(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월14일
(11) 등록번호 10-1374960
(24) 등록일자 2014년03월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/22 (2006.01) *B01J 31/02* (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0017349
(22) 출원일자 2007년02월21일
심사청구일자 2011년12월29일
(65) 공개번호 10-2007-0085152
(43) 공개일자 2007년08월27일
(30) 우선권주장
10 2006 008 520.5 2006년02월22일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070085161 A
KR1020020080416 A
전체 청구항 수 : 총 31 항

(73) 특허권자
란세스 도이치란트 게엠베하
독일 50569 쾰른 케네디플라츠 1
(72) 발명자
오브레흐트, 베르너
독일 데-47447 뫼르스 베토벤스트라쎄 4
뮐러, 율리아 마리아
독일 데-89134 블라우슈타인 프란츠-레하르-스트라쎄 16
뉘켄, 오스카
독일 데-81927 뮌헨 이그나츠-퀸터-스트라쎄 12
(74) 대리인
김영, 장수길

심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 **신규 촉매계 및 복분해 반응을 위한 이의 용도**

(57) 요 약

본 발명은 복분해 반응, 특히 니트릴 고무의 복분해를 위한 신규 촉매계를 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

복분해 촉매 및 하기 화학식 1의 하나 이상의 염을 포함하는 촉매계이며,

<화학식 1>

$K^{n+}A^{z-}$

[식 중,

K는 구리 이외의 양이온으로, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 프란슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 탈륨, 게르마늄, 주석, 납, 비소, 안티몬, 비스무트, 스칸듐, 이트륨, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 테크네튬, 레늄, 철, 루테늄, 오스뮴, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 백금, 은, 금, 아연, 카드뮴, 수은, 희토류 족의 모든 원소, 악티니드의 원소, 벤질도데실디메틸암모늄, 디데실디메틸암모늄, 디메틸아닐리늄, N-알킬-N,N-비스-(2-히드록시알킬)-N-벤질암모늄, N,N,N-트리에틸벤졸메탄아미늄, O-메틸우로늄, S-메틸티우로늄, 피리디늄, 테트라부틸암모늄, 테트라메틸우로늄, 테트라세틸암모늄, 테트라부틸포스포늄, 테트라페닐포스포늄, 디페닐구아니디늄, 디-o-톨릴구아니디늄, 부틸디페닐술포늄 및 트리부틸술포늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 양이온이고,

A는 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 트리요오다이드, 아지드, 시아나이드, 티오시아나이드, 티오시아네이트, 인터할라이드, 술파이트, 술페이트, 디티오나이트, 티오술페이트, 카르보네이트, 히드로겐카르보네이트, 퍼티오카르보네이트, 니트라이트, 니트레이트, 퍼클로레이트, 테트라플루오로보레이트, 테트라플루오로알루미네이트, 헥사플루오로포스페이트, 헥사플루오로아르세네이트, 헥사플루오로안티모네이트, 헥사클로로안티모네이트, 포화 또는 단일불포화 또는 다중불포화된 탄소수 1 내지 20의 유기 카르복실산의 음이온, 안트라퀴논-2-술포네이트, 벤젠술포네이트, 벤젠-1,3-디술포네이트, 데칸-1-술포네이트, 헥사데칸-1-술포네이트, 히드로퀴논모노술포네이트, 메틸-4-톨루엔술포네이트, 나프탈렌-1-술포네이트, 나프탈렌-1,5-디술포네이트, 토실레이트, 메실레이트, 도데실술페이트, 알킬벤젠술페이트, 비닐포스포네이트, 에틸포스포네이트, 부틸포스포네이트, 세틸포스포네이트, 디부틸포스페이트, 디옥틸포스페이트, 디부틸디티오포스페이트, 디옥틸티오포스페이트, 에틸크산토게네이트, 부틸크산토게네이트, 페닐크산토게네이트, 벤질크산토게네이트, 디메틸디티오카르바메이트, 디에틸디티오카르바메이트, 디부틸디티오카르바메이트, 디벤질디티오카르바메이트, 테트라키스[펜타플루오로페닐]보레이트, 펜타키스[펜타플루오로페닐]포스페이트, 테트라키스[3,5-트리플루오로메틸페닐]보레이트, 펜타키스[3,5-트리플루오로메틸페닐]포스페이트 및 펜타키스[펜타플루오로페닐]시클로헥사디에닐 음이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 음이온이고,

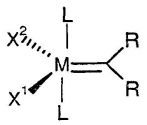
n은 1, 2 또는 3이고,

z는 1, 2 또는 3이고,

상기 복분해 촉매는,

(i) 하기 화학식 A의 화합물,

<화학식 A>



(식 중,

M은 오스뮴 또는 루테늄이고,

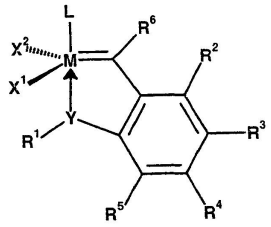
R 라디칼은 동일하거나 상이하고, 각각 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 카르복실레이트, 알콕시, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 알킬아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬술포닐, 또는 알킬술피닐이며, 이들 각각은 하나 이상의 알킬, 할로겐, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼로 임의로 치환될 수 있고,

X^1 및 X^2는 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 할로겐, 슈도할로겐, 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{30}-알킬, C_6-C_{24}-아릴, C_1-C_{20}-알콕시, C_6-C_{24}-아릴옥시, C_3-C_{20}-알킬디케토네이트, C_6-C_{24}-아릴디케토네이트, C_1-C_{20}-카르복실레이트, C_1-C_{20}-알킬술포네이트, C_6-C_{24}-아릴술포네이트, C_1-C_{20}-알킬티올, C_6-C_{24}-아릴티올, C_1-C_{20}-알킬술포닐 또는 C_1-C_{20}-알킬술피닐 라디칼이고,

L은 동일하거나 상이한 포스핀, 술폰화 포스핀, 포스페이트, 포스피나이트, 포스포나이트, 아르신, 스티빈, 에테르, 아민, 아미드, 술폭시드, 카르복실, 니트로실, 피리딘, 티오에테르 또는 이미다졸리딘 ("Im") 리간드를 나타낸다.)

(ii) 하기 화학식 B의 화합물,

<화학식 B>



(식 중,

M은 루테늄 또는 오스뮴이고,

Y는 산소 (O), 황 (S), N-R^1 라디칼 또는 P-R^1 라디칼이고,

X^1 및 X^2는 동일하거나 상이한 음이온성 리간드이고,

R^1은 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알콕시, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 알킬아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬술포닐 또는 알킬술피닐 라디칼이며, 이들 각각은 하나 이상의 알킬, 할로겐, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼로 임의로 치환될 수 있고,

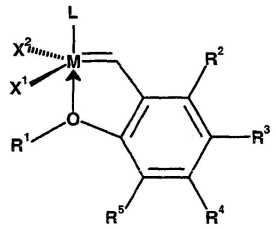
R^2, R^3, R^4 및 R^5는 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 유기 또는 무기 라디칼이고,

R^6는 수소, 또는 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아릴 라디칼이고,

L은 동일하거나 상이한 포스핀, 술폰화 포스핀, 포스페이트, 포스피나이트, 포스포나이트, 아르신, 스티빈, 에테르, 아민, 아미드, 술폭시드, 카르복실, 니트로실, 피리딘, 티오에테르 또는 이미다졸리딘 ("Im") 리간드를 나타낸다.)

(iii) 하기 화학식 B1의 화합물,

<화학식 B1>

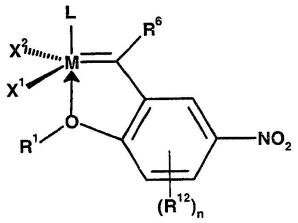


(식 중,

M, L, X^1, X^2, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5는 본 청구항에서 상기 화학식 B에 대해 주어진 의미를 가진다.)

(iv) 하기 화학식 B2의 화합물,

<화학식 B2>



(식 중,

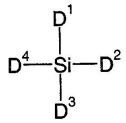
M, L, X^1, X^2, R^1 및 R^6는 본 청구항에서 상기 화학식 B에 대해 주어진 의미를 가지고,

R^{12} 라디칼은 동일하거나 상이하고, 수소를 제외하고는 본 청구항에서 상기 화학식 B에서의 R^2, R^3, R^4 및 R^5 라디칼에 대해 주어진 의미를 가지고,

n은 0, 1, 2 또는 3이다.)

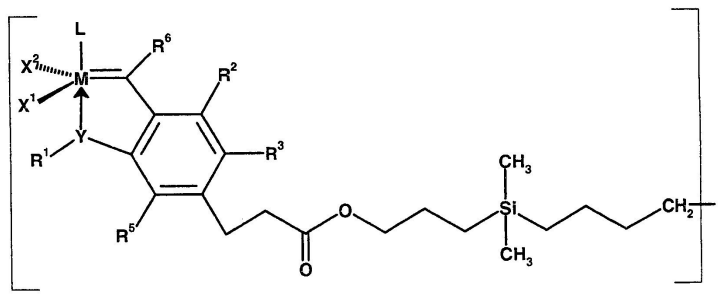
(v) 하기 화학식 B3의 화합물,

<화학식 B3>



(식 중, D^1, D^2, D^3 및 D^4는 각각 상기 화학식 B3의 규소에 메틸렌기를 통해 결합된 하기 화학식 16의 구조를 가진다.)

<화학식 16>

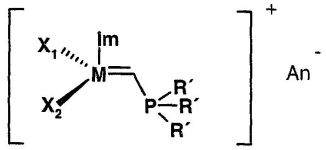


(식 중,

M, L, X^1, X^2, R^1, R^2, R^3, R^5 및 R^6는 본 청구항에서 상기 화학식 B에 대해 주어진 의미를 가진다.)

(vi) 하기 화학식 C의 화합물,

<화학식 C>



(식 중,

M은 루테늄 또는 오스뮴이고,

X^1 및 X^2는 동일하거나 상이하고, 음이온성 리간드이고,

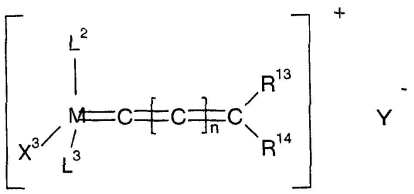
R' 라디칼은 동일하거나 상이하고, 유기 라디칼이고,

Im은 치환 또는 비치환된 이미다졸리딘 라디칼이고,

An은 음이온이다.)

(vii) 하기 화학식 D의 화합물,

<화학식 D>



(식 중,

M은 루테늄 또는 오스뮴이고,

R^{13} 및 R^{14}은 각각 서로 독립적으로 수소, C_1-C_{20}-알킬, C_2-C_{20}-알케닐, C_2-C_{20}-알키닐, C_6-C_{24}-아릴, C_1-C_{20}-카르복실레이트, C_1-C_{20}-알콕시, C_2-C_{20}-알케닐옥시, C_2 -C_{20}-알키닐옥시, C_6-C_{24}-아릴옥시, C_2-C_{20}-알콕시카르보닐, C_1-C_{20}-알킬티오, C_1-C_{20}-알킬술포닐 또는 C_1-C_{20}-알킬술피닐이고,

X^3는 음이온성 리간드이고,

L^2는 일환식 또는 다환식의 여부에 상관없이 비-하전 π-결합 리간드이고,

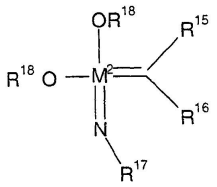
L^3는 포스핀, 술폰화 포스핀, 불화 포스핀, 3개 이하의 아미노알킬, 암모니오알킬, 알콕시알킬, 알콕시카르보닐알킬, 히드로카르보닐알킬, 히드록시알킬 또는 케토알킬기를 갖는 관능화 포스핀, 포스파이트, 포스피나이트, 포스포나이트, 포스핀 아민, 아르신, 스티빈, 에테르, 아민, 아미드, 이민, 술폭시드, 티오에테르 및 피리딘으로 이루어진 군으로부터 선택된 리간드이고,

Y^-는 테트라키스[펜타플루오로페닐]보레이트, 펜타키스[펜타플루오로페닐]포스페이트, 테트라키스[3,5-트리플루오로메틸페닐]보레이트, 펜타키스[3,5-트리플루오로메틸페닐]포스페이트 또는 펜타키스[펜타플루오로페닐]시클로헥사디에닐 음이온이고,

n은 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이다.)

(viii) 하기 화학식 E의 화합물, 및

<화학식 E>



(식 중,

M^2는 몰리브덴 또는 텅스텐이고,

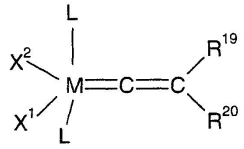
R^{15} 및 R^{16}은 동일하거나 상이하고, 각각 수소, C_1-C_{20}-알킬, C_2-C_{20}-알케닐, C_2-C_{20}-알키닐, C_6-C_{24}-아릴, C_1-C_{20}-카르복실레이트, C_1-C_{20}-알콕시, C_2-C_{20}-알케닐옥시, C_2-C_{20}-알키닐옥시, C_6-C_{24}-아릴옥시, C_2-C_{20}-알콕시카르보닐,

C_1-C_{20}-알킬티오, C_1-C_{20}-알킬술포닐 또는 C_1-C_{20}-알킬술피닐이고,

R^{17} 및 R^{18}은 동일하거나 상이하고, 각각 치환 또는 할로겐-치환 C_1-C_{20}-알킬, C_6-C_{24}-아릴, C_6-C_{30}-아랄킬 라디칼 또는 이의 실리콘-함유 유사체이다.)

(ix) 하기 화학식 F의 화합물

<화학식 F>



(식 중,

M은 루테늄 또는 오스뮴이고,

X^1 및 X^2는 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 할로겐, 슈도할로겐, 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{30}-알킬, C_6-C_{24}-아릴, C_1-C_{20}-알콕시, C_6-C_{24}-아릴옥시, C_3-C_{20}-알킬디케토네이트, C_6-C_{24}-아릴디케토네이트, C_1-C_{20}-카르복실레이트, C_1-C_{20}-알킬술포네이트, C_6-C_{24}-아릴술포네이트, C_1-C_{20}-알킬티올, C_6-C_{24}-아릴티올, C_1-C_{20}-알킬술포닐 또는 C_1-C_{20}-알킬술피닐 라디칼이고,

L은 각각 서로 독립적으로 포스핀, 술폰화 포스핀, 포스페이트, 포스피나이트, 포스포나이트, 아르신, 스티빈, 에테르, 아민, 아미드, 술폭시드, 카르복실, 니트로실, 피리딘, 티오에테르 또는 이미다졸리딘 ("Im") 리간드이고,

R^{19} 및 R^{20}은 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 또는 치환 또는 비치환된 알킬이다.)

로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 촉매계

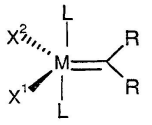
청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 1에서의 음이온(들)이 포르메이트, 아세테이트, 프로피오네이트, 부티레이트, 올레에이트, 팔미테이트, 스테아레이트, 베르사테이트, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 크로토네이트, 벤조에이트, 나프탈렌카르보네이트, 옥살레이트, 살리실레이트, 테레프탈레이트, 푸마레이트, 말레에이트, 이타코네이트 또는 아비에테이트인 촉매계.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 하기 화학식 A의 화합물을 촉매로서 사용하는 촉매계.

<화학식 A>



[식 중,

M은 오스뮴 또는 루테늄이고,

R 라디칼은 동일하거나 상이하고, 각각 C_1-C_{30}-알킬, C_3-C_{20}-시클로알킬, C_2-C_{20}-알케닐, C_2-C_{20}-알키닐, C_6-C_{24}-아릴, C_1-C_{20}-카르복실레이트, C_1-C_{20}-알콕시, C_2-C_{20}-알케닐옥시, C_2-C_{20}-알키닐옥시, C_6-C_{24}-아릴옥시, C_2-C_{20}-알콕시카르보닐, C_1-C_{30}-알킬아미노, C_1-C_{30}-알킬티오, C_6-C_{24}-아릴티오, C_1-C_{20}-알킬술포닐, 또는 C_1-C_{20}-알킬술피닐 라디칼이며, 이들 각각은 하나 이상의 알킬, 할로겐, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼로 임의로 치환될 수 있

고,

X^1 및 X^2는 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 할로겐, 슈도할로겐, 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{30}-알킬, C_6-C_{24}-아릴, C_1-C_{20}-알콕시, C_6-C_{24}-아릴옥시, C_3-C_{20}-알킬디케토네이트, C_6-C_{24}-아릴디케토네이트, C_1-C_{20}-카르복실레이트, C_1-C_{20}-알킬술포네이트, C_6-C_{24}-아릴술포네이트, C_1-C_{20}-알킬티올, C_6-C_{24}-아릴티올, C_1-C_{20}-알킬술포닐 또는 C_1-C_{20}-알킬술피닐 라디칼이고,

L은 동일하거나 상이한 포스핀, 술폰화 포스핀, 포스페이트, 포스피나이트, 포스포나이트, 아르신, 스티빈, 에테르, 아민, 아미드, 술폭시드, 카르복실, 니트로실, 피리딘, 티오에테르 또는 이미다졸리딘 ("Im") 리간드를 나타낸다.]

청구항 4

제1항에 있어서, 화학식 A의 X^1 및 X^2가 동일하거나 상이하고, 각각 할로겐, 벤조에이트, C_1-C_5-카르복실레이트, C_1-C_5-알킬, 페녹시, C_1-C_5-알콕시, C_1-C_5-알킬티올, C_6-C_{24}-아릴티올, C_6-C_{24}-아릴 또는 C_1-C_5-알킬술포네이트인 촉매계.

청구항 5

제1항에 있어서, 화학식 A의 X^1 및 X^2가 동일하거나 상이하고, 각각 불소, 염소, 브롬, 요오드, 벤조에이트, C_1-C_5-카르복실레이트, C_1-C_5-알킬, 페녹시, C_1-C_5-알콕시, C_1-C_5-알킬티올, C_6-C_{24}-아릴티올, C_6-C_{24}-아릴 또는 C_1-C_5-알킬술포네이트인 촉매계.

청구항 6

제1항에 있어서, 화학식 A의 X^1 및 X^2가 동일하고, 각각 할로겐, CF_3COO, CH_3COO, CFH_2COO, $(CH_3)_3CO$, $(CF_3)_2(CH_3)CO$, $(CF_3)(CH_3)_2CO$, PhO (페녹시), MeO (메톡시), EtO (에톡시), 토실레이트 (p-CH_3-C_6H_4-SO_3), 메실레이트 (CH_3SO_3) 또는 CF_3SO_3 (트리플루오로메탄술포네이트)인 촉매계.

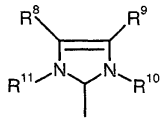
청구항 7

제1항에 있어서, 화학식 A의 X^1 및 X^2가 동일하고, 각각 염소, CF_3COO, CH_3COO, CFH_2COO, $(CH_3)_3CO$, $(CF_3)_2(CH_3)CO$, $(CF_3)(CH_3)_2CO$, PhO (페녹시), MeO (메톡시), EtO (에톡시), 토실레이트 (p-CH_3-C_6H_4-SO_3), 메실레이트 (CH_3SO_3) 또는 CF_3SO_3 (트리플루오로메탄술포네이트)인 촉매계.

