

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-527050

(P2008-527050A)

(43) 公表日 平成20年7月24日(2008.7.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07F 17/00 (2006.01)	C07F 17/00 CSP	4C031
C07F 7/28 (2006.01)	C07F 7/28 F	4C034
C08F 4/6592 (2006.01)	C08F 4/6592	4C204
C08F 10/00 (2006.01)	C08F 10/00 510	4H049
C07D 215/06 (2006.01)	C07D 215/06	4H050
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 43 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-507569 (P2008-507569)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国・ソウル・150-721・ヤングデウングポグ・ヨイドードング・20
(86) (22) 出願日	平成19年3月13日 (2007.3.13)	(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
(85) 翻訳文提出日	平成19年7月5日 (2007.7.5)	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(86) 国際出願番号	PCT/KR2007/001205	(72) 発明者	チュン・ファン・イ 大韓民国・テジョン・シティ・305-340・ユソング・ドリョン・ドン・(番地なし)・エルジー・カンパニー・ハウジング・8-202
(87) 国際公開番号	W02007/111423		
(87) 国際公開日	平成19年10月4日 (2007.10.4)		
(31) 優先権主張番号	10-2006-0026992		
(32) 優先日	平成18年3月24日 (2006.3.24)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遷移金属化合物、これを含む触媒組成物及びこれを利用したオレフィン重合

(57) 【要約】

本発明は、キノリン系アミド基が導入されたモノシクロペンタジエニルリガンドが配位された新たな遷移金属化合物、その合成方法及びこれを利用したオレフィン重合に関する。

本発明による遷移金属化合物は、フェニレンブリッジに環状に連結されたアミド基によって、金属部位の周辺がしっかりした5角の環構造に非常に安定して維持され、これによって構造的に単量体の接近が非常に容易であり、該遷移金属化合物を含む触媒組成物を使用して、エチレンと立体障害の大きい単量体との共重合適用時にも、高分子量であり、線形低密度ポリオレフィンだけでなく、0.910 g/cc未満の超低密度ポリオレフィン共重合体の製造が可能である。また、反応性も非常に高い。

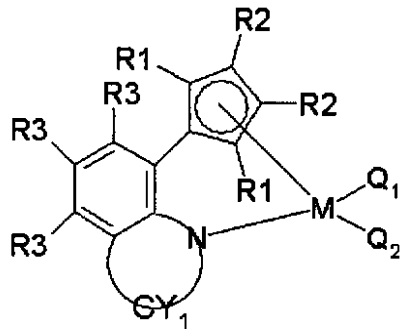
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 の遷移金属化合物：

【化 1】

<化 1>



10

前記式で、

R_1 及び R_2 が、それぞれ独立して水素原子；炭素数 1 ないし 20 のアルキル、炭素数 6 ないし 20 アリールまたはシリルラジカル；炭素数 2 ないし 20 のアルケニル、炭素数 7 ないし 20 のアルキルアリール、または炭素数 7 ないし 20 のアリールアルキルラジカル；及び炭素数 1 ないし 20 のヒドロカルビルに置換された 14 族金属のメタロイドラジカルからなる群から選択される一つであり、前記 R_1 及び R_2 が、炭素数 1 ないし 20 のアルキルまたはアリールラジカルを含むアルキリジンラジカルによって互いに連結されて環を形成でき、

20

R_3 が、それぞれ独立して水素原子；ハロゲンラジカル；及び炭素数 1 ないし 20 のアルキル、炭素数 6 ないし 20 のアリールラジカル、炭素数 1 ないし 20 のアルコキシ、炭素数 6 ないし 20 のアリールオキシ、アミドラジカルからなる群から選択される一つであり、前記 R_3 のうち二つ以上の R_3 は、互いに連結されて脂肪族または芳香族環を形成でき、

30

CY_1 が、置換または非置換の脂肪族または芳香族環であり、

M が、4 族遷移金属であり、

Q_1 及び Q_2 が、それぞれ独立してハロゲンラジカル；炭素数 1 ないし 20 のアルキルアミドまたは炭素数 6 ないし 20 のアリールアミドラジカル；炭素数 1 ないし 20 のアルキル、炭素数 2 ないし 20 のアルケニル、炭素数 6 ないし 20 のアリール、炭素数 7 ないし 20 のアルキルアリールまたは炭素数 7 ないし 20 のアリールアルキルラジカル；及び炭素数 1 ないし 20 のアルキリデンラジカルからなる群から選択される一つである。

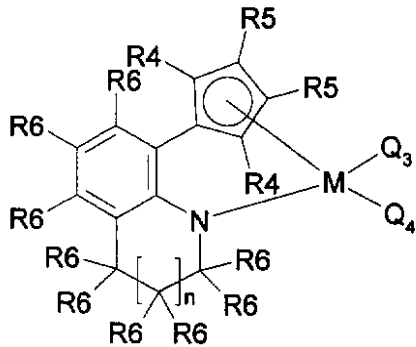
【請求項 2】

前記遷移金属化合物が、下記化学式 2 で表示されることを特徴とする請求項 1 に記載の遷移金属化合物：

40

【化 2】

<化 2>



10

前記式で、

R_4 及び R_5 が、それぞれ独立して水素原子；及び炭素数 1 ないし 20 のアルキル、炭素数 6 ないし 20 のアリールまたはシリルラジカルからなる群から選択される一つであり、

R_6 が、それぞれ独立して炭素数 1 ないし 20 のアルキルまたは炭素数 6 ないし 20 のアリールラジカル；炭素数 2 ないし 20 のアルケニル、炭素数 7 ないし 20 のアルキルアリール、または炭素数 7 ないし 20 のアリールアルキルラジカル；及び炭素数 1 ないし 20 のアルコキシ、炭素数 6 ないし 20 のアリールオキシまたはアミドラジカルからなる群から選択された一つであり、前記 R_6 のうち二つ以上の R_6 は、互いに連結されて脂肪族または芳香族環を形成でき、

20

Q_3 及び Q_4 が、それぞれ独立してハロゲンラジカル；炭素数 1 ないし 20 のアルキルアミドまたは炭素数 6 ないし 20 のアリールアミドラジカル；及び炭素数 1 ないし 20 のアルキルラジカルからなる群から選択された一つであり、

n は、0 または 1 の整数であり、

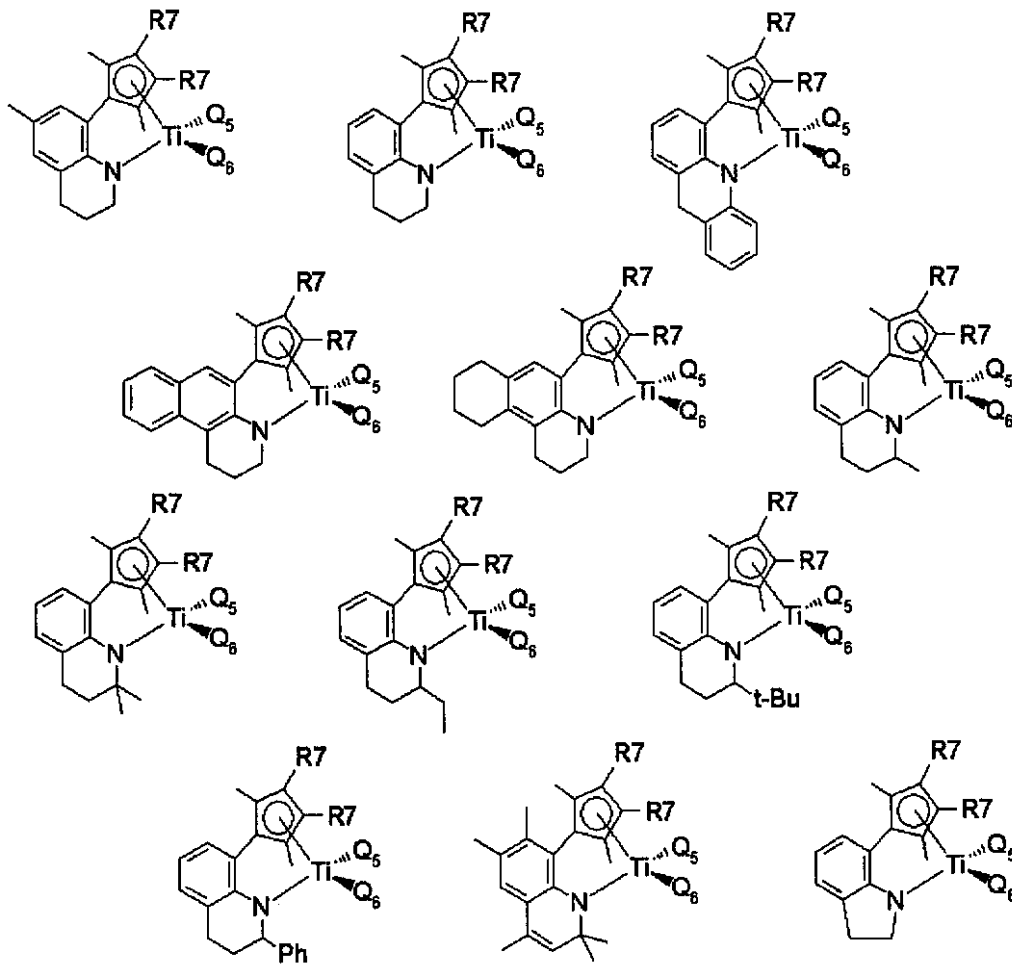
M が、4 族遷移金属である。

【請求項 3】

30

前記遷移金属化合物が、下記構造のうち一つで表示されることを特徴とする請求項 1 に記載の遷移金属化合物；

【化 3】



10

20

30

前記で、

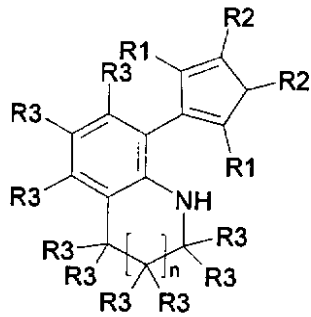
R₇ が、それぞれ独立して水素またはメチルラジカルのうちから選択され、
 Q₅ 及び Q₆ は、それぞれ独立してメチル、ジメチルアミド及び塩化物ラジカルからなる群から選択される一つである。

【請求項 4】

下記化学式 3 及び化学式 4 のアミン系化合物：

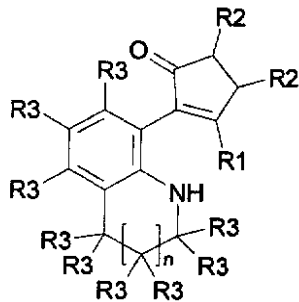
【化 4】

<化 3 >



10

<化 4 >



20

前記化学式 3 及び化学式 4 で、

R_1 及び R_2 が、それぞれ独立して水素原子；炭素数 1 ないし 20 のアルキル、炭素数 6 ないし 20 のアリールまたはシリルラジカル；炭素数 2 ないし 20 のアルケニル、炭素数 7 ないし 20 のアルキルアリール、または炭素数 7 ないし 20 のアリールアルキルラジカル；及び炭素数 1 ないし 20 のヒドロカルビルに置換された 14 族金属のメタロイドラジカルからなる群から選択される一つであり、前記 R_1 及び R_2 が、炭素数 1 ないし 20 のアルキルまたは炭素数 6 ないし 20 のアリールラジカルを含むアルキリジンラジカルによって互いに連結されて環を形成でき、

30

R_3 が、それぞれ独立して水素原子；ハロゲンラジカル；及び炭素数 1 ないし 20 のアルキル、炭素数 6 ないし 20 のアリールラジカル、炭素数 1 ないし 20 のアルコキシ、炭素数 6 ないし 20 のアリールオキシ、アミドラジカルからなる群から選択される一つであり、前記 R_3 のうち二つ以上の R_3 は、互いに連結されて脂肪族または芳香族環を形成でき、

n は、0 または 1 の整数である。

【請求項 5】

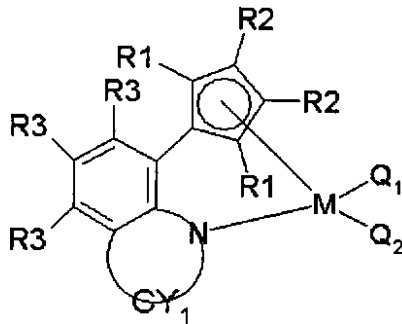
下記化学式 1 で表示される遷移金属化合物と、

40

下記化学式 5、化学式 6 及び化学式 7 で表示される化合物からなる群から選択された 1 以上の助触媒化合物と、を含むことを特徴とする触媒組成物：

【化 5】

<化 1 >



10

前記式で、

CY₁が、置換または非置換の脂肪族または芳香族環であり、

R₁及びR₂が、それぞれ独立して水素原子；炭素数1ないし20のアルキル、炭素数6ないし20のアリールまたはシリルラジカル；炭素数2ないし20のアルケニル、炭素数7ないし20のアルキルアリール、または炭素数7ないし20のアリールアルキルラジカル；及び炭素数1ないし20のヒドロカルビルに置換された14族金属のメタロイドラジカルからなる群から選択される一つであり、前記R₁及びR₂が、炭素数1ないし20のアルキルまたは炭素数6ないし20のアリールラジカルを含むアルキリジンラジカルによって互いに連結されて環を形成でき、

20

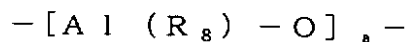
R₃が、それぞれ独立して水素原子；ハロゲンラジカル；及び炭素数1ないし20のアルキル、炭素数6ないし20のアリールラジカル、炭素数1ないし20のアルコキシ、炭素数6ないし20のアリールオキシ、アミドラジカルからなる群から選択される一つであり、前記R₃のうち二つ以上のR₃は、互いに連結されて脂肪族または芳香族環を形成でき、

Q₁及びQ₂が、それぞれ独立してハロゲンラジカル；炭素数1ないし20のアルキルまたはアリールアミドラジカル；炭素数1ないし20のアルキル、炭素数2ないし20のアルケニル、炭素数6ないし20のアリール、炭素数7ないし20のアルキルアリールまたは炭素数7ないし20のアリールアルキルラジカル；及び炭素数1ないし20のアルキリデンラジカルからなる群から選択される一つであり、

30

【化 6】

<化 5 >

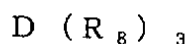


40

前記式で、R₈が、それぞれ独立してハロゲンラジカル；炭素数1ないし20のヒドロカルビルラジカル；及びハロゲンに置換された炭素数1ないし20のヒドロカルビルラジカルからなる群から選択された一つであり、aは、2以上の整数であり、

【化 7】

<化 6 >

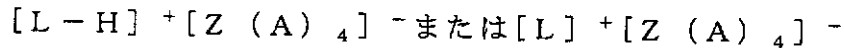


前記式で、Dが、アルミニウムまたはホウ素であり、R₈が前記で定義した通りであり、

50

【化 8】

<化 7>



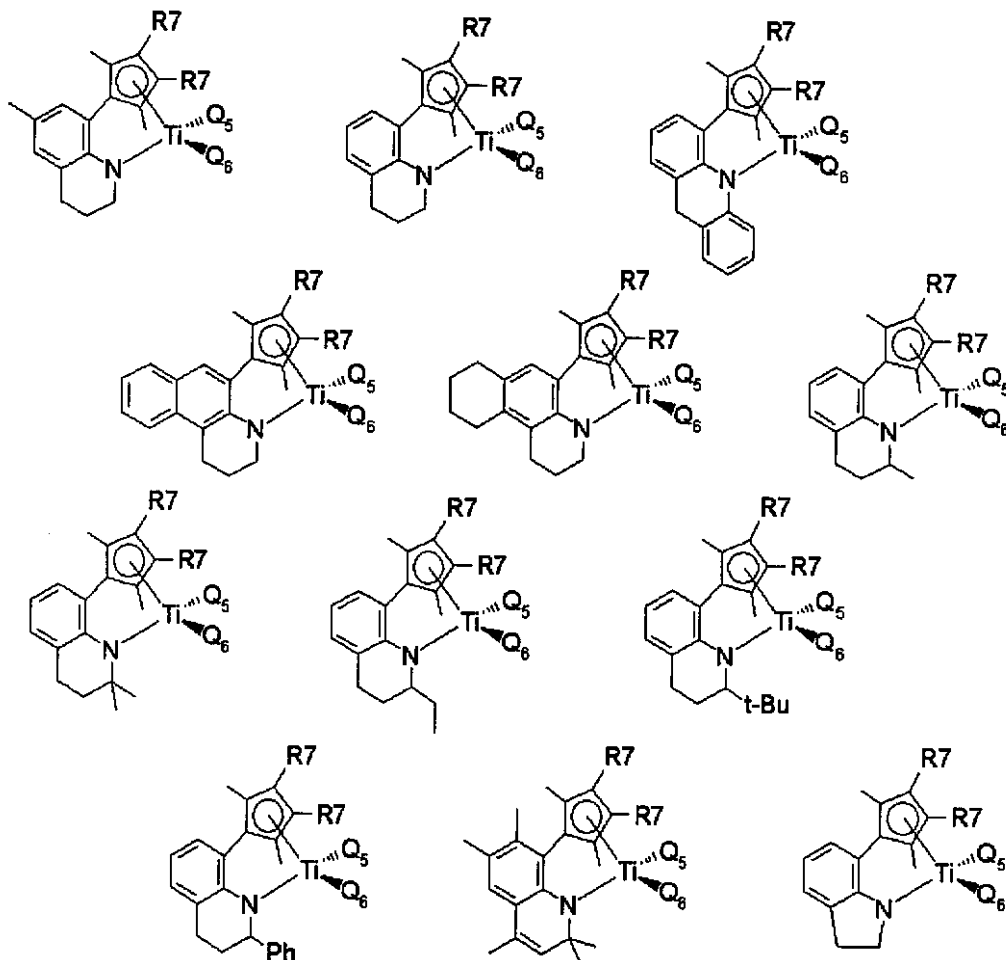
前記式で、Lが、中性または陽イオン性ルイス酸であり、Hが、水素原子であり、Zが、13族元素であり、Aが、それぞれ独立して1以上の水素原子がハロゲン、炭素数1ないし20のヒドロカルビル、または炭素数1ないし20のアルコキシまたはフェノキシラジカルに置換された炭素数6ないし20のアリールまたは炭素数1ないし20のアルキルラジカルである。

