



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월29일
(11) 등록번호 10-1721194
(24) 등록일자 2017년03월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/02 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)
C08F 4/642 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0167732
(22) 출원일자 2014년11월27일
심사청구일자 2014년11월27일

(65) 공개번호 10-2015-0062145
(43) 공개일자 2015년06월05일

(30) 우선권주장
1020130146473 2013년11월28일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌
KR101050791 B1*
KR1020070092217 A
KR1020090103251 A
KR1020100023278 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
이승미
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
최이영
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

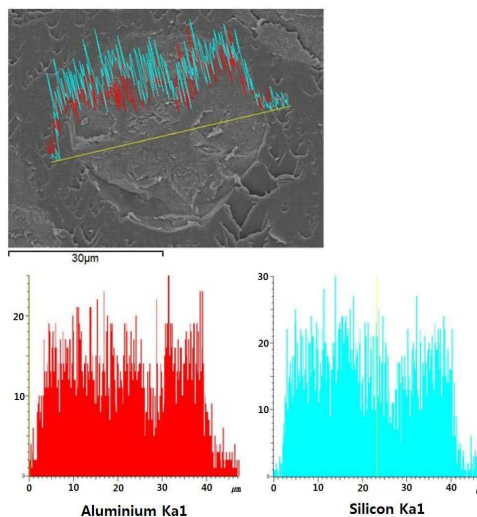
심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 **담지 메탈로센 촉매의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 겉보기 밀도가 높은 고효율 담지 메탈로센 촉매의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 실리카 담체의 내부에 기존보다 많은 양의 조촉매가 침투되어 있고 그 외부에도 상당량의 조촉매가 결합되어 담지된 실리카 담체에, 1종 이상의 메탈로센 화합물이 담지된 담지 메탈로센 촉매의 제조방법이 제공된다. 본 발명에 따른 촉매는 고효율 촉매 특성을 유지하면서 중합체의 겉보기 밀도와 효율이 향상된 폴리올레핀 중합체를 제조할 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

이기수

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

송은경

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

권현용

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

조민석

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

홍대식

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

권현지

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

승유태

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

정동훈

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

실리카 담체를 준비하는 단계;

상기 실리카 담체를 조촉매 성분인 알킬알루미늄옥산과 접촉시켜 실리카 담체의 내부 및 표면에 알킬알루미늄옥산을 담지시키는 단계; 및

상기 알킬알루미늄옥산이 담지된 실리카 담체에 1종 이상의 메탈로센 화합물을 순차적으로 담지시키는 단계;를 포함하는 담지 메탈로센 촉매의 제조 방법으로서,

상기 알킬알루미늄옥산은 서로 다른 온도에서 분할 투입 방법에 의해 실리카 담체에 담지되며,

이러한 담지 단계는 50℃ 내지 150℃에서 전체 알킬알루미늄옥산의 투입량의 69.2 내지 90 중량%를 실리카 담체에 1차 담지하여 선반응을 진행하고, -10℃ 내지 40℃에서 나머지의 알킬알루미늄옥산을 실리카 담체에 2차 투입하면서 담지하여 후반응을 진행하는 방법을 포함하고,

상기 알킬알루미늄옥산의 총 담지량은 실리카 담체 1g을 기준으로 13 내지 15 mmol/g이며,

상기 담지 메탈로센 촉매의 입자를 횡단면으로 잘랐을 때, 각 표면으로부터 중심부쪽으로 입자의 전체 지름의 1/3이 되는 지점까지를 포함하는 외부층, 및 상기 입자의 1/3 지점으로부터 내부 중심까지의 나머지 부분을 포함하는 내부층으로 이루어지고, 알킬알루미늄옥산이 담체의 내부 및 표면에 담지된 실리카 담체와; 상기 실리카 담체에 담지된 1종 이상의 메탈로센 화합물을 포함하며,

상기 내부층의 Al/Si 원소 함량비(중량%)가 상기 외부층의 Al/Si 원소 함량비(중량%)의 90% 내지 150%인 담지 메탈로센 촉매의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

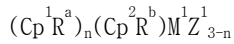
청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 메탈로센 화합물은 하기 화학식 1 내지 6으로 표시되는 화합물 중 선택된 1종 이상인, 담지 메탈로센 촉매의 제조방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M^1 은 4족 전이금속이고;

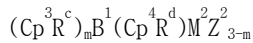
Cp^1 및 Cp^2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 시클로펜타디엔닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐, 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 이들은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소로 치환될 수 있으며;

R^a 및 R^b 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C20의 알킬, C1 내지 C10의 알콕시, C2 내지 C20의 알콕시알킬, C6 내지 C20의 아릴, C6 내지 C10의 아릴옥시, C2 내지 C20의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C8 내지 C40의 아릴알케닐, 또는 C2 내지 C10의 알킬닐이고;

Z^1 은 할로젠 원자, C1 내지 C20의 알킬, C2 내지 C10의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C6 내지 C20의 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 C1 내지 C20의 알킬리덴, 치환되거나 치환되지 않은 아미노기, C2 내지 C20의 알킬알콕시, 또는 C7 내지 C40의 아릴알콕시이고;

n 은 1 또는 0 이고;

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

M^2 는 4족 전이 금속이고;

Cp^3 및 Cp^4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 시클로펜타디엔닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 이들은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소로 치환될 수 있으며;

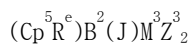
R^c 및 R^d 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C20의 알킬, C1 내지 C10의 알콕시, C2 내지 C20의 알콕시알킬, C6 내지 C20의 아릴, C6 내지 C10의 아릴옥시, C2 내지 C20의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C8 내지 C40의 아릴알케닐, 또는 C2 내지 C10의 알킬닐이고;

Z^2 는 할로젠 원자, C1 내지 C20의 알킬, C2 내지 C10의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C6 내지 C20의 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 C1 내지 C20의 알킬리덴, 치환되거나 치환되지 않은 아미노기, C2 내지 C20의 알킬알콕시, 또는 C7 내지 C40의 아릴알콕시이고;

B^1 은 Cp^3R^c 고리와 Cp^4R^d 고리를 가교 결합시키거나, 하나의 Cp^4R^d 고리를 M^2 에 가교 결합시키는, 탄소, 게르마늄, 규소, 인 또는 질소 원자 함유 라디칼 중 하나 이상 또는 이들의 조합이고;

m 은 1 또는 0 이고;

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

M^3 은 4족 전이 금속이고;

Cp^5 는 시클로펜타디엔닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 이들은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소로 치환될 수 있으며;

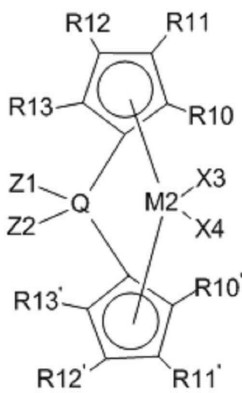
R^e 는 수소, C1 내지 C20의 알킬, C1 내지 C10의 알콕시, C2 내지 C20의 알콕시알킬, C6 내지 C20의 아릴, C6 내지 C10의 아릴옥시, C2 내지 C20의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C8 내지 C40의 아릴알케닐, 또는 C2 내지 C10의 알킬닐이고;

Z^3 은 할로젠 원자, C1 내지 C20의 알킬, C2 내지 C10의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C6 내지 C20의 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 C1 내지 C20의 알킬리덴, 치환되거나 치환되지 않은 아미노기, C2 내지 C20의 알킬알콕시, 또는 C7 내지 C40의 아릴알콕시이고;

B^2 는 Cp^5R^e 고리와 J를 가교 결합시키는 탄소, 게르마늄, 규소, 인 또는 질소 원자 함유 라디칼중 하나 이상 또는 이들의 조합이고;

J는 NR^f , O, PR^f 및 S로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 R^f 는 C1 내지 C20의 알킬, 아릴, 치환된 알킬 또는 치환된 아릴이고,

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

R10 내지 R13 및 R10' 내지 R13'은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C20의 알킬기, C2 내지 C20의 알케닐기, C6 내지 C20의 아릴기, C7 내지 C20의 알킬아릴기, C7 내지 C20의 아릴알킬기, 또는 C1 내지 C20의 아민기이고, 상기 R10 내지 R13 및 R10' 내지 R13' 중 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 1개 이상의 지방족 고리, 방향족 고리, 또는 헤테로 고리를 형성할 수 있고;

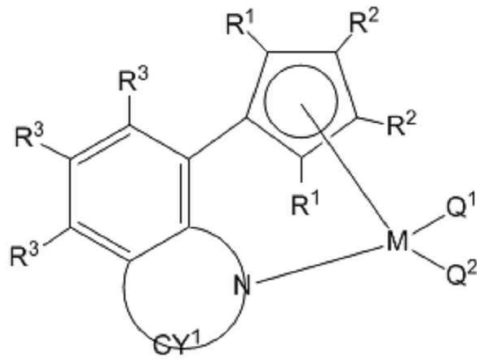
Z1 및 Z2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C20의 알킬기, C3 내지 C20의 시클로알킬기, C1 내지 C20의 알콕시기, C6 내지 C20의 아릴기, C6 내지 C10의 아릴옥시기, C2 내지 C20의 알케닐기, C7 내지 C40의 알킬아릴기, 또는 C7 내지 C40의 아릴알킬기이고;

Q는 C1 내지 C20의 알킬렌기, C3 내지 C20의 시클로알킬렌기, C6 내지 C20의 아릴렌기, C7 내지 C40의 알킬아릴렌기, 또는 C7 내지 C40의 아릴알킬렌기이고;

M2는 4족 전이금속이며;

X3 및 X4는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, C1 내지 C20의 알킬기, C2 내지 C20의 알케닐기, C6 내지 C20의 아릴기, 니트로기, 아미도기, C1 내지 C20의 알킬실릴기, C1 내지 C20의 알콕시기, 또는 C1 내지 C20의 술포네이트기이고;

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 6 내지 20의 실릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬 또는 하이드로카르빌로 치환된 4족 금속의 메탈로이드이고; 상기 R^1 과 R^2 또는 2개의 R^2 가 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴을 포함하는 알킬리덴에 의해 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;

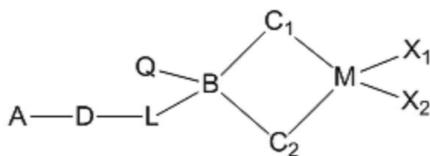
R^3 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬, 탄소수 1 내지 20의 알콕시, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시 또는 아미도이고; 상기 R^3 중에서 2개 이상의 R^3 는 서로 연결되어 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

CY^1 은 치환 또는 치환되지 않은 지방족 또는 방향족 고리이고, 상기 CY^1 에서 치환되는 치환기는 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬, 탄소수 1 내지 20의 알콕시, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시, 또는 아미도이고; 상기 치환기가 복수 개일 경우에는 상기 치환기 중에서 2개 이상의 치환기가 서로 연결되어 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

M은 4족 전이금속이고;

Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬, 탄소수 1 내지 20의 알킬아미도, 탄소수 6 내지 20의 아릴아미도 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬리덴이고,

[화학식 6]



상기 화학식 6에서,

A는 수소, 할로젠, C1 내지 C20의 알킬기, C2 내지 C20의 알케닐기, C6 내지 C20의 아릴기, C7 내지 C20의 알킬아릴기, C7 내지 C20의 아릴알킬기, C1 내지 C20의 알콕시기, C2 내지 C20의 알콕시알킬기, C3 내지 C20의 헤테로시클로알킬기, 또는 C5 내지 C20의 헤테로아릴기이고;

D는 $-O-$, $-S-$, $-N(R)-$ 또는 $-Si(R)(R')-$ 이고, 여기서 R 및 R'은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C1 내지 C20의 알킬기, C2 내지 C20의 알케닐기, 또는 C6 내지 C20의 아릴기이고;

L은 C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기이고;

B는 탄소, 실리콘 또는 게르마늄이고;

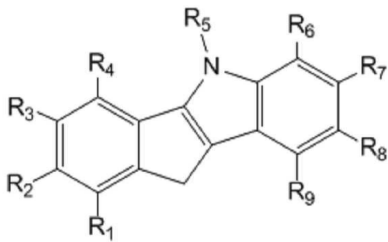
Q는 수소, 할로젠, C1 내지 C20의 알킬기, C2 내지 C20의 알케닐기, C6 내지 C20의 아릴기, C7 내지 C20의 알킬아릴기, 또는 C7 내지 C20의 아릴알킬기이고;

M은 4족 전이금속이며;

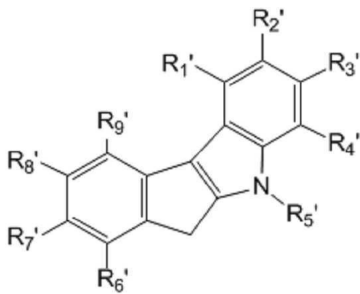
X₁ 및 X₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, C1 내지 C20의 알킬기, C2 내지 C20의 알케닐기, C6 내지 C20의 아릴기, 니트로기, 아미도기, C1 내지 C20의 알킬실릴기, C1 내지 C20의 알콕시기, 또는 C1 내지 C20의 술폰네이트기이고;

C₁ 및 C₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 화학식 7a, 화학식 7b 또는 하기 화학식 7c 중 하나로 표시되고, 단, C1 및 C2가 모두 화학식 7c인 경우는 제외하며;

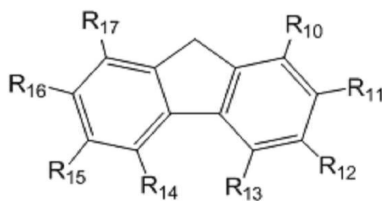
[화학식 7a]



[화학식 7b]



[화학식 7c]



상기 화학식 7a, 7b 및 7c에서, R1 내지 R17 및 R1' 내지 R9'는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C1 내지 C20의 알킬기, C2 내지 C20의 알케닐기, C1 내지 C20의 알킬실릴기, C1 내지 C20의 실릴알킬기, C1 내지 C20의 알콕실릴기, C1 내지 C20의 알콕시기, C6 내지 C20의 아릴기, C7 내지 C20의 알킬아릴기, 또는 C7 내지 C20의 아릴알킬기이며, 상기 R10 내지 R17 중 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있다.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 실리카 담체는 실리카, 실리카-알루미나 및 실리카-마그네시아로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상인 담지 메탈로센 촉매의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 알킬알루미늄옥산은 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 및 이소부틸알루미늄옥산으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상인 담지 메탈로센 촉매의 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

알킬알루미늄옥산 및 1종 이상의 메탈로센 화합물이 담지된 실리카 담체에,

제2조촉매로서 보레이트계 화합물을 담지시키는 단계를 더 포함하는,

담지 메탈로센 촉매의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 보레이트계 화합물은, 삼치환된 암모늄염 형태의 보레이트계 화합물, 디알킬 암모늄염 형태의 보레이트계 화합물 또는 삼치환된 포스포늄염 형태의 보레이트계 화합물을 포함하는, 담지 메탈로센 촉매의 제조방법.

