(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2017-524730
(P2017-524730A)
(43)公表日　平成29年8月31日(2017.8.31)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C07F 17/00	(2006.01)	C07F	17/00	CSP	4H050
C08F 10/00	(2006.01)	C08F	10/00	510	4J128
C08F 4/6592	(2006.01)	C08F	4/6592		

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 36 頁）

(21)出願番号　特願2017-516624 (P2017-516624)
(86)(22)出願日　平成27年6月2日 (2015.6.2)
(85)翻訳文提出日　平成28年1月18日 (2016.1.18)
(86)国際出願番号　PCT/KR2015/005530
(87)国際公開番号　WO2015/186952
(87)国際公開日　平成27年12月10日 (2015.12.10)
(31)優先権主張番号　10-2014-0067698
(32)優先日　平成26年6月3日 (2014.6.3)
(33)優先権主張国　韓国 (KR)

(71)出願人　500239823
エルジー・ケム・リミテッド
大韓民国　０７３３６　ソウル，ヨンドゥンポ－グ，ヨイ－デロ　１２８
(74)代理人　110000040
特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
(72)発明者　キム、セ－ヨン
大韓民国、テジョン、ユソン－グ、ムンジ－ロ、１８８、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者　チョ、ミン－ソク
大韓民国、テジョン、ユソン－グ、ムンジ－ロ、１８８、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

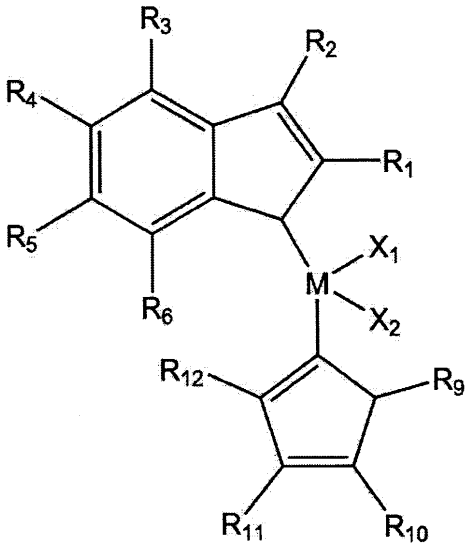
最終頁に続く

(54)【発明の名称】メタロセン化合物およびその製造方法

(57)【要約】
本発明は、分子量分布が広く、高い分子量を有するポリオレフィンを製造することができる新規な構造のメタロセン化合物およびその製造方法に関する。本発明に係るメタロセン化合物は、非架橋の触媒構造を含み、ａｎｓａ－ｔｙｐｅ触媒レベルの共重合性を実現して、３０万以上の高い分子量を有するポリオレフィンを製造することができる。
【選択図】なし

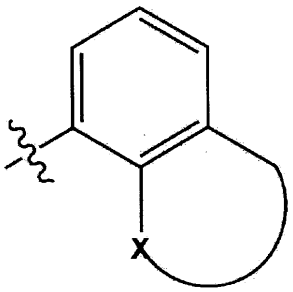
【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記化学式１で示すメタロセン化合物：
【化２７】

［化学式１］



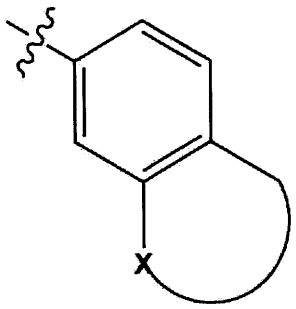
前記化学式１において、
R_1は下記化学式ａまたはｂで示すベンゼン環にヒューズされた５角または６角の芳香族環を含む構造を有し、
【化２８】

［化学式ａ］



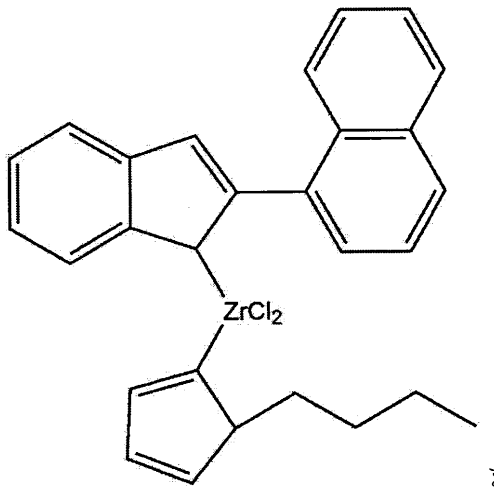
【化２９】

［化学式ｂ］

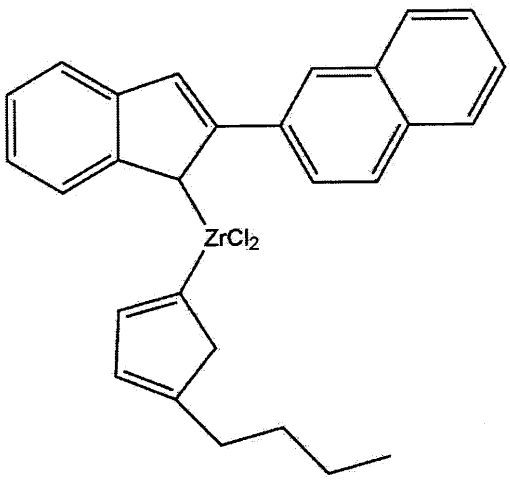


前記化学式ａおよびｂの式中、ＸはＣ、Ｎ、Ｏ、またはＳであり；
R_2～R_6は互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、炭素数１～２０の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数１～２０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール、炭素数６～２０のアルキルアリール、または炭素数６～２０のアリールアルキルであり

；
R_9～R_{12}は互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、炭素数４～２０の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数１～２０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール、炭素数６～２０のアルキルアリール、または炭素数６～２０のアリールアルキルであり；
Ｍは４族遷移金属であり；および
X_1およびX_2は互いに同一または異なっていてもよく、それぞれ独立に、ハロゲン；炭素数１～２０のアルキル；炭素数２～２０のアルケニル；炭素数６～２０のアリール；炭素数７～２０のアルキルアリール；炭素数７～２０のアリールアルキル；炭素数１～２０のアルキルアミド；炭素数６～２０のアリールアミド；または炭素数１～２０のアルキリデンである。
【請求項２】
前記化学式ａおよびｂのＸはそれぞれ、炭素原子（Ｃ）であり、ベンゼン環にヒューズされた６角の芳香族環を有するナフタレン構造を含む、請求項１に記載のメタロセン化合物。
【請求項３】
前記化学式１のR_2～R_6はそれぞれ独立に、水素であり、R_9～R_{12}はそれぞれ独立に、水素、または炭素数４～１０の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基である、請求項１に記載のメタロセン化合物。
【請求項４】
前記Ｍはチタニウム（Ｔｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、またはハフニウム（Ｈｆ）である、請求項１に記載のメタロセン化合物。
【請求項５】
前記X_1およびX_2はそれぞれ独立に、ハロゲン、または炭素数１～２０のアルキル基である、請求項１に記載のメタロセン化合物。
【請求項６】
前記化学式１で示す化合物は、下記構造式の化合物の中から選択されたいずれか１つである、請求項１に記載のメタロセン化合物。
【化３０】



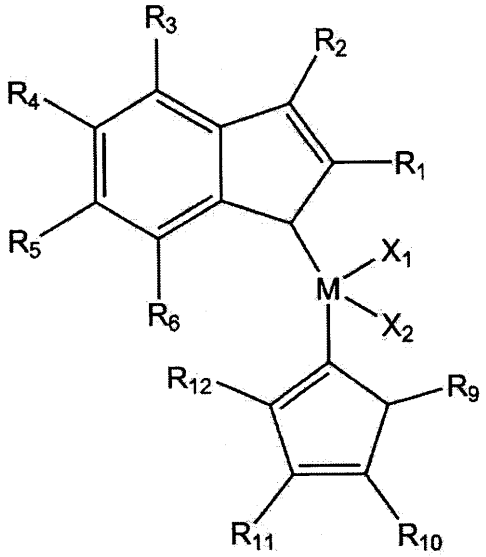
または



【請求項７】
下記化学式２で示す化合物と、
下記化学式３で示す化合物とを反応させる段階を含む、請求項１に記載の化学式１のメタロセン化合物の製造方法：

【化３１】

［化学式１］

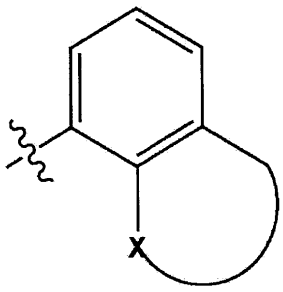


前記化学式１において、

R_1は下記化学式ａまたはｂで示すベンゼン環にヒューズされた５角または６角の芳香族環を含む構造を有し、

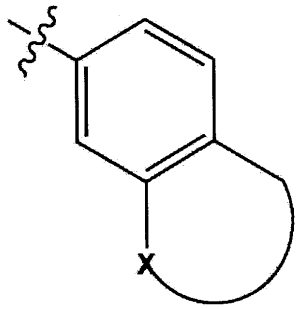
【化３２】

［化学式ａ］



【化３３】

［化学式ｂ］



前記化学式ａおよびｂの式中、ＸはＣ、Ｎ、Ｏ、またはＳであり；

R_2～R_6は互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、炭素数１～２０の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数１～２０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール、炭素数６～２０のアルキルアリール、または炭素数６～２０のアリールアルキルであり；

R_9～R_{12}は互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、炭素数４～２０の直鎖

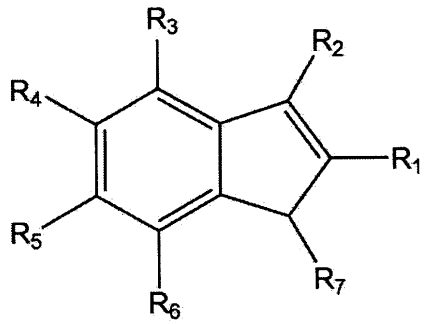
もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数１～２０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール、炭素数６～２０のアルキルアリール、または炭素数６～２０のアリールアルキルであり；

Ｍは４族遷移金属であり；および

X_1およびX_2は互いに同一または異なっていてもよく、それぞれ独立に、ハロゲン；炭素数１～２０のアルキル；炭素数２～２０のアルケニル；炭素数６～２０のアリール；炭素数７～２０のアルキルアリール；炭素数７～２０のアリールアルキル；炭素数１～２０のアルキルアミド；炭素数６～２０のアリールアミド；または炭素数１～２０のアルキリデンであり；

【化３４】

［化学式２］



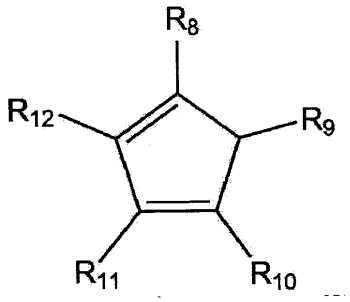
前記化学式２において、

R_1は化学式１の定義と同じであり、

R_2～R_7は互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、炭素数１～２０の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数１～２０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール、炭素数６～２０のアルキルアリール、または炭素数６～２０のアリールアルキルであり；