10

【請求項 6】

前記化学式 1 で表示される遷移金属化合物が、下記構造のうち一つで表示されることを特徴とする請求項 5 に記載の触媒組成物：

【化 9】



20

30

40

前記構造で、

R₇ が、それぞれ独立して水素またはメチルラジカルのうちから選択され、

Q₅ 及び Q₆ は、それぞれ独立してメチル、ジメチルアミド及び塩化物ラジカルからなる群から選択される一つである。

【請求項 7】

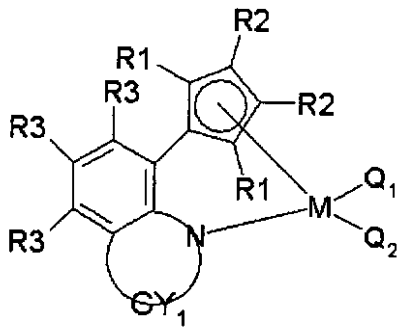
下記化学式 1 で表示される遷移金属化合物と、下記化学式 5 または化学式 6 で表示される化合物とを接触させて混合物を得る段階と、

50

前記混合物に下記化学式 7 で表示される化合物を添加する段階と、を含むことを特徴とする触媒組成物の製造方法：

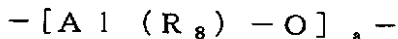
【化 1 0】

<化 1 >



10

<化 5 >

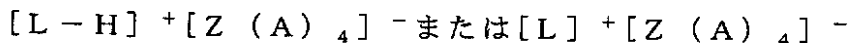


<化 6 >



20

<化 7 >



前記式で、

R₁ 及び R₂ が、それぞれ独立して水素原子；炭素数 1 ないし 20 のアルキル、炭素数 6 ないし 20 のアリールまたはシリルラジカル；炭素数 2 ないし 20 のアルケニル、炭素数 7 ないし 20 のアルキルアリール、または炭素数 7 ないし 20 のアリールアルキルラジカル；及び炭素数 1 ないし 20 のヒドロカルビルに置換された 14 族金属のメタロイドラジカルからなる群から選択される一つであり、前記 R₁ 及び R₂ が、炭素数 1 ないし 20 のアルキルまたは炭素数 6 ないし 20 のアリールラジカルを含むアルキリジンラジカルによって互いに連結されて環を形成でき、

30

R₃ が、それぞれ独立して水素原子；ハロゲンラジカル；及び炭素数 1 ないし 20 のアルキル、炭素数 6 ないし 20 のアリールラジカル、炭素数 1 ないし 20 のアルコキシ、炭素数 6 ないし 20 のアリールオキシ、アミドラジカルからなる群から選択される一つであり、前記 R₃ のうち二つ以上の R₃ は、互いに連結されて脂肪族または芳香族環を形成でき、

Q₁ 及び Q₂ が、それぞれ独立してハロゲンラジカル；炭素数 1 ないし 20 のアルキルアミドまたは炭素数 6 ないし 20 のアリールアミドラジカル；炭素数 1 ないし 20 のアルキル、炭素数 2 ないし 20 のアルケニル、炭素数 6 ないし 20 のアリール、炭素数 7 ないし 20 のアルキルアリールまたは炭素数 7 ないし 20 のアリールアルキルラジカル；及び炭素数 1 ないし 20 のアルキリデンラジカルからなる群から選択される一つであり、a は、2 以上の整数であり、

40

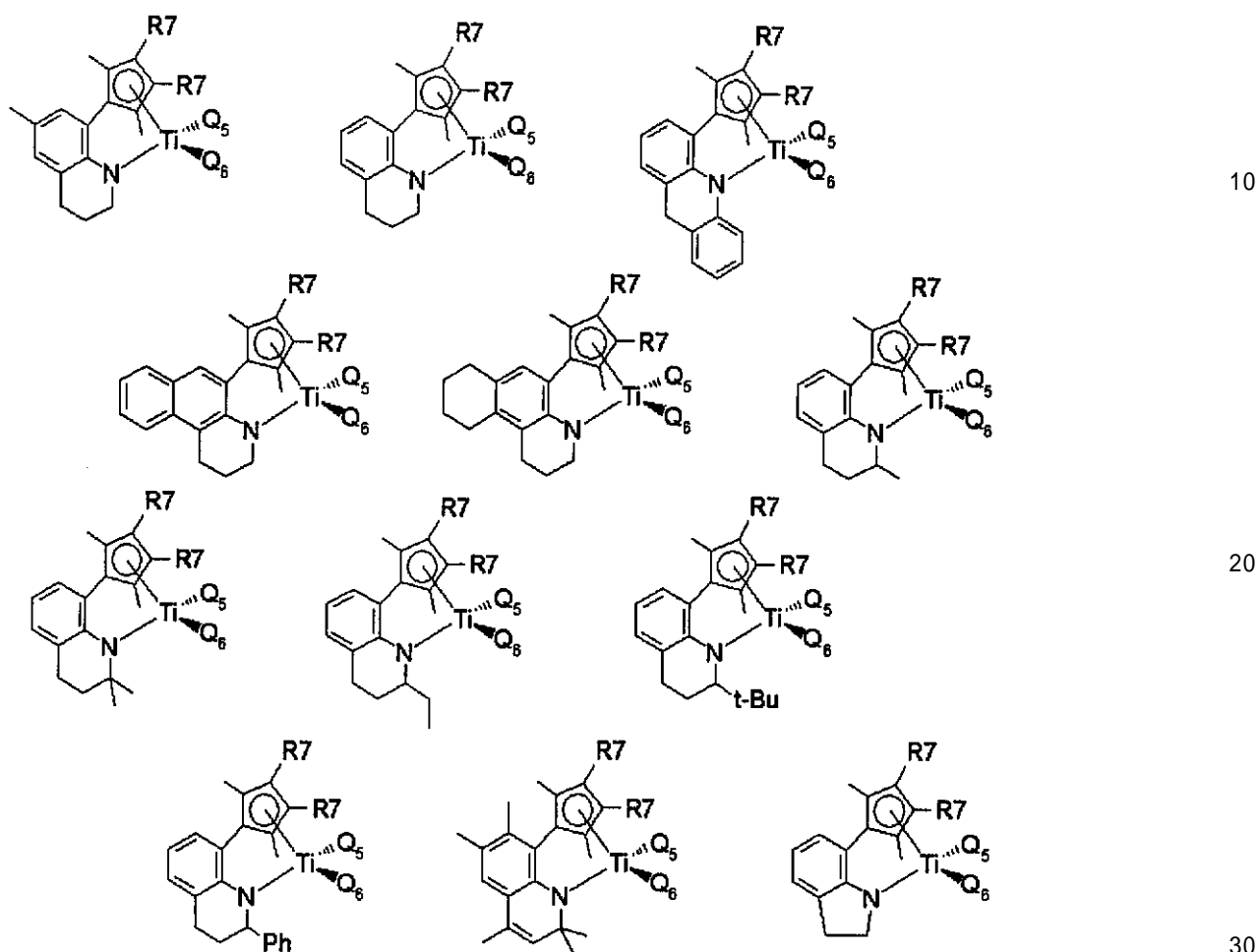
D が、アルミニウムまたはホウ素であり、L が、中性または陽イオン性ルイス酸であり、H が、水素原子であり、Z が、13 族元素であり、A が、それぞれ独立して 1 以上の水素原子がハロゲン、炭素数 1 ないし 20 のヒドロカルビル、または炭素数 1 ないし 20 のアルコキシまたはフェノキシラジカルに置換された炭素数 6 ないし 20 のアリールまたは炭素数 1 ないし 20 のアルキルラジカルである。

【請求項 8】

50

前記化学式 1 で表示される遷移金属化合物が、下記構造のうち一つで表示されることを特徴とする請求項 7 に記載の触媒組成物の製造方法：

【化 1 1】



前記構造で、

R₇ が、それぞれ独立して水素またはメチルラジカルのうちから選択され、

Q₅ 及び Q₆ は、それぞれ独立してメチル、ジメチルアミド及び塩化物ラジカルからなる群から選択される一つである。

【請求項 9】

前記遷移金属化合物と前記化学式 5 または化学式 6 で表示される化合物とのモル比が、1 : 20 ~ 1 : 5000 であり、前記遷移金属化合物と前記化学式 7 で表示される化合物とのモル比が、1 : 1 ~ 1 : 25 であることを特徴とする請求項 7 に記載の触媒組成物の製造方法。

【請求項 10】

請求項 5 または請求項 6 に記載の触媒組成物と単量体とを接触させることを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【請求項 11】

前記単量体がエチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、1 - デセン、1 - ウンデセン、1 - ドデセン、1 - テトラデセン、1 - ヘキサデセン、及び 1 - アイコセンからなる群から選択された 1 以上の単量体であることを特徴とする請求項 10 に記載のオレフィン重合体の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 1 2】

請求項 1 0 または請求項 1 1 に記載の方法で製造されることを特徴とするオレフィン重合体。

【請求項 1 3】

前記重合体を製造するのに使われる単量体が、
エチレンと、
プロピレン、1 - ブテン、1 - ヘキセン、及び 4 - メチル - 1 - ペンテン、及び 1 - オクテンからなる群から選択された少なくとも一つの共単量体とであることを特徴とする請求項 1 2 に記載のオレフィン重合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、アミド基が導入されたモノシクロペンタジエニルリガンドが配位された新たな遷移金属化合物、その合成方法及びこれを利用したオレフィン重合に係り、さらに具体的には、フェニレンブリッジを持つ新たな遷移金属化合物、その合成方法及びこれを利用したオレフィン重合に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

ダウ社が 1 9 9 0 年代前半 [Me₂Si(Me₄C₅)NtBu]TiCl₂ (Constrained - Geometry Catalyst、以下、CGC と略称する) を発表したが (米国特許登録第 5, 0 6 4, 8 0 2 号明細書)、エチレンと - オレフィンとの共重合反応で前記 CGC が従来のメタロセン触媒に比べて優れた側面は、次の 2 つに要約できる: (1) 高い重合温度でも高い活性度を示しつつ、高分子量の重合体を生成し、(2) 1 - ヘキセン及び 1 - オクテンのような立体的障害の大きい - オレフィンの共重合も非常に優れているという点である。その他にも重合反応時、CGC のさまざまな特性が知られながら、その誘導体を合成して重合触媒として使用しようとする努力が学界及び産業界で活発に行われている。

【0 0 0 3】

その一つの接近方法として、シリコンブリッジの代わりに多様なブリッジ及び窒素置換体が導入された金属化合物の合成とその重合が試みられた。これまで知られた代表的な金属化合物を列挙すれば、下記化合物 (1) ないし (4) の通りである (Chem. Rev. 2003, 103, 283)。

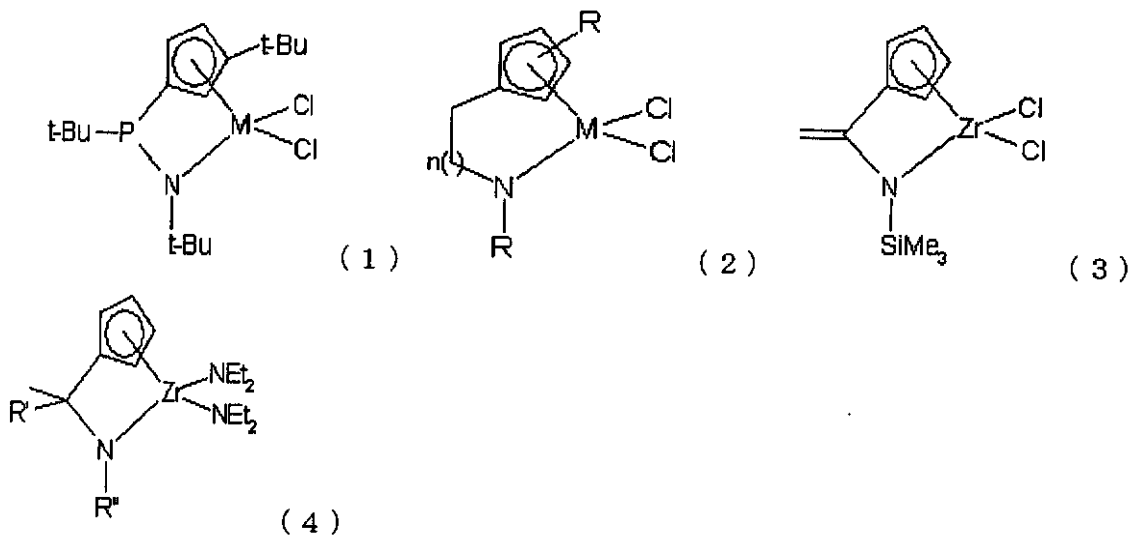
【0 0 0 4】

10

20

30

【化 1】



10

【0005】

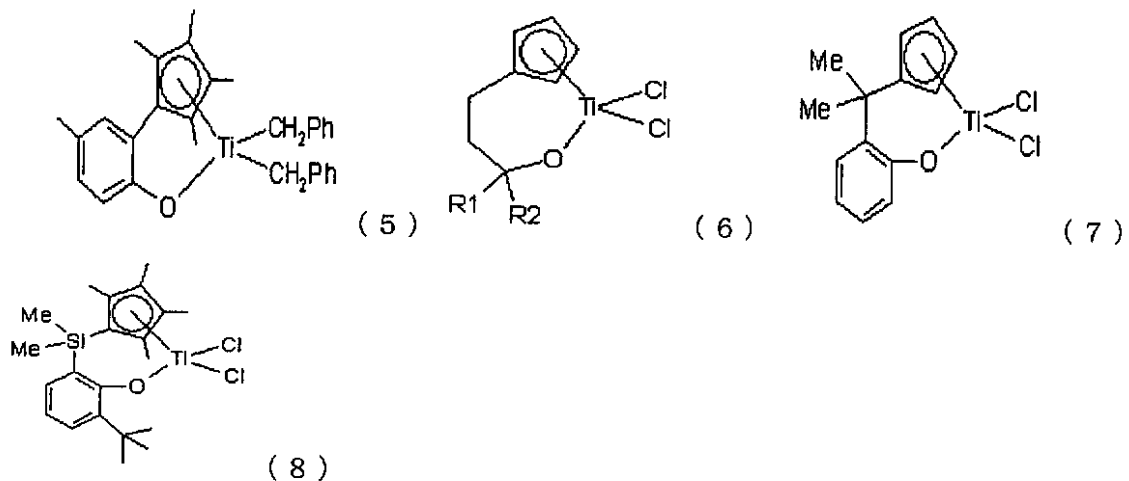
前記化合物(1)ないし(4)は、CGC構造のシリコンブリッジの代りに、リンブリッジ(1)、エチレンまたはプロピレンブリッジ(2)、メチリデンブリッジ(3)、及びメチレンブリッジ(4)がそれぞれ導入されているが、エチレン重合または α -オレフィンとの共重合適用時、CGCに比べて活性度または共重合能などの側面で向上した結果は得られなかった。

