(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C08G 61/08 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년02월27일
(11) 등록번호 10-0687963
(24) 등록일자 2007년02월21일

(21) 출원번호	10-2001-7009927	(65) 공개번호	10-2001-0089637
(22) 출원일자	2001년08월06일	(43) 공개일자	2001년10월06일
심사청구일자	2005년02월04일		
번역문 제출일자	2001년08월06일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2000/003060	(87) 국제공개번호	WO 2000/46267
국제출원일자	2000년02월04일	국제공개일자	2000년08월10일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탐, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터어키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탐, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장

60/118,936	1999년02월05일	미국(US)
09/497,356	2000년02월03일	미국(US)

(73) 특허권자
스미토모 베이클라이트 가부시키가이샤
일본 도쿄도 시나가와쿠 히가시시나가와 2쵸메 5반 8고

(72) 발명자
자야라만,사이쿠마르
미국44087오하이오트윈스버그웨이우드드라이브12185

비카리,리차드
미국44136오하이오스트롱스빌헌팅톤파크드라이브9937

로데스,래리,에프.
미국44224오하이오실버레이크빈센트로드3036

(74) 대리인 남상선

심사관 : 신귀임

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 노르보르넨 설폰아미드 중합체를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 노르보르넨 설폰아미드로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 중합체에 관한 것이다. 이들은 노르보르넨, 에틸렌, 아크릴레이트 또는 이산화황 또는 일산화탄소와 같은 하나 이상의 보조단량체를 가지는 공중합체를 포함하는 부가 중합체일 수 있다. 상기 단량체는 단일 또는 다성분 제 VIII족 촉매를 사용하여 중합될 수 있다. 또한 노르보르넨 설폰아미드는 공지된 상호치환 촉매를 사용하여 ROMP 중합체를 형성할 수 있다. 바람직하게는 이 ROMP 중합체는 수소화되어 더욱 안정한 중합체를 제공할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1.

노르보르넨 설폰아미드로부터 유도된 반복 단위를 가진 부가 중합체를 제조하는 방법으로서,

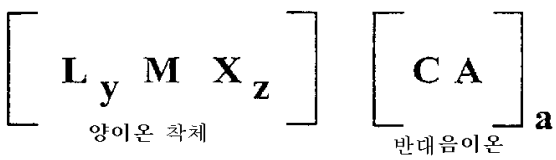
제 VIII족 금속 촉매의 존재하에서 하나 이상의 노르보르넨 설폰아미드 및 임의적으로 에틸렌, 설폰아미드기가 없는 노르보르넨, 아크릴레이트, 말레산 무수물, 이산화황(SO_2) 및 일산화탄소(CO)를 중합시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 촉매가 단일 성분 시스템임을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제 2항에 있어서, 단일 성분 시스템이 제 VIII족 금속 양이온 착체, 및 하기 화학식으로 표시되는 약하게 배위결합된 반대음이온을 포함함을 특징으로 하는 방법:

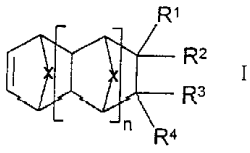


상기 식에서,

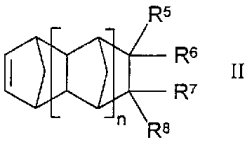
L은 1, 2 또는 3개의 π-결합을 포함하는 리간드를 나타내고; M은 제 VIII족 전이 금속을 나타내고; X는 1개의 σ-결합 및 0 내지 3개의 π-결합을 포함하는 리간드를 나타내고; y는 0, 1 또는 2이고, z는 0 또는 1이고(단, y 및 z는 동시에 모두 0이 될 수 없고, y가 0인 경우, a는 2이고 y가 1인 경우, a는 1이다); CA는 약하게 배위결합된 반대음이온이다.

청구항 4.

제 3항에 있어서, 하기 화학식(I)을 가지는 노르보르넨 설폰아미드 단량체, 및 임의로 하기 화학식(II)로 표시되는 하나 이상의 노르보르넨-타입 단량체, 말레산 무수물, 이산화황(SO_2), 일산화탄소(CO) 및 아크릴레이트를 부가 중합시킴을 특징으로 하는 방법:



I



II

상기 식에서,

- x는 산소; 수소 또는 선형 또는 분지형 C_{1-10} 알킬이 결합되어 있는 질소; 황; 또는 화학식 $-(CH_2)_{n'}-$의 메틸렌기를 나타내고; n'는 1 내지 5의 정수이고;

- R^1 및 R^4는 독립적으로 수소, 선형 및 분지형 C_1-C_{20} 알킬을 나타내고;

- R^2 및 R^3는 독립적으로 수소, 선형 및 분지형 C_1-C_{20} 알킬 또는 설폰아미드기를 나타내고, 단, R^2 및 R^3 중 하나 이상은 하기 화학식의 펜던트 설폰아미드기이거나

$$-A-NR'SO_2R'' \text{ 및 } -A-SO_2NR'R'''$$

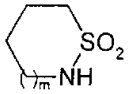
(상기 식에서,

R'는 수소, 선형 및 분지형 트리(C_1-C_{10})알킬실릴, $-C(O)CF_3$, -C(O)OR 및 -OC(O)OR을 나타내고, 여기서 R은 선형 및 분지형 C_1-C_{10} 알킬, 선형 및 분지형 C_1-C_{10} 할로알킬, 치환되거나 비치환된 C_6-C_{14} 아릴 및 치환되거나 비치환된 C_7-C_{20} 아르알킬이고;

R''는 선형 및 분지형 C_1-C_{10} 알킬, 선형 및 분지형 C_1-C_{10} 할로알킬, -C(O)OR, $-(CHR^{1'})_{n''}-OR$, $-(CHR^{1'})_{n''}-C(O)R$, 치환되거나 비치환된 C_3 내지 C_8 사이클로알킬, 2개 내지 8개의 탄소 원자(카르보닐의 탄소는 제외함)를 가진 사이클릭 에스테르(락톤), 4개 내지 8개의 탄소 원자(카르보닐의 탄소는 제외함)를 가진 사이클릭 케톤, 4개 내지 8개의 탄소 원자를 가진 사이클릭 에테르 및 사이클릭 디에테르를 나타내고, 여기서 $R^{1'}$은 수소, 선형 또는 분지형 C_1-C_{10} 알킬, 및 염소와 불소를 포함하는 할로겐을 나타내고, n''는 1 내지 10의 정수를 나타내고, R은 상기에서 정의한 바와 같으며;

R'''는 수소, 선형 및 분지형 C_1-C_{10} 알킬, 선형 및 분지형 C_1-C_{10} 할로알킬, -C(O)OR, $-(CHR^{1'})_{n''}-OR$, $-(CHR^{1'})_{n''}-C(O)R$, 치환되거나 비치환된 C_3 내지 C_8 사이클로알킬, 2개 내지 8개의 탄소 원자(카르보닐의 탄소는 제외함)를 가진 사이클릭 에스테르(락톤), 4개 내지 8개의 탄소 원자(카르보닐의 탄소는 제외함)를 가진 사이클릭 케톤, 4개 내지 8개의 탄소 원자를 가진 사이클릭 에테르 및 사이클릭 디에테르, 여기서 R, $R^{1'}$는 상기 정의한 바와 같고 n''는 상기 정의한 바와 같다);

- R^2 와 R^3를 이들이 결합되어 있는 두 개의 고리 탄소 원자와 함께 결합시킴으로써 하기 화학식의 헤테로사이클릭 고리를 형성시켜 이루어진 사이클릭 설폰아미드기이고



(상기 식에서, m은 1 내지 3의 정수이다);

- R^5 내지 R^8은 독립적으로 하이드로카르빌 또는 작용성 치환기를 나타내고;

- n은 0, 1 또는 그 이상의 정수이다.

청구항 5.

제 4항에 있어서, 촉매가 하기 화학식으로 표시됨을 특징으로 하는 방법:

$$E_nNi(C_6F_5)_2$$

상기 식에서, n은 1 또는 2이고, E는 중성의 2 전자 공여 리간드이다.

청구항 6.

제 4항에 있어서, n이 0 내지 5의 정수이고 설폰아미드기가 $-NR'SO_2R''$인 경우에만 -A-가 하기 화학식들로부터 선택된 2가의 라디칼임을 특징으로 하는 방법:

(a) $-(CR^{1'}R^{2'})_{n''}-$;

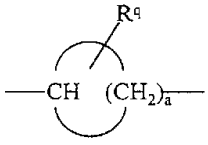
(b) $-(CHR^{1'})_{n''}O(CHR^{1'})_{n''}-$;

(c) $-(CHR^{1'})_{n''}C(O)O(CHR^{1'})_{n''}-$;

(d) $-(CHR^{1'})_{n''}C(O)(CHR^{1'})_{n''}-$;

(e) $-(CHR^{1'})_{n''}OC(O)-$, (여기에서, n"는 1 내지 10의 정수를 나타내고; $R^{1'}$ 및 $R^{2'}$는 독립적으로 수소, 선형 및 분지형 C_1-C_{10} 알킬 및 할로겐을 나타내고; R' 및 R"는 상기 정의한 바와 같다);

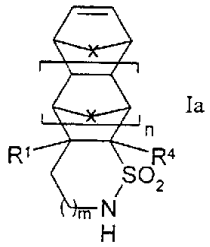
(f) 하기 화학식으로 표시되는 2가의 사이클로알킬 라디칼:



(상기 식에서, "a"는 2 내지 7의 정수이고, 임의적으로 R^q는, 존재하는 경우, 선형 및 분지형 C_1-C_{10} 알킬기, 선형 및 분지형 C_1-C_{10} 할로알킬, 및 할로겐을 나타낸다)

청구항 7.

제 5항에 있어서, 노르보르넨 설폰아미드 단량체가 하기 구조식으로 표시됨을 특징으로 하는 방법:



청구항 8.

제 3항에 있어서, 리간드 L이 C_2 내지 C_{12} 모노올레핀 부분, C_4 내지 C_{12} 디올레핀 부분 또는 C_6 내지 C_{20} 방향족 부분이고; M이 니켈, 팔라듐, 코발트, 백금, 철 및 루테늄으로 구성된 군으로부터 선택되고;

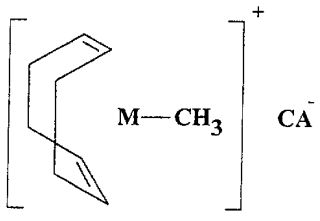
X가 (i) 양이온 착체내의 금속에 금속-탄소 단일 결합(비결합)을 제공하는 부분 또는 (ii) 양이온 착체내의 금속에 금속 탄소 단일 결합 및 단일 내지 삼중 결합을 제공하는 부분으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

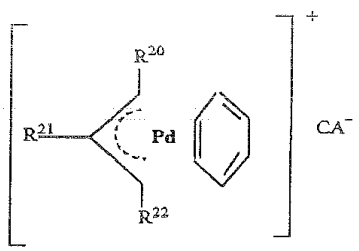
제 3항에 있어서, 중합이 할로겐화된 지방족 탄화수소 용매 및 방향족 용매로부터 선택된 용매 중에서 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

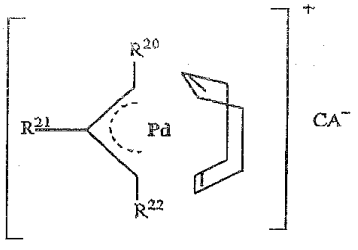
제 3항에 있어서, 단일 성분 촉매가 다음 구조식으로 구성된 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법:



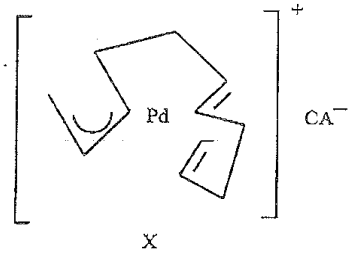
VII



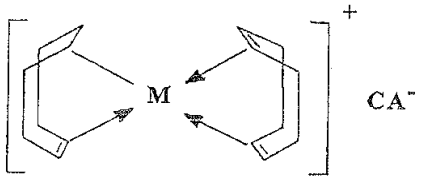
VIII



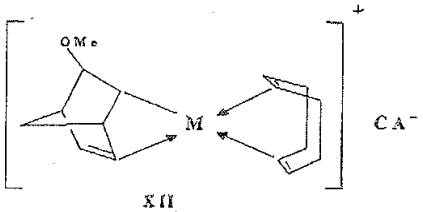
IX



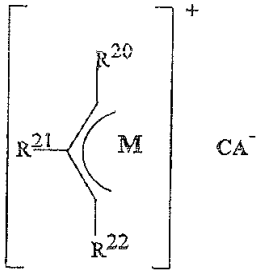
X



XI



XII



XIII

;

상기 식에서, M은 팔라듐 또는 니켈이고; R^{20}, R^{21} 및 R^{22}는 각각 독립적으로 수소, 분지형 또는 비분지형 (C_1 내지 C_5)알킬, (C_6 내지 C_{14})아릴, (C_7 내지 C_{10})아르알킬, $-COOR^{16}$, $-(CH_2)_nOR^{16}$, Cl 및 (C_5 내지 C_6)사이클로지방족이고(여기서 R^{16}은 (C_1 내지 C_5)알킬이다), n은 1 내지 5이고 임의적으로, R^{20}, R^{21} 및 R^{22} 중 임의의 2개는 서로 결합하여 단일 사이클릭- 또는 다중-사이클릭 고리 구조를 형성한다.

청구항 11.

제 1항에 있어서, 촉매가 다성분 시스템임을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

제 11항에 있어서, 다성분 시스템이 (a) 제 VIII족 금속 이온 공급원, 및 하나 이상의 (b) 유기금속 조촉매 및 (c) 루이스 산, 브뢴스테드 강산, 할로겐화된 화합물 및 전자 공여체로 구성된 군으로부터 선택된 제 3의 성분을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

제 12항에 있어서, (a) 제 VIII족 금속이 니켈, 팔라듐, 코발트, 철 및 루테늄으로 구성된 군으로부터 선택되고; (b) 조촉매가 유기알루미늄 화합물, 디알킬 아연 화합물, 디알킬 마그네슘 화합물 및 알킬리튬 화합물로 구성된 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제 13항에 있어서, 촉매 시스템에 악영향을 미치지 않으며 단량체에 대한 용매인 유기 용매의 존재하에서 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

제 14항에 있어서, 용매가 지방족 (비극성) 탄화수소, 지환족 탄화수소, 방향족 화합물 및 할로겐화된 (극성) 지방족 탄화수소로 구성된 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.

제 14항에 있어서, 제 VIII족 금속이 니켈 또는 팔라듐이고, 조촉매가 하기 화학식으로 표시되는 유기알루미늄 화합물임을 특징으로 하는 방법:

$$AIR^{32}_{3-x}Q_x$$

상기 식에서, R^{32}는 독립적으로 선형 및 분지형 (C_1 내지 C_{20})알킬, (C_6 내지 C_{24})아릴, (C_7 내지 C_{20})아르알킬, (C_3 내지 C_{10})사이클로알킬을 나타내고; Q는 할로겐화물 또는 슈도할로겐화물, 선형 및 분지형 (C_1 내지 C_{20})알콕시, (C_6 내지 C_{24})아릴옥시이고; x는 0 내지 2.5이다.

청구항 17.

하나 이상의 노르보르넨 설폰아미드, 및 임의로 알킬 노르보르넨 및 치환된 하나 이상의 작용기를 가진 노르보르넨으로부터 선택된 추가의 단량체로부터 개환 중합체를 제조하는 방법으로서, 상호치환 촉매의 존재하에서 단량체를 중합시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 18.

제 17항에 있어서, 상호치환 촉매가 단일 성분 루테늄 또는 오스뮴 금속 카르벤 착체임을 특징으로 하는 방법.

청구항 19.

제 18항에 있어서, 중합이 할로탄화수소 용매중에서 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 20.

제 18항에 있어서, 생성된 개환 중합체가 수소화됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 21.

제 20항에 있어서, 중합 및 수소화가 비스(트리사이클로헥실포스핀) 벤질리딘 루테늄의 존재하에서 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 22.

C_1-C_{10} 알킬 노르보르넨 설폰아미드로부터 유도된 제 1 반복 단위, 및 C_1-C_{10} 알킬 노르보르넨으로부터 유도된 제 2 반복 단위를 가지는 부가 중합체를 제조하는 방법으로서, 톨루엔 중 알릴팔라듐트리시클로헥실포스핀 트리플루오로아세테이트 및 리튬 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트 2,5-디에틸에테르의 혼합물로부터 형성된 촉매의 존재하에 하나 이상의 상기 C_1-C_{10} 알킬 노르보르넨 설폰아미드와 하나 이상의 상기 C_1-C_{10} 알킬 노르보르넨을 중합시키는 것을 포함하는 방법.

명세서

배경기술

특정 페닐 설폰아미드 중합체는 적어도 1960년대 후반이래로 공지되어 있었다. 문헌(R.W. Angelo et al., **IBM** Technical Disclosure Bulletin, vol. 11, No. 7(Dec. 1968))에는 m-벤젠 디설포닐 클로라이드를 헥사메틸렌 디아민과 축합하여 페닐 설폰아미드 중합체를 형성하는 것이 기술되어 있다. 상기 문헌에는 또한 이후 폴리스티렌을 설폰아미드 결합과 가교시키고, 이어서 상응하는 설폰산 또는 산 클로라이드를 형성하도록 처리될 수 있고, 헥사메틸렌 디아민과 같은 디아민으로 처리되는 경우에는 폴리스티렌 설폰아미드를 형성하는 것이 기술되어 있다.

EP 0 731 388 A2(유럽 특허 출원 공개, 1996.9.11.)에는 스티릴 및 메타크릴 기재 설폰아미드 함유 중합체가 기재되어 있다. 문헌(T. X. Neenan et al., **Microelectronics Technology**, ACS Symposium Series 614(April 2-6, 1995), pp. 194-206)에는 또한 스티릴메틸설폰아미드가 논의되어 있다. 이들 특이적 중합체는 포토레지스트(photoresist)로서 유용한 것으로 전해지나, 프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트와 같은 포토레지스트 적합성 용매에 쉽게 용해되지 않기 때문에 결함을 갖는다. WO 97/33198(PCT 특허 출원 공개: 1997.9.12.)에는 노르보르넨 타입 단량체의 부가 타입 중합체가 기재되어 있으며, 이중 일부는 카르복실기 또는 에스테르와 같은 작용기를 함유하고 있으며, 상기 중합체는 제 8족 금속 촉매의 존재 하에서 이러한 단량체를 중합시키므로써 수득될 수 있다. EP 0 789 278 A2(유럽 특허 출원 공개: 1997.8.13)에는 설폰아미드 이외의 작용성 치환기를 함유할 수 있는 노르보르넨 타입 단량체를 널리 공지된 상호치환(metathesis) 촉매를 사용하여 중합하므로써 수득된 ROMP 중합체가 기재되어 있다. EP 0 794 458 A2(유럽 특허 출원 공개: 1997.9.10)에는 자유 라디칼 중합반응을 사용하여 노르보르넨/말레산 무수물 및 노르보르넨/말레산 무수물/아크릴레이트와 같은 사이클릭 올레핀 공중합체를 제조하는 방법이 기술되어 있다. 상기 언급된 어느 문헌에도 NB 설폰아미드는 기술되어 있지 않다.

불소 함유 설폰아미드 노르보르넨의 제조는 문헌에 기술되어 있다[참조: A.O. Kas'yan et al., Ukr. Gos. Khim-Tekhnol. Univ., Dnepropetrovsk, Ukraine, **Zh. Org. Khim**.(1995), 357-64. CODEN:ZORKAE:ISS 0514-7492. CAN 124:145481].

