

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 6월 27일 (27.06.2019) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호
WO 2019/124835 A1

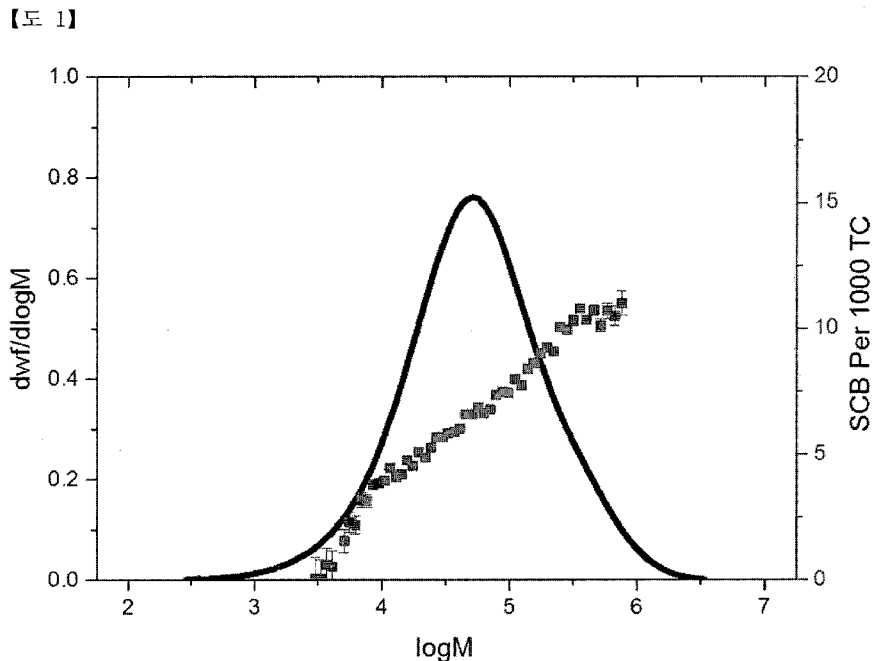
- (51) 국제특허분류:
C08F 210/16 (2006.01) *C08F 2/38* (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01) *C08L 23/08* (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01) *F16L 11/04* (2006.01)
C08F 4/649 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/015430
- (22) 국제출원일: 2018년 12월 6일 (06.12.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2017-0176416 2017년 12월 20일 (20.12.2017) KR
10-2018-0154616 2018년 12월 4일 (04.12.2018) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 박종상 (**PARK, Jongsang**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이기수 (**LEE, Ki Soo**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 송은경 (**SONG, Eun Kyoung**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 홍대식 (**HONG, Daesik**); 34122

대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이예진 (**LEE, Ye Jin**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김중수 (**KIM, Joongsoo**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 신은영 (**SHIN, Eunyong**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 유영석 (**YOU, Youngsuk**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 광진영 (**KWAK, Jinyoung**); 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,

(54) Title: POLYETHYLENE COPOLYMER AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 폴리에틸렌 공중합체 및 이의 제조 방법



(57) Abstract: The present invention relates to a polyethylene copolymer, which has excellent processability and long-term durability and thus is useful for blow molding, such as pipes.

(57) 요약서: 본 발명은 우수한 가공성과 장기 내구성을 가져 파이프 등의 중공 성형에 유용한 폴리에틸렌 공중합체에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]

WO 2019/124835 A1

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 역
내 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), 유
럽 (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 제21조(3))

【발명의 명칭】

폴리에틸렌 공중합체 및 이의 제조 방법

【기술분야】**관련 출원(들)과의 상호 인용**

- 5 본 출원은 2017년 12월 20일자 한국 특허 출원 제10-2017-0176416호 및 2018년 12월 4일자 한국 특허 출원 제 10-2018-0154616호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

 본 발명은 폴리에틸렌 공중합체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

10 **【발명의 배경이 되는 기술】**

- 대구경 고압 파이프 관에 쓰이는 폴리올레핀 수지에는 일반적으로 높은 내압 특성 및 우수한 가공성이 요구된다. 높은 내압 특성은 일반적으로 고밀도 영역에서 발현될 수 있는 물성으로서, 이는 폴리올레핀 수지 내의 결정화도가 높을수록 강도(Modulus)가 증가하여 고압에 견디는 힘이 증가하
- 15 기 때문이다.

- 그러나, 통상 파이프는 최소 50년 동안의 장기 내압 안정성이 보장되어야 하지만, 밀도가 높으면 취성 파괴(Brittle Fracture) 모드에 대한 저항력이 떨어져서, 장기 내압 특성이 저하되는 단점이 있다. 또한, 폴리올레핀 수지의 분자량이 낮거나 다분산지수가 좁으면 대구경 파이프 가공시에
- 20 Sagging 현상이 발생하여 가공이 어렵기 때문에, 분자량이 높고 다분산지수가 매우 넓은 폴리올레핀 수지를 적용하여야 이러한 문제를 해결할 수 있다.

 그러나, 폴리올레핀 수지의 분자량이 높으면 압출부하가 많이 발생하고, 파이프 가공성 감소에 따라 외관이 불량한 한계가 있다.

- 이에, 장기 안정성과 가공성 간의 균형이 이루어진 보다 우수한 제품의 제조가 끊임없이 요구되고 있다.
- 25

【발명의 내용】**【해결하고자 하는 과제】**

 본 발명은 우수한 가공성과 장기 내구성을 가져 파이프 등의 중공 성형에 유용한 폴리에틸렌 공중합체를 제공하기 위한 것이다.

- 30 본 발명은 또한 상기 폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법을 제공하기

위한 것이다.

본 발명은 또한 상기 폴리에틸렌 공중합체를 포함하는 성형품을 제공하기 위한 것이다.

【과제의 해결 수단】

5 발명의 일 구현예에 따르면, 에틸렌 유래 반복단위 및 탄소수 3 이상의 알파올레핀 유래 반복단위를 포함하고, 하기 수학식1을 만족하는 폴리에틸렌 공중합체가 제공될 수 있다.

[수학식1]

$$SCG \text{ index} \leq (\text{상기 알파올레핀 탄소수})^{1/2} \times 5$$

10 상기 수학식1에서, SCG index는 ASTM 1238(21.6 kg 하중, 190 °C)에 의해 측정된 상기 폴리에틸렌 공중합체의 용융지수(p)를 상기 폴리에틸렌 공중합체의 공단량체 분산지수(q)로 나눈 값(p/q)이며, 상기 공단량체 분산지수(CDI)는 상기 폴리에틸렌 공중합체에 대하여, 겔 투과 크로마토그래피로 측정된 분자량 분포 곡선 그래프(x축이 고분자 쇄의 분자량, y축이 고분자 쇄의 함량)에 대하여, 하기 수학식2로 계산되며,

[수학식2]

$$\text{공단량체 분산지수(CDI)} = c / d$$

20 상기 수학식2에서, c는 $a \leq x \leq m$ 구간에서 상기 분자량 분포 곡선 그래프와 x축 사이의 면적(s1)이 $a \leq x \leq b$ 구간에서 상기 분자량 분포 곡선 그래프와 x축 사이의 면적(s2)의 80%인 분자량값 m인 고분자 쇄의 탄소 1000 개당의 탄소수 2 내지 7개의 결가지(SCB) 함량(FT-IR 에 의해 측정)이고,

25 d는 $a \leq x \leq n$ 구간에서 상기 분자량 분포 곡선 그래프와 x축 사이의 면적(s3)이 $a \leq x \leq b$ 구간에서 상기 분자량 분포 곡선 그래프와 x축 사이의 면적(s4)의 20%인 분자량값 n인 고분자 쇄의 탄소 1000 개당의 탄소수 2 내지 7개의 결가지(SCB) 함량(FT-IR 에 의해 측정)이고,

 상기 a는 상기 분자량 분포 곡선 그래프에서 x축인 분자량의 최소값이고, b는 상기 분자량 분포 곡선 그래프에서 x축인 분자량의 최대값이다.

30 본 발명자들은, 상기 수학식1의 조건을 만족하는 폴리에틸렌 공중합체를 사용할 경우, 상대적으로 낮은 용융점도를 통해 우수한 가공성을 구현

합과 동시에, 공단량체의 분자량 분포를 조절하여 장기 취성과 저항성이 향상되어 우수한 장기 내구성을 구현할 수 있음을 실험을 통해 확인하고 발명을 완성하였다.

특히, 상기 수학식1의 조건을 만족하는 폴리에틸렌 공중합체는 후술하는 다른 구현예의 폴리에틸렌 공중합체 제조방법에 의해 얻어짐에 따른 것으로 보이며, 구체적으로, 하기 화학식2 및 화학식3으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한 제 1 전이 금속 화합물, 및 하기 화학식4 내지 화학식 7로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한 제 2 전이 금속 화합물을 포함한 제1 혼합물, 또는 하기 화학식1을 포함한 제 1 전이 금속 화합물, 및 하기 화학식4, 화학식6, 및 화학식 7로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한 제 2 전이 금속 화합물을 포함한 제2혼합물을 포함한 전이금속 혼합물; 및 상기 전이금속 혼합물이 담지된 담체;를 포함하는 혼성 담지 촉매 존재 하에, 에틸렌 단량체 및 알파올레핀 단량체를 중합함으로써 구현될 수 있다.

상기 에틸렌 유래 반복단위는 에틸렌 단량체의 중합으로부터 형성된 반복단위이며, 상기 알파올레핀 유래 반복단위는 알파올레핀 단량체의 중합으로부터 형성된 반복단위를 의미한다. 상기 알파올레핀 단량체는 탄소수 3 이상, 또는 3 내지 20, 또는 3 내지 10이며, 예를 들어, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-아이토센, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리덴노보덴, 페닐노보덴, 비닐노보덴, 디사이클로펜타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠 및 3-클로로메틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

상기 에틸렌/알파-올레핀 공중합체에서, 상기 공단량체인 알파-올레핀의 함량은 특별히 제한되는 것은 아니며, 공중합체의 용도, 목적 등에 따라 적절하게 선택할 수 있다. 보다 구체적으로는 0 몰% 초과 99 몰% 이하일 수 있다.

상기 수학식1은 보다 구체적으로, 하기 수학식1-1로 표현될 수도 있다.

[수학식1-1]

$$SCG \text{ index} \leq (\text{상기 알파올레핀 탄소수})^{1/2} \times 4.6$$

상기 수학식2에서, c는 $a \leq x \leq m$ 구간에서 상기 분자량 분포 곡선 그래프와 x축 사이의 면적(s1)이 $a \leq x \leq b$ 구간에서 상기 분자량 분포 곡선 그래프와 x축 사이의 면적(s2)의 80%인 분자량값 m인 고분자 쇄의 탄소 1000 개당의 탄소수 2 내지 7개의 결가지(SCB) 함량(FT-IR 에 의해 측정)일 수 있다. 상기 $a \leq x \leq m$ 구간에서 상기 분자량 분포 곡선 그래프와 x축 사이의 면적(s1)은 상기 분자량 분포 곡선 그래프에 대해 $a \leq x \leq m$ 범위에서의 적분값을 의미할 수 있으며, 상기 $a \leq x \leq b$ 구간에서 상기 분자량 분포 곡선 그래프와 x축 사이의 면적(s2)은 $a \leq x \leq b$ 범위에서의 적분값을 의미한다.

이때, 상기 a는 상기 분자량 분포 곡선 그래프에서 x축인 분자량의 최소값을 의미하는 양의 실수이고, b는 상기 분자량 분포 곡선 그래프에서 x축인 분자량의 최대값을 의미하는 양의 실수이며, m은 $a \leq m \leq b$ 을 만족하는 양의 실수이며, $s1 = 0.8 \times s2$ 을 만족할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 수학식 3을 만족할 수 있다.

[수학식3]

$$\int_a^m f(x)dx = 0.8 \int_a^b f(x)dx$$

또한, 상기 수학식2에서, d는 $a \leq x \leq n$ 구간에서 상기 분자량 분포 곡선 그래프와 x축 사이의 면적(s3)이 $a \leq x \leq b$ 구간에서 상기 분자량 분포 곡선 그래프와 x축 사이의 면적(s4)의 20%인 분자량값 n인 고분자 쇄의 탄소 1000 개당의 탄소수 2 내지 7개의 결가지(SCB) 함량(FT-IR 에 의해 측정)일 수 있다. 상기 $a \leq x \leq n$ 구간에서 상기 분자량 분포 곡선 그래프와 x축 사이의 면적(s3)은 상기 분자량 분포 곡선 그래프에 대해 $a \leq x \leq n$ 범위에서의 적분값을 의미할 수 있으며, 상기 $a \leq x \leq b$ 구간에서 상기 분자량 분포 곡선 그래프와 x축 사이의 면적(s4)은 $a \leq x \leq b$ 범위에서의 적분값을 의미한다.

이때, 상기 a는 상기 분자량 분포 곡선 그래프에서 x축인 분자량의 최소값을 의미하는 양의 실수이고, b는 상기 분자량 분포 곡선 그래프에서

x축인 분자량의 최대값을 의미하는 양의 실수이며, n은 $a \leq n \leq b$ 을 만족하는 양의 실수이며, $s_3 = 0.2 \times s_4$ 을 만족할 수 있다. 이때, n은 $a \leq n \leq b$ 을 만족하는 양의 실수이며, 보다 구체적으로, 하기 수학식 4를 만족할 수 있다.

5 [수학식4]

$$\int_a^n f(x)dx = 0.2 \int_a^b f(x)dx$$

상기 수학식2, 수학식3, 수학식3에 의한 공단량체 분산지수(CDI)를 계산하는 구체적인 일례를 하기 도2에 나타내었다.

상기 " 폴리에틸렌 공중합체"에 포함된 "고분자 쇠(들)"라 함은,
10 상기 폴리에틸렌 공중합체를 중합 및 제조하였을 때, 형성되는 다수의 고분자 사슬들을 지칭할 수 있다. 이러한 고분자 사슬들의 분자량 등은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 이용한 분자량 분포곡선(하기 도 1 의 연속적인 실선으로 표시)을 통하여 확인될 수 있다.

상기 분자량 분포 곡선 그래프 측정에 사용되는 겔 투과
15 크로마토그래피는 예를 들어, Polymer Laboratories PLgel MIX-B 300mm 길이 칼럼, Waters PL-GPC220 기기를 이용하여, 평가 온도는 100 °C 내지 200 °C이며, 1,2,4-트리클로로벤젠을 용매로서 사용하였으며, 유속은 0.1 mL/min 내지 10 mL/min 의 속도이고, 1 mg/10mL 내지 20mg/10mL 의 농도의 시료를 100 µL 내지 300 µL 의 양으로 공급하는 조건으로 사용할 수 있다.

20 한편, 상기 폴리에틸렌 공중합체에 함유된 복수의 고분자 쇠 각각이 갖는 탄소 1000 개당의 탄소수 2 내지 7개의 결합지 함량은 FT-IR로 폴리에틸렌 공중합체를 분석함으로써 확인할 수 있다.

상기 SCB(Short Chain Branch) 측정에 사용되는 FT-IR은 예를 들어,
25 DTGS 검출기가 포함된 PerkinElmer Spectrum 100 기기를 이용하여, 평가 온도는 100 °C 내지 200 °C이며, 파수(wavenumber) 2000 cm^{-1} 내지 4000 cm^{-1} , 스캔 횟수(number of scanning) 1회 내지 20회, 해상도(resolution) 1 cm^{-1} 내지 10 cm^{-1} 조건으로 사용할 수 있다.

상기 일 구현예의 폴리에틸렌 공중합체의 SCG index가 (상기 알파올레핀 탄소수)^{1/2} x 5 값을 초과하여 상기 수식1을 만족하지 못할 경우, 상기 폴리에틸렌 공중합체의 용융지수가 증가하거나, 공단량체 분산지수인 CDI가 감소함에 따라, 가공성 내지 장기 내구성이 감소하는 한계가 있다.

- 5 구체적으로, 상기 폴리에틸렌 공중합체는 SCG index가 11 이하, 또는 5 내지 11, 또는 5 내지 10, 또는 5 내지 9.6 일 수 있고, 상기 폴리에틸렌 공중합체는 공단량체 분산지수(CDI)가 1.2 내지 3.0, 또는 1.2 내지 2.6, 또는 1.23 내지 2.56일 수 있다.

- 10 이에 따라, 상기 폴리에틸렌 공중합체는 S.H. Modulus(80 °C에서 측정)가 0.85 MPa 이상, 또는 0.85 MPa 내지 1.0 MPa, 또는 0.90 MPa 내지 0.97 MPa 일 수 있다. 또한, 상기 폴리에틸렌 공중합체는 내응력 균열성(FNCT, 4MPa에서 측정)이 1000 hr 이상, 또는 1000 hr 내지 10000 hr일 수 있다.

- 15 이처럼, 상기 폴리에틸렌 공중합체가 높은 S.H. Modulus 및 내응력 균열성(FNCT)을 가짐에 따라, 뛰어난 장기 취성과 피 저항성을 가짐을 확인할 수 있다.

- 20 상기 폴리에틸렌 공중합체는 용융지수(ASTM D1238에 따라 190 °C에서 2.16 kg 하중으로 측정)가 0.01 g/10min 내지 0.65 g/10min, 또는 0.02 g/10min 내지 0.60 g/10min, 또는 0.03 g/10min 내지 0.60 g/10min, 또는 0.036 g/10min 내지 0.591 g/10min일 수 있다. 또한, 상기 폴리에틸렌 공중합체는 용융지수(ASTM D1238에 따라 190 °C에서 21.6 kg 하중으로 측정)가 2 g/10min 내지 30 g/10min, 또는 9 g/10min 내지 25 g/10min, 또는 9.5 g/10min 내지 24.5 g/10min일 수 있다.

- 25 상기 폴리에틸렌 공중합체는 밀도(ASTM 1505)가 0.930 g/cm³ 내지 0.945 g/cm³, 또는 0.935 g/cm³ 내지 0.940 g/cm³일 수 있다.

- 30 상기 폴리에틸렌 공중합체에 함유된 복수의 고분자 쇄 각각이 갖는 탄소 1000 개당의 탄소수 2 내지 7개의 결가지 함량의 평균값(FT-IR에 의해 측정)이 7 개/1,000C 내지 15 개/1,000C, 또는 7 개/1,000C 내지 14 개/1,000C, 또는 7 개/1,000C 내지 13 개/1,000C, 또는 7 개/1,000C 내지 13 개/1,000C, 또는 7 개/1,000C 내지 11 개/1,000C로 나타나는 특징이 있다.

상기 폴리에틸렌 공중합체에 함유된 복수의 고분자 쇠 각각이 갖는 탄소 1000 개당의 탄소수 2 내지 7개의 결가지 함량의 평균값은, 상기 폴리에틸렌 공중합체에 함유된 복수의 고분자 쇠 각각이 갖는 탄소 1000 개당의 탄소수 2 내지 7개의 결가지 함량의 합계를 상기 폴리에틸렌 공중합체에 함유된 고분자 쇠의 개수로 나누어 계산할 수 있다.

또는, 상기 폴리에틸렌 공중합체에 함유된 복수의 고분자 쇠 각각이 갖는 탄소 1000 개당의 탄소수 2 내지 7개의 결가지 함량의 평균값은, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 얻어진 분자량(M)의 로그값($\log M$)을 x축으로 하고, FT-IR에 의해 얻어진 상기 로그값에 대한 탄소 1,000 개당의 탄소수 2 내지 7개의 결가지 함량을 y축으로 하는 SCB 분포 곡선(하기 도1의 불연속적인 점선으로 표시)을 도출한 이후, 상술한 평균값 계산방법에 따라 구할 수 있다.

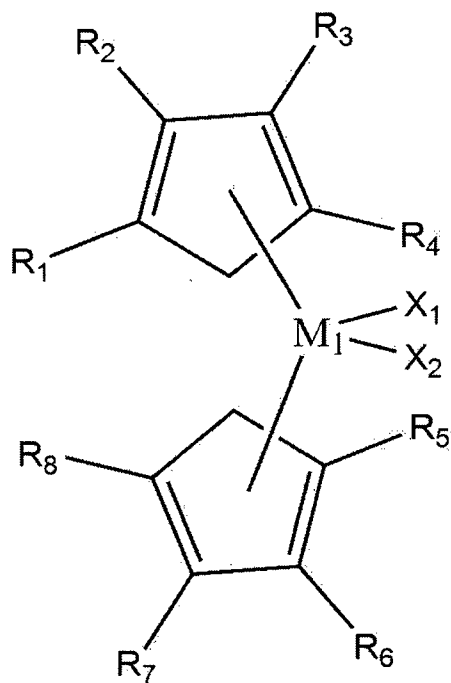
즉, 상기 폴리에틸렌 공중합체는 겔 투과 크로마토그래피(GPC: Gel Permeation Chromatography)를 이용하여 측정된 다양한 분자량을 갖는 모든 고분자 쇠에 대하여, 각각의 고분자 쇠마다 갖는 탄소 1000 개당의 탄소수 2 내지 7개의 결가지 함량의 평균을 구한 값이 7 개/1,000C 내지 15 개/1,000C, 또는 7 개/1,000C 내지 14 개/1,000C, 또는 7 개/1,000C 내지 13 개/1,000C, 또는 7 개/1,000C 내지 13 개/1,000C, 또는 7 개/1,000C 내지 11 개/1,000C 로 높게 나타날 수 있다.

그리고, 상기 폴리에틸렌 공중합체가 복수의 고분자 쇠 각각이 갖는 탄소 1000 개당의 탄소수 2 내지 7개의 결가지(SCB) 함량의 평균값(FT-IR에 의해 측정)이 7 개/1000C 이상으로 높아짐에 따라, 저분자량보다 상대적으로 물성을 담당하는 고분자량 부분에 짧은 사슬 가지(Short Chain Branching, SCB)와 같은 연결분자(Tie Molecule)들을 집중함으로써 기존에 비해 보다 우수한 물성을 구현할 수 있다.

상기 폴리에틸렌 공중합체는 상술한 물성 중 적어도 어느 하나의 물성을 가질 수 있으며, 우수한 기계적 강도를 나타내기 위해 상술한 물성 모두를 가질 수 있다. 이 경우, 우수한 장기 내구성과 함께, 기계적 강도와 가공성의 개선 효과가 더욱 현저할 수 있다.

상기와 같은 폴리에틸렌 공중합체는 하기 화학식2 및 화학식3으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한 제 1 전이 금속 화합물, 및 하기 화학식4 내지 화학식 7로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한 제 2 전이 금속 화합물을 포함한 제1 혼합물 또는 하기 화학식1을 포함한 제 1 전이 금속 화합물, 및 하기 화학식4, 화학식6, 및 화학식 7로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한 제 2 전이 금속 화합물을 포함한 제2혼합물을 포함한 전이금속 혼합물; 및 상기 전이금속 혼합물이 담지된 담체;를 포함하는 혼성 담지 촉매 존재 하에, 에틸렌 단량체 및 알파올레핀 단량체를 중합하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.

10 [화학식 1]



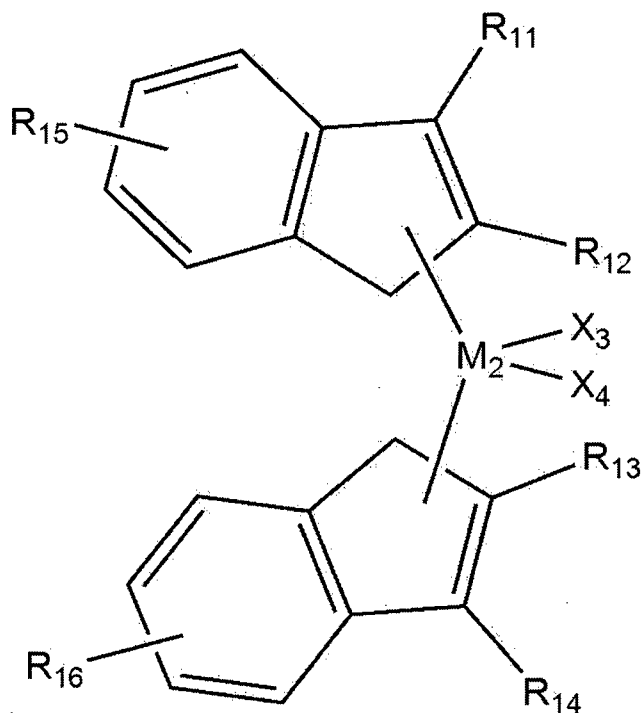
상기 화학식 1에서,

M₁은 4족 전이금속이고;

R₁ 내지 R₈ 중 적어도 하나는 -(CH₂)_n-OR_a (이때, R_a는 C₁₋₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, n은 2 내지 10의 정수이다)이고, 나머지는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 수소, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₂₀ 알킬아릴, 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬이거나, 또는 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 지방족 또는 방향족 고리를 형성하고,

X_1 및 X_2 는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-10} 알케닐, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬, C_{6-20} 아릴, C_{1-20} 알킬리덴, 아미노, C_{2-20} 알킬알콕시, 또는 C_{7-40} 아릴알콕시이고;

[화학식 2]



5

상기 화학식 2에서,

M_2 는 4족 전이 금속이고;

X_3 및 X_4 는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-10} 알케닐, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬, C_{6-20} 아릴, C_{1-20} 알킬리덴, 아미노, C_{2-20} 알킬알콕시, 또는 C_{7-40} 아릴알콕시이고;

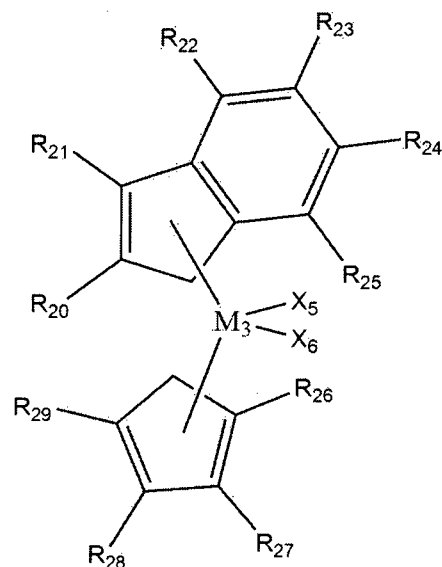
R_{11} 내지 R_{14} 중 적어도 어느 하나는 $-(CH_2)_m-OR_b$ (이때, R_b 는 C_{1-6} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, m 은 2 내지 10의 정수이다)이고, 나머지는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 수소, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{6-20} 아릴, C_{7-20} 알킬아릴, 또는 C_{7-20} 아릴알킬이거나, 또는 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 지방족 또는 방향족 고리를 형성하고,

R_{15} 및 R_{16} 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{1-10} 알콕시, C_{2-20} 알콕시알킬, C_{6-20} 아릴, C_{6-10}

아릴옥시, C₂₋₂₀ 알케닐, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₈₋₄₀ 아릴알케닐, 또는 C₂₋₁₀ 알키닐이고;

X₃₁ 및 X₃₂는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 할로겐, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₁₀ 알케닐, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬리덴, 아미노, C₂₋₂₀ 알킬알콕시, 또는 C₇₋₄₀ 아릴알콕시이고;

[화학식 3]



