

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 12월 12일 (12.12.2024)



(10) 국제공개번호

WO 2024/253243 A1

(51) 국제특허분류:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

H01L 31/048 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/010042

(22) 국제출원일:

2023년 7월 13일 (13.07.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0073434 2023년 6월 8일 (08.06.2023) KR

(71) 출원인: 롯데케미칼 주식회사 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) [KR/KR]; 05551 서울특별시 송파구 올림픽로 300, Seoul (KR).

(72) 발명자: 홍연진 (HONG, Younjin); 34110 대전광역시 유성구 가정북로 115, Daejeon (KR). 정종화 (JEONG, Jonghwa); 34110 대전광역시 유성구 가정북로 115, Daejeon (KR). 장지훈 (JANG, Ji Hoon); 34110 대전광역시 유성구 가정북로 115, Daejeon (KR). 김소현 (KIM, Sohyeon); 34110 대전광역시 유성구 가정북로 115, Daejeon (KR). 배성문 (BAE, Sungmoon); 34110

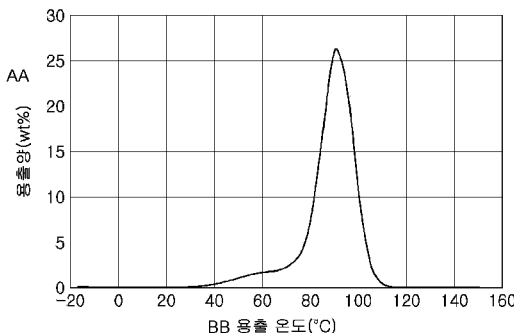
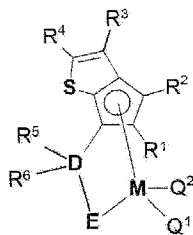
대전광역시 유성구 가정북로 115, Daejeon (KR). 김호석 (KIM, Ho Seok); 34110 대전광역시 유성구 가정북로 115, Daejeon (KR). 박희만 (PARK, Hui Man); 34110 대전광역시 유성구 가정북로 115, Daejeon (KR). 전동규 (JEON, Dong Gyu); 34110 대전광역시 유성구 가정북로 115, Daejeon (KR). 김화규 (KIM, Hwakyu); 34110 대전광역시 유성구 가정북로 115, Daejeon (KR). 채병훈 (CHAE, Byung Hun); 34110 대전광역시 유성구 가정북로 115, Daejeon (KR). 민경대 (MIN, Kyung Dae); 34110 대전광역시 유성구 가정북로 115, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 박상훈 (PARK, Sang Hoon); 06211 서울특별시 강남구 테헤란로 322, 서관 1315호 (역삼동, 한신인터밸리24), 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING ETHYLENE-ALPHA-OLEFIN COPOLYMER, ETHYLENE-ALPHA-OLEFIN COPOLYMER, AND RESIN COMPOSITION FOR ENCAPSULANT OF SOLAR CELL AND ENCAPSULANT FOR SOLAR CELL COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 에틸렌-알파 올레핀 공중합체 제조방법, 에틸렌-알파 올레핀 공중합체, 이를 포함하는 태양전지 봉지재용 수지 조성물 및 태양전지용 봉지재



AA ... Elution amount (wt%)
BB ... Elution temperature (°C)

(57) Abstract: The present invention provides: a method for preparing an ethylene-alpha-olefin copolymer; an ethylene-alpha-olefin copolymer; and a resin composition for an encapsulant of a solar cell, and an encapsulant for a solar cell, each comprising same, wherein the ethylene-alpha-olefin copolymer may be prepared by a method for preparing an ethylene-alpha-olefin copolymer, the method comprising a step of reacting ethylene and alpha-olefin in the presence of a catalyst composition comprising a transition metal compound represented by chemical formula 1.

(57) 요약서: 본 발명은 에틸렌-알파 올레핀 공중합체 제조방법, 에틸렌 알파올레핀 공중합체, 이를 포함하는 태양전지 봉지재용 수지 조성물 및 태양전지용 봉지재를 제공하며, 상기 에틸렌-알파 올레핀 공중합체는 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재하에서, 에틸렌과 알파 올레핀을 반응시키는 단계를 포함하는, 에틸렌-알파 올레핀 공중합체 제조방법에 의해 제조될 수 있다. [화학식 1]

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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,
ME, 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))

명세서

발명의 명칭: 에틸렌-알과 올레핀 공중합체 제조방법, 에틸렌-알과 올레핀 공중합체, 이를 포함하는 태양전지 봉지재용 수지 조성물 및 태양전지용 봉지재
기술분야

- [1] 본 발명은 에틸렌-알과 올레핀 공중합체 제조방법, 에틸렌-알과 올레핀 공중합체, 태양전지 봉지재용 수지 조성물 및 태양전지용 봉지재에 대한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 신재생 에너지 시장의 확대와 함께 태양광 시장도 폭발적으로 성장하고 있다. 그 중 올레핀 소재가 태양광 패널의 봉지재로 널리 사용되고 있다.
- [3] 현재 가장 범용되는 봉지재로는, 광전지 또는 광전지 어레이를 강유전체에 부착하고, 캡슐화하기 위해 EVA(ethylene vinyl acetate)계 소재를 들 수 있다. 그러나 상기 EVA는 유리 및 모듈의 타 부품과의 접착성이 떨어지고, 이에 따라, 광전지 모듈을 장기간 사용하게 되면, 모듈의 각 층간에 박리가 쉽게 유발되고, 이로 인해 모듈의 효율 저하나, 수분 침투에 의한 부식을 유발한다.
- [4] 또한, 현재까지 알려진 봉지재는 자외선(UV) 등에 대한 내구성이 떨어져, 장기간 사용될 경우 탈색 또는 변색되는 문제나 PID(Potential Induced Degradation) 문제 등이 발생하여, 역시 모듈의 효율이 저하한다. 또한, EVA계와 같은 소재로 제조된 봉지재는, 경화시에 응력이 발생하여, 모듈에 손상을 주는 문제점이 있다.
- [5] 이러한 문제를 해결하기 위해, 최근에는 에틸렌-알과 올레핀 공중합체의 사용이 각광받고 있으며, 본 소재는 태양광 에너지를 생산하는 셀을 보호하는 동시에 유리 및 백시트와 접착성을 부여하여 수분 및 외부 충격으로부터 보호하는 역할을 하고 있다.
- [6] 그러나, 에틸렌-알과 올레핀 공중합체는 외부에 장시간 노출됨에 따라 노후화되어 발전 효율이 감소하는 문제가 있으며, 이를 방지하기 위해 높은 체적 저항과, 높은 광투과율을 향상시켜야 할 필요성이 있다.
- [7] 또한, 에틸렌-알과 올레핀 공중합체는 EVA에 비해 상대적으로 가교 속도가 느려 기존 모듈 제조 공정을 에틸렌-알과 올레핀 공중합체 제품에 적용할 경우에 느린 가교 속도 때문에 가교가 제대로 일어나지 않아 접착에 문제가 생기는 현상이 있다. 이를 보완하는 방법으로 고온에서 장시간 성형하는 것이 제안되고 있으나, 이 경우, 황변 또는 열수축 등의 변형이 일어날 우려가 있다.
- [8] 따라서, 에틸렌-알과 올레핀 공중합체를 저온에서도 가급적 이른 시간 내에 가교가 일어날 수 있도록 하는 방법이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

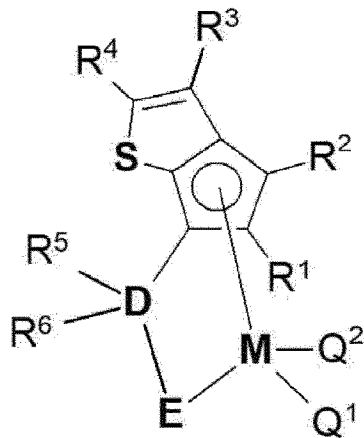
- [9] 본 발명은 일 견지로서 저온에서도 가급적 이른 시간 내에 가교가 일어날 수 있는 에틸렌-알파 올레핀 공중합체의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [10] 또, 본 발명은 일 견지로서 높은 체적저항과 우수한 광 투과율을 가지고, 빠른 가교속도를 갖는 에틸렌-알파 올레핀 공중합체를 제공하고자 한다.
- [11] 또한, 본 발명은 다른 견지로서, 상기 에틸렌-알파 올레핀 공중합체를 포함하는 태양전지 봉지재용 수지 조성물을 제공하고자 한다.
- [12] 나아가, 본 발명은 또 다른 견지는 가교율 및 투명도가 우수한 태양전지용 봉지재를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [13] 본 발명은 에틸렌-알파 올레핀 공중합체 제조방법을 제공하며, 상기 방법은 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재하에서, 에틸렌과 알파 올레핀을 반응시키는 단계를 포함한다.

- [14] [화학식 1]

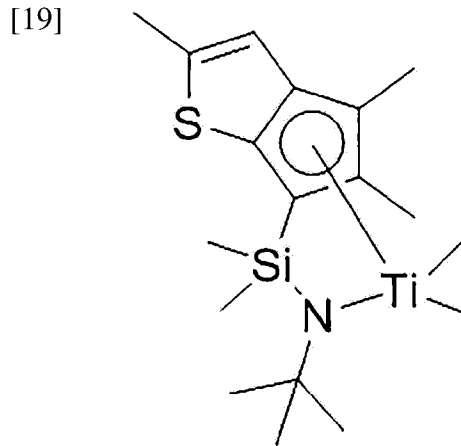
[15]



- [16] 상기 화학식 1에서, R¹ 내지 R⁶는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 실릴; (C₁-C₂₀)알킬; (C₃-C₂₀)사이클로알킬; (C₂-C₂₀)알케닐; (C₁-C₂₀)알콕시; 할로젠, (C₁-C₁₂)알킬, (C₃-C₁₂)사이클로알킬, (C₁-C₈)알콕시, (C₆-C₁₂)아릴로 치환되거나 비치환된 (C₆-C₂₀)아릴; 할로젠, (C₁-C₁₂)알킬, (C₃-C₁₂)사이클로알킬, (C₁-C₈)알콕시, (C₆-C₁₂)아릴로 치환되거나 비치환된 (C₆-C₂₀)아릴(C₁-C₂₀)알킬; 또는 (C₁-C₂₀)하이드로카르빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이고; R¹ 내지 R⁴ 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, D는 Si 또는 C이고, M은 4족 전이금속이며, Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; (C₁-C₂₀)알킬; (C₃-C₂₀)사이클로알킬; (C₂-C₂₀)알케닐; (C₆-C₂₀)아릴; (C₁-C₂₀)알킬(C₆-C₂₀)아릴; (C₆-C₂₀)아릴(C₁-C₂₀)알킬; (C₁-C₂₀)알킬아미노; (C₆-C₂₀)아릴아미노; 또는 (C₁-C₂₀)알킬리텐이고, E는 -O-, -S-, -NR⁷- 또는 -PR⁷-이며, 여기서, R⁷은 수소, 할로젠; (C₁-C₂₀)알킬; (C₃-C₂₀)사이클로알킬; (C₂-C₂₀)알케닐; (C₁-C₂₀)알콕시; (C₆-C₂₀)아릴; (C₆-C₂₀)아릴(C₁-C₂₀)알콕시; (C₁-C₂₀)알킬(C₆-C₂₀)아릴; 또는 (C₆-C₂₀)아릴(C₁-C₂₀)알킬이다.

