

(51) 국제특허분류:
C08F 210/16 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/003847

(22) 국제출원일: 2016년 4월 12일 (12.04.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2015-0051830 2015년 4월 13일 (13.04.2015) KR(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 조솔 (CHO, Sol); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 송유택 (SUNG, Yu Tack); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 선순호 (SUN, Soon Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최이영 (CHOI, Yi Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이기수 (LEE, Ki Soo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이현섭

(LEE, Hyun Sup); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이명한 (LEE, Myung Han); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이예진 (LEE, Ye Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 한창완 (HAN, Chang Woan); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

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

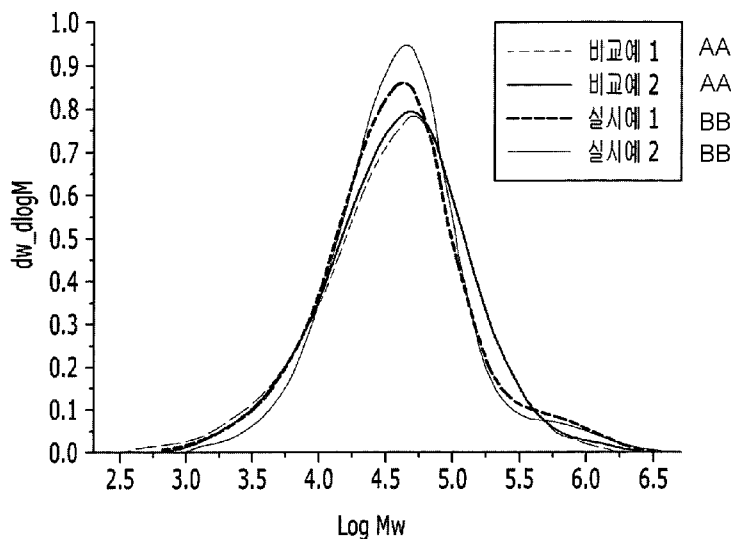
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,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

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ETHYLENE/ALPHA-OLEFIN COPOLYMER HAVING EXCELLENT ENVIRONMENTAL STRESS CRACKING RESISTANCE

(54) 발명의 명칭: 내환경 응력 균열성이 우수한 에틸렌/알파-올레핀 공중합체

【도 1】

AA ... Comparative example
BB ... Example

(57) Abstract: The present invention relates to an ethylene/alpha-olefin copolymer. The ethylene/alpha-olefin copolymer according to the present invention has an excellent environmental stress cracking resistance and thus can be efficiently used for manufacturing various products.

(57) 요약서: 본 발명은 에틸렌/알파-올레핀 공중합체에 관한 것으로, 본 발명에 따른 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 우수한 내환경 응력 균열성을 가져 다양한 제품을 제조하는데 유용하게 적용될 수 있다.



(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

【명세서】

【발명의 명칭】

내환경 응력 균열성이 우수한 에틸렌/알파-올레핀 공중합체

【기술분야】

5 관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2015년 4월 13일자 한국특허 출원번호 제10-2015-0051830호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

- 10 본 발명은 내환경 응력 균열성이 우수한 에틸렌/알파-올레핀 공중합체에 관한 것이다.

【배경기술】

- 올레핀 중합 촉매계는 지글러 나타 및 메탈로센 촉매계로 분류할 수 있으며, 이 두 가지의 고효성 촉매계는 각각의 특징에 맞게 발전되어 왔다.
- 15 지글러 나타 촉매는 50년대 발명된 이래 기존의 상업 프로세스에 널리 적용되어 왔으나, 활성점이 여러 개 혼재하는 다활성점 촉매(multi-site catalyst)이기 때문에, 중합체의 분자량 분포가 넓은 것이 특징이며, 공단량체의 조성 분포가 균일하지 않아 원하는 물성 확보에 한계가 있다는 문제점이 있다.

- 20 한편, 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 얻어지며, 촉매의 리간드 구조 변형 및 중합 조건의 변경에 따라 고분자의 입체
- 25 규칙도, 공중합 특성, 분자량, 결정화도 등을 변화시킬 수 있는 특성을 가지고 있다.

- 미국특허 등록번호 제5,914,289호에는 각각의 담체에 담지된 메탈로센 촉매를 이용하여 고분자의 분자량 및 분자량 분포를 제어하는 방법이 기재되어
- 30 있으나, 담지촉매 제조시 사용된 용매의 양 및 제조시간이 많이 소요되고,

사용되는 메탈로센 촉매를 담체에 각각 담지시켜야 하는 번거로움이 따랐다.

대한민국특허 출원번호 제10-2003-0012308호에는 담체에 이중핵 메탈로센 촉매와 단일핵 메탈로센 촉매를 활성화제와 함께 담지하여 반응기 내 촉매의 조합을 변화시키며 중합함으로써 분자량 분포를 제어하는 방안을 개시하고 있다. 그러나, 이러한 방법은 각각의 촉매의 특성을 동시에 구현하기에 한계가 있으며, 또한 완성된 촉매의 담체 성분에서 메탈로센 촉매 부분이 유리되어 반응기에 파울링(fouling)을 유발하는 단점이 있다.

10 따라서, 상기한 단점들을 해결하기 위해서 간편하게 활성이 우수한 혼성 담지 메탈로센 촉매를 제조하여 원하는 물성의 올레핀계 중합체를 제조하는 방법에 대한 요구가 계속되고 있다.

한편, 선형 저밀도 폴리에틸렌은 중합촉매를 사용하여 저압에서 에틸렌과 알파 올레핀을 공중합하여 제조되어, 분자량 분포가 좁고 일정한 길이의 단쇄분지를 가지며, 장쇄분지가 없는 수지이다. 선형 저밀도 폴리에틸렌 필름은 일반 폴리에틸렌의 특성과 더불어 파단강도와 신율이 높고, 인열강도, 낙추충격강도 등이 우수하여 기존의 저밀도 폴리에틸렌이나 고밀도 폴리에틸렌의 적용이 어려운 스트레치 필름, 오버랩 필름 등에의 사용이 증가하고 있다.

20 그런데, 1-부텐 또는 1-헥센을 공단량체로 사용하는 선형 저밀도 폴리에틸렌은 대부분 단일 기상반응기 또는 단일 루프 슬러리 반응기에서 제조되며, 1-옥텐 공단량체를 사용하는 공정 대비 생산성은 높으나, 이러한 제품 역시 사용 촉매기술 및 공정기술의 한계로 물성이 1-옥텐 공단량체 사용시보다 크게 열세하고, 분자량 분포가 좁아 가공성이 불량한 문제가 있다. 이러한 문제의 개선을 위해 많은 노력이 진행되고 있으며,

미국특허 등록번호 제4,935,474호에는 2종 또는 그 이상의 메탈로센 화합물이 사용되어 넓은 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌 제조법에 대해 보고되어 있다. 미국특허 등록번호 제6,828,394호에는 공단량체 결합성이 좋은 것과

그렇지 않은 것을 혼합사용해 가공성이 우수하고 특히 필름용에 적합한 폴리에틸렌 제조방법에 대해 보고되어 있다. 또한, 미국특허 등록번호 제6,841,631호, 미국특허 등록번호 제6,894,128호에는 적어도 2종의 메탈 컴파운드가 사용된 메탈로센계 촉매로 이징 또는 다징 분자량분포를 갖는

5 폴리에틸렌을 제조하여, 필름, 블로우몰딩, 파이프 등의 용도에 적용이 가능하다고 보고되어 있다. 하지만 이러한 제품들은 가공성은 개선되었으나 단위 입자 내의 분자량별 분산상태가 균일하지 못해 비교적 양호한 압출조건에서도 압출외관이 거칠고 물성이 안정적이지 못한 문제가 있다.

10 이러한 배경에서 물성과 가공성 간의 균형이 이루어진 보다 우수한 제품의 제조가 끊임없이 요구되고 있으며, 특히 내환경 응력 균열성이 우수한 폴리에틸렌 공중합체의 필요성이 더욱 요구된다.

【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

15 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 내환경 응력 균열성이 우수한 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 제공하고자 한다.

【과제의 해결 수단】

상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기의 조건을 만족하는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 제공한다:

20 중량 평균 분자량(g/mol)이 50,000 내지 150,000이고,
 $MFRR_{5/2.16}$ (ASTM D1238에 의거하여 190℃, 5kg 하중에서 측정한 용융 유동 지수를 190℃, 2.16 kg 하중에서 측정한 용융 유동 지수로 나눈 값)이 2 내지 6이고,
 밀도(g/cm³)가 0.955 내지 0.965이고, 및
 25 x 축이 log Mw이고 y 축이 dw/dlogMw인 GPC 커브 그래프에서, log Mw가 5.5 이상 영역의 적분 값이 x축 전체 적분 값의 4% 이상인,
 에틸렌/알파-올레핀 공중합체.

내환경 응력 균열성(ESCR: environmental stress crack resistance)은,
 30 특히 식품 용기 등으로 사용되는 고분자의 매우 중요한 성질 중 하나로 알려져

있으며, 식품 등에 함유된 오일과 지방에 대한 고분자의 안정성 및 내성을 판단할 수 있는 지표로, 고분자의 지속적인 성능을 보장하는데 있어 중요하다.

일반적으로 고분자의 분자량이 높을수록 기계적 특성이 향상되는 것으로 알려져 있으며, 이에 따라 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 경우에도 내환경 응력 균열성은 공중합체의 분자량이 증가됨에 따라 향상될 수 있다. 그러나, 분자량이 증가됨에 따라 가공성 및 유동성이 감소되며, 따라서 원하는 형태로의 성형이 쉽지 않으므로 제품에 적용하기에 어려움이 있다. 그러나, 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 우수한 내환경 응력 균열성을 가지면서도 높은 분자량 분포 및 용융 유동율비로 인하여, 가공성이 좋아 성형에 유리하며, 고기능성 고분자로 다양한 분야에 이용할 수 있다.

특히, 본 발명에서는 내환경 응력 균열성을 높이기 위하여 고분자 영역의 함량을 높인 것으로, 본 발명에 따른 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는, x 축이 $\log Mw$ 이고 y 축이 $dw/d\log Mw$ 인 GPC 커브 그래프에서, $\log Mw$ 가 5.5 이상 영역의 적분 값이 x축 전체 적분 값의 4% 이상인 것을 특징으로 한다. 상기에서 Mw 는 중량 평균 분자량(weight-average molecular weight)을 의미하고, w 는 질량 분율(weight fraction)을 의미한다.

또한, 상기와 같이 고분자 영역의 함량이 증가함에 따라 Tie Molecule(연결 분자)의 함량이 증가하게 되고 이에 따라 내환경 응력 균열성이 높아지게 된다. 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 반결정(semi-crystalline) 고분자로서, 그 결정 구조는 라멜라(lamellar)와 구정(spherulite)이 존재하며, Tie Molecule이 구정에서 라멜라를 연결하는 역할을 한다. 따라서, 이러한 Tie Molecule에 의하여 결정 전체가 잘 결속되어 있으며, 따라서 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 물성을 향상시킬 수 있다.