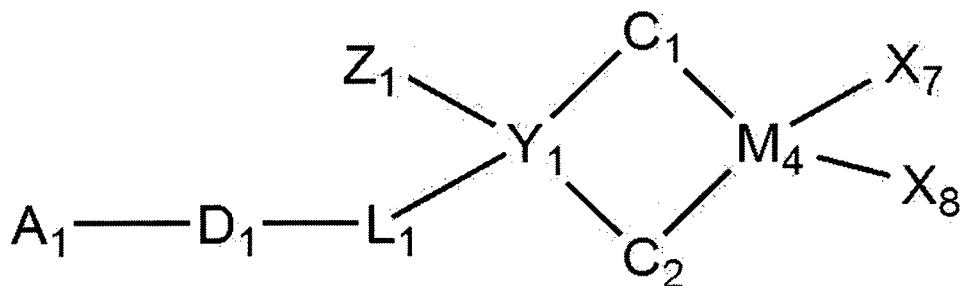
상기 화학식 3에서,

M₃은 4족 전이금속이고;

X₅ 및 X₆는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 할로겐, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₁₀ 알케닐, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬리덴, 아미노, C₂₋₂₀ 알킬알콕시, 또는 C₇₋₄₀ 아릴알콕시이고;

R₂₀ 내지 R₂₉는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, C₂₋₂₀ 알콕시알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₁₀ 아릴옥시, C₂₋₂₀ 알케닐, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₈₋₄₀ 아릴알케닐, 또는 C₂₋₁₀ 알키닐이고, 단, R₂₀ 내지 R₂₉ 중 적어도 하나는 -(CH₂)_p-OR_c (이때, R_c은 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, p은 2 내지 10의 정수이다)이고,

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

A₁는 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₇₋₂₀ 알킬아릴기, C₇₋₂₀ 아릴알킬기, C₁₋₂₀ 알콕시기, C₂₋₂₀ 알콕시알킬기, C₃₋₂₀ 헤테
 5 로시클로알킬기, 또는 C₅₋₂₀ 헤테로아릴기이고;

D₁는 -O-, -S-, -N(R)- 또는 -Si(R)(R')- 이고, 여기서 R 및 R'은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, 또는 C₆₋₂₀ 아릴기이고;

L₁은 C₁₋₁₀ 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기이고;

10 Y₁는 탄소, 실리콘 또는 게르마늄이고;

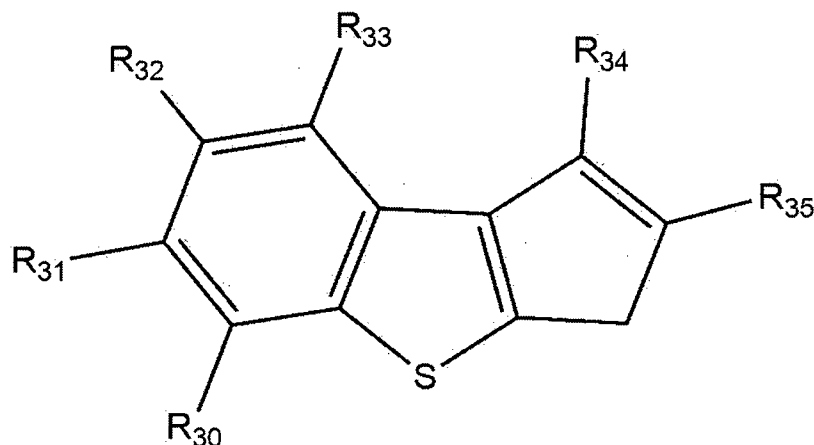
Z₁는 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₇₋₂₀ 알킬아릴기, 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬기이고;

M₄은 4족 전이금속이며;

X₇ 및 X₈는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₁₀ 알케닐, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬리덴, 아미노, C₂₋₂₀ 알킬알콕시, 또는 C₇₋₄₀ 아릴알콕시이고;

C₁는 하기 화학식 4a로 표시되고;

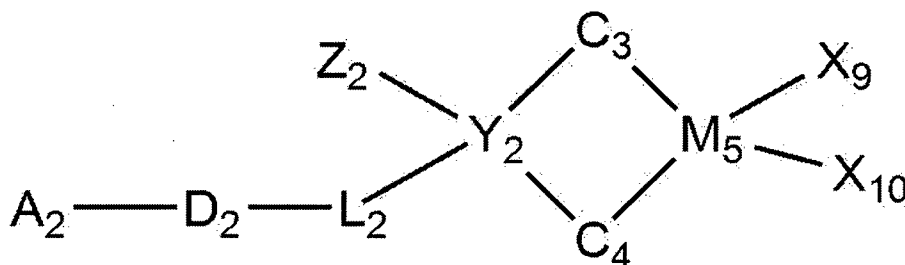
[화학식 4a]



C₂는 -NR₃₆-이고,

R₃₀ 내지 R₃₆는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, C₁₋₂₀ 알킬실릴기, C₁₋₂₀ 실릴알킬기, C₁₋₂₀ 알콕시실릴기, C₁₋₂₀ 알콕시기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₇₋₂₀ 알킬아릴기, 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬기이며, 상기 R₃₀ 내지 R₃₅ 중 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고,

[화학식 5]



10 상기 화학식 5에서,

A₂는 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₇₋₂₀ 알킬아릴기, C₇₋₂₀ 아릴알킬기, C₁₋₂₀ 알콕시기, C₂₋₂₀ 알콕시알킬기, C₃₋₂₀ 헤테로시클로알킬기, 또는 C₅₋₂₀ 헤테로아릴기이고;

15 D₂는 -O-, -S-, -N(R)- 또는 -Si(R)(R')- 이고, 여기서 R 및 R'은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, 또는 C₆₋₂₀ 아릴기이고;

L₂은 C₁₋₁₀ 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기이고;

Y₂는 탄소, 실리콘 또는 게르마늄이고;

Z₂는 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₇₋₂₀

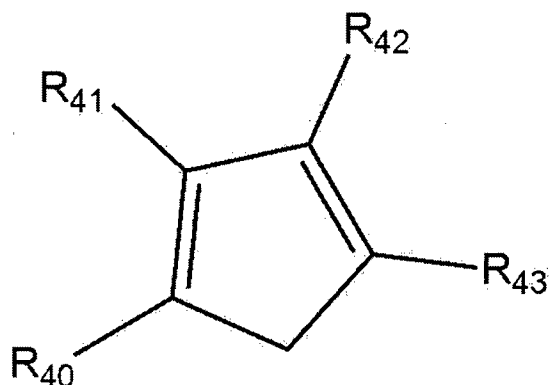
알킬아릴기, 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬기이고;

M₅은 4족 전이금속이며;

X₉ 및 X₁₀는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₁₀ 알케닐, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬리텐, 아미노, C₂₋₂₀ 알킬알콕시, 또는 C₇₋₄₀ 아릴알콕시

C₃는 하기 화학식 5a로 표시되고;

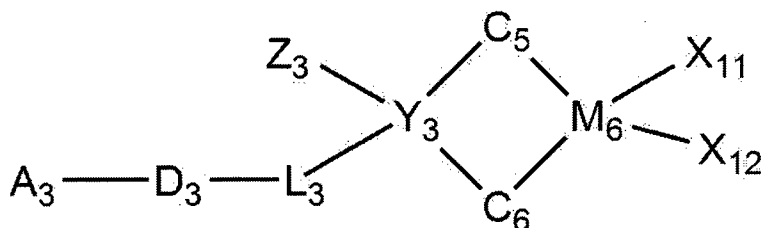
[화학식 5a]



10 C₄는 -NR₄₄-이고,

R₄₀ 내지 R₄₄는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, C₁₋₂₀ 알킬실릴기, C₁₋₂₀ 실릴알킬기, C₁₋₂₀ 알콕시실릴기, C₁₋₂₀ 알콕시기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₇₋₂₀ 알킬아릴기, 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬기이며, 상기 R₄₀ 내지 R₄₃ 중 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있다.

[화학식 6]



상기 화학식 6에서,

A₃는 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₇₋₂₀ 알킬아릴기, C₇₋₂₀ 아릴알킬기, C₁₋₂₀ 알콕시기, C₂₋₂₀ 알콕시알킬기, C₃₋₂₀ 헤테

로시클로알킬기, 또는 C₅₋₂₀ 헤테로아릴기이고;

D₃는 -O-, -S-, -N(R)- 또는 -Si(R)(R')- 이고, 여기서 R 및 R'은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, 또는 C₆₋₂₀ 아릴기이고;

5 L₃은 C₁₋₁₀ 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기이고;

Y₃는 탄소, 실리콘 또는 게르마늄이고;

Z₃는 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₇₋₂₀ 알킬아릴기, 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬기이고;

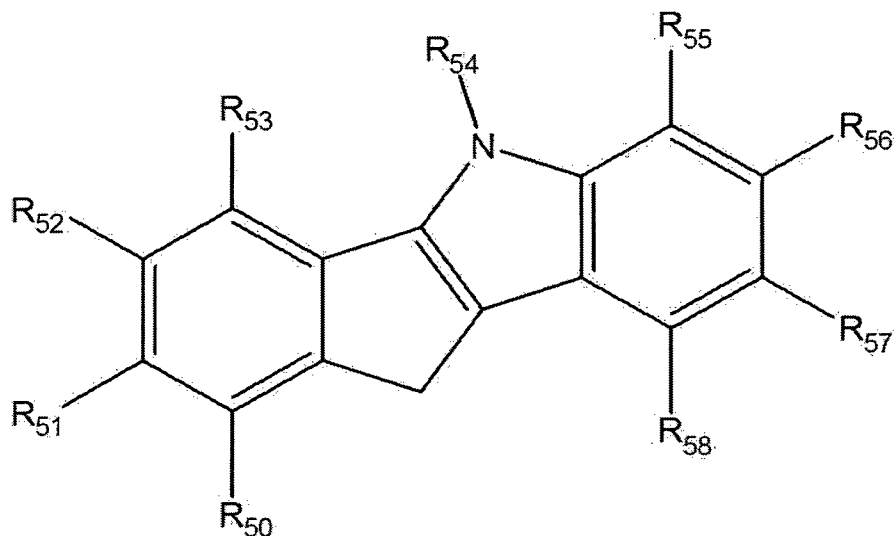
M₆은 4족 전이금속이며;

10 X₁₁ 및 X₁₂는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₁₀ 알케닐, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬리덴, 아미노, C₂₋₂₀ 알킬알콕시, 또는 C₇₋₄₀ 아릴알콕시 이고;

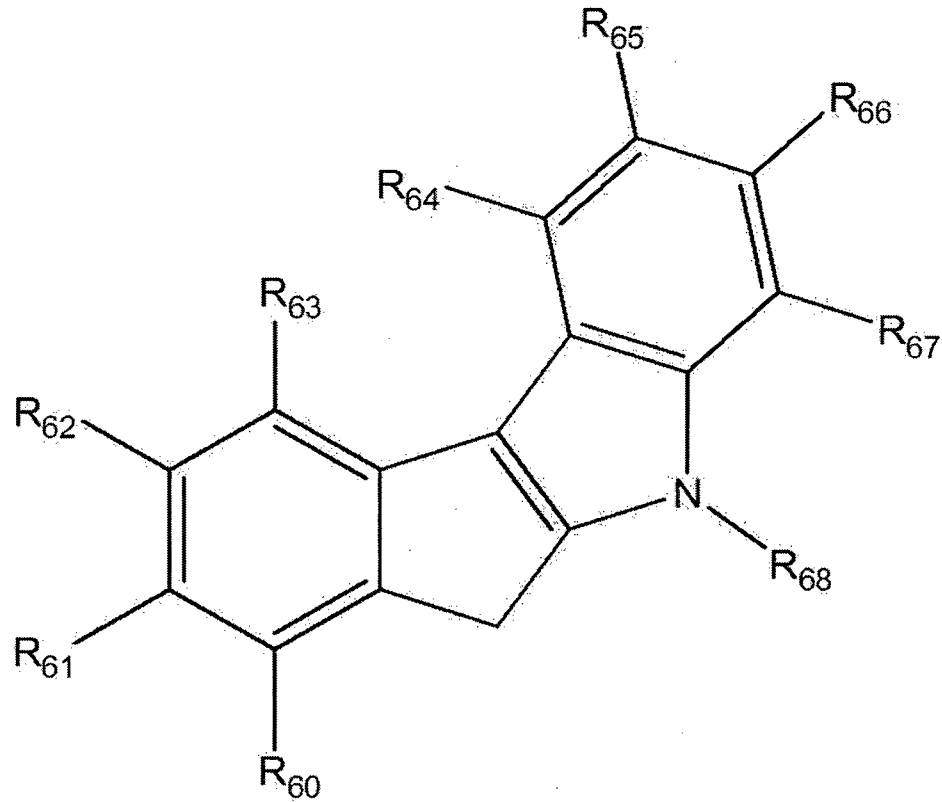
C₅ 및 C₆는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 화학식

15 6a 내지 화학식 6b 중 하나로 표시되고;

[화학식 6a]

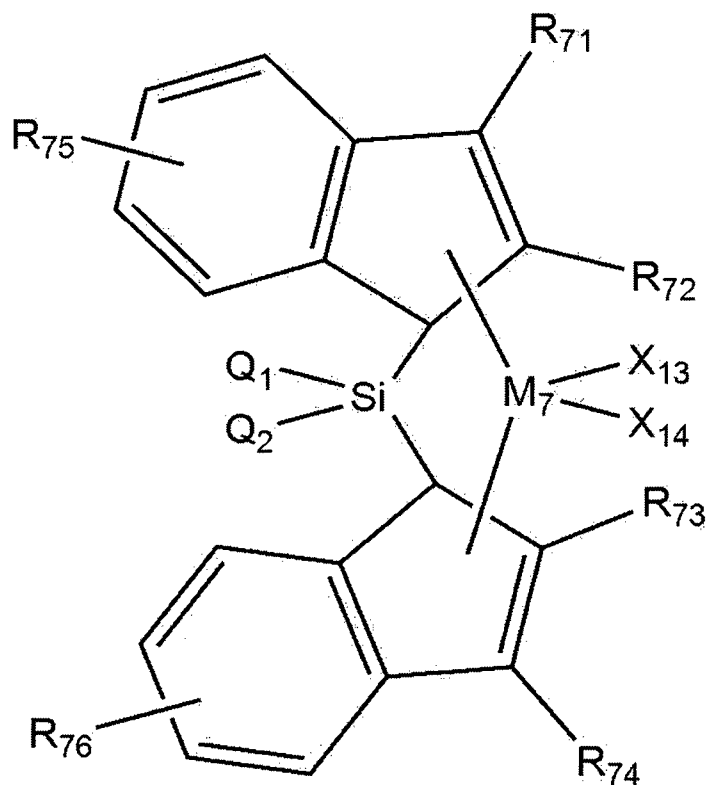


[화학식 6b]



R₅₀ 내지 R₅₈, R₆₀ 내지 R₆₈은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, C₁₋₂₀ 알킬실릴기, C₁₋₂₀ 실릴알킬기, C₁₋₂₀ 알콕시실릴기, C₁₋₂₀ 알콕시기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₇₋₂₀ 알킬아릴기, 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬기이며, 상기 R₅₀ 내지 R₅₈, R₆₀ 내지 R₆₈ 중 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고,

[화학식 7]



상기 화학식 7에서,

M_7 는 4족 전이 금속이고;

X_{13} 및 X_{14} 는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-10} 알케닐, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬, C_{6-20} 아릴, C_{1-20} 알킬리덴, 아미노, C_{2-20} 알킬알콕시, 또는 C_{7-40} 아릴알콕시이고;

R_{71} 내지 R_{74} 중 적어도 어느 하나는 $-(CH_2)_q-OR_d$ (이때, R_d 는 C_{1-6} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, q 은 2 내지 10의 정수이다)이고, 나머지는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 수소, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{6-20} 아릴, C_{7-20} 알킬아릴, 또는 C_{7-20} 아릴알킬이거나, 또는 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 지방족 또는 방향족 고리를 형성하고,

R_{75} 및 R_{76} 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{1-10} 알콕시, C_{2-20} 알콕시알킬, C_{6-20} 아릴, C_{6-10} 아릴옥시, C_{2-20} 알케닐, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬, C_{8-40} 아릴알케닐, 또는 C_{2-10} 알키닐이고;

X_{31} 및 X_{32} 는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-10} 알케닐, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬, C_{6-20} 아릴, C_{1-20} 알킬리덴, 아미노, C_{2-20} 알킬알콕시, 또는 C_{7-40} 아릴알콕시이고;

- 5 Q_1 및 Q_2 는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{6-20} 아릴, C_{7-20} 알킬아릴, 또는 C_{7-20} 아릴알킬이다.

상기 C_{1-20} 알킬로는, 직쇄 또는 분지쇄의 알킬을 포함하고, 구체적으로 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸,
10 옥틸 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

상기 C_{2-20} 알케닐로는, 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐을 포함하고, 구체적으로 알릴, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

상기 C_{3-20} 사이클로알킬로는, 단환 또는 축합환의 사이클로알킬을 포
15 함하고, 구체적으로는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 노보닐 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

상기 C_{6-20} 아릴로는, 단환 또는 축합환의 아릴을 포함하고, 구체적으로 페닐, 비페닐, 나프틸, 페난트레닐, 플루오레닐 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

20 상기 C_{5-20} 헤테로아릴로는, 단환 또는 축합환의 헤테로아릴을 포함하고, 카바졸릴, 피리딜, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 티오펜, 퓨라닐, 이미다졸, 옥사졸릴, 티아졸릴, 트리아진, 테트라하이드로피라닐, 테트라하이드로퓨라닐 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

상기 C_{1-20} 알콕시로는, 메톡시, 에톡시, 페닐옥시, 시클로헥실옥시
25 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

상기 4족 전이금속으로는 티타늄, 지르코늄, 하프늄 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

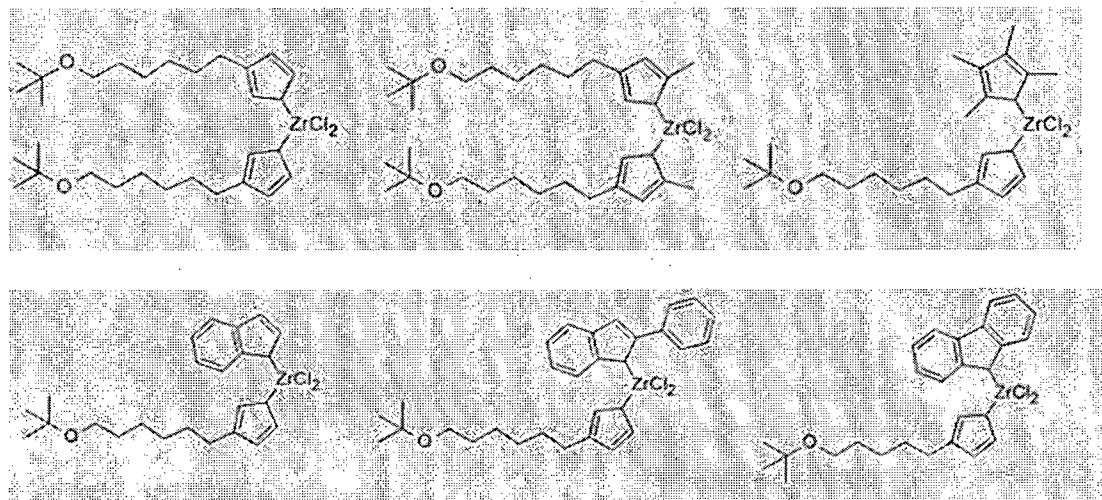
본 명세서에서 서로 인접하는 2 개의 치환기가 서로 연결되어 지방족 또는 방향족 고리를 형성한다는 것은 2개의 치환기의 원자(들) 및 상기 2개
30 의 치환기가 결합된 원자가(원자들이) 서로 연결되어 고리를 이루는 것을

의미한다.

상술한 치환기들은 목적하는 효과와 동일 내지 유사한 효과를 발휘하는 범위 내에서 임의적으로 하이드록시기; 할로젠; 하이드로카빌기; 하이드로카빌옥시기; 14족 내지 16족의 헤테로 원자들 중 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 하이드로카빌기 또는 하이드로카빌옥시기; $-SiH_3$; 하이드로카빌(옥시)실릴기; 포스파인기; 포스파이드기; 술포네이트기; 및 술포기로 이루어진 군에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

본 발명의 일 구현예에 따른 폴리에틸렌 공중합체의 제조에 사용가능한 혼성 담지 촉매에 있어서, 상기 화학식1 내지 화학식3으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한 제 1 전이 금속 화합물은 주로 낮은 SCB 함량을 가지는 저분자량의 공중합체를 만드는데 기여할 수 있고, 상기 화학식4 내지 화학식 7로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한 제 2 전이 금속 화합물은 주로 높은 SCB(short chain branch) 함량을 가지는 고분자량의 공중합체를 만드는데 기여할 수 다.

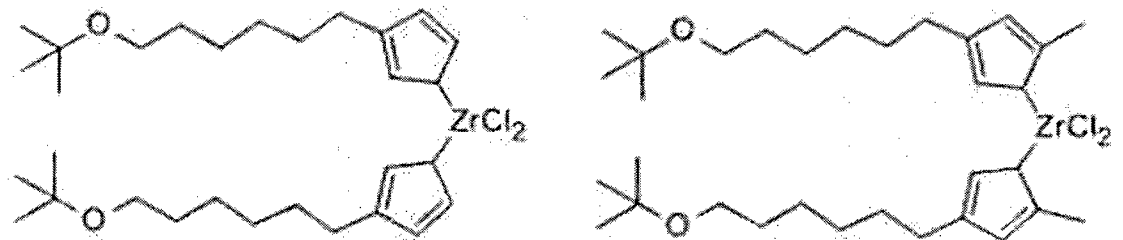
상기 화학식 1로 표시되는 제1 전이금속 화합물은 주로 낮은 SCB (short chain branch) 함량을 가지는 저분자량의 공중합체를 만드는데 기여하는 것으로, 구체적인 예로 하기 구조식들로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.



또, 상기 화학식 1에 있어서 상기 사이클로펜타디에닐기의 치환기로

서 R₁ 내지 R₄ 중 어느 하나, 그리고 R₅ 내지 R₈ 중 어느 하나에 -(CH₂)_n-OR_a (이때, R_a는 C₁₋₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, n은 2 내지 10의 정수이다), 보다 구체적으로는 t-부톡시헥실기를 도입함으로써, 공단량체를 이용한 폴리올레핀 제조시 낮은 전환율을 나타내어 공중합도 또는 공단량체 분포가 조절된 저분자량의 폴리올레핀을 제조할 수 있다.

보다 구체적으로, 우수한 활성을 가지며, 특히 1-옥텐, 1-부텐 또는 1-헥센의 공중합성을 더욱 향상시킬 수 있는 화학식 1로 표시되는 제1 메탈로센 화합물은 하기 구조식으로 표시되는 화합물 일 수 있다.



10

한편, 화학식 2의 제1 전이금속 화합물은, 2개의 인덴(indene)기가 M₂X₃X₄ 브릿지(bridge)에 의해 가교된 형태이며, 상기 인덴기의 치환기 R₁₁ 내지 R₁₄ 중 어느 하나 이상의 치환기는 -(CH₂)_m-OR_b이고, 각각의 인덴기는 R₁₅ 및 R₁₆로 치환될 수 있다.

15

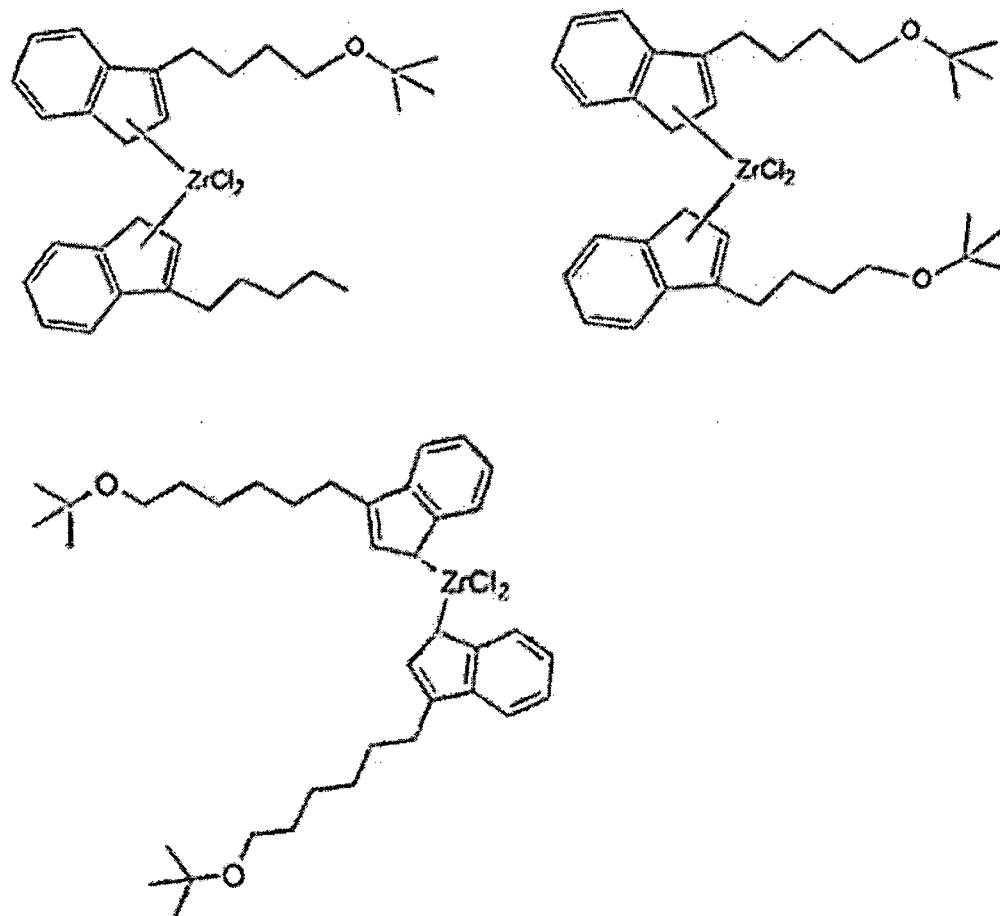
이와 같이, 화학식 2의 제1 전이금속 화합물은 인덴(indene) 또는 그 유도체의 치환기에 -(CH₂)_m-OR_b (이때, R_b는 C₁₋₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, m은 2 내지 10의 정수이다)의 테더(tether)기를 적어도 하나, 보다 구체적으로는 2 이상을 도입함으로써, 공단량체를 이용한 폴리올레핀 제조시 상기 치환기를 포함하지 않는 다른 Cp계 촉매에 비하여 공단량체에 대한 낮은 전환율을 나타내어 공중합도 또는 공단량체 분포가 조절된 중저분자량의 폴리올레핀을 제조할 수 있다.

