

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3930058号  
(P3930058)

(45) 発行日 平成19年6月13日(2007.6.13)

(24) 登録日 平成19年3月16日(2007.3.16)

(51) Int. Cl.		F I		
<b>C07F 15/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C07F 15/00		A
<b>C08F 32/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C08F 32/00		

請求項の数 7 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願平11-505246	(73) 特許権者	チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド
(86) (22) 出願日	平成10年6月13日(1998.6.13)		スイス国 4057 バーゼル クリベックシュトラーセ 141
(65) 公表番号	特表2002-506452(P2002-506452A)	(74) 代理人	弁理士 津国 肇
(43) 公表日	平成14年2月26日(2002.2.26)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP1998/003573	(74) 代理人	弁理士 篠田 文雄
(87) 国際公開番号	W01999/000396	(72) 発明者	ヴァン デル シャーフ, パウル アドリアン
(87) 国際公開日	平成11年1月7日(1999.1.7)		スイス国 ツェーハー—4123 アルシユヴィル マルスシュトラーセ 17
審査請求日	平成15年1月10日(2003.1.10)		
(31) 優先権主張番号	1536/97		
(32) 優先日	平成9年6月25日(1997.6.25)		
(33) 優先権主張国	スイス(CH)		

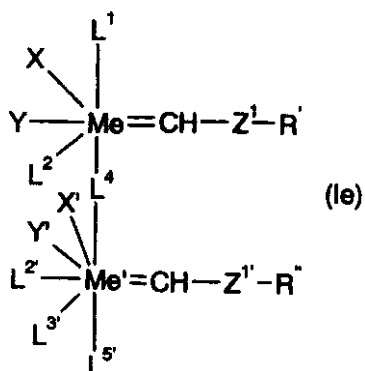
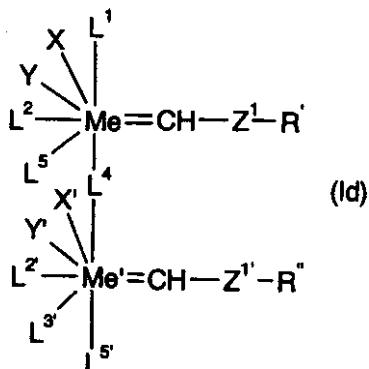
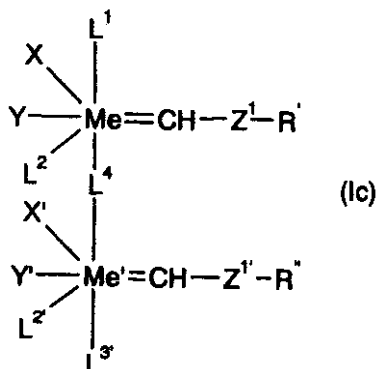
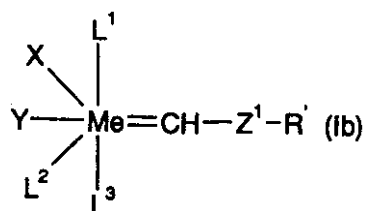
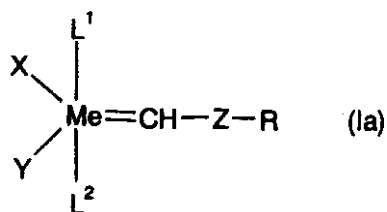
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ルテニウム及びオスミウムカルベン触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

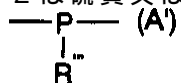
式：



(式中、Me及びMe'は、互いに独立して、ルテニウム又はオスミウムであり；  
X、X'、Y及びY'は、互いに独立して、アニオンリガンドであるか、あるいはX及びY並びにX'及びY'はそれぞれの場合で一緒になってビスアニオンリガンドであり；  
L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>2'</sup>、L<sup>3</sup>、L<sup>3'</sup>、L<sup>5</sup>及びL<sup>5'</sup>は、互いに独立して、単座中性e<sup>-</sup>ドナーリガンドであり；

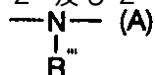
L<sup>4</sup>は、二座中性e<sup>-</sup>ドナーリガンドであるか、又はL<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>2'</sup>、L<sup>3</sup>、L<sup>5</sup>及びL<sup>5'</sup>のリガンドのうち2個と一緒に、四座中性e<sup>-</sup>ドナーリガンドであり；

Zは硫黄又は式：



(式中、R'は水素又は炭化水素残基である)の基であり；

Z<sup>1</sup>及びZ<sup>1'</sup>は、互いに独立して、酸素、硫黄又は基：



及びA'であり；

Rは、Zが硫黄の場合には非置換若しくは置換アリアルであり、又はZが基A及びA'の場合には炭化水素残基であり；そして

R'及びR''は炭化水素残基である)

の化合物又はこの化合物の異性体；

ただし、化合物(Ib)(ここで、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>及びL<sup>3</sup>のうち1個がカルボニルを表す)を除く。

【請求項2】

式Iaが、式：

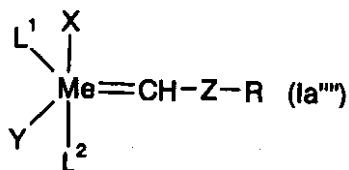
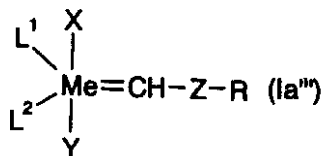
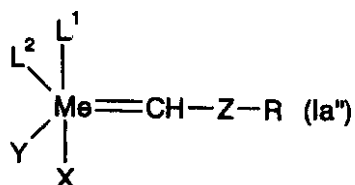
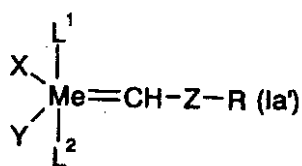
10

20

30

40

50

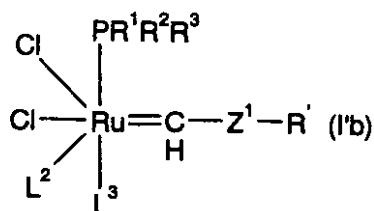
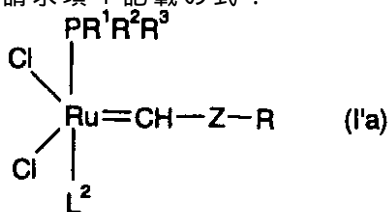


10

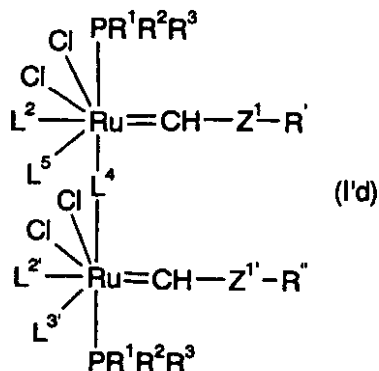
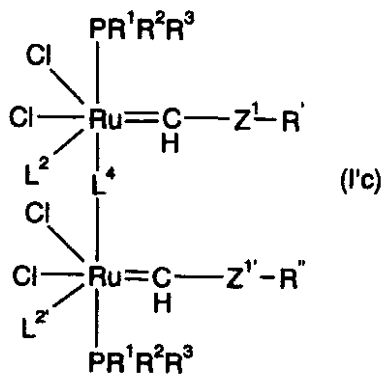
(式中、Me、X、Y、 $L^1$ 、 $L^2$ 、Z及びRは請求項1と同義である)の異性体構造を包含する、請求項1記載の化合物。

【請求項3】

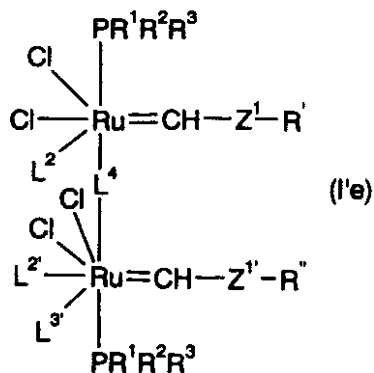
請求項1記載の式：



20



30



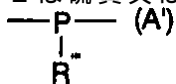
40

(式中、 $L^2$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^3$ 及び $L^5$ は、互いに独立して、単座中性 $e^-$ ドナーリガンドであり； $L^4$ は、二座中性 $e^-$ ドナーリガンドであるか、又は $L^2$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、及び $L^5$ のリガンドのうちの2個と一緒になって、四座中性 $e^-$ ドナーリガンドであり； $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、互いに独立して、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_3 - C_{12}$ シクロアルキル、 $C_2 - C_{11}$ ヘテロシクロアルキル、 $C_5 - C_{12}$ アリール、 $C_1 - C_9$ ヘテロアリール又は $C_6 - C_{13}$ アラルキルであり、ここでアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びアラルキルは、非置換又は、 $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ アルコ

50

キシ、カルボキシル、 $C_1 - C_6$ アルコキシカルボニル、 $C_1 - C_6$ ハロアルキル、 $C_5 - C_{12}$ アリール、 $C_5 - C_{12}$ アリールオキシ、 $-NO_2$ 、スルホ、アンモニウム及びハロからなる群の1個以上の置換基により置換されており；残基 $R^1$ 及び $R^2$ は、一緒になって非置換又は $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ ハロアルキル、 $-NO_2$ 若しくは $C_1 - C_6$ アルコキシ-置換テトラ-若しくはペンタメチレンであるか、又は1~2個の1,2-フェニレンに縮合した非置換又は $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ ハロアルキル、 $-NO_2$ 若しくは $C_1 - C_6$ アルコキシ-置換テトラ-若しくはペンタメチレンであり、 $R^3$ は同義であり；

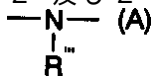
Zは硫黄又は式：



10

(式中、R は水素又は基 $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_3 - C_8$ シクロアルキル、 $C_3 - C_8$ ヘテロシクロアルキル、 $C_5 - C_{12}$ アリール、 $C_1 - C_9$ ヘテロアリール若しくは $C_6 - C_{13}$ アラルキルの炭化水素残基であり、ここで、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール及びヘテロアリールは、非置換であるか、又は $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ ハロアルキル、 $C_1 - C_6$ アルコキシ、カルボキシル、 $C_1 - C_6$ アルコキシカルボニル、 $C_5 - C_{12}$ アリール、 $C_5 - C_{12}$ アリールオキシ、 $-NO_2$ 若しくはハロにより置換されている)の基であり；

$Z^1$ 及び $Z^1$  は、互いに独立して、酸素、硫黄又はR で特定された定義の基：



20

及びA であり；

Rは、Zが硫黄の場合には非置換若しくは置換アリールであり、又はZが基A及びA の定義を有する場合にはR で特定された定義を有する炭化水素残基であり；そしてR 及びR は、R で特定された定義を有する炭化水素残基である)の化合物又はこの化合物の異性体；

ただし、化合物(I b) (ここで、 $L^2$ 及び $L^3$ のうち1個がカルボニルを表す)を除く。

【請求項4】

ジクロロビス[トリシクロヘキシルホスフィノ]フェニルチオメチノルテニウムである請求項1記載の化合物又はこの化合物の異性体。

30

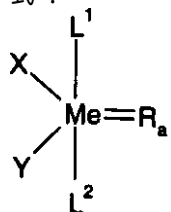
【請求項5】

ジクロロビス[トリシクロヘキシルホスフィノ]-1-(2-オキソピロリジノ)メチノルテニウムである請求項1記載の化合物又はこの化合物の異性体。

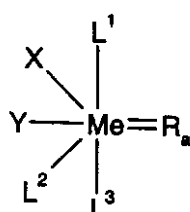
【請求項6】

請求項1記載の式I a ~ I eの化合物の調製方法であって、

式：



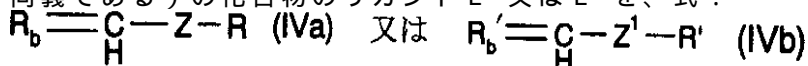
(IIIa) 又は



(IIIb)

40

(式中、 $R_a$ は、除き得る脱離基であり、X、Y、 $L^1$ 、 $L^2$ 及び $L^3$ は、式I a及びI bと同義である)の化合物のリガンド $L^2$ 又は $L^3$ を、式：



(式中、 $R_b$ は、除き得る脱離基であり、Z、 $Z^1$ 、R及びR は、式I a及びI bと同義である)のビニルエーテル、ビニルチオエーテル、ビニルアミン又はビニルホスフィンにより置換する工程及び場合により、式I c、I d及びI eの二量体化合物の調製のために

50

、リガンド  $L^2$  又は  $L^3$  を、二座又は四座リガンド  $L^4$  で置換し及び / 又は式 I a ~ I e の得られる化合物の基  $X$ 、 $X$ 、 $Y$  及び  $Y$  並びに  $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^3$ 、 $L^5$  及び  $L^5$  を置換する工程を含む方法。

【請求項 7】

二重結合を異性化するため、不飽和ポリマーを分解するため又はジエンを閉環するための方法における、請求項 1 記載の式 I a ~ I e (式中、 $Me$  及び  $Me$  はそれぞれ独立に、ルテニウム又はオスミウムであり、 $X$ 、 $X$ 、 $Y$ 、 $Y$ 、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^3$ 、 $L^4$ 、 $L^5$ 、 $L^5$ 、 $Z$ 、 $Z^1$ 、 $Z^1$ 、 $R$ 、 $R$  及び  $R$  は請求項 1 と同義である) の化合物の使用。

【発明の詳細な説明】

本発明は五及び六配位結合ルテニウム及びオスミウムカルベン触媒、その調製並びにポリマーの合成、オレフィンの閉環複分解 (メタセシス) 及びオレフィンの異性化のためのその使用に関する。

環ひずみ下のシクロオレフィンの熱複分解重合は、最近非常に重要になっており、適切な触媒を必要としている。触媒及び共触媒の最初の使用は、例えば米国特許第 4,060,468 号及び国際特許第 WO 93/13174 号を参照できるが、1 成分触媒は、[H.H. Thoi et al., J. Mol. Catal. 15:245-270 (1982)] にも開示されている。適用するのに特に興味深い触媒は、いわゆる金属カルベン、即ち遷移金属化合物であり、例えば中心金属原子に結合している基 =  $CR$   $R$  を有するルテニウム及びオスミウム錯体である [WO 93/20111; S.Kanaoka et al., Macromolecules 28:4707-4713 (1995); C.F. Raser et al., Polym. Prepr. 36:237-238 (1995); P.Schwab et al., Angew. Chem. 107:2179-2181 (1995)]。この型の錯体はジエンの閉環に触媒作用を及ぼすためにも適当である [WO 96/04289]。公知の触媒は五配位結合されており、基 =  $CR$   $R$  に加えて、中性  $e^-$  ドナーリガンドとして金属原子に結合している、2 個の同一の第三級ホスフィン基を含有する [WO 93/20111; WO 96/04289]。Z.Wu et al., J. Amer. Chem. Soc. 1995, 117, 5503-5511 の 5 頁において、アルカンチオ - 置換ルテニウムカルベネ錯体 (トリフルオロアセタート) $_2$  ( $PPh_3$ ) $_2 Ru (CHSC H_2 Ph)$  を開示している。しかし、また、この錯体はピシクロ [3.2.0]ヘプト - 6 - エンの ROMP (開環複分解重合) を触媒するには不活性であると、5508 頁左欄最終行において開示されてもいる。

