

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2021-0061954
(43) 공개일자 2021년05월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 210/16 (2006.01) *C08F 210/14* (2006.01)
C08F 4/02 (2006.01) *C08F 4/646* (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01) *C08F 4/6592* (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08F 210/16 (2013.01)
C08F 210/14 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0155726
(22) 출원일자 2020년11월19일
심사청구일자 2021년05월11일

(30) 우선권주장
1020190149717 2019년11월20일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
김포은
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이승미
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **혼성 담지 메탈로센 촉매 및 이를 이용한 폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법****(57) 요약**

본 발명은, 에틸렌 중합 반응에서 우수한 공정안정성 및 높은 중합 활성을 나타내면서도, 높은 공중합성으로 기계적 물성이 우수한 폴리에틸렌 공중합체 제조에 유용한 혼성 담지 메탈로센 촉매를 제공한다.

(52) CPC특허분류

C08F 4/025 (2013.01)
C08F 4/6465 (2013.01)
C08F 4/65904 (2013.01)
C08F 4/65908 (2013.01)
C08F 4/65912 (2013.01)
C08F 4/65916 (2013.01)
C08F 4/65925 (2013.01)
C08F 4/65927 (2013.01)
C08F 2500/18 (2013.01)

(72) 발명자

권현지

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이기수

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

권용우

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

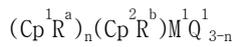
하기 화학식 1로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 제1 메탈로센 화합물 1종 이상;

하기 화학식 2로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 제2 메탈로센 화합물 1종 이상; 및

상기 제1 및 제2 메탈로센 화합물을 담지하는 담체;

를 포함하는 혼성 담지 메탈로센 촉매:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M^1 은 4족 전이금속이고;

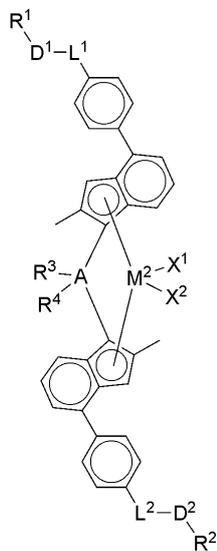
Cp^1 및 Cp^2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 시클로펜타디엔닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐, 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 이들은 C_{1-20} 의 탄화수소로 치환되거나 비치환되며;

R^a 및 R^b 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C_{1-20} 의 알킬, C_{1-20} 의 알콕시, C_{2-20} 의 알콕시알킬, C_{6-20} 의 아릴, C_{6-20} 의 아릴옥시, C_{2-20} 의 알케닐, C_{7-40} 의 알킬아릴, C_{7-40} 의 아릴알킬, C_{8-40} 의 아릴알케닐, 또는 C_{2-10} 의 알키닐이고, 단, R^a 및 R^b 중 적어도 하나 이상은 수소가 아니며;

Q^1 은 할로젠, C_{1-20} 의 알킬, C_{2-20} 의 알케닐, C_{7-40} 의 알킬아릴, C_{7-40} 의 아릴알킬, C_{6-20} 의 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-20} 의 알킬리덴, 치환되거나 치환되지 않은 아미노기, C_{2-20} 의 알콕시알킬, C_{2-20} 의 알킬알콕시, 또는 C_{7-40} 의 아릴알콕시이고;

n 은 1 또는 0 이고;

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

M^2 는 4족 전이금속이고;

A는 탄소, 실리콘, 또는 게르마늄이고;

X^1 및 X^2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠 또는 C_{1-20} 의 알킬이고;

L^1 및 L^2 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C_{1-20} 의 알킬리텐이고;

D^1 및 D^2 은 산소이고;

R^1 및 R^2 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C_{1-20} 의 알킬, C_{2-20} 의 알케닐, C_{6-20} 의 아릴, C_{7-40} 의 알킬 아릴, 또는 C_{7-40} 의 아릴알킬이고;

R^3 및 R^4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C_{1-20} 의 알킬이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

M^1 은 지르코늄 또는 하프늄이고;

Cp^1 및 Cp^2 는 각각 시클로펜타디엔닐, 인데닐, 또는 플루오레닐이고;

R^a 및 R^b 는 각각 수소, C_{1-6} 의 직쇄 또는 분지상 알킬, C_{2-6} 의 알킬닐, C_{1-6} 의 알콕시 치환된 C_{1-6} 의 알킬, C_{6-12} 의 아릴 치환된 C_{1-6} 의 알킬, 또는 C_{6-12} 의 아릴이고, 단, R^a 및 R^b 중 적어도 하나 이상은 수소가 아니며;

Q^1 은 각각 할로젠인,

혼성 담지 메탈로센 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 메탈로센 화합물은 하기 구조식들 중 어느 하나로 표시되는,

혼성 담지 메탈로센 촉매:

혼성 담지 메탈로센 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,

R^3 및 R^4 은 각각 C_{1-6} 의 알킬인,

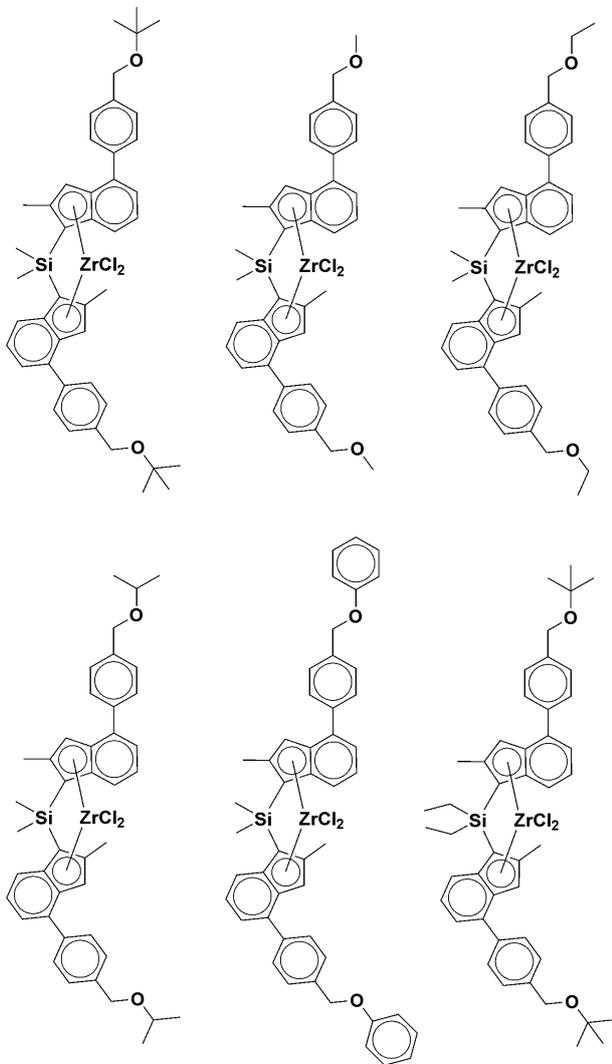
혼성 담지 메탈로센 촉매.

