

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2021년 6월 10일 (10.06.2021)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2021/111282 A1

(51) 국제특허분류:

C07F 17/00 (2006.01) C08F 4/659 (2006.01)
C08F 110/02 (2006.01) C08F 2/04 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01) C08F 4/646 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/IB2020/061300

(22) 국제출원일: 2020년 12월 1일 (01.12.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2019-0159015 2019년 12월 3일 (03.12.2019) KR
10-2020-0164792 2020년 11월 30일 (30.11.2020) KR

(71) 출원인: 사빅 에스케이 넥슬렌 컴퍼니 퍼티이 엘티디
(SABIC SK NEXLENE COMPANY PTE. LTD.) [SG/
SG]; 018989 싱가포르 테마섹 1번가 밀레니아 타워
09-04, Singapore (SG).

(72) 발명자: 신동철 (SHIN, Dongcheol); 34049 대전시 유성
구 엑스포로 448, 307-903, Daejeon (KR). 오연옥 (OH,
Yeonock); 34124 대전시 유성구 엑스포로 325, Daejeon
(KR). 김민지 (KIM, Minji); 34124 대전시 유성구 엑
스포로 325, Daejeon (KR). 김미지 (KIM, Miji); 34124
대전시 유성구 엑스포로 325, Daejeon (KR). 정상배
(CHEONG, Sang Bae); 34049 대전시 유성구 엑스포로
448, 212-604, Daejeon (KR). 박동규 (PARK, Dongkyu);
34023 대전시 유성구 배울2로 42, 511-1503, Daejeon
(KR). 심춘식 (SHIM, Choon Sik); 30062 세종시 마운로
322 2205-205, Sejong-si (KR). 전민호 (JEON, Minho);
34049 대전시 유성구 엑스포로 448, 408-1402, Daejeon
(KR). 신대호 (SHIN, Dae Ho); 34049 대전시 유성구 엑
스포로 448, 304-1303, Daejeon (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,
ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: TRANSITION METAL COMPOUND, CATALYST COMPOSITION COMPRISING SAME, AND METHOD FOR PRO-
DUCING OLEFIN POLYMER USING CATALYST COMPOSITION

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

(57) Abstract: The present invention provides a transition metal compound, a catalyst composition comprising same, and a method for
producing an olefin polymer using the catalyst composition. A transition metal compound having a specific functional group at a specific
position, according to the present invention, has high solubility and catalytic activity, and thus a method for producing an olefin polymer
by using said transition metal compound can produce an olefin polymer having excellent physical properties through a simple process.

(57) 요약서: 본 발명은 전이금속 화합물, 이를 포함하는 촉매 조성물 및 이를 이용하는 올레핀 중합체의 제조방법을 제공하
는 것으로, 특정한 위치에 특정한 작용기가 도입된 본 발명의 전이금속 화합물은 용해도 및 촉매활성이 높아 이를 이용하는
올레핀 중합체의 제조방법은 단순한 공정으로 용이하게 우수한 물성을 가지는 올레핀 중합체를 제조할 수 있다.



WO 2021/111282 A1

명세서

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

기술분야

- [1] 본 발명은 전이금속 화합물, 이를 포함하는 촉매 조성물 및 이를 이용하는 올레핀 중합체의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 제어된 특정한 작용기가 도입되어 용해도가 개선된 전이금속 화합물, 이를 포함하는 촉매 조성물 및 이를 이용하는 올레핀 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 종래에 에틸렌의 단독중합체 또는 α -올레핀과의 공중합체 제조에는 일반적으로 티타늄 또는 바나듐 화합물의 주촉매 성분과 알킬알루미늄 화합물의 조촉매 성분으로 구성되는 이른바 지글러-나타 촉매계가 사용되어 왔다.
- [3] 그러나 지글러-나타 촉매계는 에틸렌 중합에 대하여 고활성을 나타내지만, 불균일한 촉매 활성점 때문에 일반적으로 생성 중합체의 분자량 분포가 넓고, 특히 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체에 있어서 조성분포가 균일하지 못한 단점이 있다.
- [4] 최근에 티타늄, 지르코늄, 하프늄 등 주기율표 4족 전이금속의 메탈로센 화합물과 조촉매인 메틸알루미늄옥산methylaluminoxane으로 구성되는 이른바 메탈로센 촉매계가 개발되었다. 메탈로센 촉매계는 단일 종의 촉매활성점을 갖는 균일계 촉매이기 때문에 기존의 지글러-나타 촉매계에 비하여 분자량분포가 좁고 조성분포가 균일한 폴리에틸렌을 제조할 수 있는 특징을 가지고 있다.
- [5] 구체적인 일례로 Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2 , Cp_2ZrMeCl , Cp_2ZrMe_2 , $\text{IndH}_{42}\text{ZrCl}_2$ 등의 메탈로센 화합물을 조촉매인 메틸알루미늄옥산으로 활성화시킴으로써 고활성으로 에틸렌을 중합시켜 좁은 분자량분포(M_w/M_n)를 가지는 폴리에틸렌을 제조할 수 있게 되었다.
- [6] 그러나 메탈로센 촉매계로는 고분자량의 중합체를 얻기가 어렵다. 특히 100°C 이상의 고온에서 실시되는 용액중합법에 적용할 경우 중합활성이 급격히 저하되고 β -수소 이탈반응이 우세하여 중량평균분자량 M_w 이 높은 고분자량의 중합체를 제조하기에는 적합하지 않은 단점이 있다.
- [7] 한편, 100°C이상의 용액중합 조건에서 에틸렌 단독중합 또는 에틸렌과 α -올레핀과의 공중합에서 높은 촉매활성과 고분자량의 중합체를 제조할 수 있는 촉매로서 전이금속을 고리형태로 연결시킨 소위 기하구속형 ANSA-type 메탈로센계 촉매가 사용될 수 있음이 공지되었다. ANSA-type 메탈로센계 촉매는 메탈로센 촉매에 비하여 옥텐-주입 및 고온활성이 극적으로 개선된다.

그럼에도 불구하고 기존에 알려진 대부분의 ANSA-type 메탈로센계 촉매는 Cl 작용기를 포함하고 있거나 메틸기 등을 포함하고 있는데 용액공정에 사용하기에는 개선되어야할 문제점이 존재한다.

- [8] 촉매에 치환된 Cl 작용기는 공정의 재질에 따라서 부식 등의 원인이 될 수 있어 Cl에 의한 부식의 문제를 피하기 위해서 디메틸로 치환한 ANSA-type 메탈로센계 촉매를 연구되었으나, 이 또한 용해도가 좋지 않아서 중합 공정에 촉매를 주입하기에 곤란하다. 이들 용해도가 낮은 촉매를 용해시키기 위해 톨루엔이나 자일렌 등을 사용할 수는 있으나, 식품에 접촉될 가능성이 있는 제품을 생산하는 경우 톨루엔이나 자일렌 등의 방향족 용매의 사용이 문제가 되고 있다.
- [9] 따라서 우수한 용해도, 고온활성, 고급 알파-올레핀과의 반응성 및 높은 분자량의 중합체의 제조 능력 등의 특성을 가지는 경쟁력 있는 촉매에 대한 연구가 절실히 필요한 실정이다.

발명의 상세한 설명

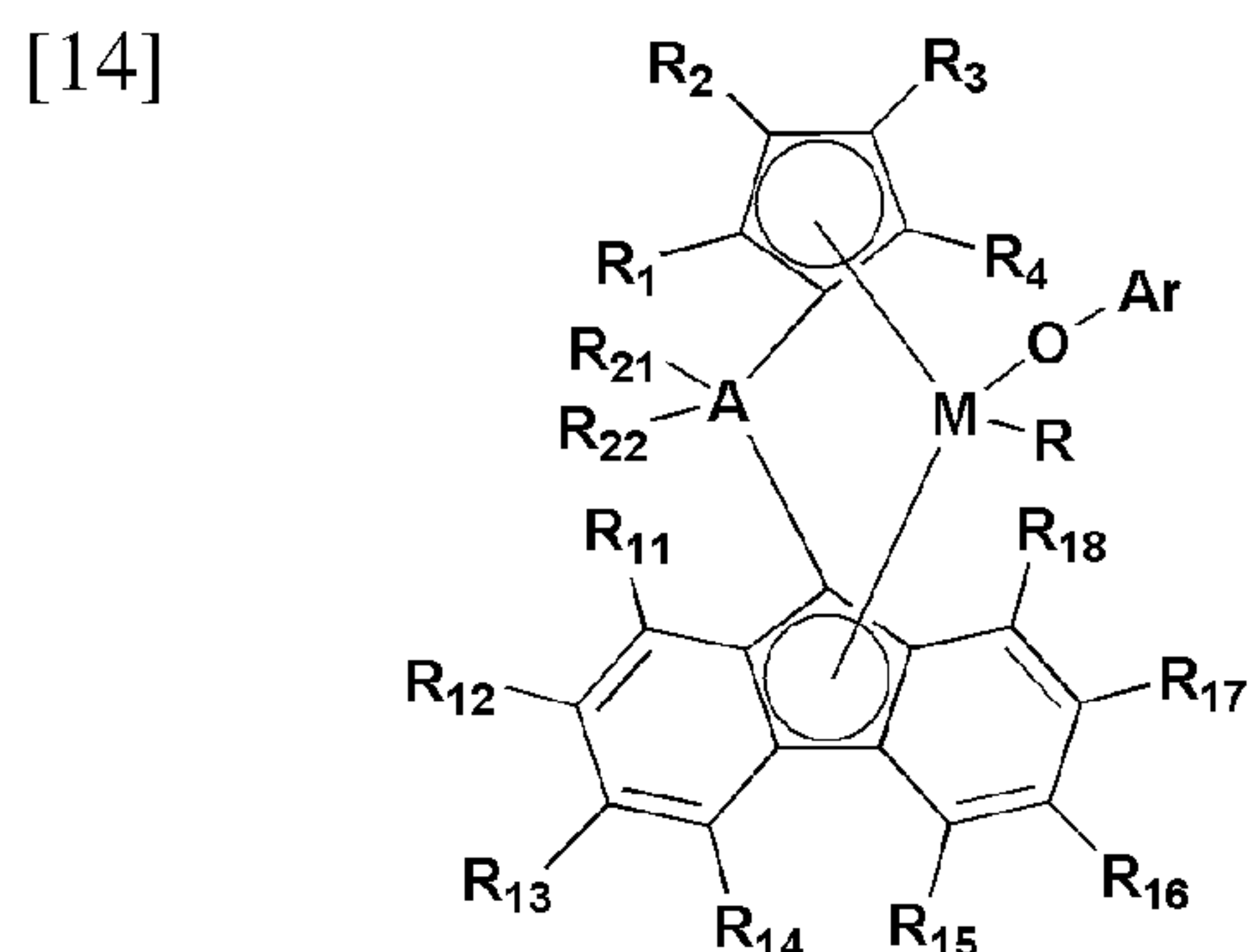
기술적 과제

- [10] 본 발명은 상기의 문제점을 개선하고자 제어된 특정한 작용기가 도입된 전이금속 화합물 및 이를 포함하는 촉매 조성물을 제공한다.
- [11] 또한 본 발명은 본 발명의 전이금속 화합물을 촉매로 이용하는 올레핀 중합체의 제조방법을 제공한다.

기술적 해결방법

- [12] 본 발명은 특정한 작용기를 도입함으로써 비방향족 탄화수소에 대한 용해도가 획기적으로 개선된 전이금속 화합물을 제공하는 것으로, 본 발명의 전이금속 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[13] [화학식 1]



- [15] (상기 화학식 1에서,
- [16] M은 주기율표상 4 족의 전이금속이고;
- [17] A는 C 또는 Si이며;
- [18] Ar은 치환된 아릴이며; 상기 Ar의 아릴의 치환기는 C1-C20알킬, C3-C20시클로알킬, C6-C20아릴, C6-C20아르C1-C20알킬, C1-C20알콕시,

C6-C20아릴옥시, C1-C20알킬아미노, C6-C20아릴아미노, C1-C20알킬티오 및 C6-C20아릴티오로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이며, 상기 Ar의 치환된 아릴은 14개 이상의 탄소수를 가지며;

[19] R은 C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C6-C20아릴 또는 C6-C20아릴옥시이며;

[20] R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이며;

[21] R₁₁ 내지 R₁₈은 서로 독립적으로 수소, C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C3-C20시클로알킬, C6-C20아릴, C6-C20아르C1-C20알킬, C1-C20알킬C6-C20아릴, C1-C20알킬실릴 또는 C6-C20아릴실릴이거나, 각 치환기는 인접한 치환기와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 C3-C12알킬렌 또는 C3-C12알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리를 형성하거나, 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

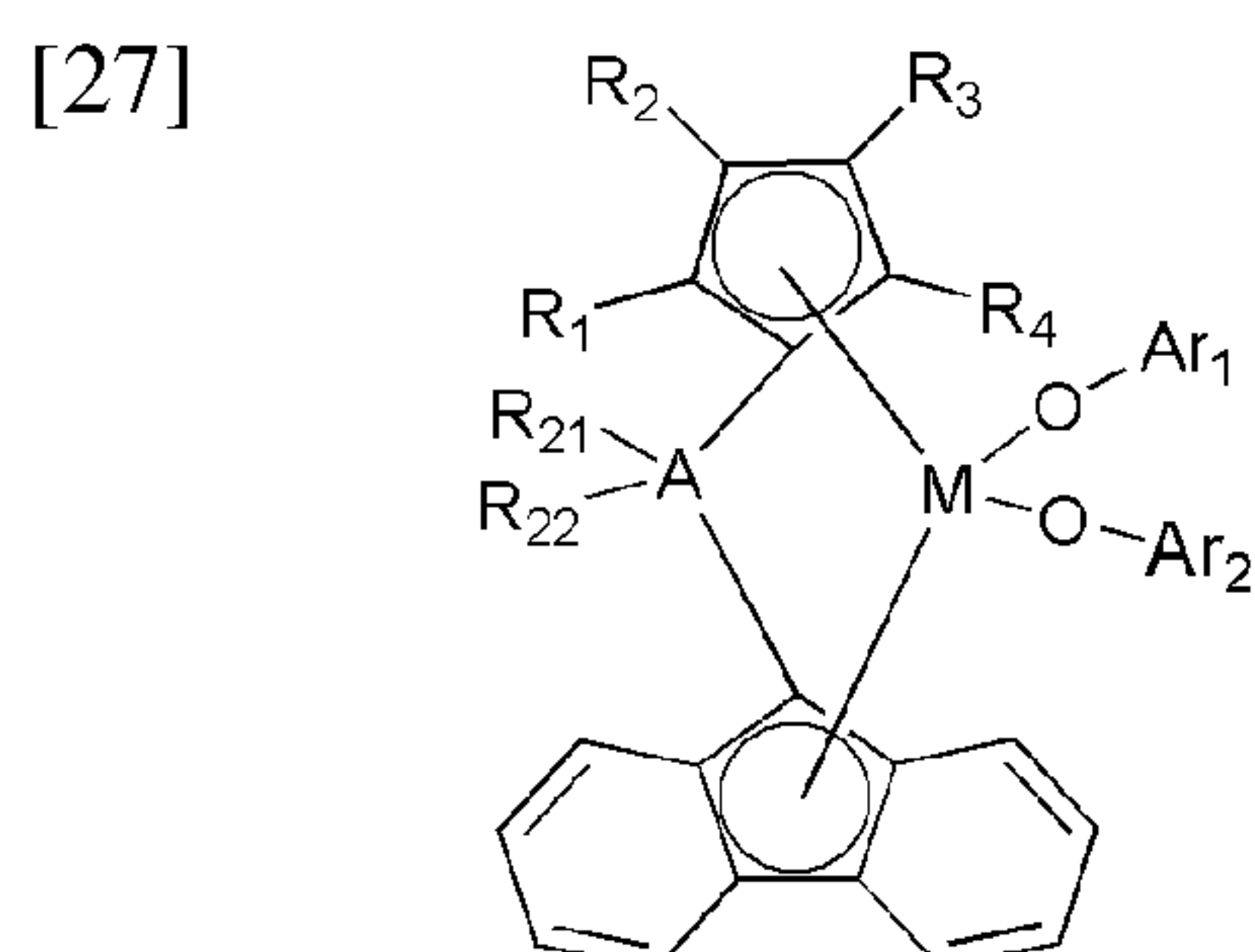
[22] R₂₁ 및 R₂₂는 서로 독립적으로 C6-C20아릴이며;

[23] 상기 R의 알킬, 알콕시, 아릴 및 아릴옥시, R₁₁ 내지 R₁₈의 알킬, 알콕시, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬, 알킬 아릴, 알킬실릴, 아릴실릴, 지환족 고리 또는 방향족 고리 및 R₂₁ 및 R₂₂의 아릴은 C1-C20알킬, C3-C20시클로알킬, C6-C20아릴, C6-C20아르C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C6-C20아릴옥시, C3-C20알킬실록시, C6-C20아릴실록시, C1-C20알킬아미노, C6-C20아릴아미노, C1-C20알킬티오, C6-C20아릴티오, C1-C20알킬포스핀 및 C6-C20아릴포스핀로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.)

[24] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1에서 Ar은 탄소수 8개 이상의 알킬로 치환된 C6-C20아릴이며; R은 C1-C20알킬, C1-C20알킬C6-C20아릴옥시 또는 C6-C20아릴C1-C20알킬일 수 있으며, 보다 바람직하게 상기 M은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이며; R은 서로 독립적으로 C1-C4알킬, C8-C20알킬C6-C12아릴옥시 또는 C6-C12아릴C1-C4알킬이며; R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C4알킬이며; R₁₁ 내지 R₁₈은 수소일 수 있다.

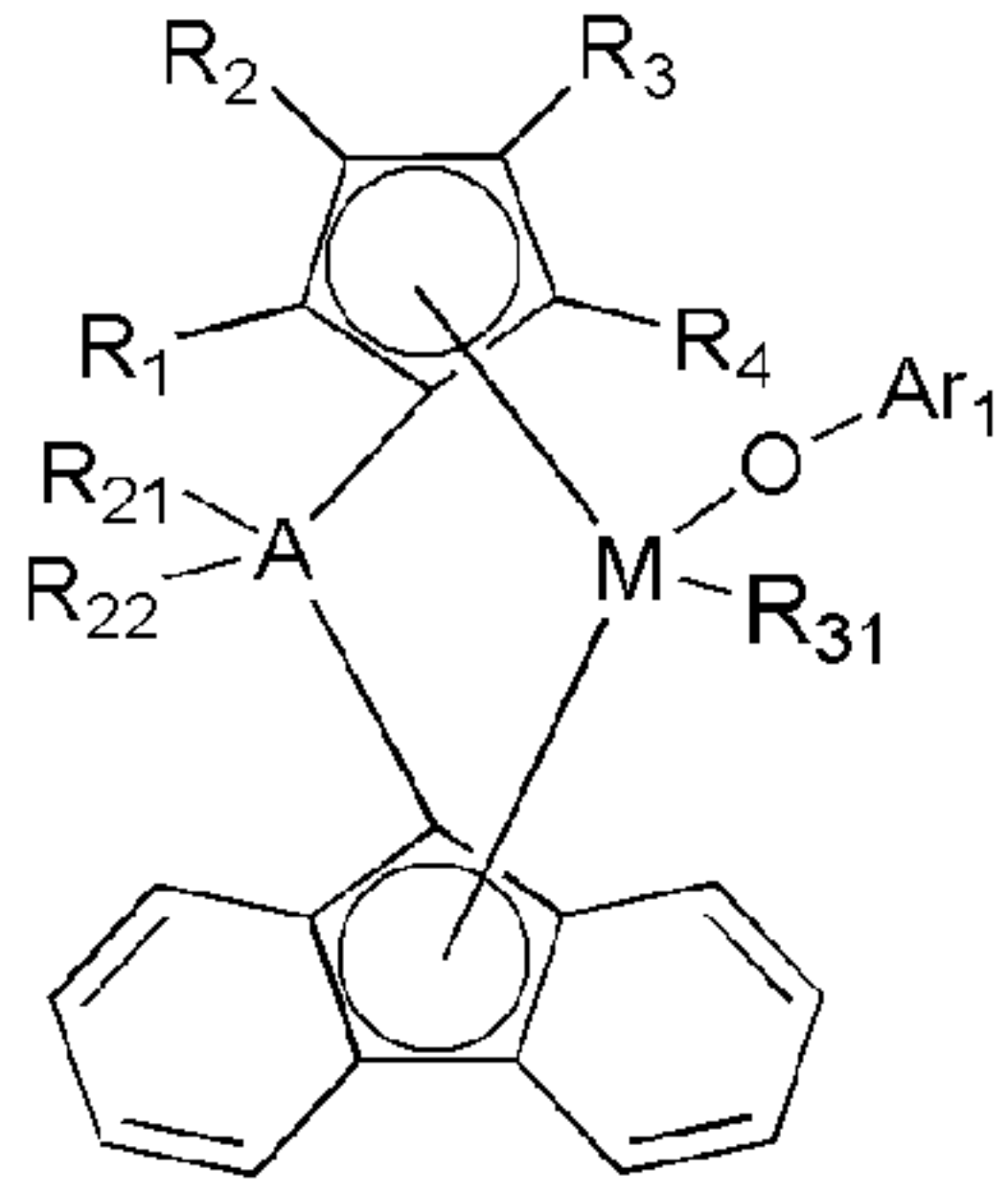
[25] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1의 전이금속 화합물은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[26] [화학식 2]



[28] [화학식 3]

[29]



[30] (상기 화학식 2 및 화학식 3에서,

[31] M은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고;

[32] Ar₁ 및 Ar₂은 서로 독립적으로 치환된 C6-C20아릴이며; 상기 Ar의 아릴의 치환기는 C1-C20알킬, C3-C20시클로알킬, C6-C20아릴, C6-C20아릴C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C6-C20아릴옥시, C1-C20알킬아미노, C6-C20아릴아미노, C1-C20알킬티오 또는 C6-C20아릴티오이며, 상기 Ar₁ 및 Ar₂의 치환된 C6-C20아릴은 C14이상의 탄소수를 가지며;

[33] A는 C 또는 Si이며;

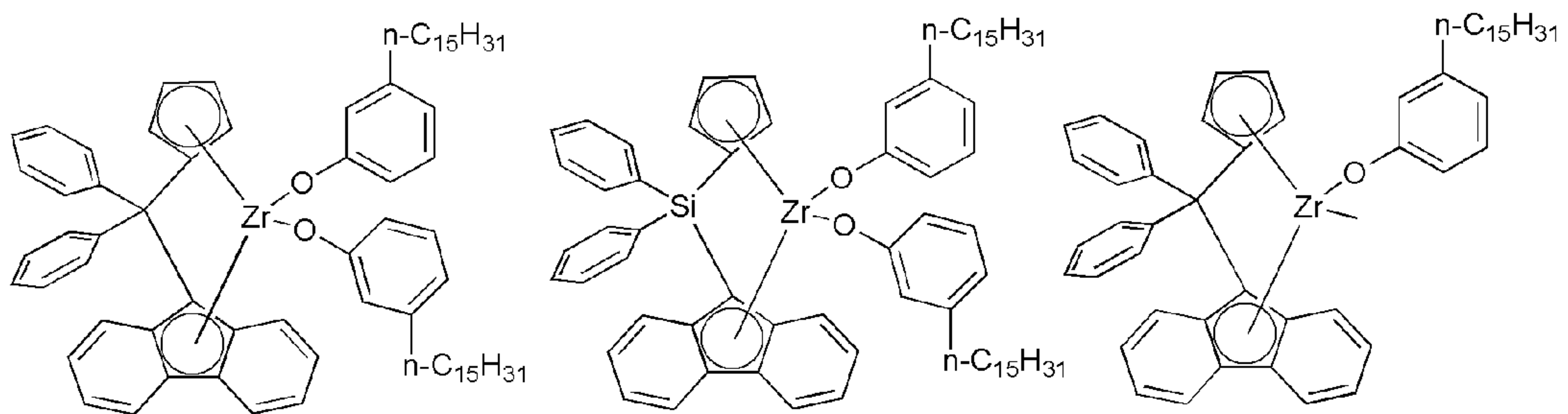
[34] R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C4알킬이며;

[35] R₂₁ 및 R₂₂는 서로 독립적으로 C6-C20아릴 또는 C1-C4알킬로 치환된 C6-C20아릴이며;

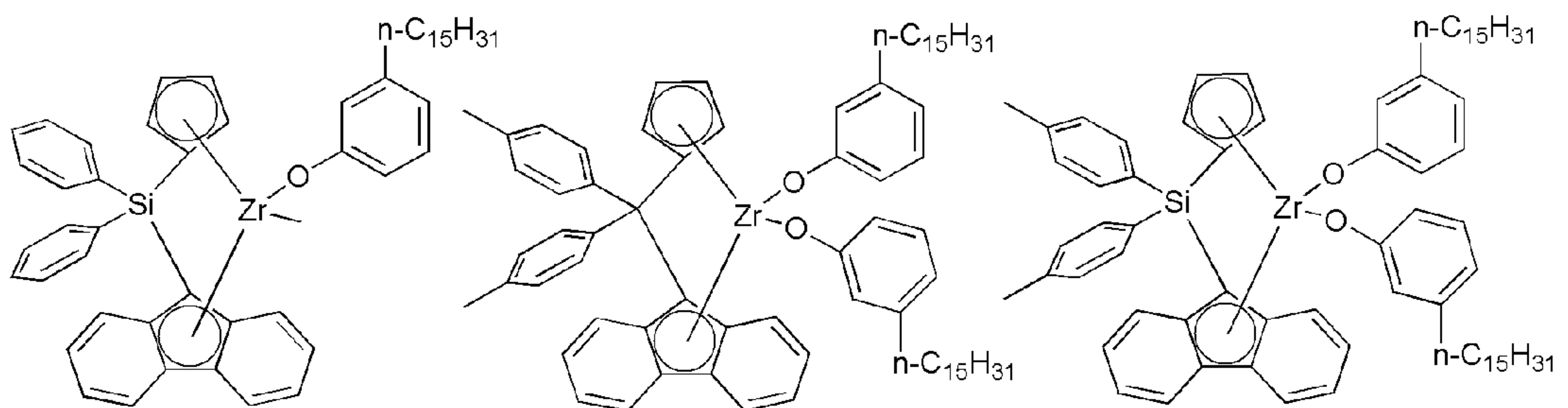
[36] R₃₁은 C1-C20알킬 또는 C1-C20알킬C6-C20아릴이다.)

[37] 구체적으로 본 발명의 전이금속 화합물은 하기 화합물에서 선택되는 것일 수 있다.