이에 본 발명에 따른 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는, x 축이 $\log Mw$ 이고 y 축이 $nPdM$ 인 Tie molecule fraction 분포도 그래프에서, $\log Mw$ 가 5.5 이상 영역의 적분 값이 x축 전체 적분 값의 30% 이상이라는 특징이 있다.

상기 Tie molecule fraction 분포도 그래프는, 앞서 GPC 커브 그래프의 데이터로부터 얻을 수 있다. 구체적으로, 상기 x축의 $\log M_w$ 는 앞서 GPC 커브 그래프의 x축과 동일하다. 또한, 상기 y축의 nPdM은 앞서 GPC 커브 그래프에서
 5 얻은 데이터로부터 계산할 수 있다. 상기 nPdM에서, n은 $dw/10\log M_w$ 이고, P는 하기 수학식 1로부터 계산할 수 있으며, dM은 $d\log M_w$ <GPC 커브의 x축 data, X_{n+1} > - $d\log M_w$ <GPC 커브의 x축 data, X_n >이다.

[수학식 1]

$$P = \frac{1}{3} \frac{\int_{2l_c + l_a}^{\infty} r^2 \exp(-b^2 r^2) dr}{\int_0^{\infty} r^2 \exp(-b^2 r^2) dr}$$

10 상기 수학식 1에서,
 r은 랜덤 코일의 양말단 간의 거리(end-to-end distance of a random coil)이고,
 b^2 은 $3/2\langle r \rangle^2$ 이고,
 l_c 는 결정 두께(crystal thickness)이고,
 15 l_a 는 비결정 층 두께(amorphous layer thickness)이다.

상기 수학식 1에서, l_c 는 하기 수학식 2로부터 계산할 수 있으며, 이때 T_m 은 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 용융점이다.

[수학식 2]

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta h_m l} \right)$$

20 상기 수학식 2에서,
 T_m^0 는 415K, σ_e 는 $60.9 \times 10^{-3} \text{ Jm}^{-2}$, Δh_m 는 $2.88 \times 10^3 \text{ Jm}^{-3}$ 이다,

또한, 상기 수학식 1에서, l_a 는 하기 수학식 3으로부터 계산할 수 있고,
 25 $\langle r \rangle$ 은 $2 \times l_c + l_a$ 로 계산할 수 있다.

[수학식 3]

$$l_a = \rho_c l_c (1 - \omega^c) / \rho_a \omega^c$$

상기 수학식 3에서,

ρ_c 는 결정 밀도(density of crystalline)로서, 1000 kg/m³이고,

ρ_a 는 비결정상의 밀도(density of amorphous phase)로서, 852 kg/m³이고,

5 ω^c 는 질량 분율 결정화도(weight fraction crystallinity)이며, DSC로 측정할 수 있다.

또한, 상기에 의하여 본 발명에 따른 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는
ASTM D 1693에 따라 측정한 내환경 응력 균열성이 1시간 이상 10시간 미만의
10 값을 가질 수 있다.

또한 바람직하게는, 상기 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 MFRR_{2.16}(ASTM
D1238에 의거하여 190℃, 2.16kg 하중에서 측정한 용융 유동 지수)이 4 내지
8이다.

15

또한 바람직하게는, 상기 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 용융점이 130
내지 150℃이다.

본 발명에 따른 에틸렌/알파-올레핀 공중합체에서, 상기 알파-올레핀
20 단량체의 구체적인 예로는 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-
아이토센 등이 있으며, 이들을 2종 이상 사용할 수도 있다. 바람직하게는, 상기
알파-올레핀 단량체로 1-부텐을 사용할 수 있다.

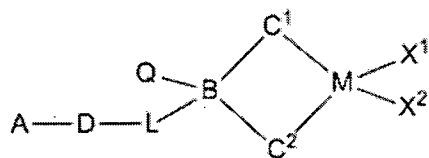
25

상기 에틸렌/알파-올레핀 공중합체에서, 상기 공단량체인 알파-올레핀의
함량은 특별히 제한되는 것은 아니며, 공중합체의 용도, 목적 등에 따라
적절하게 선택할 수 있다. 보다 구체적으로는 0 초과 99 몰% 이하일 수 있다.

상기와 같은 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 메탈로센 촉매를 이용하여
30 제조할 수 있다. 상기 사용할 수 있는 메탈로센 촉매는 하기 화학식 1로

표시되는 제1 메탈로센 화합물 1종 이상; 및 하기 화학식 3 내지 5로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 제2 메탈로센 화합물 1종 이상의 혼합물일 수 있다.

[화학식 1]



5 상기 화학식 1에서,

A는 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₂₀ 알킬아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, C₁₋₂₀ 알콕시, C₂₋₂₀ 알콕시알킬, C₃₋₂₀ 헤테로시클로알킬, 또는 C₅₋₂₀ 헤테로아릴이고;

D는 -O-, -S-, -N(R)- 또는 -Si(R)(R')-이고, 여기서 R 및 R'은 서로
10 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, 또는 C₆₋₂₀ 아릴이고;

L은 C₁₋₁₀ 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌이고;

B는 탄소, 실리콘 또는 게르마늄이고;

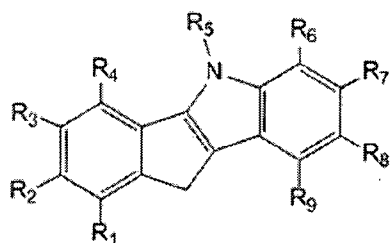
Q는 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₂₀ 알킬아릴,
15 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬이고;

M은 4족 전이금속이며;

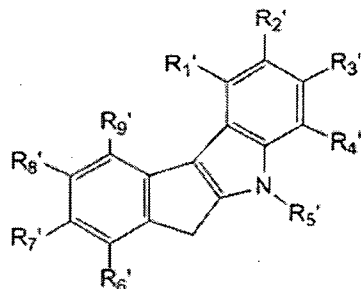
X¹ 및 X²는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, 니트로, 아미도, C₁₋₂₀ 알킬실릴, C₁₋₂₀ 알콕시, 또는 C₁₋₂₀ 술포네이트이고;

20 C¹ 및 C²는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 화학식 2a, 화학식 2b 또는 하기 화학식 2c 중 하나로 표시되고, 단, C¹ 및 C²가 모두 화학식 2c인 경우는 제외하며;

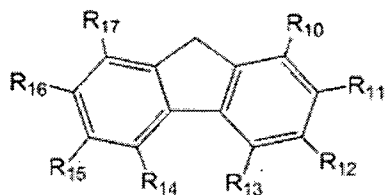
[화학식2a]



[화학식 2b]

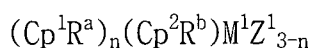


[화학식 2c]



- 5 상기 화학식 2a, 2b 및 2c에서, R₁ 내지 R₁₇ 및 R₁' 내지 R₉'는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₁₋₂₀ 알킬실릴, C₁₋₂₀ 실릴알킬, C₁₋₂₀ 알콕시실릴, C₁₋₂₀ 알콕시, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₂₀ 알킬아릴, 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬이며, 상기 R₁₀ 내지 R₁₇ 중 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;
- 10

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

M¹은 4족 전이금속이고;

- 15 Cp¹ 및 Cp²는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 시클로펜타디엔닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐, 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 이들은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소로 치환될 수 있으며;

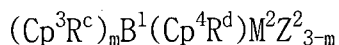
- 20 R^a 및 R^b는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, C₂₋₂₀ 알콕시알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₁₀ 아릴옥시, C₂₋₂₀ 알케닐, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₈₋₄₀ 아릴알케닐, 또는 C₂₋₁₀ 알키닐이고;

Z¹은 할로젠 원자, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₁₀ 알케닐, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₆₋₂₀ 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₂₀ 알킬리덴, 치환되거나 치환되지 않은

아미노, C₂₋₂₀ 알킬알콕시, 또는 C₇₋₄₀ 아릴알콕시이고;

n은 1 또는 0이고;

[화학식 4]



5 상기 화학식 4에서,

M²는 4족 전이 금속이고;

Cp³ 및 Cp⁴는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 시클로펜타디에닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 이들은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소로 치환될 수 있으며;

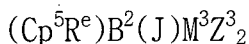
R^c 및 R^d는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, C₂₋₂₀ 알콕시알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₁₀ 아릴옥시, C₂₋₂₀ 알케닐, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₈₋₄₀ 아릴알케닐, 또는 C₂₋₁₀ 알키닐이고;

15 Z²는 할로젠 원자, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₁₀ 알케닐, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₆₋₂₀ 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₂₀ 알킬리덴, 치환되거나 치환되지 않은 아미노, C₂₋₂₀ 알킬알콕시, 또는 C₇₋₄₀ 아릴알콕시이고;

B¹은 Cp³R^c 고리와 Cp⁴R^d 고리를 가교 결합시키거나, 하나의 Cp⁴R^d 고리를 M²에 가교 결합시키는, 탄소, 게르마늄, 규소, 인 또는 질소 원자 함유 라디칼 중 하나 이상 또는 이들의 조합이고;

20 m은 1 또는 0이고;

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

M³은 4족 전이 금속이고;

25 Cp⁵는 시클로펜타디에닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 이들은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소로 치환될 수 있으며;

30 R^e는 수소, C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, C₂₋₂₀ 알콕시알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₁₀ 아릴옥시, C₂₋₂₀ 알케닐, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₈₋₄₀ 아릴알케닐, 또는 C₂₋₁₀ 알키닐이고;

Z^3 은 할로젠 원자, C_{1-20} 알킬, C_{2-10} 알케닐, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬, C_{6-20} 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-20} 알킬리덴, 치환되거나 치환되지 않은 아미노, C_{2-20} 알킬알콕시, 또는 C_{7-40} 아릴알콕시이고;

B^2 는 Cp^5R^e 고리와 J를 가교 결합시키는 탄소, 게르마늄, 규소, 인 또는 질소 원자 함유 라디칼중 하나 이상 또는 이들의 조합이고;

J는 NR^f , O, PR^f 및 S로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 R^f 는 C_{1-20} 알킬, 아릴, 치환된 알킬 또는 치환된 아릴이다.

상기 화학식 1, 3, 4 및 5의 치환기들을 보다 구체적으로 설명하면
10 하기과 같다.