【化３５】

［化学式３］



前記化学式３において、

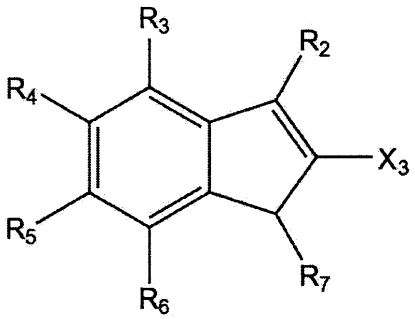
R_8～R_{12}は互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、炭素数４～２０の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、－MX_1X_2、炭素数１～２０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール、炭素数６～２０のアルキルアリール、または炭素数６～２０のアリールアルキルであり、この時、R_8～R_{12}のうちの少なくとも１つは－MX_1X_2で置換されており；

Ｍは４族遷移金属であり；および

X_1およびX_2は互いに同一または異なっていてもよく、それぞれ独立に、ハロゲン；炭素数１～２０のアルキル；炭素数２～２０のアルケニル；炭素数６～２０のアリール；炭素数７～２０のアルキルアリール；炭素数７～２０のアリールアルキル；炭素数１～２０のアルキルアミド；炭素数６～２０のアリールアミド；または炭素数１～２０のアルキリデンである。

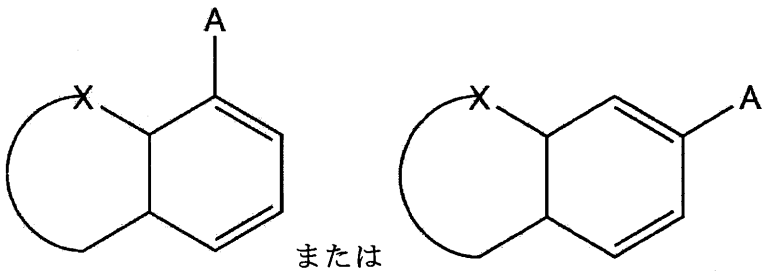
【請求項８】
前記反応は、塩基の存在下、有機溶媒下で－８０℃～－２０℃の温度で撹拌して行われる、請求項７に記載のメタロセン化合物の製造方法。
【請求項９】
前記化学式２で示す化合物は、
有機溶媒下、下記化学式４のインデン系化合物と、下記化学式５の５角または６角の芳香族環を含む環状化合物とを反応させて製造される、請求項７に記載のメタロセン化合物の製造方法：
【化３６】

［化学式４］



前記化学式４において、
R_2～R_7は互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、炭素数１～２０の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数１～２０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール、炭素数６～２０のアルキルアリール、または炭素数６～２０のアリールアルキルであり；
X_3はハロゲンであり；
【化３７】

［化学式５］



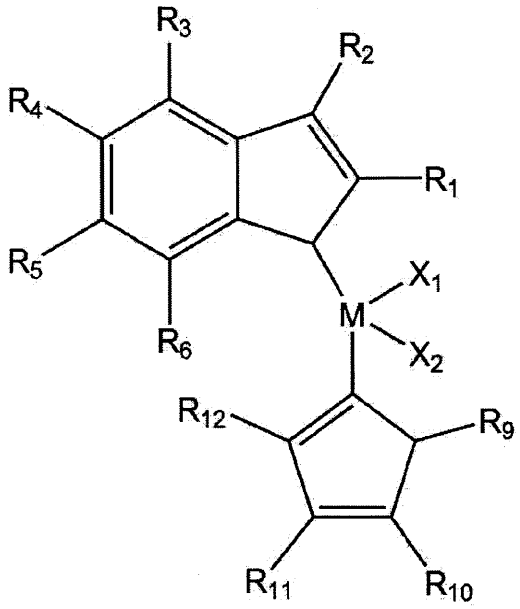
式中、
ＸはＣ、Ｎ、Ｏ、またはＳであり；
Ａは－Ｂ（ＯＨ）$_2$、またはグリニャール試薬である。
【請求項１０】
請求項１～６のいずれか１項に記載のメタロセン化合物を含む触媒組成物の存在下、
オレフィン系単量体を重合する段階を含む、オレフィン系重合体の製造方法。
【請求項１１】
前記オレフィン系単量体は、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－デセン、１－ウンデセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、および１－アイトセンからなる群より選択される１種以上である、請求項１０に記載のオレフィン系重合体の製造方法。
【請求項１２】

前記触媒組成物は、
下記化学式６、化学式７、または化学式８で示す化合物からなる群より選択された１種以上の助触媒をさらに含む、請求項１０に記載のオレフィン系重合体の製造方法：
［化学式６］
－［Ａｌ（R_{13}）－Ｏ］$_n$－
前記化学式６において、
R_{13}は互いに同一または異なっていてもよく、それぞれ独立に、ハロゲン；炭素数１～２０の炭化水素；またはハロゲンで置換された炭素数１～２０の炭化水素であり；
ｎは２以上の整数であり；
［化学式７］
Ｊ（R_{13}）$_3$
前記化学式７において、
R_{13}は前記化学式６で定義されたのと同じであり；
Ｊはアルミニウムまたはボロンであり；
［化学式８］
［Ｅ－Ｈ］$^+$［ＺＡ’$_4$］$^-$または［Ｅ］$^+$［ＺＡ’$_4$］$^-$
前記化学式８において、
Ｅは中性または陽イオン性ルイス酸であり；
Ｈは水素原子であり；
Ｚは１３族元素であり；
Ａ’は互いに同一または異なっていてもよく、それぞれ独立に、１以上の水素原子が、ハロゲン、炭素数１～２０の炭化水素、アルコキシまたはフェノキシで置換もしくは非置換の炭素数６～２０のアリール基、または炭素数１～２０のアルキル基である。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
［関連出願との相互参照］
本出願は、２０１４年６月３日付の韓国特許出願第１０－２０１４－００６７６９８号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として含まれる。
【０００２】
本発明は、高重合性を有するポリエチレンを製造するための新規な構造の非架橋型メタロセン触媒およびその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００３】
既存の商業プロセスに幅広く適用されるチーグラー・ナッタ触媒は多活性点触媒であるので、生成高分子の分子量分布が広いことが特徴であり、共単量体の組成分布が均一でなく、所望する物性の確保に限界がある。
【０００４】
反面、メタロセン触媒は、１種類の活性点を有する単一活性点触媒で、生成重合体の分子量分布が狭く、触媒とリガンドの構造に応じて、分子量、立体規則度、結晶化度、特に共単量体の反応性を大幅に調節することができるという利点がある。
【０００５】
このようなメタロセン触媒として、国際公開特許第２００８／０８４９３１号（特許文献１）には、アミドグループが導入されたモノシクロペンタジエニルリガンドが配位された遷移金属化合物が開示されている。しかし、このような方法によるメタロセン触媒で重合したポリオレフィンは、分子量分布が狭く、一部製品に応用する場合、押出負荷などの影響で生産性が顕著に低下するなど現場適用が難しい問題があり、これに関連するポリオレフィンの分子量分布を調節するための努力が多くなされてきた。分子量分布の狭い高分子は、溶融流動性および溶融張力が低く、成形性に劣り、剛性が低下する要因として作用

し得る。
【０００６】
しかし、一般に、低分子量ポリエチレンの製造時に使用するメタロセン触媒前駆体は、中心金属に配位されたリガンドの大きさが小さく、架橋されない形態の構造を有する。これら触媒は、高い活性で低分子量のポリマーを製造することができるが、その他ａｎｓａ－ｔｙｐｅの触媒に比べて小さいバイト角度（ｂｉｔｅ　ａｎｇｌｅ）（Ｃｐ－Ｍｅｔａｌ－Ｃｐ）によって１－ヘキセン（１－ｈｅｘｅｎｅ）のような共単量体（ｃｏｍｏｎｏｍｅｒ）の共重合性が相対的に減少する問題がある。
【０００７】
また、担持重合基準で中低分子量を実現するためにリガンドに追加的に置換基を導入したり体積を大きくする場合、分子量上昇効果は得られるものの、共重合性はさらに減少する結果をもたらすのが一般的な傾向である。
【０００８】
したがって、優れた共重合性を有し、高い分子量を有するポリエチレン製造用触媒の開発が必要である。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００９】
【特許文献１】国際公開第２００８／０８４９３１号パンフレット
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１０】
本発明の目的は、非架橋の触媒構造を維持しながら分子量の大きさを高めるための置換基の位置を変更して、３０万以上の高い分子量（Ｍｗ）と共に、ａｎｓａ－ｔｙｐｅ触媒レベルの共重合性を実現することができる新規な構造のメタロセン化合物およびその製造方法を提供する。
【００１１】
本発明の他の目的は、前記高共重合性を有するポリエチレン製造用非架橋型メタロセン化合物を用いたメタロセン触媒組成物を提供する。
【００１２】
本発明のさらに他の目的は、前記触媒組成物を用いたポリエチレンの製造方法を提供する。
【課題を解決するための手段】
【００１３】
本発明は、下記化学式１で示すメタロセン化合物を提供する。
【００１４】

【化１】

［化学式１］



【００１５】

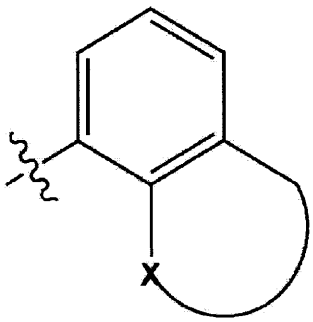
前記化学式１において、

R_1は下記化学式ａまたはｂで示すベンゼン環にヒューズされた（ｆｕｓｅｄ）５角または６角の芳香族環を含む構造を有し、

【００１６】

【化２】

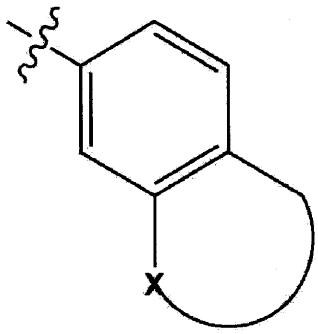
［化学式ａ］



【００１７】

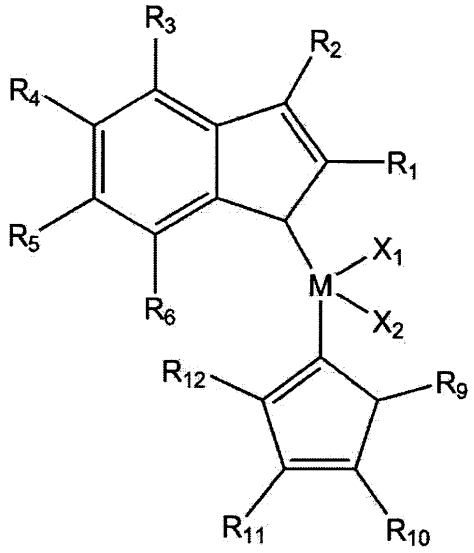
【化３】

［化学式ｂ］



【００１８】
前記化学式ａおよびｂの式中、ＸはＣ、Ｎ、Ｏ、またはＳであり；
R_2は水素であり、
R_3～R_6は互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、炭素数１～２０の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数１～２０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール、炭素数６～２０のアルキルアリール、または炭素数６～２０のアリールアルキルであり；
R_9～R_{12}は互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、炭素数４～２０の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数１～２０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール、炭素数６～２０のアルキルアリール、または炭素数６～２０のアリールアルキルであり；
Ｍは４族遷移金属であり；および
X_1およびX_2は互いに同一または異なっていてもよく、それぞれ独立に、ハロゲン；炭素数１～２０のアルキル；炭素数２～２０のアルケニル；炭素数６～２０のアリール；炭素数７～２０のアルキルアリール；炭素数７～２０のアリールアルキル；炭素数１～２０のアルキルアミド；炭素数６～２０のアリールアミド；または炭素数１～２０のアルキリデンである。
【００１９】
また、本発明の他の実施形態によれば、下記化学式２で示す化合物と、下記化学式３で示す化合物とを反応させる段階を含む、前記化学式１のメタロセン化合物の製造方法を提供する。
【００２０】
【化４】