20

【0006】

また、他の接近方法としては、前記CGCのアミドリガンドの代りにオキシドリガンドから構成された化合物が多く合成され、これを利用した重合も一部試みられた。その例を整理すれば、次の通りである。

【化 2】



30

40

【0007】

化合物(5)は、T. J. Marksらにより報告された内容であり、Cp(シクロペンタジエン)誘導体とオキシドリガンドとが、オルト-フェニレン基によって架橋されたことが特徴である(Organometallics 1997, 16, 5958)。同じ架

50

橋を有する化合物及びそれを利用した重合がMuraによっても報告された(Organometallics 2004, 23, 540)。また、インデニルリガンドとオキシドリガンドとが同じオルト-フェニレン基によって架橋されたものがRothwellらにより発表された(Chem. Commun. 2003, 1034)。化合物(6)は、Whitbyらが報告した内容であり、3つの炭素によってシクロペンタジエニルリガンドとオキシドリガンドとが架橋されたことが特徴であるが(Organometallics 1999, 18, 348)、かかる触媒がシンジオタクチックポリスチレン重合に活性を示すと報告された。類似した化合物がまたHessenらによっても報告された(Organometallics 1998, 17, 1652)。化合物(7)は、Raurらが報告したものであり、高温及び高圧(210、150MPa)でエチレン重合及びエチレン/1-ヘキセン共重合に活性を示すことが特徴である(J. Organomet. Chem. 2000, 608, 71)。また、以後、これと類似した構造の触媒合成(8)及びこれを利用した高温、高圧重合が住友社によって特許出願された(米国特許登録第6,548,686号明細書)。

10

【0008】

しかし、前記試みのうち、実際に商業的に適用されている触媒は、少数であり、より向上した重合能を示す触媒の製造が依然として要求される。

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0009】**

本発明が解決しようとする第1の技術的課題は、フェニレンブリッジを持つ新たな遷移金属化合物を提供することである。

20

【0010】

本発明が解決しようとする第2の技術的課題は、新たな有機アミン系化合物を提供することである。

【0011】

本発明が解決しようとする第3の技術的課題は、前記遷移金属化合物を含む触媒組成物を提供することである。

【0012】

本発明が解決しようとする第4の技術的課題は、前記触媒組成物の製造方法を提供することである。

30

【0013】

本発明が解決しようとする第5の技術的課題は、前記触媒組成物を利用した重合体製造方法を提供することである。

【0014】

本発明が解決しようとする第6の技術的課題は、前記重合体製造方法によって製造される重合体を提供することである。

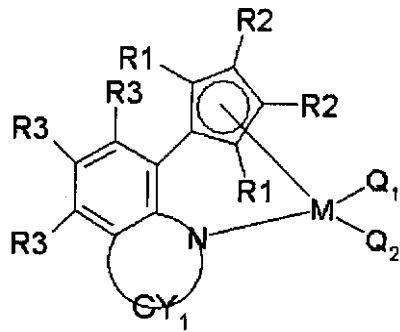
【課題を解決するための手段】**【0015】**

本発明は、前記第1の技術的課題を達成するために、下記化学式1の遷移金属化合物を提供する：

40

【化 3】

<化 1>



10

前記式で、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して水素原子；炭素数 1 ないし 20 のアルキル、炭素数 6 ないし 20 のアリールまたはシリルラジカル；炭素数 2 ないし 20 のアルケニル、炭素数 7 ないし 20 のアルキルアリール、または炭素数 7 ないし 20 のアリールアルキルラジカル；及び炭素数 1 ないし 20 のヒドロカルビルに置換された 14 族金属のメタロイドラジカルからなる群から選択される一つであり、前記 R_1 及び R_2 は、炭素数 1 ないし 20 のアルキルまたはアリールラジカルを含むアルキリジンラジカルによって互いに連結されて環を形成でき、 R_3 は、それぞれ独立して水素原子；ハロゲンラジカル；及び炭素数 1 ないし 20 のアルキル、炭素数 6 ないし 20 のアリールラジカル、炭素数 1 ないし 20 のアルコキシ、炭素数 6 ないし 20 のアリールオキシ、アミドラジカルからなる群から選択される一つであり、前記 R_3 のうち二つ以上の R_3 は、互いに連結されて脂肪族または芳香族環を形成でき、 CY_1 は、置換または非置換の脂肪族または芳香族環であり、 M は、4 族遷移金属であり、 Q_1 及び Q_2 は、それぞれ独立してハロゲンラジカル；炭素数 1 ないし 20 のアルキルアミドまたは炭素数 6 ないし 20 のアリールアミドラジカル；炭素数 1 ないし 20 のアルキル、炭素数 2 ないし 20 のアルケニル、炭素数 6 ないし 20 のアリール、炭素数 7 ないし 20 のアルキルアリールまたは炭素数 7 ないし 20 のアリールアルキルラジカル；及び炭素数 1 ないし 20 のアルキリデンラジカルである。

20

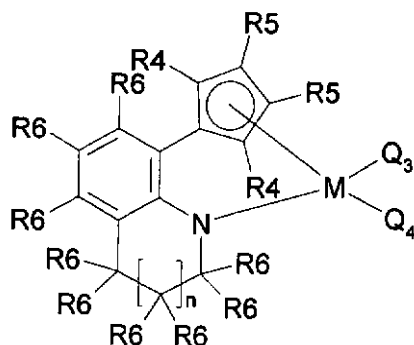
30

【0016】

本発明の一具現例によれば、前記遷移金属化合物は、下記化学式 2 で表示されることが望ましい：

【化 4】

<化 2>



40

前記式で、 R_4 及び R_5 は、それぞれ独立して水素原子；及び炭素数 1 ないし 20 のアルキル、炭素数 6 ないし 20 のアリールまたはシリルラジカルからなる群から選択される一つであり、 R_6 は、それぞれ独立して炭素数 1 ないし 20 のアルキルまたは炭素数 6 ないし 20 のアリールラジカルである。

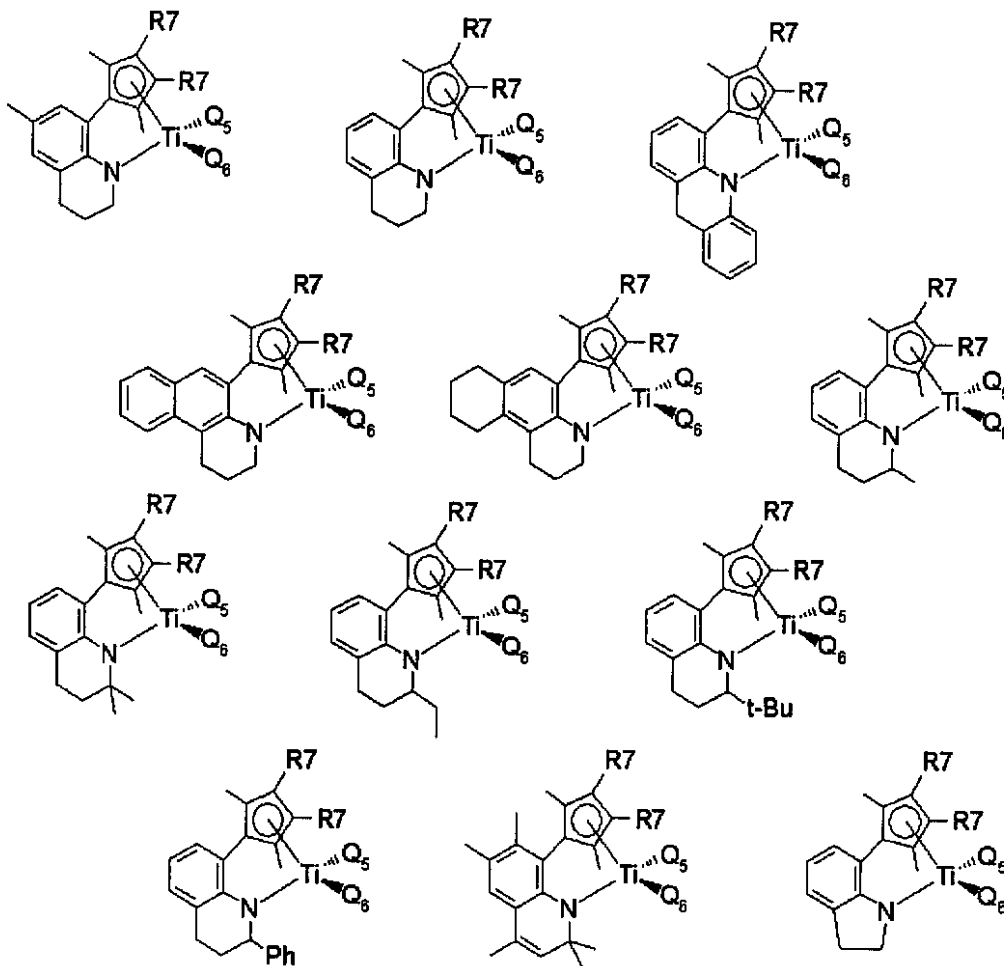
50

いし 20 のアリールラジカル；炭素数 2 ないし 20 のアルケニル、炭素数 7 ないし 20 のアルキルアリール、または炭素数 7 ないし 20 のアリールアルキルラジカル；及び炭素数 1 ないし 20 のアルコキシ、炭素数 6 ないし 20 のアリールオキシまたはアミドラジカルからなる群から選択された一つであり、前記 R₆ のうち二つ以上の R₆ は、互いに連結されて脂肪族または芳香族環を形成でき、Q₃ 及び Q₄ は、それぞれ独立してハロゲンラジカル；炭素数 1 ないし 20 のアルキルアミドまたは炭素数 6 ないし 20 のアリールアミドラジカル；及び炭素数 1 ないし 20 のアルキルラジカルであり、n は、0 または 1 の整数であり、M は、4 族遷移金属である。

【0017】

本発明の他の具現例によれば、前記遷移金属化合物は、下記構造のうち一つで表示されることが望ましい：

【化 5】



前記で、R₇ は、それぞれ独立して水素またはメチルラジカルのうちから選択され、Q₅ 及び Q₆ は、それぞれ独立してメチル、ジメチルアミドまたは塩化物ラジカルのうちから選択される。

【0018】

本発明は、前記第 2 の技術的課題を達成するために、下記化学式 3 及び化学式 4 のアミン系化合物を提供する：

10

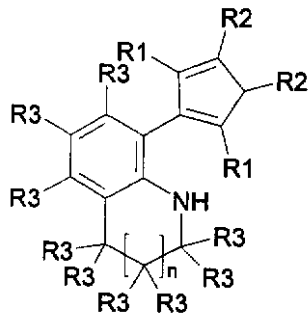
20

30

40

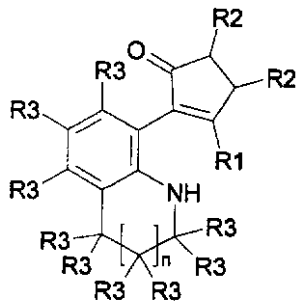
【化 6】

<化 3>



10

<化 4>



20

前記化学式 3 及び化学式 4 で、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、前記で定義した通りである。そして、 n は、0 または 1 の整数である。

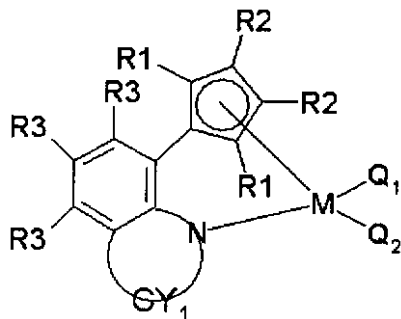
【0019】

本発明は、前記第 3 の技術的課題を達成するために、下記化学式 1 で表示される遷移金属化合物と、下記化学式 5、化学式 6 及び化学式 7 で表示される化合物からなる群から選択された 1 以上の助触媒化合物とを含む触媒組成物を提供する：

30

【化 7】

<化 1>

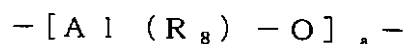


40

前記式で、 CY_1 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 Q_1 及び Q_2 は、前記で定義した通りであり、

【化 8】

<化 5>



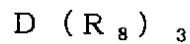
前記式で、 R_8 は、それぞれ独立してハロゲンラジカル；炭素数 1 ないし 20 のヒドロ

50

カルビルラジカル；またはハロゲンに置換された炭素数 1 ないし 20 のヒドロカルビルラジカルであり、a は、2 以上の整数であり、

【化 9】

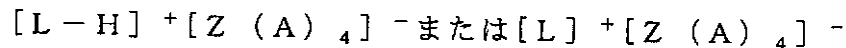
<化 6>



前記式で、D が、アルミニウムまたはホウ素であり、R₈ は、前記で定義した通りであり、

【化 10】

<化 7>

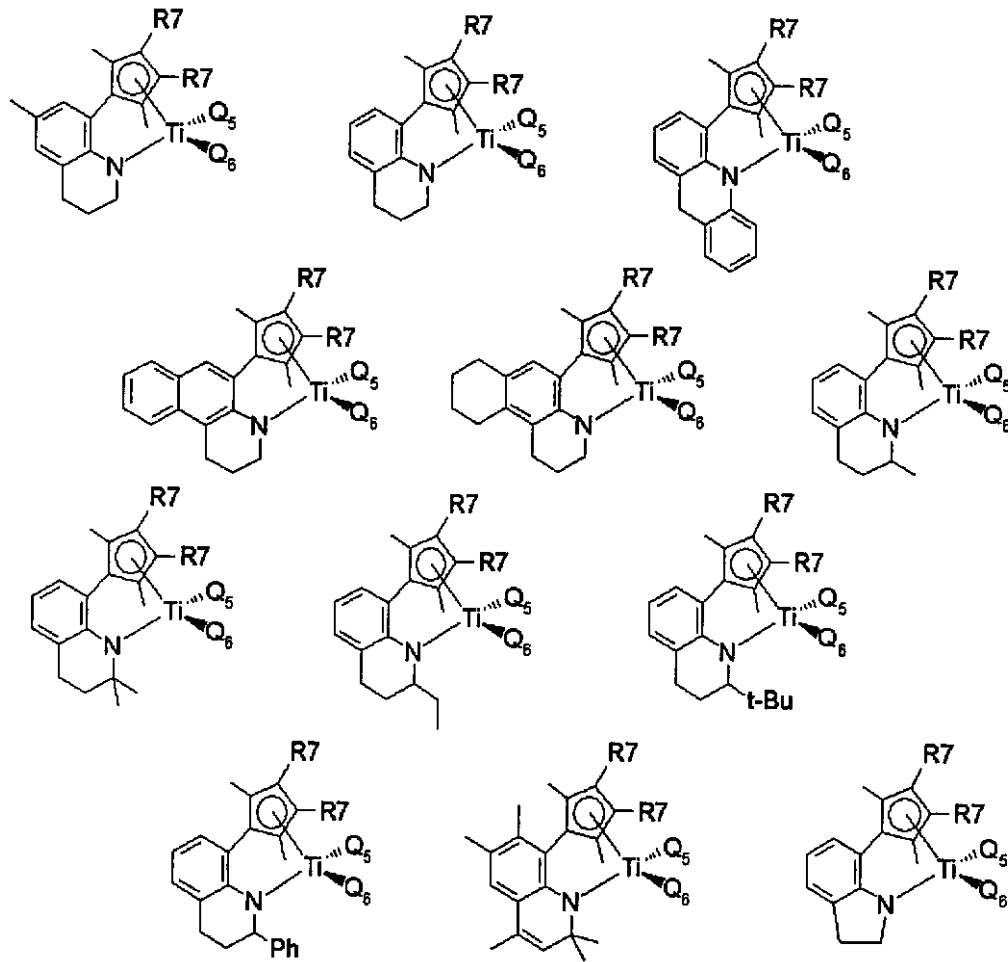


前記式で、L が、中性または陽イオン性ルイス酸であり、H が、水素原子であり、Z が、13 族元素であり、A は、それぞれ独立して 1 以上の水素原子がハロゲン、炭素数 1 ないし 20 のヒドロカルビル、炭素数 1 ないし 20 のアルコキシまたはフェノキシラジカルに置換された炭素数 6 ないし 20 のアリールまたは炭素数 1 ないし 20 のアルキルラジカルである。

