、好ましくはアニオン性配位子であり、

Lが、配位子、好ましくは電荷を持たない電子供与体であり、

Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>は同一であっても異なってもよいが、電荷を持たない電子供与体であり、

R<sup>21</sup>およびR<sup>22</sup>が、それぞれ、互いに独立して、水素、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、カルボキシレート、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、アルキルチオ、アルキルスルホニル、またはアルキルスルフィニルであるが、それらは、それぞれの場合において、場合によっては、アルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリール、もしくはヘテロアリールから選択される1種または複数の基によって置換されていてもよい]

【0174】

一般式(G)、(H)および(K)の触媒は基本的には、たとえば、国際公開第2003/011455A1号パンフレット、国際公開第2003/087167A2号パンフレット、Organometallics、2001、20、5314、およびAngew. Chem. Int. Ed.、2002、41、4038、からも公知である。それらの触媒は市場で入手することも可能であり、あるいは、上述の参考文献に記載の調製方法によって合成することもできる。

【0175】

Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>

本発明において使用可能な触媒系においては、Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>が同一であっても異なってもよく、電荷を持たない電子供与体である、一般式(G)、(H)および(K)の触媒が使用される。それらの配位子は通常、弱く配位結合されている。

【0176】

それらの配位子は通常、場合によっては置換された複素環式基である。それらは、1 ~

10

20

30

40

50

4個、好ましくは1～3個、特に好ましくは1個もしくは2個のヘテロ原子を有する5員もしくは6員の単環式基であるか、または、このタイプの2員、3員、4員もしくは5員、6員の単環式基から構成された2環式もしくは多環式構造であつてよいが、ここで上述の基はすべて、それぞれの場合において、場合によっては、1種または複数のアルキル、好ましくは $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、シクロアルキル、好ましくは $C_3 \sim C_8$ -シクロアルキル、アルコキシ、好ましくは $C_1 \sim C_{10}$ -アルコキシ、ハロゲン、好ましくは塩素もしくは臭素、アリール、好ましくは $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、またはヘテロアリール、好ましくは $C_5 \sim C_{23}$ -ヘテロアリール基によって置換されていてもよいが、それらはさらに、それぞれ、1種または複数の基、好ましくはハロゲン、特に塩素もしくは臭素、 $C_1 \sim C_5$ -アルキル、 $C_1 \sim C_5$ -アルコキシ、およびフェニルからなる群から選択される基によって置換されていてもよい。

10

## 【0177】

$Z^1$  および  $Z^2$  の例には、窒素含有複素環、たとえば、ピリジン、ピリダジン、ピピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピラゾリジン、ピロリジン、ピペラジン、インダゾール、キノリン、プリン、アクリジン、ビスイミダゾール、ピコリルイミン、イミダゾリジン、およびピロールが包含される。

## 【0178】

$Z^1$  および  $Z^2$  が互いに架橋されて、環式構造を形成していてもよい。この場合、 $Z^1$  および  $Z^2$  は単一の二座配位の配位子を形成する。

## 【0179】

20

L

一般式 (G)、(H) および (K) の触媒において、L は、一般式 (B) における L と同じ意味合いを有することができる。

## 【0180】

 $R^{21}$  および  $R^{22}$ 

一般式 (G)、(H) および (K) の触媒において、 $R^{21}$  および  $R^{22}$  は同一であっても異なつていてもよいが、それぞれ、アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル、特に好ましくは $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、シクロアルキル、好ましくは $C_3 \sim C_{20}$ -シクロアルキル、特に好ましくは $C_3 \sim C_8$ -シクロアルキル、アルケニル、好ましくは $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニル、特に好ましくは $C_2 \sim C_{16}$ -アルケニル、アルキニル、好ましくは $C_2 \sim C_{20}$ -アルキニル、特に好ましくは $C_2 \sim C_{16}$ -アルキニル、アリール、好ましくは $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、カルボキシレート、好ましくは $C_1 \sim C_{20}$ -カルボキシレート、アルコキシ、好ましくは $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ、アルケニルオキシ、好ましくは $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、好ましくは $C_2 \sim C_{20}$ -アルキニルオキシ、アリールオキシ、好ましくは $C_6 \sim C_{24}$ -アリールオキシ、アルコキシカルボニル、好ましくは $C_2 \sim C_{20}$ -アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、好ましくは $C_1 \sim C_{30}$ -アルキルアミノ、アルキルチオ、好ましくは $C_1 \sim C_{30}$ -アルキルチオ、アリールチオ、好ましくは $C_6 \sim C_{24}$ -アリールチオ、アルキルスルホニル、好ましくは $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルスルホニル、またはアルキルスルフィニル、好ましくは $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルスルフィニルであるが、ここで上述の置換基は、1種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリールまたはヘテロアリール基によって置換されていてもよい。

30

40

## 【0181】

 $X^1$  および  $X^2$ 

一般式 (G)、(H) および (K) の触媒において、 $X^1$  および  $X^2$  は同一であっても異なつていてもよく、先に一般式 (A) において  $X^1$  および  $X^2$  として示したものの一般的意味合い、好ましい意味合い、および特に好ましい意味合いと同じ意味合いを有することができる。

## 【0182】

下記の一般式 (G)、(H) および (K) の触媒を使用するのが好ましい：

50

Mが、ルテニウムであり、

X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>が、共にハロゲン、特に塩素であり、

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同一であっても異なってもよく、1~4個、好ましくは1~3個、特に好ましくは1個もしくは2個のヘテロ原子を有する5員もしくは6員の単環式基であるか、または、このタイプの2員、3員、4員もしくは5員、6員の単環式基から構成された2環式もしくは多環式構造であってよいが、ここで、上述の基のすべてが、それぞれの場合において、1種または複数のアルキル、好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>-アルキル、シクロアルキル、好ましくはC<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>-シクロアルキル、アルコキシ、好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>-アルコキシ、ハロゲン、好ましくは塩素もしくは臭素、アリール、好ましくはC<sub>6</sub>~C<sub>24</sub>-アリール、またはヘテロアリール、好ましくはC<sub>5</sub>-C<sub>23</sub>-ヘテロアリール基によって置換されていてもよく、