상기 C_{1-20} 알킬로는, 직쇄 또는 분지쇄의 알킬을 포함하고, 구체적으로 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

15

상기 C_{2-20} 알케닐로는, 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐을 포함하고, 구체적으로 알릴, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

20

상기 C_{6-20} 아릴로는, 단환 또는 축합환의 아릴을 포함하고, 구체적으로 페닐, 비페닐, 나프틸, 페난트레닐, 플루오레닐 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

상기 C_{5-20} 헤테로아릴로는, 단환 또는 축합환의 헤테로아릴을 포함하고,
25 카바졸릴, 피리딜, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 티오펜릴, 퓨라닐, 이미다졸, 옥사졸릴, 티아졸릴, 트리아진, 테트라하이드로피라닐, 테트라하이드로퓨라닐 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

상기 C_{1-20} 알콕시로는, 메톡시, 에톡시, 페닐옥시, 시클로헥실옥시 등을
30 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

상기 4족 전이금속으로는 티타늄, 지르코늄, 하프늄 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

- 5 상기 화학식 2a, 2b 및 2c의 R_1 내지 R_{17} 및 R_1' 내지 R_9' 는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 페닐, 할로젠, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리프로필실릴, 트리부틸실릴, 트리이소프로필실릴, 트리메틸실릴메틸, 메톡시, 또는 에톡시인 것이 더욱 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

10

상기 화학식 1의 L은 C_{4-8} 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌인 것이 더욱 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 알킬렌기는 C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, 또는 C_{6-20} 아릴로 치환 또는 비치환될 수 있다.

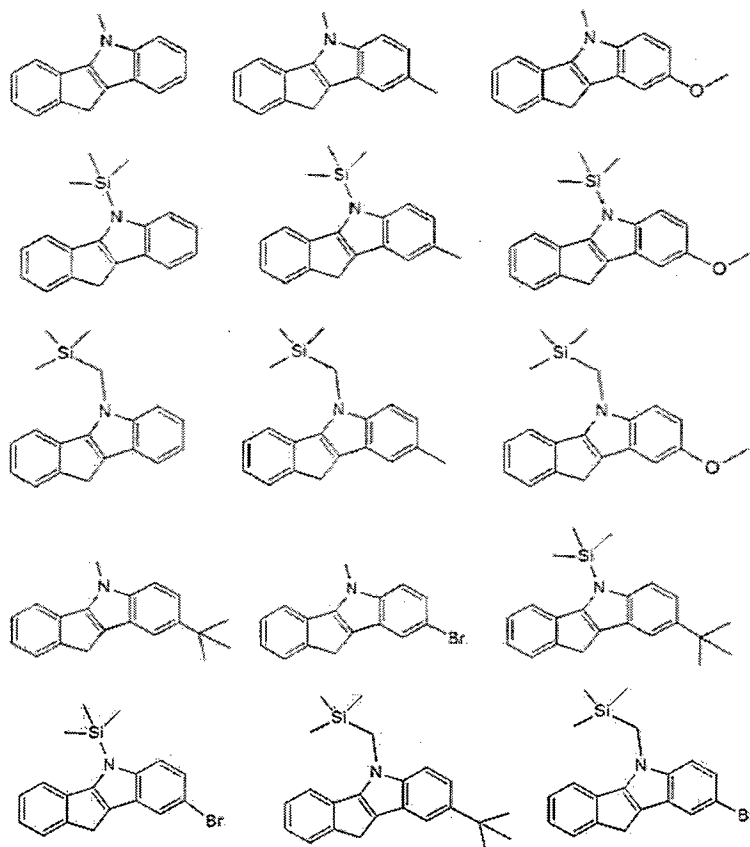
- 15 또한, 상기 화학식 1의 A는 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, tert-부틸, 메톡시메틸, tert-부톡시메틸, 1-에톡시에틸, 1-메틸-1-메톡시에틸, 테트라하이드로피라닐, 또는 테트라하이드로푸라닐인 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

- 20 또한, 상기 화학식 1의 B는 실리콘인 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

- 상기 화학식 1의 제1 메탈로센 화합물은 인데노 인돌(indeno indole) 유도체 및/또는 플루오렌(fluorene) 유도체가 브릿지에 의해 가교된 구조를
 25 형성하며, 리간드 구조에 루이스 염기로 작용할 수 있는 비공유 전자쌍을 가짐으로써 담체의 루이스 산 특성을 지니는 표면에 담지되어 담지 시에도 높은 중합 활성을 나타낸다. 또한 전자적으로 풍부한 인데노 인돌기 및/또는 플루오렌기를 포함함에 따라 활성이 높고, 적절한 입체 장애와 리간드의 전자적인 효과로 인해 수소 반응성이 낮을 뿐 아니라 수소가 존재하는
 30 상황에서도 높은 활성이 유지된다. 또한 인데노 인돌 유도체의 질소 원자가

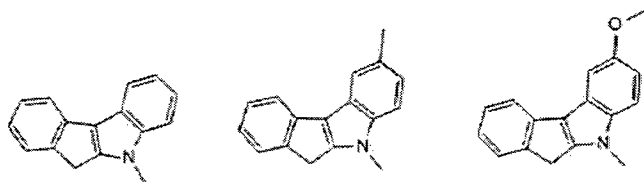
자라나는 고분자 사슬의 beta-hydrogen을 수소결합에 의해 안정화시켜 beta-hydrogen elimination을 억제하여 초고분자량의 올레핀계 중합체를 중합할 수 있다.

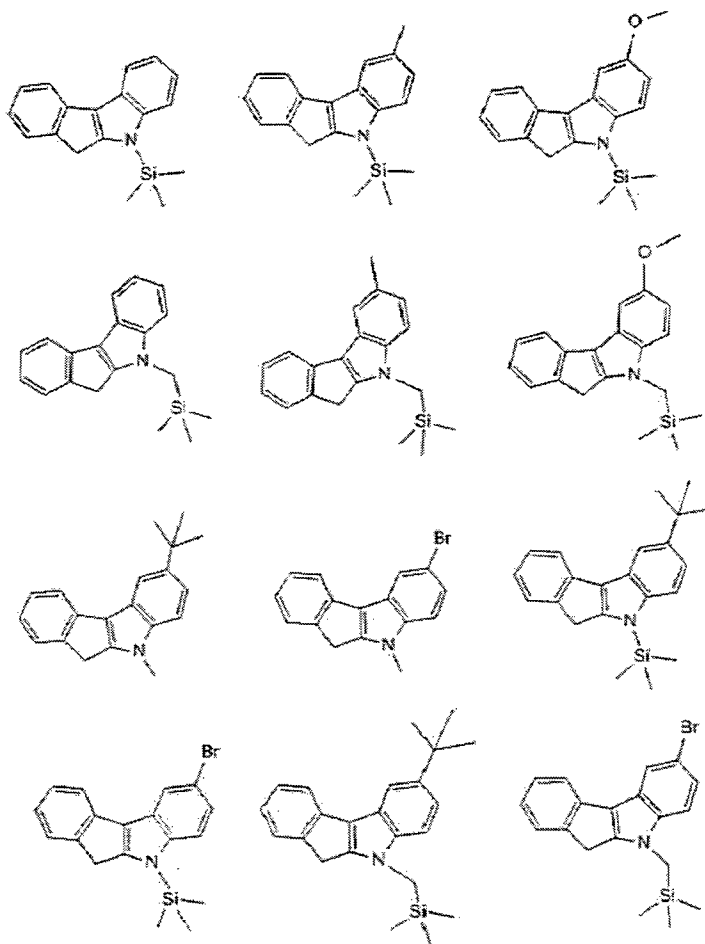
- 5 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 2a로 표시되는 화합물의 구체적인 예로는 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 본 발명이 이에만 한정되는 것은 아니다.



10

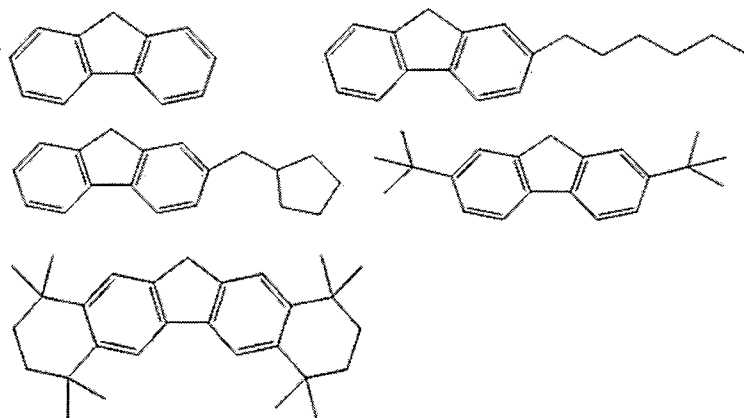
- 15 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 2b로 표시되는 화합물의 구체적인 예로는 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 본 발명이 이에만 한정되는 것은 아니다.





5

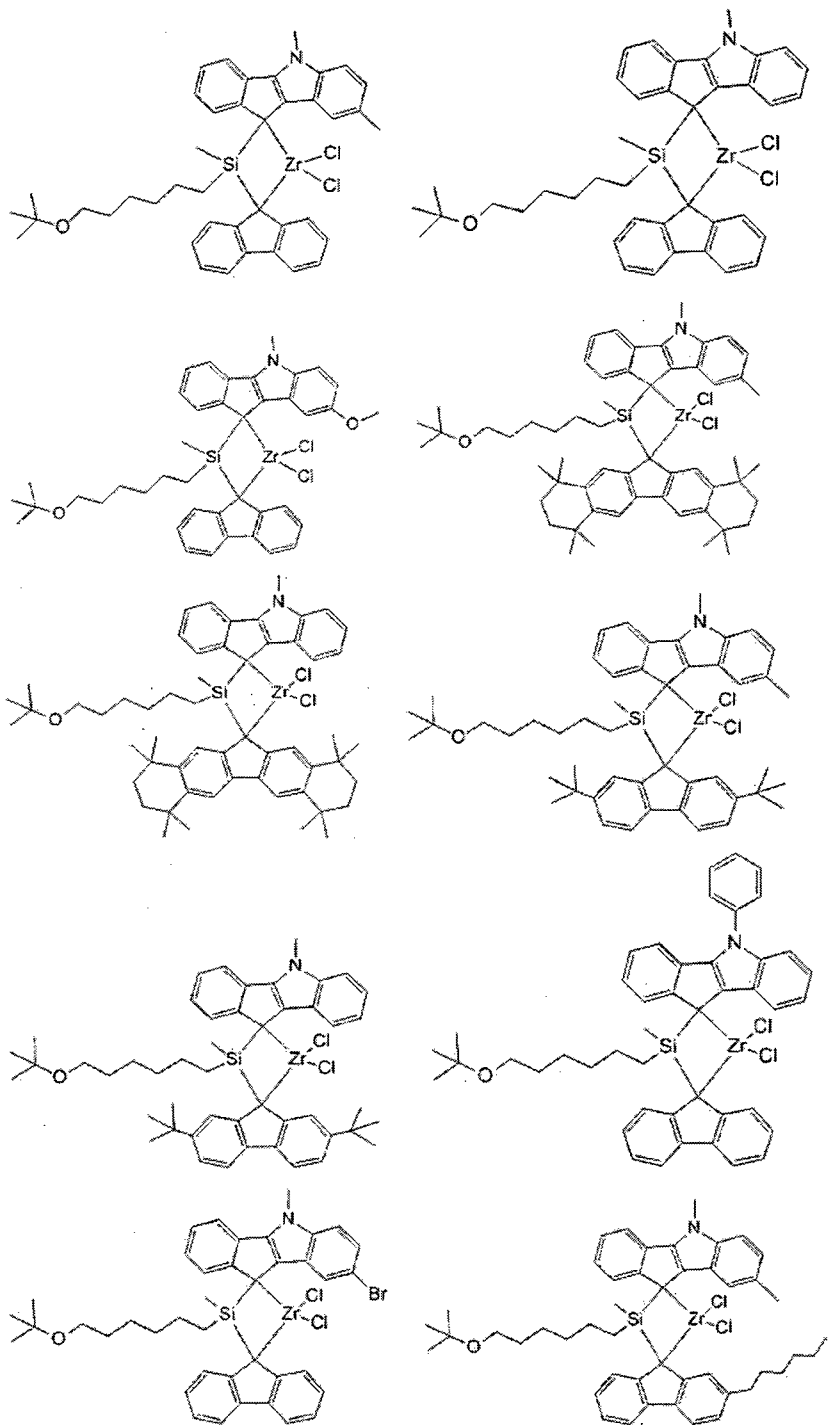
본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 2c로 표시되는 화합물의 구체적인 예로는 하기 구조식 들 중 하나로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 본 발명이 이에만 한정되는 것은 아니다.

