

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구

국제사무국

(43) 국제공개일

2022년 5월 5일 (05.05.2022)



(10) 국제공개번호

WO 2022/092704 A1

(51) 국제특허분류:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2021/014812

(22) 국제출원일:

2021년 10월 21일 (21.10.2021)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2020-0143717 2020년 10월 30일 (30.10.2020) KR

10-2021-0140284 2021년 10월 20일 (20.10.2021) KR

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

(72) 발명자: 송지수 (SONG, Christine Jisoo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 윤지원 (YOON, Jiwon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최이영 (CHOI, Yi Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박성현 (PARK, Sunghyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: POLYETHYLENE

(54) 발명의 명칭: 폴리에틸렌

(57) Abstract: The present invention relates to polyethylene. More specifically, the present invention relates to polyethylene, which has excellent abrasion resistance so as to be suitable for fiber production.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리에틸렌에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 내마모강도가 우수하여 섬유 제조에 적합한 폴리에틸렌에 관한 것이다.



WO 2022/092704 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 폴리에틸렌

#### 기술분야

- [1] 관련 출원들과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2020년 10월 30일자 한국 특허 출원 제 10-2020-0143717호 및 2021년 10월 20일자 한국 특허 출원 제 10-2021-0140284호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 본 발명은 폴리에틸렌에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 내마모강도가 우수하여 섬유 제조에 적합한 폴리에틸렌에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [4] 올레핀 중합 촉매계는 지글러 나타 및 메탈로센 촉매계로 분류할 수 있으며, 이 두 가지의 고효성 촉매계는 각각의 특징에 맞게 발전되어 왔다. 지글러 나타 촉매는 50년대 발명된 이래 기존의 상업 프로세스에 널리 적용되어 왔으나, 활성점이 여러 개 혼재하는 다활성점 촉매(multisite catalyst)이기 때문에, 중합체의 분자량 분포가 넓은 것이 특징이며, 공단량체의 조성 분포가 균일하지 않아 원하는 물성 확보에 한계가 있다는 문제점이 있다.
- [5] 반면, 메탈로센 촉매는 전이금속 화합물이 주성분인 주촉매와 알루미늄이 주성분인 유기 금속 화합물인 조촉매의 조합으로 이루어지며, 이와 같은 촉매는 균일계 착체 촉매로 단일 활성점 촉매(single site catalyst)이며, 단일 활성점 특성에 따라 분자량 분포가 좁으며, 공단량체의 조성 분포가 균일한 고분자가 얻어지는 특성을 가지고 있다.
- [6] 한편, 부직포 재료로 사용하는 폴리프로필렌 수지의 경우 우수한 내화학성과 인장강도를 가져 기저귀, 생리대 등의 위생용품 표면 재료로 주로 사용되었으나, 호모 폴리프로필렌 수지는 일반적으로 저분자량 공중합체의 함량이 적고 자일렌 용해도가 낮아 부직포 제조 시 표면이 거친 단점이 있다.
- [7] 표면의 감촉을 개선하기 위하여 폴리프로필렌 수지에 폴리에틸렌 수지를 혼용하여 내부는 폴리프로필렌 수지를, 외부는 폴리에틸렌 수지를 활용하는 이성분 섬유를 제작하여 촉감 및 연성(softness)을 개선하여 부직포 재료로 사용하였다. 이외에도 부직포의 감촉과 연성 개선으로 사용자에게 편의를 제공하고자, 사용되는 방적사의 두께를 감소시키는 추세이다.
- [8] 이에, 상기 이성분 섬유(Bi-component fiber)에 사용되는 폴리에틸렌의 제조 시, 우수한 인장강도와 연성을 확보하기 위해 좁은 분자량 분포 및 분진 발생량이 저감된 폴리에틸렌의 개발이 더욱 요구된다.

#### 발명의 상세한 설명

#### 기술적 과제

- [9] 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 유사한 용융 지수(MI) 범위 내에서 분자량 분포가 좁고 결정화도가 낮아 분자의 엉킴 기여도(Effective Number of Physical Cross-link)가 증가하고, 연신 가공시 보풀 또는 분진의 발생 정도가 감소하여, 내마모강도가 향상된 폴리에틸렌을 제공하고자 한다.

[10]

### 과제 해결 수단

- [11] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은,  
 [12] 하기 1) 내지 4)의 조건을 만족하는 폴리에틸렌을 제공한다:  
 [13] 1) 190°C, 2.16kg의 하중 하에서 ASTM D1238에 따라 측정한 용융 지수(MI)가 0.5 내지 40 g/10min;  
 [14] 2) 분자량 분포(MWD)가 2.3 내지 2.6;  
 [15] 3) ASTM F2625에 따라 DSC(Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 측정한 결정화도(Crystallinity)가 63 내지 71%; 및  
 [16] 4) DMA(Dynamic mechanical analysis)를 이용하여 측정한 결정 완화 온도( $T_{cr}$ , Crystal Relaxation Temperature)가 42 내지 50°C.

### 발명의 효과

- [17] 본 발명에 따르면, 유사한 용융 지수(MI)를 갖는 종래의 폴리에틸렌에 비하여 분자량 분포가 좁고 결정화도가 낮아 분자의 엉킴 기여도(Effective Number of Physical Cross-link)가 증가하며, 이에 따라 내마모강도가 향상된 폴리에틸렌을 제공할 수 있다.  
 [18] 또한, 본 발명에 따른 폴리에틸렌은 연신 가공시 보풀 또는 분진의 발생 정도가 감소하며, 이에 의해서도 내마모강도가 향상될 수 있다.  
 [19] 이에 따라, 본 발명에 따른 폴리에틸렌을 이용하면 기저귀, 마스크, 각종 위생재, 의료용 섬유, 및 기타 일반 소비재와 같은 섬유 제품의 제조에 유용하게 적용할 수 있다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [20] 본 발명에서, 제 1, 제 2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.  
 [21] 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.  
 [22] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정

실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[23] 이하, 본 발명의 폴리에틸렌에 대해 상세히 설명한다.

[24]

[25] 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리에틸렌은, 하기 1) 내지 4)의 조건을 만족하는 것을 특징으로 한다: 1) 190°C, 2.16kg의 하중 하에서 ASTM D1238에 따라 측정된 용융 지수(MI)가 0.5 내지 40 g/10min; 2) 분자량 분포(MWD)가 2.3 내지 2.6; 3) ASTM F2625에 따라 DSC(Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 측정된 결정화도(Crystallinity)가 63 내지 71%; 및 4) DMA(Dynamic mechanical analysis)를 이용하여 측정된 결정 완화 온도( $T_{cr}$ , Crystal Relaxation Temperature)가 42 내지 50°C.

[26]

[27] 내부는 폴리프로필렌 수지를, 외부는 폴리에틸렌 수지를 이용하는 이성분 섬유(Bi-component fiber)에 사용되는 폴리에틸렌의 제조 시, 우수한 인장강도와 연성을 확보하기 위해 좁은 분자량 분포 및 분진 발생량이 저감된 폴리에틸렌의 개발이 요구된다.

[28] 한편 폴리에틸렌 섬유를 제조할 경우, 폴리에틸렌 내 저분자량 성분이 감소하면 고분자 사슬 엉킴(Polymer chain entanglement)이 더 효과적으로 일어나 내마모강도가 증가하는 경향을 보인다. 따라서, 저분자량 성분이 적고 대비 분자량 분포가 좁을수록 내마모강도가 더 우수하게 발현될 수 있다. 그러나, 저분자량 성분이 너무 적으면 섬유 방사시 가공성이 저하되어 단사 및 결사가 발생하고 섬유의 표면 균일도가 저하되는 문제가 있다.

[29] 폴리에틸렌의 결정 구조의 강도 및 균일성을 보여주는 결정 완화 온도가 낮을수록 취성(brittle)이 감소하여 섬유의 연신 공정에서 보풀 또는 분진 발생이 줄어들고 최종 섬유 제품의 내마모강도를 증가시킬 수 있다. 따라서, 유사한 분자량 분포를 가지는 폴리에틸렌 중에도 결정 완화 온도에 따라 내마모강도의 차이가 크게 나타날 수 있다.

[30] 이하, 본 발명의 폴리에틸렌에 대해 보다 상세히 설명한다.

[31]

[32] 1) 용융 지수(MI)

[33] 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리에틸렌은, 190°C, 2.16kg의 하중 하에서 ASTM D1238에 따라 측정된 용융 지수(MI)가 0.5 내지 40 g/10min 이다.

[34] 보다 구체적으로, 일 구현예에 따른 본 발명의 폴리에틸렌의 용융 지수(MI)는 0.5 g/10min 이상, 또는 1.0 g/10min 이상, 또는 5 g/10min 이상, 또는 10 g/10min 이상, 또는 15 g/10min 이상, 또는 18 g/10min 이상이면서, 40 g/10min 이하, 또는 35 g/10min 이하, 또는 30 g/10min 이하, 또는 25 g/10min 이하, 또는 20 g/10min

이하일 수 있다.

- [35] 상기와 같은 용융 지수를 가짐으로써 폴리에틸렌의 분자량 및 점도를 최적화하며 섬유 제조시 방사성을 향상시킬 수 있다.
- [36]
- [37] 2) 분자량 분포(MWD)
- [38] 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리에틸렌은, 분자량 분포(MWD,  $M_w/M_n$ )가 2.3 내지 2.6이다.
- [39] 보다 구체적으로, 일 구현예에 따른 본 발명의 폴리에틸렌의 분자량 분포는 2.3 이상, 또는 2.35 이상, 또는 2.4 이상이면서, 2.6 이하, 또는 2.55 이하, 또는 2.5 이하, 또는 2.45 이하일 수 있다.
- [40] 본 발명의 폴리에틸렌은 높은 용융 지수에 비하여 상기와 같이 상대적으로 좁은 분자량 분포를 가지기 때문에, 고분자 사슬 엉킴(Polymer chain entanglement)이 더 효과적으로 일어나 내마모강도가 향상될 수 있다.
- [41] 본 발명에 있어서 수 평균 분자량( $M_n$ ), 중량 평균 분자량( $M_w$ ), 및 분자량 분포는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 폴리에틸렌의 중량 평균 분자량( $M_w$ ) 및 수 평균 분자량( $M_n$ )을 각각 측정하고, 분자량 분포로서 수 평균 분자량에 대한 중량 평균 분자량의 비( $M_w/M_n$ )를 계산하였다.
- [42] 구체적으로, 폴리에틸렌의 샘플을 Polymer Laboratories PLgel MIX-B 300mm 길이 칼럼을 이용하여 Waters PL-GPC220 기기를 이용하여 평가하였다. 평가 온도는 160°C이며, 1,2,4-트리클로로벤젠을 용매로서 사용하였으며 유속은 1mL/min의 속도로 측정하였다. 샘플은 10mg/10mL의 농도로 조제한 다음, 200  $\mu$ L의 양으로 공급하였다. 폴리스티렌 표준을 이용하여 형성된 검정 곡선을 이용하여  $M_w$  및  $M_n$ 의 값을 측정하였다. 폴리스티렌 표준품의 분자량은 2,000 / 10,000 / 30,000 / 70,000 / 200,000 / 700,000 / 2,000,000 / 4,000,000 / 10,000,000의 9종을 사용하였다.
- [43]
- [44] 3) 결정화도(Crystallinity)
- [45] 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리에틸렌은, ASTM F2625에 따라 DSC(Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 측정한 결정화도(Crystallinity)가 63 내지 71%이다.
- [46] 보다 구체적으로, 일 구현예에 따른 본 발명의 폴리에틸렌의 결정화도(Crystallinity)는 63% 이상, 또는 65% 이상, 또는 68% 이상이면서, 71% 이하, 또는 70% 이하, 또는 69% 이하일 수 있다.
- [47] 결정화도는 폴리에틸렌의 열적 특성을 보여주는 지표로, 본 발명의 폴리에틸렌은 상기와 같이 높은 용융 지수에 비하여 낮은 결정화도를 갖기 때문에, 분자의 엉킴 기여도(Effective Number of Physical Cross-link)가 증가하여 보다 우수한 내마모강도를 나타낼 수 있다.
- [48] 상기 결정화도의 측정방법은 ASTM F2625을 참고할 수 있으며, 후술하는

실시예에서 보다 구체화하여 설명한다.

[49]

[50] 4) 결정 완화 온도( $T_{cr}$ , Crystal Relaxation Temperature)

[51] 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리에틸렌은, DMA(Dynamic mechanical analysis)를 이용하여 측정한 결정 완화 온도( $T_{cr}$ , Crystal Relaxation Temperature)가 42 내지 50°C 이다.

[52] 보다 구체적으로, 일 구현예에 따른 본 발명의 폴리에틸렌의 결정 완화 온도( $T_{cr}$ )는 42°C 이상, 또는 43°C 이상, 또는 44°C 이상이면서, 50°C 이하, 또는 49°C 이하, 또는 48°C 이하, 또는 47°C 이하일 수 있다.

[53] 결정 완화 온도는 폴리에틸렌의 결정 구조의 강도 및 균일성을 예측할 수 있는 지표로, 본 발명의 폴리에틸렌은 상기와 같이 높은 용융 지수에 비하여 낮은 결정 완화 온도를 갖기 때문에, 연신 공정시 취성(brittle)이 감소하여 보풀이나 분진의 발생이 줄어들 수 있다. 이에 따라 본 발명의 폴리에틸렌을 포함하는 섬유는 우수한 내마모강도를 나타낼 수 있다.

[54] 상기 결정 완화 온도는 동적 기계 분석기(Dynamic Mechanical Analysis, DMA)를 이용해 측정할, 후술하는 실시예에서 보다 구체화하여 설명한다.

[55] 상기 결정 완화 온도의 측정방법은 후술하는 실시예에서 보다 구체화하여 설명한다.

[56]

[57] 5) 내마모강도(Abrasion Resistance)

[58] 상기와 같은 본 발명의 폴리에틸렌은 ASTM D5264를 참고로 하여 측정한 내마모강도가 0.2 mg/cm<sup>3</sup> 이하이다.

[59] 보다 구체적으로, 일 구현예에 따른 본 발명의 폴리에틸렌의 내마모강도는 0.1 mg/cm<sup>3</sup> 이상, 또는 0.11 mg/cm<sup>3</sup> 이상, 또는 0.12 mg/cm<sup>3</sup> 이상이면서, 0.2 mg/cm<sup>3</sup> 이하, 또는 0.18 mg/cm<sup>3</sup> 이하, 또는 0.16 mg/cm<sup>3</sup> 이하, 또는 0.14 mg/cm<sup>3</sup> 이하일 수 있다.