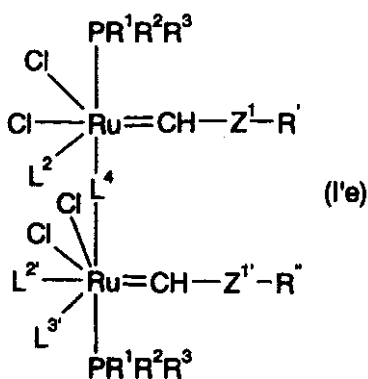
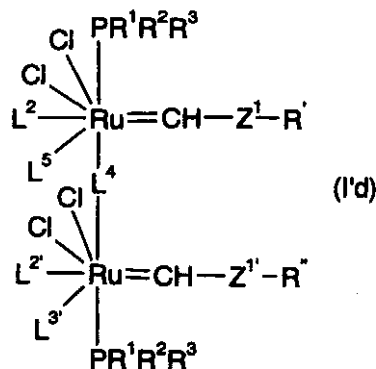
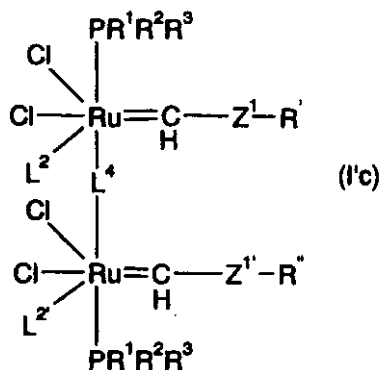
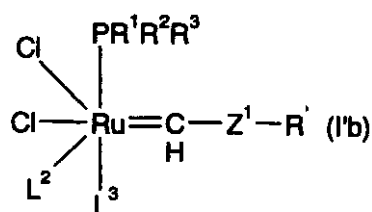
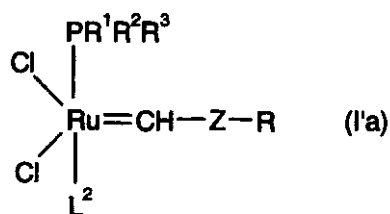
本発明は、熱複分解重合のための更に改良された触媒を提供する目的に基づいている。驚くべきことに、中心金属原子に結合している基 =  $CR$   $R$  ( $R$  = 水素及び  $R$  = アリールチオ) を有する五配位結合ルテニウム及びオスミウム触媒並びに基 =  $CR$   $R$  (ここで、残基  $R$  又は  $R$  のうちの 1 個が、酸素、硫黄又は窒素型の非金属ヘテロ原子を介してカルベン基の炭素原子に結合している有機残基である) を有する六配位結合ルテニウム及びオスミウム触媒は、複分解反応及びジエンの閉環のための優れた触媒であることが見出されている。中性及びアニオンリガンドを適切に選択することにより、例えば潜伏 (latency) のような反応性に対して精密な制御を広範囲にわたって行うことが可能である。

本発明は、式：

10

20

30



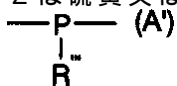
(式中、Me及びMe は、互いに独立して、ルテニウム又はオスミウムであり；

X、X、Y及びY は、互いに独立して、アニオンリガンド又はX及びY並びにX及びYのそれぞれの場合で一緒になってビスアニオンリガンドであり；

L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、L<sup>3</sup>、L<sup>5</sup>及びL<sup>5</sup> は、互いに独立して、単座中性e<sup>-</sup>ドナーリガンドであり；

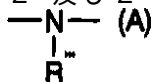
L<sup>4</sup>は、二座の又はL<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、L<sup>5</sup>及びL<sup>5</sup>のリガンドのうち2個と一緒に、四座中性e<sup>-</sup>ドナーリガンドであり；

Zは硫黄又は式：



(式中、R は水素又は炭化水素残基である)の基であり；

Z<sup>1</sup>及びZ<sup>1</sup> は、互いに独立して、酸素、硫黄又は基：



及びA であり；

Rは、Zが硫黄の場合には非置換若しくは置換アリールであり、又はZが基A及びAの場合には炭化水素残基であり；そして

R及びR は炭化水素残基である)

の化合物又はこの化合物の異性体を提供する；

ただし、化合物(Ib)(ここで、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>及びL<sup>3</sup>のうちの1個はカルボニルを表す)を除く。

本発明は同様に、例えば、中心原子の周囲のリガンドの異なる空間配置に由来する配位異

10

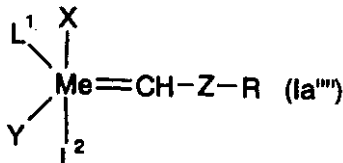
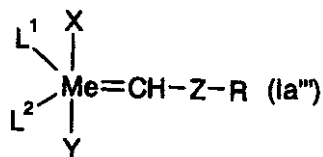
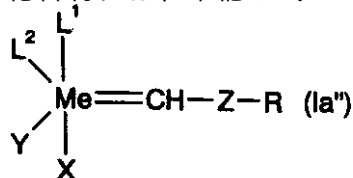
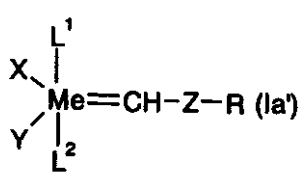
20

30

40

50

性又は結合異性の型の異性の場合を全て含む、式 I a ~ I e の化合物を提供し、そのうえ立体異性体をも提供する。式 I a の化合物には、下記の式：



10

(式中、Me、X、Y、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、Z及びRは上記と同義である)の異性体構造が可能である。式 I b ~ I e の化合物には、類似異性体構造が可能であり、それは本発明により同様に提供されている。本発明は同様に、特異リガンドのうちの1個又は側鎖におけるキラリティの中心の存在に由来する立体異性体化合物を提供する。これらの異性の場合は、光学的に純粋な鏡像異性体、ジアステレオマー及びラセミ体混合物を含む。

本発明の記載で使用されている用語及び定義は好ましくは下記の意味を有する：

式 I a ~ I e の化合物において、Me及びMe は好ましくはルテニウムである。

20

アニオンリガンドX、X<sup>-</sup>、Y及びY<sup>-</sup>は、例えば水素化物イオン(H<sup>-</sup>)であるか或は無機又は有機酸、例としてはハロゲン化物、例えばF<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>若しくはI<sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>若しくはAsF<sub>6</sub><sup>-</sup>型のフルオロ錯体、酸素酸、アルコール若しくはアセチリドのアニオン又はシクロペンタジエンのアニオンから誘導される。

酸素酸のアニオンは、例えば硫酸塩、リン酸塩、過塩素酸塩、過臭素酸塩、過ヨウ素酸塩、アンチモン酸塩、ヒ酸塩、硝酸塩、炭酸塩、例えばギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、安息香酸塩、フェニル酢酸塩、モノ-、ジ-若しくはトリクロロ-酢酸塩又は-フルオロ酢酸塩のようなC<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>カルボン酸のアニオン、スルホン酸塩、例えばメチルスルホン酸塩、エチルスルホン酸塩、プロピルスルホン酸塩、ブチルスルホン酸塩、トリフルオロメチルスルホン酸塩(トリフラート)、非置換又はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ若しくはハロ-、特にフルオロ-、クロロ-若しくはブromo-置換フェニルスルホン酸塩又はベンジルスルホン酸塩、例えばトシラート、メシラート、プロシラート、p-メトキシ-若しくはp-エトキシフェニルスルホン酸塩、ペンタフルオロフェニルスルホン酸塩又は2,4,6-トリイソプロピルスルホン酸塩であることができる。

30

このようなアニオンは、例えば酸素酸のアニオンであり、例としては、硫酸塩、リン酸塩、過塩素酸塩、過臭素酸塩、過ヨウ素酸塩、アンチモン酸塩、ヒ酸塩、硝酸塩又は炭酸塩、スルホン酸塩、例えばメチルスルホン酸塩、エチルスルホン酸塩、プロピルスルホン酸塩、ブチルスルホン酸塩、トリフルオロメチルスルホン酸塩(トリフラート)、非置換又はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ-若しくはハロ-、特にフルオロ-、クロロ-若しくはブromo-置換フェニルスルホン酸塩又はベンジルスルホン酸塩、例えばトシラート、メシラート、プロシラート、p-メトキシ-若しくはp-エトキシフェニルスルホン酸塩、ペンタフルオロフェニルスルホン酸塩又は2,4,6-トリイソプロピルスルホン酸塩、ホスホン酸塩、例えばメチルホスホン酸塩、エチルホスホン酸塩、プロピルホスホン酸塩、ブチルホスホン酸塩、フェニルホスホン酸塩、p-メチルフェニルホスホン酸塩又はベンジルホスホン酸塩、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>カルボン酸から誘導されるカルボン酸塩、例えばギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、安息香酸塩、フェニル酢酸塩、モノ-、ジ-若しくはトリクロロ-酢酸塩若しくは-フルオロ酢酸塩、その上、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>、特に好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコールであり、特に分岐したものであり、例としては、式R<sub>x</sub>R<sub>y</sub>R<sub>z</sub>C-O<sup>-</sup>(式中、R<sub>x</sub>は、H又はC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルであり、R<sub>y</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルであり、R<sub>z</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル又はフェニルであり、R<sub>x</sub>、R<sub>y</sub>

40

50

及びR<sub>z</sub>の炭素原子の合計が、少なくとも2、好ましくは少なくとも3であり、10未満である)のものである。

他の適当なアニオンは、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>、特に好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコラートであり、特に分岐したものであり、例としては、式R<sub>x</sub>R<sub>y</sub>R<sub>z</sub>C-O<sup>-</sup>(式中、R<sub>x</sub>は、H又はC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルであり、R<sub>y</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルであり、R<sub>z</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル又はフェニルであり、R<sub>x</sub>、R<sub>y</sub>及びR<sub>z</sub>の炭素原子の合計が、少なくとも2、好ましくは少なくとも3であり、10以下である)のものである。

他の適当なアニオンは、C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>、好ましくはC<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>、特に好ましくはC<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>アセチリドであり、式R<sub>w</sub>-C≡C<sup>-</sup>(式中、R<sub>w</sub>はC<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>アルキル、好ましくは分岐鎖C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>アルキルである)のもの、例えば式R<sub>x</sub>R<sub>y</sub>R<sub>z</sub>C-のものであるか、或は非置換又はモノ-、トリ-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル若しくはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ-置換フェニル又はベンジルである。例としてはi-プロピル、i-及びt-ブチル、フェニル、ベンジル、2-メチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、2-i-プロピルフェニル、2-i-プロピル-6-メチルフェニル、2-t-ブチルフェニル、2,6-t-ブチルフェニル及び2-メチル-6-t-ブチルフェニルアセチリドがある。

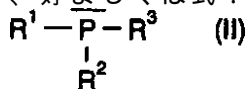
更なるアニオンリガンドは、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>アルキルのような負の電荷を有する有機残基であり、例えばメチル又は、例えばベンジルであるアルキルである。

特に好ましいアニオンリガンドは、H<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、4-メチル-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、3,5-ジメチル-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、2,4,6-トリメチル-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>及び4-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>そのうえシクロペンタジエニル(Cp<sup>-</sup>)である。Cl<sup>-</sup>が特に好ましい。

ビスアニオンリガンドX、X<sup>-</sup>、Y及びY<sup>-</sup>の例は、カテコール、N,N-ジメチル-1,2-ベンゼンジアミン、2-(メチルアミノ)フェノール、3-(メチルアミノ)-2-ブタノール及びN,N-ビス(1,1-ジメチルエチル)-1,2-エタンジアミンのような、ジオール、ジアミン及びヒドロキシアミンのビスアニオンである。

式(Ia)~(Ie)の化合物において、基L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、L<sup>3</sup>、L<sup>5</sup>及びL<sup>5</sup>

の1~2個の中性リガンドは、炭素原子3~約40個、好ましくは3~30個、特に好ましくは3~18個を有する第三級-置換ホスフィンである。第三級-置換ホスフィンは、好ましくは式：



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、互いに独立して、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>シクロアルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>11</sub>ヘテロシクロアルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>アリール、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>ヘテロアリール又はC<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>アラルキルであり、ここで、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びアラルキルは、非置換又はC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>ハロアルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>アリール、-NO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、アンモニウム及びハロゲンからなる群の1個以上の置換基により置換されており；残基R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は一緒になって、非置換又はC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル-、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>ハロアルキル-、-NO<sub>2</sub>-若しくはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルコキシ-置換テトラ-若しくはペンタメチレンであり、1又は2個の1,2-フェニレン残基に縮合してもよく、R<sup>3</sup>は上記と同義である)の化合物である。

アルキルの例は、メチル、エチル並びにプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル及びドデシルの異性体である。アリール-置換アルキルはベンジルである。アルコキシの例は、メトキシ、エトキシ並びにプロポキシ及びブトキシの異性体である。

シクロアルキルの例としては、シクロブチル、シクロヘプチル、シクロオクチル、特にシクロペンチル及びシクロヘキシルがある。置換シクロアルキルの例は、メチル-、ジメチル-、トリメチル-、メトキシ-、ジメトキシ-、トリメトキシ-、トリフルオロメチル

10

20

30

40

50



-、ビス-トリフルオロメチル-及びトリス-トリフルオロメチル-置換シクロペンチル及びシクロヘキシルである。

アリーの例は、フェニル及びナフチルである。アリールオキシの例は、フェノキシ及びナフチルオキシである。置換アリーの例は、メチル-、ジメチル-、トリメチル-、メトキシ-、ジメトキシ-、トリメトキシ-、トリフルオロメチル-、ビス-トリフルオロメチル-又はトリス-トリフルオロメチル-置換フェニルである。アラキルの例は、ベンジルである。置換アラキルの例は、メチル-、ジメチル-、トリメチル-、メトキシ-、ジメトキシ-、トリメトキシ-、トリフルオロメチル-、ビス-トリフルオロメチル-又はトリス-トリフルオロメチル-置換ベンジルである。

本発明の記述において、ヘテロシクロアルキルは1又は2個、ヘテロアリールは1~4個のヘテロ原子を包含し、ヘテロ原子は、窒素、硫黄及び酸素の群から選択される。ヘテロシクロアルキルの例としては、テトラヒドロフリル、ピロリジニル、ピペラジニル及びテトラヒドロチエニルがある。ヘテロアリールの例としては、フリル、チエニル、ピロリル、ピリジル及びピリミジニルがある。

式 I a ~ I e (式中、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^3$ 、 $L^5$ 及び $L^5$ の群からの1又は2個のリガンドは、式 I I (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は同一の置換基であり、例えば $C_1$ - $C_6$ アルキル又はフェニルである)の第三級-置換ホスフィンである)の化合物が好ましい。更に、立体的に嵩高い残基 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ 、例えば環状又は分岐しており、特に、

-ジ-分岐、極めて特に -分岐アルキル基が特に好ましい。

好ましい化合物の他の群は、式 I a ~ I e (式中、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^3$ 、 $L^5$ 及び $L^5$ の群からの1又は2個のリガンドは、互いに独立して、第三級-置換ホスフィン(II)(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、互いに独立して、 $C_1$ - $C_{12}$ アルキル、 $C_5$ - $C_8$ シクロアルキル、 $C_6$ - $C_{12}$ アリール又は $C_7$ - $C_{13}$ アラキルであり、ここで、アルキル、シクロアルキル、アリール及びアラキルは、非置換又は $C_1$ - $C_6$ アルキル、 $C_1$ - $C_6$ アルコキシ、 $C_1$ - $C_6$ ハロアルキル、スルホ、トリメチルアミノ、トリエチルアミノ、アンモニウム及びトリフルオロメチルの群から選択された1個以上の置換基により置換されている)である)の化合物により形成されている。

