

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2020년 5월 7일 (07.05.2020)



(10) 국제공개번호  
**WO 2020/091177 A1**

(51) 국제특허분류: C08F 110/06 (2006.01) C08F 4/642 (2006.01) (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  
C08F 4/6592 (2006.01) C08F 4/52 (2006.01)  
C08F 4/659 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01) 공개:

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/007152 — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(22) 국제출원일: 2019년 6월 13일 (13.06.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:  
10-2018-0133858 2018년 11월 2일 (02.11.2018) KR  
10-2019-0069233 2019년 6월 12일 (12.06.2019) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김병석 (KIM, Byung Seok); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이인선 (LEE, Insun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김석환 (KIM, Seok Hwan); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이혜경 (LEE, Hye Kyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 전상진 (JEON, Sangjin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김세영 (KIM, Seyoung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, 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, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI



WO 2020/091177 A1

(54) Title: NOVEL TRANSITION METAL COMPOUND AND METHOD FOR PREPARAING POLYPROPYLENE USING SAME

(54) 발명의 명칭: 신규 전이금속 화합물 및 이를 이용한 폴리프로필렌의 제조방법

(57) Abstract: The present invention provides a novel transition metal compound having excellent catalytic activity and being useful for producing a polypropylene having a high impact strength, and a method for preparing polypropylene using same.

(57) 요약서: 본 발명에서는 우수한 촉매 활성을 나타내며, 높은 충격강도를 갖는 폴리프로필렌의 제조에 유용한 신규 전이금속 화합물, 및 이를 이용한 폴리프로필렌의 제조방법이 제공된다.

【발명의 명칭】

신규 전이금속 화합물 및 이를 이용한 폴리프로필렌의 제조방법

【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

5           본 출원은 2018년 11월 2일자 한국 특허 출원 제2018-0133858호 및 2019년 6월 12일자 한국 특허 출원 제2019-0069233호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

10           본 발명은 신규 전이금속 화합물 및 이를 이용한 폴리프로필렌의 제조방법에 관한 것이다.

【배경기술】

          올레핀 중합 촉매계는 지글러 나타 촉매계와 메탈로센 촉매계로 분류할 수 있으며, 이 두 가지의 고효성 촉매계는 각각의 특징에 맞게 발전되어 왔다. 지글러 나타 촉매는 활성점이 여러 개 혼재하는 다활성점  
15           촉매(multi-site catalyst)이기 때문에, 이를 이용하여 제조되는 중합체의 분자량 분포가 넓은 것이 특징이며, 공단량체의 조성 분포가 균일하지 않아 원하는 물성 확보에 한계가 있다는 문제점이 있다.

          한편, 메탈로센 촉매는 전이금속 화합물이 주성분인 주촉매와 알루미늄이 주성분인 유기 금속 화합물의 조촉매 조합으로 이루어진다.  
20           메탈로센 촉매는 균일계 착체 촉매로 단일 활성점 촉매(single site catalyst)이다. 이에 따라 메탈로센 촉매를 이용하여 제조되는 중합체는 분자량 분포가 좁고, 공단량체의 조성 분포가 균일하다. 또 메탈로센 촉매에서의 리간드 구조 변형 및 중합 조건의 변경을 통해 제조되는 중합체의 입체 규칙도, 공중합 특성, 분자량, 결정화도 등을 변화시킬 수  
25           있다.

          최근 환경 관련 인식 변화로 인해 많은 제품들에서 휘발성 유기 화합물(VOC)의 발생 감소를 추구하고 있다. 그러나 종래 임팩트 폴리프로필렌(Impact PP)의 제조에 주로 사용되는 지글러-나타 촉매(Z/N)의 경우 높은 VOC를 발생시키는 문제가 있다.

30           이를 해결하기 위해 메탈로센 촉매를 이용하여 Impact PP를 제조하는

방법이 제안되었다. 이 경우, Z/N 대비 총 휘발성 유기 화합물(TVOC)의 발생량을 감소시킬 수 있지만, 제조되는 중합체의 충격강도가 낮아 현실적인 적용이 어려웠다.

【발명의 상세한 설명】

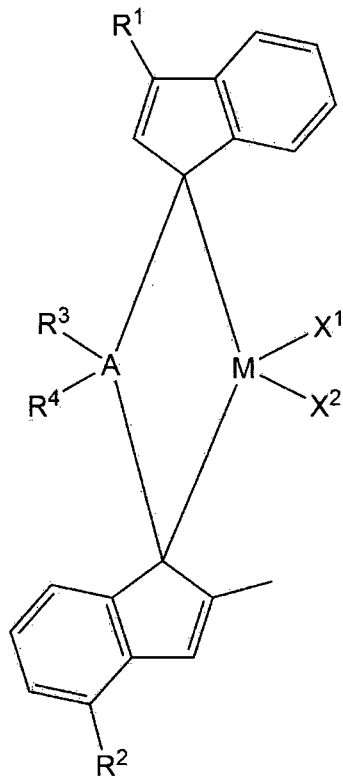
5 【기술적 과제】

이에 본 발명은 우수한 촉매 활성을 나타내며, 높은 충격강도를 갖는 폴리프로필렌의 제조에 유용한 신규 전이금속 화합물, 및 이를 이용한 호모 폴리프로필렌의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【기술적 해결방법】

10 이에 따라, 발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물을 제공한다:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

15 A는 탄소(C) 또는 실리콘(Si)이고;

M은 4족 전이금속이고;

R<sup>1</sup>은 C<sub>1-20</sub> 알킬, 또는 C<sub>1-20</sub> 알킬로 치환되거나 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub>

아릴이고;

$R^2$ 는  $C_{1-20}$  알킬로 치환된  $C_{6-20}$  아릴이고;

$R^3$  및  $R^4$ 는 각각 독립적으로  $C_{1-20}$  알킬이며;

$X^1$  및  $X^2$ 는 각각 독립적으로 할로겐이다.

- 5       또, 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 제공한다.

발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 촉매 조성물의 존재 하에, 수소를 투입하여 프로필렌 단량체를 중합하는 단계를 포함하는, 호모 폴리프로필렌의 제조방법을 제공한다.

#### 10       【발명의 효과】

- 본 발명에 따른 전이금속 화합물은 Pseudo C2-Symmetric의 구조를 가져, 폴리프로필렌 제조를 위한 중합 촉매로 사용시 우수한 촉매 활성을 나타내고, 또 제조되는 폴리프로필렌의 충격강도를 향상시킬 수 있다. 또 상기 전이금속 화합물은 폴리프로필렌의 제조과정에서 발생하는 TVOC를
- 15       감소시킬 수 있다.

#### 【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

- 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본
- 20       명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

- 25       발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

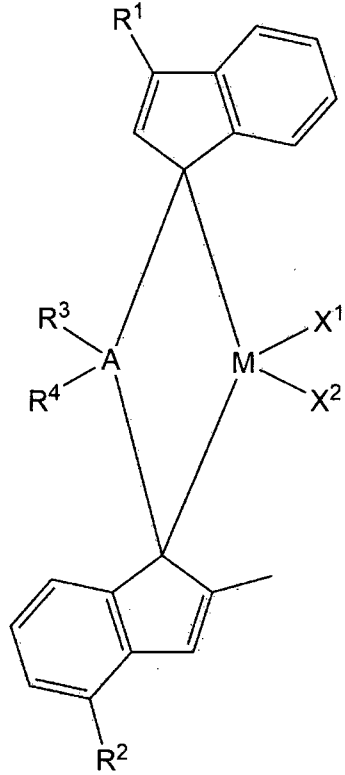
- 30       이하, 발명의 구체적인 구현예에 따른 전이금속 화합물, 이를

포함하는 촉매 조성물 및 이를 이용한 호모 폴리프로필렌의 제조방법 등에 대해 설명하기로 한다.

구체적으로 본 발명의 일 구현예에 따른 전이금속 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다:

5

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A는 탄소(C) 또는 실리콘(Si)이고;

M은 4족 전이금속이며;

10 R<sup>1</sup>은 C<sub>1-20</sub> 알킬, 또는 C<sub>1-20</sub> 알킬로 치환되거나 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴이고;

R<sup>2</sup>는 C<sub>1-20</sub> 알킬로 치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴이고;

R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 C<sub>1-20</sub> 알킬이며;

X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 할로젠이다.

15 본 명세서에서 특별한 제한이 없는 한 다음 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.

할로젠(halogen)은 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 또는 요오드(I)일

수 있다.

$C_{1-20}$  알킬기는 직쇄, 분지상 또는 고리형 알킬기일 수 있다. 구체적으로,  $C_{1-20}$  알킬기는  $C_{1-15}$  직쇄 알킬기;  $C_{1-10}$  직쇄 알킬기;  $C_{1-5}$  직쇄 알킬기;  $C_{3-20}$  분지상 또는 고리형 알킬기;  $C_{3-15}$  분지상 또는 고리형 알킬기; 5 또는  $C_{3-10}$  분지상 또는 고리형 알킬기일 수 있다. 보다 구체적으로,  $C_{1-20}$ 의 알킬기는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, iso-펜틸기, neo-펜틸기 또는 사이클로헥실기 동일 수 있다.

$C_{2-20}$  알케닐기는 직쇄, 분지상 또는 고리형 알케닐기일 수 있다. 구체적으로,  $C_{2-20}$  알케닐기는  $C_{2-20}$  직쇄 알케닐기,  $C_{2-10}$  직쇄 알케닐기,  $C_{2-5}$  직쇄 알케닐기,  $C_{3-20}$  분지상 알케닐기,  $C_{3-15}$  분지상 알케닐기,  $C_{3-10}$  분지상 알케닐기,  $C_{5-20}$ 의 고리형 알케닐기 또는  $C_{5-10}$ 의 고리형 알케닐기일 수 있다. 보다 구체적으로,  $C_{2-20}$ 의 알케닐기는 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 펜테닐기 또는 사이클로헥세닐기 동일 수 있다.

$C_{6-30}$  아릴은 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 트라이사이클릭 방향족 탄화수소를 의미할 수 있다. 구체적으로,  $C_{6-30}$  아릴은 페닐기, 나프틸기 또는 안트라세닐기 동일 수 있다.

$C_{7-30}$  알킬아릴은 아릴의 1 이상의 수소가 알킬에 의하여 치환된 치환기를 의미할 수 있다. 구체적으로,  $C_{7-30}$  알킬아릴은 메틸페닐, 에틸페닐, 20 n-프로필페닐, iso-프로필페닐, n-부틸페닐, iso-부틸페닐, tert-부틸페닐 또는 사이클로헥실페닐 동일 수 있다.

$C_{7-30}$  아릴알킬은 알킬의 1 이상의 수소가 아릴에 의하여 치환된 치환기를 의미할 수 있다. 구체적으로,  $C_{7-30}$  아릴알킬은 벤질기, 페닐프로필 또는 페닐헥실 동일 수 있다.

상기 화학식 1의 전이금속 화합물은, 폴리프로필렌의 중합에 있어서 isotacticity를 유지하기 위한 C2-Symmetric의 구조를 가지면서 양쪽 인텐 구조의 리간드 각각의 특징을 모두 구현할 수 있는 Pseudo C2-Symmetric의 구조를 갖는다. 이에 따라 두 인텐 구조 리간드의 다양한 특징을 가지거나 또는 장점을 선택적으로 취할 수 있기 때문에, 보다 우수한 촉매 활성을 30 나타낼 수 있다.

또, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물은 두 개의 인덴 구조 리간드를 연결하는 브릿지 그룹으로, 탄소수 1 이상의 알킬기( $R^3$  및  $R^4$ )로 2 치환된 2개의 작용기 A를 포함한다. 이에 따라, 원자 사이즈가 증가하고, 가용 각도가 늘어나, 중합체 제조시 단량체의 접근이 용이하여 보다 우수한  
5 촉매활성을 나타낼 수 있다.

또, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물에서, 두 개의 인덴 구조 리간드 중 하나는 3번 위치가  $R^1$ 으로 치환되고, 다른 하나의 리간드는 2번 위치 및 4번 위치가 각각 메틸 및  $R^2$ 로 치환됨으로써, 두 개의 리간드 구조가 서로 상이한, 비대칭적인 구조를 갖는다. 이에 따라, 폴리프로필렌  
10 중합체의 제조시 분자 구조 내 입체 규칙도(tacticity)를 조절하여 용점을 낮추는 효과를 나타낼 수 있다.