R<sup>21</sup>およびR<sup>22</sup>は同一であっても異なってもよく、それぞれC<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>-アルキル、C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>-シクロアルキル、C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>-アルケニル、C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>-アルキニル、C<sub>6</sub>~C<sub>24</sub>-アリール、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-カルボキシレート、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-アルコキシ、C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>-アルケニルオキシ、C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>-アルキニルオキシ、C<sub>6</sub>~C<sub>24</sub>-アリールオキシ、C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>-アルコキシカルボニル、C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>-アルキルアミノ、C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>-アルキルチオ、C<sub>6</sub>~C<sub>24</sub>-アリールチオ、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-アルキルスルホニル、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-アルキルスルフィニルであり、そして

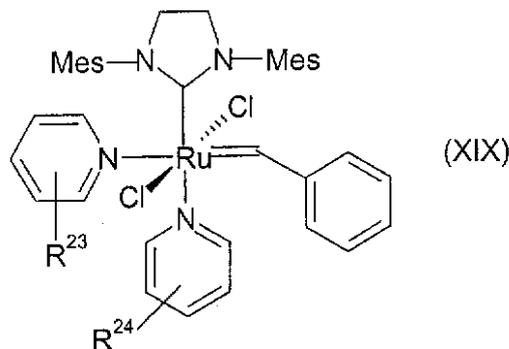
Lは、上述の一般式(IIa)または(IIb)、特に式(IIIa)~(IIIf)の1つの構造を有している。

【0183】

一般式(G)に属する特に好ましい触媒は構造(XIX)を有している。

【0184】

【化29】



[式中、

R<sup>23</sup>およびR<sup>24</sup>は同一であっても異なってもよく、それぞれ、ハロゲン、直鎖状または分岐状のC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-ヘテロアルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>-ハロアルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>-アルコキシ、C<sub>6</sub>~C<sub>24</sub>-アリール、好ましくはフェニル、ホルミル、ニトロ、窒素複素環、好ましくはピリジン、ピペリジンもしくはピラジン、カルボキシ、アルキルカルボニル、ハロカルボニル、カルバモイル、チオカルバモイル、カルバミド、チオホルミル、アミノ、ジアルキルアミノ、トリアルキルシリル、またはトリアルコキシシリルである]

【0185】

上述の基の、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-ヘテロアルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>-ハロアルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>-アルコキシ、C<sub>6</sub>~C<sub>24</sub>-アリール、好ましくはフェニル、ホルミル、ニトロ、窒素複素環、好ましくはピリジン、ピペリジンもしくはピラジン、カルボキシ、アルキルカルボニル、ハロカルボニル、カルバモイル、チオカルバモイ

10

20

30

40

50

ル、カルバミド、チオホルミル、アミノ、トリアルキルシリル、およびトリアルコキシシリルは、それぞれ、1種または複数のハロゲン、好ましくはフッ素、塩素もしくは臭素、 $C_1 \sim C_5$ -アルキル、 $C_1 \sim C_5$ -アルコキシまたはフェニル基によってさらに置換されていてもよい。

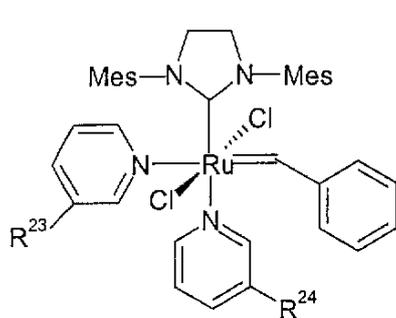
【0186】

式(XIX)の触媒の特に好ましい実施態様は、構造(XIXa)または(XIXb)を有するが、ここで $R^{23}$ および $R^{24}$ は、式(XIX)において示したものと同一意味合いを有する。

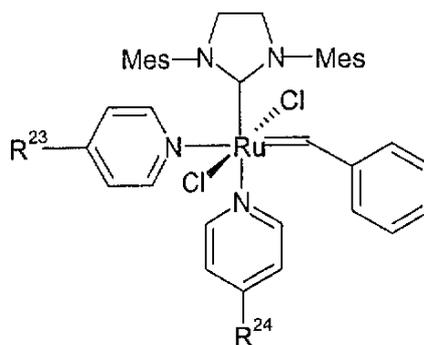
【0187】

【化30】

10



(XIXa)



(XIXb)

20

【0188】

$R^{23}$ および $R^{24}$ がそれぞれ水素である場合には、その触媒は、文献において「グループSIII触媒」とも呼ばれている。

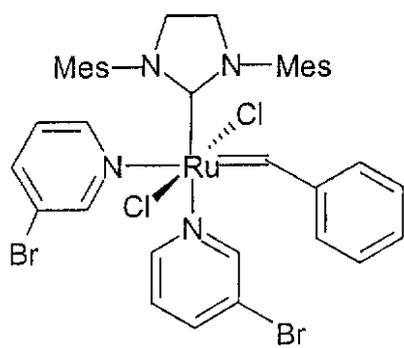
【0189】

一般式(G)、(H)および(K)に属するさらに好適な触媒は、以下の構造式(XXX)~(XXXI)を有するが、ここでMesは、それぞれの場合において、2,4,6-トリメチルフェニルである。

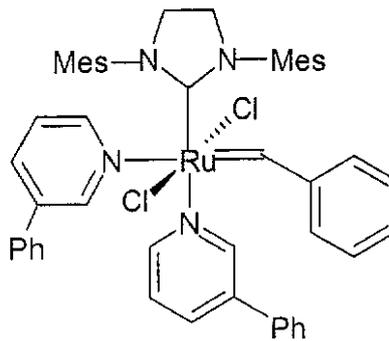
30

【0190】

【化 3 1 A】



(XX)

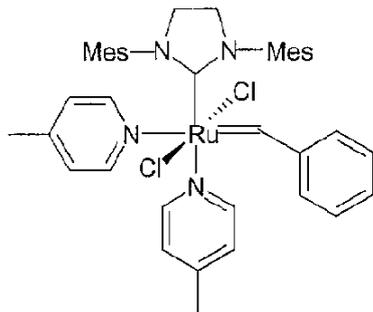


(XXI)

