

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 1월 5일 (05.01.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/003262 A1

- (51) 국제특허분류:
C07F 7/28 (2006.01) C07D 215/02 (2006.01)
C07F 7/00 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)
C07D 333/76 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/007145
 - (22) 국제출원일: 2016년 7월 1일 (01.07.2016)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보:
10-2015-0094692 2015년 7월 2일 (02.07.2015) KR
 - (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
 - (72) 발명자: 조윤희 (CHO, Yoon Hee); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
전정호 (JUN, Jung Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
공진삼 (GONG, Jin Sam); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
이충훈 (LEE, Choong Hoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
정승환 (JUNG, Seung Hwan); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
 - (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).
 - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))



WO 2017/003262 A1

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

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

(57) Abstract: The present invention provides a novel transition metal compound and a catalyst composition containing same, the transition metal compound having excellent polymer reactivity along with structural stability, thereby being capable of being usefully employed as a catalyst in preparing an olefin-based polymer, and especially, an olefin-based polymer having low density.

(57) 요약서: 본 발명에서는 전이금속 화합물은 우수한 중합 반응성과 함께 구조 안정성을 가져, 올레핀계 중합체, 특히 저밀도의 올레핀계 중합체 제조에 촉매로서 유용하게 사용될 수 있는 신규 전이금속 화합물, 및 이를 포함하는 촉매 조성물이 제공된다.

명세서

발명의 명칭: 전이금속 화합물 및 이를 포함하는 촉매 조성물 기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2015년 7월 2일자 한국특허출원 제2015-0094692호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 기술분야

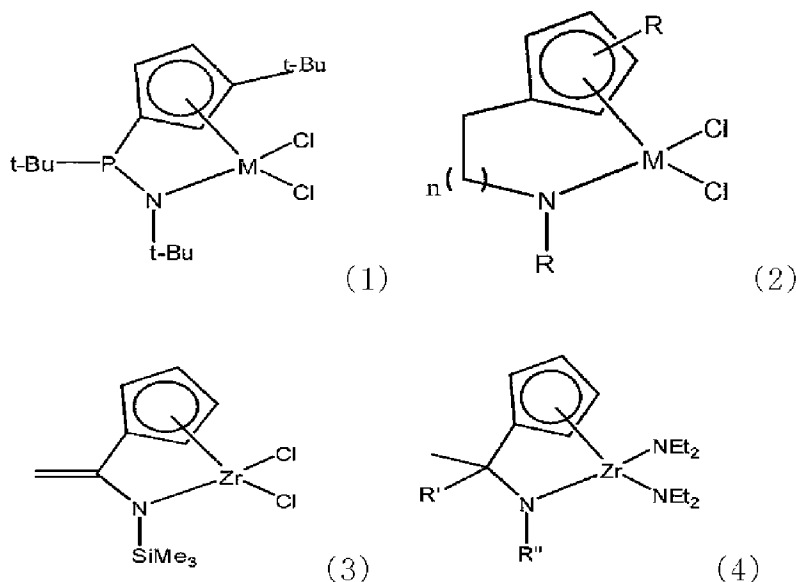
[4] 본 발명은 신규 전이금속 화합물 및 이를 포함하는 촉매 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[5] 다우(Dow) 사가 1990년대 초반 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)\text{N}t\text{Bu}]\text{TiCl}_2$ (Constrained-Geometry Catalyst, 이하에서 CGC로 약칭한다)를 발표하였는데(미국 특허 등록 제5,064,802호), 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합 반응에서 상기 CGC가 기존까지 알려진 메탈로센 촉매들에 비해 우수한 측면은 크게 다음과 같이 두 가지로 요약할 수 있다: (1) 높은 중합 온도에서도 높은 활성도를 나타내면서 고분자량의 중합체를 생성하며, (2) 1-헥센 및 1-옥텐과 같은 입체적 장애가 큰 알파-올레핀의 공중합성도 매우 높인다는 점이다. 그 외에도 중합 반응 시, CGC의 여러 가지 특성들이 점차 알려지면서 이의 유도체를 합성하여 중합 촉매로 사용하고자 하는 노력이 학계 및 산업계에서 활발히 이루어졌다.

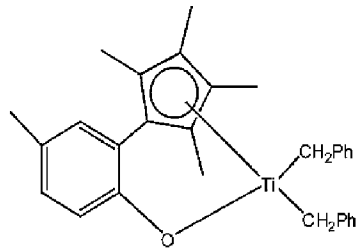
[6] 그 중 하나의 접근 방법으로 실리콘 브릿지 대신에 다른 다양한 브릿지 및 질소 치환체가 도입된 금속 화합물의 합성과 이의 중합이 시도되었다. 최근까지 알려진 대표적인 금속 화합물들을 열거하면 하기 화합물 (1) 내지 (4) 와 같다 (Chem. Rev. 2003, 103, 283).

[7]

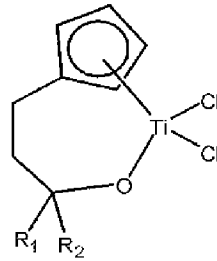


- [8] 상기 화합물 (1) 내지 (4)는 CGC 구조의 실리콘 브릿지 대신에 포스포르스(1), 에틸렌 또는 프로필렌(2), 메틸리텐(3), 및 메틸렌(4) 브릿지가 각각 도입되어 있으나, 에틸렌 중합 또는 알파-올레핀과의 공중합 적용시에 CGC 대비하여 활성도 또는 공중합 성능 등의 측면에서 향상된 결과들을 얻지 못했다.
- [9] 또한, 다른 접근 방법으로는 상기 CGC 의 아미노 리간드 대신에 옥시도 리간드로 구성된 화합물들 많이 합성되었으며, 이를 이용한 중합도 일부 시도 되었다. 그 예들을 정리하면 다음과 같다.

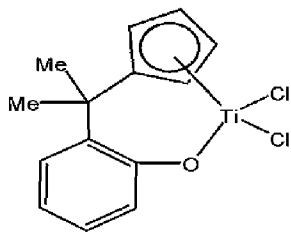
[10]



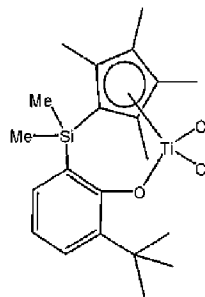
(5)



(6)



(7)



(8)

- [11] 화합물 (5)는 T. J. Marks 등에 의해 보고된 내용으로 Cp(사이클로펜타디엔) 유도체와 옥시도 리간드가 오르토-페닐렌기에 의해 가교된 것이 특징이다 (Organometallics 1997, 16, 5958). 동일한 가교를 가지고 있는 화합물 및 이를 이용한 중합이 Mu 등에 의해서도 보고되었다(Organometallics 2004, 23, 540). 또한, 인데닐 리간드와 옥시도 리간드가 동일한 오르토-페닐렌기에 의해 가교된 것이 Rothwell 등에 의해 발표되었다(Chem. Commun. 2003, 1034). 화합물 (6)은 Whitby 등이 보고한 내용으로 탄소 3개에 의해 사이클로펜타디엔닐 리간드와 옥시도 리간드가 교각된 것이 특징인데(Organometallics 1999, 18, 348), 이런 촉매들이 신디오탁틱(syndiotactic) 폴리스티렌 중합에 활성을 보인다고 보고 되었다. 유사한 화합물이 또한 Hessen등에 의해서도 보고되었다(Organometallics 1998, 17, 1652). 화합물(7)은 Rau 등이 보고한 것으로 고온 및 고압(210°C, 150MPa)에서 에틸렌 중합 및 에틸렌/1-헥센 공중합에 활성을 보이는 것이 특징이다(J. Organomet. Chem. 2000, 608, 71). 또한, 이후 이와 유사한 구조의 촉매 합성(8) 및 이를 이용한 고온, 고압 중합이 스미토모 (Sumitomo)사에 의하여 특허 출원되었다(미국 특허 등록 제6,548,686호). 그러나, 상기 시도들 중에서 실제로 상업 공장에 적용되고 있는 촉매들은 소수이다. 따라서, 보다 향상된 중합

성능을 보여주는 촉매가 요구되며, 이러한 촉매들을 간단하게 제조하는 방법이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

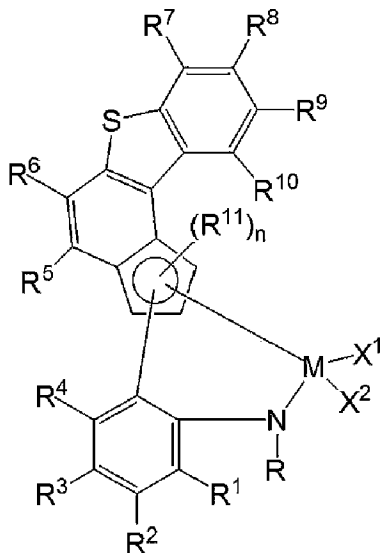
- [12] 본 발명이 해결하고자 하는 제1 기술적 과제는 우수한 중합 반응성 및 구조 안정성을 가져 올레핀계 중합체, 특히 저밀도 올레핀계 중합체의 제조에 유용한, 신규 전이금속 화합물을 제공하는 것이다.
- [13] 본 발명이 해결하고자 하는 제2 기술적 과제는 상기 전이금속 화합물을 포함하여 올레핀계 중합체, 특히 저밀도 올레핀계 중합체의 제조에 유용한 촉매 조성물을 제공하는 것이다.
- [14] 본 발명이 해결하고자 하는 제3 기술적 과제는 상기 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 이용하여 제조한 올레핀계 중합체를 제공하는 것이다.
- [15] 본 발명이 해결하고자 하는 제4 기술적 과제는 상기 전이금속 화합물의 제조에 유용한 리간드 화합물을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [16] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 하기 화학식 1의 전이금속 화합물을 제공한다:

[17] [화학식 1]

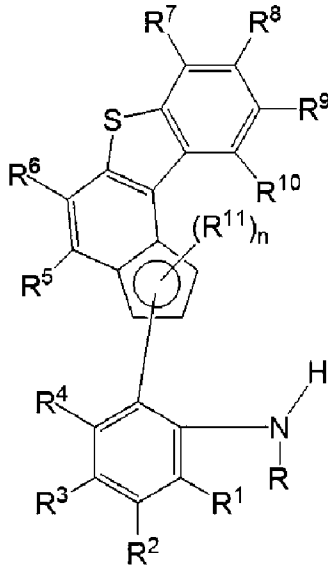
[18]



- [19] 상기 화학식 1에서,
- [20] M은 4족 전이금속이며,
- [21] R은 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되거나; 또는 상기 R은 R1과 서로 연결되어 N을 포함하는, 탄소수 3 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 5 내지 20의 방향족 고리를 형성하고,

- [22] R^1 내지 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 실릴기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 상기 R^1 내지 R^{10} 중에서 인접한 둘 이상의 작용기가 서로 연결되어 탄소수 3 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 20의 방향족 고리를 형성하며,
- [23] R^{11} 은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 실릴기 및 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌기로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼로 이루어진 군에서 선택되고,
- [24] X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로, 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 20의 아릴아미노기 및 탄소수 1 내지 20의 알킬리텐기로 이루어진 군에서 선택되며,
- [25] 또, 상기 R , R^1 내지 R^{11} , X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 할로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환되고,
- [26] n 은 1 또는 2의 정수이고, 단 n 이 2의 정수인 경우, 두 개의 R^{11} 은 동일하거나 상이하다.
- [27] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면 상기 화학식 1의 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 제공한다.
- [28] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면 상기한 촉매 조성물을 이용하여 제조되며, 0.866g/cc 이하의 밀도를 나타내며, 시차주사열량계를 이용한 측정시 40°C 이하에서 결정화 온도 피크를, 그리고 60°C 이하에서 용융 온도 피크를 갖는 올레핀계 중합체를 제공한다.
- [29] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면 상기 화학식 1의 전이금속 화합물의 제조에 유용한 하기 화학식 2의 리간드 화합물을 제공한다.
- [30] [화학식 2]

[31]



[32] 상기 화학식 2에서, R, R¹ 내지 R¹¹, 및 n은 앞서 정의한 바와 동일하다.

발명의 효과

[33] 본 발명에 따른 전이금속 화합물은, 페닐렌 브릿지에 고리 형태로 연결된 아미노기를 포함하여 전이금속과 함께 견고한 5각형 고리 구조를 유지함으로써, 우수한 중합 반응성과 함께 구조 안정성을 나타낼 수 있다. 그 결과 올레핀계 중합체, 특히 저밀도의 폴리에틸렌에 유용하며, 또 구조적으로 입체적 장애가 큰 단량체의 접근이 보다 용이하기 때문에, 에틸렌과 알파 올레핀과의 공중합체의 제조에 유용하다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

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

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

[36] 본 명세서에 있어서 특별히 정의되지 않는 한, 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 직쇄형 및 분지형 지방족 포화 탄화수소기를 의미한다. 구체적으로는 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20, 보다 구체적으로는 탄소수 1 내지 6의 직쇄형 또는 분지형 알킬기를 포함한다. 상기 알킬기의 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 펜틸기, iso-아밀기, 또는 헥실기 등을 들 수 있다.

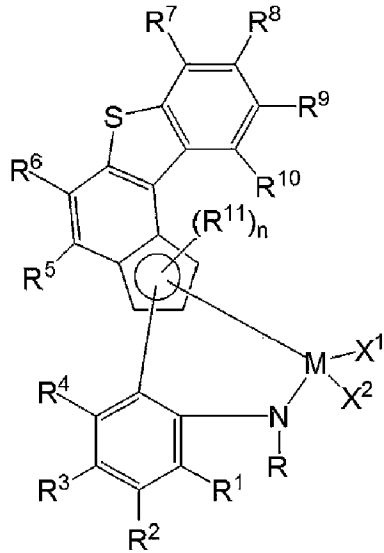
[37] 또, 본 명세서에 있어서 특별히 정의되지 않는 한, 알콕시기는 산소와 결합된 탄소수 1 내지 20의 직쇄형 또는 분지형 알킬기(-OR_n)를 의미한다. 구체적으로는 상기 알킬기(R_n)는 탄소수 1 내지 20, 보다 구체적으로는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 포함한다. 상기 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시기, 에톡시기,

- 프로폭시기, 부톡시기 또는 t-부톡시기 등을 들 수 있다.
- [38] 또, 본 명세서에 있어서 특별히 정의되지 않는 한, 알케닐기는 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 탄소수 2 내지 20의 직쇄형 및 분지형 지방족 불포화 탄화수소기를 의미한다. 구체적으로 상기 알케닐기는 탄소수 2 내지 6의 알케닐기를 포함한다. 상기 알케닐기의 구체적인 예로는 에테닐기, 프로페닐기 또는 부테닐기 등을 들 수 있다.
- [39] 또, 본 명세서에 있어서 특별히 정의되지 않는 한, 사이클로알킬기는 탄소수 3 내지 20의 환형 포화 탄화수소기를 의미한다. 구체적으로 상기 사이클로알킬기는 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬기를 포함한다. 상기 사이클로알킬기의 구체적인 예로는, 사이클로프로필기, 사이클로부틸기 또는 사이클로헥실기 등을 들 수 있다.
- [40] 또, 본 명세서에 있어서 특별히 정의되지 않는 한, 아릴기는 하나 이상의 고리를 포함하는 탄소수 6 내지 20의 카르보사이클 방향족 리디칼을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합될 수 있다. 구체적으로 상기 아릴기는 탄소수 6 내지 20, 보다 구체적으로는 탄소수 6 내지 12의 아릴기를 포함한다. 상기 아릴기의 구체적인 예로는 페닐기, 나프틸기 또는 비페닐기 등을 들 수 있다.
- [41] 또, 본 명세서에 있어서 특별히 정의되지 않는 한, 아릴알킬기는 방향족 탄화수소기인 아릴기(Ar)로 직쇄 또는 분지형 알킬기(R_a)가 치환된 작용기(Ar-R_a-)를 의미한다. 구체적으로 상기 아릴알킬기는 탄소수 7 내지 20, 보다 구체적으로는 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기를 포함한다. 상기 아릴알킬기의 구체적인 예로는 벤질기, 펜에틸기 등을 들 수 있다.
- [42] 또, 본 명세서에 있어서 특별히 정의되지 않는 한, 알킬아릴기는 직쇄 또는 분지형 알킬기(R_a)로 방향족 탄화수소기(Ar)가 치환된 작용기(R_a-Ar-)를 의미한다. 구체적으로 상기 알킬아릴기는 탄소수 7 내지 20, 보다 구체적으로는 탄소수 7 내지 12의 알킬아릴기를 포함한다.
- [43] 또, 본 명세서에 있어서 특별히 정의되지 않는 한, 아릴옥시기는 산소와 결합된 아릴기(-OAr)를 의미하며, 이때 상기 아릴기는 앞서 정의한 바와 같다. 구체적으로 상기 아릴옥시기는 탄소수 6 내지 20, 보다 구체적으로는 탄소수 6 내지 12의 아릴옥시기를 포함한다. 상기 아릴옥시기의 구체적인 예로는 페녹시 등을 들 수 있다.
- [44] 또, 본 명세서에 있어서 특별히 정의되지 않는 한, 실릴기는 실란(silane)으로부터 유도된 -SiH₃ 라디칼을 의미하며, 상기 실릴기 내 수소원자 중 적어도 하나가 알킬기(R_a) 또는 할로젠기 등의 다양한 유기기로 치환될 수도 있다.
- [45] 또, 본 명세서에 있어서 특별히 정의되지 않는 한, 알킬아미노기는 아미노기(-NH₂)에서의 적어도 하나의 수소가 알킬기(R_a)로 치환된 작용기를 의미하며, 이때 알킬기(R_a)는 앞서 정의한 바와 같다. 구체적으로 상기

알킬아미노기는 $-N(R_b)_2$ (이때 R_b 는 각각 수소원자이거나 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지상의 알킬기일 수 있으며, 단 두 개의 R_b 모두가 수소원자는 아니다).