또, 3번 위치만이 치환된 리간드의 경우, 다른 위치가 치환된 경우와 비교하여, 제조되는 중합체가 보다 좁은 분자량 분포를 나타낼 수 있다. 상기 3번 위치의 치환기  $R^1$ 은 구체적으로,  $C_{1-20}$  혹은  $C_{3-10}$ 의 알킬; 또는  $C_{1-20}$   
15 알킬로 치환되거나 또는 비치환된  $C_{6-20}$  혹은  $C_{6-12}$ 의 아릴일 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 치환기  $R^1$ 은 n-부틸, n-헵틸 등과 같은  $C_{3-10}$  혹은  $C_{4-10}$  직쇄상 알킬; 이소프로필, t-부틸 등과 같은  $C_{3-10}$  분쇄상 알킬; 페닐; 또는 t-부틸페닐 등과 같은  $C_{3-6}$  분지상 알킬로 치환된 페닐일 수 있으며,  $R^1$ 이 상기한 작용기일 경우 보다 높은 촉매 활성을 나타낼 수 있다.

또, 2번 및 4번 위치가 치환된 리간드의 경우, 2번 위치는 메틸로, 4번 위치는 작용기  $R^2$ , 구체적으로는  $C_{1-20}$  알킬로 치환된  $C_{6-20}$  아릴로  
20 치환될 수 있다. 이와 같이 리간드의 특정 위치에서의 탄소가 상기한 작용기들로 각각 치환됨으로써 충분한 전자를 공급할 수 있는 유도 효과(Inductive effect)에 의해 보다 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있다.

보다 구체적으로 상기 화학식 1에서  $R^2$ 는 tert-부틸 페닐과 같은  $C_{3-6}$  분지상 알킬기로 치환된 페닐기일 수 있으며, 또 상기 페닐기에 대한  $C_{3-6}$  분지상 알킬기의 치환 위치는,  $R^2$  위치와 para 위치에 해당하는 4번 위치일  
25 수 있다.

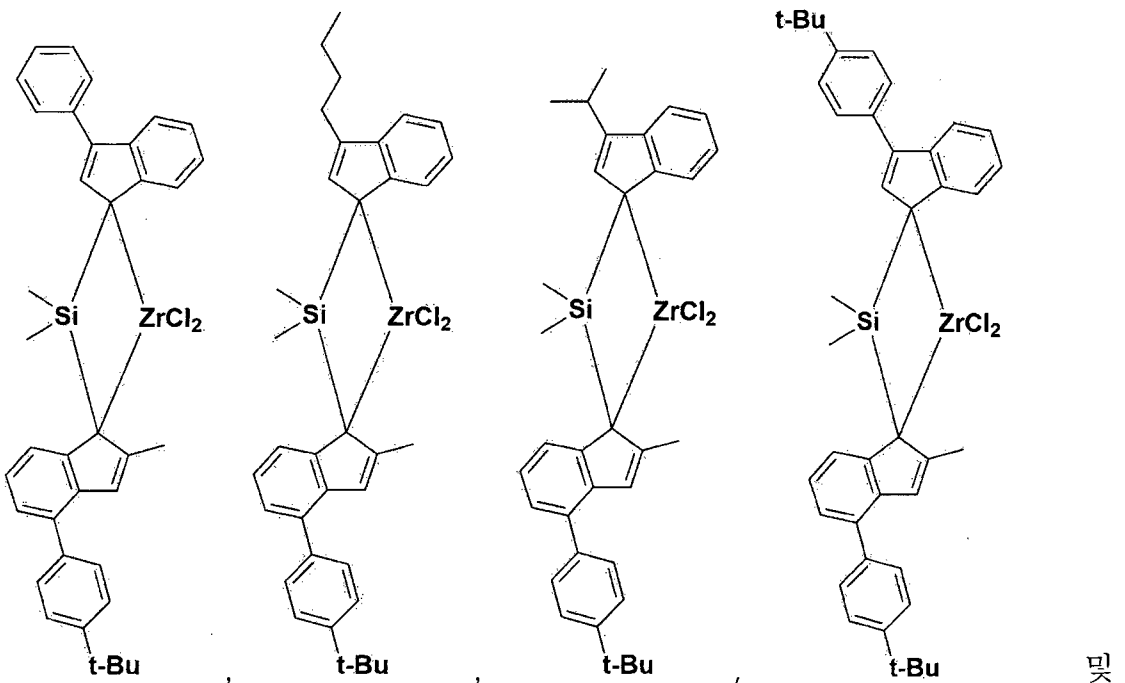
또, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물은 중심 금속(M)으로서  
30 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf) 등의 4족 전이금속을 포함할 수 있다.

이중에서도 상기 전이금속 화합물이 중심 금속으로서 지르코늄(Zr)을 포함할 경우, Hf와 같은 다른 4족 전이금속을 포함하는 경우와 비교하여, 전자를 수용할 수 있는 오비탈을 더 많이 갖기 때문에 보다 높은 친화력으로 단량체와 결합할 수 있으며, 그 결과 보다 우수한 촉매 활성 개선 효과를 나타낼 수 있다.

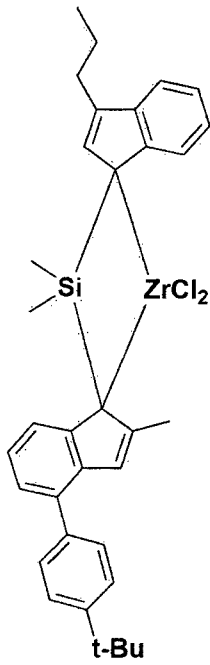
또, 상기 화학식 1에서,  $X^1$  및  $X^2$ 는 각각 독립적으로 클로로일 수 있다.

또, 상기 화학식 1에서, A는 보다 구체적으로 실리콘(Si)일 수 있으며, 또 상기 A에 대한 치환기인  $R^3$  및  $R^4$ 는 용해도를 증대시켜 담지 효율을 개선하는 측면에서 서로 동일하며,  $C_{1-10}$  알킬일 수 있고, 보다 구체적으로는  $C_{1-4}$  직쇄상 알킬, 보다 더 구체적으로는 각각 메틸기일 수 있다. 이와 같이 브릿지 그룹의 A에 대한 치환기로서 서로 동일한 알킬기를 가짐으로써, 담지 촉매 조제시 용해도가 우수하여, 개선된 담지 반응성을 나타낼 수 있다.

상기 화학식 1의 전이금속 화합물의 대표적인 예로는 하기 구조의 화합물들을 들 수 있다:

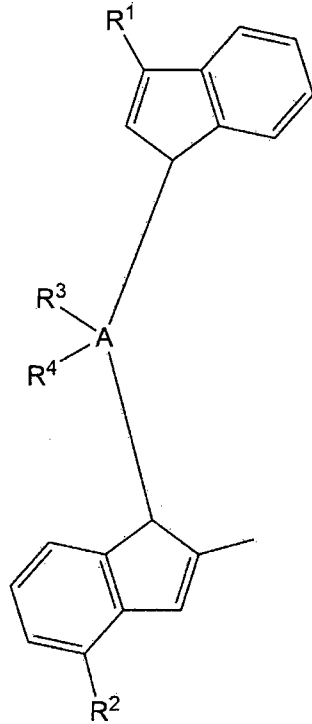






상기 화학식 1의 전이금속 화합물은, 하기 화학식 2의 리간드 화합물을 4족 전이금속 함유 할로겐화물과 반응시킴으로써 제조될 수 있다:

5 [화학식 2]

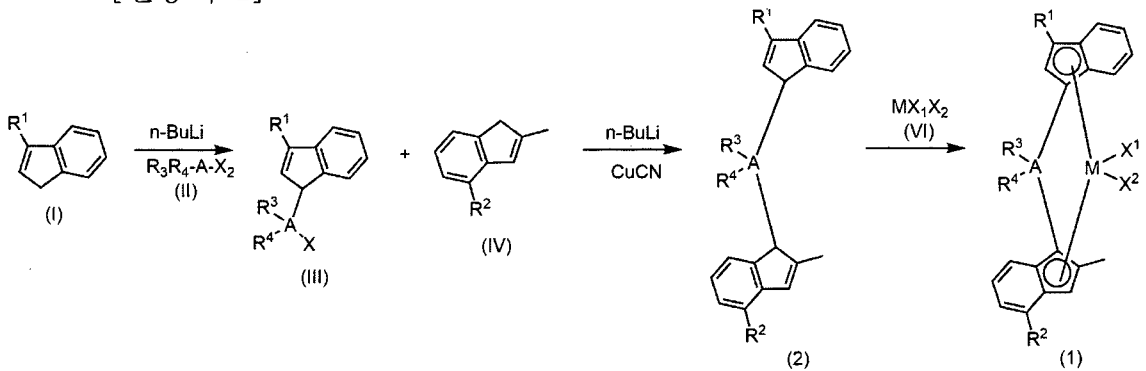


상기 화학식 2에서 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>는 및 A는 앞서 정의한 바와 같다.

하기 반응식 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 전이금속 화합물의 제조에 사용되는 리간드 화합물 및 이를 이용한 상기 전이금속 화합물의 제조 공정을 나타낸 것이다. 하기 반응식 1은 본 발명을 설명하기  
5 위한 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

이하 반응식 1을 참조하여 설명하면, 발명의 일 구현예에 따른 상기 화학식 1의 전이금속 화합물은, 3번 위치가 R<sup>1</sup>의 작용기로 치환된 제1인덴 화합물(I)을 부틸리튬(n-BuLi)과 같은 알킬리튬의 존재 하에서, 디메틸디클로로실란과 같은, 브릿지 제공 화합물(II)과 반응시켜,  
10 브릿지기가 결합된 인덴 화합물(III)을 제조하는 단계; 상기 브릿지기가 결합된 인덴 화합물(III)을, 부틸리튬(n-BuLi)과 같은 알킬리튬 및 CuCN의 존재 하에서, 2번 및 4번 위치가 각각 메틸 및 R<sup>2</sup>로 치환된 제2인덴 화합물(IV)과 반응시켜, 상기 화학식 2의 리간드 화합물(2)을 제조하는 단계; 및 상기 리간드 화합물(2)을, ZrCl<sub>4</sub>와 같은 4족 전이금속 함유  
15 할로겐화물과 반응시켜, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물(1)을 제조하는 단계;를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.

[반응식 1]



상기 반응식 1에서 A, M, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>, X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup>는 앞서 정의한 바와  
20 같으며, X는 클로로 등의 할로겐기이다.

상기 각 단계에서의 반응은 공지된 반응들을 응용하여 수행될 수 있으며, 보다 상세한 합성 방법은 후술하는 제조예를 참고할 수 있다.

상기한 화학식 1의 전이금속 화합물은 Pseudo C<sub>2</sub>-Symmetric 구조로 인해, 입체 규칙적이며, 분자량 분포가 좁아 우수한 충격강도를 나타내는

폴리프로필렌을 제조할 수 있다. 또, 상기 전이금속 화합물은 중합체 제조 과정에서 발생하는 TVOC 양을 감소시킬 수 있다.

이에 따라 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면 상기한 전이금속 화합물을 포함하는, 촉매 조성물이 제공된다.

- 5 구체적으로 상기 촉매 조성물은 상기 화학식 1의 전이금속 화합물을 단일 촉매로서 포함한다. 이에 따라 종래 2종 이상의 촉매를 혼합하여 사용하는 경우와 비교하여, 제조되는 중합체의 분자량 분포가 현저히 좁아져, 강도특성이 개선될 수 있다.

또, 상기 촉매 조성물에서 상기 전이금속 화합물은 단일 성분으로  
10 사용될 수도 있고, 또는 담체에 담지된 담지 촉매의 형태로 사용될 수도 있다. 상기 전이금속 화합물이 담지 촉매의 형태로 사용될 경우, 제조되는 폴리프로필렌의 모폴로지 및 물성을 더욱 개선시킬 수 있고, 또 슬러리 중합, 벌크 중합, 및 기상 중합 공정에 적합하게 사용될 수 있다.