발명의 요약

본 발명의 일반적인 목적은 신규한 설폰아미드 노르보르넨(NB) 중합체 착체를 제공하는 것이다. 이러한 중합체는 NB 설폰아미드 단독중합체 또는 하나 이상의 설폰아미드와 NB, 에틸렌, 아크릴레이트, 말레산 무수물, CO, SO_2 등과 같은 하나 이상의 다른 공단량체와의 공중합체일 수 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 본 발명의 다양한 단독중합체 및 공중합체를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 부가 단독중합체 및 공중합체는 각각 제 8족 금속 이온 공급원을 함유하는 단일 또는 다성분 촉매 시스템을 사용하여 제조될 수 있다. NB 설폰아미드와 말레산 무수물 또는 SO_2 또는 말레산 무수물과 아크릴레이트의 공중합체는 표준 자유 라디칼 촉매를 사용하여 제조될 수 있다. NB 설폰아미드 ROMP 중합체는 공지된 ROMP 촉매를 사용한 후, 바람직하게는 형성된 중합체를 수소화시켜 제조될 수 있다.

발명의 상세한 설명

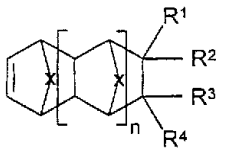
본 발명의 폴리사이클릭 공중합체는 적어도 일부가 펜던트 설폰아미드기를 함유하는 하나 이상의 폴리사이클로올레핀 단량체로부터 공중합된 반복 단위를 포함한다. 본원에서 사용되는, 용어 "폴리사이클로올레핀", "폴리사이클릭" 및 "노르보르넨-타입" 단량체는 교호적으로 사용되며, 이는 단량체가 하기 기재된 바와 같은 하나 이상의 노르보르넨 타입 부분을 함유하는 것을 의미한다:



상기 화학식에서, x는 치환기가 산소; 수소 또는 선형 또는 분지형 C_{1-10} 알킬인 치환기를 갖는 질소; 황; 또는 화학식 $-(CH_2)_{n'}-$의 메틸렌 기(여기에서, n'는 1 내지 5의 정수이다)를 나타낸다.

본 발명의 가장 간단한 폴리사이클릭 단량체는 비사이클릭 단량체로 보통 노르보르넨으로서 언급되는 비사이클로[2.2.1]헵트-2-엔이다. 용어 노르보르넨 타입 단량체는 치환되거나 비치환된 노르보르넨 타입 단량체와 이 단량체가 하나 이상의 노르보르넨 타입 또는 치환된 노르보르넨 타입 부분을 함유하는 한, 그의 치환되거나 비치환된 고급 사이클릭 유도체를 포함하는 것을 의미한다. 치환된 노르보르넨 타입 단량체 및 이의 고급 사이클릭 유도체는 산소 또는 질소와 같은 헤테로원자를 함유하는 펜던트 작용성 치환기(들) 또는 펜던트 하이드로카르빌 치환기를 함유한다.

설폰아미드 작용성 노르보르넨 타입 단량체는 하기 구조식으로 나타낼 수 있다:



I

상기 식에서,

x는 산소; 수소 또는 C_{1-10} 알킬 치환기를 갖는 질소; 황; 또는 화학식 $-(CH_2)_{n'}-$의 메틸렌 기이고, n'은 0 또는 1 이상, 바람직하게는 0 내지 5, 보다 바람직하게는 0, 1 또는 2이고,

R^1 및 R^4는 독립적으로 수소, 선형 및 분지형 C_1-C_{20} 알킬(바람직하게는, C_{1-10})이고,

R^2 및 R^3는 독립적으로 수소, 선형 및 분지형 C_1-C_{20} 알킬 또는 설폰아미드기이고, R^2 와 R^3 중 적어도 하나는 하기 화학식의 펜던트 설폰아미드기이거나,

$$-A-NR'SO_2R'' \text{ 및 } -A-SO_2NR'R'''$$

(상기 식에서,

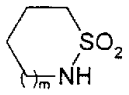
R'는 수소, 선형 및 분지형 트리(C_1-C_{10})알킬실릴, $-C(O)CF_3$, -C(O)OR, 및 -OC(O)OR이고, 여기에서 R은 선형 및 분지형 C_1-C_{10} 알킬이고, 바람직하게는 t-부틸, 선형 및 분지형 C_1-C_{10} 할로알킬, 치환되거나 비치환된 C_6-C_{14} 아릴, 및 치환

되거나 비치환된 C_7-C_{29} 아르알킬이고, 본원 명세서 사용되는 용어 치환된 사이클로알킬, 아릴(예를 들어, 페닐) 및 아르알킬은 각각의 고리가 단일치환기 또는 다중치환기를 함유할 수 있음을 의미하며, 이들 치환기는 독립적으로 선형 및 분지형 C_1-C_5 알킬, 선형 및 분지형 C_1-C_5 할로알킬, 치환되거나 비치환된 페닐 및 할로겐, 바람직하게는 염소 및 불소로부터 선택되며;

R"는 선형 및 분지형 C_1-C_{10} 알킬, 선형 및 분지형 C_1-C_{10} 할로알킬, $-(CHR')_{n"}-COOR$, $-(CHR^{1'})_{n"}-OR$, $-(CHR^{1'})_{n"}-C(O)R$, 치환되거나 비치환된 C_3 내지 C_8 사이클로알킬(상기 정의된 바와 같음), 2 내지 8개의 탄소 원자(카르보닐의 탄소는 제외함)를 함유하는 $-(CHR')_{n"}$ 사이클릭 에스테르(락톤), 4 내지 8개의 탄소 원자(카르보닐의 탄소는 제외함)를 함유하는 $-(CHR')_{n"}$ 사이클릭 케톤, 4 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 사이클릭 에테르 및 사이클릭 디에테르를 나타내며, 여기에서 R, $R^{1'}$ 및 n"은 상기에서 정의된 바와 같으며;

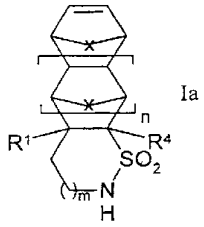
R"'는 수소, 선형 및 분지형 C_1-C_{10} 알킬, 선형 및 분지형 C_1-C_{10} 할로알킬, -C(O)OR, $-(CHR^{1'})_{n"}-OR$, $-(CHR^{1'})_{n"}-C(O)R$, 치환되거나 비치환된 C_3 내지 C_8 사이클로알킬(상기 정의된 바와 같음), 2 내지 8개의 탄소 원자(카르보닐의 탄소는 제외함)를 함유하는 $-(CHR')_{n"}$ 사이클릭 에스테르(락톤), 4 내지 8개의 탄소 원자(카르보닐의 탄소는 제외함)를 함유하는 $-(CHR')_{n"}$ 사이클릭 케톤, 4 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 사이클릭 에테르 및 사이클릭 디에테르를 나타내며, 여기에서 R, $R^{1'}$ 및 n"은 상기에서 정의된 바와 같다);

R^2 및 R^3는 이들이 결합되는 두개의 고리 탄소 원자와 함께 결합하여 하기 화학식의 헤테로사이클릭 고리를 형성하므로써 형성된 사이클릭 설폰아미드기이다:



상기 식에서, m은 1 내지 3의 정수이다.

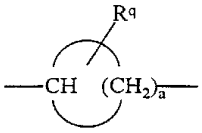
상기 기를 함유하는 단량체는 하기 화학식(I(a))로 나타낼 수 있다:



상기 식(I(a))에서, x, R^1, R^4, n 및 m은 상기 정의된 바와 같다. 상기 식(I(a))에서, R^1 및 R^4는 바람직하게는 수소이다.

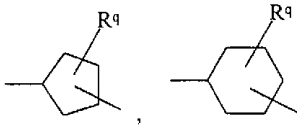
상기 식에서, -A-는 $-(CR^{1'}R^{2'})_{n"}-$; $-(CHR^{1'})_{n"}O(CHR^{1'})_{n"}-$; $-(CHR^{1'})_{n"}C(O)O(CHR^{1'})_{n"}-$; $-(CHR^{1'})_{n"}C(O)(CHR^{1'})_{n"}-$; C_3-C_8 사이클로알킬; C_6-C_{14} 아릴; 4 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 사이클릭 에테르 및 사이클릭 디에테르로부터 선택된 2가 라디칼이고, 여기에서 n"는 1 내지 10의 정수이고, $R^{1'}$ 및 $R^{2'}$는 독립적으로 수소, 선형 및 분지형 C_1-C_{10} 알킬 및 할로겐, 바람직하게는 염소 및 불소이다. 2가 라디칼 -A-는 설폰아미드기가 $-NR'SO_2R"$인 경우에만 $-(CHR^{1'})_{n"}OC(O)-$기이다.

2가 사이클로알킬 라디칼은 하기 화학식으로 표현되는 치환되거나 비치환된 C_3 내지 C_8 사이클로알킬 부분을 포함한다:



상기 식에서,

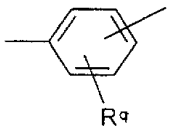
"a"는 2 내지 7의 정수이고, 임의로 R^q는 존재하는 경우, 선형 및 분지형 C_1-C_{10} 알킬기, 선형 및 분지형 C_1-C_{10} 할로알킬, 및 할로겐, 바람직하게는 염소 및 불소이다. 본원 명세서에서 사용되는 용어 할로알킬은 알킬 라디칼 상에 하나 이상의 수소 원자가 할로겐에 의해 치환되는 것을 의미한다. 할로겐화 정도는 적어도 하나의 수소 원자가 할로겐 원자에 의해 치환되는 것으로부터(예를 들어, 모노플루오로메틸기) 알킬기 상의 모든 수소 원자가 할로겐 원자에 의해 치환되는 완전 할로겐화(예를 들어, 트리플루오로메틸(퍼플루오로메틸))까지 포함할 수 있다. 바람직한 2가 사이클로알킬렌 라디칼에는 하기 구조식으로 표현되는 사이클로펜틸렌 및 사이클로헥실렌 부분이 포함된다:



상기 식에서, R^q는 상기 정의된 바와 같다.

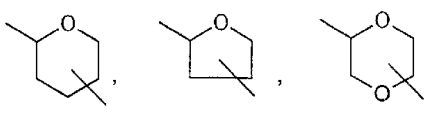
본원 명세서에서 기재되는 바와 같이, 사이클릭 구조식 및/또는 화학식으로부터 뻗어나온 결합 라인은 이 부분의 2가 특성을 나타내고, 카르보사이클릭 원자가 각 화학식에 정의된 인접하는 분자 부분에 결합되어 있는 지점을 나타내는 것이 -$(CHR')_{n"}$인 것으로 이해해야 한다. 당해 통상적인 바와 같이, 사이클릭 구조식의 중앙으로부터 뻗어나오는 대각선의 결합 라인은 결합이 고리내 카르보사이클릭 원자의 어느 하나에 임의로 연결됨을 나타낸다. 또한, 결합 라인이 결합되는 카르보사이클릭 원자는 탄소의 원자 요건을 만족시키기 위해 하나 적은 수소 원자를 수용할 것임을 이해해야 한다.

2가 아릴 라디칼에는 치환되거나 비치환된 아릴 부분이 포함된다. 대표적인 2가 아릴 부분이 하기에 기재된다:

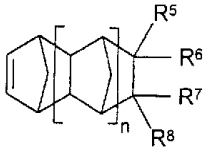


상기 식에서, R^q는 상기 정의된 바와 같다. 상기 식에서, $R^{1'}$ 및 $R^{2'}$는 독립적으로 선형 및 분지형 C_1-C_{10} 알킬, 선형 및 분지형 C_1-C_{10} 할로알킬, 및 염소, 브롬, 불소 및 요오드로부터 선택된 할로겐, 바람직하게는 불소이다.

2가 사이클릭 에테르 및 디에테르는 하기 화학식으로 표현될 수 있다:



화학식(I)의 노르보르넨 타입 단량체는 하이드로카르빌 및/또는 하기 화학식(II)에 의해 표현되는 작용성 치환된 노르보르넨 타입 단량체(들)과 공중합될 수 있다:



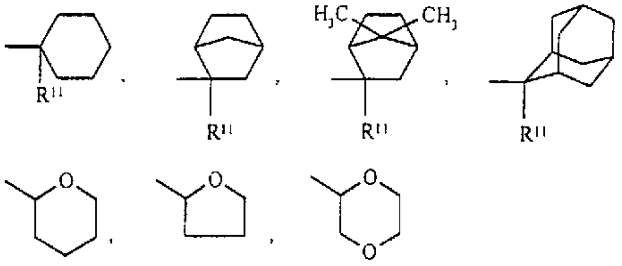
II

상기 식에서,

R^5 내지 R^8는 독립적으로 하이드로카르빌 또는 작용성 치환기이고, n은 0, 1이상의 정수이고, 바람직하게는 0 내지 5이다.

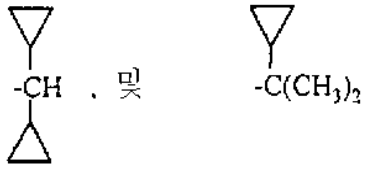
치환기가 하이드로카르빌기인 경우, R^5 내지 R^8는 독립적으로 수소, 선형 및 분지형 C_1-C_{10} 알킬, 선형 및 분지형 C_1-C_{10} 할로알킬, 선형 및 분지형 C_2-C_{10} 알케닐, 선형 및 분지형 C_2-C_{10} 알키닐, C_5-C_{12} 사이클로알킬, C_6-C_{12} 아릴 및 C_7-C_{24} 아르알킬이고, R^6 및 R^8은 이들이 결합되는 두개의 고리 탄소 원자와 함께 4 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 지환족기 또는 6 내지 14개의 탄소 원자를 함유하는 아릴기를 나타낼 수 있다. 상기에서 언급된 사이클로알킬, 지환족, 아릴 및 아릴기는 임의로 선형 및 분지형 C_1-C_5 알킬, 선형 및 분지형 C_1-C_5 할로알킬, C_5-C_{12} 사이클로알킬, C_6-C_{12} 아릴 및 할로겐, 바람직하게는 염소 및 불소로 치환될 수 있다.

펜던트기가 작용성 치환기인 경우, R^5 내지 R^8은 독립적으로 $-(CH_2)_nC(O)OR^9$, $-(CH_2)_{n'''}C(O)OR^9$, $-(CH_2)_{n'''}OR^9$, $-(CH_2)_{n'''}OC(O)R^9$, $-(CH_2)_{n'''}-C(O)R^9$, $-(CH_2)_{n'''}OC(O)OR^9$ 및 $-(CH_2)_{n'''}C(O)OR^{10}$로부터 선택된 라디칼을 나타내고, 여기에서 n'''은 독립적으로 0 내지 10의 정수를 나타내고; R^9는 독립적으로 수소, 선형 및 분지형 C_1-C_{10} 알킬, 선형 및 분지형 C_1-C_{10} 할로알킬, 선형 및 분지형 C_2-C_{10} 알케닐, 선형 및 분지형 C_2-C_{10} 알키닐, 치환되거나 비치환된 C_5-C_{12} 사이클로알킬, 치환되거나 비치환된 C_6-C_{14} 아릴 및 치환되거나 비치환된 C_7-C_{24} 아르알킬이고; R^{10}은 $-C(CH_3)_3$, $-Si(CH_3)_3$, $-CH(R^{11})OCH_2CH_3$, $-CH(R^{11})OC(CH_3)_3$ 또는 하기 지환족 및 헤테로사이클릭기로부터 선택된 부분을 나타낸다:



상기식에서, R^{11}은 수소 또는 선형 및 분지형 C_1-C_5 알킬기를 나타낸다. 상기 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, i-프로필, 부틸, i-부틸, t-부틸, 펜틸, t-펜틸 및 네오펜틸을 포함한다. 상기 구조에서, 사이클릭기로부터 돌출된 단일결합 라인은 사이클릭 보호기가 산(acid) 치환기와 결합하는 위치를 나타낸다. R^{10} 라디칼의 예는, 1-메틸-1-사이클로헥실, 이소보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-메틸-2-아다만틸, 테트라하이드로푸란일, 테트라하이드로피라노일, 3-옥소사이클로헥사노닐, 메발론 락토닐, 1-에톡시에틸, 및 1-t-부톡시에틸을 포함한다. 상기 정의된 작용성 치환기가 단지 두개 존재하는 것이 바람직하며, 단지 한개 존재하는 것이 가장 바람직하다.

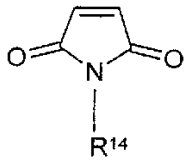
R^{10} 라디칼은 또한 하기 구조의 디사이클로프로필메틸 (Dcpm), 및 디메틸사이클로프로필메틸(Dmcp) 기를 나타낸다.



화학식 I의 노르보르넨계 단량체와 공중합될 수 있는 다른 단량체는, 말레산 무수물, SO_2, CO, 아크릴레이트 및 CH_2=$CHR^{12}C(O)OR^{10}$ 및 CH_2=$CHR^{12}C(O)OR^{13}$으로 나타낸 메타크릴레이트 단량체이며, 여기서 R^{12}는 수소 또는 메틸이고, R^{13}은 하기 화학식의 설폰아미드기이다:

$$-A-NR'SO_2R'' \text{ 및 } -A-SO_2NR'R'''$$

상기식에서, -A-, R', R'', 및 R'''은 상기 정의된 바와 같으며, R^{10}은 상기 정의된 바와 같고, 말레이미드는 하기 화학식과 같다:



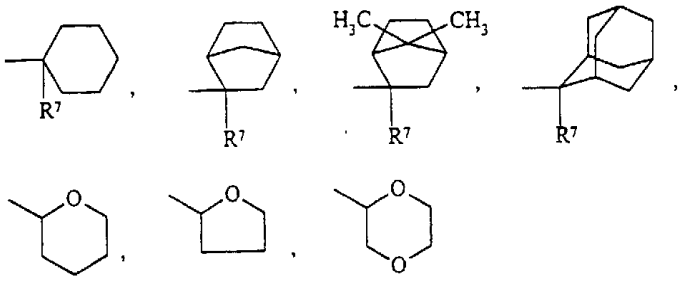
상기식에서, R^{14}는 수소, 선형 및 분지형 C_1-C_{10} 알킬, 치환되거나 비치환된 사이클로알킬, 및 치환되거나 비치환된 C_6-C_{14} 아릴이다.

중합체

본 발명의 중합체는 상기 정의된 화학식 Ⅱ, 말레산 무수물, 이산화황 (SO_2), 일산화탄소(CO), 아크릴레이트 단량체 및 이들의 조합체와 임의로 조합된 하나 이상의 화학식 I의 단량체로부터 중합된 반복 단위를 포함한다.