- [46] 또, 본 명세서에 있어서 특별히 정의되지 않는 한, 아릴아미노기는 아미노기($-NH_2$)에서의 적어도 하나의 수소가 아릴기(Ar)로 치환된 작용기를 의미하며, 이때 아릴기는 앞서 정의한 바와 같다.
- [47] 또, 본 명세서에 있어서 특별히 정의되지 않는 한, 알킬리덴기(alkylidene group)란 알킬기의 동일한 탄소원자로부터 2개의 수소원자가 제거된 2개의 지방족 탄화수소기를 의미한다. 구체적으로 상기 알킬리덴기는 탄소수 1 내지 20, 보다 구체적으로는 탄소수 1 내지 12의 알킬리덴기를 포함한다. 상기 알킬리덴기의 구체적인 예로는 프로판-2-일리덴기(propane-2-ylidene group) 등을 들 수 있다.
- [48] 또, 본 명세서에 있어서 특별히 정의되지 않는 한, 하이드로카르빌기(hydrocarbonyl group)는 알킬기, 아릴기, 알케닐기, 알킬아릴기, 아릴알킬기 등 그 구조에 상관없이 탄소 및 수소로만 이루어진 탄소수 1 내지 60의 1가의 탄화수소기를 의미한다.
- [49] 또, 본 명세서에 있어서 특별히 정의되지 않는 한 메탈로이드 라디칼은, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌기로 치환된 14족(4A족) 금속의 메탈로이드 라디칼이다. 메탈로이드 라디칼은 전자적으로 불포화된(electronically unsaturated) 것으로, 루이스 산의 역할을 할 수 있다. 상기 14족 금속은 실리콘(Si), 게르마늄(germanium), 주석(tin) 또는 비소(arsenic) 등일 수 있다. 구체적으로 상기 메탈로이드 라디칼은 트리메틸실릴기(trimethylsilyl), 트리에틸실릴기(triethylsilyl), 에틸디메틸실릴기(ethyldimethylsilyl), 메틸디에틸실릴기(methyldiethylsilyl) 등의 실릴기; 트리페닐게르밀기(triphenylgermyl) 또는 트리메틸게르밀기(trimethylgermyl) 등일 수 있다.
- [50] 또, 본 명세서에 있어서 특별히 정의되지 않는 한, '이들의 조합'이란 둘 이상의 작용기가 단일결합, 이중결합(에틸렌기), 삼중결합(아세틸렌기) 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기(예를 들면, 메틸렌기($-CH_2-$) 또는 에틸렌기($-CH_2CH_2-$) 등)와 같은 연결기에 의해 결합되어 있거나, 또는 둘 이상의 작용기가 축합, 연결되어 있는 것을 의미한다.
- [51] 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 화합물은 하기 화학식 1의 구조를 갖는다:
- [52] [화학식 1]

[53]



[54]

상기 화학식 1에서,

[55]

M은 4족 전이금속이며,

[56]

R은 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되거나; 또는 상기 R은 R¹과 서로 연결되어 N을 포함하는, 탄소수 3 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 5 내지 20의 방향족 고리를 형성하고,

[57]

R¹ 내지 R¹⁰은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 실릴기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 상기 R¹ 내지 R¹⁰ 중에서 인접한 둘 이상의 작용기가 서로 연결되어 탄소수 3 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 20의 방향족 고리를 형성하며,

[58]

R¹¹은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 실릴기 및 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌기로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼로 이루어진 군에서 선택되고,

[59]

X¹ 및 X²는 각각 독립적으로, 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 20의 아릴아미노기 및 탄소수 1 내지 20의 알킬리텐기로 이루어진 군에서 선택되며,

[60]

n은 1 또는 2의 정수이고, 단 n이 2의 정수인 경우, 두개의 R¹¹은 동일하거나

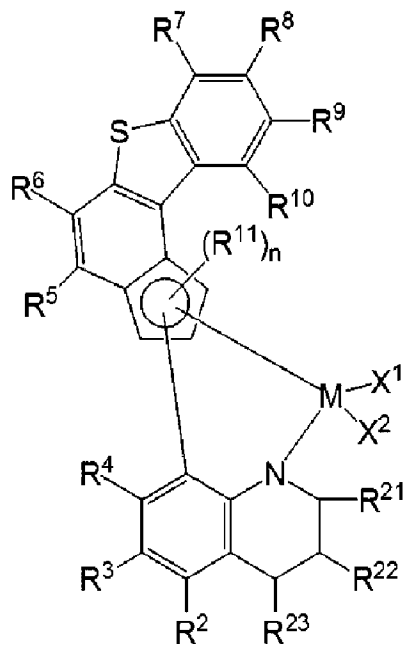
상이다.

- [61] 또, 상기 화학식 1에서의 각각의 작용기들, R, R' 내지 Rⁿ, X¹ 및 X²는 각각 독립적으로 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 할로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.
- [62] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1의 전이금속 화합물은, 페닐렌 브릿지에 고리 형태로 연결되어 있는 아미노기가 도입된 디벤조티오펜 융합 시클로펜타디에닐(dibenzothiophene-fused cyclopentadienyl, 이하 간단히 '융합 Cp'라 함) 리간드에 의해 금속 자리가 연결되어 있어, 구조적으로 융합 Cp-금속(M)-질소(N) 각도는 좁고, 중합체용 단량체가 접근하는 X¹-M-X² 각도는 넓게 유지할 수 있다. 그 결과, 입체장애가 큰 단량체의 접근이 보다 용이할 수 있다. 또, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물은 고리 형태의 결합에 의해 융합 Cp, 페닐렌 브릿지, 및 질소가 금속 자리와 함께 더욱 안정하고 단단한 5 각형의 링 구조를 형성할 수 있다. 즉, 아미노기의 질소 원자가 페닐렌 브릿지와 고리 형태로 2개의 결합에 의해 연결되어 보다 견고한 착화합물 구조를 가지게 된다. 따라서 올레핀 중합에 적용시, 저밀도의 폴리올레핀, 특히 선형 저밀도의 폴리에틸렌뿐만 아니라 많은 양의 알파-올레핀이 도입 가능하기 때문에 밀도 0.866g/cc 이하의 초저밀도 폴리올레핀 공중합체의 제조가 가능하다.
- [63] 또한, 융합 Cp 고리 및 페닐렌 고리에 다양한 치환체가 도입될 수 있다. 그 결과 금속 주위의 전자적, 입체구조적 환경을 제어할 수 있어 생성되는 폴리올레핀의 구조 및 물성 등을 용이하게 조절할 수 있다. 이에 따라 상기 화학식 1의 전이금속 화합물은 올레핀계 중합체 제조용 촉매로서 유용할 수 있으나 이에 한정되지는 않으며, 상기 전이금속 화합물이 사용될 수 있는 모든 분야에 적용이 가능하다.
- [64] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1에서, M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 및 hafnium(Hf)으로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 보다 구체적으로는 티타늄(Ti)일 수 있다.
- [65] 또, 상기 화학식 1에서, R은 보다 구체적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 12의 알킬아릴기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되거나; 또는 상기 R은 R'과 서로 연결되어 N을 포함하는 탄소수 4 내지 10의 지방족 고리 또는 탄소수 5 내지 10의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 이들 작용기들은 독립적으로 할로젠기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 12의 알킬아릴기 및 탄소수 6

내지 12의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나 비치환될 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 R은 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기이거나; 또는 상기 R은 R¹과 서로 연결되어 N을 포함하는 탄소수 4 내지 6의 지방족 고리를 형성할 수 있으며, 이들 작용기들은 할로젠기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나 비치환될 수 있다.

- [66] 또, 보다 구체적으로 상기 화학식 1에서, R¹ 내지 R¹⁰은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠기, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 2 내지 12의 알케닐기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 12의 알킬아릴기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 탄소수 6 내지 12의 아릴옥시기 및 실릴기로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 상기 R¹ 내지 R¹⁰중 서로 인접하는 2개 이상의 작용기가 서로 연결되어 탄소수 4 내지 10의 지방족 또는 탄소수 6 내지 10의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 보다 구체적으로 상기 R¹ 내지 R¹⁰은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기 및 탄소수 7 내지 12의 알킬아릴기로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 상기 R¹ 내지 R¹⁰ 중 서로 인접하는 2개 이상의 작용기가 서로 연결되어 탄소수 4 내지 6의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 8의 방향족 고리를 형성할 수 있다.
- [67] 또, 상기 화학식 1에서, R¹¹은 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 2 내지 12의 알케닐기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 12의 알킬아릴기, 실릴기 및 탄소수 1 내지 12의 하이드로카르빌기로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 보다 구체적으로 R¹¹은 탄소수 1 내지 6의 알킬기일 수 있다.
- [68] 또, 상기 화학식 1에서, X¹ 및 X²는 각각 독립적으로, 할로젠기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 7 내지 12의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 12의 아릴아미노기 및 탄소수 1 내지 12의 알킬리덴기로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 보다 구체적으로는 X¹ 및 X²는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 6의 알킬기일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 메틸기 또는 에틸기일 수 있다.
- [69] 상기 화학식 1에서 금속(M) 주위의 전자적, 입체적 환경의 제어를 위해 선호되는 화합물들로서는, 보다 구체적으로 하기 화학식 1a 내지 1c로 표시되는 화합물을 들 수 있다:
- [70] [화학식 1a]

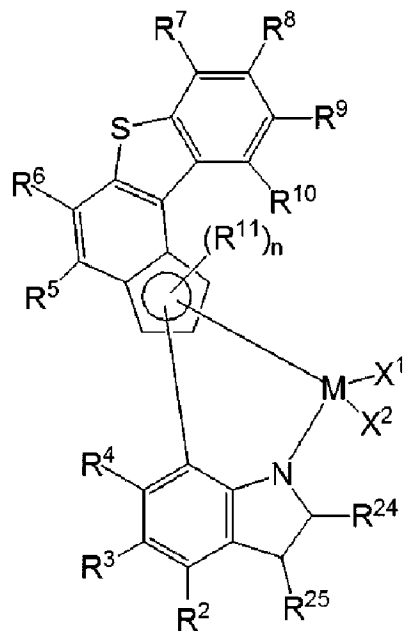
[71]



[72]

[화학식 1b]

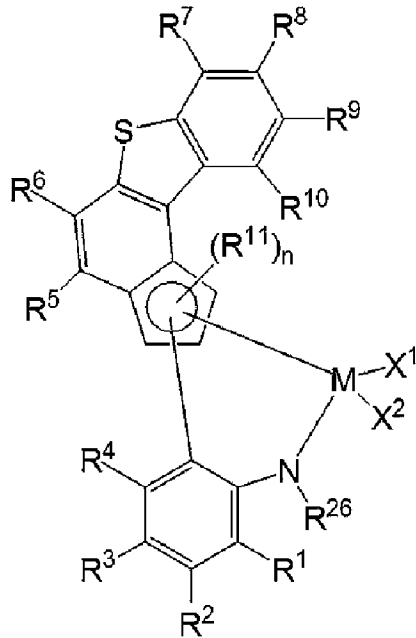
[73]



[74]

[화학식 1c]

[75]



[76] 상기 화학식 1a 내지 1c에서, M, R¹ 내지 R¹¹, X¹, X², 그리고 n은 앞서 정의한 바와 동일하며,

[77] R²¹ 내지 R²⁵는 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 할로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 상기 R²¹ 내지 R²⁵ 중에서 인접한 둘 이상의 작용기가 서로 연결되어, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 5 내지 20의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 그리고

[78] R²⁶은 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 이들 작용기들은 독립적으로 할로젠기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 12의 알킬아릴기 및 탄소수 6 내지 12의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나 비치환될 수 있다.

[79] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1a 내지 1c에서, M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 및 hafnium(Hf)으로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 보다 구체적으로는 티타늄(Ti)이며,

[80] R¹ 내지 R¹⁰은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2

내지 6의 알케닐기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기 및 탄소수 7 내지 12의 알킬아릴기로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 R¹ 내지 R¹⁰ 중 서로 인접하는 2개 이상의 작용기가 서로 연결되어 탄소수 4 내지 6의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 8의 방향족 고리를 형성할 수 있으며,

[81] R¹¹은 n이 1 또는 2일 경우 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며,

[82] R²¹ 내지 R²⁵는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기 및 탄소수 7 내지 12의 알킬아릴기로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 상기 R²¹ 내지 R²⁵ 중에서 인접한 둘 이상의 작용기가 서로 연결되어 할로젠기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나 비치환된, 탄소수 4 내지 6의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 8의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 그리고

[83] R²⁶은 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 12의 알킬아릴기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 이들 작용기들은 할로젠기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나 비치환될 수 있고,

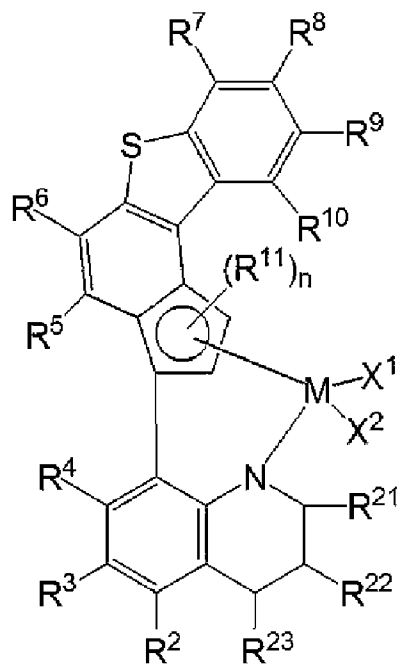
[84] X¹ 및 X²는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, 그리고

[85] n은 1 또는 2의 정수이고, 단 n이 2의 정수인 경우, 두 개의 R¹¹은 동일하거나 상이하다.