구체적으로, 상기 화학식 2의 R₁₁ 내지 R₁₄ 중 어느 하나 이상은 -(CH₂)_m-OR_b (이때, R_b는 C₁₋₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, m은 2 내지 10

25

의 정수이다)인 특징을 지닌다. 상기 화학식 2에서, $-(CH_2)_m-OR_b$ 는 구체적으로 tert-부톡시부틸기(tert-butoxybutyl) 또는 tert-부톡시헥실기(tert-butoxyhexyl) 일 수 있다. 보다 구체적으로는 2개의 인덴기가 각각 $-(CH_2)_m-OR_b$ 기를 포함할 수 있으며, 상기 $-(CH_2)_m-OR_b$ 기는 tert-부톡시부틸기 또는 tert-부톡시헥실기일 수 있다. 이와 같은 구조의 전이금속 화합물이 담체에 담지되었을 때, $-(CH_2)_m-OR_b$ 기가 담지체로 사용되는 실리카 표면의 실라놀기와 밀접한 상호작용을 통해 공유결합을 형성할 수 있어 안정적인 담지 중합이 가능하다. 또한, 상기 작용기는 1-옥텐, 1-부텐, 또는 1-헥센과 같은 알파 올레핀 공단량체의 공중합성에 영향을 미칠 수 있는데, $-(CH_2)_m-OR_b$ 에서 m이 10 이하, 보다 구체적으로는 6 이하, 보다 더 구체적으로는 4 이하의 짧은 알킬 체인을 갖는 경우, 전체 중합 활성은 유지하면서 알파 올레핀 공단량체에 대한 공중합성(comonomer incorporation)이 낮아져 다른 물성의 저하없이 공중합도가 조절된 폴리에틸렌 공중합체의 제조에 유리하다.

15 상기 화학식 2로 표시되는 제1 전이금속 화합물로는 예를 들어 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.



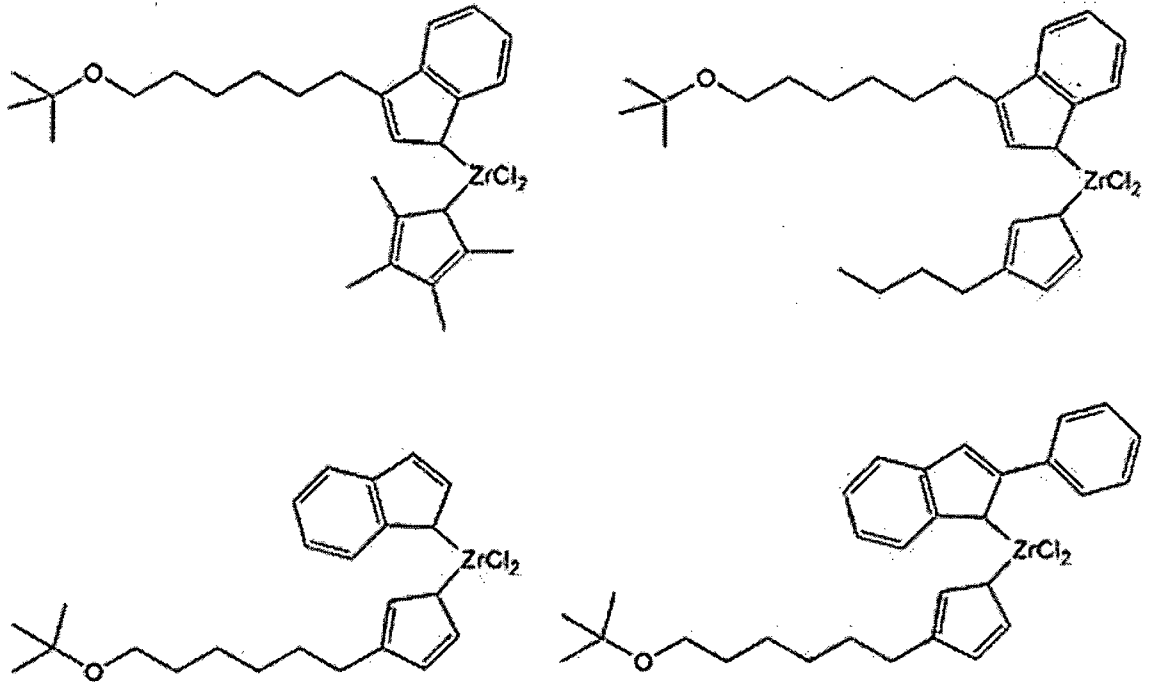
또한, 상기 화학식 3으로 표시되는 제1 전이금속 화합물은 인덴 (indene)기와 사이클로펜타디엔(Cp)가 비가교된 구조로서, 전이금속 주위의 전자적/입체적 환경을 용이하게 제어할 수 있다. 그 결과, 합성되는 폴리에틸렌 공중합체의 화학적 구조, 분자량 분포, 및 기계적 물성 등의 특성을 용이하게 조절할 수 있다. 또 상기 인덴기와 사이클로펜타디엔기 중 적어도 어느 하나의 치환기에 $-(CH_2)_p-OR_c$ (이때, R_c 은 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, p 은 2 내지 10의 정수이다)의 치환기를 도입함으로써, 공단량체를 이용한 폴리에틸렌 공중합체 제조시 상기 치환기를 포함하지 않는 다른 Cp계 촉매에 비하여 공단량체에 대한 낮은 전환율을 나타내어 공중합도 또는 공단량체 분포가 조절된 저분자량의 폴리올레핀을 제조할 수 있다. 또, 상기와 같은 구조의 제1 전이 금속 화합물은 담체에 담지되었을 때, 치환기 중 $-(CH_2)_n-OR$ 기가 담지체로 사용되는 실리카 표면의 실라놀기와 밀접한 상호작용을 통해 공유결합을 형성할 수 있어 안정적인 담지 중합이 가능하다.

상기 화학식 3에 있어서, M_3 은 4족 전이금속으로서 구체적으로 Ti, Zr 또는 Hf일 수 있으며, 보다 구체적으로는 Ti 또는 Zr일 수 있다.

또, 상기 화학식 3에 있어서, R_{20} 내지 R_{29} 는 구체적으로 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 및 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 단, R_{20} 내지 R_{29} 중 적어도 하나는 $-(CH_2)_p-OR_c$ (이때, R_c 은 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, p 은 2 내지 10의 정수이다)일 수 있다. 또, 상기 $-(CH_2)_p-OR_c$ 작용기는 1-부텐(1-butene), 또는 1-헥센(1-hexene)과 같은 알파 올레핀 공단량체의 공중합성에 영향을 미칠 수 있는데, p 가 4 이하의 짧은 알킬 체인을 갖는 경우, 전체 중합 활성은 유지하면서 알파 올레핀 공단량체에 대한 공중합성(comonomer incorporation)이 낮아져 다른 물성의 저하 없이 공중합도가 조절된 폴리올레핀을 제조할 수 있다. 이에 따라 상기 화학식 3에 있어서 상기 R_{20} 및 R_{21} 중 어느 하나 이상의 치환기, 또는 상기 사이클로펜타디엔(Cp)의 R_{26} 내지 R_{29} 중 어느 하나 이상의 치환기가 $-(CH_2)_p-OR_c$ (이때, R_c 은 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, p 은 2 내지 10의 정수이다)일 수 있고, 보다 더 구체적으로는 R_{20} 및 R_{21} 중 어느 하나 이상의 치환기가 $-(CH_2)_p-OR_c$ (이때, R_c 은 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, p 은 2 내지 10의 정수이다)일 수 있다.

또, 상기 화학식 3에 있어서, X_5 및 X_6 는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 할로젠, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기일 수 있다.

상기 화학식 3으로 표시되는 제 1 전이 금속 화합물의 구체적인 예로, 하기 구조식들로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.



한편, 상기 화학식 4로 표시되는 제2 전이 금속 화합물에 있어서, 상
 기 화학식 4로 표시되는 전이 금속 화합물은 서로 다른 리간드로 싸이오펜
 (thiophene)을 포함하는 방향족 고리 화합물과 14족 또는 15족 원자를 포함
 5 하는 베이스 화합물을 포함하며, 서로 다른 리간드는 - Y₁-에 의하여 가교되
 어 있고, 서로 다른 리간드 사이에 M₄(X₇)(X₈)가 존재하는 구조를 가진다.
 이러한 특정 구조를 가지는 전이 금속 화합물이 담지된 담지 촉매는 폴리에
 틸렌 공중합체의 중합 반응에 적용되어 높은 활성을 나타내고, 고분자량의
 폴리에틸렌 공중합체를 제공할 수 있다.

10 구체적으로, 상기 화학식 4로 표시되는 전이 금속 화합물의 구조 내
 에서 C₁의 리간드는, 예를 들면, 올레핀 중합 활성과 올레핀의 공중합 특성
 에 영향을 미칠 수 있다. 구체적으로 C₁의 리간드로, 화학식 4a에서의 R₃₀
 내지 R₃₅는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1
 내지 10의 알킬기이고, R₃₀ 내지 R₃₅는 서로 동일하거나 상이하며, 보다 구체
 15 적으로는 탄소수 1 내지 10의 알킬기 중 어느 하나인 리간드를 포함하는 경
 우, 폴리에틸렌 공중합 공정에서 우수한 촉매 활성과 함께 높은 공단량체
 전환율을 나타내는 촉매를 제공할 수 있다.

또, 상기 화학식 4로 표시되는 전이 금속 화합물의 구조 내에서 C₂
 리간드 역시 올레핀의 중합 활성에 영향을 미칠 수 있다. 특히, 화학식 4의

C₂가 -NR₃₆-이며, 상기 R₃₆은 탄소수 1 내지 10의 알킬기인 경우 올레핀 중합 공정에서 매우 높은 활성을 나타내는 촉매를 제공할 수 있다.

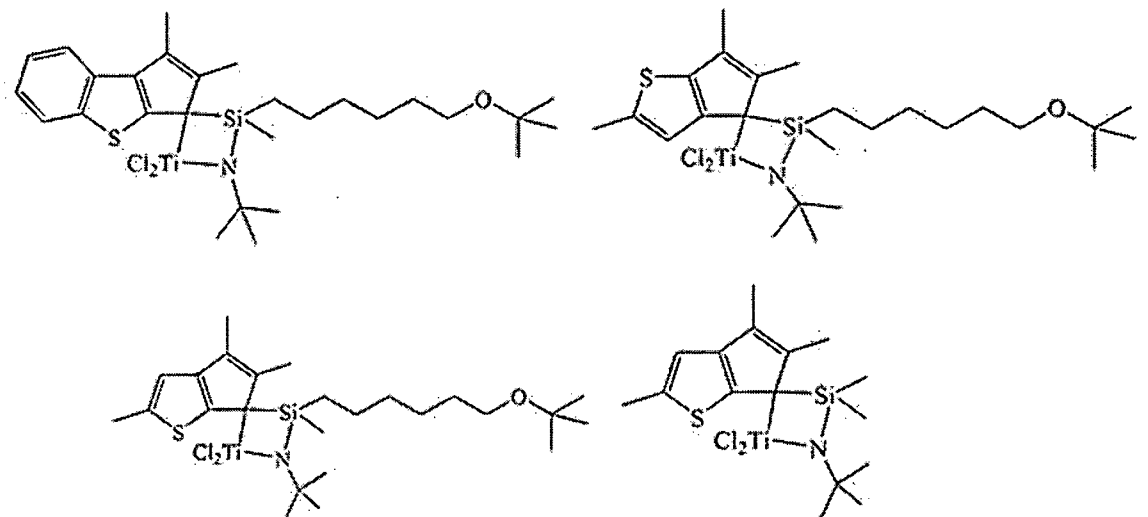
상기 C₁의 리간드 및 C₂의 리간드는 -Y₁-에 의하여 가교되어 우수한 담지 안정성 및 중합 활성을 나타낼 수 있다. 상기 화학식 4의 L₁은 C4 내지 C8의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기인 것이 더욱 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 알킬렌기는 C1 내지 C20의 알킬기, C2 내지 C20의 알케닐기, 또는 C6 내지 C20의 아릴기로 치환 또는 비치환될 수 있다.

또한, 상기 화학식 4의 Y₁는 실리콘인 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

또한, 상기 화학식 4의 A₁는 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, tert-부틸기, 메톡시메틸기, tert-부톡시메틸기, 1-에톡시에틸기, 1-메틸-1-메톡시에틸기, 테트라하이드로피라닐기, 또는 테트라하이드로푸라닐기인 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

한편, 가교된 C₁의 리간드와 C₂의 리간드 사이에는 M₄(X₇)(X₈)가 존재하는데, M₄(X₇)(X₈)는 금속 착물의 보관 안정성에 영향을 미칠 수 있다. 이러한 효과를 더욱 효과적으로 담보하기 위하여 X₇ 및 X₈가 각각 독립적으로 할로젠 중 어느 하나인 전이 금속 화합물을 사용할 수 있다.

상기 화학식 4로 표시되는 제 2 전이 금속 화합물의 구체적인 예로, 하기 구조식들로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.



상기 화학식 4로 표시되는 전이 금속 화합물은 공지의 반응들을 응용

하여 합성될 수 있으며, 보다 상세한 합성 방법은 실시예를 참고할 수 있다.

한편, 상기 화학식 5로 표시되는 제2 전이 금속 화합물에 있어서, 상기 화학식 5로 표시되는 전이 금속 화합물은 서로 다른 리간드로 시클로펜타다이엔을 포함하는 고리 화합물과 14족 또는 15족 원자를 포함하는 베이스 화합물을 포함하며, 서로 다른 리간드는 -Y₂-에 의하여 가교되어 있고, 서로 다른 리간드 사이에 M₅(X₉)(X₁₀)가 존재하는 구조를 가진다. 이러한 특정 구조를 가지는 전이 금속 화합물이 담지된 담지 촉매는 폴리에틸렌 공중합체의 중합 반응에 적용되어 높은 활성을 나타내고, 고분자량의 폴리에틸렌 공중합체를 제공할 수 있다.

구체적으로, 상기 화학식 5로 표시되는 전이 금속 화합물의 구조 내에서 C₃의 리간드는, 예를 들면, 올레핀 중합 활성과 올레핀의 공중합 특성에 영향을 미칠 수 있다. 구체적으로 C₃의 리간드로, 화학식 5a에서의 R₄₀ 내지 R₄₃은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, R₄₀ 내지 R₄₃은 서로 동일하거나 상이하며, 보다 구체적으로는 탄소수 1 내지 10의 알킬기 중 어느 하나인 리간드를 포함하는 경우, 폴리에틸렌 공중합 공정에서 우수한 촉매 활성과 함께 높은 공단량체 전환율을 나타내는 촉매를 제공할 수 있다.

또, 상기 화학식 5로 표시되는 전이 금속 화합물의 구조 내에서 C₄ 리간드 역시 올레핀의 중합 활성에 영향을 미칠 수 있다. 특히, 화학식 5의 C₄가 -NR₄₄-이며, 상기 R₄₄은 탄소수 1 내지 10의 알킬기인 경우 올레핀 중합 공정에서 매우 높은 활성을 나타내는 촉매를 제공할 수 있다.

상기 C₃의 리간드 및 C₄의 리간드는 -Y₂-에 의하여 가교되어 우수한 담지 안정성 및 중합 활성을 나타낼 수 있다. 상기 화학식 5의 L₂은 C₄ 내지 C₈의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기인 것이 더욱 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 알킬렌기는 C₁ 내지 C₂₀의 알킬기, C₂ 내지 C₂₀의 알케닐기, 또는 C₆ 내지 C₂₀의 아릴기로 치환 또는 비치환될 수 있다.

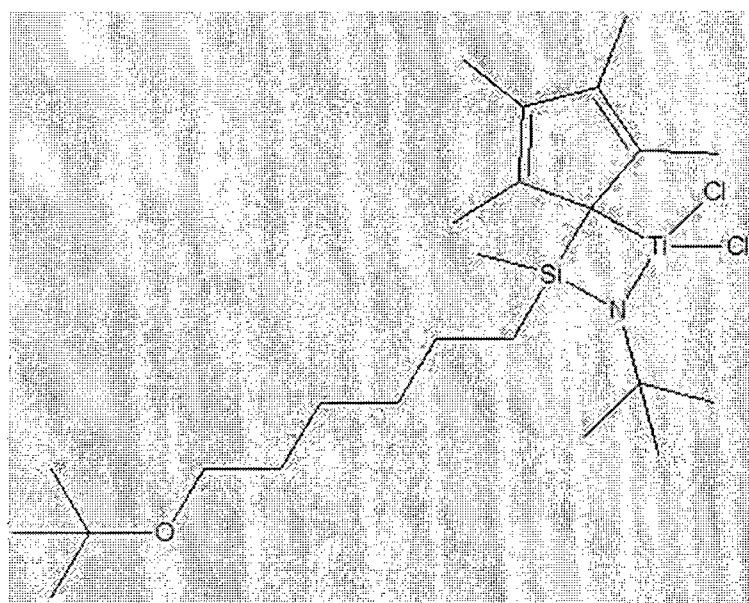
또한, 상기 화학식 5의 Y₂는 실리콘인 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

또한, 상기 화학식 5의 A₂는 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, tert-부틸기, 메톡시메틸기, tert-부톡시메틸기, 1-에

톡시에틸기, 1-메틸-1-메톡시에틸기, 테트라하이드로피라닐기, 또는 테트라하이드로푸라닐기인 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

한편, 가교된 C₃의 리간드와 C₄의 리간드 사이에는 M₅(X₉)(X₁₀)가 존재하는데, M₅(X₉)(X₁₀)는 금속 착물의 보관 안정성에 영향을 미칠 수 있다. 이러한 효과를 더욱 효과적으로 담보하기 위하여 X₉ 및 X₁₀가 각각 독립적으로 할로젠 중 어느 하나인 전이 금속 화합물을 사용할 수 있다.

상기 화학식 5로 표시되는 제 2 전이 금속 화합물의 구체적인 예로, 하기 구조식으로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.



10

상기 화학식 5로 표시되는 전이 금속 화합물은 공지의 반응들을 응용하여 합성될 수 있으며, 보다 상세한 합성 방법은 실시예를 참고할 수 있다.

한편, 상기 화학식 6에서, 상기 화학식 6a, 및 6b의 R₅₀ 내지 R₅₈, R₆₀ 내지 R₆₈은 각각 독립적으로 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 페닐기, 할로겐기, 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 트리프로필실릴기, 트리부틸실릴기, 트리아이소프로필실릴기, 트리메틸실릴메틸기, 메톡시기, 또는 에톡시기인 것이 더욱 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

상기 화학식 6의 L₃은 C₄ 내지 C₈의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기인 것

20

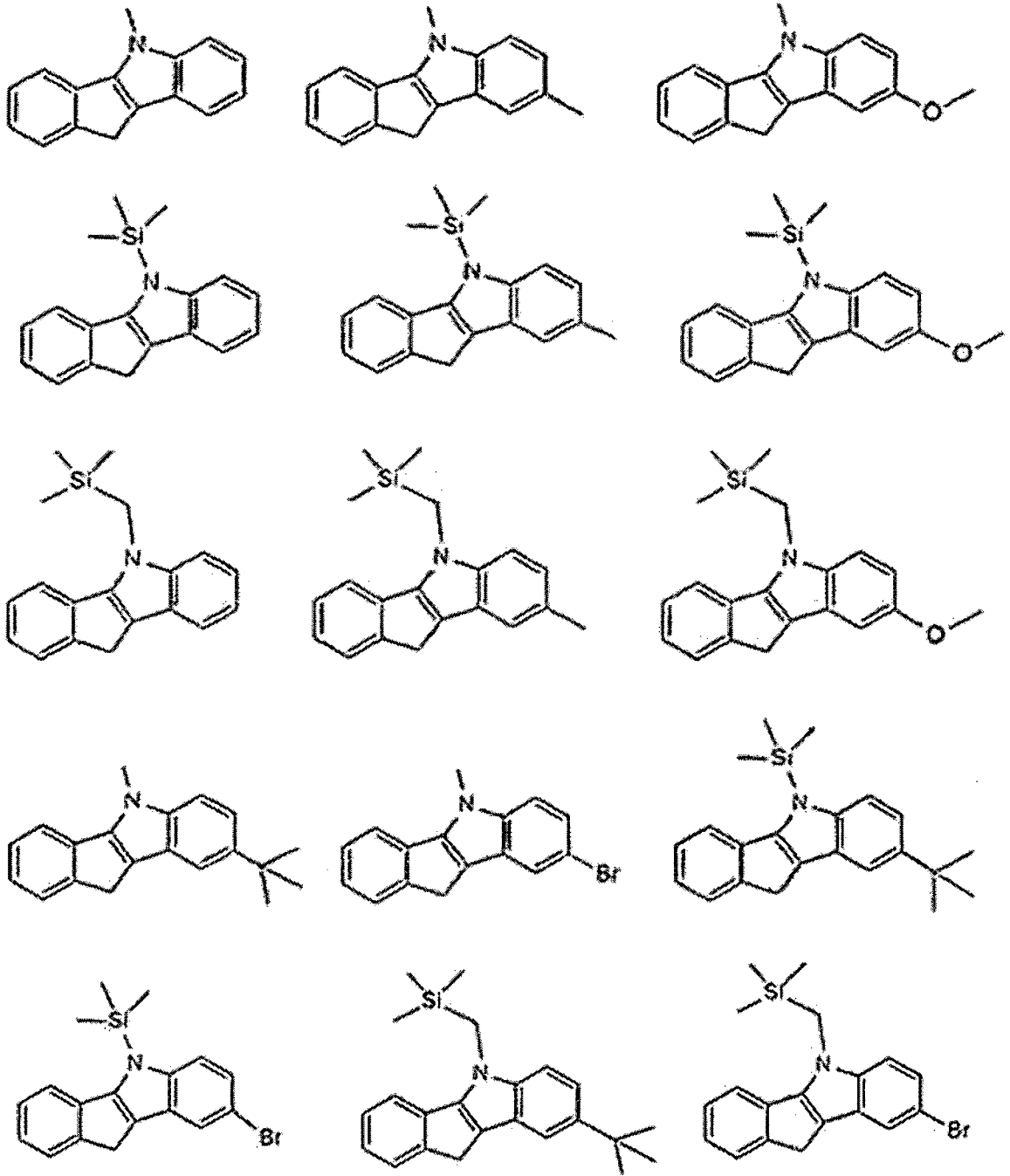
이 더욱 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 알킬렌기는 C1 내지 C20의 알킬기, C2 내지 C20의 알케닐기, 또는 C6 내지 C20의 아릴기로 치환 또는 비치환될 수 있다.

또한, 상기 화학식 6의 A₃는 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, tert-부틸기, 메톡시메틸기, tert-부톡시메틸기, 1-에톡시에틸기, 1-메틸-1-메톡시에틸기, 테트라하이드로피라닐기, 또는 테트라하이드로퓨라닐기인 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

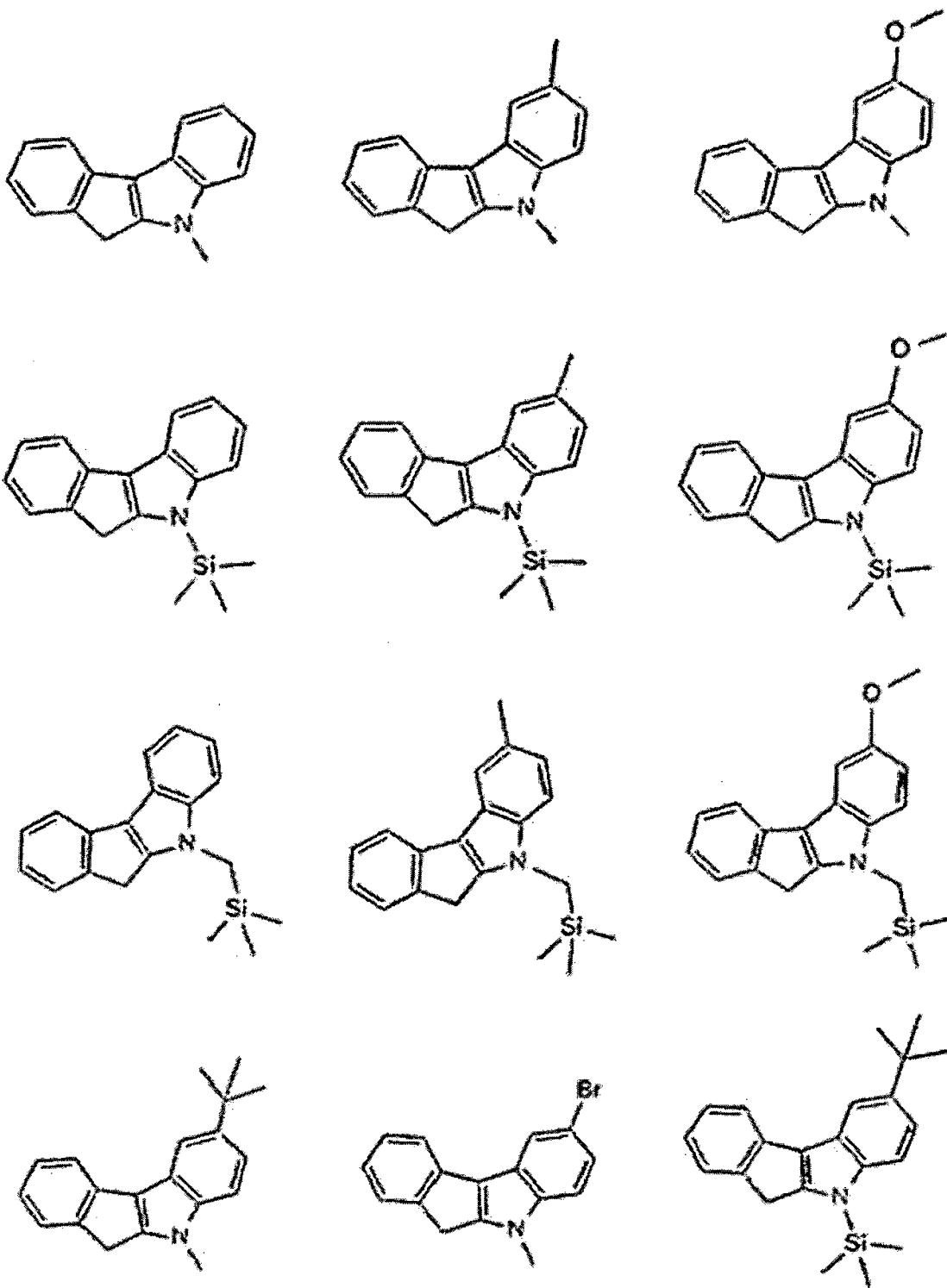
또한, 상기 화학식 6의 Y₃는 실리콘인 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

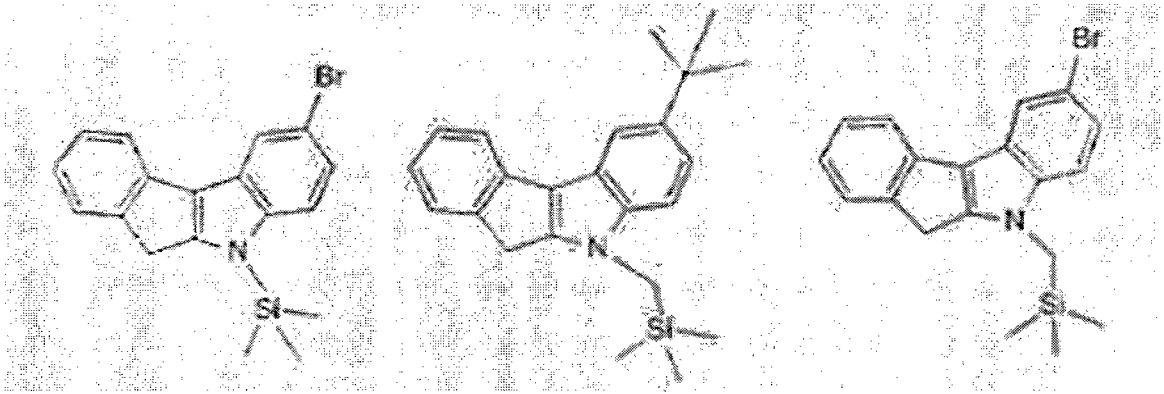
10 상기 화학식 6의 제 2 전이 금속 화합물은 인데노 인돌(indeno indole) 유도체 및/또는 플루오렌(fluorene) 유도체가 브릿지에 의해 가교된 구조를 형성하며, 리간드 구조에 루이스 염기로 작용할 수 있는 비공유 전자쌍을 가짐으로써 담체의 루이스 산 특성을 지니는 표면에 담지되어 담지 시에도 높은 중합 활성을 나타낸다. 또한 전자적으로 풍부한 인데노 인
15 돌기 및/또는 플루오렌기를 포함함에 따라 활성이 높고, 적절한 입체 장애와 리간드의 전자적인 효과로 인해 수소 반응성이 낮을 뿐 아니라 수소가 존재하는 상황에서도 높은 활성이 유지된다. 또한 인데노 인돌 유도체의 질소 원자가 자라나는 고분자 사슬의 beta-hydrogen을 수소결합에 의해 안정화시켜 beta-hydrogen elimination을 억제하여 초고분자량의 폴리에틸렌 공
20 중합체를 중합할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 6a로 표시되는 화합물의 구체적인 예로는 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 본 발명이 이에만 한정되는 것은 아니다.