【0020】

本発明の一具現例によれば、前記触媒組成物で前記化学式 1 で表示される遷移金属化合物が、下記構造のうち一つで表示されることが望ましい：

【化 1 1】



10

20

前記構造で、 R_7 、 Q_5 及び Q_6 は、前記で定義した通りである。

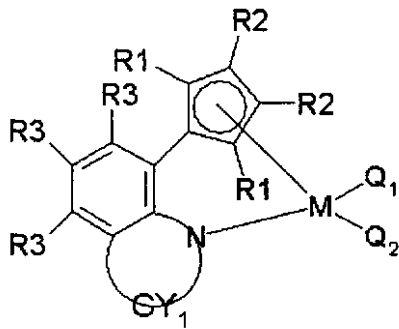
30

【0021】

本発明は、前記第4の技術的課題を達成するために、下記化学式1で表示される遷移金属化合物と、下記化学式5または化学式6で表示される化合物とを接触させて混合物を得る段階と、前記混合物に下記化学式7で表示される化合物を添加する段階とを含む触媒組成物の製造方法を提供する：

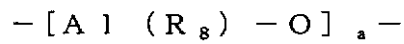
【化 1 2】

<化 1 >

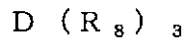


10

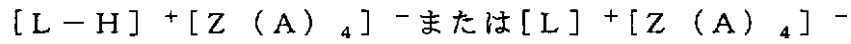
<化 5 >



<化 6 >



<化 7 >



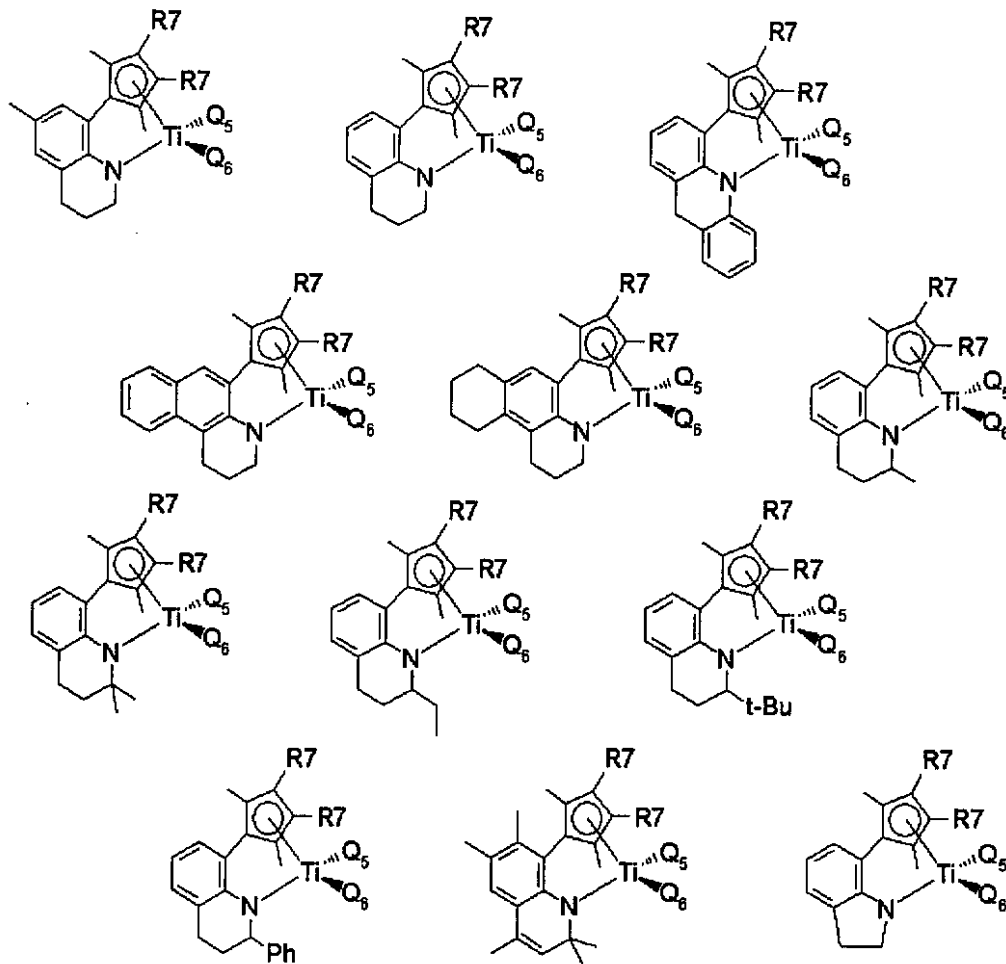
20

前記式で、CY₁、R₁、R₂、R₃、R₈、Q₁、Q₂、a、D、L、H、Z及びAは、前記で定義した通りである。

【0022】

本発明の一具現例によれば、前記触媒組成物の製造方法で、前記化学式1で表示される遷移金属化合物が、下記構造のうち一つで表示されることが望ましい：

【化 1 3】



10

20

30

前記構造で、 R_7 、 Q_5 及び Q_6 は、前記で定義した通りである。

【0023】

本発明の他の具現例によれば、前記触媒組成物の製造方法で、前記遷移金属化合物と前記化学式 5 または化学式 6 で表示される化合物とのモル比が、 $1 : 20 \sim 1 : 5000$ であり、前記遷移金属化合物と前記化学式 7 で表示される化合物とのモル比が、 $1 : 1 \sim 1 : 25$ であることが望ましい。

【0024】

本発明は、前記第 5 の技術的課題を達成するために、前記による触媒組成物と単量体とを接触させることを特徴とするオレフィン重合体の製造方法を提供する。

【0025】

本発明の一具現例によれば、前記オレフィン重合体の製造方法で、前記単量体が、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン及び1-アイコセンからなる群から選択された1以上の単量体であることが望ましい。

40

【0026】

本発明は、前記第 6 の技術的課題を達成するために、前記による方法で製造されることを特徴とするオレフィン重合体を提供する。

【0027】

本発明の一具現例によれば、前記オレフィン重合体で、前記重合体の製造に使われる単

50

量体が、エチレン；及びプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、及び4-メチル-1-ペンテン、及び1-オクテンからなる群から選択された少なくとも一つの共単量体であることが望ましい。

【0028】

本発明による遷移金属化合物は、シリコンブリッジ及びオキシドリガンドなどを持つ従来の遷移金属化合物と違って、フェニレンブリッジに環状に連結されたアミド基を有して、構造的に立体的障害の大きい単量体の接近がさらに容易であり、5角の環構造が安定的に維持でき、また前記遷移金属化合物を含む触媒組成物を使用して、高分子量を持つ0.910g/cc未満の超低密度ポリオレフィン共重合体の製造が可能である。

【発明の効果】

10

【0029】

フェニレンブリッジに環状に連結されたアミド基によって、金属部位の周辺が堅い5角の環構造に非常に安定に維持され、これによって構造的に単量体の接近が非常に容易である。前記遷移金属化合物を含む触媒組成物を使用することで、エチレンと立体障害の大きい単量体との共重合適用時にも、高分子量であり、線形低密度ポリオレフィンだけでなく、0.910g/cc未満の超低密度ポリオレフィン共重合体の製造が可能である。また、反応性も非常に高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

以下、本発明をさらに具体的に説明する。

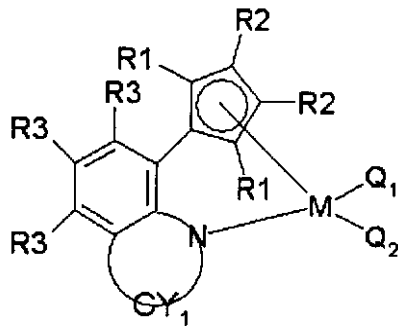
20

【0031】

本発明は、下記化学式1の遷移金属化合物を提供する：

【化14】

<化1>



30

前記式で、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して水素原子；炭素数1ないし20のアルキル、炭素数6ないし20のアリールまたはシリルラジカル；炭素数2ないし20のアルケニル、炭素数7ないし20のアルキルアリール、または炭素数7ないし20のアリールアルキルラジカル；及び炭素数1ないし20のヒドロカルビルに置換された14族金属のメタロイドラジカルからなる群から選択される一つであり、前記 R_1 及び R_2 が、炭素数1ないし20のアルキルまたはアリールラジカルを含むアルキリジンラジカルによって互いに連結されて環を形成でき、 R_3 は、それぞれ独立して水素原子；ハロゲンラジカル；及び炭素数1ないし20のアルキル、炭素数6ないし20のアリールラジカル、炭素数1ないし20のアルコキシ、炭素数6ないし20のアリールオキシ、アミドラジカルからなる群から選択される一つであり、前記 R_3 のうち二つ以上の R_3 は、互いに連結されて脂肪族または芳香族環を形成でき、 CY_1 は、置換または非置換の脂肪族または芳香族環であり、 M は、4族遷移金属であり、 Q_1 及び Q_2 は、それぞれ独立してハロゲンラジカル；炭素数1ないし20のアルキルアミドまたは炭素数6ないし20のアリールアミドラジカル；炭素数1ないし20のアルキル、炭素数2ないし20のアルケニル、炭素数6ないし

40

50

20のアリール、炭素数7ないし20のアルキルアリールまたは炭素数7ないし20のアリールアルキルラジカル；及び炭素数1ないし20のアルキリデンラジカルである。

【0032】

本発明の前記化学式1の遷移金属化合物は、フェニレンブリッジに環状に連結されているアミド基が導入されたシクロペンタジエニルリガンドによって金属部位が連結されている。そのため、構造的にCp-M-N角度は狭く、モノマーが接近するQ₁-M-Q₂角度は広く維持する特徴を有する。また、シリコンブリッジによって連結されたCGC構造とは違って、前記化学式1で表示される化合物構造では、環状の結合によってCp、フェニレンブリッジ、及び窒素が金属部位と共にさらに安定してしっかりした5角形の環構造からなっている。すなわち、アミド基の窒素原子がフェニレンブリッジと環状に2個の結合によって連結されて、さらに堅い錯化合物構造を有する。したがって、このような化合物をメチルアルミノキサンまたはB(C₆F₅)₃のような助触媒と反応させて活性化した後、オレフィン重合に適用する時、高い重合温度でも高活性、高分子量及び高共重合性などの特徴を有するポリオレフィンを生成することが可能である。特に、触媒の構造的な特徴上、密度0.910~0.930g/ccレベルの線形低密度ポリエチレンだけでなく、多量の-オレフィンが導入できるので、密度0.910g/cc未満の超低密度ポリオレフィン共重合体も製造できる。また、シクロペンタジエニル環及びキノリン系環に多様な置換体を導入できるが、これは、窮極的に金属周囲の電子的、立体的環境を容易に制御することにより、生成されるポリオレフィンの構造及び物性などを調節可能である。前記本発明の化合物は、オレフィン単量体の重合用触媒を製造するのに使われることが望ましいが、これに限定されず、その他、前記遷移金属化合物が使われうるあらゆる分野に適用可能である。

10

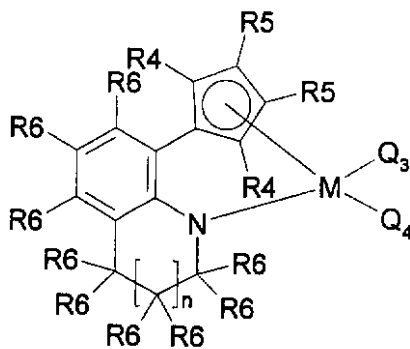
20

【0033】

本発明の前記化学式1で金属周囲の電子的、立体的環境の制御のためには、下記化学式2で表示される遷移金属化合物が好ましい：

【化15】

<化2>



30

40

前記式で、R₄及びR₅は、それぞれ独立して水素原子；及び炭素数1ないし20のアルキル、炭素数6ないし20のアリールまたはシリルラジカルからなる群から選択される一つであり、R₆は、それぞれ独立して炭素数1ないし20のアルキルまたは炭素数6ないし20のアリールラジカル；炭素数2ないし20のアルケニル、炭素数7ないし20のアルキルアリール、または炭素数7ないし20のアリールアルキルラジカル；及び炭素数1ないし20のアルコキシ、炭素数6ないし20のアリールオキシまたはアミドラジカルであり、前記R₆のうち二つ以上のR₆は、互いに連結されて脂肪族または芳香族環を形成でき、Q₃及びQ₄は、それぞれ独立してハロゲンラジカル；炭素数1ないし20のアルキルアミドまたは炭素数6ないし20のアリールアミドラジカル；及び炭素数1ないし20のアルキルラジカルからなる群から選択された一つであり、Mは、4族遷移金属であ

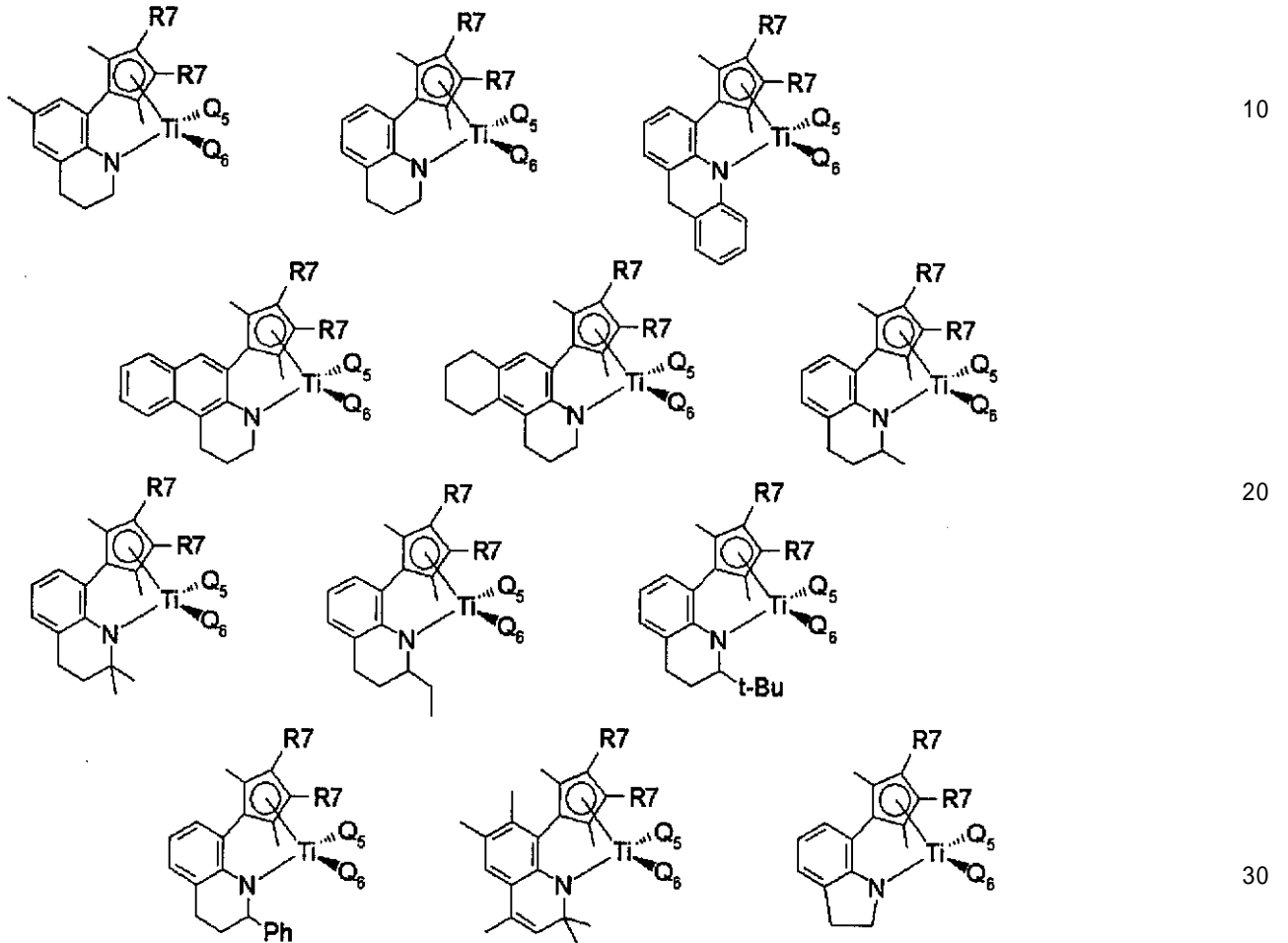
50

る。

【0034】

本発明の前記化学式1で、金属周囲の電子的、立体的環境の制御のためにさらに好ましい化合物としては、下記構造のうち一つで表示される遷移金属化合物である。

【化16】



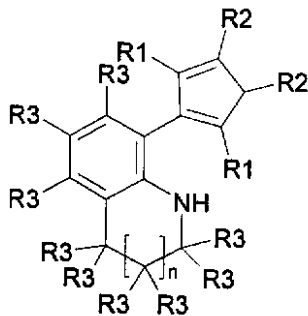
前記で、 R_7 は、それぞれ独立して水素またはメチルラジカルのうちから選択され、 Q_5 及び Q_6 は、それぞれ独立してメチル、ジメチルアミドまたは塩化物ラジカルのうちから選択される。

