

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2020 년 6 월 18 일 (18.06.2020) WIPO | PCT

WO 2020/122568 A1

(51) 국제특허분류:

C07F 7/28 (2006.01) C08F 4/52 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01) C08F 210/16 (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01)

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).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/017410

(22) 국제출원일: 2019 년 12 월 10 일 (10.12.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(30) 우선권정보:

10-2018-0160220 2018 년 12 월 12 일 (12.12.2018) KR

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

(72) 발명자: 도영실 (DO, Young Shil); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김아림 (KIM, A Rim); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이윤진 (LEE, Yun Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이기수 (LEE, Ki Soo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이충훈 (LEE, Choong Hoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정승환 (JUNG, Seung Hwan); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,

(54) Title: TRANSITION METAL COMPOUND, CATALYST COMPOSITION COMPRISING SAME, AND POLYMER PREPARATION METHOD USING SAME

(54) 발명의 명칭: 전이금속 화합물, 이를 포함하는 촉매 조성물 및 이를 이용한 중합체의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a transition metal compound having a novel structure. Provided is a transition metal compound, having a novel structure, which exhibits enhanced structural stability by means of forming a stable coordination site of transition metal by controlling the bond angle between the transition metal, cyclopentadienyl ring and an amido group of a phenylene bridge. The transition metal compound enables excellent copolymerization and thus allows an olefin polymer having a high molecular weight to be prepared even in an ultra-low density region.

(57) 요약서: 본 발명은 신규한 구조의 전이금속 화합물에 관한 것으로서, 페닐렌 브릿지의 아미도 그룹과 사이클로펜타디에닐 고리, 그리고 전이금속 사이의 결합각의 제어를 통해서 전이금속의 안정적인 배위 자리 형성으로 구조적 안정성을 보다 향상시킨 신규 구조의 전이금속 화합물이 제공되며, 이 전이금속 화합물은 공중합성이 우수하여 초저밀도 영역에서도 고분자량을 갖는 올레핀 중합체를 제조할 수 있다.



WO 2020/122568 A1

명세서

발명의 명칭: 전이금속 화합물, 이를 포함하는 촉매 조성물 및 이를 이용한 중합체의 제조방법

기술분야

- [1] 관련출원과의 상호인용
 [2] 본 출원은 2018년 12월 12일자 한국 특허 출원 제10-2018-0160220호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

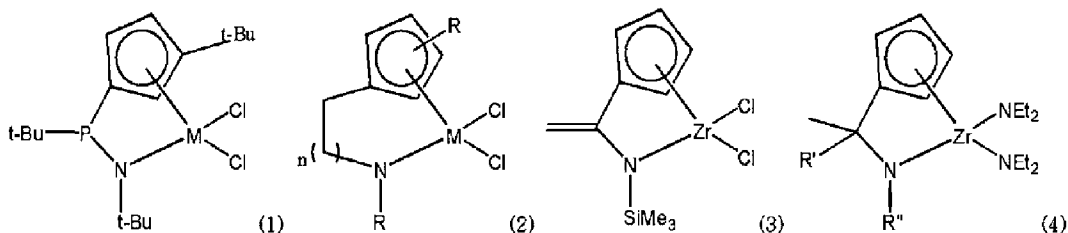
- [5] 본 명세서에는 전이금속 화합물, 이를 포함하는 촉매 조성물 및 이를 이용한 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

[6]

배경기술

- [7] 다우(Dow)사가 1990년대 초반 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)\text{N}i\text{Bu}]\text{TiCl}_2$ (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 뛰어나다는 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.
- [8] 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).

[9]

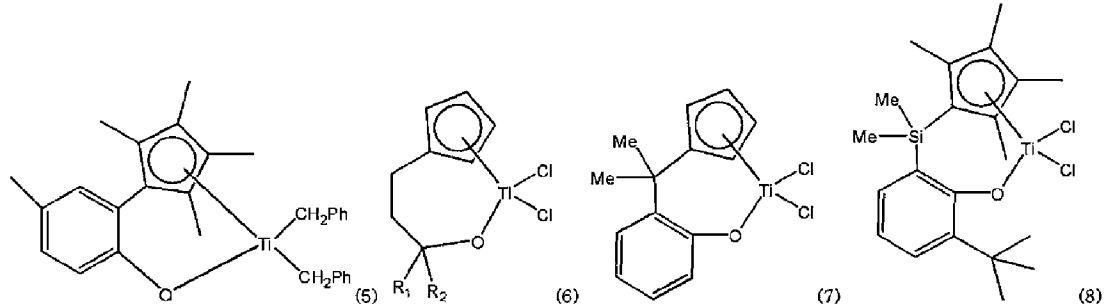


- [10] 상기 화합물 (1) 내지 (4) 는 CGC 구조의 실리콘 브릿지 대신에 포스포러스(1), 에틸렌 또는 프로필렌(2), 메틸리텐(3), 및 메틸렌(4) 브릿지가 각각 도입되어 있으나, 에틸렌 중합 또는 알파-올레핀과의 공중합 적용시에 CGC 대비하여

활성도 또는 공중합 성능 등의 측면에서 향상된 결과들을 얻지 못했다.

- [11] 또한, 다른 접근 방법으로는 상기 CGC의 아미도 리간드 대신에 옥시도 리간드로 구성된 화합물들 많이 합성되었으며, 이를 이용한 중합도 일부 시도되었다. 그 예들을 정리하면 다음과 같다.

[12]



- [13] 화합물 (5)는 T. J. Marks 등에 의해 보고된 내용으로 Cp(시클로펜타디엔) 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 시클로펜타디엔 리간드와 옥시도 리간드가 교각된 것이 특징인데 (Organometallics 1999, 18, 348), 이런 촉매들이 신디오택틱(syndiotactic) 폴리스티렌 중합에 활성을 보인다고 보고되었다. 유사한 화합물이 또한 Hessen 등에 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.

[14]

[15] [선행기술문헌]

[16] [특허문헌]

[17] (특허문헌 1) 미국 특허 등록 제5,064,802호

[18] (특허문헌 2) 미국 특허 등록 제6,015,916호

[19] (특허문헌 3) 미국 특허 등록 제6,548,686호

[20] (특허문헌 4) 국제 공개 제2008/084931호

[21] [비특허문헌]

- [22] (비특허문헌 1)Chem. Rev. 2003, 103, 283
 [23] (비특허문헌 2)Organometallics 1997, 16, 5958
 [24] (비특허문헌 3)Organometallics 2004, 23, 540
 [25] (비특허문헌 4)Chem. Commun. 2003, 1034
 [26] (비특허문헌 5)Organometallics 1999, 18, 348
 [27] (비특허문헌 6)Organometallics 1998, 17, 1652
 [28] (비특허문헌 7)J. Organomet. Chem. 2000, 608, 71
 [29]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [30] 본 발명은 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 신규한 구조의 공중합성이 우수하여 초저밀도이면서 고분자량의 올레핀 중합체를 제조할 수 있는 전이금속 화합물, 이를 포함하는 촉매 조성물 및 이를 이용한 중합체의 제조방법을 제공하고자 한다.

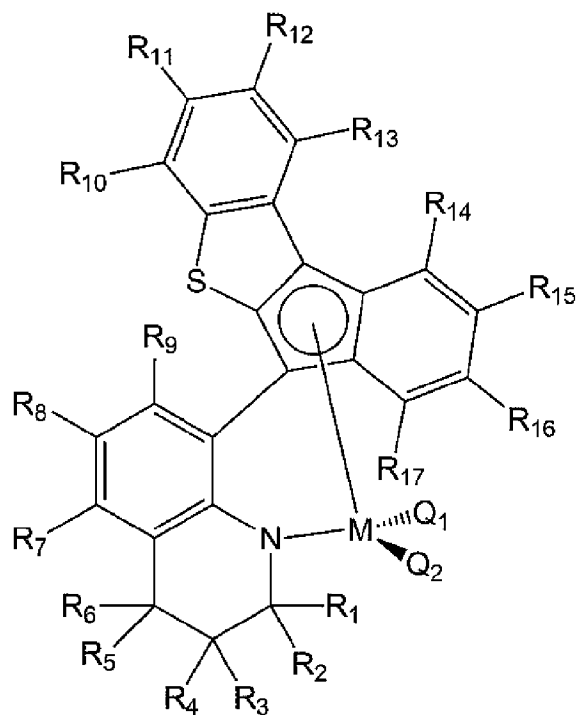
[31]

과제 해결 수단

- [32] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1의 전이금속 화합물이 제공된다.

[33] [화학식 1]

[34]



- [35] 상기 화학식 1에 있어서,
 [36] R₁ 내지 R₆는 각각 독립적으로 수소; -NR_aR_b; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는

- 비치환된 알킬기; 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 탄소수 2 내지 20의 치환 또는 비치환된 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 또는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기이고,
- [37] R_7 내지 R_{17} 은 각각 독립적으로 수소; $-NR_aR_b$; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 탄소수 2 내지 20의 치환 또는 비치환된 알케닐기; 탄소수 1 내지 20의 알콕시기; 또는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기이고,
- [38] M은 4족 전이금속이고,
- [39] Q_1 및 Q_2 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; $-NR_aR_b$; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 탄소수 2 내지 20의 치환 또는 비치환된 알케닐기; 또는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기이며,
- [40] 상기 R_1 내지 R_{17} , Q_1 및 Q_2 의 치환된 알킬기, 치환된 사이클로알킬기, 치환된 알케닐기, 치환된 알콕시기 및 치환된 아릴기의 치환기는, $-NR_aR_b$, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 및 탄소수 1 내지 10의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되며,
- [41] R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 10의 알킬기; 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이다.
- [42] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 전술한 화학식 1의 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 제공한다.
- [43] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 전술한 촉매 조성물의 존재 하에 올레핀 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 중합하는 단계를 포함하는 올레핀 중합체의 제조방법이 제공된다.

[44]

발명의 효과

- [45] 본 발명에 따른 전이금속 화합물은 전이금속의 안정적인 배위 자리 형성과 동시에 결합각의 제어를 통해서 구조적 안정성을 보다 향상시킨 신규 구조를 가짐으로써 공중합성이 우수하여 초저밀도 영역에서도 고분자량을 갖는 올레핀 중합체를 제조할 수 있다.

[46]

발명의 실시를 위한 형태

- [47] 본 명세서 및 청구범위에서 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.

[48]

[49] 용어의 정의

[50] 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "조성물"이란 용어는, 해당 조성물의 재료로부터 형성된 반응 생성물 및 분해 생성물뿐만 아니라 해당 조성물을 포함하는 재료들의 혼합물을 포함한다.

[51] 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "중합체"란 용어는, 동일 혹은 상이한 종류이든지 간에, 단량체들을 중합함으로써 제조된 중합체 화합물을 지칭한다. 이와 같이 해서 일반 용어 중합체는, 단지 1종의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는데 통상 이용되는 단독중합체란 용어, 및 이하에 규정된 바와 같은 혼성중합체(interpolymer)란 용어를 망라한다.

[52] 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "혼성중합체"란 용어는, 적어도 2종의 상이한 단량체의 중합에 의해 제조된 중합체를 지칭한다. 이와 같이 해서, 일반 용어 혼성중합체는, 2종의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는데 통상 이용되는 공중합체, 및 2종 이상의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체를 포함한다.

[53] 본 명세서에 있어서, 알킬기 및 알케닐기는 각각 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.

[54] 본 명세서에 있어서, 아릴기는 단환 또는 다환의 아릴을 포함하며, 구체적으로 페닐, 나프틸, 안트릴, 페난트릴, 크라이세닐, 파이레닐 등이 있다.