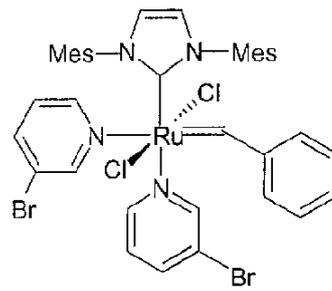
10

20

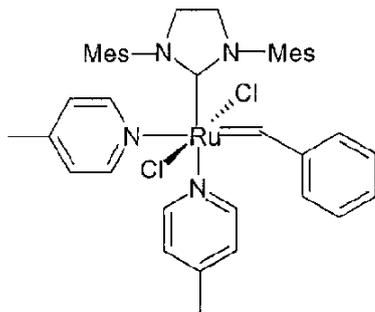
## 【化 3 1 B】



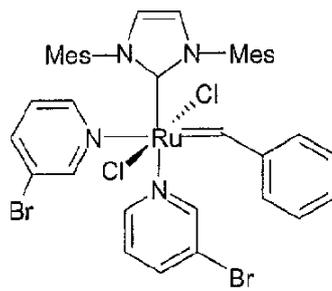
(XXII)



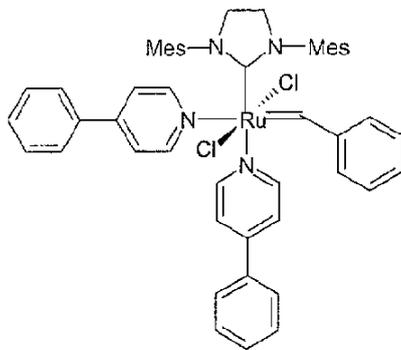
(XXIII)



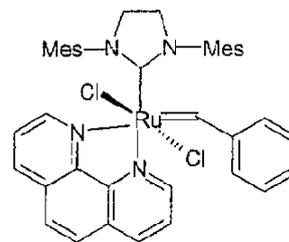
(XXIV)



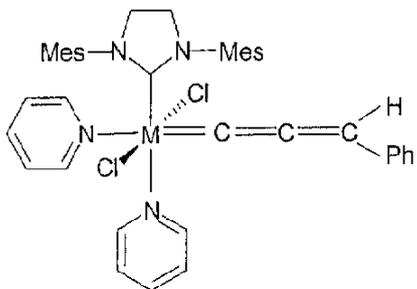
(XXV)



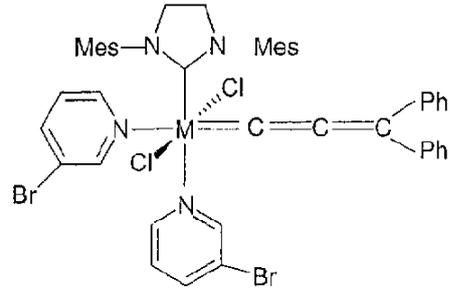
(XXVI)



(XXVII)



(XXVIII)



(XXIX)

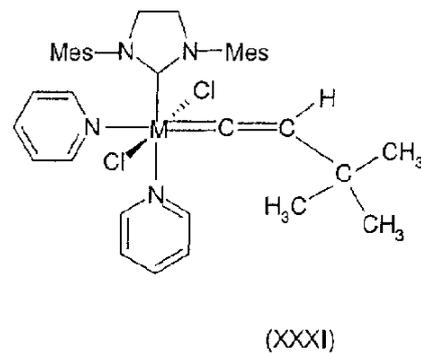
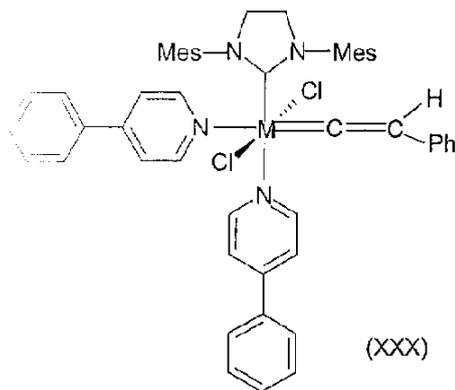
10

20

30

40

## 【化 3 1 C】



10

## 【 0 1 9 1 】

本発明の方法において使用する場合、一般式 ( I ) の化合物を、溶媒もしくは分散媒体中、または溶媒もしくは分散媒体なしで、メタセシス触媒またはメタセシス触媒の溶液に添加することができ、次いでその混合物を、分解させる対象のニトリルゴムと接触させることができる。別な方法としては、一般式 ( I ) の化合物を、分解させる対象のニトリル

20

## 【 0 1 9 2 】

一般式 ( I ) の化合物を触媒またはその溶液に添加するのに役立つための溶媒または分散媒体としては、各種公知の溶液を使用することが可能である。一般式 ( I ) の化合物の効力を発揮させるためには、一般式 ( I ) の化合物が、その溶媒に対して実質的な溶解性を必ず有していなければならないという訳ではない。好適な溶媒 / 分散媒体としては、アセトン、ベンゼン、クロロベンゼン、クロロホルム、シクロヘキサン、ジクロロメタン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、およびトルエンなどが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。その溶媒 / 分散媒体がメタセシス触媒に対して不活性であるのが好ましい。

30

## 【 0 1 9 3 】

本発明の方法においては、メタセシス触媒と一般式 ( I ) の化合物は、メタセシス触媒の一般式 ( I ) の化合物に対するモル比が、1 : 1 0 0 0 から 1 : 1 まで、好ましくは 1 : 1 0 0 から 1 : 1 まで、特に好ましくは 1 : 2 5 から 1 : 1 までの範囲で使用される。

## 【 0 1 9 4 】

分解させる対象のニトリルゴムの量に対して一般式 ( I ) の化合物が使用される量は、0 . 0 0 0 5 p h r ~ 5 p h r、好ましくは 0 . 0 0 5 p h r ~ 2 . 5 p h r の範囲である ( p h r = 1 0 0 重量部のゴムあたりの重量部 ) 。

## 【 0 1 9 5 】

使用されるニトリルゴムを基準にしたメタセシス触媒の量は、その特定の触媒の性質と触媒活性に依存する。使用される触媒の量は通常、使用されるニトリルゴムを基準にして貴金属が、1 ~ 1 0 0 0 p p m、好ましくは 2 ~ 5 0 0 p p m、特に 5 ~ 2 5 0 p p m である。

