

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 6월 18일 (18.06.2020) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호
WO 2020/122561 A1

(51) 국제특허분류:

C08F 110/02 (2006.01) *C08F 2/38* (2006.01)
C08F 8/22 (2006.01) *C08L 27/06* (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01) *C08L 23/28* (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/017398

(22) 국제출원일: 2019년 12월 10일 (10.12.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2018-0158328 2018년 12월 10일 (10.12.2018) KR
10-2019-0007089 2019년 1월 18일 (18.01.2019) KR
10-2019-0163116 2019년 12월 9일 (09.12.2019) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 정철환 (**JEONG, Cheolhwan**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이시정 (**LEE, Si Jung**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 홍복기 (**HONG, Bog Ki**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박성현 (**PARK, Sunghyun**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Dae-

jeon (KR). 김선미 (**KIM, Sun Mi**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최이영 (**CHOI, Yi Young**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (**YOU ME PATENT AND LAW FIRM**); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

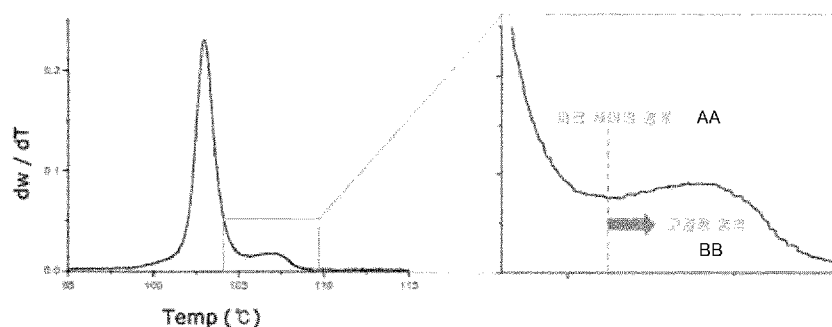
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, 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

(54) Title: POLYETHYLENE AND CHLORINATED POLYETHYLENE THEREOF

(54) 발명의 명칭: 폴리에틸렌 및 이의 염소화 폴리에틸렌

【도 1】



AA ... Boundary between peaks
BB ... High crystalline region

(57) Abstract: Polyethylene according to the present invention maintains the stable crystalline structure at a high temperature and secures excellent uniformity in chlorine distribution. Thus, by reacting same with chlorine, chlorinated polyethylene having excellent chlorine productivity and thermal stability, and, due to the inclusion of the chlorinated polyethylene, a PVC compound having improved impact strength can be manufactured.

(57) 요약서: 본 발명에 따른 폴리에틸렌은, 고온에서 안정적인 결정 구조를 유지하며 우수한 염소 분포 균일성을 확보할 수 있어, 이를 클로린과 반응시켜 염소화 생산성 및 열안정성이 우수한 염소화 폴리에틸렌과, 이를 포함하여 충격강도가 향상된 PVC 컴파운드를 제조할 수 있다.

[다음 쪽 계속]



WO 2020/122561 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

【발명의 명칭】

폴리에틸렌 및 이의 염소화 폴리에틸렌

【기술분야】**5 관련 출원들과의 상호 인용**

본 출원은 2018년 12월 10일자 한국 특허 출원 제10-2018-0158328호, 2019년 1월 18일자 한국 특허 출원 제10-2019-0007089호, 및 2019년 12월 9일자 한국 특허 출원 제10-2019-0163116호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든
10 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 고온에서 안정적인 결정 구조를 유지하며 우수한 염소 분포 균일성을 확보하여, PVC 컴파운드의 충격강도를 향상시킬 수 있도록 염소화 생산성 및 열안정성이 우수한 염소화 폴리에틸렌을 제조할 수 있는,
15 폴리에틸렌 및 이의 염소화 폴리에틸렌에 관한 것이다.

【배경기술】

폴리에틸렌과 클로린을 반응시켜 제조되는 염소화 폴리에틸렌은, 폴리에틸렌에 비하여 물리적 및 기계적 특성이 보다 개선되는 것으로
20 알려져 있으며, 특히 가혹한 외부 환경에서도 견딜 수 있기 때문에, 각종 용기, 섬유, 파이프 등 패키징 재료와 전열 재료로 사용된다.

염소화 폴리에틸렌은 일반적으로 폴리에틸렌을 현탁액 상태로 만든 다음 클로린과 반응시켜 제조하거나, 폴리에틸렌을 HCl 수용액에 넣고
25 클로린과 반응시켜 폴리에틸렌의 수소를 염소로 치환하여 제조한다.

염소화 폴리에틸렌의 특성을 충분히 발현하기 위해서는 폴리에틸렌에 균일하게 염소가 치환되어야 하는데, 이는 클로린과 반응하는 폴리에틸렌의 특성에 영향을 받는다. 특히, CPE(Chlorinated Polyethylene) 등의 염소화
30 폴리에틸렌은 PVC와 컴파운딩을 통해 파이프 및 윈도우 프로파일(Window

- Profile)의 충격보강제 등의 용도로 많이 사용되는데, 일반적으로 폴리에틸렌을 현탁액 상태에서 클로린과 반응시켜 제조하거나, 폴리에틸렌을 HCl 수용액에서 클로린과 반응시켜 제조할 수 있다. 이러한 PVC 컴파운드 제품의 경우, 우수한 충격강도가 요구되는데, 염소화 폴리에틸렌의 물성에
- 5 따라 컴파운드의 강도가 달라진다. 특히, CPE의 신율이 증가할수록 최종 제품의 충격강도가 우수하며, 이를 위해서는 HDPE 사슬 내에 염소가 균일하게 분포하는 게 바람직하다. 현재 많이 알려져 있는 범용 염소화 폴리에틸렌의 경우, 지글러-나타 촉매를 사용한 폴리에틸렌을 적용하기 때문에 분자량 분포가 넓고 초고분자 함량이 크게 나타남에 따라,
- 10 폴리에틸렌내에서 염소 분포 균일성이 떨어지며 PVC와의 컴파운딩 했을때 충격강도가 부족한 단점이 있다.

- 또한, CPE 생산시 염화, 탈산, 탈수, 건조의 과정을 거치게 되는데 HDPE의 결정 구조가 안정적으로 유지되지 못할 경우 고온의 염화 반응을
- 15 거치면서 결정 구조가 무너지고 폴리에틸렌(PE) 입자의 포어(pore)가 막힐 수 있다. 탈산 이후 과정에서는 PE 입자 내 잔류 HCl을 제거하기 위해 물을 이용한 세척이 필요한데 포어(pore)가 막혀 있을 경우 탈산 시간 지연에 따른 전체 생산 시간이 지연되어 염화 생산성이 저하된다.

- 20 이에 따라, PVC 컴파운드의 충격강도 향상을 위하여 염소화 폴리에틸렌에서 우수한 염소 분포 균일성이 요구되며, 이와 함께 염소화 공정에서 생산성 향상을 위하여 안정적인 결정 구조가 유지되는 폴리에틸렌을 제조할 수 있는 기술의 개발이 계속적으로 요구되고 있다.

25 【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

- 본 발명은 고온에서 안정적인 결정 구조를 유지하며 우수한 염소 분포 균일성을 확보하여, PVC 컴파운드의 충격강도 향상을 위하여 염소화 생산성 및 열안정성이 우수한 염소화 폴리에틸렌을 제조할 수 있는,
- 30 폴리에틸렌 및 이의 염소화 폴리에틸렌을 제공하고자 한다.

또한, 본 발명은 상기 폴리에틸렌을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

5 【기술적 해결방법】

발명의 일 구현예에 따르면, 온도 상승 용출 분별(TREF) 그래프 상에서, 피크 강도가 가장 큰 2개의 피크 사이에서 상기 2개의 피크가 나뉘는 부분 중 최소 피크 강도를 나타내는 지점의 용리 온도 이상에 해당하는 고결정 영역의 그래프 면적을, 전체 그래프 면적으로 나눈 백분율
10 값을 나타내는 고결정 영역의 비율이 12.5% 이하인, 폴리에틸렌이 제공된다.

또한, 본 발명은 상기 폴리에틸렌을 제조하는 방법을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기 폴리에틸렌과 클로린을 반응시켜 제조되는
15 염소화 폴리에틸렌을 제공한다.

【발명의 효과】

본 발명에 따른 폴리에틸렌은, 고온에서 안정적인 결정 구조를 유지하며 우수한 염소 분포 균일성을 확보하여, 이를 클로린과 반응시켜
20 염소화 생산성 및 열안정성이 우수한 염소화 폴리에틸렌을 제조할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 실시예 1-2의 폴리에틸렌에 대한 온도 상승 용출 분별(TREF) 그래프 및, 이러한 온도 상승 용출 분별(TREF)
25 그래프상에서 고결정 영역을 예시한 도면이다.

【발명의 실시를 위한 형태】

본 발명에서, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터
30 구별하는 목적으로만 사용된다.

또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

- 5 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

10

또한, 본 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

15

또한, 본 명세서에서 "중량부 (part by weight)"란 어떤 물질의 중량을 기준으로 나머지 물질의 중량을 비로 나타낸 상대적인 개념을 의미한다. 예를 들어, A 물질의 중량이 50 g이고, B 물질의 중량이 20 g이고, C 물질의 중량이 30 g으로 포함된 혼합물에서, A 물질 100 중량부 기준 B 물질 및 C 물질의 양은 각각 40 중량부 및 60 중량부인 것이다.

20

또한, "중량% (% by weight)"란 전체의 중량 중 어떤 물질의 중량의 중량을 백분율로 나타낸 절대적인 개념을 의미한다. 상기 예로 든 혼합물에서, 혼합물 전체 중량 100 % 중 A 물질, B 물질, 및 C 물질의 함량은 각각 50 중량%, 20 중량%, 30 중량%인 것이다. 이 때, 각 성분 함량의 총합은 100 중량%를 초과하지 않는다.

25

본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다.

30

그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

5 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

발명의 일 구현예에 따르면, 고온에서 안정적인 결정 구조를 유지하며 우수한 염소 분포 균일성을 확보하여, PVC 컴파운드의 충격강도를 향상시킬 수 있도록 염소화 생산성 및 열안정성이 우수한 염소화
10 폴리에틸렌을 제조할 수 있는 폴리에틸렌이 제공된다.

상기 폴리에틸렌은, 온도 상승 용출 분별(TREF) 그래프 상에서, 피크 강도가 가장 큰 2개의 피크 사이에서 상기 2개의 피크가 나뉘는 부분 중 최소 피크 강도를 나타내는 지점의 용리 온도 이상에 해당하는 고결정
15 영역의 그래프 면적을, 전체 그래프 면적으로 나눈 백분율 값을 나타내는 고결정 영역의 비율이 12.5% 이하인 것을 특징으로 한다.

일반적으로 염소화 폴리에틸렌은, 폴리에틸렌과 클로린을 반응시켜 제조되는 것으로, 폴리에틸렌의 수소 일부가 염소로 치환된 것을 의미한다.
20 폴리에틸렌의 수소가 염소로 치환되면, 수소와 염소의 원자 체적이 다르기 때문에 폴리에틸렌의 특성이 변하게 되는데, 예를 들어, 염소화 생산성 및 열안정성이 보다 증가하게 된다. 특히, 염소화 폴리에틸렌 입자의 전체 크기가 작고 균일할수록 염소가 폴리에틸렌 입자의 중심까지 침투하기 쉽기
25 이를 위하여 본 발명에 따른 폴리에틸렌은 알파전이온도가 높고 온도 상승 용출 분별(TREF) 분석에 따른 고결정 영역의 비율이 적어 보다 우수한 염소화 생산성 및 열안정성을 가질 수 있는 염소화 폴리에틸렌을 제공할 수 있다.

30 본 발명의 폴리에틸렌은 분자 구조내 고결정 영역 함량이 낮아

균일한 염소 치환을 통하여 CPE의 신율을 증대시킬 수 있는 것이 특징이다. 또한, 본 발명의 폴리에틸렌은 알파전이온도가 높아 고온에서도 결정 구조가 안정적으로 유지될 수 있다. 이를 통해, 고온에서 염화 반응 진행시 결정 구조가 유지되면서 폴리에틸렌 입자의 포어(pore) 막힘 현상을 개선함으로써

5 탈산 시간을 단축하고 염화생산성을 향상시킬 수 있다. 이로써, 본 발명의 폴리에틸렌은 염소화 생산성 및 열안정성이 우수한 염소화 폴리에틸렌을 제조할 수 있으며, 균일한 염소 치환을 통해 CPE 신율을 증가시켜 PVC 컴파운드(compound)에 충격보강재로 적용시 충격강도를 향상시킬 수 있다.

- 10 본 발명에 따른 폴리에틸렌은, 별도의 공중합체를 포함하지 않는 에틸렌 호모 중합체일 수 있다.

- 상기 폴리에틸렌은, 알파 전이 온도가 약 120 °C 이상 또는 약 120 °C 내지 약 145 °C이며, 혹은 122 °C 이상 또는 약 122 °C 내지 약 145 °C, 혹은 125 °C 이상 또는 약 125 °C 내지 약 145 °C일 수 있다. 여기서, 알파 전이 온도는 결정을 이루는 라멜라 구조는 유지되는 상태에서 결정 배열의 변화가 일어나는 온도를 의미하는 것으로, 폴리에틸렌의 열 분석을 통해 측정할 수 있다. 구체적으로, 알파 전이 온도는 DMA(Dynamic Mechanical Analyzer)를 이용해 온도를 -60 °C까지 내리고, 5분 동안 그 온도에서
- 15 유지하고, 그 다음 온도를 140 °C까지 증가시켜 $\tan\delta$ 곡선의 꼭대기를 알파전이온도로 측정하였다. 이러한 알파전이온도 전후에서의 폴리에틸렌 결정 배열의 변화가 나타나게 되는 것이며, 본 발명의 폴리에틸렌은 알파전이온도가 120 °C 이상으로 용융 온도에 가까워 결정 배열의 변화가 보다 높은 온도에서 일어난다는 것을 의미하며, 이는 염소화 공정 중
- 20 폴리에틸렌 입자의 모폴로지가 변화하기 어려운 특징을 갖는다. 이에 따라 높은 염소화 생산성을 확보할 수도 있다.

- 본 발명의 폴리에틸렌은 상술한 바와 같이 높은 알파 전이 온도와 함께, 온도 상승 용출 분별(TREF) 그래프 상에서 고결정 영역의 비율이
- 30 적은 것을 특징으로 한다.

상기 폴리에틸렌은, 온도 상승 용출 분별(TREF) 그래프 상에서 고결정 영역의 비율이 약 12.5% 이하 또는 약 5% 내지 약 12.5%로 적게 나타날 수 있다. 구체적으로, 상기 고결정 영역의 비율은 약 12% 이하 또는

5 약 5% 내지 약 12%, 혹은 약 11.8% 이하 또는 약 5% 내지 약 11.8%일 수 있다. 상기 구체적으로, 상기 고결정 영역의 비율이 낮을수록 염소 분자가 결정 내로 침투하기 수월하여 균일한 염화 반응이 일어난다는 측면에서 약 12% 이하가 되어야 한다. 다만, 고결정 영역의 비율이 과하게 낮을 경우 알파전이온도 또한 떨어질 가능성이 있다는 측면에서 상기 고결정 영역의

10 비율은 약 5% 이상이 될 수 있다.

