

## (12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국(43) 국제공개일  
2014년 4월 24일 (24.04.2014)

WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2014/061921 A1

## (51) 국제특허분류:

C07F 17/00 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)  
C08F 4/64 (2006.01)

## (21) 국제출원번호:

PCT/KR2013/008490

## (22) 국제출원일:

2013년 9월 23일 (23.09.2013)

## (25) 출원언어:

한국어

## (26) 공개언어:

한국어

## (30) 우선권정보:

2012144355 2012년 10월 17일 (17.10.2012) RU  
10-2013-0069126 2013년 6월 17일 (17.06.2013) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR). 페더럴 스테이트 베지티리 에듀케이션 네트워크 오브 하이어 프로페셔널 에듀케이션 로모노소브 모스크바 스테이트 유니버서티 (FEDERAL STATE BUDGETARY EDUCATIONAL INSTITUTION OF HIGHER PROFESSIONAL EDUCATION LOMONOSOV MOSCOW STATE UNIVERSITY) [RU/RU]; 119991 모스크바 레닌스키 고리 1, Moscow (RU).

(72) 발명자: 김세영 (KIM, Se-Young); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 조민석 (CHO, Min-Seok); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 니차에프미하일 (Nechaev, Mikhail); 115142 모스크바 콜로멘스카야 15 에이피티. 147, Moscow (RU). 이기수 (LEE, Ki-Soo); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이용호 (LEE, Yong-Ho); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 조경진 (CHO, Kyung-Jin); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이승민 (LEE, Sung-Min); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 부쉬알렉산드르 (Bush, Alexander); 308036 벨고로드 리전 벨로고드슬라브얀스카야 스트리트 11 에이피티. 18, Belgorod region (RU). 이민종 (LEE, Min-jong); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 코크로프알렉세이 (Khokhlov, Alexey); 119454 모스크

바 베르나드스키 애비뉴 64 에이 에이 피티. 6, Moscow (RU). 아사чен코안드레이 (Asachenko, Andrey); 142134 모스크바 포돌스크 포돌스카야 스트리트 14 에이 에이 피티. 42, Moscow region (RU). 제바코프파벨 (Dzhevakov, Pavel); 117279 모스크바 오스트로비트야노바 스트리트 33 에이, 룸 1005/B, Moscow (RU). 마로조프올렉 (Morozov, Oleg); 117593 모스크바 리토브스키 블러바드 19, Moscow (RU). 발레바울리아 (Valeeva, Yulia); 443081 사마라 스타라-자고라 스트리트 66 에이 피티. 119, Samara (RU). 스미르노프알렉산더 (Smirnov, Alexander); 143444 모스크바 리전 크拉斯노고르스키 오페리하 디스트리트 폴리아나이 스트리트 24, Moscow region (RU).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 135-080 서울시 강남구 역삼동 649-10 서림빌딩, 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, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, 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))

(54) Title: NOVEL METALLOCENE COMPOUND, CATALYST COMPOSITION COMPRISING SAME, AND OLEFINIC POLYMER PRODUCTION METHOD USING SAME

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

(57) Abstract: The present invention relates to a novel metallocene compound, to a catalyst composition comprising same, and to an olefinic polymer production method using same. When the novel metallocene compound is used as a catalyst for producing an olefinic polymer, it is possible to produce an olefinic polymer having a low molecular weight and a broad molecular weight distribution.

(57) 요약서: 본 발명은 신규한 메탈로센 화합물, 이를 포함하는 촉매 조성물 및 이를 이용한 올레핀계 중합체의 제조방법에 관한 것으로, 신규한 메탈로센 화합물이 올레핀계 중합체를 제조하기 위한 촉매로 사용되는 경우, 저분자량 및 넓은 분자량 분포를 갖는 올레핀계 중합체를 제조할 수 있다.

## 【명세서】

### 【발명의 명칭】

신규한 메탈로센 화합물, 이를 포함하는 촉매 조성물 및 이를 이용한  
올레핀계 중합체의 제조방법

### 5 【발명의 상세한 설명】

#### 【기술분야】

본 발명은 신규한 메탈로센 화합물, 이를 포함하는 촉매 조성물 및  
이를 이용한 올레핀계 중합체의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는,  
테트라하이드로인덴 구조를 기반으로 하는 신규한 메탈로센 화합물, 이를  
10 포함하는 촉매 조성물 및 이를 이용한 올레핀계 중합체의 제조방법에 관한  
것이다.

본 출원은 2012년 10월 17일에 러시아특허청에 제출된 러시아 특허  
출원 제 2012144355 호 및 2013년 6월 17일에 한국특허청에 제출된 한국  
특허 출원 제 10-2013-0069126 호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용  
15 전부는 본 명세서에 포함된다.

#### 【배경기술】

올레핀 중합용 메탈로센 촉매는 오랜 기간 발전해왔다. 메탈로센  
화합물은 일반적으로 알루미녹산, 보레인, 보레이트 또는 다른 활성화제를  
이용하여 활성화시켜 사용한다. 예를 들어, 사이클로펜타다이에닐기를  
20 포함한 리간드와 두 개의 시그마 클로라이드 리간드를 갖는 메탈로센  
화합물은 알루미녹산을 활성화제로 사용한다. 이러한 메탈로센 화합물의  
클로라이드기를 다른 리간드로(예를 들어, 벤질 또는 트리메틸실릴메틸기(-  
CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)) 치환하는 경우 촉매 활성도 증가 등의 효과를 나타내는 예가  
보고되었다.

25 유럽특허 EP 1462464 는 클로라이드, 벤질, 트리메틸실릴메틸기를  
갖는 하프늄 메탈로센 화합물을 이용한 중합 실시예가 개시되어 있다. 또한  
중심 금속과 결합한 알킬 리간드에 따라 활성화 종의 생성 에너지 등이  
달라지는 결과도 보고된 바 있다(J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 10358). 한국특허  
제 820542 호에는 퀴놀린계 리간드를 갖는 올레핀 중합용 촉매를 개시되어  
30 있으며, 본 특허는 메틸기 외의 실리콘, 게르마늄 원자를 포함하는 리빙

그룹을 갖는 촉매에 관한 것이다.

Dow 사가 1990 년대 초반  $[Me_2Si(Me_4C_5)NtBu]TiCl_2$  (Constrained-Geometry Catalyst, CGC)를 미국특허 제 5,064,802 호 등에서 개시하였는데, 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합 반응에서 CGC가 기존까지 알려진 메탈로센 촉매들에 비해 우수한 측면을 크게 다음과 같이 두 가지로 요약할 수 있다:

(1) 높은 중합 온도에서도 높은 활성도를 나타내면서 고분자량의 중합체를 생성하며, (2) 1-헥센 및 1-옥텐과 같은 입체적 장애가 큰 알파-올레핀의 공중합성도 매우 뛰어나다는 점이다. 그 외에도 중합 반응 시, CGC 의 여러 가지 특성들이 점차 알려지면서 이의 유도체를 합성하여 중합 촉매로 사용하고자 하는 노력이 학계 및 산업계에서 활발히 이루어졌다.