この群内において、これらのホスフィン(II)(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、互いに独立して、 $C_1$ - $C_8$ アルキル、 $C_5$ -又は $C_6$ シクロアルキル、 $C_6$ - $C_{10}$ アリール又は $C_7$ - $C_{12}$ アラキルであり、ここで、アルキル、シクロアルキル、アリール及びアラキルは、非置換又はメチル、メトキシ、エチル、エトキシ及びトリフルオロメチルの群から選択された1~3個の置換基により置換されている)が特に好ましい。

ホスフィン(II)(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、メチル、エチル、 $n$ -若しくは $i$ -プロピル、 $n$ -、 $i$ -、 $s$ -若しくは $t$ -ブチル、1-、2-若しくは3-ペンチル、1-、2-、3-若しくは4-ヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、ナフチル又はベンジルである)が特に好ましい。

化合物(II)(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、メチル、エチル、 $n$ -若しくは $i$ -プロピル、 $n$ -、 $i$ -、 $s$ -若しくは $t$ -ブチル、1-、2-若しくは3-ペンチル、1-、2-、3-若しくは4-ヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、ナフチル又はベンジルであり、例えば( $i$ - $C_3H_7$ ) $_3P$ 、( $C_5H_9$ ) $_3P$ 及び( $C_6H_{11}$ ) $_3P$ である)が特に好ましい。

式(I a)~(I b)の化合物において、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^3$ 、 $L^5$ 及び $L^5$ の群からのリガンドには、電子供与体特性を有する単座中性 $e^-$ ドナーリガンドがあり、この群からの2個のリガンドが一緒になって二座中性 $e^-$ ドナーリガンドであり、 $L^4$ の群からの中性リガンドは、二座又は $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^5$ 及び $L^5$ の群からの2個のリガンドと一緒に、四座中性 $e^-$ ドナーリガンドである。このようなりガンドは、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、ビス-ピリジン、ピコリルイミン、-ピラン、-チオピラン、フェナントロリン、ピリミジン、ビス-ピリミジン、ピラジン、インドール、クマロン、チオナフテン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、オキサゾール、チアゾール、

10

20

30

40

50

ビス - チアゾール、イソキサゾール、イソチアゾール、キノリン、ビス - キノリン、イソキノリン、ビス - イソキノリン、アクリジン、クロメン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、トリアジン、チアントレン、プリン、ビス - イミダゾール及びビス - オキサゾールからなる群からの非置換又は置換ヘテロアレンである。

これらの基の置換基の例は、OH、ハロ、 $-C(=O)-OR_{S1}$ 、 $-O-C(=O)R_{S4}$ 、 $C(=O)R_{S2}$ 、ニトロ、 $NH_2$ 、シアノ、 $-SO_3M_y$ 、 $-O-SO_3M_y$ 、 $-N(R^{20})-SO_3M_y$ 、 $-N=N-R_{S2}$ 、 $C_1-C_{12}$ アルキル、 $C_2-C_{12}$ アルケニル、 $C_1-C_{12}$ アルコキシ、 $C_3-C_{12}$ シクロアルキル、 $C_3-C_{12}$ シクロアルケニル、 $C_2-C_{13}$ ヘテロシクロアルキル、 $C_2-C_{13}$ ヘテロシクロアルケニル、 $C_5-C_{12}$ アリール、 $C_5-C_{12}$ アリールオキシ、 $C_6-C_{14}$ アラルキル、 $C_6-C_{14}$ アラルコキシ、 $C_6-C_{14}$ アラルケニル、 $C_1-C_9$ ヘテロアリール、 $C_2-C_9$ ヘテロアリールオキシ、 $C_2-C_{12}$ ヘテロアラルキル、 $C_3-C_{12}$ ヘテロアラルケニル、モノアミノ、ジアミノ、スルホニル、スルホアミド、カルバミド、カルバマート、スルホンヒドラジド、カルボヒドラジド、カルボヒドロキサム酸及びアミノカルボニルアミドであり、ここで、 $M_y$ 、 $R_{S1}$ 、 $R_{S2}$ 、 $R_{S4}$ 及び $R^{20}$ は、 $C_1-C_{12}$ アルキル、 $C_2-C_{12}$ アルケニル、 $C_3-C_{12}$ シクロアルキル、 $C_3-C_{12}$ シクロアルケニル、 $C_2-C_{13}$ ヘテロシクロアルキル、 $C_2-C_{13}$ ヘテロシクロアルケニル、 $C_5-C_{12}$ アリール、 $C_5-C_{14}$ アラルキル、 $C_6-C_{14}$ アラルケニル、 $C_1-C_9$ ヘテロアリール、 $C_2-C_{12}$ ヘテロアラルキル又は $C_3-C_{12}$ ヘテロアラルケニルであり、 $R_{S1}$ 、 $R_{S2}$ 、 $R_{S4}$ 及び $R^{20}$ は、そうでなければ、水素であり、ここで、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルケニル、アリール、アラルキル、アラルケニル、ヘテロアリール、ヘテロアラルキル又はヘテロアラルケニルは、非置換又は特定された置換基の1個により置換されており； $y$ は1であり、 $M$ は一価金属であるか、又は $y$ は1/2であり、 $M$ は二価金属カチオンである。

本発明の記載の記述において、用語「金属」及び「カチオン」は、アルカリ金属、例えばLi、Na又はKであり、アルカリ土類金属、例えばMg、Ca若しくはSr、又はMn、Fe、Zn若しくはAgであり、対応するカチオンを意味する。リチウム、ナトリウム及びカリウムカチオンの塩が好ましい。

モノアミノ、ジアミノ、カルバミド、カルバマート、カルボヒドラジド、スルホンアミド、スルホヒドラジド及びアミノカルボニルアミドは、好ましくは $R_8C(=O)(NH)_pN(R_9)-$ 、 $-C(=O)(NH)_pNR_8R_9$ 、 $R_8O-C(=O)(NH)_pN(R_9)-$ 、 $R_8R_{40}N-C(=O)(NH)_pN(R_9)-$ 、 $-OC(=O)(NH)_pNR_8R_9-$ 、 $-N(R_{40})-C(=O)(NH)_pNR_8R_9$ 、 $R_8S(O)_2(NH)_pN(R_9)-$ ； $-S(O)_2(NH)_pNR_8R_9-$ ； $R_8R_{40}NS(O)_2N(R_9)-$ 又は $-NR_{40}S(O)_2NR_8R_9$ の基に対応し、ここで、 $R_8$ 、 $R_9$ 及び $R_{40}$ は、互いに独立して、水素であるか、又はOH、 $C_1-C_{12}$ アルキル、 $C_2-C_{12}$ アルケニル、 $C_3-C_{12}$ シクロアルキル、 $C_3-C_{12}$ シクロアルケニル、 $C_2-C_{13}$ ヘテロシクロアルキル、 $C_2-C_{13}$ ヘテロシクロアルケニル、 $C_5-C_{12}$ アリール、 $C_1-C_9$ ヘテロアリール、 $C_6-C_{14}$ アラルキル、 $C_2-C_6$ アルケニレン及び $C_5-C_{12}$ アリールと共に $C_7-C_{14}$ アラルケニル、 $C_6-C_{15}$ ヘテロアラルキル、 $C_5-C_{14}$ ヘテロアラルケニル並びにジ- $C_6-C_{10}$ アリール- $C_1-C_6$ アルキルの群からの置換基であり、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $N$ の基において、置換基 $R_8$ 及び $R_9$ は、互いに独立して、水素であるか、又は、OH、 $SO_3M_y$ 、 $OSO_3M_y$ 、 $C_1-C_{12}$ アルキル、 $C_3-C_{12}$ シクロアルキル、 $C_2-C_{11}$ ヘテロシクロアルキル、 $C_6-C_{10}$ アリール、 $C_5-C_9$ ヘテロアリール、 $C_7-C_{11}$ アラルキル、 $C_6-C_{10}$ ヘテロアラルキル、 $C_2-C_6$ アルケニレン及び $C_6-C_{10}$ アリールと共に $C_8-C_{16}$ アラルケニル、並びにジ- $C_6-C_{10}$ アリール- $C_1-C_6$ アルキルの群からの置換基であり、それらは、非置換又はOH、ハロ、 $-C(=O)-OR_{S1}$ 、 $-O-C(=O)R_{S4}$ 、 $-C(=O)OR_{S2}$ 、ニトロ、 $NH_2$ 、シアノ、 $-SO_3M_y$ 、 $-O-SO_3M_y$ 、 $-N(R^{20})-SO_3M_y$ 、 $-N=N-R_{S2}$ 、 $C_1-C_{12}$ アルキル、 $C_2-C_{12}$ アルケニル、 $C_1-C_{12}$ アルコキシ、 $C_3-C_{12}$ シクロアルキル、 $C_3-C_{12}$ シクロアルケニル、 $C_2-C_{13}$ ヘテロシクロアルキル、 $C_2-C_{13}$ ヘテロシクロアルケニル、 $C_5-C_{12}$ アリール、 $C_5-C_{12}$ アリールオキシ、 $C_6-C_{14}$ アラルキ

10

20

30

40

50

ル、 $C_6 - C_{14}$ アラルコキシ、 $C_7 - C_{14}$ アラルケニル、 $C_1 - C_9$ ヘテロアリール、 $C_2 - C_9$ ヘテロアリールオキシ、 $C_2 - C_{12}$ ヘテロアラルキル、 $C_3 - C_{12}$ ヘテロアラルケニル、モノアミノ、ジアミノ、スルホニル、スルホンアミド、カルバミド、カルバマート、スルホヒドラジド、カルボヒドラジト、カルボヒドラミン酸残基及びアミノカルボニルアミド残基の群からの1個以上の置換基により置換されており、ここで、 $M_y$ 、 $R_{S1}$ 、 $R_{S2}$ 、 $R_{S4}$ 及び $R_{20}$ は、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_2 - C_{12}$ アルケニル、 $C_3 - C_{12}$ シクロアルキル、 $C_3 - C_{12}$ シクロアルケニル、 $C_2 - C_{13}$ ヘテロシクロアルキル、 $C_2 - C_{11}$ ヘテロシクロアルケニル、 $C_6 - C_{12}$ アリール、 $C_6 - C_{13}$ アラルキル、 $C_6 - C_{13}$ アラルケニル、 $C_1 - C_9$ ヘテロアリール、 $C_2 - C_{12}$ ヘテロアラルキル又は $C_3 - C_{12}$ ヘテロアラルケニルであり、 $R_{S1}$ 、 $R_{S2}$ 、 $R_{S4}$ 及び $R^{20}$ は、そうでなければ、水素であり、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルケニル、アリール、アラルキル、アラルケニル、ヘテロアリール、ヘテロアラルキル又はヘテロアラルケニルは、次には、非置換又は特定された置換基の1個により置換されており； $y$ は1であり、 $M$ は一価金属であるか、又は $y$ は1/2であり、 $M$ は二価金属であり、 $R_8$ 及び $R_9$ 若しくは $R_8$ 及び $R_9$ 若しくは $R_8$ 及び $R_{40}$ は、 $-NR_8R_9$ 若しくは $-NR_8R_9$ 若しくは $R_8R_{40}N$  - の場合には、一緒になってテトラメチレン、ペンタメチレン、 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-$ 又は $-(CH_2)_2-NR_7-(CH_2)_2-$ であり、 $R_7$ は、水素、 $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_6 - C_{13}$ アラルキル、 $-C(=O)R_{S2}$ 又はスルホニルである。

スルホニル置換基は、例えば式 $R^{10}-SO_2-$ （式中、 $R^{10}$ は、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_3 - C_{12}$ シクロアルキル、 $C_2 - C_{11}$ ヘテロシクロアルキル、 $C_5 - C_{12}$ アリール、 $C_1 - C_9$ ヘテロアリール、 $C_6 - C_{13}$ アラルキル又は $C_2 - C_{13}$ ヘテロアラルキルである）に対応し、それは、非置換又はOH、ハロ、 $-C(=O)-OR_{S1}$ 、 $-O-C(=O)R_{S4}$ 、 $C(=O)R_{S2}$ 、ニトロ、 $NH_2$ 、シアノ、 $-SO_3M_y$ 、 $-O-SO_3M_y$ 、 $-N(R^{20})-SO_3M_y$ 、 $-N=N-R_{S2}$ 、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_2 - C_{12}$ アルケニル、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、 $C_3 - C_{12}$ シクロアルキル、 $C_3 - C_{12}$ シクロアルケニル、 $C_2 - C_{13}$ ヘテロシクロアルキル、 $C_2 - C_{13}$ ヘテロシクロアルケニル、 $C_5 - C_{12}$ アリール、 $C_5 - C_{12}$ アリールオキシ、 $C_6 - C_{13}$ アラルキル、 $C_6 - C_{13}$ アラルキルオキシ、 $C_6 - C_{13}$ アラルケニル、 $C_1 - C_9$ ヘテロアリール、 $C_2 - C_9$ ヘテロアリールオキシ、 $C_2 - C_{12}$ ヘテロアラルキル、 $C_3 - C_{12}$ ヘテロアラルケニル、モノアミノ、ジアミノ、スルホニル、スルホアミド、カルバミド、カルバマート、スルホヒドラジド、カルボヒドラジト、カルボヒドロキサム酸残基及びアミノカルボニルアミド残基の群からの1個以上の置換基により置換されており、ここで、 $M_y$ 、 $R_{S1}$ 、 $R_{S2}$ 、 $R_{S4}$ 及び $R_{20}$ は、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_2 - C_{12}$ アルケニル、 $C_3 - C_{12}$ シクロアルキル、 $C_3 - C_{12}$ シクロアルケニル、 $C_2 - C_{13}$ ヘテロシクロアルキル、 $C_2 - C_{13}$ ヘテロシクロアルケニル、 $C_5 - C_{12}$ アリール、 $C_6 - C_{13}$ アラルキル、 $C_6 - C_{13}$ アラルケニル、 $C_1 - C_9$ ヘテロアリール、 $C_2 - C_{12}$ ヘテロアラルキル又は $C_3 - C_{12}$ ヘテロアラルケニルであり、 $R_{S1}$ 、 $R_{S2}$ 、 $R_{S4}$ 及び $R^{20}$ は、そうでなければ、水素であり、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルケニル、アリール、アラルキル、アラルケニル、ヘテロアリール、ヘテロアラルキル又はヘテロアラルケニルは、次には、非置換又は特定された置換基の1個により置換されており； $y$ は1であり、 $M$ は一価金属であるか、又は $y$ は1/2であり、 $M$ は二価金属カチオンである。