40

## 【 0 1 9 6 】

N B R のメタセシスは、共オレフィンの非存在下または存在下に実施することができる。これは好ましくは、直鎖状または分岐状の C<sub>2</sub> ~ C<sub>16</sub> - オレフィンである。好適なオレフィンは、たとえば、エチレン、プロピレン、イソブテン、スチレン、1 - ヘキセン、および 1 - オクテンである。1 - ヘキセンまたは 1 - オクテンを使用するのが好ましい。共オレフィンが液状である場合 (たとえば 1 - ヘキセンの場合)、共オレフィンの量が、

50

使用されるNBRを基準にして0.2～20重量%の範囲であるのが好ましい。共オレフィンがガス状である場合、たとえばエチレンの場合には、共オレフィンの量を選択して、室温で反応容器の中で、 $1 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 1 \times 10^7 \text{ Pa}$ の範囲の圧力、好ましくは $5.2 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 4 \times 10^6 \text{ Pa}$ の範囲の圧力が得られるようにするのが好ましい。

【0197】

メタセシス反応は、使用される触媒を失活させることなく、さらには何か別なことでその反応に悪影響を与えることがない、適切な溶媒の中で実施することができる。好適な溶媒としては、ジクロロメタン、ベンゼン、トルエン、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、およびシクロヘキサンなどが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。特に好適な溶媒はクロロベンゼンである。場合によっては、共オレフィンそのものが溶媒として機能することができる、たとえば1-ヘキセンの場合には、さらなる追加の溶媒を加えずにすますこともできる。

10

【0198】

メタセシスの反応混合物中で使用されるニトリルゴムの濃度には厳しい制約はないが、ただし当然のことながら、反応混合物の粘度が過度に高く、それに伴って混合の問題が起きて反応に悪影響が出るようなことがあってはならないということには注意されたい。反応混合物中のNBRの濃度は、全反応混合物を基準にして、好ましくは1～25重量%の範囲、特に好ましくは5～20重量%の範囲である。

【0199】

メタセシス分解は、通常10～150の範囲の温度、好ましくは20～100の範囲の温度で実施する。

20

【0200】

その反応時間はいくつかの因子に依存するが、そのような因子としてはたとえば、NBRのタイプ、触媒のタイプ、採用される触媒濃度、反応温度などが挙げられる。通常の条件下では、その反応は典型的には5時間以内に完了する。メタセシス反応の進行状況は、標準的な分析方法、たとえばGPC測定や粘度測定によってモニターすることができる。

【0201】

ニトリルゴム(「NBR」)としては、少なくとも1種の共役ジエン、少なくとも1種の、-不飽和ニトリル、および適切であるならばメタセシス反応における1種または複数のさらなる共重合性モノマーの繰り返し単位を有するコポリマーまたはターポリマーを使用することができる。

30

【0202】

共役ジエンは各種のタイプのものであってよい。(C<sub>4</sub>～C<sub>6</sub>)-共役ジエンを使用するのが好ましい。1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチルブタジエン、ピペリレン、またはそれらの混合物が特に好ましい。特に、1,3-ブタジエンもしくはイソプレンまたはそれらの混合物を使用するのが好ましい。1,3-ブタジエンが極めて特に好ましい。

【0203】

、-不飽和ニトリルとしては、各種公知の、-不飽和ニトリルを使用することができるが、(C<sub>3</sub>～C<sub>5</sub>)-、-不飽和ニトリル、たとえば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルまたはそれらの混合物が好ましい。特に好ましいのは、アクリロニトリルである。

40

【0204】

したがって、特に好ましいニトリルゴムは、アクリロニトリルと1,3-ブタジエンとのコポリマーである。

【0205】

共役ジエンおよび、-不飽和ニトリルに加えて、当業者に公知の1種または複数のさらなる共重合性モノマー、たとえば、、-不飽和モノカルボン酸またはジカルボン酸、それらのエステルまたはアミドを使用することもできる。、-不飽和モノカルボン酸またはジカルボン酸としては、フマル酸、マレイン酸、アクリル酸、およびメタクリ

50

ル酸が好ましい。 、 - 不飽和カルボン酸のエステルとしては、それらのアルキルエステルおよびアルコキシアルキルエステルが好ましい。特に好ましい 、 - 不飽和カルボン酸のアルキルエステルは、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、およびアクリル酸オクチルである。特に好ましい 、 - 不飽和カルボン酸のアルコキシアルキルエステルは、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、および(メタ)アクリル酸メトキシエチルである。アルキルエステルたとえば上に挙げたものと、アルコキシアルキルエステルたとえば上に挙げた形態のものとの混合物を使用することも可能である。

#### 【0206】

使用される NBR ポリマーの中での共役ジエンと 、 - 不飽和ニトリルとの比率は、広い範囲で変化させることができる。共役ジエン、または共役ジエンを合計したものの比率は、全ポリマーを基準にして、通常は 40 ~ 90 重量%の範囲、好ましくは 60 ~ 85 重量%の範囲である。 、 - 不飽和ニトリル、または 、 - 不飽和ニトリルを合計したものの比率は、全ポリマーを基準にして、通常は 10 ~ 60 重量%、好ましくは 15 ~ 40 重量%である。モノマーの比率は、それぞれの場合において、合計して 100 重量%とする。追加のモノマーは、全ポリマーを基準にして、0 ~ 40 重量%、好ましくは 0.1 ~ 40 重量%、特に好ましくは 1 ~ 30 重量%の量で存在させることができる。この場合、共役ジエンもしくはジエンおよび/または 、 - 不飽和ニトリルもしくはニトリルの相当する比率を、追加のモノマーの比率で置き換えるが、それぞれの場合において、全部のモノマーの比率を合計して 100 重量%とする。

#### 【0207】

上述のモノマーを重合させてニトリルゴムを調製することは、当業者には周知のことであって、ポリマー文献に包括的に記載されている。

#### 【0208】

本発明の目的のために使用することが可能なニトリルゴムは、たとえばランクス・ドイチュラント・GmbH (Lanxess Deutschland GmbH) のペルブナン (Perbunan) (登録商標) およびクリナック (Krynac) (登録商標) 製品グレードからの製品として、市場で入手することも可能である。

#### 【0209】

メタセシスのために使用されるニトリルゴムは、30 ~ 70、好ましくは 30 ~ 50 の範囲のムーニー粘度 (ML 1 + 4, 100) を有している。これは、150 000 ~ 500 000 の範囲、好ましくは 180 000 ~ 400 000 の範囲の重量平均分子量  $M_w$  に相当する。さらに、使用されるニトリルゴムは、2.0 ~ 6.0 の範囲、好ましくは 2.0 ~ 4.0 の範囲の、多分散性  $PDI = M_w / M_n$  (ここで  $M_w$  は重量平均分子量、 $M_n$  は数平均分子量である) を有している。