그 중 하나의 접근 방법으로 실리콘 브릿지 대신에 다른 다양한 브릿지 및 질소 치환체가 도입된 금속 화합물의 합성과 이를 이용한 중합이 시도되었다. 최근까지 알려진 대표적인 금속 화합물들은 CGC 구조의 실리콘 브릿지 대신에 포스포러스), 에틸렌 또는 프로필렌, 메틸리덴 및 메틸렌 브릿지가 각각 도입되어 있으나, 에틸렌 중합 또는 에틸렌과 알파올레핀의 공중합에의 적용시에 CGC 대비하여 중합 활성도나 공중합 성능 등의 측면에서 뛰어난 결과들을 나타내지 못하였다.

다른 접근 방법으로는 상기 CGC의 아미드 리간드 대신에 옥시도 리간드로 구성된 화합물들 많이 합성되었으며, 이를 이용한 중합도 일부 시도되었다.

그러나, 이러한 모든 시도들 중에서 실제로 상업 공장에 적용되고 있는 촉매들은 몇몇에 불과한 수준이다.

### 【발명의 내용】

#### 【해결하고자 하는 과제】

상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 신규한 구조의 메탈로센 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

또한, 본 발명은 상기 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

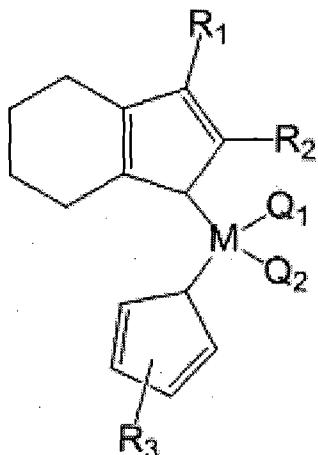
또한, 본 발명은 상기 촉매 조성물을 이용한 올레핀계 중합체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

또한, 본 발명은 상기 제조방법으로부터 제조된 올레핀계 중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 【과제의 해결 수단】

상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물을 제공한다.

#### [화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 또는 탄소수 7 내지 20의 알콕시아릴기이고;

R<sub>3</sub>은 탄소수 1 내지 20의 알킬실릴기이고;

Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub>는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 할로겐이며;

M은 Zr, Ti, 또는 Hf이다.

또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물 및 하기 화학식 2, 화학식 3 및 화학식 4로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 조촉매 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 제공한다.

#### [화학식 2]



상기 화학식 2에서,

$R_4$  는 할로겐 라디칼; 또는 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20 의 하이드로카르빌 라디칼이고;

a는 2 이상의 정수이며,

[화학식 3]

5  $D(R_5)_3$

상기 화학식 3에서,

D는 알루미늄 또는 보론이며;

$R_5$  는 할로겐 라디칼; 또는 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20 의 하이드로카르빌 라디칼이고,

10 [화학식 4]

$[L-H]^+[ZA_4]^-$  또는  $[L]^+[ZA_4]^-$

상기 화학식 4에서,

L은 중성 또는 양이온성 륨이스 염기이고;

H는 수소 원자며;

15 Z는 13 족 원소이고;

A는 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로겐, 탄소수 1 내지 20 의 하이드로카르빌, 탄소수 1 내지 20 의 알콕시, 또는 페녹시 라디칼로 치환된 탄소수 6 내지 20 의 아릴 또는 탄소수 1 내지 20 의 알킬 라디칼이다.

20 또한, 본 발명은 상기 촉매 조성물을 이용한 올레핀계 중합체의 제조방법 및 이로부터 제조된 올레핀 중합체를 제공한다.

**【발명의 효과】**

본 발명의 신규한 메탈로센 화합물은 올레핀계 중합체의 제조에 있어 중합 반응의 촉매로 유용하게 사용될 수 있다.

25 **【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】**

본 발명에서, 제 1, 제 2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

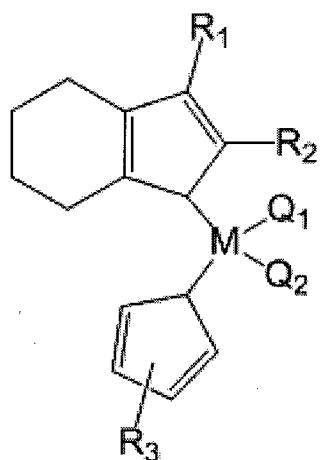
또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의

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 5 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

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, 10 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

본 발명의 메탈로센 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[화학식 1]



15

상기 화학식 1에서,

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 20 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 또는 탄소수 7 내지 20의 알콕시아릴기이고;

R<sub>3</sub>은 탄소수 1 내지 20의 알킬실릴기이고;

Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub>는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소,

탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 할로겐이며;

M은 Zr, Ti, 또는 Hf이다.

상기 화학식 1에서 정의된 각 치환기에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.



상기 알킬아릴기는 상기 알킬기에 의하여 치환된 아릴기를 의미한다.

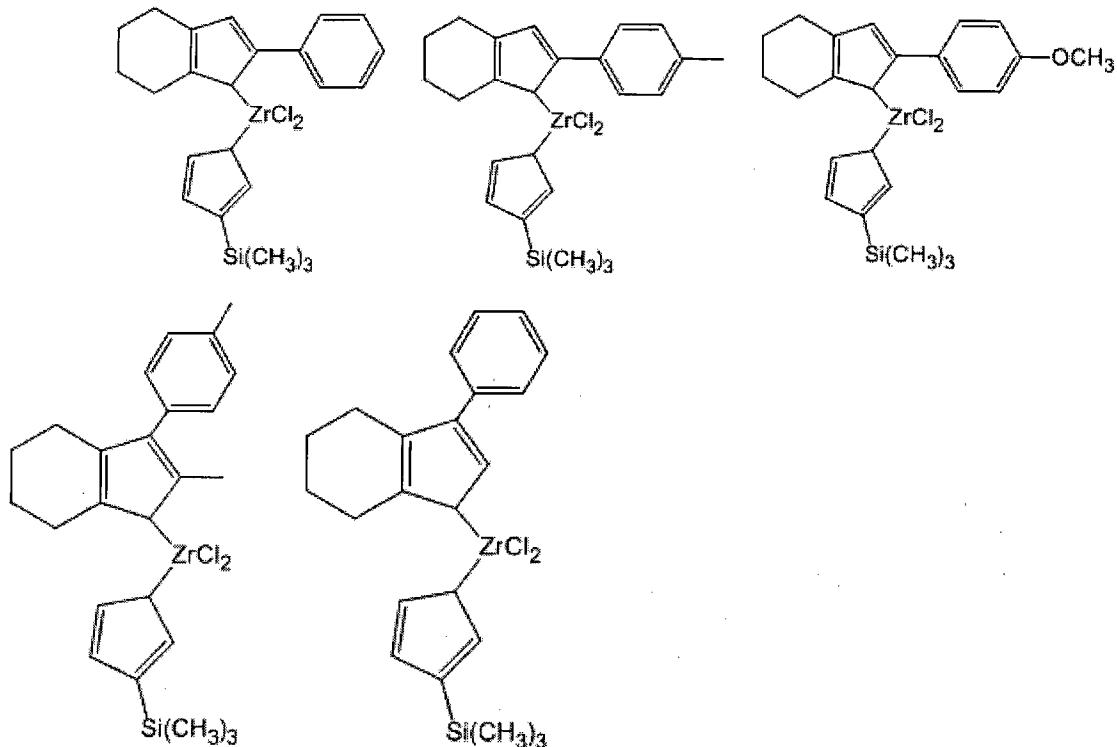
상기 아릴알킬기는 상기 아릴기에 의하여 치환된 알킬기를 의미한다.



