

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2021년 2월 4일 (04.02.2021)



(10) 국제공개번호  
WO 2021/020778 A1

- (51) 국제특허분류: C08F 17/00 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)  
C08F 210/16 (2006.01) C08F 4/646 (2006.01)  
C08F 210/02 (2006.01) C08F 4/659 (2006.01)  
C08F 210/14 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/009414
- (22) 국제출원일: 2020년 7월 17일 (17.07.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2019-0092126 2019년 7월 30일 (30.07.2019) KR
- (71) 출원인: 한화솔루션 주식회사 (HANWHA SOLUTIONS CORPORATION) [KR/KR]; 04541 서울시 중구 청계천로 86, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 박성연 (PARK, Seongyeon): 34128 대전시 유성구 가정로 76, 한화솔루션 중앙연구소, Daejeon (KR). 박관화 (PIAO, Lanhua): 34128 대전시 유성구 가정로 76, 한화솔루션 중앙연구소, Daejeon (KR). 이원종 (LEE, Won Jong): 34128 대전시 유성구 가정로 76, 한화솔루션 중앙연구소, Daejeon (KR). 이현승 (LEE, Hyunseung): 34128 대전시 유성구 가정로 76, 한화솔루션 중앙연구소, Daejeon (KR). 정욱 (JEONG, Wook): 34128 대전시 유성구 가정로 76, 한화솔루션 중앙연구소, Daejeon (KR). 정태호 (JEONG, Taeho): 34128 대전시 유성구 가정로 76, 한화솔루션 중앙연구소, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 위정호 (WI, Jeong Ho): 13438 경기도 성남시 중원구 양현로 411, 시티오피스타워 905호., Gyeonggi-do (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 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).



WO 2021/020778 A1

(54) Title: TRANSITION METAL COMPOUND FOR OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST, OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST INCLUDING SAME, AND POLYOLEFIN POLYMERIZED USING SAME

(54) 발명의 명칭: 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물, 이를 포함하는 올레핀 중합 촉매 및 이를 이용하여 중합된 폴리올레핀

(57) Abstract: The present invention relates to: a transition metal compound for an olefin polymerization catalyst; and an olefin polymerization catalyst including same. Specifically, the present invention relates to: a transition metal compound for an olefin polymerization catalyst in which an allyltrimethylsilane substituent is incorporated in a cyclopentadienyl fluorenyl skeleton of a carbon bridge; and an olefin polymerization catalyst including same.

(57) 요약서: 본 발명은 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물 및 이를 포함하는 올레핀 중합용 촉매에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 탄소 브리지의 사이클로펜타디에닐 플루오레닐 골격에 알릴트리메틸실란 치환체가 도입된 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물 및 이를 포함하는 올레핀 중합용 촉매에 관한 것이다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물, 이를 포함하는 올레핀 중합 촉매 및 이를 이용하여 중합된 폴리올레핀

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물, 이를 포함하는 올레핀 중합용 촉매 및 이를 이용하여 중합된 폴리올레핀에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 탄소 브리지의 사이클로펜타디에닐 플루오레닐(carbon bridged cyclopentadienyl fluorenyl) 골격에 알릴트리메틸실란 치환체가 도입된 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물, 이를 포함하는 올레핀 중합용 촉매 및 이를 이용하여 중합된 폴리올레핀에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 올레핀을 중합하는 데 이용되는 촉매의 하나인 메탈로센 촉매는 전이금속 또는 전이금속 할로젠 화합물에 사이클로펜타디에닐(cyclopentadienyl), 인데닐(indenyl), 사이클로헵타디에닐(cycloheptadienyl) 등의 리간드가 배위 결합된 화합물로서 샌드위치 구조를 기본적인 형태로 갖는다.
- [3] 올레핀을 중합하는 데 사용되는 다른 촉매인 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매가 활성점인 금속 성분이 불활성인 고체 표면에 분산되어 활성점의 성질이 균일하지 않은데 반해, 메탈로센 촉매는 일정한 구조를 갖는 하나의 화합물이기 때문에 모든 활성점이 동일한 중합 특성을 갖는 단일 활성점 촉매(single-site catalyst)로 알려져 있다. 이러한 메탈로센 촉매로 중합된 고분자는 분자량 분포가 좁고 공단량체의 분포가 균일하며, 지글러-나타 촉매에 비해 공중합 활성도가 높다.
- [4] 그러나, 활성이 높고, 공중합성이 더욱 향상되며, 고분자량 수지를 제조할 수 있는 올레핀 중합용 메탈로센 촉매가 여전히 요구되고 있다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

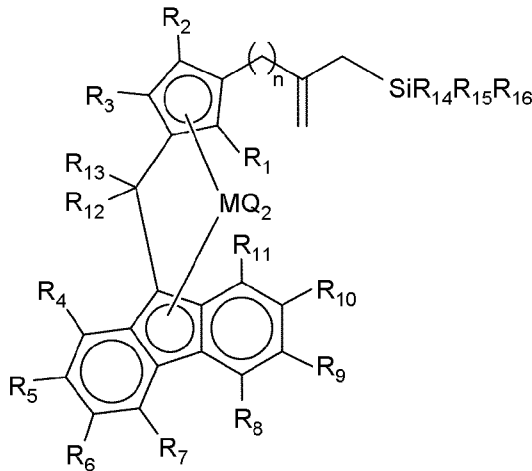
- [5] 본 발명의 목적은 활성이 높고, 우수한 물성을 가지는 수지를 제조할 수 있으며, 신규한 구조를 갖는 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물, 이를 포함하는 올레핀 중합용 메탈로센 촉매 및 이를 이용하여 중합된 폴리올레핀을 제공하는 것이다.

##### 과제 해결 수단

- [6] 이러한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 구체예에 따라서, 아래 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물이 제공된다.

[7] [화학식 1]

[8]

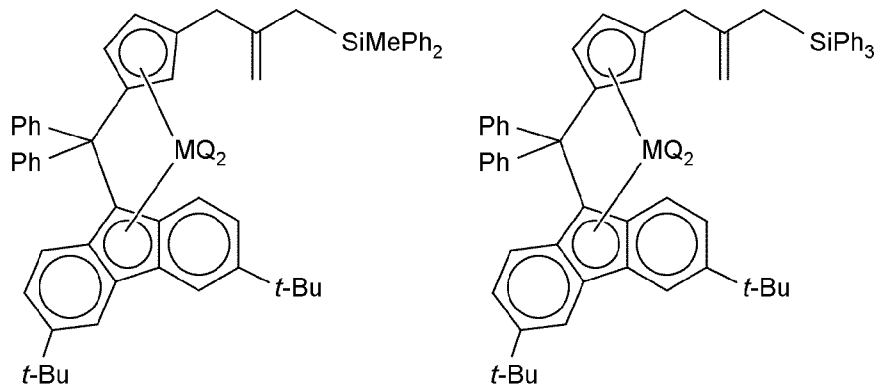


- [9] 위 화학식 1에서, n은 1~20의 정수이고,
- [10] M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 hafnium(Hf)이며,
- [11] Q는 각각 독립적으로 할로젠, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>2-20</sub> 알케닐, C<sub>2-20</sub> 알키닐, C<sub>6-20</sub> 아릴, C<sub>1-20</sub> 알킬 C<sub>6-20</sub> 아릴, C<sub>6-20</sub> 아릴 C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>1-20</sub> 알킬아미도, C<sub>6-20</sub> 아릴아미도 또는 C<sub>1-20</sub> 알킬리덴이고,
- [12] R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>와 R<sub>4</sub> 내지 R<sub>11</sub>은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>2-20</sub> 알케닐, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬 C<sub>6-20</sub> 아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴 C<sub>1-20</sub> 알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>3-20</sub> 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 실릴이 되, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>와 R<sub>4</sub> 내지 R<sub>11</sub>은 각각 독립적으로 인접한 기가 연결되어 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화 C<sub>4-20</sub> 고리를 형성할 수 있고,
- [13] R<sub>12</sub>와 R<sub>13</sub>은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>2-20</sub> 알케닐, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬 C<sub>6-20</sub> 아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴 C<sub>1-20</sub> 알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>3-20</sub> 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 실릴이 되, R<sub>12</sub>와 R<sub>13</sub>은 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화 C<sub>2-20</sub> 고리를 형성할 수 있고,
- [14] R<sub>14</sub> 내지 R<sub>16</sub>은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>2-20</sub> 알케닐, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬 C<sub>6-20</sub> 아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴 C<sub>1-20</sub> 알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>3-20</sub> 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 실릴이다.
- [15] 구체적으로, 위 화학식 1에서, n은 1 또는 2이고, M은 지르코늄 또는



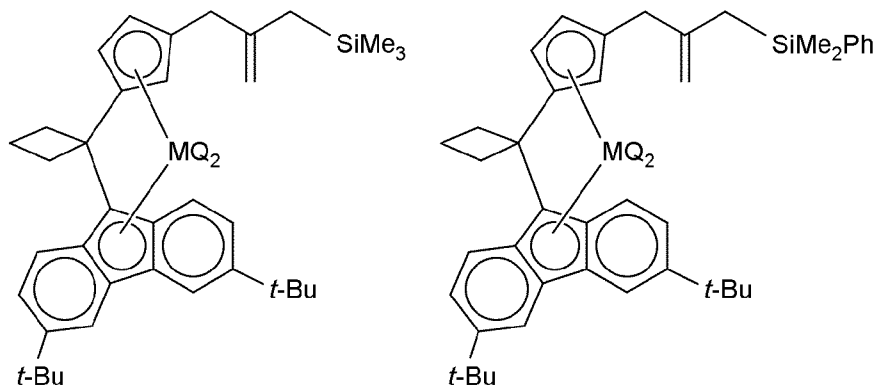
[23] [화학식 1-7] [화학식 1-8]

[24]



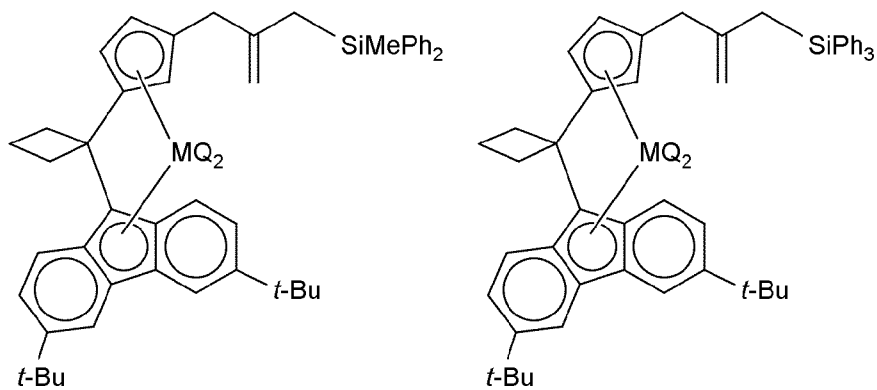
[25] [화학식 1-9] [화학식 1-10]

[26]



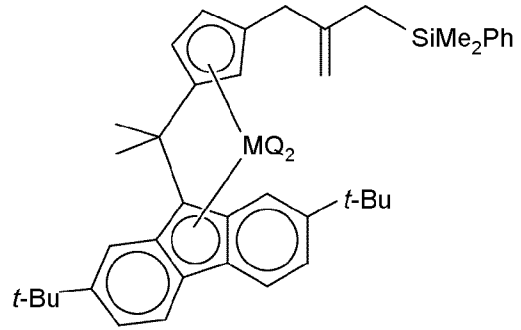
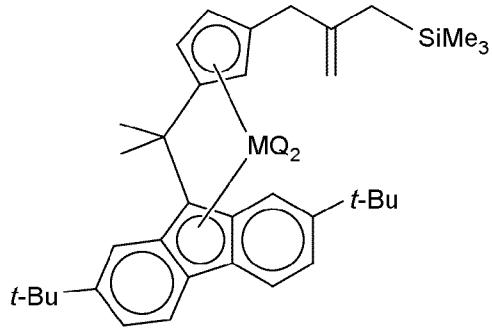
[27] [화학식 1-11] [화학식 1-12]

[28]



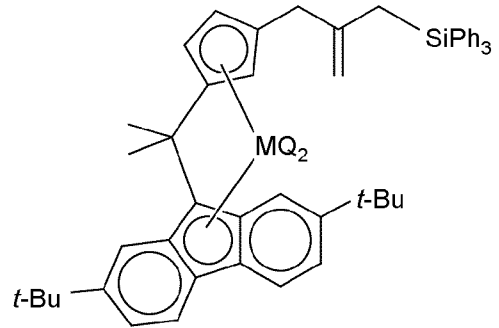
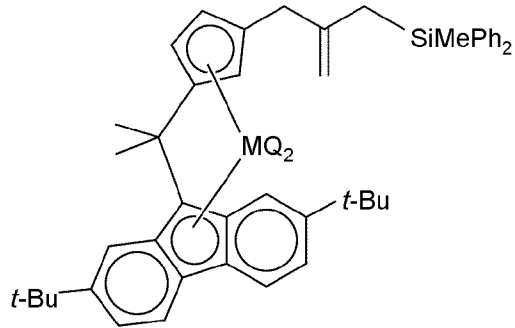
[29] [화학식 1-13] [화학식 1-14]

[30]



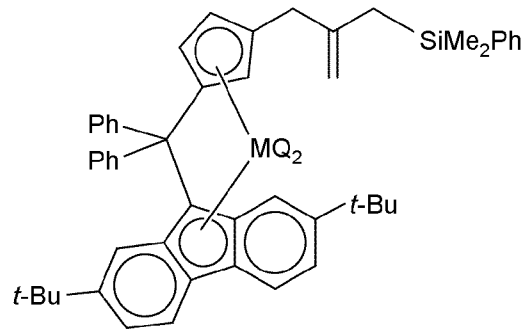
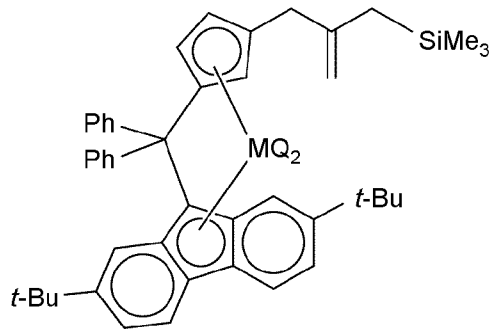
[31] [화학식 1-15] [화학식 1-16]

[32]



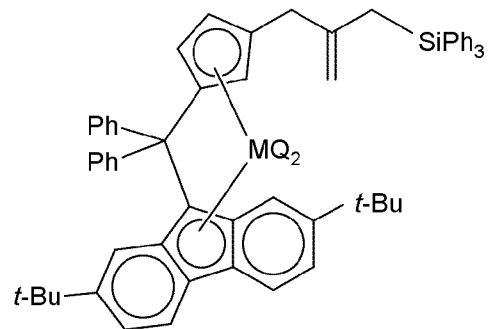
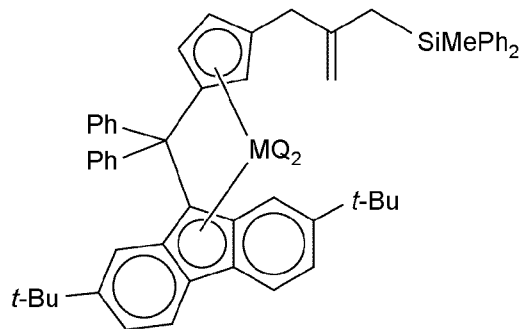
[33] [화학식 1-17] [화학식 1-18]

[34]



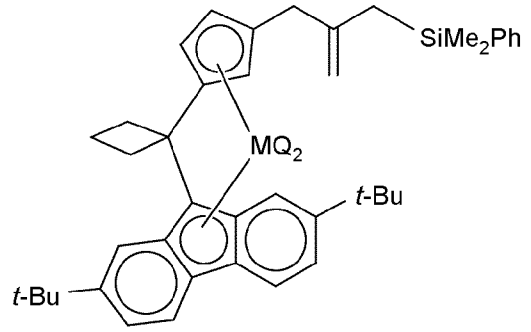
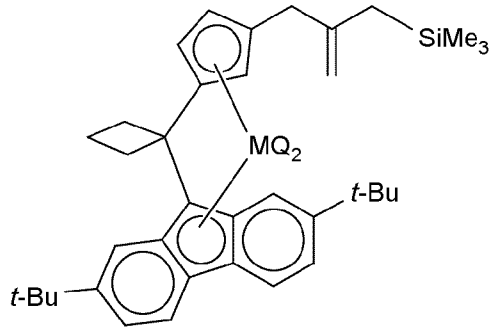
[35] [화학식 1-19] [화학식 1-20]

[36]



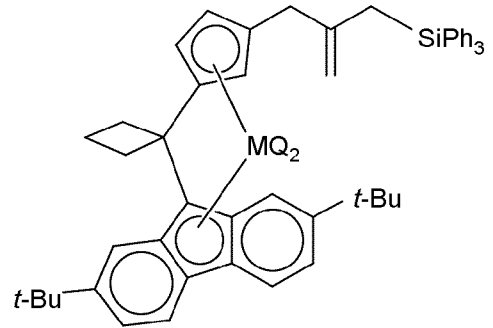
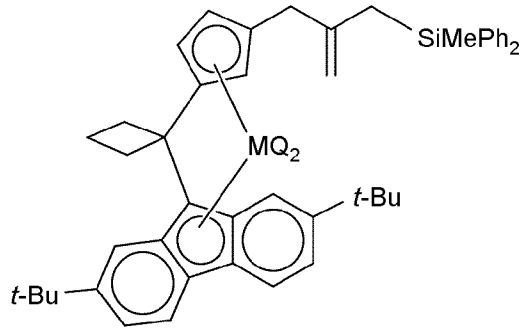
[37] [화학식 1-21] [화학식 1-22]

[38]



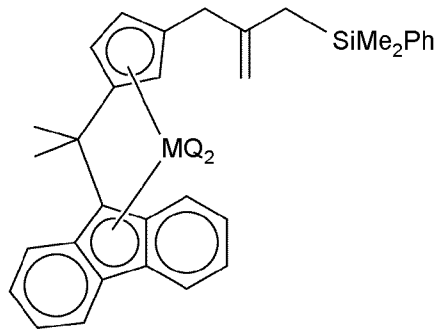
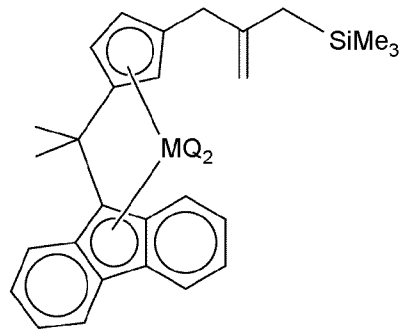
[39] [화학식 1-23] [화학식 1-24]

