



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년05월20일  
(11) 등록번호 10-1265891  
(24) 등록일자 2013년05월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 10/00 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)  
C08F 4/65 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2009-0002602  
(22) 출원일자 2009년01월13일  
심사청구일자 2010년01월11일  
(65) 공개번호 10-2010-0083290  
(43) 공개일자 2010년07월22일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR100572541 B1\*  
US5064802 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
(72) 발명자  
노경섭  
대전광역시 유성구 배울1로 13, 대덕테크노밸리 207동14호 (관평동)  
채훈  
대전광역시 유성구 가정로 295, 2동 406호 (도룡동, LG사원아파트)  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
조인제

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 김선아

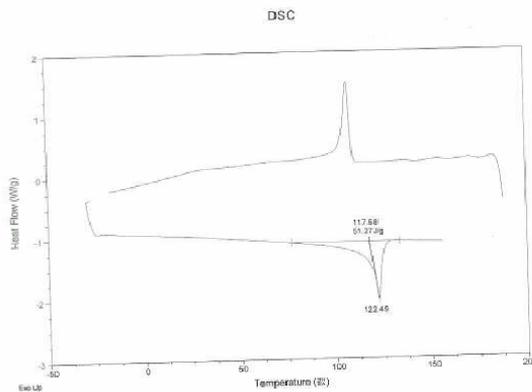
(54) 발명의 명칭 **넓은 분자량 분포를 갖는 폴리올레핀 중합 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 특정의 화학식으로 표시되는 CGC; 특정의 화학식으로 표시되는 조촉매; 및 사슬 전달제를 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서, 올레핀 단량체를 중합하여 폴리올레핀을 얻는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따라 제조된 폴리올레핀은 넓은 분자량 분포를 가지면서, 낮은 밀도 및 높은 용융점을 갖는 것을 특징으로 한다.

이에 따라 좁은 분자량 분포를 갖는 중합체보다 더 효율적으로 가공되고, 사출 또는 압출 성형 등에 있어 양호한 물성을 갖게 되어 가스켓, 와이어 및 케이블 피복물 등과 같은 용도로 사용될 수 있다.

**대표도 - 도1**



(72) 발명자

**노기수**

대전 유성구 용산동 우림필유 APT 1202동703호

**김원희**

대전광역시 유성구 엑스포로 501, 청구106-1601 (전민동, 나래아파트)

**전상진**

대전광역시 유성구 배울2로 24, 테크노밸리 중앙하이츠빌 3 (관평동)

---

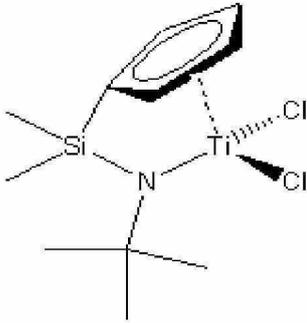
**특허청구의 범위**

**청구항 1**

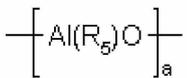
하기 화학식 1로 표시되는 CGC(Constrained Geometry Catalyst); 하기 화학식 2, 3 또는 4로 표시되는 조촉매; 및 탄소수 2 내지 8의 알킬기로 치환된 디알킬 아연 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서,

올레핀 단량체를 중합하여 폴리올레핀을 얻는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조방법:

[화학식 1]



[화학식 2]



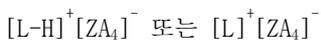
(상기 R<sub>5</sub>는 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기 또는 할로젠 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기로, 반복단위 안에서 서로 같거나 다를 수 있고, 상기 a 는 2 이상의 정수이다)

[화학식 3]



(상기 J는 알루미늄 또는 보론이고, R<sub>5</sub>는 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기 또는 할로젠 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기로, 3 개가 같거나 서로 다를 수 있다)

[화학식 4]



(상기 식에서, L 은 중성 또는 양이온성 루이스 산이고, H는 수소 원자이며, Z가 13족 원소이고, A는 4 개가 각각 독립적으로 1 이상의 수소가 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기, 알콕시기 또는 페녹시기로 치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴 또는 알칼기이다)

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 4로 표시되는 조촉매는 트리메틸알루미늄 테트라키스(펜타플로로페닐)보레이트, 트리에틸알루미늄 테트라키스(펜타플로로페닐)보레이트, 트리프로필알루미늄 테트라키스(펜타플로로페닐)보레이트 및 트리틸테트라키스(펜타플로로페닐)보레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 붕소 화합물인 것을 특징으로 하는 폴리올레핀의 제조방법.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,

