(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019 년 7 월 4 일 (04.07.2019)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2019/132471 A1

(51) 국제특허분류:
C08F 210/16 (2006.01) *C08F 4/6592* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/016575

(22) 국제출원일: 2018 년 12 월 24 일 (24.12.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0179657 2017 년 12 월 26 일 (26.12.2017) KR

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

(72) 발명자: **박상은 (PARK, Sang Eun)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **이은정 (LEE, Eun Jung)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **주현진 (JU, Hyun Jin)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **박인성 (PARK, In Sung)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **배경복 (BAE, Kyung Bok)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **이충훈 (LEE, Choong Hoon)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP)**; 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, 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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: OLEFIN-BASED POLYMER

(54) 발명의 명칭: 올레핀계 중합체

(57) Abstract: The present invention relates to an olefin-based polymer, of which (1) the density (d) is 0.85-0.90 g/cc, (2) the melt index (MI, conditions of 190°C and 2.16 kg load) is 0.1-15 g/10 min, (3) the density and melting temperature (Tm) satisfy mathematical formula 1, Tm = a ×d-b (2350 < a <2500, 1900 < b < 2100), and (4) the ratio (hardness/Tm) of hardness (Shore A) to melting temperature (Tm) is 1.0-1.3. The olefin-based polymer according to the present invention, which is a low-density olefin-based polymer, has improved hardness, and thus exhibits excellent anti-blocking characteristics.

(57) 요약서: 본 발명은 (1) 밀도(d)가 0.85 g/cc 내지 0.90 g/cc이고, (2) 용융지수(Melt Index, MI, 190°C, 2.16 kg 하중 조건)가 0.1 g/10분 내지 15 g/10분이고, (3) 밀도 및 용융 온도(Tm)가 수학식 1, Tm = a×d-b (2350 < a <2500, 1900 < b < 2100)을 만족하며, (4) 용융 온도(Tm)에 대한 경도(쇼어 A)의 비(경도/Tm)가 1.0 내지 1.3인, 올레핀계 중합체에 관한 것으로, 본 발명에 따른 올레핀계 중합체는 저밀도 올레핀계 중합체로서 향상된 경도를 가지므로 우수한 안티 블로킹 특성을 나타낸다.

WO 2019/132471 A1

명세서

발명의 명칭: 올레핀계 중합체

기술분야

[1] [관련출원과의 상호 인용]

[2] 본 출원은 2017년 12월 26일자 한국 특허 출원 제10-2017-0179657호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] [기술분야]

[4] 본 발명은 올레핀계 중합체에 관한 것으로, 구체적으로는 경도 향상을 통해 블로킹 특성이 향상된 저밀도 올레핀계 중합체에 관한 것이다.

배경기술

[5] 폴리올레핀은 성형성, 내열성, 기계적 특성, 위생 품질, 내수증기 투과성 및 성형품의 외관 특성이 우수하여, 압출 성형품, 블로우 성형품 및 사출 성형품용으로 널리 사용되고 있다. 그러나, 폴리올레핀, 특히 폴리에틸렌은 분자 내에 극성기가 없기 때문에 나일론과 같은 극성 수지와의 상용성이 낮고, 극성 수지 및 금속과의 접착성이 낮은 문제가 있다. 그 결과, 폴리올레핀을 극성 수지 또는 금속과 블렌딩하거나 또는 이들 재료와 적층하여 사용하기가 어려웠다. 또한, 폴리올레핀의 성형품은 표면 친수성 및 대전 방지성이 낮은 문제가 있다.

[6] 이 같은 문제점을 해결하고, 극성 재료에 대한 친화성을 높이기 위하여, 라디칼 중합을 통하여 폴리올레핀 상에 극성기 함유 단량체를 그래프팅하는 방법이 널리 사용되었다. 그러나 이 방법은 그래프트 반응 도중에 폴리올레핀의 분자내 가교 및 분자쇄의 절단이 일어나 그래프트 중합체와 극성 수지의 점도 발란스가 좋지 않아 혼화성이 낮은 문제가 있었다. 또 분자내 가교에 의해 생성된 겔 성분 또는 분자쇄의 절단에 의하여 생성된 이물질로 인하여 성형품의 외관 특성이 낮은 문제가 있었다.

[7] 또, 에틸렌 단독중합체, 에틸렌/α-올레핀 공중합체, 프로필렌 단독중합체 또는 프로필렌/α-올레핀 공중합체와 같은 올레핀 중합체를 제조하는 방법으로, 티탄 촉매 또는 바나듐 촉매와 같은 금속 촉매하에서 극성의 단량체를 공중합하는 방법이 이용되었다. 그러나, 상기와 같은 금속 촉매를 사용하여 극성 단량체를 공중합하는 경우, 분자량 분포 또는 조성물 분포가 넓고, 중합 활성이 낮은 문제가 있다.

[8] 또 다른 방법으로 이염화 지르코노센(zirconononocene dichloride)과 같은 전이 금속 화합물과 유기알루미늄 옥시 화합물(알루민옥산)로 된 메탈로센 촉매의 존재하에서 중합하는 방법이 알려져 있다. 메탈로센 촉매를 사용할 경우 고분자량의 올레핀 중합체가 고활성으로 얻어지고, 또한 생성되는 올레핀 중합체는 분자량 분포가 좁고 조성 분포가 좁다.

[9] 또, 비가교 시클로펜타디에닐기, 가교 또는 비가교 비스 인데닐기, 또는 에틸렌 가교 비치환 인데닐기/플루오레닐기의 리간드를 갖는 메탈로센 화합물을 촉매로 사용하여, 극성기를 함유하는 폴리올레핀을 제조하는 방법으로는 메탈로센 촉매를 사용하는 방법도 알려져 있다. 그러나 이들 방법은 중합 활성이 매우 낮은 단점이 있다. 이 때문에, 보호기에 의해 극성기를 보호하는 방법이 실시되고 있으나, 보호기의 도입할 경우, 반응 후에 이 보호기를 다시 제거해야 하기 때문에 공정이 복잡해지는 문제가 있다.

[10] 안사-메탈로센(ansa-metallocene) 화합물은 브릿지 그룹에 의해 서로 연결된 두 개의 리간드를 포함하는 유기금속 화합물로서, 상기 브릿지 그룹(bridge group)에 의해 리간드의 회전이 방지되고, 메탈 센터의 활성 및 구조가 결정된다.

[11] 이와 같은 안사-메탈로센 화합물은 올레핀계 호모폴리머 또는 코폴리머의 제조에 촉매로 사용되고 있다. 특히 사이클로펜타디에닐(cyclopentadienyl)-플루오레닐(fluorenyl) 리간드를 포함하는 안사-메탈로센 화합물은 고분자량의 폴리에틸렌을 제조할 수 있으며, 이를 통해 폴리프로필렌의 미세 구조를 제어할 수 있음이 알려져 있다.

[12] 또한, 인데닐(indenyl) 리간드를 포함하는 안사-메탈로센 화합물은 활성이 우수하고, 입체 규칙성이 향상된 폴리올레핀을 제조할 수 있는 것으로 알려져 있다.

[13] 이처럼, 보다 높은 활성을 가지면서도, 올레핀계 고분자의 미세 구조를 제어할 수 있는 안사-메탈로센 화합물에 대한 다양한 연구가 이루어지고 있으나, 그 정도가 아직 미흡한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[14] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 경도 향상으로 블로킹 특성이 향상된 저밀도 올레핀계 중합체를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[15] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 (1) 밀도(d)가 0.85 g/cc 내지 0.90 g/cc이고, (2) 용융지수(Melt Index, MI, 190℃, 2.16 kg 하중 조건)가 0.1 g/10분 내지 15 g/10분이고, (3) 밀도 및 용융 온도(Tm)가 하기 수학식 1을 만족하며, (4) 용융 온도(Tm)에 대한 경도(쇼어 A)의 비(경도/Tm)가 1.0 내지 1.3인, 올레핀계 중합체를 제공한다.

[16] [수학식 1]

[17] $Tm(℃) = a \times d - b$

[18] 상기 수학식 1에서 $2350 < a < 2500$이고, $1900 < b < 2100$이다.

발명의 효과

[19] 본 발명에 따른 올레핀계 중합체는 저밀도 올레핀계 중합체로서 증가된 용융 온도 및 경도를 가지므로 향상된 안티 블로킹(anti-blocking) 특성을 나타낸다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[20] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[21] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[22] 본 명세서에서, 용어 "중합체"란 동일하거나 상이한 유형의 단량체의 중합에 의해 제조되는 중합체 화합물을 의미한다. "중합체"라는 총칭은 "단독중합체", "공중합체", "삼원공중합체"뿐만 아니라 "혼성중합체"라는 용어를 포함한다. 또 상기 "혼성중합체"란 둘 이상의 상이한 유형의 단량체의 중합에 의해 제조된 중합체를 의미한다. "혼성중합체"라는 총칭은 (두 가지의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는데 통상적으로 사용되는) "공중합체"라는 용어뿐만 아니라 (세 가지의 상이한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는데 통상적으로 사용되는) "삼원공중합체"라는 용어를 포함한다. 이것은 네 가지 이상의 유형의 단량체의 중합에 의해 제조된 중합체를 포함한다.

[23]

[24] 본 발명에 따른 올레핀계 중합체는 하기 (1) 내지 (4)의 요건을 충족하는 것이다.

[25] (1) 밀도(d)가 0.85 내지 0.90 g/cc이고, (2) 용융지수(Melt Index, MI, 190℃, 2.16 kg 하중 조건)가 0.1 g/10분 내지 15 g/10분이고, (3) 밀도 및 용융 온도(Tm)가 하기 수학식 1을 만족하며, (4) 용융 온도(Tm)에 대한 경도(쇼어 A)의 비(경도/Tm)가 1.0 내지 1.3.

[26] [수학식 1]

[27] $Tm(℃) = a \times d - b$

[28] 상기 수학식 1에서 $2350 < a < 2500$이고, $1900 < b < 2100$이다.

[29] 본 발명에 따른 올레핀계 중합체는 ASTM D-792에 따른 측정시 0.85 g/cc 내지 0.90 g/cc의 저밀도를 나타내며, 구체적으로 0.85 내지 0.90 g/cc, 더욱 구체적으로 0.855 내지 0.89 g/cc의 밀도를 가질 수 있다. 본 발명에 따른 올레핀계 중합체는 상기 범위의 낮은 밀도를 나타내는 것이다.

[30] 상기 용융지수(MI)는 올레핀계 중합체를 중합하는 과정에서 사용되는 촉매의 공단량체에 대한 사용량을 조절함으로써 조절될 수 있으며, 올레핀계 중합체의 기계적 물성 및 충격강도, 그리고 성형성에 영향을 미친다. 본 명세서에 있어서, 상기 용융지수는 0.85 내지 0.90 g/cc의 저밀도 조건에서 ASTM D1238에 따라 190℃, 2.16kg 하중 조건에서 측정한 것으로, 0.1 g/10분 내지 15 g/10분일 수 있고, 구체적으로 0.2 g/10분 내지 14.5 g/10분, 더욱 구체적으로 0.26 g/10분 내지 14 g/10분일 수 있다.

[31] 본 발명의 올레핀계 중합체는 (3) 밀도 및 용융 온도(Tm)가 하기 수학식 1을 만족한다.

[32] [수학식 1]

[33] $Tm(℃) = a \times d - b$

[34] 상기 수학식 1에서, Tm은 용융 온도(℃), d는 밀도를 나타내며, $2350 < a < 2500$이고, $1900 < b < 2100$이다.

[35] 또한, 본 발명의 올레핀계 중합체는 (4) 용융 온도(Tm)에 대한 경도(쇼어 A)의 비(경도/Tm)가 1.0 내지 1.3을 만족한다.

[36] 본 발명에 따른 올레핀계 중합체는 저밀도이면서, 통상적인 종래의 올레핀계 중합체와 비교하여 동일 수준의 밀도 및 용융지수(Melting Index)를 가질 때, 높은 용융 온도 및 경도를 가지므로, 더욱 우수한 안티 블로킹 특성을 발휘할 수 있다.

[37] 본 발명의 일례에 따른 올레핀계 중합체는 (5) 중량 평균 분자량(Mw)이 10,000 g/mol 내지 500,000 g/mol일 수 있고, 구체적으로 20,000 g/mol 내지 300,000 g/mol일 수 있으며, 더욱 구체적으로 50,000 g/mol 내지 200,000 g/mol일 수 있다. 본 발명에 있어서, 중량평균 분자량(Mw)은 겔 투과형 크로마토그래피(GPC: gel permeation chromatography)로 분석되는 폴리스티렌 환산 분자량이다.