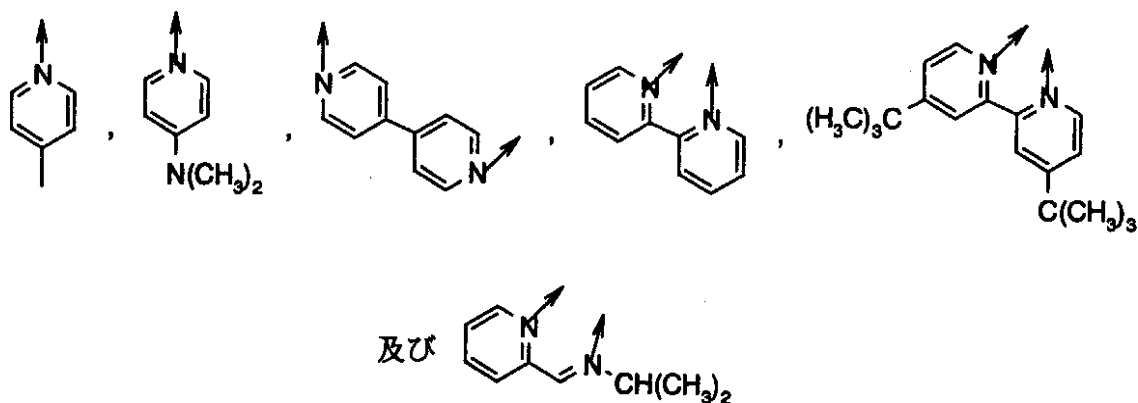
好ましい単座及び二座 $e^-$ ドナーリガンドは、例えば：

10

20

30

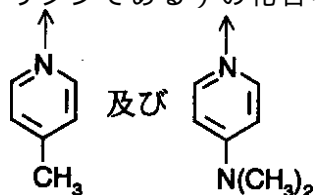
40



10

の群のヘテロアレンから誘導される。

好ましい群は、式 I a ~ I e (式中、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^3$ 、 $L^5$  及び  $L^5$  の群からの 1 又は 2 個のリガンドが、それぞれの場合で、互いに独立して、非置換又は  $C_1$  -  $C_{12}$  アルキル、 $C_2$  -  $C_{11}$  ヘテロシクロアルキル、 $C_5$  -  $C_9$  ヘテロアリール、モノアミノ、ジアミノ及び  $-C(=O)H$  の群からの 1 個以上の置換基により置換されている単座ピリジンである) の化合物で形成される。そのようなリガンドの例は：

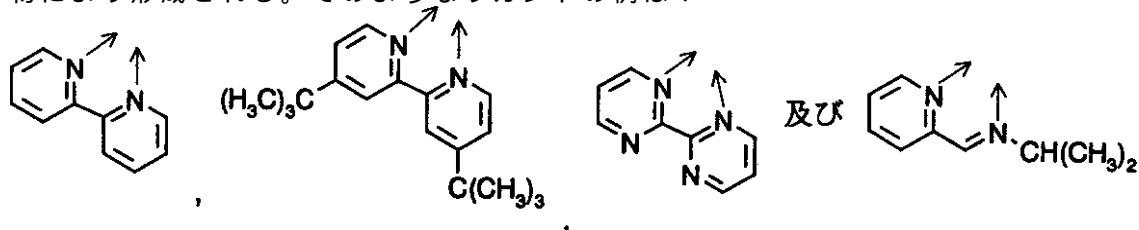


20

である。

他の好ましい群の化合物は、式 I a ~ I e (式中、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^3$ 、 $L^5$  及び  $L^5$  のリガンドのうち 2 個が一緒になって、二座ビス-ピリジン、フェナントロリニル、ビス-チアゾリル、ビス-ピリミジン又はピコリルイミンであり、それらは、非置換又は  $C_1$  -  $C_{12}$  アルキル、 $C_6$  -  $C_{10}$  アリール及びシアノの群からの 1 個以上の置換基により置換されており、ここで、置換基アルキル及びアリールは、次には、非置換又は  $C_1$  -  $C_{12}$  アルキル、ニトロ、モノアミノ、ジアミノ及びニトロ-又は第二級アミノ-置換- $N=N$  -  $C_6$  -  $C_{10}$  アリールの群からの 1 個以上の置換基により置換されている) の化合物により形成される。そのようなリガンドの例は：

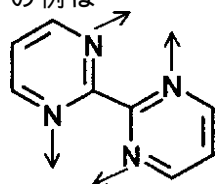
30



である。

他の好ましい群の化合物は、式 I a ~ I e (式中、 $L^4$  は二座ビピリジン又は  $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^5$  及び  $L^5$  のリガンドのうち 2 個と一緒に、四座ビピリミジンであり、それらは、非置換又は  $C_1$  -  $C_{12}$  アルキル、 $C_2$  -  $C_{11}$  ヘテロシクロアルキル、 $C_5$  -  $C_9$  ヘテロアリール、モノアミノ、ジアミノ及び  $-C(=O)H$  の群からの 1 個以上の置換基により置換されている) の化合物により形成される。この型の四座リガンドの 1 つの例は

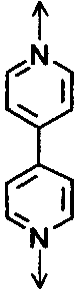
40



である。

50

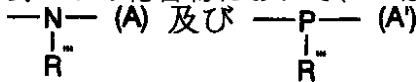
更なる好ましい群の化合物は、式 I a ~ I e (式中、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^5$ 及び $L^5$  のリガンドのうち2個が一緒になって、又は $L^4$ は、非置換又は $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_2 - C_{11}$ ヘテロシクロアルキル、 $C_5 - C_9$ ヘテロアリール、モノアミノ、ジアミノ及び $-C(=O)H$ の群からの1個以上の置換基により置換されている二座ピリジンである)の化合物により形成される。この型のリガンドの1つの例は



10

である。

式 I a の化合物において、Z は硫黄又は基



(式中、R は水素又は炭化水素残基である)である。R での用語「炭化水素残基」は、化合物(II)において $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ で前述した定義、特に同様に述べられた更なる置換基を有する本明細書で特定した脂肪族、脂環式若しくは脂環式-脂肪族残基、炭環式アリール残基又はアリール-脂肪族残基を包含し、また、本明細書で特定された更なる置換基を有する $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^3$ 、 $L^5$ 及び $L^5$ の群のリガンドで定義された複素環基を包含する。但し、ZはA又はA'の定義を有し、RはR で特定された定義を有する炭化水素残基である。

20

式 I a の化合物におけるZが硫黄の場合、Rはアリールであり、例えば非置換フェニル又は $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ アルコキシ、カルボキシル、 $C_1 - C_6$ アルコキシカルボニル、 $C_1 - C_6$ ハロアルキル、ニトロ、スルホ、アンモニウム及びハロからなる群からの1個以上の置換基により置換されているフェニルである。

式 I a の化合物において、Zはまた基A及びA'であることができ、ここでR は好ましくは水素、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_3 - C_8$ シクロアルキル、 $C_3 - C_7$ ヘテロシクロアルキル、 $C_5 - C_{12}$ アリール又は $C_1 - C_9$ ヘテロアリールであり、ここで、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール及びヘテロアリールは非置換又は $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ ハロアルキル、 $C_1 - C_6$ アルコキシ、カルボキシル、 $C_1 - C_6$ アルコキシカルボニル、 $C_5 - C_{12}$ アリール、 $C_5 - C_{12}$ アリールオキシ、 $-NO_2$ 及びハロの群からの1個以上の置換基により置換されている。この場合のRは、R で特定された定義を有する炭化水素残基である。

30

式 I b ~ I e の化合物において、 $Z^1$ 及び $Z^1$ は、互いに独立して、酸素、硫黄又は特定された定義を有する基A及びA'である。

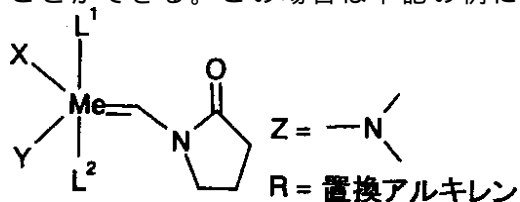
式 I b ~ I e の化合物における $Z^1$ 及び $Z^1$ がこれらの定義を有する場合、R 及びR は、A及びA'でのR で特定された定義を有する炭化水素残基であり、特に本明細書で特定した更なる置換基を有する本明細書で特定した脂肪族、脂環式若しくは脂環式-脂肪族残基、炭環式アリール残基又はアリール-脂肪族残基である。式 I c、I d 及び I e の二量体化合物において、R 及びR はまた、例えば $C_2 - C_{10}$ アルキレン基を介して互いに架橋されることができ、次には、官能基、例えばハロ、ヒドロキシ、アルコキシ等により置換されることができ。

40

式 I b ~ I e 3 の化合物において、R 及びR は、好ましくは $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_3 - C_8$ シクロアルキル、 $C_3 - C_7$ ヘテロシクロアルキル、 $C_5 - C_{12}$ アリール又は $C_1 - C_9$ ヘテロアリールであり、ここで、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール及びヘテロアリールは、非置換又は $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ ハロアルキル、 $C_1 - C_6$ アルコキシ、カルボキシル、 $C_1 - C_6$ アルコキシカルボニル、 $C_5 - C_{12}$ アリール

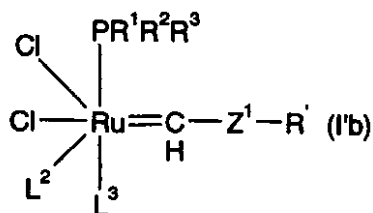
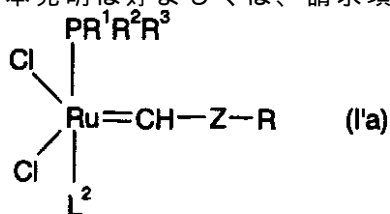
50

、 $C_5 - C_{12}$ アリアルオキシ、 $-NO_2$ 及びハロの群からの1個以上の置換基により置換されている。式I b ~ I eの化合物における $Z^1$ 及び $Z^1$ が基A及びAの場合、RはR及びRで特定された好ましい定義を有する。更に、式I a ~ I eの化合物におけるZ、 $Z^1$ 又は $Z^1$ が基A及びAの定義を有する場合、基Zのリン又は好ましくは窒素を含む置換基R及びR又はR及びRは、互いに結合して、不飽和、部分飽和又は完全飽和であり、更なる置換基、例えばアルキル、アルコキシ、ハロ、ヒドロキシ若しくはオキソを担持することができる複素環を形成することができる。この場合は下記の例により説明されている：

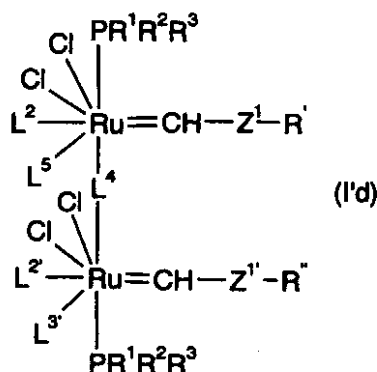
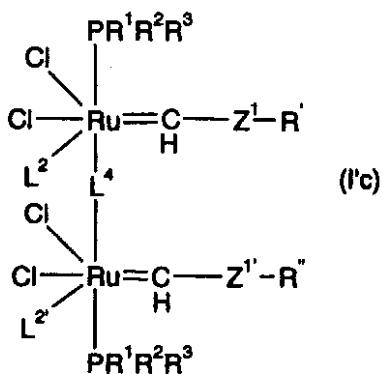


10

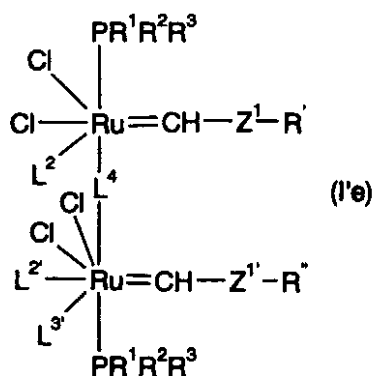
本発明は好ましくは、請求項1記載の式：



20



30



40

(式中、 $L^2$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^3$ 及び $L^5$ は、互いに独立して、単座中性 $e^-$ ドナーリガンドであり； $L^4$ は、二座又は $L^2$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、及び $L^5$ のリガンドのうち2個と一緒に、四座中性 $e^-$ ドナーリガンドであり； $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、互いに独立して、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_3 - C_{12}$ シクロアルキル、 $C_2 - C_{11}$ ヘテロシクロアルキル、 $C_5 - C_{12}$ アリアル、 $C_1 - C_9$ ヘテロアリアル又は $C_6 - C_{13}$ アラルキルであり、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリアル、ヘテロアリアル及びアラルキルは、非置換又は、 $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ アルコキシ、カルボキシル、 $C_1 - C_6$ アルコキシカル

50

ボニル、 $C_1 - C_6$ ハロアルキル、 $C_5 - C_{12}$ アリーール、 $C_5 - C_{12}$ アリーールオキシ、 $-NO_2$ 、スルホ、アンモニウム及びハロからなる群の1個以上の置換基により置換されており；残基 $R^1$ 及び $R^2$ は、一緒になって非置換又は $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ ハロアルキル、 $-NO_2$ 、若しくは $C_1 - C_6$ アルコキシ - 置換テトラ若しくはペンタメチレン又は非置換又は1~2個の1, 2 - フェニレンに縮合された $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ ハロアルキル、 $-NO_2$ 若しくは $C_1 - C_6$ アルコキシ - 置換テトラ若しくはペンタメチレンであり、 $R^3$ は同義であり；

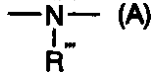
Zは硫黄又は式：



10

(式中R は水素又は基 $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_3 - C_8$ シクロアルキル、 $C_3 - C_8$ ヘテロシクロアルキル、 $C_5 - C_{12}$ アリーール、 $C_1 - C_9$ ヘテロアリーール若しくは $C_6 - C_{13}$ アラルキルの炭化水素残基であり、ここで、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリーール及びヘテロアリーールは、非置換又は $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ ハロアルキル、 $C_1 - C_6$ アルコキシ、カルボキシル、 $C_1 - C_6$ アルコキシカルボニル、 $C_5 - C_{12}$ アリーール、 $C_5 - C_{12}$ アリーールオキシ、 $-NO_2$ 若しくはハロにより置換されている)の基であり；

$Z^1$ 及び $Z^1$  は、互いに独立して、酸素、硫黄又は基：



20

及びR で特定された定義のA であり；

Rは、Zが硫黄の場合には非置換若しくは置換アリーールであり、又はZが基A及びA の定義を有する場合にはR で特定された定義を有する炭化水素残基であり；そしてR 及びR は、R で特定された定義を有する炭化水素残基である)の化合物又はこの化合物の異性体を提供する；

ただし、化合物(I b) (ここで、 $L^2$ 及び $L^3$ の1個がカルボニルを表す)を除く。

本発明は好ましくは、式I a ~ I e (式中、 $L^2$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 及び $L^3$  が、互いに独立して、非置換又は $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_3 - C_{11}$ ヘテロシクロアルキル、 $C_1 - C_9$ ヘテロアリーール、モノアミノ、ジアミノ及び $-C(=O)H$ の群からの1個以上の置換基により置換されているピリジンであり；或は $L^2$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 及び $L^3$  の2個のリガンドが一

30

緒になって、非置換又は $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_6 - C_{10}$ アリーール及びシアノの群からの1個以上の置換基により置換されている、ビス - ピリジン、フェナントロリン、ビス - チアゾール、ビス - ピリミジン、ビス - キノリン又はピコリルイミンであり、ここで、置換基アルキル及びアリーールは、次には、非置換又は $C_1 - C_{12}$ アルキル、ニトロ、モノアミノ、ジアミノ及びニトロ若しくはジアミノ - 置換 -  $N=N - C_6 - C_{10}$ アリーールの群からの1個以上の置換基により置換されており； $L^4$ がビス - ピリジン又はビス - ピリミジンであり；

$R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ が、イソプロピル、sec - ブチル、シクロペンチル又はシクロヘキシルであり；

40

Zが硫黄又は基A及びA (ここで、R は、水素、 $C_1 - C_4$ アルキル、フェニル又は $C_1 - C_4$ アルキル - 置換フェニルである)であり；