【0035】

本発明は、前記遷移金属化合物で金属に配位するリガンドとして、下記化学式3及び化学式4のアミン系化合物を提供する。

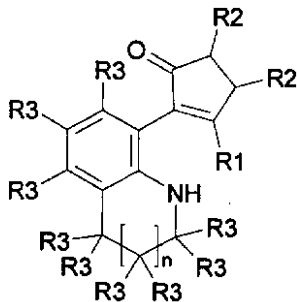
【化 17】

<化 3>



10

<化 4>



20

前記化学式 3 及び化学式 4 で、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、前記で定義した通りである。

【0036】

前記リガンドは、金属に配位される場合、フェニレンブリッジを形成し、窒素及びシクロペンタジエンが配位される。前記化合物が遷移金属化合物のリガンドとして使われることが望ましいが、本発明の化合物の使用範囲がこれに限定されるものではなく、前記本発明の化合物は、その他の全ての分野及び用途に使用可能である。

【0037】

30

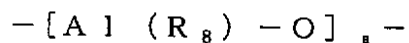
本発明は、前記遷移金属化合物を含む触媒組成物として、前記化学式 1 または化学式 2 で表示される遷移金属化合物；及び下記化学式 5、化学式 6、及び化学式 7 で表示される助触媒化合物群から選択される 1 以上の化合物を含む活性化触媒組成物を提供する。

【0038】

前記触媒組成物は、オレフィンホモ重合または共重合に使われる。

【化 18】

<化 5>

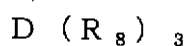


40

前記式で、 R_8 は、それぞれ独立してハロゲンラジカル；炭素数 1 ないし 20 のヒドロカルビルラジカル；またはハロゲンに置換された炭素数 1 ないし 20 のヒドロカルビルラジカルであり、 a は、2 以上の整数であり、

【化 19】

<化 6>

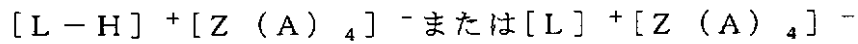


50

前記式で、Dは、アルミニウムまたはホウ素であり、R₈は、前記で定義した通りであり、

【化20】

<化7>



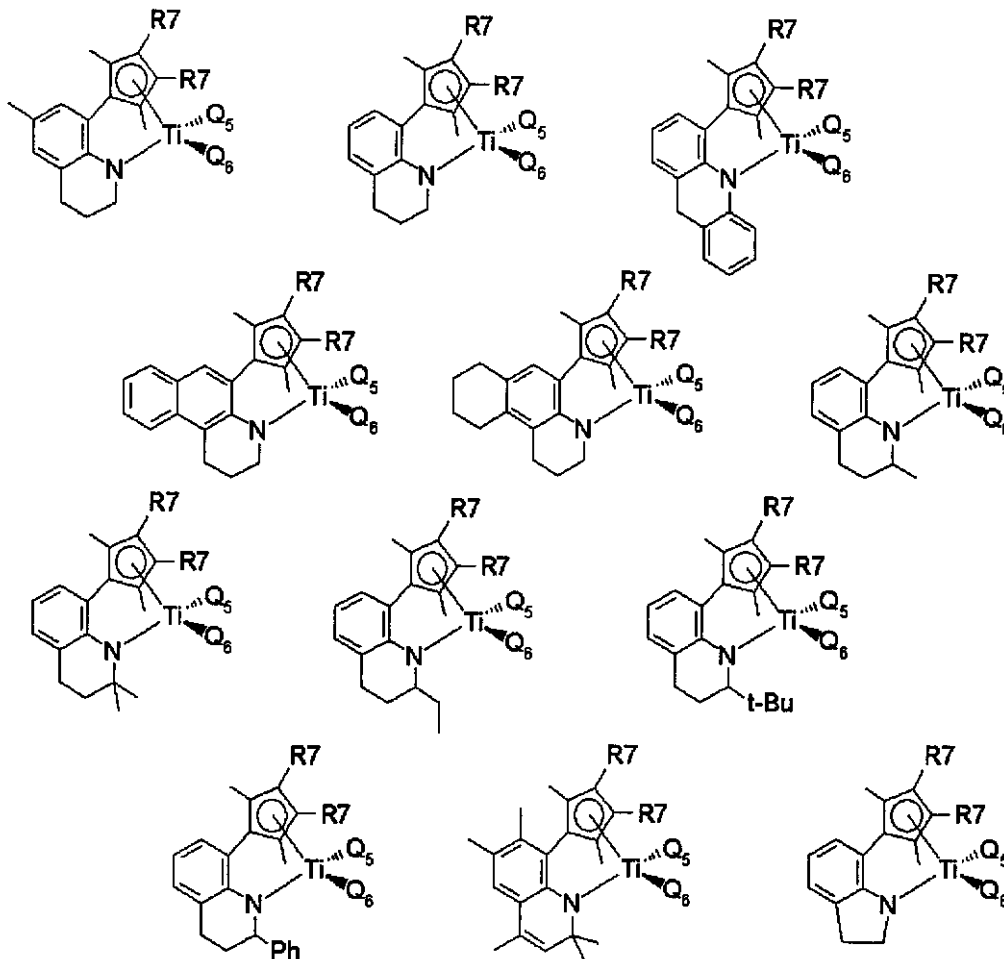
前記式で、Lは、中性または陽イオン性ルイス酸であり、Hは、水素原子であり、Zは、13族元素であり、Aは、それぞれ独立して1以上の水素原子がハロゲン、炭素数1ないし20のヒドロカルビル、炭素数1ないし20のアルコキシまたはフェノキシラジカルに置換された炭素数6ないし20のアールまたは炭素数1ないし20のアルキルラジカルである。

10

【0039】

前記触媒組成物で使われる前記化学式1で表示される遷移金属化合物としては、さらに具体的には、下記構造を持つ遷移金属化合物が使われる。

【化21】



20

30

40

前記で、R₇は、それぞれ独立して水素またはメチルラジカルのうちから選択され、Q₅及びQ₆は、それぞれ独立してメチル、ジメチルアミドまたは塩化物ラジカルのうちから選択される。

【0040】

また、本発明は、前記触媒組成物を製造する方法として、第1に、前記化学式1で表示

50

される遷移金属化合物と前記化学式 5 または化学式 6 で表示される化合物とを接触させて混合物を得る段階と、前記混合物に前記化学式 7 で表示される化合物を添加する段階とを含む製造方法を提供する。

【0041】

第 2 に、前記化学式 1 で表示される遷移金属化合物と前記化学式 7 で表示される化合物とを接触させて触媒組成物を製造する方法を提供する。

【0042】

前記触媒組成物の製造方法のうち、第 1 の方法の場合に、前記遷移金属化合物と前記化学式 5 または化学式 6 で表示される化合物とのモル比は、それぞれ 1 : 2 ~ 1 : 5 , 0 0 0 が望ましく、さらに望ましくは、1 : 1 0 ~ 1 : 1 , 0 0 0 であり、最も望ましくは、1 : 2 0 ~ 1 : 5 0 0 である。

10

【0043】

一方、前記遷移金属化合物と前記化学式 7 で表示される化合物とのモル比は、1 : 1 ~ 1 : 2 5 が望ましく、さらに望ましくは、1 : 1 ~ 1 : 1 0 であり、最も望ましくは、1 : 1 ~ 1 : 5 である。

【0044】

前記遷移金属化合物と前記化学式 5 または化学式 6 で表示される化合物とのモル比が、1 : 2 未満である場合には、アルキル化剤の量が少なすぎて金属化合物のアルキル化が完全に進まず、1 : 5 , 0 0 0 を超過する場合には、金属化合物のアルキル化は行われるが、残っている過量のアルキル化剤と前記化学式 7 の活性化剤との副反応によって、アルキル化した金属化合物が完全に活性化しないという問題がある。また、前記遷移金属化合物に対する前記化学式 7 で表示される化合物の比が 1 : 1 未満である場合には、活性化剤の量が相対的に少なく、金属化合物が完全に活性化しないため、生成される触媒組成物の活性度が低下する問題があり、1 : 2 5 を超過する場合には、金属化合物の活性化が完全に行われるが、過量の活性化剤が残るため、触媒組成物の単価が経済的ではなく、または生成される高分子の純度が低下するという問題がある。

20

【0045】

前記触媒組成物の製造方法のうち、第 2 の方法の場合に、前記遷移金属化合物と化学式 1 2 で表示される化合物とのモル比は、1 : 1 0 ~ 1 : 1 0 , 0 0 0 が望ましく、さらに望ましくは、1 : 1 0 0 ~ 1 : 5 , 0 0 0 であり、最も望ましくは、1 : 5 0 0 ないし 1 : 2 , 0 0 0 である。前記モル比が 1 : 1 0 未満である場合には、活性化剤の量が相対的に少ないので、金属化合物が完全に活性化せず、生成される触媒組成物の活性度が低下し、1 : 1 0 , 0 0 0 を超過する場合には、金属化合物の活性化が完全に行われるが、過量の活性化剤が残るため、触媒組成物の単価が経済的ではなく、または生成される高分子の純度が低下するという問題がある。

30

【0046】

前記活性化組成物の製造時に反応溶媒として、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素系溶媒、またはベンゼン、トルエンなどの芳香族系溶媒が使われるが、必ずしもこれらに限定されるものではなく、当技術分野で使用可能な全ての溶媒が使われうる。

【0047】

また、前記化学式 1 または化学式 2 の遷移金属化合物及び助触媒は、シリカやアルミナに担持された形態でも利用できる。

40

【0048】

前記化学式 5 で表示される化合物は、アルキルアルミノキサンであれば特別に限定されないが、望ましい例としては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、ブチルアルミノキサンなどがあり、特に望ましい化合物は、メチルアルミノキサンである。

【0049】

前記化学式 6 で表示されるアルキル金属化合物は、特別に限定されないが、望ましい例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニ

50

ウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、ジメチルクロロアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-s-ブチルアルミニウム、トリシクロペンチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリイソペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、エチルジメチルアルミニウム、メチルジエチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリ-p-トリルアルミニウム、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジメチルアルミニウムエトキシド、トリメチルホウ素、トリエチルホウ素、トリイソブチルホウ素、トリプロピルホウ素、トリブチルホウ素などが含まれ、特に望ましい化合物は、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムのうちから選択される。

【0050】

前記化学式7で表示される化合物の例としては、トリエチルアンモニウムテトラフェニルホウ素、トリブチルアンモニウムテトラフェニルホウ素、トリメチルアンモニウムテトラフェニルホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o, p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラペンタフルオロフェニルホウ素、N, N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルホウ素、N, N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルホウ素、N, N-ジエチルアニリニウムテトラペンタフルオロフェニルホウ素、ジエチルアンモニウムテトラペンタフルオロフェニルホウ素、トリフェニルホスホニウムテトラフェニルホウ素、トリメチルホスホニウムテトラフェニルホウ素、トリエチルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリブチルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリメチルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)アルミニウム、トリプロピルアンモニウムテトラ(p-トリル)アルミニウム、トリエチルアンモニウムテトラ(o, p-ジメチルフェニル)アルミニウム、トリブチルアンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)アルミニウム、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)アルミニウム、トリブチルアンモニウムテトラペンタフルオロフェニルアルミニウム、N, N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルアルミニウム、N, N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルアルミニウム、N, N-ジエチルアニリニウムテトラペンタフルオロフェニルアルミニウム、ジエチルアンモニウムテトラペンタテトラフェニルアルミニウム、トリフェニルホスホニウムテトラフェニルアルミニウム、トリメチルホスホニウムテトラフェニルアルミニウム、トリエチルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリブチルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリメチルアンモニウムテトラフェニルホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリエチルアンモニウムテトラ(o, p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o, p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラペンタフルオロフェニルホウ素、N, N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルホウ素、N, N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルホウ素、N, N-ジエチルアニリニウムテトラペンタフルオロフェニルホウ素、ジエチルアンモニウムテトラペンタフルオロフェニルホウ素、トリフェニルホスホニウムテトラフェニルホウ素、トリフェニルカルボニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリフェニルカルボニウムテトラペンタフルオロフェニルホウ素などがある。

【0051】

また、本発明は、前記触媒組成物を使用して重合体を製造する方法を提供する。

【0052】

前記化学式1または化学式2で表示される遷移金属化合物、及び化学式5ないし化学式

10

20

30

40

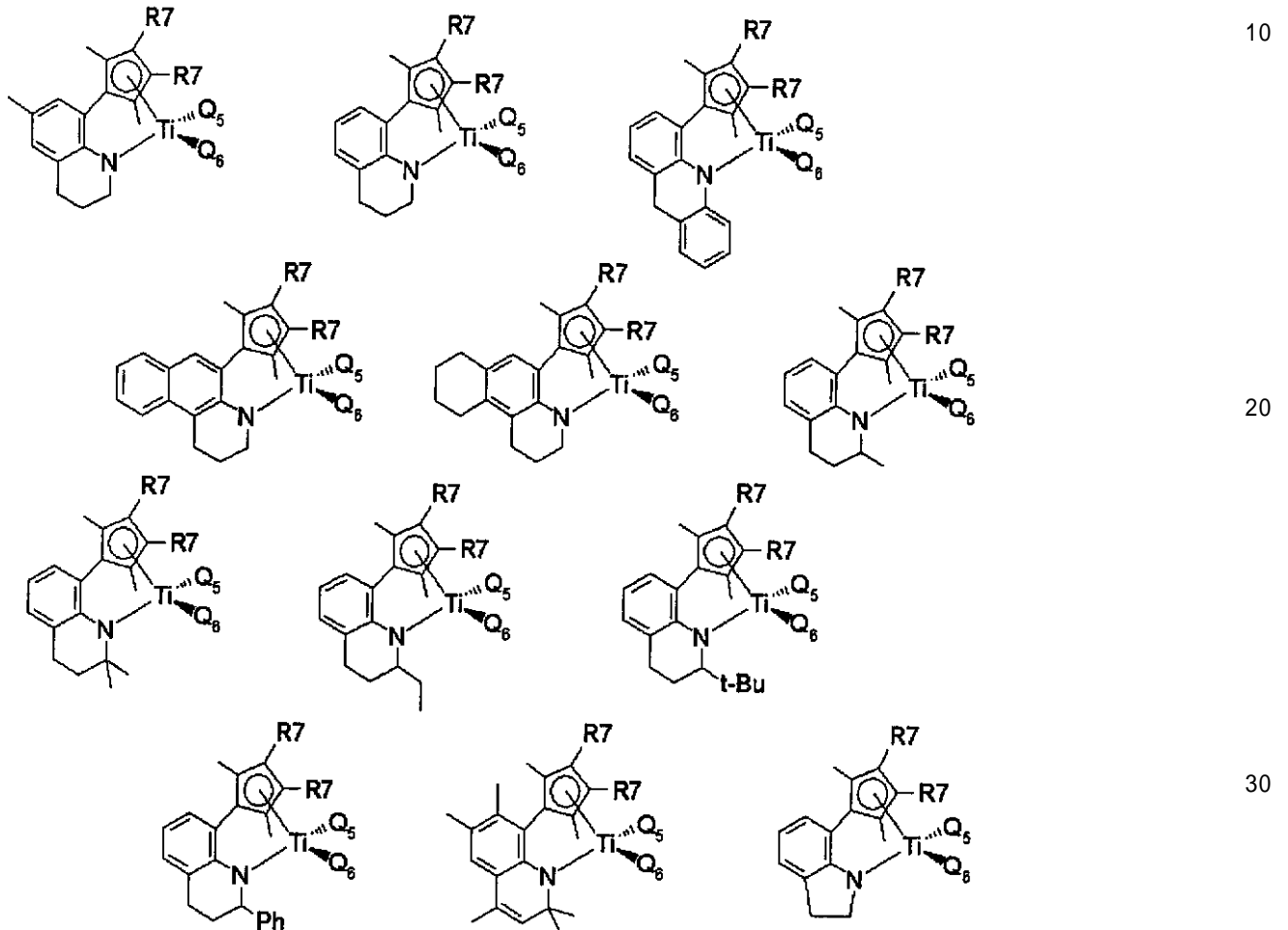
50

7で表示される化合物から選択される一つ以上の化合物を含む触媒組成物を一つ以上のオレフィン単量体と接触させて、ポリオレフィンホモ重合体または共重合体を製造する方法を提供する。