#### 【0210】

ムーニー粘度の測定は、ASTM 標準 D 1646 に従って実施する。

#### 【0211】

本発明のメタセシス法により得られるニトリルゴムは、5 ~ 30、好ましくは 5 ~ 20 の範囲のムーニー粘度 (ML 1 + 4, 100) を有している。これは、10 000 ~ 100 000 の範囲、好ましくは 10 000 ~ 80 000 の範囲の重量平均分子量  $M_w$  に相当する。さらに、得られたニトリルゴムは、1.4 ~ 4.0 の範囲、好ましくは 1.5 ~ 3 の範囲の多分散性  $PDI = M_w / M_n$  (ここで  $M_n$  は数平均分子量である) を有している。

#### 【0212】

本発明による触媒系の存在下におけるメタセシス分解の後に、そうして得られた分解されたニトリルゴムを水素化させることができる。これは、当業者公知の方法で実施することができる。

#### 【0213】

10

20

30

40

50

水素化は、均一系または不均一系の水素化触媒を使用して実施することができる。水素化をインサイチュで、すなわちその前にメタセシス分解を実施したのと同じの反応容器中で、分解されたニトリルゴムを単離することを必要とせずに、実施することも可能である。水素化触媒を、反応容器の中に単純に導入する。

【0214】

使用される触媒は通常は、ロジウム、ルテニウムまたはチタンをベースとするものであるが、白金、イリジウム、パラジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、コバルト、または銅を金属としてか、または好ましくは金属化合物の形態として使用することも可能である（たとえば、米国特許第3,700,637号明細書、DE-A-25 39 132、EP-A-0 134 023、DE-OS-35 41 689、DE-A-3 5 40 918、EP-A-0 298 386、DE-A-35 29 252、DE-A-34 33 392、米国特許第4,464,515号明細書、および米国特許第4,503,196号明細書を参照されたい）。

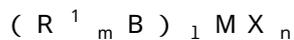
10

【0215】

均一相における水素化のために好適な触媒および溶媒は、以下において記載され、DE-A-25 39 132およびEP-A-0 471 250からも公知である。

【0216】

たとえば選択的水素化は、ロジウムまたはルテニウム含有触媒の存在下で実施することができる。たとえば、次の一般式の触媒を使用することも可能である。



20

[式中、Mがルテニウムまたはロジウムであり、基 $R^1$ は同一であっても異なってもよいが、それぞれ $C_1 \sim C_8$ -アルキル基、 $C_4 \sim C_8$ -シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{15}$ -アリール基または $C_7 \sim C_{15}$ -アラルキル基であり、Bが、リン、ヒ素、硫黄またはスルホキシド基 $S=O$ であり、Xが、水素もしくはアニオン、好ましくはハロゲン、特に好ましくは塩素もしくは臭素であり、lが2、3または4であり、mが2または3であり、そしてnが1、2または3、好ましくは1または3である]好適な触媒は、トリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(III)クロリド、トリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(III)クロリド、およびトリス(ジメチルスルホキシド)ロジウム(III)クロリド、さらには式 $(C_6H_5)_3P)_4 RhH$ のテトラキス(トリフェニルホスフィン)ロジウム水素化物および、そのトリフェニルホスフィンの全部または一部をトリシクロヘキシルホスフィンで置換したそれに対応する化合物である。触媒の使用量は少量でよい。その量を、ポリマーの重量を基準にして、0.01~1重量%の範囲、好ましくは0.03~0.5重量%の範囲、特に好ましくは0.1~0.3重量%の範囲とするのが好適である。

30

【0217】

通常は、その触媒を助触媒と共に使用するのが有用であるが、その助触媒は、式 $(R^1)_m B$ の配位子であり、ここで $R^1$ 、mおよびBは上で触媒について定義されたものである。mが3であり、Bがリンであるものが好ましく、基 $R^1$ は同一であっても異なってもよい。その助触媒が、トリアルキル、トリシクロアルキル、トリアリール、トリアラルキル、ジアリールモノアルキル、ジアリールモノシクロアルキル、ジアルキルモノアリール、ジアルキルモノシクロアルキル、ジシクロアルキルモノアリール、またはジシクロアルキルモノアリール基を有しているのが好ましい。

40

【0218】

助触媒の例は、たとえば米国特許第4,631,315号明細書に見出すことができる。好適な助触媒はトリフェニルホスフィンである。助触媒は、水素化されるニトリルゴムの重量を基準にして、0.3~5重量%の範囲、好ましくは0.5~4重量%の範囲の量で使用するのが好ましい。さらに、ロジウム含有触媒の助触媒に対する重量比は、好ましくは1:3~1:55の範囲、特に好ましくは1:5~1:45の範囲である。水素化されるニトリルゴムの100重量部を基準にして、0.1~33重量部の助触媒、好ましくは0.5~20重量部、特に好ましくは1~5重量部、特に2重量部を超えるが5重量

50

部未満の助触媒を使用するのが適切である。

【0219】

この水素化を実施する実用的な手順は、米国特許第6,683,136号明細書からも当業者には周知のことである。水素化されるニトリルゴムを通常は、溶媒たとえばトルエンまたはモノクロロベンゼンの中で、水素を用いて、100~150 の範囲の温度と50~150バール圧力で2~10時間かけて処理する。

【0220】

本発明の目的においては、水素化で、出発ニトリルゴムの中に存在する二重結合の、少なくとも50%、好ましくは70~100%、特に好ましくは80~100%を反応させる。

10

【0221】

不均一系触媒を使用する場合には、通常それらは、たとえば、カーボン、シリカ、炭酸カルシウムまたは硫酸バリウムの上に支持されたパラジウムをベースとする担持触媒である。