청구항 13

제 1 항에 따른 담지 메탈로센 촉매의 존재 하에 올레핀계 단량체를 중합 반응시키는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

겉보기 밀도가 0.1 내지 0.8 g/cm³인, 폴리올레핀의 제조방법.

청구항 15

제 13 항에 있어서, 하기 식으로 정의되는 세틀링 효율(settling efficiency)이 20 내지 80%인, 폴리올레핀의 제조방법.

[계산식 1]

$$\text{세틀링 효율} = \frac{\text{에틸렌 사용량}}{(\text{에틸렌 사용량} + \text{용매 함량})} \times 100\%$$

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 겉보기 밀도가 높은 고효성 담지 메탈로센 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 올레핀의 중합 공정은 고압 공정, 용액 공정, 슬러리 공정, 기상 공정 등으로 분류되며, 상기 중합

공정에 다양한 메탈로센계 촉매들을 적용하여 원하는 물성을 갖는 올레핀 중합체를 제조하려는 노력이 다방면으로 이루어지고 있다.

[0003] 슬러리 및 기체상(gas-phase) 중합 공정을 이용한 폴리에틸렌의 제조방법에서 사용되는 메탈로센 촉매는 적당한 담체에 단단히 고정화되어 leaching으로 인한 반응기 파울링(fouling)을 발생하지 않아야 한다. 특히, 중합체의 겔보기 밀도는 반응기 단위 생산성에 밀접한 연관이 있으므로 촉매 활성이 높을 뿐만 아니라 중합체의 겔보기 밀도 또한 높아야 한다.

[0004] 담지 메탈로센 촉매를 제조하기 위해 일반적으로 촉매 활성을 증가시키고자 고효성 메탈로센 촉매를 사용함과 동시에 조촉매인 알루미늄옥산 양을 늘려 담지하는 기술이 일반적이다. 그러나, 고효성 담지 촉매의 경우, 담체의 표면에서 중합이 먼저 일어나게 되고, 생성된 중합체가 결정화되어 다음 단량체의 확산(monomer diffusion)을 저해하여 속이 비어 있는 중합체를 형성함으로써 겔보기 밀도가 낮아지는 경우가 일반적이다. 이러한 문제점을 해결하고자 저온 저압에서 먼저 예비중합(prepolymerization) 함으로써 에틸렌 등의 중합 단량체의 담체의 내부까지 확산되는 속도를 조절하려는 시도가 있으나, 중합 반응기를 추가로 설치해야 하는 문제점이 있다. 또한 염화알루미늄 등으로 담체 표면의 하이드록시 그룹을 처리하여 담지 효율을 향상시키는 담지법이 있으나, 촉매 제조 비용이 증가하고 부반응으로 인한 촉매 균일성을 저해할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 고효성 촉매 특성을 유지하면서 중합체의 겔보기 밀도가 향상된 폴리올레핀 중합체를 제조할 수 있는 담지 메탈로센 촉매의 제조방법과 이를 이용한 폴리올레핀의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 실리카 담체를 준비하는 단계; 상기 실리카 담체를 조촉매 성분인 알킬알루미늄옥산과 접촉시켜 실리카 담체의 내부 및 표면에 알킬알루미늄옥산을 담지시키는 단계; 및 상기 알킬알루미늄옥산이 담지된 실리카 담체에 1종 이상의 메탈로센 화합물을 순차적으로 담지시키는 단계;를 포함하며,

[0007] 상기 알킬알루미늄옥산은 서로 다른 온도에서 분할 투입 방법에 의해 실리카 담체에 담지되는 담지 메탈로센 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0008] 상기 알킬알루미늄옥산은 전체 투입량 중의 일부를 50℃ 이상의 온도에서 1차 투입하고, 전체 투입량 중의 잔부를 40℃ 이하의 온도에서 2차 투입하는 분할 투입방법에 의해 실리카 담체에 담지될 수 있다. 상기 알킬알루미늄옥산이 담지된 실리카 담체는, 50℃ 내지 150℃에서 전체 알킬알루미늄옥산의 투입량의 50 내지 90 중량%를 실리카 담체에 1차 담지하여 선반응을 진행하고, -10℃ 내지 40℃에서 나머지의 알킬알루미늄옥산을 실리카 담체에 2차 투입하면서 담지하여 후반응을 진행하는 방법으로 얻어질 수 있다.

[0009] 또한 본 발명의 방법에 따른 담지 메탈로센 촉매는, 담체 촉매 입자를 횡단면으로 잘랐을 때, 각 표면으로부터 중심부쪽으로 입자의 전체 지름의 1/3이 되는 지점까지를 포함하는 외부층, 및 상기 입자의 1/3 지점으로부터 내부 중심까지의 나머지 부분을 포함하는 내부층으로 이루어지고, 알킬알루미늄옥산이 담체의 내부 및 표면에 담지된 실리카 담체와; 상기 실리카 담체에 담지된 1종 이상의 메탈로센 화합물을 포함하며, 상기 내부층의 Al/Si 원소 함량비(중량%)가 상기 외부층의 Al/Si 원소 함량비(중량%)의 65% 이상일 수 있다. 이때, 상기 내부층의 Al/Si 원소 함량비(중량%)는 상기 외부층의 Al/Si 원소 함량비(중량%)의 90 내지 150%인 것이 바람직하다.

[0010] 한편, 상기 실리카 담체는 실리카, 실리카-알루미나 및 실리카-마그네시아로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상일 수 있다.

[0011] 또한, 상기 알킬알루미늄옥산은 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 및 이소부틸알루미늄옥산으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상일 수 있다.

[0012] 또한 본 발명에서는, 알킬알루미늄옥산 및 1종 이상의 메탈로센 화합물이 담지된 실리카 담체에, 제2조촉매로서 보레이트계 화합물을 담지시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [0013] 상기 보레이트계 화합물은, 삼치환된 암모늄염 형태의 보레이트계 화합물, 디알킬 암모늄염 형태의 보레이트계 화합물 또는 삼치환된 포스포늄염 형태의 보레이트계 화합물을 포함할 수 있다.
- [0014] 또한 본 발명은 상기 방법에 따른 담지 메탈로센 촉매의 존재 하에 올레핀계 단량체를 중합 반응시키는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 상기 폴리올레핀은 겉보기 밀도가 0.1 내지 0.8 g/cm³일 수 있다. 또한, 상기 폴리올레핀은 하기 식으로 정의되는 세틀링 효율(settling efficiency)이 20 내지 80%일 수 있다.
- [0016] [계산식 1]
- [0017] 세틀링 효율 = 에틸렌 사용량/(에틸렌 사용량 + 용매 함량)X100%

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 따른 담지 메탈로센 촉매는 알킬알루미늄옥산 조촉매가 기존보다 실리카 담체의 기공을 포함한 내부 깊숙이 침투되어 있고 그 외부 표면에도 상당량 담지되어 있기 때문에 고효성을 유지하면서 겉보기 밀도가 우수한 폴리올레핀 중합체를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 비교예 1의 담지 촉매 내부의 깊이 프로파일(depth profile)을 통한 형상 분석 결과를 나타낸 것이다. 도 2는 실시예 2의 담지 촉매 내부의 깊이 프로파일(depth profile)을 통한 형상 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하에서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0021] 또한 본 발명의 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.
- [0022] 이하, 발명의 구현예들에 따른 담지 메탈로센 촉매의 제조방법에 대하여 설명하기로 한다.
- [0023] 먼저, 본 발명의 명세서에서 담지 촉매 입자는 조촉매인 알킬알루미늄옥산이 담지된 실리카 담체를 포함한다. 또한, 본 발명은 이러한 담지 촉매 입자를 횡단면으로 잘랐을 때, 각 표면으로부터 중심부쪽으로 입자의 전체 지름의 1/3이 되는 지점까지를 포함하는 부분을 외부층으로 정의하고, 상기 입자의 1/3 지점으로부터 내부 중심까지의 나머지 부분, 즉 나머지 내부 중심의 2/3를 포함하는 부분을 내부층으로 정의한다. 따라서, 상기 내부층은 담지 메탈로센 촉매에서 실리카 담체의 중심으로부터, 최장 반경의 70% 안쪽에 있는 부분을 포함하고, 외부층은 실리카 담체의 나머지 외각 부분을 포함한다. 또한 본 발명에서 언급하는 실리카 담체의 내부는 기공을 포함한다. 또한, 본 명세서 전체에서 명시적인 언급이 없는 한, 담체의 '함수율'이라 함은 담체의 전체 중량에 대하여 담체 내에 포함되어 있는 수분의 중량을 백분율로 나타낸 것으로 정의한다.
- [0024] 또한, 본 발명의 담지 메탈로센 촉매는 1종 이상의 메탈로센 화합물이 담지되는 촉매를 의미한다. 그리고, 본 발명의 담지 메탈로센 촉매는 보레이트계 화합물을 제2조촉매로 더 포함할 수 있다.
- [0025] 이러한 본 발명은 고효성 촉매 특성을 유지하면서 중합체의 겉보기 밀도가 향상된 폴리올레핀 중합체를 제조할 수 있는, 담지 메탈로센 촉매의 제조방법에 관한 것이다.
- [0026] 본 발명의 일 구현예에 따라, 실리카 담체를 준비하는 단계; 상기 실리카 담체를 조촉매 성분인 알킬알루미늄옥산과 접촉시켜 실리카 담체의 내부 및 표면에 알킬알루미늄옥산을 담지시키는 단계; 및 상기 알킬알루미늄옥산이 담지

된 실리카 담체에 1종 이상의 메탈로센 화합물을 순차적으로 담지시키는 단계;를 포함하며, 상기 알킬알루미늄 산은 서로 다른 온도에서 분할 투입 방법에 의해 실리카 담체에 담지되는 담지 메탈로센 촉매의 제조방법이 제공된다.

