

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 11월 14일 (14.11.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/168928 A1

- (51) 국제특허분류: *C07F 17/00* (2006.01) *C08F 10/00* (2006.01)
B01J 31/12 (2006.01)
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 135-080 서울시 강남구 역삼동 649-10 서림빌딩, Seoul (KR).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/003807
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (22) 국제출원일: 2013년 5월 2일 (02.05.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0048850 2012년 5월 8일 (08.05.2012) KR
10-2013-0049315 2013년 5월 2일 (02.05.2013) KR
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의도동 20, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 최영아 (CHOI, Yeong-Ah); 302-831 대전시 서구 둔산1동 1380-1 번지 아너스빌 531호, Daejeon (KR). 이진우 (LEE, Jin-Woo); 305-721 대전시 유성구 신성동 럭키하나아파트 109동 1203호, Daejeon (KR). 이난영 (LEE, Nan-Young); 138-838 서울시 송파구 삼전동 67-8호 201호, Seoul (KR). 박철영 (PARK, Churl-Young); 305-762 대전시 유성구 전민동 엑스포아파트 410동 507호, Daejeon (KR). 이동길 (LEE, Dong-Gil); 305-340 대전시 유성구 도룡동 LG사원아파트 2동 406호, Daejeon (KR).
- 공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))



WO 2013/168928 A1

(54) Title: ANSA-METALLOCENE COMPOUND AND METHOD FOR PREPARING SUPPORTED CATALYST USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 안사-메탈로센 화합물 및 이를 이용한 담지 촉매의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to an ansa-metallocene compound, to a method for preparing same, and to a method for preparing polyolefins using the ansa-metallocene compound, wherein the ansa-metallocene compound has a novel structure which can provide a polyolefin copolymer with various types of selectivity and activity.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리올레핀 공중합체에 대하여 다양한 선택성과 활성을 제공할 수 있는 새로운 구조의 안사-메탈로센 화합물과 그 제조방법 및 상기 안사-메탈로센 화합물을 이용한 폴리올레핀의 제조방법에 관한 것이다.

【명세서】

【발명의 명칭】

안사-메탈로센 화합물 및 이를 이용한 담지 촉매의 제조방법

【기술분야】

5 본 발명은 안사-메탈로센 화합물 및 이를 이용한 담지 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

【배경기술】

 안사-메탈로센(ansa-metallocene) 화합물은 브릿지 그룹에 의해 서로 연결된 두 개의 리간드를 포함하는 유기금속 화합물로서, 상기 브릿지
10 그룹(bridge group)에 의해 리간드의 회전이 방지되고, 메탈 센터의 활성 및 구조가 결정된다.

 이와 같은 안사-메탈로센 화합물은 올레핀계 호모폴리머 또는 코폴리머의 제조에 촉매로 사용되고 있다. 특히 사이클로펜타디에닐(cyclopentadienyl)-플루오레닐(fluorenyl) 리간드를
15 포함하는 안사-메탈로센 화합물은 고분자량의 폴리에틸렌을 제조할 수 있으며, 이를 통해 폴리프로필렌의 미세 구조를 제어할 수 있음이 알려져 있다. 또한, 인데닐(indenyl) 리간드를 포함하는 안사-메탈로센 화합물은 활성이 우수하고, 입체 규칙성이 향상된 폴리올레핀을 제조할 수 있는 것으로 알려져 있다.

20 이처럼, 보다 높은 활성을 가지면서도, 올레핀계 고분자의 미세 구조를 제어할 수 있는 안사-메탈로센 화합물에 대한 다양한 연구가 이루어지고 있으나, 그 정도가 아직 미흡한 실정이다.

【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

25 본 발명은 담지 촉매로서의 활성이 우수하면서도, 올레핀계 고분자의 미세 구조를 쉽게 제어할 수 있는 새로운 구조의 안사-메탈로센 화합물을 제공하고자 한다.

 본 발명은 또한, 상기 안사-메탈로센 화합물의 제조 방법을 제공하고자 한다.

30 본 발명은 또한, 상기 안사-메탈로센 화합물을 포함하는 올레핀

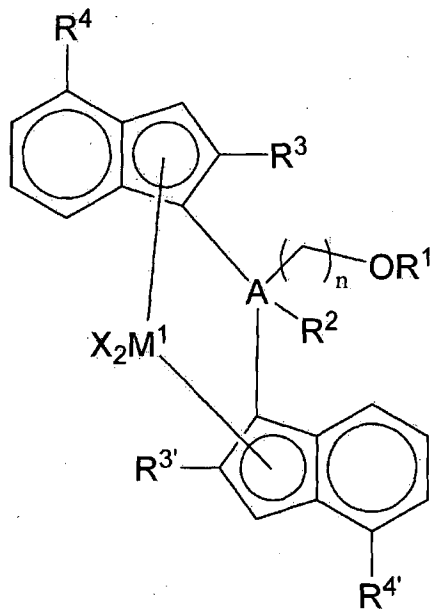
중합용 담지 촉매를 제공하고자 한다.

본 발명은 또한, 상기 담지 촉매를 사용하는 폴리올레핀의 제조 방법을 제공하고자 한다.

【과제의 해결 수단】

5 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 안사-메탈로센 화합물을 제공한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

10 M¹은 3족 전이금속, 4족 전이금속, 5족 전이금속, 란타나이드 계열의 전이금속 또는 악타나이드 계열의 전이금속이고;

X는 서로 동일하거나 상이한 할로젠이며;

A는 14족의 원소로서 인데닐기를 연결하는 브릿지 그룹(bridge group)이고;

15 R¹은 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 아릴이고;

R²는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 아릴이며;

20 R³, R^{3'}, R⁴, 및 R^{4'}은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 아릴이며;

n은 1 내지 20의 정수이다.

본 발명은 또한, 상기 안사-메탈로센 화합물의 제조 방법을 제공하고자 한다.

본 발명은 또한, 상기 안사-메탈로센 화합물을 포함하는 올레핀
5 중합용 담지 촉매를 제공하고자 한다.

본 발명은 또한, 상기 담지 촉매를 사용하는 폴리올레핀의 제조 방법을 제공하고자 한다.

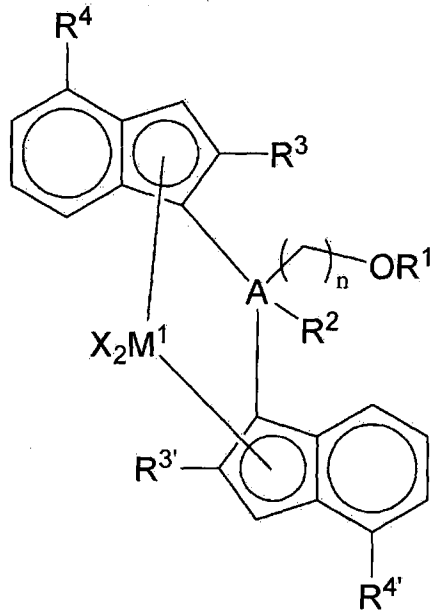
이하, 발명의 구체적인 구현예에 따른 안사-메탈로센 화합물 및 그의 제조 방법, 이를 포함하는 올레핀 중합용 촉매, 이 촉매를 사용한
10 폴리올레핀의 제조방법에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 하나의 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니며, 발명의 권리범위 내에서 구현예에 대한 다양한 변형이 가능함은 당업자에게 자명하다.

추가적으로, 본 명세서 전체에서 특별한 언급이 없는 한 "포함" 또는
15 "함유"라 함은 어떤 구성 요소(또는 구성 성분)를 별다른 제한 없이 포함함을 지칭하며, 다른 구성 요소(또는 구성 성분)의 부가를 제외하는 것으로 해석될 수 없다.

본 발명자들은 메탈로센 화합물에 대한 연구를 거듭하는 과정에서, 2번 위치 및 4번 위치에 모두 수소 이외의 치환기가 도입된
20 인데닐기(indenyl group)를 리간드로 하고, 상기 리간드를 연결하는 브릿지 그룹(bridge group)에 산소-주개(oxygen-donor)로서 루이스 염기의 역할을 할 수 있는 작용기가 치환되어 있는 안사-메탈로센 화합물을 제조하였고, 상기 화합물을 촉매 전구체로 사용하여 담지체에 담지한 촉매의 경우 폴리올레핀 제조시에 높은 활성과 높은 분자량을 갖는 폴리올레핀을 쉽게
25 제조할 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

이에 발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 안사-메탈로센 화합물이 제공된다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M^1 은 3족 전이금속, 4족 전이금속, 5족 전이금속, 란타나이드 계열의 전이금속 또는 악타나이드 계열의 전이금속이고;

5 X 는 서로 동일하거나 상이한 할로젠이며;

A 는 14족의 원소로서 인데닐기를 연결하는 브릿지 그룹(bridge group)이고;

R^1 은 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 아릴이고;

10 R^2 는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 아릴이며;

R^3 , R^3' , R^4 , 및 R^4' 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 아릴이며;

n 은 1 내지 20의 정수일 수 있다.

15 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 R^1 및 R^2 는 각각 탄소수 1 내지 4의 알킬이고; R^3 및 R^3' 는 각각 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 또는 아릴알킬이며; R^4 및 R^4' 는 각각 탄소수 1 내지 20의 아릴, 또는 알킬아릴이고; n 은 1 내지 6의 정수이며; A 는 규소(Si)일 수 있다.