상기 고결정 영역의 비율은, 도 1의 일 구현예로 예시된 바와 같이, 폴리에틸렌에 대한 온도 상승 용출 분별(TREF) 그래프로부터 구할 수 있다. 먼저, 폴리에틸렌에 대한 온도 상승 용출 분별(TREF) 그래프를 얻은 후에,

15 TREF 그래프 상 나오는 피크들 중에서 피크 강도가 가장 큰 2개의 피크 사이에서 상기 2개의 피크가 나뉘는 부분 중 최소 피크 강도를 나타내는 지점(최소값 부분)의 용리 온도를 고결정 영역의 기준으로 하여, 상기 최소값 부분의 용리 온도 지점을 기준, 종축으로 하여 상기 용리 온도 이상의 영역을 고결정 영역이라고 한다. 이로부터, 상기 최소값 부분의 용리

20 온도 이상에 해당하는 고결정 영역의 그래프 면적을 측정하고, 이를 전체 그래프 면적으로 나눈 백분율 값을 고결정 영역 비율(%)로 나타낸 것이다.

구체적으로, 폴리에틸렌의 온도 상승 용출 분별(TREF) 그래프는 PolymerChar사의 Agilent Technologies 7890A 기기를 통하여 얻을 수 있다. 일 예로, 20 mL의 1,2,4-트리클로로벤젠에 1.5 mg/mL의 농도로 샘플을 녹인

25 후, 30 °C에서 150 °C까지 40 °C/min의 속도로 온도를 올리며 용해시킨 후에, 35 °C까지 0.5 °C/min의 속도로 온도를 낮추며 재결정하고, 다시 140 °C까지 1 °C/min의 속도로 온도를 올리며 용출시키는 과정을 거쳐 그래프를 구할 수 있다.

이렇게 얻어진 폴리에틸렌의 온도 상승 용출 분별(TREF) 그래프는, 도 1의 일 구현예로 예시된 바와 같이, X축에 용리 온도($^{\circ}\text{C}$)를 나타내고, Y축에 해당 온도에서의 용출량(dW/dt)을 나타낸다. 이러한 온도 상승 용출 분별(TREF) 그래프상에서 나오는 두 개 피크가 나뉘는 부분에서의 온도와 같거나 이보다 높은 온도에 해당하는 그래프가 차지하는 영역을 고결정 영역이라고 한다. 즉, 두 개의 피크 사이에 최소값에 해당하는 용리 온도를 종축으로 하여, 그 이상의 온도에 해당하는 그래프의 면적을 적분한 값을, 고결정 영역의 면적이라고 할 수 있다. 이러한 고결정 영역의 면적을 전체 그래프 면적으로 나눈 백분율 값을 고결정 영역의 비율이라고 할 수 있다.

10

상기 폴리에틸렌은, 후술되는 바와 같이 특정의 메탈로센 촉매를 최적화하여 제조함으로써, 상술한 바와 같이 알파전이온도가 높고 온도 상승 용출 분별(TREF) 분석에 따른 고결정 영역의 비율이 적은 특징으로 갖는다. 이로써, 본 발명에 따른 폴리에틸렌은 염소화 폴리에틸렌 제조시, 보다

15 우수한 염소화 생산성 및 열안정성을 나타내는 특징을 갖는다.

이러한 폴리에틸렌은, 상술한 바와 같이 ASTM D 1238의 방법으로 온도 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 및 하중 5 kg 의 조건 하에서 측정된 용융 지수 MI_5 가 약 $0.1\text{ g}/10\text{min}$ 내지 약 $1.5\text{ g}/10\text{min}$, 또는 약 $0.15\text{ g}/10\text{min}$ 내지 약 $1.2\text{ g}/10\text{min}$, 또는 약 $0.18\text{ g}/10\text{min}$ 내지 약 $1.0\text{ g}/10\text{min}$, 또는 약 $0.2\text{ g}/10\text{min}$ 내지 약 $0.35\text{ g}/10\text{min}$ 일 수 있다. 상기 용융 지수 MI_5 은 MI 가 낮을수록 점도가

20 높아져 염화를 위한 고온 슬러리 상태에서 PE 입자 형태 변화가 적어 열안정성이 우수한 측면에서 약 $1.5\text{ g}/10\text{min}$ 이하가 될 수 있다. 상기 용융 지수 MI_5 은 MI 가 높을수록 점도가 낮아져 가공성이 좋아지는 측면에서 0.1

25 $\text{g}/10\text{min}$ 이상이 될 수 있다.

또한, 상기 폴리에틸렌은, 용융 흐름 지수(MFRR_{21.6/5}, ASTM D 1238의 방법으로 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, 21.6 kg 하중에서 측정한 용융 지수를 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 kg 하중에서 측정한 용융 지수로 나눈 값)가 약 10 내지 약 20, 또는 약 11

30 내지 약 18일 수 있다.

상기 폴리에틸렌의 밀도는 약 0.947 g/cm^3 내지 약 0.957 g/cm^3 또는
 약 0.948 g/cm^3 내지 약 0.954 g/cm^3 일 수 있다. 이는 폴리에틸렌의 결정
 구조의 함량이 높고 치밀하다는 것을 의미하며, 이는 염소화 공정 중 결정
 5 구조의 변화가 일어나기 어려운 특징을 갖는다.

본 발명에 따른 폴리에틸렌은 분자량 분포는 2 내지 10이며, 혹은 3
 내지 7, 혹은 3.5 내지 6일 수 있다. 이는 폴리에틸렌의 분자량 분포가
 좁다는 것을 의미한다. 분자량 분포가 넓으면 폴리에틸렌 간의 분자량
 10 차이가 크기 때문에, 염소화 반응 후 폴리에틸렌 간의 염소 함유량이 달라질
 수 있어 염소의 균일한 분포가 어렵다. 또한, 저분자량 성분이 용융되면
 유동성이 높기 때문에 폴리에틸렌 입자의 기공을 막아 염소화 생산성을
 저하시킬 수 있다. 그러나, 본 발명에서는 상기와 같은 분자량 분포를
 가지기 때문에, 염소화 반응 후 폴리에틸렌 간의 분자량 차이가 크지 않아
 15 염소가 균일하게 치환될 수 있다.

일 예로, 상기 분자량 분포(MWD, polydispersity index)는 겔 투과
 크로마토그래피(GPC, gel permeation chromatography, Waters사 제조)를
 이용하여 폴리에틸렌의 중량평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)을
 20 측정하고, 중량평균 분자량을 수평균 분자량으로 나누어 산출할 수 있다.

구체적으로, 겔투과 크로마토그래피(GPC) 장치로는 Waters PL-
 GPC220 기기를 이용하고, Polymer Laboratories PLgel MIX-B 300 mm 길이
 칼럼을 사용할 수 있다. 이때 측정 온도는 160°C 이며, 1,2,4-
 25 트리클로로벤젠(1,2,4-Trichlorobenzene)을 용매로서 사용할 수 있으며,
 유속은 1 mL/min 로 적용할 수 있다. 상기 폴리에틸렌 시료는 각각 GPC
 분석 기기 (PL-GP220)을 이용하여 BHT 0.0125% 포함된
 트리클로로벤젠(1,2,4-Trichlorobenzene)에서 160°C , 10 시간 동안 녹여
 전처리하고, 10 mg/10mL 의 농도로 조제한 다음, 200 마이크로리터(μL)의
 30 양으로 공급할 수 있다. 폴리스티렌 표준 시편을 이용하여 형성된 검정

곡선을 이용하여 Mw 및 Mn의 값을 유도할 수 있다. 폴리스티렌 표준 시편의 중량평균 분자량은 2000 g/mol, 10000 g/mol, 30000 g/mol, 70000 g/mol, 200000 g/mol, 700000 g/mol, 2000000 g/mol, 4000000 g/mol, 10000000 g/mol의 9종을 사용할 수 있다.

5

상기 폴리에틸렌은, 중량 평균 분자량이 약 160000 내지 약 260000 g/mol 이며, 혹은 약 170000 내지 약 250000 g/mol, 혹은 약 180000 내지 약 240000 g/mol일 수 있다. 이는 폴리에틸렌의 분자량이 높고 고분자량 성분의 함량이 높다는 것을 의미하며, 이는 후술할 연결 분자의 함량을 증가시키는 효과를 유발한다.

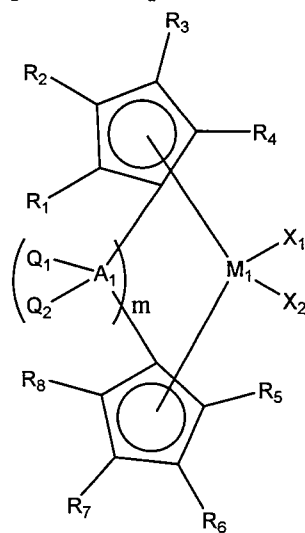
10

한편, 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상술한 바와 같은 폴리에틸렌을 제조하는 방법이 제공된다.

15

본 발명에 따른 폴리에틸렌의 제조 방법은, 하기 화학식 1로 표시되는 제1 메탈로센 화합물 1종 이상; 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 제2 메탈로센 화합물 1종 이상의 존재 하에, 에틸렌을 중합하는 단계를 포함할 수 있다.

[화학식 1]



20

상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_8 중 어느 하나 이상은 $-(CH_2)_n-OR$ 이고, 여기서, R 은 C_{1-6} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고, n 은 2 내지 6의 정수이고,

- R_1 내지 R_8 중 나머지는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{6-20} 아릴, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬로 이루어진 군에서 선택된 작용기이거나, 또는 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 C_{1-10} 의 하이드로카빌기로 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 의 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고,

- Q_1 및 Q_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알콕시알킬, C_{6-20} 아릴, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬이고;

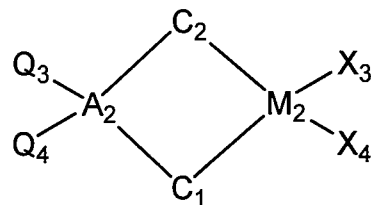
A_1 은 탄소(C), 실리콘(Si), 또는 게르마늄(Ge)이고;

M_1 은 4족 전이금속이며;

- X_1 및 X_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{6-20} 아릴, 니트로기, 아미도기, C_{1-20} 알킬실릴, C_{1-20} 알콕시, 또는 C_{1-20} 설포네이트기이고;

m 은 0 또는 1의 정수이고,

[화학식 2]



- 상기 화학식 2에서,

Q_3 및 Q_4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알콕시알킬, C_{6-20} 아릴, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬이고;

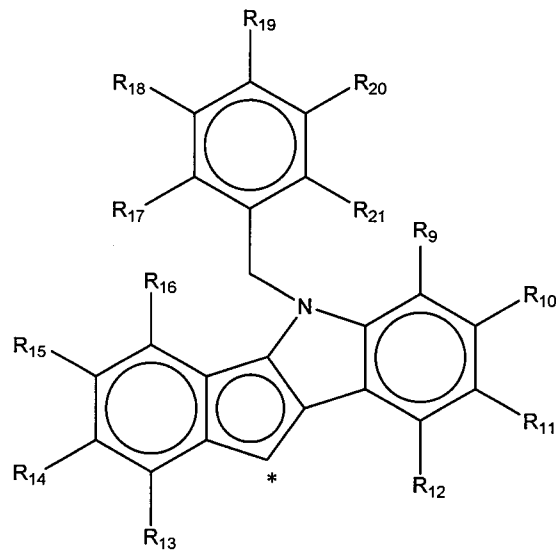
A_2 는 탄소(C), 실리콘(Si), 또는 게르마늄(Ge)이고;

- M_2 는 4족 전이금속이며;

X_3 및 X_4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{6-20} 아릴, 니트로기, 아미도기, C_{1-20} 알킬실릴, C_{1-20} 알콕시, 또는 C_{1-20} 설포네이트기이고;

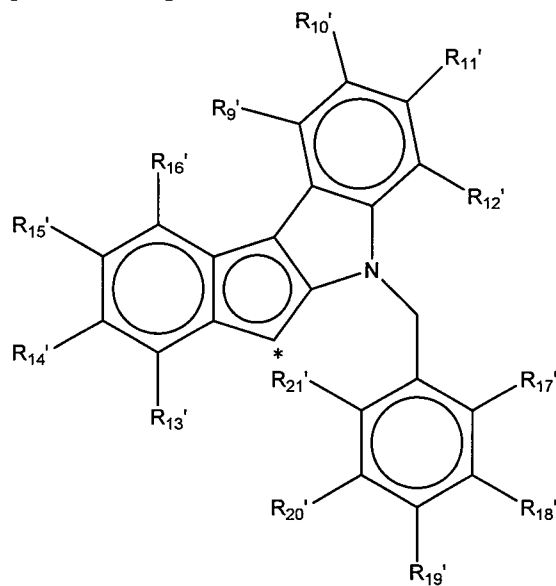
C₁ 및 C₂는 중 하나는 하기 화학식 3a 또는 화학식 3b로 표시되고,
C₁ 및 C₂는 중 나머지 하나는 하기 화학식 3c, 화학식 3d, 또는 화학식 3e로
표시되며;

[화학식 3a]

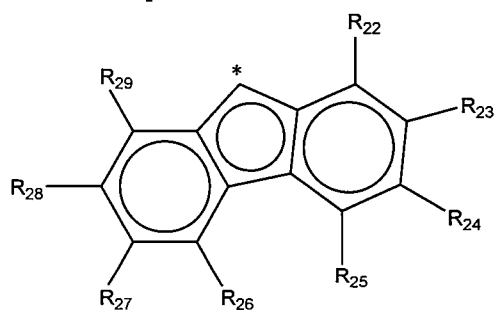


5

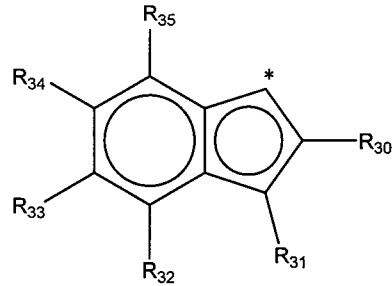
[화학식 3b]



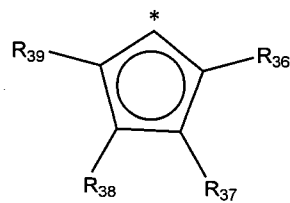
[화학식 3c]



[화학식 3d]



[화학식 3e]



5

상기 화학식 3a, 3b, 3c, 3d 및 3e에서, R_9 내지 R_{39} 및 R_{17}' 내지 R_{21}' 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 할로알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{1-20} 알킬실릴, C_{1-20} 실릴알킬, C_{1-20} 알콕시실릴, C_{1-20} 알콕시, C_{6-20} 아릴, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬이며, 단, R_{17} 내지 R_{21} 및 R_{17}' 내지 R_{21}' 중 하나 이상은 C_{1-20} 할로알킬이고,

10

R_{22} 내지 R_{39} 중 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 C_{1-10} 의 하이드로카빌기로 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 의 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

*는 A_1 및 M_1 과 결합하는 부위를 나타낸 것이다.

15

본 명세서에서 특별한 제한이 없는 한 다음 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.

할로젠(halogen)은 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 또는 요오드(I)일 수 있다.