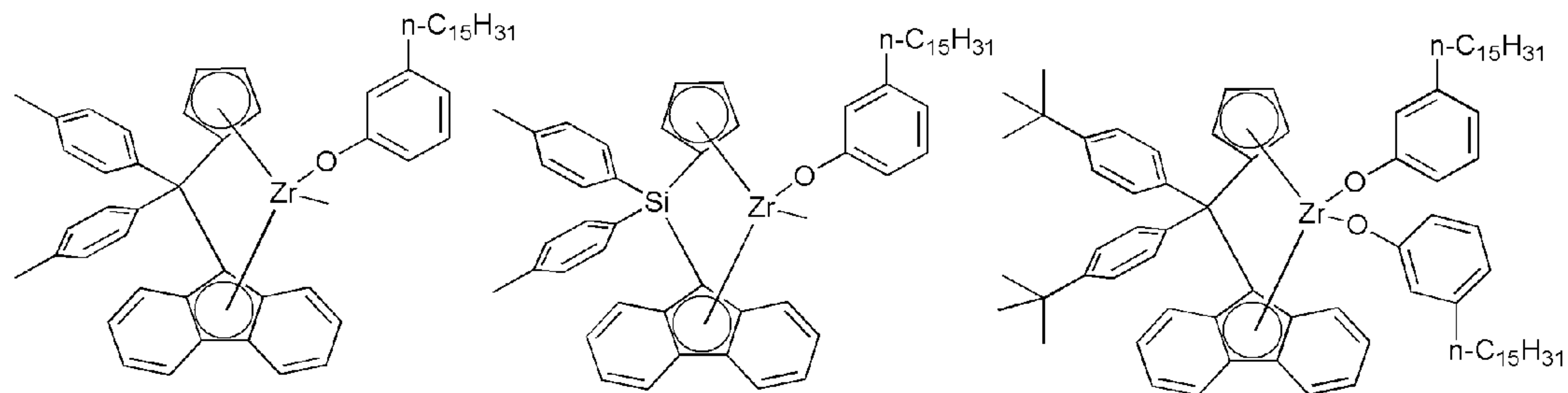
[38]



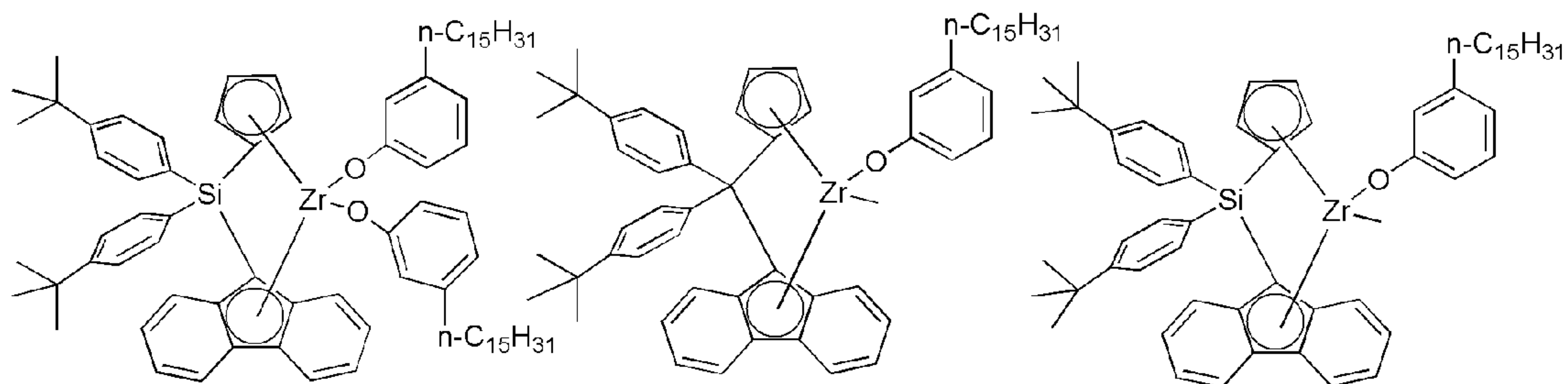
[39]



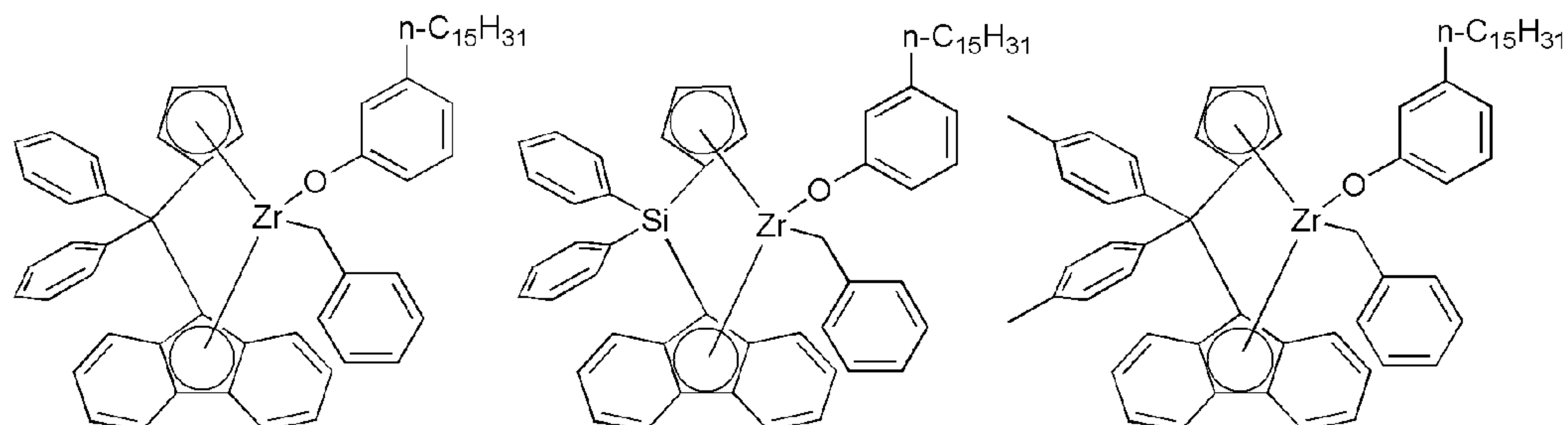
[40]



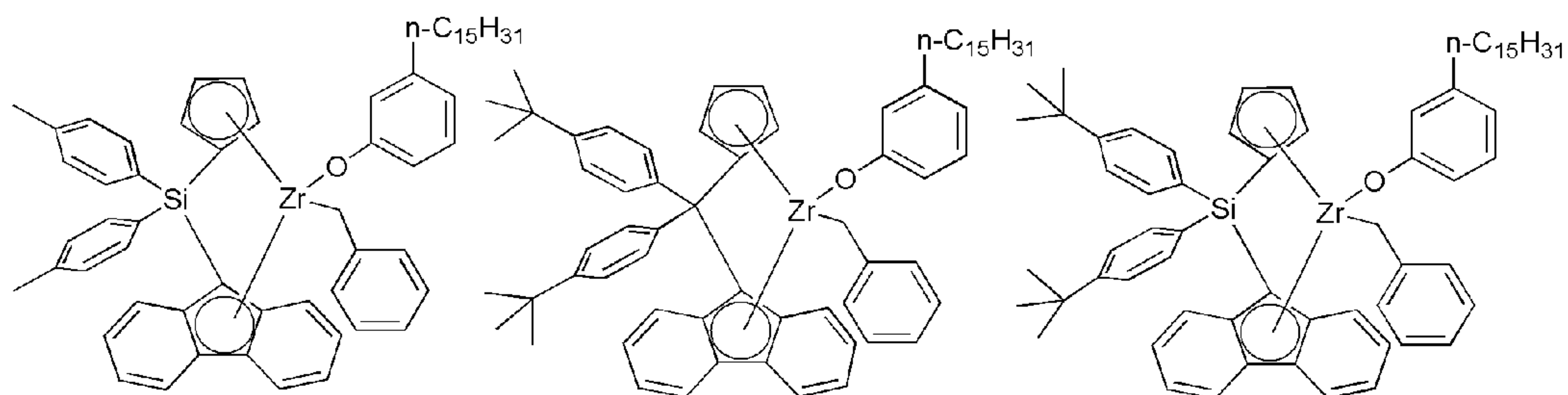
[41]



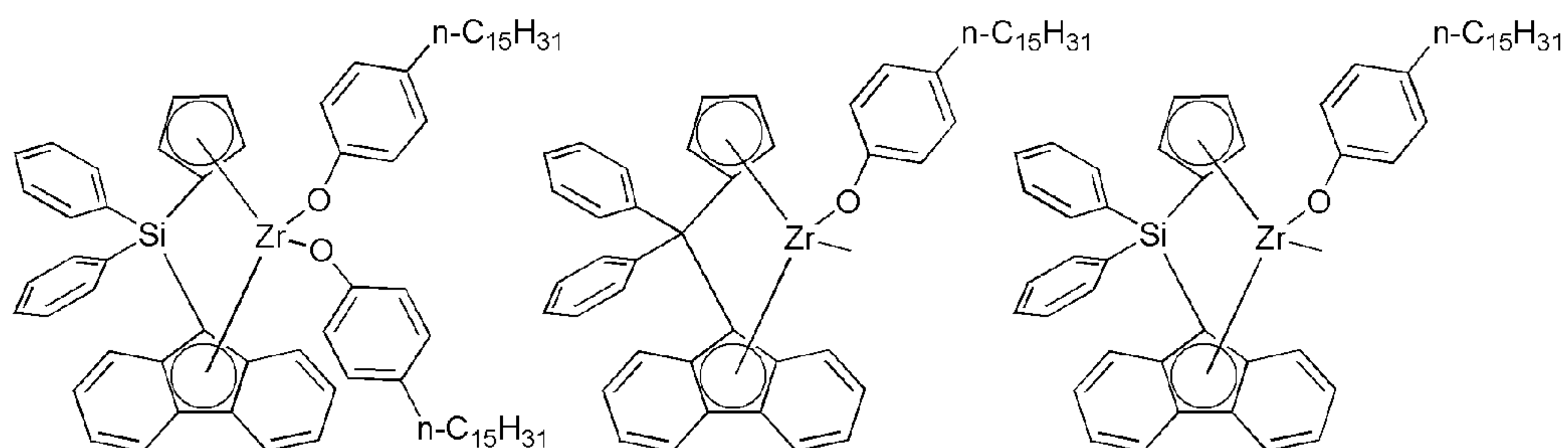
[42]



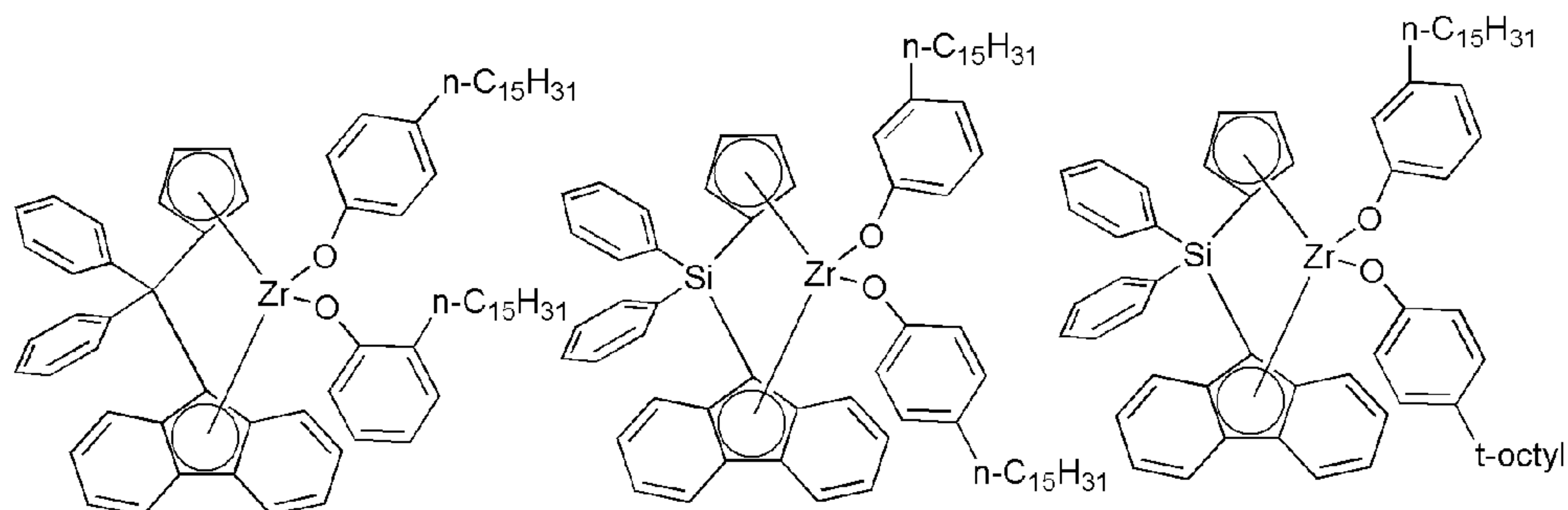
[43]



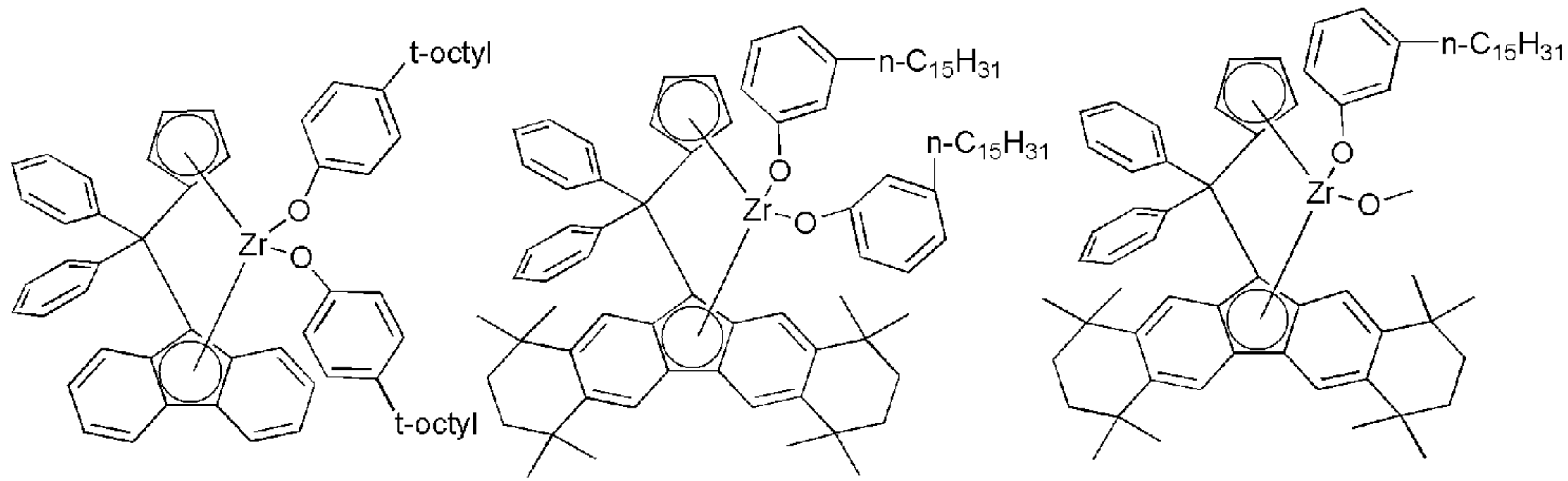
[44]



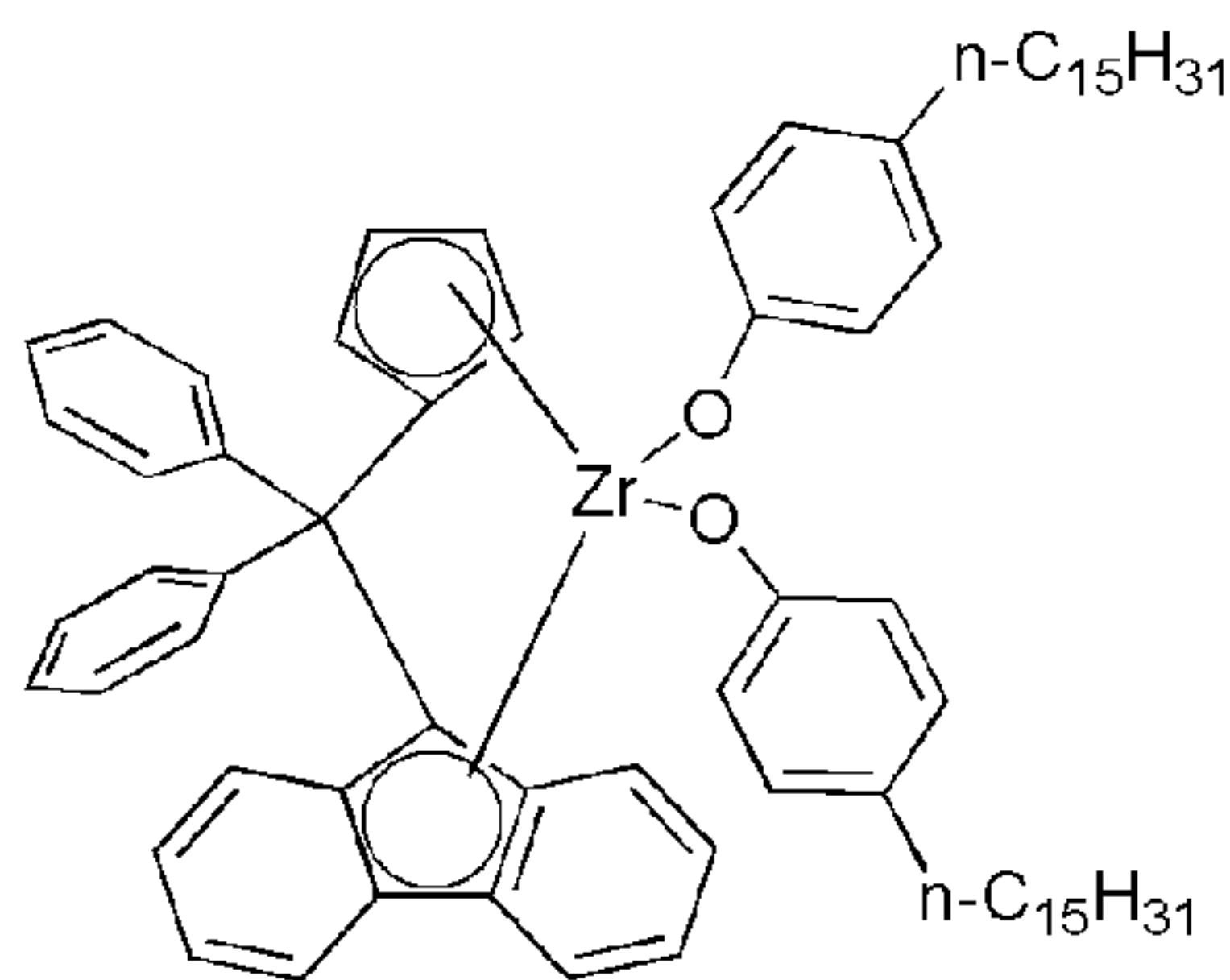
[45]



[46]



[47]



[48] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 화합물은 용해도가 25°C에서 1중량% (용매: 메틸시클로헥산) 이상일 수 있다.

[49] 또한 본 발명은 본 발명의 전이금속 화합물을 포함하는 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌과 알파-올레핀 공중합체 제조용 전이금속 촉매 조성물을 제공하는 것으로, 본 발명의 전이금속 촉매 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물; 및 조촉매;를 포함한다.

[50] 본 발명의 전이금속 촉매 조성물에 포함되는 조촉매는 알루미늄화합물 조촉매, 붕소화합물 조촉매 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[51] 또한 본 발명은 본 발명의 전이금속 화합물을 이용하는 올레핀 중합체의 제조방법을 제공한다.

[52] 본 발명의 올레핀 중합체의 제조방법은 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물, 조촉매 및 비방향족탄화수소 용매 존재 하 에틸렌 및 공단량체에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 모노머를 용액중합하여 올레핀 중합체를 얻는 단계를 포함한다.

[53] 본 발명의 일 실시예에 따른 비방향족 탄화수소 용매는 상기 전이금속 촉매 조성물의 용해도가 25°C에서 1중량%(용매: 메틸시클로헥산) 이상일 수 있다.

[54] 바람직하게 본 발명의 올레핀 중합체의 제조방법에서 조촉매는 알루미늄화합물 조촉매, 붕소화합물 조촉매, 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 구체적으로 붕소화합물 조촉매는 하기 화학식 11 내지 14로 표시되는 화합물이며, 상기 알루미늄화합물 조촉매는 하기 화학식 15 내지 19로 표시될 수 있다.

[55] [화학식 11]

[56] BR^{21}_3

[57] [화학식 12]

[58] $[\text{R}^{22}]^+[\text{BR}^{21}_4]^-$

[59] [화학식 13]

[60] $[R^{23}_pZH] + [BR^{21}_4]^-$

[61] [화학식 14]

[62]
$$\left[\begin{array}{c} R^{24} \diagup \\ \text{---} Z \text{---} R^{25} \\ | \\ R^{23} \end{array} \right]^+ \left[B(R^{21})_4 \right]^-$$

[63] (상기 화학식 11 내지 화학식 13에서, B는 붕소원자이고; R²¹는 페닐기이며, 상기 페닐기는 불소원자, C1-C20알킬기, 불소원자에 의해 치환된 C1-C20알킬기, C1-C20알콕시기 또는 불소 원자에 의해 치환된 C1-C20알콕시기로부터 선택된 3 내지 5 개의 치환기로 더 치환될 수 있으며; R²²은 C5-C7방향족 라디칼, C1-C20알킬C6-C20아릴 라디칼 또는 C6-C20아릴C1-C20알킬 라디칼이며; Z는 질소 또는 인 원자이며; R²³은 C1-C20알킬 라디칼 또는 질소원자와 함께 2개의 C1-C10알킬기로 치환된 아닐리니움 라디칼이고; R²⁴는 C5-C20알킬기이고; R²⁵는 C5-C20아릴기 또는 C1-C20알킬C6-C20아릴기이고; p는 2 또는 3의 정수이다.)

[64] [화학식 15]

[65] $-AIR^{26}_m-O-$

[66] [화학식 16]

[67] $R^{27}_2Al-[-OR^{27}]_q-O-AIR^{27}_2$

[68] [화학식 17]

[69] $R^{28}_rAlE_{3-r}$

[70] [화학식 18]

[71] $R^{29}_2AlOR^{30}$

[72] [화학식 19]

[73] $R^{29}AlOR^{30}_2$

[74] (상기 식 15 내지 19에서, R²⁶ 및 R²⁷은 서로 독립적으로 C1-C20알킬기이며, m과 q는 5 내지 20의 정수이고; R²⁸ 및 R²⁹는 서로 독립적으로 C1-C20알킬기이며; E는 수소원자 또는 할로젠원자이며; r은 1 내지 3 사이의 정수이며; R³⁰은 C1-C20알킬기 또는 C6-C30아릴기이다.)

[75] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 용액중합은 에틸렌 단량체의 압력이 6 내지 150기압이며, 중합온도가 100 내지 200°C에서 수행될 수 있다.

[76] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 올레핀 중합체는 중량 중량평균분자량은 5,000 내지 200,000g/mol이며 분자량분포(Mw/Mn)는 1.0 내지 10.0일 수 있으며, 에틸렌 함량이 30 내지 99중량%일 수 있다.

발명의 효과

[77] 본 발명의 전이금속 화합물은 제어된 특정한 작용기를 도입함으로써 비방향족 탄화수소 용매에 대한 용해도가 획기적으로 개선되어 촉매활성이 높고 용액중합시 촉매활성이 저하되지 않고 유지된다.

- [78] 뿐만 아니라 본 발명의 전이금속 화합물은 특정한 위치에 특정한 작용기를 도입함으로써 용액공정 시 전이금속 화합물의 주입 및 이동 등이 용이하여 중합공정을 획기적으로 개선시켜 상업화에 매우 유리하다.
- [79] 또한 본 발명의 전이금속 화합물은 비방향족 탄화수소 용매에 대해 용해도가 우수하여 올레핀류와 반응성이 우수하여 올레핀의 중합이 매우 용이하고 올레핀 중합체의 수율이 높다.
- [80] 따라서 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물은 우수한 물성을 갖는 올레핀 중합체의 제조에 매우 유용하게 사용될 수 있다.
- [81] 또한 본 발명의 올레핀 중합체의 제조방법은 비방향족 탄화수소 용매에 대한 용해도가 우수한 본 발명의 전이금속 화합물을 촉매로 사용함으로써 촉매의 이송, 주입 등이 용이하고 보다 친환경적 및 효율적으로 올레핀 중합체를 제조할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [82] 이하 본 발명의 전이금속 화합물, 이를 포함하는 촉매 조성물 및 이를 이용하는 올레핀 중합체의 제조방법에 대하여 상술하나, 이때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [83] 본 명세서에서 사용된 용어 "알킬"은 탄소수가 특별히 한정되지 않은 경우 탄소수 1 내지 20를 가진 포화된 직쇄상 또는 분지상의 비-고리cyclic 탄화수소를 의미한다. "저급 알킬"은 탄소수가 1 내지 6인 직쇄상 또는 분지상 알킬을 의미한다. 대표적인 포화 직쇄상 알킬은 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-노닐 과 n-데실을 포함하고, 반면에 포화 분지상 알킬은 이소프로필, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 이소펜틸, 2-메틸헥실, 3-메틸부틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 4-메틸펜틸, 2-메틸헥실, 3-메틸헥실, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 4-메틸펜틸, 2-메틸헥실, 3-메틸헥실, 4-메틸헥실, 5- 메틸헥실, 2,3-디메틸부틸, 2,3-디메틸펜틸, 2,4-디메틸펜틸, 2,3-디메틸헥실, 2,4-디메틸헥실, 2,5-디메틸헥실, 2,2-디메틸펜틸, 2,2-디메틸헥실, 3,3-디메틸펜틸, 3,3-디메틸헥실, 4,4-디메틸헥실, 2-에틸펜틸, 3-에틸펜틸, 2-데틸헥실, 3-에틸헥실, 4-에틸헥실, 2-메틸-2-에틸펜틸, 2-메틸-3-에틸펜틸, 2-메틸-4-에틸펜틸, 2-메틸-2-에틸헥실, 2-메틸-3-에틸헥실, 2-메틸-4-에틸헥실, 2,2-디에틸펜틸, 3,3-디에틸헥실, 2,2-디에틸헥실, 및 3,3-디에틸헥실을 포함한다.
- [84] 본 명세서에서 "C1-C20"와 같이 기재될 경우 이는 탄소수가 1 내지 20개임을 의미한다. 예를 들어, C1-C20알킬은 탄소 수가 1 내지 20인 알킬을 의미한다.
- [85] 또한 본 발명에 사용된 용어 "치환된 아릴은 14개 이상의 탄소수를 가지며"는

아릴의 탄소수와 아릴이 가지는 치환기의 탄소수를 모두 합한 값이 14개 이상인 것을 의미하는 것으로, 바람직하게 본 명세서의 Ar은 치환된 아릴로, 상기 Ar의 치환된 아릴은 C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C3-C20시클로알킬, C6-C30아릴, C6-C30아르C1-C20알킬, C1-C20알킬C6-C30아릴, C1-C20알킬실릴 및 C6-C30아릴실릴에서 선택되는 하나 이상의 치환기를 가지는 아릴로 치환기의 탄소수와 아릴의 탄소수를 합한 탄소수가 14개 이상이며, 보다 바람직하게 총탄소수가 14개 이상인 C8-C20알킬, C6-C20알콕시, C8-C20시클로알킬, C-C30아릴, C6-C30아릴C1-C20알킬 및 C8-C20알킬C6-C30아릴에서 선택되는 하나 이상의 치환기를 가지는 C6-C30아릴일 수 있다. 일례로, 치환기를 가지는 C6-C30아릴로, 상기 치환기는 C8-C20알킬, C6-C20알콕시, C8-C20시클로알킬, C-C30아릴, C6-C30아릴C1-C20알킬 및 C8-C20알킬C6-C30아릴에서 선택되는 하나 이상이며, 아릴의 탄소수와 아릴에 치환된 치환기의 탄소수를 합한 총 탄소수가 14이상이다.

