

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023년 3월 16일 (16.03.2023)



(10) 국제공개번호
WO 2023/038351 A1

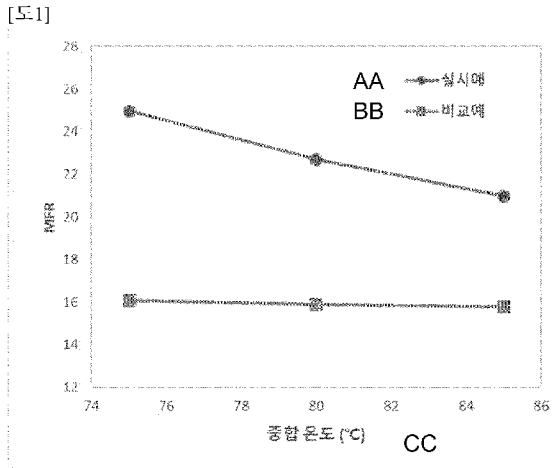
- (51) 국제특허분류:
C08F 210/16 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)
C08F 210/14 (2006.01) C08F 4/02 (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01) C08F 2/34 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2022/012879
- (22) 국제출원일: 2022년 8월 29일 (29.08.2022)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2021-0118898 2021년 9월 7일 (07.09.2021) KR
- (71) 출원인: 한화솔루션 주식회사 (HANWHA SOLUTIONS CORPORATION) [KR/KR]; 04541 서울특별시 중구 청계천로 86, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이문희 (LEE, Munhee); 34128 대전광역시 유성구 가정로 76, 한화솔루션 중앙연구소, Daejeon (KR). 정의갑 (JOUNG, Ui Gap); 34128 대전광역시 유성구 가정로 76, 한화솔루션 중앙연구소, Daejeon (KR). 박정

현 (PARK, Jeong Hyun); 34128 대전광역시 유성구 가정로 76, 한화솔루션 중앙연구소, Daejeon (KR). 김성동 (KIM, Sung Dong); 34128 대전광역시 유성구 가정로 76, 한화솔루션 중앙연구소, Daejeon (KR). 조지송 (JO, Jisong); 34128 대전광역시 유성구 가정로 76, 한화솔루션 중앙연구소, Daejeon (KR). 서준호 (SEO, Junho); 34128 대전광역시 유성구 가정로 76, 한화솔루션 중앙연구소, Daejeon (KR). 임성재 (LIM, Seongjae); 34128 대전광역시 유성구 가정로 76, 한화솔루션 중앙연구소, Daejeon (KR). 박혜란 (PARK, Hye Ran); 34128 대전광역시 유성구 가정로 76, 한화솔루션 중앙연구소, Daejeon (KR). 김대각 (KIM, Daegak); 34128 대전광역시 유성구 가정로 76, 한화솔루션 중앙연구소, Daejeon (KR).

- (74) 대리인: 위정호 (WI, Jeong Ho); 13438 경기도 성남시 중원구 양현로 411, 시티오피스타워 905호, Gyeonggi-do (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING OLEFIN-BASED POLYMER AND OLEFIN-BASED POLYMER PREPARED USING SAME

(54) 발명의 명칭: 올레핀계 중합체의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 올레핀계 중합체



AA ... Example
 BB ... Comparative example
 CC ... Polymerization temperature (°C)

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing an olefin-based polymer and an olefin-based polymer prepared using same. In a method for preparing an olefin-based polymer according to an embodiment of the present invention, the processability of the olefin-based polymer prepared using the method can be adjusted according to the polymerization temperature.

(57) 요약서: 본 발명은 올레핀계 중합체의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 올레핀계 중합체에 관한 것이다. 본 발명의 구현예에 따른 올레핀계 중합체의 제조방법은 중합온도에 따라 이를 이용하여 제조되는 올레핀계 중합체의 가공성을 조절할 수 있다.

[다음 쪽 계속]



WO 2023/038351 A1

EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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))

명세서

발명의 명칭: 올레핀계 중합체의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 올레핀계 중합체

기술분야

- [1] 본 발명은 올레핀계 중합체의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 올레핀계 중합체에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 중합 온도에 따라 가공성을 조절할 수 있는 올레핀계 중합체의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 올레핀계 중합체에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 올레핀을 중합하는 데 이용되는 촉매의 하나인 메탈로센 촉매는 전이금속 또는 전이금속 할로젠 화합물에 사이클로펜타디에닐(cyclopentadienyl), 인덴일(indenyl), 사이클로헵타디에닐(cycloheptadienyl) 등의 리간드가 배위 결합된 화합물로서 샌드위치 구조를 기본적인 형태로 갖는다.
- [3] 올레핀을 중합하는 데 사용되는 다른 촉매인 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매가 활성점인 금속 성분이 불활성인 고체 표면에 분산되어 활성점의 성질이 균일하지 않은데 반해, 메탈로센 촉매는 일정한 구조를 갖는 하나의 화합물이기 때문에 모든 활성점이 동일한 중합 특성을 갖는 단일 활성점 촉매(single-site catalyst)로 알려져 있다. 이러한 메탈로센 촉매로 중합된 고분자는 분자량 분포가 좁고 공단량체의 분포가 균일하며, 지글러-나타 촉매에 비해 공중합 활성도가 높다.
- [4] 한편, 선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low-density polyethylene; LLDPE)은 중합 촉매를 사용하여 저압에서 에틸렌과 알파-올레핀을 공중합하여 제조되며, 분자량 분포가 좁고 일정한 길이의 단쇄 분지(short chain branch; SCB)를 가지며, 일반적으로 장쇄 분지(long chain branch; LCB)를 갖지 않는다. 선형 저밀도 폴리에틸렌으로 제조된 필름은 일반 폴리에틸렌의 특성과 더불어 파단강도와 신율이 높고, 인열강도, 충격강도 등이 우수하여 기존의 저밀도 폴리에틸렌(low-density polyethylene)이나 고밀도 폴리에틸렌(high-density polyethylene)의 적용이 어려운 스트레치 필름, 오버랩 필름 등에 널리 사용되고 있다.
- [5] 그런데, 메탈로센 촉매에 의해 제조되는 선형 저밀도 폴리에틸렌은 좁은 분자량 분포로 인해 가공성이 떨어지고, 이로부터 제조되는 필름은 열 봉합 특성이 저하되는 경향이 있다.
- [6] 따라서, 필요에 따라 가공성을 조절할 수 있는 올레핀계 중합체의 제조방법이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 본 발명의 목적은 중합 온도에 따라 가공성을 조절할 수 있는 올레핀계 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

[8] 본 발명의 다른 목적은 위 제조방법을 이용하여 제조된 올레핀계 중합체를 제공하는 것이다.

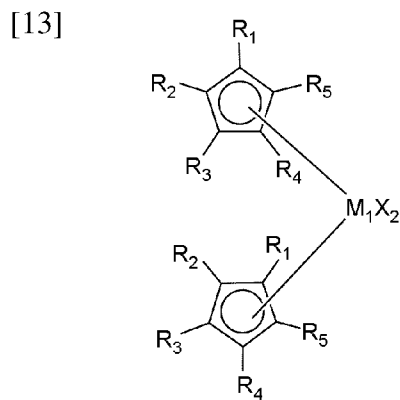
과제 해결 수단

[9] 본 발명의 일 구현예에 따라서, 아래 화학식 1로 표시되는 적어도 1종의 제1 전이금속 화합물; 및 아래 화학식 2로 표시되는 화합물과 아래 화학식 3으로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 적어도 1종의 제2 전이금속 화합물을 포함하는 혼성 촉매의 존재하에 70~90°C의 중합온도에서 올레핀계 단량체를 중합하여 올레핀계 중합체를 얻는 단계를 포함하되, 올레핀계 중합체의 (1) 밀도가 0.915~0.935 g/cm³; (2) 190°C에서 2.16 kg 하중으로 측정되는 용융지수(MI_{2.16})가 0.5~1.5 g/10분이고; (3) 190°C에서 21.6 kg의 하중으로 측정되는 용융지수(MI_{21.6})와 2.16 kg 하중으로 측정되는 용융지수(MI_{2.16})의 비(melt flow ratio; MFR)가 아래 수학식 1을 만족하는 올레핀계 중합체의 제조방법이 제공된다.

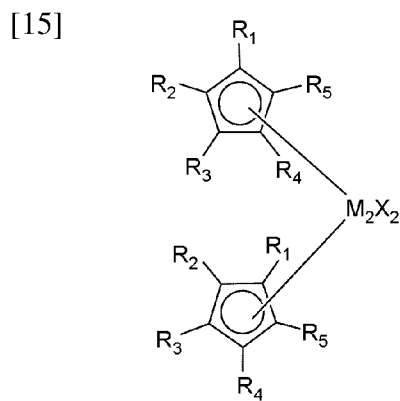
[10] [수학식 1]

$$[11] \quad -0.4T + 53.7 < MFR < -0.4T + 55.7$$

[12] [화학식 1]

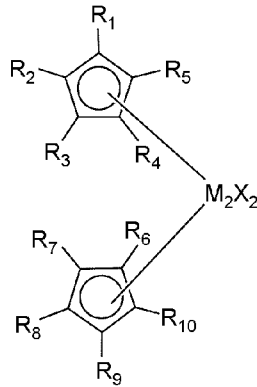


[14] [화학식 2]



[16] [화학식 3]

[17]



[18]

위 수화식에서 MFR은 용융지수의 비이고, T는 중합온도(°C)이며,

[19]

위 화학식에서 M₁과 M₂는 서로 다르면서 각각 독립적으로 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고,

[20]

X는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, 또는 C₆₋₂₀ 아릴아미도이고,

[21]

R₁ 내지 R₁₀은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C₃₋₂₀ 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 실릴이되, R₁ 내지 R₁₀은 각각 독립적으로 인접한기가 연결되어 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화 C₄₋₂₀ 고리를 형성할 수 있다.

[22]

본 발명의 구체예에서, M₁과 M₂는 서로 다르면서 각각 지르코늄 또는 하프늄이고, X는 각각 할로젠 또는 C₁₋₂₀ 알킬이고, R₁ 내지 R₁₀은 각각 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 또는 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴일 수 있다.

[23]

본 발명의 바람직한 구체예에서, M₁이 하프늄이고, M₂가 지르코늄이고, X가 염소 또는 메틸일 수 있다.

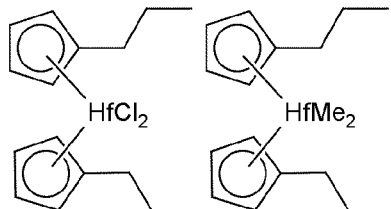
[24]

본 발명의 바람직한 구체예에서, 제1 전이금속 화합물이 아래 화학식 1-1 및 1-2로 표시되는 전이금속 화합물 중 적어도 하나이고, 제2 전이금속 화합물이 아래 화학식 2-1, 2-2 및 3-1로 표시되는 전이금속 화합물 중 적어도 하나일 수 있다.

