

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2021년 6월 17일 (17.06.2021)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2021/118103 A1

(51) 국제특허분류:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 4/646 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2020/016439

(22) 국제출원일:

2020년 11월 20일 (20.11.2020)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2019-0165771 2019년 12월 12일 (12.12.2019) KR

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

(72) 발명자: 이승민 (LEE, Sung Min); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이정규 (LEE, Jeongkyu); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이진영 (LEE, Jinyoung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박성호 (PARK, Sung Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김세영 (KIM, Seyoung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 배일학 (BAE, Ilhak); 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.

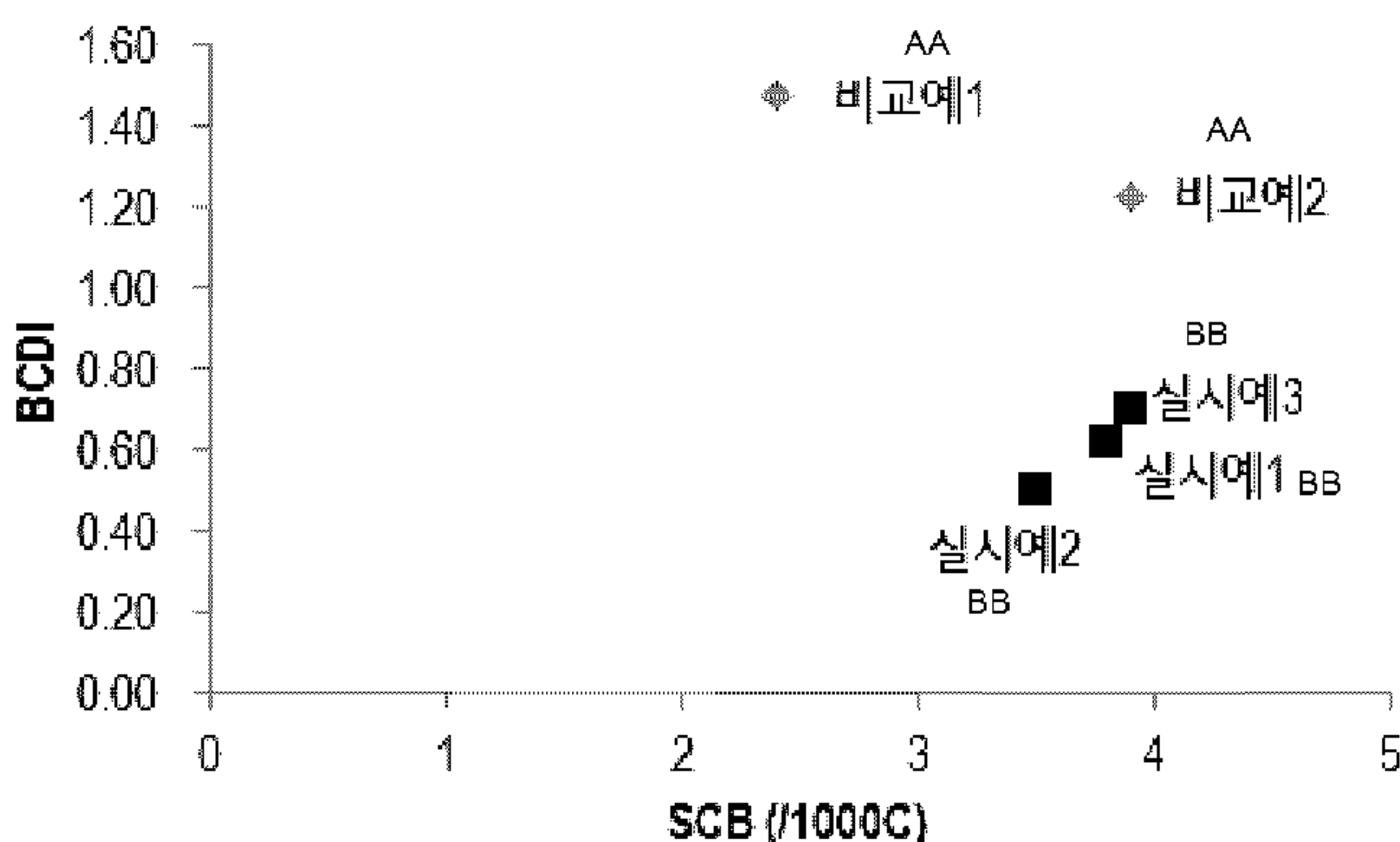
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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: POLYOLEFIN

(54) 발명의 명칭: 폴리올레핀



AA ... Comparative example
BB ... Example

(57) Abstract: The present invention relates to a polyolefin. More particularly, the present invention relates to a polyolefin having a low copolymer content as well as exhibiting excellent mechanical properties.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리올레핀에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 적은 양의 공중합체 함량을 가지면서도 우수한 기계적 물성을 나타내는 폴리올레핀에 관한 것이다.

WO 2021/118103 A1

명세서

발명의 명칭: 폴리올레핀

기술분야

[1] 관련 출원들과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2019년 12월 12일자 한국 특허 출원 제 10-2019-0165771호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 본 발명은 폴리올레핀에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 적은 양의 공중합체 함량을 가지면서도 우수한 기계적 물성을 나타내는 폴리올레핀에 관한 것이다.

[4]

배경기술

[5] 선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene; LLDPE)은 중합 촉매를 사용하여 저압에서 에틸렌과 알파 올레핀을 공중합하여 제조되는 것으로, 분자량 분포가 좁고, 일정한 길이의 단쇄 분자를 가지며, 장쇄 분자가 없는 수지이다. 선형 저밀도 폴리에틸렌 필름은 일반 폴리에틸렌의 특성과 더불어 파단강도와 신율이 높고, 인열강도, 낙추 충격 강도 등이 우수하여 기존의 저밀도 폴리에틸렌이나 고밀도 폴리에틸렌의 적용이 어려운 스트레치 필름, 오버랩 필름 등에의 사용이 증가하고 있다.

[6] 한편 선형 저밀도 폴리에틸렌은 일반적으로 밀도가 낮을수록 기계적 물성이 증가하는 특성이 있다. 하지만 저밀도의 폴리에틸렌을 제조하기 위하여 알파 올레핀 공단량체를 많이 사용할 경우 슬러리 중합 공정에서 파울링(fouling) 발생 빈도가 높아지는 등의 공정이 불안정해지거나 생산성이 낮아지는 문제가 있다.

[7] 따라서 안정적인 생산성으로 저밀도이면서도 우수한 기계적 물성을 구현할 수 있는 폴리에틸렌의 개발의 필요성이 요구되고 있다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 유사한 SCB 함량의 폴리올레핀 수지 대비 낮은 밀도와 낮은 용융 온도를 가져, 적은 공단량체 함량에도 저밀도의 제품을 안정적으로 생산할 수 있는 폴리올레핀을 제공하고자 한다.

[10]

기술적 해결방법

[11] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은,

[12] 0.910 g/cm³ 내지 0.930 g/cm³의 밀도;

- [13] 탄소수 1000개 당 SCB(Short Chain Branch)가 1.0 내지 5.0 개; 및
 [14] 하기 식 1로 계산되는 결정 구조 분포 지수(BCDI)가 1.0 이하인, 폴리올레핀:
 [15] [식 1]

$$[16] \quad \text{BCDI} = \frac{\text{ASL fi} (<8\text{nm}) + \text{ASL fi} (>30\text{nm})}{\text{ASL fi} (8 \sim 30\text{nm})}$$

- [17] 식 1에서,
 [18] ASL fi(<8nm)는 SSA (Successive Self-nucleation and Annealing) 분석 시 길이가 8nm 미만인 ASL (Average Ethylene Sequence Length)을 갖는 사슬의 비율(%)이고,
 [19] ASL fi(>30nm)는 SSA 분석 시 길이가 30nm 초과인 ASL 을 갖는 사슬의 비율(%)이며,
 [20] ASL fi(8~30nm)는 SSA 분석 시 길이가 8 내지 30nm인 ASL 을 갖는 사슬의 비율(%)이다.

[21]

발명의 효과

- [22] 본 발명에 따르면, 메탈로센 촉매를 이용한 폴리올레핀 중합시, 라멜라(lamellar)를 형성하는 에틸렌 시퀀스(ethylene sequence)의 분포도를 조절하여, 유사한 SCB 함량을 갖는 종래 폴리올레핀과 비교하여 낮은 밀도 및 용융 온도(Tm)를 나타내어 기계적 물성이 우수한 폴리올레핀을 제공할 수 있다.
 [23] 또한, 적은 양의 알파 올레핀 공단량체를 투입하여도 원하는 물성의 폴리올레핀을 안정적으로 제조할 수 있어, 중합 생산성을 향상시킬 수 있다.

[24]

도면의 간단한 설명

- [25] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 폴리올레핀의 SCB 함량과 BCDI의 관계를 보여주는 그래프이다.
 [26] 도 2은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 폴리올레핀의 SCB 함량과 용융 온도와의 관계를 보여주는 그래프이다.
 [27] 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 SSA 분석법의 온도 프로파일을 나타낸 것이다.

[28]

발명의 실시를 위한 형태

- [29] 본 발명에서, 제 1, 제 2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
 [30] 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본

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

[31] 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 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[32] 이하, 본 발명의 폴리올레핀에 대해 상세히 설명한다.

[33]

[34] 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리올레핀은, 0.910 g/cm^3 내지 0.930 g/cm^3 의 밀도; 탄소수 1000개 당 SCB(Short Chain Branch)가 1.0 내지 5.0 개; 및 하기 식 1로 계산되는 결정 구조 분포 지수(BCDI)가 1.0 이하인 것을 특징으로 한다:

[35] [식 1]

$$[36] \quad \text{BCDI} = \frac{\text{ASL fi} (<8\text{nm}) + \text{ASL fi} (>30\text{nm})}{\text{ASL fi} (8 \sim 30\text{nm})}$$

[37] 식 1에서,

[38] ASL fi(<8nm)는 SSA (Successive Self-nucleation and Annealing) 분석 시 길이가 8nm 미만인 ASL (Average Ethylene Sequence Length)을 갖는 사슬의 비율(%)이고,

[39] ASL fi(>30nm)는 SSA 분석 시 길이가 30nm 초과인 ASL 을 갖는 사슬의 비율(%)이며,

[40] ASL fi(8~30nm)는 SSA 분석 시 길이가 8 내지 30nm인 ASL 을 갖는 사슬의 비율(%)이다.

[41] 선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene; LLDPE)은 중합 촉매를 사용하여 저압에서 에틸렌과 알파 올레핀을 공중합하여 제조되는 것으로, 분자량 분포가 좁고, 일정한 길이의 단쇄 분자를 갖는 수지이다. 선형 저밀도 폴리에틸렌 필름은 일반 폴리에틸렌의 특성과 더불어 파단강도와 신율이 높고, 인열강도, 낙하 충격 강도 등이 우수하여 기존의 저밀도 폴리에틸렌이나 고밀도 폴리에틸렌의 적용이 어려운 스트레치 필름, 오버랩 필름 등에의 사용이 증가하고 있다.

[42] 한편 선형 저밀도 폴리에틸렌은 일반적으로 밀도가 낮을수록 낙하 충격 강도가 증가하는 것으로 알려져 있다. 하지만 저밀도의 폴리에틸렌을 제조하기 위하여 공단량체를 많이 사용할 경우 슬러리 중합 공정에서 파울링(fouling) 발생 빈도가 높아지고, 이를 포함하는 필름을 제조할 때 끈적임 현상 때문에 블로킹 방지제(antiblocking)의 사용량을 증가시켜야하는 등의 문제가 있다. 또한 생산 시 공정이 불안정하거나 생성되는 폴리에틸렌의 모폴로지(morphology) 특성이

저하되어 부피 밀도(bulk density)가 감소하는 등의 문제가 있다.

[43] 이에 본 발명에서는 라멜라(lamellar)를 형성하는 에틸렌 시퀀스(ethylene sequence)의 분포를 적절히 조절하여 공단량체 함량을 비교적 낮게 유지하면서 원하는 저밀도, 고공중합성의 제품 생산을 가능하게 하도록 한다. 이를 통해 생성되는 폴리에틸렌의 모폴로지 특성 저하를 방지하고, 부피 밀도가 개선되어 파울링(fouling) 발생 위험을 낮출 수 있어 생산성 향상이 가능하다.

[44] SCB(Short Chain Branch)란, 올레핀계 중합체의 주 사슬에 붙어 있는 2 내지 6개의 탄소수(올레핀계 중합체 주쇄 탄소 1000 개당)를 가지는 곁가지들을 의미하며, 보통 공단량체(comonomer)로서 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 등과 같이 탄소수 4 이상인 알파 올레핀을 사용할 경우 만들어지는 곁가지들을 의미한다. 이러한 SCB 개수(개/1000C)은 ¹H-NMR을 이용하여 측정할 수 있다.

[45] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리올레핀은, 0.910 g/cm³ 내지 0.930 g/cm³의 밀도; 탄소수 1000개 당 SCB(Short Chain Branch)가 1.0 내지 5.0 개; 및 하기 식 1로 계산되는 결정 구조 분포 지수(Block comonomer distribution index, BCDI)가 1.0 이하를 만족한다:

[46] [식 1]

$$[47] \quad \text{BCDI} = \frac{\text{ASL fi} (<8\text{nm}) + \text{ASL fi} (>30\text{nm})}{\text{ASL fi} (8 \sim 30\text{nm})}$$

[48] 식 1에서,

[49] ASL fi(<8nm)는 SSA (Successive Self-nucleation and Annealing) 분석 시 길이가 8nm 미만인 ASL (Average Ethylene Sequence Length)을 갖는 사슬의 비율(%)이고,

[50] ASL fi(>30nm)는 SSA 분석 시 길이가 30nm 초과인 ASL 을 갖는 사슬의 비율(%)이며,

[51] ASL fi(8~30nm)는 SSA 분석 시 길이가 8 내지 30nm인 ASL 을 갖는 사슬의 비율(%)이다.

[52] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 폴리올레핀은, 예를 들면, 에틸렌과 알파 올레핀의 공중합체일 수 있다. 이때, 상기 알파 올레핀은 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-에이코센, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리텐노보텐, 페닐노보텐, 비닐노보텐, 디사이클로펜타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠 및 3-클로로메틸스티렌을 포함하는 것일 수 있다. 이 중에서도 상기 폴리올레핀은 에틸렌과 1-부텐의 공중합체, 에틸렌과 1-헥센의 공중합체, 또는 에틸렌과 1-옥텐의 공중합체일 수 있다.

[53] 보다 구체적으로, 일 구현예에 따르면 본 발명의 폴리올레핀의 밀도는 0.910 g/cm³ 이상, 또는 0.915 g/cm³ 이상, 또는 0.916 g/cm³ 이상, 또는 0.917 g/cm³ 이상, 또는 0.918 g/cm³ 이상, 또는, 또는 0.919 g/cm³ 이상이며, 0.930 g/cm³

이하, 또는 0.928 g/cm^3 이하, 또는 0.927 g/cm^3 이하, 또는 0.925 g/cm^3 이하, 또는 0.922 g/cm^3 이하, 또는 0.921 g/cm^3 이하, 또는 0.920 g/cm^3 이하일 수 있다. 이때 상기 밀도는 ASTM D1505에 따라 측정된 값이다.

[54]

[55] 또한 일 구현예에 따르면 본 발명의 폴리올레핀은 탄소수 1000개 당 SCB(Short Chain Branch, 폴리올레핀 주쇄에 도입된 탄소수 6개 이하의 곁사슬)의 개수가 1.0개 이상, 또는 1.5개 이상, 또는 2.0개 이상이면서, 5.0개 이하, 또는 4.5개 이하, 또는 4.0개 이하일 수 있다. 이때 상기 SCB의 개수는 $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 측정된 값이다.

[56] 본 발명의 폴리올레핀은 반결정(semi-crystalline) 고분자로서, 결정성 부분과 무정형 부분을 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 결정성 부분은 에틸렌 반복단위 또는 알파 올레핀 반복단위를 포함한 고분자 사슬이 접히면서 다발을 이루게 되며, 이를 통해 라멜라(lamellar) 형태의 결정성 블록(또는 세그먼트)을 형성할 수 있다.

[57] 본 발명의 발명자들은, 고분자 사슬 내에서 라멜라 결정의 분포를 정량화한 결정 구조 분포 지수(BCDI)가 1.0 이하일 때 유사한 SCB 함량을 갖는 종래 폴리올레핀과 비교하여 낮은 밀도와 용융 온도를 나타내며, 따라서 적은 양의 공단량체로도 제품 스펙에 해당하는 밀도를 갖는 폴리올레핀 수지 생산이 가능함에 착안하여 본 발명에 이르게 되었다.

[58] 예를 들어, 탄소수 1000개 당 SCB가 1.0 내지 5.0 개이고 결정 구조 분포 지수(BCDI)가 1.0 이하인 본 발명의 폴리올레핀의 경우, 동일 SCB 함량 범위의 종래 폴리올레핀과 비교하여 보다 낮은 밀도 및 용융 온도를 나타낼 수 있다.

[59] 이러한 본 발명의 일 구현예에 따르면 폴리올레핀은 하기 식 1로 계산되는 결정 구조 분포 지수(BCDI)가 1.0 이하이다.

[60] [식 1]

$$[61] \quad \text{BCDI} = \frac{\text{ASL fi} (<8\text{nm}) + \text{ASL fi} (>30\text{nm})}{\text{ASL fi} (8 \sim 30\text{nm})}$$

[62] 식 1에서,

[63] ASL fi(<8nm)는 SSA (Successive Self-nucleation and Annealing) 분석 시 길이가 8nm 미만인 ASL (Average Ethylene Sequence Length)을 갖는 사슬의 비율(%)이고,

[64] ASL fi(>30nm)는 SSA 분석 시 길이가 30nm 초과인 ASL 을 갖는 사슬의 비율(%)이며,

[65] ASL fi(8~30nm)는 SSA 분석 시 길이가 8 내지 30nm인 ASL 을 갖는 사슬의 비율(%)이다.

[66] 바람직하게는 상기 식 1로 계산되는 결정 구조 분포 지수(BCDI)가 0.9 이하, 또는 0.8 이하, 또는 0.7 이하이면서, 0.4 이상, 또는 0.5 이상일 수 있다.