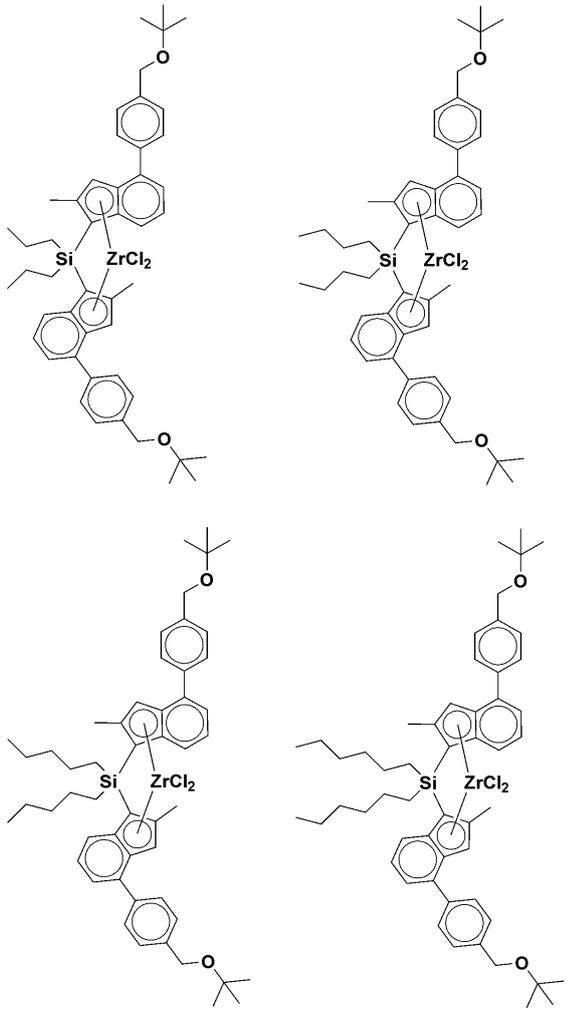
청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제2 메탈로센 화합물은 하기 구조식들 중 어느 하나로 표시되는,

혼성 담지 메탈로센 촉매:





청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제1 메탈로센 화합물 및 상기 제2 메탈로센 화합물은 0.3:1 내지 4:1의 몰비로 담지되는, 혼성 담지 메탈로센 촉매.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 담체는 표면에 하이드록시기 및 실록산기를 함유하는 것인, 혼성 담지 메탈로센 촉매.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 담체는 실리카, 실리카-알루미나 및 실리카-마그네시아로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인,

혼성 담지 메탈로센 촉매.

청구항 11

제1항의 혼성 담지 메탈로센 촉매의 존재 하에, 에틸렌 및 알파-올레핀을 공중합하는 단계를 포함하는, 폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 공중합 단계는, 에틸렌 1몰 기준으로 알파-올레핀을 0.45 몰 이하로 반응시키는 것으로 이뤄지는,
폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,
상기 알파-올레핀은 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 및 1-에이코센으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인,
폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법.

청구항 14

제11항의 제조 방법에 의해 수득되는 폴리에틸렌 공중합체.

청구항 15

제14항에 있어서,
에틸렌 1-헥센 공중합체인,
폴리에틸렌 공중합체.

청구항 16

제14항에 있어서,
미국재료시험학회규격 ASTM D 1238에 따라 측정된 용융지수(MI_{2.16}, 190 °C, 2.16 kg 하중 하에서 측정)가 0.5 g/10min 내지 2.0 g/10min인,
폴리에틸렌 공중합체.

청구항 17

제14항에 있어서,
미국재료시험학회규격 ASTM D 1895에 따라 측정된 겉보기 밀도가 0.2 g/mL 이상인,

폴리에틸렌 공중합체.

청구항 18

제14항에 있어서,

필름 제막기를 이용하여 폴리에틸렌 공중합체 필름(BUR 2.3, 필름 두께 48 μm 내지 52 μm)을 제조한 후, 미국재료시험학회규격 ASTM D 1709 기준에 따라 측정된 낙하 충격 강도가 1200 g 이상인,

폴리에틸렌 공중합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 혼성 담지 메탈로센 촉매 및 이를 이용한 폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 올레핀 중합 촉매계는 지글러 나타계 및 메탈로센 촉매계로 분류할 수 있다. 이 두 가지의 고효율 촉매계는 각각의 특징에 맞게 발전되어 왔다.

[0005] 지글러 나타 촉매는 50년대 발명된 이래 기존의 상업 프로세스에 널리 적용되어 왔으나, 활성점이 여러 개 혼재하는 다 활성점 촉매(multi-site catalyst)이기 때문에, 중합체의 분자량 분포가 넓은 것이 특징이며, 공단량체의 조성 분포가 균일하지 않아 원하는 물성 확보에 한계가 있다는 문제점이 있다.

[0007] 한편, 메탈로센 촉매는 전이 금속 화합물이 주 성분인 주촉매와 알루미늄이 주 성분인 유기 금속 화합물인 조촉매의 조합으로 이루어진다. 이와 같은 촉매는 균일 계 착체 촉매로 단일 활성점 촉매(single site catalyst)의 특성을 보이는데, 단일 활성점 특성에 따라 분자량 분포가 좁으며, 공단량체의 조성 분포가 균일한 고분자가 얻어지며, 촉매의 리간드 구조 변형 및 중합 조건의 변경에 따라 고분자의 입체 규칙도, 공중합 특성, 분자량, 결정화도 등을 변화시킬 수 있는 특성을 가지고 있다.

[0009] 최근 환경 관련 인식 변화로 많은 제품 군에 있어서 휘발성 유기 화합물(VOC)의 발생 감소를 추구하고 있다. 그러나 폴리에틸렌(polyethylene)의 제조에 사용되는 지글러-나타 촉매(Z/N, ziegler-natta)의 경우 높은 휘발성 유기화합물(TVOC, total volatile organic compounds)을 발생시키는 문제가 있었다. 특히, 상용화된 다양한 폴리에틸렌의 경우 지글러-나타 촉매를 적용한 제품이 주류를 이루지만 최근 냄새가 적고 저용출 특성을 보이는 메탈로센 촉매를 적용한 제품으로의 전환이 가속화 되고 있다.

[0011] 한편, 선형 저밀도 폴리에틸렌(Linear low density polyethylene; LLDPE)은 중합 촉매를 사용하여 저압에서 에틸렌과 알파-올레핀을 공중합하여 제조된다. 그러나, 기존에 알려진 촉매 자체의 낮은 코모노머 공중합(comonomer incorporation) 특성 때문에 고분자량에서의 코모노머 농도가 낮아 필름의 충격강도를 높이기 어려운 문제가 있다. 특히, 공중합 공정에서 알파-올레핀 등의 코모노머(cononomer) 농도를 높리게 되면 생산되는 고분자의 모폴로지가 저하되는 문제가 있다. 또한, LLDPE의 밀도가 낮아질수록 필름의 충격강도가 증가하나, 저밀도 생산 시 파울링(fouling) 발생이 잦아 공정 안정성이 떨어지게 된다.

[0013] 이에, 폴리에틸렌 제조시 공정이 안정적이면서도 고분자량의 코모노머 공중합(comonomer incorporation) 특성이 우수한 촉매로 모폴로지가 우수하며 낙하충격강도가 우수한 저밀도 폴리에틸렌 수지 제품을 제조할 수 있는 저

밀도 폴리에틸렌 제조용 촉매가 필요한 실정이다.