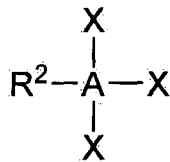
상기 화학식 1의 안사-메탈로센 화합물은 리간드로 두 개의
20 인데닐기(indenyl group)를 포함하며, 특히 상기 리간드를 연결하는 브릿지

그룹(bridge group)에 산소-주개(oxygen-donor)로써 루이스 염기의 역할을 할 수 있는 작용기가 치환되어 있어 촉매로서의 활성을 극대화할 수 있는 장점이 있다. 그에 따라 상기 화학식 1의 화합물을 그 자체 또는 담체에 담지하여 폴리올레핀의 제조에 촉매로써 사용할 경우 원하는 물성을 갖는 폴리올레핀을 보다 용이하게 제조할 수 있다.

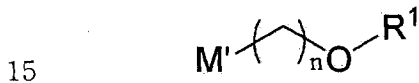
한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 안사-메탈로센 화합물의 제조 방법이 제공된다.

본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 안사-메탈로센 화합물의 제조 방법은 다음과 같은 단계들을 포함할 수 있으며, 하기 화학식 a로 표시되는 화합물과 하기 화학식 b로 표시되는 화합물을 반응시켜 하기 화학식 c의 화합물을 제조하는 단계:

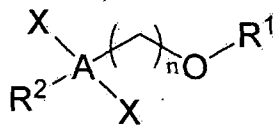
[화학식 a]



[화학식 b]



[화학식 c]

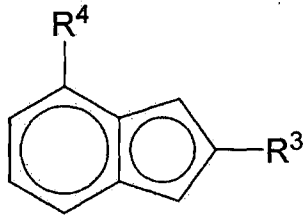


상기 화학식 a, b 및 c에서,
 A는 14족의 원소이며,
 20 M'은 리튬, 나트륨, 칼륨, MgCl, MgBr 또는 MgI이고,
 R¹은 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 아릴이고,
 R²는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 아릴이며,
 25 X는 서로 동일하거나 상이한 할로젠이고,

n은 1 내지 20의 정수이며;

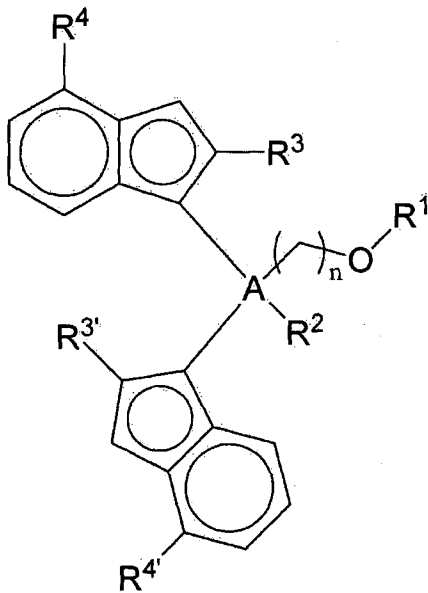
상기 화학식 c로 표시되는 화합물과 하기 화학식 d로 표시되는 화합물을 반응시켜 하기 화학식 e의 화합물을 제조하는 단계; 및

[화학식 d]



5

[화학식 e]



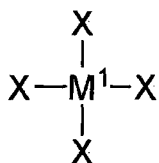
상기 화학식 d 및 e에서,

A, R¹, R², 및 n은 각각 상기 화학식 c에서의 정의와 동일하고,

10 R³, R^{3'}, R⁴, 및 R^{4'}은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 아릴이며; 및

상기 화학식 e로 표시되는 화합물과 하기 화학식 f로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.

[화학식 f]



15

상기 화학식 f에서,

M¹은 3족 전이금속, 4족 전이금속, 5족 전이금속, 란타나이드 계열의 전이금속 또는 악타나이드 계열의 전이금속이고;

X는 서로 동일하거나 상이한 할로젠이다.

5 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 c의 화합물을 제조하는 단계는 -200 °C 내지 0 °C, 바람직하게는 -150 °C 내지 0 °C 하에서, 상기 화학식 a의 화합물을 포함하는 유기용액과 화학식 b의 화합물을 포함하는 유기용액을 혼합하여 반응시키는 방법으로 수행할 수 있다. 이때 상기 혼합 용액에서 유기층을 분리한 후, 분리된 유기층을 진공 건조하고 과량의
10 반응물을 제거하는 단계를 더욱 수행할 수 있다.

 또한, 상기 화학식 e의 화합물을 제조하는 단계는, 먼저 상기 화학식 d의 화합물에 알킬리튬 등의 용액을 첨가하여 10 내지 50 °C, 바람직하게는 20 내지 40 °C에서 교반하는 단계를 수행할 수 있다. 그 후 -150 °C 내지 0 °C, 바람직하게는 -100 °C 내지 0 °C에서 상기 혼합 용액에 앞서 제조한
15 화학식 c의 화합물을 적가하여 반응시킴으로써 상기 화학식 e의 화합물을 제조할 수 있다.

 그 후, -150 °C 내지 0 °C, 바람직하게는 -100 °C 내지 0 °C에서 상기 화학식 e을 포함하는 유기용액에 알킬리튬 등의 용액을 첨가하여 반응시키고, 상기 반응 생성물에 상기 화학식 f의 화합물을 첨가하여
20 반응시키는 방법으로 수행할 수 있다.

 또한, 전술한 단계들 이외에도, 상기 각 단계의 이전 또는 이후에 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 수행할 수 있는 단계를 더욱 포함할 수 있으므로, 전술한 단계들만으로 본 발명의 제조 방법을 한정하는 것은 아니다.

25 한편, 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 안사-메탈로센 화합물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매가 제공된다.

 본 발명에 따른 상기 안사-메탈로센 화합물은 그 자체로 또는 촉매 전구체로 조촉매와 함께, 올레핀 중합용 촉매로 사용될 수 있다.

 이때, 상기 올레핀 중합용 촉매는 담체에 담지된 촉매일 수 있다.

30 상기 담체는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 것이 사용될

수 있으므로 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는 실리카, 실리카-알루미나 및 실리카-마그네시아로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 담체가 사용될 수 있다. 한편, 실리카와 같은 담체에 담지될 때에는 실리카 담체와 상기 안사-메탈로센 화합물의 작용기가 화학적으로 결합하여

5 담지되므로, 올레핀 중합공정에서 표면으로부터 유리되어 나오는 촉매가 거의 없어서 슬러리 또는 기상 중합으로 폴리올레핀을 제조할 때 반응기 벽면이나 중합체 입자끼리 엉겨 붙는 파울링이 없다.

또한, 이와 같은 실리카 담체를 포함하는 촉매의 존재 하에 제조되는 폴리올레핀은 폴리머의 입자 형태 및 겉보기 밀도가 우수하여 종래의

10 슬러리 또는 기상 중합 공정에 적합하게 사용 가능하다.

따라서, 바람직하게는 고온에서 건조되어 표면에 반응성이 큰 실록산기를 가지고 있는 담체를 사용할 수 있다. 구체적으로는 고온에서 건조된 실리카, 실리카-알루미나 등이 사용될 수 있고, 이들은 통상적으로 Na_2O , K_2CO_3 , BaSO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 등의 산화물, 탄산염, 황산염, 질산염 성분이

15 함유될 수 있다.

또한, 상기 올레핀 중합용 촉매에는 알킬알루미늄으로 구성된 조촉매를 더욱 포함할 수 있다. 이러한 조촉매를 사용할 경우에, 메탈로센 화합물의 금속 원소(M^1)에 결합된 할로젠기(X)가 알킬기, 예컨대, 탄소수 1 내지 20의 알킬기로 치환된 형태의 촉매로 사용될 수 있다.

상기 조촉매 또한 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 것이 사용될 수 있으므로 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는 실리카, 실리카-알루미나, 유기알루미늄 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 조촉매가 사용될 수 있다.

20

본 발명의 안사-메탈로센 화합물 촉매는 기본적으로 고분자량의 폴리올레핀을 제조할 수 있는 촉매이며, 수소를 첨가하면 적은 양의 수소 첨가로도 저분자량의 폴리올레핀을 효과적으로 제조할 수 있기 때문에, 최종 폴리머 제품의 분자량 범위를 넓게 할 수 있는 장점이 있다.

25

한편, 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 올레핀 중합용 촉매의 존재 하에, 적어도 1 종 이상의 올레핀 단량체를 중합시키는 단계를

30 포함하는 폴리올레핀의 제조방법이 제공된다.

상기 올레핀 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상일 수 있다.

- 5 여기서, 상기 폴리올레핀의 중합은 25 내지 500 °C의 온도 및 1 내지 100 kgf/cm²의 압력 하에서 1 내지 24 시간 동안 반응시켜 수행될 수 있다. 이때, 상기 중합 반응 온도는 25 내지 200 °C가 바람직하고, 50 내지 100 °C가 보다 바람직하다. 또한, 상기 중합 반응 압력은 1 내지 70 kgf/cm²가 바람직하고, 5 내지 40 kgf/cm²가 보다 바람직하다. 상기 중합
10 반응 시간은 1 내지 5 시간이 바람직하다.