- [0027] 즉, 본 발명은 담지 메탈로센 촉매 제조시, 실리카 담체에 조촉매가 내부에 상대적으로 많이 분포되도록 조촉매를 분할 투입하되, 온도 범위를 다르게 하여 투입하는 특징이 있다.
- [0028] 이러한 방법에 따라, 본 발명은 담체에서 Al/Si의 함량에 대하여 특정 파라미터를 갖는 담지 메탈로센 촉매를 제공할 수 있다. 바람직하게, 본 발명은 담체 촉매 입자를 횡단면으로 잘랐을 때, 각 표면으로부터 중심부쪽으로 입자의 전체 지름의 1/3이 되는 지점까지를 포함하는 외부층, 및 상기 입자의 1/3 지점으로부터 내부 중심까지의 나머지 부분을 포함하는 내부층으로 이루어지고, 알킬알루미늄산이 담체의 내부 및 표면에 담지된 실리카 담체와; 상기 실리카 담체에 담지된 1종 이상의 메탈로센 화합물;을 포함하며, 상기 내부층의 Al/Si 원소 함량비(중량%)가 상기 외부층의 Al/Si 원소 함량비(중량%)의 65% 이상인, 담지 메탈로센 촉매를 제공할 수 있다.
- [0029] 본 발명에 따른 메탈로센 촉매는, 실리카 담체의 내부 및 기공에 전체적으로 기존보다 많은 양의 알킬알루미늄산이 침투하여 화학적 결합되어 있고, 표면에도 상당량의 알킬알루미늄산이 물리적 결합되어 있는 특징이 있다. 즉, 기존에는 담체 내부에 침투하여 화학적 결합이 되어 있는 알킬알루미늄산이 적다. 하지만, 본 발명은 알킬알루미늄산을 담체에 담지시 분할하는 방법에 의해 종래보다 내부층에 조촉매가 더 담지되도록 하는 것이다. 따라서, 본 발명의 담지 메탈로센 촉매는 내부층 및 외부층으로 이루어진 구성에서 내부층에 많은 양의 알킬알루미늄산이 포함되어 있고, 이에 따라 기존 대비 겉보기 밀도를 향상시키고 촉매 활성 조절이 용이하다.
- [0030] 이러한 특징을 갖는 본 발명의 담지 메탈로센 촉매는, 알킬알루미늄산이 담지된 실리카 담체를 원소 분석하였을 때, 상기 내부층의 Al/Si 원소 함량비(중량%)가 상기 외부층의 Al/Si 원소 함량비(중량%)의 65% 이상이 되고, 바람직하게는 90 내지 150%가 된다. 이는 알킬알루미늄산의 알루미늄이 실리카 담체의 내부층부까지 깊게 침투한 양이 많음을 의미한다.
- [0031] 상기 메탈로센 화합물은 후술하는 1종 이상의 이 분야에 잘 알려진 메탈로센 화합물을 사용할 수 있다.
- [0032] 이러한 본 발명의 담지 메탈로센 촉매의 제조방법은, 실리카 담체를 준비하는 단계; 상기 실리카 담체를 조촉매 성분인 알킬알루미늄산과 접촉시켜 실리카 담체의 내부 및 표면에 알킬알루미늄산을 담지시키는 단계; 및 상기 알킬알루미늄산이 담지된 실리카 담체에 1종 이상의 메탈로센 화합물을 순차적으로 담지시키는 단계를 포함한다.
- [0033] 이하, 상기 본 발명의 방법에 포함될 수 있는 각 단계에 대하여 보다 상세히 설명한다.
- [0034] 먼저, 본 발명은 실리카 담체를 준비하는 단계를 진행한다. 본 발명은 필립스 루프 슬러리 공정에 적합한 물질을 가지는 실리카 담체를 선택한다. 본 발명은 소성(calcinations) 조건을 통해 선택적으로 실리카 담체의 실란올기 및 실록산기 양을 조절함으로써 담지되는 메탈로센 촉매 및 조촉매인 알킬알루미늄산의 결합을 최적화한다.
- [0035] 또한, 상기 실리카의 OH기의 화학적 결합과 조촉매(예를 들면, MAO)의 고온에서의 점도저하로 내부까지 침투 후 화학 반응이 진행되게 한 후, 실리카 표면에서 물리적 흡착이 이루어지도록 하기 위해, 실리카의 소성 온도는 실리카의 표면에서 수분이 없어지는 온도에서부터 그 표면에서 OH기가 완전히 없어지는 온도 범위까지 진행 가능하다. 바람직한 일 구현예에 따른, 상기 실리카 담체의 소성 조건은 100 내지 700℃의 온도에서 소성하는 것이 바람직하다. 상기 소성을 통해, 실리카 담체의 함수율은 0.1 내지 7 중량%가 되는 것이 바람직하다.
- [0036] 또한, 상기 담체는 전술한 범위의 함수율을 나타냄에 따라, 담체의 표면에 0.5 내지 5 mmol/g의 하이드록시기, 바람직하게 0.7 내지 2 mmol/g의 하이드록시기를 포함할 수 있다.
- [0037] 이와 같은 담체는 실리카, 실리카-알루미나 및 실리카-마그네시아로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 실리카일 수 있다. 이 밖에도, 상기 함수율 범위를 만족하는 담체라면 그 구성에 제한없이 사용할 수 있다.
- [0038] 또한, 필요에 따라, 상기 담체의 표면을 소량의 트리알킬알루미늄으로 표면 처리함으로써, 보다 향상된 활성을 나타낼 수 있다.
- [0039] 상기 트리알킬알루미늄(trialkylaluminum)은 트리메틸알루미늄(TMA1), 트리에틸알루미늄(TEA1) 및 트리부틸알루미늄(TBA1)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 트리에틸알루미늄(TEA1)일 수

있다. 또한, 상기 담체의 표면 처리 단계는 담체와 트리알킬알루미늄의 원활한 접촉반응을 유도하기 위하여 용매가 사용될 수 있으며, 용매 없이 반응시킬 수도 있다. 상기 용매로는 헥산, 펜탄, 헵탄과 같은 지방족 탄화수소; 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소; 디클로로메탄과 같은 염소원자로 치환된 탄화수소; 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란(THF)과 같은 에테르계; 아세톤, 에틸아세테이트 등 대부분의 유기용매를 사용할 수 있다. 바람직하게는, 상기 용매로 헥산, 헵탄, 톨루엔 또는 디클로로메탄을 사용할 수 있다. 또한, 상기 담체의 표면 처리 단계는 공정 효율 향상의 측면에서 0 내지 120 °C, 바람직하게는 10 내지 100 °C, 보다 바람직하게는 30 내지 90 °C의 온도 조건에서 수행될 수 있다.

[0040] 또한, 상기 단계에 의해 담체의 표면에서 반응한 트리알킬알루미늄의 양은 특별히 제한되지 않으나, 후술할 알킬알루미늄옥산과의 관계에서, 트리알킬알루미늄에 대한 알킬알루미늄옥산의 몰비는 1:10 내지 1:20, 바람직하게는 1:12 내지 1:18이 되도록 수행할 수 있다. 즉, 담체 표면의 수분과 적절하게 반응할 수 있도록 하기 위하여 트리알킬알루미늄에 대한 알킬알루미늄옥산의 몰비는 1:10 이상인 것이 바람직하고, 알킬알루미늄옥산과 반응하는 담체 표면의 실라놀기(silanol group)가 제거되지 않도록 하기 위하여 상기 몰비는 1:20 이하인 것이 바람직하다.

[0041] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 담체의 추가적인 표면 처리 단계는 반응기에 용매 및 담체를 첨가하고 혼합한 후, 트리알킬알루미늄을 첨가하여 전술한 온도 범위에서 30 분 내지 3 시간 동안 교반하면서 반응시키는 방법으로 수행할 수 있다. 다만, 본 발명을 이로 한정하는 것은 아니다.

[0042] 한편, 상기 과정 다음으로, 본 발명의 담지 메탈로센 촉매의 제조 방법은, 상기 실리카 담체를 조촉매 성분인 알킬알루미늄옥산과 접촉시켜 실리카 담체의 내부 및 표면에 알킬알루미늄옥산을 담지시키는 단계를 포함한다.

[0043] 특히, 본 발명은 알킬알루미늄옥산을 실리카 담체에 담지시 고온에서 저온으로 온도를 변경하면서, 서로 다른 온도에서 분할 투입하는 특징이 있다.

[0044] 즉, 상기 알킬알루미늄옥산은 전체 투입량 중의 일부를 고온에서 1차 투입하고, 전체 투입량 중의 잔부를 저온에서 2차 투입하는, 분할 투입방법에 의해 실리카 담체에 담지된다. 상기 고온은 50도 이상, 바람직하게 50 내지 150도의 범위를 포함할 수 있고, 저온은 40도 이하, 혹은 -10도 내지 40도의 범위를 포함할 수 있다.

[0045] 따라서, 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따라, 상기 알킬알루미늄옥산은 전체 투입량 중의 일부를 50°C 이상의 온도에서 1차 투입하고, 전체 투입량 중의 잔부를 40°C 이하의 온도에서 2차 투입하는 분할 투입방법에 의해 실리카 담체에 담지되는 담지 메탈로센 촉매의 제조방법이 제공된다.

[0046] 또한, 본 발명의 가장 바람직한 일 구현예에 따라, 상기 알킬알루미늄옥산이 담지된 실리카 담체는, 50°C 내지 150°C에서 전체 알킬알루미늄옥산의 투입량의 50 내지 90 중량%를 실리카 담체에 1차 담지하여 선반응을 진행하고, -10°C 내지 40°C에서 나머지의 알킬알루미늄옥산을 실리카 담체에 2차 투입하면서 담지하여 후반응을 진행하는 방법으로 얻어질 수 있다.

[0047] 보다 구체적으로 설명하면, 본 발명은 상기 단계에서 수득한 실리카를 조촉매 성분인 알킬알루미늄옥산과 접촉한다. 이때, 본 발명의 접촉방법은 상기와 같이 알킬알루미늄옥산을 2차에 걸쳐 실리카 담체에 분할 투입하여 접촉함으로써, 상술한 바와 같이 실리카 담체의 내부에 기존보다 많은 양의 알킬알루미늄옥산이 침투되도록 하고, 또한 표면에도 상당량의 알킬알루미늄옥산이 담지되도록 한다. 이러한 방법에 따라, 알킬알루미늄옥산이 내부 및 표면에 담지된 실리카 담체의 내부층과 이를 둘러싼 외부층으로 이루어진 실리카 담체를 제공하게 된다.

[0048] 본 발명은 실리카 내부에 조촉매 함유량을 증가시키기 위해, 화학적 결합(chemical attachment)이 우수하고, 반응물의 점도를 낮추어 실리카의 내부의 기공까지 확산이 용이한 조건인 고온에서 알킬알루미늄옥산과 실리카 담체를 미리 접촉하고, 저온에서 추가적으로 알킬알루미늄옥산을 접촉시킴으로써 실리카 표면에서 물리적 흡착(physical adsorption)으로 조촉매 성분이 담지되게 하는 특징이 있다. 따라서, 본 발명에 따르면, 알킬알루미늄옥산 양과 접촉 온도뿐 아니라 투입방법에 따라 중합체의 겉보기 밀도와 촉매 활성을 조절할 수 있다.

[0049] 이러한 알킬알루미늄옥산의 담지 조건은, 상술한 바대로, 알킬알루미늄옥산을 적어도 두 번 이상 고온 및 저온에서 분할투입하는 방법을 사용한다. 예를 들어, 알킬알루미늄옥산은 두 번 분할 투입될 수 있고, 상기 1차 투입시는 최저온도 50°C에서 최고온도 150°C의 범위에서 선반응을 진행할 수 있다. 또한, 2차 투입시는 -10°C 내지 40°C의 범위에서, 알킬알루미늄옥산을 분할 투입하면서 담지하여 후반응을 진행한다. 또한 상기 알킬알루미늄옥산은 1차 투입시 전체 알킬알루미늄옥산의 투입량의 50~90wt%를 가하여 1차 담지하고, 2차 투입시 나머지 잔량을 가하여 2차 담지한다.

[0050] 이때, 상기 조촉매인 알킬알루미늄옥산이 분할 투입되지 않고 한꺼번에 투입되면, 담지체에 알킬알루미늄옥산이 불

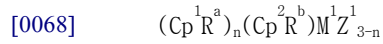
균일하게 담지되어 담체 표면에는 과다하게 알루미늄이 존재하게 된다. 반면, 분자의 크기가 작은 메탈로센 화합물은 내외부에서 균일하게 담지되어 있다. 따라서, 상기 알킬알루미늄옥산이 일괄 투입됨으로 인해, 내부에 담지된 메탈로센 화합물은 활성화되지 못하여 전체 촉매 활성이 감소하고, 이에 따라 외부에만 활성화된 촉매에 의한 중합이 진행되어 겉보기 밀도가 낮아지는 문제점이 있다.

- [0051] 한편, 상기 알킬알루미늄옥산(alkylaliminooxane)은 후술할 메탈로센 화합물의 활성을 보조하는 조촉매 성분이다.
- [0052] 상기 단계는 용매의 존재 또는 부재 하에 상기 담체와 알킬알루미늄옥산을 혼합하여 교반하면서 반응시키는 방법으로 수행할 수 있다.
- [0053] 여기서, 상기 알킬알루미늄옥산은 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 및 이소부틸알루미늄옥산으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상일 수 있다.
- [0054] 상기 단계에 의해 실리카 담체에 담지되는 알킬알루미늄옥산의 담지량은 실리카 담체 1g을 기준으로 5 내지 15 mmol/g일 수 있다. 즉, 상기 담지량 범위 내에서, 고온 및 저온에서 분할하여 알킬알루미늄옥산을 실리카 담체에 담지시킴으로써, 상술한 알킬알루미늄옥산의 선반응 및 후반응을 진행할 수 있다.
- [0055] 이때, 상기 단계는 담체와 알킬알루미늄옥산의 원활한 접촉반응을 유도하기 위하여 용매가 사용될 수 있으며, 용매 없이 반응시킬 수도 있다.
- [0056] 상기 용매로는 헥산, 펜탄, 헵탄과 같은 지방족 탄화수소; 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소; 디클로로메탄과 같은 염소원자로 치환된 탄화수소; 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란(THF)과 같은 에테르계; 아세톤, 에틸아세테이트 등 대부분의 유기용매를 사용할 수 있다. 바람직하게는, 상기 용매로 헥산, 헵탄, 톨루엔 또는 디클로로메탄을 사용할 수 있다.
- [0057] 이러한 과정으로, 본 발명은 실리카 담체의 내부에 기존보다 많은 양의 조촉매(알킬알루미늄옥산)가 침투되어 있고, 그 외부에도 상당량의 조촉매(알킬알루미늄옥산)가 결합된 실리카 담체를 제공할 수 있다.
- [0058] 한편, 본 발명에 따른 담지 메탈로센 촉매의 제조방법은, 상기 알킬알루미늄옥산이 담지된 실리카 담체에 1종 이상의 메탈로센 화합물을 순차적으로 담지시키는 단계를 포함한다.
- [0059] 본 발명은 상기 방법으로 알킬알루미늄옥산이 담지된 실리카 담체에 1종 이상의 메탈로센 촉매를 순차적으로 담지하여 각 메탈로센 화합물의 반응 조건에 따라 기 담지된 조촉매와 상호작용이 최적화되어 촉매 특성이 조절되도록 한다. 이러한 방법으로 제조된 담지 메탈로센 촉매는 SEM/EDS 분석법을 이용하여 촉매의 담체내 깊이 프로파일(depth profile)을 살펴봄으로써, 알킬알루미늄옥산의 실리카 내, 외부 담지량이 조절됨을 확인할 수 있다.
- [0060] 또한, 본 발명에 따르면 에틸렌 중합을 통해, 겉보기 밀도의 향상 및 촉매 활성이 증가되므로, 폴리올레핀의 생산성을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0061] 상기 메탈로센 화합물은 전술한 알킬알루미늄옥산과 함께 촉매로서의 활성을 나타낼 수 있도록 하는 주촉매 성분이다.
- [0062] 상기 단계는 용매의 존재 하에 상기 담체와 메탈로센 화합물을 혼합하여 교반하면서 반응시키는 방법으로 수행할 수 있다.
- [0063] 이때, 상기 단계에 의해 실리카 담체에 담지되는 메탈로센 화합물의 담지량은 담체 1g을 기준으로 0.01 내지 1mmol/g일 수 있다. 즉, 상기 메탈로센 화합물에 의한 촉매 활성의 기여 효과를 감안하여 전술한 담지량 범위에 해당되도록 하는 것이 바람직하다.
- [0064] 또한, 상기 메탈로센 화합물의 담지 단계에서 그 온도 조건은 특별히 제한되지 않는다.
- [0065] 한편, 상기 메탈로센 화합물로는 본 발명에 속하는 기술분야에서 통상적인 것을 제한 없이 1종 이상 사용할 수 있다. 예를 들면, 상기 메탈로센 화합물은 1) 브리지되지 않은 Cp(non bridge Cp)와 Cp계의 조합을 포함하는 메탈로센 화합물, 2) Si 브리지 Cp(Si bridge Cp)와 Cp계의 조합을 포함하는 메탈로센 화합물, 3) C 브리지 Cp(C bridge Cp)와 Cp계의 조합을 포함하는 메탈로센 화합물, 4) Si 브리지 Cp(Si bridge Cp)와 아민계의 조합을 포함하는 메탈로센 화합물, 5) 에틸렌 브리지 Cp(ethylene bridge Cp)와 Cp계의 조합을 포함하는 메탈로센 화합물, 6) 페닐렌 브리지 Cp(phenylene bridge Cp)와 아민계의 조합을 포함하는 메탈로센 화합물, 7) C-C, Si-C, 또는 Si-Si 브리지를 포함하는 메탈로센 화합물 등을 모두 사용 가능하다. 상기 Cp는