구체적으로 상기 담체로는 표면에 반응성이 큰 하이드록시기,  
15 실라놀기 또는 실록산기를 갖는 담체를 사용할 수 있으며, 이를 위해 하소(calcination)에 의해 표면 개질되거나, 또는 건조에 의해 표면에 수분이 제거된 것이 사용될 수 있다. 예컨대, 실리카겔을 하소하여 제조한 실리카, 고온에서 건조한 실리카, 실리카-알루미나, 및 실리카-마그네시아 등이 사용될 수 있고, 이들은 통상적으로  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ , 및  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$   
20 등의 산화물, 탄산염, 황산염, 및 질산염 성분을 함유할 수 있다.

상기 담체에 대한 하소 또는 건조시 온도는 200 내지 600 °C일 수  
있으며, 250 내지 600 °C일 수 있다. 상기 담체에 대한 하소 또는 건조 온도가 200 °C 이하로 낮을 경우에는 담체에 잔류하는 수분이 너무 많아서  
25 표면의 수분과 조촉매가 반응할 우려가 있고, 또 과량으로 존재하는 하이드록실기로 인해 조촉매 담지율이 상대적으로 높아질 수 있으나, 이로 인해 많은 양의 조촉매가 요구되게 된다. 또 건조 또는 하소 온도가 600°C를 초과하여 지나치게 높을 경우에는 담체 표면의 기공들이  
30 합쳐지면서 표면적이 감소하고, 표면에 하이드록시기 또는 실라놀기가 많이 없어지고, 실록산기만 남게 되어 조촉매와의 반응자리가 감소할 우려가 있다.

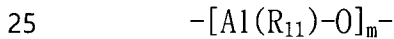
상기 담체 표면에 있는 하이드록시기의 양은 담체의 제조방법 및 조건 또는 건조 조건, 예컨대 온도, 시간, 진공 또는 스프레이 건조 등에 의해 조절할 수 있다. 상기 하이드록시기의 양이 지나치게 낮으면 조촉매와의 반응자리가 적고, 지나치게 많으면 담체 입자 표면에 존재하는 하이드록시기 이외에 수분에서 기인한 것일 가능성이 있다. 일례로 담체 표면의 하이드록시기 양은 0.1 내지 10mmol/g 또는 0.5 내지 5 mmol/g일 수 있다.

상기한 담체들 중에서도 실리카, 특히 실리카겔을 하소하여 제조한 실리카의 경우, 실리카 담체에 대해 상기 전이금속 화합물이 화학적으로 결합하여 담지되기 때문에, 프로필렌 중합 공정에서 담체 표면으로부터 유리되어 나오는 촉매가 거의 없다. 그 결과 슬러리 중합 또는 기상 중합으로 폴리프로필렌을 제조할 경우, 반응기 벽면이나 중합체 입자끼리 엉겨 붙는 파울링을 최소화할 수 있다.

또한, 상기 촉매 조성물에서 상기 전이금속 화합물이 담지 촉매의 형태로 포함되는 경우, 상기 전이금속 화합물은 담체 중량당, 예컨대, 실리카 1g을 기준으로 10 μmol 이상, 또는 30 μmol 이상이고, 100 μmol 이하, 또는 80 μmol 이하의 함량 범위로 담지될 수 있다. 상기 함량 범위로 담지될 때, 적절한 담지 촉매 활성을 나타내어 촉매의 활성 유지 및 경제성 측면에서 유리할 수 있다.

또, 상기 촉매 조성물은 상기 전이금속 화합물과 담체 외에, 높은 활성과 공정 안정성을 향상시키는 측면에서 조촉매를 추가로 포함할 수 있다. 상기 조촉매는 하기 화학식 3, 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[화학식 3]

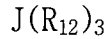


상기 화학식 3에서,

R<sub>11</sub>은 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 할로젠; C<sub>1-20</sub>의 탄화수소; 또는 할로젠으로 치환된 C<sub>1-20</sub>의 탄화수소이고;

m은 2 이상의 정수이며;

[화학식 4]

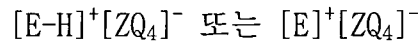


상기 화학식 4에서,

$R_{12}$ 는 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 할로젠;  $C_{1-20}$ 의 탄화수소; 또는 할로젠으로 치환된  $C_{1-20}$ 의 탄화수소이고;

5 J는 알루미늄 또는 보론이며;

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

E는 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고;

10 H는 수소 원자이며;

Z는 13족 원소이고;

Q는 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로젠,  $C_{1-20}$ 의 탄화수소, 알콕시 또는 페녹시로 치환되거나 또는 비치환된,  $C_{6-20}$ 의 아릴기 또는  $C_{1-20}$ 의 알킬기이다.

15 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 예로는 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 또는 부틸알루미늄옥산 등의  $C_{1-20}$ 의 알킬알루미늄옥산계 화합물을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

또, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물의 예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리아이소프로필알루미늄, 트리스-*s*-부틸알루미늄, 트리아이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-*p*-  
 25 톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄에톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등이 포함되며, 보다 구체적으로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 및 트리아이소부틸알루미늄 중에서 선택되는 것일 수 있다.

또, 상기 화학식 5로 표시되는 화합물의 예로는  
 30 트리에틸암모늄테트라페닐보론, 트리부틸암모늄테트라페닐보론,

- 트리메틸암모늄테트라페닐보론,            트리프로필암모늄테트라페닐보론,  
 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)보론,            트리메틸암모늄테트라(o,p-  
 디메틸페닐)보론,            트리부틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론,  
 트리메틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론,  
 5    트리부틸암모늄테트라펜타플로로페닐보론,            N,N-  
 디에틸아닐리늄테트라페닐보론,            N,N-  
 디에틸아닐리늄테트라펜타플로로페닐보론,  
 디에틸암모늄테트라펜타플로로페닐보론,    트리페닐포스포늄테트라페닐보론,  
 트리메틸포스포늄테트라페닐보론,            트리에틸암모늄테트라페닐알루미늄,  
 10    트리부틸암모늄테트라페닐알루미늄,    트리메틸암모늄테트라페닐알루미늄,  
 트리프로필암모늄테트라페닐알루미늄,            트리메틸암모늄테트라(p-  
 톨릴)알루미늄,            트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)알루미늄,  
 트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)알루미늄,  
 트리부틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)알루미늄,  
 15    트리메틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)알루미늄,  
 트리부틸암모늄테트라펜타플로로페닐알루미늄,            N,N-  
 디에틸아닐리늄테트라페닐알루미늄,            N,N-  
 디에틸아닐리늄테트라펜타플로로페닐알루미늄,  
 디에틸암모늄테트라펜타플로로페닐알루미늄,  
 20    트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄,    트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄,  
 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)보론,            트리에틸암모늄테트라(o,p-  
 디메틸페닐)보론,            트리부틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론,  
 트리페닐카보늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론,            또는  
 트리페닐카보늄테트라펜타플로로페닐보론 등을 들 수 있으며, 이들 중  
 25    어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

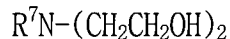
상기한 조촉매 중에서도, 상기 전이금속 화합물과의 사용시 보다  
 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있는 점을 고려할 때, 상기 조촉매로는 상기  
 화학식 3으로 표시되는 화합물, 보다 구체적으로는 메틸알루미늄옥산 등의 C<sub>1</sub>-  
 20의 알킬알루미늄옥산계 화합물일 수 있다. 상기 알킬알루미늄옥산계 화합물은  
 30    담체 표면에 존재하는 히드록실기의 스캐빈저(scavenger)로 작용하여 촉매

활성을 향상시키고, 촉매 전구체의 할로젠기를 메틸기로 전환시켜 폴리프로필렌의 중합시, 사슬 성장을 촉진시킨다.

상기 조촉매는 담체 중량당, 예컨대, 실리카 1g을 기준으로 8mmol 이상, 또는 10mmol 이상이고, 25 mmol 이하, 또는 20 mmol 이하의 함량으로  
5 담지될 수 있다. 상기한 함량 범위로 포함시 조촉매 사용에 따른 촉매 활성 개선 효과와 함께 미분 발생 저감 효과를 충분히 얻을 수 있다.

또, 상기 촉매 조성물은 대전 방지제를 더 포함할 수 있다. 이러한 대전 방지제로는, 구체적으로 하기 화학식 6으로 표시되는, 에톡시화된 알킬아민이 사용될 수 있으며, 이외에도 대전방지제로서 자명하게 알려진  
10 임의의 성분을 제한 없이 사용될 수 있다. 촉매 조성물이 대전 방지제를 포함하는 경우, 폴리프로필렌 중합 과정에서 정전기 발생이 억제되어, 제조되는 폴리프로필렌의 물성이 더욱 개선될 수 있다.

[화학식 6]



상기 화학식 6에서, R<sup>7</sup>은 C<sub>8-30</sub>의 알킬일 수 있으며, R<sup>7</sup>이 상기한 범위의 탄소수를 갖는 알킬기를 포함할 때, 불쾌한 냄새 유발 없이 우수한 대전 방지 작용을 통한 미분 감소 효과를 나타낼 수 있다.  
15

보다 구체적으로 상기 에톡시화된 알킬아민은 상기 화학식 6에서 R<sup>7</sup>은 C<sub>8-22</sub>의 직쇄상 알킬이거나, 혹은 C<sub>12-18</sub>의 직쇄상 알킬, 혹은 C<sub>13-15</sub>의 직쇄상 알킬인 화합물일 수 있으며, 이들 화합물 중 1종 단독 또는 2종  
20 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또 상업적으로 입수 가능한 Atmer 163™(CRODA사제) 등이 사용될 수도 있다.

또, 대전방지제가 더 포함될 경우, 상기 담체 100g을 기준으로 1 내지 10g, 보다 구체적으로 1 내지 5g으로 포함될 수 있다.

또, 상기 촉매 조성물이 상기한 담체, 조촉매 및 대전방지제를 모두 포함하는 경우, 상기 촉매 조성물은 담체에 조촉매 화합물을 담지시키는 단계, 및 상기 담체에 상기 전이금속 화합물을 담지시키는 단계; 및 상기 조촉매와 전이금속 화합물이 담지된 담체에 대해 대전방지제를 슬러리 상태로 주입하고 열처리하는 단계;를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수  
25 있다. 이와 같은 담지 순서에 따라 결정된 구조를 갖는 담지 촉매는  
30

폴리프로필렌의 제조 공정에서 보다 높은 촉매 활성과 함께, 우수한 공정 안정성을 나타낼 수 있다.

또 상기 촉매 조성물은, 중합 방법에 따라 용매에 슬러리(slurry) 상태로 사용되거나, 희석한 상태로 사용될 수도 있고, 또는 오일 및  
5 그리스의 혼합물에 혼합한 머드 촉매의 형태로 사용될 수 있다.

용매에 슬러리 상태로 사용되거나 희석한 상태로 사용되는 경우, 상기 용매로는 프로필렌 단량체의 중합 공정에 적합한 탄소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소 용매, 예를 들면 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸, 및 이들의 이성질체와 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매, 또는  
10 디클로로메탄, 클로로벤젠과 같은 염소원자로 치환된 탄화수소 용매 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이 경우 상기 촉매 조성물은 상기한 용매를 더 포함할 수 있으며, 또 사용 전 상기 용매에 대해 소량의 알킬알루미늄 처리함으로써 촉매 독으로 작용할 수 있는 소량의 물 또는 공기 등을 제거할 수도 있다.

또, 연속 벌크 중합과 같은 중합 방법이 사용되는 경우 상기 촉매 조성물은 오일 및 그리스의 혼합물에 혼합한 머드 촉매의 형태로 사용될 수  
있다. 이 경우, 용매에 용해 또는 희석한 상태로 사용하는 경우와 비교하여, 제조되는 호모 폴리프로필렌에 함유되는 휘발성 유기 화합물의 양을 더욱 감소시킬 수 있고, 그 결과로서 휘발성 유기 화합물에 기인하는 냄새 또한  
20 감소시킬 수 있다.

상기와 같은 구성을 갖는 촉매 조성물은 호모 폴리프로필렌의 제조시 TVOC 발생량을 감소시키며, 충격강도를 높일 수 있다.

이에 따라 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 이용한 호모 폴리프로필렌의  
25 제조방법, 및 이에 따라 제조된 폴리프로필렌이 제공된다.

구체적으로 상기 폴리프로필렌의 제조방법은, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물을 포함하는 상기 촉매 조성물의 존재 하에, 수소를 투입하여 프로필렌 단량체를 중합하는 단계를 포함한다.

