



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월23일
(11) 등록번호 10-1310592
(24) 등록일자 2013년09월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/64 (2006.01) C08F 4/02 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0010247
(22) 출원일자 2010년02월04일
심사청구일자 2011년08월24일
(65) 공개번호 10-2011-0090462
(43) 공개일자 2011년08월10일
(56) 선행기술조사문헌
JP09118710 A
KR1020060021476 A
US5578537 A
WO2007003528 A2

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
이동길
대전광역시 유성구 가정로 295, 2동 406호 (도룡동, LG사원아파트)
권혁주
전라남도 여수시 소호로 619, LG화학 안산사택 3동 404호 (안산동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
조인제

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 강희만

(54) 발명의 명칭 **올레핀 중합용 담지 메탈로센 촉매의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 올레핀 중합용 담지촉매에 관한 것으로, 2 내지 20bar의 불활성 기체 압력 하에서 담체에 조촉매를 유기용매와 함께 반응시켜, 조촉매가 담지된 담체를 제조하는 단계(a); 및 2 내지 20bar의 불활성 기체 압력 하에서 상기 조촉매가 담지된 담체에 메탈로센 화합물을 유기용매와 함께 반응시켜 담지촉매를 제조하는 단계(b)를 포함하는 올레핀 중합용 담지 메탈로센 촉매의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따르면, 담지 메탈로센 촉매의 제조 시에 반응기 내부에 있는 불활성 기체의 압력을 상승시킴으로써 조촉매 및 메탈로센 촉매의 담지속도가 빨라지고 담체에 담지되는 촉매 양이 증가하고 담지 메탈로센 촉매의 활성이 증가하며, 본 발명에 따라 제조된 담지 메탈로센 촉매를 폴리올레핀 제조방법에 사용하면 반응기의 내부에 이물질이 부착되거나 발생하지 않아 생산성을 높일 수 있다.

(72) 발명자

황산악

전라남도 여수시 학동 신동아 파밀리에 107-1502

박철영

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 410동 507호 (전민동, 엑스포아파트)

특허청구의 범위

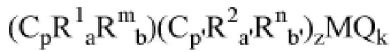
청구항 1

2 내지 20bar의 불활성 기체 압력 하에서 실리카, 알루미늄, 티타늄 산화물, 지르코니아, 염화마그네슘, 및 가교된 폴리스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 담체에 하기 화학식 4로 표시되는 조촉매를 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 헥산, 헵탄, 이소부탄, 펜탄 및 디클로로메탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 유기용매와 함께 반응시켜, 상기 조촉매가 담지된 담체를 제조하는 단계(a); 및

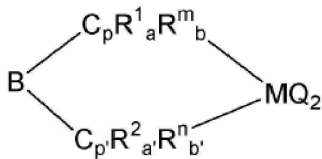
2 내지 20bar의 불활성 기체 압력 하에서 상기 조촉매가 담지된 담체에 하기 화학식 1, 2 또는 3으로 표시되는 메탈로센 화합물을 상기 유기용매와 함께 반응시켜 담지촉매를 제조하는 단계(b)

를 포함하는 올레핀 중합용 담지 메탈로센 촉매의 제조방법.

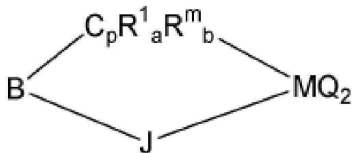
[화학식 1]



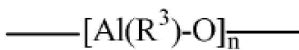
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 1, 2 또는 3에서,

C_p와 C_{p'}는 서로 같거나 다른 싸클로펜타디엔닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고; R^m과 Rⁿ은 서로 같거나 다른 수소 라디칼, 탄소수 1~20의 알킬, 싸클로알킬, 아릴, 알켄닐, 알킬아릴, 아릴알킬, 아릴알켄닐 라디칼 또는 알킬실릴 라디칼이며; R¹과 R²는 서로 같거나 다른 수소 또는 탄소수 1~6의 하이드로카빌 라디칼이고; a, a', b, 및 b'는 각각 독립적으로 1~4의 정수이며;

M은 주기율표의 제4B족, 제5B족 또는 제6B족의 전이 금속이고;

Q는 할로겐 라디칼이거나, 탄소수 1~20의 알킬 라디칼, 알켄닐 라디칼, 아릴 라디칼, 알킬아릴 라디칼, 아릴알킬 라디칼; 또는 탄소수 1~20의 알킬리덴 라디칼이며, k는 2 또는 3 이고 z는 0 또는 1이며, k가 3일때 z는 0 이고;

B는 탄소수 1~4의 알킬 라디칼 또는 실리콘, 게르마늄, 인, 질소, 붕소 또는 알루미늄을 함유하는 하이드로카빌 라디칼로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이며;

상기 화학식 3에서, J는 NR^s, O, PR^s 및 S로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 R^s는 탄소수 1~20의 알킬 라디칼 또는 치환된 알킬 라디칼이고, 그리고

상기 화학식 4에서, R³는 서로 같거나 다른, 할로젠 라디칼, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼이고, n은 2 이상의 정수이다.

청구항 2

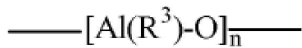
2 내지 20bar의 불활성 기체 압력 하에서 실리카, 알루미늄, 티타늄 산화물, 지르코니아, 염화마그네슘, 및 가교된 폴리스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 담체에 하기 화학식 4로 표시되는 조촉매를 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 헥산, 헵탄, 이소부탄, 펜탄 및 디클로로메탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 유기용매와 함께 반응시켜, 상기 조촉매가 담지된 담체를 제조하는 단계(c);

제1항의 화학식 1, 2 또는 3으로 표시되는 메탈로센 화합물과 조촉매를 상기 유기용매와 함께 혼합하여 촉매 혼합물을 형성하는 단계(d); 및

2 내지 20bar의 불활성 기체 압력 하에서 상기 조촉매가 담지된 담체에 단계(d)의 촉매 혼합물을 상기 유기용매와 함께 반응시켜 담지촉매를 제조하는 단계(e)

를 포함하는 올레핀 중합용 담지 메탈로센 촉매의 제조방법.