$Z^1$ 及び $Z^1$  が、互いに独立して、酸素、硫黄又はR で特定された定義の基A及びA であり；

Rが、Zが硫黄の場合にはフェニルであり、又はZが基A及びA の定義を有する場合には $C_1 - C_4$ アルキル、フェニル若しくは $C_1 - C_4$ アルキル - 置換フェニルであり；そしてR 及びR が、 $C_1 - C_4$ アルキル、フェニル又は $C_1 - C_4$ アルキル - 置換フェニルである)の選択された化合物の群又はこれらの化合物の異性体を提供する。

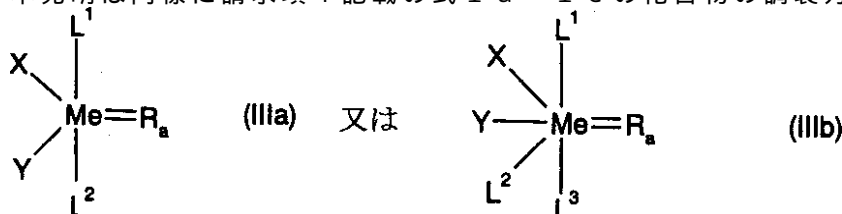
本発明は同様に好ましくは式I a ~ I e (式中、Z及び/又は $Z^1$ 若しくは $Z^1$  は、基A及びA の定義を有し、置換基R 及びR及び/又はR 及びR は、Z及び/又は $Z^1$ 若しくは $Z^1$  の群からの窒素を含み、互いに結合して、不飽和、部分飽和又は完全飽

50

和であり、更なる置換基、例えばアルキル、アルコキシ、ハロ、ヒドロキシル若しくはオキソを担持できる複素環を形成する)の特定された化合物を提供する。

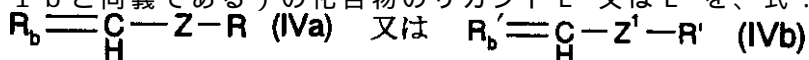
本発明は同様に好ましくは実施例において特定された化合物、例えばジクロロビス[トリシクロヘキシルホスフィノ]フェニルチオメチルテニウム又はジクロロビス[トリシクロヘキシルホスフィノ]-1-(2-オキソピロリジノ)メチルテニウム及びそれらの化合物の異性体を提供する。

本発明は同様に請求項1記載の式I a ~ I eの化合物の調製方法を提供し、それは、式：



10

(式中、 $\text{R}_a$ は、基質の除き得る脱離基であり、 $X$ 、 $Y$ 、 $L^1$ 、 $L^2$ 及び $L^3$ は、式I a及びI bと同義である)の化合物のリガンド $L^2$ 又は $L^3$ を、式：



(式中、 $\text{R}_b$ は、リガンドの除き得る脱離基であり、 $Z$ 、 $Z'$ 、 $R$ 及び $R'$ は、式I a及びI bと同義である)のビニルエーテル、ビニルチオエーテル、ビニルアミン又はビニルホスフィンにより交換し、所望ならば、式I c、I d及びI eの二量体化合物の調製のために、リガンド $L^2$ 又は $L^3$ を、二座又は四座リガンド $L^4$ と交換するか及び/又は式I a ~ I eで得られる化合物の基 $X$ 、 $X'$ 、 $Y$ 及び $Y'$ 並びに $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^2'$ 、 $L^3$ 、 $L^3'$ 、 $L^4$ 及び $L^5$ を置換することを含む。

20

本発明の方法は、式III a及びIII bの化合物を溶媒に溶解し、次に所望のビニルエーテル、ビニルチオエーテル、ビニルアミン又はビニルホスフィン(IV a)若しくは(IV b)を加えて有利に行う。化合物(III a)及び(III b)の化合物(IV a)及び(IV b)に対する質量比は、一般的に1 : 1 ~ 1 : 100の範囲内であり、1 : 1 ~ 1 : 5の範囲の比率が好ましい。反応は、 $-80 \sim 150$ 、好ましくは $0 \sim 100$ 、特に好ましくは室温 $\sim 50$ の温度の範囲内で行われる。

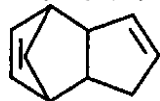
本発明は同様に、

30

( )ジシクロペンタジエン若しくは他の歪められた(strained)シクロオレフィン又はジシクロペンタジエンと他の歪められたシクロオレフィンとの混合物、及び

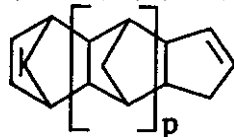
( )式I a ~ I e(式中、 $\text{Me}$ 及び $\text{Me}'$ は、互いに独立して、ルテニウム又はオスミウムであり、 $X$ 、 $X'$ 、 $Y$ 、 $Y'$ 、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^2'$ 、 $L^3$ 、 $L^3'$ 、 $L^4$ 、 $L^5$ 及び $L^5'$ 並びに $Z$ 、 $Z'$ 、 $Z''$ 、 $R$ 、 $R'$ 及び $R''$ は同義である)の化合物の少なくとも1個の触媒量並びにこれらの化合物の異性体、そして所望ならば、更にポリマーのための添加剤を含む組成物を提供する。

ジシクロペンタジエンはシクロペンタジエンの二量体であり、それは公知であって、市販されており、式：



40

を有する。更なるシクロペンタジエンと一緒に、ジシクロペンタジエンはいわゆるディールス-アルダー付加物を形成し、したがって、同様に使用できるオリゴマーを形成することが知られている。本発明によると、組成物は純粋なジシクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンのオリゴマー又はその混合物を含んでもよい。オリゴマーは、式：



50



(式中、pは1～100、好ましくは1～50、特に好ましくは1～20、特別に好ましくは1～10である)のものである。

歪められたシクロオレフィンとして知られているシクロオレフィン、本発明の組成物においてモノマーとして存在してよく、公知である。

環状オレフィン、単環若しくは多環、縮合及び/又は架橋環系であることができ、それは、例えば2～4個の環を有し、非置換又は置換されており、例えば1個以上の環にO、S、N若しくはSiのようなヘテロ原子を含有し及び/又はo-フェニレン、o-ナフチレン、o-ピリジニレン若しくはo-ピリミジニレンのような縮合芳香族又は複素芳香族環を含有できる。個々の環式環は、3～16、好ましくは3～12、特に好ましくは3～8環員を含む。環状オレフィンは、更なる非芳香族性二重結合、好ましくは2～4個のそのような追加の二重結合を環の大きさに依存して含有してよい。関連する環置換基は不活性のものであり、換言すると、ルテニウム及びオスミウム化合物の化学安定性を阻害しないものである。シクロオレフィンは歪められた環又は環系である。

10

環状オレフィンが1個以上の二重結合、例えば2～4個の二重結合を含有する場合は、反応条件、選択したモノマー及び触媒の量に依存して、架橋ポリマーを形成することも可能である。

縮合脂環式環は、好ましくは3～8、より好ましくは4～7、特に好ましくは5～6個の環炭素原子を含有する。

組成物に存在し、本発明の触媒の助けにより重合されてもよい環状オレフィンは公知であり、例えばWO96/20235に記載されている。

20

モノマー性シクロオレフィンは、組成物に存在するモノマーに対して、0.01～99重量%、好ましくは0.1～95重量%、特に好ましくは1～90重量%、特別に好ましくは5～80重量%の量で存在できる。モノマーとして例えば20～60重量%の量のノルボルネンが特に極めて好ましい。

組成物に存在し、本発明の触媒の助けにより閉環できるジエンは、例えばMillerら [ Miller, S.J., Blackwell, H.E., Grubbs, R.H., J. Am. Chem. Soc. 118:9606-9614 (1996) ] 又はGrubbsら [ Grubbs, R.H., Miller, S.J., Fu, G.C., Acc. Chem. Res. 28:446-452 (1995) ] に記載されている。

本発明の触媒はまた、McGrath及びGrubbs [ McGrath, D.V., Grubbs, R.H., Organometallics 13:224 (1994) ] に既に記載されているルテニウム触媒のように、不飽和ポリマーを分解するため又は二重結合を異性化するために使用できる。

30

本発明の組成物は不活性溶媒を含むことができる。1つの特異な利点は、液体モノマーの場合に、複分解(メタセシス)重合を溶媒を使用せずに行うことができることである。更なる利点は、重合を水、極性及びプロトン性溶媒又は水/溶媒混合物中でも行うことができることである。このような場合、本発明では界面活性剤を使用することが有利である。適切な不活性溶媒の例は、プロトン性極性及び非プロトン性溶媒であり、単独で又は少なくとも2種の溶媒の混合物で使用できる。例は、エーテル類(ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチル又はジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチル又はジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル)、ハロゲン化炭化水素類等である。

40

DCPDを含む本発明の組成物は、酸素及び水分に対して不感受性であり、不活性ガスなしで保存及び反応ができる。

本発明の記述において、触媒量は、モノマーの量に対して好ましくは0.001～20モル%、特に好ましくは0.01～15モル%、特に極めて好ましくは0.01～10モル%を意味する。高熱触媒活性に基づき、0.001～12モル%の量が特に極めて好ましい。

重合に使用される本発明の組成物は、使用される触媒が特に高安定性なものであるため、重合の前に直接調製できるか、又は予め配合された混合物として使用できる。混合物は、即使用可能な配合物として重合の前に長期間保存してもよく、それは、大規模な工業的使用に有利である。

50

本発明の組成物は、ポリマーに適切な添加剤を含むことができ、その添加剤は、好ましくは化学的及び物理的性質を改善するために配合助剤として使用される。助剤は、重合に悪影響を与えることなく驚くほど高い比率で存在することができ、例えば組成物に対して70重量%以下、好ましくは1~70重量%、より好ましくは5~60重量%、特に好ましくは10~50重量%、特別に好ましくは10~40重量%の量である。このような助剤は、数多く開示されており、下記の助剤のリストで例として示されている：

1. 酸化防止剤

1.1. アルキル化モノフェノール類、例えば2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-n-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-イソブチルフェノール、2,6-ジシクロペンチル-4-メチルフェノール、2-( -メチルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジオクタデシル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリシクロヘキシルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシメチルフェノール、直鎖又は側鎖-分岐ノニルフェノール類、例えば2,6-ジノニル-4-メチルフェノール、2,4-ジメチル-6-(1-メチルウンデカ-1-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1-メチルヘプタデカ-1-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1-メチルトリデカ-1-イル)フェノール及びそれらの混合物。

1.2. アルキルチオメチルフェノール類、例えば2,4-ジオクチルチオメチル-6-tert-ブチルフェノール、2,4-ジオクチルチオメチル-6-メチルフェノール、2,4-ジオクチルチオメチル-6-エチルフェノール、2,6-ジドデシルチオメチル-4-ノニルフェノール。

1.3. ヒドロキノン類及びアルキル化ヒドロキノン類、例えば2,6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノン、2,6-ジフェニル-4-オクタデシルオキシフェノール、2,6-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルステアラート、ビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)アジパート。

1.4. トコフェロール類、例えば - トコフェロール、 - トコフェロール、 - トコフェロール、 - トコフェロール及びそれらの混合物(ビタミンE)。

1.5. ヒドロキシ化チオジフェニルエーテル類、例えば2,2-チオビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、2,2-チオビス(4-オクチルフェノール)、4,4-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、4,4-チオビス(6-tert-ブチル-2-メチルフェノール)、4,4-チオビス(3,6-ジ-sec-アミルフェノール)、4,4-ビス(2,6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド。

1.6. アルキリデンビスフェノール類、例えば2,2-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、2,2-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-エチルフェノール)、2,2-メチレンビス[4-メチル-6-( -メチルシクロヘキシル)フェノール]、2,2-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,2-メチレンビス(6-ノニル-4-メチルフェノール)、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2-エチリデンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2-エチリデンビス(6-tert-ブチル-4-イソブチルフェノール)、2,2-メチリデンビス[6-( -メチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、2,2-メチレンビス[6-( , -ジメチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、4,4-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4-メチレンビス(6-tert-ブチル-2-メチルフェノール)、1,1-ビス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、2,6-ビス(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、

10

20

30

40

50

1, 1, 3 - トリス (5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) ブタン、1, 1 - ビス (5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 3 - n - ドデシルメルカプトブタン、エチレングリコールビス [3, 3 - ビス (3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ブチラート]、ビス (3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) ジシクロペンタジエン、ビス [2 - (3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 6 - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル] テレフタラート、1, 1 - ビス (3, 5 - ジメチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2 - ビス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 4 - n - ドデシルメルカプトブタン、1, 1, 5, 5 - テトラ - (5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 -

10

メチルフェニル) ペンタン。  
1.7.0 -、N - 及び S - ベンジル化合物、例えば 3, 5, 3, 5 - テトラ - tert - ブチル - 4, 4 - ジヒドロキシジベンジルエーテル、オクタデシル 4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルベンジルメルカプトアセタート、トリデシル 4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - ブチルベンジルメルカプトアセタート、トリス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - アミン、ビス (4 - tert - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル) ジチオテレフタラート、ビス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) スルフィド、イソオクチル 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルメルカプトアセタート。

1.8. ヒドロキシベンジル化マロナート類、例えばジオクタデシル 2, 2 - ビス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシベンジル) マロナート、ジオクタデシル 2 - (3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) マロナート、ドデシルメルカプトエチル - 2, 2 - ビス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) マロナート、ジ - [4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) フェニル] 2, 2 - ビス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) マロナート。

20

1.9. 芳香族ヒドロキシベンジル化合物、例えば 1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2, 4, 6 - トリメチルベンゼン、1, 4 - ビス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2, 3, 5, 6 - テトラメチルベンゼン、2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - フェノール。

30

1.10. トリアジン化合物、例えば 2, 4 - ビスオクチルメルカプト - 6 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - オクチルメルカプト - 4, 6 - ビス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - オクチルメルカプト - 4, 6 - ビス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - 1, 3, 5 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌラート、1, 3, 5 - トリス (4 - tert - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル) イソシアヌラート、2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルエチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジ - tert

40

- ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル) ヘキサヒドロ - 1, 3, 5 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌラート。  
1.11. ベンジルホスホナート類、例えばジメチル 2, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホナート、ジエチル 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホナート、ジオクタデシル 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホナート、ジオクタデシル 5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルベンジルホスホナート、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホン酸のモノエチルエーテルのカルシウム塩。

1.12. アシルアミノフェノール類、4 - ヒドロキシラウラニリド、4 - ヒドロキシス

50

テアラニリド、オクチルN - ( 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) カルバマート。

1 . 1 3 . - ( 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオン酸と一価又は多価アルコール類、例えばメタノール、エタノール、n - オクタノール、i - オクタノール、オクタデカノール、1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1 , 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス ( ヒドロキエチル ) イソチアヌラート、N , N - ビス ( ヒドロキシエチル ) オキサリアミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2 , 6 , 7 - トリオキサピシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタンとのエステル類。

10

1 . 1 4 . - ( 5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル ) プロピオン酸と一価又は多価アルコール類、例えばメタノール、エタノール、n - オクタノール、i - オクタノール、オクタデカノール、1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1 , 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス ( ヒドロキエチル ) イソチアヌラート、N , N - ビス ( ヒドロキシエチル ) オキサリアミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2 , 6 , 7 - トリオキサピシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタンとのエステル類。

20

1 . 1 5 . - ( 3 , 5 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオン酸と一価又は多価アルコール類、例えばメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1 , 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス ( ヒドロキエチル ) イソチアヌラート、N , N - ビス ( ヒドロキシエチル ) オキサリアミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2 , 6 , 7 - トリオキサピシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタンとのエステル類。