발명의 내용

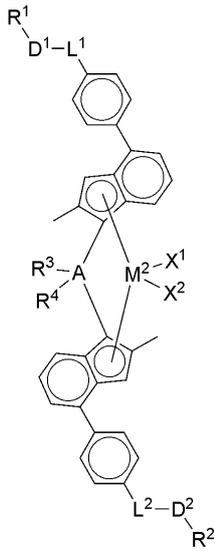
해결하려는 과제

- [0015] 본 발명은, 에틸렌 중합 반응에서 우수한 공정안정성 및 높은 중합 활성을 나타내면서도, 높은 코모노머 공중합 (comonomer incorporation) 특성으로 기계적 물성이 우수한 폴리에틸렌 공중합체 제조에 유용한, 혼성 담지 메탈로센 촉매를 제공하고자 한다.
- [0017] 또한, 본 발명은 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매를 이용한 폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 제1 메탈로센 화합물 1종 이상; 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 제2 메탈로센 화합물 1종 이상; 및 상기 제1 및 제2 메탈로센 화합물을 담지하는 담체;를 포함하는 혼성 담지 메탈로센 촉매를 제공한다.
- [0020] [화학식 1]
- [0021] $(Cp^1 R^a)_n (Cp^2 R^b) M^1 Q^1_{3-n}$
- [0022] 상기 화학식 1에서,
- [0023] M^1 은 4족 전이금속이고;
- [0024] 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 C_{1-20} 의 탄화수소로 치환되거나 비치환되며;
- [0025] R^a 및 R^b 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C_{1-20} 의 알킬, C_{1-20} 의 알콕시, C_{2-20} 의 알콕시알킬, C_{6-20} 의 아릴, C_{6-20} 의 아릴옥시, C_{2-20} 의 알케닐, C_{7-40} 의 알킬아릴, C_{7-40} 의 아릴알킬, C_{8-40} 의 아릴알케닐, 또는 C_{2-10} 의 알키닐이고, 단, R^a 및 R^b 중 적어도 하나 이상은 수소가 아니며;
- [0026] Q^1 은 할로젠, C_{1-20} 의 알킬, C_{2-20} 의 알케닐, C_{7-40} 의 알킬아릴, C_{7-40} 의 아릴알킬, C_{6-20} 의 아릴, 치환되거나 비치환되지 않은 C_{1-20} 의 알킬리덴, 치환되거나 비치환되지 않은 아미노기, C_{2-20} 의 알콕시알킬, C_{2-20} 의 알킬알콕시, 또는 C_{7-40} 의 아릴알콕시이고;
- [0027] n은 1 또는 0 이고;

[0028] [화학식 2]



[0029]

[0030] 상기 화학식 2에서,

[0031] M^2 는 4족 전이금속이고;

[0032] A는 탄소(C), 실리콘(Si), 또는 게르마늄(Ge)이고;

[0033] X^1 및 X^2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 또는 C_{1-20} 의 알킬이고;

[0034] L^1 및 L^2 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C_{1-20} 의 알킬리텐이고;

[0035] D^1 및 D^2 은 산소(O)이고;

[0036] R^1 및 R^2 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C_{1-20} 의 알킬, C_{2-20} 의 알케닐, C_{6-20} 의 아릴, C_{7-40} 의 알킬아릴, C_{7-40} 의 아릴알킬이고;

[0037] R^3 및 R^4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C_{1-20} 의 알킬이다.

[0039] 또한, 본 발명은 상술한 혼성 담지 메탈로센 촉매의 존재 하에, 에틸렌 및 알파-올레핀을 공중합하는 단계를 포함하는, 폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법을 제공한다.

[0041] 또한, 본 발명은 상술한 제조 방법으로 수득된 폴리에틸렌 공중합체를 제공한다.

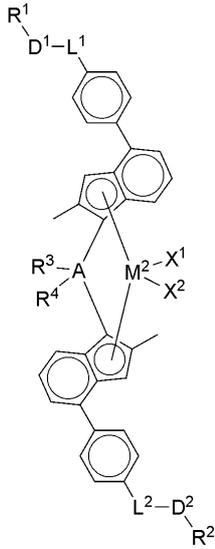
[0043] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다.

[0045] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0047] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합을 설명하기 위한 것이며, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 이들의 조합 또는 부가 가능성을 배제하는 것은 아니다.

- [0049] 또한, 본 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0051] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, "공중합"이란 블록 공중합, 랜덤 공중합, 그래프트 공중합 또는 교호 공중합을 의미할 수 있고, "공중합체"란 블록 공중합체, 랜덤 공중합체, 그래프트 공중합체 또는 교호 공중합체를 의미할 수 있다.
- [0053] 또한 본 명세서에 있어서, 각 층 또는 요소가 각 층들 또는 요소들의 "상에" 또는 "위에" 형성되는 것으로 언급되는 경우에는 각 층 또는 요소가 직접 각 층들 또는 요소들의 위에 형성되는 것을 의미하거나, 다른 층 또는 요소가 각 층 사이, 대상체, 기재 상에 추가적으로 형성될 수 있음을 의미한다.
- [0055] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태로 한정하는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0057] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0059] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 제1 메탈로센 화합물 1종 이상; 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 제2 메탈로센 화합물 1종 이상; 및 상기 제1 및 제2 메탈로센 화합물을 담지하는 담체;를 포함하는 혼성 담지 메탈로센 촉매가 제공된다.
- [0060] [화학식 1]
- [0061] $(Cp^1R^a)_n(Cp^2R^b)M^1Q^1_{3-n}$
- [0062] 상기 화학식 1에서,
- [0063] M^1 은 4족 전이금속이고;
- [0064] 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 C_{1-20} 의 탄화수소로 치환되거나 비치환되며;
- [0065] R^a 및 R^b 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C_{1-20} 의 알킬, C_{1-20} 의 알콕시, C_{2-20} 의 알콕시알킬, C_{6-20} 의 아릴, C_{6-20} 의 아릴옥시, C_{2-20} 의 알케닐, C_{7-40} 의 알킬아릴, C_{7-40} 의 아릴알킬, C_{8-40} 의 아릴알케닐, 또는 C_{2-10} 의 알킬닐이고, 단, R^a 및 R^b 중 적어도 하나 이상은 수소가 아니며;
- [0066] Q^1 은 할로젠, C_{1-20} 의 알킬, C_{2-20} 의 알케닐, C_{7-40} 의 알킬아릴, C_{7-40} 의 아릴알킬, C_{6-20} 의 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-20} 의 알킬리덴, 치환되거나 치환되지 않은 아미노기, C_{2-20} 의 알콕시알킬, C_{2-20} 의 알킬알콕시, 또는 C_{7-40} 의 아릴알콕시이고;
- [0067] n 은 1 또는 0 이고;

[0068] [화학식 2]



[0069]

[0070] 상기 화학식 2에서,

[0071] M²는 4족 전이금속이고;

[0072] A는 탄소(C), 실리콘(Si), 또는 게르마늄(Ge)이고;

[0073] X¹ 및 X²는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠 또는 C₁₋₂₀의 알킬이고;

[0074] L¹ 및 L²은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C₁₋₂₀의 알킬리텐이고;

[0075] D¹ 및 D²은 산소(O)이고;

[0076] R¹ 및 R²은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C₁₋₂₀의 알킬, C₂₋₂₀의 알케닐, C₆₋₂₀의 아릴, C₇₋₄₀의 알킬 아릴, C₇₋₄₀의 아릴알킬이고;

[0077] R³ 및 R⁴는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C₁₋₂₀의 알킬이다.

[0079] 본 명세서에서 특별한 제한이 없는 한 다음 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.

