

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 8월 27일 (27.08.2020) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호
WO 2020/171631 A1

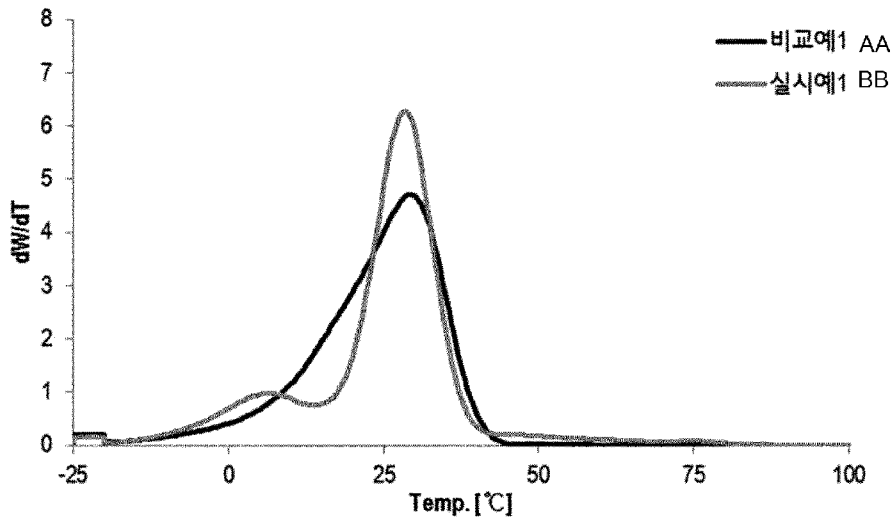
- (51) 국제특허분류:
C08F 210/16 (2006.01) *C08F 4/6592* (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01) *C08F 4/659* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/002479
- (22) 국제출원일: 2020년 2월 20일 (20.02.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2019-0019892 2019년 2월 20일 (20.02.2019) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 박상은 (**PARK, Sang Eun**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이은정 (**LEE, Eun Jung**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 주현진 (**JU, Hyun Jin**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연

구원, Daejeon (KR). 박인성 (**PARK, In Sung**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 공진삼 (**GONG, Jin Sam**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 전정호 (**JUN, Jung Ho**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 광래근 (**GWAK, Rae Keun**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이충훈 (**LEE, Choong Hoon**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김태수 (**KIM, Tae Su**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (**BAE, KIM & LEE IP GROUP**); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,

(54) Title: OLEFIN-BASED POLYMER

(54) 발명의 명칭: 올레핀계 중합체



AA ... Comparative example
BB ... Example

(57) Abstract: The present invention relates to an olefin-based polymer (1) having two peaks in the temperature range of -20°C to 120 °C and satisfying $T(90)-T(50) < 8.0^{\circ}\text{C}$ when temperature rising elution fractionation (TREF) is measured, (2) having a soluble fraction (SF) of 1 wt% or less at -20°C in cross-fractionation chromatography (CFC), and (3) meeting $25^{\circ}\text{C} < T_e$ (elution temperature) $< 30^{\circ}\text{C}$ and being polycrystalline, and the olefin-based polymer exhibits excellent mechanical properties such as improved tensile strength, tear strength and flexural modulus since the proportion of a highly crystalline region is relatively increased.

[다음 쪽 계속]



WO 2020/171631 A1

ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 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), 유
럽 (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) 온도 상승 용리 분별(TREF; temperature rising elution fractionation) 측정시 -20 °C 내지 120 °C 온도 범위에서 2개의 피크를 가지고 T(90)-T(50) < 8.0°C; (2) 교차 분획 크로마토그래피(CFC, Cross-fractionation Chromatography) 상에서 -20 °C에서의 가용 분획(SF, Soluble Fraction) 이 1 중량% 이하; 및 (3) 25 °C < Te(용리온도) < 30 °C를 만족하며 다중 결정성인, 올레핀계 중합체에 관한 것으로, 올레핀계 중합체로서 고결정 영역의 비율을 상대적으로 높여 향상된 인장강도, 인열강도, 굴곡탄성률 등의 우수한 기계적 물성을 나타낸다.

명세서

발명의 명칭: 올레핀계 중합체

기술분야

- [1] [관련출원과의 상호 인용]
- [2] 본 출원은 2019년 02월 20일자 한국 특허 출원 제10-2019-0019892호에 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 2종의 전이금속 화합물 촉매를 이용하여 제조된 다중 결정성이고, 낮은 유동지수를 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 분자내에 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 분자내 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] 또 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 고효율성으로 얻어지고, 또한 생성되는 올레핀

중합체는 분자량 분포가 좁고 조성 분포가 좁다.

- [9] 또, 비가교 시클로펜타디에닐기, 가교 또는 비가교 비스 인데닐기, 또는 에틸렌 가교 비치환 인데닐기/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, 인데닐(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 2종의 전이금속 화합물 촉매를 이용하여 제조된 다중 결정성이고, 낮은 유동지수를 나타내며, 향상된 기계적 물성을 나타내는 저밀도 올레핀계 중합체를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [15] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 (1) 교차 분획 크로마토그래피(CFC, Cross-fractionation Chromatography) 측정 시 -20°C 내지 120°C 온도 범위에서 -20°C 에서의 가용 분획(SF, Soluble Fraction)을 제외한 2개의 피크를 갖고, $T(90)-T(50)<8.0^{\circ}\text{C}$ ($T(90)$ 은 올레핀계 중합체의 90중량%가 용출되는 온도이고, $T(50)$ 은 올레핀계 중합체의 50중량%가 용출되는 온도이다); (2) 교차 분획 크로마토그래피(CFC, Cross-fractionation Chromatography) 상에서 -20°C 에서의 가용 분획(SF, Soluble Fraction)이 10 중량% 이하; (3) $15^{\circ}\text{C} < \text{Te}(\text{용리온도}) < 50^{\circ}\text{C}$; 및 (4) $\text{Te}(\text{용리온도})$ 는 중합체의 밀도와 선형의 상관관계를 가지며, 하기의 수학적 식 1을 만족하고, 다중 결정성인 올레핀계 중합체를 제공한다.

- [16] [수학식 1]
 [17] $Te = 1,220 \times \text{밀도} - A$
 [18] $(1,031 \leq A \leq 1,039)$

발명의 효과

- [19] 본 발명에 따른 올레핀계 중합체는 저밀도 올레핀계 중합체로서 고결정 영역의 비율을 상대적으로 높여 향상된 인장강도, 인열강도, 굴곡탄성률 등의 우수한 기계적 물성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은 실시예 1과 비교예 1의 CFC 용출 곡선을 나타낸 그래프이다.
 [21] 도 2는 실시예 1 내지 5, 및 비교예 1 내지 4의 중합체의 밀도와 Te(용출온도)의 상관 관계를 나타낸 그래프이다.
 [22] 도 3은 실시예 1 및 비교예 1의 GPC 분자량 분포 곡선을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [23] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
 [24] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 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.
 [25] 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.
 [26]
 [27] 본 발명에 따른 올레핀계 중합체는 다중 결정성이며, 하기 (1) 내지 (4)의 요건을 충족하는 것이다.
 [28] (1) 교차 분획 크로마토그래피(CFC, Cross-fractionation Chromatography) 측정 시 -20°C 내지 120°C 온도 범위에서 -20 °C에서의 가용 분획(SF, Soluble Fraction)을 제외한 2개의 피크를 갖고, $T(90) - T(50) < 8.0^\circ\text{C}$ ($T(90)$ 은 올레핀계 중합체의 90중량%가 용출되는 온도이고, $T(50)$ 은 올레핀계 중합체의 50중량%가 용출되는 온도이다);
 [29] (2) 교차 분획 크로마토그래피(CFC, Cross-fractionation Chromatography) 상에서

- 20°C에서의 가용 분획(SF, Soluble Fraction)이 10 중량% 이하;
- [30] (3) $15^{\circ}\text{C} < \text{Te}(\text{용리온도}) < 50^{\circ}\text{C}$; 및
- [31] (4) $\text{Te}(\text{용리온도})$ 는 중합체의 밀도와 선형의 상관관계를 가지며, 하기의 수학적 식 1을 만족
- [32] [수학적 식 1]
- [33] $\text{Te} = 1,220 \times \text{밀도} - A$
- [34] $(1,031 \leq A \leq 1,039)$
- [35]
- [36] (1) 교차 분획 크로마토그래피(CFC) 측정 시 -20°C 내지 120°C 온도 범위에서 -20°C에서의 가용 분획(SF, Soluble Fraction)을 제외한 2개의 피크를 갖고, $T(90) - T(50) < 8.0^{\circ}\text{C}$
- [37] 여기서, 상기 $T(90)$ 은 올레핀계 중합체의 90중량%가 용출되는 온도이고, $T(50)$ 은 올레핀계 중합체의 50중량%가 용출되는 온도이다.
- [38]
- [39] 본 발명의 올레핀계 중합체는 교차 분획 크로마토그래피(CFC, Cross-fractionation Chromatography) 측정 시 -20°C 내지 120°C 온도 범위에서 -20°C에서의 가용 분획(SF, Soluble Fraction)을 제외한 2개의 피크를 가지며, 올레핀계 중합체의 용출량이 50중량%일 때의 용리온도 $T(50)$ 와, 용출량 90중량%일 때의 용리온도 $T(90)$ 의 차이, $T(90) - T(50)$ 이 8°C 미만을 만족한다. 상기 $T(90) - T(50)$ 은 구체적으로 7.8°C 이하, 보다 구체적으로는 1°C 내지 7.8°C , 보다 더 구체적으로는 5°C 내지 7.8°C 일 수 있다.
- [40] 본 명세서에 사용되는 상기 CFC의 측정은 예를 들어, PolymerChar 사의 CFC 기계를 사용하여 측정될 수 있으며, o-디클로로벤젠을 용매로 하여 -20°C부터 120°C까지 승온시키면서 측정할 수 있다.
- [41] 통상, 밀도 및 결정성이 상이한 올레핀계 중합체를 2종 이상 각각 별개의 반응기에서 제조 후 블렌딩할 경우 이 조성물이나 올레핀 블록 공중합체의 경우 TREF 및 CFC 측정 시 2개의 피크가 나타날 수 있다. 그러나, 본 발명은 이와 달리 단일 반응기 내에서 연속 용액 중합을 통하여 결정성 분포를 조절함으로써, 중합체내 블록을 형성하지 않은 상태에서 TREF 또는 CFC 측정시 2개의 피크를 나타내며, $T(90) - T(50)$ 이 상기 값을 만족하여 그 차이가 작다.
- [42] 본 발명의 일례에 따른 올레핀계 중합체는 TREF 또는 CFC 측정시 $T(90)$ 이 20°C 이상일 수 있고, 구체적으로 20°C 내지 60°C , 보다 구체적으로는 25°C 내지 40°C 일 수 있다. 또한, 본 발명의 일례에 따른 올레핀계 중합체는 TREF 측정시 $T(50)$ 이 40°C 미만일 수 있고, 구체적으로 35°C 이하, 보다 구체적으로는 15°C 내지 35°C 일 수 있다.
- [43] 또한, 본 발명에 있어서, $T(50)$ 은 온도에 대한 용출량(dC/dT)으로 표현되는 TREF 또는 CFC 용출 곡선에서 전체 용출량의 50 중량%가 용출 종료되는 시점의 온도를 의미하고, $T(90)$ 은 온도에 대한 용출량(dC/dT)으로 표현되는 CFC 용출

곡선에서 전체 용출량의 90 중량%가 용출 종료되는 시점의 온도를 의미하며, $T(90)-T(50)$ 은 $T(90)$ 과 $T(50)$ 두 온도의 차이를 나타낸다.