- 한편, 상기 중합 공정은 수소 첨가 또는 미첨가 조건에 따라 최종적으로 생성되는 폴리머 제품의 분자량 범위를 조절할 수 있다. 특히, 수소를 첨가하지 않은 조건 하에서는 고분자량의 폴리올레핀을 제조할 수
15 있으며, 수소를 첨가하면 적은 양의 수소 첨가로도 저분자량의 폴리올레핀을 제조할 수 있다. 이 때, 상기 중합 공정에 첨가되는 수소 함량은 반응기 조건 1 기압 하에서 0.07 L 내지 4 L 범위이거나, 또는 1 bar 내지 40 bar의 압력으로 공급되거나 올레핀 단량체 대비 수소 몰 함량 범위로 168 ppm 내지 8,000 ppm으로 공급될 수 있다.

- 본 발명의 안사-메탈로센 화합물 촉매를 사용하여 제조된
20 폴리올레핀은 기존의 메탈로센 촉매를 사용하였을 경우에 높은 분자량을 갖는 것이 될 수 있다. 특히, 상기 안사-메탈로센 화합물 촉매를 사용하여 수소를 첨가하지 않는 조건 하에서 중합 공정을 수행하였을 때, 생성된 폴리올레핀은 중량평균분자량(Mw)이 200,000 이상 또는 200,000 내지 600,000, 바람직하게는 250,000 이상, 좀더 바람직하게는 300,000 이상이
25 될 수 있다. 이와 더불어, 상기 안사-메탈로센 화합물 촉매를 사용하여 수소를 첨가하는 조건 하에서 중합 공정을 수행하였을 때, 예컨대, 반응기 조건 1 기압 하에서 0.37 L의 수소를 첨가하는 조건 하에서 중합 공정을 수행하였을 때, 생성된 폴리올레핀은 중량평균분자량(Mw)이 90,000 이하 또는 55,000 내지 90,000, 바람직하게는 85,000 이하, 좀더 바람직하게는
30 80,000 이하가 될 수 있다.

이와 같이, 본 발명의 안사-메탈로센 화합물 촉매를 사용하여 중합 공정의 수소 첨가량을 조절함으로써, 저분자량이나 고분자량의 폴리올레핀을 효과적으로 선택하여 제조할 수 있다.

또한, 이렇게 제조된 상기 폴리올레핀은 분자량 분포(Mw/Mn)가 3.3 이하 또는 1 내지 3.3, 바람직하게는 1.5 내지 3.2, 좀더 바람직하게는 2 내지 3이 될 수 있다.

상술한 바에 따라 본 발명의 안사-메탈로센 화합물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매는 단위 시간(h)을 기준으로 사용된 촉매 단위 몰 함량(mmol)당 생성된 중합체의 중량(kg)의 비로 계산한 촉매 활성이 20 kg/mmol·hr 이상 또는 20 내지 160 kg/mmol·hr, 바람직하게는 50 kg/mmol·hr 이상, 좀더 바람직하게는 70 kg/mmol·hr 이상이 될 수 있다. 또한, 상기 촉매의 활성은 단위 시간(h)을 기준으로 사용된 촉매 단위 중량 함량(g)당 생성된 중합체의 중량(kg)의 비로 계산하였을 때, 1.0 kg/gCat·hr 이상 또는 1.0 내지 10 kg/gCat·hr, 바람직하게는 2.0 kg/gCat·hr 이상, 좀더 바람직하게는 3.0 kg/gCat·hr 이상이 될 수 있다.

또한, 상기 폴리올레핀의 입체규칙도(XI)가 90% 이상, 바람직하게는 92% 이상, 좀더 바람직하게는 95% 이상이 될 수 있다. 이때, 폴리올레핀의 입체규칙도(XI)는 하기의 계산식 1에 따라 계산된 값이다.

[계산식 1]

20 입체 규칙도(XI) = 100 - Xs

$$Xs = \left(\frac{Vb_0}{Vb_1} \times (W_2 - W_1) - \frac{Vb_0}{Vb_2} \times B \right) / W_0 \times 100$$

상기 계산식 1에서,

Xs = 중합체 중 σ -자일렌에 녹은 부분(중량%),

Vb0 = 초기 σ -자일렌의 부피(mL),

25 Vb1 = σ -자일렌에 녹은 중합체 중 채취한 부피(mL),

Vb2 = 공 테스트시 사용한 채취한 σ -자일렌의 부피(mL),

W2 = 알루미늄판과 σ -자일렌을 증발시킨 후 알루미늄 판에 남은 중합체 무게의 합(g),

W1 = 알루미늄판의 무게(g),

WO = 초기 중합체의 무게(g),

B = 공 테스트시 알루미늄팬에 남은 잔분의 평균값(g).

5 본 발명에 따라 벌크 중합을 통해 제조된 폴리올레핀은 상술한 바와 같은 입체규칙도(XI) 향상과 함께, 중합체 녹는점(Tm) 또한 현저히 향상시킬 수 있다. 상기 폴리올레핀의 녹는점은 140 도 이상 또는 140 도 내지 180도, 바람직하게는 143 도 이상, 좀더 바람직하게는 145도 이상이 될 수 있다.

10 본 발명에 있어서 상기 기재된 내용 이외의 사항은 필요에 따라 가감이 가능한 것이므로, 본 발명에서는 특별히 한정하지 아니한다.

【발명의 효과】

본 발명에 따른 안사-메탈로센 화합물은 촉매로서의 활성이 우수하고, 이를 촉매 자체 또는 촉매 전구체로 사용하여 폴리올레핀을 제조할 경우 고분자의 미세 구조를 쉽게 제어할 수 있어, 원하는 물성을 갖는 폴리올레핀을 용이하게 제조할 수 있다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

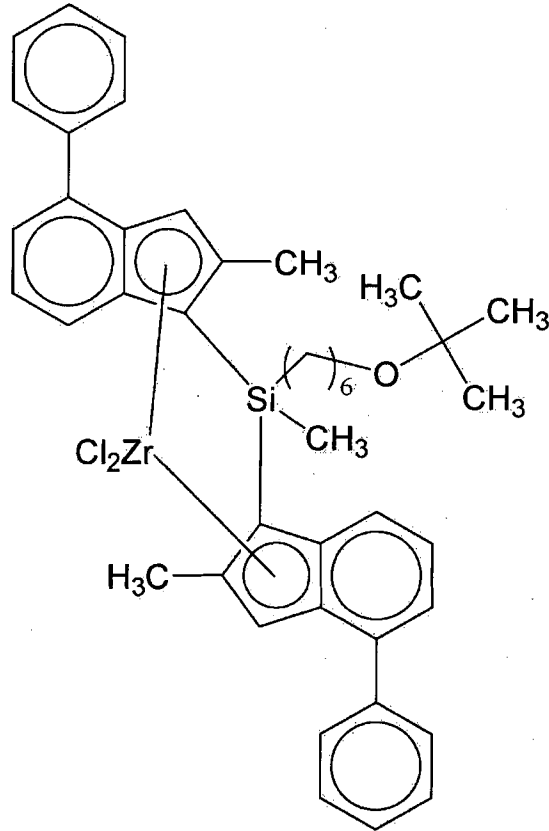
20

[실시예 1]

하기 표 1에 기재된 바와 같은 조건 하에서, 다음과 같은 방법으로 화학식 2의 안사-메탈로센 화합물 및 이를 포함하는 올레핀 중합용 담지 촉매를 제조하였다.

25

[화학식 2]



메탈로센 화합물의 제조

1 단계: (6-t-부톡시헥실)디클로로메틸실란의 제조

100 mL의 트리클로로메틸실란 용액(약 0.21 mol, 헥산)에 100 mL의
 5 t-부톡시헥실 마그네슘 클로라이드 용액(약 0.14 mol, 에테르)을 -100 °C
 하에서 3 시간에 걸쳐 천천히 적가한 후, 상온에서 3 시간 동안 교반하였다.

상기 혼합 용액에서 투명한 유기층을 분리한 후, 분리된 투명
 유기층을 진공 건조하여 과량의 트리클로로메틸실란을 제거하였다. 이로써,
 투명한 액상의 (6-t-부톡시헥실)디클로로메틸실란을 얻었다(수율 84 %).

10 ¹H NMR(500 MHz, CDCl₃, 7.24 ppm): 0.76(3H, s), 1.11(2H, t),
 1.18(9H, s), 1.32~1.55(8H, m), 3.33(2H, t)

**2 단계: (6-t-부톡시헥실)(메틸)-비스(2-메틸-4-페닐인덴일)실란의
 제조**

77 mL의 2-메틸-4-페닐인덴 톨루엔/THF=10/1 용액(34.9 mmol)에 n-
 15 부틸리튬 용액(2.5 M, 헥산 용매) 15.4 mL를 0 °C에서 천천히 적가하였고,
 80 °C에서 1시간 동안 교반한 뒤 상온에서 하루 동안 교반하였다. 그 후, -

78 °C에서 상기 혼합 용액에 앞서 제조한 (6-t-부톡시헥실)디클로로메틸실란 5 g을 천천히 적가하였고, 약 10 분 동안 교반한 뒤 80 °C에서 1 시간 동안 교반하였다. 그 뒤 물을 가하여 유기층을 분리한 뒤 실리카 컬럼 정제하고 진공 건조하여 끈끈한 노란색 오일을

5 78%의 수율로 얻었다(racemic:meso = 1:1)

^1H NMR(500 MHz, CDCl_3 , 7.24 ppm): 0.10(3H, s), 0.98(2H, t), 1.25(9H, s), 1.36~1.50(8H, m), 1.62(8H, m), 2.26(6H, s), 3.34(2H, t), 3.81(2H, s), 6.87(2H, s), 7.25(2H, t), 7.35(2H, t), 7.45(4H, d), 7.53(4H, t), 7.61(4H, d)

