

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022년 1월 6일 (06.01.2022)



(10) 국제공개번호
WO 2022/005257 A1

(51) 국제특허분류:

C08F 210/16 (2006.01) *C08F 2/01* (2006.01)
C08F 210/08 (2006.01) *C08F 2/04* (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/008450

(22) 국제출원일: 2021년 7월 2일 (02.07.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0082135 2020년 7월 3일 (03.07.2020) KR

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

(72) 발명자: 박인성 (PARK, In Sung); 34122 대전시 유성구
문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 우지윤

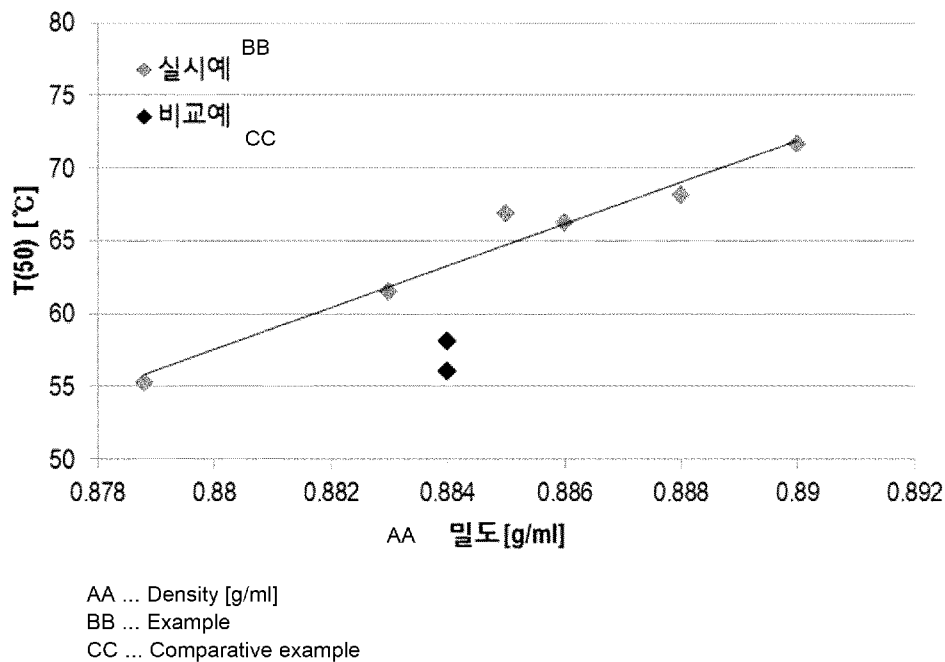
(WOO, Ji Yoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG
화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박상은 (PARK, Sang
Eun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연
구원, Daejeon (KR). 김기은 (KIM, Ki Eun); 34122 대
전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon
(KR). 한상욱 (HAN, Sang Wook); 34122 대전시 유성구
문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521
서울시 중구 청계천로 30, 5층, Seoul (KR).

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

(54) Title: OLEFIN-BASED POLYMER

(54) 발명의 명칭: 올레핀계 중합체



(57) Abstract: The present invention relates to an olefin-based polymer satisfying the requirements of: (1) a melt index (MI, 190 °C and 2.16 kg load conditions) of 1.0-10.0 g/10 min; (2) a density (d) of 0.875-0.895 g/cc; (3) 0.5 J/g $\leq$ dH(100) $\leq$ 3.0 J/g and 1.0 J/g $\leq$ dH(90) $\leq$ 6.0 J/g as measured by a differential scanning calorimetry precision measurement method (SSA); (4) 15 $\leq$ T(90)-T(50) $\leq$ 30 and 50 °C $\leq$ T(50) $\leq$ 75 °C as measured by a differential scanning calorimetry precision measurement method (SSA); and (5) the melting point (Tm), as measured using a differential scanning calorimeter (DSC), satisfies 55 °C $\leq$ Tm $\leq$ 80 °C. The olefin-based polymer according to the present invention, which is a low-density olefin-based polymer, exhibits high mechanical rigidity due to the introduction of high-crystalline regions.

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))

(57) 요약서: 본 발명은 (1) 용융지수(MI, 190 °C, 2.16 kg 하중 조건): 1.0 내지 10.0g/10 분; (2) 밀도(d): 0.875 내지 0.895 g/cc; (3) 시차 주사 열량계 정밀 측정법(SSA) 측정시 $0.5 \text{ J/g} \leq dH(100) \leq 3.0 \text{ J/g}$ 이고, $1.0 \text{ J/g} \leq dH(90) \leq 6.0 \text{ J/g}$; (4) 시차 주사 열량계 정밀 측정법(SSA) 측정시 $15 \leq T(90) - T(50) \leq 30$ 이고, $50^\circ\text{C} \leq T(50) \leq 75^\circ\text{C}$; (5) 시차 주사 열량계(DSC)로 측정한 용융점(T_m) 이 $55^\circ\text{C} \leq T_m \leq 80^\circ\text{C}$ 인 요건을 만족하는 올레핀계 중합체에 관한 것으로, 본 발명에 따른 올레핀계 중합체는 저밀도 올레핀계 중합체로서 고결정성 영역이 도입되어 높은 기계적 강성을 나타낸다.

명세서

발명의 명칭: 올레핀계 중합체

기술분야

- [1] [관련출원과의 상호인용]
 [2] 본 출원은 2020년 07월 03일자 한국 특허 출원 제10-2020-0082135호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
 [3] [기술분야]
 [4] 본 발명은 올레핀계 중합체에 관한 것으로, 구체적으로는 고결정성 영역이 도입되어 높은 기계적 강성을 나타내는 저밀도 올레핀계 중합체에 관한 것이다.

배경기술

- [5] 폴리올레핀은 성형성, 내열성, 기계적 특성, 위생 품질, 내수증기 투과성 및 성형품의 외관 특성이 우수하여, 압출 성형품, 블로우 성형품 및 사출 성형품용으로 널리 사용되고 있다. 그러나, 폴리올레핀, 특히 폴리에틸렌은 분자 내에 극성기가 없기 때문에 나일론과 같은 극성 수지와와의 상용성이 낮고, 극성 수지 및 금속과의 접착성이 낮은 문제가 있다. 그 결과, 폴리올레핀을 극성 수지 또는 금속과 블렌딩하거나 또는 이들 재료와 적층하여 사용하기가 어려웠다. 또한, 폴리올레핀의 성형품은 표면 친수성 및 대전 방지성이 낮은 문제가 있다.
- [6] 이 같은 문제점을 해결하고, 극성 재료에 대한 친화성을 높이기 위하여, 라디칼 중합을 통하여 폴리올레핀 상에 극성기 함유 단량체를 그래프팅하는 방법이 널리 사용되었다. 그러나 이 방법은 그래프트 반응 도중에 폴리올레핀의 분자내 가교 및 분자쇄의 절단이 일어나 그래프트 중합체와 극성 수지의 점도 발란스가 좋지 않아 혼화성이 낮은 문제가 있었다. 또 분자 내 가교에 의해 생성된 겔 성분 또는 분자쇄의 절단에 의하여 생성된 이물질로 인하여 성형품의 외관 특성이 낮은 문제가 있었다.
- [7] 또, 에틸렌 단독중합체, 에틸렌/ α -올레핀 공중합체, 프로필렌 단독중합체 또는 프로필렌/ α -올레핀 공중합체와 같은 올레핀 중합체를 제조하는 방법으로, 티탄 촉매 또는 바나듐 촉매와 같은 금속 촉매하에서 극성의 단량체를 공중합하는 방법이 이용되었다. 그러나, 상기와 같은 금속 촉매를 사용하여 극성 단량체를 공중합하는 경우, 분자량 분포 또는 조성물 분포가 넓고, 중합 활성이 낮은 문제가 있다.
- [8] 또한, 다른 방법으로 이염화 지르코노센(zircononocene dichloride)과 같은 전이 금속 화합물과 유기알루미늄 옥시 화합물(알루미늄옥산)로 된 메탈로센 촉매의 존재하에서 중합하는 방법이 알려져 있다. 메탈로센 촉매를 사용할 경우 고분자량의 올레핀 중합체가 고활성으로 얻어지고, 또한 생성되는 올레핀 중합체는 분자량 분포가 좁고 조성 분포가 좁다.

- [9] 또한, 비가교 시클로펜타디에닐기, 가교 또는 비가교 비스 인테닐기, 또는 에틸렌 가교 비치환 인테닐기/플루오레닐기의 리간드를 갖는 메탈로센 화합물을 촉매로 사용하여, 극성기를 함유하는 폴리올레핀을 제조하는 방법으로는 메탈로센 촉매를 사용하는 방법도 알려져 있다. 그러나 이들 방법은 중합 활성이 매우 낮은 단점이 있다. 이 때문에, 보호기에 의해 극성기를 보호하는 방법이 실시되고 있으나, 보호기의 도입할 경우, 반응 후에 이 보호기를 다시 제거해야 하기 때문에 공정이 복잡해지는 문제가 있다.
- [10] 안사-메탈로센(ansa-metallocene) 화합물은 브릿지 그룹에 의해 서로 연결된 두 개의 리간드를 포함하는 유기금속 화합물로서, 상기 브릿지 그룹(bridge group)에 의해 리간드의 회전이 방지되고, 메탈 센터의 활성 및 구조가 결정된다.
- [11] 이와 같은 안사-메탈로센 화합물은 올레핀계 호모폴리머 또는 코폴리머의 제조에 촉매로 사용되고 있다. 특히 사이클로펜타디에닐(cyclopentadienyl)-플루오레닐(fluorenyl) 리간드를 포함하는 안사-메탈로센 화합물은 고분자량의 폴리에틸렌을 제조할 수 있으며, 이를 통해 폴리프로필렌의 미세 구조를 제어할 수 있음이 알려져 있다.
- [12] 또한, 인테닐(indenyl) 리간드를 포함하는 안사-메탈로센 화합물은 활성이 우수하고, 입체 규칙성이 향상된 폴리올레핀을 제조할 수 있는 것으로 알려져 있다.
- [13] 이처럼, 보다 높은 활성을 가지면서도, 올레핀계 고분자의 미세 구조를 제어할 수 있는 안사-메탈로센 화합물에 대한 다양한 연구가 이루어지고 있으나, 그 정도가 아직 미흡한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 전이금속 화합물 촉매를 이용하여 수소 기체를 투입하며 올레핀계 단량체를 중합하여 얻어진, 고결정성 영역이 도입되어 높은 기계적 강성을 나타내는 저밀도 올레핀계 중합체를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [15] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 (1) 내지 (5)의 요건을 만족하는 올레핀계 중합체를 제공한다.
- [16] (1) 용융지수(MI, 190 °C, 2.16 kg 하중 조건): 0.1 내지 10.0g/10분;
- [17] (2) 밀도(d): 0.875 내지 0.895 g/cc;
- [18] (3) 시차 주사 열량계 정밀 측정법(SSA) 측정시 $0.5 \text{ J/g} \leq dH(100) \leq 3.0 \text{ J/g}$ 이고, $1.0 \text{ J/g} \leq dH(90) \leq 6.0 \text{ J/g}$;
- [19] (4) 시차 주사 열량계 정밀 측정법(SSA) 측정시 $15 \leq T(90) - T(50) \leq 30$ 이고, $50^\circ\text{C} \leq T(50) \leq 75^\circ\text{C}$;
- [20] (5) 시차 주사 열량계(DSC)로 측정한 용융점(T_m)이 $55^\circ\text{C} \leq T_m \leq 80^\circ\text{C}$;

- [21] 여기서 T(50) 및 T(90)은 각각 상기 시차 주사 열량계 정밀 측정법(SSA) 측정 결과에서 온도-열용량 곡선을 분획화하였을 때 각각 50% 및 90%가 용융되는 온도이고, dH(90)은 90°C 이상에서의 용융 엔탈피이고, dH(100)은 100°C 이상에서의 용융 엔탈피를 나타낸다.

발명의 효과

- [22] 본 발명에 따른 올레핀계 중합체는 저밀도 올레핀계 중합체로서 고결정성 영역이 도입되어 높은 기계적 강성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1은 실시예 1 내지 6의 중합체 및 비교예 1 및 2의 중합체의 밀도에 대한 T(50)의 그래프이다.
- [24] 도 2는 실시예 5 및 비교예 2의 중합체에 대해 시차 주사 열량계 정밀 측정법(SSA)으로 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [25] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [26] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [27] 본 명세서에서, 용어 "중합체"란 동일하거나 상이한 유형의 단량체의 중합에 의해 제조되는 중합체 화합물을 의미한다. "중합체"라는 총칭은 "단독중합체", "공중합체", "삼원공중합체"뿐만 아니라 "혼성중합체"라는 용어를 포함한다. 또 상기 "혼성중합체"란 둘 이상의 상이한 유형의 단량체의 중합에 의해 제조된 중합체를 의미한다. "혼성중합체"라는 총칭은 (두 가지의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는데 통상적으로 사용되는) "공중합체"라는 용어뿐만 아니라 (세 가지의 상이한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는데 통상적으로 사용되는) "삼원공중합체"라는 용어를 포함한다. 이것은 네 가지 이상의 유형의 단량체의 중합에 의해 제조된 중합체를 포함한다.
- [28]
- [29] 본 발명에 따른 올레핀계 중합체는 하기 (1) 내지 (5)의 요건을 충족하는 것이다.
- [30] (1) 용융지수(MI, 190 °C, 2.16 kg 하중 조건): 0.1 내지 10.0g/10분; (2) 밀도(d): 0.875 내지 0.895 g/cc; (3) 시차 주사 열량계 정밀 측정법(SSA) 측정시 $0.5 \text{ J/g} \leq dH(100) \leq 3.0 \text{ J/g}$ 이고, $1.0 \text{ J/g} \leq dH(90) \leq 6.0 \text{ J/g}$; (4) 시차 주사 열량계 정밀 측정법(SSA) 측정시 $15 \leq T(90) - T(50) \leq 30$ 이고, $50^\circ\text{C} \leq T(50) \leq 75^\circ\text{C}$; (5) 시차 주사 열량계(DSC)로 측정한 용융점(Tm)이 $55^\circ\text{C} \leq T_m \leq 80^\circ\text{C}$.
- [31] 상기 T(50) 및 T(90)은 각각 상기 시차 주사 열량계 정밀 측정법(SSA) 측정

결과에서 온도-열용량 곡선을 분획화하였을 때 각각 50% 및 90%가 용융되는 온도이고, dH(90)은 90°C 이상에서의 용융 엔탈피이고, dH(100)은 100°C 이상에서의 용융 엔탈피를 나타낸다.