사이클로펜타디에닐, 인데닐, 플루오레닐, 인데노인돌(InIn)계 등일 수 있고, 그 구조가 제한되지 않는다. 또한, 상기 Si계 브리지의 경우 t-부톡시-헥실 치환기와 그 유사 구조를 포함할 수 있고, 인덴 구조를 포함하는 경우 테트라하이드로-인덴 구조를 포함할 수 있다. 또한, 본 발명의 메탈로센 화합물은 저분자 메탈로센 화합물(Cp계)과 고분자 메탈로센 화합물(예를 들면, CGC타입 또는 ansa 타입)을 포함한다.

[0066] 이러한 메탈로센 화합물의 바람직한 일 구현예를 들면, 하기 화학식 1 내지 6으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상일 수 있다:

[0067] [화학식 1]



[0069] 상기 화학식 1에서,

[0070] M^1 은 4족 전이금속이고;

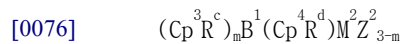
[0071] Cp^1 및 Cp^2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 시클로펜타디에닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐, 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 이들은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소로 치환될 수 있으며;

[0072] R^a 및 R^b 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C20의 알킬, C1 내지 C10의 알콕시, C2 내지 C20의 알콕시알킬, C6 내지 C20의 아릴, C6 내지 C10의 아릴옥시, C2 내지 C20의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C8 내지 C40의 아릴알케닐, 또는 C2 내지 C10의 알킬닐이고;

[0073] Z^1 은 할로젠 원자, C1 내지 C20의 알킬, C2 내지 C10의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C6 내지 C20의 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 C1 내지 C20의 알킬리덴, 치환되거나 치환되지 않은 아미노기, C2 내지 C20의 알킬알콕시, 또는 C7 내지 C40의 아릴알콕시이고;

[0074] n은 1 또는 0 이고;

[0075] [화학식 2]



[0077] 상기 화학식 2에서,

[0078] M^2 는 4족 전이 금속이고;

[0079] Cp^3 및 Cp^4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 시클로펜타디에닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 이들은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소로 치환될 수 있으며;

[0080] R^c 및 R^d 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C20의 알킬, C1 내지 C10의 알콕시, C2 내지 C20의 알콕시알킬, C6 내지 C20의 아릴, C6 내지 C10의 아릴옥시, C2 내지 C20의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C8 내지 C40의 아릴알케닐, 또는 C2 내지 C10의 알킬닐이고;

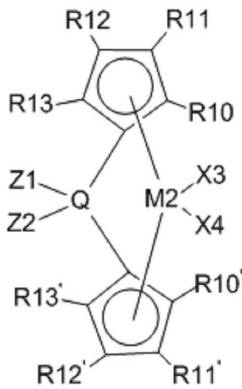
[0081] Z^2 는 할로젠 원자, C1 내지 C20의 알킬, C2 내지 C10의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C6 내지 C20의 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 C1 내지 C20의 알킬리덴, 치환되거나 치환되지 않은 아미노기, C2 내지 C20의 알킬알콕시, 또는 C7 내지 C40의 아릴알콕시이고;

[0082] B^1 은 Cp^3R^c 고리와 Cp^4R^d 고리를 가교 결합시키거나, 하나의 Cp^4R^d 고리를 M^2 에 가교 결합시키는, 탄소, 게르마늄, 규소, 인 또는 질소 원자 함유 라디칼 중 하나 이상 또는 이들의 조합이고;

[0083] m은 1 또는 0 이고;

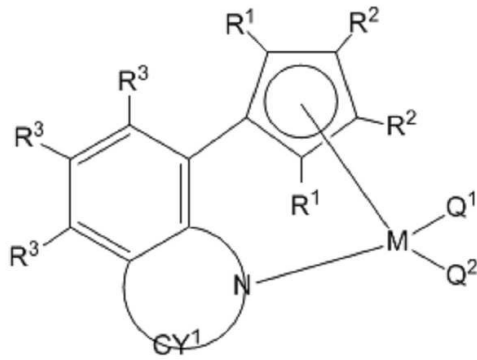
[0084] [화학식 3]

- [0085] $(Cp^5R^e)B^2(J)M^3Z^3_2$
- [0086] 상기 화학식 3에서,
- [0087] M^3 은 4족 전이 금속이고;
- [0088] Cp^5 는 시클로펜타디에닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 이들은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소로 치환될 수 있으며;
- [0089] R^e 는 수소, C1 내지 C20의 알킬, C1 내지 C10의 알콕시, C2 내지 C20의 알콕시알킬, C6 내지 C20의 아릴, C6 내지 C10의 아릴옥시, C2 내지 C20의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C8 내지 C40의 아릴알케닐, 또는 C2 내지 C10의 알킬닐이고;
- [0090] Z^3 은 할로겐 원자, C1 내지 C20의 알킬, C2 내지 C10의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C6 내지 C20의 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 C1 내지 C20의 알킬리덴, 치환되거나 치환되지 않은 아미노기, C2 내지 C20의 알킬알콕시, 또는 C7 내지 C40의 아릴알콕시이고;
- [0091] B^2 는 Cp^5R^e 고리와 J를 가교 결합시키는 탄소, 게르마늄, 규소, 인 또는 질소 원자 함유 라디칼중 하나 이상 또는 이들의 조합이고;
- [0092] J는 NR^f , O, PR^f 및 S로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 R^f 는 C1 내지 C20의 알킬, 아릴, 치환된 알킬 또는 치환된 아릴이고,
- [0093] [화학식 4]



- [0094]
- [0095] 상기 화학식 4에서,
- [0096] R10 내지 R13 및 R10' 내지 R13'은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C20의 알킬기, C2 내지 C20의 알케닐기, C6 내지 C20의 아릴기, C7 내지 C20의 알킬아릴기, C7 내지 C20의 아릴알킬기, 또는 C1 내지 C20의 아민기이고, 상기 R10 내지 R13 및 R10' 내지 R13' 중 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 1개 이상의 지방족 고리, 방향족 고리, 또는 헤테로 고리를 형성할 수 있고;
- [0097] Z1 및 Z2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C20의 알킬기, C3 내지 C20의 시클로알킬기, C1 내지 C20의 알콕시기, C6 내지 C20의 아릴기, C6 내지 C10의 아릴옥시기, C2 내지 C20의 알케닐기, C7 내지 C40의 알킬아릴기, 또는 C7 내지 C40의 아릴알킬기이고;
- [0098] Q는 C1 내지 C20의 알킬렌기, C3 내지 C20의 시클로알킬렌기, C6 내지 C20의 아릴렌기, C7 내지 C40의 알킬아릴렌기, 또는 C7 내지 C40의 아릴알킬렌기이고;
- [0099] M2는 4족 전이금속이며;
- [0100] X3 및 X4는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐, C1 내지 C20의 알킬기, C2 내지 C20의 알케닐기, C6 내지 C20의 아릴기, 니트로기, 아미도기, C1 내지 C20의 알킬실릴기, C1 내지 C20의 알콕시기, 또는 C1 내지 C20의 술폰네이트기이고;

[0101] [화학식 5]



[0102]

[0103] 상기 화학식 5에서,

[0104] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 6 내지 20의 실릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬 또는 하이드로카르빌로 치환된 4족 금속의 메탈로이드이고; 상기 R^1 과 R^2 또는 2개의 R^2 가 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴을 포함하는 알킬리덴에 의해 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;

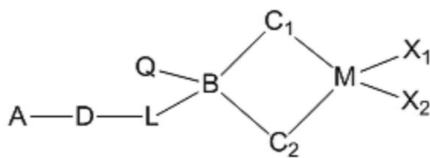
[0105] R^3 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬, 탄소수 1 내지 20의 알콕시, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시 또는 아미도이고; 상기 R^3 중에서 2개 이상의 R^3 는 서로 연결되어 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

[0106] CY^1 은 치환 또는 치환되지 않은 지방족 또는 방향족 고리이고, 상기 CY^1 에서 치환되는 치환기는 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬, 탄소수 1 내지 20의 알콕시, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시, 아미도이고; 상기 치환기가 복수 개일 경우에는 상기 치환기 중에서 2개 이상의 치환기가 서로 연결되어 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

[0107] M은 4족 전이금속이고;

[0108] Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬, 탄소수 1 내지 20의 알킬아미도, 탄소수 6 내지 20의 아릴아미도 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬리덴이고,

[0109] [화학식 6]



[0110]

[0111] 상기 화학식 6에서,

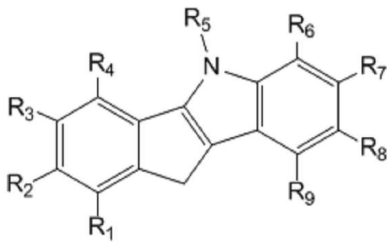
[0112] A는 수소, 할로젠, C1 내지 C20의 알킬기, C2 내지 C20의 알케닐기, C6 내지 C20의 아릴기, C7 내지 C20의 알킬아릴기, C7 내지 C20의 아릴알킬기, C1 내지 C20의 알콕시기, C2 내지 C20의 알콕시알킬기, C3 내지 C20의 헤테로시클로알킬기, 또는 C5 내지 C20의 헤테로아릴기이고;

[0113] D는 $-O-$, $-S-$, $-N(R)-$ 또는 $-Si(R)(R')-$ 이고, 여기서 R 및 R'은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C1 내지 C20의 알킬기, C2 내지 C20의 알케닐기, 또는 C6 내지 C20의 아릴기이고;

[0114] L은 C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기이고;

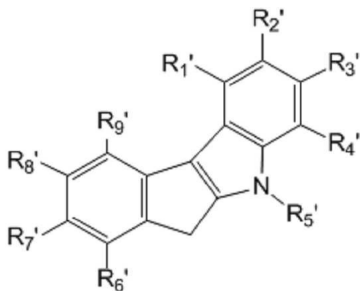
- [0115] B는 탄소, 실리콘 또는 게르마늄이고;
- [0116] Q는 수소, 할로젠, C1 내지 C20의 알킬기, C2 내지 C20의 알케닐기, C6 내지 C20의 아릴기, C7 내지 C20의 알킬아릴기, 또는 C7 내지 C20의 아릴알킬기이고;
- [0117] M은 4족 전이금속이며;
- [0118] X₁ 및 X₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, C1 내지 C20의 알킬기, C2 내지 C20의 알케닐기, C6 내지 C20의 아릴기, 니트로기, 아미도기, C1 내지 C20의 알킬실릴기, C1 내지 C20의 알콕시기, 또는 C1 내지 C20의 술폰네이트기이고;
- [0119] C₁ 및 C₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 화학식 7a, 화학식 7b 또는 하기 화학식 7c 중 하나로 표시되고, 단, C1 및 C2가 모두 화학식 2c인 경우는 제외하며;

[0120] [화학식 7a]



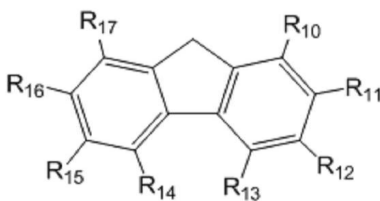
[0121]

[0122] [화학식 7b]



[0123]

[0124] [화학식 7c]



[0125]

[0126] 상기 화학식 7a, 7b 및 7c에서, R1 내지 R17 및 R1' 내지 R9'은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C1 내지 C20의 알킬기, C2 내지 C20의 알케닐기, C1 내지 C20의 알킬실릴기, C1 내지 C20의 실릴알킬기, C1 내지 C20의 알콕실릴기, C1 내지 C20의 알콕시기, C6 내지 C20의 아릴기, C7 내지 C20의 알킬아릴기, 또는 C7 내지 C20의 아릴알킬기이며, 상기 R10 내지 R17 중 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있다.