20

하이드로카빌기는 하이드로카본으로부터 수소 원자를 제거한 형태의 1가 작용기로서, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아르알킬기, 아르알케닐기, 아르알키닐기, 알킬아릴기, 알케닐아릴기 및 알키닐아릴기

등을 포함할 수 있다. 그리고, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기는 탄소수 1 내지 20 또는 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기일 수 있다. 일례로, 하이드로카빌기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, 사이클로헥실기 등의 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬기; 또는 페닐, 비페닐, 나프틸, 안트라세닐, 페난트레닐, 또는 플루오레닐 등의 아릴기일 수 있다. 또한, 메틸페닐, 에틸페닐, 메틸비페닐, 메틸나프틸 등의 알킬아릴일 수 있으며, 페닐메틸, 페닐에틸, 비페닐메틸, 나프틸메틸 등의 아릴알킬일 수도 있다. 또한, 알릴, 알릴, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐 등의 알케닐일 수 있다.

또한, 탄소수 1 내지 20(C_{1-20})의 알킬은 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬일 수 있다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬은 탄소수 1 내지 20의 직쇄 알킬; 탄소수 1 내지 15의 직쇄 알킬; 탄소수 1 내지 5의 직쇄 알킬; 탄소수 3 내지 20의 분지쇄 또는 고리형 알킬; 탄소수 3 내지 15의 분지쇄 또는 고리형 알킬; 또는 탄소수 3 내지 10의 분지쇄 또는 고리형 알킬일 수 있다. 일례로, 상기 탄소수 1 내지 20(C_{1-20})의 알킬은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

탄소수 2 내지 20(C_{2-20})의 알케닐로는 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐을 포함하고, 구체적으로 알릴, 알릴, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

탄소수 1 내지 20(C_{1-20})의 알콕시로는 메톡시기, 에톡시, 이소프로폭시, n-부톡시, tert-부톡시, 시클로헥실옥시기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

- 탄소수 2 내지 20(C_{2-20})의 알콕시알킬기는 상술한 알킬의 1개 이상의 수소가 알콕시로 치환된 작용기이며, 구체적으로 메톡시메틸, 메톡시에틸, 에톡시메틸, iso-프로폭시메틸, iso-프로폭시에틸, iso-프로폭시프로필, iso-프로폭시헥실, tert-부톡시메틸, tert-부톡시에틸, tert-부톡시프로필, tert-부톡시헥실 등의 알콕시알킬을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

탄소수 6 내지 40(C_{6-40})의 아릴옥시로는 페녹시, 비페녹실, 나프톡시 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

- 탄소수 7 내지 40(C_{7-40})의 아릴옥시알킬기는 상술한 알킬의 1개 이상의 수소가 아릴옥시로 치환된 작용기이며, 구체적으로 페녹시메틸, 페녹시에틸, 페녹시헥실 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

- 탄소수 1 내지 20(C_{1-20})의 알킬실릴 또는 탄소수 1 내지 20(C_{1-20})의 알콕시실릴기는 $-SiH_3$ 의 1 내지 3개의 수소가 1 내지 3개의 상술한 바와 같은 알킬 또는 알콕시로 치환된 작용기이며, 구체적으로 메틸실릴, 디메틸실릴, 트라이메틸실릴, 디메틸에틸실릴, 디에틸메틸실릴 또는 디메틸프로필실릴 등의 알킬실릴; 메톡시실릴, 디메톡시실릴, 트라이메톡시실릴 또는 디메톡시에톡시실릴 등의 알콕시실릴; 메톡시디메틸실릴, 디에톡시메틸실릴 또는 디메톡시프로필실릴 등의 알콕시알킬실릴을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

- 탄소수 1 내지 20(C_{1-20})의 실릴알킬은 상술한 바와 같은 알킬의 1 이상의 수소가 실릴로 치환된 작용기이며, 구체적으로 $-CH_2-SiH_3$, 메틸실릴메틸 또는 디메틸에톡시실릴프로필 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

- 또한, 탄소수 1 내지 20(C_{1-20})의 알킬렌으로는 2가 치환기라는 것을 제외하고는 상술한 알킬과 동일한 것으로, 구체적으로 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 시클로프로필렌,

시클로부틸렌, 시클로펜틸렌, 시클로헥실렌, 시클로헵틸렌, 시클로옥틸렌 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

탄소수 6 내지 20(C_{6-20})의 아릴은 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는
5 트라이사이클릭 방향족 탄화수소일 수 있다. 일례로, 상기 탄소수 6 내지 20(C_{6-20})의 아릴은 페닐, 비페닐, 나프틸, 안트라세닐, 페난트레닐, 플루오레닐 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

탄소수 7 내지 20(C_{7-20})의 알킬아릴은 방향족 고리의 수소 중 하나
10 이상의 수소가 상술한 알킬에 의하여 치환된 치환기를 의미할 수 있다. 일례로, 상기 탄소수 7 내지 20(C_{7-20})의 알킬아릴은 메틸페닐, 에틸페닐, 메틸비페닐, 메틸나프틸 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다

상기 탄소수 7 내지 20(C_{7-20})의 아릴알킬은 상술한 알킬의 1 이상의
15 수소가 상술한 아릴에 의하여 치환된 치환기를 의미할 수 있다. 일례로, 상기 탄소수 7 내지 20(C_{7-20})의 아릴알킬은 페닐메틸, 페닐에틸, 비페닐메틸, 나프틸메틸 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

또한, 탄소수 6 내지 20(C_{6-20})의 아릴렌은 2가 치환기라는 것을
20 제외하고는 상술한 아릴과 동일한 것으로, 구체적으로 페닐렌, 비페닐렌, 나프틸렌, 안트라세닐렌, 페난트레닐렌, 플루오레닐렌 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

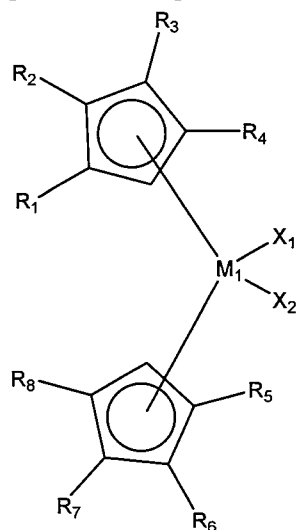
그리고, 4족 전이 금속은, 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 또는
25 러더포듐(Rf)일 수 있으며, 구체적으로 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 또는 하프늄(Hf) 일 수 있으며, 보다 구체적으로 지르코늄(Zr), 또는 하프늄(Hf)일 수 있으며, 이에만 한정되는 것은 아니다.

또한, 13족 원소는, 붕소(B), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 또는
30 탈륨(Tl)일 수 있으며, 구체적으로 붕소(B), 또는 알루미늄(Al)일 수 있으며,

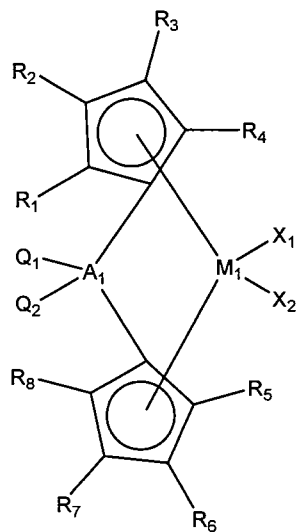
이에만 한정되는 것은 아니다.

한편, 상기 제1 메탈로센 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-4 중 어느 하나로 표시되는 것일 수 있다.

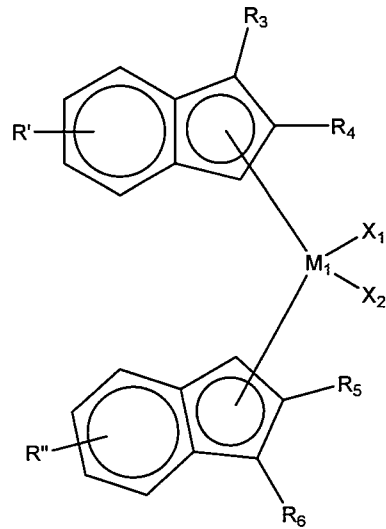
5 [화학식 1-1]



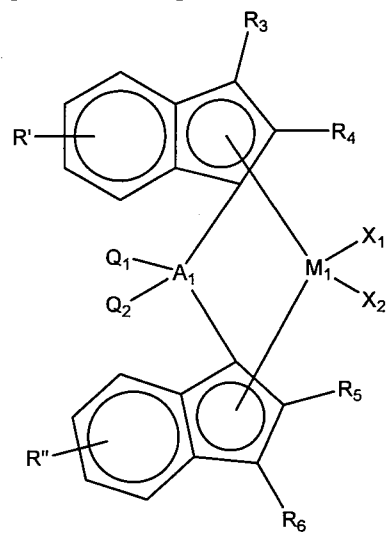
[화학식 1-2]



[화학식 1-3]



[화학식 1-4]



5

상기 화학식 1-1 내지 1-4에서, Q_1 , Q_2 , A_1 , M_1 , X_1 , X_2 , 및 R_1 내지 R_8 은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, R' 및 R'' 는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, C_{1-10} 의 하이드로카빌기이다.

- 10 구체적으로, 상기 Q_1 및 Q_2 는 각각 C_{1-3} 알킬일 수 있으며, 바람직하게는 메틸일 수 있다.

구체적으로, 상기 X_1 및 X_2 는 각각 할로젠일 수 있고, 바람직하게는 클로로일 수 있다.

구체적으로, 상기 A_1 은 실리콘(Si)일 수 있다.

구체적으로, 상기 M_1 은 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)일 수 있다.

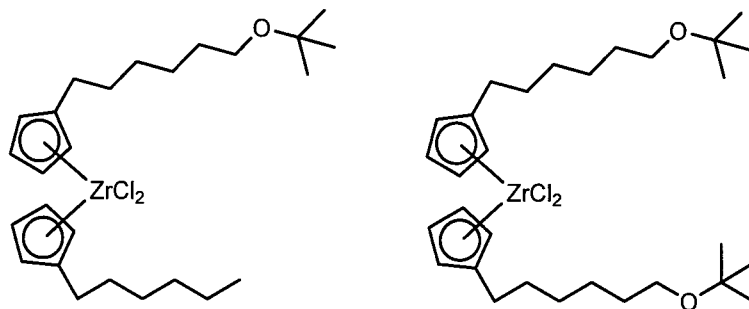
5

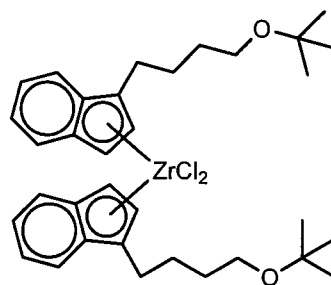
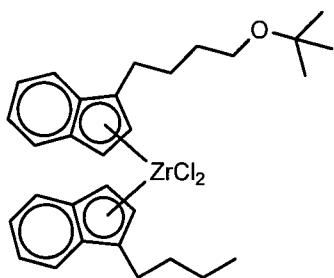
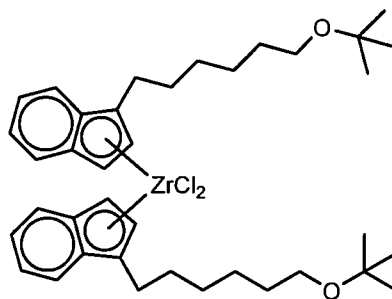
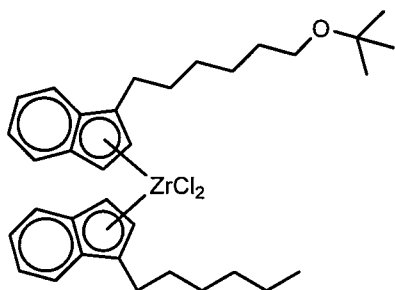
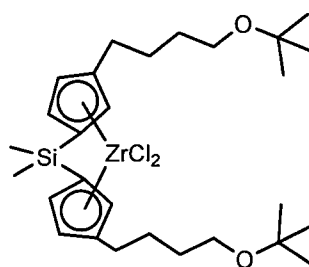
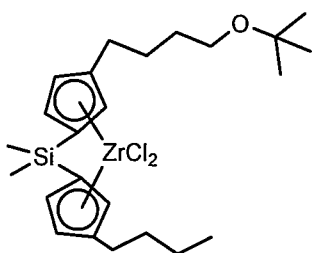
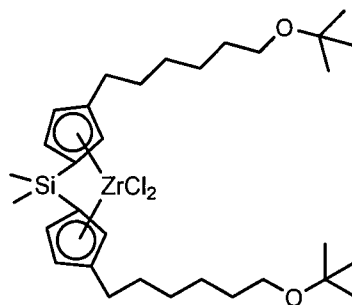
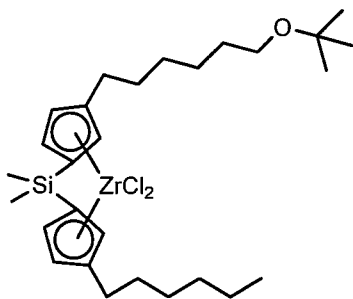
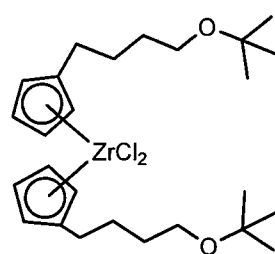
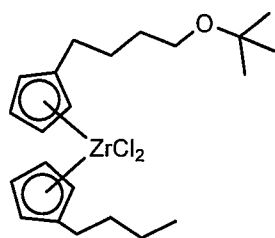
구체적으로, 상기 R_1 내지 R_8 는 각각 수소, 또는 C_{1-20} 알킬, 또는 C_{1-10} 알킬, 또는 C_{1-6} 알킬, 또는 C_{1-6} 알콕시가 치환된 C_{2-6} 알킬, 또는 C_{1-4} 알콕시가 치환된 C_{4-6} 알킬일 수 있다. 혹은, 상기 R_{32} 내지 R_{39} 중 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 C_{1-3} 로 치환된 C_{6-20} 의 지방족 또는
10 방향족 고리를 형성하는 것일 수 있다.