[60] 본 발명의 폴리에틸렌은 상기와 같이 우수한 내마모강도를 가져 기저귀, 마스크, 각종 위생재, 의료용 섬유, 및 기타 일반 소비재와 같은 섬유 제품의 제조에 유용하게 적용할 수 있다.

[61] 상기 내마모강도의 측정방법은 후술하는 실시예에서 보다 구체화하여 설명한다.

[62]

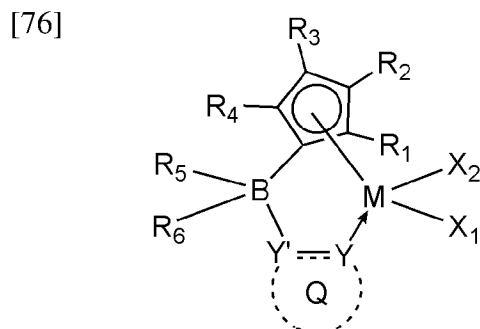
[63] 6) 기타 물성

[64] 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리에틸렌은, 용융 유동율비(MFRR, Melt flow rate ratio,  $MI_5/MI_{2.16}$ ) 바람직하게는 2 내지 3이다.

[65] 상기 MFRR는 ASTM D1238에 의거하여 상기 폴리에틸렌에 대해 190 °C 및 5 kg 하중 하에서 측정된 용융 지수( $MI_5$ )를 190 °C 및 2.16 kg 하중 하에서 측정된 용융 지수( $MI_{2.16}$ )로 나눈 값이다.

- [66] 보다 구체적으로, 상기 폴리에틸렌의 190°C에서 ASTM D1238에 따라 측정된 용융 유동율비(MFRR)가 2.2 이상, 또는 2.3 이상, 또는 2.4 이상, 또는 2.5 이상이면서, 2.90 이하, 또는 2.85 이하, 또는 2.7 이하, 또는 2.56 이하를 가진다.
- [67] 상기와 같은 좁은 용융 유동율비 범위를 가짐에 따라, 본 발명의 폴리에틸렌은 우수한 가공성(filterability) 및 향상된 공정 수율을 달성할 수 있다.
- [68]
- [69] 또, 상기 폴리에틸렌은, 밀도(ASTM D1505, 23°C)가 0.945 g/cm<sup>3</sup> 내지 0.965 g/cm<sup>3</sup>를 만족하는 고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene, HDPE)일 수 있다.
- [70] 보다 구체적으로, 상기 폴리에틸렌의 밀도는 0.948 g/cm<sup>3</sup> 이상, 또는 0.949 g/cm<sup>3</sup> 이상, 또는 0.950 g/cm<sup>3</sup> 이상이면서, 0.960 g/cm<sup>3</sup> 이하, 또는 0.958 g/cm<sup>3</sup> 이하, 또는 0.955 g/cm<sup>3</sup> 이하, 또는 0.953 g/cm<sup>3</sup> 이하일 수 있다.
- [71]
- [72] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 폴리에틸렌은, 예를 들면, 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합체일 수 있다. 이때, 상기 알파-올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-에이코센, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리텐노보텐, 페닐노보텐, 비닐노보텐, 디사이클로펜타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠 및 3-클로로메틸스티렌을 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 폴리에틸렌은 에틸렌과 1-부텐의 공중합체, 에틸렌과 1-헥센의 공중합체, 또는 에틸렌과 1-옥텐의 공중합체일 수 있다.
- [73] 한편, 상기와 같은 물성적 특징을 갖는 발명의 일 구현예에 따른 폴리에틸렌은 촉매 활성 성분으로 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에, 올레핀 단량체를 중합하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.
- [74] 보다 구체적으로 본 발명의 폴리에틸렌은 이에 한정되는 것은 아니나, 하기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에 에틸렌과 알파-올레핀을 공중합하여 제조될 수 있다.

[75] [화학식 1]



[77] 상기 화학식 1에서,

[78] B는 붕소이고,

- [79] M은 4족 전이금속이고,
- [80]  $R_1$  내지  $R_4$ 는 각각 독립적으로, 수소,  $C_{1-20}$  알킬,  $C_{3-20}$  사이클로알킬, 또는  $C_{6-20}$  아릴이거나,  $R_1$ 과  $R_2$  또는  $R_3$ 와  $R_4$ 가 서로 결합하여 치환 또는 비치환된  $C_{6-60}$  방향족 고리를 형성하고,
- [81]  $R_5$  및  $R_6$ 는 각각 독립적으로,  $C_{1-20}$  알킬,  $C_{3-20}$  사이클로알킬, 또는  $C_{6-20}$  아릴이거나,  $R_5$ 와  $R_6$ 가 서로 결합하여  $C_{3-60}$  지방족 고리, 또는  $C_{6-60}$  방향족 고리를 형성하고,
- [82]  $X_1$  및  $X_2$ 는 각각 독립적으로,  $C_{1-20}$  알킬 또는  $-O(CO)R'$ 이고, 여기서  $R'$ 은  $C_{1-20}$  알킬이고,
- [83] Q는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는  $C_{2-60}$  헤테로고리이고,
- [84] Y와 Y'은 Q를 구성하는 원소이고,
- [85] Y는 N, O, 또는 S이고,
- [86] Y'은 Y와 인접한 Q의 원소이고, N 또는 C이다.
- [87]
- [88] 본 명세서에서 특별한 제한이 없는 한 다음 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.
- [89]
- [90] 상기 할로젠은 플루오로(F), 클로로(Cl), 브로모(Br) 또는 아이오도(I)일 수 있다.
- [91] 상기 알킬은 직쇄, 또는 분지쇄 알킬일 수 있다. 구체적으로, 상기  $C_{1-20}$  알킬은  $C_{1-20}$ 의 직쇄 알킬;  $C_{1-10}$  직쇄 알킬;  $C_{1-5}$  직쇄 알킬;  $C_{3-20}$  분지쇄 알킬;  $C_{3-15}$  분지쇄 알킬; 또는  $C_{3-10}$  분지쇄 알킬일 수 있다. 보다 구체적으로,  $C_{1-20}$  알킬은 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 또는 iso-펜틸기 등이 있으나 이에 한정되지 않는다. 한편 본 명세서에서 "iPr"는 iso-프로필기를 의미한다.
- [92] 상기 사이클로알킬은 고리형 알킬일 수 있다. 구체적으로 상기  $C_{3-20}$  사이클로알킬은  $C_{3-20}$  고리형 알킬;  $C_{3-15}$  고리형알킬; 또는  $C_{3-10}$  고리형 알킬일 수 있다. 보다 구체적으로, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 3-메틸사이클로펜틸, 2,3-디메틸사이클로펜틸, 사이클로헥실, 3-메틸사이클로헥실, 4-메틸사이클로헥실, 2,3-디메틸사이클로헥실, 3,4,5-트리메틸사이클로헥실, 4-tert-부틸사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 한편 본 명세서에서 "Cy"는 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬을 의미한다.
- [93] 상기 알케닐은 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알케닐일 수 있다. 구체적으로, 상기  $C_{2-20}$  알케닐은  $C_{2-20}$  직쇄 알케닐,  $C_{2-10}$  직쇄 알케닐,  $C_{2-5}$  직쇄 알케닐,  $C_{3-20}$  분지쇄 알케닐,  $C_{3-15}$  분지쇄 알케닐,  $C_{3-10}$  분지쇄 알케닐,  $C_{5-20}$  고리형 알케닐 또는  $C_{5-10}$  고리형 알케닐일 수 있다. 보다 구체적으로,  $C_{2-20}$  알케닐은 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐 또는 사이클로헥세닐 등일 수 있다.
- [94] 상기 알콕시는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알콕시기일 수 있다. 구체적으로, 상기

C<sub>1-20</sub> 알콕시는 C<sub>1-20</sub> 직쇄 알콕시기; C<sub>1-10</sub> 직쇄 알콕시기; C<sub>1-5</sub> 직쇄 알콕시기; C<sub>3-20</sub> 분지쇄 또는 고리형 알콕시기; C<sub>3-15</sub> 분지쇄 또는 고리형 알콕시기; 또는 C<sub>3-10</sub> 분지쇄 또는 고리형 알콕시기일 수 있다. 보다 구체적으로, C<sub>1-20</sub> 알콕시는 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, iso-부톡시기, tert-부톡시기, n-펜톡시기, iso-펜톡시기, neo-펜톡시기 또는 사이클로헥톡시기 등이 있으나 이에 한정되지 않는다.

[95] 상기 알콕시알킬은 -Ra-O-Rb를 포함하는 구조로 알킬(-Ra)의 하나 이상의 수소가 알콕시(-O-Rb)로 치환된 치환기일 수 있다. 구체적으로, 상기 C<sub>2-20</sub> 알콕시알킬은 메톡시메틸기, 메톡시에틸기, 에톡시메틸기, iso-프로폭시메틸기, iso-프로폭시에틸기, iso-프로폭시헥틸기, tert-부톡시메틸기, tert-부톡시에틸기 또는 tert-부톡시헥실기 등이 있으나 이에 한정되지 않는다.

[96] 상기 아릴은 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 트리사이클릭 방향족 탄화수소를 포함한다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 아릴기는 탄소수 6 내지 60 또는 탄소수 6 내지 20일 수 있으며, 구체적으로 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 디메틸아닐리닐, 아니솔릴 등이 있으나 이에 한정되지 않는다.

[97] 상기 헤테로아릴은 이종 원소로 O, N, 및 S 중 1개 이상을 포함하는 헤테로아릴로서, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 2 내지 60 또는 탄소수 2 내지 20일 수 있다. 헤테로아릴의 예로는 잔텐(xanthene), 티오잔텐(thioxanthene), 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딜기, 비피리딜기, 피리디닐기, 피리미딜기, 트리아진기, 아크리딜기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미디닐기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, 벤즈옥사졸기, 벤조이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨라닐기, 페난쓰롤린기(phenanthroline), 이소옥사졸릴기, 티아디아졸릴기, 페노티아지닐기 및 디벤조퓨라닐기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

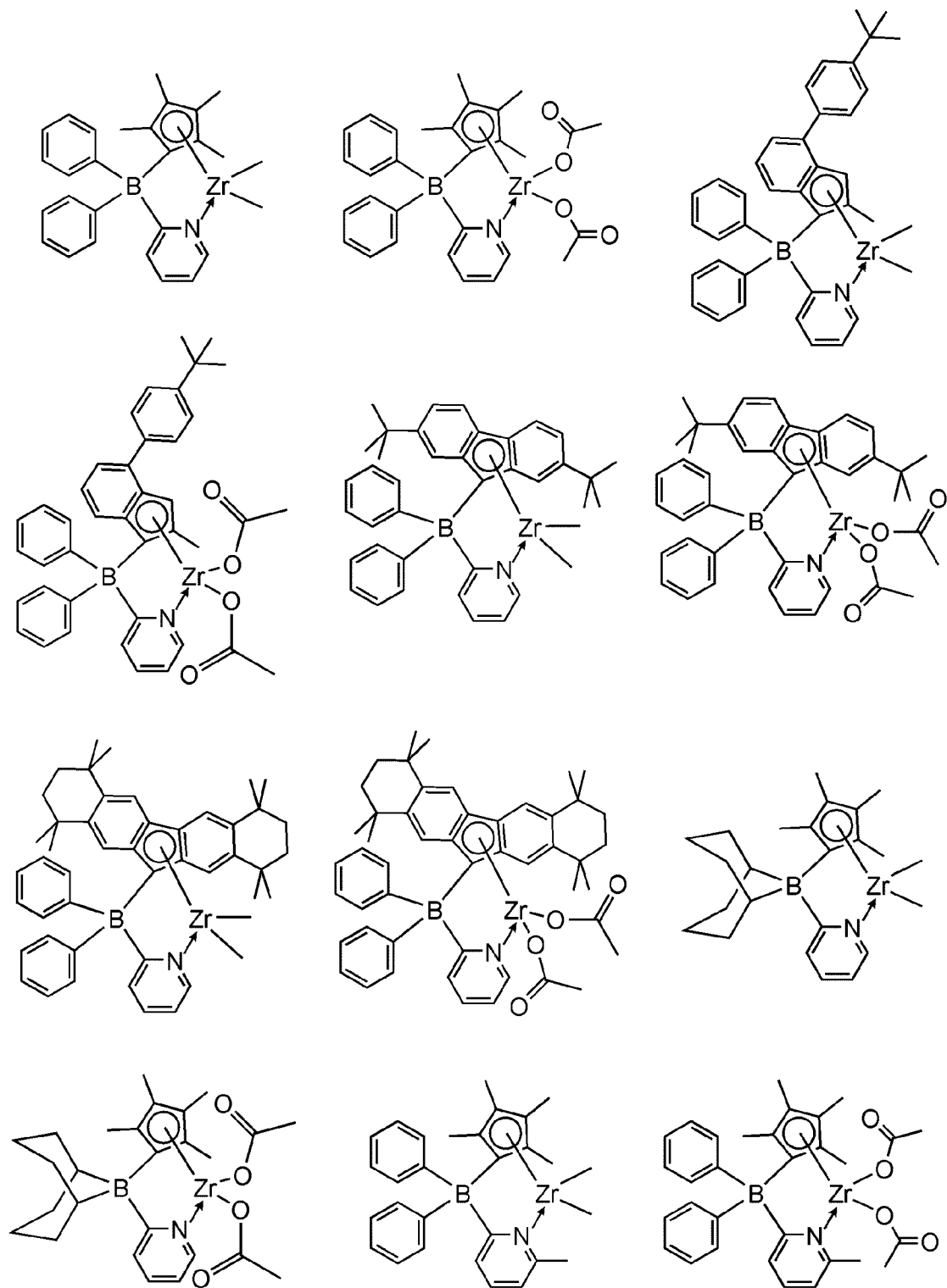
[98] 상기 하이드로카빌기(hydrocarbaryl group)는 1가의 탄화수소 화합물(hydrocarbon compound)을 의미하며, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아르알킬기, 아르알케닐기, 아르알키닐기, 알킬아릴기, 알케닐아릴기 및 알키닐아릴기 등을 포함한다. 일례로, 하이드로카빌기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, 사이클로헥실기 등의 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬기; 또는 페닐, 비페닐, 나프틸, 안트라세닐, 페난트레닐, 또는 플루오레닐 등의 아릴기일 수 있다. 또한, 메틸페닐, 에틸페닐, 메틸비페닐, 메틸나프틸 등의 알킬아릴일 수 있으며, 페닐메틸, 페닐에틸, 비페닐메틸, 나프틸메틸 등의 아릴알킬일 수도 있다. 또한, 알릴, 알릴, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐 등의 알케닐일 수 있다.