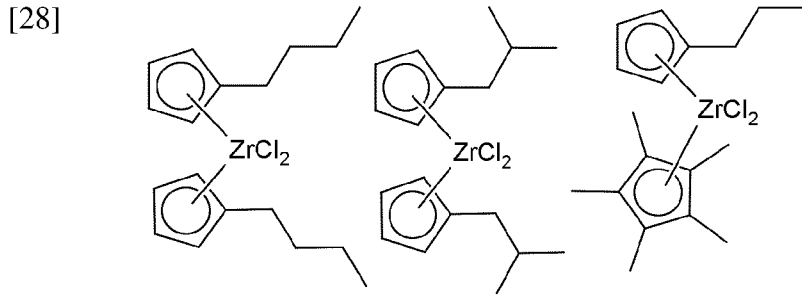
[25]

[화학식 1-1] [화학식 1-2]

[26]



[27] [화학식 2-1] [화학식 2-2] [화학식 3-1]



[29] 위 화학식에서, Me는 메틸기이다.

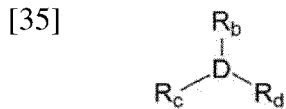
[30] 본 발명의 구체예에서, 제1 전이금속 화합물 대 제2 전이금속 화합물의 몰 비가 100:1~1:100의 범위이다.

[31] 본 발명의 구체예에서, 위 촉매가 아래 화학식 4로 표현되는 화합물, 화학식 5로 표현되는 화합물 및 화학식 6으로 표현되는 화합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 조촉매 화합물을 더 포함할 수 있다.

[32] [화학식 4]



[34] [화학식 5]



[36] [화학식 6]

[37] [L-H]⁺[Z(A)₄]⁻ 또는 [L]⁺[Z(A)₄]⁻

[38] 위 화학식 4에서, n은 2 이상의 정수이고, R_a는 할로젠 원자, C₁₋₂₀ 탄화수소기 또는 할로젠으로 치환된 C₁₋₂₀ 탄화수소기이고,

[39] 위 화학식 5에서, D는 알루미늄(Al) 또는 보론(B)이고, R_b, R_c 및 R_d는 각각 독립적으로 할로젠 원자, C₁₋₂₀ 탄화수소기, 할로젠으로 치환된 C₁₋₂₀ 탄화수소기 또는 C₁₋₂₀ 알콕시기이며,

[40] 위 화학식 6에서, L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, [L-H]⁺ 및 [L]⁺는 브뢴스테드 산이며, Z는 13족 원소이고, A는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴기이거나 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬기이다.

[41] 본 발명의 구체예에서, 위 촉매가 전이금속 화합물, 조촉매 화합물 또는 둘 다를 담지하는 담체를 더 포함할 수 있다.

[42] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 위 담체는 실리카, 알루미나 및 마그네시아로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[43] 여기서, 담체에 담지되는 전이금속 화합물의 총량이 담체 1g을 기준으로 0.001~1 mmole이고, 담체에 담지되는 조촉매 화합물의 총량이 담체 1g을 기준으로 2~15 mmole이다.

- [44] 본 발명의 구체예에서, 올레핀계 중합체가 올레핀계 단량체와 올레핀계 공단량체의 공중합체이다. 구체적으로, 올레핀계 단량체가 에틸렌이고, 올레핀계 공단량체가 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센 및 1-헥사데센으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 바람직하게는, 올레핀계 중합체는 올레핀계 단량체가 에틸렌이고 올레핀계 공단량체가 1-헥센인 선형 저밀도 폴리에틸렌이다.
- [45] 본 발명의 구체예에서, 올레핀계 단량체의 중합이 기상 중합으로 수행될 수 있으며, 구체적으로 올레핀계 단량체의 중합이 기상 유동층 반응기 내에서 수행될 수 있다.
- [46] 본 발명의 일 구현예에 따라서, 위 제조방법에 의해 제조되며, (1) 밀도가 $0.915\sim 0.935\text{ g/cm}^3$; 및 (2) 190°C 에서 2.16 kg 하중으로 측정되는 용융지수(MI_{2.16})가 $0.5\sim 1.5\text{ g/10분}$ 인 올레핀계 중합체가 제공된다.
- [47] 본 발명의 구체예에서, 올레핀계 중합체가 (1) $0.915\sim 0.925\text{ g/cm}^3$ 의 밀도; 및 (2) 190°C 에서 2.16 kg 하중으로 측정 시 $0.8\sim 1.2\text{ g/10분}$ 의 용융지수를 가질 수 있다.
- [48] 본 발명의 구체예에서, 올레핀계 중합체는 이로부터 제조되는 필름이 두께 $50\ \mu\text{m}$ 기준으로 ASTM D1709에 따라 측정 시 낙하충격강도(단위: g)가 아래 수학적 식 2를 만족할 수 있다.
- [49] [수학적 식 2]
- [50] $-1.8T^2 + 275T - 9830 < \text{낙하충격강도} < -1.8T^2 + 275T - 9730$
- [51] 위 수학적 식에서 T는 중합온도($^\circ\text{C}$)이다.

발명의 효과

- [52] 본 발명의 구현예에 따른 올레핀계 중합체의 제조방법은 중합온도에 따라 올레핀계 중합체의 가공성을 조절할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [53] 도 1은 본 발명의 구현예에 따른 올레핀계 중합체의 제조방법에서 중합온도에 따른 MFR의 변화를 나타내는 그래프이다.
- [54] 도 2는 본 발명의 구현예에 따른 올레핀계 중합체의 제조방법에서 중합온도에 따른 낙하충격강도의 변화를 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [55] 이하, 본 발명에 관하여 보다 상세하게 설명한다.
- [56] 올레핀계 중합체의 제조방법
- [57] 본 발명의 일 구현예에 따라서, 아래 화학식 1로 표시되는 적어도 1종의 제1 전이금속 화합물; 및 아래 화학식 2로 표시되는 화합물과 아래 화학식 3으로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 적어도 1종의 제2 전이금속 화합물을 포함하는 혼성 촉매의 존재하에 $70\sim 90^\circ\text{C}$ 의 중합온도에서 올레핀계 단량체를 중합하여 올레핀계 중합체를 얻는 단계를 포함하되, 올레핀계 중합체의 (1)

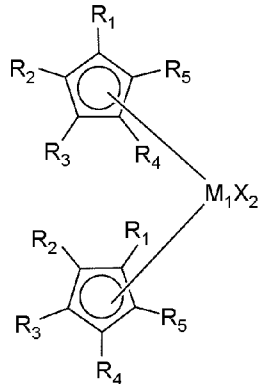
밀도가 0.915~0.935 g/cm³; (2) 190°C에서 2.16 kg 하중으로 측정되는 용융지수(MI_{2.16})가 0.5~1.5 g/10분이고; (3) 190°C에서 21.6 kg의 하중으로 측정되는 용융지수(MI_{21.6})와 2.16 kg 하중으로 측정되는 용융지수(MI_{2.16})의 비(melt flow ratio; MFR)가 아래 수학적 식 1을 만족하는 올레핀계 중합체의 제조방법이 제공된다.

[58] [수학적 식 1]

[59] $-0.4T + 53.7 < MFR < -0.4T + 55.7$

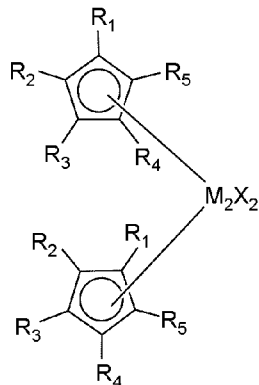
[60] [화학식 1]

[61]



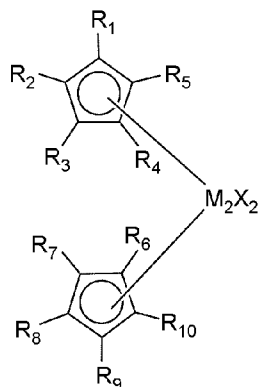
[62] [화학식 2]

[63]



[64] [화학식 3]

[65]



[66] 위 수학적식에서 MFR은 용융지수의 비이고, T는 중합온도(°C)이다.

[67] 위 화학식 1 내지 화학식 3에서, M₁과 M₂는 서로 다르면서 각각 독립적으로

티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이다. 구체적으로, M_1 과 M_2 는 서로 다르면서 각각 지르코늄 또는 하프늄일 수 있다. 바람직하게는, M_1 이 하프늄이고, M_2 가 지르코늄일 수 있다.

[68] X는 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{1-20} 알킬 C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알킬아미도, 또는 C_{6-20} 아릴아미도이다. 구체적으로, X는 각각 할로젠 또는 C_{1-20} 알킬일 수 있다. 바람직하게는, X가 염소 또는 메틸일 수 있다.

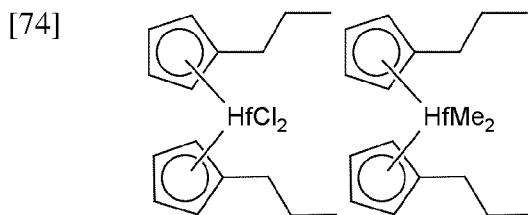
[69] R_1 내지 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이되, 여기서 R_1 내지 R_{10} 은 각각 독립적으로 인접한기가 연결되어 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화 C_{4-20} 고리를 형성할 수 있다. 구체적으로, R_1 내지 R_{10} 이 각각 수소, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 또는 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴일 수 있다.

[70] 본 발명의 구체예에서, M_1 과 M_2 가 서로 다르면서 각각 지르코늄 또는 하프늄이고, X가 각각 할로젠 또는 C_{1-20} 알킬이고, R_1 내지 R_{10} 이 각각 수소, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 또는 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴일 수 있다.

[71] 본 발명의 바람직한 구체예에서, M_1 이 하프늄이고, M_2 가 지르코늄이고, X가 염소 또는 메틸일 수 있다.

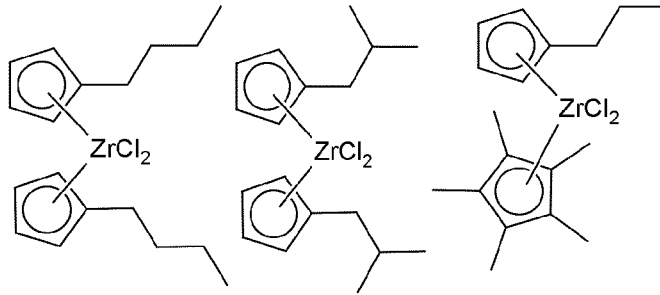
[72] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 제1 전이금속 화합물이 아래 화학식 1-1 및 1-2로 표시되는 전이금속 화합물 중 적어도 하나이고, 제2 전이금속 화합물이 아래 화학식 2-1, 2-2 및 3-1로 표시되는 전이금속 화합물 중 적어도 하나일 수 있다.

[73] [화학식 1-1] [화학식 1-2]



[75] [화학식 2-1] [화학식 2-2] [화학식 3-1]

[76]



[77]

위 화학식에서, Me는 메틸기이다.

[78]

본 발명의 구체예에서, 제1 전이금속 화합물 대 제2 전이금속 화합물의 몰 비가 100:1~1:100의 범위이다. 바람직하게는, 제1 전이금속 화합물 대 제2 전이금속 화합물의 몰 비가 50:1~1:50의 범위이다. 보다 바람직하게는, 제1 전이금속 화합물 대 제2 전이금속 화합물의 몰 비가 10:1~1:10의 범위이다.