[44]

[45] (2) 교차 분획 크로마토그래피(CFC, Cross-fractionation Chromatography) 상에서 -20°C 에서의 가용 분획(SF, Soluble Fraction)이 10 중량% 이하

[46] 또한, 본 발명의 올레핀계 중합체는, 교차 분획 크로마토그래피(CFC, Cross-fractionation Chromatography) 상에서 -20°C 에서의 가용 분획(SF, Soluble Fraction)이 10 중량% 이하이고, 구체적으로 0.2 중량% 내지 5 중량%일 수 있고, 더욱 구체적으로 0.2 중량% 내지 4 중량%일 수 있다.

[47] 상기 교차 분획 크로마토그래피(CFC, Cross-fractionation Chromatography) 측정시 낮은 온도에서 용출되는 분획일수록 결정성이 낮으며, 본 명세서에서는 상기 교차 분획 크로마토그래피(CFC, Cross-fractionation Chromatography) 상에서 -20°C 이하에서 용출되는 가용 분획(SF, Soluble Fraction)을 초저결정성 영역으로 정의한다.

[48] 통상적으로 중합체의 밀도가 낮을수록 결정성이 낮아지고 초저결정성 영역이 증가하며 충격강도가 개선된다. 하지만 통상적인 올레핀계 중합체에서 초저결정성 영역이 일정 수준 이상이 될 경우 기계적 물성이 악화된다. 본 발명에 따른 올레핀계 중합체는 다중 결정 구조를 가지고, 초저결정성 함량을 줄여 상대적으로 고결정성 함량을 증가시킴으로써 향상된 인장강도, 인열강도, 굴곡탄성률 등의 우수한 기계적 물성을 나타낼 수 있다.

[49]

[50] (3) $15^{\circ}\text{C} < \text{Te}(\text{용리온도}) < 50^{\circ}\text{C}$

[51] 본 명세서에서 사용되는 용리온도 $\text{Te}(\text{Elution temperature})$ 는 온도에 대한 용출량(dC/dT)으로 표현되는 TREF 또는 CFC 용출 곡선에서 피크의 최고점의 온도를 의미한다.

[52] 상기 Te 를 계산함에 있어서 온도에 대한 용출량(dC/dT) 그래프에서 각 피크의 시작점은 기준선(base line)을 기준으로 중합체가 용출되기 시작하는 지점으로 정의하며, 각 피크의 끝점은 기준선을 기준으로 중합체의 용출이 종료되는 지점으로 정의할 수 있다. 이때 2개의 피크가 겹쳐 앞 피크의 끝점과 시작점을 기준선을 기준으로 정의할 수 없는 경우에는 상대적으로 저온에서 용출되는 피크가 용출량이 최대점을 찍은 후 감소하다가 다시 증가하기 시작하는 지점을 앞 피크의 종료점이자 뒤 피크의 시작점으로 정의한다. 또한, -20°C 내지 -10°C 에서 표현되는 피크는 -10°C 이후에 나오는 피크의 일부가 측정 상의 한계로 인하여 이 위치에 나타나는 것으로 볼 수 있으며, 따라서, 이 위치에서 나타나는 피크는 -10°C 이후에 나오는 피크에 포함시켜 처리할 수 있다.

[53] 본 명세서에서 단일 결정성의 의미는 온도에 대한 용출량(dC/dT) 그래프에서 -20°C 에서의 가용 분획(SF, Soluble Fraction)을 제외하고 1개의 피크만을 갖는 것을 의미하고 다중 결정성은 -20°C 에서의 가용 분획(SF, Soluble Fraction)을

제외하고 2개 이상의 피크를 갖는 것을 의미한다. 또한, 본 명세서에서는 중합체가 다중 결정성일 경우 T_e (용리온도)는 용출량(dC/dT)으로 표현되는 CFC 용출 곡선에서 피크의 최고점의 온도, 즉 크기가 더 큰 피크의 최고점만을 T_e 로 사용하기로 한다.

- [54] 본 발명의 일례에 따른 올레핀계 중합체는 $15^{\circ}\text{C} < T_e(\text{용리온도}) < 50^{\circ}\text{C}$ 를 만족하며, 구체적으로 $15^{\circ}\text{C} \leq T_e(\text{용리온도}) \leq 40^{\circ}\text{C}$ 를 만족할 수 있고, 더욱 구체적으로 $20^{\circ}\text{C} \leq T_e(\text{용리온도}) \leq 40^{\circ}\text{C}$ 를 만족할 수 있다.
- [55]
- [56] (4) T_e (용리온도)는 중합체의 밀도와 선형의 상관관계를 가지며, 하기의 수학식 1을 만족
- [57] 상기 T_e (용리온도)는 중합체의 밀도와 선형의 상관관계를 가지며 하기의 수학식 1을 만족한다.
- [58] [수학식 1]
- [59] $T_e = 1,220 \times \text{밀도} - A$
- [60] 상기 수학식 1에서 A는 $1,031 \leq A \leq 1,039$ 범위를 만족한다.
- [61]
- [62] 본 발명의 일례에 따른 올레핀계 중합체는 추가로 ASTM D-792에 따른 측정시 (5) 밀도(d)가 0.860 내지 0.890 g/cc를 만족할 수 있고, 구체적으로 0.865 내지 0.890 g/cc를 만족할 수 있으며, 더욱 구체적으로 0.865 내지 0.880 g/cc를 만족할 수 있다.
- [63] 또한, 본 발명의 일례에 따른 올레핀계 중합체는 추가로 (6) 용융지수(Melt Index, MI, 190°C , 2.16 kg 하중 조건)가 0.1 dg/분 내지 10.0 dg/분을 만족할 수 있고, 구체적으로 0.1 dg/분 내지 8.0 dg/분, 더욱 구체적으로 0.1 dg/분 내지 5.0 dg/분을 만족할 수 있다.
- [64] 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 미칠 수 있다.
- [65] 또한, 본 발명의 일례에 따른 올레핀계 중합체는 (7) 중량평균 분자량(M_w)이 70,000 내지 500,000을 만족할 수 있고, 구체적으로 70,000 내지 300,000, 더욱 구체적으로 70,000 내지 200,000을 만족할 수 있다.
- [66] 또한, 본 발명의 일례에 따른 올레핀계 중합체는 중량평균 분자량(M_w)과 수평균 분자량(M_n)의 비(M_w/M_n)인 (8) 분자량 분포(MWD; Molecular Weight Distribution)가 1.0 내지 3.0을 만족할 수 있고, 구체적으로 1.5 내지 2.8, 더욱 구체적으로 1.8 내지 2.6을 만족할 수 있다. 본 발명의 일례에 따른 올레핀계 중합체는 특징적 구조를 갖는 2종의 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 사용하여 중합됨으로써, 좁은 분자량 분포를 나타낼 수 있다.
- [67] 또한, 본 발명의 일례에 따른 올레핀계 중합체는 분자량 분포 곡선에서 1개의 단일 피크를 갖는다. 본 발명의 발명의 일례에 따른 올레핀계 중합체는 2종의

전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 사용하여 중합되어 다중 결정성을 가지면서도 분자량 분포는 단일 분포를 갖는 특징을 갖는다.

- [68] 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 2종의 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.
- [69] 상기 올레핀계 중합체는 (9) 시차주사열량계(DSC)로 측정하여 얻어지는 DSC 곡선에서 얻어지는 용융 온도(T_m)가 100°C 이하일 수 있고, 구체적으로 80°C 이하, 더욱 구체적으로 10°C 내지 70°C 일 수 있다.
- [70] 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 공중합체 일 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 올레핀계 중합체는 에틸렌과, 탄소수 3 내지 12 또는 탄소수 3 내지 10의 알파-올레핀의 공중합체일 수 있으며, 더욱 구체적으로 에틸렌과 1-옥텐의 공중합체일 수 있다.
- [71] 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.
- [72] 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-옥텐의 공중합체일 수 있다.
- [73] 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%, 더욱 더 구체적으로 20 중량% 내지 50 중량%일 수 있다. 상기 알파-올레핀이 상기 범위로 포함될 때, 전술한 물성적 특성의 구현이 용이하다.
- [74] 상기와 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 연속 용액 중합 반응을 통해 제조될 수 있다. 이에 따라 본 발명의 일 실시예에 따른 올레핀계 중합체는 중합체내 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

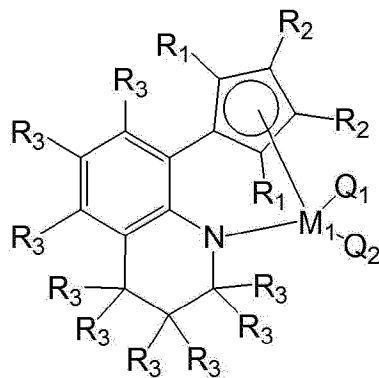
공중합체(block copolymer)를 포함하지 않으며, 랜덤 공중합체(random copolymer), 교호 공중합체(alternating copolymer) 및 그래프트 공중합체(graft copolymer)로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으며, 보다 구체적으로는 랜덤 공중합체일 수 있다.