- [99] 상기 헤테로고리는 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 지방족 고리 및 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 방향족 고리를 모두 포함한다.
- [100] 그리고, 4족 전이 금속은, 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 또는 러더포듐(Rf)일 수 있으며, 구체적으로 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 또는 하프늄(Hf)일 수 있으며, 보다 구체적으로 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)일 수 있으며, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [101] 상술한 치환기들은 목적하는 효과와 동일 내지 유사한 효과를 발휘하는 범위 내에서 임의적으로 하이드록시기; 할로젠; 알킬 또는 알케닐, 아릴, 알콕시; 14족 내지 16족의 헤테로 원자들 중 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 알킬 또는 알케닐, 아릴, 알콕시; 아미노; 실릴; 알킬실릴 또는 알콕실릴; 포스파인기; 포스포이드기; 술포네이트기; 및 술폰기로 이루어진 군에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환될 수 있다.
- [102]
- [103] 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물은 통상적으로 사용되어온 CGC 타입 전구체와 달리 붕소 음이온을 포함하는 브릿지 구조를 채용하였다. 종래의 CGC 타입 전구체는 규소를 포함하는 중성 브릿지 구조를 포함하여 리간드 유닛이 음전하를 띤다. 이로 인해 구조적 한계를 가져 올레핀 중합체 제조 시 다양한 물성 발현이 어려운 문제가 있다.
- [104] 반면, 상기 메탈로센 화합물은 브릿지 구조가 음전하를 띠어, 중성의 리간드 유닛을 가질 수 있다. 본 발명의 리간드 유닛은 상기 화학식 1의 헤테로고리 Q로, Q의 원소인 Y가 금속과 배위결합을 하며, Y와 인접한 Q의 원소 Y'이 브릿지와 연결된다. 이에 본 발명에서는 상기 구조를 만족하는 다양한 중성 리간드 유닛을 채용하여 기존의 CGC 전구체 보다 높은 활성과 고공중합성을 갖는 촉매를 제조할 수 있다.
- [105] 또한, 메탈로센 화합물의 금속 치환기로 알킬 또는 카복실레이트를 포함하는데, 이는 좋은 이탈기 역할을 하여 MAO 등의 조촉매와의 반응이 촉진되어 활성이 증대되는 효과를 갖는다.
- [106] 따라서, 상기 메탈로센 화합물 이용하면 폴리에틸렌의 높은 용융지수를 유지하며 저분자량 성분을 감소시키고 분자량 분포를 좁게 하고, SCB 함량을 증가시켜 분자의 엉킴 기여도(Effective Number of Physical Cross-link)를 증가시킬 수 있어, 내마모강도가 우수한 폴리에틸렌을 제조할 수 있다.
- [107]
- [108] 상기 화학식 1에서, 바람직하게는, M은 지르코늄(Zr)일 수 있다.
- [109] 바람직하게는, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로, 수소, C<sub>1-10</sub> 알킬 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴이거나, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub> 또는 R<sub>3</sub>와 R<sub>4</sub>가 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 방향족 고리를 형성할 수 있고,
- [110] 보다 바람직하게는, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로, 수소, 또는 메틸이거나, R<sub>1</sub>

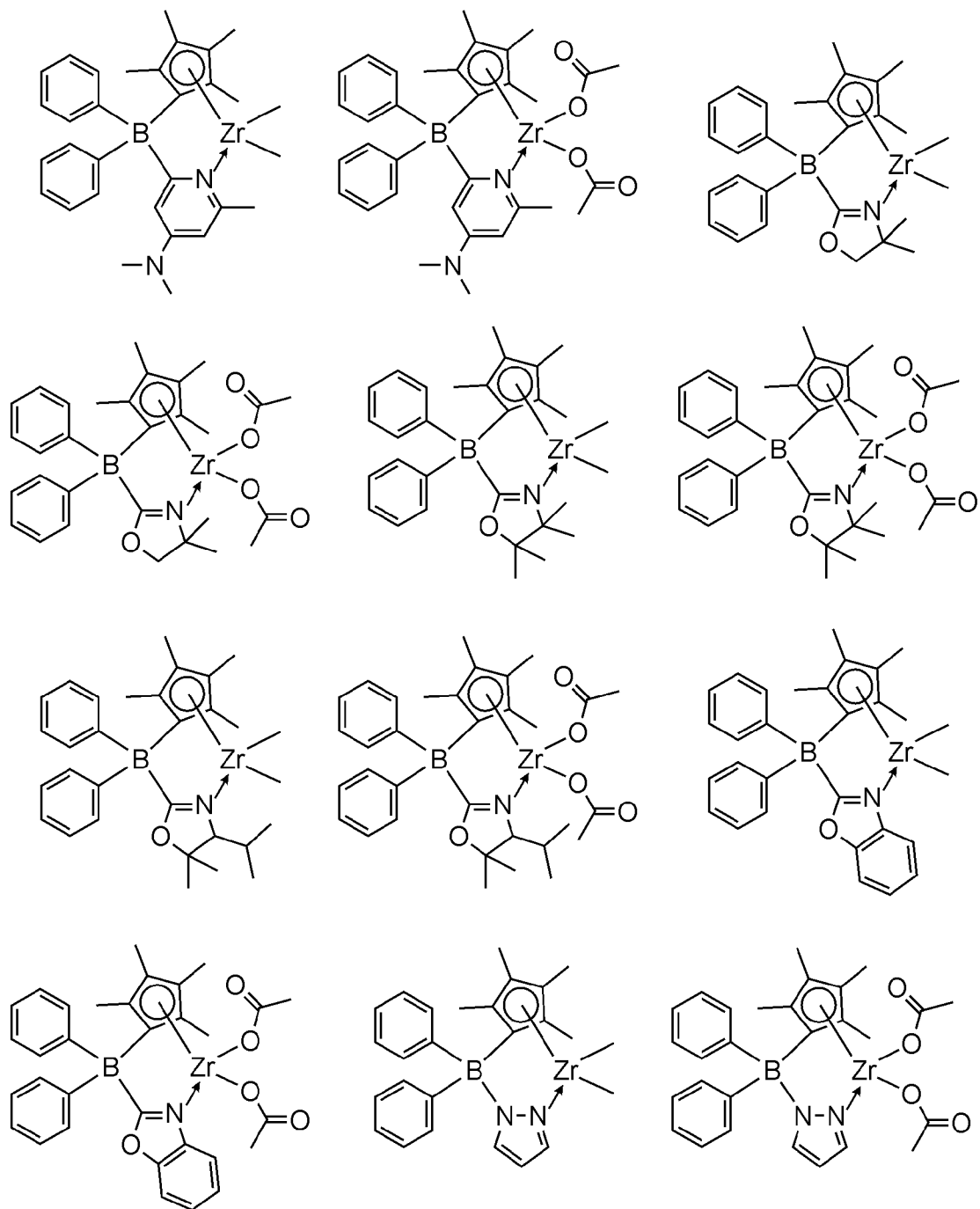
과  $R_2$  또는  $R_3$ 와  $R_4$ 가 서로 결합하여 벤젠 고리, 또는 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌 고리를 형성할 수 있고, 여기서 상기 벤젠 고리, 또는 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌 고리는 비치환되거나, 메틸, 터트뷰틸 및 4-터트뷰틸 페닐로 이루어진 군에서 선택되는 1개 내지 4개의 치환기로 치환될 수 있다.

- [111] 바람직하게는,  $R_5$  및  $R_6$ 는 각각 독립적으로,  $C_{1-10}$  알킬, 또는  $C_{6-20}$  아릴이거나,  $R_5$ 와  $R_6$ 가 서로 결합하여  $C_{3-20}$  지방족 고리, 또는  $C_{6-20}$  방향족 고리를 형성할 수 있고,
- [112] 보다 바람직하게는,  $R_5$  및  $R_6$ 는 각각 독립적으로, 메틸, 또는 페닐이거나,  $R_5$ 와  $R_6$ 가 서로 결합하여 사이클로옥테인 고리를 형성할 수 있다.
- [113] 가장 바람직하게는,  $R_5$  및  $R_6$ 는 각각 페닐일 수 있다.
- [114] 바람직하게는,  $X_1$  및  $X_2$ 는 각각 독립적으로, 메틸, 또는 아세테이트일 수 있다.
- [115] 바람직하게는,  $R'$ 은 메틸일 수 있다.
- [116] 바람직하게는,  $X_1$  및  $X_2$ 는 서로 동일할 수 있다.
- [117] 바람직하게는,  $Q$ 는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는  $C_{2-20}$  헤테로고리일 수 있고,
- [118] 보다 바람직하게는,  $Q$ 는 피리딘 고리, 퀴놀린 고리, 4,5-디하이드로옥사졸 고리, 피라졸 고리, 또는 벤즈옥사졸 고리일 수 있고, 상기  $Q$ 는 비치환되거나, 메틸, 이소프로필 및 디페닐아미노로 이루어진 군에서 선택되는 1개 내지 4개의 치환기로 치환될 수 있다.
- [119] 보다 바람직하게는,  $Q$ 는 피리딘 고리, 4,5-디하이드로옥사졸 고리, 피라졸 고리, 또는 벤즈옥사졸 고리일 수 있고, 상기  $Q$ 는 비치환되거나, 메틸, 이소프로필 및 디페닐아미노로 이루어진 군에서 선택되는 1개 내지 4개의 치환기로 치환될 수 있다.
- [120] Y는 금속 M과 배위결합 하는 헤테로 원자로, 바람직하게는, Y는 N일 수 있다.
- [121]
- [122] 한편, 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물의 구체적인 예로, 하기 구조식들로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다:

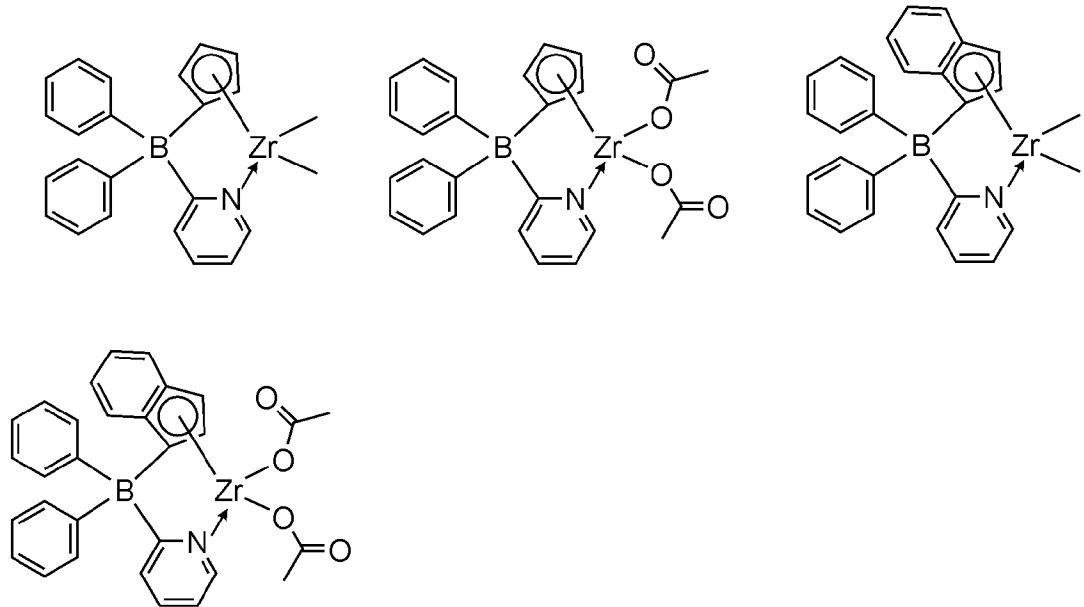
[123]



[124]



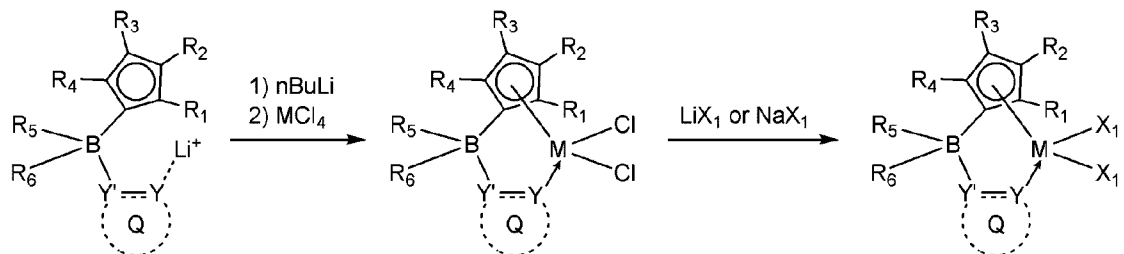
[125]



[126] 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물은  $X_1$  및  $X_2$ 가 서로 동일한 경우, 일례로 하기 반응식 1과 같은 제조 방법으로 제조할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 알려진 유기 화합물 및 메탈로센 화합물의 제조방법에 따라 제조할 수 있다. 상기 제조 방법은 후술할 제조예에서 보다 구체화될 수 있다.

[127] [반응식 1]

[128]



[129] 상기 반응식 1에서, B, M,  $R_1$  내지  $R_6$ ,  $X_1$ ,  $X_2$ , Q, Y 및 Y'은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[130]

[131] 발명의 일 구현예에 따른 촉매 조성물은, 상기 화학식 1의 메탈로센 화합물을 단일 촉매로서 포함할 수 있다.

[132] 이 때, 상기 촉매 조성물은, 상기 메탈로센 화합물 단일 성분으로 포함할 수도 있으며, 상기 메탈로센 화합물 및 담체를 포함하는, 담지 메탈로센 촉매 형태일 수 있다. 담지 메탈로센 촉매를 사용하는 경우, 제조되는 폴리에틸렌의 모폴로지 및 물성이 우수하며, 종래의 슬러리 중합 또는 벌크 중합, 기상 중합 공정에 적합하게 사용 가능하다.

