

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2020-505480

(P2020-505480A)

(43) 公表日 令和2年2月20日(2020.2.20)

| | | |
|-----------------------|-------------|-------------|
| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
| CO8F 10/00 (2006.01) | CO8F 10/00 | 4J100 |
| CO8F 4/6592 (2006.01) | CO8F 4/6592 | 4J128 |

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 35 頁)

| | | | |
|--------------------|------------------------------|----------|-----------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2019-531705 (P2019-531705) | (71) 出願人 | 500239823 エルジー・ケム・リミテッド |
| (86) (22) 出願日 | 平成30年11月29日 (2018.11.29) | | 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドゥンポグ, ヨイデロ 128 |
| (85) 翻訳文提出日 | 令和1年6月13日 (2019.6.13) | (74) 代理人 | 110000040 特許業務法人池内アンドパートナーズ |
| (86) 国際出願番号 | PCT/KR2018/014973 | (72) 発明者 | イム、スルーキ 大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ |
| (87) 国際公開番号 | W02019/124805 | | ロ、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク |
| (87) 国際公開日 | 令和1年6月27日 (2019.6.27) | (72) 発明者 | イ、スンミ 大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ |
| (31) 優先権主張番号 | 10-2017-0174517 | | ロ、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク |
| (32) 優先日 | 平成29年12月18日 (2017.12.18) | | |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 韓国 (KR) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 10-2018-0148557 | | |
| (32) 優先日 | 平成30年11月27日 (2018.11.27) | | |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 韓国 (KR) | | |

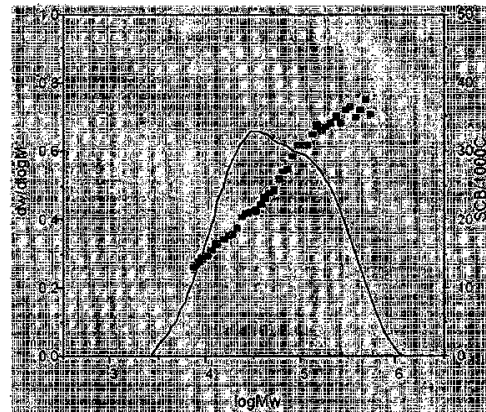
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合体、その製造方法、そしてこれを利用したフィルム

(57) 【要約】

本発明によれば、優れた落下衝撃強度と透明度を同時に満足することができるオレフィン重合体およびその製造方法、そしてこれを利用したフィルムが提供され得る。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 i) 乃至 i i i) の条件を満たすオレフィン重合体：

i) 前記オレフィン重合体に含有されている複数の高分子鎖のそれぞれが有する炭素 1 0 0 0 個当たりの炭素数 2 乃至 7 個の分岐含有量の平均値 (F T - I R により測定) が 2 0 個 / 1 0 0 0 C 以上であり、

i i) 厚さ 1 0 0 μ m のフィルムに成形して A S T M D 1 7 0 9 A を基準に測定した落下衝撃強度が 1 5 0 0 g 乃至 2 4 0 0 g であり、

i i i) 厚さ 0 . 0 5 m m のフィルムに成形して A S T M D 1 0 0 3 を基準に測定したヘイズが 1 0 % 乃至 3 0 % である。

10

【請求項 2】

ゲル透過クロマトグラフィーにより得られた分子量 (M) のログ値 (l o g M) を x 軸にし、 F T - I R により得られた前記ログ値に対する炭素 1 , 0 0 0 個当たりの炭素数 2 乃至 7 個の分岐含有量を y 軸にする S C B 分布曲線において、

重量平均分子量のログ値に該当する x 軸上の地点を 0 . 5 といい、最小分子量のログ値に該当する x 軸上の地点を 0、最大分子量のログ値に該当する x 軸上の地点を 1 という時、

x 軸上 0 . 8 乃至 1 . 0 の区間内に最大の炭素 1 , 0 0 0 個当たりの炭素数 2 乃至 7 個の分岐含有量を有する、請求項 1 に記載のオレフィン重合体。

【請求項 3】

20

ゲル透過クロマトグラフィーにより得られた分子量 (M) のログ値 (l o g M) を x 軸にし、 F T - I R により得られた前記ログ値に対する炭素 1 , 0 0 0 個当たりの炭素数 2 乃至 7 個の分岐含有量を y 軸にする S C B 分布曲線において、

重量平均分子量のログ値に該当する x 軸上の地点を 0 . 5 といい、最小分子量のログ値に該当する x 軸上の地点を 0、最大分子量のログ値に該当する x 軸上の地点を 1 という時、

x 軸上 0 乃至 0 . 2 の区間内に最小の炭素 1 , 0 0 0 個当たりの炭素数 2 乃至 7 個の分岐含有量を有する、請求項 1 に記載のオレフィン重合体。

【請求項 4】

前記オレフィン重合体は、分子量分布が 5 乃至 1 0 である、請求項 1 に記載のオレフィン重合体。

30

【請求項 5】

前記オレフィン重合体は、溶融指数 (A S T M D 1 2 3 8 により 2 3 0 で 2 . 1 6 k g 荷重で測定) が 0 . 8 0 g / 1 0 m i n 乃至 0 . 9 3 g / 1 0 m i n である、請求項 1 に記載のオレフィン重合体。

【請求項 6】

前記オレフィン重合体は、密度 (A S T M 1 5 0 5) が 0 . 9 1 0 g / c m ³ 乃至 0 . 9 3 0 g / c m ³ である、請求項 1 に記載のオレフィン重合体。

【請求項 7】

前記オレフィン重合体は、重量平均分子量 (G P C 測定) が 1 0 0 0 0 0 g / m o l 乃至 1 5 0 0 0 0 g / m o l である、請求項 1 に記載のオレフィン重合体。

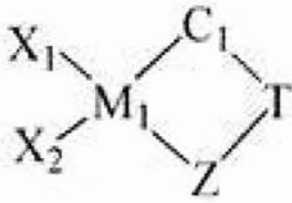
40

【請求項 8】

下記の化学式 1 で表される第 1 遷移金属化合物；下記の化学式 2 で表される第 2 遷移金属化合物；および前記第 1 および第 2 遷移金属化合物が担持された担体を含む混成担持触媒存在下で、オレフィン単量体を重合する段階を含む、請求項 1 に記載のオレフィン重合体の製造方法：

【化 1】

[化学式 1]



10

[化学式 2]

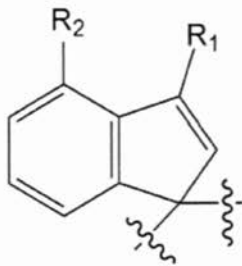
[Cp₁(R₇)_u][Cp₂(R₈)_v]M₂X₃X₄

前記化学式 1 および 2 で、

C₁は下記の化学式 3 で表されるリガンドであり、

【化 2】

[化学式 3]



20

R₁およびR₂は互いに同一または異なり、R₁およびR₂のうちの少なくとも一つは炭素数 1 乃至 20 のアルキル基であり、残りは水素であり、

Z は - O - 、 - S - 、 - NR₃ - または - PR₄ - であり、

R₃およびR₄は互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素、または炭素数 1 乃至 20 のアルキル基であり、

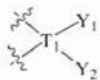
M₁およびM₂は互いに同一または異なり、それぞれ独立してTi、ZrまたはHfであり、

30

X₁乃至X₄は互いに同一または異なり、それぞれ独立してハロゲンであり、

T は

【化 3】



であり、

T₁はC、Si、Ge、SnまたはPbであり、

40

Y₁は炭素数 1 乃至 20 のアルコキシアルキル基であり、

Y₂は炭素数 1 乃至 20 のアルキル基であり、

Cp₁およびCp₂はシクロペンタジエニル基であり、

R₇およびR₈は互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素、または炭素数 1 乃至 20 のアルキル基であり、

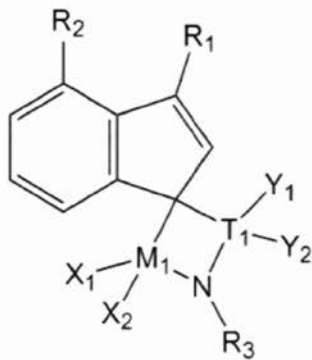
u および v はそれぞれ独立して 0 乃至 5 の間の整数である。

【請求項 9】

前記第 1 遷移金属化合物は、下記の化学式 4 で表される化合物である、請求項 8 に記載のオレフィン重合体の製造方法：

【化 4】

[化学式 4]



10

前記化学式 4 で、前記 R_1 および R_2 は互いに同一または異なり、 R_1 および R_2 のうちの少なくとも一つは炭素数 1 乃至 20 のアルキル基であり、残りは水素であり、

R_3 は炭素数 1 乃至 10 のアルキル基であり、

M_1 は Ti 、 Zr または Hf であり、

X_1 および X_2 は互いに同一または異なり、それぞれ独立してハロゲンであり、

T_1 は C または Si であり、

Y_1 は炭素数 1 乃至 20 のアルコキシアルキル基であり、

Y_2 は炭素数 1 乃至 20 のアルキル基である。

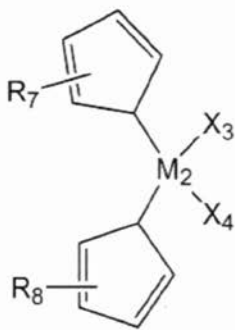
20

【請求項 10】

前記第 2 遷移金属化合物は、下記の化学式 5 で表される化合物である、請求項 8 に記載のオレフィン重合体の製造方法：

【化 5】

[化学式 5]



30

前記化学式 5 で、 R_7 および R_8 は互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素、または炭素数 1 乃至 20 のアルキル基であり、

M_2 は Ti 、 Zr または Hf であり、

X_3 および X_4 は互いに同一または異なり、それぞれ独立してハロゲンである。

40

【請求項 11】

第 1 遷移金属化合物と第 2 遷移金属化合物は、1 : 0.1 乃至 1 : 0.9 のモル比で含まれる、請求項 8 に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項 12】

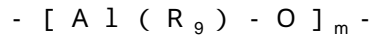
前記担体は、シリカ、アルミナ、マグネシアまたはこれらの混合物である、請求項 8 に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項 13】

前記混成担持触媒は、下記の化学式 6 乃至 8 で表される化合物からなる群より選択される 1 種以上の助触媒を追加的に含む、請求項 8 に記載のオレフィン重合体の製造方法：

50

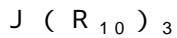
[化学式 6]



前記化学式 6 で、

R_9 は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ独立してハロゲン；炭素数 1 乃至 20 のアルキル基；またはハロゲンで置換された炭素数 1 乃至 20 のアルキル基であり；
 m は 2 以上の整数であり；

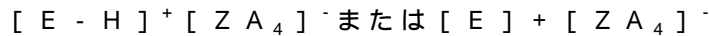
[化学式 7]



前記化学式 7 で、

R_{10} は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ独立してハロゲン；炭素数 1 乃至 20 のアルキル基；またはハロゲンで置換された炭素数 1 乃至 20 のアルキル基であり；
 J はアルミニウムまたはホウ素であり；

[化学式 8]



前記化学式 8 で、

E は中性または陽イオン性ルイス塩基であり；

H は水素原子であり；

Z は第 13 族元素であり；

A は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ独立して 1 以上の水素原子がハロゲン、炭素数 1 乃至 20 のアルキル基、アルコキシまたはフェノキシで置換もしくは非置換された炭素数 6 乃至 20 のアリアル基または炭素数 1 乃至 20 のアルキル基である。

【請求項 14】

前記オレフィン単量体は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-アイトセン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、エチリデンノルボルネン、フェニルノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ブタジエン、1,5-ペンタジエン、1,6-ヘキサジエン、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼンおよび 3-クロロメチルスチレンからなる群より選択される 1 種以上を含む、請求項 8 に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項 15】