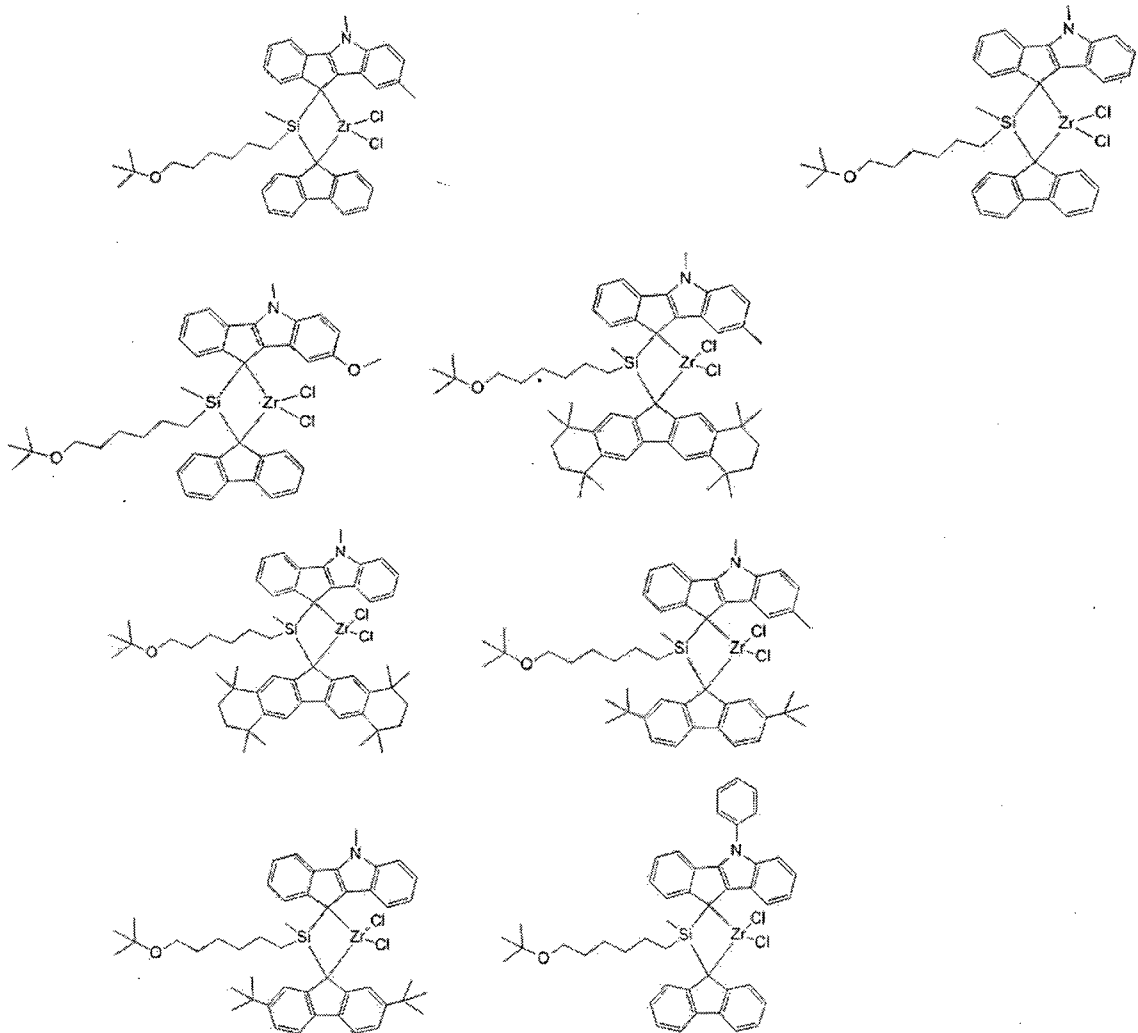
5 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 6b로 표시되는 화합물의 구체적인 예로는 하기 구조식 들 중 하나로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 본 발명이 이에만 한정되는 것은 아니다.

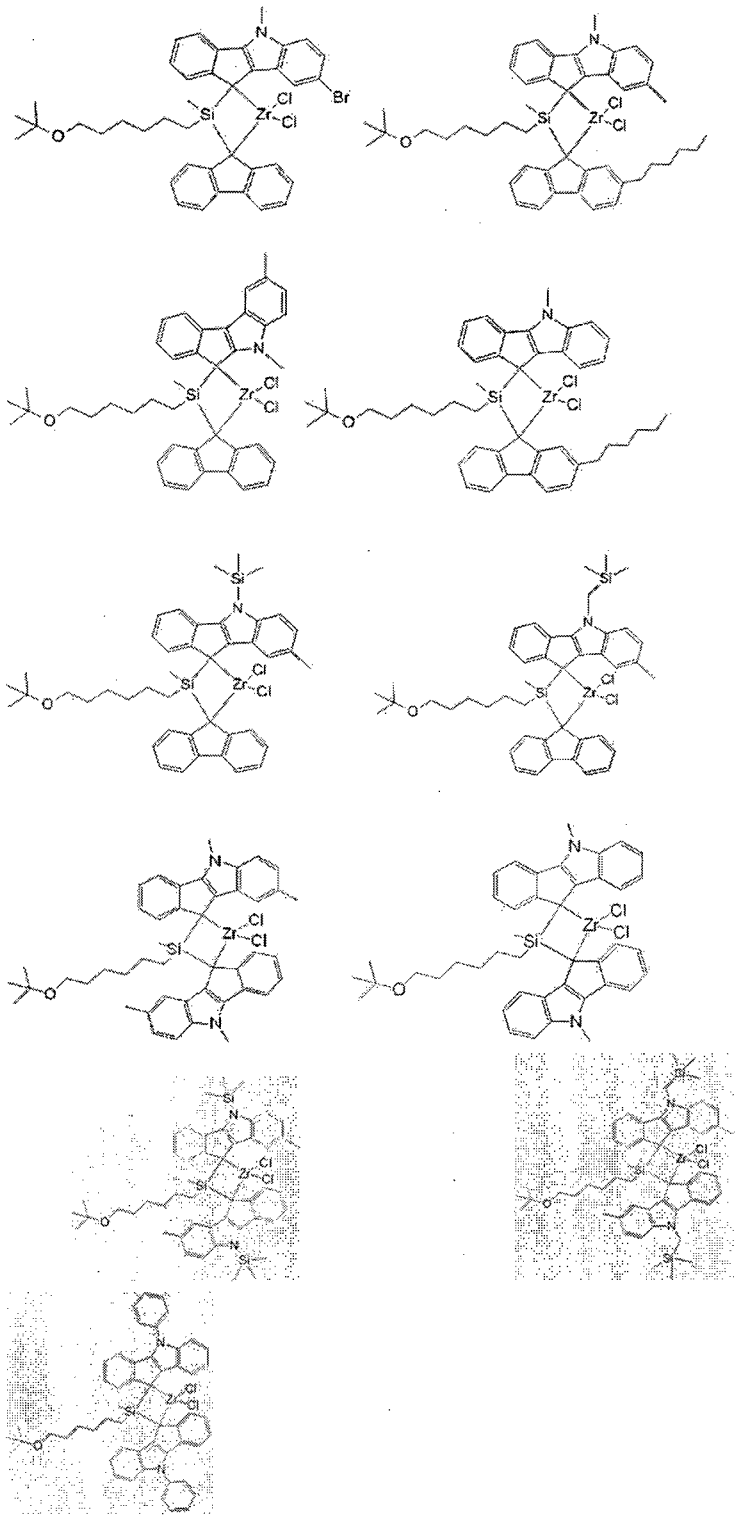




본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 6으로 표시되는 제 2 전 이금속 화합물의 구체적인 예로는 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

5





5

상기 화학식 6의 제 2 전이금속 화합물은 활성이 우수하고 고분자량의 폴리에틸렌 공중합체를 중합할 수 있다. 특히, 담체에 담지하여 사용할 경우에도 높은 중합 활성을 나타내어, 초고분자량의 폴리에틸렌 공중합체를 제조할 수 있다.

10

또한, 고분자량과 동시에 넓은 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌 공중합체를 제조하기 위해 수소를 포함하여 중합 반응을 진행하는 경우에도, 본 발명에 따른 화학식 6의 제 2 전이금속 화합물은 낮은 수소 반응성을 나타내어 여전히 높은 활성으로 초고분자량의 폴리에틸렌 공중합체의 중합이 가능하다. 따라서, 다른 특성을 갖는 촉매와 혼성으로 사용하는 경우에도 활성의 저하없이 고분자량의 특성을 만족시키는 폴리에틸렌 공중합체를 제조할 수 있어, 고분자의 폴리에틸렌 공중합체를 포함하면서 넓은 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌 공중합체를 용이하게 제조할 수 있다.

상기 화학식 6의 제 2 전이금속 화합물은 인데노인돌 유도체 및/또는 플루오렌 유도체를 브릿지 화합물로 연결하여 리간드 화합물로 제조한 다음, 금속 전구체 화합물을 투입하여 메탈레이션(metallation)을 수행함으로써 수득될 수 있다. 상기 제 2 전이금속 화합물의 제조방법은 후술하는 실시예에 구체화하여 설명한다.

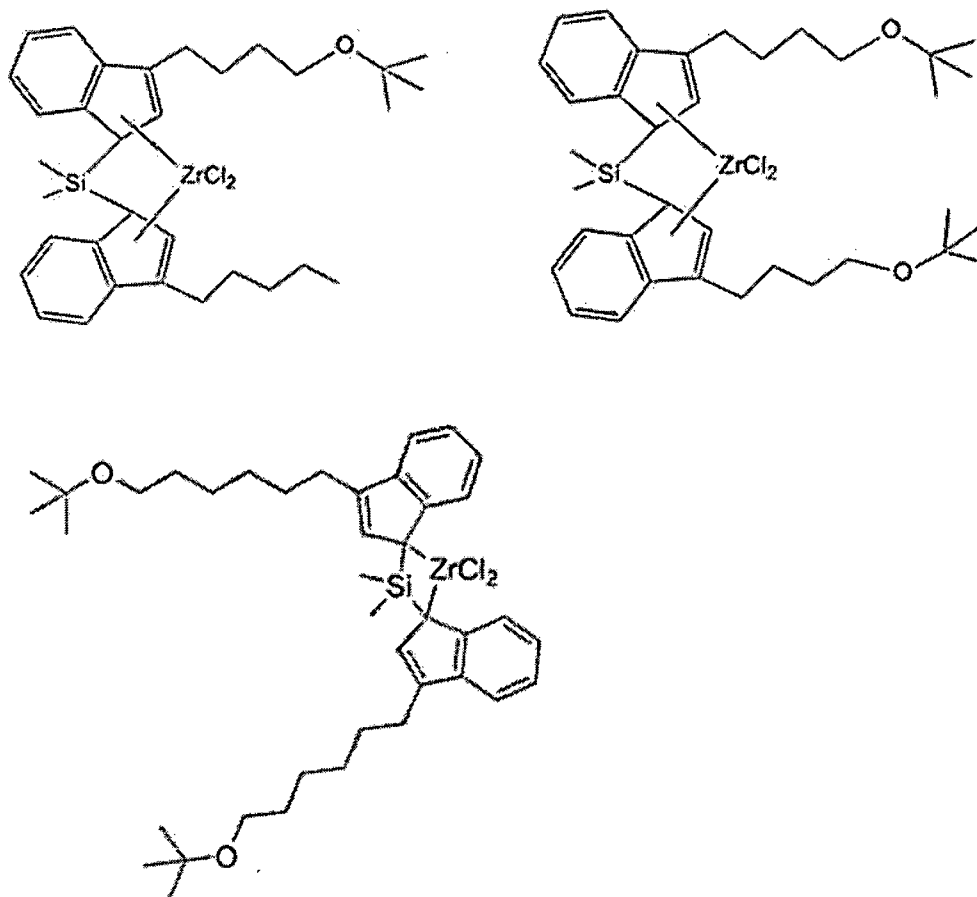
한편, 화학식 7의 제 2 전이금속 화합물은, 2개의 인덴(indene)기가 SiQ₁Q₂ 브릿지(bridge)에 의해 가교된 형태이며, 상기 인덴기의 치환기 R₇₁ 내지 R₇₄ 중 어느 하나 이상의 치환기는 -(CH₂)_q-OR_d(이때, R_d는 C₁₋₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, q은 2 내지 10의 정수이다)이고, 각각의 인덴기는 R₇₅ 및 R₇₆로 치환될 수 있다.

이와 같이, 화학식 7의 제 2 전이금속 화합물은 인덴(indene) 또는 그 유도체의 치환기에 -(CH₂)_q-OR_d (이때, R_d는 C₁₋₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, q은 2 내지 10의 정수이다)의 테더(tether)기를 적어도 하나, 보다 구체적으로는 2 이상을 도입하고, 개의 인덴(indene)기가 SiQ₁Q₂ 브릿지(bridge)에 의해 가교함으로써, 고분자량의 폴리올레핀을 제조할 수 있다.

구체적으로, 상기 화학식 7의 R₇₁ 내지 R₇₄ 중 어느 하나 이상은 -(CH₂)_q-OR_d (이때, R_d는 C₁₋₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, q은 2 내지 10의 정수이다)인 특징을 지닌다. 상기 화학식 7에서, -(CH₂)_q-OR_d는 구체적으로 tert-부톡시부틸기(tert-butoxybutyl) 또는 tert-부톡시헥실기(tert-butoxyhexyl) 일 수 있다. 보다 구체적으로는 2개의 인덴기가 각각 -(CH₂)_q-OR_d 기를 포함할 수 있으며, 상기 -(CH₂)_q-OR_d 기는 tert-부톡시부틸기 또는 tert-부톡시헥실기일 수 있다. 이와 같은 구조의 전이금속 화합물이 담체에

담지되었을 때, $-(CH_2)_q-OR_d$ 기가 담지체로 사용되는 실리카 표면의 실라놀기와 밀접한 상호작용을 통해 공유결합을 형성할 수 있어 안정적인 담지 중합이 가능하다. 또한, 상기 작용기는 1-옥텐, 1-부텐, 또는 1-헥센과 같은 알파 올레핀 공단량체의 공중합성에 영향을 미칠 수 있는데, $-(CH_2)_q-OR_d$ 에서 q가 10 이하, 보다 구체적으로는 6 이하, 보다 더 구체적으로는 4 이하의 짧은 알킬 체인을 갖는 경우, 전체 중합 활성은 유지하면서 알파 올레핀 공단량체에 대한 공중합성(comonomer incorporation)이 낮아져 다른 물성의 저하없이 공중합도가 조절된 폴리에틸렌 공중합체의 제조에 유리하다.

상기 화학식 7로 표시되는 제2 전이금속 화합물로는 예를 들어 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.



본 발명에서 사용되는 혼성 담지 촉매는 상기 화학식2 및 화학식3으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한 제 1 전이 금속 화합물, 및 하기 화학식4 내지 화학식 7로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한

제 2 전이 금속 화합물을 포함한 제1 혼합물 또는 상기 화학식1을 포함한 제 1 전이 금속 화합물, 및 하기 화학식4, 화학식6, 및 화학식 7로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한 제 2 전이 금속 화합물을 포함한 제2 혼합물을 포함한 전이금속 혼합물을 조촉매 화합물과 함께 담체에 담지한 것일 수 있다. 상기 전이금속 혼합물은 상기 화학식2 및 화학식3으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한 제 1 전이 금속 화합물, 및 하기 화학식4 내지 화학식 7로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한 제 2 전이 금속 화합물을 포함한 제1 혼합물 또는 상기 화학식1을 포함한 제 1 전이 금속 화합물, 및 하기 화학식4, 화학식6, 및 화학식 7로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한 제 2 전이 금속 화합물을 포함한 제2혼합물 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

즉, 상기 제 1 혼합물에 포함된 제1전이금속 화합물로는 상기 화학식 2 1종, 화학식3 1종, 또는 상기 화학식2 및 화학식3 2종을 사용할 수 있다. 또한, 상기 제 1 혼합물에 포함된 제2전이금속 화합물로는 상기 화학식4 1종, 화학식5 1종, 화학식6 1종, 화학식7 1종, 상기 화학식4 및 화학식5 2종, 상기 화학식4 및 화학식6 2종, 상기 화학식4 및 화학식7 2종, 상기 화학식5 및 화학식6 2종, 상기 화학식5 및 화학식7 2종, 상기 화학식6 및 화학식7 2종, 상기 화학식4, 화학식5 및 화학식6 3종, 상기 화학식4, 화학식5 및 화학식7 3종, 상기 화학식4, 화학식6 및 화학식7 3종, 상기 화학식5, 화학식6 및 화학식7 3종, 또는 상기 화학식4, 화학식5, 화학식6 및 화학식7 3종의 제2전이금속 화합물을 사용할 수 있다.

한편, 상기 제 2 혼합물에 포함된 제1전이금속 화합물로는 상기 화학식1 1종을 사용할 수 있다. 또한, 상기 제 2 혼합물에 포함된 제2전이금속 화합물로는 상기 화학식4 1종, 화학식6 1종, 화학식7 1종, 상기 화학식4 및 화학식6 2종, 상기 화학식4 및 화학식7 2종, 상기 화학식6 및 화학식7 2종, 상기 화학식4, 화학식6 및 화학식7 3종의 제2전이금속 화합물을 사용할 수 있다.

바람직하게는 상기 제 1 전이 금속 화합물로는 상기 화학식1 1종, 상기 제 2 전이 금속 화합물로는 상기 화학식4 1종을 사용할 수 있다. 또한, 상기 제 1 전이 금속 화합물로는 상기 화학식2 1종, 상기 제 2 전이 금속

화합물로는 상기 화학식5 1종을 사용할 수 있다. 또한, 상기 제 1 전이 금속 화합물로는 상기 화학식3 1종, 상기 제 2 전이 금속 화합물로는 상기 화학식5 1종을 사용할 수 있다. 또한, 상기 제 1 전이 금속 화합물로는 상기 화학식1 1종, 상기 제 2 전이 금속 화합물로는 상기 화학식6 및 화학식7 2

5 종을 사용할 수 있다.

상기 전이금속 혼합물에서, 상기 제 2 전이 금속 화합물 100 중량부를 기준으로, 제 1 전이 금속 화합물은 1 중량부 내지 80 중량부, 또는 5 중량부 내지 50 중량부로 포함될 수 있다. 상기 혼합비로 포함됨으로써, 우수한 가공성 및 장기 내구성을 갖는 폴리에틸렌 공중합체의 제조에 보다 용

10 이할 수 있다.

상기 제 2 전이 금속 화합물이 화학식6 및 화학식7 2종을 포함하는 경우, 상기 화학식 6의 화합물 100 중량부를 기준으로, 화학식7의 화합물 10 중량부 내지 80 중량부, 또는 40 중량부 내지 60 중량부로 포함될 수 있다.

본 발명에 따른 혼성 담지 촉매에 있어서, 상기 담체로는 표면에 하이드록시기를 함유하는 담체를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 건조되어 표면에 수분이 제거된, 반응성이 큰 하이드록시기와 실록산기를 가지고 있는 담체를 사용할 수 있다.

15

예컨대, 고온에서 건조된 실리카, 실리카-알루미나, 및 실리카-마그네시아 등이 사용될 수 있고, 이들은 통상적으로 Na_2O , K_2CO_3 , BaSO_4 , 및 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 등의 산화물, 탄산염, 황산염, 및 질산염 성분을 함유할 수 있다.

20

상기 담체의 건조 온도는 200 °C 내지 800°C가 바람직하고, 300°C 내지 600°C가 더욱 바람직하며, 300 °C 내지 400°C가 가장 바람직하다. 상기 담체의 건조 온도가 200 °C 미만인 경우 수분이 너무 많아서 표면의 수분과 조촉매가 반응하게 되고, 800°C를 초과하는 경우에는 담체 표면의 기공들이 합쳐지면서 표면적이 줄어들며, 또한 표면에 하이드록시기가 많이 없어지고 실록산기만 남게 되어 조촉매와의 반응자리가 감소하기 때문에 바람직하지 않다.

25

상기 담체 표면의 하이드록시기 양은 0.1 mmol/g 내지 10 mmol/g이 바람직하며, 0.5 mmol/g 내지 5 mmol/g일 때 더욱 바람직하다. 상기 담체

30

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 0.1 mmol/g 미만이면 조촉매와의 반응자리가 적고, 10 mmol/g을 초과하면 담체 입자 표면에 존재하는 하이드록시기 이외에

5 수분에서 기인한 것일 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.

상기 혼성 담지 촉매는 제조되는 폴리에틸렌 공중합체, 구체적으로는 에틸렌/1-헥센 또는 에틸렌/1-부텐 공중합체에서 LCB(Long Chain Branch)의 생성을 유도할 수 있다.

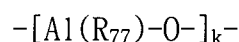
또, 본 발명에 따른 혼성 담지 촉매에 있어서, 상기 전이금속 화합물을

10 을 활성화하기 위하여 담체에 함께 담지되는 조촉매로는 13족 금속을 포함하는 유기 금속 화합물로서, 일반적인 메탈로센 촉매 하에 올레핀을 중합할 때 사용될 수 있는 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니다.

구체적으로, 상기 조촉매 화합물은 하기 화학식 8의 알루미늄 함유 제1 조촉매, 및 하기 화학식 9의 보레이트계 제2 조촉매 중 하나 이상을 포

15 함할 수 있다.

[화학식 8]



화학식 8에서, R_{77} 은 각각 독립적으로 할로젠, 할로젠 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이고, k 는 2 이상의 정수이고,

20 [화학식 9]



화학식 8에서, T^+ 은 +1가의 다원자 이온이고, B 는 +3 산화 상태의 붕소이고, G 는 각각 독립적으로 하이드라이드, 디알킬아미도, 할라이드, 알콕사이드, 아릴옥사이드, 하이드로카빌, 할로카빌 및 할로-치환된 하이드로카

25 빌로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 G 는 20개 이하의 탄소를 가지나, 단 하나 이하의 위치에서 G 는 할라이드이다.

이러한 제1 및 제2 조촉매의 사용에 의해, 최종 제조된 폴리올레핀의 다분산지수가 보다 균일하게 되면서, 중합 활성이 향상될 수 있다.

상기 화학식 8의 제1 조촉매는 선형, 원형 또는 망상형으로 반복단위

30 가 결합된 알킬알루미늄옥산계 화합물로 될 수 있고, 이러한 제1 조촉매의 구

체적인 예로는, 메틸알루미늄옥산(MAO), 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산 또는 부틸알루미늄옥산 등을 들 수 있다.

또한, 상기 화학식 9의 제2 조촉매는 삼치환된 암모늄염, 또는 디알킬 암모늄염, 삼치환된 포스포늄염 형태의 보레이트계 화합물로 될 수 있다.

- 5 이러한 제2 조촉매의 구체적인 예로는, 트리메탈암모늄 테트라페닐보레이트, 메틸디옥타데실암모늄 테트라페닐보레이트, 트리에틸암모늄 테트라페닐보레이트, 트리프로필암모늄 테트라페닐보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테트라페닐보레이트, 메틸테트라데사이클로옥타데실암모늄 테트라페닐보레이트, N,N-디메틸아닐늄 테트라페닐보레이트, N,N-디에틸아닐늄 테트라페닐보레이
- 10 트, N,N-디메틸(2,4,6-트리메틸아닐늄)테트라페닐보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(펜타플로오로페닐)보레이트, 메틸디테트라데실암모늄 테트라키스(펜타페닐)보레이트, 메틸디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리에틸암모늄, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리프로필암모늄테트라키스(펜타프로오로페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테
- 15 트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(2급-부틸)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸(2,4,6-트리메틸아닐늄)테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리메틸암모늄테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트리에틸암모늄
- 20 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 디메틸(t-부틸)암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐늄 테트라키스
- 25 (2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 또는 N,N-디메틸-(2,4,6-트리메틸아닐늄)테트라키스-(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 등의 삼치환된 암모늄염 형태의 보레이트계 화합물; 디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디테트라데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 디사이클로헥실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등
- 30 의 디알킬암모늄염 형태의 보레이트계 화합물; 또는 트리페닐포스포늄 테트

라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸디옥타데실포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 트리(2,6-, 디메틸페닐)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등의 삼치환된 포스포늄염 형태의 보레이트계 화합물 등을 들 수 있다.

5 이러한 혼성 담지 촉매는, 예를 들면, 담체에 조촉매를 담지시키는 단계 및 조촉매 담지 담체에 제1 및 제2의 전이금속 화합물들을 순차로 담지시키는 단계로 제조될 수 있다. 이때 상기 전이금속 화합물들의 담지 순서는 특별히 한정되지는 않으나, 분자 구조가 작은 제1 전이금속 화합물, 그리고 제2 전이금속 화합물의 순서대로 담지할 수 있다.

10 또, 담체에 조촉매를 담지시키는 단계에서는, 고온에서 건조된 담체에 조촉매를 첨가하고, 이를 약 20 °C 내지 120 °C의 온도에서 교반하여 조촉매 담지 담체를 제조할 수 있다.

그리고, 조촉매 담지 담체에 촉매 전구체를 담지시키는 단계에서는 상기 담체에 조촉매를 담지시키는 단계에서 얻어진 조촉매 담지 담체에 전
15 이 금속 화합물을 첨가하고, 다시 이를 약 20 °C 내지 120 °C의 온도에서 교반하여 담지 촉매를 제조할 수 있다.

상기 조촉매 담지 담체에 촉매 전구체를 담지시키는 단계에서는 조촉매 담지 담체에 전이 금속 화합물을 첨가하여 교반한 후, 조촉매를 추가로 첨가하여 담지 촉매를 제조할 수 있다.

20 발명의 일 구현예에 따른 상기 혼성 담지 촉매에 있어서 사용되는 담체, 조촉매, 조촉매 담지 담체 및 전이 금속 화합물의 함량은 목적하는 담지 촉매의 물성 또는 효과에 따라 적절하게 조절될 수 있다.