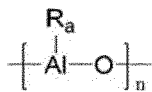
[79]

본 발명의 구체예에서, 위 촉매가 아래 화학식 4로 표현되는 화합물, 화학식 5로 표현되는 화합물 및 화학식 6으로 표현되는 화합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 조촉매 화합물을 더 포함할 수 있다.

[80]

[화학식 4]

[81]



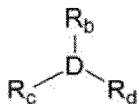
[82]

위 화학식 4에서, n은 2 이상의 정수이고, R_a는 할로젠 원자, C₁₋₂₀ 탄화수소 또는 할로젠으로 치환된 C₁₋₂₀ 탄화수소일 수 있다. 구체적으로, R_a는 메틸, 에틸, n-부틸 또는 이소부틸일 수 있다.

[83]

[화학식 5]

[84]



[85]

위 화학식 5에서, D는 알루미늄(Al) 또는 보론(B)이고, R_b, R_c 및 R_d는 각각 독립적으로 할로젠 원자, C₁₋₂₀ 탄화수소기, 할로젠으로 치환된 C₁₋₂₀ 탄화수소기 또는 C₁₋₂₀ 알콕시기이다. 구체적으로, D가 알루미늄(Al)일 때, R_b, R_c 및 R_d는 각각 독립적으로 메틸 또는 이소부틸일 수 있고, D가 보론(B)일 때, R_b, R_c 및 R_d는 각각 펜타플루오로페닐일 수 있다.

[86]

[화학식 6]

[87]

[L-H]⁺[Z(A)₄]⁻ 또는 [L]⁺[Z(A)₄]⁻

[88]

위 화학식 6에서, L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, [L-H]⁺ 및 [L]⁺는 브뢴스테드 산이며, Z는 13족 원소이고, A는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴기이거나 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬기이다. 구체적으로, [L-H]⁺는 디메틸아닐리늄 양이온일 수 있고, [Z(A)₄]⁻는 [B(C₆F₅)₄]⁻일 수 있으며, [L]⁺는 [(C₆H₅)₃C]⁺일 수 있다.

[89]

구체적으로, 위 화학식 4로 표시되는 화합물의 예로는 메틸알루미늄산,

에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등을 들 수 있으며, 메틸알루미늄옥산이 바람직하나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[90] 위 화학식 5로 표시되는 화합물의 예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리아이소프로필알루미늄, 트리-*s*-부틸알루미늄, 트리아이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-*p*-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등을 들 수 있으며, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄 및 트리아이소부틸알루미늄이 바람직하나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[91] 위 화학식 6으로 표시되는 화합물의 예로는 트리에틸암모늄테트라페닐보론, 트리부틸암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라페닐보론, 트리프로필암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라(*p*-톨릴)보론, 트리메틸암모늄테트라(*o,p*-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론, 트리메틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라펜타플로로페닐보론, N,N-디에틸아닐리늄테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리늄테트라펜타플로로페닐보론, 디에틸암모늄테트라펜타플로로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리메틸포스포늄테트라페닐보론, 트리에틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리부틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(*p*-톨릴)알루미늄, 트리프로필암모늄테트라(*p*-톨릴)알루미늄, 트리에틸암모늄테트라(*o,p*-디메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄테트라펜타플로로페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리늄테트라페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리늄테트라펜타플로로페닐알루미늄, 디에틸암모늄테트라펜타테트라페닐알루미늄, 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모늄테트라(*p*-톨릴)보론, 트리에틸암모늄테트라(*o,p*-디메틸페닐)보론, 트리페닐카보늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론, 트리페닐카보늄테트라펜타플로로페닐보론 등을 들 수 있다.

[92] 본 발명의 구체예에서, 위 촉매가 전이금속 화합물, 조촉매 화합물 또는 둘 다를 담지하는 담체를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 담체가 전이금속 화합물과

조촉매 화합물을 모두 담지할 수 있다.

- [93] 이때, 담체는 표면에 히드록시기를 함유하는 물질을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 건조되어 표면에 수분이 제거된, 반응성이 큰 히드록시기와 실록산기를 갖는 물질이 사용될 수 있다. 예컨대, 담체는 실리카, 알루미늄 및 마그네시아로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 구체적으로, 고온에서 건조된 실리카, 실리카-알루미늄, 및 실리카-마그네시아 등이 담체로서 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. 또한, 이들은 탄소, 제올라이트, 염화 마그네슘 등을 포함할 수도 있다. 다만, 담체가 이들로 제한되는 것은 아니며, 전이금속 화합물과 조촉매 화합물을 담지할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않는다.
- [94] 담체는 평균 입도가 10~250 μm 일 수 있으며, 바람직하게는 평균 입도가 10~150 μm 일 수 있고, 보다 바람직하게는 20~100 μm 일 수 있다.
- [95] 담체의 미세기공 부피는 0.1~10 cc/g일 수 있으며, 바람직하게는 0.5~5 cc/g일 수 있고, 보다 바람직하게는 1.0~3.0 cc/g일 수 있다.
- [96] 담체의 비표면적은 1~1,000 m^2/g 일 수 있으며, 바람직하게는 100~800 m^2/g 일 수 있고, 보다 바람직하게는 200~600 m^2/g 일 수 있다.
- [97] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 담체가 실리카일 수 있다. 이때, 실리카는 건조 온도가 200~900°C일 수 있다. 건조 온도는 바람직하게는 300~800°C, 보다 바람직하게는 400~700°C일 수 있다. 건조 온도가 200°C 미만일 경우에는 수분이 너무 많아서 표면의 수분과 조촉매 화합물이 반응하게 되고, 900°C를 초과하게 되면 담체의 구조가 붕괴될 수 있다.
- [98] 건조된 실리카 내의 히드록시기의 농도는 0.1~5 mmole/g일 수 있으며, 바람직하게는 0.7~4 mmole/g일 수 있고, 보다 바람직하게는 1.0~2 mmole/g일 수 있다. 히드록시기의 농도가 0.1 mmole/g 미만이면 제1 조촉매 화합물의 담지량이 낮아지며, 5 mmole/g을 초과하면 촉매 성분이 불활성화되는 문제점이 발생할 수 있다.
- [99] 담체에 담지되는 전이금속 화합물의 총량은 담체 1 g을 기준으로 0.001~1 mmole일 수 있다. 전이금속 화합물과 담체의 비가 위 범위를 만족하면, 적절한 담지 촉매 활성을 나타내어 촉매의 활성 유지 및 경제성 측면에서 유리하다.
- [100] 담체에 담지되는 조촉매 화합물의 총량은 담체 1 g을 기준으로 2~15 mmole일 수 있다. 조촉매 화합물과 담체의 비가 위 범위를 만족하면, 촉매의 활성 유지 및 경제성 측면에서 유리하다.
- [101] 담체는 1종 또는 2종 이상이 사용될 수 있다. 예를 들어, 1종의 담체에 전이금속 화합물과 조촉매 화합물이 모두 담지될 수도 있고, 2종 이상의 담체에 전이금속 화합물과 조촉매 화합물이 각각 담지될 수도 있다. 또한, 전이금속 화합물과 조촉매 화합물 중 하나만이 담체에 담지될 수도 있다.
- [102] 올레핀 중합용 촉매에 사용될 수 있는 전이금속 화합물 및/또는 조촉매

화합물을 담지하는 방법으로서, 물리적 흡착 방법 또는 화학적 흡착 방법이 사용될 수 있다.

- [103] 예를 들어, 물리적 흡착 방법은 전이금속 화합물이 용해된 용액을 담체에 접촉시킨 후 건조하는 방법, 전이금속 화합물과 조촉매 화합물이 용해된 용액을 담체에 접촉시킨 후 건조하는 방법, 또는 전이금속 화합물이 용해된 용액을 담체에 접촉시킨 후 건조하여 전이금속 화합물이 담지된 담체를 제조하고, 이와 별개로 조촉매 화합물이 용해된 용액을 담체에 접촉시킨 후 건조하여 조촉매 화합물이 담지된 담체를 제조한 후, 이들을 혼합하는 방법 등일 수 있다.
- [104] 화학적 흡착 방법은 담체의 표면에 조촉매 화합물을 먼저 담지시킨 후, 조촉매 화합물에 전이금속 화합물을 담지시키는 방법, 또는 담체의 표면의 작용기(예를 들어, 실리카의 경우 실리카 표면의 히드록시기(-OH))와 촉매 화합물을 공유결합시키는 방법 등일 수 있다.
- [105] 본 발명의 구체예에서, 올레핀계 중합체는, 예를 들어 자유 라디칼(free radical), 양이온(cationic), 배위(coordination), 축합(condensation), 첨가(addition) 등의 중합반응에 의해 중합될 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다.
- [106] 본 발명의 일 실시예로서, 올레핀계 중합체는 기상 중합법, 용액 중합법 또는 슬러리 중합법 등으로 제조될 수 있다. 바람직하게는, 올레핀계 단량체의 중합이 기상 중합으로 수행될 수 있으며, 구체적으로 올레핀계 단량체의 중합이 기상 유동층 반응기 내에서 수행될 수 있다.
- [107] 올레핀계 중합체가 용액 중합법 또는 슬러리 중합법으로 제조되는 경우, 사용될 수 있는 용매의 예로서, 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸 및 이들의 이성질체와 같은 C_{5-12} 지방족 탄화수소 용매; 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매; 디클로로메탄, 클로로벤젠과 같은 염소 원자로 치환된 탄화수소 용매; 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다.
- [108] 올레핀계 중합체
- [109] 본 발명의 구체예에 따라서, 위 제조방법에 의해 제조되며, (1) 밀도가 0.915~0.935 g/cm³; 및 (2) 190°C에서 2.16 kg 하중으로 측정되는 용융지수(MI_{2.16})가 0.5~1.5 g/10분인 올레핀계 중합체가 제공된다.
- [110] 본 발명의 구체예에서, 올레핀계 중합체는 밀도가 0.915~0.935 g/cm³이다. 바람직하게는, 올레핀계 중합체의 밀도가 0.915~0.925 g/cm³일 수 있다.
- [111] 본 발명의 구체예에서, 올레핀계 중합체는 190°C에서 2.16 kg 하중으로 측정되는 용융지수(MI_{2.16})가 0.5~1.5 g/10분이다. 바람직하게는, 190°C에서 2.16 kg 하중으로 측정되는 올레핀계 중합체의 용융지수가 0.8~1.2 g/10분일 수 있다.
- [112] 본 발명의 구체예에서, 올레핀계 중합체는 올레핀계 단량체의 단독 중합체(homopolymer) 또는 올레핀계 단량체와 공단량체의 공중합체(copolymer)일 수 있다. 바람직하게는, 올레핀계 중합체가 올레핀계 단량체와 올레핀계 공단량체의 공중합체이다.
- [113] 여기서, 올레핀계 단량체는 C_{2-20} 알파-올레핀(α -olefin), C_{1-20} 디올레핀(diolefin),

C₃₋₂₀ 사이클로올레핀(cycloolefin) 및 C₃₋₂₀ 사이클로디올레핀(cyclodiolefin)으로 구성되는 균으로부터 선택되는 적어도 하나이다.