[17] 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물은 화학식 1-1로 표시되는 전이금속 화합물일 수 있다.

[18] [화학식 1-1]



[20] 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물은 촉매 활성이 200kg/g-cat 이상일 수 있다.

[21] 상기 촉매 조성물은 화학식 2로 표시되는 화합물 및 화학식 3으로 표시되는 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 조촉매를 더 포함할 수 있다.

[22] [화학식 2]

[23] $[L-H]^+[Z(A)_4]^-$

[24] [화학식 3]

[25] $[L]^+[Z(A)_4]^-$

[26] 상기 화학식 2 및 화학식 3에서, L은 중성 또는 양이온성 루이스 산이며, Z는 13 족 원소이고, A는 (C₆-C₂₀)아릴 또는 (C₁-C₂₀)알킬일 수 있다.

[27] 상기 알파 올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-아이토센, 4,4-디메틸-1-펜텐, 4,4-디에틸-1-헥센 및 3,4-디메틸-1-헥센으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[28] 본 발명은 다른 견지로서, 에틸렌-알파 올레핀 공중합체를 제공하며, 상기 에틸렌-알파 올레핀 공중합체는 상기한 방법으로 제조된 어느 하나일 수 있다.

[29] 상기 에틸렌-알파 올레핀 공중합체는 중량평균분자량이 10,000 내지 1,000,000 이고, 분자량 분포가 1 내지 10이며, 밀도가 0.868 내지 0.880g/ml일 수 있다.

[30] 또, 상기 에틸렌-알파 올레핀 공중합체는 알파 올레핀을 20 내지 40중량%의 함량으로 포함할 수 있다.

[31] 또한, 본 발명은 다른 견지로서, 태양전지 봉지재용 수지 조성물을 제공하며, 상기 수지 조성물은 상기한 어느 하나의 방법으로 제조된 에틸렌-알파 올레핀 공중합체; 및 가교제를 포함하고, 선택적으로 가교보조제를 더 포함할 수 있다.

- [32] 상기 태양전지 봉지재용 수지 조성물은 가교시에 150°C에서 토크(Torque) 값이 90% 포화(Saturation) 될 때까지 걸리는 시간(T90)이 600초 내지 700초일 수 있다.
- [33] 상기 에틸렌-알파 올레핀 공중합체는 중량평균분자량이 10,000 내지 1,000,000 이고, 분자량 분포가 1 내지 10이며, 밀도가 0.860 내지 0.885g/ml일 수 있다.
- [34] 상기 에틸렌-알파 올레핀 공중합체는 알파 올레핀을 19 내지 40중량%의 함량으로 투입하여 제조된 것일 수 있다.
- [35] 나아가, 본 발명은 또 다른 견지로서, 태양전지 봉지재를 제공하며, 상기 봉지재는 상기한 어느 하나의 방법으로 제조된 에틸렌-알파 올레핀 공중합체; 및 가교제를 포함한다.
- [36] 또, 상기 봉지재는 i) 3 mm의 두께를 갖는 필름의 Yellow Index가 2 이하이거나, ii) ASTM D257에 따라 측정하였을 때의 체적저항이 $0.1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상일 수 있다.
- [37] 또한, 상기 봉지재는 3mm의 두께를 갖는 필름에 대한 550nm 파장의 광에 대한 광투과율이 90% 이상이고, 99% 이하일 수 있다.

발명의 효과

- [38] 본 발명에서 제공하는 에틸렌-알파 올레핀 공중합체는 높은 체적저항과 우수한 광 투과율을 가지고, 빠른 가교속도를 갖는다.
- [39] 본 발명에서 제공하는 가교 속도가 단축된 에틸렌-알파 올레핀 공중합체를 태양전지의 봉지재로 사용함에 있어서, 동일한 가교도에 도달하기까지의 속도가 빨라 태양광 패널 제작에 있어 작업 시간을 현저히 단축할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [40] 도 1은 실시예 1에서 얻어진 에틸렌-알파 올레핀 공중합체의 저온 TGIC 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- [41] 도 2는 비교예 1에서 얻어진 에틸렌-알파 올레핀 공중합체의 저온 TGIC 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

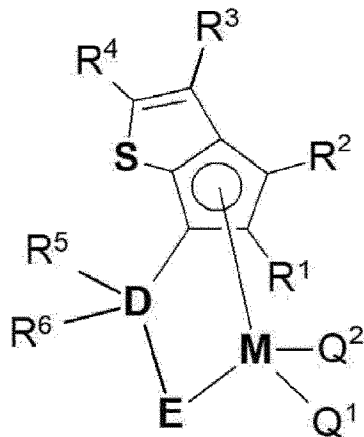
- [42] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명한다. 그러나 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다.
- [43] 본 발명에 기재된 용어 「알킬」은 탄소 및 수소 원자만으로 구성된 1가의 직쇄 또는 분쇄 포화 탄화수소 라디칼을 의미하는 것으로, 이러한 알킬 라디칼의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 도데실, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실 등을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.
- [44] 또한, 본 발명에 기재된 용어 「알케닐」은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 직쇄 또는 분지쇄의 탄화수소 라디칼을 의미하는 것으로, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.

- [45] 또한, 본 발명에 기재된 용어 「알킬닐」은 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 함유하는 직쇄 또는 분지쇄의 탄화수소 라디칼을 의미하는 것으로, 메티닐, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐, 헵티닐, 옥티닐 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.
- [46] 또한, 본 발명에 기재된 용어 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 단일 또는 융합고리계를 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 플루오레닐, 페난트릴, 트라이페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.
- [47] 또한, 본 발명에 기재된 용어 「알킬아릴」은 아릴기의 1 이상의 수소가 알킬기에 의하여 치환된 유기기를 의미하는 것으로, 메틸페닐, 에틸페닐, n-프로필페닐, 이소프로필페닐, n-부틸페닐, 이소부틸페닐, t-부틸페닐 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.
- [48] 또한, 본 발명에 기재된 용어 「아릴알킬」은 알킬기의 1 이상의 수소가 아릴기에 의하여 치환된 유기기를 의미하는 것으로, 페닐프로필, 페닐헥실 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.
- [49] 또한, 본 발명에 기재된 용어 「아미도」는 카르보닐기($C=O$)에 결합된 아미노기($-NH_2$)를 의미하며, 「알킬아미도」는 아미도기의 $-NH_2$ 에서 적어도 하나의 수소가 알킬기로 치환된 유기기를 의미하며, 「아릴아미도」는 아미도기의 $-NH_2$ 에서 적어도 하나의 수소가 아릴기로 치환된 유기기를 의미하고, 상기 알킬아미도기에서 알킬기, 상기 아릴아미도기에서의 아릴기는 전술한 알킬기 및 아릴기의 예시와 같을 수 있으나, 이에 한정하지 않는다.
- [50] 또한, 본 발명에 기재된 용어 「알킬리덴」은 알킬기의 동일한 탄소원자로부터 2개의 수소 원자가 제거된 2가의 지방족 탄화수소기를 의미하는 것으로, 에틸리덴, 프로필리덴, 이소프로필리덴, 부틸리덴, 펜틸리덴 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.
- [51] 또한, 본 발명에 기재된 용어 「아세탈」은 알코올과 알데하이드의 결합으로 형성되는 유기기 즉, 한 개의 탄소에 두 개의 에테르($-OR$)결합을 가진 치환기를 의미하며, 메톡시메톡시, 1-메톡시에톡시, 1-메톡시프로필옥시, 1-메톡시부틸옥시, 1-에톡시에톡시, 1-에톡시프로필옥시, 1-에톡시부틸옥시, 1-(n-부톡시)에톡시, 1-(이소-부톡시)에톡시, 1-(2급-부톡시)에톡시, 1-(3급-부톡시)에톡시, 1-(시클로헥실옥시)에톡시, 1-메톡시-1-메틸메톡시, 1-메톡시-1-메틸에톡시 등을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.
- [52] 또한, 본 발명에 기재된 용어 「에테르」는 적어도 1개의 에테르 결합($-O-$)을 지니는 유기기이며, 2-메톡시에틸, 2-에톡시에틸, 2-부톡시에틸, 2-페녹시에틸, 2-(2-메톡시에톡시)에틸, 3-메톡시프로필, 3-부톡시프로필, 3-페녹시프로필, 2-메톡시-1-메틸에틸, 2-메톡시-2-메틸에틸, 2-메톡시에틸, 2-에톡시에틸, 2-부톡시에틸, 2-페녹시에틸 등을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.