- [32] 본 발명에 따른 올레핀계 중합체는 저밀도이면서, 통상적인 종래의 올레핀계 중합체와 비교하여 고결정성 영역이 도입되어 동일 수준의 밀도 및 용융지수(Melt Index, MI, 190°C, 2.16 kg 하중 조건)를 가질 때, 더욱 높은 인장 강도, 굴곡탄성을 및 경도를 나타낸다. 본 발명에 따른 올레핀계 중합체는 올레핀 중합용 촉매 조성물의 존재 하에서, 수소 기체를 투입하며 올레핀계 단량체를 중합하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조된 것으로, 중합시 수소 기체 투입에 따라 고 결정성 영역이 도입되어 우수한 기계적 강성을 나타내는 것이다.
- [33]
- [34] 상기 용융지수(MI)는 올레핀계 중합체를 중합하는 과정에서 사용되는 촉매의 공단량체에 대한 사용량을 조절함으로써 조절될 수 있으며, 올레핀계 중합체의 기계적 물성 및 충격강도, 그리고 성형성에 영향을 미친다. 본 명세서에 있어서, 상기 용융지수는 0.875 g/cc 내지 0.895 g/cc의 저밀도 조건에서 ASTM D1238에 따라 190°C, 2.16kg 하중 조건에서 측정한 것으로, 0.1 g/10분 내지 10 g/10분을 나타내며, 구체적으로 0.3 g/10분 내지 9 g/10분, 더욱 구체적으로 0.4 g/10분 내지 7 g/10분일 수 있다.
- [35] 한편, 상기 밀도는 0.875 g/cc 내지 0.895 g/cc이며, 구체적으로 0.876 g/cc 내지 0.892 g/cc일 수 있으며, 더욱 구체적으로 0.878 g/cc 내지 0.891 g/cc일 수 있다.
- [36] 통상 올레핀계 중합체의 밀도는 중합시 사용되는 단량체의 종류와 함량, 중합도 등의 영향을 받으며, 공중합체의 경우 공단량체의 함량에 의한 영향이 크다. 본 발명의 올레핀계 중합체는 특징적 구조를 갖는 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 사용하여 중합된 것으로 많은 양의 공단량체 도입이 가능하여, 본 발명의 올레핀계 중합체는 상기한 바와 같은 범위의 저밀도를 가질 수 있다.
- [37] 또한, 상기 올레핀계 중합체는 (3) 시차 주사 열량계 정밀 측정법(SSA) 측정시 $0.5 \text{ J/g} \leq dH(100) \leq 3.0 \text{ J/g}$ 이고, $1.0 \text{ J/g} \leq dH(90) \leq 6.0 \text{ J/g}$ 인 요건을 만족하며, 구체적으로 $0.9 \text{ J/g} \leq dH(100) \leq 2.0 \text{ J/g}$ 이고, $1.5 \text{ J/g} \leq dH(90) \leq 5.0 \text{ J/g}$ 인 요건을 만족할 수 있으며, 더욱 구체적으로 $0.95 \text{ J/g} \leq dH(100) \leq 1.9 \text{ J/g}$ 이고, $1.6 \text{ J/g} \leq dH(90) \leq 4.5 \text{ J/g}$ 인 요건을 만족할 수 있다.
- [38] 또한, 상기 올레핀계 중합체는 (4) 시차 주사 열량계 정밀 측정법(SSA) 측정시 $15 \leq T(90) - T(50) \leq 30$ 이고, $50^\circ\text{C} \leq T(50) \leq 75^\circ\text{C}$ 인 요건을 만족하며, 구체적으로 $16 \leq T(90) - T(50) \leq 25$ 이고, $52^\circ\text{C} \leq T(50) \leq 74^\circ\text{C}$ 인 요건을 만족할 수 있으며, 더욱 구체적으로 $17 \leq T(90) - T(50) \leq 25$ 이고, $54^\circ\text{C} \leq T(50) \leq 73^\circ\text{C}$ 인 요건을 만족할 수 있다.
- [39] 또한, 상기 올레핀계 중합체는 (5) 시차 주사 열량계(DSC)로 측정한 용융점(T_m)이 $55^\circ\text{C} \leq T_m \leq 80^\circ\text{C}$ 인 요건을 만족하며, 구체적으로 $60^\circ\text{C} \leq T_m \leq 80^\circ\text{C}$ 인

- 요건을 만족할 수 있고, 더욱 구체적으로 $65^{\circ}\text{C} \leq T_m \leq 75^{\circ}\text{C}$ 인 요건을 만족할 수 있다.
- [40] 또한, 상기 올레핀계 중합체는 추가적으로 (6) 시차 주사 열량계(DSC)로 측정된 유리전이온도(T_g)가 $-70^{\circ}\text{C} \leq T_g \leq -43^{\circ}\text{C}$ 인 요건을 만족할 수 있고, 구체적으로 상기 유리전이온도(T_g)는 $-60^{\circ}\text{C} \leq T_g \leq -43^{\circ}\text{C}$, 더욱 구체적으로 $-51^{\circ}\text{C} \leq T_g \leq -43^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다.
- [41] 일반적으로 시차주사열량계(DSC)를 이용한 용융온도(T_m) 측정은 용융온도(T_m)보다 대략 30°C 가량 높은 온도까지 일정한 속도로 가열한 후, 유리전이온도(T_g)보다 대략 30°C 가량 낮은 온도까지 일정한 속도로 냉각하는 첫 사이클 후, 두 번째 사이클에서 표준적인 용융온도(T_m)의 피크를 얻는다. 상기 시차 주사 열량계 정밀 측정법(SSA) 측정은 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 첫 사이클 후에 용융온도(T_m)의 피크 직전의 온도까지 가열하고 냉각하는 과정을 거치고, 5°C 정도 온도를 낮춘 온도까지 가열하고 냉각하는 과정을 반복적으로 시행함으로써 보다 정밀한 결정 정보를 얻는 방법이다(Eur. Polym. J. 2015, 65, 132).
- [42] 올레핀계 중합체에 고결정성 영역이 소량 도입될 경우, 일반적인 시차주사열량계(DSC)를 이용한 용융온도 측정시에는 나타나지 않으며 상기 시차 주사 열량계 정밀 측정법(SSA)을 통해 고온 용융 피크를 측정할 수 있다.
- [43] 또한, 본 발명의 일례에 따른 올레핀계 중합체는 추가로 (7) 중량평균분자량(M_w)이 $10,000 \text{ g/mol}$ 내지 $500,000 \text{ g/mol}$ 인 요건을 만족할 수 있고, 구체적으로 상기 중량평균분자량(M_w)은 $30,000 \text{ g/mol}$ 내지 $300,000 \text{ g/mol}$, 더욱 구체적으로 $50,000 \text{ g/mol}$ 내지 $200,000 \text{ g/mol}$ 일 수 있다. 본 발명에 있어서, 중량평균 분자량(M_w)은 겔 투과형 크로마토그래피(GPC: gel permeation chromatography)로 분석되는 폴리스티렌 환산 분자량이다.
- [44] 또한, 본 발명의 일례에 따른 올레핀계 중합체는 추가적으로 중량평균 분자량(M_w)과 수평균 분자량(M_n)의 비(M_w/M_n)인 (8) 분자량 분포(MWD; Molecular Weight Distribution)가 0.1 내지 6.0인 요건을 만족할 수 있고, 상기 분자량 분포(MWD)는 구체적으로 1.0 내지 4.0, 더욱 구체적으로 2.0 내지 3.0일 수 있다.
- [45] 또한, 본 발명의 일례에 따른 올레핀계 중합체는 추가적으로 중량평균 분자량(M_w)과 수평균 분자량(M_n)의 비(M_w/M_n)인 (9) 용융유동률비(MFRR)가 5 내지 10인 요건을 만족할 수 있고, 상기 용융유동률비는 구체적으로 6 내지 9일 수 있으며, 더욱 구체적으로 6 내지 8일 수 있다.
- [46] 상기 용융유동률비(MFRR)는 MI_{10} (하중 10 kg 및 190°C 하에서의 용융지수)를 $MI_{2.16}$ (하중 2.16 kg 및 190°C 하에서의 용융지수)로 나눈 비율을 의미하며, 중합체의 장측쇄(LCB)의 개수 감소에 따라 상기 MFRR이 낮은 값을 나타낼 수 있으며, 중합체의 기계적 물성이 향상될 수 있다.
- [47] 상기 올레핀계 중합체는 올레핀계 단량체, 구체적으로는 알파-올레핀계

단량체, 사이클릭 올레핀계 단량체, 디엔 올레핀계 단량체, 트리엔 올레핀계 단량체 및 스티렌계 단량체 중에서 선택되는 어느 하나의 단독 중합체이거나 또는 2종 이상의 공중합체일 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 올레핀계 중합체는 에틸렌과, 탄소수 3 내지 12의 알파-올레핀의 공중합체 또는 탄소수 3 내지 10의 알파-올레핀의 공중합체일 수 있다.

[48] 상기 알파-올레핀 공단량체는 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, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리텐노보텐, 페닐노보텐, 비닐노보텐, 디사이클로펜타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠 및 3-클로로메틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[49] 더욱 구체적으로, 본 발명의 일례에 따른 올레핀 공중합체는 에틸렌과 프로필렌, 에틸렌과 1-부텐, 에틸렌과 1-헥센, 에틸렌과 4-메틸-1-펜텐 또는 에틸렌과 1-옥텐의 공중합체일 수 있으며, 보다 더 구체적으로, 본 발명의 일례에 따른 올레핀 공중합체는 에틸렌과 1-부텐의 공중합체일 수 있다.

[50] 상기 올레핀계 중합체가 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합체일 경우 상기 알파-올레핀의 양은 공중합체 총 중량에 대해 90 중량% 이하, 보다 구체적으로 70 중량% 이하, 보다 더 구체적으로는 5 중량% 내지 60 중량%일 수 있으며, 더욱 더 구체적으로 10 중량% 내지 50 중량%일 수 있다. 상기 알파-올레핀이 상기 범위로 포함될 때, 전술한 물성적 특성이 적절히 구현될 수 있다.

[51] 상기과 같은 물성 및 구성적 특징을 갖는 본 발명의 일 실시예에 따른 올레핀계 중합체는, 단일 반응기에서 1종 이상의 전이금속 화합물을 포함하는 메탈로센 촉매 조성물의 존재 하에 수소 기체를 투입하며 올레핀계 단량체를 중합하는 연속 용액 중합 반응을 통해 제조될 수 있다. 이에 따라 본 발명의 일 실시예에 따른 올레핀계 중합체는 중합체 내 중합체를 구성하는 단량체 중 어느 하나의 단량체 유래 반복 단위가 2개 이상 선상으로 연결되어 구성된 블록이 형성되지 않는다. 즉, 본 발명에 따른 올레핀계 중합체는 블록 공중합체(block copolymer)를 포함하지 않으며, 랜덤 공중합체(random copolymer), 교호 공중합체(alternating copolymer) 및 그래프트 공중합체(graft copolymer)로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으며, 보다 구체적으로는 랜덤 공중합체일 수 있다.

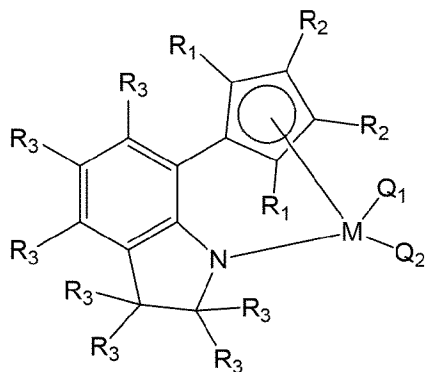
[52] 구체적으로, 본 발명의 올레핀계 공중합체는 하기 화학식 1의 전이금속 화합물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매 조성물의 존재 하에서, 수소 기체를 투입하며 올레핀계 단량체를 중합하는 단계를 포함하는 제조방법, 예컨대 하기 화학식 1의 전이금속 화합물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매 조성물의 존재 하에 수소를 투입하여 연속 교반식 반응기(Continuous Stirred Tank Reactor)를 이용한 연속 용액 중합 반응에 의해 제조될 수 있다.