상기 호모 폴리프로필렌의 제조방법에 있어서, 상기 중합 공정은  
30 상기 촉매 조성물과 프로필렌을 수소 기체 하에서 접촉시킴으로써 수행될



수 있다.

이때, 상기 수소 기체는 프로필렌 단량체 총 중량에 대하여 50 내지 700 ppm의 함량으로 투입될 수 있다. 상기한 함량 범위로 수소 기체를 사용할 경우, 촉매 활성을 높일 수 있고, 또 제조되는 폴리프로필렌의 분자량 분포를 좁히는 등 물성을 적절히 제어하여 가공성을 개선시키고 강도 특성을 증가시킬 수 있다. 보다 구체적으로 상기 수소 기체는 70 ppm 이상, 또는 100ppm 이상이고, 500ppm 이하, 또는 300ppm 이하의 함량으로 투입될 수 있다.

상기 중합 공정은 연속식 중합 공정으로 수행될 수 있으며, 예컨대, 연속식 용액 중합 공정, 벌크 중합 공정, 현탁 중합 공정, 슬러리 중합 공정 또는 유화 중합 공정 등 올레핀 단량체의 중합 반응으로 알려진 다양한 중합 공정이 채용될 수 있다. 특히, 균일한 분자량 분포를 얻고, 제품의 상업적 생산하는 측면에서는 연속식 벌크-슬러리 중합 공정이 바람직할 수 있다.

또 상기 중합 반응은 40℃ 이상, 또는 60℃ 이상이고, 110℃ 이하 또는 100℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있으며, 압력 조건을 더 제어할 경우, 1 kgf/cm<sup>2</sup> 이상, 또는 30 kgf/cm<sup>2</sup> 이상이고, 100 kgf/cm<sup>2</sup> 이하, 또는 50kgf/cm<sup>2</sup> 이하의 압력 하에서 수행될 수 있다.

또, 상기 중합 반응시 트리에틸알루미늄과 같은 트리알킬알루미늄이 선택적으로 더 투입될 수 있다.

중합 반응기내에 수분이나 불순물이 존재하면 촉매의 일부가 분해(decomposition)되게 되는데, 상기한 트리알킬알루미늄은 반응기 내에 존재하는 수분이나 불순물 또는 단량체에 포함된 수분을 사전에 잡아내는 scavenger 역할을 하기 때문에, 제조에 사용되는 촉매의 활성을 극대화할 수 있으며, 그 결과로서 우수한 물성, 특히 좁은 분자량 분포를 갖는 호모 폴리프로필렌을 보다 효율 좋게 제조할 수 있다. 구체적으로 상기 트리알킬알루미늄에 있어서, 알킬은 앞서 정의한 바와 같으며, 구체적으로는 C<sub>1-20</sub>의 알킬이고, 보다 구체적으로 메틸, 에틸, 이소부틸 등과 같은 C<sub>1-6</sub>의 직쇄 또는 분지쇄 알킬일 수 있다.

또, 상기 트리알킬알루미늄(1M 기준)은 상기 프로필렌 단량체 총

중량에 대해 300 ppm 이상, 또는 400ppm 이상이고, 600ppm 이하, 또는 450ppm 이하의 함량으로 투입될 수 있으며, 이러한 함량 범위의 트리알킬알루미늄의 존재 하에 중합 반응시, 우수한 강도 특성을 갖는 호모 폴리프로필렌을 보다 용이하게 제조할 수 있다.

5           상기한 제조방법에 의해 제조되는 발명의 일 구현예에 따른 호모 폴리프로필렌은, 우수한 가공성과 함께 증가된 강도 특성을 나타낼 수 있다.

          구체적으로 상기 호모 폴리프로필렌은 145°C 이하의 낮은 용융온도( $T_m$ )를 나타내어 우수한 가공성을 나타낼 수 있고, 이에 따라 상기 호모 폴리프로필렌을 이용한 가공 공정시 가공온도를 낮출 수 있어 에너지 절감의 효과를 얻을 수 있으며, 또 블렌딩이 용이하다.

          한편, 본 발명에 있어서 상기 용융온도 또는 융점은, 시차주사 열량계(Differential Scanning Calorimeter; DSC)를 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로는, 호모 폴리프로필렌의 온도를 200°C까지 증가시킨 후, 5분 동안 그 온도에서 유지하고, 그 다음 온도를 30°C까지 내린 후, 다시 온도를 증가시켜 DSC(Differential Scanning Calorimeter, TA사 제조) 곡선의 꼭대기에서의 온도를 융점으로 하여 측정할 수 있다. 이때, 상기 온도의 상승과 내림의 속도는 각각 10°C/min 이고, 융점은 두 번째 온도가 상승하는 구간에서 측정한 결과이다.

          또, 상기 제조방법에 의해 제조된 호모 폴리프로필렌은 중합 반응시 수소 기체 100ppm 투입의 조건에서 340,000g/mol 이상의 높은 중량평균 분자량 및 7g/10min 이하의 용융지수(ASTM D1238에 따라 230°C에서 2.16kg 하중으로 측정)를 나타낸다. 이와 같이 수소 기체 투입량 제어를 통해 넓은 범위의 grade 생산이 가능하다.

          또, 상기 제조방법에 의해 제조된 호모 폴리프로필렌은 상기한 용융온도, 용융지수 및 중량평균 분자량과 함께 2.7 이하의 좁은 분자량 분포를 나타낸다. 그 결과 우수한 강성 및 충격강도 특성을 나타낼 수 있다.

          한편, 본 발명에 있어서, 호모 폴리프로필렌의 중량평균 분자량( $M_w$ ) 및 분자량 분포(MWD)는, 겔투과 크로마토그래피 (GPC) 를 이용하여 측정될 수 있으며, MWD는 중량평균 분자량( $M_w$ ) 및 수평균 분자량( $M_n$ )을 측정한 후, 수평균 분자량에 대한 중량평균 분자량의 비( $M_w/M_n$ )로 결정할 수 있다.

구체적으로는 Polymer Laboratories PLgel MIX-B 300mm 길이 칼럼을 이용하여 Waters PL-GPC220 기기를 이용하여 측정할 수 있으며. 이때, 평가 온도는 160°C이고, 1,2,4-트리클로로벤젠을 용매로서 사용하며, 유속은 1mL/min로 한다. 또 샘플은 10mg/10mL의 농도로 조제한 다음, 200  $\mu$ L의 양으로 공급한다. 폴리스티렌 표준을 이용하여 형성된 검정 곡선을 이용하여  $M_w$  및  $M_n$ 의 값을 유도한다. 이때 폴리스티렌 표준품의 분자량(g/mol)은 2,000 / 10,000 / 30,000 / 70,000 / 200,000 / 700,000 / 2,000,000 / 4,000,000 / 10,000,000의 9종을 사용하였다.

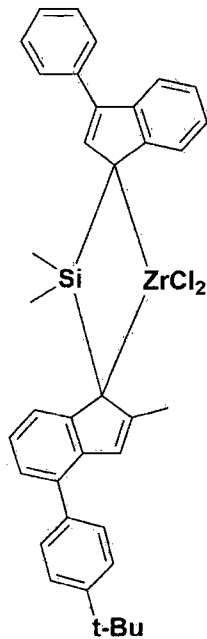
상기한 바와 같이 발명의 일 구현예에 따른 호모 폴리프로필렌은 낮은 용융온도와 용융지수, 그리고 좁은 분자량 분포와 높은 중량평균분자량을 가짐에 따라, 다양한 성형품 등의 각종 제품으로 성형시 우수한 용융 가공성을 나타낼 수 있고, 이와 함께 높은 충격 강도 등의 개선된 기계적 물성을 나타낼 수 있다.

이에 따라 발명의 또 다른 구현예에 따르면 상기한 호모 폴리프로필렌을 포함하는 성형품이 제공된다. 상기 제품은 상술한 일 구현예의 호모 폴리프로필렌을 사용하는 것을 제외하고는 통상의 방법에 따라 제조될 수 있다.

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들을 제시한다. 다만, 하기의 실시예들은 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예들에 의하여 한정되는 것은 아니다.

#### <전이금속 화합물의 제조>

##### 제조예 1-1



단계 1: 디메틸실란디일(3-페닐-1H-인덴-1-일)(2-메틸-4-(4-tert-부틸페닐)-1H-인덴)의 제조

3-페닐-1H-인덴(3-phenyl-1H-indene) 1당량(1eq)을 톨루엔/THF의  
 5 혼합 용액 (10/1 부피비, 0.5M)에 녹인 후, -25℃에서 n-BuLi(1.05eq)를  
 천천히 적가한 뒤, 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 결과의 반응물에  
 디클로로디메틸실란(Dichloro dimethyl Silane)(1.05 eq)을 -10℃에서  
 투입한 뒤, 상온에서 밤새(overnight) 교반하여 mono-Si 용액을 제조하였다.

다른 반응기에 2-메틸-4-(4-tert-부틸페닐)인덴(2-Me-4-(4-  
 10 tBuPh)Indene) (1 eq)을 톨루엔/THF의 혼합용액(5/1 부피비, 0.7M)에 녹인  
 후, -25℃에서 n-BuLi (1.05 eq)를 천천히 적가한 뒤, 상온에서 3 시간  
 동안 교반하였다. 결과의 반응물에 CuCN (2 mol%)를 투입하고 30 분동안  
 교반한 후, 여기에 상기 mono-Si 용액을 투입하였다. 이후 상온에서 밤새  
 교반하고 물을 이용하여 work-up 한 뒤 건조하여 리간드를 얻었다.

15

단계 2: 디메틸실란디일(3-페닐-1H-인덴-1-일)(2-메틸-4-(4-tert-부틸페닐)-1H-인덴-1-일)지르코늄 디클로라이드의 제조

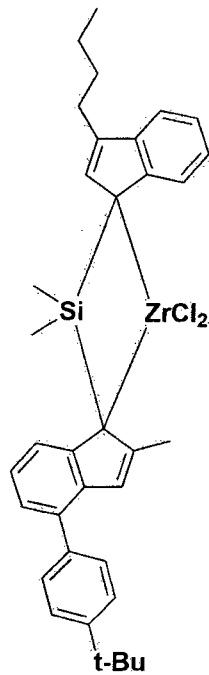
상기에서 제조한 리간드를 톨루엔/디에틸에테르(diethyl ether)의  
 혼합용액 (2/1 부피비, 0.53M)에 녹여 -25℃에서 n-BuLi(2.05eq)를 투입한

뒤 상온에서 5 시간동안 교반하였다. 결과의 반응물에 대해, 별도의 플라스크에  $ZrCl_4$  (1 eq)를 톨루엔(0.17 M)에 혼합하여 제조한 슬러리를 -25°C에서 투입한 후 상온에서 밤새 교반하였다.

반응이 완료되면, 용매를 진공 건조하고 디클로로메탄(DCM)을 5 재투입하고, 필터를 통해 LiCl를 제거한 후, 여액을 진공 건조하고, DCM/헥산을 첨가하여 상온에서 재결정 시켰다. 이후 생성된 고체를 여과하여 진공 건조하여 고체상의 상기 표제의 전이금속 화합물을 수득하였다.

Pseudo-rac : 7.72 (dd, 2H), 7.56 (d, 2H), 7.5-6.7 (m, 12H), 6.61 (s, 1H), 6.07 (s, 1H), 2.15 (s, 3H), 1.46 (s, 3H), 1.3 (s, 9H), 1.07 (s, 3H) ppm

제조예 1-2



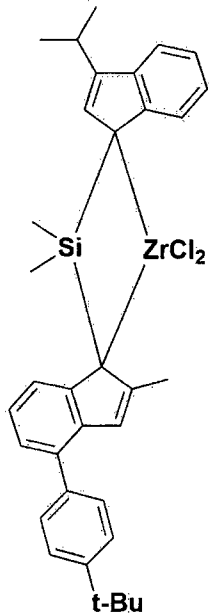
15

상기 제조예 1-1의 단계 1에서 3-페닐-1H-인덴 대신에 3-n-부틸-1H-인덴을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 제조예 1-1에서와 동일한 방법으로 수행하여, 디메틸실란디일(3-n-부틸-1H-인덴-1-일)(2-메틸-4-(4-tert-부틸페닐)-1H-인덴-1-일)지르코늄 디클로라이드를 제조하였다.