[86] 상기 화학식 1에서 금속(M) 주위의 전자적, 입체적 환경의 제어를 위해 보다 더 선호되는 화합물들로서는, 하기 화학식 1a-1 내지 1c-1로 표시되는 화합물을 들 수 있다:

[87] [화학식 1a-1]

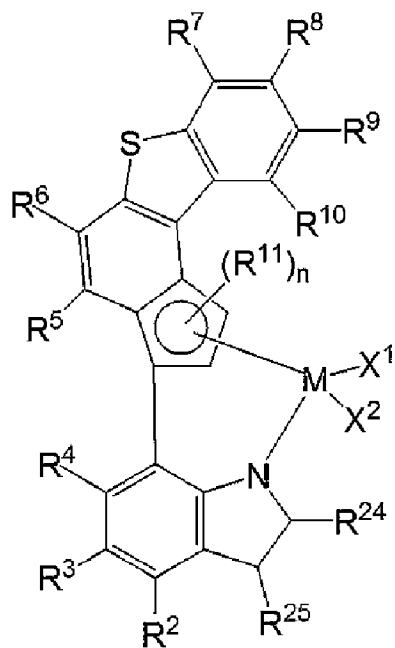
[88]



[89]

[화학식 1b-1]

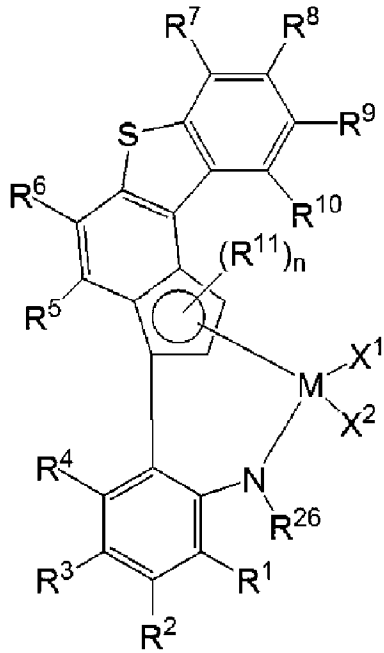
[90]



[91]

[화학식 1c-1]

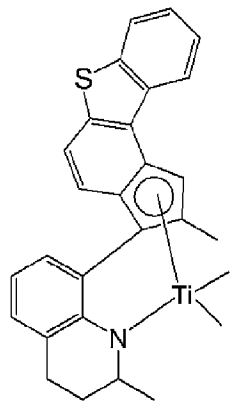
[92]



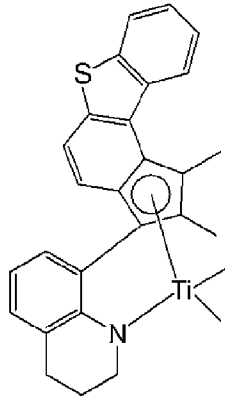
[93] 상기 화학식 1a-1 내지 1c-1에 있어서, M, R¹ 내지 R¹¹, R²¹ 내지 R²⁶, X¹, X², 그리고 n은 앞서 정의한 바와 동일하다.

[94] 보다 더 구체적으로, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-12의 화합물들로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다:

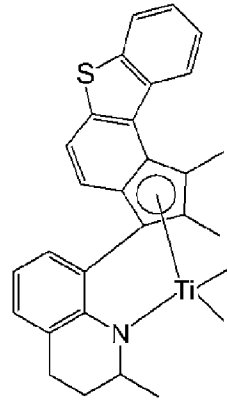
[95]



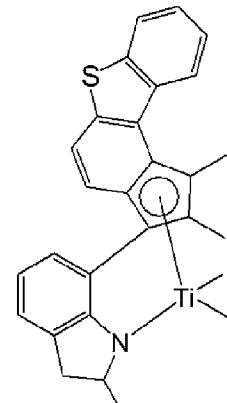
(1-1)



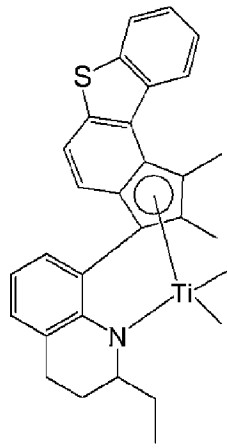
(1-2)



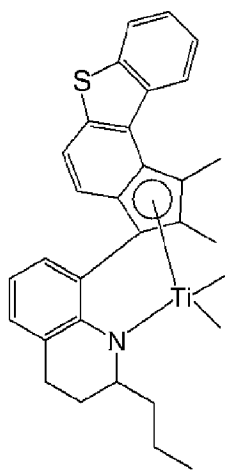
(1-3)



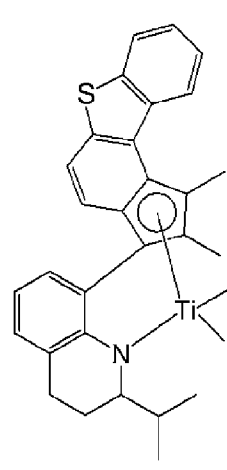
(1-4)



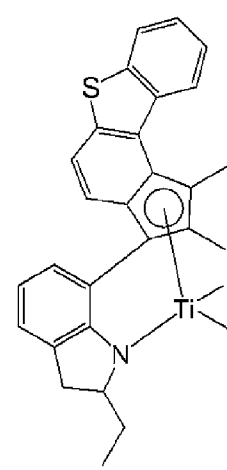
(1-5)



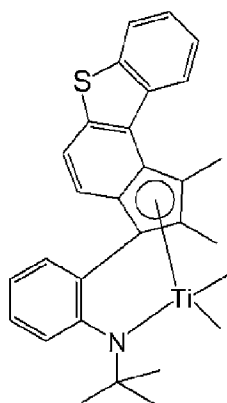
(1-6)



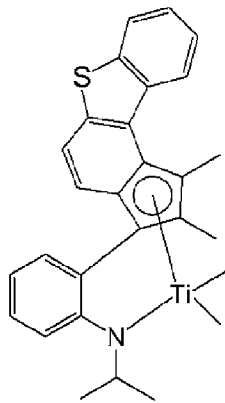
(1-7)



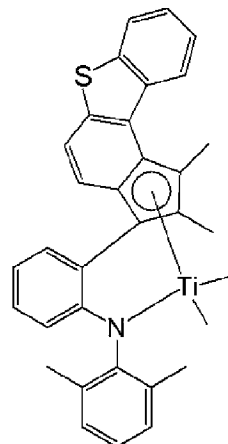
(1-8)



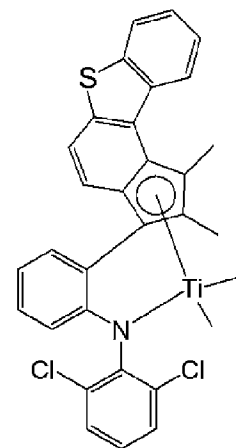
(1-9)



(1-10)



(1-11)



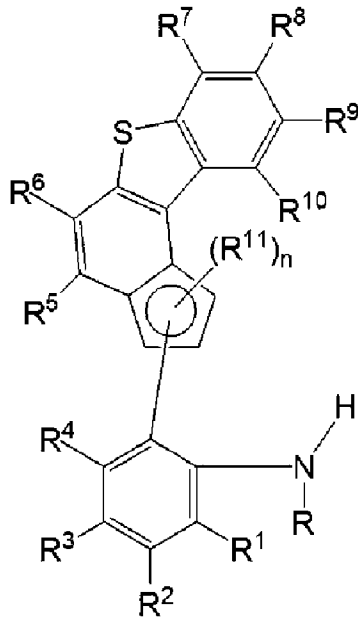
(1-12)

[96] 한편, 상기와 같은 구조를 갖는 화학식 1의 전이금속 화합물은, 하기 화학식 2의 리간드 화합물을 유기 리튬계 화합물과 반응시킨 후, 하기 화학식 3의 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다. 이때, 상기 화학식 3의 화합물과의 반응시 유기 리튬계 화합물 또는 그리그나드 시약이

선택적으로 더 첨가될 수 있다. 이에 따라 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물을 제조하는 방법이 제공된다.

[97] [화학식 2]

[98]



[99] [화학식 3]

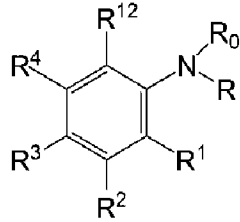
[100] MCl_4

[101] (상기 화학식 2 및 3에서, M, R, R' 내지 R¹¹, 및 n은 앞서 설명한 바와 동일하다)

[102] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1의 전이금속 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 화학식 2의 리간드 화합물과의 반응에 사용가능한 유기 리튬계 화합물은 알킬리튬(R_n-Li , 상기 알킬기(R_n)는 앞서 정의한 바와 같으며, 구체적으로는 탄소수 1 내지 8의 직쇄상의 알킬기이다), 사이클로알킬리튬(이때 상기 사이클로알킬기는 앞서 정의한 바와 같으며, 구체적으로는 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기이다), 알릴리튬, 비닐리튬, 아릴리튬(상기 아릴기는 앞서 정의한 바와 같으며, 구체적으로는 탄소수 6 내지 12의 아릴기이다), 아릴알킬리튬(상기 아릴알킬기는 앞서 정의한 바와 같으며, 구체적으로는 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기이다) 또는 알킬아릴리튬(상기 알킬아릴기는 앞서 정의한 바와 같으며, 구체적으로는 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기이다)일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 유기 리튬계 화합물로는, 메틸리튬, 에틸리튬, 이소프로필리튬, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, t-부틸리튬, 이소부틸리튬, 펜틸리튬, 이소펜틸리튬, 사이클로펜틸리튬, 사이클로헥실리튬, 헥실리튬, 옥틸리튬, 알릴리튬, 비닐리튬, 페닐리튬 또는 벤질리튬 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이중에서도 상기 화학식 2의 리간드 화합물과의 우수한 반응성을 고려할 때 상기 유기 리튬계 화합물은 메틸리튬, n-부틸리튬, t-부틸리튬 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

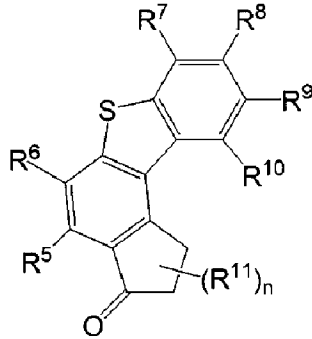
- [103] 또, 상기 화학식 2의 리간드 화합물과 유기 리튬계 화합물과의 반응 후, 사용가능한 상기 화학식 3의 화합물은 구체적으로, $TiCl_4$, $ZrCl_4$ 또는 $HfCl_4$ 일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또, 상기 화학식 3의 화합물은 $TiCl_4 \cdot DME$ (디메틸에테르)와 같이 용매화물의 형태로 사용될 수도 있다. 또, 상기 화학식 3의 화합물은 화학식 2의 리간드 화합물 1당량에 대하여 1당량 내지 1.2당량으로 사용될 수 있다.
- [104] 또, 상기 화학식 3의 화합물과의 반응시 유기 리튬계 화합물 또는 그리그나드 시약이 선택적으로 더 첨가될 수 있다. 이 경우, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1의 전이금속 화합물의 제조방법은 구체적으로, 상기 화학식 2의 리간드 화합물을 유기 리튬계 화합물과 반응시킨 후, 결과의 반응물을 화학식 3의 화합물과, 유기 리튬계 화합물 또는 그리그나드 시약과 반응시키는 단계를 포함한다. 이때, 상기 화학식 2의 리간드 화합물 및 유기 리튬계 화합물은 앞서 설명한 바와 동일하다.
- [105] 또, 상기 그리그나드 시약은 구체적으로 하기 화학식 4의 화합물일 수 있다.
- [106] [화학식 4]
- [107] $R'MgX$
- [108] (상기 화학식 4에서 R'은 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 및 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기로 이루어진 군에서 선택되고, X는 할로젠기이다)
- [109] 보다 구체적으로, 상기 그리그나드 시약은 $MeMgBr$ 또는 $EtMgCl$ 등(이때, Me는 메틸기, Et는 에틸기임)있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또 상기 그리그나드 시약은 상기 화학식 3의 화합물 1 당량에 대하여 2당량 내지 2.5당량으로 사용될 수 있다.
- [110] 상기 화학식 2의 화합물과 유기 리튬계 화합물과의 반응 후 결과로 수득된 반응물에 대한, 상기 화학식 3의 화합물과, 그리그나드 시약 또는 유기 리튬계 화합물과의 반응은 $-90^{\circ}C$ 내지 $25^{\circ}C$, 보다 구체적으로는 $-78^{\circ}C$ 내지 $25^{\circ}C$ 의 온도에서 수행될 수 있다.
- [111] 상기와 같은 제조 공정에 의해, 앞서 설명한 바와 같은 특이적 구조를 가져 우수한 중합 반응성 및 구조 안정성을 갖는 상기 화학식 1의 전이금속 화합물이 제조될 수 있다.
- [112] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1의 전이금속 화합물의 제조에 사용되는 상기 화학식 2의 리간드 화합물은, 하기 화학식 5의 화합물 또는 이의 알칼리 금속염을 유기 리튬계 화합물과 반응시킨 후, 하기 화학식 6의 화합물과 반응시킴으로써 제조될 수 있다.
- [113] [화학식 5]

[114]



[115] [화학식 6]

[116]

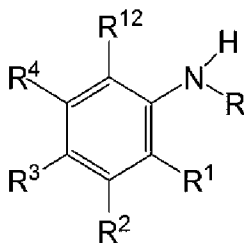


[117] (상기 화학식 5 및 6에서, R, R¹ 내지 R¹¹, 및 n은 앞서 설명한 바와 동일하고, R₀는 질소원자의 보호기로서, 트리메틸실릴기 등의 알킬실릴기; 벤질기 등의 아릴알킬기; t-부톡시카르보닐기 등의 알콕시카르보닐기; 벤질옥시카르보닐기 등의 아릴옥시카르보닐기; 및 C(=O)O-로 이루어진 군에서 선택되고, 그리고 R¹²는 수소원자일 수 있다)

[118] 상기 화학식 2의 리간드 화합물의 제조에 사용가능한 화학식 5의 화합물은, 상업적으로 입수하거나, 또는 통상의 방법에 따라 제조하여 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 5의 화합물은 하기 화학식 7의 아민계 화합물과 유기 리튬계 화합물을 반응시킨 후, 보호기를 포함하는 화합물을 첨가하여 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 이때, 유기 리튬계 화합물은 앞서 설명한 바와 같다.

[119] [화학식 7]

[120]



[121] (상기 화학식 7에서, R, R¹ 내지 R⁴, 및 R¹²는 앞서 정의한 바와 동일하다)

[122] 상기 화학식 7의 화합물은 상업적으로 입수하거나, 또는 통상의 방법에 따라 제조하여 사용될 수 있다.

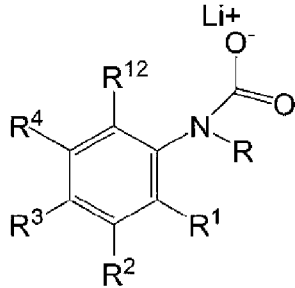
[123] 또, 상기 화학식 5의 화합물의 제조에 사용가능한 보호기를 포함하는 화합물로는 트리메틸실릴클로라이드, 벤질클로라이드, t-부톡시카르보닐클로라이드, 벤질옥시카르보닐클로라이드 또는 이산화탄소

등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[124] 구체적으로, 상기 보호기를 포함하는 화합물이 이산화탄소일 경우, 상기 화학식 5의 화합물은 하기 화학식 5a의 리튬카바메이트 화합물일 수 있다:

[125] [화학식 5a]

[126]



[127] (상기 화학식 5a에서, R, R¹ 내지 R⁴, 및 R¹²는 앞서 정의한 바와 동일하다)

[128] 또, 상기한 화학식 5의 화합물과 유기 리튬계 화합물의 반응물과 반응하여 상기 화학식 2의 리간드 화합물 제조에 사용가능한 화학식 6의 화합물의 경우, 디벤조티오펜을 메틸렌 클로라이드 등과 같은 비극성 용매 중에서, AlCl₃ 등과 같은 금속 할로젠화물; 및 티글로일 클로라이드(tigloyl chloride), 벤조일 클로라이드, 헥사노일 클로라이드, 부티릴 클로라이드와 같은 산 할로젠화물과 혼합 후 -90°C 내지 25°C에서 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 이때 상기 반응의 결과로 수득된 반응물에 대해 메틸렌클로라이드 및 K₂CO₃ 등을 이용한 추출 공정이 더 실시될 수 있다.

[129] 보다 구체적으로, 상기 화학식 2의 리간드 화합물은, 상기 화학식 5의 화합물과 유기 리튬계 화합물을 디에틸에테르 등의 유기 용매 중에서 반응시키고, 결과로 수득된 화합물을 n-헥산 등의 비극성 용매 중에서 상기 화학식 6의 화합물과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 이때, 상기 화학식 5의 화합물, 유기 리튬계 화합물, 및 화학식 6의 화합물은 화학양론적인 반응비를 고려하여 적절한 함량으로 사용될 수 있다.