[55] "포함하는"(comprising), "포함하는"(including), "지니는"(having)이란 용어 및 이들의 파생어는, 이들이 구체적으로 개시되어 있든지 그렇지 않든지 간에, 임의의 추가의 성분, 단계 혹은 절차의 존재를 배제하도록 의도된 것은 아니다. 어떠한 불확실함도 피하기 위하여, "포함하는"이란 용어의 사용을 통해 청구된 모든 조성물은, 반대로 기술되지 않는 한, 중합체든지 혹은 그 밖의 다른 것이든지 간에, 임의의 추가의 첨가제, 보조제, 혹은 화합물을 포함할 수 있다. 이와 대조적으로, "로 본질적으로 구성되는"이란 용어는, 조작성에 필수적이지 않은 것을 제외하고, 임의의 기타 성분, 단계 혹은 절차를 임의의 연속하는 설명의 범위로부터 배제한다. "로 구성되는"이란 용어는 구체적으로 기술되거나 열거되지 않은 임의의 성분, 단계 혹은 절차를 배제한다.

[56]

[57] 측정방법

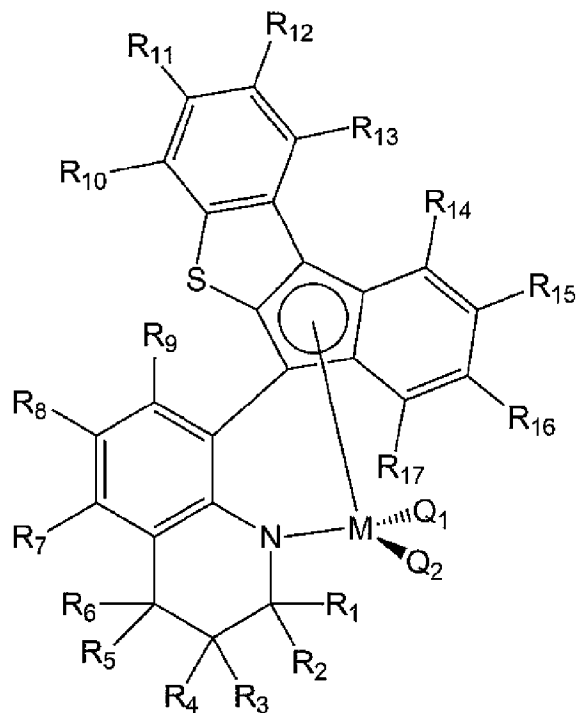
[58] "중량평균 분자량(g/mol), 수평균 분자량 및 분자량분포(MWD)"은 겔 투과 크로마토 그래피(GPC: gel permeation chromatography, GPC220, Agilent Technologies 1260 Infinity II High temperature GPC System)로 하기의 조건에서 수평균 분자량(Mn) 및 중량평균 분자량(Mw)을 각각 측정하고, 또, 중량 평균 분자량을 수 평균 분자량으로 나누어 분자량 분포를 계산할 수 있다.

[59] 구체적으로 컬럼으로 PL Olexis(Polymer Laboratories 社)을 사용할 수 있고, 용매는 TCB(Trichlorobenzene)가 적용될 수 있으며, 유속 1.0 ml/min, 시료농도 1.0 mg/ml, 주입량 200 μ l, 컬럼온도: 160°C의 조건 하에서 측정이 수행될 수 있고, 검출기(Detector, Agilent High Temperature RI detector)를 사용하여 3차 함수로

보정(Polystyrene Standard)하여 도출할 수 있다.

- [60] "밀도(Density, g/cm³)"는 ASTM D-792에 따라 샘플을 180°C 프레스 몰드(Press Mold)로 두께 3 mm, 반지름 2 cm 의 시트를 제작하고 10°C/min으로 냉각하여 메틀러(Mettler) 저울에서 측정할 수 있다.
- [61] "용융 지수 (MI2.16, g/10min)"는 용융지수(Melt Index, MI)는 ASTM D-1238(조건 E, 190°C, 2.16 Kg 하중)로 측정할 수 있고, "용융 흐름비 (MFRR (Melt Flow Rate Ratio), MI10/2.0)"는 상기 용융지수(Melt Index, MI) 측정으로서, ASTM D-1238(조건 E, 190°C, 2.16 Kg 하중 및 10 Kg 하중)을 측정하여 두 용융 지수의 비로 표현되는 것일 수 있다.
- [62] "용융 온도 (Tm, °C)"는 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC, 장치명: DSC 2920, 제조사: TA instrument)를 이용하여 중합체의 용융 온도를 측정한다. 구체적으로는 중합체를 150°C까지 가열한 후 5분 동안 유지하고, -100°C까지 온도를 내린 후 다시 온도를 증가시키고, 이때 온도의 상승 속도와 하강속도는 각각 10°C/min으로 조절하며, 용융 온도는 두 번째 온도가 상승하는 구간에서 측정한 흡열 피크의 최대 지점으로 하는 것일 수 있다.
- [63] "결정화 온도 (Tc, °C)"는 DSC를 이용하여 용융 온도 측정시와 동일한 방법으로 수행하고, 온도를 감소시키면서 나타나는 곡선으로부터 발열 피크의 최대 지점을 결정화 온도로 한다.
- [64]
- [65] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [66] 전이금속 화합물
- [67] 본 명세서의 일 구현예에 따르면, 하기의 화학식 1의 전이금속 화합물을 제공한다.
- [68] [화학식 1]

[69]



[70] 상기 화학식 1에 있어서,

[71] R_1 내지 R_6 는 각각 독립적으로 수소; $-NR_aR_b$; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 탄소수 2 내지 20의 치환 또는 비치환된 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 또는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기이고,

[72] R_7 내지 R_{17} 은 각각 독립적으로 수소; $-NR_aR_b$; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 탄소수 2 내지 20의 치환 또는 비치환된 알케닐기; 탄소수 1 내지 20의 알콕시기; 또는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기이고,

[73] M 은 4족 전이금속이고,

[74] Q_1 및 Q_2 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; $-NR_aR_b$; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 탄소수 2 내지 20의 치환 또는 비치환된 알케닐기; 또는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기이며,

[75] 상기 R_1 내지 R_{17} , Q_1 및 Q_2 의 치환된 알킬기, 치환된 사이클로알킬기, 치환된 알케닐기, 치환된 알콕시기 및 치환된 아릴기의 치환기는, $-NR_aR_b$, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 및 탄소수 1 내지 10의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되며,

[76] R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 10의 알킬기; 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이다.

[77]

[78] 본 명세서에 기재된 화학식 1의 전이금속 화합물은 페닐렌 브릿지에 고리

형태로 융합되어 있는 아미도 그룹이 도입된 사이클로펜타디에닐(Cp) 리간드에 의해 금속 자리가 연결되어 있어 구조적으로 Cp-M-N 각도는 좁고, 모노머가 접근하는 Q₁-M-Q₂ 각도는 넓게 유지하는 특징을 가진다. 특히, 사이클로펜타디에닐 고리의 양 옆으로 벤조티오펜과 벤젠이 각각 융합되어 있음으로 인하여, 상기 Cp-M-N의 각도가 더욱 좁혀질 수 있다.

[79] 또한, 실리콘 브릿지에 의해 연결된 CGC 구조와는 달리 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 구조에서는 고리 형태의 결합에 의해 벤조티오펜이 융합된 사이클로펜타디엔, 페닐렌 브릿지, 질소 및 금속 자리가 순서대로 연결되어 더욱 안정하고 단단한 5 각형의 링 구조를 이룰 수 있고, 벤젠링이 사이클로펜타디에닐 고리에 추가로 융합되어 이 5각형 구조는 보다 견고함을 가질 수 있다.

[80] 따라서 이러한 화합물들을 메틸알루미늄옥산 또는 B(C₆F₅)₃와 같은 조촉매와 반응시켜 활성화한 다음에 올레핀 중합에 적용시, 높은 중합 온도에서도 고활성, 고분자량 및 고공중합성 등의 특징을 갖는 올레핀 중합체를 생성하는 것이 가능하다. 특히, 촉매의 구조적인 특징상 밀도 0.910 ~ 0.930 g/cc 수준의 선형 저밀도 폴리에틸렌뿐만 아니라 많은 양의 알파-올레핀이 도입 가능하기 때문에 밀도 0.910 g/cc 미만을 넘어 0.890 g/cc 미만의, 나아가서는 최대 0.850 g/cc에 이르는 초저밀도 폴리올레핀 공중합체도 제조할 수 있다.

[81] 특히, 상기 전이금속 화합물은, 사이클로펜타디에닐 고리에 융합된 벤젠링(벤조티오펜의 반대편 위치)에 다양한 치환체를 도입할 수 있는데, 이는 궁극적으로 금속 주위의 전자적, 입체적 환경을 쉽게 제어함으로써 생성되는 폴리올레핀의 구조 및 물성 등을 조절 가능하다. 예컨대, 상기 사이클로펜타디에닐 고리의 벤조티오펜 융합 위치의 반대 편에 융합된 벤젠링의 경우, 이 벤젠링이 평면 구조의 파이 전자를 보유한 구조라는 점에서 불안정한 전이금속(Ti 등)을 안정화 시키는 데에 탁월한 효과를 낼 수 있어, 공중합성에 큰 향상을 기대할 수 있고, 추가적으로 Cp-M-N의 결합각을 더 쉽게 제어할 수도 있어, 공중합성을 보다 향상시킬 수 있다. 이로 인해, 고분자량이면서도 초저밀도를 갖는 공중합체를 제조할 수 있다.

[82] 상기 화학식 1의 화합물은 올레핀 단량체의 중합용 촉매를 제조하는 데 사용되는 것이 바람직하나 이에 한정되지는 않으며 기타 상기 전이금속 화합물이 사용될 수 있는 모든 분야에 적용이 가능하다.