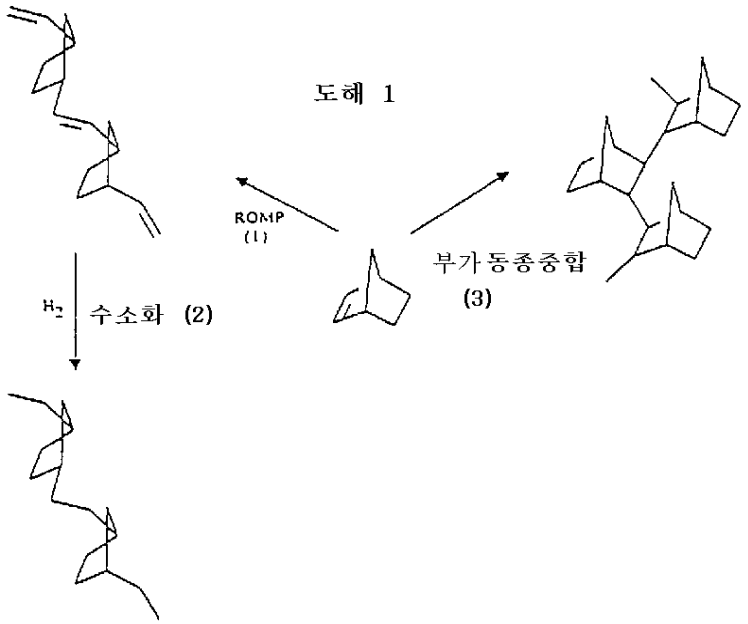
본 발명의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 공단량체는 화학식 CH_2=$CHR^8C(O)OR^9$로 나타내며, 여기서 R^8은 수소 또는 메틸이고, R^9는 수소, 선형 및 분지형 (C_1-C_{10}) 알킬, 선형 및 분지형 (C_2-C_{10})알케닐, 선형 및 분지형 (C_2-C_{10})알키닐, (C_5-C_{12})사이클로알킬, (C_6-C_{14})아릴, 및 (C_7-C_{24})아르알킬로 구성된 군으로부터 선택된다. 대표적인 알킬기는, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 2차 부틸, 3차 부틸, 펜틸, 네오펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 및 데실을 포함하나 이에 제한되는 것은 아니다. 대표적인 알케닐기는, 비닐 및 알릴을 포함하나 이에 제한되는 것은 아니다. 대표적인 알키닐기는, 에티닐, 1-프로피닐, 2-프로피닐, 1-부티닐, 및 2-부티닐을 포함한다. 대표적인 사이클로알킬기는, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 및 사이클로옥틸 치환기를 포함하나 이에 제한되는 것은 아니다. 대표적인 아릴기는, 페닐, 나프틸, 및 안트라세닐을 포함하나 이에 제한되는 것은 아니다. 대표적인 아르알킬기는, 벤질 및 펜에틸을 포함하나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기한 바와 같이, 하이드로카르빌기는 할로겐화된 하이드로카르빌 치환기 및 퍼할로겐화된 하이드로카르빌 치환기를 포함한다. 바람직한 퍼할로하이드로카르빌기는 퍼할로겐화된 페닐 및 알킬기를 포함한다. 알킬기는 선형 또는 분지형으로서, 화학식 C_Z-X_{2Z+1}을 가지며, 여기서 X는 할로겐이고, Z는 1 내지 10까지의 정수 중에서 선택된다. 바람직하게는, X는 불소이다. 바람직한 과불소화된 치환기는 퍼플루오로페닐, 퍼플루오로메틸, 퍼플루오로에틸, 퍼플루오로프로필, 및 퍼플루오로부틸을 포함한다. 할로겐 치환기에 부가하여, 본 발명의 사이클로알킬 및 아릴기가 선형 및 분지형 (C_1-C_5) 알킬 및 할로알킬기, 아릴기 및 사이클로알킬기로 추가로 치환될 수 있다.

상기 화학식의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트에서, R^9는 또한 $-C(CH_3)_3$, $-Si(CH_3)_3$, $-CH(R^7)OCH_2CH_3$, 및 $-CH(R^7)OC(CH_3)_3$ 또는 하기 사이클릭기로 구성된 군으로부터 선택된 산 불안정 부분을 나타낸다:



상기식에서, R^7은 상기 정의된 바와 같다. R^9에서 정의된 대표적인 기는, 1-메틸-1-사이클로헥실, 이소보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-메틸-2-아다만틸, 테트라하이드로푸라닐, 테트라하이드로피라노일, 3-옥소사이클로헥사노닐, 메발론락토닐, 1-에톡시에틸, 및 1-t-부톡시 에틸기를 포함한다. R^9는 또한 상기 정의된 Dcpm 및 Dmcp 기를 나타낼 수 있다.

NB 설폰아미드 단량체를 중합하기 위한 경로는 수가지이다. 이것은 하기를 포함한다: (1) 개환 상호치환 중합 (ROMP); (2) ROMP에 이은 수소화; 및 (3) 부가 중합을 포함한다. 상기 각각의 경로는 하기 도해 1에 제시된 것과 같은 특이적 구조를 지닌 중합체를 생성시킨다. 설폰아미드기가 존재하나 하기 구조에는 제시되지 않았다.



도해 1

ROMP 중합체는 부가 중합체와는 다른 구조를 갖는다. ROMP 중합체는 개시 단량체가 지녔던 것 보다 하나 더 적은 사이클릭 단위를 지닌 반복 단위를 함유한다. 상기 반복 단위는, 상기 제시된 바와 같이 불포화 골격중에 함께 결합된다. 이러한 불포화도 때문에, 중합체는 골격에 산화적 안정성을 부여하기 위해, 후속하여 수소화되는 것이 바람직하다. 한편, 부가 중합체는 동일한 단량체로부터 형성됨에도 불구하고, 중합체 골격 중에 C=C 불포화 결합을 전혀 갖지 않는다.

본 발명의 ROMP 중합체는, 적절한 용매중에서 상호치환 개환 중합 촉매의 존재하에 중합된다. ROMP를 통한 중합 방법 및 이것에 의해 수득된 개환된 중합체의 후속하는 수소화는, 미국특허 제 5,053,471호 및 제 5,202,388호에 기술되며 이는 본원에 참고로서 인용된다. 이들 특허에서, 중합된 단량체 및 생성된 중합체는 설폰아미드기를 함유하지 않으나, 기술된 방법은 NB 설폰아미드를 중합하는 데 이용될 수 있다.

하나의 ROMP 구체예에서, 본 발명의 폴리사이클릭 단량체가, 예컨대 WO 95-US9655호에 기술된 것과 같이 단일 성분 루테늄 또는 오스뮴 금속 카르벤 착체의 존재하에 중합될 수 있다. 사용된 단량체 대 촉매의 비는 약 100:1 내지 약 2,000:1, 바람직하게는 약 500:1이다. 반응은 할로탄화수소 용매 예컨대, 디클로르에탄, 디클로로메탄, 클로로벤젠 등 또는 탄화수소 용매 예컨대, 톨루엔 중에서 수행될 수 있다. 반응 매질로 사용되는 용매의 양은, 약 5 내지 약 40중량%의 고형물 함량이 달성될 정도로 충분해야 하며, 용매에 대해 6 내지 25중량%의 고형물이 바람직하다. 반응은 약 0℃ 내지 약 60℃, 바람직하게는 20℃ 내지 50℃에서 수행될 수 있다.

바람직한 금속 카르벤 촉매는 비스(트리사이클로헥실포스핀)벤질리덴 루테늄이다. 놀랍고도 유리하게도, 이러한 촉매가 실질적으로 포화된 ROMP 중합체를 제공하기 위한 초기 ROMP 반응 촉매로서 및 효과적인 수소화 촉매로서 이용될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 어떠한 부가의 수소화 촉매도 사용될 필요가 없다. 초기 ROMP 반응 후, 중합체 골격의 수소화에 영향을 주기 위해 요구되는 것는, 약 100℃ 를 초과하나 약 220℃ 미만, 바람직하게는 약 150℃ 내지 약 200℃ 사이의 온도에서 반응 매질에 수소압을 유지하는 것이 전부이다.

NB 설폰아미드 단량체는 동종중합되거나 말레산 무수물과 함께 또는 이산화황 (SO_2)과 함께 또는 말레산 무수물 및 아크릴레이트와 함께, 표준 유리 라디칼 개시제를 사용하여 공중합될 수 있다. 일반적인 유리 라디칼 개시제에는, 과산소 화합물 및 과황화물, 특히 벤조일 퍼옥사이드, t-부틸 디퍼프탈레이트, 퍼아르고우일 퍼옥사이드, 1-하이드록시사이클로헥실 하이드로퍼옥사이드 및 다른 하이드로퍼옥사이드, 디알킬퍼옥사이드 및 디아실퍼옥사이드; 아조 화합물 예컨대, 아조디이소부티로니트릴 및 디메틸아조디-이소부티로니트릴 및 당업계에 공지된 다른 유리 라디칼 개시제가 있다. 유리 라디칼 중합 방법은 문헌(*Encyclopedia of Polymer Science*, John Wiley & Sons, 13, 708 (1988))에 기술되어 있다.

유용한 용매는 예를 들어, 알칸 예컨대, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, 및 n-데칸; 사이클로알칸 예컨대, 사이클로헥산, 사이클로헵탄, 사이클로옥탄, 데칼린 및 노르보르난; 방향족 탄화수소 예컨대, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 및 큐멘(cumene); 할로겐화 탄화수소 예컨대, 클로로부탄, 브로모헥산, 디클로로에탄, 헥사메틸렌 디브로마이드 및 클로로벤젠; 및 포화 카르복실산 에스테르 예컨대, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트, I-부틸 아세테이트, 및 메틸 프로피오네이트, 및 테트라하이드로푸란을 포함한다.

NB 설폰아미드와 공중합되는 노르보르넨 단량체는 산-분해성 에스테르기를 포함할 수 있다. 이러한 기의 예로는, 선형 아세탈기 예컨대, 메톡시메틸옥시, 에톡시메틸옥시, n-프로폭시메틸옥시, 이소프로폭시메틸옥시, n-부톡시메틸옥시, t-부톡시메틸옥시, 페낙시메틸옥시 및 트리클로로에톡시메틸옥시 기; 사이클릭 아세탈 기 예컨대, 테트라하이드로푸라닐옥시 및 테트라하이드로피라닐옥시; 카르보네이트기 예컨대, 이소프로폭시카르보닐옥시, 2-부테닐옥시카르보닐옥시, t-부톡시카르보닐옥시, 1-메틸-2-프로페닐옥시카르보닐옥시, 사이클로헥실옥시카르보닐옥시 및 2-사이클로헥세닐옥시카르보닐옥시기; 오르쏘카르보네이트기 예컨대, 트리메톡시메틸옥시, 트리에탁시메틸옥시, 트리-n-프로폭시메틸옥시 및 메톡시디에톡시메틸옥시; (사이클로)알킬 에테르 예컨대, 메틸에테르, 에틸 에테르, n-프로필 에테르, 이소프로필 에테르, n-부틸 에테르, 2-메틸프로필 에테르, 1-메틸프로필 에테르, t-부틸 에테르, 사이클로헥실 에테르 및 t-부틸사이클로헥실 에테르 기; 알케닐 에테르 예컨대, 알릴 에테르, 2-부테닐 에테르, 2-사이클로헥세닐 에테르 및 1-메틸-2-프로페닐 에테르 기; 아르알킬 에테르 예컨대, 벤질 에테르 및 t-부틸 벤질 에테르기; 및 에놀 에테르 예컨대 비닐 에테르, 1-프로페닐 에테르, 1-부테닐 에테르, 1,3-부타디에닐 에테르 및 페닐비닐 에테르가 있다. 에스테르기는 또한 카르복실기 또는 하이드록실기로 전환될 수 있다.

대안적으로, 및 바람직하게는, 본 발명의 단량체는 제 Ⅷ족 금속 이온 공급원을 포함하는 단일 또는 다성분 촉매 시스템의 존재하에 중합된다. 상기한 NB 설폰아미드 단량체는, 하나 이상의 다른 NB 설폰아미드 단량체와 함께 또는 하나 이상의 상기한 다른 단량체 예컨대, 설폰아미드를 함유하지 않은 노르보르넨, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, CO, 또는 에틸렌과 함께 동종 중합되거나 공중합된다. 이러한 부가 중합은 제 Ⅷ족금속 이온 공급원(바람직하게는, 팔라듐 또는 니켈)을 함유하는 단일 또는 다성분 촉매 시스템의 존재하에 수행될 수 있다. 놀랍게도, 이와 같이 생성된 부가 중합체가, UV선(193 nm)에 대해 우수한 투명도를 가지며, 반응성 이온 에칭에 대해 우수한 내성을 나타내는 것으로 밝혀졌다.

단일 성분 시스템

일 구체예에서, 본 발명의 단일 성분 시스템은 하기 화학식으로 나타낸 Ⅷ족금속 양이온 금속 착체 및 약하게 배위결합하는 반대음이온을 포함한다:

$$\underbrace{\left[L_y M X_z \right]}_{\text{양이온 착체}} \underbrace{\left[C A \right]_a}_{\text{반대음이온}}$$

상기식에서, L은 1, 2, 또는 3 π-결합을 포함하는 리간드이고; M은 Ⅷ족 전이 금속을 나타내며; X는 1개의 σ-결합 및 0 내지 3개의 π-결합을 나타내고; y는 0, 1, 또는 2이고, z는 0 또는 1이며, 여기서 y 및 z는 양자 모두 동시에 0일 수 없고, y가 0이면 a는 2이고, y가 1이면 a는 1이며; CA는 약하게 배위결합하는 반대음이온이다.

"약하게 배위결합하는 반대음이온"이란 양이온과 단지 약하게 배위결합하는 음이온을 의미하며, 따라서 중성 루이스 염기에 의해 분리되기에 충분히 불안정하다. 보다 더 구체적으로 상기 용어는, 본 발명의 촉매 시스템에서 안정화 음이온으로서 작용하는 경우에 음이온성 치환기 또는 이것의 단편을 양이온에게 전달하지 않아 그 결과 중성 생성물을 형성시키는 음이온을 의미한다. 반대음이온은 비산화성, 비환원성, 비친핵성이고, 비교적 불활성이다.

L은 제 Ⅷ족 금속 양이온 착체에 약하게 배위결합하는 중성 리간드이다. 다시 말하면, 리간드는 비교적 불활성이며 중합체 사슬이 증대되는 동안에 단량체의 삽입에 의해 양이온 금속 착체로부터 용이하게 분리된다. 적합한 π-결합 함유 리간드는, (C_2 내지 C_{12}) 모노올레핀 부분 (예를 들어, 2,3-디메틸-2-부텐), 디오올레핀 부분 (C_4 내지 C_{12}) (예를 들어, 노르보르나디엔) 및 (C_6 내지 C_{20}) 방향족 부분을 포함한다. 리간드 L는 킬레이트화 두자리 사이클로(C_6 내지 C_{20}) 디올레핀 예를 들어, 사이클로옥타디엔 (COD) 또는 디벤조 COD, 또는 방향족 화합물 예컨대, 벤젠, 톨루엔, 또는 메시틸렌인 것이 바람직하다.

Ⅷ족 금속 M은 원소 주기율표상의 Ⅷ족 금속으로부터 선택된다. M은 니켈, 팔라듐, 코발트, 플라티늄, 철, 및 루테늄으로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 니켈 및 팔라듐이 가장 바람직하다.

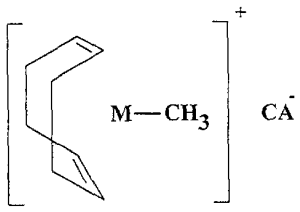
리간드 X는, (i) 양이온 착체중의 금속에 대해 단일 금속-탄소 σ-결합 (π-결합이 없음)을 제공하는 부분 또는 (ii) 양이온 착체중의 금속에 대해 단일 금속 탄소 σ-결합 및 1 내지 3 π-결합을 제공하는 부분으로부터 선택된다. 구체예 (i)에서, 상기 부분은 Ⅷ족 금속에 대해 단일 금속-탄소 σ-결합에 의하고 π-결합이 없이 결합된다. 이러한 구체예에서 정의된 대표적인 리간드는, 메틸, 에틸, 선형 및 분지형 부분 예컨대, 프로필, 부틸, 펜틸, 네오펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐 및 데실 및 (C_7 내지 C_{15}) 아르알킬 예컨대, 벤질로부터 선택된(C_1 내지 C_{10}) 알킬 부분을 포함한다. 상기 일반적으로 정의된 구체예 (ii)에서, 상기 양이온은 단일 금속-탄소 σ-결합, 및 또한 하나 이상 3개 이하의 π-결합에 의해 금속과 직접적으로 결합하는 하이드로카르빌 기를 갖는다. 하이드로카르빌은 Ⅷ족 금속 양이온 착체를, 하나의 탄소-금속 σ-결합 및 축합되거나 축합되지 않은 1개 내지 3개의 올레핀 π-결합을 제공함에 의해 안정화시킬 수 있는 기를 의미한다. 대표적인 하이드로카르빌기는, 비사이클릭, 모노사이클릭, 또는 폴리사이클릭일 수 있는 (C_3 내지 C_{20})알케닐이며, 선형 및 분지형 (C_1 내지 C_{20})알콕시, (C_6 내지 C_{15})아릴옥시 또는 할로기(예를 들어, Cl 및 F)에 의해 치환될 수 있다.

X는 σ-결합 및 π-결합을 제공하는 단일 알릴 리간드, 또는 이것의 표준형태(canonical form); 또는 하나 이상의 올레핀 π-결합을 금속에 제공하는 화합물 및 올레핀 탄소원자로부터 두개 이상의 탄소간 단일 결합에 의해 이격된 원거리의탄소원자로부터 금속에 대해 σ-결합을 제공하는 화합물이다 (구체예 iii).

리간드 L 또는 X가 없는 경우(즉, y 또는 z가 0인 경우), 금속 양이온 착체가, 반응이 수행되는 용매에 의해 약하게 결합될 것임은 당업자에게 자명하다. 대표적인 용매로는, 할로겐화된 양친매성 탄화수소 예컨대, 카본 테트라클로라이드, 클로로포름, 디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄 및 방향족 용매 예컨대, 벤젠, 톨루엔, 메시틸렌, 클로로벤젠, 및 니트로벤젠 등이 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 적절한 용매에 대한 보다 더 구체적인 논의가 하기에 기술된다.

본 발명의 단일 촉매 시스템의 Ⅷ족 금속 양이온 착체의 선택된 구체예가 하기 제시된다.

구조 Ⅶ은 구체예 (i)을 예시하며, 여기서 리간드 X는 단일 금속-탄소 σ-결합을 통해 금속과 결합된 메틸기이고, 리간드 L은 두개의 올레핀계 π-결합을 통해 팔라듐 금속과 약하게 배위결합된 COD이다. 하기 구조에서, M은 팔라듐 또는 니켈을 나타내는 것이 바람직하다.



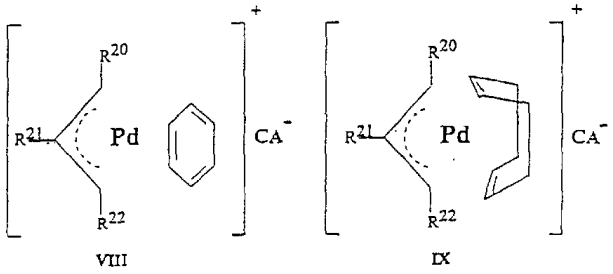
VII

화학식 VIII, IX 및 X는 X가 하나의 금속-탄소 π-결합 및 1 내지 3개의 π-결합을 통해 금속(팔라듐은 설명의 목적상 제공된 예에 불과하다)에 결합되는 알릴 기인 구체예 (ii)의 다양한 예를 나타낸다.

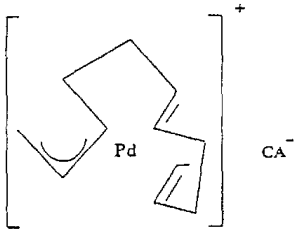
화학식 VIII에서, L은 제시되어 있지 않지만 3개의 π-결합을 제공하는 방향족 그룹은 팔라듐 금속에 약하게 배위결합되며; X는 팔라듐에 하나의 금속-탄소 π-결합 및 올레핀계 π-결합을 제공하는 알릴 기이다.

