

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2016년 3월 10일 (10.03.2016)



(10) 국제공개번호  
WO 2016/036221 A1

- (51) 국제특허분류:  
C08F 4/64 (2006.01) C08F 4/619 (2006.01)  
C08F 4/648 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)  
C08F 4/6592 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/009418
- (22) 국제출원일: 2015년 9월 7일 (07.09.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2014-0119030 2014년 9월 5일 (05.09.2014) KR  
10-2015-0126105 2015년 9월 7일 (07.09.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)  
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 권현용 (KWON, Heon Yong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).  
신은영 (SHIN, Eun Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이기수 (LEE, Ki Soo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 홍대식 (HONG, Dae Sik); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김세영 (KIM, Se Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이승민 (LEE, Sung Min); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 권현지 (KWON, Hyun Jee); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이용호 (LEE, Yong Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 송유택 (SUNG, Yu Taek);

34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정동훈 (JEONG, Dong Hoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미 특허법인 (YOU ME PATENT & LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))



WO 2016/036221 A1

(54) Title: SUPPORTED HYBRID CATALYST AND METHOD FOR PREPARING OLEFIN-BASED POLYMER USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 혼성 담지 촉매 및 이를 이용하는 올레핀계 중합체의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a supported hybrid metallocene catalyst and a method for preparing an olefin-based polymer using the same. The supported hybrid catalyst according to the present invention can be used in the preparation of an olefin-based polymer, and the olefin-based polymer prepared using the supported hybrid catalyst has excellent processability and mechanical properties and thus can be used usefully in the use as a film, etc.

(57) 요약서: 본 발명은 혼성 담지 메탈로센 촉매 및 이를 이용하는 올레핀계 중합체의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 혼성 담지 촉매는 올레핀계 중합체의 제조시 사용할 수 있고, 상기 혼성 담지 촉매를 이용하여 제조된 올레핀계 중합체는 가공성 및 기계적 물성이 우수하여, 필름 등의 용도로 유용하게 사용될 수 있다.

**【명세서】**

**【발명의 명칭】**

혼성 담지 촉매 및 이를 이용하는 올레핀계 중합체의 제조방법

**【관련 출원(들)과의 상호 인용】**

5           본 출원은 2014년 9월 5일자 한국 특허 출원 제10-2014-0119030호 및 2015년 9월 7일자 한국 특허 출원 제10-2015-0126105에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

**【기술분야】**

10           본 발명은 혼성 담지 촉매 및 이를 이용하는 올레핀계 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

**【배경기술】**

          올레핀 중합 촉매계는 지글러 나타 및 메탈로센 촉매계로 분류할 수  
있으며, 이 두 가지의 고효성 촉매계는 각각의 특징에 맞게 발전되어 왔다.  
15           지글러 나타 촉매는 50년대 발명된 이래 기존의 상업 프로세스에 널리  
적용되어 왔으나, 활성점이 여러 개 혼재하는 다활성점 촉매(multi site  
catalyst)이기 때문에, 중합체의 분자량 분포가 넓은 것이 특징이며,  
공단량체의 조성 분포가 균일하지 않아 원하는 물성 확보에 한계가 있다는  
문제점이 있다.

20           한편, 메탈로센 촉매는 전이금속 화합물이 주성분인 주촉매와  
알루미늄이 주성분인 유기 금속 화합물인 조촉매의 조합으로 이루어지며,  
이와 같은 촉매는 균일계 착체 촉매로 단일 활성점 촉매(single site  
catalyst)이며, 단일 활성점 특성에 따라 분자량 분포가 좁으며,  
25           공단량체의 조성 분포가 균일한 고분자가 얻어지며, 촉매의 리간드 구조  
변형 및 중합 조건의 변경에 따라 고분자의 입체 규칙도, 공중합 특성,  
분자량, 결정화도 등을 변화시킬 수 있는 특성을 가지고 있다.

          미국 특허 제5,914,289호에는 각각의 담체에 담지된 메탈로센 촉매를  
30           이용하여 고분자의 분자량 및 분자량 분포를 제어하는 방법이 기재되어

있으나, 담지 촉매 제조시 사용된 용매의 양 및 제조시간이 많이 소요되고, 사용되는 메탈로센 촉매를 담체에 각각 담지시켜야 하는 번거로움이 따랐다.

대한민국 특허출원 제2003-12308호에는 담체에 이중핵 메탈로센 촉매와 단일핵 메탈로센 촉매를 활성화제와 함께 담지하여 반응기 내 촉매의 조합을 변화시키며 중합함으로써 분자량 분포를 제어하는 방안을 개시하고 있다. 그러나, 이러한 방법은 각각의 촉매의 특성을 동시에 구현하기에 한계가 있으며, 또한 완성된 촉매의 담체 성분에서 메탈로센 촉매 부분이 유리되어 반응기에 파울링(fouling)을 유발하는 단점이 있다.

10

따라서, 상기한 단점들을 해결하기 위해서 간편하게 활성이 우수한 혼성 담지 메탈로센 촉매를 제조하여 원하는 물성의 올레핀계 중합체를 제조하는 방법에 대한 요구가 계속되고 있다.

15

한편, 선형 저밀도 폴리에틸렌은 중합촉매를 사용하여 저압에서 에틸렌과 알파 올레핀을 공중합하여 제조되어, 분자량 분포가 좁고 일정한 길이의 단쇄 분자를 가지며, 장쇄 분자가 없는 수지이다. 선형 저밀도 폴리에틸렌 필름은 일반 폴리에틸렌의 특성과 더불어 파단강도와 신율이 높고, 인열 강도, 낙추충격강도 등이 우수하여 기존의 저밀도 폴리에틸렌이나 고밀도 폴리에틸렌의 적용이 어려운 스트레치 필름, 오버랩 필름 등의 사용이 증가하고 있다.

20

그런데, 1-부텐 또는 1-헥센을 공단량체로 사용하는 선형 저밀도 폴리에틸렌은 대부분 단일 기상반응기 또는 단일 루프 슬러리 반응기에서 제조되며, 1-옥텐 공단량체를 사용하는 공정 대비 생산성은 높으나, 이러한 제품 역시 사용 촉매기술 및 공정기술의 한계로 물성이 1-옥텐 공단량체 사용시보다 크게 열세하고, 분자량 분포가 좁아 가공성이 불량한 문제가 있다.

25

30

이러한 문제의 개선을 위해 많은 노력이 진행되고 있으며, 미국 특허

제4,935,474호에는 2종 또는 그 이상의 메탈로센 화합물이 사용되어 넓은 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌 제조법에 대해 보고되어 있다. 미국 특허 제6,828,394호에는 공단량체 결합성이 좋은 것과 그렇지 않은 것을 혼합 사용하여 가공성이 우수하고 특히 필름용에 적합한 폴리에틸렌 제조방법에 대해 기재되어 있다. 또한, 미국 특허 제6,841,631호, 미국 특허 제6,894,128호에는 적어도 2종의 메탈 컴파운드가 사용된 메탈로센계 촉매로 이질 또는 다정 분자량분포를 갖는 폴리에틸렌을 제조하여, 필름, 블로우 몰딩, 파이프 등의 용도에 적용할 수 있다고 기재되어 있다. 하지만 이러한 제품들은 가공성은 개선되었으나 단위 입자 내의 분자량별 분산 상태가 균일하지 못해 비교적 양호한 압출 조건에서도 압출 외관이 거칠고 물성이 안정적이지 못한 문제가 있다.

이러한 배경에서 물성과 가공성 간의 균형이 이루어진, 보다 우수한 제품의 제조가 끊임없이 요구되고 있으며, 이에 대한 개선이 더욱 필요한 상태이다.

#### 【발명의 내용】

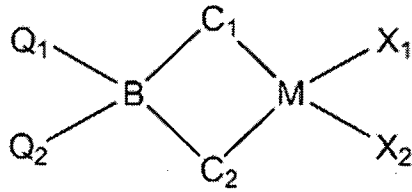
#### 【해결하려는 과제】

상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 가공성이 우수하고 향상된 기계적 물성을 갖는 올레핀계 중합체를 제조할 수 있는 혼성 담지 촉매, 및 이를 이용하는 올레핀계 중합체의 제조방법을 제공하고자 한다.

#### 【과제의 해결 수단】

상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 i) 하기 화학식 1로 표시되는 제1 촉매; 및 ii) 하기 화학식 2로 표시되는 제2 촉매 및 하기 화학식 3으로 표시되는 제3 촉매로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 혼성 담지 촉매를 제공한다:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 4족 전이금속이고;

B는 탄소, 실리콘 또는 게르마늄이고;

- 5 Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>2-20</sub> 알케닐, C<sub>6-20</sub> 아릴, C<sub>7-20</sub> 알킬아릴, C<sub>7-20</sub> 아릴알킬, C<sub>1-20</sub> 알콕시, C<sub>2-20</sub> 알콕시알킬, C<sub>3-20</sub> 헤테로시클로알킬, 또는 C<sub>5-20</sub> 헤테로아릴이고; 단, Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub> 중 적어도 하나는 C<sub>2-20</sub> 알콕시알킬이고;

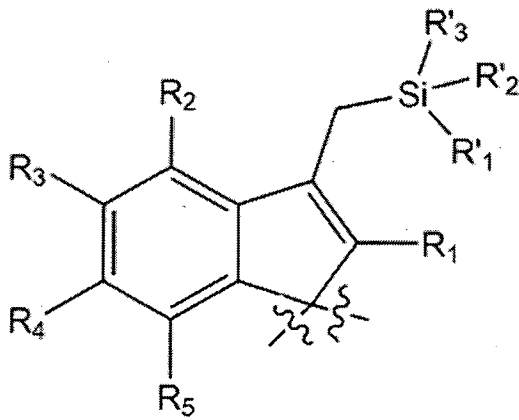
X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 할로젠, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>2-20</sub> 알케닐, C<sub>6-20</sub>

- 10 아릴, 니트로, 아미도, C<sub>1-20</sub> 알킬실릴, C<sub>1-20</sub> 알콕시, 또는 C<sub>1-20</sub> 술포네이트이고;

C<sub>1</sub>은 하기 화학식 2a이고,

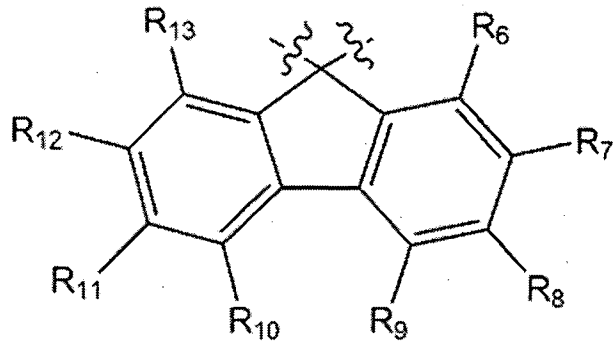
C<sub>2</sub>는 하기 화학식 2a 또는 화학식 2b이고,

[화학식 2a]



15

[화학식 2b]

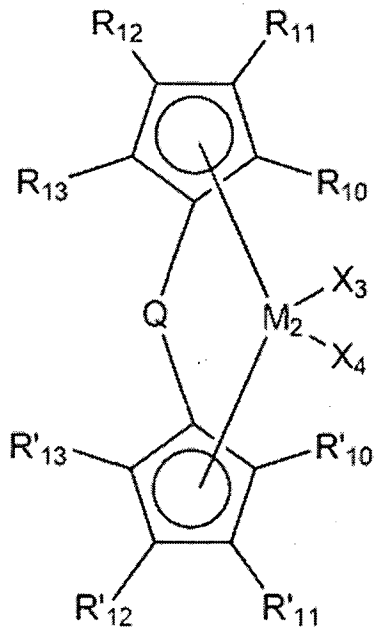


상기 화학식 2a 및 2b에서,

R<sub>1</sub> 내지 R<sub>13</sub>은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>2-20</sub> 알케닐, C<sub>1-20</sub> 알킬실릴, C<sub>1-20</sub> 실릴알킬, C<sub>1-20</sub> 알콕시실릴, C<sub>1-20</sub> 에테르, C<sub>1-20</sub> 실릴에테르, C<sub>1-20</sub> 알콕시, C<sub>6-20</sub> 아릴, C<sub>7-20</sub> 알킬아릴, 또는 C<sub>7-20</sub> 아릴알킬이고,

R'<sub>1</sub> 내지 R'<sub>3</sub>은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>2-20</sub> 알케닐, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴이며,

[화학식 2]



10

상기 화학식 2에서,

R<sub>10</sub> 내지 R<sub>13</sub> 및 R'<sub>10</sub> 내지 R'<sub>13</sub>은 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>2-20</sub> 알케닐, C<sub>6-20</sub> 아릴, C<sub>7-20</sub> 알킬아릴, C<sub>7-20</sub> 아릴알킬, C<sub>2-20</sub> 알콕시알킬 또는 C<sub>1-20</sub> 아민이거나, 또는 R<sub>10</sub> 내지 R<sub>13</sub> 및 R'<sub>10</sub> 내지 R'<sub>13</sub> 중 인접하는 2개