[화학식 4]



상기 화학식 4에서, R³는 서로 같거나 다른, 할로젠 라디칼, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼이고, n은 2 이상의 정수이다.

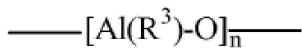
청구항 3

제1항의 화학식 1, 2 또는 3으로 표시되는 메탈로센 화합물과 하기 화학식 4로 표시되는 조촉매를 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 헥산, 헵탄, 이소부탄, 펜탄 및 디클로로메탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 유기용매와 함께 혼합하여 촉매 혼합물을 형성하는 단계(f); 및

2 내지 20bar의 불활성 기체 압력 하에서 실리카, 알루미늄, 티타늄 산화물, 지르코니아, 염화마그네슘, 및 가교된 폴리스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 담체에 단계(f)의 촉매 혼합물을 상기 유기 용매와 함께 반응시켜 담지촉매를 제조하는 단계(g)

를 포함하는 올레핀 중합용 담지 메탈로센 촉매의 제조방법.

[화학식 4]



상기 화학식 4에서, R³는 서로 같거나 다른, 할로젠 라디칼, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼이고, n은 2 이상의 정수이다.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 불활성 기체는 헬륨, 네온 및 아르곤 기체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 담지 메탈로센 촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, M 은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고, Q 는 할로젠이며, k는 2인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 담지 메탈로센 촉매의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 담체는 실리카인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 담지 메탈로센 촉매의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물이 메틸알루미늄옥산(MAO), 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산 및 부틸알루미늄옥산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 담지 메탈로센 촉매의 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조촉매의 담지량은 메탈로센 화합물에 함유된 전이금속 1몰에 대하여 조촉매에 함유된 13 족 금속 1 내지 10,000 몰인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 담지 메탈로센 촉매의 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 담지 메탈로센 촉매 존재 하에서, 올레핀계 단량체를 중합하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 중합이 슬러리 공정 또는 기상 공정에서 실시되는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 담지 메탈로센 촉매가 탄소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소 용매, 방향족 탄화수소 용매, 염소원자로 치환된 지방족 탄화수소 용매 또는 염소 원자로 치환된 방향족 탄화수소 용매에 희석시켜 제조된 슬러리 상태로 올레핀계 단량체에 주입되는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀의 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 올레핀계 단량체가 알파 올레핀, 싸이클릭 올레핀, 디엔 올레핀계 단량체 및 트리엔 올레핀계 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리올레핀의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 올레핀 중합용 담지 메탈로센 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 2 내지 20bar의 불활성 기체 압력 하에서 담체에 조촉매를 유기용매와 함께 반응시켜, 조촉매가 담지된 담체를 제조하는 단계(a); 및 2 내지 20bar의 불활성 기체 압력 하에서 상기 조촉매가 담지된 담체에 메탈로센 화합물을 유기용매와 함께 반응시켜 담지촉매를 제조하는 단계(b)를 포함하는 올레핀 중합용 담지 메탈로센 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 알루미늄산화 조촉매 및 메탈로센 촉매를 사용한 균일계 중합은 폴리올레핀에 대하여 높은 활성을 가진 것으로 알려져 있다. 이러한 장점에도 불구하고 균일계 중합의 경우 반응기 벽면이나 교반기 등에 부착물을 형성하는 문제가 심각하므로 가스 중합이나 슬러리 중합 공정에서는 상업적으로 이용할 수 없다. 또한 이렇게 형성된 고분자 물질은 걸보기 밀도가 매우 낮은 단점을 가지고 있어서 추가적인 비용 및 공정상 문제를 야기한다. 이러한 문제들을 해결하기 위해 조촉매 및 메탈로센 촉매를 담체에 부착시키는 방법들이 개발되어 왔다.
- [0003] 예를 들어, 한국 공개특허 KR10-1992-0021589 및 한국 공개특허 KR10-1996-0034234에서는 수분이 함유된 실리카에 알킬알루미늄을 반응시켜 조촉매를 생성시키는 방법이 기재되어 있으나 이 방법은 온도 조절을 해야 하고 제조 시간이 길거나 낮은 수분을 가지는 실리카에는 적용하지 못하는 문제를 가지고 있다.
- [0004] 한국 공개특허 10-2000-0023611 에서는 표면 히드록시기를 많이 함유한 실리카를 사용함으로써 알루미늄산화의 담지를 효율적으로 하는 방법이 기재되어 있으나 이 방법은 표면 히드록시기가 적은 실리카엔 바람직하지 않고 알루미늄산화의 반응이 많아 효율을 감소시켜 촉매의 성능이 극대화되지 않는다.
- [0005] 지금까지의 여러 담지방법은 각 단계별로 물질을 섞은 후 충분한 시간을 두어야 하거나 물질을 여러 번 씻어주는 등의 복잡함을 가지고 있다. 혹은 조촉매 및 용제를 과량 사용하여야 하거나 촉매 전구체가 씻겨 나와 투입 촉매 대비 충분한 활성이 나오지 않는 문제점을 갖고 있다.

발명의 내용

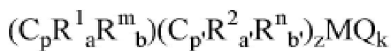
해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 담지 메탈로센 촉매의 제조 시에 반응기 내부에 있는 불활성 기체의 압력을 상승시킴으로써 조촉매 및 메탈로센 촉매의 담지속도가 빨라지고 담체에 담지되는 양이 증가하고 담지 메탈로센 촉매의 활성이 증가하며, 담지 메탈로센 촉매의 제조공정 중 다중 세척 단계를 줄이고 용제 사용량을 감소시키며, 조촉매의 사용량을 줄일 수 있는 담지 메탈로센 촉매의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0007] 또한 본 발명에 따라 제조된 담지 메탈로센 촉매를 폴리올레핀 제조방법에 사용함으로써 올레핀 중합용 반응기의 내부에 이물질이 부착되거나 발생하지 않고 생산성을 높일 수 있으며 폴리올레핀의 걸보기 밀도를 조절 할 수 있는 폴리올레핀의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