- [53] 또한, 본 발명에 기재된 용어 「실릴」은 실란(silane)으로부터 유도된 $-\text{SiH}_3$ 라디칼을 의미하며, 상기 실릴기 내 수소 원자 중 적어도 하나가 알킬, 할로젠 등의 다양한 유기기로 치환될 수 있으며, 구체적으로 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, t-부틸디메틸실릴, 비닐디메틸실릴, 프로필디메틸실릴, 트리페닐실릴, 디페닐실릴, 페닐실릴, 트리메톡시실릴, 메틸디메톡시실릴, 에틸디에톡시실릴, 트리에톡시실릴, 비닐디메톡시실릴, 트리페톡시실릴 등을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.
- [54] 또한, 본 발명에 기재된 용어 「알콕시」는 $-\text{O}$ -알킬 라디칼을 의미하는 것으로, 여기서 '알킬'은 상기 정의한 바와 같다. 이러한 알콕시 라디칼의 예는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 이소부톡시, t-부톡시 등을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.
- [55] 또한, 본 발명에 기재된 용어 「할로젠」은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드 원자를 의미한다.
- [56] 또한, 본 발명에 기재된 용어 「 C_n 」은 탄소수가 n개인 것을 의미한다.
- [57] 본 발명은 주축매 화합물 및 조축매 화합물을 포함하는 축매 조성물의 존재 하에서, 에틸렌 및 적어도 1종의 알파 올레핀 단량체를 중합시켜 에틸렌-알파 올레핀 공중합체를 제조하는 방법, 상기 방법에 의해 제조된 에틸렌-알파 올레핀 공중합체를 제공한다.
- [58] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물을 포함하는 주축매 화합물로 포함한다.

[59] [화학식 1]

[60]



- [61] R^1 내지 R^6 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 실릴; $(\text{C}_1\text{-C}_{20})$ 알킬; $(\text{C}_3\text{-C}_{20})$ 사이클로알킬; $(\text{C}_2\text{-C}_{20})$ 알케닐; $(\text{C}_1\text{-C}_{20})$ 알콕시; 할로젠, $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ 알킬, $(\text{C}_3\text{-C}_{12})$ 사이클로알킬, $(\text{C}_1\text{-C}_8)$ 알콕시, $(\text{C}_6\text{-C}_{12})$ 아릴로 치환되거나 비치환된 $(\text{C}_6\text{-C}_{20})$ 아릴; 할로젠, $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ 알킬, $(\text{C}_3\text{-C}_{12})$ 사이클로알킬, $(\text{C}_1\text{-C}_8)$ 알콕시, $(\text{C}_6\text{-C}_{12})$ 아릴로 치환되거나 비치환된 $(\text{C}_6\text{-C}_{20})$ 아릴 $(\text{C}_1\text{-C}_{20})$ 알킬; 또는 $(\text{C}_1\text{-C}_{20})$ 하이드로카르빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이고; R^1 내지 R^4 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물이 상기과 같

은 치환기들을 포함하는 경우, 금속 주위의 전자적, 입체적 환경을 제어할 수 있어 바람직하다.

- [62] 상기 화학식 1에서 R^1 내지 R^6 은 각각 독립적으로 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함하는 치환기로 치환될 수 있다. 상기와 같은 치환기로 치환될 경우 담체의 표면에 담지시키는데 보다 유리할 수 있다.
- [63] 보다 바람직하게는, 상기 R^1 내지 R^6 은 각각 독립적으로 수소 또는 (C_1-C_{20}) 알킬일 수 있고, 바람직하게는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸일 수 있다. 다만, 상기 R^3 및 R^4 중 적어도 하나는 메틸일 수 있다.
- [64] 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물에 있어서, D는 Si 또는 C일 수 있으며, 보다 바람직하게는 Si일 수 있다.
- [65] 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물에 있어서, M은 4족 전이금속이며, 보다 구체적으로는 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)일 수 있고, 보다 바람직하게는 Ti일 수 있다.
- [66] 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물에 있어서, Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; (C_1-C_{20}) 알킬; (C_3-C_{20}) 사이클로알킬; (C_2-C_{20}) 알케닐; (C_6-C_{20}) 아릴; (C_1-C_{20}) 알킬 (C_6-C_{20}) 아릴; (C_6-C_{20}) 아릴 (C_1-C_{20}) 알킬; (C_1-C_{20}) 알킬아미노; (C_6-C_{20}) 아릴아미노; 또는 (C_1-C_{20}) 알킬리텐일 수 있으며, 보다 구체적으로, 상기 Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로 할로젠 또는 (C_1-C_{20}) 알킬일 수 있고, 보다 구체적으로는 염소 또는 메틸일 수 있다.
- [67] 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물에 있어서, E는 -O-, -S-, -NR⁷- 또는 -PR⁷-이며, R⁷은 수소, 할로젠; (C_1-C_{20}) 알킬; (C_3-C_{20}) 사이클로알킬; (C_2-C_{20}) 알케닐; (C_1-C_{20}) 알콕시; (C_6-C_{20}) 아릴; (C_6-C_{20}) 아릴 (C_1-C_{20}) 알콕시; (C_1-C_{20}) 알킬 (C_6-C_{20}) 아릴; 또는 (C_6-C_{20}) 아릴 (C_1-C_{20}) 알킬이다.
- [68] 본 발명에서 제공되는 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물은 아미도 리간드와 오르소-페닐렌이 축합 고리를 형성하고, 상기 오르소-페닐렌에 결합한 5각 고리 파이-리간드가 티오펜 헤테로 고리에 의해 융합된 새로운 구조의 리간드를 포함한다. 그에 따라, 상기 전이금속 화합물은 티오펜 헤테로 고리가 융합되지 않은 전이금속 화합물에 비하여, 에틸렌-알과 올레핀의 공중합 활성이 향상될 수 있다.
- [69] 본 발명의 촉매 조성물은 화학식 2 및/또는 화학식 3의 조촉매 화합물을 포함할 수 있다.
- [70] [화학식 2]
- [71] $[L-H]^+[Z(A)_4]^-$
- [72] [화학식 3]
- [73] $[L]^+[Z(A)_4]^-$

- [74] 상기 화학식 2 및 화학식 3에서, L은 중성 또는 양이온성 루이스 산이며, Z는 13족 원소이고, A는 (C₆-C₂₀)아릴 또는 (C₁-C₂₀)알킬이며, 상기 (C₁-C₂₀)아릴 또는 (C₁-C₂₀)알킬은 할로젠, (C₁-C₂₀)하이드로카르빌, (C₁-C₂₀)알콕시, 또는 (C₆-C₂₀)아릴옥시로 치환 또는 비치환될 수 있다.
- [75] 상기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 조촉매 화합물은 상기 화학식 1로 표시되는 주촉매 화합물을 활성화시킬 수 있다.
- [76] 구체적으로, 상기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 조촉매 화합물은 강한 친전자성을 가져 상기 화학식 1로 표시되는 주촉매 화합물의 중심금속 M에 결합된 Q¹ 및/또는 Q²를 빠르게 해리시킬 수 있다. 상기 Q¹ 및/또는 Q²가 빠르게 해리됨으로써 에틸렌과 알파 올레핀의 중합 활성이 증가할 수 있다. 또한, 중심금속 M은 보다 장시간 동안 안정화 상태를 유지할 수 있어 에틸렌 및 알파 올레핀에 포함된 이중결합과 배위할 수 있는, 즉, 반응할 수 있는 개수가 증가할 수 있으며, 이로 인해 보다 긴 사슬을 형성할 수 있고, 따라서, 보다 고분자량의 에틸렌-알파 올레핀 공중합체를 얻을 수 있다.
- [77] 본 발명에 따르면, 상기 화학식 2로 표시되는 조촉매 화합물에 있어서, 상기 [L-H]⁺는 디메틸아닐리늄 양이온이고, 상기 [Z(A)₄]는 [B(C₆F₅)₄]인 것이 바람직하다.
- [78] 또한, 상기 화학식 3으로 표시되는 조촉매 화합물에 있어서, 상기 [L]⁺는 [(C₁₈H₃₇)₂N(H)(C₆H₅)]⁺이고, 상기 [Z(A)₄]는 [B(C₆F₅)₄]인 것이 바람직하다.
- [79] 여기서, 상기 화학식 2로 표시되는 조촉매 화합물은 특별히 한정되지 않으나, 비제한적인 예로 트리메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (Trimethylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate), 트리 에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (Triethylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate), 트리프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (Tripropylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate), 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (Tri(n-butyl)ammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate), 트리(sec-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (Tri(sec-butyl)ammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate), N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate), N,N-디메틸아닐리늄 n-부틸트리스(펜타플루오로페닐)보레이트 (N,N-dimethylanilinium n-butyltris(pentafluorophenyl)borate), N,N-디메틸아닐리늄 벤질트리스(펜타플루오로페닐)보레이트 (N,N-dimethylanilinium benzyltris(pentafluorophenyl)borate), N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(4-(t-부틸디메틸실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트 (N,N-dimethylanilinium tetrakis(4-(t-butyl)dimethylsilyl)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)borate), N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(4-(t-트리이소프로필실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트 (N,N-dimethylanilinium

tetrakis(4-(t-triisopropylsilyl)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)borate), N,N-디메틸아닐리늄 펜타플루오로페녹시트리스(펜타플루오로페닐)보레이트 (N,N-dimethylanilinium pentafluorophenoxytris(pentafluorophenyl)borate), N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (N,N-diethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate), N,N-디메틸-2,4,6-트리메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (N,N-dimethyl-2,4,6-trimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate), N,N-디메틸암모늄 테트라키스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트 N,N-(dimethylammonium tetrakis(2,3,5,6-tetrafluorophenyl)borate), N,N-디에틸암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 N,N-(diethylammonium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borate), 트리프로필암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 (tripropylammonium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borate), 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 (tri(n-butyl)ammonium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borate), 디메틸(t-부틸)암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 (dimethyl(t-butyl)ammonium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borate), N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 (N,N-dimethylanilinium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borate), N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 (N,N-diethylanilinium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borate), N,N-디메틸-2,4,6-트리메틸아닐리늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 (N,N-dimethyl-2,4,6-trimethylanilinium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borate), N,N-디옥타데실아닐리늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 N,N-(Diocetadecylanilinium tetrakis(tetrafluorophenyl)borate), N,N-디헥사데실아닐리늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 N,N-(Dihexadecylanilinium tetrakis(tetrafluorophenyl)borate), N,N-디테트라데실아닐리늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 N,N-(Ditetradecylanilinium tetrakis(tetrafluorophenyl)borate), N,N-디옥타데실암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 N,N-(Diocetadecylammonium tetrakis(tetrafluorophenyl)borate), N,N-디헥사데실암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 N,N-(Dihexadecylammonium tetrakis(tetrafluorophenyl)borate), N,N-디테트라데실암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 N,N-(Ditetradecylammonium tetrakis(tetrafluorophenyl)borate), 비스(하이드록시화-탈로우알킬)메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (Bis(hydrogenated-tallowalkyl)methylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 및 디알킬암모늄 (Dialkylammonium)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