[130] 또, 상기 화학식 2의 리간드 화합물 제조를 위한 반응은 -80°C 내지 50°C의 온도 하에서 수행될 수 있다.

[131] 상기와 같은 반응에 의해 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 전이금속 화합물의 제조에 유용한, 상기 화학식 2의 리간드 화합물이 제조될 수 있다.

[132] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물이 제공된다.

[133] 구체적으로, 상기 촉매 조성물은 상기 화학식 1의 전이금속 화합물을 포함하며, 선택적으로 상기 화학식 1의 전이금속 화합물이 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌 및 α -올레핀과의 공중합체 제조에 사용되는 활성촉매 성분이 되도록, 바람직하게는 전이금속 착제 중의 X¹ 및 X² 리간드를 추출하여 중심금속을 양이온화시키면서 약한 결합력을 가진 반대이온, 즉 음이온으로 작용할 수 있는 조촉매를 더 포함할 수 있다.

- [134] 상기 조촉매는 알킬알루미늄옥산, 알킬알루미늄 또는 루이스산 등 당 기술분야에 알려져 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적으로, 상기 조촉매는 하기 화학식 8 내지 11의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다:
- [135] [화학식 8]
- [136] $-[Al(R^{31})-O]_a-$
- [137] [화학식 9]
- [138] $A(R^{32})_3$
- [139] [화학식 10]
- [140] $[L-H]^+[W(D)_4]$
- [141] [화학식 11]
- [142] $[L]^+[W(D)_4]$
- [143] 상기 화학식 8 내지 11에서,
- [144] R^{31} 및 R^{32} 는 각각 독립적으로 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌기, 및 할로젠기로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌기로 이루어진 군에서 선택되고,
- [145] A는 알루미늄 또는 보론이고,
- [146] D는 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 치환기로 치환될 수 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며, 이때 상기 치환기는 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시 및 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나이고,
- [147] H는 수소원자이며,
- [148] L은 중성 또는 양이온성 루이스 산이고,
- [149] W는 13족 원소이고, 그리고
- [150] a는 2 이상의 정수이다.
- [151] 상기 조촉매에 있어서, 상기 화학식 8 및 9의 화합물은 전이금속 화합물에 대한 알킬화제의 작용을 하고, 화학식 10 및 11의 화합물은 상기 전이금속 화합물 또는 알킬화된 전이금속 화합물에 대한 활성화제로서 작용을 한다.
- [152] 보다 구체적으로, 상기 화학식 8의 화합물은 알킬알루미늄옥산일 수 있으며, 이때 알킬기는 앞서 정의한 바와 같다. 보다 더 구체적으로 상기 화학식 8의 화합물로는 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산 또는 부틸알루미늄옥산 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 더 구체적으로 상기 화학식 8의 화합물은 메틸알루미늄옥산일 수 있다.
- [153] 또, 상기 화학식 9의 화합물은 보다 구체적으로 알킬알루미늄 또는 알킬보론일 수 있으며, 이때 알킬기는 앞서 정의한 바와 같다. 보다 더 구체적으로 상기 화학식 7의 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄,

트라이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트라이소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리사이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트라이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트라이소부틸보론, 트리프로필보론 또는 트리부틸보론 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 더 구체적으로 상기 화학식 9의 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄 또는 트라이소부틸알루미늄일 수 있다.

[154] 또, 상기 화학식 10 및 11의 화합물은 브론스테드 산인 양이온과 양립 가능한 비배위 결합성 음이온을 포함하며, 이때 상기 음이온은 크기가 비교적 크며 준금속을 포함하는 단일 배위결합성 착화합물을 함유하는 것일 수 있다. 보다 구체적으로 상기 화학식 10 및 11의 화합물은 음이온 부분에 단일 붕소 원자를 함유하는 배위결합성 착화합물을 포함하는 음이온을 함유한 염일 수 있다.

[155] 이러한 화합물의 구체적인 예로, 트리메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(2-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 n-부틸트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 벤질트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(4-(t-부틸디메틸실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(4-트라이소프로필실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 펜타플루오로페녹시트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸-2,4,6-트리메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(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-디메틸아닐리늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸-2,4,6-트리메틸아닐리늄

테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 데실디메틸암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 도데실디메틸암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 테트라데실디메틸암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 헥사데실디메틸암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 옥타데실디메틸암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 에이코실디메틸암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸디데실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸디도데실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸디테트라데실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸디헥사데실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸디옥타데실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸디에이코실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리데실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리도데실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리테트라데실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리헥사데실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리옥타데실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리에이코실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 데실디(n-부틸)암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 도데실디(n-부틸)암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 옥타데실디(n-부틸)암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디도데실아닐리늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N-메틸-N-도데실아닐리늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 또는 메틸디(도데실)암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등의 트리알킬암모늄염;
 디-(i-프로필)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 또는
 디사이클로헥실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등의
 디알킬암모늄염; 트로필륨 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
 트리페닐메틸륨 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 벤젠(디아조늄)
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등의 카르보늄염 등을 들 수 있으며,
 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 더 구체적으로
 상기 화학식 10 및 11의 화합물은 N,N-디메틸아닐리늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리부틸암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디(옥타데실)메틸암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디(옥타데실)(n-부틸)암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐메틸륨
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 또는 트로필륨
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등일 수 있다.

- [156] 상기 화학식 1의 전이금속 화합물과 조촉매는 담체에 담지된 형태로도 사용될 수 있으며, 이때 담체로는 실리카 또는 알루미늄 등의 무기 담체가 사용될 수 있다. 이와 같이 무기 담체에 담지된 형태로 사용될 경우, 이후 올레핀계 중합체의 제조를 위한 중합시 슬러리 중합 또는 기상 중합에 유용할 수 있다.
- [157] 상기와 같은 조성을 갖는 촉매 조성물은, 통상의 방법에 따라 제조될 수 있으며, 구체적으로는 상기 화학식 1의 전이금속 화합물과 상기 화학식 8 또는 9의 알킬화제를 접촉시켜 혼합물을 얻는 단계, 및 상기 혼합물에 상기 화학식 10 또는 11의 활성화제를 첨가하는 단계를 포함하는 제조방법(제1방법)에 의해 제조될 수 있고, 또는 상기 화학식 1의 전이금속 화합물과 상기 화학식 10 또는 11의 활성화제를 접촉시키는 단계를 포함하는 제조방법(제2방법)에 의해 제조될 수도 있다.
- [158] 상기 제1방법의 경우, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물 대비 상기 화학식 8 또는 9의 알킬화제의 몰비가 1:2 내지 5,000일 수 있고, 보다 구체적으로는 1:10 내지 1,000, 보다 더 구체적으로는 1:20 내지 500일 수 있다. 또, 상기 화학식 4의 전이금속 화합물 대비 상기 화학식 10 또는 11의 활성화제의 몰비가 1:1 내지 25일 수 있고, 보다 구체적으로는 1:1 내지 10, 보다 더 구체적으로는 1:1 내지 5일 수 있다. 상기 화학식 1의 전이금속 화합물 대비 상기 화학식 8 또는 9의 알킬화제의 몰비가 1:2 미만이면 알킬화제의 양이 지나치게 작아 전이금속 화합물의 알킬화가 충분히 진행되지 못할 우려가 있고, 또 1:5,000를 초과할 경우, 과량의 알킬화제와 후속으로 첨가되는 상기 화학식 10 또는 11의 활성화제의 부반응으로 인하여 알킬화된 전이금속 화합물의 활성화가 어려울 수 있다. 또 상기 화학식 1의 전이금속 화합물 대비 상기 화학식 10 또는 11의 활성화제의 몰비가 1:1 미만이면, 활성화제의 양이 상대적으로 적어 전이금속 화합물의 활성화가 충분히 이루어지지 못해 생성되는 촉매 조성물의 활성도가 저하될 우려가 있고, 몰비가 1:25를 초과하면 과량의 활성화제 사용에 따른 촉매 조성물 제조 비용 상승, 및 생성되는 고분자의 순도 저하의 우려가 있다.
- [159] 또 상기 제2방법의 경우, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물 대비 화학식 10 또는 11의 활성화제의 몰비는 1:1 내지 500일 수 있고, 보다 구체적으로는 1:1 내지 50, 보다 더 구체적으로는 1:2 내지 25일 수 있다. 상기 몰비가 1:1 미만이면 활성화제의 양이 상대적으로 적어 전이금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지 못해 생성되는 촉매 조성물의 활성도가 저하될 우려가 있고, 또 상기 몰비가 1:500을 초과하면 과량의 활성화제 사용에 따른 촉매 조성물 제조 비용 상승, 및 생성되는 고분자의 순도 저하의 우려가 있다.
- [160] 또, 상기 촉매 조성물의 제조시, 반응 용매로서 펜탄, 헥산, 또는 헵탄 등과 같은 지방족 탄화수소계 용매; 또는 벤젠, 톨루엔 등과 같은 방향족계 용매 등이 사용될 수 있으나, 반드시 이에 한정되지는 않으며 당해 기술 분야에서 사용 가능한 모든 용매가 사용될 수 있다.
- [161] 상기한 바와 같은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 조성물은, 구조적으로

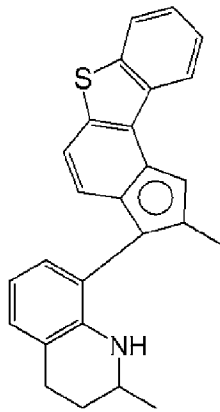
- 단량체의 접근이 매우 용이할뿐더러 우수한 구조 안정성을 갖는 상기 화학식 1의 전이금속 화합물을 포함함으로써, 우수한 중합 반응성을 나타낼 수 있으며, 특히 입체적 장애가 큰 올레핀 단량체에 대해 우수한 반응성을 나타낼 수 있다.
- [162] 또, 상기 전이금속 화합물과 함께 상기한 바와 같은 조촉매를 포함함으로써 올레핀계 중합체의 제조시 상기 조촉매가 전이금속 화합물을 적절한 정도로 활성화하여 지나치게 긴 중합체 사슬의 생성을 억제하는 한편, 상기 전이금속 화합물과 조촉매가 올레핀계 단량체들의 결합을 랜덤화함으로써 저밀도와 함께 낮은 결정화 온도 및 용융온도를 갖는 올레핀계 중합체가 제조될 수 있다.
- [163] 상기 촉매 조성물은 다양한 분야에 적용이 가능하며, 그 중에서도 올레핀계 중합체, 특히 저밀도의 에틸렌 중합체 또는 에틸렌과 알파올레핀의 공중합체 제조에 유용할 수 있다.
- [164] 이에 따라 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면 상기 촉매 조성물을 이용하여 제조된 올레핀계 중합체를 제공한다.
- [165] 상기 올레핀계 중합체는 상기한 촉매 조성물을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 올레핀계 중합체 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로 상기 올레핀계 중합체는 상기한 촉매 조성물을 하나 이상의 올레핀 단량체와 접촉시켜 중합반응시킴으로써 올레핀계 호모 중합체 또는 공중합체로 제조될 수 있다. 구체적으로 상기 올레핀계 중합체는 에틸렌 단독 중합체이거나, 또는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체일 수 있다.
- [166] 상기 올레핀계 중합체의 제조를 위한 중합은 슬러리 중합, 액상 중합, 기상 중합 또는 괴상 중합 등의 다양한 방법에 따라 수행될 수 있으며, 보다 구체적으로는 액상 중합에 의해 수행될 수 있다.
- [167] 또, 상기 중합이 액상 중합에 의해 수행될 경우, 탄소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소 용매(예를 들면, 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸 또는 이들의 이성질체 등); 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소 용매(예를 들면, 톨루엔 또는 벤젠 등) 또는 염화 탄화수소계 용매(예를 들면, 디클로로메탄 또는 클로로벤젠 등)과 같은 중합용 용매 중에 올레핀 단량체를 용해하거나 희석하여 사용될 수 있다. 이때 알킬알루미늄을 이용하여 상기 중합용 용매에 대해 촉매활성을 감소시키는 촉매 독으로 작용하는 소량의 물 또는 공기 등을 제거하여 사용할 수 있다.
- [168] 또, 상기 올레핀계 중합체의 제조를 위한 단량체로는 구체적으로 에틸렌, 알파-올레핀 또는 사이클릭 올레핀 등을 들 수 있으며, 또 이중 결합을 2개 이상 가지고 있는 디엔 올레핀계 단량체 또는 트리엔 올레핀계 단량체 등도 사용 가능하다. 보다 구체적으로 상기 올레핀계 단량체로는 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-아이코센, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리텐노보넨, 페닐노보넨, 비닐노보넨, 디사이클로펜타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠 또는 3-클로로메틸스티렌, 2,3-디이소프로페닐리텐-5-노보넨, 2-에틸리텐-3-이소프로필리텐-5-노보넨,

- 2-프로페닐-2,5-노보나디엔, 1,3,7-옥타트리엔, 1,4,9-데카트리엔 또는 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [169] 또, 상기 올레핀계 중합체로서, 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체를 제조할 경우, 에틸렌과 함께 공단량체로서 탄소수 3 내지 18의 α -올레핀이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 α -올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-헥사데센, 또는 1-옥타데센 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로는 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 또는 1-데센이 사용될 수 있다.
- [170] 또, 상기 공중합체의 제조시, α -올레핀은 최종 제조되는 공중합체에서의 에틸렌이 함량이 50중량% 이상, 보다 구체적으로는 60중량% 이상, 보다 더 구체적으로는 60중량% 내지 99중량%가 되도록 하는 함량으로 사용될 수 있다.
- [171] 또, 상기 올레핀 중합체의 제조 공정은 20°C 내지 500°C, 보다 구체적으로는 25°C 내지 200°C, 보다 구체적으로는 50°C 내지 100°C의 온도에서 수행될 수 있다. 또 이때 반응압력은 0.1bar 내지 7bar, 보다 구체적으로는 1bar 내지 5bar일 수 있다.
- [172] 상기와 같은 제조방법에 의해 제조되는 중합체는, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 이용함으로써 저밀도를 나타낸다. 구체적으로, 상기 중합체는 0.866g/cc 이하의 초저밀도를 갖는 것일 수 있다.
- [173] 상기한 저밀도 특성과 함께, 상기 중합체는 시차주사열량계를 이용한 측정시 적어도 하나 이상, 구체적으로는 하나 또는 두 개의 결정화온도(T_c) 피크를 나타낼 수 있다. 두 개의 결정화온도 피크가 나타나는 것은 촉매 화합물이 키랄 중심을 가짐으로써 촉매의 입체성이 달라지게 되고, 그 결과 이종의 공중합체가 생성될 수 있기 때문이다. 보다 구체적으로 적어도 하나의 결정화온도 피크는 40°C 이하, 보다 구체적으로는 35°C 이하, 보다 더 구체적으로는 15°C 내지 35°C에서 나타날 수 있다.
- [174] 용융 온도(T_m)에 있어서도, 역시 적어도 하나 이상, 구체적으로는 하나 또는 두 개의 용융온도 피크를 나타낼 수 있으며, 보다 구체적으로 적어도 하나의 용융온도 피크는 60°C 이하, 보다 구체적으로는 55°C 이하, 보다 더 구체적으로는 30°C 내지 52°C에서 나타날 수 있다. 이와 같이 종래 올레핀계 중합체에 비해 낮은 결정화 온도 및 용융 온도를 가짐으로써 보다 우수한 가공성을 나타낼 수 있다.
- [175] 본 발명에 있어서, T_c 및 T_m 은 TA사에서 제조한 시차주사열량계(DSC: Differential Scanning Calorimeter 2920)를 이용하여 측정할 수 있으며, 이때 측정값은 중합체의 열적 이력(thermal history)을 없애기 위해 분당 10°C로 승온시킨 두번째 용융을 통해 얻는다. 측정된 DSC 곡선에서 T_c 는 냉각 시 발열 피크의 최대 지점이고, T_m 은 두 번째 승온시 흡열 피크의 최대 지점이다.
- [176] 또, 상기 중합체는 2.16kg 하중에서의 용융 지수(MI)가 50g/min 이하, 보다 구체적으로는 1g/min 내지 30g/min을 나타내는 것일 수 있다. 이와 같이 낮은

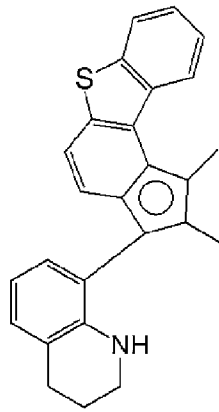
용융 지수를 나타냄으로써 강성 및 내충격성 등 기계적 특성이 향상된다.