화학식 IX에서, L은 COD이며 X는 팔라듐에 하나의 금속-탄소 σ-결합과 하나의 올레핀계 π-결합을 제공하는 알릴 기이다.

화학식 X는, 리간드 X가 팔라듐에 금속-탄소 σ-결합, 컨쥬게이션된 π-결합 및 2개의 추가의 π-결합을 제공하는 불포화 탄화수소 기이며; L은 존재하지 않는다.



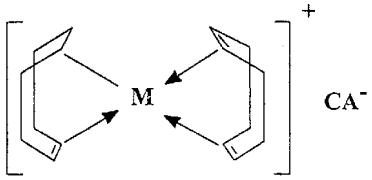
VIII IX



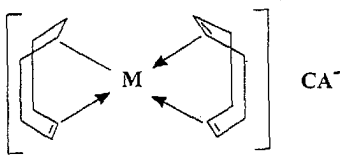
X

치환기 R^{20}, R^{21} 및 R^{22} 는 하기에서 상세하게 기술될 것이다.

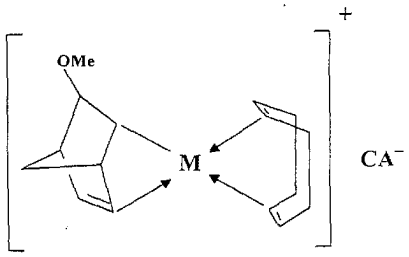
화학식 XI 및 XII는 L이 COD이고 X가 2개 이상의 탄소-탄소 단일 결합에 의해 올레핀계 탄소 원자로부터 멀리 떨어져 있는, 원거리 탄소로부터 VIII 족 금속에 하나 이상의 올레핀계 π-결합을 제공하고 금속에 σ-결합을 제공하는 리간드인 구체예 (iii)의 예를 나타낸다.



XI



XI

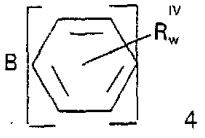


XII

상기된 VIII 족 양이온 착체는 비교적 불활성의 불량한 친핵체이며 양이온 착체에 반응 용매중에서 필수 용해도를 제공하는, 약하게 배위결합되어 있거나 배위결합되어 있지 않은 반대 음이온 CA^-와 결합된다. 적절한 음이온을 디자인하기 위한 열쇠는 음이온이 불안정하나, 양이온성 VIII 족 금속 착체와의 반응에 대해서는 안정하고 불활성적이며 단일 성분 촉매가 본 발명의 용매중에 용해되어야 함을 요건으로 한다. 물 또는 브뢴스테드산과의 반응에 대하여 안정하고 음이온에 외부에 위치하는 산성 양성자를 지니고 있지 않은 음이온(즉, 강산 또는 강염기와 반응하지 않는 음이온성 착체)은 촉매 시스템에 대한 안정한 음이온으로서의 자격을 부여하는데 필요한 안정성을 지닌다. 최대 불안정성에 중요한 음이온의 특성은 전체 크기, 및 형상(즉, 큰 곡률 반경), 및 친핵성을 포함한다.

일반적으로, 안정한 음이온은 촉매가 소정의 용매에 용해되게 하고 다음과 같은 속성을 갖는 모든 안정한 음이온일 수 있다 : (1) 음이온은 상기된 루이스산, 브뢴스테드산, 환원성 루이스산, 양자화된 루이스산, 탈륨 및 은 양이온과 안정한 염을 형성해야 하고; (2) 음이온의 음전하는 음이온의 골격에 대하여 비편재되어 있거나 음이온의 핵 부분 내에 편재되어 있어야 하며; (3) 음이온은 비교적 불량한 친핵체이어야 하고; (4) 음이온은 강력한 환원제 또는 산화제가 아니어야 한다.

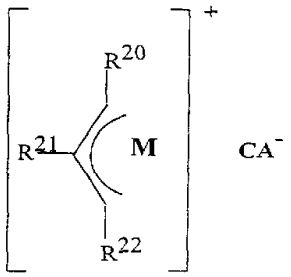
상기된 기준에 부합하는 음이온은 Ga, Al 또는 B의 테트라플루오라이드; P, Sb 또는 As의 헥사플루오라이드; 퍼플루오로-아세테이트, 프로피오네이트 및 부티레이트, 수화된 퍼클로레이트; 톨루엔 설포네이트 및 트리플루오로메틸 설포네이트; 및 페닐 고리가 불소 또는 트리플루오로메틸 부분으로 치환되어 있는, 치환된 테트라페닐 보레이트로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 선택된 반대 음이온의 예로는 BF_4^-, PF_6^-, $AlF_3O_3SCF_3^-$, SbF_6^-, $SbF_5SO_3F^-$, AsF_6^-, 트리플루오로아세테이트($CF_3CO_2^-$), 펜타플루오로프로피오네이트($C_2F_5CO_2^-$), 헵타플루오로부티레이트($CF_3CF_2CF_2CO_2^-$), 퍼클로레이트($ClO_4^- \cdot H_2O$), p-톨루엔-설포네이트($p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3^-$) 및 하기 화학식으로 표현되는 테트라페닐 보레이트가 포함된다 :



4

상기 식에서, R^{IV}는 독립적으로 수소, 불소 및 트리플루오로메틸을 나타내고 w는 1 내지 5이다.

상기된 구체예의 바람직한 단일 성분 촉매는 하기 화학식으로 표현된다 :

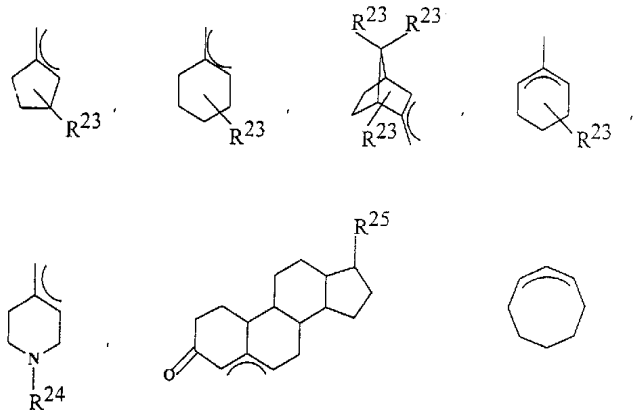


XIII

촉매는 약하게 배위되는 반대 음이온과의 π-알릴 VIII 족 금속 착체를 포함한다. 금속 양이온 착체의 알릴 기는 작용기가 하나의 탄소-금속 σ-결합 및 올레핀계 π-결합에 의해 M에 결합되는 알릴계 작용기를 함유하는 화합물에 의해 제공된다. VIII 족 금속 M은 바람직하게는 니켈 및 팔라듐으로부터 선택되는 금속이며, 팔라듐이 가장 바람직한 금속이다. 놀랍게도, M이 팔라듐이고 양이온 착체에 알릴 작용기 이외의 다른 리간드가 없는(즉, L_y=0) 단일 성분 촉매가 본 발명의 실릴 함유 단량체와 같은 작용성 폴리사이클릭 단량체의 중합반응을 위해 우수한 활성을 나타낸다는 사실이 밝혀졌다. 상기된 바와 같이, 촉매는 양이온 착체 중의 VIII족 금속에 대하여 아주 약한 리간드인 것으로 간주될 수 있는 반응 희석액에 의해 용매화되는 것으로 이해되어야 할 것이다.

화학식 VIII, IX 및 XIII에서 상기된 알릴 기 상의 치환기 R^{20}, R^{21} 및 R^{22}는 각각 독립적으로 수소, 및 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필 및 t-부틸과 같은 분지되거나 분지되지 않은 (C_1 내지 C_5)알릴; 페닐 및 나프틸과 같은 (C_6 내지 C_{14})아릴; 벤질과 같은 (C_7 내지 C_{10})아르알킬, $-COOR^{16}$, $-(CH_2)_nOR^{16}$, Cl 및 (C_5 내지 C_6)지환족 화합물이며(여기에서, R^{16}은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸 및 i-부틸과 같은 (C_1 내지 C_5)알킬이다), n은 1 내지 5이다.

임의로, R^{20}, R^{21} 및 R^{22} 중의 어느 두 개의 치환기는 함께 결합되어 사이클릭 또는 멀티-사이클릭 고리 구조를 형성할 수 있다. 사이클릭 고리 구조는 카르복사이클릭 또는 헤테로사이클릭일 수 있다. 바람직하게는, R^{20}, R^{21} 및 R^{22} 중의 어느 두 개의 치환기는 이들이 결합되는 탄소 원자와 함께 5 내지 20개의 원자로 구성된 고리를 형성한다. 대표적인 헤테로 원자로는 질소, 황 및 카르보닐이 포함된다. 알릴계 작용기를 지닌 사이클릭 기의 예로는 하기의 구조가 있다 :



상기 식에서, R^{23}은 수소, 및 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸 및 펜틸과 같은 선형 또는 분지형 (C_1 내지 C_5)알킬이고, R^{24}는 메틸카르보닐이며, R^{25}는 선형 또는 분지형 (C_1 내지 C_{20})알킬이다. 반대 음이온 CA^- 는 상기 정의한 바와 같다.

-알릴 금속 착체의 또 다른 예는 문헌[R.G. Guy and B.L. Shaw, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 4, Academic Press Inc., New York, 1962; J. Birmingham, E. de Boer, M.L.H. Green, R.B.

King, R. KÖster, P.L.I. Nagy, G.N. Schrauzer, *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Academic Press Inc., New York, 1964; W.T. Dent, R. Long and A.J. Wilkinson, J. Chem. Soc., (1964) 1585; and H.C. Volger, Rec. Trav. Chim. Pay Bas, 88 (1969)225; 이들 모두 본원에 참고문헌으로 인용됨]에서 발견된다.

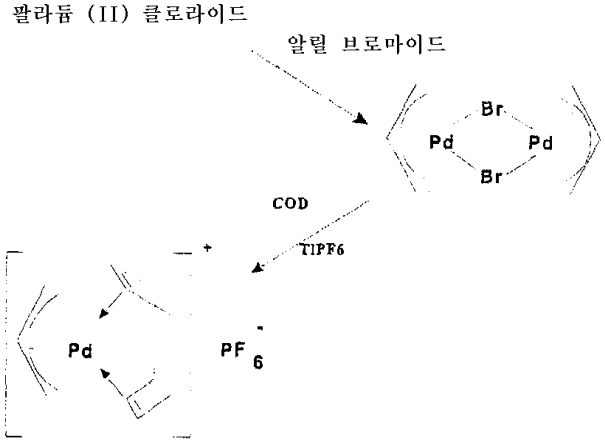
상기된 구체예의 단일 성분 촉매는 결합된 VIII 족 금속 할라이드 성분을 차후 형성되는 금속 양이온 착물에 반대 음이온을 제공하는 염과 결합시킴으로써 제조될 수 있다. 결합된 VIII 족 금속 할라이드 성분, 반대 이온 제공 염, 및 임의의 결합 함유 성분, 예를 들어 COD는 형성된 단일 성분 촉매를 용매화할 수 있는 용매중에서 결합된다. 이용되는 용매로는 반응 매질용으로 선택된 용매와 동일한 용매가 바람직하다. 촉매는 용매중에서 예비형성될 수 있거나 반응 매질 중 동일반응계에서 형성될 수 있다.

적합한 반대 음이온 제공 염은 상기된 반대 음이온을 제공할 수 있는 모든 염이다. 이러한 염의 예로는 나트륨, 리튬, 칼륨, 은, 탈륨 및 암모니아의 염이 있으며, 이때 음이온은 상기된 반대 음이온(CA^-)으로부터 선택된다. 반대 음이온 제공 염의 예로는 $TlPF_6$, $AgPF_6$, $AgSbF_6$, $LiBF_4$, NH_4PF_6, $KAsF_6$, $AgC_2F_5CO_2$, $AgBF_4AgCF_3CO_2$, $AgClO_4H_2O$, $AgAsF_6$,



$AgCF_3CF_2CF_2CO_2$, $AgC_2F_5CO_2$, $(C_4H_9)_4NB(C_6F_5)_4$, 및 이 있다.

특이적 촉매 : $[알릴-Pd-COD]^+PF_6^-$ 는 결합된 팔라듐 할라이드 성분, 즉, 비스(알릴 Pd 브로마이드)를 형성시킴으로써 예비형성되며, 이후, COD의 존재하에 할라이드 추출제에 의해 반대 음이온 제공 염, 즉, $TiPF_6$ 형태로 분리되도록 처리된다. 반응 순서는 다음과 같다 :



분배시, 팔라듐에 2개의 결합에 의해 결합된 단지 하나의 COD 리간드만이 남는다. 알릴 작용기는 팔라듐에 대해 하나의 금속-탄소 결합 및 하나의 -결합에 의해 결합된다.

상기 화학식 XIII으로 표현된, 즉, M이 팔라듐인 경우의 바람직한 -알릴 VIII 족 금속/반대 음이온 단일 성분 촉매를 제조하기 위해, 알릴팔라듐 클로라이드가 적절한 용매중에서 요망되는 반대 음이온 제공 염, 바람직하게는 반대 음이온의 은염과 결합된다. 클로라이드 리간드는 용액으로부터 여과될 수 있는 염화은(AgCl)의 침전물로서 알릴 팔라듐 착체를 생성되게 한다. 알릴 팔라듐 양이온 착체/반대 음이온 단일 성분 촉매는 용액중에 남는다. 팔라듐 금속은 알릴계 작용기 이외의 어떠한 리간드도 가지고 있지 않다.

본 발명에서 유용한 대안적인 단일 성분 촉매는 하기 화학식으로 표현된다 :

$$Pd\,[\,R^{27}CN\,]_4\,[CA^-]_2$$

상기 식에서, R^{27}은 독립적으로 선형 또는 분지형 (C_1 내지 C_{10})알킬을 나타내고, CA^-는 상기에서 정의된 반대 음이온이다.

본 발명에서 이용되는 중합체를 제조하는데 유용한 또 다른 단일 성분 촉매시스템은 하기 화학식으로 표현된다 :

$$E_nNi(C_6F_5)_2$$

상기 식에서, n은 1 또는 2이고, E는 중성의 2 전자 공여 리간드를 나타낸다. n이 1인 경우에, E는 바람직하게는 톨루엔, 벤젠 및 메시틸렌과 같은 -아렌 리간드이다. n이 2인 경우에, E는 바람직하게는 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란(THF) 및 디옥산으로부터 선택된다. 반응 매질중에서의 단량체 대 촉매의 비는 약 2000:1 내지 약 100:1의 범위일 수 있다. 반응은 약 0℃ 내지 약 70℃, 바람직하게는 10℃ 내지 약 50℃, 보다 바람직하게는 약 20℃ 내지 약 40℃의 온도에서 사이클로헥산, 톨루엔 등과 같은 탄화수소 용매중에서 수행될 수 있다. 상기된 화학식을 지닌 바람직한 촉매는 (톨루엔)비스(퍼플루오로페닐)니켈, (메시틸렌)비스(퍼플루오로페닐)니켈, (벤젠)비스(퍼플루오로페닐)니켈, 비스(테트라하이드로푸란)비스(퍼플루오로페닐)니켈 및 비스(디옥산)비스(퍼플루오로페닐)니켈이다.

다성분 시스템

본 발명의 다성분 촉매 시스템 구체예는 제 VIII 족 금속 이온 공급원을 유기금속 조촉매와 제 3 성분중 어느 하나 또는 둘 모두와 배합하여 포함한다. 조촉매는 유기알루미늄 화합물, 디알킬알루미늄 수소화물, 디알킬 아연 화합물, 디알킬 마그네슘 화합물, 및 알킬리튬 화합물로부터 선택된다.

제 VIII 족 금속 이온 공급원은 바람직하게는 니켈, 팔라듐, 코발트, 철, 및 루테늄을 함유하는 화합물로부터 선택되며 니켈 및 팔라듐이 가장 바람직하다. 촉매적으로 활성인 제 VIII 족 금속 이온 공급원을 제공하는 한, 제 VIII 족 금속 화합물에 대한 제한은 없다. 바람직하게는, 제 VIII 족 금속 화합물은 가용성이거나 반응 매질중에서 가용성으로 될 수 있다.

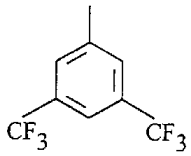
제 VIII 족 금속 화합물은 제 VIII 족 금속에 결합된 이온성 및/또는 중성 리간드를 포함한다. 이온 및 중성 리간드는 다양한 한자리(monodentate), 두자리(bidentate), 또는 여러자리(multidentate) 부분 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

제 VIII 족 화합물을 형성하기 위하여 금속에 결합될 수 있는 대표적인 이온성 리간드는 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 또는 플루오라이드 이온과 같은 할로겐화물; 시아나이드, 시아네이트, 티오시아네이트, 수소화물와 같은 슈도할로겐화물; 분지형 및 비분지형 (C_1 내지 C_{40}) 알킬 음이온, 페닐 음이온과 같은 카르브음이온(carbanions); 사이클로펜타디엔일리드 음이온; -알릴기; 디카르보닐 화합물의 에놀레이트, 예를 들어 아세틸아세토네이트(4-펜탄디오네이트), 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트, 및 할로겐화된 아세틸아세토네이트, 예를 들어 1,1,1,5,5,5-헥사플루오로-2,4-펜탄디오네이트, 1,1,1-트리플루오로-2,4-펜탄디오네이트; 탄소의 산성 산화물의 음이온, 예를 들어 카르복실레이트 및 할로겐화된 카르복실레이트(예를 들어, 아세테이트, 2-에틸헥사노에이트, 네오데카노에이트, 트리플루오로아세테이트 등) 및 질소 산화물의 음이온(예를 들어, 니트레이트, 니트라이트 등), 비스무트 산화물의 음이온(예를 들어, 비스무테이트 등), 알루미늄 산화물의 음이온(예를 들어, 알루미네이트 등), 규소 산화물의 음이온(예를 들어, 실리케이트 등), 인 산화물의 음이온(예를 들어, 포스페이트, 포스파이트, 포스핀 등), 황 산화물의 음이온(예를 들어, 트리플레이트와 같은 설페이트, p-톨루엔 설포네이트, 설파이트 등); 일리드; 아미드; 이미드; 옥사이드; 포스파이드; 설파이드; (C_6 내지 C_{24}) 아릴옥사이드, (C_1 내지 C_{20}) 알콕사이드, 하이드록사이드, 하이드록시 (C_1 내지 C_{20}) 알킬; 카테콜; 옥살레이트; 킬레이팅 알콕사이드 및 아릴옥사이드로부터 선택된 음이온성 리간드이다. 또한, 팔라듐 화합물은 착체 음이온, 예를 들어 PF^-_6, $AlF_3O_3SCF^-_3$, SbF^-_6 및 하기 화학식으로 표현되는 화합물을 함유할 수 있다:

$$Al(R''')^-_4,\ B(X)^-_4$$

상기 식에서, R''' 및 X는 독립적으로 Cl, F, I, 및 Br로부터 선택된 할로겐 원자, 또는 치환 또는 비치환된 하이드로카르빌기를 나타낸다. 대표적인 하이드로카르빌은 (C_1 내지 C_{25}) 알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노노데실, 에이코실, 헤네이코실, 도코실, 트리코실, 테트라코실, 펜타코실, 및 이들의 이성체 형태; (C_2 내지 C_{25}) 알케닐, 예를 들어 비닐, 알릴, 크로틸, 부테닐, 펜테닐, 헥세닐, 옥테닐, 노네닐, 데세닐, 운데세닐, 도데세닐, 트리데세닐, 테트라데세닐, 펜타데세닐, 헥사데세닐, 헵타데세닐, 옥타데세닐, 노나데세닐, 펜타코세닐, 및 이들의 이성체 형태이다. (C_6 내지 C_{25}) 아릴, 예를 들어 페

닐, 톨릴, 크실릴, 나프틸 등; (C_7 내지 C_{25}) 아르알킬, 예를 들어 벤질, 펜에틸, 펜프로필, 펜부틸, 펜헥실, 나프트옥틸 등; (C_3 내지 C_8) 사이클로알킬, 예를 들어 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 2-노르보르닐, 2-노르보르네닐 등. 상기 정의에 부가하여, X는 하기 라디칼을 나타낸다:



용어 "치환된 하이드로카르빌"은 하나 이상의 수소 원자가 Cl, F, Br, 및 I와 같은 할로겐 원자(예를 들어, 퍼플루오로페닐 라디칼의 경우); 하이드록실; 아미노; 알킬; 니트로; 메르캅토 등으로 치환된, 상기 정의된 바와 같은 하이드로카르빌기를 의미한다.