[53] 다만 본 발명의 일 실시예에 따른 올레핀계 중합체의 제조에 있어서, 하기 화학식 1의 전이금속 화합물의 구조의 범위를 특정한 개시 형태로 한정하지

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

[54] [화학식 1]

[55]



[56] 상기 화학식 1에서,

[57] R_1 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 아릴, 실릴, 알킬아릴, 아릴알킬, 또는 하이드로카르빌로 치환된 4족 금속의 메탈로이드 라디칼이며, 상기 두개의 R_1 은 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴 라디칼을 포함하는 알킬리딘 라디칼에 의해 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

[58] R_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 아릴; 알콕시; 아릴 옥시; 아미도 라디칼이며, 상기 R_2 중에서 2개 이상은 서로 연결되어 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

[59] R_3 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 또는 아릴 라디칼로 치환 또는 비치환된, 질소를 포함하는 지방족 또는 방향족 고리이고, 상기 치환기가 복수개일 경우에는 상기 치환기 중에서 2개 이상의 치환기가 서로 연결되어 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

[60] M은 4족 전이금속이며;

[61] Q_1 및 Q_2 는 각각 독립적으로 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 알케닐; 아릴; 알킬아릴; 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬 아미도; 또는 아릴 아미도이다.

[62]

[63] 또한, 본 발명의 다른 일례에 있어서, 상기 화학식 1에서, 상기 R_1 및 R_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 아릴; 또는 실릴일 수 있고,

[64] R_3 는 서로 동일하거나 상이하고, 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 아릴; 알킬아릴; 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 아릴옥시; 또는 아미도일 수 있으며; 상기 R_6 중에서 2개 이상의 R_6 는 서로 연결되어 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

[65] 상기 Q_1 및 Q_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬아미도; 아릴아미도일 수 있으며,

[66] M은 4족 전이금속일 수 있다.

[67]

[68] 상기 화학식 1로 표시되는 전이 금속 화합물은 테트라하이드로퀴놀린이 도입된 시클로펜타디에닐 리간드에 의해 금속 자리가 연결되어 있어 구조적으로 Cp-M-N 각도는 좁고, 모노머가 접근하는 Q₁-M-Q₂(Q₃-M-Q₄) 각도는 넓게 유지하는 특징을 가진다. 또한, 고리 형태의 결합에 의해 Cp, 테트라하이드로퀴놀린, 질소 및 금속 자리가 순서대로 연결되어 더욱 안정하고 단단한 5각형의 링 구조를 이룬다. 따라서 이러한 화합물들을 메틸알루미늄옥산 또는 B(C₆F₅)₃와 같은 조촉매와 반응시켜 활성화한 다음에 올레핀 중합에 적용시, 높은 중합 온도에서도 고활성, 고분자량 및 고공중합성 등의 특징을 갖는 올레핀계 중합체를 중합하는 것이 가능하다.

[69]

본 발명의 일례에 있어서, 상기 수소 기체의 투입량은 반응계에 투입되는 올레핀계 단량체 1 중량부에 대하여 0.00005 내지 0.001 중량부일 수 있고, 구체적으로 0.00008 내지 0.0008 중량부일 수 있으며, 더욱 구체적으로 0.0001 내지 0.0005 중량부일 수 있다. 또한, 본 발명의 일례에 있어서, 상기 올레핀계 중합체가 연속 용액 중합에 의해 중합될 경우, 상기 수소 기체는 반응계에 투입되는 올레핀계 단량체 1 kg/h에 대하여 16 내지 35 cc/min, 구체적으로 18 내지 31 cc/min, 더욱 구체적으로 18 내지 29 cc/min의 양으로 투입될 수 있다.

[70]

또한, 본 발명의 다른 일례에 있어서, 상기 올레핀계 중합체가 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합체일 경우, 상기 수소 기체는 에틸렌 1 중량부에 대하여 0.00007 내지 0.0008 중량부, 구체적으로 0.0008 내지 0.0007 중량부, 더욱 구체적으로 0.0001 내지 0.0004 중량부의 양으로 투입될 수 있다. 또한, 본 발명의 일례에 있어서, 상기 올레핀계 중합체가 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합체이고, 연속 용액 중합에 의해 중합될 경우, 상기 수소 기체는 반응계에 투입되는 에틸렌 1 kg/h에 대하여 22 내지 46 cc/min, 구체적으로 25 내지 44 cc/min, 더욱 구체적으로 25 내지 40 cc/min의 양으로 투입될 수 있다.

[71]

또한, 상기 올레핀계 단량체를 중합하는 단계에서 투입되는 수소 기체의 투입량은 20 내지 40 sccm일 수 있고, 구체적으로 22 내지 38 sccm일 수 있으며, 더욱 구체적으로 22 내지 35 sccm일 수 있다. 상기 수소 기체의 투입량은 에틸렌이 0.87 kg/h의 양으로 반응계에 투입되었을 때를 기준으로 하였을 대의 양이다. 상기 수소 기체의 투입량이 화학식 1의 전이금속 화합물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매 조성물의 존재 하에서 상기 범위를 만족할 경우, 본 발명의 일례에 따른 올레핀계 중합체의 물성 범위 요건을 만족하는 올레핀계 중합체가 제조될 수 있다.

[72]

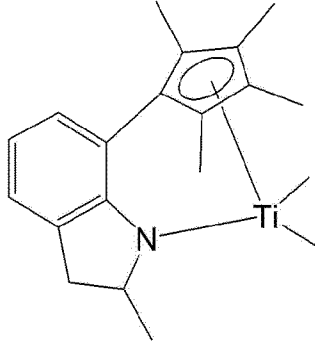
[73] 본 명세서에서 정의된 각 치환기에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

[74]

본 명세서에 사용되는 용어 '하이드로카빌(hydrocarbyl group)'은 다른 언급이 없으면, 알킬, 아릴, 알케닐, 알키닐, 사이클로알킬, 알킬아릴 또는 아릴알킬 등 그 구조에 상관없이 탄소 및 수소로만 이루어진 탄소수 1 내지 20의 1가의

- 탄화수소기를 의미한다.
- [75] 본 명세서에 사용되는 용어 '할로젠'은 다른 언급이 없으면, 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 의미한다.
- [76] 본 명세서에 사용되는 용어 '알킬'은 다른 언급이 없으면, 직쇄 또는 분지쇄의 탄화수소 잔기를 의미한다.
- [77] 본 명세서에 사용되는 용어 '사이클로알킬'은 다른 언급이 없으면 사이클로프로필 등을 포함한 환상 알킬을 나타낸다.
- [78] 본 명세서에 사용되는 용어 '알케닐'은 다른 언급이 없으면, 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기를 의미한다.
- [79] 상기 분지쇄는 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬일 수 있다.
- [80] 본 명세서에 사용되는 용어 '아릴'은 다른 언급이 없으면 탄소수 6 내지 20인 방향족 그룹을 나타내며, 구체적으로 페닐, 나프틸, 안트라닐, 페난트릴, 크라이세닐, 파이레닐, 안트라세닐, 피리딜, 디메틸아닐리닐, 아니솔릴 등이 있으나, 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.
- [81] 상기 알킬아릴기는 상기 알킬기에 의하여 치환된 아릴기를 의미한다.
- [82] 상기 아릴알킬기는 상기 아릴기에 의하여 치환된 알킬기를 의미한다.
- [83] 상기 고리(또는 헤테로 고리기)는 탄소수 5 내지 20개의 고리 원자를 가지며 1개 이상의 헤테로 원자를 포함하는 1가의 지방족 또는 방향족의 탄화수소기를 의미하며, 단일 고리 또는 2 이상의 고리의 축합 고리일 수 있다. 또한 상기 헤테로 고리기는 알킬기로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 이들의 예로는 인돌린, 테트라하이드로퀴놀린 등을 들 수 있으나, 본 발명이 이들로만 한정되는 것은 아니다.
- [84] 상기 알킬 아미노기는 상기 알킬기에 의하여 치환된 아미노기를 의미하며, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 등이 있으나, 이들 예로만 한정된 것은 아니다.
- [85] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 아릴기는 탄소수 6 내지 20인 것이 바람직하며, 구체적으로 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 피리딜, 디메틸아닐리닐, 아니솔릴 등이 있으나, 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.
- [86] 본 명세서에 있어서, 실릴은 탄소수 1 내지 20의 알킬로 치환되거나 비치환된 실릴일 수 있으며, 예컨대 실릴, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리프로필실릴, 트리부틸실릴, 트리헥실실릴, 트리아소프로필실릴, 트리아소부틸실릴, 트리에톡시실릴, 트리페닐실릴, 트리스(트리메틸실릴)실릴 등을 들 수 있지만 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [87]
- [88] 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 1-1일 수 있으며, 이에 한정되지는 않는다.
- [89] [화학식 1-1]

[90]



[91] 이외에도, 상기 화학식 1에 정의된 범위에서 다양한 구조를 가지는 화합물일 수 있다.

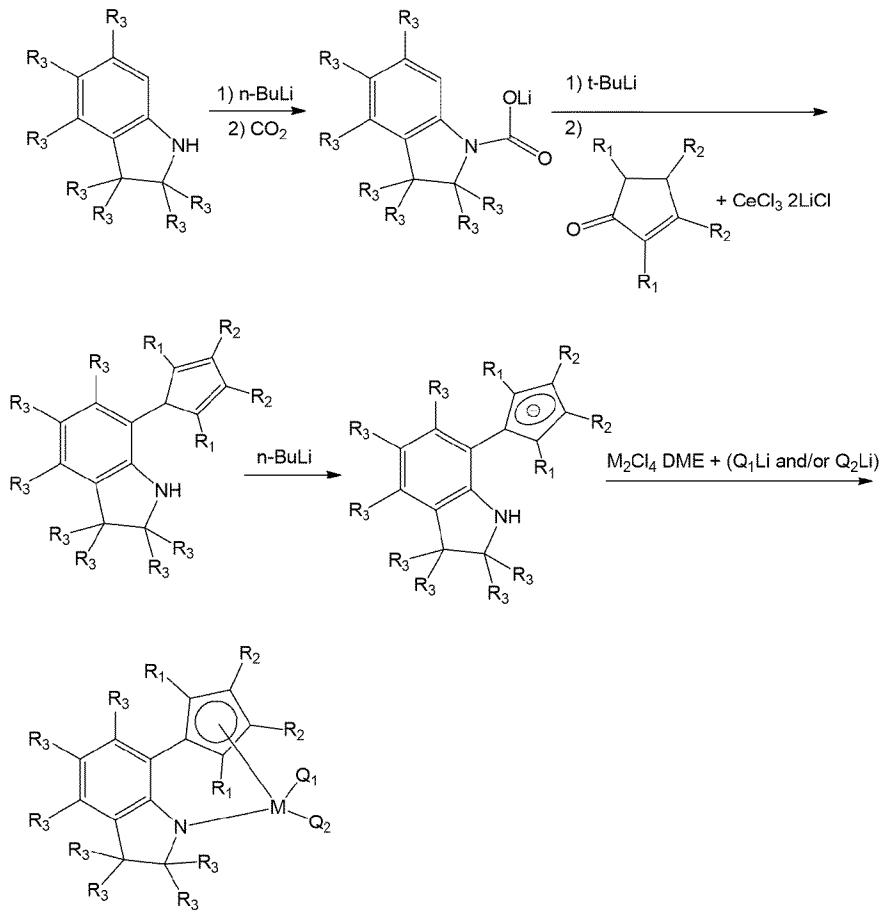
[92]

[93] 상기 화학식 1의 전이금속 화합물은 촉매의 구조적인 특징상 저밀도의 폴리에틸렌뿐만 아니라 많은 양의 알파-올레핀이 도입 가능하기 때문에 0.850 g/cc 내지 0.890 g/cc 수준의 저밀도 폴리올레핀 공중합체의 제조가 가능하다.

[94] 상기 화학식 1의 전이금속 화합물은 일례로서 아래와 같은 방법에 의해 제조될 수 있다.

[95] [반응식 1]

[96]



[97]

[98] 상기 반응식 1에서 R₁ 내지 R₃, M, Q₁ 및 Q₂는 상기 화학식 1에서 정의한 바와

같다.

- [99] 상기 화학식 1은 특허공개 제2007-0003071호에 기재된 방법에 따라 제조될 수 있으며, 상기 특허문헌의 내용은 그 전부가 본 명세서에 포함된다.
- [100]
- [101] 상기 화학식 1의 전이금속 화합물은 이외에 하기 화학식 2, 화학식 3, 및 화학식 4로 표시되는 조촉매 화합물 중 1종 이상을 추가로 포함하는 조성물 형태로, 중합 반응의 촉매로 사용될 수 있다.
- [102] [화학식 2]
- [103] $-\text{[Al(R}_4\text{)-O]}_a-$
- [104] [화학식 3]
- [105] $\text{A(R}_4\text{)}_3$
- [106] [화학식 4]
- [107] $[\text{L-H}]^+[\text{W(D)}_4]^-$ 또는 $[\text{L}]^+[\text{W(D)}_4]^-$
- [108] 상기 화학식 2 내지 4에서,
- [109] R_4 은 서로 동일하거나 다를 수 있고, 각각 독립적으로 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌, 및 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌로 이루어진 군에서 선택되고,
- [110] A는 알루미늄 또는 보론이고,
- [111] D는 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 치환기로 치환될 수 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬이며, 이때 상기 치환기는 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌, 탄소수 1 내지 20의 알콕시 및 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나이고,
- [112] H는 수소원자이며,
- [113] L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고,
- [114] W는 13족 원소이며,
- [115] a는 2 이상의 정수이다.
- [116] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 예로는, 메틸알루미늄옥산(MAO), 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등의 알킬알루미늄옥산을 들 수 있으며, 또한 상기 알킬알루미늄옥산이 2종 이상 혼합된 개질된 알킬알루미늄옥산을 들 수 있고, 구체적으로 메틸알루미늄옥산, 개질메틸알루미늄옥산(MMAO)일 수 있다.
- [117] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리아소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리사이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드,

트리메틸보론, 트리에틸보론, 트라이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등이 포함되며, 구체적으로 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트라이소부틸알루미늄 중에서 선택될 수 있다.