1 . 1 6 . 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル酢酸と一価又は多価アルコール類、例えばメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1 , 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス ( ヒドロキエチル ) イソチアヌラート、N , N - ビス ( ヒドロキシエチル ) オキサリアミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2 , 6 , 7 - トリオキサピシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタンとのエステル類。

30

1 . 1 7 . - ( 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオン酸のアミド類、例えばN , N - ビス ( 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル ) ヘキサメチレンジアミド、N , N - ビス ( 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル ) トリメチレンジアミド、N , N - ビス ( 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル ) ヒドラジド、N , N - ビス [ 2 - ( 3 - [ 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ] プロピオニルオキシ ) エチル ] オキサミド ( Uniroyal 製 Naugard ( 登録商標 ) X L - 1 ) 。

40

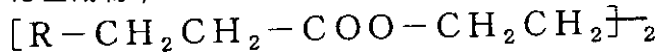
1 . 1 8 . アスコルビン酸 ( ビタミン C ) 。

1 . 1 9 . アミン性酸化防止剤、例えばN , N - ジイソプロピル - p - フェニレンジアミン、N , N - ジ - sec - ブチル - p - フェニレンジアミン、N , N - ビス ( 1 , 4 - ジメチル - ペンチル ) - p - フェニレンジアミン、N , N - ビス ( 1 - エチル - 3 - メチル - ペンチル ) - p - フェニレンジアミン、N , N - ビス ( メチルヘブチル ) - p

50



ル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-5-[2-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル]-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-ドデシル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-イソオクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2,2-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-ベンゾトリアゾール-2-イルフェノール]; 2-[3-tert-ブチル-5-(2-メトキシカルボニルエチル)-2-ヒドロキシフェニル]ベンゾトリアゾールとポリエチレングリコール300とのエステル交換反応生成物;



10

(ここで、R = 3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル-フェニル); 2-[2-ヒドロキシ-3-(、-ジメチルベンジル)-5-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル]ベンゾトリアゾール; 2-[2-ヒドロキシ-3-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-5-(、-ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール。

2.2.2-ヒドロキシベンゾフェノン類、例えば4-ヒドロキシ、4-メトキシ、4-オクトキシ、4-デシルオキシ、4-ドデシルオキシ、4-ベンジルオキシ、4,2,4-トリヒドロキシ及び2-ヒドロキシ-4,4-ジメトキシ誘導体。

2.3.置換されている又は非置換安息香酸のエステル類、例えば4-tert-ブチル-フェニルサリチラト、フェニルサリチラト、オクチルフェニルサリチラト、ジベンゾイルレゾルシノール、ビス(4-tert-ブチルベンゾイル)レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾアート、ヘキサデシル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾアート、オクタデシル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾアート、2-メチル-4,6-ジ-tert-ブチルフェニル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾアート。

20

2.4.アクリラート類、例えばエチル-シアノ-、-ジフェニルアクリラート又はイソオクチル-シアノ-、-ジフェニルアクリラート、メチル-カルボメトキシシンナマート、メチル-シアノ-メチル-p-メトキシシンナマート又はブチル-シアノ-メチル-p-メトキシシンナマート、メチル-カルボメトキシ-p-メトキシシンナマート及びN-(カルボメトキシ-シアノビニル)-2-メチルインドリン。

30

2.5.ニッケル化合物、例えば2,2-チオビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール]のニッケル錯体、例えばn-ブチルアミン、トリエタノールアミン又はN-シクロヘキシルジエタノールアミンのような追加のリガンドと共の又は無し1:1又は1:2錯体、ニッケルジブチルジチオカルバマート、4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルホスホン酸のメチル又はエチルエステルのようなモノアルキルエステル類のニッケル塩、ケトキシム類のニッケル錯体、例えば2-ヒドロキシ-4-メチルフェニルウンデシルケトキシムのニッケル錯体、追加のリガンドと共の又は無し1-フェニル-4-ラウロイル-5-ヒドロキシピラゾールのニッケル錯体。

40

2.6.立体的なヒンダードアミン類、例えばビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバカート、ビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)スクシナート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン-4-イル)セバカート、ビス(1-オクチル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバカート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン) n-ブチル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルマロナート、1-ヒドロキシエチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンとコハク酸との縮合物、N,N-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)ヘキサメチレンジアミンと4-tert-オクチルアミノ-2,6-ジクロロ-1,3,5-s-トリアジンとの直鎖又

50

は環状縮合物、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ニトリロアセ  
 タート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4  
 -ブタンテトラエート、1, 1-(1, 2-エタンジイル)ビス(3, 3, 5, 5-テ  
 トラメチルピペラジノン)、4-ベンゾイル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジ  
 ン、4-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス(1, 2, 2  
 , 6, 6-ペンタメチルピペリジル)-2-n-ブチル-2-(2-ヒドロキシ-3, 5  
 -ジ-tert-ブチルベンジル)マロナート、3-n-オクチル-7, 7, 9, 9-テトラ  
 メチル-1, 3, 8-トリアザスピロ[4.5]デカン-2, 4-ジオン、ビス(1-オ  
 クチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)セバカート、ビス(1-オ  
 クチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)スクシナ-ト、N, N-ビス 10  
 (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4-モ  
 ルホリノ-2, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンとの直鎖又は環状縮合物、2-ク  
 ロロ-4, 6-ジ(4-n-ブチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)  
 -1, 3, 5-トリアジンと1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタンとの縮合  
 物、2-クロロ-4, 6-ジ(4-n-ブチルアミノ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチ  
 ルピペリジル)-1, 3, 5-トリアジンと1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)  
 エタンとの縮合物、8-アセチル-3-ドデシル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1,  
 3, 8-トリアザスピロ[4.5]デカン-2, 4-ジオン、3-ドデシル-1-(2,  
 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ピロリジン-2, 5-ジオン、3-ドデシ  
 ル-1-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)ピロリジン-2, 5- 20  
 ジオン、4-ヘキサデシルオキシ-及び4-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラ  
 メチルピペリジンとの混合物、N, N-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-  
 ピペリジル)-ヘキサメチレンジアミンと4-シクロヘキシルアミノ-2, 6-ジクロ  
 ロ-1, 3, 5-トリアジンとの縮合物、1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタ  
 ンと2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジンと、また4-ブチルアミン-2,  
 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン(CASReg.No. [136504-96-6]との縮合物、N-  
 (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-n-ドデシルスクシンイミド、N-  
 (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-n-ドデシルスクシンイミ  
 ド、2-ウンデシル7, 7, 9, 9-テトラメチル-1-オキサ-3, 8-ジアザ-4-  
 オキソスピロ[4.5]デカン、7, 7, 9, 9-テトラメチル-2-シクロウンデシル 30  
 -1-オキサ-3, 8-ジアザ-4-オキソスピロ[4.5]デカンとエピクロロヒドリ  
 ンとの反応生成物、1, 1-ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル  
 オキシカルボニル)-2-(4-メトキシフェニル)エーテル、N, N-ビスホルミル  
 -N, N-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ヘキサメチレン  
 ジアミン、4-メトキシメチレンマロン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ヒ  
 ドロキシピペリジンとのジエステル、ポリ[メチルプロピル-3-オキシ-4-(2, 2  
 , 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)]シロキサン、マレイン酸無水物-オレ  
 フィンコポリマーと2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アミノピペリジン又は1, 2,  
 2, 6, 6-ペンタメチル-4-アミノピペリジンとの反応生成物。

2.7. オキサリルアミド類、例えば4, 4-ジオクチルオキシオキサニリド、2, 2 40  
 -ジエトキシ-オキサニリド、2, 2-ジオクチルオキシ-5, 5-ジ-tert-ブチ  
 ルオキサニリド、2, 2-ジドデシルオキシ-5, 5-ジ-tert-ブチルオキサニリ  
 ド、2-エトキシ-2-エチルオキサニリド、N, N-ビス(3-ジメチルアミノプロ  
 ピル)オキサリルアミド、2-エトキシ-5-tert-ブチル-2-エチルオキサニリド  
 及び2-エトキシ-2-エチル-5, 4-ジ-tert-ブチルオキサニリドとのその混  
 合物並びにo-及びp-メトキシ-とo-及びp-エトキシ-非置換オキサニリドとの混  
 合物。

2.8. 2-(2-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン類、例えば2, 4,  
 6-トリス(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン  
 、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメ 50

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

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

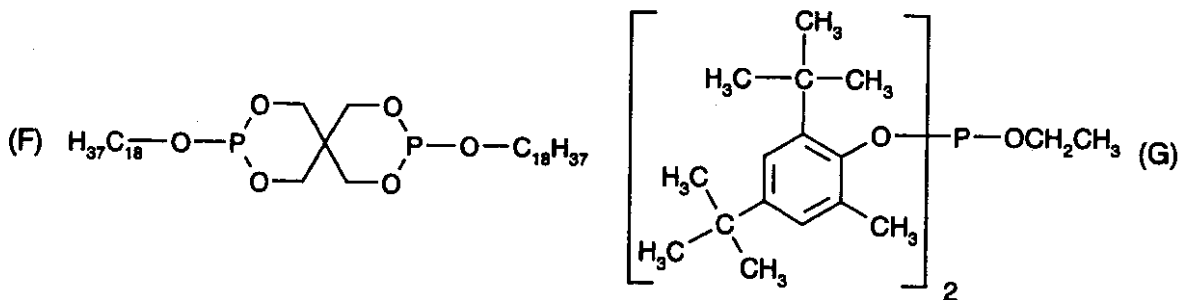
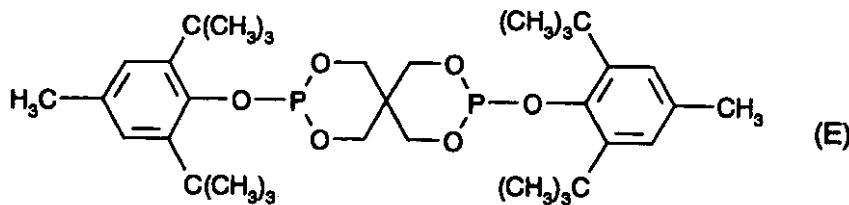
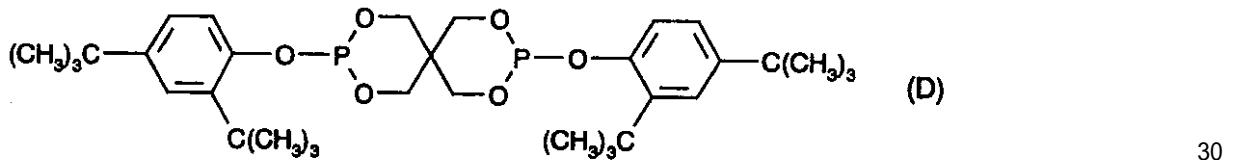
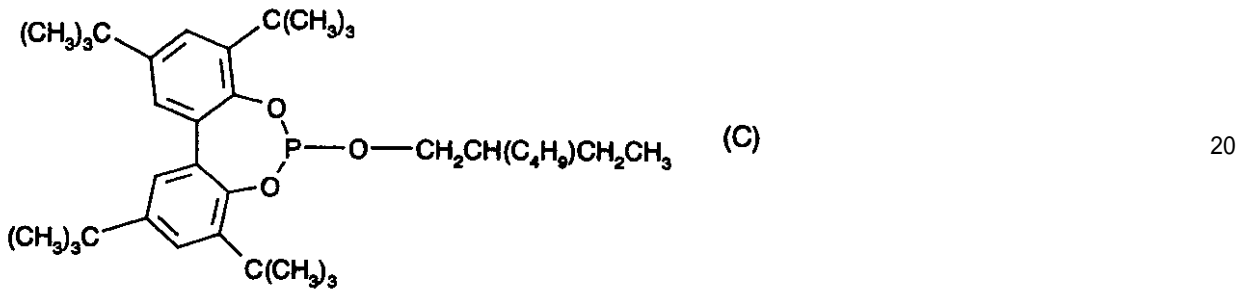
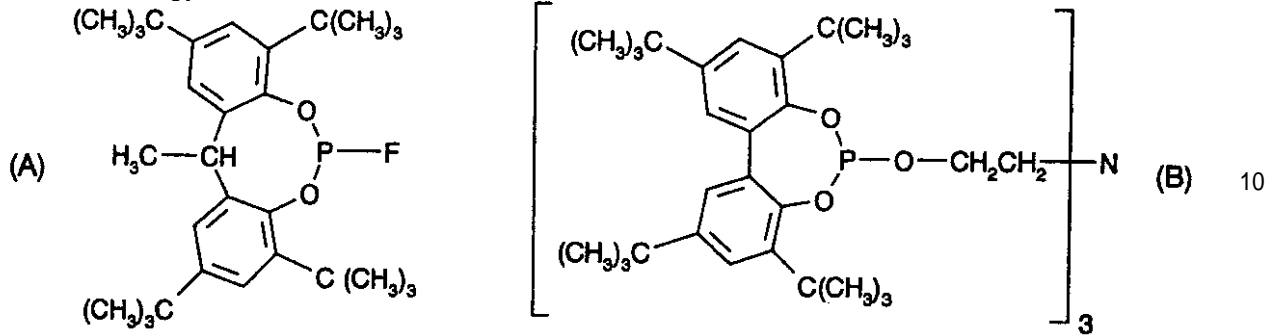
4. ホスファイト類、ホスフィン類及びホスホナイト類、例えばトリフェニルホスファイト、ジフェニルアルキルホスファイト類、フェニルジアルキルホスファイト類、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリメチルホスフィン、トリ - n - ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビスイソデシルオキシペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4, 6 - トリ - tert - ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリスステアリルソルビトールトリホスファイト、テトラキス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)4, 4 - ビフェニレンジホスホナイト、6 - イソオクチルオキシ - 2, 4, 8, 10 - テトラ - tert - ブチル - 12H - ジベンゾ[d, g] - 1, 3, 2 - ジオキサホスホチン、6 - フルオロ - 2, 4, 8, 10 - テトラ - tert - ブチル - 12 - メチル - ジベンゾ[d, g] - 1, 3, 2 - ジオキサホスホチン、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル)メチルホスファイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル)エチルホスファイト、2, 2, 2 - ニトリロ[トリエチル - トリス(3, 3, 5, 5 - テトラ - tert - ブチル - 1, 1 - ビフェニル - 2, 2 - ジイル)ホスファイト]



、 2 - エチルヘキシル ( 3 , 3 , 5 , 5 - テトラ - tert - ブチル - 1 , 1 - ビフェニル - 2 , 2 - ジイル ) ホスファイト。

下記のホスファイトの使用が特に好ましい：

トリス ( 2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル ) ホスファイト ( Irgafos ( 登録商標 ) 1 6 8 、 Ciba-Geigy ) 、 トリス ( ノニルフェニル ) ホスファイト、



5 . ヒドロキシルアミン類、例えば N , N - ジベンジルヒドロキシルアミン、 N , N - ジエチルヒドロキシルアミン、 N , N - ジオクチルヒドロキシルアミン、 N , N - ジラウリ