- [80] 상기 디알킬암모늄은 비제한적인 예로, 디-(i-프로필)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (di-(i-propyl)ammonium tetrakis(pentafluorophe

- nyl)borate), 또는 디사이클로헥실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(dicyclohexylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 등을 들 수 있다.
- [81] 또한, 상기 화학식 3으로 표시되는 조촉매 화합물은, 이에 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 트리알킬포스포늄, 디알킬옥소늄, 디알킬술포늄 및 카르보늄염으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [82] 상기 트리알킬포스포늄은 비제한적인 예로, 트리페닐포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (Triphenylphosphonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate), 트리(o-톨릴포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (tri(o-tolylphosphonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate), 또는 트리(2,6-디메틸페닐)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (Tri(2,6-dimethylphenyl)phosphonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 등을 들 수 있다.
- [83] 상기 디알킬옥소늄은 비제한적인 예로, 디페닐옥소늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (diphenyloxonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate), 디(o-톨릴)옥소늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (di(o-tolyl)oxonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate), 또는 디(2,6-디메틸페닐 옥소늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (di(2,6-dimethylphenyl oxonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 등을 들 수 있다.
- [84] 상기 디알킬술포늄은 비제한적인 예로, 디페닐술포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (diphenylsulfonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate), 디(o-톨릴)술포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (di(o-tolyl)sulfonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate), 또는 비스(2,6-디메틸페닐)술포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (bis(2,6-dimethylphenyl)sulfonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 등을 들 수 있다.
- [85] 상기 카르보늄염은 비제한적인 예로, 트로필륨 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (tropylium tetrakis(pentafluorophenyl)borate), 트리페닐메틸 카르베늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (triphenylmethylcarbenium tetrakis(pentafluorophenyl)borate), 또는 벤젠(디아조늄)테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (benzene(diazonium)tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 등을 들 수 있다.
- [86] 이러한 조촉매 화합물은 트리메틸알루미늄 (Trimethylaluminum), 트리에틸알루미늄 (Triethylaluminum), 트리부틸알루미늄 (Tributylaluminum), 트리헥실알루미늄 (Trihexylaluminum), 트리옥틸알루미늄 (Trioctylaluminum), 트리데실알루미늄 (Tridecylaluminum) 등의 트리알킬알루미늄을 더 포함할 수 있다.
- [87] 한편, 상기 조촉매 화합물의 첨가량은 상기 주촉매 화합물의 첨가량 및 상기 조촉매 화합물을 충분히 활성화시키는데 필요한 양 등을 고려하여 결정할 수 있다. 본 발명에 따르면, 상기 조촉매 화합물은 상기 주촉매 화합물 1몰에 대하여 1 내지 100,000몰 포함될 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 10,000몰, 더욱 바람직하게는 1 내지 5,000의 몰로 포함될 수 있다.

- [88] 보다 구체적으로, 상기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 조촉매 화합물은 상기 화학식 1로 표시되는 주촉매 화합물 1몰에 대하여 1 내지 100몰, 바람직하게는 1 내지 10몰, 더욱 바람직하게는 1 내지 4몰의 비율로 포함될 수 있다.
- [89] 한편, 상기 주촉매 화합물 및 상기 조촉매 화합물을 포함하는 본 발명의 촉매는 담체를 더 포함할 수 있다.
- [90] 여기서, 상기 담체로는 본 발명이 속하는 기술분야에서 촉매의 제조에 통상적으로 사용되는 담체가 사용될 수 있으며, 무기 또는 유기 소재의 담체가 사용될 수 있다.
- [91] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 담체는 이에 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , MgCl_2 , CaCl_2 , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , BaO , ThO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$, 보오크 사이트, 제올라이트, 전분(starch), 사이클로덱스트린(cyclodextrine), 또는 합성고분자일 수 있다.
- [92] 바람직하게는, 상기 담체는 표면에 히드록시기를 포함하는 것으로서, 실리카(SiO_2), 실리카-알루미나($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) 및 실리카-마그네시아($\text{SiO}_2\text{-MgO}$)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [93] 상기 담체에 상기 주촉매 화합물 및 상기 조촉매 화합물을 포함하는 촉매를 담지시키는 방법으로는 수분이 제거된(dehydrated) 담체에 상기 주촉매 화합물을 직접 담지시키는 방법; 상기 담체를 상기 조촉매 화합물로 전처리한 후 상기 주촉매 화합물을 담지시키는 방법; 상기 담체에 상기 주촉매 화합물을 담지시킨 후 상기 조촉매 화합물로 후처리하는 방법; 상기 주촉매 화합물과 상기 조촉매 화합물을 반응시킨 후 상기 담체를 첨가하여 반응시키는 방법 등이 사용될 수 있다.
- [94] 상기 담지 방법에서 사용 가능한 용매는 지방족 탄화수소계 용매, 방향족 탄화수소계 용매, 할로젠화 지방족 탄화수소계 용매 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [95] 상기 지방족 탄화수소계 용매는 비제한적인 예로, 펜탄(Pentane), 헥산(Hexane), 헵탄(Heptane), 옥탄(Octane), 노난(Nonane), 데칸(Decane), 운데칸(Undecane) 또는 도데칸(Dodecane) 등을 들 수 있다.
- [96] 상기 방향족 탄화수소계 용매로는 비제한적인 예로, 벤젠(Benzene), 모노클로로벤젠(Monochlorobenzene), 디클로로벤젠(Dichlorobenzene), 트리클로로벤젠(Trichlorobenzene), 또는 톨루엔(Toluene) 등을 들 수 있다.
- [97] 상기 할로젠화 지방족 탄화수소계 용매는 비제한적인 예로, 디클로로메탄(Dichloromethane), 트리클로로메탄(Trichloromethane), 디클로로에탄(Dichloroethane), 또는 트리클로로에탄(Trichloroethane) 등을 들 수 있다.
- [98] 또한, 상기 담지 방법은 -70 내지 200°C에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는 -50 내지 150°C, 보다 바람직하게는 0 내지 100°C의 온도하에서 담지를 수행하는 것이 담지 공정의 효율을 향상시킬 수 있다.
- [99] 본 발명에 있어서, 상기 에틸렌-알파 올레핀 공중합체는 상기와 같은 촉매 조성물의 존재하에서 에틸렌과 알파 올레핀을 공중합시킴으로써 얻을 수 있다.

- [100] 상기 알파 올레핀은 C_2 - C_{12} , 또는 C_2 - C_8 의 지방족 알파 올레핀일 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 알파 올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센(1-decene), 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-아이토센, 4,4-디메틸-1-펜텐, 4,4-디에틸-1-헥센 또는 3,4-디메틸-1-헥센 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [101] 중합반응 시 반응기에 투입되는 에틸렌 및 알파 올레핀의 비율은 특별히 한정되지 않으나, 에틸렌과 알파 올레핀은 에틸렌 1에 대해 알파 올레핀을 0.5 내지 1.3의 중량비로 투입할 수 있다. 상기 중량비로 에틸렌 및 알파 올레핀이 투입될 경우, 고분자량을 가지면서도 공단량체 함량이 높은 올레핀 공중합체를 얻을 수 있다.
- [102] 한편, 본 발명의 에틸렌, 알파 올레핀의 중합 반응은 슬러리상(Slurry Phase), 액상(Solution Phase), 기상(Gas Phase) 또는 괴상(Bulk Phase)에서 실시될 수 있다.
- [103] 상기 중합 반응이 액상 또는 슬러리상에서 실시될 경우에는 용매 또는 에틸렌, 알파 올레핀 단량체 자체를 매질로 사용할 수 있다.
- [104] 중합 반응시 사용 가능한 용매는 지방족 탄화수소계 용매, 방향족 탄화수소계 용매, 할로젠화 지방족 탄화수소계 용매 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [105] 상기 지방족 탄화수소계 용매는 비제한적인 예로, 부탄 (Butane), 이소부탄 (Isobutane), 펜탄 (Pentane), 헥산 (Hexane), 헵탄(Heptane), 옥탄 (Octane), 노난 (Nonane), 데칸 (Decane), 운데칸 (Undecane), 도데칸 (Dodecane), 시클로펜탄 (Cyclopentane), 메틸시클로펜탄 (Methylcyclopentane), 또는 시클로헥산 (Cyclohexane) 등을 들 수 있다.
- [106] 상기 방향족 탄화수소계 용매는 비제한적인 예로, 벤젠 (Benzene), 모노클로로벤젠 (Monochlorobenzene), 디클로로벤젠 (Dichlorobenzene), 트리클로로벤젠 (Trichlorobenzene), 톨루엔 (Toluene), 자일렌 (Xylene), 또는 클로로벤젠 (Chlorobenzene) 등을 들 수 있다.
- [107] 상기 할로젠화 지방족 탄화수소 용매는 비제한적인 예로, 디클로로메탄 (Dichloromethane), 트리클로로메탄 (Trichloromethane), 클로로에탄 (Chloroethane), 디클로로에탄 (Dichloroethane), 트리클로로에탄 (Trichloroethane), 또는 1,2-디클로로에탄 (1,2-Dichloroethane) 등을 들 수 있다.
- [108] 한편, 본 발명의 중합 반응에서 상기 촉매의 첨가량은 슬러리상, 액상, 기상 또는 괴상 공정에서 따라 단량체의 중합 반응이 충분히 일어날 수 있는 범위 내에서 결정될 수 있으므로, 특별히 제한하지 않는다.
- [109] 다만, 본 발명에 있어서, 상기 촉매의 첨가량은 단량체의 단위 부피(L)당 상기 주촉매 화합물에서 중심 금속(M)의 농도를 기준으로 10^{-11} 내지 1mol/L일 수 있으며, 바람직하게는 10^{-10} 내지 10^{-1} mol/L, 더욱 바람직하게는 10^{-10} 내지 10^{-2} mol/L일 수 있다.