[40]



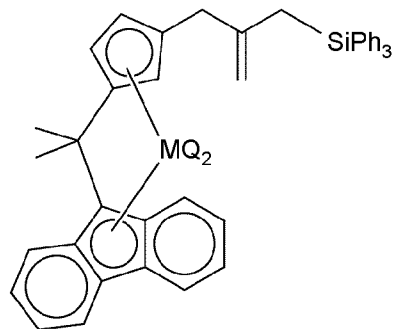
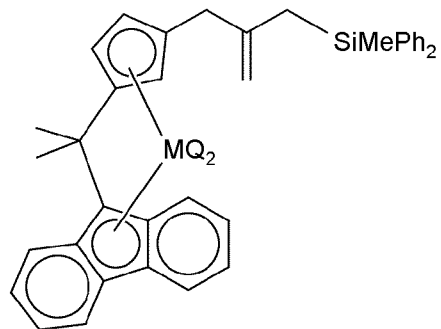
[41] [화학식 1-25] [화학식 1-26]

[42]



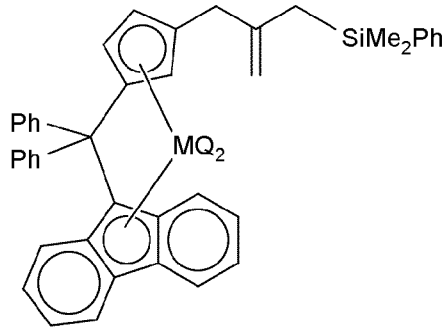
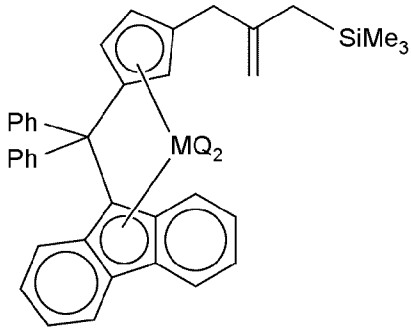
[43] [화학식 1-27] [화학식 1-28]

[44]



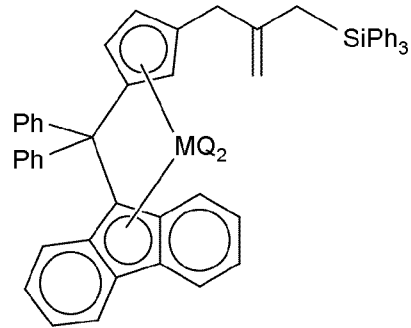
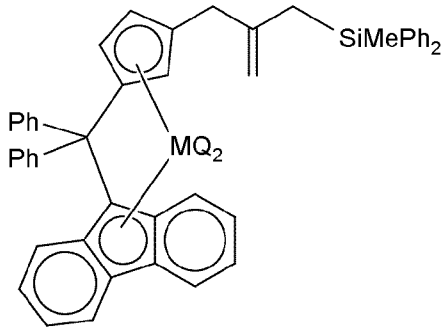
[45] [화학식 1-29] [화학식 1-30]

[46]



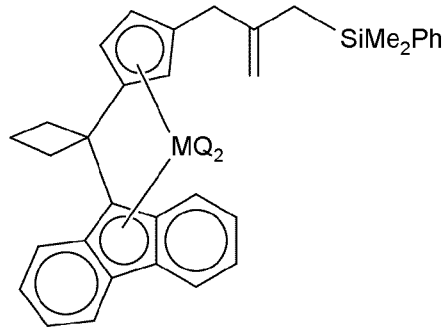
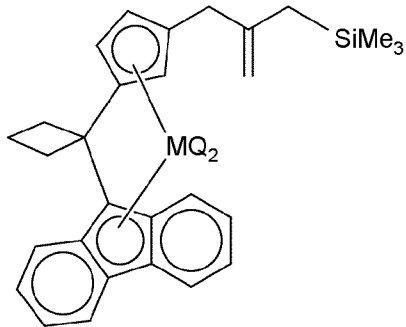
[47] [화학식 1-31] [화학식 1-32]

[48]



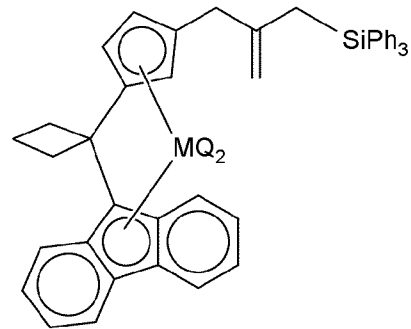
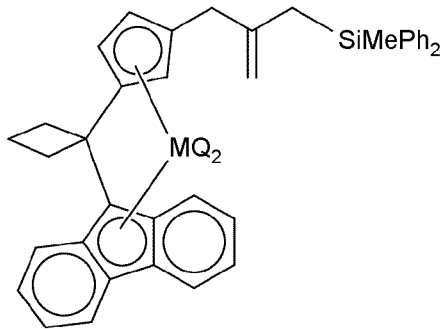
[49] [화학식 1-33] [화학식 1-34]

[50]



[51] [화학식 1-35] [화학식 1-36]

[52]

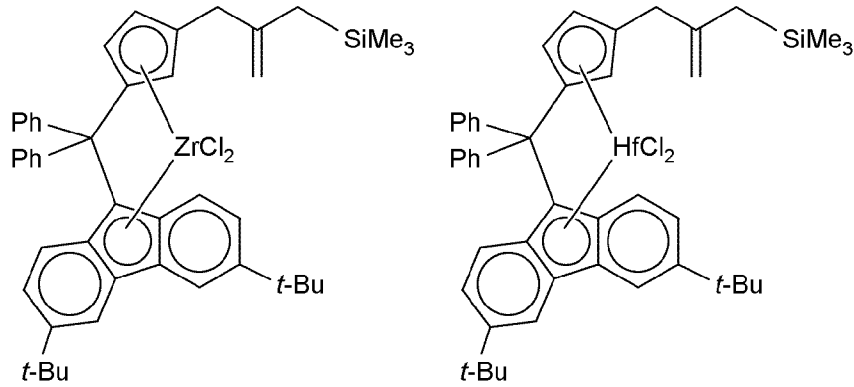


[53] 위 화학식 1-1 내지 1-36에서, M은 지르코늄 또는 hafnium이고, Q는 각각 할로젠 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬이고, Me는 메틸기이고, Ph는 페닐기이다.

[54] 더 바람직하게는, 위 화학식 1로 표시되는 화합물이 아래 화학식 1-37 내지 1-39로 표시되는 화합물 중 어느 하나일 수 있다.

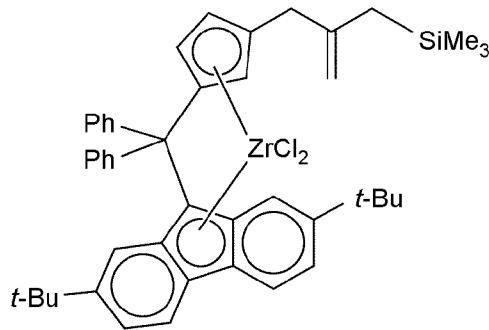
[55] [화학식 1-37] [화학식 1-38]

[56]



[57] [화학식 1-39]

[58]

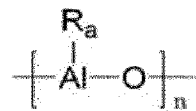


[59] 본 발명의 다른 구체예에 따라서, 위 전이금속 화합물; 및 조촉매 화합물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매가 제공된다.

[60] 구체적으로, 조촉매 화합물은 아래 화학식 2로 표현되는 화합물, 화학식 3으로 표현되는 화합물 및 화학식 4로 표현되는 화합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

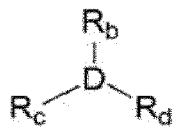
[61] [화학식 2]

[62]



[63] [화학식 3]

[64]



[65] [화학식 4]

[66] [L-H]<sup>+</sup>[Z(A)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 또는 [L]<sup>+</sup>[Z(A)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

[67] 위 화학식 2에서, n은 2 이상의 정수이고, R<sub>a</sub>는 할로젠 원자, C<sub>1-20</sub> 탄화수소기 또는 할로젠으로 치환된 C<sub>1-20</sub> 탄화수소기이고,

[68] 위 화학식 3에서, D는 알루미늄(Al) 또는 보론(B)이고, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> 및 R<sub>d</sub>는 각각 독립적으로 할로젠 원자, C<sub>1-20</sub> 탄화수소기, 할로젠으로 치환된 C<sub>1-20</sub> 탄화수소기

또는 C<sub>1-20</sub> 알콕시기이며,

[69] 위 화학식 4에서, L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, [L-H]<sup>+</sup> 및 [L]<sup>+</sup>는 브룬스테드 산이며, Z는 13족 원소이고, A는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴기이거나 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬기이다.

[70] 구체적으로, 위 화학식 2로 표시되는 화합물은 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산 및 부틸알루미늄옥산으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다.

[71] 또한, 화학식 3으로 표시되는 화합물은 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 및 트리부틸보론으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다.

[72] 또한, 위 화학식 4로 표시되는 화합물은 트리에틸암모늄테트라페닐보론, 트리부틸암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라페닐보론, 트리프로필암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라(*p*-톨릴)보론, 트리메틸암모늄테트라(*o*,*p*-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론, 트리메틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라펜타플로로페닐보론, N,N-디에틸아닐리늄테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리늄테트라펜타플로로페닐보론, 디에틸암모늄테트라펜타플로로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리메틸포스포늄테트라페닐보론, 트리에틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리부틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(*p*-톨릴)알루미늄, 트리프로필암모늄테트라(*p*-톨릴)알루미늄, 트리에틸암모늄테트라(*o*,*p*-디메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄테트라펜타플로로페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리늄테트라페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리늄테트라펜타플로로페닐알루미늄, 디에틸암모늄테트라펜타테트라페닐알루미늄, 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모늄테트라(*p*-톨릴)보론, 트리에틸암모늄테트라(*o*,*p*

-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론, 트리페닐카보늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론 및 리페닐카보늄테트라펜타플로로메틸보론으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다.

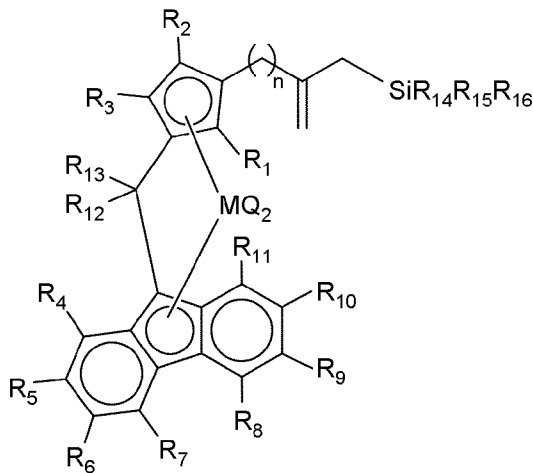
- [73] 바람직하게는, 올레핀 중합용 촉매가 전이금속 화합물을 담지하는 담체를 더 포함한다. 구체적으로, 담체가 전이금속 화합물과 조촉매 화합물을 모두 담지할 수 있다.
- [74] 구체적으로, 위 담체는 실리카, 알루미늄 및 마그네시아로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [75] 여기서, 담체에 담지되는 전이금속 화합물의 양이 담체 1 g을 기준으로 0.001~1 mmole이며, 담체에 담지되는 조촉매 화합물의 양이 담체 1 g을 기준으로 2~15 mmole이다.
- [76] 본 발명의 또 다른 구체예에 따라서, 위 올레핀 중합용 촉매의 존재 하에서 올레핀계 단량체가 중합되어 얻어지는 폴리올레핀이 제공된다.
- [77] 이때, 올레핀계 단량체가 C<sub>2-20</sub> 알파-올레핀( $\alpha$ -olefin), C<sub>1-20</sub> 디올레핀(diolefin), C<sub>3-20</sub> 사이클로올레핀(cycloolefin) 및 C<sub>3-20</sub> 사이클로디올레핀(cyclodiolefin)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [78] 구체적으로, 위 폴리올레핀이 에틸렌과 1-헥센이 공중합되어 얻어질 수 있다.

### 발명의 효과

- [79] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물 및 이를 포함하는 올레핀 중합용 메탈로센 촉매는 특이한 입체 구조를 가지기 때문에 중합체의 물성 조절이 가능하다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [80] 이하, 본 발명에 관하여 보다 상세하게 설명한다.
- [81] 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물
- [82] 본 발명의 일 구체예에 따라서, 아래 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물이 제공된다.
- [83] [화학식 1]
- [84]



- [85] 위 화학식 1에서, n은 1~20의 정수, 바람직하게는 1~10의 정수, 더 바람직하게는 1~5의 정수이다. 구체적으로, n은 1 또는 2일 수 있다.
- [86] M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이다. 구체적으로, M은 지르코늄 또는 하프늄일 수 있다.
- [87] Q는 각각 독립적으로 할로젠, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>2-20</sub> 알케닐, C<sub>2-20</sub> 알키닐, C<sub>6-20</sub> 아릴, C<sub>1-20</sub> 알킬 C<sub>6-20</sub> 아릴, C<sub>6-20</sub> 아릴 C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>1-20</sub> 알킬아미도, C<sub>6-20</sub> 아릴아미도 또는 C<sub>1-20</sub> 알킬리덴이다. 구체적으로, Q는 각각 할로젠 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬일 수 있다. 더 구체적으로, Q는 각각 염소일 수 있다.
- [88] R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>와 R<sub>4</sub> 내지 R<sub>11</sub>은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>2-20</sub> 알케닐, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬 C<sub>6-20</sub> 아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴 C<sub>1-20</sub> 알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>3-20</sub> 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 실릴이다. 구체적으로, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>은 각각 수소이고, R<sub>4</sub> 내지 R<sub>11</sub>은 각각 수소 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬일 수 있다. 또한, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>와 R<sub>4</sub> 내지 R<sub>11</sub>은 각각 독립적으로 인접한기가 연결되어 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화 C<sub>4-20</sub> 고리를 형성할 수 있다.
- [89] R<sub>12</sub>와 R<sub>13</sub>은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>2-20</sub> 알케닐, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬 C<sub>6-20</sub> 아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴 C<sub>1-20</sub> 알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>3-20</sub> 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 실릴이되, R<sub>12</sub>와 R<sub>13</sub>은 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화 C<sub>2-20</sub> 고리를 형성할 수 있다. 구체적으로, R<sub>12</sub>와 R<sub>13</sub>은 각각 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴이거나 R<sub>12</sub>와 R<sub>13</sub>이 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 C<sub>2-20</sub> 고리를 형성할

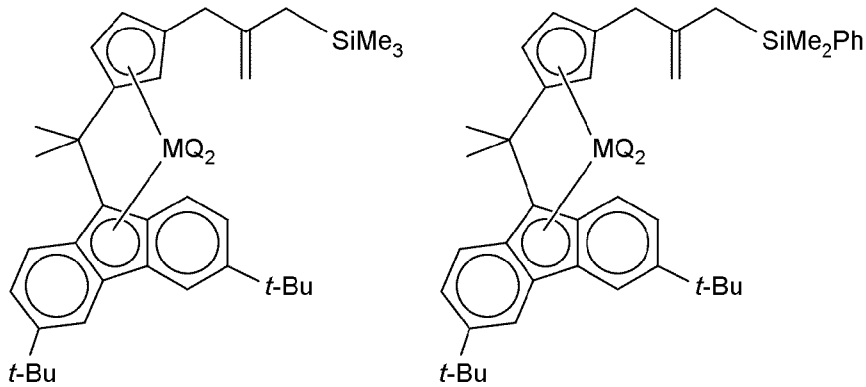
수 있다. 더 구체적으로, R<sub>12</sub>와 R<sub>13</sub>은 각각 메틸 또는 페닐이거나 R<sub>12</sub>와 R<sub>13</sub>이 서로 연결되어 C<sub>3,4</sub> 고리를 형성할 수 있다.

[90] R<sub>14</sub> 내지 R<sub>16</sub>은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>2-20</sub> 알케닐, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬 C<sub>6-20</sub> 아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴 C<sub>1-20</sub> 알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>3-20</sub> 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 실릴이다. 구체적으로, R<sub>14</sub> 내지 R<sub>16</sub>은 각각 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴일 수 있다. 더 구체적으로, R<sub>14</sub> 내지 R<sub>16</sub>은 각각 메틸 또는 페닐일 수 있다.

[91] 본 발명의 바람직한 구체예에 있어서, 위 화학식 1로 표시되는 화합물이 아래 화학식 1-1 내지 1-36으로 표시되는 화합물 중 어느 하나일 수 있다.