[83]

[84] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1에서 R₁ 내지 R₆는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 또는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기일 수 있고,

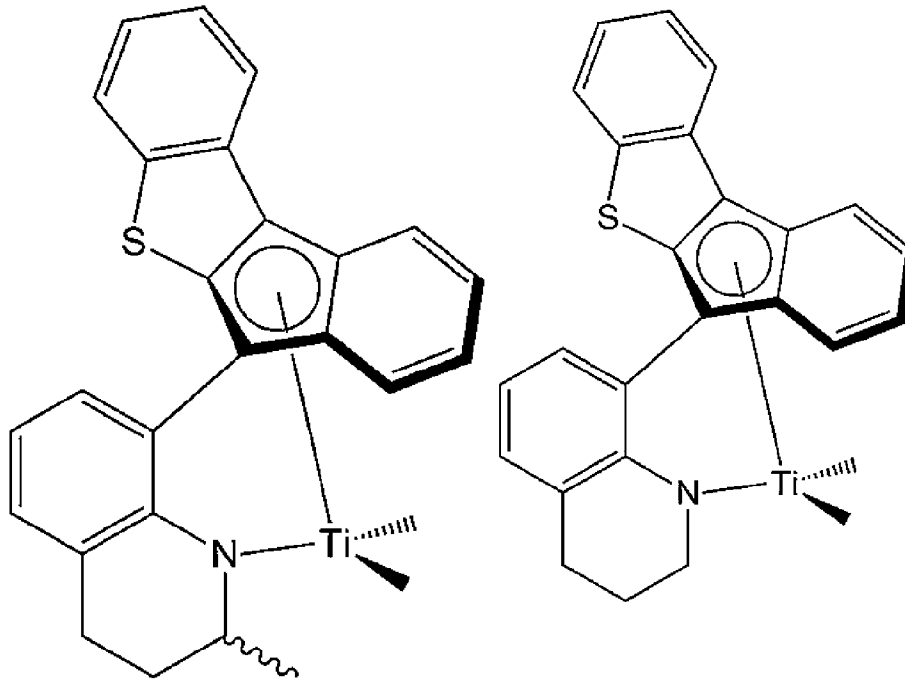
[85] R₇ 내지 R₁₇은 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 또는 탄소수 6

- 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기일 수 있으며,
- [86] M은 Ti, Hf 또는 Zr일 수 있고,
- [87] Q_1 및 Q_2 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기일 수 있다.
- [88] 상기 각각의 치환기들이 “치환된” 것인 경우에는 전술한 것과 같이, $-NR_aR_b$, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 및 탄소수 1 내지 10의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, R_a 및 R_b 는 화학식 1에서 언급한 것과 동일하다.
- [89] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 전이금속 화합물의 공중합성을 보다 향상시키기 위하여, 바람직하게는 상기 R_1 내지 R_6 는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 10의 알킬기; 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기일 수 있고, R_7 내지 R_{17} 은 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 10의 알킬기; 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기일 수 있으며, Q_1 및 Q_2 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 10의 알킬기; 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기일 수 있다. 즉, 상기 치환기들은 모두 치환된 것이 아닌 비치환된 것이 공중합성 향상에 있어서 바람직할 수 있다.
- [90] 구체적으로, 상기 R_1 내지 R_6 는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있으며, 특히, 상기 R_1 내지 R_6 중 1 이상은 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있다. 바람직한 형태로써, 상기 R_1 내지 R_5 는 수소일 수 있고, R_6 는 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기인 것일 수 있다. 상기 R_6 가 탄소수 1 내지 10의 알킬기인 경우에는 이와 결합된 탄소는 카이랄(chiral) 탄소가 될 수 있고, 이에 따라 상기 전이금속 화합물의 공중합성이 향상될 수 있다. 또한, 상기 R_1 내지 R_6 는 모두 동일하게 수소가 적용될 수 있으며, 이 경우의 공중합성은 최적화될 수 있다.
- [91] 상기 R_7 내지 R_{17} 은 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있으며, R_7 내지 R_{17} 에 적절한 분지형 또는 선형의 벌키한 치환기를 도입함으로써, 페닐렌 브릿지의 위치나, 융합링의 입체 구조 변형을 통해, 전체 전이금속 화합물 분자의 구조를 용이하게 제어할 수 있다.
- [92] 상기 M은 전이금속으로서, 4족의 전이금속일 수 있고, Ti, Zr 또는 Hf일 수 있으며, 바람직하게 Ti인 것일 수 있다.
- [93] 상기 Q_1 및 Q_2 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있다. 상기 Q_1 및 Q_2 의 경우 전이금속에 결합되는 치환기로서, 전이금속 화합물이 촉매로 작용할 때에, 단량체가 접근하는 경로의 최전방에 위치된 것이며, 이에 Q_1 및 Q_2 는 전이금속의 독자적인 반응성을 제어하면서도 단량체의 접근을 방해하지 않는 적절한 치환기로 선택될 필요가 있다.
- [94] 상기 전이금속 화합물은 구체적으로 하기 화학식 1-1의 화합물 또는 화학식

1-2의 화합물 중에서 선택되는 것일 수 있다.

[95] [화학식 1-1] [화학식 1-2]

[96]



[97]

[98] 전이금속 화합물의 제조 방법

[99] 상기 화학식 1의 화합물은 하기 a) 내지 d) 단계에 의하여 제조될 수 있다:

[100] a) 하기 화학식 2로 표시되는 아민계 화합물과 알킬리튬을 반응시킨 후, 보호기(-R₀, protecting group)를 포함하는 화합물을 첨가하여 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 제조하는 단계;

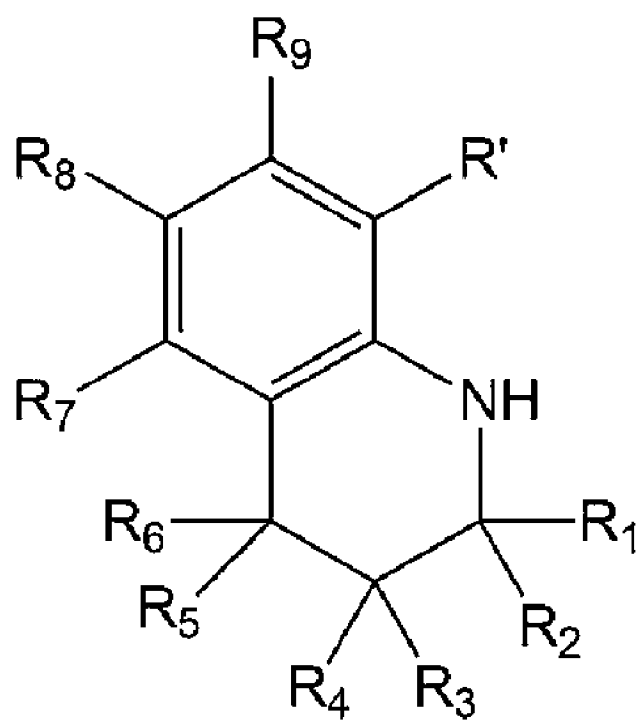
[101] b) 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 알킬리튬을 반응시킨 후, 하기 화학식 4로 표시되는 케톤계 화합물을 첨가하여 하기 화학식 5로 표시되는 아민계 화합물을 제조하는 단계;

[102] c) 상기 화학식 5로 표시되는 화합물과 n-부틸리튬을 반응시켜 하기 화학식 6으로 표시되는 디리튬 화합물을 제조하는 단계; 및

[103] d) 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물과 MCl₄(M=4족 전이금속) 및 유기 금속 화합물을 반응시켜 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물을 제조하는 단계

[104] [화학식 2]

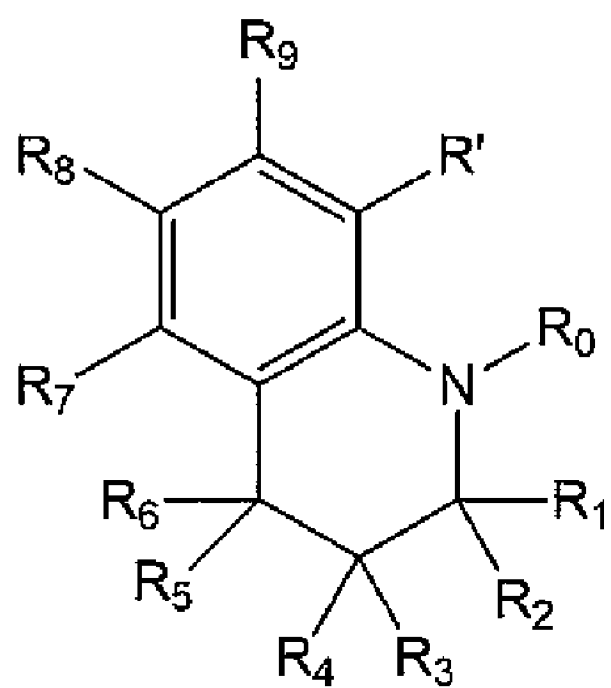
[105]



[106]

[화학식 3]

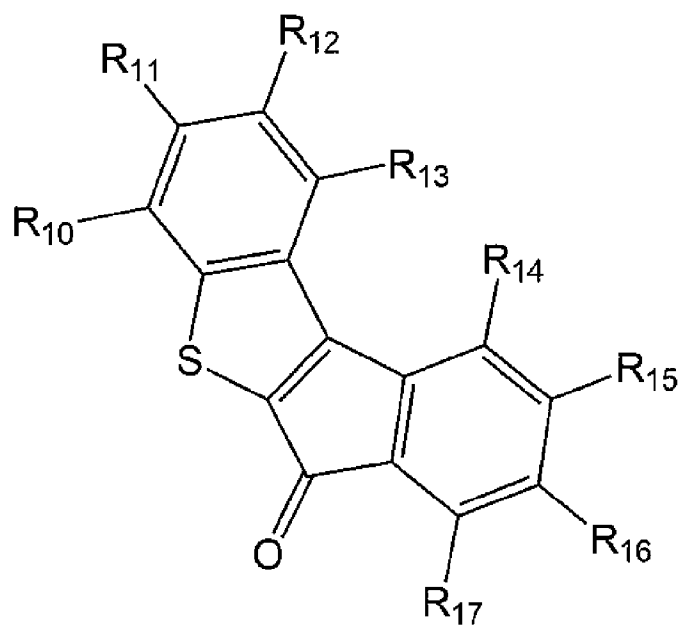
[107]



[108]

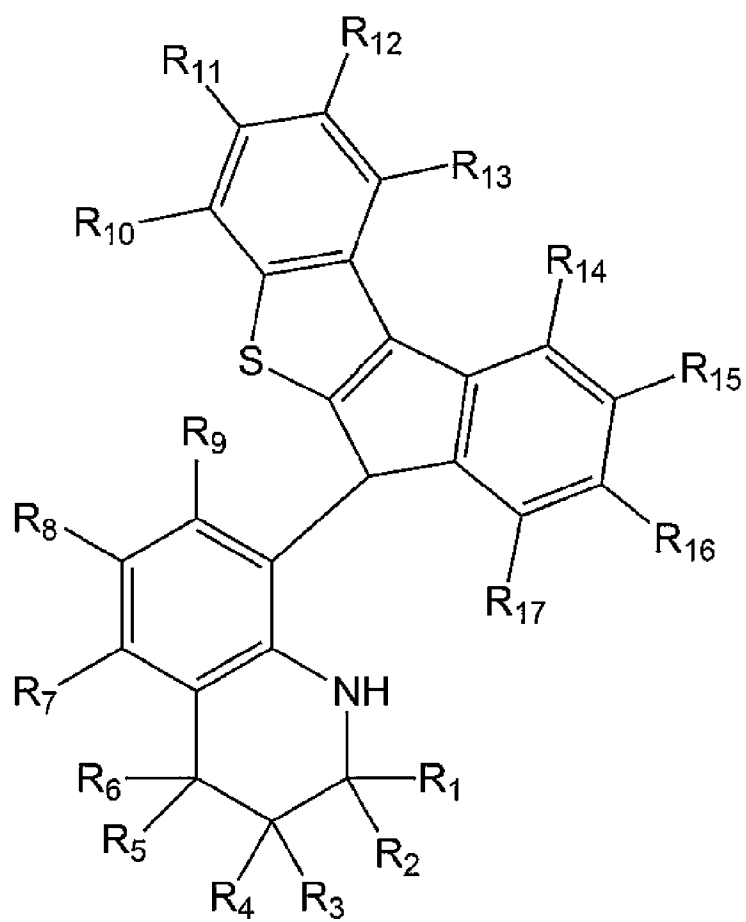
[화학식 4]

[109]