이상이 서로 연결되어 1개 이상의 지방족 고리, 방향족 고리, 또는 헤테로 고리를 형성하고, 상기 지방족 고리, 방향족 고리, 또는 헤테로 고리는 비치환되거나 또는 C<sub>1-20</sub> 알킬로 치환되고;

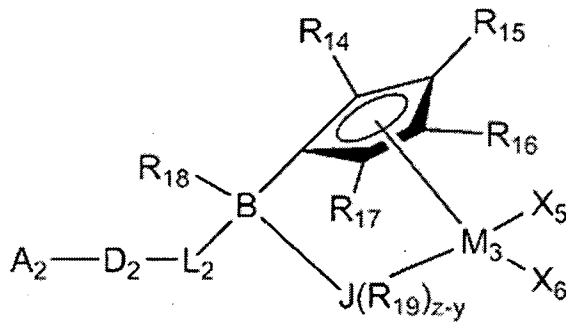
Q는 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -C(Z<sub>1</sub>)(Z<sub>2</sub>)- 또는 -Si(Z<sub>1</sub>)(Z<sub>2</sub>)-이고;

- 5        Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>3-20</sub> 시클로알킬, C<sub>1-20</sub> 알콕시, C<sub>2-20</sub> 알콕시알킬, C<sub>6-20</sub> 아릴, C<sub>6-10</sub> 아릴옥시, C<sub>2-20</sub> 알케닐, C<sub>7-40</sub> 알킬아릴, 또는 C<sub>7-40</sub> 아릴알킬이고;

M<sub>2</sub>는 4족 전이금속이며;

- 10        X<sub>3</sub> 및 X<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 할로젠, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>2-20</sub> 알케닐, C<sub>6-20</sub> 아릴, 니트로, 아마도, C<sub>1-20</sub> 알킬실릴, C<sub>1-20</sub> 알콕시, 또는 C<sub>1-20</sub> 술포네이트이고;

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

- 15        M<sub>3</sub>은 4족 전이금속이고;  
           X<sub>5</sub> 및 X<sub>6</sub>은 각각 독립적으로 할로젠, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>2-20</sub> 알케닐, C<sub>6-20</sub> 아릴, 니트로, 아마도, C<sub>1-20</sub> 알킬실릴, C<sub>1-20</sub> 알콕시, 또는 C<sub>1-20</sub> 술포네이트이고;

- 20        R<sub>14</sub> 내지 R<sub>19</sub>는 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>2-20</sub> 알케닐, C<sub>1-20</sub> 알콕시, C<sub>6-20</sub> 아릴, C<sub>7-20</sub> 알킬아릴, C<sub>7-20</sub> 아릴알킬, C<sub>1-20</sub> 알킬실릴, C<sub>6-20</sub> 아릴실릴, 또는 C<sub>1-20</sub> 아민이거나; 또는 상기 R<sub>14</sub> 내지 R<sub>17</sub> 중 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 1개 이상의 지방족 고리, 방향족 고리, 또는 헤테로 고리를 형성하고;

L<sub>2</sub>는 C<sub>1-10</sub> 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌이며;

- 25        D<sub>2</sub>는 -O-, -S-, -N(R)- 또는 -Si(R)(R')- 이고, 여기서 R 및 R'은

각각 독립적으로 수소, 할로젠, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>2-20</sub> 알케닐, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴이며;

A<sub>2</sub>는 수소, 할로젠, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>2-20</sub> 알케닐, C<sub>6-20</sub> 아릴, C<sub>7-20</sub> 알킬아릴, C<sub>7-20</sub> 아릴알킬, C<sub>1-20</sub> 알콕시, C<sub>2-20</sub> 알콕시알킬, C<sub>2-20</sub>

5 헤테로시클로알킬, 또는 C<sub>5-20</sub> 헤테로아릴이고;

B는 탄소, 실리콘, 또는 게르마늄이고, 시클로펜타디에닐 계열 리간드와 J(R<sub>19</sub>)<sub>z-y</sub>를 공유 결합에 의해 묶어주는 다리이고;

J는 주기율표 15족 원소 또는 16족 원소이며;

z는 J 원소의 산화수이고;

10 y는 J 원소의 결합수이다.

상기 화학식 1로 표시되는 제1 촉매는, 특히 C<sub>1</sub>(화학식 2a)에 실릴기가 치환되어 있는 것을 특징으로 한다. 또한, C<sub>1</sub>(화학식 2a)의 인덴 유도체는 인데노인돌 유도체나 플루오레닐 유도체에 비해 상대적으로 전자 밀도가 낮으며, 입체 장애가 큰 실릴기를 포함함에 따라 입체 장애 효과 및 전자 밀도적 요인에 의하여 유사한 구조의 메탈로센 화합물에 비해 상대적으로 낮은 분자량의 올레핀 중합체를 고효율성으로 중합할 수 있다. 또한, C<sub>2</sub>(화학식 2b)와 같이 표시될 수 있는 플루오레닐 유도체가 브릿지에 의해 가교된 구조를 형성하며, 리간드 구조에 루이스 염기로 작용할 수 있는 비공유 전자쌍을 가짐으로써 높은 중합 활성을 나타낸다.

바람직하게는, 상기 화학식 1에서, M은 지르코늄이고, B는 실리콘이고, Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 C<sub>1-20</sub> 알킬 또는 C<sub>2-20</sub> 알콕시알킬이고, 단, Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub> 중 적어도 하나는 C<sub>2-20</sub> 알콕시알킬(바람직하게는, t-부톡시로 치환된 C<sub>1-6</sub> 알킬)이고, X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 할로젠이다. 보다 바람직하게는, Q<sub>1</sub>은 메틸이고, Q<sub>2</sub>는 6-tert-부톡시-헥실이다.

또한, 바람직하게는, 상기 화학식 2a 및 2b에서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>13</sub>은 수소이고, R'<sub>1</sub> 내지 R'<sub>3</sub>은 C<sub>1-20</sub> 알킬이다. 보다 바람직하게는, R'<sub>1</sub> 내지

R'<sub>3</sub>은 메틸이다.

상기 제1 촉매의 제조방법은 후술하는 실시예에 구체화하여 설명한다.

5            상기 혼성 담지 촉매에서, 화학식 1로 표시되는 제1 촉매는 주로 고분자량의 공중합체를 만드는데 기여하고, 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 촉매는 상대적으로 저분자량의 공중합체를 만드는데 기여할 수 있다.

10           바람직하게는, 상기 화학식 2에서,  
               R<sub>10</sub> 내지 R<sub>13</sub> 및 R'<sub>10</sub> 내지 R'<sub>13</sub>은 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-20</sub> 알킬 또는 C<sub>2-20</sub> 알콕시알킬이거나, 또는 R<sub>10</sub> 내지 R<sub>13</sub> 및 R'<sub>10</sub> 내지 R'<sub>13</sub> 중 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 1개 이상의 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성하고, 상기 지방족 고리 또는 방향족 고리는 비치환되거나 또는

15 C<sub>1-20</sub> 알킬로 치환되고;

              Q는 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -C(Z<sub>1</sub>)(Z<sub>2</sub>)- 또는 -Si(Z<sub>1</sub>)(Z<sub>2</sub>)-이고;

              Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 C<sub>1-20</sub> 알킬 또는 C<sub>2-20</sub> 알콕시알킬이고;

              M<sub>2</sub>는 지르코늄이며;

              X<sub>3</sub> 및 X<sub>4</sub>는 할로젠이다.

20

              보다 바람직하게는, 상기 화학식 2에서,

              R<sub>10</sub> 내지 R<sub>13</sub> 및 R'<sub>10</sub> 내지 R'<sub>13</sub>은 각각 독립적으로 수소, 메틸 또는 6-tert-부톡시-헥실이거나, 또는 R<sub>10</sub> 내지 R<sub>13</sub> 및 R'<sub>10</sub> 내지 R'<sub>13</sub> 중 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 1개 이상의 벤젠 고리 또는 사이클로헥산 고리를

25 형성하고, 상기 벤젠 고리는 비치환되거나 또는 tert-부톡시로 치환되고;

              Q는 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -C(Z<sub>1</sub>)(Z<sub>2</sub>)- 또는 -Si(Z<sub>1</sub>)(Z<sub>2</sub>)-이고;

              Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 메틸 또는 6-tert-부톡시-헥실이고;

              M<sub>2</sub>는 지르코늄이며;

              X<sub>3</sub> 및 X<sub>4</sub>는 클로로이다.

30

상기 제2 촉매의 제조방법은 후술하는 실시예에 구체화하여 설명한다.

상기 화학식 3으로 표시되는 제3 촉매는, 상기 제1 촉매와 제2 촉매의 중간 정도의 분자량의 공중합체를 만드는데 기여할 수 있다.

5

바람직하게는, 상기 화학식 3에서,

$M_3$ 은 티타늄이고;

$X_5$  및  $X_6$ 은 할로젠이고;

$R_{14}$  내지  $R_{19}$ 는  $C_{1-20}$  알킬이고;

10  $L_2$ 는  $C_{1-10}$  직쇄 또는 분지쇄 알킬렌이며;

$D_2$ 는 -O-이고;

$A_2$ 는  $C_{1-20}$  알킬이고;

B는 실리콘이고;

J는 질소이며;

15  $z$ 는 J 원소의 산화수이고;

$y$ 는 J 원소의 결합수이다.

상기 제3 촉매의 제조방법은 후술하는 실시예에 구체화하여 설명한다.

20 본 발명에 따른 혼성 담지 촉매에 있어서, 상기 담체로는 표면에 하이드록시기를 함유하는 담체를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 건조되어 표면에 수분이 제거된, 반응성이 큰 하이드록시기와 실록산기를 가지고 있는 담체를 사용할 수 있다.

25 예컨대, 고온에서 건조된 실리카, 실리카-알루미나, 및 실리카-마그네시아 등이 사용될 수 있고, 이들은 통상적으로  $Na_2O$ ,  $K_2CO_3$ ,  $BaSO_4$ , 및  $Mg(NO_3)_2$  등의 산화물, 탄산염, 황산염, 및 질산염 성분을 함유할 수 있다.

30 본 발명에 따른 혼성 담지 촉매에 있어서, 촉매 대 담체의 질량비는 1:1 내지 1:1000인 것이 바람직하다. 상기 질량비로 담체 및 촉매를 포함할

때, 적절한 담지 촉매 활성을 나타내어 촉매의 활성 유지 및 경제성 측면에서 유리할 수 있다.

또한, 상기 i) 상기 화학식 1로 표시되는 제1 촉매와 ii) 상기 화학식 2로 표시되는 제2 촉매 및 상기 화학식 3으로 표시되는 제3 촉매로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 질량비는 1:100 내지 100:1인 것이 바람직하다. 상기 질량비에서 최적의 촉매 활성을 나타내어 촉매의 활성 유지 및 경제성 측면에서 유리할 수 있다.

10        상기 촉매 이외에, 조촉매를 추가로 사용하여 올레핀 중합체를 제조하는데 사용할 수 있다. 상기 조촉매로는 하기 화학식 4, 화학식 5 또는 화학식 6으로 표시되는 조촉매 화합물 중 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[화학식 4]

15         $-[Al(R_{30})-O]_m-$

상기 화학식 4에서,

$R_{30}$ 은 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 탄화수소; 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소이고;

20         $m$ 은 2 이상의 정수이며;

[화학식 5]

$J(R_{31})_3$

상기 화학식 5에서,

$R_{31}$ 은 상기 화학식 4에서 정의된 바와 같고;

25         $J$ 는 알루미늄 또는 보론이며;

[화학식 6]

$[E-H]^+[ZA_4]^-$  또는  $[E]^+[ZA_4]^-$

상기 화학식 6에서,

$E$ 는 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고;

30         $H$ 는 수소 원자이며;

Z는 13족 원소이고;

A는 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소, 알콕시 또는 페녹시로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

5

상기 화학식 4로 표시되는 화합물의 예로는 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등이 있으며, 더욱 바람직한 화합물은 메틸알루미늄옥산이다.

10

상기 화학식 5로 표시되는 화합물의 예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리아이소프로필알루미늄, 트리스-부틸알루미늄, 트리아이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리오틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄에톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등이 포함되며, 더욱 바람직한 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄 중에서 선택된다.