- [110] 또한, 본 발명의 중합 반응은 배치식(Batch Type), 반연속식(Semi-continuous Type) 또는 연속식(Continuous Type) 반응으로 이루어지며, 바람직하게는 연속식 반응일 수 있다.
- [111] 본 발명의 중합 반응의 온도 및 압력 조건은 적용하고자 하는 반응의 종류 및 반응기의 종류에 따라 중합 반응의 효율을 고려하여 결정할 수 있는 것으로서, 특별히 한정하지 않으나, 100 내지 200°C의 온도, 바람직하게는 120 내지 160°C의 온도 및 1 내지 3000기압, 바람직하게는 1 내지 1000기압의 압력 조건하에서 수행할 수 있다.
- [112] 본 발명에 따라서, 상기와 같은 촉매 조성물의 존재 및 중합 조건하에서 에틸렌과 알파 올레핀을 공중합함으로써 본 발명의 에틸렌-알파 올레핀 공중합체가 제조될 수 있다.
- [113] 본 발명에 따라 제조된 에틸렌-알파 올레핀 공중합체는 주촉매 화합물 및 상기 조촉매 화합물을 포함하는 촉매를 사용함으로써 에틸렌과 알파 올레핀 단량체의 중합 활성을 높일 수 있고, 이에 의해 고분자량의 에틸렌-알파 올레핀 공중합체를 얻을 수 있다.
- [114] 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물은 우수한 촉매 활성을 가지며, 바람직하게는 200 kg/g-cat 이상일 수 있다.
- [115] 본 발명에서 얻어진 에틸렌-알파 올레핀 공중합체는 중량평균분자량(M_w)이 10,000 내지 1,000,000, 바람직하게는 30,000 내지 800,000, 더욱 바람직하게는 40,000 내지 300,000일 수 있다.
- [116] 또한, 상기 에틸렌-알파 올레핀 공중합체는 분자량 분포(M_w/M_n)가 1 내지 10, 바람직하게는 1.5 내지 8, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 3일 수 있다.
- [117] 또한, 상기 에틸렌-알파 올레핀 공중합체는 밀도가 0.860 내지 0.885g/mL일 수 있고, 보다 구체적으로는 0.869 내지 0.880g/mL 일 수 있다.
- [118] 또한, 본 발명에서 제공되는 에틸렌-알파 올레핀 공중합체는 용융지수(MI)가 0.1 내지 50g/10min일 수 있다.
- [119] 본 발명에서 제공되는 에틸렌-알파 올레핀 공중합체에 있어서 에틸렌 단량체와 알파 올레핀 단량체의 함량은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, 상기 공단량체는 19 내지 40중량% 포함할 수 있으며, 구체적으로 20 내지 35중량%일 수 있고, 보다 구체적으로는 20 내지 32중량%일 수 있으며, 더욱더 구체적으로는 20 내지 30중량%일 수 있다.
- [120] 본 발명의 다른 견지에 의하면, 상기와 같은 에틸렌-알파 올레핀 공중합체를 포함하는 수지 조성물을 제공한다. 상기 수지 조성물은 에틸렌-알파 올레핀 공중합체 및 가교제를 포함하고, 필요에 따라 가교보조제를 더 포함할 수 있다.
- [121] 상기 가교제로는 에틸렌-알파 올레핀 공중합체의 가교에 통상적으로 사용되는 것이라면 본 발명에서도 적합하게 사용할 수 있는 것으로서, 예를 들어, 디큐밀 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산, 1,1-디(tert-부틸퍼옥

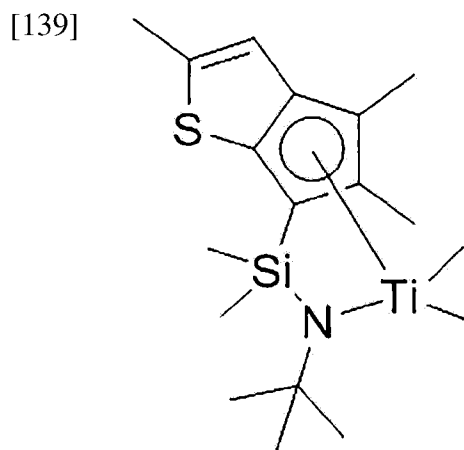
- 시)-3,3,5-트리메틸 시클로헥산 및 TBEC (tert-butylperoxy 2-ethylhexyl carbonate) 로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다.
- [122] 나아가, 상기 가교보조제는 특별히 한정하지 않으나, 트리비닐벤젠, 디비닐벤젠, 트리비닐프로판, 트리비닐시클헥산 및 TAIC (Triallyl isocyanurate) 로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나를 들 수 있다.
- [123] 보다 구체적으로, 상기 수지 조성물은 수지 조성물 전체 중량을 기준으로, 에틸렌-알파 올레핀 공중합체 85 내지 95중량%, 가교제 0.5 내지 10중량%, 및 가교보조제 0.5 내지 10중량%를 포함할 수 있으며, 상기 수지 조성물은 태양전지 봉지재용 수지 조성물로 제공될 수 있다.
- [124] 본 발명에 따른 태양전지 봉지재용 수지 조성물 제조에는, 본 발명의 태양전지 봉지재용 수지 조성물을 다양한 태양전지 모듈 봉지재에 적용하기 위해, 상기 구성 요소 외에도 착색제, 커플링제, 산화방지제, 변색방지제, UV안정제, UV흡수제 등과 같은 적어도 하나의 첨가제를 이 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위에서 추가적으로 사용될 수 있으며, 예를 들어 전체 봉지재 조성물 중량을 기준으로 0.1 내지 5중량%, 예를 들어 0.2 내지 1중량%의 함량으로 사용할 수 있다.
- [125] 또한, 본 발명의 에틸렌-알파 올레핀 공중합체는 가교시에 소요되는 시간을 현저히 단축시킬 수 있어, 기존 태양광 봉지재로 사용되던 고분자 수지에 비해 동일한 가교도에 도달하기까지의 속도가 빨라 태양광 패널 제작시에 작업 시간을 줄일 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 에틸렌-알파 올레핀 공중합체 및 가교제를 포함하는 수지 조성물을 가교하는 경우에 가교에 소요되는 시간은 20분 이하, 구체적으로는 15분 이하 또는 12분 이하일 수 있다.
- [126] 구체적으로, 본 발명에서 제공하는 에틸렌-알파 올레핀 공중합체를 포함하는 수지 조성물은 토크(Torque) 값이 90% 포화(Saturation) 될 때까지 걸리는 시간 (T90)이 600초 내지 700초일 수 있고, 또 650초 내지 700초일 수 있다.
- [127] 본 발명의 다른 측면에 의하면 상기 본 발명의 수지 조성물로부터 제조된 태양전지용 봉지재가 제공된다.
- [128] 본 발명의 수지 조성물을 이용하는 경우 상기 태양전지용 봉지재는 가교율 90% 내지 99%를 획득할 수 있다.
- [129] 본 발명에서 제공되는 에틸렌-알파 올레핀 공중합체를 사용하여 태양광 봉지재를 제조하는 경우에, 3mm의 두께를 갖는 필름을 기준으로 ASTM D1003으로 측정된 광투과율이 90% 이상, 보다 구체적으로는 90% 내지 99%, 91 내지 95%, 보다 구체적으로는 91 내지 93%일 수 있으며, 이로 인해 태양광 봉지재로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [130] 나아가, 본 발명에 따른 에틸렌-알파 올레핀 공중합체를 사용하여 태양광 봉지재를 제조하는 경우에, 3mm의 두께를 갖는 필름을 기준으로 2 이하, 보다 구체적으로는 1.9 이하, 더욱 구체적으로는 1.8 이하의 옐로우 인덱스(Yellow Index)를 가질 수 있다.

- [131] 또한, 본 발명에 따른 에틸렌-알파 올레핀 공중합체를 사용하여 태양광 봉지재를 제조하는 경우에, ASTM D257에 따라 측정하였을 때의 체적저항이 $0.1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상일 수 있고, 구체적으로는 $0.5 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상, 보다 구체적으로는 $1.0 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상일 수 있다. 따라서, 본 발명의 에틸렌-알파 올레핀 공중합체는 높은 체적저항을 가짐으로써 태양광용 봉지재로 사용하기 적합할 수 있다.
- [132] 이와 같이 본 발명에 따르면, 높은 가교율을 보이며, 높은 전광선 투과율 및 빠른 가교 속도를 나타내며, 황변도 적어는 봉지재용 수지 조성물이 제공되어 태양 전지용 봉지재로 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [133] 이하 본 발명을 실시예를 들어 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이하의 실시예는 본 발명의 일 예를 나타내는 것으로서, 이에 의해 본 발명을 한정하고자 하는 것이 아니다.
- [134] **실시예 1**
- [135] 상온에서 고압 반응기(내부 용량: 2 L, 스테인레스 스틸)의 내부를 노르말 헥산 5.2 kg/hr를 연속으로 투입한 후 1-부텐 0.6kg/hr를 넣었다.
- [136] 이어서 에틸렌 가스 0.82 kg/hr (1-부텐/에틸렌 투입비 0.73 중량비)을 주입한 후, 반응기 압력 60bar 및 반응기 온도를 130°C로 조절하였다.
- [137] 이후, 주촉매로서, 다음 화학식 4로 표시되는 전이금속 화합물 13.2 $\mu\text{mol/hr}$, 트리아이소부틸 알루미늄 조촉매 0.9mmol/hr 및 디옥타데실아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트 조촉매 63.4 $\mu\text{mol/hr}$ 를 반응기 내에 주입한 후 10분 동안 중합 반응을 실시하였다.