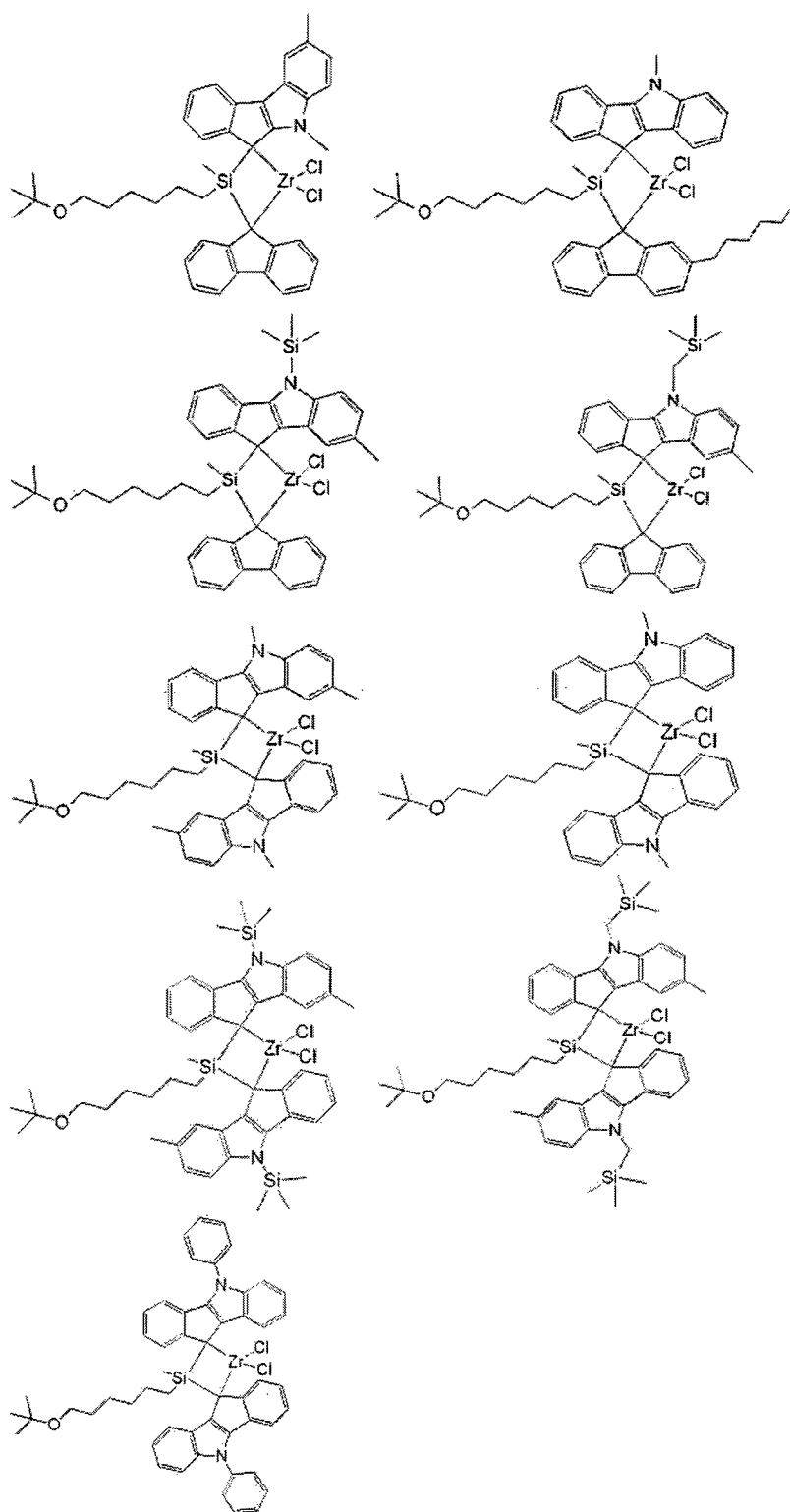


10

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 제1 메탈로센

화합물의 구체적인 예로는 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.





5

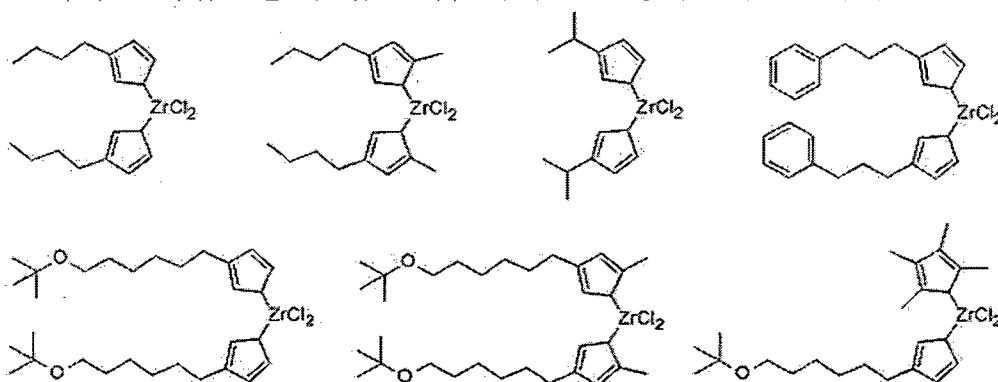
상기 화학식 1의 제1 메탈로센 화합물은 활성이 우수하고 고분자량의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 중합할 수 있다. 특히, 담체에 담지하여 사용할 경우에도 높은 중합 활성을 나타내어, 초고분자량의 에틸렌/알파-올레핀

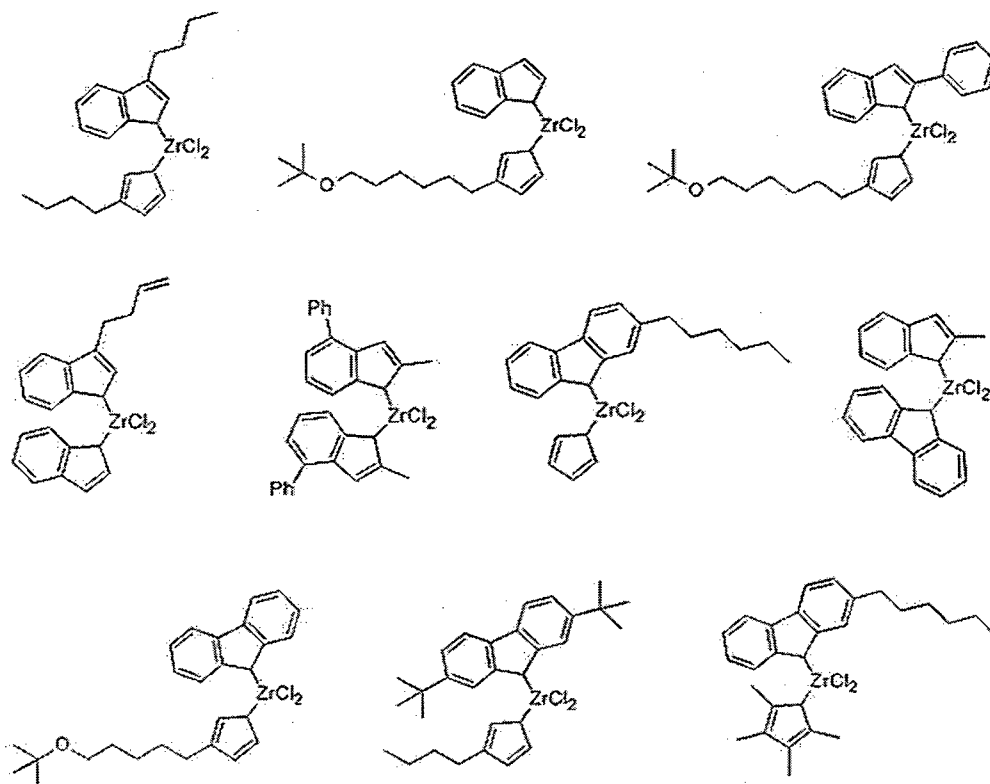
공중합체를 제조할 수 있다.

또한, 고분자량과 동시에 넓은 분자량 분포를 갖는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 제조하기 위해 수소를 포함하여 중합 반응을 진행하는 경우에도, 본 발명에 따른 화학식 1의 제1 메탈로센 화합물은 낮은 수소 반응성을 나타내어 여전히 높은 활성으로 초고분자량의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 중합이 가능하다. 따라서, 다른 특성을 갖는 촉매와 혼성으로 사용하는 경우에도 활성의 저하 없이 고분자량의 특성을 만족시키는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 제조할 수 있어, 고분자의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 포함하면서 넓은 분자량 분포를 갖는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 용이하게 제조할 수 있다.

상기 화학식 1의 제1 메탈로센 화합물은 인데노인돌 유도체 및/또는 플루오렌 유도체를 브릿지 화합물로 연결하여 리간드 화합물로 제조한 다음, 금속 전구체 화합물을 투입하여 메탈레이션(metallation)을 수행함으로써 수득될 수 있다. 상기 제1 메탈로센 화합물의 제조방법은 후술하는 실시예에 구체화하여 설명한다.