請求項 1 に記載のオレフィン重合体を含む、フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[関連出願との相互引用]

本出願は、2017年12月18日付韓国特許出願第10-2017-0174517号および2018年11月27日付韓国特許出願第10-2018-0148557号に基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示全ての内容は本明細書の一部として組み込まれる。

【0002】

本発明は、オレフィン重合体、その製造方法、そしてこれを利用したフィルムに関する。

【背景技術】

【0003】

オレフィン重合触媒系は、チーグラナッタおよびメタロセン触媒系に分類することができ、この2種類の高活性触媒系はそれぞれの特徴に合わせて発展してきている。チーグラナッタ触媒は50年代に発明されて以来、既存の商業プロセスに幅広く適用されてきたが、活性点が多数混在する多活性点触媒 (multisite catalyst) であるため、重合体の分子量分布が広いことが特徴であり、共単量体の組成分布が均一でな

10

20

30

40

50

いため、所望する物性確保に限界があるという問題点がある。

【0004】

一方、メタロセン触媒は、遷移金属化合物が主成分である主触媒とアルミニウムが主成分である有機金属化合物である助触媒の組み合わせからなり、このような触媒は均一系錯体触媒で、単一活性点触媒 (single site catalyst) であり、単一活性点特性により分子量分布が狭く、共単量体の組成分布が均一な高分子が得られる特性を有している。

【0005】

ただし、メタロセン触媒を利用して重合した高分子は、分子量分布が狭いため、一部製品に適用する場合、押出負荷などの影響で生産性を低下させるという問題がある。

10

【0006】

このような問題を解決するために、担体に互いに異なる2種のメタロセン触媒前駆体を活性化剤と共に担持し、これを利用して高分子を重合することによって高分子の分子量分布を制御する方案が提案されている。

【0007】

しかし、既存に使用された触媒は、2種の触媒特性を同時に実現するには限界があり、合成された重合体を適用するフィルムの重要物性である落下衝撃強度と透明度を同時に向上させにくいという限界があった。

【0008】

そこで、2種のメタロセン触媒前駆体を利用しながらも、合成された重合体が優れた落下衝撃強度と透明度を同時に満足することができる新たな重合体の開発が要求されている。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、優れた落下衝撃強度と透明度を同時に満足することができるオレフィン重合体を提供することにある。

【0010】

本発明の目的はまた、前記オレフィン重合体の製造方法を提供することにある。

【0011】

本発明の目的はまた、前記オレフィン重合体を含むフィルムを提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

発明の一実施形態によれば、下記 i) 乃至 iii) の条件を満たすオレフィン重合体が提供され得る。

i) 前記オレフィン重合体に含有されている複数の高分子鎖のそれぞれが有する炭素1000個当たりの炭素数2乃至7個の分岐含有量の平均値 (FT-IRにより測定) が20個/1000C以上であり、ii) 厚さ100 μ mのフィルムで成形してASTM D1709Aを基準に測定した落下衝撃強度が1500g乃至2400gであり、iii) 厚さ0.05mmのフィルムで成形してASTM D1003を基準に測定したヘイズが10%乃至30%である。

40

【0013】

具体的に、前記一実施形態のオレフィン重合体は、前記オレフィン重合体に含有されている複数の高分子鎖のそれぞれが有する炭素1000個当たりの炭素数2乃至7個の分岐含有量の平均値 (FT-IRにより測定) が20個/1000C以上、具体的に20個/1,000C乃至50個/1,000C、または20個/1,000C乃至40個/1,000C、または20個/1,000C乃至30個/1,000C、または20個/1,000C乃至22個/1,000C、または20.1個/1,000C乃至50個/1,000C、または20.3個/1,000C乃至50個/1,000C、または20.5個/1,000C乃至50個/1,000C、または20.1個/1,000C乃至40

50

個 / 1, 000 C、または20.3個 / 1, 000 C乃至40個 / 1, 000 C、または20.5個 / 1, 000 C乃至40個 / 1, 000 C、または20.1個 / 1, 000 C乃至30個 / 1, 000 C、または20.3個 / 1, 000 C乃至30個 / 1, 000 C、または20.5個 / 1, 000 C乃至30個 / 1, 000 C、または20.5個 / 1, 000 C乃至21.7個 / 1, 000 Cで示される特徴がある。

【0014】

これによって、従来のメタロセンフィルムで実現しにくかった落下衝撃強度向上およびヘイズ減少を同時に満足することができるオレフィン重合体の合成が可能になるだけでなく、メタロセン触媒の使用による分子量、分子量分布、溶融指数、密度特性にも優れたことが確認された。

10

【0015】

特に、前記一実施形態のオレフィン重合体が - オレフィンのような共単量体の含有量が高分子量主鎖に集中されている構造、つまり、短鎖分岐 (Short Chain Branching、SCB) 含有量が高分子量側に行くほど多くなるBOCD (broad orthogonal comonomer distribution) 構造をなしているため、後述するように高分子量を有する高分子鎖のSCB含有量が相対的に高くなることによって前記オレフィン重合体に含有されている複数の高分子鎖のそれぞれが有する炭素1000個当たりの炭素数2乃至7個の分岐 (SCB) 含有量の平均値 (FT-IRにより測定) が20個 / 1000 C以上に高くなり得る。

20

【0016】

このようなオレフィン重合体の特徴的な構造は、後述する他の実施形態のオレフィン重合体製造方法に使用される特定構造の2種のメタロセン触媒前駆体の複合使用によるものとみられる。

【0017】

そして、前記一実施形態のオレフィン重合体が複数の高分子鎖のそれぞれが有する炭素1000個当たりの炭素数2乃至7個の分岐 (SCB) 含有量の平均値 (FT-IRにより測定) が20個 / 1000 C以上に高くなることによって、低分子量よりも相対的に物性を担当する高分子量の部分に短鎖分岐 (Short Chain Branching、SCB) のような結束分子 (Tie Molecule) を集中することによって既存に比べてより優れた物性を実現することができる。

30

【0018】

前記物性の具体的な例を挙げると、前記一実施形態のオレフィン重合体を厚さ100 μmのフィルムで成形してASTM D1709Aを基準に測定した落下衝撃強度が1500 g乃至2400 gに高く示されるだけでなく、厚さ0.05 mmのフィルムで成形してASTM D1003を基準に測定したヘイズが10%乃至30%に低くなり得る。

【0019】

前記一実施形態のオレフィン重合体が複数の高分子鎖のそれぞれが有する炭素1000個当たりの炭素数2乃至7個の分岐 (SCB) 含有量の平均値 (FT-IRにより測定) が20個 / 1000 Cより小さくなる場合には、前記一実施形態のオレフィン重合体を厚さ100 μmのフィルムで成形してASTM D1709Aを基準に測定した落下衝撃強度が1500 gに至らないほど1100 g以下に減少するようになる点を実験を通じて確認して発明を完成した。

40

【0020】

したがって、前記一実施形態のオレフィン重合体は、合成された重合体を適用するフィルムの重要物性である落下衝撃強度と透明度が従来の技術に比べて同等水準以上に向上され得るため、当該フィルムを製造、保管および運搬したり、製品適用する過程で優れた機械的強度を通じて安定した耐久性を実現することができ、同時に透明性を確保して当該フィルムが適用された製品で優れた光学特性の実現が可能になり得る。

【0021】

本明細書で、ある部分がある構成要素を「含む」という時、これは特に反対になる記載

50

がない限り、他の構成要素を除くのではなく、他の構成要素をさらに含むことができることを意味する。

【0022】

本明細書で、アルキル基は、アルカン (a l k a n e) に由来する 1 価の作用基であって、例えば、直鎖型、分岐型または環状であり、メチル、エチル、プロピル、イソブチル、s e c - ブチル、t e r t - ブチル、ペンチル、ヘキシルなどになることができる。前記アルキル基に含まれている一つ以上の水素原子は、他の置換基で置換されてもよく、前記置換基の例としては、炭素数 1 乃至 1 0 のアルキル基、炭素数 2 乃至 1 0 のアルケニル基、炭素数 2 乃至 1 0 のアルキニル基、炭素数 6 乃至 1 2 のアリール基、炭素数 2 乃至 1 2 のヘテロアリール基、炭素数 6 乃至 1 2 のアリールアルキル基、ハロゲン原子、シアノ

10

【0023】

前記「置換」という用語は、化合物内の水素原子の代わりに他の作用基が結合することを意味し、置換される位置は水素原子が置換される位置、つまり、置換基が置換可能な位置であれば限定されず、2 以上置換される場合、2 以上の置換基は互いに同一でも異なっているもよい。

【0024】

本明細書において、アリール基は、特に限定されないが、炭素数 6 乃至 6 0 であることが好ましく、単環式アリール基または多環式アリール基であってもよい。一実施形態によれば、前記アリール基の炭素数は 6 乃至 3 0 である。一実施形態によれば、前記アリール基の炭素数は 6 乃至 2 0 である。前記アリール基が単環式アリール基としては、フェニル基、ピフェニル基、テルフェニル基などになることができるが、これに限定されるのではない。前記多環式アリール基としては、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、ペリレニル基、クリセニル基、フルオレニル基などになることができるが、これに限定されるのではない。

20

【0025】

本明細書において、アルコキシ基は、直鎖、分岐鎖または環状であってもよい。アルコキシ基の炭素数は特に限定されないが、炭素数 1 乃至 3 0 であることが好ましい。具体的にメトキシ、エトキシ、n - プロポキシ、イソプロポキシ、i - プロピルオキシ、n - ブトキシ、イソブトキシ、t e r t - ブトキシ、s e c - ブトキシ、n - ペンチルオキシ、ネオペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、n - ヘキシルオキシ、3 , 3 - ジメチルブチルオキシ、2 - エチルブチルオキシ、n - オクチルオキシ、n - ノニルオキシ、n - デシルオキシ、ベンジルオキシ、p - メチルベンジルオキシなどがあるが、これに限定されない。

30

【0026】

本明細書において、アルコシアルキル基は、前述したアルキル基に対してアルコキシ基が置換された作用基であってもよい。アルコシアルキル基の炭素数は特に限定されないが、炭素数 1 乃至 2 0 であることが好ましい。具体的に t e r t - ブトキシヘキシルなどがあるが、これに限定されない。

40

【0027】

本明細書において、ハロゲン基の例としてはフッ素、塩素、臭素またはヨウ素がある。

【0028】

本明細書で、

【0029】

【化 1】



または

50

【化2】

は他の置換基に連結される結合を意味する。

【0030】

本明細書全体で「オレフィン重合体」は、エチレン単独重合体であるか、あるいはエチレンまたはプロピレンと、 α -オレフィンとが共重合された共重合体であって、物理的または化学的特性、例えば、エチレンまたはプロピレンと、 α -オレフィンにそれぞれ由来する繰り返し単位の含有量（モル分率）、結晶化度、密度、または融点などの特性のうち

10

【0031】

また、前記「オレフィン重合体」に含まれている「高分子鎖（ら）」とは、前記オレフィン重合体を重合および製造した時、形成される多数の高分子鎖らを称することができる。このような高分子鎖らの分子量などはゲル透過クロマトグラフィー（GPC）を利用した分子量分布曲線を通じて確認され得る。また、前記高分子鎖内の分岐鎖の分布は、FT-IRでオレフィン重合体を分析することによって確認することができる。そして、前記高分子鎖の含有量は $^1\text{H-NMR}$ を利用した分析を通じて確認することができる。このような高分子鎖らを前記「オレフィン重合体」に含まれている「高分子鎖（ら）」と定義する