[114] 예를 들어, 올레핀계 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 또는 1-헥사데센 등일 수 있고, 올레핀계 중합체는 위에서 예시된 올레핀계 단량체를 1종만 포함하는 단독 중합체이거나 2종 이상 포함하는 공중합체일 수 있다.

[115] 예시적인 실시예에서, 올레핀계 중합체는 에틸렌과 C₃₋₂₀ 알파-올레핀이 공중합된 공중합체일 수 있다. 바람직하게는, 올레핀계 중합체가 올레핀계 단량체가 에틸렌이고 올레핀계 공단량체가 1-헥센인 선형 저밀도 폴리에틸렌일 수 있다.

[116] 이 경우, 에틸렌의 함량은 55~99.9 중량%인 것이 바람직하고, 90~99.9 중량%인 것이 더욱 바람직하다. 알파-올레핀계 공단량체의 함량은 0.1~45 중량%가 바람직하고, 0.1~10 중량%인 것이 더욱 바람직하다.

[117] 본 발명의 구체예에서, 올레핀계 중합체는 이로부터 제조되는 필름이 두께 50 μm 기준으로 ASTM D1709에 따라 측정 시 낙하충격강도(단위: g)가 아래 수학적 식 2를 만족할 수 있다.

[118] [수학적 식 2]

[119] $-1.8T^2 + 275T - 9830 < \text{낙하충격강도} < -1.8T^2 + 275T - 9730$

[120] 위 수학적 식에서 T는 중합온도(°C)이다.

[121] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀계 중합체는 중합온도에 따라서 그 가공성 및 분자량 분포를 조절할 수 있기 때문에, 이로부터 제조되는 필름도 중합온도에 따라 그 낙하충격강도를 조절할 수 있는 것으로 이해된다.

[122] 본 발명의 구체예에서, 올레핀계 중합체 필름은 스트레치 필름, 오버랩 필름, 라미네이션, 사일리지 랩, 농업용 필름 등으로 효과적으로 사용될 수 있다.

[123] 본 발명의 구체예에서, 본 발명의 구체예에 따른 올레핀계 중합체로부터 필름을 성형하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에 공지된 성형 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상술한 올레핀계 중합체를 블로운 필름 성형, 압출 성형, 캐스팅 성형 등의 통상적인 방법으로 가공하여 올레핀계 중합체 필름을 제조할 수 있다. 이 중에서 블로운 필름 성형이 가장 바람직하다.

발명의 실시를 위한 형태

[124] 실시예

[125] 제조예

[126] 화학식 1-2의 전이금속 화합물(dimethylbis(n-propylcyclopentadienyl) hafnium dichloride)과 화학식 3-1의 전이금속 화합물((pentamethylcyclopentadienyl)(n-propylcyclopentadienyl) zirconium dichloride)은 MCN에서 구매하여, 추가 정제 과정 없이 사용하였다.

[127] 제조예 1

[128] 화학식 1-2의 전이금속 화합물 4.07 g과 화학식 3-1의 전이금속 화합물 1.68 g에 메틸알루미늄옥산의 10% 톨루엔 용액 892 g을 투입하여 상온에서 1시간 교반하였다. 반응이 끝난 용액을 200 g의 실리카(XPO-2402)에 투입하고, 추가로 1.5 리터의 톨루엔을 넣어 70°C에서 2시간 교반하였다. 담지가 끝난 촉매를 500 ml의 톨루엔을 이용하여 3회 세척하고, 60°C 진공에서 밤새 건조시켜 분말 형태의 담지 촉매 280 g을 얻었다.

[129] 실시에 1~3

[130] 연속식 기상 유동층 반응기를 이용하여 제조예 1에서 얻어진 담지 촉매의 존재하에 에틸렌/1-헥센 공중합체를 제조하였다. 반응기의 에틸렌 분압을 약 15 kg/cm²로 유지하였고, 중합 온도를 아래 표 1에 나타낸 바와 같이 유지하였다.

[131] 위 실시예의 중합 조건을 아래 표 1에 나타내었다.

[132] [표1]

	실시에 1	실시에 2	실시에 3
중합온도(°C)	75	80	85
촉매 주입량(g/h)	2.3	2.1	2.1
수소 주입량(g/h)	2.22	2.13	2.19
1-헥센 주입량(kg/h)	1.57	1.54	1.49
수소/에틸렌 농도(%) 비	0.048	0.049	0.047
1-헥센/에틸렌 농도(%) 비	1.31	1.39	1.30
시간당 생산량(kg/h)	6.20	6.22	7.10

[133] 비교예 1~3

[134] 비교를 위해 한화솔루션의 선형 저밀도 폴리에틸렌 M1810HN을 실시예 1~3과 같은 중합조건에서 각각 제조하였다.

[135] 시험예

[136] 위 실시예의 올레핀계 중합체의 물성을 아래와 같은 방법 및 기준에 따라서 측정하였다. 그 결과를 아래 표 2 및 도 1과 2에 나타내었다.

[137] (1) 밀도(density)

[138] ASTM D1505에 의거하여 측정하였다.

[139] (2) 용융지수(melt index) 및 용융지수비(melt flow ratio; MFR)

[140] ASTM D 1238에 의거하여 190°C에서 21.6 kg의 하중과 2.16 kg의 하중으로 각각 용융지수를 측정하고, 그 비(MI_{21.6}/MI_{2.16})를 구하였다.

[141] (3) 낙하 충격 강도

[142] 실시예와 비교예의 각각의 수지를 40 mm 블로운 필름 압출기(40 mm Φ 스크류, 75 mm Φ 다이, 2 mm 다이 갭)를 통하여 50 μm 두께의 필름으로 제조하였다. 이때,

압출 조건은 C1/C2/C3/A/D1/D2=160/165/170/175/180/180°C, 스크류 속도 60 rpm, 블로우-업 비(blow-up ratio; BUR) 2로 고정하였다.

[143] 제조된 필름의 낙하충격강도는 50 μ m 두께의 필름을 고정한 후, 지름 38.10 \pm 0.13 mm의 추를 0.66 \pm 0.01 m의 높이에서 낙하시키는 ASTM D1709(B)방법에 따라 측정하였다.

[144] [표2]

	단위	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
밀도	g/cm ³	0.9181	0.9179	0.9182	0.9180	0.9183	0.9181
MI _{2.16}	g/10분	1.01	1.03	0.98	1.01	1.00	1.03
MI _{21.6}	g/10분	25.3	23.4	20.6	16.3	15.9	16.5
MFR	-	25.0	22.7	21.0	16.1	15.9	16.0
낙하충격강도	g	720	700	590	430	440	430

산업상 이용가능성

[145] 위 표 2 및 도 1과 2로부터 확인되는 바와 같이, 본 발명의 구현예에 따른 올레핀계 중합체의 제조방법은 중합온도에 따라 이를 이용하여 제조되는 올레핀계 중합체의 가공성을 조절할 수 있다. 또한, 본 발명의 구현예에 따른 올레핀계 중합체의 제조방법은 중합온도에 따라 최종적으로 얻어지는 필름의 낙하충격강도도 조절할 수 있다.

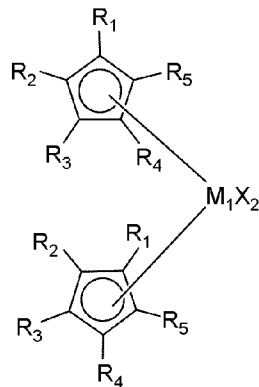
청구범위

[청구항 1] 아래 화학식 1로 표시되는 적어도 1종의 제1 전이금속 화합물; 및 아래 화학식 2로 표시되는 화합물과 아래 화학식 3으로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 적어도 1종의 제2 전이금속 화합물을 포함하는 혼성 촉매의 존재하에 70~90°C의 중합온도에서 올레핀계 단량체를 중합하여 올레핀계 중합체를 얻는 단계를 포함하되, 올레핀계 중합체의 (1) 밀도가 0.915~0.935 g/cm³; (2) 190°C에서 2.16 kg 하중으로 측정되는 용융지수(MI_{2.16})가 0.5~1.5 g/10분이고; (3) 190°C에서 21.6 kg의 하중으로 측정되는 용융지수(MI_{21.6})와 2.16 kg 하중으로 측정되는 용융지수(MI_{2.16})의 비(melt flow ratio; MFR)가 아래 수학적 식 1을 만족하는 올레핀계 중합체의 제조방법:

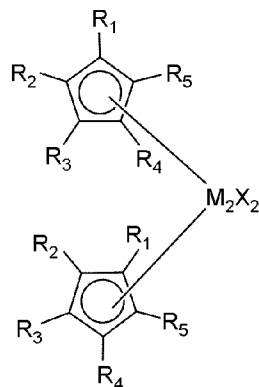
[수학적 식 1]

$$-0.4T + 53.7 < \text{MFR} < -0.4T + 55.7$$

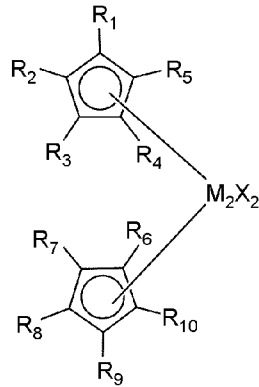
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



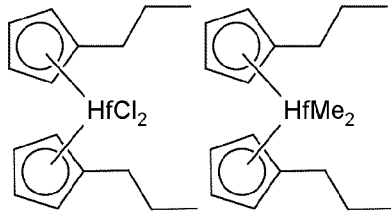
위 수학적식에서 MFR은 용융지수의 비이고, T는 중합온도(°C)이며,
 위 화학식에서 M₁과 M₂는 서로 다르면서 각각 독립적으로 티타늄(Ti),
 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고,
 X는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀
 아릴, C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, 또는 C₆₋₂₀
 아릴아미도이고,
 R₁ 내지 R₁₀은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환
 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는
 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬,
 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C₃₋₂₀
 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C
₆₋₂₀ 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬리덴, 또는 치환 또는
 비치환된 C₁₋₂₀ 실릴이되, R₁ 내지 R₁₀은 각각 독립적으로 인접한 기가
 연결되어 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화 C₄₋₂₀ 고리를 형성할 수
 있다.

[청구항 2] 제1항에 있어서, M₁과 M₂는 서로 다르면서 각각 지르코늄 또는
 하프늄이고, X는 각각 할로젠 또는 C₁₋₂₀ 알킬이고, R₁ 내지 R₁₀은 각각
 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐,
 또는 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴인 올레핀계 중합체의 제조방법.

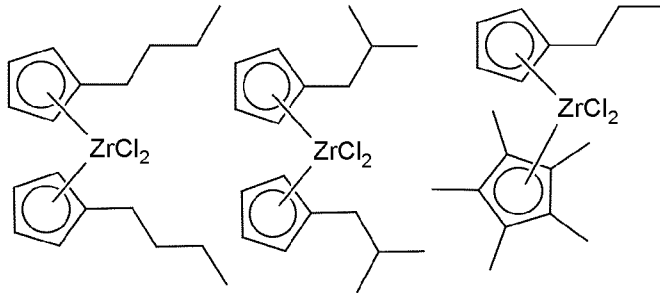
[청구항 3] 제2항에 있어서, M₁이 하프늄이고, M₂가 지르코늄이고, X가 염소 또는
 메틸인 올레핀계 중합체의 제조방법.