- [86] 본 발명의 Ar의 치환된 아릴이외의 치환기는 치환기를 포함하지 않은 탄소수를 의미한다. 구체적인 일례로 본 발명의 화학식 1에서 R이 C1-C20알킬인 경우 이는 알킬에 치환될 수 있는 치환기의 탄소수를 포함하지 않는다.
- [87] 본 명세서에서 사용된 용어 "알콕시"는 $-OCH_3$, $-OCH_2CH_3$, $-OCH_{22}CH_3$, $-OCH_{23}CH_3$, $-OCH_{24}CH_3$, $-OCH_{25}CH_3$, 및 이와 유사한 것을 포함하는 -O-알킬을 의미하며, 여기에서 알킬은 위에서 정의된 것과 같다.
- [88] 본 명세서에서 사용된 용어 "저급알콕시"는 -O-저급알킬을 의미하며, 여기에서 저급 알킬은 위에서 정의된 것과 같다.
- [89] 본 명세서에서 사용된 용어 "아릴"은 5 내지 10의 고리 원자를 함유하는 탄소고리 방향족 그룹을 의미한다. 대표적인 예는 페닐, 톨일(tolyl), 자이릴(xylyl), 나프틸, 테트라하이드로나프틸, 안트라세닐(anthracenyl), 플루오레닐(fluorenyl), 인데닐(indenyl), 아주레닐(azulenyl) 등을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다. 탄소고리 방향족 그룹은 선택적으로 치환될 수 있다.
- [90] 본 명세서에서 사용된 용어 "아릴옥시"는 RO-이며, R은 상기 정의된 아릴이다. "아릴티오"는 RS-이며, R은 상기 정의된 아릴이다.
- [91] 본 명세서에서 사용된 용어 "시클로알킬"은 탄소 및 수소 원자를 가지며 탄소-탄소 다중 결합을 가지지 않는 모노시클릭 또는 폴리시클릭 포화 고리ring를 의미한다. 시클로알킬 그룹의 예는 C3-C10시클로알킬예를 들어, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 및 시클로헵틸을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다. 시클로알킬 그룹은 선택적으로 치환될 수 있다. 일 실시예에서, 시클로알킬 그룹은 모노시클릭 또는 바이시클릭 링고리이다.
- [92] 본 명세서에서 사용된 용어 "치환된"은 치환되는 부분 예를 들어, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로사이클 또는 시클로알킬의 수소 원자가 치환기로 대체되는 것을 의미한다. 일 실시예에서, 치환되는 그룹의 각각의 탄소원자는 2개의 치환기이상 치환되지 않는다. 다른 실시예에서, 치환되는 그룹의 각각의

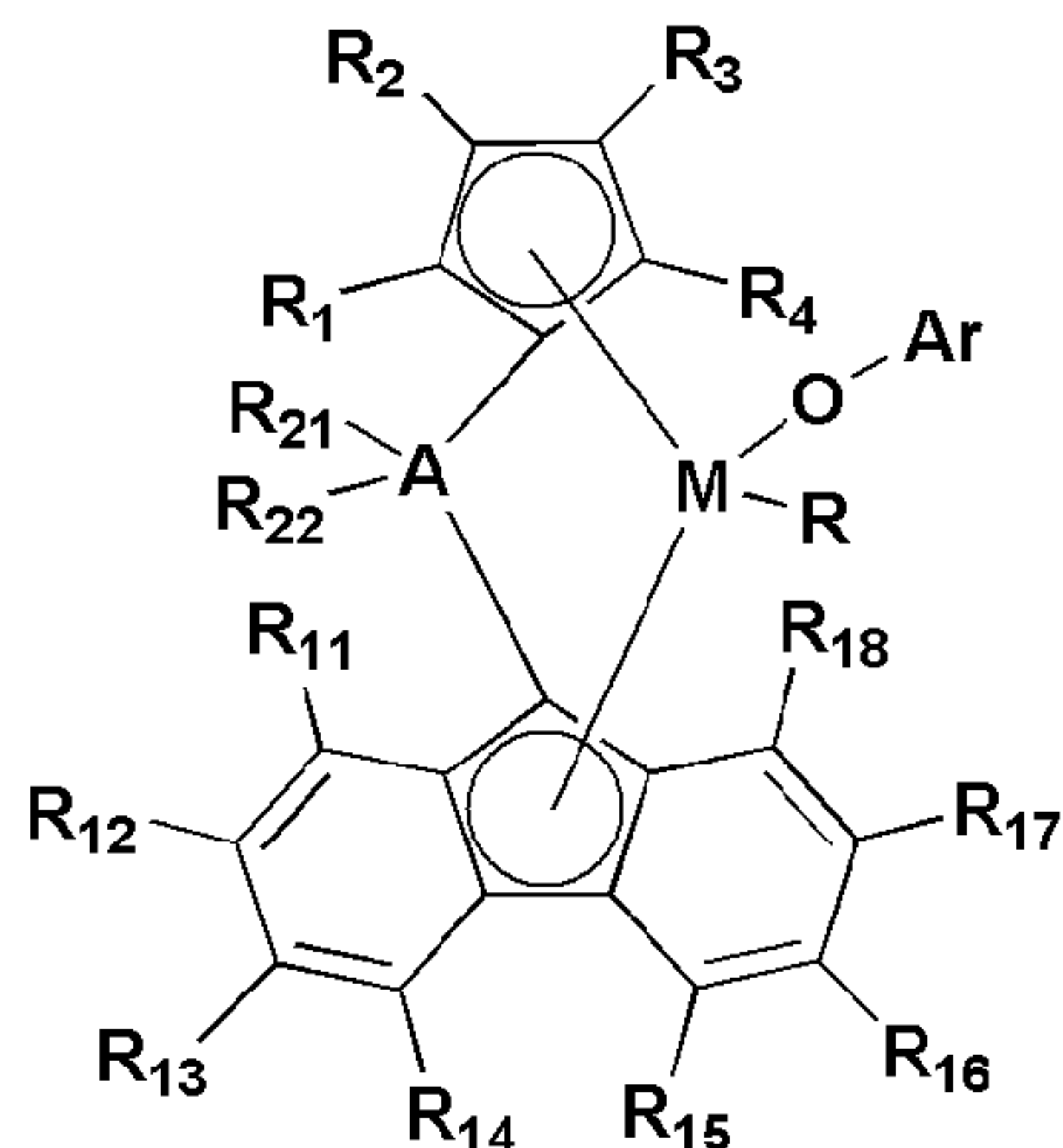
탄소원자는 1개의 치환기 이상 치환되지 않는다. 케토치환기의 경우, 두 개의 수소원자는 이중결합에 의해 탄소에 부착되는 산소로 치환된다. 치환체와 관련하여 별도의 기재가 없는 한, 본 발명의 임의로 치환된 치환체로는 할로젠, 하이드록실, 저급알킬, 할로알킬, 모노- 또는 디-알킬아미노, C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C3-C20시클로알킬, C6-C30아릴, C6-C30아르C1-C20알킬, C1-C20알킬C6-C30아릴, C1-C20알킬실릴, C6-C30아릴실릴, C6-C20아릴옥시, C3-C20알킬실록시, C6-C20아릴실록시, C1-C20알킬아미노, C6-C20아릴아미노, C1-C20알킬티오, C6-C20아릴티오, C1-C20알킬포스핀 및 C6-C20아릴포스핀에서 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게 상기 알킬은 C1 내지 C20알킬 또는 C8 내지 C20알킬일 수 있으며, 아릴은 C6 내지 C12일 수 있다.

[93] 본 명세서에서 사용된 용어 "올레핀 중합체"는 당업자가 인식할 수 있는 범위의 올레핀을 이용하여 제조된 중합체를 의미한다. 구체적으로 올레핀 단독중합체 또는 올레핀들의 공중합체를 모두 포함하며, 올레핀 단독중합체 또는 올레핀과 알파-올레핀의 공중합체를 의미한다.

[94] 본 발명은 제어된 특정한 탄소수이상을 가지는 작용기를 도입하여 용해도가 개선되고 열적안정성이 우수하여 올레핀 중합에 매우 유용하게 사용될 수 있는, 하기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물을 제공한다.

[95] [화학식 1]

[96]



[97] (상기 화학식 1에서,

[98] M은 주기율표상 4 족의 전이금속이고;

[99] A는 C 또는 Si이며;

[100] Ar은 치환된 아릴이며; 상기 Ar의 치환기는 C1-C20알킬, C3-C20시클로알킬, C6-C20아릴, C6-C20아르C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C6-C20아릴옥시, C1-C20알킬아미노, C6-C20아릴아미노, C1-C20알킬티오 및 C6-C20아릴티오로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이며, 상기 Ar의 치환된 아릴은 14개 이상의 탄소수를 가지며;

[101] R은 C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C6-C20아릴 또는 C6-C20아릴옥시이며;

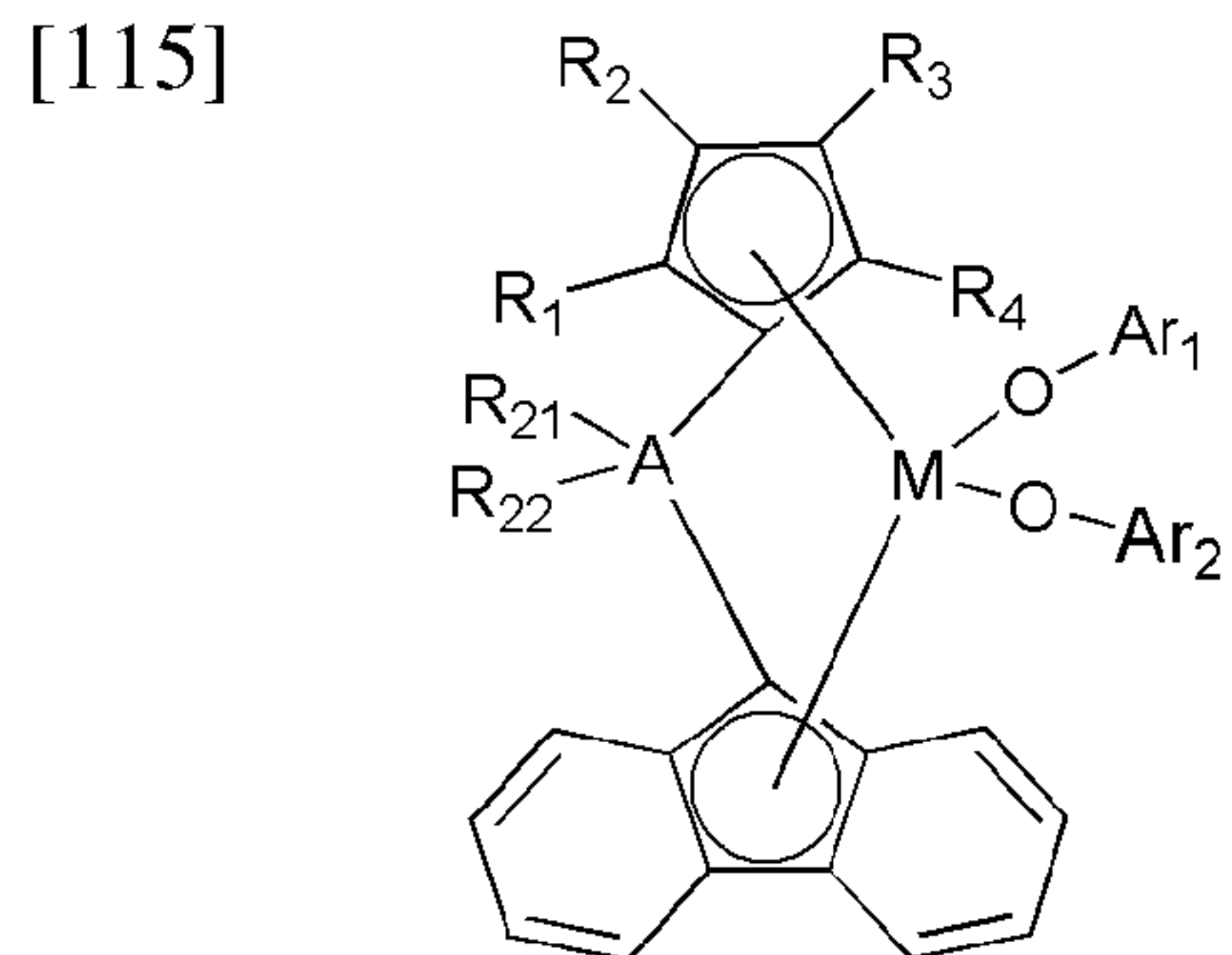
[102] R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이며;

- [103] R_{11} 내지 R_{18} 은 서로 독립적으로 수소, C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C3-C20시클로알킬, C6-C20아릴, C6-C20아르C1-C20알킬, C1-C20알킬C6-C20아릴, C1-C20알킬실릴 또는 C6-C20아릴실릴이거나, 각 치환기의 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 C3-C12알킬렌 또는 C3-C12알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리를 형성하거나, 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;
- [104] R_{21} 및 R_{22} 는 서로 독립적으로 C6-C20아릴이며;
- [105] 상기 R의 알킬, 알콕시, 아릴 및 아릴옥시, R_{11} 내지 R_{18} 의 알킬, 알콕시, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬, 알킬 아릴, 알킬실릴, 아릴실릴, 지환족 고리 또는 방향족 고리 및 R_{21} 및 R_{22} 의 아릴은 C1-C20알킬, C3-C20시클로알킬, C6-C20아릴, C6-C20아르C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C6-C20아릴옥시, C3-C20알킬실록시, C6-C20아릴실록시, C1-C20알킬아미노, C6-C20아릴아미노, C1-C20알킬티오, C6-C20아릴티오, C1-C20알킬포스핀 및 C6-C20아릴포스핀로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.)
- [106] 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 화합물은 화학식 1로 표시되며, 화학식 1에서 Ar에 의도적으로 제어된 14개 이상의 탄소수를 가지는 치환된 아릴을 도입함으로써 비방향족 탄화수소 용매에 대한 용해도가 현저하게 개선되며, 촉매활성이 매우 높고, 간단한 공정 및 친환경적으로 올레핀 중합체의 제조가 가능하다.
- [107] 구체적으로 본 발명의 ansa-type 촉매인 본 발명의 전이금속 화합물은 특정한 위치에 제어된 탄소수를 가지는 작용기를 도입함으로써 비방향족 탄화수소 용매에 대한 용해도를 증가시켜 촉매활성을 유지시키는 동시에 용이하게 용액공정으로 올레핀 중합체를 제조할 수 있다.
- [108] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1에서 Ar은 탄소수 8개 이상의 알킬로 치환된 C6-C20아릴이며; R은 C1-C20알킬, C1-C20알킬C6-C20아릴옥시 또는 C6-C20아릴C1-C20알킬일 수 있다.
- [109] 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1에서 Ar은 탄소수 8 내지 20개의 알킬로 치환된 C6-C20아릴일 수 있다.
- [110] 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1에서 Ar은 탄소수 8개 이상의 알킬로 치환된 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 파이레닐, 페난트레닐, 테트라세닐 또는 테트라페닐일 수 있다.
- [111] 본 발명의 일 실시예에 따른 Ar은 탄소수 8개 이상의 알킬로 치환된 C6-C20아릴이며; R은 C1-C20알킬, C1-C20알킬C6-C20아릴옥시 또는 C6-C20아릴C1-C20알킬일 수 있으며, 바람직하게 Ar은 탄소수 8개 이상의 알킬로 치환된 C6-C12아릴이며; R은 C1-C10알킬, C1-C10알킬C6-C12아릴옥시 또는 C6-C12아릴C1-C10알킬일 수 있다.
- [112] 보다 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1에서 M은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이며; R은 서로 독립적으로 C1-C7알킬,

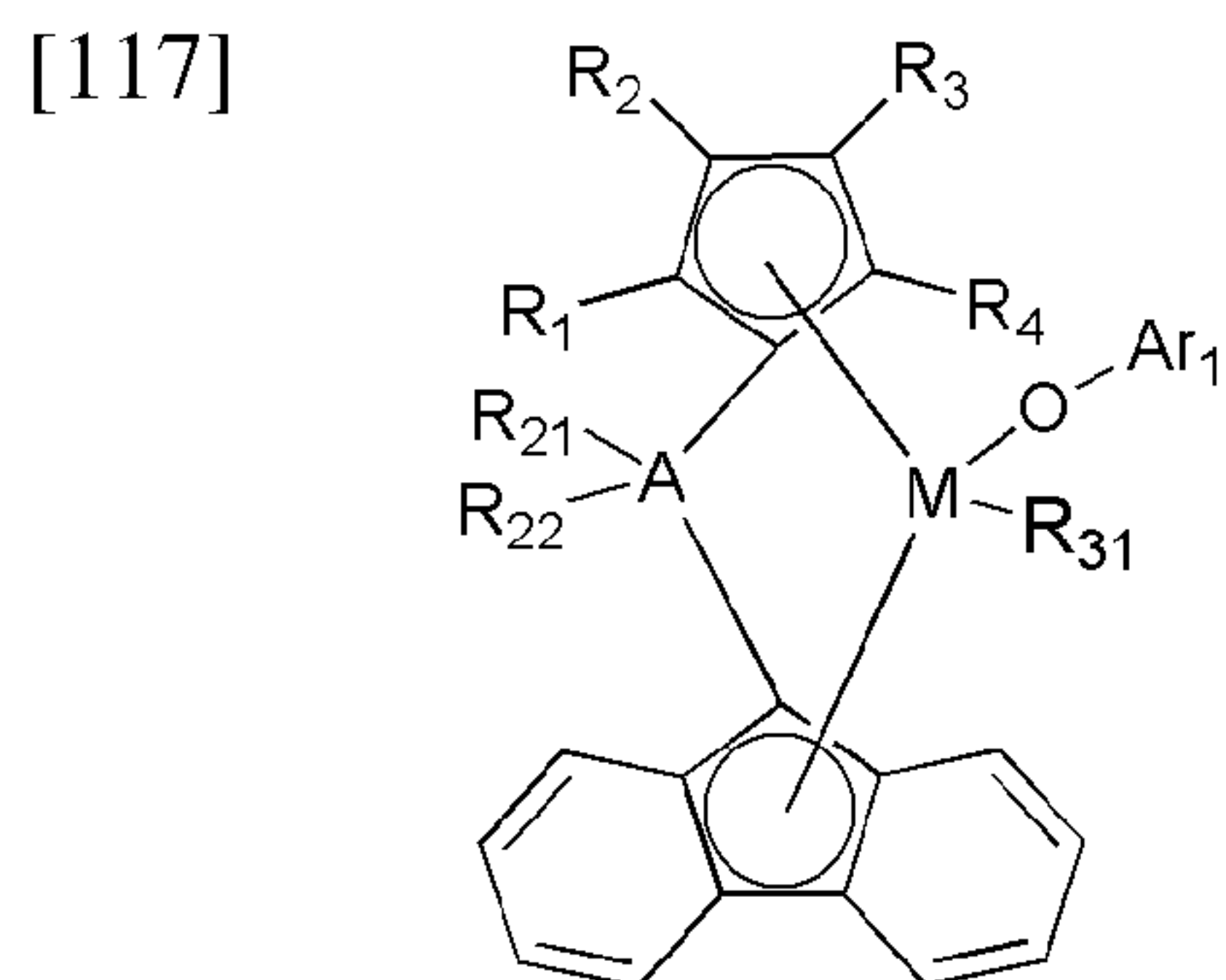
C8-C20알킬C6-C12아릴옥시 또는 C6-C12아릴C1-C7알킬이며; R_1 내지 R_4 는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C7알킬이며; R_{11} 내지 R_{18} 은 수소일 수 있으며, 더욱 좋기로는 M은 티타늄이며; R은 서로 독립적으로 C1-C4알킬, C8-C15알킬C6-C12아릴옥시 또는 C6-C12아릴C1-C4알킬이며; R_1 내지 R_4 는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C4알킬일 수 있다.

[113] 바람직하게 본 발명의 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[114] [화학식 2]



[116] [화학식 3]



[118] (상기 화학식 2 및 화학식 3에서,

[119] M은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고;

[120] Ar_1 및 Ar_2 은 서로 독립적으로 치환된 C6-C20아릴이며; 상기 Ar의 아릴의 치환기는 C1-C20알킬, C3-C20시클로알킬, C6-C20아릴, C6-C20아릴C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C6-C20아릴옥시, C1-C20알킬아미노, C6-C20아릴아미노, C1-C20알킬티오 또는 C6-C20아릴티오이며, 상기 치환된 C6-C20아릴은 C14이상의 탄소수를 가지며;

[121] A는 C 또는 Si이며;

[122] R_1 내지 R_4 는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C4알킬이며;

[123] R_{21} 및 R_{22} 는 서로 독립적으로 C6-C20아릴 또는 C1-C4알킬로 치환된 C6-C20아릴이며;

[124] R_{31} 은 C1-C20알킬 또는 C1-C20알킬C6-C20아릴이다.)

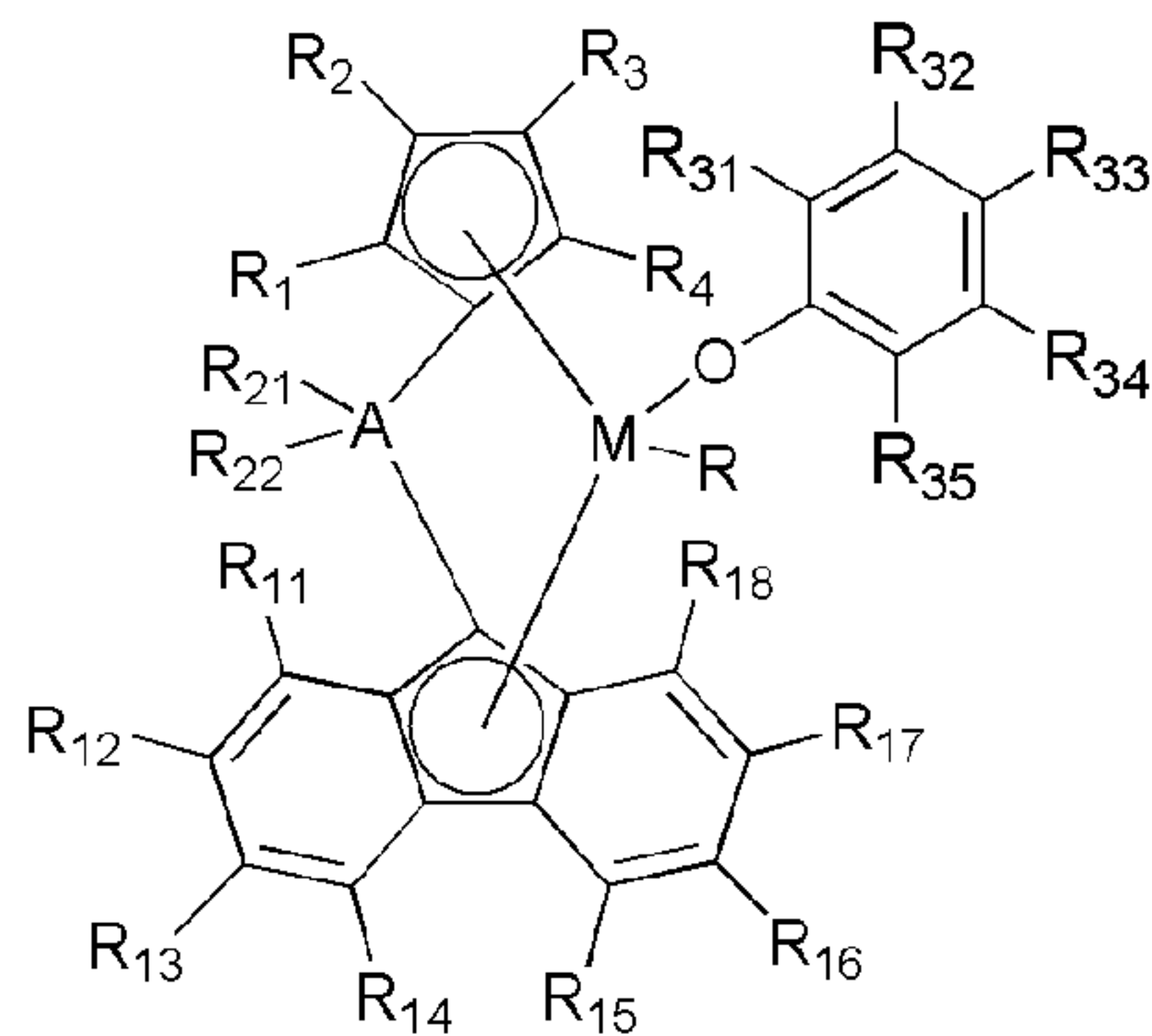
[125] 우수한 비방향족 탄화수소 용매에 대한 우수한 용해도를 가지기 위한 측면에서 화학식 2 또는 화학식 3에서 M은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고; Ar_1 및 Ar_2

은 서로 독립적으로 탄소수 8개 이상의 알킬로 치환된 C6-C20아릴이며; R은 C1-C20알킬, C1-C20알킬C6-C20아릴옥시 또는 C6-C20아릴C1-C20알킬일 수 있다.

- [126] 바람직하게 화학식 2 또는 화학식 3에서 M은 티타늄, 지르코늄 또는 hafnium이고; Ar₁ 및 Ar₂은 서로 독립적으로 C8-C20알킬C6-C20아릴이며; R은 C1-C7알킬, C8-C20알킬C6-C12아릴옥시 또는 C6-C12아릴C1-C7알킬일 수 있으며, 보다 바람직하게 M은 티타늄이고; Ar₁ 및 Ar₂은 서로 독립적으로 C8-C15알킬C6-C12아릴이며; R은 C1-C4알킬, C8-C15알킬C6-C12아릴옥시 또는 C6-C12아릴C1-C4알킬일 수 있다.
- [127] 바람직하게 화학식 2 또는 화학식 3에서 Ar₁ 및 Ar₂은 서로 독립적으로 탄소수 8개 이상의 알킬로 치환된 C6-C20아릴이며; R은 C1-C20알킬일 수 있으며, 보다 바람직하게 Ar₁ 및 Ar₂은 서로 독립적으로 C8-C20알킬로 치환된 C6-C20아릴이며; R은 C1-C4알킬일 수 있다.
- [128] 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 2 또는 화학식 3에서 Ar₁ 및 Ar₂은 탄소수 8개 이상의 알킬로 치환된 C6-C20아릴일 수 있으며, 바람직하게 C8-20알킬로 치환된 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 파이레닐, 페난트레닐, 테트라세닐 또는 테트라페닐일 수 있다.
- [129] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 2 또는 화학식 3에서 Ar₁ 및 Ar₂에 치환된 알킬은 분지쇄C1-C20알킬이 아닌 직쇄C1-C20알킬일 수 있으며, 보다 바람직하게는 직쇄C8-C20알킬, 보다 좋기로는 직쇄C8-C15알킬일 수 있다.
- [130] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 화합물은 하기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시될 수 있다.