15

20

상기 화학식 6으로 표시되는 화합물의 예로는 트리에틸암모늄테트라페닐보론, 트리부틸암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라페닐보론, 트리프로필암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)보론, 트리메틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리메틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라펜타플로로페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐보론,

25

30

- 5 디에틸암모늄테트라펜타플로로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리메틸포스포늄테트라페닐보론, 트리에틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리부틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄테트라펜타플로로페닐알루미늄, N,N-
- 10 디에틸아닐리늄테트라페닐알루미늄, N,N- 디에틸아닐리늄테트라펜타플로로페닐알루미늄, 디에틸암모늄테트라펜타테트라페닐알루미늄, 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)보론, 트리에틸암모늄테트라(o,p-
- 15 디메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리페닐카보늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리페닐카보늄테트라펜타플로로페닐보론 등이 있다.

본 발명에 따른 혼성 담지 촉매는 담체에 조촉매 화합물을  
 20 담지시키는 단계, 상기 담체에 상기 제1 촉매를 담지시키는 단계, 및 상기 담체에 상기 제2 촉매 및/또는 제3 촉매를 담지시키는 단계로 제조할 수 있으며, 촉매 담지 순서는 필요에 따라 바뀔 수 있다.

상기 혼성 담지 촉매의 제조시에 반응 용매로서 펜탄, 헥산, 헵탄  
 25 등과 같은 탄화수소계 용매, 또는 벤젠, 톨루엔 등과 같은 방향족계 용매가 사용될 수 있다. 또한, 메탈로센 화합물과 조촉매 화합물은 실리카나 알루미늄에 담지된 형태로도 이용할 수 있다.

또한, 본 발명은 상기 혼성 담지 촉매의 존재 하에서, 올레핀계  
 30 단량체를 중합시키는 단계를 포함하는 올레핀계 중합체의 제조방법을

제공한다.

본 발명에 따른 올레핀계 중합체의 제조방법에 있어서, 상기 올레핀계 단량체의 구체적인 예로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-  
5 메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-아이토센 등이 있으며, 이들을 2종 이상 혼합하여 공중합할 수도 있다.

10 상기 올레핀계 중합체는 에틸렌/알파올레핀 공중합체인 것이 보다 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

상기 올레핀계 중합체가 에틸렌/알파올레핀 공중합체인 경우에 있어서, 상기 공단량체인 알파올레핀의 함량은 특별히 제한되는 것은 아니며, 올레핀계 중합체의 용도, 목적 등에 따라 적절하게 선택할 수 있다.  
15 보다 구체적으로는 0 초과 99 몰% 이하일 수 있다.

상기 중합 반응은 하나의 연속식 슬러리 중합 반응기, 루프 슬러리 반응기, 기상 반응기 또는 용액 반응기를 이용하여 하나의 올레핀계 단량체로 호모중합하거나 또는 2종 이상의 단량체로 공중합하여 진행할 수  
20 있다.

상기 혼성 담지 촉매는 탄소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소 용매, 예를 들면 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸, 및 이들의 이성질체와 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매, 디클로로메탄, 클로로벤젠과 같은  
25 염소원자로 치환된 탄화수소 용매 등에 용해하거나 희석하여 주입할 수 있다. 여기에 사용되는 용매는 소량의 알킬 알루미늄 처리함으로써 촉매 독으로 작용하는 소량의 물 또는 공기 등을 제거하여 사용하는 것이 바람직하며, 조촉매를 더 사용하여 실시하는 것도 가능하다.

**【발명의 효과】**

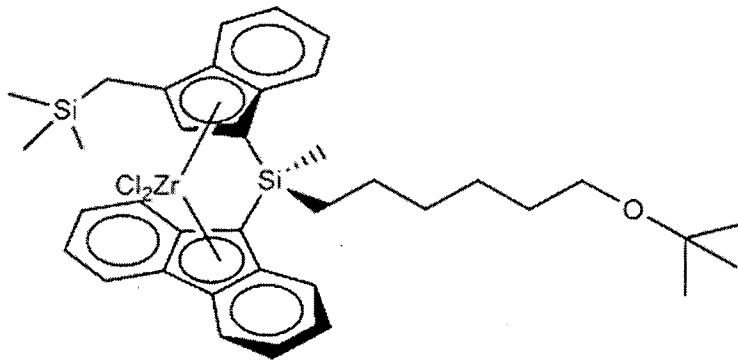
30 본 발명에 따른 혼성 담지 촉매는 고분자량 및 넓은 분자량 분포를

갖는 올레핀계 중합체의 제조시 사용할 수 있다. 따라서, 상기 혼성 담지 촉매를 이용하여 제조된 올레핀계 중합체는 가공성 및 기계적 물성이 우수하여, 필름 등의 용도로 유용하게 사용될 수 있다.

5 【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

10 I. 제1 촉매의 제조  
 제조예 1-1(전구체 A)



단계 1) 리간드 화합물의 제조

건조된 250 mL Schlenk flask(제1 플라스크)에 1.66 g(10 mmol)의  
 15 플루오렌(fluorene)을 채우고 아르곤 상태를 만든 후, 감압 하에서 에테르  
 50 mL를 주입하였다. 0°C까지 냉각한 후 플라스크 내부를 아르곤으로  
 치환하고 2.5 M n-BuLi 헥산 용액 4.8 mL(12 mmol)를 천천히 적가하였다.  
 반응 혼합물을 천천히 상온까지 올린 후 하루 동안 교반하였다. 다른 250  
 mL Schlenk flask에 헥산 40 mL를 채운 후, (6-tert-  
 20 부톡시헥실)디클로로(메틸)실란 2.713 g(10 mmol)을 주입하였다. -78°C까지  
 냉각하고, 여기에 위에서 준비한 혼합물을 천천히 적가하였다. 상온까지  
 천천히 승온시키고 12시간 동안 교반하였다.

다른 건조된 250 mL Schlenk flask(제2 플라스크)에 ((1H-인덴-3-

일)메틸)트리메틸실란((1H-inden-3-yl)methyl)trimethylsilane) 2.02 g(10 mmol)을 넣고 THF 50 mL를 가하여 용해시켰다. 이 용액을 0°C로 냉각시키고, 2.5 M n-BuLi 헥산 용액 4.8 mL(12 mmol)를 적가하고, 상온으로 승온시킨 후 12시간 동안 교반하였다.

5

제1 플라스크의 혼합물을 -78°C로 냉각하고, 여기에 제2 플라스크의 용액을 적가한 후, 상온으로 천천히 승온하고 24시간 동안 교반하였다. 여기에 물 50 mL를 넣고 유기층을 에테르로 3회 추출(50 mL×3)하였다. 모아진 유기층에 적당량의 MgSO<sub>4</sub>를 넣어 잠시 교반한 후, 필터하여 감압 하에 용매를 건조시킨 결과, 5.8g(분자량 566.96, 10.3 mmol, 수율: 103%)의 노란색 오일 형태의 리간드 화합물을 수득하였다. 얻어진 리간드 화합물은 별도의 분리 과정없이 메탈로센 화합물의 제조에 사용하였다.

10

15

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.00, 0.26 (3H, d), 0.46 (9H, m), 0.67 (1H, m), 0.83 (1H, m), 1.01 (1H, m), 1.25 (2H, m), 1.42 (2H, m), 1.49 (2H, m), 1.60 (9H, m), 1.72 (2H, m), 2.41 (2H, m), 3.66 (2H, m), 3.70, 3.77 (1H, s), 4.52 (1H, m), 6.01, 6.26, 6.37 (1H, s), 7.50 (1H, m), 7.59-7.80 (7H, m), 7.81 (1H, q), 7.97 (1H, d), 8.29 (2H, m).

## 2) 메탈로센 화합물의 제조

20

25

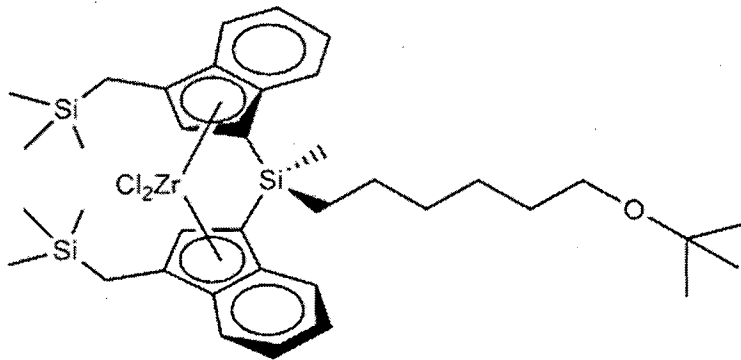
30

오븐에 건조한 250 mL Schlenk flask에 상기 단계 1에서 합성한 리간드 화합물을 넣고 4당량의 메틸터셔리부틸에테르(methyl tert-butyl ether, MTBE)와 톨루엔 60 mL에 녹인 다음, 2당량의 n-BuLi 헥산 용액을 가하였다. 하루가 지난 후 진공 조건에서 플라스크 내부의 용매를 모두 제거하고 동량의 톨루엔에 용해시켰다. Glove box 내에서 1당량의 ZrCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>을 취해 250 mL Schlenk flask에 담고 톨루엔을 넣은 서스펜션(suspension)을 준비하였다. 위의 두 개의 플라스크 모두 -78°C까지 냉각시킨 후 lithiation된 리간드 화합물을 천천히 ZrCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>의 톨루엔 서스펜션에 가하였다. 주입이 끝난 후, 천천히 상온까지 올려 하루 동안 교반하여 반응을 진행시킨 후 혼합물 내의 톨루엔을 약 1/5 부피까지 진공 감압을 통해 제거하고 남은 톨루엔의 5배 정도 부피의 헥산을 가해

재결정시켰다. 외부 공기와 닿지 않게 혼합물을 여과하여 메탈로센  
 화합물을 수득하였으며, 약간의 헥산을 사용하여 필터 윗 부분에 얻어진  
 필터 케이크(filter cake)를 씻어준 다음, glove box 내에서 계량하여 합성  
 여부, 수율 및 순도를 확인하였다. 그 결과, 4.05 g(5.56mmol, 55.6%)의  
 5 주황색 고체를 수득하였다(순도: 100%, 분자량: 727.08).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -0.13 (9H, m), -0.13 (3H, m), 0.53 (2H,  
 m), 0.87 (2H, m), 1.25 (9H, m), 1.29 (4H, m), 1.51 (2H, s), 1.64 (2H,  
 m), 3.34 (2H, m), 5.26 (1H, s), 6.81 (1H, m), 7.07 (2H, m), 7.18 (1H,  
 m), 7.38 (1H, m), 7.46-7.56 (4H, m), 7.72 (1H, q), 7.95 (1H, d), 8.03  
 10 (1H, d)

제조예 1-2(전구체 B)



단계 1) 리간드 화합물의 제조

15 건조된 250 mL Schlenk flask(제1 플라스크)에 ((1H-인덴-3-  
 일)메틸)트리메틸실란((1H-inden-3-yl)methyl)trimethylsilane) 4.05 g(20  
 mmol)을 넣고 아르곤 기체 하에서 디에틸에테르 40 mL에 녹였다. 0°C까지  
 냉각한 후, 2.5 M n-BuLi 헥산 용액 9.6 mL(24 mmol)를 천천히 적가하였다.  
 반응 혼합물을 천천히 상온으로 승온시킨 후, 24시간 동안 교반하였다.  
 20 다른 250 mL Schlenk flask에 (6-tert-부톡시헥실)디클로로(메틸)실란  
 2.713 g(10 mmol)을 헥산 30 mL에 녹인 용액을 준비하고, 이를 -78°C까지  
 냉각한 뒤, 여기에 제1 플라스크의 혼합물을 천천히 적가하였다. 적가한 후  
 혼합물을 상온으로 천천히 승온하고, 24시간 동안 교반시켰다. 여기에 물  
 50 mL을 넣고 유기층을 에테르로 3회 추출(50 mL×3)하였다. 모아진

유기층에 적당량의  $MgSO_4$ 를 넣어 잠시 교반한 후, 필터하여 감압 하에 용매를 건조시킨 결과, 6.1 g(분자량: 603.11, 10.05 mmol, 100.5% 수율)의 노란색 오일 형태의 리간드 화합물을 수득하였다. 얻어진 리간드 화합물은 별도의 분리 과정없이 메탈로센 화합물의 제조에 사용하였다.