【0222】

水素化が完了すると、ASTM標準D1646に従って測定して、10~50、好ましくは10~30の範囲のムーニー粘度(ML1+4、100 )を有する水素化ニトリルゴムが得られる。これは、2000~4000 g /モルの範囲、好ましくは20000~200000 g /モルの範囲の重量平均分子量 $M_w$ に相当する。さらに、そのようにして得られた水素化ニトリルゴムは、1~5の範囲、好ましくは1.5~3の範囲の多分散性 $PDI = M_w / M_n$  (ここで $M_w$ は重量平均分子量、 $M_n$ は数平均分子量である)を有している。

20

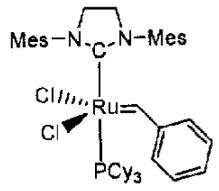
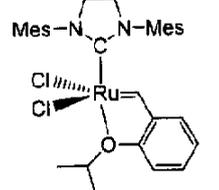
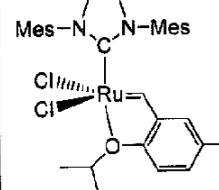
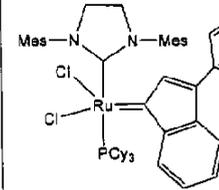
【実施例】

【0223】

以下の一連の実験では、以下の触媒を使用した：

【0224】

【表 1】

触媒名称	構造式	分子量 M <sub>w</sub> [g/mol]	供給源
グラブスII 触媒		848.33	マテリア(Materia)/ 米国・パサデナ (Pasadena,USA)
グラブス-ホヘイダ 触媒		626.14	マテリア(Materia)/ 米国・パサデナ (Pasadena,USA)
グラハ触媒		671.13	J.Org.Chem., 2004, 69, 6894~6896 の記載に従い 調製
ラン触媒		949.37	ウミコア・S.A.(Umicore S.A.)/ ベルギー国・ブリュッセル (Brussels, Belgium)

10

20

## 【0225】

以下の触媒添加剤を用いて実験を実施したが、それらはすべてアクロス・オーガニクス (Acros Organics) から入手した：

## 【0226】

## 【表 2】

触媒添加剤名称	構造式	分子量[g/mol]
テトライソブチルキシタネート	Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	284.26
テトラ-tert-ブチルキシタネート	Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	340.33
テトラ-n-ブチルキシタネート	Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	340.35
テトラエトキシタネート	Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	228.13
ペンタエトキシニオブ	Nb(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub>	318.21
ペンタエトキシタンタル	Ta(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub>	406.25
テトラ-tert-ブチルキシジルコニウム	Zr(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	383.68

40

## 【0227】

使用したニトリルゴム：

以下の一連の実験において記載される分解反応は、ランクセス・ドイチュラント・GmbH (Lanxess Deutschland GmbH) 製のニトリルゴムのペルブ

50

ナン (Perbunan) (登録商標) NT3435 を使用して実施した。このニトリルゴムは、以下の特性値を有していた：

アクリロニトリル含量：34.6 重量%

ムーニー粘度 (ML1+4、100)：33 ムーニー単位

残存水分含量：0.9 重量%

$M_w$ ：204 000 g / モル

$M_n$ ：89 000 g / モル

PDI ( $M_w / M_n$ )：2.3

【0228】

メタセシスを実施するための手順：

10

メタセシスを実施するために、12時間かけてニトリルゴムをクロロベンゼンの中に溶解させた(12重量%；ニトリルゴムとクロロベンゼンの正確な量は、下記の一連の実験についての表の中に示している)。次いで、1-ヘキセン、それぞれのルイス酸、および触媒をこの順で添加した。反応温度は20であった。エチルビニルエーテルによって、少なくとも30分間かけて、メタセシス反応を停止させた。

【0229】

GPC サンプルの調製：

GPCによる分子量測定を実施するために、メタセシスの後で得られたニトリルゴムのサンプルの100mgを、3.5mLのN,N'-ジメチルアセトアミド(LiBr、0.075Mを用いて安定化させたもの)の中に溶解させた。次いで、シリンジフィルター(孔径：0.2 $\mu$ m)によりその溶液を濾過した。

20

【0230】

GPC測定：

ポンプ：ウォーターズ(Waters)Mod.510

RI検出器：ウォーターズ・モデル・410(Waters Model 410)示差屈折計

流量：1mL / 分

溶出液：N,N'-ジメチルアセトアミド

温度：80

カラムセット：2 $\times$ レジポア(Resipore)300 $\times$ 7.5mm、孔径：3 $\mu$ m

30

較正標準：PS(ポリマー・スタンダード・サービス(Polymer Standard Service))；モル質量、960 $\sim$ 6 $\times$ 10<sup>5</sup>g / モル

【0231】

【表 3】

実施した一連の実験の概要:

実験	触媒	添加剤	モル比 (触媒:添加剤)
1.1	グラブスII	-	-
1.2	グラブスII	テトライソブ <sup>o</sup> ロホ <sup>o</sup> キシチタネ-ト	1/1000
1.3	グラブスII	テトライソブ <sup>o</sup> ロホ <sup>o</sup> キシチタネ-ト	1/500
1.4	グラブスII	テトライソブ <sup>o</sup> ロホ <sup>o</sup> キシチタネ-ト	1/200
1.5	グラブスII	テトライソブ <sup>o</sup> ロホ <sup>o</sup> キシチタネ-ト	1/70
1.6	グラブスII	テトライソブ <sup>o</sup> ロホ <sup>o</sup> キシチタネ-ト	1/22
1.7	グラブスII	テトライソブ <sup>o</sup> ロホ <sup>o</sup> キシチタネ-ト	1/11
1.8	グラブスII	テトライソブ <sup>o</sup> ロホ <sup>o</sup> キシチタネ-ト	1/5
1.9	グラブスII	テトラ-tert-ブ <sup>o</sup> トキシチタネ-ト	1/22
1.10	グラブスII	テトラ-n-ブ <sup>o</sup> トキシチタネ-ト	1/22
1.11	グラブスII	テトラエトキシチタネ-ト	1/22
1.12	グラブスII	テトラエトキシニオハ-ト	1/22
1.13	グラブスII	テトラエトキシタンタレート	1/22
1.14	グラブスII	テトラ-tert-ブ <sup>o</sup> トキシジ <sup>o</sup> ルコネ-ト	1/22
2.1	グラブス-ホヘ <sup>o</sup> イダ <sup>o</sup>	-	-
2.2	グラブス-ホヘ <sup>o</sup> イダ <sup>o</sup>	テトライソブ <sup>o</sup> ロホ <sup>o</sup> キシチタネ-ト	1/22
3.1	グレラ	-	-
3.2	グレラ	テトライソブ <sup>o</sup> ロホ <sup>o</sup> キシチタネ-ト	1/22
4.1	ノレン	-	-
4.2	ノレン	テトライソブ <sup>o</sup> ロホ <sup>o</sup> キシチタネ-ト	1/22