상기 조촉매의 함량은 상기 CGC에 대하여 1 내지 20 몰비인 것을 특징으로 하는 폴리올레핀의 제조방법.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,

상기 탄소수 2 내지 8의 알킬기로 치환된 디알킬 아연 화합물은 디에틸아연인 것을 특징으로 하는 폴리올레핀의 제조방법.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,

상기 탄소수 2 내지 8의 알킬기로 치환된 디알킬 아연 화합물의 함량은 상기 CGC에 대하여 10 내지 50 몰비인 것을 특징으로 하는 폴리올레핀의 제조방법.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서,

상기 올레핀 단량체는 제 1 단량체로 에틸렌 및 제 2 단량체로 탄소수 4 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄 알파-올레핀, 탄소수 3 내지 20의 시클로올레핀 및 폴리엔-올레핀으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 공단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀의 제조방법.

**청구항 8**

제 7 항에 있어서,

상기 에틸렌은 1 내지 10 bar로 반응기에 투입되는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀의 제조방법.

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

제 7 항에 있어서,

상기 제 2 단량체의 함량은 0.1 내지 2 몰농도인 것을 특징으로 하는 폴리올레핀의 제조방법.

**청구항 11**

제 1 항 내지 제 3 항, 제 5 항 내지 제 8 항 또는 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 제조방법에 의하여 제조된 폴리올레핀.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서,

폴리올레핀은 평균분자량 분포가 10 내지 14인 것을 특징으로 하는 폴리올레핀.

**청구항 13**

제 11 항에 있어서,

폴리올레핀은 밀도가 0.89 내지 0.91 g/cm<sup>3</sup>인 것을 특징으로 하는 폴리올레핀.

**청구항 14**

제 11 항에 있어서,

폴리올레핀은 용융점( $T_m$ )이 110 내지 125 °C인 것을 특징으로 하는 폴리올레핀.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 메탈로센 촉매를 이용한 폴리올레핀의 중합방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 특정의 화학식으로 표시되는 CGC; 특정의 화학식으로 표시되는 조촉매; 및 사슬 전달제를 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서, 올레핀 단량체를 중합하는 폴리올레핀의 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002] 일상생활에서 가장 흔히 접할 수 있는 고분자는 단연 폴리올레핀계 고분자이다. 전 세계적으로 생산되는 폴리에틸렌(PE)과 폴리프로필렌(PP)의 양이 연간 7천만 톤에 이른다는 점을 감안하면 폴리올레핀은 우리 일상생활에 가장 큰 영향을 미치는 고분자임에 틀림이 없을 것이다. 폴리올레핀의 대부분이 지글러-나타 촉매와 크롬계 촉매를 사용하여 저압공정을 통해 생산되고, 일부는 고압 라디칼 공정을 사용하여 저밀도 폴리에틸렌으로 생산되고 있다.

[0003] 1980년대 들어 W.Kamonsky가 균질, 단일 활성점 촉매계인 메탈로센 촉매에 의한 에틸렌 중합을 발견하면서 올레핀 중합에 대한 연구가 재조명을 받았다. 특히, 메탈로센 촉매를 이용한 알파-올레핀 중합 기술은 촉매의 구조를 조절함으로써 고분자의 특성을 조절할 수 있는 소위 맞춤형 고분자합성(tailor-made polymer synthesis)이 가능하다는 점으로 인해 많은 연구가 진행되고 있다.

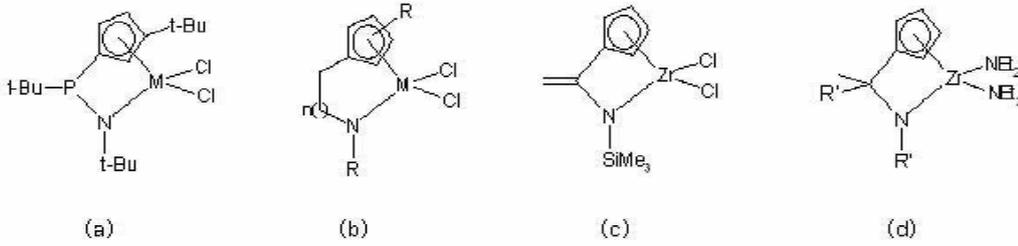
[0004] 메탈로센 촉매의 핵심 리간드인 사이클로펜타디에닐(cyclopentadienyl: Cp,  $C_5H_5$ )기 사이에 브리지(bridge)를 갖는 반샌드위치(half-sandwich) 메탈로센 착물과 킬레이트 리간드를 갖는 여러 가지 종류의 금속 착물도 단일활성점의 특징을 보인다는 사실이 밝혀지게 되었다.