5  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ): 0.02 (18H, m), 0.82 (3H, m), 1.15 (3H, m), 1.17 (9H, m), 1.42 (H, m), 1.96 (2H, m), 2.02 (2H, m), 3.21 (2H, m), 3.31 (1H, s), 5.86 (1H, m), 6.10 (1H, m), 7.14 (3H, m), 7.14 (2H, m) 7.32 (3H, m)

#### 10 단계 2) 메탈로센 화합물의 제조

오븐에 건조한 250 mL Schlenk flask에 상기 단계 1에서 합성한 리간드 화합물을 넣고 4당량의 MTBE와 톨루엔 60 mL에 녹인 다음, 2당량의 n-BuLi 헥산 용액을 가하였다. 하루가 지난 후 진공 조건에서 플라스크 내부의 용매를 모두 제거하고 동량의 톨루엔에 용해시켰다. Glove box

15 내에서 1당량의  $ZrCl_4(THF)_2$ 을 취해 250 mL Schlenk flask에 담고 톨루엔을 넣은 서스펜션(suspension)을 준비하였다. 위의 두 개의 플라스크 모두 -78°C까지 냉각시킨 후 lithiation된 리간드 화합물을 천천히  $ZrCl_4(THF)_2$ 의 톨루엔 서스펜션에 가하였다. 주입이 끝난 후, 반응 혼합물은 천천히 상온까지 올려 하루 동안 교반하여 반응을 진행시킨 후 혼합물 내의

20 톨루엔을 약 1/5 부피까지 진공 감압을 통해 제거하고 남은 톨루엔의 5배 정도 부피의 헥산을 가해 재결정시켰다. 외부 공기와 닿지 않게 혼합물을 여과하여 메탈로센 화합물을 수득하였으며, 약간의 헥산을 사용하여 필터

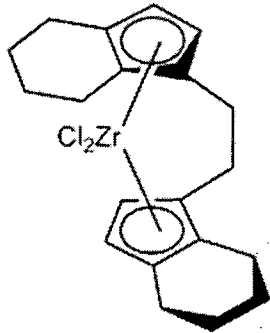
25 mmol)의 리간드 화합물로부터 7.3 g(9.56 mmol, 95.6%)의 자주색 오일을 얻어 톨루엔 용액으로 보관하였다(순도: 100%, 분자량: 763.23).

$^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ): 0.03 (18H, m), 0.98, 1.28 (3H, d), 1.40 (9H, m), 1.45 (4H, m), 1.66 (6H, m), 2.43 (4H, s), 3.47 (2H, m), 5.34 (1H, m), 5.56 (1H, m), 6.95 (1H, m), 6.97 (1H, m), 6.98(1H, m), 7.22

30 (1H, m), 7.36 (2H, m), 7.43 (1H, m), 7.57 (1H, m)

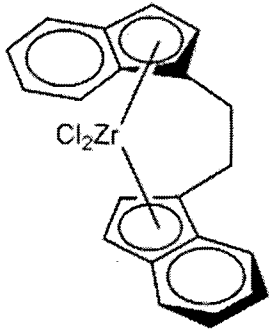
II. 제2 촉매의 제조

제조예 2-1(전구체 C)



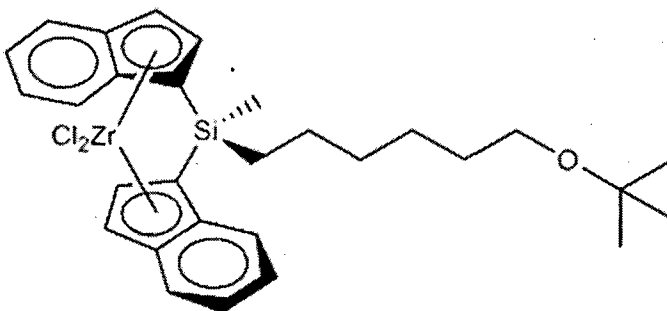
- 5            상기 구조의 메탈로센 촉매(CAS No. 100163-29-9)를 Sigma-Aldrich사로부터 구입하여 사용하였다.

제조예 2-2(전구체 D)



- 10            J. AM. CHEM. SOC. VOL. 126, No. 46, 2004 pp. 15231-15244에 개시된 바에 따라 1,2-ethylene bis(indenyl)ZrCl<sub>2</sub> 화합물을 합성하였다.

제조예 2-3(전구체 E)



단계 1) 리간드 화합물의 제조

건조된 250 mL Schlenk flask에 인덴(indene) 2.323 g(20 mmol)을 넣고 아르곤 기체 하에서 MTBE 40 mL를 주입하였다. 상기 용액을 0°C까지 냉각한 다음, 2.5M n-BuLi 헥산 용액 8 mL(20 mmol)를 적가하였다. 상기 혼합물을 천천히 상온으로 승온시키고 24시간 동안 교반하였다. 다른 250 mL Schlenk flask에 (6-tert-부톡시헥실)디클로로(메틸)실란((6-tert-butoxyhexyl)dichloro(methyl)silane) 2.713 g(10 mmol)과 헥산 30 mL를 넣고 -78°C까지 냉각한 다음, 여기에 위에서 준비된 혼합물을 적가하였다. 상기 혼합물을 천천히 상온으로 승온시키고 24시간 동안 교반하였다. 여기에 물 50 mL을 넣어 quenching하고 유기층을 분리하여 MgSO<sub>4</sub>로 건조시켰다. 그 결과, 3.882 g(9.013 mmol, 90%)의 생성물을 얻었다.

NMR 기준 purity (wt%)=100%, Mw=430.70

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -0.45, -0.22, -0.07, 0.54 (total 3H, s), 0.87 (1H, m), 1.13 (9H, m), 1.16-1.46 (10H, m), 3.25 (2H, m), 3.57 (1H, m), 6.75, 6.85, 6.90, 7.11, 7.12, 7.19 (total 4H, m), 7.22-7.45 (4H, m), 7.48-7.51 (4H, m)

단계 2) 메탈로센 화합물의 제조

오븐에 건조한 250 mL Schlenk flask에 상기 단계 1에서 합성한 리간드 화합물을 넣고 4당량의 MTBE와 톨루엔 60 mL에 녹였다. 여기에 2.1당량의 n-BuLi 헥산 용액을 가하고 24시간 동안 lithiation시킨 다음, 용매를 모두 진공 감압하여 제거하였다. 이를 헥산 용매 하에 schlenk filter를 통하여 Li-salt만 얻었다(3.092 g, 6.987 mmol). 보다 순수한 촉매 전구체를 얻기 위하여 purification을 진행하였다. Glove box 내에서 2.1당량의 ZrCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>을 취해 250 mL Schlenk flask에 담고 톨루엔을 넣어 서스펜션(suspension)을 준비하였다. 상기 두 개의 플라스크 모두 -78°C까지 냉각시킨 다음, lithiation된 리간드 화합물을 천천히 ZrCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>의 톨루엔 서스펜션에 가하였다. 상기 혼합물을 천천히 상온으로 승온시키고 하루 동안 교반한 다음, 혼합물 내의 톨루엔을 진공 감압을 통해 제거하고 이전 용매 정도 부피의 헥산을 가해 재결정시켰다. 제조된

헥산 슬러리를 아르곤 하에 여과하고, 여과된 고체와 여과액을 모두 진공 감압 하에 용매를 증발시켰다. 위에 남은 필터 케이크(filter cake)와 filtrate를 각각 NMR을 통하여 확인하고, glove box 내에서 계량하여 수율 및 순도를 확인하였다.

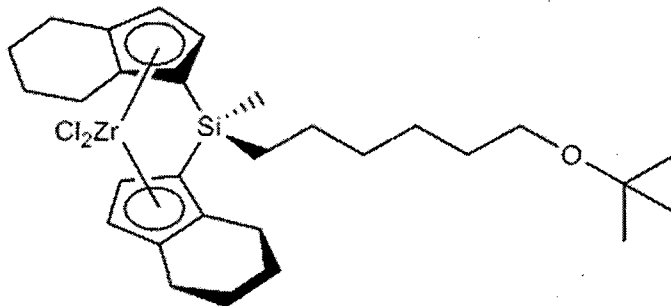
5            3.1 g(6.987 mmol)의 리간드 화합물로부터 1.321 g(2.806 mmol, 40.2%)의 노란색 오일을 얻어 톨루엔 용액으로 보관하였다(0.3371 mmol/mg).

NMR 기준 purity (wt%)=100%, Mw: 605.85

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.88 (3H, m), 1.15 (9H, m), 1.17-1.47 (10H, m), 1.53 (4H, d), 1.63 (3H, m), 1.81 (1H, m), 6.12 (2H, m), 7.15

10 (2H, m), 7.22-7.59 (8H, m)

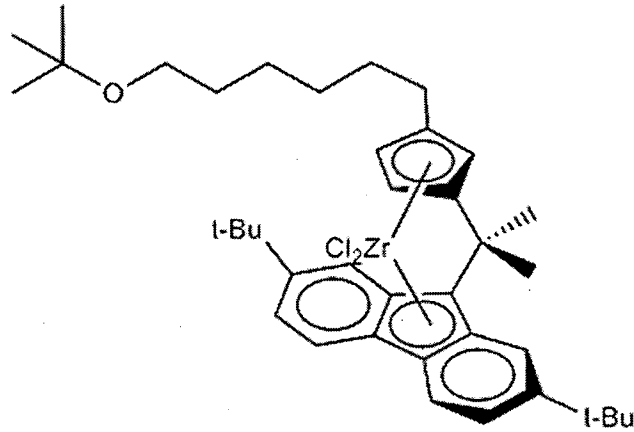
제조예 2-4(전구체 F)



Glove box의 아르곤 분위기 하에서 599 mL 고압 반응기에 상기 제조예 2-3에서 제조한 촉매와 PtO<sub>2</sub>(0.023 g, 0.1 mmol)을 넣은 후, 메틸렌클로라이드 30 mL를 넣고 반응기를 조립하여 glove box에서 꺼내었다. 고압 반응기에 수소 가스를 40 bar까지 채운 후, 60°C에서 12시간 동안 교반하였다. 상온으로 냉각한 다음, filter frit에 건조된 celite를 채우고 여과하였다. 여과액의 용매를 진공 하에 제거하여, 노란색 검(gum) 형태의 생성물 0.39 g을 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.72 (3H, s), 1.17 (9H, t), 1.96-1.25 (20H, m), 2.87-2.32 (8H, m), 3.33 (2H, t), 5.48 (2H, d), 6.64 (2H, d)

제조예 2-5(전구체 G)



단계 1) 리간드 화합물의 제조

건조된 250 mL Schlenk flask에 2-(6-tert-부톡시헥실)사이클로펜타-1,3-디엔(2-(6-tert-butoxyhexyl)cyclopenta-1,3-diene) 5.25 g(23.6 mmol)을 넣고 메탄올 50 mL와 아세톤 4 mL을 넣은 후 0°C까지 냉각시켰다. 여기에 피롤리딘 2.95 mL(1.5 당량)을 적가한 다음, 천천히 상온으로 승온시키고 7시간 동안 교반하였다. 여기에 물 50 mL을 넣어 quenching하고 유기층을 분리하여 MgSO<sub>4</sub>로 건조시켰다. 그 결과, 2-(6-tert-부톡시헥실)-5-(프로판-2-일리덴)사이클로펜타-1,3-디엔(2-(6-tert-butoxyhexyl)-5-(propan-2-ylidene)cyclopenta-1,3-diene) 5.0 g(19.07 mmol, 80.7%)가 생성되었음을 NMR로 확인하였고, 이를 에테르에 녹였다.

다른 건조된 250 mL Schlenk flask에 2,7-디-tert-부틸-9H-플루오렌(2,7-di-tert-butyl-9H-fluorene) 2.784 g(10 mmol)을 넣고 아르곤 상태로 만들어 준 다음, 감압 하에 에테르 50 mL를 넣어 녹였다. 상기 용액을 0°C로 냉각한 다음 2.5M n-BuLi 헥산 용액 4.8 mL(12 mmol)을 적가하고, 상온으로 승온시킨 후 하루 동안 교반하였다. 상기 용액을 앞서 제조한 2-(6-tert-부톡시헥실)-5-(프로판-2-일리덴)사이클로펜타-1,3-디엔의 에테르 용액에 적가한 다음, 하루 동안 교반하였다. 여기에 물 50 mL을 넣어 quenching하고 유기층을 분리하여 MgSO<sub>4</sub>로 건조시킨 후 여과하여 순수한 용액을 얻었다. 상기 용액을 진공 감압 하에 용매를 모두 증발시켜 5.0 g(9.36 mmol, 93.6%)의 오일을 얻었다.