[0081] 하이드로카빌기는 하이드로카본으로부터 수소 원자를 제거한 형태의 1가 작용기로서, 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 아릴기, 아르알킬기, 아르알케닐기, 아르알킬닐기, 알킬아릴기, 알케닐아릴기 및 알킬아릴기 등을 포함할 수 있다. 그리고, C₁₋₃₀의 하이드로카빌기는 C₁₋₂₀ 또는 C₁₋₁₀의 하이드로카빌기일 수 있다. 일례로, 하이드로카빌기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬일 수 있다. 보다 구체적으로, C₁₋₃₀의 하이드로카빌기는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, 사이클로헥실기 등의 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬기; 또는 페닐, 비페닐, 나프틸, 안트라세닐, 페난트레닐, 또는 플루오레닐 등의 아릴기일 수 있다. 또한, 메틸페닐, 에틸페닐, 메틸비페닐, 메틸나프틸 등의 알킬아릴일 수 있으며, 페닐메틸, 페닐에틸, 비페닐메틸, 나프틸메틸 등의 아릴알킬일 수도 있다. 또한, 알릴, 알릴, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐 등의 알케닐일 수 있다.

[0083] 하이드로카빌옥시기는 하이드로카빌기가 산소에 결합한 작용기이다. 구체적으로, C₁₋₃₀의 하이드로카빌옥시기는 C₁₋₂₀ 또는 C₁₋₁₀의 하이드로카빌옥시기일 수 있다. 일례로, 하이드로카빌옥시기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬

일 수 있다. 보다 구체적으로, C₁₋₃₀의 하이드로카빌옥시기는 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, iso-부톡시기, tert-부톡시기, n-펜톡시기, n-헥톡시기, n-헵톡시기, 사이클로헥톡시기 등의 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알콕시기; 또는 페녹시기 또는 나프탈렌옥시(naphthalenoxy)기 등의 아틸옥시기일 수 있다.

[0085] 하이드로카빌옥시하이드로카빌기는 하이드로카빌기의 1개 이상의 수소가 1개 이상의 하이드로카빌옥시기로 치환된 작용기이다. 구체적으로, C₂₋₃₀의 하이드로카빌옥시하이드로카빌기는 C₂₋₂₀ 또는 C₂₋₁₅의 하이드로카빌옥시하이드로카빌기일 수 있다. 일례로, 하이드로카빌옥시하이드로카빌기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬일 수 있다. 보다 구체적으로, C₂₋₃₀의 하이드로카빌옥시하이드로카빌기는 메톡시메틸기, 메톡시에틸기, 에톡시메틸기, iso-프로폭시메틸기, iso-프로폭시에틸기, iso-프로폭시헥실기, tert-부톡시메틸기, tert-부톡시에틸기, tert-부톡시헥실기 등의 알콕시알킬기; 또는 페녹시헥실기 등의 아틸옥시알킬기일 수 있다.

[0087] 하이드로카빌(옥시)실릴기는 -SiH₃의 1 내지 3개의 수소가 1 내지 3개의 하이드로카빌기 또는 하이드로카빌옥시기로 치환된 작용기이다. 구체적으로, C₁₋₃₀의 하이드로카빌(옥시)실릴기는, C₁₋₂₀, C₁₋₁₅, C₁₋₁₀, 또는 C₁₋₅의 하이드로카빌(옥시)실릴기일 수 있다. 보다 구체적으로, C₁₋₃₀의 하이드로카빌(옥시)실릴기는 메틸실릴기, 다이메틸실릴기, 트라이메틸실릴기, 다이메틸에틸실릴기, 다이에틸메틸실릴기 또는 다이메틸프로필실릴기 등의 알킬실릴기; 메톡시실릴기, 다이메톡시실릴기, 트라이메톡시실릴기 또는 다이메톡시에톡시실릴기 등의 알콕시실릴기; 메톡시다이메틸실릴기, 다이메톡시메틸실릴기 또는 다이메톡시프로필실릴기 등의 알콕시알킬실릴기 등일 수 있다.

[0089] 또, 탄소수 1 내지 20(C₁₋₂₀)의 실릴하이드로카빌기는 하이드로카빌기의 1 이상의 수소가 실릴기로 치환된 작용기이다. 상기 실릴기는 -SiH₃ 또는 하이드로카빌(옥시)실릴기일 수 있다. 구체적으로, C₁₋₂₀의 실릴하이드로카빌기는 C₁₋₁₅ 또는 C₁₋₁₀의 실릴하이드로카빌기일 수 있다. 보다 구체적으로, C₁₋₂₀의 실릴하이드로카빌기는 -CH₂-SiH₃ 등의 실릴알킬기; 메틸실릴메틸기, 메틸실릴에틸기, 다이메틸실릴메틸기, 트라이메틸실릴메틸기, 다이메틸에틸실릴메틸기, 다이에틸메틸실릴메틸기 또는 다이메틸프로필실릴메틸기 등의 알킬실릴알킬기; 또는 다이메틸에톡시실릴프로필기 등의 알콕시실릴알킬기 등일 수 있다.

[0091] 할로젠(halogen)은 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 또는 요오드(I)일 수 있다.

[0093] 탄소수 1 내지 20(C₁₋₂₀)의 알킬은 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬일 수 있다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬은 탄소수 1 내지 20의 직쇄 알킬; 탄소수 1 내지 15의 직쇄 알킬; 탄소수 1 내지 5의 직쇄 알킬; 탄소수 3 내지 20의 분지쇄 또는 고리형 알킬; 탄소수 3 내지 15의 분지쇄 또는 고리형 알킬; 또는 탄소수 3 내지 10의 분지쇄 또는 고리형 알킬일 수 있다. 일례로, 상기 탄소수 1 내지 20(C₁₋₂₀)의 알킬은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0095] 탄소수 2 내지 20(C₂₋₂₀)의 알케닐로는 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐을 포함하고, 구체적으로 알릴, 알릴, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0097] 탄소수 1 내지 20(C₁₋₂₀)의 알콕시로는 메톡시기, 에톡시, 이소프로폭시, n-부톡시, tert-부톡시, 시클로헥실옥시기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