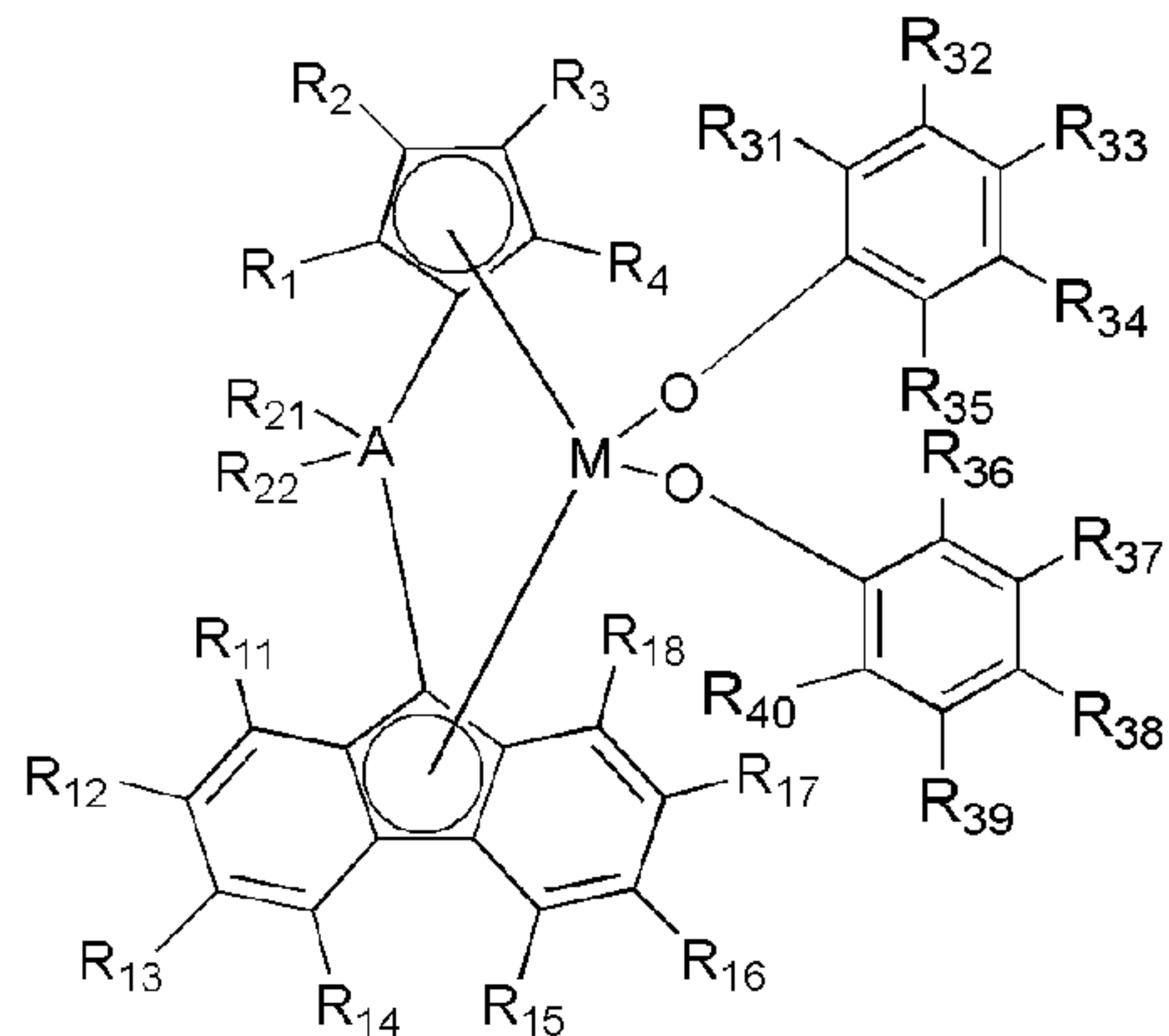
[131] [화학식 4]

[132]



[133] [화학식 5]

[134]

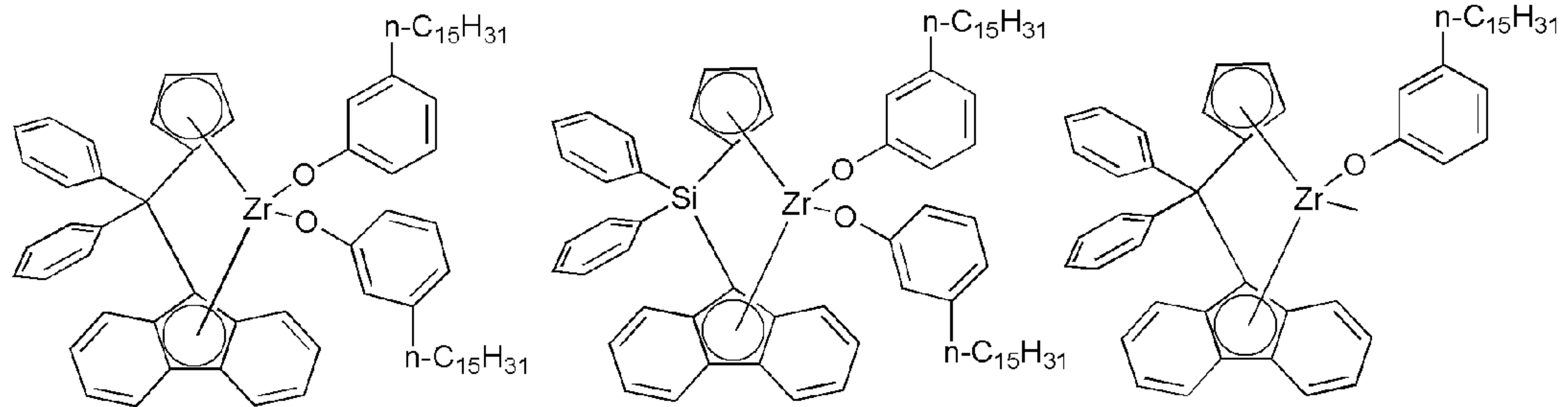


- [135] (상기 화학식 4 및 5에서,
 [136] M은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고;
 [137] A는 C 또는 Si이며;
 [138] R은 C1-C20알킬이며;
 [139] R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C4알킬이며;
 [140] R₁₁ 내지 R₁₈은 서로 독립적으로 수소, C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C3-C20시클로알킬, C6-C30아릴, C6-C30아르C1-C20알킬, C1-C20알킬C6-C30아릴, C1-C20알킬실릴 또는 C6-C30아릴실릴이거나, 각 치환기의 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 C3-C12알킬렌 또는 C3-C12알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리를 형성하거나, 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;
 [141] R₂₁ 및 R₂₂는 서로 독립적으로 C6-C20아릴 또는 C1-C4알킬로 치환된 C6-C20아릴이며;
 [142] R₃₁ 내지 R₄₀은 서로 독립적으로 C1-C20알킬 또는 C6-C20아릴이다.)
 [143] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 4에서 R₃₁ 내지 R₄₀은 서로 독립적으로 C1-C20알킬이며, 보다 바람직하게 직쇄C1-C20알킬일 수 있으며, 보다 바람직하게는 직쇄C8-C20알킬일 수 있다.
 [144] 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 화합물은 비방향족 탄화수소 용매에 대한 높은 용해도를 가져 촉매활성을 유지하면서 다른 올레핀과의 중합 반응성이 좋고 고분자량의 중합체를 높은 수율로 제조할 수 있으며, 용액공정에 보다 유리하여 상업화에 매우 용이하다.
 [145] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 4 및 5에서 M은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이며; A는 C이며; R은 서로 독립적으로 C1-C4알킬이며; R₁ 내지 R₄는 서로 동일하게 수소 또는 C1-C4알킬이며; R₁₁ 내지 R₁₈은 서로 독립적으로 수소, C1-C20알킬, C1-C20알콕시 또는 C6-C30아릴이며; R₂₁ 및 R₂₂는 서로 독립적으로 C6-C12아릴 또는 C1-C4알킬로 치환된 C6-C12아릴이며; R₃₁ 내지 R₄₀은 서로 독립적으로 C1-C20알킬일 수 있다.
 [146] 보다 우수한 용해도, 촉매활성 및 올레핀과의 반응성을 가가지위한 측면에서 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 4 및 5에서 R₃₁ 내지 R₄₀은 서로

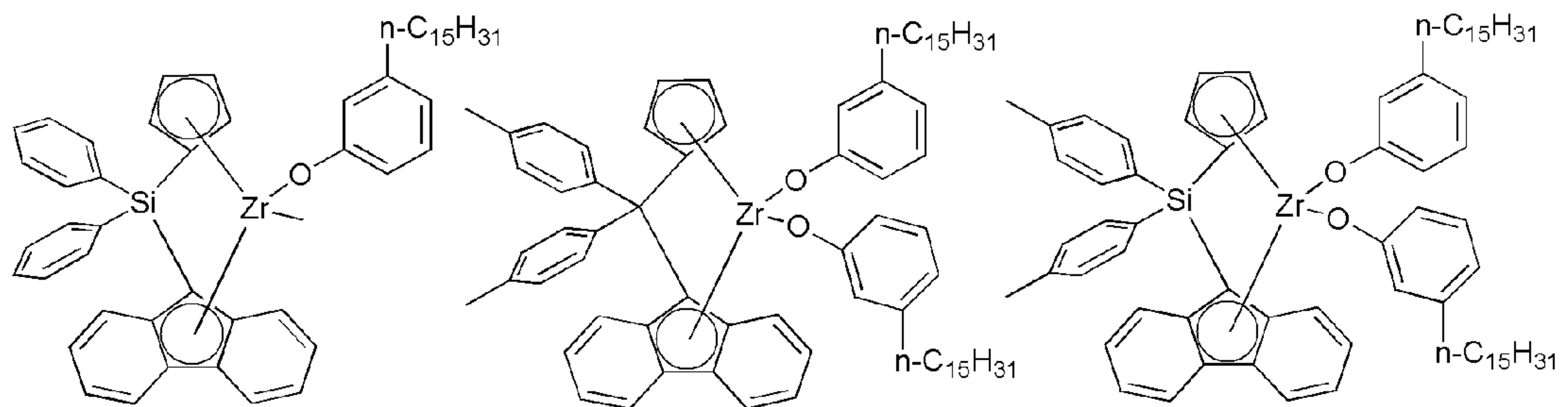
독립적으로 C1-C20알킬, 보다 바람직하게 직쇄C1-C20알킬일 수 있으며, 구체적으로 R₃₁ 내지 R₄₀은 n-옥틸, n-노닐, n-데실, n-운데실 또는 n-도데실일 수 있다.

[147] 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 화합물은 하기 구조에서 선택되는 화합물일 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.

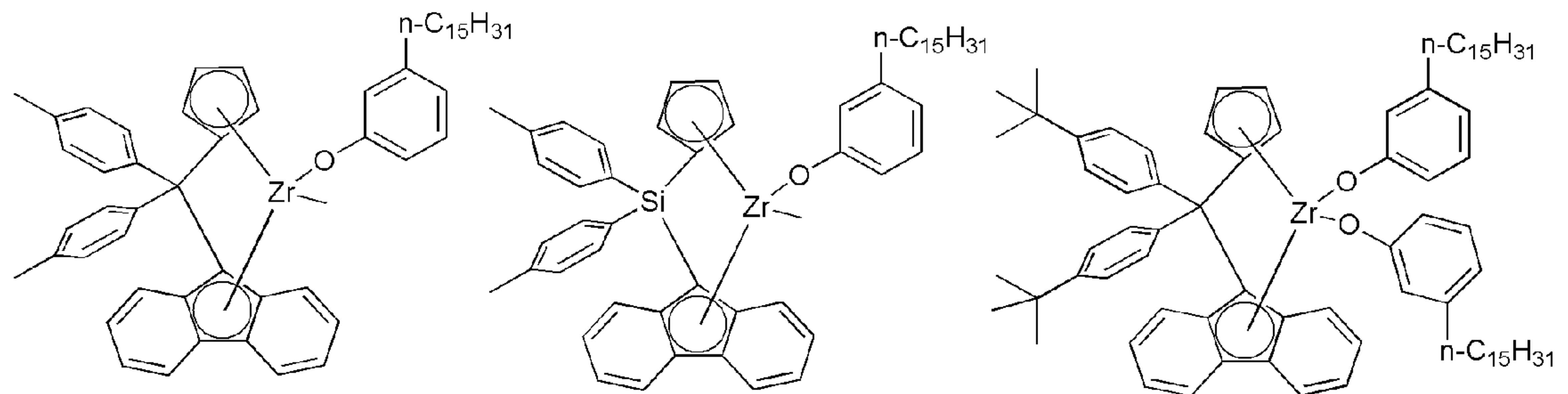
[148]



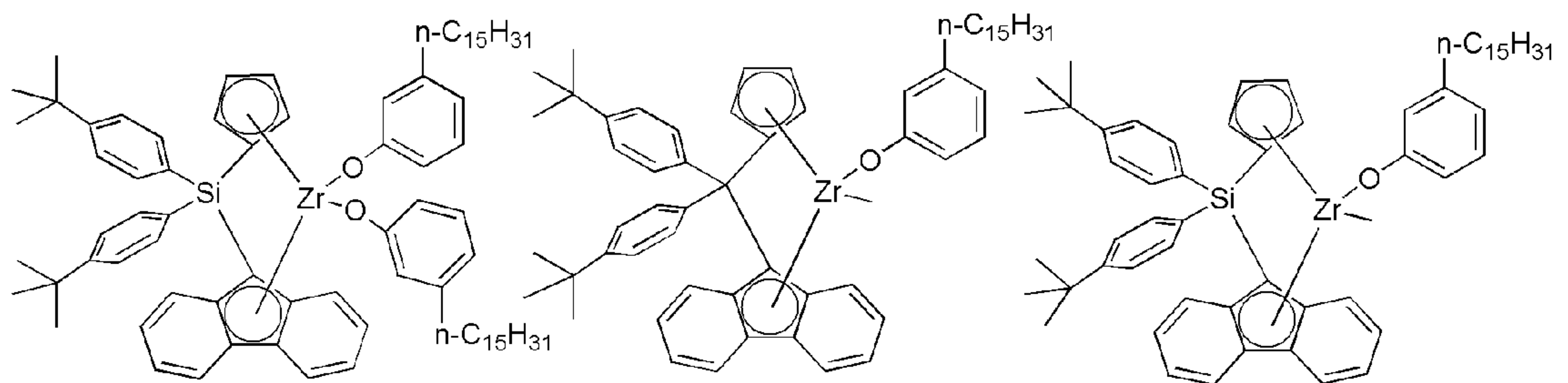
[149]



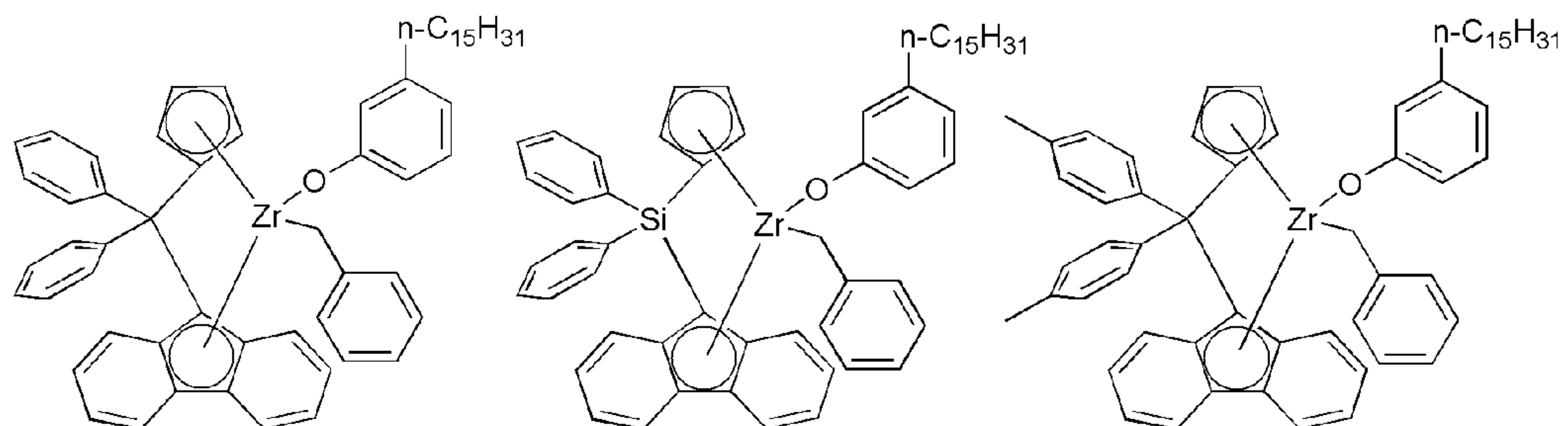
[150]



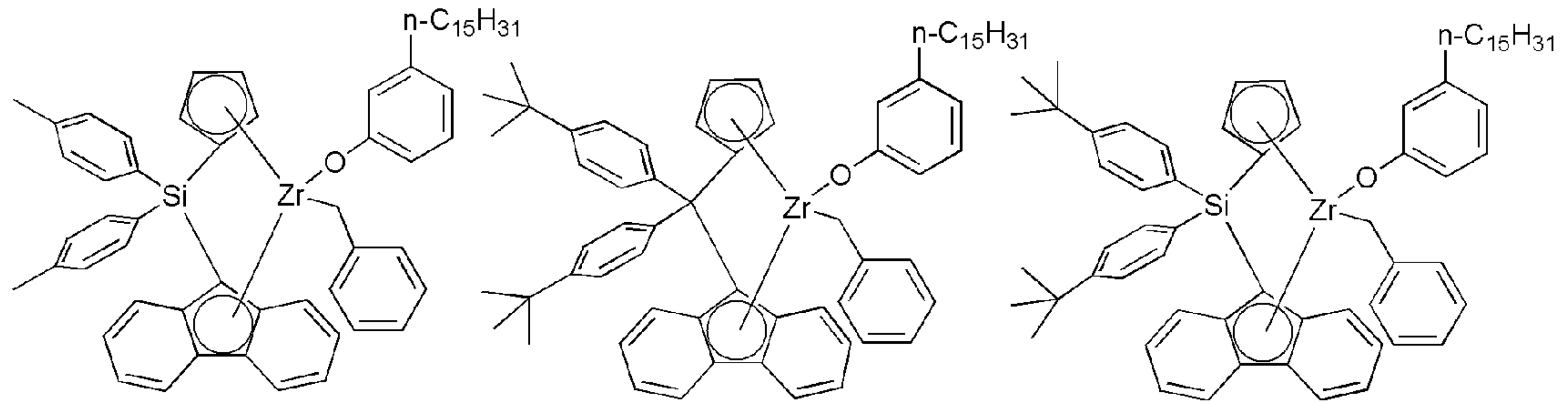
[151]



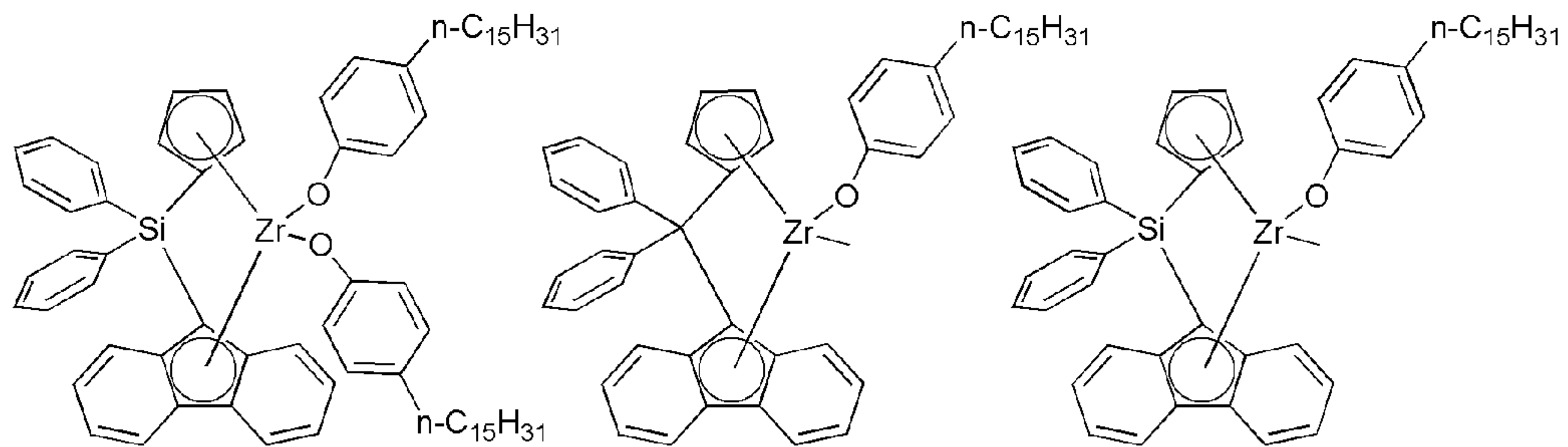
[152]



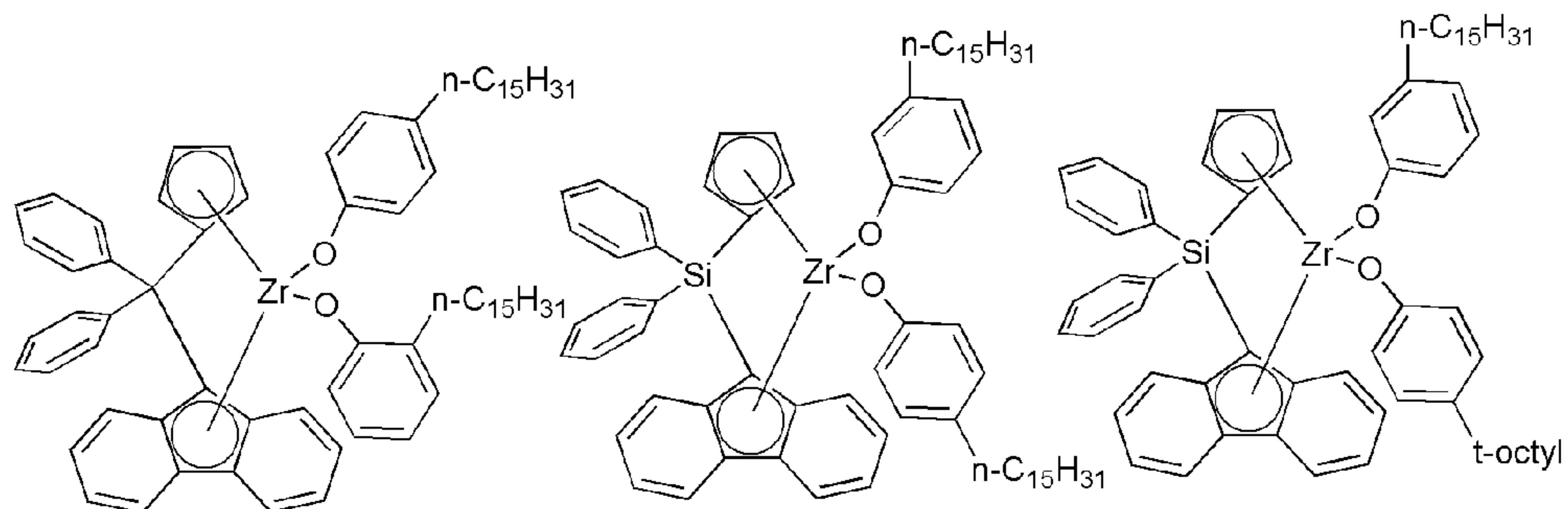
[153]



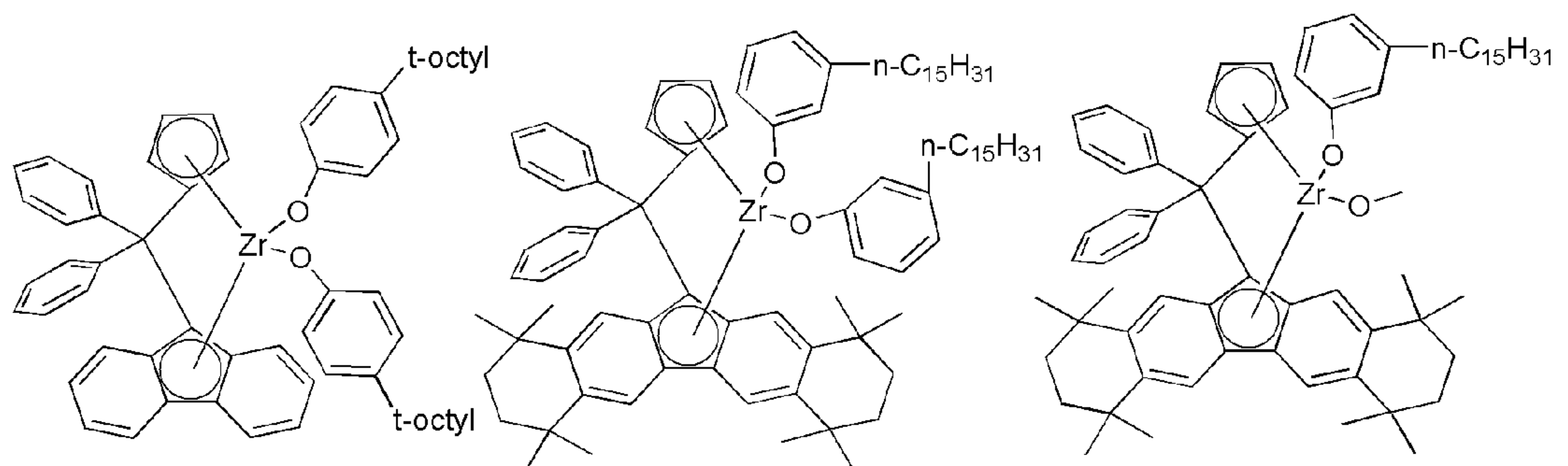
[154]



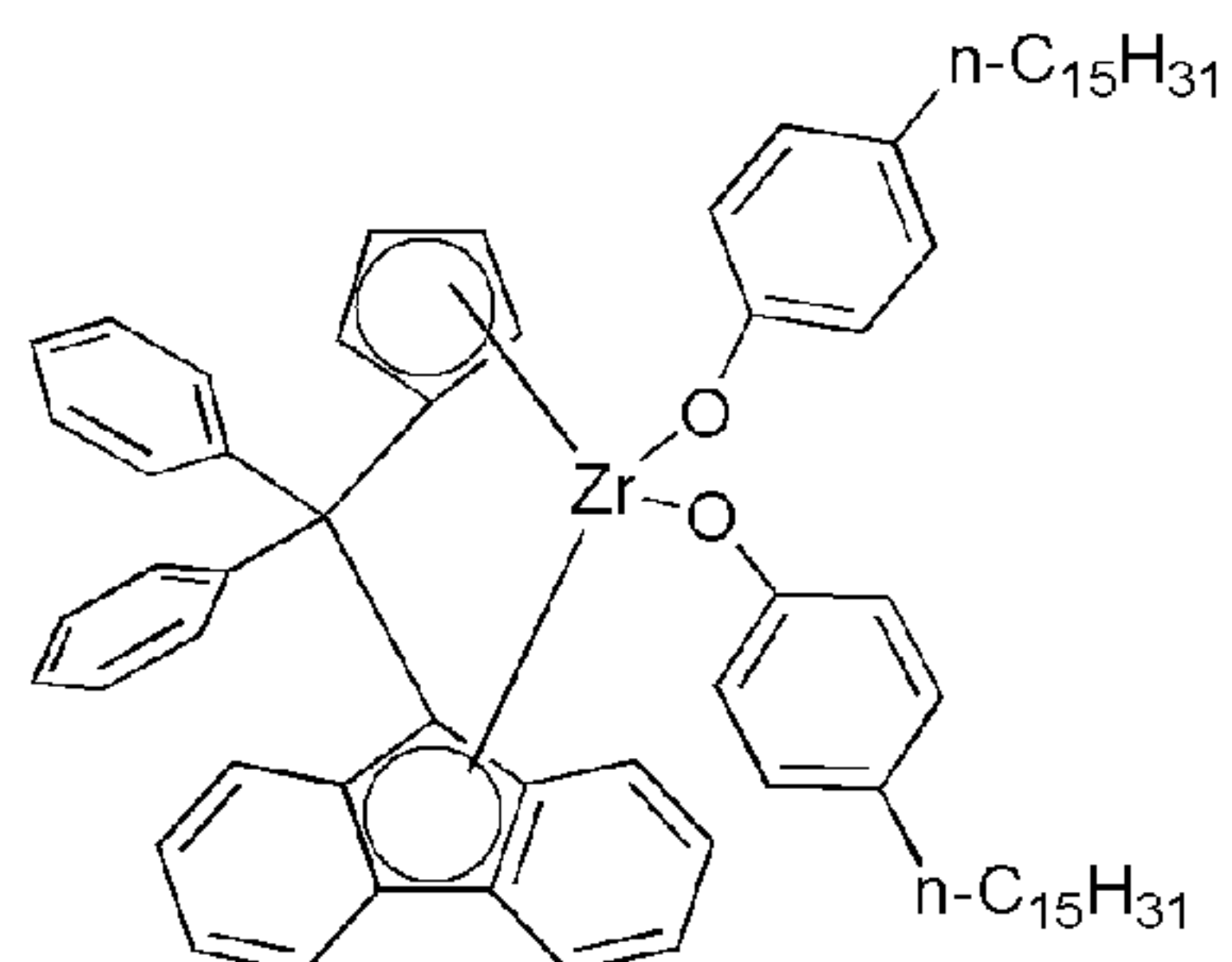
[155]



[156]



[157]



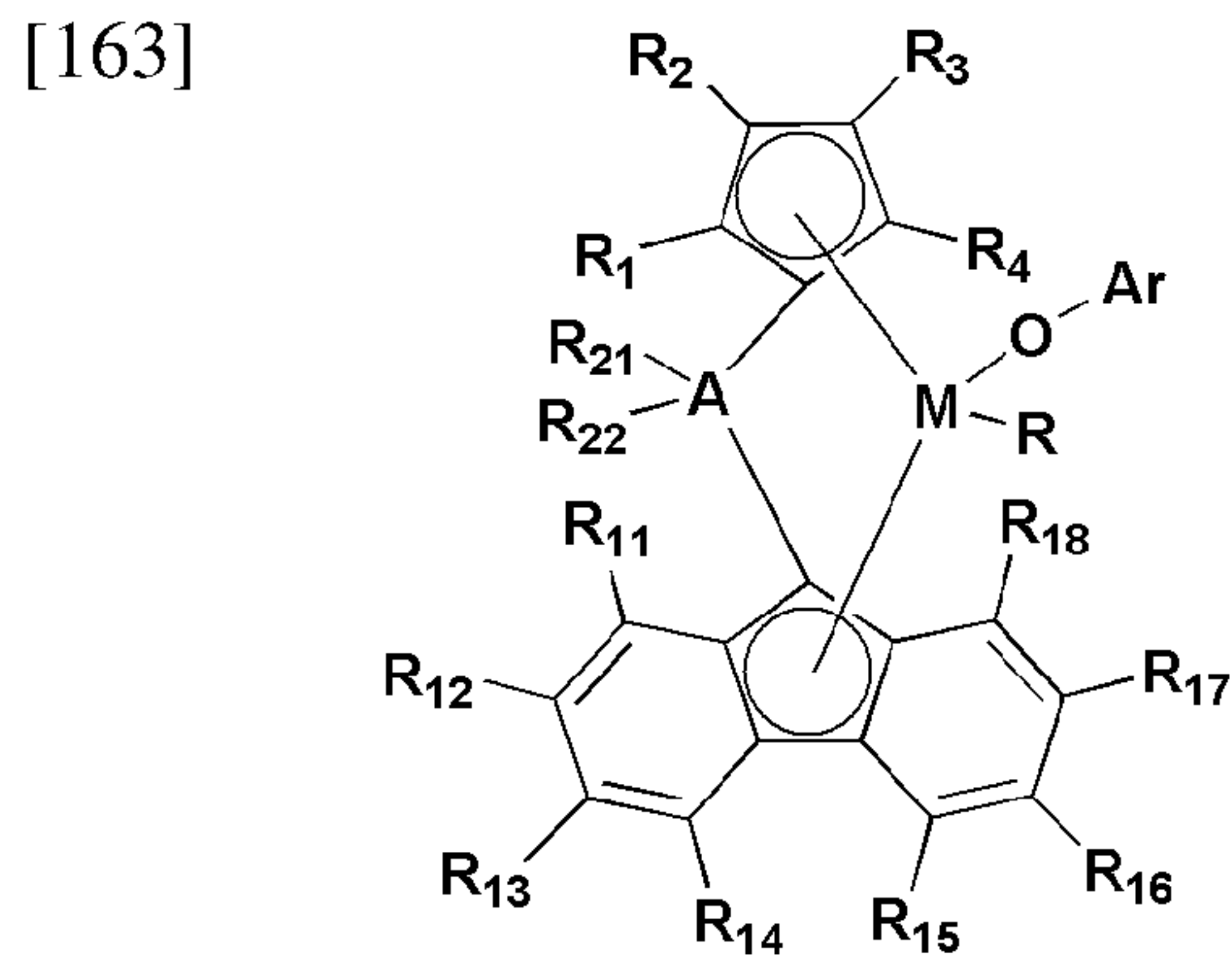
[158] 또한 본 발명은 본 발명의 전이금속 화합물 및 조촉매를 포함하는 올레핀 중합체제조용 전이금속 촉매 조성물을 제공한다.