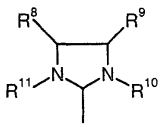
청구항 8

제1항에 있어서, 이미다졸리딘 라디칼 (Im)이 하기 화학식 2a 또는 2b의 구조를 가지는 촉매계.

<화학식 2a>



<화학식 2b>



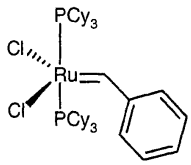
[식 중,

R^8, R^9, R^{10}, R^{11}은 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{30}-알킬, C_3-C_{20}-시클로알킬, C_2-C_{20}-알케닐, C_2-C_{20}-알키닐, C_6-C_{24}-아릴, C_1-C_{20}-카르복실레이트, C_1-C_{20}-알콕시, C_2-C_{20}-알케닐옥시, C_2-C_{20}-알키닐옥시, C_6-C_{20}-아릴옥시, C_2-C_{20}-알콕시카르보닐, C_1-C_{20}-알킬티오, C_6-C_{20}-아릴티오, C_1-C_{20}-알킬술포닐, C_1-C_{20}-알킬술포네이트, C_6-C_{20}-아릴술포네이트 또는 C_1-C_{20}-알킬술피닐이다.]

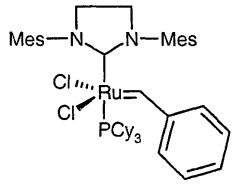
청구항 9

제1항에 있어서, 촉매가 하기 화학식 3 또는 4의 구조를 가지는 촉매계.

<화학식 3>



<화학식 4>

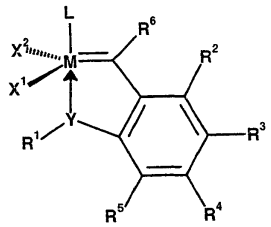


[식 중, Cy는 각 경우에 시클로헥실이고, Mes는 각 경우에 2,4,6-트리메틸페닐 라디칼이다.]

청구항 10

제1항에 있어서, 하기 화학식 B의 촉매를 사용하는 촉매계.

<화학식 B>



[식 중,

M은 루테늄 또는 오스뮴이고,

Y는 산소 (O), 황 (S), N-R^1 라디칼 또는 P-R^1 라디칼이고,

X^1 및 X^2는 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 할로겐, 슈도할로겐, 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{30}-알킬, C_6-C_{24}-아릴, C_1-C_{20}-알콕시, C_6-C_{24}-아릴옥시, C_3-C_{20}-알킬디케토네이트, C_6-C_{24}-아릴디케토네이트, C_1-C_{20}-카르복실레이트, C_1-C_{20}-알킬술포네이트, C_6-C_{24}-아릴술포네이트, C_1-C_{20}-알킬티올, C_6-C_{24}-아릴티올, C_1-C_{20}-알킬술포닐 또는 C_1-C_{20}-알킬술피닐 라디칼이고,

R^1은 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알콕시, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 알킬아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬술포닐 또는 알킬술피닐 라디칼이며, 이들 각각은 하나 이상의 알킬, 할로겐, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼로 임의로 치환될 수 있고,

R^2, R^3, R^4 및 R^5는 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 유기 또는 무기 라디칼이고,

R^6는 수소, 또는 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아릴 라디칼이고,

L은 동일하거나 상이한 포스핀, 술폰화 포스핀, 포스페이트, 포스피나이트, 포스포나이트, 아르신, 스티빈, 에테르, 아민, 아미드, 술폭시드, 카르복실, 니트로실, 피리딘, 티오에테르 또는 이미다졸리딘 ("Im") 리간드를 나타낸다.]

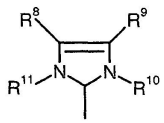
청구항 11

제1항에 있어서, 화학식 B의 L이 $P(R^7)_3$ 라디칼 (여기서, R^7 라디칼은 각각 서로 독립적으로 C_1-C_6-알킬, C_3-C_8-시클로알킬 또는 아릴, 또는 치환 또는 비치환된 이미다졸리딘 라디칼 ("Im")임)인 촉매계.

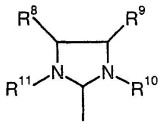
청구항 12

제1항에 있어서, 화학식 B의 L이 $P(R^7)_3$ 라디칼 (여기서, R^7 라디칼은 각각 서로 독립적으로 C_1-C_6-알킬, C_3-C_8-시클로알킬 또는 아릴, 또는 하기 화학식 2a 또는 2b의 구조를 가지는 치환 또는 비치환된 이미다졸리딘 라디칼 ("Im")임)인 촉매계.

<화학식 2a>



<화학식 2b>



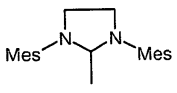
[식 중,

R^8, R^9, R^{10}, R^{11}은 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{30}-알킬, C_3-C_{20}-시클로알킬, C_2-C_{20}-알케닐, C_2-C_{20}-알키닐, C_6-C_{24}-아릴, C_1-C_{20}-카르복실레이트, C_1-C_{20}-알콕시, C_2-C_{20}-알케닐옥시, C_2-C_{20}-알키닐옥시, C_6-C_{20}-아릴옥시, C_2-C_{20}-알콕시카르보닐, C_1-C_{20}-알킬티오, C_6-C_{24}-아릴티오, C_1-C_{20}-알킬술포닐, C_1-C_{20}-알킬술포네이트, C_6-C_{20}-아릴술포네이트 또는 C_1-C_{20}-알킬술피닐이다.]

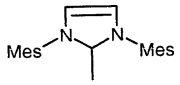
청구항 13

제1항에 있어서, 화학식 B의 L이 $P(R^7)_3$ 라디칼 (여기서, R^7 라디칼은 각각 서로 독립적으로 C_1-C_6-알킬, C_3-C_8-시클로알킬 또는 아릴, 또는 하기 화학식 5a 내지 5f의 구조 중 하나를 가지는 치환 또는 비치환된 이미다졸리딘 라디칼 ("Im")임)인 촉매계.

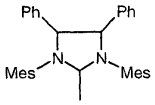
<화학식 5a>



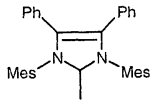
<화학식 5b>



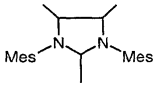
<화학식 5c>



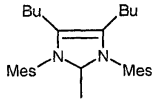
<화학식 5d>



<화학식 5e>



<화학식 5f>



[식 중, Mes는 각 경우에 2,4,6-트리메틸페닐 라디칼이다.]

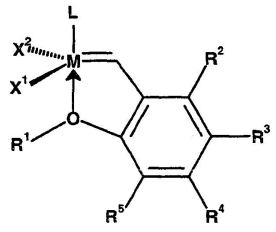
청구항 14

제1항, 제2항, 제8항, 제9항, 제11항, 제12항, 및 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 B의 X^1 및 X^2가 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 할로겐, 슈도할로겐, 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{30}-알킬, C_6-C_{24}-아릴, C_1-C_{20}-알콕시, C_6-C_{24}-아릴옥시, C_3-C_{20}-알킬디케토네이트, C_6-C_{24}-아릴디케토네이트, C_1-C_{20}-카르복실레이트, C_1-C_{20}-알킬술포네이트, C_6-C_{24}-아릴술포네이트, C_1-C_{20}-알킬티올, C_6-C_{24}-아릴티올, C_1-C_{20}-알킬술포닐 또는 C_1-C_{20}-알킬술피닐 라디칼인 촉매계.

청구항 15

제1항, 제2항, 제8항, 및 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 B1의 촉매를 사용하는 촉매계.

<화학식 B1>



[식 중,

M은 루테늄이고,

X^1 및 X^2는 둘 다 할로겐이고,

R^1은 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{12}-알킬 라디칼이고,

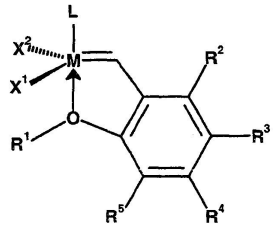
R^2, R^3, R^4, R^5는 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 유기 또는 무기 라디칼이고,

L은 동일하거나 상이한 포스핀, 술폰화 포스핀, 포스페이트, 포스피나이트, 포스포나이트, 아르신, 스티빈, 에테르, 아민, 아미드, 술폭시드, 카르복실, 니트로실, 피리딘, 티오에테르 또는 이미다졸리딘 ("Im") 리간드를 나타낸다.]

청구항 16

제1항에 있어서, 하기 화학식 B1의 촉매를 사용하는 촉매계.

<화학식 B1>



[식 중,

M은 루테늄이고,

X^1 및 X^2는 둘 다 염소이고,

R^1은 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{12}-알킬 라디칼이고,

R^2, R^3, R^4, R^5는 청구항 1에서 화학식 B에 대해 주어진 의미를 가지고,

L은 동일하거나 상이한 포스핀, 술폰화 포스핀, 포스페이트, 포스피나이트, 포스포나이트, 아르신, 스티빈, 에테르, 아민, 아미드, 술폭시드, 카르복실, 니트로실, 피리딘, 티오에테르 또는 이미다졸리딘 ("Im") 리간드를 나타낸다.]

청구항 17

제1항에 있어서,

M은 루테늄이고,

X^1 및 X^2는 둘 다 염소이고,

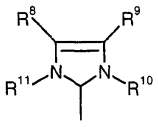
R^1은 이소프로필 라디칼이고,

R^2, R^3, R^4, R^5는 모두 수소이고,

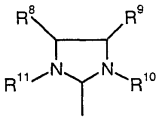
L은 하기 화학식 2a 또는 2b의 치환 또는 비치환된 이미다졸리딘 라디칼인

화학식 B1의 촉매를 사용하는 촉매계.

<화학식 2a>



<화학식 2b>



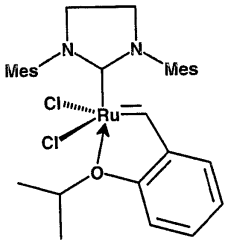
[식 중,

R^8, R^9, R^{10}, R^{11}은 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{30}-알킬, C_3-C_{20}-시클로알킬, C_2-C_{20}-알케닐, C_2-C_{20}-알키닐, C_6-C_{24}-아릴, C_1-C_{20}-카르복실레이트, C_1-C_{20}-알콕시, C_2-C_{20}-알케닐옥시, C_2-C_{20}-알키닐옥시, C_6-C_{24}-아릴옥시, C_2-C_{20}-알콕시카르보닐, C_1-C_{20}-알킬티오, C_6-C_{24}-아릴티오, C_1-C_{20}-알킬술포닐, C_1-C_{20}-알킬술포네이트, C_6-C_{24}-아릴술포네이트 또는 C_1-C_{20}-알킬술피닐이다.]

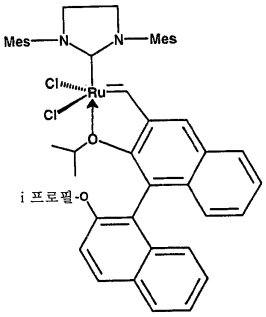
청구항 18

제1항에 있어서, 하기 화학식 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 또는 17의 구조를 가지는 촉매를 화학식 B1의 촉매로서 사용하는 촉매계.

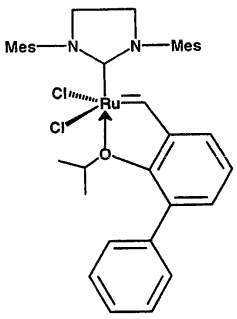
<화학식 6>



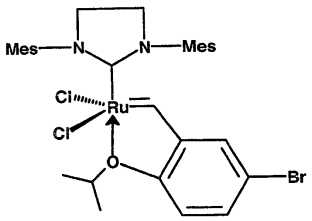
<화학식 7>



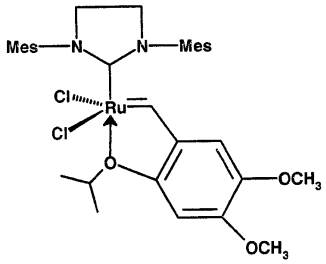
<화학식 8>



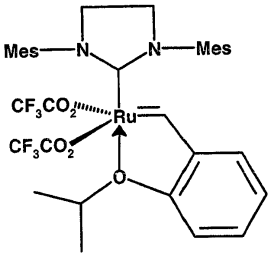
<화학식 9>



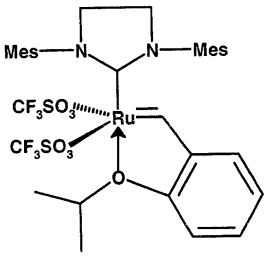
<화학식 10>



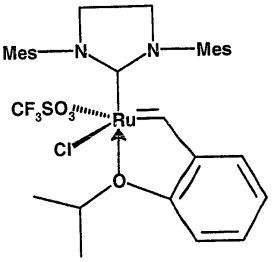
<화학식 11>



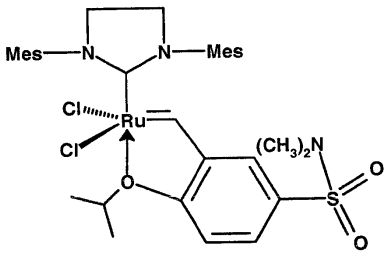
<화학식 12>



<화학식 13>



<화학식 17>

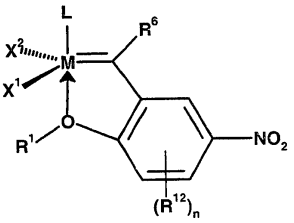


[식 중, Mes는 각 경우에 2,4,6-트리메틸페닐 라디칼이다.]

청구항 19

제1항에 있어서, 하기 화학식 B2의 촉매를 사용하는 촉매계.

<화학식 B2>



[식 중,

M, L, X^1, X^2, R^1 및 R^6는 제1항에서 화학식 B에 대해 주어진 의미를 가지고,

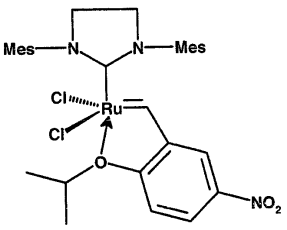
R^{12} 라디칼은 동일하거나 상이하고, 수소를 제외하고는 제1항에서 화학식 B에서의 R^2, R^3, R^4 및 R^5 라디칼에 대해 주어진 의미를 가지고,

n은 0, 1, 2 또는 3이다.]

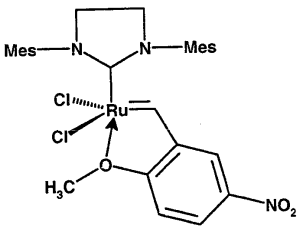
청구항 20

제1항에 있어서, 하기 화학식 14 또는 15의 구조를 가지는 촉매를 사용하는 촉매계.

<화학식 14>



<화학식 15>

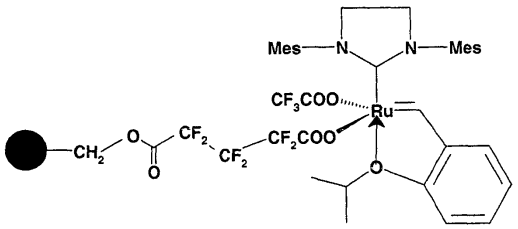


[식 중, Mes는 각 경우에 2,4,6-트리메틸페닐 라디칼이다.]

청구항 21

제1항에 있어서, 하기 화학식 B4의 촉매를 사용하는 촉매계.

<화학식 B4>



[식 중, 기호 ● 은 지지체를 나타내고, Mes는 각 경우에 2,4,6-트리메틸페닐 라디칼이다.]

청구항 22

제1항에 있어서, 복분해 촉매 및 화학식 1의 염(들)이 0.01:1 내지 10000:1의 염(들):복분해 촉매의 중량비로 사용되는 촉매계.

청구항 23

제1항에 있어서, 복분해 촉매 및 화학식 1의 염(들)이 0.1:1 내지 1000:1의 염(들):복분해 촉매의 중량비로 사용되는 촉매계.

청구항 24

제1항에 있어서, 복분해 촉매 및 화학식 1의 염(들)이 0.5:1 내지 500:1의 염(들):복분해 촉매의 중량비로 사용되는 촉매계.

청구항 25

제1항에 따른 촉매계를 사용하는 복분해 반응의 방법.

청구항 26

제1항에 따른 촉매계를 사용하는 폐환 복분해 (RCM), 교차-복분해 (CM) 또는 개환 복분해 (ROMP) 방법.

청구항 27

제1항에 따른 촉매계를 사용하는 니트릴 고무의 복분해 방법.

청구항 28

제25항에 있어서, 화학식 1의 염(들)을 용매 중에서 또는 용매 없이 촉매 또는 촉매의 용액에 첨가하는 것인 방법.

청구항 29

제25항 또는 제26항에 있어서, 촉매계의 촉매의 양이, 사용된 니트릴 고무를 기준으로 귀금속 1 내지 1000 ppm인 방법.

청구항 30

제25항 또는 제26항에 있어서, 촉매계의 촉매의 양이, 사용된 니트릴 고무를 기준으로 귀금속 2 내지 500 ppm인 방법.

청구항 31

제25항 또는 제26항에 있어서, 촉매계의 촉매의 양이, 사용된 니트릴 고무를 기준으로 귀금속 5 내지 250 ppm인

방법.

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

종래기술의 문헌 정보

[0001] [문헌 1] WO-A-96/04289

[0002] [문헌 2] WO-A-97/06185

[0003] [문헌 3] EP-A-0 419 952

[0004] [문헌 4] WO-A-02/100905

[0005] [문헌 5] WO-A-02/100941

[0006] [문헌 6] WO-A-03/002613

[0007] [문헌 7] US 2004/0127647 A1

[0008] [문헌 8] WO-A-00/71554

[0009] [문헌 9] US-A-2004/0132891

[0010] [문헌 10] J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 3887-3897쪽

[0011] [문헌 11] US 2002/0107138 A1 (Hoveyda et. al.)

[0012] [문헌 12] Angew Chem. Int. Ed. 2003, 42, 4592쪽

[0013] [문헌 13] WO-A-2004/035596 (Grela)

[0014] [문헌 14] Eur, J. Org. Chem 2003, 963-966쪽

[0015] [문헌 15] Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4038쪽

[0016] [문헌 16] J. Org. Chem, 2004, 69, 6894-96쪽

[0017] [문헌 17] Chem. Eur. J 2004, 10, 777-784쪽

[0018] [문헌 18] Angew. Chem, Int. Ed. 2004, 43, 6161-6165쪽

[0019] [문헌 19] US-A-3,700,637

[0020] [문헌 20] DE-A-25 39 132

[0021] [문헌 21] EP-A-0 134 023

[0022] [문헌 22] DE-A-35 41 689

[0023] [문헌 23] DE-A-35 40 918

[0024] [문헌 24] EP-A-0 298 386

[0025] [문헌 25] DE-A-35 29 252

[0026] [문헌 26] DE-A-34 33 392

[0027] [문헌 27] US-A-4,464,515

[0028] [문헌 28] US-A-4,503,196

[0029] [문헌 29] EP-A-0 471 250

[0030] [문헌 30] US-A-4,631,315

[0031] [문헌 31] US-A-6,683,136

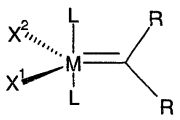
[0032] [문헌 32] 화학 유럽 저널 2004, 10(3), 777-785쪽

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0033] 본 발명은 신규 촉매계, 및 복분해 반응의 촉매작용, 특히 니트릴 고무의 복분해를 위한 이의 용도에 관한 것이다.