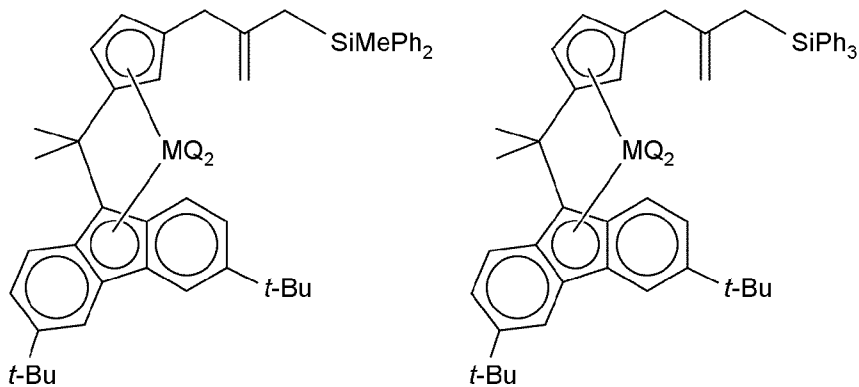
[92] [화학식 1-1] [화학식 1-2]

[93]



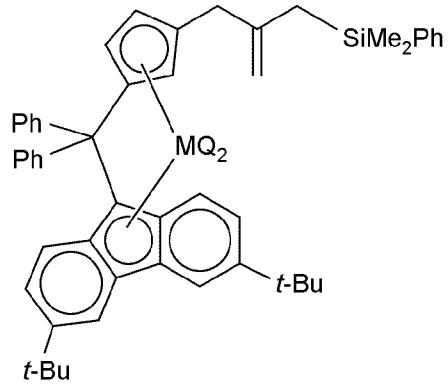
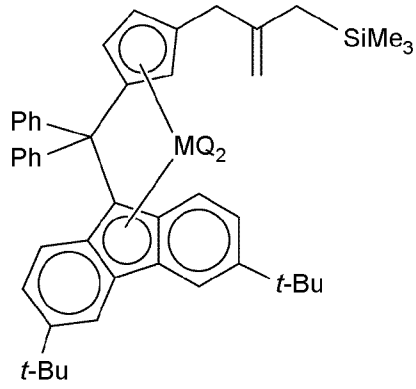
[94] [화학식 1-3] [화학식 1-4]

[95]



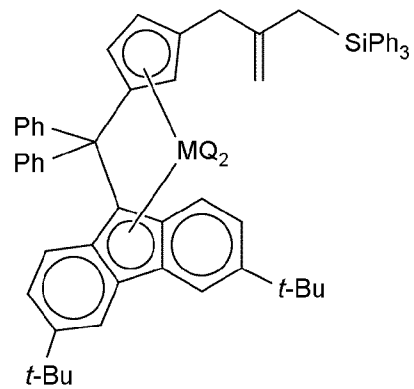
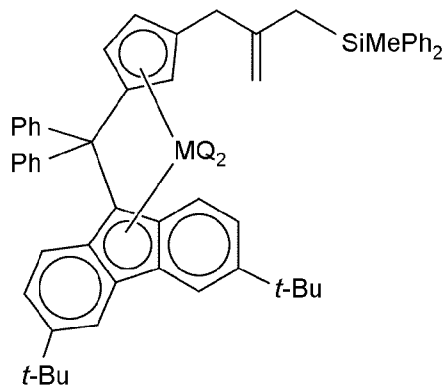
[96] [화학식 1-5] [화학식 1-6]

[97]



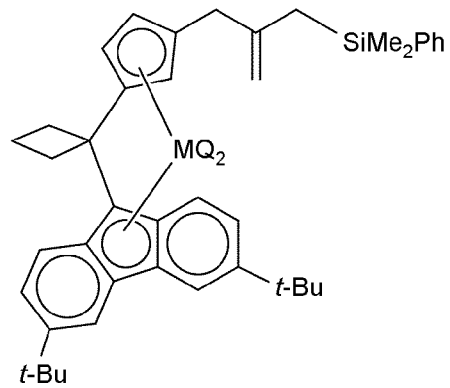
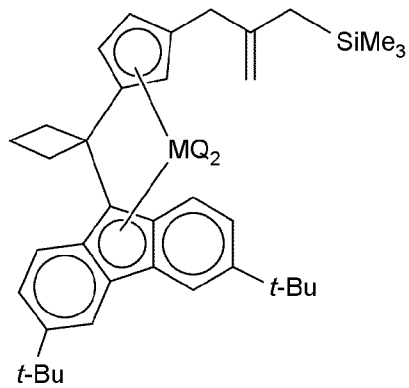
[98] [화학식 1-7] [화학식 1-8]

[99]



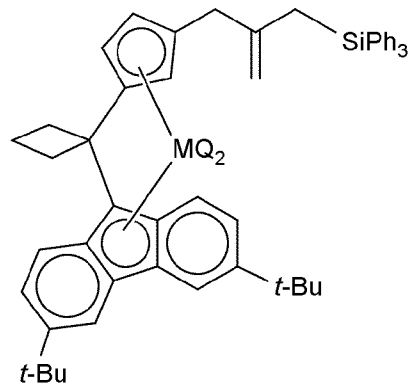
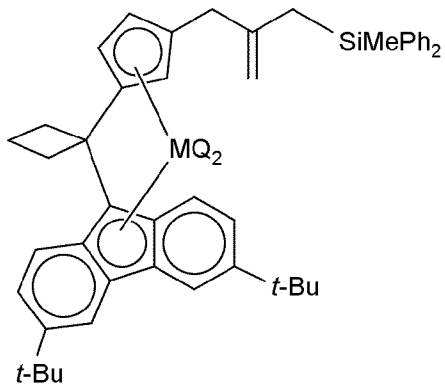
[100] [화학식 1-9] [화학식 1-10]

[101]



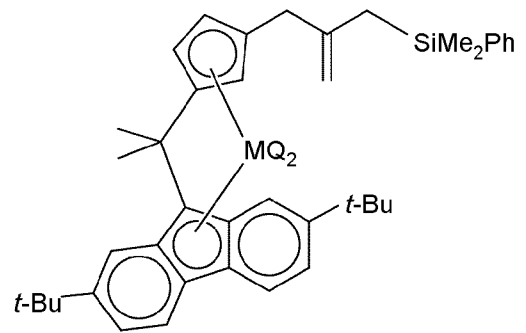
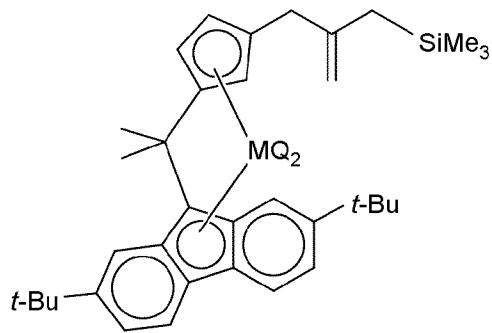
[102] [화학식 1-11] [화학식 1-12]

[103]



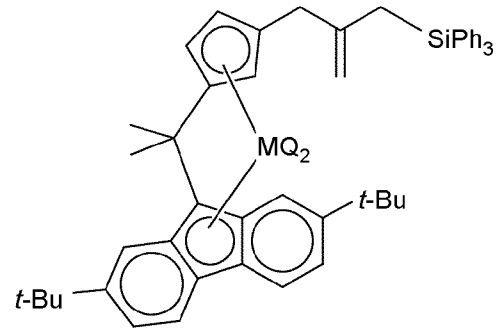
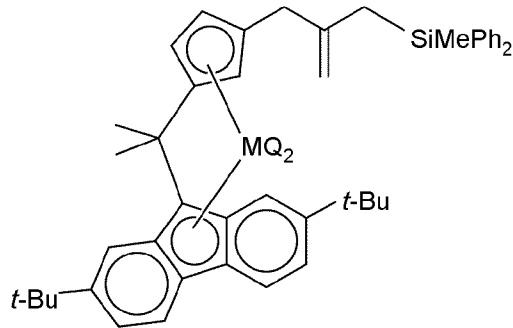
[104] [화학식 1-13] [화학식 1-14]

[105]



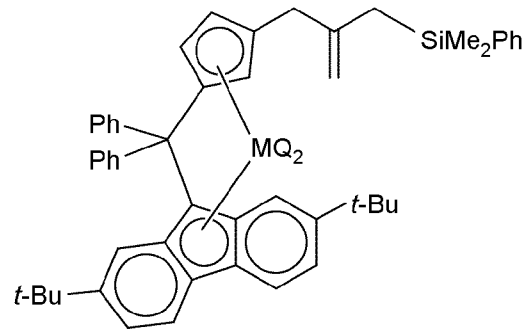
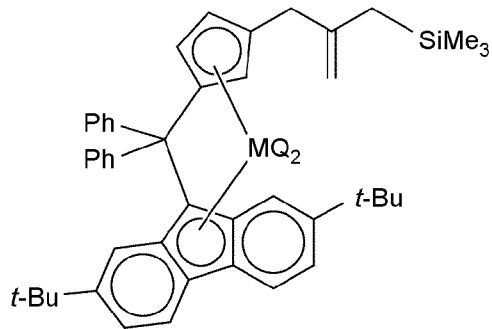
[106] [화학식 1-15] [화학식 1-16]

[107]



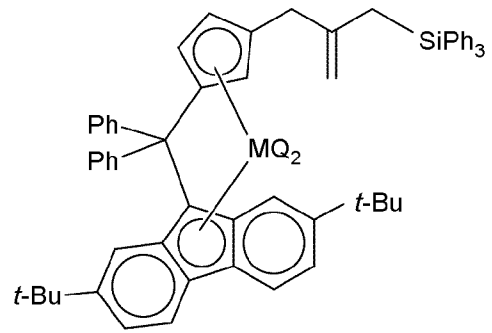
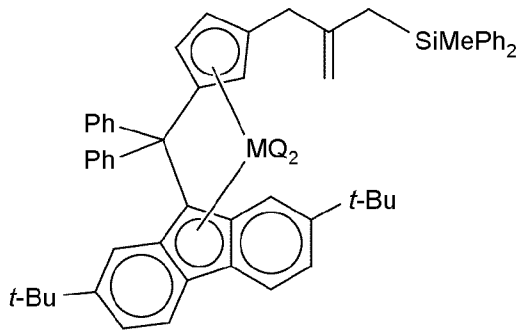
[108] [화학식 1-17] [화학식 1-18]

[109]



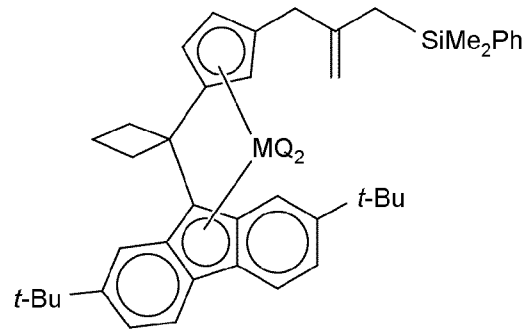
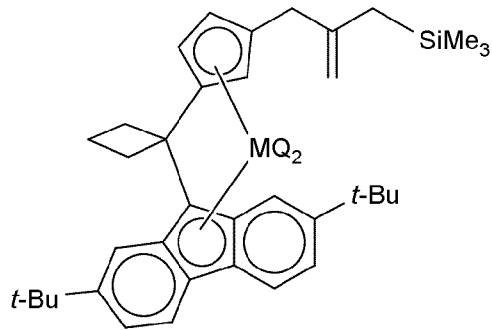
[110] [화학식 1-19] [화학식 1-20]

[111]



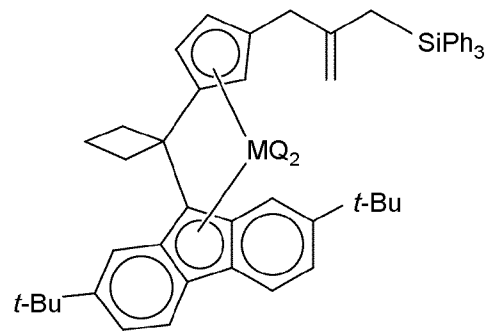
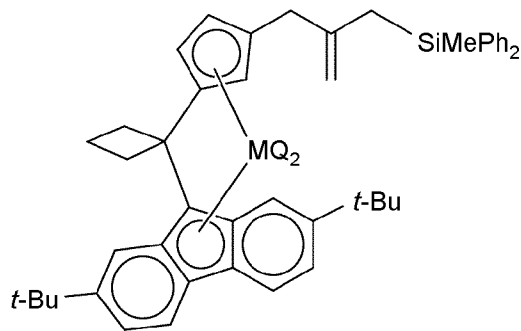
[112] [화학식 1-21] [화학식 1-22]

[113]



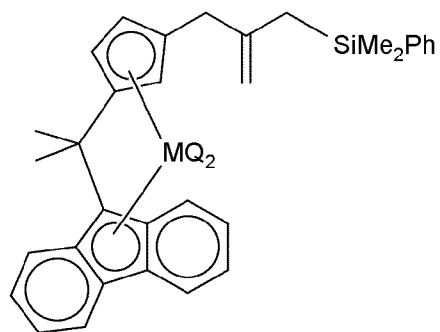
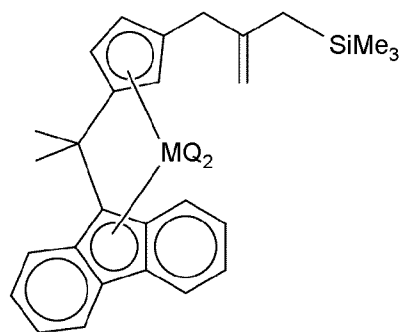
[114] [화학식 1-23] [화학식 1-24]

[115]



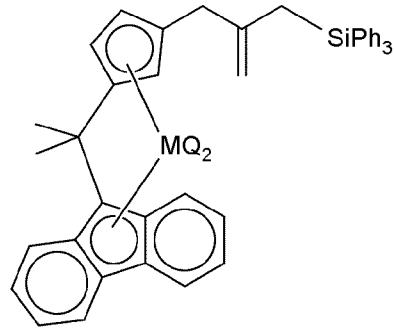
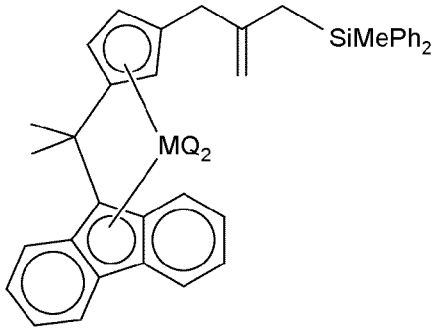
[116] [화학식 1-25] [화학식 1-26]

[117]



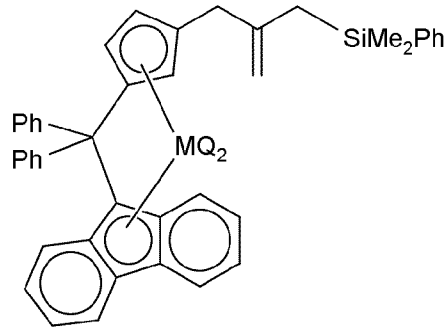
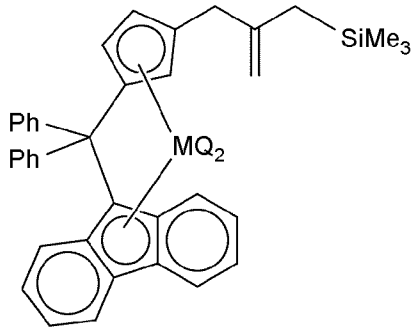
[118] [화학식 1-27] [화학식 1-28]

[119]



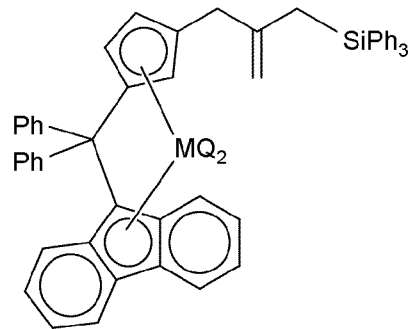
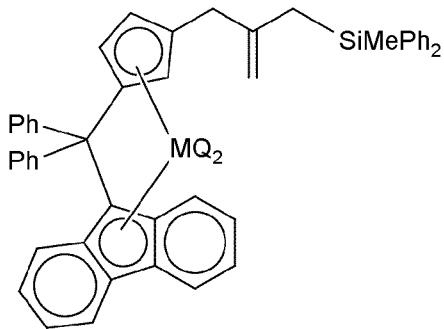
[120] [화학식 1-29] [화학식 1-30]

[121]



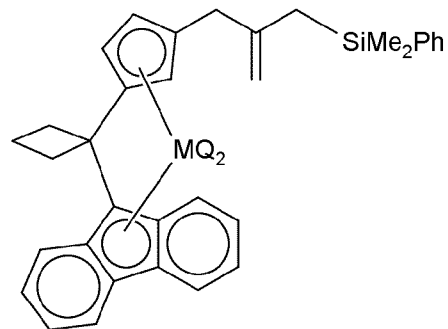
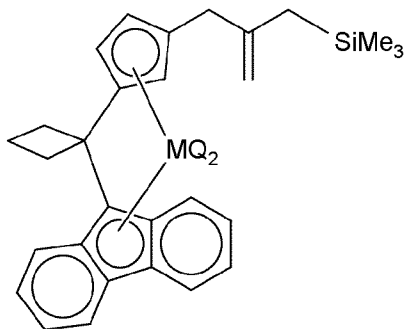
[122] [화학식 1-31] [화학식 1-32]

[123]



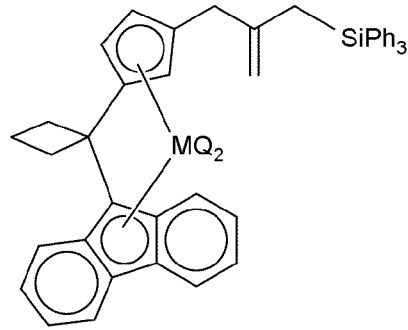
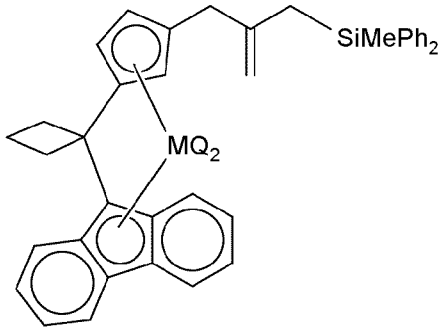
[124] [화학식 1-33] [화학식 1-34]

[125]



[126] [화학식 1-35] [화학식 1-36]

[127]

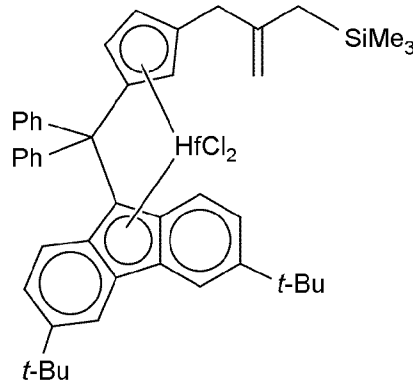
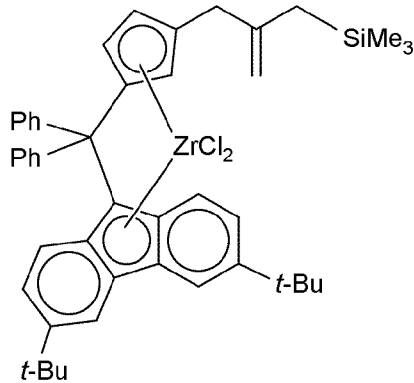


[128] 위 화학식 1-1 내지 1-36에서, M은 지르코늄 또는 하프늄이고, Q는 각각 할로젠 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬, 바람직하게는 염소 또는 부틸기이고, Me는 메틸기이고, Ph는 페닐기이다.