[75] 구체적으로, 본 발명의 올레핀계 공중합체는 하기 화학식 1의 전이금속 화합물 및 하기 화학식 2의 전이금속 화합물을 1:5 내지 1:10의 당량비, 구체적으로 1:5 내지 1:7의 당량비로 포함하는 올레핀 중합용 촉매 조성물의 존재 하에서, 올레핀계 단량체를 중합하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 얻어질 수 있다.

[76] 다만 본 발명의 일 실시예에 따른 올레핀계 중합체의 제조에 있어서, 하기 제 1 전이금속 화합물 및 제 2 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.

[77] [화학식 1]

[78]



[79] 상기 화학식 1에서,

[80] R_1 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 아릴, 실릴, 알킬아릴, 아릴알킬, 또는 하이드로카빌로 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;

[81] 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;

[82] 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;

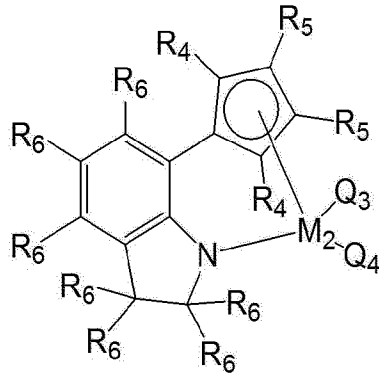
[83] M_1 은 4족 전이금속이고;

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

1 내지 20의 알킬리텐 라디칼이며;

[85] [화학식 2]

[86]



[87] 상기 화학식 2에서,

[88] R_4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 아릴, 실릴, 알킬아릴, 아릴알킬, 또는 하이드로카빌로 치환된 4족 금속의 메탈로이드기이며, 상기 두개의 R_1 은 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴을 포함하는 알킬리덴에 의해 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

[89] R_5 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 아릴; 알콕시; 아릴 옥시; 아미도이며, 상기 R_2 중에서 2개 이상은 서로 연결되어 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

[90] R_6 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 또는 아릴로 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;

[91] M_2 는 4족 전이금속이고;

[92] Q_3 및 Q_4 는 각각 독립적으로 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 알케닐; 아릴; 알킬아릴; 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬 아미도; 아릴 아미도; 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬리텐이다.

[93]

[94] 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,

[95] 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_3 중 인접하는 2개 이상의 R_3 는 서로 연결되어 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

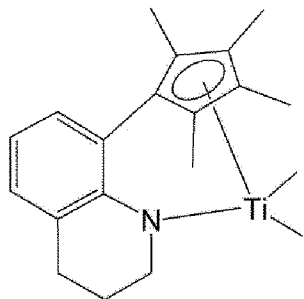
[96] Q_1 및 Q_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬아미도; 아릴아미도일 수 있으며,

- [97] M_1 은 4족 전이금속일 수 있다.
- [98] 또한, 상기 화학식 2에서, 상기 R_4 및 R_5 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 아릴; 또는 실릴일 수 있고,
- [99] R_6 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;
- [100] 상기 Q_3 및 Q_4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬아미도; 아릴아미도일 수 있으며,
- [101] M_2 는 4족 전이금속일 수 있다.
- [102]
- [103] 또한, 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 전이 금속 화합물은 테트라하이드로퀴놀린이 도입된 시클로펜타디에닐 리간드에 의해 금속 자리가 연결되어 있어 구조적으로 $Cp-M-N$ 각도는 좁고, 모노머가 접근하는 $Q_1-M-Q_2(Q_3-M-Q_4)$ 각도는 넓게 유지하는 특징을 가진다. 또한, 고리 형태의 결합에 의해 Cp , 테트라하이드로퀴놀린, 질소 및 금속 자리가 순서대로 연결되어 더욱 안정하고 단단한 5 각형의 링 구조를 이룬다. 따라서 이러한 화합물들을 메틸알루미늄옥산 또는 $B(C_6F_5)_3$ 와 같은 조촉매와 반응시켜 활성화한 다음에 올레핀 중합에 적용시, 높은 중합 온도에서도 고활성, 고분자량 및 고공중합성 등의 특징을 갖는 올레핀계 중합체를 중합하는 것이 가능하다.
- [104] 본 명세서에서 정의된 각 치환기에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [105] 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.
- [106] 본 명세서에 사용되는 용어 '할로젠'은 다른 언급이 없으면, 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 의미한다.
- [107] 본 명세서에 사용되는 용어 '알킬'은 다른 언급이 없으면, 직쇄 또는 분지쇄의 탄화수소 잔기를 의미한다.
- [108] 본 명세서에 사용되는 용어 '알케닐'은 다른 언급이 없으면, 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기를 의미한다.
- [109] 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.
- [110] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 아릴기는 탄소수 6 내지 20인 것이 바람직하며, 구체적으로 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 피리딜, 디메틸아닐리닐, 아니솔릴 등이 있으나, 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.
- [111] 상기 알킬아릴기는 상기 알킬기에 의하여 치환된 아릴기를 의미한다.

- [112] 상기 아릴알킬기는 상기 아릴기에 의하여 치환된 알킬기를 의미한다.
- [113] 상기 고리(또는 헤테로 고리)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.
- [114] 상기 알킬 아미노기는 상기 알킬기에 의하여 치환된 아미노기를 의미하며, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 등이 있으나, 이들 예로만 한정된 것은 아니다.
- [115] 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.
- [116] 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-2로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고, 상기 화학식 2의 화합물은 하기 화학식 2-1로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 이에 한정되지는 않는다.

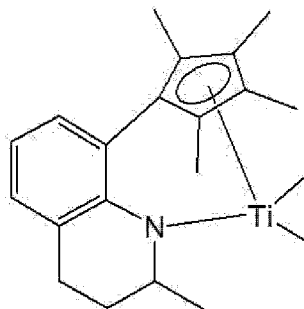
[117] [화학식 1-1]

[118]



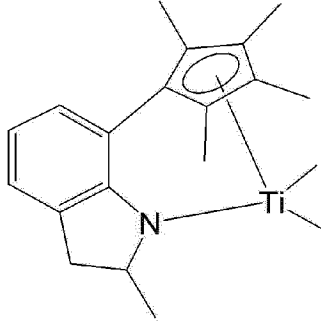
[119] [화학식 1-2]

[120]



[121] [화학식 2-1]

[122]



[123]

[124] 이외에도, 상기 화학식 1 및 2에 정의된 범위에서 다양한 구조를 가지는 화합물일 수 있다.

[125]

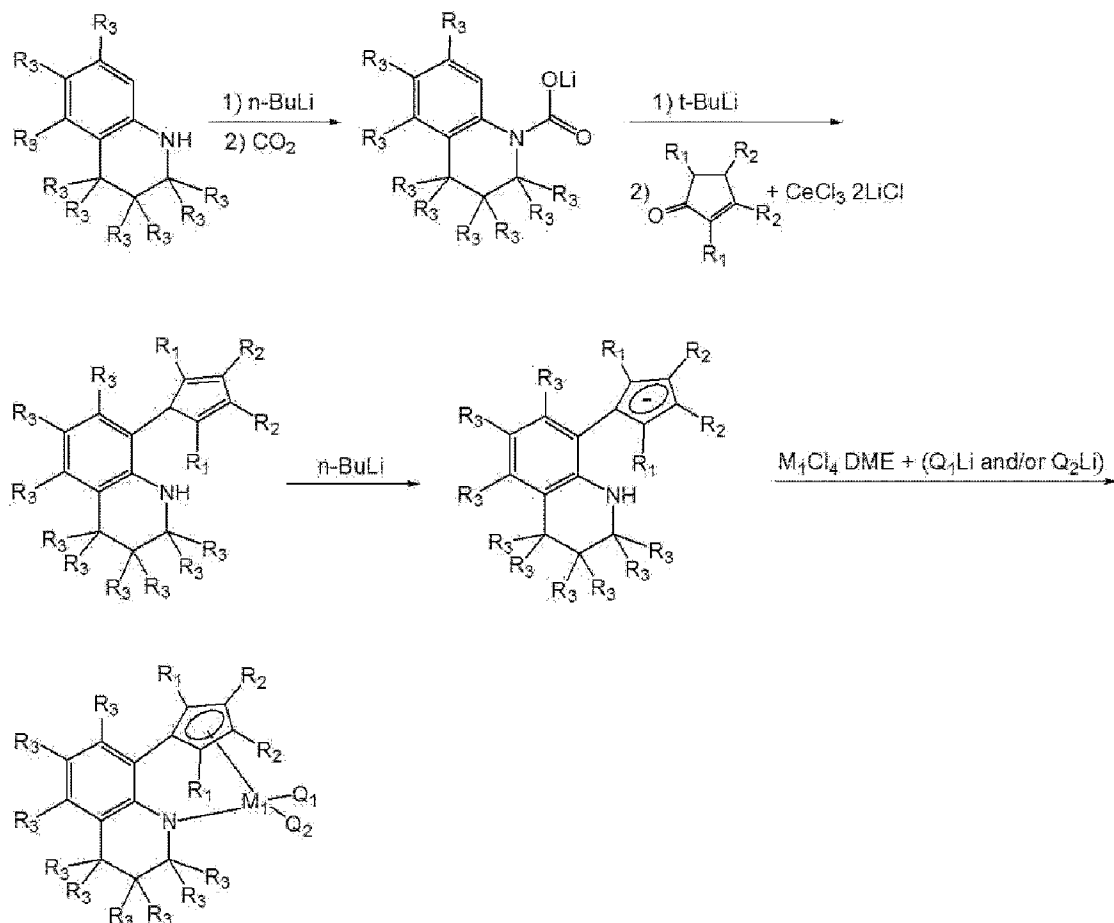
[126] 상기 화학식 1의 전이금속 화합물 및 상기 화학식 2의 전이금속 화합물은 촉매의 구조적인 특징상 저밀도의 폴리에틸렌뿐만 아니라 많은 양의 알파-올레핀이 도입 가능하기 때문에 밀도 0.850 g/cc 내지 0.865 g/cc, 수준의 저밀도 폴리올레핀 공중합체의 제조가 가능하다. 또한, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물 및 상기 화학식 2의 전이금속 화합물을 1:1 내지 1:5의 당량비, 구체적으로 1:1 내지 1:4의 당량비로 함께 사용할 경우, 고분자량 및 좁은 분자량 분포를 가지며, 저밀도를 가지는 올레핀계 중합체를 제조할 수 있다.