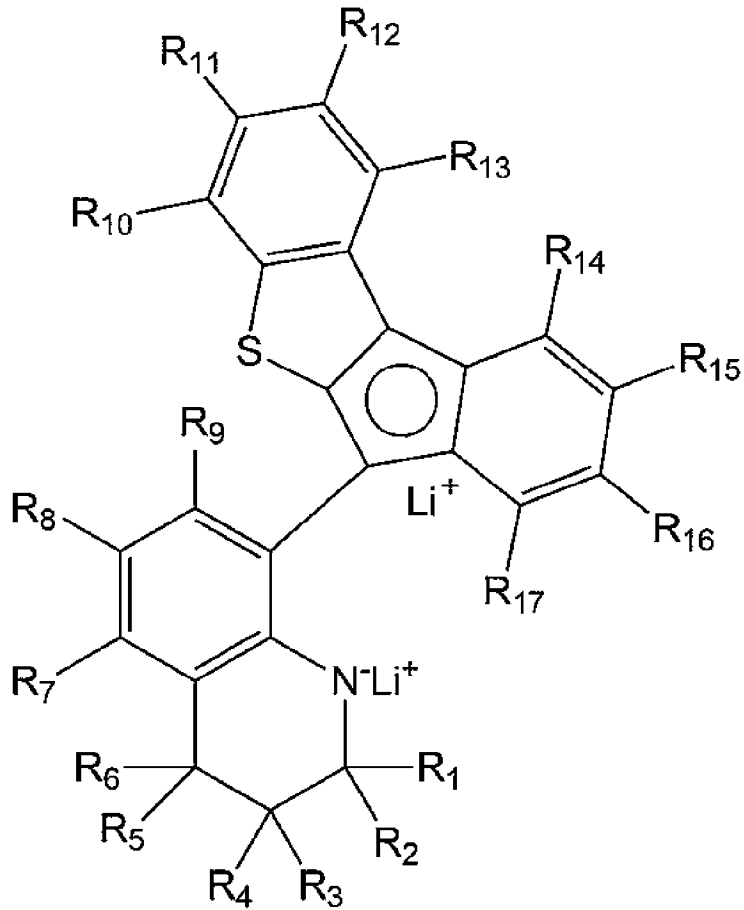
[110] [화학식 5]

[111]



[112] [화학식 6]

[113]



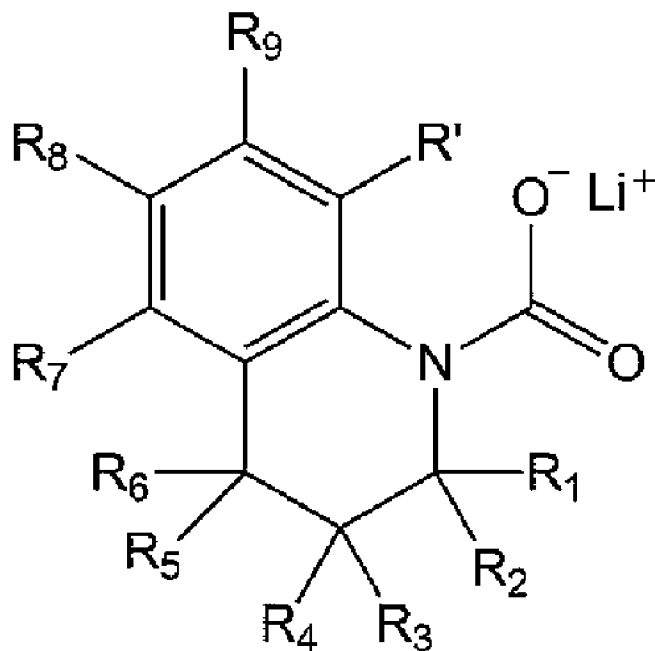
[114] 상기 화학식 2 내지 6에 있어서, R'는 수소이고, R₀는 보호기(protecting group)이며, 그외 치환기는 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[115] 상기 a) 단계에서 보호기(protecting group)를 포함하는 화합물은 트리메틸실릴클로라이드, 벤질클로라이드, t-부톡시카르보닐클로라이드, 벤질옥시카르보닐클로라이드 및 이산화탄소 등에서 선택될 수 있다.

[116] 상기 보호기(protecting group)를 포함하는 화합물이 이산화탄소인 경우 상기 화학식 3은 하기 화학식 3a로 표시되는 리튬 카바메이트 화합물일 수 있다.

[117] [화학식 3a]

[118]



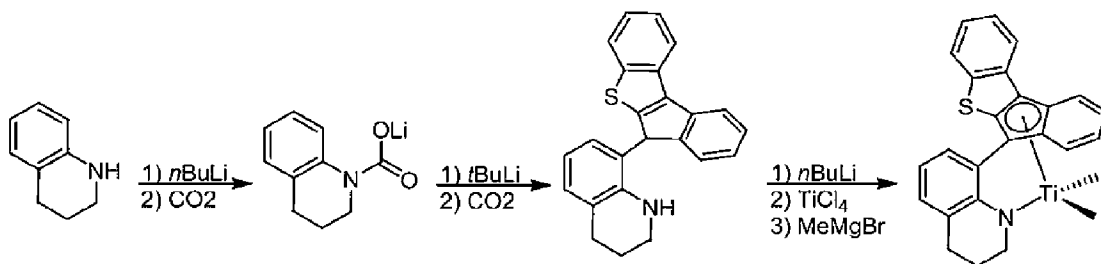
[119] 치환기의 설명은 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

[120] 또한, 상기 d) 단계에서 유기 금속 화합물은 유기 마그네슘 화합물일 수 있고, 그리냐드(grignard) 반응을 유도하는 그리냐드 시약일 수 있다.

[121] 상기 제조방법을 간략하게 모든 치환기를 단순화 하여 간략하게 표현하면, 하기 반응식 1과 같은 메커니즘을 통해 수행하는 것으로 표현할 수 있고, 이러한 방법을 통해서 화학식 1의 화합물을 제조할 수 있다.

[122] [반응식 1]

[123]



[124]

[125] 촉매 조성물

[126] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 촉매 조성물이 제공된다.

[127] 상기 촉매 조성물은 조촉매를 더 포함할 수 있다. 조촉매로는 당 기술분야에 알려져 있는 것을 사용할 수 있다.

[128] 예컨대, 상기 촉매 조성물은 조촉매로서 하기 화학식 7 내지 9 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.

[129] [화학식 7]

[130] $-\text{[Al(R}_{22}\text{)-O]}_3-$

- [131] 상기 식에서, R_{22} 은 각각 독립적으로 할로젠 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌 라디칼; 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌 라디칼이며; a 는 2 이상의 정수이며;
- [132] [화학식 8]
- [133] $D(R_{22})_3$
- [134] 상기 식에서, D 가 알루미늄 또는 보론이며; R_{22} 이 각각 독립적으로 상기에 정의된 대로이며;
- [135] [화학식 9]
- [136] $[L-H]^+[Z(A)_4]$ 또는 $[L]^+[Z(A)_4]$
- [137] 상기 식에서, L 이 중성 또는 양이온성 루이스 산이고; H 가 수소 원자이며; Z 가 13족 원소이고; A 는 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 치환기로 치환될 수 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬이며; 상기 치환기는 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌, 탄소수 1 내지 20의 알콕시, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시이다.
- [138] 상기 촉매 조성물을 제조하는 방법으로서, 첫번째로 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물과 상기 화학식 7 또는 화학식 8로 표시되는 화합물을 접촉시켜 혼합물을 얻는 단계; 및 상기 혼합물에 상기 화학식 9로 표시되는 화합물을 첨가하는 단계를 포함하는 제조 방법을 제공한다.
- [139] 그리고, 두 번째로 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물과 상기 화학식 9로 표시되는 화합물을 접촉시켜 촉매 조성물을 제조하는 방법을 제공한다.
- [140] 상기 촉매 조성물 제조 방법들 중에서 첫 번째 방법의 경우에, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물 대비 상기 화학식 7 또는 화학식 8로 표시되는 화합물의 몰비는 각각 1:2 내지 1:5,000 이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1:10 내지 1:1,000 이고, 가장 바람직하게는 1:20 내지 1:500 이다.
- [141] 한편, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물 대비 상기 화학식 9로 표시되는 화합물의 몰비는 1:1 내지 1:25이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1:1 내지 1:10 이고, 가장 바람직하게는 1:1 내지 1:5 이다.
- [142] 상기 화학식 1의 전이금속 화합물 대비 상기 화학식 7 또는 화학식 8로 표시되는 화합물의 몰비가 1:2 미만일 경우에는 알킬화제의 양이 매우 작아 금속 화합물의 알킬화가 완전히 진행되지 못하는 문제가 있고 1:5,000 초과인 경우에는 금속 화합물의 알킬화는 이루어지지만, 남아있는 과량의 알킬화제와 상기 화학식 9의 활성화제 간의 부반응으로 인하여 알킬화된 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지 못하는 문제가 있다. 또한 상기 화학식 1의 전이금속 화합물에 대비 상기 화학식 9로 표시되는 화합물의 비가 1:1 미만일 경우에는 활성화제의 양이 상대적으로 적어 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지 못해 생성되는 촉매 조성물의 활성도가 떨어지는 문제가 있고 1:25 초과인 경우에는 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지만, 남아 있는 과량의 활성화제로 촉매 조성물의 단가가 경제적으로 못하거나 생성되는

고분자의 순도가 떨어지는 문제가 있다.

- [143] 상기 촉매 조성물 제조 방법들 중에서 두 번째 방법의 경우에, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물 대비 화학식 9로 표시되는 화합물의 몰비는 1:1 내지 1:500 이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1:1 내지 1:50이고, 가장 바람직하게는 1:2 내지 1:25이다. 상기 몰비가 1:1 미만일 경우에는 활성화제의 양이 상대적으로 적어 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지 못해 생성되는 촉매 조성물의 활성도가 떨어지는 문제가 있고, 1:500 초과인 경우에는 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지만, 남아 있는 과량의 활성화제로 촉매 조성물의 단가가 경제적으로 못하거나 생성되는 고분자의 순도가 떨어지는 문제가 있다.
- [144] 상기 조성물의 제조 시에 반응 용매로서 펜탄, 헥산, 헵탄 등과 같은 탄화수소계 용매나, 벤젠, 톨루엔 등과 같은 방향족계 용매가 사용될 수 있으나, 반드시 이에 한정되지는 않으며 당해 기술 분야에서 사용 가능한 모든 용매가 사용될 수 있다.
- [145] 또한, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물과 조촉매는 담체에 담지된 형태로도 이용할 수 있다. 담체로는 실리카나 알루미나가 사용될 수 있다.
- [146] 상기 화학식 7로 표시되는 화합물은 알킬알루미늄옥산이라면 특별히 한정되지 않는다. 바람직한 예로는 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등이 있으며, 특히 바람직한 화합물은 메틸알루미늄옥산이다.
- [147] 상기 화학식 8로 표시되는 화합물은 특별히 한정되지 않으나 바람직한 예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리아이소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리사이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등이 포함되며, 특히 바람직한 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄 중에서 선택된다.
- [148] 상기 화학식 9로 표시되는 화합물의 예로는 트리에틸암모늄테트라페닐보론, 트리부틸암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라페닐보론, 트리프로필암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)보론, 트리메틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론, 트리메틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라펜타플루오로페닐보론, N,N-디에틸아닐리디움테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리디움테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플루오로페닐보론,

디에틸암모니움테트라펜타플루오로페닐보론,
 트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리메틸포스포늄테트라페닐보론,
 트리에틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리부틸암모니움테트라페닐알루미늄,
 트리메틸암모니움테트라페닐알루미늄,
 트리프로필암모니움테트라페닐알루미늄,
 트리메틸암모니움테트라(p-톨릴)알루미늄,
 트리프로필암모니움테트라(p-톨릴)알루미늄,
 트리에틸암모니움테트라(o,p-디메틸페닐)알루미늄,
 트리부틸암모니움테트라(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄,
 트리메틸암모니움테트라(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄,
 트리부틸암모니움테트라펜타플루오로페닐알루미늄,
 N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄,
 N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄,
 N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플루오로페닐알루미늄,
 디에틸암모니움테트라펜타텐트라페닐알루미늄,
 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄,
 트리에틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리부틸암모니움테트라페닐알루미늄,
 트리메틸암모니움테트라페닐보론, 트리프로필암모니움테트라페닐보론,
 트리메틸암모니움테트라(p-톨릴)보론, 트리프로필암모니움테트라(p-톨릴)보론,
 트리에틸암모니움테트라(o,p-디메틸페닐)보론,
 트리메틸암모니움테트라(o,p-디메틸페닐)보론,
 트리부틸암모니움테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론,
 트리메틸암모니움테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론,
 트리부틸암모니움테트라펜타플루오로페닐보론,
 N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보론,
 N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플루오로페닐보론,
 디에틸암모니움테트라펜타플루오로페닐보론,
 트리페닐포스포늄테트라페닐보론,
 트리페닐카보니움테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론,
 트리페닐카보니움테트라펜타플루오로페닐보론 등이 있다.