20

【0032】

また、前記「オレフィン重合体」の「最大ピーク分子量（ M_p ）」とは、このようなオレフィン重合体に含まれている「高分子鎖（ら）」を分子量の大きさの順に羅列した時、前記オレフィン重合体に最も大きい含有量で含まれる高分子鎖らの分子量を称することができる。このような「最大ピーク分子量（ M_p ）」は、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）を利用してオレフィン重合体の分子量分布曲線を導き出すことによって確認され得る。例えば、このような分子量分布曲線は、 x 軸を各高分子鎖の分子量またはその \log 値にし、 y 軸を高分子鎖の含有量とする関数で定義され得るが、このような分布曲線の y 値が最大になる地点での分子量 x 値（つまり、前記分布曲線の頂点での分子量 x 値）を「最大ピーク分子量（ M_p ）」と称することができる。

30

【0033】

そして、前記「オレフィン重合体」で、「分岐鎖（Short Chain Branching；SCB）」とは、前述したそれぞれの高分子鎖（ら）で、最も長い主鎖に枝のような形態で分岐結合された鎖（chain）を称することができる。このような分岐鎖の個数は、前記オレフィン重合体をFT-IR分析することによって算出され得る。

【0034】

具体的に、前記一実施形態のオレフィン重合体は、i)前記オレフィン重合体に含有されている複数の高分子鎖のそれぞれが有する炭素1000個当たりの炭素数2乃至7個の分岐含有量の平均値（FT-IRにより測定）が20個/1000C以上であり、ii)厚さ100 μm のフィルムで成形してASTM D1709Aを基準に測定した落下衝撃強度が1500g乃至2400gであり、iii)厚さ0.05mmのフィルムで成形してASTM D1003を基準に測定したヘイズが10%乃至30%である前記i)乃至iii)の条件を満たすことができる。

40

【0035】

まず、前記オレフィン重合体は、i)前記オレフィン重合体に含まれている複数の高分子鎖のそれぞれが有する炭素1000個当たりの炭素数2乃至7個の分岐含有量の平均値（FT-IRにより測定）が20個/1000C以上であってもよい。

【0036】

前記「オレフィン重合体」に含まれている「高分子鎖（ら）」とは、前記オレフィン重

50

合体を重合および製造した時、形成される多数の高分子鎖らを称することができる。このような高分子鎖らの分子量などは、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）を利用した分子量分布曲線を通じて確認され得る。

【0037】

前記ゲル透過クロマトグラフィーは、例えば、Polymer Laboratories PLgel MIX-B 300mm長さのカラム、Waters PL-GPC 220機器を利用して、評価温度は100乃至200であり、1, 2, 4-トリクロロベンゼンを溶媒として用い、流速は0.1mL/min乃至10mL/minの速度であり、1mg/10mL乃至20mg/10mLの濃度の試料を100μL乃至300μLの量で供給する条件で用いることができる。

10

【0038】

一方、前記オレフィン重合体に含有されている複数の高分子鎖のそれぞれが有する炭素1000個当たりの炭素数2乃至7個の分岐含有量は、FT-IRでオレフィン重合体を分析することによって確認することができる。

【0039】

前記FT-IRは、例えば、DTGS検出器が含まれているBio-Rad FTS 3000 with Golden Gate Single Reflection ATR system機器を用い、評価温度は100乃至200であり、波数(wavenumber) 2000cm⁻¹乃至4000cm⁻¹、スキャン回数(number of scanning) 1回乃至20回、解像度(resolution) 1cm⁻¹乃至10cm⁻¹条件で用いることができる。

20

【0040】

前記オレフィン重合体に含有されている複数の高分子鎖のそれぞれが有する炭素1000個当たりの炭素数2乃至7個の分岐含有量の平均値は、前記オレフィン重合体に含有されている複数の高分子鎖のそれぞれが有する炭素1000個当たりの炭素数2乃至7個の分岐含有量の合計を前記オレフィン重合体に含有されている高分子鎖の個数で割って計算することができる。

【0041】

または、前記オレフィン重合体に含有されている複数の高分子鎖のそれぞれが有する炭素1000個当たりの炭素数2乃至7個の分岐含有量の平均値は、ゲル透過クロマトグラフィーにより得られた分子量(M)のログ値(log M)をx軸にし、FT-IRにより得られた前記ログ値に対する炭素1,000個当たりの炭素数2乃至7個の分岐含有量をy軸にするSCB分布曲線を導き出した以降、前述した平均値計算方法により求めることができる。

30

【0042】

つまり、前記オレフィン重合体は、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC: Gel Permeation Chromatography)を利用して測定された多様な分子量を有する全ての高分子鎖に対して、それぞれの高分子鎖毎に有する炭素1000個当たりの炭素数2乃至7個の分岐含有量の平均を求めた値が20個/1000C以上、または具体的に20個/1,000C乃至50個/1,000C、または20個/1,000C乃至40個/1,000C、または20個/1,000C乃至30個/1,000C、または20個/1,000C乃至22個/1,000C、または20.1個/1,000C乃至50個/1,000C、または20.3個/1,000C乃至50個/1,000C、または20.5個/1,000C乃至50個/1,000C、または20.1個/1,000C乃至40個/1,000C、または20.3個/1,000乃至40個/1,000C、または20.5個/1,000C乃至40個/1,000C、または20.1個/1,000C乃至30個/1,000C、または20.3個/1,000C乃至30個/1,000C、または20.5個/1,000C乃至30個/1,000C、または20.1個/1,000C乃至21.7個/1,000Cに高く示され得る。

40

【0043】

50

そして、前記一実施形態のオレフィン重合体が複数の高分子鎖のそれぞれが有する炭素1000個当たりの炭素数2乃至7個の分岐(SCB)含有量の平均値(FT-IRにより測定)が20個/1000C以上に高くなることによって、低分子量よりも相対的に物性を担当する高分子量の部分に短鎖分岐(Short Chain Branching、SCB)のような結束分子(Tie Molecule)を集中することによって既存に比べてより優れた物性を実現することができる。

【0044】

前記一実施形態のオレフィン重合体が複数の高分子鎖のそれぞれが有する炭素1000個当たりの炭素数2乃至7個の分岐(SCB)含有量の平均値(FT-IRにより測定)が20個/1000Cよりも小さくなる場合には、前記一実施形態のオレフィン重合体を厚さ100 μ mのフィルムで成形してASTM D1709Aを基準に測定した落下衝撃強度が1500gに至らないほど1100g以下に減少する限界がある。

10

【0045】

また、下記図1のようなゲル透過クロマトグラフィーにより得られた分子量(M)のログ値($\log M$)をx軸にし、FT-IRにより得られた前記ログ値に対する炭素1,000個当たりの炭素数2乃至7個の分岐含有量をy軸にするSCB分布曲線に示されているように、前記一実施形態のオレフィン重合体は、最大ピーク分子量よりも分子量が増加するほど概して炭素1000個当たりの炭素数2乃至7個の分岐含有量も増加する傾向を示す。

20

【0046】

これによって、前記オレフィン重合体は、ゲル透過クロマトグラフィーにより得られた分子量(M)のログ値($\log M$)をx軸にし、FT-IRにより得られた前記ログ値に対する炭素1,000個当たりの炭素数2乃至7個の分岐含有量をy軸にするSCB分布曲線において、重量平均分子量のログ値に該当するx軸上の地点を0.5といい、最小分子量のログ値に該当するx軸上の地点を0、最大分子量のログ値に該当するx軸上の地点を1という時、x軸上0.8乃至1.0の区間で最大の炭素1,000個当たりの炭素数2乃至7個の分岐含有量を有することができる。

【0047】

反面、下記図1に示されているように、前記一実施形態のオレフィン重合体は、最大ピーク分子量より分子量が減少するほど概して炭素1000個当たりの炭素数2乃至7個の分岐含有量が減少する傾向を示す。

30

【0048】

これによって、前記オレフィン重合体は、ゲル透過クロマトグラフィーにより得られた分子量(M)のログ値($\log M$)をx軸にし、FT-IRにより得られた前記ログ値に対する炭素1,000個当たりの炭素数2乃至7個の分岐含有量をy軸にするSCB分布曲線において、重量平均分子量のログ値に該当するx軸上の地点を0.5といい、最小分子量のログ値に該当するx軸上の地点を0、最大分子量のログ値に該当するx軸上の地点を1という時、x軸上0乃至0.2の区間で最小の炭素1,000個当たりの炭素数2乃至7個の分岐含有量を有することができる。

40

【0049】

また、前記オレフィン重合体は、厚さ100 μ m、より具体的に5cm \times 5cm \times 100 μ m(横 \times 縦 \times 厚さ)のフィルムで成形してASTM D1709Aを基準に測定した落下衝撃強度が1500g乃至2400g、または1550g乃至2200g、または1580g乃至2000g、または1590g乃至1700gであってもよい。前記オレフィン重合体の落下衝撃強度が1500g未満に過度に減少する場合、前記オレフィン重合体をフィルムに適用するのに十分な水準の強度を達成しにくいいため、当該フィルムを製造、保管および運搬したり、製品適用する過程でフィルムが損傷したり破損するなどの不良な耐久性を有するようになる。

【0050】

また、前記オレフィン重合体は、厚さ0.05mmのフィルムで成形してASTM D

50

1003を基準に測定したヘイズが10%乃至30%、または15%乃至30%、または20%乃至30%、または25%乃至30%、または26.3%乃至27.8%であってもよい。前記オレフィン重合体のヘイズが30%超過に過度に増加する場合、前記オレフィン重合体をフィルムに適用時、十分な水準の透明度を達成しにくいいため、当該フィルムが適用された製品で要求する水準の光学特性を満足しにくい。

【0051】

一方、前記オレフィン重合体は、分子量分布(MWD = Mw / Mn)が5乃至10、または7乃至10、または8.5乃至10、または8.9乃至9.6であってもよい。このように前記オレフィン重合体の分子量分布が前述した範囲に広く示されることによって、前記オレフィン重合体の加工性が向上することができる。前記オレフィン重合体の分子量分布が5未満に減少したり、10超過に増加する場合、前記オレフィン重合体をフィルムに適用するための最適水準の加工性を確保することが難しいため、フィルム製造工程の効率性が悪くなり、高強度の実現が難しい。

10

【0052】

また、前記オレフィン重合体は、溶融指数(ASTM D1238により230で2.16kg荷重で測定)が0.80g/10min乃至0.93g/10min、または0.85g/10min乃至0.93g/10minであってもよい。前記溶融指数は、重合工程時に投入される水素量により調節可能であるが、本発明によるオレフィン重合体は、前記のような範囲のMIを有することによってフィルムなどへの成形加工性と共に強度を同時に改善させることができる。

20

【0053】

特にオレフィン重合体を利用したフィルム成形加工において過度に低くなると加工圧力が上昇して加工性が低下する虞があり、過度に増加する場合、製造される高強度の実現が難しい。

【0054】

また、前記オレフィン重合体は、密度(ASTM D1505)が0.910g/cm³乃至0.930g/cm³であってもよい。前記オレフィン重合体は、重量平均分子量(GPC測定)が100000g/mol乃至150000g/molであってもよい。前記オレフィン重合体の重量平均分子量(GPC測定)が過度に増加する場合、高分子量の増加によりフィルム製造時に安定した成形加工性を実現しにくいこともある。

30

【0055】

一方、前述のように、前記一実施形態のオレフィン重合体は、後述するオレフィン重合体の製造方法により製造され得る。

【0056】

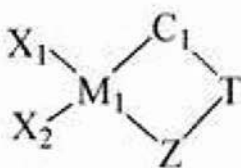
発明の他の実施形態によれば、下記の化学式1で表される第1遷移金属化合物；下記の化学式2で表される第2遷移金属化合物；および前記第1および第2遷移金属化合物が担持された担体を含む混成担持触媒存在下で、オレフィン単量体を重合する段階を含む、オレフィン重合体の製造方法が提供される。

【0057】

【化3】

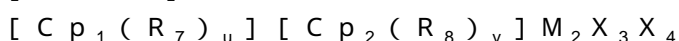
40

[化学式1]



【0058】

[化学式2]



