

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2022년 1월 20일 (20.01.2022) WIPO | PCT

WO 2022/015094 A1

(51) 국제특허분류:

C07F 17/00 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

B01J 27/10 (2006.01)

럽 (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).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2021/009156

(22) 국제출원일:

2021년 7월 16일 (16.07.2021)

공개:

(25) 출원언어:

한국어

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2020-0088402 2020년 7월 16일 (16.07.2020) KR

10-2021-0092809 2021년 7월 15일 (15.07.2021) KR

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

(72) 발명자: 이인선 (LEE, Insun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김석환 (KIM, Seok Hwan); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김병석 (KIM, Byung Seok); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정윤철 (JUNG, Yoonchul); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 강민영 (KANG, Minyoung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김세영 (KIM, Seyoung); 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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 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), 유

(54) Title: TRANSITION METAL COMPOUND AND CATALYST COMPOSITION INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 전이금속 화합물 및 이를 포함하는 촉매 조성물

(57) Abstract: The present invention pertains to: a novel transition metal compound that exhibits excellent catalytic activity in polyethylene polymerization and is useful for the production of polyethylene having a high content of short-chain branches in the molecule without degradation of physical properties such as molecular weight, melting point, and density; a catalyst composition including same; and a method for producing polyethylene using same.

(57) 요약서: 본 발명은, 폴리에틸렌 중합에서 우수한 촉매 활성을 구현하며, 분자량이나 용융점, 밀도 등의 물성 저하 없이 높은 분자내 단쇄 분지 함량을 갖는 폴리에틸렌 제조에 유용한, 신규 전이금속 화합물, 이를 포함하는 촉매 조성물, 및 이를 이용한 폴리에틸렌의 제조 방법에 관한 것이다.



WO 2022/015094 A1

명세서

발명의 명칭: 전이금속 화합물 및 이를 포함하는 촉매 조성물 기술분야

[1] 관련 출원(들)과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2020년 7월 16일자 한국 특허 출원 제10-2020-0088402호 및 2021년 7월 15일자 한국 특허 출원 제10-2021-0092809호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 본 발명은 신규한 전이금속 화합물 및 이를 포함하는 촉매 조성물에 관한 것이다.

[5]

배경기술

[6] 선형 저밀도 폴리에틸렌은 일반 폴리에틸렌의 특성과 더불어 파단강도와 신율이 높고, 인열강도, 낙추충격강도 등이 우수하여 기존의 저밀도 폴리에틸렌이나 고밀도 폴리에틸렌의 적용이 어려운 스트레치 필름, 오버랩 필름 등에 널리 사용되고 있다.

[7]

[8] 고압법에 의해 생산된 저밀도 폴리에틸렌은 용융 장력이 커서 성형성이 좋기 때문에 필름이나 중공 용기 등의 용도에 제공되고 있다. 그러나 고압법 저밀도 폴리에틸렌은 수많은 장쇄 분기 구조를 갖기 때문에, 인장강도, 인열강도 또는 내충격강도 등의 기계적 강도가 뒤떨어진다는 문제가 있었다.

[9]

[10] 지글러 촉매를 사용하여 얻어지는 에틸렌계 중합체는 고압법 저밀도 폴리에틸렌에 비해, 인장강도, 인열강도 또는 내충격강도 등의 기계적 강도가 우수하지만, 필름 등의 성형체가 끈적거리는 단점이 있다.

[11]

[12] 이러한 문제를 해결하기 위하여, 균일 촉매(싱글 사이트 촉매)인 메탈로센 촉매를 사용한 여러 가지의 에틸렌계 중합체가 개시되어 있다.

[13]

[14] 일본 특허공개 제2005-97481호에는 라세미-에틸렌 비스(1-인텐일)지르코늄 다이페녹사이드로 이루어지는 촉매의 존재하에서 기상 중합에 의해 얻어진 에틸렌계 중합체가, 일본 특허공개 제1997-111208호에는 메탈로센 화합물을 중합 촉매로서 사용하여 얻어진 에틸렌계 중합체(엑손케미컬사제, 상품명 EXACT)가, 일본 특허공개 제1999-269324호에는 에틸렌-비스(4,5,6,7-테트라하이드로인텐일)지르코늄 다이클로라이드와

메틸알루미늄세인으로 이루어지는 촉매의 존재하에서 고압 이온중합에 의해 얻어진 에틸렌계 중합체가, 일본 특허공개 제2002-3661호에는 비스(n -부틸사이클로펜타다이엔일)지르코늄 다이클로라이드와 메틸알루미늄세인으로 이루어지는 촉매를 사용하여 얻어진 에틸렌계 중합체가 개시되어 있다.

[15]

[16] 또한, 미국 특허 제6,180,736호에는 1종의 메탈로센 촉매를 사용하고 단일 기상 반응기 또는 연속 슬러리 반응기에서 제조해 제조원가가 낮고 파울링이 거의 발생하지 않으며 중합 활성이 안정적인 폴리에틸렌 제조방법에 대해 기재되어 있다. 또, 미국 특허 제6,911,508호에는 새로운 메탈로센 촉매 화합물을 사용하고 1-헥센을 공단량체로 하여 단일 기상 반응기에서 중합한 유변물성이 개선된 폴리에틸렌 제조에 대해 보고되어 있다. 하지만 좁은 분자량 분포로 가공성이 좋지 않은 문제가 있다. 또, 미국 특허 제6,828,394호에는 공단량체 결합성이 좋은 것과 그렇지 않은 것을 혼합사용해 가공성이 우수하고 특히 필름용에 적합한 폴리에틸렌 제조방법에 대해 보고되어 있다.

[17]

[18] 한편, 미국 특허 제6,841,631호, 미국 특허 제6,894,128호에는 적어도 2종의 메탈 컴파운드가 사용된 메탈로센계 촉매로 이징 또는 다정 분자량분포를 갖는 폴리에틸렌을 제조하여, 필름, 블로우몰딩, 파이프 등의 용도에 적용이 가능하다고 보고되어 있다. 하지만 이러한 제품들은 가공성은 개선되었으나 단위 입자 내의 분자량별 분산 상태가 균일하지 못해 비교적 양호한 압출 조건에서도 압출 외관이 거칠고 물성이 안정적이지 못한 문제가 있다.

[19]

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

[21]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[22] 본 명세서에는, 에틸렌 중합에 우수한 촉매 활성과 함께 높은 높은 분자량 및 분자내 단쇄 분지(SCB, short chain branch) 함량을 갖는 폴리에틸렌 제조에 유용한, 신규 전이금속 화합물을 제공하고자 한다.

[23]

[24] 또한 본 명세서에는, 상기 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 제공하고자 한다.

[25]

[26] 또한, 본 발명은 상기 촉매 조성물을 이용한 폴리에틸렌의 제조 방법 및 이로부터 생성되는 폴리에틸렌을 제공하고자 한다.

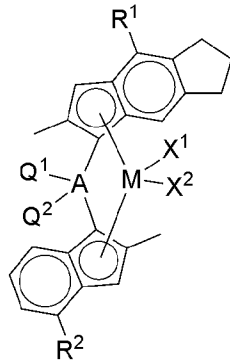
[27]

기술적 해결방법

[28] 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물을 제공한다.

[29] [화학식 1]

[30]



[31] 상기 화학식 1에서,

[32] A는 14족 원소이고,

[33] M은 4족 전이금속이며,

[34] R¹ 및 R²는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₁₋₂₀ 알킬실릴, C₁₋₂₀ 실릴알킬, C₁₋₂₀ 알콕시실릴, C₁₋₂₀ 알콕시, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₂₀ 알킬아릴, 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬이고,

[35] X¹, 및 X²는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠이고,

[36] Q¹, 및 Q²는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C₁₋₂₀ 알킬이다.

[37]

[38] 또한, 본 발명은 상기 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 제공한다.

[39]

[40] 또한, 본 발명은 상기 촉매 조성물의 존재 하에, 에틸렌 및 알파-올레핀을 공중합하는 단계를 포함하는, 폴리에틸렌의 제조 방법을 제공한다.

[41]

[42] 또한, 본 발명은 상기 제조 방법에 의해 수득되는 폴리에틸렌을 제공한다.

[43]

[44] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다.

[45]

[46] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[47]

[48] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합을 설명하기 위한 것이며, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 이들의 조합 또는 부가

가능성을 배제하는 것은 아니다.

[49]

[50] 또한 본 명세서에 있어서, 각 층 또는 요소가 각 층들 또는 요소들의 "상에" 또는 "위에" 형성되는 것으로 언급되는 경우에는 각 층 또는 요소가 직접 각 층들 또는 요소들의 위에 형성되는 것을 의미하거나, 다른 층 또는 요소가 각 층 사이, 대상체, 기재 상에 추가적으로 형성될 수 있음을 의미한다.

[51]

[52] 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.

[53]

[54] 또한, 본 발명에서, (공)중합체는 단독 중합체(homo-polymer)와 공중합체(co-polymer)를 모두 포함하는 의미이다.

[55]

[56] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, "공중합"이란 블록 공중합, 랜덤 공중합, 그래프트 공중합 또는 교호 공중합을 의미할 수 있고, "공중합체"란 블록 공중합체, 랜덤 공중합체, 그래프트 공중합체 또는 교호 공중합체를 의미할 수 있다.

[57]

[58] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태로 한정하는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[59]

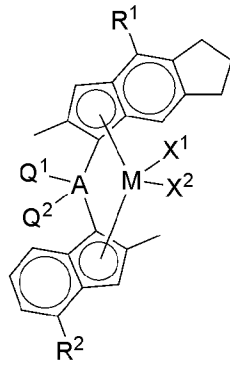
[60] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[61]

[62] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물이 제공된다.

[63] [화학식 1]

[64]



[65] 상기 화학식 1에서,

[66] A는 14족 원소이고,

[67] M은 4족 전이금속이며,

[68] R¹ 및 R²는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₁₋₂₀ 알킬실릴, C₁₋₂₀ 실릴알킬, C₁₋₂₀ 알콕시실릴, C₁₋₂₀ 알콕시, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₂₀ 알킬아릴, 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬이고,

[69] X¹, 및 X²는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠이고,[70] Q¹, 및 Q²는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C₁₋₂₀ 알킬이다.

[71]

[72] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 특정의 치환기를 포함하는 인다센 리간드와 인덴 리간드가 특정의 브릿지 그룹으로 결합된 비대칭 구조의 화합물로, 상기 화합물은 인다센 리간드와 인덴 리간드의 2번 위치에 메틸기가 치환되고 알킬기만이 치환된 브릿지 그룹으로 결합되는 것을 특징으로 한다. 특히, 상기 화합물은 동일한 리간드가 브릿지된 대칭 구조의 화합물이나 리간드에 메틸기가 아닌 벌키한 치환기가 결합된 화합물, 또는 브릿지 그룹에 산소 등의 헤테로 원자를 포함한 치환기를 포함한 화합물에 비하여, 에틸렌 중합 반응에서 우수한 공정안정성 및 높은 중합 활성을 나타내면서도, 분자내 단쇄 분지(SCB, short chain branch) 함량을 크게 증대시켜 분자 구조 및 분포를 변화시켜, 모폴로지가 우수하고 기계적 물성이 우수하며 내구성이 강화된 폴리에틸렌 제조용 촉매에 효과적으로 적용할 수 있다.

[73]

[74] 본 명세서에서, "라세믹 형태(racemic form)" 또는 "라세믹체" 또는 "라세믹 이성질체"는, 두 개의 인데닐 및 인다세닐 부분 상의 동일한 치환체가, 상기 화학식 1에서 M으로 표시되는 전이금속, 예컨대, 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf) 등의 전이금속을 포함한 평면 및, 상기 인데닐과 인다세닐 부분의 중앙에 대해 서로 반대편 상에 있는 형태를 의미한다.

[75]

[76] 그리고, 본 명세서에서 용어 "메조 형태(meso isomer)" 또는 "메조 이성질체"는, 상술한 라세믹 이성질체의 입체 이성질체로서, 두 개의 인데닐 및 인다세닐 부분 상의 동일한 치환체가, 상기 화학식 1에서 M으로 표시되는 전이금속, 예컨대,

지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf) 등의 전이금속을 포함한 평면 및, 상기 인데닐과 인다세닐 부분의 중앙에 대해 동일편 상에 있는 형태를 의미한다.

[77]

[78] 또한, 본 명세서에서 특별한 제한이 없는 한 다음 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.

[79]

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

[81]

[82] 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.

[83]

[84] 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.

[85]

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

[87]

[88] 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.

[89]

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

[91]

[92] 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.

[93]

- [94] 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, 디에틸메틸실릴기 또는 디메틸프로필실릴 등의 알킬실릴; 메톡시실릴, 디메톡시실릴, 트라이메톡시실릴 또는 디메톡시에톡시실릴 등의 알콕시실릴; 메톡시디메틸실릴, 디에톡시메틸실릴 또는 디메톡시프로필실릴 등의 알콕시알킬실릴을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [95]
- [96] 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.
- [97]
- [98] 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.
- [99]
- [100] 탄소수 6 내지 20(C_{6-20})의 아릴은 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 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.
- [101]
- [102] 탄소수 7 내지 20(C_{7-20})의 알킬아릴은 방향족 고리의 수소 중 하나 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.
- [103]
- [104] 상기 탄소수 7 내지 20(C_{7-20})의 아릴알킬은 상술한 알킬의 1 이상의 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.
- [105]
- [106] 또한, 탄소수 6 내지 20(C_{6-20})의 아릴렌은 2가 치환기라는 것을 제외하고는 상술한 아릴과 동일한 것으로, 구체적으로 페닐렌, 비페닐렌, 나프틸렌, 안트라세닐렌, 페난트레닐렌, 플루오레닐렌 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[107]

[108] 그리고, 4족 전이 금속은, 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 또는 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.

[109]

[110] 또한, 13족 원소는, 붕소(B), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 또는 탈륨(Tl)일 수 있으며, 구체적으로 붕소(B), 또는 알루미늄(Al)일 수 있으며, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[111]

[112] 상술한 치환기들은 목적하는 효과와 동일 내지 유사한 효과를 발휘하는 범위 내에서 임의적으로 하이드록시기; 할로젠; 알킬 또는 알케닐, 아릴, 알콕시; 14족 내지 16족의 헤테로 원자들 중 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 알킬 또는 알케닐, 아릴, 알콕시; 실릴; 알킬실릴 또는 알콕실릴; 포스파인기; 포스파이드기; 술포네이트기; 및 술포기로 이루어진 군에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

[113]

[114] 참고로, 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.

[115]

[116] 한편, "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.

[117]

[118] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, A는 탄소, 실리콘, 게르마늄일 수 있으며, 바람직하게는 실리콘이다.

[119]

[120] 상기 화학식 1에서, M은 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)일 수 있으며, 바람직하게는 지르코늄(Zr)이다.

[121]

[122] 특히, 상기 전이금속 화합물은 인다센 리간드와 인텐 리간드의 특정 위치, 즉, 2번 위치에 메틸기를 치환함으로써, 에틸렌 중합 공정에 촉매로 적용시 우수한 공정안정성 및 높은 중합 활성을 나타내면서도, 분자내 단쇄 분지(SCB, short chain branch) 함량을 크게 증대시켜 분자 구조 및 분포를 변화시켜 생성된

중합체가 우수한 기계적 물성과 함께 모래알처럼 분산되며 알갱이가 원형을 유지하는 우수한 모폴로지를 구현할 수 있다.

[123]

[124] 또, 상기 전이금속 화합물은 인다센 리간드와 인덴 리간드에 메틸기 이외에 특정 위치, 즉, 인다센 리간드와 인덴 리간드의 4번 위치에 치환기 R^1 및 R^2 를 포함한다.