[133]

[134] 구체적으로 상기 담체로는 표면에 반응성이 큰 하이드록시기, 실라놀기 또는 실록산기를 갖는 담체를 사용할 수 있으며, 이를 위해 하소(calcination)에 의해 표면 개질되거나, 또는 건조에 의해 표면에 수분이 제거된 것이 사용될 수 있다.

예컨대, 실리카겔을 하소하여 제조한 실리카, 고온에서 건조한 실리카, 실리카-알루미나, 및 실리카-마그네시아 등이 사용될 수 있고, 이들은 통상적으로  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ , 및  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  등의 산화물, 탄산염, 황산염, 및 질산염 성분을 함유할 수 있다.

[135] 상기 담체에 대한 하소 또는 건조 시 온도는 약  $200^\circ\text{C}$  내지 약  $600^\circ\text{C}$ , 또는, 약  $250^\circ\text{C}$  내지 약  $600^\circ\text{C}$ 일 수 있다. 상기 담체에 대한 하소 또는 건조 온도가 낮을 경우에는 담체에 잔류하는 수분이 너무 많아서 표면의 수분과 조촉매가 반응할 우려가 있고, 또 과량으로 존재하는 하이드록실기로 인해 조촉매 담지율이 상대적으로 높아질 수 있으나, 이로 인해 많은 양의 조촉매가 요구되게 된다. 또 건조 또는 하소 온도가 지나치게 높을 경우에는 담체 표면의 기공들이 합쳐지면서 표면적이 감소하고, 표면에 하이드록시기 또는 실라놀기가 많이 없어지고, 실록산기만 남게 되어 조촉매와의 반응자리가 감소할 우려가 있다.

[136] 상기 담체 표면의 하이드록시기 양은  $0.1 \text{ mmol/g}$  내지  $10 \text{ mmol/g}$ 이 바람직하며,  $0.5 \text{ mmol/g}$  내지  $5 \text{ mmol/g}$ 일 때 더욱 바람직하다. 상기 담체 표면에 있는 하이드록시기의 양은 담체의 제조방법 및 조건 또는 건조 조건, 예컨대 온도, 시간, 진공 또는 스프레이 건조 등에 의해 조절할 수 있다.

[137] 상기 하이드록시기의 양이  $0.1 \text{ mmol/g}$  미만이면 조촉매와의 반응자리가 적고,  $10 \text{ mmol/g}$ 을 초과하면 담체 입자 표면에 존재하는 하이드록시기 이외에 수분에서 기인한 것일 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.

[138] 일 예로, 담체 표면의 하이드록시 기 양은  $0.1 \text{ mmol/g}$  내지  $10 \text{ mmol/g}$  또는  $0.5 \text{ mmol/g}$  내지  $5 \text{ mmol/g}$ 일 수 있다. 상기 담체 표면에 있는 하이드록시 기의 양은 담체의 제조 방법 및 조건 또는 건조 조건, 예컨대 온도, 시간, 진공 또는 스프레이 건조 등에 의해 조절할 수 있다. 상기 하이드록시 기의 양이 지나치게 낮으면 조촉매와의 반응 자리가 적고, 지나치게 많으면 담체 입자 표면에 존재하는 하이드록시 기 이외에 수분에서 기인한 것일 가능성이 있다.

[139] 상기한 담체들 중에서도 실리카, 특히 실리카겔을 하소하여 제조한 실리카의 경우, 실리카 담체와 상기 화학식 1의 화합물의 작용기가 화학적으로 결합하여 담지되기 때문에, 프로필렌 중합 공정에서 담체 표면으로부터 유리되어 나오는 촉매가 거의 없으며, 그 결과 슬러리 또는 기상 중합으로 폴리에틸렌을 제조할 때 반응기 벽면이나 중합체 입자끼리 엉겨 붙는 파울링을 최소화할 수 있다.

[140]

[141] 또한, 담체에 담지될 경우, 상기 화학식 1의 화합물은 담체 중량당, 예컨대, 실리카 약  $1 \text{ g}$ 을 기준으로 약  $10 \mu\text{mol}$  이상, 또는 약  $30 \mu\text{mol}$  이상이고, 약  $100 \mu\text{mol}$  이하, 또는 약  $80 \mu\text{mol}$  이하의 함량 범위로 담지될 수 있다. 상기 함량 범위로 담지될 때, 적절한 담지 촉매 활성을 나타내어 촉매의 활성 유지 및 경제성 측면에서 유리할 수 있다.

[142]

[143] 그리고, 상기 촉매 조성물은, 상술한 메탈로센 화합물 및 담체와 함께 하나

이상의 조촉매를 더 포함할 수 있다.

[144] 상기 조촉매는 일반적인 메탈로센 촉매 하에 올레핀을 중합할 때 사용되는 조촉매이면 모두 사용 가능하다. 이러한 조촉매는 담체에 있는 하이드록시기와 13족 전이금속 간에 결합이 생성되도록 한다. 또한, 조촉매는 담체의 표면에만 존재함으로써 중합체 입자들이 반응기 벽면이나 서로 엉겨붙는 파울링 현상이 없이 본원 특정 혼성 촉매 구성이 가지는 고유특성을 확보하는 데 기여할 수 있다.

[145] 또한, 본 발명에 따른 촉매 조성물은 상기 메탈로센 화합물 외에 하기 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 조촉매 화합물을 포함할 수 있다.

[146] [화학식 2]

[147]  $-\text{[Al(R}_{10}\text{)]-O]a-}$

[148] 상기 화학식 2에서,

[149]  $\text{R}_{10}$ 은 할로젠; 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{1-20}$  하이드로카빌 이고;

[150]  $a$ 는 2 이상의 정수이고,

[151] [화학식 3]

[152]  $\text{D(R}_{11}\text{)}_3$

[153] 상기 화학식 3에서,

[154]  $\text{D}$ 는 알루미늄 또는 보론이고;

[155]  $\text{R}_{11}$ 은 할로젠; 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{1-20}$  하이드로카빌이고,

[156] [화학식 4]

[157]  $[\text{L-H}]^+[\text{ZA}_4]^-$  또는  $[\text{L}]^+[\text{ZA}_4]^-$

[158] 상기 화학식 4에서,

[159]  $\text{L}$ 은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고;

[160]  $\text{H}$ 는 수소 원자이고;

[161]  $\text{Z}$ 는 13족 원소이고;

[162]  $\text{A}$ 는 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로젠,  $\text{C}_{1-20}$  하이드로카빌,  $\text{C}_{1-20}$  알콕시, 또는 페녹시로 치환된  $\text{C}_{6-20}$  아릴 또는  $\text{C}_{1-20}$  알킬이다.

[163]

[164] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 알킬화제 및 활성화제로서의 역할을 할 수 있고, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 알킬화제로서의 역할을 할 수 있으며, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 활성화제의 역할을 할 수 있다.

[165] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 알킬알루미늄옥산이면 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등일 수 있고, 바람직하게는 메틸알루미늄옥산일 수 있다.

[166] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 알킬 금속 화합물이면 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄,

디메틸클로로알루미늄, 트라이소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리아이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄에톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등일 수 있고, 바람직하게는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아소부틸알루미늄 중에서 선택될 수 있다.

- [167] 상기 화학식 4로 표시되는 화합물의 예로는 트리에틸암모늄테트라페닐보론, 트리부틸암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라페닐보론, 트리프로필암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)보론, 트리메틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리메틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라펜타플로로페닐보론, N,N-디에틸아닐리늄테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리늄테트라펜타플로로페닐보론, 디에틸암모늄테트라펜타플로로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리메틸포스포늄테트라페닐보론, 트리에틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리부틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄테트라펜타플로로페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리늄테트라페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리늄테트라펜타플로로페닐알루미늄, 디에틸암모늄테트라펜타테트라페닐알루미늄, 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)보론, 트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리페닐카보늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리페닐카보늄테트라펜타플로로페닐보론 등이 있고, 바람직하게는 알루미늄옥산을 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 알킬알루미늄옥산인 메틸알루미늄옥산(MAO)을 사용할 수 있다.

[168]

[169] 또한, 상기 촉매 조성물은, 상기 조촉매와 상기 화학식 1의 메탈로센 화합물을 각각 약 1:1 내지 약 1:10000의 몰비로 포함할 수 있으며, 바람직하게는 약 1:1 내지 약 1:1000의 몰비로 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 약 1:10 내지 약 1:100의 몰비로 포함할 수 있다. 이때, 상기 몰비가 약 1 미만이면 조촉매의 금속 함량이 너무 적어서 촉매 활성종이 잘 만들어지지 않아 활성이 낮아질 수 있고, 상기 몰비가 약 10000을 초과하면 조촉매의 금속이 오히려 촉매 독으로 작용할 우려가 있다.

[170] 이러한 조촉매의 담지량은 담체 1g을 기준으로 약 3 mmol 내지 약 25 mmol, 또는 약 5 mmol 내지 약 20 mmol일 수 있다.

[171] 한편, 상기 촉매 조성물은, 담체에 조촉매를 담지시키는 단계; 상기 조촉매가 담지된 담체에 메탈로센 화합물을 담지시키는 단계; 및 상기 조촉매 및 상기 메탈로센 화합물이 담지된 담체를 포함하는 제조 방법에 의해 제조될 수 있다.

[172] 상기 방법에서, 담지 조건은 특별히 한정되지 않고 이 분야의 당업자들에게 잘 알려진 범위에서 수행할 수 있다. 예를 들면, 고온 담지 및 저온 담지를 적절히 이용하여 진행할 수 있고, 예를 들어, 담지 온도는 약 -30 °C 내지 약 150 °C의 범위에서 가능하고, 바람직하게는 약 50 °C 내지 약 98 °C, 또는 약 55 °C 내지 약 95 °C가 될 수 있다. 담지 시간은 담지하고자 하는 제1 메탈로센 화합물의 양에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 반응시킨 담지 촉매는 반응 용매를 여과하거나 감압 증류시켜 제거하여 그대로 사용할 수 있고, 필요하면 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소로 속실텟 필터하여 사용할 수 있다.

[173] 그리고, 상기 담지 촉매의 제조는 용매 또는 무용매 하에 수행될 수 있다. 용매가 사용될 경우, 사용 가능한 용매로는 헥산 또는 펜탄과 같은 지방족 탄화수소 용매, 톨루엔 또는 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매, 디클로로메탄과 같은 염소 원자로 치환된 탄화수소 용매, 디에틸에테르 또는 테트라히드로퓨란(THF)와 같은 에테르계 용매, 아세톤, 에틸아세테이트 등의 대부분 유기 용매를 들 수 있고, 헥산, 헵탄, 톨루엔, 또는 디클로로메탄이 바람직하다.

[174]

[175] 한편, 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리에틸렌은, 상기 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서, 폴리에틸렌을 중합하는 단계를 포함하는 폴리에틸렌의 제조 방법에 의해 제조될 수 있다.

[176] 상기 폴리에틸렌의 제조 방법은 상술한 촉매 조성물의 존재 하에 에틸렌 및 알파-올레핀을 원료로 통상적인 장치 및 접촉 기술을 적용하여 슬러리 중합의 방법으로 수행될 수 있다.

[177] 상기 폴리에틸렌의 제조 방법은 연속식 슬러리 중합 반응기, 루프 슬러리 반응기 등을 이용하여 에틸렌과 알파-올레핀을 공중합할 수 있으나, 이로써 한정되는 것은 아니다.

- [178] 구체적으로, 상기 공중합 단계는, 에틸렌 1몰 기준으로 알파-올레핀을 약 0.45 몰 이하 또는 약 0.1 몰 내지 약 0.45 몰, 혹은 약 0.4 몰 이하 또는 약 0.2 몰 내지 약 0.4 몰, 혹은 약 0.35 몰 이하 또는 약 0.25 몰 내지 약 0.35 몰로 반응시키는 것으로 이뤄질 수 있다.
- [179] 상기 폴리에틸렌의 제조 방법은, 제품 밀도를 낮추기 위해 공단량체의 함량을 높이지 않아도 되어 공정이 안정하고 제품의 높은 낙하충격강도 재현 가능한 특징을 갖는다.
- [180] 또한, 상기 알파-올레핀은 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [181] 구체적으로, 상기 폴리에틸렌의 제조 방법에서는, 예를 들어, 상기 알파-올레핀으로 1-헥센을 사용할 수 있다. 이에, 상기 슬러리 중합에서는, 상기 에틸렌 및 1-헥센을 중합하여 초저밀도 폴리에틸렌 공중합체를 제조할 수 있다.
- [182] 그리고, 상기 중합 온도는 약 25 °C 내지 약 500 °C, 혹은 약 25 °C 내지 약 300 °C, 혹은 약 30 °C 내지 약 200 °C, 혹은 약 50 °C 내지 약 150 °C, 혹은 약 60 °C 내지 약 120 °C 일 수 있다. 또한, 중합 압력은 약 1 kgf/cm<sup>2</sup> 내지 약 100 kgf/cm<sup>2</sup>, 혹은 약 1 kgf/cm<sup>2</sup> 내지 약 50 kgf/cm<sup>2</sup>, 혹은 약 5 kgf/cm<sup>2</sup> 내지 약 45 kgf/cm<sup>2</sup>, 혹은 약 10 kgf/cm<sup>2</sup> 내지 약 40 kgf/cm<sup>2</sup>, 혹은 약 15 kgf/cm<sup>2</sup> 내지 약 35 kgf/cm<sup>2</sup>일 수 있다.
- [183] 본 발명에 따른 화학식 1의 메탈로센 화합물을 포함한 촉매 조성물은 탄소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소 용매, 예를 들면 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸, 및 이들의 이성질체와 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매, 디클로로메탄, 클로로벤젠과 같은 염소원자로 치환된 탄화수소 용매 등에 용해하거나 희석하여 주입할 수 있다. 여기에 사용되는 용매는 소량의 알킬 알루미늄 처리함으로써 촉매 독으로 작용하는 소량의 물 또는 공기 등을 제거하여 사용하는 것이 바람직하며, 조촉매를 더 사용하여 실시하는 것도 가능하다.
- [184] 일례로, 상기 중합 단계는, 에틸렌 함량 기준으로 수소 기체 약 800 ppm 이하 또는 약 0 내지 약 800 ppm, 혹은 약 300 ppm 이하 또는 약 10 ppm 내지 약 300 ppm, 혹은 약 100 ppm 이하 또는 약 15 ppm 내지 약 100 ppm으로 투입하며 수행할 수 있다.
- [185] 이러한 에틸렌 공중합 공정에서, 본 발명의 메탈로센 화합물을 포함한 촉매 조성물은 높은 촉매 활성을 나타낼 수 있다. 일례로, 에틸렌 공중합시 촉매 활성은, 단위 시간(hr)을 기준으로 사용된 촉매 조성물 질량(g)당 생성된 폴리에틸렌의 무게(kg PE)의 비로 계산하였을 때, 약 4.0 kg PE /g · cat · hr 이상 또는 약 4.0 kg PE /g · cat · hr 내지 약 50 kg PE /g · cat · hr일 수 있다. 구체적으로, 상기 촉매 조성물의 활성은 약 4.2 kg PE /g · cat · hr 이상, 또는 약 4.3 kg PE /g · cat · hr 이상, 또는 약 4.5 kg PE /g · cat · hr 이상, 혹은 약 40 kg PE /g · cat · hr 이하, 또는 약 30 kg PE /g · cat · hr 이하, 또는 약 15 kg PE /g · cat · hr 이하일 수 있다.