- [177] 상기와 같은 물성적 특성을 갖는 올레핀계 중합체는 자동차용, 전선용, 완구용, 섬유용, 의료용, 건축용 또는 생활용품 등 다양한 분야 및 용도로 사용될 수 있다.
- [178] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물의 제조에 유용한, 상기 화학식 2의 리간드 화합물을 제공한다.
- [179] 상기 화학식 2의 리간드 화합물은 앞서 설명한 바와 동일하다.
- [180] 구체적으로, 상기 화학식 2의 리간드 화합물은 하기 화학식 2-1 내지 2-12로 이루어진 군에서 선택되는 화합물일 수 있다.

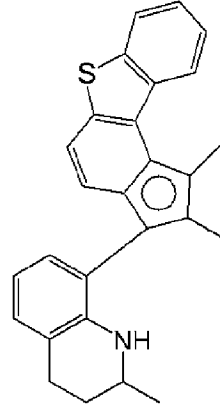
[181]



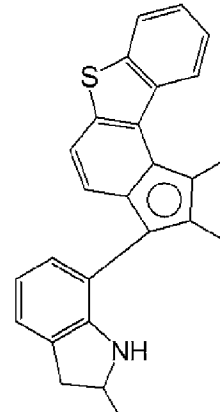
(2-1)



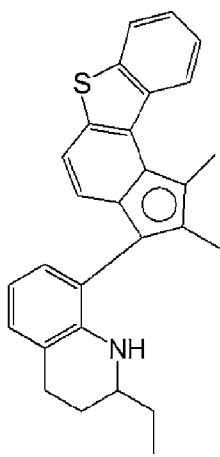
(2-2)



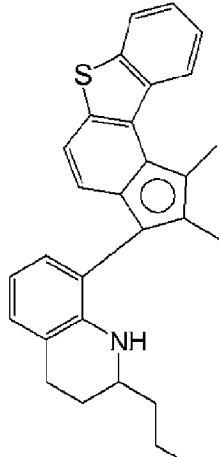
(2-3)



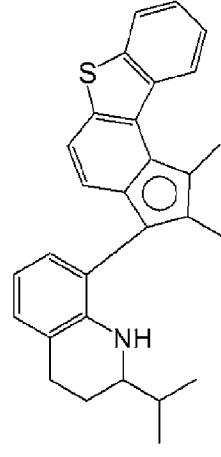
(2-4)



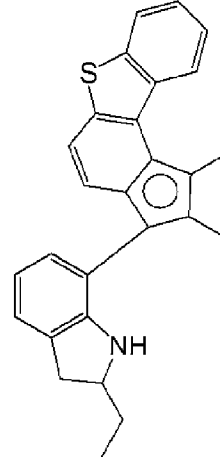
(2-5)



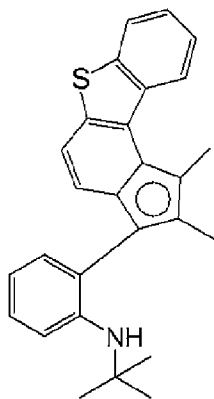
(2-6)



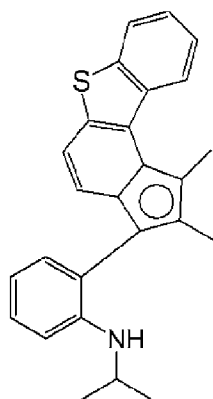
(2-7)



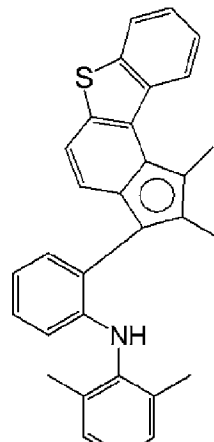
(2-8)



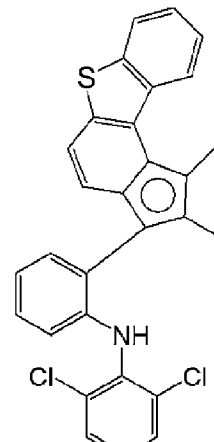
(2-9)



(2-10)



(2-11)



(2-12)

[182]

본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 2의 리간드 화합물은, 분자 내 아미노기가 도입된, 디벤조티오펜 융합 시클로펜타디에닐기와 페닐렌기의 연결구조를 포함함으로써, 금속의 배위 결합시 견고한 5각 고리를 형성하여 전이금속 화합물의 구조적 안정성을 향상시킬 수 있고, 전이금속 주변의 전자밀도가 높아 촉매의 열안정성을 향상시킬 수 있으며, 또 에틸렌과 입체

장애가 큰 단량체들 간의 공중합시 구조적으로 단량체의 접근이 용이하여 고분자량이면서도 선형 저밀도의 공중합체 제조가 가능하다.

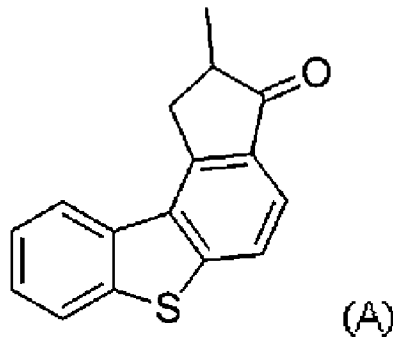
[183] 상기 화학식 2의 리간드 화합물은 상기 화학식 1의 전이금속 화합물의 제조시에 얻어지는 중간체이나, 다른 용도에서도 사용가능하다.

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

[185] 케톤 화합물(A) 제조

[186] 쉬렌크(Schlenk) 플라스크에 디벤조티오펜 10g을 메틸렌클로라이드(MC) 50ml에 용해시켰다. 또 다른 쉬렌크 플라스크에 $AlCl_3$ 9.8g과, MC 60ml, 메타크릴로일 클로라이드를 교반해 두고, 앞서 MC에 용해시킨 디벤조티오펜 용액을 $-78^\circ C$ 에서 천천히 첨가하여 반응시켰다. 밤새 반응시킨 후, $0^\circ C$ 얼음물로 반응용액을 캐놀러(cannular)로 이동시킨 후, 결과의 반응물을 MC와 과포화된 K_2CO_3 용액으로 추출하여 하기 구조의 케톤계 화합물(A)을 수득하였다.

[187]



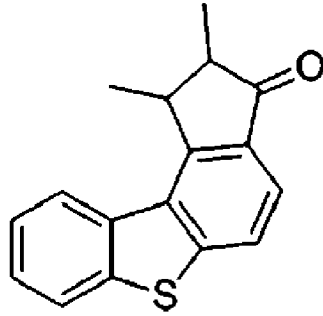
^1H-NMR (500MHz, $CDCl_3$): 8.22, 7.80, 7.45(6H), 3.94(1H), 3.22, 2.84(2H), 1.37(3H)

[188]

[189] 케톤 화합물(B) 제조

[190] 쉬렌크(Schlenk) 플라스크에 디벤조티오펜 10g을 메틸렌클로라이드(MC) 50ml에 용해시켰다. 또 다른 쉬렌크 플라스크에 $AlCl_3$ 9.8g과, MC 60ml, 티글로일 클로라이드를 교반해 두고, 앞서 MC에 용해시킨 디벤조티오펜 용액을 $-78^\circ C$ 에서 천천히 첨가하여 반응시켰다. 밤새 반응시킨 후, $0^\circ C$ 얼음물로 반응용액을 캐놀러(cannular)로 이동시킨 후, 결과의 반응물을 MC와 과포화된 K_2CO_3 용액으로 추출하여 하기 구조의 케톤계 화합물(B)을 수득하였다.

[191]



(B)

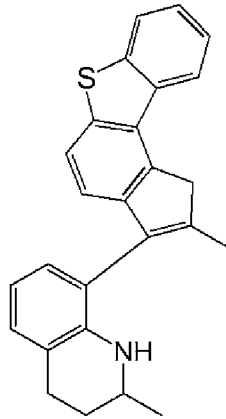
¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): 8.29(1H), 7.93(1H), 7.85(2H), 7.54(2H), 4.27(1H), 1.04(1H), 1.37(6H)

[192]

[193] 제조예 1-1: 리간드의 제조

[194] 1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린(5mmol)을 MTBE(methyl-tert-butyl ether) 8ml에 녹인 용액에 n-BuLi (2.3ml, 2.5M in hexane)를 -20°C에서 서서히 적가하였다. 상온(20±5°C)으로 서서히 승온시킨 뒤 4시간 동안 상온에서 교반하였다. 온도를 -78°C로 낮추고, CO₂(g)를 주입하며, 1시간 동안 교반하였다. 서서히 승온시킨 뒤 잔여하고 있는 CO₂(g)를 제거하며 12시간 동안 상온에서 교반하였다. -20°C에서 THF (0.53ml)과 t-BuLi(3.82ml)를 주입한 뒤, -20°C에서 2시간 저온 숙성시켰다. 상기 케톤 A(0.694g, 0.55eq)를 테트라하이드로퓨란(THF) 용액(0.6M)에 녹여 서서히 적가하였다. 12시간 동안 상온 교반시킨 뒤, 물 1.0ml를 주입하고, 염산(6N, 30ml)를 넣어 30분간 교반하여 제거반응을 진행하였다. 얻어진 혼합물을 MC로 추출한 후, 트리에탄올아민(TEA)과 NaHCO₃ 수용액으로 중화시켜 유기용매를 취한 후, MgSO₄로 수분을 제거하였다. 실리카 겔 컬럼을 통해 260mg 고체 상태로 하기 구조의 리간드(2-1)를 수득하였다(수득량= 346mg, 수율= 33%).

[195]



(2-1)

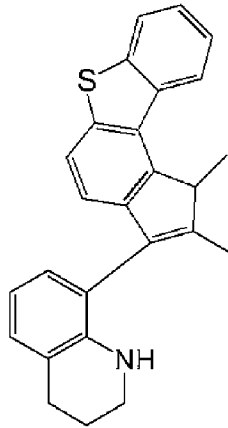
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 8.25(d,1H), 7.89(d,1H), 7.72(t,1H), 7.5(m,2H),
7.23(m,1H), 7.03(d,1H), 6.98(m,1H), 6.69(q,1H), 3.4(m,1H), 2.9(m,1H+1H),
2.19(d,3H), 1.94(m,1H), 1.64(m,1H), 1.07(m,3H)

[196]

[197] 제조예 1-2: 리간드의 제조

[198] 1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린(1g, 7.51mmol)을 MTBE(methyl-tert-butyl ether) 12ml에 녹인 용액에 n-BuLi (8.63ml, 1.15eq)를 -20°C 에서 서서히 적가하였다. 상온으로 서서히 승온시킨 뒤 4시간 동안 상온에서 교반하였다. 온도를 -78°C 로 낮추고, $\text{CO}_2(\text{g})$ 를 주입하며, 1시간 동안 교반하였다. 서서히 승온시킨 뒤 잔여하고 있는 $\text{CO}_2(\text{g})$ 를 제거하며 12시간 동안 상온에서 교반하였다. -20°C 에서 THF (9.76mmol, 0.8ml)과 t-BuLi(9.76mmol, 1.3eq)를 주입한 뒤, -20°C 에서 2시간 저온 숙성시켰다. 상기 케톤 B(1.2g, 4.5mmol)를 THF 용액(0.5M)에 녹여 서서히 적가하였다. 12시간 동안 상온 교반시킨 뒤, 물 1.0ml를 주입하고, 염산(6N, 30ml)를 넣어 30분간 교반하여 제거반응을 진행하였다. 얻어진 혼합물을 MC로 추출한 후, TEA와 NaHCO_3 수용액으로 중화시켜 유기용매를 취한 후, MgSO_4 로 수분을 제거하였다. 실리카 겔 컬럼을 통해 밝은 노란색 고체상의 8-(1,2-디메틸-1H-벤조[b]인덴노[4,5-d]티오펜-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린(8-(1,2-dimethyl-1H-benzo[b]indeno[4,5-d]thiophen-3-yl)-1,2,3,4-tetrahydroquinoline) 리간드(2-2)를 수득하였다(수득량= 203mg, 수율= 12%).

[199]



(2-2)

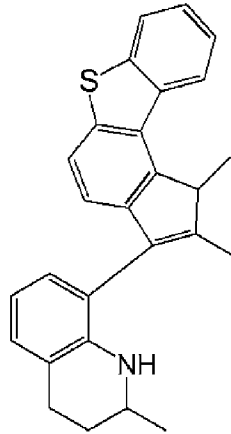
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 1.59 (dd, 3H, Cp- CH_3), 1.97 (m, 2H, THQ- CH_2), 2.16 (d, 3H, Cp- CH_3), 2.88 (m, 2H, THQ- CH_2), 3.22~3.24 (m, 1H, Cp-H), 3.28 (t, 1H THQ- CH_2), 3.77~3.82 (br d, 1H, NH), 4.07 (td, 1H, THQ- CH_2), 6.69 (td, 1H aromatic), 6.96 (dd, 1H, aromatic), 7.02 (d, 1H, aromatic), 7.18 (dd, 1H, aromatic) 7.45~7.53 (m, 2H, aromatic), 7.70 (d, 1H, aromatic), 7.89 (d, 1H, aromatic), 8.32 (d 1H, aromatic) ppm

[200]

[201] 제조예 1-3: 리간드의 제조

[202] 2-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린(1g, 6.79mmol)을 MTBE(methyl-tert-butyl ether) 11ml에 녹인 용액에 n-BuLi (7.81ml, 1.15eq)를 -20°C 에서 서서히 적가하였다. 상온으로 서서히 승온시킨 뒤 4시간 동안 상온에서 교반하였다. 온도를 -78°C 로 낮추고, $\text{CO}_2(\text{g})$ 를 주입하며, 1시간 동안 교반하였다. 서서히 승온시킨 뒤 잔여하고 있는 $\text{CO}_2(\text{g})$ 를 제거하며 12시간 동안 상온에서 교반하였다. -20°C 에서 THF (8.83mmol, 0.7ml)과 t-BuLi(8.83mmol, 1.3eq)를 주입한 뒤, -20°C 에서 2시간 저온 숙성시켰다. 상기 케톤 B(1.09g, 4.1mmol)를 THF 용액(0.5M)에 녹여 서서히 적가하였다. 12시간 동안 상온 교반시킨 뒤, 물 0.9ml를 주입하고, 염산(6N, 30ml)를 넣어 30분간 교반하여 제거반응을 진행하였다. 얻어진 혼합물을 MC로 추출한 후, TEA와 NaHCO_3 수용액으로 중화시켜 유기용매를 취한 후, MgSO_4 로 수분을 제거하였다. 실리카 겔 컬럼을 통해, 밝은 노란색 고체상의 8-(1,2-디메틸-1H-벤조[b]인덴노[4,5-d]티오펜-3-일)-2-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린(8-(1,2-dimethyl-1H-benzo[b]indeno[4,5-d]thiophen-3-yl)-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline) 리간드(2-3)를 수득하였다(수득량=358.7mg, 수율=22%).