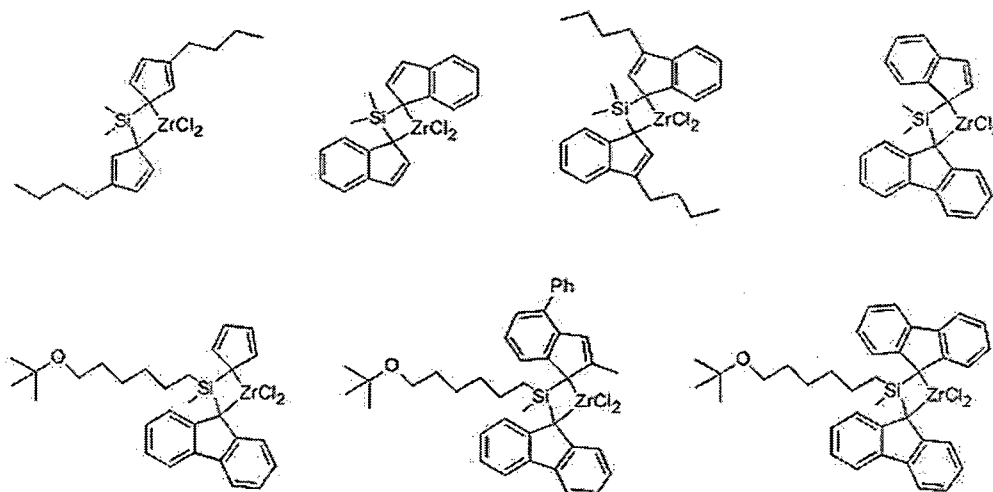
상기 화학식 3으로 표시되는 화합물로는 예를 들어 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

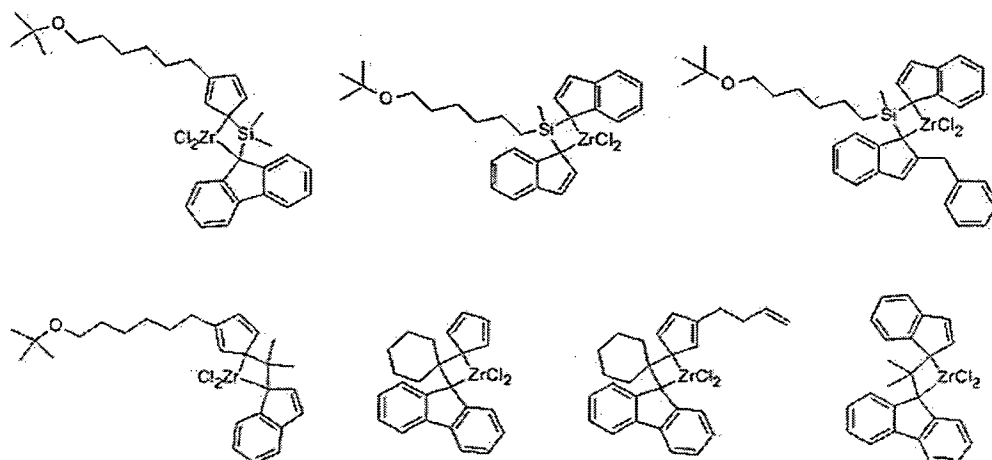




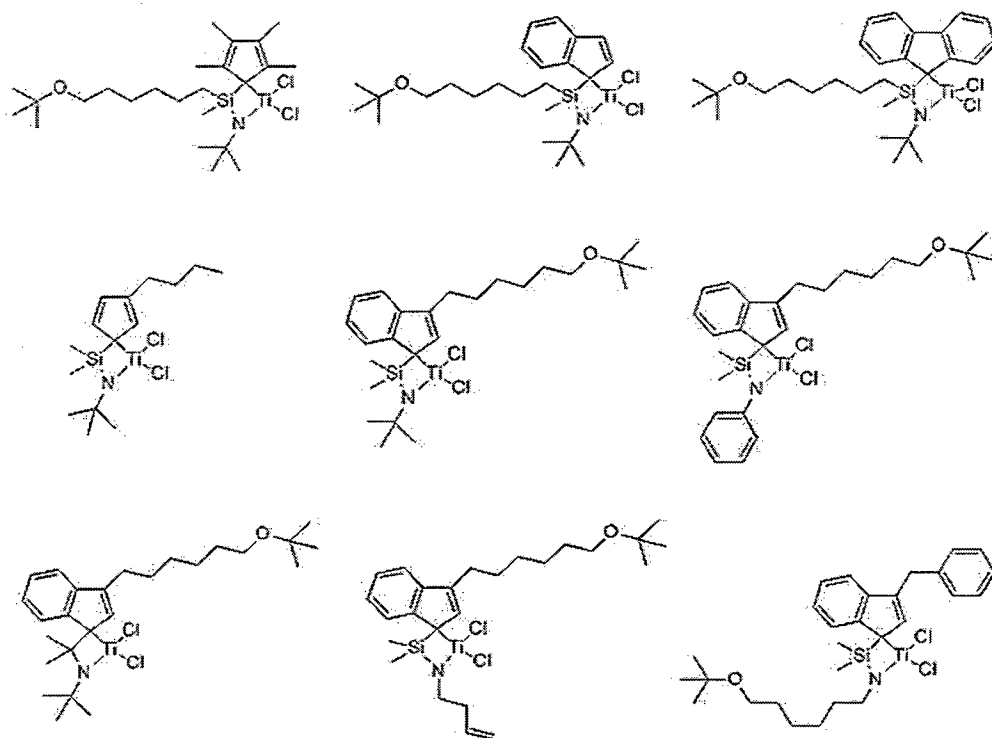
- 5 상기 화학식 4에서, m 이 1인 경우는 Cp^3R^c 고리와 Cp^4R^d 고리 또는 Cp^4R^d 고리와 M^2 가 B^1 에 의해 가교 결합된 브릿지 화합물 구조인 것을 의미하며, m 이 0인 경우는 비가교 화합물 구조를 의미한다.

- 10 상기 화학식 4로 표시되는 화합물로는 예를 들어 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.





또한, 화학식 5로 표시되는 화합물로는 예를 들어 하기 구조식으로 5 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.



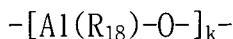
10 본 발명에서 사용되는 메탈로센 촉매는 상기 화학식 1로 표시되는 제1 메탈로센 화합물의 1종 이상, 및 상기 화학식 3 내지 화학식 5로 표시되는 화합물 중 선택되는 제2 메탈로센 화합물의 1종 이상을 조촉매 화합물과 함께 담체에 담지한 것일 수 있다.

또한, 상기 담지 메탈로센 촉매는 제조되는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체에서 LCB(Long Chain Branch)의 생성을 유도할 수 있다.

5 본 발명에 따른 담지 메탈로센 촉매에 있어서, 상기 메탈로센 화합물을 활성화하기 위하여 담체에 함께 담지되는 조촉매로는 13족 금속을 포함하는 유기 금속 화합물로서, 일반적인 메탈로센 촉매 하에 올레핀을 중합할 때 사용될 수 있는 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니다.

10 구체적으로, 상기 조촉매 화합물은 하기 화학식 6의 알루미늄 함유 제1 조촉매, 및 하기 화학식 7의 보레이트계 제2 조촉매 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[화학식 6]



15 화학식 6에서, R_{18} 은 각각 독립적으로 할로젠, 할로젠 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이고, k 는 2 이상의 정수이고,

[화학식 7]



20 화학식 7에서, T^+ 은 +1가의 다원자 이온이고, B 는 +3 산화 상태의 붕소이고, G 는 각각 독립적으로 하이드라이드, 디알킬아미도, 할라이드, 알콕사이드, 아릴옥사이드, 하이드로카빌, 할로카빌 및 할로-치환된 하이드로카빌로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 G 는 20개 이하의 탄소를 가지나, 단 하나 이하의 위치에서 G 는 할라이드이다.

25 이러한 제1 및 제2 조촉매의 사용에 의해, 최종 제조된 폴리올레핀의 분자량 분포가 보다 균일하게 되면서, 중합 활성이 향상될 수 있다.

 상기 화학식 6의 제1 조촉매는 선형, 원형 또는 망상형으로 반복단위가 결합된 알킬알루미늄옥산계 화합물로 될 수 있고, 이러한 제1 조촉매의 구체적인 예로는, 메틸알루미늄옥산(MAO), 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산 또는 부틸알루미늄옥산 등을 들 수 있다.

30 또한, 상기 화학식 7의 제2 조촉매는 삼치환된 암모늄염, 또는 디알킬

- 암모늄염, 삼치환된 포스포늄염 형태의 보레이트계 화합물로 될 수 있다. 이러한
- 제2 조촉매의 구체적인 예로는, 트리메탈암모늄 테트라페닐보레이트,
 메틸디옥타데실암모늄 테트라페닐보레이트, 트리에틸암모늄 테트라페닐보레이트,
 트리프로필암모늄 테트라페닐보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테트라페닐보레이트,
 5 메틸테트라데사이클로옥타데실암모늄 테트라페닐보레이트, N,N-디메틸아닐늄
 테트라페닐보레이트, N,N-디에틸아닐늄 테트라페닐보레이트, N,N-디메틸(2,4,6-
 트리메틸아닐늄)테트라페닐보레이트; 트리메탈암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸디테트라데실암모늄
 테트라키스(펜타페닐)보레이트, 메틸디옥타데실암모늄
 10 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리에틸암모늄,
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
 트리프로필암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(2급-
 부틸)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐늄
 15 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-
 디에틸아닐늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸(2,4,6-
 트리메틸아닐늄)테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
 트리메틸암모늄테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트,
 트리에틸암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트,
 20 트리프로필암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트리(n-
 부틸)암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 디메틸(t-
 부틸)암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-
 디메틸아닐늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-
 디에틸아닐늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 또는 N,N-
 25 디메틸-(2,4,6-트리메틸아닐늄)테트라키스-(2,3,4,6-
 테트라플루오로페닐)보레이트 등의 삼치환된 암모늄염 형태의 보레이트계 화합물;
 디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디테트라데실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 디사이클로헥실암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등의 디알킬암모늄염 형태의 보레이트계
 30 화합물; 또는 트리페닐포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,

메틸디옥타데실포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 트리(2,6-디메틸페닐)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등의 삼치환된 포스포늄염 형태의 보레이트계 화합물 등을 들 수 있다.

- 5 본 발명에 따른 담지 메탈로센 촉매에 있어서, 화학식 1로 표시되는 제1 메탈로센 화합물, 또는 화학식 3 내지 5로 표시되는 제2 메탈로센 화합물에 포함되는 전체 전이금속 대 담체의 질량비는 1 : 10 내지 1 : 1,000 일 수 있다. 상기 질량비로 담체 및 메탈로센 화합물을 포함할 때, 최적의 형상을 나타낼 수 있다. 또한, 조촉매 화합물 대 담체의 질량비는 1 : 1 내지 1 : 100 일 수 있다.