[0005] 메탈로센 촉매의 종류는 리간드와 중심금속 그리고 다리결합에 의해 구분 되어질 수 있다. 이러한 구조를 변화시킴으로써 메탈로센의 전자적, 입체적 환경을 제어하여 생성되는 고분자의 구조를 조절할 수 있다. 즉, 메탈로센은 리간드, 치환기, 다리결합 및 중심금속의 종류를 변화시킴에 따라 다양한 형태의 폴리머 합성 및 생성 고분자의 물성 조절이 가능하다.

[0006] CGC(constrained geometry catalyst)는 에틸렌, 알파-올레핀, 스티렌 공중합이 가능하다는 결과가 발표되면서 다양한 구조의 CGC 합성과 중합 특성, 구조와의 상관관계를 규명하기 위해 연구가 진행되고 있다.

[0007] 다우(Dow)사가 1990년대 초반  $[Me_2Si(Me_4C_5)NtBu]TiCl_2$ (Constrained-Geometry Catalyst, CGC)를 발표하였는데(미국 특허 제5,064,802호), 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합 반응에서 CGC가 기존까지 알려진 메탈로센 촉매들에 비해 우수한 측면을 크게 다음과 같이 두 가지로 요약할 수 있다: (1) 높은 중합 온도에서도 높은 활성도를 나타내면서 고분자량의 중합체를 생성하고, (2) 1-헥센 및 1-옥텐과 같은 입체적 장애가 큰 알파-올레핀의 공중합성도 매우 뛰어나다는 점이다. 그 외에도 중합 반응시, CGC의 여러 가지 특성들이 점차 알려지면서 이의 유도체를 합성하여 중합 촉매로 사용하고자 하는 노력이 학계 및 산업계에서 활발히 이루어졌다.

[0008] 그 중 하나의 접근 방법으로 실리콘 브릿지 대신에 다른 다양한 브릿지 및 질소(nitrogen) 치환체가 도입된 금속 화합물의 합성과 이의 중합이 시도되었다. 최근까지 알려진 대표적인 금속 화합물들을 열거하면 하기의 [그림 1]과 같다(*Chem. Rev.* 2003, 103, 283).



[그림 1]

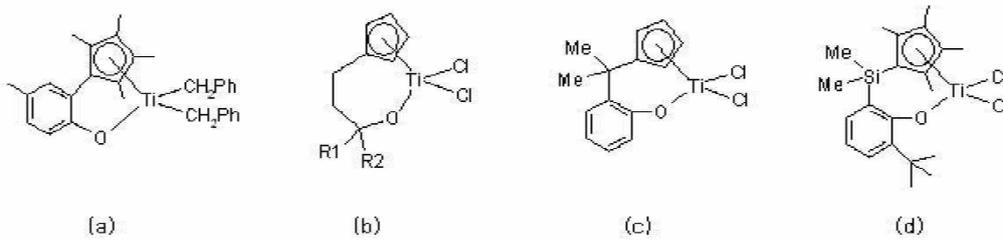
[0009]

[0010]

상기의 [그림 1]에 나열된 화합물들은 CGC 구조의 실리콘 브릿지 대신에 포스포르스 1-(a), 에틸렌 또는 프로필렌 1-(b), 메틸리덴 1-(c), 및 메틸렌 1-(d) 브릿지가 각각 도입되어 있으나, 에틸렌 중합 또는 알파-올레핀과의 공중합 적용시에 실리콘 브릿지의 CGC에 비하여 활성도나 공중합 성능 등의 측면에서 뛰어난 결과들을 주지 못했다.

[0011]

또한, 다른 접근 방법으로는 상기 CGC의 아미도 리간드 대신에 옥시도 리간드로 구성된 화합물들이 많이 합성되었으며, 이를 이용한 중합도 일부 시도되었다. 그 예들은 하기 [그림 2]와 같다.