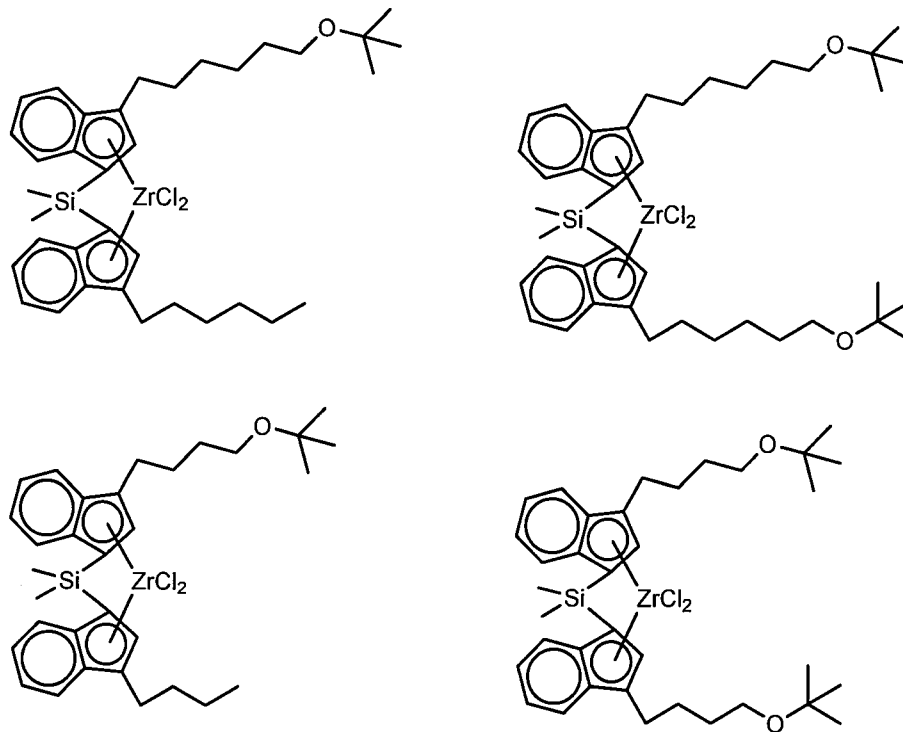
바람직하게는, 상기 R_3 및 R_6 은 각각 C_{1-6} 알킬, 또는 C_{1-6} 알콕시가 치환된 C_{2-6} 알킬이거나, 또는 각각 C_{4-6} 알킬, 또는 C_{1-4} 알콕시가 치환된 C_{4-6} 알킬일 수 있다. 일례로, 상기 R_3 및 R_6 은 n-부틸, n-펜틸, n-헥실, tert-
15 부톡시 부틸, 또는 tert-부톡시 헥실일 수 있다.

그리고, R_1 , R_2 , R_4 , R_5 , R_7 , 및 R_8 는 수소일 수 있다.

상기 화학식 1로 표시되는 화합물로는 예를 들어 하기 구조식들 중
20 하나로 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.





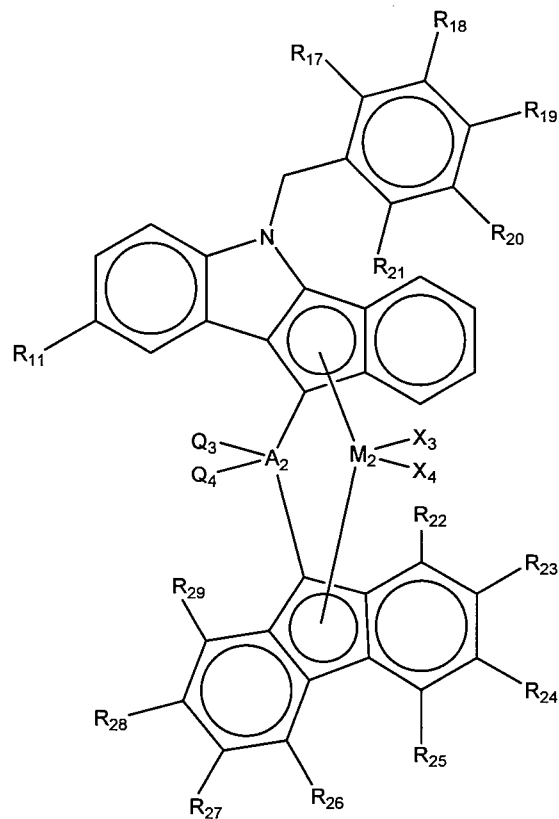


5 상기 구조식들로 표시되는 제1 메탈로센 화합물은 공지의 반응들을 응용하여 합성될 수 있으며, 보다 상세한 합성 방법은 실시예를 참고할 수 있다.

10 본 발명에 따른 폴리에틸렌의 제조 방법은, 상술한 바와 같은 화학식 1, 또는 화학식 1-1, 1-2, 1-3, 1-4로 표시되는 제1 메탈로센 화합물 1종 이상을, 후술되는 제2 메탈로센 화합물 1종 이상과 함께 사용함으로써, 폴리에틸렌의 알파전이온도가 높고 온도 상승 용출 분별(TREF) 분석에 따른 고결정 영역의 비율을 동시에 최적화하여 후술되는 CPE 공정에서 높은 생산성과 PVC 컴파운드 가공시 우수한 충격강도를 확보할 수 있다.

15 한편, 상기 제2 메탈로센 화합물은 하기 화학식 2-1로 표시되는 것일 수 있다.

[화학식 2-1]



상기 화학식 2-1에서,

- 5 Q_3 , Q_4 , A_2 , M_2 , X_3 , X_4 , R_{11} , 및 R_{17} 내지 R_{29} 는 상기 화학식 2 에서 정의한 바와 같다.

구체적으로, 상기 Q_3 및 Q_4 는 각각 C_{1-3} 알킬, 또는 C_{2-12} 알콕시알킬일 수 있으며, 바람직하게는 메틸 또는 *tert*-부톡시헥실일 수 있다.

- 10 구체적으로, 상기 X_3 및 X_4 는 각각 할로젠일 수 있고, 구체적으로는 클로로일 수 있다.

구체적으로, 상기 A_2 는 실리콘(Si)일 수 있다,

- 15 구체적으로, 상기 M_2 는 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)일 수 있으며, 바람직하게는 지르코늄(Zr)일 수 있다.

구체적으로, 상기 R_{17} 내지 R_{21} 및 $R_{17'}$ 내지 $R_{21'}$ 는 각각 수소, 또는 C_{1-6} 할로알킬일 수 있으며, 혹은 각각 수소, 또는 C_{1-3} 할로알킬일 수 있다. 일례로, R_{17} 내지 R_{20} 또는 $R_{17'}$ 내지 $R_{20'}$ 는 수소이고, R_{21} 또는 $R_{21'}$ 는 트리할로메틸, 바람직하게는 트리플루오르메틸이다.

5

구체적으로, 상기 R_{11} 및 $R_{11'}$ 는 각각 C_{1-6} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬일 수 있으며, 혹은 C_{1-3} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬일 수 있으며, 바람직하게는 메틸일 수 있다.

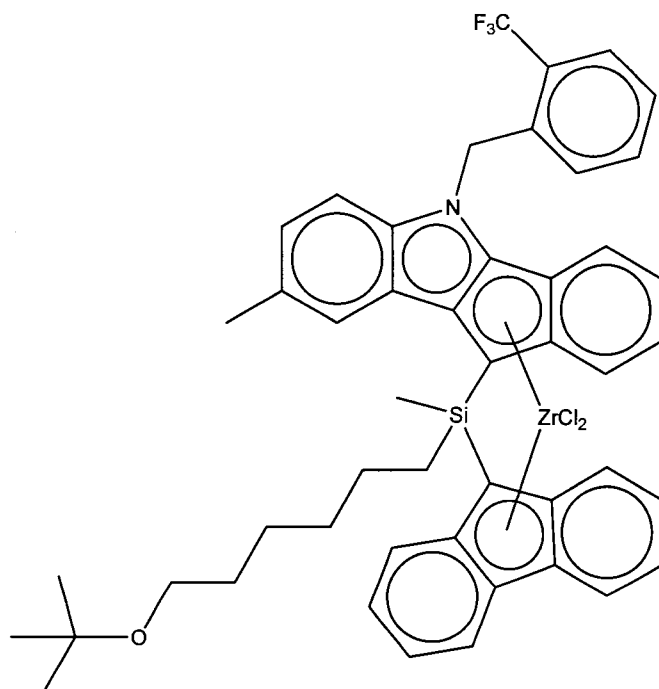
10 구체적으로, 상기 R_{22} 내지 R_{29} 은 각각 수소, 또는 C_{1-20} 알킬, 또는 C_{1-10} 알킬, 또는 C_{1-6} 알킬, 또는 C_{1-3} 알킬일 수 있다. 혹은, 상기 R_{22} 내지 R_{29} 중 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 C_{1-3} 로 치환된 C_{6-20} 의 지방족 또는 방향족 고리를 형성하는 것일 수 있다.

15 구체적으로, 상기 R_{30} 내지 R_{35} 은 각각 수소, 또는 C_{1-20} 알킬, 또는 C_{1-10} 알킬, 또는 C_{1-6} 알킬, 또는 C_{1-3} 알킬일 수 있다.

구체적으로, 상기 R_{26} 내지 R_{29} 은 각각 수소, 또는 C_{1-20} 알킬, 또는 C_{1-10} 알킬, 또는 C_{1-6} 알킬, 또는 C_{1-3} 알킬일 수 있다.

20

상기 화학식 2로 표시되는 화합물로는 예를 들어 하기 구조식으로 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.



상기 구조식으로 표시되는 제2 메탈로센 화합물은 공지의 반응들을
응용하여 합성될 수 있으며, 보다 상세한 합성 방법은 실시예를 참고할 수
5 있다.

상기 메탈로센 화합물의 제조방법은 후술하는 실시예에 구체적으로
기재하였다.

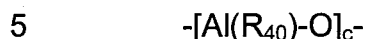
10 본 발명에서 사용되는 메탈로센 촉매는 조촉매 화합물과 함께 담체에
담지한 것일 수 있다.

본 발명에 따른 담지 메탈로센 촉매에 있어서, 상기 메탈로센
화합물을 활성화하기 위하여 담체에 함께 담지되는 조촉매로는 13족 금속을
15 포함하는 유기 금속 화합물로서, 일반적인 메탈로센 촉매 하에 올레핀을
중합할 때 사용될 수 있는 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니다.

상기 조촉매로는 13족 금속을 포함하는 유기 금속 화합물로서,
일반적인 메탈로센 촉매 하에 에틸렌을 중합할 때 사용될 수 있는 것이라면
20 특별히 한정되는 것은 아니다.

구체적으로, 상기 조촉매는 하기 화학식 4 내지 6로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다:

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

R_{40} 은 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬 또는 C_{1-20} 할로알킬이고,

c 는 2 이상의 정수이며,

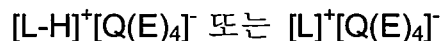
[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

D 는 알루미늄 또는 보론이고,

R_{41} 는 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, C_{1-20} 하이드로카빌 또는 할로젠으로 치환된 C_{1-20} 하이드로카빌이고,



상기 화학식 6에서,

L 은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고,

$[\text{L-H}]^+$ 는 브론스테드 산이며,



E 는 각각 독립적으로 C_{6-20} 아릴 또는 C_{1-20} 알킬이고, 여기서 상기 C_{6-20} 아릴 또는 C_{1-20} 알킬은 비치환되거나 또는 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알콕시 및 페녹시로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된다.

25

상기 화학식 4로 표시되는 화합물은, 예를 들어 개질메틸알루미늄옥산(MMAO), 메틸알루미늄옥산(MAO), 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등과 같은 알킬알루미늄옥산일 수 있다.

30 상기 화학식 5로 표시되는 알킬 금속 화합물은, 예를 들어

트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄,
 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄,
 디메틸이소부틸알루미늄, 디메틸에틸알루미늄, 디에틸클로로알루미늄,
 트리이소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리씨클로펜틸알루미늄,
 트리펜틸알루미늄, 트리이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄,
 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-
 톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드,
 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리이소부틸보론, 트리프로필보론,
 트리부틸보론 등일 수 있다.

10

상기 화학식 6으로 표시되는 화합물은, 예를 들어

트리에틸암모늄테트라페닐보론, 트리부틸암모늄테트라페닐보론,
트리메틸암모늄테트라페닐보론, 트리프로필암모늄테트라페닐보론,
15 트리에틸암모늄테트라(p-톨릴)보론, 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)보론,
트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리메틸암모늄테트라(o,p-
디메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론,
트리메틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론,
트리부틸암모늄테트라펜타플루오로페닐보론, N,N-
디에틸아닐리늄테트라페닐 보론, N,N-디에틸아닐리늄테트라페닐보론,
20 N,N-디에틸아닐리늄테트라펜타플루오로페닐보론,
디에틸암모늄테트라펜타플루오로페닐보론,
트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리메틸포스포늄테트라페닐보론,
트리에틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리부틸암모늄테트라페닐알루미늄,
트리메틸암모늄테트라페닐알루미늄,
25 트리프로필암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(p-
톨릴)알루미늄, 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)알루미늄,
트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄테트라(p-
트리플루오로메틸페닐)알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(p-
트리플루오로메틸페닐)알루미늄,트리부틸암모늄테트라펜타플루오로페닐알
30 루미늄, N,N-디에틸아닐리늄테트라페닐알루미늄, N,N-

- 디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄, N,N-
 디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐알루미늄,
 디에틸암모니움테트라펜타플루오로페닐알루미늄,
 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄,
 5 트리페닐카보니움테트라페닐보론, 트리페닐카보니움테트라페닐알루미늄,
 트리페닐카보니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론,
 트리페닐카보니움테트라펜타플루오로페닐보론 등일 수 있다.

이러한 조촉매의 담지량은 담체 1 g을 기준으로 약 5 mmol 내지 약
 10 20 mmol일 수 있다.

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

예컨대, 고온에서 건조된 실리카, 실리카-알루미나, 및 실리카-
 마그네시아 등이 사용될 수 있고, 이들은 통상적으로 Na_2O , K_2CO_3 , BaSO_4 ,
 및 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 등의 산화물, 탄산염, 황산염, 및 질산염 성분을 함유할 수
 20 있다.

상기 담체의 건조 온도는 약 200 °C 내지 약 800 °C가 바람직하고,
 약 300 °C 내지 약 600 °C가 더욱 바람직하며, 약 300 °C 내지 400 °C가
 가장 바람직하다. 상기 담체의 건조 온도가 약 200 °C 미만인 경우 수분이
 25 너무 많아서 표면의 수분과 조촉매가 반응하게 되고, 약 800 °C를 초과하는
 경우에는 담체 표면의 기공들이 합쳐지면서 표면적이 줄어들며, 또한 표면에
 하이드록시기가 많이 없어지고 실록산기만 남게 되어 조촉매와의
 반응자리가 감소하기 때문에 바람직하지 않다.

30 상기 담체 표면의 하이드록시기 양은 약 0.1 mmol/g 내지 약 10

mmol/g이 바람직하며, 약 0.5 mmol/g 내지 약 5 mmol/g일 때 더욱 바람직하다. 상기 담체 표면에 있는 하이드록시기의 양은 담체의 제조방법 및 조건 또는 건조 조건, 예컨대 온도, 시간, 진공 또는 스프레이 건조 등에 의해 조절할 수 있다.

5

상기 하이드록시기의 양이 약 0.1 mmol/g 미만이면 조촉매와의 반응자리가 적고, 약 10 mmol/g을 초과하면 담체 입자 표면에 존재하는 하이드록시기 이외에 수분에서 기인한 것일 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.

10

본 발명에 따른 담지 메탈로센 촉매에 있어서, 메탈로센 촉매에 포함되는 전체 전이금속 대 담체의 질량비는 약 1 : 10 내지 약 1 : 1000일 수 있다. 상기 질량비로 담체 및 메탈로센 화합물을 포함할 때, 최적의 형상을 나타낼 수 있다. 또한, 조촉매 화합물 대 담체의 질량비는 약 1 : 1

15 내지 약 1 : 100일 수 있다.

상기 에틸렌 중합 반응은 하나의 연속식 슬러리 중합 반응기, 루프 슬러리 반응기, 기상 반응기 또는 용액 반응기를 이용하여 진행할 수 있다.