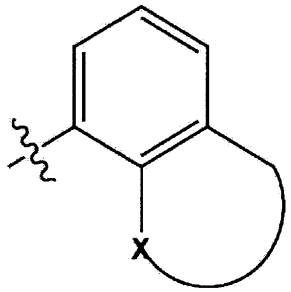
［化学式１］



【００２１】
前記化学式１において、
R_1は下記化学式ａまたはｂで示すベンゼン環にヒューズされた５角または６角の芳香族環を含む構造を有し、
【００２２】

【化５】

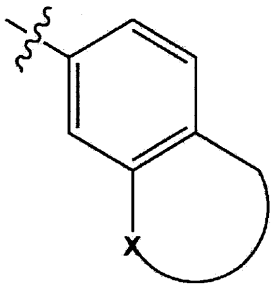
［化学式ａ］



【００２３】

【化６】

［化学式ｂ］



【００２４】

前記化学式ａおよびｂの式中、ＸはＣ、Ｎ、Ｏ、またはＳであり；

R_2は水素であり、

R_3～R_6は互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、炭素数１～２０の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数１～２０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール、炭素数６～２０のアルキルアリール、または炭素数６～２０のアリールアルキルであり；

R_9～R_{12}は互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、炭素数４～２０の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数１～２０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール、炭素数６～２０のアルキルアリール、または炭素数６～２０のアリールアルキルであり；

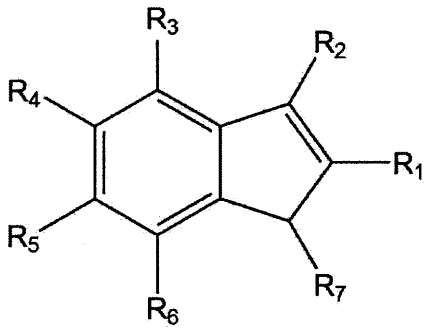
Ｍは４族遷移金属であり；および

X_1およびX_2は互いに同一または異なっていてもよく、それぞれ独立に、ハロゲン；炭素数１～２０のアルキル；炭素数２～２０のアルケニル；炭素数６～２０のアリール；炭素数７～２０のアルキルアリール；炭素数７～２０のアリールアルキル；炭素数１～２０のアルキルアミド；炭素数６～２０のアリールアミド；または炭素数１～２０のアルキリデンであり；

【００２５】

【化７】

［化学式２］



【００２６】

前記化学式２において、

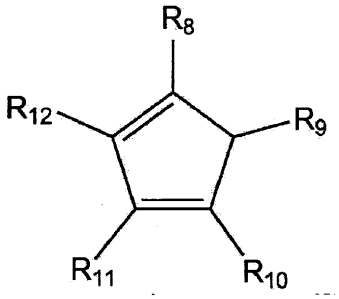
R_1は化学式１の定義と同じであり、

R_2～R_7は互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、炭素数１～２０の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数１～２０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール、炭素数６～２０のアルキルアリール、または炭素数６～２０のアリールアルキルであり；

【００２７】

【化８】

［化学式３］



【００２８】

前記化学式３において、

R_8～R_{12}は互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、炭素数４～２０の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、－MX_1X_2、炭素数１～２０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール、炭素数６～２０のアルキルアリール、または炭素数６～２０のアリールアルキルであり、この時、R_8～R_{12}のうちの少なくとも１つは－MX_1X_2で置換されており；

Ｍは４族遷移金属であり；および

X_1およびX_2は互いに同一または異なっていてもよく、それぞれ独立に、ハロゲン；炭素数１～２０のアルキル；炭素数２～２０のアルケニル；炭素数６～２０のアリール；炭素数７～２０のアルキルアリール；炭素数７～２０のアリールアルキル；炭素数１～２０のアルキルアミド；炭素数６～２０のアリールアミド；または炭素数１～２０のアルキリデンである。

【００２９】

また、本発明は、上述したメタロセン化合物を含む触媒組成物の存在下、オレフィン系単量体を重合する段階を含む、オレフィン系重合体の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【００３０】

本発明に係るメタロセン化合物は、非架橋型触媒であって、ａｎｓａ－ｔｙｐｅレベルの共重合性を有する新規な構造を提供する。特に、本発明のメタロセン触媒化合物は、類似する構造の非架橋型触媒対比、高い共重合性と活性を示し、担持触媒の製造後、重合時に３０万以上の高い分子量を実現することができるという効果を提供する。したがって、本発明の方法で製造されたポリオレフィンは、分子量分布が広く、高分子量を示すことができる。

【発明を実施するための形態】

【００３１】

本明細書で使われる用語は単に例示的な実施形態を説明するために使われたものであり、本発明を限定しようとする意図ではない。単数の表現は文脈上明らかに異なって意味しない限り、複数の表現を含む。本明細書において、「含む」または「有する」などの用語は、実施された特徴、数字、段階、構成要素、またはこれらを組み合わせたものが存在することを指定しようとするものであり、１つまたはそれ以上の他の特徴や数字、段階、構成要素、またはこれらを組み合わせたものの存在または付加の可能性を予め排除しないことが理解されなければならない。

【００３２】

また、本発明は、多様な変更が加えられて様々な形態を有し得るので、特定の実施形態を例示して下記に詳細に説明する。しかし、これは、本発明を特定の開示形態に対して限定しようとするものではなく、本発明の思想および技術範囲に含まれる全ての変更、均等物または代替物を含むことが理解されなければならない。

【００３３】

以下、本発明を詳細に説明する。

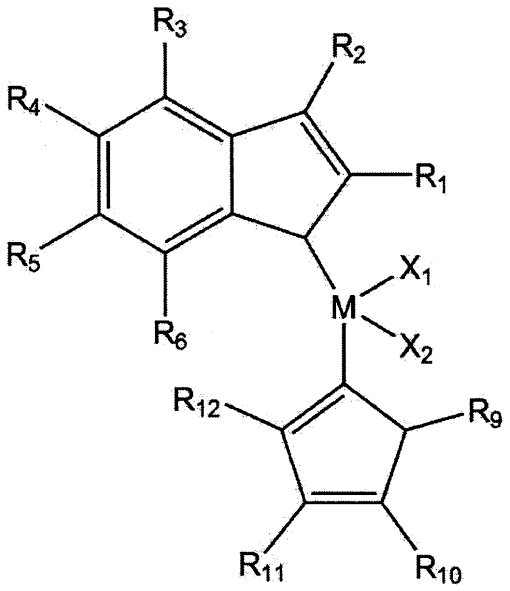
【００３４】

本発明の一実施形態によれば、下記化学式１で示すメタロセン化合物が提供される。

【００３５】

【化９】

［化学式１］



【００３６】

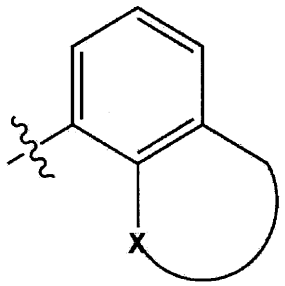
前記化学式１において、

R_1は下記化学式ａまたはｂで示すベンゼン環にヒューズされた５角または６角の芳香族環を含む構造を有し、

【００３７】

【化１０】

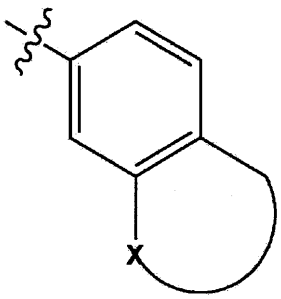
［化学式ａ］



【００３８】

【化１１】

［化学式ｂ］



【００３９】

前記化学式ａおよびｂの式中、ＸはＣ、Ｎ、Ｏ、またはＳであり；

R_2は水素であり、

R_3～R_6は互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、炭素数１～２０の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数１～２０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール、炭素数６～２０のアルキルアリール、または炭素数６～２０のアリールアルキルであり；

R_9～R_{12}は互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、炭素数４～２０の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数１～２０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール、炭素数６～２０のアルキルアリール、または炭素数６～２０のアリールアルキルであり；

Ｍは４族遷移金属であり；および

X_1およびX_2は互いに同一または異なっていてもよく、それぞれ独立に、ハロゲン；炭素数１～２０のアルキル；炭素数２～２０のアルケニル；炭素数６～２０のアリール；炭素数７～２０のアルキルアリール；炭素数７～２０のアリールアルキル；炭素数１～２０のアルキルアミド；炭素数６～２０のアリールアミド；または炭素数１～２０のアルキリデンである。

【００４０】

アンサメタロセン（ａｎｓａ－ｍｅｔａｌｌｏｃｅｎｅ）化合物は、ブリッジグループによって互いに連結された２個のリガンドを含む触媒化合物であって、前記ブリッジグループ（ｂｒｉｄｇｅ　ｇｒｏｕｐ）によってリガンドの回転が防止され、メタルセンターの活性および構造が決定される。

【００４１】

このような構造特性に着目して、本発明では、５角または６角の環状構造が導入されたインデニル基とシクロペンタジエニル基のリガンドを含む構造をメタロセン化合物として提供することによって、既存に比べて優れた触媒特性を示すことを確認した。

【００４２】

つまり、前記化学式１の化合物は、メタロセン触媒の特徴である非架橋型を有して高い活性を示し、また、アンサ型触媒レベルの共重合性を示して、１－ヘキセンのような共単量体との共重合性に優れた効果がある。さらに、前記インデニル基とシクロペンタジエニル基のリガンドは、高い立体規則性を要求するオレフィンの製造に使用可能である。

【００４３】

そのため、本発明は、オレフィン重合時、重合触媒として一般に使用される既存の一般的なメタロセン触媒対比、非架橋型のａｎｓａ－ｔｙｐｅ触媒レベルの高い共重合性を実現することができる新規構造の遷移金属触媒の合成方法を提供することができる。

【００４４】

また、本発明のメタロセン化合物は、非架橋の触媒構造を維持しながら分子量の大きさを高めるための置換基の位置を変更して、３０万以上の高い分子量を有するオレフィン系重合体、好ましくは、ポリエチレンを提供することができる。

【００４５】

さらに、本発明のメタロセン化合物は、一般的な担体を含まなくても優れた活性を示すことができ、ポリオレフィン重合時、オレフィン系高分子の微細構造を簡単に制御することができる。つまり、本発明は、担体なしに前駆体自体の特性だけでも優れた効果を示すことができる。したがって、本発明のメタロセン化合物は、非担持および不均一系触媒であってもよい。

【００４６】

このような本発明の一実施形態によれば、前記化学式１のメタロセン化合物において、前記化学式ａおよびｂは、Ｘ置換基と隣接する炭化水素を有する置換基が互いに連結されて５角または６角の芳香族環を形成してもよく、これによって、ベンゼン環にヒューズされた環を有する構造を形成する。したがって、前記化学式ａおよびｂは、インデンまたはナフタレン構造を含むことができる。また、前記化学式ａおよびｂにおいて、５角または６角の環状構造は、炭素数１～２０のアルキル基で置換もしくは非置換の窒素を含んでもよい。好ましくは、前記化学式ａおよびｂのＸはそれぞれ、炭素原子（Ｃ）であり、ベンゼン環にヒューズされた６角の芳香族環を有するナフタレン構造を含むことが好ましい。