[129] 본 발명의 더 바람직한 구체예에 있어서, 위 화학식 1로 표시되는 화합물이 아래 화학식 1-37 내지 1-39로 표시되는 화합물 중 어느 하나일 수 있다.

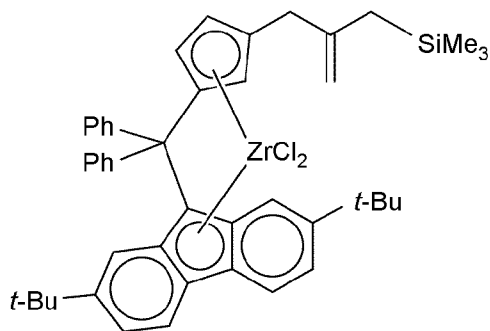
[130] [화학식 1-37] [화학식 1-38]

[131]



[132] [화학식 1-39]

[133]

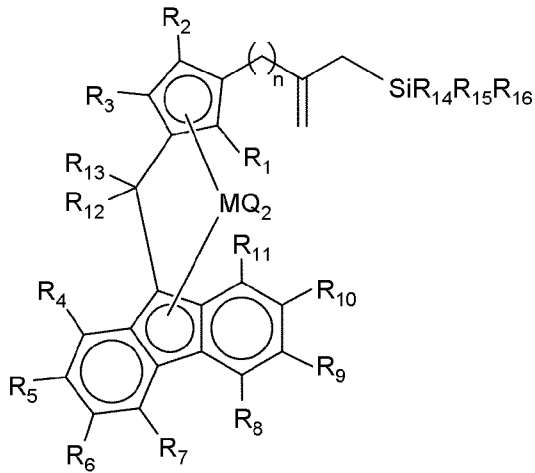


[134] 올레핀 중합용 촉매

[135] 본 발명의 다른 구체예에 따라서, 아래 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물; 및 조촉매 화합물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매가 제공된다.

[136] [화학식 1]

[137]

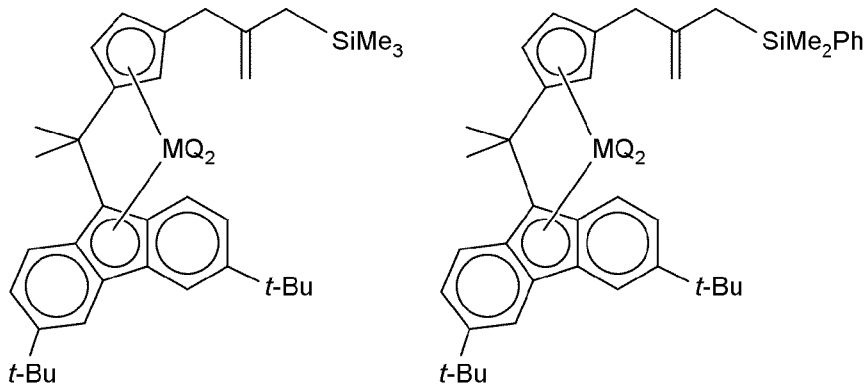


[138] 위 화학식 1에서, n, M, Q, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>16</sub>은 위 전이금속 화합물 항목에서 설명한 바와 같다.

[139] 본 발명의 바람직한 구체예에 있어서, 위 화학식 1로 표시되는 화합물이 아래 화학식 1-1 내지 1-36으로 표시되는 화합물 중 어느 하나일 수 있다.

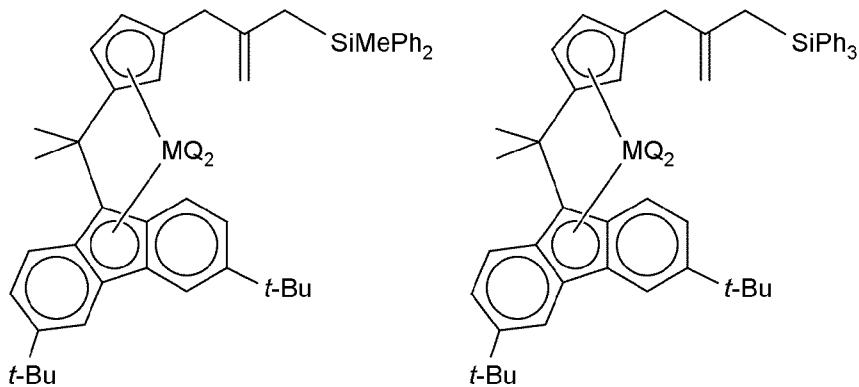
[140] [화학식 1-1] [화학식 1-2]

[141]



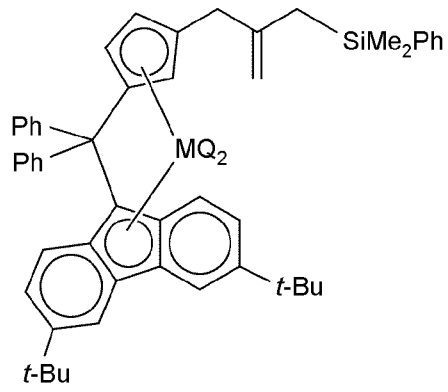
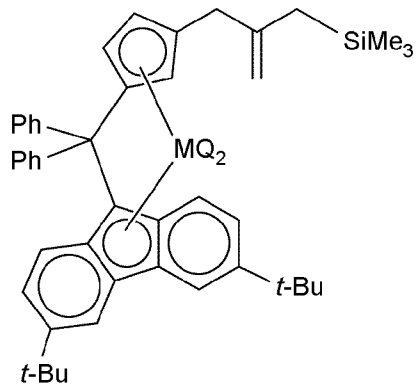
[142] [화학식 1-3] [화학식 1-4]

[143]



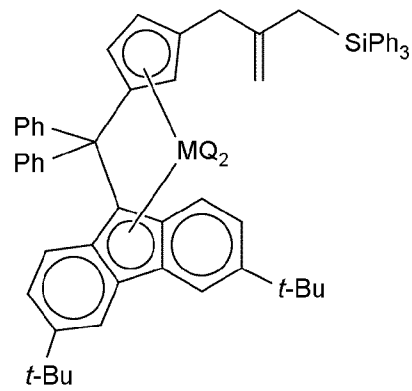
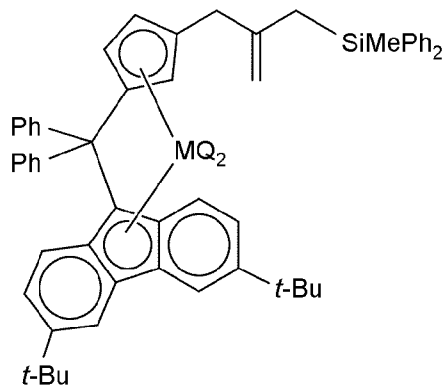
[144] [화학식 1-5] [화학식 1-6]

[145]



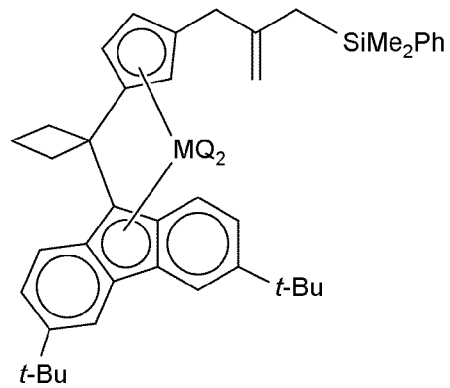
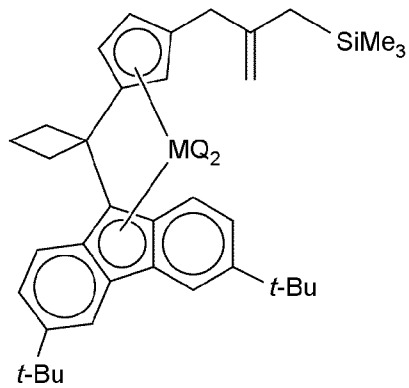
[146] [화학식 1-7] [화학식 1-8]

[147]



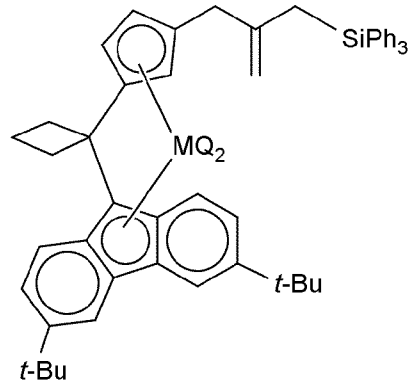
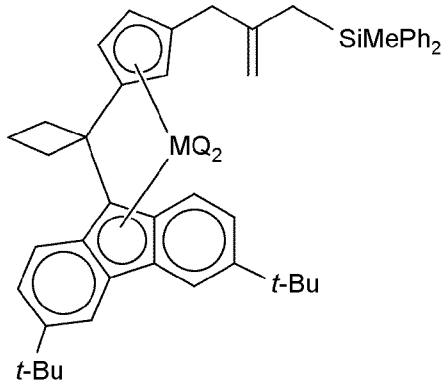
[148] [화학식 1-9] [화학식 1-10]

[149]



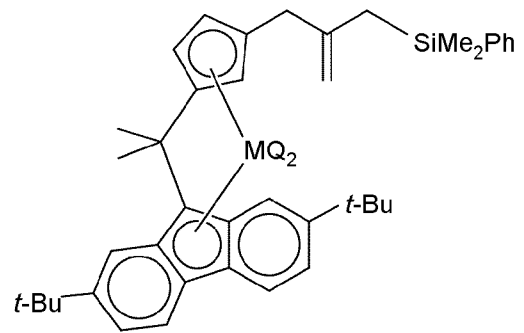
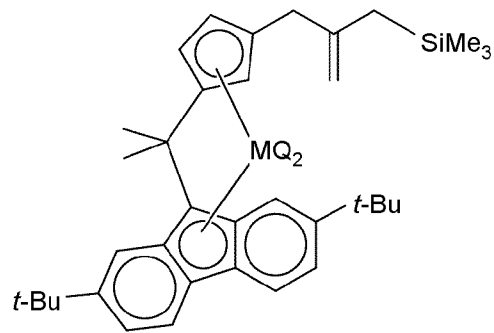
[150] [화학식 1-11] [화학식 1-12]

[151]



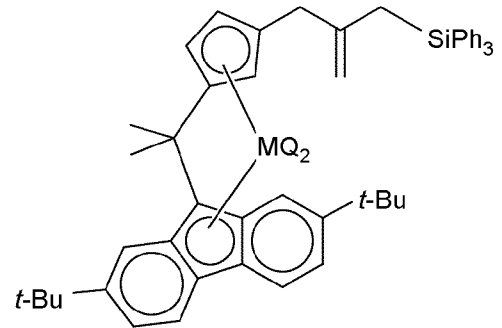
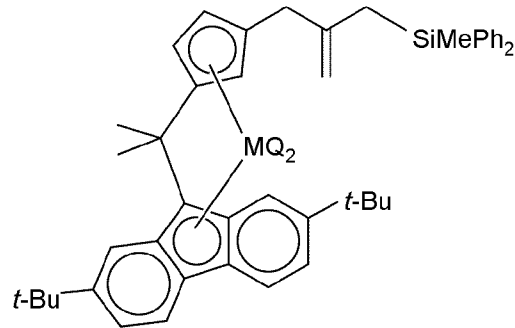
[152] [화학식 1-13] [화학식 1-14]

[153]



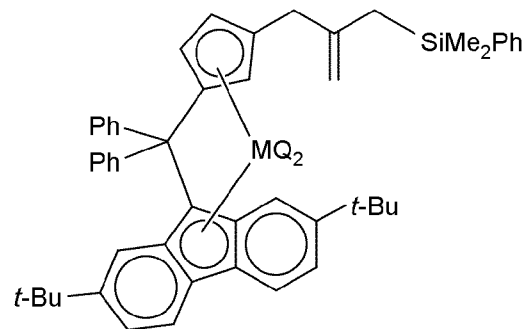
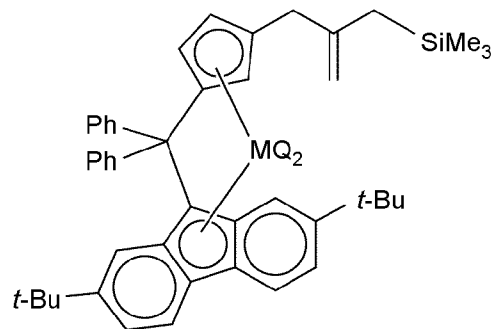
[154] [화학식 1-15] [화학식 1-16]

[155]



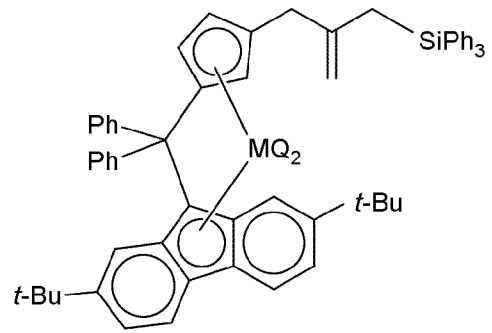
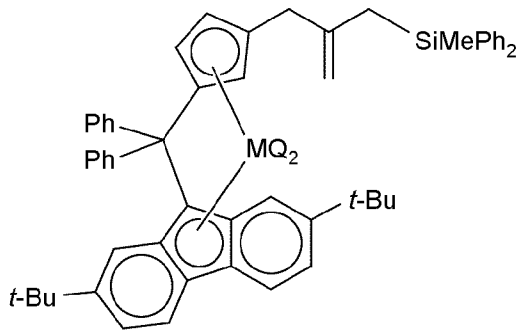
[156] [화학식 1-17] [화학식 1-18]

[157]



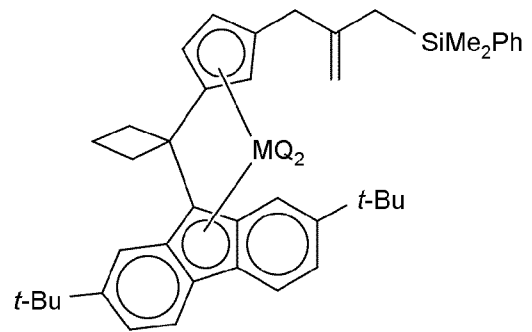
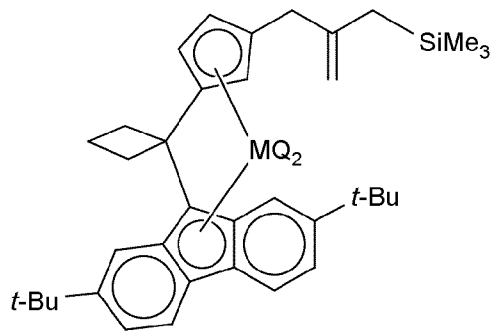
[158] [화학식 1-19] [화학식 1-20]

[159]



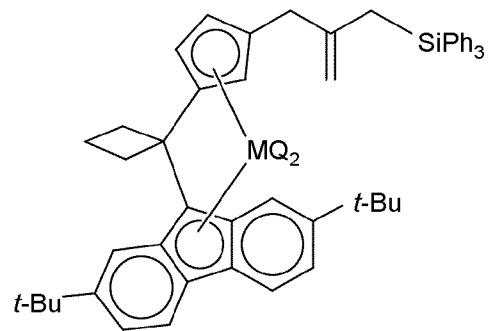
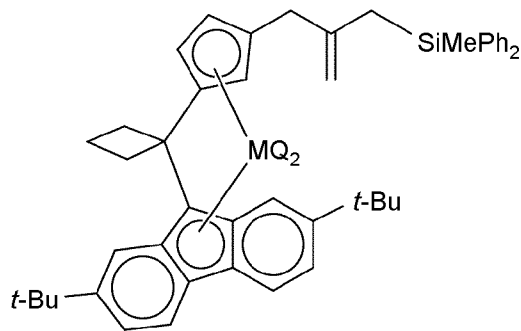
[160] [화학식 1-21] [화학식 1-22]

[161]



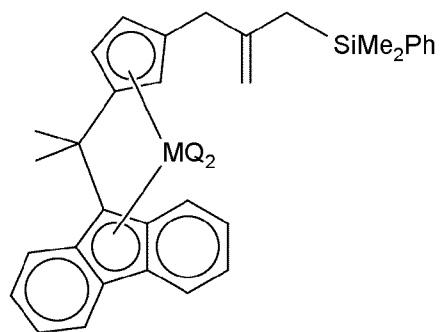
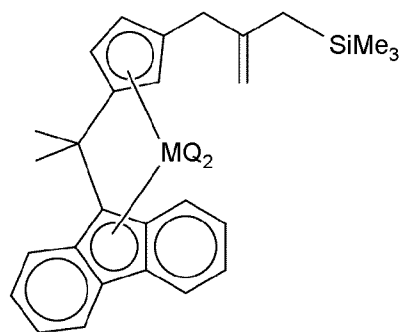
[162] [화학식 1-23] [화학식 1-24]

[163]



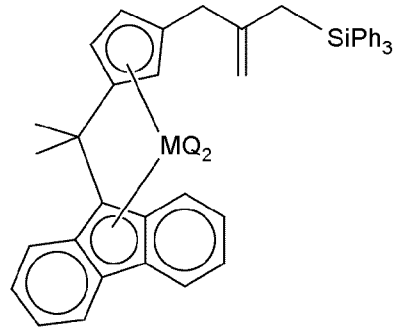
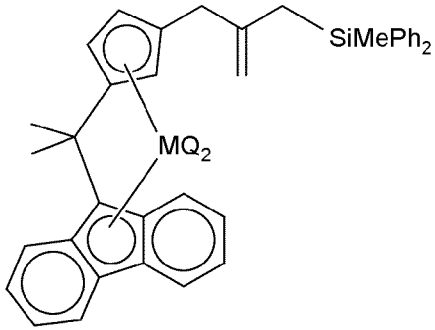
[164] [화학식 1-25] [화학식 1-26]

[165]