[67] SSA (Successive Self-nucleation and Annealing)는 시차주사열량계(Differential

Scanning Calorimeter, DSC)를 이용하여 단계적으로 온도를 내리면서 각 단계가 끝날 때마다 급랭하여 각 단계마다 해당 온도에서 결정화된 결정들을 보존하는 방법이다.

- [68] 즉, 폴리올레핀을 가열하여 완전히 용융(melting)시킨 후, 특정 온도(T)로 냉각하고 서서히 어닐링(annealing)을 하게 되면, 해당 온도(T)에서 안정하지 않는 라멜라들은 여전히 용융되어 있고 안정한 라멜라들만이 결정화된다. 이때 해당 온도(T)에 대한 안정성은 라멜라의 두께에 의존하며, 라멜라의 두께는 사슬구조에 의존한다. 따라서 이러한 열처리를 단계적으로 진행함으로써, 고분자 사슬구조에 따른 라멜라 두께 및 그 분포도를 정량적으로 측정할 수 있고, 이에 따라 각 용융 피크 면적의 분포를 측정할 수 있다.
- [69] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 SSA는, 시차주사열량계를 이용하여 상기 폴리올레핀을 첫 번째 가열 온도로 120 내지 124°C까지 가열하고, 15 내지 30분간 유지한 후, 28 내지 32°C로 냉각하며, $n+1$ 번째의 가열 온도는 n 번째 가열 온도보다 3 내지 7°C 낮은 온도로 하여 단계적으로 가열 온도를 내리면서 최종 가열 온도가 50 내지 54°C가 될 때까지 가열-어닐링(annealing)-급랭을 반복함으로써 수행될 수 있다.
- [70] 보다 구체적으로, 상기 SSA는 하기 i) 내지 v)의 단계로 수행될 수 있다:
- [71] i) 시차주사열량계를 이용하여 폴리올레핀을 160°C까지 가열한 후 30분 동안 유지하여 측정 전 열 이력을 모두 제거하는 단계;
- [72] ii) 160°C부터 122°C까지 온도를 내린 후, 20분간 유지하고 30°C까지 온도를 내려 1분간 유지하는 단계;
- [73] iii) 122°C 보다 5°C 낮은 온도 117°C까지 가열한 후 20분 동안 유지하고, 30°C까지 온도를 내려 1분 유지하는 단계;
- [74] iv) $n+1$ 번째의 가열 온도는 n 번째 가열 온도보다 5°C 낮은 온도로 하고, 승온 속도, 유지 시간 및 냉각 온도는 동일하게 하여 점차 가열 온도를 내리면서 가열 온도가 52°C가 될 때까지 수행하는 단계; 및
- [75] v) 마지막으로 30°C에서부터 160°C까지 온도를 올리는 단계
- [76] 본 발명의 일 구현예에 따른 SSA 분석법의 온도 프로파일을 도 3에 나타내었다.
- [77] 도 3을 참조하면, 시차주사열량계(장치명: DSC8000, 제조사: PerkinElmer)를 이용하여 폴리올레핀을 초기에 160°C까지 가열한 후 30분 동안 유지하여 시료의 측정 전 열 이력을 모두 제거한다. 160°C부터 122°C까지 온도를 내린 후, 20분간 유지하고, 30°C까지 온도를 내려 1분간 유지 후 다시 온도를 증가시킨다.
- [78] 다음에, 최초의 가열 온도 122°C 보다 5°C 낮은 온도(117°C)까지 가열한 후 20분 동안 유지하고, 30°C까지 온도를 내려 1분간 유지 후, 다시 온도를 증가시킨다. 이러한 방식으로 $n+1$ 번째의 가열 온도는 n 번째 가열 온도보다 5°C 낮은 온도로 하고, 유지 시간 및 냉각 온도는 동일하게 하여 점차 가열 온도를 내리면서 52°C까지 진행한다. 이때 온도의 상승 속도와 하강 속도는 각각 20°C/min으로

조절한다. 마지막으로 가열-어닐링(annealing)-급랭을 반복하며 형성된 결정의 분포를 정량적으로 분석하기 위해 30°C에서부터 160°C까지 10°C/min의 승온 속도로 온도를 올리며 열량 변화를 관찰하여 온도기록(thermogram)을 측정한다.

- [79] 이렇게 본 발명의 폴리올레핀에 대해 SSA 방식으로 가열-어닐링(annealing)-급랭을 반복 후 승온하면 온도별 피크가 나타내며 상기 ASL은 이와 같이 측정된 SSA thermogram으로부터 계산할 수 있다.
- [80] 보다 구체적으로, ASL은 하기 식 2에 따라 구할 수 있으며, 하기 식 2에서, CH₂ mole fraction는 전체 폴리올레핀에서 연속된 에틸렌(consecutive ethylene)의 몰 비율을 의미하고, 상기 에틸렌의 몰 비율은 다시 하기 식 3으로 계산할 수 있다:
- [81] [식 2]
- [82] $ASL = 0.2534(CH_2 \text{ mole fraction}) / (1 - CH_2 \text{ mole fraction})$
- [83] [식 3]
- [84] $-\ln(CH_2 \text{ mole fraction}) = -0.331 + 135.5/T_m \text{ (K)}$
- [85] T_m은 폴리올레핀에서 용융 온도(단위: K)로, 본 발명에서는 SSA 분석에서 얻어지는 온도별 피크들의 피크 온도를 의미한다.
- [86] 상기 식 2 및 3에 대한 설명과, 보다 구체적인 ASL의 계산방법에 대해서는 Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2002, vol. 40, 813-821, 및 Journal of the Korean Chemical Society 2011, Vol. 55, No. 4를 참고할 수 있다.
- [87] 상기와 같은 방식으로 계산하여 길이가 8nm 미만인 ASL (Average Ethylene Sequence Length)을 갖는 사슬의 비율(%), 길이가 30nm 초과인 ASL 을 갖는 사슬의 비율(%), 및 길이가 8 내지 30nm인 ASL 을 갖는 사슬의 비율(%)을 각각 구할 수 있으며, 이를 상기 식 1에 대입하여 결정 구조 분포 지수(BCDI)를 구할 수 있다.
- [88] 본 발명의 폴리올레핀은 상기와 같은 방법으로 계산한 결정 구조 분포 지수(BCDI)가 1.0 이하의 값을 가짐으로써, 최적의 결정 구조 분포로 인해 적은 양의 공단량체로도 저밀도 특성과 우수한 기계적 물성을 구현할 수 있다.
- [89] 또한, 상기 식 1에서, ASL fi(<8nm)는 14% 이상, 또는 17% 이상이면서, 23% 이하, 또는 20% 이하일 수 있다.
- [90] 또한, 상기 식 1에서, ASL fi(>30nm)는 14% 이상, 또는 17% 이상이면서, 28% 이하, 또는 24% 이하일 수 있다.
- [91] 또한, 상기 식 1에서, ASL fi(8~30nm)는 51% 이상, 또는 55% 이상이면서, 75% 이하, 또는 70% 이하일 수 있다.
- [92] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리올레핀은 용융 온도(T_m)이 124°C 이하로, 예를 들어 124°C 이하, 또는 123.5°C 이하, 또는 123°C 이하이면서, 120°C 이상, 또는 120.5°C 이상, 또는 121.5°C 이상일 수 있다. 본 발명의 폴리올레핀이 상기와 같은 범위의 용융 온도를 가짐에 따라 개선된 가공성을 나타낼 수 있다.
- [93] 또, 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리올레핀은 상술한 바와 같이 특성을 충족하면서 이와 함께, ASTM D1238 규격에 따라 190 °C의 온도 및 2.16 kg의

하중 하에서 측정된 용융 지수(MI_{2.16})가 0.5 내지 1.5 g/10min일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 용융 지수(MI_{2.16})가 0.5 g/10min 이상, 또는 0.7 g/10min 이상, 또는 0.8 g/10min 이상, 또는 0.9 g/10min 이상이면서, 1.5 g/10min 이하, 또는 1.4 g/10min 이하, 또는 1.3 g/10min 이하일 수 있다.

[94] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리올레핀은 필름 제막기를 이용하여 폴리올레핀 필름(BUR 2.3, 필름 두께 55 내지 65 μ m)을 제조한 후, ISO 13468에 의거하여 측정한 필름의 헤이즈(haze)가 11% 이하일 수 있다. 보다 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리올레핀의 헤이즈는 11% 이하, 또는 10.5% 이하, 또는 10% 이하, 또는 9.5% 이하일 수 있다. 헤이즈값은 낮을수록 우수하므로 그 하한값은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 4% 이상, 또는 5% 이상, 또는 6% 이상, 또는 7% 이상일 수 있다.

[95] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리올레핀은 필름 제막기를 이용하여 폴리올레핀 필름(BUR 2.3, 필름 두께 55 내지 65 μ m)을 제조한 후, ASTM D 1709 [Method A]에 따라 측정한 낙하 충격 강도가 850 g 이상, 또는 900 g 이상, 또는 950 g 이상, 또는 1,000 g 이상일 수 있다. 낙하 충격 강도는 높을수록 우수하므로 그 상한값은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, 1,500 g 이하, 또는 1,400 g 이하, 또는 1,300 g 이하, 또는 1,200 g 이하일 수 있다.

[96] 상기와 같이 본 발명의 폴리올레핀은 동일한 범위의 밀도를 갖는 종래의 폴리올레핀보다 향상된 투명도를 나타내면서 우수한 낙하 충격 강도를 나타낼 수 있다.

[97] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리올레핀은 중량 평균 분자량(Mw)이 100,000 내지 500,000 g/mol 일 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 중량 평균 분자량은, 100,000 g/mol 이상, 또는 150,000 /mol 이상이면서, 또는 200,000 /mol 이상이면서, 500,000 g/mol 이하, 또는 450,000 g/mol 이하, 또는 400,000 g/mol 일 수 있다.

[98] 상기 중량 평균 분자량(Mw)은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 측정한 것으로, polystyrene standard를 사용한 universal calibration한 값을 의미하며, 상기 폴리올레핀의 용도 또는 적용 분야를 고려하여 적절히 조절될 수 있다.

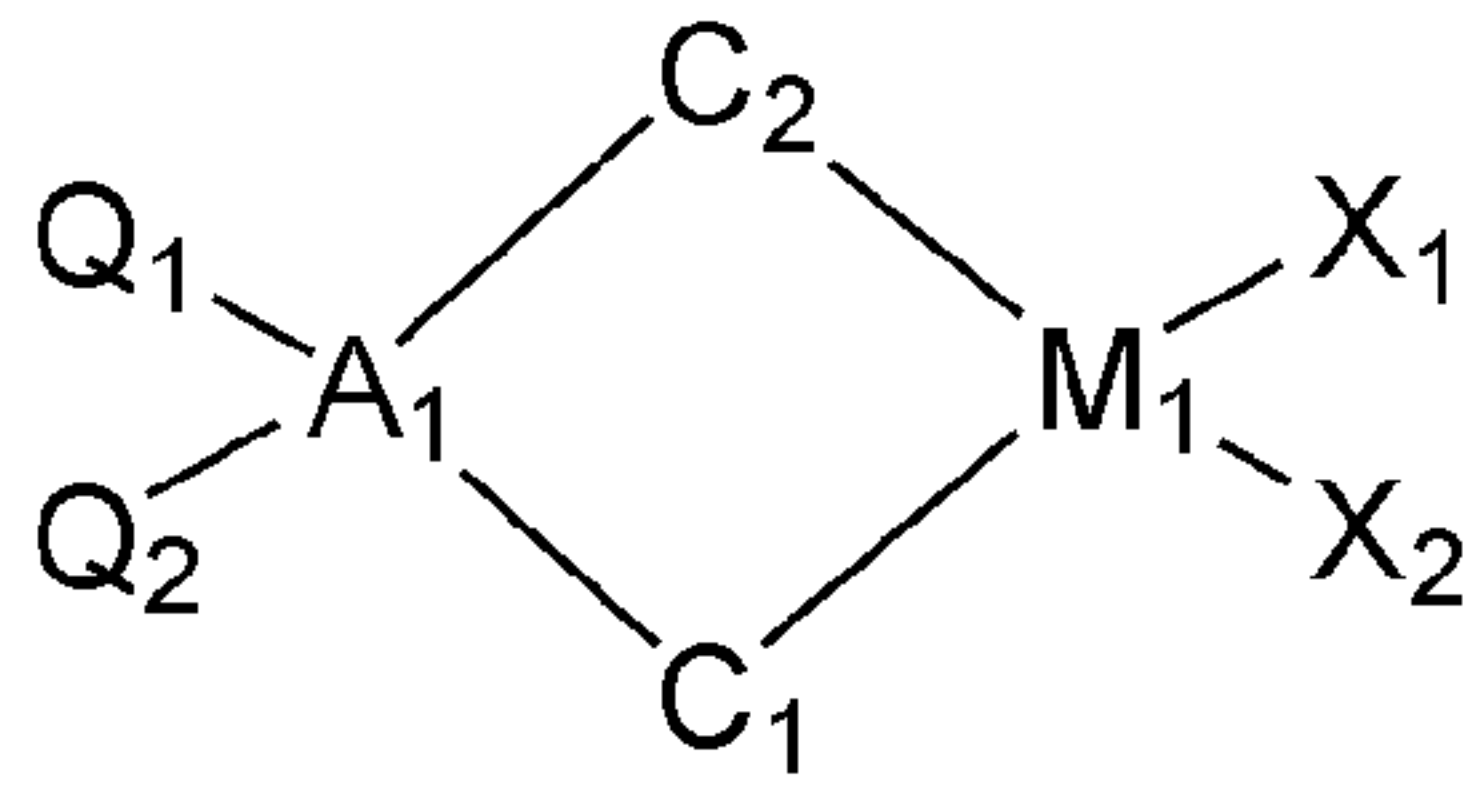
[99] 한편, 상기와 같은 물성적 특징을 갖는 발명의 일 구현예에 따른 폴리올레핀은 촉매 활성 성분으로 담지 메탈로센 화합물의 존재 하에, 올레핀 단량체를 중합하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.

[100]

[101] 보다 구체적으로 본 발명의 폴리올레핀은 이에 한정되는 것은 아니나, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 메탈로센 화합물; 및 상기 메탈로센 화합물을 담지하는 담체를 포함하는, 담지 메탈로센 촉매의 존재 하에, 올레핀 단량체를 중합하여 제조될 수 있다.

[102] [화학식 1]

[103]



[104]

상기 화학식 1에서,

[105]

 M_1 은 4족 전이금속이며;

[106]

 A_1 은 탄소(C), 실리콘(Si), 또는 게르마늄(Ge)이고;

[107]

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

[108]

X_1 및 X_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{6-40} 아릴, 니트로기, 아미도기, C_{1-20} 알킬실릴, C_{1-20} 알콕시, 또는 C_{1-20} 설포네이트기이고;

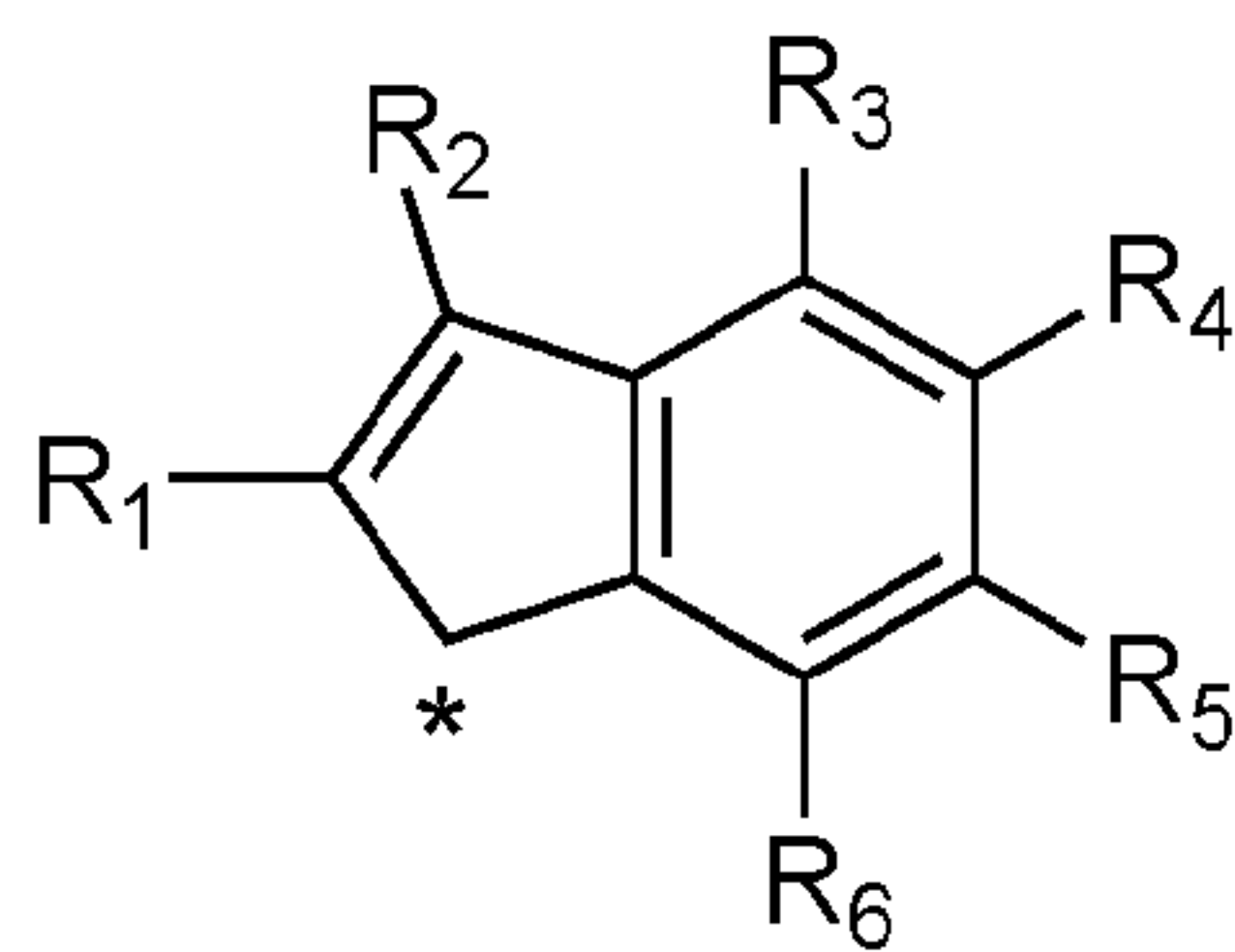
[109]