【００４７】

さらに、前記化学式１のR_2～R_6はそれぞれ独立に、水素であり、R_9～R_{12}はそれぞれ独立に、水素、または炭素数４～１０の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基であってもよい。より好ましくは、前記化学式１のR_2～R_6はそれぞれ独立に、水素であり、R_9～R_{12}のうちの少なくとも１つはブチル基であり、残りの置換基は水素であってもよい。ただし、本発明がこれに限定されるものではない。

【００４８】

また、前記Ｍはチタニウム（Ｔｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、またはハフニウム（Ｈｆ）であってもよく、前記X_1およびX_2はそれぞれ独立に、ハロゲン、または炭素数１～２０のアルキル基であってもよいが、本発明がこれに限定されるものではない。

【００４９】

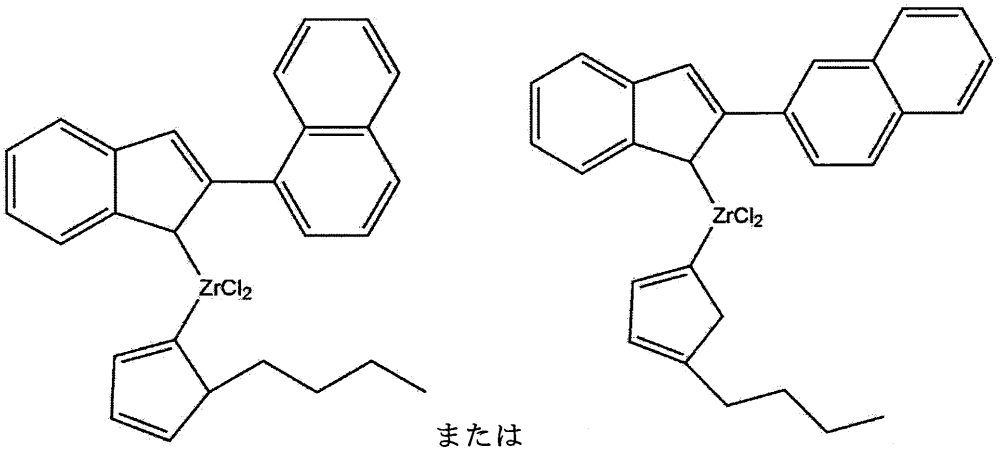
さらに、本発明のメタロセン化合物は、７～１５ｇ／ｍｏｌ・ｈｒの触媒活性を有することができる。

【００５０】

前記化学式１で示すメタロセン化合物の例としては、下記構造式の化合物の中から選択されたいずれか１つであってもよいが、これに限定されるものではない。

【００５１】

【化１２】



または

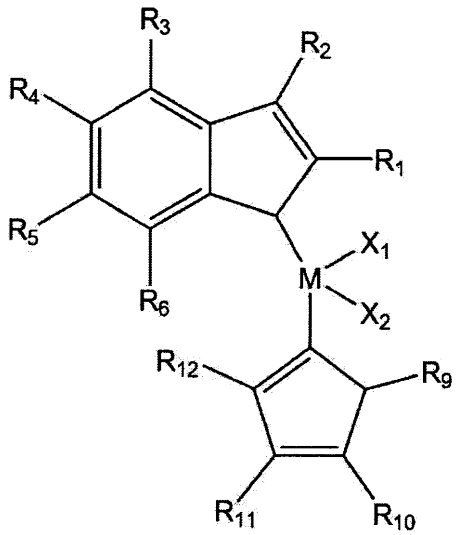
【００５２】

一方、本発明の他の側面によれば、下記化学式２で示す化合物と、下記化学式３で示す化合物とを反応させる段階を含む、下記化学式１で示すメタロセン化合物の製造方法が提供される。

【００５３】

【化１３】

［化学式１］



【００５４】

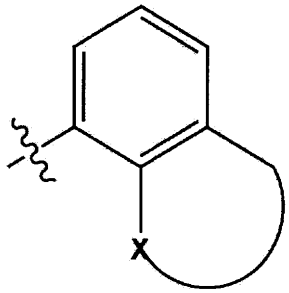
前記化学式１において、

R_1は下記化学式ａまたはｂで示すベンゼン環にヒューズされた５角または６角の芳香族環を含む構造を有し、

【００５５】

【化１４】

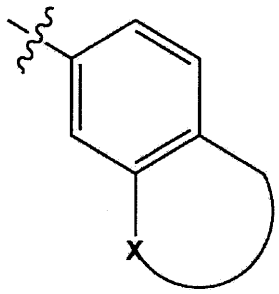
［化学式ａ］



【００５６】

【化１５】

［化学式ｂ］



【００５７】

前記化学式ａおよびｂの式中、ＸはＣ、Ｎ、Ｏ、またはＳであり；

R_2は水素であり、

R_3～R_6は互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、炭素数１～２０の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数１～２０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール、炭素数６～２０のアルキルアリール、または炭素数６～２０のアリールアルキルであり；

R_9～R_{12}は互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、炭素数４～２０の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数１～２０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール、炭素数６～２０のアルキルアリール、または炭素数６～２０のアリールアルキルであり；

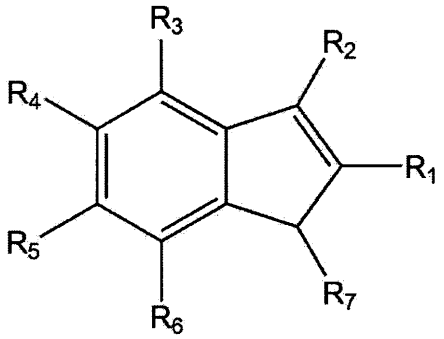
Ｍは４族遷移金属であり；および

X_1およびX_2は互いに同一または異なっていてもよく、それぞれ独立に、ハロゲン；炭素数１～２０のアルキル；炭素数２～２０のアルケニル；炭素数６～２０のアリール；炭素数７～２０のアルキルアリール；炭素数７～２０のアリールアルキル；炭素数１～２０のアルキルアミド；炭素数６～２０のアリールアミド；または炭素数１～２０のアルキリデンであり；

【００５８】

【化１６】

［化学式２］



【００５９】

前記化学式２において、

R_1は化学式１の定義と同じであり、

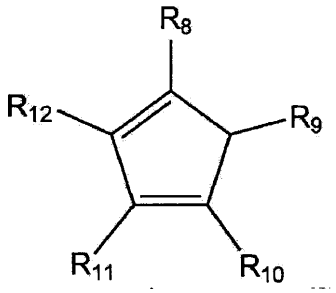
R_2およびR_7はそれぞれ独立に、水素であり、

R_3～R_6は互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、炭素数１～２０の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数１～２０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール、炭素数６～２０のアルキルアリール、または炭素数６～２０のアリールアルキルであり；

【００６０】

【化１７】

［化学式３］



【００６１】

前記化学式３において、

R_8～R_{12}は互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、炭素数４～２０の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、－MX_1X_2、炭素数１～２０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール、炭素数６～２０のアルキルアリール、または炭素数６～２０のアリールアルキルであり、この時、R_8～R_{12}のうちの少なくとも１つは－MX_1X_2で置換されており；

Mは４族遷移金属であり；および

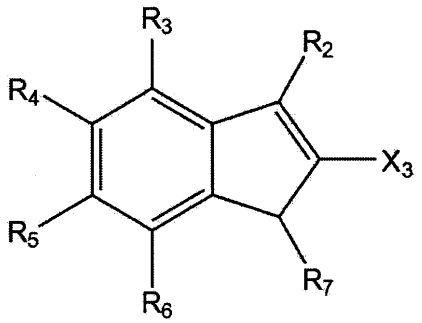
X_1およびX_2は互いに同一または異なっていてもよく、それぞれ独立に、ハロゲン；炭素数１～２０のアルキル；炭素数２～２０のアルケニル；炭素数６～２０のアリール；炭素数７～２０のアルキルアリール；炭素数７～２０のアリールアルキル；炭素数１～２０のアルキルアミド；炭素数６～２０のアリールアミド；または炭素数１～２０のアルキリデンである。

【００６２】

本発明の化学式２で示す化合物と、化学式３で示す化合物とを反応させる時、その反応は低温および溶媒下で行われるとよい。好ましくは、前記反応は、塩基の存在下、有機溶媒下で－８０℃～－２０℃の温度で撹拌して行われるとよい。本発明では、低温で反応を進行させることによって、反応の選択性を高めることができる。

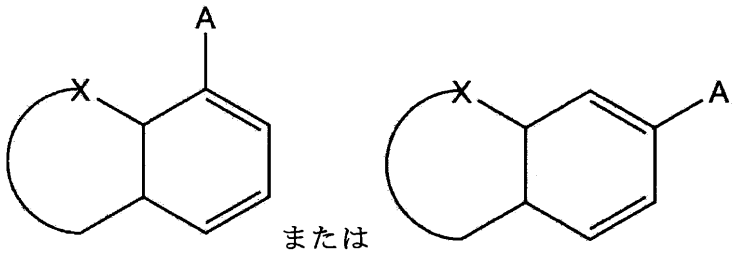
【００６３】
前記塩基は、ｎ－ＢｕＬｉなどがあるが、本発明がこれに限定されるものではない。前記化学式２の化合物と化学式３の化合物とは、１：１のモル比で反応させるとよい。
【００６４】
一方、前記化学式２で示す化合物は、有機溶媒下、下記化学式４のインデン系化合物と、下記化学式５の５角または６角の芳香族環を含む環状化合物とを触媒下で反応させて製造される。
【００６５】
【化１８】

［化学式４］



【００６６】
前記化学式４において、
R_2～R_7は互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素、炭素数１～２０の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数１～２０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール、炭素数６～２０のアルキルアリール、または炭素数６～２０のアリールアルキルであり；
X_3はハロゲンであり；
【００６７】
【化１９】

［化学式５］



【００６８】
式中、
ＸはＣ、Ｎ、Ｏ、またはＳであり；
Ａは－Ｂ（ＯＨ）$_2$、またはグリニャール試薬である。
【００６９】
前記化学式４の化合物において、X_3は臭素原子であってもよく、R_2～R_7はそれぞれ水素であってもよいが、本発明がこれに限定されない。このような化学式４のハロゲン置換された化合物は、インデン系化合物からＮＢＳとｐ－トルエンスルホン酸などを用いた反応を通して製造され、その方法は有機合成分野でよく知られた方法で進行できる。
【００７０】
前記化学式５の環状化合物は、ベンゼン環にヒューズされた５角または６角の芳香族環を含むものを意味する。

