

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 4월 21일 (21.04.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/060412 A1

- (51) 국제특허분류: C08F 4/6592 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/010681
 - (22) 국제출원일: 2015년 10월 8일 (08.10.2015)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보: 10-2014-0140956 2014년 10월 17일 (17.10.2014) KR
 - (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/—]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
 - (72) 발명자: 박희광 (PARK, Hee Kwang); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김병석 (KIM Byung Seok); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Seoul (KR). 이해경 (LEE, Hye Kyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정재엽 (CHEONG, Jae Youp); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 노경섭 (NOH, Kyung Seop); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 안상은 (AN, Sang Eun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Seoul (KR). 이인선 (LEE, In Sun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Seoul (KR). 전상진 (JEON, Sang Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))



WO 2016/060412 A1

(54) Title: METALLOCENE CATALYST FOR PREPARATION OF POLYOLEFIN HAVING HIGH MOLECULAR WEIGHT, AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭 : 고분자량 폴리올레핀 제조용 메탈로센 촉매 및 이의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a metallocene compound having a novel structure capable of providing various selectivities and activities with respect to a polyolefin copolymer, a preparation method therefor, and a method for preparing a polyolefin using the metallocene compound. Specifically, the metallocene compound is ansa-zirconocene which comprises, as a substituent, a bis-indenyl-ligand having an aryl group substituted with alkyl.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리올레핀 공중합체에 대하여 다양한 선택성과 활성을 제공할 수 있는 새로운 구조의 메탈로센 화합물과 그 제조방법 및 상기 메탈로센 화합물을 이용한 폴리올레핀의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로 상기 메탈로센 화합물은 알킬로 치환된 아릴기를 치환기로 가지는 비스-인덴일-리간드를 포함하는 안사-지르코노센이다.

【명세서】

【발명의 명칭】

고분자량 폴리올레핀 제조용 메탈로센 촉매 및 이의 제조방법

【관련 출원(들)과의 상호 인용】

- 5 본 출원은 2014년 10월 17일자 한국 특허 출원 제10-2014-0140956호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

【기술분야】

- 10 본 발명은 고분자량 폴리올레핀을 제조하기 위한 신규한 구조의 메탈로센 촉매에 관한 것이다.

【배경기술】

- 15 올레핀 중합 촉매계는 지글러 나타 및 메탈로센 촉매계로 분류할 수 있으며, 이 두 가지의 고효성 촉매계는 각각의 특징에 맞게 발전되어 왔다. 지글러 나타 촉매는 50년대 발명된 이래 기존의 상업 프로세스에 널리 적용되어 왔으나, 활성점이 여러개 혼재하는 다활성점 촉매(multi site catalyst)이기 때문에, 중합체의 분자량 분포가 넓은 것이 특징이며, 공단량체의 조성 분포가 균일하지 않아 원하는 물성 확보에 한계가 있다는 문제점이 있다.

- 20 메탈로센 촉매는 전이금속 화합물이 주성분인 주촉매와 알루미늄이 주성분인 유기 금속 화합물인 조촉매의 조합으로 이루어지며, 이와 같은 촉매는 균일계 착체 촉매로 단일 활성점 촉매(single site catalyst)이며, 단일 활성점 특성에 따라 분자량 분포가 좁으며, 공단량체의 조성 분포가 균일한 고분자가 얻어지며, 촉매의 리간드 구조 변형 및 중합 조건의
25 변경에 따라 고분자의 입체 규칙도, 공중합 특성, 분자량, 결정화도 등을 변화시킬 수 있는 특성을 가지고 있다.

- 30 한편, 안사-메탈로센(ansa-metallocene) 화합물은 브릿지 그룹에 의해 서로 연결된 두 개의 리간드를 포함하는 유기금속 화합물로서, 상기 브릿지 그룹(bridge group)에 의해 리간드의 회전이 방지되고, 메탈 센터의

활성 및 구조가 결정된다.

이와 같은 안사-메탈로센 화합물은 올레핀계 호모폴리머 또는
 5 코폴리머의 제조에 촉매로 사용되고 있다. 특히
 사이클로펜타디에닐(cyclopentadienyl)-플루오레닐(fluorenyl) 리간드를
 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
 10 활성이 우수하고, 입체 규칙성이 향상된 폴리올레핀을 제조할 수 있는
 것으로 알려져 있다.

본 발명자들은 한국특허 공개번호 제10-2013-0125311호에 폴리올레핀
 공중합체에 대하여 다양한 선택성과 활성을 제공할 수 있는 새로운 구조의
 안사-메탈로센 화합물을 개시한 바 있다.

15

한편, 안사-메탈로센 촉매 중 비스-인데닐-리간드를 가지는 경우에는,
 두 리간드의 입체적 배치에 따라 두 가지의 형태, 즉 라세미체(racemate)와
 거울-대칭성 메소 부분입체이성질체(mirror-symmetric meso
 diastereomer)가 형성될 수 있다. 라세미체의 경우에는 결정성 및 녹는점이
 20 높고 비중 및 기계적 강도가 큰 아이소택틱 중합체(isotactic polymer)를
 제조하기 때문에 선호되는 반면, 거울-대칭성 메소 부분입체이성질체는
 어택틱 중합체(atactic polymer)를 제조하기 때문에 사용을 피해야 하는
 촉매이다. 그러나, 안사-메탈로센 촉매를 제조하는 과정에서 라세미체와
 거울-대칭성 메소 부분입체이성질체가 동시에 제조되기 때문에, 라세미체가
 25 과량으로 생성될 수 있는 안사-메탈로센 촉매의 구조가 중요하게
 고려되어야 한다.