[0034] 복분해 반응은, 예를 들어 폐환 복분해 (RCM), 교차-복분해 (CM) 또는 개환 복분해 (ROMP) 형태의 화학 합성에 널리 사용된다. 복분해 반응은, 예를 들어 올레핀의 합성, 불포화 중합체의 해중합 및 텔레켈릭 중합체의 합성에 사용된다.

[0035] 복분해 촉매는 특히 WO-A-96/04289 및 WO-A-97/06185에 공지되어 있다. 이는 대체로 하기 구조를 가진다.

[0036] 

[0037] [식 중, M은 오스뮴 또는 루테늄이고, R 라디칼은 광범위한 구조적 다양성을 가진 동일하거나 상이한 유기 라디칼이고, X^1 및 X^2는 음이온성 리간드이고, L은 비-하전 전자 공여체이다]

[0038] 통상의 용어 "음이온성 리간드"는 이러한 복분해 촉매와 관련된 문헌에서, 중심 금속과 별도로 간주되는 경우 폐쇄된 전자 껍질에 의해 항상 음으로 하전되는 리간드를 설명하기 위해 사용된다.

[0039] 복분해 반응은 또한 최근에 니트릴 고무의 분해에 있어 점점 더 중요해지고 있다.

[0040] 약칭하여 "NBR"로도 언급되는 니트릴 고무는 하나 이상의 α,β-불포화 니트릴, 하나 이상의 공액 디엔 및 적절하다면 하나 이상의 추가 공중합성 단량체의 공중합체 또는 삼원공중합체인 고무이다.

[0041] 약칭하여 "HNBR"로도 언급되는 수소화 니트릴 고무는 니트릴 고무의 수소화에 의해 제조된다. 따라서, 공중합화 디엔 단위의 C=C 이중 결합은 HNBR에서는 완전히 또는 부분적으로 수소화되어 있다. 공중합화 디엔 단위의 수소화도는 통상 50 내지 100% 범위이다.

[0042] 수소화 니트릴 고무는 매우 양호한 내열성, 오존 및 화학약품에 대한 우수한 저항성 및 또한 우수한 내유성을 가진 특수 고무이다.

[0043] HNBR의 전술한 물리적 및 화학적 특성은 매우 양호한 기계적 특성, 특히 높은 내마모성과 연관된다. 이러한 이유로, HNBR은 다양한 용도에 광범위하게 사용되어 왔다. HNBR은, 예를 들어 자동차 분야에서의 봉함제, 호스, 벨트 및 완충 부품, 또한 오일 추출 분야에서의 고정자, 유정 봉함제 및 밸브 봉함제, 및 또한 항공기 산업, 전자 산업, 기계 공학 및 조선에서의 다수 부품에 사용된다.

[0044] 시판용 HNBR 등급은 통상 55 내지 105 범위의 무니 (Mooney) 점도 (100 ℃에서 ML 1+4)를 갖는데, 이는 약 200,000 내지 500,000 범위의 중량 평균 분자량 M_w (측정 방법: 폴리스티렌 동등물에 대한 겔 투과 크로마토그래피 (GPC))에 해당한다. 여기서 측정된, 분자량 분포의 폭에 대한 정보를 제공하는 다분산 지수 PDI (PDI = M_w/M_n, 여기서 M_w는 중량 평균 분자량이고 M_n은 수평균 분자량임)는 빈번하게는 3 이상이다. 잔류 이중 결합 함량은 통상 1 내지 18% (IR 분광법으로 측정) 범위이다.

[0045] HNBR의 가공성은 상대적으로 높은 무니 점도로 인해 엄격한 제한을 받는다. 다수의 용도에 대해서, 더 낮은 분자량을 가짐으로써 더 낮은 무니 점도를 갖는 HNBR 등급이 바람직할 것이다. 이는 가공성을 결정적으로 향상시

킬 것이다.

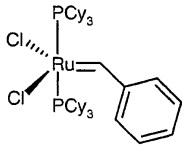
[0046] 종래부터 분해에 의해서 HNBR의 사슬 길이를 단축시키려는 다수의 시도가 있어왔다. 예를 들면, 분자량은 예를 들어 롤 밀 상에서 또는 스크루 장치 내에서의 열기계적 처리 (소연; mastication)에 의해 감소될 수 있다 (EP-A-0 419 952). 그러나, 상기 열기계적 분해는 부분적 산화의 결과로 히드록실, 케토, 카르복실 및 에스테르기와 같은 관능기가 분자에 혼입되고, 게다가 중합체의 미세구조가 실질적으로 변경되는 단점이 있다.

[0047] 55 미만 범위의 무니 점도 (100 ℃에서 ML 1+4) 또는 약 200,000 g/mol 미만의 수평균 분자량 M_n에 해당하는 낮은 몰 질량을 갖는 HNBR의 제조는, 첫째로 NBR의 수소화 시에 무니 점도의 단계적 증가가 발생하고, 둘째로 수소화에 사용된 NBR 공급원료의 몰 질량을 원하는 대로 감소시킬 수 없기 때문에 (원하는 대로 감소시킬 수 있으면 생성물이 지나치게 끈적끈적해짐으로써 이용가능한 산업 플랜트에서 더 이상 마무리 공정을 수행할 수 없게 됨), 오랜 기간 동안 기존에 확립된 제조 방법에 의해서는 가능하지 않았었다. 기존 산업 플랜트에서 무난하게 가공될 수 있는 NBR 공급원료의 최저 무니 점도는 약 30 무니 단위 (100 ℃에서 ML 1+4)이다. 이러한 NBR 공급원료를 사용하여 수득한 수소화 니트릴 고무의 무니 점도는 약 55 무니 단위 (100 ℃에서 ML 1+4)이다. 무니 점도는 ASTM 표준 D 1646에 따라 측정한다.

[0048] 보다 최근의 종래 기술에서는, 수소화 전에 분해에 의해서 니트릴 고무의 분자량을 30 무니 단위 미만의 무니 점도 (100 ℃에서 ML 1+4) 또는 70,000 g/mol 미만의 수평균 분자량 M_n까지 감소시킴으로써 상기 문제점을 해결하였다. 분자량의 감소는 통상 저분자량 1-올레핀이 첨가되는 복분해에 의해서 달성된다. 니트릴 고무의 복분해는, 예를 들어 WO-A-02/100905, WO-A-02/100941 및 WO-A-03/002613에 기술되어 있다. 복분해 반응은 유리하게는, 분해 반응 완료 후 이어지는 수소화 적용 전에 분해된 니트릴 고무를 용매로부터 단리시킬 필요가 없도록 수소화 반응에서와 동일한 용매 중에서 (동일계에서) 수행한다. 극성 기, 특히 니트릴기에 대한 용인성을 갖는 복분해 촉매를 복분해 반응의 촉매작용에 사용한다.

[0049] WO-A-02/100905 및 WO-A-02/100941에는 낮은 무니 점도를 갖는 HNBR을 형성하기 위한, 올레핀 복분해에 의한 니트릴 고무 출발 중합체의 분해 및 이어지는 수소화를 포함하는 방법이 기술되어 있다. 여기서는, 니트릴 고무를 제1단계에서 코올레핀, 및 오스뮴, 루테늄, 몰리브덴 또는 텅스텐 착물 기재의 특정 촉매의 존재 하에 반응시키고, 제2단계에서 수소화시킨다. 상기 경로로 30,000 내지 250,000 범위의 중량 평균 분자량 (M_w), 3 내지 50 범위의 무니 점도 (100 ℃에서 ML 1+4) 및 2.5 미만의 다분산 지수 PDI를 갖는 수소화 니트릴 고무를 수득할 수 있다.

[0050] 니트릴 고무의 복분해는, 예를 들어 이하에 나타낸 비스(트리시클로헥실포스핀)벤질리덴루테늄 디클로라이드 촉매를 사용하여 수행할 수 있다.

[0051] 

[0052] **그루브스 (Grubbs) I 촉매**

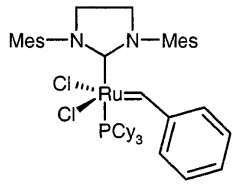
[0053] 복분해 및 수소화 후, 니트릴 고무는 지금까지 종래 기술에 따라 제조할 수 있었던 수소화 니트릴 고무보다 낮은 분자량 및 또한 좁은 분자량 분포를 가진다.

[0054] 그러나, 복분해를 수행하는 데 사용되는 그루브스 I 촉매의 양은 많다. WO-A-03/002613에서의 실험에서는, 사용된 니트릴 고무를 기준으로, 예를 들어 307 ppm 및 61 ppm의 Ru이 사용된다. 필요한 반응 시간 또한 길고, 분해 후의 분자량은 여전히 상대적으로 높았다 (M_w = 180,000 g/mol 및 M_n = 71,000 g/mol 인 WO-A-03/002613의 실시예 3 참조).

[0055] US 2004/0127647 A1에는 이중모드 또는 다중모드 분자량 분포를 갖는 저분자량 HNBR 고무 및 또한 상기 고무의 가황물을 기재로 한 블렌드가 기술되어 있다. 복분해를 수행하기 위해서는, 실시예에 따라 0.5 phr의 그루브스 I 촉매가 사용된다. 이는 사용된 니트릴 고무를 기준으로 루테늄 614 ppm의 많은 양에 해당한다.

[0056] 추가로, WO-A-00/71554에는 해당 기술 분야에 "그루브스 II 촉매"로 공지되어 있는 촉매의 군이 개시되어 있다.

[0057] 이러한 "그루브스 II 촉매", 예를 들면 1,3-비스(2,4,6-트리메틸페닐)-2-(이미다졸리데닐리덴)(트리시클로헥실포스핀)루테늄(페닐메틸렌) 디클로라이드 촉매를 NBR의 복분해에 사용하는 경우 (US-A-2004/0132891), 이는 코올레핀의 사용 없이도 성공적으로 수행될 수 있다.



[0058]

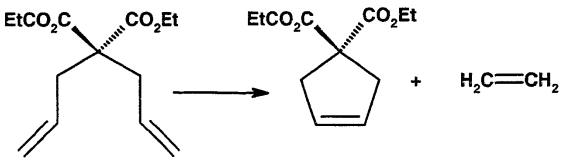
[0059] <u>그루브스 II 촉매</u>

[0060] 이어지는 수소화 (바람직하게는 동일계에서 수행함) 후, 수소화 니트릴 고무는 그루브스 I 유형의 촉매를 사용한 경우보다 낮은 분자량 및 좁은 분자량 분포 (PDI)를 가진다. 따라서 분자량 및 분자량 분포와 관련하여, 복분해성 분해는 그루브스 I 유형의 촉매를 사용한 경우보다 그루브스 II 유형의 촉매를 사용한 경우에 더 효과적으로 진행된다. 그러나, 상기 효과적인 복분해성 분해에 필요한 루테늄의 양은 여전히 상대적으로 많다. 긴 반응 시간 또한 그루브스 II 촉매를 사용하여 복분해를 수행하는 데 여전히 요구된다.

[0061] 전술한 니트릴 고무의 복분해성 분해 방법 모두에서, 복분해에 의해 목적한 저분자량 니트릴 고무를 제조하기 위해서는, 상대적으로 많은 양의 촉매가 사용되어야 하고 긴 반응 시간이 요구된다.

[0062] 사용된 촉매의 활성은 또한 다른 유형의 복분해 반응에서 결정적으로 중요하다.

[0063] 문헌 [J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 3887-3897]에는, 하기 디에틸 디알릴말로네이트의 폐환 복분해에서, 그루브스 I 유형 촉매의 활성이 CuCl 및 $CuCl_2$의 첨가에 의해 증가할 수 있음이 언급되어 있다.



[0064]

[0065] 상기 활성의 증가는 구리-포스판 착물을 형성하는 구리 이온과의 반응이 배제된 포스판 리간드로부터의 결과인 해리 평형에서의 이동으로 설명된다.

[0066] 그러나, 전술한 폐환 복분해에서의 구리염에 기인한 상기 활성의 증가가 임의의 목적한 다른 유형의 복분해 반응에까지 적용될 수는 없다. 본 출원인의 연구로부터 예상치 못하게도, 구리염의 첨가는 니트릴 고무의 복분해성 분해에서 복분해 반응의 초기 가속화를 유발하지만, 복분해 효율에서는 유의적인 감소가 관찰됨이 밝혀졌다: 분해된 니트릴 고무에 대해서 궁극적으로 달성될 수 있는 분자량은 복분해 반응을 동일한 촉매의 존재 및 구리염의 부재 하에 수행한 경우보다 실질적으로 높다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0067] 그러므로 본 발명의 목적은 다양한 유형의 복분해 반응에서 사용할 때 각 경우에 증가된 활성을 가짐으로써, 필요한 촉매의 양, 특히 그 안에 존재하는 귀금속의 양이 감소된, 보편적으로 사용가능한 촉매계를 제공하는 것이다. 특히 니트릴 고무의 복분해성 분해에 대해서는, 니트릴 고무의 겔화 없이도 가능한, 사용된 촉매의 활성을 증가시킬 수 있는 방법이 제공된다.

발명의 구성 및 작용

[0068] 놀랍게도, 복분해 촉매의 활성은 이를 구리염 이외의 염과 조합하여 사용한 경우에 증가할 수 있음을 발견하였다.

[0069] 그러므로 본 발명은 복분해 촉매 및 하기 화학식 1의 하나 이상의 염을 포함하는 촉매계를 제공한다.

화학식 1

[0070] $K^{n+}A^{z-}$

[0071] [식 중,

[0072] K는 구리 이외의 양이온이고,

[0073] A는 음이온이고,

[0074] n은 1, 2 또는 3이고,

[0075] z는 1, 2 또는 3이다]

[0076] 본 특허 출원 및 발명의 목적에서, 상기 또는 하기에 일반적인 용어 또는 바람직한 범위로 주어진 모든 라디칼의 정의, 변수 또는 설명은 각각의 범위 및 바람직한 범위의 조합을 비롯한 임의 방식으로 서로 조합될 수 있다.

[0077] 화학식 1의 복분해 촉매 또는 염과 관련해서 본 특허 출원의 목적을 위해 사용된 "치환"이라는 용어는 지시된 라디칼 또는 원자 상의 수소 원자가 각 경우에 지시된 기 중 하나로 대체됨을 의미하는데, 단 지시된 원자의 원자가를 초과하지는 않고 치환은 적절한 화합물을 유발한다.

[0078] 적절한 양이온은 구리 이외의, 1, 2 또는 3개의 양전하를 갖는 양이온을 형성할 수 있는 주기율표로부터의 원소(주요 족 및 전이 원소)를 기재로 한다.

[0079] 적절한 양이온은, 예를 들면 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 프란슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 탈륨, 게르마늄, 주석, 납, 비소, 안티몬, 비스무트, 스칸듐, 이트륨, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 테크네튬, 레늄, 철, 루테늄, 오스뮴, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 백금, 은, 금, 아연, 카드뮴, 수은 및 또한 희토류 족의 모든 원소, 특히 세륨, 프라세오디늄 및 네오디뮴, 및 악티니드의 원소이다.

[0080] 추가로 적절한 양이온은 질소, 인 또는 황 기재의 착물 양이온이다. 예를 들면, 테트라알킬암모늄, 테트라아릴암모늄, 히드록실암모늄, 테트라알킬포스포늄, 테트라아릴포스포늄, 술포늄, 아닐리늄, 피리디늄, 이미다졸륨, 구아니디늄 및 히드라지늄 양이온, 및 또한 양이온성 에틸렌디아민 유도체를 사용하는 것이 가능하다.

[0081] 전술한 모든 착물 양이온 중의 알킬 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있고, 통상 각각 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{30}-알킬 라디칼, 바람직하게는 C_1-C_{20}-알킬 라디칼, 특히 바람직하게는 C_1-C_{18}-알킬 라디칼이다. 상기 알킬 라디칼은 또한 아릴 라디칼로 치환될 수 있다. C_1-C_{18}-알킬 라디칼에는, 예를 들면 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 네오펜틸, 1-에틸프로필, 시클로헥실, 시클로펜틸, n-헥실, 1,1-디메틸프로필, 1,2-디메틸프로필, 1,2-디메틸프로필, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 4-메틸펜틸, 1,1-디메틸부틸, 1,2-디메틸부틸, 1,3-디메틸부틸, 2,2-디메틸부틸, 2,3-디메틸부틸, 3,3-디메틸부틸, 1-에틸부틸, 2-에틸부틸, 1,1,2-트리메틸프로필, 1,2,2-트리메틸프로필, 1-에틸-1-메틸프로필, 1-에틸-2-메틸프로필, n-헵틸, n-옥틸, n-노닐, n-데실, n-운덱실, n-도데실, n-트리데실, n-테트라데실, n-헥사데실, n-옥타데실 및 벤질이 포함된다.

[0082] 전술한 모든 착물 양이온 중의 아릴 라디칼은 마찬가지로 동일하거나 상이할 수 있고, 통상 각각 C_6-C_{24}-아릴 라디칼, 바람직하게는 C_6-C_{14}-아릴 라디칼, 특히 바람직하게는 C_6-C_{10}-아릴 라디칼이다. C_6-C_{24}-아릴 라디칼의 예는 페닐, o-, p-, m-톨릴, 나프틸, 페난트레닐, 안트라세닐 및 플루오레닐이다.

[0083] $[R_3S]^+$ 유형의 술포늄 양이온은 사실상 지방족 또는 방향족일 수 있는 3개의 동일하거나 상이한 라디칼을 가진다. 상기 라디칼은 전술한 일반적인, 바람직한, 그리고 특히 바람직한 의미를 가지는 알킬 또는 아릴 라디칼일 수 있다.

[0084] 특히 바람직한 착물 양이온은 벤질도데실디메틸암모늄, 디데실디메틸암모늄, 디메틸아닐리늄, N-알킬-N,N-비스-(2-히드록시알킬)-N-벤질암모늄, N,N,N-트리에틸벤졸메탄아미늄, O-메틸우로늄, S-메틸티우로늄, 피리디늄, 테트라부틸암모늄, 테트라메틸우로늄, 테트라세틸암모늄, 테트라부틸포스포늄, 테트라페닐포스포늄, 디페닐구아니디늄, 디-o-톨릴구아니디늄, 부틸디페닐술포늄, 트리부틸술포늄이다.

[0085] 화학식 1에서, A는 바람직하게는 할라이드, 슈도할라이드, 착물 음이온, 유기산의 음이온, 지방족 또는 방향족 술포네이트, 지방족 또는 방향족 술페이트, 포스포네이트, 포스페이트, 티오포스페이트, 크산토게네이트, 디티

오카르바메이트 및 비-배위 음이온으로 이루어진 군으로부터의 단일, 이중 또는 삼중 하전 음이온이다.

[0086] 바람직한 할라이드는 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드이다.

[0087] 바람직한 슈도할라이드는, 예를 들면 트리요오다이드, 아지드, 시아나이드, 티오시아나이드, 티오시아네이트 및 인터할라이드이다.