10

본 발명에 따른 담지 메탈로센 촉매에 있어서, 상기 담체로는 표면에 하이드록시기를 함유하는 담체를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 건조되어 표면에 수분이 제거된, 반응성이 큰 하이드록시기와 실록산기를 가지고 있는 담체를 사용할 수 있다.

15

예컨대, 고온에서 건조된 실리카, 실리카-알루미나, 및 실리카-마그네시아 등이 사용될 수 있고, 이들은 통상적으로 Na_2O , K_2CO_3 , BaSO_4 , 및 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 등의 산화물, 탄산염, 황산염, 및 질산염 성분을 함유할 수 있다.

20

상기 담체의 건조 온도는 200 내지 800°C가 바람직하고, 300 내지 600°C가 더욱 바람직하며, 300 내지 400°C가 가장 바람직하다. 상기 담체의 건조 온도가 200°C 미만인 경우 수분이 너무 많아서 표면의 수분과 조촉매가 반응하게 되고, 800°C를 초과하는 경우에는 담체 표면의 기공들이 합쳐지면서 표면적이 줄어들며, 또한 표면에 하이드록시기가 많이 없어지고 실록산기만 남게 되어 조촉매와의 반응자리가 감소하기 때문에 바람직하지 않다.

25

상기 담체 표면의 하이드록시기 양은 0.1 내지 10 mmol/g이 바람직하며, 0.5 내지 5 mmol/g일 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.

30

상기 하이드록시기의 양이 0.1 mmol/g 미만이면 조촉매와의 반응자리가 적고, 10 mmol/g을 초과하면 담체 입자 표면에 존재하는 하이드록시기 이외에 수분에서 기인한 것일 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.

5

한편, 본 발명에 따른 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는, 상술한 담지 메탈로센 촉매의 존재 하에서, 에틸렌 및 알파-올레핀을 중합시킴으로써 제조할 수 있다.

10

상기 중합 반응은 하나의 연속식 슬러리 중합 반응기, 루프 슬러리 반응기, 기상 반응기 또는 용액 반응기를 이용하여 에틸렌 및 알파-올레핀을 공중합하여 진행할 수 있다.

15

그리고, 상기 중합 온도는 약 25 내지 약 500℃, 바람직하게는 약 25 내지 약 200℃, 보다 바람직하게는 약 50 내지 약 150℃일 수 있다. 또한, 중합 압력은 약 1 내지 약 100 Kgf/cm², 바람직하게는 약 1 내지 약 50 Kgf/cm², 보다 바람직하게는 약 5 내지 약 30 Kgf/cm²일 수 있다.

20

상기 담지 메탈로센 촉매는 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
25 사용하여 실시하는 것도 가능하다.

30

본 발명에 따른 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 저분자량의 고분자 쇄를 주로 중합하는 화학식 3 내지 5의 촉매와, 고분자량의 고분자 쇄를 주로 중합하는 화학식 1의 촉매를 함께 사용하여, 에틸렌 및 알파-올레핀 단량체를 공중합하여 제조된다. 이러한 2종 이상의 촉매의 상호 작용으로 인하여,

전체적으로 분자량 분포가 넓으면서도, 고분자량 영역에 있는 고분자 쇠들이
보다 높은 함량으로 포함된 중합체가 얻어질 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따른 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는, 우수한 내환경 능력
5 균열성을 가져 여러 제품을 제조하는데 유용하게 적용할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은, 본 발명의 비교예 및 실시예에서 제조한 중합체의 GPC 커브를
나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 비교예 및 실시예에서 제조한 중합체의 Tie Molecule
10 Fraction을 나타낸 것이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

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.

15

제조예 1

단계 1) 리간드 화합물의 제조

Fluorene 2 g을 5 mL MTBE, hexane 100 mL에 녹여 2.5 M n-BuLi hexane
solution 5.5 mL를 dry ice/acetone bath에서 적가하여 상온에서 밤새
20 교반하였다. (6-(tert-butoxy)hexyl)dichloro(methyl)silane 3.6 g을
헥산(hexane) 50 mL에 녹여 dry ice/acetone bath하에서 fluorene-Li 슬러리를
30분 동안 transfer하여 상온에서 밤새 교반하였다. 이와 동시에 5,8-dimethyl-
5,10-dihydroindeno[1,2-b]indole (12 mmol, 2.8 g) 또한 THF 60 mL에 녹여 2.5
M n-BuLi hexane solution 5.5 mL를 dry ice/acetone bath에서 적가하여
25 상온에서 밤새 교반하였다. fluorene과 (6-(tert-
butoxy)hexyl)dichloro(methyl)silane 과의 반응 용액을 NMR 샘플링하여 반응
완료를 확인한 후 5,8-dimethyl-5,10-dihydroindeno[1,2-b]indole-Li solution을
dry ice/acetone bath하에서 transfer하였다. 상온에서 밤새 교반하였다. 반응
후 ether/water로 추출(extraction)하여 유기층의 잔류수분을 MgSO₄로 제거 후
30 리간드 화합물(Mw 597.90, 12 mmol)을 얻었으며 이성질체(isomer) 두 개가

생성되었음을 ^1H -NMR에서 확인할 수 있었다.

^1H NMR (500 MHz, d_6 -benzene): -0.30 ~ -0.18 (3H, d), 0.40 (2H, m),
0.65 ~ 1.45 (8H, m), 1.12 (9H, d), 2.36 ~ 2.40 (3H, d), 3.17 (2H, m), 3.41
~ 3.43 (3H, d), 4.17 ~ 4.21 (1H, d), 4.34 ~ 4.38 (1H, d), 6.90 ~ 7.80 (15H,
5 m)

단계 2) 메탈로센 화합물의 제조

상기 단계 1에서 합성한 리간드 화합물 7.2 g (12 mmol)을 diethylether
50 mL에 녹여 2.5 M n-BuLi hexane solution 11.5 mL를 dry ice/acetone
10 bath에서 적가하여 상온에서 밤새 교반하였다. 진공 건조하여 갈색(brown
color)의 sticky oil을 얻었다. 톨루엔에 녹여 슬러리를 얻었다. $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 를
준비하고 톨루엔 50 mL를 넣어 슬러리로 준비하였다. $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 의 50 mL 톨루엔
슬러리를 dry ice/acetone bath에서 transfer하였다. 상온에서 밤새 교반함에
따라 보라색(violet color)으로 변화하였다. 반응 용액을 필터하여 LiCl을
15 제거하였다. 여과액(filtrate)의 톨루엔을 진공 건조하여 제거한 후 헥산을 넣고
1시간 동안 sonication하였다. 슬러리를 필터하여 여과된 고체(filtered
solid)인 짙은 보라색(dark violet)의 메탈로센 화합물 6 g (Mw 758.02, 7.92
mmol, yield 66 mol%)을 얻었다. ^1H -NMR상에서 두 개의 isomer가 관찰되었다.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 1.19 (9H, d), 1.71 (3H, d), 1.50 ~ 1.70(4H,
20 m), 1.79(2H, m), 1.98 ~ 2.19(4H, m), 2.58(3H, s), 3.38 (2H, m), 3.91 (3H,
d), 6.66 ~ 7.88 (15H, m)

제조예 2

6-클로로헥사놀(6-chlorohexanol)을 사용하여 문헌(Tetrahedron Lett.
25 2951 (1988))에 제시된 방법으로 t-Butyl-O-(CH_2)₆-Cl을 제조하고, 여기에 NaCp를
반응시켜 t-Butyl-O-(CH_2)₆-C₅H₅를 얻었다(수율 60%, b.p. 80°C / 0.1 mmHg).

또한, -78°C에서 t-Butyl-O-(CH_2)₆-C₅H₅를 THF에 녹이고, 노르말
부틸리튬(n-BuLi)을 천천히 가한 후, 실온으로 승온시킨 후, 8시간 반응시켰다.
그 용액을 다시 -78°C에서 $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ (1.70 g, 4.50 mmol)/THF(30 mL)의
30 서스펜전(suspension) 용액에 기 합성된 리튬염(lithium salt) 용액을 천천히

가하고 실온에서 6시간 동안 더 반응시켰다.

모든 휘발성 물질을 진공 건조하고, 얻어진 오일성 액체 물질에
 헥산(hexane) 용매를 가하여 걸러내었다. 걸러낸 용액을 진공 건조한 후, 헥산을
 가해 저온(-20℃)에서 침전물을 유도하였다. 얻어진 침전물을 저온에서 걸러내어
 5 흰색 고체 형태의 $[t\text{Bu-O}-(\text{CH}_2)_6-\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{ZrCl}_2$ 화합물을 얻었다(수율 92%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 6.28 (t, $J = 2.6$ Hz, 2 H), 6.19 (t, $J = 2.6$
 Hz, 2 H), 3.31 (t, 6.6 Hz, 2 H), 2.62 (t, $J = 8$ Hz), 1.7 - 1.3 (m, 8 H),
 1.17 (s, 9 H).

^{13}C NMR (CDCl_3): 135.09, 116.66, 112.28, 72.42, 61.52, 30.66, 30.61,
 10 30.14, 29.18, 27.58, 26.00.

제조예 3: 지글러-나타 촉매의 제조

지글러-나타 촉매를 제조하기 위하여, 마그네슘 에틸레이트 500 kg을
 충분한 헥산으로 분산 상태로 한 후, 테트라클로라이드티타늄 1700 kg을
 15 85℃에서 5.5 시간에 걸쳐 천천히 적가한 후, 120℃에서 템퍼링하였다. 이후,
 티탄 화합물을 포함한 미반응 부산물을 전체 용액의 티탄 농도가 500 mmol이 될
 때까지 제거한 후, 트리에틸알루미늄으로 120℃에서 2시간 동안 접촉시켜
 전활성화 시키고, 미반응 부산물을 제거하여 최종 촉매를 얻었다.

20 실시예: 담지 촉매의 제조

단계 1) 담지체 건조

실리카(Grace Davison사 제조 SYLOPOL 948)를 400℃의 온도에서 15 시간
 동안 진공을 가한 상태에서 탈수하였다.