이에 본 발명자들은, 상기에 개시된 촉매 보다 높은 활성을
 가지면서도, 올레핀계 고분자의 미세 구조를 제어할 수 있는 안사-메탈로센
 30 화합물에 대한 다양한 연구를 수행하던 중, 본 발명의 명세서에 기재된

바와 같은 구조의 메탈로센 촉매가 이를 만족하고, 또한 라세미체를 과량으로 제조할 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

5 본 발명은 높은 활성을 가지면서도, 올레핀계 고분자의 미세 구조를 제어할 수 있는 신규한 구조의 메탈로센 화합물을 제공하기 위한 것이다.

 또한, 본 발명은 상기 신규한 구조의 메탈로센 화합물의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

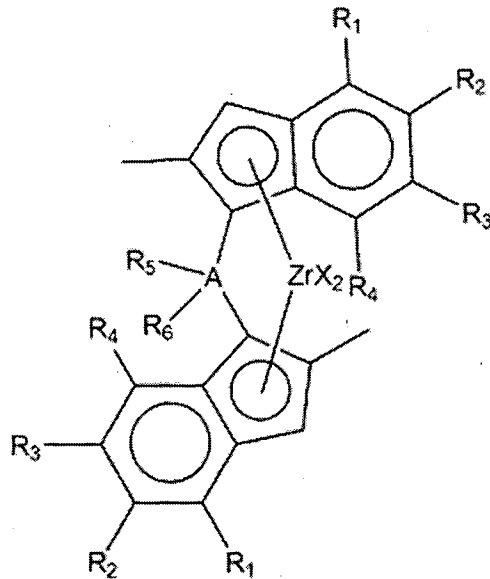
10 또한, 본 발명은 상기 신규한 구조의 메탈로센 화합물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매를 제공하기 위한 것이다.

 또한, 본 발명은 상기 신규한 구조의 메탈로센 화합물을 이용한 폴리올레핀의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

【과제의 해결 수단】

15 상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다:

[화학식 1]



상기 식에서,

X는 서로 동일하거나 상이한 할로젠이고,

20 R1은 C₁₋₂₀ 알킬로 치환된 C₆₋₂₀ 아릴이고,

R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀

알케닐, C_{1-20} 알킬실릴, C_{1-20} 실릴알킬, C_{1-20} 알콕시실릴, C_{1-20} 에테르, C_{1-20} 실릴에테르, C_{1-20} 알콕시, C_{6-20} 아릴, C_{7-20} 알킬아릴, 또는 C_{7-20} 아릴알킬이고,

A는 탄소, 실리콘, 또는 게르마늄이고,

- 5 R_5 는 C_{1-20} 알콕시로 치환된 C_{1-20} 알킬이고,
 R_6 는 수소, C_{1-20} 알킬, 또는 C_{2-20} 알케닐이다.

- 상기 화학식 1의 화합물은 안사-메탈로센 구조를 가지며, 리간드로 두 개의 인데닐기(indenyl group)를 포함한다. 특히, 상기 리간드를 연결하는 브릿지 그룹(bridge group)에 산소-주게(oxygen-donor)로써 루이스 염기의 역할을 할 수 있는 작용기가 치환되어 있어 촉매로서의 활성을 극대화할 수 있는 장점이 있다. 또한, 인데닐기에 C_{1-20} 알킬로 치환된 C_{6-20} 아릴(R_1)과 같은 bulky group이 치환되어 있기 때문에, 입체 장애를 부여하여 메조 형태의 형성을 억제한다. 그에 따라 상기 화학식 1로
- 10 표시되는 화합물을 그 자체 또는 담체에 담지하여 폴리올레핀의 제조에 촉매로써 사용할 경우 원하는 물성을 갖는 폴리올레핀을 보다 용이하게 제조할 수 있다.

바람직하게는, X는 클로로이다.

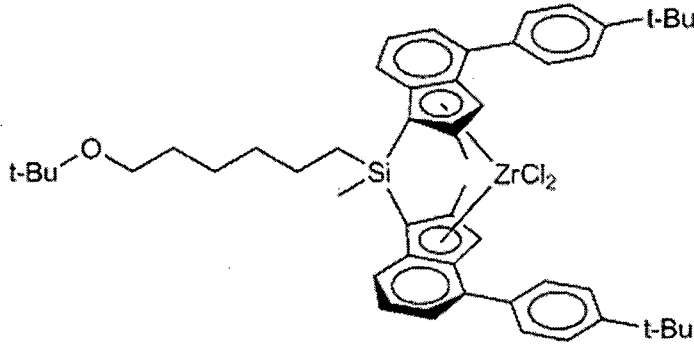
- 20 또한 바람직하게는, R_1 은 터트-부틸로 치환된 페닐이다. 보다 바람직하게는, R_1 은 4-터트-부틸-페닐이다.

또한 바람직하게는, R_2 , R_3 및 R_4 는 수소이다.

- 25 또한 바람직하게는, A는 실리콘이다.