[203]



(2-3)

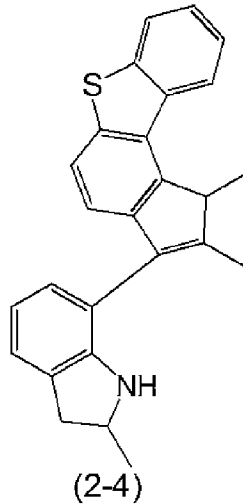
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 1.04-1.10 (m, 3H, Cp- CH_3), 1.55-1.61 (m, 3H, 2-Me-THQ- CH_3), 1.60-1.67 (m, 1H, 2-Me-THQ- CH_2), 1.90-1.95 (m, 1H, Cp-H), 2.07 (m, 3H, Cp- CH_3), 2.80-3.00 (m, 2H, 2-Me-THQ- CH_2), 3.34-3.43 (m, 1H, 2-Me-THQ), 3.64-3.76 (m, 1H, NH), 4.07 (sextet, 1H, 2-Me-THQ-CH), 6.67-6.71 (m, 1H, aromatic), 6.97 (t, 1H, aromatic), 7.03 (d, 1H, aromatic), 7.20 (t, 1H, aromatic), 7.45-7.53 (m, 2H, aromatic), 7.67-7.71 (m, 1H, aromatic), 7.89 (d, 1H, aromatic), 8.32 (d, 1H, aromatic) ppm

[204]

[205] 제조예 1-4: 리간드의 제조

[206] 2-메틸-인돌린(1g, 7.51mmol)을 MTBE(methyl-tert-butyl ether) 12ml에 녹인 용액에 n-BuLi (8.63ml, 1.15eq)를 -20°C 에서 서서히 적가하였다. 상온으로 서서히 승온시킨 뒤 4시간 동안 상온에서 교반하였다. 온도를 -78°C 로 낮추고, $\text{CO}_2(\text{g})$ 를 주입하며, 1시간 동안 교반하였다. 서서히 승온시킨 뒤 잔여하고 있는 $\text{CO}_2(\text{g})$ 를 제거하며 12시간 동안 상온에서 교반하였다. -20°C 에서 THF (9.76mmol, 0.8ml)과 t-BuLi(9.76mmol, 1.3eq)를 주입한 뒤, -20°C 에서 2시간 저온 숙성시켰다. 상기 케톤 B(1.20g, 4.5mmol)를 THF 용액(0.5M)에 녹여 서서히 적가하였다. 12시간 동안 상온 교반시킨 뒤, 물 1.0ml를 주입하고, 염산(6N, 30ml)를 넣어 30분간 교반하여 제거반응을 진행하였다. 얻어진 혼합물을 MC로 추출한 후, TEA와 NaHCO_3 수용액으로 중화시켜 유기용매를 취한 후, MgSO_4 로 수분을 제거하였다. 실리카 겔 컬럼을 통해 밝은 노란색 고체상의 7-(1,2-디메틸-1H-벤조[b]인덴노[4,5-d]티오펜-3-일)-2-메틸인돌린(7-(1,2-dimethyl-1H-benzo[b]indeno[4,5-d]thiophen-3-yl)-2-methylindoline) 리간드(2-4)를 수득하였다(수득량=534.5mg, 수율=31%).

[207]



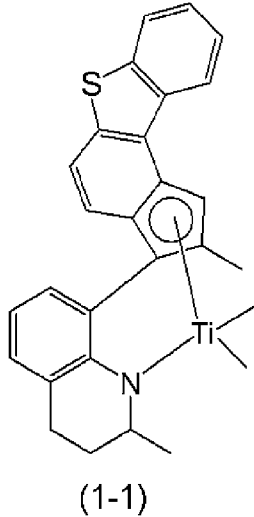
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 1.25 (m, 3H, Cp- CH_3), 1.54~1.59 (m, 3H, 2-MI- CH_3), 2.11 (s, 3H, Cp- CH_3), 2.65~2.78 (m, 1H, 2-MI- CH_2), 3.15~3.28 (m, 1H, 2-MI- CH_2), 3.54~3.69 (br d, 1H, NH), 3.97~4.05 (m, 2H, 2-MI- CH_2), 6.79 (t, 1H, aromatic), 7.03 (dd, 1H, aromatic), 7.12 (t, 1H, aromatic), 7.22 (t, 1H, aromatic), 7.46~7.53 (m, 2H, aromatic), 7.70 (d, 1H, aromatic), 7.88 (d, 1H, aromatic), 8.30 (dd, 1H, aromatic) ppm

[208]

[209] 제조예 2-1: 전이금속 화합물의 제조

[210] 드라이 박스 안에서 상기 제조예 1-1에서 제조한 리간드(2-1)(100mg, 0.262mmol)에 $n\text{-BuLi}$ (2.05eq)를 -25°C 에서 서서히 적가하였다. 슬러리가 형성되는 것이 관찰되었으며, 상온으로 서서히 승온시킨 뒤, 12시간 동안 상온 교반하였다. $\text{TiCl}_4\cdot\text{DME}$ (1.0eq)를 -25°C 에서 적가한 뒤 12시간 동안 상온 교반하였다. -25°C 로 온도를 낮추고 MeMgBr (0.18ml, 3.0M, 2.05eq)를 교반하면서 천천히 넣었다. 온도를 상온으로 올리면서 12시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 진공을 걸어 용매를 제거하고, 톨루엔에 녹인 후 여과하여 여액을 취하였다, 진공을 걸어 톨루엔을 제거하여 진한 고동색 고체상의 전이금속 화합물(1-1)을 수득하였다(수득량=95.9mg, 수율=80%).

[211]

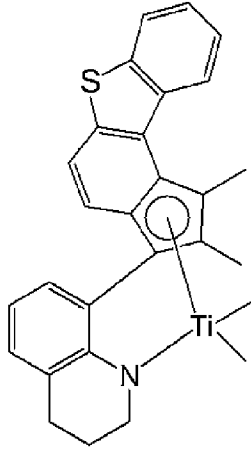


[212]

[213] 제조예 2-2: 전이금속 화합물의 제조

[214] 드라이 박스 안에서 상기 제조예 1-2에서 제조한 리간드(2-1)(100mg, 0.26mmol)에 n-BuLi (0.54mmol, 2.05eq)를 -25°C에서 서서히 적가하였다. 슬러리가 형성되는 것이 관찰되었으며, 상온으로 서서히 승온시킨 뒤, 12시간 동안 상온 교반하였다. TiCl₄·DME(73.3mg, 0.26mmol, 1.0eq)를 -25°C에서 적가한 뒤 12시간 동안 상온 교반하였다. -25°C로 온도를 낮추고 MeMgBr (0.18ml, 3.0M, 0.54mmol)를 교반하면서 천천히 넣었다. 온도를 상온으로 올리면서 12시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 진공을 걸어 용매를 제거하고, 헥산에 녹인 후 여과하여 여액을 취하였다. 진공을 걸어 헥산을 제거하여, 진한 고동색 고체상의 [8-(1,2-디메틸-1H-벤조[b]인덴노[4,5-d]티오펜-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린] 티타늄 디메틸([8-(1,2-dimethyl-1H-benzo[b]indeno[4,5-d]thiophen-3-yl)-1,2,3,4-tetrahydroquinoline] titanium dimethyl) 전이금속 화합물(1-2)를 수득하였다(수득량=23.3mg, 수율=19%).

[215]



(1-2)

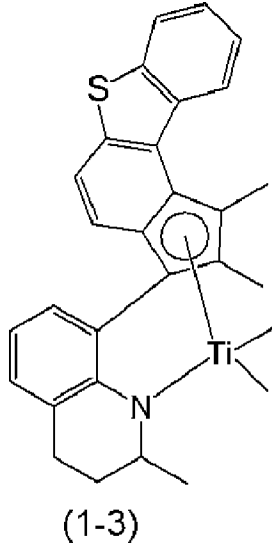
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ -0.61 (s, 3H, Ti- CH_3), 0.50 (s, 3H, Ti- CH_3), 1.90~1.97 (m, 2H, THQ- CH_2), 1.96 (s, 3H, Cp- CH_3), 2.75 (t, 2H, THQ- CH_2), 3.16 (s, 3H, Cp- CH_3), 4.44~4.62 (m, 2H, THQ- CH_2), 6.85 (t, 1H, aromatic), 7.06 (t, 2H, aromatic), 7.13 (d, 1H, aromatic), 7.40 (d, 1H, aromatic), 7.46 (d, 1H, aromatic), 7.53 (t, 1H, aromatic), 7.94 (d, 1H, aromatic), 9.00 (d, 1H, aromatic) ppm

[216]

[217] 제조예 2-3: 전이금속 화합물의 제조

[218] 드라이 박스 안에서 상기 제조예 1-3에서 제조한 리간드(2-3)(130mg, 0.33mmol)에 $n\text{-BuLi}$ (0.67mmol, 2.05eq)를 -25°C 에서 서서히 적가하였다. 슬러리가 형성되는 것이 관찰되었으며, 상온으로 서서히 승온시킨 뒤, 12시간 동안 상온 교반하였다. $\text{TiCl}_4\cdot\text{DME}$ (92.1mg, 0.33mmol, 1.0eq)를 -25°C 에서 적가한 뒤 12시간 동안 상온 교반하였다. -25°C 로 온도를 낮추고 MeMgBr (0.22ml, 3.0M, 0.67mmol)를 교반하면서 천천히 넣었다. 온도를 상온으로 올리면서 12시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 진공을 걸어 용매를 제거하고, 톨루엔에 녹인 후 여과하여 여액을 취하였다, 진공을 걸어 톨루엔을 제거하면 진한 고동색 고체상의 [8-(1,2-디메틸-1H-벤조[b]인덴노[4,5-d]티오펜-3-일)-2-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린] 티타늄 디메틸([8-(1,2-dimethyl-1H-benzo[b]indeno[4,5-d]thiophen-3-yl)-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline] titanium dimethyl) 전이금속 화합물(1-3)을 수득하였다(수득량=119.3mg, 수율=77%).

[219]



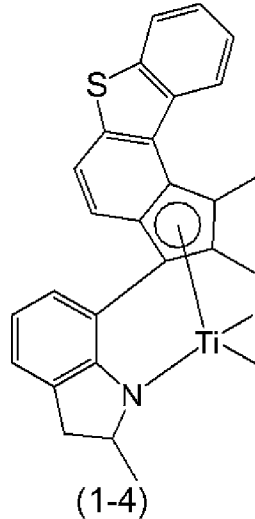
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ -0.57 (s, 3H, Ti- CH_3), 0.53 (s, 3H, Ti- CH_3), 1.11 (m, 3H, 2-Me-THQ- CH_3), 1.88 (s, 3H, Cp- CH_3), 1.88~1.90 (m, 2H, 2-Me-THQ), 2.58~2.66 (m, 1H, 2-Me-THQ- CH_2), 2.86~2.93 (m, 1H, 2-Me-THQ), 3.23 (s, 3H, Cp- CH_3), 5.42 (m, 1H, 2-Me-THQ), 6.85~7.55 (m, 6H, aromatic), 7.95 (d, 2H, aromatic), 9.04 (d, 1H, aromatic) ppm

[220]

[221] 제조예 2-4: 전이금속 화합물의 제조

[222] 트라이 박스 안에서 상기 제조예 1-4에서 제조한 리간드(2-4)(150mg, 0.39mmol)에 n-BuLi(0.81mmol, 2.05eq)를 -25°C 에서 서서히 적가하였다. 슬러리가 형성되는 것이 관찰되었으며, 상온으로 서서히 승온시킨 뒤, 12시간 동안 상온 교반하였다. $\text{TiCl}_4\cdot\text{DME}$ (110.0mg, 0.39mmol, 1.0eq)를 -25°C 에서 적가한 뒤 12시간 동안 상온 교반하였다. -25°C 로 온도를 낮추고 MeMgBr (0.27ml, 3.0M, 0.81mmol)를 교반하면서 천천히 넣었다. 온도를 상온으로 올리면서 12시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 진공을 걸어 용매를 제거하고, 톨루엔에 녹인 후 여과하여 여액을 취하였다, 진공을 걸어 톨루엔을 제거하여, 진한 고동색 고체상의 [7-(1,2-디메틸-1H-벤조[b]인덴노[4,5-d]티오펜-3-일)-2-메틸인돌린] 티타늄 디메틸 전이금속 화합물(1-4)를 수득하였다(수득량=131.8mg, 수율=73%).

[223]



$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ -0.46 (s, 3H, Ti- CH_3), 0.67 (s, 3H, Ti- CH_3), 1.60 (d, 3H, 2-MI- CH_3), 2.02 (s, 3H, Cp- CH_3), 2.60~2.68 (m, 1H, 2-MI), 3.17~3.24 (m, 1H, 2-MI- CH_2), 3.18 (s, 3H, Cp- CH_3), 5.05~5.13 (m, 1H, 2-MI), 6.82 (t, 2H, aromatic), 7.09~7.53 (m, 4H, aromatic), 7.94 (d, 2H, aromatic), 8.99 (d, 1H, aromatic) ppm

[224]

[225] 실시예 1: 에틸렌과 1-옥텐 공중합체의 제조

[226] 2L 오토클레이브(autoclave) 반응기에 헥산(1.0L) 용매와 1-옥텐 210ml을 첨가한 후, 반응기 온도를 150°C로 가열하였다. 그와 동시에 반응기 내를 에틸렌 약 35bar로 포화시켰다. 트리이소부틸알루미늄(1.0M)으로 처리된 상기 제조예 2-1의 전이금속 화합물(2 μmol)과 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 조촉매(25 당량)을 촉매 주입 실린더에 채운 후, 상기 반응기내로 주입하였다. 이때, 반응기내 압력을 약 35bar로 유지하도록 에틸렌을 계속 주입하면서 공중합 반응을 8분간 진행하였다. 중합 반응 완료 후, 남은 에틸렌 가스를 빼내고 고분자 용액을 과량의 에탄올에 가하여 침전을 유도하였다. 얻어진 고분자를 에탄올 및 아세톤으로 각각 3회 세척한 후, 80°C 진공 오븐에서 12시간 이상 건조하였다.

[227]

[228] 실시예 2 내지 4: 에틸렌과 1-옥텐 공중합체의 제조

[229] 제조예 2-1에서 제조한 전이금속 화합물 대신에 제조예 2-2 내지 2-4에서 제조한 전이금속 화합물을 각각 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 공중합을 수행하였다.

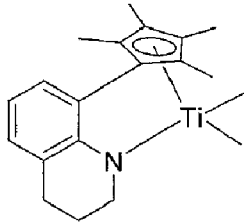
[230]

[231] 비교예: 에틸렌과 1-옥텐 공중합체의 제조

[232] 제조예 2-1에서 제조한 전이금속 화합물 대신에 하기 구조의 전이금속 화합물(i)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로

수행하여 공중합을 수행하였다. 이때 하기 전이금속 화합물은 특허등록 제 0976131호에 기재된 방법에 따라 실시하여 제조하였다.

[233]



(i)

[234]

[235] **실험 예 1: 물성 평가**

[236] 상기 실시예 1 내지 4, 및 비교예에 따라 에틸렌과 1-옥텐 공중합체의 제조시 촉매활성도, 그리고 제조된 공중합체의 용융지수(MI), 밀도, 결정화 온도(Tc) 및 용융 온도(Tm)을 하기와 같은 방법으로 각각 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[237] (1) 촉매 활성도: 제조한 공중합체 총 수득량에 대한 전이금속 화합물의 투입 몰비로부터 구하였다. 상세하게는, 중합 반응 완료 후 취한 반응 용액 일부분의 질량을 측정된 값과, 그 공중합체 일부분을 120 에서 10분 동안 가열하여 헥산 용매와 잔류 단량체를 모두 제거하고 남은 공중합체의 질량을 측정된 값의 비율을 계산하고, 이에 기반하여 생성된 공중합체의 질량과 중합 반응에 사용한 전이금속 화합물의 몰수 및 중합 시간을 이용하여 촉매활성도를 계산하였다.

[238] (2) 용융지수(Melt Index, MI): ASTM D-1238 (조건 E, 190°C, 2.16Kg 하중)로 측정하였다.

[239] (3) 밀도(Density): 산화 방지제(1,000 ppm)로 처리된 샘플을 180°C 프레스 몰드(Press Mold)로 두께 3mm, 반지름 2cm의 시트를 제작하고 10°C/min으로 냉각하여 메틀러(Mettler) 저울에서 측정하였다.

[240] (4) 결정화 온도(Tc) 및 용융온도(Tm): TA사에서 제조한 시차주사열량계(DSC: Differential Scanning Calorimeter 2920)를 이용하여 측정하였다. 상세하게는, DSC를 이용하여 질소분위기 하에서 공중합체에 대하여 온도를 200°C까지 증가시켜 5분 동안 유지한 후, 30°C까지 냉각하고, 다시 온도를 증가시키며 DSC 곡선을 관찰하였다. 이때, 승온 속도 및 냉각 속도는 각각 10°C/min로 하였다. 측정된 DSC 곡선에서 결정화 온도는 냉각 시 발열 피크의 최대 지점으로 하였고, 용융온도는 두 번째 승온 시 흡열 피크의 최대 지점으로 결정하였다.