[159] 본 발명의 일 실시예에 따른 조촉매는 붕소 화합물 조촉매, 알루미늄 화합물 조촉매 및 이들의 혼합물일 수 있다.

[160] 또한 본 발명의 본 발명의 전이금속 화합물을 이용하는 올레핀 중합체의 제조방법을 제공하는 것으로, 본 발명의 올레핀 중합체의 제조방법은

[161] 하기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물, 조촉매 및 비방향족탄화수소 용매 존재 하 에틸렌 및 공단량체에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 모노머를 용액중합하여 올레핀 중합체를 얻는 단계를 포함한다.

[162] [화학식 1]



[164] (상기 화학식 1에서,

[165] M은 주기율표상 4 족의 전이금속이고;

[166] A는 C 또는 Si이며;

[167] Ar은 치환된 아릴이며; 상기 Ar의 아릴의 치환기는 C1-C20알킬, C3-C20시클로알킬, C6-C20아릴, C6-C20아르C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C6-C20아릴옥시, C1-C20알킬아미노, C6-C20아릴아미노, C1-C20알킬티오 및 C6-C20아릴티오로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이며, 상기 치환된 아릴은 14개 이상의 탄소수를 가지며;

[168] R은 C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C6-C20아릴 또는 C6-C20아릴옥시이며;

[169] R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이며;

[170] R₁₁ 내지 R₁₈은 서로 독립적으로 수소, C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C3-C20시클로알킬, C6-C20아릴, C6-C20아르C1-C20알킬, C1-C20알킬C6-C20아릴, C1-C20알킬실릴 또는 C6-C20아릴실릴이거나, 각 치환기의 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 C3-C12알킬렌 또는 C3-C12알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리를 형성하거나, 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

[171] R₂₁ 및 R₂₂는 서로 독립적으로 C6-C20아릴이며;

[172] 상기 R은 알킬, 알콕시, 아릴 또는 아릴옥시, R₁₁ 내지 R₁₈의 알킬, 알콕시, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬, 알킬 아릴, 알킬실릴, 아릴실릴, 지환족 고리 또는 방향족 고리 및 R₂₁ 및 R₂₂의 아릴은 C1-C20알킬, C3-C20시클로알킬, C6-C20아릴, C6-C20아르C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C6-C20아릴옥시, C3-C20알킬실록시, C6-C20아릴실록시, C1-C20알킬아미노, C6-C20아릴아미노, C1-C20알킬티오, C6-C20아릴티오, C1-C20알킬포스핀 및 C6-C20아릴포스핀로

이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.)

- [173] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 올레핀 중합체의 제조방법은 비방향족 탄화수소 용매에 높은 용해도를 가지는 전이금속 화합물을 촉매로 이용함으로써 높은 활성을 유지하는 동시에 용이하게 올레핀 중합체를 제조할 수 있다.
- [174] 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 화합물은 25°C에서 1중량%(용매:메틸시클로헥산)이상일 수 있으며, 바람직하게는 25°C에서 1.2 내지 40중량%(용매: 메틸시클로헥산)일 수 있다.
- [175] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 비방향족 탄화수소 용매는 한정이 있는 것은 아니나, 메틸시클로헥산, 시클로헥산, n-헵탄, n-헥산 및 n-펜탄에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 바람직하게는 메틸시클로헥산, 시클로헥산, n-헵탄 및 n-헥산에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합용매일 수 있다.
- [176] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 비방향족 탄화수소 용매는 본 발명의 전이금속 화합물의 용해도가 25°C에서 1중량%(용매:메틸시클로헥산)이상일 수 있으며, 보다 바람직하게는 25°C에서 1.2 내지 40중량%(용매: 메틸시클로헥산)일 수 있다.
- [177] 본 발명의 일 실시예에 따른 조촉매는 알루미늄화합물 조촉매, 붕소화합물 조촉매 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따른 조촉매는 전이금속 화합물, 1몰에 대하여 0.5 내지 10000몰비로 포함될 수 있다.
- [178] 본 발명에서 조촉매로 사용될 수 있는 붕소 화합물은 미국특허 제 5,198,401호에 공지된 붕소 화합물을 들 수 있으며, 구체적으로 하기 화학식 11 내지 14로 표시되는 화합물 중에서 선택될 수 있다.
- [179] [화학식 11]
- [180] BR^{21}_3
- [181] [화학식 12]
- [182] $[\text{R}^{22}] + [\text{BR}^{21}_4]^-$
- [183] [화학식 13]
- [184] $[\text{R}^{23}_p\text{ZH}] + [\text{BR}^{21}_4]^-$
- [185] [화학식 14]
- [186]
$$\left[\begin{array}{c} \text{R}^{24} \diagup \text{Z} - \text{R}^{25} \\ | \\ \text{R}^{23} \end{array} \right]^+ \left[\text{B}(\text{R}^{21})_4 \right]^-$$
- [187] (상기 화학식 11 내지 화학식 14에서, B는 붕소원자이고; R²¹는 페닐기이며, 상기 페닐기는 붕소원자, C1-C20알킬기, 붕소원자에 의해 치환된 C1-C20알킬기, C1-C20알콕시기 또는 붕소 원자에 의해 치환된 C1-C20알콕시기로부터 선택된 3 내지 5 개의 치환기로 더 치환될 수 있으며; R²²은 C5-C7방향족 라디칼, C1-C20알킬C6-C20아릴 라디칼 또는 C6-C20아릴C1-C20알킬 라디칼이며; Z는

질소 또는 인 원자이며; R^{23} 은 C1-C20알킬 라디칼 또는 질소원자와 함께 2개의 C1-C10알킬기로 치환된 아닐리니움 라디칼이고; R^{24} 는 C5-C20알킬기이고; R^{25} 는 C5-C20아릴기 또는 알킬아릴기이고; p는 2 또는 3의 정수이다.)

- [188] 상기 붕소계 조촉매의 바람직한 예로는 트리틸 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, 트리스펜타플루오로페닐보레인, 트리스2,3,5,6-테트라플루오로페닐보레인, 트리스2,3,4,5-테트라플루오로페닐보레인, 트리스3,4,5-트리플루오로페닐보레인, 트리스2,3,4-트리플루오로페닐보레인, 페닐비스펜타플루오로페닐보레인, 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, 테트라키스2,3,5,6-테트라플루오로페닐보레이트, 테트라키스2,3,4,5-테트라플루오로페닐보레이트, 테트라키스3,4,5-트리플루오로페닐보레이트, 테트라키스2,2,4-트리플루오로페닐보레이트, 페닐비스펜타플루오로페닐보레이트 또는 테트라키스3,5-비스트리플루오로메틸페닐보레이트를 들 수 있다. 또한 그것들의 특정 배합예로는 페로세늄 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, 1,1'-디메틸페로세늄 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, 은 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, 트리페닐메틸 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, 트리페닐메틸 테트라키스3,5-비스트리플루오로메틸페닐보레이트, 트리에틸암모늄 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, 트리프로필암모늄 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, 트리노르말 부틸암모늄 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, 트리노르말 부틸암모늄 테트라키스3,5-비스트리플루오로메틸페닐보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, N,N-2,4,6-펜타메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스3,5-비스트리플루오로메틸페닐보레이트, 디이소프로필암모늄 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, 디시클로헥실암모늄 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, 트리페닐포스포늄 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, 트리메틸페닐포스포늄 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, 또는 트리디메틸페닐포스포늄 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트가 포함되고, 이 중 가장 바람직한 것은 트리틸 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, N,N-디메틸아닐리니움 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, 트리페닐메틸리니움 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트 및 트리스펜타플루오로보레인에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

- [189] 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 조성물에서 조촉매로 사용할 수 있는

알루미늄 화합물 조촉매의 일 예로는, 화학식 15 또는 16의 알루미늄 산 화합물, 화학식 17의 유기알루미늄 화합물 또는 화학식 18 또는 화학식 19의 유기알루미늄 알킬옥사이드 또는 유기알루미늄 아릴옥사이드 화합물을 들 수 있다.

[190] [화학식 15]

[191] $-AlR^{26}-O-{}_m$

[192] [화학식 16]

[193] $R^{27}_2Al-[-OR^{27}]_q-O-AlR^{27}_2$

[194] [화학식 17]

[195] $R^{28}_rAlE_{3-r}$

[196] [화학식 18]

[197] $R^{29}_2AlOR^{30}$

[198] [화학식 19]

[199] $R^{29}AlOR^{30}_2$

[200] (상기 식 15 내지 19에서, R^{26} 및 R^{27} 은 서로 독립적으로 C1-C20알킬기이며, m 과 q 는 5 내지 20의 정수이고; R^{28} 및 R^{29} 은 서로 독립적으로 C1-C20알킬기이며; E는 수소원자 또는 할로젠원자이며; r 은 1 내지 3 사이의 정수이며; R^{30} 은 C1-C20알킬기 또는 C6-C30아릴기이다.)

[201] 상기 알루미늄 화합물로 사용할 수 있는 구체적인 예로, 알루미늄 산 화합물로서 메틸알루미늄 산, 개량(modified) 메틸알루미늄 산, 테트라이소부틸알루미늄 산이 있고; 유기알루미늄 화합물의 예로서 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 및 트리헥실알루미늄을 포함하는 트리알킬알루미늄; 디메틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄클로라이드, 디프로필알루미늄 클로라이드, 디이소부틸알루미늄클로라이드, 및 디헥실알루미늄클로라이드를 포함하는 디알킬알루미늄클로라이드; 메틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄디클로라이드, 프로필알루미늄디클로라이드, 이소부틸알루미늄디클로라이드, 및 헥실알루미늄디클로라이드를 포함하는 알킬알루미늄디클로라이드; 디메틸알루미늄히드라이드, 디에틸알루미늄히드라이드, 디프로필알루미늄히드라이드, 디이소부틸알루미늄히드라이드 및 디헥실알루미늄히드라이드를 포함하는 디알킬알루미늄히드라이드; 메틸디메톡시알루미늄, 디메틸메톡시알루미늄, 에틸디에톡시알루미늄, 디에틸에톡시알루미늄, 이소부틸디부톡시알루미늄, 디이소부틸부톡시알루미늄, 헥실디메톡시알루미늄, 디헥실메톡시알루미늄, 디옥틸메톡시알루미늄을 포함하는 알킬알콕시알루미늄을 들 수 있으며, 바람직하게는 메틸알루미늄 산, 개량 메틸알루미늄 산, 테트라이소부틸알루미늄 산, 트리알킬알루미늄, 트리에틸알루미늄 및

트라이소부틸알루미늄 중에서 선택되는 단독 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 보다 바람직하게는 트리알킬알루미늄, 보다 더 바람직하게는 트리에틸알루미늄 및 트라이소부틸알루미늄이다.

- [202] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 조성물에서, 알루미늄 화합물 조촉매는 금속M: 알루미늄 원자Al의 비가 몰비 기준으로 1: 50 내지 1: 5,000이며, 화학식 1의 전이금속 화합물과 조촉매 간의 비율의 바람직한 범위는 몰비 기준으로 금속M: 붕소원자: 알루미늄원자의 비가 1: 0.1 내지 100: 10 내지 1,000 이고, 보다 바람직하게는 1: 0.5 내지 5 : 25 내지 500 인 것이다.
- [203] 본 발명의 일 실시예에 따른 또 다른 측면으로서 상기 전이금속 화합물을 이용한 올레핀 중합체의 제조방법은 비방향족 탄화수소 용매 존재 하에 상기의 전이금속 화합물, 조촉매, 및 에틸렌 또는 필요시 비닐계 공단량체를 접촉시켜 진행될 수 있다. 이 때 전이금속 화합물 및 조촉매 성분은 별도로 반응기 내에 투입하거나 또는 각 성분을 미리 혼합하여 반응기에 투입할 수 있으며, 투입 순서, 온도 또는 농도 등의 혼합조건은 별도의 제한이 없다.
- [204] 상기 제조방법에 사용될 수 있는 바람직한 유기용매는 비방향족 탄화수소 용매일 수 있으며, 바람직하게 C3-C20의 비방향족 탄화수소이며, 그 구체적인 예로는 부탄, 이소부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄, 노난, 데칸, 도데칸, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등을 들 수 있다.
- [205] 구체적으로 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체를 제조할 경우에는 에틸렌과 함께 공단량체로서 C3 내지 C18의 α -올레핀을 사용할 수 있으며, 바람직하기로는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-헵텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-아이토센 및 1-옥타데센으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 보다 바람직하게는 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 또는 1-데센과 에틸렌을 공중합시킬 수 있다. 이 경우 바람직한 에틸렌의 압력 및 중합반응 온도는, 압력의 경우 1 내지 1000 기압이며 더욱 바람직하게는 10 내지 150기압일 수 있다. 또한 중합반응 온도는 100°C 내지 200°C 사이에서, 바람직하기로는 100°C 내지 150°C에서 행해지는 것이 효과적이다.
- [206] 또한 본 발명의 방법에 따라 제조된 공중합체는 에틸렌 함량이 30 내지 99중량%일 수 있으며, 바람직하게 에틸렌 50 중량% 이상을 함유하며, 바람직하기로는 60 중량 %의 이상의 에틸렌을 포함하며, 더욱 바람직하기로는 60 내지 99 중량%의 범위로 에틸렌을 포함한다.
- [207] 본 발명의 올레핀 중합체에 포함된 에틸렌의 함량은 공단량체의 함량을 ¹³C-NMR(nuclear magnetic resonance) spectroscopy를 이용하여 측정한 값으로부터 환산하는 방법으로 확인하였다.
- [208] 상기한 바와 같이, 공단량체로 C4 내지 C10의 α -올레핀을 사용하여 제조된 선형저밀도 폴리에틸렌 LLDPE은 0.940 g/cc 이하의 밀도영역을 가지며, 0.900 g/cc 이하의 초저밀도 폴리에틸렌 VLDPE 또는 ULDPE 또는 올레핀 엘라스토머 영역까지 확장이 가능하다. 또한 본 발명에 따른 에틸렌 공중합체 제조시

분자량을 조절하기 위해 수소를 분자량조절제로 사용할 수 있으며, 통상 80,000~500,000g/mol 범위의 중량평균분자량 Mw을 갖는다.

- [209] 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 조성물에 의하여 제조되는 올레핀-디엔 공중합체의 구체적인 예로서 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체는 에틸렌 함량이 30~80 wt.%이고, 프로필렌의 함량이 20~70wt.%이며, 디엔의 함량이 0~15wt.% 인 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체를 제조할 수 있다. 본 발명에 사용될 수 있는 디엔 모노머는 이중결합이 2개 이상인 것으로, 그 예로는 1,4-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,5-헵타디엔, 1,6-헵타디엔, 1,6-옥타디엔, 1,7-옥타디엔, 1,7-노나디엔, 1,8-노나디엔, 1,8-데카디엔, 1,9-데카디엔, 1,12-테트라데카디엔, 1,13-테트라데카디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 3-메틸-1,4-헥사디엔, 3-메틸-1,5-헥사디엔, 3-에틸-1,4-헥사디엔, 3-에틸-1,5-헥사디엔, 3,3-디메틸-1,4-헥사디엔, 3,3-디메틸-1,5-헥사디엔, 시클로펜텐, 시클로헥센, 시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔, 노르보넨(Norbornene), 5-비닐-2-노보넨, 2,5-노보나디엔, 7-메틸-2,5-노보나디엔, 7-에틸-2,5-노보나디엔, 7-프로필-2,5-노보나디엔, 7-부틸-2,5-노보나디엔, 7-페닐-2,5-노보나디엔, 7-헥실-2,5-노보나디엔, 7,7-디메틸-2,5-노보나디엔, 7-메틸-7-에틸-2,5-노보나디엔, 7-클로로-2,5-노보나디엔, 7-브로모-2,5-노보나디엔, 7-플루오로-2,5-노보나디엔, 7,7-디클로로-2,5-노보나디엔, 1-메틸-2,5-노보나디엔, 1-에틸-2,5-노보나디엔, 1-프로필-2,5-노보나디엔, 1-부틸-2,5-노보나디엔, 1-클로로-2,5-노보나디엔, 1-브로모-2,5-노보나디엔, 5-이소프로필-2-노보넨, 1,4-시클로헥사디엔, 비시클로2,2,1헵타-2,5-디엔, 5-에틸리텐-2-노보넨, 5-메틸렌-2-노보넨, 비시클로2,2,2옥타-2,5-디엔, 4-비닐시클로헥사-1-엔, 비시클로2,2,2옥타-2,6-디엔, 1,7,7-트리메틸비시클로-2,2,1헵타-2,5-디엔, 디시클로펜타디엔, 페틸테트라하이드로인텐, 5-아릴비시클로2,2,1헵타-2-엔, 1,5-시클로옥타디엔, 1,4-디아릴벤젠, 부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸부타디엔-1,3, 1,2-부타디엔-1,3, 4-메틸펜타디엔-1,3, 1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 2,4-디메틸-1,3-펜타디엔, 3-에틸-1,3-펜타디엔 등이 있으며, 가장 바람직하게는 5-에틸리텐-2-노보넨, 디시클로펜타디엔이다. 상기 디엔 모노머는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체의 가공특성에 따라 선택될 수 있으며, 필요에 따라 2종이상의 디엔 모노머를 혼합하여 사용할 수 있다.
- [210] 이 경우 바람직한 반응기 압력 및 온도는, 압력의 경우 1 내지 1000기압이며, 바람직하게 6 내지 150기압이며, 더욱 바람직하게는 5 내지 100기압이다. 또한 중합반응의 온도는 100 내지 200°C 사이이며, 바람직하기로는 100 내지 150°C 에서 행해지는 것이 효과적이다.
- [211] 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 에틸렌-올레핀-디엔 공중합체 중 에틸렌 함량은 30 내지 80 wt.%이며, 올레핀의 함량은 20 내지 70 wt.%이며, 디엔의 함량은 0 내지 15 wt.% 일 수 있다.

[212] 일반적으로 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체를 제조할 경우 프로필렌의 함량을 증가시키면 공중합체의 분자량이 저하하는 현상이 나타나는데, 본 발명에 따른 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 제조의 경우, 프로필렌의 함량이 50%까지 증가하여도, 분자량의 감소 없이 상대적으로 높은 분자량의 제품을 제조할 수 있었다.

[213] 본 발명에서 제시된 촉매 조성물은 중합반응기 내에서 균일한 형태로 존재하기 때문에 해당 중합체의 용융점 이상의 온도에서 실시하는 용액중합공정에 적용하는 것이 바람직하다. 그러나 미국특허 제 4,752,597호에 개시된 바와 같이 다공성 금속옥사이드 지지체에 상기 전이금속 화합물 및 조촉매를 지지시켜 얻어지는 비균일 촉매 조성물의 형태로 슬러리 중합이나 기상 중합 공정에 이용될 수도 있다.

[214]

[215] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 하기의 실시예에 의하여 본 발명의 범주가 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[216] 별도로 언급되는 경우를 제외하고 모든 전이금속 화합물 합성 실험은 질소 분위기 하에서 표준 슐렌크 Schlenk 또는 글로브박스 기술을 사용하여 수행되었으며 반응에 사용되는 유기용매는 나트륨금속과 벤조페논 하에서 환류시켜 수분을 제거하여 사용직전 증류하여 사용하였다. 합성된 전이금속 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 분석은 상온에서 Bruker 400 또는 500 MHz를 사용하여 수행하였다.

[217] 중합용매인 노말헵탄은 일레분자체 $5\text{\AA}$ 와 활성알루미나가 충전된 관을 통과시키고 고순도의 질소로 버블링시켜 수분, 산소 및 기타 촉매독 물질을 충분히 제거시킨 후 사용하였다. 중합된 중합체는 아래에 설명된 방법에 의하여 분석되었다.

[218] 1. 용융흐름지수 MI

[219] ASTM D1238 분석법을 이용하여 190°C 에서 2.16kg 하중으로 측정하였다.

[220] 2. 밀도

[221] ASTM D792 분석법으로 측정하였다.

[222] 3. 분자량 및 분자량분포

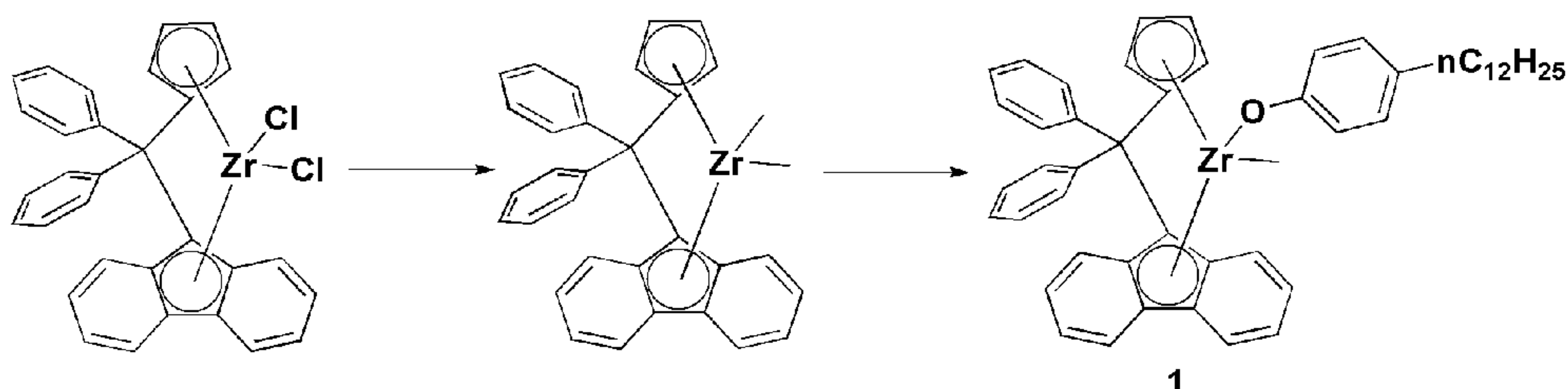
[223] 3단의 혼합컬럼으로 구성되어 있는 겔크로마토그래피를 통하여 측정하였다.

[224] 이때 사용한 용매는 1,2,4-트리클로로벤젠 이었고, 측정온도는 120°C 였다.

[225]

[226] [실시예 1] 전이금속 화합물 1의 합성

[227]



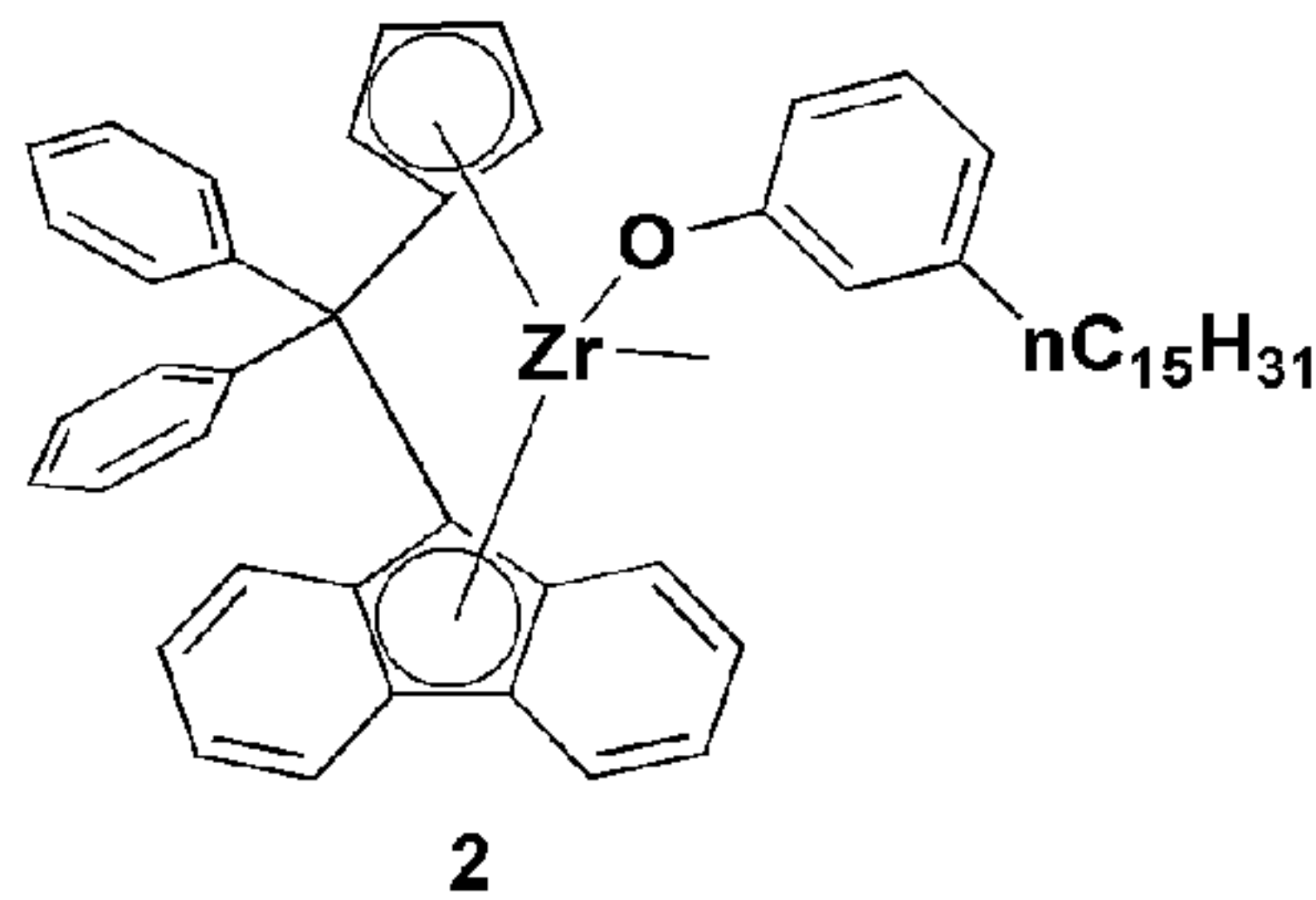
[228] 질소 분위기에서 250mL 둥근 플라스크에 9-플루오레닐1-디페닐메틸시클로펜타디에닐지르코늄 디클로라이드(S-PCI사 제품, 10.0 g, 18.0 mmol)을 톨루엔 100 mL에 용해시켰다. 이를 -15°C로 온도를 내린 다음 1.5M 메틸리튬(24.0 mL, 35.9 mmol)을 서서히 주입한 후 상온으로 온도를 올려 3시간동안 교반시켰다. 반응혼합물을 강하게 교반시키면서 4-도데실페놀(4.72 g, 18.0 mmol)를 첨가하고, 60°C에서 3시간동안 교반시킨 후 용매를 진공 하에 제거하였다. 농축액을 노말헥산 200 mL에 녹인 후 건조된 celite를 채운 필터로 여과하여 고형분을 제거하였다. 여액의 용매를 모두 제거하여 노란색의 전이금속 화합물 1을 얻었다(13.2 g, 수율 91.7 %).