[127]

[128] 상기 화학식 1 및 2의 전이금속 화합물은 일례로서 아래와 같은 방법에 의해 제조될 수 있다.

[129] [반응식 1]

[130]

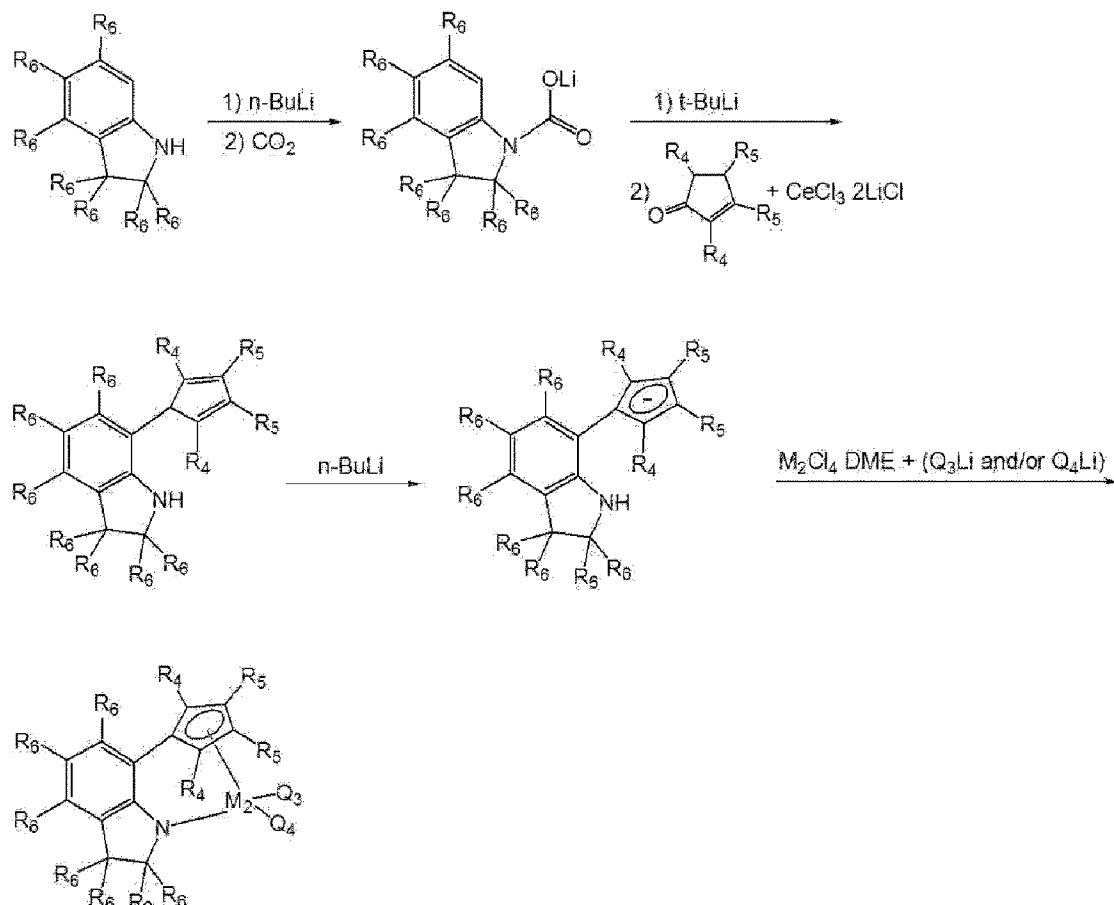


[131] 상기 반응식 1에서 R_1 내지 R_3 , M_1 , Q_1 , 및 Q_2 는 각각 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[132] 또한, 상기 화학식 2의 전이금속 화합물은 일례로서 아래와 같은 방법에 의해 제조될 수 있다.

[133] [반응식 2]

[134]



[135] 상기 반응식 2에서 R_4 내지 R_6 , M_2 , Q_3 , 및 Q_4 는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

[136] 상기 화학식 1 및 화학식 2은 특허공개 제2007-0003071호에 기재된 방법에 따라 제조될 수 있으며, 상기 특허문헌의 내용은 그 전부가 본 명세서에 포함된다.

[137] 상기 화학식 1의 전이금속 화합물 및 화학식 2의 전이금속 화합물은 이들이 혼합되어 단독으로 또는 상기 화학식 1의 전이금속 화합물 및 화학식 2의 전이금속 화합물 이외에 하기 화학식 3, 화학식 4, 및 화학식 5로 표시되는 조촉매 화합물 중 1종 이상을 추가로 포함하는 조성물 형태로, 중합 반응의 촉매로 사용될 수 있다.

[138] [화학식 3]

[139] $-\text{[Al}(\text{R}_7)\text{-O]}_a-$

[140] [화학식 4]

[141] $\text{A}(\text{R}_7)_3$

[142] [화학식 5]

[143] $[\text{L-H}]^+[\text{W}(\text{D})_4]^-$ 또는 $[\text{L}]^+[\text{W}(\text{D})_4]^-$

[144] 상기 화학식 3 내지 5에서,

[145] R_7 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,

[146] A는 알루미늄 또는 보론이고,

[147] 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,

[148] H는 수소원자이며,

[149] L은 중성 또는 양이온성 루이스 산이고,

[150] W는 13족 원소이며,

[151] a는 2 이상의 정수이다.

[152] 상기 화학식 3으로 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.

[153] 상기 화학식 4로 표시되는 화합물의 예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리아이소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리아이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등이 포함되며, 구체적으로 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄 중에서 선택될 수 있다.

[154] 상기 화학식 5로 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,
 디에틸암모늄테트라펜타텐트라페닐알루미늄,
 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄,
 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)보론,
 트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론,
 트리페닐카보늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론 또는
 트리페닐카보늄테트라펜타플루오로페닐보론 등을 들 수 있다.

[155] 상기 촉매 조성물은, 첫 번째 방법으로서 1) 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물 및 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물의 1차 혼합물에 상기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물을 접촉시켜 혼합물을 얻는 단계; 및 2) 상기 혼합물에 상기 화학식 5로 표시되는 화합물을 첨가하는 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.

[156] 또한, 상기 촉매 조성물은, 두 번째 방법으로서 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물 및 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물의 1차 혼합물에 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 접촉시키는 방법으로 제조될 수 있다.

[157] 상기 촉매 조성물의 제조방법 중에서 첫 번째 방법의 경우에, 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물 및 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물/상기 화학식 3 또는 화학식 4로 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 및 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물/상기 화학식 3 또는 화학식 4로 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 5의 화합물인 활성화제 간의 부반응으로 인하여 알킬화된 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지 못하는 문제가 있다. 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물 및 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물/상기 화학식 5로 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 및 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물/상기 화학식 5로 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.

- [158] 상기 촉매 조성물의 제조방법 중에서 두 번째 방법의 경우에, 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물 및 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물/화학식 3으로 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.
- [159] 상기 촉매 조성물의 제조시에 반응 용매로서 펜탄, 헥산, 헵탄 등과 같은 탄화수소계 용매, 또는 벤젠, 톨루엔 등과 같은 방향족계 용매가 사용될 수 있다.
- [160] 또한, 상기 촉매 조성물은 상기 전이금속 화합물과 조촉매 화합물을 담체에 담지된 형태로 포함할 수 있다.
- [161] 상기 담체는 메탈로센계 촉매에서 담체로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적으로 상기 담체는 실리카, 실리카-알루미나 또는 실리카-마그네시아 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [162] 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.
- [163] 보다 구체적으로, 상기 담체는 고온 건조 등의 방법을 통해 표면에 반응성이 큰 실록산기를 포함하는, 고온 건조된 실리카 또는 실리카-알루미나 등일 수 있다.
- [164] 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.
- [165] 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.

[166] 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.

[167] 상기 올레핀계 중합체의 중합은 약 25 내지 약 500°C의 온도 및 약 1 내지 약 100 kgf/cm²의 압력에서 반응시켜 수행할 수 있다.

[168] 구체적으로, 상기 폴리올레핀의 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 수행될 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.

[169]

[170] 본 발명의 올레핀계 중합체는 향상된 물성을 가지므로, 자동차용, 전선용, 완구용, 섬유용, 의료용 등의 재료과 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.

[171] 또한, 본 발명의 올레핀계 중합체는 성형체의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

[172] 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.

발명의 실시를 위한 형태

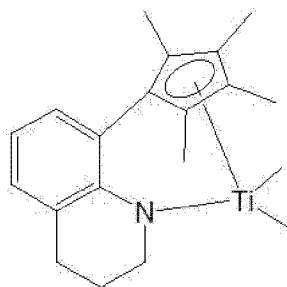
[173] 실시예

[174] 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.

[175]

[176] **제조예 1: 전이금속 화합물 1의 제조**

[177]



[178] (1)

8-(2,3,4,5-테트라메틸-1,3-시클로펜타디에닐)-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린(8-(2,3,4,5-Tetramethyl-1,3-cyclopentadienyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinoline)의 제조

[179] (i) 리튬 카바메이트의 제조

[180] 1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린(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-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 CO₂ 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 CO₂ 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.