50

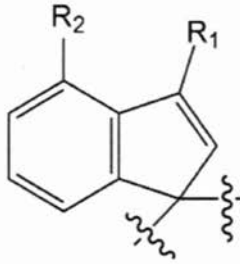
【0059】

前記化学式 1 および 2 で、

C_1 は下記の化学式 3 で表されるリガンドであり、

【化 4】

[化学式 3]



10

R_1 および R_2 は互いに同一または異なり、 R_1 および R_2 のうちの少なくとも一つは炭素数 1 乃至 20 のアルキル基であり、残りは水素であり、

Z は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_3-$ または $-PR_4-$ であり、

R_3 および R_4 は互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素、または炭素数 1 乃至 20 のアルキル基であり、

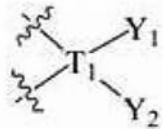
M_1 および M_2 は互いに同一または異なり、それぞれ独立して Ti 、 Zr または Hf であり、

20

X_1 乃至 X_4 は互いに同一または異なり、それぞれ独立してハロゲンであり、

T は

【化 5】



であり、

T_1 は C 、 Si 、 Ge 、 Sn または Pb であり、

30

Y_1 は炭素数 1 乃至 20 のアルコキシアルキル基であり、

Y_2 は炭素数 1 乃至 20 のアルキル基であり、

Cp_1 および Cp_2 はシクロペンタジエニル基であり、

R_7 および R_8 は互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素、または炭素数 1 乃至 20 のアルキル基であり、

u および v はそれぞれ独立して 0 乃至 5 の間の整数である。

【0060】

前記化学式 1 で表される第 1 遷移金属化合物は、互いに異なるリガンドで置換基を含むインデン化合物と第 14 族または第 15 族原子を含むベース化合物を含み、互いに異なるリガンドは、 $-T-$ により架橋されており、互いに異なるリガンドの間に $M_1(X_1)(X_2)$ が存在する構造を有する。このような特定構造を有する第 1 遷移金属化合物は、優れた担持安定性を有し、オレフィン重合時に高い活性を示し、高分子量を有するオレフィン重合体を提供することができる。

40

【0061】

具体的に、前記化学式 1 で表される第 1 遷移金属化合物の構造内で C_1 のリガンドは、例えば、オレフィン重合活性とオレフィンの共重合特性に影響を与えることができる。

【0062】

特に、 C_1 のリガンドとして、化学式 3 のリガンドを含む化学式 1 の第 1 遷移金属化合物は、オレフィン重合工程で非常に高い活性と高い共単量体転換率を示す触媒を提供することができる。

50

【0063】

そして、前記化学式1で表される第1遷移金属化合物の構造内でZリガンドは、例えば、オレフィン重合活性に影響を与えることができる。

【0064】

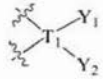
特に、化学式1のZが $-NR_3-$ であり、前記 R_3 が炭素数1乃至10のアルキル基、具体的にtert-ブチル基である場合、オレフィン重合工程で非常に高い活性を示す触媒を提供することができる。

【0065】

前記 C_1 のリガンドおよびZのリガンドは、 $-T-$ により架橋されて優れた担持安定性を示すことができる。このような効果のために、前記 $-T-$ は

10

【化6】



の構造を有することができる。ここで T_1 はCまたはSiであり、 Y_1 は炭素数1乃至20のアルコキシアルキル基、好ましくはtertブトキシヘキシル基であり、 Y_2 は炭素数1乃至20のアルキル基、好ましくはメチル基であってもよい。

【0066】

一方、架橋されたりガンドの間には $M_1(X_1)(X_2)$ が存在するが、 $M_1(X_1)(X_2)$ は金属着物の保管安定性に影響を与えることができる。

20

【0067】

このような効果をより効果的に担保するために X_1 および X_2 がそれぞれ独立してハロゲンのうちのいずれか一つである遷移金属化合物を用いることができる。

【0068】

前記化学式1で表される第1遷移金属化合物は、公知の反応を応用して合成されてもよく、より詳細な合成方法は実施例を参考とすることができる。

【0069】

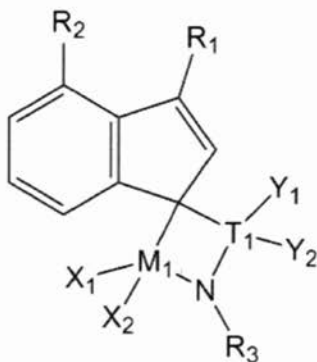
具体的に、前記第1遷移金属化合物は、下記の化学式4で表される化合物であってもよい。

【0070】

30

【化7】

〔化学式4〕



40

【0071】

前記化学式4で、前記 R_1 および R_2 は互いに同一または異なり、 R_1 および R_2 のうちの少なくとも一つは炭素数1乃至20のアルキル基であり、残りは水素であり、

R_3 は炭素数1乃至10のアルキル基であり、

M_1 はTi、ZrまたはHfであり、

X_1 および X_2 は互いに同一または異なり、それぞれ独立してハロゲンであり、

T_1 はCまたはSiであり、

50

Y_1 は炭素数1乃至20のアルコキシアルキル基であり、

Y_2 は炭素数1乃至20のアルキル基である。

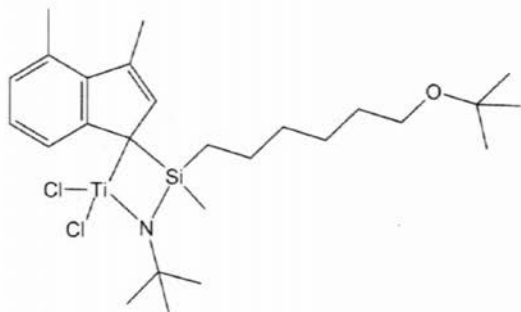
【0072】

より具体的に、前記化学式4で表される化合物の例としては、下記の化学式4-1乃至4-3の化合物が挙げられる。

【0073】

【化8】

[化学式4-1]

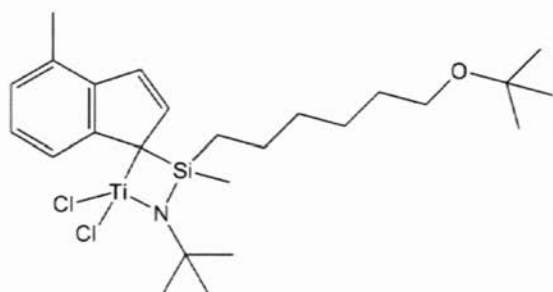


10

【0074】

【化9】

[化学式4-2]



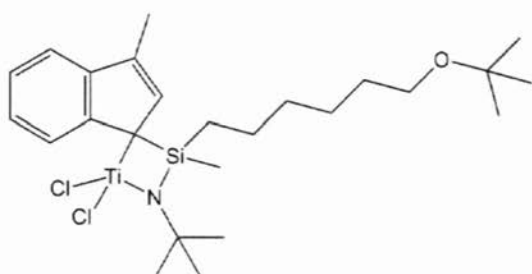
20

30

【0075】

【化10】

[化学式4-3]



40

【0076】

一方、前記第1遷移金属化合物とは異なり、前記化学式2で表される第2遷移金属化合物を適切な方法で活性化させてオレフィン重合反応の触媒として利用すれば、低分子量のオレフィン重合体を提供することができる。したがって、第1および第2遷移金属化合物を含む混成担持触媒は、広い分子量分布を有するオレフィン重合体を提供することができる。

【0077】

具体的に、化学式2の Cp_1 および Cp_2 は、シクロペンタジエニル基であってもよい。

50

Cp₁およびCp₂がシクロペンタジエニル基であり、シクロペンタジエニル基が架橋されて(bridged)いないまわりガンドとして使用される第2遷移金属化合物は、オレフィン重合時に - オレフィンに対する低い共重合性を示し、低分子量のオレフィン重合体を優勢に生成する。したがって、このような第2遷移金属化合物を化学式1の第1遷移金属化合物と同一の担体に混成担持して用いれば、オレフィン重合体の分子量分布、オレフィン重合体鎖内に共重合された単量体の分布およびオレフィンの共重合特性を容易に調節して目的とするオレフィン重合体の物性をより容易に実現することができる。

【0078】

前記Cp₁は1乃至5個のR₇により置換されてもよく、前記Cp₂は1乃至5個のR₈により置換されてもよい。前記化学式2でuが2以上の整数である時、複数のR₇は互いに同一でも異なってもよい。また、化学式2でvが2以上の整数である時、複数のR₈も互いに同一でも異なってもよい。

10

【0079】

このようなR₇およびR₈は互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素、または炭素数1乃至20のアルキル基であってもよい。R₇およびR₈が前記のような置換基を有する第2遷移金属化合物は、優れた担持安定性を有することができる。

【0080】

また、化学式2のX₃およびX₄は、互いに同一または異なり、それぞれ独立してハロゲンのうちのいずれか一つであってもよい。X₃およびX₄が前記のような置換基を有する第2遷移金属化合物は、助触媒であるアルキルメタルまたはメチルアルミノキサンとの反応によりハロゲン基がアルキル基に容易に置換され得る。また、後続するアルキル抽出(alkyl abstraction)により前記第2遷移金属化合物が前記助触媒とイオン中間体(ionic intermediate)を形成することによってオレフィン重合反応の活性種である陽イオン型(cationic form)をより容易に提供することができる。

20

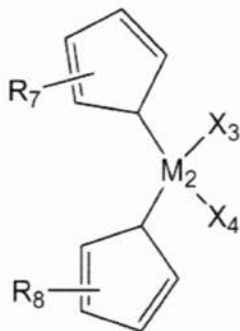
【0081】

前記第2遷移金属化合物は、下記の化学式5で表される化合物を含むことができる。

【0082】

【化11】

[化学式5]



30

【0083】

前記化学式5で、R₇およびR₈は互いに同一または異なり、それぞれ独立して水素、または炭素数1乃至20のアルキル基であり、

M₂はTi、ZrまたはHfであり、

X₃およびX₄は互いに同一または異なり、それぞれ独立してハロゲンである。

【0084】

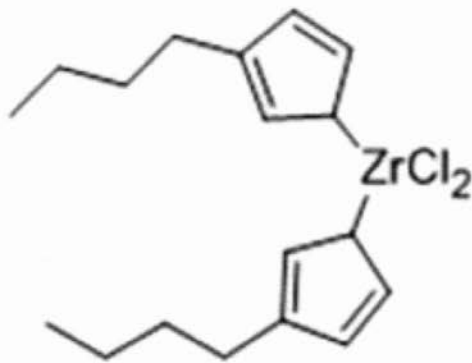
より具体的に、前記化学式5で表される化合物の例としては、下記の化学式5-1の化合物が挙げられる。

40

【0085】

【化 1 2】

[化学式 5 - 1]



10

【0086】

前記混成担持触媒は、第1遷移金属化合物と第2遷移金属化合物を1:0.1乃至1:0.9、または1:0.2乃至1:0.8、または1:0.3乃至1:0.5のモル比で含むことができる。これによって、オレフィン重合体の分子量分布および高分子鎖内の共重合された単量体の分布とオレフィンの共重合特性を容易に調節して目的とする物性をより容易に実現することができる。

20

【0087】

前記担体としては、表面にヒドロキシ基またはシロキサン基を含有する担体を用いることができる。具体的に、前記担体としては、高温で乾燥して表面に水分を除去することによって反応性が高いヒドロキシ基またはシロキサン基を含有する担体を用いることができる。より具体的に、前記担体としては、シリカ、アルミナ、マグネシアまたはこれらの混合物などを用いることができる。前記担体は、高温で乾燥されたものであってもよく、これらは通常 Na_2O 、 K_2CO_3 、 BaSO_4 および $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ などの酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩成分を含むことができる。

【0088】

前記混成担持触媒は、触媒前駆体である遷移金属化合物を活性化するために助触媒を追加的に含むことができる。前記助触媒としては、本発明が属する技術分野で通常使用するものが特別な制限なしに適用され得る。非制限的な例として、前記助触媒は、下記の化学式6乃至8で表される化合物からなる群より選択される1種以上の化合物であってもよい。