Pseudo-rac : 7.57 (d, 1H), 7.4-6.8 (m, 10H), 6.61 (s, 1H), 5.67 (s, 1H), 2.86 (t, 2H), 2.16 (s, 3H), 1.58 (m, 2H), 1.42 (s, 3H), 1.33 (s, 9H), 1.4-1.2 (m, 2H), 1.03 (s, 3H), 0.92 (t, 3H) ppm

5

제조예 1-3



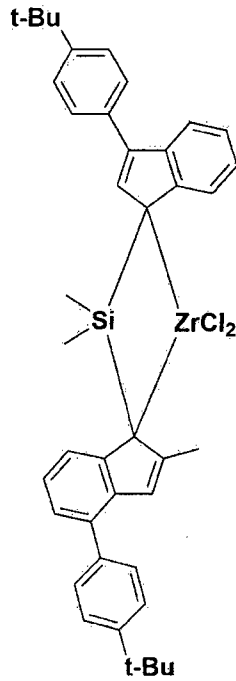
상기 제조예 1-1의 단계 1에서 3-페닐-1H-인덴 대신에 3-iso-프로필-1H-인덴을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 제조예 1-1에서와 동일한 방법으로 수행하여, 상기 구조의 디메틸실란디일(3-iso-프로필-1H-인덴-1-일)(2-메틸-4-(4-tert-부틸페닐)-1H-인덴-1-일)치르코늄 디클로라이드를 제조하였다.

10

Pseudo-rac : 7.58 (d, 1H), 7.3-6.8 (m, 10H), 6.6 (s, 1H), 5.69 (s, 1H), 2.41 (m, 1H), 1.42 (s, 3H), 1.33 (s, 9H), 1.01 (d, 6H), 0.82 (s, 6H) ppm

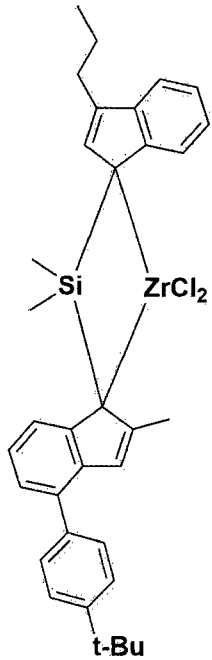
15

제조예 1-4



5      상기 제조예 1-1의 단계 1에서 3-페닐-1H-인덴 대신에 3-(4-t-부틸페닐)-1H-인덴을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 제조예 1-1에서와 동일한 방법으로 수행하여, 디메틸실란다이일(3-(4-t-부틸페닐)-1H-인덴-1-일)(2-메틸-4-(4-tert-부틸페닐)-1H-인덴-1-일)지르코늄 디클로라이드를 제조하였다.

Pseudo-rac : 7.58 (d, 1H), 7.4-6.7 (m, 14H), 6.72 (s, 1H), 6.12 (s, 1H), 1.42 (s, 3H), 1.33 (s, 18H), 0.83 (s, 6H) ppm

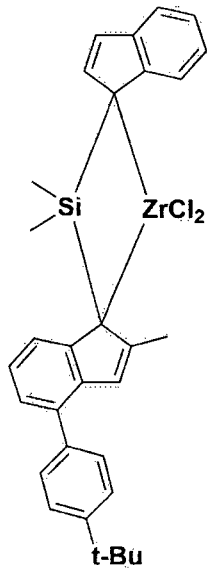


5      상기 제조예 1-1의 단계 1에서 3-페닐-1H-인덴 대신에 3-n-프로필-1H-인덴을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 제조예 1-1에서와 동일한 방법으로 수행하여, 디메틸실란디일(3-n-프로필-1H-인덴-1-일)(2-메틸-4-(4-tert-부틸페닐)-1H-인덴-1-일)지르코늄 디클로라이드를 제조하였다.

Pseudo-rac : 7.55 (d, 1H), 7.4-6.8 (m, 10H), 6.60 (s, 1H), 5.65 (s, 1H), 2.21 (t, 2H), 2.16 (s, 3H), 1.42 (s, 3H), 1.33 (m, 11H), 1.03 (s, 6H), 0.92 (t, 3H) ppm

10                    **비교제조예 1-1**





단계 1: 디메틸실란디일(1H-인덴-1-일)(2-메틸-4-(4-tert-부틸페닐)-1H-인덴)의 제조

3-n-부틸-1H-인덴(1 eq)을 톨루엔/THF의 혼합용액 (10/1 부피비, 0.5 M)에 녹인 후 -25°C 에서 n-BuLi (1.05 eq)를 천천히 적가한 뒤, 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 결과의 반응물에 디클로로디메틸실란(1.05 eq)을 -10°C에서 투입한 뒤, 상온에서 밤새 교반하여 mono-Si 용액을 제조하였다.

다른 반응기에 2-메틸-4-(4-tert-부틸페닐)인덴 (2-Me-4-(4-t-BuPh)Indene) (1 eq)을 톨루엔/THF 혼합용액 (5/1 부피비, 0.7M)에 녹인 후 -25°C에서 n-BuLi (1.05 eq)를 천천히 적가한 뒤, 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 결과의 반응물에 CuCN (2 mol%)를 투입하고 30 분동안 교반한 후, 여기에 상기에서 제조한 mono-Si 용액을 투입하였다. 이후 상온에서 밤새 교반하고 물을 이용하여 work-up 한 뒤 건조하여 리간드를 얻었다.

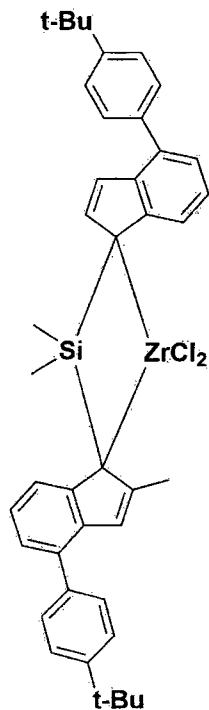
단계 2: 디메틸실란디일(1H-인덴-1-일)(2-메틸-4-(4-tert-부틸페닐)-1H-인덴-1-일)지르코늄 디클로라이드의 제조

상기에서 제조한 리간드를 톨루엔/디에틸에테르의 혼합용액(2/1 부피비, 0.53M)에 녹인 후, -25°C 에서 n-BuLi (2.05 eq)를 투입하고, 상온에서 5 시간동안 교반하였다. 결과의 반응물에 대해, 별도의 플라스크에서 ZrCl<sub>4</sub> (1 eq)를 톨루엔(0.17 M)에 혼합하여 제조한 슬러리를 -25°C 에서 투입한 후, 상온에서 밤새 교반하였다.

반응이 완료되면, 용매를 진공 건조하고 DCM을 재투입하고, 필터를 통해 LiCl를 제거한 후, 여액을 진공 건조하고, DCM/헥산을 첨가하여 상온에서 재결정 시켰다. 이후 생성된 고체를 여과하여 진공 건조하여 고체상의 상기 표제의 전이금속 화합물을 수득하였다.

5 Pseudo-rac : 7.6-6.8 (m, 13H), 6.2 (d, 1H), 2.6, 2.5 (m, 1H), 1.3 (s, 9H), 1.4, 1.3 (s, 3H) ppm.

비교제조예 1-2



10 단계 1: 4-(4-tert-부틸페닐)-1H-인덴)의 제조

7-브로모-1H-인덴(1 eq), 4-t-Bu-Ph-B(OH)<sub>2</sub>(1.2 eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(5 mol%, 7-브로모-1H-인덴 1eq 기준) 및 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(2.5 eq)를 플라스크에 넣고 톨루엔/EtOH/H<sub>2</sub>O(2/1/1 부피비, 0.3 M)을 투입한 후 80°C에서 12 시간동안 교반하였다. 물을 이용하여 work-up 한 뒤 건조하고 MeOH를 이용하여  
15 재결정하였다.

단계 2: 디메틸실란디일(4-(4-tert-부틸페닐)-1H-인덴-1-일)(2-메틸-4-(4-tert-부틸페닐)-1H-인덴)의 제조

상기에서 제조한 4-(4-tert-부틸페닐)-1H-인덴(1 eq)을 톨루엔/THF의 혼합용액 (10/1 부피비, 0.5 M)에 녹인 후 -25°C 에서 n-BuLi (1.05 eq)를 천천히 적가하고, 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 이후 디클로로디메틸실란(1.05 eq)을 -10°C에서 투입한 뒤, 상온에서 밤새 교반하여 mono-Si 용액을 제조하였다.

별도의 반응기에 2-Me-4-(4-t-BuPh)Indene (1 eq)을 톨루엔/THF 혼합용액 (5/1 부피비, 0.7M)에 녹인 후, -25°C에서 n-BuLi (1.05 eq)를 천천히 적가한 뒤, 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 결과의 반응물에 CuCN (2 mol%)를 투입하고 30 분동안 교반한 후, 여기에 상기에서 제조한 mono-Si 용액을 투입하였다. 이후 상온에서 밤새 교반하고 물을 이용하여 work-up 한 뒤 건조하여 리간드를 얻었다.

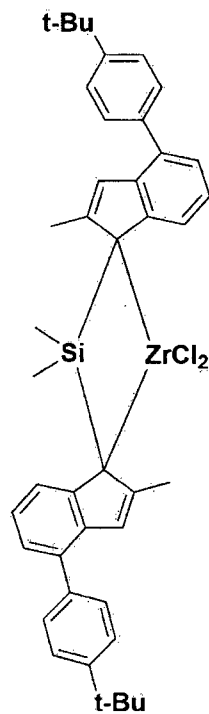
단계 3: 디메틸실란디일(4-(4-tert-부틸페닐)-1H-인덴-1-일)(2-메틸-4-(4-tert-부틸페닐)-1H-인덴-1-일)지르코늄 디클로라이드의 제조

상기에서 제조한 리간드를 톨루엔/디에틸에테르 혼합 용액(2/1 부피비, 0.53M)에 녹인 후, -25°C 에서 n-BuLi (2.05 eq)를 투입하고, 상온에서 5 시간동안 교반하였다. 결과의 반응물에 대해, 별도의 플라스크에서 ZrCl<sub>4</sub> (1 eq)를 톨루엔(0.17 M)에 혼합하여 제조한 슬러리를 -25°C 에서 투입한 후, 상온에서 밤새 교반하였다.

반응이 완료되면, 용매를 진공 건조하고 DCM을 재투입하고, 필터를 통해 LiCl를 제거한 후, 여액을 진공 건조하고, DCM/헥산을 첨가하여 상온에서 재결정 시켰다. 이후 생성된 고체를 여과하여 진공 건조하여 고체상의 상기 표제의 전이금속 화합물을 수득하였다.

Pseudo-rac : 7.6-6.7 (m, 16H), 5.91 (d, 1H), 2.11 (s, 3H), 1.25, 1.20 (s, 9H), 1.41, 1.11 (s, 3H) ppm.

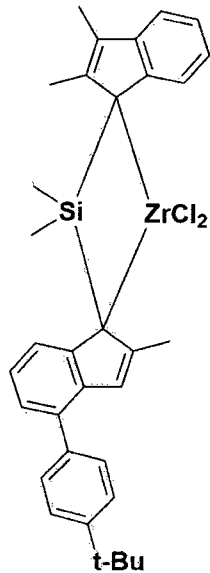
**비교제조예 1-3**



상기 비교 제조예 1-2의 단계 1에서 7-브로모-1H-인덴 대신에 7-브로모-2-메틸-1H-인덴을 사용하는 것을 제외하고는 상기 비교 제조예 1-2에서와 동일한 방법으로 수행하여 디메틸실란디일비스(2-메틸-4-(4-tert-부틸페닐)-1H-인덴-1-일)지르코늄 디클로라이드를 수득하였다.

Pseudo-rac : 7.64 (d, 2H), 7.57 (d, 4H), 7.45 (d, 4H), 7.38 (d, 2H), 7.11 (t, 2H), 7.0 (s, 2H), 2.25 (s, 6H), 1.33 (s, 24H) ppm.

#### 비교제조예 1-4



단계 1: 7-(4'-tert-부틸페닐)-2-메틸-1-인다논의 제조

7-브로모-2-메틸-1-인다논(1 eq), 4-tBu-Ph-B(OH)<sub>2</sub>(1.2 eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(5 mol%) 및 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(2.5 eq)를 플라스크에 넣고 톨루엔/EtOH/H<sub>2</sub>O의 혼합용액(2/1/1 부피비, 0.3 M)을 투입한 후 80°C에서 12 시간동안 교반하였다. 물을 이용하여 work-up 한 뒤 건조하고 MeOH를 이용하여 재결정하였다.