[0088] 적절한 착물 음이온은, 예를 들면 술파이트, 술페이트, 디티오나이트, 티오술페이트, 카르보네이트, 히드로겐카르보네이트, 퍼티오카르보네이트, 니트라이트, 니트레이트, 퍼클로레이트, 테트라플루오로보레이트, 테트라플루오로알루미네이트, 헥사플루오로포스페이트, 헥사플루오로아르세네이트, 헥사플루오로안티모네이트 및 헥사클로로안티모네이트이다.

[0089] 바람직한 유기산의 단일, 이중 또는 삼중 하전 음이온은 탄소수 1 내지 20의 유기 카르복실산의 단일, 이중 또는 삼중 하전 음이온이다. 유기 카르복실산은 포화 또는 단일불포화 또는 다중불포화일 수 있다. 선택된 예는 포르메이트, 아세테이트, 프로피오네이트, 부티레이트, 올레에이트, 팔미테이트, 스테아레이트, 베르사테이트, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 크로토네이트, 벤조에이트, 나프탈렌카르보네이트, 옥살레이트, 살리실레이트, 테레프탈레이트, 푸마레이트, 말레에이트, 이타코네이트 및 아비에테이트이다.

[0090] 적절한 지방족 또는 방향족 술포네이트는 안트라퀴논-2-술포네이트, 벤젠술포네이트, 벤젠-1,3-디술포네이트, 데칸-1-술포네이트, 헥사데칸-1-술포네이트, 히드로퀴논모노술포네이트, 메틸-4-톨루엔술포네이트, 나프탈렌-1-술포네이트, 나프탈렌-1,5-디술포네이트, 토실레이트 및 메실레이트이다.

[0091] 적절한 지방족 또는 방향족 술페이트는, 예를 들면 도데실술페이트 및 알킬벤젠술페이트이다.

[0092] 적절한 포스포네이트, 포스페이트 및 티오포스페이트는 비닐포스포네이트, 에틸포스포네이트, 부틸포스포네이트, 세틸포스포네이트, 디부틸포스페이트, 디옥틸포스페이트, 디부틸디티오포스페이트 및 디옥틸티오포스페이트이다.

[0093] 적절한 지방족 또는 방향족 크산토게네이트는 에틸크산토게네이트, 부틸크산토게네이트, 페닐크산토게네이트, 벤질크산토게네이트 등이다.

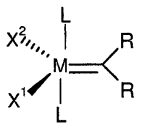
[0094] 적절한 지방족 또는 방향족 디티오카르바메이트는 디메틸디티오카르바메이트, 디에틸디티오카르바메이트, 디부틸디티오카르바메이트 및 디벤질디티오카르바메이트이다.

[0095] 비-배위 음이온은, 예를 들면 테트라키스[펜타플루오로페닐]보레이트, 펜타키스[펜타플루오로페닐]포스페이트, 테트라키스[3,5-트리플루오로메틸페닐]보레이트, 펜타키스[3,5-트리플루오로메틸페닐]포스페이트 및 펜타키스[펜타플루오로페닐]시클로헥사디에닐 음이온이다.

[0096] 하기 정의의 목적에서, 특정 촉매 유형에 대해 언급된 모든 일반적이거나 바람직하거나 특히 바람직한 라디칼의 정의, 변수 또는 설명은 촉매 유형의 각각의 범위 및 바람직한 범위의 조합을 비롯한 임의 방식으로 서로 조합될 수 있다.

[0097] 본 발명의 촉매계에 적절한 촉매는 하기 화학식 A의 화합물이다.

[0098] <화학식 A>

[0099] 

[0100] [식 중,

[0101] M은 오스뮴 또는 루테늄이고,

[0102] R 라디칼은 동일하거나 상이하고, 각각 알킬, 바람직하게는 C_1-C_{30}-알킬, 시클로알킬, 바람직하게는 C_3-C_{20}-시클로알킬, 알케닐, 바람직하게는 C_2-C_{20}-알케닐, 알키닐, 바람직하게는 C_2-C_{20}-알키닐, 아릴, 바람직하게는 C_6-C_{24}-아릴, 카르복실레이트, 바람직하게는 C_1-C_{20}-카르복실레이트, 알콕시, 바람직하게는 C_1-C_{20}-알콕시, 알케닐옥시, 바람직하게는 C_2-C_{20}-알케닐옥시, 알키닐옥시, 바람직하게는 C_2-C_{20}-알키닐옥시, 아릴옥시, 바람직하게는 C_6-C_{24}-아릴옥시, 알콕시카르보닐, 바람직하게는 C_2-C_{20}-알콕시카르보닐, 알킬아미노, 바람직하게는 C_1-C_{30}-알킬아미

노, 알킬티오, 바람직하게는 C_1-C_{30}-알킬티오, 아릴티오, 바람직하게는 C_6-C_{24}-아릴티오, 알킬술포닐, 바람직하게는 C_1-C_{20}-알킬술포닐, 또는 알킬술피닐, 바람직하게는 C_1-C_{20}-알킬술피닐 라디칼이며, 이들 각각은 하나 이상의 알킬, 할로겐, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼로 임의로 치환될 수 있고,

[0103] X^1 및 X^2는 동일하거나 상이하고, 2개의 리간드, 바람직하게는 음이온성 리간드이고,

[0104] L은 동일하거나 상이한 리간드, 바람직하게는 비-하전 전자 공여체를 나타낸다]

[0105] 화학식 A의 촉매에서, X^1 및 X^2는 동일하거나 상이하고, 2개의 리간드, 바람직하게는 음이온성 리간드이다.

[0106] X^1 및 X^2는, 예를 들면 수소, 할로겐, 슈도할로겐, 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{30}-알킬, C_6-C_{24}-아릴, C_1-C_{20}-알콕시, C_6-C_{24}-아릴옥시, C_3-C_{20}-알킬디케토네이트, C_6-C_{24}-아릴디케토네이트, C_1-C_{20}-카르복실레이트, C_1-C_{20}-알킬술포네이트, C_6-C_{24}-아릴술포네이트, C_1-C_{20}-알킬티올, C_6-C_{24}-아릴티올, C_1-C_{20}-알킬술포닐 또는 C_1-C_{20}-알킬술피닐 라디칼일 수 있다.

[0107] 전술한 X^1 및 X^2 라디칼은 또한 하나 이상의 추가 라디칼, 예를 들면 할로겐, 바람직하게는 불소, C_1-C_{10}-알킬, C_1-C_{10}-알콕시 또는 C_6-C_{24}-아릴로 치환될 수 있는데, 여기서 이들 라디칼 또한 할로겐, 바람직하게는 불소, C_1-C_5-알킬, C_1-C_5-알콕시 및 페닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 다시 치환될 수 있다.

[0108] 바람직한 구현예에서, X^1 및 X^2는 동일하거나 상이하고, 각각 할로겐, 특히 불소, 염소, 브롬 또는 요오드, 벤조에이트, C_1-C_5-카르복실레이트, C_1-C_5-알킬, 페녹시, C_1-C_5-알콕시, C_1-C_5-알킬티올, C_6-C_{24}-아릴티올, C_6-C_{24}-아릴 또는 C_1-C_5-알킬술포네이트이다.

[0109] 특히 바람직한 구현예에서, X^1 및 X^2는 동일하고, 각각 할로겐, 특히 염소, CF_3COO, CH_3COO, CFH_2COO, $(CH_3)_3CO$, $(CF_3)_2(CH_3)CO$, $(CF_3)(CH_3)_2CO$, PhO (페녹시), MeO (메톡시), EtO (에톡시), 토실레이트 (p-CH_3-C_6H_4-SO_3), 메실레이트 (CH_3SO_3) 또는 CF_3SO_3 (트리플루오로메탄술포네이트)이다.

[0110] 화학식 A에서, L은 동일하거나 상이한 리간드, 바람직하게는 비-하전 전자 공여체를 나타낸다.

[0111] 2개의 리간드 L은, 예를 들면 각각 서로 독립적으로 포스핀, 술폰화 포스핀, 포스페이트, 포스피나이트, 포스포나이트, 아르신, 스티빈, 에테르, 아민, 아미드, 술폭시드, 카르복실, 니트로실, 피리딘, 티오에테르 또는 이미다졸리딘 ("Im") 리간드일 수 있다.

[0112] 2개의 리간드 L에 대해서는, 각각 서로 독립적으로 C_6-C_{24} 아릴포스핀, C_1-C_5-알킬포스핀 또는 C_3-C_{20}-시클로알킬포스핀 리간드, 술폰화 C_6-C_{24}-아릴포스핀 또는 C_1-C_{10}-알킬포스핀 리간드, C_6-C_{24}-아릴 포스피나이트 또는 C_1-C_{10}-알킬 포스피나이트 리간드, C_6-C_{24}-아릴 포스포나이트 또는 C_1-C_{10}-알킬 포스포나이트 리간드, C_6-C_{24}아릴 포스파이트 또는 C_1-C_{10}-알킬포스파이트 리간드, C_6-C_{24}-아릴아르신 또는 C_1-C_{10}-알킬아르신 리간드, C_6-C_{24}-아릴아민 또는 C_1-C_{10}-알킬아민 리간드, 피리딘 리간드, C_6-C_{24}-아릴 술폭시드 또는 C_1-C_{10}-알킬 술폭시드 리간드, C_6-C_{24}-아릴 에테르 또는 C_1-C_{10}-알킬 에테르 리간드 또는 C_6-C_{24}-아릴 아미드 또는 C_1-C_{10}-알킬아미드 리간드가 바람직한 것으로 주어지는데, 이들 각각은 할로겐, C_1-C_5-알킬 라디칼 또는 C_1-C_5-알콕시 라디칼로 다시 치환될 수 있는 페닐기로 치환될 수 있다.

[0113] 포스핀이라는 용어에는, 예를 들면 PPh_3, $P(p\text{-Tol})_3$, $P(o\text{-Tol})_3$, $PPh(CH_3)_2$, $P(CF_3)_3$, $P(p\text{-}FC_6H_4)_3$, $P(p\text{-}CF_3C_6H_4)_3$, $P(C_6H_4\text{-}SO_3Na)_3$, $P(CH_2C_6H_4\text{-}SO_3Na)_3$, $P(이소\text{-}Pr)_3$, $P(CHCH_3(CH_2CH_3))_3$, $P(시클로펜틸)_3$, $P(시클로헥실)_3$, $P(네오펜틸)_3$ 및 $P(네오페닐)_3$이 포함된다.

[0114] 포스피나이트에는, 예를 들면 트리페닐 포스피나이트, 트리시클로헥실 포스피나이트, 트리이소프로필 포스피나이트 및 메틸 디페닐포스피나이트가 포함된다.

[0115] 포스파이트에는, 예를 들면 트리페닐 포스파이트, 트리시클로헥실 포스파이트, 트리-tert-부틸 포스파이트, 트

리이소프로필 포스파이트 및 메틸 디페닐 포스페이트가 포함된다.

[0116] 스티빈에는, 예를 들면 트리페닐스티빈, 트리시클로헥실스티빈 및 트리메틸스티빈이 포함된다.

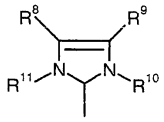
[0117] 술포네이트에는, 예를 들면 트리플루오로메탄술포네이트, 토실레이트 및 메실레이트가 포함된다.

[0118] 술폭시드에는, 예를 들면 $CH_3S(=O)CH_3$ 및 $(C_6H_5)_2SO$가 포함된다.

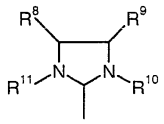
[0119] 티오에테르에는, 예를 들면 CH_3SCH_3, $C_6H_5SCH_3$, $CH_3OCH_2CH_2SCH_3$ 및 테트라히드로티오펜이 포함된다.

[0120] 이미다졸리딘 라디칼 (Im)은 통상 하기 화학식 2a 또는 2b의 구조를 가진다.

화학식 2a

[0121] 

화학식 2b

[0122] 

[0123] [식 중,

[0124] R^8, R^9, R^{10}, R^{11}은 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{30}-알킬, C_3-C_{20}-시클로알킬, C_2-C_{20}-알케닐, C_2-C_{20}-알키닐, C_6-C_{24}-아릴, C_1-C_{20}-카르복실레이트, C_1-C_{20}-알콕시, C_2-C_{20}-알케닐옥시, C_2-C_{20}-알키닐옥시, C_6-C_{20}-아릴옥시, C_2-C_{20}-알콕시카르보닐, C_1-C_{20}-알킬티오, C_6-C_{20}-아릴티오, C_1-C_{20}-알킬술포닐, C_1-C_{20}-알킬술포네이트, C_6-C_{20}-아릴술포네이트 또는 C_1-C_{20}-알킬술피닐이다]

[0125] 필요한 경우, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} 라디칼 중 하나 이상은 서로 독립적으로 하나 이상의 치환기, 바람직하게는 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{10}-알킬, C_3-C_8-시클로알킬, C_1-C_{10}-알콕시 또는 C_6-C_{24}-아릴로 치환될 수 있고, 이들 전술한 치환기는 바람직하게는 할로겐, 특히 염소 또는 브롬, C_1-C_5-알킬, C_1-C_5-알콕시 및 페닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 라디칼로 다시 치환될 수 있다.

[0126] 화학식 A의 신규 촉매의 바람직한 구현예에서, R^8 및 R^9은 각각 서로 독립적으로 수소, C_6-C_{24}-아릴, 특히 바람직하게는 페닐, 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{10}-알킬, 특히 바람직하게는 프로필 또는 부틸이거나, 또는 이들이 결합된 탄소 원자와 함께 시클로알킬 또는 아릴 라디칼을 형성하는데, 여기서 전술한 모든 라디칼은 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{10}-알킬, C_1-C_{10}-알콕시, C_6-C_{24}-아릴, 및 히드록시, 티올, 티오에테르, 케톤, 알데히드, 에스테르, 에테르, 아민, 이민, 아미드, 니트로, 카르복실, 디술파이드, 카르보네이트, 이소시아네이트, 카르보디이미드, 카르보알콕시, 카르바메이트 및 할로겐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 관능기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 라디칼로 다시 치환될 수 있다.

[0127] 화학식 A의 신규 촉매의 바람직한 구현예에서, R^{10} 및 R^{11} 라디칼은 동일하거나 상이하고, 각각 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{10}-알킬, 특히 바람직하게는 i-프로필 또는 네오펜틸, C_3-C_{10}-시클로알킬, 바람직하게는 아다만틸, C_6-C_{24}-아릴, 특히 바람직하게는 페닐, C_1-C_{10}-알킬술포네이트, 특히 바람직하게는 메탄술포네이트, C_6-C_{10}-아릴술포네이트, 특히 바람직하게는 p-톨루엔술포네이트이다.

[0128] 전술한 유형의 R^{10} 및 R^{11} 라디칼은 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_5-알킬, 특히 메틸, C_1-C_5-알콕시, 아릴, 및 히드록시, 티올, 티오에테르, 케톤, 알데히드, 에스테르, 에테르, 아민, 이민, 아미드, 니트로, 카르복실, 디술파이드, 카르보네이트, 이소시아네이트, 카르보디이미드, 카르보알콕시, 카르바메이트 및 할로겐으로 이루어진

군으로부터 선택되는 관능기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 라디칼로 임의로 치환될 수 있다.

[0129] 특히, R^{10} 및 R^{11} 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 i-프로필, 네오펜틸, 아다만틸 또는 메시틸이다.

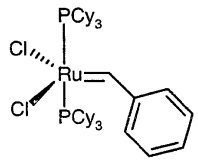
[0130] 화학식 A의 대표적인 각종 촉매는 대체로, 예를 들어 WO-A-96/04289 및 WO-A-97/06185에 공지되어 있다.

[0131] 화학식 A에서의 두 리간드 L에 대해서는, 알킬기 중 하나 이상이 2차 알킬기 또는 시클로알킬기, 바람직하게는 이소프로필, 이소부틸, sec-부틸, 네오펜틸, 시클로펜틸 또는 시클로헥실인 동일하거나 상이한 트리알킬포스핀 리간드가 특히 바람직한 것으로 주어진다.

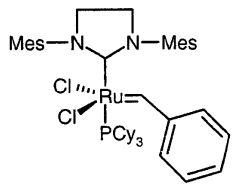
[0132] 화학식 A에서의 한 리간드 L에 대해서는, 알킬기 중 하나 이상이 2차 알킬기 또는 시클로알킬기, 바람직하게는 이소프로필, 이소부틸, sec-부틸, 네오펜틸, 시클로펜틸 또는 시클로헥실인 트리알킬포스핀 리간드가 특히 바람직한 것으로 주어진다.

[0133] 본 발명의 촉매계에 바람직하고 화학식 A의 부류에 속하는 2개의 촉매는 하기 화학식 3 (그루브스 I 촉매) 및 4 (그루브스 II 촉매)의 구조를 가진다.

화학식 3

[0134] 

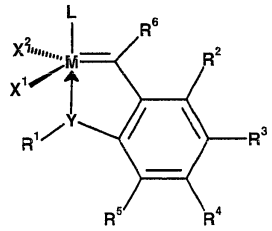
화학식 4

[0135] 

[0136] [식 중, Cy는 시클로헥실이다]

[0137] 본 발명의 촉매계에 적절한 추가의 복분해 촉매는 하기 화학식 B의 촉매이다.

[0138] <화학식 B>

[0139] 

[0140] [식 중,

[0141] M은 루테늄 또는 오스뮴이고,

[0142] Y는 산소 (O), 황 (S), N-R^1 라디칼 또는 P-R^1 라디칼 (여기서, R^1은 이하에 정의한 바와 같음)이고,

[0143] X^1 및 X^2는 동일하거나 상이한 리간드이고,

[0144] R^1은 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알콕시, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 알킬아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬술포닐 또는 알킬술피닐 라디칼이며, 이들 각각은 하나 이상의 알킬, 할로겐, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼로 임의로 치환될 수 있고,

[0145] R^2, R^3, R^4 및 R^5는 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 유기 또는 무기 라디칼이고,

[0146] R^6는 수소 또는 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아릴 라디칼이고,

[0147] L은 화학식 A에 대해 주어진 것과 동일한 의미를 가지는 리간드이다]

[0148] 화학식 B의 촉매는 대체로 공지되어 있다. 대표적인 상기 부류의 화합물은 호베이다 (Hoveyda) 등에 의해 US 2002/0107138 A1 및 문헌 [Angew Chem. Int. Ed. 2003, 42, 4592]에 기술된 촉매, 및 그렐라 (Grela)에 의해 WO-A-2004/035596, 문헌 [Eur, J. Org. Chem 2003, 963-966] 및 문헌 [Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4038]에 기술되고, 문헌 [J. Org. Chem, 2004, 69, 6894-96] 및 문헌 [Chem. Eur. J 2004, 10, 777-784]에 기술된 촉매이다. 촉매는 시판용을 이용하거나, 언급된 참고문헌에 기술된 바와 같이 제조할 수 있다.

[0149] 화학식 B의 촉매에서, L은 통상 전자 공여체 기능을 가지고 화학식 A에서의 L과 동일한 일반적인, 바람직한, 그리고 특히 바람직한 의미를 가질 수 있는 리간드이다.

[0150] 또한, 화학식 B에서의 L은 바람직하게는 $P(R^7)_3$ 라디칼이며, 여기서 R^7 라디칼은 각각 서로 독립적으로 C_1-C_6-알킬, C_3-C_8-시클로알킬 또는 아릴, 또는 치환 또는 비치환 이미다졸리딘 라디칼 ("Im")이다.