또, 발명 일 구현예에 따른 상기 혼성 담지 촉매에 있어서, 상기 제1 및 제2 전이금속 화합물을 포함하는 전이금속 혼합물 대 담체의 중량비는
25 1:10 내지 1:1,000, 보다 구체적으로는 1:10 내지 1:500일 수 있다. 상기한 범위의 중량비로 담체 및 전이금속 혼합물을 포함할 때, 최적의 형상을 나타낼 수 있다.

또, 상기 혼성 담지 촉매가 조촉매를 더 포함할 경우, 조촉매 대 담체의 중량비는 1:1 내지 1:100, 보다 구체적으로는 1:1 내지 1:50일 수 있
30 다. 상기 중량비로 조촉매 및 담체를 포함할 때, 활성 및 고분자 미세구조

를 최적화할 수 있다.

상기 혼성 담지 촉매 제조시에 반응 용매로는 펜탄, 헥산, 헵탄 등과 같은 탄화수소 용매, 또는 벤젠, 톨루엔 등과 같은 방향족 용매가 사용될 수 있다.

5 상기 담지 촉매의 구체적인 제조 방법은 후술하는 실시예를 참고할 수 있다. 그러나, 담지 촉매의 제조 방법이 본 명세서에 기술한 내용에 한정되는 것은 아니며, 상기 제조 방법은 본 발명이 속한 기술분야에서 통상적으로 채용하는 단계를 추가로 채용할 수 있고, 상기 제조 방법의 단계(들)는 통상적으로 변경 가능한 단계(들)에 의하여 변경될 수 있다.

10 한편, 본 발명에 따른 폴리에틸렌 공중합체는 상술한 혼성 담지 촉매의 존재 하에서, 에틸렌 단량체 및 알파올레핀 단량체를 중합시킴으로써 제조될 수 있다.

 상기 단량체의 중합 반응을 위하여, 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 공정을 채용할 수 있다.

15 그리고, 상기 중합 온도는 25 °C 내지 500 °C, 바람직하게는 25 °C 내지 200 °C, 보다 바람직하게는 50 °C 내지 150 °C일 수 있다. 또한, 중합 압력은 1 bar 내지 100 bar, 바람직하게는 1 bar 내지 50 bar, 보다 바람직하게는 5 bar 내지 30 bar 일 수 있다.

20 본 발명에서의 제1 및 제2 전이금속 화합물은 수소 반응성이 우수하기 때문에 중합 공정시 수소 기체 사용량의 조절에 의해 원하는 수준의 분자량과 용융지수를 갖는 폴리에틸렌 공중합체를 효과적으로 제조할 수 있다.

 구체적으로 상기 에틸렌 단량체 및 알파올레핀 단량체를 중합하는 단계에서, 에틸렌 단량체 대비 0.005 중량% 내지 0.040 중량%, 또는 0.008 중량% 내지 0.035 중량%, 또는 0.005 중량% 내지 0.020 중량%의 수소기체가 투입될 수 있다.

 보다 구체적으로, 상기 제1 전이금속 화합물로 화학식1의 전이금속, 상기 제2 전이금속 화합물로 화학식4의 전이금속을 사용하는 경우, 상기 에틸렌 단량체 및 알파올레핀 단량체를 중합하는 단계에서, 에틸렌 단량체 대비 0.005 중량% 내지 0.013 중량%의 수소기체가 투입될 수 있다.

또한, 상기 제1 전이금속 화합물로 화학식2의 전이금속, 상기 제2 전이금속 화합물로 화학식5의 전이금속을 사용하는 경우, 상기 에틸렌 단량체 및 알파올레핀 단량체를 중합하는 단계에서, 에틸렌 단량체 대비 0.033 중량% 내지 0.040 중량%의 수소기체가 투입될 수 있다.

5 또, 상술한 담지 메탈로센 촉매는 탄소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소 용매, 예를 들면 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸, 및 이들의 이성질체와 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매, 디클로로메탄, 클로로벤젠과 같은 염소원자로 치환된 탄화수소 용매 등에 용해하거나 희석하여 주입할 수 있다. 여기에 사용되는 용매는 소량의 알킬 알루미늄 처리함으로써 촉매
10 독으로 작용하는 소량의 물 또는 공기 등을 제거하여 사용하는 것이 바람직하며, 조촉매를 더 사용하여 실시하는 것도 가능하다.

이에 따라 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면 상기한 폴리에틸렌 공중합체를 이용하여 제조된 성형품, 구체적으로는 고내압 난방관, mining 파이프 또는 대구경 파이프 등의 파이프를 제공한다.

15 **【발명의 효과】**

본 발명에 따르면, 우수한 가공성과 장기 내구성을 가져 파이프 등의 중공 성형에 유용한 폴리에틸렌 공중합체를 제공할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

20 도 1은 실시예 1의 폴리에틸렌 공중합체의 분자량 분포 곡선(실선) 및 SCB 분포 곡선(점선)을 함께 도시한 도면이다.

도 2는 실시예 1의 폴리에틸렌 공중합체의 공단량체 분산지수(CDI)를 측정하는 방법을 나타낸 도면이다.

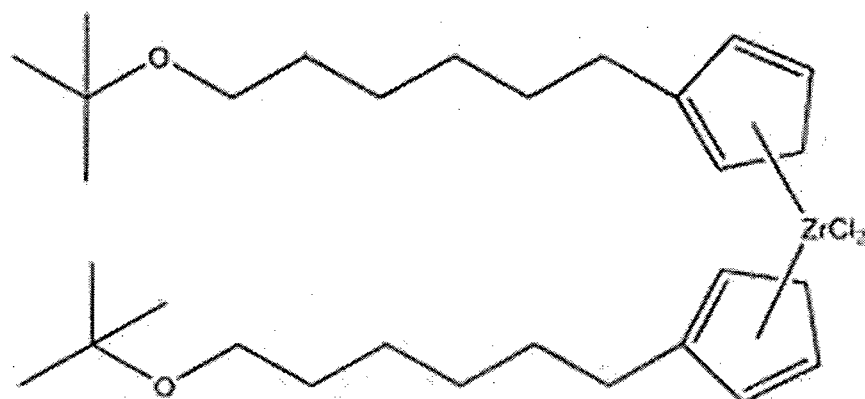
【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

25 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[제조예]

[제 1 전이금속 화합물의 제조예 : 제조예 1 내지 3]

30 **제조예 1**



6-클로로헥사놀(6-chlorohexanol)을 사용하여 문헌(Tetrahedron Lett. 2951 (1988))에 제시된 방법으로 t-Butyl-O-(CH₂)₆-Cl을 제조하고, 여기에 NaCp를 반응시켜 t-Butyl-O-(CH₂)₆-C₅H₅를 얻었다(수율 60%, b.p. 80 / 0.1 mmHg).

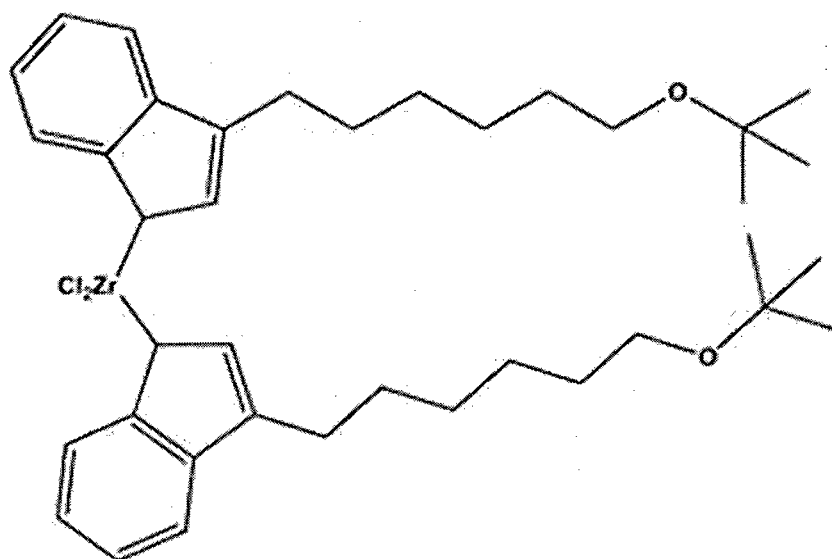
또한, -78°C에서 t-Butyl-O-(CH₂)₆-C₅H₅를 THF에 녹이고, 노르말 부틸 리튬(n-BuLi)을 천천히 가한 후, 실온으로 승온시킨 후, 8시간 반응시켰다. 그 용액을 다시 -78°C에서 ZrCl₄(THF)₂(1.70g, 4.50mmol)/THF(30ml)의 서스펜전(suspension) 용액에 기 합성된 리튬염(lithium salt) 용액을 천천히 가하고 실온에서 6시간 동안 더 반응시켰다.

모든 휘발성 물질을 진공 건조하고, 얻어진 오일성 액체 물질에 헥산(hexane) 용매를 가하여 걸러내었다. 걸러낸 용액을 진공 건조한 후, 헥산을 가해 저온(-20°C)에서 침전물을 유도하였다. 얻어진 침전물을 저온에서 걸러내어 흰색 고체 형태의 [tBu-O-(CH₂)₆-C₅H₄]₂ZrCl₂ 화합물을 얻었다(수율 92%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 6.28 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 6.19 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 3.31 (t, 6.6 Hz, 2H), 2.62 (t, J = 8 Hz), 1.7 - 1.3 (m, 8H), 1.17 (s, 9H)

¹³C NMR (CDCl₃): 135.09, 116.66, 112.28, 72.42, 61.52, 30.66, 30.61, 30.14, 29.18, 27.58, 26.00

제조예 2



(1) 리간드 화합물의 제조

건조된 250 mL Schlenk flask에 10.8 g (100 mmol)의 chlorohexanol
 을 넣은 후 10 g의 molecular sieve와 100 mL의 MTBE(methyl tert-butyl
 5 ether)를 첨가하고, 20 g의 황산을 30분에 걸쳐 천천히 가하였다. 반응 혼
 합물은 시간이 지날수록 천천히 분홍색으로 변했으며, 16시간 이후 얼음으
 로 차갑게 식힌 포화 sodium bicarbonate 용액에 부었다. 이 혼합물에 에테
 르 100mL씩 사용하여 4회 추출해내고, 모인 유기층은 MgSO₄로 건조하고 여과
 를 거친 다음 진공 감압 하에서 용매를 제거하여 노란색의 액체 형태의 1-
 10 (tert butoxy)-6-chlorohexane 10 g (60% 수율)을 얻었다.

¹H NMR (500MHz, CDCl₃): 3.53 (2H, t), 3.33 (2H, t), 1.79 (2H, m),
 1.54 (2H, m), 1.45 (2H, m), 1.38 (2H, m), 1.21 (9H, s)

건조된 250 mL Schlenk flask에 4.5 g (25 mmol)의 상기에서 합성한
 1-(tert butoxy)-6-chlorohexane을 넣고 40 mL의 THF에 녹였다. 여기에 20
 15 mL의 sodium indenide THF 용액을 천천히 가한 후 하룻동안 교반시켰다. 이
 반응 혼합물에 50 mL의 물을 가해 퀀칭(quenching)시키고, ether로 추출(50
 mL x 3)한 다음 모인 유기층을 brine으로 충분히 씻어주었다. MgSO₄로 남은
 수분을 건조하고 여과한 다음, 진공 감압 하에 용매를 제거함으로써 어두운
 갈색의 점성이 있는 형태의 생성물인 3-(6-tert-butoxy hexyl)-1H-indene을
 20 정량 수율로 수득하였다.

Mw= 272.21 g/mol

^1H NMR (500MHz, CDCl_3): 7.47 (1H, d), 7.38 (1H, d), 7.31 (1H, t), 7.21 (1H, t), 6.21 (1H, s), 3.36 (2H, m), 2.57 (2H, m), 1.73 (2H, m), 1.57 (2H, m), 1.44 (6H, m), 1.21 (9H, s)

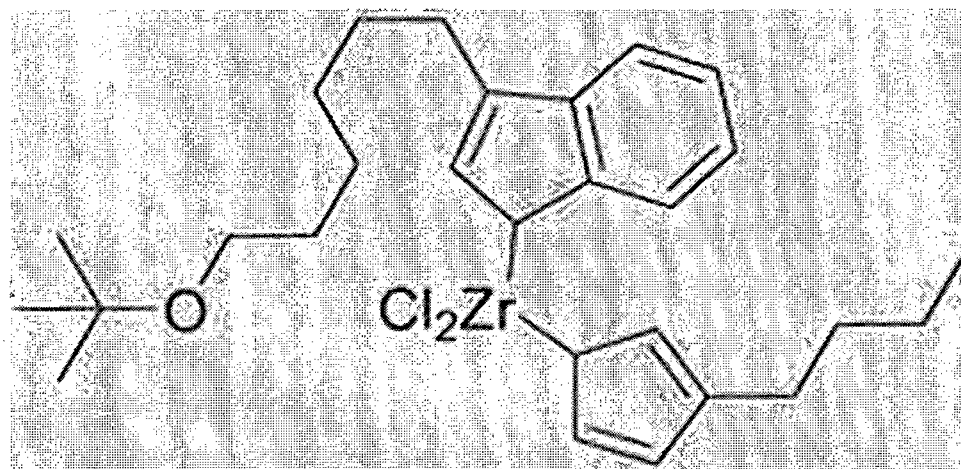
(2) 전이금속 화합물의 제조

5 -78 °C에서 상기 3-(6-tert-butoxy hexyl)-1H-indene를 THF에 녹이고, 노르말 부틸리튬(n-BuLi)을 천천히 가한 후, 실온으로 승온시킨 후, 8시간 반응시켰다. 그 용액을 다시 -78 °C에서 $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ (1.70g, 4.50mmol)/THF(30ml)의 서스펜션(suspension) 용액에 기 합성된 리튬염(lithium salt) 용액을 천천히 가하고 실온에서 6시간 동안 더 반응시켰다.

10 모든 휘발성 물질을 진공 건조하고, 얻어진 오일성 액체 물질에 헥산(hexane) 용매를 가하여 걸러내었다. 걸러낸 용액을 진공 건조한 후, 헥산을 가해 저온(-20)에서 침전물을 유도하였다. 얻어진 침전물을 저온에서 걸러내어 흰색 고체 형태의 $[3-(6\text{-tert-butoxy hexyl})\text{-1H-indene}]_2\text{ZrCl}_2$ 화합물을 얻었다. (수율 78%)

15 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.47 (2H, d), 7.38 (2H, d), 7.21 (2H, t), 6.95 (2H, m), 6.10 (1H, s), 5.87(1H, s), 5.48(1H, s), 5.36(1H, s) 3.36 (4H, m), 2.95 (2H, m), 2.76(2H, m), 1.47 (8H, m), 1.30 (4H, m), 1.05 (18H, s)

20 **제조예 3**



(1) 리간드 화합물의 제조

건조된 250 mL Schlenk flask에 10.8 g (100 mmol)의 chlorohexanol

을 넣은 후 10 g의 molecular sieve와 100 mL의 MTBE(methyl tert-butyl ether)를 첨가하고, 20 g의 황산을 30분에 걸쳐 천천히 가하였다. 반응 혼합물은 시간이 지날수록 천천히 분홍색으로 변했으며, 16시간 이후 얼음으로 차갑게 식힌 포화 sodium bicarbonate 용액에 부었다. 이 혼합물에 에테르 100mL씩 사용하여 4회 추출해내고, 모인 유기층은 MgSO₄로 건조하고 여과를 거친 다음 진공 감압 하에서 용매를 제거하여 노란색의 액체 형태의 1-(tert butoxy)-6-chlorohexane 10 g (60% 수율)을 얻었다.

¹H NMR (500MHz, CDCl₃): 3.53 (2H, t), 3.33 (2H, t), 1.79 (2H, m), 1.54 (2H, m), 1.45 (2H, m), 1.38 (2H, m), 1.21 (9H, s)

10 건조된 250 mL Schlenk flask에 4.5 g (25 mmol)의 상기에서 합성합 1-(tert butoxy)-6-chlorohexane을 넣고 40 mL의 THF에 녹였다. 여기에 20 mL의 sodium indenide THF 용액을 천천히 가한 후 하룻동안 교반시켰다. 이 반응 혼합물에 50 mL의 물을 가해 퀀칭(quenching)시키고, ether로 추출(50 mL x 3)한 다음 모인 유기층을 brine으로 충분히 씻어주었다. MgSO₄로 남은 수분을 건조하고 여과한 다음, 진공 감압 하에 용매를 제거함으로써 어두운 갈색의 점성이 있는 형태의 생성물인 3-(6-tert-butoxy hexyl)-1H-indene을 정량 수율로 수득하였다.

Mw= 272.21 g/mol

20 ¹H NMR (500MHz, CDCl₃): 7.47 (1H, d), 7.38 (1H, d), 7.31 (1H, t), 7.21 (1H, t), 6.21 (1H, s), 3.36 (2H, m), 2.57 (2H, m), 1.73 (2H, m), 1.57 (2H, m), 1.44 (6H, m), 1.21 (9H, s)

(2) 전이금속 화합물의 제조

25 건조된 250 mL Schlenk flask에 상기에서 제조한 3-(6-tert-butoxy hexyl)-1H-indene 5.44 g(20 mmol)을 넣고 60 mL의 에테르(ether)에 녹였다. 여기에 13 mL의 n-BuLi 2.0M hexane solution을 가하고 하룻동안 교반시킨 다음, n-butyl cyclopentadiene ZrCl₃의 톨루엔(toluene) 용액(농도 0.378 mmol/g)을 -78에서 천천히 가하였다. 이 반응 혼합물은 상온까지 올리면 맑은 갈색 용액에서 노란색 고체가 떠다니는 흰색의 서스펜션 형태로 변하였다. 12시간이 지난 후 반응 혼합물에 100 mL의 헥산을 넣어 추가로 침전을 생성시켰다. 이후 아르곤 하에서 여과하여 노란색의 여과액을 얻고, 이를

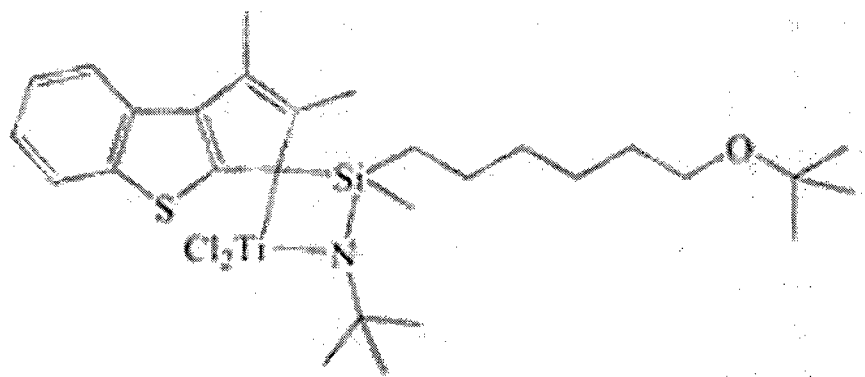
건조하여 원하는 화합물인 3-(6-(tert-butoxy)hexyl)-1H-inden-1-yl)(3-butylcyclopenta-2,4-dien-1-yl) zirconium(IV) chloride가 생성되었음을 확인하였다.

Mw= 554.75 g/mol

- 5 ^1H NMR (500MHz, CDCl_3): 7.62 (2H, m), 7.24 (2H, m), 6.65 (1H, s), 6.39 (1H, s), 6.02 (1H, s), 5.83 (1H, s), 5.75 (1H, s), 3.29 (2H, m), 2.99 (1H, m), 2.89 (1H, m), 2.53 (1H, m), 1.68 (2H, m), 1.39-1.64 (10H, m), 1.14 (9H, s), 0.93 (4H, m)

10 [제 2 전이금속 화합물의 제조예 : 제조예 4 내지 7]

제조예 4

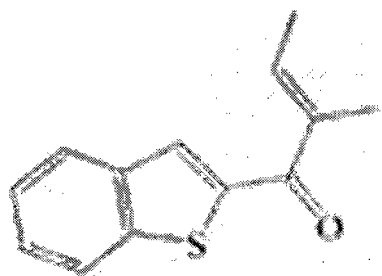


(1) 리간드 A의 제조

- 15 1-벤조싸이오펜 4.0g(30mmol)을 THF에 용해시켜 1-벤조싸이오펜 용액을 준비하였다. 그리고, n-BuLi 용액 14mL(36mmol, 2.5M in hexane)와 CuCN 1.3g(15mmol)을 상기 1-벤조싸이오펜 용액에 첨가하였다.

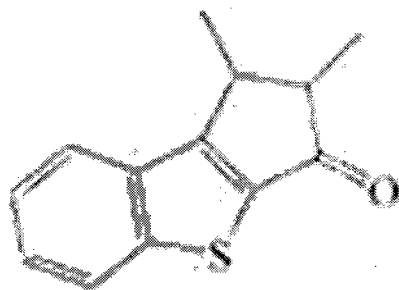
이어서, -80°C 에서 tigloyl chloride 3.6g(30mmol)을 상기 용액에 천천히 첨가하고, 얻어진 용액을 상온에서 약 10 시간 정도 교반하였다.

- 20 이후, 상기 용액에 10% HCl을 부어 반응을 종료(quenching)시키고, 다이클로로메탄으로 유기층을 분리하여 베이지색 고체인 (2E)-1-(1-벤조싸이오펜-2-일)-2-메틸-2-부텐-1-온을 얻었다.



^1H NMR (CDCl_3): 7.85-7.82 (m, 2H), 7.75 (m, 1H), 7.44-7.34 (m, 2H), 6.68 (m, 1H), 1.99 (m, 3H), 1.92 (m, 3H)

5 클로로벤젠 5mL에 상기에서 제조한 (2E)-1-(1-벤조싸이엔-2-일)-2-메틸-2-부텐-1-온 5.0g(22mmol)을 용해시킨 용액을 격렬하게 교반하면서 상기 용액에 황산 34mL를 서서히 첨가하였다. 그리고, 상기 용액을 상온에서 약 1 시간 동안 교반하였다. 이후, 상기 용액에 얼음물을 붓고, 에테르 용매로 유기층을 분리하여 노랑색 고체인 1,2-다이메틸-1,2-다이하이드로-3H-벤조[b]사이클로펜타[d]싸이오펜-3-온 4.5g(91% yield)을 얻었다.

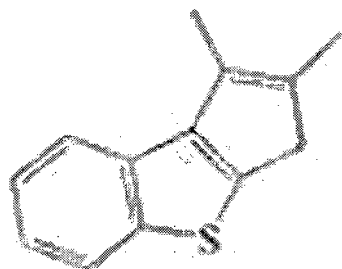


10

^1H NMR (CDCl_3): 7.95-7.91 (m, 2H), 7.51-7.45 (m, 2H), 3.20 (m, 1H), 2.63 (m, 1H), 1.59 (d, 3H), 1.39 (d, 3H)

15 THF 20mL 및 메탄올 10mL의 혼합 용매에 1,2-다이메틸-1,2-다이하이드로-3H-벤조[b]사이클로펜타[d]싸이오펜-3-온 2.0g(9.2mmol)을 용해시킨 용액에 NaBH_4 570mg(15mmol)을 0에서 첨가하였다. 그리고, 상기 용액을 상온에서 약 2 시간 동안 교반하였다. 이후, 상기 용액에 HCl을 첨가하여 pH를 1로 조절하고, 에테르 용매로 유기층을 분리하여 알코올 중간체를 얻었다.

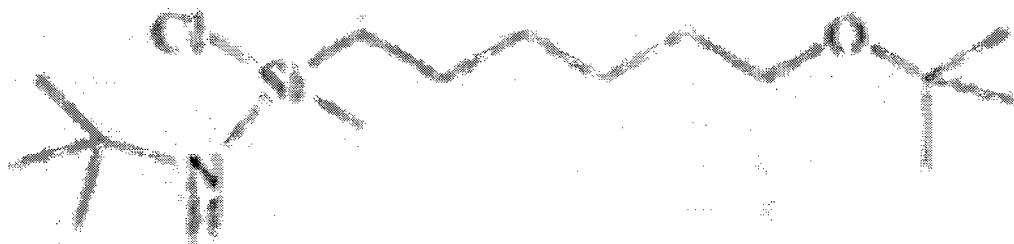
20 톨루엔에 상기 알코올 중간체를 용해시켜 용액을 제조하였다. 그리고, 상기 용액에 p-톨루엔설폰산 190mg(1.0mmol)을 첨가하고, 약 10 분간 환류하였다. 얻어진 반응 혼합물을 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 오렌지-브라운 색상을 띄며, 액상인 1,2-다이메틸-3H-벤조[b]사이클로펜타[d]싸이오펜(리간드 A) 1.8g(9.0mmol, 98% yield)을 얻었다.



$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 7.81 (d, 1H), 7.70 (d, 1H), 7.33 (t, 1H), 7.19 (t, 1H), 6.46 (s, 1H), 3.35 (q, 1H), 2.14 (s, 3H), 1.14 (d, 3H)

5 (2) 리간드 B의 제조

250mL schlenk flask에 t-부틸아민 13mL(120mmol)와 에테르 용매 20mL를 넣고, 상기 flask와 다른 250mL schlenk flask에 (6-tert-부톡시헥실)다이클로로(메틸)실란 16g(60mmol)과 에테르 용매 40mL를 넣어 t-부틸아민 용액 및 (6-tert-부톡시헥실)다이클로로(메틸)실란 용액을 각각 준비하
 10 였다. 그리고, 상기 t-부틸아민 용액을 -78°C 로 냉각한 다음, 냉각된 용액에 (6-tert-부톡시헥실)다이클로로(메틸)실란 용액을 천천히 주입하고, 이를 상온에서 약 2 시간 동안 교반하였다. 생성된 white suspension을 여과하여 아이보리(ivory) 색상을 띄며, 액상인 1-(6-(tert-부톡시)헥실)-N-(tert-부틸)-1-클로로-1-메틸실란아민(리간드 B)을 얻었다.



15

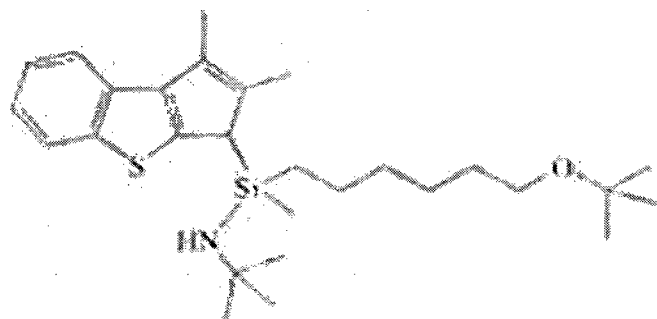
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 3.29 (t, 2H), 1.52-1.29 (m, 10H), 1.20 (s, 9H), 1.16 (s, 9H), 0.40 (s, 3H)

(3) 리간드 A 및 B의 가교

20 250mL schlenk flask에 1,2-다이메틸-3H-벤조[b]사이클로펜타[d]싸이오펜(리간드 A) 1.7g(8.6mmol)을 넣고, THF 30mL를 첨가하여 리간드 A 용액을 제조하였다. 상기 리간드 A 용액을 -78°C 로 냉각한 후, n-BuLi 용액

3.6mL(9.1mmol, 2.5M in hexane)를 상기 리간드 A 용액에 첨가하고, 이를 상온에서 하룻밤 동안 교반하여 purple-brown의 용액을 얻었다. 상기 purple-brown 용액의 용매를 톨루엔으로 치환하고, 이 용액에 CuCN 39mg(0.43mmol)을 THF 2mL에 분산시킨 용액을 주입하여 용액 A를 제조하였다.