[229] ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 8.17 (d, 1H), 8.10 (d, 1H), 7.98 (d, 1H), 7.87 (d, 2H), 7.78 (d, 1H), 7.40 (m, 2H), 7.31 (m, 2H), 7.25 (m, 3H), 7.08 (m, 2H), 6.92 (t, 1H), 6.80 (t, 1H), 6.67 (d, 1H), 6.43 (d, 1H), 6.30 (d, 1H), 6.24 (d, 1H), 6.08 (d, 1H), 5.79 (m, 2H), 5.61 (dd, 2H), 2.64 (t, 2H), 1.62 (m, 2H), 1.31 (m, 18H), 0.87 (m, 3H), -1.36 (s, 3H).

[230]

[231] [실시예 2] 전이금속 화합물 2의 제조

[232]



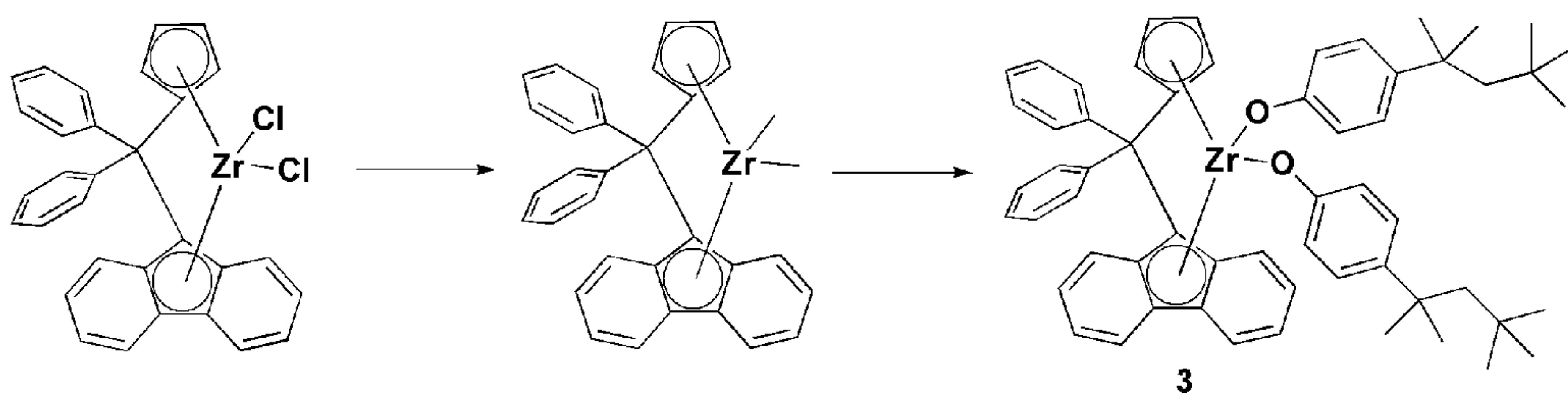
[233] 실시예 1에서 4-도데실페놀 대신 4-펜타데카닐페놀을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 전이금속 화합물 2를 제조하였다(18.7 g, 수율: 95.4 %).

[234] ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 8.16 (d, 1H), 8.10 (d, 1H), 7.95 (d, 1H), 7.88 (d, 2H), 7.78 (d, 1H), 7.39 (m, 2H), 7.30 (m, 2H), 7.25 (m, 3H), 7.08 (m, 2H), 6.92 (t, 1H), 6.78 (t, 1H), 6.65 (d, 1H), 6.41 (d, 1H), 6.29 (d, 1H), 6.24 (d, 1H), 6.05 (d, 1H), 5.79 (m, 2H), 5.60 (dd, 2H), 2.65 (t, 2H), 1.63 (m, 2H), 1.30 (m, 24H), 0.88 (m, 3H), -1.35 (s, 3H).

[235]

[236] [실시예 3] 전이금속 화합물 3의 제조

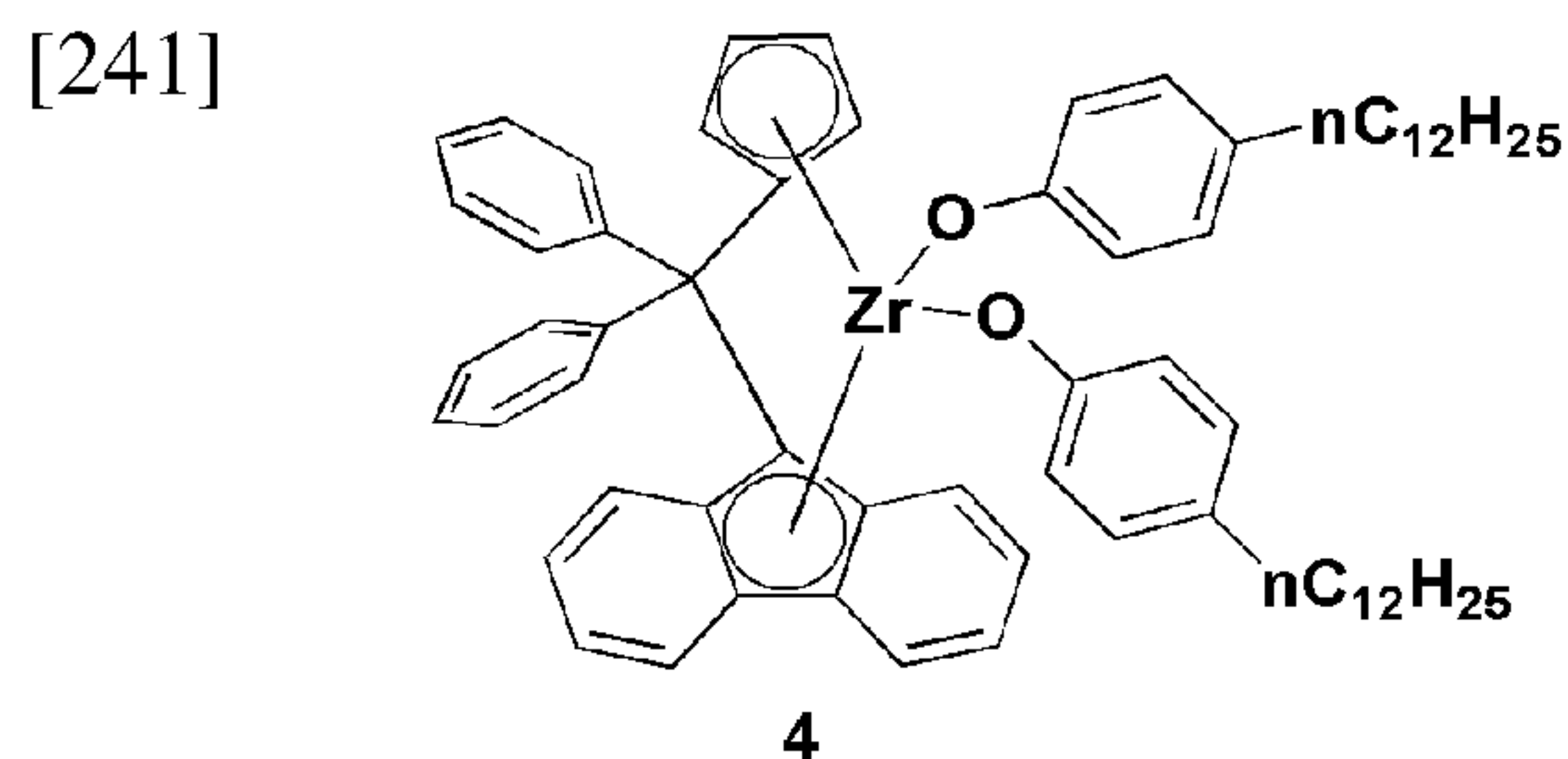
[237]



[238] 질소 분위기에서 250 mL 둥근 플라스크에 9-플루오레닐1-디페닐메틸시클로펜타디에닐지르코늄 디클로라이드(S-PCI사 제품, 10.0 g, 18.0 mmol)을 톨루엔 100 mL에 용해시켰다. -15°C로 온도를 내린 다음 1.5M 메틸리튬 (24.0 mL, 35.9 mmol)을 서서히 주입한 후 상온으로 온도를 올려 3시간동안 교반시켰다. 여기에 강한 교반 하에 4-(2,4,4,-트리메틸펜탄-2-일)페놀(7.41 g, 35.9 mmol)를 첨가하여 60°C에서 3시간동안 교반시킨 후 용매감압 하에서 용매를 제거하였다. 이를 노말헥산 200 mL에 녹인 후 건조된 celite를 채운 필터로 여과하여 고형분을 제거하였다. 여액의 용매를 모두 제거하여 노란색의 전이금속 화합물 3을 얻었다(15.5 g, 수율 96.3 %).

[239] ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 8.24 (d, 2H), 7.95 (dd, 4H), 7.45 (t, 2H), 7.35 (m, 4H), 7.21 (m, 2H), 7.05 (t, 2H), 6.87 (t, 2H), 6.71 (d, 2H), 6.48 (d, 2H), 6.05 (m, 2H), 5.98 (m, 4H), 5.85 (m, 2H), 1.36 (s, 4H), 0.92 (s, 30H).

[240] [실시예 4] 전이금속 화합물 4의 제조

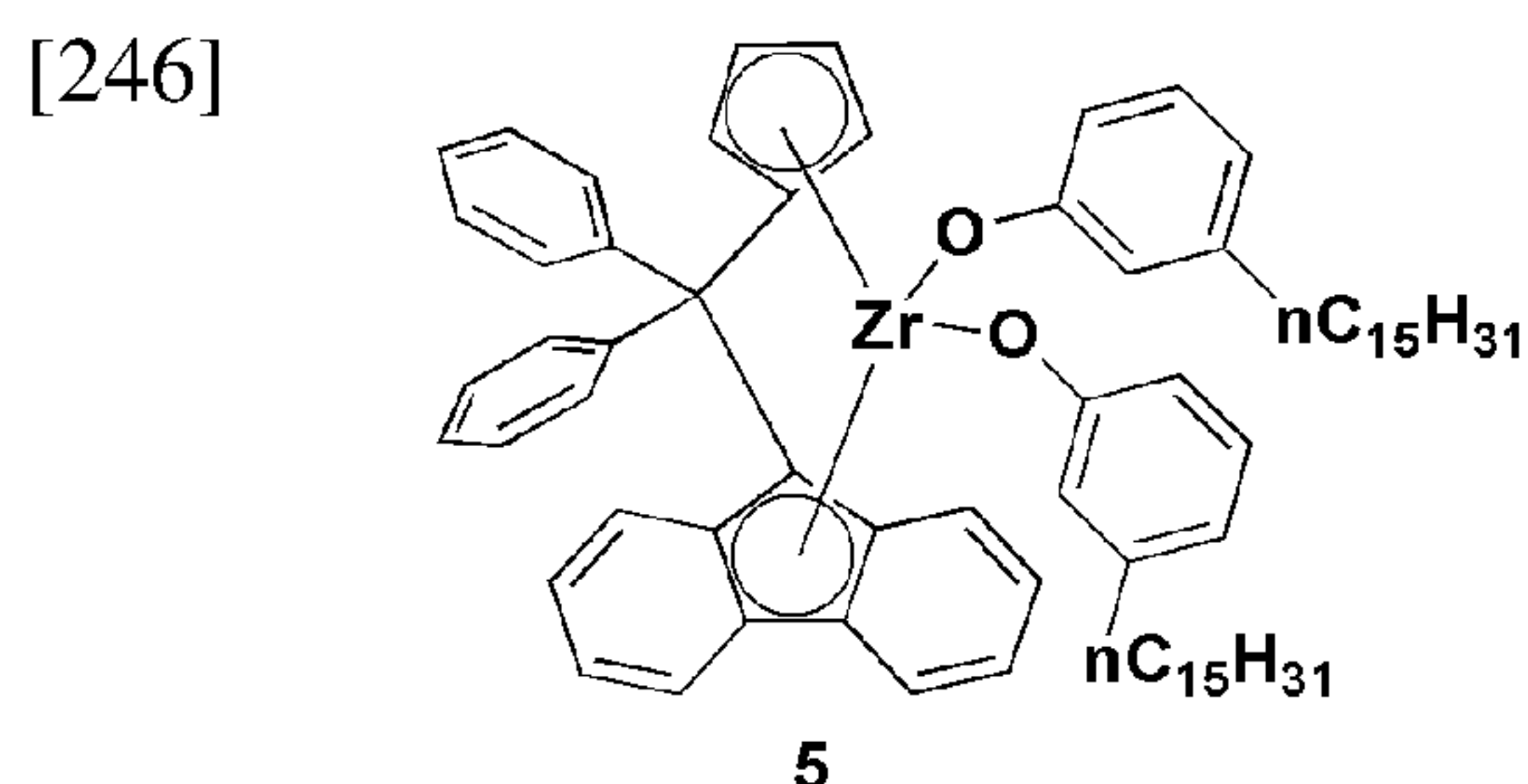


[242] 실시예 3에서 4-(2,4,4,-트리메틸펜탄-2-일)페놀 대신 4-도데실페놀을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3의 방법과 동일하게 실시하여 전이금속 화합물 4를 제조하였다(17.3 g, 수율: 95.5 %).

[243] ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 8.25 (d, 2H), 7.94 (dd, 4H), 7.45 (t, 2H), 7.35 (m, 4H), 7.20 (m, 2H), 7.08 (t, 2H), 6.88 (t, 2H), 6.70 (d, 2H), 6.47 (d, 2H), 6.03 (m, 2H), 5.98 (m, 4H), 5.85 (m, 2H), 2.64 (t, 4H), 1.62 (m, 4H), 1.31 (m, 36H), 0.87 (m, 6H).

[244]

[245] [실시예 5] 전이금속 화합물 5의 제조



[247] 실시예 3에서 4-(2,4,4,-트리메틸펜탄-2-일)페놀 대신 3-펜타데카닐페놀을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일하게 실시하여 전이금속 화합물 5를 제조하였다(19.1 g, 수율: 97.4 %).

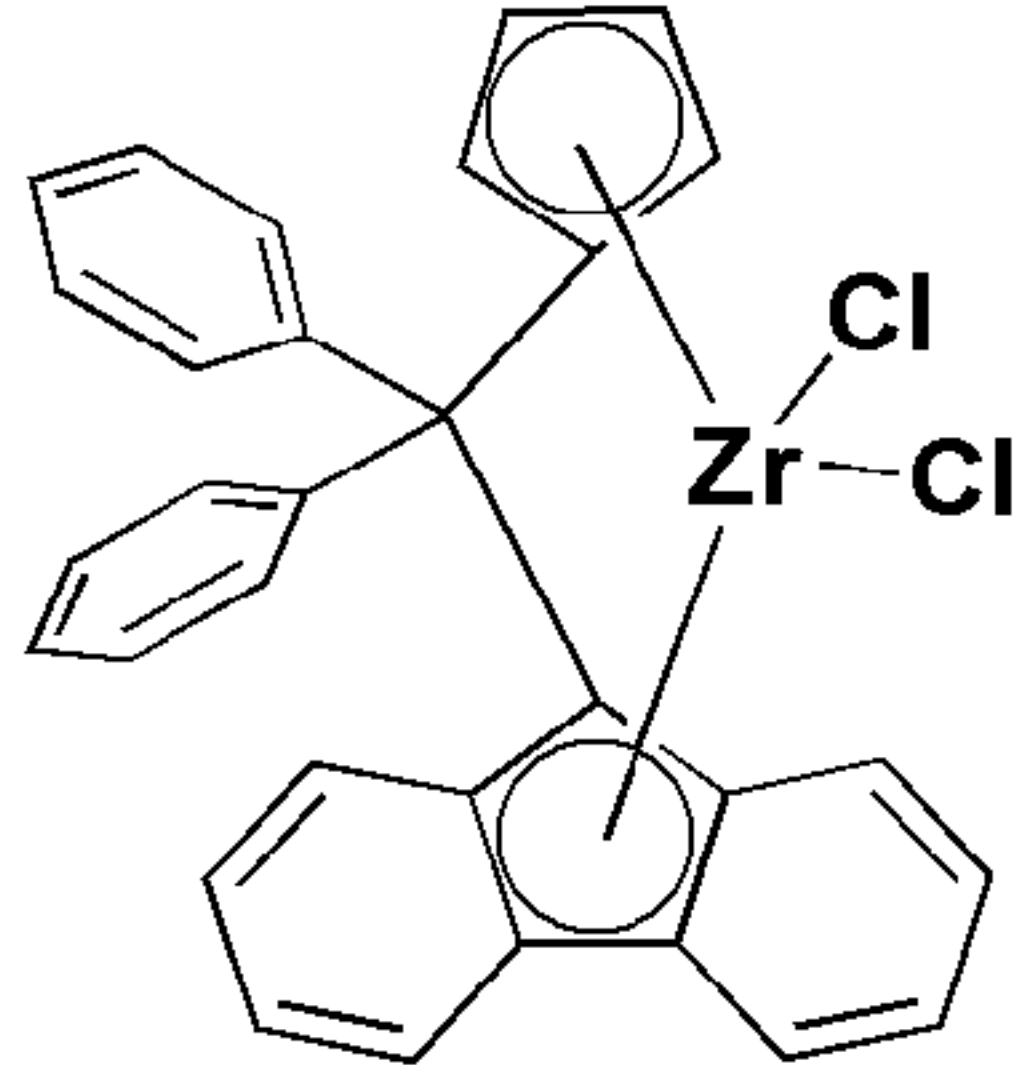
[248] ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 8.24 (d, 2H), 7.94 (dd, 4H), 7.45 (t, 2H), 7.35 (m,

4H), 7.22 (m, 2H), 7.09 (t, 2H), 6.88 (t, 2H), 6.71 (d, 2H), 6.47 (d, 2H), 6.03 (m, 2H), 5.99 (m, 4H), 5.85 (m, 2H), 2.63 (t, 4H), 1.63 (m, 4H), 1.30 (m, 48H), 0.89 (m, 6H).

[249]

[250] [비교예 1] 비교예 1의 화합물

[251]

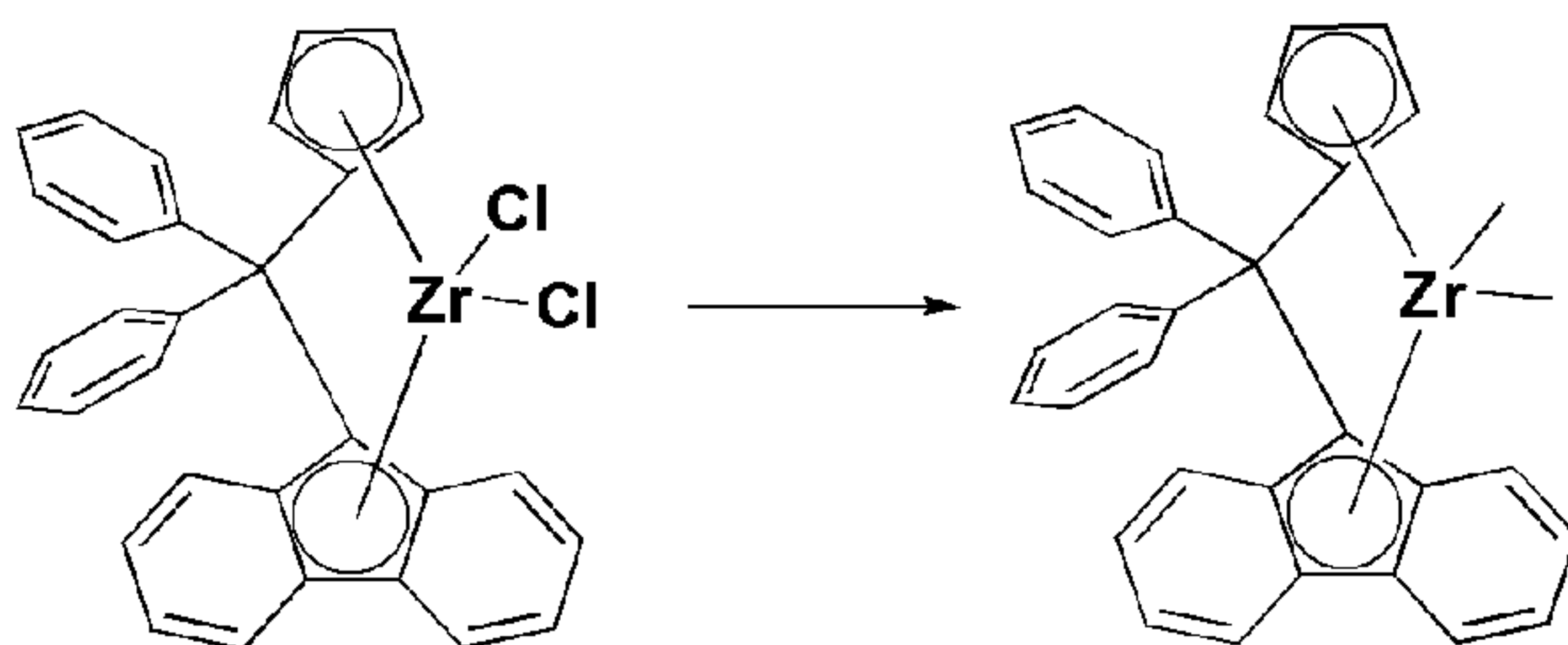


[252] S-PCI사에서 구입하여 사용하였다.

[253]

[254] [비교예 2] 비교예 2 화합물의 제조

[255]



비교예 2

[256] 질소 분위기에서 250 mL 둥근 플라스크에

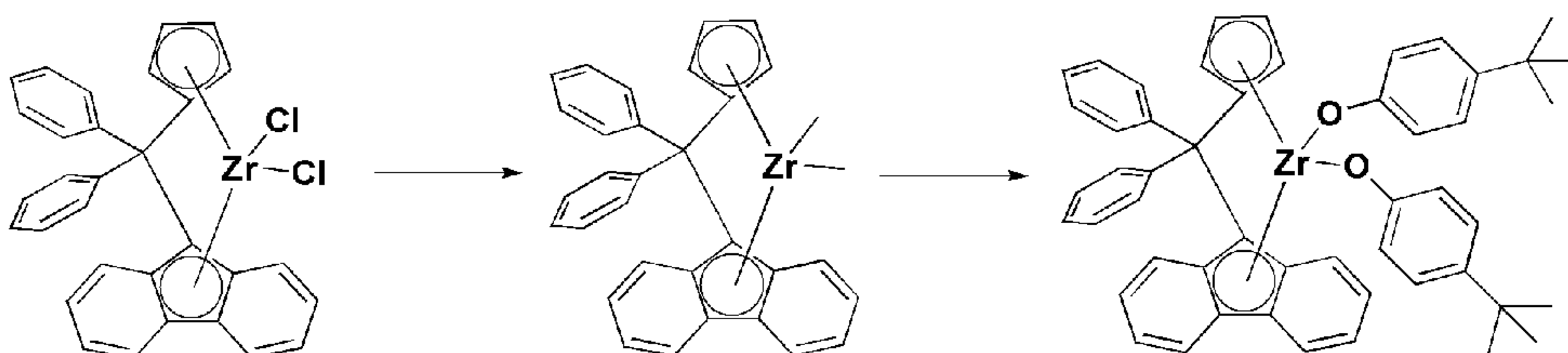
9-플루오레닐1-디페닐메틸시클로펜타디에닐지르코늄 디클로라이드(S-PCI사 제품, 10.0 g, 18.0 mmol)을 톨루엔 100 mL에 용해시켰다. -15°C로 온도를 내린 다음 1.5M 메틸리튬 (24.0 mL, 35.9 mmol)을 서서히 주입한 후 상온으로 온도를 올려 3시간동안 교반시킨 후 건조된 celite를 채운 필터로 여과하여 고형분을 제거하였다. 여과후 여액의 용매를 모두 제거하여 노란색의 비교예 2의 화합물을 얻었다(8.5 g, 수율 91.4 %).

[257] ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 8.20 (d, 2H), 7.85 (dd, 4H), 7.41 (m, 4H), 7.28 (m, 4H), 6.89 (m, 2H), 6.28 (m, 4H), 5.54 (m, 2H), -1.69 (s, 6H).

[258]

[259] [비교예 3] 비교예 3 화합물의 제조

[260]



비교예 3

[261] 실시예 3에서 4-(2,4,4,-트리메틸펜탄-2-일)페놀 대신 4-tert-부틸페놀을 사용하여 실시예 3과 동일하게 실시하여 비교예 3을 제조하였다(12.8 g, 수율:

91.4 %).

[262] ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 8.24 (d, 2H), 7.94 (dd, 4H), 7.45 (t, 2H), 7.35 (m, 4H), 7.22 (m, 2H), 7.09 (t, 2H), 6.88 (t, 2H), 6.70 (d, 2H), 6.47 (d, 2H), 6.03 (m, 2H), 5.99 (m, 4H), 5.85 (m, 2H), 1.30 (t, 18H).

[263]

[264] <제조된 전이금속 화합물의 용해도 측정>

[265] 질소 분위기에서 25°C에서 전이금속 화합물 1 g을 하기 표에 기재된 각각의 용매 4 g에 녹여 포화 용액을 만든 뒤 0.45 μm 필터로 고형물을 제거하였다. 용매를 모두 제거하여 남아있는 촉매의 무게를 측정하고 이로부터 촉매의 용해도를 계산하여 하기 표 1에 나타내었다.

[266] [표1]

전이금속 화합물	용해도 wt%: Toluene	용해도 wt% MCH: 메틸시클로헥산	용해도 wt% : n-Hexane
실시예 1	>20	13.2	4.3
실시예 2	>20	15.1	6.8
실시예 4	>20	17.3	7.5
실시예 5	>20	23.2	11.5
비교예 1	0.3	Insoluble	Insoluble
비교예 2	1.1	Insoluble	Insoluble
비교예 3	5.3	0.04	Insoluble

[267] 표 1에서 시사하는 바와 같이 본 발명의 실시예 1, 2, 4, 5에서 제조된 전이금속 화합물이 비방향족 탄화수소 용매에 놀랍도록 우수한 용해도를 나타내는 것을 알 수 있다.

[268]

[269] [실시예 6 내지 8 및 비교예 4 내지 5] 회분식중합장치를 사용한 에틸렌과 1-옥텐 공중합

[270] 회분식중합장치를 사용하여 다음과 같이 에틸렌과 1-옥텐과의 공중합을 수행하였다.

[271] 충분히 건조 후 질소로 치환시킨 1500 mL 용량의 스테인레스스틸 반응기에 헵탄 600 mL와 1-옥텐 60 mL를 넣은 다음, 트리이소부틸알루미늄 (1.0 M 헥산 용액) 2 mL를 반응기에 투입하였다. 이후 반응기의 온도를 가열한 다음, 실시예 2, 3, 5 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 전이금속 화합물 1.0 wt% 톨루엔 용액 0.7 mL와 1.8 g의 개량메틸알루미늄(20 wt%, Nouryon 헵탄 용액)을 순차적으로 투입한 다음, 에틸렌을 반응기내의 압력이 10 kg/cm²되도록 채운 후 에틸렌을

연속적으로 공급하여 중합되도록 하였다. 5분간 반응을 진행한 후 회수된 반응생성물을 40°C의 진공오븐에서 8시간 동안 건조시켰다. 하기 표 2에 반응온도, ΔT , 촉매활성도, 밀도 및 분자량을 나타내었다.

[272] [표2]

	전이금속 화합물	촉매 사용량 (mol)	반응 온도 (°C)	ΔT (°C)	촉매 활성도 고분자무게 (kg/촉매사용량mmol)
실시예 6	실시예 2	7	100	119.3	7.6
실시예 7	실시예 3	7	100	117.3	6.8
실시예 8	실시예 5	7	100	118.3	7.2
비교예 4	비교예1	7	100	115.8	6.3
비교예 5	비교예2	7	100	115.3	6.0

[273] * 촉매 : 개량메틸알루미늄옥산 : Al 화합물 몰 비 = 1 : 500 : 285

[274] 표 2가 시사하는 바와 같이 에틸렌과 1-옥텐 공중합에서 본 발명의 전이금속 화합물이 비교예 4 및 5의 전이금속 촉매와 대등하거나 보다 우수한 활성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[275]

[276] [실시예 9 내지 10 및 비교예 6] 연속 용액중합 공정에 의한 에틸렌과 1-옥텐 공중합

[277] 연속식중합장치를 사용하여 다음과 같이 에틸렌과 1-옥텐과의 공중합을 수행하였다.