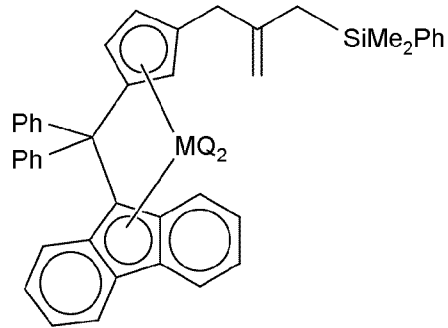
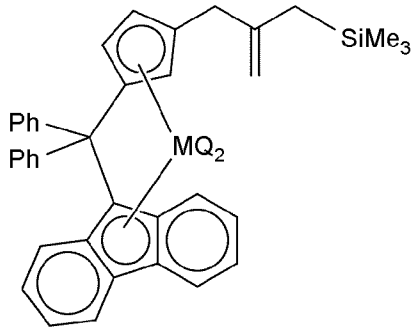
[166] [화학식 1-27] [화학식 1-28]

[167]



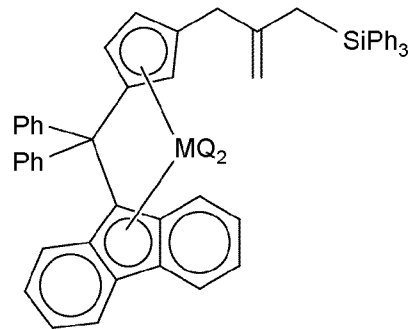
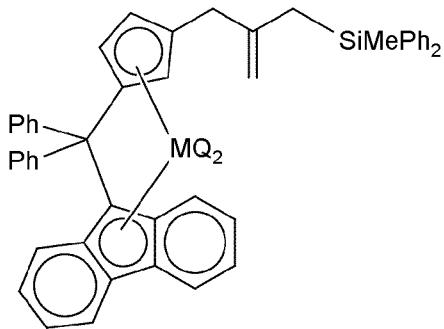
[168] [화학식 1-29] [화학식 1-30]

[169]



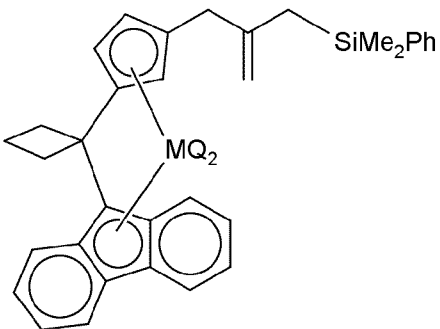
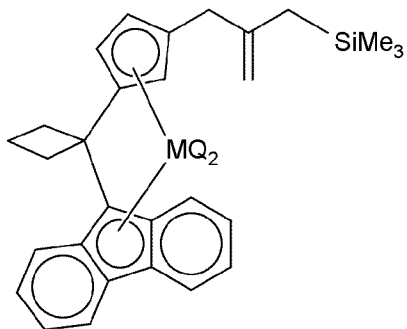
[170] [화학식 1-31] [화학식 1-32]

[171]



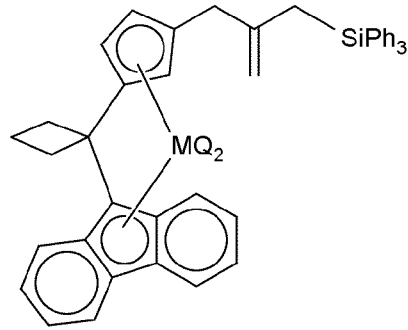
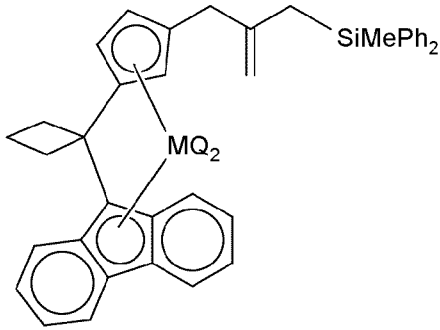
[172] [화학식 1-33] [화학식 1-34]

[173]



[174] [화학식 1-35] [화학식 1-36]

[175]

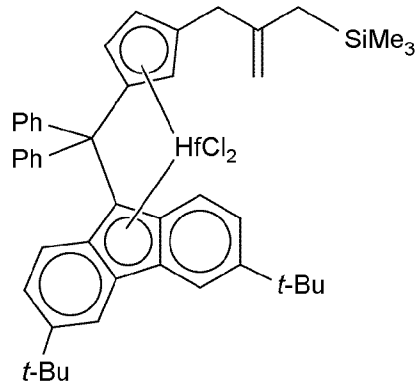
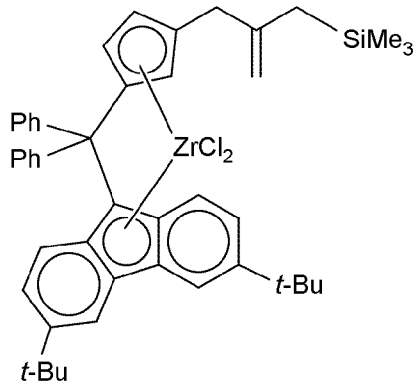


[176] 위 화학식 1-1 내지 1-36에서, M, Q, Me 및 Ph은 위 전이금속 화합물 항목에서 설명한 바와 같다.

[177] 본 발명의 더 바람직한 구체예에 있어서, 위 화학식 1로 표시되는 화합물이 아래 화학식 1-37 내지 1-39로 표시되는 화합물 중 어느 하나일 수 있다.

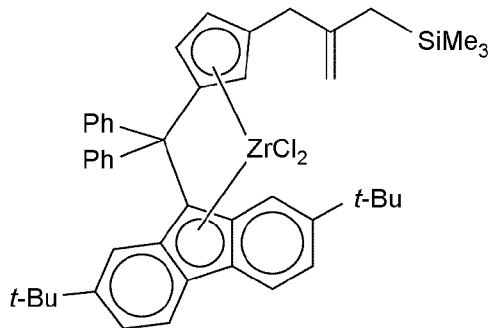
[178] [화학식 1-37] [화학식 1-38]

[179]



[180] [화학식 1-39]

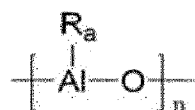
[181]



[182] 한편, 조촉매 화합물은 아래 화학식 2로 표현되는 화합물, 화학식 3으로 표현되는 화합물 및 화학식 4로 표현되는 화합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[183] [화학식 2]

[184]

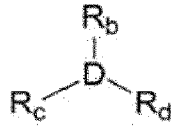


[185] 위 화학식 2에서, n은 2 이상의 정수이고, R<sub>a</sub>는 할로젠 원자, C<sub>1-20</sub> 탄화수소

또는 할로젠으로 치환된 C<sub>1-20</sub> 탄화수소일 수 있다. 구체적으로, R<sub>a</sub>는 메틸, 에틸, n-부틸 또는 이소부틸일 수 있다.

[186] [화학식 3]

[187]



[188] 위 화학식 3에서, D는 알루미늄(Al) 또는 보론(B)이고, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> 및 R<sub>d</sub>는 각각 독립적으로 할로젠 원자, C<sub>1-20</sub> 탄화수소기, 할로젠으로 치환된 C<sub>1-20</sub> 탄화수소기 또는 C<sub>1-20</sub> 알콕시기이다. 구체적으로, D가 알루미늄(Al)일 때, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> 및 R<sub>d</sub>는 각각 독립적으로 메틸 또는 이소부틸일 수 있고, D가 보론(B)일 때, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> 및 R<sub>d</sub>는 각각 펜타플루오로페닐일 수 있다.

[189] [화학식 4]

[190] [L-H]<sup>+</sup>[Z(A)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 또는 [L]<sup>+</sup>[Z(A)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

[191] 위 화학식 4에서, L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, [L-H]<sup>+</sup> 및 [L]<sup>+</sup>는 브뢴스테드 산이며, Z는 13족 원소이고, A는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴기이거나 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬기이다. 구체적으로, [L-H]<sup>+</sup>는 디메틸아닐리늄 양이온일 수 있고, [Z(A)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>는 [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>일 수 있으며, [L]<sup>+</sup>는 [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C]<sup>+</sup>일 수 있다.

[192] 구체적으로, 위 화학식 2로 표시되는 화합물의 예로는 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등을 들 수 있으며, 메틸알루미늄옥산이 바람직하나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[193] 위 화학식 3으로 표시되는 화합물의 예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리아이소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리아이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리오틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등을 들 수 있으며, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄 및 트리아이소부틸알루미늄이 바람직하나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[194] 위 화학식 4로 표시되는 화합물의 예로는 트리에틸암모늄테트라페닐보론, 트리부틸암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라페닐보론, 트리프로필암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)보론, 트리메틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리메틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라펜타플로로페닐보론,

N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보론,  
 N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐보론,  
 디에틸암모니움테트라펜타플로로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론,  
 트리메틸포스포늄테트라페닐보론, 트리에틸암모니움테트라페닐알루미늄,  
 트리부틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모니움테트라페닐알루미늄,  
 트리프로필암모니움테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모니움테트라(*p*-  
 -톨릴)알루미늄, 트리프로필암모니움테트라(*p*-톨릴)알루미늄,  
 트리에틸암모니움테트라(*o,p*-디메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모니움테트라(*p*-  
*p*-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리메틸암모니움테트라(*p*-  
 -트리플로로메틸페닐)알루미늄,  
 트리부틸암모니움테트라펜타플로로페닐알루미늄,  
 N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄,  
 N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐알루미늄,  
 디에틸암모니움테트라펜타테트라페닐알루미늄,  
 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄,  
 트리프로필암모니움테트라(*p*-톨릴)보론, 트리에틸암모니움테트라(*o,p*-  
 -디메틸페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론,  
 트리페닐카보니움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론,  
 리페닐카보니움테트라펜타플로로페닐보론 등을 들 수 있다.

- [195] 본 발명의 바람직한 구체예에 있어서, 올레핀 중합용 촉매가 전이금속 화합물을 담지하는 담체를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 담체가 전이금속 화합물과 조촉매 화합물을 모두 담지할 수 있다.
- [196] 이때, 담체는 표면에 히드록시기를 함유하는 물질을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 건조되어 표면에 수분이 제거된, 반응성이 큰 히드록시기와 실록산기를 갖는 물질이 사용될 수 있다. 예컨대, 담체는 실리카, 알루미늄 및 마그네시아로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 구체적으로, 고온에서 건조된 실리카, 실리카-알루미늄, 및 실리카-마그네시아 등이 담체로서 사용될 수 있고, 이들은 통상적으로  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ , 및  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  등의 산화물, 탄산염, 황산염, 및 질산염 성분을 함유할 수 있다. 또한, 이들은 탄소, 제올라이트, 염화 마그네슘 등을 포함할 수도 있다. 다만, 담체가 이들로 제한되는 것은 아니며, 전이금속 화합물과 조촉매 화합물을 담지할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않는다.
- [197] 올레핀 중합용 촉매에 사용될 수 있는 전이금속 화합물 및/또는 조촉매 화합물을 담지하는 방법으로서, 물리적 흡착 방법 또는 화학적 흡착 방법이 사용될 수 있다.
- [198] 예를 들어, 물리적 흡착 방법은 전이금속 화합물이 용해된 용액을 담체에 접촉시킨 후 건조하는 방법, 전이금속 화합물과 조촉매 화합물이 용해된 용액을 담체에 접촉시킨 후 건조하는 방법, 또는 전이금속 화합물이 용해된 용액을

- 담체에 접촉시킨 후 건조하여 전이금속 화합물이 담지된 담체를 제조하고, 이와 별개로 조촉매 화합물이 용해된 용액을 담체에 접촉시킨 후 건조하여 조촉매 화합물이 담지된 담체를 제조한 후, 이들을 혼합하는 방법 동일 수 있다.
- [199] 화학적 흡착 방법은 담체의 표면에 조촉매 화합물을 먼저 담지시킨 후, 조촉매 화합물에 전이금속 화합물을 담지시키는 방법, 또는 담체의 표면의 작용기(예를 들어, 실리카의 경우 실리카 표면의 히드록시기(-OH))와 촉매 화합물을 공유결합시키는 방법 동일 수 있다.
- [200] 담체에 담지되는 전이금속 화합물의 양은 담체 1 g을 기준으로 0.001~1 mmole일 수 있다. 전이금속 화합물과 담체의 비가 위 범위를 만족하면, 적절한 담지 촉매 활성을 나타내어 촉매의 활성 유지 및 경제성 측면에서 유리하다.
- [201] 담체에 담지되는 조촉매 화합물의 양은 담체 1 g을 기준으로 2~15 mmole일 수 있다. 조촉매 화합물과 담체의 비가 위 범위를 만족하면, 촉매의 활성 유지 및 경제성 측면에서 유리하다.
- [202] 담체는 1종 또는 2종 이상이 사용될 수 있다. 예를 들어, 1종의 담체에 전이금속 화합물과 조촉매 화합물이 모두 담지될 수도 있고, 2종 이상의 담체에 전이금속 화합물과 조촉매 화합물이 각각 담지될 수도 있다. 또한, 전이금속 화합물과 조촉매 화합물 중 하나만이 담체에 담지될 수도 있다.
- [203] 올레핀의 중합
- [204] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀 중합용 촉매의 존재 하에 올레핀계 단량체를 중합하여 올레핀계 중합체를 제조할 수 있다.
- [205] 여기서, 올레핀계 중합체는 올레핀계 단량체의 단독 중합체(homopolymer) 또는 올레핀계 단량체와 공단량체의 공중합체(copolymer)일 수 있다.
- [206] 올레핀계 단량체는 C<sub>2-20</sub> 알파-올레핀( $\alpha$ -olefin), C<sub>1-20</sub> 디올레핀(diolefin), C<sub>3-20</sub> 사이클로올레핀(cycloolefin) 및 C<sub>3-20</sub> 사이클로디올레핀(cyclodiolefin)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다.
- [207] 예를 들어, 올레핀계 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센 또는 1-헥사데센 동일 수 있고, 올레핀계 중합체는 위에서 예시된 올레핀계 단량체를 1종만 포함하는 단독 중합체이거나 2종 이상 포함하는 공중합체일 수 있다.
- [208] 예시적인 실시예에서, 올레핀계 중합체는 에틸렌과 C<sub>3-20</sub> 알파-올레핀이 공중합된 공중합체일 수 있으며, 에틸렌과 1-헥센이 공중합된 공중합체가 바람직하나, 이들로 제한되는 것은 아니다.
- [209] 이 경우, 에틸렌의 함량은 55~99.9 중량%인 것이 바람직하고, 90~99.9 중량%인 것이 더욱 바람직하다. 알파-올레핀계 공단량체의 함량은 0.1~45 중량%가 바람직하고, 0.1~10 중량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [210] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀계 중합체는, 예를 들어 자유 라디칼(free radical), 양이온(cationic), 배위(coordination), 축합(condensation), 첨가(addition) 등의 중합반응에 의해 중합될 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

- [211] 바람직한 실시예로서, 올레핀계 중합체는 기상 중합법, 용액 중합법 또는 슬러리 중합법 등으로 제조될 수 있다. 올레핀계 중합체가 용액 중합법 또는 슬러리 중합법으로 제조되는 경우, 사용될 수 있는 용매의 예로서, 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸 및 이들의 이성질체와 같은 C<sub>5-12</sub> 지방족 탄화수소 용매; 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매; 디클로로메탄, 클로로벤젠과 같은 염소 원자로 치환된 탄화수소 용매; 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [212] 실시예

- [213] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 단, 아래의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

- [214] 제조예 1: 디페닐메틸리덴

[(3,6-디-*t*-부틸플루오레닐){(2-트리메틸실릴메틸알릴)사이클로펜타디에닐}]  
지르코늄 디클로라이드(diphenylmethylenide)

[(3,6-di-*tert*-butylfluorenyl){(2-trimethylsilylmethylallyl)cyclopentadienyl}]  
zirconium dichloride; 화학식 1-37)의 제조

- [215] 2-(트리메틸실릴메틸)-2-프로펜-1-올(2-(trimethylsilylmethyl)-2-propen-1-ol)의 제조

- [216] 2-(트리메틸실릴메틸)알릴 아세테이트(2-(trimethylsilylmethyl)allyl acetate)(25 g, 173 mmole)을 메탄올(methanol)(220 ml)에 녹인 용액에 탄산칼륨(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)(18.6 g, 173 mmole)을 증류수(22 ml)에 녹인 수용액을 천천히 투입하였다. 투입 완료 후, 이를 상온에서 4시간 동안 교반하였다. 교반 후, 여기에 증류수를 넣어 반응을 종결시켰다. 디에틸 에테르(diethyl ether)를 사용하여 유기층을 추출한 후, 황산 마그네슘(MgSO<sub>4</sub>)으로 남아 있는 물을 제거하였다. 진공 하에서 모든 용매를 제거하여 연미색의 오일 화합물 17.4 g(90%)을 얻었다.

- [217] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 4.90-4.88 (m, 1H), 4.66 (s, 1H), 3.97 (s, 2H), 1.53 (s, 2H), 0.03 (s, 9H).

- [218] 2-(트리메틸실릴메틸) 메탄설포네이트(2-(trimethylsilylmethyl) methanesulfonate)의 제조

- [219] 2-(트리메틸실릴메틸)-2-프로펜-1-올(17.4 g, 121 mmole)과 트리에틸아민(triethylamine)(22 g, 217 mmole)을 디클로로메탄(dichloromethane)(275 ml)에 희석한 용액에 메탄설포닐 클로라이드(methanesulfonyl chloride)(20.72 g, 181 mmole)을 0°C에서 천천히 첨가하였다. 그 후, 이를 0°C에서 3시간 동안 교반하였다. 0°C에서 탄산수소나트륨(NaHCO<sub>3</sub>) 수용액을 넣어 반응을 종결시킨 후, 디클로로메탄으로 추출하여 유기층을 분리하였다. 황산 나트륨(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)으로

남아 있는 물을 제거한 후, 진공 하에서 모든 용매를 제거하여 노란색 오일 화합물 25 g(93%)을 얻었다.

[220]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  5.03 (d, 1H), 4.84 (s, 1H), 4.56 (s, 2H), 3.02 (s, 3H), 1.60 (s, 2H), 0.06 (s, 9H).