단계 2: 7-(4'-tert-부틸페닐)-1,2-디메틸-1H-인덴의 제조

플라스크에 Mg turnings(5 eq)를 넣고 Et<sub>2</sub>O (5 M)을 투입한 후, MeI 소량을 첨가하였다. 결과의 혼합 용액에 대해 서서히 온도를 올려 환류(reflux)가 시작되면, MeI(5 eq)를 Et<sub>2</sub>O(1 M)에 용해시킨 용액을 dropwise로 천천히 투입하였다. 1시간 반응시킨 후 0°C로 냉각 하였다.

별도의 플라스크에서 7-(4'-tert-부틸페닐)-2-메틸-1-인다논(1 eq)을 Et<sub>2</sub>O(0.8 M)에 용해시킨 용액을, 상기 0°C로 냉각시킨 플라스크에 30분간 dropwise로 투입하였다. 15분간 교반 후 서서히 상온까지 온도를 올리고, 6 N HCl(0.5 M)을 dropwise 투입하였다. 30분 교반 후 물과 Et<sub>2</sub>O를 사용하여 추출하고, 유기층을 건조한 후, MeOH를 이용하여 재결정하여 7-(4'-tert-부틸페닐)-1,2-디메틸-1H-인덴을 제조하였다.

단계 3: 디메틸실란디일(2,3-디메틸-1H-인덴-1-일)(2-메틸-4-(4-

tert-부틸페닐)-1H-인덴)의 제조

2,3-디메틸-1H-인덴(1 eq)을 톨루엔/THF의 혼합용액 (10/1 부피비, 0.5 M)에 녹인 후, 결과의 용액에 대해 -25°C 에서 n-BuLi (1.05 eq)를 천천히 적가한 뒤, 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 이후

5 디클로로디메틸실란(1.05 eq)을 -10°C에서 투입한 뒤, 상온에서 밤새 교반하여 mono-Si 용액을 제조하였다.

별도의 반응기에 2-Me-4-(4-tBuPh)Indene(1 eq)을 톨루엔/THF의 혼합용액 (5/1 부피비, 0.7M)에 녹인 후 -25°C에서 n-BuLi (1.05 eq)를 천천히 적가한 뒤, 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 결과의 반응물에

10 CuCN (2 mol%)를 투입하고 30 분동안 교반한 후, 여기에 상기에서 제조한 mono-Si 용액을 투입하였다. 이후 상온에서 밤새 교반하고 물을 이용하여 work-up 한 뒤 건조하여 리간드를 얻었다.

단계 4: 디메틸실란디일(2,3-디메틸-1H-인덴-1-일)(2-메틸-4-(4-tert-부틸페닐)-1H-인덴-1-일) 지르코늄 디클로라이드의 제조

15

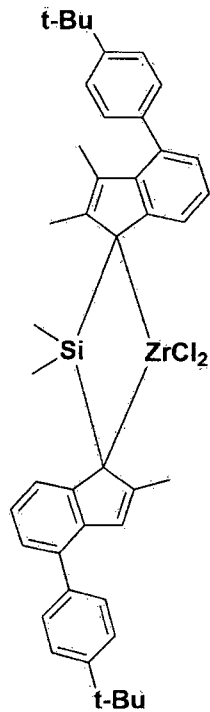
상기에서 제조한 리간드를 톨루엔/디에틸에테르 혼합 용액 (2/1 부피비, 0.53M)에 녹인 후, -25°C 에서 n-BuLi (2.05 eq)를 투입하고, 상온에서 5 시간동안 교반하였다. 결과의 반응물에 대해, 별도의 플라스크에서 ZrCl<sub>4</sub> (1 eq)를 톨루엔(0.17 M)에 혼합하여 제조한 슬러리를 -

20 25°C 에서 투입한 후, 상온에서 밤새 교반하였다.

반응이 완료되면, 용매를 진공 건조하고 DCM을 재투입하고, 필터를 통해 LiCl를 제거한 후, 여액을 진공 건조하고, DCM/헥산을 첨가하여 상온에서 재결정 시켰다. 이후 생성된 고체를 여과하여 진공 건조하여 고체상의 상기 표제의 전이금속 화합물을 수득하였다.

25 Pseudo-rac : 7.6-6.8(m, 11H), 6.36 (s, 1H), 2.12 (s, 3H), 1.94 (s, 3H), 1.69 (s, 3H), 1.33 (s, 9H), 1.32 (s, 6H) ppm.

**비교제조예 1-5**

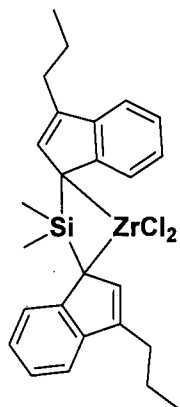


상기 비교제조예 1-4의 단계 3에서 2,3-디메틸-1H-인덴 대신에 2,3-디메틸-4-(4-부틸페닐)-1H-인덴을 사용하는 것을 제외하고는 상기 비교제조예 1-4에서와 동일한 방법으로 수행하여 디메틸실란디일(2,3-디메틸-4-(4-tert-부틸페닐)-1H-인덴-1-일)(2-메틸-4-(4-tert-부틸페닐)-1H-인덴-1-일)지르코늄 디클로라이드를 제조하였다.

Pseudo-rac : 7.67-6.99 (m, 14H), 6.97 (s, 1H), 2.25 (s, 3H), 1.97 (s, 3H), 1.67 (s, 3H), 1.34 (s, 9H), 1.33 (s, 6H), 1.31 (s, 9H) ppm.

10

비교제조예 1-6



단계 1: 디메틸실란디일 비스(3-프로필-1H-인덴)(Dimethylsilanediyl bis(3-propyl-1H-indene)의 제조

3-propyl-1H-Indene (1 equiv)을 Toluene/THF (10/1, 0.5 M)에 녹인 후 -25°C 에서 n-BuLi (1.05 eq)를 천천히 적가한 뒤, 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 이후 CuCN (2 mol%)를 투입하고 30분간 교반후 디클로로디메틸실란(Dichlorodimethyl Silane) (0.5 eq)을 -10°C에서 투입한 뒤, 상온에서 밤새(overnight) 교반하였다. 이후 물을 이용하여 work-up 한 뒤 건조하여 리간드를 얻었다.

10 단계 2: 디메틸실란디일 비스(3-프로필-인덴-1-일)지르코늄 디클로라이드(Dimethylsilanediyl bis-(3-propyl-inden-1-yl) zirconium dichloride)의 제조

상기 리간드를 Toluene/Ether (2/1, 0.53M)에 녹여 -25°C 에서 n-BuLi (2.05 eq)를 투입한 뒤 상온에서 5 시간동안 교반하였다. 플라스크에 15 ZrCl<sub>4</sub> (1 eq)를 Toluene (0.17 M)에 Slurry를 만들어 투입한 후 상온에서 밤새 교반하였다.

반응이 완료되면, 용매를 진공 건조하고 DCM을 재투입하여 filter 등을 통해 LiCl를 제거하고, 여액을 진공 건조하고, DCM/Hexane 을 첨가하여 상온에서 재결정 시킨다. 이후 생성된 고체를 filter하여 진공 20 건조하여 고체의 메탈로센 화합물을 수득하였다.

Pseudo-rac : 7.41-7.32 (m, 6H), 7.21 (t, 2H), 6.17 (s, 2H), 2.01 (s, 4H), 1.41-1.33 (m, 4H), 1.09 (t, 6H), 1.03 (s, 6H) ppm

**비교제조예 1-7**





단계 1: 디메틸실란디일(3-부틸-1H-인덴-1-일)(2-메틸-1H-인덴)(Dimethylsilanediyl(3-butyl-1H-inden-1-yl)(2-methyl-1H-indene))의 제조

- 5            3-butyl-1H-Indene (1 equiv)을 Toluene/THF (10/1, 0.5 M)에 녹인 후  $-25^{\circ}\text{C}$  에서 n-BuLi (1.05 eq)를 천천히 적가한 뒤, 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 이후 Dichloro dimethyl Silane (1.05 eq)을  $-10^{\circ}\text{C}$ 에서 투입한 뒤, 상온에서 밤새(overnight) 교반하였다. 다른 반응기에 2-Me-1-H-Indene (1 eq)을 Toluene/THF (5/1, 0.7M)에 녹인 후  $-25^{\circ}\text{C}$ 에서 n-BuLi
- 10            (1.05 eq)를 천천히 적가한 뒤, 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 이후 CuCN (2 mol%)를 투입하고 30 분동안 교반한 후, 첫번째 반응물인 mono-Si 용액을 투입하였다. 이후 상온에서 밤새 교반하고 물을 이용하여 work-up 한 뒤 건조하여 리간드를 얻었다.

- 15            단계 2: 디메틸실란디일(3-부틸-1H-인덴-1-일)(2-메틸-1H-인덴-1-일)지르코늄 디클로라이드(Dimethylsilanediyl(3-butyl-1H-inden-1-yl)(2-methyl-1H-inde-1-yl) zirconium dichloride)의 제조

              상기 리간드를 Toluene/Ether (2/1, 0.53M)에 녹여  $-25^{\circ}\text{C}$  에서 n-BuLi (2.05 eq)를 투입한 뒤 상온에서 5 시간동안 교반하였다. 플라스크에

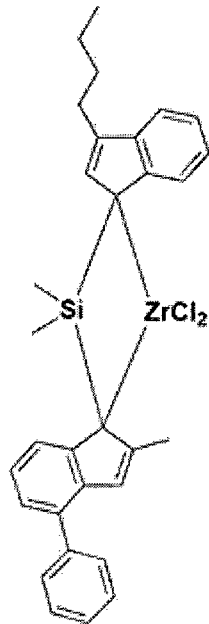
20            ZrCl<sub>4</sub> (1 eq)를 Toluene (0.17 M)에 Slurry를 만들어 투입한 후 상온에서 밤새 교반하였다.

              반응이 완료되면, 용매를 진공 건조하고 DCM을 재투입하여 filter 등을 통해 LiCl를 제거하고, 여액을 진공 건조하고, DCM/Hexane을 첨가하여

상온에서 재결정 시킨다. 이후 생성된 고체를 filter하여 진공 건조하여 고체의 메탈로센 화합물을 수득하였다.

Pseudo-rac : 7.38-7.31 (m, 6H), 7.21-7.23 (m, 2H), 6.41 (s, 1H), 6.17 (s, 1H), 1.93 (t, 2H), 1.82 (s, 3H), 1.48-1.39 (m, 4H), 1.32 (t, 5 3H), 1.03 (s, 6H). ppm

비교제조예 1-8



상기 제조예 1-1의 단계 1에서 3-페닐-1H-인덴 대신에 3-n-부틸-1H-  
 10 인덴을 사용하는 것과 2-메틸-4-(4-tert-부틸페닐)인덴 대신에 2-메틸-4-  
 페닐인덴을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 제조예 1-1에서와 동일한  
 방법으로 수행하여, 디메틸실란디일(3-n-부틸-1H-인덴-1-일)(2-메틸-4-  
 페닐-1H-인덴-1-일)지르코늄 디클로라이드를 제조하였다.