C_1 및 C_2 는 서로 상이하고, 각각 독립적으로 하기 화학식 2a, 2b, 또는 2c 중 하나로 표시되고,

[110]

[화학식 2a]

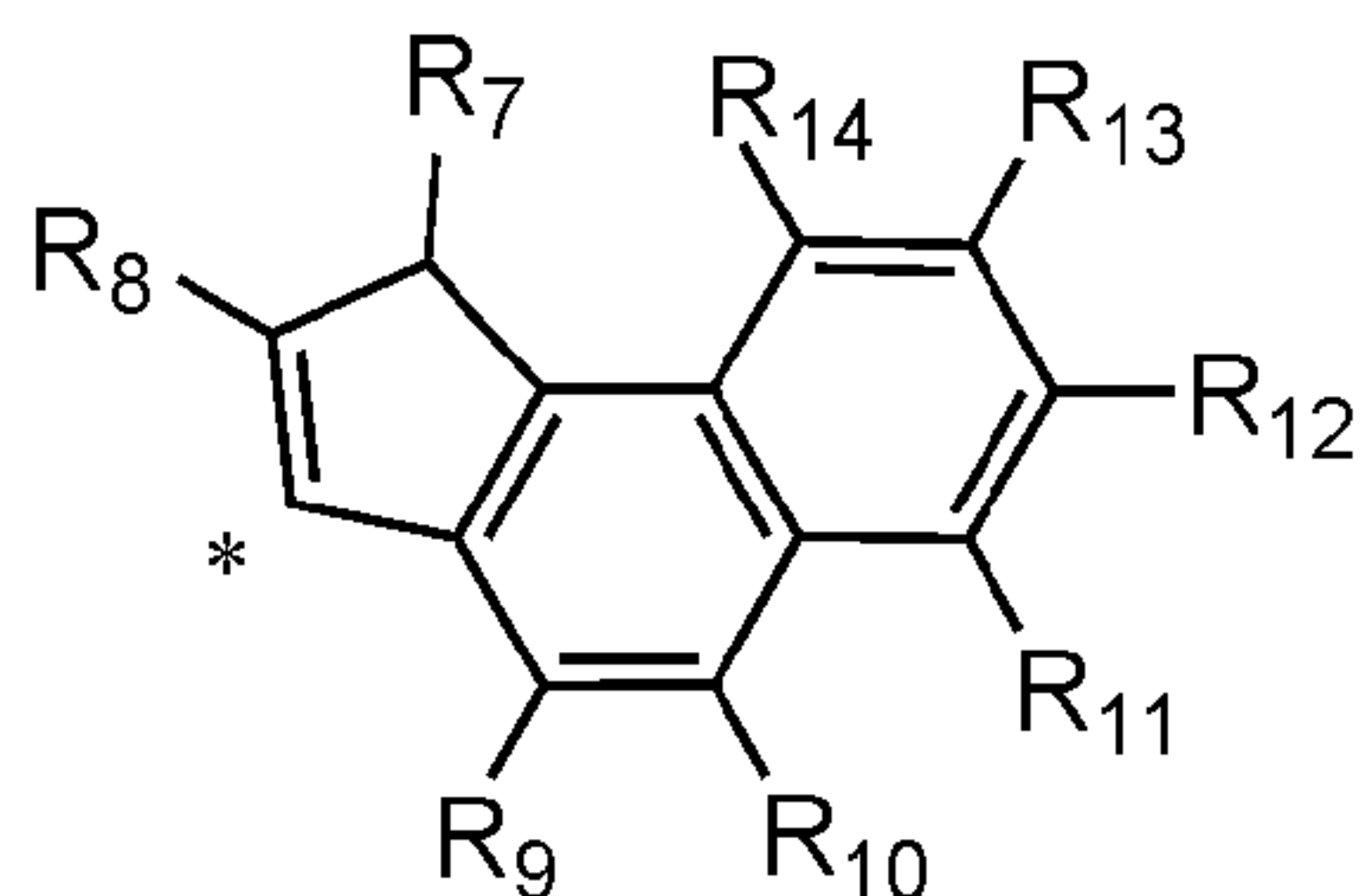
[111]



[112]

[화학식 2b]

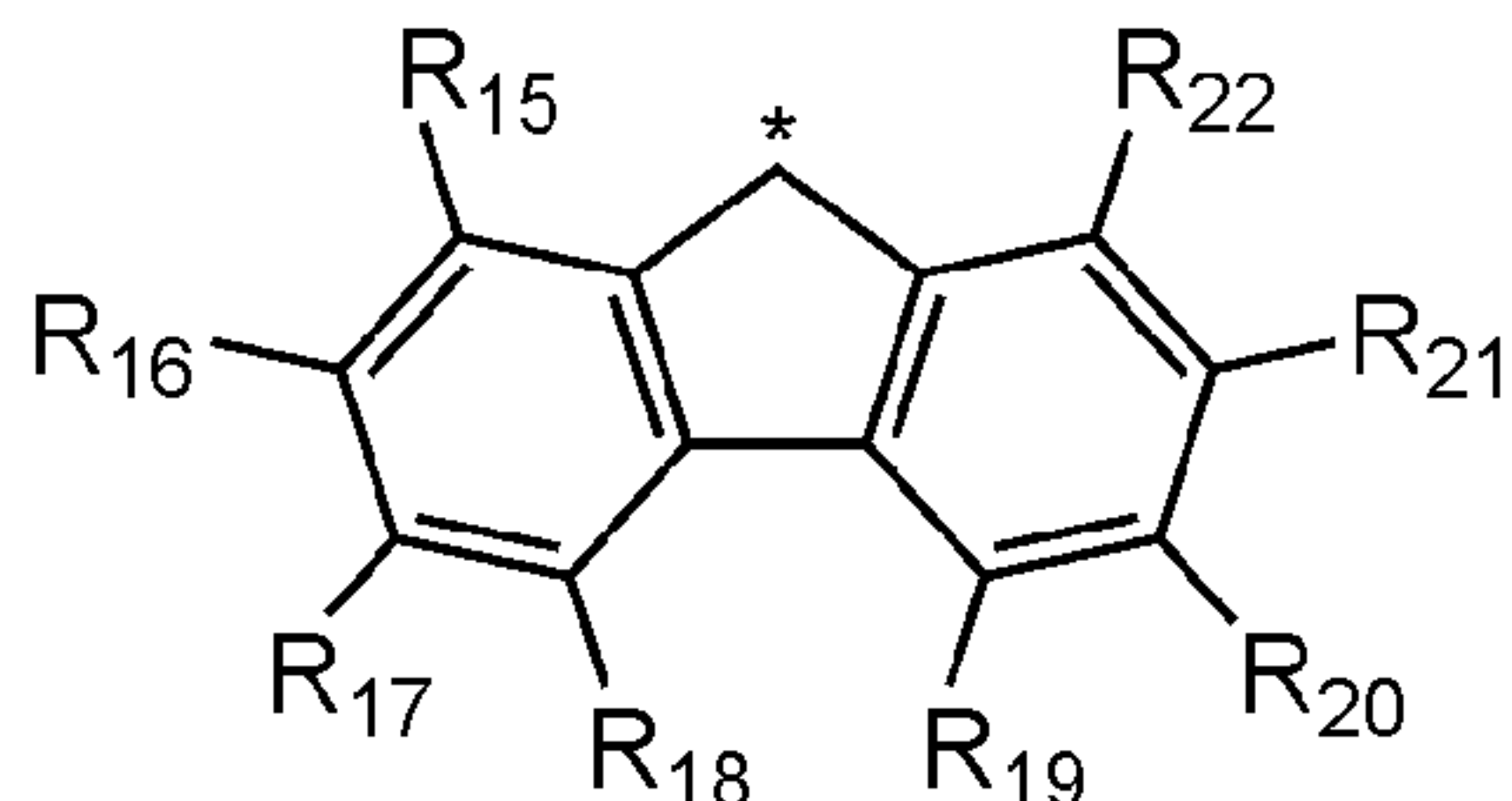
[113]



[114]

[화학식 2c]

[115]



[116]

상기 화학식 2a, 2b, 및 2c에서,

[117]

R_1 내지 R_{22} 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 할로알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{1-20} 알킬실릴, C_{1-20} 실릴알킬, C_{1-20}

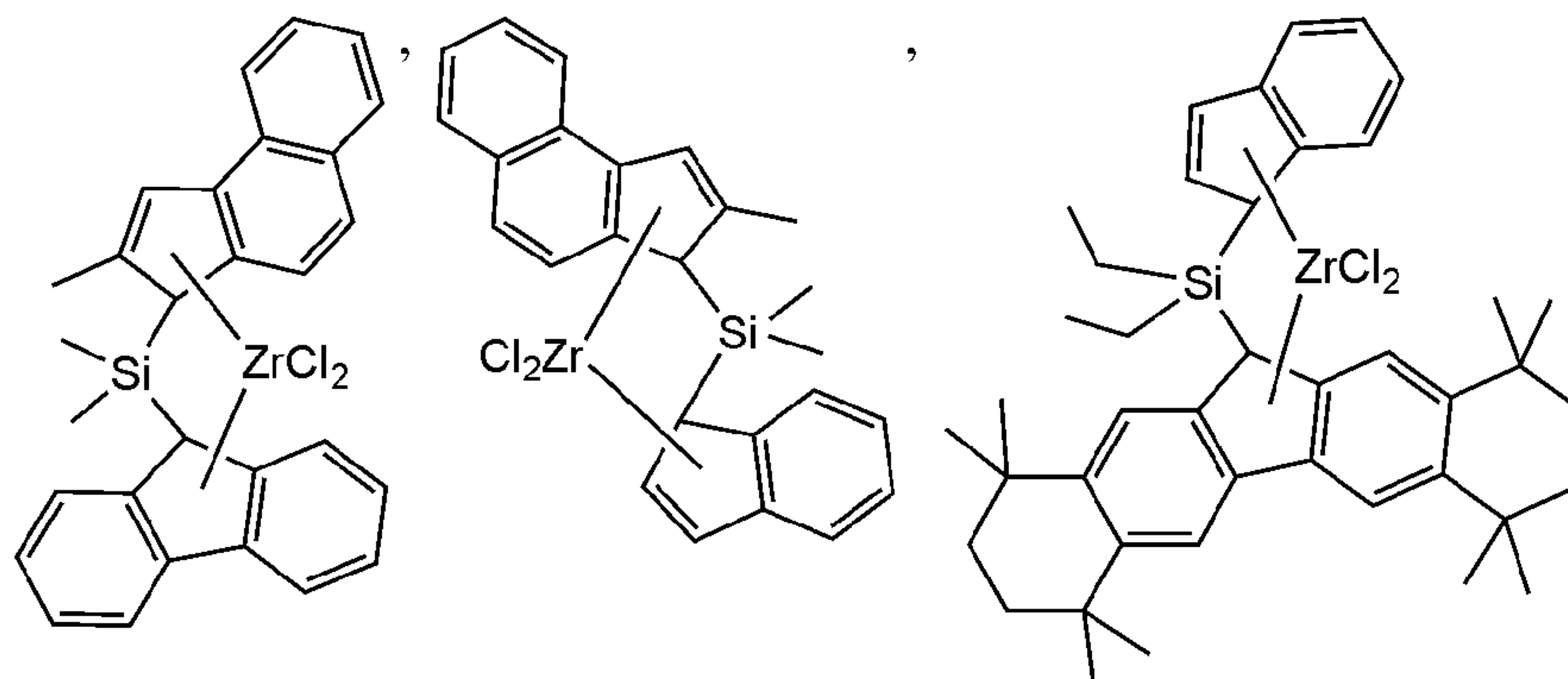
- 알콕시실릴, C_{1-20} 알콕시, C_{6-40} 아릴, C_{7-40} 알킬아릴, 또는 C_{7-40} 아릴알킬이며,
- [118] 상기 R_{15} 내지 R_{22} 중 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;
- [119] *는 A_1 및 M_1 과 결합하는 부위를 나타낸 것이다.
- [120] 상기 담지 메탈로센 촉매에 있어서, 상기 화학식 1의 치환기들을 보다 구체적으로 설명하면 하기와 같다.
- [121] 상기 C1 내지 C20의 알킬기로는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기를 포함하고, 구체적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [122] 상기 C2 내지 C20의 알케닐기로는 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기를 포함하고, 구체적으로 알릴기, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 펜테닐기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [123] 상기 C6 내지 C20의 아릴기로는 단환 또는 축합환의 아릴기를 포함하고, 구체적으로 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 페난트레닐기, 플루오레닐기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [124] 상기 C1 내지 C20의 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, 페닐옥시기, 시클로헥실옥시기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [125] 상기 C2 내지 C20의 알콕시알킬기는 상술한 바와 같은 알킬기의 1개 이상의 수소가 알콕시기로 치환된 작용기이며, 구체적으로 메톡시메틸기, 메톡시에틸기, 에톡시메틸기, iso-프로폭시메틸기, iso-프로폭시에틸기, iso-프로폭시헥실기, tert-부톡시메틸기, tert-부톡시에틸기, tert-부톡시헥실기 등의 알콕시알킬기; 또는 페녹시헥실기 등의 아릴옥시알킬기를 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [126] 상기 C1 내지 C20의 알킬실릴기 또는 C1 내지 C20의 알콕시실릴기는 $-SiH_3$ 의 1 내지 3개의 수소가 1 내지 3개의 상술한 바와 같은 알킬기 또는 알콕시기로 치환된 작용기이며, 구체적으로 메틸실릴기, 다이메틸실릴기, 트라이메틸실릴기, 다이메틸에틸실릴기, 다이에틸메틸실릴기 또는 다이메틸프로필실릴기 등의 알킬실릴기; 메톡시실릴기, 다이메톡시실릴기, 트라이메톡시실릴기 또는 다이메톡시에톡시실릴기 등의 알콕시실릴기; 메톡시다이메틸실릴기, 다이메톡시메틸실릴기 또는 다이메톡시프로필실릴기 등의 알콕시알킬실릴기를 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [127] 상기 C1 내지 C20의 실릴알킬기는 상술한 바와 같은 알킬기의 1 이상의 수소가 실릴기로 치환된 작용기이며, 구체적으로 $-CH_2-SiH_3$, 메틸실릴메틸기 또는 다이메틸에톡시실릴프로필기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [128] 상기 할로젠(halogen)은 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 또는 요오드(I)일 수 있다.
- [129] 상기 술포네이트기는 $-O-SO_2-R'$ 의 구조로 R' 는 C1 내지 C20의 알킬기일 수 있다. 구체적으로, C1 내지 C20 술포네이트기는 메탄술포네이트기 또는

- 페닐설폰네이트기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [130] 또한, 본 명세서에서 서로 인접하는 2 개의 치환기가 서로 연결되어 지방족 또는 방향족 고리를 형성한다는 것은 2개의 치환기의 원자(들) 및 상기 2개의 치환기가 결합된 원자가(원자들이) 서로 연결되어 고리를 이루는 것을 의미한다.
- [131] 상술한 치환기들은 목적하는 효과와 동일 내지 유사한 효과를 발휘하는 범위 내에서 임의적으로 하이드록시기; 할로젠; 알킬기 또는 알케닐기, 아릴기, 알콕시기; 14족 내지 16족의 헤테로 원자들 중 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 알킬기 또는 알케닐기, 아릴기, 알콕시기; 실릴기; 알킬실릴기 또는 알콕시실릴기; 포스파인기; 포스파이드기; 술폰네이트기; 및 술폰기로 이루어진 군에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환될 수 있다.
- [132] 상기 4족 전이금속으로는 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf) 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [133] 상기 화학식 1의 메탈로센 화합물을 포함하는 담지 촉매를 이용하면 폴리올레핀 중합시, 라멜라(lamellar)를 형성하는 에틸렌 시퀀스(ethylene sequence)의 길이별 분포도를 조절하여, 유사한 SCB 함량을 갖는 종래 폴리올레핀과 비교하여 낮은 용융 온도 및 밀도를 갖는 폴리올레핀을 제조할 수 있다.
- [134] 일반적으로 밀도가 낮을수록 기계적 물성이 우수한데, 저밀도 제품 생산을 위해 공정내에 많은 공단량체를 투입할 경우 공정이 불안정하고, settling efficiency가 저하된다. 상기 폴리올레핀은 유사한 SCB 함량에서도 밀도와 용융 온도가 낮기 때문에, 비교적 적은 공단량체 투입으로 저밀도의 제품을 생산할 수 있다..
- [135] 보다 구체적으로, 발명의 일 구현예에 따른 담지 촉매에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물은 2개의 서로 다른 리간드로 인데닐 리간드, 플루오레닐 리간드, 또는 사이클로펜타나프탈레닐 리간드를 포함하며, 상기 리간드들은 $-A_1(Q_1)(Q_2)-$ 에 의하여 가교되어 있고, 상기 리간드들 사이에 $M_1(X_1)(X_2)$ 가 존재하는 구조를 가진다. 이러한 구조의 촉매를 이용하여 폴리올레핀을 중합하면 동일한 양의 SCB를 갖는 폴리올레핀에 대하여 상대적으로 라멜라 결정 구조가 랜덤하게 분포하며, 낮은 용융 온도를 갖는 폴리올레핀을 얻을 수 있다.
- [136] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물의 구조 내에서 서로 다른 리간드의 조합은 폴리올레핀 중합 활성 및 공단량체의 공중합성에 영향을 미칠 수 있다. 또한 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물의 리간드의 종류 및 치환된 작용기의 종류에 따라 입체 장애 효과의 정도를 조절하여 제조되는 폴리올레핀의 라멜라 분포를 조절할 수 있다.
- [137] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물의 구조 내에서 상기 화학식 2a 내지 2c의 리간드는 $-A_1(Q_1)(Q_2)-$ 에 의하여 가교되어 우수한 안정성을 나타낼 수 있다. 이러한 효과를 더욱 효과적으로 담보하기 위하여 Q_1 및 Q_2 가 각각

독립적으로 C1 내지 C20의 알킬기 또는 C6 내지 C20의 아릴기 중 어느 하나일 수 있다. 보다 구체적으로, Q_1 및 Q_2 가 각각 독립적으로 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, t-부틸기, 페닐기, 및 벤질기 중 어느 하나인 메탈로센 화합물을 사용할 수 있다.