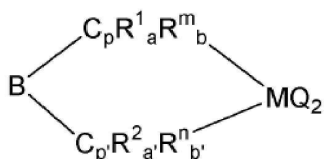
- [0008] 본 발명은, 2 내지 20bar의 불활성 기체 압력 하에서 담체에 조촉매를 유기용매와 함께 반응시켜, 조촉매가 담지된 담체를 제조하는 단계(a); 및
- [0009] 2 내지 20bar의 불활성 기체 압력 하에서 상기 조촉매가 담지된 담체에 하기 화학식 1, 2 또는 3으로 표시되는 메탈로센 화합물을 유기용매와 함께 반응시켜 담지촉매를 제조하는 단계(b)
- [0010] 를 포함하는 올레핀 중합용 담지 메탈로센 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0011] [화학식 1]



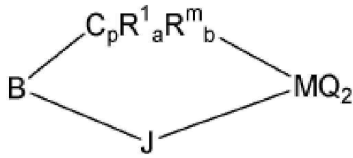
[0012]

[0013] [화학식 2]



[0014]

[0015] [화학식 3]



[0016]

[0017] 상기 화학식 1, 2 또는 3에서,

[0018] C_p 와 C_p' 는 서로 같거나 다른 싸클로펜타디엔닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고; R^m 과 R^n 은 서로 같거나 다른 수소 라디칼, 탄소수 1~20의 알킬, 싸클로알킬, 아릴, 알켄닐, 알킬아릴, 아릴알킬, 아릴알켄닐 라디칼 또는 알킬실릴 라디칼이며; R^1 과 R^2 는 서로 같거나 다른 수소 또는 탄소수 1~6의 하이드로카빌 라디칼이고; a, a', b, 및 b'는 각각 독립적으로 1~4의 정수이며;

[0019] M은 주기율표의 제4B족, 제5B족 또는 제6B족의 전이 금속이고;

[0020] Q는 할로젠 라디칼이거나, 탄소수 1~20의 알킬 라디칼, 알켄닐 라디칼, 아릴 라디칼, 알킬아릴 라디칼, 아릴알킬 라디칼; 또는 탄소수 1~20의 알킬리덴 라디칼이며, k는 2 또는 3 이고 z는 0 또는 1이며, k가 3일때 z는 0 이고;

[0021] B는 탄소수 1~4의 알킬 라디칼 또는 실리콘, 게르마늄, 인, 질소, 붕소 또는 알루미늄을 함유하는 하이드로카빌 라디칼로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이며;

[0022] 상기 화학식 3에서, J는 NR^s , O, PR^s 및 S로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 R^s 는 탄소수 1~20의 알킬 라디칼 또는 치환된 알킬 라디칼이다.

[0023] 본 발명은 또한, 2 내지 20bar의 불활성 기체 압력 하에서 담체에 조촉매를 유기용매와 함께 반응시켜, 조촉매가 담지된 담체를 제조하는 단계(c);

[0024] 상기 화학식 1, 2 또는 3으로 표시되는 메탈로센 화합물과 조촉매를 유기용매와 함께 혼합하여 촉매 혼합물을 형성하는 단계(d); 및

[0025] 2 내지 20bar의 불활성 기체 압력 하에서 상기 조촉매가 담지된 담체에 단계(d)의 촉매 혼합물을 유기용매와 함께 반응시켜 담지촉매를 제조하는 단계(e)를 포함하는 올레핀 중합용 담지 메탈로센 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0026] 본 발명은 또한, 상기 화학식 1, 2 또는 3으로 표시되는 메탈로센 화합물과 조촉매를 유기용매와 함께 혼합하여 촉매 혼합물을 형성하는 단계(f); 및

[0027] 2 내지 20bar의 불활성 기체 압력 하에서 담체에 단계(f)의 촉매 혼합물을 유기 용매와 함께 반응시켜 담지촉매를 제조하는 단계(g)를 포함하는 올레핀 중합용 담지 메탈로센 촉매의 제조방법을 제공한다.

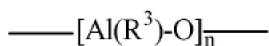
[0028] 본 발명에서, 불활성 기체는 헬륨, 네온 및 아르곤 기체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0029] 본 발명에서, M 은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고, Q 는 할로젠이며, k는 2인 것을 특징으로 한다.

[0030] 본 발명에서, 담체는 실리카, 알루미늄, 티타늄 산화물, 지르코니아, 염화마그네슘, 및 가교된 폴리스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하며, 바람직하게는 실리카인 것을 특징으로 한다.

[0031] 본 발명에서, 조촉매는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 한다.

[0032] [화학식 4]



[0033]

[0034] 상기 화학식 4에서, R^3 는 서로 같거나 다른, 할로젠 라디칼, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼 또는 할

로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼이고, n은 2 이상의 정수이다.

- [0035] 여기서, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물이 메틸알루미늄옥산(MAO), 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산 및 부틸알루미늄옥산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0036] 본 발명에서, 유기용매는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 헥산, 헵탄, 이소부탄, 펜탄 및 디클로로메탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0037] 본 발명에서, 상기 조촉매의 담지량은 메탈로센 화합물에 함유된 전이금속 1몰에 대하여 조촉매에 함유된 13 족 금속 1 내지 10,000 몰인 것을 특징으로 한다.
- [0038] 본 발명은 본 발명의 담지 메탈로센의 제조방법으로 제조된 담지 메탈로센 촉매 존재 하에서, 올레핀계 단량체를 중합하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀의 제조방법을 제공한다.
- [0039] 본 발명의 폴리올레핀의 제조방법에서, 상기 중합은 슬러리 공정 또는 기상 공정에서 실시되는 것을 특징으로 한다.
- [0040] 본 발명의 폴리올레핀의 제조방법에서, 상기 담지 메탈로센 촉매는 탄소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소 용매, 방향족 탄화수소 용매, 염소원자로 치환된 지방족 탄화수소 용매 또는 염소 원자로 치환된 방향족 탄화수소 용매에 희석시켜 제조된 슬러리 상태로 올레핀계 단량체에 주입되는 것을 특징으로 한다.
- [0041] 본 발명의 폴리올레핀의 제조방법에서, 상기 올레핀계 단량체가 알파 올레핀, 싸이클릭 올레핀, 디엔 올레핀계 단량체 및 트리엔 올레핀계 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