30

【0089】

前記混成担持触媒は、下記の化学式6乃至8で表される化合物からなる群より選択される1種以上の助触媒を追加的に含むことができる。

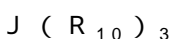
[化学式6]



前記化学式6で、 R_9 は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ独立してハロゲン；炭素数1乃至20のアルキル基；またはハロゲンで置換された炭素数1乃至20のアルキル基であり； m は2以上の整数であり；

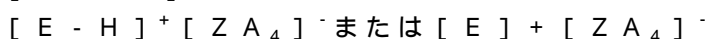
40

[化学式7]



前記化学式7で、 R_{10} は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ独立してハロゲン；炭素数1乃至20のアルキル基；またはハロゲンで置換された炭素数1乃至20のアルキル基であり； J はアルミニウムまたはホウ素であり；

[化学式8]



前記化学式8で、 E は中性または陽イオン性ルイス塩基であり； H は水素原子であり；

50

Zは第13族元素であり；Aは互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ独立して1以上の水素原子がハロゲン、炭素数1乃至20のアルキル基、アルコキシまたはフェノキシで置換もしくは非置換された炭素数6乃至20のアリール基または炭素数1乃至20のアルキル基である。

【0090】

前記で化学式6で表される化合物の非制限的な例としては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、i s o - ブチルアルミノキサンまたはt e r t - ブチルアルミノキサンなどが挙げられる。そして、化学式7で表される化合物の非制限的な例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、ジメチルクロロアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ - s e c - ブチルアルミニウム、トリシクロペンチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリイソペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、エチルジメチルアルミニウム、メチルジエチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリ - p - トリルアルミニウム、ジメチルアルミニウムメトキシドまたはジメチルアルミニウムエトキシドなどが挙げられる。最後に、化学式8で表される化合物の非制限的な例としては、トリメチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N - ジメチルアニリニウムn - ブチルトリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N - ジメチルアニリニウムベンジルトリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス(4 - (t - ブチルジメチルシリル) - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル)ボレート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス(4 - (トリイソプロピルシリル) - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル)ボレート、N, N - ジメチルアニリニウムペンタフルオロフェノキシトリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N - ジメチル - 2, 4, 6 - トリメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル)ボレート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス(2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル)ボレート、ヘキサデシルジメチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N - メチル - N - ドデシルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートまたはメチルジ(ドデシル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが挙げられる。

【0091】

このような混成担持触媒は、例えば、担体に助触媒を担持させる段階および助触媒担持担体に触媒前駆体である第1および第2遷移金属化合物を担持させる段階で製造され得る。

【0092】

具体的に、担体に助触媒を担持させる段階では、高温で乾燥された担体および助触媒を混合し、これを約20乃至120の温度で攪拌して助触媒担持担体を製造することができる。

【0093】

そして、助触媒担持担体に触媒前駆体を担持させる段階では、助触媒担持担体に第1遷移金属化合物を添加し、これを約20乃至120の温度で攪拌した後、第2遷移金属化合物を添加し、再びこれを約20乃至120の温度で攪拌して混成担持触媒を製造することができる。

【0094】

前記助触媒担持担体に触媒前駆体を担持させる段階では、助触媒担持担体に触媒前駆体を添加して攪拌した後、助触媒を追加的に添加して混成担持触媒を製造することができる。

【0095】

10

20

30

40

50

前記混成担持触媒を使用するために使用される担体、助触媒、助触媒担持担体、第1および第2遷移金属化合物の含有量は、目的とする混成担持触媒の物性または効果により適切に調節され得る。

【0096】

前記混成担持触媒の製造時に反応溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどのような炭化水素溶媒、またはベンゼン、トルエンなどのような芳香族溶媒が用いられ得る。

【0097】

前記混成担持触媒の具体的な製造方法は、後述する実施例を参考とすることができる。しかし、混成担持触媒の製造方法が本明細書に記述した内容に限定されるのではなく、前記製造方法は本発明が属する技術分野で通常採用する段階を追加的に採用することができ、前記製造方法の段階(ら)は通常変更可能な段階(ら)により変更され得る。

10

【0098】

前記オレフィン単量体の例としては、エチレン、 α -オレフィン、サイクリックオレフィンなどがあり、二重結合を2個以上有しているジエンオレフィン系単量体またはトリエンオレフィン系単量体なども重合可能である。前記単量体の具体的な例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-アイトセン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、エチリデンノルボルネン、フェニルノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ブタジエン、1,5-ペンタジエン、1,6-ヘキサジエン、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、3-クロロメチルスチレンなどがあり、これら単量体を2種以上混合して共重合することもできる。前記オレフィン重合体がエチレンと他の共単量体との共重合体である場合、前記共単量体はプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンおよび1-オクテンからなる群より選択された一つ以上の共単量体であることが好ましい。

20

【0099】

前記オレフィン単量体の重合反応のために、連続式溶液重合工程、バルク重合工程、懸濁重合工程、スラリー重合工程または乳化重合工程などオレフィン単量体の重合反応で知られた多様な重合工程を採用することができる。

30

【0100】

具体的に、前記重合反応は、約50乃至110または約60乃至100の温度と約1kgf/cm²乃至100kgf/cm²または約1kgf/cm²乃至50kgf/cm²圧力下で行われてもよい。

【0101】

また、前記重合反応で、前記混成担持触媒は、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ノナン、デカン、トルエン、ベンゼン、ジクロロメタン、クロロベンゼンなどのような溶媒に溶解または希釈された状態で用いられてもよい。この時、前記溶媒を少量のアルキルアルミニウムなどで処理することによって、触媒に悪影響を与え得る少量の水または空気などを予め除去することができる。

40

【0102】

一方、発明のまた他の実施形態によれば、前記一実施形態のオレフィン重合体を含むフィルムを提供することができる。前記フィルムは、高分子成形分野で知られた多様な成形方法、条件、装置を制限なしに適用して製造することができる。

【0103】

前記他の実施形態のフィルムにおいて、オレフィン重合体は、前記一実施形態で前述した内容を全て含むことができる。

【0104】

また、前記フィルムは、5cm×5cm×100 μ m(横×縦×厚さ)のフィルムで成形してASTM D1709Aを基準に測定した落下衝撃強度が1500g乃至2400

50

g、または1550g乃至2200g、または1580g乃至2000g、または1590g乃至1700gであってもよい。

【0105】

また、前記フィルムは、厚さ0.05mmのフィルムで成形してASTM D1003を基準に測定したヘイズが10%乃至30%、または15%乃至30%、または20%乃至30%、または25%乃至30%、または26.3%乃至27.8%であってもよい。

【0106】

前記落下衝撃強度およびヘイズに対する内容も、前記一実施形態で前述した内容を全て含むことができる。

【発明の効果】

10

【0107】

本発明によれば、優れた落下衝撃強度と透明度を同時に満足することができるオレフィン重合体およびその製造方法、そしてこれを利用したフィルムが提供され得る。

【図面の簡単な説明】

【0108】

【図1】実施例1のオレフィン重合体の分子量分布曲線（実線）およびSCB分布曲線（点線）を共に示した図面である。

【図2】比較例1のオレフィン重合体の分子量分布曲線（実線）およびSCB分布曲線（点線）を共に示した図面である。

【発明を実施するための形態】

20

【0109】

発明を下記の実施例でより詳細に説明する。ただし、下記の実施例は本発明を例示するものに過ぎず、本発明の内容が下記の実施例により限定されるのではない。

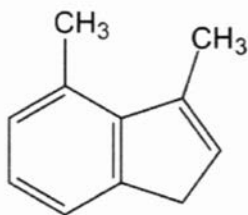
【0110】

< 製造例および比較製造例 >

（製造例1：遷移金属化合物の製造）

（1）リガンドAの製造

【化13】



30

前記構造式のような3,4-ジメチル-1H-インデン化合物をリガンドAとして用いた。

【0111】

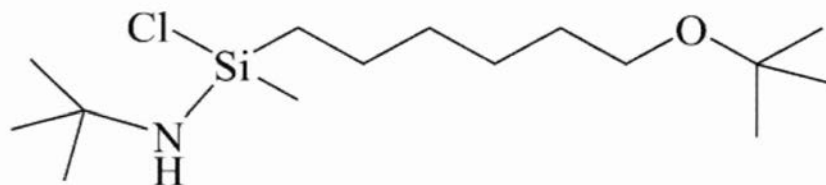
（2）リガンドBの製造

250mLのシュレンクフラスコ(schlenk flask)にt-ブチルアミン13mL(120mmol)とエーテル溶媒20mLを入れ、前記フラスコ(f flask)と異なる250mLのシュレンクフラスコ(schlenk flask)に(6-tert-ブトキシヘキシル)ジクロロ(メチル)シラン16g(60mmol)とエーテル溶媒40mLを入れてt-ブチルアミン溶液および(6-tert-ブトキシヘキシル)ジクロロ(メチル)シラン溶液をそれぞれ準備した。そして、前記t-ブチルアミン溶液を-78に冷却した後、冷却された溶液に(6-tert-ブトキシヘキシル)ジクロロ(メチル)シラン溶液を徐々に注入し、これを常温で約2時間攪拌した。生成された白色の懸濁液(white suspension)を濾過してアイボリー(ivory)色を浮かび、液状である1-(6-(tert-ブトキシ)ヘキシル)-N-(tert-ブチル)-1-クロロ-1-メチルシランアミン(リガンドB)を得た。

40

50

【化14】



$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 3.29 (t, 2H), 1.52 - 1.29 (m, 10H), 1.20 (s, 9H), 1.16 (s, 9H), 0.40 (s, 3H)

10

(3) リガンドAおよびBの架橋

250 mLのシュレンクフラスコ (schlenk flask) に3,4-ジメチル-1H-インデン (リガンドA) 1.7 g (8.6 mmol) を入れ、THF 30 mL を添加してリガンドA溶液を製造した。前記リガンドA溶液を -78 に冷却した後、n-BuLi 溶液 3.6 mL (9.1 mmol, 2.5 M in hexane) を前記リガンドA溶液に添加し、これを常温で一晩攪拌してパープルブラウン (purple-brown) の溶液を得た。前記パープルブラウン (purple-brown) 溶液の溶媒をトルエンで置き換え、この溶液にCuCN 39 mg (0.43 mmol) をTHF 2 mL に分散させた溶液を注入して溶液Aを製造した。

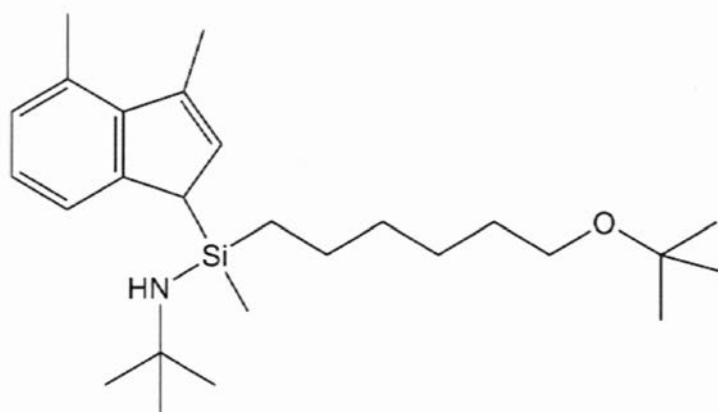
20

【0112】

一方、250 mLのシュレンクフラスコ (schlenk flask) に1-(6-(tert-ブトキシ)ヘキシル)-N-(tert-ブチル)-1-クロロ-1-メチルシランアミン (リガンドB) およびトルエンを注入して準備した溶液Bを -78 に冷却した。前記冷却された溶液Bに以前で製造した溶液Aを徐々に注入した。そして、溶液AおよびBの混合物を常温で一晩攪拌した。そして、生成された固体を濾過して除去することによってブラウン (brown) 色を浮かび、粘性がある液状の1-(6-(tert-ブトキシ)ヘキシル)-N-(tert-ブチル)-1-(3,4-ジメチル-1H-インデン-3-イル)-1-メチルシランアミン (リガンドAおよびBの架橋生成物) 4.2 g (>99% yield) を得た。