[그림 2]

[0012]

[0013]

상기의 [그림 2]에서 2-(a)는 T. J. Marks 등에 의해 보고된 내용으로 Cp 유도체와 옥시도 리간드가 오르토-펜닐렌기에 의해 가교된 것이 특징이다 (*Organometallics* 1997, 16, 5958). 동일한 가교를 가지고 있는 화합물 및 이를 이용한 중합이 Mu 등에 의해서도 보고되었다 (*Organometallics* 2004, 23, 540). 또한, 인데닐 리간드와 옥시도 리간드가 동일한 오르토-펜닐렌기에 의해 가교된 것이 Rothwell 등에 의해 발표되었다 (*Chem. Commun.* 2003, 1034). 상기 2-(b)는 Whitby 등이 보고한 내용으로 탄소 3개에 의해 싸이클로펜타니에닐 리간드와 옥시도 리간드가 교차된 것이 특징인데 (*Organometallics* 1999, 18, 348), 이런 촉매들이 신디오타틱(syndiotactic) 폴리스티렌 중합에 활성을 보인다고 보고되었다. 유사한 화합물이 또한 Hessen 등에 의해서도 보고되었다 (*Organometallics* 1998, 17, 1652). 상기 2-(c)에서 보여주는 화합물은 Rau 등이 보고한 것으로 고온 고압 (210°C, 150MPa)에서 에틸렌과 에틸렌/1-헥센 공중합에 활성을 보이는 것이 특징이다 (*J. Organomet. Chem.* 2000, 608, 71). 또한, 이후 이와 유사한 구조의 촉매 2-(d) 및 이를 이용한 고온고압 중합이 Sumitomo사에 의하여 특허 출원되었다(미국 특허 6,548,686).

[0014]

그러나 이러한 모든 시도들 중에서 실제로 상업 공장에 적용되고 있는 촉매들은 몇몇에 불과한 수준이다.

[0015]

또한 금속 원자는 각각의 개별적인 CGC 단위의 활성 부위이고, 이들 단위 각각은 단일 금속 원자이므로 이들 촉매는 광범위한 중합 조건 하에서 좁은 MWD(예를 들면, 2 이하)를 갖는 고분자량(예를 들면, 10,000 초과)의 중량 평균 분자량)의 올레핀 중합체를 매우 효율적인 방법으로 제조하는 경향이 있다. CGC는 에틸렌 단독중합체, 에틸렌과 하나 이상의 알파-올레핀의 공중합체(즉, 제 1 탄소와 제 2 탄소 사이에서 에틸렌계 불포화를 갖는 탄소수 3 이상의 올레핀), 및 에틸렌, 프로필렌 및 디엔 단량체의 인터 폴리머(예를 들면, EPDM 삼원공중합체)의 형성에 특히 유용하다.

[0016]

좁은 분자량분포(Molecular Weight Distribution: MWD)가 특정 용도, 예를 들면 필름의 투명도를 위해 에틸렌계 중합체에 유용한 특성을 부여할 수 있지만, 넓은 분자량분포(예를 들면, 2초과)의 에틸렌계 중합체는 일반적으로 좁은 분자량 분포의 에틸렌계 중합체보다 더 효율적으로 가공되고, 더 양호한 물성, 예를 들면 사출 성형 또는 압출 제품(예를 들면 가스켓, 와이어 및 케이블 피복물)과 같은 용도에 적합한 온도 성능을 갖는다. CGC

를 이용한 넓은 분자량분포의 에틸렌계 중합체 또는 중합체 블렌드를 제조하기 위한 여러 공정이 공지되어 있으나 모든 공정에는 개선이 요구된다.

**발명의 내용**

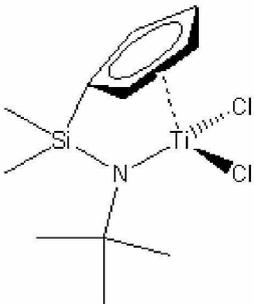
**해결 하고자하는 과제**

[0017] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 메탈로센 촉매의 존재 하에서 넓은 분자량 분포를 가지면서 낮은 밀도, 높은 용융점을 갖는 폴리올레핀 중합체의 제조방법을 제공한다.

**과제 해결수단**

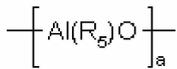
[0018] 본 발명은 상기의 과제를 해결하기 위한 수단으로서, 하기 화학식 1로 표시되는 CGC; 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 조촉매; 및 사슬 전달제를 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서, 올레핀 단량체를 중합하여 폴리올레핀을 얻는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조방법을 제공한다.

[화학식 1]



[0019]

[화학식 2]



[0021]

[0022] 상기 R<sub>5</sub>는 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기 또는 할로젠 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기로, 반복단위 안에서 서로 같거나 다를 수 있고, 상기 a 는 2 이상의 정수이다.

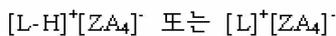
[화학식 3]



[0023]

[0024] 상기 J는 알루미늄 또는 보론이고, R<sub>5</sub>는 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기 또는 할로젠 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기로, 3 개가 같거나 서로 다를 수 있다.