20

특히, 본 발명에 따른 폴리에틸렌은, 상기 화학식 1로 표시되는 제1 메탈로센 화합물 1종 이상; 및 상기 화학식 2로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 제2 메탈로센 화합물 1종 이상의 존재 하에, 에틸렌을 호모 중합하여 제조할 수 있다.

25

상기 제1 메탈로센 화합물 및 상기 제2 메탈로센 화합물의 중량비(제1 메탈로센 화합물: 제2 메탈로센 화합물)는 약 40:60 내지 약 75:25, 또는 약 42:58 내지 약 65:35일 수 있다. 상기 촉매 전구체의 중량비는, PVC 컴파운드의 충격강도 향상시키며, 염소화 생산성 및 열안정성이 우수한 염소화 폴리에틸렌을 제조할 수 있도록, 좁은 입자

30 분포도를 가지고 초고분자 함량이 적은 분자 구조를 구현하는 측면에서

상술한 바와 같은 중량비가 될 수 있다.

또한, 본 발명에서 상기 폴리에틸렌은, 상술한 바와 같은 메탈로센 촉매 하에서, 수소 기체를 투입하면서 제조될 수 있다. 이때, 수소 기체는
 5 에틸렌 대비 약 30 ppm 내지 약 60 ppm, 또는 약 30 ppm 내지 약 45 ppm, 또는 약 30 ppm 내지 약 40 ppm의 함량으로 투입할 수 있다.

그리고, 상기 중합 온도는 약 25 °C 내지 약 500 °C, 바람직하게는 약 25 °C 내지 약 200 °C, 좀더 바람직하게는 약 50 °C 내지 약 150 °C일 수
 10 있다. 또한, 중합 압력은 약 1 kgf/cm² 내지 약 100 kgf/cm², 바람직하게는 약 1 kgf/cm² 내지 약 50 kgf/cm², 좀더 바람직하게는 약 5 kgf/cm² 내지 약 30 kgf/cm²일 수 있다.

상기 담지 메탈로센 촉매는 탄소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소
 15 용매, 예를 들면 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸, 및 이들의 이성질체와 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매, 디클로로메탄, 클로로벤젠과 같은 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
 20 바람직하며, 조촉매를 더 사용하여 실시하는 것도 가능하다.

한편, 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상술한 바와 같은 폴리에틸렌을 이용한 염소화 폴리에틸렌(CPE)가 제공된다.

본 발명에 따른 염소화 폴리에틸렌은, 상술한 담지 메탈로센 촉매의
 25 존재 하에서 에틸렌을 중합한 다음, 이를 클로린과 반응시켜 제조할 수 있다.

상기 클로린과의 반응은, 상기 제조한 폴리에틸렌을 물, 유화제 및 분산제로 분산시킨 후, 촉매와 클로린을 투입하여 반응시킬 수 있다.

상기 유화제로는 폴리에테르 또는 폴리알킬렌옥사이드를 사용할 수 있다. 상기 분산제로는 중합체 염 또는 유기산 중합체 염을 사용할 수 있으며, 상기 유기산으로는 메타크릴산 또는 아크릴산을 사용할 수 있다.

- 5 상기 촉매는 당업계에 사용되는 염소화 촉매를 사용할 수 있으며, 일례로 벤조일 퍼옥사이드를 사용할 수 있다. 상기 클로린은 단독으로도 사용할 수 있으나, 비활성 가스와 혼합하여 사용할 수 있다.

- 상기 염소화 반응은 약 60 °C 내지 약 150 °C, 또는 약 70 °C 내지
10 약 145 °C, 또는 약 80 °C 내지 약 140 °C에서 수행하는 것이 바람직하며, 반응시간은 약 10 분 내지 약 10 시간, 또는 약 1 시간 내지 약 9 시간, 또는 약 2 시간 내지 약 8 시간이 바람직하다.

- 상기 반응으로 제조되는 염소화 폴리에틸렌은, 중화 공정, 세정 공정
15 및/또는 건조 공정을 추가로 적용할 수 있으며, 이에 따라 분말 상의 형태로 수득할 수 있다.

- 상기 염소화 폴리에틸렌은, 상기 폴리에틸렌이 고온에서 안정적인 결정 구조를 유지하며 고결정 영역을 적게 가짐으로 인해 염소화
20 폴리에틸렌 내의 염소 분포 균일성이 우수하게 나타나며 높은 신율을 나타낸다. 예컨대, 상기 염소화 폴리에틸렌은, ASTM D-412에 의거한 방법으로 측정한 신율이 약 1000% 이상, 또는 약 1100% 이상일 수 있다. 또한, 상기 염소화 폴리에틸렌의 신율은 500 mm/min 조건 하에서 측정할 수 있다. 구체적으로, 슬러리(물 혹은 HCl 수용액) 상태로 약 60 °C 내지 약
25 150 °C 조건 하에서 상기 폴리에틸렌과 클로린을 반응시켜 상기 염소화 폴리에틸렌을 제조한 후에, ASTM D-412에 의거한 방법으로 500 mm/min 조건 하에서 측정한 신율이 약 1000% 이상일 수 있다. 일 예로, 상기 CPE 신율은, 폴리에틸렌 약 500 kg 내지 약 600 kg을 슬러리(물 혹은 HCl 수용액) 상태로 약 75 °C 내지 약 85 °C에서부터 약 120 °C 내지 약 140 °C의 최종
30 온도까지 약 15 °C/hr 내지 약 18.5 °C/hr 속도로 승온한 후에, 약 120 °C

내지 약 140 °C의 최종 온도에서 약 2 시간 내지 약 5 시간 동안 기체상의 클로린으로 염소화 반응을 수행하여 얻어진 염소화 폴리에틸렌에 대해 측정할 수 있다. 이 때, 상기 염소화 반응은 승온과 동시에 반응기 내 압력을 약 0.2 MPa 내지 약 0.4 MPa로 유지하면서 기체상의 클로린을 주입하며, 상기 클로린의 총투입량은 약 550 kg 내지 약 650 kg이 되도록 하여 수행할 수 있다.

상기 염소화 폴리에틸렌은 일례로 염소 함량이 약 20 중량% 내지 약 45 중량%, 약 31 중량% 내지 약 40 중량%, 혹은 약 33 중량% 내지 약 38 중량%일 수 있다. 여기서, 상기 염소화 폴리에틸렌의 염소 함량은 연소 이온크로마토그래피(Combustion IC, Ion Chromatography) 분석법을 이용하여 측정할 수 있다. 일례로, 상기 연소 이온크로마토그래피 분석법은 IonPac AS18 (4 x 250 mm) 컬럼이 장착된 연소 IC (ICS-5000/AQF-2100H) 장치를 사용하여, 내부 장치 온도(Inlet temperature) 900 °C, 외부 장치 온도(Outlet temperature) 1000 °C의 연소 온도에서 용리액(Eluent)로서 KOH (30.5 mM)를 사용하여 1 mL/min의 유량 조건 하에서 측정할 수 있다. 이외에 상기 염소 함량을 측정하는 장치 조건 및 측정 조건은 후술되는 시험에 2에 기재된 바와 같으며, 구체적인 설명은 생략한다.

상기 염소화 폴리에틸렌은 일례로 랜덤 염소화 폴리에틸렌일 수 있다.

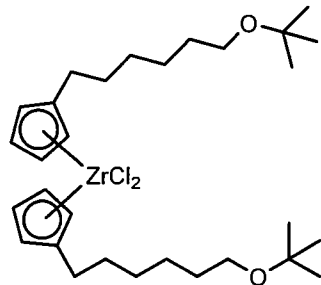
본 발명에 따라 제조된 염소화 폴리에틸렌은, 내화학적, 내후성, 난연성, 가공성 및 충격강도 보강효과 등이 우수하여 PVC 파이프 및 윈도우 프로파일(Window Profile)의 충격보강제 등으로 많이 사용된다.

또한, 본 발명에 따른 염소화 폴리에틸렌으로 PVC 성형품 등을 제조하는 방법은, 당업계의 통상적인 방법을 적용할 수 있다. 일례로, 상기 염소화 폴리에틸렌을 롤-밀 컴파운딩하고 이를 압출 가공하여 성형품을 제조할 수 있다.

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.

5 [촉매 전구체의 제조]

합성예 1: 제1 메탈로센 화합물 제조



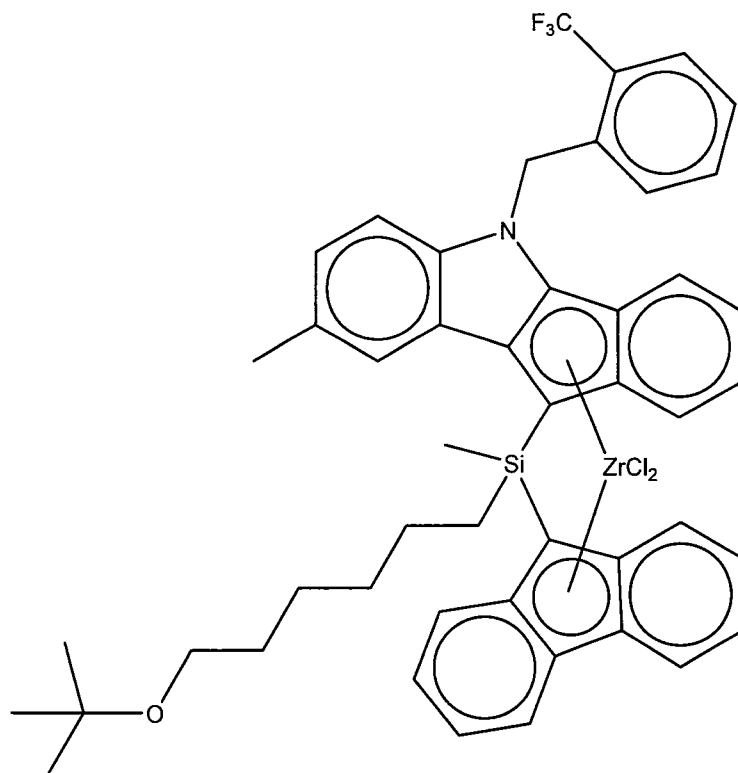
6-클로로헥사놀을 사용하여 문헌(Tetrahedron Lett. 2951(1988))에
 10 기재된 방법으로 $t\text{-butyl-O-(CH}_2\text{)}_6\text{-Cl}$ 을 제조하고, 여기에 NaCp를 반응시켜 $t\text{-butyl-O-(CH}_2\text{)}_6\text{-C}_5\text{H}_5$ 를 얻었다(수율 60%, b.p. 80 °C/0.1 mmHg).

또한, -78 °C에서 $t\text{-butyl-O-(CH}_2\text{)}_6\text{-C}_5\text{H}_5$ 를 테트라히드로퓨란(THF)에
 녹이고 $n\text{-BuLi}$ 을 천천히 가한 후, 실온으로 승온시킨 후, 8 시간 동안
 15 반응시켰다. 상기 용액을 다시 -78 °C에서 $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ (170 g, 4.50
 mmol)/THF(30 mL)의 서스펜션 용액에 상기 합성된 리튬염 용액을 천천히
 가하고 실온에서 6 시간 동안 더 반응시켰다. 모든 휘발성 물질을 진공
 건조하여 제거하고, 얻어진 오일성 액체 물질에 헥산을 가하여 필터하였다.
 필터 용액을 진공 건조한 후, 헥산을 가하여 저온(-20 °C)에서 침전물을
 20 유도하였다. 얻어진 침전물을 저온에서 걸러내어 흰색 고체 형태의 $[\text{tBu-O-(CH}_2\text{)}_6\text{-C}_5\text{H}_4\text{]}_2\text{ZrCl}_2$ 을 얻었다(수율 92%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 6.28 (t, $J=2.6$ Hz, 2H), 6.19 (t, $J=2.6$ Hz, 2H), 3.31 (t, 6.6 Hz, 2H), 2.62 (t, $J=8$ Hz), 1.7 – 1.3 (m, 8H), 1.17 (s, 9H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 135.09, 116.66, 112.28, 72.42, 61.52, 30.66, 30.31,

30.14, 29.18, 27.58, 26.00

합성예 2: 제2 메탈로센 화합물 제조

5

2-1 리간드 화합물의 제조

8-methyl-5-(2-(trifluoromethyl)benzyl)-5,10-dihydroindeno[1,2-b]indole

- 2.9 g(7.4 mmol)을 100 mL의 Hexane과 2 mL(16.8 mmol)의 MTBE (methyl tertialry butyl ether)에 녹여 2.5 M n-BuLi Hexane 용액 3.2 mL(8.1 mmol)을 dryice/acetone bath에서 적가하여 상온에서 밤새 교반하였다. 다른 250 mL
- 10 슬랭크 플라스크(schlenk flask)에 (6-tert-butoxyhexyl)dichloro(methyl)silane 2 g(7.4 mmol)를 hexane 50 mL에 녹인 후, dryice/acetone bath에서 적가하여 8-methyl-5-(2-(trifluoromethyl)benzyl)-5,10-dihydroindeno[1,2-b]indole의 리튬화
- 슬러리(lithiated slurry)를 캐놀라(cannula)를 통해 dropwise 적가하였다.
- 15 주입이 끝나 혼합물은 상온으로 천천히 올린 후 상온에서 밤새 교반하였다. 이와 동시에 fluorene 1.2 g(7.4 mmol) 또한 THF 100 mL에 녹여 2.5 M n-BuLi hexane solution 3.2 mL(8.1 mmol)를 dryice/acetone bath에서 적가하여 상온에서 밤새 교반하였다.

8-methyl-5-(2-(trifluoromethyl)benzyl)-5,10-dihydroindeno[1,2-b]indole과 (6-(tert-butoxy)hexyl)dichloro(methyl)silane과의 반응 용액(Si 용액)을 NMR 샘플링하여 반응 완료를 확인하였다.

5

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 7.74-6.49 (11H, m), 5.87 (2H, s), 4.05 (1H, d), 3.32 (2H, m), 3.49 (3H, s), 1.50-1.25(8H, m), 1.15 (9H, s), 0.50 (2H, m), 0.17 (3H, d)

10 앞서 합성 확인한 후, 상기 Si 용액에 fluorene의 lithiated solution을 dryice/acetone bath에서 천천히 적가하여 상온에서 밤새 교반하였다. 반응 후 ether/water로 추출(extraction)하여 유기층의 잔류수분을 MgSO_4 로 제거 후, 진공 감압 조건에서 용매를 제거하여 오일상의 리간드 화합물 5.5 g(7.4 mmol)을 얻었으며, ^1H -NMR에서 확인할 수 있었다.

15

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 7.89-6.53 (19H, m), 5.82 (2H, s), 4.26 (1H, d), 4.14-4.10 (1H, m), 3.19 (3H, s), 2.40 (3H, m), 1.35-1.21 (6H, m), 1.14 (9H, s), 0.97-0.9 (4H, m), -0.34 (3H, t).

20 2-2 메탈로센 화합물의 제조

상기 2-1에서 합성한 리간드 화합물 5.4 g (Mw 742.00, 7.4 mmol)을 톨루엔 80 mL, MTBE 3 mL(25.2 mmol)에 녹여 2.5 M n-BuLi hexane solution 7.1 mL(17.8 mmol)를 dryice/acetone bath에서 적가하여 상온에서 밤새 교반하였다. $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 3.0 g(8.0 mmol)를 톨루엔 80 mL를 넣어 슬러리로
25 준비하였다. $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 의 80 mL 톨루엔 슬러리를 dry ice/acetone bath에서 리간드-Li 용액을 transfer하여 상온에서 밤새 교반하였다.