- [118] 상기 화학식 4로 표시되는 화합물의 예로는 트리에틸암모늄테트라페닐보론, 트리부틸암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라페닐보론, 트리프로필암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)보론, 트리메틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론, 트리메틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라펜타플루오로페닐보론, N,N-디에틸아닐리늄테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리늄테트라펜타플루오로페닐보론, 디에틸암모늄테트라펜타플루오로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리메틸포스포늄테트라페닐보론, 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트, 트리에틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리부틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄테트라펜타플루오로페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리늄테트라페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리늄테트라펜타플루오로페닐알루미늄, 디에틸암모늄테트라펜타테트라페닐알루미늄, 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)보론, 트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리페닐카보늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론 또는 트리페닐카보늄테트라펜타플루오로페닐보론 등을 들 수 있다.

- [119] 상기 촉매 조성물은, 첫 번째 방법으로서 1) 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물에 상기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물을 접촉시켜 혼합물을 얻는 단계; 및 2) 상기 혼합물에 상기 화학식 4로 표시되는 화합물을 첨가하는 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.

- [120] 또한, 상기 촉매 조성물은, 두 번째 방법으로서 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물에 상기 화학식 4로 표시되는 화합물을 접촉시키는 방법으로 제조될 수 있다.

- [121] 상기 촉매 조성물의 제조방법 중에서 첫 번째 방법의 경우에, 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물 및 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물/상기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물의 몰 비율은 1/5,000 내지 1/2일 수 있고, 구체적으로 1/1,000 내지 1/10일 수 있으며, 더욱 구체적으로 1/500 내지 1/20일 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물/상기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물의 몰 비율이 1/2을 초과하는 경우에는 알킬화제의 양이 매우 작아 금속 화합물의 알킬화가 완전히 진행되지 못하는 문제가 있고, 몰 비율이 1/5,000 미만인 경우에는 금속 화합물의 알킬화는 이루어지지만, 남아있는 과량의 알킬화제와 상기 화학식 4의 화합물인 활성화제 간의 부반응으로 인하여 알킬화된 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지 못하는 문제가 있다. 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물/상기 화학식 4로 표시되는 화합물의 몰 비율은 1/25 내지 1일 수 있고, 구체적으로 1/10 내지 1일 수 있으며, 더욱 구체적으로 1/5 내지 1일 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물/상기 화학식 4로 표시되는 화합물의 몰 비율이 1을 초과하는 경우에는 활성화제의 양이 상대적으로 적어 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지 못해 생성되는 촉매 조성물의 활성도가 떨어질 수 있고, 몰 비율이 1/25 미만인 경우에는 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지만, 남아 있는 과량의 활성화제로 촉매 조성물의 단가가 경제적이지 못하거나 생성되는 고분자의 순도가 떨어질 수 있다.
- [122] 상기 촉매 조성물의 제조방법 중에서 두 번째 방법의 경우에, 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물/화학식 4로 표시되는 화합물의 몰 비율은 1/10,000 내지 1/10일 수 있고, 구체적으로 1/5,000 내지 1/100일 수 있으며, 더욱 구체적으로 1/3,000 내지 1/500일 수 있다. 상기 몰 비율이 1/10을 초과하는 경우에는 활성화제의 양이 상대적으로 적어 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지 못해 생성되는 촉매 조성물의 활성도가 떨어질 수 있고, 1/10,000 미만인 경우에는 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지만, 남아 있는 과량의 활성화제로 촉매 조성물의 단가가 경제적이지 못하거나 생성되는 고분자의 순도가 떨어질 수 있다.
- [123] 상기 촉매 조성물의 제조시에 반응 용매로서 펜탄, 헥산, 헵탄 등과 같은 탄화수소계 용매, 또는 벤젠, 톨루엔 등과 같은 방향족계 용매가 사용될 수 있다.
- [124] 또한, 상기 촉매 조성물은 상기 전이금속 화합물과 조촉매 화합물을 담체에 담지된 형태로 포함할 수 있다.
- [125] 상기 담체는 메탈로센계 촉매에서 담체로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하다. 구체적으로 상기 담체는 실리카, 실리카-알루미나 또는 실리카-마그네시아 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [126] 이중에서도 상기 담체가 실리카인 경우, 실리카 담체와 상기 화학식 1의 메탈로센 화합물의 작용기가 화학적으로 결합을 형성하기 때문에, 올레핀

중합과정에서 표면으로부터 유리되어 나오는 촉매가 거의 없다. 그 결과, 올레핀계 중합체의 제조 공정 중 반응기 벽면이나 중합체 입자끼리 엉겨 붙는 파울링의 발생을 방지할 수 있다. 또한, 상기 실리카 담체를 포함하는 촉매의 존재 하에 제조되는 올레핀계 중합체는 중합체의 입자 형태 및 겉보기 밀도가 우수하다.

- [127] 보다 구체적으로, 상기 담체는 고온 건조 등의 방법을 통해 표면에 반응성이 큰 실록산기를 포함하는, 고온 건조된 실리카 또는 실리카-알루미나 등일 수 있다.
- [128] 상기 담체는 Na_2O , K_2CO_3 , BaSO_4 또는 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 등과 같은 산화물, 탄산염, 황산염 또는 질산염 성분을 추가로 포함할 수 있다.
- [129] 상기 올레핀계 단량체를 중합하는 중합 반응은 연속식 용액 중합, 벌크 중합, 현탁 중합, 슬러리 중합, 또는 유화 중합 등 올레핀 단량체의 중합에 적용되는 통상적인 공정에 의해 이루어질 수 있다.
- [130] 상기 올레핀 단량체의 중합 반응은 불활성 용매 하에서 수행될 수 있고, 상기 불활성 용매로는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 큐멘, 헵탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 메틸사이클로펜탄, n-헥산, 1-헥센, 1-옥텐을 들 수 있고, 이에 제한되지 않는다.
- [131] 상기 올레핀계 중합체의 중합은 약 25°C 내지 약 500°C의 온도에서 이루어질 수 있고, 구체적으로 80°C 내지 250°C, 보다 바람직하게는 100°C 내지 200°C의 온도에서 이루어질 수 있다. 또한, 중합시의 반응 압력은 1 kgf/cm² 내지 150 kgf/cm², 바람직하게는 1 kgf/cm² 내지 120 kgf/cm², 보다 바람직하게는 5 kgf/cm² 내지 100 kgf/cm²일 수 있다.
- [132] 본 발명의 올레핀계 중합체는 향상된 물성을 가지므로, 자동차용, 전선용, 완구용, 섬유용, 의료용 등의 재료와 같은 각종 포장용, 건축용, 생활용품 등의 다양한 분야 및 용도에서의 중공성형용, 압출성형용 또는 사출성형용으로 유용하며, 특히 우수한 충격 강도가 요구되는 자동차용으로 유용하게 사용될 수 있다.
- [133] 또한, 본 발명의 올레핀계 중합체는 성형체의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.
- [134] 상기 성형체는 구체적으로 블로우 몰딩 성형체, 인플레이션 성형체, 캐스트 성형체, 압출 라미네이트 성형체, 압출 성형체, 발포 성형체, 사출 성형체, 시이트(sheet), 필름(film), 섬유, 모노필라멘트, 또는 부직포 등일 수 있다.

[135]

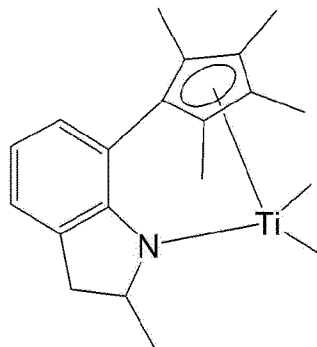
[136] 실시예

- [137] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[138]

[139] **제조예 1: 전이금속 화합물의 제조**

[140]

[141] (1) 2-메틸-7-(2,3,4,5-테트라메틸-1,3-사이클로펜타디에닐)인돌린의 제조

[142] (i) 리튬 카바메이트의 제조

[143] 2-메틸인돌린(13.08 g, 98.24 mmol)과 디에틸에테르(150 mL)를 쉬랭크(shlenk) 플라스크에 넣었다. 드라이 아이스와 아세톤으로 만든 -78°C 저온조에 상기 쉬랭크 플라스크를 담귀 30분간 교반하였다. 이어서, $n\text{-BuLi}$ (39.3 mL, 2.5 M, 98.24 mmol)을 질소 분위기 하에 주사기로 투입하였고, 연한 노란색의 슬러리가 형성되었다. 이어서, 플라스크를 2시간 동안 교반한 후에, 생성된 부탄 가스를 제거하면서 상온으로 플라스크의 온도를 올렸다. 플라스크를 다시 -78°C 저온조에 담가 온도를 낮춘 후 CO_2 가스를 투입하였다. 이산화탄소 가스를 투입함에 따라 슬러리가 없어지면서 투명한 용액이 되었다. 플라스크를 버블러(bubbler)에 연결하여 이산화탄소 가스를 제거하면서 온도를 상온으로 올렸다. 그 후에, 진공 하에서 여분의 CO_2 가스와 용매를 제거하였다. 드라이박스로 플라스크를 옮긴 후 펜탄을 가하고 심하게 교반한 후 여과하여 흰색 고체 화합물인 리튬 카바메이트를 얻었다. 상기 흰색 고체 화합물은 디에틸에테르가 배위결합 되어있다. 이때 수율은 100%이다.

[144] (ii) 2-메틸-7-(2,3,4,5-테트라메틸-1,3-사이클로펜타디에닐)인돌린의 제조

[145]

[146] 상기 단계 (i)에서 제조된 리튬 카바메이트 화합물(8.47 g, 42.60 mmol)을 쉬랭크 플라스크에 넣었다. 이어서, 테트라히드로푸란(4.6 g, 63.9 mmol)과 디에틸에테르 45 mL를 차례로 넣었다. 아세톤과 소량의 드라이 아이스로 만든 -20°C 저온조에 상기 쉬랭크 플라스크를 담가 30분간 교반한 후, $t\text{-BuLi}$ (25.1 mL, 1.7 M, 42.60 mmol)을 넣었다. 이때 반응 혼합물의 색깔이 붉은색으로 변했다. -20°C 를 계속 유지하면서 6시간 동안 교반하였다. 테트라히드로푸란에 녹아있는 $\text{CeCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$ 용액(129 mL, 0.33 M, 42.60 mmol)과 테트라메틸시클로펜티논(5.89 g, 42.60 mmol)을 주사기 안에서 섞어준 다음, 질소 분위기하에서 플라스크로 투입하였다. 플라스크의 온도를 상온으로 천천히 올리다가 1시간 후에 항온조를 제거하고 온도를 상온으로 유지하였다. 이어서, 상기 플라스크에 물(15 mL)을 첨가한 후, 에틸아세테이트를 넣고 여과해서 여액을 얻었다. 그 여액을 분별 깔때기에 옮긴 후에 염산(2 N, 80 mL)을 넣어서 12분간 흔들어주었다. 그리고, 포화 탄산수소나트륨 수용액(160 mL)를 넣어서 중화한 후에 유기층을

추출하였다. 이 유기층에 무수황산마그네슘을 넣어 수분을 제거하고 여과한 후, 그 여액을 취하고 용매를 제거하였다. 얻어진 여액을 헥산과 에틸아세테이트 (v/v, 10:1) 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피 방법으로 정제하여 오일 상을 얻었다. 수율은 19%였다.

[147] $^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 6.97(d, $J=7.2\text{Hz}$, 1H, CH), δ 6.78(d, $J=8\text{Hz}$, 1H, CH), δ 6.67(t, $J=7.4\text{Hz}$, 1H, CH), δ 3.94(m, 1H, quinoline-CH), δ 3.51(br s, 1H, NH), δ 3.24-3.08(m, 2H, quinoline-CH₂, Cp-CH), δ 2.65(m, 1H, quinoline-CH²), δ 1.89(s, 3H, Cp-CH₃), δ 1.84(s, 3H, Cp-CH₃), δ 1.82(s, 3H, Cp-CH₃), δ 1.13(d, $J=6\text{Hz}$, 3H, quinoline-CH₃), δ 0.93(3H, Cp-CH₃) ppm.

[148]

[149] (2) [(2-메틸인돌린-7-일)테트라메틸사이클로펜타디에닐-에타5,카파-N]티타늄 디메틸 ([(2-Methylindolin-7-yl)tetramethylcyclopentadienyl-eta5,kapa-N]titanium dimethyl)의 제조

[150] (i) [(2-메틸인돌린-7-일)테트라메틸사이클로펜타디에닐- η^5, κ -N]디리튬 화합물의 제조

[151] 드라이 박스 안에서 상기 단계 (1)을 통하여 제조된 2-메틸-7-(2,3,4,5-테트라메틸-1,3-시클로펜타디에닐)-인돌린(2.25 g, 8.88 mmol)과 디에틸에테르 50 mL를 둥근 플라스크에 넣은 후, -30°C 로 온도를 낮추고, n-BuLi (4.9 g, 2.5 M, 17.8 mmol)을 교반하면서 천천히 넣었다. 온도를 상온으로 올리면서 6시간 동안 반응시켰다. 그 후에, 디에틸에테르로 여러 번 씻어내면서 여과하여 고체를 얻었다. 진공을 걸어 남아 있는 용매를 제거하여 0.58 당량의 디에틸 에테르가 배워진 디리튬염 화합물을 얻었다(1.37 g, 50 %).

[152] $^1\text{H NMR}(\text{Pyridine-d}_8)$: δ 7.22(br s, 1H, CH), δ 7.18(d, $J=6\text{Hz}$, 1H, CH), δ 6.32(t, 1H, CH), δ 4.61(brs, 1H, CH), δ 3.54(m, 1H, CH), δ 3.00(m, 1H, CH), δ 2.35-2.12(m, 13H, CH, Cp-CH₃), δ 1.39(d, indoline-CH₃) ppm.