한편, 250mL schlenk flask에 1-(6-(tert-부톡시)헥실)-N-(tert-부틸)-1-클로로-1-메틸실란아민(리간드 B) 및 톨루엔을 주입하여 준비한 용액 B를 -78로 냉각하였다. 상기 냉각된 용액 B에 앞서 제조한 용액 A를 천천히 주입하였다. 그리고 용액 A 및 B의 혼합물을 상온에서 하룻밤 동안 교반하였다. 그리고, 생성된 고체를 여과하여 제거함으로써 brown 색상을 띄며 점성이 있는 액상의 1-(6-(tert-부톡시)헥실)-N-(tert-부틸)-1-(1,2-다이메틸-3H-벤조[b]사이클로펜타[d]싸이오펜-3-일)-1-메틸실란아민(리간드 A 및 B의 가교 생성물) 4.2g(> 99% yield)을 얻었다.



상기 리간드 A 및 B의 가교 생성물의 구조를 확인하기 위하여 상기 가교 생성물을 상온에서 lithiation한 후, 소량의 pyridine-D5와 CDCl₃에 용해시킨 샘플을 이용하여 H-NMR 스펙트럼을 얻었다.

¹H NMR (pyridine-D5 및 CDCl₃): 7.81 (d, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.82-7.08 (m, 2H), 3.59 (t, 2H), 3.15 (s, 6H), 2.23-1.73 (m, 10H), 2.15 (s, 9H), 1.91 (s, 9H), 1.68 (s, 3H)

(4) 전이 금속 화합물의 제조

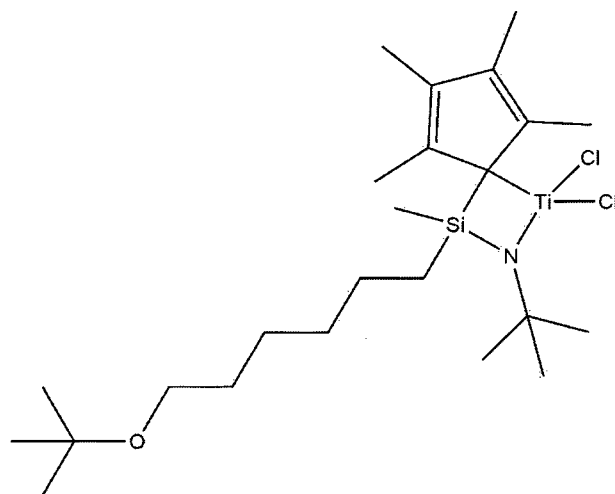
250mL schlenk flask에 1-(6-(tert-부톡시)헥실)-N-(tert-부틸)-1-(1,2-다이메틸-3H-벤조[b]사이클로펜타[d]싸이오펜-3-일)-1-메틸실란아민(리간드 A 및 B의 가교 생성물) 4.2g(8.6mmol)을 넣고, 상기 flask에 톨루

엔 14mL와 n-헥산 1.7mL를 주입하여 가교 생성물을 용해시켰다. 이 용액을
 -78°C로 냉각한 후, n-BuLi 용액 7.3mL(18mmol, 2.5M in hexane)를 상기 냉
 각된 용액에 주입하였다. 그리고, 상기 용액을 상온에서 약 12시간 동안 교
 반하였다. 이어서, 상기 용액에 트라이메틸아민 5.3mL(38mmol)을 투입하고,
 5 이 용액을 약 40°C에서 약 3 시간 동안 교반하여 용액 C를 준비하였다.

한편, 별도로 준비된 250mL schlenk flask에 $TiCl_4(THF)_2$
 2.3g(8.6mmol)과 톨루엔 10mL를 첨가하여 $TiCl_4(THF)_2$ 를 톨루엔에 분산시킨
 용액 D를 제조하였다. 상기 용액 D에 앞서 준비한 용액 C를 -78°C에서 천천
 히 주입하고, 용액 C 및 D의 혼합물을 상온에서 약 12 시간 동안 교반하였
 10 다. 그 후, 상기 용액을 감압하여 용매를 제거하고, 얻어진 용질은 톨루엔
 에 용해시켰다. 그리고, 톨루엔에 용해되지 않은 고체는 여과하여 제거하고
 여과된 용액에서 용매를 제거하여 갈색 고체 형태의 전이 금속 화합물
 4.2g(83% yield)를 얻었다.

1H NMR ($CDCl_3$): 8.01 (d, 1H), 7.73 (d, 1H), 7.45-7.40 (m, 2H),
 15 3.33 (t, 2H), 2.71 (s, 3H), 2.33 (d, 3H), 1.38 (s, 9H), 1.18 (s, 9H),
 1.80-0.79 (m, 10H), 0.79 (d, 3H)

제조예 5



20 상온에서 50 g의 Mg(s)를 10 L 반응기에 가한 후, THF 300 mL을 가하
 였다. I2 0.5 g 정도를 가한 후, 반응기 온도를 50 로 유지하였다. 반응기
 온도가 안정화된 후 250 g의 6-t-부톡시헥실 클로라이드(6-t-butoxyhexyl

chloride)를 피딩펌프(feeding pump)를 이용하여 5 mL/min의 속도로 반응기에 가하였다. 6-t-부톡시헥실 클로라이드를 가함에 따라 반응기 온도가 4 내지 5 정도 상승하는 것을 관찰하였다. 계속적으로 6-t-부톡시헥실 클로라이드를 가하면서 12시간 교반하였다. 반응 12시간 후 검은색의 반응용액을 얻었다. 생성된 검은색의 용액 2 mL 취한 뒤 물을 가하여 유기층을 얻어 1H-NMR을 통해 6-t-부톡시헥산(6-t-butoxyhexane)을 확인하였다. 상기 6-t-부톡시헥산으로부터 그리냐드(Grignard) 반응이 잘 진행되었음을 알 수 있었다. 그리하여 6-t-부톡시헥실 마그네슘 클로라이드(6-t-butoxyhexyl magnesium chloride)를 합성하였다.

10

MeSiCl₃ 500 g과 1 L의 THF를 반응기에 가한 후 반응기 온도를 -20°C 까지 냉각하였다. 합성한 6-t-부톡시헥실 마그네슘 클로라이드 중 560 g을 피딩펌프를 이용하여 5 mL/min의 속도로 반응기에 가하였다. 그리냐드 시약(Grignard reagent)의 피딩(feeding)이 끝난 후 반응기 온도를 천천히 상온으로 올리면서 12시간 교반하였다. 반응 12시간 후 흰색의 MgCl₂ 염이 생성되는 것을 확인하였다. 헥산 4 L을 가하여 랩도리(labdori)을 통해 염을 제거하여 필터용액을 얻었다. 얻은 필터용액을 반응기에 가한 후 70°C에서 헥산을 제거하여 옅은 노란색의 액체를 얻었다. 얻은 액체를 1H-NMR을 통해 원하는 메틸(6-t-부톡시 헥실)디클로로실란(Methyl(6-t-butoxy hexyl)dichlorosilane) 화합물임을 확인하였다.

¹H-NMR (CDCl₃): 3.3 (t, 2H), 1.5 (m, 3H), 1.3 (m, 5H), 1.2 (s, 9H), 1.1 (m, 2H), 0.7 (s, 3H)

테트라메틸시클로펜타디엔(tetramethylcyclopentadiene) 1.2 mol (150 g)와 2.4 L의 THF를 반응기에 가한 후 반응기 온도를 -20°C로 냉각하였다. n-BuLi 480 mL 피딩펌프를 이용하여 5 mL/min의 속도로 반응기에 가하였다. n-BuLi을 가한 후 반응기 온도를 천천히 상온으로 올리면서 12시간 교반하였다. 반응 12시간 후, 당량의 메틸(6-t-부톡시 헥실)디클로로실란(Methyl(6-t-butoxy hexyl)dichlorosilane) (326 g, 350 mL)을 빠르게 반응기에 가하였다. 반응기 온도를 천천히 상온으로 올리면서 12시간 교반한

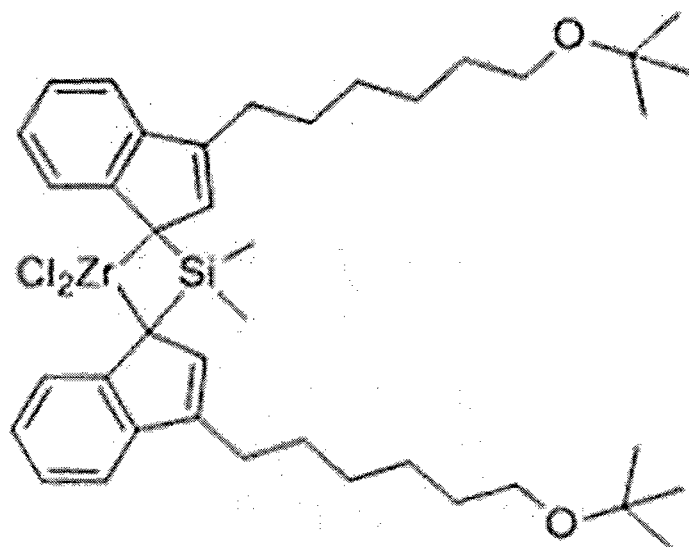
30

후 다시 반응기 온도를 0°C로 냉각시킨 후 2당량의 t-BuNH₂을 가하였다. 반응기 온도를 천천히 상온으로 올리면서 12시간 교반하였다. 반응 12시간 후 THF을 제거하고 4 L의 헥산을 가하여 랩도리를 통해 염을 제거한 필터용액을 얻었다. 필터용액을 다시 반응기에 가한 후, 헥산을 70°C에서 제거하여 노란색의 용액을 얻었다. 얻은 노란색의 용액을 1H-NMR을 통해 메틸(6-t-부톡시헥실)(테트라메틸CpH)t-부틸아미노실란(Methyl(6-t-butoxyhexyl)(tetramethylCpH)t-Butylaminosilane) 화합물임을 확인하였다.

n-BuLi과 리간드 디메틸(테트라메틸CpH)t-부틸아민실란(Dimethyl(tetramethylCpH)t-Butylaminosilane)로부터 THF용액에서 합성한 -78°C의 리간드의 디리튬염에 TiCl₃(THF)₃(10 mmol)을 빠르게 가하였다. 반응 용액을 천천히 -78°C에서 상온으로 올리면서 12시간 교반하였다. 12시간 교반 후, 상온에서 당량의 PbCl₂(10 mmol)를 반응용액에 가한 후 12시간 교반하였다. 12시간 교반 후, 푸른색을 띠는 짙은 검은색의 용액을 얻었다. 생성된 반응용액에서 THF를 제거한 후 헥산을 가하여 생성물을 필터하였다. 얻은 필터용액에서 헥산을 제거한 후, 1H-NMR로부터 원하는 ([methyl(6-t-butoxyhexyl)silyl(η -5-tetramethylCp)(t-Butylamido)]TiCl₂)인 (tBu-O-(CH₂)₆)(CH₃)Si(C₅(CH₃)₄)(tBu-N)TiCl₂임을 확인하였다.

¹H-NMR (CDCl₃): 3.3 (s, 4H), 2.2 (s, 6H), 2.1 (s, 6H), 1.8 ~ 0.8 (m), 1.4 (s, 9H), 1.2(s, 9H), 0.7 (s, 3H)

제조예 6



(1) 리간드 화합물의 제조

건조된 1L schlenk flask에 102.54g (376.69 mmol)의 3-tether Indene
 을 넣고 아르곤 하에서 450ml의 THF를 주입하였다. 이 용액을 -30℃까지 냉
 5 각한 후 173.3ml (119.56 g, d=0.690g/ml)의 2.5 M nBuLi hexane solution
 을 적가하였다. 반응 혼합물은 천천히 상온으로 올린 후 다음날까지 교반하
 였다. 이 Lithiated 3-tether Indene solution을 -78℃까지 냉각한 뒤,
 dimethyldichlorosilicone 24.3g(188.3mmol)을 준비하여 이 schlenk flask
 에 적가하였다. 주입이 끝난 혼합물은 상온으로 천천히 올린 후 하루동안
 10 교반하고, flask 내에 200ml의 물을 넣어 quenching 하고 유기층을 분리하
 여 MgSO₄로 건조하였다. 그 결과, 115g(191.4 mmol, 101.6%)의 노란색 오일
 을 얻었다.

NMR 기준 순도(wt%)=100%. Mw=600.99. ¹H NMR(500 MHz, CDCl₃): -
 0.53, -0.35, -0.09(6H, t), 1.18(18H, m), 1.41(8H, m), 1.54(4H, m),
 15 1.68(4H, m), 2.58(4H, m), 3.32(4H, m), 6.04(1H, s), 6.26(1H, s),
 7.16(2H, m), 7.28(3H, m), 7.41(3H, m).

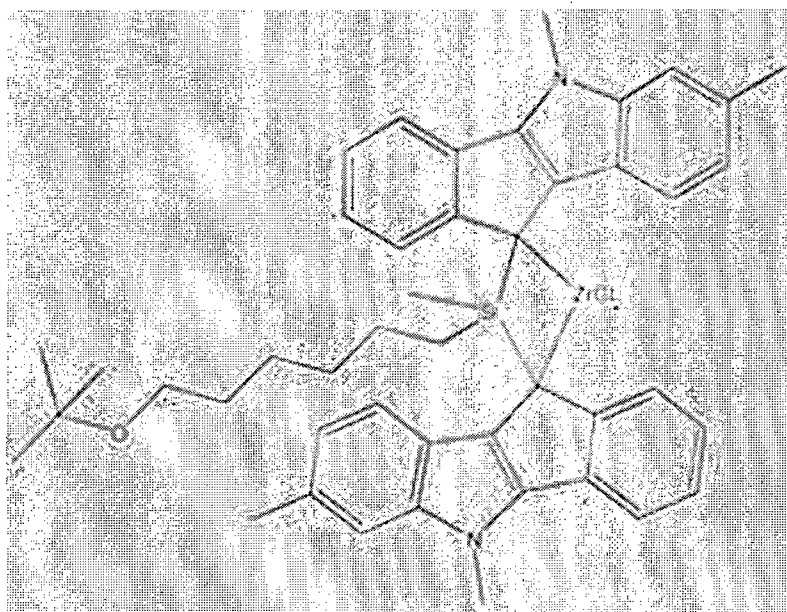
(2) 전이금속 화합물의 제조

오븐에 건조한 2L schlenk flask에 상기에서 합성한 리간드 화합물
 191.35 mmol을 넣고 MTBE 4 당량(67.5g, d=0.7404g/ml)과 Toluene
 20 696g(d=0.87g/ml) 용액을 용매에 녹인 다음, 2.1 당량의 nBuLi
 solution(160.7ml)을 가해 다음날까지 lithiation을 시켰다. 글러브 박스

내에서 72.187g(191.35 mmol)의 $ZrCl_4(THF)_2$ 를 취해 2L schlenk flask에 담
고 톨루엔을 넣은 suspension을 준비하였다. 위 두 개의 flask 모두 $-78^\circ C$
까지 냉각시킨 후 ligand anion을 천천히 Zr suspension에 가하였다. 주입
이 끝난 후, 반응 혼합물은 천천히 상온까지 올렸다. 이를 하루동안 교반한
5 후, 슬러리를 아르곤 하에서 필터하고 여과한 후 필터된 고체와 여과액을
모두 진공 가압 하에서 증발시켰다. 115g(191.35mmol)의 리간드로부터
150.0g(198mmol, >99%)의 촉매 전구체가 Filtrate에서 얻어져 톨루엔 용액
상태로 보관하였다(1.9446g/mmol).

NMR 기준 순도(wt%)=100%. Mw=641.05. 1H NMR(500 MHz, $CDCl_3$):
10 0.87(6H, m), 1.14(18H, m), 1.11-1.59(16H, m), 2.61, 2.81(4H, m),
3.30(4H, m), 5.54(1H, s), 5.74(1H, s), 6.88(1H, m), 7.02(1H, m),
7.28(1H, m), 7.39(1H, d), 7.47(1H, t), 7.60-7.71(1H, m).

제조예 7



15

(1) 리간드 화합물의 제조

250 mL flask에 5-methyl-5,10-dihydroindeno[1,2-b]indole 2.63 g
(12 mmol)을 넣고 THF 50 mL에 녹인 후 2.5M n-BuLi hexane solution 6 mL
를 dry ice/acetone bath에서 적가하여 상온에서 밤새 교반하였다. 또 다른
20 250 mL flask에 (6-(tert-butoxy)hexyl)dichloro(methyl)silane 1.62 g(6

mmol)을 hexane 100 mL에 녹여 준비한 후 dry ice/acetone bath 하에서 5-methyl-5,10-dihydroindeno[1,2-b]indole의 lithiated solution에 천천히 적가하여 상온에서 밤새 교반하였다. 반응 후 ether/water로 추출하여 유기층의 잔류수분을 $MgSO_4$ 로 제거 후 진공 건조하여 리간드 화합물 3.82 g (6 mmol)을 얻었으며 이를 1H -NMR에서 확인하였다.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): -0.33 (3H, m), 0.86 ~ 1.53 (10H, m), 1.16 (9H, d), 3.18 (2H, m), 4.07 (3H, d), 4.12 (3H, d), 4.17 (1H, d), 4.25 (1H, d), 6.95 ~ 7.92 (16H, m)

(2) 전이금속 화합물의 제조

상기 2-1에서 합성한 리간드 화합물 3.82 g (6 mmol)을 toluene 100 mL와 MTBE 5 mL에 녹인 후 2.5M n-BuLi hexane solution 5.6 mL(14 mmol)를 dry ice/acetone bath에서 적가하여 상온에서 밤새 교반하였다. 또 다른 flask에 $ZrCl_4(THF)_2$ 2.26 g (6 mmol)을 준비하고 toluene 100ml를 넣어 슬러리로 준비하였다. $ZrCl_4(THF)_2$ 의 toluene slurry를 lithiation된 리간드에 dry ice/acetone bath에서 transfer하였다. 상온에서 밤새 교반하였고 violet color로 변화하였다. 반응 용액을 필터하여 LiCl을 제거한 후 얻어진 여액을 진공 건조하여 hexane을 넣고 sonication하였다. 슬러리를 필터하여 filtered solid인 dark violet 의 전이금속 화합물 3.40 g (yield 71.1mol%)을 얻었다.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): 1.74 (3H, d), 0.85 ~ 2.33(10H, m), 1.29(9H, d), 3.87 (3H, s), 3.92 (3H, s), 3.36(2H, m), 6.48 ~ 8.10 (16H, m)

[실시예]

25 실시예 1

(1) 조촉매 담지 담체의 제조

300 ml 유리 반응기에 톨루엔 100 mL를 넣고, 실리카(Grace Davison사의 SP2410) 10 g을 넣은 후, 반응기의 온도를 약 40 °C로 올리면서 교반하였다. 실리카를 충분히 분산시킨 후, 상기 반응기에 메틸알루미늄옥산(MAO) 용액(10wt% in toluene)(Albemarle 사) 60 mL를 투입하고, 반응기의 온도를

약 60 °C로 올린 후, 약 200 rpm으로 약 12 시간 동안 교반하였다. 그 후, 반응기의 온도를 약 40 °C로 낮춘 후 교반을 중지하고, 약 10분 동안 정치(setting)한 후, 반응 용액을 decantation 하였다. 결과의 반응물에 톨루엔 100 ml를 투입하고 약 10분간 교반한 후 교반을 중지하고, 10분간 정치시킨 후 톨루엔을 decantation 하였다. 결과로, 조촉매 담지 담체(MAO/SiO₂)를 얻었다.

(2) 담지 촉매의 제조

조촉매 담지 담체(MAO/SiO₂)가 담긴 반응기에 톨루엔 50mL를 투입하고, 상기 제조예 1에서 제조한 전이 금속 화합물 0.8 g과 톨루엔 10 ml를 반응기에 투입하고, 200 rpm으로 60분간 교반하였다. 여기에 상기 제조예 4에서 제조한 전이 금속 화합물 10.0 g과 톨루엔 10 ml를 반응기에 투입하고 200 rpm으로 12시간 교반하였다. 교반을 중지한 후 10분간 정치시키고, 반응 용액을 decantation 하였다. 반응기에 헥산 100 ml를 투입하고 결과의 혼합물을 200 ml schlenk flask로 이용하고 헥산 용액을 decantation하였다. 이후 상온(23±5 °C)에서 3시간 동안 감압하 건조하여 혼성 담지 촉매를 수득하였다.

(3) 폴리에틸렌 공중합체의 제조

200L 2단 연속식 고압 반응기에 Hexane 34kg/hr 과 Ethylene 10kg/hr, 수소 1.06g/hr, 1-Butene 600~720ml/hr, Teal 35g/hr 를 투입하면서 상기에서 제조한 혼성담지촉매 7~10 g/hr를 Hexane용액에 섞어 투입하였다.

8.0 bar 의 압력하에서 3단 Agitator 와 Ciculation Pump로 중합물이 잘 섞이도록 교반하고, Cooling Jacket과 Outer Cooler를 통해 반응기 온도는 80 °C로 유지하였으며, 반응기 Level은 75% 로 유지하며 압력차로 후단 반응기로 이송하였다.

반응 종료된 Surry는 원심분리기를 통해 헥산을 1차 제거하고, Dryer에서 Hot N₂ 퍼징을 통해 건조하여 약 9kg/hr 의 폴리에틸렌 공중합체를 수득하였다.

실시예 2

(1) 조촉매 담지 담체의 제조

상기 실시예 1의 (1)에서와 동일한 방법으로 수행하여 조촉매 담지 담체(MAO/SiO₂)를 제조하였다.

(2) 담지 촉매의 제조

상기 조촉매 담지 담체(MAO/SiO₂)가 담긴 반응기에, 톨루엔 50 mL를 투입하고, 상기 제조예 2에서 제조한 전이 금속 화합물 1.5 g과 톨루엔 10 ml를 반응기에 투입하고, 200 rpm으로 60분간 교반하였다. 여기에 상기 제조예 5에서 제조한 전이 금속 화합물 6.0 g과 톨루엔 10 ml를 반응기에 투입하고 200 rpm으로 12시간 교반하였다. 교반을 중지한 후 10분간 정치시키고, 반응 용액을 decantation 하였다. 반응기에 헥산 100 ml를 투입하고 결과의 혼합물을 200 ml schlenk flask로 이용하고 헥산 용액을 decantation 하였다. 이후 상온(23±5 °C)에서 3시간 동안 감압하 건조하여 혼성 담지 촉매를 수득하였다.

(3) 폴리에틸렌 공중합체의 제조

상기 실시예 2의 (2)에서 제조한 혼성 담지 촉매를 사용하며, 3.50g/hr의 수소를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 (3)에서와 동일한 방법으로 수행하여 폴리에틸렌 공중합체를 제조하였다.

실시예 3

(1) 조촉매 담지 담체의 제조

상기 실시예 1의 (1)에서와 동일한 방법으로 수행하여 조촉매 담지 담체(MAO/SiO₂)를 제조하였다.

(2) 담지 촉매의 제조

상기 조촉매 담지 담체(MAO/SiO₂)가 담긴 반응기에, 톨루엔 50 mL를 투입하고, 상기 제조예 2에서 제조한 전이 금속 화합물 1.5 g과 톨루엔 10 ml를 반응기에 투입하고, 200 rpm으로 60분간 교반하였다. 여기에 상기 제조예 5에서 제조한 전이 금속 화합물 5.0 g과 톨루엔 10 ml를 반응기에 투입하고 200 rpm으로 12시간 교반하였다. 교반을 중지한 후 10분간 정치시키고, 반응 용액을 decantation 하였다. 반응기에 헥산 100 ml를 투입하고 결과의 혼합물을 200 ml schlenk flask로 이용하고 헥산 용액을 decantation 하였다. 이후 상온(23±5 °C)에서 3시간 동안 감압하 건조하여 혼성 담지

촉매를 수득하였다.

(3) 폴리에틸렌 공중합체의 제조

상기 실시예 3의 (2)에서 제조한 혼성 담지 촉매를 사용하며, 3.45g/hr의 수소를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 (3)에서와 동일한
5 방법으로 수행하여 폴리에틸렌 공중합체를 제조하였다.

실시예 4

(1) 조촉매 담지 담체의 제조

상기 실시예 1의 (1)에서와 동일한 방법으로 수행하여 조촉매 담지
10 담체(MAO/SiO₂)를 제조하였다.

(2) 담지 촉매의 제조

상기 조촉매 담지 담체(MAO/SiO₂)가 담긴 반응기에, 톨루엔 50 mL를 투입하고, 상기 제조예 3에서 제조한 전이 금속 화합물 2.1 g과 톨루엔 10 ml를 반응기에 투입하고, 200 rpm으로 60분간 교반하였다. 여기에 상기 제
15 조예 5에서 제조한 전이 금속 화합물 6.7 g과 톨루엔 10 ml를 반응기에 투입하고 200 rpm으로 12시간 교반하였다. 교반을 중지한 후 10분간 정치시키고, 반응 용액을 decantation 하였다. 반응기에 헥산 100 ml를 투입하고 결과의 혼합물을 200 ml schlenk flask로 이용하고 헥산 용액을 decantation 하였다. 이후 상온(23±5 °C)에서 3시간 동안 감압하 건조하여 혼성 담지
20 촉매를 수득하였다.

(3) 폴리에틸렌 공중합체의 제조

상기 실시예 4의 (2)에서 제조한 혼성 담지 촉매를 사용하며, 1.50g/hr의 수소를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 (3)에서와 동일한
25 방법으로 수행하여 폴리에틸렌 공중합체를 제조하였다.

실시예 5

(1) 조촉매 담지 담체의 제조

상기 실시예 1의 (1)에서와 동일한 방법으로 수행하여 조촉매 담지
30 담체(MAO/SiO₂)를 제조하였다.

(2) 담지 촉매의 제조

상기 조촉매 담지 담체(MAO/SiO₂)가 담긴 반응기에, 톨루엔 50 mL를 투입하고, 상기 제조예 1에서 제조한 전이 금속 화합물 2.1 g과 톨루엔 10 ml를 반응기에 투입하고, 200 rpm으로 60분간 교반하였다. 여기에 상기 제조예 6에서 제조한 전이 금속 화합물 1.8 g과 톨루엔 10 ml를 반응기에 투입하고 200 rpm으로 12시간 교반하였다. 여기에 상기 제조예 7에서 제조한 전이 금속 화합물 3.4 g과 톨루엔 10 ml를 반응기에 투입하고 200 rpm으로 12시간 교반하였다. 교반을 중지한 후 10분간 정치시키고, 반응 용액을 decantation 하였다. 반응기에 헥산 100 ml를 투입하고 결과의 혼합물을 200 ml schlenk flask로 이용하고 헥산 용액을 decantation하였다. 이후 상온(23±5 °C)에서 3시간 동안 감압하 건조하여 혼성 담지 촉매를 수득하였다.