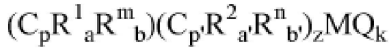
- [0042] 본 발명의 담지 메탈로센 촉매의 방법은 담지 메탈로센 촉매의 제조 시에 반응기 내부에 있는 불활성 기체의 압력을 상승시킴으로써 조촉매 및 메탈로센 촉매의 담지속도가 빨라지고 담체에 담지되는 양이 증가하고 담지된 메탈로센 촉매의 활성이 증가하며, 담지 메탈로센 촉매의 제조공정 중 다중 세척 단계를 줄이고 용제 사용량을 감소시키며, 조촉매의 사용량을 줄일 수 있다. 또한 본 발명에 따라 제조된 담지 메탈로센 촉매를 폴리올레핀 제조방법에 사용하면 반응기의 내부에 이물질의 부착되거나 발생하지 않고 생산성을 높일 수 있으며 폴리올레핀의 겉보기 밀도를 조절 할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 이하 본 발명을 실시예를 포함하여 상세하게 설명한다.
- [0044] 본 발명의 올레핀 중합용 담지 메탈로센 촉매의 제조방법은 2 내지 20bar의 불활성 기체 압력 하에서 담체에 조촉매를 유기용매와 함께 반응시켜, 조촉매가 담지된 담체를 제조하는 단계(a); 및 2 내지 20bar의 불활성 기체 압력 하에서 상기 조촉매가 담지된 담체에 하기 화학식 1, 2 또는 3으로 표시되는 메탈로센 화합물을 유기용매와 함께 반응시켜 담지촉매를 제조하는 단계(b)를 포함한다.
- [0045] 본 발명은 또한, 2 내지 20bar의 불활성 기체 압력 하에서 담체에 조촉매를 유기용매와 함께 반응시켜, 조촉매가 담지된 담체를 제조하는 단계(c);
- [0046] 하기 화학식 1, 2 또는 3으로 표시되는 메탈로센 화합물과 조촉매를 유기용매와 함께 혼합하여 촉매 혼합물을 형성하는 단계(d); 및
- [0047] 2 내지 20bar의 불활성 기체 압력 하에서 상기 조촉매가 담지된 담체에 단계(d)의 촉매 혼합물을 유기용매와 함께 반응시켜 담지촉매를 제조하는 단계(e)를 포함하는 올레핀 중합용 담지 메탈로센 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0048] 본 발명은 또한, 하기 화학식 1, 2 또는 3으로 표시되는 메탈로센 화합물과 조촉매를 유기용매와 함께 혼합하여 촉매 혼합물을 형성하는 단계(f); 및
- [0049] 2 내지 20bar의 불활성 기체 압력 하에서 담체에 단계(f)의 촉매 혼합물을 유기 용매와 함께 반응시켜 담지촉매를 제조하는 단계(g)를 포함하는 올레핀 중합용 담지 메탈로센 촉매의 제조방법을 제공한다.

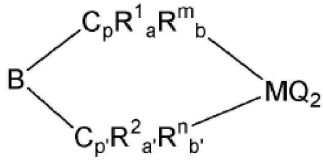
화학식 1

[0050]



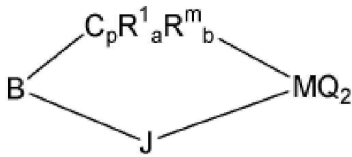
화학식 2

[0051]



화학식 3

[0052]



[0053] 상기 화학식 1, 2 또는 3에서,

[0054] Cp와 Cp' 는 서로 같거나 다른 시클로펜타디엔닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고; R^m과 Rⁿ은 서로 같거나 다른 수소 라디칼, 탄소수 1~20의 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알켄닐, 알킬아릴, 아릴알킬, 아릴알켄닐 라디칼 또는 알킬실릴 라디칼이며; R¹과 R²는 서로 같거나 다른 수소 또는 탄소수 1~6의 하이드로카빌 라디칼이고; a, a', b, 및 b'는 각각 독립적으로 1~4의 정수이며;

[0055] M은 주기율표의 제4B족, 제5B족 또는 제6B족의 전이 금속이며, 보다 바람직하게는 티타늄, 지르코늄 또는 hafnium이고;

[0056] Q는 할로젠 라디칼이거나, 탄소수 1~20의 알킬 라디칼, 알켄닐 라디칼, 아릴 라디칼, 알킬아릴 라디칼, 아릴알킬 라디칼; 또는 탄소수 1~20의 알킬리텐 라디칼이며, 보다 바람직하게는 할로젠 라디칼이고, k는 2 또는 3 이고 보다 바람직하게는 2이며, z는 0 또는 1이며, k가 3일 때 z는 0이고;

[0057] B는 탄소수 1~4의 알킬 라디칼 또는 실리콘, 게르마늄, 인, 질소, 붕소 또는 알루미늄을 함유하는 하이드로카빌 라디칼로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이며;

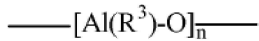
[0058] 상기 화학식 3에서, J는 NR^s, O, PR^s 및 S로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 R^s는 탄소수 1~20의 알킬 라디칼 또는 치환된 알킬 라디칼이다.

[0059] 메탈로센 화합물이라 함은 전이금속 화합물로서 시클로펜타디에닐, 인데닐, 또는 플루오레닐 음이온 및 이것의 유도체를 치환기로 가지는 물질을 의미한다.

[0060] 화학식 1의 메탈로센 화합물의 예는 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄(IV) 이염화물, 비스(메틸시클로펜타디에닐)지르코늄(IV) 이염화물, 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄(IV) 이염화물, 비스(t-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄(IV) 이염화물, 비스(펜타메틸시클로펜타디에닐)지르코늄(IV) 이염화물, 비스인데닐 지르코늄(IV) 이염화물, 비스플로레닐지르코늄(IV) 이염화물, 시클로펜타디에닐지르코늄(IV) 삼염화물 및 각각의 티타늄(IV), hafnium(IV) 화합물, 및 각각의 염화메틸, 디하이드로, 디벤질, 디메틸 화합물 등을 들 수 있으며 본 발명이 이에 한정된 것은 아니다.