NMR 기준 purity (wt%)=100%, Mw=540.86

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.87 (1H, m), 0.99 (6H, m), 1.19 (9H, s), 1.30 (11H, s), 1.41 (11, s), 1.51-1.67 (5H, m), 3.00, 3.13 (1H, s), 3.35 (2H, m), 3.87, 4.05, 4.09, 4.11 (1H, s), 5.72, 5.97, 6.14, 6.61  
5 (3H, s), 7.28 (1H, m), 7.35 (1H, m), 7.42 (1H, m), 7.58 (2H, m), 7.69 (2H, d)

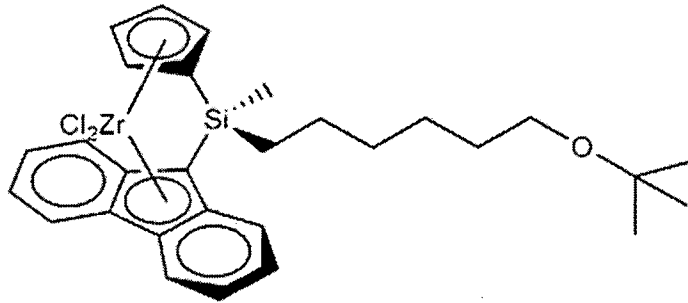
#### 단계 2) 메탈로센 화합물의 제조

오븐에 건조한 250 mL Schlenk flask에 상기 단계 1에서 합성한  
10 리간드 화합물을 넣고 MTBE 4당량과 톨루엔에 녹인 다음, 2.1 당량의 n-BuLi  
hexan 용액을 가하고 24시간 동안 lithiation시켰다. Glove box 내에서  
2.1 당량의 ZrCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>을 취해 250 mL Schlenk flask에 담고 에테르를 넣어  
서스펜션(suspension)을 준비하였다. 상기 두 개의 플라스크 모두 -  
78℃까지 냉각시킨 다음, lithiation된 리간드 화합물을 천천히  
15 ZrCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>의 서스펜션에 가하였다. 상기 혼합물을 천천히 상온으로  
승온시키고 하루 동안 교반한 다음, 혼합물 내의 에테르를 진공 감압을  
통해 약 1/5 부피까지 제거하고, 남아있는 용매의 5배 부피의 hexan을 가해  
재결정시켰다. 제조된 hexan 슬러리를 아르곤 하에 여과하고, 여과된 고체와  
여과액을 모두 진공 감압 하에 용매를 증발시켰다. 위에 남은 필터  
20 케이크(filter cake)와 filtrate를 각각 NMR을 통하여 확인하고, glove box  
내에서 계량하여 수율 및 순도를 확인하였다. 5.1 g(9.4 mmol)의 리간드  
화합물로부터 4.4 g(6.3 mmol, 67.4%)의 갈색 고체가 얻어졌다.

NMR 기준 purity (wt%)=100%, Mw: 700.98

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.17 (9H, s), 1.23-1.26 (6H, m), 1.27  
25 (12H, s), 1.38 (6H, s), 1.40-1.44 (4H, m), 2.33 (3H, s), 2.36 (3H, s),  
3.33 (2H, t), 5.31 (1H, m), 5.54 (1H, m), 5.95 (1H, m), 7.39 (1H, m),  
7.58 (2H, m), 7.62 (1H, m), 7.70 (1H, s), 8.00 (1H, t)

#### 제조예 2-6(전구체 H)



단계 1) 리간드의 제조

-30°C에서 반응기에 플루오렌 100 g(0.60 mol), 헥산 4.5 L 및 MTBE 35.7 mL(0.3 mol)을 넣고, 1당량의 n-BuLi(2.5 M in Hexane)을 천천히  
 5 가하고, 상온에서 6시간 교반한 후, 40°C에서 3시간 이상 교반시켰다. 교반이 종결된 후, 반응기 온도를 -30°C로 냉각시키고, -30°C에서 헥산(3 L)에 녹아있는 (6-tert-부톡시헥실)디클로로(메틸)실란((6-tert-butoxyhexyl)dichloro(methyl)silane) 162.8 g(0.6 mol) 용액에 상기 제조된 플루오레닐 리튬 용액을 1시간에 걸쳐 천천히 가하였다. 상온에서  
 10 8시간 이상 교반한 후, 다시 -30°C로 냉각시킨 후, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Na(55.9 g, 0.6 mol)/THF(4 L) 용액과 6시간 이상 반응시킨 후, 모든 휘발성 물질들을 진공 건조로 제거하고 헥산으로 추출하여 최종 리간드인 노란색 오일 형태의 화합물을 얻었다(수율 99%, 리간드 overall yield 91%). 리간드의 구조는 NMR을 통해 확인하였다.

15 <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -0.13, 0.06 (MeSi, 3H, s), 0.27, 0.35 (Si-CH<sub>2</sub>, 2H, m), 1.19 (tert-BuO, 9H, s), 1.15-1.40 (CH<sub>2</sub>, 4H, m), 1.41-1.55 (CH<sub>2</sub>, 4H, m), 2.70, 3.10 (methylene CpH, 2H, brs), 3.31 (tert-BuO-CH<sub>2</sub>, 2H, t), 4.01 (methylene Flu-H, 1H, s), 6.00-6.30, 6.40-6.70 (CpH, 4H, m), 7.26-7.50 (Flu-H, 3H, m), 7.51 (Flu-H, 1H, d), 7.58 (Flu-H, 1H, d),  
 20 d), 7.80 (Flu-H, 1H, d), 7.90 (Flu-H, 2H, d)

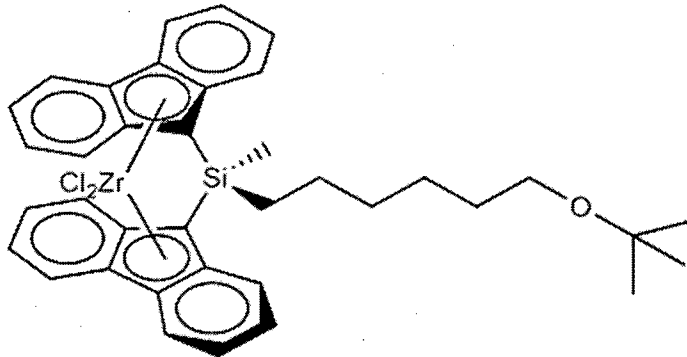
2) 메탈로센 화합물의 제조

-30°C에서 상기 단계 1에서 제조한 리간드(310.1 g, 0.72 mol)/톨루엔(3.0 L) 용액에 2당량의 n-BuLi(2.5 M in Hexane)을 천천히  
 25 가하고 상온으로 올리면서 8시간 이상 반응시킨 후, -30°C에서

ZrCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>(271.7 g, 0.72 mol)/톨루엔(2.5 L)의 슬러리 용액을 상기 제조된 디리튬염(dilithium salts) 슬러리 용액에 천천히 가하고 상온에서 8시간 동안 더 반응시켰다. 모든 휘발성 물질을 진공 건조하고, 얻어진 오일성 액체 물질에 디클로로메탄 용매를 가하여 걸러내었다. 걸러낸 용액을 진공 건조한 후, 5 헥산을 가해 침전물을 유도하였다. 얻어진 침전물을 여러 번 헥산으로 씻어내어 붉은색 고체의 화합물을 얻었다(수율 70%).

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 0.66 (MeSi, 3H, s), 1.16 (tert-BuO, 9H, s), 1.35 (Si-CH<sub>2</sub>, 2H, m), 1.40-1.75 (CH<sub>2</sub>, 8H, m), 2.70, 3.30 (tert-BuO-CH<sub>2</sub>, 2H, t), 5.46 (CpH, 2H, br d), 6.46 (CpH, 2H, br s), 7.05-7.20 (Flu-H, 2H, m), 7.34 (Flu-H, 1H, d), 7.39 (Flu-H, 1H, d), 7.46 (Flu-H, 2H, t), 7.89 (Flu-H, 2H, d)

제조예 2-7(전구체 I)



15

단계 1) 리간드 화합물의 제조

-20°C에서 반응기에 플루오렌(3.33 g, 20 mmol), 헥산(100 mL) 및 MTBE(1.2 mL, 10 mmol)를 넣고, 8 mL의 n-BuLi(2.5 M in Hexane)을 천천히 가하고, 상온에서 6시간 동안 교반하였다. 교반이 종결된 후, 반응기 온도를 -30°C로 냉각시키고, -30°C에서 헥산(100 mL)에 녹아있는 (6-tert-butoxyhexyl)dichloro(methyl)silane((6-tert-butoxyhexyl)dichloro(methyl)silane)(2.7 g, 10 mmol) 용액에 상기 제조된 플루오레닐 리튬 용액을 1시간에 걸쳐 천천히 가하였다. 상온에서 8시간 이상 교반한 후, 물을 첨가하여 추출하고, 건조(evaporation)하여 리간드

화합물을 얻었다(5.3 g, 수율 100%). 리간드의 구조는 NMR을 통해 확인하였다.

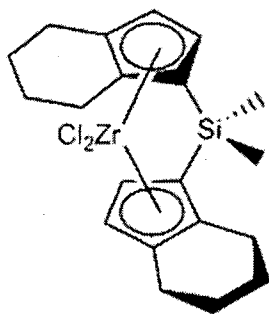
<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -0.35 (MeSi, 3H, s), 0.26 (Si-CH<sub>2</sub>, 2H, m), 0.58 (CH<sub>2</sub>, 2H, m), 0.95 (CH<sub>2</sub>, 4H, m), 1.17 (tert-BuO, 9H, s), 1.29 (CH<sub>2</sub>, 2H, m), 3.21 (tert-BuO-CH<sub>2</sub>, 2H, t), 4.10 (Flu-9H, 2H, s), 7.25 (Flu-H, 4H, m), 7.35 (Flu-H, 4H, m), 7.40 (Flu-H, 4H, m), 7.85 (Flu-H, 4H, d).

단계 2) 메탈로센 화합물의 제조

10        -20℃에서 상기 단계 1에서 제조한 리간드(3.18 g, 6 mmol)/MTBE(20 mL) 용액에 4.8 mL의 n-BuLi(2.5M in Hexane)을 천천히 가하고 상온으로 올리면서 8시간 이상 반응시킨 후, -20℃에서 상기 제조된 디리튬염(dilithium salts) 슬러리 용액을 ZrCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>(2.26 g, 6 mmol)/헥산 (20 mL)의 슬러리 용액으로 천천히 가하고 상온에서 8시간 동안  
15        더 반응시켰다. 침전물을 여과하고 여러 번 헥산으로 씻어내어 붉은색 고체 형태의 화합물을 얻었다(4.3g, 수율 94.5%).

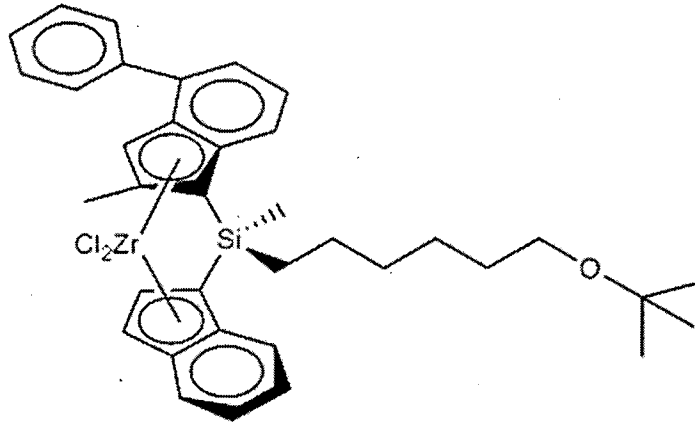
<sup>1</sup>H NMR (500MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 1.15 (tert-BuO, 9H, s), 1.26 (MeSi, 3H, s), 1.58 (Si-CH<sub>2</sub>, 2H, m), 1.66 (CH<sub>2</sub>, 4H, m), 1.91 (CH<sub>2</sub>, 4H, m), 3.32 (tert-BuO-CH<sub>2</sub>, 2H, t), 6.86 (Flu-H, 2H, t), 6.90 (Flu-H, 2H, t), 7.15 (Flu-H, 4H, m), 7.60 (Flu-H, 4H, dd), 7.64 (Flu-H, 2H, d), 7.77 (Flu-H, 2H, d)

제조예 2-8(전구체 J)



25        상기 구조의 메탈로센 촉매(CAS No. 126642-97-5)를 ALFA Chemistry사로부터 구입하여 사용하였다.

제조예 2-9(전구체 K)



단계 1) 리간드 화합물의 제조

5 아르곤 하에 건조된 250 mL Schlenk flask(제1 플라스크)에 인덴(indene) 1.162 g(10 mmol)을 넣고 에테르 5 mL 및 헥산 40 mL의 공용매에 용해시켰다. 상기 용액을 0°C까지 냉각한 후 2.5 M n-BuLi 헥산 용액 4.8 mL(12 mmol)을 적가하였다. 상기 혼합물을 천천히 상온으로 승온시키고, 하루 동안 교반하였다. 다른 250 mL Schlenk flask(제2

10 플라스크)에 (6-tert-부톡시헥실)디클로로(메틸)실란((6-tert-butoxyhexyl)dichloro(methyl)silane) 2.713 g(10 mmol)과 헥산 100 mL를 넣고 -78°C까지 냉각한 다음, 여기에 위에서 준비된 제1 플라스크의 혼합물을 적가하였다.