또한, 제 VIII 족 금속 화합물은 양이온, 예를 들어 유기암모늄, 유기아르소늄, 유기포스포늄, 및 하기 화학식으로 표현되는 피리디늄 화합물을 함유할 수 있다:



상기 식에서, A는 질소, 비소, 및 인을 나타내고, R^{28} 라디칼은 독립적으로 수소, 분지형 또는 비분지형 (C_1 내지 C_{20}) 알킬, 분지형 또는 비분지형 (C_2 내지 C_{20}) 알케닐, 및 (C_5 내지 C_{16}) 사이클로알킬, 예를 들어 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸 등으로부터 선택될 수 있다. R^{29} 및 R^{30}은 독립적으로 수소, 분지형 또는 비분지형 (C_1 내지 C_{50}) 알킬, 선형 및 분지형 (C_2 내지 C_{50}) 알케닐, 및 상기 정의된 바와 같은 (C_5 내지 C_{16}) 사이클로알킬로부터 선택되고; n은 1 내지 5, 바람직하게는 n은 1, 2, 또는 3, 가장 바람직하게는 n은 1이다. R^{30}은 라디칼은 바람직하게는 피리딘 고리상의 3, 4, 및 5번 위치에 부착된다.

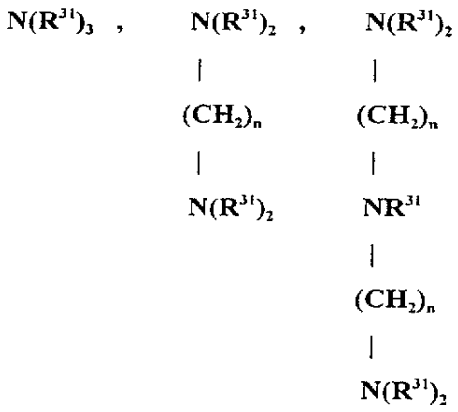
R^{28} 라디칼에 함유된 탄소 원자의 합을 증가시키면 유기 용매와 같은 유기 매질중의 전이 금속 화합물 및 폴리사이클릭 단량체에 보다 양호한 용해도가 부여됨에 유의하여야 한다. 바람직하게는, R^{28} 라디칼은 모든 R^{28} 라디칼에 대한 탄소 원자의 합이 15 내지 72, 바람직하게는 25 내지 48, 보다 바람직하게는 21 내지 42인 (C_1 내지 C_{18}) 알킬기로부터 선택된다.

R^{21} 라디칼은 바람직하게는 선형 및 분지형 (C_1 내지 C_{50}) 알킬, 보다 바람직하게는 (C_{10} 내지 C_{40}) 알킬로부터 선택된다.

R^{30}은 바람직하게는 선형 및 분지형 (C_1 내지 C_{40}) 알킬, 보다 바람직하게는 (C_2 내지 C_{30}) 알킬로부터 선택된다.

유기암모늄 양이온의 특정예로 트리도데실암모늄, 메틸트리카프릴암모늄, 트리스(트리데실)암모늄 및 트리옥틸암모늄이 포함된다. 유기아르소늄 및 유기포스포늄 양이온의 특정예로 트리도데실아르소늄 및 포스포늄, 메틸트리카프릴아르소늄 및 포스포늄, 트리스(트리데실)아르소늄 및 포스포늄, 및 트리옥틸아르소늄 및 포스포늄이 포함된다. 특정 피리디늄 양이온은 에이코실-4-(1-부틸펜틸)피리디늄, 도코실-4-(13-펜타코실)피리디늄, 및 에이코실-4-(1-부틸펜틸)피리디늄을 포함한다.

팔라듐 전이 금속에 결합될 수 있는 적당한 중성 리간드는 올레핀; 아세틸렌; 일산화 질소; 산화 질소, 질소 화합물, 예를 들어 암모니아, 알킬이소시아나이드, 알킬이소시아네이트, 알킬이소티오시아네이트; 피리딘 및 피리딘 유도체(예를 들어, 1,10-페난트롤린, 2,2'-디피리딜), 1,4-디알킬-1,3-디아자부타디엔, 1,4-디아릴-1,3-디아자부타디엔 및 하기 식으로 표현되는 아민이다:



상기 식에서, R^{31}은 독립적으로 상기 정의된 바와 같은 하이드로카르빌 또는 치환된 하이드로카르빌이고 n은 2 내지 10이다. 우레아; 니트릴, 예를 들어 아세토니트릴, 벤조니트릴 및 이들의 할로겐화 유도체; 유기 에테르, 예를 들어 디에틸렌 글리콜의 디메틸 에테르, 디옥산, 테트라하이드로푸란, 푸란 디알릴 에테르, 디에틸 에테르, 사이클릭 에테르, 예를 들어 디에틸렌 글리콜 사이클릭 올리고머; 유기 설파이드, 예를 들어 티오에테르(디에틸 설파이드); 비소; 스티빈; 포스핀, 예를 들어 트리아릴포스핀(예를 들어, 트리페닐포스핀), 트리알킬포스핀(예를 들어, 트리메틸, 트리에틸, 트리프로필, 트리펜타코실, 및 이들의 할로겐화 유도체), 비스(디페닐포스피노)에탄, 비스(디페닐포스피노)프로판, 비스(디메틸포스피노)프로판, 비스(디페닐포스피노)부탄, (S)-(-)-2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸, (R)-(+)-2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸, 및 비스(2-디페닐포스피노에틸)페닐포스핀; 포스핀 옥사이드, 할로겐화 인; 화학식 $P(OR^{31})_3$으로 표현되는 포스파이트(상기 식에서, R^{31}은 독립적으로 상기 정의된 바와 같은 하이드로카르빌 또는 치환된 하이드로카르빌을 나타낸다); 옥시할로겐화 인; 포스포네이트; 포스포나이트, 포스피나이트, 케톤; 설폭시드, 예를 들어 (C_1 내지 C_{20}) 알킬설폭시드; (C_6 내지 C_{20}) 아릴설폭시드, (C_7 내지 C_{40}) 알크아릴설폭시드 등. 상기 중성 리간드는 후술되는 바와 같이 임의적인 제 3 성분으로서 사용될 수 있음을 인지하여야 한다.

제 VIII 족 금속 이온 공급원으로서 적당한 제 VIII 족 전이 금속 화합물의 예로는 하기 화합물이 포함된다: 팔라듐 에틸헥사노에이트, 트랜스-Pd $Cl_2(PPh_3)_2$, 팔라듐(II) 비스(트리플루오로아세테이트), 팔라듐(II) 비스(아세틸아세토네이트), 팔라듐(II) 2-에틸헥사노에이트, Pd(아세테이트)$_2(PPh_3)_2$, 팔라듐(II) 브로마이드, 팔라듐(II) 클로라이드, 팔라듐(II) 요오다이드, 팔라듐(II) 옥사이드, 모노아세토니트릴트리스(트리페닐포스핀) 팔라듐(II) 테트라플루오로보레이트, 테트라키스(아세토니트릴) 팔라듐(II) 테트라플루오로보레이트, 디클로로비스(아세토니트릴) 팔라듐(II), 디클로로비스(트리페닐포스핀) 팔라듐(II), 디클로로비스(벤조니트릴) 팔라듐(II), 팔라듐 아세틸아세토네이트, 팔라듐 비스(아세토니트릴) 디클로라이드, 팔라듐 비스(디메틸설폭시드) 디클로라이드, 니켈 아세틸아세토네이트, 니켈 카르복실레이트, 니켈 디메틸글리옥심, 니켈 에틸헥사노에이트, $NiCl_2(PPh_3)_2$, $NiCl_2(PPh_2CH_2)_2$, (P(사이클로헥실)$_3$)HNi($Ph_2P(C_6H_4)CO_2$), (PPh_3) (C_6H_5)Ni($Ph_2PCH=C(O)Ph$), 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트) 니켈(II), 니켈(II) 헥사플루오로아세틸아세토네이트 테트라하이드레이트, 니켈(II) 트리플루오로아세틸아세토네이트 디하이드레이트, 니켈(II) 아세틸아세토네이트 테트라하이드레이트, 니켈로센, 니켈(II) 아세테이트, 니켈 브로마이드, 니켈 클로라이드, 디클로로헥실 니켈 아세테이트, 니켈 락테이트, 니켈 옥사이드, 니켈 테트라플루오로보레이트, 비스(알릴)니켈, 비스(사이클로펜타디엔일)니켈, 코발트 네오데카노에이트, 코발트(II) 아세테이트, 코발트(II) 아세틸아세토네이트, 코발트(III) 아세틸아세토네이트, 코발트(II) 벤조에이트, 코발트 클로라이드, 코발트 브로마이드, 디클로로헥실 코발트 아세테이트, 코발트(II) 스테아레이트, 코발트(II) 테트라플루오로보레이트, 철 나프테네이트, 철(II) 클로라이드, 철(III) 클로라이드, 철(II) 브로마이드, 철(III) 브로마이드, 철(II) 아세테이트, 철(III) 아세틸아세토네이트, 페로센, 루테늄 트리스(트리페닐포스핀) 디클로라이드, 루테늄 트리스(트리페닐포스핀) 하이드라이도 클로라이드, 루테늄 트리클로라이드, 루테늄 테트라키스(아세토니트릴) 디클로라이드, 루테늄 테트라키스(디메틸설폭시드) 디클로라이드, 로듐 클로라이드, 로듐 트리스(트리페닐포스핀)트리클로라이드.

본 발명의 다성분 촉매 시스템의 유기알루미늄 성분은 하기 식에 의해 표현된다:

$$AlR^{32}_{3-x}Q_x$$

상기 식에서,

R^{32}는 독립적으로 선형 및 분지형 (C_1 내지 C_{20}) 알킬, (C_6 내지 C_{24}) 아릴, (C_7 내지 C_{20}) 아르알킬, (C_3 내지 C_{10}) 사이클로알킬을 나타내고; Q는 염소, 불소, 브롬, 요오드로부터 선택된 할로겐화물 또는 슈도할로겐화물, 선형 및 분지형 (C_1 내지 C_{20}) 알콕시, (C_6 내지 C_{24}) 아릴옥시이며; x는 0 내지 2.5, 바람직하게는 0 내지 2이다.

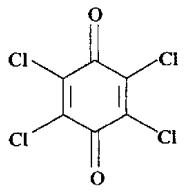
대표적인 유기알루미늄 화합물은 트리알킬알루미늄, 예를 들어 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-2-메틸부틸알루미늄, 트리-3-메틸부틸알루미늄, 트리-2-메틸펜틸알루미늄, 트리-3-메틸펜틸알루미늄, 트리-4-메틸펜틸알루미늄, 트리-2-메틸헥실알루미늄, 트리-3-메틸헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 트리스-2-노르보르닐알루미늄 등; 디알킬알루미늄 할로겐화물, 예를 들어 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디이소프로필알루미늄 클로라이드, 디이소부틸알루미늄 클로라이드 등; 모노알킬알루미늄 디할로겐화물, 예를 들어 메틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 디요오다이드, 프로필알루미늄 디클로라이드, 이소프로필알루미늄 디클로라이드, 부틸알루미늄 디클로라이드, 이소부틸알루미늄 디클로라이드 등; 및 알킬알루미늄 세스퀴할로겐화물, 예를 들어 메틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 프로필알루미늄 세스퀴클로라이드, 프로필알루미늄 세스퀴클로라이드, 이소부틸알루미늄 세스퀴클로라이드 등을 포함한다.

디알킬알루미늄 수소화물은 선형 및 분지형 (C_1 내지 C_{10}) 디알킬알루미늄 수소화물로부터 선택되며, 디이소부틸알루미늄 수소화물이 가장 바람직한 디알킬알루미늄 수소화물 화합물이다.

디알킬 아연 화합물은 선형 및 분지형 (C_1 내지 C_{10}) 디알킬 아연 화합물로부터 선택되며 디에틸 아연이 바람직하다. 디알킬 마그네슘 화합물은 선형 및 분지형 (C_1 내지 C_{10}) 디알킬 마그네슘으로부터 선택되며 디부틸 마그네슘이 가장 바람직하다. 알킬 리튬은 선형 및 분지형 (C_1 내지 C_{10}) 알킬 리튬 화합물로부터 선택된다. 부틸리튬이 바람직한 알킬 리튬이다.

본 발명의 실시에 있어서, 제 VIII 족 금속 이온 공급원으로부터 수득한 촉매 시스템은 조촉매 화합물의 군으로부터 선택된 한 성분 및 제 3 성분 화합물중 어느 하나 또는 둘 모두와 함께 사용된다.

제 3 성분의 예는 루이스산, 예를 들어 BF_3·에테레이트, $TiCl_4$, SbF_5, 트리스(퍼플루오로페닐)붕소, BCl_3, $B(OCH_2CH_3)_3$; 강한 브뢴스테드 산, 예를 들어 헥사플루오로안티몬산($HSbF_6$), HPF_6 수화물, 트리플루오로아세트산(CF_3CO_2H), 및 $FSO_3H{\cdot}SbF_5$, $H_2C(SO_2CF_3)_2CF_3SO_3H$, 및 파라톨루엔설폰산; 할로겐화 화합물, 예를 들어 헥사클로로아세톤, 헥사플루오로아세톤, 3-부텐산-2,2,3,4,4-펜타클로로부틸에스테르, 헥사플루오로글루타르산, 헥사플루오로이소프로판올, 및 클로라닐, 즉



전자 공여체, 예를 들어 포스핀 및 포스파이트 및 (C_4 내지 C_{12}) 지방족 및 (C_6 내지 C_{12}) 사이클로지방족 디올레핀, 예를 들어 부타디엔, 사이클로부타디엔 및 노르보르나디엔으로부터 선택된 올레핀계 전자 공여체이다.

강한 브뢴스테드 산의 산성도는 이들의 헤메트 산성도 함수(Hammett acidity function) H_0를 결정함으로써 측정될 수 있다. 헤메트 산성도 함수의 정의는 문헌[참조: *Advanced Inorganic Chemistry* by F.A. Cotton and G. Wilkinson, Wiley-Interscience, 1988, p. 107]에 기재되어 있다.

상기 기재된 바와 같이, 중성 리간드는 전자 공여 성질을 가진 임의적인 제 3 성분으로서 사용될 수 있다.

본 발명의 한 구체예에서, 다성분 촉매 시스템은 촉매 성분, 즉 제 VIII 족 금속 화합물, 조촉매 화합물, 및 제 3 성분(사용되는 경우)을 함께 탄화수소 또는 할로탄화수소 용매 중에 혼합시킨 후 미리 혼합된 촉매 시스템을 하나 이상의 실릴 작용성 폴리사이클릭 단량체를 포함하는 반응 매질에 혼합시키는 것을 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다. 대안적으로, (임의적인 제 3 성분이 사용되는 것으로 가정), 촉매 시스템 성분중 임의의 두 성분을 탄화수소 또는 할로탄화수소 용매중에 미리 혼합시킨 후 반응 매질에 도입시킬 수 있다. 나머지 촉매 성분은 미리 혼합된 성분들을 첨가 전 또는 후에 반응 매질에 첨가할 수 있다.

다른 구체예에서, 다성분 촉매 시스템은 반응 매질중에 촉매 성분 모두를 함께 혼합함으로써 동일계에서 제조할 수 있다. 첨가 순서는 중요치 않다.

본 발명의 다성분 촉매 시스템의 일 구체예에서, 통상의 촉매 시스템은 제 Ⅷ족 전이 금속 염 즉, 니켈 에틸헥사노에이트, 유기알루미늄 화합물 즉, 트리에틸아루미늄 및 제 3 성분 즉 BF_3·에테레이트 및 헥사플루오로안티몬산($HSbF_6$)의 혼합물을 Al/BF_3·에테레이트/Ni/산의 10/9/1/0.5-2의 바람직한 몰비로 포함한다. 반응 계획은 다음과 같다:

1. 니켈 에틸헥사노에이트 + $HSbF_6$ + 9BF_3·에테레이트 + 10 트리에틸알루미늄 → 활성 촉매

본 발명의 다성분 촉매 시스템의 또다른 구체예에서, 촉매 시스템은 하기 계획에서 보듯이 니켈염 즉, 니켈 에틸헥사노에이트, 유기알루미늄 화합물 즉, 트리에틸알루미늄, 및 제 3 성분 루이스 산 즉, 트리스(퍼플루오로페닐)보론을 포함한다:

2. 니켈 에틸헥사노에이트 + 트리스(퍼플루오로페닐)보론 + 트리에틸알루미늄 → 활성 촉매

본 발명의 다성분 촉매 시스템의 또다른 구체예에서, 제 3 성분은 다양한 할로겐화 활성제에서 선택된 할로겐화 화합물이다. 통상의 촉매 시스템은 하기에서 보듯이 제 Ⅷ족 전이 금속 염, 유기알루미늄, 및 제 3 성분인 할로겐화 화합물을 포함한다:

3. 니켈 에틸헥사노에이트 + 트리에틸알루미늄 + 클로라닐 → 활성 촉매

본 발명의 다성분 촉매 시스템의 또다른 구체예에서는 조촉매가 존재하지 않는다. 촉매 시스템은 하기와 같이 제 Ⅷ족 전이 금속 염(즉, 3-알릴니켈브로마이드 이합체) 및 루이스 산(즉, 트리스(퍼플루오로페닐)보론)을 포함한다:

4. η^3-알릴니켈 클로라이드 + 트리스(퍼플루오로페닐)보론 → 활성 촉매

본 발명의 단일 및 다성분 촉매 시스템의 금속 양이온 착체내에서의 제 Ⅷ족 금속의 선택이 수득된 중합체의 미소구조 및 물리적 특성에 영향을 미치는 것을 발견하였다. 예를 들어, 팔라듐 촉매는 통상 2,3 위치에서만 결합되고 어느 정도의 입체규칙성을 보이는 노르보르넨 단위를 제공하는 것으로 나타났다. 상기 제 2형 촉매 시스템 및 화학식 $E_nNi(C_6F_5)_2$의 단일성분 촉매 시스템에 의해 촉매화된 중합체는 중합체 사슬의 2개의 말단 중 하나 이상에 퍼플루오로페닐기를 함유한다. 다시 말하면, 퍼플루오로페닐 부분이 중합체의 말단 중 하나 또는 2개에 위치될 수 있다. 어떠한 경우든, 퍼플루오로페닐기는 중합체 주쇄의 말단 폴리사이클릭 반복 단위에 공유결합하고 그로부터 펜던트된다.