Pseudo-rac : 7.58 (d, 1H), 7.5-6.8 (m, 11H), 6.61 (s, 1H), 5.68  
 15 (s, 1H), 2.86 (t, 2H), 2.18 (s, 3H), 1.59 (m, 2H), 1.43 (s, 3H), 1.4-  
 1.2 (m, 2H), 1.05 (s, 3H), 0.93 (t, 3H) ppm

<메탈로센 담지 촉매의 제조>

제조예 2-1

실리카겔(SYLOPOL 952X™, calcinated under 250°C, 100g)을 Ar 하에 2L 반응기에 넣고, 10 중량%의 메틸알루미늄옥산(MAO) 톨루엔 용액 766 mL (Silica 1g당 10 mmol에 해당)를 상온에서 천천히 주입하여 90°C에서 15시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 상온으로 식히고 15분 동안 5 방치하여 cannula를 이용하여 용매를 decant하였다. 톨루엔 400 mL을 넣고 1분 동안 교반하고 15분 동안 방치하여 cannula를 이용해 용매를 decant하였다. 상기 제조예 1-1에서 제조한 전이금속 화합물 700 μmol을 톨루엔 400 mL에 녹인 후, 반응기에 cannula를 이용해 transfer하였다. 50°C에서 5시간 동안 교반한 후, 상온으로 식히고 15분 동안 방치하여 10 cannula를 이용해 용매를 decant하였다. 톨루엔 400 mL을 넣고 1분 동안 교반하고 15분 동안 방치하여 cannula를 이용해 용매를 decant하는 것을 2회 진행하였다. 동일한 방법으로 헥산 400 mL을 넣고 1분 동안 교반하고 15분 동안 방치하여 cannula를 이용해 용매를 decant하고, 대전방지제 (Atmer 163™, CRODA사제 3g)를 헥산 400 mL에 녹인 후 반응기에 cannula를 15 이용해 transfer하였다. 상온에서 20분간 교반하고 유리필터로 transfer 하여 용매를 제거하였다. 상온에서 진공 하에 5시간 1차 건조하고, 45°C에서 4시간 동안 진공 하에 2차 건조하여 담지 촉매를 수득하였다.

#### 제조예 2-2 내지 2-5, 및 비교제조예 2-1 내지 2-8

20 상기 제조예 1-1에서 제조한 전이금속 화합물 대신에 상기 제조예 1-2 내지 1-5, 또는 비교제조예 1-1 내지 1-8에서 제조한 전이금속 화합물을 각각 사용하는 것을 제외하고는, 상기 제조예 2-1에서와 동일한 방법으로 수행하여 메탈로센 담지 촉매를 제조하였다.

#### 25 <호모폴리프로필렌의 제조>

##### 실시에 1

2 L 스테인레스 반응기를 65 °C에서 진공건조한 후 냉각하고, 실온에서 트리에틸알루미늄(1M solution in Hexane) 450 ppm을 넣고, 수소 기체를 100 ppm 투입한 뒤, 770 g의 프로필렌을 투입하였다. 이를 10분 30 동안 교반한 후, 상기 제조예 2-1에서 제조한 메탈로센 담지 촉매 20 mg 및

헥산 20 mL를 사용하여 슬러리로 질소 압력으로 반응기에 투입하였다. 이후 반응기 온도를 70 °C까지 서서히 승온한 후 1 시간 동안 중합 공정을 수행하였다. 반응 종료 후 미반응된 프로필렌은 벤트하였다.

5           **실시예 2 내지 5, 및 비교예 1 내지 8**

상기 실시예 1에서 제조예 2-1의 메탈로센 담지 촉매 대신에 제조예 2-2 내지 2-5, 또는 비교제조예 2-1 내지 2-8의 메탈로센 담지 촉매를 각각 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 호모 폴리프로필렌을 제조하였다.

10

**시험예 1**

실시예 및 비교예에서 사용한 메탈로센 담지 촉매의 활성과 함께, 제조한 호모 폴리프로필렌에 대하여 다음과 같은 방법으로 물성 평가를 수행하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

15

(1)활성 (Activity, kg PP/g cat·hr): 단위 시간(h)을 기준으로 사용된 담지 촉매 질량(g)당 생성된 중합체의 무게(kg PP)의 비로 계산하였다.

20

(2) 용점(T<sub>m</sub>, °C): 호모 폴리프로필렌의 온도를 200°C까지 증가시킨 후, 5분 동안 그 온도에서 유지하고, 그 다음 30°C까지 내리고, 다시 온도를 증가시켜 DSC(Differential Scanning Calorimeter, TA사 제조) 곡선의 꼭대기를 용점으로 하였다. 이 때, 온도의 상승과 내림의 속도는 10°C/min 이고, 용점은 두 번째 온도가 상승하는 구간에서 측정된 결과를 사용하였다.

25

(3) 용융지수(MI, g/10min): ASTM D1238에 따라 230°C에서 2.16 kg 하중으로 측정하였으며, 10분 동안 용융되어 나온 중합체의 무게(g)로 나타내었다.

30

(4) 중량평균 분자량(M<sub>w</sub>, g/mol) 및 분자량 분포(MWD, polydispersity index): 겔투과 크로마토그래피 (GPC) 를 이용하여 중량평균 분자량(M<sub>w</sub>) 및 수평균 분자량(M<sub>n</sub>)을 각각 측정하고 후, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>의 비로 분자량 분포를 계산하였다. 구체적으로는 Polymer Laboratories PLgel

MIX-B 300mm 길이 칼럼을 이용하여 Waters PL-GPC220 기기를 이용하여 측정하였다. 이때, 평가 온도는 160°C이며, 1,2,4-트리클로로벤젠을 용매로서 사용하였으며, 유속은 1mL/min이었다. 샘플은 10mg/10mL의 농도로  
5    조제한 다음, 200  $\mu$ L의 양으로 공급하였다. 폴리스티렌 표준을 이용하여  
형성된 검정 곡선을 이용하여 Mw 및 Mn 의 값을 유도하였다. 폴리스티렌  
표준품의 분자량(g/mol)은 2,000 / 10,000 / 30,000 / 70,000 / 200,000 /  
700,000 / 2,000,000 / 4,000,000 / 10,000,000의 9종을 사용하였다.

**【표 1】**

	실시예					비교예							
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8
담지촉매 종류	제조예 2-1	제조예 2-2	제조예 2-3	제조예 2-4	제조예 2-5	비교제조예 2-1	비교제조예 2-2	비교제조예 2-3	비교제조예 2-4	비교제조예 2-5	비교제조예 2-6	비교제조예 2-7	비교제조예 2-8
촉매활성 (kg PP/g cat·hr)	15.0	14.8	14.2	15.3	14.5	3.1	7.2	13.6	8.1	10.2	1.5	6.5	5.8
Tm (°C)	145	144	143	145	144	145	148	152	146	148	138	143	143
MI (g/10min)	6.5	6.2	6.7	6.4	6.5	349.4	70.1	6.8	25.6	9.1	580	58	8.2
Mw (g/mol)	354,000	375,000	342,000	352,000	348,000	116,000	154,000	310,000	202,000	261,000	96,000	168,000	298,000
MWD	2.60	2.69	2.64	2.58	2.54	3.65	2.58	2.70	4.81	5.04	3.8	2.81	2.70

실험결과, 본 발명에 따른 전이금속 화합물을 포함하는 제조예 2-1 내지 2-5의 담지 촉매는 14 kg PP/g cat·hr 이상의 높은 촉매 활성을 나타내었으며, 이로부터 상기 전이금속 화합물을 이용한 중합체 제조시

우수한 생산성 및 모폴로지 개선 효과를 예상할 수 있다.

또, 상기 제조예 2-1 내지 2-5의 담지 촉매를 각각 이용하여 제조된 실시예 1 내지 5의 호모 폴리프로필렌은, 145°C 이하의 낮은  $T_m$ 을 나타내었으며, 이로부터 호모 폴리프로필렌의 가공성 개선, 이에 따른 호모 폴리프로필렌을 이용한 성형품 제조시 가공 온도 하향에 따른 에너지 절감 및 용이한 혼합에 따른 공정성 개선의 효과를 예상할 수 있다.

또, 상기 실시예 1 내지 5의 호모 폴리프로필렌은, 중합 반응시 수소 기체의 투입으로 340,000 g/mol 이상의 높은 Mw와 7 g/10min 이하의 낮은 MI를 나타내었다. 이로부터, 중합 반응시 수소 기체의 투입량 제어를 통해 넓은 범위의 grade 생산이 가능함을 알 수 있다.

또, 실시예 1 내지 5의 호모 폴리프로필렌은, 상기한 물성과 더불어 2.7 이하의 좁은 MWD를 나타냄으로써, 우수한 강성 및 충격강도 특성을 나타냄을 예상할 수 있다.

반면, 비교예 1 내지 8의 경우, 중합체 제조에 사용된 촉매의 활성이 매우 낮고, 또 중합 반응시 동일 양의 수소 기체 투입으로도 제조되는 중합체의 Mw가 낮았다.

특히, 전이금속 화합물의 제1리간드 구조가 치환된 비교제조예 2-1의 촉매를 이용하여 제조된 비교예 1의 중합체는, 제1리간드에서의 1 이상의 수소가 치환된 전이금속 화합물을 이용하여 제조한 실시예 1 내지 5, 및 비교예 2 내지 5와 비교하여, MI가 크게 증가하고, Mw는 크게 감소하였다. 이 같은 결과로부터 제1리간드에서의 치환 여부가 중합체의 물성, 특히 MI 및 Mw에 영향을 미침을 알 수 있다.

또, 제1리간드에서의 4번 위치가 치환된 전이금속 화합물을 이용하여 제조한 비교예 2의 중합체는, 동일 치환기가 3번 위치에 결합된 전이금속 화합물을 이용하여 실시예 4와 비교하면, 중합체의 MWD는 동등 수준이지만,  $T_m$ 이 증가하고, MI가 크게 증가하였으며, Mw는 크게 감소하였다.

또, 제1리간드에서 4번 위치 외에 2번 위치가 더 치환된 전이금속 화합물을 이용하여 제조된 비교예 3의 중합체는, 비교예 2와 비교하여, MI가 크게 감소하고, Mw가 증가 하였으나,  $T_m$ 가 크게 증가하였고, MWD도 증가된 결과를 나타내었다.

또, 전이금속 화합물의 제1 리간드 구조에서 3번 위치 외에도 2번 위치가 더 치환되거나, 또는 2번과 4번 위치가 더 치환된 전이금속 화합물을 사용하여 제조된 비교예 4 및 5의 중합체는, 실시예와 비교하여 MI가 증가하고, Mw는 감소하였으며, MWD가 크게 증가하였으며, 특히 4번  
5 위치가 더 치환된 경우 MWD가 더욱 증가하였다.

또, 전이금속 화합물 내 제1 및 제2 리간드 구조 모두 3번 위치가 동일하게 이소프로필기로 치환된 전이금속 화합물을 사용하여 제조된 비교예 6의 중합체는, Tacticity의 저하로 낮은 Tm을 나타내지만, Mw가 크게 저하되고, MWD 및 MI가 크게 증가하였다. 이로부터 비교예 6의  
10 중합체는 저하된 충격 강도 특성을 가짐을 예상할 수 있다.

또, 전이금속 화합물 내 제2 리간드 구조에서 2번 위치만 치환된 전이금속 화합물을 이용하여 제조한 비교예 7의 중합체는, 실시예 2와 비교하여, Mw가 크게 저하되었고, termination이 빨라지는 것으로 예상된다. 또한 4번 위치에 페닐만 치환된 전이금속 화합물을 이용하여 제조한 비교예  
15 8의 중합체도 역시 실시예 2와 비교하여 활성이 저하되고 Mw가 저하됨을 확인하였다. 이 같은 차이는, 실시예 2의 경우 전이금속 화합물 내 제2 리간드 구조에서의 4번 위치에 존재하는 t-부틸페닐기로 인해 inductive effect가 충분히 제공됨으로써 촉매 활성이 크게 증가하였기 때문이다.

상기와 같은 결과로부터, 제1 및 제2리간드에서의 치환기의 결합  
20 위치 및 종류에 따라 중합체의 MI, Mw 및 MWD가 달라짐을 확인할 수 있으며, 또, 인덴 구조의 제1 및 제2 리간드를 포함하는 전이금속 화합물에서, 제1 리간드는 3번 위치만이 치환되고, 제2 리간드는 2번 및 4번 위치가 각각 소정의 치환기로 치환되어 비대칭적 구조를 가질 때, 본 발명에서의 효과, 즉 중합체에서의 낮은 Tm과 MI, 높은 Mw 및 좁은 MWD의 물성을 동시에  
25 구현할 수 있음을 알 수 있다.