【0053】

前記ホモ重合体または共重合体を製造する方法で使われる遷移金属化合物として、さらに具体的には、下記構造を有する遷移金属化合物が使われうる。

【化22】



前記で、 R_7 は、それぞれ独立して水素またはメチルラジカルのうちから選択され、 Q_5 及び Q_6 は、それぞれ独立してメチル、ジメチルアミドまたは塩化物ラジカルのうちから選択される。

【0054】

本発明の重合方法で、前記活性化触媒組成物を利用した最も望ましい重合工程は、溶液工程であり、また、この組成物をシリカのような無機担体と共に使用すれば、スラリーまたは気相工程にも適用可能である。

【0055】

本発明の重合方法で前記活性化触媒組成物は、オレフィン重合工程に適した炭素数5ないし12の脂肪族炭化水素溶媒、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ノナン、デカン、及びこれらの誘導体と、トルエン、ベンゼンのような芳香族炭化水素溶媒と、ジクロロメタン、クロロベンゼンのような塩素原子に置換された炭化水素溶媒とに溶解するか希釈して注入可能である。ここに使われる溶媒は、少量のアルキルアルミニウム処理を行って触媒毒として作用する少量の水または空気などを除去して使用することが望ましく、助触媒をさらに使用して実施することも可能である。

【0056】

前記金属化合物と助触媒とを使用して重合可能なオレフィン系単量体の例としては、エチレン、 α -オレフィン、環状オレフィンなどがあり、二重結合を2個以上持っているジエンオレフィン系単量体またはトレエンオレフィン系単量体も重合可能である。前記単量体の具体的な例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-アイコセン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、エチルリデンノルボルネン、フェニルノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ブタジエン、1,5-ペンタジエン、1,6-ヘキサジエン、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、3-クロロエチルスチレンなどがあり、これら単量体を2種以上混合して共重合してもよい。

10

【0057】

特に、本発明の製造方法で前記活性化組成物は、90%以上の高い反応温度でもエチレンと1-オクテンのような立体的障害の大きい単量体との共重合反応で、高い分子量を持ちながらも高分子密度0.910 g/cc以下の超低密度共重合体の製造が可能であるという特徴を有する。

【0058】

そして、本発明は、前記製造方法で製造されるオレフィン重合体を提供する。

【0059】

前記重合体は、ホモ重合体または共重合体がいずれも可能である。前記オレフィン重合体が、エチレンと他の共単量体との共重合体である場合に、前記共重合体を構成する単量体は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、及び4-メチル-1-ペンテン、及び1-オクテンからなる群から選択された一つ以上の共単量体であることが望ましい。

20

【0060】

以下、下記実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明する。これら実施例は、本発明の理解を助けるためのものであり、本発明の範囲がこれらによって限定されるものではない。

【実施例】

【0061】

リガンド及び遷移金属化合物の合成

有機試薬及び溶媒は、アルドリッチ (Aldrich) 社とメルク (Merck) 社から購入し、標準方法で精製して使用した。合成の全ての段階で空気と水分との接触を遮断して実験の再現性を高めた。化合物の構造を立証するために、400 MHz 核磁気共鳴器 (NMR) 及び X-ray 分光器を利用して、それぞれスペクトルと図式を得た。

30

【0062】

<実施例 1>

5-プロモ-7-メチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン

6-メチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン (1.16 g, 7.90 mmol) を四塩化炭素 (4 ml) に溶かした溶液を -20°C に冷却した。これに N-プロモスクシンイミド (1.41 g, 7.90 mmol) 固体をゆっくり加えて、反応温度を室温に上げて5時間さらに反応させた。生成された化合物を MC 及びヘキサン (v : v = 1 : 1) 溶媒を使用して、カラムクロマトグラフィ法で分離して淡黄色のオイルを得た (0.71 g, 40%)。

40

$^1\text{H NMR (C}_6\text{D}_6\text{)}$: 1.42 - 1.52 (m, 2H, CH_2), 2.00 (s, 3H, CH_3), 2.39 (t, $J = 6.4\text{ Hz}$, 2H, CH_2), 2.75 (dt, $J = 2.8, 8.4\text{ Hz}$, 2H, N- CH_2), 4.04 (br s, 1H, NH), 6.51 (s, 1H, C_6H_2), 7.09 (s, 1H, C_6H_2) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): 20.06, 22.04, 27.60, 41.91, 108.84, 122.59, 126.16, 129.48, 130.67, 139.79 p

50

pm. Anal. Calc. (C₁₀H₁₂BrN): C, 53.12; H, 5.35; N, 6.19%. Found: C, 53.30; H, 5.13; N, 6.51%.

【0063】

<実施例 2>

5 - (3 , 4 - ジメチル - 2 - シクロペンテン - 1 - オン) - 7 - メチル - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラヒドロキノリン

2 - (ジヒドロキシボリル) - 3, 4 - ジメチル - 2 - シクロペンテン - 1 - オン (1.27 g, 8.26 mmol)、Na₂CO₃ (1.25 g, 11.8 mmol)、Pd (PPh₃)₄ (0.182 g, 0.157 mmol、Phは、フェニル)、及び5 - ブロモ - 7 - メチル - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロキノリン (7.87 mmol) 混合物に、脱気されたDME (ジメチルエーテル) (21 ml) 及び蒸留水 (7 ml) を加えて得られた溶液を95 で一晩中加熱した。反応溶液を室温に冷やし、エチル酢酸溶媒 (50 ml) で2回程度抽出した。得られた化合物をヘキサン及びエチル酢酸 (2:1) 溶媒を使用して、カラムクロマトグラフィ法で分離して淡黄色の固体を得た (90%)。

¹H NMR (C₆D₆): 0.77 (d, J = 7.2 Hz, 3H, CH₃), 1.59 - 1.70 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 1.65 (s, 3H, CH₃), 1.84 (dd, J = 2.4, 18.4 Hz, 1H, OCCH₂), 2.21 (s, 3H, CH₃), 2.20 - 2.30 (m, 1H, CH), 2.44 (dd, J = 6.4, 18.4 Hz, 1H, OCCH₂), 2.60 (br t, J = 6 Hz, 2H, CH₂), 2.97 (br t, J = 5.6 Hz, 2H, N-CH₂), 4.06 (s, 1H, NH), 6.66 (s, 1H, CH, C₆H₂), 6.74 (s, 1H, C₆H₂) ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆): 15.83, 19.06, 20.58, 22.51, 27.92, 37.52, 42.48, 43.55 ppm. Anal. Calc. (C₁₇H₂₁NO): C, 79.96; H, 8.29; N, 5.49%. Found: C, 80.17; H, 8.44; N, 5.75%.

【0064】

<実施例 3>

5 - (2 , 3 , 5 - トリメチル - 1 , 3 - シクロペンタジエニル) - 7 - メチル - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラヒドロキノリン

無水La(OTf)₃ (21.4 mmol、Tfは、トリフラート) 及びテトラヒドロフラン (THF、24 ml) 溶液を -78 に冷却した後、MeLi (13.4 ml、21.4 mmol、Meは、メチル) 加えて1時間程度反応させた。これに5 - (3, 4 - ジメチル - 2 - シクロペンテン - 1 - オン) - 7 - メチル - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロキノリン (7.13 mmol) 化合物を加えて、-78 で2時間反応させ、水と酢酸塩溶媒を使用して抽出した。得られた有機層をHCl (2N, 20 ml) を加えて2分間振り、NaHCO₃ 水溶液 (20 ml) で中和させた後、MgSO₄ で乾燥した。得られた化合物をヘキサン及びエチル酢酸溶媒 (10:1) を使用して、カラムクロマトグラフィ法で分離して淡黄色の固体を得た (40%)。

¹H NMR (C₆D₆): 1.66 - 1.71 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 1.80 (s, 3H, CH₃), 1.89 (s, 3H, CH₃), 1.90 (s, 3H, CH₃), 2.24 (s, 3H, CH₃), 2.64 (br t, J = 6.4 Hz, 2H, CH₂), 2.74 (d, J = 2 Hz, 2H, CH₂), 2.86 - 2.92 (m, 2H, N-CH₂), 3.62 (br s, 1H, NH), 6.75 (s, 1H, C₆H₂), 6.77 (s, 1H, C₆H₂) ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆): 11.85, 13.61, 14.39, 20.74, 22.86, 27.70, 42.20, 48.88, 120.81, 122.01, 124.78, 128.68, 129.36, 132.87, 136.36, 136.65, 140.75, 141.15 ppm.

【0065】

<実施例 4>

10

20

30

40

50

[(7-メチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-8-イル)トリメチルシクロペンタジエニル-エータ5, カッパ-N]チタンビス(ジメチルアミド)化合物

5-(2,3,5-トリメチル-1,3-シクロペンタジエニル)-7-メチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリンリガンド(0.696 mmol)及びTi(NMe₂)₄化合物(0.156 g, 0.696 mmol)をトルエン(2 ml)に溶かした後、反応溶液を80 で2日間反応させた。全ての溶媒を除去した後、赤色の固体化合物を得た(100%)。前記チタン化合物は、¹H-NMRで分析して存在を明らかにした。

¹H NMR (C₆D₆): 1.69 - 1.74 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 1.86 (s, 3H, CH₃), 1.88 (s, 3H, CH₃), 1.92 (s, 3H, CH₃), 2.31 (s, 3H, CH₃), 2.57 (t, J = 5.6 Hz, 2H, CH₂), 2.95 (s, 6H, NCH₃), 3.27 (s, 6H, NCH₃), 4.02 (ddd, J = 5.2, 7.2, 12.0 Hz, 1H, NCH₂), 4.24 (dt, J = 5.2, 12.4 Hz, 1H, NCH₂), 5.78 (s, 1H, Cp-H), 6.77 (s, 1H, C₆H₂), 6.91 (s, 1H, C₆H₂) ppm.

【0066】

<実施例5>

[(7-メチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-8-イル)トリメチルシクロペンタジエニル-エータ5, カッパ-N]二塩化チタン化合物

前記実施例4で得られたビス(ジメチルアミド)チタン化合物にさらにトルエン(2 ml)を加えた後、Me₂SiCl₂(0.269 g, 2.09 mmol)を室温で追加して反応溶液を4時間程度反応させた。得られた化合物をヘキサン下で-30 で再結晶し、純粋な赤色の固体を得た(0.183 g, 66%)。

¹H NMR (C₆D₆): 1.36 - 1.44 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 1.76 (s, 3H, CH₃), 1.85 (s, 3H, CH₃), 2.07 (s, 3H, CH₃), 2.18 (s, 3H, CH₃), 2.12 (t, J = 4 Hz, 2H, CH₂), 4.50 - 4.70 (m, 2H, N-CH₂), 6.02 (s, 1H, Cp-H), 6.59 (s, 1H, C₆H₂), 6.78 (s, 1H, C₆H₂) ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆): 12.76, 14.87, 15.06, 21.14, 22.39, 26.32, 54.18, 117.49, 120.40, 126.98, 129.53, 130.96, 131.05, 133.19, 143.22, 143.60, 160.82 ppm. Anal. Calc. (C₁₈H₂₁Cl₂NTi): C, 58.41; H, 5.72; N, 3.78%. Found: C, 58.19; H, 5.93; N, 3.89%.

【0067】

<実施例6>

5-(テトラメチル-1,3-シクロペンタジエニル)-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン

1,2,3,4-テトラヒドロキノリン(957 mg, 7.185 mmol)をTHF(10 ml)に溶かした後、-78 で30分間攪はんした後、nBuLi(2.87 ml, 7.185 mmol)を窒素雰囲気でシリンジで投入した(黄色懸濁状態)。3時間十分に攪はんした後、-20 に上げてガスを除去した後に、さらに-78 に冷却した後にCO₂ガスを入れた(無色に近い白色に変わる)。温度を-20 に上げた後に真空状態で1時間残っているCO₂ガスを除去し、tert-ブチルリチウム(tert-BuLi)(5.07 ml, 8.622 mmol)を入れた(溶液の色が赤色に変わる)。-20 を維持しながら2時間十分に攪はんした後、THFに溶けている0.33 M CeCl₃·2LiCl溶液(26.1 ml, 8.622 mmol)とテトラメチルシクロペンテノン(1.182 g, 8.622 mmol)とを窒素状態で投入した。温度を常温にゆっくり上げながらベンティング(venting)をした後に溶媒を除去し、窒素状態でペンタンで滴定して過した後、白色の結晶粉末を得た(41%)。

¹H NMR (C₆D₆): 1.00 (d, J = 6.4 Hz, 3H, Cp-CH₃)

, 1.66 - 1.74 (m, 2H, quinoline-CH₂), 2.64 (t, J = 6.0 Hz, 2H, quinoline-CH₂), 2.78 - 2.98 (m, 2H, quinoline-CH₂), 3.05 (br s, 1H, Cp-H), 3.76 (br s, 1H, N-H), 6.76 (t, J = 7.2 Hz, 1H, quinoline-CH), 6.91 (d, J = 5.6 Hz, 1H, quinoline-CH), 6.93 (d, J = 7.2 Hz, 1H, quinoline-CH) ppm

【0068】

<実施例 7>

[(1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン-8-イル)テトラメチルシクロペンタジエニル-エータ5, カッパ-N]チタンジメチル化合物

n-ブチルリチウム (n-BuLi) (220 mg, 0.792 mmol, 2.5 M) を、前記製造化合物 (100 mg, 0.396 mmol) の冷たいエーテル溶液に (-30) 撹はんしながらゆっくり入れた。そして、常温に上げて6時間反応させた後、ろ過してエーテルで数回洗浄し、真空状態でエーテルを除去して淡黄色の固体 (90 mg) を得た。¹H NMR と ¹³C NMR スペクトルを介して0.43当量のエーテルが配位された (77%)。

¹H NMR (C₆D₆): 2.03 (br s, 2H, quinoline-CH₂), 2.16 (br s, 12H, Cp-CH₃), 3.14 (br s, 2H, Quinoline-CH₂), 3.85 (br s, 2H, quinoline-CH₂), 6.33 (t, J = 6.4 Hz, 1H, quinoline-CH), 6.95 (d, J = 0.8 Hz, Quinoline-CH), 7.32 (br s, 1H, quinoline-CH) ppm.

【0069】

TiCl₄・DME (66 mg, 0.235 mmol) をエーテル (-30) に入れて、冷蔵庫に1時間程度置いた。1時間後に取り出して撹はんしながらメチルリチウム (MeLi) (0.3 ml, 0.470 mmol, 1.4 M) をゆっくり入れた。15分間撹はんした後に、リチウム塩 (70 mg, 0.235 mmol) を入れて常温で撹はんしながら3時間反応させた後、真空状態で溶媒を除去し、さらにペンタンで溶かしてろ過した。ペンタンに溶けるもののみ取って、真空を加えてペンタンを除去し、濃褐色のチタン錯化合物 (52 mg) を得た (67%)。

¹H NMR (C₆D₆): 7.00 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 9.92 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 6.83 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 4.53 (m, 2H), 2.47 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 2.05 (s, 6H), 1.66 (s, 6H), 1.76 - 1.65 (m, 2H), 0.58 (s, 6H)。

【0070】

<実施例 8>

5-インデニル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン

テトラメチルシクロペンテノンの代わりにインデノンを使用したことを除いては、実施例6の製造方法と同様であり、カラムクロマトグラフィ (ヘキサン:エチル酢酸 (v/v = 20:1)) で精製して、黄色オイルを得た。収率は49%である。

¹H NMR (C₆D₆): 1.58 - 1.64 (m, 2H, quin-CH₂), 2.63 (t, J = 6.8 Hz, 2H, quin-CH₂), 2.72 - 2.77 (m, 2H, quin-CH₂), 3.17 (d, J = 2.4 Hz, 2H, indenyl-CH₂), 3.85 (br s, 1H, N-H), 6.35 (t, J = 2.0 Hz, 1H, indenyl-CH), 6.76 (t, J = 7.6 Hz, 1H, quin-CH), 6.98 (d, J = 7.2 Hz, 1H, quin-CH), 7.17 (td, J = 1.6, 7.2 Hz, 1H, quin-CH), 7.20 (td, J = 1.6, 7.2 Hz, 2H, indenyl-CH), 7.34 (d, J = 7.2 Hz, 1H, indenyl-CH), 7.45 (dd, J = 1.2, 6.8 Hz, 1H, indenyl-CH) ppm.
¹³C NMR (C₆D₆): 12.12, 23.08, 27.30, 48.84,

51.01, 119.70, 119.96, 120.95, 126.99, 128.73, 131.67, 136.21 ppm.