10 3 단계: [(6-t-부톡시헥실메틸실란-디일)-비스(2-메틸-4-페닐인데닐)] 지르코늄 디클로라이드의 제조

앞서 제조한 (6-t-부톡시헥실)(메틸)비스(2-메틸-4-페닐)인데닐실란 에테르/헥산=1/1 용액(3.37 mmol) 50 mL에 n-부틸리튬 용액(2.5 M in 헥산) 3.0 mL를 -78 °C에서 천천히 적가한 후, 상온에서 약 2 시간 동안 교반한

15 뒤 진공 건조하였다. 그 뒤, 헥산으로 염을 세척한 후 여과 및 진공 건조하여 노란색의 고체를 얻었다. 글로브 박스(glove box) 내에서 합성한 리간드 염(ligand salt)와 비스(N,N'-디페닐-1,3-프로판디아미도)디클로로지르코늄 비스(테트라하이드로퓨란) [Zr(C₅H₆NCH₂CH₂CH₂NC₅H₆)Cl₂(C₄H₈O)₂]을 슈링크 플라스크(schlenk flask)에

20 칭량(weighing)한 후, -78 °C에서 에테르를 천천히 적가한 뒤 상온에서 하루 동안 교반하였다. 이후에, 붉은색 반응 용액을 여과 분리한 후 HCl 에테르 용액(1M) 4 당량을 -78 °C에서 천천히 적가한 후 상온에서 3시간 동안 교반하였다. 이후 여과하고 진공 건조하여 오렌지색 고체 성분의 안사-메탈로센 화합물을 85%의 수율로 얻었다(racemic:meso = 10:1).

25 ^1H NMR(500 MHz, C₆D₆, 7.24 ppm): 1.19(9H, s), 1.32(3H, s), 1.48~1.86(10H, m), 2.25(6H, s), 3.37(2H, t), 6.95(2H, s), 7.13(2H, t), 7.36(2H, d), 7.43(6H, t), 7.62(4H, d), 7.67(2H, d)

담지된 촉매의 제조

실리카 3 g을 슈링크 플라스크에 미리 칭량한 후

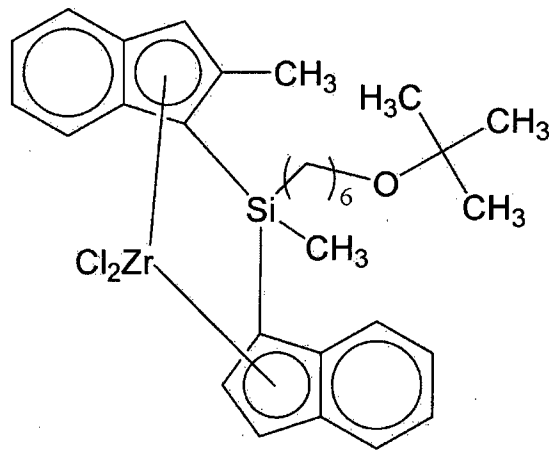
30 메틸알루미늄옥산(MAO) 52 mmol을 넣어 90 °C에서 24 시간 동안 반응시켰다.

침전후 상층부는 제거하고 톨루엔으로 2회에 걸쳐 세척하였다. 상기에서 합성한 안사-메탈로센 화합물 240 μmol 을 톨루엔에 녹인 후, 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 침전이 끝나면, 상층부 용액은 제거하고 남은 반응 생성물을 톨루엔으로 세척한 후 헥산으로 재차 세척한 후 진공 건조하여 고체 입자 형태의 실리카 담지 메탈로센 촉매 5 g을 얻었다.

[비교예 1]

하기 표 1에 나타낸 바와 같은 조건 하에서 다음과 같은 방법으로 화학식 3의 안사-메탈로센 화합물 및 이를 포함하는 올레핀 중합용 촉매를 제조하였다.

[화학식 3]



메탈로센 화합물의 제조

1 단계: (6-t-부톡시헥실)디클로로메틸실란의 제조

실시에 1과 동일한 방법으로 (6-t-부톡시헥실)디클로로메틸실란을 제조하였다.

2 단계: 6-t-부톡시헥실-비스인덴일메틸실란의 제조

50 mL의 인덴 용액(77.55 mmol in 에테르)에 27.9 mL의 n-부틸리튬 용액(2.5 M in 헥산)을 0 $^{\circ}\text{C}$ 에서 천천히 적가한 후에, 상기 혼합 용액을 상온에서 약 2 시간 동안 교반하였다. 그 후, -78 $^{\circ}\text{C}$ 에서 상기 혼합 용액에 앞서 제조한 (6-t-부톡시헥실)디클로로메틸실란 9.96 g을 천천히 적가하였고, 약 10분 동안 교반한 뒤 상온에서 약 3 시간 동안 교반하였다.

이어서, 상기 반응 생성물을 여과 및 진공 건조하여 끈끈한 오일상의 6-t-부톡시헥실-비스인데닐메틸실란을 얻었다(수율 75%).

¹H NMR(500 MHz, CDCl₃, 7.26 ppm): 1.35(2H, m), 1.55(2H, m), 1.62(12H, m), 1.90~1.67(6H, m), 3.76(3H, m), 4.04(2H, m), 6.82(1H, t),
 5 7.04(1H, d), 7.34(1H, d), 7.38(1H, t), 7.63(2H, m), 7.70(2H, m), 7.83(1H, d), 7.93(3H, m)

3 단계: [(6-t-부톡시헥실메틸실란-디일)-비스(인데닐)] 지르코늄 디클로라이드의 제조

앞서 제조한 (6-t-부톡시헥실)-비스인데닐메틸실란 용액(29 mmol, 에테르) 50 mL에 n-부틸리튬 용액(2.5 M in 헥산) 26 mL를 -78 °C에서 천천히 적가한 후, 상온에서 약 2 시간 동안 교반한 뒤 진공 건조하였다. 그 뒤, 헥산으로 염을 세척한 후 여과 및 진공 건조하여 흰색의 고체를 얻었다.

여기에 톨루엔과 디메톡시에탄을 가하여 녹인 뒤, -78 °C에서 ZrCl₄ 톨루엔 슬러리를 가하여 상온에서 약 3 시간 동안 교반하였다. 이후 진공 건조하고 헥산을 가한 뒤 저온에서 여과하여 오렌지색 고체상의 [(6-t-부톡시헥실메틸실란-디일)-비스(인데닐)] 지르코늄 디클로라이드를 얻었다.

¹H NMR(500 MHz, C₆D₆, 7.26 ppm): 1.17(12H, m), 1.70~1.20(10H, m), 3.32(2H, m), 5.86(2H, dd), 6.89(1H, m), 7.01(2H, m), 7.17(2H, m),
 20 7.29(2H, d), 7.32(2H, m), 7.40(2H, d)

담지된 촉매의 제조

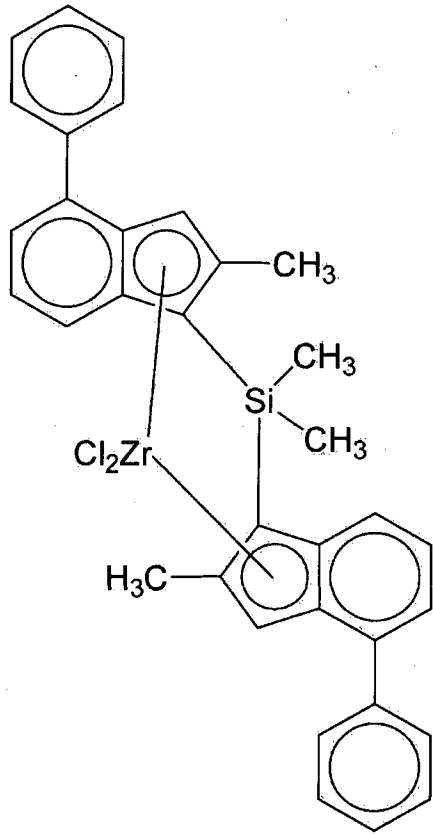
상기에서 합성한 안사-메탈로센 화합물 [(6-t-부톡시헥실메틸실란-디일)-비스(인데닐)] 지르코늄 디클로라이드를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실리카 담지된 촉매를 제조하였다.

25

[비교예 2]

하기 표 2에 기재된 바와 같은 조건 하에서, 다음과 같은 방법으로 화학식 4의 안사-메탈로센 화합물 및 이를 포함하는 올레핀 중합용 촉매를 제조하였다.

30 [화학식 4]



메탈로센 화합물의 제조

1 단계: 디메틸비스(2-메틸-4-페닐인덴일)실란의 제조

77 mL의 2-메틸-4-페닐인덴 톨루엔/THF=10/1 용액(49.5 mmol)에 n-부틸리튬 용액(2.5 M, 헥산 용매) 21.8 mL를 0 °C에서 천천히 적가하고, 80 °C에서 1 시간 동안 교반한 뒤 상온에서 하루 동안 교반하였다. 그 후, 0 °C 이하에서 디클로로메틸실란 2.98 mL를 천천히 적가하고, 약 10 분 동안 교반한 뒤 80 °C로 온도를 올려 1 시간 동안 교반하였다. 그 뒤 물을 가하여 유기층을 분리한 뒤 실리카 컬럼 정제하고 진공 건조하여 끈끈한 노란색 오일을 61%의 수율로 얻었다(racemic:meso = 1:1).