15 다른 건조된 250 mL Schlenk flask(제3 플라스크)에 2-메틸-4-페닐 인덴(2-methyl-4-phenyl indene) 2.063 g(10 mmol)을 넣고 에테르 40 mL에 용해시켰다. 상기 용액을 0°C까지 냉각한 후 2.5 M n-BuLi 헥산 용액 4.8 mL(12 mmol)을 적가하였다. 상기 혼합물을 천천히 상온으로 승온시키고, 하루 동안 교반하였다. 여기에 0.1 mol%의 copper cyanide를 적가한 후

20 1시간 동안 교반하였다. 상기 혼합물을 앞의 제2 플라스크에 넣고 하루 동안 교반하였다. 여기에 물 50 mL을 넣어 quenching하고 에테르로 work-up하여 유기층을 분리하여 MgSO<sub>4</sub>로 건조시켰다. 그 결과, 5.53 g(10.61 mmol,

106.1%)의 생성물을 갈색 오일로 얻었다.

NMR 기준 purity (wt%)=100%, Mw: 520.82

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -0.44, -0.36, -0.28, -0.19, 0.09-0.031  
 (total 3H, m), 0.84 (1H, m), 1.09 (9H, s), 1.23-1.47 (10H, m), 2.14  
 5 (3H, s), 3.25 (2H, m), 3.45 (2H, m), 6.38, 6.53, 6.88, 6.92 (total 2H,  
 m), 6.93 (1H, m), 7.11-7.24 (2H, m), 7.28-7.32 (3H, m), 7.35 (2H, m),  
 7.44 (3H, m), 7.53 (2H, m)

#### 단계 2) 메탈로센 화합물의 제조

10 오븐에 건조한 250 mL Schlenk flask에 상기 단계 1에서 합성한  
 리간드 화합물을 넣고 4당량의 MTBE와 톨루엔에 녹인 다음, 2.1당량의 n-  
 BuLi 용액을 가하고 24시간 동안 lithiation시켰다. Glove box 내에서  
 2.1당량의 ZrCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>을 취해 250 mL Schlenk flask에 담고 에테르를 넣어  
 서스펜션(suspension)을 준비하였다. 상기 두 개의 플라스크 모두 -  
 15 78°C까지 냉각시킨 다음, lithiation된 리간드 화합물을 천천히  
 ZrCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>의 서스펜션에 가하였다. 상기 혼합물을 천천히 상온으로  
 승온시키고 하루 동안 교반한 다음, 진공 감압하고 톨루엔 용액을 아르곤  
 하에서 여과하여 여과된 고체 필터 케이크(filter cake)인 LiCl을  
 제거하였다. 여과액을 진공 감압하여 톨루엔을 제거하고 이전 용매 정도의  
 20 펜탄을 가하여 재결정시켰다. 제조된 펜탄 슬러리를 아르곤 하에 여과하고,  
 여과된 고체와 여과액을 모두 진공 감압 하에 용매를 증발시켰다. 위에  
 남은 필터 케이크(filter cake)와 filtrate를 각각 NMR을 통하여 확인하고,  
 glove box 내에서 계량하여 수율 및 순도를 확인하였다. 그 결과, 필터  
 케이크(filter cake) 3.15 g(4.63 mmol, 46.3%)의 주황색 고체가 얻어졌다.

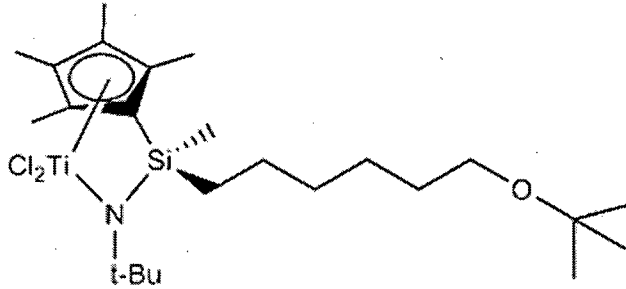
25 NMR 기준 purity (wt%)=100%, Mw: 680.93

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.01 (3H, s), 0.89 (3H, m), 1.19 (9H,  
 s), 1.26-1.33 (6H, m), 1.50 (4H, m), 2.06, 2.15, 2.36 (total 3H, m),  
 3.35 (2H, m), 3.66 (1H, s), 6.11-6.99 (3H, s), 7.13-7.17 (2H, m),  
 7.36-7.68 (10H, m)

30

III. 제3 촉매의 제조

제조예 3(전구체 L)



테트라메틸시클로펜타디엔(tetramethylcyclopentadiene) 150 g(1.2  
 5 mol)과 THF 2.4 L를 반응기에 넣고, 반응기 온도를 -20℃로 냉각하였다. n-BuLi 480 mL를 피딩펌프를 이용하여 5 mL/min의 속도로 반응기에 가하였다. 반응기 온도를 천천히 상온으로 승온하면서 12시간 동안 교반하였다. 1당량의 (6-tert-부톡시헥실)디클로로(메틸)실란 326 g(350 mL)을 빠르게 반응기에 가하였다. 반응기 온도를 천천히 상온으로 올리면서 12시간 동안  
 10 교반한 다음, 다시 반응기 온도를 0℃로 냉각시키고 2당량의 t-BuNH<sub>2</sub>을 가하였다. 반응기 온도를 천천히 상온으로 승온하면서 12시간 동안 교반하였다. THF를 제거하고 헥산 4 L을 가하여 랩도리를 통해 염을 제거한 필터 용액을 얻었다. 필터 용액을 다시 반응기에 가한 후, 헥산을 70℃에서 제거하여 노란색의 용액을 얻었으며, NMR을 통해 메틸(6-t-  
 15 부톡시헥실)(테트라메틸CpH)t-부틸아미노실란(Methyl(6-t-buthoxyhexyl)(tetramethylCpH)t-Butylaminosilane) 화합물임을 확인하였다. -78℃에서 n-BuLi을 넣고, TiCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>(10 mmol)을 빠르게 가하였다. 반응 용액을 천천히 상온으로 승온하면서 12시간 동안 교반하였다. 상온에서 1당량의 PbCl<sub>2</sub>(10 mmol)를 가한 후 12시간 동안 교반하여, 푸른색을 띠는  
 20 짙은 검은색의 용액을 얻었다. 생성된 반응 용액에서 THF를 제거한 후 헥산을 가하여 생성물을 필터하였다. 얻은 필터 용액에서 헥산을 제거하여 생성물을 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.7 (3H, s), 1.2 (9H, s), 1.4 (9H, s), 0.8-1.8 (8H, m), 2.1 (6H, s), 2.2 (s, 6H), 3.3 (4H, s)

25

IV. 혼성 담지 촉매의 제조

### 실시예 1

350 mL autoclave 유리 반응기에 톨루엔 100 mL를 넣고 실리카(Grace Davison, SP2410) 10 g을 투입한 다음, 40°C로 올리면서 교반하였다. 반응기에 30 wt% 메틸알루미늄옥산(MAO)/톨루엔 용액(Albemarle 사) 30 mL를  
 5 투입하고 70°C로 승온한 다음 200 rpm으로 12시간 동안 교반하였다. 40°C로 냉각한 다음 교반을 중지하고 10분 동안 세틀링하고, 반응 용액을 디캔테이션하였다. 반응기에 톨루엔 100 mL를 투입하고 10분 동안 교반한 다음, 교반을 중지하고 10분 동안 세틀링시키고 톨루엔 용액을 디캔테이션하였다. 반응기에 톨루엔 50 mL를 투입하고, 제조예 1-1에서  
 10 제조한 화합물 0.30 g과 톨루엔 30 mL를 반응기에 투입하고 200 rpm으로 90분 동안 교반하였다. 교반을 중지하고, 10분 동안 세틀링한 다음 반응 용액을 디캔테이션하였다. 반응기에 톨루엔 50 mL를 투입하고, 제조예 2-3에서 제조한 화합물 0.20 g과 톨루엔 20 mL를 반응기에 투입하고 200 rpm으로 90분 동안 교반하였다. 반응기 온도를 상온으로 냉각하고 교반을  
 15 중지한 다음, 10분 동안 세틀링하고 반응 용액을 디캔테이션하였다. 반응기에 헥산 100 mL를 투입하고 헥산 슬러리를 250 mL Schlenk flask로 이송하고 헥산 용액을 디캔테이션하였다. 상온에서 3시간 동안 감압 하에 건조하여 15.0 g의 담지 촉매를 제조하였다.

### 20 실시예 2

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 2-3에서 제조한 화합물 대신 제조예 2-1에서 제조한 화합물 0.15 g을 사용하여, 담지 촉매 15.5 g을 제조하였다.

### 25 실시예 3

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 2-3에서 제조한 화합물 대신 제조예 2-5에서 제조한 화합물 0.13 g을 사용하여, 담지 촉매 15.0 g을 제조하였다.

### 30 실시예 4

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 1-1에서 제조한 화합물 대신 제조예 1-2에서 제조한 화합물 0.20 g을 사용하고, 제조예 2-3에서 제조한 화합물 대신 제조예 2-4에서 제조한 화합물 0.30 g을 사용하여, 담지 촉매 15.5 g을 제조하였다.

5

**실시예 5**

상기 실시예 4와 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 2-4에서 제조한 화합물 대신 제조예 2-1에서 제조한 화합물 0.30 g을 사용하여, 담지 촉매 16.5 g을 제조하였다.

10

**실시예 6**

상기 실시예 4와 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 2-3에서 제조한 화합물 대신 제조예 2-2에서 제조한 화합물 0.25 g을 사용하여, 담지 촉매 16.1 g을 제조하였다.

15

**실시예 7**

상기 실시예 4와 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 2-3에서 제조한 화합물 대신 제조예 2-6에서 제조한 화합물 0.13 g을 사용하여, 담지 촉매 16.1 g을 제조하였다.

20

**실시예 8**

상기 실시예 4와 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 2-3에서 제조한 화합물 대신 제조예 2-7에서 제조한 화합물 0.20 g을 사용하여, 담지 촉매 14.9 g을 제조하였다.

25

**실시예 9**

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 1-1에서 제조한 화합물 대신 제조예 1-2에서 제조한 화합물 0.22 g을 사용하고, 제조예 2-3에서 제조한 화합물을 0.30 g을 사용하여, 담지 촉매 15.4 g을 제조하였다.

30

**실시예 10**

상기 실시예 9와 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 2-3에서 제조한 화합물 대신 제조예 2-8에서 제조한 화합물 0.20 g을 사용하여, 담지 촉매 16.7 g을 제조하였다.

5

**실시예 11**

상기 실시예 9와 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 2-3에서 제조한 화합물 대신 제조예 2-9에서 제조한 화합물 0.32 g을 사용하여, 담지 촉매 16.7 g을 제조하였다.

10

**실시예 12**

350 mL autoclave 유리 반응기에 톨루엔 100 mL를 넣고 실리카(Grace Davison, SP2410) 10 g을 투입한 다음, 40°C로 올리면서 교반하였다. 반응기에 30 wt% 메틸알루미늄옥산(MAO)/톨루엔 용액(Albemarle 사) 30 mL를  
15 투입하고 70°C로 승온한 다음 200 rpm으로 12시간 동안 교반하였다. 40°C로 냉각한 다음 교반을 중지하고 10분 동안 세틀링하고, 반응 용액을 디캔테이션하였다. 반응기에 톨루엔 100 mL를 투입하고 10분 동안 교반한 다음, 교반을 중지하고 10분 동안 세틀링시키고 톨루엔 용액을 디캔테이션하였다. 반응기에 톨루엔 50 mL를 투입하고 반응기 온도를  
20 60°C로 승온시켰다. 반응기에 제조예 3에서 제조한 화합물 0.18 g을 투입하고 200 rpm으로 90분 동안 교반하였다. 250 mL Schlenk flask에 제조예 1-2에서 제조한 화합물 0.18 g과 제조예 2-1에서 제조한 화합물 0.20 g을 넣고, 톨루엔 50 mL를 투입하였다. 상기 플라스크의 용액을 상기  
25 반응기에 투입하고, 200 rpm으로 90분 동안 교반하였다. 반응기 온도를 상온으로 냉각하고 교반을 중지한 다음, 10분 동안 세틀링하고 반응 용액을 디캔테이션하였다. 반응기에 헥산 100 mL를 투입하고 헥산 슬러리를 250 mL Schlenk flask로 이송하고 헥산 용액을 디캔테이션하였다. 상온에서 3시간 동안 감압 하에 건조하여 16.4 g의 담지 촉매를 제조하였다.

30

**실시예 13**

상기 실시예 12와 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 2-1에서 제조한 화합물 대신 제조예 2-4에서 제조한 화합물 0.21 g을 사용하여, 담지 촉매 16.1 g을 제조하였다.

5           **실시예 14**

상기 실시예 12와 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 2-1에서 제조한 화합물 대신 제조예 2-7에서 제조한 화합물 0.15 g을 사용하여, 담지 촉매 15.1 g을 제조하였다.

10           **실시예 15**

상기 실시예 12와 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 3에서 제조한 화합물 대신 제조예 2-5에서 제조한 화합물 0.10 g을 사용하여, 담지 촉매 16.3 g을 제조하였다.