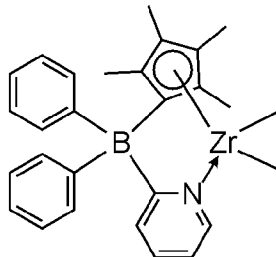
- [186] 이와 같이 본 발명에 따르면, 상술한 화학식 1의 메탈로센 화합물을 포함한 촉매 조성물을 사용하여, 에틸렌과 알파-올레핀을 공중합하여 폴리에틸렌을 제조할 수 있다.
- [187] 이 때, 제조되는 상기 폴리에틸렌은 에틸렌 1-헥센 공중합체일 수 있다.
- [188] 상기 폴리에틸렌의 제조 방법은, 상술한 촉매 조성물 존재 하에 슬러리 중합으로 수행됨에 따라, 물성이 우수한 폴리에틸렌을 제공할 수 있다.
- [189] 특히, 본 발명에 따른 화학식 1의 메탈로센 화합물을 포함한 촉매 조성물은 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합시, 상술한 바와 같은 높은 활성을 나타내며, 공단량체인 알파-올레핀의 함량을 과량으로 증대시키지 않고도 높은 분자량과 함께 분자내 단쇄 분지(SCB, short chain branch) 함량을 증대시킬 수 있다.
- [190] 상술한 일 구현예의 제조방법에 의해 제조된 본 발명의 폴리에틸렌은 유사한 용융 지수(MI) 범위 내에서 분자량 분포가 좁고 결정화도가 낮아 분자의 엉킴 기여도(Effective Number of Physical Cross-link)가 증가하고, 연신 가공시 보풀 또는 분진의 발생 정도가 감소하여, 내마모강도가 향상되어 섬유 제품에 적합하게 적용될 수 있다.
- [191] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[192]

[193] &lt;실시예&gt;

[194] 합성예 1

[195]



- [196] 2-Bromopyridine(1 eq.)를 tetrahydrofuran(0.1 M)에 녹인 후  $-90^{\circ}\text{C}$ 에서 *n*-butyllithium(1 eq.)를 천천히 적가한 뒤, 동일 온도에서 1 시간 교반하였다. 이후 chlorodiphenylborane(1 eq.)을 toluene(0.3 M)에 녹인 후,  $-78^{\circ}\text{C}$ 에서 첫번째 반응물에 천천히 적가하고 1 시간 교반하였다. 이후 상온에서 12 시간 교반하고 용매를 진공 건조하고 toluene을 투입, filter 등을 통해 고체를 제거한 잔여액을 진공 건조하여 diphenyl(pyridin-2-yl)borane을 수득하였다.
- [197] 상기 diphenyl(pyridin-2-yl)borane(1 eq.)를 tetrahydrofuran(0.1 M)에 녹인 후, lithium tetramethylcyclopentadienide(Li(CpMe<sub>4</sub>), 1 eq.)을 tetrahydrofuran(0.1 M)에 녹인 용액을  $0^{\circ}\text{C}$ 에서 천천히 적가한 뒤 상온에서 밤새 교반하였다. 용매를 진공 건조 후, toluene/diethyl ether(부피비 3/1, 0.3 M)을 투입하여 녹이고, MCl<sub>4</sub>(1 eq.)를 toluene(0.2 M)에 혼합하여  $-78^{\circ}\text{C}$ 에서 투입하고 상온에서 밤새 교반하였다. 반응

완료 후 용매를 진공 건조하고 dichloromethane을 투입하여 filter 등을 통해 염을 제거하고, 여액을 진공 건조 후, dichloromethane/hexane을 첨가하여 재결정 시킨다. 생성된 고체를 filter, 진공건조하여 Dichloro{diphenyl(pyridin-2-yl- $\kappa$ N)( $\eta^5$ -2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-ylidene)borate}zirconium(IV)을 수득하였다.

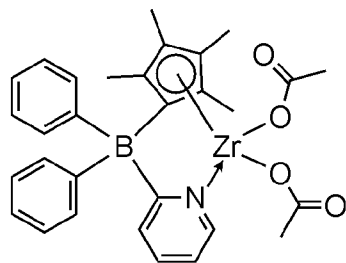
- [198] Dichloro{diphenyl(pyridin-2-yl- $\kappa$ N)( $\eta^5$ -2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-ylidene)borate}zirconium(IV)(1 eq.)을 toluene/diethyl ether (부피비 3/1, 0.3 M)에 녹인 후, methyl lithium(2 eq.)을 hexane 혹은 diethyl ether에 녹인 용액을 -78 °C에서 천천히 적가하고, 상온에서 12 시간 교반하였다. 반응 완료 후 용매를 진공 건조하고 dichloromethane을 투입하여 filter 등을 통해 염을 제거하고, 여액을 진공 건조 후, dichloromethane/hexane을 첨가하여 재결정 시킨다. 생성된 고체를 filter, 진공건조하여 전구체 화합물을 수득하였다.

- [199]  $^1\text{H NMR}$ (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)=  $\delta$  8.32(d, 1H), 8.05(d, 4H), 7.70(t, 1H), 7.42(t, 1H), 7.40(t, 4H), 7.23(d, 1H), 7.17(t, 2H), 2.08(s, 6H), 1.93(s, 6H) 0.95(s, 6H)

[200]

[201] **합성예 2**

[202]



- [203] 2-Bromopyridine(1 eq.)를 tetrahydrofuran(0.1 M)에 녹인 후 -90 °C에서 *n*-butyllithium(1 eq.)를 천천히 적가한 뒤, 동일 온도에서 1 시간 교반하였다. 이후 chlorodiphenylborane(1 eq.)을 toluene(0.3 M)에 녹인 후, -78 °C에서 첫번째 반응물에 천천히 적가하고 1 시간 교반하였다. 이후 상온에서 12 시간 교반하고 용매를 진공 건조하고 toluene을 투입, filter 등을 통해 고체를 제거한 잔여액을 진공 건조하여 diphenyl(pyridin-2-yl)borane을 수득하였다.

- [204] 상기 diphenyl(pyridin-2-yl)borane(1 eq.)를 tetrahydrofuran(0.1 M)에 녹인 후, lithium tetramethylcyclopentadienide( $\text{Li}(\text{CpMe}_4)$ , 1 eq.)을 tetrahydrofuran(0.1 M)에 녹인 용액을 0 °C에서 천천히 적가한 뒤 상온에서 밤새 교반하였다. 용매를 진공 건조 후, toluene/diethyl ether(부피비 3/1, 0.3 M)을 투입하여 녹이고,  $\text{MCl}_4$ (1 eq.)를 toluene(0.2 M)에 혼합하여 -78 °C에서 투입하고 상온에서 밤새 교반하였다. 반응 완료 후 용매를 진공 건조하고 dichloromethane을 투입하여 filter 등을 통해 염을 제거하고, 여액을 진공 건조 후, dichloromethane/hexane을 첨가하여 재결정 시킨다. 생성된 고체를 filter, 진공건조하여 Dichloro{diphenyl(pyridin-2-yl- $\kappa$ N)( $\eta^5$ -2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-ylidene)borate}zirconium(IV)을 수득하였다.

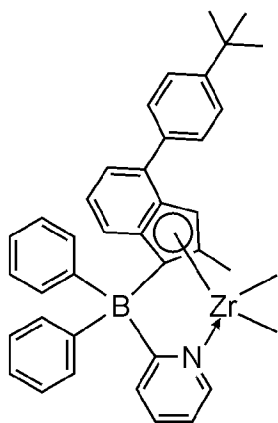
[205] Dichloro{diphenyl(pyridin-2-yl- $\kappa N$ )( $\eta^5$ -2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-ylidene)borate}zirconium(IV)(1 eq.)을 toluene/diethyl ether (부피비 3/1, 0.3 M)에 녹인 후, sodium acetate(2 eq.)를 hexane 혹은 diethyl ether에 녹인 용액을 -78 °C에서 천천히 적가하고, 상온에서 12 시간 교반하였다. 반응 완료 후 용매를 진공 건조하고 dichloromethane을 투입하여 filter 등을 통해 염을 제거하고, 여액을 진공 건조 후, dichloromethane/hexane을 첨가하여 재결정 시킨다. 생성된 고체를 filter, 진공건조하여 전구체 화합물을 수득하였다.

[206]  $^1\text{H NMR}$ (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)=  $\delta$  8.35(d, 1H), 8.04(d, 4H), 7.72(t, 1H), 7.45(t, 1H), 7.35(t, 4H), 7.20(d, 1H), 7.11(t, 2H), 2.12(s, 6H), 2.01(s, 6H), 1.88(s, 6H)

[207]

[208] **합성 예 3**

[209]



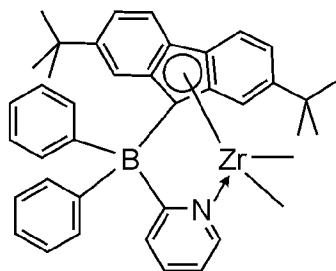
[210] 합성 예 1에서 lithium tetramethylcyclopentadienide( $\text{Li}(\text{CpMe}_4)$ ) 대신에 lithium 2-methyl-4-(4-tertbutylphenyl)-inenide를 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 Dimethyl{diphenyl(pyridin-2-yl- $\kappa N$ )( $\eta^5$ -2-methyl-4-(4-tertbutylphenyl))borate}zirconium(IV) 전구체 화합물을 수득하였다.

[211]  $^1\text{H NMR}$ (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)=  $\delta$  8.34(d, 1H), 8.13(d, 4H), 8.05(d, 1H), 7.79-7.4(m, 2H), 7.47(t, 1H), 7.41-7.39(m, 6H), 7.35(m, 3H), 7.23(d, 1H), 7.20(t, 2H), 6.66(s, 1H), 2.09(s, 3H), 1.49(s, 9H), 0.94(s, 6H) ppm.

[212]

[213] **합성 예 4**

[214]



[215] 합성 예 1에서 lithium tetramethylcyclopentadienide( $\text{Li}(\text{CpMe}_4)$ ) 대신에 lithium 2,7-di-tert-butyl-9H-fluorene-9-ylidenide를 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로

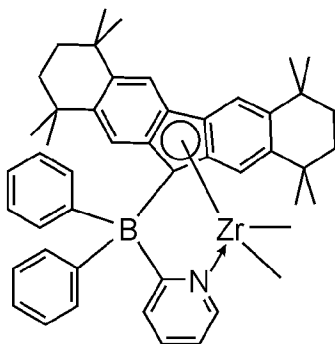
Dimethyl{diphenyl(pyridin-2-yl- $\kappa N$ )( $\eta^5$ -2,7-di-tert-butyl-9H-fluorene-9-ylidene)borate}zirconium(IV) 전구체 화합물을 수득하였다.

[216]  $^1\text{H NMR}$ (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)=  $\delta$  8.40(d, 1H), 8.12(d, 4H), 8.09(d, 2H), 7.73-7.70(m, 3H), 7.50(t, 1H), 7.40-7.36(m, 6H), 7.19(d, 1H), 7.14(t, 2H), 1.44(s, 18H), 0.90(s, 6H) ppm

[217]

[218] 합성예 5

[219]



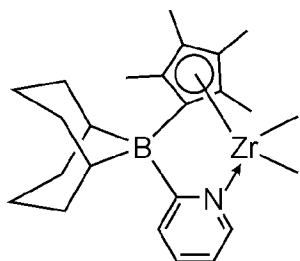
[220] 합성예 1에서 lithium tetramethylcyclopentadienide( $\text{Li}(\text{CpMe}_4)$ ) 대신에 lithium 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10- octahydro- 1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10- octamethyl- 12H- dibenzo[*b, h*] fluorene- 12- ylidenide를 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 Dimethyl{diphenyl(pyridin-2-yl- $\kappa N$ )( $\eta^5$ -1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10- octahydro- 1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10- octamethyl- 12H- dibenzo[*b, h*] fluorene- 12- ylidene)borate}zirconium(IV) 전구체 화합물을 수득하였다.

[221]  $^1\text{H NMR}$ (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)=  $\delta$  8.42(d, 1H), 8.13(d, 4H), 8.07(s, 2H), 7.74(t, 1H), 7.53(s, 2H), 7.44(t, 1H), 7.42(t, 4H), 7.26(d, 1H), 7.10(t, 2H) 1.66(m, 4H), 1.46(m, 4H), 1.30-0.99(m, 24H), 0.94(s, 6H) ppm.

[222]

[223] 합성예 6

[224]



[225] 합성예 1에서 chlorodiphenylborane 대신에 (1s,5s)-9-chloro-9-borabicyclo[3.3.1]nonane을 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 Dimethyl{(cyclooctan-1,5-diyl)(pyridin-2-yl- $\kappa N$ )( $\eta^5$ -2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2, 4-dien-1-ylidene)borate}zirconium(IV) 전구체 화합물을 수득하였다.

[226]  $^1\text{H NMR}$ (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)=  $\delta$  8.49(d, 1H), 7.70(t, 1H), 7.41(t, 1H), 7.21(d,

1H), 2.16(s, 6H), 2.05-1.85(m, 12H), 1.69-1.60(m, 4H), 1.52(br m, 2H), 1.02(br m, 2H), 0.93(s, 6H) ppm.