[278] 촉매로서 실시예 2, 5 및 비교예 2에서 제조된 전이금속 화합물을 사용하였고, 용매는 헵탄을 사용하였으며 촉매 사용량은 하기 표 3에 기재된 바와 같다. Zr는 촉매, Al은 조촉매인 개량메틸알루미늄옥산(20 wt %, Nouryon)을 나타낸다. 각 촉매는 톨루엔에 각각 0.2 g/l의 농도로 용해시켜 주입하였고, 공단량체로 1-옥텐을 사용하여 합성을 실시하였다. 반응기의 전환률은 각각의 반응 조건에서 한 가지 중합체로 중합할 때의 반응 조건 및 반응기 내 온도 구배를 통해 추측할 수 있었다. 분자량은 단일 활성점 촉매의 경우 반응기 온도 및 1-옥텐 함량의 함수로 제어하였고, 하기 표 3에 그 조건과 결과를 기재하였다.

[279]

[표3]

		실시예 9	실시예 10	비교예 6
중중 합조 건	전이금속 화합물	실시예 2	실시예 5	비교예2
	총용액 유량(kg/h)	5	5	5
	에틸렌투입량(w%)	8	8	8
	1-옥텐과 에틸렌의 투입몰비(1-C8/C2)	2.3	2.3	2.3
	Zr 투입량 ($\mu\text{mol/kg}$)	5.0	6.0	6.0
	Al/Zr 비	200	200	200
	반응 온도($^{\circ}\text{C}$)	120	120	120
중중 합결 과	C2 전환율(%)	86	87	82
	MI	2.04	1.70	2.35
	밀도(g/cc)	0.8699	0.8699	0.8685

[280] Zr: 촉매 중의 Zr을 의미한다. Al: 조촉매 개량메틸알루미늄을 나타낸다.

[281] 표 3에서 알 수 있는 바와 같이 본 발명의 본 발명의 전이금속 화합물을 촉매로 사용한 실시예 9와 실시예 10는 비교예 2에서 제조된 전이금속 화합물을 사용한 비교예 6과 대비하여 보다 우수한 에틸렌 전환율, 저밀도 및 낮은 MI 값을 가짐으로써 본 발명의 전이금속 화합물을 촉매로 이용한 경우 보다 우수한 물성 및 높은 분자량을 가진 중합체를 용이하게 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[282]

[283] [실시예 11 내지 12] 연속 용액중합 공정에 의한 고온에서의 에틸렌과 1-옥텐 공중합

[284] 연속식중합장치를 사용하여 다음과 같이 고온에서 에틸렌과 1-옥텐과의 공중합을 수행하였다.

[285] 촉매로서 실시예 2에서 제조된 전이금속 화합물을 사용하였고, 용매는 헵탄을 사용하였으며 촉매 사용량은 하기 표 4에 기재된 바와 같다. Zr는 촉매, B는 조촉매인 N,N-디옥타데실아닐리니움 테트라키스(펜타플루오르페닐)보레이트, Al은 조촉매인 트리이소부틸알루미늄을 나타낸다. 각 촉매는 톨루엔에 각각 0.2 g/l의 농도로 용해시켜 주입하였고, 공단량체로 1-옥텐을 사용하여 합성을 실시하였다. 반응기의 전환률은 각각의 반응 조건에서 한 가지 중합체로 중합할 때의 반응 조건 및 반응기 내 온도 구배를 통해 추측할 수 있었다. 분자량은 단일 활성점 촉매의 경우 반응기 온도 및 1-옥텐 함량의 함수로 제어하였고, 하기 표 4에 그 조건과 결과를 기재하였다.

[286]

[표4]

		실시예 11	실시예 12
중중 합조 건	전이금속 화합물	실시예 2	실시예 2
	총용액 유량(kg/h)	5	5
	에틸렌투입량(w%)	10	10
	옥텐과 에틸렌의 투입몰비 (1-C ₈ /C ₂)	0.8	0.5
	Zr 투입량 (μmol/kg)	4.5	5.1
	B/Zr 비	6.7	5.9
	Al/Zr 비	66.7	58.8
	반응 온도(°C)	180.5	190.7
중합 결과	C ₂ 전환율(%)	85	85
	MI	17.5	17.3
	밀도(g/cc)	0.9115	0.927

[287] Zr: 촉매 중의 Zr을 의미한다.B: 조촉매 N,N-디옥타데실테트라옥틸아닐리늄 테트라키스 (펜타플루오르페닐)보레이트를 나타낸다.

[288] Al: 조촉매 트리이소부틸알루미늄을 나타낸다.

[289] 표 4에서 알 수 있는 바와 같이 본 발명의 전이금속 화합물을 촉매로 사용한 실시예 11 내지 12는 고온에서도 촉매 활성이 우수함으로써 본 발명의 전이금속 화합물을 촉매로 이용한 경우 보다 다양한 반응 조건에서 중합 반응을 용이하게 진행할 수 있음을 알 수 있다.

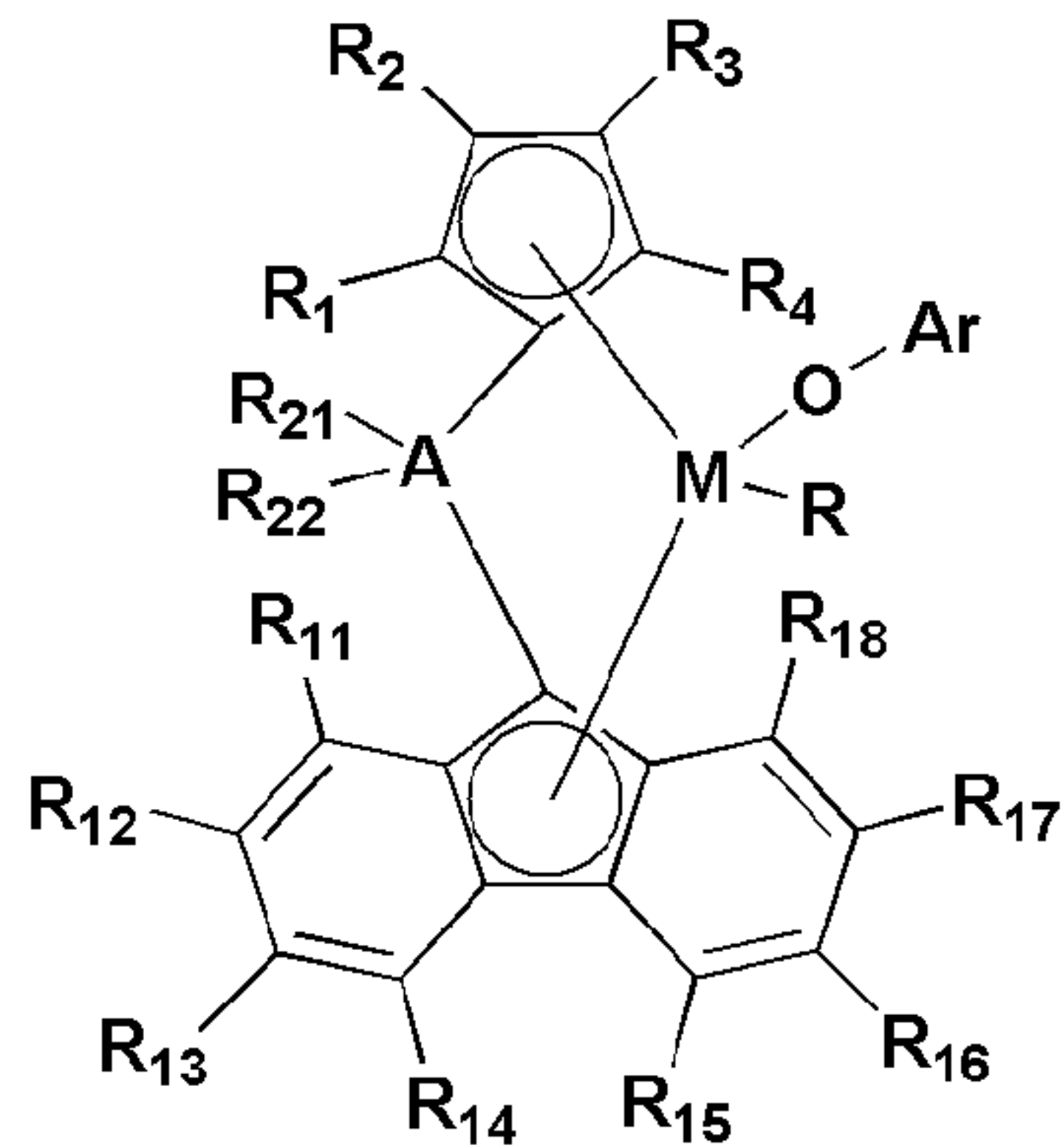
[290]

[291] 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명의 실시예에 대해 상세히 기술되었지만, 본 발명이 속하는 기술분야에 있어서 통상의 지식을 가진 사람이라면, 첨부된 청구범위에 정의된 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 본 발명을 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 앞으로의 실시예들의 변경은 본 발명의 기술을 벗어날 수 없을 것이다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 주기율표상 4 족의 전이금속이고;

A는 C 또는 Si이며;

Ar은 치환된 아릴이며, 상기 Ar의 아릴의 치환기는 C1-C20알킬,

C3-C20시클로알킬, C6-C20아릴, C6-C20아릴C1-C20알킬, C1-C20알콕시,

C6-C20아릴옥시, C1-C20알킬아미노, C6-C20아릴아미노,

C1-C20알킬티오 및 C6-C20아릴티오로 이루어진 군에서 선택된 하나

이상이며, 상기 Ar의 치환된 아릴은 14개 이상의 탄소수를 가지며;

R은 C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C6-C20아릴 또는 C6-C20아릴옥시이며;

R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이며;

R₁₁ 내지 R₁₈은 서로 독립적으로 수소, C1-C20알킬, C1-C20알콕시,

C3-C20시클로알킬, C6-C20아릴, C6-C20아르C1-C20알킬,

C1-C20알킬C6-C20아릴, C1-C20알킬실릴 또는 C6-C20아릴실릴이거나,

각 치환기는 인접한 치환기와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는

C3-C12알킬렌 또는 C3-C12알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리를

형성하거나, 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

R₂₁ 및 R₂₂는 서로 독립적으로 C6-C20아릴이며;

상기 R의 알킬, 알콕시, 아릴 및 아릴옥시, R₁₁ 내지 R₁₈의 알킬, 알콕시,

시클로알킬, 아릴, 아릴알킬, 알킬 아릴, 알킬실릴, 아릴실릴, 지환족 고리

또는 방향족 고리 및 R₂₁ 및 R₂₂의 아릴은 C1-C20알킬,

C3-C20시클로알킬, C6-C20아릴, C6-C20아르C1-C20알킬, C1-C20알콕시,

C6-C20아릴옥시, C3-C20알킬실록시, C6-C20아릴실록시,

C1-C20알킬아미노, C6-C20아릴아미노, C1-C20알킬티오,

C6-C20아릴티오, C1-C20알킬포스핀 및 C6-C20아릴포스핀로 이루어진

군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.

[청구항 2] 제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 Ar은 탄소수 8개 이상의 알킬로 치환된 C6-C20아릴이며;

R은 C1-C20알킬, C1-C20알킬C6-C20아릴옥시 또는 C6-C20아릴C1-C20알킬인 전이금속 화합물.

[청구항 3]

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 M은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이며;

R은 서로 독립적으로 C1-C4알킬, C8-C20알킬C6-C12아릴옥시 또는 C6-C12아릴C1-C4알킬이며;

R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C4알킬이며;

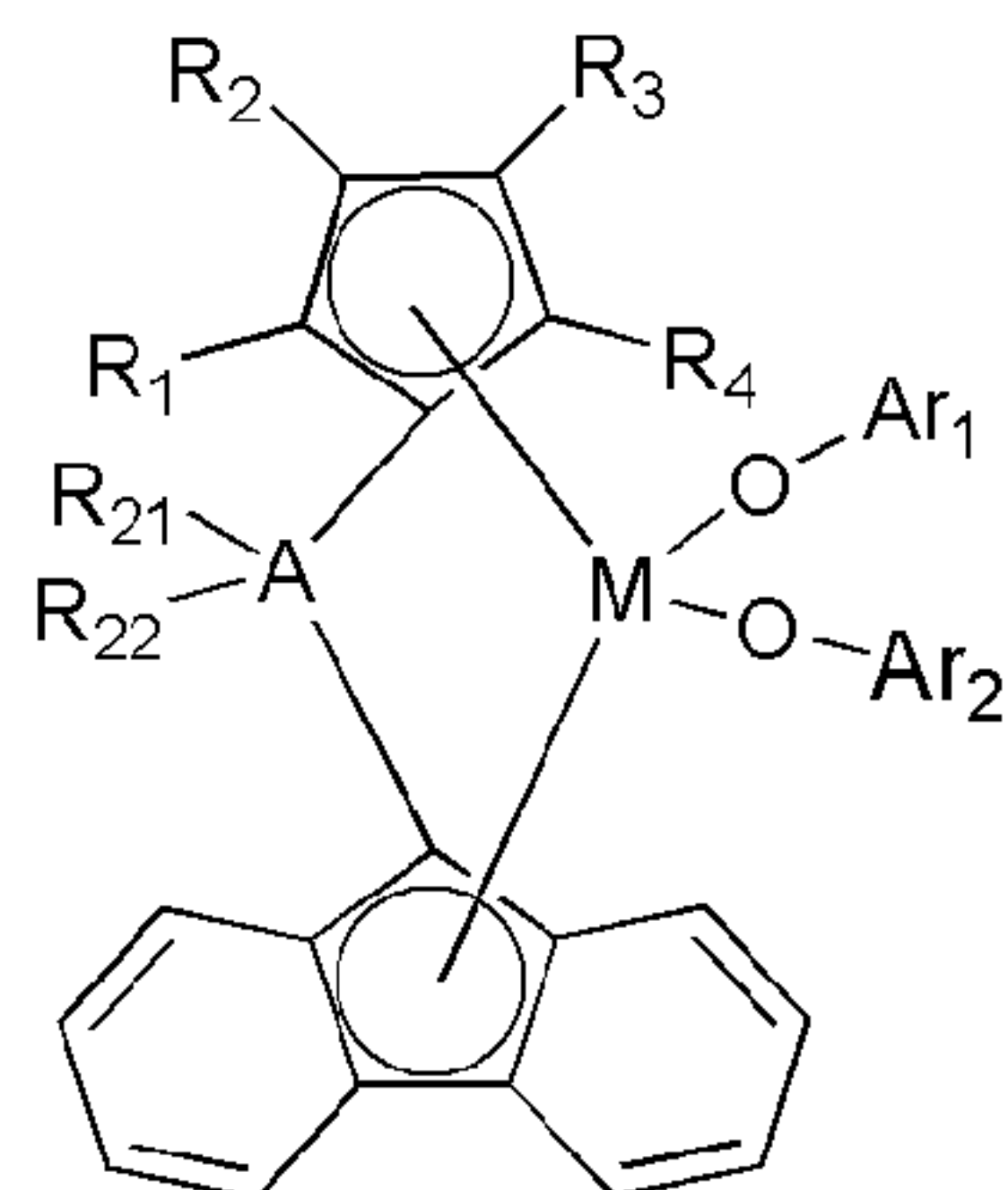
R₁₁ 내지 R₁₈은 수소인 전이금속 화합물.

[청구항 4]

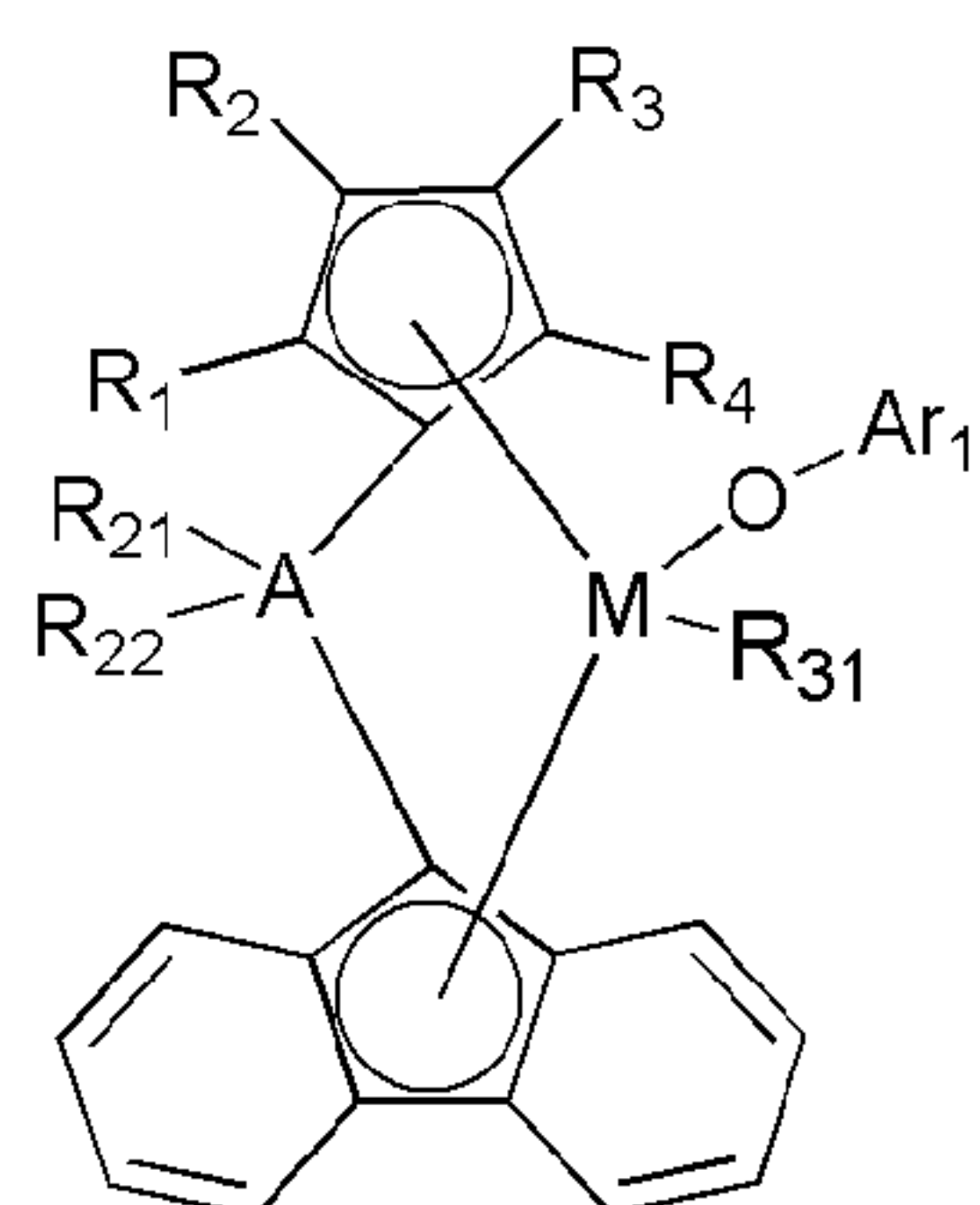
제 1항에 있어서,

상기 화학식 1의 전이금속 화합물은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 전이금속 화합물:

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 화학식 3에서,

M은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고;

Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로 치환된 C6-C20아릴이며; 상기 Ar의 아릴의 치환기는 C1-C20알킬, C3-C20시클로알킬, C6-C20아릴,

C6-C20아릴C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C6-C20아릴옥시,

C1-C20알킬아미노, C6-C20아릴아미노, C1-C20알킬티오 또는

C6-C20아릴티오이며, 상기 치환된 C6-C20아릴은 C14이상의 탄소수를 가지며;

A는 C 또는 Si이며;

R_1 내지 R_4 는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C4알킬이며;

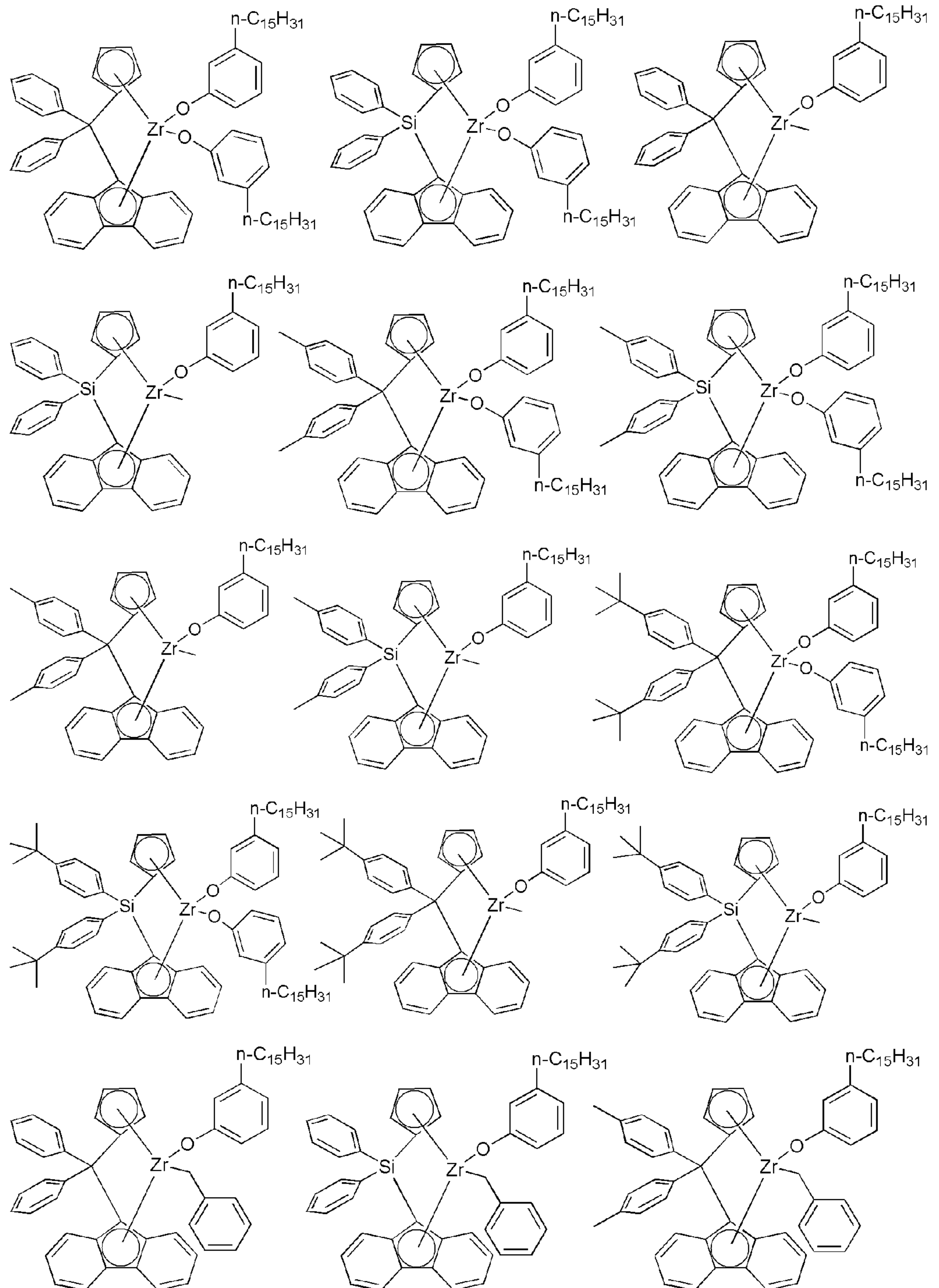
R_{21} 및 R_{22} 는 서로 독립적으로 C6-C20아릴 또는 C1-C4알킬로 치환된 C6-C20아릴이며;

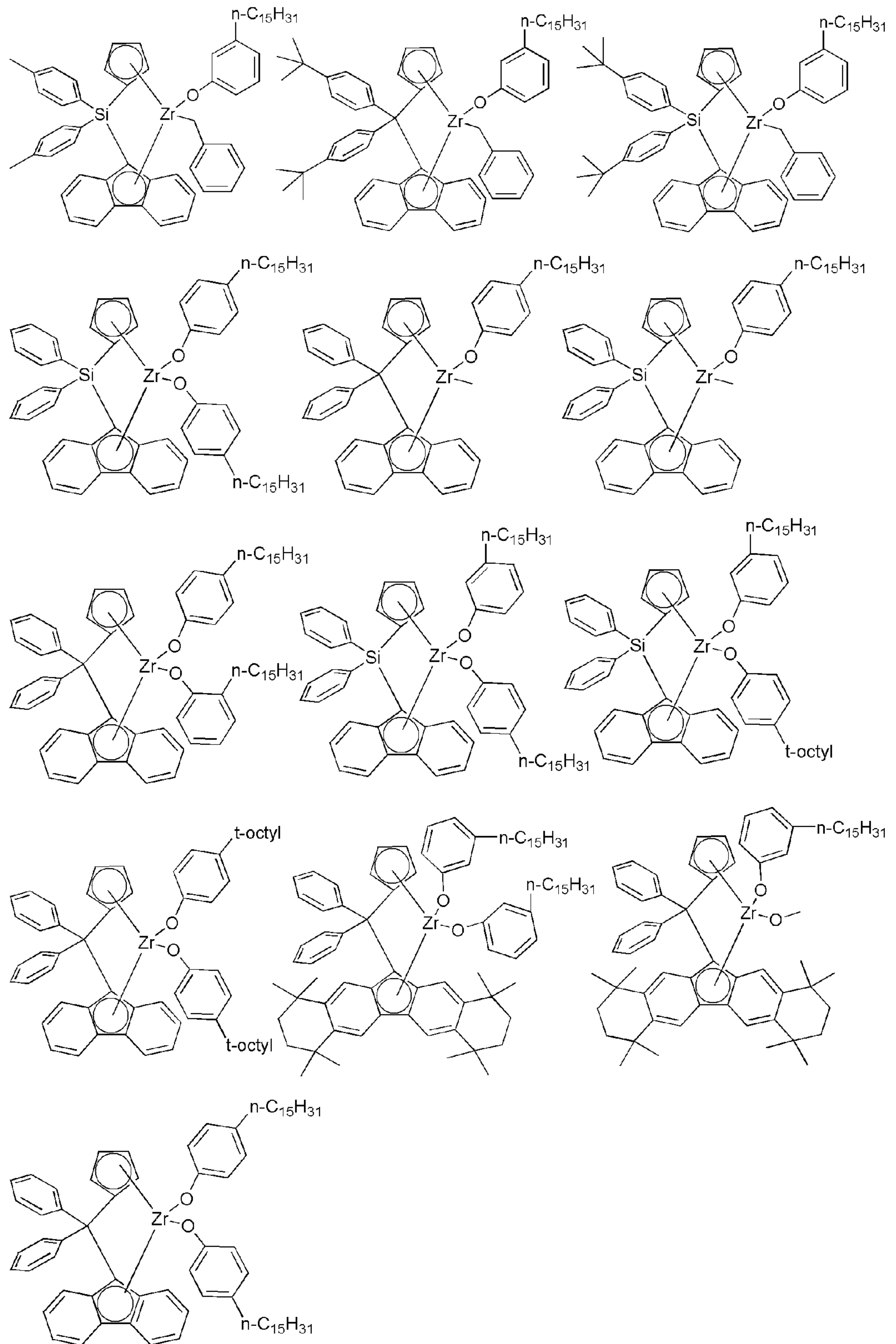
R_{31} 은 C1-C20알킬 또는 C6-C20아릴C1-C20알킬이다.

[청구항 5]

제 1항에 있어서,

상기 전이금속 화합물은 하기 화합물에서 선택되는 것인 전이금속 화합물.





[청구항 6]

제 1항에 있어서,

상기 전이금속 화합물은 용해도가 25°C에서 1중량%(용매: 메틸시클로헥산)이상인 전이금속 화합물.