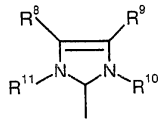
[0151] C_1-C_6-알킬은, 예를 들면 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 네오펜틸, 1-에틸프로필 또는 n-헥실이다.

[0152] C_3-C_5-시클로알킬에는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 및 시클로옥틸이 포함된다.

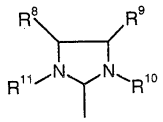
[0153] 아릴에는 골격 탄소수 6 내지 24의 방향족 라디칼이 포함된다. 골격 탄소수 6 내지 10의 바람직한 일환식, 이환식 또는 삼환식의 탄소환식 방향족 라디칼은, 예를 들면 페닐, 비페닐, 나프틸, 페난트레닐 및 안트라세닐이다.

[0154] 이미다졸리딘 라디칼 (Im)은 통상 하기 화학식 2a 또는 2b의 구조를 가진다.

[0155] <화학식 2a>

[0156] 

[0157] <화학식 2b>

[0158] 

[0159] [식 중,

[0160] R^8, R^9, R^{10}, R^{11}은 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{30}-알킬, C_3-C_{20}-시클로알킬, C_2-C_{20}-알케닐, C_2-C_{20}-알키닐, C_6-C_{24}-아릴, C_1-C_{20}-카르복실레이트, C_1-C_{20}-알콕시, C_2-C_{20}-알케닐옥시, C_2-C_{20}-알키닐옥시, C_6-C_{20}-아릴옥시, C_2-C_{20}-알콕시카르보닐, C_1-C_{20}-알킬티오, C_6-C_{20}-아릴티오, C_1-C_{20}-알킬술포닐, C_1-C_{20}-알킬술포네이트, C_6-C_{20}-아릴술포네이트 또는 C_1-C_{20}-알킬술피닐이다]

[0161] R^8, R^9, R^{10}, R^{11} 라디칼 중 하나 이상은 서로 독립적으로 하나 이상의 치환기, 바람직하게는 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{10}-알킬, C_3-C_8-시클로알킬, C_1-C_{10}-알콕시 또는 C_6-C_{24}-아릴로 임의로 치환될 수 있는데, 여기서 이들 전술한 치환기는 바람직하게는 할로겐, 특히 염소 또는 브롬, C_1-C_5-알킬, C_1-C_5-알콕시 및 페닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 라디칼로 다시 치환될 수 있다.

[0162] 화학식 B의 신규 촉매의 바람직한 구현예에서, R^8 및 R^9은 각각 서로 독립적으로 수소, C_6-C_{24}-아릴, 특히 바람직하게는 페닐, 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{10}-알킬, 특히 바람직하게는 프로필 또는 부틸이거나, 또는 이들이 결합된 탄소 원자와 함께 시클로알킬 또는 아릴 라디칼을 형성하는데, 여기서 전술한 모든 라디칼은 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{10}-알킬, C_1-C_{10}-알콕시, C_6-C_{24}-아릴, 및 히드록시, 티올, 티오에테르, 케톤, 알데히드, 에스테르, 에테르, 아민, 이민, 아미드, 니트로, 카르복실, 디술파이드, 카르보네이트, 이소시아네이트, 카르보디이미드, 카르보알콕시, 카르바메이트 및 할로겐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 관능기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 라디칼로 다시 치환될 수 있다.

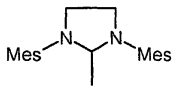
[0163] 화학식 B의 신규 촉매의 바람직한 구현예에서, R^{10} 및 R^{11} 라디칼은 동일하거나 상이하고, 각각 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{10}-알킬, 특히 바람직하게는 i-프로필 또는 네오펜틸, C_3-C_{10}-시클로알킬, 바람직하게는 아다만틸, C_6-C_{24}-아릴, 특히 바람직하게는 페닐, C_1-C_{10}-알킬술포네이트, 특히 바람직하게는 메탄술포네이트, C_6-C_{10}-아릴술포네이트, 특히 바람직하게는 p-톨루엔술포네이트이다.

[0164] 전술한 유형의 R^{10} 및 R^{11} 라디칼은 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_5-알킬, 특히 메틸, C_1-C_5-알콕시, 아릴, 및 히드록시, 티올, 티오에테르, 케톤, 알데히드, 에스테르, 에테르, 아민, 이민, 아미드, 니트로, 카르복실, 디술파이드, 카르보네이트, 이소시아네이트, 카르보디이미드, 카르보알콕시, 카르바메이트 및 할로겐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 관능기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 라디칼로 임의로 치환될 수 있다.

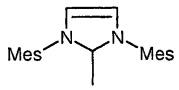
[0165] 특히, R^{10} 및 R^{11} 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 i-프로필, 네오펜틸, 아다만틸 또는 메시틸이다.

[0166] 특히 바람직한 이미다졸리딘 라디칼 (Im)은 하기 화학식 5a 내지 5f의 구조를 가진다.

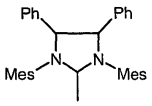
화학식 5a

[0167] 

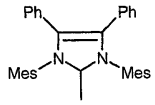
화학식 5b

[0168] 

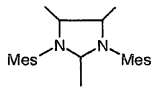
화학식 5c

[0169] 

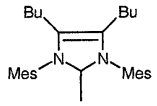
화학식 5d

[0170] 

화학식 5e

[0171] 

화학식 5f

[0172] 

[0173] [식 중, Mes는 각 경우에 2,4,6-트리메틸페닐 라디칼이다]

[0174] 화학식 B의 촉매에서, X^1 및 X^2는 동일하거나 상이하고, 예를 들면 수소, 할로겐, 슈도할로겐, 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{30}-알킬, C_6-C_{24}-아릴, C_1-C_{20}-알콕시, C_6-C_{24}-아릴옥시, C_3-C_{20}-알킬디케토네이트, C_6-C_{24}-아릴디케토네이트, C_1-C_{20}-카르복실레이트, C_1-C_{20}-알킬술포네이트, C_6-C_{24}-아릴술포네이트, C_1-C_{20}-알킬티올, C_6-C_{24}-아릴티올, C_1-C_{20}-알킬술포닐 또는 C_1-C_{20}-알킬술피닐일 수 있다.

[0175] 전술한 X^1 및 X^2 라디칼은 또한 하나 이상의 추가 라디칼, 예를 들면 할로겐, 바람직하게는 불소, C_1-C_{10}-알킬, C_1-C_{10}-알콕시 또는 C_6-C_{24}-아릴 라디칼로 치환될 수 있는데, 여기서 후자의 라디칼 또한 할로겐, 바람직하게는 불소, C_1-C_5-알킬, C_1-C_5-알콕시 및 페닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 다시 치환될 수 있다.

[0176] 바람직한 구현예에서, X^1 및 X^2는 동일하거나 상이하고, 각각 할로겐, 특히 불소, 염소, 브롬 또는 요오드, 벤조에이트, C_1-C_5-카르복실레이트, C_1-C_5-알킬, 페녹시, C_1-C_5-알콕시, C_1-C_5-알킬티올, C_6-C_{24}-아릴티올, C_6-C_{24}-아릴 또는 C_1-C_5-알킬술포네이트이다.

[0177] 특히 바람직한 구현예에서, X^1 및 X^2는 동일하고, 각각 할로겐, 특히 염소, CF_3COO, CH_3COO, CFH_2COO, $(CH_3)_3CO$, $(CF_3)_2(CH_3)CO$, $(CF_3)(CH_3)_2CO$, PhO (페녹시), MeO (메톡시), EtO (에톡시), 토실레이트 (p-CH_3-C_6H_4-SO_3), 메실레이트 (CH_3SO_3) 또는 CF_3SO_3 (트리플루오로메탄술포네이트)이다.

[0178] 화학식 B에서, R^1 라디칼은 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알콕시, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 알킬아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬술포닐 또는 알킬술피닐 라디칼이며, 이들 각각은 하나 이상의 알킬, 할로겐, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼로 임의로 치환될 수 있다.

[0179] R^1 라디칼은 통상 C_1-C_{30}-알킬, C_3-C_{20}-시클로알킬, C_2-C_{20}-알케닐, C_2-C_{20}-알키닐, C_6-C_{24}-아릴, C_1-C_{20}-알콕시, C_2-C_{20}-알케닐옥시, C_2-C_{20}-알키닐옥시, C_6-C_{24}-아릴옥시, C_2-C_{20}-알콕시카르보닐, C_1-C_{20}-알킬아미노, C_1-C_{20}-알킬티오, C_6-C_{24}-아릴티오, C_1-C_{20}-알킬술포닐 또는 C_1-C_{20}-알킬술피닐 라디칼이며, 이들 각각은 하나 이상의 알킬, 할로겐, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼로 임의로 치환될 수 있다.

[0180] R^1은 바람직하게는 C_3-C_{20}-시클로알킬 라디칼, C_6-C_{24}-아릴 라디칼 또는 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{30}-알킬 라디칼이며, 여기에는 하나 이상의 이중 또는 삼중 결합 또는 하나 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 산소 또는 질소가 임의로 삽입될 수 있다. R^1은 특히 바람직하게는 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{12}-알킬 라디칼이다.

[0181] C_3-C_{20}-시클로알킬 라디칼에는, 예를 들면 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 및 시클로옥틸이 포함된다.

[0182] C_1-C_{12}-알킬 라디칼은, 예를 들면 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, see-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 네오펜틸, 1-에틸프로필, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실 또는 n-도데실일 수 있다. 특히, R^1은 메틸 또는 이소프로필이다.

[0183] C_6-C_{24}-아릴 라디칼은 골격 탄소수 6 내지 24의 방향족 라디칼이다. 골격 탄소수 6 내지 10의 바람직한 일환식, 이환식 또는 삼환식의 탄소환식 방향족 라디칼로는 페닐, 비페닐, 나프틸, 페난트레닐 또는 안트라세닐을 예로

서 언급할 수 있다.

[0184] 화학식 B에서, R^2, R^3, R^4 및 R^5 라디칼은 동일하거나 상이하고, 수소, 유기 또는 무기 라디칼일 수 있다.

[0185] 바람직한 구현예에서, R^2, R^3, R^4, R^5는 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 할로겐, 니트로, CF_3 또는 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알콕시, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 알킬아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬술포닐 또는 알킬술피닐 라디칼이며, 이들 각각은 하나 이상의 알킬, 알콕시, 할로겐, 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼로 임의로 치환될 수 있다.

[0186] R^2, R^3, R^4, R^5는 통상 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 할로겐, 바람직하게는 염소 또는 브롬, 니트로, CF_3 또는 C_1-C_{30}-알킬, C_3-C_{20}-시클로알킬, C_2-C_{20}-알케닐, C_2-C_{20}-알키닐, C_6-C_{24}-아릴, C_1-C_{20}-알콕시, C_2-C_{20}-알케닐옥시, C_2-C_{20}-알키닐옥시, C_6-C_{24}-아릴옥시, C_2-C_{20}-알콕시카르보닐, C_1-C_{20}-알킬아미노, C_1-C_{20}-알킬티오, C_6-C_{24}-아릴티오, C_1-C_{20}-알킬술포닐 또는 C_1-C_{20}-알킬술피닐 라디칼이며, 이들 각각은 하나 이상의 C_1-C_{30}-알킬, C_1-C_{20}-알콕시, 할로겐, C_6-C_{24}-아릴 또는 헤테로아릴 라디칼로 임의로 치환될 수 있다.

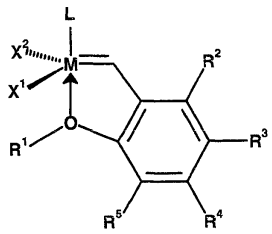
[0187] 특히 유용한 구현예에서, R^2, R^3, R^4, R^5는 동일하거나 상이하고, 각각 니트로, 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{30}-알킬, C_5-C_{20}-시클로알킬, 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{20}-알콕시 라디칼 또는 C_6-C_{24}-아릴 라디칼, 바람직하게는 페닐 또는 나프틸이다. C_1-C_{30}-알킬 라디칼 및 C_1-C_{20}-알콕시 라디칼에는 하나 이상의 이중 또는 삼중 결합 또는 하나 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 산소 또는 질소가 임의로 삽입될 수 있다.

[0188] 또한, R^2, R^3, R^4 또는 R^5 라디칼 중 둘 이상은 또한 지방족 또는 방향족 구조를 통해 브릿지화될 수 있다. 예를 들면, R^3 및 R^4는 이들이 결합된 화학식 B의 페닐 고리 내 탄소 원자를 포함하여, 전체적으로 나프틸 구조를 생성하는 페닐 고리 상 융합을 형성한다.

[0189] 화학식 B에서, R^6는 수소 또는 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아릴 라디칼이다. R^6는 바람직하게는 수소 또는 C_1-C_{30}-알킬, C_2-C_{20}-알케닐, C_2-C_{20}-알키닐 또는 C_6-C_{24}-아릴 라디칼이다. R^6는 특히 바람직하게는 수소이다.

[0190] 본 발명의 촉매계에 특히 적절한 촉매는 하기 화학식 B1의 촉매이다.

[0191] <화학식 B1>

[0192] 

[0193] [식 중,

[0194] M, L, X^1, X^2, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5는 화학식 B에 대해 주어진 일반적인, 바람직한, 그리고 특히 바람직한 의미를 가질 수 있다]

[0195] 상기 촉매는 대체로, 예를 들면 US 2002/0107138 A1 (호베이다 등)에 공지되어 있고, 여기에 지시된 제조 방법으로 수득할 수 있다.

[0196] M은 루테늄이고,

[0197] X^1 및 X^2는 둘 다 할로겐, 특히 둘 다 염소이고,

[0198] R^1은 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{12}-알킬 라디칼이고,

[0199] R^2, R^3, R^4, R^5는 화학식 B에 대해 주어진 일반적인 의미 및 바람직한 의미를 가지고,

[0200] L은 화학식 B에 대해 주어진 일반적인 의미 및 바람직한 의미를 가지는

[0201] 화학식 B1의 촉매가 특히 바람직한 것으로 주어진다.

[0202] M은 루테늄이고,

[0203] X^1 및 X^2는 둘 다 염소이고,

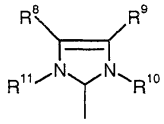
[0204] R^1은 이소프로필 라디칼이고,

[0205] R^2, R^3, R^4, R^5는 모두 수소이고,

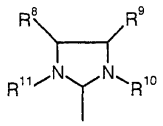
[0206] L은 하기 화학식 2a 또는 2b의 치환 또는 비치환 이미다졸리딘 라디칼인

[0207] 화학식 B1의 촉매가 매우 특히 바람직한 것으로 주어진다.

[0208] <화학식 2a>

[0209] 

[0210] <화학식 2b>

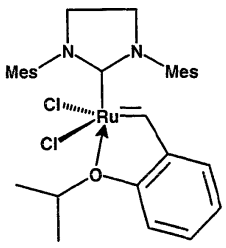
[0211] 

[0212] [식 중,

[0213] R^8, R^9, R^{10}, R^{11}은 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{30}-알킬, C_3-C_{20}-시클로알킬, C_2-C_{20}-알케닐, C_2-C_{20}-알키닐, C_6-C_{24}-아릴, C_1-C_{20}-카르복실레이트, C_1-C_{20}-알콕시, C_2-C_{20}-알케닐옥시, C_2-C_{20}-알키닐옥시, C_6-C_{24}-아릴옥시, C_2-C_{20}-알콕시카르보닐, C_1-C_{20}-알킬티오, C_6-C_{24}-아릴티오, C_1-C_{20}-알킬술포닐, C_1-C_{20}-알킬술포네이트, C_6-C_{24}-아릴술포네이트 또는 C_1-C_{20}-알킬술피닐이다]

[0214] 본 발명의 촉매계에 대해 화학식 B1의 부류에 속하는 촉매로는, 하기 화학식 6의 것이 특히 바람직한 것으로 주어진다.

화학식 6

[0215] 

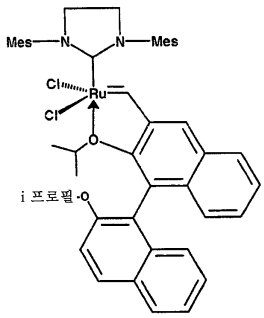
[0216] [식 중, Mes는 각 경우에 2,4,6-트리메틸페닐 라디칼이다]

[0217] 상기 촉매는 문헌에서 "호베이다 촉매"로도 언급된다.

[0218] 화학식 B1의 부류에 속하는 적절한 추가 촉매는 하기 화학식 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 및 17의 것이다.

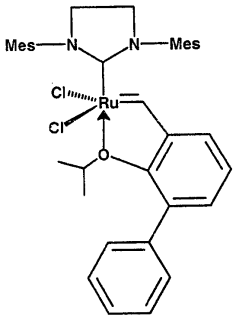
화학식 7

[0219]



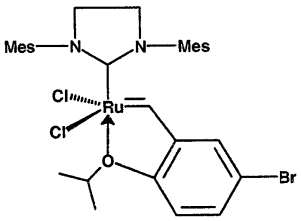
화학식 8

[0220]



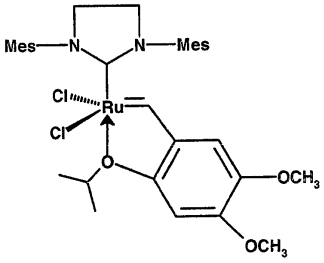
화학식 9

[0221]



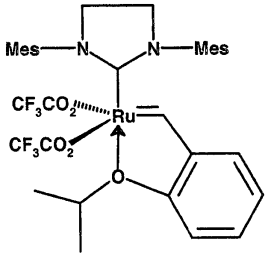
화학식 10

[0222]

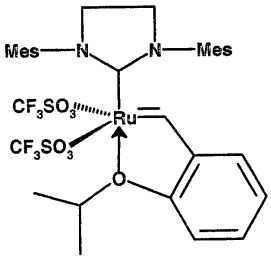


화학식 11

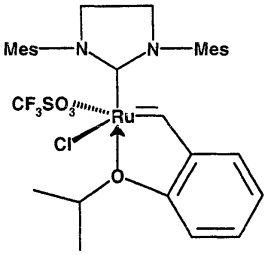
[0223]



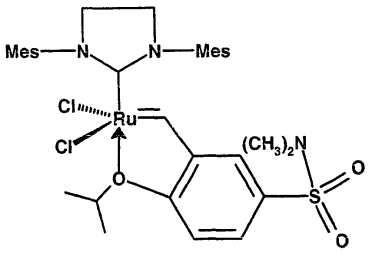
화학식 12

[0224] 

화학식 13

[0225] 

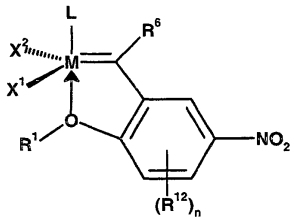
화학식 17

[0226] 

[0227] [식 중, Mes는 각 경우에 2,4,6-트리메틸페닐 라디칼이다]

[0228] 본 발명의 촉매계에 적절한 추가 촉매는 하기 화학식 B2의 촉매이다.