25 단계 2) 담지 촉매 제조

상기 단계 1의 건조된 실리카 10 g를 유리 반응기에 넣고, 톨루엔 100
 mL를 추가로 넣고 교반을 한다. 10 wt% 메틸알루미늄옥산(MAO)/톨루엔 용액을 50
 mL를 가하여 40℃에서 교반하며 천천히 반응시켰다. 이 후 충분한 양의
 톨루엔으로 세척하여 반응하지 않은 알루미늄 화합물을 제거하고, 감압하여 남아
 30 있는 톨루엔을 제거하였다. 다시 톨루엔 100 mL를 투입한 후, 상기 제조예 1에서

제조된 메탈로센 촉매 0.25 mmol을 톨루엔에 녹여 같이 투입하여 1시간 동안 반응을 시켰다. 반응이 끝난 후, 상기 제조예 2에서 제조된 메탈로센 촉매 0.25 mmol을 톨루엔에 녹여 투입한 후, 1시간 동안 반응을 추가로 시켰다. 반응이 끝난 후, 교반을 멈추고 톨루엔층을 분리제거 후, 아닐리늄 보레이트 (N,N-

5 dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, AB) 1.0 mmol을 투입하고 1시간 동안 교반을 시킨 후, 50℃에서 감압하여 톨루엔을 제거하여, 담지 촉매를 제조하였다.

비교예 1

10 상기 담지 촉매의 제조와 동일한 방법으로 제조하되, 메탈로센 촉매 대신 제조예 3에서 제조한 지글러-나타 촉매를 사용하였다.

비교예 2

15 상기 담지 촉매의 제조와 동일한 방법으로 제조하되, 메탈로센 촉매 대신 제조예 3에서 제조한 지글러-나타 촉매를 사용하였다.

실험예

단계 1) 에틸렌/1-부텐 공중합

상기 실시예 및 비교예에서 제조한 각각의 담지 촉매 50 mg을 드라이

20 박스에서 정량하여 50 mL의 유리병에 각각 담은 후 고무 격막으로 밀봉하여 드라이 박스에서 꺼내어 주입할 촉매를 준비하였다. 중합은 기계식 교반기가 장착된 온도 조절이 가능하고 고압에서 이용되는 2L 금속 합금 반응기에서 수행하였다.

25 상기 반응기에 1.0 mmol 트리에틸알루미늄(triethylaluminum)이 들어 있는 헥산 1 L와 1-부텐 5 mL을 주입하고, 상기 준비한 각각의 담지 촉매를 반응기에 공기 접촉 없이 투입한 후, 80℃에서 기체 에틸렌 단량체를 9 Kgf/cm²의 압력으로 계속적으로 가하면서 1시간 동안 중합하였다. 중합의 종결은 먼저 교반을 멈춘 후 에틸렌을 배기시켜 제거함으로써 완료시켰다. 상기 얻어진

30 중합체에서 중합 용매를 여과시켜 대부분 제거한 후 80℃ 진공 오븐에서 4시간

동안 건조시켰다.

단계 2) 중합체의 물성 평가

상기 실시예 및 비교예에서 제조된 중합체를 하기의 방법으로 물성을
5 평가하였다.

1) 밀도: ASTM 1505

2) 용융지수(MFR, 5 kg/2.16 kg): 측정 온도 190℃, ASTM D1238

3) MFRR(MFR₅/MFR_{2.16}): MFR₅ 용융지수(MI, 5kg 하중)를 MFR_{2.16}(MI, 2.16kg
10 하중)으로 나눈 비율이다.

4) Mn, Mw, MWD, GPC 커브: 샘플을 PL-SP260을 이용하여 BHT 0.0125%
포함된 1,2,4-Trichlorobenzene에서 160℃, 10시간 동안 녹여 전처리하고, PL-
GPC220을 이용하여 측정 온도 160℃에서 수 평균분자량, 중량 평균분자량을
측정하였다. 분자량 분포는 중량 평균분자량과 수 평균분자량의 비로 나타내었다.

5) ESCR: ASTM D1673에 따라 측정하였다.
15

6) 용융점(Tm) 및 ω° (weight fraction crystallinity): 온도를 200℃까지
증가시킨 후, 5분 동안 그 온도에서 유지하고, 그 다음 30℃까지 내리고, 다시
온도를 증가시켜 DSC(Differential Scanning Calorimeter, TA사 제조) 곡선의
꼭대기를 용융점으로 하였다. 이 때, 온도의 상승과 내림의 속도는 10℃/min
20 이고, 용융점은 두 번째 온도가 상승하는 구간에서 측정한 결과를 사용하였다.

7) Tie Molecule Fraction: 상기 측정한 GPC 커브의 데이터 및 용융점을
이용하여, 앞서 설명한 수학적 식 1 및 2로부터 계산하였다.

상기 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 또한, 각 공중합체의 GPC 커브를
25 도 1에 나타내었고, MWD에 대한 Tie molecule Fraction 분포도는 도 2에
나타내었다.

【표 1】

	단위	비교예 1	비교예 2	실시예 1	실시예 2
Mn	-	14k	18k	17k	21k
Mw	-	73k	80k	86k	82k
MI _{2.16}	g/10min	8.04	7.27	5.00	7.52
MFRR _{5/2.16}	-	2.87	2.89	3.88	3.58

밀도	g/cm ³	0.957	0.955	0.962	0.957
ESCR	hr	4	4.5	5	4.5
용융점 (T _m)	°C	131	130.5	132.7	131
Log Mw 5.5이상Area (GPC curve)	%	3.3	3.8	5.2	4.3
Log Mw 5.5이상Area (Tie molecule Fraction 분포도)	%	32.7	34.2	65.5	47.8

상기 표 1 및 도 1 및 2에 나타난 바와 같이, 비교예 대비 실시예의 고분자 영역의 함량이 높고 특히 Tie Molecule Fraction 분포에서 Log Mw 5.5 이상의 영역 값이 높음을 확인할 수 있었다. 이에 따라 비교예 대비 실시예의

5 ESCR 값이 높았으며, 이로부터 비교예 대비 우수한 기계적 물성과 함께 내환경 응력 균열성을 향상시킬 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

중량 평균 분자량(g/mol)이 50,000 내지 150,000이고,

MFRR_{5/2.16}(ASTM D1238에 의거하여 190℃, 5kg 하중에서 측정한 용융 유동
5 지수를 190℃, 2.16 kg 하중에서 측정한 용융 유동 지수로 나눈 값)이 2 내지
6이고,

밀도(g/cm³)가 0.955 내지 0.965이고, 및

x 축이 log Mw이고 y 축이 dw/dlogMw인 GPC 커브 그래프에서, log Mw가
5.5 이상 영역의 적분 값이 x축 전체 적분 값의 4% 이상인,

10 에틸렌/알파-올레핀 공중합체.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

ASTM D 1693에 따라 측정한 내환경 응력 균열성이 1시간 이상 10시간
15 미만인,

에틸렌/알파-올레핀 공중합체.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

20 x 축이 log Mw이고 y 축이 nPdM인 Tie molecule fraction 분포도
그래프에서, log Mw가 5.5 이상 영역의 적분 값이 x축 전체 적분 값의 30%
이상인,

에틸렌/알파-올레핀 공중합체.

25 【청구항 4】

제1항에 있어서,

MFRR_{2.16}(ASTM D1238에 의거하여 190℃, 2.16kg 하중에서 측정한 용융 유동
지수)이 4 내지 8인,

에틸렌/알파-올레핀 공중합체.

30

【청구항 5】

제1항에 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 및 1-아이토센으로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인,
- 에틸렌/알파-올레핀 공중합체.

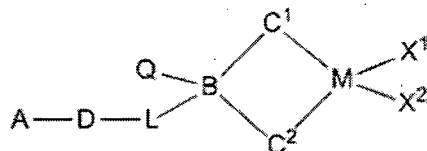
【청구항 6】

제1항에 있어서,

- 상기 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 제1 메탈로센 화합물 1종 이상; 및 하기 화학식 3 내지 5로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 제2 메탈로센 화합물 1종 이상의 존재 하에, 에틸렌 및 알파-올레핀을 중합시킴으로써 제조되는,

에틸렌/알파-올레핀 공중합체:

- [화학식 1]



상기 화학식 1에서,

- A는 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₂₀ 알킬아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, C₁₋₂₀ 알콕시, C₂₋₂₀ 알콕시알킬, C₃₋₂₀ 헤테로시클로알킬, 또는 C₅₋₂₀ 헤테로아릴이고;

D는 -O-, -S-, -N(R)- 또는 -Si(R)(R')-이고, 여기서 R 및 R'은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, 또는 C₆₋₂₀ 아릴이고;

L은 C₁₋₁₀ 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌이고;

- B는 탄소, 실리콘 또는 게르마늄이고;

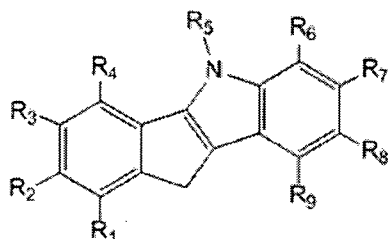
Q는 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₂₀ 알킬아릴, 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬이고;

M은 4족 전이금속이며;

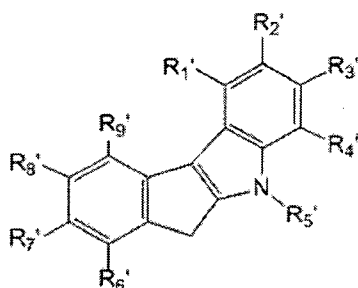
X^1 및 X^2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{6-20} 아릴, 니트로, 아미도, C_{1-20} 알킬실릴, C_{1-20} 알콕시, 또는 C_{1-20} 술포네이트이고;

C^1 및 C^2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 화학식 2a, 5 화학식 2b 또는 하기 화학식 2c 중 하나로 표시되고, 단, C^1 및 C^2 가 모두 화학식 2c인 경우는 제외하며;

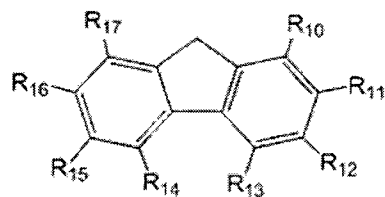
[화학식 2a]



[화학식 2b]

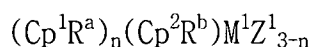


[화학식 2c]



상기 화학식 2a, 2b 및 2c에서, R_1 내지 R_{17} 및 R_1' 내지 R_9' 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{1-20} 알킬실릴, C_{1-20} 실릴알킬, C_{1-20} 알콕시실릴, C_{1-20} 알콕시, C_{6-20} 아릴, C_{7-20} 알킬아릴, 또는 C_{7-20} 아릴알킬이며, 상기 R_{10} 내지 R_{17} 중 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

M^1 은 4족 전이금속이고;

Cp^1 및 Cp^2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 시클로펜타디엔닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐, 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 이들은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소로 치환될 수 있으며;

R^a 및 R^b 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C_{1-20} 알킬, C_{1-10} 알콕시, C_{2-20} 알콕시알킬, C_{6-20} 아릴, C_{6-10} 아릴옥시, C_{2-20} 알케닐, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬, C_{8-40} 아릴알케닐, 또는 C_{2-10} 알키닐이고;