¹H NMR(500 MHz, CDCl₃, 7.24 ppm): 0.02(6H, s), 2.37(6H, s), 4.00(2H, s), 6.87(2H, t), 7.38(2H, t), 7.45(2H, t), 7.57(4H, d), 7.65(4H, t), 7.75(4H, d)

2 단계: [디메틸실란디일비스(2-메틸-4-페닐인덴일)] 지르코늄

15 디클로라이드의 제조

240 mL의 디메틸비스(2-메틸-4-페닐인덴일)실란 에테르/헥산=1/1

용액(12.4 mmol)에 n-부틸리튬 용액(2.5 M in 헥산) 10.9 mL를 -78 °C에서 천천히 적가하였다. 그 뒤, 상온에서 하루 동안 교반한 뒤 여과하고 진공 건조하여 연한 노란색의 고체를 얻었다. 글로브 박스(glove box) 내에서 합성한 리간드 염(ligand salt)과 비스(N,N'-디페닐-1,3-프로판디아미도)디클로로지르코늄비스(테트라하이드로푸란)을 슈링크 플라스크(schlenk flask)에 칭량(weighing)한 후, -78 °C에서 에테르를 천천히 적가한 뒤 상온에서 하루 동안 교반하였다. 붉은색의 용액을 여과 분리한 후 진공 건조하고 톨루엔/에테르 = 1/2 용액을 가하여 깨끗한 붉은색 용액을 얻었다. HCl 에테르 용액(1M) 1.5~2 당량을 -78 °C에서 천천히 적가한 후 상온에서 3시간 동안 교반하였다. 이후 여과하고 진공 건조하여 오렌지색 고체 성분의 촉매를 70%의 수율로 얻었다(racemic only).

^1H NMR(500 MHz, C_6D_6 , 7.24 ppm): 1.32(6H, s), 2.24(6H, s), 6.93(2H, s), 7.10(2H, t), 7.32(2H, t), 7.36(2H, d), 7.43(4H, t), 7.60(4H, d), 7.64(2H, d)

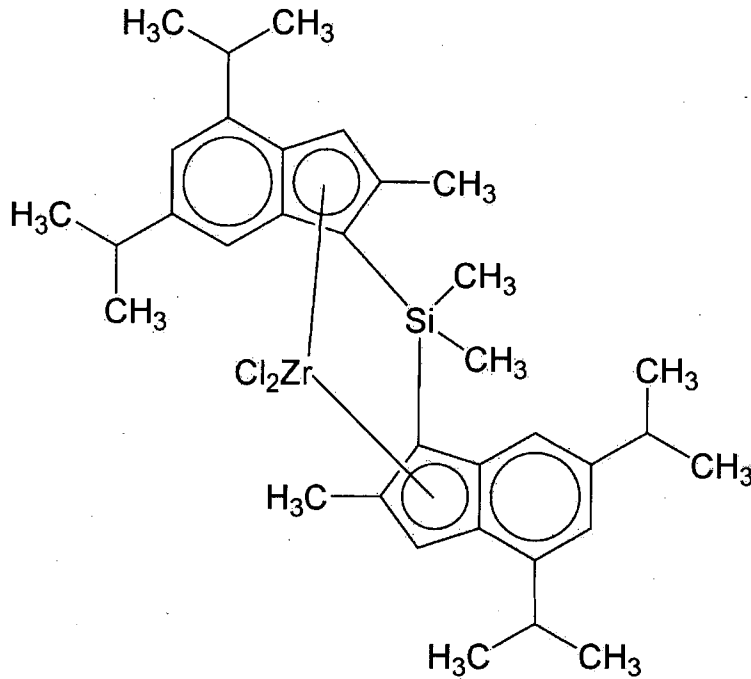
15 담지된 촉매의 제조

실시에 1과 동일한 방법으로, 상기에서 합성한 메탈로센 화합물, 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-페닐인데닐)] 지르코늄 디클로라이드를 사용하여 실리카 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.

20 [비교예 3]

하기 표 1에 나타낸 바와 같은 조건 하에서 다음과 같은 방법으로 화학식 5의 안사-메탈로센 화합물 및 이를 포함하는 올레핀 중합용 촉매를 제조하였다.

[화학식 5]



메탈로센 화합물의 제조

1 단계: 디메틸비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인덴일)실란의 제조

10 mL의 2-메틸-4,6-이소프로필인덴 용액(3.45 mmol in 에테르)에
 5 7.83 mL의 n-부틸리튬 용액(2.5 M in 헥산)을 0 °C에서 천천히 적가한 후에,
 상기 혼합 용액을 상온에서 약 3 시간 동안 교반하였다. 그 후, 0 °C
 이하에서 디클로로메틸실란 0.2 mL를 천천히 적가하고, 약 10 분 동안
 교반한 뒤 상온으로 온도를 올려 3 시간 동안 교반하였다. 이어서, 상기
 반응 생성물을 여과 및 진공 건조하여 디메틸비스(2-메틸-4,6-
 10 디이소프로필인덴일)실란을 제조하였다.

¹H NMR(500 MHz, CDCl₃, 7.24 ppm): 0.39(6H, s), 1.30~1.23(24H, m),
 2.25(6H, m), 2.91(2H, q), 3.18(2H, q), 3.53(2H, s), 6.71(2H, s),
 6.95(2H, s), 7.14(2H, s)

2 단계: [디메틸실란디일비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인덴일)]

15 지르코늄 디클로라이드의 제조

10 mL의 디메틸비스(2-메틸-4,6-디이소프로필인덴일)실란 용액(2.55
 mmol in 에테르)에 n-부틸리튬 용액(2.5 M in 헥산) 2.3 mL를 0 °C에서
 천천히 적가한 후, 상온에서 약 4 시간 동안 교반한 뒤 진공 건조하였다.

그 후에, 헥산으로 염을 세척한 후 여과 및 진공 건조하여 흰색의 고체를 얻었다. 여기에 톨루엔과 디메톡시에탄을 가하여 녹인 뒤, -78 °C에서 ZrCl₄ 톨루엔 슬러리를 가하여 상온에서 약 3 시간 동안 교반하였다. 이후 진공 건조하고 헥산을 가한 뒤 저온에서 여과하여 [디메틸실란디일비스(2-메틸-4,6-다이소프로필인데닐)] 지르코늄 디클로라이드를 얻었다(racemic:meso = 1:1).

¹H NMR(500 MHz, C₆D₆, 7.24 ppm): 1.19~1.34(30H, m), 2.22(6H, s), 2.84(2H, q), 3.03(2H, q), 6.79(2H, s), 7.04(2H, q), 7.27(2H, s)

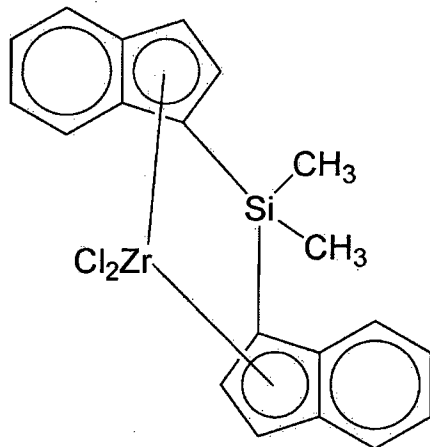
담지된 촉매의 제조

10 상기에서 합성한 안사-메탈로센 화합물 [디메틸실란디일비스(2-메틸-4,6-다이소프로필인데닐)] 지르코늄 디클로라이드를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실리카 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.

15 **[비교예 4]**

하기 표 1에 나타낸 바와 같은 조건 하에서 다음과 같은 방법으로 화학식 6의 안사-메탈로센 화합물 및 이를 포함하는 올레핀 중합용 촉매를 제조하였다.

[화학식 6]



20

메탈로센 화합물의 제조

(디메틸실란디일-비스인데닐) 지르코늄 디클로라이드의 제조

44 mL의 인덴과 테트라하이드로퓨란(THF, TetraHydroFuran) 150 mL을

포함하는 용액에 메틸리튬 용액(1.4 M in THF) 215 mL를 0 °C에서 천천히 적가한 후, 상온에서 약 2 시간 동안 교반한 뒤 진공 건조하였다. 그 후에, 메틸리튬 용액(1.4 M in THF) 225 mL를 0 °C에서 천천히 적가한 후, 상온에서 약 1 시간 동안 교반하며 반응시켰다. 한편, -80 °C THF 200 cc에 5 40 g의 지르코늄 테트라클로라이드를 투입한 후에 25 °C로 승온하였다. 여기에, 앞서 혼합 반응시킨 인덴 용액을 서서히 상기 지르코늄할라이드 용액에 넣고 25 °C에서 1 시간 도동안 교반하며 반응시켰다. 그 후에, 24 시간 동안 건조시켜, 오일 형상으로 얻어진 물질을 여과하여 (디메틸실란디일-비스인덴일) 지르코늄 디클로라이드를 노란색 고체상으로 10 얻었다.

¹H NMR(500 MHz, C₆D₆, 7.26 ppm): 0.54(6H, s), 5.774(2H, d), 6.80(2H, d), 6.86(2H, t), 7.14(2H, t), 7.22(2H, d), 7.33(2H, d)

담지된 촉매의 제조

상기에서 합성한 안사-메탈로센 화합물 (디메틸실란디일-비스인덴일) 15 지르코늄 디클로라이드를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실리카 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.