[227]

[228] <담지 촉매의 제조예>

[229] 제조예 1

[230] 피코(pico) 반응기에 50 mL 톨루엔을 넣은 후, Ar 하에서 실리카겔(Silica gel, SYLOPOL 952X, calcinated under 250 °C) 7 g을 넣고, 메틸알루미늄옥산(MAO) 10 mmol을 상온에서 천천히 주입하여 95 °C에서 24 시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종결 후, 상온으로 식히고 15 분 동안 방치하여 cannula를 이용해 용매를 decant한다. Toluene (400 mL)을 넣고 1 분 동안 교반하고 15 분 동안 방치하여 cannula를 이용해 용매를 decant 하였다.

[231] 합성에 1의 메탈로센 화합물 60  $\mu$ mol을 톨루엔 30 mL에 녹인 후, 반응기에 cannula를 이용해 transfer하였다. 80 °C에서 2 시간 동안 교반하며 반응시켰다. 반응 종료 후 침전이 끝나면, 상온으로 식히고 15 분 동안 방치하여 cannula를 이용해 용매를 decant하였다. 상층부 용액은 제거하고 남은 반응 생성물을 톨루엔으로 세척하였다. 헥산으로 재차 세척한 후 헥산 하에서 대전방지제로 N,N-비스(2-히드록시에틸)펜타데실아민(N,N-Bis(2-hydroxyethyl)pentadecylamine, Atmer 163)를 실리카 중량(g) 기준으로 2 wt%를 헥산 3 mL에 녹여 넣은 후 상온에서 10 분 동안 교반하였다. 반응 종결후 침전이 끝나면, 상층부는 제거하고 glass filter로 transfer하여 용매를 제거하였다.

[232] 상온에서 진공 하에 5 시간 동안 1차 건조하고, 45 °C에서 4 시간 동안 진공 하에 2차 건조하여 고체 입자 형태의 실리카 담지 메탈로센 촉매를 수득하였다.

[233]

[234] 제조예 2 내지 제조예 6

[235] 합성에 1의 메탈로센 화합물 대신에, 합성에 2 내지 합성에 6의 메탈로센 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 실리카 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.

[236]

[237] 비교 제조예 1

[238] 합성에 1의 메탈로센 화합물 대신에, [tBu-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 실리카 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.

[239]

[240] <폴리에틸렌 중합 실시예>

[241] 실시예 1

[242] 상기 제조예 1에서 얻어진 담지 촉매의 존재 하에 폴리에틸렌(에틸렌-1-헥센 공중합체)를 제조하였으며, 구체적인 방법은 아래와 같다.

[243] 600 mL 스테인레스 반응기를 120 °C에서 진공 건조한 후 냉각하고, 실온에서

헥산 250 g에 트리메틸알루미늄(TMA) 1 g을 넣고 10 분 동안 교반하였다.  
반응시킨 헥산을 모두 제거 후, 헥산 250 g, 트라이소부틸알루미늄(TIBAL) 0.5 g을 넣고 5 분동안 교반하였다. 그리고나서, 상기 제조예 1에서 얻어진 담지 촉매 7 mg을 넣은 후, 80 °C까지 온도를 올리며 교반하였다. 80 °C에서 교반을 멈춘 후 공단량체인 1-헥센(1-hexene, C6) 10 mL를 넣고 에틸렌(ethylene, C2)를 15 bar까지 채운 후 교반을 시작하였다. 30분 동안 중합 후 미반응된 C2는 벤트하였다.

[244]

[245]     실시예 2 내지 실시예 6

[246]     제조예 1의 담지 촉매 대신에, 제조예 2 내지 제조예 6의 담지 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에틸렌을 제조하였다.

[247]

[248]     비교예 1

[249]     ASPUN™ 6835A Fiber Resin (Dow사)를 비교예 1의 폴리에틸렌으로 사용하였다.

[250]

[251]     비교예 2

[252]     SK MK910 (SK 종합화학)를 비교예 2의 폴리에틸렌으로 사용하였다.

[253]

[254]     비교예 3

[255]     ASPUN™ 6850A Fiber Resin (Dow사)를 비교예 3의 폴리에틸렌으로 사용하였다.

[256]

[257]     비교예 4

[258]     SK MM810 (SK 종합화학)를 비교예 4의 폴리에틸렌으로 사용하였다.

[259]

[260]     비교예 5

[261]     제조예 1의 담지 촉매 대신에, 비교 제조예 1의 담지 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에틸렌을 제조하였다.

[262]

[263]     &lt;실험예&gt;

[264]     실시예 및 비교예에서 제조된 폴리에틸렌에 대해 하기와 같이 물성을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[265]

[266]     (1) 용융 지수(MI, g/10min)

[267]     ASTM D1238에 따라 190°C에서 2.16 kg 하중으로 측정하였으며, 10분 동안 용융되어 나온 중합체의 무게(g)로 나타내었다.

[268]

[269]     (2) 분자량 분포(MWD, Mw/Mn)

- [270] 젤 투과 크로마토그래피(GPC, gel permeation chromatography, Water사 제조)를 이용하여 폴리에틸렌의 중량평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)을 측정하고, 중량평균 분자량을 수평균 분자량으로 나누어 분자량 분포(MWD, Mw/Mn)를 계산하였다.
- [271] 구체적으로, 젤투과 크로마토그래피(GPC) 장치로는 Waters PL-GPC220 기기를 이용하고, Polymer Laboratories PLgel MIX-B 300mm 길이 칼럼을 사용하였다. 이때 측정 온도는 160 °C이며, 1,2,4-트리클로로벤젠(1,2,4-Trichlorobenzene)을 용매로서 사용하였으며, 유속은 1 mL/min로 하였다. 실시예 및 비교예에 따른 중합체의 샘플은 각각 GPC 분석 기기 (PL-GP220)을 이용하여 BHT 0.0125% 포함된 트리클로로벤젠(1,2,4-Trichlorobenzene)에서 160 °C, 10 시간 동안 녹여 전처리하고, 10 mg/10mL의 농도로 조제한 다음, 200 µL의 양으로 공급하였다. 폴리스티렌 표준 시편을 이용하여 형성된 검정 곡선을 이용하여 Mw 및 Mn의 값을 유도하였다. 폴리스티렌 표준 시편의 중량평균 분자량은 2000 g/mol, 10000 g/mol, 30000 g/mol, 70000 g/mol, 200000 g/mol, 700000 g/mol, 2000000 g/mol, 4000000 g/mol, 10000000 g/mol의 9종을 사용하였다.
- [272]
- [273] (3) 결정화도(Crystallinity)
- [274] ASTM F2625을 참고로 하여 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC)를 이용하여 결정화도(Crystallinity)를 측정하였다.
- [275] 구체적으로, 시차주사열량계(DSC)로서, DSC2500 (TA Instruments)를 이용하여 폴리에틸렌 공중합체를 200°C까지 가열한 후 3분 동안 유지하고, 0°C까지 온도를 내린 후 다시 온도를 증가시켰다. 이 때, 승온속도와 냉각속도는 각각 10°C/min 이고, Tm은 두 번째 온도가 상승하는 구간에서 측정하였다. 이때, 결정화도는 다음 식 1로 계산하였다. 이론적으로 PE의  $\Delta H$ (at 100%)는 293 J/g로 알려져있다.
- [276] [식 1]
- [277] 결정화도(%) =  $\Delta H$  (heat of fusion, melting transition 과정에서 측정된 흡열 엔탈피, melting peak의 넓이) /  $\Delta H$ (at 100%)는 100% crystalline material(100%)일 때 흡열 엔탈피) =  $\Delta H$  (heat of fusion, melting transition 과정에서 측정된 흡열 엔탈피, melting peak의 넓이) / 293 J/g
- [278]
- [279] (4) T<sub>cr</sub> (Crystal Relaxation Temperature)
- [280] 동적 기계 분석기(DMA, Dynamic mechanical analysis)을 이용하여 사출 시편의 온도에 따른 유변 물성(rheological properties) 을 평가하여 T<sub>cr</sub> 로 하였다.
- [281] 보다 구체적으로, 실시예 및 비교예의 폴리에틸렌 샘플을 190°C에서 압력을 가해 두께 0.5mm, 폭 6mm, 길이 30mm의 직사각형 시편을 만들었다. 폴리에틸렌 시편을 TA Instruments의 Q800 DMA에 장착하고, -80°C부터 분당 5°C 속도로 140°C까지 승온하며 주기적인 변형을 가하여 저장 탄성률 E'와 손실 탄성률 E''를 측정하였다. 각 온도에서의 손실 탄성률을 저장 탄성률로 나눈 값인

$\tan(\delta)$ 를 구했을 때,  $\tan(\delta)$ 가 최대인 온도가 결정 완화 온도이다.

[282]

[283] (5) 내마모강도(Abrasion Resistance)

[284] 상기 실시예 및 비교예의 폴리에틸렌에 대하여, 문헌 [Report No. 4364 of the Naval Research Laboratories, published May 25, 1954 entitled "Manufacture of Superfine Organic Fibers" by Wentz, Van. A. Boone, C. D., and Fluharty, E. L.]을 참고하여, 마스터배치 펠렛을 극세섬유 웹으로 압출하여 부직포를 제조하였다.

[285] 구체적으로, 실시예 및 비교예의 폴리에틸렌 수지를 IF168 첨가제(1000 ppm)와 섞어 마스터배치를 제조한 후, 25 mm 트윈-스크류 압출기를 이용하여 펠렛화하였다. 이어서, 31 mm 브라벤테 원추형 트윈 스크류 압출기를 이용하여 용융된 마스터배치 조성물과 LG H7550 Polypropylene을 1:1 weight fraction 비율로 펠트 펌프(65 rpm)에 공급한 후에 토출구(10개 토출구/cm) 및 381  $\mu\text{m}$ 의 토출구 직경을 갖는 25 cm 너비의 펠트 블로잉 다이에 공급하였다. 용융 온도는 210 °C였고, 스크류 속도는 120 rpm이었으며, 다이는 210 °C에서 유지되었고, 1차 공기 온도 및 압력은 각각 270 °C 및 54 kPa(7.8 psi)이었으며, 중합체 처리 속도는 5.2 kg/hr였고, 수집기/다이 거리는 15.0 cm였다. 토출구로부터 방사된 극세섬유가 수집기로 떨어지는 동안 두 개의 펌프를 이용하여 냉각풍으로 냉각시켰으며, 수집기에서 수집된 극세섬유를 상하 롤(roll)을 이용하여 칼렌더 공정으로 부직포를 제조하였다. 이때, 냉각풍의 온도는 16 °C이며, 칼렌더 공정시의 상/하 roll의 온도는 각각 160 °C/155 °C였다.

[286] 이렇게 제조된 부직포 섬유에 대하여 ASTM D5264를 참고하고 Sutherland Ink Rub Tester 2000를 이용하여 내마모강도(Abrasion Resistance)를 측정하였다.

[287] 보다 구체적으로, 실시예 및 비교예의 샘플을 적용한 섬유를 각각 11.0 cm x 4.0cm 크기의 cloth 시편으로 제조하여 320 grit의 사포(Sutherland Ink Rub Tester 2000)로 sanding(20 cycles, 42 cycles/min) 하였을 때 단위 면적 당 떨어져 나오는 섬유 분진의 양을 측정하였다.

[288] 즉, 내마모강도( $\text{mg}/\text{cm}^3$ ) = total weight of loose fiber / surface area로 계산하였고, 단위 면적 당 떨어져 나오는 섬유 분진의 양이 적을수록 내마모강도가 높은 것으로 판단하였다.

[289]

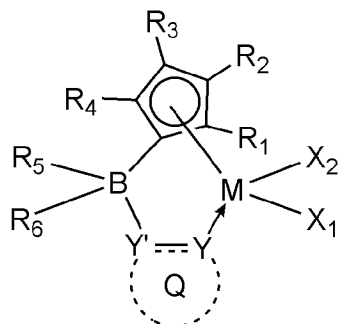
[290] [표1]

|       | MI <sub>2.16</sub><br>(g/10min) | MWD  | Crystallinity<br>(%) | T <sub>cr</sub><br>(°C) | MFRR<br>(MI <sub>5</sub> /MI <sub>2.16</sub> ) | 밀도<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 내마모<br>강도<br>(mg/cm <sup>3</sup> ) |
|-------|---------------------------------|------|----------------------|-------------------------|------------------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| 실시예 1 | 19.2                            | 2.45 | 63                   | 43.3                    | 2.54                                           | 0.952                      | 0.1                                |
| 실시예 2 | 19.5                            | 2.46 | 68                   | 46                      | 2.52                                           | 0.953                      | 0.12                               |
| 실시예 3 | 18.9                            | 2.39 | 70                   | 48                      | 2.53                                           | 0.954                      | 0.14                               |
| 실시예 4 | 20                              | 2.38 | 65                   | 44                      | 2.50                                           | 0.951                      | 0.11                               |
| 실시예 5 | 24.4                            | 2.45 | 71                   | 46.2                    | 2.66                                           | 0.955                      | 0.12                               |
| 실시예 6 | 29.7                            | 2.35 | 69                   | 46.8                    | 2.54                                           | 0.951                      | 0.13                               |
| 비교예 1 | 19.4                            | 2.79 | 65                   | 42.9                    | 2.71                                           | 0.950                      | 0.22                               |
| 비교예 2 | 19.6                            | 2.71 | 71                   | 49.1                    | 2.71                                           | 0.955                      | 0.3                                |
| 비교예 3 | 28.1                            | 2.64 | 66                   | 45.5                    | 2.70                                           | 0.954                      | 0.25                               |
| 비교예 4 | 30.8                            | 2.61 | 70                   | 45.7                    | 2.69                                           | 0.954                      | 0.26                               |
| 비교예 5 | 18.3                            | 2.47 | 74                   | 51.5                    | 2.58                                           | 0.954                      | 0.33                               |

[291] 상기 표 1을 참조하면, 본 발명의 실시예 1 내지 6의 폴리에틸렌은 유사한 용융 지수를 갖는 비교예 1 내지 5와 비교하여 0.2 mg/cm<sup>3</sup> 이하의 우수한 내마모강도를 나타내었다.