10

20

30

40

50

ルヒドロキシルアミン、N, N - ジテトラデシルヒドロキシルアミン、N, N - ジヘキサデシルヒドロキシルアミン、N, N - ジオクタデシルヒドロキシルアミン、N - ヘキサデシル - N - オクタデシルヒドロキシルアミン、N - ヘプタデシル - N - オクタデシルヒドロキシルアミン、水素化された牛脂アミン類からのN, N - ジアルキルヒドロキシルアミン。

6 . ニトロン類、例えばN - ベンジルアルファ - フェニルニトロン、N - エチルアルファ - メチルニトロン、N - オクチルアルファ - ヘプチルニトロン、N - ラウリルアルファ - ウンデシルニトロン、N - テトラデシルアルファ - トリデシルニトロン、N - ヘキサデシルアルファ - ペンタデシルニトロン、N - オクタデシルアルファ - ヘプタデシルニトロン、N - ヘキサデシルアルファ - ヘプタデシルニトロン、N - オクタデシルアルファ - ペンタデシルニトロン、N - ヘプタデシルアルファ - ヘプタデシルニトロン、N - オクタデシルアルファ - ヘキサデシルニトロン及び水素化された牛脂アミン類から調製されたN, N - ジアルキルヒドロキシルアミン類から誘導されたニトロン類。

10

7 . チオ共力剤、例えばジラウリルチオジプロピオナート又はジステアリルチオジプロピオナート。

8 . 過氧化物スカベンジャー、例えば - チオジプロピオン酸のエステル類、例えばラウリル、ステアリル、ミリスチル又はトリデシルエステル、メルカプトベンゾイミダゾール、2 - メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、亜鉛ジブチルジチオカルバマート、ジオクタデシルジスルフィド、ペンタエリスリトールテトラキス( - ドデシルメルカプト)プロピオナート。

20

9 . ポリアミド安定剤、例えばヨウ化物及びノ又は亜リン酸化合物と組み合わせた銅塩並びに二価マンガンの塩。

10 . 塩基共安定剤、例えばメラミン、ポリビニルピロリドン、ジシアンジアミド、トリアリルシアヌラート、尿素誘導體、ヒドラジン誘導體、アミン類、ポリアミド類、ポリウレタン類、高級脂肪酸のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩、例えばステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、リシノール酸ナトリウム、パルミチン酸カリウム、アンチモンピロカテコラート又は亜鉛ピロカテコラート。

11 . 核生成剤、例えばタルクのような無機物質、二酸化チタン又は酸化マグネシウムのような酸化金属、金属のリン酸塩、炭酸塩、硫酸塩、好ましくはアルカリ土類金属塩；4 - tert - ブチル安息香酸、アジピン酸、ジフェニル酢酸、コハク酸ナトリウム又は安息香酸ナトリウムのようなモノ - 又はポリカルボン酸及びその塩のような有機化合物；並びにポリマー化合物、例えばイオン性コポリマー(アイオノマー)。

30

12 . 充填剤及び強化剤、例えば炭酸カルシウム、ケイ酸塩、ガラス繊維、ガラスビーズ、タルク、カオリン、雲母、硫酸バリウム、酸化金属及び水酸化物、カーボンブラック、グラファイト、木粉又は他の中性生成物の繊維並びに合成繊維。

13 . 他の添加剤、例えば可塑剤、平滑剤、乳化剤、顔料、流動学的添加剤、触媒、均展助剤、蛍光増白剤、防炎剤、帯電防止剤、発泡剤。

14 . ベンゾフラン類及びインドリノン類、例えばU.S. 4 325 863; U.S. 4 338 244; U.S. 5, 175 312, U.S. 5, 216 052; U.S. 5, 252 643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; D E-A-4316876; EP-A-0589839若しくはEP-A-0591102に記載されているもの又は3 - [ 4 - ( 2 - アセトキシエトキシ)フェニル] - 5, 7 - ジ - tert - ブチルベンゾフラン - 2 - オン、5, 7 - ジ - tert - ブチル - 3 - [ 4 - ( 2 - ステアロイルオキシエトキシ)フェニル]ベンゾフラン - 2 - オン、3, 3 - ビス[ 5, 7 - ジ - tert - ブチル - 3 - ( 4 - [ 2 - ヒドロキシエトキシ]フェニル)ベンゾフラン - 2 - オン]、5, 7 - ジ - tert - ブチル - 3 - ( 4 - エトキシフェニル)ベンゾフラン - 2 - オン、3 - ( 4 - アセトキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 5, 7 - ジ - tert - ブチルベンゾフラン - 2 - オン、3 - ( 3, 5 - ジメチル - 4 - ピバロイルオキシフェニル) - 5, 7 - ジ - tert - ブチルベンゾフラン - 2 - オン、3 - ( 3, 4 - ジメチルフェニル) - 5, 7 - ジ - tert - ブチルベンゾフラン - 2 - オン、3 - ( 2, 3 - ジメチルフェニル) - 5, 7 - ジ - tert - ブ

40

50

チルベンゾフラン - 2 - オン。

本発明は更に、複分解ポリマーを調製する方法を提供し、その方法は、

( )ジシクロペンタジエン若しくは他の歪められたシクロオレフィン又はジシクロペンタジエンと他の歪められたシクロオレフィンとの混合物、及び

( )式 I a ~ I e (式中、Me 及び Me は、互いに独立して、ルテニウム又はオスミウムであり、X、X、Y、Y、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、L<sup>3</sup>、L<sup>4</sup>、L<sup>5</sup>及びL<sup>5</sup>並びにZ、Z<sup>1</sup>、Z<sup>1</sup>、R、R 及びR は同義である)の化合物の少なくとも1個の触媒量並びにこれらの化合物の異性体、そして所望ならば、更にポリマーの添加物を含む組成物を、加熱し、所望ならば、得られる複分解ポリマーを付形工程に付すことを含む。

本発明の方法は好ましくは、少なくとも0 の温度で行われる。特に、本発明の方法は、0 ~ 300、好ましくは室温 ~ 250、特に好ましくは室温 ~ 200、特別に好ましくは室温 ~ 160 の温度で実施される。重合に続いて、ポリマーを、例えば80 ~ 200 の高温でコンディショニングすることが有利であり得る。直鎖ポリマーを調製するために、反応は好ましくは希釈溶液の中で行われる。

重合は、例えばカレンダー圧延、注型、圧縮成形、射出成形又は押出のような付形工程に関連づけられる。本発明の方法により、付形物品又は全ての種類の成形品及びコーティングを製造するための熱可塑的に変形しうる材料を機械加工生産するための材料を生産することが可能である。有利なことに、付形及び重合は、無溶媒反応系に結合され、例えば予め決められた形態に射出、押出、重合(可能であるならば加圧下において)するような加工技術を使用することが可能である。

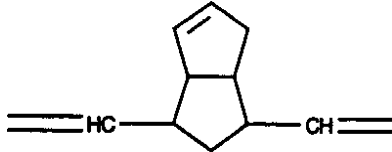
本発明はまた本発明の方法により得られるポリマーを提供する。

ポリマーのうち、炭素及び水素のみを含むものが好ましい。

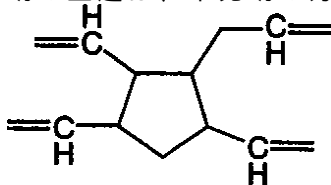
本発明の方法により調製されるポリマーは、構成単位がランダム分布であるホモポリマー若しくはコポリマー、グラフトポリマー又はブロックポリマー及びこの種の架橋ポリマーであることができる。これらは、例えば500 ~ 2百万ダルトン、好ましくは1000 ~ 1百万ダルトン(狭い分布のポリスチレン標準と比較したGPCにより測定)の平均分子量(Mw)

を有してよい。

驚くべきことに、重合は、式：



の構造単位を有する直鎖ポリマー又はコポリマーに対応するポリジシクロペンタジエンを高収率で生じることが見出され、それは本発明の好ましい主題を表す。更に好ましい本発明の主題は、本発明の方法で調製できる式：



の構造単位を有する架橋されたコポリマーを含む。

非架橋又は直鎖ポリマーは、オリゴマー及びポリマーを含み、例えば5 ~ 5,000、有利には、10 ~ 2,000、好ましくは20 ~ 1,000、特に好ましくは20 ~ 500、特別に好ましくは20 ~ 300の構造単位を含むことができる。ポリマーが更に加工される場合には、比較的分子量が好ましく、成形品に加工する場合には、比較的高分子量を有するポリマーを使用することが懸命である。

使用されるモノマーの性質及び量により、本発明のポリマーは異なる特性を持ち得る。あるものは、非常に高い酸素透過性、優れた誘電性(低誘電率、低誘電損率又はtan 値)

10

20

30

40

50

、良好な熱安定性（ガラス転移温度100超）、良好な靱性（衝撃及びノッチ衝撃強さ）、たわみ性及び機械強度（耐破壊性）、硬質及び低吸水性が顕著である。他のものは、例えば高透明性及び低反射指数のような卓越した光学特性を有する。また、低収縮及び優れた表面特性（平滑性、光沢、接着性）も強調に値する。したがって、これらは非常に広範囲の産業分野で使用できる。

担体材料の表面上のコーティングとして、本発明のポリマーは高い接着強度が顕著である。加えて、塗布材料は高い表面平滑性及び光沢が顕著である。良好な機械特性のなかで、低収縮及び高衝撃強度ばかりでなく、熱安定性も特に強調されるべきである。また、成形の容易さ及び高い溶媒耐性も言及に値する。表面を更に、例えば塗布又は印刷で改質でき、この場合にはコーティングの高い接着強度も言及されるべきである。

本発明により得られるポリマーは、全ての種類の物品を製造することに特に適しており、例えば車、ボート、娯楽物品、パレット、パイプ、シート等；電気及び電子部品を製造するための絶縁材料；移植体；塗布材料の結合剤；成形用の熱硬化組成物又は低表面エネルギーを有する支持体（テフロン（登録商標）、ポリエチレン又はポリプロピレン）を結合する接着剤である。本発明の組成物は、熱重合によりコーティングを調製するためにも使用でき、無色（透明）及び着色組成物の両方で使用が可能である。白色及び色彩顔料の両方が使用できる。全ての種類の消費者物品のための熱可塑性付形方法による成形品の製造も、言及されるべきである。

本発明の組成物は、また、保護被膜の製造にも特に適している。本発明は、また、被覆材料を製造する本発明の方法の変形も提供し、本発明の組成物を、溶媒有り、又は無しで膜として担体に、例えばディッピング、ブラッシング、フローコーティング、ローリング、ナイフコーティング又はスピンコーティングにより適用し、溶媒（使用した場合には）を除去し、膜を重合のために熱する。この方法により、支持体の表面を改質又は保護（防蝕）することが可能である。

本発明は更に、被覆された担体材料を提供し、本発明のポリマーのコーティングが支持体に適用される。

本発明は同様に、本発明のポリマーの硬化膜を有する被覆支持体を提供する。

適切な支持体（担体材料）の例は、ガラス、鉱物、セラミック、プラスチック、木、半金属、金属、酸化金属及び金属窒化物のものである。膜厚は、本質的に所望する用途に依存し、例えば0.1~1, 000 μm、好ましくは0.5~500 μm、特に好ましくは1~100 μmであることができる。被覆された材料は、高い接着強度及び良好な熱及び機械特性が顕著である。

本発明の被覆された材料は、ブラッシング、ナイフコーティング、カーテンコーティング又はスピンコーティングのようなフローコーティング法のような公知の方法に調製できる。

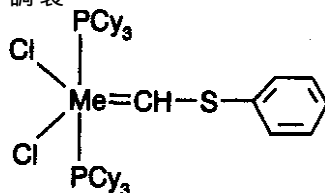
塗布膜の場合、熱複分解重合は1~3、好ましくは1の更なる二重結合を含む、シクロオレフィンの追加の使用により行われると特に良好な結果を達成することが多く、本発明の記述において、シクロオレフィンは多環式縮合環系である。

以下の実施例は、本発明を説明している。製品の名称IRGANOX、IRGAFOS、TINUVIN及びCHIMASSORBは、登録商標である。

A) 触媒の調製

実施例 1

調製



a) RuCl<sub>2</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)の200 mgを、塩化メチレン10

10

20

30

40

50

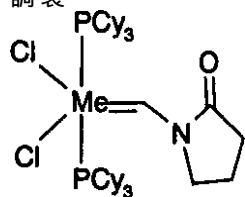
mlに溶解した。室温で、ビニルフェニルスルフィド5当量を加えた。室温で30分間撹拌した後、反応混合物を真空中濃縮し、残渣をヘキサンで2回洗浄して、真空中で乾燥した。実質的に定量収率で純粋な生成物を得た。

b) a)の代替として、RuCl<sub>2</sub>(cis, cis-シクロオクタジエン)1.32g (4.7mmol)、1,8-ジアザピシクロ[5.4.0]ウンデク-7-エン1.42ml (9.4mmol)及びトリシクロヘキシルホスフィン2.7gを、イソプロパノール50ml中に含有する茶色の懸濁液を反応させて、この化合物を調製できた。懸濁液を80℃で1時間撹拌した。得られた透明な赤色の溶液を、-20℃で1時間冷却した。1モルHCl溶液をむジエチルエーテル9.4mlを加えた後、15分間撹拌を続けた。1-ヘキシン1.0ml及びビニルフェニルスルフィド1.3mlを、黄色の懸濁液に加えた。更なる処置は a)と同様であった。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 17.63 (s, 1, カルベン-H); 7.3 (m, 5, S-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 2.63 (m, 6, H-PCy<sub>3</sub>); 2.0-1.5 (m, 60, PCy<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR: 280.6 (カルベン-C)。元素分析: C: 60.40 (計算値), 60.66 (実測値); H: 8.49 (計算値), 8.72 (実測値); Cl: 8.29 (計算値), 8.05 (実測値); P: 7.25 (計算値), 7.20 (実測値)。

#### 実施例2

##### 調製

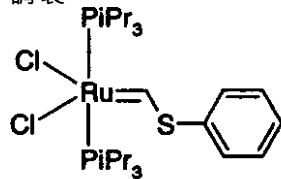


実施例1の方法により、RuCl<sub>2</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)の200mg及びN-ビニル-2-ピロリジノン5当量から、実質的に定量収率で純粋な生成物を得た。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 16.02 (s, 1, カルベン-H)。

#### 実施例3

##### 調製



[PiPr<sub>3</sub> = P(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]

a) 実施例1の方法により、RuCl<sub>2</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)の200mg及びビニルフェニルスルフィド5当量から、実質的に定量収率で純粋な生成物を得た。

b) a)の代替として、RuCl<sub>2</sub>(cis, cis-シクロオクタジエン)5.25g (18.7mmol)、トリエチルアミン5.25ml (37.4mmol)及びトリエチルホスフィン7.5mlを、イソプロパノール250ml中に含有する茶色の懸濁液を反応させて、この化合物を調製できた。懸濁液を80℃で3時間半撹拌した。得られた透明な赤色の溶液を、-20℃で1時間冷却した。1モルHCl溶液を含むジエチルエーテルの37.5mlを加えた後、15分間撹拌を続けた。1-ペンチン1.0ml及びビニルフェニルスルフィド4.9mlを、黄色の懸濁液に加えた。続く処置は実施例1のa)と同様であった。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 17.65 (s, 1, カルベン-H)。 <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 281.6 (カルベン-C)。 <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>): 42.3。元素分析: C: 48.85 (計算値), 49.10 (実測値); H: 7.87 (計算値), 8.05 (実測値); Cl: 11.54 (計算値), 11.21 (実測値); P: 10.08 (計算値), 9.60 (実測値)。

#### 実施例4

##### 調製

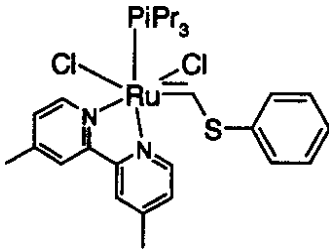
10

20

30

40

50



$\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3)_2$  の 108 mg を、塩化メチレン 15 ml に溶解した。4,4'-ジメチルピピリジン 33 mg (1 当量) を室温で加えた。室温で 30 分間攪拌した後、反応混合物を真空中で濃縮し、残渣をヘキサン 5 ml で 3 回洗浄して、真空中で乾燥した。実質的に定量収率で純粋な生成物を得た。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 1.9, 1.1 (d, 1,  $^3J_{\text{PH}} = 4, 3.8 \text{ Hz}$ , カルベン - H) .