[153]

[154] (ii) (2-메틸인돌린-7-일)테트라메틸사이클로펜타디에닐- η^5, κ -N]티타늄 디메틸의 제조

[155] 드라이 박스 안에서 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{DME}$ (1.24 g, 4.44 mmol)와 디에틸에테르(50 mL)를 둥근 플라스크에 넣고 -30°C 에서 교반하면서 MeLi(6.1 mL, 8.88 mmol, 1.4 M)을 천천히 넣었다. 15분 동안 교반한 후에 상기 단계 (i)에서 제조된 [(2-메틸인돌린-7-일)테트라메틸사이클로펜타디에닐- η^5, κ -N]디리튬 화합물(1.37 g, 4.44 mmol)을 플라스크에 넣었다. 온도를 상온으로 올리면서 3시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 후, 진공을 걸어 용매를 제거하고, 펜탄에 녹인 후 여과하여 여액을 취하였다. 진공을 걸어 펜탄을 제거하여 표제 화합물을 제조하였다.

[156] $^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 7.01-6.96(m, 2H, CH), δ 6.82(t, $J=7.4\text{Hz}$, 1H, CH), δ

[157] 4.96(m, 1H, CH), δ 2.88(m, 1H, CH), δ 2.40(m, 1H, CH), δ 2.02(s, 3H, Cp-CH₃), δ

2.01(s, 3H, Cp-CH₃), δ 1.70(s, 3H, Cp-CH₃), δ 1.69(s, 3H, Cp-CH₃), δ 1.65(d, J=6.4Hz, 3H, indoline-CH₃), δ 0.71(d, J=10Hz, 6H, TiMe₂-CH₃) ppm.

[158]

[159] **실시예 1**

[160] 1.5 L 연속 공정 반응기에 헥산 용매(6 kg/h)와 1-부텐(0.35 kg/h)을 채운 후, 반응기 상단의 온도를 143.5°C로 예열하였다. 트라이소부틸알루미늄 화합물(0.03 mmol/min), 상기 제조예에서 얻은 전이금속 화합물(0.40 μmol/min), 및 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트 조촉매(1.20 μmol/min)를 동시에 반응기로 투입하였다. 이어서, 상기 반응기 속으로 수소 기체(25 cc/min) 및 에틸렌(0.87 kg/h)을 투입하여 89 bar의 압력으로 연속 공정에서 143.5°C로 30분 이상 유지시켜 공중합 반응을 진행하여 공중합체를 얻었다. 이후 진공 오븐에서 12시간 이상 건조한 후 물성을 측정하였다.

[161]

[162] **실시예 2 내지 6**

[163] 실시예 1과 동일하게 공중합 반응을 진행하였으며 전이금속 화합물의 사용량, 촉매와 조촉매의 사용량, 그리고 반응 온도, 수소 투입량 및 공단량체의 양을 하기 표 1과 같이 각각 변경하여 공중합 반응을 진행하여 공중합체를 얻었다.

[164]

[165] **비교예 1**

[166] 미쓰이 가가쿠사의 DF840을 구매하여 사용하였다.

[167]

[168] **비교예 2**

[169] 미쓰이 가가쿠사의 DF810을 구매하여 사용하였다.

[170]

[171] [표1]

	촉매 사용량 (μmol /min)	조촉매 (μmol /min)	TiBAI (mmol /min)	에틸 렌 (kg/h)	헥산 (Kg/h)	1-부텐 (kg/h)	수소 (cc/min)	반응 온도 ($^{\circ}\text{C}$)
실시예 1	0.40	1.20	0.03	0.87	7	0.35	25	143.5
실시예 2	0.20	0.60	0.03	0.87	7	0.35	31	139.0
실시예 3	0.36	1.08	0.03	0.87	7	0.23	28	138.6
실시예 4	0.30	0.90	0.03	0.87	7	0.23	28	138.6
실시예 5	0.29	0.87	0.03	0.87	7	0.29	33	140.2
실시예 6	0.32	0.96	0.03	0.87	7	0.23	28	139.9

[172] 실험예

[173] 상기 실시예 1 내지 6, 및 비교예 1 및 2의 공중합체에 대하여 하기 방법에 따라 물성을 평가하여 하기 표 2에 나타내었다.

[174] 1) 중합체의 밀도(Density)

[175] ASTM D-792로 측정하였다.

[176] 2) 고분자의 용융지수(Melt Index, MI)[177] ASTM D-1238(조건 E, 190 $^{\circ}\text{C}$, 2.16 Kg 하중)로 측정하였다.[178] 3) 용융유동률비(MFRR)[179] ASTM D-1238[조건 E, MI10(190 $^{\circ}\text{C}$, 10kg 하중), MI2.16(190 $^{\circ}\text{C}$, 2.16kg 하중)]에 따라 MI10 및 MI2.16을 측정한 후, MI10를 MI2.16로 나누어 용융유동률비(MFRR)를 계산하였다.[180] 4) 중량평균 분자량(M_w , g/mol) 및 분자량 분포(MWD)[181] 겔 투과 크로마토 그래피(GPC: gel permeation chromatography)를 이용하여 수 평균 분자량(M_n) 및 중량 평균 분자량(M_w)을 각각 측정하고, 또, 중량 평균 분자량을 수 평균 분자량으로 나누어 분자량 분포를 계산하였다.

[182] - 컬럼: PL Olexis

[183] - 용매: TCB(Trichlorobenzene)

[184] - 유속: 1.0 ml/min

- [185] - 시료농도: 1.0 mg/ml
- [186] - 주입량: 200 μl
- [187] - 컬럼온도: 160°C
- [188] - Detector: Agilent High Temperature RI detector
- [189] - Standard: Polystyrene (3차 함수로 보정)
- [190] 5) 용융점(T_m) 및 유리전이온도(T_g)
- [191] TA instrument사에서 제조한 시차 주사 열량계(DSC: Differential Scanning Calorimeter 250)를 이용하여 얻었다. 즉, 온도를 150°C까지 증가시킨 후, 1분 동안 그 온도에서 유지하고 그 다음 -100°C까지 내리고, 다시 온도를 증가시켜 DSC 곡선을 관찰하였다.
- [192] 6) $T(90)$, $T(50)$ dH(100), 및 dH(90)
- [193] TA instrument사에서 제조한 시차 주사 열량계(DSC: Differential Scanning Calorimeter 250)를 이용하여 SSA(Successive self-nucleation/annealing) 측정법을 이용하여 얻었다.
- [194] 구체적으로, 첫 사이클에서 온도를 150°C까지 증가시킨 후, 1분 동안 그 온도에서 유지하고 그 다음 -100°C까지 냉각하였다. 두 번째 사이클에서 온도를 120°C까지 증가시킨 후, 30분 동안 그 온도에서 유지하고 그 다음 -100°C까지 냉각하였다. 세 번째 사이클에서 온도를 110°C까지 증가시킨 후, 30분 동안 그 온도에서 유지하고 그 다음 -100°C까지 냉각하였다. 이와 같이 10°C 간격으로 온도를 올리고 -100°C까지 냉각하는 과정을 -60°C까지 반복하여 각 온도 구간별로 결정화가 이루어지도록 하였다. 이때 온도의 상승 속도와 하강속도는 각각 10°C/min으로 조절하였다.
- [195] 마지막 사이클에서 온도를 150°C까지 증가시키면서 열용량을 특정하였다.
- [196] 이렇게 해서 얻어진 온도-열용량 곡선을 각 구간별로 적분하여 전체 열용량 대비 각 구간의 열용량을 분획화하였다. 여기서 전체 열용량 대비 50%가 용융되는 온도를 $T(50)$, 전체 열용량 대비 90%가 용융되는 온도를 $T(90)$ 으로 정의하였다.
- [197] 또한, SSA 측정시 90°C 이상에서의 용융 엔탈피(ΔH)를 합하여 그 총합을 dH(90)으로, 100°C 이상에서의 용융 엔탈피(ΔH)를 합하여 그 총합을 dH(100)으로 정의하였다.
- [198] 도 1에 실시예 1 내지 6의 중합체 및 비교예 1 및 2의 중합체의 밀도에 대한 $T(50)$ 의 그래프를 나타내었으며, 도 2에 실시예 5 및 비교예 2의 중합체에 대해 시차 주사 열량계 정밀 측정법(SSA)으로 측정한 결과 그래프를 나타내었다.
- [199] 7) 중합체의 인장강도 및 신율
- [200] 상기 실시예 5 및 비교예 2의 올레핀계 공중합체를 각각 압출하여 펠렛 상으로 제조한 후 ASTM D638(50 mm/min)에 준하여 파단시의 인장강도 및 신율을 측정하였다.
- [201] 8) 골곡 탄성율

[202] INSTRON 3365 장치를 이용하여 ASTM D790에 따라 측정하였다.

[203] 9) 경도 (shore A)

[204] TECLOCK사의 GC610 STAND for Durometer와 Mitutoyo사의 쇼어 경도계 Type A를 이용하여 ASTM D2240 기준에 따라 경도를 측정하였다.

[205]

[206] [표2]

	밀도 (g/mL)	MI (g/10min)	MF RR	Tg (°C)	Mw (g/mol)	MW D	SSA					
							Tm (°C)	T(50)	T(90)	T(90) -T(50)	dH(100) (J/g)	dH(90) (J/g)
실시 예 1	0.8788	1.95	7.1	-500.8	94021	2.17	61.7	55.2	80.1	24.9	0.96	1.62
실시 예 2	0.8880	3.21	6.48	-44.8	86057	2.10	71.1	68.1	90.1	22.0	1.82	4.25
실시 예 3	0.8830	1.61	7.01	-47.3	98857	2.16	67.4	61.5	84.8	23.3	1.28	2.29
실시 예 4	0.8860	1.69	6.62	-44.9	100370	1.96	70.4	66.2	88.4	22.2	1.35	2.64
실시 예 5	0.8850	1.16	6.53	-43.1	108628	2.03	70.6	66.9	84.4	17.5	0.98	1.63
실시 예 6	0.8900	0.72	7.46	-43.1	117140	1.98	74.4	71.6	90.2	18.6	1.26	2.39
비교 예 1	0.8840	3.44	6.31	-42.9	83425	1.93	70.9	56.0	76.7	20.7	0	0
비교 예 2	0.8840	1.18	6.51	-43.3	114216	1.90	69.3	58.1	77.8	19.7	0	0

[207] [표3]

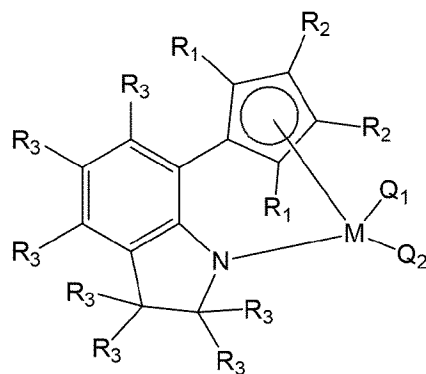
	밀도 (g/mL)	MI (g/10min)	인장강도 (Mpa)	굴곡탄성 율 (Mpa)	신율 (%)	경도 (Shore A)
실시 예 2	0.888	3.21	18.1	34.26	>700	92.9
비교 예 1	0.884	3.44	15.0	27.91	>700	85.3
실시 예 5	0.885	1.16	26.8	36.98	>700	88.2
비교 예 2	0.884	1.18	25.1	30.37	>700	85.8