상기 알킬실릴기는 실릴기의 수소 원자 1 개 이상이 알킬기로 치환되어 있는 것을 의미한다. 상기 알킬실릴기는 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리프로필실릴, 트리부틸실릴, 트리헥실실릴, 트리이소프로필실릴, 트리이소부틸실릴, 트리에톡시실릴, 트리페닐실릴, 트리스(트리메틸실릴)실릴 등이 있으나, 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 R3은 트리메틸실릴기일 수 있다.

상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물은 하기 구조식 중 하나로 표시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



또한 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물은 예를 들어 하기와 같은 방법으로 제조할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

예를 들어, 테트라하이드로인덴 유도체를 당량의 n-BuLi과 반응시켜 리튬염을 제조하고 여기에 알킬실릴 사이클로펜타디에닐 지르코늄 클로라이드를 혼합한 후, 혼합물을 반응시킨다. 이후 반응물을 여과 및 농축하여 생성된 침전물을 셋어주고 감압 하에서 건조함으로써 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물을 수득할 수 있다.

상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물은 신규한 구조의 메탈로센 화합물로써, 올레핀계 중합체를 제조하는데 있어 중합 반응 촉매로 사용될 수 있다. 특히, 공단량체를 사용하여 폴리올레핀 공중합체를 중합하는데 중합 촉매로 사용하는 경우 높은 활성으로 저분자량과 넓은 분자량 분포의 공중합체를 구현할 수 있다.

본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물 및 하기 화학식 2, 화학식 3 및 화학식 4로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 조촉매 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 제공한다.

[화학식 2]

-[Al(R<sub>4</sub>)-O]a-

상기 화학식 2에서,

R<sub>4</sub>는 할로겐 라디칼; 또는 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌 라디칼이고;

5 a는 2 이상의 정수이며,

[화학식 3]

D(R<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

상기 화학식 3에서,

D는 알루미늄 또는 보론이며;

10 R<sub>5</sub>는 할로겐 라디칼; 또는 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌 라디칼이고,

[화학식 4]

[L-H]<sup>+</sup>[ZA<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 또는 [L]<sup>+</sup>[ZA<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

상기 화학식 4에서,

15 L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고;

H는 수소 원자며;

Z는 13 족 원소이고;

20 A는 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌, 탄소수 1 내지 20의 알콕시, 또는 페녹시 라디칼로 치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬 라디칼이다.

상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 예를 들어, 메틸알루미녹산, 에틸알루미녹산, 이소부티알루미녹산, 부틸알루미녹산 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

25 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 예를 들어, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리사이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 30 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-

톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드 및 디메틸알루미늄에톡시드로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

	상기 화학식 4로 표시되는 화합물의 예로는 트리메틸암모늄	
	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,	트리에틸암모늄
5	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,	트리프로필암모늄
	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,	트리(n-부틸)암모늄
	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,	트리(2-부틸)암모늄
	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,	N,N-디메틸아닐리늄
	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,	N,N-디메틸아닐리늄 n-
10	부틸트리스(펜타플루오로페닐)보레이트,	N,N-디메틸아닐리늄
	벤질트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라카이스(4-(t-부틸디메틸실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄	테트라카이스(4-(트리이소프로필실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄
	테트라카이스(4-(트리이소프로필실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 펜타플루오로페녹시트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-	
15	디에틸아닐리늄 테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸-2,4,6-트리메틸아닐리늄 테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리메틸암모늄	트리프로필암모늄
	테트라카이스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트리에틸암모늄	트리(n-부틸)암모늄
	테트라카이스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트,	디메틸(t-부틸)암모늄
20	테트라카이스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트,	N,N-디메틸아닐리늄
	테트라카이스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트,	N,N-디에틸아닐리늄
	테트라카이스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트,	N,N-디메틸-2,4,6-
	트리메틸아닐리늄 테트라카이스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트,	트리프로필암모늄
25	데실디메틸암모늄 테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,	트리(n-부틸)암모늄
	도데실디메틸암모늄 테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,	디메틸(t-부틸)암모늄
	테트라데실디메틸암모늄테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,	N,N-디메틸아닐리늄
	헥사데실디메틸암모늄 테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,	N,N-디에틸아닐리늄
	옥타데실디메틸암모늄 테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,	N,N-디메틸-2,4,6-
30	에이코실디메틸암모늄 테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,	트리프로필암모늄

	메틸디데실암모늄	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,
	메틸디도데실암모늄	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,
	메틸디테트라데실암모늄	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,
	메틸디헥사데실암모늄	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,
5	메틸디옥타데실암모늄	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,
	메틸디에이코실암모늄	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,
	트리데실암모늄	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리도데실암모늄
	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,	트리테트라데실암모늄
	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,	트리헥사데실암모늄
10	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,	트리옥타데실암모늄
	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,	트리에이코실암모늄
	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,	데실디(n-부틸)암모늄
	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,	도데실디(n-부틸)암모늄
	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,	옥타데실디(n-부틸)암모늄
15	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,	N,N-디도데실아닐리늄
	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,	N-메틸-N-도데실아닐리늄
	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,	메틸디(도데실)암모늄
	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 예로 들 수 있으며;	
	디알킬암모늄염의	경우에는 디-(i-프로필)암모늄
20	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,	
	디사이클로헥실암모늄테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 예로 들 수 있으며;	
	카르보늄염의	경우에는 트로필륨
	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,	트리페닐메틸륨
25	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트,	벤젠(디아조늄)
	테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 예로 들 수 있다.	
	본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 2, 화학식 3, 및 화학식 4로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 조족매 화합물은, 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물 1 몰에 대하여 약 1 내지 약 20 몰의	
30	비율로 포함될 수 있고, 바람직하게는 약 1 내지 약 18 몰, 보다	

바람직하게는 약 1 내지 약 15 몰로 포함될 수 있다.