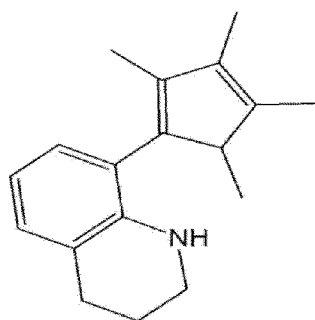
[181] ¹H NMR(C₆D₆, C₅D₅N) : δ 1.90 (t, J = 7.2 Hz, 6H, ether), 1.50 (br s, 2H, quin-CH₂), 2.34 (br s, 2H, quin-CH₂), 3.25 (q, J = 7.2 Hz, 4H, ether), 3.87 (br, s, 2H, quin-CH₂), 6.76 (br d, J = 5.6 Hz, 1H, quin-CH) ppm

[182] ¹³C NMR(C₆D₆) : δ 24.24, 28.54, 45.37, 65.95, 121.17, 125.34, 125.57, 142.04, 163.09(C=O) ppm

[183] (ii)

8-(2,3,4,5-테트라메틸-1,3-시클로펜타디에닐)-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린의 제조

[184]



[185] 상기 단계 (i)에서 제조된 리튬 카바메이트 화합물(8.47 g, 42.60 mmol)을 쉬랭크 플라스크에 넣었다. 이어서, 테트라히드로퓨란(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-BuLi(25.1 mL, 1.7 M, 42.60 mmol)을 넣었다. 이때 반응 혼합물의 색깔이 붉은색으로 변했다. -20°C를 계속 유지하면서 6시간 동안 교반하였다. 테트라히드로퓨란에 녹아있는 CeCl₃·2LiCl 용액(129 mL, 0.33 M, 42.60 mmol)과 테트라메틸씨클로펜티논(5.89

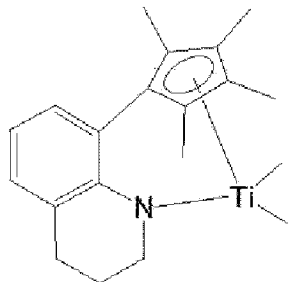
g, 42.60 mmol)을 주사기 안에서 섞어준 다음, 질소 분위기하에서 플라스크로 투입하였다. 플라스크의 온도를 상온으로 천천히 올리다가 1시간 후에 항온조를 제거하고 온도를 상온으로 유지하였다. 이어서, 상기 플라스크에 물(15 mL)을 첨가한 후, 에틸아세테이트를 넣고 여과해서 여액을 얻었다. 그 여액을 분별 깔때기에 옮긴 후에 염산(2 N, 80 mL)을 넣어서 12분간 흔들어주었다. 그리고, 포화 탄산수소나트륨 수용액(160 mL)를 넣어서 중화한 후에 유기층을 추출하였다. 이 유기층에 무수황산마그네슘을 넣어 수분을 제거하고 여과한 후, 그 여액을 취하고 용매를 제거하였다. 얻어진 여액을 헥산과 에틸아세테이트 (v/v, 10:1) 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피 방법으로 정제하여 노란색 오일을 얻었다. 수율은 40%였다.

[186] $^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 1.00 (br d, 3H, Cp-CH₃), 1.63 - 1.73 (m, 2H, quin-CH₂), 1.80 (s, 3H, Cp-CH₃), 1.81 (s, 3H, Cp-CH₃), 1.85 (s, 3H, Cp-CH₃), 2.64 (t, J = 6.0 Hz, 2H, quin-CH₂), 2.84 - 2.90 (br, 2H, quin-CH₂), 3.06 (br s, 1H, Cp-H), 3.76 (br s, 1H, N-H), 6.77 (t, J = 7.2 Hz, 1H, quin-CH), 6.92 (d, J = 2.4 Hz, 1H, quin-CH), 6.94 (d, J = 2.4 Hz, 1H, quin-CH) ppm

[187]

[188] (2) [(1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)테트라메틸사이클로펜타디에닐- η^5, κ -N]티타늄 디메틸([(1,2,3,4-Tetrahydroquinolin-8-yl)tetramethylcyclopentadienyl-eta5,kapa-N]titanium dimethyl)의 제조

[189]



[190] (i) [(1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)테트라메틸사이클로펜타디에닐- η^5, κ -N]디리튬 화합물의 제조

[191] 드라이 박스 안에서 상기 단계 (1)을 통하여 제조된 8-(2,3,4,5-테트라메틸-1,3-시클로펜타디에닐)-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린(8.0 g, 32.0 mmol)과 디에틸에테르 140 mL를 둥근 플라스크에 넣은 후, -30°C로 온도를 낮추고, n-BuLi (17.7 g, 2.5 M, 64.0 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 노란색 고체인 디리튬 화합물(9.83 g)을 얻었다. 수율은 95%였다.

[192] $^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6, \text{C}_5\text{D}_5\text{N})$: δ 2.38 (br s, 2H, quin-CH₂), 2.53 (br s, 12H, Cp-CH₃), 3.48 (br s, 2H, quin-CH₂), 4.19 (br s, 2H, quin-CH₂), 6.77 (t, J = 6.8 Hz, 2H, quin-CH), 7.28

(br s, 1H, quin-CH), 7.75 (brs, 1H, quin-CH) ppm

[193]

[194] (ii) (1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)테트라메틸사이클로펜타디에닐- η^5, κ -N]티타늄 디메틸의 제조

[195] 드라이 박스 안에서 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{DME}$ (4.41 g, 15.76 mmol)와 디에틸에테르(150 mL)를 둥근 플라스크에 넣고 -30°C 에서 교반하면서 MeLi (21.7 mL, 31.52 mmol, 1.4 M)을 천천히 넣었다. 15분 동안 교반한 후에 상기 단계 (i)에서 제조된 [(1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)테트라메틸사이클로펜타디에닐- η^5, κ -N]디리튬 화합물(5.30 g, 15.76 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 제거하면 진한 갈색의 화합물(3.70 g)이 얻어졌다. 수율은 71.3% 이었다.

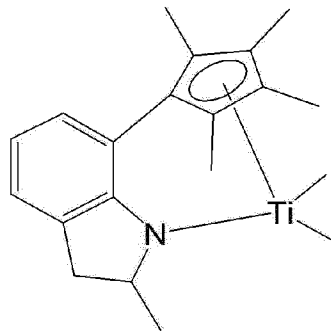
[196] $^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 0.59 (s, 6H, Ti- CH_3), 1.66 (s, 6H, Cp- CH_3), 1.69 (br t, $J = 6.4$ Hz, 2H, quin- CH_2), 2.05 (s, 6H, Cp- CH_3), 2.47 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H, quin- CH_2), 4.53 (m, 2H, quin- CH_2), 6.84 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, quin-CH), 6.93 (d, $J = 7.6$ Hz, quin-CH), 7.01 (d, $J = 6.8$ Hz, quin-CH) ppm

[197] $^{13}\text{C NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 12.12, 23.08, 27.30, 48.84, 51.01, 119.70, 119.96, 120.95, 126.99, 128.73, 131.67, 136.21 ppm

[198]

[199] 제조예 2 : 전이금속 화합물 2의 제조

[200]



[201] (1) 2-메틸-7-(2,3,4,5-테트라메틸-1,3-사이클로펜타디에닐)인돌린의 제조

[202] 상기 제조예 1의 (1)에서 1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린을 대신하여 2-메틸인돌린을 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 1의 (1)과 마찬가지로 방법을 통하여, 2-메틸-7-(2,3,4,5-테트라메틸-1,3-사이클로펜타디에닐)인돌린을 제조하였다. 수율은 19%였다.

[203] $^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 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- CH_2 , Cp-CH), δ 2.65(m, 1H, quinoline- CH_2), δ 1.89(s, 3H, Cp- CH_3), δ 1.84(s, 3H, Cp- CH_3), δ 1.82(s, 3H, Cp- CH_3), δ 1.13(d, $J=6\text{Hz}$, 3H, quinoline- CH_3), δ 0.93(3H, Cp- CH_3) ppm.

[204]

[205] (2) [(2-메틸인돌린-7-일)테트라메틸사이클로펜타디에닐-에타5,카파-N]티타늄 디메틸 ([(2-Methylindolin-7-yl)tetramethylcyclopentadienyl-eta5,kapa-N]titanium dimethyl)의 제조

[206] (i) 8-(2,3,4,5-테트라메틸-1,3-시클로펜타디에닐)-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린 대신에 2-메틸-7-(2,3,4,5-테트라메틸-1,3-시클로펜타디에닐)-인돌린 (2.25 g, 8.88 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1의 (2)(i)과 마찬가지로의 방법을 통하여 0.58 당량의 디에틸 에테르가 배워진 디리튬염 화합물(화합물 4g)을 얻었다(1.37 g, 50 %).

[207] ¹H NMR(Pyridine-d₈): δ 7.22(br s, 1H, CH), δ 7.18(d, J=6Hz, 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.

[208]

[209] (ii) 상기 (i)에서 제조한 디리튬염 화합물(화합물 4g)(1.37 g, 4.44 mmol)로 상기 제조예 1의 (2)(ii)와 마찬가지로의 방법을 통하여 티타늄 화합물을 제조하였다.

[210] ¹H NMR(C₆D₆): δ 7.01-6.96(m, 2H, CH), δ 6.82(t, J=7.4Hz, 1H, CH), δ

[211] 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.

[212]

[213] 실시예 1

[214] 1.5L 연속 공정 반응기에 헥산 용매(7 kg/h)와 1-옥텐(1.15 kg/h)을 채운 후, 반응기 상단의 온도를 150°C로 예열하였다. 트리이소부틸알루미늄 화합물(0.06 mmol/min), 상기 제조예 1에서 얻은 전이금속 화합물 1 및 상기 제조예 2에서 얻은 전이금속 화합물 2를 1:5의 몰비로 혼합한 전이금속 화합물의 혼합물(0.53 μmol/min), 및 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트 조촉매(1.59 μmol/min)를 동시에 반응기로 투입하였다. 이어서, 상기 반응기 속으로 에틸렌(0.87 kg/h)을 투입하여 89 bar의 압력으로 연속 공정에서 150°C로 30분 이상 유지시켜 공중합 반응을 진행하여 공중합체를 얻었다. 이후 진공 오븐에서 12시간 이상 건조한 후 물성을 측정하였다.

[215]

[216] 실시예 2 내지 5

[217] 반응물의 투입량 및 중합 온도를 하기 표 1에 나타난 바와 같이 조절한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로 공중합 반응을 진행하여 공중합체를 얻었다.

[218]

[219] 비교예 1

[220] Dow사의 EG8150을 구매하여 사용하였다.

[221]

[222] **비교예 2**

[223] 촉매로서 전이금속 화합물 2만을 이용하여 반응물의 투입량 및 중합 온도를 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 공중합 반응을 진행하여 공중합체를 얻었다.