[149]

[150] 올레핀 중합체의 제조 방법

[151] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물; 및 화학식 7 내지 화학식 9로 표시되는 화합물로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재하에서, 올레핀 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 중합하는 단계를 포함하는 올레핀 중합체의 제조방법이 제공된다.

[152] 상기 단량체 혼합물은 알파올레핀 공단량체를 더 포함할 수 있으며, 이 단량체 혼합물에 따라 올레핀 호모중합체가 될 수 있고, 올레핀-알파올레핀 공중합체가

될 수 있다.

- [153] 상기 촉매 조성물을 이용한 가장 바람직한 중합체 제조 공정은 용액 공정이며, 또한 이러한 촉매 조성물을 실리카와 같은 무기 담체와 함께 사용하면 슬러리 또는 기상 공정에도 적용 가능하다.
- [154] 상기 중합체의 제조 공정에서 상기 활성화 촉매 조성물은 올레핀 중합 공정에 적합한 탄소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소 용매, 예를 들면 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸, 및 이들의 이성질체와 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매, 디클로로메탄, 클로로벤젠과 같은 염소원자로 치환된 탄화수소 용매 등에 용해하거나 희석하여 주입 가능하다. 여기에 사용되는 용매는 소량의 알킬알루미늄 처리함으로써 촉매 독으로 작용하는 소량의 물 또는 공기 등을 제거하여 사용하는 것이 바람직하며, 조촉매를 더 사용하여 실시하는 것도 가능하다.
- [155] 상기 금속 화합물들과 조촉매를 사용하여 중합 가능한 단량체 혼합물에 포함될 수 있는 단량체들의 예로는 에틸렌, 알파-올레핀, 사이클릭 올레핀 등이 있으며, 이중 결합을 2개 이상 가지고 있는 디엔 올레핀계 단량체 또는 트리엔 올레핀계 단량체들도 중합 가능하다. 상기 단량체의 구체적인 예로는 올레핀 단량체로서 에틸렌, 또는 프로필렌이 적용될 수 있고, 알파올레핀 단량체로서 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 등이 적용될 수 있으며, 디엔 단량체로서 노보넨, 노보나디엔, 에틸리덴노보넨, 페닐노보넨, 비닐노보넨, 디사이클로펜타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠, 3-클로로메틸스티렌 등이 있으며, 이들 단량체를 2 종 이상 혼합하여 공중합할 수도 있고, 3 종 이상을 혼합하여 혼성중합체를 제조할 수도 있다.
- [156] 특히, 본 발명의 제조 방법에서 상기 화학식 1의 전이금속 화합물이 포함된 촉매 조성물은 90°C 이상의 높은 반응온도에서도 에틸렌과 1-옥텐과 같은 입체적 장애가 큰 단량체의 공중합 반응에서 높은 분자량을 가지면서도 고분자 밀도 0.91 g/cc 이하의 초저밀도 공중합체의 제조가 가능하다는 특징을 가진다.
- [157] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 중합체는 밀도가 0.91 g/cc 미만일 수 있다.
- [158] 또 하나의 구현예에 따르면, 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 중합체는 밀도가 0.89 g/cc 미만일 수 있다.
- [159] 일 구현예에 따르면, 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 중합체는 밀도가 0.88 g/cc 이하, 바람직하게 0.87 g/cc 이하일 수 있다.
- [160] 일 구현예에 따르면, 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 중합체는 Tc가 75 이하이다.
- [161] 일 구현예에 따르면, 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 중합체는 Tm이 95 이하이다.
- [162] 일 구현예에 따르면, 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 중합체는 Tm이 91

이하이다.

[163] 일 구현예에 따르면, 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 중합체는 T_m 이 87 미만이다.

[164] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 중합체는 폴리스티렌 환산 겔투과 크로마토그래피에 의해 측정된 중량평균 분자량(M_w)이 100,000 이상일 수 있고, 100,000 내지 1,000,000일 수 있다. 상기 화학식 1의 전이금속 화합물이 포함된 촉매 조성물을 활용함으로써, 고분자량 영역의 올레핀 중합체를 제조할 수 있으며, 이러한 중합체는 초저밀도 특성까지 갖고 있어 핫멜트 접착제나, 컴파운드, 필름 등에 적용시 상당히 우수한 물성을 구현할 수 있다.

[165] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 중합체는 분자량 분포도(MWD)가 3 이하일 수 있고, 1 내지 3일 수 있으며, 바람직하게 1.5 내지 2.9 이하, 또는 2 내지 2.85 이하일 수 있고, 이에 가공성이 우수하면서도 응용 제품의 물성 구현의 재현성을 높일 수 있다.

[166]

[167] 실시예

[168] 이하, 하기 실시예에 의거하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 이들 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로서 본 발명의 범위가 이들에 의해 한정되는 것은 아니다.

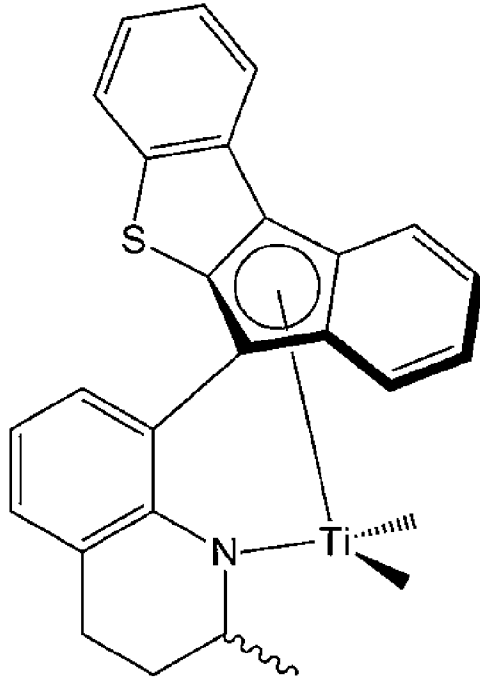
[169] 이하의 제조에 및 실시예에서 유기 시약 및 용매는 특별한 언급이 없으면 알드리치(Aldrich)사에서 구입하여 표준 방법으로 정제하여 사용하였다.

[170]

[171] **1. 전이금속 화합물의 제조**

[172] **합성예 1: 화학식 1-1의 화합물 제조**

[173]

[174] 1) 리간드 화합물의 합성

[175] 2-메틸-1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린(2g, 2.25mmol)과 디에틸에테르(50ml)를 쉘랭크 플라스크에 넣었다. 드라이 아이스와 아세톤으로 만든 -78°C 저온조에 상기 쉘랭크 플라스크를 담귀 30분 간 교반하였다. 이어서, n-BuLi(n부틸리튬, 9.8ml, 2.5M, 24.6mmol)을 아르곤 분위기하에 주사기로 투입하여, 연한 노란색의 슬러리가 형성되었다. 이어서, 플라스크를 17시간 동안 교반한 후에, 생성된 부탄 가스를 제거하면서 상온으로 플라스크의 온도를 올렸다. 플라스크를 다시 -78°C 저온조에 담가 온도를 낮춘 후 CO₂가스를 투입하였다. 이산화탄소 가스를 투입함에 따라 슬러리가 없어지면서 투명한 용액이 되었다. 플라스크를 버블러(bubbler)에 연결하여 이산화탄소를 제거하면서 온도를 상온으로 올렸다. 그 후에, 진공하에서 여분의 CO₂가스와 용매를 제거하였다. 드라이 박스로 플라스크를 옮긴 후 펜탄을 가하고 심하게 교반한 후 여과하여 흰색 고체 화합물의 리튬 카바메이트(리튬

2-메틸-3,4-디히드로퀴놀린-1(2H)-카르복실레이트)를 얻었다. 상기 흰색 고체 화합물은 디에틸에테르가 배위결합되어 있다. 이 때 수율은 100%이었다.

[176] 상기에서 제조된 리튬 카바메이트 화합물 (3.91g, 21.36mmol)을 쉘랭크 플라스크에 넣었다. 이어서, 테트라 히드로 푸란(2g, 27.77mmol)과 디에틸에테르 45ml를 차례로 넣었다. 아세톤과 소량의 드라이 아이스로 만든 -20°C 저온조에 상기 쉘랭크 플라스크를 담가 30분간 교반한 후, tert-BuLi(17ml, 28.84mmol)을 넣었다. 이 때 반응 혼합물의 색깔이 붉은색으로 변했다. -20°C를 계속 유지하면서 3시간 동안 교반하였다. 테트라히드로푸란 15ml에 녹아있는 브롬화리튬(LiBr)(3.15g, 36.3mmol)과 6H-벤조[b]인덴노[1,2-d]티오펜-6-온(6H-benzo[b]indeno[1,2-d]thiopen-6-one)(3g,

13.88mmol)을 주사기 안에서 섞어준 다음, 아르곤 분위기하에서 플라스크로 주입하였다. -20°C를 유지하면서 17시간 반응하다가 항온조를 제거하고 온도를 상온으로 유지하였다. 이어서, 상기 플라스크에 물 (15ml)을 첨가한 후, 디메틸 클로라이드를 넣고 분별 깔때기에 옮긴 후에 염산(3N, 50ml)을 넣어서 12분간 흔들어주었다. 그리고, 포화된 탄산수소나트륨 수용액(100ml)를 넣어서 중화한 후에 유기층을 추출하였다. 이 유기층에 무수황산마그네슘을 넣어 수분을 제거하고 여과한 후, 그 여액을 취하고 용매를 제거하였다. 얻어진 여액을 헥산과 디메틸 클로라이드(v/v, 10 : 1) 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피 방법으로 정제하여 노란색 고체를 얻었다. 수율은 57.15 % 이었다.

[177] $^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6, \text{C}_5\text{D}_5\text{N})$: δ 0.776-0.789 (d, 3H, quin-3H), 2.484-2.583 (br, 2H, quin-CH₂) 2.976 (br s, 1H, quin-CH₂), 4.823-4.801 (br, 1H, quin) 6.294-6.278 (d, 1H, Aromatic), 6.709-6.694 (t, 1H, Aromatic), 6.933-6.918 (d, 1H, Aromatic), 7.012-7.258 (d, 6H, Aromatic), 7.742-7.728 (d, 1H, Aromatic), 8.046-8.031 (d, 1H, Aromatic) ppm.