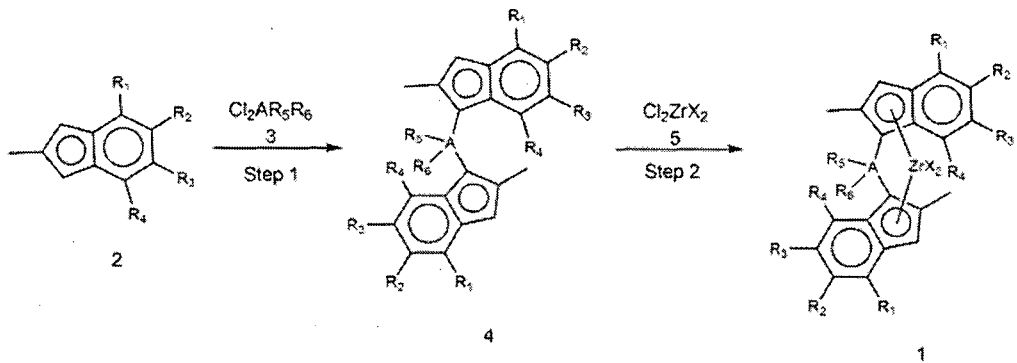
또한 바람직하게는, R_5 는 6-터트-부톡시-헥실이고, R_6 는 메틸이다.

- 30 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 대표적인 예는 다음과 같다:



또한, 본 발명은 하기 반응식 1로 표시되는 바와 같은, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다:

5 [반응식 1]



상기 단계 1은, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시켜 상기 화학식 4로 표시되는 화합물을 제조하는 단계이다. 상기 반응에 알킬리튬(예를 들어, n-부틸리튬)을 사용하는 것이 바람직하고, 반응 온도는 -200 내지 0℃, 보다 바람직하게는 -150 내지 0℃이다. 용매로는 톨루엔, THF 등을 사용할 수 있다. 이때 생성물에서 유기층을 분리한 후, 분리된 유기층을 진공 건조하고 과량의 반응물을 제거하는 단계를 더욱 수행할 수 있다.

15

상기 단계 2는, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물을 상기 화학식 5로 표시되는 화합물을 반응시켜 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계이다. 상기 반응에 알킬리튬(예를 들어, n-부틸리튬)을 사용하는 것이 바람직하고, 반응 온도는 -200 내지 0℃, 보다 바람직하게는 -150 내지

0°C이다. 용매로는 에테르, 헥산 등을 사용할 수 있다.

또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매가 제공한다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 그 자체로 또는 촉매 전구체로 조촉매와 함께, 올레핀 중합용 촉매로 사용될 수 있다.

상기 올레핀 중합용 촉매는 담체에 담지된 촉매일 수 있다. 상기 담체는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 것이 사용될 수 있으므로 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는 실리카, 실리카-알루미나 및 실리카-마그네시아로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 담체가 사용될 수 있다. 한편, 실리카와 같은 담체에 담지될 때에는 실리카 담체와 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 작용기가 화학적으로 결합하여 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 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 함유될 수 있다.

또한, 상기 올레핀 중합용 촉매에는 알킬알루미늄으로 구성된 조촉매를 더욱 포함할 수 있다. 이러한 조촉매를 사용할 경우에, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 금속 원소에 결합된 X가 알킬기, 예컨대 C_{1-20}

알킬로 치환된 형태의 촉매로 사용될 수 있다.

상기 조촉매 또한 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 것이 사용될 수 있으므로 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는 실리카, 5 실리카-알루미나, 유기알루미늄 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 조촉매가 사용될 수 있다.

또한, 본 발명은 상기 올레핀 중합용 촉매의 존재 하에, 적어도 1종 이상의 올레핀 단량체를 중합시키는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 10 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 1종 이상일 수 있다.

15 여기서, 상기 폴리올레핀의 중합은 25 내지 500°C의 온도 및 1 내지 100 kgf/cm²의 압력 하에서 1 내지 24시간 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 20 반응 시간은 1 내지 5시간이 바람직하다.

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 있으며, 25 수소를 첨가하면 적은 양의 수소 첨가로도 저분자량의 폴리올레핀을 제조할 수 있다. 이때, 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.

30

본 발명에 따른 상기 화학식 1의 화합물을 촉매로 사용하여 제조된 폴리오레핀은 기존의 메탈로센 촉매를 사용하였을 경우에 비하여 높은 분자량을 갖는 것이 될 수 있다.

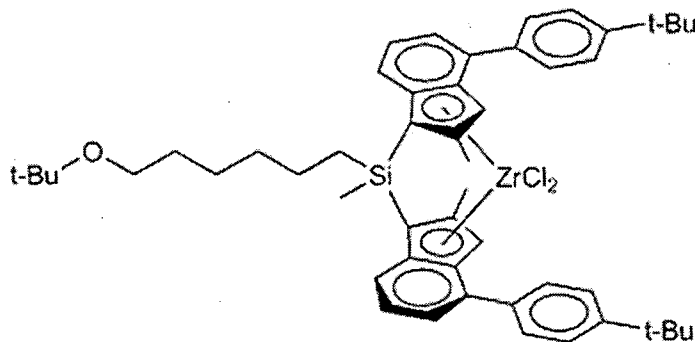
【발명의 효과】

5 본 발명에 따른 신규한 구조의 메탈로센 화합물은 촉매로서의 활성이 기존 메탈로센 화합물 대비 우수하고, 이를 촉매 자체 또는 촉매 전구체로 사용하여 폴리오레핀을 제조할 경우 고분자의 미세 구조를 쉽게 제어할 수 있고, 특히 낮은 MI를 갖는 고분자량 특성을 갖는 폴리오레핀을 용이하게 제조할 수 있다.