【００７１】
前記化学式５のＡにおいて、グリニャール試薬（Ｇｒｉｇｎａｒｄ　ｒｅａｇｅｎｔ）は「－ＭｇＣｌまたは－ＭｇＢｒ」を含んでもよい。
【００７２】
さらに、前記化学式５の化合物は、ルイス酸として用いられ、化学式４の化合物１モル対比、１：１～２のモル比で使用できる。
【００７３】
また、前記化学式２の化合物を製造する反応は、パラジウムまたはニッケル系金属触媒下で進行させるとよい。例えば、前記化学式５のＡが「－Ｂ（ＯＨ）$_2$」の場合、パラジウム触媒下で反応が進行できる。さらに、前記化学式５のＡがグリニャール試薬の場合は、パラジウムの代わりにニッケル系触媒を用いるカップリング反応を通して化学式２の化合物を得ることができる。
【００７４】
また、本発明において、メタロセン化合物を製造する時に使用される溶媒は、トルエン、ベンゼンなどの芳香族溶媒、ＴＨＦ、ＤＭＳＯなどの溶媒を単独または混合使用が可能である。
【００７５】
前記メタロセン化合物の製造方法において、各反応の撹拌方法とその時間は特に限定されない。また、メタロセン化合物を得るために使用される精製方法は、有機合成方法で用いられる一般的な方法が使用できる。
【００７６】
一方、本発明の他の実施形態によれば、上述したメタロセン化合物を含む触媒組成物の存在下、オレフィン系単量体を重合する段階を含む、オレフィン系重合体の製造方法が提供される。
【００７７】
前記化学式１で示すメタロセン化合物は、単独または助触媒と共に触媒組成物としてポリオレフィン重合体を製造するのに使用すればよいし、特に高分子量のポリオレフィンを高活性で生産することができる。例えば、前記化学式１で示すメタロセン化合物を含む触媒組成物とオレフィン系単量体とを接触させて重合工程を行うと、共単量体との重合性が大きく向上して、高い分子量を有するオレフィン系重合体を製造することができる。
【００７８】
前記オレフィン系単量体は、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－デセン、１－ウンデセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、および１－アイトセンからなる群より選択される１種以上であってもよい。
【００７９】
したがって、本発明のオレフィン系重合体は、エチレンとアルファオレフィン系共単量体との重合したエチレン／アルファオレフィン共重合体を含むことができる。
【００８０】
前記アルファオレフィン系共単量体としては、炭素数４以上のアルファオレフィンが使用できる。例えば、炭素数４以上のアルファオレフィンとしては、上述のような、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、１－オクタデセンなどがあるが、これらにのみ限定されるものではない。これらのうち、炭素数４～１０のアルファオレフィンが好ましく、１種または複数種類のアルファオレフィンが共に共単量体として使用されてもよい。
【００８１】
また、本発明において、前記重合反応は、１つの連続式スラリー重合反応器、ループスラリー反応器、気相反応器、または溶液反応器を用いて、１つのオレフィン単量体でホモ重合したり、または２種以上の単量体で共重合して進行させるとよい。

【００８２】
前記オレフィン系単量体の重合は、約２５～約５００℃の温度、および約１～約１００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}で約１～約２４時間反応させて行うとよい。具体的には、前記オレフィン系単量体の重合は、約２５～約５００℃、好ましくは約２５～約２００℃、より好ましくは約５０～約１００℃の温度で行うとよい。また、反応圧力は、約１～約１００ｋｇｆ／ｃｍ^2、好ましくは約１～約５０ｋｇｆ／ｃｍ^2、より好ましくは約５～約４０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}で行うとよい。
【００８３】
さらに、本発明は、必要に応じて、触媒組成物に助触媒をさらに含んでもよく、その種類が特に限定されない。
【００８４】
好ましくは、前記触媒組成物は、下記化学式６、化学式７、または化学式８で示す化合物からなる群より選択された１種以上の助触媒をさらに含んでもよい。
【００８５】
【化２０】

［化学式６］
$-[Al(R_{13})-O]_n-$

【００８６】
前記化学式６において、
R_{13}は互いに同一または異なっていてもよく、それぞれ独立に、ハロゲン；炭素数１～２０の炭化水素；またはハロゲンで置換された炭素数１～２０の炭化水素であり；
ｎは２以上の整数であり；
【００８７】
【化２１】

［化学式７］
$J(R_{13})_3$

【００８８】
前記化学式７において、
R_{13}は前記化学式８で定義されたのと同じであり；
Ｊはアルミニウムまたはボロンであり；
【００８９】
【化２２】

［化学式８］
$[E-H]^+[ZA'_4]^-$または$[E]^+[ZA'_4]^-$

【００９０】
前記化学式８において、
Ｅは中性または陽イオン性ルイス酸であり；
Ｈは水素原子であり；
Ｚは１３族元素であり；
Ａ’は互いに同一または異なっていてもよく、それぞれ独立に、１以上の水素原子が、ハロゲン、炭素数１～２０の炭化水素、アルコキシまたはフェノキシで置換もしくは非置換の炭素数６～２０のアリール基、または炭素数１～２０のアルキル基である。
【００９１】
前記化学式６で示す化合物の例としては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、ブチルアルミノキサンなどがあり、より好ましい化合物は、メチルアルミノキサンである。

【００９２】
前記化学式７で示す化合物の例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、ジメチルクロロアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ－ｓ－ブチルアルミニウム、トリシクロペンチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリイソペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、エチルジメチルアルミニウム、メチルジエチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリ－ｐ－トリルアルミニウム、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジメチルアルミニウムエトキシド、トリメチルボロン、トリエチルボロン、トリイソブチルボロン、トリプロピルボロン、トリブチルボロンなどが含まれ、より好ましい化合物は、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムの中から選択される。
【００９３】
前記化学式８で示す化合物の例としては、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボロン、トリブチルアンモニウムテトラフェニルボロン、トリメチルアンモニウムテトラフェニルボロン、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボロン、トリメチルアンモニウムテトラ（ｐ－トリル）ボロン、トリメチルアンモニウムテトラ（ｏ，ｐ－ジメチルフェニル）ボロン、トリブチルアンモニウムテトラ（ｐ－トリフルオロメチルフェニル）ボロン、トリメチルアンモニウムテトラ（ｐ－トリフルオロメチルフェニル）ボロン、トリブチルアンモニウムテトラペンタフルオロフェニルボロン、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリニウムテトラフェニルボロン、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリニウムテトラペンタフルオロフェニルボロン、ジエチルアンモニウムテトラペンタフルオロフェニルボロン、トリフェニルホスホニウムテトラフェニルボロン、トリメチルホスホニウムテトラフェニルボロン、トリエチルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリブチルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリメチルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリメチルアンモニウムテトラ（ｐ－トリル）アルミニウム、トリプロピルアンモニウムテトラ（ｐ－トリル）アルミニウム、トリエチルアンモニウムテトラ（ｏ，ｐ－ジメチルフェニル）アルミニウム、トリブチルアンモニウムテトラ（ｐ－トリフルオロメチルフェニル）アルミニウム、トリメチルアンモニウムテトラ（ｐ－トリフルオロメチルフェニル）アルミニウム、トリブチルアンモニウムテトラペンタフルオロフェニルアルミニウム、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリニウムテトラフェニルアルミニウム、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリニウムテトラペンタフルオロフェニルアルミニウム、ジエチルアンモニウムテトラペンタテトラフェニルアルミニウム、トリフェニルホスホニウムテトラフェニルアルミニウム、トリメチルホスホニウムテトラフェニルアルミニウム、トリプロピルアンモニウムテトラ（ｐ－トリル）ボロン、トリエチルアンモニウムテトラ（ｏ，ｐ－ジメチルフェニル）ボロン、トリブチルアンモニウムテトラ（ｐ－トリフルオロメチルフェニル）ボロン、トリフェニルカルボニウムテトラ（ｐ－トリフルオロメチルフェニル）ボロン、トリフェニルカルボニウムテトラペンタフルオロフェニルボロンなどがある。
【００９４】
好ましくは、助触媒は、アルモキサンが用いられ、より好ましくは、アルキルアルモキサンのメチルアルモキサン（ＭＡＯ）である。
【００９５】
また、本発明において、前記メタロセン化合物と助触媒化合物とのモル比は特に限定されないが、１：１０～１０：１であってもよい。
【００９６】
さらに、前記触媒組成物は、反応溶媒を追加的に含んでもよく、前記反応溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、またはヘプタンなどのような炭化水素系溶媒；ベンゼンまたはトルエンなどのような芳香族系溶媒などが挙げられるが、これらにのみ限定されるものではない。
【００９７】

以上のような方法で製造されるオレフィン系重合体は、高い分子量を有することができるが、好ましくは、３０万以上の重量平均分子量を有することができる。また、本発明の一実施形態によれば、前記オレフィン系重合体の場合、エチレン単量体対比、アルファオレフィンのモル％（ｂｒａｎｃｈ）が４～８モル％であってもよい。

【００９８】

以下、発明の具体的な実施例を通して、発明の作用および効果をより詳細に述べる。ただし、このような実施例は発明の例として提示されたに過ぎず、これによって発明の権利範囲が定められるのではない。

【００９９】

＜実施例＞

下記の実施例に使用された有機試薬および溶媒は、特別な言及がなければ、アルドリッチ（Ａｌｄｒｉｃｈ）社から購入して標準方法で精製して使用した。合成の全ての段階において、空気と水分の接触を遮断して実験の再現性を高めた。

【０１００】

＜実施例１＞

（１）ブロモヒドリンの合成

５００ｍＬのフラスコに、３５ｍＬ（３００ｍｍｏｌ）のインデン（ｉｎｄｅｎｅ）を入れて、１５０ｍＬのＤＭＳＯと１５ｍＬの水で希釈した。この溶液を０℃まで冷却させた後、これに５３ｇ（３００ｍｍｏｌ、１ｅｑｕｉｖ．）のＮ－ブロモスクシンイミド（Ｎ－ｂｒｏｍｏｓｕｃｃｉｎｅｉｍｉｄｅ）を１０分かけてゆっくり入れた。２時間後、反応物は８００ｍＬの冷水に注ぎ込んで生成される結晶をろ過しながら十分な量の水で洗って、約８０％の収率で白色結晶形態のブロモヒドリン（ｂｒｏｍｏｈｙｄｒｉｎ）を得た。

【０１０１】

^{1}Ｈ ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ３．２４（１Ｈ，ｍ），３．６０（１Ｈ，ｍ），４．３０（１Ｈ，ｍ），５．３３（１Ｈ，ｍ），７．２３－７．３２（３Ｈ，ｍ），７．４４（１Ｈ，ｍ）。

【０１０２】

（２）２－ブロモインデン（２－ｂｒｏｍｏｉｎｄｅｎｅ）の合成

前記反応で得られたブロモヒドリン化合物中の２５ｇを取って、３００ｍＬのトルエンに溶かした後、５００ｍｇのｐ－トルエンスルホン酸（ｐ－ｔｏｌｕｅｎｅ ｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｃｉｄ）を入れて、９０℃まで昇温させて２０時間以上撹拌した。反応物を常温まで冷やした後、十分な量の水で洗ってから、$MgSO_4$で水分を除去し、ろ過および減圧乾燥して、褐色濃縮物を得た。これを１００ｍＬ程度のヘキサンに溶かし、シリカパッド（ｓｉｌｉｃａ ｐａｄ）を通してヘキサンを溶離剤（ｅｌｕｅｎｔ）でろ過して、黄色い粘性のないオイル（２－ブロモインデン（２－ｂｒｏｍｏｉｎｄｅｎｅ））を６０～７０％の収率で得た。

【０１０３】

^{1}Ｈ ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ３．６１（３Ｈ，ｓ），６．９５（１Ｈ，ｓ），７．１８－７．２０（３Ｈ，ｍ），７．２７－７．３２（１Ｈ，ｍ），７．３９（１Ｈ，ｍ）。