- [138] 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물의 구조 내에서 상기 사이클로펜타다이에닐 리간드와 테트라하이드로인덴일 리간드 사이에 존재하는 $M_1(X_1)(X_2)$ 는 금속 착물의 보관 안정성에 영향을 미칠 수 있다. 이러한 효과를 더욱 효과적으로 담보하기 위하여 X_1 및 X_2 가 각각 독립적으로 할로젠, C1 내지 C20의 알킬기 및 C1 내지 C20의 알콕시기 중 어느 하나일 수 있다. 보다 구체적으로 X_1 및 X_2 가 각각 독립적으로 F, Cl, Br 또는 I일 수 있으며, M_1 은 Ti, Zr 또는 Hf이거나; Zr 또는 Hf이거나; 혹은 Zr일 수 있다.
- [139] 상기 화학식 1의 메탈로센 화합물은 하기 구조식들로 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[140]



- [141] 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물은 공지의 반응들을 응용하여 합성될 수 있다. 구체적으로는, 화학식 2a, 2b, 또는 2c의 화합물을 브릿지 화합물로 연결하여 리간드 화합물을 제조한 다음, 금속 전구체 화합물을 투입하여 메탈레이션(metallation)을 수행함으로써 제조될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 보다 상세한 합성 방법은 실시예를 참고할 수 있다.
- [142] 한편, 상기 메탈로센 화합물은 상술한 구조적 특징을 가져 담체에 안정적으로 담지될 수 있다.
- [143] 상기 담체로는 표면에 하이드록시기 또는 실록산기를 함유하는 담체를 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 담체로는 고온에서 건조하여 표면에 수분을 제거함으로써 반응성이 큰 하이드록시기 또는 실록산기를 함유하는 담체를 사용할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 담체로는 실리카, 알루미나, 마그네시아 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있으며, 이 중에서도 실리카가 보다 바람직할 수 있다. 상기 담체는 고온에서 건조된 것일 수 있고, 예컨대, 고온에서 건조된 실리카, 실리카-알루미나, 및 실리카-마그네시아 등이 사용될 수 있고, 이들은 통상적으로 Na_2O , K_2CO_3 , $BaSO_4$ 및 $Mg(NO_3)_2$ 등의 산화물, 탄산염, 황산염, 질산염 성분을 포함할 수 있다.
- [144] 상기 담체의 건조 온도는 약 200 내지 800 °C가 바람직하고, 약 300 내지 600

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

- [145] 상기 담체 표면의 하이드록시기 양은 약 0.1 내지 10 mmol/g이 바람직하며, 약 0.5 내지 5 mmol/g일 때 더욱 바람직하다. 상기 담체 표면에 있는 하이드록시기의 양은 담체의 제조방법 및 조건 또는 건조 조건, 예컨대 온도, 시간, 진공 또는 스프레이 건조 등에 의해 조절할 수 있다.
- [146] 상기 하이드록시기의 양이 약 0.1 mmol/g 미만이면 조촉매와의 반응자리가 적고, 약 10 mmol/g을 초과하면 담체 입자 표면에 존재하는 하이드록시기 이외에 수분에서 기인한 것일 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [147] 또한, 상기 일 구현예의 담지 메탈로센 촉매에 있어서, 상기 메탈로센 화합물을 활성화하기 위하여 담체에 함께 담지되는 조촉매로는 13족 금속을 포함하는 유기 금속 화합물로서, 일반적인 메탈로센 촉매 하에 올레핀을 중합할 때 사용될 수 있는 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [148] 구체적으로, 상기 조촉매 화합물은 하기 화학식 3의 알루미늄 함유 제 1 조촉매, 및 하기 화학식 4의 보레이트계 제 2 조촉매 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [149] [화학식 3]
- [150] $R_a-[Al(R_b)-O]_n-R_c$
- [151] 상기 화학식 3에서,
- [152] R_a , R_b , 및 R_c 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C1 내지 C20의 하이드로카빌기, 또는 할로젠으로 치환된 C1 내지 C20의 하이드로카빌기이고;
- [153] n 은 2 이상의 정수이며;
- [154] [화학식 4]
- [155] $T^+[BG_4]^-$
- [156] 화학식 4에서, T^+ 은 +1가의 다원자 이온이고, B는 +3 산화 상태의 붕소이고, G는 각각 독립적으로 하이드라이드기, 디알킬아미도기, 할라이드기, 알콕사이드기, 아릴옥사이드기, 하이드로카빌기, 할로카빌기 및 할로-치환된 하이드로카빌기로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 G는 20개 이하의 탄소를 가지나, 단 하나 이하의 위치에서 G는 할라이드기이다.
- [157] 상기 화학식 3의 제 1 조촉매는 선형, 원형 또는 망상형으로 반복단위가 결합된 알킬알루미늄옥산계 화합물로 될 수 있고, 이러한 제 1 조촉매의 구체적인 예로는, 메틸알루미늄옥산(MAO), 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산 또는 부틸알루미늄옥산 등을 들 수 있다.
- [158] 또한, 상기 화학식 4의 제 2 조촉매는 삼치환된 암모늄염, 또는 디알킬

암모늄염, 삼치환된 포스포늄염 형태의 보레이트계 화합물로 될 수 있다. 이러한 제 2 조촉매의 구체적인 예로는, 트리메탈암모늄 테트라페닐보레이트, 메틸디옥타데실암모늄 테트라페닐보레이트, 트리에틸암모늄 테트라페닐보레이트, 트리프로필암모늄 테트라페닐보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테트라페닐보레이트, 메틸테트라데사이클로옥타데실암모늄 테트라페닐보레이트, N,N-디메틸아닐늄 테트라페닐보레이트, N,N-디에틸아닐늄 테트라페닐보레이트, N,N-디메틸(2,4,6-트리메틸아닐늄)테트라페닐보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸디테트라데실암모늄 테트라키스(펜타페닐)보레이트, 메틸디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리에틸암모늄, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리프로필암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(2급-부틸)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸(2,4,6-트리메틸아닐늄)테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리메틸암모늄테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 디메틸(t-부틸)암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 또는 N,N-디메틸-(2,4,6-트리메틸아닐늄)테트라키스-(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 등의 삼치환된 암모늄염 형태의 보레이트계 화합물; 디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디테트라데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 디사이클로헥실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등의 디알킬암모늄염 형태의 보레이트계 화합물; 또는 트리페닐포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸디옥타데실포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 트리(2,6-디메틸페닐)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등의 삼치환된 포스포늄염 형태의 보레이트계 화합물 등을 들 수 있다.

- [159] 상기 일 구현예의 담지 메탈로센 촉매에 있어서, 메탈로센 화합물에 포함되는 전체 전이금속 대 담체의 질량비는 1:10 내지 1:1000일 수 있다. 상기 질량비로 담체 및 메탈로센 화합물을 포함할 때, 최적의 형상을 나타낼 수 있다.

- [160] 또한, 조촉매 화합물 대 담체의 질량비는 1:1 내지 1:100일 수 있다. 상기 질량비로 조촉매 및 담체를 포함할 때, 활성 및 고분자 미세구조를 최적화할 수 있다.
- [161] 상기 일 구현예의 담지 메탈로센 촉매는 그 자체로서 올레핀계 단량체의 중합에 사용될 수 있다. 또한, 상기 담지 메탈로센 촉매는 올레핀계 단량체와 접촉 반응되어 예비 중합된 촉매로 제조하여 사용할 수도 있으며, 예컨대 촉매를 별도로 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 등과 같은 올레핀계 단량체와 접촉시켜 예비 중합된 촉매로 제조하여 사용할 수도 있다.
- [162] 한편, 상기 일 구현예의 담지 메탈로센 촉매는, 담체에 조촉매를 담지시키는 단계; 상기 조촉매가 담지된 담체에 메탈로센 화합물을 담지시키는 단계; 를 포함하는 제조 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [163] 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 150°C 의 범위에서 가능하고, 바람직하게는 상온(약 25°C) 내지 약 100°C , 더욱 바람직하게는 상온 내지 약 80°C 이다. 담지 시간은 담지하고자 하는 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 속실판 필터하여 사용할 수 있다.
- [164] 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 THF와 같은 에테르계 용매, 아세톤, 에틸아세테이트 등의 대부분 유기 용매를 들 수 있고, 헥산, 헵탄, 톨루엔, 또는 디클로로메탄이 바람직하다.
- [165] 그리고, 상기 올레핀 단량체는 에틸렌, 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-에이코센, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리덴노보텐, 페닐노보텐, 비닐노보텐, 디사이클로펜타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠 및 3-클로로메틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [166] 상기 올레핀 단량체의 중합 반응을 위하여, 연속식 용액 중합 공정, 벌크 중합 공정, 현탁 중합 공정, 슬러리 중합 공정 또는 유화 중합 공정 등 올레핀 단량체의 중합 반응으로 알려진 다양한 중합 공정이 채용될 수 있다. 이러한 중합 반응은 약 25°C 내지 500°C , 또는 약 25°C 내지 200°C , 또는 약 50°C 내지 150°C 의 온도, 약 1 내지 100 bar 또는 약 10 내지 80 bar의 압력 하에서 수행될 수 있다.
- [167] 또한, 상기 중합 반응에서, 상기 담지 메탈로센 촉매는 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸, 톨루엔, 벤젠, 디클로로메탄, 클로로벤젠 등과 같은 용매에 용해 또는

회석된 상태로 이용될 수 있다. 이때, 상기 용매를 소량의 알킬알루미늄 등으로 처리함으로써, 촉매에 악영향을 줄 수 있는 소량의 물 또는 공기 등을 미리 제거할 수 있다.

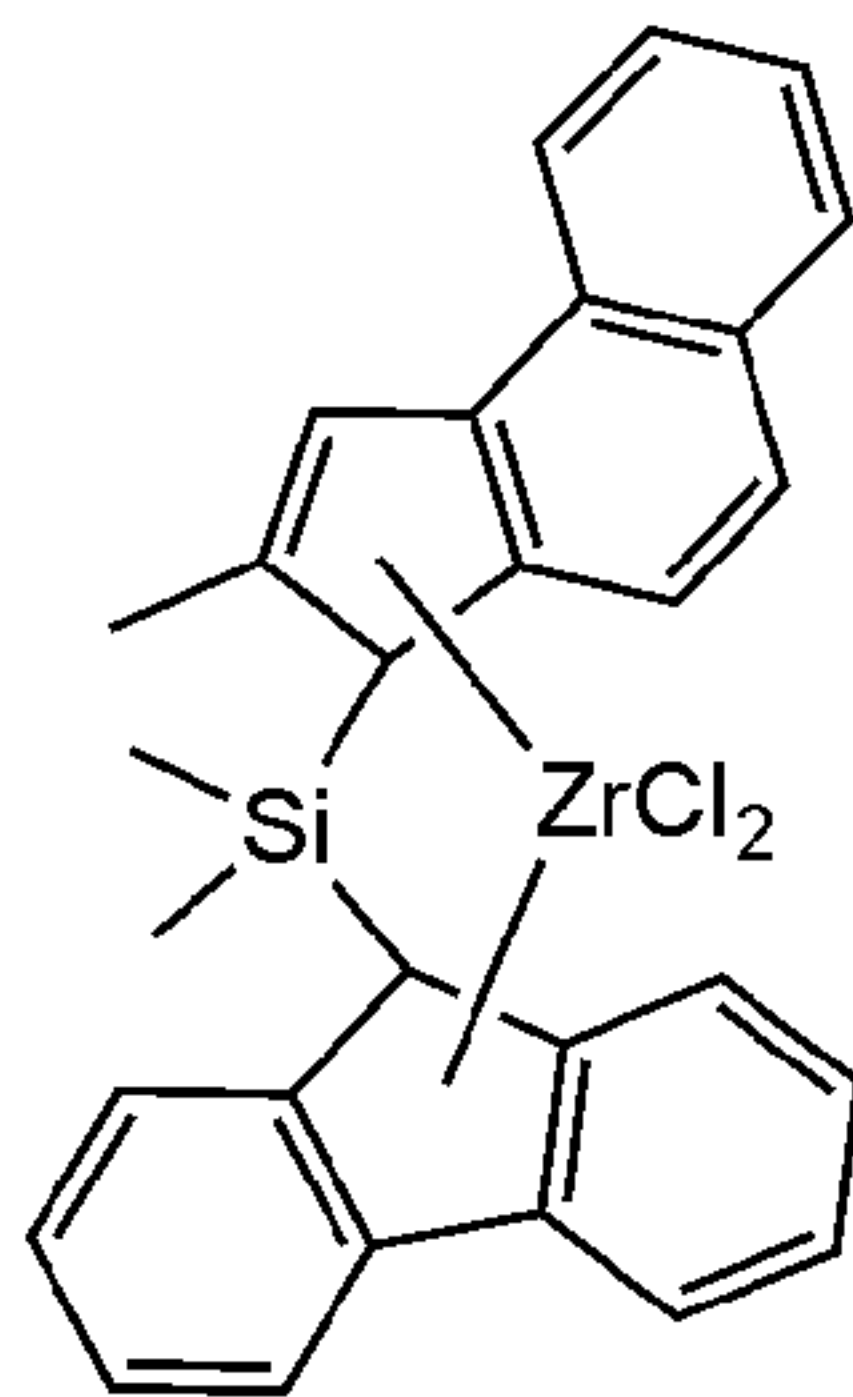
[168] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[169]

[170] <실시예>

[171] 합성예 1

[172]



[173] **1-1 리간드 화합물의 제조**

[174] 500 mL schlenk 플라스크를 준비하고, Ar 분위기 하에서 2-methylbenzoindene 9.0g을 MTBE 100 mL에 녹이고 -20°C에서 n-BuLi (2.5M in Hex) 22mL 를 천천히 적가하였다. 상온에서 4시간 교반 후 반응 완결을 NMR로 확인하고 hexane 100 mL를 투입하였다. 온도를 -20°C로 낮추고, dichlorodimethylsilane 12.9 g을 투입한 후 온도를 상온까지 천천히 올리며 교반하였다. 반응이 완결되면 용매를 모두 증류하고 Toluene 20 mL 를 투입하여 교반하였다.

[175] 250mL schlenk 플라스크를 준비하고 Ar 분위기 하에서 Fluorene 8.3 g을 MTBE 100 mL에 녹였다. 온도를 0°C로 낮추고 n-BuLi (2.5M in Hex) 22mL 를 천천히 적가하였다. 상온에서 4시간 교반 후 반응 완결을 NMR로 확인한 후 이 용액을 위의 500mL 플라스크로 투입하였다. 16시간 동안 교반하면 흰색 고체의 리간드가 석출되었다.

[176] LiCl을 제거하기 위하여 위의 반응물에 물 100 mL 를 투입하고 10분 교반 후 물층을 제거하였다. 물로 2회 더 washing 한 후 유기층에서 고체를 필터하여 수득하면 흰색의 고체 리간드를 얻었다. 추가로 유기층은 MgSO₄로 수분을 제거하고, 용매를 증류하였다. 남은 고체에 hexane 20 mL 를 넣고 교반한 후 Filter 하여 깨끗한 고체의 리간드를 수득하였다(15.5 g, 77%).

[177]

[178] **1-2 메탈로센 화합물의 제조**

[179] 1-1에서 합성한 리간드 1.4g 을 Ar 분위기에서 250 mL schlenk 플라스크에 투입하고, Ether 45mL 투입하였다. 0°C에서 n-BuLi (2.5M in Hex) 2.9 mL 를

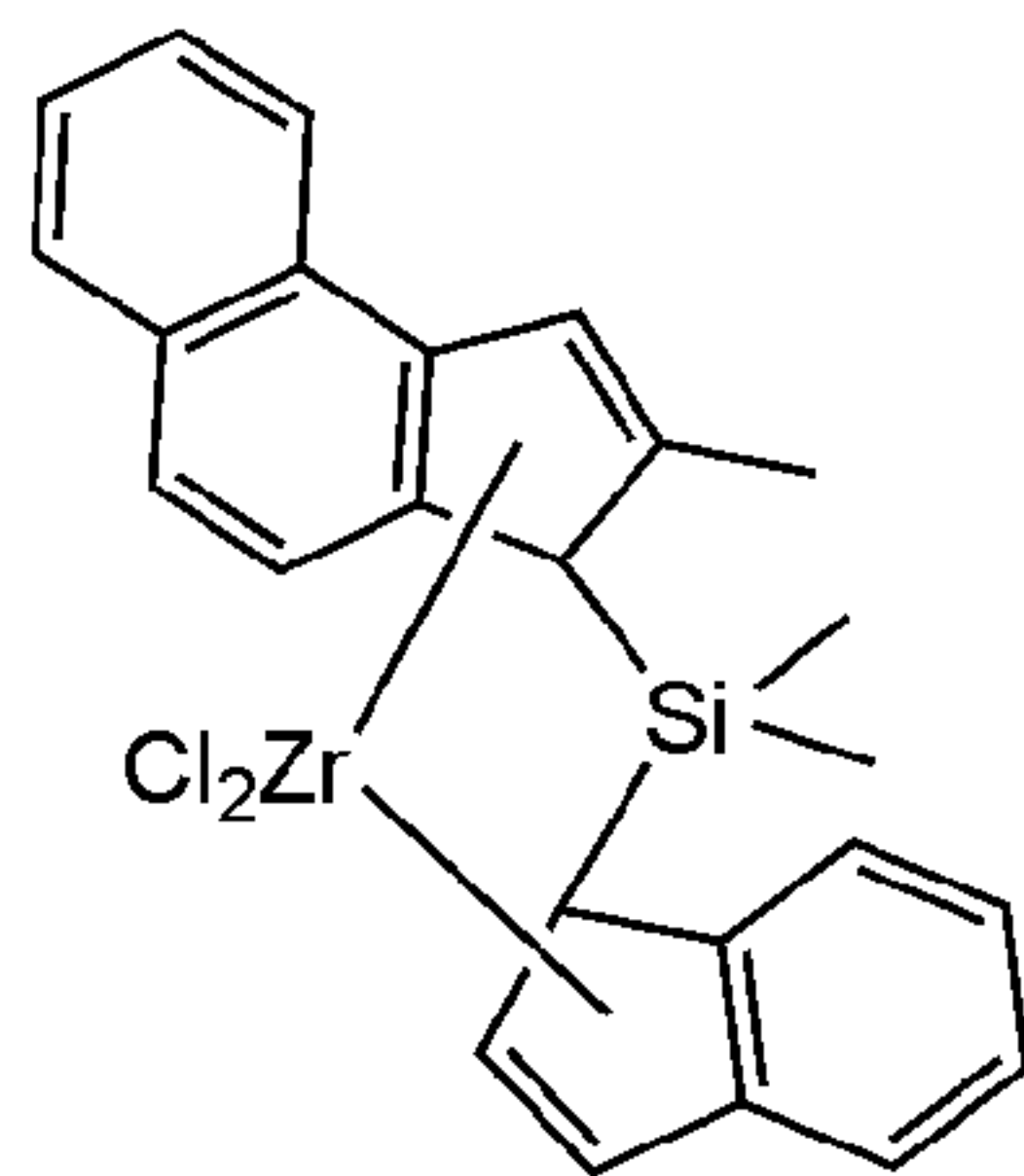
천천히 적가하였다. 상온에서 4시간 교반하여 반응을 완결시키고, $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 1.3g 을 투입하였다. 16 시간 동안 상온에서 교반하고, 필터하여 고체를 수득하였다. 고체에 DCM 50 mL 를 투입, 35°C에서 2시간 교반하고, 필터하였다. 30mL의 DCM 으로 washing 한 후 Filtrate 의 DCM 을 증류하여 product 를 수득하고(0.45 g, 23%), H-NMR로 구조를 확인하였다.