10 【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

15 실시예



단계 1) (6-t-부톡시헥실)(메틸)-비스(2-메틸-4-tert-부틸-페닐인덴일)실란의 제조

2-메틸-4-tert-부틸페닐인덴(20.0 g, 76 mmol)을 톨루엔/THF=10/1
 20 용액(230 mL)에 용해시킨 후, n-부틸리튬 용액(2.5 M, 헥산 용매, 22 g)을
 0°C에서 천천히 적가한 다음, 상온에서 하루 동안 교반하였다. 그 후, -
 78°C에서 상기 혼합 용액에 (6-t-부톡시헥실)디클로로메틸실란(1.27 g)을
 천천히 적가하였고, 약 10분 동안 교반한 뒤 상온에서 하루 동안
 교반하였다. 그 후, 물을 가하여 유기층을 분리한 다음, 용매를 감압
 25 증류하여 (6-t-부톡시헥실)(메틸)-비스(2-메틸-4-tert-부틸-

페닐인데닐)실란을 얻었다.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 7.26 ppm): -0.20-0.03 (3H, m), 1.26 (9H, s), 0.50-1.20 (4H, m), 1.20-1.31 (11H, m), 1.40-1.62 (20H, m), 2.19-2.23 (6H, m), 3.30-3.34 (2H, m), 3.73-3.83 (2H, m), 6.89-6.91 (2H, m),
5 7.19-7.61 (14H, m)

단계 2) [(6-t-부톡시헥실메틸실란-디일)-비스(2-메틸-4-tert-부틸페닐인데닐)]지르코늄 디클로라이드의 제조

상기 단계 1에서 제조한 (6-t-부톡시헥실)(메틸)-비스(2-메틸-4-tert-부틸-페닐인데닐)실란을 톨루엔/THF=5/1 용액(95 mL)에 용해시킨 후,
10 n-부틸리튬 용액(2.5 M, 헥산 용매, 22 g)을 -78°C 에서 천천히 적가한 후, 상온에서 하루 동안 교반하였다. 반응액에 비스(N,N'-디페닐-1,3-프로판디아미도)디클로로지르코늄

비스(테트라하이드로퓨란)[$\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_6\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_6)\text{Cl}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$]을 톨루엔(229
15 mL)에 용해시킨 후, -78°C 에서 천천히 적가하고 상온에서 하루 동안 교반하였다. 반응액을 -78°C 로 냉각시킨 후, HCl 에테르 용액(1 M, 183 mL)을 천천히 적가한 후, 0°C 에서 1시간 동안 교반하였다. 이후 여과하고 진공 건조한 다음, 헥산을 넣고 교반하여 결정을 석출시켰다. 석출된 결정을 여과 및 감압 건조하여 [(6-t-부톡시헥실메틸실란-디일)-비스(2-
20 메틸-4-tert-부틸페닐인데닐)]지르코늄 디클로라이드(20.5 g, 총 61%)를 얻었다.

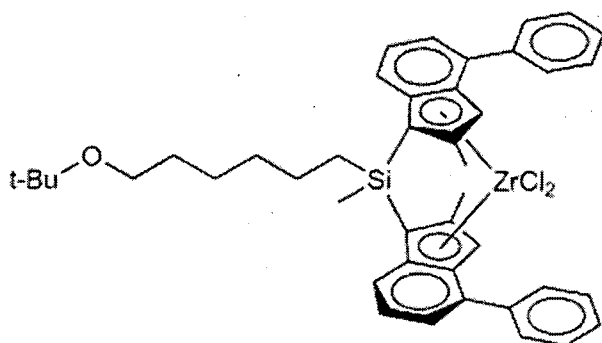
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 7.26 ppm): 1.20 (9H, s), 1.27 (3H, s), 1.34 (18H, s), 1.20-1.90 (10H, m), 2.25 (3H, s), 2.26 (3H, s), 3.38 (2H, t), 7.00 (2H, s), 7.09-7.13 (2H, m), 7.38 (2H, d), 7.45 (4H, d),
25 7.58 (4H, d), 7.59 (2H, d), 7.65 (2H, d)

단계 3) 담지된 촉매의 제조

실리카 3 g을 쉬링크 플라스크에 미리 칭량한 후, 메틸알루미늄옥산(MAO) 52 mmol을 넣어 90°C 에서 24시간 동안 반응시켰다.
30 침전 후 상층부는 제거하고 톨루엔으로 2회에 걸쳐 세척하였다. 상기에서

합성한 안사-메탈로센 화합물[(6-*t*-부톡시헥실메틸실란-디일)-비스(2-메틸-4-터트-부틸페닐인덴일)]지르코늄 디클로라이드 180 μmol 을 톨루엔에 녹인 후, 70°C에서 5시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 침전이 끝나면, 상층부 용액은 제거하고 남은 반응 생성물을 톨루엔으로 세척한 후 헥산으로 다시
 5 세척하고 진공 건조하여 고체 입자 형태의 실리카 담지 메탈로센 촉매 5 g을 얻었다.

비교예



10 단계 1) (6-*t*-부톡시헥실)(메틸)-비스(2-메틸-4-페닐인덴일)실란의 제조

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

15 상기 혼합 용액에서 투명한 유기층을 분리한 후, 분리된 투명 유기층을 진공 건조하여 과량의 트리클로로메틸실란을 제거하여, 투명한 액상의 (6-*t*-부톡시헥실)디클로로메틸실란을 얻었다.