상기 조촉매 화합물은 알킬화제로서, 상기 조촉매 화합물에 의한  
금속 화합물 촉매의 알킬화가 충분히 진행될 수 있도록 하기 위하여, 상기  
조촉매 화합물은 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물에 대하여 약  
5 1:1 이상의 몰비로 포함되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 조촉매 화합물을  
과량으로 첨가할 경우 중합체의 물성 조절이 어려워질 수 있고, 특히  
알킬화된 전이금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지 못할 수 있는데,  
이를 방지하기 위하여 상기 조촉매 화합물은 상기 화학식 1로 표시되는  
메탈로센 화합물에 대하여 약 1:20 이하의 몰비로 포함되는 것이 바람직하다.

10 상기 촉매 조성물은 올레핀 단일 중합체 또는 공중합체,  
바람직하게는 블록 공중합체의 제조에 사용될 수 있다.

15 상기 촉매 조성물의 제조에 사용되는 용매로는 펜탄, 헥산, 헵탄 등과  
같은 탄화수소계 용매 또는 벤젠, 툴루엔 등과 같은 방향족계 용매가 사용될  
수 있으나 반드시 이에 한정되지는 않으며, 당해 기술 분야에서 사용 가능한  
모든 용매가 사용될 수 있다.

20 상기 촉매 조성물을 사용하기 전에 촉매 조성물을 별도로 제조할  
수도 있고, 중합될 단량체의 존재 하에 상기 촉매 조성물을 결합시켜서 동일  
반응계에서 제조할 수도 있다. 바람직하게는 중합 반응기에 첨가하기 전에  
적합한 용매 중에 별도 단계로 촉매를 형성한다. 이때 상기 촉매 화합물 및  
촉매 조성물은 수분 및 산소에 민감하기 때문에 질소, 아르곤과 같은 불활성  
분위기에서 제조하는 것이 바람직하다.

한편, 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 촉매 조성물의 존재  
하에 올레핀계 단량체를 중합시키는 단계를 포함하는 올레핀 중합체의  
제조방법 및 상기 방법으로 중합된 올레핀 중합체가 제공된다.

25 상기 올레핀 중합체의 제조방법에 있어서, 상기 촉매 조성물을  
사용하여 중합 가능한 올레핀계 단량체로는 에틸렌, 탄소수 3 이상의 알파  
올레핀, 사이클릭 올레핀, 디엔 올레핀, 트리엔 올레핀 등을 들 수 있다.

30 보다 구체적으로, 상기 올레핀계 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐,  
1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥тен, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-  
테트라데센, 1-헥사데센, 1-아이토센, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리덴노보넨,

페닐노보넨, 비닐노보넨, 디사이클로펜타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠, 및 3-클로로메틸스티렌으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상일 수 있으며; 이들 단량체를 2 종 이상 혼합하여 공중합할 수도 있다. 따라서, 본 발명의 제조방법에 따라 제조되는 5 올레핀 중합체는 이들의 호모중합체 또는 이들 단량체를 2 종 이상 혼합하여 공중합한 공중합체일 수도 있다.

상기 올레핀 중합체가 에틸렌과 다른 공단량체의 공중합체인 경우에, 상기 공중합체를 구성하는 단량체는 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 및 4-메틸-1-펜텐, 및 1-옥тен으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 알파 올레핀인 10 공단량체인 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 상기 올레핀 중합체는 전술한 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에 제조됨에 따라 저분자량 및 넓은 분자량 분포를 나타낼 수 있다. 특히, 에틸렌과 다른 공단량체를 사용하여 폴리올레핀 공중합체를 중합하는 경우 높은 활성으로 저분자량과 넓은 15 분자량 분포의 공중합체를 구현할 수 있다.

상기 본 발명에 따른 올레핀 중합체의 제조 방법에서, 상기 촉매 조성물을 이용한 중합 공정은 용액 공정으로 수행될 수 있다.

중합 반응은 상기 단량체를 이용하여 약 10 내지 약 110 °C, 바람직하게는 약 80 내지 약 100 °C의 온도 범위에서, 약 15 내지 약 100 psi, 20 바람직하게는 약 30 내지 약 60 psi 압력 범위에서 이루어질 수 있다.

또한 상기 촉매 조성물의 사용량은 중합될 단량체 1 몰당 약  $1 * 10^{-7}$  내지 약  $1 * 10^{-4}$  몰이 될 수 있으며, 바람직하게는 약  $1 * 10^{-6}$  내지 약  $1 * 10^{-5}$  몰을 사용할 수 있다.

또한, 상기 올레핀 중합체의 제조 방법에서 상기 촉매 조성물은 올레핀 중합 공정에 적합한 탄소수 5 내지 12 의 지방족 탄화수소 용매; 바람직하게는 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸 또는 이들의 이성질체; 툴루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소; 디클로로메탄, 클로로벤젠과 같은 염소원자로 치환된 탄화수소 등에 용해 또는 희석시켜 사용할 수 있다.

여기에 사용되는 용매는 소량의 알킬 알루미늄으로 처리함으로써 30 촉매 독으로 작용하는 소량의 물 또는 공기 등을 제거하여 사용할 수 있다.

이하, 본 발명의 이해를 돋기 위하여 바람직한 실시예를 기재한다.  
하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를  
한정하고자 하는 것은 아니다.

5

## &lt;실시예&gt;

## &lt;메탈로센 화합물의 합성&gt;

제조 실시예 1

(2-(4-methylphenyl)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)(3-trimethylsilyl

10 cyclopentadienyl) zirconium dichloride 의 제조bis(trimethylsilyl) cyclopentadiene의 합성

디사이클로펜타디엔(dicyclopentadiene)을 160°C에서 분해하여 사이클로펜타디엔(cyclopentadiene)을 얻었다. 1L 플라스크(flask)에 121mL (303 mmol)의 n-BuLi 2.5M 헥산(hexane)을 채우고 -5°C까지 냉각시킨 후 100 mL의 15 에테르(ether)와 사이클로펜타디엔 (20 g, 303 mmol)을 넣었다. 이 혼합물은 18 시간 동안 교반시킨 후, 진공 증류를 통해 용매와 미반응물을 제거하였다. 용기에 잔류한 생성물은 에테르로 3 번 이상 세척해주고 진공 건조하는 과정을 통해 흰색 가루 형태의 사이클로펜타디엔의 리튬염(lithium salt) 21.3g (296 mmol)를 얻었다.

20 사이클로펜타디엔의 리튬염 21.3 g (296 mmol)을 100 mL의 THF에 용해시킨 후, 50 mL의 트리클로로메틸 실란(trichloromethyl silane)을 0°C에서 천천히 가하였다. 반응 혼합물은 상온에서 overnight시킨 후, 과량의 물을 25 가해 퀸칭(quenching)하였다. 에테르로 추출한 유기층은 황산 나트륨(sodium sulfate)으로 건조, 여과한 후 증류하여 무색의 액체인 트리메틸실릴 사이클로펜타디엔(trimethylsilyl cyclopentadiene) (21.4 g, 53%)을 얻었다.