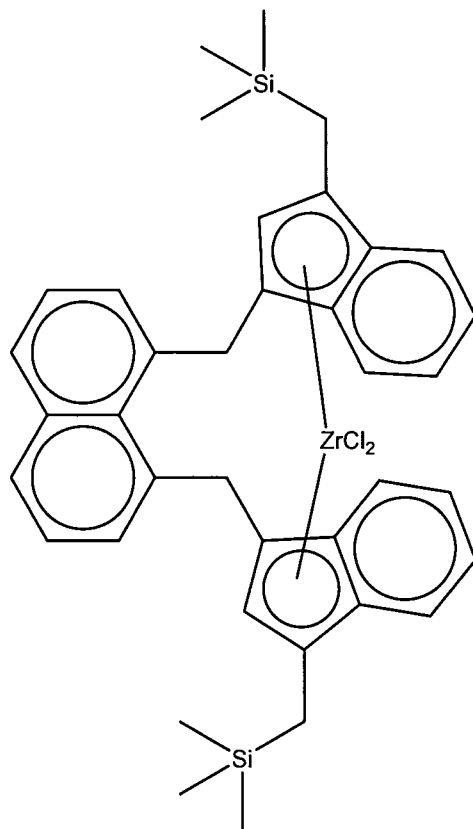
반응 혼합물을 필터하여 LiCl을 제거한 뒤, 여과액(filtrate)의 톨루엔을 진공 건조하여 제거한 후 헥산 100 mL을 넣고 1 시간 동안 sonication하였다.
30 이를 필터하여 여과된 고체(filtered solid)인 자주색의 메탈로센 화합물 3.5

g을 (yield 52 mol%) 얻었다.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 7.90-6.69 (9H, m), 5.67 (2H, s), 3.37 (2H, m), 2.56 (3H, s), 2.13-1.51 (11H, m), 1.17 (9H, s).

5

합성예 3: 제2 메탈로센 화합물 제조



3-1 리간드 화합물의 제조

- 10 1,8-비스(브로모메틸)나프탈렌 [1,8-bis(bromomethyl)naphthalene 6.3g (20 mmol)과 메틸 TMS-인덴 리튬염(methyl TMS-Indene Lithium salt) 8.3g (40 mmol)을 각각 THF 80 mL에 녹인 후, 드라이 아이스/아세톤 배스(bath)에서 적가하여 상온에서 밤새 교반하였다. 상기 교반 완료 후, 반응 결과물은 ether/water로 추출(extraction)하여 유기층의 잔류수분을 MgSO_4 로 제거 후,
- 15 진공 감압 조건에서 용매(solvent)를 제거하여 액상의 리간드 화합물 11.1 g (20 mmol, Mw 556.93 g/mol)을 얻었다.

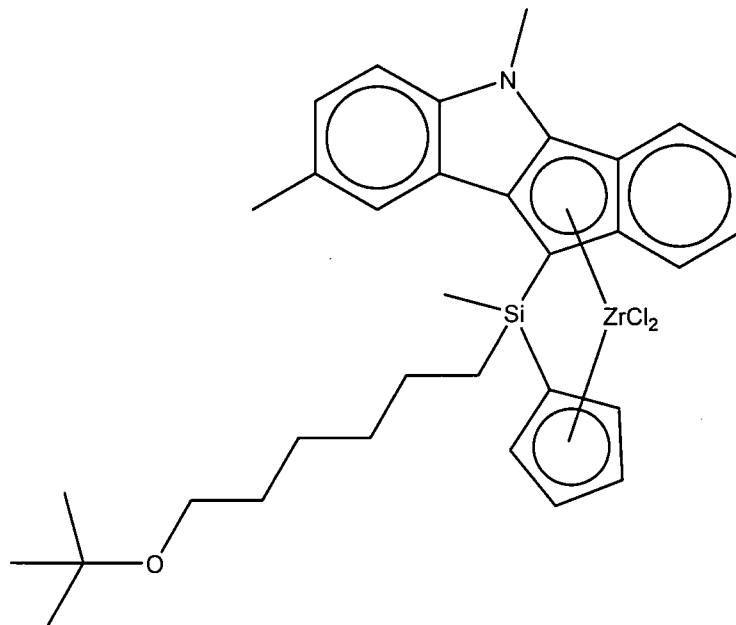
3-2 메탈로센 화합물의 제조

상기 3-1에서 합성한 리간드 화합물 11g을 톨루엔 80 mL 및 Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) 5 mL의 혼합 용매에 녹이고, 2.5 M n-부틸 리튬의 헥산 용액 16.7 mL (41.6 mmol)을 적가하여 상온에서 교반하였다. 그리고, 5 7.5 g (19.8 mmol)의 $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 를 톨루엔 80 mL에 넣어 슬러리로 준비한 후 dry ice/acetone bath에서 transfer하고 상온에서 밤새 교반하였다.

상기 교반 완료 이후, 상기 슬러리를 여과하여 LiCl을 제거하고, 여과액(filtrate)의 톨루엔을 진공 건조하여 제거한 후 헥산 100 mL을 넣고 10 시간 동안 sonication하였다. 이후 상기 슬러리를 필터하여 여과된 고체(filtered solid)인 인 메탈로센 화합물 4.5 g (yield 62.3 mol%, 노란색 고체)을 얻었다.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 8.16-6.95 (14H, m), 5.99 (2H, d), 3.99 (2H, m), 3.83 (2H, m), 3.39 (2H, m), 0.15 (18H, d)

합성예 4: 제2 메탈로센 화합물 제조



4-1 리간드 화합물의 제조

Indenoindole 유도체 3 g(10 mmol)을 100 mL의 Hexane에 녹여 2.5 M의 n-BuLi의 Hexane solution 4.4 mL(11 mmol)을 적가하여 상온에서 밤새 교반하였다. 다른 250 mL의 schlenk flask를 준비해서 glove box안에 넣고 glove box 안에서 (6-tert-butoxyhexyl)dichloro(methyl)silane 2.7 g(10 mmol)의 무게를 재서 밖으로 꺼내 hexane 50 mL에 녹인 후, lithiated slurry를 적가하였다. 주입이 끝난 혼합물은 상온으로 천천히 올린 후 밤새 교반한 반응 혼합물에 소듐 시클로펜타디엔 염(sodium Cp salt) 10 mmol을 THF 100 mL에 녹여 적가하여 상온에서 밤새 교반하였다. 반응 후 추출(extraction)하여 유기층의 잔류 수분을 MgSO_4 로 제거 후, 진공 감압 조건에서 용매를 제거하여 오일상 같은(oilic) 상태로 리간드 화합물을 얻었으며, ^1H NMR로 이를 확인하였다.

4-2 메탈로센 화합물의 제조

상기 4-1에서 합성한 리간드 화합물 7.9 mmol을 톨루엔 80 mL에 녹여 2.5M nBuLi hexane solution 6.6 mL(16.6 mmol)을 적가하여 상온에서 밤새 교반하였다. 7.9 mmol의 $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 을 톨루엔 80 mL에 슬러리로 준비하여 Ligand-Li solution을 transfer하여 교반하였다.

반응 혼합물을 filter하여 LiCl을 제거한 뒤, filtrate의 톨루엔을 진공 건조한 후 액체 상태의 촉매 1.5 g을 얻었으며, yield 23 mol%를 얻을 수 있었다.

[담지 촉매의 제조]

제조예 1: 담지 촉매의 제조

20 L의 스테인레스스틸(sus) 고압 반응기에 톨루엔 용액 5.0 kg을 넣고 반응기 온도를 40 °C로 유지하였다. 600 °C의 온도에서 12 시간 동안 진공을 가해 탈수시킨 실리카(Grace Davison사 제조, SP948) 1000 g을 반응기에 투입하고 실리카를 충분히 분산시킨 후, 합성예 1의 메탈로센 화합물 84 g을 톨루엔에 녹여 투입하고 40 °C에서 200 rpm으로 2 시간 동안 교반하여 반응시켰다. 이후 교반을 중지하고 30 분 동안 세틀링하고 반응

용액을 디캔테이션하였다.

- 반응기에 톨루엔 2.5 kg을 투입하고, 10 wt% 메틸알루미늄옥산(MAO)/톨루엔 용액 9.4 kg을 투입한 후, 40 °C에서 200 rpm으로 12 시간 동안 교반하였다. 반응 후, 교반을 중지하고 30 분 동안 세틀링하고 반응 용액을 디캔테이션하였다. 톨루엔 3.0 kg을 투입하고 10 분 동안 교반한 다음, 교반을 중지하고 30 분 동안 세틀링하고 톨루엔 용액을 디캔테이션하였다.
- 10 반응기에 톨루엔 3.0 kg을 투입하고, 합성예 2의 메탈로센 화합물 116 g을 톨루엔 용액 1 L에 녹여 반응기에 투입하고, 40 °C에서 200 rpm으로 2 시간 동안 교반하여 반응시켰다. 이 때, 상기 합성예 1의 메탈로센 화합물과 합성예 2의 메탈로센 화합물과의 비율은 중량 기준으로 42:58이 되었다. 반응기 온도를 상온으로 낮춘 후, 교반을 중지하고 30 분 동안
- 15 세틀링하고 반응 용액을 디캔테이션하였다.

반응기에 톨루엔 2.0 kg을 투입하고 10 분 동안 교반한 후, 교반을 중지하고 30 분 동안 세틀링하고 반응 용액을 디캔테이션하였다.

- 20 반응기에 헥산 3.0 kg을 투입하고 헥산 슬러리를 필터 드라이로 이송하고 헥산 용액을 필터하였다. 40 °C에서 4 시간 동안 감압 하에 건조하여 1 kg-SiO₂ 혼성 담지 촉매를 제조하였다.

비교 제조예 1: 담지 촉매의 제조

- 25 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 합성예 2의 메탈로센 화합물 대신에 합성예 3의 메탈로센 화합물을 사용하여 혼성 담지 촉매를 제조하였다.

비교 제조예 2: 담지 촉매의 제조

- 30 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 합성예 2의 메탈로센

화합물 대신에 합성예 4의 메탈로센 화합물을 사용하여 혼성 담지 촉매를 제조하였다.

[폴리에틸렌의 제조]

5 실시예 1-1

상기 제조예 1에서 제조된 담지 촉매를 단일 슬러리 중합 공정에 투입하여 고밀도 폴리에틸렌을 제조하였다.

먼저, 100 m³ 용량의 반응기에 헥산 25 ton/hr, 에틸렌 10 ton/hr, 수소 10 30 ppm(에틸렌 대비), 트리에틸알루미늄(TEAL) 10 kg/hr의 유량으로 각각 주입되고, 또한 제조예 1에 따른 혼성 담지 메탈로센 촉매가 0.5 kg/hr로 주입되었다. 이에, 상기 에틸렌은 반응기 온도 82 °C, 압력은 7.0 kg/cm² 내지 7.5 kg/cm²에서 헥산 슬러리 상태로 연속 반응시킨 다음, 용매 제거 및 드라이 공정을 거쳐 분말 형태의 고밀도 폴리에틸렌을 제조하였다.

15

실시예 1-2

상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 제조하되, 수소의 투입량을 40 ppm으로 달리하여, 분말 형태의 고밀도 폴리에틸렌을 제조하였다.

20 실시예 1-3

상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 제조하되, 수소의 투입량을 35 ppm으로 달리하여, 분말 형태의 고밀도 폴리에틸렌을 제조하였다.

비교예 1-1

25 지글러나타 촉매(Z/N, Ziegler-Natta Catalyst)를 사용하여 제조하고, 용융지수(MI₅, 190 °C, 5 kg)가 0.45 g/10min인 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 시판 제품(제품명 CE6040K, 제조사 LG Chem社)를 비교예 1-1로 준비하였다.

비교예 1-2

상기 실시예 1-2와 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 1에서 제조된 담지 촉매 대신에 비교 제조예 1에서 제조된 담지 촉매를 사용하여 분말 형태의 고밀도 폴리에틸렌을 제조하였다.

5 비교예 1-3

상기 비교예 1-2와 동일한 방법으로 제조하되, 수소의 투입량을 70 ppm으로 달리하여, 분말 형태의 고밀도 폴리에틸렌을 제조하였다.

비교예 1-4

10 상기 비교예 1-2와 동일한 방법으로 제조하되, 수소의 투입량을 50 ppm으로 달리하여, 분말 형태의 고밀도 폴리에틸렌을 제조하였다.

비교예 1-5

15 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 제조하되, 제조예1에서 제조된 담지 촉매 대신에 비교 제조예 2에서 제조된 담지 촉매를 사용하여 분말 형태의 고밀도 폴리에틸렌을 제조하였다.

시험예 1

20 실시예 및 비교예에서 제조한 폴리에틸렌에 대해 하기와 같은 방법으로 물성을 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

1) 용융지수(MI, g/10분): ASTM D 1238의 방법으로 온도 190 °C에서 각각 5 kg, 및 21.6 kg의 조건 하에서 용융지수(MI_{2.16}, MI₅, MI_{21.6})를 측정하였으며, 10분 동안 용융되어 나온 중합체의 무게(g)로 나타내었다.

25

2) 용융 흐름 지수(MFRR, MI_{21.6/5}): ASTM D 1238의 방법으로 190 °C, 21.6kg 하중에서 측정한 용융 지수를, 190 °C, 5 kg 하중에서 측정한 용융 지수로 나눈 값으로 용융 흐름 지수(MFRR, MI_{21.6/5})를 산출하였다.

3) 밀도: ASTM D 1505의 방법으로 폴리에틸렌의 밀도(g/cm^3)를 측정하였다.

- 4) 고결정 영역 비율(%): 폴리에틸렌에 대한 측정하여 온도 상승
 5 용출 분별(TREF) 그래프를 얻은 후에, TREF 그래프 상에서 나오는 피크들
 중에서 피크 강도가 가장 높은 2개의 피크가 나뉘는 부분(최소값 부분)의
 용리 온도를 고결정 영역이 시작되는 종축의 기준으로 하여, 상기 최소값
 부분의 용리 온도 이상에 해당하는 고결정 영역의 그래프 면적을 측정하고,
 이를 전체 그래프 면적으로 나눈 백분율 값을 고결정 영역 비율(%)로
 10 나타내었다. 여기서, 폴리에틸렌의 온도 상승 용출 분별(TREF) 그래프는
 PolymerChar사의 Agilent Technologies 7890 A 기기를 통하여 얻었다. 좀더
 구체적으로, 20 mL의 1,2,4-트리클로로벤젠에 1.5 mg/mL의 농도로
 폴리에틸렌 샘플을 녹인 후 30 °C에서 150 °C까지 40 °C/min의 속도로
 온도를 올리면서 용해한 후, 35 °C까지 0.5 °C/min의 속도로 온도를 낮추면서
 15 재결정하고, 다시 140 °C까지 1 °C/min의 속도로 온도를 올리면서
 용출시키는 과정을 거쳐 그래프를 획득하였다.