[180] $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 500 MHz): 7.95(1H, d), 7.91(1H, d), 7.82(1H, dd), 7.75(1H, dd), 7.70(1H, dd), 7.50-7.60 (3H, m), 7.46 (1H, m), 7.35 (1H, s), 7.30-7.40 (2H, m) 7.24 (1H, m), 7.12 (1H, m), 7.05 (1H, m), 2.38 (3H, s), 1.56 (3H, s), 1.42 (3H, s)

[181]

[182] **합성예 2**

[183]



[184] **2-1 리간드 화합물의 제조**

[185] 500 mL schlenk 플라스크를 준비하고, Ar 분위기 하에서 2-methylbenzoindene 9.0g을 MTBE 100 mL에 녹이고 -20°C에서 n-BuLi (2.5M in Hex) 22mL 를 천천히 적가하였다. 상온에서 4시간 교반 후 반응 완결을 NMR로 확인하고 hexane 100 mL를 투입하였다. 온도를 -20°C로 낮추고, dichlorodimethylsilane 12.9 g을 투입한 후 온도를 상온까지 천천히 올리며 교반하였다. 반응이 완결되면 용매를 모두 증류하고 MTBE 20 mL 를 투입하여 교반하였다.

[186] 250mL schlenk 플라스크를 준비하고 Ar 분위기 하에서 indene 5.8 g을 MTBE 100 mL에 녹였다. 온도를 0°C로 낮추고 n-BuLi (2.5M in Hex) 22mL 를 천천히 적가하였다. 상온에서 4시간 교반 후 반응 완결을 NMR로 확인한 후 이 용액을 위의 500mL 플라스크로 투입하였다. 상온에서 16시간 반응 후 물과 Ether 로 workup 하고 MgSO_4 로 수분을 제거하여 리간드를 수득하였다.

[187]

[188] **2-2 메탈로센 화합물의 제조**

[189] 2-1에서 합성한 리간드 6.2g을 Ar 분위기에서 250 mL schlenk 플라스크에 투입하고, MTBE 45mL 투입하였다. 0°C에서 n-BuLi (2.5M in Hex) 14.9 mL 를 천천히 적가하였다. 상온에서 4시간 교반하여 반응을 완결시키고, $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 6.7g 을 Toluene (80mL) 슬러리로 투입하였다. 16 시간 동안 상온에서 교반하고, 필터하여 고체를 수득하였다. 고체를 DCM 100mL로 녹여 필터하여 LiCl를 제거하였다. Filtrate의 용매를 증류하여 고체 상태의 product 를 수득하고(2.5 g, 27%), H-NMR로 구조를 확인하였다.

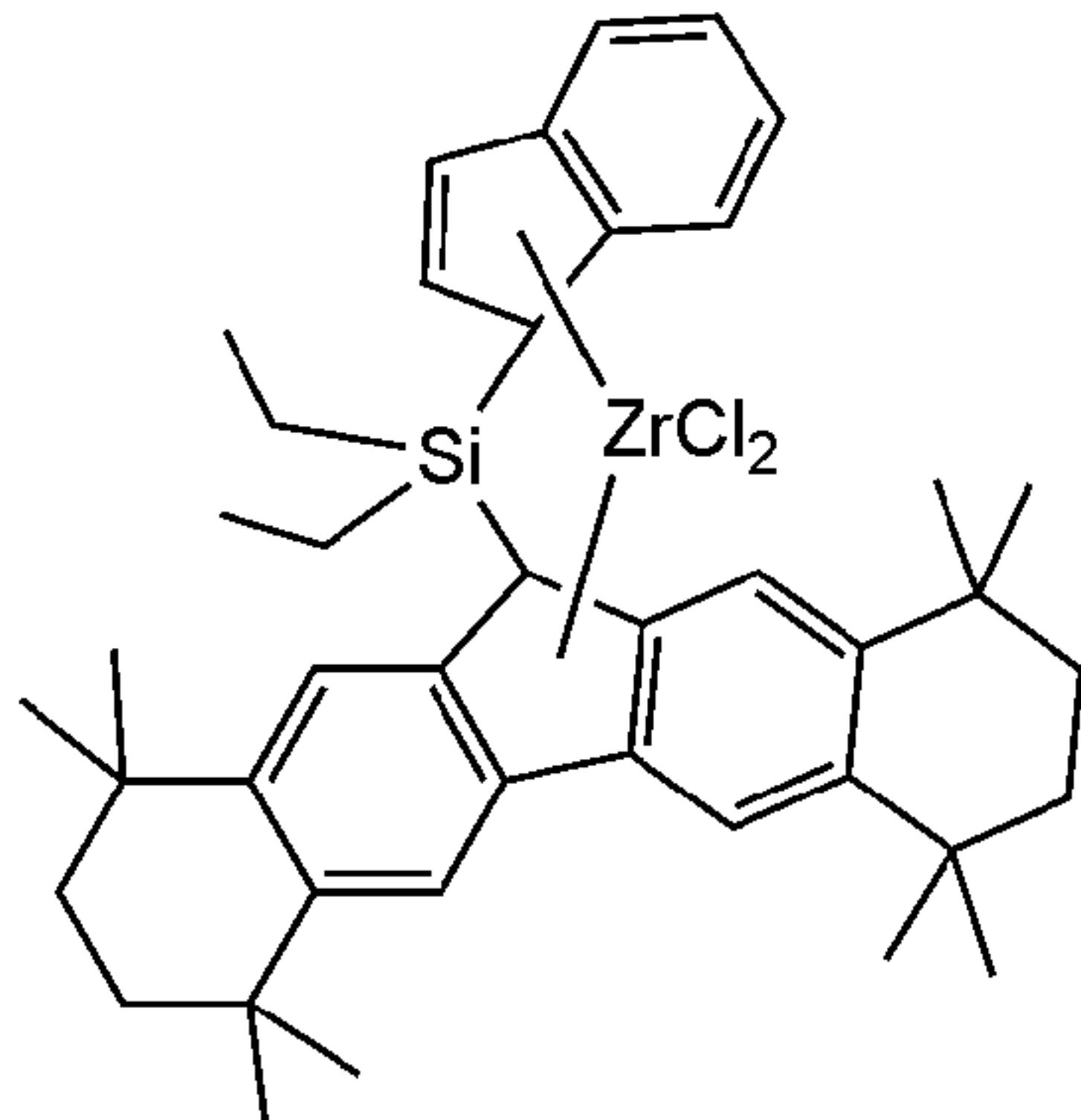
[190] ^1H -NMR (C₆D₆ 500 MHz): Diastereomer A, B의 혼합물

[191] 8.00 (1H, m), 7.58-7.75(2H, m), 7.45-7.52(3H, m), 7.30-7.40(2H, m), 7.10-7.22(3H, m), 6.85-6.98 (1, m), 6.22 (1H of form A, d), 6.18 (1H of form B, d), 2.41 (3H of form A, s), 2.30 1.56 (3H of form B, s), 1.38 (3H of form A, s), 1.24 (3H of form B, s), 1.20 (3H of form B, s), 1.10 (3H of form A, s)

[192]

[193] 합성예 3

[194]



[195] **3-1 리간드 화합물의 제조**

[196] 250 mL schlenk 플라스크를 준비하고, Ar 분위기 하에서 Octamethyl fluorene (1,1,4,4,7,7,10,10-Octamethyl-2,3,4,7,8,9,10,12-octahydro-1H- dibenzo[b,h]fluorene) 11.6g 을 MTBE 120 mL에 녹이고 0°C에서 n-BuLi (2.5M in Hex) 13.2 mL 를 천천히 적가하였다. 상온에서 4시간 교반 후 반응 완결을 NMR로 확인하고 온도를 0°C로 낮추어, dichlorodiethylsilane 4.71 g을 투입한 후 온도를 상온까지 천천히 올리며 교반하였다.

[197] 250mL schlenk 플라스크를 준비하고 Ar 분위기 하에서 indene 3.5 g을 MTBE 45 mL에 녹였다. 온도를 0°C로 낮추고 n-BuLi (2.5M in Hex) 13.2mL 를 천천히 적가하였다. 상온에서 4시간 교반 후 반응 완결을 NMR로 확인한 후 이 용액을 위의 250mL 플라스크로 투입하였다. 상온에서 16시간 반응 후 물과 Ether 로 workup 하고 MgSO₄ 로 수분을 제거하여 리간드를 수득하였다.

[198]

[199] **3-2 메탈로센 화합물의 제조**

[200] 3-1에서 합성한 리간드 5.9 g을 Ar 분위기에서 250 mL schlenk 플라스크에 투입하고, MTBE 100mL 투입하였다. 0°C에서 n-BuLi (2.5M in Hex) 8.4 mL 를 천천히 적가하였다. 상온에서 4시간 교반하여 반응을 완결시키고, ZrCl₄(THF)₂ 3.78 g 을 투입하였다. 16 시간 동안 상온에서 교반하고, 필터하여 LiCl 를 제거하였다. Filtrate의 용매를 증류하고, hexane 40mL 투입하면 product 가 붉은색의 고체로 석출되었다. Filter 하여 고체를 수득하고(2.43g, 33%), H-NMR로 구조를 확인하였다.

[201] ^1H -NMR (C₆D₆ 500 MHz): 8.17 (1H, s), 8.08 (1H, s), 7.62 (1H, s), 7.53(1H, d), 7.46(1H, s), 7.17 (1H, d), 6.88 (1H, dd), 6.70 (1H, s), 6.66 (2H, dd) 5.86 (1H, s),

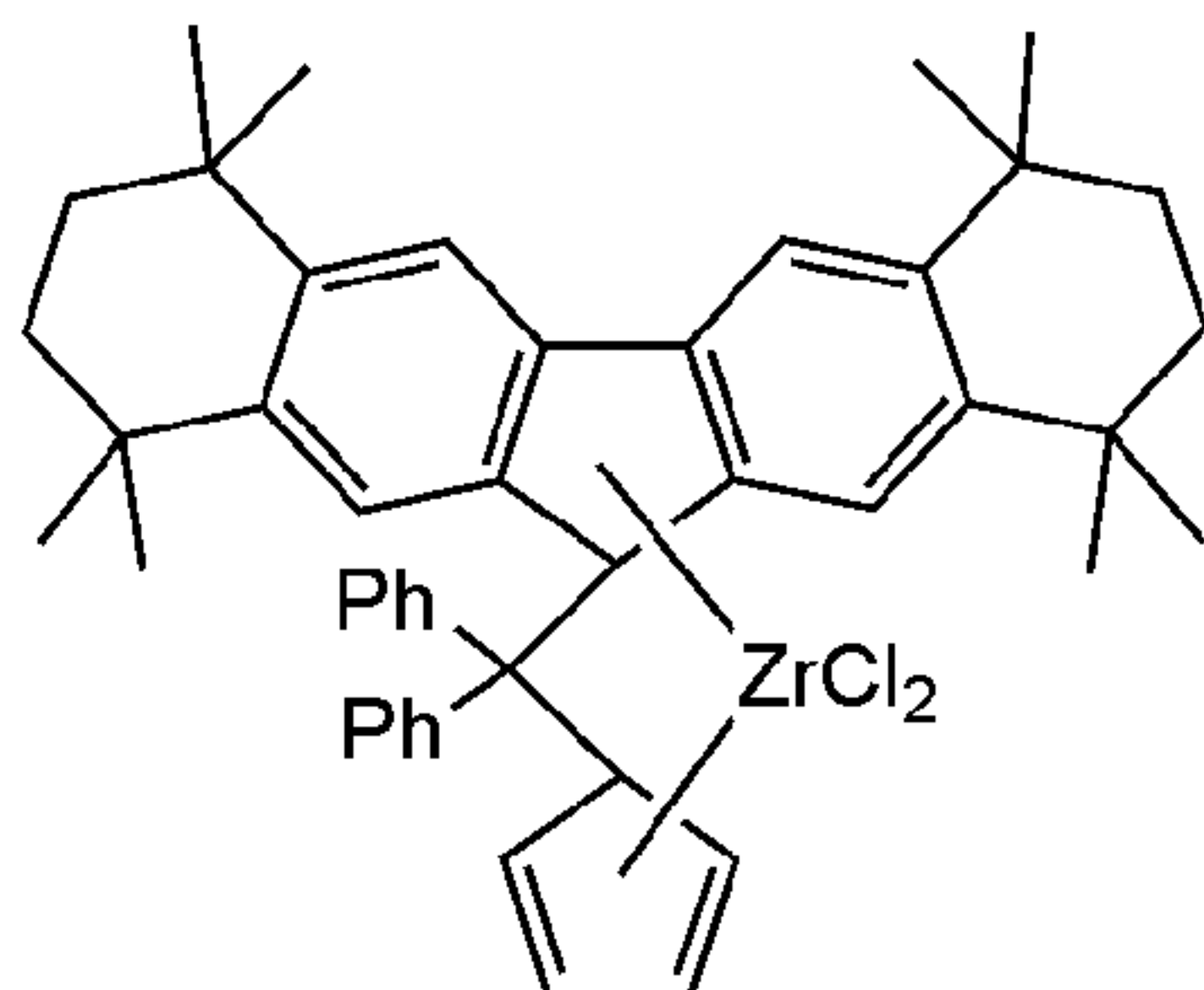
1.80-1.95 (2H, dq), 1.76-1.60 (2H, dq), 1.67-1.60 (2H, m), 1.60-1.53 (4H, m), 1.53 (3H, s), 1.53-1.51 (2H, m), 1.36 (3H, t), 1.35 (3H, t), 1.34 (3H, s), 1.32 (3H, s), 1.29 (3H, s), 1.28 (3H, s), 1.27 (3H, s), 1.19 (3H, s), 1.77 (3H, s)

[202]

[203]

비교 합성 예 1

[204]

[205] **1-1 리간드 화합물의 제조**

[206] 250 mL schlenk 플라스크에 octamethylfluorene 와 MTBE 를 투입하고 교반하여 녹였다. -78°C에서 n-BuLi를 투입하고 상온에서 4시간 교반하였다. Diphenyl fulvene과 MTBE 를 250 mL schlenk 플라스크에 투입하여 녹이고 위의 Lithiation된 용액을 fulvene -78°C에서 천천히 적가하였다. 이를 상온으로 승온하면서 16시간 교반하였다. Diethyl ether와 NH4Cl로 추출하여 유기층을 분리하고 이를 여과하여 pale yellow powder 의 고체 리간드를 수득하였다.

[207]

[208] **1-2 메탈로센 화합물의 제조**

[209] Pale yellow powder 형태의 Ligand (3.5 g, 5.7 mmol) 를 100 mL schlenk flask에서 MTBE (40 mL, 0.14 M)에 녹였다. -78°C에서 n-BuLi을 투입하고 상온에서 밤새 교반하여 주황색 slurry를 얻었다. H-NMR로 lithiation이 완료된 것을 확인하고, -78°C에서 냉각하여 ZrCl₄를 투입하고 상온에서 밤새 교반하여 reddish-pink slurry를 얻었다. 리간드가 사라진 것을 H-NMR로 확인하고 glass filter로 여과하여 LiCl를 제거하였다. Hot pink solution의 용매를 감압 제거하고 toluene (20 mL)로 치환 증류하여 MTBE를 추가 제거하였다. toluene (~50 mL)과 n-hexane (50 mL)로 침전을 얻어 여과하였다. 형광 pink powder(1.4 g, 1.8 mmol, 32% yield)를 filter cake로 얻어 H-NMR로 구조를 확인하였다.