[0127] 이때, 상기 브리지되지 않은 Cp(non bridge Cp)와 Cp계의 조합을 포함하는 메탈로센 화합물은, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0128] 상기 Si 브리지 Cp(Si bridge Cp)와 Cp계의 조합을 포함하는 메탈로센 화합물과 C 브리지 Cp(C bridge Cp)와 Cp계의 조합을 포함하는 메탈로센 화합물은, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

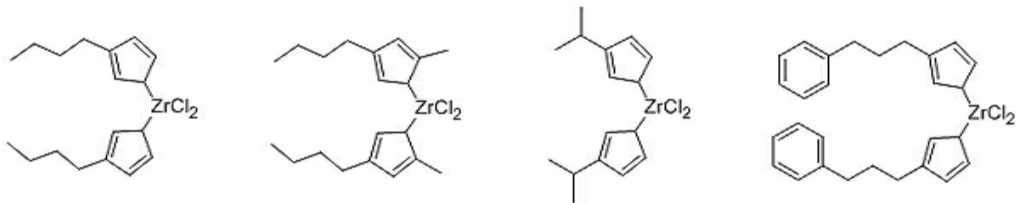
[0129] 상기 Si 브리지 Cp(Si bridge Cp)와 아민계의 조합을 포함하는 메탈로센 화합물은, 상기 화학식 3으로 표시되는

화합물을 포함할 수 있다.

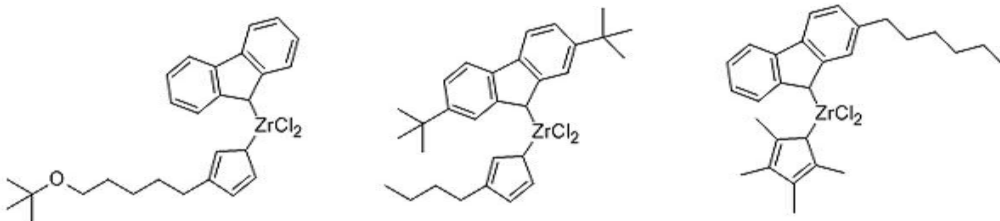
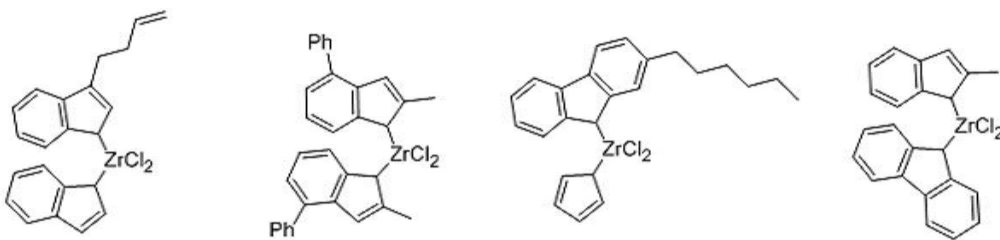
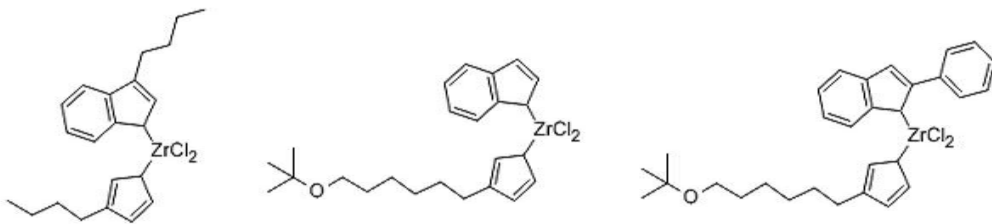
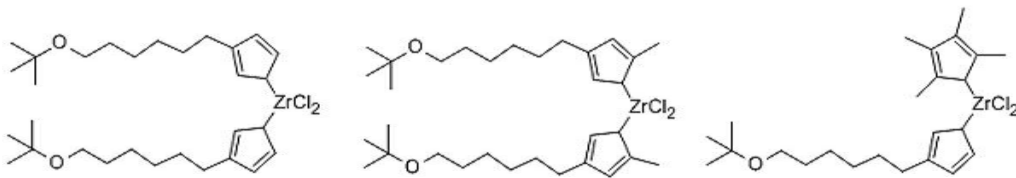
[0130] 상기 에틸렌 브리지 Cp(ethylene bridge Cp)와 Cp계의 조합을 포함하는 메탈로센 화합물은, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0131] 또한, 상기 화학식 5에 정의된, 하이드로카르빌은 하이드로카르본으로부터 수소 원자를 제거한 형태의 1가 기로서, 에틸, 페닐 등을 포함한다. 또한, 상기 메탈로이드는 준금속으로 금속과 비금속의 중간적 성질을 보이는 원소로서, 비소, 붕소, 규소, 텔루르 등을 포함한다.

[0132] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 구체적인 예로는 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 본 발명이 이에만 한정되는 것은 아니다.

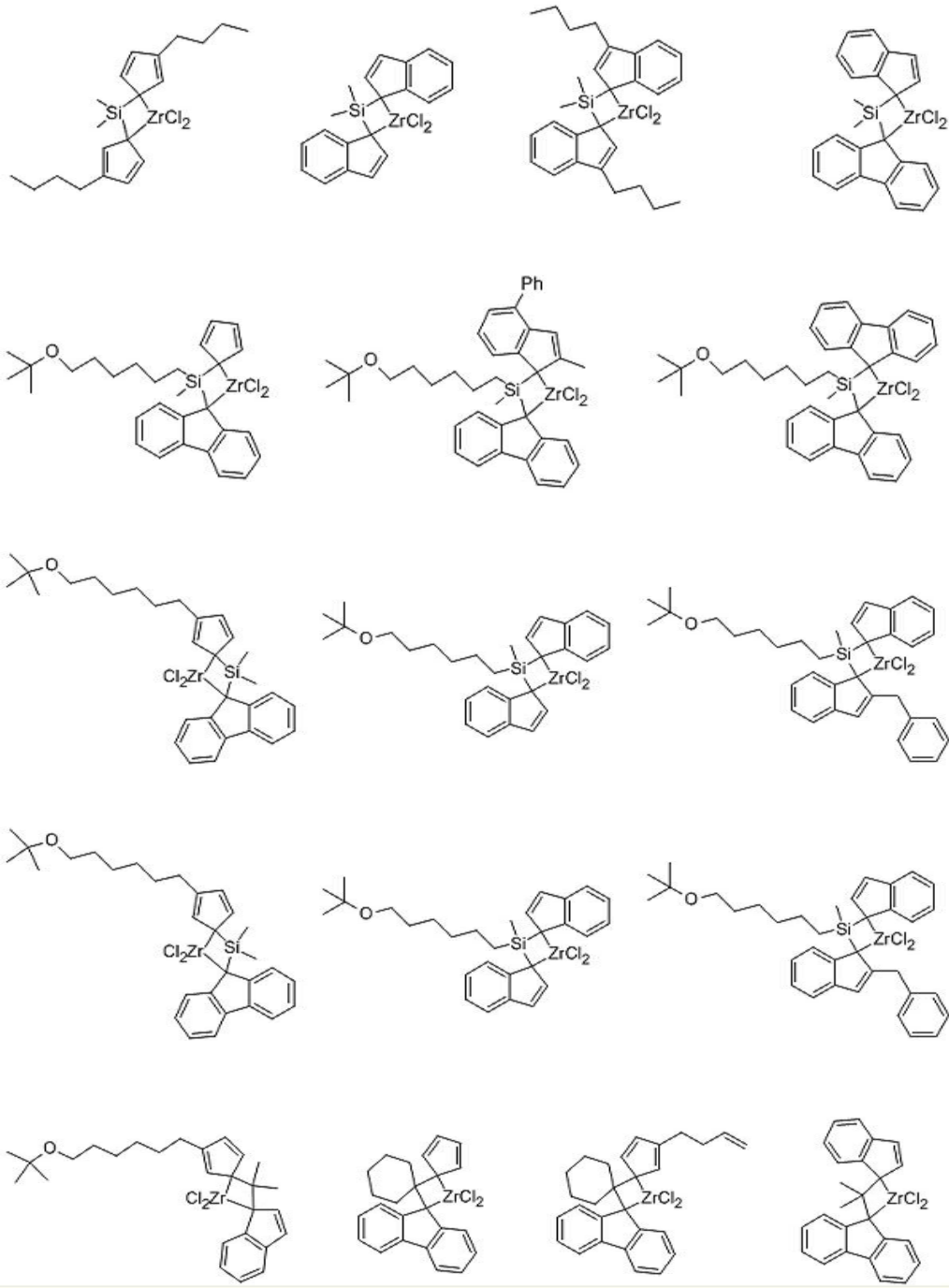


[0133]



[0134] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 구체적인 예로는 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 본 발명이 이에만 한정되는 것은 아니다.

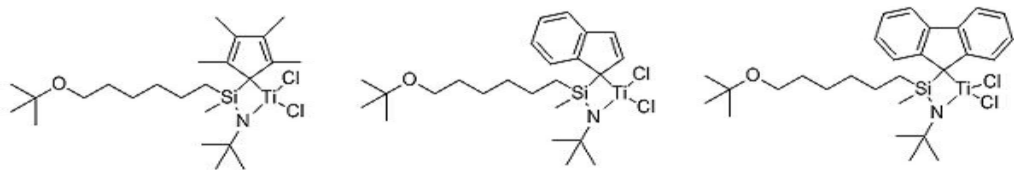
[0135]

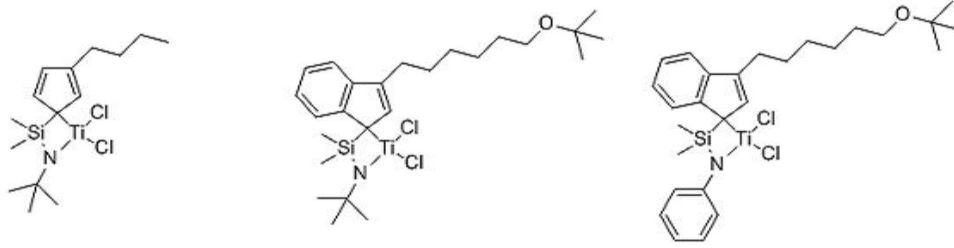


[0136]

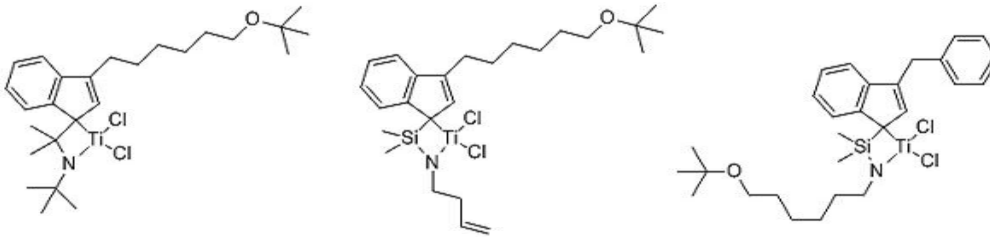
본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 구체적인 예로는 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 본 발명이 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0137]





[0138]

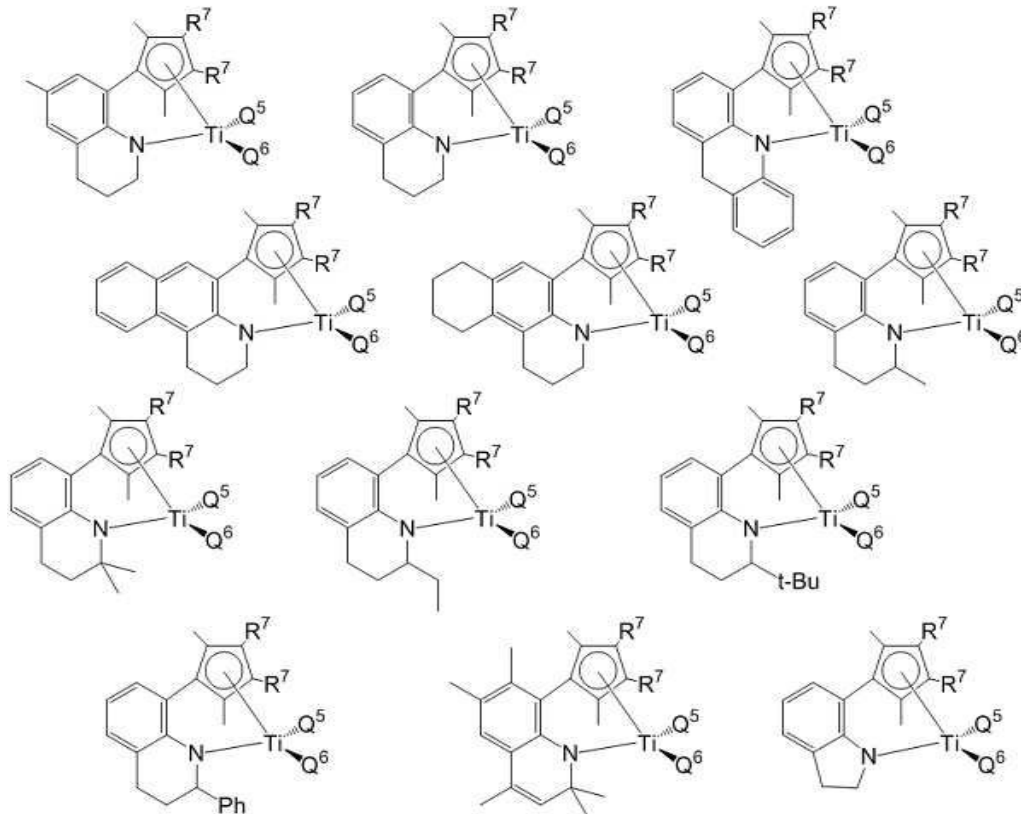


[0139]

본 발명에 따른 혼성 담지 메탈로센 촉매에 있어서, 상기 화학식 4의 Q는 C1 내지 C20의 알킬렌기이고, Z1 및 Z2는 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C20의 알킬기 또는 C1 내지 C20의 알콕시기이며, X3 및 X4는 할로젠일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0140]

또한, 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 본 발명이 이에만 한정되는 것은 아니다.