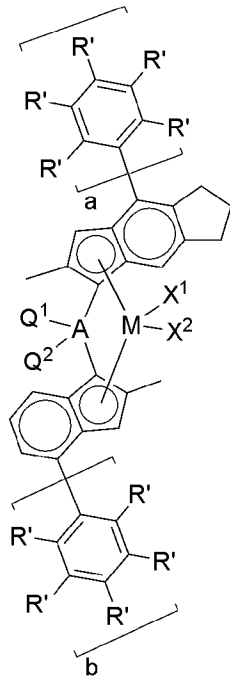
[125] 구체적으로, R^1 및 R^2 는 각각 수소, 페닐, C_{1-6} 직쇄 또는 분지쇄 알킬이 치환된 페닐일 수 있다. 일례로, R^1 및 R^2 는 각각 수소, 페닐, 또는 C_{1-4} 직쇄 또는 분지쇄 알킬이 치환된 페닐일 수 있으며, 바람직하게는 수소, 페닐, 또는 *tert*-부틸이 치환된 페닐일 수 있다.

[126]

[127] 일례로, 상기 전이금속 화합물은 하기 화학식 1-1로 표시되는 것일 수 있다.

[128] [화학식 1-1]

[129]



[130] 상기 화학식 1-1에서, A, M, X^1 , X^2 , Q^1 , Q^2 는 화학식 1에서 정의한 바와 같으며,

[131] 상기 화학식 1-1에서, R^1 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 C_{1-6} 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고;

[132] a 및 b는 각각 독립적으로 0 또는 1이다.

[133]

[134] 또, 상기 화학식 1-1에서 R^1 중 적어도 하나는 C_{3-6} 분지쇄 알킬이고, 나머지 R^1 은 수소일 수 있다. 구체적으로, R^1 은 수소 또는 *tert*-부틸일 수 있다.

[135]

[136] 또, 상기 화학식 1-1에서 a 및 b가 0인 경우에는 수소가 치환된 것이다.

[137]

[138] 한편, 상기 화학식 1 및 화학식 1-1에서, X^1, X^2 는 각각 할로겐이고, 구체적으로는 염소, 요오드, 브롬일 수 있으며, 바람직하게는 염소이다.

[139]

[140] 또, 상기 화학식 1 및 화학식 1-1에서, Q^1, Q^2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 C_{1-6} 직쇄 또는 분지쇄 알킬, C_{1-4} 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 또는 C_{1-3} 직쇄 또는 분지쇄 알킬일 수 있다. 특히, Q^1, Q^2 는 각각 C_{1-6} 직쇄 알킬, C_{1-4} 직쇄 알킬, 또는 C_{1-3} 직쇄 알킬일 수 있다. 일례로, Q^1 및 Q^2 는 각각 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 또는 tert-부틸일 수 있으며, 바람직하게는 메틸, 에틸, 또는 n-프로필일 수 있다.

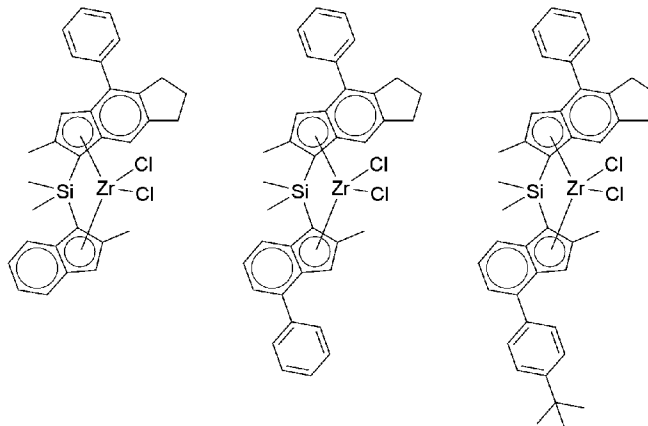
[141]

[142] 특히, 본 발명의 전이금속 화합물은 브릿지 그룹에 포함된 치환기 Q^1, Q^2 가 산소 등의 헤테로 원자를 포함한 치환기가 아닌 알킬기만으로 이뤄짐으로써, 에틸렌 중합 반응에서 파울링 현상 등이 나타나지 않는 우수한 공정안정성을 확보할 수 있다.

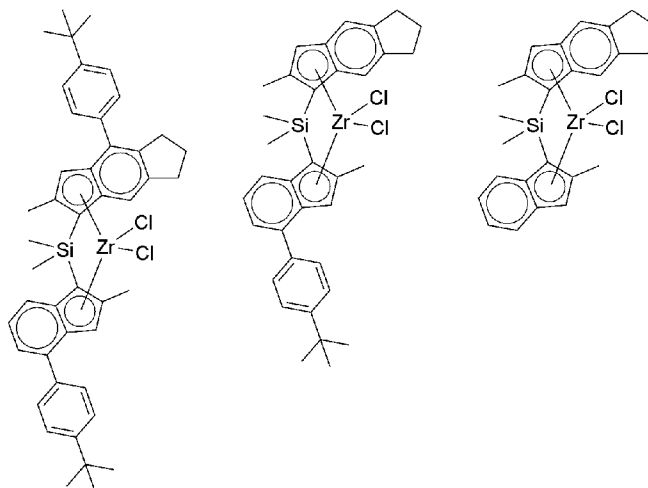
[143]

[144] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 좀더 바람직하게는, 하기 구조식으로 표시되는 화합물들 중 어느 하나일 수 있다.

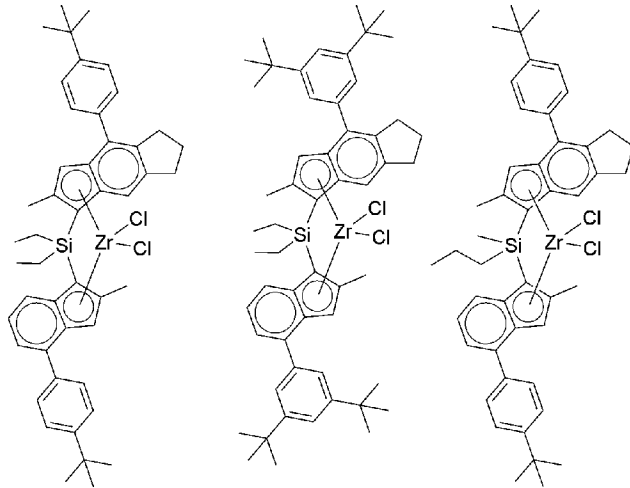
[145]



[146]



[147]



[148]

[149] 상기 구조식은 본 발명을 설명하기 위한 일 예일뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[150]

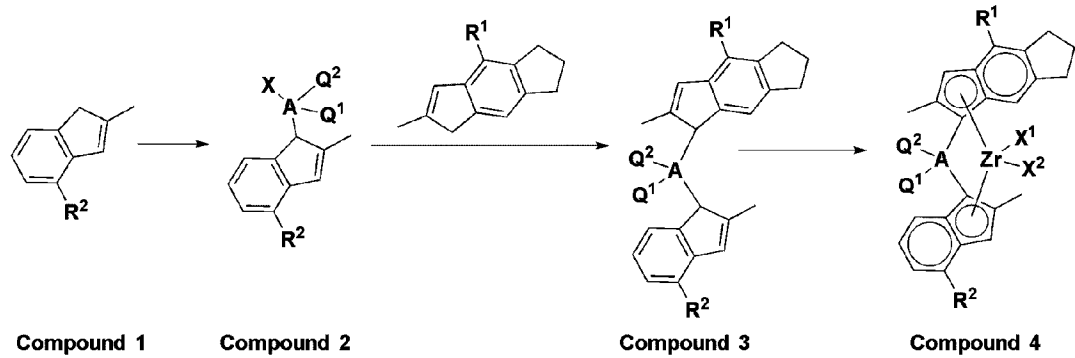
[151] 그리고, 상기 리간드 화합물 및 전이금속 화합물을 제조하기 위한 일련의 반응은, 하기 반응식 1과 같다. 다만, 하기 반응식은 본 발명을 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[152]

[153] 이하 반응식 1을 참조하여 설명하면, 발명의 일 구현 예에 따른 상기 전이금속 화합물은, R² 치환된 2-메틸인덴일 화합물(Compound 1)을 Q¹ 및 Q²가 치환된 할로젠화 실란 화합물(silane)과 반응시켜 14족 원소 A를 포함하는 브릿지 그룹이 연결된 2-메틸인덴일 화합물(Compound 2)를 제조하는 단계(Step 1); 상기 14족 원소 A를 포함하는 브릿지가 연결된 2-메틸인덴일 화합물(Compound 2)를 R¹이 치환된 인다센 화합물과 반응시켜 2-메틸인덴일과 인다세닐이 14족 원소 A를 포함하는 브릿지 그룹으로 연결된 리간드 화합물(Compound 3)을 제조하는 단계(Step 2); 상기 리간드 화합물 (Compound 3)을 4족 전이금속 M에 할로젠 원소인 X¹, X²가 치환된 4족 전이금속의 할로젠염(metal halide)과 반응시켜, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물(Compound 4)을 제조하는 단계(Step 3);를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.

[154] [반응식 1]

[155]



[156]

[157] 상기 반응식 1에서 각 치환기들은 앞서 정의한 바와 같고, X는 할로젠 원소이며, 일예로 염소, 요오드, 브롬일 수 있으며, 바람직하게는 염소일 수 있다. 그리고, 상기 각 단계에서의 반응은 공지된 반응들을 응용하여 수행될 수 있으며, 보다 상세한 합성 방법은 후술하는 실시예를 참고할 수 있다.

[158]

[159] 구체적으로, 발명의 일 구현 예에 따른 상기 전이금속 화합물의 제조 방법은, 2-메틸인덴일 등과 같이 2번 위치와 4번 위치에 각각 특정 치환기인 메틸 및 R²를 갖는 전구체 화합물(Compound 1)을 N-부틸 리튬(N-Buli)과 같은 알킬 리튬의 존재 하에서, 할로젠화 실란(silane) 등과 같이 브릿지 그룹 제공 화합물과 반응시켜, 실리콘 등과 같은 14족 원소 A를 포함하는 브릿지가 결합된 2-메틸인덴일 화합물(Compound 2)을 제조하는 단계(Step 1); 상기 실리콘 브릿지가 결합된 2-메틸인덴일 화합물(Compound 2)을, N-부틸 리튬(N-Buli)과 같은 알킬 리튬 및 CuCN 촉매의 존재 하에서, 2번 위치와 4번 위치에 각각 특정 치환기인 메틸 및 R¹을 갖는 인다세닐 화합물과 반응시켜, 상술한 바와 같이 2-메틸인덴일 구조와 2-메틸인다세닐 구조가 실리콘 등의 14족 원소 A를 포함하는 브릿지 그룹으로 연결된 리간드 화합물(Compound 3)을 제조하는 단계(Step 2); 및 상기 리간드 화합물(Compound 3)을, ZrCl₄ 등과 같은 4족 전이금속의 할로젠염(Metal Halide)과 반응시켜, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물(Compound 4)을 제조하는 단계(Step 3);를 포함할 수 있다.

[160]

[161] 한편, 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 상술한 전이금속 화합물을 포함하는, 촉매 조성물이 제공된다.

[162]

[163] 구체적으로 발명의 일 구현예에 따른 촉매 조성물은, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물을 단일 촉매로서 포함할 수 있다.

[164]

[165] 이 때, 상기 촉매 조성물은, 상기 전이금속 화합물을 단일 촉매 성분으로 포함할 수도 있으며, 예컨대, 상기 전이금속 화합물 및 담체를 포함하는, 담지 메탈로센 촉매 형태일 수 있다. 담지 메탈로센 촉매를 사용하는 경우, 제조되는

폴리에틸렌의 모폴로지 및 물성이 우수하며, 종래의 슬러리 중합 또는 벌크 중합, 기상 중합 공정에 적합하게 사용 가능하다.

[166]

[167] 구체적으로 상기 담체로는 표면에 반응성이 큰 하이드록시기, 실라놀기 또는 실록산기를 갖는 담체를 사용할 수 있으며, 이를 위해 하소(calcination)에 의해 표면 개질되거나, 또는 건조에 의해 표면에 수분이 제거된 것이 사용될 수 있다. 예컨대, 실리카겔을 하소하여 제조한 실리카, 고온에서 건조한 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 있다.

[168]

[169] 상기 담체에 대한 하소 또는 건조 시 온도는 약 200°C 내지 약 600°C , 또는, 약 250°C 내지 약 600°C 일 수 있다. 상기 담체에 대한 하소 또는 건조 온도가 낮을 경우에는 담체에 잔류하는 수분이 너무 많아서 표면의 수분과 조촉매가 반응할 우려가 있고, 또 과량으로 존재하는 하이드록실기로 인해 조촉매 담지율이 상대적으로 높아질 수 있으나, 이로 인해 많은 양의 조촉매가 요구되게 된다. 또 건조 또는 하소 온도가 지나치게 높을 경우에는 담체 표면의 기공들이 합쳐지면서 표면적이 감소하고, 표면에 하이드록시기 또는 실라놀기가 많이 없어지고, 실록산기만 남게 되어 조촉매와의 반응자리가 감소할 우려가 있다.

[170]

[171] 상기 담체 표면의 하이드록시기 양은 0.1 mmol/g 내지 10 mmol/g 이 바람직하며, 0.5 mmol/g 내지 5 mmol/g 일 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.

[172]

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

[174]

[175] 일 예로, 담체 표면의 하이드록시 기 양은 0.1 mmol/g 내지 10 mmol/g 또는 0.5 mmol/g 내지 5 mmol/g 일 수 있다. 상기 담체 표면에 있는 하이드록시 기의 양은 담체의 제조 방법 및 조건 또는 건조 조건, 예컨대 온도, 시간, 진공 또는 스프레이 건조 등에 의해 조절할 수 있다. 상기 하이드록시 기의 양이 지나치게 낮으면 조촉매와의 반응 자리가 적고, 지나치게 많으면 담체 입자 표면에 존재하는 하이드록시 기 이외에 수분에서 기인한 것일 가능성이 있다.

[176]

[177] 상기한 담체들 중에서도 실리카, 특히 실리카겔을 하소하여 제조한 실리카의 경우, 실리카 담체와 상기 화학식 1의 화합물의 작용기가 화학적으로 결합하여

담지되기 때문에, 프로필렌 중합 공정에서 담체 표면으로부터 유리되어 나오는 촉매가 거의 없으며, 그 결과 슬러리 또는 기상 중합으로 폴리에틸렌을 제조할 때 반응기 벽면이나 중합체 입자끼리 엉겨 붙는 파울링을 최소화할 수 있다.

[178]

[179] 또한, 담체에 담지될 경우, 상기 화학식 1의 화합물은 담체 중량당, 예컨대, 실리카 약 1 g을 기준으로 약 10 μmol 이상, 또는 약 30 μmol 이상이고, 약 100 μmol 이하, 또는 약 80 μmol 이하의 함량 범위로 담지될 수 있다. 상기 함량 범위로 담지될 때, 적절한 담지 촉매 활성을 나타내어 촉매의 활성 유지 및 경제성 측면에서 유리할 수 있다.

[180]

[181] 그리고, 상기 촉매 조성물은, 상술한 전이금속 화합물 및 담체와 함께 하나 이상의 조촉매를 더 포함할 수 있다.

[182]

[183] 상기 조촉매는 일반적인 메탈로센 촉매 하에 올레핀을 중합할 때 사용되는 조촉매이면 모두 사용 가능하다. 이러한 조촉매는 담체에 있는 하이드록시기와 13족 전이금속 간에 결합이 생성되도록 한다. 또한, 조촉매는 담체의 표면에만 존재함으로써 중합체 입자들이 반응기 벽면이나 서로 엉겨붙는 파울링 현상이 없이 본원 특정 혼성 촉매 구성이 가지는 고유특성을 확보하는 데 기여할 수 있다.