- [0061] 화학식 3 또는 4의 브릿지된 메탈로센 화합물의 예는 디메틸실릴-비스시클로펜타디에닐 지르코늄(IV) 이염화물, 디메틸실릴-비스(테트라메틸시클로펜타디에닐) 지르코늄(IV) 이염화물, 디메틸실릴-비스(n-부틸시클로펜타디에닐) 지르코늄(IV) 이염화물, 디메틸실릴-비스(t-부틸시클로펜타디에닐) 지르코늄(IV) 이염화물, 디메틸실릴-비스인테닐 지르코늄(IV) 이염화물, 이소프로필리텐-시클로펜타디에닐-플로레닐 지르코늄(IV) 이염화물, 디메틸실릴-(t-부틸아미노)(인테닐)지르코늄(IV) 이염화물, 디메틸실릴-(t-부틸아미노)(테트라메틸시클로펜타디에닐) 지르코늄(IV) 이염화물 및 각각의 티타늄(IV), 하프늄(IV) 화합물, 각각의 염화메틸, 디하이드로, 디벤질, 디메틸 화합물 등을 들 수 있으며 본 발명이 이에 한정된 것은 아니다.
- [0062] 본 발명의 담지 메탈로센 촉매의 제조 방법에서 담체, 조촉매, 메탈로센 촉매는 여러 방법으로 혼합하여 반응시킬 수 있으며 일반적으로 적절한 유기용매를 사용하여 각 물질을 현탁시킨 후 교반시키는 상태에서 혼합을 한다. 적절한 유기 용매는 방향족 또는 지방족 용매가 될 수 있으며 예를 들어 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 헥산, 헵탄, 이소부탄, 펜탄, 디클로로메탄을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며 이중 톨루엔이 바람직하다.
- [0063] 상기 성분들은 일반적으로 -50 내지 200℃, 바람직하게는 0 내지 100℃에서 혼합한다. 혼합 후 교반시키는 시간은 일반적으로 5분 내지 48 시간이며 30분 내지 6 시간이 바람직하다.
- [0064] 일반적으로 조촉매 또는 이것의 혼합물을 담체와 혼합할 경우 담체 표면의 하이드록시기와 모두 반응시키기 위해 과량을 넣고 반응 후 용매로 씻는 단계를 거치게 된다. 그러나 실리카는 표면에 기공을 많이 가지고 있고 이 기공 내부는 높은 농도의 실란올 구조를 가지고 있는 것으로 알려져 있으며 강한 수소결합을 이루고 있다. 알루미늄산화물 조촉매를 과량 사용한다고 하더라도 침투하여 반응하기가 용이하지 않다.
- [0065] 조촉매 또는 조촉매와 메탈로센 촉매 혼합물과 담체의 혼합 시에 반응 용기 내부 불활성 기체의 압력을 높여줄 경우 액상 물질의 기공으로 침투가 촉진되고 더 많은 양의 알루미늄산화물 조촉매가 표면에 흡착하는 것을 발견하였다. 이렇게 되면 종래와 같이 알루미늄산화물 조촉매를 지지시킬 때 충분히 반응시키기 위해 접촉 시간을 10시간 이상 두던 것을 1시간 이하로 줄여도 많은 양의 조촉매를 담체에 부착시키는 것이 가능함을 발견하였다. 또한 알루미늄산화물 조촉매와 메탈로센 촉매 전구체의 무게를 증가시키는 것이 가능하므로 기존에 비해 촉매 활성을 높일 수 있으며, 특히 겔보기 밀도가 상승하는 효과를 보임을 발견하였다.
- [0066] 본 발명의 담지 메탈로센 촉매 제조 시 사용하는 불활성 기체는 헬륨, 네온, 아르곤의 18 족 원소를 들 수 있다. 본 발명의 촉매 제조 방법에서 담체에 조촉매, 메탈로센 촉매, 또는 조촉매와 메탈로센 혼합물을 반응시켜 담지시키는 단계에서 반응기 내의 불활성 기체의 압력을 2~20 bar 로 올려준다. 압력이 2bar 미만이면 담지된 양과 담지속도가 미미하며, 20bar를 초과하면 높은 압력으로 인한 반응기의 안전 문제를 야기할 수 있으며 2~20bar에 비해 발명의 효과가 크지 않으므로 사용하지 않는 것이 좋다.
- [0067] 각 혼합 단계 이후 각각 용제를 사용하여 담체에 붙지 않는 물질을 씻어내 주며 안 붙은 양이 많을수록 씻어낼 때 사용하는 용제의 양이나 횟수가 많아지게 된다.
- [0068] 본 발명의 담지 메탈로센 촉매 제조시의 담체로서 무기 산화물 및 염화물, 유기 고분자 물질과 같은 다공성 물질을 사용할 수 있다. 담체를 고온에서 건조시켜 표면의 수분을 제거한 후 사용한다. 무기 산화물은 주기율표의 2, 3, 4, 5, 13, 14 족 원소의 산화물이 될 수 있고 더 구체적으로는 실리카, 알루미늄, 티타늄 산화물, 지르코니아, 염화마그네슘, 또는 가교된 폴리스티렌을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 실리카를 사용할 수 있다.
- [0069] 실리카는 표면적이 10에서 1000 m²/g 범위에 있고 바람직하게는 100 ~ 600 m²/g 범위의 물질을 사용한다. 실리카의 기공 부피는 0.05 ~ 4.0 cm³/g 범위에 있을 수 있고 바람직하게는 0.2 ~ 2.0 cm³/g 인 것을 사용할 수 있다. 입자의 크기는 정해져 있지 않으나 통상 0.1 ~ 200 μm 인 것을 사용할 수 있다.
- [0070] 실리카의 경우 수분 및 표면의 히드록시기의 양을 줄이기 위해 고온에서 건조를 시킨다. 건조 온도는 100 ~ 800℃가 바람직하다. 건조는 비활성 기체 또는 압력을 낮춘 상태에서 진행한다.
- [0071] 본 발명의 담지 메탈로센 촉매 제조시의 조촉매로서 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 사용할 수 있으며, 일반적으로 메탈로센 촉매의 제조 시에 사용하는 촉매를 또한 사용할 수 있다.