【표 1】

구 분	실시예1	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
R1	t-Bu	t-Bu	-*	-*	-*
n	6	6	-*	-*	-*
R2	CH3	CH3	CH3	CH3	CH3
R3, R3'	CH3	H	CH3	CH3	H
R4, R4'	Ph	H	Ph	iso-Propyl (4,6-위치 이소프로필)**	H
조촉매 화합물 종류	MAO	MAO	MAO	MAO	MAO
반응 온도(°C)	40	40	40	40	40
반응 시간(h)	5	5	5	5	5
담지체 종류	실리카	실리카	실리카	실리카	실리카

축매 형태	파우더	파우더	파우더	파우더	파우더
* 비교예 2, 3, 4는 브릿지 그룹 Si에 $-(CH_3)_2$ 가 치환됨					
** 비교예 3은 또한, 인데닐기에서 2-위치에 메틸기, 4, 6-위치에 이소프로필기 치환됨					

[제조예 1~2 및 비교제조예 1~4]

실시에 1 및 비교예 1~4를 통해 제조한 메탈로센 축매를 사용하여, 다음과 같은 방법으로 각각 폴리프로필렌 중합체를 제조하였다.

5

프로필렌 중합

먼저, 2 L 스테인레스 반응기를 65 °C에서 진공건조한 후 냉각하고, 실온에서 트리에틸알루미늄 1.5 mmol을 넣고, 수소를 0.37 L를 넣고, 1.5 L의 프로필렌을 순차적으로 투입하였다. 이후 10 분 동안 교반한 후, 실시예 1 및 비교예 1~3을 통해 제조한 메탈로센 축매를 0.019 g을 질소 압력으로 반응기에 투입하였다. 이 때, 상기 메탈로센 축매와 함께 수소 기체를 투입하였다. 이후 반응기 온도를 70 °C까지 서서히 승온한 후 1 시간 동안 중합하였다. 반응 종료후 미반응된 프로필렌은 벤트하였다.

이때, 사용된 축매 함량, 축매 활성화, 및 중합체의 물성 등을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

15

<중합체의 물성 측정 방법>

(1) 축매 활성화: 단위 시간(h)을 기준으로 사용된 축매 함량(축매의 mmol 및 g)당 생성된 중합체의 무게(kg PP)의 비로 계산하였다.

20

(2) 중합체의 녹는점(Tm): 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC, 장치명: DSC 2920, 제조사: TA instrument)를 이용하여 중합체의 녹는점을 측정하였다. 구체적으로 중합체를 220 °C까지 가열한 후 5 분 동안 그 온도를 유지하였고, 다시 20 °C까지 내린 후 다시 온도를 증가시켰으며, 이때 온도의 상승속도와 하강속도는 각각 10 °C/min으로 조절하였다.

25

(3) 중합체의 결정화 온도(Tc): DSC를 이용하여 용융점과 같은 조건에서 온도를 감소시키면서 나타나는 곡선으로부터 결정화 온도로

하였다.

(4) 중합체의 입체 규칙도(XS): 중합체를 끓는 o-자일렌(ortho-Xylene)에 첨가하여 1 시간 경과 후에 추출되지 않는 중합체의 무게비(%)로 환산하였다. 구체적으로, 먼저 플라스크에 200 mL o-자일렌을 준비한 후
 5 200 mm No. 4 추출 종이로 필터링하였다. 알루미늄 팬을 30 분, 150 °C 오븐에서 건조한 후 데시케이터(desicator)에서 냉각시키고, 질량을 측정하였다. 다음으로 여과된 o-자일렌 100 mL를 피펫으로 채취하여 알루미늄 팬에 옮기고, 145 내지 150 °C로 가열하여 o-자일렌을 모두 증발시켰다. 이후 알루미늄 팬을 100±5 °C의 온도 및 1 hr, 13.3 kPa의
 10 압력 하에서 1 시간 동안 진공 건조시켰다. 이후 알루미늄 팬을 데시케이터에서 냉각후 상기 과정을 2번 반복함으로써, 무게 오차 0.0002 g 이내로 o-자일렌만의 공측정 테스트(blank test)를 마쳤다.

다음으로, 상기 프로필렌 중합 공정을 통해 얻어진 중합체를 건조(70 °C, 13.3 kPa, 60분, 진공 건조)한 후, 데시케이터에서 냉각시킨
 15 중합체 샘플 2g±0.0001g을 500 mL의 플라스크에 넣고 여기에 200 mL o-자일렌을 투입하였다. 이 플라스크에는 질소와 냉각수를 연결하였으며 1시간 동안 플라스크를 가열하여 o-자일렌을 계속 환류시켰다. 이후 플라스크를 5분간 공기 중에 두어 100 °C 이하로 냉각시킨 후, 플라스크를 흔들고 항온조(25±0.5 °C)에 30분간 넣어 불용물을 침전시켰다. 침전이
 20 형성된 결과액은 200 mm No. 4의 추출 종이로 깨끗해질 때까지 반복하여 여과하였다. 150 °C에서 30분간 건조한 후 데시케이터에서 냉각후 미리 무게를 측정해둔 알루미늄 팬에 깨끗이 여과된 결과액 100 mL를 가하고, 145 내지 150 °C로 알루미늄 팬을 가열하여 o-자일렌을 증발시켰다. 증발이 끝난 알루미늄 팬은 70±5 °C의 온도 및 13.3 kPa의 압력 하에서 1 시간
 25 동안 진공 건조시키고, 데시케이터에서 냉각시키는 과정을 2번 반복하여 오차 0.0002 g 이내로 무게를 측정하였다.

하기의 계산식 1에 의하여 중합체 중 o-자일렌에 녹은 부분의 중량%(Xs)를 구하고, 이로부터 o-자일렌에 추출되지 않은 중합체의 무게비(=100-Xs)를 구한 뒤, 이를 입체 규칙도(XI)라 하였다.

30 [계산식 1]

$$\text{입체 규칙도(XI)} = 100 - X_s$$

$$X_s = \left(\frac{V_{b0}}{V_{b1}} \times (W_2 - W_1) - \frac{V_{b0}}{V_{b2}} \times B \right) / W_0 \times 100$$

상기 계산식 1에서,

X_s = 중합체 중 σ -자일렌에 녹은 부분(중량%),

5 V_{b0} = 초기 σ -자일렌의 부피(mL),

V_{b1} = σ -자일렌에 녹은 중합체 중 채취한 부피(mL),

V_{b2} = 공 테스트시 사용한 채취한 σ -자일렌의 부피(mL),

W_2 = 알루미늄팬과 σ -자일렌을 증발시킨 후 알루미늄 팬에 남은 중합체 무게의 합(g),

10 W_1 = 알루미늄팬의 무게(g),

W_0 = 초기 중합체의 무게(g),

B = 공 테스트시 알루미늄팬에 남은 잔분의 평균값(g)

(5) 중합체의 분자량 분포(PDI, polydispersity index) 및 중량평균 분자량(M_w): 겔 투과 크로마토그래피(GPC: gel permeation chromatography, Waters사 제조)를 이용하여 중합체의 중량평균 분자량(M_w)과 수평균 분자량(M_n)을 측정하였고, 중량평균 분자량을 수평균 분자량으로 나누어 분자량 분포(PDI)를 계산하였다. 이때, 분석온도는 160 °C로 사용하고, 용매는 트리클로로벤젠을 사용하였으며, 폴리스티렌으로 표준화하여 분자량을 측정하였다.

20

실시에 1 및 비교예 1~4를 통해 제조한 메탈로센 촉매를 사용한 제조예 1~2 및 비교제조예 1~4의 중합 공정 조건 및 생성된 폴리프로필렌의 물성 측정 결과는 하기 표 2에 나타낸 바와 같다.

【표 2】

구 분	제조예1	제조예2	비교 제조예1	비교 제조예2	비교 제조예3	비교 제조예4
촉매 종류	실시에1	실시에1	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
액체프로필렌(L)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
촉매량(μ mol)	2.07	1.96	17	5.50	5.50	5.50

중합방법	벌크중합	벌크중합	벌크중합	벌크중합	벌크중합	벌크중합
중합온도(°C)	70	70	70	70	70	70
수소(bar)	-	5	-	-	-	-
활성(kg/mmol·hr)	80.9	138.5	6.0	14.6	-	14.3
활성(kg/gCat·hr)	3.05	5.21	0.30	0.55	-	0.54
Tm(°C)	148.4	150.4	138.7	152.7	-	135.2
Tc(°C)	107.2	109.6	110.7	112.1	-	107.0
Xs(%)	1.78	1.82	10.2	0.61	-	3.33
XI(%)	98.22	98.18	89.8	99.39	-	96.67
Mw	381,000	76,500	34,200	608,000	-	24,800
MWD	2.19	2.57	3.41	1.98	-	2.10

상기 표 2에서 보는 것과 같이, 본 발명에 따라 인데닐기 및 브릿지 그룹에 특정의 치환기를 갖는 메탈로센 화합물을 담지 촉매로 사용하여 제조예 1~2는 폴리올레핀 제조시 높은 활성 및 분자량 증대 효과를 볼 수 있다. 특히, 제조예 1~2는 촉매 활성이 80.9~138.5 kg/mmol·hr이며, 3.05~5.21 kg/gCat·hr로 매우 우수하고, 생성된 중합체의 입체규칙도(XI) 또한 98.18%~98.22%로 매우 향상된 입체규칙성을 갖는 것이다. 이와 함께, 제조예 1~2를 통해 생성된 폴리프로필렌 중합체는 분자량 분포(MWD: Mw/Mn)가 2.19~2.57로 매우 우수한 특징을 갖는다.