[224]

[225] **비교예 3 및 4**

[226] 실시예 1과 동일하게 2개의 전이금속 촉매를 이용하여 공중합 반응을 진행하였으며 두 전이금속의 비, 촉매와 조촉매의 비, 그리고 반응 온도 및 공단량체의 양을 하기 표 1과 같이 각각 변경하여 공중합 반응을 진행하여 공중합체를 얻었다.

[227]

[228] [표1]

	촉매 비율(전이 금속 화합물 1:2)	촉매(μ mol/min)	조촉매(μ mol/min)	TiBAI(mol/min)	에틸렌(kg/h)	헥산(kg/h)	1-옥텐(kg/h)	반응 온도($^{\circ}$ C)
실시예 1	1:5	0.53	1.59	0.06	0.87	7.0	1.15	150
실시예 2	1:5	0.53	1.59	0.06	0.87	7.0	1.23	146
실시예 3	1:5	0.70	2.10	0.06	0.87	7.0	1.20	150
실시예 4	1:5	0.43	1.50	0.06	0.87	7.0	1.23	146
실시예 5	1:5	0.73	1.59	0.06	0.87	7.0	1.05	150
비교예 2	0:1	0.7	2.1	0.09	0.87	7.0	1.25	149
비교예 3	1.4:1	0.3	0.9	0.05	0.87	7.0	1.05	148
비교예 4	1:3	0.42	1.26	0.05	0.87	7.0	1.10	149

[229] **실험예**

[230] 상기 실시예 1 내지 5, 및 비교예 1 내지 4의 공중합체에 대하여 하기 방법에 따라 물성을 평가하여 하기 표 2에 나타내었다.

[231]

[232] 1) 가용 분획(Soluble Fraction), Te (용리 온도), T(90), T(50)

[233] 측정장비는 PolymerChar사의 CFC를 사용하였다. 먼저 o-디클로로벤젠을 용매로 하여 공중합체의 용액을 CFC 분석기 내 오븐에서 130 $^{\circ}$ C에서 60분간 완전히 용해한 후 135 $^{\circ}$ C로 조정된 TREF 컬럼에 부은 후, 95 $^{\circ}$ C로 냉각하여 여기서 45 분 동안 안정화시켰다. 이어서, TREF 컬럼의 온도를 0.5 $^{\circ}$ C/분의 속도로

-20°C까지 저하시킨 후, -20°C에서 10 분 동안 유지시켰다. 그 후, 용리량(질량 %)을 적외선 분광광도계를 이용하여 측정하였다. 이어서, 사전에 설정된 온도까지 TREF 컬럼의 온도 상승률 20°C/mi의 속도로 상승시키고 사전 설정된 시간(즉, 약 27 분) 동안 도달한 온도에서 상기 온도를 유지시키는 작업을 TREF의 온도가 130°C에 이를 때까지 반복하고, 각각의 온도 범위 동안 용리된 분획의 양(질량 %)을 측정하였다.

[234] 초저결정성 영역의 함량은 -20°C 이하에서 용출되는 분획의 함량을 의미하며, 용리 온도(Te)는 피크의 최고점의 온도를 측정하였다.

[235] 2) 중합체의 밀도(Density)

[236] ASTM D-792로 측정하였다.

[237] 3) 고분자의 용융지수(Melt Index, MI)

[238] ASTM D-1238[조건 E, MI₁₀(190°C, 10kg 하중), MI_{2.16}(190°C, 2.16kg 하중)]에 따라 측정하였다.

[239] 4) 중량 평균 분자량(Mw) 및 분자량 분포(MWD)

[240] 겔 투과 크로마토 그래피(GPC: gel permeation chromatography)를 이용하여 수 평균 분자량(Mn) 및 중량 평균 분자량(Mw)을 각각 측정하고, 또한, 중량 평균 분자량을 수 평균 분자량으로 나누어 분자량 분포를 계산하였다.

[241] - 컬럼: PL Olexis

[242] - 용매: TCB(Trichlorobenzene)

[243] - 유속: 1.0 ml/min

[244] - 시료농도: 1.0 mg/ml

[245] - 주입량: 200 μ l

[246] - 컬럼온도: 160°C

[247] - Detector: Agilent High Temperature RI detector

[248] - Standard: Polystyrene (3차 함수로 보정)

[249] 5) 고분자의 녹는점(Tm)

[250] PerKinElmer사에서 제조한 시차 주사 열량계(DSC: Differential Scanning Calorimeter 6000)를 이용하여 얻었다. 즉, 온도를 200°C까지 증가시킨 후, 1 분 동안 그 온도에서 유지하고 그 다음 -100°C까지 내리고, 다시 온도를 증가시켜 DSC 곡선의 꼭대기를 녹는점으로 하였다. 이 때, 온도의 상승과 내림의 속도는 10°C/min 이고, 녹는점은 두 번째 온도가 상승하는 동안 얻어진다.

[251] 6) 코모노머 함량 측정

[252] 시료 50 mg을 취해 바이알에 넣고 TCE-d₂ 용매 1 mL를 넣어 히팅 건(heat gun)으로 시료를 완전히 녹여 NMR 튜브에 옮겨 담았다. ¹H NMR을 Number of Scan (ns)= 2048 (3h 30min), 측정 온도 393 K에서 측정한 후 먼저 시편에 존재할 수 있는 잔류 1-옥텐 또는 1-부텐을 제거하기 위해 NMR 분석 전에 중합체를 재침전하여 준비하였다. 상세하게는, 중합체 1 g을 70°C의 클로로포름에 완전히 용해시키고, 결과로 수득한 중합체 용액을 300ml의 메탄올에 교반하며 천천히

부어 중합체를 재침전시킨 후 재침전된 중합체를 상온에서 진공 건조하였다. 상기 과정을 한번 더 반복하여 잔류 1-옥텐이 제거된 중합체를 수득하였다.

- [253] 상기에서 수득한 중합체의 시편 50 mg을 1 ml의 TCE-d₂ 용매에 용해시켰다. Bruker AVANCEIII 500MHz NMR 장비를 사용하여 상온에서 3초의 습득시간, 30°의 펄스 각도로 2048회 측정하였다. 코모노머 함량(%[1-C8])은 0.5~1.5 ppm 영역의 에틸렌, 1-부텐, 1-옥텐 피크의 적분값을 이용하여 계산하였다. 이중 결합 개수는 4.5~6.0 ppm 영역의 이중결합의 적분 값을 기준으로 계산하였다. *Macromolecules* 2014, 47, 3782-3790을 참고하였다.

- [254] [표2]

	밀도(g/m L)	MI _{2.16} (dg/m in)	Mw(g/m ol)	MWD	GPC피크 개수	Tm(°C)	%[1-C8]
실시예 1	0.871	0.44	135098	2.35	1	56.6	34.1
실시예 2	0.870	0.28	140790	2.33	1	56.1	35.3
실시예 3	0.866	1.23	112341	2.29	1	51.0	39.0
실시예 4	0.868	0.12	156116	2.33	1	53.6	37.0
실시예 5	0.874	3.6	90391	2.32	1	61.4	31.6
비교예 1	0.869	0.47	138442	2.18	1	60.1	35.7
비교예 2	0.868	0.54	128563	2.33	1	50.3	36.0
비교예 3	0.870	0.50	126936	2.31	1	54.5	32.1
비교예 4	0.870	0.52	128420	2.30	1	54.7	32.1

[255] [표3]

	CFC피크 개수	결정구조	T _e (°C)	SF(%)	T(90)(°C)	T(50)(°C)	T(90)-T(50)
실시예 1	2	다중결정	28.5	0.7	34.5	27.0	7.5
실시예 2	2	다중결정	27.1	1.3	33.5	26.0	7.5
실시예 3	2	다중결정	22.2	3.1	28.0	21.5	6.5
실시예 4	2	다중결정	25.1	1.9	32.0	25.0	7.0
실시예 5	2	다중결정	32.1	0.3	36.5	30.5	6.0
비교예 1	1	단일결정	29.3	1.0	34.5	25.0	9.5
비교예 2	1	단일결정	19.9	0.3	28.5	19.5	9.0
비교예 3	2	다중결정	14.4	0.7	38.0	21.0	17
비교예 4	2	다중결정	27.4	1.1	34.5	25.0	9.5

[256] 한편, 실시예 1과 비교예 1의 CFC 용출 곡선을 도 1에 나타내었으며, 실시예 1 내지 5, 및 비교예 1 내지 4의 중합체의 밀도와 T_e(용출온도)의 상관 관계를 나타낸 그래프를 도 2에 나타내었다. 도 1를 참조하면, 실시예 1은 CFC 용출 곡선에서 2개의 피크를 갖는 것을 확인할 수 있으며, 비교예 1 대비 피크의 폭이 좁은 것을 알 수 있다. 피크의 폭이 좁기 때문에 상기 표 2에서 확인할 수 있듯이 실시예는 비교예와 달리 T(90)-T(50)이 8 미만임을 확인할 수 있다. 또한, 표 2와 도 2를 참조하면 실시예 1 내지 5는 밀도와 T_e(용출온도)가 선형의 상관 관계를 갖고 있으며, 그 관계가 수학식 1을 만족하는 것을 알 수 있다. 반면, 비교예 1 내지 3은 수학식 1을 만족하지 못하며, 비교예 4는 수학식 1을 만족하지만 T(90)-T(50)이 8 이상이다.

[257] 한편, 실시예 1과 비교예 1의 GPC로 측정된 분자량 분포 곡선을 도 3에 나타내었으며 실시예 1과 비교예 1 모두 1개의 단일 피크를 가짐을 확인할 수 있다. 도 1과 도 2를 참조하면 비교예는 단일 분자량 분포와 결정성 분포를 갖는 반면 실시예는 단일 분자량 분포와 다중 결정성 분포를 갖는 것을 확인할 수

있다.

[258]

[259] 실험예 2

[260] 상기 실시예 1, 및 비교예 1 내지 4의 올레핀계 중합체에 대하여 사출기를 이용하여 200°C의 온도에서 사출성형으로 시편을 제조하였고, 항온 항습실에서 1일간 방치한 후 하기 방법에 따라 인장강도, 굴곡강도, 굴곡 탄성률을 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.