- [208] 표 2에서 동등한 수준의 밀도와 MI를 갖는 실시예와 비교예를 비교했을 때, 실시예 2 및 5는 비교예 1 및 2에 비해 작은 $T(90)-T(50)$ 값을 나타내었다. 특히, 실시예 2 및 5의 올레핀계 중합체는 $0.5 \text{ J/g} \leq dH(100) \leq 3.0 \text{ J/g}$ 이고, $1.0 \text{ J/g} \leq dH(90) \leq 6.0 \text{ J/g}$ 인 요건을 만족하지만, 비교예 2의 올레핀계 중합체는 $dH(100)$ 및 $dH(90)$ 이 모두 0의 값을 나타내어 이를 만족하지 못하였다. 표 3을 통하여, 동등한 수준의 밀도, MI를 갖는 실시예 5와 비교예 2의 기계적 강도를 비교할 수 있다. 실시예 2 및 5는 고온에서 용융되는 중합체 결정 영역이 도입되어 기계적 강성이 증가하여 비교예 2 대비 인장 강도, 굴곡탄성을 및 경도가 증가한 것을 확인할 수 있다.
- [209] 한편, 도 1에는 실시예 1 내지 6의 올레핀계 중합체 및 비교예 1 및 2의 올레핀계 중합체의 밀도에 대한 $T(50)$ 의 그래프가 도시되어 있으며, 도 2에는 실시예 5 및 비교예 2의 중합체에 대한 시차 주사 열량계 정밀 측정법(SSA)으로 측정한 결과 그래프가 도시되어 있다.
- [210] 도 1을 참조하면, 실시예 1 내지 6의 올레핀계 중합체는 밀도 증가에 따라 $T(50)$ 이 증가하며, 밀도와 $T(50)$ 이 선형의 상관 관계를 나타냄을 확인할 수 있다. 반면, 비교예 1 및 2의 올레핀계 중합체는 밀도와 $T(50)$ 이 특별한 상관 관계를 나타내지 않았다. 한편, 도 2를 참조하면, 실시예 5의 올레핀계 중합체는 비교예 5의 올레핀계 중합체에 비해 전반적으로 높은 온도에서 용출이 이루어지고 있음을 확인할 수 있다. 이를 통해, 실시예 5의 올레핀계 중합체는 고결정성 영역이 도입되어 있음을 확인할 수 있으며, 이와 같은 고결정성 영역 도입으로 인해 실시예의 중합체는 높은 인장 강도와 경도를 나타낼 수 있다.
- [211] 이와 같이, 실시예 1 내지 6의 올레핀계 중합체는 수소 기체를 투입하며 올레핀계 단량체를 중합하여 얻어진 중합체로서, 시차 주사 열량계 정밀 측정법(SSA) 측정시 $0.5 \text{ J/g} \leq dH(100) \leq 3.0 \text{ J/g}$ 이고, $1.0 \text{ J/g} \leq dH(90) \leq 6.0 \text{ J/g}$ 을 만족하며, 높은 기계적 강성을 나타낸다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 (1) 내지 (5)의 요건을 만족하는 올레핀계 중합체:
 (1) 용융지수(MI, 190 °C, 2.16 kg 하중 조건): 0.1 내지 10.0g/10분;
 (2) 밀도(d): 0.875 내지 0.895 g/cc;
 (3) 시차 주사 열량계 정밀 측정법(SSA) 측정시 $0.5 \text{ J/g} \leq dH(100) \leq 3.0 \text{ J/g}$ 이고, $1.0 \text{ J/g} \leq dH(90) \leq 6.0 \text{ J/g}$;
 (4) 시차 주사 열량계 정밀 측정법(SSA) 측정시 $15 \leq T(90) - T(50) \leq 30$ 이고, $50^\circ\text{C} \leq T(50) \leq 75^\circ\text{C}$;
 (5) 시차 주사 열량계(DSC)로 측정한 용융점(T_m)이 $55^\circ\text{C} \leq T_m \leq 80^\circ\text{C}$;
 여기서 $T(50)$ 및 $T(90)$ 은 각각 상기 시차 주사 열량계 정밀 측정법(SSA) 측정 결과에서 온도-열용량 곡선을 각 구간별로 적분하여 전체 열용량 대비 각 구간의 열용량을 분획화하였을 때, 전체 열용량 대비 각각 50% 및 90%가 용융되는 온도이고, $dH(90)$ 은 90°C 이상에서의 용융 엔탈피의 총합이며, $dH(100)$ 은 100°C 이상에서의 용융 엔탈피의 총합을 나타낸다.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
 상기 올레핀계 중합체는 추가로 (6) 시차 주사 열량계(DSC)로 측정한 유리전이온도(T_g)가 $-70^\circ\text{C} \leq T(50) \leq -43^\circ\text{C}$ 인 요건을 만족하는 올레핀계 중합체.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
 상기 올레핀계 중합체는 추가로 (7) 중량평균분자량(M_w)이 10,000 g/mol 내지 500,000 g/mol인 요건을 만족하는 올레핀계 중합체.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
 상기 올레핀계 중합체는 추가로 (8) 분자량 분포(MWD, molecular weight distribution)가 0.1 내지 6.0인 요건을 만족하는 올레핀계 중합체.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
 상기 올레핀계 중합체는 추가로 (9) 용융유동률비(MFRR)가 5 내지 10인 요건을 만족하는 올레핀계 중합체.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
 상기 올레핀계 중합체는 상기 용융지수(MI)가 0.3 g/10분 내지 9 g/10분인 올레핀계 중합체.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
 상기 $T(90) - T(50)$ 이 $16 \leq T(90) - T(50) \leq 25$ 이고, $52^\circ\text{C} \leq T(50) \leq 74^\circ\text{C}$ 인 요건을 만족하는 올레핀계 중합체.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
 상기 $dH(100)$ 및 $dH(90)$ 이 $0.9 \leq dH(100) \leq 2.0$ 이고, $1.5 \leq dH(90) \leq 5.0$ 인 요건을 만족하는 올레핀계 중합체.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서,

- [청구항 10] 상기 용융점(T_m)이 $60^{\circ}\text{C} \leq T_m \leq 80^{\circ}\text{C}$ 인 요건을 만족하는 올레핀계 중합체.
제 1 항에 있어서,
상기 올레핀계 중합체는 에틸렌과, 탄소수 3 내지 12의 알파-올레핀
공단량체와의 공중합체인, 올레핀계 중합체.
- [청구항 11] 제 10 항에 있어서,
상기 알파-올레핀 공단량체는 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, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리텐노보텐,
페닐노보텐, 비닐노보텐, 디사이클로펜타디엔, 1,4-부타디엔,
1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠 및
3-클로로메틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는
둘 이상의 혼합물을 포함하는, 올레핀계 중합체.
- [청구항 12] 제 1 항에 있어서,
상기 올레핀계 중합체는 에틸렌과 1-부텐의 공중합체인, 올레핀계
중합체.
- [청구항 13] 제 1 항에 있어서,
상기 올레핀계 중합체는 하기 화학식 1의 전이금속 화합물을 포함하는
올레핀 중합용 촉매 조성물의 존재 하에서, 수소 기체를 투입하며
올레핀계 단량체를 중합하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 얻어진
것인 올레핀계 중합체:
[화학식 1]



- 상기 화학식 1에서,
 R_1 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지
20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 아릴, 실릴, 알킬아릴, 아릴알킬,
또는 하이드로카르빌로 치환된 4족 금속의 메탈로이드 라디칼이며, 상기
두개의 R_1 은 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴
라디칼을 포함하는 알킬리딘 라디칼에 의해 서로 연결되어 고리를
형성할 수 있고;
 R_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1
내지 20의 알킬; 아릴; 알콕시; 아릴 옥시; 아미도 라디칼이며, 상기 R_2

중에서 2개 이상은 서로 연결되어 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

R_3 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 또는 아릴 라디칼로 치환 또는 비치환된, 질소를 포함하는 지방족 또는 방향족 고리이고, 상기 치환기가 복수개일 경우에는 상기 치환기 중에서 2개 이상의 치환기가 서로 연결되어 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

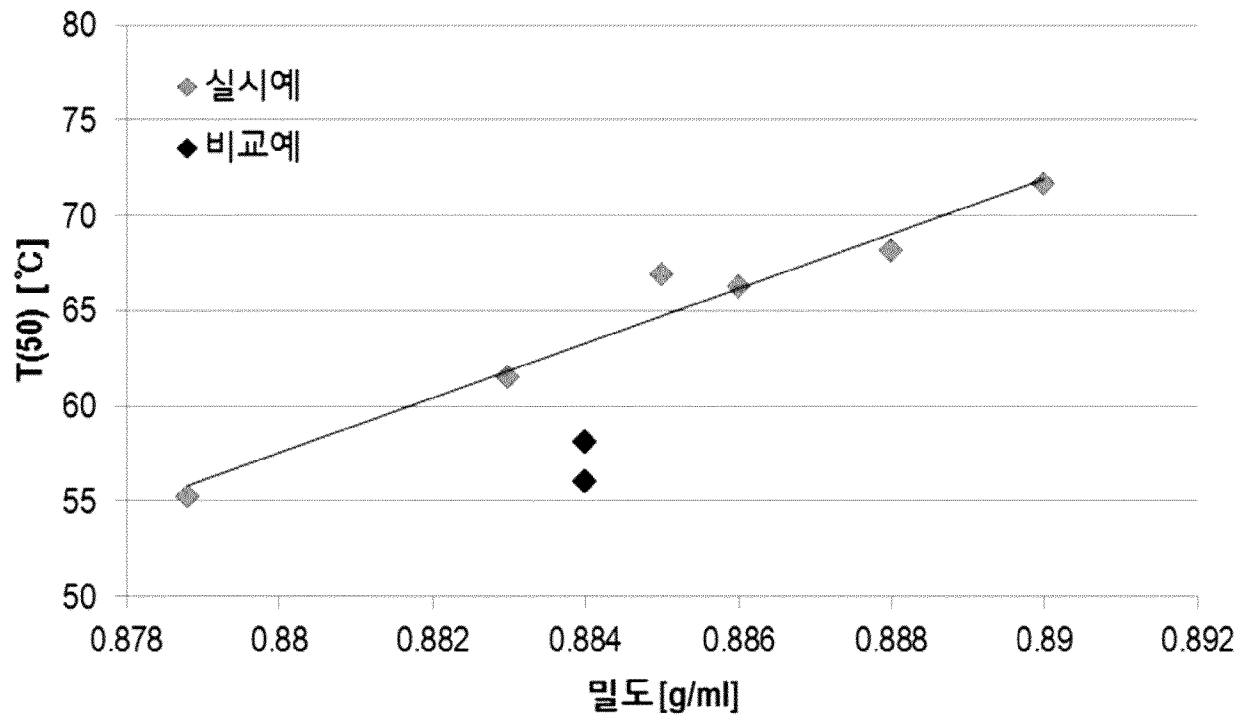
M은 4족 전이금속이며;

Q_1 및 Q_2 는 각각 독립적으로 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 알케닐; 아릴; 알킬아릴; 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬 아미도; 또는 아릴 아미도이다.

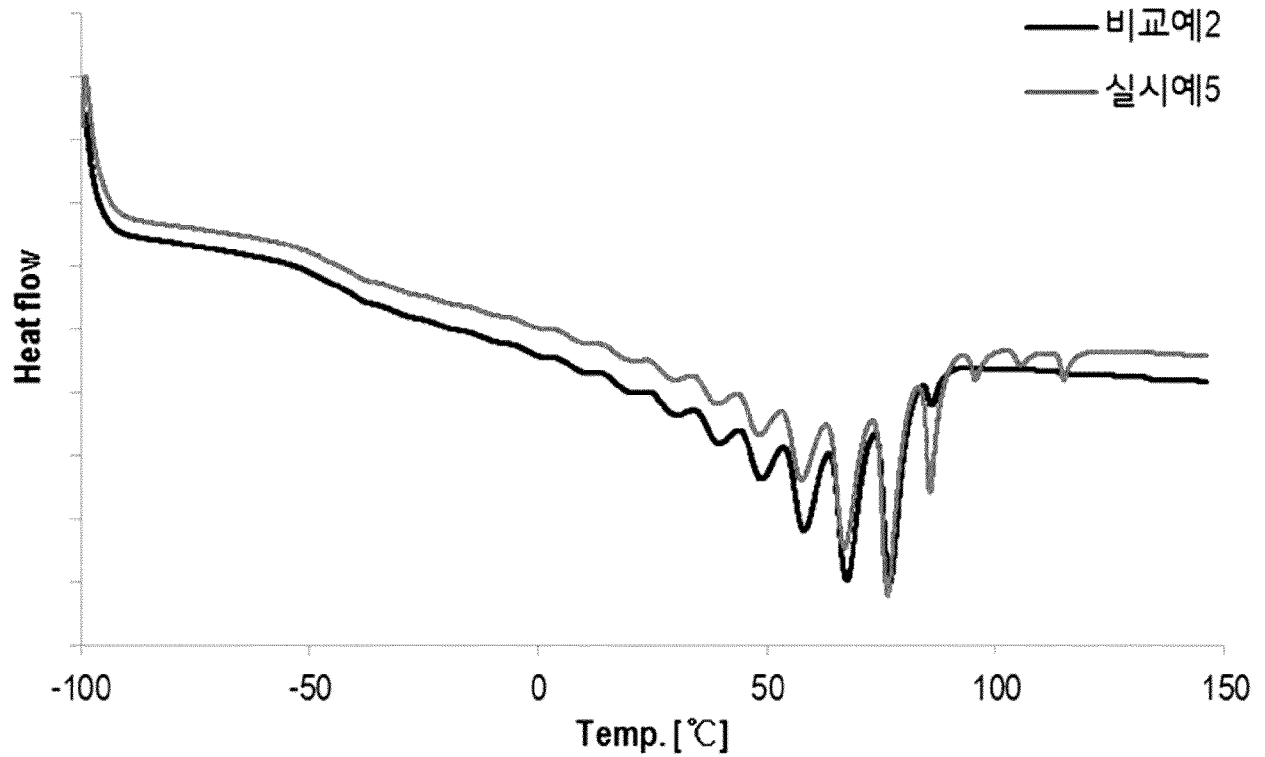
[청구항 14] 제 13 항에 있어서,
상기 수소 기체의 투입량은 20 내지 40 sccm인 올레핀계 중합체.