## 청구범위

- [청구항 1] 하기 1) 내지 4)의 조건을 만족하는 폴리에틸렌:
- 1) 190°C, 2.16kg의 하중 하에서 ASTM D1238에 따라 측정한 용융 지수(MI)가 0.5 내지 40 g/10min;
  - 2) 분자량 분포(MWD)가 2.3 내지 2.6;
  - 3) ASTM F2625에 따라 DSC(Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 측정한 결정화도(Crystallinity)가 63 내지 71%; 및
  - 4) DMA(Dynamic mechanical analysis)를 이용하여 측정한 결정 완화 온도( $T_{cr}$ , Crystal Relaxation Temperature)가 42 내지 50°C.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 190°C, 2.16kg의 하중 하에서 ASTM D1238에 따라 측정한 용융 지수(MI)가 18 내지 40 g/10min 인, 폴리에틸렌.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
ASTM D5264를 참고로 하여 측정한 내마모강도가 0.2 mg/cm<sup>3</sup> 이하인, 폴리에틸렌.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
상기 폴리에틸렌은, 에틸렌과 알파 올레핀의 공중합체인, 폴리에틸렌.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,  
상기 알파 올레핀은, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-에이코센, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리덴노보텐, 페닐노보텐, 비닐노보텐, 디사이클로펜타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠 및 3-클로로메틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 폴리에틸렌.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,  
하기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에, 에틸렌과 알파-올레핀을 공중합하여 제조되는, 폴리에틸렌:



상기 화학식 1에서,

B는 붕소이고,

M은 4족 전이금속이고,

$R_1$  내지  $R_4$ 는 각각 독립적으로, 수소,  $C_{1-20}$  알킬,  $C_{3-20}$  사이클로알킬, 또는  $C_{6-20}$  아릴이거나,  $R_1$ 과  $R_2$  또는  $R_3$ 와  $R_4$ 가 서로 결합하여 치환 또는 비치환된  $C_{6-60}$  방향족 고리를 형성하고,

$R_5$  및  $R_6$ 는 각각 독립적으로,  $C_{1-20}$  알킬,  $C_{3-20}$  사이클로알킬, 또는  $C_{6-20}$  아릴이거나,  $R_5$ 와  $R_6$ 가 서로 결합하여  $C_{3-60}$  지방족 고리, 또는  $C_{6-60}$  방향족 고리를 형성하고,

$X_1$  및  $X_2$ 는 각각 독립적으로,  $C_{1-20}$  알킬 또는  $-O(CO)R'$ 이고, 여기서  $R'$ 은  $C_{1-20}$  알킬이고,

Q는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는  $C_{2-60}$  헤테로고리이고,

Y와 Y'은 Q를 구성하는 원소이고,

Y는 N, O, 또는 S이고,

Y'은 Y와 인접한 Q의 원소이고, N 또는 C이다.

[청구항 7]

제6항에 있어서,

$R_1$  내지  $R_4$ 는 각각 독립적으로, 수소, 또는 메틸이거나,  $R_1$ 과  $R_2$  또는  $R_3$ 와  $R_4$ 가 서로 결합하여 벤젠 고리, 또는 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌 고리를 형성하고,

여기서 상기 벤젠 고리, 또는 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌 고리는 비치환되거나, 메틸, tert-부틸 및 4-tert-부틸 페닐로 이루어진 군에서 선택되는 1개 내지 4개의 치환기로 치환된, 폴리에틸렌.

[청구항 8]

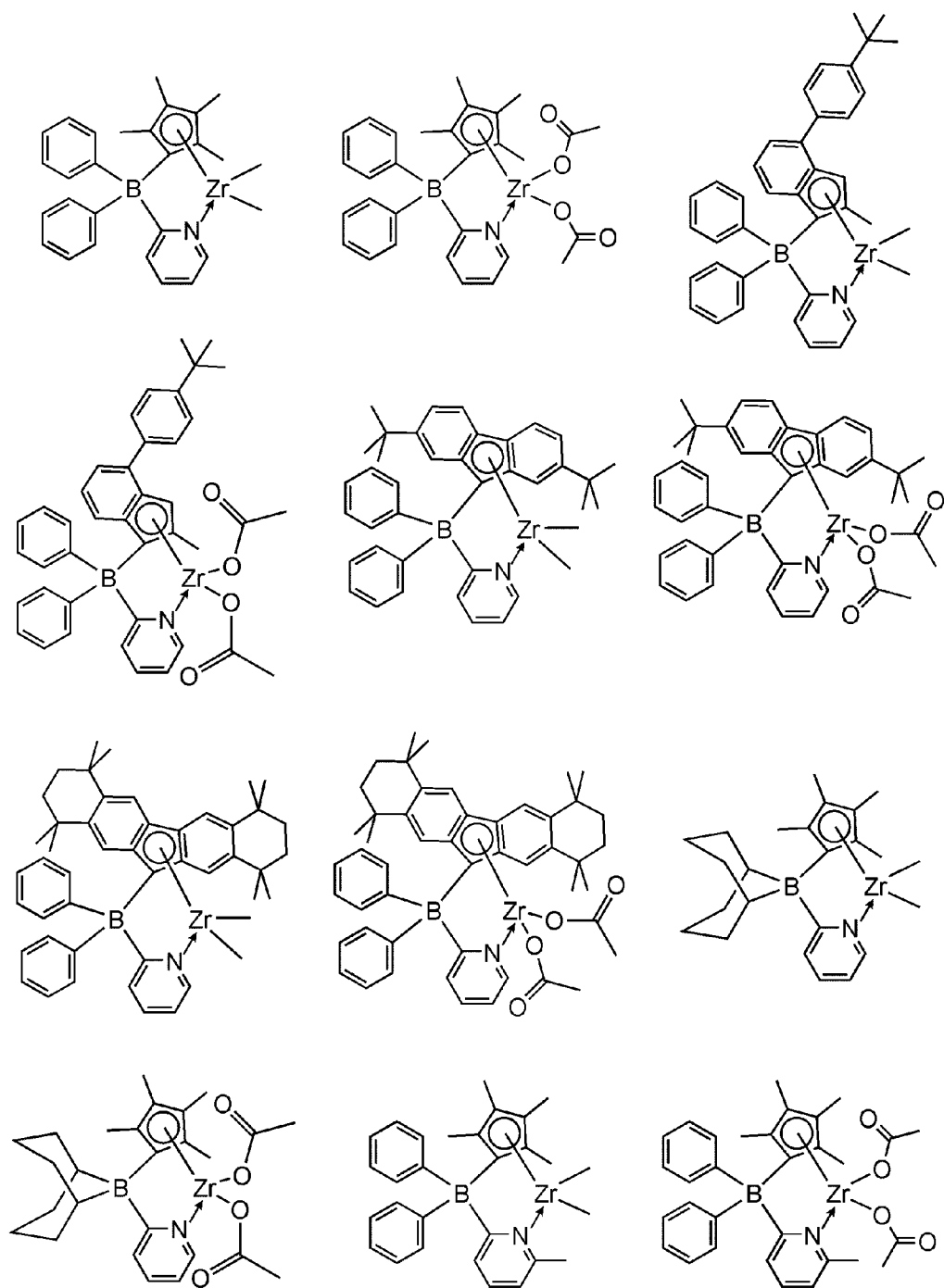
제6항에 있어서,

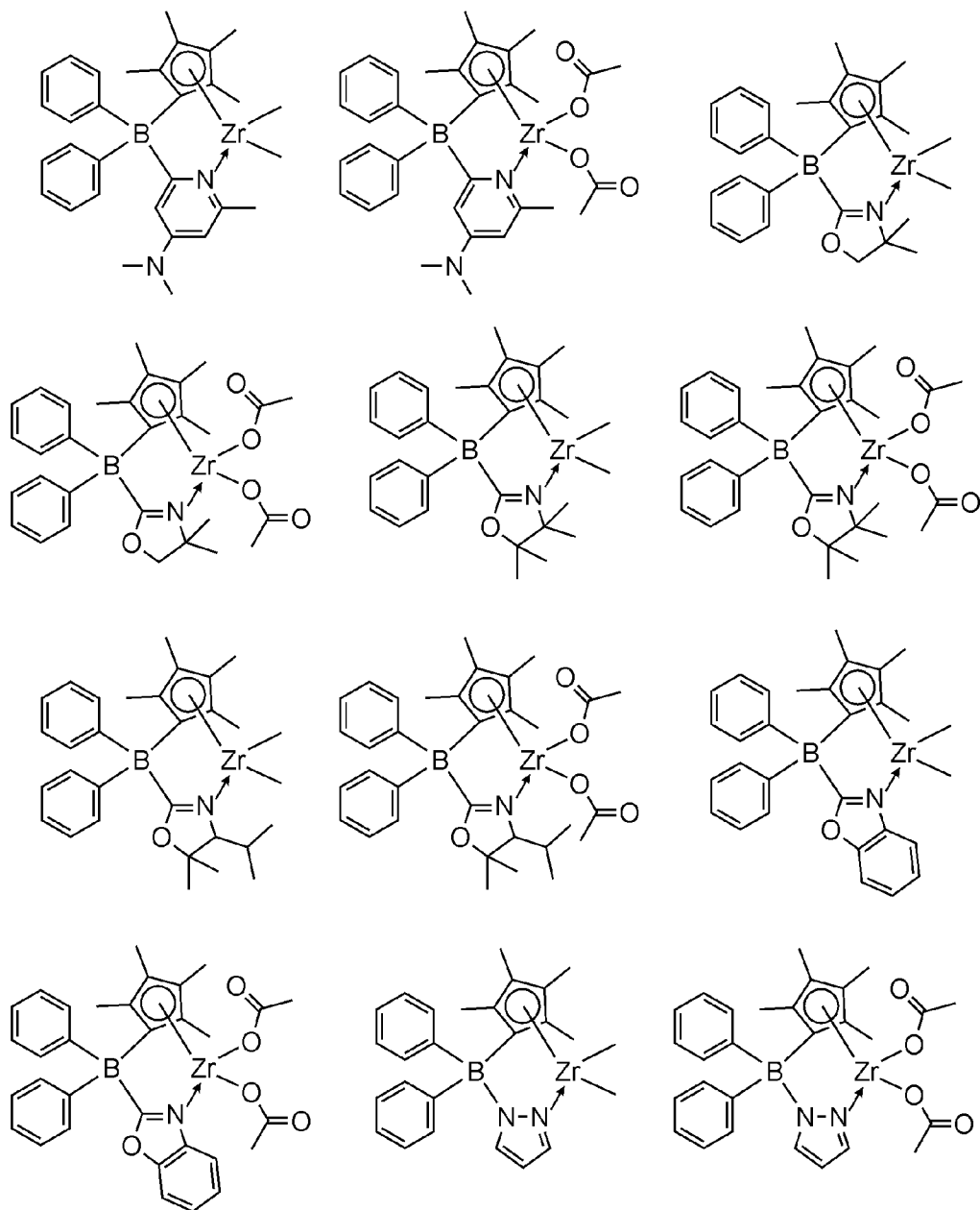
$R_5$  및  $R_6$ 는 각각 독립적으로, 메틸, 또는 페닐이거나,  $R_5$ 와  $R_6$ 가 서로 결합하여 사이클로옥테인 고리를 형성하는, 폴리에틸렌.

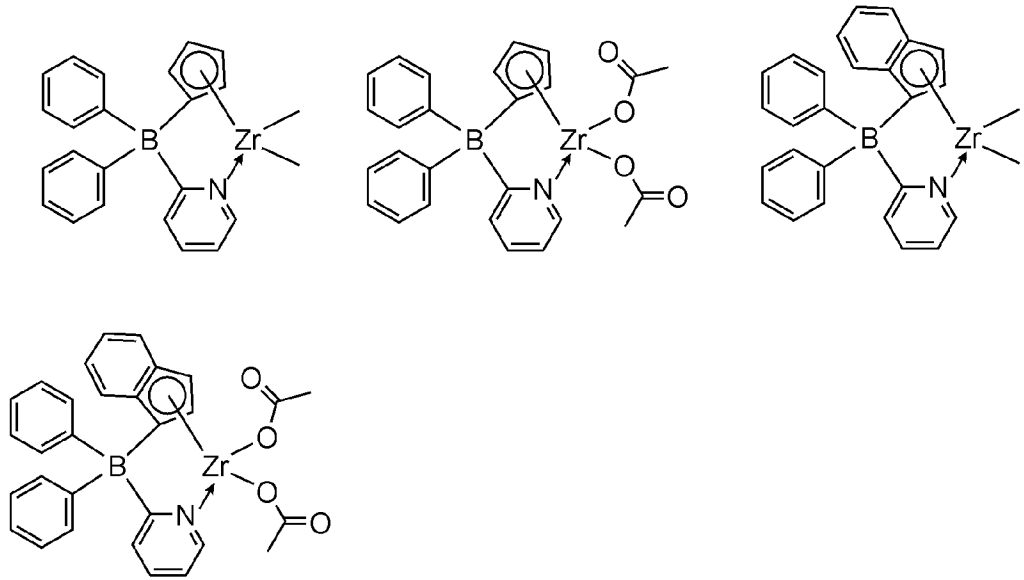
[청구항 9]

제6항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 구조식으로 표시되는 화합물들 중 어느 하나인, 폴리에틸렌:







[청구항 10] 제6항에 있어서,  
하기 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터  
선택된 1종 이상의 조촉매 화합물을 더 포함하는, 폴리에틸렌:

[화학식 2]

$-\text{[Al(R}_{10}\text{)-O]}_a-$

상기 화학식 2에서,

$\text{R}_{10}$ 은 할로젠; 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{1-20}$  하이드로카빌  
이고;

$a$ 는 2 이상의 정수이고,

[화학식 3]

$\text{D(R}_{11}\text{)}_3$

상기 화학식 3에서,

$\text{D}$ 는 알루미늄 또는 보론이고;

$\text{R}_{11}$ 는 할로젠; 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{1-20}$   
하이드로카빌이고,

[화학식 4]

$[\text{L-H}]^+[\text{ZA}_4]^-$  또는  $[\text{L}]^+[\text{ZA}_4]^-$

상기 화학식 4에서,

$\text{L}$ 은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고;

$\text{H}$ 는 수소 원자이고;

$\text{Z}$ 는 13족 원소이고;

$\text{A}$ 는 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로젠,  $\text{C}_{1-20}$  하이드로카빌,  $\text{C}_{1-20}$   
알콕시, 또는 페녹시로 치환된  $\text{C}_{6-20}$  아릴 또는  $\text{C}_{1-20}$  알킬이다.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/014812