화학식 4



[0072]

[0073] 상기 화학식 4에서, R³는 서로 같거나 다른, 할로젠 라디칼, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼이고, n은 2 이상의 정수이다.

[0074] 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 선형, 원형 또는 망상형으로 존재 가능하며, 이러한 화합물로서 메틸알루미늄옥산(MAO), 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산 또는 부틸알루미늄옥산 등을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0075] 본 발명의 담지 메탈로센 촉매 제조시의 조촉매의 담지량은 메탈로센 화합물에 함유된 전이금속 1몰에 대하여 조촉매에 함유된 13 족 금속 1 내지 10,000 몰, 보다 바람직하게는 1 내지 1,000몰, 보다 더욱 바람직하게는 10 내지 100몰 일 수 있다. 담지 메탈로센 촉매는 메탈로센 화합물에 함유된 전이금속 1몰에 대하여 조촉매에 함유된 13 족 금속이 1 몰 미만인 경우에는 13족 금속의 함량이 너무 적어서 촉매 활성종이 거의 만들어지지 않아 활성이 매우 낮으며, 10,000을 초과하는 때에는 조촉매인 MAO가 오히려 촉매독으로 작용할 수 있으며 경제성이 낮아질 우려가 있다.

[0076] 사용하는 담체 및 조촉매의 함량 비율은 담체 1g 대비 조촉매의 13족 금속성분 1 ~ 50 mmol 인 것이 바람직하며 이보다 작을 경우 담체의 실란올이 덜 반응할 수 있고 많을 경우 미반응으로 인해 조촉매인 알루미늄옥산 등을 낭비할 수 있다.

[0077] 본 발명은 상기 방법으로 제조된 담지 메탈로센 촉매 존재 하에서, 올레핀계 단량체를 중합하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀의 제조방법을 제공한다.

[0078] 본 발명의 담지 메탈로센 촉매를 이용한 폴리올레핀의 제조방법을 실행하기 위한 중합 공정은 용액공정을 비롯하여 슬러리 또는 기상공정, 및 슬러리와 기상의 혼합 공정 등을 모두 사용할 수 있는데, 바람직하게는 슬러리 또는 기상공정에 의한다.

[0079] 본 발명의 담지 메탈로센 촉매는 올레핀 중합공정에 적합한 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 슬러리 형태로 희석하여 주입이 가능하다. 여기에 사용되는 용매는 소량의 알킬알루미늄 처리를 함으로써, 촉매 독으로 작용하는 소량의 물, 공기 등을 제거하여 사용하는 것이 바람직하며, 조촉매를 더 사용하여 실시하는 것도 가능하다.

[0080] 본 발명의 담지 메탈로센 촉매를 이용하여 중합 가능한 올레핀계 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 알파 올레핀, 싸이클릭 올레핀 등이 있으며, 이중 결합을 2 개 이상 가지고 있는 디엔 올레핀계 단량체 또는 트리엔 올레핀계 단량체 등도 중합이 가능하다. 이러한 단량체의 예로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-아이코센, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리텐노보넨, 비닐노보넨, 디씨클로펜타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠, 3-클로로메틸스티렌 등이 있으며, 이들 단량체를 2종 이상 혼합하여 공중합할 수도 있다.

[0081] 본 발명의 담지 메탈로센 촉매를 이용한 올레핀 중합반응은 벌크 중합, 현탁 중합, 가스상 중합, 또한 임계 유체를 이용한 중합 등을 이용할 수 있으며, 이러한 중합의 반응기는 공지된 배치 방식 또는 연속 방식 등의 반응기일 수 있다. 중합 반응은 일반적으로 0 ~ 300℃의 온도, 0.5 ~ 3000 bar의 압력에서 실시된다. 중합 시에 수분 제거 및 대전 방지 등의 용도에 맞춰 첨가제를 추가적으로 넣을 수 있다.

[0082] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0083] [실시예]