[184]

[185] 그리고, 상기 촉매 조성물은, 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 조촉매를 더 포함할 수도 있다.

[186] [화학식 2]

[187] $-\text{[Al(R}^{21})\text{-O)]}_m-$

[188] 상기 화학식 2에서,

[189] R^{21} 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬 또는 C_{1-20} 할로알킬이고;

[190] m 은 2 이상의 정수이며;

[191] [화학식 3]

[192] $\text{J(R}^{31})_3$

[193] 상기 화학식 3에서,

[194] R^{31} 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬 또는 C_{1-20} 할로알킬이고;

[195] J 는 알루미늄 또는 보론이며;

[196] [화학식 4]

[197] $[\text{E-H}][\text{ZQ}_4]$ 또는 $[\text{E}][\text{ZQ}_4]$

[198] 상기 화학식 4에서,

[199] E 는 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, $[\text{E-H}]^+$ 및 $[\text{E}]^+$ 는 브뢴스테드 산이며;

[200] H는 수소 원자이며;

[201] Z는 13족 원소이고;

[202] Q는, 서로 동일하거나 상이하고, 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 C_{6-20} 페녹시로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된다.

[203]

[204] 본 명세서에서, 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.

[205]

[206] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은, 예를 들어 개질메틸알루미늄옥산(MMAO), 메틸알루미늄옥산(MAO), 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등과 같은 알킬알루미늄옥산일 수 있다.

[207]

[208] 상기 화학식 3으로 표시되는 알킬 금속 화합물은, 예를 들어 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 디메틸이소부틸알루미늄, 디메틸에틸알루미늄, 디에틸클로로알루미늄, 트리아이소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리씨클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등일 수 있다.

[209]

[210] 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은, 예를 들어 트리에틸암모늄테트라페닐보론, 트리부틸암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라페닐보론, 트리프로필암모늄테트라페닐보론,

트리메틸암모늄테트라(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-디에틸아닐리니움테트라페닐보론,
 N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플루오로페닐보론,
 디에틸암모늄테트라펜타플루오로페닐보론,
 트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리메틸포스포늄테트라페닐보론,
 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, 트리부틸암모늄
 테트라펜타플루오로페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄,
 N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐알루미늄,
 디에틸암모늄테트라펜타플루오로페닐알루미늄,
 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄,
 트리페닐카보늄테트라페닐보론, 트리페닐카보늄테트라페닐알루미늄,
 트리페닐카보늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론,
 트리페닐카보늄테트라펜타플루오로페닐보론 등일 수 있다

[211]

[212] 또한, 상기 촉매 조성물은, 상기 조촉매와 상기 화학식 1의 메탈로센 화합물은 각각 약 1:1 내지 약 1:10000의 몰비로 포함할 수 있으며, 바람직하게는 약 1:1 내지 약 1: 1000의 몰비로 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 약 1:10 내지 약 1:100의 몰비로 포함할 수 있다. 이때, 상기 몰비가 약 1 미만이면 조촉매의 금속 함량이 너무 적어서 촉매 활성종이 잘 만들어지지 않아 활성이 낮아질 수 있고, 상기 몰비가 약 10000을 초과하면 조촉매의 금속이 오히려 촉매 독으로 작용할 우려가 있다.

[213]

[214] 이러한 조촉매의 담지량은 담체 1 g을 기준으로 약 3 mmol 내지 약 25 mmol, 또는 약 5 mmol 내지 약 20 mmol일 수 있다.

[215]

[216] 한편, 상기 촉매 조성물은, 담체에 조촉매를 담지시키는 단계; 상기 조촉매가

담지된 담체에 메탈로센 화합물을 담지시키는 단계; 및 상기 조촉매 및 상기 메탈로센 화합물이 담지된 담체를 포함하는 제조 방법에 의해 제조될 수 있다.

[217]

[218] 상기 방법에서, 담지 조건은 특별히 한정되지 않고 이 분야의 당업자들에게 잘 알려진 범위에서 수행할 수 있다. 예를 들면, 고온 담지 및 저온 담지를 적절히 이용하여 진행할 수 있고, 예를 들어, 담지 온도는 약 -30°C 내지 약 150°C 의 범위에서 가능하고, 바람직하게는 약 50°C 내지 약 98°C , 또는 약 55°C 내지 약 95°C 가 될 수 있다. 담지 시간은 담지하고자 하는 제1 메탈로센 화합물의 양에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 반응시킨 담지 촉매는 반응 용매를 여과하거나 감압 증류시켜 제거하여 그대로 사용할 수 있고, 필요하면 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소로 속실텟 필터하여 사용할 수 있다.

[219]

[220] 그리고, 상기 담지 촉매의 제조는 용매 또는 무용매 하에 수행될 수 있다. 용매가 사용될 경우, 사용 가능한 용매로는 헥산 또는 펜탄과 같은 지방족 탄화수소 용매, 톨루엔 또는 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매, 디클로로메탄과 같은 염소 원자로 치환된 탄화수소 용매, 디에틸에테르 또는 테트라히드로퓨란(THF)와 같은 에테르계 용매, 아세톤, 에틸아세테이트 등의 대부분 유기 용매를 들 수 있고, 헥산, 헵탄, 톨루엔, 또는 디클로로메탄이 바람직하다.

[221]

[222] 그리고, 상기 촉매 조성물은, 하기 화학식 5로 표시되는 대전방지제 1종 이상을 더 포함할 수도 있다.

[223] [화학식 5]

[224] $\text{R}^{51}\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$

[225] 상기 화학식 5에서, R^{51} 은 C_{8-30} 의 직쇄 알킬이다.

[226]

[227] 구체적으로, 상기 화학식 5에서 R^{51} 은 C_{8-30} 의 알킬이며, 상기 R^{51} 이 상기한 범위의 탄소수를 갖는 알킬기를 포함할 때, 불쾌한 냄새 유발 없이 우수한 대전 방지 작용을 통한 미분 감소 효과를 나타낼 수 있다.

[228]

[229] 보다 구체적으로 상기 히드록시에틸 치환된 알킬아민은 상기 화학식 5에서 R^{51} 은 C_{8-22} 의 직쇄 알킬이거나, 혹은 C_{12-18} 의 직쇄 알킬, 혹은 C_{13-15} 의 직쇄 알킬인 화합물일 수 있으며, 이들 화합물 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또 상업적으로 입수 가능한 제품으로, N,N-비스(2-히드록시에틸)펜타데실아민(N,N-Bis(2-hydroxyethyl)pentadecylamine, Atmer 163™, CRODA사제) 등이 사용될 수도 있다.

[230]

[231] 또, 대전방지제가 더 포함될 경우, 상기 담체 100 g을 기준으로 1 g 내지 10 g,

보다 구체적으로 1 g 내지 5 g으로 포함될 수 있다.

[232]

[233] 상기 촉매 조성물이 상기한 담체, 조촉매 및 대전방지제를 모두 포함하는 경우, 상기 촉매 조성물은 담체에 조촉매를 담지시키는 단계; 상기 조촉매가 담지된 담체에 상기 전이금속 화합물을 담지시키는 단계; 및 상기 조촉매와 전이금속 화합물이 담지된 담체에 대해 대전방지제를 용액(Solution)이나 현탁액 상태로 첨가하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다. 상기와 같이 담체에 대해 조촉매, 전이금속 화합물, 그리고 대전방지제의 순서로 담지된 구조를 갖는 촉매 조성물은 폴리프로필렌의 제조 공정에서 높은 촉매 활성과 함께 우수한 공정 안정성을 나타낼 수 있다.

[234]

[235] 한편, 본 발명은, 상기 촉매 조성물의 존재 하에, 에틸렌 및 알파-올레핀을 공중합하는 단계를 포함하는, 폴리에틸렌의 제조 방법을 제공한다.

[236]

[237] 상술한 촉매 조성물은 우수한 담지 성능, 촉매 활성 및 고공중합성을 나타낼 수 있으며, 이러한 촉매 조성물 존재 하에 슬러리 공정에서 저밀도 폴리에틸렌을 제조하더라도, 종래 생산성 저하 및 파울링에 관한 문제점을 방지하고 공정 안정성을 향상시킬 수 있다.

[238]

[239] 상기 폴리에틸렌의 제조 방법은 상술한 촉매 조성물의 존재 하에 에틸렌 및 알파-올레핀을 원료로 통상적인 장치 및 접촉 기술을 적용하여 슬러리 중합의 방법으로 수행될 수 있다.

[240]

[241] 상기 폴리에틸렌의 제조 방법은 연속식 슬러리 중합 반응기, 루프 슬러리 반응기 등을 이용하여 에틸렌과 알파-올레핀을 공중합할 수 있으나, 이로써 한정되는 것은 아니다.

[242]

[243] 구체적으로, 상기 공중합 단계는, 에틸렌 1몰 기준으로 알파-올레핀을 약 0.45 몰 이하 또는 약 0.1 몰 내지 약 0.45 몰, 혹은 약 0.4 몰 이하 또는 약 0.2 몰 내지 약 0.4 몰, 혹은 약 0.35 몰 이하 또는 약 0.25 몰 내지 약 0.35 몰로 반응시키는 것으로 이뤄질 수 있다.

[244]

[245] 상기 폴리에틸렌의 제조 방법은, 제품 밀도를 낮추기 위해 공단량체의 함량을 높이지 않아도 되어 공정이 안정하고 제품의 높은 낙하충격강도 재현 가능한 특징을 갖는다.

[246]

[247] 또한, 상기 알파-올레핀은 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 및 이들의

혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[248]

[249] 구체적으로, 상기 폴리에틸렌의 제조 방법에서는, 예를 들어, 상기 알파-올레핀으로 1-헥센을 사용할 수 있다.

[250]

[251] 그리고, 상기 중합 온도는 약 25 °C 내지 약 500 °C, 혹은 약 25 °C 내지 약 300 °C, 혹은 약 30 °C 내지 약 200 °C, 혹은 약 50 °C 내지 약 150 °C, 혹은 약 60 °C 내지 약 120 °C 일 수 있다. 또한, 중합 압력은 약 1 kgf/cm² 내지 약 100 kgf/cm², 혹은 약 1 kgf/cm² 내지 약 50 kgf/cm², 혹은 약 5 kgf/cm² 내지 약 45 kgf/cm², 혹은 약 10 kgf/cm² 내지 약 40 kgf/cm², 혹은 약 15 kgf/cm² 내지 약 35 kgf/cm²일 수 있다.

[252]

[253] 본 발명에 따른 화학식 1의 전이금속 화합물을 포함한 촉매 조성물은 탄소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소 용매, 예를 들면 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸, 및 이들의 이성질체와 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매, 디클로로메탄, 클로로벤젠과 같은 염소원자로 치환된 탄화수소 용매 등에 용해하거나 희석하여 주입할 수 있다. 여기에 사용되는 용매는 소량의 알킬 알루미늄 처리함으로써 촉매 독으로 작용하는 소량의 물 또는 공기 등을 제거하여 사용하는 것이 바람직하며, 조촉매를 더 사용하여 실시하는 것도 가능하다.

[254]

[255] 일례로, 상기 중합 단계는, 에틸렌 함량 기준으로 수소 기체 약 800 ppm 이하 또는 약 0 내지 약 800 ppm, 혹은 약 300 ppm 이하 또는 약 10 ppm 내지 약 300 ppm, 혹은 약 100 ppm 이하 또는 약 15 ppm 내지 약 100 ppm으로 투입하며 수행할 수 있다.

[256]

[257] 이러한 에틸렌 공중합 공정에서, 본 발명의 전이 금속 화합물을 포함한 촉매 조성물은 높은 촉매 활성을 나타낼 수 있다. 일례로, 에틸렌 공중합시 촉매 활성은, 단위 시간(h)을 기준으로 사용된 촉매 조성물 질량(g)당 생성된 폴리에틸렌의 무게(kg PE)의 비로 계산하였을 때, 약 4.0 kg PE /g · cat · hr 이상 또는 약 4.0 kg PE /g · cat · hr 내지 약 50 kg PE /g · cat · hr일 수 있다. 구체적으로, 상기 촉매 조성물의 활성은 약 4.2 kg PE /g · cat · hr 이상, 또는 약 4.3 kg PE /g · cat · hr 이상, 또는 약 4.5 kg PE /g · cat · hr 이상이며, 혹은 약 40 kg PE /g · cat · hr 이하, 또는 약 30 kg PE /g · cat · hr 이하, 또는 약 15 kg PE /g · cat · hr 이하일 수 있다.

[258]

[259] 특히, 본 발명에 따른 화학식 1의 전이금속 화합물을 포함한 촉매 조성물을 사용하여 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합시, 기존에 비해 높은 공단량체 결합성을 나타내며 알파-올레핀의 공단량체를 동일한 함량으로 사용하더라도 공단량체 함유량이 높은 공중합체를 보다 높은 활성으로 생산할

수 있다. 이에 따라, 동등한 정도의 용융점(T_m) 이나 밀도 제품 대비 공단량체 함량 높으며, 즉 짧은 사슬 가지(Short Chain Branching, SCB) 함량이 높은 제품 생산 가능하다. 이때, 짧은 사슬 가지(SCB)라는 용어는 주 사슬에 붙어 있는 2 내지 7개의 탄소수를 가지는 가지들을 의미하며, 보통 공단량체로서 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 등과 같이 탄소수 4 이상인 알파-올레핀을 사용할 경우 만들어지는 곁가지들을 의미한다.

[260]

[261] 이와 같이 본 발명에 따르면, 상술한 화학식 1의 전이금속 화합물을 포함한 촉매 조성물을 사용하여, 에틸렌과 알파-올레핀을 공중합하여 폴리에틸렌을 제조할 수 있다.

[262]

[263] 이 때, 제조되는 상기 폴리에틸렌은 에틸렌 1-헥센 공중합체일 수 있다.

[264]

[265] 상기 폴리에틸렌의 제조 방법은, 상술한 촉매 조성물 존재 하에 슬러리 중합으로 수행됨에 따라, 기계적 물성이 우수한 폴리에틸렌을 제공할 수 있다.

[266]

[267] 특히, 본 발명에 따른 화학식 1의 전이금속 화합물을 포함한 촉매 조성물은 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합시, 상술한 바와 같은 높은 활성을 나타내며, 공단량체인 알파-올레핀의 함량을 과량으로 증대시키지 않고도 높은 분자량과 함께 분자내 단쇄 분지(SCB, short chain branch) 함량을 증대시킬 수 있다.

[268]

[269] 한편, 본 발명의 다른 일구현예에 따르면, 상술한 방법으로 제조되고, 알파-올레핀을 공단량체로 포함하는, 폴리에틸렌을 제공한다.

[270]

[271] 상기 폴리에틸렌, 즉, 알파-올레핀을 공단량체로 포함하는, 폴리에틸렌 공중합체는, 중량평균분자량이 약 380000 g/mol 내지 약 650000 g/mol, 또는 약 390000 g/mol 내지 약 630000 g/mol, 또는 약 400000 g/mol 내지 약 580000 g/mol일 수 있다.

[272]

[273] 일례로, 상기 폴리에틸렌의 중량평균 분자량(M_w)과 수평균 분자량(M_n)은 겔 투과 크로마토그래피(GPC, gel permeation chromatography, Waters사 제조)를 이용하여 측정할 수 있다.

[274]

[275] 구체적으로, 겔투과 크로마토그래피(GPC) 장치로는 Waters PL-GPC220 기기를 이용하고, Polymer Laboratories PLgel MIX-B 300mm 길이 칼럼을 사용할 수 있다. 이때 측정 온도는 160 °C이며, 1,2,4-트리클로로벤젠(1,2,4-Trichlorobenzene)을 용매로서 사용할 수 있고, 유속은 1 mL/min로 적용할 수 있다. 폴리에틸렌의 샘플은 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/10 mL의 농도로 조제한 다음, 200 μ L의 양으로 공급하여 측정할 수 있다. 또한, 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.