[38] 또한, 본 발명의 일례에 따른 올레핀계 중합체는 중량평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)인 (6) 분자량 분포(MWD; Molecular Weight Distribution)가 1.0 내지 3.0, 구체적으로 1.5 내지 2.8, 더욱 구체적으로 1.8 내지 2.6인 것일 수 있다. 이와 같이, 본 발명에 따른 올레핀계 중합체는 고분자량을 가지면서 좁은 분자량 분포를 나타낼 수 있다.

[39] 통상 올레핀계 중합체의 밀도는 중합시 사용되는 단량체의 종류와 함량, 중합도 등의 영향을 받으며, 공중합체의 경우 공단량체의 함량에 의한 영향이 크다. 본 발명의 올레핀계 중합체는 특징적 구조를 갖는 2종의 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 사용하여 중합된 것으로 많은 양의 공단량체 도입이 가능하여, 본 발명의 올레핀계 중합체는 상기한 바와 같은 범위의 저밀도를 가지며, 그 결과로서 우수한 발포 가공성을 나타낼 수 있다.

[40] 본 발명의 일례에 있어서, 상기 올레핀계 중합체는 시차주사열량계(DSC)로 측정하여 얻어지는 DSC 곡선에서 얻어지는 용융 온도(Tm)가 100℃ 이하일 수 있고, 구체적으로 90℃ 이하, 더욱 구체적으로 10℃ 내지 80℃일 수 있다.

[41] 또한, 본 발명의 일례에 따른 올레핀계 중합체는 경도(쇼어 A)가 20 내지 90일 수 있고, 구체적으로 30 내지 86일 수 있으며, 더욱 구체적으로 35 내지 75일 수 있다. 상기 올레핀계 중합체는 상기 경도 값을 만족하므로 더욱 우수한 안티 블로킹 특성을 나타낼 수 있다.

[42] 본 발명의 일례에 따른 올레핀계 중합체는 통상적인 종래의 올레핀계 중합체와 비교할 때 동일 수준의 밀도 및 용융지수 값에서 높은 경도(쇼어 A)를 나타낼 수 있으며, 이에 따라 향상된 안티 블로킹 특성을 나타낼 수 있다.

[43] 구체적으로, 본 발명의 일례에 따른 올레핀계 중합체는 에틸렌과 1-부텐

공중합체이면서 0.855 g/cc 내지 0.865 g/cc 범위의 밀도 및 0.1 g/10분 내지 3 g/10분 범위의 용융지수(MI)를 만족할 때, 소정의 평가방법에 따라 측정한 블로킹 등급이 2 이하일 수 있다. 또한, 본 발명의 일례에 따른 올레핀계 중합체는 0.855 g/cc 내지 0.865 g/cc 범위의 밀도 및 4 내지 10 g/10분 범위의 용융지수(MI)를 만족할 때, 소정의 평가방법에 따라 측정한 블로킹 등급이 3 이하일 수 있다.

[44] 상기 블로킹 등급의 평가 방법을 이하에 나타내었다. 구체적으로, 블로킹 등급을 측정하고자 하는 올레핀계 중합체를 지퍼백에 담고 지퍼백에 압착시킨 후, 챔버 바닥에서 떨어진 중앙 부분에 상기 지퍼백을 놓고 위에서 2 kg 추 × 2개로 하중을 가한 다음, 챔버 온도 프로그램을 가동시켜 35℃에서 7시간, -5℃에서 5시간, 0℃에서 5시간 방치하고, 0℃를 유지하여, 이때의 블로킹 정도를 하기 표 1에 나타낸 평가 기준에 따라 평가할 수 있다.

[45] [표1]

등급	상태
0	지퍼백을 열어서 뒤집었을 때 쏟아짐
1	지퍼백을 벗기는 과정에서 풀어짐
2	지퍼백을 벗긴 덩어리가 20초 내 해쇄
3	손으로 눌렀을 때 해쇄
4	강한 힘으로 눌렀을 때 해쇄
5	손으로 눌렀을 때 해쇄되지 않음

[46] 본 발명의 일례에 따른 올레핀계 중합체는 에틸렌과 1-부텐 공중합체이면서 0.855 g/cc 내지 0.870 g/cc 범위의 밀도 및 0.1 g/10분 내지 20 g/10분 범위의 용융지수(MI)를 만족할 때, 경도(쇼어 A)가 20 내지 80일 수 있고, 구체적으로 30 이상 80 미만, 더욱 구체적으로 35 내지 75일 수 있다.

[47] 또한, 본 발명의 일례에 따른 올레핀계 중합체는 (6) 분자량 분포(MWD, molecular weight density)가 0.4 내지 3.0, 구체적으로 1.0 내지 3.0이고, (7) $I_{10}/I_2 > 7.91(MI_{2.16})^{-0.188}$인 것일 수 있다. 상기 I_{10} 및 $I_{2.16}$는 용융지수(MI)를 나타내는 것으로, ASTM D-1238에 의해 측정되며, 분자량의 표지로서 사용될 수 있다.

[48] 상기 올레핀계 중합체는 올레핀계 단량체, 구체적으로는 알파-올레핀계 단량체, 사이클릭 올레핀계 당량체, 디엔 올레핀계 단량체, 트리엔 올레핀계 단량체 및 스티렌계 단량체 중에서 선택되는 어느 하나의 단독 중합체이거나 또는 2종 이상의 공중합체 일 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 올레핀계 중합체는 에틸렌과, 탄소수 3 내지 12 또는 탄소수 3 내지 10의 알파-올레핀의 공중합체일 수 있다.

[49] 상기 알파-올레핀 공단량체는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센,

1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-아이토센, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리덴노보넨, 페닐노보넨, 비닐노보넨, 디사이클로펜타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠 및 3-클로로메틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[50] 더욱 구체적으로, 본 발명의 일례에 따른 올레핀 공중합체는 에틸렌과 프로필렌, 에틸렌과 1-부텐, 에틸렌과 1-헥센, 에틸렌과 4-메틸-1-펜텐 또는 에틸렌과 1-옥텐의 공중합체일 수 있다.

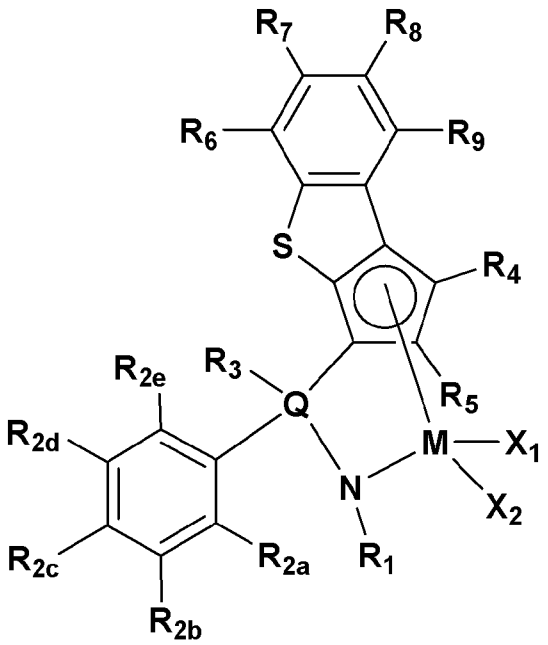
[51] 상기 올레핀계 중합체가 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합체일 경우 상기 알파-올레핀의 양은 공중합체 총 중량에 대해 80 중량% 이하, 보다 구체적으로 60 중량% 이하, 보다 더 구체적으로는 5 중량% 내지 40 중량%일 수 있다. 상기한 범위로 포함될 때, 전술한 물성적 특성의 구현이 용이하다,

[52] 상기와 같은 물성 및 구성적 특징을 갖는 본 발명의 일 실시예에 따른 올레핀계 중합체는, 단일 반응기에서 1종 이상의 전이금속 화합물을 포함하는 메탈로센 촉매 조성물의 존재 하에 연속 용액 중합 반응을 통해 제조될 수 있다. 이에 따라 본 발명의 일 실시예에 따른 올레핀계 중합체는 중합체내 중합체를 구성하는 단량체 중 어느 하나의 단량체 유래 반복 단위가 2개 이상 선상으로 연결되어 구성된 블록이 형성되지 않는다. 즉, 본 발명에 따른 올레핀계 중합체는 블록 공중합체(block copplymer)를 포함하지 않으며, 랜덤 공중합체(random coplymer), 교호 공중합체(alternating copolymer) 및 그래프트 공중합체(graft copolymer)로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으며, 보다 구체적으로는 랜덤 공중합체일 수 있다.

[53] 구체적으로, 본 발명의 올레핀계 공중합체는 하기 화학식 1의 전이금속 화합물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매 조성물의 존재 하에서, 올레핀계 단량체를 중합하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 얻어질 수 있다.

[54] 다만 본 발명의 일 실시예에 따른 올레핀계 중합체의 제조에 있어서, 하기 제1 전이금속 화합물의 구조의 범위를 특정한 개시 형태로 한정하지 않으며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[55] [화학식 1]

[56] 

[57] 상기 화학식 1에서,

[58] R_1은 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알콕시; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬이고,

[59] R_{2a} 내지 R_{2e}는 각각 독립적으로 수소; 할로겐; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴이고,

[60] R_3는 수소; 할로겐; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 6 내지 20의 알킬아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬 아미도; 탄소수 6 내지 20의 아릴 아미도; 탄소수 1 내지 20의 알킬리덴; 또는 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 1 내지 20의 알콕시 및 탄소수 6 내지 20의 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상으로 치환된 페닐이고,

[61] R_4 내지 R_9는 각각 독립적으로, 수소; 실릴; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬; 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이고; 상기 R_6 내지 R_9 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고,

[62] Q는 Si, C, N, P 또는 S 이며,

[63] M은 4족 전이금속이고,

[64] X_1 및 X_2는 각각 독립적으로 수소; 할로겐; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴;

탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬아미노; 탄소수 6 내지 20의 아릴아미노; 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬리덴이다.

[65]

[66] 본 발명의 일례에 있어서, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물에서,

[67] 상기 R_1은 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알콕시; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬일 수 있고,

[68] 상기 R_{2a} 내지 R_{2e}는 각각 독립적으로 수소; 할로겐; 탄소수 1 내지 12의 알킬; 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 12의 알케닐; 탄소수 1 내지 12의 알콕시; 또는 페닐일 수 있고,

[69] 상기 R_3는 수소; 할로겐; 탄소수 1 내지 12의 알킬; 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 12의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 13의 알킬아릴; 탄소수 7 내지 13의 아릴알킬; 또는 할로겐, 탄소수 1 내지 12의 알킬, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬, 탄소수 2 내지 12의 알케닐, 탄소수 1 내지 12의 알콕시 및 페닐로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상으로 치환된 페닐일 수 있고,

[70] 상기 R_4 내지 R_9는 각각 독립적으로, 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬일 수 있고,

[71] 상기 R_6 내지 R_9 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 탄소수 5 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 20의 방향족 고리를 형성할 수 있으며; 상기 지방족 고리 또는 방향족 고리는 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 12의 알케닐, 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴로 치환될 수 있고,

[72] 상기 Q는 Si일 수 있고,

[73] 상기 M은 Ti일 수 있으며,

[74] 상기 X_1 및 X_2는 각각 독립적으로 수소; 할로겐; 탄소수 1 내지 12의 알킬; 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 12의 알케닐; 탄소수 6 내지 12의 아릴; 탄소수 7 내지 13의 알킬아릴; 탄소수 7 내지 13의 아릴알킬; 탄소수 1 내지 13의 알킬아미노; 탄소수 6 내지 12의 아릴아미노; 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬리덴일 수 있다.

[75]

[76] 또한, 본 발명의 다른 일례에 있어서, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물에서,

[77] 상기 R_1은 수소; 탄소수 1 내지 12의 알킬; 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬; 탄소수 1 내지 12의 알콕시; 탄소수 6 내지 12의 아릴; 탄소수 7 내지 13의 아릴알콕시; 탄소수 7 내지 13의 알킬아릴; 또는 탄소수 7 내지 13의 아릴알킬일 수 있고,

[78] 상기 R_{2a} 내지 R_{2e}는 각각 독립적으로 수소; 할로겐; 탄소수 1 내지 12의 알킬; 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 12의 알케닐; 탄소수 1 내지 12의 알콕시; 또는 페닐일 수 있고,

[79] 상기 R_3는 수소; 할로겐; 탄소수 1 내지 12의 알킬; 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 12의 알케닐; 탄소수 7 내지 13의 알킬아릴; 탄소수 7 내지 13의 아릴알킬; 페닐; 또는 할로겐, 탄소수 1 내지 12의 알킬, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬, 탄소수 2 내지 12의 알케닐, 탄소수 1 내지 12의 알콕시 및 페닐로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상으로 치환된 페닐일 수 있고,

[80] 상기 R_4 내지 R_9는 각각 독립적으로, 수소; 탄소수 1 내지 12의 알킬; 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬; 탄소수 6 내지 12의 아릴; 탄소수 7 내지 13의 알킬아릴; 또는 탄소수 7 내지 13의 아릴알킬일 수 있고,

[81] 상기 R_6 내지 R_9 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 탄소수 5 내지 12의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 12의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

[82] 상기 지방족 고리 또는 방향족 고리는 할로겐, 탄소수 1 내지 12의 알킬, 탄소수 2 내지 12의 알케닐, 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴로 치환될 수 있고,

[83] 상기 Q는 Si일 수 있고,

[84] 상기 M은 Ti일 수 있으며,

[85] 상기 X_1 및 X_2는 각각 독립적으로 수소; 할로겐; 탄소수 1 내지 12의 알킬기; 또는 탄소수 2 내지 12의 알케닐일 수 있다.