[178]

[179] 2) 화학식 1-1의 전이금속 화합물의 합성

[180] 드라이박스 안에서 1)에서 제조된

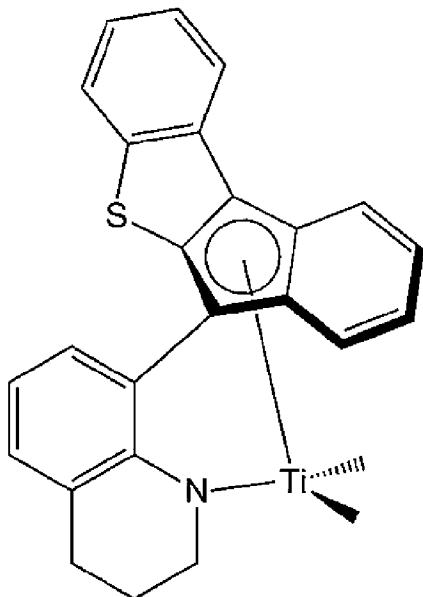
8-(10H-벤조[b]인덴노[1,2-d]티오펜-10-일)-2-메틸-1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린 (1g, 3.02mmol)과 디에틸에테르 30ml를 둥근 플라스크에 넣은 후 -30°C로 온도를 낮추고, MeMgBr (11.3ml, 1.6M, 18.1mmol)을 교반하면서 천천히 넣었다. 온도를 상온으로 올리면서 17시간 동안 반응시켰다. 상기 플라스크를 -30°C로 온도를 낮추고 TiCl₄(3.02ml, 1M, 3.02mmol)를 -30°C에서 교반하면서 천천히 넣은 후 상온으로 올리면서 6시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 후 진공을 걸어 용매를 제거하고, 톨루엔에 녹인 후 여과하여 여액을 취하였다. 진공을 걸어 톨루엔을 제거하면 노란 갈색의 화합물 (786.3mg)이 얻어졌다. 수율은 63.9 % 이었다.

[181] $^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 7.974 - 7.936 (d, 2H, Ar-H), 7.204 - 6.776 (m, 9H, Ar-H), 5.168-5.159 (m, 1H, quin-CH), 2.650-2.620 (t, 2H, quin), 1.543-1.518 (t, 2H, quin), 1.102-1.089 (d, 3H, quin-CH₃), 0.296(s, Ti-CH₃), 0.140 (s, Ti-CH₃), 0.114 (s, Ti-CH₃), 0.064 (s, Ti-CH₃) ppm.

[182]

[183] **합성예 2: 화학식 1-2의 화합물의 제조**

[184]

[185] 1) 리간드 화합물의 합성

[186] 상기 합성에 1에서 셀렌크 플라스크에 2-메틸-1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린 대신 1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린을 투입하여 제조한 것을 제외하고는 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 리간드 화합물을 얻었으며, 수율은 40% 였다.

[187] $^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6, \text{C}_5\text{D}_5\text{N}) : \delta 0.832-0.860 (\text{t}, 1\text{H}, \text{Cp-1H}), 1.617-1.606 (\text{m}, 2\text{H}, \text{quinH}), 2.523-2.161 (\text{br}, 3\text{H}, \text{quin-CH}_2), 4.751-4.607 (\text{br}, 1\text{H}, \text{quin-CH}_2), 7.204-6.609 (\text{d}, 9\text{H}, \text{Aromatic}), 7.704-7.688 (\text{d}, 1\text{H}, \text{Aromatic}), 8.003-7.987 (\text{d}, 1\text{H}, \text{Aromatic}) \text{ ppm}.$

[188]

[189] 2) 화학식 1-2의 전이금속 화합물의 합성

[190] 상기 합성에 1의 2)에서와 동일한 방법으로 화학식 1-2의 전이금속 화합물을 얻었으며, 수율은 65.3% 였다.

[191] $^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6) \delta 8.047 - 8.031 (\text{d}, 2\text{H}, \text{Ar-H}), 7.982 - 7.932 (\text{m}, 3\text{H}, \text{Ar-H}), 7.747-7.733 (\text{d}, 2\text{H}, \text{Ar-H}), 7.206-6.776 (\text{m}, 4\text{H}, \text{Ar-H}), 4.281-4.280 (\text{m}, 2\text{H}, \text{quin-CH}_2), 2.386-2.362 (\text{t}, 2\text{H}, \text{quin}), 1.552-1.543 (\text{t}, 2\text{H}, \text{quin}), 0.206 (\text{s}, 3\text{H}, \text{Ti-CH}_3), 0.089 (\text{s}, 3\text{H}, \text{Ti-CH}_3) \text{ ppm}.$

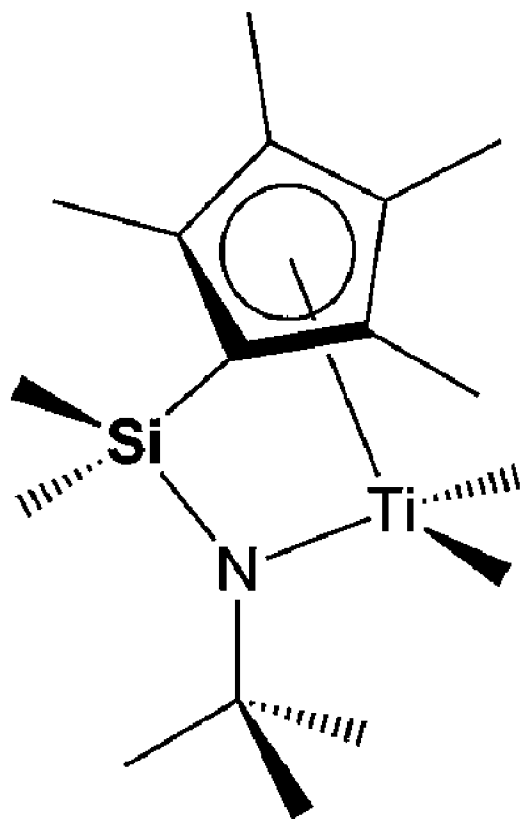
[192]

[193] 비교 합성예 1 내지 5

[194] 합성의 모든 단계에서 공기와 수분의 접촉을 차단하여 실험의 재현성을 높였다. 비교예 1의 화합물 A는 $\text{CGC}(\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)\text{NtBu})\text{TiMe}_2$ (Constrained-Geometry Catalyst, 이하에서 CGC로 약칭한다)와 비교예 5의 화합물 E는 미국 특허 등록 제6,015,916호에 따라, 그리고 비교예 2 내지 4의 화합물 B, C 및 D는 대한민국 특허 등록 제10-1528102호(각각 화합물 1 내지 3)에 따라 공지된 방법으로 합성하였다.

[195] [화합물 A]

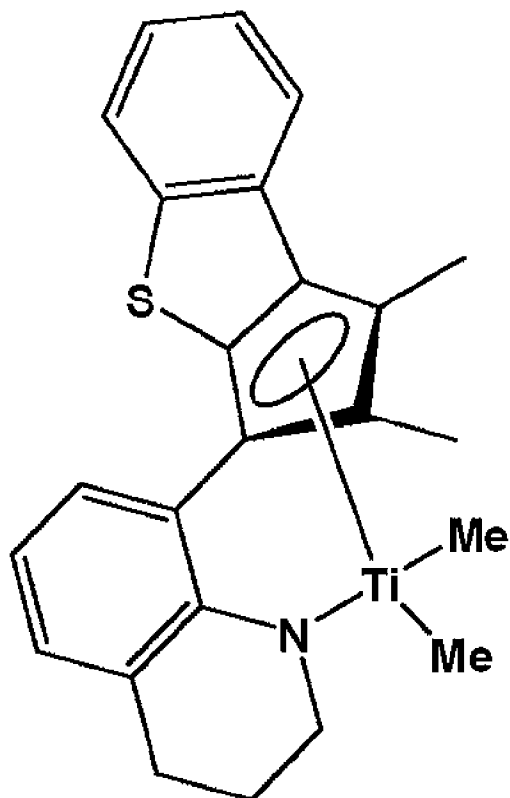
[196]



[197]

[화합물 B]

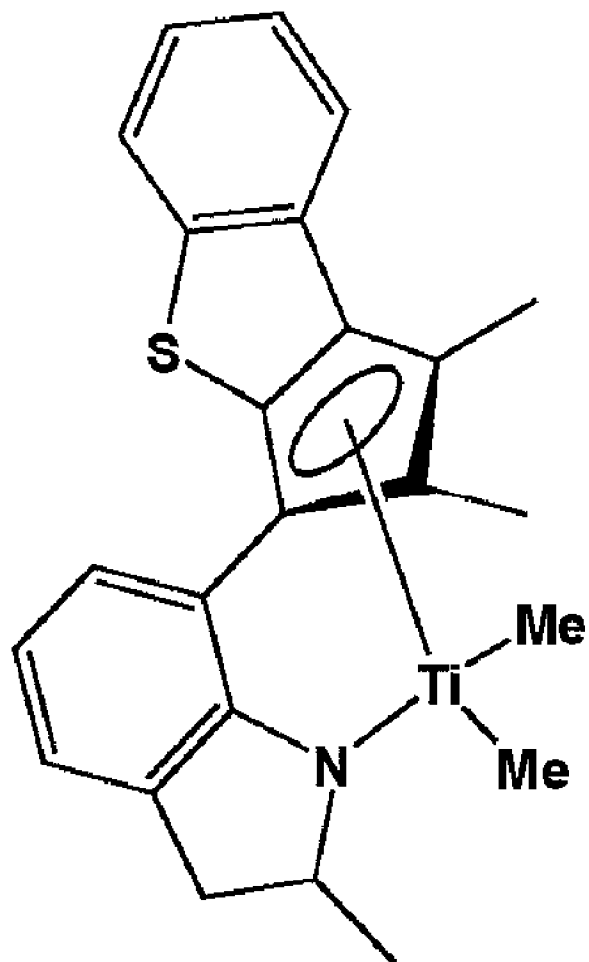
[198]



[199]

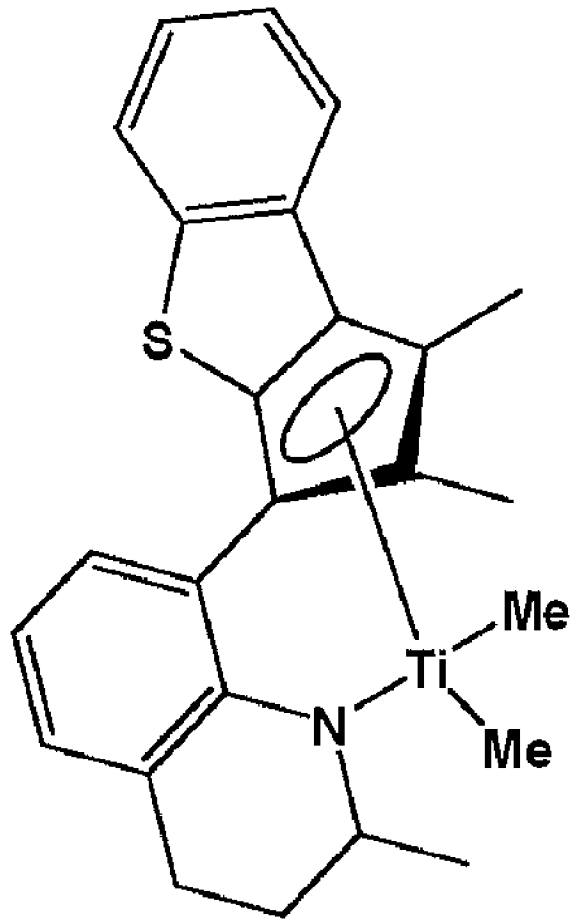
[화합물 C]