15           **실시예 16**

상기 실시예 12와 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 3에서 제조한 화합물 대신 제조예 2-3에서 제조한 화합물 0.13 g을 사용하여, 담지 촉매 16.0 g을 제조하였다.

20           **실시예 17**

상기 실시예 12와 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 3에서 제조한 화합물 대신 제조예 2-2에서 제조한 화합물 0.17 g을 사용하여, 담지 촉매 15.4 g을 제조하였다.

25           **실시예 18**

350 mL autoclave 유리 반응기에 톨루엔 100 mL를 넣고 실리카(Grace Davison, SP2410) 10 g을 투입한 다음, 40°C로 올리면서 교반하였다. 반응기에 30 wt% 메틸알루미늄옥산(MAO)/톨루엔 용액(Albemarle 사) 25 mL를 투입하고 60°C로 승온한 다음 200 rpm으로 12시간 동안 교반하였다. 40°C로 냉각한 다음 교반을 중지하고 10분 동안 세틀링하고, 반응 용액을

디캔테이션하였다. 반응기에 톨루엔 100 mL를 투입하고 10분 동안 교반한  
 다음, 교반을 중지하고 10분 동안 세틀링시키고 톨루엔 용액을  
 디캔테이션하였다. 반응기에 톨루엔 50 mL를 투입하고 반응기 온도를  
 40°C로 승온시켰다. 250 mL Schlenk flask에 제조예 1-2에서 제조한 화합물  
 5 0.30 g, 제조예 2-4에서 제조한 화합물 0.20 g 및 제조예 2-6에서 제조한  
 화합물 0.15 g을 넣고, 톨루엔 70 mL를 투입하였다. 상기 플라스크의  
 용액을 상기 반응기에 투입하고, 200 rpm으로 90분 동안 교반하였다.  
 반응기 온도를 상온으로 냉각하고 교반을 중지한 다음, 10분 동안  
 세틀링하고 반응 용액을 디캔테이션하였다. 반응기에 헥산 100 mL를  
 10 투입하고 헥산 슬러리를 250 mL Schlenk flask로 이송하고 헥산 용액을  
 디캔테이션하였다. 상온에서 3시간 동안 감압 하에 건조하여 15.7 g의 담지  
 촉매를 제조하였다.

#### 비교예 1

15 350 mL autoclave 유리 반응기에 톨루엔 100 mL를 넣고 실리카(Grace  
 Davison, SP2410) 10 g을 투입한 다음, 40°C로 올리면서 교반하였다.  
 반응기에 30 wt% 메틸알루미늄옥산(MAO)/톨루엔 용액(Albemarle 사) 30 mL를  
 투입하고 70°C로 승온한 다음 200 rpm으로 12시간 동안 교반하였다. 40°C로  
 냉각한 다음 교반을 중지하고 10분 동안 세틀링하고, 반응 용액을  
 20 디캔테이션하였다. 반응기에 톨루엔 100 mL를 투입하고 10분 동안 교반한  
 다음, 교반을 중지하고 10분 동안 세틀링시키고 톨루엔 용액을  
 디캔테이션하였다. 반응기에 톨루엔 50 mL를 투입하고, 제조예 2-6에서  
 제조한 화합물 0.30 g과 톨루엔 30 mL를 반응기에 투입하고 200 rpm으로  
 90분 동안 교반하였다. 교반을 중지하고, 10분간 세틀링시킨 후 반응  
 25 용액을 디캔테이션하였다. 반응기에 톨루엔 30 mL를 투입하고, 제조예 2-  
 1에서 제조한 화합물 0.15 g과 톨루엔 20 mL를 반응기에 투입하고 200  
 rpm으로 90분 동안 교반하였다. 반응기 온도를 상온으로 냉각하고 교반을  
 중지한 다음, 10분 동안 세틀링하고 반응 용액을 디캔테이션하였다.  
 반응기에 헥산 100 mL를 투입하고 헥산 슬러리를 250 mL Schlenk flask로  
 30 이송하고 헥산 용액을 디캔테이션하였다. 상온에서 3시간 동안 감압 하에

건조하여 15.8 g의 담지 촉매를 제조하였다.

**비교예 2**

상기 비교예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 2-6에서 제조한 5 화합물 대신 제조예 2-3에서 제조한 화합물 0.30 g을 사용하고, 제조예 2-1에서 제조한 화합물 대신 제조예 2-3에서 제조한 화합물 0.10 g을 사용하여, 담지 촉매 15.8 g을 제조하였다.

**비교예 3**

10 상기 비교예 2와 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 2-3에서 제조한 화합물 대신 제조예 2-4에서 제조한 화합물 0.11 g을 사용하여, 담지 촉매 15.9 g을 제조하였다.

**V. 중합 실험**

15 2 L Autoclave 고압 반응기에 Teal 2 mL(1M in hexane) 및 1-헥센(1-hexene) 80 g을 투입하고, 헥산 0.6 kg을 투입한 후 500 rpm으로 교반하면서 온도를 70°C로 승온시켰다. 실시예 1 내지 18 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 담지 촉매 각각을 헥산과 함께 vial에 담아 반응기에 투입하고 추가로 헥산 0.2 kg을 투입하였다. 반응기 내부 온도가 70°C가 20 되면 에틸렌 압력 30 bar 하에서 500 rpm으로 교반하면서 1시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 얻어진 폴리머를 필터를 통하여 헥산을 1차로 제거하고, 80°C 오븐에서 3시간 동안 건조시켰다. 중합 결과를 하기 표 1 및 2에 나타내었다. 또한, 비교를 위하여, slurry loop process 중합 25 공정으로 제조된 상업용 mLLDPE인 LG 화학의 LUCENE™ SP330 및 LUCENE™ SP310도 함께 나타내었다.

**【표 1】**

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
촉매량 (mg)	50.1	50.0	50.3	29.0	30.4	32.0	21.2	22.2	23.6
활성 (gPE/gCatal)	2200	2100	2750	3220	3130	2910	3740	3620	4020
중합시간	60	60	40	40	60	60	50	50	45

(분)									
H2 투입량(mol%)	0.12	0.12	0.12	0.08	0.08	0.03	0.08	0.14	0.08
MFRR(10/2.16)	8.5	9.2	8.5	9.5	9.9	10.5	8.7	10.0	9.6
Tm(°C)	120.3	122.0	121.8	120.8	122.1	122.5	121.4	121.6	120.0
Mw(×10 <sup>4</sup> )	10.0	10.6	9.8	15.5	14.8	15.4	10.1	10.5	10.1
Mw/Mn	4.1	4.5	4.0	3.8	3.8	4.0	4.0	4.5	3.9

【표 2】

	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18
축매량 (mg)	48.1	33.0	30.9	30.7	29.1	22.0	23.6	31.0	19.8
활성 (gPE/gCat)	2600	3320	2540	2400	2780	3320	3740	3010	3800
중합시간 (분)	60	60	60	60	60	60	45	50	40
H2 투입량(mol%)	0.08	0.08	0.12	0.14	0.16	0.08	0.04	0.06	0.10
MFRR(10/2.16)	8.4	8.9	10.9	10.1	9.8	10.0	11.1	10.0	11.1
Tm(°C)	120.5	121.0	118.8	116.0	118.9	121.0	123.2	124.0	120.1
Mw(×10 <sup>4</sup> )	9.8	9.9	15.2	14.7	13.8	14.0	15.1	15.3	14.8
Mw/Mn	2.8	3.5	3.9	3.8	4.2	3.0	3.8	3.6	4.1

【표 3】

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	LUCENE™ SP330	LUCENE™ SP310
축매량 (mg)	48.1	30.0	30.9	-	-
활성 (gPE/gCat)	2000	2320	1940	-	-
중합시간(분)	55	60	45	-	-
H2 투입량(mol%)	0.10	0.06	0.12	-	-
MFRR(10/2.16)	8.3	7.8	8.0	7.7	7.2
Tm(°C)	120.5	121.0	120.0	123.0	117.0
Mw(×10 <sup>4</sup> )	11.5	12.1	15.2	13.0	11.1
Mw/Mn	2.8	3.5	3.9	2.8	2.8

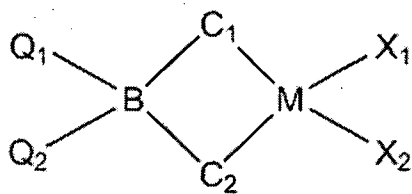
【특허청구범위】

【청구항 1】

- i) 하기 화학식 1로 표시되는 제1 촉매; 및
- ii) 하기 화학식 2로 표시되는 제2 촉매 및 하기 화학식 3으로

5 표시되는 제3 촉매로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 혼성 담지 촉매:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

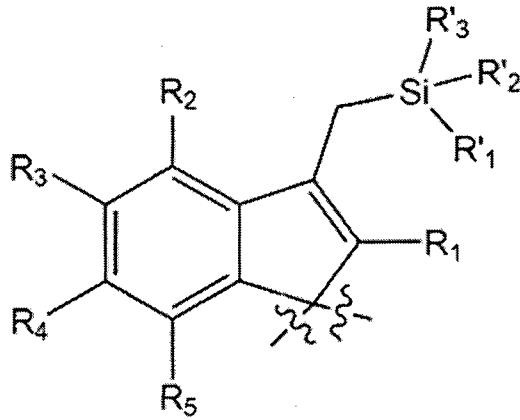
- 10 M은 4족 전이금속이고;
- B는 탄소, 실리콘 또는 게르마늄이고;
- Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>2-20</sub> 알케닐, C<sub>6-20</sub> 아릴, C<sub>7-20</sub> 알킬아릴, C<sub>7-20</sub> 아릴알킬, C<sub>1-20</sub> 알콕시, C<sub>2-20</sub> 알콕시알킬, C<sub>3-20</sub> 헤테로시클로알킬, 또는 C<sub>5-20</sub> 헤테로아릴이고; 단, Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub> 중 적어도
- 15 하나는 C<sub>2-20</sub> 알콕시알킬이고;

X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 할로젠, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>2-20</sub> 알케닐, C<sub>6-20</sub> 아릴, 니트로, 아미도, C<sub>1-20</sub> 알킬실릴, C<sub>1-20</sub> 알콕시, 또는 C<sub>1-20</sub> 술폰네이트이고;

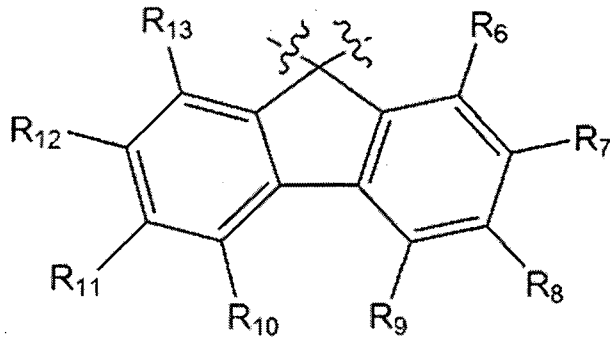
C<sub>1</sub>은 하기 화학식 2a이고,

- 20 C<sub>2</sub>는 하기 화학식 2a 또는 화학식 2b이고,

[화학식 2a]



[화학식 2b]

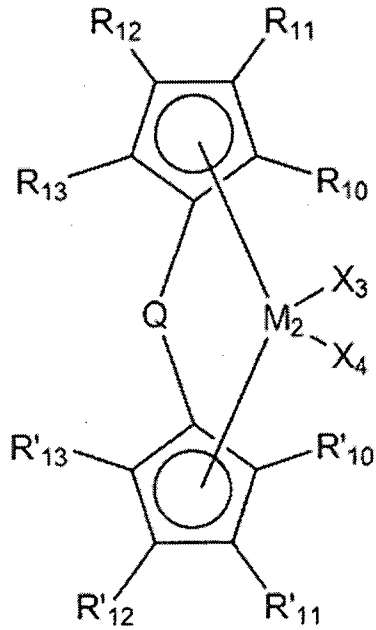


상기 화학식 2a 및 2b에서,

- 5 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>13</sub>은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>2-20</sub> 알케닐, C<sub>1-20</sub> 알킬실릴, C<sub>1-20</sub> 실릴알킬, C<sub>1-20</sub> 알콕시실릴, C<sub>1-20</sub> 에테르, C<sub>1-20</sub> 실릴에테르, C<sub>1-20</sub> 알콕시, C<sub>6-20</sub> 아릴, C<sub>7-20</sub> 알킬아릴, 또는 C<sub>7-20</sub> 아릴알킬이고,

- 10 R'<sub>1</sub> 내지 R'<sub>3</sub>은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>2-20</sub> 알케닐, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴이며,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