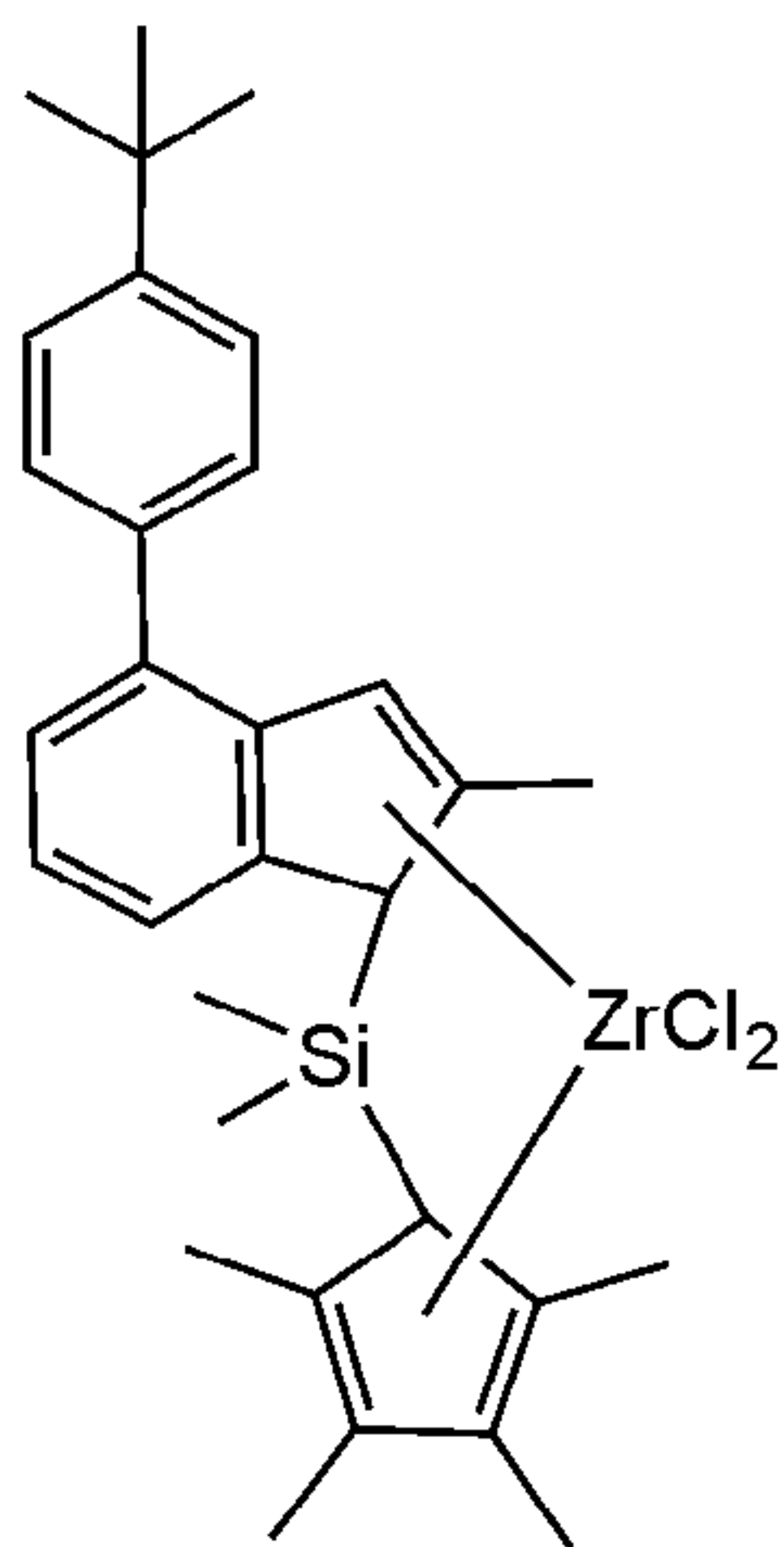
[210] ¹H-NMR (C₆D₆ 500 MHz): 8.41(2H, s), 7.75(2H, d), 7.70(2H, d), 6.94-7.18 (6H, m), 6.42 (2H, s), 6.22 (2H, s), 5.68 (2H, s), 1.62(8H, m), 1.52 (3H, s), 1.35 (3H, s), 1.07 (3H, s), 1.01 (3H, s); (CDCl₃ 500 MHz): 8.07(2H, s), 7.96(2H, d), 7.86(2H, d), 7.46(2H, t), 7.34 (2H, t), 6.29 (2H, s), 6.20 (2H, s), 5.57 (2H, s), 1.67 (4H, m), 1.61 (4H, m), 1.48(6H, s), 1.42(6H, s), 0.95(6H, s), 0.83 (6H, s).

[211]

[212]

비교 합성 예 2

[213]



[214] **2-1 리간드 화합물의 제조**

[215] 건조된 250 mL schlenk flask에 2.724 g (10.4 mmol)의 4-(4-(tert-butyl)phenyl)-2-isopropyl-1H-indene을 넣고 아르곤 하에서 30 ml의 diethylether를 주입하였다. diethylether solution을 0°C까지 냉각한 후 4.8 mL (12 mmol)의 2.5 M nBuLi hexane solution을 천천히 적가하였다. 반응 혼합물은 천천히 상온으로 올린 후 다음날까지 교반하였다. 여기에 미리 합성해 둔 chlorodimethyl(2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)silane 2.230g (10.4 mmol)과 THF 50ml의 solution을 적가하여 하루 동안 교반한 후, Flask 내에 50 ml의 물을 넣어 quenching 하고 유기층을 분리하여 MgSO₄로 drying 하였다. 그 결과, 4.902 g (10.12 mmol, 97.5% Yield) 의 오일을 얻었다. NMR 기준 purity (wt%) = 90.99% (불순물 THF) Mw =440.752

[216]

[217] **2-2 메탈로센 화합물의 제조**

[218] Oven에 건조한 250 mL schlenk flask에 리간드를 넣고 MTBE 70ml에 녹인 다음, 2.1당량의 nBuLi solution(21 mmol, 8.5 ml)을 가해 다음날까지 lithiation을 시켰다. Glove box 내에서 1당량의 ZrCl₄(THF)₂를 취해 250 ml schlenk flask에 담고 Ether을 넣은 suspension을 준비하였다. 위 두 개의 flask 모두 -20°C까지 냉각시킨 후 ligand anion을 천천히 Zr suspension에 가하였다. 주입이 끝난 후, 반응 혼합물은 천천히 상온까지 올렸다. 이를 하루 동안 교반한 후, 혼합물 내의 MTBE를 바로 Schlenk Filter로 아르곤 하에서 여과하여 Filtrate를 버리고 노란색 solid의 Filtercake을 취하였다. 이 filtercake에서 LiCl를 제거하기 위하여 DCM에 녹인 후 filter후 감압하여 용매를 제거하여 1.079 g의 촉매 전구체를 확보하였다. NMR 기준 purity (wt%) = 100%. Mw =600.85. Yield 17.7%

[219] ¹H-NMR (C₆D₆ 500 MHz): 7.947 (2H d), 7.406 (2H d), 7.389 (2H,d), 7.253 (1H, s), 6.899 (1H, dd), 2.051 (3H, s), 1.978 (3H, s), 1.893 (3H, s), 1.880 (3H, s), 1.792 (3H, s), 1.235 (9H, s), 0.779 (3H, s), 0.649 (3H, s)

[220]

[221] <담지 메탈로센 촉매의 제조예>

[222] 제조예 1

[223] 1) 담체 준비

[224] 실리카(SP 952, Grace Davision 사제)를 600 °C 온도에서 12 시간 동안 진공을 가한 상태에서 탈수 및 건조하였다.

[225]

[226] (2) 조촉매 담지 담체의 제조

[227] 건조된 실리카 20 g을 유리 반응기에 넣고 톨루엔 용액 중에 13 mmol의 함량으로 알루미늄이 포함된 메틸알루미늄옥산(MAO) 용액을 가하여 40 °C에서 1 시간 동안 교반하며 천천히 반응시켰다. 반응 완료 후, 반응하지 않은 알루미늄 화합물이 완전히 제거될 때까지 충분한 양의 톨루엔으로 여러 번 세하고, 50 °C에서 감압하여 남아 있는 톨루엔을 제거하였다. 결과로서 32 g의 조촉매 담지 담체(MAO/SiO₂)를 수득하였다(담지 촉매 중 Al 함량 = 17 중량%).

[228]

[229] (3) 담지 촉매의 제조

[230] 상기에서 제조한 조촉매 담지 담체(MAO/SiO₂) 12 g을 유리반응기에 넣은 후, 톨루엔 70 mL를 가하여 교반시켰다. 상기 합성예 1에서 준비한 화합물 (0.20 mmol)을 톨루엔에 용해시켜 제조한 용액을 상기 유리 반응기에 첨가하고, 40 °C에서 2 시간 동안 교반하며 반응시켰다. 이 후, 반응 생성물에 대해 충분한 양의 톨루엔으로 세척한 후, 진공 건조하여 고체 분말로서 담지 메탈로센 촉매를 수득하였다.

[231]

[232] 제조예 2

[233] 상기 합성예 1 대신 합성예 2의 메탈로센 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.

[234]

[235] 제조예 3

[236] 상기 합성예 1 대신 합성예 3의 메탈로센 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.

[237]

[238] 비교 제조예 1

[239] 상기 합성예 1 대신 비교 합성예 1의 메탈로센 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.

[240]

[241] 비교 제조예 2

[242] 상기 합성예 1 대신 비교 합성예 2의 메탈로센 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.

[243]

[244] <폴리올레핀 제조 실시예>

[245] **실시예 1**

[246] 제조예 1에서 제조한 담지 촉매(7 mg)을 드라이박스에서 정량하여 30 mL의 유리병에 담은 후 고무 격막으로 밀봉하고, 드라이 박스에서 꺼내어 주입할 촉매를 준비하였다. 중합은 기계식 교반기가 장착된, 온도조절이 가능하고, 고압에서 이용 가능한 0.6 L의 Parr 고압 반응기에서 수행하였다.

[247] 상기 반응기에 헥산 0.26 kg와 TIBAL(1M in Hexane) 0.5 g를 반응기에 투입하였다. 상기 제조예 1의 담지 촉매(7 mg)를 hexane slurry로 반응기에 투입하고 500 rpm으로 교반하면서 온도를 80 °C로 승온하였다. 내부 온도가 80°C에 도달하면 내부 압력을 제거하고 1-hexene 10 mL를 투입하였다. 에틸렌 압력 30 bar 하에서 500 rpm으로 교반하면서 1 시간 반응시켰다. 반응 종료 후 얻어진 폴리머는 필터를 통해 헥산을 1차 제거시킨 후, 80 °C oven에서 3 시간 동안 건조하여 에틸렌-1-헥센 공중합체를 수득하였다.

[248]

[249] **실시예 2**

[250] 상기 제조예 1 대신 제조예 2의 메탈로센 담지 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌-1-헥센 공중합체를 제조하였다.

[251]

[252] **실시예 3**

[253] 상기 제조예 1 대신 제조예 3의 메탈로센 담지 촉매 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌-1-헥센 공중합체를 제조하였다.

[254]

[255] **비교예 1**

[256] 상기 제조예 1 대신 비교 제조예 1의 메탈로센 담지 촉매 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌-1-헥센 공중합체를 제조하였다.

[257]

[258] **비교예2**

[259] 상기 제조예 1 대신 비교 제조예 2의 메탈로센 담지 촉매 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌-1-헥센 공중합체를 제조하였다.

[260]

[261] **<실험예>**

[262] 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리올레핀에 대해 하기와 같이 물성을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[263]

[264] (1) SCB (short chain branch): ¹H NMR을 통해 폴리올레핀에 도입된 C6 이하의 결사슬의 종류 및 개수(1000개 탄소당)를 분석하였다. 이때, 중합체 시료를 고온에서 1,1,2,2-tetrachloroethane-d₂ 용매에 녹인 후 120 °C 하에서 분석하였고, Bruker AVANCEIII 500 MHz NMR/BBO Prodigy Cryo probe 가 이용되었다.

[265] Bruker AVANCEIII 500 MHz NMR/BBO Prodigy Cryo probe : ¹H NMR (120°C),

D-solvent : TCE-d2.

[266]

[267] (2) ASL (Average Ethylene Sequence Length)

[268] 시차주사열량계(장치명: DSC8000, 제조사: PerkinElmer)를 이용하여 폴리올레핀을 초기에 160°C까지 가열한 후 30분 동안 유지하여 시료의 측정 전 열 이력을 모두 제거하였다.

[269] 160°C부터 122°C까지 온도를 내린 후, 20분간 유지하고 30°C까지 온도를 내린 후 1분 유지 후, 다시 온도를 증가시켰다. 다음에, 최초의 가열 온도 122°C 보다 5°C 낮은 온도(117 °C)까지 가열한 후 20분 동안 유지하고, 30°C까지 온도를 내린 후 1분 유지 후, 다시 온도를 증가시켰다. 이러한 방식으로 n+1번째의 가열 온도는 n번째 가열 온도보다 5°C 낮은 온도로 하고, 유지 시간 및 냉각 온도는 동일하게 하여 점차 가열 온도를 내리면서 52°C까지 진행하였다. 이때 온도의 상승 속도와 하강 속도는 각각 20°C/min으로 조절하였다. 마지막으로 30°C에서부터 160°C까지 20°C/min의 승온 속도로 온도를 올리며 열량 변화를 관찰하여 SSA thermogram을 측정하였다.

[270]

[271] (3) 결정 구조 분포 지수(BCDI)

[272] (2)에서 구한 각 길이별 ASL (<8nm, >30nm, 8~30nm)을 하기 식 1에 대입하여 결정 구조 분포 지수(BCDI)를 계산하였다:

[273] [식 1]

$$[274] \quad \text{BCDI} = \frac{\text{ASL fi} (<8\text{nm}) + \text{ASL fi} (>30\text{nm})}{\text{ASL fi} (8 \sim 30\text{nm})}$$

[275] 식 1에서,

[276] ASL fi(<8nm)는 SSA (Successive Self-nucleation and Annealing) 분석 시 길이가 8nm 미만인 ASL (Average Ethylene Sequence Length)을 갖는 사슬의 비율(%)이고,

[277] ASL fi(>30nm)는 SSA 분석 시 길이가 30nm 초과인 ASL 을 갖는 사슬의 비율(%)이며,

[278] ASL fi(8~30nm)는 SSA 분석 시 길이가 8 내지 30nm인 ASL 을 갖는 사슬의 비율(%)이다.

[279]

[280] (4) 중량평균분자량(Mw, g/mol)

[281] Agilent mixed B 칼럼을 이용하여 Waters사 alliance 2695 기기를 이용하여, 평가 온도는 40 °C이며, Tetrahydrofuran을 용매로서 사용하였으며 유속은 1.0 mL/min의 속도로, 샘플은 1 mg/1mL의 농도로 조제한 다음, 100 μ l 의 양으로 공급하며, 폴리스티렌 표준을 이용하여 형성된 검정 곡선을 이용하여 Mw 의 값을 구하였다. 폴리스티렌 표준품의 분자량은 2,000 / 10,000 / 30,000 / 70,000 / 200,000 / 700,000 / 2,000,000 / 4,000,000 / 10,000,000의 9종을 사용하였다.

[282]

[283] (5) 용융 온도(Tm, °C)

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

[285]

[286] (6) 밀도(density) : ASTM D1505 규격에 따라 측정하였다.

[287]

[288] 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 폴리올레핀의 SCB 함량과 BCDI와의 관계를 보여주는 그래프를 도 1에 나타내었다.

[289] 또한, 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 폴리올레핀의 SCB 함량과 용융 온도(Tm)와의 관계를 보여주는 그래프를 도 2에 나타내었다.

[290]

[291] [표1]

	8nm 미만의 ASL fraction(%))	8~30nm의 ASL fraction(%))	30nm 초과의 ASL fraction(%))	BCDI	SCB (개/100 0C)	Mw (g/mol)	Tm (°C)	밀도 (g/cm ³)
실시예 1	19.2	61.9	18.9	0.61	3.8	245,000	122.0	0.919
실시예 2	18.3	66.8	14.9	0.50	3.5	379,000	121.7	0.918
실시예 3	19.3	58.7	22.0	0.70	3.69	348,000	121.1	0.919
비교예 1	14.8	40.4	44.8	1.48	2.4	863,000	124.8	0.928
비교예 2	15.4	45.0	39.6	1.22	3.9	214,000	125.0	0.928

[292] 상기 표 1, 도 1, 및 2을 참조하면, 본 발명의 실시예 1 내지 3의 폴리올레핀은 유사한 SCB 함량을 갖는 비교예 1 내지 2와 비교하여, 낮은 밀도와 용융 온도를 나타내는 것을 알 수 있다.

청구범위

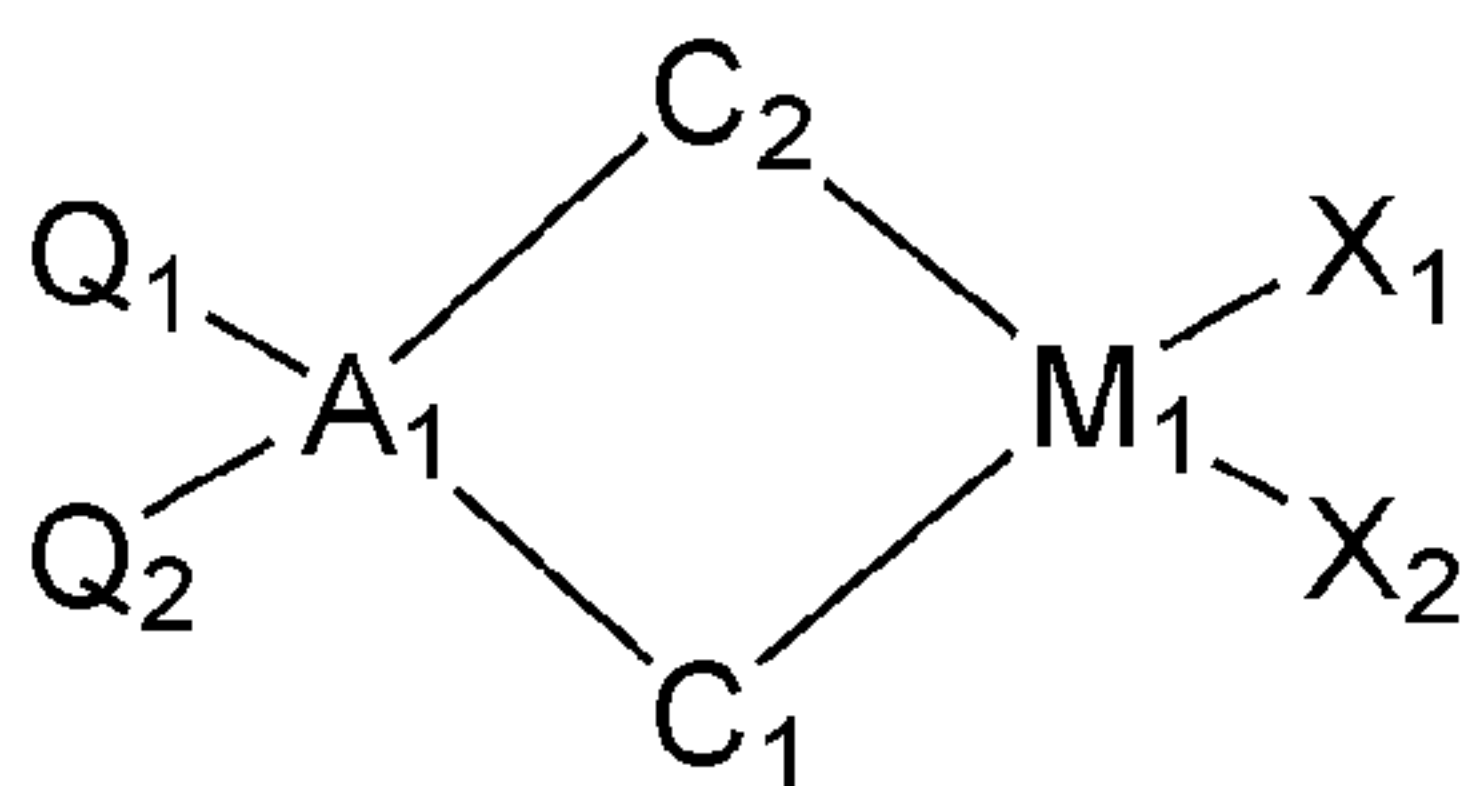
- [청구항 1] 0.910 g/cm³ 내지 0.930 g/cm³의 밀도;
탄소수 1000개 당 SCB(Short Chain Branch)가 1.0 내지 5.0 개; 및
하기 식 1로 계산되는 결정 구조 분포 지수(BCDI)가 1.0 이하인,
폴리올레핀:
[식 1]
- $$BCDI = \frac{ASL\ fi\ (<8nm) + ASL\ fi\ (>30nm)}{ASL\ fi\ (8 \sim 30nm)}$$
- 식 1에서,
ASL fi(<8nm)는 SSA (Successive Self-nucleation and Annealing) 분석 시
길이가 8nm 미만인 ASL (Average Ethylene Sequence Length)을 갖는
사슬의 비율(%)이고,
ASL fi(>30nm)는 SSA 분석 시 길이가 30nm 초과인 ASL 을 갖는 사슬의
비율(%)이며,
ASL fi(8~30nm)는 SSA 분석 시 길이가 8 내지 30nm인 ASL 을 갖는
사슬의 비율(%)이다.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 폴리올레핀은 용점(Tm)이 120 내지 124°C인 폴리올레핀.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 폴리올레핀은 중량 평균 분자량(Mw)이 100,000 내지 500,000
g/mol인, 폴리올레핀.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 SSA는, 시차주사열량계를 이용하여 상기 폴리올레핀을 첫 번째
가열 온도로 120 내지 124°C까지 가열하고, 15 내지 30분간 유지한 후, 28
내지 32°C로 냉각하며, n+1번째의 가열 온도는 n번째 가열 온도보다 3
내지 7°C 낮은 온도로 하여 단계적으로 가열 온도를 내리면서 최종 가열
온도가 50 내지 54°C가 될 때까지 가열-어닐링(annealing)-급랭을 반복 후
마지막으로 30°C에서부터 160°C까지 온도를 올림으로써 수행되는,
폴리올레핀:
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
ASL fi(8~30nm)는 51% 이상 75% 이하인, 폴리올레핀.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서,
상기 폴리올레핀은, 에틸렌과 알파 올레핀의 공중합체인, 폴리올레핀.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 알파 올레핀은, 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-에이코센, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리텐노보텐, 페닐노보텐, 비닐노보텐, 디사이클로펜타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠 및 3-클로로메틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 폴리올레핀.