트리메틸실릴 사이클로펜타디엔 21.4 g을 150 mL의 에테르에 희석한 후, 62 mL의 n-BuLi (2.5M 헥산 용액)을 가해 상온에서 overnight시켰다. 용매는 캐뉼라(cannula)를 통해 제거한 후, 남아있는 생성물은 100 mL의 THF에 녹인 후 -78°C의 저온에서 클로로트리메틸실란(chlorotrimethylsilane) 30 16.8 g (155 mmol)을 천천히 넣어주었다. 상온에서 1 시간 동안 교반시킨 후

반응 혼합물에 소량의 메탄올과 HCl을 넣어준 다음 얼음물에 부어 반응을 종결시켰다. 헥산(hexane)으로 여러 번 추출한 유기층을 모아 황산 마그네슘(magnesium sulfate)으로 건조 후 여과하여 용매를 제거함으로써 연노란색의 액체인 비스(트리메틸실릴) 사이클로펜타디엔(bis(trimethylsilyl) cyclopentadiene) 27.7 g 를 수득하였다.(수율 85%)

#### (3-trimethylsilyl cyclopentadienyl) zirconium chloride의 합성

ZrCl<sub>4</sub> (20.9 g)을 450 mL의 툴루엔에 넣어 현탁액(suspension) 형태로 만든 후, 상기에서 제조한 비스(트리메틸실릴) 사이클로펜타디엔 (18.9 g, 90 mmol)을 넣었다. 반응 혼합물을 서서히 가열하여 100°C까지 올리고 overnight시켰다. 반응이 끝난 후 아르곤(Ar) 하에서 여과하고, -30°C에서 보관하여 생성된 고체를 다시 여과하여 차가운 헥산으로 씻어줌으로써 흰색 고체 형태의 3-트리메틸실릴 사이클로펜타디에닐 지르코늄 클로라이드((3-trimethylsilyl cyclopentadienyl) zirconium chloride) 18.3 g을 수득하였다. (수율 61%)

1H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.35 (s, 9H), 6.94 (m, 2H), 6.98 (m, 2H) ppm.

#### (2-(4-methylphenyl)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)(3-trimethylsilyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride 의 합성

20 12 mmol의 2-(4-methylphenyl)-4,5,6,7-tetrahydroindene을 40 mL의 에테르에 녹인 후, -20°C에서 4.8 mL의 n-BuLi (2.5M in hexane)을 가하였다. 이것을 8 시간 동안 상온에서 교반시킨 후 감압 하에서 용매를 제거하고 생성된 리튬염은 60 mL의 툴루エン을 넣어 현탁액 형태로 만들었다. 여기에 3.6 g (0.9 equiv)의 상기에서 제조한 3-트리메틸실릴 사이클로펜타디에닐 지르코늄 클로라이드를 한 번에 넣고, 혼합물을 100°C로 유지하며 overnight시켰다.

30 이후 반응물을 셀라이트(celite)를 통해 여과시킨 후, 전체 부피가 10 mL 이하가 되도록 농축시켰다. 생성된 침전물은 여러 번 차가운 헥산으로 씻어주고 감압하에서 건조하여 제조 실시예 1 의 메탈로센 화합물을 수득하였다.

1H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.21 (s, 9H), 1.58 (m, 1H), 1.93 (m, 2H), 2.37 (s, 3H), 2.58 (m, 2H), 2.82 (m, 2H), 5.99 (s, 2H), 6.27 (s, 2H), 6.37 (s, 2H), 7.22 (m, 2H), 7.42 (m, 2H) ppm;

13C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.08, 21.22, 22.09, 24.61, 29.70, 108.73, 117.63, 124.90, 5 125.18, 126.17, 128.33, 129.79, 131.13, 132.57, 137.68 ppm

### 제조 실시 예 2

#### (2-(4-methoxyphenyl)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)(3-trimethylsilyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride 의 합성

10 2-(4-methylphenyl)-4,5,6,7-tetrahydroindene 대신 2-(4-methoxyphenyl)-4,5,6,7-tetrahydroindene을 사용하는 것을 제외하고는 제조 실시 예 1 과 동일한 방법으로 제조 실시 예 2의 메탈로센 화합물을 수득하였다.

15 1H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.27 (s, 9H), 1.63 (m, 2H), 2.02 (m, 2H), 2.63 (m, 2H), 2.89 (m, 2H), 4.00 (s, 3H), 6.03 (m, 2H), 6.41 (m, 2H), 6.54 (m, 1H), 7.08 (m, 2H), 7.33 (m, 2H), 7.58 (m, 1H) ppm;

13C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.50, 21.72, 24.14, 54.72, 111.02, 111.34, 117.30, 120.77, 122.64, 124.62, 127.34, 128.46, 132.21, 155.27 ppm.

### 제조 실시 예 3

#### (3-phenyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl) (3-trimethylsilyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride 의 합성

20 2-(4-methylphenyl)-4,5,6,7-tetrahydroindene 대신 3-phenyl-4,5,6,7-tetrahydroindene을 사용하는 것을 제외하고는 제조 실시 예 1 과 동일한 방법으로 제조 실시 예 3의 메탈로센 화합물을 수득하였다.

25 1H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.25 (s, 9H), 1.51 (m, 1H), 1.68 (m, 2H), 1.71 (m, 1H), 2.51 (m, 2H), 2.97 (m, 1H), 3.19 (m, 1H), 5.74 (s, 1H), 6.11 (s, 1H), 6.42 (s, 1H), 6.72 (s, 1H), 7.27 (m, 1H), 7.32 (m, 2H), 7.38 (m, 2H) ppm;

13C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.00, 21.39, 22.75, 25.18, 108.18, 110.87, 113.35, 119.15, 121.65, 124.54, 125.52, 127.43, 127.62, 128.78, 132.06, 134.04 ppm.

제조 실시예 4

(2-methyl-3-(4-methylphenyl)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl) (3-trimethylsilyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride 의 합성

2-(4-methylphenyl)-4,5,6,7-tetrahydroindene 대신 2-methyl-3-(4-methylphenyl)-4,5,6,7-tetrahydroindene을 사용하는 것을 제외하고는 제조 실시예 1 과 동일한 방법으로 제조 실시예 4 의 메탈로센 화합물을 수득하였다.