10

20

【0232】

シリーズ1: グラブスII触媒

【0233】

【表 4】

30

実験 1.1

NBR		グラブスII触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	M <sub>w</sub> [kg/モル]	M <sub>n</sub> [kg/モル]	PDI
量[g]	量[mg]	NBR 基準 [phr]	量[g]	NBR 基準 [phr]	タイプ	量[g]					
								0	204	89	2.3
								30	91	51	1.8
								60	77	48	1.6
								185	56	36	1.6
40	20	0.05	0.8	2.0	-	-	425	52	29	1.8	

40

【0234】

【表 5】

## 実験 1.2

NBR		ガラスII触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	M <sub>w</sub> [kg/ℓ]	M <sub>n</sub> [kg/ℓ]	PDI
量[g]	量[mg]	NBR 基準 [phr]	量[g]	NBR 基準 [phr]	タイプ	量[g]					
								0	204	89	2.3
								30	-	-	-
								60	-	-	-
								185	37	21	1.7
40	20	0.05	0.8	2.0	Ti(IV)イ ソプロキ シト	6.7		425	21	13	1.6

10

【 0 2 3 5 】

【表 6】

## 実験 1.3

NBR		ガラスII触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	M <sub>w</sub> [kg/ℓ]	M <sub>n</sub> [kg/ℓ]	PDI
量[g]	量[mg]	NBR 基準 [phr]	量[g]	NBR 基準 [phr]	タイプ	量[g]					
								0	204	89	2.3
								30	-	-	-
								60	-	-	-
								185	37	21	1.8
40	20	0.05	0.8	2.0	Ti(IV)イ ソプロキ シト	3.35		425	22	11	2.0

20

30

【 0 2 3 6 】

【表 7】

## 実験 1.4

NBR		ガラスII触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	M <sub>w</sub> [kg/ℓ]	M <sub>n</sub> [kg/ℓ]	PDI
量[g]	量[mg]	NBR 基準 [phr]	量[g]	NBR 基準 [phr]	タイプ	量[g]					
								0	204	89	2.3
								30	91	42	2.2
								60	64	30	2.1
								185	24	11	2.2
40	20	0.05	0.8	2.0	Ti(IV)イ ソプロキ シト	1.34		425	17	9	1.9

40

【 0 2 3 7 】

【表 8】

実験 1.5

NBR		グラブスII 触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	M <sub>w</sub> [kg/㌦ ℓ]	M <sub>n</sub> [kg/㌦ ℓ]	PDI
量[g]	量[mg]	NBR 基準 [phr]	量[g]	NBR 基準 [phr]	タイプ	量[g]					
								0	204	89	2.3
								30	-	-	-
								60	72	38	1.9
								185	32	20	1.6
40	20	0.05	0.8	2.0	Ti(IV)イ ソプロポ キト	0.46		425	24	15	1.6

10

【 0 2 3 8 】

【表 9】

実験 1.6

NBR		グラブスII 触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	M <sub>w</sub> [kg/㌦ ℓ]	M <sub>n</sub> [kg/㌦ ℓ]	PDI
量[g]	量[mg]	NBR 基準 [phr]	量[g]	NBR 基準 [phr]	タイプ	量[g]					
								0	204	89	2.3
								30	-	-	-
								60	59	33	1.8
								185	27	15	1.8
40	20	0.05	0.8	2.0	Ti(IV)イ ソプロポ キト	0.15		425	18	11	1.7

20

【 0 2 3 9 】

【表 10】

実験 1.7

NBR		グラブスII 触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	M <sub>w</sub> [kg/㌦ ℓ]	M <sub>n</sub> [kg/㌦ ℓ]	PDI
量[g]	量[mg]	NBR 基準 [phr]	量[g]	NBR 基準 [phr]	タイプ	量[g]					
								0	204	89	2.3
								30	-	-	-
								60	-	-	-
								185	51	29	1.8
40	20	0.05	0.8	2.0	Ti(IV)イ ソプロポ キト	0.074		425	30	18	1.7

40

【 0 2 4 0 】

50

【表 1 1】

実験 1.8

NBR	ガラスII触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	M <sub>w</sub> [kg/モル]	M <sub>n</sub> [kg/モル]	PDI
	量[g]	量[mg]	NBR 基準 [phr]	量[g]	NBR 基準 [phr]	タイプ				
			0.8	2.0			0	204	89	2.3
							30	-	-	-
							60	76	39	2.0
							185	40	18	2.2
40	20	0.05	0.8	2.0	Ti(IV)イソプロポキト	0.034	425	30	14	2.1

10

【 0 2 4 1】

【表 1 2】

実験 1.9

NBR	ガラスII触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	M <sub>w</sub> [kg/モル]	M <sub>n</sub> [kg/モル]	PDI
	量[g]	量[mg]	NBR 基準 [phr]	量[g]	NBR 基準 [phr]	タイプ				
			0.8	2.0			0	204	89	2.3
							30	-	-	-
							60	72	42	1.7
							185	35	22	1.6
40	20	0.05	0.8	2.0	Ti(IV)tert-ブトキシト	0.178	425	23	13	1.7

20

【 0 2 4 2】

【表 1 3】

実験 1.10

NBR	ガラスII触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	M <sub>w</sub> [kg/モル]	M <sub>n</sub> [kg/モル]	PDI
	量[g]	量[mg]	NBR 基準 [phr]	量[g]	NBR 基準 [phr]	タイプ				
			0.8	2.0			0	204	89	2.3
							30	-	-	-
							60	-	-	-
							185	40	22	1.8
40	20	0.05	0.8	2.0	Ti(IV)n-ブチレート	0.178	425	30	16	1.9

30

40

【 0 2 4 3】

【表 1 4】

実験 1.11

NBR		ガラスII触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	M <sub>w</sub> [kg/ℓ ℓ]	M <sub>n</sub> [kg/ℓ ℓ]	PDI
量[g]	量[mg]	NBR 基準 [phr]	量[g]	NBR 基準 [phr]	タイプ	量[g]					
							0	204	89	2.3	
							30	-	-	-	
							60	56	27	2.1	
							185	29	14	2.1	
40	20	0.05	0.8	2.0	Ti(IV)エト キト*	0.119	425	19	10	1.9	