【０１０４】

（３）１－（１Ｈ－インデン－２－イル）ナフタレン（１－（１Ｈ－ｉｎｄｅｎｅ－２－ｙｌ）ｎａｐｈｔｈａｌｅｎｅ）の合成

最後に、１００ｍＬのシュレンクフラスコ（ｓｃｈｌｅｎｋ ｆｌａｓｋ）に、２．７ｇ（１３．８ｍｍｏｌ）に２－ブロモインデン（２－ｂｒｏｍｏｉｎｄｅｎｅ）を入れて、６０ｍＬのＤＭＥ（ｄｉｍｅｔｈｙｌ ｅｔｈｅｒ）と２０ｍＬの水との混合液に溶かした。これに３．４ｇ（１８ｍｍｏｌ）の１－ナフタレンボロン酸（１－ｎａｐｈｔｈａｌｅｎｅ ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ）、２．８ｇ（２１ｍｍｏｌ）のK_2CO_3を入れて、アルゴンガスを１０分間バブリングして、溶媒中の酸素を除去した。以降、アルゴン下

、加熱を始めて温度が９０℃に達すると、８００ｍｇ（０．７ｍｍｏｌ、５ｍｏｌ％）のパラジウム（Ｏ）テトラキス（トリフェニルホスフィン）（Ｐａｌｌａｄｉｕｍ（Ｏ）ｔｅｔｒａｋｉｓ（ｔｒｉｐｈｅｎｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）（Ｐｄ／Ｃ）を入れて、６時間撹拌した。以降、反応混合物は常温まで冷やし、２００ｍＬの水に注ぎ込んで生成される褐色沈殿をろ過し、５０ｍＬ程度のエーテル（ｅｔｈｅｒ）で洗ってから、乾燥して、２．４ｇ（６７％）の白色固体を得た。

【０１０５】

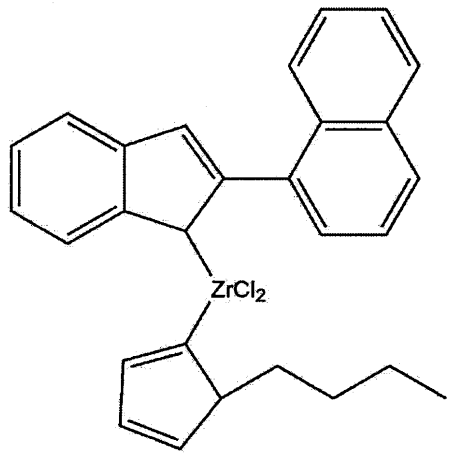
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ３．９５（２Ｈ，ｓ），７．２０－７．３９（７Ｈ，ｓ），７．８２－７．８７（４Ｈ，ｍ），８．００（１Ｈ，ｓ）。

【０１０６】

（４）下記構造式で示す化学式１の化合物（Ａ－１）の合成

【０１０７】

【化２３】



【０１０８】

２５０ｍＬのシュレンクフラスコに、１．５０ｇ（６．２ｍｍｏｌ）の１－（１Ｈ－インデン－２－イル）ナフタレン（１－（１Ｈ－ｉｎｄｅｎｅ－２－ｙｌ）ｎａｐｈｔｈａｌｅｎｅ）を入れて、４０ｍＬのトルエンと２０ｍＬのＴＨＦに溶かした。この溶液を０℃に冷却した後、３ｍＬ（７．５ｍｍｏｌ）の２．５Ｍ　ｎＢｕＬｉ溶液を加えた。この反応混合物は常温で１日間撹拌した後、－７８℃で（２－ブチルシクロペンター２，４－ジエニル）ジルコニウム（ＩＶ）クロライド（２－ｂｕｔｙｌｃｙｃｌｏｐｅｎｔａ－２，４－ｄｉｅｎｙｌ）ｚｉｒｃｏｎｉｕｍ（ＩＶ）ｃｈｌｏｒｉｄｅ）の保存溶液（ｓｔｏｃｋ　ｓｏｌｕｔｉｏｎ）１１．６ｇ（６．２ｍｍｏｌ）をゆっくり加えた。反応物は常温で１日間撹拌した後、減圧下で溶媒を最初の１／１０の体積になるまで蒸留後、１００ｍＬのヘキサンを加えた。この時生成される沈殿をろ過を通して分離して、２．２ｇの黄色粉末を得た。

【０１０９】

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ０．８０（３Ｈ，ｔ），１．２３（２Ｈ，ｍ），１．３５（２Ｈ，ｍ），２．４２（２Ｈ，ｔ），５．８０（１．５Ｈ，ｔ），５．９３（１．５Ｈ，ｔ），７．０５（２Ｈ，ｍ），７．２９（２Ｈ，ｍ），７．４９（２Ｈ，ｍ），７．６６（２Ｈ，ｍ），７．８５（２Ｈ，ｍ），８．１７（１Ｈ，ｓ）。

【０１１０】

＜実施例２＞

（１）ブロモヒドリンの合成

５００ｍＬのフラスコに、３５ｍＬ（３００ｍｍｏｌ）のインデン（ｉｎｄｅｎｅ）を入れて、１５０ｍＬのＤＭＳＯと１５ｍＬの水で希釈した。この溶液を０℃まで冷却させた後、これに５３ｇ（３００ｍｍｏｌ、１ｅｑｕｉｖ．）のＮ－ブロモスクシンイミド（Ｎ－ｂｒｏｍｏｓｕｃｃｉｎｅｉｍｉｄｅ）を１０分かけてゆっくり入れた。２時間後、

反応物は８００ｍＬの冷水に注ぎ込んで生成される結晶をろ過しながら十分な量の水で洗って、約８０％の収率で白色結晶形態のブロモヒドリン（ｂｒｏｍｏｈｙｄｒｉｎ）を得た。

【０１１１】

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ３．２４（１Ｈ，ｍ），３．６０（１Ｈ，ｍ），４．３０（１Ｈ，ｍ），５．３３（１Ｈ，ｍ），７．２３－７．３２（３Ｈ，ｍ），７．４４（１Ｈ，ｍ）。

【０１１２】

（２）２－ブロモインデン（２－ｂｒｏｍｏｉｎｄｅｎｅ）の合成

前記反応で得られたブロモヒドリン化合物中の２５ｇを取って、３００ｍＬのトルエンに溶かした後、５００ｍｇのｐ－トルエンスルホン酸（ｐ－ｔｏｌｕｅｎｅ　ｓｕｌｆｏｎｉｃ　ａｃｉｄ）を入れて、９０℃まで昇温させて２０時間以上撹拌した。反応物を常温まで冷やした後、十分な量の水で洗ってから、ＭｇＳＯ$_{4}$で水分を除去し、ろ過および減圧乾燥して、褐色濃縮物を得た。これを１００ｍＬ程度のヘキサンに溶かし、シリカパッド（ｓｉｌｉｃａ　ｐａｄ）を通してヘキサンを溶離剤（ｅｌｕｅｎｔ）でろ過して、黄色い粘性のないオイル（２－ブロモインデン（２－ｂｒｏｍｏｉｎｄｅｎｅ））を６０～７０％の収率で得た。

【０１１３】

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ３．６１（３Ｈ，ｓ），６．９５（１Ｈ，ｓ），７．１８－７．２０（３Ｈ，ｍ），７．２７－７．３２（１Ｈ，ｍ），７．３９（１Ｈ，ｍ）。

【０１１４】

（３）２－（１Ｈ－インデン－２－イル）ナフタレン（２－（１Ｈ－ｉｎｄｅｎｅ－２－ｙｌ）ｎａｐｈｔｈａｌｅｎｅ）の合成

最後に、１００ｍＬのシュレンクフラスコ（ｓｃｈｌｅｎｋ　ｆｌａｓｋ）に、２．７ｇ（１３．８ｍｍｏｌ）に２－ブロモインデン（２－ｂｒｏｍｏｉｎｄｅｎｅ）を入れて、６０ｍＬのＤＭＥ（ｄｉｍｅｔｈｙｌ　ｅｔｈｅｒ）と２０ｍＬの水との混合液に溶かした。これに３．４ｇ（１８ｍｍｏｌ）の２－ナフタレンボロン酸（２－ｎａｐｈｔｈａｌｅｎｅ　ｂｏｒｏｎｉｃ　ａｃｉｄ）、２．８ｇ（２１ｍｍｍｏｌ）のＫ$_{2}$ＣＯ$_{3}$を入れて、アルゴンガスを１０分間バブリングして、溶媒中の酸素を除去した。以降、アルゴン下、加熱を始めて温度が９０℃に達すると、８００ｍｇ（０．７ｍｍｏｌ、５ｍｏｌ％）のパラジウム（Ｏ）テトラキス（トリフェニルホスフィン）（Ｐａｌｌａｄｉｕｍ（Ｏ）ｔｅｔｒａｋｉｓ（ｔｒｉｐｈｅｎｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）（Ｐｄ／Ｃ）を入れて、６時間撹拌した。以降、反応混合物は常温まで冷やし、２００ｍＬの水に注ぎ込んで生成される褐色沈殿をろ過し、５０ｍＬ程度のエーテル（ｅｔｈｅｒ）で洗ってから、乾燥して、２．４ｇ（６７％）の白色固体を得た。

【０１１５】

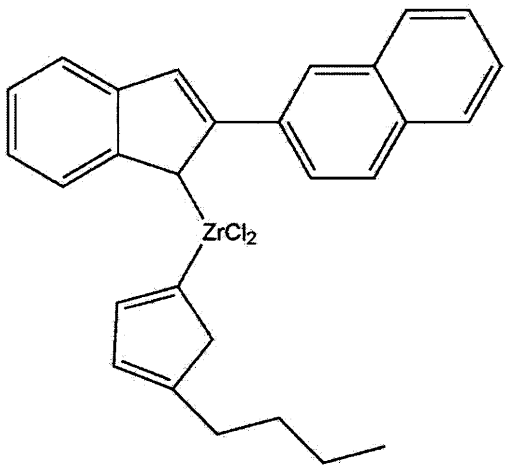
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ３．９６（２Ｈ，ｓ），７．２３（１Ｈ，ｍ），７．３１（１Ｈ，ｍ），７．４８－７．５４（４Ｈ，ｍ），７．６９－７．７４（１Ｈ，ｍ），７．７６－７．８３（４Ｈ，ｍ），８．０１（１Ｈ，ｓ）。