30

【化15】



40

【0113】

(4) 遷移金属化合物の製造

250 mLのシュレンクフラスコ (schlenk flask) に1-(6-(tert-ブトキシ)ヘキシル)-N-(tert-ブチル)-1-(3,4-ジメチル-1H-インデン-3-イル)-1-メチルシランアミン (リガンドAおよびBの架橋生成物) 4.2 g を入れ、前記フラスコ (flask) にトルエン 14 mL と n-ヘキサン 1.7 mL を注入して架橋生成物を溶解した。この溶液を -78 に冷却した後、n-BuLi 溶液 7.3 mL (18 mmol, 2.5 M in hexane) を前記冷却された溶

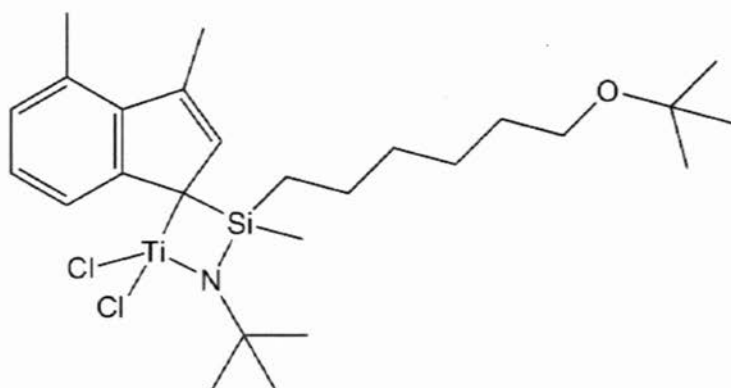
50

液に注入した。そして、前記溶液を常温で約 12 時間攪拌した。次に、前記溶液にトリメチルアミン 5.3 mL (38 mmol) を投入し、この溶液を約 40 °C で約 3 時間攪拌して溶液 C を準備した。

【0114】

一方、別途に準備された 250 mL のシュレンクフラスコ (schlenk flask) に $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ 2.3 g (8.6 mmol) とトルエン 10 mL を添加して $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ をトルエンに分散させた溶液 D を製造した。前記溶液 D に以前に準備した溶液 C を -78 °C で徐々に注入し、溶液 C および D の混合物を常温で約 12 時間攪拌した。その後、前記溶液を減圧して溶媒を除去し、得られた溶質はトルエンに溶解した。そして、トルエンに溶解されていない固体は、濾過して除去し、濾過された溶液で溶媒を除去して茶色の固体形態の遷移金属化合物 4.2 g (83% yield) を得た。

【化 16】

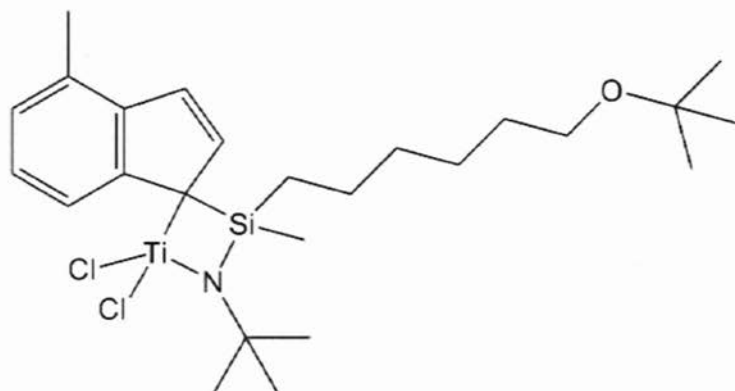


【0115】

(製造例 2 : 遷移金属化合物の製造)

製造例 1 の (1) リガンド A として 3,4-ジメチル-1H-インデンの代わりに 4-メチル-1H-インデンを用いたことを除き、製造例 1 と同様な方法で下記構造の遷移金属化合物を製造した。

【化 17】

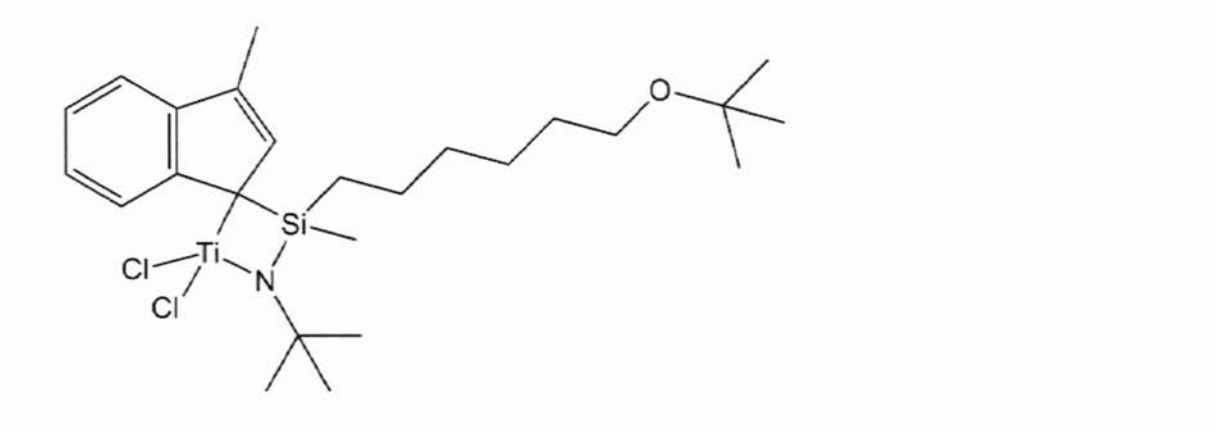


【0116】

(製造例 3 : 遷移金属化合物の製造)

製造例 1 の (1) リガンド A として 3,4-ジメチル-1H-インデンの代わりに 3-メチル-1H-インデンを用いたことを除き、製造例 1 と同様な方法で下記構造の遷移金属化合物を製造した。

【化 1 8】



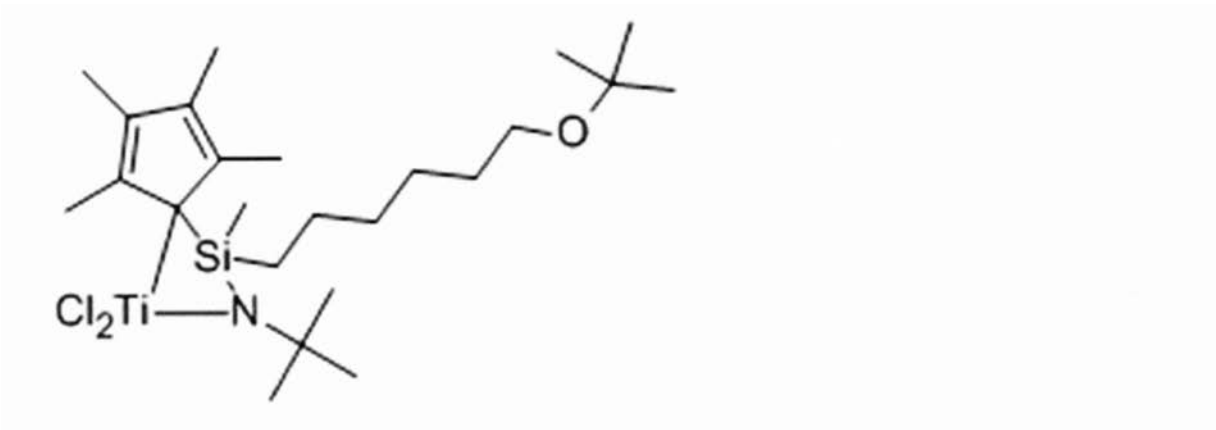
10

【0 1 1 7】

(比較製造例 1 : 遷移金属化合物の製造)

下記構造の *t*-ブトキシヘキシルメチルシリル (*N*-*t*-ブチルアミド) (2 , 3 , 4 , 5 - テトラメチルシクロペンタジエニル) - チタニウムクロリドを製造した。

【化 1 9】



20

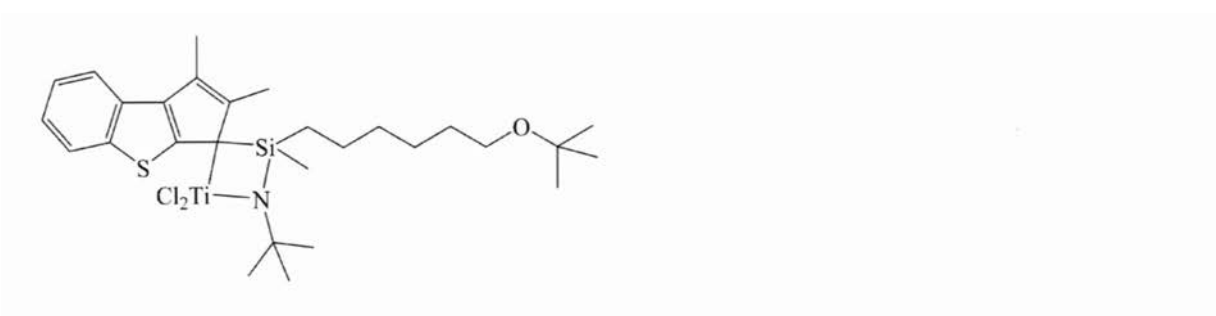
30

【0 1 1 8】

(比較製造例 2 : 遷移金属化合物の製造)

製造例 1 の (1) リガンド A として 3 , 4 - ジメチル - 1 H - インデンの代わりに 1 , 2 - ジメチル - 3 H - ベンゾ [b] シクロペンタ [d] チオフェンを用いたことを除き、製造例 1 と同様な方法で下記構造の遷移金属化合物を製造した。

【化 2 0】



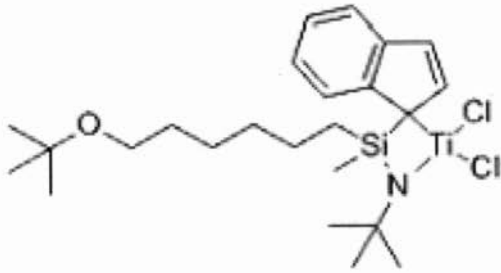
40

【0 1 1 9】

(比較製造例 3 : 遷移金属化合物の製造)

製造例 1 の (1) リガンド A として 3 , 4 - ジメチル - 1 H - インデンの代わりに 1 H - インデンを用いたことを除き、製造例 1 と同様な方法で下記構造の遷移金属化合物を製造した。

【化 2 1】



【0120】

10

<実施例および比較例>

(実施例1：混成担持触媒の製造およびこれを利用したオレフィン重合体の製造)