- [0099] 탄소수 2 내지 20(C₂₋₂₀)의 알콕시알킬기는 상술한 알킬의 1개 이상의 수소가 알콕시로 치환된 작용기이며, 구체적으로 메톡시메틸, 메톡시에틸, 에톡시메틸, iso-프로폭시메틸, iso-프로폭시에틸, iso-프로폭시프로필, iso-프로폭시헥실, tert-부톡시메틸, tert-부톡시에틸, tert-부톡시프로필, tert-부톡시헥실 등의 알콕시알킬을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0101] 탄소수 6 내지 40(C₆₋₄₀)의 아릴옥시로는 페녹시, 비페녹실, 나프톡시 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0103] 탄소수 7 내지 40(C₇₋₄₀)의 아릴옥시알킬기는 상술한 알킬의 1개 이상의 수소가 아릴옥시로 치환된 작용기이며, 구체적으로 페녹시메틸, 페녹시에틸, 페녹시헥실 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0105] 탄소수 1 내지 20(C₁₋₂₀)의 알킬실릴 또는 탄소수 1 내지 20(C₁₋₂₀)의 알콕실릴기는 -SiH₃의 1 내지 3개의 수소가 1 내지 3개의 상술한 바와 같은 알킬 또는 알콕시로 치환된 작용기이며, 구체적으로 메틸실릴, 디메틸실릴, 트라이메틸실릴, 디메틸에틸실릴, 디에틸메틸실릴 또는 디메틸프로필실릴 등의 알킬실릴; 메톡시실릴, 디메톡시실릴, 트라이메톡시실릴 또는 디메톡시에톡시실릴 등의 알콕시실릴; 메톡시디메틸실릴, 디에톡시메틸실릴 또는 디메톡시프로필실릴 등의 알콕시알킬실릴을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0107] 탄소수 1 내지 20(C₁₋₂₀)의 실릴알킬은 상술한 바와 같은 알킬의 1 이상의 수소가 실릴로 치환된 작용기이며, 구체적으로 -CH₂-SiH₃, 메틸실릴메틸 또는 디메틸에톡시실릴프로필 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0109] 또한, 탄소수 1 내지 20(C₁₋₂₀)의 알킬렌 또는 알킬리덴은 2가 치환기라는 것을 제외하고는 상술한 알킬과 동일한 것으로, 구체적으로 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 시클로프로필렌, 시클로부틸렌, 시클로펜틸렌, 시클로헥실렌, 시클로헵틸렌, 시클로옥틸렌 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0111] 탄소수 6 내지 20(C₆₋₂₀)의 아릴은 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 트라이사이클릭 방향족 탄화수소일 수 있다. 일례로, 상기 탄소수 6 내지 20(C₆₋₂₀)의 아릴은 페닐, 비페닐, 나프틸, 안트라세닐, 페난트레닐, 플루오레닐 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0113] 탄소수 7 내지 20(C₇₋₂₀)의 알킬아릴은 방향족 고리의 수소 중 하나 이상의 수소가 상술한 알킬에 의하여 치환된 치환기를 의미할 수 있다. 일례로, 상기 탄소수 7 내지 20(C₇₋₂₀)의 알킬아릴은 메틸페닐, 에틸페닐, 메틸비페닐, 메틸나프틸 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0115] 상기 탄소수 7 내지 20(C₇₋₂₀)의 아릴알킬은 상술한 알킬의 1 이상의 수소가 상술한 아릴에 의하여 치환된 치환기를 의미할 수 있다. 일례로, 상기 탄소수 7 내지 20(C₇₋₂₀)의 아릴알킬은 페닐메틸, 페닐에틸, 비페닐메틸, 나프틸메틸 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0117] 또한, 탄소수 6 내지 20(C₆₋₂₀)의 아릴렌 또는 아릴리덴은 2가 치환기라는 것을 제외하고는 상술한 아릴과 동일한

것으로, 구체적으로 페닐렌, 비페닐렌, 나프틸렌, 안트라세닐렌, 페난트레닐렌, 플루오레닐렌 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0119] 그리고, 4족 전이 금속은, 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 또는 러더포듐(Rf)일 수 있으며, 구체적으로 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 또는 하프늄(Hf) 일 수 있으며, 보다 구체적으로 지르코늄(Zr), 또는 하프늄(Hf)일 수 있으며, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0121] 또한, 13족 원소는, 붕소(B), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 또는 탈륨(Tl)일 수 있으며, 구체적으로 붕소(B), 또는 알루미늄(Al)일 수 있으며, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0123] 상술한 치환기들은 목적하는 효과와 동일 내지 유사한 효과를 발휘하는 범위 내에서 임의적으로 하이드록시기; 할로겐; 알킬 또는 알케닐, 아릴, 알콕시; 14족 내지 16족의 헤테로 원자들 중 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 알킬 또는 알케닐, 아릴, 알콕시; 실릴; 알킬실릴 또는 알콕시실릴; 포스파인기; 포스파이드기; 술포네이트기; 및 술포기로 이루어진 군에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

[0125] 한편, 본 발명의 혼성 담지 촉매는, 저공중합성의 제1 메탈로센 화합물과 에틸렌 중합시 고분자량 특성을 갖는 제2 메탈로센 화합물을 혼성 담지하여, 에틸렌 중합에 우수한 공정 안정성과 함께 높은 활성을 나타내고, 높은 공중합성(comonomer incorporation)으로 기계적 물성이 우수한 폴리에틸렌 공중합체 제조에 유용한 특징을 갖는다.

[0127] 특히, 상기 일 구현예에 따른 혼성 담지 메탈로센 촉매에서, 상기 화학식 1로 표시되는 제1 메탈로센 화합물은 저분자량의 선형 공중합체를 만드는데 기여하고, 상기 화학식 2로 표시되는 제2 메탈로센 화합물은 고분자량의 선형 공중합체를 만드는데 기여할 수 있다. 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는, 저공중합성의 제1 메탈로센 화합물 및 고공중합성의 제2 메탈로센 화합물을 함께 혼성(hybrid) 촉매로서 사용함으로써, 우수한 담지 성능, 촉매 활성 및 고공중합성을 나타낼 수 있다. 특히, 이러한 혼성 담지 메탈로센 촉매 하에 슬러리 공정에서 저밀도 폴리에틸렌을 제조하는 경우, 공정안정성이 향상되어 종래에 발생하였던 파울링 문제를 방지할 수 있다. 또한, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매를 이용하여 물성이 우수한 폴리에틸렌, 예를 들어, 저밀도 폴리에틸렌을 제공할 수 있다.

[0129] 구체적으로, 상기 제1 메탈로센 화합물은 화학식 1에서 시클로펜타디엔닐, 인데닐, 또는 플루오레닐일 리간드가 4족 전이금속으로 브릿지 결합된 형태를 가지면서, 이들 리간드가 적어도 하나 이상의 수소 이외의 치환기를 갖는 것을 특징을 한다. 예컨대, 시클로펜타디엔닐, 인데닐, 또는 플루오레닐일 리간드는 C₁₋₂₀ 탄화수소 또는 C₁₋₁₂ 탄화수소로 치환되거나 또는 비치환된다. 특히, 상기 시클로펜타디엔닐, 인데닐, 또는 플루오레닐일 리간드는 적어도 하나 이상의 알킬이나 알케닐, 알콕시알킬, 또는 아릴알킬 등으로 치환된다. 이러한 특정 구조의 시클로펜타디엔닐, 인데닐, 또는 플루오레닐일 리간드를 적용함에 따라, 촉매 활성 및 공중합성을 개선할 수 있으며, 생성된 중합체 분자 구조를 개선하며 반응성 조절이 우수한 특징으로 갖는다.

[0131] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, M¹은 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고, 바람직하게는 지르코늄(Zr)일 수 있다.

[0133] 그리고, 상기 화학식 1에서, Cp¹ 및 Cp²는 각각 시클로펜타디엔닐, 인데닐, 또는 플루오레닐일 수 있으며, 바람직하게는 Cp¹ 및 Cp² 중 적어도 하나 이상은 시클로펜타디엔닐 또는 인데닐이다. 좀더 바람직하게는 Cp¹ 및 Cp²

모두가 시클로펜타디에닐일 수 있다.

[0135] 상기 Cp¹ 및 Cp²는 적어도 하나 이상의 C₁₋₂₀ 탄화수소로 치환되거나 또는 비치환될 수 있다. 일례로, 상기 Cp¹ 및 Cp²는 C₁₋₁₀의 하이드로카빌기, C₁₋₁₀의 하이드로카빌옥시기, 또는 C₁₋₁₀의 하이드로카빌옥시하이드로카빌기 중 하나 이상으로 치환될 수 있으며, 구체적으로 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-헥실, tert-부톡시헥실, 부테닐, 페닐프로필, 페닐헥실, 또는 페닐 중 하나 이상으로 치환될 수 있다.

[0137] 좀더 구체적으로, 상기 제1 메탈로센 화합물에서 Cp¹ 및 Cp²는 서로 동일하거나 상이하고, 바람직하게는 Cp¹ 및 Cp²가 서로 동일하고 서로 동일한 치환기를 포함함으로써 대칭 구조를 형성할 수도 있다.