[청구항 4] 제1항에 있어서, 제1 전이금속 화합물이 아래 화학식 1-1 및 1-2로
 표시되는 전이금속 화합물 중 적어도 하나이고, 제2 전이금속 화합물이
 아래 화학식 2-1, 2-2 및 3-1로 표시되는 전이금속 화합물 중 적어도
 하나인, 올레핀계 중합체의 제조방법:

[화학식 1-1] [화학식 1-2]



[화학식 2-1] [화학식 2-2] [화학식 3-1]

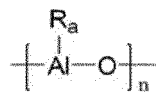


위 화학식에서, Me는 메틸기이다.

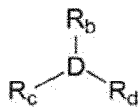
[청구항 5] 제1항에 있어서, 제1 전이금속 화합물 대 제2 전이금속 화합물의 몰 비가 100:1~1:100의 범위인, 올레핀계 중합체의 제조방법.

[청구항 6] 제1항에 있어서, 촉매가 아래 화학식 4로 표현되는 화합물, 화학식 5로 표현되는 화합물 및 화학식 6으로 표현되는 화합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 조촉매 화합물을 더 포함하는, 올레핀계 중합체의 제조방법:

[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]

[L-H]⁺[Z(A)₄]⁻ 또는 [L]⁺[Z(A)₄]⁻

위 화학식 4에서, n은 2 이상의 정수이고, R_a는 할로젠 원자, C₁₋₂₀ 탄화수소기 또는 할로젠으로 치환된 C₁₋₂₀ 탄화수소기이고,

위 화학식 5에서, D는 알루미늄(Al) 또는 보론(B)이고, R_b, R_c 및 R_d는 각각 독립적으로 할로젠 원자, C₁₋₂₀ 탄화수소기, 할로젠으로 치환된 C₁₋₂₀ 탄화수소기 또는 C₁₋₂₀ 알콕시기이며,

위 화학식 6에서, L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, [L-H]⁺ 및 [L]⁺는 브뢴스테드 산이며, Z는 13족 원소이고, A는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴기이거나 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬기이다.

[청구항 7] 제6항에 있어서, 촉매가 전이금속 화합물, 조촉매 화합물 또는 둘 다를

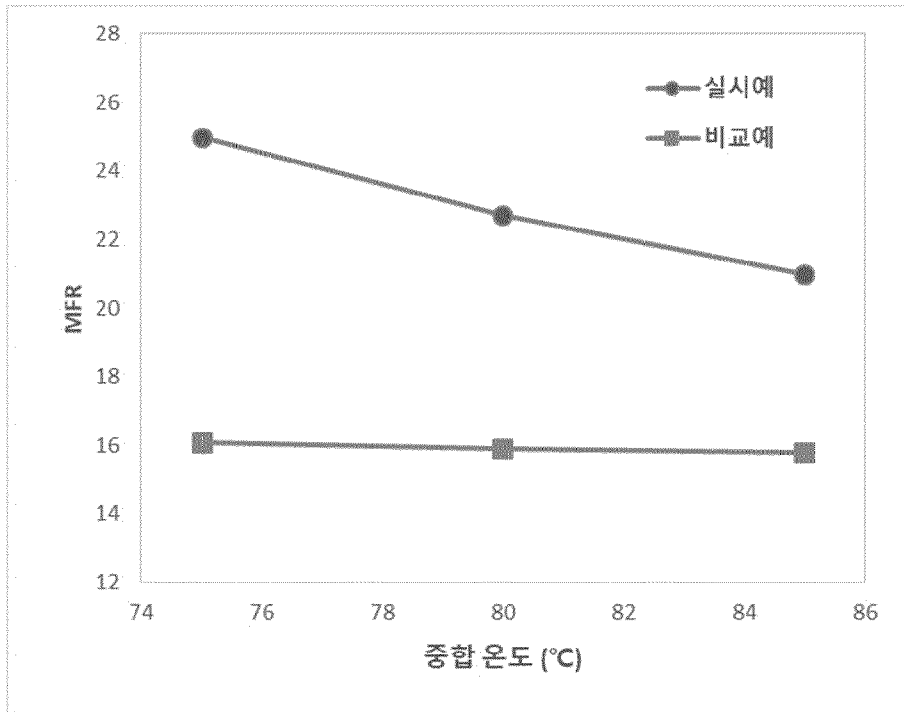
- 담지하는 담체를 더 포함하는, 올레핀계 중합체의 제조방법.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 담체가 실리카, 알루미늄 및 마그네시아로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 올레핀계 중합체의 제조방법.
- [청구항 9] 제7항에 있어서, 담체에 담지되는 전이금속 화합물의 총량이 담체 1 g을 기준으로 0.001~1 mmole이고, 담체에 담지되는 조촉매 화합물의 총량이 담체 1 g을 기준으로 2~15 mmole인, 올레핀계 중합체의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 올레핀계 중합체가 올레핀계 단량체와 올레핀계 공단량체의 공중합체인 올레핀계 중합체의 제조방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서, 올레핀계 단량체가 에틸렌이고, 올레핀계 공단량체가 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센 및 1-헥사데센으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상인 올레핀계 중합체의 제조방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서, 올레핀계 중합체가 올레핀계 단량체가 에틸렌이고 올레핀계 공단량체가 1-헥센인 선형 저밀도 폴리에틸렌인 올레핀계 중합체의 제조방법.
- [청구항 13] 제1항에 있어서, 올레핀계 단량체의 중합이 기상 중합으로 수행되는 올레핀계 중합체의 제조방법.
- [청구항 14] 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 올레핀계 중합체의 제조방법에 의해 제조되며, (1) 밀도가 0.915~0.935 g/cm³이고, (2) 190°C에서 2.16 kg 하중으로 측정되는 용융지수(MI_{2.16})가 0.5~1.5 g/10분인 올레핀계 중합체.
- [청구항 15] 제14항에 있어서, (1) 0.915~0.925 g/cm³의 밀도; (2) 190°C에서 2.16 kg 하중으로 측정 시 0.8~1.2 g/10분의 용융지수를 가지는 올레핀계 중합체.
- [청구항 16] 제14항에 있어서, 올레핀계 중합체로부터 제조되는 필름이 두께 50 μm 기준으로 ASTM D1709에 따라 측정 시 낙하충격강도(단위: g)가 아래 수학적 2를 만족하는 올레핀계 중합체:

[수학적식 2]

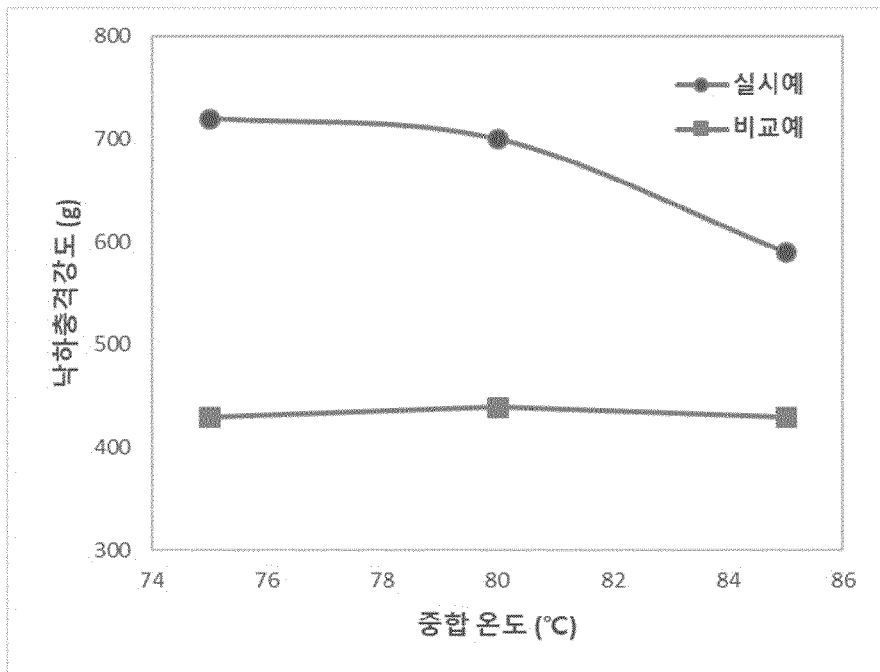
$$-1.8T^2 + 275T - 9830 < \text{낙하충격강도} < -1.8T^2 + 275T - 9730$$

위 수학적식에서 T는 중합온도(°C)이다.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/012879

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08F 210/16(2006.01)i; C08F 210/14(2006.01)i; C08F 4/659(2006.01)i; C08F 4/6592(2006.01)i; C08F 4/02(2006.01)i; C08F 2/34(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); C08F 10/02(2006.01); C08F 110/02(2006.01); C08F 210/02(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: 올레핀(olefin), 밀도(density), 용융지수(melt-index, MI), 용융지수비(melt index flow ratio), 혼성촉매(hybrid catalyst), 메탈로센(metallocene), 하프늄(hafnium, Hf), 지르코늄(zirconium, Zr), 낙하충격강도(drop impact strength)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005-0159300 A1 (JENSEN, M. D. et al.) 21 July 2005 (2005-07-21) See paragraphs [0044], [0154], [0266]-[0269], [0274], [0361]-[0363], [0376], [0377] and [0387]-[0388]; and claims 1, 11, 12, 18, 32, 34 and 36-38.	1-16
A	JP 2015-113282 A (KOEI CHEMICAL CO., LTD.) 22 June 2015 (2015-06-22) See paragraphs [0002] and [0042].	1-16
A	WO 2019-027585 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 07 February 2019 (2019-02-07) See claims 1-28.	1-16
A	US 2016-0362510 A1 (UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC) 15 December 2016 (2016-12-15) See paragraphs [0200]-[0214]; and claims 17, 20, 21, 23, 25-27, 30 and 32.	1-16
A	US 2002-0119890 A1 (WENZEL, T. T. et al.) 29 August 2002 (2002-08-29) See claims 1-35.	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 23 December 2022		Date of mailing of the international search report 26 December 2022
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/KR2022/012879

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012-033670 A1 (CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP) 15 March 2012 (2012-03-15) See claims 1-32.	1-16
.....		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/012879