[276]

[277] 또, 상기 폴리에틸렌 공중합체는, 용융점(Tm)이 약 115 °C 이상 또는 약 128 °C 이하일 수 있으며, 혹은 약 117 °C 이상 또는 약 126 °C 이하일 수 있다.

[278]

[279] 일례로, 상기 폴리에틸렌 공중합체의 용융점(Tm)은 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC)를 이용하여 측정할 수 있다.

[280]

[281] 구체적으로는, 상기 폴리에틸렌 공중합체를 150 °C까지 가열한 후 5분 동안 유지하고, -100 °C까지 온도를 내린 후 다시 온도를 증가시켰다. 이때 온도의 상승속도와 하강속도는 각각 10 °C/min으로 조절한다. 용융 온도는 두 번째 온도가 상승하는 구간에서 측정된 흡열 피크의 최대 지점으로 한다.

[282]

[283] 또, 상기 폴리에틸렌 공중합체는 적외선분광법(FT-IR)으로 측정된 탄소수 1000개당 탄소수 2 내지 7 개의 곁가지(branch)인 단쇄 분지(SCB) 개수가, 탄소수 4.0 개 이상 또는 10.0 개 이하, 혹은 4.3 개 이상, 또는 4.5 개 이상이거나, 혹은 8.5 개 이하, 또는 7.0 개 이하일 수 있다.

[284]

[285] 일례로, 상기 폴리에틸렌 공중합체의 분자내 단쇄 분지(SCB, short chain branch) 함량은, 탄소수 1000개당 탄소수 2 내지 7 개의 곁가지(branch) 단쇄 분지(SCB) 개수를 적외선분광법(FT-IR)으로 측정하는 방법으로 구할 수 있다.

[286]

[287] 구체적으로, 상기 폴리에틸렌 공중합체는 PL-SP260VS을 이용하여 BHT 0.0125%가 포함된 1, 2, 4-Trichlorobenzene에서 160 °C, 10 시간 동안 녹여 전처리한 후, 고온 GPC(PL-GPC220)와 연결된 PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR을 이용하여 160 °C에서 측정한다.

[288]

[289] 또, 상기 폴리에틸렌 공중합체는 최종 생성된 파우더 외관과 촉감으로 관찰시 모래알처럼 분산되며 알갱이가 원형을 유지하는 우수한 모폴로지(morphology)를 나타내며, 선형저밀도 폴리에틸렌 제조를 위한 기상중합 반응에 효과적으로 적용할 수 있다.

[290]

[291] 이와 같이 본 발명에 따라 얻어진 폴리에틸렌은, 상술한 화학식 1의 전이금속 화합물을 포함한 촉매 조성물을 사용하여, 에틸렌 및 알파-올레핀을 공중합 공정으로 제조될 수 있다. 그 결과, 상기 폴리에틸렌은 에틸렌 공중합시 높은 촉매 활성을 구현하며, 알파-올레핀의 함량을 증가시키지 않으면서도 동등 수준 이상의 분자량과 용점, 밀도 등의 물성을 확보함과 동시에, 분자내 단쇄 분지(SCB, short chain branch) 함량을 크게 증대시켜 분자 구조 및 분포를 변화시킴으로써, 기계적 물성이 우수하며 내구성이 우수한 사출 제품을 제조할 수 있다.

[292]

발명의 효과

[293] 본 발명의 전이금속 화합물은, 에틸렌 중합 반응에서 우수한 공정안정성 및 높은 중합 활성을 나타내면서도, 분자내 단쇄 분지(SCB, short chain branch) 함량을 크게 증대시켜 분자 구조 및 분포를 변화시켜 기계적 물성이 우수하며 내구성이 강화된 폴리에틸렌을 제조하는 우수한 효과가 있다.

[294]

발명의 실시를 위한 형태

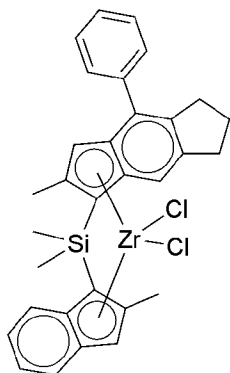
[295] 이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

[296]

[297] <메탈로센 화합물의 제조>

[298] 합성예 1

[299]



[300] 단계 1-1. 리간드 화합물 (2-methyl-4-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl) dimethyl (2-methyl indene) silane의 제조

[301] 2-메틸 인덴 (2-methyl indene) 15.24 mmol을 반응기에 투입한 후 30분간 감압 건조하였다. n-헥산(n-hexane) 70 mL, 및 메틸 t-부틸 에테르 (MTBE, methyl tert-butyl ether) 10 mL를 투입하고 교반시켜 완전히 용해시켰다. 반응기를 -25 °C로 냉각시킨 후, n-부틸리튬 (n-BuLi, 2.5 M의 n-헥산 용액) 6.4 mL (16 mmol)를

교반하면서 천천히 적가하였다. 25 °C에서 12 시간 동안 교반한 후,
디클로로디메틸실란(dichloro dimethyl silane, 15.24 mmol)을 이어서 넣었다.

[302]

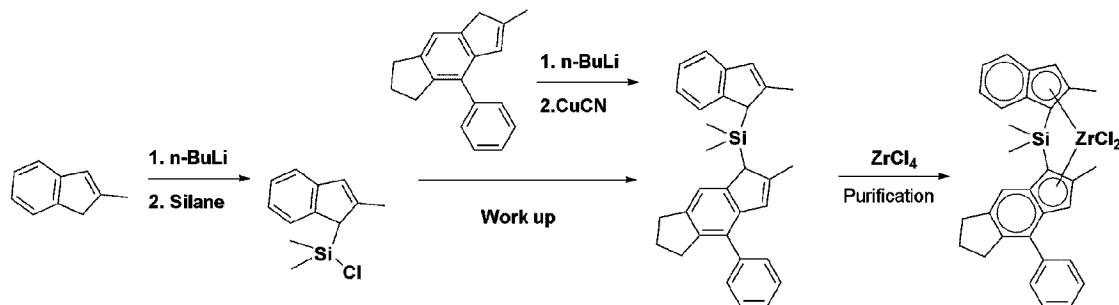
[303] 다른 반응기에 2-메틸-4-페닐-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센
(2-methyl-4-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacene) 15.24 mmol을 반응기에 투입한
후 30분간 감압 건조하였다. MTBE 35 mL를 투입하고 교반시켜 완전히
용해시켰다. 반응기를 -25 °C로 냉각시킨 후, n-BuLi (2.5 M의 n-헥산 용액) 6.4 mL
(16 mmol)를 교반하면서 천천히 적가하였다. 25 °C에서 12 시간 동안 교반 한 후,
CuCN을 넣고 30분간 반응시켰다.

[304]

[305] 이렇게 준비한 두 반응물을 섞은 후, 25 °C에서 12 시간 동안 반응시켰다. 이후
물을 넣고 1 시간 동안 교반하고나서, 반응기를 정치시킨 후 물층을 분리하였다.
그리고나서, 물과 톨루엔을 반응기에 재투입하고 5 분 동안 교반 및 정치시킨 후
물층을 분리 제거하였다. 유기층을 MgSO₄로 탈수시키고, 다시 필터(filter)하며
반응기로 투입한 후 건조하였다.

[306]

[307]



[308]

[309] 단계 1-2. 전이 금속 화합물 Dimethyl silanediyl
(2-methyl-1H-inden-1-yl)(2-methyl-4-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)
zirconium chloride의 제조

[310] 상기 단계 1-1에서 제조한 리간드를 톨루엔(toluene) 21 mL 및
디에틸에테르(diethylether, Et₂O) 2.1 mL의 혼합 용매(Toluene/Ether, 부피비
10/1)에 녹이고, -25 °C로 냉각 후, n-BuLi (2.5 M의 n-헥산 용액) 12.8 mL (32
mmol)를 천천히 적가하며 교반하였다. 이후에 25 °C에서 12 시간 동안 교반하고
-20 °C로 냉각한 후, ZrCl₄ (15.24 mmol)을 톨루엔(0.17 M)에 혼합하여 제조한
슬러리를 투입하였다. 그리고나서, 25 °C에서 12 시간 동안 교반한 후 용매를
모두 건조시켜 제거하였다. 디클로로메탄(DCM, dichloromethane)을 이용하여
필터 진행하여 건조한 후에, 디클로로메탄/헥산을 첨가하여 상온에서
재결정시켰다. 이후 생성된 고체를 여과하여 진공 건조하여 표제의 메탈로센
화합물을 노란색 분말(powder, only racemic)로 20%(물 기준) 수득하였다.

[311]

[312] 이렇게 얻어진 전이금속 화합물에 대하여, Bruker AVANCE III HD 500 MHz NMR/PABBO($^1\text{H}/^{19}\text{F}$ /Broad band) probe: ^1H , 용매: CDCl_3 로 NMR 데이터를 측정하였다.

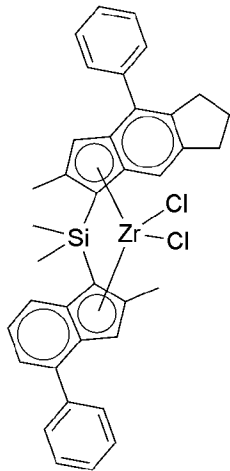
[313]

[314] ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm): 0.21(s, 6H), 1.79(s, 6H), 1.95(m, 2H), 2.80(m, 4H), 6.36(s, 2H), 7.18-7.51(m, 10H).

[315]

[316] **합성예 2**

[317]



[318] 단계 2-1. 리간드 화합물 (2-methyl-4-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl) dimethyl (2-methyl-4-phenyl-indene) silane의 제조

[319] 상기 합성예 1의 단계 1-1에서 반응물질로 2-메틸 인덴 (2-methyl indene) 대신 2-메틸-4-페닐 인덴 (2-methyl-4-phenyl indene)을 사용하는 것을 제외하고는 합성예 1의 단계 1-1과 동일한 방법으로 상기 리간드 화합물 (2-methyl-4-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl) dimethyl (2-methyl-4-phenyl-indene) silane을 제조하였다.

[320]

[321] 단계 2-2. 전이금속 화합물 Dimethyl silanediyl(2-methyl-4-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)(2-methyl-4-phenyl-1H-inden-1-yl) zirconium chloride의 제조

[322] 상기 단계 2-1에서 얻어진 리간드를 사용한 것을 제외하고는 합성예 1의 단계 1-2와 동일한 방법으로, 상기 구조를 갖는 전이금속 화합물 Dimethyl Silanediyl(2-methyl-4-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)(2-methyl-4-phenyl-1H-inden-1-yl) zirconium chloride (합성예 2)을 제조하였다.

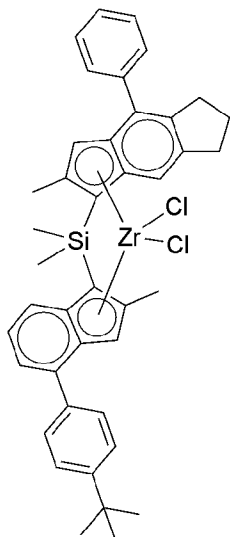
[323]

[324] ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm): 0.22(s, 6H), 1.81(s, 6H), 1.98(m, 2H), 2.81(m, 4H), 6.35(s, 2H), 7.18-7.49(m, 13H), 8.29(d, 1H).

[325]

[326] 합성 예 3

[327]



[328] 단계 3-1. 리간드 화합물

(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-inden-1-yl)dimethyl(2-methyl-4-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacene) silane의 제조

[329] 상기 합성예 1의 단계 1-1에서 반응물질로 2-메틸 인덴 (2-methyl indene) 대신 4-(4'-(tert-butyl)페닐)-2메틸 인덴 (4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl indene)을 사용하는 것을 제외하고는 합성예 1의 단계 1-1과 동일한 방법으로 상기 리간드 화합물

(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-inden-1-yl)dimethyl(2-methyl-4-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacene) silane을 제조하였다.

[330]

[331] 단계 3-2. 전이금속 화합물 **Dimethyl silanediyl**

(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1H-inden-1-yl)(2-methyl-4-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl) zirconium chloride의 제조

[332] 상기 단계 3-1에서 얻어진 리간드를 사용한 것을 제외하고는 합성예 1의 단계 1-2와 동일한 방법으로, 상기 구조를 갖는 전이금속 화합물 Dimethyl Silanediyl (4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1H-inden-1-yl)(2-methyl-4-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl) zirconium chloride (합성예 3)을 제조하였다.

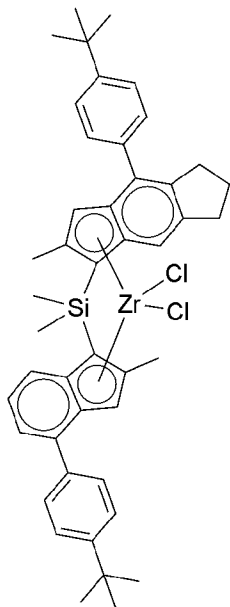
[333]

[334] ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): 0.25(s, 6H), 1.33(s, 9H), 1.75(s, 6H), 1.81(m, 2H), 2.81(m, 4H), 6.36(s, 2H), 7.18-7.39(m, 12H), 8.21(d, 1H).

[335]

[336] 합성 예 4

[337]



[338] 단계 4-1. 리간드 화합물

(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)dimethyl(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl indene) silane의 제조

[339] 상기 합성에 3의 단계 3-1에서 반응물질로

2-메틸-4-페닐-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센

(2-methyl-4-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacene) 대신

2-메틸-4-(4'-(tert-부틸)페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센

(2-methyl-4-(4'-(tert-butyl)-phenyl)-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacene)을 사용하는 것을 제외하고는 합성에 3의 단계 3-1과 동일한 방법으로 상기 리간드 화합물

(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)dimethyl(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl indene) silane을 제조하였다.

[340]

[341] 단계 4-2. 전이금속 화합물 Dimethyl silanediyl

(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1H-inden-1-yl) zirconium chloride의 제조

[342] 상기 단계 4-1에서 얻어진 리간드를 사용한 것을 제외하고는 합성에 3의 단계

3-2와 동일한 방법으로, 상기 구조를 갖는 전이금속 화합물 Dimethyl silanediyl

(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1H-inden-1-yl) zirconium chloride (합성예 4)을 제조하였다.

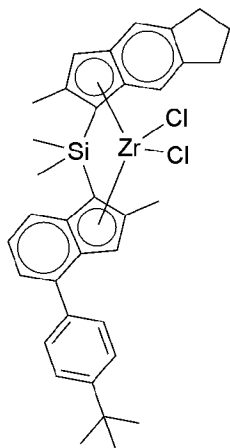
[343]

[344] ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): 0.22(s, 6H), 1.29 (s,18H), 1.75(S, 6H), 1.81(m, 2H), 2.81(m, 4H), 6.36(s, 2H), 7.18-7.39(m,11H), 8.21(d, 1H).

[345]

[346] 합성예 5

[347]



[348] 단계 5-1. 리간드 화합물

(2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)dimethyl(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl indene) silane의 제조

[349] 상기 합성에 3의 단계 3-1에서 반응물질로

2-메틸-4-페닐-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센

(2-methyl-4-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacene) 대신

2-메틸-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센 (2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacene)을 사용하는 것을 제외하고는 합성에 3의 단계 3-1과 동일한 방법으로 상기 리간드 화합물

(2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)dimethyl(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl indene) silane을 제조하였다.

[350]

[351] 단계 5-2. 전이금속 화합물 Dimethyl silanediyl

(2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1H-inden-1-yl) zirconium chloride의 제조

[352] 상기 단계 5-1에서 얻어진 리간드를 사용한 것을 제외하고는 합성에 3의 단계 3-2와 동일한 방법으로, 상기 구조를 갖는 전이금속 화합물 Dimethyl silanediyl

(2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1H-inden-1-yl) zirconium chloride (합성예 5)을 제조하였다.