77 mL의 2-메틸-4-페닐인덴 톨루엔/THF=10/1 용액(34.9 mmol)에 *n*-
 20 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-터트-부톡시헥실)디클로로메틸실란 5 g을 천천히 적가하였고, 약 10분 동안 교반한 뒤 80°C에서 1시간 동안 교반하였다. 그 뒤 물을 가하여 유기층을
 25 분리한 뒤 실리카 컬럼 정제하고 진공 건조하여 끈끈한 노란색 오일을

78%의 수율로 얻었다(racemic:meso = 1:1).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 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)

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

앞서 제조한 (6-tert-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 2시간 동안 교반한 뒤 진공 건조하였다. 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(테트라하이드로푸란) [Zr(C₅H₆NCH₂CH₂NC₅H₆)Cl₂(C₄H₈O)₂]을 슈링크 플라스크에 칭량한 후, -78°C에서 에테르를 천천히 적가한 뒤 상온에서 하루 동안 교반하였다. 이후에, 붉은색 반응 용액을 여과 분리한 후 HCl 에테르 용액(1 M) 4당량을 -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).

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)

25

단계 3) 담지된 촉매의 제조

실시예의 단계 3과 동일한 방법으로, 상기에서 합성한 메탈로센 화합물([(6-t-부톡시헥실메틸실란-디일)-비스(2-메틸-4-페닐인데닐)]지르코늄 디클로라이드)을 사용하여 실리카 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.

30

실험예

1) 프로필렌의 호모 중합

2 L 스테인레스 반응기를 65°C에서 진공 건조한 후 냉각하고, 실온에서 트리에틸알루미늄 1.5 mmol, 수소 2 bar 및 프로필렌 770 g을 순차적으로 투입하였다. 이후 10분 동안 교반한 후, 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 각각의 메탈로센 촉매 0.048 g을 TMA 처방된 헥산 20 mL에 녹여 질소 압력으로 반응기에 투입하였다. 이후 반응기 온도를 70°C까지 천천히 승온한 다음, 1시간 동안 중합하였다. 반응 종료 후 미반응된 프로필렌은 벤트하였다.

2) 프로필렌의 랜덤 중합

2 L 스테인레스 반응기를 65°C에서 진공 건조한 후 냉각하고, 실온에서 트리에틸알루미늄 1.5 mmol 및 프로필렌 770 g을 순차적으로 투입하였다. 이후 10분 동안 교반한 후, 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 각각의 메탈로센 촉매 0.048 g을 TMA 처방된 헥산 20 mL에 녹여 질소 압력으로 반응기에 투입하였다. 이후 에틸렌을 총 15 g 투입하면서 반응기 온도를 70°C까지 천천히 승온한 다음, 1시간 동안 중합하였다. 반응 종료 후 미반응된 프로필렌 및 에틸렌은 벤트하였다.

3) 중합체의 물성 측정 방법

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

(2) 중합체의 녹는점(T_m): 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC, 장치명: DSC 2920, 제조사: TA instrument)를 이용하여 중합체의 녹는점을 측정하였다. 구체적으로, 중합체를 220°C까지 가열한 후 5분 동안 그 온도를 유지하고, 다시 20°C까지 냉각한 후 다시 온도를 증가시켰으며, 이때 온도의 상승 속도와 하강 속도는 각각 10°C/min으로 조절하였다.

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

5

(4) 중합체의 입체 규칙도(XS): 중합체를 끊는 o-자일렌에 첨가하여 1시간 경과 후에 추출되지 않는 중합체의 무게비(%)로 환산하였다.

구체적으로, 먼저 플라스크에 200 mL o-자일렌을 준비한 후 200 mm No.4 추출 종이로 필터링하였다. 알루미늄 팬을 30분 동안 150°C 오븐에서 건조한 후 데시케이터(desicator)에서 냉각시키고, 질량을 측정하였다. 10 다음으로 여과된 o-자일렌 100 mL를 피펫으로 채취하여 알루미늄 팬에 옮기고, 145 내지 150°C로 가열하여 o-자일렌을 모두 증발시켰다. 이후 알루미늄 팬을 $100 \pm 5^\circ\text{C}$ 의 온도 및 1 hr, 13.3 kPa의 압력 하에서 1시간 동안 진공 건조시켰다. 이후 알루미늄 팬을 데시케이터에서 냉각한 후 상기 15 과정을 2번 반복하여, 무게 오차 0.0002 g 이내로 o-자일렌만의 공측정 테스트(blank test)를 마쳤다. 다음으로, 상기 제조한 중합체를 건조(70°C, 13.3 kPa, 60분, 진공 건조)한 후, 데시케이터에서 냉각시킨 중합체 샘플($2 \text{ g} \pm 0.0001 \text{ g}$)을 500 mL의 플라스크에 넣고 여기에 200 mL o-자일렌을 투입하였다. 상기 플라스크에 질소와 냉각수를 연결하였으며 1시간 동안 20 플라스크를 가열하여 o-자일렌을 계속 환류시켰다. 이후 플라스크를 5분간 공기 중에 두어 100°C 이하로 냉각시킨 후, 플라스크를 흔들고 항온조($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$)에 30분 동안 넣어 불용물을 침전시켰다. 침전히 형성된 결과액은 200 mm No.4의 추출 종이로 깨끗해질 때까지 반복하여 여과하였다. 150°C에서 30분 동안 건조한 후 데시케이터에서 냉각한 후 미리 무게를 25 측정해 둔 알루미늄 팬에 깨끗이 여과된 결과액 100 mL를 가하고, 145 내지 150°C로 알루미늄을 가열하여 o-자일렌을 증발시켰다. 증발이 끝난 알루미늄 팬은 $70 \pm 5^\circ\text{C}$ 의 온도 및 13.3 kPa의 압력 하에서 1시간 동안 진공 건조시키고, 데시케이터에서 냉각시키는 과정을 2번 반복하여 오차 0.0002 g 이내로 무게를 측정하였다.