[0141]

[0142]

상기 구조식에서,

[0143]

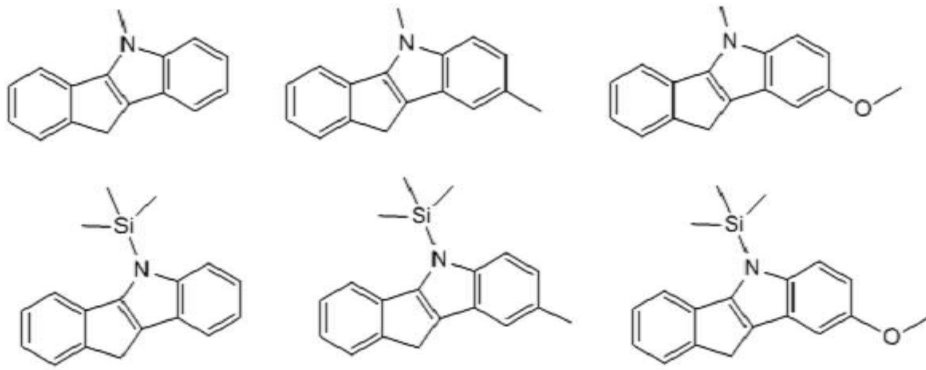
R⁷은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이며; Q⁵ 및 Q⁶은 각각 독립적으로 메틸, 디메틸아미도 또는 클로라이드일 수 있다.

[0144]

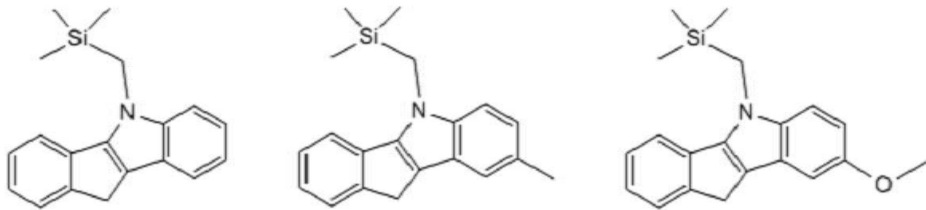
상기 화학식 5로 표시되는 메탈로센 화합물은 페닐렌 브리지에 고리 형태로 연결되어 있는 아미도 그룹이 도입

된 시클로펜타디에닐 리간드에 의해 금속 자리가 연결되어 있어 구조적으로 Cp-M-N 각도는 좁고, 단량체가 접근하는 Q^1-M-Q^2 각도는 넓게 유지할 수 있다.

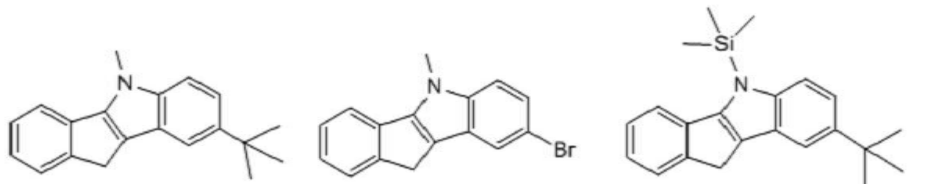
- [0145] 또한, 고분자 메탈로센 화합물에서 ansa 타입의 화합물은 상기 화학식 6으로 표시되는 1종 이상의 메탈로센 화합물이 담체에 담지된 메탈로센 담지 촉매를 사용할 수 있다.
- [0146] 상기 화학식 6의 메탈로센 화합물은 인데노 인돌(indeno indole) 유도체 및/또는 플루오렌(flourene) 유도체가 브릿지에 의해 가교된 구조를 형성하며, 리간드 구조에 루이스 염기로 작용할 수 있는 비공유 전자쌍을 가짐으로써, 담체의 루이스 산 특성을 지니는 표면에 담지되어 보다 높은 중합 활성을 나타낼 수 있다. 또한, 전자적으로 풍부한 인데노 인돌기 및/또는 플루오렌기를 포함함에 따라 활성이 높고, 적절한 입체 장애와 리간드의 전자적인 효과로 인해 수소 반응성이 낮고 높은 활성을 유지할 수 있다. 또, 인데노 인돌 유도체의 질소 원자가 자라나는 고분자 사슬의 beta-hydrogen을 수소결합에 의해 안정화시켜 beta-hydrogen elimination을 억제할 수 있으므로, 보다 높은 분자량의 폴리올레핀의 제조를 가능케 한다.
- [0147] 한편, 상기 화학식 6의 메탈로센 화합물에서, 각 치환기들에 대해 보다 구체적으로 설명하면 하기와 같다.
- [0148] 상기 C1 내지 C20의 알킬기로는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기를 포함하고, 구체적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0149] 상기 C2 내지 C20의 알케닐기로는 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기를 포함하고, 구체적으로 알릴기, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 펜테닐기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0150] 상기 C6 내지 C20의 아릴기로는 단환 또는 축합환의 아릴기를 포함하고, 구체적으로 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 페난트레닐기, 플루오레닐기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0151] 상기 C5 내지 C20의 헤테로아릴기로는 단환 또는 축합환의 헤테로아릴기를 포함하고, 카바졸릴기, 피리딜기, 퀴놀린기, 이소퀴놀린기, 티오펜기, 퓨라닐기, 이미다졸기, 옥사졸릴기, 티아졸릴기, 트리아진기, 테트라하이드로피라닐기, 테트라하이드로푸라닐기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0152] 상기 C1 내지 C20의 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, 페닐옥시기, 시클로헥실옥시기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0153] 상기 4족 전이금속으로는 티타늄, 지르코늄, 하프늄 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0154] 그리고, 상기 화학식 6에 포함되는 리간드 유래 구조인 상기 화학식 7a, 7b 및 7c에서, R1 내지 R17 및 R1' 내지 R9'은 각각 독립적으로 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 페닐기, 할로젠기, 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 트리프로필실릴기, 트리부틸실릴기, 트리에소프로필실릴기, 트리메틸실릴메틸기, 메톡시기, 또는 에톡시기인 것이 더욱 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0155] 또, 상기 화학식 6의 L은 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.
- [0156] 또한, 상기 화학식 6의 A는 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.
- [0157] 그리고, 상기 화학식 6의 B는 실리콘인 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0158] 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 7a로 표시되는 구조의 구체적인 예로는 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 구조를 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.



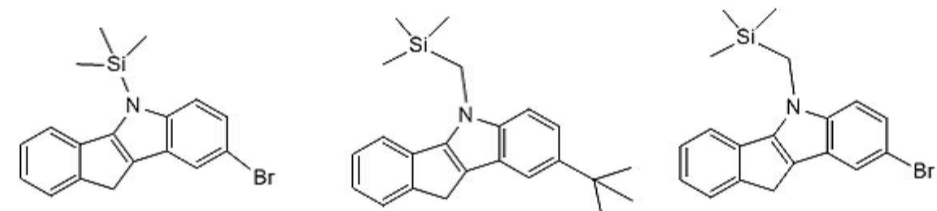
[0159]



[0160]

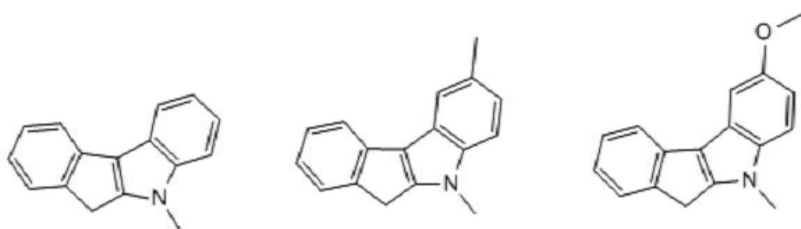


[0161]

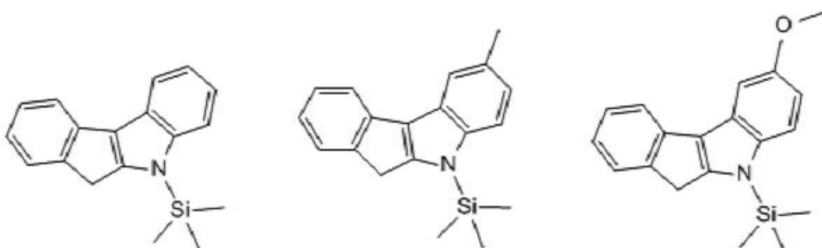


[0162]

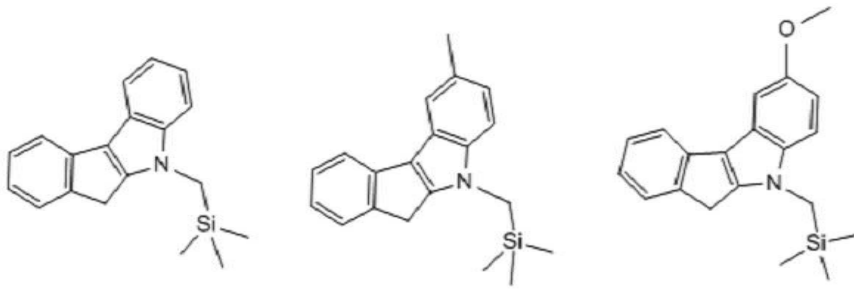
[0163] 그리고, 상기 화학식 7b로 표시되는 구조의 구체적인 예로는 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 구조를 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.



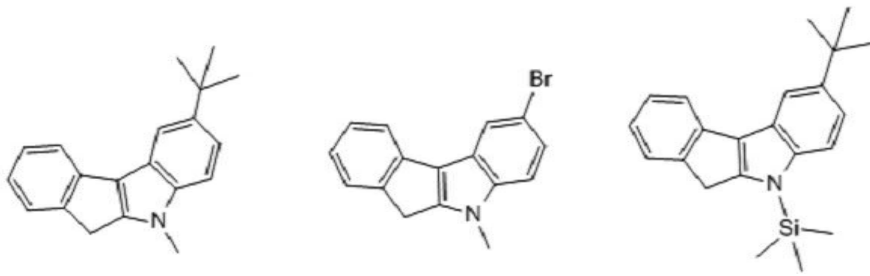
[0164]



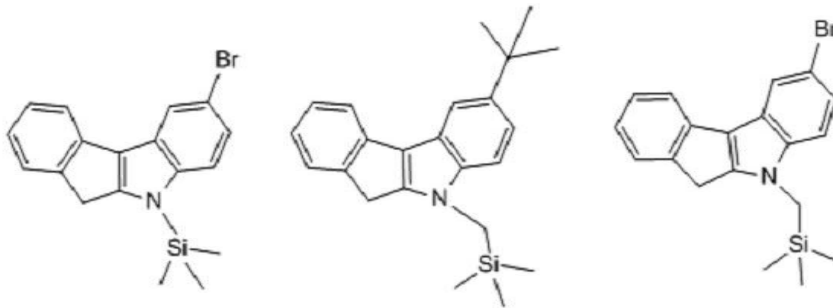
[0165]



[0166]



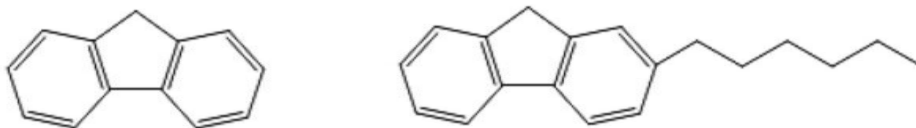
[0167]



[0168]

[0169]

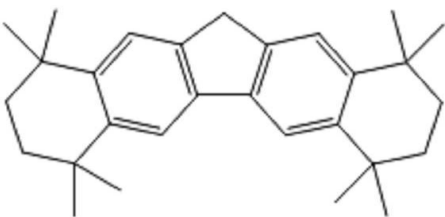
또한, 상기 화학식 7c로 표시되는 구조의 구체적인 예로는 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 구조를 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.