한편, 제조예 1과 제조예 2에서 살펴보면, 중합시 수소 첨가에 의하여 활성이 더욱 매우 증가하며, 적은 양의 수소를 첨가함으로써도 고유동을 갖는 폴리머를 효과적으로 제조할 수 있다. 특히, 제조예 1의 경우에 수소를 첨가하지 않고 중합 공정을 수행함으로써 381,000의 높은 분자량을 갖는 폴리프로필렌을 높은 활성으로 제조할 수 있음을 알 수 있다. 또한, 제조예 2의 경우에는 중합 공정에서 적은 양의 수소를 첨가함으로써, 76,500의 저분자량 폴리프로필렌을 역시 높은 활성으로 제조할 수 있음을 확인할 수 있다. 이와 함께, 제조예 1~2를 통해 생성된 폴리프로필렌 중합체는 녹는점(Tm) 역시도 148.4도 내지 150.4도로 크게 향상되었음을 알 수 있다.

반면에, 이러한 특정의 치환기를 갖지 않는 메탈로센 화합물을 촉매로 사용한 비교제조예 1~4는 촉매 활성 및 생성된 폴리올레핀의 입체규칙성 등이 현저히 떨어지는 것을 알 수 있다. 특히, 비교제조예 1의 경우에 인데닐기에 별도의 치환기를 포함하지 않는 메탈로센 화합물을 촉매로 사용하여 중합 공정을 수행하였을 때, 촉매 활성이 6.05 kg/mmol · hr이며, 0.30 kg/gCat · hr로 현저히 떨어지며, 생성된 중합체의 입체규칙도(XI) 또한 89.8%로 매우 좋지 않음을 알 수 있다.

또한, 브릿지 그룹에 별도의 치환기를 포함하지 않고 메틸기 치환된 메탈로센 화합물을 촉매로 사용한 비교제조예 2의 경우에서도 역시 촉매 활성이 14.6 kg/mmol · hr이며, 0.55 kg/gCat · hr로 좋지 않음을 알 수 있다. 이러한 비교제조예 2의 경우에 브릿지 그룹(bridge group)에 산소-주게(oxygen-donor) 작용기가 포함되지 않아 담지 효율이 저하되고 활성이 떨어지는 것을 알 수 있다. 더욱이, 브릿지 그룹의 치환기와 함께 인데닐기의 치환기를 달리한 메탈로센 화합물을 촉매로 사용한 비교제조예 3의 경우에 전혀 중합이 발생하지 않았으며, 이로써 [디메틸실란디일비스(2-메틸-4,6-다이소프로필인데닐)] 지르코늄 디클로라이드 촉매 전구체는 자체의 활성도 낮을 뿐만 아니라, 담지 촉매 형성 자체가 잘 이뤄지지 않았음을 알 수 있다.

또한, 브릿지 그룹에 단지 메틸기만 치환되어 있고 인데닐기에 별도의 치환기를 포함하지 않는 기존의 메탈로센 화합물을 촉매로 사용한 비교제조예 4의 경우에서도 역시 촉매 활성이 14.3 kg/mmol · hr이며, 0.54 kg/gCat · hr로 좋지 않음을 알 수 있다. 이와 함께, 비교제조예 4의 경우에, 제조예 1과 동일한 조건을 적용하였음에도 불구하고 매우 낮은 분자량을 나타낼 뿐이며, 고분자량의 폴리프로필렌 중합체가 생성되지 못함을 알 수 있다. 특히, 비교제조예 4의 경우에, 중합시 담지 촉매에서 촉매 성분이 유출되어 반응기내 파울링이 발생하였다.

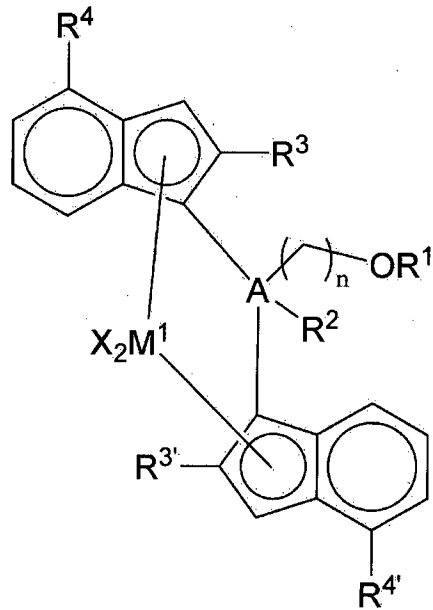
이와 함께, 비교제조예 1 및 4를 통해 생성된 폴리프로필렌 중합체는 녹는점(Tm)이 각각 138.7 도 및 135.2 도로 현저히 저하되었음을 알 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는 안사-메탈로센 화합물:

[화학식 1]



5

상기 화학식 1에서,

M¹은 3족 전이금속, 4족 전이금속, 5족 전이금속, 란타나이드 계열의 전이금속 또는 악타나이드 계열의 전이금속이고;

X는 서로 동일하거나 상이한 할로겐이며;

10 A는 14족의 원소로서 인데닐기를 연결하는 브릿지 그룹(bridge group)이고;

R¹은 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 아릴이고;

15 R²는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 아릴이며;

R³, R^{3'}, R⁴, 및 R^{4'}은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 아릴이며;

n은 1 내지 20의 정수임.

【청구항 2】

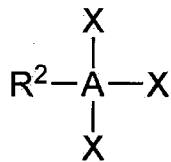
20 제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 R¹ 및 R²는 각각 탄소수 1 내지 4의 알킬이고; R³ 및 R^{3'}는 각각 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 또는 아릴알킬이며; R⁴ 및 R^{4'}는 각각 탄소수 1 내지 20의 아릴, 또는 알킬아릴이고; n은 1 내지 6의 정수이며; A는 규소(Si)인 안사-메탈로센 화합물.

5 **【청구항 3】**

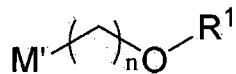
하기 화학식 a로 표시되는 화합물과 하기 화학식 b로 표시되는 화합물을 반응시켜 하기 화학식 c의 화합물을 제조하는 단계:

[화학식 a]

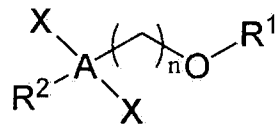


10

[화학식 b]



[화학식 c]



15

상기 화학식 a, b 및 c에서,

A는 14족의 원소이며,

M'은 리튬, 나트륨, 칼륨, MgCl, MgBr 또는 MgI이고,

R¹은 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 아릴이고,

20 R²는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 아릴이며,

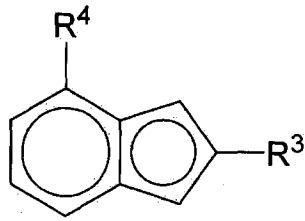
X는 서로 동일하거나 상이한 할로겐이고,

n은 1 내지 20의 정수이며;

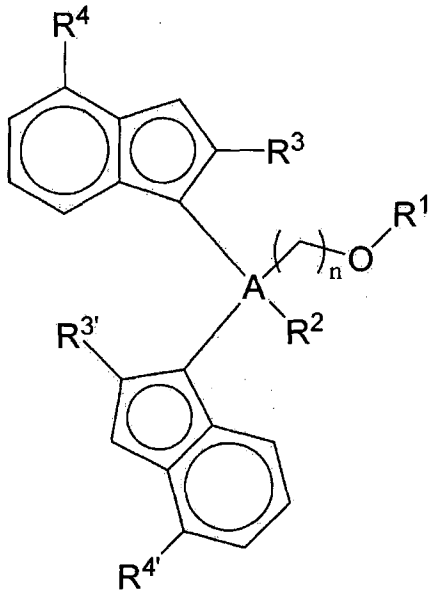
상기 화학식 c로 표시되는 화합물과 하기 화학식 d로 표시되는 화합물을 반응시켜 하기 화학식 e의 화합물을 제조하는 단계; 및

25

[화학식 d]



[화학식 e]



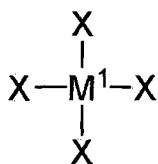
상기 화학식 d 및 e에서,

- 5 A, R¹, R², 및 n은 각각 상기 화학식 c에서의 정의와 동일하고,
 R³, R^{3'}, R⁴, 및 R^{4'}은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 탄소수 1 내지
 20의 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 아릴이며; 및

상기 화학식 e로 표시되는 화합물과 하기 화학식 f로 표시되는
 화합물을 반응시키는 단계;

- 10 를 포함하는, 제1항의 화학식 1로 표시되는 안사-메탈로센 화합물의
 제조방법:

[화학식 f]



상기 화학식 f에서,

- 15 M¹은 3족 전이금속, 4족 전이금속, 5족 전이금속, 란타나이드 계열의

전이금속 또는 악타나이드 계열의 전이금속이고;

X는 서로 동일하거나 상이한 할로젠임.

【청구항 4】

제1항에 따른 안사-메탈로센 화합물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매.

5 **【청구항 5】**

제4항에 있어서,

실리카, 실리카-알루미나 및 실리카-마그네시아로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 담체에 상기 안사-메탈로센 화합물이 담지된 올레핀 중합용 촉매.