- R<sub>10</sub> 내지 R<sub>13</sub> 및 R'<sub>10</sub> 내지 R'<sub>13</sub>은 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>2-20</sub> 알케닐, C<sub>6-20</sub> 아릴, C<sub>7-20</sub> 알킬아릴, C<sub>7-20</sub> 아릴알킬, C<sub>2-20</sub> 알콕시알킬  
 5 또는 C<sub>1-20</sub> 아민이거나, 또는 R<sub>10</sub> 내지 R<sub>13</sub> 및 R'<sub>10</sub> 내지 R'<sub>13</sub> 중 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 1개 이상의 지방족 고리, 방향족 고리, 또는 헤테로 고리를 형성하고, 상기 지방족 고리, 방향족 고리, 또는 헤테로 고리는 비치환되거나 또는 C<sub>1-20</sub> 알킬로 치환되고;

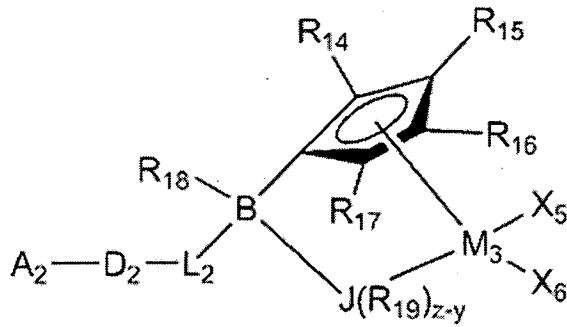
Q는 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -C(Z<sub>1</sub>)(Z<sub>2</sub>)- 또는 -Si(Z<sub>1</sub>)(Z<sub>2</sub>)-이고;

- Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>3-20</sub> 시클로알킬, C<sub>1-20</sub> 알콕시, C<sub>2-20</sub> 알콕시알킬, C<sub>6-20</sub> 아릴, C<sub>6-10</sub> 아릴옥시, C<sub>2-20</sub> 알케닐, C<sub>7-40</sub> 알킬아릴, 또는 C<sub>7-40</sub> 아릴알킬이고;

M<sub>2</sub>는 4족 전이금속이며;

- X<sub>3</sub> 및 X<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 할로젠, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>2-20</sub> 알케닐, C<sub>6-20</sub> 아릴, 니트로, 아미도, C<sub>1-20</sub> 알킬실릴, C<sub>1-20</sub> 알콕시, 또는 C<sub>1-20</sub> 술폰네이트이고;

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

M<sub>3</sub>은 4족 전이금속이고;

X<sub>5</sub> 및 X<sub>6</sub>은 각각 독립적으로 할로젠, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>2-20</sub> 알케닐, C<sub>6-20</sub> 아릴, 니트로, 아마도, C<sub>1-20</sub> 알킬실릴, C<sub>1-20</sub> 알콕시, 또는 C<sub>1-20</sub> 술폰네이트이고;

R<sub>14</sub> 내지 R<sub>19</sub>는 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>2-20</sub> 알케닐, C<sub>1-20</sub> 알콕시, C<sub>6-20</sub> 아릴, C<sub>7-20</sub> 알킬아릴, C<sub>7-20</sub> 아릴알킬, C<sub>1-20</sub> 알킬실릴, C<sub>6-20</sub> 아릴실릴, 또는 C<sub>1-20</sub> 아민이거나; 또는 상기 R<sub>14</sub> 내지 R<sub>17</sub> 중 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 1개 이상의 지방족 고리, 방향족 고리, 또는 헤테로 고리를 형성하고;

L<sub>2</sub>는 C<sub>1-10</sub> 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌이며;

D<sub>2</sub>는 -O-, -S-, -N(R)- 또는 -Si(R)(R')- 이고, 여기서 R 및 R'은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>2-20</sub> 알케닐, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴이며;

A<sub>2</sub>는 수소, 할로젠, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>2-20</sub> 알케닐, C<sub>6-20</sub> 아릴, C<sub>7-20</sub> 알킬아릴, C<sub>7-20</sub> 아릴알킬, C<sub>1-20</sub> 알콕시, C<sub>2-20</sub> 알콕시알킬, C<sub>2-20</sub> 헤테로시클로알킬, 또는 C<sub>5-20</sub> 헤테로아릴이고;

B는 탄소, 실리콘, 또는 게르마늄이고, 시클로펜타디에닐 계열 리간드와 J(R<sub>19</sub>)<sub>z-y</sub>를 공유 결합에 의해 묶어주는 다리이고;

J는 주기율표 15족 원소 또는 16족 원소이며;

z는 J 원소의 산화수이고;

y는 J 원소의 결합수이다.

25 【청구항 2】

제1항에 있어서,  
 상기 화학식 1에서,  
 M은 지르코늄이고,  
 B는 실리콘이고,

- 5         $Q_1$  및  $Q_2$ 는 각각 독립적으로  $C_{1-20}$  알킬 또는  $C_{2-20}$  알콕시알킬이고, 단,  
 $Q_1$  및  $Q_2$  중 적어도 하나는  $C_{2-20}$  알콕시알킬이고,  
 $X_1$  및  $X_2$ 는 할로젠인,  
 혼성 담지 촉매.

10    **【청구항 3】**

제2항에 있어서,  
 $Q_1$ 은 메틸이고,  $Q_2$ 는 6-tert-부톡시-헥실인,  
 혼성 담지 촉매.

15    **【청구항 4】**

제1항에 있어서,  
 상기 화학식 2a 및 2b에서,  
 $R_1$  내지  $R_{13}$ 은 수소이고,  
 $R'_1$  내지  $R'_3$ 은  $C_{1-20}$  알킬인 것을 특징으로 하는,  
 20    혼성 담지 촉매.

**【청구항 5】**

- 제4항에 있어서,  
 $R'_1$  내지  $R'_3$ 은 메틸인 것을 특징으로 하는,  
 25    혼성 담지 촉매.

**【청구항 6】**

- 제1항에 있어서,  
 상기 화학식 2에서,  
 30     $R_{10}$  내지  $R_{13}$  및  $R'_{10}$  내지  $R'_{13}$ 은 각각 독립적으로 수소,  $C_{1-20}$  알킬

또는 C<sub>2-20</sub> 알콕시알킬이거나, 또는 R<sub>10</sub> 내지 R<sub>13</sub> 및 R'<sub>10</sub> 내지 R'<sub>13</sub> 중 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 1개 이상의 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성하고, 상기 지방족 고리 또는 방향족 고리는 비치환되거나 또는 C<sub>1-20</sub> 알킬로 치환되고;

- 5 Q는 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -C(Z<sub>1</sub>)(Z<sub>2</sub>)- 또는 -Si(Z<sub>1</sub>)(Z<sub>2</sub>)-이고;
  - Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 C<sub>1-20</sub> 알킬 또는 C<sub>2-20</sub> 알콕시알킬이고;
  - M<sub>2</sub>는 지르코늄이며;
  - X<sub>3</sub> 및 X<sub>4</sub>는 할로젠인,
  - 혼성 담지 촉매.

10

**【청구항 7】**

제6항에 있어서,

R<sub>10</sub> 내지 R<sub>13</sub> 및 R'<sub>10</sub> 내지 R'<sub>13</sub>은 각각 독립적으로 수소, 메틸 또는 6-tert-부톡시-헥실이거나, 또는 R<sub>10</sub> 내지 R<sub>13</sub> 및 R'<sub>10</sub> 내지 R'<sub>13</sub> 중 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 1개 이상의 벤젠 고리 또는 사이클로헥산 고리를 형성하고, 상기 벤젠 고리는 비치환되거나 또는 tert-부톡시로 치환되고;

15

- Q는 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -C(Z<sub>1</sub>)(Z<sub>2</sub>)- 또는 -Si(Z<sub>1</sub>)(Z<sub>2</sub>)-이고;
  - Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 메틸 또는 6-tert-부톡시-헥실이고;
  - M<sub>2</sub>는 지르코늄이며;
  - 20 X<sub>3</sub> 및 X<sub>4</sub>는 클로로인,
  - 혼성 담지 촉매.

20

**【청구항 8】**

제1항에 있어서,

- 상기 화학식 3에서,
  - M<sub>3</sub>은 티타늄이고;
  - X<sub>5</sub> 및 X<sub>6</sub>은 할로젠이고;
  - R<sub>14</sub> 내지 R<sub>19</sub>는 C<sub>1-20</sub> 알킬이고;
  - L<sub>2</sub>는 C<sub>1-10</sub> 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌이며;
  - 30 D<sub>2</sub>는 -O-이고;

25

30

$A_2$ 는  $C_{1-20}$  알킬이고;  
B는 실리콘이고;  
J는 질소이며;  
z는 J 원소의 산화수이고;  
y는 J 원소의 결합수이다.

5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2015/009418**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C08F 4/64(2006.01)i, C08F 4/648(2006.01)i, C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 4/619(2006.01)i, C08F 10/00(2006.01)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)

C08F 4/64; C07F 17/00; B01J 23/06; C08F 4/642; B01J 23/00; C07F 7/00; C07F 7/10; B01J 31/12; C08F 10/00; C08F 4/648; C08F 4/6592; C08F 4/619

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above  
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) &amp; Keywords: hybrid supported catalyst, metallocene, indenyl, fluorenyl, zirconocene, olefin, polymerization

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PY	KR 10-2015-0058054 A (LG CHEM. LTD.) 28 May 2015 See claims 1-14.	1-8
PY	KR 10-2015-0066484 A (LG CHEM. LTD.) 16 June 2015 See claims 1-8.	1-8
Y	KR 10-2014-0067410 A (LG CHEM. LTD.) 05 June 2014 See claim 1; paragraph [0091].	1-8
Y	KR 10-2010-0028317 A (LG CHEM. LTD.) 12 March 2010 See claim 1.	1-8
Y	KR 10-2006-0091528 A (LG CHEM. LTD.) 21 August 2006 See claim 1.	1-8
Y	JP 10-204112 A (MITSUI CHEM. INC.) 04 August 1998 See paragraphs [0010]-[0011], [0182].	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" 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

"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

"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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 OCTOBER 2015 (16.10.2015)

Date of mailing of the international search report

**16 OCTOBER 2015 (16.10.2015)**

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,  
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2015/009418**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0058054 A	28/05/2015	NONE	
KR 10-2015-0066484 A	16/06/2015	NONE	
KR 10-2014-0067410 A	05/06/2014	NONE	
KR 10-2010-0028317 A	12/03/2010	NONE	
KR 10-2006-0091528 A	21/08/2006	CN 101119799 A EP 1850957 A1 JP 2008-530298 A US 2006-0183631 A1 WO 2006-088306 A1	06/02/2008 07/11/2007 07/08/2008 17/08/2006 24/08/2006
JP 10-204112 A	04/08/1998	NONE	

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
**C08F 4/64(2006.01)i, C08F 4/648(2006.01)i, C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 4/619(2006.01)i, C08F 10/00(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**  
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
 C08F 4/64; C07F 17/00; B01J 23/06; C08F 4/642; B01J 23/00; C07F 7/00; C07F 7/10; B01J 31/12; C08F 10/00;  
 C08F 4/648; C08F 4/6592; C08F 4/619

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌  
 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC  
 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))  
 eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 혼성 담지 촉매, 메탈로센, 인테닐, 플루오레닐, 지르코노센, 올레핀, 중합

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
PY	KR 10-2015-0058054 A (주식회사 엘지화학) 2015.05.28 청구항 1-14 참조.	1-8
PY	KR 10-2015-0066484 A (주식회사 엘지화학) 2015.06.16 청구항 1-8 참조.	1-8
Y	KR 10-2014-0067410 A (주식회사 엘지화학) 2014.06.05 청구항 1; 단락 [0091] 참조.	1-8
Y	KR 10-2010-0028317 A (주식회사 엘지화학) 2010.03.12 청구항 1 참조.	1-8
Y	KR 10-2006-0091528 A (주식회사 엘지화학) 2006.08.21 청구항 1 참조.	1-8
Y	JP 10-204112 A (MITSUI CHEM INC) 1998.08.04 단락 [0010]-[0011], [0182] 참조.	1-8

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.  대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:  
 "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌  
 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌  
 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌  
 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌  
 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌  
 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌  
 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.  
 "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.  
 "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2015년 10월 16일 (16.10.2015)	국제조사보고서 발송일 2015년 10월 16일 (16.10.2015)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0058054 A	2015/05/28	없음	
KR 10-2015-0066484 A	2015/06/16	없음	
KR 10-2014-0067410 A	2014/06/05	없음	
KR 10-2010-0028317 A	2010/03/12	없음	
KR 10-2006-0091528 A	2006/08/21	CN 101119799 A EP 1850957 A1 JP 2008-530298 A US 2006-0183631 A1 WO 2006-088306 A1	2008/02/06 2007/11/07 2008/08/07 2006/08/17 2006/08/24
JP 10-204112 A	1998/08/04	없음	