[0229] <화학식 B2>

[0230] 

[0231] [식 중,

[0232] M, L, X^1, X^2, R^1 및 R^6 는 화학식 B에 대해 주어진 일반적인 의미 및 바람직한 의미를 가지고,

[0233] R^{12}는 동일하거나 상이하고, 수소를 제외하고는 화학식 B에서의 R^2, R^3, R^4 및 R^5 라디칼에 대해 주어진 일반적인 의미 및 바람직한 의미를 가지고,

[0234] n은 0, 1, 2 또는 3이다]

[0235] 상기 촉매는 대체로, 예를 들면 WO-A-2004/035596 (그렐라)에 공지되어 있고, 여기에 지시된 제조 방법으로 수득할 수 있다.

[0236] M은 루테늄이고,

[0237] X^1 및 X^2는 둘 다 할로겐, 특히 둘 다 염소이고,

[0238] R^1은 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{12}-알킬 라디칼이고,

[0239] R^{12}는 화학식 B에 대해 주어진 의미를 가지고,

[0240] n은 0, 1, 2 또는 3이고,

[0241] R^6는 수소이고,

[0242] L은 화학식 B에 대해 주어진 의미를 가지는

[0243] 화학식 B2의 촉매가 특히 바람직한 것으로 주어진다.

[0244] M은 루테늄이고,

[0245] X^1 및 X^2는 둘 다 염소이고,

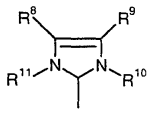
[0246] R^1은 이소프로필 라디칼이고,

[0247] n은 0이고,

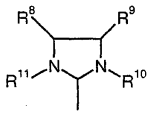
[0248] L은 하기 화학식 2a 또는 2b의 치환 또는 비치환 이미다졸리딘 라디칼인

[0249] 화학식 B2의 촉매가 매우 특히 바람직한 것으로 주어진다.

[0250] <화학식 2a>

[0251] 

[0252] <화학식 2b>

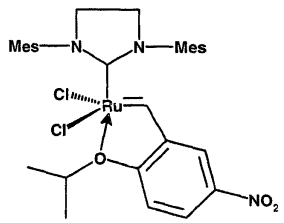
[0253] 

[0254] [식 중,

[0255] R^8, R^9, R^{10}, R^{11}은 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 직쇄형 또는 분지형의 환식 또는 비환식 C_1-C_{30}-알킬, C_2-C_{20}-알케닐, C_2-C_{20}-알키닐, C_6-C_{24}-아릴, C_1-C_{20}-카르복실레이트, C_1-C_{20}-알콕시, C_2-C_{20}-알케닐옥시, C_2-C_{20}-알키닐옥시, C_6-C_{24}-아릴옥시, C_2-C_{20}-알콕시카르보닐, C_1-C_{20}-알킬티오, C_6-C_{24}-아릴티오, C_1-C_{20}-알킬술포닐, C_1-C_{20}-알킬술포네이트, C_6-C_{24}-아릴술포네이트 또는 C_1-C_{20}-알킬술피닐이다]

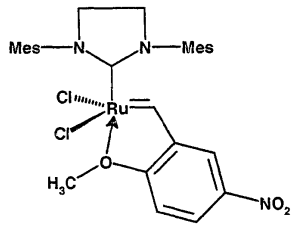
[0256] 화학식 B2의 부류에 속하는 특히 적절한 촉매는 하기 화학식 14의 구조를 가지고, 문헌에서는 "그렐라 촉매"로도 언급된다.

화학식 14

[0257] 

[0258] 화학식 B2의 부류에 속하는 적절한 추가 촉매는 하기 화학식 15의 구조를 가진다.

화학식 15

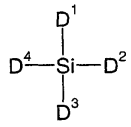


[0259]

[0260] [식 중, Mes는 각 경우에 2,4,6-트리메틸페닐 라디칼이다]

[0261] 대안적인 구현예에서는, 하기 화학식 B3의 수지상 촉매를 사용하는 것 또한 가능하다.

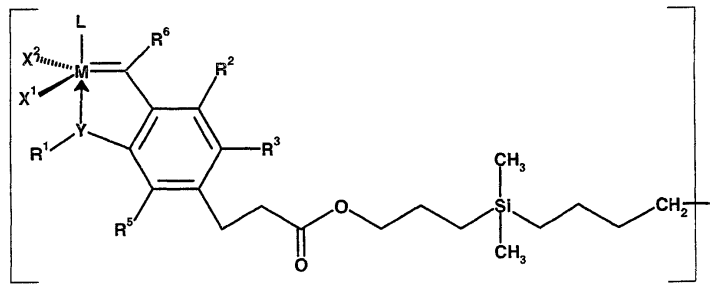
[0262] <화학식 B3>



[0263]

[0264] [식 중, D^1, D^2, D^3 및 D^4는 각각 상기 화학식 B3의 규소에 메틸렌기를 통해 결합된 하기 화학식 16의 구조를 가진다]

화학식 16



[0265]

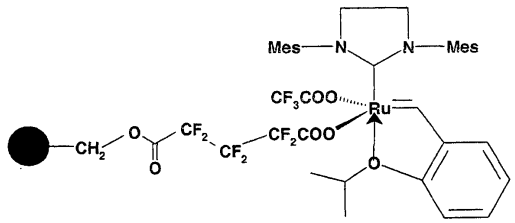
[0266] [식 중,

[0267] M, L, X^1, X^2, R^1, R^2, R^3, R^5 및 R^6는 화학식 B에 대해 주어진 의미를 가지고, 또한 전술한 바람직한 의미를 가질 수도 있다]

[0268] 이러한 화학식 B3의 촉매는 US 2002/0107138 A1에 공지되어 있고, 여기에 주어진 정보에 따라 제조할 수 있다.

[0269] 추가의 대안적인 구현예에서는, 하기 화학식 B4의 촉매를 사용하는 것이 가능하다.

[0270] <화학식 B4>



[0271]

[0272] [식 중, 기호 ● 은 지지체를 나타낸다]

[0273] 지지체는 바람직하게는 폴리(스티렌-디비닐벤젠)공중합체 (PS-DVB)이다.

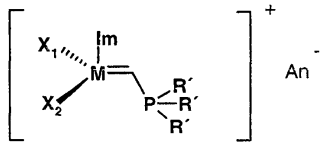
[0274] 상기 화학식 B4의 촉매는 대체로 문헌 [Chem. Eur. J. 2004 10, 777-784]에 공지되어 있고, 여기에 기술된 제

조 방법으로 수득할 수 있다.

[0275] 전술한 유형 B의 촉매 모두는 NBR 복분해의 반응 혼합물에 그대로 사용할 수도 있고, 고체 지지체 상에 적용하여 고정시킬 수도 있다. 고체 상 또는 지지체로는, 첫째로 복분해의 반응 혼합물에 대해 불활성이고, 둘째로 촉매의 활성을 약화시키지 않는 물질을 사용하는 것이 가능하다. 예를 들면, 촉매를 고정시키기 위한 금속, 유리, 중합체, 세라믹, 유기 중합체 스피어 또는 무기 졸-겔을 사용하는 것이 가능하다.

[0276] 본 발명의 촉매계는 또한 하기 화학식 C의 촉매를 사용하여 제조할 수 있다.

[0277] <화학식 C>

[0278] 

[0279] [식 중,

[0280] M은 루테늄 또는 오스뮴이고,

[0281] X^1 및 X^2는 동일하거나 상이할 수 있고, 음이온성 리간드이고,

[0282] R' 라디칼은 동일하거나 상이하고, 유기 라디칼이고,

[0283] Im은 치환 또는 비치환 이미다졸리딘 라디칼이고,

[0284] An은 음이온이다]

[0285] 상기 촉매는 대체로 공지되어 있다 (예를 들면, 문헌 [Angew. Chem, Int. Ed. 2004, 43, 6161-6165] 참조).

[0286] 화학식 C에서의 X^1 및 X^2는 화학식 B에서와 동일한 일반적인, 바람직한, 그리고 특히 바람직한 의미를 가질 수 있다.

[0287] 이미다졸리딘 라디칼 (Im)은 통상 화학식 A 및 B의 촉매 유형에서 이미 언급한 화학식 2a 또는 2b의 구조를 가지고, 또한 화학식 A 및 B의 촉매 유형에서 바람직한 것으로 언급된 모든 구조, 특히 화학식 5a 내지 5f의 구조를 가질 수 있다.

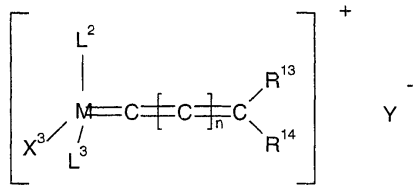
[0288] 화학식 C에서의 R' 라디칼은 동일하거나 상이하고, 각각 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{30}-알킬, C_5-C_{30}-시클로알킬 또는 아릴 라디칼이고, C_1-C_{30}-알킬 라디칼에는 하나 이상의 이중 또는 삼중 결합 또는 하나 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 산소 또는 질소가 임의로 삽입될 수 있다.

[0289] 아릴에는 골격 탄소수 6 내지 24의 방향족 라디칼이 포함된다. 골격 탄소수 6 내지 10의 바람직한 일환식, 이환식 또는 삼환식의 탄소환식 방향족 라디칼로는 페닐, 비페닐, 나프틸, 페난트레닐 또는 안트라세닐을 예로서 언급할 수 있다.

[0290] 화학식 C에서의 R' 라디칼은 바람직하게는 동일하고, 각각 페닐, 시클로헥실, 시클로펜틸, 이소프로필, o-톨릴, o-크실릴 또는 메시틸이다.

[0291] 본 발명의 촉매계에 적절한 추가 촉매는 하기 화학식 D의 촉매이다.

[0292] <화학식 D>

[0293] 

[0294] [식 중,

[0295] M은 루테늄 또는 오스뮴이고,

[0296] R^{13} 및 R^{14}은 각각 서로 독립적으로 수소, C_1-C_{20}-알킬, C_2-C_{20}-알케닐, C_2-C_{20}-알키닐, C_6-C_{24}-아릴, C_1-C_{20}-카르복실레이트, C_1-C_{20}-알콕시, C_2-C_{20}-알케닐옥시, C_2 -C_{20}-알키닐옥시, C_6-C_{24}-아릴옥시, C_2-C_{20}-알콕시카르보닐, C_1-C_{20}-알킬티오, C_1-C_{20}-알킬술포닐 또는 C_1-C_{20}-알킬술피닐이고,

[0297] X^3는 음이온성 리간드이고,

[0298] L^2는 일환식 또는 다환식의 여부에 상관없이 비-하전 π-결합 리간드이고,

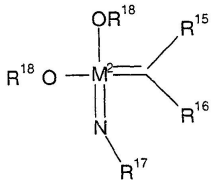
[0299] L^3는 포스핀, 술폰화 포스핀, 불화 포스핀, 3개 이하의 아미노알킬, 암모니오알킬, 알콕시알킬, 알콕시카르보닐알킬, 히드로카르보닐알킬, 히드록시알킬 또는 케토알킬기를 갖는 관능화 포스핀, 포스파이트, 포스피나이트, 포스포나이트, 포스핀 아민, 아르신, 스티빈, 에테르, 아민, 아미드, 이민, 술폭시드, 티오에테르 및 피리딘의 군으로부터의 리간드이고,

[0300] Y^-는 비-배위 음이온이고,

[0301] n은 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이다]

[0302] 본 발명의 촉매계에 사용하기에 적절한 추가 촉매는 하기 화학식 E의 촉매이다.

[0303] <화학식 E>

[0304] 

[0305] [식 중,

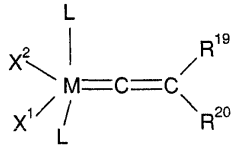
[0306] M^2는 몰리브덴 또는 텅스텐이고,

[0307] R^{15} 및 R^{16}은 동일하거나 상이하고, 각각 수소, C_1-C_{20}-알킬, C_2-C_{20}-알케닐, C_2-C_{20}-알키닐, C_6-C_{24}-아릴, C_1-C_{20}-카르복실레이트, C_1-C_{20}-알콕시, C_2-C_{20}-알케닐옥시, C_2-C_{20}-알키닐옥시, C_6-C_{24}-아릴옥시, C_2-C_{20}-알콕시카르보닐, C_1-C_{20}-알킬티오, C_1-C_{20}-알킬술포닐 또는 C_1-C_{20}-알킬술피닐이고,

[0308] R^{17} 및 R^{18}은 동일하거나 상이하고, 각각 치환 또는 할로겐-치환 C_1-C_{20}-알킬, C_6-C_{24}-아릴, C_6-C_{30}-아랄킬 라디칼 또는 이의 실리콘-함유 유사체이다]

[0309] 본 발명의 촉매계에 사용하기에 적절한 추가 촉매는 하기 화학식 F의 촉매이다.

[0310] <화학식 F>

[0311] 

[0312] [식 중,

[0313] M은 루테늄 또는 오스뮴이고,

[0314] X^1 및 X^2는 동일하거나 상이하고, 화학식 A 및 B에서의 X^1 및 X^2의 모든 의미를 가질 수 있는 음이온성 리간드이고,

[0315] L은 화학식 A 및 B에서의 L의 모든 일반적인 의미 및 바람직한 의미를 가질 수 있는 동일하거나 상이한 리간드이고,

[0316] R^{19} 및 R^{20}은 동일하거나 상이하고, 각각 수소 또는 치환 또는 비치환 알킬이다]

[0317] 따라서 본 발명의 촉매계는 복분해 촉매 및 화학식 1의 하나 이상의 염을 포함한다.

[0318] 본 발명은 추가로 본 발명의 촉매계의 복분해 반응에서의 용도를 제공한다.

[0319] 복분해 반응은 폐환 복분해 (RCM), 교차-복분해 (CM) 또는 개환 복분해 (ROMP)일 수 있다.

[0320] 본 발명의 촉매계는 바람직하게는 니트릴 고무의 복분해에 대해 사용된다. 이는 교차-복분해이다.

[0321] 본 발명의 촉매계에서, 복분해 촉매 및 화학식 1의 염(들)은 0.01:1 내지 10000:1, 바람직하게는 0.1:1 내지 1000:1, 특히 바람직하게는 0.5:1 내지 500:1의 염(들):복분해 촉매의 중량비로 사용된다.

[0322] 본 발명의 촉매계를 수득하기 위해서, 화학식 1의 염(들)을 용매 중에서 또는 용매 없이 복분해 촉매 또는 이의 용액에 첨가할 수 있다.

[0323] 화학식 1의 염(들)을 촉매 또는 이의 용액에 첨가시키는 용매 또는 분산 매체로는, 모든 공지된 용매를 사용하는 것이 가능하다. 염의 첨가가 효과적이기 위해, 염이 반드시 용매 중에서 높은 용해도를 가져야 할 필요는 없다. 바람직한 용매에는 아세톤, 벤젠, 클로로벤젠, 클로로포름, 시클로헥산, 디클로로메탄, 디옥산, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸 술폰, 디메틸 술폭시드, 메틸 에틸 케톤, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란 및 톨루엔이 포함되지만 이에 제한되는 것은 아니다. 용매는 바람직하게는 복분해 촉매에 대해 불활성이다.

[0324] 본 발명의 촉매계를 니트릴 고무의 복분해에 사용하는 경우, 화학식 1의 염(들)의 사용량은 분해될 고무를 기준으로 0.0001 phr 내지 50 phr, 바람직하게는 0.001 phr 내지 35 phr (phr = 고무 100 중량부 당 중량부) 범위이다.

[0325] NBR 복분해에 사용하기 위해서 역시 화학식 1의 염(들)을 용매 중에서 또는 용매 없이 복분해 촉매의 용액에 첨가할 수 있다. 이에 대한 대안으로서, 본 발명에 따른 전체 촉매계가 반응 혼합물에 존재하도록, 복분해 촉매 또한 첨가되어 있는 분해될 니트릴 고무의 용액에 화학식 1의 염(들)을 직접 첨가하는 것도 가능하다.

[0326] 사용된 니트릴 고무를 기준으로 한 복분해 촉매의 양은 특정 촉매의 성질 및 촉매 활성에 의존한다. 촉매의 사용량은 사용된 니트릴 고무를 기준으로 통상 1 내지 1000 ppm, 바람직하게는 2 내지 500 ppm, 특히 5 내지 250 ppm의 귀금속이다.

[0327] NBR 복분해는 코올레핀의 부재 또는 존재 하에 수행할 수 있다. 이는 바람직하게는 직쇄형 또는 분지형 C_2-C_{16}-올레핀이다. 적합한 코올레핀은, 예를 들면 에틸렌, 프로필렌, 이소부텐, 스티렌, 1-헥센 및 1-옥텐이다. 1-헥센 또는 1-옥텐을 사용하는 것이 바람직하다. 코올레핀이 액체일 경우 (예를 들어, 1-헥센의 경우처럼), 코올레핀의 양은 사용된 NBR을 기준으로 바람직하게는 0.2 내지 20 중량% 범위이다. 예를 들어 에틸렌의 경우처럼 코올레핀이 기체일 경우, 코올레핀의 양은 실온에서 반응 용기에 1×10^5 Pa 내지 1×10^7 Pa 범위의 압력, 바람직하게는 5.2×10^5 Pa 내지 4×10^6 Pa 범위의 압력이 구축되도록 선택된다.

[0328] 복분해 반응은 사용된 촉매를 비활성화시키지 않고 임의의 다른 방식으로 반응에 악영향을 주지도 않는 적합한 용매 중에서 수행할 수 있다. 바람직한 용매에는 디클로로메탄, 벤젠, 톨루엔, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 디옥산 및 시클로헥산이 포함되지만 이에 제한되는 것은 아니다. 특히 바람직한 용매는 클로로벤젠이다. 일부 경우에, 예를 들어 1-헥센의 경우처럼 코올레핀 그 자체가 용매로 기능할 수 있는 경우에는, 부가적인 추가 용매의 첨가는 생략할 수 있다.

[0329] 복분해의 반응 혼합물에 사용되는 니트릴 고무의 농도는 중요하지 않지만, 반응 혼합물의 과도하게 높은 점도 및 이와 연관된 혼합 문제로 인해서 반응이 악영향을 받지 않도록 주의해야 함은 당연하다. 반응 혼합물 중 NBR의 농도는 전체 반응 혼합물을 기준으로 바람직하게는 1 내지 20 중량% 범위, 특히 바람직하게는 5 내지 15 중량% 범위이다.

[0330] 복분해성 분해는 통상 10 내지 150 ℃ 범위의 온도, 바람직하게는 20 내지 100 ℃ 범위의 온도에서 수행한다.

[0331] 반응 시간은 다수의 인자, 예를 들면 NBR의 유형, 촉매의 유형, 사용된 촉매의 농도 및 반응 온도에 의존한다.

반응은 전형적으로는 통상의 조건 하에서 3 시간 내에 완료된다. 복분해의 진행은 표준 분석 방법, 예를 들면 GPC 측정 또는 점도의 측정에 의해서 모니터링될 수 있다.

[0332] 복분해 반응에 니트릴 고무 ("NBR")로, 하나 이상의 공액 디엔, 하나 이상의 α,β-불포화 니트릴 및 목적하는 경우 하나 이상의 추가 공중합성 단량체의 반복 단위를 포함하는 공중합체 또는 삼원공중합체를 사용하는 것이 가능하다.