- 5) 알파전이온도(°C): DMA(Dynamic Mechanical Analyzer, TA 사
 제조)를 이용해 온도를 -60 °C까지 내리고, 5 분 동안 그 온도에서 유지하고,
 20 그 다음 온도를 140 °C까지 증가시켜 $\tan\delta$ 곡선의 꼭대기를 알파전이온도로
 측정하였다.

【표 1】

	실시예			비교예				
	1-1	1-2	1-3	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
축매	제조예 1	제조예 1	제조예 1	Z/N	비교 제조예 1	비교 제조예 1	비교 제조예 1	비교 제조예 2
중합시 H ₂ 투입량 (ppm)	30	40	35	-	40	70	50	30
MI ₅ (5kg, 190 °C, g/10분)	0.23	0.27	0.26	0.45	0.75	1.62	0.98	2.30
MFRR (21.6/5)	12.9	13.6	13.4	11.0	10.5	8.5	9.9	4.2
밀도 (g/cm^3)	0.949	0.949	0.950	0.951	0.951	0.951	0.950	0.948
고결정 영역	11.3	10.3	11.8	13.8	9.7	9.7	9.2	14.7

비율 (%)								
알파전이온도 (°C)	>120	>120	>120	>120	108.2	109.5	110.9	112.4

먼저, 상기 표 1에서 중합시 H₂투입량 (ppm)은 에틸렌 투입량을 기준으로 하여 수소 기체 함량을 나타낸 것이다.

- 5 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 비교예와 대비하여 실시예들은 알파 전이온도가 약 125 °C 내지 약 145 °C 정도에서 120 °C보다 높게 나타나면서도 고결정 영역의 비율이 11.8% 이하로 낮은 것을 확인할 수 있었다.

10 시험예 2

 실시예 및 비교예에서 제조한 폴리에틸렌을 사용하여 염소화 폴리에틸렌을 제조하였다.

[염소화 폴리에틸렌의 제조]

- 15 반응기에 물 5000 L와 실시예 1-1에서 제조된 고밀도 폴리에틸렌 550 kg을 투입한 다음, 분산제로 소듐 폴리메타크릴레이트, 유화제로 옥시프로필렌 및 옥시에틸렌 코폴리에테르, 촉매로 벤조일 퍼옥사이드를 넣고, 80 °C에서 132 °C까지 17.3 °C/hr 속도로 승온한 후에 최종 온도 132 °C에서 3 시간 동안 기체상의 클로린으로 염소화하였다. 이 때, 승온과
- 20 동시에 반응기 내 압력을 0.3 MPa로 유지하면서 기체상의 클로린을 주입하였으며, 상기 클로린의 총투입량은 610 kg이었다. 상기 염소화된 반응물을 NaOH에 투입하여 4 시간 동안 중화하고, 이를 다시 흐르는 물로 4 시간 동안 세정한 다음, 마지막으로 120 °C에서 건조시켜 분말 형태의 염소화 폴리에틸렌을 제조하였다.

25

 또한, 실시예 1-2 내지 1-3 및 비교예 1-1 내지 1-5에서 제조된 폴리에틸렌도, 상기와 동일한 방법으로 각각 분말 형태의 염소화 폴리에틸렌을 제조하였다.

상술한 바와 같이, 실시예 1-1 내지 1-3 및 비교예 1-1 내지 1-5에서 제조한 폴리에틸렌을 사용하여, 하기 실시예 2-1 내지 2-3 및 비교예 2-1 내지 2-5의 염소화 폴리에틸렌에 대해 하기와 같은 방법으로 물성을

5 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

1) CPE의 신율(%): ASTM D-2240에 의거한 방법으로 500 mm/min 조건 하에서 염소화 폴리에틸렌의 신율(%)를 측정하였다.

10 2) CPE의 탈산 시간(min): 염소화 폴리에틸렌 제조 과정 중 용액의 pH가 6.0 이상이 될 때까지 물을 투입하여 탈산 공정을 수행하고, 용액의 pH가 6.0 이상이 되는 시간을 기준으로 탈산 공정 시간을 측정하였다. 이때, CPE의 탈산 시간은 550 분 이하가 바람직하고, 550 분을 초과하여 길어질 경우 전체 염화 공정의 시간이 지연되어 CPE 생산성이 하락하는 문제가

15 발생할 수 있다.

【표 2】

	실시예			비교예				
	2-1	2-2	2-3	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
CPE 신율 (%)	1240	1370	1123	1100	1398	1400	1400	861
탈산시간 (min)	390	535	388	431	605	600	600	-

상기 표 2에 나타난 바와 같이, 비교예와 대비하여 실시예들은 탈산

20 시간이 현저히 감소되어 CPE 생산성이 우세할 뿐만 아니라, 염소화 이후 1123% 이상으로 높은 신율을 구현하여 PVC 컴파운드 제조시 충격강도 등을 개선하는 데도 매우 효과적임을 알 수 있다.

【청구의 범위】**【청구항 1】**

알파 전이 온도가 120 °C 이상이고,

온도 상승 용출 분별(TREF) 그래프 상에서, 피크 강도가 가장 큰

- 5 2개의 피크 사이에서 상기 2개의 피크가 나뉘는 부분 중 최소 피크 강도를 나타내는 지점의 용리 온도 이상에 해당하는 고결정 영역의 그래프 면적을, 전체 그래프 면적으로 나눈 백분율 값을 나타내는 고결정 영역의 비율이 12.5% 이하인, 폴리에틸렌.

10 **【청구항 2】**

제1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌은, 에틸렌 호모 중합체인,

폴리에틸렌.

15 **【청구항 3】**

제1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌은, 알파 전이 온도가 120 °C 내지 145 °C인,

폴리에틸렌.

20 **【청구항 4】**

제1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌은, 온도 상승 용출 분별(TREF) 그래프 상에서 고결정 영역의 비율이 5% 내지 12.5%인,

폴리에틸렌.

25

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌은, 용융 지수 MI_5 가 0.1 g/10min 내지 1.5 g/10min인,

폴리에틸렌.

30

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌은, 용융 흐름 지수(MFRR_{21.6/5}, ASTM D 1238의
 5 방법으로 190 °C, 21.6 kg 하중에서 측정한 용융 지수를 190 °C, 5 kg
 하중에서 측정한 용융 지수로 나눈 값)가 10 내지 20인,

폴리에틸렌.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

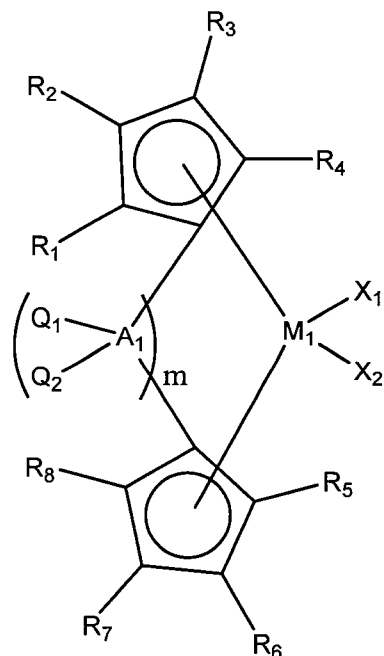
10 상기 폴리에틸렌은, 밀도가 0.947 g/cm³ 내지 0.957 g/cm³인,
 폴리에틸렌.

【청구항 8】

하기 화학식 1로 표시되는 제1 메탈로센 화합물 1종 이상; 및 하기
 15 화학식 2로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 제2 메탈로센 화합물 1종
 이상의 존재 하에, 에틸렌을 중합하는 단계를 포함하는,

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 폴리에틸렌의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_8 중 어느 하나 이상은 $-(CH_2)_n-OR$ 이고, 여기서, R 은 C_{1-6} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고, n 은 2 내지 6의 정수이고,

- R_1 내지 R_8 중 나머지는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로,
- 5 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{6-20} 아릴, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬로 이루어진 군에서 선택된 작용기이거나, 또는 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 C_{1-10} 의 하이드로카빌기로 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 의 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고,

- Q_1 및 Q_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소,
- 10 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알콕시알킬, C_{6-20} 아릴, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬이고;

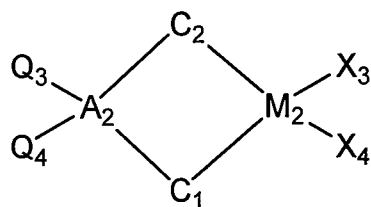
A_1 은 탄소, 실리콘, 또는 게르마늄이고;

M_1 은 4족 전이금속이며;

- X_1 및 X_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20}
- 15 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{6-20} 아릴, 니트로기, 아미도기, C_{1-20} 알킬실릴, C_{1-20} 알콕시, 또는 C_{1-20} 설포네이트기이고;

m 은 0 또는 1의 정수이고,

[화학식 2]



- 20 상기 화학식 2에서,

Q_3 및 Q_4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알콕시알킬, C_{6-20} 아릴, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬이고;

A_2 는 탄소, 실리콘, 또는 게르마늄이고;

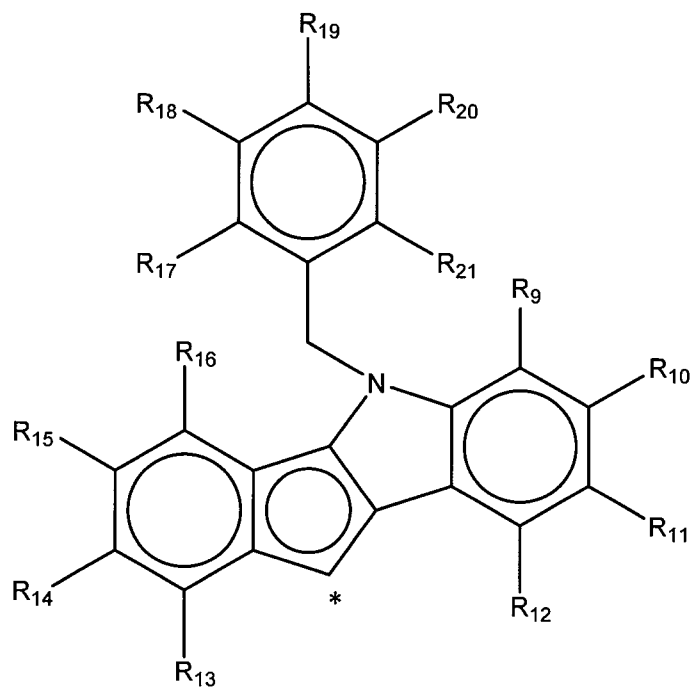
- 25 M_2 는 4족 전이금속이며;

X_3 및 X_4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{6-20} 아릴, 니트로기, 아미도기, C_{1-20} 알킬실릴, C_{1-20}

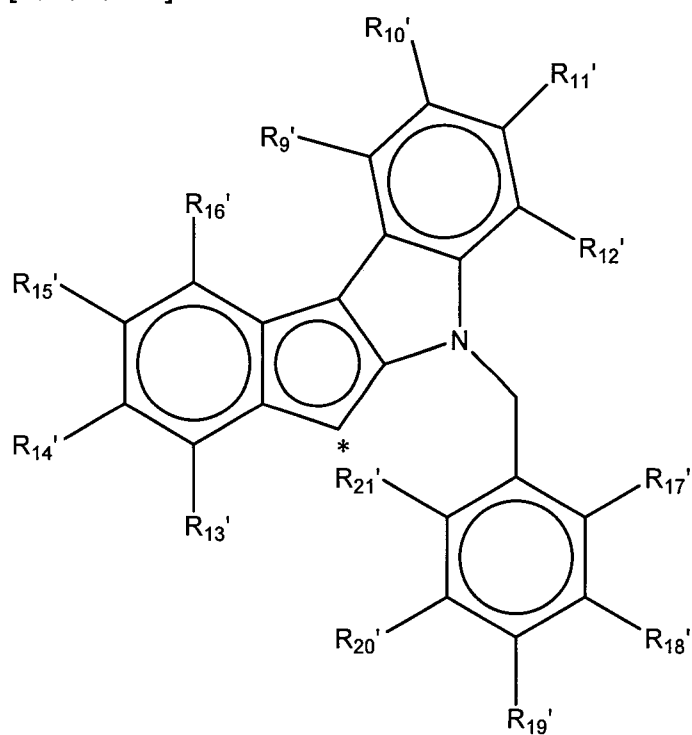
알콕시, 또는 C_{1-20} 설포네이트기이고;

C_1 및 C_2 는 중 하나는 하기 화학식 3a 또는 화학식 3b로 표시되고,
 C_1 및 C_2 는 중 나머지 하나는 하기 화학식 3c, 화학식 3d, 또는 화학식 3e로
 표시되며;

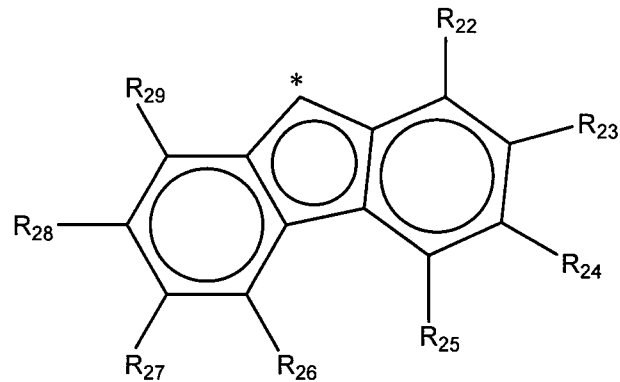
5 [화학식 3a]



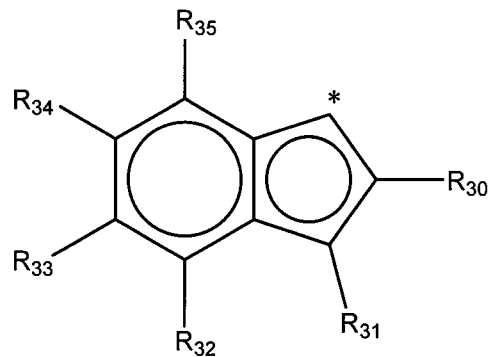
[화학식 3b]



[화학식 3c]

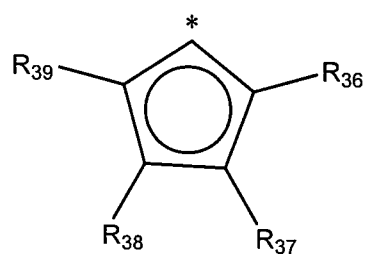


[화학식 3d]



5

[화학식 3e]



상기 화학식 3a, 3b, 3c, 3d 및 3e에서, R_9 내지 R_{39} 및 $R_{17'}$ 내지 $R_{21'}$ 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 할로알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{1-20} 알킬실릴, C_{1-20} 실릴알킬, C_{1-20} 알콕시실릴, C_{1-20} 알콕시, C_{6-20} 아릴, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬이며, 단, R_{17} 내지 R_{21} 및 $R_{17'}$ 내지 $R_{21'}$ 중 하나 이상은 C_{1-20} 할로알킬이고,

R_{22} 내지 R_{39} 중 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 C_{1-10} 의 하이드로카빌기로 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 의 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

*는 A_1 및 M_1 과 결합하는 부위를 나타낸 것이다.