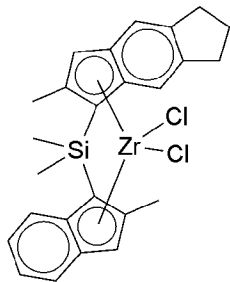
[353]

[354] ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): 0.22(s, 6H), 1.23 (s, 9H), 1.79(s, 6H), 2.07(m, 2H), 2.85(t, 4H), 6.36(s, 2H), 7.24-7.49(m, 8H), 8.29(d, 1H).

[355]

[356] 합성예 6

[357]



[358] 단계 6-1. 리간드 화합물 (2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl) dimethyl (2-methyl indene) silane의 제조

[359] 상기 합성에 1의 단계 1-1에서 반응물질로 2-메틸-4-페닐-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센 (2-methyl-4-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacene) 대신 2-메틸-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센 (2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacene)을 사용하는 것을 제외하고는 합성에 1의 단계 1-1과 동일한 방법으로 상기 리간드 화합물 (2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl) dimethyl (2-methyl indene) silane을 제조하였다.

[360]

[361] 단계 6-2. 전이 금속 화합물 Dimethyl silanediyl (2-methyl-1H-inden-1-yl)(2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl) zirconium chloride의 제조

[362] 상기 단계 6-1에서 얻어진 리간드를 사용한 것을 제외하고는 합성에 1의 단계 1-2와 동일한 방법으로, 상기 구조를 갖는 전이금속 화합물 Dimethyl silanediyl (2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)(2-methyl-1H-inden-1-yl) zirconium chloride (합성예 6)을 제조하였다.

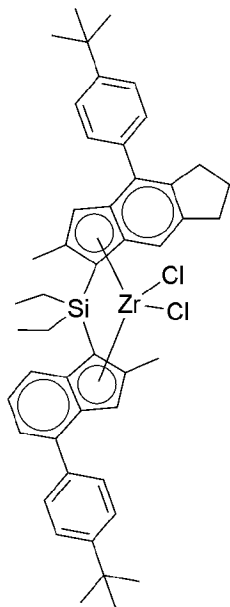
[363]

[364] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , ppm): 0.24(s, 6H), 1.76(s, 6H), 2.17(m, 2H), 2.89(t, 4H), 6.42(s, 2H), 7.24-7.35 (m, 6H).

[365]

[366] 합성예 7

[367]



[368] 단계 7-1. 리간드 화합물

(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)diethyl(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl indene) silane의 제조

[369] 상기 합성에 4의 단계 4-1에서 반응물질로 디클로로디메틸실란(dichloro dimethyl silane) 대신 디클로로디에틸실란(dichloro diethyl silane)을 사용하는 것을 제외하고는 합성에 3의 단계 3-1과 동일한 방법으로 상기 리간드 화합물 (4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)diethyl(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl indene) silane을 제조하였다.

[370]

[371] 단계 7-2. 전이금속 화합물 **Diethyl silanediyl**

(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1H-inden-1-yl) zirconium chloride의 제조

[372] 상기 단계 7-1에서 얻어진 리간드를 사용한 것을 제외하고는 합성에 4의 단계 4-2와 동일한 방법으로, 상기 구조를 갖는 전이금속 화합물 Diethyl silanediyl (4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1H-inden-1-yl) zirconium chloride (합성예 7)을 제조하였다.

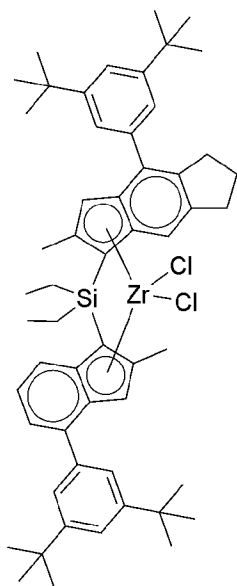
[373]

[374] ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): 0.66 (m, 4H), 0.94 (t, 9H), 1.33 (s, 18H), 1.79 (s, 6H), 1.95(m, 2H), 2.83(m, 4H), 3.36(s, 2H), 7.3-7.40 (m, 11H), 8.29(d, 1H).

[375]

[376] 합성예 8

[377]



[378] 단계 8-1. 리간드 화합물

(4-(3',5'-di-tert-butylphenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)diethyl(4-(3',5'-di-tert-butylphenyl)-2-methyl indene) silane의 제조

[379] 상기 합성에 7의 단계 7-1에서 반응물질로

2-메틸-4-(4'-(tert-부틸)페닐)-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센

(2-methyl-4-(4'-(tert-butyl)-phenyl)-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacene) 대신

4-(3',5'-디터트부틸페닐)-2-메틸-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센)

((4-(3',5'-di-tert-butylphenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacene)을 사용하고,

4-(4'-(tert-부틸)페닐)-2메틸 인덴 (4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl indene) 대신

4-(3',5'-디터트부틸페닐)-2-메틸-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센)

(4-(3',5'-di-tert-butylphenyl)-2-methyl-1H-indene)을 사용하는 것을 제외하고는

합성에 7의 단계 7-1과 동일한 방법으로 상기 리간드 화합물

(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)diethyl(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl indene) silane을 제조하였다.

[380]

[381] 단계 8-2. 전이금속 화합물 **Diethyl silanediyl**

(4-(3',5'-di-tert-butylphenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)(4-(3',5'-di-tert-butylphenyl)-2-methyl-1H-inden-1-yl) zirconium chloride의 제조

[382] 상기 단계 8-1에서 얻어진 리간드를 사용한 것을 제외하고는 합성에 7의 단계

7-2와 동일한 방법으로, 상기 구조를 갖는 전이금속 화합물 Diethyl silanediyl

(4-(3',5'-di-tert-butylphenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)(4-(3',5'-di-tert-butylphenyl)-2-methyl-1H-inden-1-yl) zirconium chloride (합성에 8)을 제조하였다.

[383]

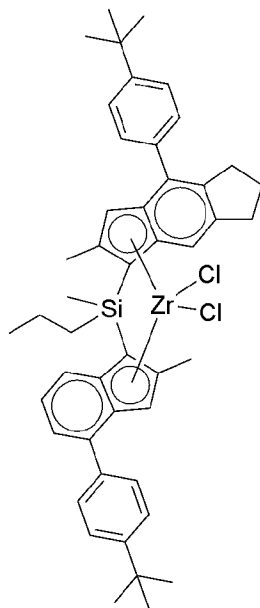
[384] ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): 0.68 (m, 4H), 0.90 (t, 9H), 1.37 (s, 36H), 1.82 (s,

6H), 1.98(m, 2H), 2.81(m, 4H), 3.36(s, 2H), 7.35 (m, 4H), 7.73 (s, 4H), 8.29(d, 1H).

[385]

[386] **합성 예 9**

[387]



[388] **단계 9-1. 리간드 화합물**

(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)methylpropyl(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl indene) silane의 제조

[389] 상기 합성예 4의 단계 4-1에서 반응물질로

디클로로디메틸실란(Dichlorodimethylsilane) 대신

디클로로메틸프로필실란(Dichloromethylpropylsilane)을 사용하는 것을

제외하고는 합성예 4의 단계 4-1과 동일한 방법으로 상기 리간드 화합물

(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)methylpropyl(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl indene) silane을 제조하였다.

[390]

[391] **단계 9-2. 전이금속 화합물 Methylpropyl silanediyl**

(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1H-inden-1-yl) zirconium chloride의 제조

[392] 상기 단계 9-1에서 얻어진 리간드를 사용한 것을 제외하고는 합성예 4의 단계 4-2와 동일한 방법으로, 상기 구조를 갖는 전이금속 화합물 Methylpropyl silanediyl

(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1H-inden-1-yl) zirconium chloride (합성예 9)을 제조하였다.

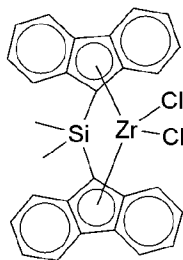
[393]

[394] ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): 0.21(s, 3H), 0.60(t, 2H), 0.94(t, 3H), 1.29(m, 20H), 1.79(s, 6H), 1.94(m, 2H), 2.84(m, 4H), 6.34(s, 1H), 6.36(s, 1H), 7.28-7.39(m, 11H), 7.91(d, 1H).

[395]

[396] 비교합성예 1

[397]



[398] 단계 10-1. 리간드 화합물의 제조

[399] 건조된 250 mL의 schlenk flask에 0.83 g (5 mmol)의 플루오렌(fluorene)을 넣고 감압 하에서 30 mL의 디에틸에테르(diethyl ether)를 주입하였다. 상기 에테르 용액(ether solution)을 -78 °C까지 냉각한 후 플라스크 내부를 아르곤(argon)으로 치환하고 2.4 mL (6 mmol)의 2.5 M의 nBuLi 헥산 용액(hexane solution)을 천천히 적가하였다. 반응 혼합물은 천천히 상온으로 올린 후 다음날까지 교반하였다. 다른 250 mL schlenk flask에 에테르 30 mL를 채운 후 2.4 mL (20 mmol)의 디클로로디메틸실란(dichlorodimethylsilane)을 주입하였다. 이 플라스크를 -78 °C까지 냉각한 뒤, 여기에 2-헥실 플루오렌(2-hexyl-fluorene)의 lithiated solution을 캐놀라(cannula)를 통해 주입하였다. 주입이 끝난 혼합물은 상온으로 천천히 올린 후 약 5시간 동안 교반시킨 후, 진공 감압 하에서 용매로 사용된 에테르와 남아있는 과량의 디클로로디메틸실란을 제거하였다. 플라스크 내에 진한 황토색 고체(solid)의 chloro(9H-fluoren-9-yl)dimethylsilane을 얻었다.

[400]

[401] 건조된 100 mL schlenk flask에 0.83 g (5 mmol)의 플루오렌을 주입하고 30 mL의 에테르에 용해시켰다. 이후 -78 °C에서 2.4 mL (6 mmol)의 2.5 M의 nBuLi 헥산 용액을 천천히 적가하고 하루 동안 교반하였다. 앞서 합성한 chloro(9H-fluoren-9-yl)dimethylsilane을 40 mL의 에테르에 녹인 후, -78 °C에서 플루오렌의 lithiated solution을 적가하였다. 하룻밤 동안(overnight) 반응한 후 플라스크 내에 50 mL의 물을 넣어 퀀칭(quenching)하고 유기층을 분리하여 MgSO₄로 건조(drying)하였다. 필터(filtration)를 통해 얻어진 혼합물은 진공 감압 조건에서 용매(solvent)를 모두 제거한 후 헥산(hexane)으로 재결정하여 리간드 화합물을 얻었다.

[402]

[403] ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): -0.52 (6H, s), 4.26 (2H, s), 7.29 (4H, m), 7.36 (4H, m), 7.53 (4H, m), 7.89 (4H, m)

[404]

[405] 단계 10-2. 전이금속 화합물의 제조

[406] 건조한 250 mL schlenk flask에 상기 단계 10-1에서 합성한 리간드 화합물 1.94 g(5 mmol)을 넣고 에테르에 녹인 다음, 4.4 mL (11 mmol)의 2.5 M nBuLi 헥산

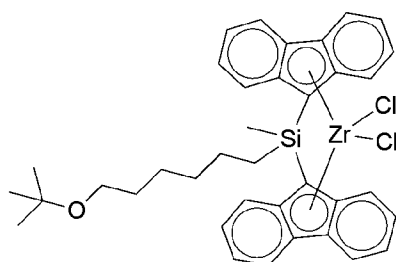
용액을 가해 lithiation을 시켰다. 하루가 지난 후 글러브 박스(glove box) 내에서 1.88 g (5 mmol)의 $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 를 취해 250 mL schlenk flask에 담고 에테르를 넣은 서스펜션(suspension)을 준비하였다. 위의 두 개의 플라스크 모두 -78°C 까지 냉각시킨 후 lithiation된 리간드 화합물을 천천히 Zr suspension에 가하였다. 주입이 끝난 후, 반응 혼합물은 천천히 상온까지 올렸다. 하루동안 반응을 진행시킨 후 외부 공기와 닿지 않는 필터 시스템(filter system)에서 이 혼합물을 필터하여 메탈로센 화합물을 수득하였다.

[407] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , ppm): 1.46 (6H, s), 6.99 (4H, m), 7.29 (4H, m), 7.68 (4H, m), 7.9 (4H, m).

[408]

[409] 비교합성예 2

[410]



[411] 단계 11-1. 리간드 화합물의 제조

[412] THF 용매 하에서 $\text{tert-Bu-O-(CH}_2)_6\text{Cl}$ 화합물과 $\text{Mg}(0)$ 간의 반응으로부터 그리냐드(Grignard) 시약인 $\text{tert-Bu-O-(CH}_2)_6\text{MgCl}$ 용액 1.0 mol을 얻었다. 제조된 그리냐드 화합물을 -30°C 의 상태의 methyl-SiCl_3 화합물(176.1 mL, 1.5 mol)과 THF(2.0 mL)가 담겨있는 플라스크에 가하고, 상온에서 8 시간 이상 교반시킨 후, 걸러낸 용액을 진공 건조하여 $\text{tert-Bu-O-(CH}_2)_6\text{SiMeCl}_2$ 의 화합물을 얻었다(수율 92%).

[413]

[414] -20°C 에서 반응기에 플루오렌(3.33 g, 20 mmol)과 헥산(100 mL), 및 MTBE(methyl tert-butyl ether, 1.2 mL, 10 mmol)를 넣고, 8ml의 n-BuLi (2.5 M in Hexane)을 천천히 가하고, 상온에서 6 시간 교반시켜 플루오레닐 리튬 용액을 얻었다. 교반이 종결된 후, 반응기 온도를 -30°C 로 냉각시키고, -30°C 에서 헥산(100 mL)에 녹아있는 $\text{tert-Bu-O-(CH}_2)_6\text{SiMeCl}_2$ (2.7 g, 10mmol) 용액에 상기 제조된 플루오레닐 리튬 용액을 1 시간에 걸쳐 천천히 가하였다. 상온에서 8 시간 이상 교반한 후, 물을 첨가하여 추출하고, 건조(evaporation)하여 $(\text{tert-Bu-O-(CH}_2)_6)_2\text{MeSi(9-C}_{13}\text{H}_{10})_2$ 화합물을 얻었다(5.3 g, 수율 100%).

[415]

[416] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , ppm) : -0.35 (MeSi, 3H, s), 0.26 (Si- CH_2 , 2H, m), 0.58 (CH_2 , 2H, m), 0.95 (CH_2 , 4H, m), 1.17(tert-BuO , 9H, s), 1.29(CH_2 , 2H, m), 3.21(tert-BuO-CH_2 , 2H, t), 4.10(Flu-9H, 2H, s), 7.25(Flu-H, 4H, m), 7.35(Flu-H, 4H, m), 7.40(Flu-H, 4H, m), 7.85(Flu-H, 4H, d).

[417]

[418] 단계 11-2. 전이금속 화합물의 제조

[419] -20 °C에서 상기 단계 11-1에서 제조한 (tert-Bu-O-(CH₂)₆)MeSi(9-Cl₃H₁₀)₂ (3.18 g, 6 mmol)/MTBE(20 mL) 용액에 4.8 mL의 n-BuLi(2.5 M in Hexane)을 천천히 가하고 상온으로 올리면서 8시간 이상 반응시켜 디리튬염(dilithium salts) 슬러리 용액을 제조하였다. -20 °C에서 상기 제조된 디리튬염 슬러리 용액을 ZrCl₄(THF)₂ (2.26 g, 6 mmol)/헥산(20 mL)의 슬러리 용액으로 천천히 가하고 상온에서 8 시간 동안 더 반응시켰다. 침전물을 여과하고 여러 번 헥산으로 씻어내어 붉은색 고체 형태의 (tert-Bu-O-(CH₂)₆)MeSi(9-C₁₃H₉)₂ZrCl₂ 화합물을 얻었다(4.3 g, 수율 94.5%).