[200]



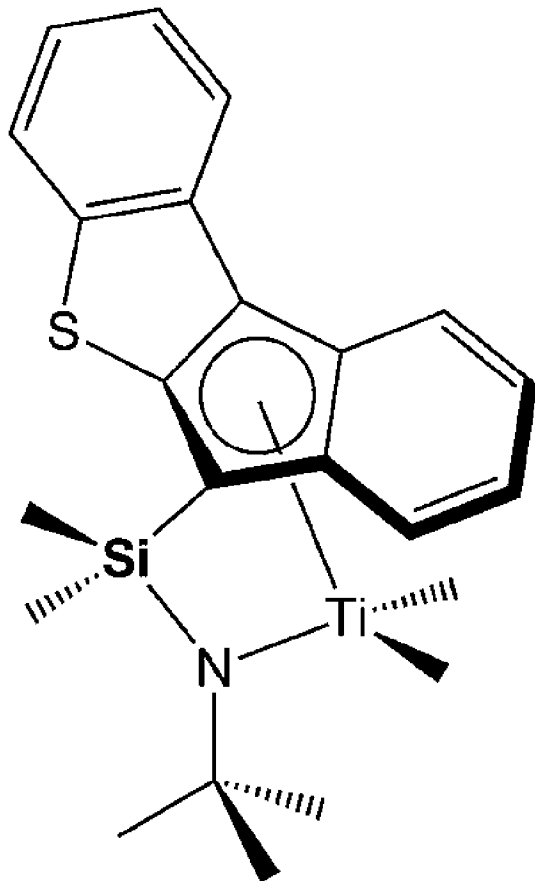
[201] [화합물 D]

[202]



[203] [화합물 E]

[204]



[205]

[206] 2. 올레핀 중합체의 제조

[207] 실시예 1 및 2, 비교예 1 내지 4

[208] 2L 오토클레이브 반응기에 헥산 용매(1.0L)와 1-옥텐(순도 90%) 200 mL를 가한 후, 반응기의 온도를 150°C로 예열하였다. 그와 동시에 반응기의 압력을 에틸렌(35bar)으로 미리 채워 놓았다. 트리이소부틸알루미늄(TiBAL) 0.8 mmol로 처리된 상기 각 합성에 및 비교 합성에에서 합성된 전이금속 화합물(3.0 μ mol)과 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트 조촉매(10 eq)를 차례로 고압 아르곤 압력을 가하여 반응기에 넣었다(Al:Ti의 몰비=10:1). 이어서, 공중합 반응을 8분간 진행하였다. 다음으로, 남은 에틸렌 가스를 빼내고 고분자 용액을 과량의 에탄올에 가하여 침전을 유도하였다. 침전된 고분자를 에탄올 및 아세톤으로 각각 2 내지 3회 세척한 후, 80°C 진공 오븐에서 12시간 이상 건조한 후 물성을 측정하였다.

[209]

[210] 비교예 5

[211] 상기 실시예 1에서 합성에 1의 화합물 대신 화합물 E를 사용하고, 1-옥텐을 240 mL 가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 중합체를 수득하여 물성을 측정하였다.

[212]

[213] 3. 물성 평가

[214] 1) 밀도(Density, g/cm³): ASTM D-792에 따라 샘플을 180°C 프레스 몰드(Press Mold)로 두께 3 mm, 반지름 2 cm 의 시트를 제작하고 10°C/min으로 냉각하여 메틀러(Mettler) 저울에서 측정하였다.

[215] 2) 용융 지수 (MI2.16, g/10min): 용융지수(Melt Index, MI)는 ASTM D-1238(조건 E, 190°C, 2.16 Kg 하중)로 측정하였다.

[216] 3) 용융 흐름비 (MFRR (Melt Flow Rate Ratio), MI10/2.0): 용융지수(Melt Index, MI) 측정으로서, ASTM D-1238(조건 E, 190°C, 2.16 Kg 하중 및 10 Kg 하중)을 측정하여 두 용융 지수의 비로 나타내었다.

[217] 4) 용융 온도 (T_m, °C): 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC, 장치명: DSC 2920, 제조사: TA instrument)를 이용하여 중합체의 용융 온도를 측정하였다. 구체적으로는 중합체를 150°C까지 가열한 후 5분 동안 유지하고, -100°C까지 온도를 내린 후 다시 온도를 증가시켰다. 이때 온도의 상승 속도와 하강속도는 각각 10°C/min으로 조절하였다. 용융 온도는 두 번째 온도가 상승하는 구간에서 측정한 흡열 피크의 최대 지점으로 하였다.

[218] 5) 결정화 온도 (T_c, °C): DSC를 이용하여 용융 온도 측정시와 동일한 방법으로 수행하고, 온도를 감소시키면서 나타나는 곡선으로부터 발열 피크의 최대 지점을 결정화 온도로 하였다.

[219]

[220] 4. 물성 평가 결과

[221] 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 5에서 제조한 중합체의 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

[222] [표1]

	전이금속화합물	밀도	MI2.16	MFRR	Tc	Tm
실시예 1	화학식 1-1	0.863	0.92	8.13	7.1/41.9/68.6	60.4
실시예 2	화학식 1-2	0.865	1.00	7.36	24.7/72.7	45.7/97.3
비교예 1	화합물 A	0.900	31.54	8.60	44.2/82.7	97.9
비교예 2	화합물 B	0.879	8.00	8.28	56.6	72.7
비교예 3	화합물 C	0.885	2.00	8.32	70.8	80.5
비교예 4	화합물 D	0.875	2.50	8.48	34.4/71.3	53.8/90.3
비교예 5	화합물 E	0.873	1.10	8.30	39.3/71.4	59.0/(112.8)

[223] 상기 표 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따라 합성하여 중합에 적용한 실시예 1과 2의 경우, 용융 지수가 낮게 나타난 것을 보아 중량평균 분자량이

높은 고분자량의 중합체가 제조되었음을 확인할 수 있으며, 이를 통해 강성이 우수한 제품을 얻을 수 있음을 유추할 수 있다. 또한, 실시예 1 및 2의 경우 매우 투명한 중합체로 얻어졌는데, 이는 0.860 g/cm^3 대의 초저밀도를 가지기 때문인 것으로 보이며, 이를 통해 매우 우수한 광학 특성을 가짐과 동시에 우수한 충격 흡수 능력을 가질 수 있다는 점을 예측할 수 있다.

[224] 반면에, 기존 촉매 조성물을 이용한 비교예 1 내지 5의 경우 모두 밀도가 상당히 높았으며, 특히 비교예 1은 용융지수로 보아 분자량이 현저하게 작으면서도 밀도가 극히 높았고, 비교예 2 내지 5의 경우도 밀도와 분자량이 실시예 대비 열악하다는 점을 확인할 수 있었다.

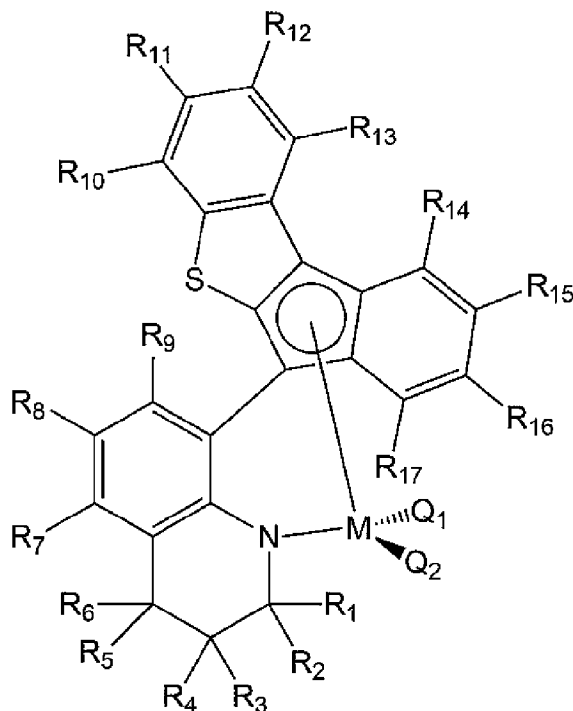
[225] 밀도가 0.870 g/cm^3 만 넘더라도 제조된 공중합체의 광학특성이 육안으로 확인될 정도로 0.860 g/cm^3 정도 대의 밀도를 갖는 공중합체와 비교될 수 있는데, 특히 비교예 4와 5의 공중합체에서 불투명한 흰색을 나타내는 것이 관찰되는 것으로부터 유추할 수 있다.

[226] 이를 통해서, 본 발명의 일 실시예에 따라 전이금속 화합물로써, 리간드 화합물과 전이금속이 배위할 때의 결합각이 제어된 전이금속 화합물을 적용하는 경우에는 초저밀도이면서 고분자량의 올레핀 중합체를 제조할 수 있음을 알 수 있다. 이렇게 제조된 중합체는 강성이 우수하고 광학 특성이 우수하며 충격 흡수 능력이 우수한 초저밀도 폴리에틸렌(Ultra Low Density Polyethylene)이 적용되는 용도로써 매우 유용하게 적용될 수 있음을 확인하였다.

[227]

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1의 전이금속 화합물:
[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

R_1 내지 R_6 는 각각 독립적으로 수소; $-NR_aR_b$; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 탄소수 2 내지 20의 치환 또는 비치환된 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 또는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기이고,

R_7 내지 R_{17} 은 각각 독립적으로 수소; $-NR_aR_b$; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 탄소수 2 내지 20의 치환 또는 비치환된 알케닐기; 탄소수 1 내지 20의 알콕시기; 또는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기이고,

M 은 4족 전이금속이고,

Q_1 및 Q_2 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; $-NR_aR_b$; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 탄소수 2 내지 20의 치환 또는 비치환된 알케닐기; 또는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기이며,

상기 R_1 내지 R_{17} , Q_1 및 Q_2 의 치환된 알킬기, 치환된 사이클로알킬기, 치환된 알케닐기, 치환된 알콕시기 및 치환된 아릴기의 치환기는, $-NR_aR_b$;

탄소수 1 내지 10의 알킬기; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기; 탄소수 6 내지 20의 아릴기; 및 탄소수 1 내지 10의 알콕시기;로 이루어진 군에서 선택되며,

R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 10의 알킬기; 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이다.

[청구항 2]

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에 있어서,

R_1 내지 R_6 는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 또는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기이고,

R_7 내지 R_{17} 은 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 또는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기이고,

M은 Ti, Hf 또는 Zr이고,

Q_1 및 Q_2 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기인 것인 전이금속 화합물.

[청구항 3]

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에 있어서,

R_1 내지 R_6 는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 10의 알킬기; 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고,

R_7 내지 R_{17} 은 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 10의 알킬기; 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고,

Q_1 및 Q_2 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 10의 알킬기; 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기인 것인 전이금속 화합물.

[청구항 4]

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에 있어서, R_1 내지 R_6 는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고,

상기 R_1 내지 R_6 중 1 이상은 탄소수 1 내지 10의 알킬기인 것인 전이금속 화합물.

[청구항 5]

청구항 4에 있어서,

상기 화학식 1에 있어서, R_1 내지 R_5 는 수소이고, R_6 는 수소; 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기인 것인 전이금속 화합물.

[청구항 6]

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에 있어서, R_7 내지 R_{17} 은 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 10의 알킬기인 것인 전이금속 화합물.

[청구항 7]

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에 있어서, M 은 Ti인 것인 전이금속 화합물.