【청구항 9】

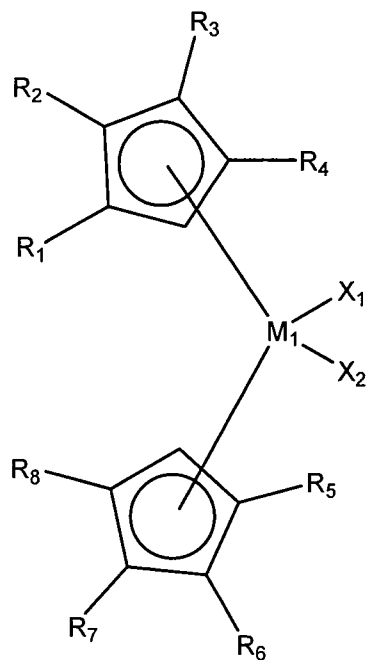
제8항에 있어서,

상기 제1 메탈로센 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-4 중 어느

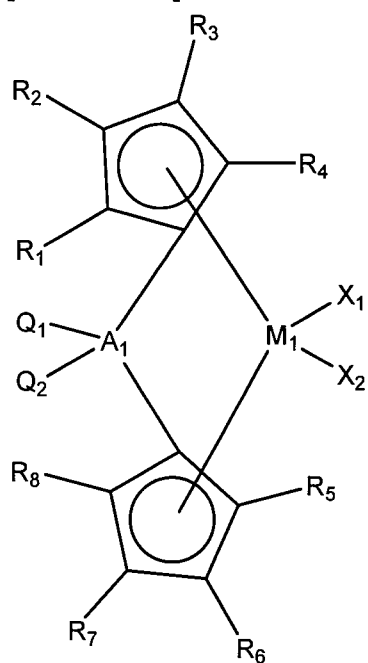
5 하나로 표시되는 것인,

폴리에틸렌의 제조 방법:

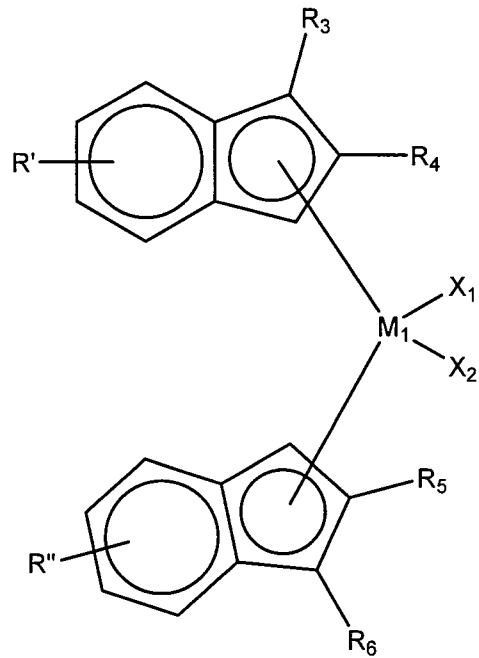
[화학식 1-1]



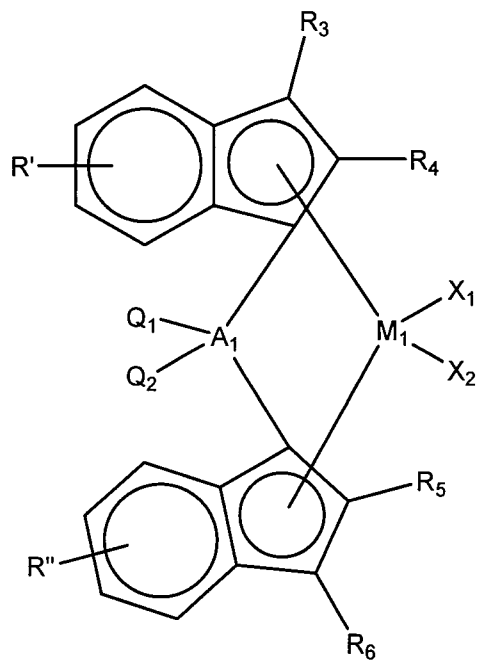
[화학식 1-2]



[화학식 1-3]



[화학식 1-4]



5

상기 화학식 1-1 내지 1-4에서,

Q_1 , Q_2 , A_1 , M_1 , X_1 , X_2 , 및 R_1 내지 R_8 은 제8항에서 정의한 바와 같고,

R' 및 R'' 는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, C_{1-10} 의 하이드로카빌기이다.

10

【청구항 10】

제8항에 있어서,

R_3 및 R_6 은 각각 C_{1-6} 알킬, 또는 C_{1-6} 알콕시가 치환된 C_{2-6} 알킬인,
폴리에틸렌의 제조 방법.

5

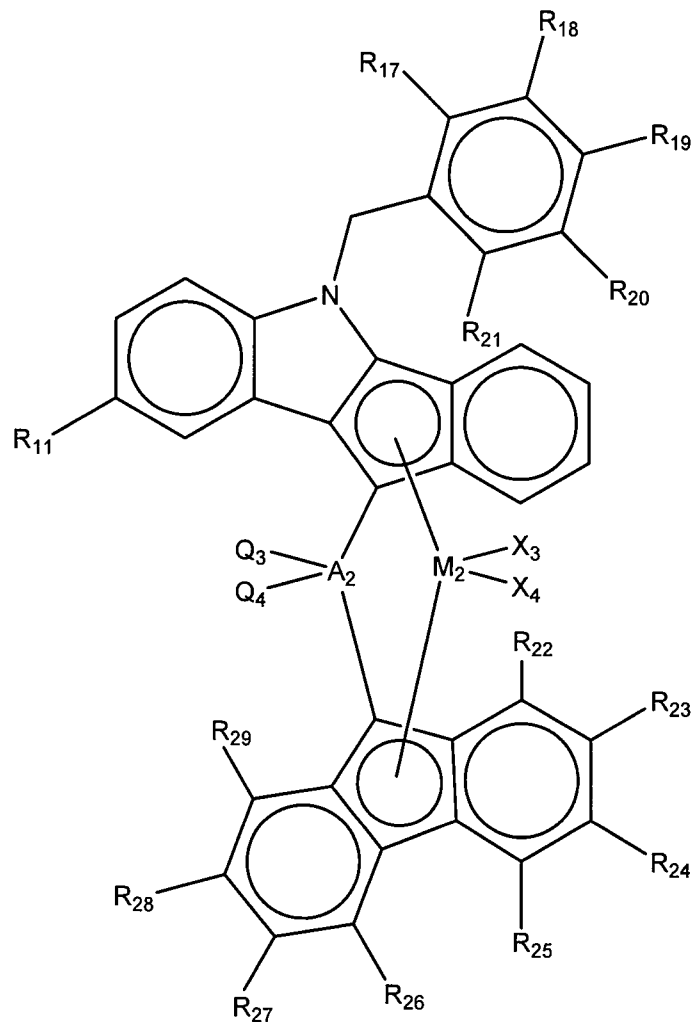
【청구항 11】

제8항에 있어서,

상기 제2 메탈로센 화합물은 하기 화학식 2-1로 표시되는 것인,
폴리에틸렌의 제조 방법:

10

[화학식 2-1]



상기 화학식 2-1에서,

Q_3 , Q_4 , A_2 , M_2 , X_3 , X_{24} , R_{11} , 및 R_{17} 내지 R_{29} 는 제8항에서 정의한 바와 같다.

【청구항 12】

- 5 제8항에 있어서,
 R_{17} 내지 R_{21} 및 $R_{17'}$ 내지 $R_{21'}$ 은 각각 수소, 또는 C_{1-6} 할로알킬인,
 폴리에틸렌의 제조 방법.

【청구항 13】

- 10 제8항에 있어서,
 상기 제1 메탈로센 화합물 및 상기 제2 메탈로센 화합물의 중량비는
 40:60 내지 75:25인,
 폴리에틸렌의 제조 방법.

15 **【청구항 14】**

- 제8항에 있어서,
 상기 중합 단계는, 에틸렌 함량 기준으로 수소 기체 30 ppm 내지 60
 ppm으로 투입하는 것으로 이뤄지는,
 폴리에틸렌의 제조 방법.

20

【청구항 15】

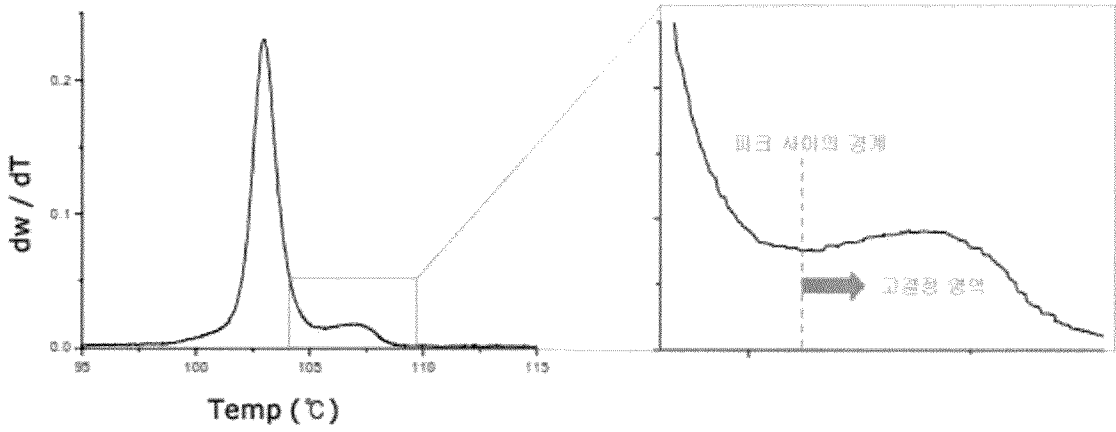
- 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 폴리에틸렌과 클로린을 반응시켜
 제조되는, 염소화 폴리에틸렌.

25 **【청구항 16】**

- 제15항에 있어서,
 상기 염소화 폴리에틸렌은, ASTM D-412에 의거한 방법으로 측정한
 신율이 1000% 이상인,
 염소화 폴리에틸렌.

【도면】

【도 1】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/017398

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 110/02(2006.01)i, C08F 8/22(2006.01)i, C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 4/659(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i, C08L 27/06(2006.01)i, C08L 23/28(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 110/02; C07F 17/00; C08F 004/44; C08F 10/02; C08F 210/16; C08F 8/18; C08F 8/20; C08F 8/22; C08L 23/08; C08L 27/24; C08F 4/6592; C08F 2/38; C08L 27/06; C08L 23/28

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), STN (Registry, Caplus), Google & Keywords: chlorinated polyethylene, metallocene catalyst, indenoindole derivative

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99-50316 A1 (THE B.F. GOODRICH COMPANY) 07 October 1999 See claims 1-8; page 6, lines 19-22; tables 2, 4, 6.	1-7, 15-16
Y		8-14
Y	KR 10-2016-0123123 A (LG CHEM, LTD.) 25 October 2016 See claims 1, 8; paragraphs [0109], [0119]-[0130]; tables 1-2.	8-14
A	KR 10-2009-0088620 A (SAMSUNG TOTAL PETROCHEMICALS CO., LTD.) 20 August 2009 See claims 1-4.	1-16
A	KR 10-1723774 B1 (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) 18 April 2017 See the entire document.	1-16
A	US 2005-0085602 A1 (NAGY, S. et al.) 21 April 2005 See the entire document.	1-16



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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 APRIL 2020 (02.04.2020)

Date of mailing of the international search report

03 APRIL 2020 (03.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/017398

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 99-50316 A1	07/10/1999	EP 1084158 A1	21/03/2001
		EP 1084158 B1	20/08/2003
		JP 2002-509952 A	02/04/2002
		JP 4291512 B2	08/07/2009
		US 6124406 A	26/09/2000
		US 6204334 B1	20/03/2001
		US 6313229 B1	06/11/2001
KR 10-2016-0123123 A	25/10/2016	CN 106661160 A	10/05/2017
		EP 3162820 A1	03/05/2017
		JP 2018-512457 A	17/05/2018
		JP 6470834 B2	13/02/2019
		US 10323110 B2	18/06/2019
		US 2017-0233511 A1	17/08/2017
		WO 2016-167601 A1	20/10/2016
KR 10-2009-0088620 A	20/08/2009	None	
KR 10-1723774 B1	18/04/2017	CN 109496219 A	19/03/2019
		EP 3492498 A1	05/06/2019
		JP 2019-523325 A	22/08/2019
		US 2019-0169323 A1	06/06/2019
		WO 2018-021656 A1	01/02/2018
US 2005-0085602 A1	21/04/2005	CN 100455606 C	28/01/2009
		CN 1867594 A	22/11/2006
		EP 1678215 A1	12/07/2006
		EP 1678215 B1	27/08/2008
		US 6958377 B2	25/10/2005
		WO 2005-040237 A1	06/05/2005

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 110/02(2006.01)i, C08F 8/22(2006.01)i, C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 4/659(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i, C08L 27/06(2006.01)i, C08L 23/28(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 110/02; C07F 17/00; C08F 004/44; C08F 10/02; C08F 210/16; C08F 8/18; C08F 8/20; C08F 8/22; C08L 23/08; C08L 27/24; C08F 4/6592; C08F 2/38; C08L 27/06; C08L 23/28

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), STN(Registry, Caplus), Google & 키워드: 염소화 폴리에틸렌(chlorinated polyethylene), 메탈로센 촉매(metallocene catalyst), 인데노인돌 유도체(indenoindole derivative)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 99-50316 A1 (THE B.F. GOODRICH COMPANY) 1999.10.07 청구항 1-8; 페이지 6, 라인 19-22; 표 2, 4, 6	1-7, 15-16
Y		8-14
Y	KR 10-2016-0123123 A (주식회사 엘지화학) 2016.10.25 청구항 1, 8; 단락 [0109], [0119]-[0130]; 표 1-2	8-14
A	KR 10-2009-0088620 A (삼성토탈 주식회사) 2009.08.20 청구항 1-4	1-16
A	KR 10-1723774 B1 (한화케미칼 주식회사) 2017.04.18 전문	1-16
A	US 2005-0085602 A1 (NAGY, S. 등) 2005.04.21 전문	1-16

☐ 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

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 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

2020년 04월 02일 (02.04.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 04월 03일 (03.04.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 99-50316 A1	1999/10/07	EP 1084158 A1 EP 1084158 B1 JP 2002-509952 A JP 4291512 B2 US 6124406 A US 6204334 B1 US 6313229 B1	2001/03/21 2003/08/20 2002/04/02 2009/07/08 2000/09/26 2001/03/20 2001/11/06
KR 10-2016-0123123 A	2016/10/25	CN 106661160 A EP 3162820 A1 JP 2018-512457 A JP 6470834 B2 US 10323110 B2 US 2017-0233511 A1 WO 2016-167601 A1	2017/05/10 2017/05/03 2018/05/17 2019/02/13 2019/06/18 2017/08/17 2016/10/20
KR 10-2009-0088620 A	2009/08/20	없음	
KR 10-1723774 B1	2017/04/18	CN 109496219 A EP 3492498 A1 JP 2019-523325 A US 2019-0169323 A1 WO 2018-021656 A1	2019/03/19 2019/06/05 2019/08/22 2019/06/06 2018/02/01
US 2005-0085602 A1	2005/04/21	CN 100455606 C CN 1867594 A EP 1678215 A1 EP 1678215 B1 US 6958377 B2 WO 2005-040237 A1	2009/01/28 2006/11/22 2006/07/12 2008/08/27 2005/10/25 2005/05/06