1H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.26 (s, 9H), 1.55 (m, 1H), 1.73 (m, 2H), 2.21 (s, 3H), 2.25 (m, 1H), 2.31 (s, 3H), 2.56 (m, 1H), 2.64 (m, 1H), 3.00 (m, 1H), 5.94 (s, 1H), 6.09 (s, 1H), 6.23 (s, 1H), 6.49 (s, 2H), 7.12 (m, 4H) ppm;

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.55, 17.08, 21.77, 23.03, 23.60, 25.37, 26.32, 111.74, 115.42, 116.63, 124.61, 126.03, 126.49, 126.59, 128.05, 129.11, 129.63, 130.80, 131.86, 135.66, 137.70 ppm.

## 15 &lt;올레핀 공중합체의 제조&gt;

실시예 1

300mL용량의 bottle 내부에 소량의 TMA가 처방되어 있는 약 180mL의 toluene을 넣고 5mL의 MAO (10wt% toluene)를 가하였다. 별도로 준비한 100mL 플라스크에 20 $\mu\text{mol}$ 의 제조 실시예 1 의 메탈로센 화합물 20 11mg을 넣고 20mL의 toluene에 용해시켜 5mL의 촉매 용액을 bottle에 주입하였다.

90°C로 가열된 oil bath에 담근 채 mechanical stirrer에 bottle의 상부를 고정시켰다. Bottle 내부를 ethylene gas로 3회 purge한 후, 500rpm에서 30 분간 반응시켰다. 반응 후에는 상온까지 온도를 내린 후 용기 내부의 gas를 배출시켰다. 그리고 약 400mL의 ethanol에 내용물을 부어 놓고 1 시간 정도 교반한 후 filtration을 거쳐 얻어진 고분자를 60°C의 진공 오븐에 20 시간 동안 건조시켰다.

얻어진 고분자는 질량을 계산하여 이로부터 촉매의 활성을 산출하고, 소량의 샘플을 취해 GPC분석을 하여 중량 평균 분자량 및 분자량 분포를 30 확인하였다.

### 실시예 2

제조 실시예 1 의 메탈로센 화합물 대신 제조 실시예 2 의 메탈로센 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일한 방법으로 에틸렌 5 중합을 실시하였다.

### 실시예 3

제조 실시예 1 의 메탈로센 화합물 대신 제조 실시예 3 의 메탈로센 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일한 방법으로 에틸렌 10 중합을 실시하였다.

### 실시예 4

제조 실시예 1 의 메탈로센 화합물 대신 제조 실시예 4 의 메탈로센 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일한 방법으로 에틸렌 15 중합을 실시하였다.

### 실시예 5

300mL용량의 bottle 내부에 소량의 TMA가 처방되어 있는 약 180mL의 toluene을 넣고 5mL의 MAO (10wt% toluene)를 가하였다. 별도로 20 준비한 100mL 플라스크에 20 $\mu$ mol의 제조 실시예 1 의 메탈로센 화합물 11mg을 넣고 20mL의 toluene에 용해시켜 5mL의 촉매 용액을 bottle에 주입하였다.

여기에 공단량체로 사용할 1-hexene을 5mL 주입한 후, 90°C로 가열된 oil bath에 담근 채 mechanical stirrer에 bottle의 상부를 고정시켰다. Bottle 25 내부를 ethylene gas로 3 회 purge한 후, 500rpm에서 30 분간 반응시켰다. 반응 후에는 상온까지 온도를 내린 후 용기 내부의 gas를 배출시켰다. 그리고 약 400mL의 ethanol에 내용물을 부어 놓고 1 시간 정도 교반한 후 filtration을 거쳐 얻어진 고분자를 60°C의 진공 오븐에 20 시간 동안 건조시켰다.

얻어진 고분자는 질량을 계산하여 이로부터 촉매의 활성을 산출하고, 30 소량의 샘플을 취해 GPC분석을 하여 중량 평균 분자량 및 분자량 분포를

확인하였다.

### 실시예 6

제조 실시예 1 의 메탈로센 화합물 대신 제조 실시예 2 의 메탈로센 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 5 와 동일한 방법으로 에틸렌 5-헥센 공중합을 실시하였다.

### 실시예 7

제조 실시예 1 의 메탈로센 화합물 대신 제조 실시예 3 의 메탈로센 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 5 와 동일한 방법으로 에틸렌 10-헥센 공중합을 실시하였다.

### 실시예 8

제조 실시예 1 의 메탈로센 화합물 대신 제조 실시예 4 의 메탈로센 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 5 와 동일한 방법으로 에틸렌 15-헥센 공중합을 실시하였다.

#### <실험예>

상기 실시예 1 내지 8로부터 수득된 중합체 또는 공중합체의 물성을 20 평가하여 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

	활성도 (단위: Kg PE/mmol hr)	중량평균 분자량 (단위: g/mole)	분자량 분포 (PDI)
실시예 1	6.3	30,000	4.7
실시예 2	6.8	34,000	4.4
실시예 3	4.5	71,000	8.5
실시예 4	6.8	53,000	4.2
실시예 5	6.0	17,000	4.0
실시예 6	7.7	14,000	5.6
실시예 7	6.3	47,000	10.3

실시예 8	8.6	26,000	7.6
-------	-----	--------	-----

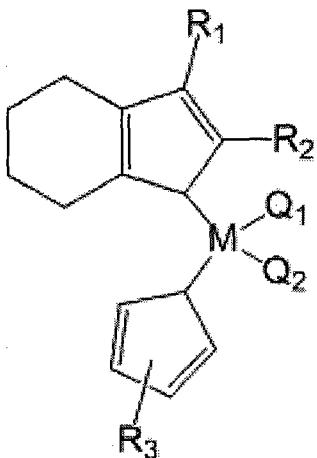
상기 표 1 을 참조하면, 본 발명의 메탈로센 화합물을 촉매로 이용함으로써 저분자량 및 넓은 분자량 분포를 갖는 폴리올레핀을 수득할 수 있다. 특히, 공단량체를 사용하여 폴리올레핀 공중합체를 중합하는 경우 5 높은 활성으로 저분자량과 넓은 분자량 분포의 공중합체를 구현할 수 있다.