[0170]



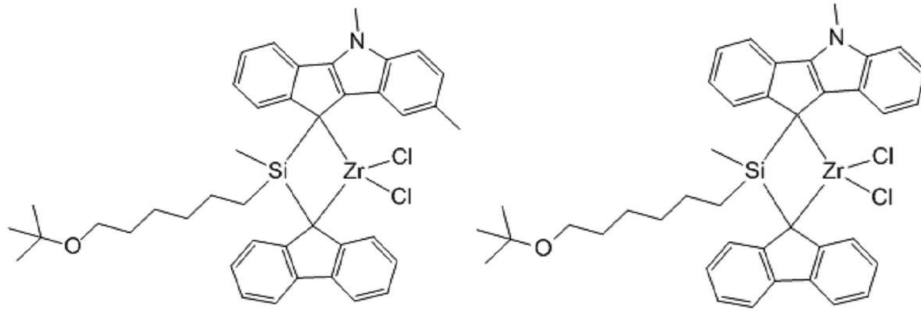
[0171]



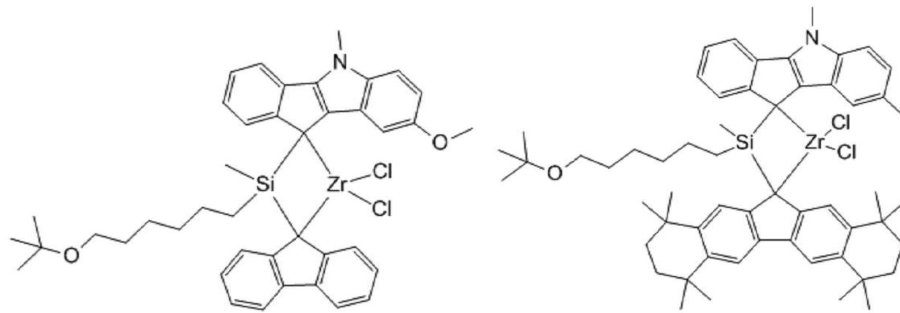
[0172]

[0173]

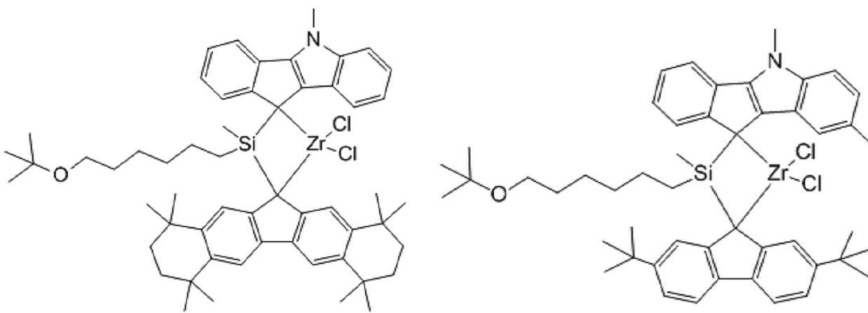
부가하여, 상기 화학식 6으로 표시되는 메탈로센 화합물의 구체적인 예로는 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.



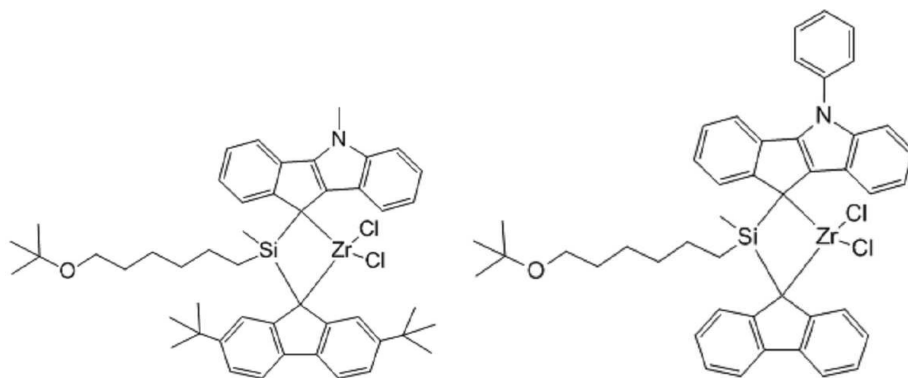
[0174]



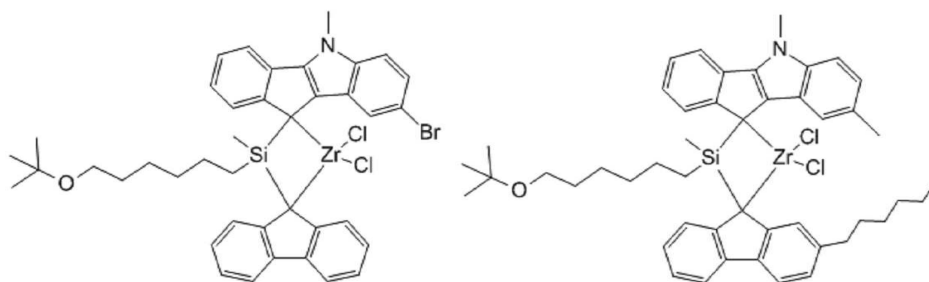
[0175]



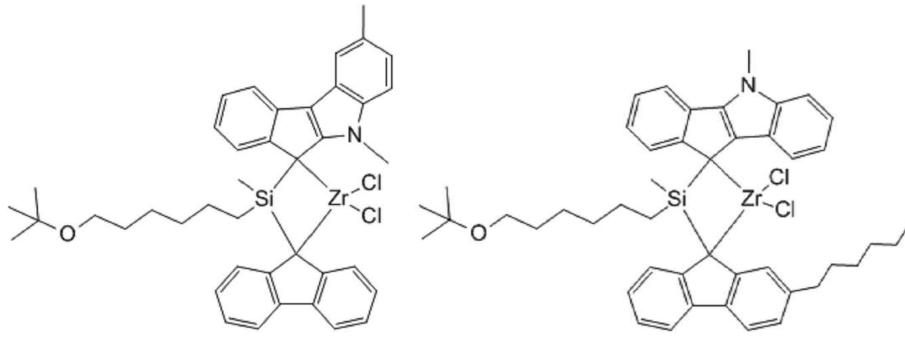
[0176]



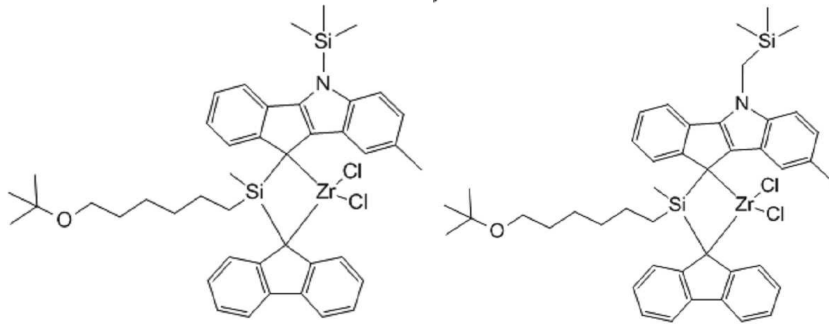
[0177]



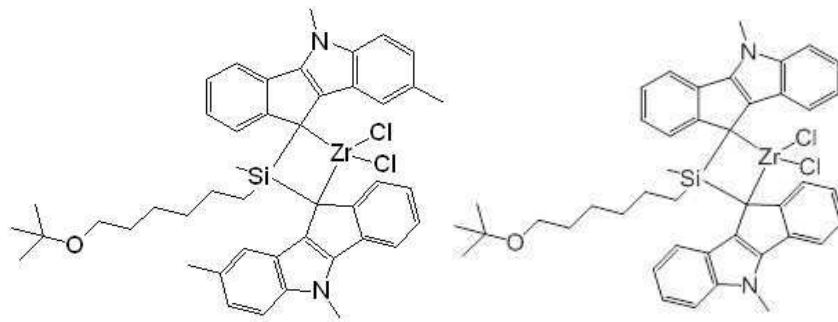
[0178]



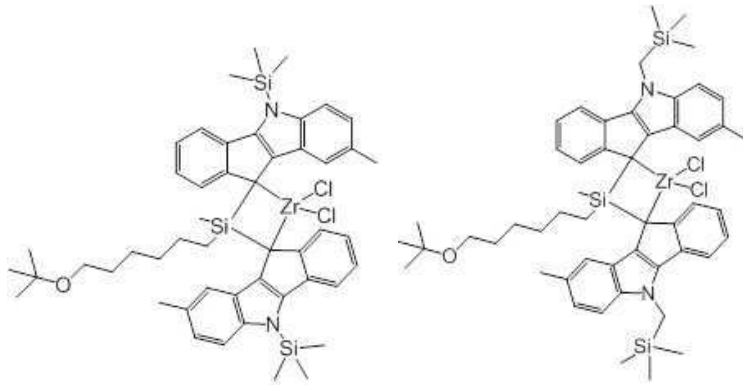
[0179]



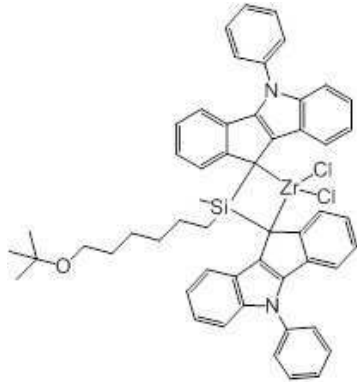
[0180]



[0181]



[0182]



[0183]

[0184] 또한, 본 발명에 따른 담지 메탈로센 촉매의 제조방법은, 전술한 단계들 이외에도, 상기 각 단계의 이전 또는 이후에 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 수행될 수 있는 단계를 더욱 포함하여 수행될 수 있으며, 상술한 단계들에 의해 본 발명의 중합 방법이 한정되는 것은 아니다.

[0185] 또한, 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 1종 또는 그 이상의 메탈로센 화합물이 사용되는 경우, 상기 실리카 담체에 1종 또는 1종 이상의 메탈로센 화합물이 순차적으로 담지될 수 있다.

[0186] 한편, 본 발명은 제2조촉매로서, 보레이트계 화합물을 추가로 담지할 수 있다. 즉, 본 발명은 알킬알루미늄옥산 및 1종 이상의 메탈로센 화합물이 담지된 실리카 담체에, 제2조촉매로서 보레이트계 화합물을 담지시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0187] 따라서, 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 담체에 제1조촉매로서 알킬알루미늄옥산이 담지되고, 제2조촉매로서 보레이트 화합물이 담지되고, 1종 이상의 메탈로센 화합물이 담지될 수 있다. 상기 담지 메탈로센 촉매에서 제2조촉매가 포함되면, 최종 제조된 촉매의 중합 활성이 향상될 수 있다.

[0188] 상기 제2조촉매인 보레이트계 화합물은, 삼치환된 암모늄염 형태의 보레이트계 화합물, 디알킬 암모늄염 형태의 보레이트계 화합물 또는 삼치환된 포스포늄염 형태의 보레이트계 화합물을 포함할 수 있다. 이러한 제2조촉매의 구체적인 예로는, 트리메틸암모늄 테트라페닐보레이트, 메틸디옥타데실암모늄 테트라페닐보레이트, 트리에틸암모늄 테트라페닐보레이트, 트리프로필암모늄 테트라페닐보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테트라페닐보레이트, 메틸테트라데사클로옥타데실암모늄 테트라페닐보레이트, N,N-디메틸아닐륨 테트라페닐보레이트, N,N-디에틸아닐륨 테트라페닐보레이트, N,N-디메틸(2,4,6-트리메틸아닐륨)테트라페닐보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸디테트라데실암모늄 테트라키스(펜타페닐)보레이트, 메틸디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(2급-n-부틸)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐륨 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐륨테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸(2,4,6-트리메틸아닐륨)테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 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, N,N-디메틸아닐륨 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐륨 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 또는 N,N-디메틸-(2,4,6-트리메틸아닐륨) 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 등의 삼치환된 암모

늄염 형태의 보레이트계 화합물; 디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디테트라데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 디사이클로헥실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등의 디알킬암모늄염 형태의 보레이트계 화합물; 또는 트리페닐포스포늄 테트라키스(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.

[0189] 또한, 상기 보레이트계 화합물은 실리카 담체 1g을 기준으로 0.01 내지 1 mmol/g의 함량으로 담지될 수 있다. 또한 본 발명의 방법에서 보레이트계 화합물을 제2조속매로 사용하는 경우, 그 담지 순서가 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 본 발명은 1종 이상의 메탈로센 화합물의 담지 후에 실리카 담체에 보레이트계 화합물을 마지막으로 담지할 수 있다. 또한, 본 발명은 선택적으로 b) 알킬알루미늄옥산을 실리카 담체에 담지한 후, 보레이트계 화합물을 담지하고, 그 뒤에 1종 이상의 메탈로센 화합물을 담지하는 순서로 따라 진행할 수 있다.

[0190] 한편, 본 발명의 다른 구현예에 따라, 상기 담지 메탈로센 촉매의 존재 하에 올레핀계 단량체를 중합 반응시키는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조방법이 제공된다.

[0191] 상기 폴리올레핀의 제조방법은, 상기 담지 메탈로센 촉매를 준비하는 단계; 및 상기 촉매의 존재 하에서 올레핀계 단량체를 중합 반응시키는 단계를 포함하는 방법으로 수행할 수 있다.

[0192] 본 발명에 따른 담지 메탈로센 촉매는 그 자체로서 중합 반응에 사용될 수 있다. 또한, 상기 담지 메탈로센 촉매는 올레핀계 단량체와 접촉 반응시켜 예비 중합된 촉매로 제조하여 사용할 수도 있으며, 예컨대 촉매를 별도로 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 등과 같은 올레핀계 단량체와 접촉시켜 예비 중합된 촉매로 제조하여 사용할 수도 있다.