[86]

[87] 또한, 본 발명의 또 다른 일례에 있어서, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물에서,

[88] 상기 R_1은 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬일 수 있고,

[89] 상기 R_{2a} 내지 R_{2e}는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 12의 알킬; 또는 탄소수 1 내지 12의 알콕시일 수 있고,

[90] 상기 R_3는 수소; 탄소수 1 내지 12의 알킬; 또는 페닐일 수 있고,

[91] 상기 R_4 및 R_5는 각각 독립적으로 수소; 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬일 수 있고,

[92] 상기 R_6 내지 R_9는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸일 수 있고,

[93] 상기 Q는 Si일 수 있고,

[94] 상기 M은 Ti일 수 있으며,

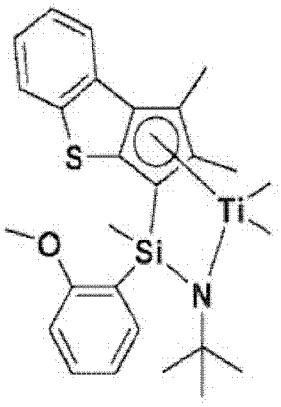
[95] 상기 X_1 및 X_2는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬일 수 있다.

[96]

[97] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 구체적으로 하기 화학식 1-1 내지 1-10으로 표시되는 화합물 중 어느 하나일 수 있다.

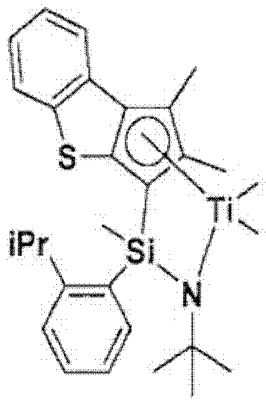
[98] [화학식 1-1]

[99]



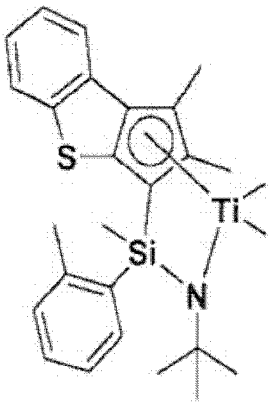
[100] [화학식 1-2]

[101]



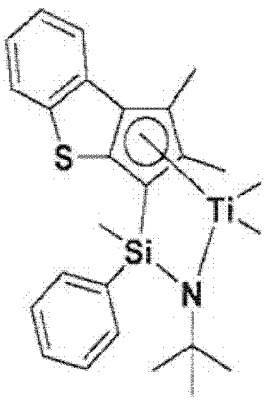
[102] [화학식 1-3]

[103]



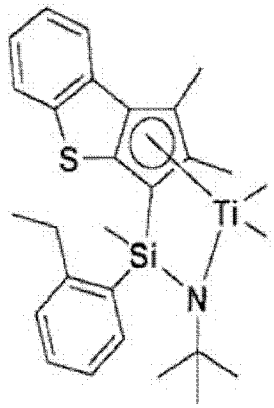
[104] [화학식 1-4]

[105]



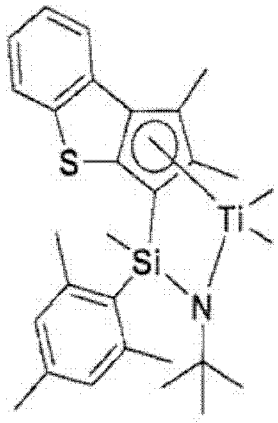
[106] [화학식 1-5]

[107]



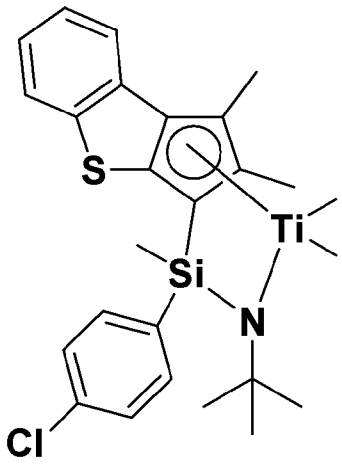
[108] [화학식 1-6]

[109]



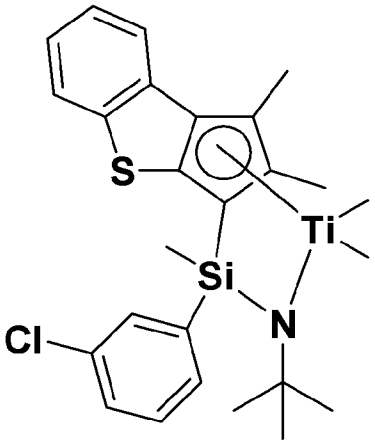
[110] [화학식 1-7]

[111]



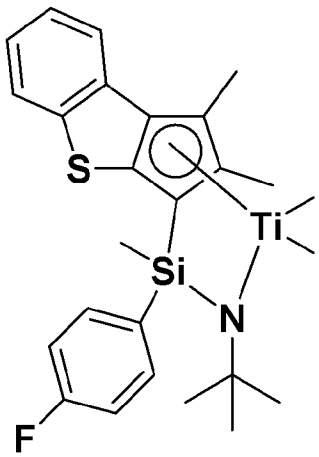
[112] [화학식 1-8]

[113]



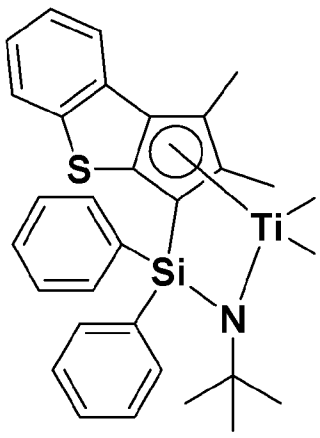
[114] [화학식 1-9]

[115]



[116] [화학식 1-10]

[117]



[118]

[119] 이외에도, 상기 화학식 1에 정의된 범위에서 다양한 구조를 가지는 화합물일 수 있다.

[120] 상기 화학식 1로 표시되는 전이 금속 화합물은 테트라하이드로퀴놀린이 도입된 시클로펜타디에닐 리간드에 의해 금속 자리가 연결되어 있어 구조적으로 Cp-M-N 각도는 좁고, 모노머가 접근하는 X_1-M-X_2 각도는 넓게

유지하는 특징을 가진다. 또한, 고리 형태의 결합에 의해 Cp, 테트라하이드로퀴놀린, 질소 및 금속 자리가 순서대로 연결되어 더욱 안정하고 단단한 5 각형의 링 구조를 이룬다. 따라서 이러한 화합물들을 메틸알루미녹산 또는 $B(C_6F_5)_3$와 같은 조촉매와 반응시켜 활성화한 다음에 올레핀 중합에 적용시, 높은 중합 온도에서도 고활성, 고분자량 및 고공중합성 등의 특징을 갖는 올레핀계 중합체를 중합하는 것이 가능하다.

[121] 본 명세서에서 정의된 각 치환기에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

[122] 본 명세서에 사용되는 용어 '하이드로카빌(hydrocarbyl group)'은 다른 언급이 없으면, 알킬, 아릴, 알케닐, 알키닐, 사이클로알킬, 알킬아릴 또는 아릴알킬 등 그 구조에 상관없이 탄소 및 수소로만 이루어진 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기를 의미한다.

[123] 본 명세서에 사용되는 용어 '할로겐'은 다른 언급이 없으면, 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 의미한다.

[124] 본 명세서에 사용되는 용어 '알킬'은 다른 언급이 없으면, 직쇄 또는 분지쇄의 탄화수소 잔기를 의미한다.

[125] 본 명세서에 사용되는 용어 '알케닐'은 다른 언급이 없으면, 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기을 의미한다.

[126] 상기 분지쇄는 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬일 수 있다.

[127] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 아릴기는 탄소수 6 내지 20인 것이 바람직하며, 구체적으로 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 피리딜, 디메틸아닐리닐, 아니솔릴 등이 있으나, 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.

[128] 상기 알킬아릴기는 상기 알킬기에 의하여 치환된 아릴기를 의미한다.

[129] 상기 아릴알킬기는 상기 아릴기에 의하여 치환된 알킬기를 의미한다.

[130] 상기 고리(또는 헤테로 고리기)는 탄소수 5 내지 20개의 고리 원자를 가지며 1개 이상의 헤테로 원자를 포함하는 1가의 지방족 또는 방향족의 탄화수소기를 의미하며, 단일 고리 또는 2 이상의 고리의 축합 고리일 수 있다. 또한 상기 헤테로 고리기는 알킬기로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 이들의 예로는 인돌린, 테트라하이드로퀴놀린 등을 들 수 있나, 본 발명이 이들로만 한정되는 것은 아니다.

[131] 상기 알킬 아미노기는 상기 알킬기에 의하여 치환된 아미노기를 의미하며, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 등이 있으나, 이들 예로만 한정된 것은 아니다.

[132] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 아릴기는 탄소수 6 내지 20인 것이 바람직하며, 구체적으로 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 피리딜, 디메틸아닐리닐, 아니솔릴 등이 있으나, 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.

[133]

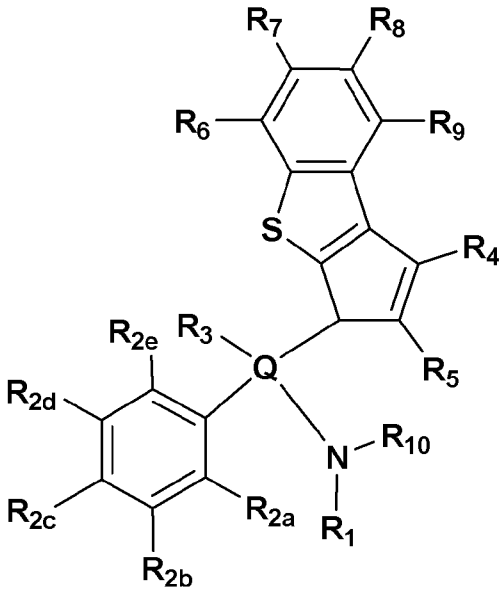
[134] 상기 화학식 1의 전이금속 화합물 및 상기 화학식 2의 전이금속 화합물은

촉매의 구조적인 특징상 저밀도의 폴리에틸렌뿐만 아니라 많은 양의 알파-올레핀이 도입 가능하기 때문에 밀도 0.90 g/cc 이하, 구체적으로 0.85 g/cc 내지 0.89 g/cc, 보다 구체적으로는 밀도 0.855 g/cc 내지 0.89 g/cc 수준의 저밀도 폴리올레핀 공중합체의 제조가 가능하다.

[135] 상기 화학식 1의 전이금속 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 리간드 화합물로부터 제조될 수 있다.

[136] [화학식 2]

[137]



[138] 상기 화학식 2에서,

[139] R_1 및 R_{10}은 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알콕시; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬이고,

[140] R_{2a} 내지 R_{2e}는 각각 독립적으로 수소; 할로겐; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴이고,

[141] R_3는 수소; 할로겐; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 6 내지 20의 알킬아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬 아미도; 탄소수 6 내지 20의 아릴 아미도; 탄소수 1 내지 20의 알킬리덴; 또는 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 1 내지 20의 알콕시 및 탄소수 6 내지 20의 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상으로 치환된 페닐이고,

[142] R_4 내지 R_9는 각각 독립적으로, 수소; 실릴; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬; 또는 탄소수 1 내지

20의 하이드로카르빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이고; 상기 R_6 내지 R_9 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고,

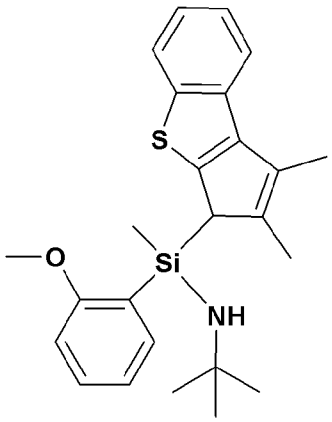
[143] Q는 Si, C, N, P 또는 S 이다.

[144] 상기 리간드 화합물에 있어서, 화학식 2로 표시되는 화합물의 R_1 내지 R_9의 정의는 전이금속 화합물인 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에서의 정의와 동일할 수 있다.