[화학식 4]



[0025]

[0026] 상기 식에서, L 은 중성 또는 양이온성 루이스 산이고, H는 수소 원자이며, Z가 13족 원소이고, A는 4 개가 각각 독립적으로 1 이상의 수소가 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기, 알콕시기 또는 페녹시기로 치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴 또는 알칼기이다.

[0027] 본 발명은 상기의 과제를 해결하기 위한 다른 수단으로서, 본 발명에 따른 제조방법에 의하여 제조된

폴리올레핀을 제공한다.

[0028] 상기 폴리올레핀은 평균분자량 분포가 10 내지 14인 것이 바람직하고, 밀도가 0.89 내지 0.91 인 것이 바람직하며, 용융점( $T_m$ )은 110 내지 125 °C인 것이 바람직하다.

**효 과**

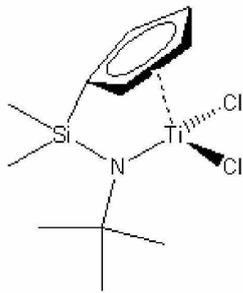
[0029] 본 발명에 따라 제조된 폴리올레핀은 특정의 화학식으로 표시되는 CGC; 특정의 화학식으로 표시되는 조촉매; 및 사슬 전달제를 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서 중합되어, 넓은 분자량 분포를 가지면서, 낮은 밀도 및 높은 용융점을 갖는다. 이에 따라 좁은 분자량 분포를 갖는 중합체보다 더 효율적으로 가공되고, 사출 또는 압출 성형 등에 있어 양호한 물성을 갖게 되어 가스켓, 와이어 및 케이블 피복물 등과 같은 용도로 사용될 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

[0030] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 CGC(constrained geometry catalyst); 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 조촉매; 및 사슬 전달제를 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서, 올레핀 단량체를 중합하여 폴리올레핀을 얻는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조방법에 관한 것이다.

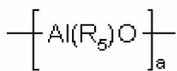
[0031]

[화학식 1]



[0032]

[화학식 2]



[0034]

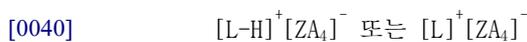
[0035] 상기  $\text{R}_5$ 는 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기 또는 할로젠 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기로, 반복단위 안에서 서로 같거나 다를 수 있고, 상기 a 는 2 이상의 정수이다.

[화학식 3]



[0038] 상기 J는 알루미늄 또는 보론이고,  $\text{R}_5$ 는 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기 또는 할로젠 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기로, 3 개가 같거나 서로 다를 수 있다.

[화학식 4]



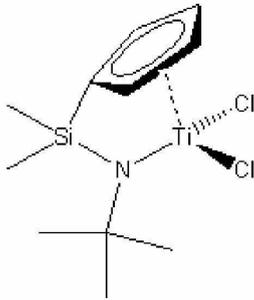
[0041] 상기 식에서, L 은 중성 또는 양이온성 루이스 산이고, H는 수소 원자이며, Z가 13족 원소이고, A는 4 개가 각각 독립적으로 1 이상의 수소가 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기, 알콕시기 또는 페녹시기로 치환된 탄소수 6 내지 20의 아틸 또는 알칼기이다.

[0042] 본 발명에 따른 폴리올레핀의 제조는 하기 화학식 1로 표시되는 CGC; 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 조촉매; 및 사슬 전달제를 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 것으로, 이하, 촉매 조성물의 구성 성분을 보다 구체적으로 설명한다.

[0043] 상기 촉매 조성물은 주촉매로써, 하기 화학식 1로 표시되는 CGC(constrained geometry catalyst)를 포함한다.

[0044]

[화학식 1]



[0045]

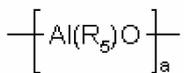
[0046]

[0047] 일반적으로 메탈로센 착물을 합성하는 가장 간단한 방법은 Cp 리간드(cyclopentadienyl: C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)를 탈양성자화시킨 후 금속 염(Li, Na, K, Ti, Mg, MgCl 등)을 생성하고, MCl<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub> 또는 TiCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>와 반응시키는 것이다.

[0048] 상기 화학식 1로 표시되는 CGC는 NaC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>와 과량의 SiMe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>를 치환 반응시켜 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)SiMe<sub>2</sub>Cl를 얻고, 이를 t-BuNH<sub>2</sub>와 치환 반응을 시켜서 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)SiMe<sub>2</sub>(N(H)-t-Bu)를 얻은 후, 마지막으로 TiCl<sub>4</sub>와 반응시켜 제조할 수 있다.