(3) 폴리에틸렌 공중합체의 제조

상기 실시예 5의 (2)에서 제조한 혼성 담지 촉매를 사용하며, 0.8g/hr의 수소를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 (3)에서와 동일한 방법으로 수행하여 폴리에틸렌 공중합체를 제조하였다.

[비교예]

비교예1

에틸렌-1-헥센 공중합체[Daelim 사 XP9000 제품]를 사용하였다.

20

비교예2

에틸렌-1-옥텐 공중합체[SK사 DX800 제품]를 사용하였다.

비교예3

(1) 조촉매 담지 담체의 제조

300 ml 유리 반응기에 톨루엔 100 mL를 넣고, 실리카(Grace Davison 사의 SP2410) 10 g을 넣은 후, 반응기의 온도를 약 40 °C로 올리면서 교반하였다. 실리카를 충분히 분산시킨 후, 상기 반응기에 메틸알루미늄옥산(MAO) 용액(10wt% in toluene)(Albemarle 사) 60 mL를 투입하고, 반응기의 온도를 약 60 °C로 올린 후, 약 200 rpm으로 약 12 시간 동안 교반하였다. 그 후,

30

반응기의 온도를 약 40 °C로 낮춘 후 교반을 중지하고, 약 10분 동안 정지 (setting)한 후, 반응 용액을 decantation 하였다. 결과의 반응물에 톨루엔 100 ml를 투입하고 약 10분간 교반한 후 교반을 중지하고, 10분간 정지시킨 후 톨루엔을 decantation 하였다. 결과로, 조촉매 담지 담체(MAO/SiO₂)를 얻

5 었다.

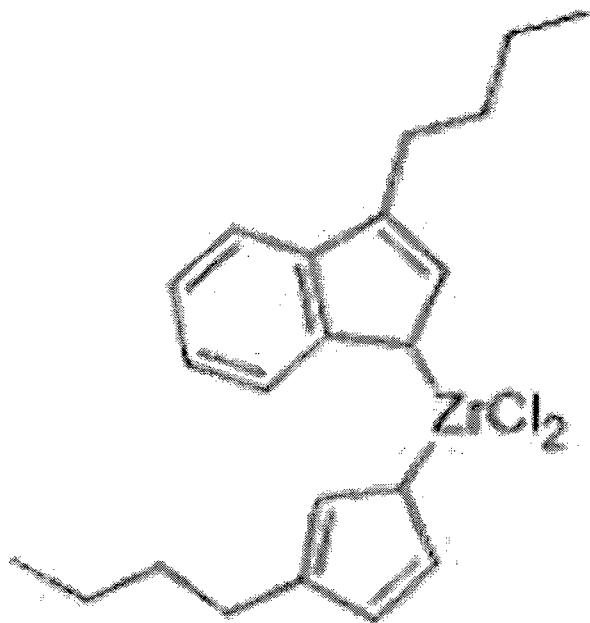
(2) 담지 촉매의 제조

상기 조촉매 담지 담체(MAO/SiO₂)가 담긴 반응기에, 톨루엔 50 mL를 투입하고, 하기 화학식A의 전이 금속 화합물 2.1 g과 톨루엔 10 ml를 반응기에 투입하고, 200 rpm으로 60분간 교반하였다. 여기에 상기 제조예 5에서

10 제조한 전이 금속 화합물 6.7 g과 톨루엔 10 ml를 반응기에 투입하고 200 rpm으로 12시간 교반하였다. 교반을 중지한 후 10분간 정지시키고, 반응 용액을 decantation 하였다. 반응기에 헥산 100 ml를 투입하고 결과의 혼합물을 200 ml schlenk flask로 이용하고 헥산 용액을 decantation하였다. 이후 상온(23±5 °C)에서 3시간 동안 감압하 건조하여 혼성 담지 촉매를 수득하

15 였다.

[화학식A]



(3) 폴리에틸렌 공중합체의 제조

200L 2단 연속식 고압 반응기에 Hexane 34kg/hr 과 Ethylene 10kg/hr,

수소 1.50g/hr, 1-Butene 600~720ml/hr, Teal 35g/hr 를 투입하면서 상기에
서 제조한 혼성담지촉매 7~10 g/hr를 Hexane용액에 섞어 투입하였다.

8.0 bar 의 압력하에서 3단 Agitator 와 Ciculation Pump로 중합물이
잘 섞이도록 교반하고, Cooling Jacket과 Outer Cooler를 통해 반응기 온도
5 는 80 ℃로 유지하였으며, 반응기 Level은 75% 로 유지하며 압력차로 후단
반응기로 이송하였다.

반응 종료된 Surry는 원심분리기를 통해 헥산을 1차 제거하고, Dryer
에서 Hot N₂ 퍼징을 통해 건조하여 약 9kg/hr 의 폴리에틸렌 공중합체를 수
득하였다.

10

[참고예]

참고예1

(1) 조촉매 담지 담체의 제조

상기 실시예 1의 (1)에서와 동일한 방법으로 수행하여 조촉매 담지
15 담체(MAO/SiO₂)를 제조하였다.

(2) 담지 촉매의 제조

조촉매 담지 담체(MAO/SiO₂)가 담긴 반응기에 톨루엔 50mL를 투입하
고, 상기 제조예 1에서 제조한 전이 금속 화합물 0.8 g과 톨루엔 10 ml를
반응기에 투입하고, 200 rpm으로 60분간 교반하였다. 여기에 상기 제조예 4
20 에서 제조한 전이 금속 화합물 10 g과 톨루엔 10 ml를 반응기에 투입하고
200 rpm으로 12시간 교반하였다. 교반을 중지한 후 10분간 정치시키고, 반
응 용액을 decantation 하였다. 반응기에 헥산 100 ml를 투입하고 결과의
혼합물을 200 ml schlenk flask로 이용하고 헥산 용액을 decantation하였다.
이후 상온(23±5 ℃)에서 3시간 동안 감압하 건조하여 혼성 담지 촉매를 수
25 득하였다.

(3) 폴리에틸렌 공중합체의 제조

상기 참고예 1의 (2)에서 제조한 혼성 담지 촉매를 사용하며,
1.50g/hr의 수소를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 (3)에서와 동일한
방법으로 수행하여 폴리에틸렌 공중합체를 제조하였다.

30

참고예2

(1) 조촉매 담지 담체의 제조

상기 실시예 1의 (1)에서와 동일한 방법으로 수행하여 조촉매 담지 담체(MAO/SiO₂)를 제조하였다.

5 (2) 담지 촉매의 제조

조촉매 담지 담체(MAO/SiO₂)가 담긴 반응기에 톨루엔 50mL를 투입하고, 상기 제조예 1에서 제조한 전이 금속 화합물 0.8 g과 톨루엔 10 ml를 반응기에 투입하고, 200 rpm으로 60분간 교반하였다. 여기에 상기 제조예 4에서 제조한 전이 금속 화합물 10 g과 톨루엔 10 ml를 반응기에 투입하고
10 200 rpm으로 12시간 교반하였다. 교반을 중지한 후 10분간 정치시키고, 반응 용액을 decantation 하였다. 반응기에 헥산 100 ml를 투입하고 결과의 혼합물을 200 ml schlenk flask로 이용하고 헥산 용액을 decantation하였다. 이후 상온(23±5 °C)에서 3시간 동안 감압하 건조하여 혼성 담지 촉매를 수득하였다.

15 (3) 폴리에틸렌 공중합체의 제조

상기 참고예 2의 (2)에서 제조한 혼성 담지 촉매를 사용하며, 1.40g/hr의 수소를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 (3)에서와 동일한 방법으로 수행하여 폴리에틸렌 공중합체를 제조하였다.

20 **참고예3**

(1) 조촉매 담지 담체의 제조

상기 실시예 1의 (1)에서와 동일한 방법으로 수행하여 조촉매 담지 담체(MAO/SiO₂)를 제조하였다.

(2) 담지 촉매의 제조

상기 조촉매 담지 담체(MAO/SiO₂)가 담긴 반응기에, 톨루엔 50 mL를 투입하고, 상기 제조예 2에서 제조한 전이 금속 화합물 1.5 g과 톨루엔 10 ml를 반응기에 투입하고, 200 rpm으로 60분간 교반하였다. 여기에 상기 제조예 5에서 제조한 전이 금속 화합물 6.0 g과 톨루엔 10 ml를 반응기에 투입하고 200 rpm으로 12시간 교반하였다. 교반을 중지한 후 10분간 정치시키고
30 고, 반응 용액을 decantation 하였다. 반응기에 헥산 100 ml를 투입하고 결

과의 혼합물을 200 ml schlenk flask로 이용하고 헥산 용액을 decantation 하였다. 이후 상온(23±5 °C)에서 3시간 동안 감압하 건조하여 혼성 담지 촉매를 수득하였다.

(3) 폴리에틸렌 공중합체의 제조

5 상기 참고예 3의 (2)에서 제조한 혼성 담지 촉매를 사용하며, 3.2g/hr의 수소를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 (3)에서와 동일한 방법으로 수행하여 폴리에틸렌 공중합체를 제조하였다.

[시험예]

10 실시예, 비교예 및 참고예에 따라 얻어진 폴리에틸렌 공중합체에 대하여 다음과 같은 방법으로 물성 평가를 수행하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

(1) 밀도(단위 : g/cm³) : ASTM D1505 기준에 따라 측정하였다.

15 (2) 용융지수(MI, 단위 : g/10분): 수직 중력방향으로 2.16kg 또는 21.6kg 힘을 가하는 조건에서, 190 °C, 10분 동안 2.1mm orifice 를 통과하여 나오는 용융된 폴리에틸렌 공중합체의 무게를 ASTM D1238기준에 따라 측정하였다.

(3) SCB(Short Chain Branch; 탄소 1,000 개당의 탄소수 2 내지 7개의 곁가지(branch)) 단위: 개/1,000C) 함량의 평균값

20 겔 투과 크로마토그래피(GPC: Gel Permeation Chromatography)를 이용하여 분자량(M), 구체적으로 분자량의 로그값(log M)을 x축으로 하고, 상기 분자량값에 대한 고분자쇄 함량(dwt/dlog M)을 y축으로 하여 분자량 분포 곡선을 얻었다. 하기 도1에서는 연속적인 실선으로 표시하였다.

25 이후, GPC장치와 연결된 FT-IR 장치를 이용하여, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 얻어진 분자량(M), 구체적으로 분자량의 로그값(log M)을 x축으로 하고, FT-IR에 의해 얻어진 상기 분자량값에 대한 탄소 1,000 개당의 탄소수 2 내지 7개의 곁가지 함량을 y축으로 하는 SCB 분포 곡선을 얻었다. 하기 도1에서는 불연속적인 점선으로 표시하였다.

30 그리고, 상기 SCB 분포 곡선을 이용하여, 폴리에틸렌 공중합체에 함유된 복수의 고분자쇄 각각이 갖는 탄소 1000 개당의 탄소수 2 내지 7개의

결가지 함량의 평균값을 계산하였다.

상기 평균값은 일반적인 평균값 계산방법에 따라, 상기 폴리에틸렌 공중합체에 함유된 복수의 고분자 쇠 각각이 갖는 탄소 1000 개당의 탄소수 2 내지 7개의 결가지 함량의 합계를 상기 폴리에틸렌 공중합체에 함유된 고

5 분자 쇠의 개수로 나누어 구하였다.

이때, 겔 투과 크로마토그래피의 측정기기 및 측정 조건은 다음과 같다.

<측정 기기> Polymer Laboratories PLgel MIX-B 300mm 길이 칼럼,
Waters PL-GPC220

10 <측정 조건>

평가 온도는 160 °C이며, 1,2,4-트리클로로벤젠을 용매로서 사용하였으며 유속은 1mL/min 의 속도이고, 샘플은 10mg/10mL 의 농도로 조제한 다음, 200 μL 의 양으로 공급하며, 폴리스티렌 표준을 이용하여 형성된 검정 곡선을 이용하여 Mw, Mn, PDI 의 값을 구할 수 있다.

15 폴리스티렌 표준품의 분자량은 2,000 / 10,000 / 30,000 / 70,000 / 200,000 / 700,000 / 2,000,000 / 4,000,000 / 10,000,000 의 9 종을 사용하였다.

또한, FT-IR 측정 기기 및 측정 조건은 다음과 같다.

<측정 기기> PerkinElmer Spectrum 100

20 <측정 조건>

파수(wavenumber) : 2700 cm⁻¹ 내지 3000 cm⁻¹

스캔 횟수(number of scanning): 16회

해상도(resolution) : 8 cm⁻¹

검출기(detector): DTGS

25 (4) SCG index(단위 : g/10분) : 상기 ASTM 1238(21.6 kg 하중, 190 °C)에 의해 측정된 용융지수(p)를 하기 CDI(q)로 나눈 값(p/q)으로 정의한다.

(5) 공단량체 분산지수(Comonomer Distribution Index, CDI) : 하기도2를 참조하여 설명하면, 겔 투과 크로마토그래피(GPC: Gel Permeation

30 Chromatography)를 이용하여 분자량(M), 구체적으로 분자량의 로그값(log M)

을 x축으로 하고, 상기 분자량값에 대한 고분자쇄 함량(dwt/dlog M)을 y축
 으로 하여 분자량 분포 곡선(도2에서 연속적인 실선으로 표시)에 대하여,
 하기 수학식2를 만족하는 분자량값 m인 고분자 쇠의 SCB(Short Chain
 Branch) 함량(c)과 하기 수학식3을 만족하는 분자량값 n인 고분자 쇠의
 5 SCB(Short Chain Branch) 함량(d)을 GPC장치와 연결된 FT-IR 장치를 이용하
 여 측정하였다. GPC 및 FT-IR에 관한 내용은 상기 “(3) SCB(Short Chain
 Branch; 탄소 1,000 개당의 탄소수 2 내지 7개의 곁가지(branch)) 단위: 개
 /1,000C) 함량의 평균값” 에서 상술한 내용과 같다.

[수학식2]

$$\int_a^m f(x)dx = 0.8 \int_a^b f(x)dx$$

[수학식3]

$$\int_a^n f(x)dx = 0.2 \int_a^b f(x)dx$$

상기 수학식2 및 수학식3에서, a는 상기 GPC에 의한 분자량 분포 곡
 선에서 x축인 분자량의 최소값, b는 상기 GPC에 의한 분자량 분포 곡선에서
 15 x축인 분자량의 최대값, f(x)는 상기 폴리에틸렌 공중합체를 겔 투과 크로
 마토그래피(GPC: Gel Permeation Chromatography)를 이용하여 분자량(M),
 구체적으로 분자량의 로그값(log M)을 x축으로 하고, 상기 분자량값에 대한
 고분자쇄 함량(dwt/dlog M)을 y축으로 하여 분자량 분포 곡선의 함수식이다.

그리고, 상기 수학식2를 만족하는 분자량 m인 고분자 쇠의 SCB(Short
 20 Chain Branch) 함량(c)을 상기 수학식3을 만족하는 분자량 n인 고분자 쇠의
 SCB(Short Chain Branch) 함량(d)으로 나눈 값(c/d)을 공단량체 분산지수
 (Comonomer Distribution Index, CDI)로 정의하고 이를 계산하였다.

(6) S.H. Modulus(단위 : MPa) : ISO 18488 기준에 따라 측정하였다.

(7) 내응력 균열성 (Full Notch Creep Test, FNCT, 단위 : 시간
 25 (hr)) : 80 ℃, 4MPa, IGEPAL CA-630 10% solution 조건에서 ISO 16770 기
 준에 따라 측정하였다.

【표 1】

	실시 예1	실시 예2	실시 예3	실시 예4	실시 예5	비교 예1	비교 예2	비교 예 3	참고 예1	참고 예2	참고 예3
전이금속 화 합물	제조 예1/ 제조 예4	제조 예2/ 제조 예5	제조 예2/ 제조 예5	제조 예3/ 제조 예5	제조 예1/ 제조 예6/ 제조 예7	-	-	화학 식A/ 제조 예5	제조 예1/ 제조 예4	제조 예1/ 제조 예4	제조 예2/ 제조 예5
코모노머	1-부 텐	1-부 텐	1-부 텐	1-부 텐	1-부 텐	1-헥 센	1-옥 텐	1-부 텐	1-부 텐	1-부 텐	1-부 텐
수소 첨가량 (g/hr)	1.06	3.50	3.45	1.50	0.80	-	-	1.50	1.50	1.40	3.20
밀도	0.93 83	0.93 70	0.93 55	0.93 97	0.93 65	0.93 46	0.93 37	0.93 41	0.93 65	0.93 62	0.93 75
MI(2.16Kg)	0.22 6	0.50 2	0.59 1	0.17 4	0.03 6	0.60 0	0.64 0	0.65 3	0.60 4	0.43 9	0.76 5
MI(21.6Kg)	15.9 65	17.0 76	24.4 58	9.64 4	9.57 4	13.2 00	20.5 00	22.0	42.0 60	21.8 24	32.7 91
SCB 함량의 평균값[개 /1,000C]	7.2	8.7	10.1	7.3	7.2	6.5	6.8	6.7	8.5	8.4	9.5
CDI	1.80	2.20	2.56	1.91	1.23	1.05	0.94	0.87	1.85	1.56	2.17
SCG index	8.9	7.8	9.6	5.0	7.8	12.6	21.8	17.6	22.7	14.0	15.1
SCG index / (코모노머 탄소수) ^{1/2}	4.45	3.9	4.8	2.5	3.9	5.14	7.71	6.57	11.3 5	7	7.55
S.H. Modulus(80 ℃)	0.92	0.92	0.90	0.97	0.97	0.76	0.76	0.77	0.77	0.84	0.82

FNCT(4MPa)	2527	1963	2915	3118	8615	20	425	350	71	155	130
	초과		초과	초과	초과						

상기 표1에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1 내지 5에서 얻어진 폴리에틸렌 공중합체는 SCG index가 5 내지 9.6, CDI가 1.23 내지 2.56, S.H. Modulus(80 °C에서 측정)가 0.90 MPa 내지 0.97 MPa, 내응력 균열성(FNCT, 4MPa에서 측정)이 1963 hr이상, 용융지수(ASTM D1238에 따라 190 °C에서 2.16 kg 하중으로 측정)가 0.036 g/10min 내지 0.591 g/10min, 용융지수(ASTM D1238에 따라 190 °C에서 21.6 kg 하중으로 측정)가 9.574 g/10min 내지 24.458 g/10min, SCB 함량의 평균값 7.2 개/1,000C 내지 10.1 개/1,000C 를 만족할 수 있다.

또한, 상기 실시예 1 내지 5에서 얻어진 폴리에틸렌 공중합체는 SCG index 값이 코모노머로 사용된 알파올레핀의 탄소수의 제곱근 값에 비해 각각 4.45배, 3.9배, 4.8배, 2.5배, 3.9배로 나타나, 탄소수의 제곱근 값의 5 배이하를 만족하는 것으로 확인되었다.

반면, 상기 비교예 1 내지 3에서 얻어진 폴리에틸렌 공중합체는 SCG index 값이 코모노머로 사용된 알파올레핀의 탄소수의 제곱근 값에 비해 각각 5.14배, 7.71배, 6.57배로 나타나 탄소수의 제곱근 값의 5배를 초과하는 것으로 확인되었다.

또한, 비교예 1 내지 3에서 얻어진 폴리에틸렌 공중합체는 SCG index 가 실시예보다 증가한 12.6 내지 21.8, S.H. Modulus(80 °C에서 측정)가 실시예보다 낮은 0.76 MPa 내지 0.77 MPa, 내응력 균열성(FNCT, 4MPa에서 측정)이 실시예보다 낮은 20 hr 내지 425 hr로 나타나, 실시예에 비해 물성이 나빠진 것을 확인할 수 있다.

【청구범위】

【청구항 1】

에틸렌 유래 반복단위 및 탄소수 3 이상의 알파올레핀 유래 반복단위를 포함하고, 하기 수학적식1을 만족하는 폴리에틸렌 공중합체:

5 [수학적식1]

$$\text{SCG index} \leq (\text{상기 알파올레핀 탄소수})^{1/2} \times 5$$

상기 수학적식1에서,

SCG index는 ASTM 1238(21.6 kg 하중, 190 °C)에 의해 측정된 상기 폴리에틸렌 공중합체의 용융지수(p)를 상기 폴리에틸렌 공중합체의 공단량체 분산지수(q)로 나눈 값(p/q)이며,

상기 공단량체 분산지수(CDI)는 상기 폴리에틸렌 공중합체에 대하여, 겔 투과 크로마토그래피로 측정된 분자량 분포 곡선 그래프(x축이 고분자 쉐의 분자량, y축이 고분자 쉐의 함량)에 대하여, 하기 수학적식2로 계산되며,

[수학적식2]

15 공단량체 분산지수(CDI) = c / d

상기 수학적식2에서, c는 $a \leq x \leq m$ 구간에서 상기 분자량 분포 곡선 그래프와 x축 사이의 면적(s1)이 $a \leq x \leq b$ 구간에서 상기 분자량 분포 곡선 그래프와 x축 사이의 면적(s2)의 80%인 분자량값 m인 고분자 쉐의 탄소 1000 개당의 탄소수 2 내지 7개의 결가지(SCB) 함량(FT-IR 에 의해 측정)이고,

d는 $a \leq x \leq n$ 구간에서 상기 분자량 분포 곡선 그래프와 x축 사이의 면적(s3)이 $a \leq x \leq b$ 구간에서 상기 분자량 분포 곡선 그래프와 x축 사이의 면적(s4)의 20%인 분자량값 n인 고분자 쉐의 탄소 1000 개당의 탄소수 2 내지 7개의 결가지(SCB) 함량(FT-IR 에 의해 측정)이고,

25 상기 a는 상기 분자량 분포 곡선 그래프에서 x축인 분자량의 최소값이고, b는 상기 분자량 분포 곡선 그래프에서 x축인 분자량의 최대값이다.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

30 상기 폴리에틸렌 공중합체는 S.H. Modulus(80 °C에서 측정)가 0.85

MPa 이상인, 폴리에틸렌 공중합체.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

- 5 상기 폴리에틸렌 공중합체는 내응력 균열성(FNCT, 4MPa에서 측정)이 1000 hr 이상인, 폴리에틸렌 공중합체.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

- 10 상기 폴리에틸렌 공중합체는 용융지수(ASTM D1238에 따라 190 °C에서 2.16 kg 하중으로 측정)가 0.01 g/10min 내지 0.65 g/10min인 폴리에틸렌 공중합체.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

- 15 상기 폴리에틸렌 공중합체는 용융지수(ASTM D1238에 따라 190 °C에서 21.6 kg 하중으로 측정)가 2 g/10min 내지 30 g/10min인 폴리에틸렌 공중합체.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

- 20 상기 폴리에틸렌 공중합체는 공단량체 분산지수(CDI)가 1.2 내지 3.0인 폴리에틸렌 공중합체.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

- 25 상기 폴리에틸렌 공중합체는 SCG index가 11 이하인 폴리에틸렌 공중합체.

【청구항 8】

30

제1항에 있어서,
 상기 폴리에틸렌 공중합체는 밀도(ASTM 1505)가 0.930 g/cm³ 내지 0.945 g/cm³인 폴리에틸렌 공중합체.

5 【청구항 9】

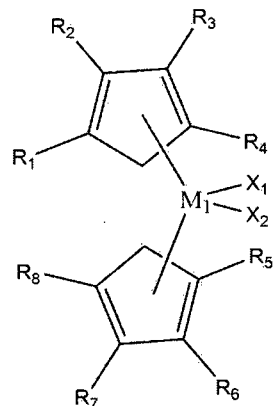
제1항에 있어서,
 상기 폴리에틸렌 공중합체에 함유된 복수의 고분자 쇠 각각이 갖는 탄소 1000 개당의 탄소수 2 내지 7개의 곁가지 함량의 평균값(FT-IR에 의해 측정)이 7 개/1000C 이상 15 개/1000C 이하인, 폴리에틸렌 공중합체.