[청구항 15] 제 13 항에 있어서,
상기 올레핀계 중합체는 상기 올레핀 중합용 촉매 조성물의 존재 하에 수소를 투입하여 연속 교반식 반응기(Continuous Stirred Tank Reactor)를 이용한 연속 용액 중합 반응에 의해 제조된 올레핀계 중합체.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/008450

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F 210/16(2006.01)i; C08F 210/08(2006.01)i; C08F 4/6592(2006.01)i; C08F 2/01(2006.01)i; C08F 2/04(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); C08F 10/00(2006.01); C08F 2/00(2006.01); C08F 2/01(2006.01); C08F 2/38(2006.01); C08F 210/02(2006.01); C08F 4/64(2006.01); C08K 3/013(2018.01); C08L 23/08(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), Google & keywords: 폴리올레핀(polyolefin), 용융지수(melt index, MI), 밀도(density), 용융점(melting point, Tm), 수소(hydrogen)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2019-0076899 A (LG CHEM, LTD.) 02 July 2019 (2019-07-02) See claims 1-13.	1-15
A	KR 10-2007-0096465 A (LG CHEM, LTD.) 02 October 2007 (2007-10-02) See claims 1-13.	1-15
A	KR 10-2018-0051223 A (LG CHEM, LTD.) 16 May 2018 (2018-05-16) See paragraphs [0200]-[0202] and [0225].	1-15
A	KR 10-2016-0124788 A (UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC) 28 October 2016 (2016-10-28) See claims 1 and 16; and paragraph [0132].	1-15
A	KR 10-2019-0076499 A (LG CHEM, LTD.) 02 July 2019 (2019-07-02) See claims 1-15.	1-15
☒ 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 08 October 2021		Date of mailing of the international search report 12 October 2021
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/008450

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	KR 10-2021-0038235 A (LG CHEM, LTD.) 07 April 2021 (2021-04-07) See claims 1-13; and paragraph [0186].	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/008450

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2019-0076899	A	02 July 2019	CN	111108131	A	05 May 2020
				EP	3699205	A1	26 August 2020
				JP	2020-535267	A	03 December 2020
				KR	10-2058069	B1	20 December 2019
				US	2020-0362073	A1	19 November 2020
				WO	2019-125050	A1	27 June 2019
KR	10-2007-0096465	A	02 October 2007	CN	101213218	A	02 July 2008
				CN	101213218	B	01 December 2010
				EP	1999165	A1	10 December 2008
				EP	1999165	B1	24 April 2013
				EP	1999165	B9	11 September 2013
				ES	2427120	T3	28 October 2013
				ES	2427120	T9	28 November 2013
				JP	2008-527050	A	24 July 2008
				JP	4653216	B2	16 March 2011
				KR	10-0820542	B1	08 April 2008
				TW	200740836	A	01 November 2007
				TW	I347323	B	21 August 2011
				US	2007-0225158	A1	27 September 2007
				US	2011-0152529	A1	23 June 2011
				US	2011-0160413	A1	30 June 2011
				US	7928256	B2	19 April 2011
				US	8039671	B2	18 October 2011
				US	8048973	B2	01 November 2011
				WO	2007-111423	A1	04 October 2007
KR	10-2018-0051223	A	16 May 2018	CN	109890854	A	14 June 2019
				EP	3480221	A1	08 May 2019
				JP	2019-524963	A	05 September 2019
				JP	6896303	B2	30 June 2021
				KR	10-1958015	B1	04 July 2019
				US	0858465	B2	08 December 2020
				US	2019-0211122	A1	11 July 2019
KR	10-2016-0124788	A	28 October 2016	WO	2018-088725	A1	17 May 2018
				AU	2015-217386	A1	08 September 2016
				AU	2015-217386	B2	06 December 2018
				AU	2015-217387	A1	15 September 2016
				AU	2015-217387	B2	06 December 2018
				AU	2015-217388	A1	15 September 2016
				AU	2015-217388	B2	20 September 2018
				AU	2015-217390	A1	15 September 2016
				AU	2015-217390	B2	29 November 2018
				AU	2015-217391	A1	15 September 2016
				AU	2015-217391	B2	15 November 2018
				AU	2015-217391	B9	13 December 2018
				AU	2015-217393	A1	15 September 2016
				AU	2015-217393	B2	20 December 2018
				AU	2015-217394	A1	15 September 2016
				AU	2015-217394	B2	13 December 2018
				AU	2015-217400	A1	15 September 2016
				AU	2015-217400	B2	20 December 2018

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/008450

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		AU 2015-217402 A1	15 September 2016
		AU 2015-217402 A8	29 November 2018
		AU 2015-217402 B2	08 November 2018
		AU 2018-282274 A1	17 January 2019
		AU 2018-282274 B2	06 August 2020
		AU 2018-282375 A1	17 January 2019
		AU 2018-282375 B2	03 September 2020
		AU 2019-200925 A1	28 February 2019
		AU 2019-200925 B2	02 April 2020
		AU 2020-204208 A1	16 July 2020
		AU 2020-273299 A1	17 December 2020
		BR 112016018400 B1	08 June 2021
		BR 112016018402 B1	15 June 2021
		BR 112016018423 B1	22 June 2021
		BR 112016019310 A2	08 May 2018
		BR 112016019324 A2	08 May 2018
		BR 112016019329 A2	08 May 2018
		BR 112016019334 A2	08 May 2018
		BR 112016019334 B1	09 March 2021
		BR 122020005071 B1	08 June 2021
		CA 2938740 A1	20 August 2015
		CA 2938836 A1	20 August 2015
		CA 2938839 A1	20 August 2015
		CA 2938841 A1	20 August 2015
		CA 2938843 A1	20 August 2015
		CA 2938846 A1	20 August 2015
		CN 105980423 A	28 September 2016
		CN 105980424 A	28 September 2016
		CN 105980424 B	21 May 2019
		CN 105992775 A	05 October 2016
		CN 105992775 B	25 October 2019
		CN 105992776 A	05 October 2016
		CN 105992776 B	21 May 2019
		CN 106029710 A	12 October 2016
		CN 106029710 B	30 August 2019
		CN 106029711 A	12 October 2016
		CN 106029711 B	10 May 2019
		CN 106029712 A	12 October 2016
		CN 106029712 B	21 May 2019
		CN 106034402 A	19 October 2016
		CN 106034402 B	31 May 2019
		CN 106062016 A	26 October 2016
		CN 106062016 B	08 October 2019
		CN 109535299 A	29 March 2019
		CN 110330580 A	15 October 2019
		CN 110330581 A	15 October 2019
		CN 110330582 A	15 October 2019
		CN 110540612 A	06 December 2019
		EP 3105257 A2	21 December 2016
		EP 3105257 B1	21 October 2020

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/008450

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		EP 3105258 A1	21 December 2016
		EP 3105259 A2	21 December 2016
		EP 3105259 B1	11 November 2020
		EP 3105261 A1	21 December 2016
		EP 3105262 A1	21 December 2016
		EP 3105263 A1	21 December 2016
		EP 3105264 A1	21 December 2016
		EP 3105265 A1	21 December 2016
		EP 3105265 B1	02 June 2021
		EP 3105266 A1	21 December 2016
		EP 3105266 B1	25 March 2020
		EP 3660058 A1	03 June 2020
		EP 3663323 A1	10 June 2020
		EP 3677605 A1	08 July 2020
		EP 3778671 A1	17 February 2021
		EP 3805278 A1	14 April 2021
		EP 3816196 A2	05 May 2021
		EP 3816196 A3	14 July 2021
		EP 3819314 A2	12 May 2021
		EP 3819314 A3	21 July 2021
		ES 2786323 T3	09 October 2020
		ES 2836145 T3	24 June 2021
		JP 2017-505370 A	16 February 2017
		JP 2017-505371 A	16 February 2017
		JP 2017-505372 A	16 February 2017
		JP 2017-505374 A	16 February 2017
		JP 2017-505376 A	16 February 2017
		JP 2017-505846 A	23 February 2017
		JP 2017-506281 A	02 March 2017
		JP 2017-507017 A	16 March 2017
		JP 2017-508834 A	30 March 2017
		JP 2019-143160 A	29 August 2019
		JP 2019-163476 A	26 September 2019
		JP 2020-055811 A	09 April 2020
		JP 2020-090678 A	11 June 2020
		JP 2020-143296 A	10 September 2020
		JP 2021-036050 A	04 March 2021
		JP 2021-073360 A	13 May 2021
		JP 2021-073361 A	13 May 2021
		JP 2021-073362 A	13 May 2021
		JP 2021-102776 A	15 July 2021
		JP 6526030 B2	05 June 2019
		JP 6527165 B2	05 June 2019
		JP 6532881 B2	19 June 2019
		JP 6538703 B2	03 July 2019
		JP 6613240 B2	27 November 2019
		JP 6709160 B2	10 June 2020
		JP 6833902 B2	24 February 2021
		JP 6836903 B2	03 March 2021
		JP 6861031 B2	21 April 2021

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/008450

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		KR 10-2016-0119801 A	14 October 2016
		KR 10-2016-0119817 A	14 October 2016
		KR 10-2016-0121540 A	19 October 2016
		KR 10-2016-0121541 A	19 October 2016
		KR 10-2016-0121542 A	19 October 2016
		KR 10-2016-0121543 A	19 October 2016
		KR 10-2016-0122178 A	21 October 2016
		KR 10-2016-0123320 A	25 October 2016
		KR 10-2021-0054044 A	12 May 2021
		KR 10-2021-0106026 A	27 August 2021
		KR 10-2293490 B1	26 August 2021
		MX 2016010307 A	20 December 2016
		MX 2016010309 A	20 December 2016
		MX 2016010310 A	20 December 2016
		MX 2016010312 A	20 December 2016
		MX 2016010378 A	30 November 2016
		MX 2016010381 A	30 November 2016
		MX 2016010384 A	05 January 2017
		MX 2016010387 A	28 February 2017
		MX 2016010394 A	14 December 2016
		PH 12016501555 A1	14 September 2016
		PH 12016501556 A1	14 September 2016
		PH 12016501557 A1	14 September 2016
		PH 12016501558 A1	14 September 2016
		PH 12016501559 A1	14 September 2016
		PH 12016501559 B1	14 September 2016
		PH 12016501560 A1	14 September 2016
		PH 12016501561 A1	14 September 2016
		PH 12016501562 A1	06 February 2017
		PH 12016501563 A1	06 February 2017
		RU 2016135513 A	06 March 2018
		RU 2016135513 A3	31 August 2018
		RU 2016135542 A	02 March 2018
		RU 2016135542 A3	28 September 2018
		RU 2016136092 A	15 March 2018
		RU 2016136092 A3	31 August 2018
		RU 2016136093 A	15 March 2018
		RU 2016136093 A3	28 September 2018
		RU 2016136183 A	15 March 2018
		RU 2016136183 A3	28 September 2018
		RU 2018141057 A	21 March 2019
		RU 2018141057 A3	03 September 2019
		RU 2670755 C2	25 October 2018
		RU 2670755 C9	17 December 2018
		RU 2670986 C2	29 October 2018
		RU 2674254 C1	06 December 2018
		RU 2689991 C1	30 May 2019
		RU 2691994 C2	19 June 2019
		RU 2693828 C2	05 July 2019
		RU 2697832 C1	21 August 2019

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/008450

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		RU 2725653 C1	03 July 2020
		RU 2727930 C1	27 July 2020
		RU 2734065 C2	12 October 2020
		RU 2734065 C9	26 November 2020
		SG 10201701980 A	30 May 2017
		SG 10201706683 A	28 September 2017
		SG 10201709279 A	28 December 2017
		SG 10201709280 A	30 January 2018
		SG 10201710927 A	27 February 2018
		SG 10201710935 A	27 February 2018
		SG 10201800002 A	27 February 2018
		SG 10201800006 A	27 February 2018
		SG 10201800007 A	27 February 2018
		SG 10201800008 A	27 February 2018
		SG 10201800009 A	27 February 2018
		SG 11201606532 A	29 September 2016
		SG 11201606534 A	29 September 2016
		SG 11201606535 A	29 September 2016
		SG 11201606537 A	29 September 2016
		SG 11201606539 A	29 September 2016
		SG 11201606564 A	29 September 2016
		SG 11201606571 A	29 September 2016
		SG 11201606575 A	29 September 2016
		SG 11201606592 A	29 September 2016
		US 10189923 B2	29 January 2019
		US 10239977 B2	26 March 2019
		US 10253121 B2	09 April 2019
		US 10308742 B2	04 June 2019
		US 10392456 B2	27 August 2019
		US 10421829 B2	24 September 2019
		US 10604606 B2	31 March 2020
		US 11034783 B2	15 June 2021
		US 2016-0347874 A1	01 December 2016
		US 2016-0347886 A1	01 December 2016
		US 2016-0347888 A1	01 December 2016
		US 2016-0347889 A1	01 December 2016
		US 2016-0347890 A1	01 December 2016
		US 2016-0362510 A1	15 December 2016
		US 2017-0008983 A1	12 January 2017
		US 2017-0022309 A1	26 January 2017
		US 2017-0183433 A1	29 June 2017
		US 2018-0066088 A1	08 March 2018
		US 2018-0105625 A1	19 April 2018
		US 2018-0186911 A1	05 July 2018
		US 2018-0186912 A1	05 July 2018
		US 2019-0169333 A1	06 June 2019
		US 2019-0177452 A1	13 June 2019
		US 2019-0322780 A1	24 October 2019
		US 2019-0367650 A1	05 December 2019
		US 2021-0024670 A1	28 January 2021

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/008450

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)		Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
					US	9809667	B2	07 November 2017
					US	9850332	B2	26 December 2017
					US	9879106	B2	30 January 2018
					US	9902790	B2	27 February 2018
					US	9932426	B2	03 April 2018
					WO	2015-123164	A1	20 August 2015
					WO	2015-123165	A2	20 August 2015
					WO	2015-123165	A3	08 October 2015
					WO	2015-123166	A1	20 August 2015
					WO	2015-123168	A1	20 August 2015
					WO	2015-123168	A8	02 June 2016
					WO	2015-123169	A1	20 August 2015
					WO	2015-123171	A2	20 August 2015
					WO	2015-123171	A3	22 October 2015
					WO	2015-123171	A8	01 September 2016
					WO	2015-123172	A1	20 August 2015
					WO	2015-123177	A1	20 August 2015
					WO	2015-123179	A1	20 August 2015
KR	10-2019-0076499	A	02 July 2019		KR	10-2268080	B1	23 June 2021
KR	10-2021-0038235	A	07 April 2021		WO	2021-066486	A1	08 April 2021