[0049] 상기 촉매 조성물은 주촉매인 상기 하기 화학식 1로 표시되는 CGC(constrained geometry catalyst)와 함께 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 조촉매를 포함한다.

[0050] [화학식 2]



[0051]

[0052] 상기 R<sub>5</sub>는 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기 또는 할로젠 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기로, 반복단위 안에서 서로 같거나 다를 수 있고, 상기 a는 2 이상의 정수이다.

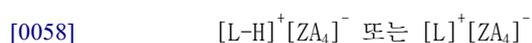
[0053] 상기 화학식 2로 표시되는 조촉매는, 일례로 MAO(Methylalumoxane) 등일 수 있다.

[0054] [화학식 3]



[0056] 상기 J는 알루미늄 또는 보론이고, R<sub>5</sub>는 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기 또는 할로젠 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기로, 3 개가 같거나 서로 다를 수 있다.

[0057] [화학식 4]



[0058]

- [0059] 상기 식에서, L 은 중성 또는 양이온성 루이스 산이고, H는 수소 원자이며, Z가 13족 원소이고, A는 4 개가 각각 독립적으로 1 이상의 수소가 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기, 알콕시기 또는 폐녹시기로 치환된 탄소수 6 내지 20의 아틸 또는 알칼기이다.
- [0060] 보다 구체적으로, 상기 화학식 4로 표시되는 조촉매는 트리메틸암모늄 테트라키스(펜타플로로페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(펜타플로로페닐)보레이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(펜타플로로페닐)보레이트, 및 트리틸테트라키스(펜타플로로페닐)보레이트\_등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 붕소 화합물인 것이 바람직하고, 트리틸테트라키스(펜타플로로페닐) 보레이트인 것이 보다 바람직하다.
- [0061] 상기 조촉매의 함량은 CGC에 대하여 1 내지 20 몰비인 것이 바람직하고, 5 내지 10 몰비인 것이 보다 바람직하다. 상기 함량이 1 몰비 미만이면 촉매 활성이 저하될 우려가 있고, 20 몰비를 초과하는 경우 저분자량의 폴리올레핀을 수득할 우려가 있다.
- [0062] 상기 촉매 조성물은 상기 주촉매 및 조촉매와 함께 사슬 전달제를 포함한다. 사슬 전달제(Chain Transfer Agent)는 중합체 사슬 성장의 종결을 일으키고, 전달제로써 성장 중합체를 한번에 전달시킨다.
- [0063] 상기 사슬 전달제는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기를 함유하는 1, 2, 12 또는 13족 금속 화합물인 것이 바람직하다. 탄소수 1 내지 12 개의 알킬기로 치환된 알루미늄, 갈륨, 또는 아연 화합물인 것이 바람직하고, 탄소수 2 내지 8의 알킬기로 치환된 트리알킬 알루미늄 또는 디알킬 아연 화합물이 보다 바람직하며, 트리에틸알루미늄, 트리(i-프로필)알루미늄, 트리(i-부틸)알루미늄, 트리(n-헥실)알루미늄, 트리(n-옥틸)알루미늄, 트리에틸갈륨, 또는 디에틸아연인 것이 가장 바람직하다.
- [0064] 상기 사슬 전달제의 함량은 CGC에 대하여 10 내지 50 몰비인 것이 바람직하고, 15 내지 30 몰비인 것이 보다 바람직하다. 상기 함량이 10 몰비 미만이면 좁은 분자량 분포를 가질 우려가 있고, 50 몰비를 초과하면 촉매 활성이 저하될 우려가 있다.
- [0065] 상기 촉매 조성물의 존재 하에서 중합되는 올레핀 단량체는 제 1 단량체로 에틸렌 및 제 2 단량체로 에틸렌이 아닌 올레핀을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0066] 상기 에틸렌은 중합시 1 내지 10 bar로 반응기에 투입될 수 있다.
- [0067] 상기 제 2 단량체는 공단량체로써, 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 또는 1-에이코센 같은 탄소수 4 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄 알파-올레핀; 시클로펜텐, 시클로헥텐, 노르보르넨, 5-메틸-2-노르보르넨, 테트라시클로도데센 또는 2-메틸-1,4,5,8-디메타노-1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타히드로나프탈렌 같은 탄소수 3 내지 20의 시클로올레핀; 부타디엔, 이소프렌, 4-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,4-펜타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,4-헥사디엔, 1,3-헥사디엔, 1,3-옥타디엔, 1,4-옥타디엔, 1,5-옥타디엔, 1,6-옥타디엔, 1,7-옥타디엔, 에틸리덴 노르보르넨, 비닐 노르보르넨, 디시클로펜타디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔, 4-에틸리덴-8-메틸-1,7-노나디엔 또는 5,9-디메틸-1,4,8-데카트리엔 같은 폴리엔-올레핀 등이 있으며, 본 발명에서는 이들로부터 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 공단량체를 포함할 수 있다.
- [0068] 상기 제 2 단량체는 0.1 내지 2 몰농도의 양으로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 함량이 0.1 몰농도 미만이면 높은 밀도를 갖는 고분자를 얻을 우려가 있고, 2 몰농도를 초과하면 낮은 밀도 및 낮은 용융점을 갖는 고분자를 얻을 우려가 있다.
- [0069] 참고적으로 상기 제 2 단량체의 몰농도는 제2 단량체가 용해되어 있는 용매 1 L에 대한 제 2 단량체의 몰수이다.
- [0070] 또한 상기 촉매 조성물의 존재 하에서의 올레핀 단량체의 중합 반응은 통상의 메탈로센 촉매를 이용하는 올레핀의 중합방법과 동일하게 진행된다.
- [0071] 상기 중합 반응에 사용될 수 있는 용매는 통상 폴리올레핀 중합에 사용될 수 있는 용매인 경우 특별히 제한되지 않고, 구체적인 일례로 톨루엔, 헥산 등일 수 있다.
- [0072] 특히, 본 발명의 올레핀 단량체의 중합 반응은 실질적으로 산소와 물의 부재 하에서 수행되는 것이 바