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물:

## [화학식 1]



5

상기 화학식 1에서,

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 10 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 또는 탄소수 7 내지 20의 알콕시아릴기이고;

R<sub>3</sub>은 탄소수 1 내지 20의 알킬실릴기이고;

Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub>는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 할로겐이며;

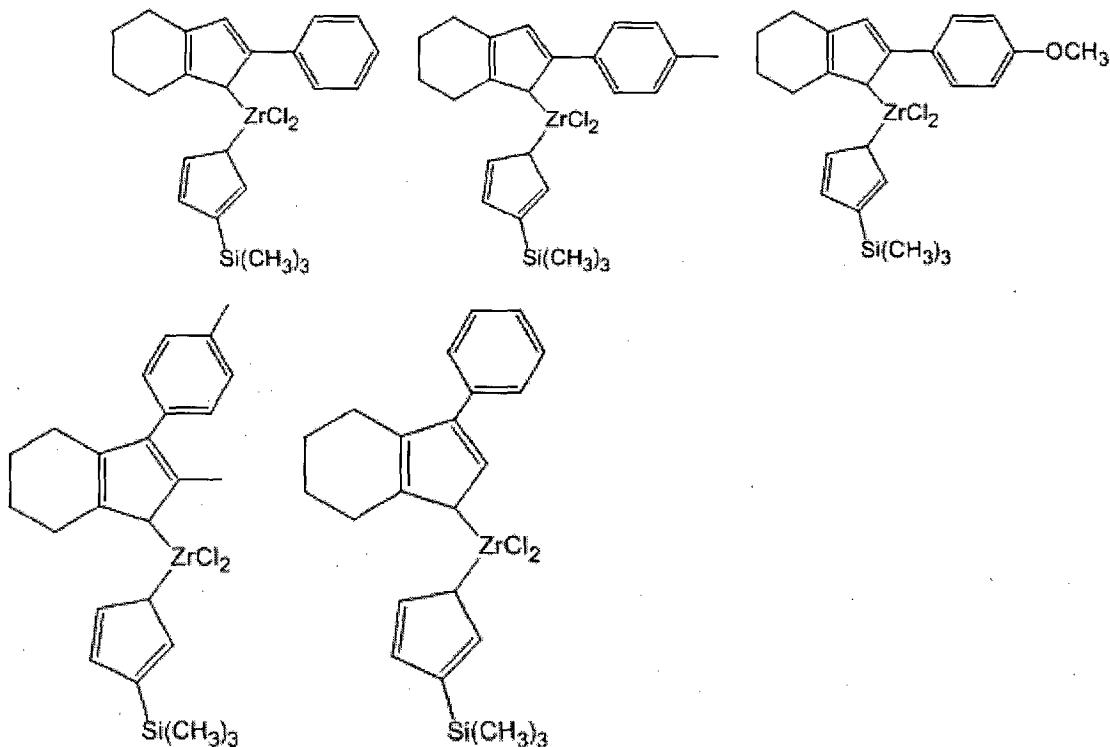
15 M은 Zr, Ti, 또는 Hf이다.

## 【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 R<sub>3</sub>는 트리메틸실릴기인 메탈로센 화합물.

## 20 【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 구조식 중 하나로 표시되는 것인 메탈로센 화합물:



## 【청구항 4】

5       제 1 항 내지 3 항 중 어느 한 항의 메탈로센 화합물; 및  
 하기 화학식 2, 화학식 3, 및 화학식 4로 표시되는 화합물로  
 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상의 조촉매 화합물을 포함하는 촉매  
 조성물:

[화학식 2]

10     -[Al(R<sub>4</sub>)-O]<sub>a</sub>-

상기 화학식 2에서,

R<sub>4</sub>는 할로겐 라디칼; 또는 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1  
 내지 20의 하이드로카르빌 라디칼이고;

a는 2 이상의 정수이며,

15     [화학식 3]

D(R<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

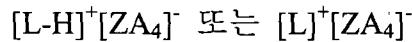
상기 화학식 3에서,

D는 알루미늄 또는 보론이며;

R<sub>5</sub>는 할로겐 라디칼; 또는 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1

내지 20 의 하이드로카르빌 라디칼이고,

[화학식 4]



상기 화학식 4 에서,

5 L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고;

H는 수소 원자며;

Z는 13 족 원소이고;

A는 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로겐, 탄소수 1 내지 20 의 하이드로카르빌, 탄소수 1 내지 20 의 알콕시, 또는 페녹시 라디칼로 10 치환된 탄소수 6 내지 20 의 아릴 또는 탄소수 1 내지 20 의 알킬 라디칼이다.

**【청구항 5】**

제 4 항의 촉매 조성물의 존재 하에서, 올레핀계 단량체를 중합하는 15 단계를 포함하는 올레핀계 중합체의 제조방법.

**【청구항 6】**

제 5 항에 있어서, 상기 올레핀계 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥тен, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-아이토센, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리덴노보넨, 페닐노보넨, 비닐노보넨, 디사이클로펜타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠, 및 3-클로로메틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 올레핀계 중합체의 제조방법.

25

**【청구항 7】**

제 5 항의 제조방법으로부터 제조된 올레핀계 중합체.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2013/008490****A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C07F 17/00(2006.01)i, C08F 4/64(2006.01)i, C08F 10/00(2006.01)i**

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F 17/00; B01J 31/22; C07F 7/00; C08F 232/04; C07F 7/28; C08F 4/44; B01J 31/38; C08F 4/64; C08F 10/00

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: metallocene compound, olefin polymer, tetrahydro indenyl, cyclopentadiene

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2011-0043464 A (LG CHEM. LTD.) 27 April 2011 See description [0088].	1-6
X	See description [0138] experimental example.	7
A	KR 10-2008-0065868 A (LG CHEM. LTD.) 15 July 2008 See claims 5 to 7.	1-6
X	See descriptions [0283] to [0295].	7
A	US 7112638 B2 (ILYA E. NIFANT'EV et al.) 26 September 2006 See the examples.	1-6
X	See column 89, line 51 to column 90, line 6.	7
A	RONALD L. HALTERMAN et al., "Synthesis and structure of ansa-metallocene complexes (MZrCl <sub>2</sub> , TiCl <sub>2</sub> , YCl, and LuCl) containing the bis(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydroinden-yl) dimethylsilane ligand", Journal of Organometallic Chemistry, Vol. 604, pp. 12-19 (2000) See abstract and schemes 3, 4.	1-7
A	US 05990254 A (WELLER, Thomas et al.) 23 November 1999 See claims 1 to 4.	1-7



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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**22 JANUARY 2014 (22.01.2014)**

Date of mailing of the international search report

**22 JANUARY 2014 (22.01.2014)**

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/KR2013/008490**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0043464 A	27/04/2011	CN 102666599 A EP 2492291 A2 US 2012-0252991 A1 WO 2011-049349 A2 WO 2011-049349 A3	12/09/2012 29/08/2012 04/10/2012 28/04/2011 27/10/2011
KR 10-2008-0065868 A	15/07/2008	CN 101578293 A CN 101578293 B JP 2010-514836 A US 2010-0062927 A1 US 2011-0172451 A1 US 2011-0177935 A1 US 7932207 B2 WO 2008-084931 A1	11/11/2009 23/01/2013 06/05/2010 11/03/2010 14/07/2011 21/07/2011 26/04/2011 17/07/2008
US 7112638 B2	26/09/2006	AR 027125 A1 AT 373669 T AT 508135 T AU 2001-28433 A1 AU 2001-28433 B2 AU 2843301 A AU 783097 B2 BR 0010277 A CA 2363265 A1 CN 1280300 C0 CN 1348459 A0 DE 60036459 D1 DE 60045930 D1 EP 1157027 A1 EP 1157027 B1 EP 1854804 A1 EP 1854804 B1 JP 04358470 B2 JP 2003-519156 A JP 2003-519156 T KR 10-0723853 B1 RU 2243229 C2 US 2003-0036612 A1 WO 01-47939 A1 ZA 200106825 A	12/03/2003 15/10/2007 15/05/2011 09/07/2001 22/09/2005 09/07/2001 22/09/2005 15/01/2002 05/07/2001 18/10/2006 08/05/2002 31/10/2007 16/06/2011 28/11/2001 19/09/2007 14/11/2007 04/05/2011 04/11/2009 17/06/2003 17/06/2003 31/05/2007 27/12/2004 20/02/2003 05/07/2001 18/11/2002
US 05990254 A	23/11/1999	CA 2138723 A1 CA 2138723 C CN 1056148 C CN 1108666 A0 CN 1112564 A CN 1112564 C0 CN 1235172 A0 EP 0659758 A1	22/06/1995 26/07/2005 06/09/2000 20/09/1995 29/11/1995 29/11/1995 17/11/1999 28/06/1995

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

International application No.