[221] 2-(트리메틸실릴메틸)알릴 브로마이드(2-(trimethylsilylmethyl)allyl bromide)의 제조

[222] 2-(트리메틸실릴메틸) 메탄설폰네이트(25 g, 112 mmole)를 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran; THF)(400 ml)에 희석한 용액에 리튬 브로마이드(lithium bromide)(48.82 g, 562 mmole)를 상온에서 천천히 첨가한 후, 70°C에서 4시간 동안 교반하였다. 0°C에서 증류수를 넣어 반응을 종결시킨 후, 디에틸 에테르로 추출하여 유기층을 분리하였다. 황산 나트륨으로 남아 있는 물을 제거한 후, 진공 하에서 모든 용매를 제거하여 노란색 오일 화합물 18 g(78%)을 얻었다.

[223]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  5.04 (s, 1H), 4.74 (d, 1H), 3.90 (d, 2H), 1.72 (d, 2H), 0.05 (s, 9H).

[224] [2-(사이클로펜타디에닐메틸)알릴] 트리메틸실란 ([2-(cyclopentadienylmethyl)allyl] trimethylsilane)의 제조

[225] 2-(트리메틸실릴메틸)알릴 브로마이드(18 g, 86.9 mmole)를 테트라하이드로퓨란(400 ml)에 희석한 용액에 나트륨 시클로펜타디엔나이드(sodium cyclopentadienide)(40.75 g, 104 mmole, 2.4 M THF 용액)을 -30°C에서 천천히 떨어뜨리고, 온도를 서서히 상온으로 올려 12시간 동안 교반하였다. 0°C에서 증류수를 첨가하여 반응을 종결시킨 후, 디에틸 에테르로 추출하여 유기층을 분리하였다. 황산 마그네슘으로 남아 있는 물을 제거한 후, 컬럼 크로마토그래피(헥산)로 분리하여 연미색 오일 화합물 13 g(78%)을 얻었다.

[226]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  6.42-6.02 (m, 4H), 4.60-4.55 (m, 2H), 3.06-2.97 (m, 2H), 2.87-2.85 (m, 2H), 1.54 (s, 2H), 0.03 (d, 9H).

[227] 2-[2-(트리메틸실릴메틸)알릴] 사이클로펜타디에닐 리튬(2-[2-(trimethylsilylmethyl)allyl] cyclopentadienyl lithium)의 제조

[228] [2-(사이클로펜타디에닐메틸)알릴] 트리메틸실란(620 mg, 3.22 mmole)을 테트라하이드로퓨란(10 ml)에 희석한 용액에 n-부틸리튬(n-BuLi)(1.44 g, 2.93 mmole, 1.6 M 헥산 용액)을 -30°C에서 천천히 첨가한 후, 온도를 서서히 상온으로 올려 12시간 동안 교반하였다. 반응 용액의 용매를 진공 하에서 건조한 후, 헥산을 넣어 15분 동안 교반하였다. 생성된 고체를 여과한 후, 진공 하에서 건조하여 연노란색 고체 화합물 528 mg(83%)을 얻었다.

[229] 2-[2-(트리메틸실릴메틸)알릴]-6,6-디페닐풀벤(2-[2-(trimethylsilylmethyl)allyl]-6,6-diphenylfulvene)의 제조

[230] 2-[2-(트리메틸실릴메틸)알릴] 사이클로펜타디에닐 리튬(500 mg, 2.52 mmole)을

테트라하이드로퓨란(5 ml)에 벤조페논(benzophenone)(460 mg, 2.52 mmol)을 테트라하이드로퓨란(5 ml)에 희석한 용액을 -30°C에서 천천히 첨가하였다. 온도를 서서히 상온으로 올린 후, 70°C에서 4시간 동안 환류하며 교반하였다. 증류수를 첨가하여 반응을 종결시킨 후, 디에틸 에테르로 추출하여 유기층을 분리하였다. 황산 마그네슘으로 남아있는 물을 제거한 후, 컬럼 크로마토그래피(헥산)로 분리하여 주황색 액체 화합물 653 mg(72%)을 얻었다.

[231] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 7.36-7.27 (m, 10H), 6.45 (dd, 1H), 6.24 (dd, 1H), 6.00 (s, 1H), 4.66 (s, 1H), 4.59 (s, 1H), 3.07 (s, 2H), 1.54 (s, 2H), 0.04 (s, 9H).

[232] (3,6-디-*t*-부틸플루오레닐){(2-트리메틸실릴메틸알릴)사이클로펜타디에닐}-1,1-디페닐메탄((3,6-di-tert-butylfluorenyl){(2-trimethylsilylmethylallyl)cyclopentadieny 11-1,1-diphenylmethane)의 제조

[233] (3,6-디-*t*-부틸플루오레닐) 리튬((3,6-di-*t*-butylfluorenyl) lithium)(558 mg, 1.96 mmole)을 테트라하이드로퓨란(4 ml)에 희석한 용액에 2-[2-(트리메틸실릴메틸)알릴]-6,6-디페닐폴빈(350 mg, 0.98 mmole)을 테트라하이드로퓨란(3 ml)에 희석한 용액을 -30°C에서 천천히 첨가하였다. 온도를 서서히 상온으로 올린 후, 12시간 동안 교반하였다. 증류수를 첨가하여 반응을 종결시킨 후, 디에틸 에테르로 추출하여 유기층을 분리하였다. 황산 마그네슘으로 남아있는 물을 제거한 후, 컬럼 크로마토그래피(헥산)로 분리하여 연주황색 고체 화합물 420 mg(67%)을 얻었다.

[234] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 7.60-7.00 (m, 16H), 5.44-5.33 (m, 3H), 4.49 (m, 2H), 2.61 (m, 2H), 1.47-1.42 (m, 4H), 1.35 (s, 18H), 0.05 (s, 9H).

[235] 디페닐메틸리덴  
[(3,6-디-*t*-부틸플루오레닐){(2-트리메틸실릴메틸알릴)사이클로펜타디에닐}]  
지르코늄 디클로라이드의 제조

[236] (3,6-디-*t*-부틸플루오레닐){(2-트리메틸실릴메틸알릴)사이클로펜타디에닐}-1,1-디페닐메탄(250 mg, 0.39 mmole)을 디에틸 에테르(5 ml)에 희석한 용액에 *n*-부틸리튬(338 mg, 0.80 mmole, 1.6 M 헥산 용액)을 -30°C서 천천히 첨가한 후, 온도를 서서히 상온으로 올려 12시간 동안 교반하였다. 반응 용액에 사염화 지르코늄(ZrCl<sub>4</sub>)(92 mg, 0.39 mmole)을 -30°C에서 천천히 첨가한 후, 온도를 서서히 상온으로 올려 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 반응 용액의 용매를 진공 하에서 건조한 후 톨루엔(toluene)에 용해하여 여과하였다. 여과액을 진공 하에서 건조하여 붉은색 고체 화합물 150 mg(48%)을 얻었다.

[237] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 8.16 (s, 2H), 7.99-7.89 (m, 4H), 7.46-7.10 (m, 8H), 6.34-6.27 (m, 2H), 6.07 (t, 1H), 5.72 (t, 1H), 5.44 (t, 1H), 4.62 (m, 2H), 3.06 (m, 2H), 1.46 (s, 18H), 1.35 (s, 2H), 0.05 (s, 9H).

[238] **제조예 2: 디페닐메틸리덴**  
**[(3,6-디-*t*-부틸플루오레닐){(2-트리메틸실릴메틸알릴)사이클로펜타디에닐}]**  
**하프늄 디클로라이드(diphenylmethylenide [(3,6-di**

**-tert-butylfluorenyl){(2-trimethylsilylmethylallyl)cyclopentadienyl}] hafnium dichloride; 화학식 1-38)의 제조**

- [239] 제조예 1과 같은 방법으로 얻은 (3,6-디-*t*-부틸플루오레닐){(2-트리메틸실릴메틸알릴)사이클로펜타디에닐]-1,1-디페닐메탄(120 mg, 0.189 mmole)을 디에틸 에테르(2 ml)에 희석한 용액에 *n*-부틸리튬(162 mg, 0.382 mmole, 1.6 M 헥산 용액)을 -30°C에서 천천히 첨가한 후, 온도를 서서히 상온으로 올려 12시간 동안 교반하였다. 반응 용액에 사염화 하프늄(HfCl<sub>4</sub>)(61 mg, 0.189 mmole)을 -30°C에서 천천히 첨가한 후, 온도를 서서히 상온으로 올려 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 반응 용액의 용매를 진공 하에서 건조한 후 톨루엔에 용해하여 여과하였다. 여과액을 진공 하에서 건조하여 노란색 고체 화합물 90 mg(54%)을 얻었다.
- [240] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 8.11 (s, 2H), 7.99-7.86 (m, 4H), 7.44-7.05 (m, 8H), 6.36-6.29 (m, 2H), 5.99 (t, 1H), 5.64 (t, 1H), 5.36 (t, 1H), 4.58 (m, 2H), 3.06 (m, 2H), 1.44 (s, 18H), 1.33 (s, 2H), 0.03 (s, 9H).
- [241] **제조예 3: 디페닐메틸리덴**  
**[(2,7-디-*t*-부틸플루오레닐){(2-트리메틸실릴메틸알릴)사이클로펜타디에닐}]**  
**지르코늄 디클로라이드(diphenylmethylen**  
**[(2,7-di-tert-butylfluorenyl){(2-trimethylsilylmethylallyl)cyclopentadienyl}]**  
**zirconium dichloride; 화학식 1-39)의 제조**
- [242] (2,7-디-*t*-부틸플루오레닐) 리튬((2,7-di-tert-butylfluorenyl) lithium)의 제조
- [243] 2,7-디-*t*-부틸플루오렌(2,7-di-tert-butylfluorene)(1 g, 3.59 mmole)을 디에틸 에테르(15 ml)에 희석한 용액에 *n*-부틸리튬(1.56 g, 3.66 mmole, 1.6 M 헥산 용액)을 -30°C에서 천천히 첨가한 후, 온도를 서서히 상온으로 올려 12시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 진공 하에서 모든 용매를 제거한 뒤 노란색 고체 화합물 1.08 g(100%)을 얻었다.
- [244] (2,7-디-*t*-부틸플루오레닐){(2-트리메틸실릴메틸알릴)사이클로펜타디에닐]-1,1-디페닐메탄((2,7-di-tert-butylfluorenyl){(2-trimethylsilylmethylallyl)cyclopentadienyl]-1,1-diphenylmethane)의 제조
- [245] (2,7-디-*t*-부틸플루오레닐) 리튬(373 mg, 1.31 mmole)을 테트라하이드로퓨란(2 ml)에 희석한 용액에 2-[2-(트리메틸실릴메틸)알릴]-6,6-디페닐폴빈(234 mg, 0.66 mmole)을 테트라하이드로퓨란(1 ml)에 희석한 용액을 -30°C에서 천천히 첨가하였다. 온도를 서서히 상온으로 올린 후, 12시간 동안 교반하였다. 증류수를 첨가하여 반응을 종결시킨 후, 디에틸 에테르로 추출하여 유기층을 분리하였다. 황산 마그네슘으로 남아있는 물을 제거한 후 컬럼 크로마토그래피(헥산)로 분리하여 연주황색 고체 화합물 146 mg(35%)을 얻었다.
- [246] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 7.68-7.08 (m, 16H), 5.48-5.10 (m, 3H), 4.62-4.50 (m, 2H), 2.97-2.86(m, 2H), 1.32-1.29 (m, 4H), 1.17 (s, 18H), 0.05 (s, 9H).
- [247] 디페닐메틸리덴

[(2,7-디-*t*-부틸플루오레닐){(2-트리메틸실릴메틸알릴)사이클로펜타디에닐}] 디리튬(diphenylmethylidene [(2,7-di-*tert*-butylfluorenyl) {(2-trimethylsilylmethylallyl)cyclopentadienyl}] dilithium)의 제조

[248] (2,7-디-*t*-부틸플루오레닐)[(2-트리메틸실릴메틸알릴)사이클로펜타디에닐]-1,1-디페닐메탄(146 mg, 0.23 mmole)을 디에틸 에테르(2 ml)에 희석한 용액에 *n*-부틸리튬(197 mg, 0.46 mmole, 1.6 M 헥산 용액)을 -30°C에서 천천히 첨가한 후, 온도를 서서히 상온으로 올려 12시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 진공 하에서 모든 용매를 제거한 뒤, 생성된 고체를 헥산으로 씻어주며 여과한 후, 진공 하에서 건조하여 어두운 주황색 고체 화합물 70 mg(47%)를 얻었다.

[249] 디페닐메틸리덴 [(2,7-디-*t*-부틸플루오레닐){(2-트리메틸실릴메틸알릴)사이클로펜타디에닐}] 지르코늄 디클로라이드의 제조

[250] 디페닐메틸리덴 [(2,7-디-*t*-부틸플루오레닐){(2-트리메틸실릴메틸알릴)사이클로펜타디에닐}] 디리튬(70 mg, 0.11 mmole)을 톨루엔(1.5 ml)에 희석한 용액에 사염화 지르코늄(25 mg, 0.11 mmole)을 -30°C에서 천천히 첨가한 후, 온도를 서서히 상온으로 올려 12시간 동안 교반하였다. 반응 용액을 여과한 후, 진공 하에서 건조하여 주황색 고체 화합물 55 mg(62%)를 얻었다.

[251] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 7.99-7.94 (m, 2H), 7.86-7.83 (m, 2H), 7.62-7.54 (m, 4H), 7.11-6.91 (m, 6H), 6.51-6.47 (m, 2H), 6.18 (t, 1H), 5.78 (t, 1H), 5.64 (t, 1H), 4.77-4.70 (m, 2H), 3.28-3.24 (m, 2H), 1.60 (s, 2H), 1.13 (s, 18H), 0.02 (s, 9H).

[252] 실시예 1: 화합물 1-37을 이용한 에틸렌 1-헥센 공중합체의 합성

[253] 실시예 1에서 얻어진 전이금속 화합물(화합물 1-37)을 이용하여 폴리올레핀을 중합하였다. 구체적으로, 중합에는 2-리터 오토클레이브 반응기를 이용하였다. 사용한 모든 시약은 글로브 박스(glove box) 또는 쉬렌크 기술(Schlenk technique)을 사용하여 비활성 조건에서 진행하였다. 100°C에서 약 20분 동안 진공으로 수분 및 산소 등의 이물을 제거한 후, 반응기에 헥산 1 리터를 주입하고 200 rpm으로 교반하여 중합온도인 80°C까지 상승시켰다. 그 후, 화합물 1-37과 조촉매로서 메틸알루미늄옥산(MAO)을 Al/Zr=2,000 비율로 혼합하여 미리 준비한 촉매를 반응기에 투입하였다. 헥산 증기압을 포함하여 1 kgf/cm<sup>2</sup>이 되도록 질소를 주입한 후, 에틸렌을 4 kgf/cm<sup>2</sup>으로 주입하여 총 기압을 5 kgf/cm<sup>2</sup>으로 맞추었다. 반응기를 1,000 rpm으로 교반하면서 1-헥센을 가하여 15분 동안 중합을 진행하였다. 중합 완료 후, 반응 가스를 벤트하고 반응기를 열어 생성된 수지를 얻었다. 수지를 24시간 이상 건조한 후 물성을 측정하였다. 사용된 촉매와 1-헥센의 양은 아래 표 1에 나타내었다.

[254] 실시예 2: 화합물 1-39를 이용한 에틸렌 1-헥센 공중합체의 합성

[255] 전이 금속 화합물로 화합물 1-39를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 올레핀 중합을 수행하였다. 사용된 촉매와 1-헥센의 양은 아래 표 1에

나타내었다.

[256] 실시예 1과 2에서 얻어진 폴리올레핀의 물성을 측정한 후, 그 결과를 아래 표 1에 나타내었다.

[257] [표1]

	1-헥센 (ml)	촉매 (mg)	활성 (T/mol·h)	활성 (gPE/gcat·h)	Mw	PDI	밀도 (g/cc)	Tm (°C)	<sup>13</sup> C-NMR		
									분지수	물 (%)	중량 (%)
실시예 1	0	3.2	17.89	22,500	465,794	2.00	0.945	130.92	-	-	-
	15	3.2	29.82	37,500	325,115	1.84	0.918	105.65	11.80	2.36	6.76
	30	3.2	30.81	38,750	287,930	1.74	0.899	90.82	22.94	4.59	12.61
	45	3.2	40.75	51,250	254,780	1.74	0.895	78.03	31.43	6.29	16.75
실시예 2	0	3.2	31.81	40,000	650,647	1.89	0.931	127.79	-	-	-
	15	1.6	59.63	75,000	498,765	1.78	0.893	97.30	22.92	4.58	12.6
	30	1.6	73.55	92,500	418,129	1.84	0.883	79.45/ 119.04	31.21	6.24	16.65
	45	1.6	85.48	107,500	360,475	1.83	0.874	59.89/ 119.93	47.73	9.55	24.05

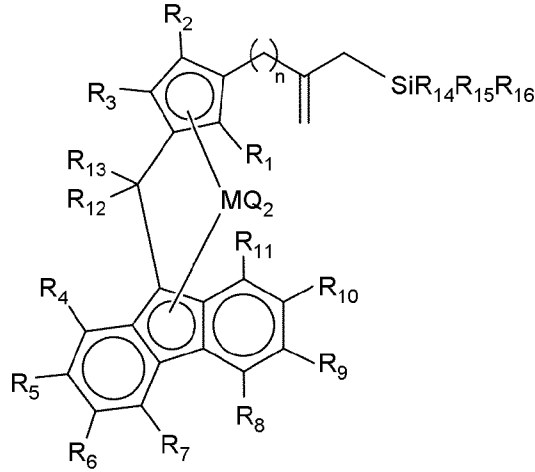
**산업상 이용가능성**

[258] 본 발명의 구체예에 따라서, 활성이 높고, 우수한 물성을 가지는 수지를 제조할 수 있으며, 신규한 구조를 갖는 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물 및 이를 포함하는 올레핀 중합용 메탈로센 촉매가 제공될 수 있다.