[0138]

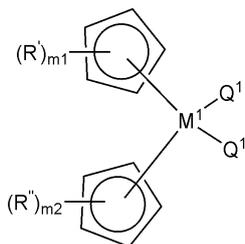
[0139] 그리고, 상기 R^a 및 R^b는 각각 수소, C₁₋₆의 직쇄 또는 분지상 알킬, C₂₋₆의 알킬닐, C₁₋₆의 알콕시 치환된 C₁₋₆의 알킬, C₆₋₁₂의 아릴 치환된 C₁₋₆의 알킬, 또는 C₆₋₁₂의 아릴일 수 있으며, 단, R^a 및 R^b 중 적어도 하나는 수소가 아니다. 특히, 상기 R^a 및 R^b는 서로 동일하거나 상이하고, 일례로 서로 동일하며 화학식 1이 대칭 구조를 갖는 형태가 될 수도 있다. 일례로, 상기 R^a 및 R^b는 각각 수소, 메틸(Me), 에틸(Et), n-프로필(n-Pr), 이소-프로필(i-Pr), n-부틸(n-Bu), tert-부틸(t-Bu), n-펜틸(n-Pt), n-헥실(n-Hex), tert-부톡시(t-Bu-O)헥실, 부테닐, 페닐프로필, 페닐헥실, 또는 페닐(Ph)일 수 있다.

[0141] 그리고, 상기 화학식 1에서, Q¹은 각각 할로젠일 수 있으며, 구체적으로는 염소일 수 있다.

[0143] 그리고, 상기 화학식 1에서 n은 1 또는 0고, 바람직하게는 n은 1이다.

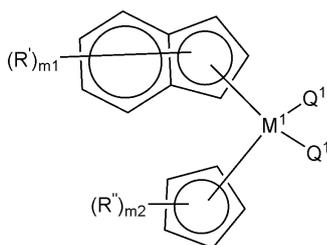
[0145] 한편, 상기 제1 메탈로센 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-5 중 어느 하나로 표시되는 것일 수 있다.

[0146] [화학식 1-1]



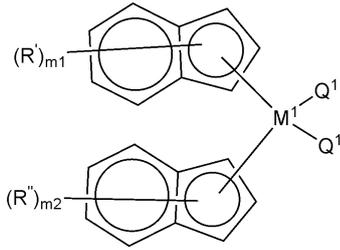
[0147]

[0148] [화학식 1-2]



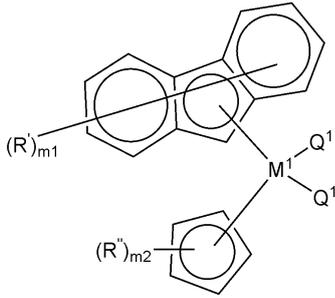
[0149]

[0150] [화학식 1-3]



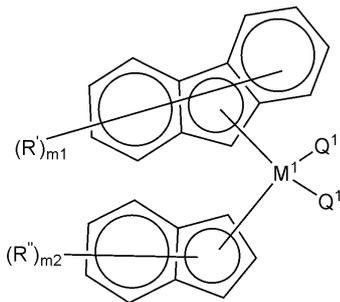
[0151]

[0152] [화학식 1-4]



[0153]

[0154] [화학식 1-5]



[0155]

[0156] 상기 화학식 1-1 내지 1-5에서, M^1 및 Q^1 은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같으며,

[0157] R' 및 R'' 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C_{1-20} 의 알킬, C_{1-20} 의 알콕시, C_{2-20} 의 알콕시알킬, C_{6-20} 의 아릴, C_{6-20} 의 아릴옥시, C_{2-20} 의 알케닐, C_{7-40} 의 알킬아릴, C_{7-40} 의 아릴알킬, C_{8-40} 의 아릴알케닐, 또는 C_{2-10} 의 알키닐이고, 단, R' 및 R'' 중 적어도 하나 이상은 수소가 아니며;

[0158] m_1 은 각각 독립적으로 1 내지 8의 정수이고.

[0159] m_2 는 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수이다.

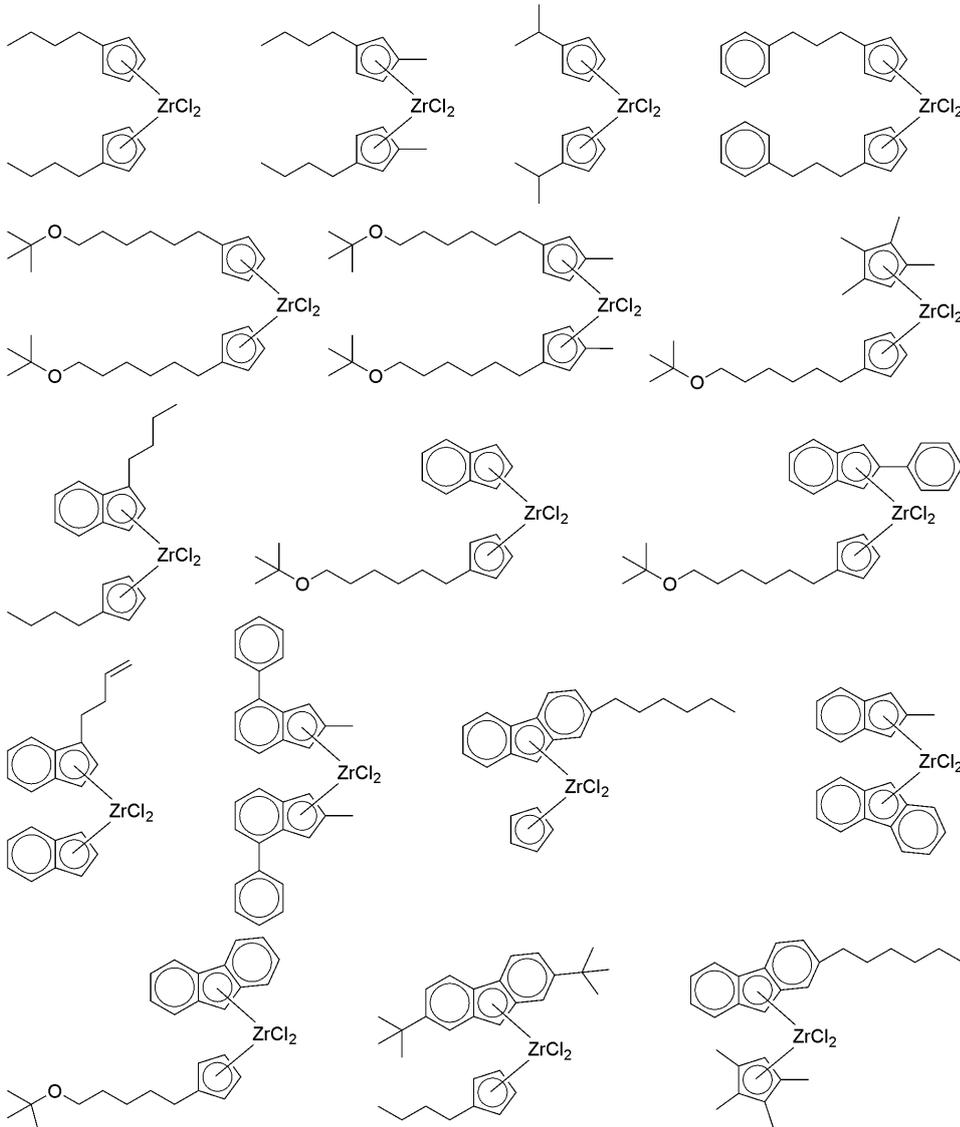
[0161] 좀더 바람직하게는, 상기 제1 메탈로센 화합물은 화학식 1-1로 표시되는 것일 수 있다.