**PCT/KR2013/008490**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
	EP 0659758 B1	18/11/1998	
	EP 0661300 A1	05/07/1995	
	EP 0661300 B1	18/03/1998	
	EP 0675142 A1	04/10/1995	
	EP 0675142 B1	27/01/1999	
	JP 03493386 B2	03/02/2004	
	JP 03493387 B2	03/02/2004	
	JP 07-286006 A	31/10/1995	
	JP 07-292020 A	07/11/1995	
	JP 08-041136 A	13/02/1996	
	KR 10-0359390 B1	29/01/2003	
	KR 10-1995-0018026 A	22/07/1995	
	TW 438827 A	07/06/2001	
	TW 438827 B	07/06/2001	
	US 05565534 A	15/10/1996	
	US 05594083 A	14/01/1997	
	US 05684104 A	04/11/1997	
	US 05710297 A	20/01/1998	

## A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07F 17/00(2006.01)i, C08F 4/64(2006.01)i, C08F 10/00(2006.01)i

## B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07F 17/00; B01J 31/22; C07F 7/00; C08F 232/04; C07F 7/28; C08F 4/44; B01J 31/38; C08F 4/64; C08F 10/00

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) &amp; 키워드: 메탈로센 화합물, 올레핀계 중합체, 테트라하이드로인데닐, 시클로펜타디에닐

## C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2011-0043464 A (주식회사 엘지화학) 2011.04.27 명세서 [0088] 참조.	1-6
X	명세서 [0138] 실험에 참조.	7
A	KR 10-2008-0065868 A (주식회사 엘지화학) 2008.07.15 청구항 제5항 내지 제7항 참조. 명세서 [0283] 내지 [0295] 참조.	1-6
X	명세서 [0283] 내지 [0295] 참조.	7
A	US 7112638 B2 (ILYA E. NIFANT'EV 외 3명) 2006.09.26 실시예 참조. 컬럼 89, 51행 내지 컬럼 90, 6행 참조.	1-6
X	컬럼 89, 51행 내지 컬럼 90, 6행 참조.	7
A	RONALD L. HALTERMAN 외 2명, `Synthesis and structure of ansa-metallocene complexes (M <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> , TiCl <sub>2</sub> , YCl, and LuCl) containing the bis(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydroinden-yl)dimethylsilane ligand`, Journal of Organometallic Chemistry, Vol. 604, pp. 12-19 (2000) 초록 및 Scheme 3, 4 참조.	1-7
A	US 05990254 A (WELLER, THOMAS 외 7명) 1999.11.23 청구항 제1항 내지 제4항 참조.	1-7

 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

“&amp;” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 01월 22일 (22.01.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 01월 22일 (22.01.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청  
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김종호

전화번호 +042 481 8657



국제조사보고서  
대응특허에 관한 정보

국제출원번호  
**PCT/KR2013/008490**

국제조사보고서에서  
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2011-0043464 A	2011/04/27	CN 102666599 A EP 2492291 A2 US 2012-0252991 A1 WO 2011-049349 A2 WO 2011-049349 A3	2012/09/12 2012/08/29 2012/10/04 2011/04/28 2011/10/27
KR 10-2008-0065868 A	2008/07/15	CN 101578293 A CN 101578293 B JP 2010-514836 A US 2010-0062927 A1 US 2011-0172451 A1 US 2011-0177935 A1 US 7932207 B2 WO 2008-084931 A1	2009/11/11 2013/01/23 2010/05/06 2010/03/11 2011/07/14 2011/07/21 2011/04/26 2008/07/17
US 7112638 B2	2006/09/26	AR 027125 A1 AT 373669 T AT 508135 T AU 2001-28433 A1 AU 2001-28433 B2 AU 2843301 A AU 783097 B2 BR 0010277 A CA 2363265 A1 CN 1280300 C0 CN 1348459 A0 DE 60036459 D1 DE 60045930 D1 EP 1157027 A1 EP 1157027 B1 EP 1854804 A1 EP 1854804 B1 JP 04358470 B2 JP 2003-519156 A JP 2003-519156 T KR 10-0723853 B1 RU 2243229 C2 US 2003-0036612 A1 WO 01-47939 A1 ZA 200106825 A	2003/03/12 2007/10/15 2011/05/15 2001/07/09 2005/09/22 2001/07/09 2005/09/22 2002/01/15 2001/07/05 2006/10/18 2002/05/08 2007/10/31 2011/06/16 2001/11/28 2007/09/19 2007/11/14 2011/05/04 2009/11/04 2003/06/17 2003/06/17 2007/05/31 2004/12/27 2003/02/20 2001/07/05 2002/11/18
US 05990254 A	1999/11/23	CA 2138723 A1 CA 2138723 C CN 1056148 C CN 1108666 A0 CN 1112564 A CN 1112564 C0 CN 1235172 A0 EP 0659758 A1	1995/06/22 2005/07/26 2000/09/06 1995/09/20 1995/11/29 1995/11/29 1999/11/17 1995/06/28

국제조사보고서  
대응특허에 관한 정보

국제출원번호  
**PCT/KR2013/008490**

국제조사보고서에서  
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

EP 0659758 B1	1998/11/18
EP 0661300 A1	1995/07/05
EP 0661300 B1	1998/03/18
EP 0675142 A1	1995/10/04
EP 0675142 B1	1999/01/27
JP 03493386 B2	2004/02/03
JP 03493387 B2	2004/02/03
JP 07-286006 A	1995/10/31
JP 07-292020 A	1995/11/07
JP 08-041136 A	1996/02/13
KR 10-0359390 B1	2003/01/29
KR 10-1995-0018026 A	1995/07/22
TW 438827 A	2001/06/07
TW 438827 B	2001/06/07
US 05565534 A	1996/10/15
US 05594083 A	1997/01/14
US 05684104 A	1997/11/04
US 05710297 A	1998/01/20