본 발명의 단일 및 다성분 촉매를 이용하는 반응은 촉매 시스템에 부정적으로 방해하지 않으며 단량체를 위한 용매인 유기 용매내에서 수행된다. 유기 용매의 예로는 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 및 데칸과 같은 지방족 (비극성) 탄화수소; 사이클로펜탄 및 사이클로헥산과 같은 지환족 탄화수소; 벤젠, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠, 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소; 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 사염화탄소, 에틸 클로라이드, 1,1-디클로로에탄, 1,2-디클로로에탄, 1,2-디클로로에틸렌, 1-클로로프로판, 2-클로로프로판, 1-클로로부탄, 2-클로로부탄, 1-클로로-2-메틸프로판 및 1-클로로펜탄과 같은 할로겐화 (극성) 탄화수소가 있다.

반응 용매의 선택은 촉매의 선택 및 중합화를 슬러리 또는 용액 공정으로서 수행하는 것이 바람직한지를 포함하는 많은 인자에 기초하여 결정된다. 본 발명에 설명된 대부분의 촉매에 대하여, 바람직한 용매는 메틸렌 클로라이드 및 1,2-디클로로에탄과 같은 염소화 탄화수소, 및 클로로벤젠 및 니트로벤젠과 같은 방향족 탄화수소이다. 단순한 탄화수소는 작용성 NB형 단량체(들)의 낮은 전환율로 인해 덜 바람직하다. 놀랍게도, 특정 촉매 시스템, 두드러지게는 제 Ⅷ족 금속 화합물 및 알

킬알루미늄 할라이드 특히, 모노알킬알루미늄 디할라이드(즉, 에틸알루미늄 디클로라이드)를 기재로 하는 다성분 촉매 시스템, 및 상기 제 2형 촉매가 헵탄, 사이클로헥산 및 톨루엔과 같은 단순 탄화수소내에서 수행되는 경우 우수한 결과(및 높은 단량체 전환)를 산출한다.

단일 및 다성분 촉매를 위한 제 Ⅷ족 금속에 대한 총 단량체의 몰비는 20:1 내지 100,000:1, 바람직하게는 50:1 내지 20,000:1, 가장 바람직하게는 100:1 내지 10,000:1에서 수행될 수 있다.

다성분 촉매 시스템에서, 제 Ⅷ족 금속에 대한 조촉매 금속(예를 들어, 알루미늄, 아연, 마그네슘, 및 리튬)의 몰비는 100:1 이하, 바람직하게는 30:1 이하, 가장 바람직하게는 20:1 이하이다.

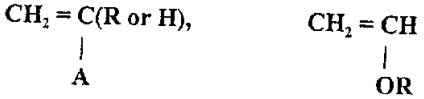
제 3 성분은 제 Ⅷ족 금속에 대한 몰비가 0.25:1 내지 20:1이 되도록 이용된다. 제 3 성분으로 산이 사용되는 경우, 제 Ⅷ족 금속에 대해 산은 4:1 이하, 바람직하게는 2:1 이하이다.

본 발명의 중합 반응이 수행되는 온도는 통상 -100℃ 내지 120℃, 바람직하게는 -60℃ 내지 90℃, 가장 바람직하게는 -10℃ 내지 80℃의 범위에서 수행된다.

본 발명을 위한 최적 온도는 많은 변수에 의존하는 데, 주로 촉매의 선택 및 반응 희석제의 선택에 의존한다. 따라서, 임의의 주어진 중합에 대하여 최적 온도는 이러한 변수들을 고려하여 실험적으로 결정될 것이다. 이러한 촉매 및 중합체 시스템을 개발하는 데 있어서, 팔라듐 촉매를 늘어나는 중합체 사슬에 연결시키는 팔라듐-탄소 결합이 특히 안정한 것으로 관찰하였다. 이것은 산에 불안정한 기, 에스테르 및 카르복실산기를 함유하는 폴리사이클릭 단량체를 중합하는 데 특히 유리한 데, 왜냐하면 팔라듐 촉매가 이러한 작용기에 특히 내성이 있기 때문이다. 그러나, 이러한 안정성은 수득된 중합체로부터 팔라듐 촉매 잔류물을 제거하는 것을 어렵게 한다. 이러한 새로운 조성물의 개발 동안에, 팔라듐-탄소 결합이 바람직하게는 알코올, 수분 또는 카르복실산과 같은 양성자성 용매의 존재하에 일산화탄소를 사용하여 용이하게 분해될 수 있는 것으로 밝혀졌다(여과 또는 원심분리에 의해 제거될 수 있는 팔라듐 금속의 침전물로 된다).

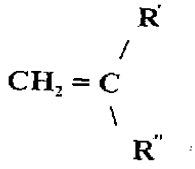
본 발명의 공정에 의해 수득된 중합체는 분자량(M_n)이 약 1,000 내지 약 1,000,000, 바람직하게는 약 2,000 내지 약 700,000, 더욱 바람직하게는 약 5,000 내지 약 500,000, 가장 바람직하게는 약 10,000 내지 약 50,000이다.

분자량은 단량체에 대한 촉매의 비율 즉, 단량체에 대한 개시제의 비율을 변경시킴으로써 조절될 수 있다. 저 분자량 중합체 및 올리고머는 연쇄 전달제의 존재하에 중합반응을 수행함으로써 약 500 내지 500,000의 범위로 형성될 수 있다. 4 내지 50개의 반복단위를 포함하는 거대단량체 및 올리고머는 인접 탄소원자 사이에 말단 올레핀계 이중 결합을 가진 화합물로부터 선택된 연쇄 전달체(CTA)의 존재하에 제조될 수 있는 데, 이 때 인접 탄소원자 중 하나 이상은 거기에 결합되는 2개의 수소 원자를 갖는다. CTA는 스티렌(비스티렌), 비닐 에테르(비비닐 에테르) 및 컨쥬게이트된 디엔을 배제한다. 비스티렌계 비비닐 에테르에 의해 하기 구조를 가지는 화합물이 본 발명의 연쇄 전달제에서 제외된다는 것을 의미한다.



여기에서 A는 방향족 치환기이고 R은 하이드로카르빌이다.

본 발명의 바람직한 연쇄 전달체 화합물은 하기 화학식으로 표현된다:



여기에서 R' 및 R"은 독립적으로 수소, 분지형 또는 비분지형 (C_1 내지 C_{40})알킬, 분지형 또는 비분지형 (C_2 내지 C_{40})알케닐, 또는 할로겐이다.

상기 연쇄 전달제 중에서, 2 내지 10개의 탄소원자를 가진 올레핀 즉, 에틸렌, 프로필렌, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-데켄, 1,7-옥타디엔, 및 1,6-옥탄디엔, 또는 이소부틸렌이 바람직하다.

상기 모든 인자들을 고려하여 당업자가 주어진 결과에 대해 최적의 조건을 실험적으로 결정하는 경우, 적절한 경우에 용이하게 이용될 수 있는 많은 일반 지침이 있다. 1,1-이치환 올레핀(예를 들어, 이소부틸렌)은 별로지만 일반적으로 올레핀(예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 1-헥센, 1-데켄, 4-메틸-1-펜텐)이 가장 효과적인 연쇄 전달제이다. 다시 말하면, 다른 모든 조건이 동일하다고 할 때, 주어진 분자량을 얻기 위해 요구되는 이소부틸렌의 농도는 에틸렌이 선택된 경우보다 매우 높다. 스티렌계 올레핀, 컨쥬게이트된 디엔 및 비닐 에테르는 본원에 기술된 촉매와 중합하려는 성향 때문에 연쇄 전달제로서 효과적이지 않다.

CTA는 총 NB형 단량체의 몰수에 대해 약 0.10 몰% 내지 50 몰% 초과된 양으로 사용될 수 있다. CTA는 바람직하게는 0.10 몰% 내지 10 몰%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 5.0 몰%로 사용된다. 상기와 같이, 촉매타입 및 민감도, CTA의 효율 및 원하는 종결기에 의존하여, CTA의 농도는 50 몰% 초과(존재하는 총 NB작용기 단량체에 기초하여), 예를 들어 60 내지 80 몰%가 될 수 있다. 올리고머 및 거대단량체 응용에서와 같이 본 발명의 저 분자량 구체예를 달성하기 위하여 더 높은 CTA의 농도(예를 들어, 100 몰% 초과)가 필요할 수 있다. 그러한 고 농도의 CTA(이소부틸렌을 제외하고)도 중합체 주쇄에 공중합되지 않고, 각각의 중합체 사슬의 말단기로서 삽입된다는 것은 중요하고 놀라운 것이다. 연쇄 전달제와 별도로, 본 발명의 방법은 올레핀계 말단기가 중합체 사슬의 말단에 위치될 수 있는 방법을 제공한다.

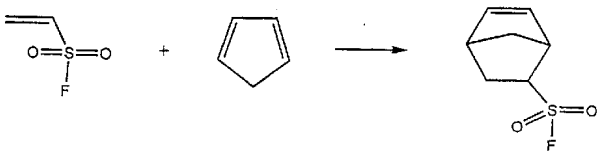
즉석 CTA의 존재하에 준비된 본 발명의 중합체는 분자량이 약 1,000 내지 약 500,000, 바람직하게는 약 2,000 내지 약 300,000, 가장 바람직하게는 약 5,000 내지 약 200,000이다.

실시예

단량체의 합성:

실시예 1

노르보르넨 설포닐플루오라이드의 합성



40 ml 무수 에테르 중의 비닐설포닐 플루오라이드 20.00g(0.018mol)에 새로 준비된 사이클로펜타디엔 16.00g(0.24mol)을 첨가하였다. 반응을 0℃에서 20분 동안 진행시키고 나서, 실온까지 데웠다. 24시간 후에, 에테르를 표준 압력에서 증류하고, 잔류물을 감압하에 증류하여 무색 오일(bp=97-99℃/15 torr)을 92% 수율로 수득하였다. 생성물을 ^{1}H 및 ^{13}C NMR 및 IR 분광법으로 확인하였다.

실시예 2

노르보르넨 설폰아미드의 합성

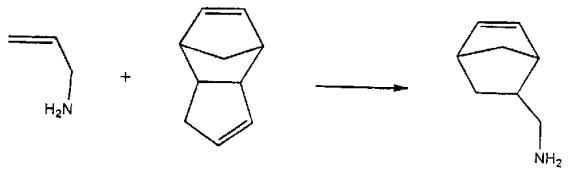
설포닐 플루오라이드 8.64g(0.043mol) 및 NH_4Cl 60mg을 탈기되고 Ar로 3회 퍼징된 250ml 강철 오토클레이브에 재충전하였다.



암모니아 35g(2.06mol)을 실온에서 오토클레이브에 도입시키고, 반응을 실온에서 36시간 동안 진행시켰다. 백색 고체 미정제 생성물을 CH_2Cl_2에 용해시키고 물로 세척하였다. 수성상을 CH_2Cl_2로 추출하고, 유기상을 합쳤다. CH_2Cl_2을 증발시켜 8.5g의 생성물을 수득하고, 그것을 클로로포름으로부터 재결정하여 88% 수율을 수득하였다. Mpt. = 106-108℃. 생성물을 ^1H 및 ^{13}C NMR 및 IR 분광법으로 확인하였다.

실시예 3

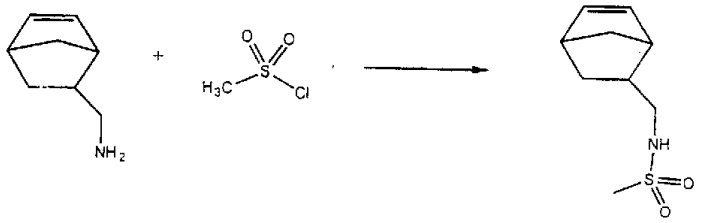
노르보르넨 아민의 합성



깨끗하고 건조한 2갤론 고압 오토클레이브에 3.62Kg(63.45mol) 알릴 아민 및 2.73Kg(20.07mol) 디사이클로펜타디엔(DCPD)을 아민 대 DCPD의 비율이 3:1이 되도록 넣었다. 반응기를 질소로 퍼징하고 190℃까지 천천히 가열하였다. 내부 압력이 온도 증가에 따라 증가하여 최대 280 psi가 되었다. 반응 온도를 190℃로 유지하고, 5시간 동안 그 온도에서 내부 압력이 강하하여 210 psi에서 일정하게 되었다. 5시간 후에, 반응기를 실온으로 냉각하고, 미정제 반응 생성물을 반응기로부터 꺼냈다. 헤드 온도가 66℃이고 오버헤드 압력이 13 torr인 1.5" 내부 직경의 증류 칼럼을 사용하여 미정제 혼합물로부터 생성물을 정제하여 순수한 노르보닐 아민을 수득하였다. 생성물의 순도는 기체 크로마토그래피로 확인하였다. 생성물을 ^1H 및 ^{13}C NMR 및 IR 분광법으로 확인하였다.

실시예 4

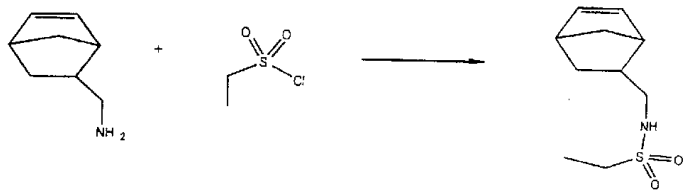
N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)-메탄설폰아미드의 합성



자기 교반기, 응축기 및 첨가 깔때기가 구비된, 건조된 500ml 둥근 바닥 플라스크에 건조 증류된 테트라하이드로푸란 75ml, 피리딘 32g(0.41moles) 및 노르보닐 아민 50g(0.41moles)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 0℃로 냉각하였다. 혼합물에 첨가 깔때기를 통하여 메탄설포닐 클로라이드 47g(0.41moles)을 첨가하고, 반응 혼합물을 밤새 교반하였다. 반응 혼합물을 여과하여 피리디늄 하이드로클로라이드 염을 제거하고, 여액을 회전증발시켜 테트라하이드로푸란을 제거하여 고체를 수득하였다. 고체를 디에틸에테르에 용해시키고, 수득된 용액을 탈이온수로 여러 차례 추출하였다. 탈색용 탄소로 처리하고 무수 황산나트륨 상에서 건조시킨 후, 용액을 여과하고, 용매를 회전증발로 제거하였다. 고체 생성물을 톨루엔으로부터 재결정하고 감압하에 건조시켜 76% 수율로 mp 60-62℃인 생성물을 수득하였다. 생성물을 ^1H 및 ^{13}C NMR 및 IR 분광법으로 확인하였다.

실시예 5

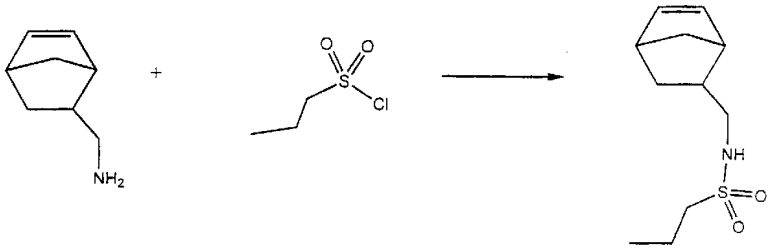
N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)-에탄설폰아미드의 합성



첨가 깔때기, 질소 유입구, 반응물 유입구 및 테플론 코팅된 교반 바가 구비된, 오븐 건조되고 질소 플러싱된 1L 둥근 바닥 플라스크에, 5-아미노메틸노르보르넨(0.944mol), 트리에틸아민 95.5g(0.944mol) 및 디클로로메탄 1L를 넣었다. 첨가 깔때기를 에탄설포닐 클로라이드 121.4g(0.944mol) 및 디클로로메탄 500ml를 충전시켰다. 첨가 깔때기의 내용물에 약 2시간에 걸쳐 플라스크에 한방울씩 첨가하였다. 이 과정에서, 반응물을 점차적으로 가온시키자, 최종적으로 적당히 환류하기 시작하였다. 반응물을 약 24시간 동안 교반시켰다. 혼합물을 분리용 깔때기에 옮기고, 유기층을 물 300ml로 2회, 묽은 중탄산나트륨 300ml로 2회, 및 물 300ml로 2회 더 세척하였다. 유기층을 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 농축시켜 오일을 수득하였다. 헥산:에틸 아세테이트로부터 오일을 결정화시키려는 시도는 실패하였다. 용리액으로서 헥산:에틸 아세테이트(60:40)을 사용하여 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 투명한 담황색 오일을 수득한 후, 이를 진공 증류(5 미크론의 Hg, 140℃에서 증류)에 의해 추가 정제하여 이성질체 혼합물로서 원하는 에탄설폰아미드 170g을 수득하였다. 생성물을 ^{1}H 및 ^{13}C NMR 및 IR 분광법으로 확인하였다.

실시예 6

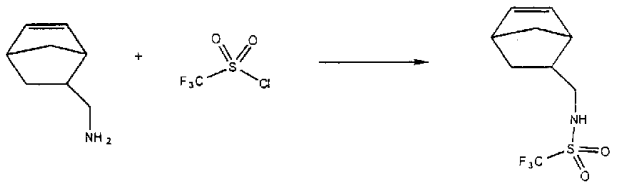
N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)-프로필설폰아미드의 합성



자기 교반기, 응축기 및 첨가 깔때기가 구비된, 건조된 1L 둥근 바닥 플라스크에 건조 증류된 테트라하이드로푸란 500ml, 노르보닐 아민 63g(0.51mol) 및 트리에틸아민 125ml(0.41mol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 0℃로 냉각하였다. 혼합물에 첨가 깔때기를 통하여 프로판설포닐 클로라이드 65g(0.495mol)을 첨가하고, 반응 혼합물을 밤새 교반하였다. 반응 혼합물을 여과하여 트리에틸암모늄 하이드로클로라이드 염을 제거하고, 여액을 회전증발시켜 테트라하이드로푸란을 제거하여 고체를 수득하였다. 고체를 디에틸에테르에 용해시키고, 수득된 용액을 탈이온수로 여러 차례 추출하였다. 탈색용 탄소로 처리하고 무수 황산나트륨 상에서 건조시킨 후, 용액을 여과하고, 용매를 회전증발로 제거하였다. 고체 생성물을 헥산으로부터 재결정하고 감압하에 건조시켜 85% 수율로 mp 51-52℃인 생성물을 수득하였다. 생성물을 ^{1}H 및 ^{13}C NMR 및 IR 분광법으로 확인하였다.

실시예 7

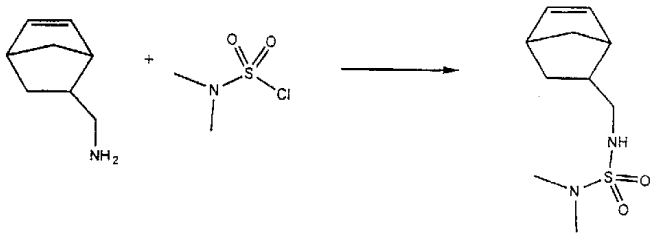
N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1-트리플루오로메탄설폰아미드의 합성



자기 교반기, 응축기 및 첨가 깔때기가 구비된 건조 1L 둥근 바닥 플라스크에 건조 증류된 테트라하이드로푸란 500ml, 노르보닐 아민 80g(0.65mol) 및 트리에틸아민 165ml를 첨가하였다. 반응 혼합물을 0℃로 냉각하였다. 혼합물에 첨가 깔때기를 통하여 메탄설포닐 클로라이드 100g(0.59mol)을 첨가하고, 반응 혼합물을 밤새 교반하였다. 반응 혼합물을 여과하여 피리디늄 하이드로클로라이드 염을 제거하고, 여액을 회전증발시켜 테트라하이드로푸란을 제거하여 고체를 수득하였다. 고체를 디에틸에테르에 용해시키고, 수득된 용액을 탈이온수로 여러 차례 추출하였다. 탈색용 탄소로 처리하고 무수 황산나트륨 상에서 건조시킨 후, 용액을 여과하고, 용매를 회전증발로 제거하였다. 생성된 황색 오일성 생성물을 헥산/에테(10:1) 혼합물을 이용한 실리카의 칼럼을 통해 용리시켜 무색 오일을 60% 수율로 수득하였다. 생성물을 ^{1}H 및 ^{13}C NMR 및 질량 분광법으로 확인하였다.