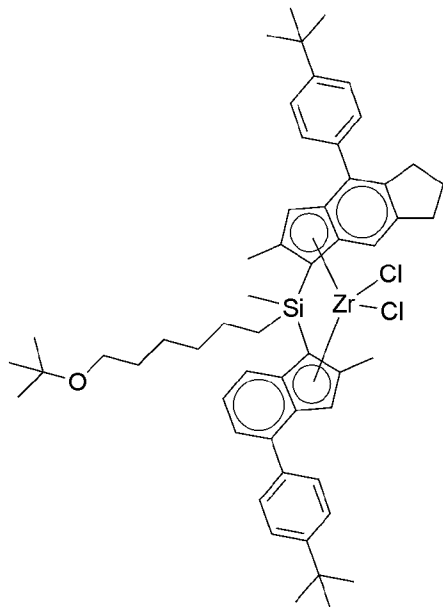
[420]

[421] ¹H-NMR(500 MHz, C₆D₆, ppm) : 1.15(tert-BuO, 9H, s), 1.26 (MeSi, 3H, s), 1.58 (Si-CH₂, 2H, m), 1.66 (CH₂, 4H, m), 1.91(CH₂, 4H, m), 3.32(tert-BuO-CH₂, 2H, t), 6.86 (Flu-H, 2H, t), 6.90 (Flu-H, 2H, t), 7.15 (Flu-H, 4H, m), 7.60 (Flu-H, 4H, dd), 7.64(Flu-H, 2H, d), 7.77(Flu-H, 2H, d).

[422]

[423] 비교합성예 3

[424]



[425] 단계 12-1. 리간드 8-(4-(tert

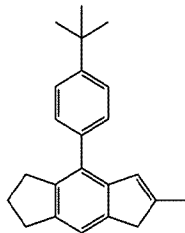
-butyl)phenyl)-6-methyl-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacene의 합성

[426]

8-Bromo-6-methyl-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacene (35 mmol, 9.8 g), (4-(tert-butyl)phenyl)boronic acid (70 mmol, 12.5 g), sodium carbonate (87.50 mmol, 9.3 g), tetrakis(triphenyl)phosphine palladium(1.80 mmol, 2 g)을 250 mL RBF에 넣고 톨루엔(35 mL), 에탄올(18 mL), 물(1 mL)을 넣었다. 그리고, 90 °C로 미리 가열된 오일 배쓰에서 16 시간 동안 교반하였다. NMR로 반응이 진행된 정도를 확인하고 반응이 덜 진행되었다면 16 시간 추가 반응시키거나, indacene 및 용매를 제외한 반응물을 남아있는 indacene의 양에 맞추어 추가 처방한 뒤 16

시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝나면 rotary evaporator에서 에탄올을 모두 제거하고, 물과 헥산으로 work up하였다. 유기층을 모아 MgSO_4 로 건조하고 용매를 모두 제거하였다. 용매가 제거된 crude mixture를 silica gel short column 하여 검은색 불순물을 제거하였다. 다시 용매를 모두 제거하고 메탄올을 넣고 고체를 생성시켰다. 생성된 고체를 여과하고 메탄올로 세척하여 하기 구조의 리간드 8-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-6-methyl-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacene (8.5 g, 80%, white solid)을 수득하였다.

[427]



[428]

[429] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.44~7.31(m, 4H), 7.12(s, 1H), 6.47(s, 1H), 3.19(s, 2H), 2.97(t, 2H), 2.09~2.02(m, 5H), 1.38(s, 9H).

[430]

[431] 단계 12-2. 리간드 화합물

(6-(*tert*-butoxy)hexyl)(4-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)(4-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-2-methyl-1H-inden-1-yl)(methyl)silane의 합성

[432] 4-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-2-methyl-1H-indene(19 mmol, 5 g)을 100 mL Schlenk flask에 넣고 아르곤 상태를 만들어 주었다. 아르곤 상태가 조성되면 무수 헥산(66 mL), 무수 MTBE(13 mL)를 넣고, -25°C 로 냉각하였다. *n*-BuLi(2.5 M in Hexane, 21 mmol, 8.4 mL)를 천천히 주입하고, 주입이 끝나면 실온으로 승온하여 3시간 동안 쇼반하였다. 교반이 끝나면, 다시 -25°C 로 냉각하고 tether silane(15.20 mmol, 4.1 g)을 one shot으로 플라스크에 주입하고 실온으로 천천히 필터하여 LiCl을 제거한 뒤 용매를 건조하여 (6-(*tert*-butoxy)hexyl)(4-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-2-methyl-1H-inden-1-yl)chloro(methyl)silane를 제조하였다.

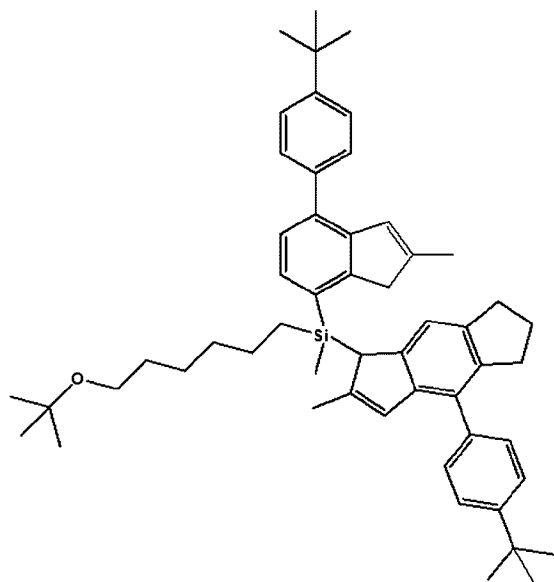
[433]

[434] 그리고, 다른 100 mL Schlenk flask에, 상기 단계 12-1에서 얻어진 8-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-6-methyl-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacene(19 mmol, 5.75 g) 및 CuCN(0.95 mmol, 0.09 g)을 넣고 아르곤 상태를 만들어 주었다. 아르곤 상태가 조성되면 무수 MTBE(48 mL)를 넣고, -25°C 로 냉각하였다. *n*-BuLi(2.5 M in Hexane, 21 mmol, 8.4 mL)를 천천히 주입하고 주입이 끝나면 실온으로 승온하여 3시간 동안 교반하였다. 교반이 끝나면, 다시 -25°C 로 냉각하고 앞서 합성한 (6-(*tert*-butoxy)hexyl)(4-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-2-methyl-1H-inden-1-yl)chloro(methyl)silane을 one shot으로 플라스크에 주입하였다. 그리고, 실온으로 천천히

승온시키고 16 시간 동안 교반하였다. 실리카겔 컬럼으로 정제하여, 하기 구조의 리간드

화합물 (6-(tert-butoxy)hexyl)(4-(4-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)(4-(4-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1H-inden-1-yl)(methyl)silane를 수득하였다(10.87 mmol, 8.30 g, 57%, light yellow solid).

[435]



[436]

[437] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.78~7.41 (m, 6H), 7.34~7.31(m, 3H), 7.28~7.12(m, 2H), 6.84~6.80(m, 1H), 6.56~6.54(m, 1H), 3.77~3.60(m, 2H), 3.27~3.23(t, 2H), 2.97~2.81(m, 4H), 2.20~2.09(m, 6H), 2.04~2.02(m, 2H), 1.39~1.38(m, 18H), 1.15(s, 9H), 1.52~0.43(m, 10H), 0.02~0.15(m, 3H).

[438]

[439] 단계 12-3. 전이금속 화합물

(6-(tert-butoxy)hexyl)(methyl)silanediy(4-(4-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)(4-(4-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1H-inden-1-yl)zirconium dichloride의 제조

[440] 상기 단계 12-2에서 얻어진

(6-(tert-butoxy)hexyl)(4-(4-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)(4-(4-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1H-inden-1-yl)(methyl)silane 리간드(2.62 mmol, 2 g)을 50 mL Schlenk flask에 넣고 아르곤 상태를 만들어 주었다. 아르곤 상태가 조성되면 무수 디에틸에테르(52.4 mL)를 넣고 $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 로 냉각하였다. $n\text{-BuLi}$ (2.5 M in Hexane, 5.76 mmol, 2.3 mL)를 천천히 주입하고 주입이 끝나면 실온으로 승온하여 3시간 동안 교반하였다. 교반이 끝나면 이 용액과, $\text{ZrCl}_4 \cdot 2(\text{THF})$ (2.62 mmol, 1.0 g)이 들어있는 아르곤 상태의 Schlenk flask를 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 로 냉각하고 리간드 용액을 지르코늄이 들어있는 flask로 저온 상태에서 트랜스퍼하였다. 실온으로 천천히 승온 시킨 뒤 16 시간 동안 교반하였다. 교반이 끝나면

생성된 고체를 아르곤 상태에서 필터하여 제거하고 용매를 건조하여 crude mixture를 얻었다. 이를 최소량의 무수 톨루엔에 녹여 -25 °C 내지 -30 °C에서 보관하여 고체를 생성하였다. 생성된 고체는 저온 상태일 때 과량의 헥산을 첨가하여 풀어준 뒤 필터하여 모아주었다. 그리고, 얻은 고체를 건조하여 정제된 촉매 화합물, 즉, 전이금속 화합

(6-(tert-butoxy)hexyl)(methyl)silanediyl(4-(4-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)(4-(4-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1H-inden-1-yl)zirconium dichloride (0.49 mmol, 0.45 g, 19%, yellow solid)를 수득하였다.

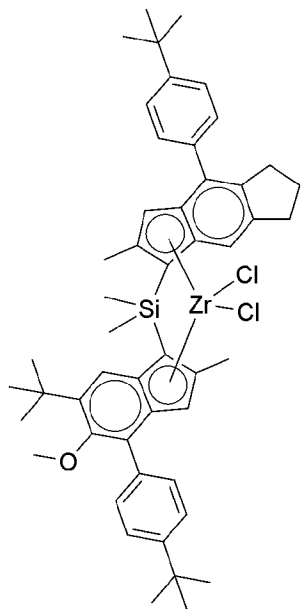
[441]

[442] ¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, ppm): 7.48~7.46 (m, 3H), 7.42~7.40(m, 5H), 7.25~7.23(m, 2H), 7.18~7.16(m, 2H), 6.69(s, 1H), 3.38~3.35(t, 2H), 3.01~2.79(m, 4H), 2.35(s, 3H), 2.21(s, 3H), 2.03~1.94(m, 2H), 1.88~1.35(m, 10H), 1.15(s, 9H), 1.33(s, 18H), 1.19(s, 9H), 1.16~1.12(m, 3H).

[443]

[444] 비교합성예 4

[445]



[446] 단계 13-1. 리간드 화합물

(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)dimethyl(4-(4'-(tert-butyl)-6-tert-butyl-5-methoxy-phenyl)-2-methyl indene) silane의 제조

[447] 상기 합성예 4의 단계 4-1에서 반응물질로 4-(4'-(tert-butyl)페닐)-2메틸 인덴 (4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl indene) 대신

4-(4'-(tert-butyl)-6-tert-butyl-5-methoxy-페닐)-2메틸 인덴

(4-(4'-(tert-butyl)-6-tert-butyl-5-methoxy-phenyl)-2-methyl indene)을 사용하는 것을 제외하고는 합성예 3의 단계 3-1과 동일한 방법으로 상기 리간드 화합물

(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)dimethyl(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl indene) silane을 제조하였다.

[448]

[449] 단계 13-2. 전이금속 화합물 Dimethyl silanediyl

(4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)(4-(4'-(tert-butyl)-6-tert-butyl-5-methoxy-phenyl)-2-methyl-1H-inden-1-yl) zirconium chloride의 제조

[450] 상기 단계 13-1에서 얻어진 리간드를 사용한 것을 제외하고는 합성에 4의 단계 4-2와 동일한 방법으로, 상기 구조를 갖는 전이금속 화합물 Dimethyl silanediyl (4-(4'-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)(4-(4'-(tert-butyl)-6-tert-butyl-5-methoxy-phenyl)-2-methyl-1H-inden-1-yl) zirconium chloride (비교합성예 4)을 제조하였다.

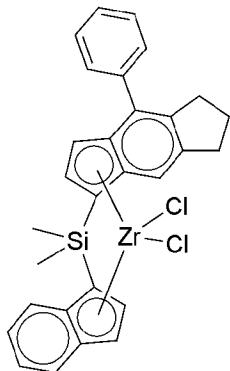
[451]

[452] ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): 0.23(s, 6H), 1.29(s, 18H), 1.41(s, 9H), 1.76(s, 6H), 1.92(m, 2H), 2.80(m, 4H), 3.85(s, 3H), 6.36(s, 2H), 7.28-7.36(m, 9H), 7.58(s, 1H).

[453]

[454] 비교합성예 5

[455]



[456] 단계 14-1. 리간드 화합물 (4-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl) dimethyl indene silane의 제조

[457] 상기 합성에 1의 단계 1-1에서 반응물질로 2-메틸 인덴 (2-methyl indene) 대신 인덴 (indene)을 사용하고, 2-메틸-4-페닐-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센 (2-methyl-4-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacene) 대신 4-페닐-1,5,6,7-테트라하이드로-s-인다센 (4-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacene)을 사용하는 것을 제외하고는, 합성에 1의 단계 1-1과 동일한 방법으로 상기 리간드 화합물 (2-methyl-4-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl) dimethyl (2-isopropyl-4-phenyl-indene) silane을 제조하였다.

[458]

[459] 단계 14-2. 전이금속 화합물 Dimethyl

silanediyl(4-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)(1H-inden-1-yl) zirconium chloride의 제조

[460] 상기 단계 14-1에서 얻어진 리간드를 사용한 것을 제외하고는 합성에 1의 단계

1-2와 동일한 방법으로, 상기 구조를 갖는 전이금속 화합물 Dimethyl Silanediyl(4-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)(1H-inden-1-yl) zirconium chloride (비교합성예 5)을 제조하였다.

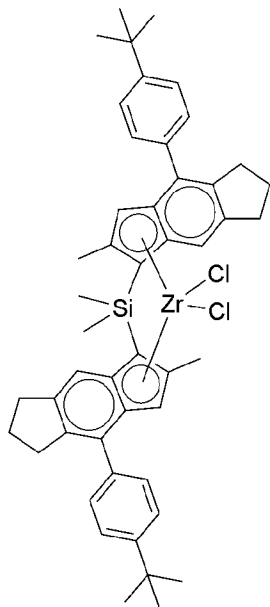
[461]

[462] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , ppm): 0.22(s, 6H), 1.96(m, 2H), 2.83(m, 4H), 6.36(d, 2H), 6.58(d, 2H), 7.18-7.50(m, 10H).

[463]

[464] **비교합성예 6**

[465]



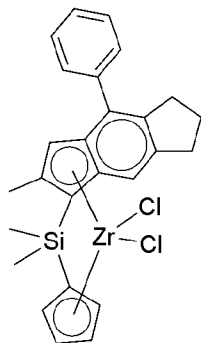
[466] PCT 특허출원 공개 공보 WO 2006-097497 A1에 개시된 바에 따라 상기 구조의 전이금속 화합물,

1,1'-dimethylsilylene-bis[2-methyl-4-(4-tert-butylphenyl)-5,6,7-trihydro-s-indacen-1-yl] zirconium dichloride (비교합성예 6)를 제조하였다.