(1) 混成担持触媒の製造

300 mLのガラス反応器にトルエン100 mLを入れ、反応器温度40 °Cで、シリカ (Grace Davison、SP952) 7 gを投入した後、攪拌した。以降、10 wt%メチルアルミノキサン(MAO)/トルエン溶液(Albemarle社)を5.3 mLを投入し、95 °Cに昇温しながら2時間攪拌(stirring)させた。以降、反応器温度を40 °Cに低くした後、攪拌を中止し、10分間沈殿(settling)した後、反応溶液をデカンテーション(decantation)した。以降、トルエン100 mLを投入し、10分間攪拌した後、攪拌を中止し、10分間沈殿(settling)させ、トルエン溶液をデカンテーション(decantation)した。以降、反応器にトルエン50 mLを投入し、前記製造例1の遷移金属化合物0.30 gと第2遷移金属化合物としてビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)-ジルコニウムジクロリドをグローブボックス(Glove Box)内で1:0.45のモル比率に混合した後、トルエン25 mLに溶かして反応器に移送した後、80 °Cで500 rpmで2時間攪拌した。以降、攪拌を中止し、10分間沈殿(settling)させた後、反応溶液をデカンテーション(decantation)した。以降、トルエン50 mLを反応器に投入し、反応器温度を常温に下げた後、攪拌を中止し、10分間沈殿(settling)させた後、反応溶液をデカンテーション(decantation)した。以降、反応器にヘキサン100 mLを投入し、アクリロニトリルスチレンアクリレート(Acrylonitrile styrene acrylate、ASA)0.05 mmolを入れて10分間攪拌後、ヘキサンスラリーを250 mLのシュレンクフラスコ(schlenk flask)に移送し、ヘキサン溶液をデカンテーション(decantation)した。以降、常温で3時間減圧下で乾燥して、混成担持触媒を得た。

20

30

【0121】

(2) オレフィン重合体の製造

オレフィン重合体の製造のために機械式攪拌器が装着されており、温度調節が可能であり、高圧の反応に使用可能な600 mLの金属合金反応器を準備した。

一方、前記実施例1の(1)で製造した混成担持触媒をドライボックスで定量して50 mLのガラス瓶に入れた後、前記ガラス瓶の入口をゴム隔膜で密封した。

40

そして、前記600 mLの金属合金反応器に1.0 mmolのトリエチルアルミニウムが含有されているヘキサン400 mLと以前に準備した混成担持触媒を空気接触なしに投入した。次に、前記反応器の温度を約80 °Cに上げ、前記反応器にエチレンガスを注入して約1時間エチレンを重合した。この時、エチレンガスは反応器の圧力が約30 kgf/cm²程度に維持されるように継続して注入された。

以降、エチレンが目的とする水準に重合されると、反応器の攪拌を止め、未反応エチレンガスを排気させて除去した。そして、反応生成物で溶媒を除去して得られた固体を約80 °Cの真空オーブンで約4時間乾燥させてエチレン単独重合体を得た。

【0122】

(実施例2：混成担持触媒の製造およびこれを利用したオレフィン重合体の製造)

50

実施例 1 で第 1 遷移金属化合物として製造例 2 で製造した遷移金属化合物を用いたことを除き、実施例 1 と同様な方法で混成担持触媒を製造し、前記混成担持触媒を利用して実施例 1 と同様な方法でエチレン単独重合体を得た。

【 0 1 2 3 】

(実施例 3 : 混成担持触媒の製造およびこれを利用したオレフィン重合体の製造)

実施例 1 で第 1 遷移金属化合物として製造例 3 で製造した遷移金属化合物を用いたことを除き、実施例 1 と同様な方法で混成担持触媒を製造し、前記混成担持触媒を利用して実施例 1 と同様な方法でエチレン単独重合体を得た。

【 0 1 2 4 】

(比較例 1 : 混成担持触媒の製造およびこれを利用したオレフィン重合体の製造)

実施例 1 で第 1 遷移金属化合物として比較製造例 1 で製造した遷移金属化合物を用いたことを除き、実施例 1 と同様な方法で混成担持触媒を製造し、前記混成担持触媒を利用して実施例 1 と同様な方法でエチレン単独重合体を得た。

【 0 1 2 5 】

(比較例 2 : 混成担持触媒の製造およびこれを利用したオレフィン重合体の製造)

実施例 1 で第 1 遷移金属化合物として比較製造例 2 で製造した遷移金属化合物を用いたことを除き、実施例 1 と同様な方法で混成担持触媒を製造し、前記混成担持触媒を利用して実施例 1 と同様な方法でエチレン単独重合体を得た。

【 0 1 2 6 】

(比較例 3 : 混成担持触媒の製造およびこれを利用したオレフィン重合体の製造)

実施例 1 で第 1 遷移金属化合物として比較製造例 3 で製造した遷移金属化合物を用いたことを除き、実施例 1 と同様な方法で混成担持触媒を製造し、前記混成担持触媒を利用して実施例 1 と同様な方法でエチレン単独重合体を得た。

【 0 1 2 7 】

< 試験例 >

(試験例 1 : オレフィン重合体の物性測定)

前記実施例 1 乃至 3 および比較例 1 乃至 3 で製造したエチレン単独重合体の物性を測定し、その結果を下記表 1 に示した。

【 0 1 2 8 】

(1) 熔融指数 (M I 、単位 : g / 1 0 分) : A S T M D 1 2 3 8 により 2 3 0 で 2 . 1 6 k g 荷重で測定し、10 分間熔融して出た重合体の重量 (g) で示した。

【 0 1 2 9 】

(2) 密度 (単位 : g / c m ³) : A S T M D 1 5 0 5 基準により測定した。

【 0 1 3 0 】

(3) 重量平均分子量 (M w) および分子量分布 (p o l y d i s p e r s i t y i n d e x 、 P D I) :

ゲル透過クロマトグラフィー (G P C : G e l P e r m e a t i o n C h r o m a t o g r a p h y) を利用して、重合体の重量平均分子量 (M w) と数平均分子量 (M n) を測定し、重量平均分子量を数平均分子量で割って分子量分布 (P D I) を計算した。

この時、ゲル透過クロマトグラフィーの測定機器および測定条件は次のとおりである。

P o l y m e r L a b o r a t o r i e s P L g e l M I X - B 3 0 0 m m 長さのカラム、W a t e r s P L - G P C 2 2 0 機器を利用して、評価温度は 1 6 0 であり、1, 2, 4 - トリクロロベンゼンを溶媒として用い、流速は 1 m L / m i n の速度であり、サンプルは 1 0 m g / 1 0 m L の濃度に調製した後、2 0 0 μ L の量で供給し、ポリスチレン標準を利用して形成された検定曲線を利用して M w 、M n 、P D I の値を求めることができる。ポリスチレン標準品の分子量は、2, 0 0 0 / 1 0, 0 0 0 / 3 0, 0 0 0 / 7 0, 0 0 0 / 2 0 0, 0 0 0 / 7 0 0, 0 0 0 / 2, 0 0 0, 0 0 0 / 4, 0 0 0, 0 0 0 / 1 0, 0 0 0, 0 0 0 の 9 種を用いた。

【 0 1 3 1 】

(4) S C B (S h o r t C h a i n B r a n c h ; 炭素 1, 0 0 0 個当たりの炭

10

20

30

40

50

素数 2 乃至 7 個の分岐 (branch) 単位：個 / 1,000C) 含有量の平均値

ゲル透過クロマトグラフィー (GPC: Gel Permeation Chromatography) を利用して分子量 (M) のログ値 (log M) を x 軸にし、前記ログ値に対する分子量分布 (dw / d log M) を y 軸にして分子量分布曲線を描いた。下記図 1、図 2 では連続的な実線で表示した。

【0132】

FT-IR 装置を利用して、ゲル透過クロマトグラフィーにより得られた分子量 (M) のログ値 (log M) を x 軸にし、FT-IR により得られた前記ログ値に対する炭素 1,000 個当たりの炭素数 2 乃至 7 個の分岐含有量を y 軸にする SCB 分布曲線を描いた。下記図 1、図 2 では不連続的な点線で表示した。

10

【0133】

そして、前記 SCB 分布曲線を利用して、オレフィン重合体に含有されている複数の高分子鎖のそれぞれが有する炭素 1000 個当たりの炭素数 2 乃至 7 個の分岐含有量の平均値を計算して、下記表 1 に示した。

【0134】

前記平均値は一般的な平均値計算方法により、前記オレフィン重合体に含有されている複数の高分子鎖のそれぞれが有する炭素 1000 個当たりの炭素数 2 乃至 7 個の分岐含有量の合計を前記オレフィン重合体に含有されている高分子鎖の個数で割って求めた。

【0135】

この時、ゲル透過クロマトグラフィーの測定機器および測定条件は、前記 (3) 重量平均分子量 (Mw) および分子量分布で前述した内容と同一であり、FT-IR 測定機器および測定条件は次のとおりである。

20

【0136】

<測定機器> FT-IR (Bio-Rad FTS 3000、Bio Rad) with Golden Gate Single Reflection ATR system

<測定条件>

波数 (wavenumber) : 2700 cm⁻¹ 乃至 3000 cm⁻¹

スキャン回数 (number of scanning) : 16 回

解像度 (resolution) : 8 cm⁻¹

検出器 (detector) : DTGS

30

【0137】

【表 1】

試験例 1 の測定結果

| | MI [g/10分] | 密度 [g/cm ³] | Mw [g/mol] | PDI | SCB 含有量の平均値 [個/1,000C] |
|-------|------------|-------------------------|------------|-----|------------------------|
| 実施例 1 | 0.86 | 0.920 | 113000 | 8.9 | 21.7 |
| 実施例 2 | 0.90 | 0.918 | 120000 | 9.2 | 20.5 |
| 実施例 3 | 0.92 | 0.919 | 132000 | 9.6 | 20.6 |
| 比較例 1 | 1.04 | 0.918 | 124000 | 2.7 | 16.4 |
| 比較例 2 | 0.94 | 0.918 | 116000 | 3.5 | 15.3 |
| 比較例 3 | 0.96 | 0.918 | 136000 | 2.4 | 14.7 |

40

【0138】

前記表 1 に示されているように、実施例で得られたオレフィン重合体の場合、0.86 g / 10 分乃至 0.92 g / 10 分の低い溶解指数 (MI)、8.9 乃至 9.6 の広い分子量分布 (PDI)、20.5 個 / 1,000C 乃至 21.7 個 / 1,000C の高い平均 SCB 含有量値を示した。

【0139】

50

反面、実施例とは異なる遷移金属化合物を用いた混成担持触媒から得られた比較例のオレフィン重合体の場合、0.94 g / 10分乃至1.04 g / 10分で、実施例に比べて高い溶融指数(MI)、2.4乃至3.5で、実施例に比べて狭い分子量分布(PDI)、14.7個 / 1,000 C乃至16.4個 / 1,000 Cで、実施例に比べて少ない平均SCB含有量値を示した。

【0140】

<試験例2：フィルムの物性測定>

前記実施例1乃至3、比較例1乃至3のオレフィン重合体を酸化防止剤(Irganox 1010 + Irganox 168、CIBA社)処方後、二軸押出機で製粒後、短縮押出機(SHINHWAI工業 Single Screw Extruder、Blown Film M/C、50パイ、L/D=20)を利用して押出温度165~200で0.05mmの厚さになるようにインフレーション成形してフィルムを製造した。この時、ダイギャップ(Die Gap)は2.0mm、膨張比(Blown-Up Ratio)は2.3であった。

10

【0141】

(1)ヘイズ(Haze)：厚さ0.05mmの規格でフィルムを成形してASTM D1003を基準に測定した。この時、1つの試片当たり10回測定してその平均値を取った。

【0142】

(2)落下衝撃強度：5cm x 5cm x 100μm(横 x 縦 x 厚さ)の大きさをフィルムを裁断して試片を製造した。その後、ASTM D1709Aの条件により、前記試片を落下衝撃試験器に位置させ、0.66m高さで直径が38mmであるおもりを自由落下させて落下衝撃強度を測定した。

20

【0143】

【表2】

試験例2の測定結果

| | ヘイズ(%) | 落下衝撃強度(g) |
|------|--------|-----------|
| 実施例1 | 27.8 | 1670 |
| 実施例2 | 26.9 | 1620 |
| 実施例3 | 26.3 | 1590 |
| 比較例1 | 23.0 | 1050 |
| 比較例2 | 26.3 | 900 |
| 比較例3 | 26.0 | 850 |