[0333] 공액 디엔은 임의의 성질을 가질 수 있다. (C_4-C_6) 공액 디엔을 사용하는 것이 바람직하다. 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸부타디엔, 피페릴렌 또는 이들의 혼합물이 특히 바람직하다. 1,3-부타디엔 및 이소프렌 또는 이들의 혼합물이 매우 특히 바람직하다. 1,3-부타디엔이 특별히 바람직하다.

[0334] α,β-불포화 니트릴로는, 임의의 공지된 α,β-불포화 니트릴, 바람직하게는 (C_3-C_5) α,β-불포화 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다. 아크릴로니트릴이 특히 바람직하다.

[0335] 따라서, 특히 바람직한 니트릴 고무는 아크릴로니트릴 및 1,3-부타디엔의 공중합체이다.

[0336] 공액 디엔 및 α,β-불포화 니트릴 이외에, 당업자에게 공지된 하나 이상의 추가 공중합성 단량체, 예를 들면 α,β-불포화 모노카르복실산 또는 디카르복실산, 이들의 에스테르 또는 아미드를 사용하는 것이 가능하다. α,β-불포화 모노카르복실산 또는 디카르복실산으로는, 푸마르산, 말레산, 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하다. α,β-불포화 카르복실산의 에스테르로는, 이의 알킬 에스테르 및 알콕시알킬 에스테르를 사용하는 것이 바람직하다. α,β-불포화 카르복실산의 특히 바람직한 알킬 에스테르는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 및 옥틸 아크릴레이트이다. α,β-불포화 카르복실산의 특히 바람직한 알콕시알킬 에스테르는 메톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 에톡시에틸 (메트)아크릴레이트 및 메톡시에틸 (메트)아크릴레이트이다. 알킬 에스테르, 예를 들면 앞서 언급한 것과 알콕시알킬 에스테르, 예를 들면 앞서 언급한 형태의 혼합물을 사용하는 것 또한 가능하다.

[0337] 사용될 NBR 중합체 중 공액 디엔 및 α,β-불포화 니트릴의 비율은 넓은 범위 내에서 변할 수 있다. 공액 디엔의 비율 또는 합의 비율은 전체 중합체를 기준으로 통상 40 내지 90 중량% 범위, 바람직하게는 60 내지 85 중량% 범위이다. α,β-불포화 니트릴의 비율 또는 합의 비율은 전체 중합체를 기준으로 통상 10 내지 60 중량% 범위, 바람직하게는 15 내지 40 중량% 범위이다. 각 경우에 단량체의 비율은 합쳐서 100 중량% 이하이다. 추가 단량체는 전체 중합체를 기준으로 0 내지 40 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 30 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 이 경우에, 공액 디엔(들) 및/또는 α,β-불포화 니트릴(들)의 해당 비율은 추가 단량체의 비율에 의해서 대체되고, 각 경우에 모든 단량체의 비율은 합쳐서 100 중량% 이하이다.

[0338] 전술한 단량체의 중합에 의한 니트릴 고무의 제조는 당업자에게 적절하게 공지되어 있고, 중합체 문헌에 포괄적으로 기술되어 있다.

[0339] 본 발명의 목적으로 사용할 수 있는 니트릴 고무는 또한, 예를 들어 란세스 도이치란트 게엠베하사 (Lanxess Deutschland GmbH)로부터 상표명 페르부난® (Perbunan®) 및 크리낙® (Krynac®)의 제품으로서 시판중이다.

[0340] 복분해에 사용되는 니트릴 고무는 30 내지 70, 바람직하게는 30 내지 50 범위의 무니 점도 (100 ℃에서 ML 1+4)를 가진다. 이는 200,000 내지 500,000 범위, 바람직하게는 200,000 내지 400,000 범위의 중량 평균 분자량 M_w에 해당한다. 사용되는 니트릴 고무는 또한 2.0 내지 6.0 범위, 바람직하게는 2.0 내지 4.0 범위의 다분산 지수 PDI = M_w/M_n (여기서 M_w는 중량 평균 분자량이고 M_n은 수평균 분자량임)을 가진다.

[0341] 무니 점도의 측정은 ATSM 표준 D 1646에 따라 수행한다.

[0342] 본 발명에 따른 복분해 방법으로 수득한 니트릴 고무는 5 내지 30, 바람직하게는 5 내지 20 범위의 무니 점도 (100 ℃에서 ML 1+4)를 가진다. 이는 10,000 내지 200,000 범위, 바람직하게는 10,000 내지 150,000 범위의 중량 평균 분자량 M_w에 해당한다. 또한, 수득한 니트릴 고무는 1.5 내지 4.0 범위, 바람직하게는 1.7 내지 3 범위의 다분산 지수 PDI = M_w/M_n (여기서 M_n은 수평균 분자량임)을 가진다.

[0343] 본 발명의 촉매계 존재 하에서의 복분해성 분해에 이어, 수득한 분해된 니트릴 고무의 수소화를 수행할 수

있다. 이는 당업자에게 공지된 방식으로 수행할 수 있다.

[0344] 균질 또는 불균질 수소화 촉매를 사용하여 수소화를 수행하는 것이 가능하다. 또한, 동일계에서, 즉 이전에 복분해성 분해를 수행한 동일한 반응 용기에서 분해된 니트릴 고무를 단리할 필요없이 수소화를 수행하는 것도 가능하다. 수소화 촉매는 단순하게 반응 용기에 첨가된다.

[0345] 사용되는 촉매는 통상 로듐, 루테늄 또는 티타늄 기재이지만, 금속으로서 또는 바람직하게는 금속 화합물의 형태로 백금, 이리듐, 팔라듐, 레늄, 루테륨, 오스뮴, 코발트 또는 구리를 사용하는 것 또한 가능하다 (예를 들어, US-A-3,700,637, DE-A-25 39 132, EP-A-0 134 023, DE-A-35 41 689, DE-A-35 40 918, EP-A-0 298 386, DE-A-35 29 252, DE-A-34 33 392, US-A-4,464,515 및 US-A-4,503,196 참조).

[0346] 균질상에서 수소화에 적합한 촉매 및 용매는 이하에 기술되고 DE-A-25 39 132 및 EP-A-0 471 250에도 공지되어 있다.

[0347] 선택적 수소화는, 예를 들어 로듐- 또는 루테늄-함유 촉매의 존재 하에 달성될 수 있다. 예를 들어, 화학식 $(R^1_mB)_lMX_n$의 촉매를 사용하는 것이 가능한데, 식 중 M은 루테늄 또는 로듐이고, R^1 라디칼은 동일하거나 상이하고, 각각 C_1-C_8-알킬기, C_4-C_8-시클로알킬기, C_6-C_{15}-아릴기 또는 C_7-C_{15}-아랄킬기이다. B는 인, 비소, 황 또는 술폭시드기 S=O이고, X는 수소 또는 음이온, 바람직하게는 할로겐, 특히 바람직하게는 염소 또는 브롬이고, l은 2, 3 또는 4이고, m은 2 또는 3이고, n은 1, 2 또는 3, 바람직하게는 1 또는 3이다. 바람직한 촉매는 트리스(트리페닐포스핀)로듐(I) 클로라이드, 트리스(트리페닐포스핀)로듐(III) 클로라이드 및 트리스(디메틸술폭시드)로듐(III) 클로라이드 및 또한 화학식 $(C_6H_5)_3P)_4RhH$의 테트라키스(트리페닐포스핀)로듐 히드라이드 및 트리페닐포스핀이 트리시클로헥실포스핀에 의해 완전히 또는 부분적으로 대체된 상응하는 화합물이다. 촉매는 소량으로 이용될 수 있다. 중합체의 중량을 기준으로 0.01 내지 1 중량% 범위, 바람직하게는 0.03 내지 0.5 중량% 범위, 특히 바람직하게는 0.1 내지 0.3 중량% 범위의 양이 적절하다.

[0348] 통상적으로 R^1, m 및 B가 촉매에 대해 앞서 주어진 의미를 가지는 화학식 R^1_mB의 리간드인 조촉매와 함께 촉매를 사용하는 것이 적절하다. m은 3이고 B는 인이고 R^1 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있는 것이 바람직하다. 트리알킬, 트리시클로알킬, 트리아릴, 트리아랄킬, 디아릴-모노알킬, 디아릴-모노시클로알킬, 디알킬-모노아릴, 디알킬-모노시클로알킬, 디시클로알킬-모노아릴 또는 디시클로알킬-모노아릴 라디칼을 갖는 조촉매가 바람직하다.

[0349] 조촉매의 예는, 예를 들어 US-A-4,631,315에서 찾을 수 있다. 바람직한 조촉매는 트리페닐포스핀이다. 조촉매는 바람직하게는 수소화되는 니트릴 고무의 중량을 기준으로 0.3 내지 5 중량% 범위, 바람직하게는 0.5 내지 4 중량% 범위의 양으로 사용된다. 또한, 조촉매에 대한 로듐-함유 촉매의 중량비는 바람직하게는 1:3 내지 1:55 범위, 더 바람직하게는 1:5 내지 1:45 범위이다. 수소화되는 니트릴 고무 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 33 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 20 중량부, 매우 특히 바람직하게는 1 내지 5 중량부, 특히 2 초과 5 미만 중량부의 조촉매를 사용하는 것이 적절하다.

[0350] 상기 수소화의 실시는 US-A-6,683,136에서 당업자에게 충분하게 공지되어 있다. 이는 통상 톨루엔 또는 모노클로로벤젠과 같은 용매 중에서 수소화될 니트릴 고무를 100 내지 150 ℃ 범위의 온도 및 50 내지 150 bar 범위의 압력에서 2 내지 10시간 동안 수소로 처리함으로써 수행된다.

[0351] 본 발명의 목적에서, 수소화는 출발 니트릴 고무 중에 존재하는 이중 결합의 50% 이상, 바람직하게는 70 내지 100%, 특히 바람직하게는 80 내지 100% 정도까지의 반응이다.

[0352] 불균질 촉매를 사용하는 경우, 이는 통상, 예를 들어 탄소, 실리카, 칼슘 카르보네이트 또는 바륨 술페이트 상에 지지된 팔라듐 기재의 지지 촉매이다.

[0353] 수소화 종결 후, ASTM 표준 D 1646에 따라 측정시, 10 내지 50, 바람직하게는 10 내지 30 범위의 무니 점도(100 ℃에서 ML 1+4)를 갖는 수소화 니트릴고무가 수득된다. 이는 2,000 내지 400,000 g/mol 범위, 바람직하게는 20,000 내지 200,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량 M_w에 해당한다. 수득한 수소화 니트릴고무는 또한 1 내지 5 범위, 바람직하게는 1.5 내지 3 범위의 다분산 지수 PDI = M_w/M_n (여기서 M_w는 중량평균 분자량이고, M_n은 수평균 분자량임)을 가진다.

[0354] 놀랍게도 화학식 1의 염을 사용한 경우에는 니트릴 고무 복분해에서 구리염을 사용한 경우에 관찰되는 부정적 효과가 일어나지 않는다.

[0355] 그러나, 본 발명의 촉매계는 니트릴 고무의 복분해성 분해에 성공적으로 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다른 복분해 반응, 예를 들면 디에틸 디알릴 말로네이트의 폐환과 같은 폐환 복분해에 대해서도 보편적으로 사용될 수 있다.

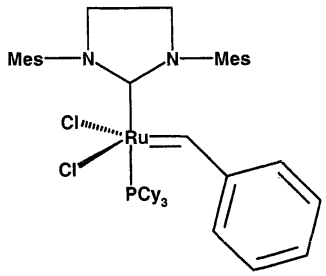
[0356] 촉매 및 화학식 1의 하나 이상의 염을 포함하는 신규 촉매계의 사용 결과로, 복분해 촉매의 양 및 이에 따른 귀금속의 양이 비슷한 반응 시간에 염 없이 촉매만 사용하는 유사한 복분해 반응에 비해 유의적으로 감소될 수 있다. 비슷한 귀금속 함량을 사용하는 경우에는, 반응 시간이 염 첨가에 의해서 실질적으로 단축된다. 촉매계를 니트릴 고무의 분해에 사용하는 경우, 유의적으로 더 낮은 분자량 M_w 및 M_n을 갖는 분해된 니트릴 고무를 수득할 수 있다.

[0357] **실시예**

[0358] 하기 실험은 촉매의 활성이 이를 염 첨가와 조합하여 사용하는 경우 증가할 수 있음을 보여준다.

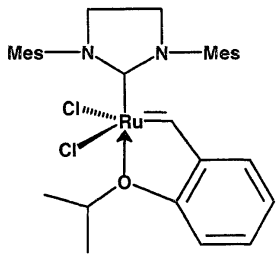
[0359] 상기 목적을 위해 하기 촉매를 사용하였다:

[0360] **"그루브스 II 촉매"**

[0361] 

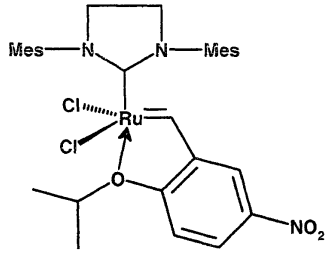
[0362] 그루브스 II 촉매는 마테리아사 (Materia, 미국 캘리포니아 파사데나 소재)에서 입수하였다.

[0363] **"호베이다 촉매"**

[0364] 

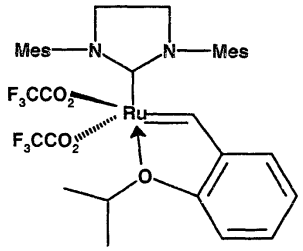
[0365] 호베이다 촉매는 알드리치사 (Aldrich)에서 제품 번호 569755로 입수하였다.

[0366] **"그렐라 촉매"**

[0367] 

[0368] 그렐라 촉매는 문헌 [J. Org. Chem. 2004, 69, 6894-6896]에 공개된 방법으로 제조하였다.

[0369] "부흐마이저 누이켄 (Buchmeiser Nuyken) 촉매"

[0370] 

[0371] 부흐마이저 누이켄 촉매는 문헌 [Chemistry European Journal 2004, 10(3), 777-785]에 기술되어 있는 바와 같이 제조하였다.

[0372] 니트릴 고무 ("NBR")의 복분해성 분해를 위한 일반 방법

[0373] 하기 시험 1 내지 6에 기술된 분해 반응은 란세스 도이치란트 게엠바하사의 니트릴 고무 페르부난® NT 3435를 사용하여 수행하였다. 상기 니트릴 고무는 하기 특성을 가진다:

[0374] 아크릴로니트릴 함량: 35 중량%

[0375] 무니 점도 (100 ℃에서 ML 1+4): 34 무니 단위

[0376] 잔류 수분 함량: 1.8 중량%

[0377] M_w: 240,000 g/mol

[0378] M_n: 100,000 g/mol

[0379] PDI (M_w/M_n): 2.4

[0380] 복분해성 분해는 각 경우에 사용 전 증류하고 실온에서 아르곤을 통과시킴으로써 불활성으로 만든 클로로벤젠 (이후 알드리치사의 "MCB"로서 언급됨) 293.3 g을 사용하여 수행하였다. NBR 40 g을 실온에서 10 시간에 걸쳐 클로로벤젠에 용해시켰다. 각 경우에 1-헥센 0.8 g (2 phr)을 NBR-함유 용액에 첨가하고 혼합물을 30분 동안 교반하여 균질화시켰다.

[0381] 복분해 반응은 하기 표 1에 지시한 양의 출발 물질을 사용하여 실온에서 수행하였다. Ru 촉매를 각 경우에 아르곤 하 실온에서 MCB 20 g에 용해시켰다. 촉매 용액 제조 후 즉시 MCB 중 NBR 용액에 촉매 용액을 첨가하였다. 하기 표 2에 지시한 반응 시간 후, 각 경우에 반응 용액으로부터 약 5 ml를 취하고, 즉시 에틸 비닐 에테르 약 0.2 ml와 혼합하여 반응을 중단시키고 이어서 알드리치사의 DMAc (N,N-디메틸아세트아미드) 5 ml로 희석시켰다. 각 경우에 용액 2 ml를 GPC 용기에 넣고 DMAc로 3 ml까지 희석시켰다. GPC 분석을 수행하기 전에, 각 경우에 테플론 (마체리-나겔사 (Machery-Nagel)의 크로마필 (Chromafil) PTFE 2.0 ㎛)으로 제조된 0.2 ㎛ 시린지 필터를 사용하여 용액을 여과하였다. 이어서, 워터스 (Waters) 장치 (Mod. 510)를 사용하여 GPC 분석을 수행하였다. 분석은 폴리머 래버러토리즈사 (Polymer Laboratories)의 4개 컬럼, 1) PLgel 5 ㎛ Mixed-C, 300×7.5 ㎜, 2) PLgel 5 ㎛ Mixed-C, 300×7.5 ㎜, 3) PLgel 3 ㎛ Mixed-E, 300×7.5 ㎜ 및 4) PLgel 3 ㎛ Mixed-E, 300×7.5 ㎜의 조합을 사용하여 수행하였다.

[0382] GPC 컬럼의 보정은 폴리머 스탠다즈 서비시즈사 (Polymer Standards Services)의 선형 폴리(메틸 메타크릴레이트)를 사용하여 수행하였다. 워터스사의 RI 검출기 (워터스 410)를 검출기로서 사용하였다. DMAc를 용리제로 사용하여 0.5 ml/분의 유속에서 분석하였다. GPC 곡선은 밀레니엄사 (Millenium)의 소프트웨어를 사용하여 평가하였다.