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2005-0159300	A1	21 July 2005	AU	2005-206563	A1	04 August 2005
				AU	2005-206563	B2	16 December 2010
				AU	2010-246340	A1	09 December 2010
				AU	2010-246340	B2	26 July 2012
				BR	PI0507047	A	12 June 2007
				CA	2553993	A1	04 August 2005
				CA	2553993	C	14 June 2011
				CA	2736014	A1	04 August 2005
				CA	2736014	C	27 November 2012
				CN	100562532	C	25 November 2009
				CN	101475654	A	08 July 2009
				CN	101475654	B	02 January 2013
				CN	1930196	A	14 March 2007
				EG	26673	A	13 May 2014
				EP	1706437	A1	04 October 2006
				EP	1706437	B1	20 January 2016
				ES	2563165	T3	11 March 2016
				JP	2007-518871	A	12 July 2007
				JP	2011-140658	A	21 July 2011
				JP	2014-210937	A	13 November 2014
				JP	5623315	B2	12 November 2014
				JP	5952870	B2	13 July 2016
				MX	PA06008322	A	26 January 2007
				RU	2006129936	A	27 February 2008
				RU	2382793	C2	27 February 2010
				SG	134326	A1	29 August 2007
				US	2006-0229420	A1	12 October 2006
				US	7119153	B2	10 October 2006
				US	7572875	B2	11 August 2009
				WO	2005-070977	A1	04 August 2005
JP	2015-113282	A	22 June 2015	None			
WO	2019-027585	A1	07 February 2019	CN	111094366	A	01 May 2020
				CN	111108130	A	05 May 2020
				CN	111212857	A	29 May 2020
				CN	111491959	A	04 August 2020
				EP	3661975	A1	10 June 2020
				EP	3661975	B1	16 November 2022
				EP	3661981	A1	10 June 2020
				EP	3661984	A1	10 June 2020
				EP	3661984	B1	19 January 2022
				EP	3697822	A1	26 August 2020
				SG	11202000942	A	27 February 2020
				SG	11202000989	A	30 March 2020
				US	10844150	B2	24 November 2020
				US	10913808	B2	09 February 2021
				US	11046796	B2	29 June 2021
				US	11274196	B2	15 March 2022
				US	2019-0040167	A1	07 February 2019
				US	2019-0040168	A1	07 February 2019
				US	2020-0165366	A1	28 May 2020

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/012879

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
				US	2020-0231790	A1	23 July 2020
				WO	2019-027586	A1	07 February 2019
				WO	2019-027587	A1	07 February 2019
				WO	2019-027605	A1	07 February 2019
<hr/>							
US	2016-0362510	A1	15 December 2016	AU	2015-217386	A1	08 September 2016
				AU	2015-217386	B2	06 December 2018
				AU	2015-217387	A1	15 September 2016
				AU	2015-217387	B2	06 December 2018
				AU	2015-217388	A1	15 September 2016
				AU	2015-217388	B2	20 September 2018
				AU	2015-217390	A1	15 September 2016
				AU	2015-217390	B2	29 November 2018
				AU	2015-217391	A1	15 September 2016
				AU	2015-217391	B2	15 November 2018
				AU	2015-217391	B9	13 December 2018
				AU	2015-217393	A1	15 September 2016
				AU	2015-217393	B2	20 December 2018
				AU	2015-217394	A1	15 September 2016
				AU	2015-217394	B2	13 December 2018
				AU	2015-217400	A1	15 September 2016
				AU	2015-217400	B2	20 December 2018
				AU	2015-217402	A1	15 September 2016
				AU	2015-217402	A8	29 November 2018
				AU	2015-217402	B2	08 November 2018
				AU	2018-282274	A1	17 January 2019
				AU	2018-282274	B2	06 August 2020
				AU	2018-282375	A1	17 January 2019
				AU	2018-282375	B2	03 September 2020
				AU	2019-200925	A1	28 February 2019
				AU	2019-200925	B2	02 April 2020
				AU	2020-204208	A1	16 July 2020
				AU	2020-273299	A1	17 December 2020
				AU	2020-273299	B2	29 September 2022
				BR	112016018400	B1	08 June 2021
				BR	112016018402	B1	15 June 2021
				BR	112016018423	B1	22 June 2021
				BR	112016019310	A2	08 May 2018
				BR	112016019310	B1	02 August 2022
				BR	112016019324	A2	08 May 2018
				BR	112016019329	A2	08 May 2018
				BR	112016019334	A2	08 May 2018
				BR	112016019334	B1	09 March 2021
				BR	122020005071	B1	08 June 2021
				CA	2938740	A1	20 August 2015
				CA	2938740	C	21 June 2022
				CA	2938836	A1	20 August 2015
				CA	2938839	A1	20 August 2015
				CA	2938841	A1	20 August 2015
				CA	2938843	A1	20 August 2015
				CA	2938843	C	15 November 2022

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/012879

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		CA 2938846 A1	20 August 2015
		CA 2938846 C	12 July 2022
		CA 3155959 A1	20 August 2015
		CN 105980423 A	28 September 2016
		CN 105980423 B	25 March 2022
		CN 105980424 A	28 September 2016
		CN 105980424 B	21 May 2019
		CN 105992775 A	05 October 2016
		CN 105992775 B	25 October 2019
		CN 105992776 A	05 October 2016
		CN 105992776 B	21 May 2019
		CN 106029710 A	12 October 2016
		CN 106029710 B	30 August 2019
		CN 106029711 A	12 October 2016
		CN 106029711 B	10 May 2019
		CN 106029712 A	12 October 2016
		CN 106029712 B	21 May 2019
		CN 106034402 A	19 October 2016
		CN 106034402 B	31 May 2019
		CN 106062016 A	26 October 2016
		CN 106062016 B	08 October 2019
		CN 109535299 A	29 March 2019
		CN 109535299 B	28 June 2022
		CN 110330580 A	15 October 2019
		CN 110330581 A	15 October 2019
		CN 110330581 B	28 June 2022
		CN 110330582 A	15 October 2019
		CN 110330582 B	12 April 2022
		CN 110540612 A	06 December 2019
		CN 110540612 B	12 August 2022
		CN 114805656 A	29 July 2022
		EP 3105257 A2	21 December 2016
		EP 3105257 B1	21 October 2020
		EP 3105258 A1	21 December 2016
		EP 3105259 A2	21 December 2016
		EP 3105259 B1	11 November 2020
		EP 3105261 A1	21 December 2016
		EP 3105261 B1	12 October 2022
		EP 3105262 A1	21 December 2016
		EP 3105262 B1	30 March 2022
		EP 3105263 A1	21 December 2016
		EP 3105264 A1	21 December 2016
		EP 3105265 A1	21 December 2016
		EP 3105265 B1	02 June 2021
		EP 3105266 A1	21 December 2016
		EP 3105266 B1	25 March 2020
		EP 3660058 A1	03 June 2020
		EP 3663323 A1	10 June 2020
		EP 3677605 A1	08 July 2020
		EP 3778671 A1	17 February 2021

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/012879

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		EP 3805278 A1	14 April 2021
		EP 3816196 A2	05 May 2021
		EP 3816196 A3	14 July 2021
		EP 3819314 A2	12 May 2021
		EP 3819314 A3	21 July 2021
		EP 3943514 A1	26 January 2022
		EP 3998292 A1	18 May 2022
		EP 3998293 A1	18 May 2022
		ES 2786323 T3	09 October 2020
		ES 2836145 T3	24 June 2021
		ES 2858098 T3	29 September 2021
		ES 2918979 T3	21 July 2022
		JP 2017-505370 A	16 February 2017
		JP 2017-505371 A	16 February 2017
		JP 2017-505372 A	16 February 2017
		JP 2017-505374 A	16 February 2017
		JP 2017-505376 A	23 February 2017
		JP 2017-505846 A	02 March 2017
		JP 2017-506281 A	16 March 2017
		JP 2017-507017 A	30 March 2017
		JP 2017-508834 A	29 August 2019
		JP 2017505370 A	16 February 2017
		JP 2019-143160 A	26 September 2019
		JP 2019-163476 A	09 April 2020
		JP 2020-055811 A	11 June 2020
		JP 2020-090678 A	10 September 2020
		JP 2020-143296 A	04 March 2021
		JP 2021-036050 A	13 May 2021
		JP 2021-073360 A	13 May 2021
		JP 2021-073361 A	13 May 2021
		JP 2021-073362 A	15 July 2021
		JP 2021-102776 A	09 December 2021
		JP 2021-185225 A	05 June 2019
		JP 6527165 B2	05 June 2019
		JP 6532881 B2	19 June 2019
		JP 6538703 B2	03 July 2019
		JP 6613240 B2	27 November 2019
		JP 6709160 B2	10 June 2020
		JP 6833902 B2	24 February 2021
		JP 6836903 B2	03 March 2021
		JP 6861031 B2	21 April 2021
		JP 6970161 B2	24 November 2021
		JP 6970240 B2	24 November 2021
		JP 7108065 B2	27 July 2022
		KR 10-2016-0119801 A	14 October 2016
		KR 10-2016-0119817 A	14 October 2016
		KR 10-2016-0121540 A	19 October 2016
		KR 10-2016-0121541 A	19 October 2016
		KR 10-2016-0121542 A	19 October 2016
		KR 10-2016-0121543 A	19 October 2016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/012879

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		KR 10-2016-0122178 A	21 October 2016
		KR 10-2016-0123320 A	25 October 2016
		KR 10-2016-0124788 A	28 October 2016
		KR 10-2021-0054044 A	12 May 2021
		KR 10-2021-0106026 A	27 August 2021
		KR 10-2021-0129251 A	27 October 2021
		KR 10-2021-0135629 A	15 November 2021
		KR 10-2021-0137229 A	17 November 2021
		KR 10-2021-0148433 A	07 December 2021
		KR 10-2021-0158429 A	30 December 2021
		KR 10-2022-0000908 A	04 January 2022
		KR 10-2022-0043228 A	05 April 2022
		KR 10-2293490 B1	26 August 2021
		KR 10-2321784 B1	05 November 2021
		KR 10-2323279 B1	08 November 2021
		KR 10-2324441 B1	11 November 2021
		KR 10-2329464 B1	23 November 2021
		KR 10-2329477 B1	24 November 2021
		KR 10-2344094 B1	30 December 2021
		KR 10-2354757 B1	08 February 2022
		KR 10-2362120 B1	14 February 2022
		KR 10-2362123 B1	14 February 2022
		KR 10-2378586 B1	25 March 2022
		KR 10-2394133 B1	09 May 2022
		KR 10-2403962 B1	02 June 2022
		KR 10-2440033 B1	06 September 2022
		KR 10-2454826 B1	17 October 2022
		KR 10-2454827 B1	17 October 2022
		MX 2016010307 A	20 December 2016
		MX 2016010309 A	20 December 2016
		MX 2016010310 A	20 December 2016
		MX 2016010312 A	20 December 2016
		MX 2016010378 A	30 November 2016
		MX 2016010381 A	30 November 2016
		MX 2016010384 A	05 January 2017
		MX 2016010387 A	28 February 2017
		MX 2016010394 A	14 December 2016
		MY 181775 A	06 January 2021
		MY 186379 A	21 July 2021
		MY 189858 A	14 March 2022
		MY 189929 A	22 March 2022
		MY 192492 A	24 August 2022
		MY 192954 A	19 September 2022
		PH 12016501555 A1	14 September 2016
		PH 12016501556 A1	14 September 2016
		PH 12016501557 A1	14 September 2016
		PH 12016501558 A1	14 September 2016
		PH 12016501559 A1	14 September 2016
		PH 12016501559 B1	14 September 2016
		PH 12016501560 A1	14 September 2016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/012879