[0163] 그리고, 상기 화학식 1-1 내지 1-5에서, R' 및 R'' 는 각각 수소, C_{1-6} 의 직쇄 또는 분지상 알킬, C_{2-6} 의 알키닐, C_{1-6} 의 알콕시 치환된 C_{1-6} 의 알킬, C_{6-12} 의 아릴 치환된 C_{1-6} 의 알킬, 또는 C_{6-12} 의 아릴일 수 있으며, 단, R' 및 R'' 중 적어도 하나 이상은 수소가 아니다. 바람직하게는, 상기 R' 및 R'' 중 적어도 하나 이상은 메틸(Me), 에틸(Et), n -프로필(n -Pr), 이소-프로필(i -Pr), n -부틸(n -Bu), $tert$ -부틸(t -Bu), n -펜틸(n -Pt), n -헥실(n -Hex), $tert$ -부톡시(t -Bu-O)헥실, 부테닐, 페닐프로필, 페닐헥실, 또는 페닐(Ph)이고, 나머지는 수소이다.

[0165] 그리고, 상기 화학식 1-1 내지 1-5에서, m_1 및 m_2 은 각각 1 내지 4의 정수이고, 바람직하게는 각각 1 또는 2이

다.

[0167] 구체적으로, 상기 제1 메탈로센 화합물은 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 것일 수 있다.



[0168]

[0170] 상기 구조식들로 표시되는 제1 메탈로센 화합물은 공지의 반응들을 응용하여 합성될 수 있으며, 보다 상세한 합성 방법은 실시예를 참고할 수 있다.

[0172] 한편, 본 발명의 혼성 담지 촉매는, 상술한 제1 메탈로센 화합물과 함께 상기 화학식 2로 표시되는 제2 메탈로센 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0174] 구체적으로, 상기 제2 메탈로센 화합물은 화학식 2에서 두개의 인데닐 리간드가 4족 전이금속과 탄소나 실리콘 브릿지를 통해 서로 결합된 형태를 가지면서, 인데닐 리간드의 2번 위치에는 메틸, 4번 위치에는 하이드로카빌 옥시하이드로카빌기가 치환된 아틸이 각각 치환되면서, 이렇게 특정 치환기를 갖는 두 개의 인데닐 리간드가 서로 동일한 대칭 구조를 갖는 것을 특징으로 한다. 이러한 특정 구조의 비스-인데닐 리간드를 적용함에 따라, 높은 공중합성으로 반응계내 에틸렌과 코모노머의 비율을 줄여 공정 안정성을 증대시키고, 생성된 폴리에틸렌 분자량 분포 그래프 중 고분자 영역에서 높은 코모노머 공중합(comonomer incorporation) 특성으로 모폴로지가 우

수하며 높은 충격강도를 갖는 선형 저밀도 폴리에틸렌 제품 생산이 가능하다.

[0176] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, M^2 는 지르코늄(Zr) 또는 hafnium(Hf)이고, 바람직하게는 지르코늄(Zr)일 수 있다.

[0178] 그리고, 상기 화학식 2에서, A는 실리콘(Si)일 수 있다.

[0180] 그리고, 상기 화학식 2에서, X^1 및 X^2 는 각각 할로젠일 수 있으며, 구체적으로는 염소일 수 있다.

[0182] 그리고, 상기 화학식 2에서, L^1 및 L^2 은 각각 C_{1-3} 의 알킬리덴일 수 있으며, 구체적으로 메틸리덴, 에틸리덴, 또는 프로필리덴일 수 있다.

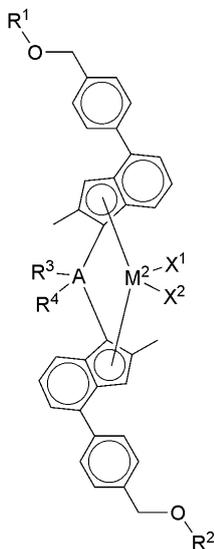
[0184] 그리고, 상기 화학식 2에서, D^1 및 D^2 은 산소(O)이다.

[0186] 그리고, 상기 화학식 2에서, R^1 및 R^2 은 각각 C_{1-6} 의 직쇄 또는 분지상 알킬 또는 C_{6-12} 의 아릴일 수 있으며, 구체적으로는, R^1 및 R^2 은 서로 동일하고 메틸(Me), 에틸(Et), n-프로필(n-Pr), 이소-프로필(i-Pr), n-부틸(n-Bu), tert-부틸(t-Bu), 또는 페닐(Ph)일 수 있다.

[0188] 그리고, 상기 화학식 2에서, R^3 및 R^4 은 각각 독립적으로 직쇄상 또는 분지상 C_{1-6} 의 알킬일 수 있으며, 구체적으로는 R^3 및 R^4 은 서로 동일하고 직쇄상 C_{1-6} 의 알킬일 수 있다. 일례로, R^3 및 R^4 은 각각 메틸(Me), 에틸(Et), n-프로필(n-Pr), n-부틸(n-Bu), n-펜틸(n-Pt), 또는 n-헥실(n-Hex)일 수 있다.

[0190] 한편, 상기 제2 메탈로센 화합물은 하기 화학식 2-1로 표시되는 것일 수 있다.

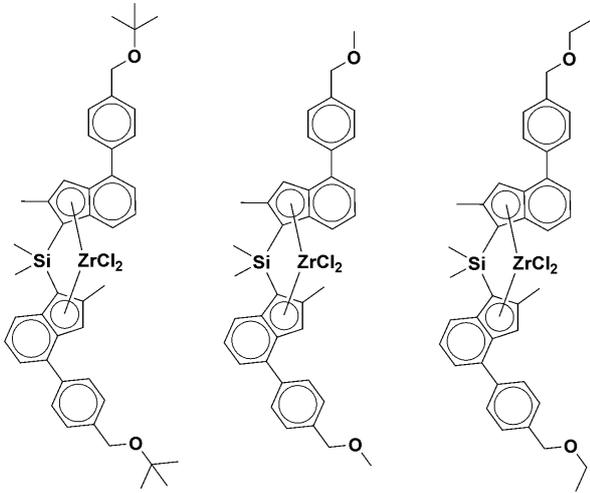
[0191] [화학식 2-1]



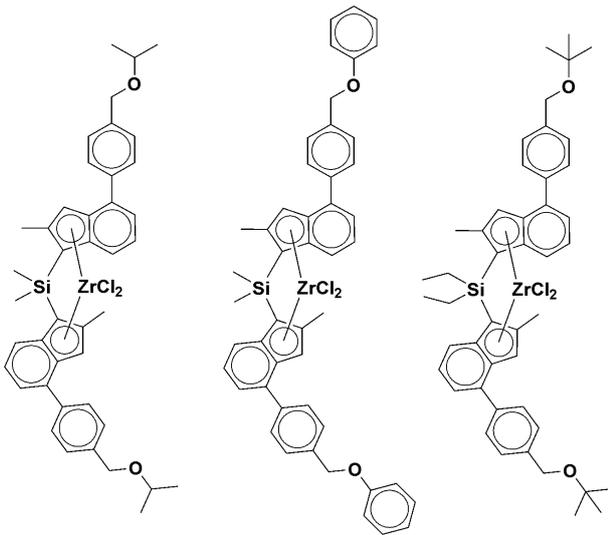
[0192]