람직하다.

[0073] 보다 구체적으로, 상기 중합반응은 60 내지 110 °C에서 수행되는 것이 바람직하고, 1 내지 10 압력 (bar)에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0074] 본 발명은 또한

[0075] 본 발명에 따른 폴리올레핀의 제조방법에 의하여 제조된 폴리올레핀에 관한 것이다. 본 발명에 따른 폴리올레핀의 제조방법에 의하여 제조된 폴리올레핀은 넓은 분자량 분포를 가지면서, 낮은 밀도 및 높은 용융점을 갖는 것을 특징으로 한다. 이에 따라 좁은 분자량 분포를 갖는 중합체보다 더 효율적으로 가공되고, 사출 또는 압출 성형 등에 있어 양호한 물성을 갖게 되어 가스켓, 와이어 및 케이블 피복물 등과 같은 용도로 사용될 수 있다.

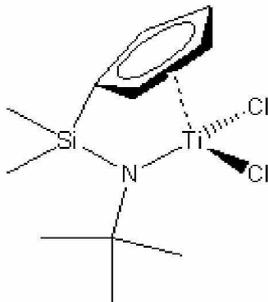
[0076] 보다 구체적으로 본 발명에 따른 폴리올레핀은 평균분자량분포가 10 내지 14인 것이 바람직하다. 또한 상기 폴리올레핀의 밀도는 0.89 내지 0.91(g/cm<sup>3</sup>)인 것이 바람직하고, 용융점(T<sub>m</sub>)은 110 내지 125 °C인 것이 바람직하다.

### 실시예

[0077] 실시예 1: 에틸렌, 1-옥텐 공중합

[0078] 500 ml Andrews Glass 반응기에 톨루엔 100 ml 용매와 1-옥텐 4.05 ml를 가한 후, 반응기를 90 °C로 예열한다. 실린지를 이용하여 하기 화학식 1로 표시되는 CGC (5 μmol), 트리틸테트라키스(펜타플로로페닐)보레이트 (25 μmol) 조촉매, 그리고 다이에틸징크 (125 μmol)을 차례로 채운다. 이 때, 에틸렌 압력 (3 bar)을 가하고 공중합 반응을 10 분간 진행 후, 남은 에틸렌을 빼내고, 고분자 용액을 과량의 메탄올을 가하여 침전을 한다. 얻어진 고분자를 60 °C 진공 오븐에서 24 시간 이상 건조한다.

[화학식 1]



[0079]

[0080] 실시예 2

[0081] 재현성 확인을 위해 상기 실시예 1 과 동일한 방법으로 중합체를 제조하였다.