【０１１６】

（４）下記構造式で示す化学式１の化合物（Ａ－２）の合成

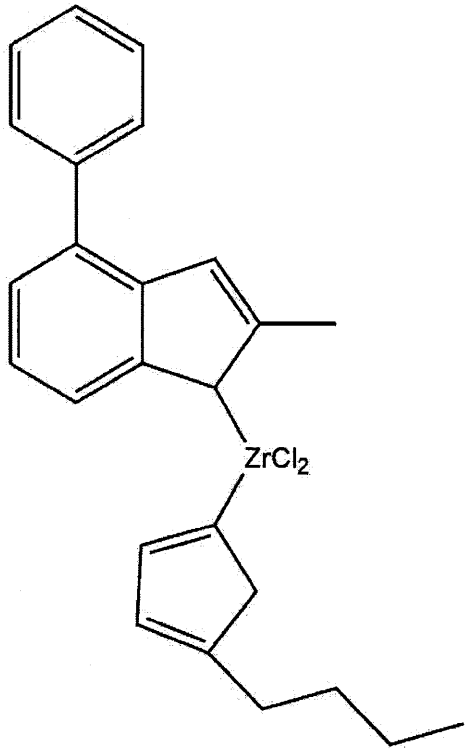
【０１１７】

【化２４】



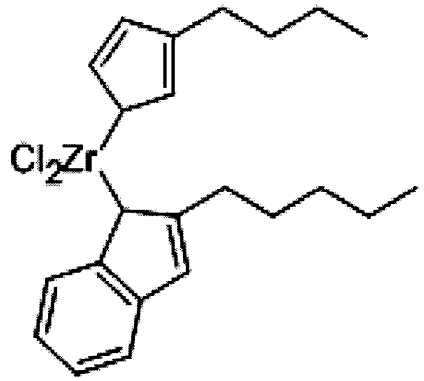
【０１１８】
２５０ｍＬのシュレンクフラスコに、１．５０ｇ（６．２ｍｍｏｌ）の２－（１Ｈ－インデン－２－イル）ナフタレン（２－（１Ｈ－ｉｎｄｅｎｅ－２－ｙｌ）ｎａｐｈｔｈａｌｅｎｅ）を入れて、４０ｍＬのトルエンと２０ｍＬのＴＨＦに溶かした。この溶液を０℃に冷却した後、３ｍＬ（７．５ｍｍｏｌ）の２．５Ｍ　ｎＢｕＬｉ溶液を加えた。この反応混合物は常温で１日間撹拌した後、－７８℃で（３－ブチルシクロペンター２，４－ジエニル）ジルコニウム（ＩＶ）クロライド（３－ｂｕｔｙｌｃｙｃｌｏｐｅｎｔａ－２，４－ｄｉｅｎｙｌ）ｚｉｒｃｏｎｉｕｍ（ＩＶ）ｃｈｌｏｒｉｄｅ）の保存溶液（ｓｔｏｃｋ　ｓｏｌｕｔｉｏｎ）１１．６ｇ（６．２ｍｍｏｌ）をゆっくり加えた。反応物は常温で１日間撹拌した後、減圧下で溶媒を最初の１／１０の体積になるまで蒸留後、１００ｍＬのヘキサンを加えた。この時生成される沈殿をろ過を通して分離して、２．２ｇの黄色粉末を得た。
【０１１９】
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ０．７８－０．８２（３Ｈ，ｍ），１．１７－１．１９（２Ｈ，ｍ），１．３３－１．３６（２Ｈ，ｍ），２．４０－２．４４（２Ｈ，ｍ），５．８０（１．５Ｈ，ｓ），５．９２（１．５Ｈ，ｓ），７．０４（１Ｈ，ｍ），７．２９（２Ｈ，ｍ），７．５３（２Ｈ，ｍ），７．６２（２Ｈ，ｍ），７．８７－７．９３（４Ｈ，ｍ），８．１７（１Ｈ，ｓ）。
【０１２０】
＜比較例１＞
【０１２１】

【化２５】



【０１２２】
２５０ｍＬのシュレンクフラスコに、３．１ｇ（１５．０ｍｍｏｌ）の２－メチル－７－フェニル－１Ｈ－インデン（２－ｍｅｔｈｙｌ－７－フェニル－１Ｈ－ｉｎｄｅｎｅ）を入れて、４０ｍＬのトルエンと２０ｍＬのＴＨＦに溶かした。この溶液を０℃に冷却した後、６ｍＬ（１５ｍｍｏｌ）の２．５Ｍ　ｎＢｕＬｉ溶液を加えた。この反応混合物は常温で１日間撹拌した後、－７８℃で（３－ブチルシクロペンター２，４－ジエニル）ジルコニウム（ＩＶ）クロライド（３－ｂｕｔｙｌｃｙｃｌｏｐｅｎｔａ－２，４－ｄｉｅｎｙｌ）ｚｉｒｃｏｎｉｕｍ（ＩＶ）ｃｈｌｏｒｉｄｅ）の保存溶液（ｓｔｏｃｋ　ｓｏｌｕｔｉｏｎ）３７ｇ（１５ｍｍｏｌ）をゆっくり加えた。反応物は常温で１日間撹拌した後、減圧下で溶媒を最初の１／１０の体積になるまで蒸留後、１００ｍＬのヘキサンを加えた。この時生成される沈殿をろ過を通して分離して、２．２ｇの黄色粉末を得た。
【０１２３】
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ０．８５（３Ｈ，ｍ），１．２３（２Ｈ，ｍ），１．３７（２Ｈ，ｍ），２．４４（３Ｈ，ｓ），２．４９（２Ｈ，ｍ），５．５９（０．５Ｈ，ｓ），５．７２（０．５Ｈ，ｓ），５．７８（０．５Ｈ，ｓ），５．８９（０．５Ｈ，ｓ），６．５４（１Ｈ，ｄ），７．１１（１Ｈ，ｍ），７．２６－７．２９（２Ｈ，ｍ），７．４２－７．５２（４Ｈ，ｍ），７．７４（１Ｈ，ｍ）。
【０１２４】
＜比較例２＞
【０１２５】

【化２６】



【０１２６】

２５０ｍＬのシュレンクフラスコに、１．８６ｇ（１０．０ｍｍｏｌ）の２－ペンチル－１Ｈ－インデン（２－ｐｅｎｔｙｌ－１Ｈ－ｉｎｄｅｎｅ）を入れて、５０ｍＬのＴＨＦに溶かした。この溶液を０℃に冷却した後、４．４ｍＬ（１１ｍｍｏｌ）の２．５ＭｎＢｕＬｉ溶液を加えた。この反応混合物は常温で１日間撹拌した後、－７８℃で（３－ブチルシクロペンター２，４－ジエニル）ジルコニウム（ＩＶ）クロライド（３－ｂｕｔｙｌｃｙｃｌｏｐｅｎｔａ－２，４－ｄｉｅｎｙｌ）ｚｉｒｃｏｎｉｕｍ（ＩＶ）ｃｈｌｏｒｉｄｅ）の保存溶液（ｓｔｏｃｋ　ｓｏｌｕｔｉｏｎ）２４ｇ（１０ｍｍｏｌ）をゆっくり加えた。反応物は常温で１日間撹拌した後、減圧下で溶媒を最初の１／１０の体積になるまで蒸留後、１００ｍＬのヘキサンを加えた。この時生成される沈殿をろ過を通して分離して、１．８ｇの黄色粉末を得た。

【０１２７】

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ０．８７（６Ｈ，ｓ），１．２４－１．３６（６Ｈ，ｍ），１．４１（２Ｈ，ｍ），１．５４（２Ｈ，ｍ），２．４９（２Ｈ，ｍ），２．６６（２Ｈ，ｍ），２．７７（２Ｈ，ｍ），５．６２（１Ｈ，ｓ），５．８５（１Ｈ，ｓ），６．３４（１Ｈ，ｓ），６．４３（１Ｈ，ｓ），６．７２（２Ｈ，ｓ），７．２２（２Ｈ，ｍ），７．６５（２Ｈ，ｍ）。

【０１２８】

＜実施例３および比較例３～４＞

共重合体の製造

アルゴン下、触媒（２０μｍｏｌ）をフラスコに入れて、２０ｍＬのトルエンを入れて撹拌して、１ｍＭの触媒溶液を作った。この時、触媒は前記実施例１～２および比較例１～２の触媒をそれぞれ使用した。

【０１２９】

以降、１００ｍＬ容量のアンドリューボトル（Ａｎｄｒｅｗ　ｂｏｔｔｌｅ）を２つ準備してインペラ部分（ｉｍｐｅｌｌｅｒ　ｐａｒｔ）と組立てた後、グローブボックス内で内部をアルゴンに置換した。グローブボックス処理が終わり、少量のＴＭＡが施されているアンドリューボトルの内部に、それぞれ７０ｍＬのトルエンを入れて、１０ｍＬのＭＡＯ（１０ｗｔ％トルエン）溶液を注入した。１ｍＭの触媒溶液（トルエン）５ｍＬ（５μｍｏｌ）を反応器に注入した。それぞれを９０℃に加熱されたオイル槽（ｏｉｌ　ｂａｔｈ）に浸漬したまま、機械的撹拌機（ｍｅｃｈａｎｉｃａｌ　ｓｔｉｒｒｅｒ）にボトルの上部を固定させた後、２つのアンドリューボトルのうちの１つに共単量体として用いる１－ヘキセン（１－ｈｅｘｅｎｅ）を５ｍＬ注入した。ボトルの内部をエチレンガスで３回パージした後、エチレンバルブを開けて、機械的撹拌機を稼働させて、５００ｒｐｍで３０分間反応させた。反応中の容器内部のｖｏｒｔｅｘ　ｌｉｎｅを随時確認して、前記ラインがフラット（ｆｌａｔ）になった場合、早期に反応を終了した。反応後には、常温まで温度を下げた後、容器内部のガスを排出（ｖｅｎｔ）させた。そして、約４００ｍＬのエタノールに内容物を注ぎ込んで、１時間程度撹拌した後、ろ過を経て得られた高分

子を、６０℃にセットされた真空オーブンで２０時間乾燥させた。

【０１３０】

得られた高分子は質量を計算して、これから触媒の活性を算出し、１０ｍｇのサンプルを取って、ＧＰＣ分析を行って分子量と分布程度を確認した。その結果は次の表１の通りである。

【０１３１】

【表１】

	触媒	1-ヘキセン (mL)	Activity [a] (×10^6)	Mw [b] (g/mol)	PDI [b]	Branch (1-ヘキセン mol%)
実施例1	A-1	-	10.0	79,700	9.5	-
	A-1	5.0	13.7	38,700	10.3	5.3
実施例2	A-2	-	7.9	53,300	7.1	
	A-2	5.0	8.3	39,400	7.8	4.3
比較例3			5.7	87,500	5.0	
		5.0	5.2	30,400	7.1	3.1
比較例 4		-	2.1	71,000	5.3	
		5.0	3.6	44,500	5.6	3.3

conditions：触媒量(5μmol)、エチレン圧力(PE=50psig)、Al/Zr=3000、温度:90℃、反応時間:30min.