[261] 1) 올레핀계 중합체의 인장강도 및 인열강도

[262] INSTRON 3365 장치를 이용하여 ASTM D638에 따라 측정하였다.

[263] 2) 올레핀계 중합체의 굴곡 탄성률

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

[265] 3) 올레핀계 중합체의 경도 (shore A)

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

[267] [표4]

	밀도(g/mL)	MI _{2.16} (d g/min)	Tm(°C)	MWD	인장강 도(MPa)	인열강 도(kN/m)	굴곡탄성 률(MPa)	경도(쇼어 A)
실시예 1	0.871	0.44	56.6	2.35	11.73	270.67	14.6	70.4
비교예 1	0.869	0.47	60.1	2.24	11.45	24.85	12.0	67.74
비교예 2	0.868	0.54	50.3	2.33	9.00	23.45	12.2	66.76
비교예 3	0.870	0.50	54.5	2.31	9.98	24.06	12.44	69.61
비교예 4	0.870	0.52	54.7	2.30	10.46	23.81	13.752	68.83

[268] 표 4를 참조하면, 실시예 1은 유사한 밀도와 MI를 갖는 비교예 1 내지 4 대비 인장 강도, 인열 강도, 굴곡 탄성률, 경도 모두 개선됨을 확인할 수 있다.

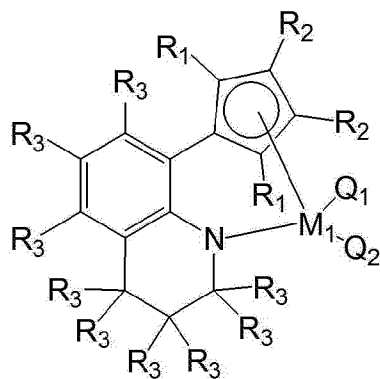
[269]

[270]

청구범위

- [청구항 1] (1) 교차 분획 크로마토그래피(CFC, Cross-fractionation Chromatography) 측정 시 -20°C 내지 120°C 온도 범위에서 -20 °C에서의 가용 분획(SF, Soluble Fraction)을 제외한 2개의 피크를 갖고, $T(90)-T(50)<8.0^{\circ}\text{C}$ ($T(90)$ 은 올레핀계 중합체의 90중량%가 용출되는 온도이고, $T(50)$ 은 올레핀계 중합체의 50중량%가 용출되는 온도이다);
- (2) 교차 분획 크로마토그래피(CFC, Cross-fractionation Chromatography) 상에서 -20°C에서의 가용 분획(SF, Soluble Fraction)이 10 중량% 이하;
- (3) $15^{\circ}\text{C} < \text{Te}(\text{용리온도}) < 50^{\circ}\text{C}$; 및
- (4) $\text{Te}(\text{용리온도})$ 는 중합체의 밀도와 선형의 상관관계를 가지며, 하기의 수학적 식 1을 만족하고,
- 다중 결정성인 올레핀계 중합체.
- [수학적 식 1]
- $$\text{Te} = 1,220 \times \text{밀도} - A$$
- $$(1,031 \leq A \leq 1,039)$$
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
- 상기 올레핀계 중합체는 추가로 (5) 밀도(d)가 0.860 내지 0.890 g/cc를 만족하는, 올레핀계 중합체.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
- 상기 올레핀계 중합체는 추가로 (5) 밀도가 0.865 내지 0.880 g/cc를 만족하는, 올레핀계 중합체.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
- 상기 올레핀계 중합체는 추가로 (6) 용융지수(Melt Index, MI, 190°C, 2.16 kg 하중 조건)가 0.1 dg/분 내지 10.0 dg/분을 만족하는, 올레핀계 중합체.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
- 상기 올레핀계 중합체는 추가로 (7) 중량평균 분자량(M_w)이 70,000 내지 500,000을 만족하는, 올레핀계 중합체.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
- 상기 올레핀계 중합체는 추가로 (8) 분자량 분포(MWD, molecular weight density) 1.0 내지 3.0을 만족하는, 올레핀계 중합체.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
- 상기 올레핀계 중합체는 (9) 시차주사열량계(DSC)로 측정하여 얻어지는 DSC 곡선에서 얻어지는 용융 온도(T_m)가 100°C 이하인, 올레핀계 중합체.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
- 상기 올레핀계 중합체는 에틸렌과, 탄소수 3 내지 12의 알파-올레핀 공단량체와의 공중합체인, 올레핀계 중합체.

- [청구항 9] 제 8 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 10] 제 1 항에 있어서,
 상기 올레핀계 중합체는 에틸렌과, 1-옥텐의 공중합체인, 올레핀계 중합체.
- [청구항 11] 제 1 항에 있어서,
 상기 올레핀계 중합체는 GPC 측정시 1개의 피크를 갖는 단일 분자량 분포를 나타내는, 올레핀계 중합체.
- [청구항 12] 제 1 항에 있어서,
 상기 올레핀계 중합체는 하기 화학식 1의 전이금속 화합물 및 하기 화학식 2의 전이금속 화합물을 1:5 내지 1:7의 당량비로 포함하는 올레핀 중합용 촉매 조성물의 존재 하에서, 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

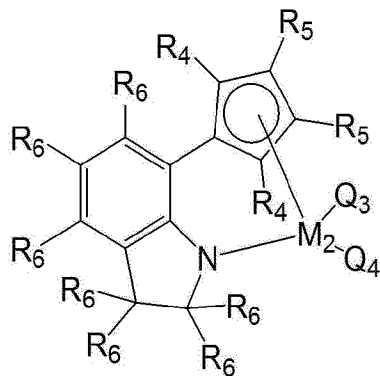
중에서 2개 이상은 서로 연결되어 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

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;

M_1 은 4족 전이금속이고;

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

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R_4 는 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 알킬리덴 라디칼에 의해 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

R_5 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;

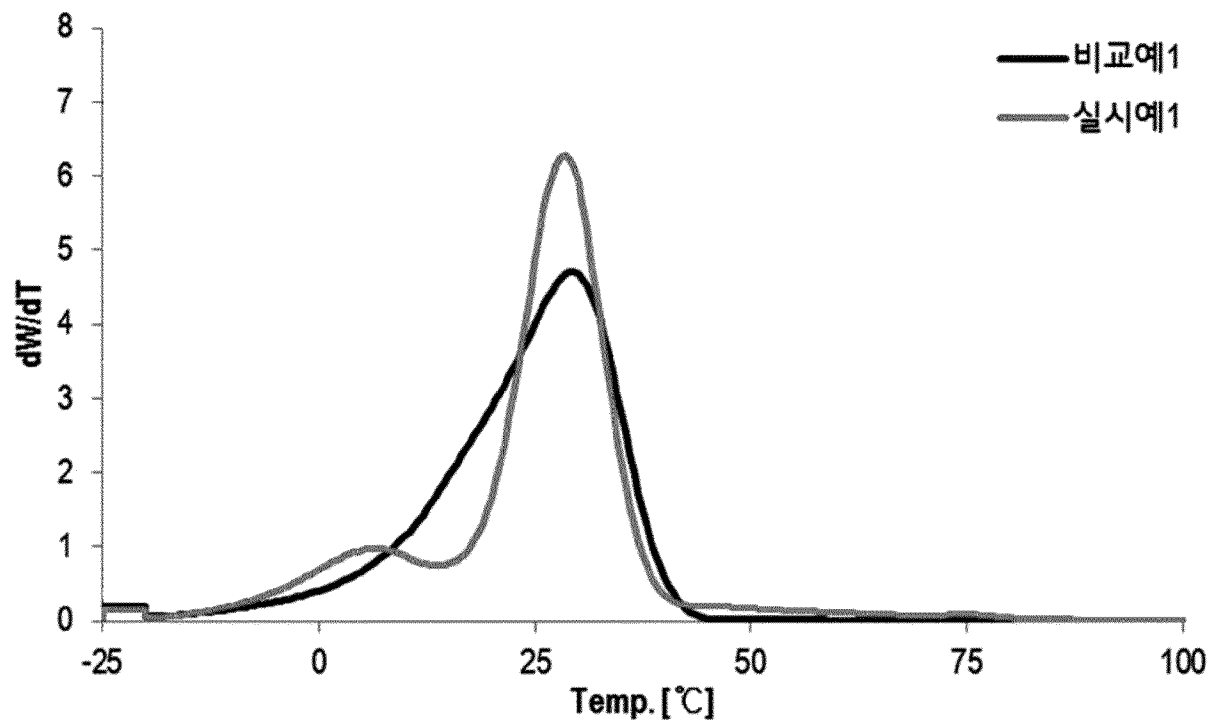
R_6 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 또는 아릴 라디칼로 치환 또는 비치환된, 질소를 포함하는 지방족 또는 방향족 고리이고, 상기 치환기가 복수개일 경우에는 상기 치환기 중에서 2개 이상의 치환기가 서로 연결되어 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

M_2 는 4족 전이금속이고;