실시예 8

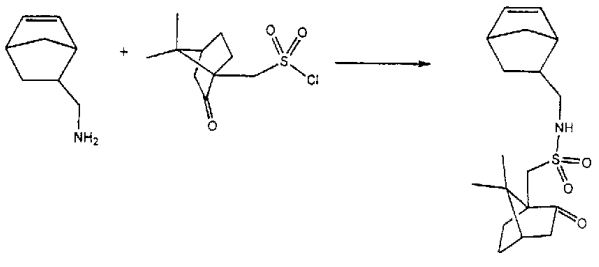
N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)-N,N-디메틸아미노설폰아미드의 합성



자기 교반기, 응축기 및 첨가 깔때기가 구비된, 건조된 1L 둥근 바닥 플라스크에 건조 증류된 테트라하이드로푸란 500ml, 노르보닐 아민 94.4g(0.765mol) 및 트리에틸아민 190ml를 첨가하였다. 반응 혼합물을 0℃로 냉각하였다. 혼합물에 첨가 깔때기를 통하여 메탄설포닐 클로라이드 100g(0.69mol)을 첨가하고, 반응 혼합물을 밤새 교반하였다. 반응 혼합물을 여과하여 피리디늄 하이드로클로라이드 염을 제거하고, 여액을 회전증발시켜 테트라하이드로푸란을 제거하여 고체를 수득하였다. 고체를 디에틸에테르에 용해시키고, 수득된 용액을 탈이온수로 여러 차례 추출하였다. 탈색용 탄소로 처리하고 무수 황산나트륨 상에서 건조시킨 후, 용액을 여과하고, 용매를 회전증발로 제거하였다. 생성된 옅은 황색 고체를 헥산으로부터 결정화시키고 감압하에 건조시켜 85% 수율로 mp 56℃인 생성물을 수득하였다. 생성물을 ^{1}H 및 ^{13}C NMR 및 질량 분광법으로 확인하였다.

실시예 9

N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)-캄포르 설폰아미드의 합성

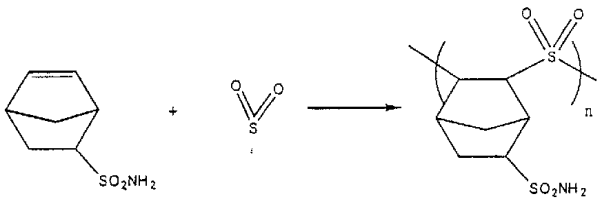


첨가 깔때기, 질소 유입구, 반응물 유입구 및 테플론 코팅된 교반 바가 구비된, 오븐 건조되고 질소 플러싱된 1L 둥근 바닥 플라스크에 5-아미노메틸노르보르넨(0.5mol), 트리에틸아민 47.7g(0.65mol) 및 디클로로메탄 300ml를 넣었다. 첨가 깔때기를 캄포르설포닐 클로라이드 100±10g(0.55mol) 및 디클로로메탄 200ml를 충전시켰다. 첨가 깔때기의 내용물에 약 2시간에 걸쳐 플라스크에 한방울씩 첨가하였다. 이 과정에서, 반응물을 점차적으로 가온시키자, 최종적으로 적당히 환류하기 시작하였다. 반응물을 약 24시간 동안 교반시켰다. 반응하지 않은 설포닐 클로라이드를 반응 혼합물에 물 50ml를 첨가함으로써 제거하였으며, 물 첨가후에, 혼합물을 2시간 동안 교반시켰다. 추가의 물 100ml를 혼합물을 첨가하고, 혼합물을 분리용 깔때기에 옮겼다. 유기층을 물 200ml로 1회, 묽은 중탄산나트륨 200ml로 1회, 및 염수 200ml로 1회 더 세척하였다. 그후 유기층을 농축시켜 고체를 수득하고 진공하에서 밤새 건조시켰다. 고체를 약 1.5L의 에틸 아세테이트:헥산(35:65)중에 재용해시키고, 약 5g의 활성탄으로 처리하였다. 2" 두께의 실리카 겔 플러그를 통해 용액을 여과한 후, 용액을 농축시키고, 생성물을 에틸 아세테이트:헥산(약 15:85)로부터 재결정화시켰다. 생성된 결정물을 필터 상에서 회수하고, 얼음으로 냉각시킨 에틸아세테이트:헥산(10:90) 200ml로 2회, 얼음으로 냉각된 헥산 200ml로 1회 세척하였다. 이렇게 하여 수득된 고체를 진공하에 건조시켜 이성질체의 혼합물로서 원하는 캄포르설폰아미드 65.5g(39%; mp 98-103℃)을 수득하였다. 여액을 농축시키고, 더욱더 헥산 가용성인 이성질체 조성을 갖는 캄포르설폰아미드의 2개의 부가 재결정화물 42g(mp 72 내지 80℃) 및 31g(mp 45-56℃)를 회수하였다. 전체 회수된 고체를 83% 수율로 수득하였다. 생성물을 ^{1}H 및 ^{13}C NMR 및 질량 분광법으로 확인하였다.

중합체의 제조방법:

실시예 10

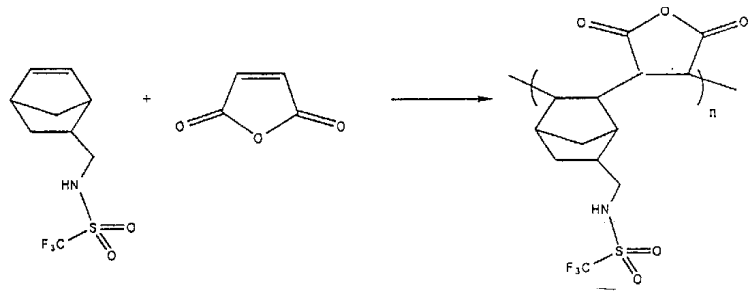
노르보르넨 설폰아미드/SO_2 공중합체



-45℃에서, 나트륨 상에서 새로 증류된 테트라하이드로푸란(5ml) 및 액체 SO_2(20ml)의 혼합물중에 노르보르넨 설폰아미드(1.0g, 5.78mmol)을 용해시켰다. 5M t-부틸 과산화수소 용액 0.05ml를 첨가함으로써 중합반응을 개시하였다. 중합체가 즉시 침전되었다.

실시예 11

N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1-트리플루오로 메탄설폰아미드/말레산 무수물 공중합체

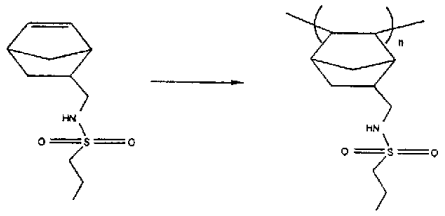


N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1-트리플루오로 메탄설폰아미드 (7.5g, 30mmol), 말레산 무수물(2.90g, 30mmol), 2,2'-아자비스이소부티로니트릴 (AIBN)(0.40g, 2.4mmol) 및 건조 테트라하이드로푸란 30g을 수응축기 및 내화석재 밸브가 구비된 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 용액을 탈기시키고 내화석재 밸브를 이용하여 질소로 퍼징시켰다(4회). 용액을 18시간 동안 가열 환류시켰다. 중합체 용액을 냉각시키고, 아세톤 20ml로 희석하고, 헥산 800ml로 한방울씩 침전시켰다. 침전된 중합체를 가만히 따라내어 분리시키고, 헥산으로 2회 세정하고 진공하에서 건조시켰다(수득량

3.3g). 아세톤으로부터 헥산/이소프로판올(90/10)의 혼합물로 재침전시킴으로써 분리된 중합체를 추가 정제하였다. 중합체를 GPC, IR 및 NMR을 이용하여 특징화시켰다. 중합체의 평균 몰 중량은 1,350으로 관찰되었다. 교대되는 공중합체의 유리 전이온도는 DSC를 통해 79℃로 관찰되었다.

실시예 12

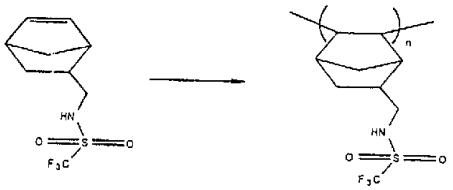
N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸) 프로판설폰아미드 단독중합체의 합성



교반 바가 들어있는 유리 바이알에, 질소 대기 하에서 N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)프로판설폰아미드 20.25g(0.108mol)을 첨가한 다음, 톨루엔 55㎖를 첨가하였다. 반응 혼합물을 10분 동안 아르곤으로 퍼징시켰다. 반응 용액에 실온에서 시린지를 통해 단량체 대 촉매비가 100/1 인 니켈 촉매 용액을 첨가하였다. 톨루엔 3㎖중의 $(CH_3C_6H_4)Ni(PhF_5)_2$ 0.53g(1.08mmol)을 첨가하여 촉매 용액을 건조 박스에서 제조하였다. 용액을 테트라하이드로푸란으로 희석시킨 후 6시간 동안 교반하여 중합 반응시켰다. 생성된 중합체 용액을 먼저 예비처리된 이미도아세트산 기재 암버라이트(Amberlite) IRC-718 킬레이팅 수지로 처리한 다음, 설폰산 기재 암버리스트(Amberlyst) 18 이온 교환 수지로 처리하였다. 중합체 용액을 여과시키고, 회전 증발로 농축시키고, 메틸 t-부틸 에테르내로 침전시켰다. 침전된 중합체를 여과하고, 테트라하이드로푸란에 재용해시키고, 메틸 t-부틸 에테르에 재침전시켰다. 침전된 중합체를 여과시키고, 감압하에 밤새 건조시켰다. 중합체 전체 수율은 15.0g(75%)였다. 중합체를, 추가로 GPC, IR 및 NMR을 사용하여 특징화시켰다. 중합체의 몰 중량은 Mn = 13,000, Mw = 23,000인 것으로 관찰되었다. IR과 ^1H NMR이 설폰아미드기의 존재를 분명하게 나타냈다.

실시예 13

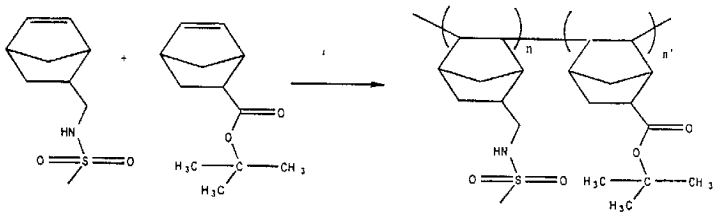
N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1 트리플루오로메탄설폰아미드 단독중합체의 합성



교반 바가 들어있는 유리 바이알에, 질소 대기 하에서 N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1 트리플루오로메탄설폰아미드 15g(0.058mol)을 첨가한 다음, 톨루엔 22㎖를 첨가하였다. 반응 혼합물을 10분 동안 아르곤으로 퍼징시켰다. 반응 용액에 실온에서 시린지를 통해 단량체 대 촉매비가 100/1 인 니켈 촉매 용액을 첨가하였다. 톨루엔 3㎖중의 $(CH_3C_6H_4)Ni(PhF_5)_2$ 0.287g(0.58mmol)을 첨가하여 촉매 용액을 건조 박스에서 제조하였다. 용액을 테트라하이드로푸란으로 희석시킨 후 6시간 동안 교반하여 중합 반응시켰다. 생성된 중합체 용액을 먼저 예비처리된 이미도아세트산 기재 암버라이트 IRC-718 킬레이팅 수지로 처리한 다음, 설폰산 기재 암버리스트 18 이온 교환 수지로 처리하였다. 중합체 용액을 여과시키고, 회전 증발로 농축시키고, 헥산내로 침전시켰다. 침전된 중합체를 여과하고, 메틸 t-부틸 에테르에 재용해시키고, 헥산내로 재침전시켰다. 침전된 중합체를 여과시키고, 감압하에 밤새 건조시켰다. 중합체 전체 수율은 10.1g (67%)였다. 중합체를, 추가로 GPC, IR 및 NMR을 사용하여 특징화시켰으며, IR과 ^1H NMR이 설폰아미드기의 존재를 분명하게 나타냈다.

실시예 14

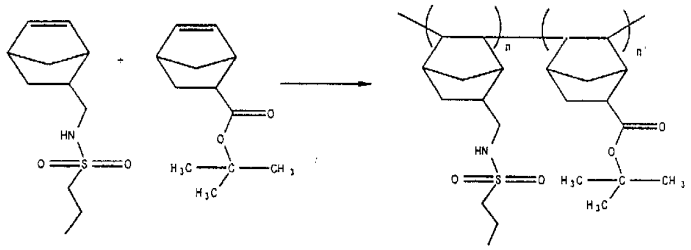
N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)메탄설폰아미드/노르보르넨의 t-부틸에스테르 공중합체(40/60)의 합성



교반 바가 들어있는 유리 바이알에, 질소 대기 하에서 N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)메탄설폰아미드 5.31g (26.4mmol), 노르보넨의 t-부틸에스테르 7.7g(39.6mol)을 첨가한 다음, 톨루엔 25㎖를 첨가하였다. 반응 혼합물을 10분 동안 아르곤으로 퍼징시켰다. 반응 용액에 실온에서 시린지를 통해 단량체 대 촉매비가 100/1인 니켈 촉매 용액을 첨가하였다. 톨루엔 3㎖중의 $(CH_3C_6H_4)Ni(PhF_5)_2$ 0.32g(0.66mmol)을 첨가하여 촉매 용액을 건조 박스에서 제조하였다. 용액을 테트라하이드로푸란으로 희석시킨 후 6시간 동안 교반하여 중합 반응시켰다. 생성된 중합체 용액을 먼저 예비처리된 이미도아세트산 기재 암버라이트 IRC-718 킬레이팅 수지로 처리시킨 다음, 설폰산 기재 암버리스트 18 이온 교환 수지로 처리하였다. 중합체 용액을 여과시키고, 회전 증발로 농축시키고, 헥산에 침전시켰다. 침전된 중합체를 여과시키고, 감압하에 밤새 건조시켰다. 중합체 전체 수율은 12.0g(92%)였다. 중합체를, 추가로 GPC, IR 및 NMR을 사용하여 특징화시켰다. 중합체의 몰 중량은 Mn = 16,000, Mw = 33,000 인 것으로 관찰되었다. IR과 ^1H NMR이 설폰아미드기의 존재를 분명하게 나타냈다.

실시예 15

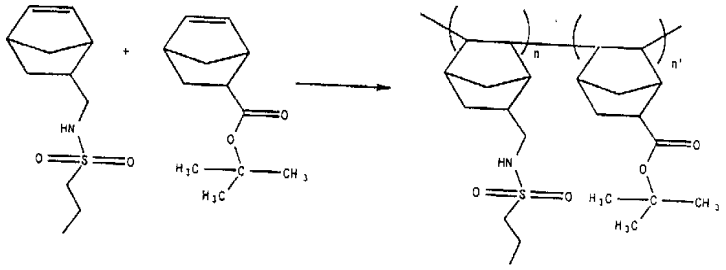
N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)프로판설폰아미드/노르보르넨의 t-부틸에스테르 공중합체 (40/60)의 합성



교반 바(bar)가 들어있는 유리 바이알에, 질소 대기 하에서 N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)프로판설폰아미드 13.69g(73.2mmol), 노르보르넨의 t-부틸에스테르 21.36g(0.11mol)을 첨가한 다음, 톨루엔 85㎖를 첨가하였다. 반응 혼합물을 10분 동안 아르곤으로 퍼징하였다. 반응 용액에 실온에서 시린지를 통해 단량체중의 니켈 촉매 용액을 촉매비 100/1로 첨가하였다. 톨루엔 5㎖중의 $(CH_3C_6H_4)Ni(PhF_5)_2$ 0.89g(1.83mmol)을 첨가하여 촉매 용액을 건조 박스에서 제조하였다. 용액을 테트라하이드로푸란으로 희석시킨 후 6시간 동안 교반하여 중합 반응시켰다. 생성된 중합체 용액을 먼저 예비처리된 이미도아세트산 기재 암버라이트 IRC-718 킬레이팅 수지로 처리시킨 다음, 설폰산 기재 암버리스트 18 이온 교환 수지로 처리하였다. 중합체 용액을 여과시키고, 회전 증발로 농축시키고, 메틸 t-부틸 에테르에 침전시켰다. 침전된 중합체를 여과시키고, 테트라하이드로푸란에 재용해시키고, 메틸 t-부틸 에테르에 재침전시켰다. 침전된 중합체를 여과시키고, 감압하에 밤새 건조시켰다. 중합체 전체 수율은 13g(37%)였다. 중합체를, 추가로 GPC, IR 및 NMR을 사용하여 특징화시켰다. 중합체의 몰중량은 Mw= 44,000, Mn = 24,000인 것으로 관찰되었다. IR과 ^1H NMR이 설폰아미드기의 존재를 분명하게 나타냈다.

실시예 16

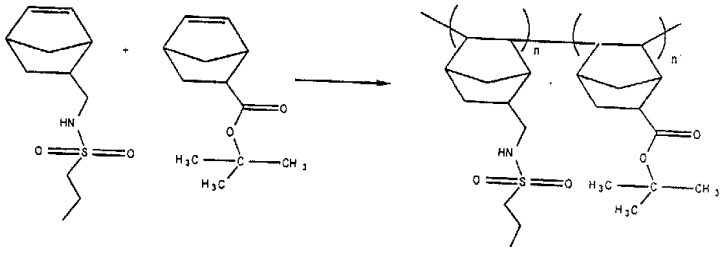
N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)프로판설폰아미드/노르보르넨의 t-부틸에스테르 공중합체 (60/40)의 합성



교반 바가 들어있는 유리 바이알에 질소 대기 하에서 N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸) 프로판설폰아미드 20.9g(0.11mol), 노르보르넨의 t-부틸에스테르 14.31g(0.073mol)을 첨가하고, 톨루엔 85㎖를 첨가하였다. 반응 혼합물을 아르곤으로 10분 동안 퍼징하였다. 반응 용액에 실온에서 시린지를 통해 단량체중의 니켈 촉매 용액을 촉매비 100/1로 첨가하였다. 톨루엔 5㎖중의 $(CH_3C_6H_4)Ni(PhF_5)_2$ 0.89g(1.83mmol)을 첨가하여 촉매 용액을 건조 박스에서 제조하였다. 용액을 테트라하이드로푸란으로 희석시킨 후 6시간 동안 교반하여 중합 반응시켰다. 생성된 중합체 용액을 먼저 예비처리된 이미도아세트산 기재 암버라이트 IRC-718 킬레이팅 수지로 처리시킨 다음, 설폰산 기재 암버리스트 18 이온 교환 수지로 처리하였다. 중합체 용액을 여과시키고, 회전 증발로 농축시키고, 메틸 t-부틸 에테르에 침전시켰다. 침전된 중합체를 여과시키고, 테트라하이드로푸란에 재용해시키고, 메틸 t-부틸 에테르에 재침전시켰다. 침전된 중합체를 여과시키고, 감압하에 밤새 건조시켰다. 중합체 전체 수율은 24g(70%)였다. 중합체를, 추가로 GPC, IR 및 NMR을 사용하여 특징화시켰다. 중합체의 몰중량은 Mw= 39,000, Mn = 17,000인 것으로 관찰되었다. IR과 ^{1}H NMR이 설폰아미드기의 존재를 분명하게 나타냈다.