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		PH 12016501561 A1	14 September 2016
		PH 12016501562 A1	06 February 2017
		PH 12016501563 A1	06 February 2017
		RU 2016135513 A	06 March 2018
		RU 2016135513 A3	31 August 2018
		RU 2016135542 A	02 March 2018
		RU 2016135542 A3	28 September 2018
		RU 2016136092 A	15 March 2018
		RU 2016136092 A3	31 August 2018
		RU 2016136093 A	15 March 2018
		RU 2016136093 A3	28 September 2018
		RU 2016136183 A	15 March 2018
		RU 2016136183 A3	28 September 2018
		RU 2018141057 A	21 March 2019
		RU 2018141057 A3	03 September 2019
		RU 2670755 C2	25 October 2018
		RU 2670755 C9	17 December 2018
		RU 2670986 C2	29 October 2018
		RU 2674254 C1	06 December 2018
		RU 2689991 C1	30 May 2019
		RU 2691994 C2	19 June 2019
		RU 2693828 C2	05 July 2019
		RU 2697832 C1	21 August 2019
		RU 2725653 C1	03 July 2020
		RU 2727930 C1	27 July 2020
		RU 2734065 C2	12 October 2020
		RU 2734065 C9	26 November 2020
		RU 2767902 C1	22 March 2022
		SA 516371652 B1	13 June 2019
		SA 516371653 B1	09 October 2019
		SA 516371654 B1	14 August 2022
		SA 516371655 B1	31 August 2020
		SA 516371656 B1	02 February 2020
		SA 516371657 B1	30 October 2019
		SA 516371658 B1	10 December 2019
		SA 516371659 B1	06 September 2018
		SA 516371661 B1	03 November 2020
		SA 519401457 B1	16 March 2021
		US 10189923 B2	29 January 2019
		US 10239977 B2	26 March 2019
		US 10253121 B2	09 April 2019
		US 10308742 B2	04 June 2019
		US 10392456 B2	27 August 2019
		US 10421829 B2	24 September 2019
		US 10604606 B2	31 March 2020
		US 11034783 B2	15 June 2021
		US 11142598 B2	12 October 2021
		US 2016-0347874 A1	01 December 2016
		US 2016-0347886 A1	01 December 2016
		US 2016-0347888 A1	01 December 2016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/012879

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)	
		US 2016-0347889 A1	01 December 2016	
		US 2016-0347890 A1	01 December 2016	
		US 2017-0008983 A1	12 January 2017	
		US 2017-0022309 A1	26 January 2017	
		US 2017-0183433 A1	29 June 2017	
		US 2018-0066088 A1	08 March 2018	
		US 2018-0105625 A1	19 April 2018	
		US 2018-0186911 A1	05 July 2018	
		US 2018-0186912 A1	05 July 2018	
		US 2019-0169333 A1	06 June 2019	
		US 2019-0177452 A1	13 June 2019	
		US 2019-0322780 A1	24 October 2019	
		US 2019-0367650 A1	05 December 2019	
		US 2021-0024670 A1	28 January 2021	
		US 2021-0284770 A1	16 September 2021	
		US 2022-0002455 A1	06 January 2022	
		US 9809667 B2	07 November 2017	
		US 9850332 B2	26 December 2017	
		US 9879106 B2	30 January 2018	
		US 9902790 B2	27 February 2018	
		US 9932426 B2	03 April 2018	
		WO 2015-123164 A1	20 August 2015	
		WO 2015-123165 A2	20 August 2015	
		WO 2015-123165 A3	08 October 2015	
		WO 2015-123166 A1	20 August 2015	
		WO 2015-123168 A1	20 August 2015	
		WO 2015-123168 A8	02 June 2016	
		WO 2015-123169 A1	20 August 2015	
		WO 2015-123171 A2	20 August 2015	
		WO 2015-123171 A3	22 October 2015	
		WO 2015-123171 A8	01 September 2016	
		WO 2015-123172 A1	20 August 2015	
		WO 2015-123177 A1	20 August 2015	
		WO 2015-123179 A1	20 August 2015	
US	2002-0119890 A1	29 August 2002	US 2003-0207762 A9	06 November 2003
			US 2004-0039138 A1	26 February 2004
			US 2005-0256280 A1	17 November 2005
			US 6656866 B2	02 December 2003
			US 6982236 B2	03 January 2006
			US 7384884 B2	10 June 2008
WO	2012-033670 A1	15 March 2012	CN 103108894 A	15 May 2013
			CN 103108894 B	11 May 2016
			EP 2614095 A1	17 July 2013
			EP 2614095 B1	26 August 2015
			US 2012-0059134 A1	08 March 2012
			US 8932975 B2	13 January 2015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08F 210/16(2006.01)i; C08F 210/14(2006.01)i; C08F 4/659(2006.01)i; C08F 4/6592(2006.01)i; C08F 4/02(2006.01)i; C08F 2/34(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); C08F 10/02(2006.01); C08F 110/02(2006.01); C08F 210/02(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), 구글 & 키워드: 올레핀(olefin), 밀도(density), 용융지수(MI, melt-index), 용융지수비(melt index flow ratio), 혼성촉매(hybrid catalyst), 메탈로센(metalloocene), 하프늄(hafnium, Hf), 지르코늄(zirconium, Zr), 낙하충격강도(drop impact strength)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2005-0159300 A1 (JENSEN, M. D. 등) 2005.07.21 단락 [0044], [0154], [0266]-[0269], [0274], [0361]-[0363], [0376], [0377], [0387]-[0388]; 청구항 1, 11, 12, 18, 32, 34, 36-38	1-16
A	JP 2015-113282 A (KOEI CHEMICAL CO., LTD.) 2015.06.22 단락 [0002], [0042]	1-16
A	WO 2019-027585 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 2019.02.07 청구항 1-28	1-16
A	US 2016-0362510 A1 (UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC) 2016.12.15 단락 [0200]-[0214]; 청구항 17, 20, 21, 23, 25-27, 30, 32	1-16
A	US 2002-0119890 A1 (WENZEL, T. T. 등) 2002.08.29 청구항 1-35	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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 2022년12월23일(23.12.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년12월26일(26.12.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WO 2012-033670 A1 (CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP) 2012.03.15 청구항 1-32	1-16

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2005-0159300 A1	2005/07/21	AU 2005-206563 A1	2005/08/04
		AU 2005-206563 B2	2010/12/16
		AU 2010-246340 A1	2010/12/09
		AU 2010-246340 B2	2012/07/26
		BR PI0507047 A	2007/06/12
		CA 2553993 A1	2005/08/04
		CA 2553993 C	2011/06/14
		CA 2736014 A1	2005/08/04
		CA 2736014 C	2012/11/27
		CN 100562532 C	2009/11/25
		CN 101475654 A	2009/07/08
		CN 101475654 B	2013/01/02
		CN 1930196 A	2007/03/14
		EG 26673 A	2014/05/13
		EP 1706437 A1	2006/10/04
		EP 1706437 B1	2016/01/20
		ES 2563165 T3	2016/03/11
		JP 2007-518871 A	2007/07/12
		JP 2011-140658 A	2011/07/21
		JP 2014-210937 A	2014/11/13
		JP 5623315 B2	2014/11/12
		JP 5952870 B2	2016/07/13
		MX PA06008322 A	2007/01/26
		RU 2006129936 A	2008/02/27
		RU 2382793 C2	2010/02/27
		SG 134326 A1	2007/08/29
		US 2006-0229420 A1	2006/10/12
		US 7119153 B2	2006/10/10
		US 7572875 B2	2009/08/11
		WO 2005-070977 A1	2005/08/04
		JP 2015-113282 A	2015/06/22
WO 2019-027585 A1	2019/02/07	CN 111094366 A	2020/05/01
		CN 111108130 A	2020/05/05
		CN 111212857 A	2020/05/29
		CN 111491959 A	2020/08/04
		EP 3661975 A1	2020/06/10
		EP 3661975 B1	2022/11/16
		EP 3661981 A1	2020/06/10
		EP 3661984 A1	2020/06/10
		EP 3661984 B1	2022/01/19
		EP 3697822 A1	2020/08/26
		SG 11202000942 A	2020/02/27
		SG 11202000989 A	2020/03/30
		US 10844150 B2	2020/11/24
		US 10913808 B2	2021/02/09
		US 11046796 B2	2021/06/29
		US 11274196 B2	2022/03/15
		US 2019-0040167 A1	2019/02/07
US 2019-0040168 A1	2019/02/07		
US 2020-0165366 A1	2020/05/28		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 2020-0231790 A1	2020/07/23
		WO 2019-027586 A1	2019/02/07
		WO 2019-027587 A1	2019/02/07
		WO 2019-027605 A1	2019/02/07
US 2016-0362510 A1	2016/12/15	AU 2015-217386 A1	2016/09/08
		AU 2015-217386 B2	2018/12/06
		AU 2015-217387 A1	2016/09/15
		AU 2015-217387 B2	2018/12/06
		AU 2015-217388 A1	2016/09/15
		AU 2015-217388 B2	2018/09/20
		AU 2015-217390 A1	2016/09/15
		AU 2015-217390 B2	2018/11/29
		AU 2015-217391 A1	2016/09/15
		AU 2015-217391 B2	2018/11/15
		AU 2015-217391 B9	2018/12/13
		AU 2015-217393 A1	2016/09/15
		AU 2015-217393 B2	2018/12/20
		AU 2015-217394 A1	2016/09/15
		AU 2015-217394 B2	2018/12/13
		AU 2015-217400 A1	2016/09/15
		AU 2015-217400 B2	2018/12/20
		AU 2015-217402 A1	2016/09/15
		AU 2015-217402 A8	2018/11/29
		AU 2015-217402 B2	2018/11/08
		AU 2018-282274 A1	2019/01/17
		AU 2018-282274 B2	2020/08/06
		AU 2018-282375 A1	2019/01/17
		AU 2018-282375 B2	2020/09/03
		AU 2019-200925 A1	2019/02/28
		AU 2019-200925 B2	2020/04/02
		AU 2020-204208 A1	2020/07/16
		AU 2020-273299 A1	2020/12/17
		AU 2020-273299 B2	2022/09/29
		BR 112016018400 B1	2021/06/08
		BR 112016018402 B1	2021/06/15
		BR 112016018423 B1	2021/06/22
		BR 112016019310 A2	2018/05/08
		BR 112016019310 B1	2022/08/02
		BR 112016019324 A2	2018/05/08
		BR 112016019329 A2	2018/05/08
		BR 112016019334 A2	2018/05/08
		BR 112016019334 B1	2021/03/09
		BR 122020005071 B1	2021/06/08
		CA 2938740 A1	2015/08/20
		CA 2938740 C	2022/06/21
		CA 2938836 A1	2015/08/20
		CA 2938839 A1	2015/08/20
		CA 2938841 A1	2015/08/20
		CA 2938843 A1	2015/08/20
		CA 2938843 C	2022/11/15