[청구항 8]

청구항 1에 있어서,

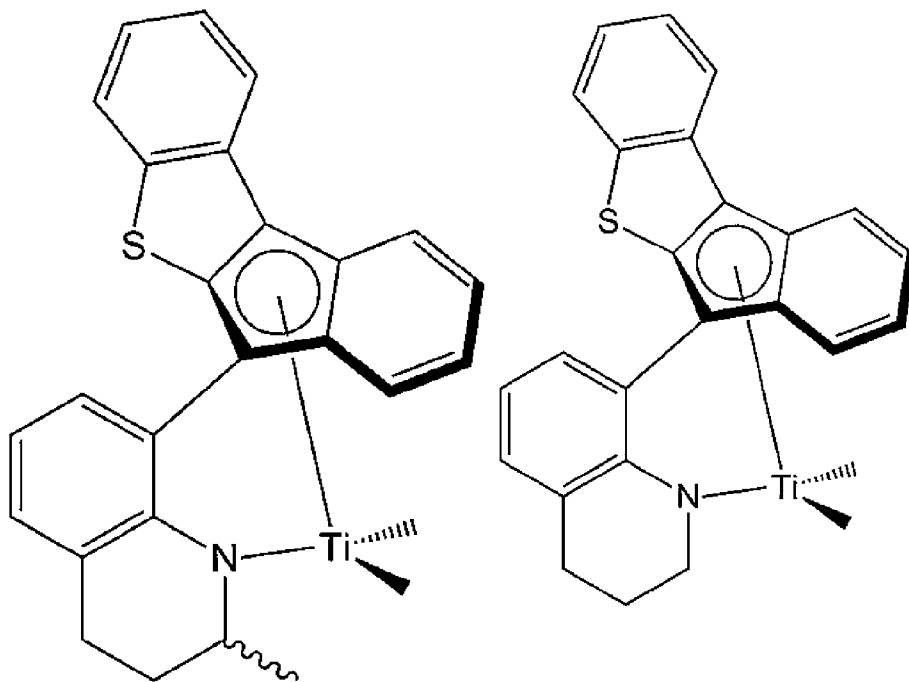
상기 화학식 1에 있어서, Q_1 및 Q_2 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 10의 알킬기인 것인 전이금속 화합물.

[청구항 9]

청구항 1에 있어서,

상기 전이금속 화합물은 하기 화학식 1-1의 화합물 또는 화학식 1-2의 화합물 중에서 선택되는 것인 전이금속 화합물:

[화학식 1-1] [화학식 1-2]



[청구항 10]

청구항 1에 따른 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물.

[청구항 11]

청구항 10에 있어서, 1 종 이상의 조촉매를 더 포함하는 촉매 조성물.

[청구항 12]

청구항 10에 있어서,

상기 조촉매는 하기 화학식 7 내지 9의 화합물 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인 촉매 조성물:

[화학식 7]

$-\text{[Al}(\text{R}_{22})\text{-O}]_a-$

상기 식에서, R_{22} 는 각각 독립적으로 할로젠 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌 라디칼; 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌 라디칼이며; a 는 2 이상의 정수이며;

[화학식 8]

$\text{D}(\text{R}_{22})_3$

상기 식에서, D가 알루미늄 또는 보론이며; R_{22} 가 각각 독립적으로 상기에 정의된 대로이며;

[화학식 9]

$[L-H]^+[Z(A)_4]^-$ 또는 $[L]^+[Z(A)_4]^-$

상기 식에서, L이 중성 또는 양이온성 루이스 산이고; H가 수소 원자이며; Z가 13족 원소이고; A는 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 치환기로 치환될 수 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬이며; 상기 치환기는 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌, 탄소수 1 내지 20의 알콕시, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시이다.

[청구항 13] 청구항 10에 따른 촉매 조성물의 존재 하에, 올레핀 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 중합하는 단계;를 포함하는 올레핀 중합체의 제조방법.

[청구항 14] 청구항 13에 있어서,
상기 단량체 혼합물은 알파올레핀 공단량체를 더 포함하는 것인 올레핀 중합체의 제조방법.

[청구항 15] 청구항 13에 있어서,
상기 올레핀 중합체는 호모중합체 또는 공중합체인 것인 올레핀 중합체의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/017410

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F 7/28(2006.01)i, C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 4/659(2006.01)i, C08F 4/52(2006.01)i, C08F 210/16(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; C07F 17/00; C07F 7/00; C08F 10/00; C08F 4/64; C08F 4/642; C08F 4/6592; C08F 4/52; C08F 210/16

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 catalyst, olefin polymerization, tetrahydroquinoline-linked cyclopentadienyl derivatives

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2017-0074675 A (LG CHEM, LTD.) 30 June 2017 See claims 1-5, 8-9, 12-13; paragraphs [0147], [0150].	1-15
X	KR 10-2011-0114473 A (HONAM PETROCHEMICAL CORP.) 19 October 2011 See claims 1-9, 11-12; paragraph [0175].	1-15
X	KR 10-2015-0034652 A (LG CHEM, LTD.) 03 April 2015 See claims 1-8, 12-13, 15.	1-15
A	KR 10-0986301 B1 (AJOU UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 07 October 2010 See the entire document.	1-15
A	JP 2002-037795 A (CHISSO CORP. et al.) 06 February 2002 See the entire document.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

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

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 MARCH 2020 (24.03.2020)

Date of mailing of the international search report

24 MARCH 2020 (24.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/017410

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0074675 A	30/06/2017	None	
KR 10-2011-0114473 A	19/10/2011	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 2559695 B1	14/06/2017
		EP 2559710 A2	20/02/2013
		EP 2559710 B1	13/07/2016
		EP 2559711 A2	20/02/2013
		EP 2559711 B1	14/06/2017
		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 10-0986301 B1	07/10/2010
		KR 10-1384401 B1	25/04/2014
		KR 10-1384412 B1	25/04/2014
		KR 10-1384450 B1	25/04/2014
		KR 10-2011-0114474 A	19/10/2011
		KR 10-2011-0114475 A	19/10/2011
		KR 10-2011-0114476 A	19/10/2011
		KR 10-2013-0124269 A	13/11/2013
		KR 10-2013-0124272 A	13/11/2013
		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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/017410

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		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 2011-129592 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
KR 10-2015-0034652 A	03/04/2015	CN 104703994 A	10/06/2015
		CN 104703994 B	10/05/2017
		CN 105164139 A	16/12/2015
		CN 105164139 B	25/09/2018
		CN 105229039 A	06/01/2016
		CN 105229039 B	27/04/2018
		CN 105263940 A	20/01/2016
		CN 105263940 B	23/03/2018
		CN 109280119 A	29/01/2019
		EP 2873671 A1	20/05/2015
		EP 2873671 B1	04/07/2018
		EP 2975043 A1	20/01/2016
		EP 2975043 B1	19/09/2018
		EP 2980104 A1	03/02/2016
		EP 2982677 A1	10/02/2016
		EP 2982677 B1	01/08/2018
		JP 2015-533850 A	26/11/2015
		JP 5972474 B2	17/08/2016
		KR 10-1528102 B1	10/06/2015
		KR 10-1577145 B1	11/12/2015
		KR 10-1585340 B1	14/01/2016
		KR 10-1681372 B1	01/12/2016
		KR 10-2015-0034592 A	03/04/2015
		KR 10-2015-0034653 A	03/04/2015
		US 2015-0094435 A1	02/04/2015
		US 2015-0361196 A1	17/12/2015
		US 2016-0046735 A1	18/02/2016
		US 9376519 B2	28/06/2016
		US 9481747 B2	01/11/2016
		US 9550848 B2	24/01/2017
		US 9683061 B2	20/06/2017

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/017410

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		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	None	
JP 2002-037795 A	06/02/2002	DE 10052162 A1	10/05/2001
		US 6479646 B1	12/11/2002

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07F 7/28(2006.01)i, C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 4/659(2006.01)i, C08F 4/52(2006.01)i, C08F 210/16(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07F 7/28; C07F 17/00; C07F 7/00; C08F 10/00; C08F 4/64; C08F 4/642; C08F 4/6592; C08F 4/52; C08F 210/16

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus), Google & 키워드: 전이금속 촉매(transition metal catalyst), 올레핀 중합(olefin polymerization), Tetrahydroquinoline-Linked Cyclopentadienyl derivatives

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2017-0074675 A (주식회사 엘지화학) 2017.06.30 청구항 1-5, 8-9, 12-13; 단락 [0147], [0150].	1-15
X	KR 10-2011-0114473 A (호남석유화학 주식회사) 2011.10.19 청구항 1-9, 11-12; 단락 [0175]	1-15
X	KR 10-2015-0034652 A (주식회사 엘지화학) 2015.04.03 청구항 1-8, 12-13, 15	1-15
A	KR 10-0986301 B1 (아주대학교산학협력단) 2010.10.07 전체 문헌	1-15
A	JP 2002-037795 A (CHISSO CORP. 등) 2002.02.06 전체 문헌	1-15

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 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

2020년 03월 24일 (24.03.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 03월 24일 (24.03.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

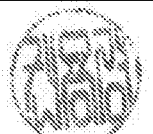
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0074675 A	2017/06/30	없음	
KR 10-2011-0114473 A	2011/10/19	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 2559695 B1	2017/06/14
		EP 2559710 A2	2013/02/20
		EP 2559710 B1	2016/07/13
		EP 2559711 A2	2013/02/20
		EP 2559711 B1	2017/06/14
		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 10-0986301 B1	2010/10/07
		KR 10-1384401 B1	2014/04/25
		KR 10-1384412 B1	2014/04/25
		KR 10-1384450 B1	2014/04/25
		KR 10-2011-0114474 A	2011/10/19
		KR 10-2011-0114475 A	2011/10/19
		KR 10-2011-0114476 A	2011/10/19
		KR 10-2013-0124269 A	2013/11/13
		KR 10-2013-0124272 A	2013/11/13
		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

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		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 2011-129592 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
KR 10-2015-0034652 A	2015/04/03	CN 104703994 A	2015/06/10
		CN 104703994 B	2017/05/10
		CN 105164139 A	2015/12/16
		CN 105164139 B	2018/09/25
		CN 105229039 A	2016/01/06
		CN 105229039 B	2018/04/27
		CN 105263940 A	2016/01/20
		CN 105263940 B	2018/03/23
		CN 109280119 A	2019/01/29
		EP 2873671 A1	2015/05/20
		EP 2873671 B1	2018/07/04
		EP 2975043 A1	2016/01/20
		EP 2975043 B1	2018/09/19
		EP 2980104 A1	2016/02/03
		EP 2982677 A1	2016/02/10
		EP 2982677 B1	2018/08/01
		JP 2015-533850 A	2015/11/26
		JP 5972474 B2	2016/08/17
		KR 10-1528102 B1	2015/06/10
		KR 10-1577145 B1	2015/12/11
		KR 10-1585340 B1	2016/01/14
		KR 10-1681372 B1	2016/12/01
		KR 10-2015-0034592 A	2015/04/03
		KR 10-2015-0034653 A	2015/04/03
		US 2015-0094435 A1	2015/04/02
		US 2015-0361196 A1	2015/12/17
		US 2016-0046735 A1	2016/02/18
		US 9376519 B2	2016/06/28
		US 9481747 B2	2016/11/01
		US 9550848 B2	2017/01/24
		US 9683061 B2	2017/06/20

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		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	없음	
JP 2002-037795 A	2002/02/06	DE 10052162 A1	2001/05/10
		US 6479646 B1	2002/11/12