[467]

[468] **비교합성예 7**

[469]



[470] **단계 15-1. 리간드 화합물 (2-methyl-4-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl) dimethyl cyclopentadienyl silane의 제조**

[471] 상기 합성예 1의 단계 1-1에서 반응물질로 2-메틸 인덴 (2-methyl indene) Li Salt

solution 대신 시클로펜타디에닐 나트륨(소듐Cp, Na cyclopentadiene) in THF(1.0 M)을 사용하는 것을 제외하고는 합성에 1의 단계 1-1과 동일한 방법으로 상기 리간드 화합물 (2-methyl-4-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl) dimethyl cyclopentadienyl silane을 제조하였다.

[472]

[473] 단계 15-2. 전이금속 화합물 Dimethyl

silanediyl(2-methyl-4-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)(cyclopentadienyl) zirconium chloride의 제조

[474] 상기 단계 15-1에서 얻어진 리간드를 사용한 것을 제외하고는 합성에 1의 단계 1-2와 동일한 방법으로, 상기 구조를 갖는 전이금속 화합물 Dimethyl Silanediyl(2-methyl-4-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-yl)(cyclopentadienyl) zirconium chloride (비교합성예 7)을 제조하였다.

[475]

[476] ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): 0.22(s, 6H), 1.80(s, 3H), 1.98(m, 2H), 2.80(m, 4H), 6.35(d, 2H), 6.41(s, 1H), 6.50(d, 2H), 7.41-7.46(m, 6H).

[477]

[478] <담지 촉매의 제조>

[479] 제조예 1

[480] 피코(pico) 반응기에 50 mL 톨루엔을 넣은 후, Ar 하에서 실리카겔(Silica gel, SYLOPOL 952X, calcinated under 250 °C) 7 g을 넣고, 메틸알루미늄옥산(MAO) 10 mmol을 상온에서 천천히 주입하여 95 °C에서 24 시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종결 후, 상온으로 식히고 15 분 동안 방치하여 cannula를 이용해 용매를 decant한다. Toluene (400 mL)을 넣고 1 분 동안 교반하고 15 분 동안 방치하여 cannula를 이용해 용매를 decant 하였다.

[481]

[482] 합성에 1의 메탈로센 화합물 60 μmol을 톨루엔 30 mL에 녹인 후, 반응기에 cannula를 이용해 transfer하였다. 80 °C에서 2 시간 동안 교반하며 반응시켰다. 반응 종료 후 침전이 끝나면, 상온으로 식히고 15 분 동안 방치하여 cannula를 이용해 용매를 decant하였다. 상층부 용액은 제거하고 남은 반응 생성물을 톨루엔으로 세척하였다. 헥산으로 재차 세척한 후 헥산 하에서 대전방지제로 N,N-비스(2-히드록시에틸)펜타데실아민(N,N-Bis(2-hydroxyethyl)pentadecylamine, Atmer 163)를 실리카 중량(g) 기준으로 2 wt%를 헥산 3 mL에 녹여 넣은 후 상온에서 10 분 동안 교반하였다. 반응 종결후 침전이 끝나면, 상층부는 제거하고 glass filter로 transfer하여 용매를 제거하였다.

[483]

[484] 상온에서 진공 하에 5 시간 동안 1차 건조하고, 45 °C에서 4 시간 동안 진공 하에 2차 건조하여 고체 입자 형태의 실리카 담지 메탈로센 촉매를 수득하였다.

[485]

[486] 제조예 2 내지 9

[487] 합성에 1의 메탈로센 화합물 대신에, 각각 합성에 2 내지 9의 메탈로센 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 실리카 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.

[488]

[489] 비교제조예 1 내지 7

[490] 합성에 1의 메탈로센 화합물 대신에, 각각 비교합성에 1 내지 7의 메탈로센 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 실리카 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.

[491]

[492] <폴리에틸렌 중합>

[493] 실시예 1

[494] 상기 제조예 1에서 얻어진 담지 촉매의 존재 하에 에틸렌-1-헥센 공중합체를 제조하였으며, 구체적인 방법은 아래와 같다.

[495]

[496] 600 mL 스테인레스 반응기를 120 °C에서 진공 건조한 후 냉각하고, 실온에서 헥산 250 g에 트리메틸알루미늄(TMA) 1 g을 넣고 10 분 동안 교반하였다. 반응시킨 헥산을 모두 제거 후, 헥산 250 g, 트리이소부틸알루미늄(TIBAL) 0.5 g을 넣고 5분동안 교반하였다. 그리고 나서, 상기 제조예 1에서 얻어진 담지 촉매 7 mg을 넣은 후, 70 °C까지 온도를 올리며 교반하였다. 70 °C에서 교반을 멈춘 후 공단량체인 1-헥센(1-hexene, C6) 10 mL를 넣고 에틸렌(ethylene, C2)를 30 bar까지 채운 후 교반을 시작하였다. 30분 동안 중합 후 미반응 된 C2는 벤트하였다.

[497]

[498] 실시예 2 내지 9

[499] 제조예 1의 담지 촉매 대신에, 각각 제조예 2 내지 9의 담지 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌-1-헥센 공중합체를 제조하였다.

[500]

[501] 비교예 1

[502] 제조예 1의 담지 촉매 대신에, 비교제조예 1의 담지 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌-1-헥센 공중합체를 제조하였다.

[503]

[504] 비교예 2 및 3

[505] 공단량체인 공단량체인 1-헥센(1-hexene, C6)의 투입량을 각각 20 mL (비교예 2) 및 25 mL (비교예 3)으로 달리한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 에틸렌-1-헥센 공중합체를 제조하였다.

[506]

[507] 비교예 4

[508] 제조예 1의 담지 촉매 대신에, 비교제조예 2의 담지 촉매를 사용한 것을

제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌-1-헥센 공중합체를 제조하였다.

[509]

[510] **비교예 5 및 6**

[511] 공단량체인 공단량체인 1-헥센(1-hexene, C6)의 투입량을 각각 20 mL (비교예 5) 및 25 mL (비교예 6)으로 달리한 것을 제외하고는, 비교예 4와 동일한 방법으로 에틸렌-1-헥센 공중합체를 제조하였다.

[512]

[513] **비교예 7**

[514] 제조예 1의 담지 촉매 대신에, 비교제조예 3의 담지 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌-1-헥센 공중합체를 제조하였다.

[515]

[516] **비교예 8**

[517] 공단량체인 공단량체인 1-헥센(1-hexene, C6)의 투입량을 20 mL로 달리한 것을 제외하고는, 비교예 7과 동일한 방법으로 에틸렌-1-헥센 공중합체를 제조하였다.

[518]

[519] **비교예 9**

[520] 제조예 1의 담지 촉매 대신에, 비교제조예 4의 담지 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌-1-헥센 공중합체를 제조하였다.

[521]

[522] **비교예 10**

[523] 제조예 1의 담지 촉매 대신에, 비교제조예 5의 담지 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌-1-헥센 공중합체를 제조하였다.

[524]

[525] **비교예 11**

[526] 제조예 1의 담지 촉매 대신에, 비교제조예 6의 담지 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌-1-헥센 공중합체를 제조하였다.

[527]

[528] **비교예 12**

[529] 제조예 1의 담지 촉매 대신에, 비교제조예 7의 담지 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌-1-헥센 공중합체를 제조하였다.

[530]

[531] **<시험예: 폴리에틸렌의 중합 공정 및 물성 평가>**

[532] 상기 실시예 및 비교예의 촉매 활성, 공정안정성 및 폴리에틸렌 공중합체의 물성을 하기의 방법으로 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[533]

[534] **(1) 촉매 활성(activity, kg PE/g cat · hr)**

[535] 단위 시간(h)당 사용된 담지 촉매 함량(g Cat)당 생성된 폴리에틸렌 공중합체의 무게(kg PE)의 비로 계산하였다.

[536]

[537] **(2) 용융점 (T_m , °C)**[538] 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC)를 이용하여 T_m 을 측정하였다.

[539]

[540] 구체적으로, 시차주사열량계(DSC)로서, DSC 2920 (TA instrument)를 이용하여 중합체의 용융 온도를 측정하였다. 구체적으로는 중합체를 150 °C까지 가열한 후 5분 동안 유지하고, -100 °C까지 온도를 내린 후 다시 온도를 증가시켰다. 이때 온도의 상승속도와 하강속도는 각각 10 °C/min으로 조절하였다. 용융 온도는 두 번째 온도가 상승하는 구간에서 측정한 흡열 피크의 최대 지점으로 하였다.

[541]

[542] **(3) 중량 평균 분자량 (M_w , g/mol)**[543] 겔 투과 크로마토그래피(GPC, gel permeation chromatography, Waters사 제조)를 이용하여 폴리에틸렌 공중합체의 중량평균 분자량(M_w)을 측정하였다.

[544]

[545] 구체적으로, 겔투과 크로마토그래피(GPC) 장치로는 Waters PL-GPC220 기기를 이용하고, Polymer Laboratories PLgel MIX-B 300 mm 길이 칼럼을 사용하였다. 이때 측정 온도는 160 °C이며, 1,2,4-트리클로로벤젠(1,2,4-Trichlorobenzene)을 용매로서 사용하였으며, 유속은 1 mL/min로 하였다. 실시예 및 비교예에 따른 폴리에틸렌 공중합체 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/10 mL의 농도로 조제한 다음, 200 μ L의 양으로 공급하였다. 폴리스티렌 표준 시편을 이용하여 형성된 검정 곡선을 이용하여 M_w 의 값을 유도하였다. 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 사용하였다.

[546]

[547] **(4) 단쇄분지(SCB, short chain branch, FT-IR) 개수**

[548] 실시예 및 비교예의 폴리에틸렌 공중합체에 대하여 적외선분광법(FT-IR)으로, 탄소수 1000개당 탄소수 2 내지 7 개의 결가지(branch)인 단쇄 분지(SCB) 개수를 측정하였다.

[549]

[550] 구체적으로, 폴리에틸렌 공중합체 시료를 PL-SP260VS을 이용하여 BHT 0.0125%가 포함된 1, 2, 4-Trichlorobenzene에서 160 °C, 10 시간 동안 녹여 전처리한 후, 고온 GPC(PL-GPC220)와 연결된 PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR을 이용하여 160 °C에서 측정하였다.

[551]

[552] **(5) 중합체의 모폴로지 평가**

- [553] 실시예 및 비교예의 폴리에틸렌 공중합체에 대하여, 수득한 공중합체 파우더의 외관과 촉감을 육안 및 촉각으로 확인하고 중합체의 모폴로지(morphology)를 평가하였다.
- [554]
- [555] 구체적으로, 수득한 파우더를 모두 동일한 조건으로 건조한 이후, 중합체의 모폴로지(morphology)가 모래알처럼 분산되며 알갱이가 원형을 유지하는 경우에는 양호(very good)로 평가하고, 중합체의 모폴로지(morphology)가 모래알처럼 분산되지만 알갱이가 눈사람처럼 뭉치는 입자가 있는 경우에는 보통(good)으로 평가하고, 중합체의 모폴로지(morphology)가 모래알이 아닌 뭉쳐진 덩어리로 입자가 엉켜있는 경우 불량(bad)로 평가하였다. 특히, 폴리에틸렌 공중합체의 모폴로지가 불량인 경우에는, 선형저밀도 폴리에틸렌 제조를 위한 기상중합 반응에 투입하기 어려울 수 있다.
- [556]

[557] [표1]

	화합물	C6 사용량 (mL)	활성 (kg PE /g · cat · hr)	Mw (X10 ³ g/mol)	Tm (°C)	SCB (개/1000 C)	Morphology 평가
실시예 1	합성예 1	10	4.5	530	123.5	5.2	양호
실시예 2	합성예 2	10	5.1	400	124.2	5.0	양호
실시예 3	합성예 3	10	6.2	480	121.5	5.8	양호
실시예 4	합성예 4	10	5.9	450	118.5	6.5	양호
실시예 5	합성예 5	10	5.2	480	124.5	5.2	양호
실시예 6	합성예 6	10	6.0	460	125.7	4.5	양호
실시예 7	합성예 7	10	6.7	450	117.2	6.8	양호
실시예 8	합성예 8	10	5.5	580	121.8	5.8	양호
실시예 9	합성예 9	10	6.0	480	121.6	5.9	양호
비교예 1	비교합 성예 1	10	3.2	450	127.7	2.2	보통
비교예 2	비교합 성예 1	20	2.9	380	124.1	3.9	불량
비교예 3	비교합 성예 1	25	측정 불가	측정 불가	측정 불가	측정 불가	- (Fouling)
비교예 4	비교합 성예 2	10	2.7	400	128.4	1.9	보통
비교예 5	비교합 성예 2	20	3.0	350	125.8	2.9	불량
비교예 6	비교합	25	측정	측정	측정	측정	-

	성예 2		불가	불가	불가	불가	(Fouling)
비교예 7	비교합 성예 3	10	2.1	350	126.8	3.5	보통
비교예 8	비교합 성예 3	20	1.5	300	123.5	4.1	불량
비교예 9	비교합 성예 4	10	0.7	350	124.8	3.8	보통
비교예 10	비교합 성예 5	10	1.1	150	127.8	1.8	보통
비교예 11	비교합 성예 6	10	5.1	500	128.1	1.1	불량
비교예 12	비교합 성예 7	10	1.1	330	129.2	1.3	보통

[558]

[559] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 9의 폴리에틸렌 공중합체는, 특정의 브릿지 그룹과 인다센 및 인텐 리간드로 이루어진 비대칭 구조를 갖는 메탈로센 화합물을 포함한 담지 촉매를 사용함으로써, 탄소수 1000개당 단쇄 분지(SCB) 개수가 4.5개/1000C 내지 6.8개/1000C로 매우 높게 나타남을 알 수 있다.

[560]

[561] 반면에, 촉매의 치환기 및 구조를 달리하여 공중합 공정을 수행한 비교예들의 경우에, 공단량체인 1-헥센(C6) 투입량을 증대하더라도 SCB 함량을 높이기 어려운 문제가 발생하거나, 촉매 활성이 떨어지거나 폴리에틸렌의 모폴로지가 좋지 않은 문제가 발생함을 알 수 있다.

[562]

[563] 구체적으로, 실시예들과 동일하게 공단량체 1-헥센(C6) 10 mL를 투입한 비교예 1 및 4의 경우에, 탄소수 1000개당 단쇄 분지(SCB) 개수가 2.2개/1000C 및 1.9개/1000C로 현저히 저하됨을 확인하였다. 또, 공단량체 1-헥센(C6)을 20 mL로 증량한 비교예 2, 5의 경우에도 탄소수 1000개당 단쇄 분지(SCB) 개수가 3.9개/1000C 및 2.9개/1000C일 뿐으로, 2배로 증량하여도 4개/1000C 이상으로 확보하기 어려울 뿐만 아니라 모폴로지(morphology) 역시 나빠지는 것을 확인하였다. 더욱이, 공단량체 1-헥센(C6)을 25 mL로 더 증량한 비교예 3 및 6의 경우에는 중합 공정에서 파울링(Fouling)이 발생하여 중합체에 대한 물성 평가가 불가능하였다.

[564]

[565] 한편, 실시예들에 사용한 촉매 구조와 유사한 비대칭 모핵 구조를 갖는

메탈로센 화합물을 포함한 촉매를 사용한 경우에도, 실시예들과 동일하게 공단량체 1-헥센(C6) 10 mL를 투입한 비교예 7의 경우에, 탄소수 1000개당 단쇄 분지(SCB) 개수가 3.5개/1000C로 현저히 저하되었다. 또, 비교예 7과 동일한 촉매를 사용하여 공단량체 1-헥센(C6)을 20 mL로 더 증량한 비교예 8의 경우에는 탄소수 1000개당 단쇄 분지(SCB) 개수가 4.1개/1000C로 높아졌으나, 중합 공정에서 촉매 활성이 4 kg PE/g_cat_h 이상 현저히 저하되고 얻어진 폴리에틸렌 공중합체의 중량평균분자량이 낮아지고 morphology 또한 나뉘을 확인할 수 있다.