[138] [화학식 4]



- [140] 중합 반응 종료 후에 반응기 후단에 에탄올 1.5mmol/hr을 투입하여 중합을 정지시키고, 용매 속에 분산되어 있는 공중합체를 진공 오븐 내에서 80°C로 건조하였다.
- [141] **실시예 2**

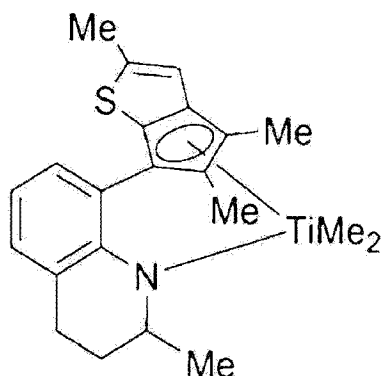
[142] 에틸렌 가스 0.83kg/hr (1-부텐/에틸렌 투입비 0.72 중량비)을 주입한 후, 반응기 온도를 140°C로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합 반응을 실시하여 공중합체를 제조하였다.

[143] **비교예 1**

[144] 주촉매로서 화학식 5로 표시되는 전이금속 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합 반응을 실시하여 공중합체를 제조하였다.

[145] [화학식 5]

[146]



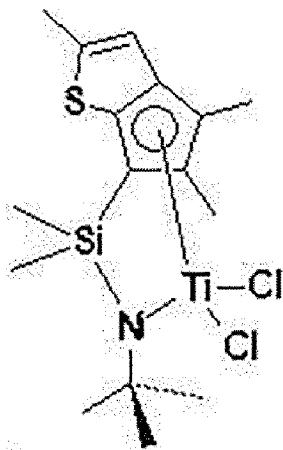
[147] 상기 화학식 5에서 Me는 메틸기를 나타낸다.

[148] **비교예 2**

[149] 주촉매로서 화학식 6으로 표시되는 전이금속 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합 반응을 실시하여 공중합체를 제조하였다.

[150] [화학식 6]

[151]

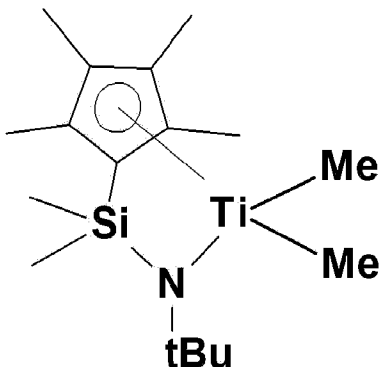


[152] **비교예 3**

[153] 주촉매로서 화학식 7로 표시되는 전이금속 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합 반응을 실시하여 공중합체를 제조하였다.

[154] [화학식 7]

[155]



[156] 상기 화학식 7에서 Me는 메틸기를 나타내고, tBu는 tert-부틸을 나타낸다.

[157] **비교예 4**

[158] 주촉매로서 화학식 5로 표시되는 전이금속 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 중합 반응을 실시하여 공중합체를 제조하였다.

[159] **비교예 5**

[160] 주촉매로서 화학식 6으로 표시되는 전이금속 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 중합 반응을 실시하여 공중합체를 제조하였다.

[161] **비교예 6**

[162] 주촉매로서 화학식 7로 표시되는 전이금속 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 중합 반응을 실시하여 공중합체를 제조하였다.

[163] **<공중합체 물성 분석>**

[164] 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 6에서 제조된 공중합체에 대해 아래의 물성을 측정하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[165] **(1) 촉매 활성**

[166] 시간당 Polymer 생산량의 무게를 측정하여 시간당 투입 촉매량을 나누어 계산하였다.

[167] 촉매 활성 (kg/g-cat.) = Polymer 생산량 / 촉매 투입량

[168] **(2) 중량평균분자량 및 분자량 분포**

[169] 겔투과크로마토그래피(GPC)를 이용하여 수평균 분자량(Mn)과 중량평균 분자량(Mw)을 측정하고, Mw/Mn으로 분자량 분포를 계산하였다.

[170] **(3) 밀도**

[171] 공중합체를 이용하여 180°C에서 압축 몰드로 두께 3mm, 반지름 2cm의 시트를 제작하고 실온으로 냉각하여 ASTM D-792에 따라 측정하였다(제조사: Toyoseiki, 모델명: T-001).

[172] **(4) 용융지수(Melt index, MI)**

[173] ASTM D-1238(조건 E, 190°C, 2.16 kg 하중)에 따라 측정하였다(제조사: Mirage, 모델명: SD-120L).

[174] **(4) 공단량체 함량**

[175] ¹H NMR (장치명: Avance DRX400, 제조사: Bruker)로 분석하였다.

[176] [표1]

	실시 예 1	비교 예 1	비교 예 2	비교 예 3	실시 예 2	비교 예 4	비교 예 5	비교 예 6
축매 종류	화합 물 4	화합 물 5	화합 물 6	화합 물 7	화합 물 4	화합 물 5	화합 물 6	화합 물 7
1-부텐/에틸렌 (중량비)	0.73	0.73	0.73	0.73	0.72	0.72	0.72	0.72
중합 온도(°C)	130°C	130°C	130°C	130°C	140°C	140°C	140°C	140°C
축매 활성(kg/g-cat.)	210	330	88	190	205	430	60	110
중량평균분자량 (g/mol)	65,549	92,476	52,481	64,709	81,758	93,572	48,593	79, 308
분자량 분포	2.5	2.3	2.5	2.2	2.5	2.6	2.6	2.6
밀도(g/cm ³)	0.873	0.868	0.880	0.874	0.877	0.877	0.883	0.877
MI(g/10min)	5.5	2.9	20.0	6.0	3.0	1.2	32.0	3.5
축매 활성(kg/g-cat.)	210	330	88	190	205	430	60	110
공단량체 함 량(중량%)	26.3	34.1	21.6	25.9	25.1	27.3	19.0	25.0

[177] <수지조성물 물성 분석>(1) 광 투과율

[178] 공중합체를 이용하여 180°C에서 압축 몰드로 두께 3mm, 반지름 2cm의 시트를 제작하고 실온으로 냉각한 후에, 컬러 & 헤이즈미터(Hazemeter, CHN Spec.사, Model CS-700)를 사용하여 550nm의 파장의 빛에 대한 전광선 투과율을 측정하였다.

[179] 투과율은 두께 3mm 시편을 시편 홀더에 넣고 3회 측정한 후 이들의 평균값을 구하였으며, JIS K 7105의 규격 조건에서 측정하였다.

[180] (2) Yellow Index

[181] 공중합체를 이용하여 180°C에서 압축 몰드로 두께 3mm, 반지름 2cm의 시트를 제작하고 실온으로 냉각한 후에, 컬러 & 헤이즈미터(Hazemeter, CHN Spec.사, Model CS-700)를 사용하여 두께 3mm 시편을 시편 홀더에 넣고 3회 측정한 후 이들의 평균 값을 구하였으며, ASTM E313-73 규격조건에서 측정하였다.

[182] (3) 체적 저항

[183] 공중합체를 이용하여 180°C에서 압축 몰드로 두께 3mm, 반지름 2cm의 시트를 제작하고 실온으로 냉각한 후에, ASTM D257을 기반으로 하는 체적저항 측정 방법으로, HIOKI 社のSME8310 (test fixture)와 결합된 SM7120 전위계를 사용하여 체적저항을 측정하였다.

[184] (4) 가교시간 (T90)

- [185] 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 에틸렌-알파 올레핀 공중합체 1kg을 혼련기에 넣은 후, 가교제로 TBEC (tert-butylperoxy 2-ethylhexyl carbonate) 5g 및 가교조제로 TAIC (Triallyl isocyanurate) 5g을 투입하여 혼합시키고, 롤밀을 통해 70 내지 100°C에서 10분간 혼합하여 수지 조성물을 제조하였다.
- [186] 상기 제조된 수지 조성물을 사용하여 각 물성 평가에 요구되는 시편을 제조하고, 아래와 같은 물성을 평가하여 표 2에 나타내었다.
- [187] 상기 수지 조성물을 1mm 두께의 Press mold를 이용하여 150°C에서 15분 가압후 상온으로 냉각하여 무게 5g이고, 직경 4cm인 디스크 형태의 필름을 제조하였다.
- [188] 상기 시료를 150°C에서 20분 동안 스코치(scorch)될 때까지의 T90(토크(Torque) 값이 90% 포화될 때까지 걸리는 시간)을 확인하였다.
- [189] 이러한 가교 거동 특성은 알파 테크놀로지스 (Alpha Technologies 사)의 RPA2000(Rubber process analyzer) 를 이용해 측정하였다.
- [190] **(5)TGIC 분석**
- [191] Polymer Char 사의 CFC(Cross-Fractionation Chromatography) 장비를 사용하였으며, 분석될 시료를 150°C에서 60분 동안 교반시켜 1,2,4-트리클로로벤젠 (2.5 mg/mL) 용해시킨 이후 용해된 시료를 1ml/min으로 TGIC(Thermal Gradient Interaction Chromatography; 열구배 상호작용 크로마토그래피) 칼럼에 도입한 후 150°C에서 20분 동안 안정화 시킨다.
- [192] 이후 TGIC 칼럼을 20°C/분의 냉각 속도로 -20°C까지 냉각시키고, -20°C부터 150°C까지 5°C 단위로 승온하여 1ml/min 의 유속으로 GPC 칼럼으로 용출하였다. 이때의 용출 시간은 5분이며 각 분획당 분석 시간은 20분이다.
- [193] GPC 칼럼 통과 후 적외선 검출기(IR5)를 사용하여 용출온도(Te), 각 분획에 해당하는 중합체의 분자량 및 분지쇄 분포를 결정한다. 분석 소프트웨어 'CFC calc' 이용하여 각 분획의 Peak 면적을 확인하고 이때 n-Heptane을 내부 표준물질로 사용한다.
- [194] 이에 의해 얻어진 실시예 1 및 비교예 1의 TGIC 분석 결과를 도 1 및 도 2에 각각 나타내었다.
- [195] [표2]

	T90[s]	광투과율[%]	Yellow Index	체적 저항[Ω·cm]
실시예 1	690	92.3	1.2	1.2E+16
비교예 1	761	87.6	9.8	3.4E+14
비교예 2	705	91.9	1.5	1.8E+15
비교예 3	711	91.3	1.6	5.1E+15

- [196] 실시예 1 및 2에서 사용된 화학식 4로 표시되는 전이금속 화합물은 비교예 1에서 사용된 화학식 5로 표시되는 전이금속 화합물에 비하여 적은 공명구조를 포함하고 있다. 이로 인해, 실시예 1에서 제조된 에틸렌-알파 올레핀 공중합체는 높

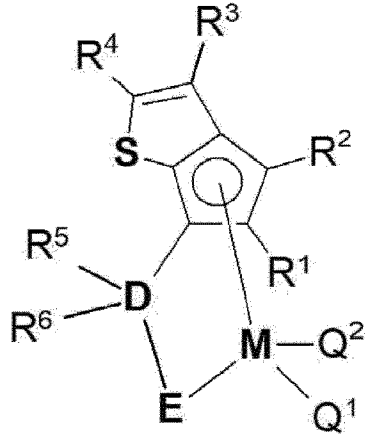
은 광투과율 및 낮은 Yellow index 값을 나타내었다. 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 에틸렌-알파 올레핀 공중합체에 대해 각각 저온 TGIC 분석 결과를 나타낸 도 1 및 도 2로부터 비교예 1에서 사용된 화학식 5로 표시되는 전이금속 화합물을 사용하여 제조된 에틸렌-알파 올레핀 공중합체는 실시예 1에서 제조된 에틸렌-알파 올레핀 공중합체와 비교하여 밀도가 낮은 폴리머 구조를 가짐을 알 수 있었다.