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		CA 2938846 A1	2015/08/20
		CA 2938846 C	2022/07/12
		CA 3155959 A1	2015/08/20
		CN 105980423 A	2016/09/28
		CN 105980423 B	2022/03/25
		CN 105980424 A	2016/09/28
		CN 105980424 B	2019/05/21
		CN 105992775 A	2016/10/05
		CN 105992775 B	2019/10/25
		CN 105992776 A	2016/10/05
		CN 105992776 B	2019/05/21
		CN 106029710 A	2016/10/12
		CN 106029710 B	2019/08/30
		CN 106029711 A	2016/10/12
		CN 106029711 B	2019/05/10
		CN 106029712 A	2016/10/12
		CN 106029712 B	2019/05/21
		CN 106034402 A	2016/10/19
		CN 106034402 B	2019/05/31
		CN 106062016 A	2016/10/26
		CN 106062016 B	2019/10/08
		CN 109535299 A	2019/03/29
		CN 109535299 B	2022/06/28
		CN 110330580 A	2019/10/15
		CN 110330581 A	2019/10/15
		CN 110330581 B	2022/06/28
		CN 110330582 A	2019/10/15
		CN 110330582 B	2022/04/12
		CN 110540612 A	2019/12/06
		CN 110540612 B	2022/08/12
		CN 114805656 A	2022/07/29
		EP 3105257 A2	2016/12/21
		EP 3105257 B1	2020/10/21
		EP 3105258 A1	2016/12/21
		EP 3105259 A2	2016/12/21
		EP 3105259 B1	2020/11/11
		EP 3105261 A1	2016/12/21
		EP 3105261 B1	2022/10/12
		EP 3105262 A1	2016/12/21
		EP 3105262 B1	2022/03/30
		EP 3105263 A1	2016/12/21
		EP 3105264 A1	2016/12/21
		EP 3105265 A1	2016/12/21
		EP 3105265 B1	2021/06/02
		EP 3105266 A1	2016/12/21
		EP 3105266 B1	2020/03/25
		EP 3660058 A1	2020/06/03
		EP 3663323 A1	2020/06/10
		EP 3677605 A1	2020/07/08
		EP 3778671 A1	2021/02/17

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		EP 3805278 A1	2021/04/14
		EP 3816196 A2	2021/05/05
		EP 3816196 A3	2021/07/14
		EP 3819314 A2	2021/05/12
		EP 3819314 A3	2021/07/21
		EP 3943514 A1	2022/01/26
		EP 3998292 A1	2022/05/18
		EP 3998293 A1	2022/05/18
		ES 2786323 T3	2020/10/09
		ES 2836145 T3	2021/06/24
		ES 2858098 T3	2021/09/29
		ES 2918979 T3	2022/07/21
		JP 2017-505370 A	2017/02/16
		JP 2017-505371 A	2017/02/16
		JP 2017-505372 A	2017/02/16
		JP 2017-505374 A	2017/02/16
		JP 2017-505376 A	2017/02/23
		JP 2017-505846 A	2017/03/02
		JP 2017-506281 A	2017/03/16
		JP 2017-507017 A	2017/03/30
		JP 2017-508834 A	2019/08/29
		JP 2017505370 A	2017/02/16
		JP 2019-143160 A	2019/09/26
		JP 2019-163476 A	2020/04/09
		JP 2020-055811 A	2020/06/11
		JP 2020-090678 A	2020/09/10
		JP 2020-143296 A	2021/03/04
		JP 2021-036050 A	2021/05/13
		JP 2021-073360 A	2021/05/13
		JP 2021-073361 A	2021/05/13
		JP 2021-073362 A	2021/07/15
		JP 2021-102776 A	2021/12/09
		JP 2021-185225 A	2019/06/05
		JP 6527165 B2	2019/06/05
		JP 6532881 B2	2019/06/19
		JP 6538703 B2	2019/07/03
		JP 6613240 B2	2019/11/27
		JP 6709160 B2	2020/06/10
		JP 6833902 B2	2021/02/24
		JP 6836903 B2	2021/03/03
		JP 6861031 B2	2021/04/21
		JP 6970161 B2	2021/11/24
		JP 6970240 B2	2021/11/24
		JP 7108065 B2	2022/07/27
		KR 10-2016-0119801 A	2016/10/14
		KR 10-2016-0119817 A	2016/10/14
		KR 10-2016-0121540 A	2016/10/19
		KR 10-2016-0121541 A	2016/10/19
		KR 10-2016-0121542 A	2016/10/19
		KR 10-2016-0121543 A	2016/10/19

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		KR 10-2016-0122178 A	2016/10/21
		KR 10-2016-0123320 A	2016/10/25
		KR 10-2016-0124788 A	2016/10/28
		KR 10-2021-0054044 A	2021/05/12
		KR 10-2021-0106026 A	2021/08/27
		KR 10-2021-0129251 A	2021/10/27
		KR 10-2021-0135629 A	2021/11/15
		KR 10-2021-0137229 A	2021/11/17
		KR 10-2021-0148433 A	2021/12/07
		KR 10-2021-0158429 A	2021/12/30
		KR 10-2022-0000908 A	2022/01/04
		KR 10-2022-0043228 A	2022/04/05
		KR 10-2293490 B1	2021/08/26
		KR 10-2321784 B1	2021/11/05
		KR 10-2323279 B1	2021/11/08
		KR 10-2324441 B1	2021/11/11
		KR 10-2329464 B1	2021/11/23
		KR 10-2329477 B1	2021/11/24
		KR 10-2344094 B1	2021/12/30
		KR 10-2354757 B1	2022/02/08
		KR 10-2362120 B1	2022/02/14
		KR 10-2362123 B1	2022/02/14
		KR 10-2378586 B1	2022/03/25
		KR 10-2394133 B1	2022/05/09
		KR 10-2403962 B1	2022/06/02
		KR 10-2440033 B1	2022/09/06
		KR 10-2454826 B1	2022/10/17
		KR 10-2454827 B1	2022/10/17
		MX 2016010307 A	2016/12/20
		MX 2016010309 A	2016/12/20
		MX 2016010310 A	2016/12/20
		MX 2016010312 A	2016/12/20
		MX 2016010378 A	2016/11/30
		MX 2016010381 A	2016/11/30
		MX 2016010384 A	2017/01/05
		MX 2016010387 A	2017/02/28
		MX 2016010394 A	2016/12/14
		MY 181775 A	2021/01/06
		MY 186379 A	2021/07/21
		MY 189858 A	2022/03/14
		MY 189929 A	2022/03/22
		MY 192492 A	2022/08/24
		MY 192954 A	2022/09/19
		PH 12016501555 A1	2016/09/14
		PH 12016501556 A1	2016/09/14
		PH 12016501557 A1	2016/09/14
		PH 12016501558 A1	2016/09/14
		PH 12016501559 A1	2016/09/14
		PH 12016501559 B1	2016/09/14
		PH 12016501560 A1	2016/09/14

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		PH 12016501561 A1	2016/09/14
		PH 12016501562 A1	2017/02/06
		PH 12016501563 A1	2017/02/06
		RU 2016135513 A	2018/03/06
		RU 2016135513 A3	2018/08/31
		RU 2016135542 A	2018/03/02
		RU 2016135542 A3	2018/09/28
		RU 2016136092 A	2018/03/15
		RU 2016136092 A3	2018/08/31
		RU 2016136093 A	2018/03/15
		RU 2016136093 A3	2018/09/28
		RU 2016136183 A	2018/03/15
		RU 2016136183 A3	2018/09/28
		RU 2018141057 A	2019/03/21
		RU 2018141057 A3	2019/09/03
		RU 2670755 C2	2018/10/25
		RU 2670755 C9	2018/12/17
		RU 2670986 C2	2018/10/29
		RU 2674254 C1	2018/12/06
		RU 2689991 C1	2019/05/30
		RU 2691994 C2	2019/06/19
		RU 2693828 C2	2019/07/05
		RU 2697832 C1	2019/08/21
		RU 2725653 C1	2020/07/03
		RU 2727930 C1	2020/07/27
		RU 2734065 C2	2020/10/12
		RU 2734065 C9	2020/11/26
		RU 2767902 C1	2022/03/22
		SA 516371652 B1	2019/06/13
		SA 516371653 B1	2019/10/09
		SA 516371654 B1	2022/08/14
		SA 516371655 B1	2020/08/31
		SA 516371656 B1	2020/02/02
		SA 516371657 B1	2019/10/30
		SA 516371658 B1	2019/12/10
		SA 516371659 B1	2018/09/06
		SA 516371661 B1	2020/11/03
		SA 519401457 B1	2021/03/16
		US 10189923 B2	2019/01/29
		US 10239977 B2	2019/03/26
		US 10253121 B2	2019/04/09
		US 10308742 B2	2019/06/04
		US 10392456 B2	2019/08/27
		US 10421829 B2	2019/09/24
		US 10604606 B2	2020/03/31
		US 11034783 B2	2021/06/15
		US 11142598 B2	2021/10/12
		US 2016-0347874 A1	2016/12/01
		US 2016-0347886 A1	2016/12/01
		US 2016-0347888 A1	2016/12/01

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 2016-0347889 A1	2016/12/01
		US 2016-0347890 A1	2016/12/01
		US 2017-0008983 A1	2017/01/12
		US 2017-0022309 A1	2017/01/26
		US 2017-0183433 A1	2017/06/29
		US 2018-0066088 A1	2018/03/08
		US 2018-0105625 A1	2018/04/19
		US 2018-0186911 A1	2018/07/05
		US 2018-0186912 A1	2018/07/05
		US 2019-0169333 A1	2019/06/06
		US 2019-0177452 A1	2019/06/13
		US 2019-0322780 A1	2019/10/24
		US 2019-0367650 A1	2019/12/05
		US 2021-0024670 A1	2021/01/28
		US 2021-0284770 A1	2021/09/16
		US 2022-0002455 A1	2022/01/06
		US 9809667 B2	2017/11/07
		US 9850332 B2	2017/12/26
		US 9879106 B2	2018/01/30
		US 9902790 B2	2018/02/27
		US 9932426 B2	2018/04/03
		WO 2015-123164 A1	2015/08/20
		WO 2015-123165 A2	2015/08/20
		WO 2015-123165 A3	2015/10/08
		WO 2015-123166 A1	2015/08/20
		WO 2015-123168 A1	2015/08/20
		WO 2015-123168 A8	2016/06/02
		WO 2015-123169 A1	2015/08/20
		WO 2015-123171 A2	2015/08/20
		WO 2015-123171 A3	2015/10/22
		WO 2015-123171 A8	2016/09/01
		WO 2015-123172 A1	2015/08/20
		WO 2015-123177 A1	2015/08/20
		WO 2015-123179 A1	2015/08/20
US 2002-0119890 A1	2002/08/29	US 2003-0207762 A9	2003/11/06
		US 2004-0039138 A1	2004/02/26
		US 2005-0256280 A1	2005/11/17
		US 6656866 B2	2003/12/02
		US 6982236 B2	2006/01/03
		US 7384884 B2	2008/06/10
WO 2012-033670 A1	2012/03/15	CN 103108894 A	2013/05/15
		CN 103108894 B	2016/05/11
		EP 2614095 A1	2013/07/17
		EP 2614095 B1	2015/08/26
		US 2012-0059134 A1	2012/03/08
		US 8932975 B2	2015/01/13