[145] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 구체적으로 하기 화학식 2-1 내지 2-10으로 표시되는 화합물 중 어느 하나일 수 있다.

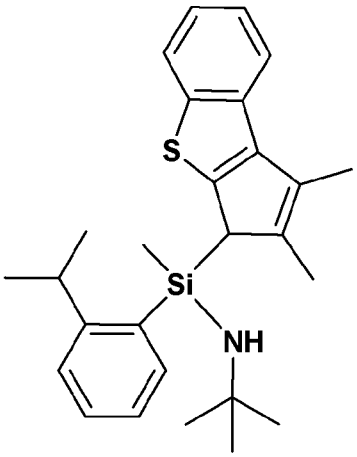
[146] [화학식 2-1]

[147]



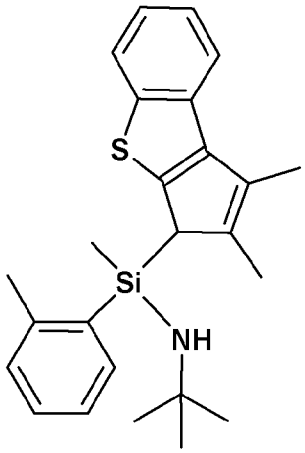
[148] [화학식 2-2]

[149]



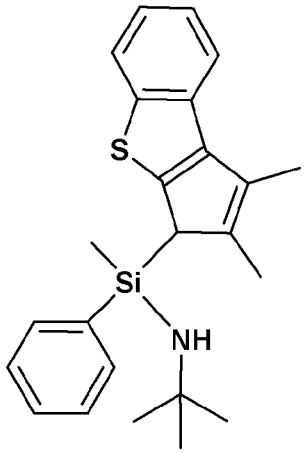
[150] [화학식 2-3]

[151]



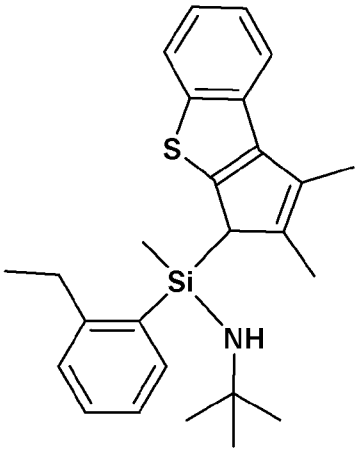
[152] [화학식 2-4]

[153]



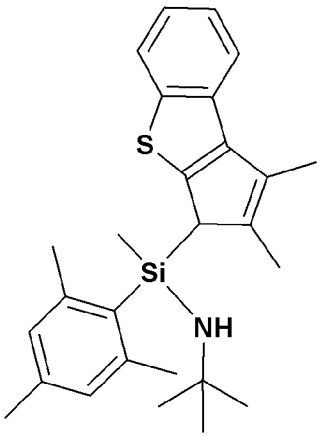
[154] [화학식 2-5]

[155]



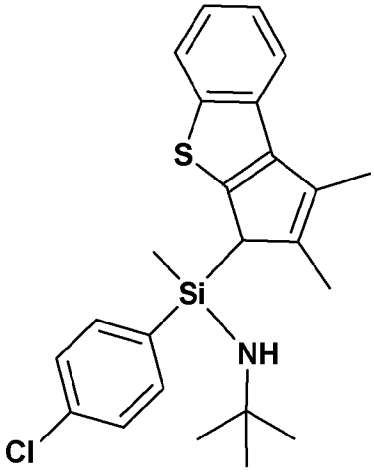
[156] [화학식 2-6]

[157]



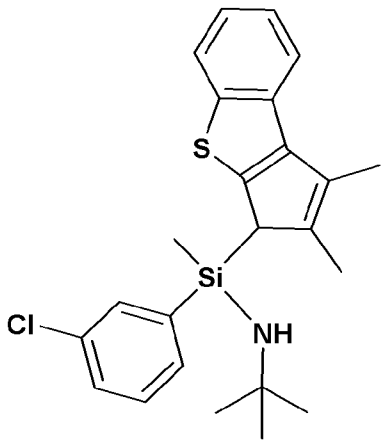
[158] [화학식 2-7]

[159]



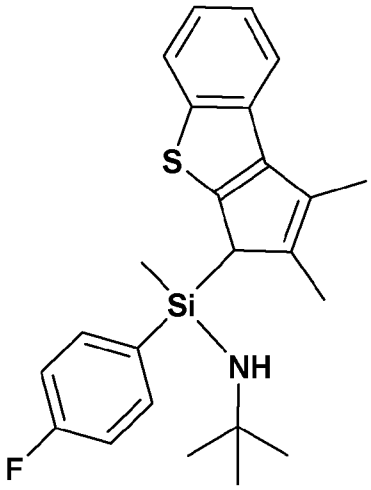
[160] [화학식 2-8]

[161]



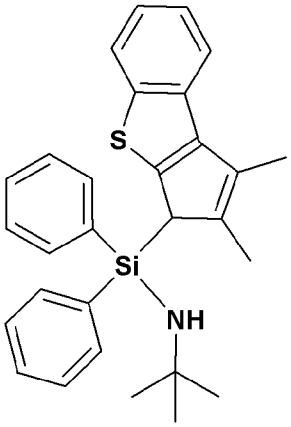
[162] [화학식 2-9]

[163]



[164] [화학식 2-10]

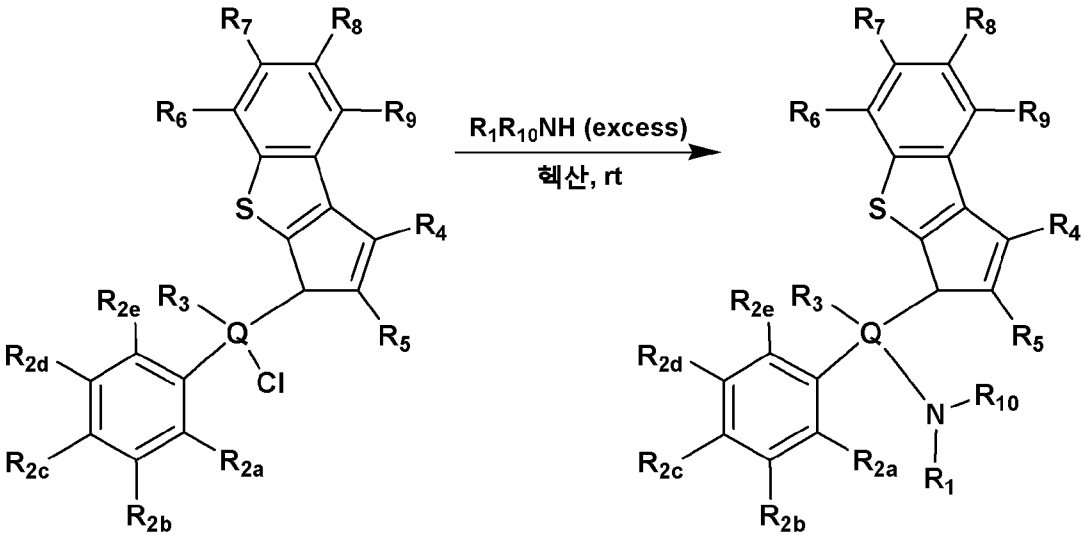
[165]



[166] 본 발명의 화학식 2로 표시되는 리간드 화합물은 하기 반응식 1과 같이, 제조할 수 있다.

[167] [반응식 1]

[168]

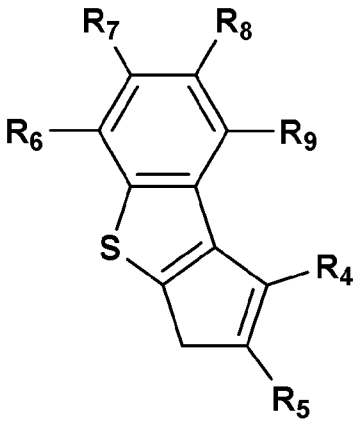


[169] 상기 반응식 1에서, R_1 내지 R_{10} 및 Q는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

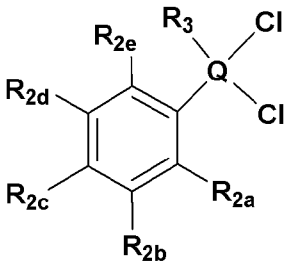
[170]

[171] 구체적으로, 상기 화학식 2의 리간드 화합물의 제조방법은, a) 하기 [화학식 4]로 표시되는 화합물을 하기 [화학식 5]로 표시되는 화합물과 반응하여 하기 [화학식 3]으로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및 b) 하기 [화학식 3]으로 표시되는 화합물을 하기 [화학식 6]로 표시되는 화합물과 반응하여 하기 [화학식 2]로 표시되는 화합물을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[172] [화학식 4]

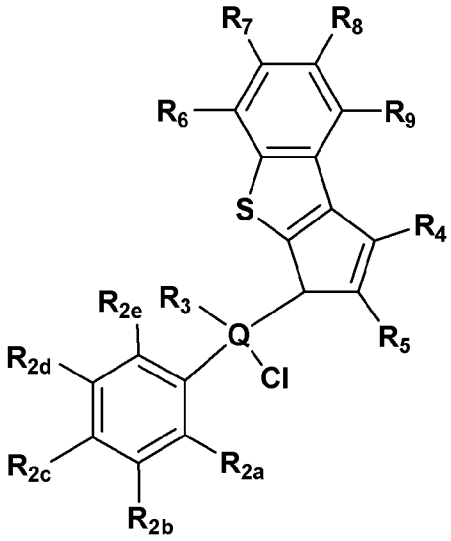
[173] 

[174] [화학식 5]

[175] 

[176] [화학식 3]

[177]

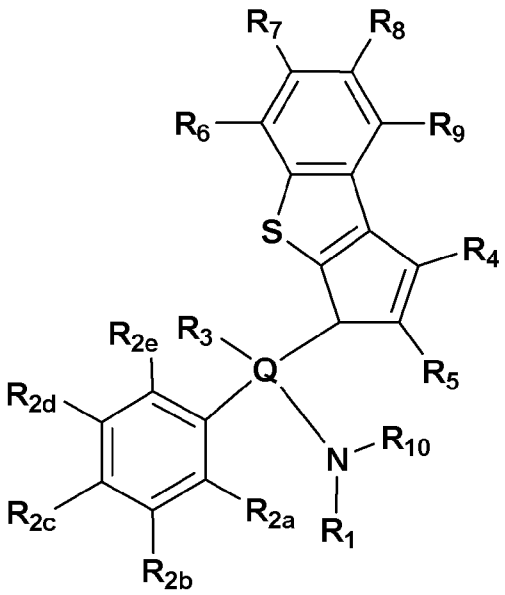
[178] 

[179] [화학식 6]

[180] $R_1R_{10}NH$

[181] [화학식 2]

[182]



[183] 상기 식에서, R_1 내지 R_{10} 및 Q는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

[184] 상기 a) 하기 [화학식 4]로 표시되는 화합물을 하기 [화학식 5]로 표시되는 화합물과 반응하여 하기 [화학식 3]으로 표시되는 화합물을 제조하는 단계에서, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물과 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은 1: 0.8 내지 1: 5.0의 몰비, 구체적으로 1: 0.9 내지 1: 4.0의 몰비, 더욱 구체적으로 1:1 내지 1:3.0의 몰비로 반응될 수 있다.

[185] 또한, 상기 반응은 -80℃ 내지 140℃의 온도 범위에서 1시간 내지 48시간 동안 수행될 수 있다.

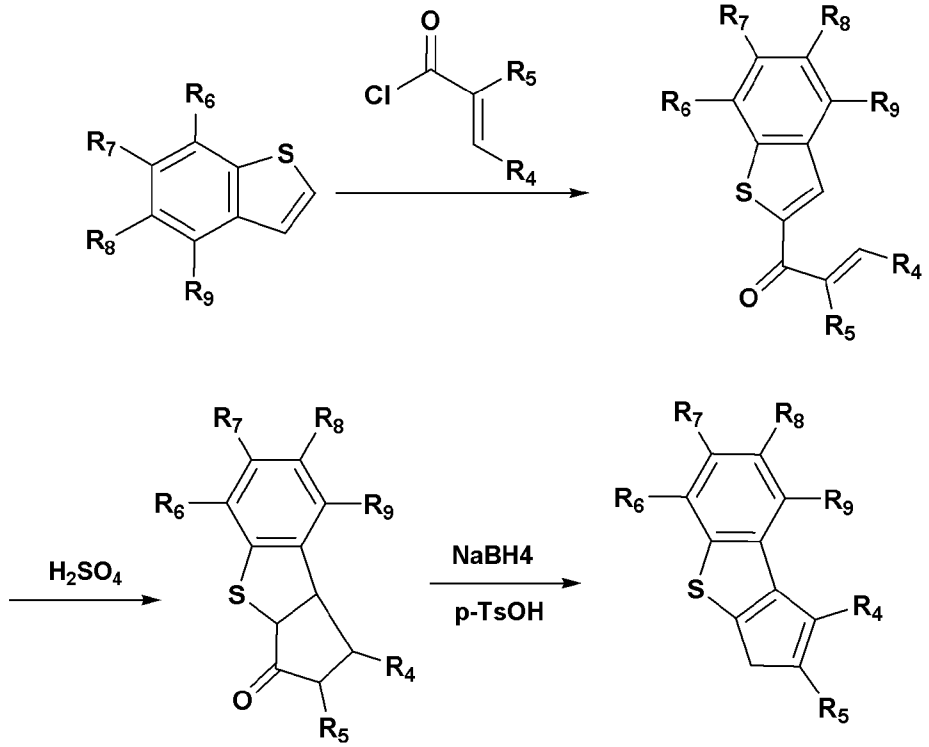
[186] 한편, b) 하기 [화학식 3]으로 표시되는 화합물을 하기 [화학식 6]로 표시되는 화합물과 반응하여 하기 [화학식 2]로 표시되는 화합물을 제조하는 단계에서, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물은 1: 0.8 내지 1: 5.0의 몰비, 구체적으로 1: 0.9 내지 1: 4.5의 몰비, 더욱 구체적으로 1:1 내지 1:4.0의 몰비로 반응될 수 있다.