[241] [표1]

	촉매활성도(kg/ mmol(Ti))	MI (g/10min)	밀도 (g/cc)	Tc (°C)	Tm (°C)
비교예	29	11	0.870	40	60
실시예 1	11	2	0.862	18	34
실시예 2	15	30	0.859	18(70)	34(114)
실시예 3	25	7	0.862	35	36(112)
실시예 4	12	1	0.866	34(70)	51(117)

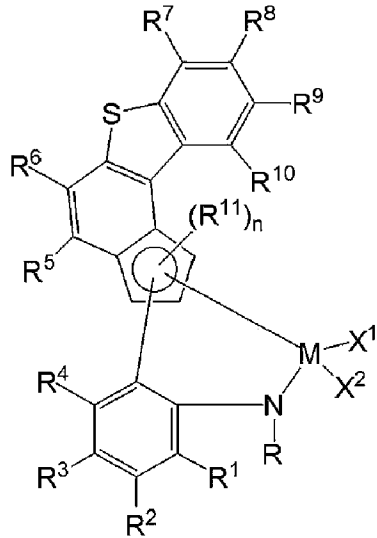
[242] 상기 표 1에서, 실시예 2 및 4에서와 같이 Tc 및 Tm의 값이 두 개인 것은, 에틸렌과 1-옥텐 공중합체의 제조시 사용되는 촉매 화합물에 있어서, 질소원자(N) 옆에 위치하는 메틸기의 존재로 인해 촉매 화합물이 키랄 중심(chiral center)를 갖게 됨으로써, 촉매의 입체성이 달라지게 되고, 그 결과 이종의 에틸렌과 1-옥텐 공중합체가 생성되었기 때문이다. 또, 실시예 3의 경우에도 실시예 2 및 4와 동일한 이유로 두 개의 Tm 피크 및 두 개의 Tc 피크가 나타나지만, Tc의 경우 한 개의 피크 강도가 낮아 수치 확인이 어려웠다. 한편, 실시예 1의 경우 디벤조티오펜 융합 시클로펜타디에닐 고리기에 하나의 메틸기만이 치환된 구조 차이로 인해 각각 하나의 Tc 및 Tm 피크가 관찰되었다.

[243] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 이용하여 제조한 실시예 1 내지 4의 1-옥텐과 에틸렌의 공중합체는, 비교예의 공중합체에 비해 낮은 밀도와 낮은 Tc 및 Tm을 나타내었다. 이 같은 결과로부터 본 발명에 따른 전이금속 화합물들은 페닐렌 브릿지에 고리 형태로 연결된 아미노 그룹에 의해 금속 자리 주위가 견고한 5각형 구조로 매우 안정적으로 유지되고 이에 따라 구조적으로 단량체들의 접근이 매우 용이하기 때문에, 1-옥텐과 같은 입체적 장애가 큰 올레핀 모노머에 대한 반응성이 상대적으로 우수하여, 낮은 Tc 및 Tm과 함께 밀도가 0.866g/cc 이하인 초저밀도의 올레핀계 중합체의 제조가 가능함을 알 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1의 전이금속 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 4족 전이금속이며,

R은 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되거나; 또는 상기 R은 R¹과 서로 연결되어 N을 포함하는, 탄소수 3 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 5 내지 20의 방향족 고리를 형성하고,

R¹ 내지 R¹⁰은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 실릴기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 상기 R¹ 내지 R¹⁰중에서 인접한 둘 이상의 작용기가 서로 연결되어 탄소수 3 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 20의 방향족 고리를 형성하며,

R¹¹은 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 실릴기 및 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌기로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼로 이루어진 군에서 선택되고,

X¹ 및 X²는 각각 독립적으로, 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기,

탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 20의 아릴아미노기 및 탄소수 1 내지 20의 알킬리텐기로 이루어진 군에서 선택되며,

상기 R, R¹ 내지 R¹¹, X¹ 및 X²는 각각 독립적으로 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 할로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환되고,
n은 1 또는 2의 정수이고, 단 n이 2의 정수인 경우, R¹¹은 동일하거나 상이하다.

[청구항 2]

제1항에 있어서,

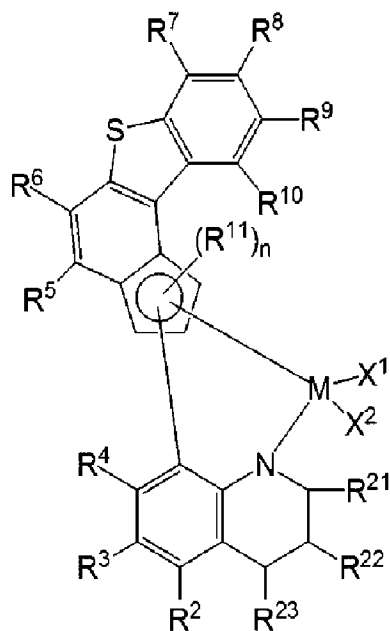
상기 R은 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 12의 알킬아릴기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되거나; 또는 상기 R은 R¹과 서로 연결되어 N을 포함하는, 치환되거나 또는 비치환되지 않은 탄소수 4 내지 6의 지방족 또는 탄소수 4 내지 6의 방향족 고리를 형성하는 것인 전이금속 화합물.

[청구항 3]

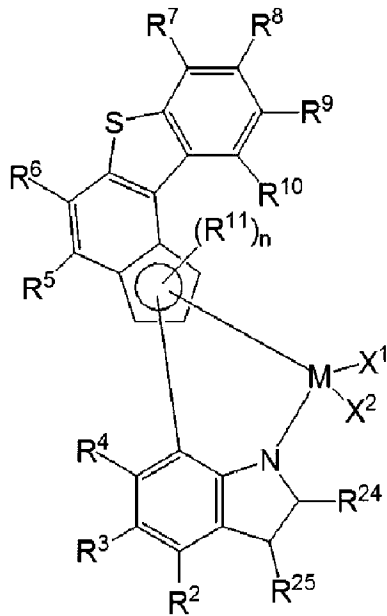
제1항에 있어서,

하기 화학식 1a 내지 1c의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전이금속 화합물.

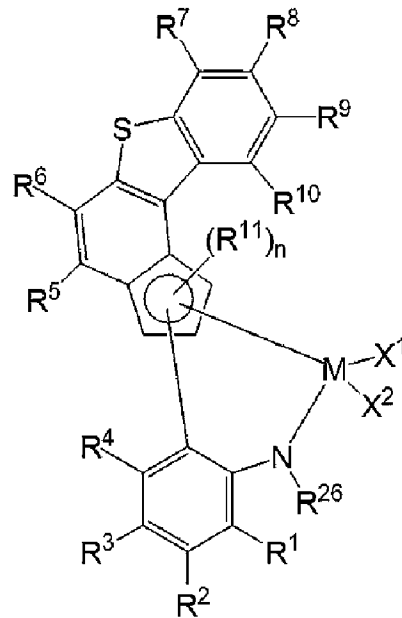
[화학식 1a]



[화학식 1b]



[화학식 1c]



상기 화학식 1a 내지 1c에서,

R^{21} 내지 R^{25} 는 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 할로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 상기 R^{21} 내지 R^{25} 중에서 인접한 둘 이상의 작용기가 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 탄소수 3

내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 5 내지 20의 방향족 고리를 형성하며, R^{26} 은 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 또, 상기 R^{26} 은 할로젠기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 12의 알킬아릴기 및 탄소수 6 내지 12의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되며, M , R^1 내지 R^{11} , X^1 , X^2 , 및 n 은 청구항 1에서 정의한 바와 동일하다.

[청구항 4]

제3항에 있어서,

상기 M 은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 및 hafnium(Hf)으로 이루어진 군에서 선택되고,

R^1 내지 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기 및 탄소수 7 내지 12의 알킬아릴기로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 R^1 내지 R^{10} 중 서로 인접하는 2개 이상의 작용기가 서로 연결되어 탄소수 4 내지 6의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 8의 방향족 고리를 형성할 수 있으며,

R^{11} 은 수소원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며,

R^{21} 내지 R^{25} 는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기 및 탄소수 7 내지 12의 알킬아릴기로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 상기 R^{21} 내지 R^{25} 중에서 인접한 둘 이상의 작용기가 서로 연결되어 할로젠기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나 비치환된 탄소수 4 내지 6의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 8의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 그리고

R^{26} 은 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 12의 알킬아릴기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 할로젠기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환되며,

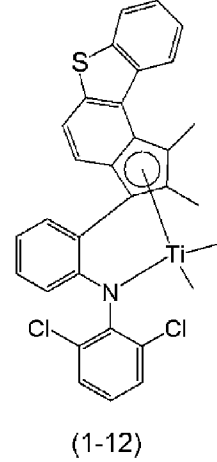
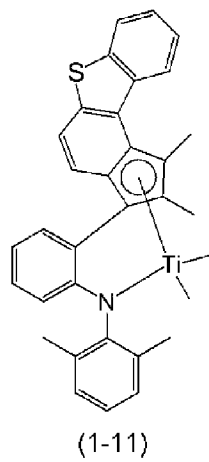
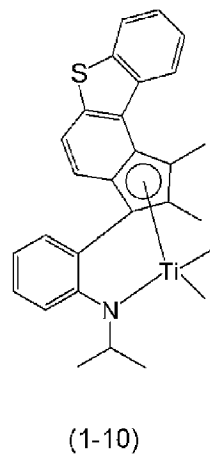
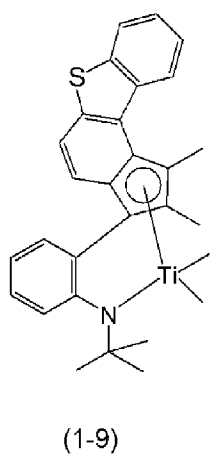
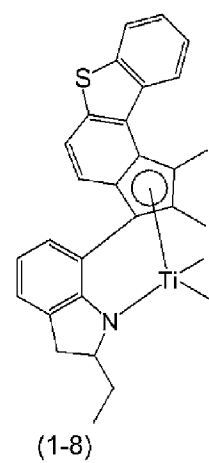
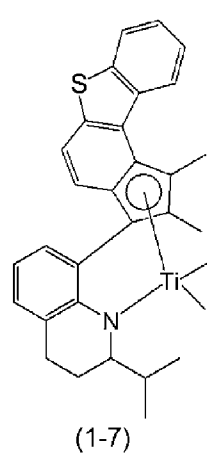
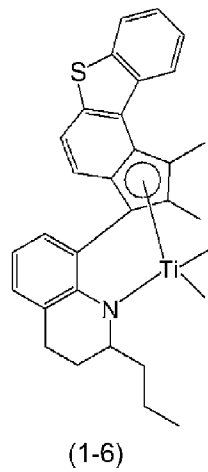
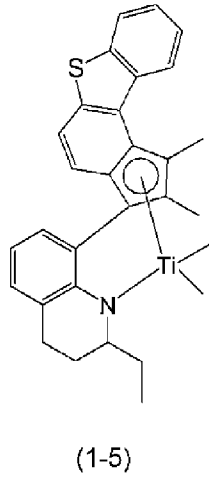
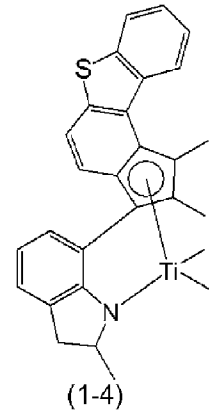
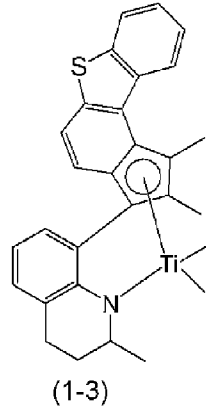
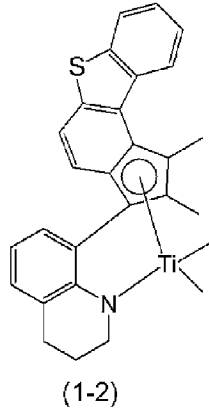
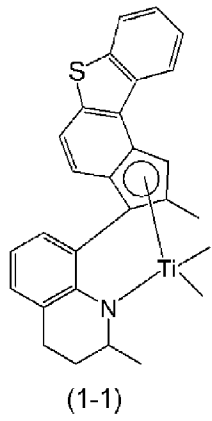
X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, 그리고 n 은 1 또는 2의 정수이고, 단 n 이 2의 정수인 경우, R^{11} 은 동일하거나

상이한 것인 전이금속 화합물.

[청구항 5]

제1항에 있어서,

하기 화학식 1-1 내지 1-12의 화합물들로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전이금속 화합물.



[청구항 6]

제1항에 따른 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물.

[청구항 7]

제6항에 있어서,

하기 화학식 8 내지 11의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나

또는 둘 이상의 조촉매를 더 포함하는 촉매 조성물:

[화학식 8]

$-[Al(R^{31})-O]_a-$

[화학식 9]

$A(R^{32})_3$

[화학식 10]

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

[화학식 11]

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

상기 화학식 8 내지 11에서,

R^{31} 및 R^{32} 는 각각 독립적으로 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌기, 및 할로젠기로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌기로 이루어진 군에서 선택되고,

A는 알루미늄 또는 보론이고,

D는 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 치환기로 치환될 수 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며, 이때 상기 치환기는 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시 및 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나이고,

H는 수소원자이며,

L은 중성 또는 양이온성 루이스 산이고,

W는 13족 원소이고, 그리고

a는 2 이상의 정수이다.

[청구항 8] 제6항에 따른 촉매 조성물을 이용하여 제조되며, 0.866g/cc 이하의 밀도를 나타내며, 시차주사열량계를 이용한 측정시 40°C 이하에서 결정화 온도 피크를, 그리고 60°C 이하에서 용융 온도 피크를 갖는 것인 올레핀계 중합체.

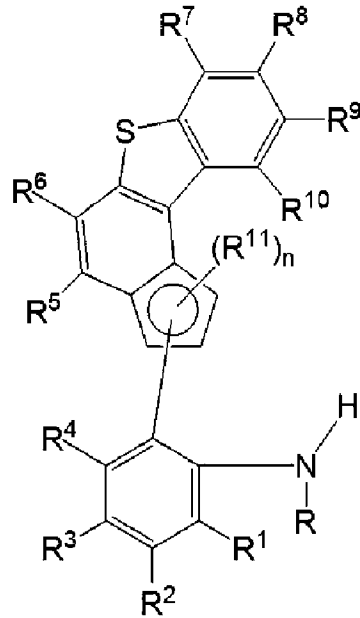
[청구항 9] 제8항에 있어서, 0.866g/cc 이하의 밀도를 나타내며, 시차주사열량계를 이용한 측정시 15°C 내지 35°C에서 결정화온도 피크를, 그리고 30°C 내지 52°C에서 용융 온도 피크를 갖는 것인 올레핀계 중합체.

[청구항 10] 제8항에 있어서, 2.16kg 하중에서의 용융지수가 50g/min 이하인 올레핀계 중합체.

[청구항 11] 제8항에 있어서, 상기 올레핀계 중합체는 에틸렌 단독중합체이거나, 또는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체인 것인 올레핀계 중합체.