[0383] GPC 분석에 의해서 본래의 NBR 고무 (분해 전) 및 분해된 니트릴 고무 모두에 대해 하기 특성을 측정하였다:

[0384] M_w [kg/mol]: 중량 평균 몰 질량

[0385] M_n [kg/mol]: 수 평균 몰 질량

[0386] PDI: 몰 질량 분포 폭 (M_w/M_n)

표 1

시험	촉매	염		용매
		유형	양 [phr]	
1.01	그루브스(II)	-	-	-
1.02	그루브스(II)	LiBr	0.023	DMAC
1.03	그루브스(II)	LiBr	0.00475	DMAC
1.04	그루브스(II)	LiBr	0.5	-
1.05	그루브스(II)	LiBr	5.08	-
1.06	그루브스(II)	CsBr	12.45	-
1.07	그루브스(II)	LiCl	2.55	-
1.08	그루브스(II)	$[Bu_4N]^+Cl^-$	16.25	-
1.09	그루브스(II)	$[Bu_4N]^+Br^-$	18.85	-
1.10	그루브스(II)	$[Bu_4N]^+J^-$	21.60	-
1.11.	그루브스(II)	$[Bu_4P]^+Cl^-$	17.23	-
1.12.	그루브스(II)	$[Bu_4P]^+Br^-$	19.85	-
1.13	그루브스(II)	$[Ph_4P]^+Br^-$	24.53	-
1.14	그루브스(II)	$[Oc_4P]^+Br^-$	32.98	-
1.15	그루브스(II)	$[Bu_4N]^+SCN^-$	17.58	-
1.16	그루브스(II)	$[Oc_4N]^+Cl^-$	2.93	-
1.17	그루브스(II)	Na_2SO_4	8.30	
1.18	그루브스(II)	$LiNO_3$	4.03	-
1.19	그루브스(II)	$NaNO_2$	4.03	
2.01	호베이다	-	-	-
2.02	호베이다	LiBr	5.08	-
3.01	부흐마이저-누이켄	-	-	-
3.02	부흐마이저-누이켄	LiBr	5.08	-
4.01	그렐라	-	-	-
4.02	그렐라	LiBr	5.08	-
5.01	호베이다	-		
5.02	호베이다	CuCl	2.32	
6.01	그렐라	-	-	-
6.02	그렐라	CuCl	2.32	-

[0387]

[0388] **1.00. 그루브스 II 촉매를 사용하는 경우의 염 첨가**

[0389] 1.01. 비교 실험: 염 첨가 없는 그루브스 II 촉매

그루브스 II 촉매 (MW: 848.33 g/mol)			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
20	0.05	60	-	-	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	**30**	**60**	**185**	**425**	**1300**
M_w [kg/mol]	240	185	165	77	60	53
M_n [kg/mol]	100	84	78	38	35	29
PDI	2.4	2.13	2.11	2.03	1.71	1.82

[0390]

[0391] 1.02. 디메틸아세트아미드에 용해시킨 리튬 브로마이드 0.023 phr을 첨가한 그루브스 II 촉매

그루브스 II 촉매			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
20	0.05	60	LiBr	0.023	DMAc	5.0	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	**30**	**60**	**185**	**425**	**1300**
M_w [kg/mol]	240	140	78	42	23	22
M_n [kg/mol]	100	66	40	24	13	14
PDI	2.4	2.12	1.95	1.75	1.76	1.58

[0392]

[0393] 1.03. 디메틸아세트아미드에 용해시킨 리튬 브로마이드 0.00475 phr을 첨가한 그루브스 II 촉매

그루브스 II 촉매			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
20	0.05	60	LiBr	0.00475	DMAc	0.58	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	**30**	**60**	**185**	**425**	**1300**
M_w [kg/mol]	240	138	105	-	52	47
M_n [kg/mol]	100	69	56	-	31	28
PDI	2.4	2.0	1.88	-	1.68	1.7

[0394]

[0395] 1.04. 리튬 브로마이드 0.5 phr을 첨가한 그루브스 II 촉매

그루브스 II 촉매			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
20	0.05	60	LiBr	0.5	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	**30**	**60**	**185**	**425**	**1300**
M_w [kg/mol]	240	-	61	40	27	-
M_n [kg/mol]	100	-	34	25	16	-
PDI	2.4	-	1.7	1.6	1.7	-

[0396]

[0397] 1.05. 리튬 브로마이드 5.08 phr을 첨가한 그루브스 II 촉매

그루브스 II 촉매			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
20	0.05	60	LiBr	5.08	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	**30**	**60**	**185**	**425**	**1300**
M_w [kg/mol]	240	140	66	41	23	-
M_n [kg/mol]	100	78	40	24	13	-
PDI	2.4	2.12	1.95	1.71	1.76	-

[0398]

[0399] 1.06. 세슘 브로마이드 12.45 phr을 첨가한 그루브스 II 촉매

그루브스 II 촉매			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
20	0.05	60	CsBr	12.45	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	**30**	**60**	**185**	**425**	**1300**
M_w [kg/mol]	240	144	109	61	52	-
M_n [kg/mol]	100	64	55	35	25	-
PDI	2.4	2.25	1.99	1.77	2.06	-

[0400]

[0401] 1.07. 리튬 클로라이드 2.55 phr을 첨가한 그루브스 II 촉매

그루브스 II 촉매			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
20	0.05	60	LiCl	2.55	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	**30**	**60**	**185**	**425**	**1300**
M_w [kg/mol]	240	170	111	-	50	-
M_n [kg/mol]	100	75	54	-	29	-
PDI	2.4	2.3	2.1	-	1.7	-

[0402]

[0403] 1.08. 테트라부틸암모늄 클로라이드 16.25 phr을 첨가한 그루브스 II 촉매

그루브스 II 촉매			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
20	0.05	60	Bu_4NCl	16.25	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	**30**	**60**	**185**	**425**	**1300**
M_w [kg/mol]	240	-	91	51	38	-
M_n [kg/mol]	100	-	51	30	23	-
PDI	2.4	-	1.8	1.7	1.7	-

[0404]

[0405] 1.09. 테트라부틸암모늄 브로마이드 18.85 phr을 첨가한 그루브스 II 촉매

그루브스 II 촉매			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
20	0.05	60	Bu_4NBr	18.85	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	**30**	**60**	**185**	**425**	**1300**
M_w [kg/mol]	240	134	78	37	22	-
M_n [kg/mol]	100	70	45	21	13	-
PDI	2.4	1.91	1.73	1.75	1.75	-

[0406]

[0407] 1.10. 테트라부틸암모늄 요오다이드 21.6 phr을 첨가한 그루브스 II 촉매

그루브스 II 촉매			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
20	0.05	60	Bu_4NI	21.60	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	**30**	**60**	**185**	**425**	**1300**
M_w [kg/mol]	240	-	136	-	-	-
M_n [kg/mol]	100	-	64	-	-	-
PDI	2.4	-	2.14	-	-	-

[0408]

[0409] 1.11. 테트라부틸포스포늄 클로라이드 17.23 phr을 첨가한 그루브스 II 촉매

그루브스 II 촉매			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
20	0.05	60	Bu_4PCl	17.23	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	**30**	**60**	**185**	**425**	**1300**
M_w [kg/mol]	240	175	-	-	-	-
M_n [kg/mol]	100	83	-	-	-	-
PDI	2.4	2.11	-	-	-	-

[0410]

[0411] 1.12. 테트라부틸포스포늄 브로마이드 19.85 phr을 첨가한 그루브스 II 촉매

그루브스 II 촉매			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
20	0.05	60	Bu_4PBr	19.85	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	**30**	**60**	**185**	**425**	**1300**
M_w [kg/mol]	240	102	58	34	25	-
M_n [kg/mol]	100	48	32	20	14	-
PDI	2.4	2.14	1.84	1.69	1.73	-

[0412]

[0413] 1.13. 테트라페닐포스포늄 브로마이드 24.53 phr을 첨가한 그루브스 II 촉매

그루브스 II 촉매			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
20	0.05	60	Ph_4PBr	24.53	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	**30**	**60**	**185**	**425**	**1300**
M_w [kg/mol]	240	183	130	-	-	-
M_n [kg/mol]	100	84	66	-	-	-
PDI	2.4	2.1	2.0	-	-	-

[0414]

[0415] 1.14. 테트라옥틸포스포늄 브로마이드 32.98 phr을 첨가한 그루브스 II 촉매

그루브스 II 촉매			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
20	0.05	60	Oc_4PBr	32.98	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	30	60	185	425	1300
M_w [kg/mol]	240	170	85	44	30	-
M_n [kg/mol]	100	72	49	25	18	-
PDI	2.4	2.37	1.73	1.78	1.65	-

[0416]

[0417] 1.15. 테트라부틸암모늄 티오시아네이트 17.58 phr을 첨가한 그루브스 II 촉매

그루브스 II 촉매			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
20	0.05	60	Bu_4NSCN	17.58	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	30	60	185	425	1300
M_w [kg/mol]	240	-	159	-	-	-
M_n [kg/mol]	100	-	71	-	-	-
PDI	2.4	-	2.25	-	-	-

[0418]

[0419] 1.16. 테트라옥틸암모늄 클로라이드 2.93 phr을 첨가한 그루브스 II 촉매

그루브스 II 촉매			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
20	0.05	60	Oc_4NCl	2.93	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	30	60	185	425	1300
M_w [kg/mol]	240	149	112	57	40	-
M_n [kg/mol]	100	69	56	35	22	-
PDI	2.4	2.2	2.0	1.7	1.8	-

[0420]

[0421] 1.17. 나트륨 술페이트 8.3 phr을 첨가한 그루브스 II 촉매

그루브스 II 촉매			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
20	0.05	60	Na_2SO_4	8.30	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	**30**	**60**	**185**	**425**	**1300**
M_w [kg/mol]	240	110	78	55	47	-
M_n [kg/mol]	100	55	44	30	26	-
PDI	2.4	2.0	1.8	1.8	1.8	-

[0422]

[0423] 1.18. 리튬 니트레이트 4.03 phr을 첨가한 그루브스 II 촉매

그루브스 II 촉매			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
20	0.05	60	$LiNO_3$	4.03	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	**30**	**60**	**185**	**425**	**1300**
M_w [kg/mol]	240	182	106	66	57	-
M_n [kg/mol]	100	75	53	37	32	-
PDI	2.4	2.43	2.00	1.78	1.78	-

[0424]

[0425] 1.19. 나트륨 니트라이트 4.03 phr을 첨가한 그루브스 II 촉매

그루브스 II 촉매			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
20	0.05	60	$NaNO_2$	4.03	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	**30**	**60**	**185**	**425**	**1300**
M_w [kg/mol]	240	184	133	-	56	-
M_n [kg/mol]	100	77	63	-	32	-
PDI	2.4	2.38	2.11	-	1.75	-

[0426]

[0427] 시험 1.02. 내지 1.19.에서 염 첨가의 결과로, 분자량 M_w 및 M_n은 염 첨가 없는 비교 실험 (시험 1.01)에 비해서 유의적으로 감소되었다. 따라서, 염 첨가는 그루브스 II 촉매의 효율을 향상시킨다. 추가로, 시험 1.02. 내지 1.19.에서 수득한 분해된 니트릴 고무는 겔이 아니었다.

[0428] **2.00. 호베이다 촉매를 사용하는 경우의 염 첨가**

[0429] 2.01. 비교 실험: 염 첨가 없는 호베이다 촉매

호베이다 촉매 (MW: 626.14 g/mol)			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
8	0.02	32.3	-	-	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	30	60	185	425	1300
M_w [kg/mol]	240	85	60	58	55	-
M_n [kg/mol]	100	50	32	31	31	-
PDI	2.4	1.7	1.9	1.8	1.7	-

[0430]

[0431] 2.02. 리튬 브로마이드 5.08 ppm을 첨가한 호베이다 촉매

호베이다 촉매 (MW: 626.14 g/mol)			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
8	0.02	32.3	LiBr	5.08	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	30	60	185	425	1300
M_w [kg/mol]	240	60	36	28	25	-
M_n [kg/mol]	100	26	20	15	15	-
PDI	2.4	2.3	1.8	1.9	1.7	-

[0432]

[0433] 시험 2.02에서 염 첨가의 결과로, 분자량 M_w 및 M_n이 염 첨가 없는 비교 실험 (시험 2.01.)에 비해서 유의적으로 감소되었다. 따라서, 염 첨가는 호베이다 촉매의 효율을 향상시킨다. 추가로, 시험 2.02.에서 수득한 분해된 니트릴 고무는 겔이 아니었다.

[0434] **3.00. 부흐마이저-누이켄 촉매를 사용하는 경우의 염 첨가**

[0435] 3.01. 비교 실험: 염 첨가 없는 부흐마이저-누이켄 촉매

부흐마이저-누이켄 촉매 (MW: 781.14 g/mol)			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
36.8	0.0092	119	-	-	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	30	60	185	425	1300
M_w [kg/mol]	240	221	219	185	170	-
M_n [kg/mol]	100	79	78	62	58	-
PDI	2.4	2.8	2.8	2.9	2.9	-

[0436]

[0437] 3.02. 리튬 브로마이드 5.08 phr을 첨가한 부흐마이저-누이켄 촉매

부흐마이저-누이켄 촉매			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
36.8	0.0092	119	LiBr	5.08	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	30	60	185	425	1300
M_w [kg/mol]	240	117	43	23	17	-
M_n [kg/mol]	100	50	24	14	10	-
PDI	2.4	2.3	1.8	1.6	1.6	-

[0438]

[0439] 시험 3.02.에서 염 첨가의 결과로, 분자량 M_w 및 M_n이 염 첨가 없는 비교 실험 (시험 3.01.)에 비해서 유의적으로 감소되었다. 따라서, 염 첨가는 부흐마이저-누이켄 촉매의 효율을 향상시킨다. 추가로, 시험 3.02.에서 수득한 분해된 니트릴 고무는 겔이 아니었다.

[0440] **4.00. 그렐라 촉매를 사용하는 경우의 염 첨가**

[0441] 4.01. 비교 실험: 염 첨가 없는 그렐라 촉매

그렐라 촉매 (MW: 671.13 g/mol)			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
15.8	0.0395	23.8	-	-	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	30	60	185	425	1300
M_w [kg/mol]	240	37	35	33	31	-
M_n [kg/mol]	100	23	22	22	20	-
PDI	2.4	1.61	1.59	1.50	1.55	-

[0442]

[0443] 4.02. 리튬 브로마이드 5.08 phr을 첨가한 그렐라 촉매

그렐라 촉매 (MW: 671.13 g/mol)			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
15.8	0.0395	23.8	LiBr	5.08	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	30	60	185	425	1300
M_w [kg/mol]	240	33	31	29	24	-
M_n [kg/mol]	100	21	20	19	16	-
PDI	2.4	1.57	1.55	1.53	1.50	-

[0444]

[0445] 시험 4.02.에서 염 첨가의 결과로, 분자량 M_w 및 M_n이 염 첨가 없는 비교 실험 (시험 4.01.)에 비해서 감소되었다. 따라서, 염 첨가는 그렐라 촉매의 효율을 향상시킨다. 추가로, 시험 4.02.에서 수득한 분해된 니트릴 고무는 겔이 아니었다.

[0446] **5.00. 비교 실험: CuCl 2.32 phr의 첨가 및 미첨가 호베이다 촉매**

[0447] 5.01. CuCl을 첨가하지 않은 호베이다 촉매

호베이다 촉매 (MW: 626.14 g/mol)			염 첨가				온도
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
14.7	0.0368	2.37	-	-	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	30	60	185	425	1300
M_w [kg/mol]	240	42	42	41	39	-
M_n [kg/mol]	100	28	24	23	23	-
PDI	2.4	1.5	1.75	1.78	1.69	-

[0448]

[0449] 5.02. 구리(I) 클로라이드 2.32 phr을 첨가한 호베이다 촉매

호베이다 촉매 (MW: 626.14 g/mol)			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
14.7	0.0368	2.37	CuCl	2.32	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	30	60	185	425	1300
M_w [kg/mol]	240	104	92	90	93	-
M_n [kg/mol]	100	58	54	53	54	-
PDI	2.4	1.79	1.70	1.69	1.72	-

[0450]

[0451] 시험 5.01.과 5.02.의 비교로부터, 호베이다 촉매를 사용하는 복분해성 분해는 첨가제를 완전히 생략한 경우보다 CuCl 첨가의 결과로 훨씬 더 악화됨을 알 수 있었다. CuCl을 첨가한 경우, 동일한 반응 시간 후 평균 분자량 M_w 및 또한 M_n 둘 다 염 첨가 없이 달성된 M_w 및 M_n의 값에 비해 2배 이상이었다.

[0452] **6.00. 비교 실험: CuCl 2.32 phr 의 첨가 및 미첨가 그렐라 촉매**

[0453] 6.01. 염을 첨가하지 않은 그렐라 촉매

그렐라 촉매 (MW: 671.13 g/mol)			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
15.8	0.0395	2.38	-	-	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	30	60	185	425	1300
M_w [kg/mol]	240	37	35	33	31	-
M_n [kg/mol]	100	23	22	22	20	-
PDI	2.4	1.61	1.59	1.50	1.55	-

[0454]

[0455] 6.02. CuCl 2.32 phr을 첨가한 그렐라 촉매

그렐라 촉매 (MW: 671.13 g/mol)			염 첨가				온도
			염		용매		
양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
15.8	0.0395	2.38	CuCl	2.32	-	-	23

분석 데이타	반응 시간 [분]					
	0	30	60	185	425	1300
M_w [kg/mol]	240	101	96	94	100	-
M_n [kg/mol]	100	58	53	55	58	-
PDI	2.4	1.74	1.81	1.71	1.72	-

[0456]

[0457] 시험 6.01.과 6.02.의 비교로부터, 그렐라 촉매를 사용하는 복분해성 분해는 첨가제를 완전히 생략한 경우보다 CuCl 첨가의 결과로 훨씬 악화됨을 알 수 있었다. CuCl을 첨가한 경우, 동일한 반응 시간 후 평균 분자량 M_w 및 또한 M_n 둘 다 염 첨가 없이 달성된 M_w 및 M_n의 값에 비해 2배 이상이었다.

[0458] **실시예 7: 디에틸 디알릴말로네이트의 폐환 복분해를 위한 LiBr의 사용**

[0459] 디에틸 디알릴말로네이트의 폐환 복분해는 한번은 첨가 없이, 한번은 LiBr 1 mg을 첨가하여 수행하였고 (실시예 7.01 및 7.02), 또한 한번은 첨가 없이, 한번은 CsBr 1 mg을 첨가하여 수행하였다 (실시예 8.01 및 8.02).

[0460] 실험을 수행하기 위해서, 각 경우에 그루브스 II 촉매 10 mg을 NMR 관에 넣었다. LiBr (실시예 7.02) 또는 CsBr (실시예 8.02)을 첨가하여 수행하는 본 발명에 따른 실시예에서, 그루브스 II 촉매 (10 mg)에 더하여 LiBr 1 mg 또는 CsBr 1 mg을 NMR 관에 계량투입하였다. 이어서, 실온에서 시린지를 사용하여 우선 클로로벤젠 0.3 ml 및 이어서 $CDCl_3$ 0.2 ml를 첨가하였다. 진탕시켜 NMR 관의 내용물을 혼합하였다. 각 경우 2분 후에, 디에틸 디알릴말로네이트 0.15 ml를 시린지를 사용하여 첨가하였다. 실온에서 ^{1}H-NMR 분광법에 의해 반응 상태를 측정하였다.

[0461] 하기 표는 디에틸 디알릴말로네이트의 폐환 복분해에 대한 LiBr 첨가의 가속효과를 명확하게 보여준다.

	염 첨가 안함 (7.01)	염 첨가함 (7.02) LiBr 1 mg
시간 [분]	전환율 [%]	전환율 [%]
0	0	0
30	21.3	55.4
60	57.7	100

[0462]

[0463] **실시예 8: 디에틸 디알릴말로네이트의 폐환 복분해를 위한 CsBr의 사용**

[0464] LiBr 1 mg 대신에 CsBr 1 mg을 사용하여 실시예 7과 유사한 방식으로 실험을 수행하였다.

	염 첨가 안함 (8.01)	염 첨가함 (8.02) CsBr 1 mg
시간 [분]	전환율 [%]	전환율 [%]
0	0	0
15	13.4	16.5
30	25.3	40.3
60	46.5	68.9
90	71.9	84.7
150	96.2	100

[0465]

발명의 효과

[0466] 촉매 및 화학식 1의 하나 이상의 염을 포함하는 신규 촉매계의 사용 결과로, 복분해 촉매의 양 및 이에 따른 귀금속의 양이 비슷한 반응 시간에 염 없이 촉매만 사용하는 유사한 복분해 반응에 비해 유의적으로 감소될 수 있

다. 비슷한 귀금속 함량을 사용하는 경우에는, 반응 시간이 염 첨가에 의해서 실질적으로 단축된다. 촉매계를 니트릴 고무의 분해에 사용하는 경우, 유의적으로 더 낮은 분자량 M_w 및 M_n을 갖는 분해된 니트릴 고무를 수득할 수 있다.