- [0084] 실시예1
- [0085] 1-1) 실리카 담지 촉매 성분 제조
- [0086] 150 ml 부피의 유리 압력 반응기(엔드류스 글라스 컴퍼니)에 2 g의 실리카 겔(XP02410, Grace Davison)을 넣고 아르곤 하에서 20 ml 톨루엔으로 현탁시킨다. 압력 조절기를 이용해서 내부 아르곤 압력을 0.5 bar로 유지하고 오일항온조 온도를 70℃로 유지한다. 여기에 메틸알루미늄옥산 (10wt% 톨루엔 용액) 18 ml를 넣어준 후 밸브를 잠그고 압력을 5 bar로 상승시킨다. 2시간 동안 교반시킨 후 20ml 톨루엔을 3회 이용해서 실리카를 씻어주고 70℃에서 진공 건조하여 2.98 g의 조촉매가 담지된 실리카를 얻는다. ICP 분석 결과 이것의 Al 원소 함량은 10.6 mmol/g silica 이었다.
- [0087] 비교예 1
- [0088] C1-1) 실리카 담지 촉매 성분 제조
- [0089] 150 ml 부피의 유리 압력 반응기(엔드류스 글라스 컴퍼니)에 2 g의 실리카 겔(XP02410, Grace Davison)을 넣고 아르곤 하에서 20 ml 톨루엔으로 현탁시킨다. 압력 조절기를 이용해서 내부 아르곤 압력을 0.5 bar로 유지하고 오일항온조 온도를 70℃로 유지한다. 여기에 메틸알루미늄옥산 (10wt% 톨루엔 용액) 18 ml를 넣어준 후 밸브를 잠근다. 2시간 동안 교반시킨 후 20ml 톨루엔을 3회 이용해서 실리카를 씻어주고 70℃에서 진공 건조하여 2.81 g의 조촉매가 담지된 실리카를 얻는다. ICP 분석 결과 이것의 Al 원소 함량은 8.9 mmol/g silica 이었다.
- [0090] 실시예 2
- [0091] 2-1) 실리카 담지 촉매의 제조
- [0092] 150 ml 부피의 유리 압력 반응기(엔드류스 글라스 컴퍼니)에 2 g의 실리카 겔(XP02410, Grace Davison)을 넣고 압력 조절기를 이용해서 내부 아르곤 압력을 0.5 bar로 유지하고 오일 항온조의 온도를 80℃로 유지한다. 여기에 메틸알루미늄옥산 (10wt% 톨루엔 용액) 15 ml 를 넣고 압력을 5 bar로 올린 상태에서 1시간 동안 교반한다. 남은 현탁액을 20ml 톨루엔으로 1회 씻어주었으며 씻어낸 용액에 알루미늄옥산은 거의 보이지 않았다. 온도를 40℃로 낮춘 후 64.8 mg의 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄(IV) 이염화물을 톨루엔에 녹여 투입하고 압력을 5 bar로 올린 상태에서 추가로 1시간 더 교반한다. 20ml 톨루엔으로 1회 씻어주고 70℃에서 진공 건조하여 3.12 g의 옅은 노란색 촉매를 얻었다.
- [0093] 2-2) 에틸렌 중합 반응
- [0094] 2l 고압 반응기를 60℃에서 1시간 질소로 교환해준 후 여기에 정제된 헥산 1 l 를 투입한다. 수분 제거 용도의 트리에틸알루미늄(1M 헥산 용액) 0.6 ml 를 주입하고 이어 상기 실시예 2-1)에서 제조된 촉매 30 mg 을 헥산에 현탁하고 반응기에 연결된 샘플 용기를 통해 투입한다. 반응기를 80℃로 승온한 후 온도가 일정해지면 에틸렌을 투입하고 내부 압력을 9 bar로 일정하게 맞춘다 1시간 후에 잔여 에틸렌을 배출하여 중합을 중지시킨다. 남은 현탁액을 필터하고 오븐 내에서 건조함으로써 25.1 g (BD 0.378 g/ml³)의 폴리에틸렌 분말을 얻었다. 반응기 벽 및 내부에서 부착물이나 덩어리진 물질은 발견되지 않았다.
- [0095] 비교예 2
- [0096] C2-1) 실리카 담지 촉매의 제조
- [0097] 150 ml 부피의 유리 압력 반응기(엔드류스 글라스 컴퍼니)에 2 g의 실리카 겔(XP02410, Grace Davison)을 넣고 압력 조절기를 이용해서 내부 아르곤 압력을 0.5 bar로 유지하고 오일 항온조의 온도를 80℃로 유지한다. 여기에 메틸알루미늄옥산 (10wt% 톨루엔 용액) 15 ml 를 넣고 1시간 동안 교반한다. 남은 현탁액에 20ml 톨루엔으로 3회 씻어주고 온도를 40℃로 낮춘다. 64.8 mg의 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄(IV) 이염화물을 톨루엔에 녹여 투입하고 추가로 1시간 더 교반한다. 20 ml 톨루엔을 3회 이용해서 씻어주고 70℃에서 진공 건조하여 2.88 g의 촉매를 얻었다.
- [0098] C2-2) 에틸렌 중합 반응
- [0099] 실시예 2-2)와 같은 방법으로 중합을 실시하여 19.3 g (BD 0.263 g/ml³)의 폴리에틸렌 분말을 얻었다. 반응기 벽 및 내부에 덩어리진 물질 및 코팅된 물질이 발견되었다.
- [0100] 실시예 3