### 청구범위

[청구항 1] 아래 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물:

[화학식 1]



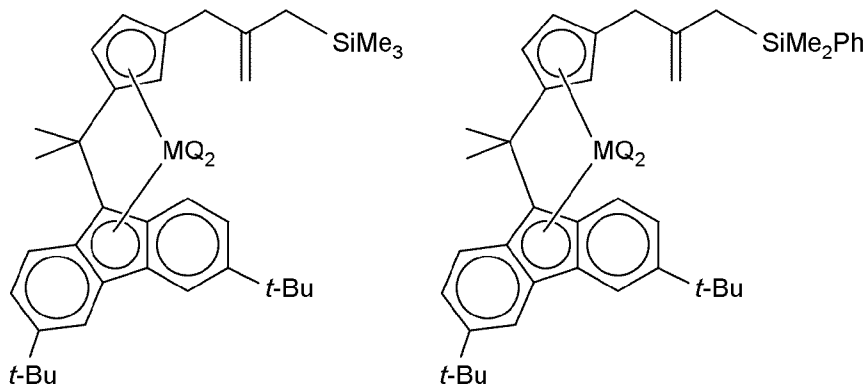
위 화학식 1에서, n은 1~20의 정수이고,  
M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 hafnium(Hf)이며,  
Q는 각각 독립적으로 할로겐, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>2-20</sub> 알케닐, C<sub>2-20</sub> 알키닐, C<sub>6-20</sub> 아릴, C<sub>1-20</sub> 알킬 C<sub>6-20</sub> 아릴, C<sub>6-20</sub> 아릴 C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>1-20</sub> 알킬아미도, C<sub>6-20</sub> 아릴아미도 또는 C<sub>1-20</sub> 알킬리덴이고,  
R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>와 R<sub>4</sub> 내지 R<sub>11</sub>은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>2-20</sub> 알케닐, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬 C<sub>6-20</sub> 아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴 C<sub>1-20</sub> 알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>3-20</sub> 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 실릴이 되, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>와 R<sub>4</sub> 내지 R<sub>11</sub>은 각각 독립적으로 인접한 기가 연결되어 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화 C<sub>4-20</sub> 고리를 형성할 수 있고,  
R<sub>12</sub>와 R<sub>13</sub>은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>2-20</sub> 알케닐, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬 C<sub>6-20</sub> 아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴 C<sub>1-20</sub> 알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>3-20</sub> 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 실릴이 되, R<sub>12</sub>와 R<sub>13</sub>은 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화 C<sub>2-20</sub> 고리를 형성할 수 있고,  
R<sub>14</sub> 내지 R<sub>16</sub>은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬, 치환 또는

비치환된 C<sub>2-20</sub> 알케닐, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬 C<sub>6-20</sub> 아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴 C<sub>1-20</sub> 알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C<sub>3-20</sub> 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 실릴이다.

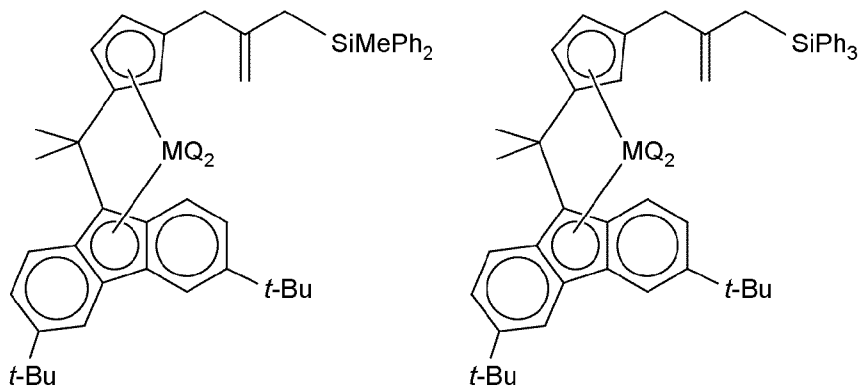
[청구항 2] 제1항에 있어서, 위 화학식 1에서, n이 1 또는 2이고, M이 지르코늄 또는 하프늄이고, Q가 각각 할로젠 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬이며, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>이 각각 수소이고, R<sub>4</sub> 내지 R<sub>11</sub>은 각각 수소 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬이며, R<sub>12</sub>와 R<sub>13</sub>이 각각 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴이거나 R<sub>12</sub>와 R<sub>13</sub>이 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 C<sub>2-20</sub> 고리를 형성할 수 있고, R<sub>14</sub> 내지 R<sub>16</sub>은 각각 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴인 전이금속 화합물.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 위 화학식 1로 표시되는 화합물이 아래 화학식 1-1 내지 1-36으로 표시되는 화합물 중 어느 하나인 전이금속 화합물:

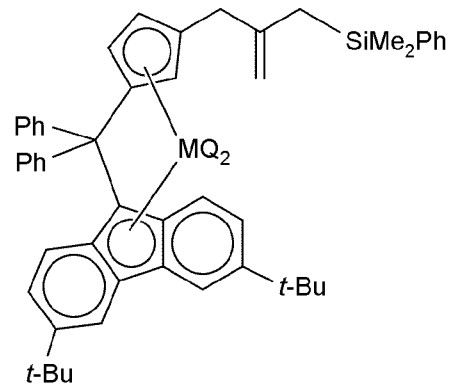
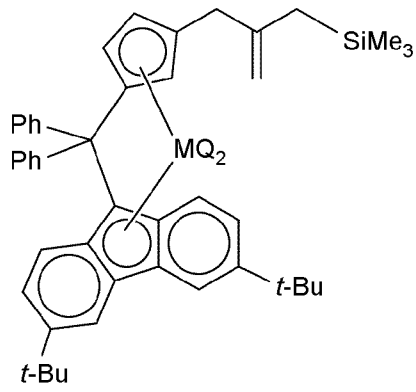
[화학식 1-1] [화학식 1-2]



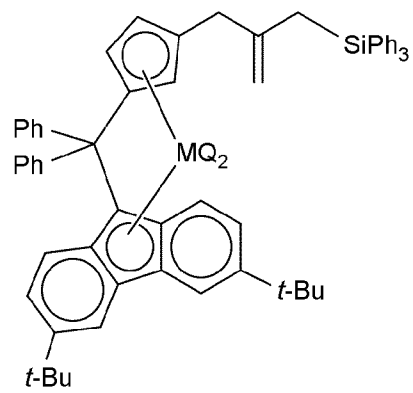
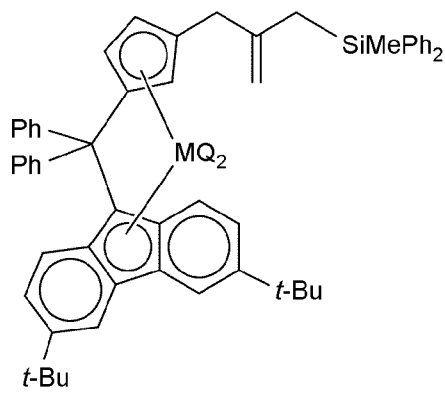
[화학식 1-3] [화학식 1-4]



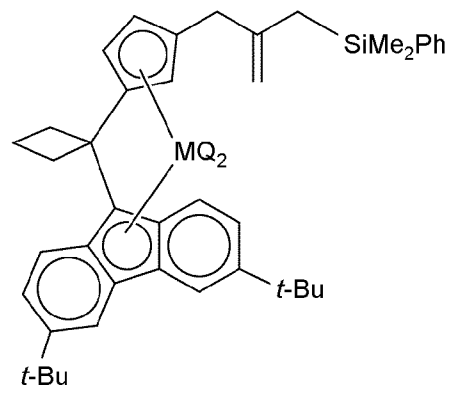
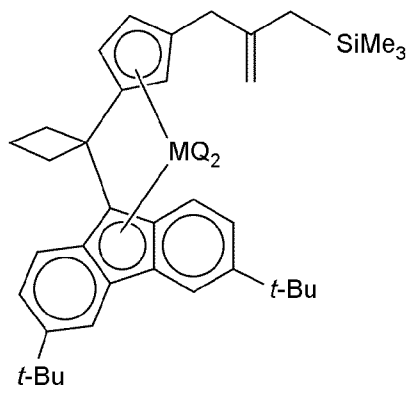
[화학식 1-5] [화학식 1-6]



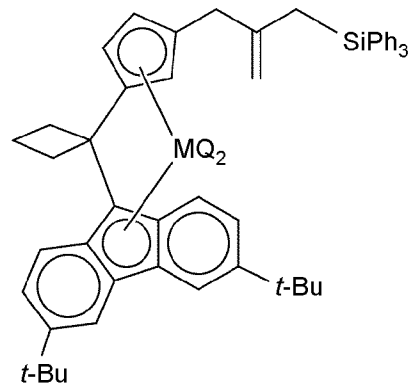
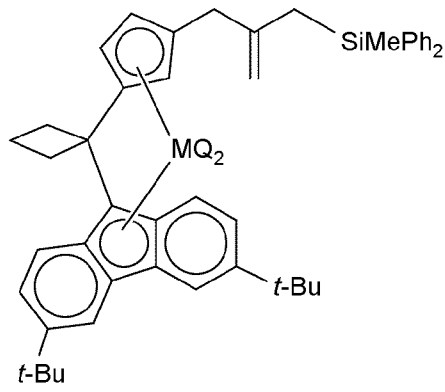
[화학식 1-7] [화학식 1-8]



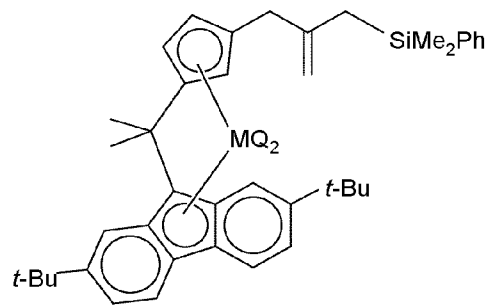
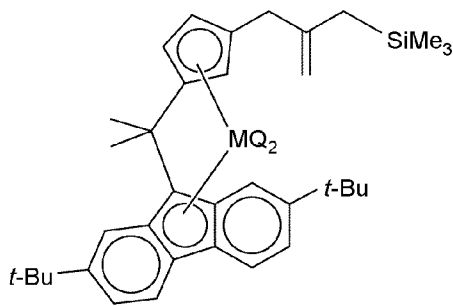
[화학식 1-9] [화학식 1-10]



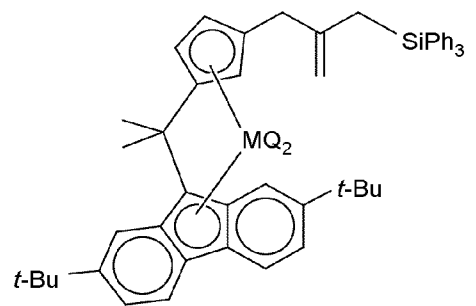
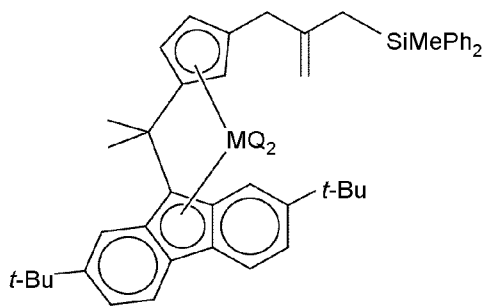
[화학식 1-11] [화학식 1-12]



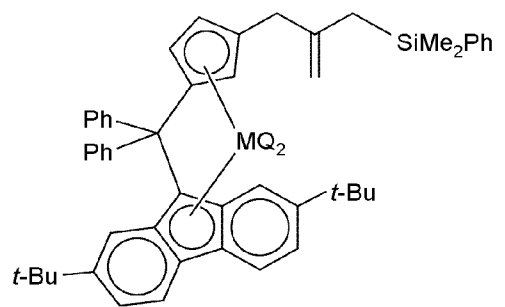
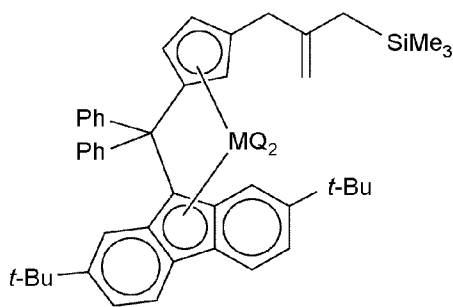
[화학식 1-13] [화학식 1-14]



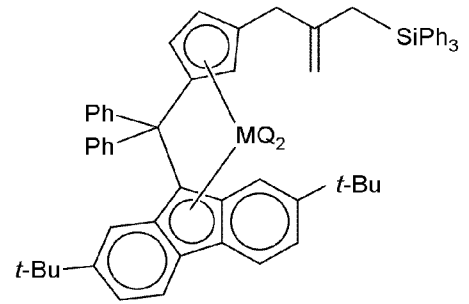
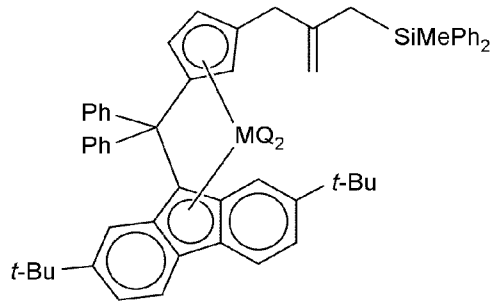
[화학식 1-15] [화학식 1-16]



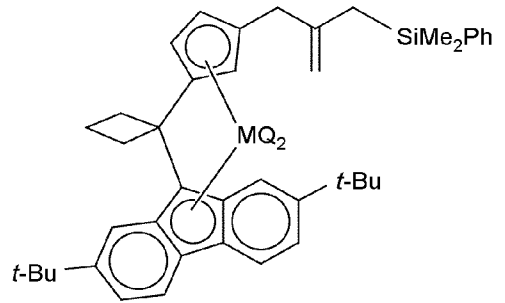
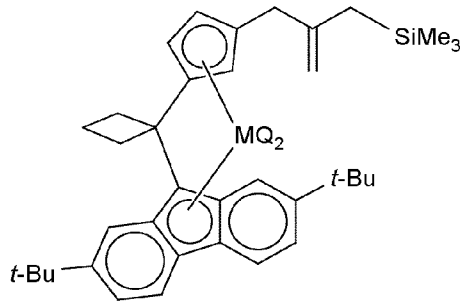
[화학식 1-17] [화학식 1-18]



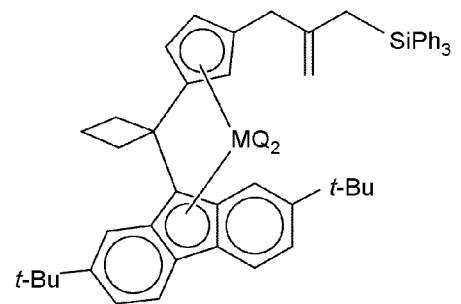
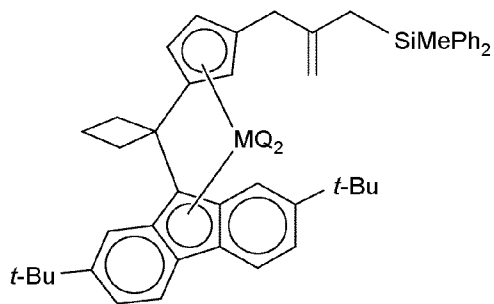
[화학식 1-19] [화학식 1-20]



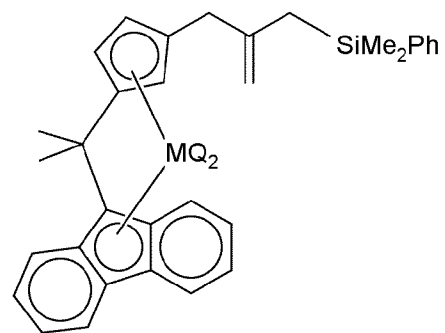
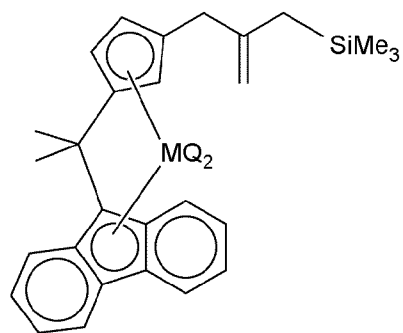
[화학식 1-21] [화학식 1-22]



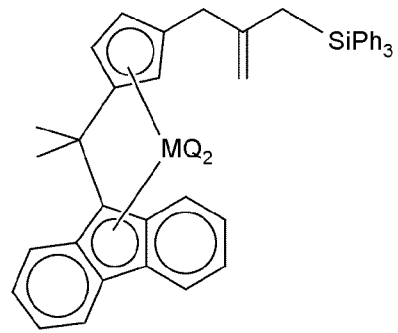
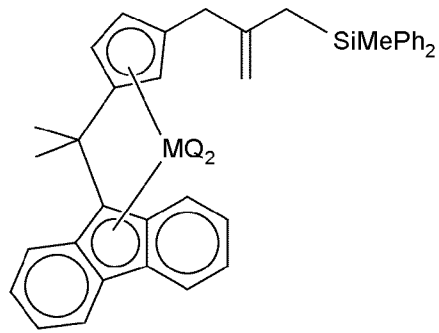
[화학식 1-23] [화학식 1-24]



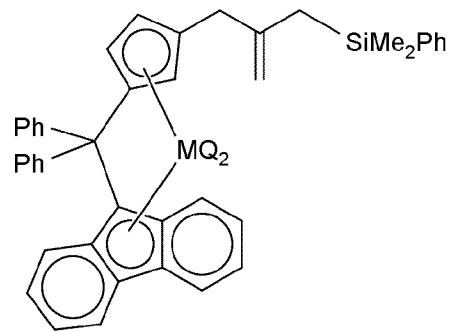
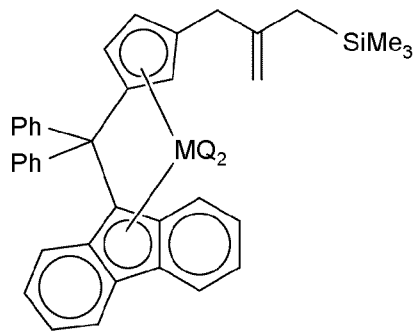
[화학식 1-25] [화학식 1-26]