Z^1 은 할로젠 원자, C_{1-20} 알킬, C_{2-10} 알케닐, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬, C_{6-20} 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-20} 알킬리덴, 치환되거나 치환되지 않은 아미노, C_{2-20} 알킬알콕시, 또는 C_{7-40} 아릴알콕시이고;

n 은 1 또는 0이고;

[화학식 4]

$(Cp^3R^c)_mB^1(Cp^4R^d)M^2Z_{3-m}^2$

상기 화학식 4에서,

M^2 은 4족 전이 금속이고;

Cp^3 및 Cp^4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 시클로펜타디엔닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 이들은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소로 치환될 수 있으며;

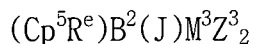
R^c 및 R^d 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C_{1-20} 알킬, C_{1-10} 알콕시, C_{2-20} 알콕시알킬, C_{6-20} 아릴, C_{6-10} 아릴옥시, C_{2-20} 알케닐, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬, C_{8-40} 아릴알케닐, 또는 C_{2-10} 알키닐이고;

Z^2 는 할로젠 원자, C_{1-20} 알킬, C_{2-10} 알케닐, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬, C_{6-20} 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-20} 알킬리덴, 치환되거나 치환되지 않은 아미노, C_{2-20} 알킬알콕시, 또는 C_{7-40} 아릴알콕시이고;

B^1 은 Cp^3R^c 고리와 Cp^4R^d 고리를 가교 결합시키거나, 하나의 Cp^4R^d 고리를 M^2 에 가교 결합시키는, 탄소, 게르마늄, 규소, 인 또는 질소 원자 함유 라디칼 중 하나 이상 또는 이들의 조합이고;

m은 1 또는 0이고;

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

5 M^3 은 4족 전이 금속이고;

Cp^5 는 시클로펜타디에닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 이들은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소로 치환될 수 있으며;

10 R^e 는 수소, C_{1-20} 알킬, C_{1-10} 알콕시, C_{2-20} 알콕시알킬, C_{6-20} 아릴, C_{6-10} 아릴옥시, C_{2-20} 알케닐, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬, C_{8-40} 아릴알케닐, 또는 C_{2-10} 알킬닐이고;

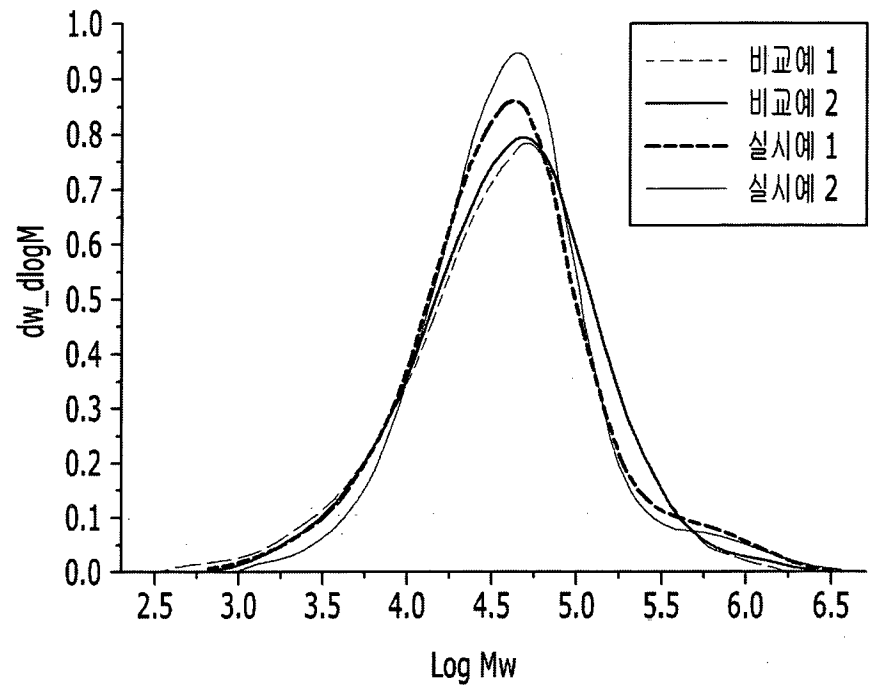
Z^3 은 할로젠 원자, C_{1-20} 알킬, C_{2-10} 알케닐, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬, C_{6-20} 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-20} 알킬리덴, 치환되거나 치환되지 않은 아미노, C_{2-20} 알킬알콕시, 또는 C_{7-40} 아릴알콕시이고;

15 B^2 는 Cp^5R^e 고리와 J를 가교 결합시키는 탄소, 게르마늄, 규소, 인 또는 질소 원자 함유 라디칼중 하나 이상 또는 이들의 조합이고;

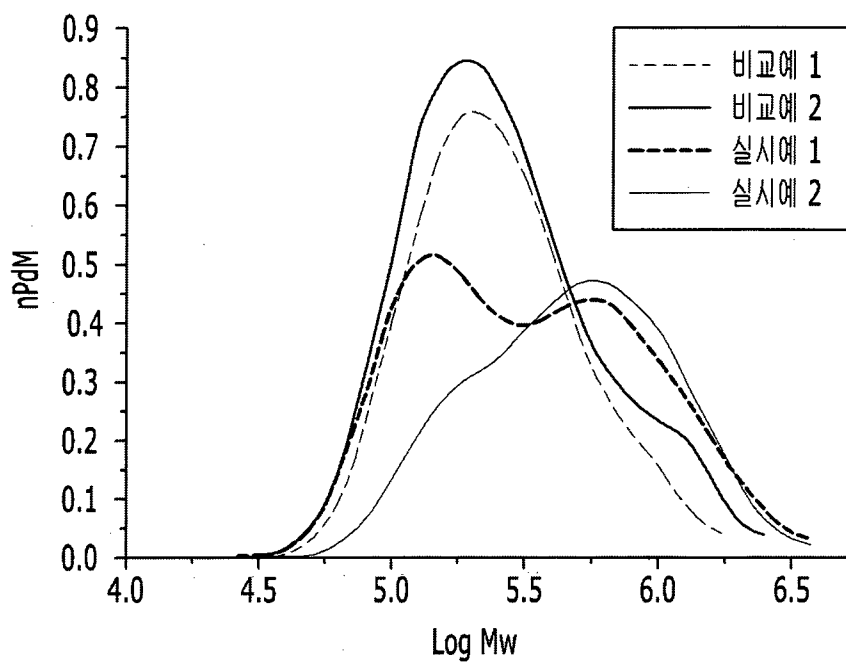
J는 NR^f , O, PR^f 및 S로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 R^f 는 C_{1-20} 알킬, 아릴, 치환된 알킬 또는 치환된 아릴이다.

【도면】

【도 1】



【도 2】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/003847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 210/16(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F 210/16; C07F 17/00; C08F 4/6592; C08F 110/14; C08F 293/00; B01J 31/12; C08F 110/02; C08F 10/00; C08F 2/38

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: ethylene, olefin, alpha-olefin, molecular weight, distribution of molecular weight, density, melt flow index, MFRR, distribution map of Tie molecule fraction

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2015-0015789 A (LG CHEM. LTD.) 11 February 2015 See paragraph [0141]; examples 1, 2; claims 1-16; table 1.	1-6
Y	KR 10-2015-0037520 A (LG CHEM. LTD.) 08 April 2015 See synthetic examples 1-3; manufacturing examples 1, 2; examples 1-3.	1-6
A	KR 10-2013-0113322 A (CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP.) 15 October 2013 See claims 1-20; examples 1-10.	1-6
A	US 2011-0217499 A1 (MANNEBACH, G. et al.) 08 September 2011 Paragraphs [0039]-[0041], [0045]; claims 1-4; table 1.	1-6
A	US 2014-0213734 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATANTS INC.) 31 July 2014 See paragraphs [0026], [0122], [0129], [0266], [0269]; figure 1.	1-6



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

26 JULY 2016 (26.07.2016)

Date of mailing of the international search report

27 JULY 2016 (27.07.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/003847

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0015789 A	11/02/2015	WO 2015-016422 A1	05/02/2015
KR 10-2015-0037520 A	08/04/2015	NONE	
KR 10-2013-0113322 A	15/10/2013	CA 2802498 A1	12/01/2012
		CN 102958948 A	06/03/2013
		CN 102958948 B	13/01/2016
		EP 2591012 A2	15/05/2013
		US 2012-0010375 A1	12/01/2012
		US 8288487 B2	16/10/2012
		WO 2012-006272 A2	12/01/2012
		WO 2012-006272 A3	18/05/2012
US 2011-0217499 A1	08/09/2011	CN 102197081 A	21/09/2011
		CN 102197081 B	21/08/2013
		EP 2328968 A1	08/06/2011
		US 9090761 B2	28/07/2015
		WO 2010-022941 A1	04/03/2010
US 2014-0213734 A1	31/07/2014	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 210/16(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 210/16; C07F 17/00; C08F 4/6592; C08F 110/14; C08F 293/00; B01J 31/12; C08F 110/02; C08F 10/00; C08F 2/38

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: 에틸렌, 올레핀, 알파올레핀, 분자량, 분자량 분포, 밀도, 용융 유동 지수, MFRR, Tie molecule fraction 분포도

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2015-0015789 A (주식회사 엘지화학) 2015.02.11 단락 [0141]; 실시예 1, 2; 청구항 1-16; 표 1 참조.	1-6
Y	KR 10-2015-0037520 A (주식회사 엘지화학) 2015.04.08 합성에 1-3; 제조예 1, 2; 실시예 1-3 참조.	1-6
A	KR 10-2013-0113322 A (세브론 필립스 케미컬 컴퍼니 엘피) 2013.10.15 청구항 1-20; 실시예 1-10 참조.	1-6
A	US 2011-0217499 A1 (MANNEBACH, G. 등) 2011.09.08 단락 [0039]-[0041], [0045]; 청구항 1-4; 표 1.	1-6
A	US 2014-0213734 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATANTS INC.) 2014.07.31 단락 [0026], [0122], [0129], [0266], [0269]; 도면 1 참조.	1-6

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 07월 26일 (26.07.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 07월 27일 (27.07.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0015789 A	2015/02/11	WO 2015-016422 A1	2015/02/05
KR 10-2015-0037520 A	2015/04/08	없음	
KR 10-2013-0113322 A	2013/10/15	CA 2802498 A1 CN 102958948 A CN 102958948 B EP 2591012 A2 US 2012-0010375 A1 US 8288487 B2 WO 2012-006272 A2 WO 2012-006272 A3	2012/01/12 2013/03/06 2016/01/13 2013/05/15 2012/01/12 2012/10/16 2012/01/12 2012/05/18
US 2011-0217499 A1	2011/09/08	CN 102197081 A CN 102197081 B EP 2328968 A1 US 9090761 B2 WO 2010-022941 A1	2011/09/21 2013/08/21 2011/06/08 2015/07/28 2010/03/04
US 2014-0213734 A1	2014/07/31	없음	