[187]

[188] 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 하기 반응식 2와 같이 제조할 수 있다.

[189] [반응식 2]

[190]



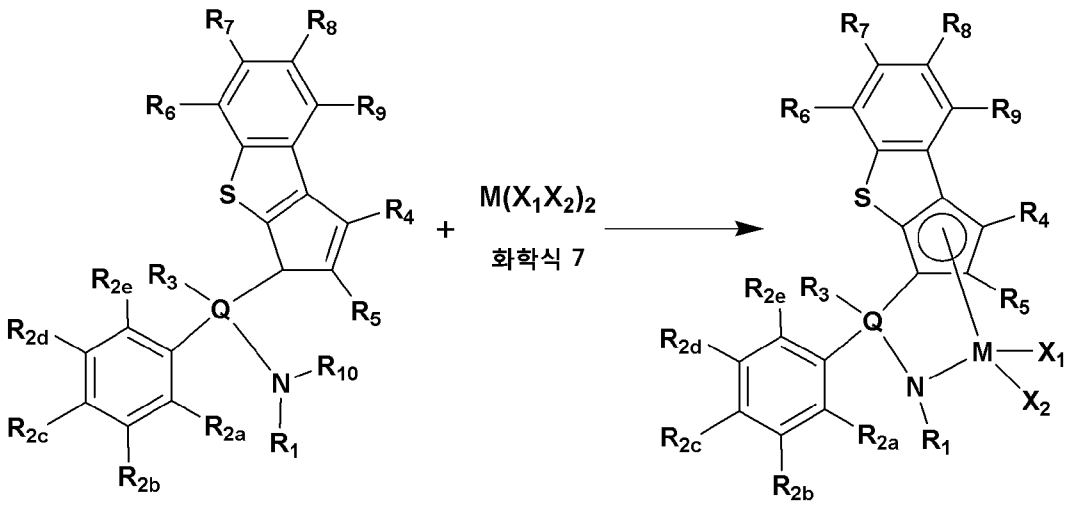
화학식 4

[191] 상기 반응식 2에서, R_4 내지 R_9는 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

[192] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물은 상기 화학식 2로 표시되는 리간드 화합물을 이용하여 하기 반응식 3과 같이, 제조할 수 있다.

[193] [반응식 3]

[194]



화학식 2 화학식 1

[195] 상기 식에서, R_1 내지 R_{10}, Q, M, X_1 및 X_2는 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

[196]

[197] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물은

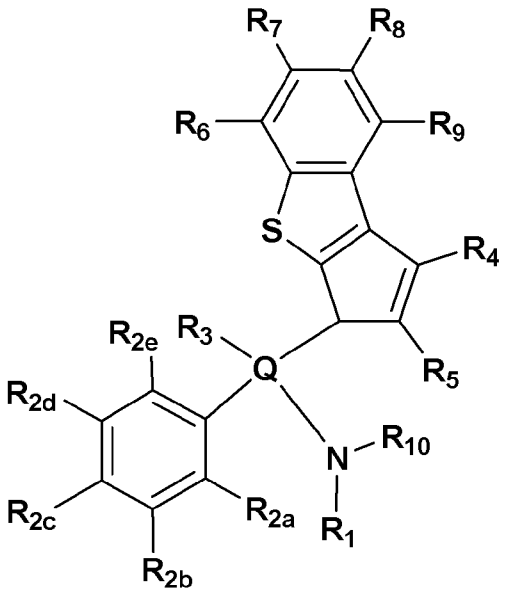
상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 리간드로 하여 4족 전이금속이 배위 결합된 형태일 수 있다.

[198] 구체적으로 살펴보면, 상기 반응식 3과 같이, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 금속 전구체인 하기 화학식 7로 표시되는 화합물 및 유기 리튬 화합물과 반응시켜, 화학식 2로 표시되는 화합물을 리간드로 하여 4족 전이금속이 배위 결합된 화학식 1의 전이금속 화합물을 얻을 수 있다.

[199]

[200] [화학식 2]

[201]

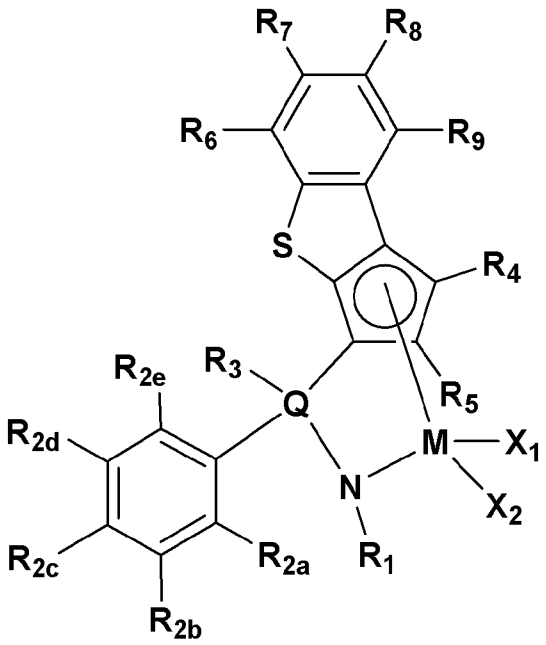


[202] [화학식 7]

[203] $M(X_1X_2)_2$

[204] [화학식 1]

[205]



[206] 상기 식에서, R_1 내지 R_{10}, Q, M, X_1 및 X_2는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[207] 상기 반응식 3에서, 상기 유기 리튬 화합물은 예를 들어, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, 메틸리튬, 에틸리튬, 이소프로필리튬, 사이클로헥실리튬, 알릴리튬, 비닐리튬, 페닐리튬 및 벤질리튬으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있다.

[208] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물과 상기 화학식 7로 표시되는 화합물은 1: 0.8 내지 1: 1.5의 몰비, 바람직하게는 1: 1.0 내지 1: 1.1의 몰비로 혼합될 수 있다.

[209] 또한, 상기 유기 리튬 화합물은 화학식 2로 표시되는 화합물 100 중량부를 기준으로 180 중량부 내지 250 중량부의 양으로 사용할 수 있다.

[210] 상기 반응은 -80℃ 내지 140℃의 온도 범위에서 1시간 내지 48시간 동안 수행될 수 있다.

[211] 상기 화학식 1의 전이금속 화합물은 이들이 혼합되어 단독으로 또는 상기 화학식 1의 전이금속 화합물 이외에 하기 화학식 8, 화학식 9, 및 화학식 10으로 표시되는 조촉매 화합물 중 1종 이상을 추가로 포함하는 조성물 형태로, 중합 반응의 촉매로 사용될 수 있다.

[212] [화학식 8]

[213] $-[Al(R_{11})-O]_a-$

[214] [화학식 9]

[215] $A(R_{11})_3$

[216] [화학식 10]

[217] $[L-H]^+[W(D)_4]^-$ 또는 $[L]^+[W(D)_4]^-$

[218] 상기 화학식 8 내지 10에서,

[219] R_{11}은 서로 동일하거나 다를 수 있고, 각각 독립적으로 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌, 및 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌로 이루어진 군에서 선택되고,

[220] A는 알루미늄 또는 보론이고,

[221] D는 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 치환기로 치환될 수 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬이며, 이때 상기 치환기는 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌, 탄소수 1 내지 20의 알콕시 및 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나이고,

[222] H는 수소원자이며,

[223] L은 중성 또는 양이온성 루이스 산이고,

[224] W는 13족 원소이며,

[225] a는 2 이상의 정수이다.

[226] 상기 화학식 8로 표시되는 화합물의 예로는, 메틸알루미녹산(MAO), 에틸알루미녹산, 이소부틸알루미녹산, 부틸알루미녹산 등의 알킬알루미녹산을 들 수 있으며, 또한 상기 알킬알루미녹산이 2종 이상 혼합된 개질된

알킬알루미녹산을 들 수 있고, 구체적으로 메틸알루미녹산,
개질메틸알루미녹산(MMAO)일 수 있다.

[227] 상기 화학식 9로 표시되는 화합물의 예로는 트리메틸알루미늄,
트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄,
트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리이소프로필알루미늄,
트리-s-부틸알루미늄, 트리사이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄,
트리이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄,
에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄,
트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드,
트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리이소부틸보론, 트리프로필보론,
트리부틸보론 등이 포함되며, 구체적으로 트리메틸알루미늄,
트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄 중에서 선택될 수 있다.

[228] 상기 화학식 10으로 표시되는 화합물의 예로는
트리에틸암모늄테트라페닐보론, 트리부틸암모늄테트라페닐보론,
트리메틸암모늄테트라페닐보론, 트리프로필암모늄테트라페닐보론,
트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)보론,
트리메틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론,
트리부틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론,
트리메틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론,
트리부틸암모늄테트라펜타플루오로페닐보론,
N,N-디에틸아닐리늄테트라페닐보론,
N,N-디에틸아닐리늄테트라펜타플루오로페닐보론,
디에틸암모늄테트라펜타플루오로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론,
트리메틸포스포늄테트라페닐보론, 디메틸아닐리늄
테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트, 트리에틸암모늄테트라페닐알루미늄,
트리부틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라페닐알루미늄,
트리프로필암모늄테트라페닐알루미늄,
트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)알루미늄,
트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)알루미늄,
트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)알루미늄,
트리부틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄,
트리메틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄,
트리부틸암모늄테트라펜타플루오로페닐알루미늄,
N,N-디에틸아닐리늄테트라페닐알루미늄,
N,N-디에틸아닐리늄테트라펜타플루오로페닐알루미늄,
디에틸암모늄테트라펜타텐트라페닐알루미늄,
트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄,
트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)보론,

트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론,
트리페닐카보늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론 또는
트리페닐카보늄테트라펜타플루오로페닐보론 등을 들 수 있다.

[229] 상기 촉매 조성물은, 첫 번째 방법으로서 1) 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물에 상기 화학식 8 또는 화학식 9로 표시되는 화합물을 접촉시켜 혼합물을 얻는 단계; 및 2) 상기 혼합물에 상기 화학식 10으로 표시되는 화합물을 첨가하는 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.

[230] 또한, 상기 촉매 조성물은, 두 번째 방법으로서 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물에 상기 화학식 8로 표시되는 화합물을 접촉시키는 방법으로 제조될 수 있다.

[231] 상기 촉매 조성물의 제조방법 중에서 첫 번째 방법의 경우에, 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물/상기 화학식 8 또는 화학식 9로 표시되는 화합물의 몰 비율은 1/5,000 내지 1/2일 수 있고, 구체적으로 1/1,000 내지 1/10일 수 있으며, 더욱 구체적으로 1/500 내지 1/20일 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물/상기 화학식 8 또는 화학식 9로 표시되는 화합물의 몰 비율이 1/2을 초과하는 경우에는 알킬화제의 양이 매우 작아 금속 화합물의 알킬화가 완전히 진행되지 못하는 문제가 있고, 몰 비율이 1/5,000 미만인 경우에는 금속 화합물의 알킬화는 이루어지지만, 남아있는 과량의 알킬화제와 상기 화학식 10의 화합물인 활성화제 간의 부반응으로 인하여 알킬화된 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지 못하는 문제가 있다. 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물/상기 화학식 10으로 표시되는 화합물의 몰 비율은 1/25 내지 1일 수 있고, 구체적으로 1/10 내지 1일 수 있으며, 더욱 구체적으로 1/5 내지 1일 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물/상기 화학식 10으로 표시되는 화합물의 몰 비율이 1을 초과하는 경우에는 활성화제의 양이 상대적으로 적어 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지 못해 생성되는 촉매 조성물의 활성도가 떨어질 수 있고, 몰 비율이 1/25 미만인 경우에는 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지만, 남아 있는 과량의 활성화제로 촉매 조성물의 단가가 경제적이지 못하거나 생성되는 고분자의 순도가 떨어질 수 있다.