- [197] 이와 같은 저밀도의 폴리머 구조를 갖는 비교예 1의 에틸렌-알파 올레핀 공중합체는 전자 유동성을 가져 체적 저항이 비교적 낮고, 높은 공단량체 함유량으로 가교제 라디칼 투입에 입체 방해를 받아 가교 속도가 상대적으로 느린 것으로 평가된다.
- [198] 한편, 실시예 1 및 2의 에틸렌-알파 올레핀 공중합체는 비교예 2 및 5의 화학식 6으로 표시되는 전이금속 화합물을 사용하여 제조된 에틸렌-알파 올레핀 공중합체에 비하여 낮은 밀도를 가지고, 높은 체적 저항 및 빠른 가교 속도를 보이는데, 이러한 결과로부터 실시예 1 및 2의 에틸렌-알파 올레핀 공중합체 내의 공단량체가 폴리머 사슬 내에 골고루 분포되어 있음을 알 수 있다.
- [199] 나아가, 실시예 1 및 2에서 사용된 화학식 4로 표시되는 전이금속 화합물은 비교예 2 및 5에서 사용된 화학식 6의 전이금속 화합물에 비하여 벌키한 구조의 리간드를 가져 활성종의 적절한 입체각을 부여하고, 공단량체의 삽입을 용이하게 하는 것으로 평가될 수 있다. 또한, 상기 리간드의 전자 주개(electron donating) 역할은 촉매 활성종의 안정화에 기여하여 고온에서 높은 활성과 높은 분자량(낮은 MI)을 가지는 것으로 판단된다.
- [200] 또한, 실시예 1 및 2에서 사용된 화학식 4의 전이금속 화합물은 비교예 2 및 5의 화학식 6으로 표시되는 전이금속 화합물에 비하여 높은 활성을 보이는데, 이는 TiMe_2 형태가 TiCl_2 에 비하여 많은 활성종을 형성하기 때문으로 평가된다. 촉매 활성종의 형성은 Ti의 알킬화 후 중합이 진행되는데, TiMe_2 는 바로 활성종을 형성할 수 있으나, TiCl_2 는 알킬화의 단계가 필요하여, 동일 시간 대비하여 활성종의 형성 속도가 느리다.

청구범위

[청구항 1] 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재하에서, 에틸렌과 알파 올레핀을 반응시키는 단계를 포함하는, 에틸렌-알파 올레핀 공중합체 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R¹ 내지 R⁶는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 실릴; (C₁-C₂₀)알킬; (C₃-C₂₀)사이클로알킬; (C₂-C₂₀)알케닐; (C₁-C₂₀)알콕시; 할로젠, (C₁-C₁₂)알킬, (C₃-C₁₂)사이클로알킬, (C₁-C₈)알콕시, (C₆-C₁₂)아릴로 치환되거나 비치환된 (C₆-C₂₀)아릴; 할로젠, (C₁-C₁₂)알킬, (C₃-C₁₂)사이클로알킬, (C₁-C₈)알콕시, (C₆-C₁₂)아릴로 치환되거나 비치환된 (C₆-C₂₀)아릴(C₁-C₂₀)알킬; 또는 (C₁-C₂₀)하이드로카르빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이고; R¹ 내지 R⁴ 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며,

D는 Si 또는 C이고,

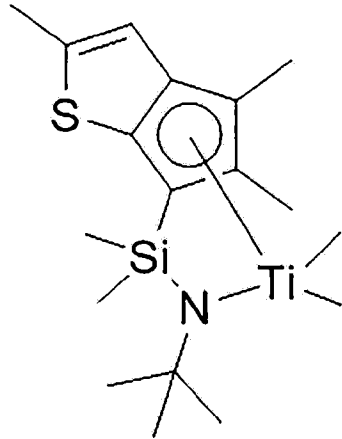
M은 4족 전이금속이며,

Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; (C₁-C₂₀)알킬; (C₃-C₂₀)사이클로알킬; (C₂-C₂₀)알케닐; (C₆-C₂₀)아릴; (C₁-C₂₀)알킬(C₆-C₂₀)아릴; (C₆-C₂₀)아릴(C₁-C₂₀)알킬; (C₁-C₂₀)알킬아미노; (C₆-C₂₀)아릴아미노; 또는 (C₁-C₂₀)알킬리덴이고,

E는 -O-, -S-, -NR⁷- 또는 -PR⁷-이며, 여기서, R⁷은 수소, 할로젠; (C₁-C₂₀)알킬; (C₃-C₂₀)사이클로알킬; (C₂-C₂₀)알케닐; (C₁-C₂₀)알콕시; (C₆-C₂₀)아릴; (C₆-C₂₀)아릴(C₁-C₂₀)알콕시; (C₁-C₂₀)알킬(C₆-C₂₀)아릴; 또는 (C₆-C₂₀)아릴(C₁-C₂₀)알킬이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물은 화학식 1-1로 표시되는 전이금속 화합물인, 에틸렌-알파 올레핀 공중합체 제조방법.

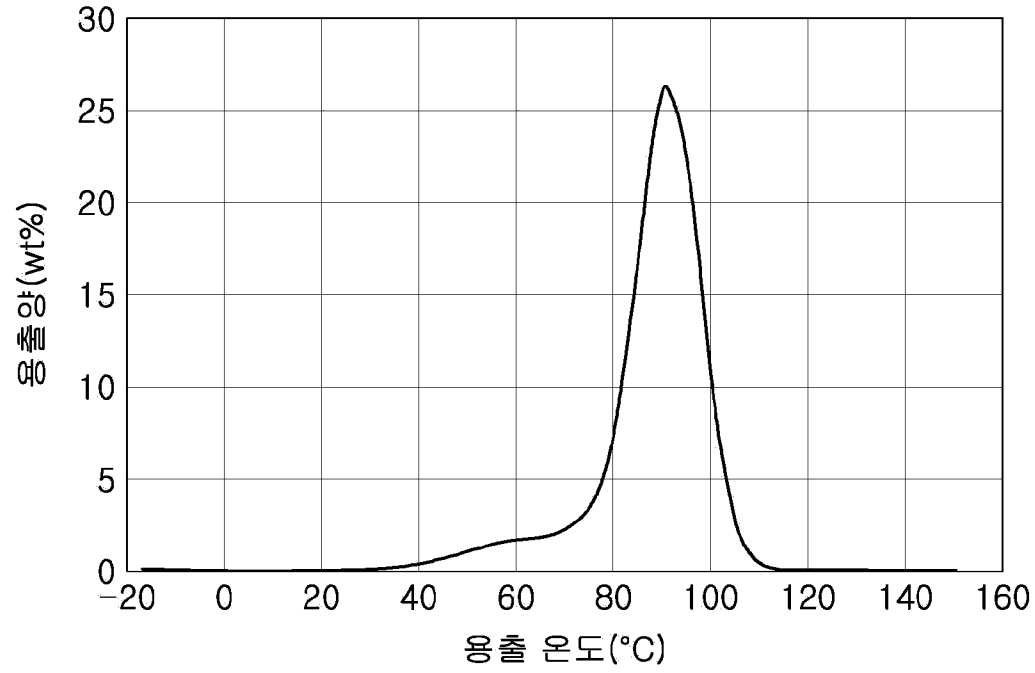
[화학식 1-1]