10

【청구항 10】

하기 화학식2 및 화학식3으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한 제 1 전이 금속 화합물, 및 하기 화학식4 내지 화학식 7로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한 제 2 전이 금속 화합물을 포함한 제1 혼합물 또는 하기 화학식1을 포함한 제 1 전이 금속 화합물, 및 하기 화학식4, 화학식6, 및 화학식 7로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한 제 2 전이 금속 화합물을 포함한 제2혼합물을 포함한 전이금속 혼합물; 및 상기 전이금속 혼합물이 담지된 담체;를 포함하는 혼성 담지 촉매 존재 하에, 에틸렌 단량체 및 알파올레핀 단량체를 중합하는 단계를 포함하는, 제1항의 폴리에틸렌 공중합체의 제조방법:

[화학식 1]

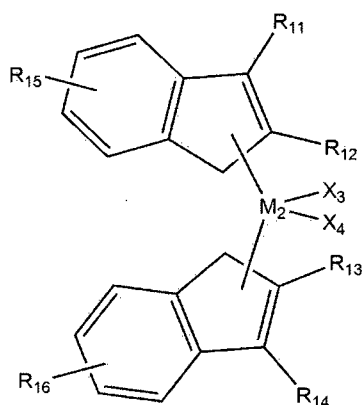


상기 화학식 1에서,
 M₁은 4족 전이금속이고;

R₁ 내지 R₈ 중 적어도 하나는 -(CH₂)_n-OR_a (이때, R_a는 C₁₋₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, n은 2 내지 10의 정수이다)이고, 나머지는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 수소, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₂₀ 알킬아릴, 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬이거나, 또는 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 지방족 또는 방향족 고리를 형성하고,

X₁ 및 X₂는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₁₀ 알케닐, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬리덴, 아미노, C₂₋₂₀ 알킬알콕시, 또는 C₇₋₄₀ 아릴알콕시이고;

10 [화학식 2]



상기 화학식 2에서,

M₂는 4족 전이 금속이고;

X₃ 및 X₄는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₁₀ 알케닐, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬리덴, 아미노, C₂₋₂₀ 알킬알콕시, 또는 C₇₋₄₀ 아릴알콕시이고;

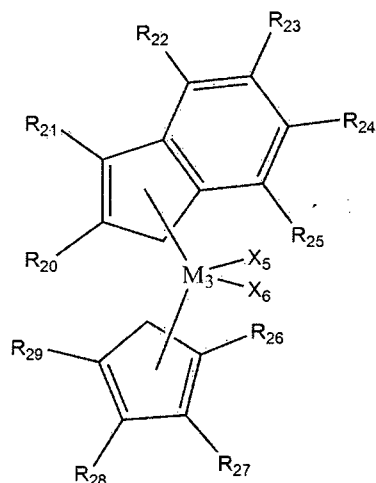
R₁₁ 내지 R₁₄ 중 적어도 어느 하나는 -(CH₂)_m-OR_b (이때, R_b는 C₁₋₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, m은 2 내지 10의 정수이다)이고, 나머지는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 수소, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₂₀ 알킬아릴, 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬이거나, 또는 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 지방족 또는 방향족 고리를 형성하고,

R₁₅ 및 R₁₆는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, C₂₋₂₀ 알콕시알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₁₀

아릴옥시, C₂₋₂₀ 알케닐, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₈₋₄₀ 아릴알케닐, 또는 C₂₋₁₀ 알키닐이고;

X₃₁ 및 X₃₂는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₁₀ 알케닐, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬리덴, 아미노, C₂₋₂₀ 알킬알콕시, 또는 C₇₋₄₀ 아릴알콕시이고;

[화학식 3]



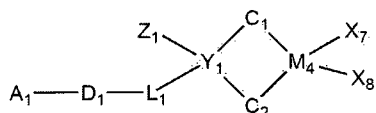
상기 화학식 3에서,

M₃은 4족 전이금속이고;

X₅ 및 X₆는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₁₀ 알케닐, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬리덴, 아미노, C₂₋₂₀ 알킬알콕시, 또는 C₇₋₄₀ 아릴알콕시이고;

R₂₀ 내지 R₂₉는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, C₂₋₂₀ 알콕시알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₁₀ 아릴옥시, C₂₋₂₀ 알케닐, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₈₋₄₀ 아릴알케닐, 또는 C₂₋₁₀ 알키닐이고, 단, R₂₀ 내지 R₂₉ 중 적어도 하나는 -(CH₂)_p-OR_c (이때, R_c은 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, p은 2 내지 10의 정수이다)이고,

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

A₁는 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₇₋₂₀ 알킬아릴기, C₇₋₂₀ 아릴알킬기, C₁₋₂₀ 알콕시기, C₂₋₂₀ 알콕시알킬기, C₃₋₂₀ 헤테로시클로알킬기, 또는 C₅₋₂₀ 헤테로아릴기이고;

5 D₁는 -O-, -S-, -N(R)- 또는 -Si(R)(R')- 이고, 여기서 R 및 R'은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, 또는 C₆₋₂₀ 아릴기이고;

L₁은 C₁₋₁₀ 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기이고;

Y₁는 탄소, 실리콘 또는 게르마늄이고;

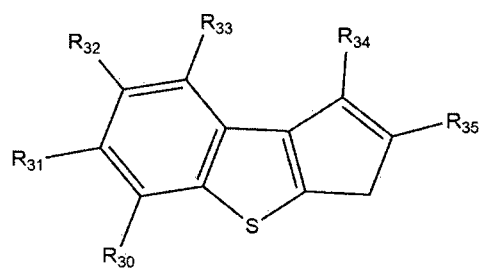
10 Z₁는 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₇₋₂₀ 알킬아릴기, 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬기이고;

M₄은 4족 전이금속이며;

X₇ 및 X₈는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₁₀ 알케닐, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬리덴, 아미노, C₂₋₂₀ 알킬알콕시, 또는 C₇₋₄₀ 아릴알콕시이고;

15 C₁는 하기 화학식 4a로 표시되고;

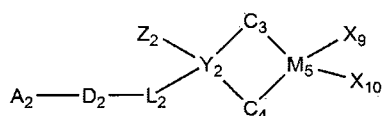
[화학식 4a]



C₂는 -NR₃₆-이고,

20 R₃₀ 내지 R₃₆는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, C₁₋₂₀ 알킬실릴기, C₁₋₂₀ 실릴알킬기, C₁₋₂₀ 알콕시실릴기, C₁₋₂₀ 알콕시기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₇₋₂₀ 알킬아릴기, 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬기이며, 상기 R₃₀ 내지 R₃₅ 중 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고,

25 [화학식 5]



상기 화학식 5에서,

A₂는 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₇₋₂₀ 알킬아릴기, C₇₋₂₀ 아릴알킬기, C₁₋₂₀ 알콕시기, C₂₋₂₀ 알콕시알킬기, C₃₋₂₀ 헤테
5 로시클로알킬기, 또는 C₅₋₂₀ 헤테로아릴기이고;

D₂는 -O-, -S-, -N(R)- 또는 -Si(R)(R')- 이고, 여기서 R 및 R'은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, 또는 C₆₋₂₀ 아릴기이고;

L₂은 C₁₋₁₀ 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기이고;

10 Y₂는 탄소, 실리콘 또는 게르마늄이고;

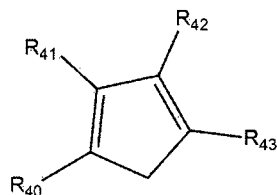
Z₂는 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₇₋₂₀ 알킬아릴기, 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬기이고;

M₅은 4족 전이금속이며;

X₉ 및 X₁₀는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₁₀ 알케닐, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬리텐, 아미노, C₂₋₂₀ 알킬알콕시, 또는 C₇₋₄₀ 아릴알콕시
15 이고;

C₃는 하기 화학식 5a로 표시되고;

[화학식 5a]

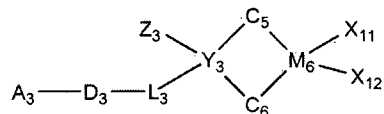


20

C₄는 -NR₄₄-이고,

R₄₀ 내지 R₄₄는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, C₁₋₂₀ 알킬실릴기, C₁₋₂₀ 실릴알킬기, C₁₋₂₀ 알콕시실릴기, C₁₋₂₀ 알콕시기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₇₋₂₀ 알킬아릴기, 또는 C₇₋₂₀ 아
25 릴알킬기이며, 상기 R₄₀ 내지 R₄₃ 중 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있다.

[화학식 6]



상기 화학식 6에서,

- A₃는 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₇₋₂₀ 알킬아릴기, C₇₋₂₀ 아릴알킬기, C₁₋₂₀ 알콕시기, C₂₋₂₀ 알콕시알킬기, C₃₋₂₀ 헤테로시클로알킬기, 또는 C₅₋₂₀ 헤테로아릴기이고;

D₃는 -O-, -S-, -N(R)- 또는 -Si(R)(R')- 이고, 여기서 R 및 R'은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, 또는 C₆₋₂₀ 아릴기이고;

- 10 L₃은 C₁₋₁₀ 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기이고;

Y₃는 탄소, 실리콘 또는 게르마늄이고;

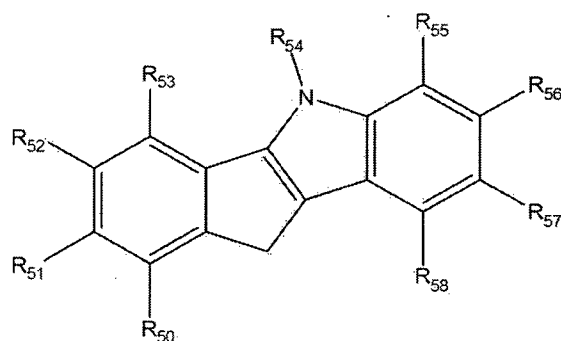
Z₃는 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₇₋₂₀ 알킬아릴기, 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬기이고;

M₆은 4족 전이금속이며;

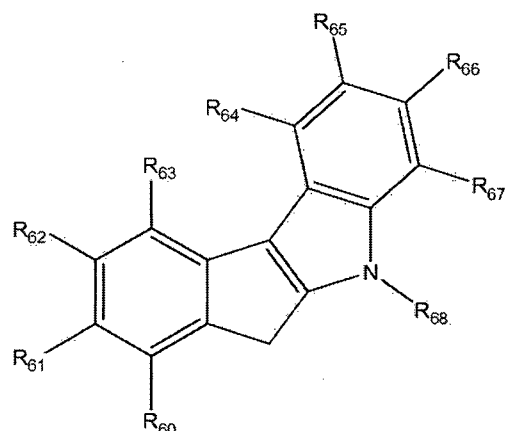
- 15 X₁₁ 및 X₁₂는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₁₀ 알케닐, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬리덴, 아미노, C₂₋₂₀ 알킬알콕시, 또는 C₇₋₄₀ 아릴알콕시 이고;

- 20 C₅ 및 C₆는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 화학식 6a 내지 화학식 6b 중 하나로 표시되고;

[화학식 6a]

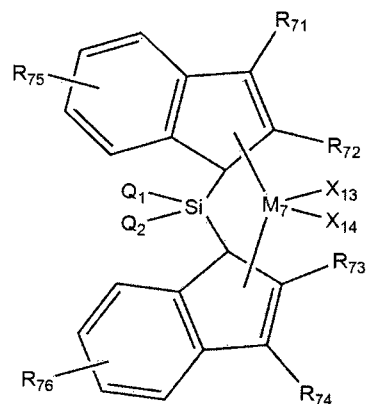


[화학식 6b]



R₅₀ 내지 R₅₈, R₆₀ 내지 R₆₈은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, C₁₋₂₀ 알킬실릴기, C₁₋₂₀ 실릴알킬기, C₁₋₂₀ 알콕시실릴기, C₁₋₂₀ 알콕시기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₇₋₂₀ 알킬아릴기, 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬기이며, 상기 R₅₀ 내지 R₅₈, R₆₀ 내지 R₆₈ 중 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고,

[화학식 7]



상기 화학식 7에서,
M₇는 4족 전이 금속이고;

X₁₃ 및 X₁₄는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₁₀ 알케닐, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬리텐, 아미노, C₂₋₂₀ 알킬알콕시, 또는 C₇₋₄₀ 아릴알콕시이고;

R₇₁ 내지 R₇₄ 중 적어도 어느 하나는 -(CH₂)_q-OR_d (이때, R_d는 C₁₋₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, q은 2 내지 10의 정수이다)이고, 나머지는 서

로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 수소, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₂₀ 알킬아릴, 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬이거나, 또는 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 지방족 또는 방향족 고리를 형성하고,

- 5 R₇₅ 및 R₇₆는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, C₂₋₂₀ 알콕시알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₁₀ 아릴옥시, C₂₋₂₀ 알케닐, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₈₋₄₀ 아릴알케닐, 또는 C₂₋₁₀ 알키닐이고;

- 10 X₃₁ 및 X₃₂는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₁₀ 알케닐, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬리덴, 아미노, C₂₋₂₀ 알킬알콕시, 또는 C₇₋₄₀ 아릴알콕시이고;

- 15 Q₁ 및 Q₂는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₂₀ 알킬아릴, 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬이다.

【청구항 11】

제10항에 있어서,

- 20 상기 전이금속 혼합물에서, 제 2 전이 금속 화합물 100 중량부를 기준으로, 제 1 전이 금속 화합물은 1 중량부 내지 80 중량부로 포함되는 폴리에틸렌 공중합체의 제조방법.

【청구항 12】

제10항에 있어서,

- 25 상기 에틸렌 단량체 및 알파올레핀 단량체를 중합하는 단계에서, 에틸렌 단량체 대비 0.005 중량% 내지 0.040 중량%의 수소를 투입하는, 폴리에틸렌 공중합체의 제조방법.

【청구항 13】

- 30 제10항에 있어서,

상기 담체는 실리카, 알루미나, 마그네시아 또는 이들의 혼합물인 폴리에틸렌 공중합체의 제조방법.

【청구항 14】

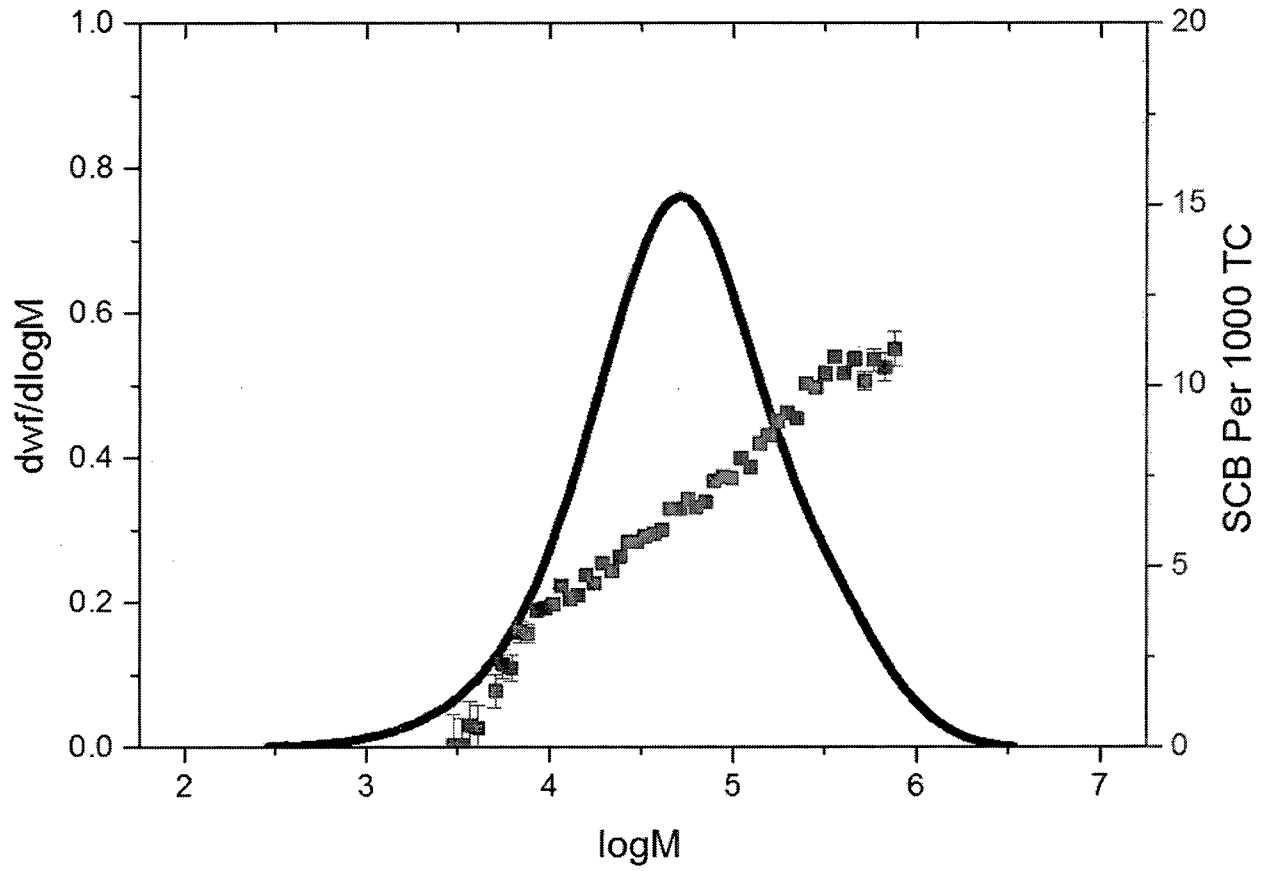
- 5 제10항에 있어서,
 상기 알파올레핀 단량체는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-아이토센, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리덴노보텐, 페닐노보텐, 비닐노보텐, 디사이클로펜타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔,
 10 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠 및 3-클로로메틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법.

【청구항 15】

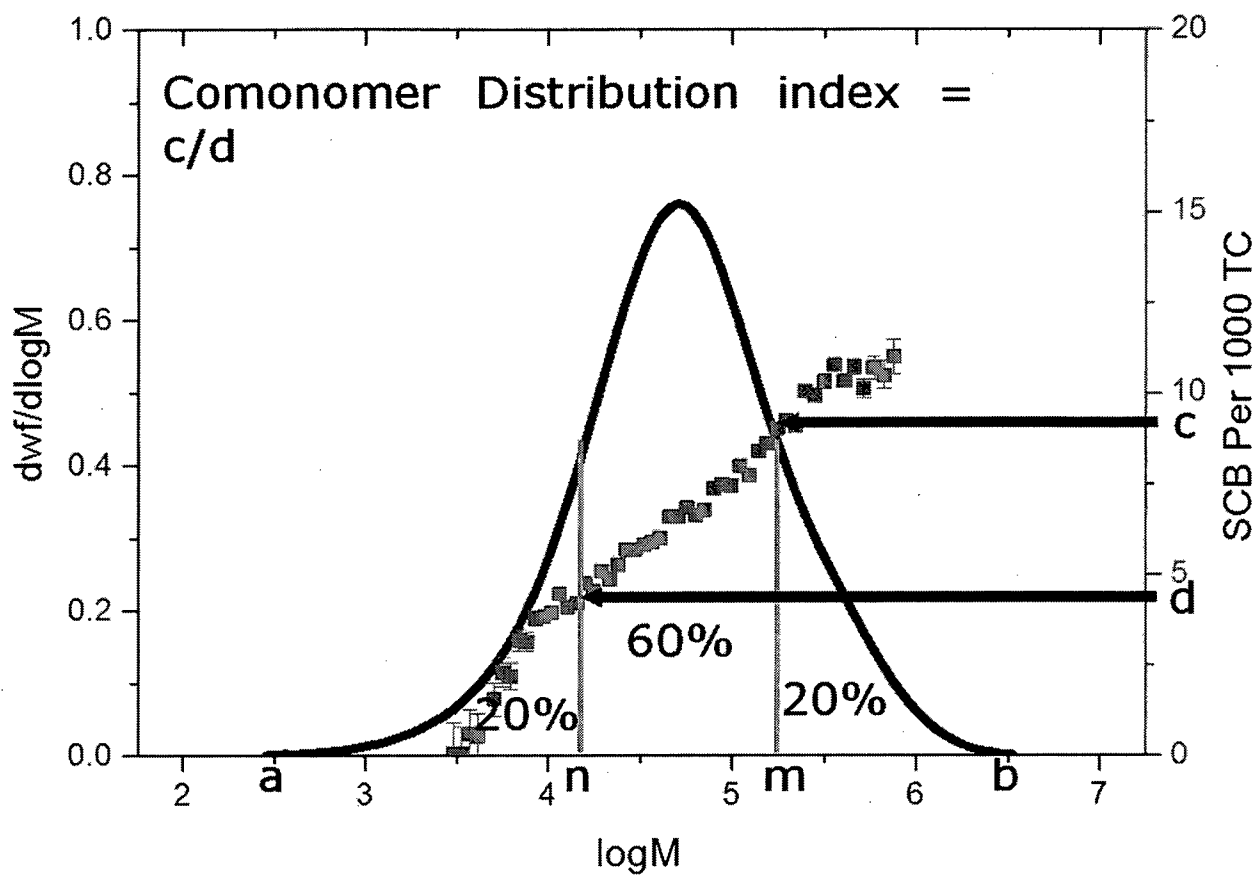
- 15 제1항의 폴리에틸렌 공중합체를 포함하는, 파이프.

【도면】

【도 1】



【図 2】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/015430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 210/16(2006.01)i, C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 4/659(2006.01)i, C08F 4/649(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i, C08L 23/08(2006.01)i, F16L 11/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F 210/16; C07F 17/00; C07F 7/00; C07F 7/02; C07F 7/08; C07F 7/10; C08F 10/00; C08F 4/64; C08F 4/6592; C08F 4/649; C08F 2/38; C08L 23/08; F16L 11/04

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus) & Keywords: polyethylene copolymer, ethylene-derived repeating unit, alpha olefin, catalyst, transition metal, carrier, pipe

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2017-0099691 A (LG CHEM, LTD.) 01 September 2017 See claims 1-11; paragraphs [0090], [0096], [0105], [0119], [0120], [0124], [0126], [0127], [0241]-[0244]; table 2.	1-15
X	KR 10-2015-0139462 A (LG CHEM, LTD.) 11 December 2015 See claims 1-16; paragraphs [0189], [0190].	1-15
X	KR 10-2017-0106110 A (LG CHEM, LTD.) 20 September 2017 See claims 1-9; paragraphs [0121], [0122].	1-15
A	KR 10-2017-0008987 A (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) 25 January 2017 See the entire document.	1-15
A	KR 10-1212637 B1 (SK GLOBAL CHEMICAL CO., LTD. et al.) 14 December 2012 See the entire document.	1-15
A	KR 10-2016-0057291 A (LG CHEM, LTD.) 23 May 2016 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 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

11 APRIL 2019 (11.04.2019)

Date of mailing of the international search report

11 APRIL 2019 (11.04.2019)

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/KR2018/015430



Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
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
		JP 2018-529826 A	11/10/2018
		WO 2017-146375 A1	31/08/2017
KR 10-2015-0139462 A	11/12/2015	CN 106232635 A	14/12/2016
		EP 3106474 A1	21/12/2016
		EP 3106474 B1	26/12/2018
		JP 2017-516880 A	22/06/2017
		JP 6458050 B2	23/01/2019
		US 2017-0029538 A1	02/02/2017
		US 9988469 B2	05/06/2018
		WO 2015-186970 A1	10/12/2015
KR 10-2017-0106110 A	20/09/2017	NONE	
KR 10-2017-0008987 A	25/01/2017	CN 107849079 A	27/03/2018
		EP 3323823 A1	23/05/2018
		JP 2018-520181 A	26/07/2018
		US 2018-0201638 A1	19/07/2018
		WO 2017-010648 A1	19/01/2017
KR 10-1212637 B1	14/12/2012	CA 2838097 A1	13/12/2012
		CA 2838097 C	15/01/2019
		CA 2838327 A1	13/12/2012
		CA 2838327 C	02/01/2018
		CN 103732605 A	16/04/2014
		CN 103732605 B	01/02/2017
		CN 103732606 A	16/04/2014
		CN 103732606 B	09/06/2017
		EP 2718303 A2	16/04/2014
		EP 2718303 B1	18/01/2017
		EP 2718304 A2	16/04/2014
		EP 2718304 B1	09/03/2016
		ES 2621702 T3	04/07/2017
		JP 2014-517012 A	17/07/2014
		JP 2014-518934 A	07/08/2014
		JP 5922765 B2	01/06/2016
		JP 6031095 B2	24/11/2016
		KR 10-1248423 B1	02/04/2013
		KR 10-2012-0137245 A	20/12/2012
		RU 2013157566 A	20/07/2015
		RU 2013157812 A	20/07/2015
		RU 2599626 C2	10/10/2016
		RU 2632895 C2	11/10/2017
TW 201249856 A	16/12/2012		
TW 201249882 A	16/12/2012		
TW 1538927 B	21/06/2016		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/015430

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		TW 1585095 B	01/06/2017
		US 2013-0225834 A1	29/08/2013
		US 2014-0179885 A1	26/06/2014
		US 2015-0299353 A1	22/10/2015
		US 2018-0094090 A1	05/04/2018
		US 8921499 B2	30/12/2014
		US 9120884 B2	01/09/2015
		US 9926394 B2	27/03/2018
		WO 2012-169811 A2	13/12/2012
		WO 2012-169811 A3	07/03/2013
		WO 2012-169812 A2	13/12/2012
		WO 2012-169812 A3	07/03/2013
KR 10-2016-0057291 A	23/05/2016	CN 106488923 A	08/03/2017
		EP 3219718 A1	20/09/2017
		EP 3219718 B1	28/02/2018
		JP 2018-501186 A	18/01/2018
		JP 6442536 B2	19/12/2018
		KR 10-1719064 B1	22/03/2017
		US 10093755 B2	09/10/2018
		US 2017-0145122 A1	25/05/2017
		US 2018-0371116 A1	27/12/2018
		WO 2016-076509 A1	19/05/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08F 210/16(2006.01)i, C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 4/659(2006.01)i, C08F 4/649(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i, C08L 23/08(2006.01)i, F16L 11/04(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08F 210/16; C07F 17/00; C07F 7/00; C07F 7/08; C07F 7/10; C08F 10/00; C08F 4/64; C08F 4/6592; C08F 4/649; C08F 2/38; C08L 23/08; F16L 11/04 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 폴리에틸렌 공중합체, 에틸렌 유래 반복단위, 알파 올레핀, 촉매, 전이금속, 담체, 파이프		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2017-0099691 A (주식회사 엘지화학) 2017.09.01 청구항 1-11; 단락 [0090], [0096], [0105], [0119], [0120], [0124], [0126], [0127], [0241]-[0244]; 표 2 참조.	1-15
X	KR 10-2015-0139462 A (주식회사 엘지화학) 2015.12.11 청구항 1-16; 단락 [0189], [0190] 참조.	1-15
X	KR 10-2017-0106110 A (주식회사 엘지화학) 2017.09.20 청구항 1-9; 단락 [0121], [0122] 참조.	1-15
A	KR 10-2017-0008987 A (한화케미칼 주식회사) 2017.01.25 전체 문헌 참조.	1-15
A	KR 10-1212637 B1 (에스케이종합화학 주식회사 등) 2012.12.14 전체 문헌 참조.	1-15
A	KR 10-2016-0057291 A (주식회사 엘지화학) 2016.05.23 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 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2019년 04월 11일 (11.04.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 04월 11일 (11.04.2019)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-8150	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0099691 A	2017/09/01	CN 108350110 A	2018/07/31
		EP 3348585 A1	2018/07/18
		EP 3348585 A4	2018/11/14
		JP 2018-529826 A	2018/10/11
		WO 2017-146375 A1	2017/08/31
KR 10-2015-0139462 A	2015/12/11	CN 106232635 A	2016/12/14
		EP 3106474 A1	2016/12/21
		EP 3106474 B1	2018/12/26
		JP 2017-516880 A	2017/06/22
		JP 6458050 B2	2019/01/23
		US 2017-0029538 A1	2017/02/02
		US 9988469 B2	2018/06/05
		WO 2015-186970 A1	2015/12/10
KR 10-2017-0106110 A	2017/09/20	없음	
KR 10-2017-0008987 A	2017/01/25	CN 107849079 A	2018/03/27
		EP 3323823 A1	2018/05/23
		JP 2018-520181 A	2018/07/26
		US 2018-0201638 A1	2018/07/19
		WO 2017-010648 A1	2017/01/19
KR 10-1212637 B1	2012/12/14	CA 2838097 A1	2012/12/13
		CA 2838097 C	2019/01/15
		CA 2838327 A1	2012/12/13
		CA 2838327 C	2018/01/02
		CN 103732605 A	2014/04/16
		CN 103732605 B	2017/02/01
		CN 103732606 A	2014/04/16
		CN 103732606 B	2017/06/09
		EP 2718303 A2	2014/04/16
		EP 2718303 B1	2017/01/18
		EP 2718304 A2	2014/04/16
		EP 2718304 B1	2016/03/09
		ES 2621702 T3	2017/07/04
		JP 2014-517012 A	2014/07/17
		JP 2014-518934 A	2014/08/07
		JP 5922765 B2	2016/06/01
		JP 6031095 B2	2016/11/24
		KR 10-1248423 B1	2013/04/02
		KR 10-2012-0137245 A	2012/12/20
		RU 2013157566 A	2015/07/20
		RU 2013157812 A	2015/07/20
		RU 2599626 C2	2016/10/10
		RU 2632895 C2	2017/10/11
		TW 201249856 A	2012/12/16
TW 201249882 A	2012/12/16		
TW I538927 B	2016/06/21		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		TW I585095 B	2017/06/01
		US 2013-0225834 A1	2013/08/29
		US 2014-0179885 A1	2014/06/26
		US 2015-0299353 A1	2015/10/22
		US 2018-0094090 A1	2018/04/05
		US 8921499 B2	2014/12/30
		US 9120884 B2	2015/09/01
		US 9926394 B2	2018/03/27
		WO 2012-169811 A2	2012/12/13
		WO 2012-169811 A3	2013/03/07
		WO 2012-169812 A2	2012/12/13
		WO 2012-169812 A3	2013/03/07
KR 10-2016-0057291 A	2016/05/23	CN 106488923 A	2017/03/08
		EP 3219718 A1	2017/09/20
		EP 3219718 B1	2018/02/28
		JP 2018-501186 A	2018/01/18
		JP 6442536 B2	2018/12/19
		KR 10-1719064 B1	2017/03/22
		US 10093755 B2	2018/10/09
		US 2017-0145122 A1	2017/05/25
		US 2018-0371116 A1	2018/12/27
		WO 2016-076509 A1	2016/05/19