[232] 상기 촉매 조성물의 제조방법 중에서 두 번째 방법의 경우에, 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물/화학식 8로 표시되는 화합물의 몰 비율은 1/10,000 내지 1/10일 수 있고, 구체적으로 1/5,000 내지 1/100일 수 있으며, 더욱 구체적으로 1/3,000 내지 1/500일 수 있다. 상기 몰 비율이 1/10을 초과하는 경우에는 활성화제의 양이 상대적으로 적어 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지 못해 생성되는 촉매 조성물의 활성도가 떨어질 수 있고, 1/10,000 미만인 경우에는 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지만, 남아 있는 과량의 활성화제로 촉매 조성물의 단가가 경제적이지 못하거나 생성되는 고분자의 순도가 떨어질 수 있다.

[233] 상기 촉매 조성물의 제조시에 반응 용매로서 펜탄, 헥산, 헵탄 등과 같은 탄화수소계 용매, 또는 벤젠, 톨루엔 등과 같은 방향족계 용매가 사용될 수 있다.

[234] 또한, 상기 촉매 조성물은 상기 전이금속 화합물과 조촉매 화합물을 담체에 담지된 형태로 포함할 수 있다.

[235] 상기 담체는 메탈로센계 촉매에서 담체로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적으로 상기 담체는 실리카, 실리카-알루미나 또는 실리카-마그네시아 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[236] 이중에서도 상기 담체가 실리카인 경우, 실리카 담체와 상기 화학식 1의 메탈로센 화합물의 작용기가 화학적으로 결합을 형성하기 때문에, 올레핀 중합과정에서 표면으로부터 유리되어 나오는 촉매가 거의 없다. 그 결과, 올레핀계 중합체의 제조 공정 중 반응기 벽면이나 중합체 입자끼리 엉겨 붙는 파울링의 발생을 방지할 수 있다. 또한, 상기 실리카 담체를 포함하는 촉매의 존재 하에 제조되는 올레핀계 중합체는 중합체의 입자 형태 및 겉보기 밀도가 우수하다.

[237] 보다 구체적으로, 상기 담체는 고온 건조 등의 방법을 통해 표면에 반응성이 큰 실록산기를 포함하는, 고온 건조된 실리카 또는 실리카-알루미나 등일 수 있다.

[238] 상기 담체는 Na_2O, K_2CO_3, $BaSO_4$ 또는 $Mg(NO_3)_2$ 등과 같은 산화물, 탄산염, 황산염 또는 질산염 성분을 추가로 포함할 수 있다.

[239] 상기 올레핀계 단량체를 중합하는 중합 반응은 연속식 용액 중합, 벌크 중합, 현탁 중합, 슬러리 중합, 또는 유화 중합 등 올레핀 단량체의 중합에 적용되는 통상적인 공정에 의해 이루어질 수 있다.

[240] 상기 올레핀 단량체의 중합 반응은 불활성 용매 하에서 수행될 수 있고, 상기 불활성 용매로는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 큐멘, 헵탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 메틸사이클로펜탄, n-헥산, 1-헥센, 1-옥텐을 들 수 있고, 이에 제한되지 않는다.

[241] 상기 올레핀계 중합체의 중합은 약 25 ℃ 내지 약 500℃의 온도 및 약 1 kgf/cm^2 내지 약 100 kgf/cm^{2}의 압력에서 반응시켜 수행할 수 있다.

[242] 구체적으로, 상기 폴리올레핀의 중합은 약 25℃ 내지 약 500℃의 온도에서 이루어질 수 있고, 구체적으로 80℃ 내지 250℃, 보다 바람직하게는 100℃ 내지 200℃의 온도에서 수행될 수 있다. 또한, 중합시의 반응 압력은 1 kgf/cm^2 내지 150 kgf/cm^2, 바람직하게는 1 kgf/cm^2 내지 120 kgf/cm^2, 보다 바람직하게는 5 kgf/cm^2 내지 100 kgf/cm^{2}일 수 있다.

[243]

[244] 본 발명의 올레핀계 중합체는 향상된 물성을 가지므로, 자동차용, 전선용, 완구용, 섬유용, 의료용 등의 재료과 같은 각종 포장용, 건축용, 생활용품 등의 다양한 분야 및 용도에서의 중공성형용, 압출성형용 또는 사출성형용으로 유용하며, 특히 우수한 충격 강도가 요구되는 자동차용으로 유용하게 사용될 수

있다.

[245] 또한, 본 발명의 올레핀계 중합체는 성형체의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

[246] 상기 성형체는 구체적으로 블로우 몰딩 성형체, 인플레이션 성형체, 캐스트 성형체, 압출 라미네이트 성형체, 압출 성형체, 발포 성형체, 사출 성형체, 시이트(sheet), 필름(film), 섬유, 모노필라멘트, 또는 부직포 등일 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

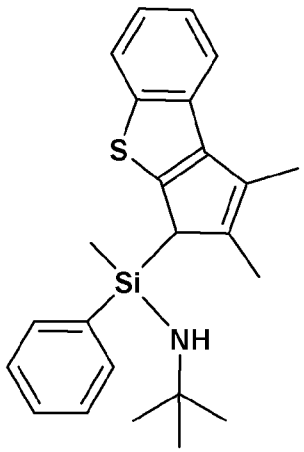
[247] 실시예

[248] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[249]

[250] **제조예 1 : 전이금속 화합물 1의 제조**

[251] <N-tert-부틸-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1-(메틸)(페닐)실란아민의 합성>

[252] 

[253] 클로로-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1-(메틸)(페닐)실란의 제조

[254] 250 ml 쉬렝크 플라스크에 1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜 10 g (1.0 eq, 49.925 mmol)과 THF 100 ml를 넣고, n-BuLi 22 ml (1.1 eq, 54.918 mmol, 2.5 M in 헥산)을 -30℃에서 적가한 후, 상온에서 3시간 동안 교반하였다. 교반한 Li-complex THF 용액을 디클로로(메틸)(페닐)실란 8.1 ml(1.0 eq, 49.925 mmol)와 THF 70 ml가 담긴 쉬렝크 플라스크에 -78℃에서 캐뉼레이션 한 후 상온에서 밤새 교반하였다. 교반 후 진공건조 한 다음, 헥산 100 ml로 추출하였다.

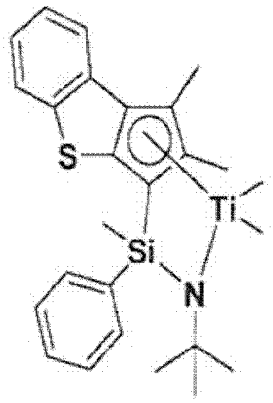
[255]

[256] N-tert-부틸-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1- (메틸)(페닐)실란아민의 제조

[257] 추출한 클로로-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1-(메틸)(페닐)실

란 헥산 용액 100 ml에 t-$BuNH_2$ 42 ml(8 eq, 399.4 mmol)를 상온에서 투입한 후, 상온에서 밤새 교반하였다. 교반 후 진공건조한 다음, 헥산 150 ml로 추출하였다. 용매 건조 후 노란색 고체 13.36 g(68 %, dr = 1:1)을 얻었다.

[258] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 7.93 (t, 2H), 7.79 (d,1H), 7.71 (d,1H), 7.60 (d, 2H), 7.48 (d, 2H), 7.40~7.10 (m, 10H, aromatic), 3.62 (s, 1H), 3.60 (s, 1H), 2.28 (s, 6H), 2.09 (s, 3H), 1.76 (s, 3H), 1.12 (s, 18H), 0.23 (s, 3H), 0.13 (s, 3H)

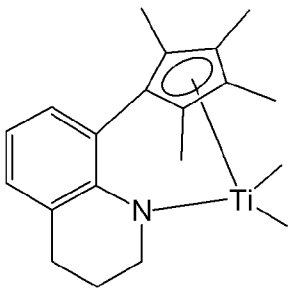
[259] 

[260] 100 ml 쉬렝크 플라스크에 상기 화학식 2-4의 리간드 화합물 4.93 g(12.575 mmol, 1.0 eq)과 톨루엔 50 ml(0.2M)를 넣고 n-BuLi 10.3 ml(25.779 mmol, 2.05 eq, 2.5M in 헥산)를 -30℃에서 적가한 후, 상온에서 밤새 교반하였다. 교반 후에 MeMgBr 12.6 ml(37.725 mmol, 3.0 eq, 3.0 M in 디에틸에터)를 적가한 후, $TiCl_4$ 13.2 ml(13.204 mmol, 1.05 eq, 1.0 M in 톨루엔)를 순서대로 넣고 상온에서 밤새 교반하였다. 교반 후 진공건조한 다음 헥산 150 ml로 추출하고, 50 ml까지 용매를 제거한 후에 DME 4 ml(37.725 mmol, 3.0eq)를 적가한 후, 상온에서 밤새 교반하였다. 다시 진공건조한 후 헥산 150 ml로 추출하였다. 용매 건조 후 갈색 고체 2.23 g(38 %, dr = 1:0.5)을 얻었다.

[261] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 7.98 (d, 1H), 7.94 (d, 1H), 7.71 (t, 6H), 7.50~7.30 (10H), 2.66 (s, 3H), 2.61 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 1.62 (s, 9H), 1.56 (s, 9H), 1.53 (s, 3H), 0.93 (s, 3H), 0.31 (s, 3H), 0.58 (s, 3H), 0.51 (s, 3H), -0.26 (s, 3H), -0.39 (s, 3H)

[262]

[263] **제조예 2 : 전이금속 화합물 2의 제조**

[264] 

[265] (1)
8-(2,3,4,5-테트라메틸-1,3-시클로펜타디에닐)-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린(8-(2

,3,4,5-Tetramethyl-1,3-cyclopentadienyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinoline)의 제조

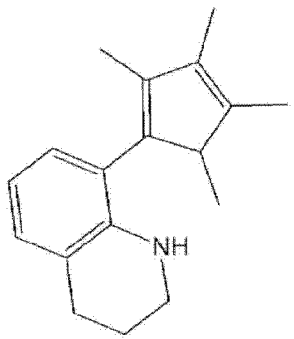
[266] (i) 리튬 카바메이트의 제조

[267] 1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린(13.08 g, 98.24 mmol)과 디에틸에테르(150 mL)를 쉬렝크(shlenk) 플라스크에 넣었다. 드라이 아이스와 아세톤으로 만든 -78℃ 저온조에 상기 쉬렝크 플라스크를 담궈 30분간 교반하였다. 이어서, n-BuLi(39.3 mL, 2.5 M, 98.24 mmol)을 질소 분위기 하에 주사기로 투입하였고, 연한 노란색의 슬러리가 형성되었다. 이어서, 플라스크를 2시간 동안 교반한 후에, 생성된 부탄 가스를 제거하면서 상온으로 플라스크의 온도를 올렸다. 플라스크를 다시 -78℃ 저온조에 담가 온도를 낮춘 후 CO_2 가스를 투입하였다. 이산화탄소 가스를 투입함에 따라 슬러리가 없어지면서 투명한 용액이 되었다. 플라스크를 버블러(bubbler)에 연결하여 이산화탄소 가스를 제거하면서 온도를 상온으로 올렸다. 그 후에, 진공 하에서 여분의 CO_2 가스와 용매를 제거하였다. 드라이박스로 플라스크를 옮긴 후 펜탄을 가하고 심하게 교반한 후 여과하여 흰색 고체 화합물인 리튬 카바메이트를 얻었다. 상기 흰색 고체 화합물은 디에틸에테르가 배위결합 되어있다. 이때 수율은 100% 이다.