[0082] 비교예: 에틸렌, 1-옥텐 공중합

[0083] 500 ml Andrews Glass 반응기에 톨루엔 100 ml 용매와 1-옥텐 4.05 ml를 가한 후, 반응기를 90 °C로 예열한다. 실린지를 이용하여 상기 화학식 1로 표시되는 CGC (5 μmol), 트리틸테트라키스(펜타플로로페닐)보레이트 조촉매 (25 μmol)을 차례로 채운다. 이 때, 에틸렌 압력(3 bar)을 가하고 공중합 반응을 10 분간 진행한 후, 남은 에틸렌을 빼내고, 고분자 용액을 과량의 메탄올을 가하여 침전을 한다. 얻어진 고분자를 60 °C 진공 오븐에서

24 시간 이상 건조한다.

**표 1**

[0084]	구분	온도 (°C)	에틸렌 (bar)	촉매 (μmol)	조촉매 (μmol)	공단량체 (ml)	CTA (μmol)
	실시예1	90	3	5	25	4.05	125
	실시예2	90	3	5	25	4.05	125
	비교예	90	3	5	25	4.05	0
CTA : Chain Transfer Agent							

[0085] [시험예]

[0086] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 중합체를 하기와 같은 방법으로 평가하여 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

[0087] 1. 분자량 분포(Polydispersity index: PDI)

[0088] 겔 투과 크로마토 그래피(GPC: Gel Permeation Chromatography)를 이용하여 수평균 분자량(Mn), 중량평균 분자량(Mw)을 측정하여, 중량평균 분자량을 수평균 분자량으로 나누어 계산하였다.

[0089] 2. 용융점(T<sub>m</sub>)

[0090] 온도를 200°C까지 증가시킨 후, 5분 동안 그 온도에서 유지하고, 그 다음 30°C까지 내리고, 다시 온도를 증가시켜 DSC(Differential Scanning Calorimeter, TA 사 제조)곡선의 꼭대기를 용융점으로 하였다. 이 때, 온도의 상승과 내림의 속도는 10°C/min 이고, 용융점은 두 번째 온도가 상승하는 동안 얻어진다.

[0091] 3. 밀도(Density)

[0092] 산화 방지제(1,000 ppm)로 처리된 샘플을 180°C의 프레스 몰드(Press Mold)로 두께 3mm, 반지름 2cm의 시트를 제작하고 10°C/min으로 냉각하여 메틀러(Mettler) 저울에서 측정하였다.

**표 2**

[0093]	구분	Yield(g)	Density(g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>m</sub> (°C)	Mw	PDI
	실시예1	8.92	0.891	113.5	69235	12.5
	실시예2	8.90	0.892	122.5	79919	11.2
	비교예	10.58	0.911	91.5	129920	2.2

[0094] 상기 표 2를 참조하면, 실시예 1 및 2에서 제조한 에틸렌 및 1-옥텐 공중합체는 비교예에서 제조한 공중합체에 비하여 산출량은 작으나, 넓은 분자량 분포를 가지면서, 낮은 밀도 및 높은 용융점을 갖는다.

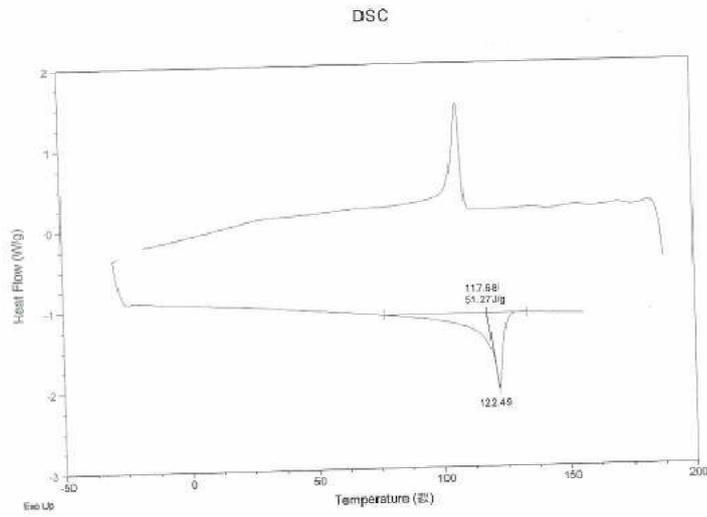
**도면의 간단한 설명**

[0095] 도 1은 DSC(Differential scanning calorimeter)에 의해 측정된 실시예 2에 따라 제조된 중합체의 열분석 결과이다.

[0096] 도 2는 실시예 2에 따라 제조된 중합체의 분자량 분포를 나타낸다.

도면

도면1



도면2