[청구항 8]

제1항에 있어서,
상기 폴리올레핀은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 메탈로센 화합물; 및 상기 메탈로센 화합물을 담지하는 담체를 포함하는, 담지 메탈로센 촉매의 존재 하에, 올레핀 단량체를 중합하여 제조되는, 폴리올레핀:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M_1 은 4족 전이금속이며;

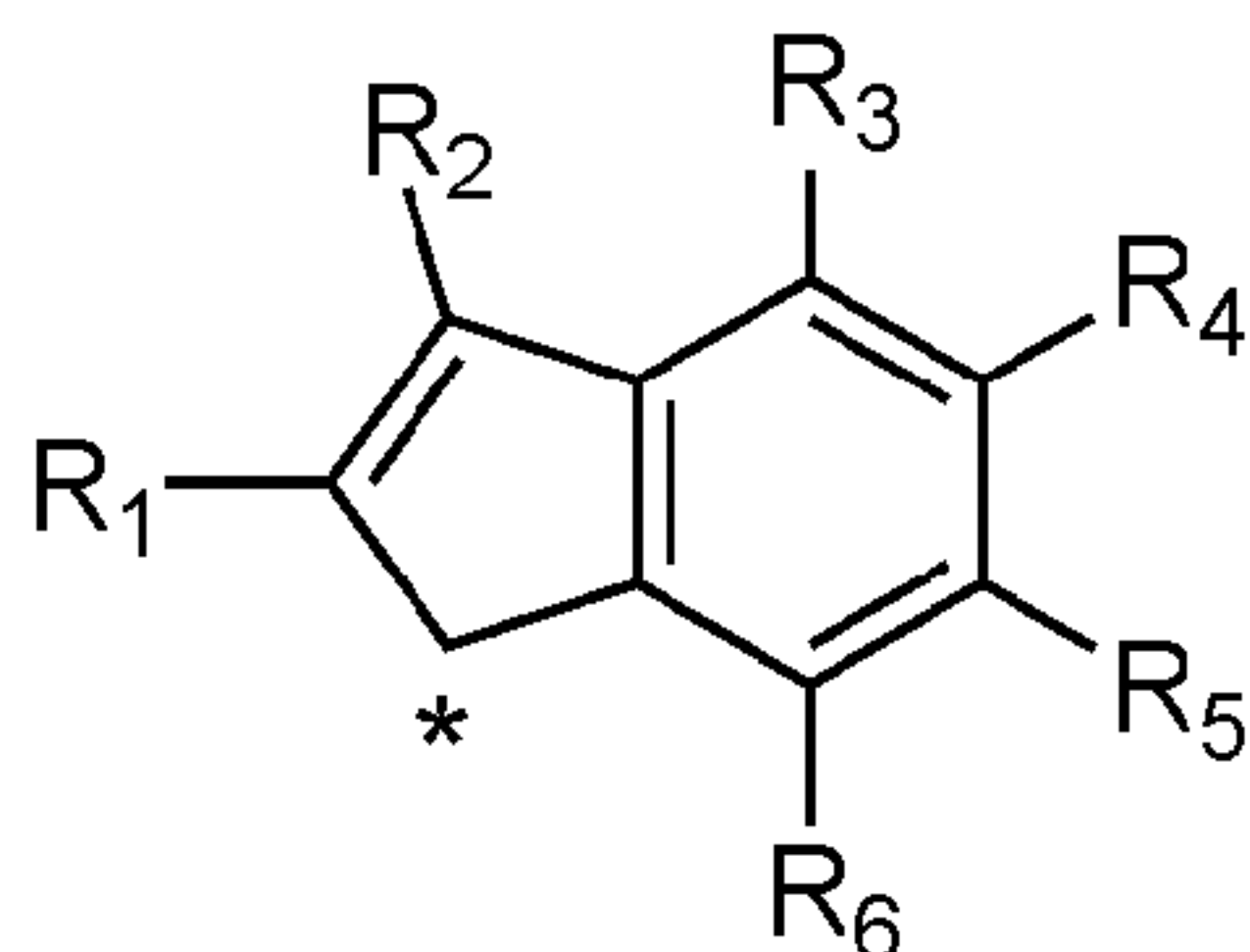
A_1 은 탄소(C), 실리콘(Si), 또는 게르마늄(Ge)이고;

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

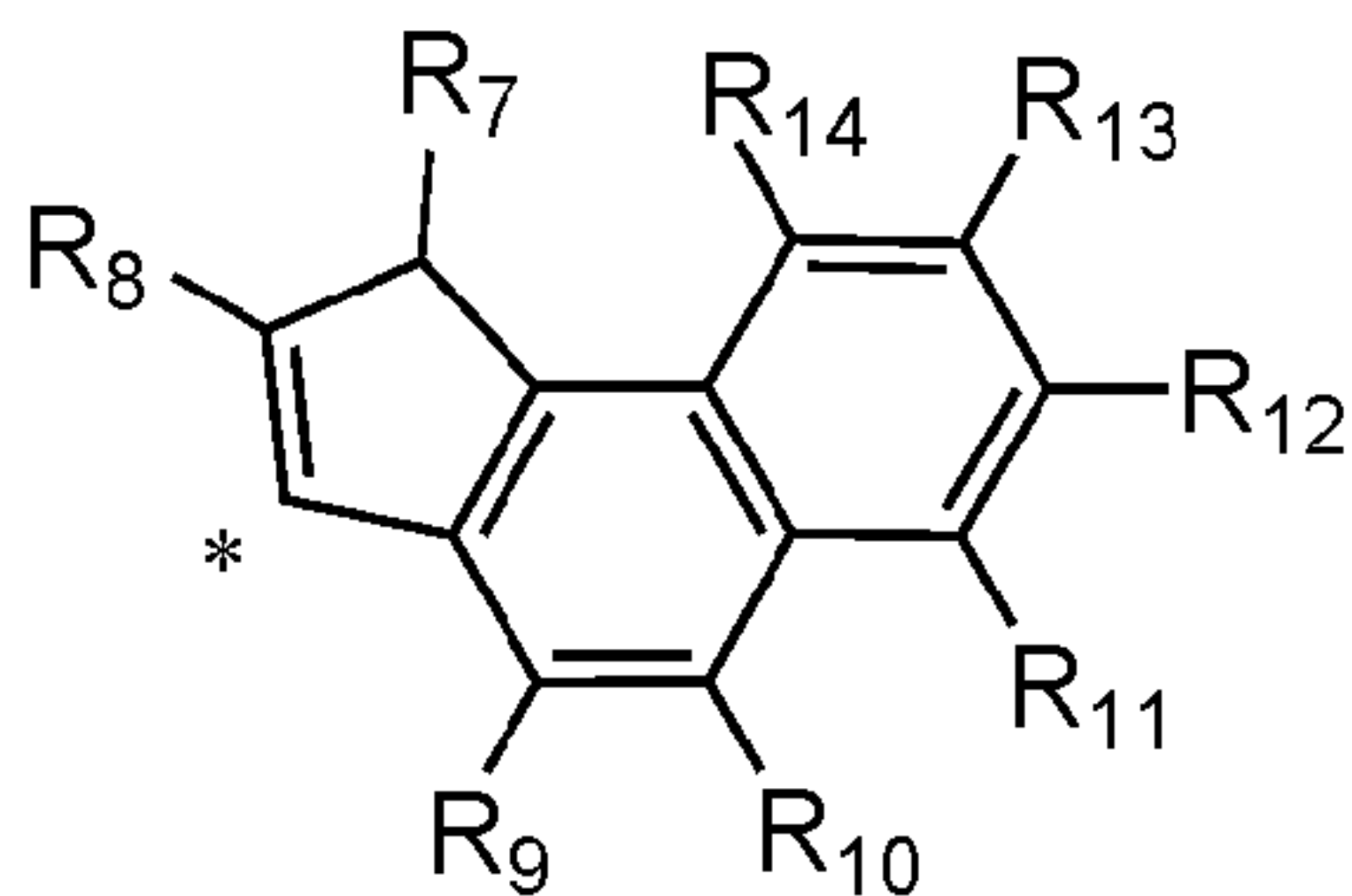
X_1 및 X_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{6-40} 아릴, 니트로기, 아미도기, C_{1-20} 알킬실릴, C_{1-20} 알콕시, 또는 C_{1-20} 설포네이트기이고;

C_1 및 C_2 는 서로 상이하고, 각각 독립적으로 하기 화학식 2a, 2b, 또는 2c 중 하나로 표시되고,

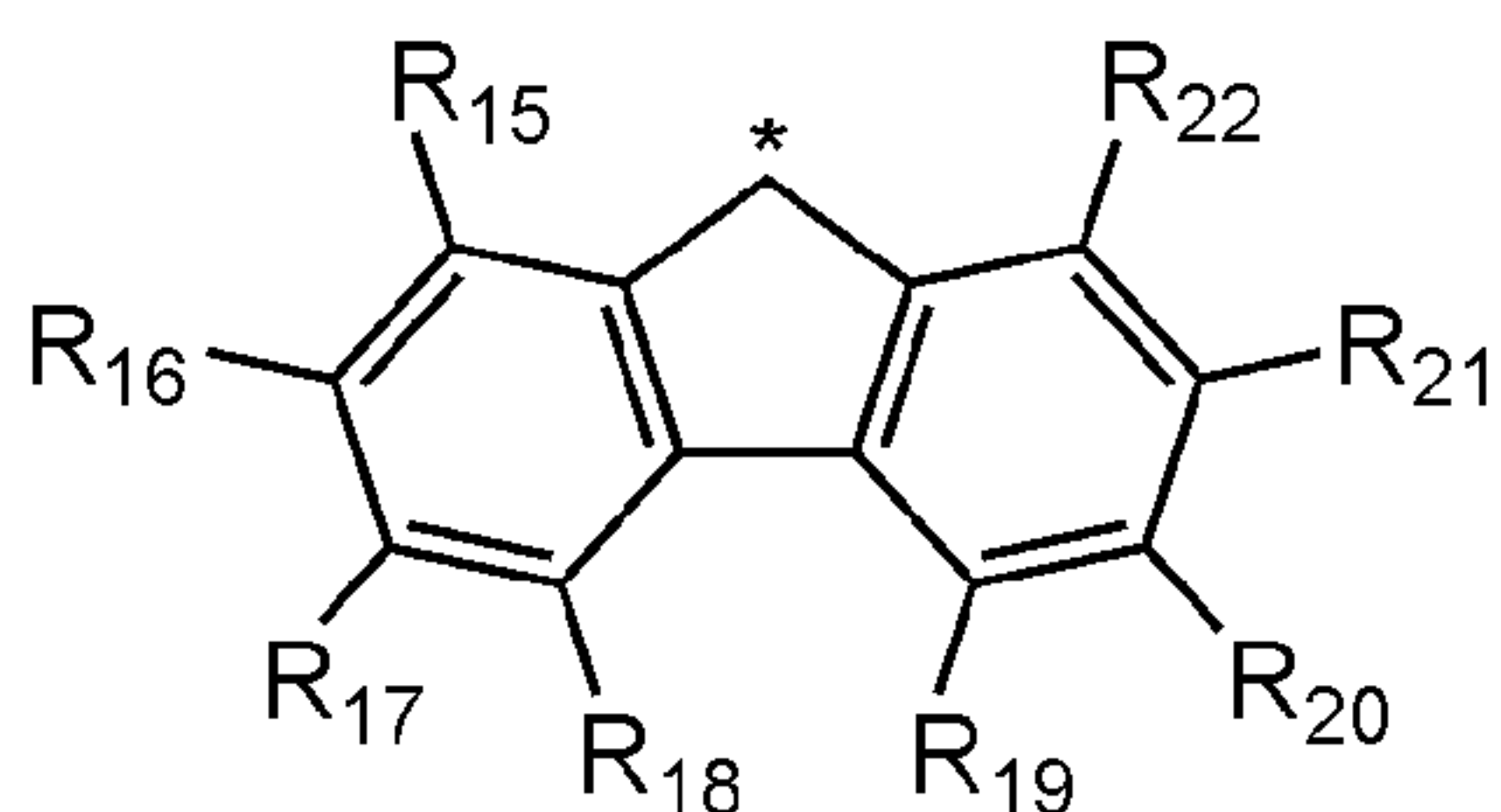
[화학식 2a]



[화학식 2b]



[화학식 2c]



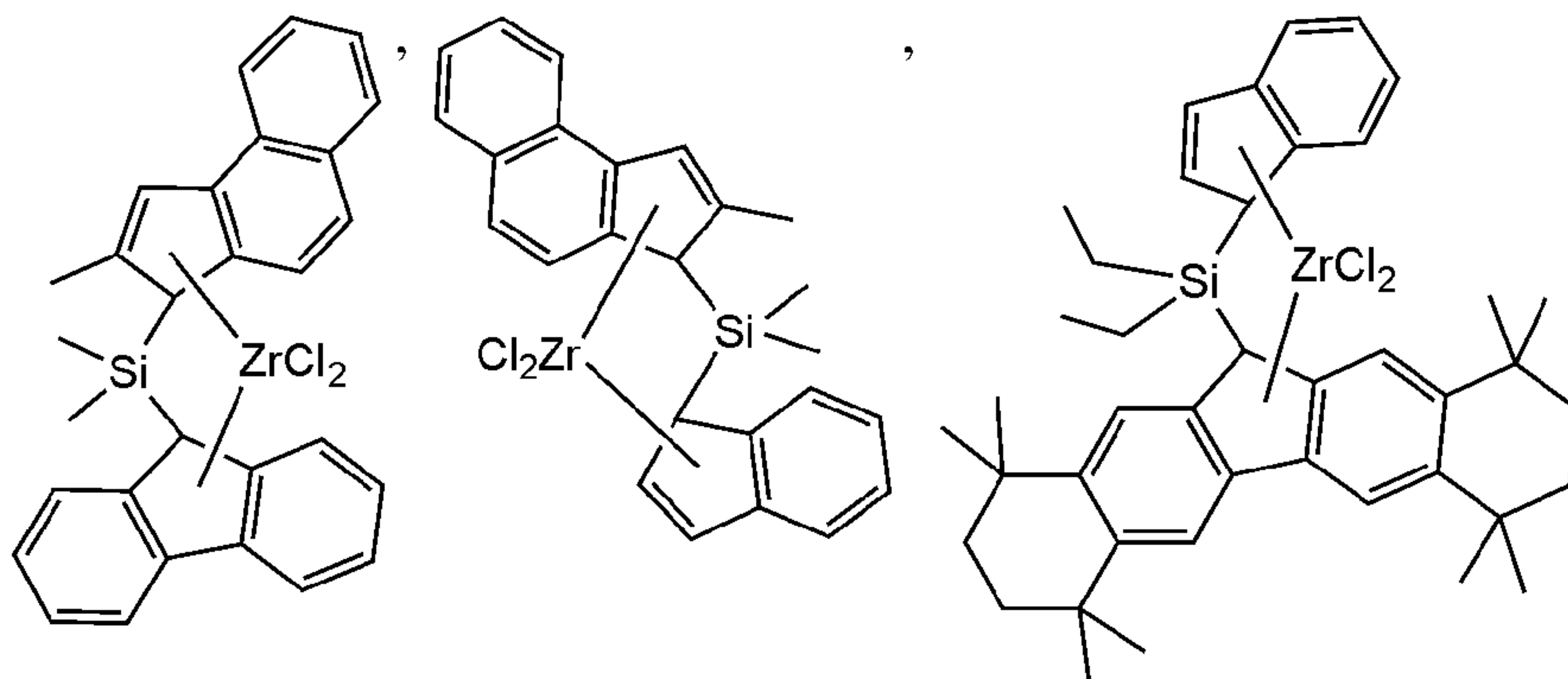
상기 화학식 2a, 2b, 및 2c에서, R_1 내지 R_{22} 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 할로알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{1-20} 알킬실릴, C_{1-20} 실릴알킬, C_{1-20} 알콕시실릴, C_{1-20} 알콕시, C_{6-40} 아릴, C_{7-40} 알킬아릴, 또는 C_{7-40} 아릴알킬이며, 상기 R_{15} 내지 R_{22} 중 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

*는 A_1 및 M_1 과 결합하는 부위를 나타낸 것이다.