[268] ^{1}H NMR(C_6D_6, C_5D_5N) : δ 1.90 (t, J = 7.2 Hz, 6H, ether), 1.50 (br s, 2H, quin-CH_2), 2.34 (br s, 2H, quin-CH_2), 3.25 (q, J = 7.2 Hz, 4H, ether), 3.87 (br, s, 2H, quin-CH_2), 6.76 (br d, J = 5.6 Hz, 1H, quin-CH) ppm

[269] ^{13}C NMR(C_6D_6) : δ 24.24, 28.54, 45.37, 65.95, 121.17, 125.34, 125.57, 142.04, 163.09(C=O) ppm

[270] (ii) 8-(2,3,4,5-테트라메틸-1,3-시클로펜타디에닐)-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린의 제조

[271] 

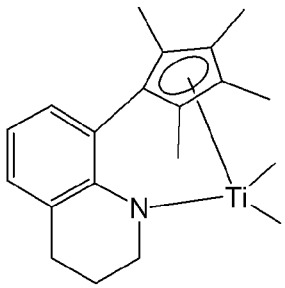
[272] 상기 단계 (i)에서 제조된 리튬 카바메이트 화합물(8.47 g, 42.60 mmol)을 쉬렝크 플라스크에 넣었다. 이어서, 테트라히드로퓨란(4.6 g, 63.9 mmol)과 디에틸에테르 45 mL를 차례로 넣었다. 아세톤과 소량의 드라이 아이스로 만든 -20℃ 저온조에 상기 쉬렝크 플라스크를 담가 30분간 교반한 후, t-BuLi(25.1 mL, 1.7 M, 42.60 mmol)을 넣었다. 이때 반응 혼합물의 색깔이 붉은색으로 변했다. -20℃를 계속 유지하면서 6시간 동안 교반하였다. 테트라히드로퓨란에 녹아있는 $CeCl_3$·2LiCl 용액(129 mL, 0.33 M, 42.60 mmol)과 테트라메틸씨클로펜티논(5.89

g, 42.60 mmol)을 주사기 안에서 섞어준 다음, 질소 분위기하에서 플라스크로 투입하였다. 플라스크의 온도를 상온으로 천천히 올리다가 1시간 후에 항온조를 제거하고 온도를 상온으로 유지하였다. 이어서, 상기 플라스크에 물(15 mL)을 첨가한 후, 에틸아세테이트를 넣고 여과해서 여액을 얻었다. 그 여액을 분별 깔때기에 옮긴 후에 염산(2 N, 80 mL)을 넣어서 12분간 흔들어주었다. 그리고, 포화 탄산수소나트륨 수용액(160 mL)를 넣어서 중화한 후에 유기층을 추출하였다. 이 유기층에 무수황산마그네슘을 넣어 수분을 제거하고 여과한 후, 그 여액을 취하고 용매를 제거하였다. 얻어진 여액을 헥산과 에틸아세테이트 (v/v, 10:1) 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피 방법으로 정제하여 노란색 오일을 얻었다. 수율은 40%였다.

[273] ^{1}H NMR(C_6D_6) : δ 1.00 (br d, 3H, Cp-CH_3), 1.63 - 1.73 (m, 2H, quin-CH_2), 1.80 (s, 3H, Cp-CH_3), 1.81 (s, 3H, Cp-CH_3), 1.85 (s, 3H, Cp-CH_3), 2.64 (t, J = 6.0 Hz, 2H, quin-CH_2), 2.84 - 2.90 (br, 2H, quin-CH_2), 3.06 (br s, 1H, Cp-H), 3.76 (br s, 1H, N-H), 6.77 (t, J = 7.2 Hz, 1H, quin-CH), 6.92 (d, J = 2.4 Hz, 1H, quin-CH), 6.94 (d, J = 2.4 Hz, 1H, quin-CH) ppm

[274]

[275] (2) [(1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린 -8-일)테트라메틸사이클로펜타디에닐-η^5,κ-N]티타늄 디메틸([(1,2,3,4-Tetrahydroquinolin -8-yl)tetramethylcyclopentadienyl-eta5,kapa-N]titanium dimethyl)의 제조

[276] 

[277] (i) [(1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)테트라메틸사이클로펜타디에닐-η^5, κ-N]디리튬 화합물의 제조

[278] 드라이 박스 안에서 상기 단계 (1)을 통하여 제조된 8-(2,3,4,5-테트라메틸-1,3-시클로펜타디에닐)-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린(8.07 g, 32.0 mmol)과 디에틸에테르 140 mL를 둥근 플라스크에 넣은 후, -30℃로 온도를 낮추고, n-BuLi (17.7 g, 2.5 M, 64.0 mmol)을 교반하면서 천천히 넣었다. 온도를 상온으로 올리면서 6시간동안 반응시켰다. 그 후에, 디에틸에테르로 여러 번 씻어내면서 여과하여 고체를 얻었다. 진공을 걸어 남아 있는 용매를 제거하여 노란색 고체인 디리튬 화합물(9.83 g)을 얻었다. 수율은 95%였다.

[279] ^{1}H NMR(C_6D_6, C_5D_5N) : δ 2.38 (br s, 2H, quin-CH_2), 2.53 (br s, 12H, Cp-CH_3), 3.48 (br s, 2H, quin-CH_2), 4.19 (br s, 2H, quin-CH_2), 6.77 (t, J = 6.8 Hz, 2H, quin-CH), 7.28 (br s, 1H, quin-CH), 7.75 (brs, 1H, quin-CH) ppm

[280]

[281] (ii) (1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)테트라메틸사이클로펜타디에닐-η^5,κ-N]티타늄 디메틸의 제조

[282] 드라이 박스 안에서 $TiCl_4$·DME(4.41 g, 15.76 mmol)와 디에틸에테르(150 mL)를 둥근 플라스크에 넣고 -30℃에서 교반하면서 MeLi(21.7 mL, 31.52 mmol, 1.4 M)을 천천히 넣었다. 15분 동안 교반한 후에 상기 단계 (i)에서 제조된 [(1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)테트라메틸사이클로펜타디에닐-η^5, κ-N]디리튬 화합물(5.30 g, 15.76 mmol)을 플라스크에 넣었다. 온도를 상온으로 올리면서 3시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 후, 진공을 걸어 용매를 제거하고, 펜탄에 녹인 후 여과하여 여액을 취하였다. 진공을 걸어 펜탄을 제거하면 진한 갈색의 화합물(3.70 g)이 얻어졌다. 수율은 71.3% 이었다.

[283] ^{1}H NMR(C_6D_6) : δ 0.59 (s, 6H, Ti-CH_3), 1.66 (s, 6H, Cp-CH_3), 1.69 (br t, J = 6.4 Hz, 2H, quin-CH_2), 2.05 (s, 6H, Cp-CH_3), 2.47 (t, J = 6.0 Hz, 2H, quin-CH_2), 4.53 (m, 2H, quin-CH_2), 6.84 (t, J = 7.2 Hz, 1H, quin-CH), 6.93 (d, J =7.6 Hz, quin-CH), 7.01 (d, J =6.8 Hz, quin-CH) ppm

[284] ^{13}C NMR(C_6D_6) : δ 12.12, 23.08, 27.30, 48.84, 51.01, 119.70, 119.96, 120.95, 126.99, 128.73, 131.67, 136.21 ppm

[285]

[286] **실시예 1**

[287] 1.5L 오토클레이브 연속 공정 반응기에 헥산 용매(5 kg/h)와 1-부텐(1.2 kg/h을 채운 후, 반응기 상단의 온도를 150℃로 예열하였다. 트리이소부틸알루미늄 화합물(33.6 mmol/min), 촉매로서 상기 제조예 1에서 얻은 전이금속 화합물 1 (0.3 μmol/min), 및 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트 조촉매(0.070 μmol/min)를 동시에 반응기로 투입하였다. 이어서, 상기 오토클레이브 반응기 속으로 에틸렌(0.87 kg/h)을 투입하여 89 bar의 압력으로 연속 공정에서 150℃로 30분 이상 유지시켜 공중합 반응을 진행하여 공중합체를 얻었다. 이후 12시간 이상 건조한 후 물성을 측정하였다.

[288]

[289] **실시예 2 내지 10**

[290] 하기 표 2에 나타낸 바와 같이, 각 물질의 함량을 달리한 것을 제외하고는 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 공중합체를 제조하였다.

[291]

[292] **비교예 1 내지 3**

[293] 촉매로서 전이금속 화합물 1을 대신하여 상기 제조예 2에서 얻은 전이금속 화합물 2를 사용하고, 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 각 물질의 함량을 달리한 것을 제외하고는, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 공중합체를 제조하였다.

[294]

[295] **비교예 4**

[296] 비교예 4는 LG 화학의 LC170을 구입하여 사용하였다.

[297]

[298] **비교예 5**

[299] 비교예 5는 Dow사의 EG8003을 구입하여 사용하였다.

[300]

[301] [표2]

	촉매(μmol/min)	조촉매(μmol/min)	TiBAl(mmol/min)	에틸렌(kg/h)	1-부텐(kg/h)	1-옥텐(kg/h)	반응온도(℃)
실시예 1	0.30	0.90	0.070	0.87	1.20	-	185
실시예 2	1.05	0.6	1.3	0.87	0.35	-	184
실시예 3	0.75	0.6	1.05	0.87	0.25	-	156
실시예 4	0.87	5.0	0.9	0.87	0.5	-	190
실시예 5	0.25	0.75	0.05	0.87	1.2	-	194
실시예 6	0.45	1.35	0.05	0.87	1.2	-	177
실시예 7	0.33	0.99	0.05	0.87	1.2	-	185
실시예 8	0.30	0.90	0.05	0.87	-	1.50	177
실시예 9	0.30	0.90	0.070	0.87	-	1.00	175
실시예 10	0.30	0.90	0.070	0.87	-	1.40	182
비교예 1	0.90	2.70	0.060	0.87	0.58	-	160
비교예 2	1.95	0.06	0.85	0.87	0.65	-	170.3
비교예 3	1.56	0.6	0.65	0.87	0.52	-	145.8

[302] **실험예 1**

[303] 상기 실시예 1 내지 10, 및 비교예 1 내지 5의 공중합체에 대하여 하기 방법에 따라 물성을 평가하여 하기 표 3에 나타내었다.

[304] 1) 중합체의 밀도(Density)

[305] ASTM D-792로 측정하였다.

[306] 2) 고분자의 용융지수(Melt Index, MI)

[307] ASTM D-1238 (조건 E, 190℃, 2.16 Kg 하중) 로 측정하였다.

[308] 3) 고분자의 용융 온도(Tm)

[309] PerKinElmer사에서 제조한 시차 주사 열량계(DSC : Differential Scanning Calorimeter 6000)를 이용하여 얻었다. 즉, 온도를 200℃까지 증가시킨 후, 1 분 동안 그 온도에서 유지하고 그 다음 -100℃까지 내리고, 다시 온도를 증가시켜 DSC 곡선의 꼭대기를 녹는점으로 하였다. 이 때, 온도의 상승과 내림의 속도는 10℃/min 이고, 녹는점은 두 번째 온도가 상승하는 동안 얻어진다.

[310] 4) 중량평균 분자량(Mw, g/mol) 및 분자량 분포(MWD)

[311] 겔 투과 크로마토 그래피(GPC: gel permeation chromatography)를 이용하여 수 평균 분자량(Mn) 및 중량 평균 분자량(Mw)을 각각 측정하고, 또, 중량 평균 분자량을 수 평균 분자량으로 나누어 분자량 분포를 계산하였다.

[312] - 컬럼: PL Olexis

[313] - 용매: TCB(Trichlorobenzene)

[314] - 유속: 1.0 ml/min

[315] - 시료농도: 1.0 mg/ml

[316] - 주입량: 200 ㎕

[317] - 컬럼온도: 160℃

[318] - Detector: Agilent High Temperature RI detector

[319] - Standard: Polystyrene (3차 함수로 보정)

[320] 5) 경도(shore A)의 측정

[321] TECLOCK 사의 GC610 STAND for Durometer와 Mitutoyo 사의 쇼어 경도계 Type A를 이용하여 ASTM D2240 기준에 따라 경도를 측정하였다.

[322]

[323] [표3]

	밀도(g/mL)	MI(g/10min)	Tm(℃)	Mw	MWD	%[1-C8](wt%)	%[1-C4](wt%)	쇼어 A 경도
실시예 1	0.868	3.6	53.6	77074	2.23	-	27.3	67.5
실시예 2	0.863	5.7	38.2	69738	2.09	-	34.9	48.2
실시예 3	0.862	1.2	36.9	112552	2.27	-	35.0	47.3
실시예 4	0.867	8.1	49.4	62633	2.05	-	29.6	63.3
실시예 5	0.866	2.7	47.0	86341	2.04	-	28.3	59.5
실시예 6	0.860	14	35.0	56456	2.10	-	32.4	36.6
실시예 7	0.865	4.9	46.0	69268	2.22	-	29.0	56.0
실시예 8	0.874	0.26	67.7	154352	2.83	31.0	-	77.2
실시예 9	0.880	0.3	76.9	132916	2.12	25.6	-	85.4
실시예 10	0.869	1.4	64.2	109583	2.07	31.5	-	73.0
비교예 1	0.868	2.7	48.7	72329	2.32	-	25.4	65.6
비교예 2	0.864	6.3	36.2	66491	2.29	-	32.1	47.5
비교예 3	0.862	1.3	33.9	106205	2.29	-	32.9	45.4
비교예 4	0.867	1.1	53.1	104495	2.34	35.6	-	69.4
비교예 5	0.884	1.03	84.3	115866	2.03	26.0	-	82.7

[324] 본 발명에 따른 올레핀계 중합체는 저밀도 올레핀계 중합체로서 종래의 올레핀계 중합체와 동일한 밀도에서 증가된 용융 온도 및 경도를 가지므로 향상된 안티 블로킹 특성을 나타내는 것이다.