B) 使用例

実施例 5

5.1. DCPD (=ジシクロペンタジエン) の重合

触媒 3 mg を DCPD (BFGoodrich 製、98%) 3 g (0.1 重量%) に溶解した。次に、生じた熱及び開始温度を、DSC (示差走査熱分析) により測定した。2 回目の測定では、ポリ - DCPD のガラス転移温度を測定した。

触媒	$\Delta H$ (J/g)	開始 ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{PCy}_3)_2$	325	87	140
$\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{PiPr}_3)_2$	349	80	152

5.2. 環状オレフィンの重合の比較

$\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{PiPr}_3)_2$  の 1 mg を、液状オレフィン 3 g (0.035 重量%) に溶解した。

硬化周期 : 120 で 1 時間及び 150 で 2 時間。ガラス転移温度は DSC により測定した。

モノマー	製造会社	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
シクロヘキセニルノルボルネン	Shell	97
DCPD	BFGoodrich	127
Flash 7T (DCPD/TCPD)	BFGoodrich	139
MTD	BFGoodrich	152
多環式オレフィンオリゴマー	Shell	97

5.3. ポリ - DCPD のガラス転移温度に対する触媒濃度の効果

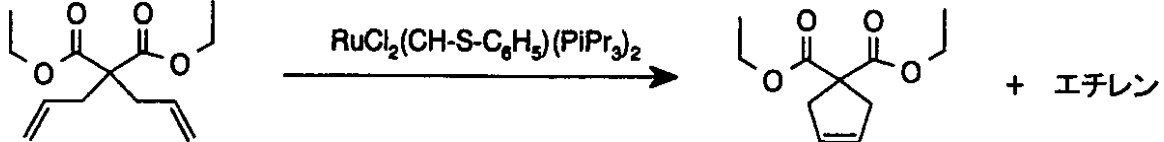
$\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{PCy}_3)_2$  の一定量を、DCPD の 3 g に溶解した。

硬化周期 : 120 で 1 時間及び 150 で 2 時間。ガラス転移温度は DSC により測定した。

モノマー	製造会社	触媒濃度 (重量%)	T <sub>g</sub> (°C)
DCPD	BFGoodrich	0.05	119
DCPD	BFGoodrich	0.1	140
DCPD	Shell	0.1	74
DCPD	Shell	0.2	116

## 実施例 6

ジエチル 2 - ジアリルマロナートの閉環反応：



ジエチル 2 - ジアリルマロナート 120 mg (0.5 mmol) を、塩化メチレン 2 ml に溶解した。開鎖ジオレフィンに対して 0.5 モル% の触媒  $\text{RuCl}_2(\text{=CH-S-C}_6\text{H}_5)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$  を、窒素下で加えた。室温で攪拌して反応させて、転換、即ち環状オレフィンの形成を、周期的な間隔で GC により監視した。

実施例番号	溶媒	温度 (°C)	時間 (時間)	転換 (%)
6. 1	塩化メチレン	RT	24	9
6. 2	1, 1, 2 - トリクロロエタン	80	1	15
6. 3	1, 1, 2 - トリクロロエタン	100	1	12

## 実施例 7

添加物の効果 [酸化防止剤 HALS (HALS : ヒンダードアミン光安定剤) UV 吸収剤] :

7. 1 . DCPD (98%、BFGoodrich) を、[  $\text{RuCl}_2(\text{=CH-S-Ph})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$  ] の 0.025 重量% 及び関連する添加剤 1 重量% と混合した。硬化条件 : 120 で 2 時間及び 150 で 1 時間。T<sub>g</sub> は DSC により測定した。

添加剤	T <sub>g</sub> in °C
対照 (添加剤を加えず)	142
1	140
2	140
3	142
4	143
5	139
6	140
7	140
8	141
9	89
10	142
21	142
22	141
23	142
24	ゴム状
25	ゴム状
31	ゴム状
32	138
ブレンド 1 <sup>a</sup>	138
ブレンド 2 <sup>b</sup>	140

a ブレンド 1 : 添加剤 8 を 0.75 重量%、添加剤 12 を 0.25 重量%、添加剤 21 を 0.4 重量%。

b ブレンド 2 : 添加剤 8 を 0.75 重量%、添加剤 12 を 0.25 重量%、添加剤 21 を 0.4 重量%、添加剤 32 を 0.2 重量%。

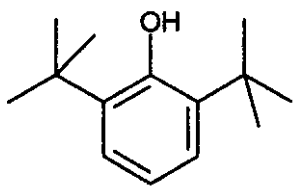
酸化防止剤 :

10

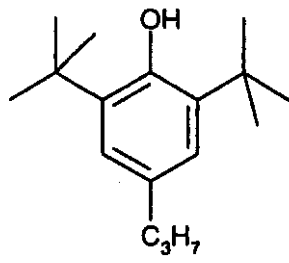
20

30

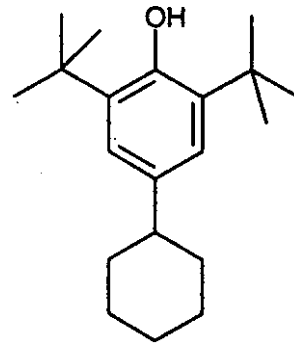




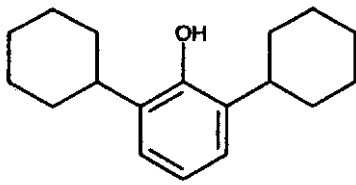
1



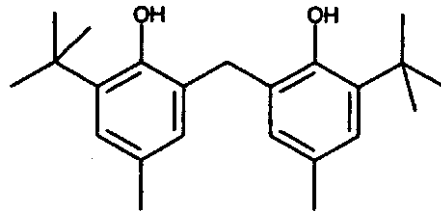
2



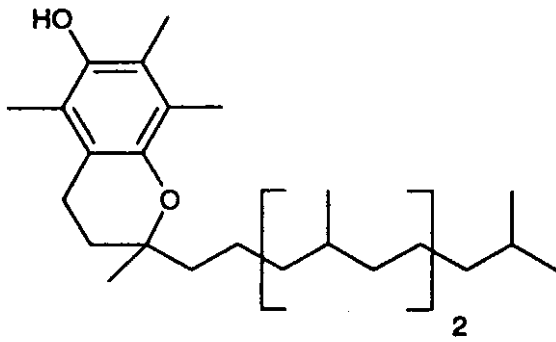
3



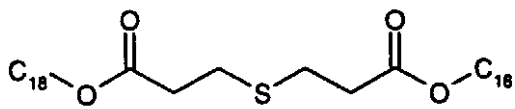
4



5



6 (ビタミンE)

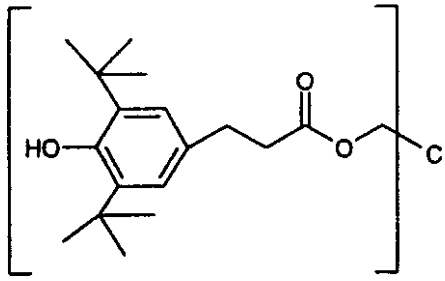


7 IRGANOX 802

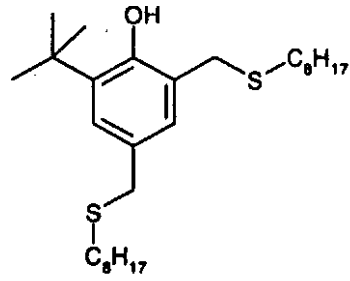
10

20

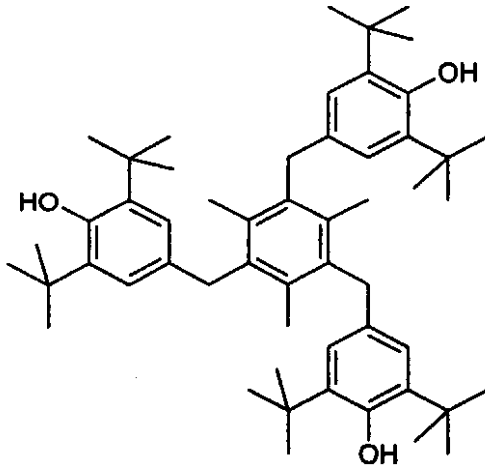
30



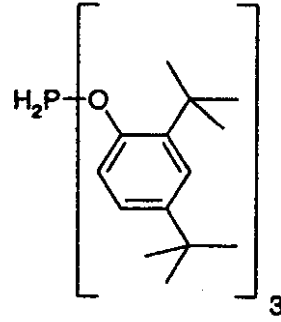
8 IRGANOX 1010



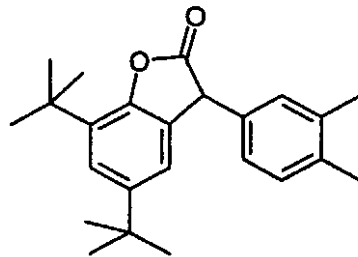
9 IRGANOX 1520



10 IRGANOX 1330



11 IRGAFOS 168



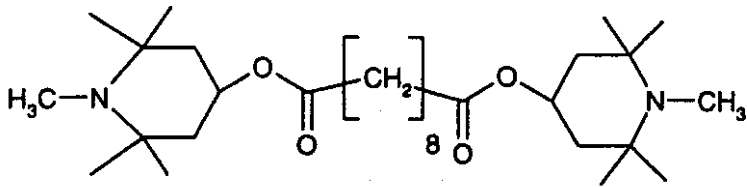
12

H A L S :

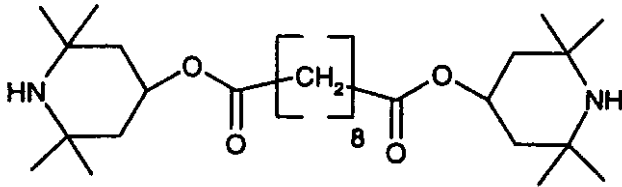
10

20

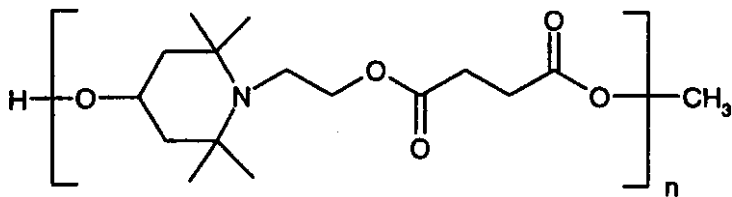
30



21 TINUVIN 765



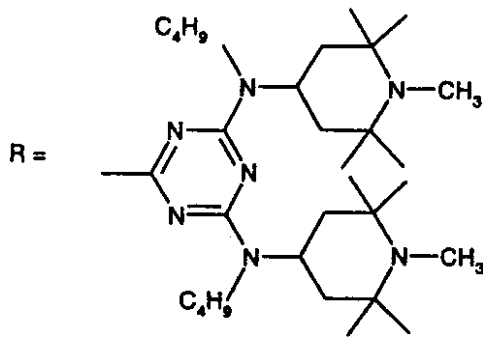
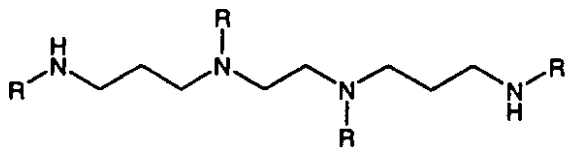
22 TINUVIN 770



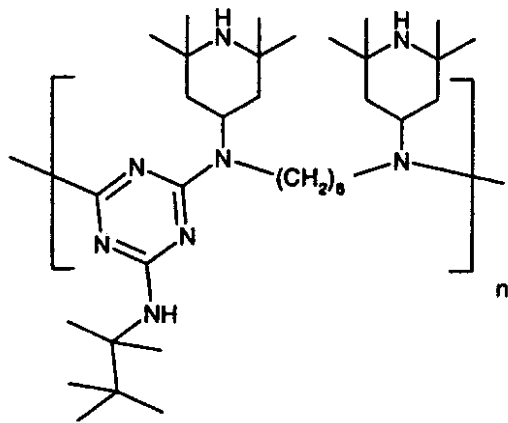
23 TINUVIN 622

10

20

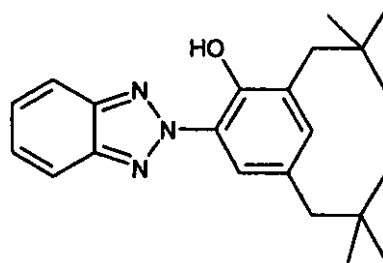
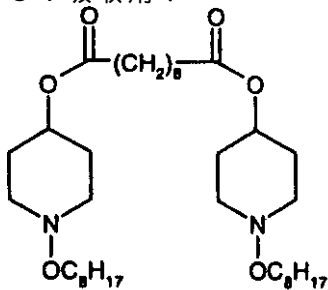


24 CHIMASSORB 119



25 CHIMASSORB 944

UV 吸収剤 :



31 TINUVIN 123'

32 TINUVIN 328

7.2.DCPD (94%、Shell) を、 $[RuCl_2(=CHSPh)(PiPr_3)_2]$  の 0.010 重量% 及び関連する添加剤の種々な量 (濃度は重量%) と混合した。硬化条件: 120 で 2 時間及び 150 で 1 時間。 $T_g$  は DSC により測定した。

10

20

30

40

添加剤	濃度 (重量%)	T <sub>g</sub> in °C
対照 (添加なし)	—	131
8	0.20	130
11	0.10	132
12	0.02	130
32	0.20	130
7	0.60	128
21	0.40	130
ブレンド 1 <sup>a</sup>		130
ブレンド 2 <sup>b</sup>		128

a ブレンド1 : 添加剤8を0.75重量%、添加剤11を0.05重量%、添加剤12を0.02重量%、添加剤32を0.2重量%。

b ブレンド2 : 添加剤8を0.2重量%、添加剤11を0.1重量%、添加剤7を0.6重量%、添加剤32を0.2重量%。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ハフナー, アンドレアス  
スイス国 ツェーハー 4460 ゲルターキンデン パルケンヴェーク 23
- (72)発明者 ミューレバッハ, アンドレアス  
スイス国 ツェーハー 5070 フリック キルヒマッテンヴェーク 31

審査官 本堂 裕司

- (56)参考文献 Journal of the American Chemical Society (1995), 117(20), p.5503-5511  
Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction: Inorganic Chemistry (1972-1999),  
(1978), (4), p.348-356  
Journal of Organometallic Chemistry (1974), 81(1), C7-C8  
Journal of Organometallic Chemistry (1974), 80(2), C35-C38

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 15/00  
C08F 32/00  
CA(STN)  
REGISTRY(STN)