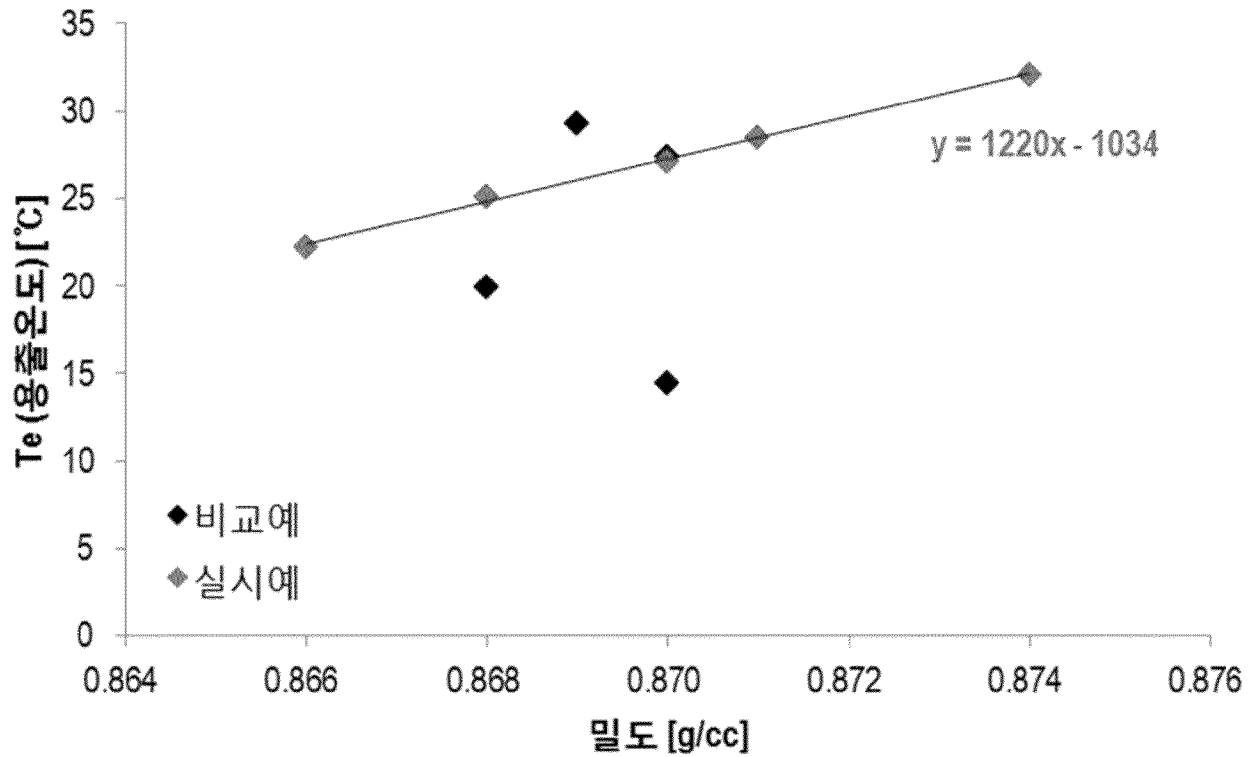
Q_3 및 Q_4 는 각각 독립적으로 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 알케닐; 아릴; 알킬아릴; 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬 아미도; 아릴 아미도; 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬리텐 라디칼이다.

- [청구항 13] 제 12 항에 있어서,
상기 올레핀계 중합체는 상기 올레핀 중합용 촉매 조성물의 존재 하에 연속 교반식 반응기(Continuous Stirred Tank Reactor)를 이용한 연속 용액 중합 반응에 의해 제조된, 올레핀계 중합체.

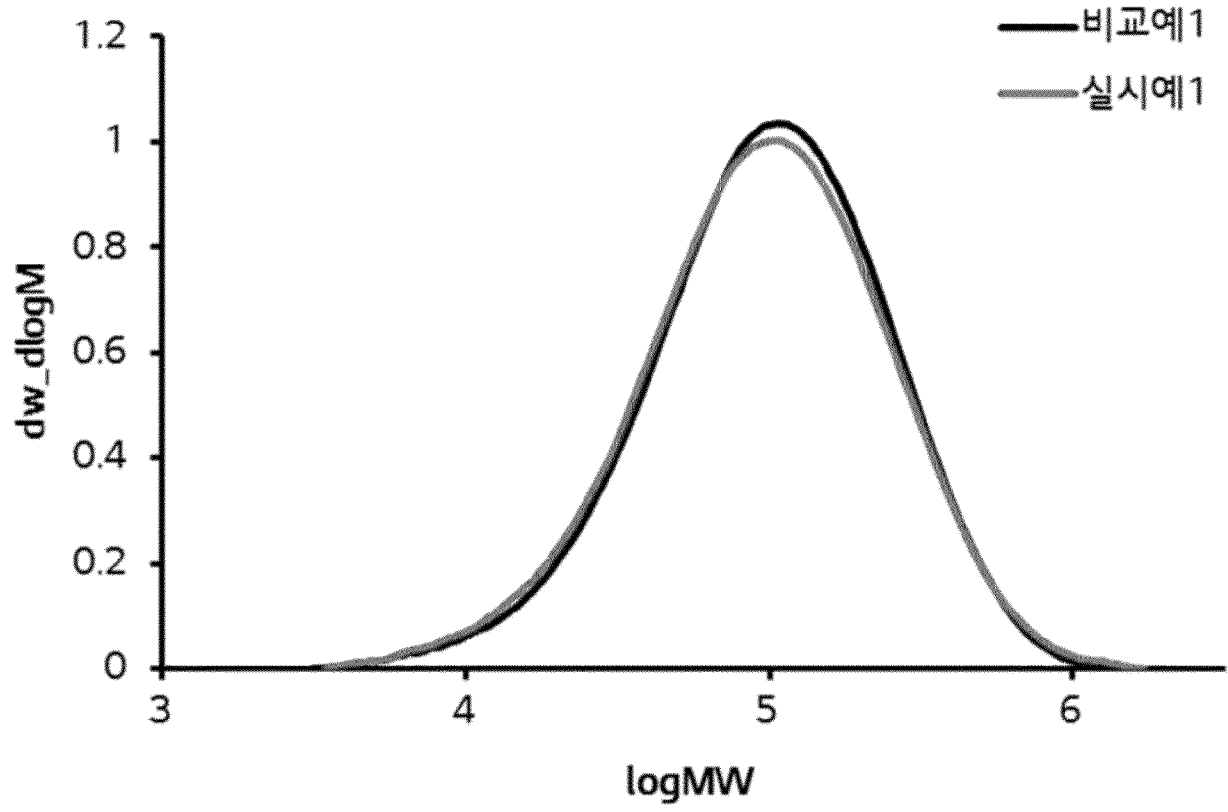
[도1]



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/002479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 210/16(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i, C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 4/659(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F 210/16; C08F 210/18; C08F 255/06; C08F 4/6592; C08L 23/16; C08F 2/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus) & Keywords: polyolefin, catalyst, ethylene, 1-octene, hydroquinoline, cyclopenta dienyl, methylindolin, titanium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2015-0121595 A (LG CHEM, LTD.) 29 October 2015 See claims 1-10; paragraphs [0106]-[0112].	1-13
X	KR 10-1652920 B1 (LG CHEM, LTD.) 31 August 2016 See claims 1-10; paragraphs [0105]-[0111].	1-13
X	KR 10-2015-0011211 A (LG CHEM, LTD.) 30 January 2015 See claims 1-6; paragraphs [0054]-[0063], [0111]-[0118].	1-13
PX	WO 2019-132475 A1 (LG CHEM, LTD.) 04 July 2019 See claims 1-14; paragraphs [176]-[235].	1-13
PX	WO 2019-125050 A1 (LG CHEM, LTD.) 27 June 2019 See claims 1-13; paragraphs [213]-[262].	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 MAY 2020 (26.05.2020)

Date of mailing of the international search report

26 MAY 2020 (26.05.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/002479

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0121595 A	29/10/2015	KR 10-1655392 B1	07/09/2016
KR 10-1652920 B1	31/08/2016	KR 10-2015-0123592 A	04/11/2015
KR 10-2015-0011211 A	30/01/2015	CN 104250332 A	31/12/2014
		EP 2883891 A4	01/06/2016
		IN 2232DEN2015 A	21/08/2015
		JP 2015-524872 A	27/08/2015
		KR 10-2015-0002263 A	07/01/2015
		KR 10-2015-0121594 A	29/10/2015
		US 2015-0274874 A1	01/10/2015
		WO 2014-208823 A1	31/12/2014
		WO 2014-209082 A1	31/12/2014
		WO 2014-209084 A1	31/12/2014
		WO 2014-209085 A1	31/12/2014
		WO 2015-012435 A1	29/01/2015
WO 2019-132475 A1	04/07/2019	KR 10-2019-0078529 A	04/07/2019
		KR 10-2065164 B1	13/01/2020
WO 2019-125050 A1	27/06/2019	KR 10-2019-0076899 A	02/07/2019
		KR 10-2058069 B1	20/12/2019

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 210/16(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i, C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 4/659(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 210/16; C08F 210/18; C08F 255/06; C08F 4/6592; C08L 23/16; C08F 2/38

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 폴리올레핀(polyolefin), 촉매(catalyst), 에틸렌(ethylene), 1-옥텐(1-octene), 하이드로퀴놀린(tetrahydroquinolin), 시클로펜타디에닐(cyclopenta dienyl), 메틸인돌린(methylindolin), 티타늄(titanium)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2015-0121595 A (주식회사 엘지화학) 2015.10.29 청구항 1-10; 단락 [0106]-[0112]	1-13
X	KR 10-1652920 B1 (주식회사 엘지화학) 2016.08.31 청구항 1-10; 단락 [0105]-[0111]	1-13
X	KR 10-2015-0011211 A (주식회사 엘지화학) 2015.01.30 청구항 1-6; 단락 [0054]-[0063], [0111]-[0118]	1-13
PX	WO 2019-132475 A1 (LG CHEM, LTD.) 2019.07.04 청구항 1-14; 단락 [176]-[235]	1-13
PX	WO 2019-125050 A1 (LG CHEM, LTD.) 2019.06.27 청구항 1-13; 단락 [213]-[262]	1-13

☐ 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 이후 “X”에 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

2020년 05월 26일 (26.05.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 05월 26일 (26.05.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0121595 A	2015/10/29	KR 10-1655392 B1	2016/09/07
KR 10-1652920 B1	2016/08/31	KR 10-2015-0123592 A	2015/11/04
KR 10-2015-0011211 A	2015/01/30	CN 104250332 A	2014/12/31
		EP 2883891 A4	2016/06/01
		IN 2232DEN2015 A	2015/08/21
		JP 2015-524872 A	2015/08/27
		KR 10-2015-0002263 A	2015/01/07
		KR 10-2015-0121594 A	2015/10/29
		US 2015-0274874 A1	2015/10/01
		WO 2014-208823 A1	2014/12/31
		WO 2014-209082 A1	2014/12/31
		WO 2014-209084 A1	2014/12/31
		WO 2014-209085 A1	2014/12/31
		WO 2015-012435 A1	2015/01/29
WO 2019-132475 A1	2019/07/04	KR 10-2019-0078529 A	2019/07/04
		KR 10-2065164 B1	2020/01/13
WO 2019-125050 A1	2019/06/27	KR 10-2019-0076899 A	2019/07/02
		KR 10-2058069 B1	2019/12/20