30

【0144】

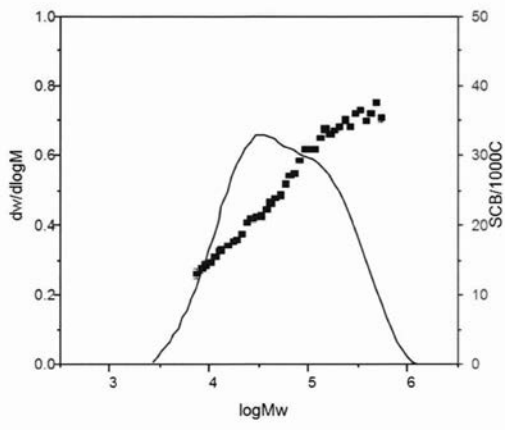
前記表2に示されているように、実施例で得られたフィルムの場合、26.3%乃至27.8%のヘイズ、1590g乃至1670gの高い落下衝撃強度を示した。

【0145】

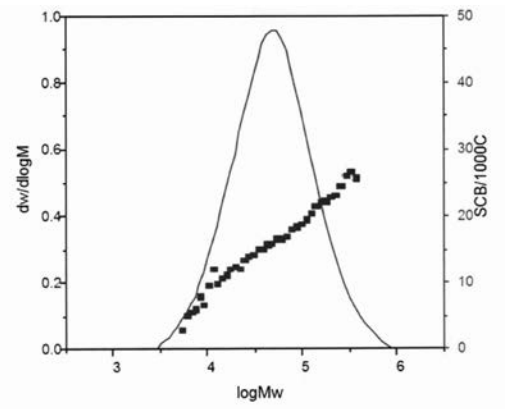
反面、比較例で得られたフィルムの場合、23.0%乃至26.3%に実施例と同等水準のヘイズを示したが、落下衝撃強度が850g乃至1050gに実施例に比べて低く示された。

40


【 図 1 】



【 図 2 】



【 国際調査報告 】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No. PCT/KR2018/014973 |
|--|---|---|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08F 2/38(2006.01)i, C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 4/649(2006.01)i, C08F 4/659(2006.01)i, C08F 4/642(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i</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 2/38; C07F 17/00; C07F 7/10; C08F 10/00; C08F 10/02; C08F 210/16; C08F 4/6592; C08J 5/18; C08L 23/04; C08F 4/649; C08F 4/642 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: olefin polymer, film, dropping impact strength, haze, distribution of molecular weight, melting index, transition metal, carrier, supported hybrid catalyst | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | WO 2010-034464 A1 (BASELL POLYOLEFINE GMBH.) 01 April 2010 See pages 40-42; and claims 1-29. | 1-15 |
| A | KR 10-2016-0067508 A (LG CHEM, LTD.) 14 June 2016 See claims 1-13; and paragraph [0113]. | 1-15 |
| A | KR 10-2011-0061584 A (BASELL POLYOLEFINE GMBH.) 09 June 2011 See claims 1-41. | 1-15 |
| A | KR 10-2015-0063823 A (LG CHEM, LTD.) 10 June 2015 See claims 1-15. | 1-15 |
| A | KR 10-2011-0063488 A (BASELL POLYOLEFINE GMBH.) 10 June 2011 See claims 1-40. | 1-15 |
| A | KR 10-2011-0063489 A (BASELL POLYOLEFINE GMBH.) 10 June 2011 See claims 1-34. | 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 "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 <p style="text-align: center;">11 MARCH 2019 (11.03.2019)</p> | | Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center;">11 MARCH 2019 (11.03.2019)</p> |
| Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongse-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578 | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/014973

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|--|------------------|----------------------|------------------|
| WO 2010-034464 A1 | 01/04/2010 | CN 102164992 A | 24/08/2011 |
| | | EP 2337811 A1 | 29/06/2011 |
| | | US 2011-0217537 A1 | 08/09/2011 |
| KR 10-2016-0067508 A | 14/06/2016 | KR 10-1725351 B1 | 10/04/2017 |
| KR 10-2011-0061584 A | 09/06/2011 | BR P10919740 A2 | 08/12/2015 |
| | | CA 2736413 A1 | 01/04/2010 |
| | | CN 102165005 A | 24/08/2011 |
| | | CN 102165005 B | 10/09/2014 |
| | | EP 2361281 A1 | 31/08/2011 |
| | | EP 2361281 B1 | 21/11/2012 |
| | | JP 2012-503687 A | 09/02/2012 |
| | | JP 2015-014001 A | 22/01/2015 |
| | | JP 2016-156026 A | 01/09/2016 |
| | | JP 2018-115345 A | 26/07/2018 |
| | | KR 10-1806758 B1 | 07/12/2017 |
| | | KR 10-2016-0066992 A | 20/07/2016 |
| | | MX 2011003162 A | 19/05/2011 |
| | | MX 349957 B | 21/08/2017 |
| | | RU 2011116217 A | 27/10/2012 |
| | | RU 2517166 C2 | 27/05/2014 |
| | | US 2011-0212283 A1 | 01/09/2011 |
| US 8957158 B2 | 17/02/2015 | | |
| WO 2010-034463 A1 | 01/04/2010 | | |
| KR 10-2015-0063823 A | 10/06/2015 | KR 10-1774615 B1 | 04/09/2017 |
| KR 10-2011-0063488 A | 10/06/2011 | BR P10919039 A2 | 30/05/2017 |
| | | CA 2736415 A1 | 01/04/2010 |
| | | CN 102216350 A | 12/10/2011 |
| | | CN 102216350 B | 29/10/2014 |
| | | EP 2344551 A1 | 20/07/2011 |
| | | EP 2344551 B1 | 28/05/2014 |
| | | JP 2012-503689 A | 09/02/2012 |
| | | JP 5346088 B2 | 20/11/2013 |
| | | KR 10-1619056 B1 | 10/05/2016 |
| | | MX 2011003160 A | 19/05/2011 |
| | | MX 337518 B | 09/03/2016 |
| | | RU 2011116178 A | 27/10/2012 |
| | | RU 2509782 C2 | 20/03/2014 |
| US 2011-0223406 A1 | 15/09/2011 | | |
| US 8846188 B2 | 30/09/2014 | | |
| WO 2010-034520 A1 | 01/04/2010 | | |
| KR 10-2011-0063489 A | 10/06/2011 | BR P10919052 A2 | 08/12/2015 |
| | | CA 2736410 A1 | 01/04/2010 |
| | | CN 102216351 A | 12/10/2011 |
| | | JP 2012-503686 A | 09/02/2012 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2018/014973

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|---|---------------------|-------------------------|---------------------|
| | | MX 2011003161 A | 19/05/2011 |
| | | RU 2011116177 A | 27/10/2012 |
| | | US 2011-0212315 A1 | 01/09/2011 |
| | | WO 2010-034461 A1 | 01/04/2010 |

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2018/014973

| | | |
|--|---|---|
| A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08F 2/38(2006.01)i, C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 4/649(2006.01)i, C08F 4/659(2006.01)i, C08F 4/642(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i | | |
| B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08F 2/38; C07F 17/00; C07F 7/10; C08F 10/00; C08F 10/02; C08F 210/16; C08F 4/6592; C08J 5/18; C08L 23/04; C08F 4/649; C08F 4/642 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)) eCOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 올레핀 중합체, 필름, 낙하충격강도, 헤이즈, 분자량분포, 용융지수, 전이금속, 담체, 혼성담지촉매 | | |
| C. 관련 문헌 | | |
| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
| A | WO 2010-034464 A1 (BASELL POLYOLEFINE GMBH) 2010.04.01 페이지 40-42; 및 청구항 1-29 참조. | 1-15 |
| A | KR 10-2016-0067508 A (주식회사 엘지화학) 2016.06.14 청구항 1-13; 및 단락 [0113] 참조. | 1-15 |
| A | KR 10-2011-0061584 A (마젤 폴리올레핀 게임베하) 2011.06.09 청구항 1-41 참조. | 1-15 |
| A | KR 10-2015-0063823 A (주식회사 엘지화학) 2015.06.10 청구항 1-15 참조. | 1-15 |
| A | KR 10-2011-0063488 A (마젤 폴리올레핀 게임베하) 2011.06.10 청구항 1-40 참조. | 1-15 |
| A | KR 10-2011-0063489 A (마젤 폴리올레핀 게임베하) 2011.06.10 청구항 1-34 참조. | 1-15 |
| <input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오. | | |
| * 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 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 2019년 03월 11일 (11.03.2019) | 국제조사보고서 발송일 2019년 03월 11일 (11.03.2019) | |
| 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 |  |

| 국제조사보고서 대응특허에 관한 정보 | | 국제출원번호 PCT/KR2018/014973 | |
|------------------------|------------|--|--|
| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
| WO 2010-034464 A1 | 2010/04/01 | CN 102164992 A EP 2337811 A1 US 2011-0217537 A1 | 2011/08/24 2011/06/29 2011/09/08 |
| KR 10-2016-0067508 A | 2016/06/14 | KR 10-1725351 B1 | 2017/04/10 |
| KR 10-2011-0061584 A | 2011/06/09 | BR PI0919740 A2 CA 2736413 A1 CN 102165005 A CN 102165005 B EP 2361281 A1 EP 2361281 B1 JP 2012-503687 A JP 2015-014001 A JP 2016-156026 A JP 2018-115345 A KR 10-1806758 B1 KR 10-2016-0086992 A MX 2011003162 A MX 349957 B RU 2011116217 A RU 2517166 C2 US 2011-0212283 A1 US 8957158 B2 WO 2010-034463 A1 | 2015/12/08 2010/04/01 2011/08/24 2014/09/10 2011/08/31 2012/11/21 2012/02/09 2015/01/22 2016/09/01 2018/07/26 2017/12/07 2016/07/20 2011/05/19 2017/08/21 2012/10/27 2014/05/27 2011/09/01 2015/02/17 2010/04/01 |
| KR 10-2015-0063823 A | 2015/06/10 | KR 10-1774615 B1 | 2017/09/04 |
| KR 10-2011-0063488 A | 2011/06/10 | BR PI0919039 A2 CA 2736415 A1 CN 102216350 A CN 102216350 B EP 2344551 A1 EP 2344551 B1 JP 2012-503689 A JP 5346088 B2 KR 10-1619056 B1 MX 2011003160 A MX 337518 B RU 2011116178 A RU 2509782 C2 US 2011-0223406 A1 US 8846188 B2 WO 2010-034520 A1 | 2017/05/30 2010/04/01 2011/10/12 2014/10/29 2011/07/20 2014/05/28 2012/02/09 2013/11/20 2016/05/10 2011/05/19 2016/03/09 2012/10/27 2014/03/20 2011/09/15 2014/09/30 2010/04/01 |
| KR 10-2011-0063489 A | 2011/06/10 | BR PI0919052 A2 CA 2736410 A1 CN 102216351 A JP 2012-503686 A | 2015/12/08 2010/04/01 2011/10/12 2012/02/09 |

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2018/014973

| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|-----------------------|-----|--------------------|------------|
| | | MX 2011003161 A | 2011/05/19 |
| | | RU 2011116177 A | 2012/10/27 |
| | | US 2011-0212315 A1 | 2011/09/01 |
| | | WO 2010-034461 A1 | 2010/04/01 |

フロントページの続き

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

- (72) 発明者 クォン、オチュ
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72) 発明者 シン、ウンチ
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72) 発明者 イ、キ - ス
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72) 発明者 ホン、テシク
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72) 発明者 パク、ソン - ホ
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72) 発明者 ユ、ヨンソク
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72) 発明者 イ、チンヨン
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

Fターム(参考) 4J100 AA02P CA01 DA01 DA04 DA14 DA19 DA42 DA52 DA62 FA10
FA19 JA58
4J128 AA02 AB01 AC08 AC10 AC28 AD02 AD05 AD11 AD13 AD16
AD19 AE05 AE15 BA01A BA01B BB01A BB01B BC15B BC25A CA28A
EA01 EB02 EC01 FA02 GA01 GA05 GA06 GA08 GA16 GA26