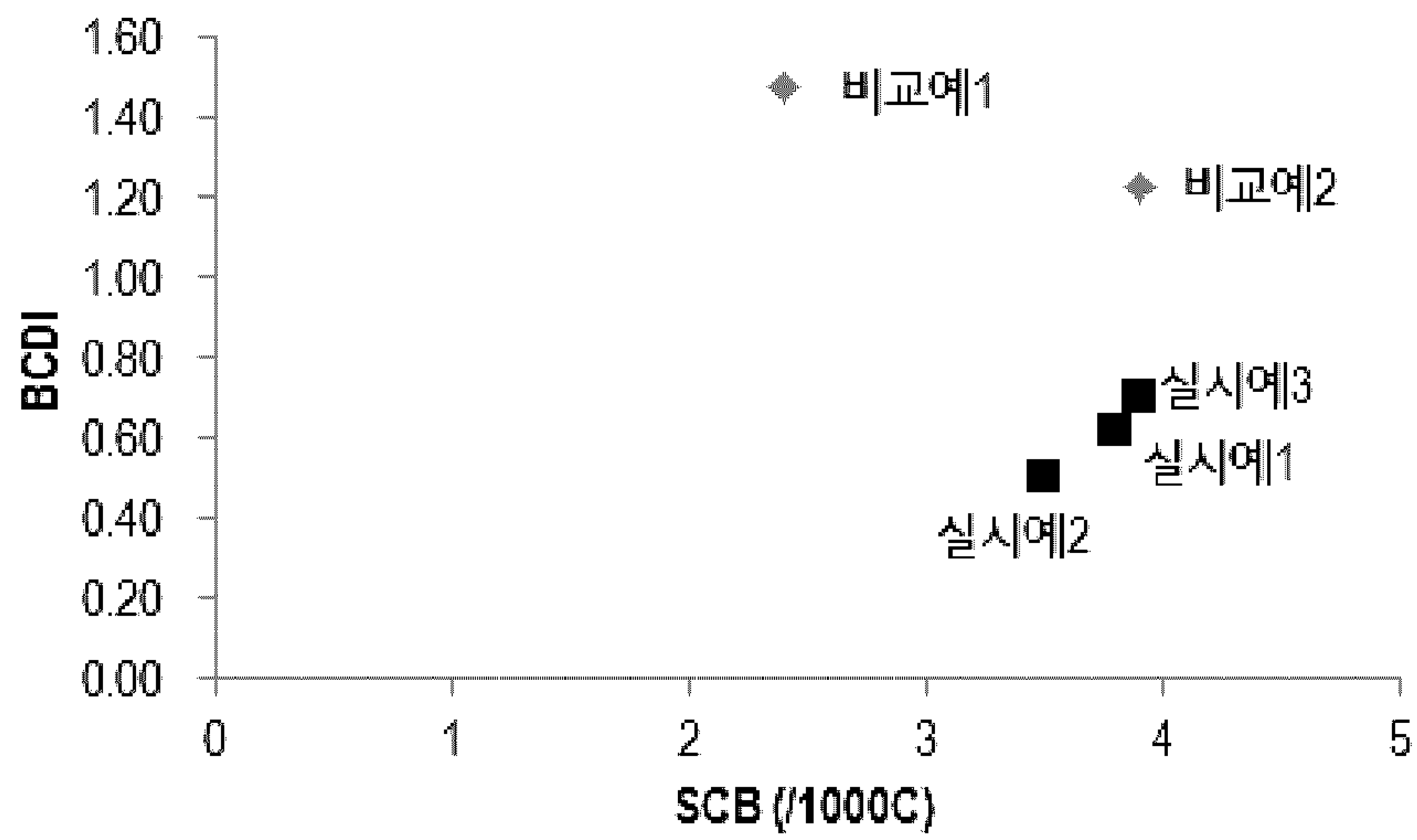
[청구항 9]

제8항에 있어서,

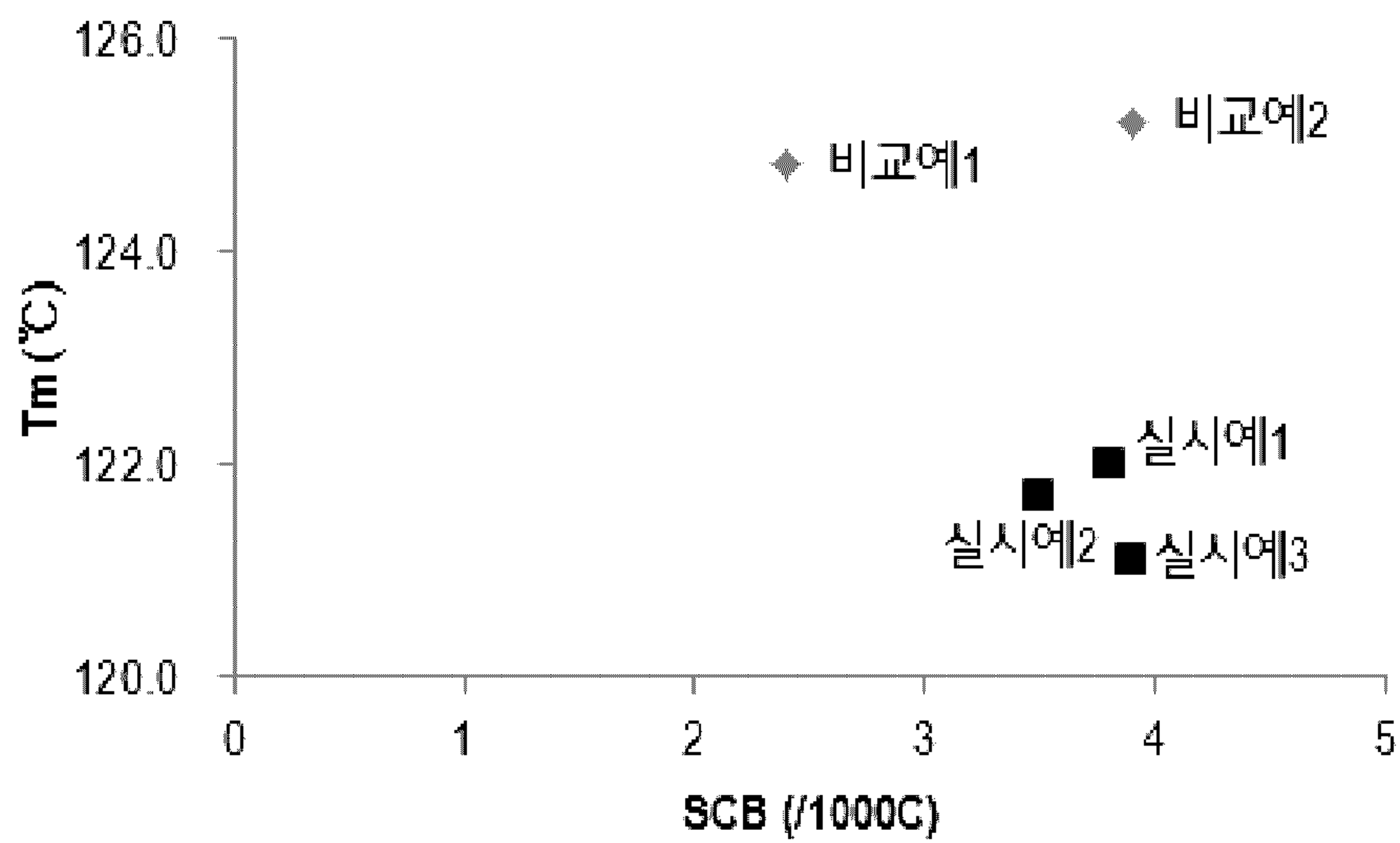
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 구조식으로 표시되는 화합물들 중 어느 하나인, 폴리올레핀:



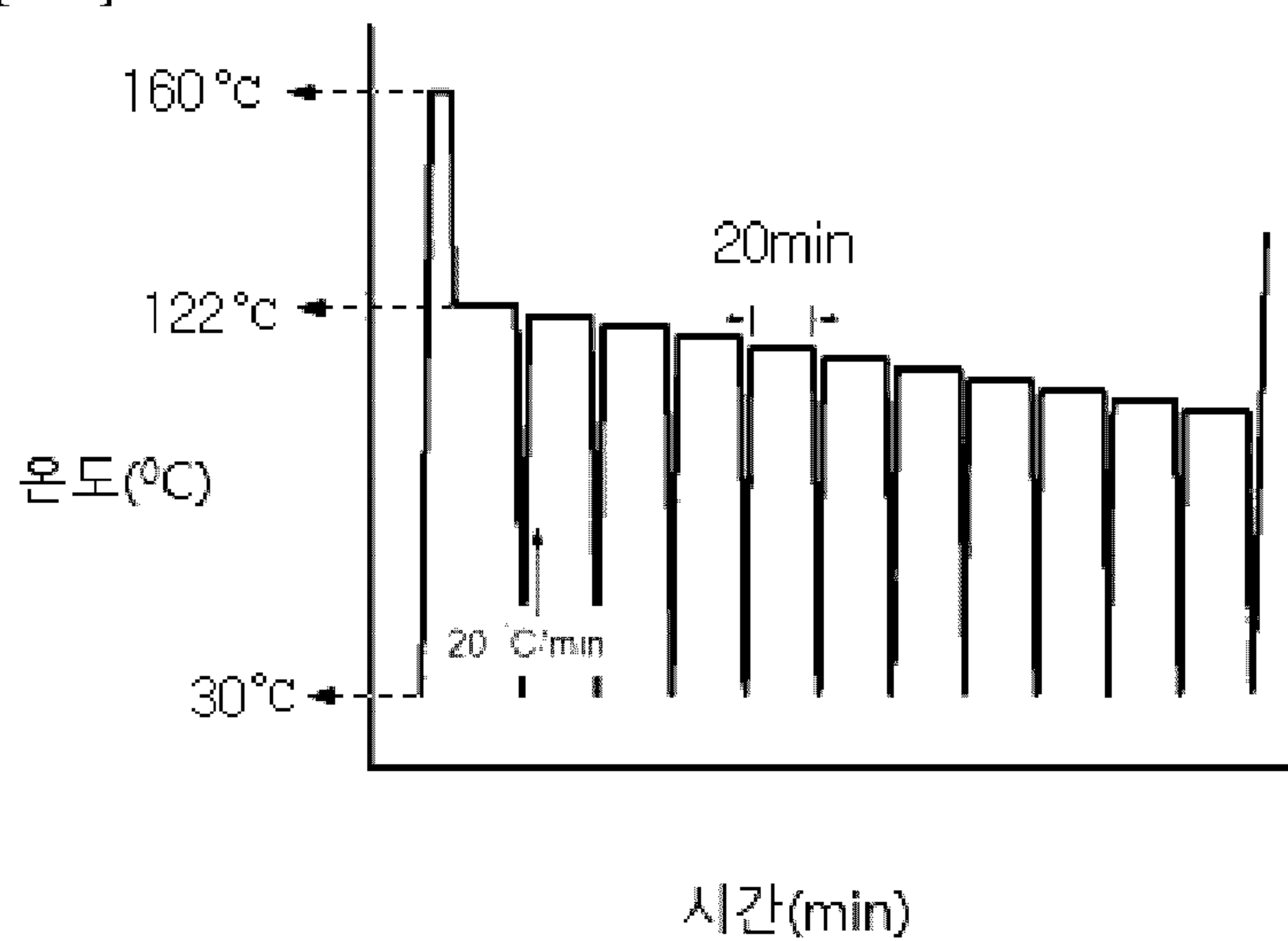
[도1]



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/016439

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 210/16(2006.01)i; C08F 4/6592(2006.01)i; C08F 4/659(2006.01)i; C08F 4/646(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(2006.01); C07F 17/00(2006.01); C07F 7/00(2006.01); C07F 7/02(2006.01); C08F 10/00(2006.01); C08F 2/01(2006.01); C08F 4/659(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), Google & keywords: 밀도(density), SCB(short chain branch), 결정 구조 분포 지수(BCDI), 메탈로센 촉매(metallocene catalyst), indene, fluorene, 1,1,4,4,7,7,10,10-Octamethyl-2,3,4,7,8,9,10,12-octahydro-1H-dibenzo[b,h] fluorene

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2013-0035458 A1 (MARTIN, J. L. et al.) 07 February 2013 (2013-02-07) See claims 10, 12, 17 and 19-21; paragraph [0196]; and figure 1.	1-9
A	KR 10-2017-0105407 A (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) 19 September 2017 (2017-09-19) See claim 1; and page 5, line 2, first compound.	1-9
A	KR 10-2017-0008987 A (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) 25 January 2017 (2017-01-25) See claim 14, chemical formula (33).	1-9
A	US 2005-0176901 A1 (ARAI, T. et al.) 11 August 2005 (2005-08-11) See claims 2 and 4.	1-9
A	US 2019-0161560 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 30 May 2019 (2019-05-30) See claim 17, compound 12.	1-9

☒ 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

26 February 2021

Date of mailing of the international search report

26 February 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/KR2020/016439

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2017-0075529 A (LG CHEM, LTD.) 03 July 2017 (2017-07-03) See entire document.	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/016439

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2013-0035458	A1	07 February 2013	CN	103732604	A	16 April 2014
				CN	103732604	B	01 June 2016
				EP	2739634	A1	11 June 2014
				EP	2739634	B1	06 September 2017
				ES	2643175	T3	21 November 2017
				US	2013-0217842	A1	22 August 2013
				US	8431729	B2	30 April 2013
				US	8987392	B2	24 March 2015
				WO	2013-019769	A1	07 February 2013
KR	10-2017-0105407	A	19 September 2017	KR	10-1797890	B1	14 November 2017
KR	10-2017-0008987	A	25 January 2017	CN	107849079	A	27 March 2018
				CN	107849079	B	30 October 2020
				EP	3323823	A1	23 May 2018
				EP	3323823	A4	13 February 2019
				EP	3323823	B1	29 January 2020
				JP	2018-520181	A	26 July 2018
				JP	6688382	B2	28 April 2020
				KR	10-1826253	B1	06 February 2018
				US	10618924	B2	14 April 2020
				US	2018-0201638	A1	19 July 2018
				WO	2017-010648	A1	19 January 2017
US	2005-0176901	A1	11 August 2005	EP	1428840	A1	16 June 2004
				EP	1428840	A4	06 April 2005
				JP	3964867	B2	22 August 2007
				JP	WO2003-014166	A1	25 November 2004
				US	7214745	B2	08 May 2007
				WO	03-014166	A1	20 February 2003
US	2019-0161560	A1	30 May 2019	CN	111417657	A	14 July 2020
				US	10889663	B2	12 January 2021
				WO	2019-108407	A1	06 June 2019
KR	10-2017-0075529	A	03 July 2017	KR	10-2089057	B1	13 March 2020

A.발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 210/16(2006.01)i; C08F 4/6592(2006.01)i; C08F 4/659(2006.01)i; C08F 4/646(2006.01)i

B.조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 210/16(2006.01); C07F 17/00(2006.01); C07F 7/00(2006.01); C07F 7/02(2006.01); C08F 10/00(2006.01); C08F 2/01(2006.01); C08F 4/659(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), Google & 키워드: 밀도(density), SCB(short chain branch), 결정 구조 분포 지수(BCDI), 메탈로센 촉매(metallocene catalyst), indene, fluorene, 1,1,4,4,7,7,10,10-Octamethyl-2,3,4,7,8,9,10,12-octahydro-1H-dibenzo[b,h] fluorene

C.관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2013-0035458 A1 (MARTIN, J. L. 등) 2013.02.07 청구항 10, 12, 17, 19-21; 단락 [0196]; 도면 1	1-9
A	KR 10-2017-0105407 A (한화케미칼 주식회사) 2017.09.19 청구항 1; 페이지 5, 2번째줄 1번째 화합물	1-9
A	KR 10-2017-0008987 A (한화케미칼 주식회사) 2017.01.25 청구항 14, 화학식 (33)	1-9
A	US 2005-0176901 A1 (ARAI, T. 등) 2005.08.11 청구항 2, 4	1-9
A	US 2019-0161560 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 2019.05.30 청구항 17, 화합물 12	1-9

☒ 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

2021년02월26일(26.02.2021)

국제조사보고서 발송일

2021년02월26일(26.02.2021)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

정다원

전화번호 +82-42-481-5373

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2019년 7월)

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호

PCT/KR2020/016439

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2017-0075529 A (주식회사 엔지화학) 2017.07.03 전문	1-9

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2013-0035458 A1	2013/02/07	CN 103732604 A	2014/04/16
		CN 103732604 B	2016/06/01
		EP 2739634 A1	2014/06/11
		EP 2739634 B1	2017/09/06
		ES 2643175 T3	2017/11/21
		US 2013-0217842 A1	2013/08/22
		US 8431729 B2	2013/04/30
		US 8987392 B2	2015/03/24
		WO 2013-019769 A1	2013/02/07
KR 10-2017-0105407 A	2017/09/19	KR 10-1797890 B1	2017/11/14
KR 10-2017-0008987 A	2017/01/25	CN 107849079 A	2018/03/27
		CN 107849079 B	2020/10/30
		EP 3323823 A1	2018/05/23
		EP 3323823 A4	2019/02/13
		EP 3323823 B1	2020/01/29
		JP 2018-520181 A	2018/07/26
		JP 6688382 B2	2020/04/28
		KR 10-1826253 B1	2018/02/06
		US 10618924 B2	2020/04/14
US 2005-0176901 A1	2005/08/11	US 2018-0201638 A1	2018/07/19
		WO 2017-010648 A1	2017/01/19
		EP 1428840 A1	2004/06/16
		EP 1428840 A4	2005/04/06
		JP 3964867 B2	2007/08/22
		JP WO2003-014166 A1	2004/11/25
		US 7214745 B2	2007/05/08
		WO 03-014166 A1	2003/02/20
US 2019-0161560 A1	2019/05/30	CN 111417657 A	2020/07/14
		US 10889663 B2	2021/01/12
		WO 2019-108407 A1	2019/06/06
KR 10-2017-0075529 A	2017/07/03	KR 10-2089057 B1	2020/03/13