[325] 상기 표 3에서 동일 또는 유사한 밀도를 나타내는 실시예 1과 비교예 1의 올레핀계 중합체, 실시예 2와 비교예 2의 올레핀계 중합체, 및 실시예 3과 비교예 3의 올레핀계 중합체를 짝을 이루어 서로 비교하면, 실시예 1 내지 3의 올레핀계 중합체(에틸렌과 1-부텐의 공중합체)는 각각 대응하는 비교예 1 내지 3의

올레핀계 중합체(에틸렌과 1-부텐의 공중합체)에 비하여 동일 또는 유사한 밀도를 가질 때, 더욱 높은 용융 온도(Tm) 및 경도(쇼어 A)를 나타냄을 확인할 수 있다.

[326] 마찬가지로, 실시예 10과 비교예 4, 및 실시예 9와 비교예 5를 비교하면, 실시예 10의 올레핀계 중합체(에틸렌과 1-옥텐의 공중합체)는 비교예 4의 올레핀계 중합체(에틸렌과 1-옥텐의 공중합체)에 비하여 유사한 밀도를 가질 때 더욱 높은 용융 온도(Tm) 및 경도(쇼어 A)를 나타냄을 확인할 수 있고, 실시예 9의 올레핀계 중합체(에틸렌과 1-옥텐의 공중합체)는 비교예 5의 올레핀계 중합체(에틸렌과 1-옥텐의 공중합체)에 비하여 유사한 밀도를 가질 때 더욱 높은 경도(쇼어 A)를 나타냄을 확인할 수 있다.

[327]

[328] **실험예 2**

[329] 실시예 2 및 3, 및 비교예 2 및 3에서 각각 제조된 공중합체를 50 g 취하여 8 cm × 10 cm 지퍼백에 담고 바늘로 구멍을 뚫어 공기를 빼고 압착시켰다. 챔버 바닥에서 떨어진 중앙 부분에 지퍼백을 놓고 위에 2 kg 추 × 2개로 하중을 가하였다. 챔버 온도 프로그램을 가동시켜 35℃에서 7시간, -5℃에서 5시간, 0℃에서 5시간 방치하고, 0℃를 유지하였다. 이후 블로킹 정도를 확인하였다.

[330] 평가 기준을 하기 표 4에 나타내었으며, 실험 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

[331] [표4]

등급	상태
0	지퍼백을 열어서 뒤집었을 때 쏟아짐
1	지퍼백을 벗기는 과정에서 풀어짐
2	지퍼백을 벗긴 덩어리가 20초 내 해쇄
3	손으로 눌렀을 때 해쇄
4	강한 힘으로 눌렀을 때 해쇄
5	손으로 눌렀을 때 해쇄되지 않음

[332] [표5]

	밀도(g/cc)	MI(dg/min)	Tm(℃)	쇼어 경도 A	블로킹 등급
실시예 2	0.863	5.7	38.2	48.2	3
비교예 2	0.864	6.3	36.2	47.5	4
실시예 3	0.862	1.2	36.9	47.3	0.5
비교예 3	0.862	1.3	33.9	45.4	1.5

[333] 상기 표 5를 참조하면, 실시예 2 및 실시예 3의 올레핀계 중합체는 비교예 2 및

3의 올레핀계 중합체와 비교할 때 같거나 유사한 밀도에서 높은 용융 온도 및 경도를 나타내며, 이에 따라 향상된 안티 블로킹(anti-blocking) 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] (1) 밀도(d)가 0.85 g/cc 내지 0.90 g/cc이고,
(2) 용융지수(Melt Index, MI, 190℃, 2.16 kg 하중 조건)가 0.1 g/10분 내지 15 g/10분이고
(3) 밀도(d) 및 용융 온도(Tm)가 하기 수학식 1을 만족하며,
(4) 용융 온도(Tm)에 대한 경도(쇼어 A)의 비(경도/Tm)가 1.0 내지 1.3인, 올레핀계 중합체.
[수학식 1]
$Tm(℃) = a \times d - b$
상기 수학식 1에서 $2350 < a < 2500$이고, $1900 < b < 2100$이다.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 올레핀계 중합체는 (5) 중량평균분자량(Mw)이 10,000 g/mol 내지 500,000 g/mol인, 올레핀계 중합체

[청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 올레핀계 중합체는 (6) 분자량 분포(MWD)가 1.0 내지 3.0를 만족하는, 올레핀계 중합체.

[청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 올레핀계 중합체는 경도(쇼어 A)가 30 내지 90인, 올레핀계 중합체.

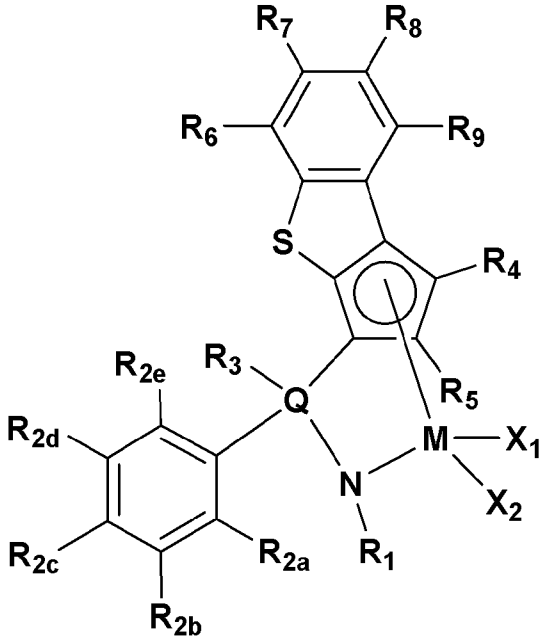
[청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 올레핀계 중합체는 에틸렌과, 탄소수 3 내지 12의 알파-올레핀 공단량체와의 공중합체인, 올레핀계 중합체.

[청구항 6] 제 5 항에 있어서,
상기 알파-올레핀 공단량체는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-아이토센, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리덴노보넨, 페닐노보넨, 비닐노보넨, 디사이클로펜타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠 및 3-클로로메틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는, 올레핀계 중합체.

[청구항 7] 제 1 항에 있어서,
상기 올레핀계 중합체는
(6) 분자량 분포(MWD, molecular weight density)가 0.4 내지 3.0이고,
(7) $I_{10}/I_2 > 7.91(MI)^{-0.188}$인, 올레핀계 중합체.

[청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 올레핀계 중합체는 하기 화학식 1의 전이금속 화합물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매 조성물의 존재 하에서, 올레핀계 단량체를 중합하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 얻어진 것인, 올레핀계 중합체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1은 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알콕시; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬이고,

R_{2a} 내지 R_{2e}는 각각 독립적으로 수소; 할로겐; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴이고,

R_3는 수소; 할로겐; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 6 내지 20의 알킬아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬 아미도; 탄소수 6 내지 20의 아릴 아미도; 탄소수 1 내지 20의 알킬리덴; 또는 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 1 내지 20의 알콕시 및 탄소수 6 내지 20의 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상으로 치환된 페닐이고,

R_4 내지 R_9는 각각 독립적으로, 수소; 실릴; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬; 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이고; 상기 R_6 내지 R_9 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고,

Q는 Si, C, N, P 또는 S 이며,

M은 4족 전이금속이고,

X_1 및 X_2는 각각 독립적으로 수소; 할로겐; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬아미노; 탄소수 6 내지 20의 아릴아미노; 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬리덴이다.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2018/016575

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 210/16(2006.01)i, C08F 4/6592(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 210/16; C07D 209/00; C07F 7/02; C07F 7/10; C08F 10/00; C08F 4/00; C08F 4/6592

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: polyolefine, density, melt index, melt temperature, hardness, transition metal catalyst, ethylene, ligand

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2016-0054849 A (LG CHEM, LTD.) 17 May 2016 See claim 1; paragraphs [0195], [0264], [0287], [0291]; table 2, example 4.	1-8
A	WO 2005-118654 A1 (BASELL POLYOLEFINE GMBH.) 15 December 2005 See claims 1-13.	1-8
A	WO 2009-032051 A1 (EQUISTAR CHEMICALS, LP.) 12 March 2009 See the entire document.	1-8
A	WO 02-092564 A2 (BASELL POLYOLEFINE GMBH.) 21 November 2002 See the entire document.	1-8
A	RYABOV, A. N. et al., "Constrained Geometry Complexes of Titanium (IV) and Zirconium (IV) Involving Cyclopentadienyl Fused to Thiophene Ring", Journal of Organometallic Chemistry, 2005, vol. 690, no. 19, pages 4213-4221 See the entire document.	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

"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	Date of mailing of the international search report
03 APRIL 2019 (03.04.2019)	**03 APRIL 2019 (03.04.2019)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2018/016575

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0054849 A	17/05/2016	CN 106661142 A	10/05/2017
		EP 3216795 A1	13/09/2017
		JP 2018-502819 A	01/02/2018
		JP 6469832 B2	13/02/2019
		US 2016-0326281 A1	10/11/2016
		US 9822200 B2	21/11/2017
		WO 2016-072783 A1	12/05/2016
WO 2005-118654 A1	15/12/2005	BR PI0511801 A	15/01/2008
		CN 1964998 A	16/05/2007
		DE 102004027332 A1	22/12/2005
		EP 1761571 A1	14/03/2007
		JP 2008-501659 A	24/01/2008
		KR 10-2007-0020271 A	20/02/2007
		US 2007-0260023 A1	08/11/2007
		US 7723450 B2	25/05/2010
WO 2009-032051 A1	12/03/2009	US 2009-0062488 A1	05/03/2009
		US 7655740 B2	02/02/2010
WO 02-092564 A2	21/11/2002	AT 409180 T	15/10/2008
		EP 1387827 A2	11/02/2004
		EP 1387827 B1	24/09/2008
		JP 2004-530689 A	07/10/2004
		US 2004-0236115 A1	25/11/2004
		US 2008-0287692 A1	20/11/2008
		US 7253292 B2	07/08/2007
		US 7635781 B2	22/12/2009
		WO 02-092564 A3	17/04/2003

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2018/016575

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 210/16(2006.01)i, C08F 4/6592(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 210/16; C07D 209/00; C07F 7/02; C07F 7/10; C08F 10/00; C08F 4/00; C08F 4/6592

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), 구글 & 키워드: 폴리올레핀, 밀도, 용융지수, 용융 온도, 경도, 전이금속 촉매, 에틸렌, 리간드

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2016-0054849 A (주식회사 엘지화학) 2016.05.17 청구항 1; 단락 [0195], [0264], [0287], [0291]; 표 2, 실시예 4 참조.	1-8
A	WO 2005-118654 A1 (BASELL POLYOLEFINE GMBH) 2005.12.15 청구항 1-13 참조.	1-8
A	WO 2009-032051 A1 (EQUISTAR CHEMICALS, LP) 2009.03.12 전체 문헌 참조.	1-8
A	WO 02-092564 A2 (BASELL POLYOLEFINE GMBH) 2002.11.21 전체 문헌 참조.	1-8
A	RYABOV, A. N. 등, "Constrained geometry complexes of titanium (IV) and zirconium (IV) involving cyclopentadienyl fused to thiophene ring", Journal of organometallic chemistry, 2005, 제690권, 제19호, 페이지 4213-4221 전체 문헌 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	국제조사보고서 발송일
2019년 04월 03일 (03.04.2019)	2019년 04월 03일 (03.04.2019)

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

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2018/016575

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0054849 A	2016/05/17	CN 106661142 A	2017/05/10
		EP 3216795 A1	2017/09/13
		JP 2018-502819 A	2018/02/01
		JP 6469832 B2	2019/02/13
		US 2016-0326281 A1	2016/11/10
		US 9822200 B2	2017/11/21
		WO 2016-072783 A1	2016/05/12
WO 2005-118654 A1	2005/12/15	BR PI0511801 A	2008/01/15
		CN 1964998 A	2007/05/16
		DE 102004027332 A1	2005/12/22
		EP 1761571 A1	2007/03/14
		JP 2008-501659 A	2008/01/24
		KR 10-2007-0020271 A	2007/02/20
		US 2007-0260023 A1	2007/11/08
		US 7723450 B2	2010/05/25
WO 2009-032051 A1	2009/03/12	US 2009-0062488 A1	2009/03/05
		US 7655740 B2	2010/02/02
WO 02-092564 A2	2002/11/21	AT 409180 T	2008/10/15
		EP 1387827 A2	2004/02/11
		EP 1387827 B1	2008/09/24
		JP 2004-530689 A	2004/10/07
		US 2004-0236115 A1	2004/11/25
		US 2008-0287692 A1	2008/11/20
		US 7253292 B2	2007/08/07
		US 7635781 B2	2009/12/22
		WO 02-092564 A3	2003/04/17