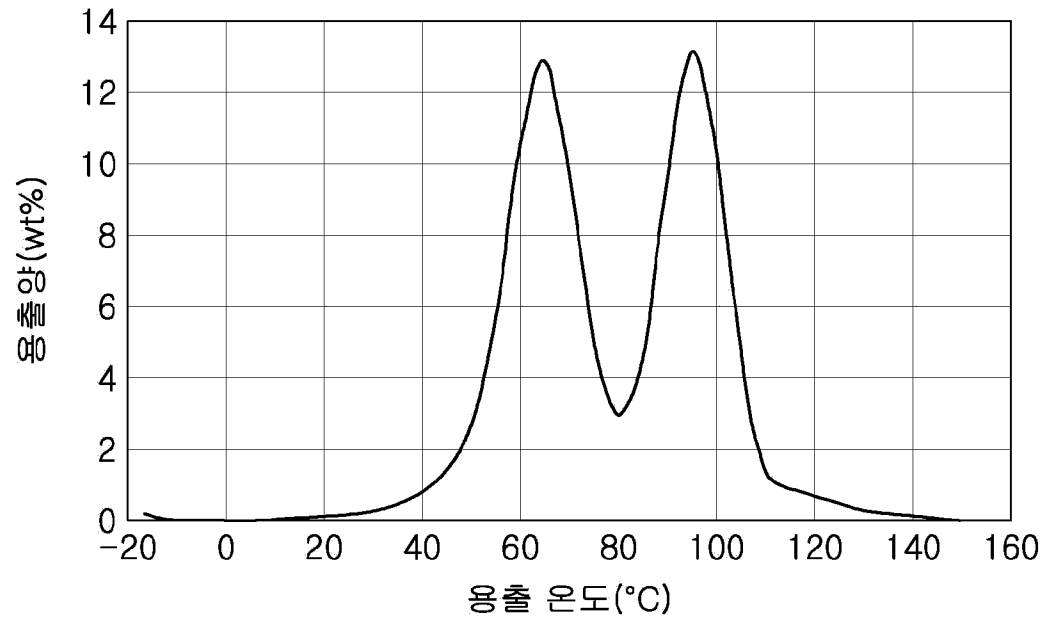
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물은 촉매 활성이 200 kg/g-cat 이상인, 에틸렌-알파 올레핀 공중합체 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 촉매 조성물은 화학식 2로 표시되는 화합물 및 화학식 3으로 표시되는 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 조촉매를 더 포함하는, 에틸렌-알파 올레핀 공중합체 제조방법.
- [화학식 2]
 $[L-H]^+[Z(A)_4]$
- [화학식 3]
 $[L]^+[Z(A)_4]$
- 상기 화학식 2 및 화학식 3에서,
 L은 중성 또는 양이온성 루이스 산이며,
 Z는 13족 원소이고,
 A는 (C₆-C₂₀)아릴 또는 (C₁-C₂₀)알킬인, 에틸렌-알파 올레핀 공중합체 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 알파 올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-아이토센, 4,4-디메틸-1-펜텐, 4,4-디에틸-1-헥센 및 3,4-디메틸-1-헥센으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 에틸렌-알파 올레핀 공중합체 제조방법.
- [청구항 6] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 에틸렌-알파 올레핀 공중합체.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 중량평균분자량이 10,000 내지 1,000,000이고, 분자량 분포가 1 내지 10이며, 밀도가 0.860 내지 0.885g/ml인, 에틸렌-알파 올레핀 공중합체.
- [청구항 8] 제6항에 있어서, 알파 올레핀을 19 내지 40중량%의 함량으로 투입하여 제조된, 에틸렌-알파 올레핀 공중합체.
- [청구항 9] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 에틸렌-알파 올레핀 공중합체; 및

- 가교제를 포함하고,
선택적으로 가교보조제를 더 포함하는 태양전지 봉지재용 수지 조성물.
- [청구항 10] 제9항에 있어서, 가교시에, 150°C에서 토크(Torque) 값이 90% 포화될 때까지 걸리는 시간(T90)이 600초 내지 700초인, 태양전지 봉지재용 수지 조성물.
- [청구항 11] 제9항에 있어서, 상기 에틸렌-알파 올레핀 공중합체는 중량평균분자량이 10,000 내지 1,000,000이고, 분자량 분포가 1 내지 10이며, 밀도가 0.860 내지 0.885g/ml인, 태양전지 봉지재용 수지 조성물.
- [청구항 12] 제9항에 있어서, 상기 에틸렌-알파 올레핀 공중합체는 알파 올레핀을 19 내지 40중량%의 함량으로 투입하여 제조된, 태양전지 봉지재용 수지 조성물.
- [청구항 13] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 에틸렌-알파 올레핀 공중합체; 및
가교제를 포함하는 태양전지 봉지재.
- [청구항 14] 제13항에 있어서, 다음 i) 내지 ii) 중 어느 하나를 만족하는, 태양전지 봉지재:
i) 3mm의 두께를 갖는 필름의 Yellow Index가 2 이하
ii) ASTM D257에 따라 측정하였을 때의 체적저항이 $0.1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상
- [청구항 15] 제13항에 있어서, 3mm의 두께를 갖는 필름에 대한 550nm 파장의 광에 대한 광투과율이 90% 이상이고, 99% 이하인, 태양전지 봉지재.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/010042

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 210/16(2006.01)i; C08F 4/6592(2006.01)i; C08F 4/659(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i; H01L 31/048(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F 210/16(2006.01); C07D 333/76(2006.01); C07F 7/02(2006.01); C07F 7/10(2006.01); C07F 7/28(2006.01);
C08F 10/00(2006.01); H01L 31/048(2006.01)

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus) & keywords: 에틸렌(ethylene), 알파올레핀(alpha-olefin), 촉매(catalyst), 조촉매(cocatalyst)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03-078480 A2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. et al.) 25 September 2003 (2003-09-25) See claims 1, 3-6 and 9; page 37; and table 1.	1-8
Y		9-15
Y	KR 10-2023-0060685 A (LG CHEM, LTD.) 08 May 2023 (2023-05-08) See claims 1 and 11.	9-15
X	KR 10-2016-0054849 A (LG CHEM, LTD.) 17 May 2016 (2016-05-17) See claims 1-18, and paragraphs [0285]-[0288].	1,3-8
Y		9-15
X	KR 10-2018-0054059 A (LG CHEM, LTD.) 24 May 2018 (2018-05-24) See claims 1-17; and paragraphs [0415]-[0418].	1,3-8
Y		9-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

“D” document cited by the applicant in the international application

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 March 2024

Date of mailing of the international search report

05 March 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/010042**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	RYABOV, A. N. et al. Constrained geometry complexes of titanium (IV) and zirconium (IV) involving cyclopentadienyl fused to thiophene ring. Journal of Organometallic Chemistry. 2005, vol. 690, pp. 4213-4221.	1,3-8
Y	See abstract; and page 4219.	9-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/010042

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	03-078480	A2	25 September 2003	AU	2003-216477	A1	29 September 2003
				AU	2003-216477	A8	29 September 2003
				EP	1487887	A2	22 December 2004
				JP	2006-513974	A	27 April 2006
				JP	4528526	B2	18 August 2010
				US	2005-010039	A1	13 January 2005
				WO	03-078480	A3	27 November 2003
KR	10-2023-0060685	A	08 May 2023	CN	117120534	A	24 November 2023
				EP	4299659	A1	03 January 2024
				WO	2023-075364	A1	04 May 2023
KR	10-2016-0054849	A	17 May 2016	CN	106661142	A	10 May 2017
				CN	106661142	B	25 June 2019
				EP	3216795	A1	13 September 2017
				EP	3216795	A4	18 October 2017
				EP	3216795	B1	01 January 2020
				JP	2018-502819	A	01 February 2018
				JP	6469832	B2	13 February 2019
				KR	10-1637982	B1	11 July 2016
				US	2016-0326281	A1	10 November 2016
				US	9822200	B2	21 November 2017
				WO	2016-072783	A1	12 May 2016
KR	10-2018-0054059	A	24 May 2018	CN	109311918	A	05 February 2019
				CN	109311918	B	27 July 2021
				EP	3456724	A1	20 March 2019
				EP	3456724	A4	26 June 2019
				EP	3456724	B1	29 July 2020
				KR	10-2140690	B1	04 August 2020
				US	11059917	B2	13 July 2021
				US	2019-0233553	A1	01 August 2019
				WO	2018-088820	A1	17 May 2018

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 210/16(2006.01)i; C08F 4/6592(2006.01)i; C08F 4/659(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i; H01L 31/048(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 210/16(2006.01); C07D 333/76(2006.01); C07F 7/02(2006.01); C07F 7/10(2006.01); C07F 7/28(2006.01);
C08F 10/00(2006.01); H01L 31/048(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

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

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 에틸렌(ethylene), 알파올레핀(alpha-olefin), 촉매(catalyst), 조촉매(cocatalyst)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 03-078480 A2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. 등) 2003.09.25 청구항 1, 3-6, 9; 페이지 37; 표 1	1-8
Y		9-15
Y	KR 10-2023-0060685 A (주식회사 엔지화학) 2023.05.08 청구항 1, 11	9-15
X	KR 10-2016-0054849 A (주식회사 엔지화학) 2016.05.17 청구항 1-18, 단락 [0285]-[0288]	1,3-8
Y		9-15
X	KR 10-2018-0054059 A (주식회사 엔지화학) 2018.05.24 청구항 1-17; 단락 [0415]-[0418]	1,3-8
Y		9-15

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

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

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

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

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2024년03월05일(05.03.2024)

국제조사보고서 발송일

2024년03월05일(05.03.2024)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-5373

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	RAYBOV, A. N. 등, "Constrained geometry complexes of titanium (IV) and zirconium (IV) involving cyclopentadienyl fused to thiophene ring", Journal of Organometallic Chemistry, 2005, 제690권, 페이지 4213-4221	1,3-8
Y	초록; 페이지 4219	9-15

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 03-078480 A2	2003/09/25	AU 2003-216477 A1	2003/09/29
		AU 2003-216477 A8	2003/09/29
		EP 1487887 A2	2004/12/22
		JP 2006-513974 A	2006/04/27
		JP 4528526 B2	2010/08/18
		US 2005-010039 A1	2005/01/13
		WO 03-078480 A3	2003/11/27
KR 10-2023-0060685 A	2023/05/08	CN 117120534 A	2023/11/24
		EP 4299659 A1	2024/01/03
		WO 2023-075364 A1	2023/05/04
KR 10-2016-0054849 A	2016/05/17	CN 106661142 A	2017/05/10
		CN 106661142 B	2019/06/25
		EP 3216795 A1	2017/09/13
		EP 3216795 A4	2017/10/18
		EP 3216795 B1	2020/01/01
		JP 2018-502819 A	2018/02/01
		JP 6469832 B2	2019/02/13
		KR 10-1637982 B1	2016/07/11
		US 2016-0326281 A1	2016/11/10
		US 9822200 B2	2017/11/21
		WO 2016-072783 A1	2016/05/12
KR 10-2018-0054059 A	2018/05/24	CN 109311918 A	2019/02/05
		CN 109311918 B	2021/07/27
		EP 3456724 A1	2019/03/20
		EP 3456724 A4	2019/06/26
		EP 3456724 B1	2020/07/29
		KR 10-2140690 B1	2020/08/04
		US 11059917 B2	2021/07/13
		US 2019-0233553 A1	2019/08/01
		WO 2018-088820 A1	2018/05/17