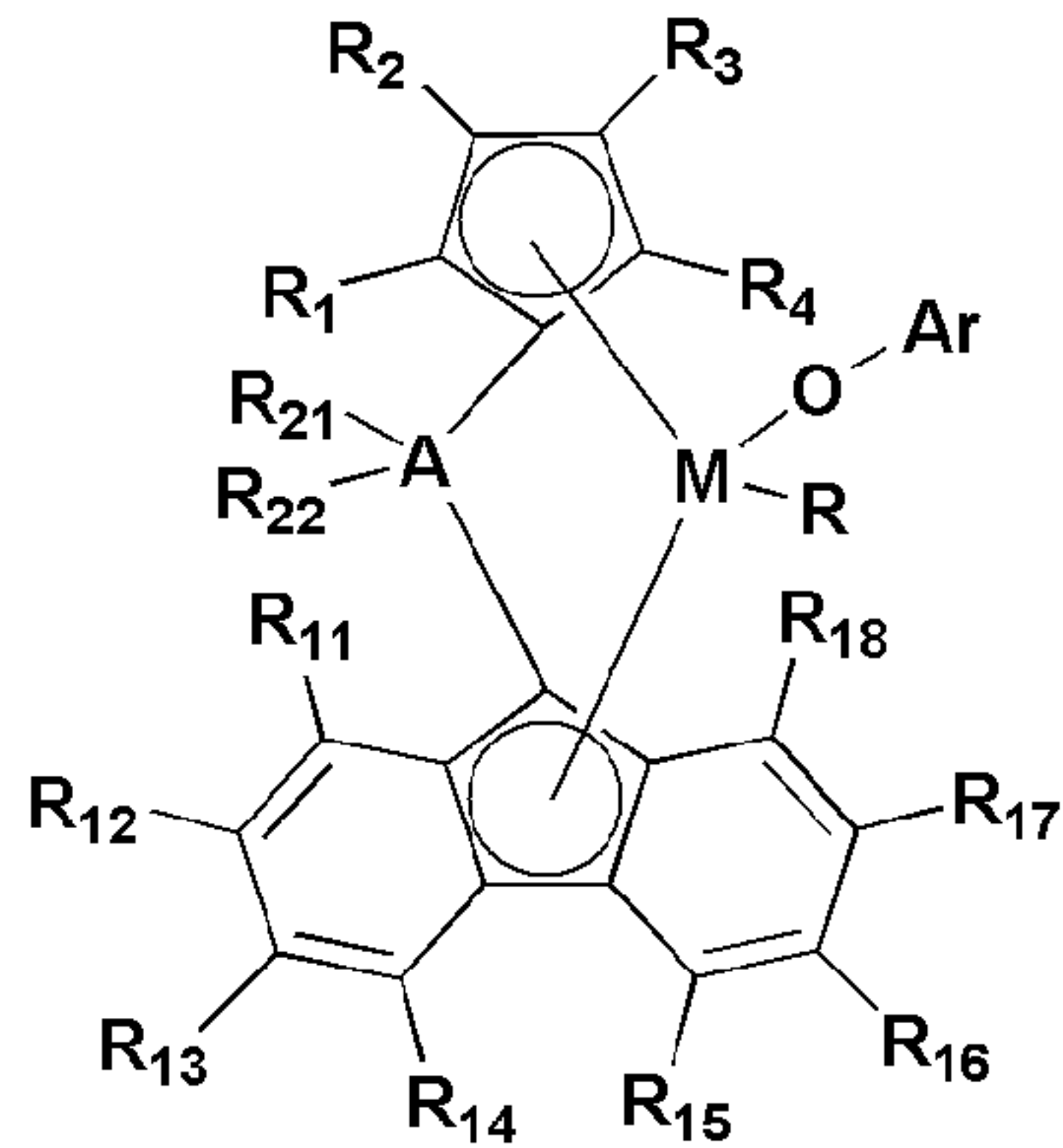
[청구항 7]

하기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물; 및

조촉매;를 포함하는 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌과 알파-올레핀

공중합체제조용 전이금속 촉매 조성물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 주기율표상 4 족의 전이금속이고;

A는 C 또는 Si이며;

Ar은 치환된 아릴이며, 상기 Ar의 아릴의 치환기는 C1-C20알킬,

C3-C20시클로알킬, C6-C20아릴, C6-C20아릴C1-C20알킬, C1-C20알콕시,

C6-C20아릴옥시, C1-C20알킬아미노, C6-C20아릴아미노,

C1-C20알킬티오 및 C6-C20아릴티오로 이루어진 군에서 선택된 하나

이상이며, 상기 치환된 아릴은 14개 이상의 탄소수를 가지며;

R은 C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C6-C20아릴 또는 C6-C20아릴옥시이며;

R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이며;

R₁₁ 내지 R₁₈은 서로 독립적으로 수소, C1-C20알킬, C1-C20알콕시,

C3-C20시클로알킬, C6-C20아릴, C6-C20아르C1-C20알킬,

C1-C20알킬C6-C20아릴, C1-C20알킬실릴 또는 C6-C20아릴실릴이거나,

각 치환기는 인접한 치환기와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는

C3-C12알킬렌 또는 C3-C12알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리를

형성하거나, 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

R₂₁ 및 R₂₂는 서로 독립적으로 C6-C20아릴이며;

상기 R의 알킬, 알콕시, 아릴 및 아릴옥시, R₁₁ 내지 R₁₈의 알킬, 알콕시,

시클로알킬, 아릴, 아릴알킬, 알킬 아릴, 알킬실릴, 아릴실릴, 지환족 고리

또는 방향족 고리 및 R₂₁ 및 R₂₂의 아릴은 C1-C20알킬,

C3-C20시클로알킬, C6-C20아릴, C6-C20아르C1-C20알킬, C1-C20알콕시,

C6-C20아릴옥시, C3-C20알킬실록시, C6-C20아릴실록시,

C1-C20알킬아미노, C6-C20아릴아미노, C1-C20알킬티오,

C6-C20아릴티오, C1-C20알킬포스핀 및 C6-C20아릴포스핀로 이루어진

군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.

[청구항 8]

제 7항에 있어서,

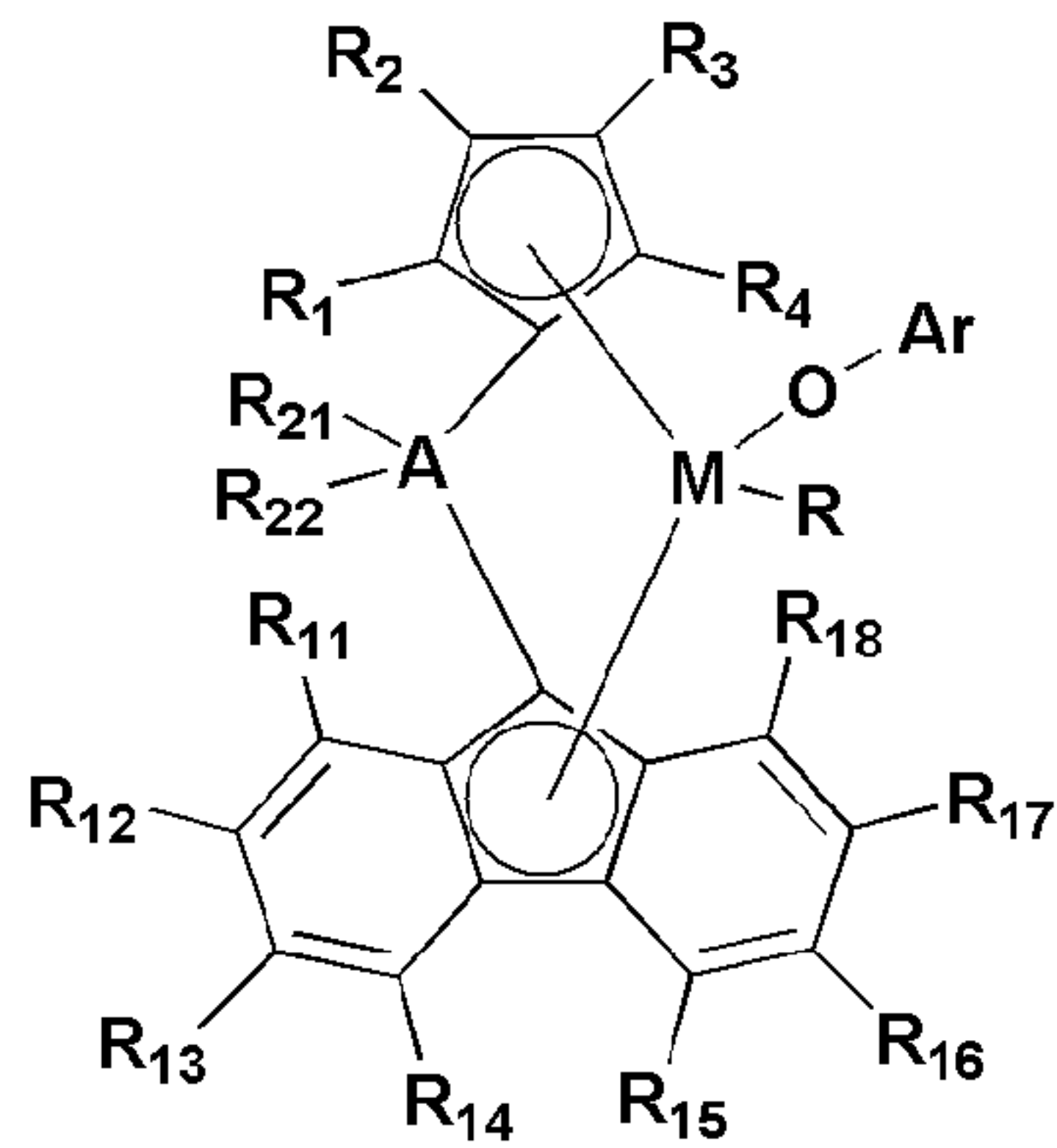
상기 조촉매는 알루미늄화합물 조촉매, 붕소화합물 조촉매, 또는 이들의

혼합물인 전이금속 촉매 조성물.

[청구항 9]

하기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물, 조촉매 및 비방향족탄화수소 용매 존재 하 에틸렌 또는 공단량체에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 모노머를 용액중합하여 올레핀 중합체를 얻는 단계를 포함하는 올레핀 중합체의 제조방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 주기율표상 4 족의 전이금속이고;

A는 C 또는 Si이며;

Ar은 치환된 아릴이며, 상기 Ar의 아릴의 치환기는 C1-C20알킬,

C3-C20시클로알킬, C6-C20아릴, C6-C20아릴C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C6-C20아릴옥시, C1-C20알킬아미노, C6-C20아릴아미노,

C1-C20알킬티오 및 C6-C20아릴티오로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이며, 상기 치환된 아릴은 14개 이상의 탄소수를 가지며;

R은 C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C6-C20아릴 또는 C6-C20아릴옥시이며;

R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이며;

R₁₁ 내지 R₁₈은 서로 독립적으로 수소, C1-C20알킬, C1-C20알콕시,

C3-C20시클로알킬, C6-C20아릴, C6-C20아르C1-C20알킬,

C1-C20알킬C6-C20아릴, C1-C20알킬실릴 또는 C6-C20아릴실릴이거나,

각 치환기는 인접한 치환기와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는

C3-C12알킬렌 또는 C3-C12알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리를 형성하거나, 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

R₂₁ 및 R₂₂는 서로 독립적으로 C6-C20아릴이며;

상기 R의 알킬, 알콕시, 아릴 및 아릴옥시, R₁₁ 내지 R₁₈의 알킬, 알콕시,

시클로알킬, 아릴, 아릴알킬, 알킬 아릴, 알킬실릴, 아릴실릴, 지환족 고리 또는 방향족 고리 및 R₂₁ 및 R₂₂의 아릴은 C1-C20알킬,

C3-C20시클로알킬, C6-C20아릴, C6-C20아르C1-C20알킬, C1-C20알콕시,

C6-C20아릴옥시, C3-C20알킬실록시, C6-C20아릴실록시,

C1-C20알킬아미노, C6-C20아릴아미노, C1-C20알킬티오,

C6-C20아릴티오, C1-C20알킬포스핀 및 C6-C20아릴포스핀로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.

[청구항 10] 제 9항에 있어서,
상기 비방향족 탄화수소 용매는 메틸시클로헥산, 시클로헥산, n-헵탄, n-헥산, n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, n-옥탄, 이소옥탄, 노난, 데칸 및 도데칸에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 올레핀 중합체의 제조방법.

[청구항 11] 제 9항에 있어서,
상기 비방향족 탄화수소 용매는 상기 전이금속 화합물의 용해도가 25°C에서 1중량%(용매: 메틸시클로헥산)이상인 올레핀 중합체의 제조방법.

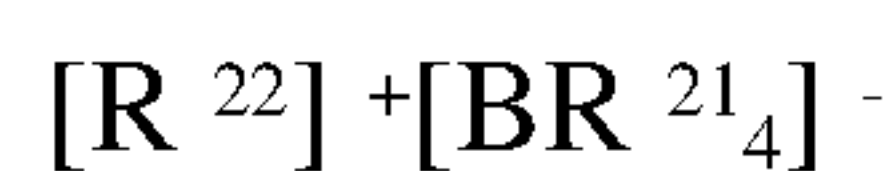
[청구항 12] 제 9항에 있어서,
상기 조촉매는 알루미늄화합물 조촉매, 붕소화합물 조촉매, 또는 이들의 혼합물인 올레핀 중합체의 제조방법.

[청구항 13] 제 12항에 있어서,
상기 붕소화합물 조촉매는 하기 화학식 11 내지 14로 표시되는 화합물이며,
상기 알루미늄화합물 조촉매는 하기 화학식 15 내지 19로 표시되는 화합물인 올레핀 중합체의 제조방법.

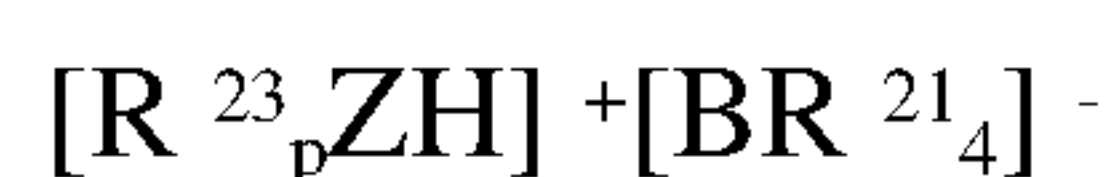
[화학식 11]



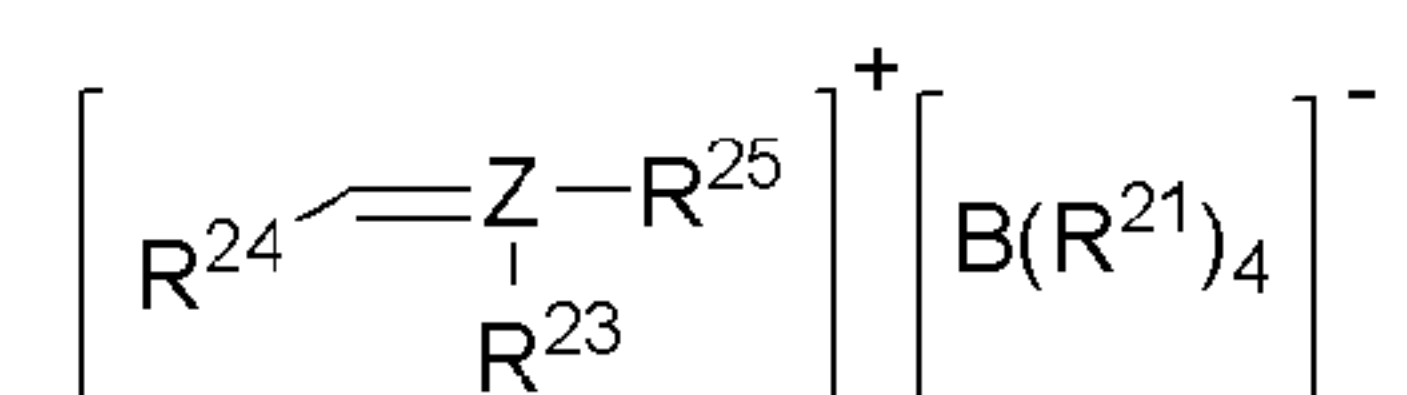
[화학식 12]



[화학식 13]

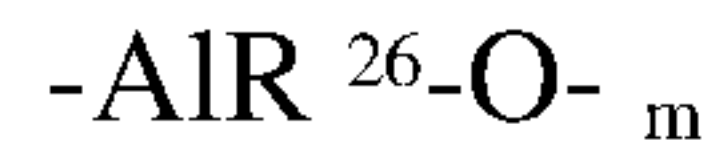


[화학식 14]

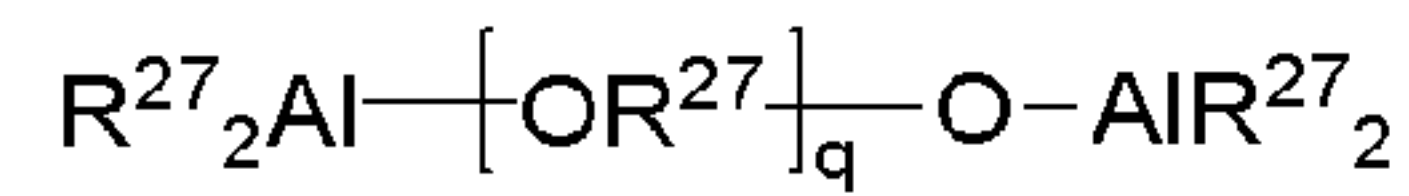


상기 화학식 11 내지 화학식 13에서, B는 붕소원자이고; R²¹는 페닐기이며, 상기 페닐기는 붕소원자, C1-C20알킬기, 붕소원자에 의해 치환된 C1-C20알킬기, C1-C20알콕시기 또는 붕소 원자에 의해 치환된 C1-C20알콕시기로부터 선택된 3 내지 5 개의 치환기로 더 치환될 수 있으며; R²²은 C5-C7방향족 라디칼, C1-C20알킬C6-C20아릴 라디칼 또는 C6-C20아릴C1-C20알킬 라디칼이며; Z는 질소 또는 인 원자이며; R²³은 C1-C20알킬 라디칼 또는 질소원자와 함께 2개의 C1-C10알킬기로 치환된 아닐리니움 라디칼이고; R²⁴는 C5-C20알킬기이고; R²⁵는 C5-C20아릴기 또는 알킬아릴기이고; p는 2 또는 3의 정수이다.

[화학식 15]



[화학식 16]



[화학식 17]



[화학식 18]



[화학식 19]



상기 식 15 내지 19에서, R^{26} 및 R^{27} 은 서로 독립적으로

C1-C20알킬기이며, m 과 q 는 5 내지 20의 정수이고; R^{28} 및 R^{29} 는 서로

독립적으로 C1-C20알킬기이며; E는 수소원자 또는 할로젠원자이며; r 은 1 내지 3 사이의 정수이며; R^{30} 은 C1-C20알킬기 또는 C6-C30아릴기이다.

[청구항 14]

제 9항에 있어서,

상기 용액중합은 에틸렌 단량체의 압력이 6 내지 150기압이며,
중합온도가 100 내지 200°C에서 수행되는 올레핀 중합체의 제조방법.

[청구항 15]

제 9항에 있어서,

상기 올레핀 중합체는 중량 중량평균분자량은 5,000 내지
200,000g/mol이며 분자량분포(Mw/Mn)는 1.0 내지 10.0인 올레핀
중합체의 제조방법.

[청구항 16]

제 9항에 있어서,

상기 올레핀 중합체는 에틸렌 함량이 30 내지 99중량%인 올레핀
중합체의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2020/061300

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F 17/00(2006.01)i; C08F 110/02(2006.01)i; C08F 210/16(2006.01)i; C08F 4/6592(2006.01)i; C08F 4/659(2006.01)i; C08F 2/04(2006.01)i; C08F 4/646(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07F 17/00(2006.01); C08F 10/00(2006.01); C08F 2/04(2006.01); C08F 210/16(2006.01); C08F 4/646(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus) & keywords: 사이클로펜타디엔(cyclopentadiene), 플루오렌(fluorene), 아릴알콕시(arylalkoxy), 전이금속(transition metal), 촉매(catalyst), 중합(polymerization)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2019-0091543 A (BOREALIS AG) 06 August 2019 (2019-08-06) See claims 1, 2, 8 and 9; paragraphs [0085]-[0097], [0124], [0128], [0134], [0137]-[0139], [0245]-[0247] and [0318]; and table 4.	1-16
X	US 6900343 B1 (BINGEL, C. et al.) 31 May 2005 (2005-05-31) See column 3, line 65 - column 5, line 31; column 17, line 3 - column 18, line 41; column 21, lines 28-56; column 25, lines 8-14; and example 1.	1-16
X	KR 10-2009-0115740 A (CHEMTURA ORGANOMETALLICS GMBH) 05 November 2009 (2009-11-05) See claims 1 and 10; and paragraphs [0016]-[0024].	1-6
A	US 2004-0158010 A1 (LEHMUS, P. et al.) 12 August 2004 (2004-08-12) See claims 1-3; and paragraphs [0013]-[0022], [0041] and [0048].	1-16
A	JP 05-320236 A (MITSUI TOATSU CHEM. INC.) 03 December 1993 (1993-12-03) See entire document.	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family
--	--

Date of the actual completion of the international search
09 March 2021

Date of mailing of the international search report
09 March 2021

Name and mailing address of the ISA/KR
**Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**
Facsimile No. **+82-42-481-8578**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/IB2020/061300

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2019-0091543	A	06 August 2019	CN	110337455	A	15 October 2019
				EP	3555149	A1	23 October 2019
				JP	2020-502329	A	23 January 2020
				US	2020-0079884	A1	12 March 2020
				WO	2018-108917	A1	21 June 2018
US	6900343	B1	31 May 2005	AU	1272100	A	13 June 2000
				BR	9906934	A	10 October 2000
				BR	9906934	B1	24 August 2010
				BR	9915708	A	14 August 2001
				BR	9915708	B1	13 July 2010
				CN	100340568	C	03 October 2007
				CN	1289337	A	28 March 2001
				DE	19900585	A1	13 July 2000
				DE	19912576	A1	21 September 2000
				EP	1049705	A1	08 November 2000
				EP	1133503	A1	19 September 2001
				EP	1133504	A1	19 September 2001
				EP	1133504	B1	12 March 2003
				EP	1361226	A2	12 November 2003
				EP	1361226	A3	02 January 2004
				EP	1396495	A1	10 March 2004
				EP	1396495	B1	17 January 2007
				ES	2192408	T3	01 October 2003
				ES	2280674	T3	16 September 2007
				JP	2002-530414	A	17 September 2002
				JP	2002-530415	A	17 September 2002
				JP	2002-530416	A	17 September 2002
				JP	5008794	B2	22 August 2012
				KR	10-0635413	B1	18 October 2006
				KR	10-2001-0034219	A	25 April 2001
				US	6620953	B1	16 September 2003
				US	7053160	B1	30 May 2006
				WO	00-31089	A1	02 June 2000
				WO	00-31090	A1	02 June 2000
				WO	00-31091	A1	02 June 2000
				ZA	200003597	B	31 July 2001
KR	10-2009-0115740	A	05 November 2009	AT	521617	T	15 September 2011
				DE	102007009862	A1	04 September 2008
				EP	2125846	A2	02 December 2009
				EP	2125846	B1	24 August 2011
				ES	2371223	T3	28 December 2011
				JP	2010-519268	A	03 June 2010
				JP	5275258	B2	28 August 2013
				US	2010-0137624	A1	03 June 2010
				US	8071802	B2	06 December 2011
				WO	2008-104382	A2	04 September 2008
				WO	2008-104382	A3	30 October 2008
US	2004-0158010	A1	12 August 2004	BR	0209401	A	06 July 2004
				BR	0209402	A	06 July 2004
				CN	100351277	C	28 November 2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/IB2020/061300

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)		Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
					CN	1537123	A	13 October 2004
					CN	1537123	C	13 December 2006
					CN	1636025	A	06 July 2005
					EP	1395621	A1	10 March 2004
					EP	1401896	A1	31 March 2004
					EP	1401896	B1	28 August 2013
					ES	2428318	T3	07 November 2013
					US	2004-0176551	A1	09 September 2004
					US	2007-0129513	A1	07 June 2007
					US	7038000	B2	02 May 2006
					US	7157534	B2	02 January 2007
					US	7449534	B2	11 November 2008
					WO	02-090399	A1	14 November 2002
					WO	02-090400	A1	14 November 2002
JP	05-320236	A	03 December 1993		JP	3213376	B2	02 October 2001

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C07F 17/00(2006.01)i; C08F 110/02(2006.01)i; C08F 210/16(2006.01)i; C08F 4/6592(2006.01)i; C08F 4/659(2006.01)i; C08F 2/04(2006.01)i; C08F 4/646(2006.01)i		
B. 조사된 분야		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C07F 17/00(2006.01); C08F 10/00(2006.01); C08F 2/04(2006.01); C08F 210/16(2006.01); C08F 4/646(2006.01)		
조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 사이클로펜타디엔(cyclopentadiene), 플루오렌(fluorene), 아릴알콕시(arylalkoxy), 전이금속(transition metal), 촉매(catalyst), 중합(polymerization)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2019-0091543 A (보레알리스 아게) 2019.08.06 청구항 1, 2, 8, 9; 단락 [0085]-[0097], [0124], [0128], [0134], [0137]-[0139], [0245]-[0247], [0318]; 표 4	1-16
X	US 6900343 B1 (BINGEL, C. 등) 2005.05.31 컬럼 3, 라인 65 - 컬럼 5, 라인 31; 컬럼 17, 라인 3 - 컬럼 18, 라인 41; 컬럼 21, 라인 28-56; 컬럼 25, 라인 8-14; 실시예 1	1-16
X	KR 10-2009-0115740 A (캠투라 오르가노메탈릭스 게엠베하) 2009.11.05 청구항 1, 10; 단락 [0016]-[0024]	1-6
A	US 2004-0158010 A1 (LEHMUS, P. 등) 2004.08.12 청구항 1-3; 단락 [0013]-[0022], [0041], [0048]	1-16
A	JP 05-320236 A (MITSUI TOATSU CHEM. INC.) 1993.12.03 전체 문헌	1-16
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2021년03월09일(09.03.2021)	국제조사보고서 발송일 2021년03월09일(09.03.2021)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 정다원 전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0091543 A	2019/08/06	CN 110337455 A	2019/10/15
		EP 3555149 A1	2019/10/23
		JP 2020-502329 A	2020/01/23
		US 2020-0079884 A1	2020/03/12
		WO 2018-108917 A1	2018/06/21
US 6900343 B1	2005/05/31	AU 1272100 A	2000/06/13
		BR 9906934 A	2000/10/10
		BR 9906934 B1	2010/08/24
		BR 9915708 A	2001/08/14
		BR 9915708 B1	2010/07/13
		CN 100340568 C	2007/10/03
		CN 1289337 A	2001/03/28
		DE 19900585 A1	2000/07/13
		DE 19912576 A1	2000/09/21
		EP 1049705 A1	2000/11/08
		EP 1133503 A1	2001/09/19
		EP 1133504 A1	2001/09/19
		EP 1133504 B1	2003/03/12
		EP 1361226 A2	2003/11/12
		EP 1361226 A3	2004/01/02
		EP 1396495 A1	2004/03/10
		EP 1396495 B1	2007/01/17
		ES 2192408 T3	2003/10/01
		ES 2280674 T3	2007/09/16
		JP 2002-530414 A	2002/09/17
		JP 2002-530415 A	2002/09/17
		JP 2002-530416 A	2002/09/17
		JP 5008794 B2	2012/08/22
		KR 10-0635413 B1	2006/10/18
		KR 10-2001-0034219 A	2001/04/25
		US 6620953 B1	2003/09/16
		US 7053160 B1	2006/05/30
		WO 00-31089 A1	2000/06/02
		WO 00-31090 A1	2000/06/02
		WO 00-31091 A1	2000/06/02
		ZA 200003597 B	2001/07/31
KR 10-2009-0115740 A	2009/11/05	AT 521617 T	2011/09/15
		DE 102007009862 A1	2008/09/04
		EP 2125846 A2	2009/12/02
		EP 2125846 B1	2011/08/24
		ES 2371223 T3	2011/12/28
		JP 2010-519268 A	2010/06/03
		JP 5275258 B2	2013/08/28
		US 2010-0137624 A1	2010/06/03
		US 8071802 B2	2011/12/06
		WO 2008-104382 A2	2008/09/04
		WO 2008-104382 A3	2008/10/30
US 2004-0158010 A1	2004/08/12	BR 0209401 A	2004/07/06
		BR 0209402 A	2004/07/06
		CN 100351277 C	2007/11/28

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		CN 1537123 A	2004/10/13
		CN 1537123 C	2006/12/13
		CN 1636025 A	2005/07/06
		EP 1395621 A1	2004/03/10
		EP 1401896 A1	2004/03/31
		EP 1401896 B1	2013/08/28
		ES 2428318 T3	2013/11/07
		US 2004-0176551 A1	2004/09/09
		US 2007-0129513 A1	2007/06/07
		US 7038000 B2	2006/05/02
		US 7157534 B2	2007/01/02
		US 7449534 B2	2008/11/11
		WO 02-090399 A1	2002/11/14
		WO 02-090400 A1	2002/11/14
JP 05-320236 A	1993/12/03	JP 3213376 B2	2001/10/02