10 **【청구항 6】**

제4항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 촉매의 존재 하에, 적어도 1 종 이상의 올레핀 단량체를 중합시키는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조방법.

【청구항 7】

15 제6항에 있어서,

상기 폴리올레핀의 중합은 25 내지 500 °C의 온도 및 1 내지 100 kgf/cm²의 압력 하에서 1 내지 24 시간 동안 반응시켜 수행하는 폴리올레핀의 제조방법.

【청구항 8】

20 제6항에 있어서,

상기 올레핀 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상인 폴리올레핀의 제조방법.

25 **【청구항 9】**

제6항에 있어서,

단위 시간(h)을 기준으로 사용된 촉매 단위 몰 함량(mmol)당 생성된 중합체의 중량(kg)의 비로 계산한 촉매 활성이 20 kg/mmol·hr 이상인 폴리올레핀의 제조방법.

30 **【청구항 10】**

제6항에 있어서,

단위 시간(h)을 기준으로 사용된 촉매 단위 중량 함량(g)당 생성된 중합체의 중량(kg)의 비로 계산한 촉매 활성이 1.0 kg/gCat · hr 이상인 폴리올레핀의 제조방법.

5 【청구항 11】

제6항에 있어서,

상기 폴리올레핀의 입체규칙도(XI)가 90% 이상인 폴리올레핀의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/003807

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F 17/00(2006.01)i, B01J 31/12(2006.01)i, C08F 10/00(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)

C07F 17/00; C08F 4/625; C08F 10/06; B01J 31/00; C08F 110/02; C08F 4/44; B01J 31/12; C08F 10/00

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 aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal), Google Scholar & Keywords: ansa metallocene, indenyl, dimethylsilane, catalyst, olefin polymerization

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2005-0153830 A1 (JENSEN, Michael et al.) 14 July 2005 See abstract, page 9 paragraph [0162]	1-11
A	NIFANT' EV, Ilya E. et al., Asymmetric ansa-Zirconocenes Containing a 2-Methyl-4-aryltetrahydroindacene Fragment: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in Propylene Polymerization and Copolymerization. Organometallics, 2011, vol. 30, pp. 5744-5752. See abstract, page 5745 scheme 1	1-11
A	JP 2002-504569 A (TARGOR GMBH) 12 February 2002 See chemical formula (1) claims 2-3	1-11
A	US 7094857 B2 (SUKHDIA, Ashish M. et al.) 22 August 2006 See abstract, column 11 chemical formula 3	1-11
A	US 2001-0053833 A1 (NAKANO, Masato et al.) 20 December 2001 See abstract, page 20 example 5 paragraph [0292]	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

"I" 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

20 AUGUST 2013 (20.08.2013)

Date of mailing of the international search report

21 AUGUST 2013 (21.08.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/003807

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
US 2005-0153830 A1	14/07/2005	AT 521643 T	15/09/2011		
		AU 2005-205527 A1	28/07/2005		
		AU 2005-205527 B2	25/11/2010		
		AU 2010-241413 A1	09/12/2010		
		AU 2010-241413 B2	28/06/2012		
		BR P10506769 A	22/05/2007		
		CA 2552748 A1	28/07/2005		
		CA 2805929 A1	28/07/2005		
		CN 101519468 A	02/09/2009		
		CN 101519468 B	30/05/2012		
		CN 1922220 A	28/02/2007		
		CN 1922220 B	09/06/2010		
		CN 1922220 C0	28/02/2007		
		EG 25354 A	18/12/2011		
		EP 1711543 A2	18/10/2006		
		EP 1711543 B1	24/08/2011		
		EP 2380919 A2	26/10/2011		
		EP 2380919 A3	15/02/2012		
		ES 2395403 T3	12/02/2013		
		HK 1097411 A1	18/05/2012		
		HK 1135712 A1	22/02/2013		
		JP 2007-520597 A	26/07/2007		
		JP 2007-520597 T	26/07/2007		
		JP 2011-117006 A	16/06/2011		
		RU 2006128876 A	20/02/2008		
		RU 2374272 C2	27/11/2009		
		SG 134332A1	29/08/2007		
		US 2006-0025546 A1	02/02/2006		
		US 2009-0054606 A1	26/02/2009		
		US 2010-0048843 A1	25/02/2010		
		US 2011-319575 A1	29/12/2011		
		US 7041617 B2	09/05/2006		
		US 7456243 B2	25/11/2008		
		US 7842763 B2	30/11/2010		
		US 8030241 B2	04/10/2011		
		US 8426538 B2	23/04/2013		
		WO 2005-068519 A2	28/07/2005		
		WO 2005-068519 A3	01/12/2005		
		JP 2002-504569 A	12/02/2002	BR 9907935 A	24/10/2000
				DE 19806918 A1	26/08/1999
				EP 1054911 A1	29/11/2000
EP 1054911 B1	22/01/2003				
ES 2189388 T3	01/07/2003				
JP 2002-504569 T	12/02/2002				
US 6350830 B1	26/02/2002				
WO 99-42497 A1	26/08/1999				
US 7094857 B2	22/08/2006	US 2005-203265 A1	15/09/2005		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/003807

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2001-0053833 A1	20/12/2001	DE 10125356 A1	24/01/2002
		JP 2002-128832 A	09/05/2002
		JP 2002-194016 A	10/07/2002
		US 6846943 B2	25/01/2005

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C07F 17/00(2006.01)i, B01J 31/12(2006.01)i, C08F 10/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C07F 17/00; C08F 4/625; C08F 10/06; B01J 31/00; C08F 110/02; C08F 4/44; B01J 31/12; C08F 10/00

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), Google Scholar & 키워드:ansa metallocene, indenyl, dimethylsilane, catalyst, olefin polymerization

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 2005-0153830 A1 (MICHAEL JENSEN 외 9명) 2005.07.14 요약, 제9쪽 문단번호 [0162] 참조	1-11
A	Ilya E. Nifant' ev et al., Asymmetric ansa-Zirconocenes Containing a 2-Methyl-4-aryltetrahydroindacene Fragment: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in Propylene Polymerization and Copolymerization. Organometallics, 2011, vol.30, pp.5744-5752. 요약, 제5745쪽 Scheme 1 참조	1-11
A	JP 2002-504569 A (TARGOR GMBH) 2002.02.12 화학식 (1) 청구항 2-3 참조	1-11
A	US 7094857 B2 (SUKHADIA, ASHISH M.외 7명) 2006.08.22 요약, 컬럼 11 세번째 화학식 참조	1-11
A	US 2001-0053833 A1 (MASATO NAKANO 외 7명) 2001.12.20 요약, 제20쪽 EXAMPLE 5 문단번호 [0292] 참조	1-11

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
 “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 2013년 08월 20일 (20.08.2013)	국제조사보고서 발송일 2013년 08월 21일 (21.08.2013)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 김은희 전화번호 +82-42-481-5543
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일		
US 2005-0153830 A1	2005/07/14	AT 521643 T	2011/09/15		
		AU 2005-205527 A1	2005/07/28		
		AU 2005-205527 B2	2010/11/25		
		AU 2010-241413 A1	2010/12/09		
		AU 2010-241413 B2	2012/06/28		
		BR PI0506769 A	2007/05/22		
		CA 2552748 A1	2005/07/28		
		CA 2805929 A1	2005/07/28		
		CN 101519468 A	2009/09/02		
		CN 101519468 B	2012/05/30		
		CN 1922220 A	2007/02/28		
		CN 1922220 B	2010/06/09		
		CN 1922220 C0	2007/02/28		
		EG 25354 A	2011/12/18		
		EP 1711543 A2	2006/10/18		
		EP 1711543 B1	2011/08/24		
		EP 2380919 A2	2011/10/26		
		EP 2380919 A3	2012/02/15		
		ES 2395403 T3	2013/02/12		
		HK 1097411 A1	2012/05/18		
		HK 1135712 A1	2013/02/22		
		JP 2007-520597 A	2007/07/26		
		JP 2007-520597 T	2007/07/26		
		JP 2011-117006 A	2011/06/16		
		RU 2006128876 A	2008/02/20		
		RU 2374272 C2	2009/11/27		
		SG 134332A1	2007/08/29		
		US 2006-0025546 A1	2006/02/02		
		US 2009-0054606 A1	2009/02/26		
		US 2010-0048843 A1	2010/02/25		
		US 2011-319575 A1	2011/12/29		
		US 7041617 B2	2006/05/09		
		US 7456243 B2	2008/11/25		
		US 7842763 B2	2010/11/30		
		US 8030241 B2	2011/10/04		
		US 8426538 B2	2013/04/23		
		WO 2005-068519 A2	2005/07/28		
		WO 2005-068519 A3	2005/12/01		
		JP 2002-504569 A	2002/02/12	BR 9907935 A	2000/10/24
				DE 19806918 A1	1999/08/26
EP 1054911 A1	2000/11/29				
EP 1054911 B1	2003/01/22				
ES 2189388 T3	2003/07/01				
JP 2002-504569 T	2002/02/12				
US 6350830 B1	2002/02/26				
WO 99-42497 A1	1999/08/26				
US 7094857 B2	2006/08/22	US 2005-203265 A1	2005/09/15		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2001-0053833 A1	2001/12/20	DE 10125356 A1	2002/01/24
		JP 2002-128832 A	2002/05/09
		JP 2002-194016 A	2002/07/10
		US 6846943 B2	2005/01/25