10

【 0 2 4 4】

【表 1 5】

実験 1.12

NBR		ガラスII触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	M <sub>w</sub> [kg/ℓ ℓ]	M <sub>n</sub> [kg/ℓ ℓ]	PDI
量[g]	量[mg]	NBR 基準 [phr]	量[g]	NBR 基準 [phr]	タイプ	量[g]					
							0	204	89	2.3	
							30	-	-	-	
							60	70	29	2.5	
							185	32	16	2.0	
40	20	0.05	0.8	2.0	Nb(V)エト キト*	0.166	425	20	10	1.9	

20

【 0 2 4 5】

【表 1 6】

実験 1.13

NBR		ガラスII触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	M <sub>w</sub> [kg/ℓ ℓ]	M <sub>n</sub> [kg/ℓ ℓ]	PDI
量[g]	量[mg]	NBR 基準 [phr]	量[g]	NBR 基準 [phr]	タイプ	量[g]					
							0	204	89	2.3	
							30	-	-	-	
							60	71	36	2.0	
							185	33	15	2.2	
40	20	0.05	0.8	2.0	Ta(V)エト キト*	0.212	425	22	10	2.1	

40

【 0 2 4 6】

【表 17】

実験 1.14

NBR	グラブスII 触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	M <sub>w</sub> [kg/ton ℓ]	M <sub>n</sub> [kg/ton ℓ]	PDI
	量[g]	量[mg]	量[g]	NBR 基準 [phr]	タイプ	量[g]				
							0	204	89	2.3
							30	-	-	-
							60	-	-	-
							185	45	23	1.9
40	20	0.05	0.8	2.0	Zr(IV)tert- ブトキシド	0.201	425	35	16	2.2

10

【0247】

シリーズ2：グラブス - ホベイダ触媒

【0248】

【表 18】

実験 2.1

NBR	グラブス-ホベイダ 触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	M <sub>w</sub> [kg/ton ℓ]	M <sub>n</sub> [kg/ton ℓ]	PDI
	量[g]	量[mg]	量[g]	NBR 基準 [phr]	タイプ	量[g]				
							0	204	89	2.3
							30	100	48	2.1
							60	83	43	1.9
							185	86	48	1.8
40	8	0.02	0.8	2.0	-	-	425	82	47	1.7

20

【0249】

【表 19】

実験 2.2

NBR	グラブス-ホベイダ 触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	M <sub>w</sub> [kg/ton ℓ]	M <sub>n</sub> [kg/ton ℓ]	PDI
	量[g]	量[mg]	量[g]	NBR 基準 [phr]	タイプ	量[g]				
							0	204	89	2.3
							30	71	41	1.7
							60	59	34	1.7
							185	54	32	1.7
40	8	0.02	0.8	2.0	Ti(IV)イ ソプロ キシド	0.081	425	51	29	1.8

40

【0250】

シリーズ3：グレラ触媒

【0251】

【表 2 0】

## 実験 3.1

NBR		グラファ触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	M <sub>w</sub> [kg/モル]	M <sub>n</sub> [kg/モル]	PDI
量[g]	量[mg]	NBR 基準 [phr]	量[g]	NBR 基準 [phr]	タイプ	量[g]					
								0	204	89	2.3
								30	49	34	1.4
								60	48	31	1.6
								185	48	29	1.6
40	15.8	0.040	0.8	2.0	-	-		425	50	29	1.7

10

【 0 2 5 2 】

【表 2 1】

## 実験 3.2

NBR		グラファ触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	M <sub>w</sub> [kg/モル]	M <sub>n</sub> [kg/モル]	PDI
量[g]	量[mg]	NBR 基準 [phr]	量[g]	NBR 基準 [phr]	タイプ	量[g]					
								0	204	89	2.3
								30	26	16	1.6
								60	22	15	1.5
								185	15	9	1.6
40	15.8	0.039 5	0.8	2.0	Ti(IV) ツプロホ キッド	0.149		425	12	7	1.6

20

【 0 2 5 3 】

シリーズ 4 : ノラン触媒

【 0 2 5 4 】

【表 2 2】

## 実験 4.1

NBR		ノラン触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	M <sub>w</sub> [kg/モル]	M <sub>n</sub> [kg/モル]	PDI
量[g]	量[mg]	NBR 基準 [phr]	量[g]	NBR 基準 [phr]	タイプ	量[g]					
								0	204	89	2.3
								60	111	51	2.2
								185	86	45	1.9
40	44.8	0.11	0.8	2.0	-	-		425	86	45	1.9

40

【 0 2 5 5 】

【表 2 3】

## 実験 4.2

NBR		ノラン触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	M <sub>w</sub> [kg/ε ル]	M <sub>n</sub> [kg/ε ル]	PDI
量[g]	量[mg]	NBR 基準 [phr]	量[g]	NBR 基準 [phr]	タイプ	量[g]	0	204	89	2.3	
							60	-	-	-	
							185	-	-	-	
40	44.8	0.11	0.8	2.0	Ti(IV)イ プロホキ ド	296.5	425	57	31	1.9	

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ヴェルナー・オブレヒト  
ドイツ・D - 4 7 4 4 7・モエルス・ベートーベンシュトラーセ・4
- (72)発明者 ユリア・マリア・ミュラー  
ドイツ・D - 8 9 1 3 4・ブラウシュタイン・フランツ - レハル - シュトラーセ・1 6
- (72)発明者 オスカー・ヌイケン  
ドイツ・D - 8 1 9 2 7・ミュンヘン・イグナツ - ギュンター - シュトラーセ・1 2

審査官 岡 崎 忠

- (56)参考文献 国際公開第02/032973(WO, A1)  
特開2007-077394(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |         |                       |
|---------|-----------------------|
| C 0 8 C | 1 9 / 0 0 - 1 9 / 4 4 |
| B 0 1 J | 3 1 / 0 0 - 3 1 / 4 0 |
| C 0 8 F | 8 / 0 0 - 8 / 5 0     |
|         | 3 6 / 0 0 - 3 6 / 2 2 |