[566]

[567] 또, 인덴의 5번 위치에 메톡시(methoxy)와 6번 위에 터트-부틸(tert-butyl)이 포함된 비교예 9의 경우 실시예들과 비슷한 물성을 가지나 활성이 매우 저조하고 이로써 전체적인 공정 비용 및 합성 단가가 올라가는 단점이 발생한다. 이와 마찬가지로 인덴과 인다센의 2번 위치의 메틸기가 없는 비교예 10의 경우에도 활성이 저조할 뿐만 아니라, 분자량이 낮으며 공중합성이 떨어짐을 확인하였다.

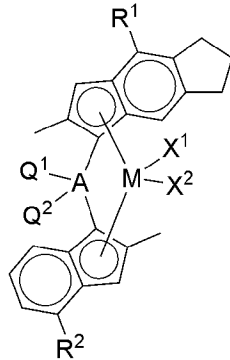
[568]

[569] 또, 리간드 화합물 구조가 인덴-인다센 조합이 아닌 비스 인다센 구조인 비교예 11의 경우에는, 실시예와 비슷한 활성과 분자량을 유지하지만 공중합성이 현저히 떨어짐을 SCB 함량이 매우 적어짐을 확인하였다. 더욱이, 리간드 화합물 구조가 인덴-인다센 조합이 아닌 시클로펜타디엔-인다센 구조인 비교예 12의 경우에는, 활성이 저조할 뿐만 아니라, 분자량이 낮으며 공중합성이 떨어짐을 확인하였다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A는 14족 원소이고,

M은 4족 전이금속이며,

R¹ 및 R²는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₁₋₂₀ 알킬실릴, C₁₋₂₀ 실릴알킬, C₁₋₂₀ 알콕실릴, C₁₋₂₀ 알콕시, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₂₀ 알킬아릴, 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬이고,

X¹ 및 X²는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠이고,

Q¹ 및 Q²는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C₁₋₂₀ 알킬이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,

A는 실리콘이고,

M은 지르코늄인,

전이금속 화합물.

[청구항 3] 제1항에 있어서,

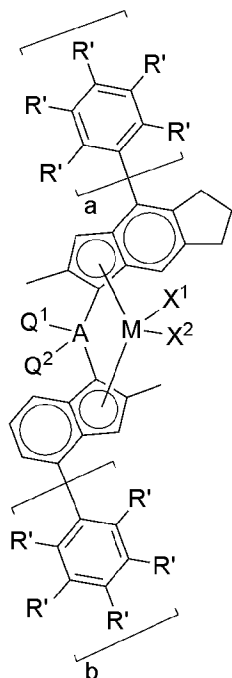
R¹ 및 R²는 각각 수소, 페닐, C₁₋₆ 직쇄 또는 분지쇄 알킬이 치환된 페닐인, 전이금속 화합물.

[청구항 4] 제1항에 있어서,

하기 화학식 1-1로 표시되는 것인,

전이금속 화합물:

[화학식 1-1]



상기 화학식 1-1에서, A, M, X¹, X², Q¹, Q²는 제1항에서 정의한 바와 같으며,

R'은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 C₁₋₆ 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고;

a 및 b는 각각 독립적으로 0 또는 1이다.

[청구항 5]

제4항에 있어서,

상기 화학식 1-1에서 R' 중 적어도 하나 이상은 C₃₋₆ 분지쇄 알킬이고,
나머지 R'은 수소인,
전이금속 화합물.

[청구항 6]

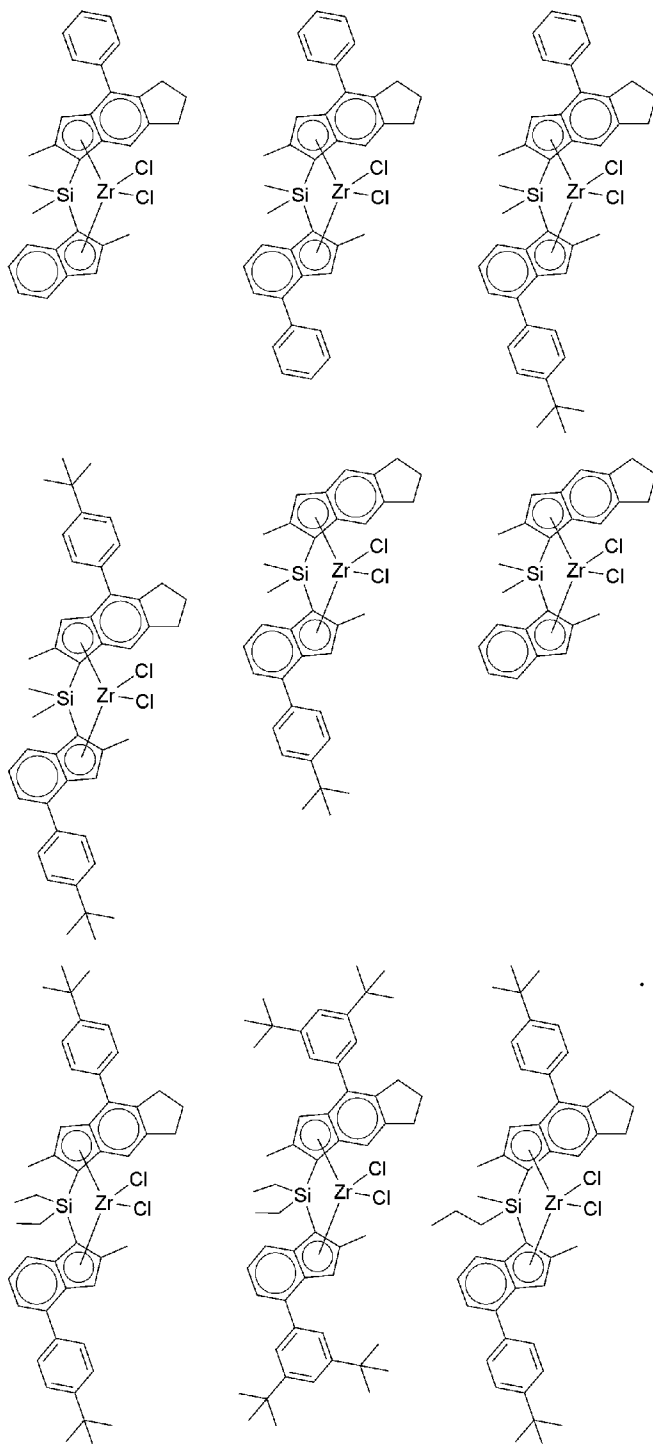
제1항에 있어서,

Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 C₁₋₆ 직쇄 또는 분지쇄 알킬인,
전이금속 화합물.

[청구항 7]

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기로 구성되는 군으로부터
선택되는 어느 하나인,
전이금속 화합물:



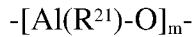
[청구항 8] 제1항에 따른 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물.

[청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 전이금속 화합물 및 담체를 포함하는,
촉매 조성물.

[청구항 10] 제8항에 있어서,
하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종
이상의 조촉매를 더 포함하는,

촉매 조성물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R^{21} 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬 또는 C_{1-20} 할로알킬이고;

m 은 2 이상의 정수이며;

[화학식 3]

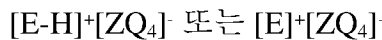


상기 화학식 3에서,

R^{31} 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬 또는 C_{1-20} 할로알킬이고;

J 는 알루미늄 또는 보론이며;

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

E 는 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, $[E-H]^+$ 및 $[E]^+$ 는 브뢴스테드 산이며;

H 는 수소 원자이며;

Z 는 13족 원소이고;

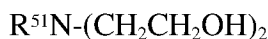
Q 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C_{6-20} 아릴 또는 C_{1-20} 알킬이고, 여기서 상기 C_{6-20} 아릴 또는 C_{1-20} 알킬은 비치환되거나 또는 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알콕시 및 C_{6-20} 페녹시로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된다.

[청구항 11] 제8항에 있어서,

하기 화학식 5로 표시되는 대전방지제 1종 이상을 더 포함하는,

촉매 조성물:

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

R^{51} 은 C_{8-30} 의 직쇄 알킬이다.

[청구항 12] 제8항의 촉매 조성물의 존재 하에, 에틸렌 및 알파-올레핀을 공중합하는 단계를 포함하는, 폴리에틸렌의 제조 방법.

[청구항 13] 제12항에 있어서,

상기 알파-올레핀은 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인, 폴리에틸렌의 제조 방법.

- [청구항 14] 제12항에 있어서,
상기 에틸렌 공중합 단계에서 촉매 활성은 $4.0 \text{ kg PE / g} \cdot \text{cat} \cdot \text{hr}$
이상이며, 상기 촉매 활성은 단위 시간(h)을 기준으로 사용된 촉매 조성물
중량(g)당 생성된 폴리에틸렌의 중량(kg PE)을 측정한 값인,
폴리에틸렌의 제조 방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/009156

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C07F 17/00(2006.01)i; B01J 21/06(2006.01)i; B01J 27/10(2006.01)i; 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) C07F 17/00(2006.01); C07F 7/00(2006.01); C07F 7/08(2006.01); C08F 110/06(2006.01); C08F 2/38(2006.01); C08F 210/06(2006.01); C08F 210/16(2006.01); C08F 4/52(2006.01); C08F 4/6592(2006.01); C08F 4/76(2006.01)		
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) & keywords: 전이금속 화합물(transition metal compound), 인다센(indacene), 인텐(indene), 조촉매(cocatalyst), 중합(polymerization)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1139268 B1 (BASELL POLYOLEFINE GMBH) 05 July 2012 (2012-07-05) See claims 6-8; and paragraphs [0001]-[0014], [0026]-[0030], [0037]-[0039], [0043], [0061], [0220]-[0224], [0267], [0306], [0313], [0314], [0383], [0384], [0475], [0477] and [0478].	1-10,12-14
Y		11
Y	KR 10-2020-0050844 A (LG CHEM, LTD.) 12 May 2020 (2020-05-12) See claims 1, 7, 11 and 12.	11
X	US 2017-0037164 A1 (BOREALIS AG) 09 February 2017 (2017-02-09) See claims 1, 6 and 7; and paragraphs [0009], [0017], [0023]-[0027], [0043], [0050]-[0056], [0084], [0123] and [0132].	1-10,12-14
A	US 2009-0023873 A1 (CIACCIA, E.) 22 January 2009 (2009-01-22) See claims 1 and 13.	1-14
☒ 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 29 October 2021		Date of mailing of the international search report 29 October 2021
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/009156

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 3567060 A1 (BOREALIS AG) 13 November 2019 (2019-11-13) See claims 1, 2, 14 and 15.	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/009156

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-1139268	B1	05 July 2012	AT	464312	T	15 April 2010
				BR	PI0417550	A	27 March 2007
				BR	PI0417550	B1	27 October 2015
				CN	100473669	C	01 April 2009
				CN	1890272	A	03 January 2007
				DE	10358082	A1	14 July 2005
				EP	1692144	A2	23 August 2006
				EP	1692144	B1	14 April 2010
				ES	2341453	T3	21 June 2010
				JP	2007-513906	A	31 May 2007
				JP	4823071	B2	24 November 2011
				KR	10-2006-0123293	A	01 December 2006
				RU	2006124537	A	20 January 2008
				RU	2362779	C2	27 July 2009
				US	2007-0155919	A1	05 July 2007
				US	7452949	B2	18 November 2008
				WO	2005-058916	A2	30 June 2005
				WO	2005-058916	A3	03 November 2005
KR	10-2020-0050844	A	12 May 2020	CN	112154163	A	29 December 2020
				EP	3786195	A1	03 March 2021
				EP	3786195	A4	25 August 2021
				US	2021-0189025	A1	24 June 2021
				WO	2020-091177	A1	07 May 2020
US	2017-0037164	A1	09 February 2017	EP	2933277	A1	21 October 2015
				EP	3131935	A2	22 February 2017
				EP	3131935	B1	03 June 2020
				TW	201609841	A	16 March 2016
				US	10301411	B2	28 May 2019
				WO	2015-158791	A2	22 October 2015
				WO	2015-158791	A3	28 January 2016
US	2009-0023873	A1	22 January 2009	EP	1861435	A1	05 December 2007
				EP	1861435	B1	13 January 2016
				JP	2008-534705	A	28 August 2008
				US	7799880	B2	21 September 2010
				WO	2006-100258	A1	28 September 2006
EP	3567060	A1	13 November 2019	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C07F 17/00(2006.01)i; B01J 21/06(2006.01)i; B01J 27/10(2006.01)i; C08F 210/16(2006.01)i; C08F 4/6592(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C07F 17/00(2006.01); C07F 7/00(2006.01); C07F 7/08(2006.01); C08F 110/06(2006.01); C08F 2/38(2006.01); C08F 210/06(2006.01); C08F 210/16(2006.01); C08F 4/52(2006.01); C08F 4/6592(2006.01); C08F 4/76(2006.01) 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) & 키워드: 전이금속 화합물(transition metal compound), 인 다센(indacene), 인텐(indene), 조촉매(cocatalyst), 중합(polymerization)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1139268 B1 (바젤 폴리올레핀 게엠베하) 2012.07.05 청구항 6-8; 단락 [0001]-[0014], [0026]-[0030], [0037]-[0039], [0043], [0061], [0220]-[0224], [0267], [0306], [0313], [0314], [0383], [0384], [0475], [0477], [0478]	1-10,12-14
Y		11
Y	KR 10-2020-0050844 A (주식회사 엘지화학) 2020.05.12 청구항 1, 7, 11, 12	11
X	US 2017-0037164 A1 (BOREALIS AG) 2017.02.09 청구항 1, 6, 7; 단락 [0009], [0017], [0023]-[0027], [0043], [0050]-[0056], [0084], [0123], [0132]	1-10,12-14
A	US 2009-0023873 A1 (CIACCIA, E.) 2009.01.22 청구항 1, 13	1-14
A	EP 3567060 A1 (BOREALIS AG) 2019.11.13 청구항 1, 2, 14, 15	1-14
☐ 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 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 2021년10월29일(29.10.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년10월29일(29.10.2021)
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
KR 10-1139268 B1	2012/07/05	AT 464312 T	2010/04/15
		BR PI0417550 A	2007/03/27
		BR PI0417550 B1	2015/10/27
		CN 100473669 C	2009/04/01
		CN 1890272 A	2007/01/03
		DE 10358082 A1	2005/07/14
		EP 1692144 A2	2006/08/23
		EP 1692144 B1	2010/04/14
		ES 2341453 T3	2010/06/21
		JP 2007-513906 A	2007/05/31
		JP 4823071 B2	2011/11/24
		KR 10-2006-0123293 A	2006/12/01
		RU 2006124537 A	2008/01/20
		RU 2362779 C2	2009/07/27
		US 2007-0155919 A1	2007/07/05
		US 7452949 B2	2008/11/18
		WO 2005-058916 A2	2005/06/30
		WO 2005-058916 A3	2005/11/03
KR 10-2020-0050844 A	2020/05/12	CN 112154163 A	2020/12/29
		EP 3786195 A1	2021/03/03
		EP 3786195 A4	2021/08/25
		US 2021-0189025 A1	2021/06/24
		WO 2020-091177 A1	2020/05/07
US 2017-0037164 A1	2017/02/09	EP 2933277 A1	2015/10/21
		EP 3131935 A2	2017/02/22
		EP 3131935 B1	2020/06/03
		TW 201609841 A	2016/03/16
		US 10301411 B2	2019/05/28
		WO 2015-158791 A2	2015/10/22
		WO 2015-158791 A3	2016/01/28
US 2009-0023873 A1	2009/01/22	EP 1861435 A1	2007/12/05
		EP 1861435 B1	2016/01/13
		JP 2008-534705 A	2008/08/28
		US 7799880 B2	2010/09/21
		WO 2006-100258 A1	2006/09/28
EP 3567060 A1	2019/11/13	없음	