[청구항 12] 하기 화학식 2의 리간드 화합물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R은 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되거나; 또는 상기 R은 R^I과 서로 연결되어 N을 포함하는, 탄소수 3 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 5 내지 20의 방향족 고리를 형성하고,

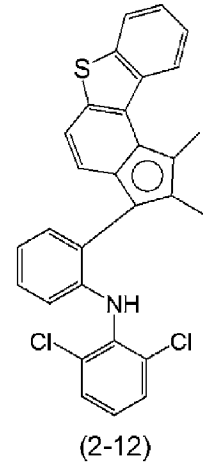
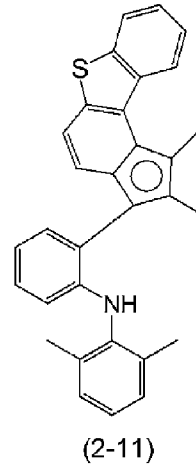
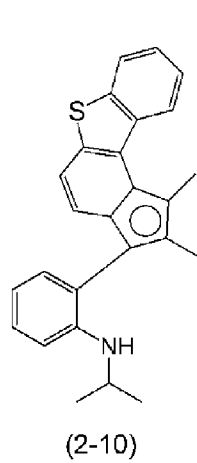
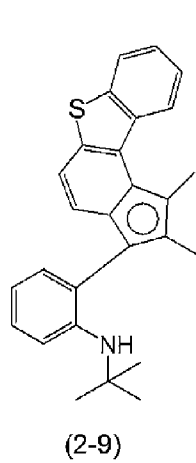
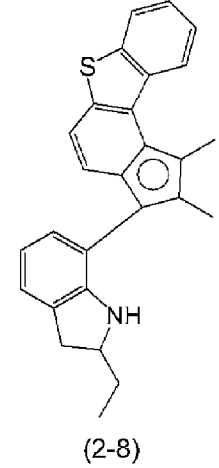
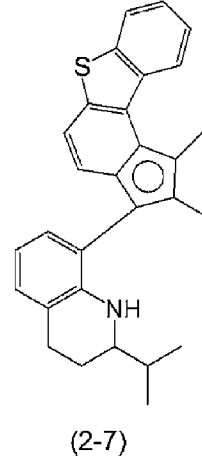
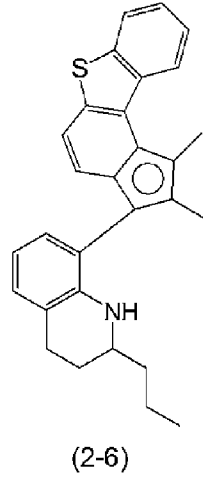
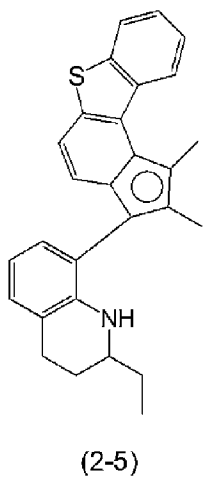
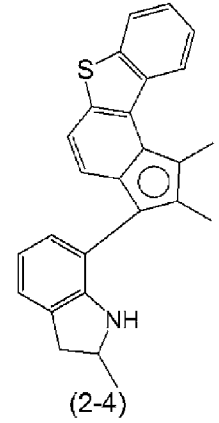
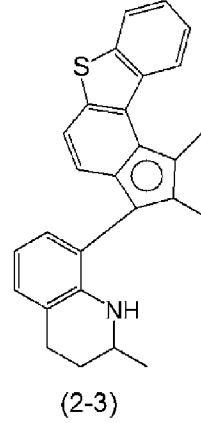
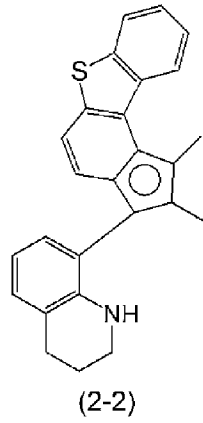
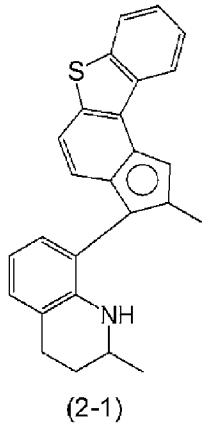
R^I 내지 R¹⁰은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 실릴기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 상기 R^I 내지 R¹⁰중에서 인접한 둘 이상의 작용기가 서로 연결되어 탄소수 3 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 20의 방향족 고리를 형성하며,

R^{II}은 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 실릴기 및 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌기로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼로 이루어진 군에서 선택되고,

상기 R, 및 R^I 내지 R^{II}은 각각 독립적으로 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 할로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 7

내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환되고, n 은 1 또는 2의 정수이고, 단 n 이 2의 정수인 경우, R'' 은 동일하거나 상이하다.

[청구항 13] 제12항에 있어서,
하기 화학식 2-1 내지 2-12의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리간드 화합물.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/007145**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C07F 7/28(2006.01)i, C07F 7/00(2006.01)i, C07D 333/76(2006.01)i, C07D 215/02(2006.01)i, C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 10/00(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F 7/28; C08F 4/6592; C08F 4/64; C07F 7/00; C07F 11/00; C08F 210/18; C08F 10/00; C07D 333/76; C07D 215/02

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: transition metal, quaternary, catalyst, ligand, CGC, ethylene, octene, copolymer, elastomer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2015-0034652 A (LG CHEM. LTD.) 03 April 2015 See abstract; claims 2-17; paragraphs [0037]-[0039], [0119]-[0121]; and chemical equation 1.	1-13
A	KR 10-0986301 B1 (AJOU UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 07 October 2010 See abstract; claims 1-10; and chemical equation 4.	1-13
A	KIM, S. H. et al., "Preparation of Thiophene-Fused and Tetrahydroquinoline-Linked Cyclopentadienyl Titanium Complexes for Ethylene/ α -Olefin Copolymerization," Catalysts, 2013, vol. 3, no. 1, pages 104-124 See abstract; figure 1; and diagrams 2-4.	1-13
A	WO 03-024982 A1 (BASELL POLYOLEFINE GMBH.) 27 March 2003 See abstract; pages 37, 38; and examples 2, 3.	1-13
A	KR 10-1501853 B1 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) 12 March 2015 See abstract; and claims 1-12.	1-13
X	Technical Information of ENGAGE 8842, 30 November 2000 Retrieved from <URL: http://dowglobal.ides.com/docselect.aspx?I=48244&E=49414&DOC=DOWTDS&DS=123&DK=STD&DC=en > on 11 October 2016 See Physical data and Thermal data.	8-11

 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

"I" 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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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

"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)

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 OCTOBER 2016 (11.10.2016)

Date of mailing of the international search report

11 OCTOBER 2016 (11.10.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/007145

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
KR 10-2015-0034652 A	03/04/2015	CN 104703994 A	10/06/2015		
		EP 2873671 A1	20/05/2015		
		KR 10-1528102 B1	10/06/2015		
		KR 10-1577145 B1	11/12/2015		
		KR 10-1585340 B1	14/01/2016		
		KR 10-2015-0034655 A	03/04/2015		
		US 2015-0094435 A1	02/04/2015		
		US 9376519 B2	28/06/2016		
		WO 2015-046705 A1	02/04/2015		
		WO 2015-046930 A1	02/04/2015		
		WO 2015-046931 A1	02/04/2015		
		WO 2015-046932 A1	02/04/2015		
		KR 10-0986301 B1	07/10/2010	CN 102834402 A	19/12/2012
				CN 102834402 B	19/08/2015
CN 102834422 A	19/12/2012				
CN 102834422 B	18/03/2015				
CN 102844338 A	26/12/2012				
CN 102844338 B	25/03/2015				
CN 102858808 A	02/01/2013				
CN 102858808 B	01/04/2015				
CN 102892797 A	23/01/2013				
CN 104672364 A	03/06/2015				
EP 2559695 A2	20/02/2013				
EP 2559710 A2	20/02/2013				
EP 2559710 B1	13/07/2016				
EP 2559711 A2	20/02/2013				
EP 2559713 A2	20/02/2013				
EP 2559713 B1	10/08/2016				
EP 2559714 A2	20/02/2013				
EP 2559714 B1	10/08/2016				
JP 2013-523989 A	17/06/2013				
JP 2013-523990 A	17/06/2013				
JP 2013-527271 A	27/06/2013				
JP 2013-528674 A	11/07/2013				
JP 2013-529185 A	18/07/2013				
JP 2015-131963 A	23/07/2015				
JP 5468708 B2	09/04/2014				
JP 5546678 B2	09/07/2014				
JP 5567208 B2	06/08/2014				
JP 5567209 B2	06/08/2014				
JP 5771867 B2	02/09/2015				
JP 5984227 B2	06/09/2016				
KR 10-1384384 B1	10/04/2014				
KR 10-1384401 B1	25/04/2014				
KR 10-1384412 B1	25/04/2014				
KR 10-1384450 B1	25/04/2014				
KR 10-2013-0124269 A	13/11/2013				
KR 10-2013-0124272 A	13/11/2013				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/007145

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		KR 10-2013-0124273 A	13/11/2013
		KR 10-2013-0135802 A	11/12/2013
		US 2013-0203949 A1	08/08/2013
		US 2013-0211020 A1	15/08/2013
		US 2013-0211021 A1	15/08/2013
		US 2013-0211023 A1	15/08/2013
		US 2013-0211024 A1	15/08/2013
		US 2015-0011770 A1	08/01/2015
		US 8889581 B2	18/11/2014
		US 8889804 B2	18/11/2014
		US 8912352 B2	16/12/2014
		US 8916662 B2	23/12/2014
		US 9062025 B2	23/06/2015
		US 9096575 B2	04/08/2015
		WO 2011-129589 A2	20/10/2011
		WO 2011-129589 A3	08/03/2012
		WO 2011-129590 A2	20/10/2011
		WO 2011-129590 A3	29/03/2012
		WO 2011-129590 A9	20/10/2011
		WO 2011-129592 A2	20/10/2011
		WO 2011-129592 A3	29/03/2012
		WO 2011-129593 A2	20/10/2011
		WO 2011-129593 A3	29/03/2012
		WO 2011-129594 A2	20/10/2011
		WO 2011-129594 A3	29/03/2012
WO 03-024982 A1	27/03/2003	AT 290010 T	15/03/2005
		BR 0212520 A	24/08/2004
		CN 1610689 A	27/04/2005
		DE 10145453 A1	05/06/2003
		EP 1425288 A1	09/06/2004
		EP 1425288 B1	02/03/2005
		ES 2239254 T3	16/09/2005
		JP 2006-502076 A	19/01/2006
		JP 4249619 B2	02/04/2009
		KR 10-2004-0035789 A	29/04/2004
		US 2004-0242880 A1	02/12/2004
		US 7619090 B2	17/11/2009
		WO 0302-4982A1	27/03/2003
KR 10-1501853 B1	12/03/2015	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C07F 7/28(2006.01)i, C07F 7/00(2006.01)i, C07D 333/76(2006.01)i, C07D 215/02(2006.01)i, C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 10/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C07F 7/28; C08F 4/6592; C08F 4/64; C07F 7/00; C07F 11/00; C08F 210/18; C08F 10/00; C07D 333/76; C07D 215/02 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, Cplus), Google & 키워드: 진이금속, 4족, 촉매, 리간드, CGC, 에틸렌, 옥텐, 공중합체, 엘라스토퍼		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2015-0034652 A (주식회사 엘지화학) 2015.04.03 요약; 청구항 2-17; 단락 [0037]-[0039], [0119]-[0121]; 및 반응식 1 참조.	1-13
A	KR 10-0986301 B1 (아주대학교산학협력단) 2010.10.07 요약; 청구항 1-10; 및 반응식 4 참조.	1-13
A	KIM, S. H. 등, "Preparation of Thiophene-Fused and Tetrahydroquinoline-Linked Cyclopentadienyl Titanium Complexes for Ethylene/α-Olefin Copolymerization," Catalysts, 2013, 3권, 1호, 페이지 104-124 초록; 도면 1; 및 도식 2-4 참조.	1-13
A	WO 03-024982 A1 (BASELL POLYOLEFINE GMBH) 2003.03.27 요약; 페이지 37, 38; 및 실시예 2, 3 참조.	1-13
A	KR 10-1501853 B1 (롯데케미칼 주식회사) 2015.03.12 요약; 및 청구항 1-12 참조.	1-13
X	Technical Information of ENGAGE 8842, 2000.11.30 <URL: http://dowglobal.ides.com/docselect.aspx?I=48244&E=49414&DOC=DOWTDS&DS=123&DK=STD&DC=en > 에서 2016.10.11 입수 Physical data 및 Thermal data 참조.	8-11
<input 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 "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 2016년 10월 11일 (11.10.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 10월 11일 (11.10.2016)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 조한솔 전화번호 +82-42-481-5580	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일		
KR 10-2015-0034652 A	2015/04/03	CN 104703994 A	2015/06/10		
		EP 2873671 A1	2015/05/20		
		KR 10-1528102 B1	2015/06/10		
		KR 10-1577145 B1	2015/12/11		
		KR 10-1585340 B1	2016/01/14		
		KR 10-2015-0034655 A	2015/04/03		
		US 2015-0094435 A1	2015/04/02		
		US 9376519 B2	2016/06/28		
		WO 2015-046705 A1	2015/04/02		
		WO 2015-046930 A1	2015/04/02		
		WO 2015-046931 A1	2015/04/02		
		WO 2015-046932 A1	2015/04/02		
		KR 10-0986301 B1	2010/10/07	CN 102834402 A	2012/12/19
				CN 102834402 B	2015/08/19
CN 102834422 A	2012/12/19				
CN 102834422 B	2015/03/18				
CN 102844338 A	2012/12/26				
CN 102844338 B	2015/03/25				
CN 102858808 A	2013/01/02				
CN 102858808 B	2015/04/01				
CN 102892797 A	2013/01/23				
CN 104672364 A	2015/06/03				
EP 2559695 A2	2013/02/20				
EP 2559710 A2	2013/02/20				
EP 2559710 B1	2016/07/13				
EP 2559711 A2	2013/02/20				
EP 2559713 A2	2013/02/20				
EP 2559713 B1	2016/08/10				
EP 2559714 A2	2013/02/20				
EP 2559714 B1	2016/08/10				
JP 2013-523989 A	2013/06/17				
JP 2013-523990 A	2013/06/17				
JP 2013-527271 A	2013/06/27				
JP 2013-528674 A	2013/07/11				
JP 2013-529185 A	2013/07/18				
JP 2015-131963 A	2015/07/23				
JP 5468708 B2	2014/04/09				
JP 5546678 B2	2014/07/09				
JP 5567208 B2	2014/08/06				
JP 5567209 B2	2014/08/06				
JP 5771867 B2	2015/09/02				
JP 5984227 B2	2016/09/06				
KR 10-1384384 B1	2014/04/10				
KR 10-1384401 B1	2014/04/25				
KR 10-1384412 B1	2014/04/25				
KR 10-1384450 B1	2014/04/25				
KR 10-2013-0124269 A	2013/11/13				
KR 10-2013-0124272 A	2013/11/13				

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		KR 10-2013-0124273 A	2013/11/13
		KR 10-2013-0135802 A	2013/12/11
		US 2013-0203949 A1	2013/08/08
		US 2013-0211020 A1	2013/08/15
		US 2013-0211021 A1	2013/08/15
		US 2013-0211023 A1	2013/08/15
		US 2013-0211024 A1	2013/08/15
		US 2015-0011770 A1	2015/01/08
		US 8889581 B2	2014/11/18
		US 8889804 B2	2014/11/18
		US 8912352 B2	2014/12/16
		US 8916662 B2	2014/12/23
		US 9062025 B2	2015/06/23
		US 9096575 B2	2015/08/04
		WO 2011-129589 A2	2011/10/20
		WO 2011-129589 A3	2012/03/08
		WO 2011-129590 A2	2011/10/20
		WO 2011-129590 A3	2012/03/29
		WO 2011-129590 A9	2011/10/20
		WO 2011-129592 A2	2011/10/20
		WO 2011-129592 A3	2012/03/29
		WO 2011-129593 A2	2011/10/20
		WO 2011-129593 A3	2012/03/29
		WO 2011-129594 A2	2011/10/20
		WO 2011-129594 A3	2012/03/29
WO 03-024982 A1	2003/03/27	AT 290010 T	2005/03/15
		BR 0212520 A	2004/08/24
		CN 1610689 A	2005/04/27
		DE 10145453 A1	2003/06/05
		EP 1425288 A1	2004/06/09
		EP 1425288 B1	2005/03/02
		ES 2239254 T3	2005/09/16
		JP 2006-502076 A	2006/01/19
		JP 4249619 B2	2009/04/02
		KR 10-2004-0035789 A	2004/04/29
		US 2004-0242880 A1	2004/12/02
		US 7619090 B2	2009/11/17
		WO 0302-4982A1	2003/03/27
KR 10-1501853 B1	2015/03/12	없음	