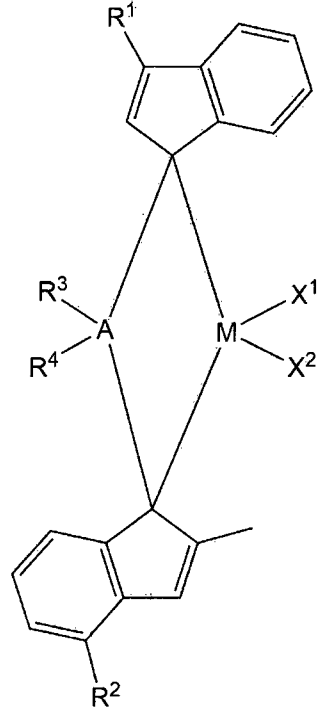


【청구의 범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물:

[화학식 1]



5

상기 화학식 1에서,

A는 탄소 또는 실리콘이고,

M은 4족 전이금속이고,

R<sup>1</sup>은 C<sub>1-20</sub> 알킬; 또는 C<sub>1-20</sub> 알킬로 치환되거나 또는 비치환된 C<sub>6-20</sub>

10 아릴이고,

R<sup>2</sup>는 C<sub>1-20</sub> 알킬로 치환된 C<sub>6-20</sub> 아릴이고,

R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 C<sub>1-20</sub> 알킬이며,

X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 할로젠이다.

15 【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 A는 실리콘이고, M은 지르코늄인, 전이금속 화합물.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 R<sup>1</sup>은 C<sub>3-10</sub> 직쇄 알킬; C<sub>3-10</sub> 분지상 알킬; 페닐; 또는 C<sub>3-10</sub> 분지상 알킬기로 치환된 페닐인, 전이금속 화합물.

5

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 R<sup>2</sup>는 C<sub>3-6</sub> 분지상 알킬로 치환된 페닐기인 전이금속 화합물.

10 【청구항 5】

제1항에 있어서,

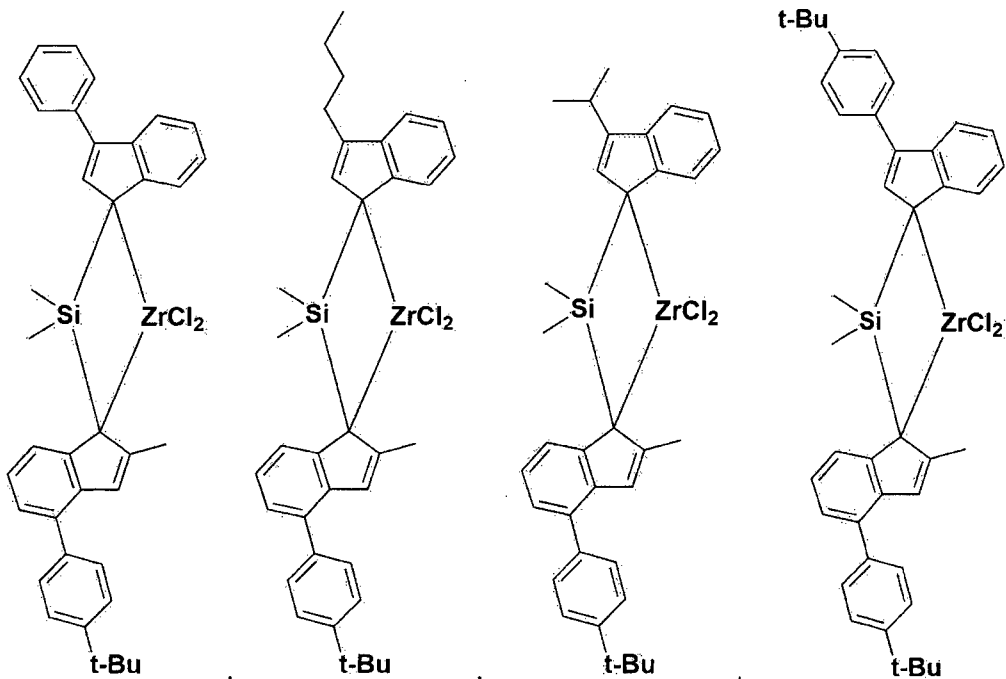
상기 R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 각각 메틸기인, 전이금속 화합물.

【청구항 6】

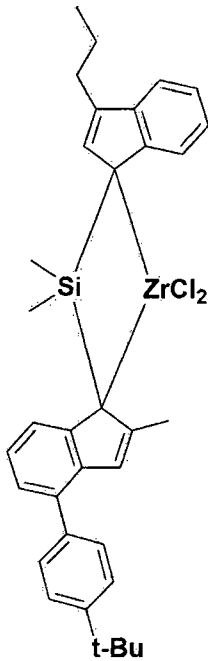
15

제1항에 있어서,

상기 전이금속 화합물은 하기 구조의 화합물들로 이루어진 군에서 선택되는 것인, 전이금속 화합물:



및



【청구항 7】

제1항에 따른 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물.

5

【청구항 8】

제7항에 있어서,

상기 촉매 조성물은 담체를 더 포함하는, 촉매 조성물.

10 【청구항 9】

제7항에 있어서,

상기 촉매 조성물은 하기 화학식 3 내지 5의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 조촉매를 더 포함하는, 촉매 조성물:

[화학식 3]

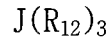
15  $-[Al(R_{11})-O]_m-$

상기 화학식 3에서,

$R_{11}$ 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 할로젠;  $C_{1-20}$ 의 탄화수소; 또는 할로젠으로 치환된  $C_{1-20}$ 의 탄화수소이고;

m은 2 이상의 정수이며;

[화학식 4]

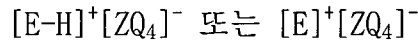


상기 화학식 4에서,

- 5 R<sub>12</sub>는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 할로젠; C<sub>1-20</sub>의 탄화수소; 또는 할로겐으로 치환된 C<sub>1-20</sub>의 탄화수소이고;

J는 알루미늄 또는 보론이며;

[화학식 5]



- 10 상기 화학식 5에서,

E는 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고;

H는 수소 원자이며;

Z는 13족 원소이고;

- 15 Q는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로젠, C<sub>1-20</sub>의 탄화수소, 알콕시 또는 페녹시로 치환되거나 또는 비치환된, C<sub>6-20</sub>의 아릴기 또는 C<sub>1-20</sub>의 알킬기이다.

**【청구항 10】**

제9항에 있어서,

- 20 상기 조촉매는 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는, 촉매 조성물.

**【청구항 11】**

- 25 제7항에 있어서,

상기 촉매 조성물은 대전방지제를 더 포함하는, 촉매 조성물.

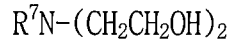
**【청구항 12】**

제11항에 있어서,

- 30 상기 대전방지제는, 하기 화학식 6으로 표시되는, 에톡시화된

알킬아민인, 촉매 조성물:

[화학식 6]



상기 화학식 6에서,  $R^7$ 은  $C_{8-30}$ 의 알킬이다.

5

**【청구항 13】**

제7항에 따른 촉매 조성물의 존재 하에, 수소를 투입하여 프로필렌 단량체를 중합하는 단계를 포함하는, 호모 폴리프로필렌의 제조방법.

10 **【청구항 14】**

제13항에 있어서,

상기 수소는 상기 프로필렌 단량체 총 중량에 대하여 50 내지 700 ppm의 함량으로 투입되는, 호모 폴리프로필렌의 제조방법.

15 **【청구항 15】**

제13항에 있어서,

상기 호모 폴리프로필렌은 하기 조건을 충족하는 것인, 호모 폴리프로필렌의 제조방법:

i) 용융온도 145℃ 이하

20 ii) ASTM D1238에 따라 230℃에서 2.16kg 하중으로 측정한 용융지수 7g/10min 이하

iii) 중량평균 분자량 340,000 g/mol 이상

iv) 분자량 분포 2.7 이하

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/007152

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C08F 110/06(2006.01)i, C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 4/659(2006.01)i, C08F 4/642(2006.01)i, C08F 4/52(2006.01)i, C08F 2/38(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 110/06; C07F 17/00; C07F 7/02; C08F 10/00; C08F 210/16; C08F 4/6592; C08L 23/10; C08L 23/16; C08L 53/00; C08F 4/642; C08F 4/52; C08F 2/38

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus), Google & Keywords: transition metal, catalyst, polypropylene, cocatalyst, antistatic agent

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2017-0008987 A (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) 25 January 2017 See claims 12, 14; paragraphs [0036]-[0037].	1-10
Y		11-15
Y	JP 2016-160294 A (JAPAN POLYPROPYLENE CORP.) 05 September 2016 See abstract; paragraph [0105].	11,12
Y	JP 5052068 B2 (MITSUI CHEMICALS INC. et al.) 03 August 2012 See claims 1, 2; paragraphs [0020], [0119].	13-15
A	KR 10-2017-0099691 A (LG CHEM, LTD.) 01 September 2017 See the entire document.	1-15
A	EP 2933277 A1 (BOREALIS AG.) 21 October 2015 See the entire document.	1-15



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

“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 considered 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

30 SEPTEMBER 2019 (30.09.2019)

Date of mailing of the international search report

01 OCTOBER 2019 (01.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office  
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-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/KR2019/007152**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0008987 A	25/01/2017	CN 107849079 A	27/03/2018
		EP 3323823 A1	23/05/2018
		EP 3323823 A4	13/02/2019
		JP 2018-520181 A	26/07/2018
		KR 10-1826253 B1	06/02/2018
		US 2018-0201638 A1	19/07/2018
		WO 2017-010648 A1	19/01/2017
JP 2016-160294 A	05/09/2016	None	
JP 5052068 B2	17/10/2012	JP 2008-045009 A	28/02/2008
KR 10-2017-0099691 A	01/09/2017	CN 108350110 A	31/07/2018
		EP 3348585 A1	18/07/2018
		EP 3348585 A4	14/11/2018
		EP 3348585 B1	12/06/2019
		JP 2018-529826 A	11/10/2018
		KR 10-2002983 B1	23/07/2019
		US 2019-0085100 A1	21/03/2019
WO 2017-146375 A1	31/08/2017		
EP 2933277 A1	21/10/2015	EP 3131935 A2	22/02/2017
		TW 201609841 A	16/03/2016
		US 10301411 B2	28/05/2019
		US 2017-0037164 A1	09/02/2017
		WO 2015-158791 A2	22/10/2015
		WO 2015-158791 A3	28/01/2016

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> C08F 110/06(2006.01)i, C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 4/659(2006.01)i, C08F 4/642(2006.01)i, C08F 4/52(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08F 110/06; C07F 17/00; C07F 7/02; C08F 10/00; C08F 210/16; C08F 4/6592; C08L 23/10; C08L 23/16; C08L 53/00; C08F 4/642; C08F 4/52; C08F 2/38 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 전이금속(transition metal), 촉매(catalyst), 폴리프로필렌(polypropylene), 조촉매(cocatalyst), 대전방지제(antistatic agent)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2017-0008987 A (한화케미칼 주식회사) 2017.01.25 청구항 12, 14; 단락 [0036]-[0037] 참조.	1-10
Y		11-15
Y	JP 2016-160294 A (JAPAN POLYPROPYLENE CORP.) 2016.09.05 요약; 단락 [0105] 참조.	11, 12
Y	JP 5052068 B2 (MITSUI CHEMICALS INC. 등) 2012.08.03 청구항 1, 2; 단락 [0020], [0119] 참조.	13-15
A	KR 10-2017-0099691 A (주식회사 엘지화학) 2017.09.01 전체 문헌 참조.	1-15
A	EP 2933277 A1 (BOREALIS AG) 2015.10.21 전체 문헌 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 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2019년 09월 30일 (30.09.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 10월 01일 (01.10.2019)	
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	



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0008987 A	2017/01/25	CN 107849079 A EP 3323823 A1 EP 3323823 A4 JP 2018-520181 A KR 10-1826253 B1 US 2018-0201638 A1 WO 2017-010648 A1	2018/03/27 2018/05/23 2019/02/13 2018/07/26 2018/02/06 2018/07/19 2017/01/19
JP 2016-160294 A	2016/09/05	없음	
JP 5052068 B2	2012/10/17	JP 2008-045009 A	2008/02/28
KR 10-2017-0099691 A	2017/09/01	CN 108350110 A EP 3348585 A1 EP 3348585 A4 EP 3348585 B1 JP 2018-529826 A KR 10-2002983 B1 US 2019-0085100 A1 WO 2017-146375 A1	2018/07/31 2018/07/18 2018/11/14 2019/06/12 2018/10/11 2019/07/23 2019/03/21 2017/08/31
EP 2933277 A1	2015/10/21	EP 3131935 A2 TW 201609841 A US 10301411 B2 US 2017-0037164 A1 WO 2015-158791 A2 WO 2015-158791 A3	2017/02/22 2016/03/16 2019/05/28 2017/02/09 2015/10/22 2016/01/28