30 하기의 계산식 1에 의하여 중합체 중 o-자일렌에 녹은 부분의

중량%(Xs)를 구하고, 이로부터 o-자일렌에 추출되지 않은 중합체의 무게비(=100-Xs)를 구하여 이를 입체 규칙도(XI)라 하였다.

[계산식 1]

입체 규칙도(XI)=100-Xs

$$Xs = \left(\frac{Vb0}{Vb1} \times (W2 - W1) - \frac{Vb0}{Vb2} \times B \right) / W0 \times 100$$

5

상기 계산식 1에서, 각 변수는 하기를 의미한다.

Xs = 중합체 중 o-자일렌에 녹은 부분(중량 %)

Vb0 = 초기 o-자일렌의 부피(mL)

Vb1 = o-자일렌에 녹은 중합체 중 채취한 부피(mL)

10

Vb2 = 공 테스트시 사용한 채취한 o-자일렌의 부피(mL)

W2 = 알루미늄 팬과 o-자일렌을 증발시킨 후 알루미늄 팬에 남은 중합체 무게의 합(g)

W1 = 알루미늄 팬의 무게(g)

W0 = 초기 중합체의 무게(g)

15

B = 공 테스트시 알루미늄 팬에 남은 잔분의 평균값(g)

(5) 중합체의 분자량 분포(PDI, polydispersity index) 및 중량평균 분자량(Mw): 겔 투과 크로마토그래피(GPC, gel permeation chromatography, Water사 제조)를 이용하여 중합체의 중량평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)을 측정하고, 중량평균 분자량을 수평균 분자량으로 나누어 분자량 분포(PDI)를 계산하였다. 이때, 분석 온도는 160℃로 하였고, 용매는 트리클로로벤젠을 사용하였으며, 폴리스티렌으로 표준화하여 분자량을 측정하였다.

25

4) 중합체의 물성 측정 결과

실시에 및 비교예에서 제조한 각각의 메탈로센 담지 촉매를 사용하여 제조한, 호모 및 랜덤 중합 공정 조건 및 생성된 폴리프로필렌의 물성 측정 결과를 하기 표 1(호모 중합) 및 표 2(랜덤 중합)에 나타내었다.

【표 1】

	실시예	비교예
액체 프로필렌(g)	770	770
담지 촉매량(mg)	45	60
중합 온도(°C)	70	70
수소(ppm)	337	337
활성(kg/gCat · hr)	10.1	7.1
T _m (°C)	149.9	148.7
T _c (°C)	100.7	99.2
X _s (%)	0.70	0.75
XI(%)	99.30	99.25
MFR	7.0	9.8
M _w	289,000	262,000
MWD	2.7	2.9

【표 2】

	실시예	비교예
액체 프로필렌(g)	770	770
담지 촉매량(mg)	45	45
중합 온도(°C)	70	70
에틸렌(g)	15	15
활성(kg/gCat · hr)	12.6	9.6
T _m (°C)	140.1	139.9
T _c (°C)	87.3	90.3
X _s (%)	0.75	0.85
XI(%)	99.25	99.15
MFR	11.4	19.6
M _w	261,000	217,000
MWD	2.6	2.7

5 상기 표에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 인데닐기 및 브릿지 그룹에 특정의 치환기를 갖는 메탈로센 화합물을 담지 촉매로 사용한 실시예는, 폴리올레핀 제조시 높은 활성 증대 효과를 나타내었다. 특히, 실시예는 촉매 활성이 호모 중합시 10.1 kg/gCat · hr, 랜덤 중합시 12.6 kg/gCat · hr로 매우 우수하고, 단일 활성점 촉매의 특성인 생성된 중합체의 입체 규칙도(XI)는 99.25%-99.30%로 유지되었다. 이와 함께 실시예로 제조된 폴리프로필렌 중합체는 분자량 분포(MWD: Mw/Mn)가 2.7로 매우 우수한 특성을 나타내었다.

10

 또한, 동일 조건 하에서 호모 폴리프로필렌 제조시, 비교예 대비 분자량이 약 10% 증가한 수지를 제조할 수 있고, 특히 랜덤 폴리프로필렌 제조시에도 분자량이 현저히 저하되지 않고 높은 분자량을 유지하였다. 특히, 폴리프로필렌은 수소량을 점점 첨가시켜 서서히 낮은 분자량을 가지는 수지를 제조할 수 있는데, 본 발명을 통하여 넓은 분자량 범위의 폴리프로필렌 수지를 제조할 수 있는 우수한 특징이 있다. 실시예에서 제조한 메탈로센 화합물의 경우에는, 인데닐기에 전자주게 효과를 갖는 터트-부틸기가 작용함으로써, 중심 금속인 지르코늄의 양이온 특성을 증가시켜 보다 활성이 증가하게 되고, 반응 속도를 향상시켜 동일 조건 하에서 중합시 보다 높은 분자량을 갖는 폴리프로필렌을 제조할 수 있다.