실시예 17

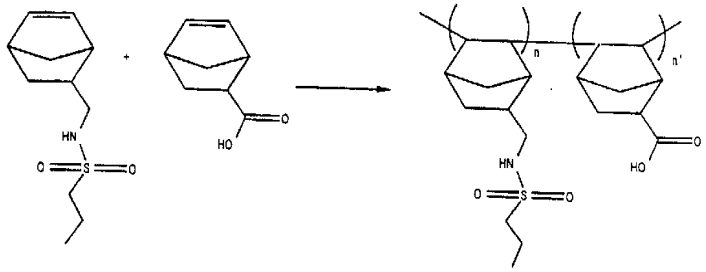
N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)프로판설폰아미드/노르보르넨의 t-부틸에스테르 공중합체 (80/20)의 합성



교반 바가 들어있는 유리 바이알에 질소 대기 하에서 N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸) 프로판설폰아미드 27.8g(0.148mol), 노르보르넨의 t-부틸에스테르 7.2g(0.037mol)을 첨가하고, 톨루엔 85㎖를 첨가하였다. 반응 혼합물을 아르곤으로 10분 동안 퍼징하였다. 반응 용액에 실온에서 시린지를 통해 단량체중의 니켈 촉매 용액을 촉매비 100/1로 첨가하였다. 톨루엔 5㎖중의 $(CH_3C_6H_4)Ni(PhF_5)_2$ 0.89g(1.83mmol)을 첨가하여 촉매 용액을 건조 박스에서 제조하였다. 용액을 테트라하이드로푸란으로 희석시킨 후 6시간 동안 교반하여 중합 반응시켰다. 생성된 중합체 용액을 먼저 예비처리된 이미도아세트산 기재 암버라이트 IRC-718 킬레이팅 수지로 처리시킨 다음, 설폰산 기재 암버리스트 18 이온 교환 수지로 처리하였다. 중합체 용액을 여과시키고, 회전 증발로 농축시키고, 메틸 t-부틸 에테르에 침전시켰다. 침전된 중합체를 여과시키고, 테트라하이드로푸란에 재용해시키고, 메틸 t-부틸 에테르에 재침전시켰다. 침전된 중합체를 여과시키고, 감압하에 밤새 건조시켰다. 중합체 전체 수율은 28g(87%)였다. 중합체를, 추가로 GPC, IR 및 NMR을 사용하여 특징화시켰다. 중합체의 몰중량은 Mw = 34,000, Mn = 15,000인 것으로 관찰되었다. IR과 ^{1}H NMR이 설폰아미드기의 존재를 분명하게 나타냈다.

실시예 18

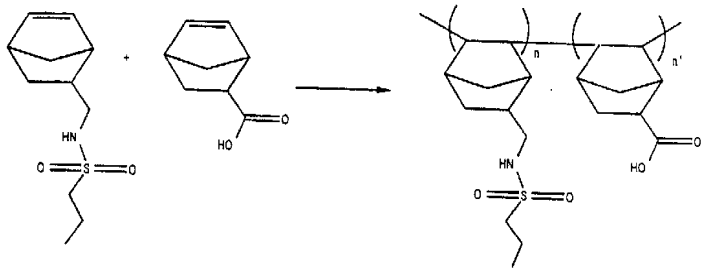
N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)프로판설폰아미드/노르보르넨 카르복실산 공중합체 (40/60)의 합성



교반 바가 들어있는 유리 바이알에 질소 대기 하에서 N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸) 프로판설폰아미드 13.04g(0.069mol), 노르보르넨 카르복실산의 트리메틸실릴 에스테르 21.96g(0.104mol)을 첨가하고, 톨루엔 85㎖를 첨가하였다. 반응 혼합물을 아르곤으로 10분 동안 퍼징하였다. 반응 용액에 실온에서 시린지를 통해 단량체중의 니켈 촉매 용액을 촉매비 50/1로 첨가하였다. 톨루엔 5㎖중의 $(CH_3C_6H_4)Ni(PhF_5)_2$ 1.7g(3.49mmol)을 첨가하여 촉매 용액을 건조 박스에서 제조하였다. 용액을 테트라하이드로푸란으로 희석시킨 후 6시간 동안 교반하여 중합 반응시켰다. 생성된 중합체 용액을 먼저 예비처리된 이미도아세트산 기재 암버라이트 IRC-718 킬레이팅 수지로 처리시킨 다음, 설폰산 기재 암버리스트 18 이온 교환 수지로 처리하였다. 중합체 용액을 여과시키고, 회전 증발로 농축시키고, 메틸 t-부틸 에테르에 침전시켰다. 침전된 중합체를 여과시키고, 테트라하이드로푸란에 재용해시키고, 메틸 t-부틸 에테르에 재침전시켰다. 침전된 중합체를 여과시키고, 감압하에 밤새 건조시켰다. 중합체 전체 수율은 12g(35%)였다. 중합체를, 추가로 GPC, IR 및 NMR을 사용하여 특징화시켰다. IR과 ^1H NMR이 설폰아미드 및 카르복실산기의 존재를 분명하게 나타냈다.

실시예 19

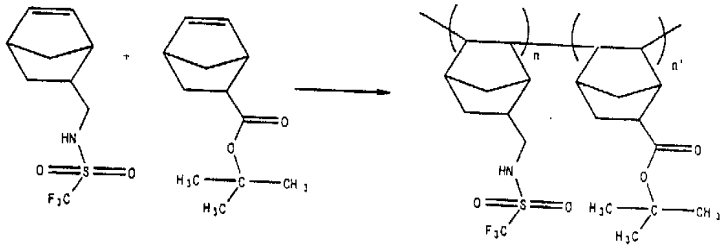
N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)프로판설폰아미드/노르보르넨 카르복실산 공중합체 (60/40)의 합성



교반 바가 들어있는 유리 바이알에 질소 대기 하에서 N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸) 프로판설폰아미드 20.0g(0.106mol), 노르보르넨 카르복실산의 트리메틸실릴 에스테르 14.9g(0.07mol)을 첨가하고, 톨루엔 85㎖를 첨가하였다. 반응 혼합물을 아르곤으로 10분 동안 퍼징하였다. 반응 용액에 실온에서 시린지를 통해 단량체중의 니켈 촉매 용액을 촉매비 50/1로 첨가하였다. 톨루엔 5㎖중의 $(CH_3C_6H_4)Ni(PhF_5)_2$ 1.7g(3.49mmol)을 첨가하여 촉매 용액을 건조 박스에서 제조하였다. 용액을 테트라하이드로푸란으로 희석시킨 후 6시간 동안 교반하여 중합 반응시켰다. 생성된 중합체 용액을 먼저 예비처리된 이미도아세트산 기재 암버라이트 IRC-718 킬레이팅 수지로 처리시킨 다음, 설폰산 기재 암버리스트 18 이온 교환 수지로 처리하였다. 중합체 용액을 여과시키고, 회전 증발로 농축시키고, 메틸 t-부틸 에테르에 침전시켰다. 침전된 중합체를 여과시키고, 테트라하이드로푸란에 재용해시키고, 메틸 t-부틸 에테르에 재침전시켰다. 침전된 중합체를 여과시키고, 감압하에 밤새 건조시켰다. 중합체 전체 수율은 13g(35%)였다. 중합체를, 추가로 GPC, IR 및 NMR을 사용하여 특징화시켰다. IR과 ^1H NMR이 설폰아미드 및 카르복실산기의 존재를 분명하게 나타냈다.

실시예 20

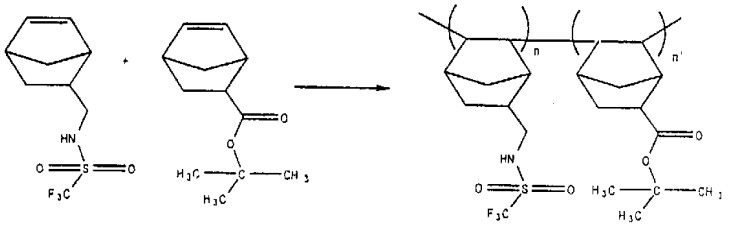
N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1 트리플루오로메탄 설폰아미드/노르보르넨의 t-부틸에스테르 공중합체 (80/20)의 합성



교반 바가 들어있는 유리 바이알에 질소 대기 하에서 N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1 트리플루오로메탄 설폰아미드 17.35g(068mol), 노르보르넨의 t-부틸에스테르 3.3g(0.017mol)을 첨가하고, 톨루엔 30㎖를 첨가하였다. 반응 혼합물을 아르곤으로 10분 동안 퍼징하였다. 반응 용액에 실온에서 시린지를 통해 단량체중의 니켈 촉매 용액을 촉매비 100/1로 첨가하였다. 톨루엔 3㎖중의 $(CH_3C_6H_4)Ni(PhF_5)_2$ 0.414g(0.85mmol)을 첨가하여 촉매 용액을 건조 박스에서 제조하였다. 용액을 테트라하이드로푸란으로 희석시킨 후 6시간 동안 교반하여 중합 반응시켰다. 생성된 중합체 용액을 먼저 예비처리된 이미도아세트산 기재 암버라이트 IRC-718 킬레이팅 수지로 처리시킨 다음, 설폰산 기재 암버리스트 18 이온 교환 수지로 처리하였다. 중합체 용액을 여과시키고, 회전 증발로 농축시키고, 메틸 t-부틸 에테르에 침전시켰다. 침전된 중합체를 여과시키고, 테트라하이드로푸란에 재용해시키고, 메틸 t-부틸 에테르에 재침전시켰다. 침전된 중합체를 여과시키고, 감압하에 밤새 건조시켰다. 중합체 전체 수율은 13g(65%)였다. 중합체를, 추가로 GPC, IR 및 NMR을 사용하여 특징화시켰다. IR과 ^{1}H NMR이 설폰아미드기의 존재를 분명하게 나타냈다.

실시예 21

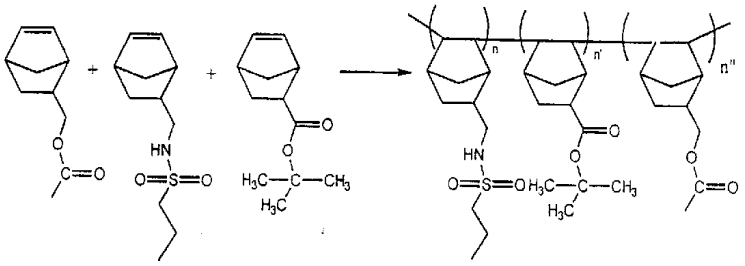
N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1 트리플루오로메탄 설폰아미드/노르보르넨의 t-부틸에스테르 공중합체 (60/40)의 합성



교반 바가 들어있는 유리 바이알에 질소 대기 하에서 N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1 트리플루오로메탄 설폰아미드 14.0g(0.055mol), 노르보르넨의 t-부틸에스테르 7.1g(0.036mol)을 첨가하고, 톨루엔 55㎖를 첨가하였다. 반응 혼합물을 아르곤으로 10분 동안 퍼징하였다. 반응 용액에 실온에서 시린지를 통해 단량체중의 니켈 촉매 용액을 촉매비 100/1로 첨가하였다. 톨루엔 5㎖중의 $(CH_3C_6H_4)Ni(PhF_5)_2$ 0.477g(0.98mmol)을 첨가하여 촉매 용액을 건조 박스에서 제조하였다. 용액을 테트라하이드로푸란으로 희석시킨 후 6시간 동안 교반하여 중합 반응시켰다. 생성된 중합체 용액을 먼저 예비처리된 이미도아세트산 기재 암버라이트 IRC-718 킬레이팅 수지로 처리시킨 다음, 설폰산 기재 암버리스트 18 이온 교환 수지로 처리하였다. 중합체 용액을 여과시키고, 회전 증발로 농축시키고, 헥산에 침전시켰다. 침전된 중합체를 여과시키고, 테트라하이드로푸란에 재용해시키고, 헥산에 재침전시켰다. 침전된 중합체를 여과시키고, 감압하에 밤새 건조시켰다. 중합체 전체 수율은 14g(65%)였다. 중합체를, 추가로 GPC, IR 및 NMR을 사용하여 특징화시켰다. 중합체의 몰중량은 Mw = 40,500, Mn = 18,000인 것으로 관찰되었다. IR과 ^{1}H NMR이 설폰아미드기의 존재를 분명하게 나타냈다.

실시예 22

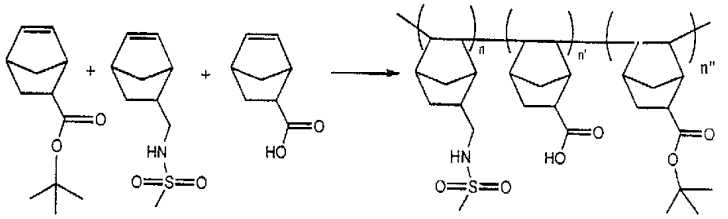
N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)프로판설폰아미드/노르보르넨의 t-부틸에스테르/N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)아세테이트 삼량체 (40/ 40/20)의 합성



교반 바가 들어있는 유리 바이알에 질소 대기 하에서 N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸) 프로판설폰아미드 12.09g(0.065mol), 노르보르넨의 t-부틸에스테르 12.54g(0.065mol), N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)아세테이트 5.36g(0.029mol)을 첨가하고, 톨루엔 60㎖를 첨가하였다. 반응 혼합물을 아르곤으로 10분 동안 퍼징하였다. 반응 용액에 실온에서 시린지를 통해 단량체중의 니켈 촉매 용액을 촉매비 100/1로 첨가하였다. 톨루엔 5㎖중의 $(CH_3C_6H_4)Ni(PhF_5)_2$ 0.78g(1.62mmol)을 첨가하여 촉매 용액을 건조 박스에서 제조하였다. 용액을 테트라하이드로푸란으로 희석시킨 후 6시간 동안 교반하여 중합 반응시켰다. 생성된 중합체 용액을 먼저 예비처리된 이미도아세트산 기재 암버라이트 IRC-718 킬레이팅 수지로 처리시킨 다음, 설폰산 기재 암버리스트 18 이온 교환 수지로 처리하였다. 중합체 용액을 여과시키고, 회전 증발로 농축시키고, 메틸 t-부틸 에테르에 침전시켰다. 침전된 중합체를 여과시키고, 테트라하이드로푸란에 재용해시키고, 메틸 t-부틸 에테르에 재침전시켰다. 침전된 중합체를 여과시키고, 감압하에 밤새 건조시켰다. 중합체 전체 수율은 21g(70%)였다. 중합체를, 추가로 GPC, IR 및 NMR을 사용하여 특징화시켰다. 중합체의 몰중량은 Mw = 40,000, Mn = 19,000인 것으로 관찰되었다. IR과 ^1H NMR이 설폰아미드기의 존재를 분명하게 나타냈다.

실시예 23

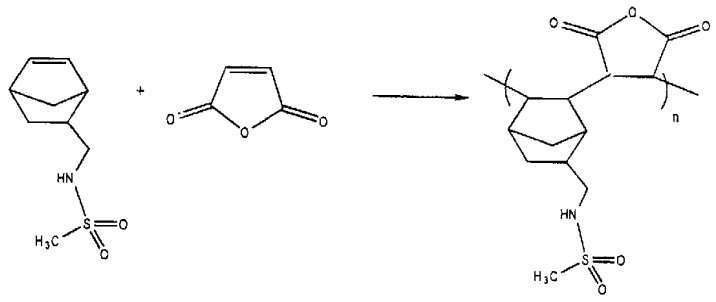
N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸)메판설폰아미드/노르보르넨 카르복실산/노르보르넨의 t-부틸에스테르 삼량체의 합성



교반 바가 들어있는 유리 바이알에 질소 대기 하에서 N-(비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2-일메틸) 메탄설폰아미드 5g (0.025mol), 노르보르넨의 t-부틸에스테르 8.05g(0.041mol), 트리메틸실릴 보호된 노르보르넨 카르복실산 3.48g (0.016mol)을 첨가하고, 톨루엔 30㎖를 첨가하였다. 반응 혼합물을 아르곤으로 10분 동안 퍼징하였다. 반응 용액에 실온에서 시린지를 통해 단량체중의 니켈 촉매 용액을 촉매비 100/1로 첨가하였다. 톨루엔 5㎖중의 $(CH_3C_6H_4)Ni(PhF_5)_2$ 0.403g(0.83mmol)을 첨가하여 촉매 용액을 건조 박스에서 제조하였다. 용액을 테트라하이드로푸란으로 희석시킨 후 6시간 동안 교반하여 중합 반응시켰다. 생성된 중합체 용액을 먼저 예비처리된 이미도아세트산 기재 암버라이트 IRC-718 킬레이팅 수지로 처리시킨 다음, 설폰산 기재 암버리스트 18 이온 교환 수지로 처리하였다. 중합체 용액을 여과시키고, 회전 증발로 농축시키고, 메틸 t-부틸 에테르에 침전시켰다. 침전된 중합체를 여과시키고, 테트라하이드로푸란에 재용해시키고, 메틸 t-부틸 에테르에 재침전시켰다. 침전된 중합체를 여과시키고, 감압하에 밤새 건조시켰다. 중합체 전체 수율은 11g(65%)였다. 중합체를, 추가로 GPC, IR 및 NMR을 사용하여 특징화시켰다. 중합체의 몰중량은 Mw = 40,000, Mn = 16,600인 것으로 관찰되었다. IR과 ^1H NMR이 설폰아미드기의 존재를 분명하게 나타냈다.

실시예 24

폴리(2-메탄설포닐아미노메틸-5-노르보르넨-co-말레산 무수물)의 합성



2-메탄설포닐아미노메틸-5-노르보르넨(5.54 g, 0.03 mole), 말레산 무수물(2.90 g, 0.03 mole), 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)(0.40 g, 0.0024 mole) 및 건조 테트라하이드로푸란 30 g을 수응축기와 내화석재 밸브가 장착된 둥근 바닥 플라스크내에 위치시켰다. 이 용액을 탈기시키고 내화석재 밸브를 사용하여 질소로 퍼징(4회)시켰다. 이 용액을 가열하여 18시간 동안 환류시켰다. 그 후에, 이 용액을 750 ml 이소프로필 알코올내로 적가하였다. 침전된 중합체를 프릿 깔때기를 통해 여과시키고, 2x50 ml 석유 에테르를 사용하여 세척하고 진공하에서 건조시켰다(수득량: 4.05 g). Mw = 2,600, Tg = 167 ℃.

실시예 25

팔라듐 예

(10,000:1:5 단량체:Pd:LiFABA)

부틸노르보르넨(0.80 g, 0.0053 mol) 및 프로필 설폰아미드NB(0.14 g, 0.00059 mol)를 충분량 톨루엔중에 용해시켜 1M 용액을 만들었다. 알릴팔라듐트리사이클로헥실포스핀 트리플루오로아세테이트(0.0003 g, 0.0006 mmol) 및 리튬 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트.2.5 디에틸에테르(LiFABA)(0.0026 g, 0.003 mmol)을 톨루엔중에서 합친 다음 단량체에 첨가하였다. 이 혼합물을 80℃에서 6시간 동안 교반시켰다. 점성 혼합물을 아세톤에 부었다. 침전된 중합체를 여과시키고 건조시켰다. 수득량: 0.47 g(50%). GPC에 의해 결정되는 바와 같이 Mw = 300,000 및 Mn = 147,000. H-1 NMR 데이터에 기초하여, 설폰아미드 약 12 몰%가 공중합체내에 혼입되었다.