- [0101] 3-1) 실리카 담지 촉매의 제조
- [0102] 아르곤으로 채워진 글로브박스 내에서 64.8 mg의 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄(IV) 이염화물을 플라스크에 넣고 정제된 톨루엔 5 ml에 녹인다. 플라스크를 밀봉하여 밖으로 꺼낸 후 스텝 라인에 연결한다. 메틸알루미늄옥산 (10wt% 톨루엔 용액) 4 ml 를 위의 플라스크에 넣고 흔들어 녹여준다. 다른 한편으로 150 ml 부피의 유리 압력 반응기(엔드류스 글라스 컴퍼니)에 2 g의 실리카 겔(XP02410, Grace Davison)을 넣고 압력 조절기를 이용해서 내부 아르곤 압력을 0.5 bar로 유지하고 오일 항온조의 온도를 80℃로 유지한다. 여기에 메틸알루미늄옥산 (10wt% 톨루엔 용액) 9 ml 를 넣고 압력을 5 bar로 올린 상태에서 1시간 동안 교반한다. 앞서 혼합한 메틸알루미늄옥산-전구체 용액을 유리 압력 반응기에 투입하고 압력을 5 bar로 올린 상태에서 40℃에서 1시간 동안 교반한다. 20 ml 톨루엔을 1회 이용해서 씻어주고 70℃에서 진공 건조하여 3.05 g의 촉매를 얻었다.
- [0103] 3-2) 에틸렌 중합 반응
- [0104] 실시예 2-2)와 같은 방법으로 중합을 실시하여 30.9 g (BD 0.389 g/ml³)의 폴리에틸렌 분말을 얻었다. 반응기 벽 및 내부에서 부착물이나 덩어리진 물질은 발견되지 않았다.
- [0105] 비교예 3
- [0106] C3-1) 실리카 담지 촉매의 제조
- [0107] 아르곤으로 채워진 글로브박스 내에서 64.8 mg의 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄(IV) 이염화물을 플라스크에 넣고 정제된 톨루엔 5 ml에 녹인다. 플라스크를 밀봉하여 밖으로 꺼낸 후 스텝 라인에 연결한다. 메틸알루미늄옥산 (10wt% 톨루엔 용액) 4 ml 를 위의 플라스크에 넣고 흔들어 녹여준다. 다른 한편으로 150 ml 부피의 유리 압력 반응기(엔드류스 글라스 컴퍼니)에 2 g의 실리카 겔(XP02410, Grace Davison)을 넣고 압력 조절기를 이용해서 내부 아르곤 압력을 0.5 bar로 유지하고 오일 항온조의 온도를 80℃로 유지한다. 여기에 메틸알루미늄옥산 (10wt% 톨루엔 용액) 9 ml 를 넣고 1시간동안 교반한다. 이어서 앞서 혼합한 메틸알루미늄옥산-전구체 용액을 유리 압력 반응기에 투입하고 40℃에서 1시간 동안 교반한다. 20 ml 톨루엔을 3회 이용해서 씻어주고 70℃에서 진공 건조하여 2.91 g의 촉매를 얻었다.
- [0108] C3-2) 에틸렌 중합 반응
- [0109] 실시예 2-2)와 같은 방법으로 중합을 실시하여 21g (BD 0.314 g/ml³)의 폴리에틸렌 분말을 얻었다. 반응기 벽 및 내부에서 부착물은 발견되지 않았다.
- [0110] 실시예 4
- [0111] 4-1) 실리카 담지 촉매의 제조
- [0112] 아르곤으로 채워진 글로브박스내에서 64.8 mg의 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄(IV) 이염화물을 플라스크에 넣고 정제된 톨루엔 5 ml에 녹인다. 플라스크를 밀봉하여 밖으로 꺼낸 후 스텝 라인에 연결한다. 메틸알루미늄옥산 (10wt% 톨루엔 용액) 14 ml 를 위의 플라스크에 넣고 흔들어 녹여준다. 다른 한편으로 150 ml 부피의 유리 압력 반응기(엔드류스 글라스 컴퍼니)에 2 g의 실리카 겔(XP02410, Grace Davison)을 넣고 아르곤 하에서 20 ml 톨루엔으로 현탁시킨다. 압력 조절기를 이용해서 내부 아르곤 압력을 0.5 bar로 유지하고 오일 항온조 온도를 80℃로 유지한다. 여기에 앞의 혼합 용액을 넣어 준 후 압력을 5 bar로 올리고 1시간 동안 교반시킨다. 20ml 톨루엔을 3회 이용해서 씻어주고 70℃에서 진공 건조하여 2.62 g 의 옅은 노란색 촉매를 얻었다.
- [0113] 4-2) 에틸렌 중합 반응
- [0114] 실시예 2-2)와 같은 방법으로 중합을 실시하여 30.2 g (BD 0.220 g/ml³)의 폴리에틸렌 분말을 얻었다. 반응기 벽 및 내부에서 부착물이나 덩어리진 물질은 발견되지 않았다.
- [0115] 비교예 4
- [0116] C4-1) 실리카 담지 촉매의 제조
- [0117] 아르곤으로 채워진 글로브박스내에서 64.8 mg의 비스(n-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄(IV) 이염화물을 플라스크에 넣고 정제된 톨루엔 5 ml에 녹인다. 플라스크를 밀봉하여 밖으로 꺼낸 후 스텝 라인에 연결한다. 메틸알루미늄옥산 (10wt% 톨루엔 용액) 14 ml 를 위의 플라스크에 넣고 흔들어 녹여준다. 다른 한편으로 150 ml 부피의 유리 압력 반응기(엔드류스 글라스 컴퍼니)에 2 g의 실리카 겔(XP02410, Grace Davison)을 넣고 아르곤 하에서

20 ml 톨루엔으로 현탁시킨다. 압력 조절기를 이용해서 내부 아르곤 압력을 0.5 bar로 유지하고 오일항온조 온도를 80℃로 유지한다. 여기에 앞의 혼합 용액을 넣어 준 후 벨브를 잠그고 1시간 동안 교반시킨다. 20ml 톨루엔을 3회 이용해서 씻어주고 70℃에서 진공 건조하여 2.53 g의 옅은 노란색 촉매를 얻었다.

[0118] C4-2) 에틸렌 중합 반응

[0119] 실시예 2-2)와 같은 방법으로 중합을 실시하여 25.8 g (BD 0.145 g/ml³)의 폴리에틸렌 분말을 얻었다. 반응기 벽, 코일 및 교반기에 덩어리진 물질 및 코팅된 물질이 발견되었다.

표 1

[0120]	실리카 겔 (g)	메틸알루미늄 산 용액 (10wt% 톨루엔용액, ml)	비스(n-부틸시클로헥사디에닐)지르코늄(IV) 이염화물(mg)	아르곤 압력 (bar)	제조된 담지 촉매 (g)	제조된 폴리에틸렌(g)	겉보기 밀도 (g/ml ₃)	반응기 내부 벽면 이물질 존재 여부
실시예 2	2	15	64.8	5	3.12	25.1	0.378	X
실시예 3	2	4+9	64.8	5	3.05	30.9	0.389	X
실시예 4	2	14	64.8	5	2.62	30.2	0.220	X
비교예 2	2	15	64.8	0	2.88	19.3	0.263	0
비교예 3	2	4+9	64.8	0	2.91	21.0	0.314	X
비교예 4	2	14	64.8	0	2.53	25.8	0.145	0

[0121] [참고] X: 중합반응 후 반응기내부 벽면 이물질 존재하지 않음, 0: 중합반응 후 반응기내부 벽면 이물질 존재함

[0122] 상기 표 1에서 보는 바와 같이 본 발명을 이용하여 불활성 기체의 압력을 높여 제조한 촉매의 경우 낮은 압력에서 제조한 촉매에 비해 중합물의 겉보기 밀도 및 활성을 높일 수 있고, 동시에 중합 시 반응기 내부 벽면의 이물질 부착을 줄이는 효과를 볼 수 있다. 또한 담체에 조촉매를 반응시킬 때 압력을 높여줄 경우 톨루엔에 씻겨 나오는 조촉매가 없으며, 조촉매 및 촉매 전구체의 담지량 및 효율이 향상되는 것을 분석을 통해 확인할 수 있었다. 이로 인해 담지촉매 제조 시 부수적으로 용제의 사용량을 줄일 수 있다.