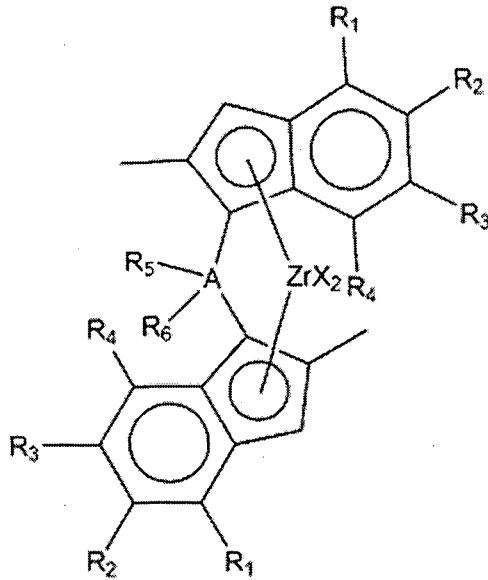
20

【특허 청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



5

상기 식에서,

X는 서로 동일하거나 상이한 할로젠이고,

R₁은 C₁₋₂₀ 알킬로 치환된 C₆₋₂₀ 아릴이고,

R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₁₋₂₀ 알킬실릴, C₁₋₂₀ 실릴알킬, C₁₋₂₀ 알콕시실릴, C₁₋₂₀ 에테르, C₁₋₂₀ 실릴에테르, C₁₋₂₀ 알콕시, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₂₀ 알킬아릴, 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬이고,

A는 탄소, 실리콘, 또는 게르마늄이고,

R₅는 C₁₋₂₀ 알콕시로 치환된 C₁₋₂₀ 알킬이고,

R₆는 수소, C₁₋₂₀ 알킬, 또는 C₂₋₂₀ 알케닐이다.

15

【청구항 2】

제1항에 있어서,

X는 클로로인 것을 특징으로 하는,

화합물.

20

【청구항 3】

제1항에 있어서,
 R_1 은 터트-부틸로 치환된 페닐인 것을 특징으로 하는,
 화합물.

5

【청구항 4】

제1항에 있어서,
 R_2 , R_3 및 R_4 는 수소인 것을 특징으로 하는,
 화합물.

10

【청구항 5】

제1항에 있어서,
 A 는 실리콘인 것을 특징으로 하는,
 화합물.

15

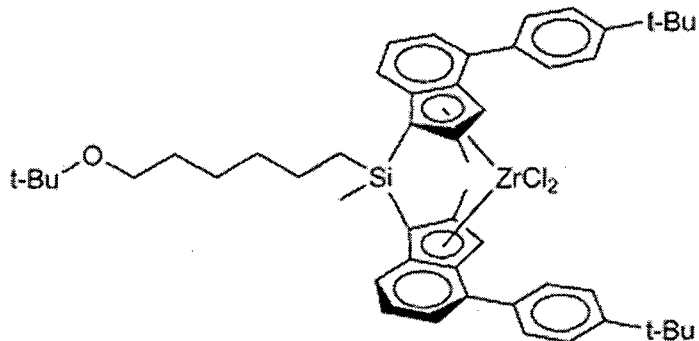
【청구항 6】

제1항에 있어서,
 R_5 는 6-터트-부톡시-헥실이고, R_6 는 메틸인 것을 특징으로 하는,
 화합물.

20

【청구항 7】

제1항에 있어서,
 상기 화합물은 하기의 화합물인 것을 특징으로 하는,
 화합물:



25

【청구항 8】

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 화합물을 포함하는, 올레핀 중합용 촉매.

5

【청구항 9】

제8항에 있어서,

상기 화합물은 실리카, 실리카-알루미나 및 실리카-마그네시아로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 담체에 담지된 것을 특징으로 하는,

10

올레핀 중합용 촉매.

【청구항 10】

제8항에 따른 촉매의 존재 하에, 적어도 1종 이상의 올레핀 단량체를 중합시키는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조방법.

15

【청구항 11】

제8항에 있어서,

상기 올레핀은 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 1종 이상인 것을 특징으로 하는,

20

올레핀 중합용 촉매.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/010681

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 4/6592(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)

C08F 4/6592; C07F 17/00; C08F 4/608; C08F 4/642; C07F 7/10; B01J 31/12; B01J 31/00; C08F 10/00; C08F 4/44

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) & Keywords: ansa-metallocene, ansa-zirconocene, polyolefine, copolymer, polymerization catalyst

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	KR 10-2015-0037631 A (LG CHEM. LTD.) 08 April 2015 See chemical formulas 34 and 35 of claim 12.	1-11
Y	US 2006-0116490 A1 (PACZKOWSKI, N. S. et al.) 01 June 2006 See examples 2, 3 and 64; tables 2 and 3; paragraphs [0598]-[0600].	1-11
Y	WO 2013-168928 A1 (LG CHEM. LTD.) 14 November 2013 See page 11 chemical formula 2; claim 1.	1-11
Y	WO 2013-066109 A1 (LG CHEM. LTD.) 10 May 2013 See page 19 chemical formula 4; claim 1.	1-11
A	IZMER, V. V. et al., Palladium-Catalyzed Pathways to Aryl-Substituted Indenes: Efficient Synthesis of Ligands and the Respective ansa-Zirconocenes, Organometallics 2006, Vol. 25, pages 1217-1229. See page 1225 chemical equation (31) of right column and table on the bottom.	1-11
A	WO 2004-041871 A1 (BASELL POLYOLEFINE GMBH.) 21 May 2004 See page 16 line 16.	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