[a] g/mol・hr

[b] GPC

【０１３２】

前記表１を参照すれば、本発明の実施例１～２のメタロセン化合物は、比較例３～４の一般的なメタロセン化合物に比べて、触媒活性が高く、共単量体の反応性に優れ、分子量の高いポリオレフィンを簡単に製造することができた。

【０１３３】

特に、比較例４のように環状構造が導入されず、直鎖状のアルキル基を有する比較例２の触媒を用いた場合、触媒活性が非常に低く、分子量の高いポリオレフィンを効果的に製造することが困難であった。

【０１３４】

したがって、比較例３および比較例４は、分子量の高いポリオレフィンを製造するには生産性が低下する問題をもたらすことが分かった。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2015/005530

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 10/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F 4/6592; C08F 210/02; C07F 17/00; C08F 4/64; B01J 31/12; C08F 10/00; C08F 4/659

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) & Keywords: (metallocene; metallocene), (olefin, ethylene; olefin, ethylene), (indenyl; indenyl), (cyclopentadienyl; cyclopentadienyl)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2008-0104331 A (CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP.) 02 December 2008 See abstract, claim 6.	1-12
A	KR 10-2008-0057279 A (CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP.) 24 June 2008 See claim 1.	1-12
A	KR 10-2014-0049452 A (LG CHEM, LTD.) 25 April 2014 See claims 1, 4-6.	1-12
A	KR 10-2012-0075937 A (DAELIM INDUSTRIAL CO., LTD.) 09 July 2012 See claim 1.	1-12
A	US 6894131 B2 (MCCULLOUGH, Laughlin G. et al.) 17 May 2005 See column 9.	1-12
A	JP 2013-122013 A (JAPAN POLYPROPYLENE CO.) 20 June 2013 See claim 3.	1-12

☐ 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	Date of mailing of the international search report
10 AUGUST 2015 (10.08.2015)	**10 AUGUST 2015 (10.08.2015)**
Name and mailing address of the ISA/**KR** Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2015/005530

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2008-0104331 A	02/12/2008	AU 2007-220861 A1	07/09/2007
		CA 2641515 A1	07/09/2007
		CN 101389668 A	18/03/2009
		CN 101389668 B	30/11/2011
		EP 1989238 A1	12/11/2008
		JP 05639744 B2	10/12/2014
		JP 2009-527636 A	30/07/2009
		US 2007-0197374 A1	23/08/2007
		US 2010-0041842 A1	18/02/2010
		US 7619047 B2	17/11/2009
		US 7960487 B2	14/06/2011
		WO 2007-101053 A1	07/09/2007
KR 10-2008-0057279 A	24/06/2008	AU 2006-283495 A1	01/03/2007
		AU 2006-295292 A1	05/04/2007
		AU 2006-312025 A1	18/05/2007
		CA 2619836 A1	18/05/2007
		CA 2619836 C	09/07/2013
		CA 2619967 A1	01/03/2007
		CA 2619967 C	15/04/2014
		CA 2621475 A1	05/04/2007
		CA 2621475 C	21/01/2014
		CA 2824482 A1	05/04/2007
		CN 101258197 A	03/09/2008
		CN 101258197 B	06/06/2012
		CN 101283000 A	08/10/2008
		CN 101283000 B	27/06/2012
		CN 101300075 A	05/11/2008
		CN 101300075 B	23/03/2011
		CN 101300075 C	05/11/2008
		EP 1917281 A1	07/05/2008
		EP 1917281 B1	13/05/2015
		EP 1933980 A2	25/06/2008
		EP 1933980 B1	12/10/2011
		EP 1943307 A1	16/07/2008
		EP 2329882 A1	08/06/2011
		EP 2329882 B1	10/07/2013
		JP 05119160 B2	16/01/2013
		JP 2009-504901 A	05/02/2009
		JP 2009-508980 A	05/03/2009
		JP 2009-515008 A	09/04/2009
		KR 10-1343722 B1	23/12/2013
		KR 10-1382090 B1	11/04/2014
		KR 10-1409083 B1	17/06/2014
		KR 10-1487642 B1	29/01/2015
		US 2007-0043176 A1	22/02/2007
		US 2007-0043182 A1	22/02/2007
		US 2007-0060722 A1	15/03/2007
		US 2008-0004460 A1	03/01/2008

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2015/005530

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		US 2009-0198078 A1	06/08/2009
		US 7226886 B2	05/06/2007
		US 7312283 B2	25/12/2007
		US 7521572 B2	21/04/2009
		US 7625982 B2	01/12/2009
		US 7910763 B2	22/03/2011
		WO 2007-024773 A1	01/03/2007
		WO 2007-037836 A2	05/04/2007
		WO 2007-037836 A3	25/10/2007
		WO 2007-055978 A1	18/05/2007
KR 10-2014-0049452 A	25/04/2014	EP 2862865 A1	22/04/2015
		WO 2014-061921 A1	24/04/2014
KR 10-2012-0075937 A	09/07/2012	NONE	
US 6894131 B2	17/05/2005	AU 1999-57741 A1	14/03/2000
		AU 1999-57741 B2	23/01/2003
		AU 1999-57741 C	14/03/2000
		AU 756665 C	08/01/2004
		BR PI0411576 A	08/08/2006
		CA 2332045 A1	02/03/2000
		CA 2524850 A1	20/01/2005
		CA 2524850 C	22/09/2009
		CN 1805977 A	19/07/2006
		CN 1805977 C	02/01/2008
		EP 1112293 A1	04/07/2001
		EP 1112293 B1	21/12/2005
		EP 1633790 A1	15/03/2006
		EP 1633790 A4	18/07/2007
		EP 1640386 A2	29/03/2006
		EP 1640386 A3	12/04/2006
		JP 04234327 B2	04/03/2009
		JP 04523002 B2	11/08/2010
		JP 2002-523530 A	30/07/2002
		JP 2007-533786 A	22/11/2007
		JP 2007-533786 T	22/11/2007
		US 2002-0032287 A1	14/03/2002
		US 2003-0236364 A1	25/12/2003
		US 2005-0164875 A1	28/07/2005
		US 6632901 B2	14/10/2003
		US 7132382 B2	07/11/2006
		WO 00-11047 A1	02/03/2000
		WO 2005-005488 A1	20/01/2005
JP 2013-122013 A	20/06/2013	NONE	

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2015/005530

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 10/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08F 4/6592; C08F 210/02; C07F 17/00; C08F 4/64; B01J 31/12; C08F 10/00; C08F 4/659

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) & 키워드:(메탈로센; metallocene), (올레핀, 에틸렌; olefin, ethylene), (인데닐; indenyl), (사이클로펜타디에닐; cyclopentadienyl)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2008-0104331 A (CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP) 2008.12.02. 요약, 청구항 6 참조.	1-12
A	KR 10-2008-0057279 A CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP) 2008.06.24. 청구항 1 참조.	1-12
A	KR 10-2014-0049452 A (주식회사 엘지화학) 2014.04.25. 청구항 1, 4-6 참조.	1-12
A	KR 10-2012-0075937 A (대림산업 주식회사) 2012.07.09. 청구항 1 참조.	1-12
A	US 6894131 B2 (LAUGHLIN G. MCCULLOUGH 외 1명) 2005.05.17. 컬럼 9 참조.	1-12
A	JP 2013-122013 A (JAPAN POLYPROPYLENE CO.) 2013.06.20. 청구항 3 참조.	1-12

☐ 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

"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	국제조사보고서 발송일
2015년 08월 10일 (10.08.2015)	2015년 08월 10일 (10.08.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
김은희
전화번호 +82-42-481-5543

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/005530

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2008-0104331 A	2008/12/02	AU 2007-220861 A1	2007/09/07
		CA 2641515 A1	2007/09/07
		CN 101389668 A	2009/03/18
		CN 101389668 B	2011/11/30
		EP 1989238 A1	2008/11/12
		JP 05639744 B2	2014/12/10
		JP 2009-527636 A	2009/07/30
		US 2007-0197374 A1	2007/08/23
		US 2010-0041842 A1	2010/02/18
		US 7619047 B2	2009/11/17
		US 7960487 B2	2011/06/14
		WO 2007-101053 A1	2007/09/07
KR 10-2008-0057279 A	2008/06/24	AU 2006-283495 A1	2007/03/01
		AU 2006-295292 A1	2007/04/05
		AU 2006-312025 A1	2007/05/18
		CA 2619836 A1	2007/05/18
		CA 2619836 C	2013/07/09
		CA 2619967 A1	2007/03/01
		CA 2619967 C	2014/04/15
		CA 2621475 A1	2007/04/05
		CA 2621475 C	2014/01/21
		CA 2824482 A1	2007/04/05
		CN 101258197 A	2008/09/03
		CN 101258197 B	2012/06/06
		CN 101283000 A	2008/10/08
		CN 101283000 B	2012/06/27
		CN 101300075 A	2008/11/05
		CN 101300075 B	2011/03/23
		CN 101300075 C	2008/11/05
		EP 1917281 A1	2008/05/07
		EP 1917281 B1	2015/05/13
		EP 1933980 A2	2008/06/25
		EP 1933980 B1	2011/10/12
		EP 1943307 A1	2008/07/16
		EP 2329882 A1	2011/06/08
		EP 2329882 B1	2013/07/10
		JP 05119160 B2	2013/01/16
		JP 2009-504901 A	2009/02/05
		JP 2009-508980 A	2009/03/05
		JP 2009-515008 A	2009/04/09
		KR 10-1343722 B1	2013/12/23
		KR 10-1382090 B1	2014/04/11
		KR 10-1409083 B1	2014/06/17
		KR 10-1487642 B1	2015/01/29
		US 2007-0043176 A1	2007/02/22
		US 2007-0043182 A1	2007/02/22
		US 2007-0060722 A1	2007/03/15
		US 2008-0004460 A1	2008/01/03

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/005530

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 2009-0198078 A1	2009/08/06
		US 7226886 B2	2007/06/05
		US 7312283 B2	2007/12/25
		US 7521572 B2	2009/04/21
		US 7625982 B2	2009/12/01
		US 7910763 B2	2011/03/22
		WO 2007-024773 A1	2007/03/01
		WO 2007-037836 A2	2007/04/05
		WO 2007-037836 A3	2007/10/25
		WO 2007-055978 A1	2007/05/18
KR 10-2014-0049452 A	2014/04/25	EP 2862865 A1	2015/04/22
		WO 2014-061921 A1	2014/04/24
KR 10-2012-0075937 A	2012/07/09	없음	
US 6894131 B2	2005/05/17	AU 1999-57741 A1	2000/03/14
		AU 1999-57741 B2	2003/01/23
		AU 1999-57741 C	2000/03/14
		AU 756665 C	2004/01/08
		BR PI0411576 A	2006/08/08
		CA 2332045 A1	2000/03/02
		CA 2524850 A1	2005/01/20
		CA 2524850 C	2009/09/22
		CN 1805977 A	2006/07/19
		CN 1805977 C	2008/01/02
		EP 1112293 A1	2001/07/04
		EP 1112293 B1	2005/12/21
		EP 1633790 A1	2006/03/15
		EP 1633790 A4	2007/07/18
		EP 1640386 A2	2006/03/29
		EP 1640386 A3	2006/04/12
		JP 04234327 B2	2009/03/04
		JP 04523002 B2	2010/08/11
		JP 2002-523530 A	2002/07/30
		JP 2007-533786 A	2007/11/22
		JP 2007-533786 T	2007/11/22
		US 2002-0032287 A1	2002/03/14
		US 2003-0236364 A1	2003/12/25
		US 2005-0164875 A1	2005/07/28
		US 6632901 B2	2003/10/14
		US 7132382 B2	2006/11/07
		WO 00-11047 A1	2000/03/02
		WO 2005-005488 A1	2005/01/20
JP 2013-122013 A	2013/06/20	없음	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ

(72)発明者 キム、テーファン
大韓民国、テジョン、ユソンーグ、ムンジーロ、１８８、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者 イ、スンーミン
大韓民国、テジョン、ユソンーグ、ムンジーロ、１８８、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者 パク、ソンーホ
大韓民国、テジョン、ユソンーグ、ムンジーロ、１８８、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者 イ、キース
大韓民国、テジョン、ユソンーグ、ムンジーロ、１８８、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者 ホン、ポクーキ
大韓民国、テジョン、ユソンーグ、ムンジーロ、１８８、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者 イ、ヨンーホ
大韓民国、テジョン、ユソンーグ、ムンジーロ、１８８、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者 チョ、キョンーチン
大韓民国、テジョン、ユソンーグ、ムンジーロ、１８８、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者 ハン、チャンーワン
大韓民国、テジョン、ユソンーグ、ムンジーロ、１８８、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者 パク、チンーヨン
大韓民国、テジョン、ユソンーグ、ムンジーロ、１８８、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

Ｆターム(参考) 4H050 AA01 AA02 AA03 AB40 BA03 BB23
4J128 AA01 AB00 AC28 AD05 AD11 AD13 BA01A BA01B BB01A BB01B
BC15A BC25B EB02 EB09 EC02 FA02 GA01 GA06 GA16 GB01