【0071】

<実施例9>

[(1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン-8-イル)インデニル-エータ5, カッパ-N]チタンジメチル

5-インデニル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリンを使用して、実施例7の製造方法と同様にジリチウム塩化合物を得た。収率は95%である。

$^1\text{H NMR (C}_6\text{D}_6)$: 2.02 (t, $J = 4.8\text{ Hz}$, 2H, quin-CH₂), 3.15 (t, $J = 5.6\text{ Hz}$, 2H, quin-CH₂), 3.94 (br s, 2H, quin-CH₂), 6.31 (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 1H, indenyl-CH), 6.76-6.83 (m, 2H, quin-CH), 6.99 (t, $J = 7.2, 2.0\text{ Hz}$, 2H, quin-CH), 7.48 (d, $J = 7.2\text{ Hz}$, 2H, indenyl-CH), 8.02 (t, $J = 8.0\text{ Hz}$, 2H, indenyl-CH) ppm.

10

【0072】

前記製造したジリチウム塩化合物で前記実施例7と同じ方法を適用して、チタン化合物を製造した。収率は47%である。

$^1\text{H NMR (C}_6\text{D}_6)$: -0.01 (s, 3H, Ti-CH₃), 0.85 (s, 3H, Ti-CH₃), 1.56-1.68 (m, 2H, quin-CH₂), 2.43 (t, $J = 6.4\text{ Hz}$, 2H, quin-CH₂), 6.30 (d, $J = 3.6\text{ Hz}$, 1H, indenyl-CH), 6.61 (d, $J = 3.6\text{ Hz}$, 1H, indenyl-CH), 6.70 (ddd, $J = 0.8, 6.8, 8.4\text{ Hz}$, 1H, indenyl-CH), 6.85 (t, $J = 7.6\text{ Hz}$, 1H, quin-CH), 6.95 (tt, $J = 0.8, 6.8\text{ Hz}$, 1H, quin-CH), 7.01 (tdd, $J = 0.8, 6.8, 8.4\text{ Hz}$, 2H, indenyl-CH), 7.13-7.17 (m, 1H, quin-CH), 7.48 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 1H, indenyl-CH) ppm.
 $^{13}\text{C NMR (C}_6\text{D}_6)$: 22.83, 27.16, 49.35, 55.12, 58.75, 103.36, 119.63, 120.30, 123.18, 125.26, 125.60, 127.18, 127.36, 127.83, 129.13, 129.56, 135.10, 161.74 ppm.

20

30

【0073】

<実施例10>

5-フルオレニル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン

テトラメチルシクロペンテノンの代わりにフルオレノンを使用したことを除いては、実施例6の製造方法と同様であり、カラムクロマトグラフィ(ヘキサン:エチル酢酸(v/v=20:1))で精製し、さらにジエチルエーテルで再結晶して黄色の固体化合物を得た。収率は56%である。

$^1\text{H NMR (C}_6\text{D}_6)$: 1.20 (t, $J = 7.6\text{ Hz}$, 2H, quin-CH₂), 1.71 (s, 1H, xx), 2.29 (s, 2H, quin-CH₂), 2.38 (t, $J = 6.0\text{ Hz}$, 2H, quin-CH₂), 2.64 (s, 1H, quin-CH₂), 2.72 (s, 2H, quin-CH₂), 2.30 (s, 1H, N-H), 3.82 (s, 0.5H, N-H), 4.81 (s, 1H, quin-CH), 6.42 (d, $J = 7.2\text{ Hz}$, 2H, quin-CH), 6.81 (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 1H, quin-CH), 6.94 (dd, $J = 1.2, 7.2\text{ Hz}$, 1H, quin-CH), 7.10 (d, $J = 7.6\text{ Hz}$, 2H, fluorenyl-CH), 7.23 (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 2H, fluorenyl-CH), 7.32 (d, $J = 7.6\text{ Hz}$, 2H, fluorenyl-CH), 7.42 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 1H, quin-CH), 7.67 (d, $J = 7.2\text{ Hz}$, 2H, fluorenyl-CH) ppm.

40

【0074】

50

< 実施例 1 1 >

[(1, 2, 3, 4 - テトラヒドロキノリン - 8 - イル)フルオレニル - エータ 5 , カ
ツパ - N]チタンジメチル

5 - フルオレニル - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロキノリンを使用して、実施例 7 の製造方法と同様にジリチウム塩化合物を得た。収率は 94% である。

$^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 2.17 (s, 2H, quin-CH₂), 3.29 - 2.26 (m, 2H, quin-CH₂), 4.11 (br s, 2H, quin-CH₂), 6.31 (t, J = 7.2 Hz, 1H, quin-CH), 6.91 (t, J = 7.6 Hz, 2H, fluorenyl-CH), 6.99 (d, J = 7.2 Hz, 1H, quin-CH), 7.12 (t, J = 6.8 Hz, 2H, fluorenyl-CH), 7.58 (dd, J = 1.2, 7.6 Hz, 1H, quin-CH), 8.15 (d, J = 8.0 Hz, 2H, fluorenyl-CH), 8.57 (d, J = 8.0 Hz, 2H, fluorenyl-CH) ppm.

【0075】

前記製造したジリチウム塩化合物で前記実施例 7 と同じ方法を適用して、チタン化合物を製造した。収率は 47% である。

$^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 0.14 (s, 6H, Ti-CH₃), 1.56 - 1.68 (m, 2H, quin-CH₂), 2.48 (t, J = 6.4 Hz, 2H, quin-CH₂), 4.18 - 4.30 (m, 2H, quin-CH₂), 6.88 - 6.96 (m, 3H, CH), 7.04 (d, J = 7.6 Hz, 1H, quin-CH), 7.10 (ddd, J = 1.2, 6.8, 8.4 Hz, 2H, fluorenyl-CH), 7.17 (dd, J = 0.8, 8.4 Hz, 2H, fluorenyl-CH), 7.28 (d, J = 7.2 Hz, 1H, quin-CH), 7.94 (dd, J = 0.8, 8.4 Hz, 2H, fluorenyl-CH) ppm. $^{13}\text{C NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 14.54, 22.76, 27.26, 48.58, 59.65, 111.21, 118.69, 118.98, 120.17, 123.34, 123.67, 126.16, 126.42, 127.75, 129.29, 129.41, 137.28, 160.63 ppm.

【0076】

< 実施例 1 2 >

7 - (2, 3, 4, 5 - テトラメチル - 1, 3 - シクロペンタジエニル) インドリン

1, 2, 3, 4 - テトラヒドロキノリンの代わりにインドリンを使用したことを除いては、実施例 6 の製造方法と同様であり、ヘキサン：エチル酢酸 (v/v = 20 : 1) を使用して、カラムクロマトグラフィで黄色オイルを得た。収率は 15% である。

$^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 0.99 (d, J = 7.6 Hz, 1H, Cp-CH), 1.82 (s, 3H, Cp-CH₃), 1.87 (s, 6H, Cp-CH₃), 2.68 - 2.88 (m, 2H, ind-CH₂), 2.91 - 2.99 (m, 1H, Cp-CH), 3.07 - 3.16 (m, 3H, ind-CH₂N-H), 6.83 (t, J = 7.4 Hz, 1H, ind-CH), 6.97 (d, J = 7.6 Hz, 1H, ind-CH), 7.19 (d, J = 6.8 Hz, 1H, ind-CH) ppm.

【0077】

< 実施例 1 3 >

[(インドリン - 7 - イル)テトラメチルシクロペンタジエニル - エータ 5 , カツパ - N]チタンジメチル

7 - (2, 3, 4, 5 - テトラメチル - 1, 3 - シクロペンタジエニル) インドリンを使用して、実施例 7 の製造方法と同様にチタン化合物を製造した。収率は 71% である。

$^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 0.69 (s, 6H, Ti-CH₃), 1.71 (s, 6H, Cp-CH₃), 2.04 (s, 6H, Cp-CH₃), 2.73 (t, J = 8.0 Hz, 2H, ind-CH₂), 4.67 (t, J = 8.0 Hz, 2H, ind-CH₂), 6.82 (t, J = 7.2 Hz, 1H, ind-CH), 7.00 (t, J = 7.

2 Hz, 2H, ind-CH) ppm. ^{13}C NMR (C_6D_6): 12.06, 12.15, 32.24, 54.98, 56.37, 120.57, 120.64, 121.54, 124.02, 126.52, 126.81, 136.75 ppm.

【0078】

<実施例14>

2-メチル-8-(2,3,4,5-テトラメチル-1,3-シクロペンタジエニル)-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン

1,2,3,4-テトラヒドロキノリンの代わりに1,2,3,4-テトラヒドロキナルジン(5.02g、34.1mmol)を使用したことを除いては、前記実施例6の製造方法と同様であり、収率は51%である。

^1H NMR (CDCl_3): 6.89 (d, $J=7.2\text{ Hz}$, 1H, CH), 6.74 (d, $J=7.2\text{ Hz}$, 1H, CH), 6.57 (t, $J=7.4\text{ Hz}$, 1H, CH), 3.76 (br s, 1H, NH), 3.45 (br s, 1H, Cp-CH), 3.32 (m, 1H, quinoline-CH), 3.09-2.70 (m, 2H, quinoline- CH_2), 1.91 (s, 3H, Cp- CH_3), 1.87 (s, 3H, Cp- CH_3), 1.77 (s, 3H, Cp- CH_3), 1.67-1.50 (m, 2H, quinoline- CH_2), 1.17 (d, $J=6.4\text{ Hz}$, 3H, quinoline- CH_3), 0.93 (d, $J=7.6\text{ Hz}$, 3H, Cp- CH_3) ppm.

【0079】

<実施例15>

[(2-メチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-8-イル)テトラメチルシクロペンタ-ジエニル-エータ5,カッパ-N]チタンジメチル

2-メチル-8-(2,3,4,5-テトラメチル-1,3-シクロペンタジエニル)-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン(4.66g、17.4mmol)を使用して、前記実施例7と同じ方法を適用して、1.17当量のジエチルエーテルが配位された淡黄色の固体(ジリチウム塩化合物)を得た(4.92g、77%)。

^1H NMR (Pyridine- d_8): 7.37 (br s, 1H, CH), 7.05 (d, $J=6\text{ Hz}$, 1H, CH), 6.40 (t, $J=6.8\text{ Hz}$, 1H, CH), 3.93 (br s, 1H, CH), 3.27 (m, 1H, CH), 3.06 (m, 1H, CH), 2.28-2.07 (m, 12H, Cp- CH_3), 1.99 (m, 1H, CH), 1.78 (m, 1H, CH), 1.18 (d, $J=5.6\text{ Hz}$, quinoline- CH_3) ppm.

【0080】

前記製造したジリチウム塩化合物(1.00g、2.73mmol)で前記実施例7と同じ方法を適用して、チタン化合物を製造した(0.56g、60%)。

^1H NMR (CDCl_3): 6.95 (d, $J=8\text{ Hz}$, 1H, CH), 6.91 (d, $J=8\text{ Hz}$, 1H, CH), 6.73 (t, $J=8\text{ Hz}$, 1H, CH), 5.57 (m, 1H, CH), 2.83 (m, 1H, CH), 2.55 (m, 1H, CH), 2.24 (s, 3H, Cp- CH_3), 2.20 (s, 3H, Cp- CH_3), 1.94-1.89 (m, 1H, CH), 1.83-1.75 (m, 1H, CH), 1.70 (s, 3H, Cp- CH_3), 1.60 (s, 3H, Cp- CH_3), 1.22 (d, $J=6.8\text{ Hz}$, 3H, quinoline- CH_3), 0.26 (d, $J=6.8\text{ Hz}$, 6H, TiMe_2 - CH_3) ppm.

【0081】

<実施例16>

6-メチル-8-(2,3,4,5-テトラメチル-1,3-シクロペンタジエニル)-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン

1,2,3,4-テトラヒドロキノリンの代わりに6-メチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン(5.21g、35.4mmol)を使用したことを除いては、前記実施

10

20

30

40

50

例 6 の製造方法と同様であり、収率は 34% である。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 6.70 (s, 1H, CH), 6.54 (s, 1H, CH), 3.71 (br s, 1H, NH), 3.25 - 3.05 (m, 3H, Cp-CH, quinoline- CH_2), 2.76 (t, $J = 6.4\text{ Hz}$, 2H, quinoline- CH_2), 2.19 (s, 3H, CH_3), 1.93 - 1.86 (m, 2H, quinoline- CH_2), 1.88 (s, 3H, Cp- CH_3), 1.84 (s, 3H, Cp- CH_3), 1.74 (s, 3H, Cp- CH_3), 0.94 (br d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 3H, Cp- CH_3) ppm.

【0082】

<実施例 17>

[(6-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン-8-イル)テトラメチルシクロペンタジエニル-エータ5, カッパ-N]チタンジメチル

6-メチル-8-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-1, 3-シクロペンタジエニル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン (3.23 g、12.1 mmol) を使用して、前記実施例 7 のような方法を適用して、1.15 当量のジエチルエーテルが配位された淡黄色の固体 (ジリチウム塩化合物) を得た (2.56 g、58%)。

$^1\text{H NMR}$ (Pyridine- d_8): 7.02 (br s, 1H, CH), 6.81 (s, 1H, CH), 3.94 (m, 2H, CH_2), 3.19 (m, 2H, CH_2), 2.52 - 2.10 (m, 17H, CH_2 , quinoline- CH_3 , Cp- CH_3) ppm.

【0083】

前記製造したジリチウム塩化合物 (1.50 g、4.12 mmol) で前記実施例 7 と同じ方法を適用して、チタン化合物を製造した (0.817 g、58%)。

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6): 6.87 (s, 1H, CH), 6.72 (s, 1H, CH), 4.57 (m, 2H, CH_2), 2.45 (t, $J = 6.2\text{ Hz}$, 2H, CH_2), 2.24 (s, 3H, quinoline- CH_3), 2.05 (s, 6H, Cp- CH_3), 1.72 - 1.66 (m, 2H, CH_2), 1.69 (s, 6H, Cp- CH_3), 0.57 (s, 6H, TiMe_2 - CH_3) ppm.

【0084】

<実施例 18>

2-メチル-7-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-1, 3-シクロペンタジエニル)インドリン

1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリンの代わりに 2-メチルインドリン (6.23 g, 46.8 mmol) を使用して、前記実施例 6 と同じ方法で製造した。収率 19% である。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 6.97 (d, $J = 7.2\text{ Hz}$, 1H, CH), 6.78 (d, $J = 8\text{ Hz}$, 1H, CH), 6.67 (t, $J = 7.4\text{ Hz}$, 1H, CH), 3.94 (m, 1H, quinoline-CH), 3.51 (br s, 1H, NH), 3.24 - 3.08 (m, 2H, quinoline- CH_2 , Cp-CH), 2.65 (m, 1H, quinoline- CH_2), 1.89 (s, 3H, Cp- CH_3), 1.84 (s, 3H, Cp- CH_3), 1.82 (s, 3H, Cp- CH_3), 1.13 (d, $J = 6\text{ Hz}$, 3H, quinoline- CH_3), 0.93 (3H, Cp- CH_3) ppm.

【0085】

<実施例 19>

[(2-メチルインドリン-7-イル)テトラメチルシクロペンタジエニル-エータ5, カッパ-N]チタンジメチル

2-メチル-7-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-1, 3-シクロペンタジエニル)-インドリン (2.25 g、8.88 mmol) を使用して、前記実施例 7 と同じ方法を適用して、0.58 当量のジエチルエーテルが配位されたジリチウム塩を得た (1.37

10

20

30

40

50

g, 50%)。

$^1\text{H NMR}$ (Pyridine- d_8): 7.22 (br s, 1H, CH), 7.18 (d, $J = 6\text{ Hz}$, 1H, CH), 6.32 (t, 1H, CH), 4.61 (br s, 1H, CH), 3.54 (m, 1H, CH), 3.00 (m, 1H, CH), 2.35 - 2.12 (m, 13H, CH, Cp- CH_3), 1.39 (d, indoline- CH_3) ppm.

【0086】

前記製造したジリチウム塩化合物 (1.37 g、4.44 mmol) で前記実施例 7 と同じ方法を適用して、チタン化合物を製造した。

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6): 7.01 - 6.96 (m, 2H, CH), 6.82 (t, $J = 7.4\text{ Hz}$, 1H, CH), 4.96 (m, 1H, CH), 2.88 (m, 1H, CH), 2.40 (m, 1H, CH), 2.02 (s, 3H, Cp- CH_3), 2.01 (s, 3H, Cp- CH_3), 1.70 (s, 3H, Cp- CH_3), 1.69 (s, 3H, Cp- CH_3), 1.65 (d, $J = 6.4\text{ Hz}$, 3H, indoline- CH_3), 0.71 (d, $J = 10\text{ Hz}$, 6H, TiMe_2 - CH_3) ppm.