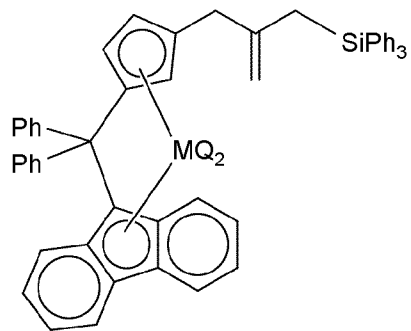
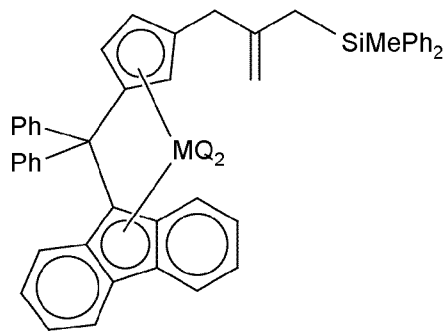
[화학식 1-27] [화학식 1-28]



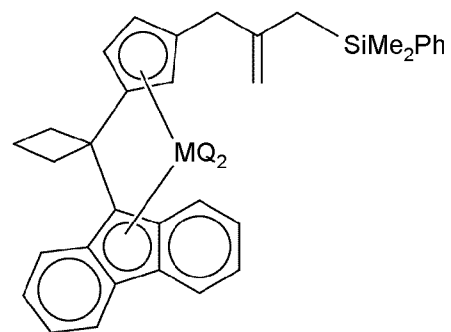
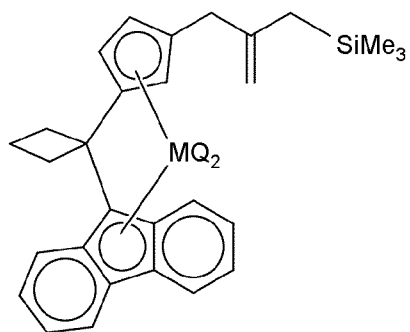
[화학식 1-29] [화학식 1-30]



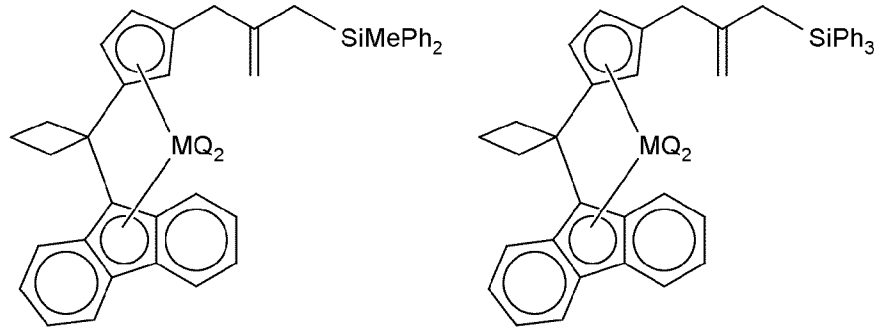
[화학식 1-31] [화학식 1-32]



[화학식 1-33] [화학식 1-34]



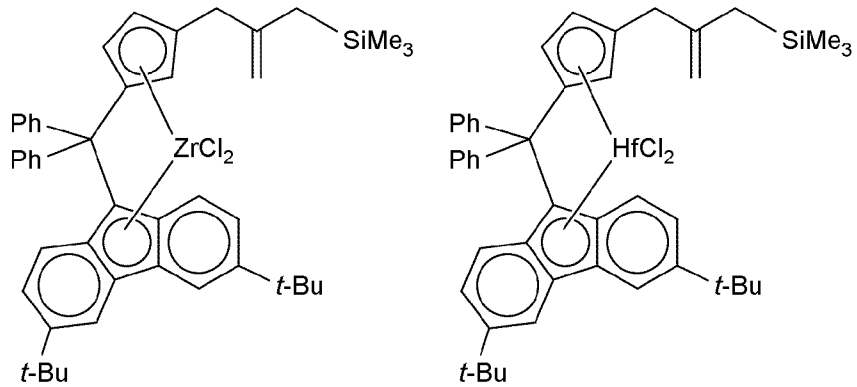
[화학식 1-35] [화학식 1-36]



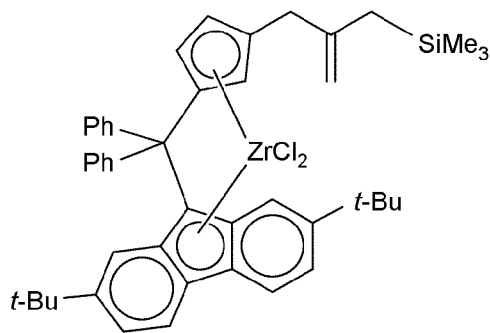
위 화학식 1-1 내지 1-36에서, M이 지르코늄 또는 하프늄이고, Q가 각각 할로젠 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬이고, Me가 메틸기이고, Ph가 페닐기이다.

[청구항 4] 제1항에 있어서, 위 화학식 1로 표시되는 화합물이 아래 화학식 1-37 내지 1-39로 표시되는 화합물 중 어느 하나인 전이금속 화합물:

[화학식 1-37] [화학식 1-38]



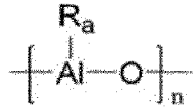
[화학식 1-39]



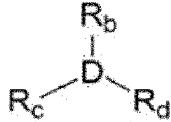
[청구항 5] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 전이금속 화합물; 및 조촉매 화합물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매.

[청구항 6] 제5항에 있어서, 조촉매 화합물이 아래 화학식 2로 표현되는 화합물, 화학식 3으로 표현되는 화합물 및 화학식 4로 표현되는 화합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상인 올레핀 중합용 촉매:

[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]

[L-H] + [Z(A)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 또는 [L] + [Z(A)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

위 화학식 2에서, n은 2 이상의 정수이고, R<sub>a</sub>는 할로젠 원자, C<sub>1-20</sub> 탄화수소기 또는 할로젠으로 치환된 C<sub>1-20</sub> 탄화수소기이고,

위 화학식 3에서, D는 알루미늄(Al) 또는 보론(B)이고, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> 및 R<sub>d</sub>는 각각 독립적으로 할로젠 원자, C<sub>1-20</sub> 탄화수소기, 할로젠으로 치환된 C<sub>1-20</sub> 탄화수소기 또는 C<sub>1-20</sub> 알콕시기이며,

위 화학식 4에서, L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, [L-H]<sup>+</sup> 및 [L]<sup>+</sup>는 브뢴스테드 산이며, Z는 13족 원소이고, A는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴기이거나 치환 또는 비치환된 C<sub>1-20</sub> 알킬기이다.

[청구항 7]

제6항에 있어서, 화학식 2로 표시되는 화합물이 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산 및 부틸알루미늄옥산으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 올레핀 중합용 촉매.

[청구항 8]

제6항에 있어서, 화학식 3으로 표시되는 화합물이 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 및 트리부틸보론으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 올레핀 중합용 촉매.

[청구항 9]

제6항에 있어서, 화학식 4로 표시되는 화합물이 트리에틸암모늄테트라페닐보론, 트리부틸암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라페닐보론, 트리프로필암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라(*p*-톨릴)보론, 트리메틸암모늄테트라(*o*, *p*-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론, 트리메틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라펜타플로로페닐보론,

N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보론,  
 N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐보론,  
 디에틸암모니움테트라펜타플로로페닐보론,  
 트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리메틸포스포늄테트라페닐보론,  
 트리에틸암모니움테트라페닐알루미늄,  
 트리부틸암모니움테트라페닐알루미늄,  
 트리메틸암모니움테트라페닐알루미늄,  
 트리프로필암모니움테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모니움테트라(*p*-  
 -톨릴)알루미늄, 트리프로필암모니움테트라(*p*-톨릴)알루미늄,  
 트리에틸암모니움테트라(*o*, *p*-디메틸페닐)알루미늄,  
 트리부틸암모니움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)알루미늄,  
 트리메틸암모니움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)알루미늄,  
 트리부틸암모니움테트라펜타플로로페닐알루미늄,  
 N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄,  
 N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐알루미늄,  
 디에틸암모니움테트라펜타테트라페닐알루미늄,  
 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄,  
 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모니움테트라(*p*-  
 -톨릴)보론, 트리에틸암모니움테트라(*o*, *p*-디메틸페닐)보론,  
 트리부틸암모니움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론,  
 트리페닐카보니움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론 및  
 리페닐카보니움테트라펜타플로로페닐보론으로 구성되는 군으로부터  
 선택되는 적어도 하나인 올레핀 중합용 촉매.

- [청구항 10] 제5항에 있어서, 전이금속 화합물, 조촉매 화합물 또는 이 둘 모두를 담지하는 담체를 더 포함하는 올레핀 중합용 촉매.
- [청구항 11] 제10항에 있어서, 담체가 실리카, 알루미늄 및 마그네시아로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 올레핀 중합용 촉매.
- [청구항 12] 제10항에 있어서, 담체에 담지되는 전이금속 화합물의 양이 담체 1 g을 기준으로 0.001~1 mmole이며, 담체에 담지되는 조촉매 화합물의 양이 담체 1 g을 기준으로 2~15 mmole인 올레핀 중합용 촉매.
- [청구항 13] 제5항의 올레핀 중합용 촉매의 존재 하에서 올레핀계 단량체가 중합되어 얻어지는 폴리올레핀.
- [청구항 14] 제13항에 있어서, 올레핀계 단량체가 C<sub>2-20</sub> 알파-올레핀( $\alpha$ -olefin), C<sub>1-20</sub> 디올레핀(diolefin), C<sub>3-20</sub> 사이클로올레핀(cycloolefin) 및 C<sub>3-20</sub> 사이클로디올레핀(cyclodiolefin)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 폴리올레핀.
- [청구항 15] 제14항에 있어서, 에틸렌과 1-헥센이 공중합되어 얻어지는 폴리올레핀.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2020/009414**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C07F 17/00(2006.01)i; C08F 210/16(2006.01)i; C08F 210/02(2006.01)i; C08F 210/14(2006.01)i; C08F 4/6592(2006.01)i; C08F 4/646(2006.01)i; C08F 4/659(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07F 17/00; B01J 031/00; C07F 7/08; C08F 004/44; C08F 4/642; C08F 4646; C08F 4656; C08F 210/16; C08F 210/02; C08F 210/14; C08F 4/6592; C08F 4/646		
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: 올레핀 중합 촉매(olefin polymerization catalyst), 알릴(ally), 실란(silane), 사이클로펜타디에닐(cyclopentadienyl), 플루오렌(fluorene)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2005-0288462 A1 (JENSEN, M. D. et al.) 29 December 2005. See claims 1, 9, 10, 13 and 18-20.	1-15
A	US 5856547 A (JUNG, M. et al.) 05 January 1999. See claims 13-15.	1-15
A	US 2004-0152591 A1 (JIN, G.-X. et al.) 05 August 2004. See claim 1; and page 24.	1-15
A	US 6313239 B1 (SEYFERTH, D. et al.) 06 November 2001. See claim 1; column 8, compounds I, II and VII; and column 12.	1-15
A	US 5747405 A (LITTLE, I. R. et al.) 05 May 1998. See claim 1; and figure 1.	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>28 October 2020</b>		Date of mailing of the international search report <b>28 October 2020</b>
Name and mailing address of the ISA/KR <b>Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon, Republic of Korea 35208</b>		Authorized officer
Facsimile No. +82-42-481-8578		Telephone No.

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

International application No.

**PCT/KR2020/009414**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2005-0288462	A1	29 December 2005	AT	422509	T	15 February 2009
				AU	2005-259943	A1	12 January 2006
				AU	2005-259943	B2	11 November 2010
				BR	PI0512627	A	25 March 2008
				BR	PI0512627	B1	22 January 2019
				CA	2570154	A1	12 January 2006
				CN	101006105	A	25 July 2007
				CN	101006105	B	21 September 2011
				EG	24910	A	19 December 2010
				EP	1773899	A2	18 April 2007
				EP	1773899	B1	11 February 2009
				ES	2356362	T3	07 April 2011
				HK	1098772	A1	04 September 2009
				MX	PA06015230	A	26 March 2007
				RU	2007102704	A	27 July 2008
				US	2007-0287814	A1	13 December 2007
				US	7148298	B2	12 December 2006
				US	7470758	B2	30 December 2008
				WO	2006-004789	A2	12 January 2006
				WO	2006-004789	A3	15 June 2006
US	5856547	A	05 January 1999	AR	015336	A1	02 May 2001
				AU	4851697	A	16 July 1998
				AU	697506	B2	08 October 1998
				AU	731445	B2	29 March 2001
				AU	8164498	A	05 April 1999
				CA	2225197	A1	08 July 1998
				CA	2225197	C	04 September 2001
				CA	2302234	A1	25 March 1999
				CN	1065869	C	16 May 2001
				CN	1188768	A	29 July 1998
				CN	1275985	A	06 December 2000
				EP	0853086	A1	15 July 1998
				EP	1023298	A1	02 August 2000
				EP	1023298	A4	02 August 2000
				JP	11-001489	A	06 January 1999
				KR	10-1998-0070322	A	26 October 1998
				KR	10-2001-0023862	A	26 March 2001
				US	5854363	A	29 December 1998
				US	5886202	A	23 March 1999
				US	6329541	B1	11 December 2001
WO	99-14219	A1	25 March 1999				
ZA	9815	B	08 July 1998				
US	2004-0152591	A1	05 August 2004	US	2004-0147391	A1	29 July 2004
				US	2004-0147771	A1	29 July 2004
				US	2004-0157728	A1	12 August 2004
				US	7119155	B2	10 October 2006
				US	7176158	B2	13 February 2007
				US	7319083	B2	15 January 2008
US	6313239	B1	06 November 2001	AU	2213397	A	22 September 1997
				WO	97-32908	A1	12 September 1997

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

International application No.

**PCT/KR2020/009414**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	5747405	A	05 May 1998	AT	194361	A	15 July 2000
				CA	2105013	A1	05 March 1994
				CN	1087095	A	25 May 1994
				CN	1080268	C	06 March 2002
				DE	69328955	T2	09 November 2000
				EP	0586168	A1	09 March 1994
				EP	0586168	B1	05 July 2000
				JP	06-157631	A	07 June 1994
				JP	3382311	B2	04 March 2003
				KR	10-1994-0007062	A	26 April 1994
				KR	10-0293264	B1	17 September 2001

---

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
**C07F 17/00(2006.01)i, C08F 210/16(2006.01)i, C08F 210/02(2006.01)i, C08F 210/14(2006.01)i, C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 4/646(2006.01)i, C08F 4/659(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**  
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
 C07F 17/00; B01J 031/00; C07F 7/08; C08F 004/44; C08F 4/642; C08F 4646; C08F 4656; C08F 210/16; C08F 210/02; C08F 210/14; C08F 4/6592; C08F 4/646

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), Google & 키워드:올레핀 중합 촉매(olefin polymerization catalyst), 알릴(ally), 실란(silane), 사이클로펜타디에닐(cyclopentadienyl), 플루오렌(fluorene)

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 2005-0288462 A1 (JENSEN, M. D. 등) 2005.12.29 청구항 1, 9, 10, 13, 18-20	1-15
A	US 5856547 A (JUNG, M. 등) 1999.01.05 청구항 13-15	1-15
A	US 2004-0152591 A1 (JIN, G.-X. 등) 2004.08.05 청구항 1; 페이지 24	1-15
A	US 6313239 B1 (SEYFERTH, D. 등) 2001.11.06 청구항 1; 컬럼 8, 화합물 I, II, VII; 컬럼 12	1-15
A	US 5747405 A (LITTLE, I. R. 등) 1998.05.05 청구항 1; 도면 1	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 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 10월 28일 (28.10.2020)	국제조사보고서 발송일 2020년 10월 28일 (28.10.2020)
--	---

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
US 2005-0288462 A1	2005/12/29	AT 422509 T	2009/02/15
		AU 2005-259943 A1	2006/01/12
		AU 2005-259943 B2	2010/11/11
		BR PI0512627 A	2008/03/25
		BR PI0512627 B1	2019/01/22
		CA 2570154 A1	2006/01/12
		CN 101006105 A	2007/07/25
		CN 101006105 B	2011/09/21
		EG 24910 A	2010/12/19
		EP 1773899 A2	2007/04/18
		EP 1773899 B1	2009/02/11
		ES 2356362 T3	2011/04/07
		HK 1098772 A1	2009/09/04
		MX PA06015230 A	2007/03/26
		RU 2007102704 A	2008/07/27
		US 2007-0287814 A1	2007/12/13
		US 7148298 B2	2006/12/12
		US 7470758 B2	2008/12/30
		WO 2006-004789 A2	2006/01/12
		WO 2006-004789 A3	2006/06/15
US 5856547 A	1999/01/05	AR 015336 A1	2001/05/02
		AU 4851697 A	1998/07/16
		AU 697506 B2	1998/10/08
		AU 731445 B2	2001/03/29
		AU 8164498 A	1999/04/05
		CA 2225197 A1	1998/07/08
		CA 2225197 C	2001/09/04
		CA 2302234 A1	1999/03/25
		CN 1065869 C	2001/05/16
		CN 1188768 A	1998/07/29
		CN 1275985 A	2000/12/06
		EP 0853086 A1	1998/07/15
		EP 1023298 A1	2000/08/02
		EP 1023298 A4	2000/08/02
		JP 11-001489 A	1999/01/06
		KR 10-1998-0070322 A	1998/10/26
		KR 10-2001-0023862 A	2001/03/26
		US 5854363 A	1998/12/29
		US 5886202 A	1999/03/23
		US 6329541 B1	2001/12/11
WO 99-14219 A1	1999/03/25		
ZA 9815 B	1998/07/08		
US 2004-0152591 A1	2004/08/05	US 2004-0147391 A1	2004/07/29
		US 2004-0147771 A1	2004/07/29
		US 2004-0157728 A1	2004/08/12
		US 7119155 B2	2006/10/10
		US 7176158 B2	2007/02/13

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 7319083 B2	2008/01/15
US 6313239 B1	2001/11/06	AU 2213397 A WO 97-32908 A1	1997/09/22 1997/09/12
US 5747405 A	1998/05/05	AT 194361 A CA 2105013 A1 CN 1080268 C CN 1087095 A DE 69328955 T2 EP 0586168 A1 EP 0586168 B1 JP 06-157631 A JP 3382311 B2 KR 10-0293264 B1 KR 10-1994-0007062 A	2000/07/15 1994/03/05 2002/03/06 1994/05/25 2000/11/09 1994/03/09 2000/07/05 1994/06/07 2003/03/04 2001/09/17 1994/04/26