[0193] 또한, 상기 담지 메탈로센 촉매는 탄소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소 용매(예를 들면, 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸 및 이들의 이성질체)와 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매, 디클로로메탄, 클로로벤젠과 같은 염소 원자로 치환된 탄화수소 용매 등에 희석시켜 반응기에 주입할 수 있다. 이때, 상기 용매에 소량의 알킬알루미늄을 첨가함으로써 촉매 독(catalyst poison)으로 작용할 수 있는 소량의 물 또는 공기 등을 제거한 후에 사용하는 것이 바람직하다.

[0194] 상기 중합 반응은 하나의 연속식 슬러리 중합 반응기, 루프 슬러리 반응기, 기상 반응기 또는 용액 반응기를 이용하여 하나의 올레핀계 단량체로 호모중합하거나 또는 2종 이상의 단량체로 공중합하여 진행할 수 있다.

[0195] 또한 상기 올레핀계 단량체의 중합은 약 25 내지 약 500°C의 온도 및 약 1 내지 약 100 kgf/cm²에서 약 1 내지 약 24시간 동안 반응시켜 수행할 수 있다. 구체적으로, 상기 올레핀계 단량체의 중합은 약 25 내지 약 500°C, 바람직하게는 약 25 내지 약 200°C, 보다 바람직하게는 약 50 내지 약 100°C의 온도에서 수행할 수 있다. 또한 반응 압력은 약 1 내지 약 100 kgf/cm², 바람직하게는 약 1 내지 약 50 kgf/cm², 보다 바람직하게는 약 5 내지 약 40 kgf/cm²에서 수행할 수 있다.

[0196] 이때, 상기 올레핀계 단량체는 제조하고자 하는 폴리올레핀의 종류에 따라 선택하여 사용할 수 있으며, 바람직하게는 에틸렌, 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, 에틸리텐노보넨, 페닐노보넨, 비닐노보넨, 디사이클로헥타디엔, 1,4-부타디엔, 1-5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠 및 3-클로로메틸스티렌으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 올레핀계 단량체를 사용할 수 있다.

[0197] 상기 방법에 따라 제조된 폴리올레핀은 기존과 동등 이상의 고효성을 유지하면서 겉보기 밀도 및 세틀링 효율이 향상된 효과를 제공한다. 바람직하게, 상기 폴리올레핀은 겉보기 밀도가 0.3 내지 0.5 g/cm³이다. 또한 상기 폴리올레핀은 하기 식으로 정의되는 세틀링 효율(settling efficiency)이 20 내지 80%일 수 있다.

[0198] [계산식 1]

[0199] 세틀링 효율 = 에틸렌 사용량 / (에틸렌 사용량 + 용매 함량) X 100%

[0200] 또한, 본 발명의 담지 메탈로센 촉매를 이용한 폴리올레핀은 5만 내지 200만의 중량평균분자량을 나타낼 수 있다.

[0201] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들을 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

[0202] **비교예 1 내지 4 및 실시예 1 내지 11**

[0203] 담체로는 실리카(제조사: Grace Davision, 제품명: Sylopol952)를 준비하였고, 이를 200℃에서 10시간 소성하였다.

[0204] 이후, 유리 반응기에 톨루엔 100ml 및 상기 실리카 10 g을 넣고 분산한 후, 제1조촉매로 메틸알루미늄옥산(MAO) 용액을 일부를 분할하여 가하고 고온에서 선반응시켰다. 그런 다음, 저온에서 나머지 함량(잔부)의 메틸알루미늄옥산을 추가하여 후 반응시켰다. 이어서, 충분한 양의 톨루엔으로 세척하여 반응하지 않은 메틸알루미늄옥산을 제거하였다. (MAO 담지량: 5mmol/g 담체 (선반응), 3mmol 담체 (후 반응)). 이때, 상기 메틸알루미늄옥산의 투입량, 메탈로센 화합물의 투입량, 조촉매 투입시의 온도 및 담지 메탈로센 촉매에서의 Al/Si 함량은 하기 표 1에 나타낸 바와 같다.

[0205] 상기와 같이 메틸알루미늄옥산이 담지된 실리카에 메탈로센 화합물(저분자 메탈로센)이 녹아 있는 톨루엔 용액을 가하여 40℃에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 그 후 상기 메탈로센 화합물(고분자 메탈로센)이 녹아있는 톨루엔 용액을 가하여 40℃에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다(메탈로센 화합물의 담지량: 0.2 mmol/g담체). 이를 충분한 양의 톨루엔으로 세척한 후 진공 건조하여 고체 분말인 담지 메탈로센 촉매를 얻었다.

[0206] 또한, 실시예 5 및 6의 경우는 제2조촉매(보레이트계 화합물)를 추가로 담지하여 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.

[0207] 또한, 비교예 1의 담지 촉매 내부의 깊이 프로파일(depth profile)을 통한 형상 분석 결과를 도 1에 나타내었다. 또한, 실시예 2의 담지 촉매 내부의 깊이 프로파일(depth profile)을 통한 형상 분석 결과를 도 2에 나타내었다.

[0208] 담지 촉매 내부 성분의 함량 분석을 위하여, FESEM SU-8020 system 및 EDS를 이용하여 상기 함량을 분석하였으며, 전처리하는 에폭시에 시료를 몰딩한 후 마이크로 톰(microtome)으로 단면을 제작 후 관찰하였다.

표 1

[0209]

구분	실리카	MAO	저분자 메탈로센 (Cp유도체)	고분자 메탈로센 (CGC타입 촉매 (b))	고분자 메탈로센(an sa 촉매(b))	보레이트 조촉매	Temp (℃)	Al/Si 함량 (중량%)	
								내부층	외부층
		Mmol/g-SiO ₂							
비교예1	SP2410	8	0.1	0.1			40	24.1	41.5
비교예2	Sylopol 952	13	0.1	0.1			40	35.2	56.4
비교예3	Sylopol 952	13	0.1	0.1			80	42.2	49.6
비교예4	Sylopol 952	13	0.1				80	38.3	43.5
실시예1	SP2410	5+3	0.1	0.1			80, R.T	29.5	43.5
실시예2	Sylopol 952	9+4	0.1	0.1			80, R.T	54.4	46.0
실시예3	Sylopol 952	9+4	0.1				80, R.T	49.9	42.8
실시예4	Sylopol 952	9+4	0.1		0.1		80, R.T	55.2	48.9
실시예5	Sylopol 952	9+4	0.1	0.1		AB	80, R.T	50.8	45.6
실시예6	Sylopol 952	9+4	0.1	0.1		TB	80, R.T	54.3	47.7
						0.2			

실시예7	Sylopol 952	10+3	0.1	0.1			80, R.T	47.7	44.2
실시예8	Sylopol 952	11+2	0.1	0.1			80, R.T	41.3	44.9
실시예9	Sylopol 952	11+2	0.1	0.1			80, R.T	44.0	41.0
실시예10	Sylopol 952	11+2	0.1	0.1			100, 50	53.1	54.4
실시예11	Sylopol 952	11+2	0.1	0.1			120, 50	50.9	50.7

- [0210] 주)
- [0211] 표 1에서,
- [0212] 저분자 메탈로센(Cp유도체): 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)-지르코늄디클로라이드(Bis(n-butylcyclopentadienyl)-zirconiumdichloride)
- [0213] 고분자 메탈로센(CGC타입):
- [0214] t-부톡시헥실메틸실릴(N-t-부틸아미도)(2,3,4,5-테트라메틸시클로펜타디에닐)-티타늄디클로라이드(t-butoxyhexylmethylsilyl(N-t-buthylamido)(2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)-titaniumdichloride)
- [0215] 고분자 메탈로센 (ansa 타입):
- [0216] [10-((9-플루오레닐)-t-부톡시헥실메틸실릴)(5,8-디메틸-4b,5,9b,10-테트라하이드로인덴노[1,2-b]인돌릴)]-지르코늄디클로라이드 ([10-((9-Fluorenyl)-t-butoxyhexylmethylsilyl)(5,8-dimethyl-4b,5,9b,10-tetrahydroindeno[1,2-b]indolyl)]-zirconiumdichloride)
- [0217] AB: N,N'-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate
- [0218] TB: Trityl tertakis(pentafluorophenyl)borate
- [0219] 상기 표 1과 도 1 내지 2의 결과를 참조하면, 담지 메탈로센 촉매 내부의 깊이 프로파일을 통한 형상 분석 결과, 본 발명의 실시예 1 내지 11은 비교예 1 내지 4 대비 실리카의 모양대로 내부까지 Al이 담지가 깊숙이 잘 되어 있음을 알 수 있다. 담지 메탈로센 촉매의 내부층의 정량 분석 결과, 실시예와 비교예에 대해 온도에 따라 촉매 내부까지 담지되어 있는 Al양의 차이를 확인할 수 있다 (도 1 내지 2).
- [0220] 이를 통해, 본 발명의 고효성 신규 담지법으로 제조한 촉매를 이용하면, 겔보기 밀도가 높은 중합체를 제조 가능하고 생산성을 높일 수 있다.
- [0221] **실시예 12 내지 14 및 비교예 5**
- [0222] 상기 실시예 1 내지 4에서 제조한 담지 메탈로센 촉매와 기존 일반적인 비교예 1의 메탈로센 촉매를 루프 슬러리 반응기에 투입하고, 기체 상태의 에틸렌 단량체를 계속적으로 가하면서 폴리에틸렌을 제조하였다. 이때, 상기 비교예 1을 사용한 폴리올레핀을 비교예 5로 하였다.
- [0223] 실시예 및 비교예에 따른 중합 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 또한 S.E.는 세틀링 효율(settling efficiency)을 의미하며, 하기 식으로 정의되는 바에 따라 측정하였다.
- [0224] [계산식 1]
- [0225] 세틀링 효율 = 에틸렌 사용량/(에틸렌 사용량 + 용매 함량)X100%

표 2

	활성 (Mt-PE/kg-SiO ₂)	C2 (kg)	B.D (g/cm ³)	S.E (%)
실시예12	6.0	25	0.41	47.0
실시예13	5.1	24	0.40	47.0
실시예14	5.0	25	0.41	47.0
비교예5	2.9	17	0.35	37.8
주) B.D: bulk density				

[0226]

[0227]

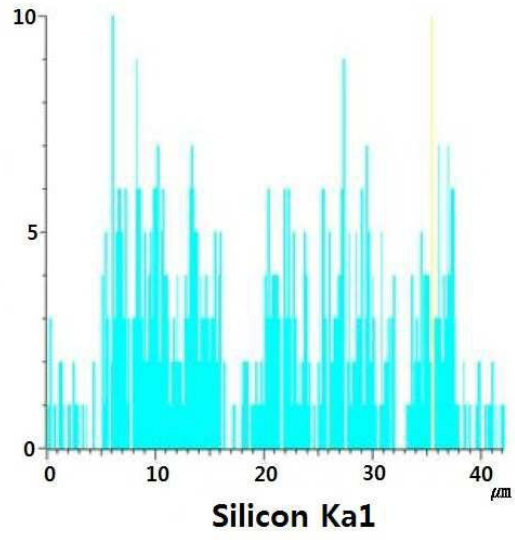
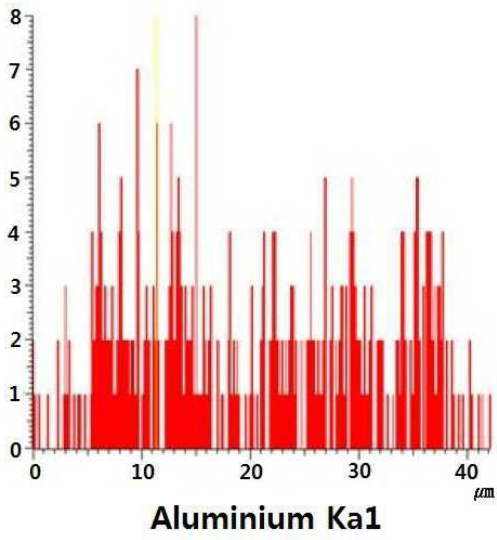
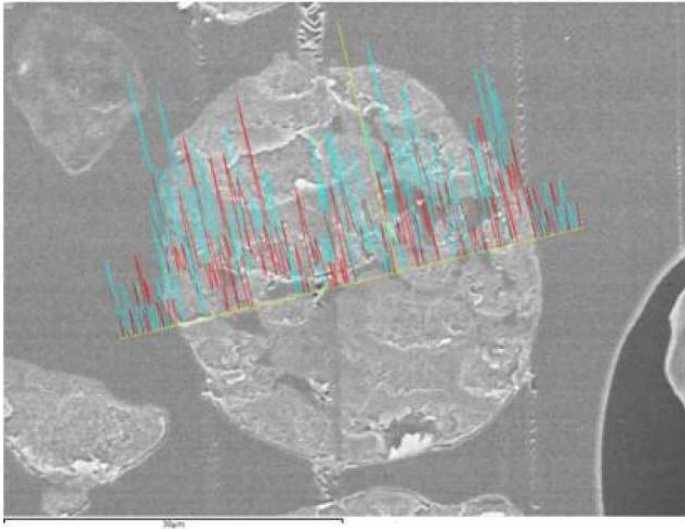
[0228]

상기 표 2의 결과를 참조하면, 종래 일반적 담지 촉매를 이용한 비교예 5는 촉매활성이 낮아 낮은 겉보기 밀도 (B.D)와 S.E를 갖는 폴리에틸렌만을 제조할 수 있었다. 반면, 본 발명의 실시예 10 내지 12는 고효율 촉매 특성을 유지하면서 중합체의 겉보기 밀도가 향상된 폴리에틸렌 중합체를 제조할 수 있었다.

이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2