【0087】

<比較例 1>

ジメチルシリル (t-ブチルアミド) (テトラメチルシクロペンタジエニル) 二塩化チタン

ジメチルシリル (t-ブチルアミド) (テトラメチルシクロペンタジエニル) 二塩化チタンを、Boulder Scientific 社 (米国) から購入し、そのままエチレン共重合反応に使用した。

【0088】

エチレン共重合

<実施例 20> 低圧エチレンと 1-ヘキセンとの共重合

250 ml エンドリュウ (Endrew) 反応器にトルエン (30 ml) 溶媒と 1-ヘキセン (0.3 M) とを加えた後、反応器温度を 90 に予熱した。これにトリイソブチルアルミニウム化合物 (200 μmol) で処理された実施例 5 のチタン遷移金属化合物 (0.5 μmol) と、トリチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (2 μmol) 助触媒とを順次に添加した。このとき、触媒タンク内にはエチレン圧力 (4 bar) を加えながら共重合反応を 5 分間行った後、残ったエチレンガスを排出し、高分子溶液を過量のエタノールに加えて沈殿を誘導した。得られた高分子をエタノール及びアセトンでそれぞれ 2 ~ 3 回洗浄した後、80 の真空オーブンで 12 時間以上乾燥した。

【0089】

<実施例 21> 高圧エチレンと 1-ブテンとの共重合

2 L のオートクレーブ反応器にヘキサン (1.0 L) 溶媒と適正量の 1-ブテン共単量体とを満たした。反応器を重合温度 90 に加熱し、エチレンを約 20 bar に飽和させた。トリイソブチルアルミニウム化合物 (100 μmol) で処理された実施例 5 のチタン遷移金属化合物 (2 μmol) と、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート助触媒溶液 (10 μmol) とを触媒注入シリンダーに満たした後、反応器中に注入した。重合反応は、10 分間反応器内の圧力を 19 bar ~ 20 bar に維持するために、エチレンを継続的に注入しながら進行した。反応熱は、反応器内部の冷却コイルを介して除去して、重合温度をできるだけ一定に維持した。重合反応後の高分子溶液は、反応器の下部に排出され、過量のエタノールを加えて冷却した。得られた高分子は、真空オーブンで 12 時間以上乾燥された。

【0090】

<実施例 22> 高圧エチレンと 1-オクテンとの共重合

2 L のオートクレーブ反応器にヘキサン (1.0 L) 溶媒と適正量の 1-オクテンとを加えた後、反応器温度を 160 に予熱した。同時に反応器をエチレン (28 bar) で

予め満たした。25 ml の触媒保存タンクに、トリイソブチルアルミニウム化合物 (1.25 μmol) で処理された実施例 5 のチタン化合物 (5.0 μmol) と、トリチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (25 μmol) 助触媒とを順次に添加して満たした。このとき、触媒タンクの内にエチレン圧力 (40 bar) を加えながら共重合反応を 10 分間行った後、残ったエチレンガスを排出し、高分子溶液を過量のエタノールに加えて沈殿を誘導した。得られた高分子をエタノール及びアセトンでそれぞれ 2 ~ 3 回洗浄した後、80 真空オーブンで 12 時間以上乾燥した。

【0091】

<実施例 23> 高圧エチレンと 1 - ブテンとの共重合

2 L のオートクレーブ反応器にヘキサン (1.0 L) 溶媒と適量の 1 - ブテン共単量体とを満たした。反応器を重合温度 150 に加熱し、エチレンを約 35 bar に飽和させた。適量のトリイソブチルアルミニウム化合物で処理されたチタン遷移金属化合物 (1.0 mol、Al / Ti = 25) と、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート助触媒溶液 (B / Ti = 5) とを触媒注入シリンダーに満たした後、反応器中に注入した。重合反応は、10 分間反応器内の圧力を 34 bar ~ 35 bar に維持するために、エチレンを継続的に注入しながら進行した。反応熱は、反応器内部の冷却コイルを介して除去して、重合温度をできるだけ一定に維持した。重合反応後の高分子溶液は、反応器の下部に排出され、過量のエタノールを加えて冷却した。得られた高分子は、真空オーブンで 12 時間以上乾燥された。

10

【0092】

<比較例 2>

実施例 5 で製造された遷移金属化合物の代わりに、比較例 1 の遷移金属化合物を使用したことを除いては、実施例 20 と同じ方法で重合した。

20

【0093】

<比較例 3>

実施例 5 で製造された遷移金属化合物の代わりに、比較例 1 の遷移金属化合物を使用したことを除いては、実施例 21 と同じ方法で重合した。

【0094】

<比較例 4>

実施例 5 で製造された遷移金属化合物の代わりに、比較例 1 の遷移金属化合物を使用したことを除いては、実施例 22 と同じ方法で重合した。

30

【0095】

<比較例 5>

実施例 5 で製造された遷移金属化合物の代わりに、比較例 1 の遷移金属化合物を使用したことを除いては、実施例 23 と同じ方法で重合した。

【0096】

物性評価 (重量、活性度、溶融指数、融点、密度)

高分子の溶融指数 (Melt Index: MI) は、ASTM D - 1238 (条件 E、190、2.16 Kg の荷重) で測定した。高分子の融点 (T_m) は、TA 社で製造した示差走査熱量計 (DSC: Differential Scanning Calorimeter 2920) を利用して得た。すなわち、温度を 200 まで上昇させた後に 5 分間その温度で維持し、その後、30 まで下降させ、さらに温度を上昇させて DSC 曲線の頂点を融点として測定した。このとき、温度の上昇と下降の速度は、10 / min であり、融点は、2 番目に温度が上昇する間に得られた。

40

また、高分子の密度は、酸化防止剤 (1,000 ppm) で処理されたサンプルを 180 のプレスモールドで、厚さ 3 mm、半径 2 cm のシートを製作し、10 / min に冷却してメトラ (Metler) はかりで測定した。

【0097】

<実験例 1>

前記実験方法によって実施例 5 及び比較例 1 の遷移金属化合物をそれぞれ使用して、実

50

実施例 20 及び比較例 2 の共重合で得られた共重合体の各種物性を測定し、下記表 1 に示した。

【0098】

【表 1】

<表 1>エチレンと1-ヘキセンとの共重合の結果

触媒	1-ヘキセン (M)	活性度 (Kg/mmol-Ti hr)	分子量 ^a (g / 10 min)	ブランチ含有量 (mol%)
実施例 20	0.3	21	81,000	24
比較例 2	0.3	12	113,000	15

^a重量平均分子量 (Mw)

【0099】

前記表 1 に示したように、本発明の実施例 5 の触媒化合物は、比較例 1 に比べて高い共重合活性度を示し、また実施例 20 で生成される高分子の分子量は、相対的に低いが、共重合体のブランチ (Branch) 含有量が非常に高く、1-ヘキセンのような立体的障害の大きいオレフィンモノマーに対する実施例 5 の触媒の反応性は、相対的に非常に優れていることが分かる。

【0100】

<実験例 2>

前記実験方法によって、実施例 5 及び比較例 1 の遷移金属化合物をそれぞれ使用して、実施例 21 及び比較例 3 の共重合で得られた共重合体の各種物性を測定し、下記表 2 に示した。1-ブテンの含有量によって実施例 21 は、実施例 21 A と実施例 21 B とに分けた。

【0101】

【表 2】

<表 2>エチレンと1-ブテンとの共重合の結果

	触媒	1-ブテン (M)	活性度 (Kg/mmol-Ti hr)	溶融指数 ^a (g/10min)	溶融指数 ^b (g/10min)	密度 (g/cc)
実施例 21A	実施例 5	0.8	216.0	0	3.62	0.864
実施例 21B	実施例 5	1.2	280.2	1	27	0.857
比較例 3	比較例 1	1.2	340.5	3.10	∞	0.878

^aI₂値、^bI_{21.6}値

前記表 2 に示したように、本発明の実施例 5 の触媒化合物は、1-ブテン共重合適用時には、比較例 1 に対して相対的に低い共重合活性度を示すが、実施例 21 A 及び実施例 21 B で生成される共重合体の分子量が、比較例 3 より高く測定された。そして、本発明の一具現例によれば、共重合体の密度も非常に低くて、1-ブテンのような立体的障害の大きいオレフィンモノマーに対する実施例 5 の触媒の反応性は、相対的に優れていることが分かる。特に、実施例 21 A で少量の 1-ブテン (0.8 M) を投入しても、多量投入された比較例 3 (1.2 M) よりさらに低い密度の共重合体が製造された。したがって、本発明の一具現例による触媒化合物の重合能が優れていることが分かった。

【0102】

<実験例 3>

前記実験方法によって実施例 5 及び比較例 1 の遷移金属化合物をそれぞれ使用して、実施例 2 2 及び比較例 4 の共重合で得られた共重合体の各種物性を測定し、下記表 3 に示した。1 - オクテンの含有量によって、実施例 2 2 は、実施例 2 2 A と実施例 2 2 B とに分けた。

【 0 1 0 3 】

【表 3】

<表 3>エチレンと1-オクテンとの共重合の結果

	触媒	重合温度(°C)	1-ブテン(M)	活性度(Kg/mmol-Ti hr)	溶融指数 ^a (g/10min)	融点(°C)	密度(g/cc)
実施例 22A	実施例 5	160	0.6	48.0	6.4	58.6	0.869
実施例 22B	実施例 5	160	0.8	55.6	5.3	49.8	0.864
比較例 4	比較例 1	160	0.8	30.4	5.1	98.2	0.904

^aI₂値

10

【 0 1 0 4 】

20

前記表 3 に示したように、本発明の実施例 5 の触媒化合物は、1 - オクテン共重合適用時には、比較例 1 に対して相対的に高い共重合活性度を示した。実施例 2 2 A 及び実施例 2 2 B で生成される共重合体の分子量は、比較例 4 と類似したレベルに測定された。共重合体の融点及び密度も非常に低くて、1 - オクテンのような最も立体的障害の大きいオレフィンモノマーに対する実施例 5 の触媒の反応性も相対的に優れていることが分かる。特に、本発明で少量の 1 - オクテン (0 . 6 M) を投入しても、多量投入された比較例 1 (0 . 8 M) よりさらに低い密度の共重合体が製造された。したがって、本発明の触媒組成物の重合能が、160 のような高温でも優れていることが分かった。

【 0 1 0 5 】

<実験例 4>

30

前記実験方法によって実施例 7、実施例 9、実施例 1 1、実施例 1 3、実施例 1 5、実施例 1 7、実施例 1 9、実施例 2、及び比較例 1 の遷移金属化合物をそれぞれ使用して、実施例 2 3 及び比較例 5 の共重合で得られた共重合体の各種物性を測定し、下記表 4 に示した。

【 0 1 0 6 】

【表 4】

〈表 4〉エチレンと1-ブテンとの共重合の結果

		1-ブテン (M)	活性度 (Kg/mmol-Ti hr)	溶融指数 ^a (g/10min)	溶融指数 ^b (g/10min)	密度 (g/cc)
実施例 23A	実施例7	1.6	43.7	3.5	28.8	0.859
実施例 23B	実施例9	1.6	3.4	0	0	0.870
実施例 23C	実施例11	1.6	16.6	0	0	0.860
実施例 23D	実施例13	1.6	15.3	0	0.66	0.873
実施例 23E	実施例15	1.6	36.0	15.4	∞	0.862
実施例 23F	実施例17	1.6	29.8	1.3	12.5	0.860
実施例 23G	実施例19	1.6	22.1	0	0.8	0.873
比較例5A	比較例1	1.6	30.5	5.9	59	0.900
実施例 23H	実施例2°	1.2	57.5	0	1.3	0.881
比較例5B	比較例1°	1.2	44.1	0	1.2	0.902

^aI₂値、^bI_{21.6}値、°120°C重合

【0107】

前記表4に示したように、本発明の全ての触媒化合物は、1-ブテンのような立体的障害の大きいオレフィンモノマーに対する反応性は相対的に優れているが、これは、1-ブテン共重合適用時に、比較例5(5A-5B)に比べて実施例23(23A-23H)で生成される共重合体が分子量がさらに高く、密度がさらに低かったためである。特に、実施例7、実施例15、及び実施例17で得られた触媒化合物は、比較例1で得られた触媒化合物に比べて、重合活性度が同等またはそれ以上に得られ、また120°C重合でもさらに高い反応性、さらに高い分子量、さらに低い共重合体密度を示した。したがって、本発明の触媒化合物の重合能がさらに優れていることが分かった。

【0108】



したがって、本発明の遷移金属化合物及びこれを含む触媒組成物は、同量の1-オレフィン重合時に、従来の触媒に比べて向上した共重合反応性を示した。したがって、本発明の触媒を使用する場合、さらに低い密度の共重合体が製造でき、それにより、従来の触媒に比べて少量の1-オレフィンで類似した密度の共重合体を製造することができる。

【産業上の利用可能性】

【0109】

本発明の遷移金属化合物を含む触媒組成物を使用することで、エチレンと立体的障害の大きい単量体との共重合適用時にも、高分子量であり、線形低密度ポリオレフィンだけでなく、0.910g/cc未満の超低密度ポリオレフィン共重合体の製造が可能である。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2007/001205
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 4/64(2006.01)i, C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 10/00(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC8: C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) cKIPASS, PAJ, Registry(STN), CA(STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	Cho, D. J. et al. "o-Phenylene-Bridged Cp/Amido Titanium Complexes for Ethylene/1-Hexene Copolymerizations", <i>Organometallics</i> , 25(9), 2133-2134(2006). 24 Apr. 2006 Abstract; Scheme i; Structure 8 in page 2134; Table 1	1-13
X	Enders, M. et al. "Synthesis of Main Group and Transition Metal Complexes with the (8-Quinolyl)cyclopentadienyl Ligand and Their Application in the Polymerization of Ethylene", <i>Organometallics</i> , 23(16), 3832-3839. 2 Aug. 2004 Abstract; page 3836; Table 2	12, 13
A	Enders, M. et al. "Chiral titanium and zirconium complexes with 1-(8-quinolyl)-2,3-dimethylcyclopentadienyl ligands", <i>Journal of Organometallic Chemistry</i> , 549(1-2), 251-256. 18 Dec. 1997 Whole document	1
A	JP10-87718 A (CHISSO CORP) 07 Apr. 1998 Whole document	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 29 MAY 2007 (29.05.2007)		Date of mailing of the international search report 30 MAY 2007 (30.05.2007)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer KANG, HYUNG SEOK Telephone No. 82-42-481-5597 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2007/001205

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP10087718	07.04.1998	None	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 0 7 D 219/02	(2006.01)	C 0 7 D 219/02	4 J 1 2 8
C 0 7 D 221/10	(2006.01)	C 0 7 D 221/10	
C 0 7 D 209/08	(2006.01)	C 0 7 D 209/08	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 エウン - ジュン・イ
大韓民国・テジョン - シティ・3 0 5 - 7 6 8 ・ユソン - グ・ノウン - ドン・(番地なし)・ヨル
メマウル・9 ダンジ・9 0 3 - 1 1 0 5

(72)発明者 スンワン・ジュン
大韓民国・キュンキ - ド・4 4 0 - 7 0 7 ・スウォン - シティ・ジャンガン - グ・ジョンジャ - ド
ン・(番地なし)・ドンシン・アパート・1 0 6 - 1 0 0 4

(72)発明者 ボラン・イ
大韓民国・ソウル・1 3 7 - 9 4 7 ・ソチョ - グ・ジャムウォン - ドン・(番地なし)・デリム・
アパート・8 - 1 3 0 8

(72)発明者 ジュン - ア・イ
大韓民国・デジョン - シティ・3 0 2 - 1 2 0 ・ソ - グ・ドゥンサン - ドン・1 3 8 0 - 1 ・アナ
スヴィル・ルーム・9 3 3

(72)発明者 ブン - ヨル・イ
大韓民国・キュンキ - ド・4 4 2 - 1 9 0 ・スウォン - シティ・パルダル - グ・ウォーマン - ドン
・(番地なし)・ジュゴン・アパート・4 0 4 - 1 1 0 3

F ターム(参考) 4C031 AA01

4C034 CE01

4C204 BB09 CB03 DB01 EB01 FB01 GB07

4H049 VN05 VP01 VQ05 VQ35 VQ60 VR22 VR52 VU14

4H050 AA01 AA03 AB40

4J128 AA01 AB01 AC10 AD01 AD02 AD11 AD16 BA01A BA01B BB00B

BB01A BC12B BC15A BC25A EA01 EB02 EB05 EB07 EB09 EC01

EC02 FA02 GA01 GA05 GA08 GA19 GB01