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C08F 210/16**(2006.01)i; **C08F 4/6592**(2006.01)i; **C08F 4/659**(2006.01)i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F 210/16(2006.01); B01J 31/00(2006.01); C07F 17/00(2006.01); C08F 10/02(2006.01); C08F 2/38(2006.01); C08F 4/6592(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) &amp; keywords: 폴리에틸렌 (polyethylene), 메탈로센 (metallocene), 촉매 (catalyst)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                         | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | KR 10-2020-0101873 A (LG CHEM, LTD.) 28 August 2020 (2020-08-28)<br>See claims 1-7.                        | 1-10                  |
| A         | KR 10-2019-0074963 A (LG CHEM, LTD.) 28 June 2019 (2019-06-28)<br>See claims 1-15.                         | 1-10                  |
| A         | WO 2014-077617 A1 (DAELIM INDUSTRIAL CO., LTD.) 22 May 2014 (2014-05-22)<br>See claims 1-9.                | 1-10                  |
| A         | WO 2016-037960 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V.) 17 March 2016 (2016-03-17)<br>See entire document.      | 1-10                  |
| A         | US 2015-0141599 A1 (CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP) 21 May 2015 (2015-05-21)<br>See entire document. | 1-10                  |



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

25 January 2022

Date of mailing of the international search report

25 January 2022

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office**  
**Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2021/014812**

| Patent document<br>cited in search report |                 |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |                 |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-----------------|----|--------------------------------------|-------------------------|-----------------|----|--------------------------------------|
| KR                                        | 10-2020-0101873 | A  | 28 August 2020                       | CA                      | 3128864         | A1 | 27 August 2020                       |
|                                           |                 |    |                                      | CA                      | 3128865         | A1 | 27 August 2020                       |
|                                           |                 |    |                                      | CN                      | 113195552       | A  | 30 July 2021                         |
|                                           |                 |    |                                      | CN                      | 113348321       | A  | 03 September 2021                    |
|                                           |                 |    |                                      | CN                      | 113366033       | A  | 07 September 2021                    |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 3882281         | A1 | 22 September 2021                    |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 3909988         | A1 | 17 November 2021                     |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 3910220         | A1 | 17 November 2021                     |
|                                           |                 |    |                                      | KR                      | 10-2020-0112307 | A  | 05 October 2020                      |
|                                           |                 |    |                                      | WO                      | 2020-171623     | A1 | 27 August 2020                       |
|                                           |                 |    |                                      | WO                      | 2020-171624     | A1 | 27 August 2020                       |
|                                           |                 |    |                                      | WO                      | 2020-171625     | A1 | 27 August 2020                       |
| KR                                        | 10-2019-0074963 | A  | 28 June 2019                         | BR                      | 112020003608    | A2 | 01 September 2020                    |
|                                           |                 |    |                                      | CN                      | 110869399       | A  | 06 March 2020                        |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 3640269         | A1 | 22 April 2020                        |
|                                           |                 |    |                                      | US                      | 2021-0032449    | A1 | 04 February 2021                     |
|                                           |                 |    |                                      | WO                      | 2019-124835     | A1 | 27 June 2019                         |
| WO                                        | 2014-077617     | A1 | 22 May 2014                          | CN                      | 104797608       | A  | 22 July 2015                         |
|                                           |                 |    |                                      | CN                      | 104797608       | B  | 15 December 2017                     |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 2921509         | A1 | 23 September 2015                    |
|                                           |                 |    |                                      | KR                      | 10-1394943      | B1 | 14 May 2014                          |
|                                           |                 |    |                                      | US                      | 2015-0266985    | A1 | 24 September 2015                    |
|                                           |                 |    |                                      | US                      | 9518138         | B2 | 13 December 2016                     |
| WO                                        | 2016-037960     | A1 | 17 March 2016                        | CN                      | 106715450       | A  | 24 May 2017                          |
|                                           |                 |    |                                      | CN                      | 106715450       | B  | 22 October 2019                      |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 3191497         | A1 | 19 July 2017                         |
|                                           |                 |    |                                      | US                      | 10005858        | B2 | 26 June 2018                         |
|                                           |                 |    |                                      | US                      | 2017-0260304    | A1 | 14 September 2017                    |
| US                                        | 2015-0141599    | A1 | 21 May 2015                          | BR                      | 112016027380    | A2 | 17 October 2017                      |
|                                           |                 |    |                                      | CN                      | 105745234       | A  | 06 July 2016                         |
|                                           |                 |    |                                      | CN                      | 105849138       | A  | 10 August 2016                       |
|                                           |                 |    |                                      | CN                      | 106232639       | A  | 14 December 2016                     |
|                                           |                 |    |                                      | CN                      | 106232639       | B  | 26 June 2020                         |
|                                           |                 |    |                                      | CN                      | 106459281       | A  | 22 February 2017                     |
|                                           |                 |    |                                      | CN                      | 106459281       | B  | 20 August 2019                       |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 3071609         | A1 | 28 September 2016                    |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 3071609         | B1 | 31 January 2018                      |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 3071610         | A2 | 28 September 2016                    |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 3131933         | A1 | 22 February 2017                     |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 3131933         | B1 | 13 November 2019                     |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 3145967         | A1 | 29 March 2017                        |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 3145967         | B1 | 10 April 2019                        |
|                                           |                 |    |                                      | ES                      | 2665432         | T3 | 25 April 2018                        |
|                                           |                 |    |                                      | ES                      | 2731585         | T3 | 18 November 2019                     |
|                                           |                 |    |                                      | ES                      | 2767500         | T3 | 17 June 2020                         |
|                                           |                 |    |                                      | SG                      | 11201608527     | A  | 29 November 2016                     |
|                                           |                 |    |                                      | US                      | 10017592        | B2 | 10 July 2018                         |
|                                           |                 |    |                                      | US                      | 2015-0141593    | A1 | 21 May 2015                          |
|                                           |                 |    |                                      | US                      | 2015-0141597    | A1 | 21 May 2015                          |
|                                           |                 |    |                                      | US                      | 2015-0141598    | A1 | 21 May 2015                          |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2021/014812**

| Patent document<br>cited in search report | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
|                                           | US                                   | 2016-0068625 A1         | 10 March 2016                        |
|                                           | US                                   | 2016-0159943 A1         | 09 June 2016                         |
|                                           | US                                   | 2016-0159948 A1         | 09 June 2016                         |
|                                           | US                                   | 2017-0015769 A1         | 19 January 2017                      |
|                                           | US                                   | 2017-0081439 A1         | 23 March 2017                        |
|                                           | US                                   | 2017-0114169 A1         | 27 April 2017                        |
|                                           | US                                   | 9217049 B2              | 22 December 2015                     |
|                                           | US                                   | 9303109 B2              | 05 April 2016                        |
|                                           | US                                   | 9303110 B2              | 05 April 2016                        |
|                                           | US                                   | 9469702 B2              | 18 October 2016                      |
|                                           | US                                   | 9481750 B2              | 01 November 2016                     |
|                                           | US                                   | 9540465 B2              | 10 January 2017                      |
|                                           | US                                   | 9574031 B2              | 21 February 2017                     |
|                                           | US                                   | 9944735 B2              | 17 April 2018                        |
|                                           | US                                   | 9988470 B2              | 05 June 2018                         |
|                                           | WO                                   | 2015-077026 A1          | 28 May 2015                          |
|                                           | WO                                   | 2015-077100 A2          | 28 May 2015                          |
|                                           | WO                                   | 2015-077100 A3          | 20 August 2015                       |
|                                           | WO                                   | 2015-161150 A1          | 22 October 2015                      |
|                                           | WO                                   | 2015-179628 A1          | 26 November 2015                     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                               |                                               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| <b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b><br><b>C08F 210/16(2006.01)i; C08F 4/6592(2006.01)i; C08F 4/659(2006.01)i</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                               |                                               |
| <b>B. 조사된 분야</b><br>조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)<br>C08F 210/16(2006.01); B01J 31/00(2006.01); C07F 17/00(2006.01); C08F 10/02(2006.01); C08F 2/38(2006.01); C08F 4/6592(2006.01)<br>조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌<br>한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC<br>일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC<br>국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))<br>eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, CAplus) & 키워드: 폴리에틸렌 (polyethylene), 메탈로센 (metallocene), 촉매 (catalyst)                                                                                                                             |                                                                               |                                               |
| <b>C. 관련 문헌</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                               |                                               |
| 카테고리*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                    | 관련 청구항                                        |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | KR 10-2020-0101873 A (주식회사 엔지화학) 2020.08.28<br>청구항 1-7                        | 1-10                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | KR 10-2019-0074963 A (주식회사 엔지화학) 2019.06.28<br>청구항 1-15                       | 1-10                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | WO 2014-077617 A1 (DAELIM INDUSTRIAL CO., LTD.) 2014.05.22<br>청구항 1-9         | 1-10                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | WO 2016-037960 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V.) 2016.03.17<br>전체 문헌        | 1-10                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US 2015-0141599 A1 (CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP) 2015.05.21<br>전체 문헌 | 1-10                                          |
| <input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                               |                                               |
| * 인용된 문헌의 특별 카테고리:<br>“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌<br>“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌<br>“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌<br>“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌<br>“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌<br>“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌<br>“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌<br>“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.<br>“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.<br>“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌 |                                                                               |                                               |
| 국제조사의 실제 완료일<br><b>2022년01월25일(25.01.2022)</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                               | 국제조사보고서 발송일<br><b>2022년01월25일(25.01.2022)</b> |
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소<br>대한민국 특허청<br>(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)<br>팩스 번호 +82-42-481-8578                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                               | 심사관<br><br>허주형<br>전화번호 +82-42-481-5373        |

| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌               | 공개일        |
|-----------------------|------------|----------------------|------------|
| KR 10-2020-0101873 A  | 2020/08/28 | CA 3128864 A1        | 2020/08/27 |
|                       |            | CA 3128865 A1        | 2020/08/27 |
|                       |            | CN 113195552 A       | 2021/07/30 |
|                       |            | CN 113348321 A       | 2021/09/03 |
|                       |            | CN 113366033 A       | 2021/09/07 |
|                       |            | EP 3882281 A1        | 2021/09/22 |
|                       |            | EP 3909988 A1        | 2021/11/17 |
|                       |            | EP 3910220 A1        | 2021/11/17 |
|                       |            | KR 10-2020-0112307 A | 2020/10/05 |
|                       |            | WO 2020-171623 A1    | 2020/08/27 |
|                       |            | WO 2020-171624 A1    | 2020/08/27 |
|                       |            | WO 2020-171625 A1    | 2020/08/27 |
| KR 10-2019-0074963 A  | 2019/06/28 | BR 112020003608 A2   | 2020/09/01 |
|                       |            | CN 110869399 A       | 2020/03/06 |
|                       |            | EP 3640269 A1        | 2020/04/22 |
|                       |            | US 2021-0032449 A1   | 2021/02/04 |
|                       |            | WO 2019-124835 A1    | 2019/06/27 |
| WO 2014-077617 A1     | 2014/05/22 | CN 104797608 A       | 2015/07/22 |
|                       |            | CN 104797608 B       | 2017/12/15 |
|                       |            | EP 2921509 A1        | 2015/09/23 |
|                       |            | KR 10-1394943 B1     | 2014/05/14 |
|                       |            | US 2015-0266985 A1   | 2015/09/24 |
|                       |            | US 9518138 B2        | 2016/12/13 |
| WO 2016-037960 A1     | 2016/03/17 | CN 106715450 A       | 2017/05/24 |
|                       |            | CN 106715450 B       | 2019/10/22 |
|                       |            | EP 3191497 A1        | 2017/07/19 |
|                       |            | US 10005858 B2       | 2018/06/26 |
|                       |            | US 2017-0260304 A1   | 2017/09/14 |
| US 2015-0141599 A1    | 2015/05/21 | BR 112016027380 A2   | 2017/10/17 |
|                       |            | CN 105745234 A       | 2016/07/06 |
|                       |            | CN 105849138 A       | 2016/08/10 |
|                       |            | CN 106232639 A       | 2016/12/14 |
|                       |            | CN 106232639 B       | 2020/06/26 |
|                       |            | CN 106459281 A       | 2017/02/22 |
|                       |            | CN 106459281 B       | 2019/08/20 |
|                       |            | EP 3071609 A1        | 2016/09/28 |
|                       |            | EP 3071609 B1        | 2018/01/31 |
|                       |            | EP 3071610 A2        | 2016/09/28 |
|                       |            | EP 3131933 A1        | 2017/02/22 |
|                       |            | EP 3131933 B1        | 2019/11/13 |
|                       |            | EP 3145967 A1        | 2017/03/29 |
|                       |            | EP 3145967 B1        | 2019/04/10 |
|                       |            | ES 2665432 T3        | 2018/04/25 |
|                       |            | ES 2731585 T3        | 2019/11/18 |
|                       |            | ES 2767500 T3        | 2020/06/17 |
|                       |            | SG 11201608527 A     | 2016/11/29 |
|                       |            | US 10017592 B2       | 2018/07/10 |
|                       |            | US 2015-0141593 A1   | 2015/05/21 |
|                       |            | US 2015-0141597 A1   | 2015/05/21 |

| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌             | 공개일        |
|-----------------------|-----|--------------------|------------|
|                       |     | US 2015-0141598 A1 | 2015/05/21 |
|                       |     | US 2016-0068625 A1 | 2016/03/10 |
|                       |     | US 2016-0159943 A1 | 2016/06/09 |
|                       |     | US 2016-0159948 A1 | 2016/06/09 |
|                       |     | US 2017-0015769 A1 | 2017/01/19 |
|                       |     | US 2017-0081439 A1 | 2017/03/23 |
|                       |     | US 2017-0114169 A1 | 2017/04/27 |
|                       |     | US 9217049 B2      | 2015/12/22 |
|                       |     | US 9303109 B2      | 2016/04/05 |
|                       |     | US 9303110 B2      | 2016/04/05 |
|                       |     | US 9469702 B2      | 2016/10/18 |
|                       |     | US 9481750 B2      | 2016/11/01 |
|                       |     | US 9540465 B2      | 2017/01/10 |
|                       |     | US 9574031 B2      | 2017/02/21 |
|                       |     | US 9944735 B2      | 2018/04/17 |
|                       |     | US 9988470 B2      | 2018/06/05 |
|                       |     | WO 2015-077026 A1  | 2015/05/28 |
|                       |     | WO 2015-077100 A2  | 2015/05/28 |
|                       |     | WO 2015-077100 A3  | 2015/08/20 |
|                       |     | WO 2015-161150 A1  | 2015/10/22 |
|                       |     | WO 2015-179628 A1  | 2015/11/26 |