16 NOVEMBER 2015 (16.11.2015)

Date of mailing of the international search report

16 NOVEMBER 2015 (16.11.2015)

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/KR2015/010681

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0037631 A	08/04/2015	NONE	
US 2006-0116490 A1	01/06/2006	AR 052985 A1	18/04/2007
		AR 084818 A2	26/06/2013
		BR P10518701 A2	02/12/2008
		CN 101124252 A	13/02/2008
		CN 101124252 B	05/10/2011
		CN 103012623 A	03/04/2013
		CN 103012623 B	16/09/2015
		EP 1828266 A1	05/09/2007
		EP 1828266 B1	22/07/2015
		JP 05-311827 B2	09/10/2013
		JP 2008-522013 A	26/06/2008
		JP 2011-231328 A	17/11/2011
		KR 10-1354477 B1	24/01/2014
		KR 10-2007-0092217 A	12/09/2007
		MX 2007006313 A	23/11/2007
		RU 2007124637 A	10/01/2009
		RU 2360931 C2	10/07/2009
		SG 158099 A1	29/01/2010
		US 2007-0082806 A1	12/04/2007
		US 2008-287286 A1	20/11/2008
		US 7169864 B2	30/01/2007
		WO 2006-060544 A1	08/06/2006
		ZA 200704403 A	25/09/2008
WO 2013-168928 A1	14/11/2013	CN 104271586 A	07/01/2015
		EP 2824107 A1	14/01/2015
		KR 10-1549206 B1	02/09/2015
		US 2015-0073107 A1	12/03/2015
WO 2013-066109 A1	10/05/2013	CN 103987737 A	13/08/2014
		JP 2014-534319 A	18/12/2014
		KR 10-1499819 B1	10/03/2015
		US 2015-0031844 A1	29/01/2015
WO 2004-041871 A1	21/05/2004	AT 461222 T	15/04/2010
		AU 2003-286148 A1	07/06/2004
		BR 0314837 A	09/08/2005
		CN 1703430 A	30/11/2005
		CN 1703430 C	06/06/2007
		DE 60331768 D1	29/04/2010
		EP 1569968 A1	07/09/2005
		EP 1569968 B1	17/03/2010
		ES 2341334 T3	18/06/2010
		JP 2006-504834 A	09/02/2006
		KR 10-2005-0084646 A	26/08/2005
		US 2006-0105905 A1	18/05/2006
		US 7414005 B2	19/08/2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 10/00(2006.01)j		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08F 4/6592; C07F 17/00; C08F 4/608; C08F 4/642; C07F 7/10; B01J 31/12; B01J 31/00; C08F 10/00; C08F 4/44 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) & 키워드: 안사-메탈로센, 안사-지르코노센, 폴리올레핀, 공중합체, 중합 촉매		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
PX	KR 10-2015-0037631 A (주식회사 엘지화학) 2015.04.08 청구항 12의 화학식 34 및 35 참조.	1-11
Y	US 2006-0116490 A1 (PACZKOWSKI, N. S. 등) 2006.06.01 실시예 2, 3 및 64; 표 2 및 3; 단락 [0598]-[0600] 참조.	1-11
Y	WO 2013-168928 A1 (주식회사 엘지화학) 2013.11.14 제11페이지 화학식 2; 청구항 1 참조.	1-11
Y	WO 2013-066109 A1 (주식회사 엘지화학) 2013.05.10 제19페이지 화학식 4; 청구항 1 참조.	1-11
A	IZMER, V. V. et al., Palladium-Catalyzed Pathways to Aryl-Substituted Indenes: Efficient Synthesis of Ligands and the Respective ansa-Zirconocenes, Organometallics 2006, Vol. 25, pages 1217-1229. 제1225페이지 우측 컬럼의 반응식 (31) 및 하단의 표 참조.	1-11
A	WO 2004-041871 A1 (BASELL POLYOLEFINE GMBH) 2004.05.21 제16페이지 제16줄 참조.	1-11
<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 2015년 11월 16일 (16.11.2015)	국제조사보고서 발송일 2015년 11월 16일 (16.11.2015)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0037631 A	2015/04/08	없음	
US 2006-0116490 A1	2006/06/01	AR 052985 A1 AR 084818 A2 BR PI0518701 A2 CN 101124252 A CN 101124252 B CN 103012623 A CN 103012623 B EP 1828266 A1 EP 1828266 B1 JP 05-311827 B2 JP 2008-522013 A JP 2011-231328 A KR 10-1354477 B1 KR 10-2007-0092217 A MX 2007006313 A RU 2007124637 A RU 2360931 C2 SG 158099 A1 US 2007-0082806 A1 US 2008-287286 A1 US 7169864 B2 WO 2006-060544 A1 ZA 200704403 A	2007/04/18 2013/06/26 2008/12/02 2008/02/13 2011/10/05 2013/04/03 2015/09/16 2007/09/05 2015/07/22 2013/10/09 2008/06/26 2011/11/17 2014/01/24 2007/09/12 2007/11/23 2009/01/10 2009/07/10 2010/01/29 2007/04/12 2008/11/20 2007/01/30 2006/06/08 2008/09/25
WO 2013-168928 A1	2013/11/14	CN 104271586 A EP 2824107 A1 KR 10-1549206 B1 US 2015-0073107 A1	2015/01/07 2015/01/14 2015/09/02 2015/03/12
WO 2013-066109 A1	2013/05/10	CN 103987737 A JP 2014-534319 A KR 10-1499819 B1 US 2015-0031844 A1	2014/08/13 2014/12/18 2015/03/10 2015/01/29
WO 2004-041871 A1	2004/05/21	AT 461222 T AU 2003-286148 A1 BR 0314837 A CN 1703430 A CN 1703430 C DE 60331768 D1 EP 1569968 A1 EP 1569968 B1 ES 2341334 T3 JP 2006-504834 A KR 10-2005-0084646 A US 2006-0105905 A1 US 7414005 B2	2010/04/15 2004/06/07 2005/08/09 2005/11/30 2007/06/06 2010/04/29 2005/09/07 2010/03/17 2010/06/18 2006/02/09 2005/08/26 2006/05/18 2008/08/19