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08F 210/16(2006.01)i; C08F 210/08(2006.01)i; C08F 4/6592(2006.01)i; C08F 2/01(2006.01)i; C08F 2/04(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08F 210/16(2006.01); C08F 10/00(2006.01); C08F 2/00(2006.01); C08F 2/01(2006.01); C08F 2/38(2006.01); C08F 210/02(2006.01); C08F 4/64(2006.01); C08K 3/013(2018.01); C08L 23/08(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(KIPO internal), STN(Registry, Caplus), 구글 & keywords: 폴리올레핀(polyolefin), 용융지수(melt index, MI), 밀도(density), 용융점(melting point, Tm), 수소(hydrogen)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2019-0076899 A (주식회사 엔지화학) 2019.07.02 청구항 1-13	1-15
A	KR 10-2007-0096465 A (주식회사 엔지화학) 2007.10.02 청구항 1-13	1-15
A	KR 10-2018-0051223 A (주식회사 엔지화학) 2018.05.16 단락 [0200]-[0202], [0225]	1-15
A	KR 10-2016-0124788 A (유니베이션 테크놀로지스, 엔엔씨) 2016.10.28 청구항 1, 16; 단락 [0132]	1-15
A	KR 10-2019-0076499 A (주식회사 엔지화학) 2019.07.02 청구항 1-15	1-15
PX	KR 10-2021-0038235 A (주식회사 엔지화학) 2021.04.07 청구항 1-13; 단락 [0186]	1-15
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2021년10월08일(08.10.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년10월12일(12.10.2021)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 정다원 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0076899 A	2019/07/02	CN 111108131 A	2020/05/05
		EP 3699205 A1	2020/08/26
		JP 2020-535267 A	2020/12/03
		KR 10-2058069 B1	2019/12/20
		US 2020-0362073 A1	2020/11/19
		WO 2019-125050 A1	2019/06/27
KR 10-2007-0096465 A	2007/10/02	CN 101213218 A	2008/07/02
		CN 101213218 B	2010/12/01
		EP 1999165 A1	2008/12/10
		EP 1999165 B1	2013/04/24
		EP 1999165 B9	2013/09/11
		ES 2427120 T3	2013/10/28
		ES 2427120 T9	2013/11/28
		JP 2008-527050 A	2008/07/24
		JP 4653216 B2	2011/03/16
		KR 10-0820542 B1	2008/04/08
		TW 200740836 A	2007/11/01
		TW I347323 B	2011/08/21
		US 2007-0225158 A1	2007/09/27
		US 2011-0152529 A1	2011/06/23
		US 2011-0160413 A1	2011/06/30
		US 7928256 B2	2011/04/19
		US 8039671 B2	2011/10/18
		US 8048973 B2	2011/11/01
		WO 2007-111423 A1	2007/10/04
KR 10-2018-0051223 A	2018/05/16	CN 109890854 A	2019/06/14
		EP 3480221 A1	2019/05/08
		JP 2019-524963 A	2019/09/05
		JP 6896303 B2	2021/06/30
		KR 10-1958015 B1	2019/07/04
		US 0858465 B2	2020/12/08
		US 2019-0211122 A1	2019/07/11
		WO 2018-088725 A1	2018/05/17
KR 10-2016-0124788 A	2016/10/28	AU 2015-217386 A1	2016/09/08
		AU 2015-217386 B2	2018/12/06
		AU 2015-217387 A1	2016/09/15
		AU 2015-217387 B2	2018/12/06
		AU 2015-217388 A1	2016/09/15
		AU 2015-217388 B2	2018/09/20
		AU 2015-217390 A1	2016/09/15
		AU 2015-217390 B2	2018/11/29
		AU 2015-217391 A1	2016/09/15
		AU 2015-217391 B2	2018/11/15
		AU 2015-217391 B9	2018/12/13
		AU 2015-217393 A1	2016/09/15
		AU 2015-217393 B2	2018/12/20
		AU 2015-217394 A1	2016/09/15
		AU 2015-217394 B2	2018/12/13
		AU 2015-217400 A1	2016/09/15
		AU 2015-217400 B2	2018/12/20

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		AU 2015-217402 A1	2016/09/15
		AU 2015-217402 A8	2018/11/29
		AU 2015-217402 B2	2018/11/08
		AU 2018-282274 A1	2019/01/17
		AU 2018-282274 B2	2020/08/06
		AU 2018-282375 A1	2019/01/17
		AU 2018-282375 B2	2020/09/03
		AU 2019-200925 A1	2019/02/28
		AU 2019-200925 B2	2020/04/02
		AU 2020-204208 A1	2020/07/16
		AU 2020-273299 A1	2020/12/17
		BR 112016018400 B1	2021/06/08
		BR 112016018402 B1	2021/06/15
		BR 112016018423 B1	2021/06/22
		BR 112016019310 A2	2018/05/08
		BR 112016019324 A2	2018/05/08
		BR 112016019329 A2	2018/05/08
		BR 112016019334 A2	2018/05/08
		BR 112016019334 B1	2021/03/09
		BR 122020005071 B1	2021/06/08
		CA 2938740 A1	2015/08/20
		CA 2938836 A1	2015/08/20
		CA 2938839 A1	2015/08/20
		CA 2938841 A1	2015/08/20
		CA 2938843 A1	2015/08/20
		CA 2938846 A1	2015/08/20
		CN 105980423 A	2016/09/28
		CN 105980424 A	2016/09/28
		CN 105980424 B	2019/05/21
		CN 105992775 A	2016/10/05
		CN 105992775 B	2019/10/25
		CN 105992776 A	2016/10/05
		CN 105992776 B	2019/05/21
		CN 106029710 A	2016/10/12
		CN 106029710 B	2019/08/30
		CN 106029711 A	2016/10/12
		CN 106029711 B	2019/05/10
		CN 106029712 A	2016/10/12
		CN 106029712 B	2019/05/21
		CN 106034402 A	2016/10/19
		CN 106034402 B	2019/05/31
		CN 106062016 A	2016/10/26
		CN 106062016 B	2019/10/08
		CN 109535299 A	2019/03/29
		CN 110330580 A	2019/10/15
		CN 110330581 A	2019/10/15
		CN 110330582 A	2019/10/15
		CN 110540612 A	2019/12/06
		EP 3105257 A2	2016/12/21
		EP 3105257 B1	2020/10/21

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		EP 3105258 A1	2016/12/21
		EP 3105259 A2	2016/12/21
		EP 3105259 B1	2020/11/11
		EP 3105261 A1	2016/12/21
		EP 3105262 A1	2016/12/21
		EP 3105263 A1	2016/12/21
		EP 3105264 A1	2016/12/21
		EP 3105265 A1	2016/12/21
		EP 3105265 B1	2021/06/02
		EP 3105266 A1	2016/12/21
		EP 3105266 B1	2020/03/25
		EP 3660058 A1	2020/06/03
		EP 3663323 A1	2020/06/10
		EP 3677605 A1	2020/07/08
		EP 3778671 A1	2021/02/17
		EP 3805278 A1	2021/04/14
		EP 3816196 A2	2021/05/05
		EP 3816196 A3	2021/07/14
		EP 3819314 A2	2021/05/12
		EP 3819314 A3	2021/07/21
		ES 2786323 T3	2020/10/09
		ES 2836145 T3	2021/06/24
		JP 2017-505370 A	2017/02/16
		JP 2017-505371 A	2017/02/16
		JP 2017-505372 A	2017/02/16
		JP 2017-505374 A	2017/02/16
		JP 2017-505376 A	2017/02/16
		JP 2017-505846 A	2017/02/23
		JP 2017-506281 A	2017/03/02
		JP 2017-507017 A	2017/03/16
		JP 2017-508834 A	2017/03/30
		JP 2019-143160 A	2019/08/29
		JP 2019-163476 A	2019/09/26
		JP 2020-055811 A	2020/04/09
		JP 2020-090678 A	2020/06/11
		JP 2020-143296 A	2020/09/10
		JP 2021-036050 A	2021/03/04
		JP 2021-073360 A	2021/05/13
		JP 2021-073361 A	2021/05/13
		JP 2021-073362 A	2021/05/13
		JP 2021-102776 A	2021/07/15
		JP 6526030 B2	2019/06/05
		JP 6527165 B2	2019/06/05
		JP 6532881 B2	2019/06/19
		JP 6538703 B2	2019/07/03
		JP 6613240 B2	2019/11/27
		JP 6709160 B2	2020/06/10
		JP 6833902 B2	2021/02/24
		JP 6836903 B2	2021/03/03
		JP 6861031 B2	2021/04/21

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		KR 10-2016-0119801 A	2016/10/14
		KR 10-2016-0119817 A	2016/10/14
		KR 10-2016-0121540 A	2016/10/19
		KR 10-2016-0121541 A	2016/10/19
		KR 10-2016-0121542 A	2016/10/19
		KR 10-2016-0121543 A	2016/10/19
		KR 10-2016-0122178 A	2016/10/21
		KR 10-2016-0123320 A	2016/10/25
		KR 10-2021-0054044 A	2021/05/12
		KR 10-2021-0106026 A	2021/08/27
		KR 10-2293490 B1	2021/08/26
		MX 2016010307 A	2016/12/20
		MX 2016010309 A	2016/12/20
		MX 2016010310 A	2016/12/20
		MX 2016010312 A	2016/12/20
		MX 2016010378 A	2016/11/30
		MX 2016010381 A	2016/11/30
		MX 2016010384 A	2017/01/05
		MX 2016010387 A	2017/02/28
		MX 2016010394 A	2016/12/14
		PH 12016501555 A1	2016/09/14
		PH 12016501556 A1	2016/09/14
		PH 12016501557 A1	2016/09/14
		PH 12016501558 A1	2016/09/14
		PH 12016501559 A1	2016/09/14
		PH 12016501559 B1	2016/09/14
		PH 12016501560 A1	2016/09/14
		PH 12016501561 A1	2016/09/14
		PH 12016501562 A1	2017/02/06
		PH 12016501563 A1	2017/02/06
		RU 2016135513 A	2018/03/06
		RU 2016135513 A3	2018/08/31
		RU 2016135542 A	2018/03/02
		RU 2016135542 A3	2018/09/28
		RU 2016136092 A	2018/03/15
		RU 2016136092 A3	2018/08/31
		RU 2016136093 A	2018/03/15
		RU 2016136093 A3	2018/09/28
		RU 2016136183 A	2018/03/15
		RU 2016136183 A3	2018/09/28
		RU 2018141057 A	2019/03/21
		RU 2018141057 A3	2019/09/03
		RU 2670755 C2	2018/10/25
		RU 2670755 C9	2018/12/17
		RU 2670986 C2	2018/10/29
		RU 2674254 C1	2018/12/06
		RU 2689991 C1	2019/05/30
		RU 2691994 C2	2019/06/19
		RU 2693828 C2	2019/07/05
		RU 2697832 C1	2019/08/21

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		RU 2725653 C1	2020/07/03
		RU 2727930 C1	2020/07/27
		RU 2734065 C2	2020/10/12
		RU 2734065 C9	2020/11/26
		SG 10201701980 A	2017/05/30
		SG 10201706683 A	2017/09/28
		SG 10201709279 A	2017/12/28
		SG 10201709280 A	2018/01/30
		SG 10201710927 A	2018/02/27
		SG 10201710935 A	2018/02/27
		SG 10201800002 A	2018/02/27
		SG 10201800006 A	2018/02/27
		SG 10201800007 A	2018/02/27
		SG 10201800008 A	2018/02/27
		SG 10201800009 A	2018/02/27
		SG 11201606532 A	2016/09/29
		SG 11201606534 A	2016/09/29
		SG 11201606535 A	2016/09/29
		SG 11201606537 A	2016/09/29
		SG 11201606539 A	2016/09/29
		SG 11201606564 A	2016/09/29
		SG 11201606571 A	2016/09/29
		SG 11201606575 A	2016/09/29
		SG 11201606592 A	2016/09/29
		US 10189923 B2	2019/01/29
		US 10239977 B2	2019/03/26
		US 10253121 B2	2019/04/09
		US 10308742 B2	2019/06/04
		US 10392456 B2	2019/08/27
		US 10421829 B2	2019/09/24
		US 10604606 B2	2020/03/31
		US 11034783 B2	2021/06/15
		US 2016-0347874 A1	2016/12/01
		US 2016-0347886 A1	2016/12/01
		US 2016-0347888 A1	2016/12/01
		US 2016-0347889 A1	2016/12/01
		US 2016-0347890 A1	2016/12/01
		US 2016-0362510 A1	2016/12/15
		US 2017-0008983 A1	2017/01/12
		US 2017-0022309 A1	2017/01/26
		US 2017-0183433 A1	2017/06/29
		US 2018-0066088 A1	2018/03/08
		US 2018-0105625 A1	2018/04/19
		US 2018-0186911 A1	2018/07/05
		US 2018-0186912 A1	2018/07/05
		US 2019-0169333 A1	2019/06/06
		US 2019-0177452 A1	2019/06/13
		US 2019-0322780 A1	2019/10/24
		US 2019-0367650 A1	2019/12/05
		US 2021-0024670 A1	2021/01/28

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 9809667 B2	2017/11/07
		US 9850332 B2	2017/12/26
		US 9879106 B2	2018/01/30
		US 9902790 B2	2018/02/27
		US 9932426 B2	2018/04/03
		WO 2015-123164 A1	2015/08/20
		WO 2015-123165 A2	2015/08/20
		WO 2015-123165 A3	2015/10/08
		WO 2015-123166 A1	2015/08/20
		WO 2015-123168 A1	2015/08/20
		WO 2015-123168 A8	2016/06/02
		WO 2015-123169 A1	2015/08/20
		WO 2015-123171 A2	2015/08/20
		WO 2015-123171 A3	2015/10/22
		WO 2015-123171 A8	2016/09/01
		WO 2015-123172 A1	2015/08/20
		WO 2015-123177 A1	2015/08/20
		WO 2015-123179 A1	2015/08/20
KR 10-2019-0076499 A	2019/07/02	KR 10-2268080 B1	2021/06/23
KR 10-2021-0038235 A	2021/04/07	WO 2021-066486 A1	2021/04/08