[0193] 상기 화학식 2-1에서, M^2 , A, X^1 , X^2 , R^1 , R^2 , R^3 , 및 R^4 는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

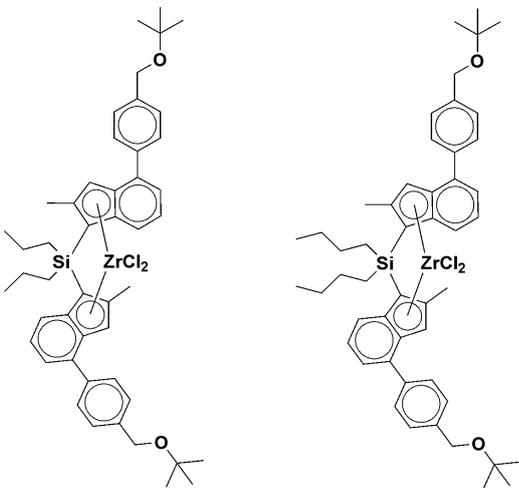
[0195] 구체적으로, 상기 제2 메탈로센 화합물은 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 것일 수 있다.



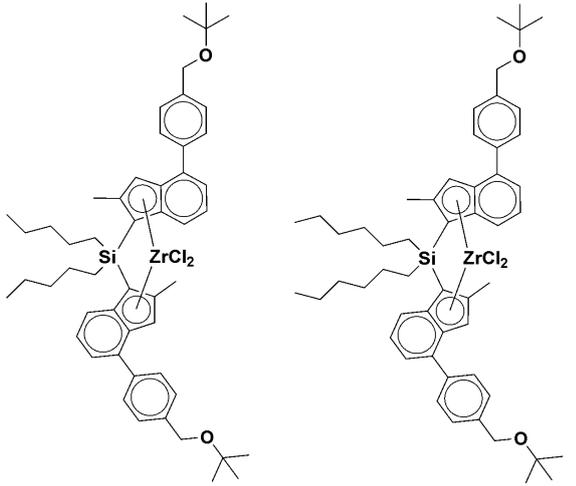
[0197]



[0198]



[0199]



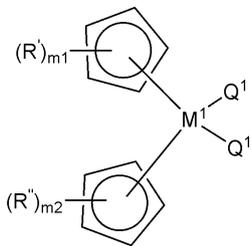
[0200]

[0202] 상기 구조식들로 표시되는 제2 메탈로센 화합물은 공지 반응들을 응용하여 합성될 수 있으며, 보다 상세한 합성 방법은 실시예를 참고할 수 있다.

[0204] 본 발명의 메탈로센 화합물이나 혼성 담지 촉매, 촉매 조성물을 제조하는 방법에 있어서, 당량(eq)은 몰 당량(eq/mol)을 의미한다.

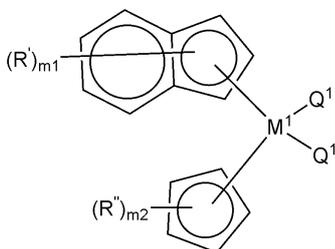
[0206] 한편, 본 발명의 혼성 담지 메탈로센 촉매에서, 상기 제1 메탈로센 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-5 중 어느 하나로 표시되는 것이고, 상기 제2 메탈로센 화합물은 하기 화학식 2-1로 표시되는 것일 수 있다:

[0207] [화학식 1-1]



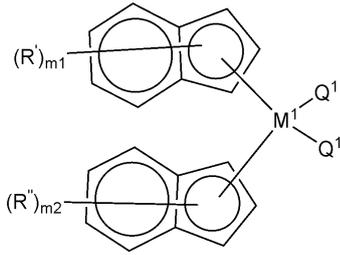
[0208]

[0209] [화학식 1-2]



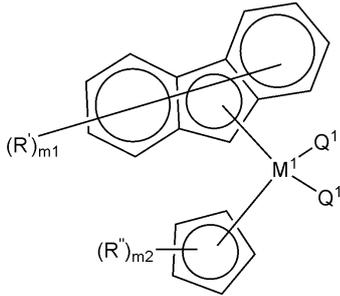
[0210]

[0211] [화학식 1-3]



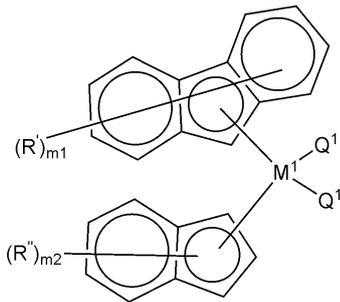
[0212]

[0213] [화학식 1-4]



[0214]

[0215] [화학식 1-5]



[0216]

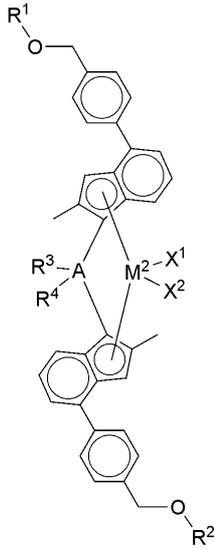
[0217] 상기 화학식 1-1 내지 1-5에서, M^1 및 Q^1 은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같으며,

[0218] R' 및 R'' 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C_{1-20} 의 알킬, C_{1-20} 의 알콕시, C_{2-20} 의 알콕시알킬, C_{6-20} 의 아릴, C_{6-20} 의 아릴옥시, C_{2-20} 의 알케닐, C_{7-40} 의 알킬아릴, C_{7-40} 의 아릴알킬, C_{8-40} 의 아릴알케닐, 또는 C_{2-10} 의 알키닐이고, 단, R' 및 R'' 중 적어도 하나는 수소가 아니며;

[0219] m_1 은 각각 독립적으로 1 내지 8의 정수이고.

[0220] m_2 는 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수이고,

[0221] [화학식 2-1]



[0222]

[0223] 상기 화학식 2-1에서, M^2 , A, X^1 , X^2 , R^1 , R^2 , R^3 , 및 R^4 는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

[0225] 또한, 본 발명의 혼성 담지 메탈로센 촉매는 좀더 구체적으로, 상기 화학식 1-1 내지 1-5에서 M^1 은 Zr; Q^1 은 모두 Cl; R^1 및 R^2 중 적어도 하나 이상은 메틸(Me), 에틸(Et), n-프로필(n-Pr), 이소-프로필(i-Pr), n-부틸(n-Bu), tert-부틸(t-Bu), n-펜틸(n-Pt), n-헥실(n-Hex), tert-부톡시(t-Bu-O)헥실, 부테닐, 페닐프로필, 페닐헥실, 또는 페닐(Ph)이고, 나머지는 수소이다. 또한, 상기 화학식 2-1에서, M^2 는 Zr; X^1 및 X^2 는 Cl; R^1 및 R^2 은 서로 동일하고, 메틸(Me), 에틸(Et), n-프로필(n-Pr), 이소-프로필(i-Pr), n-부틸(n-Bu), tert-부틸(t-Bu), 또는 페닐(Ph); R^3 및 R^4 은 서로 동일하고, 메틸(Me), 에틸(Et), n-프로필(n-Pr), n-부틸(n-Bu), n-펜틸(n-Pt), 또는 n-헥실(n-Hex)이다.

[0227] 한편, 본 발명에서 상기 제1 메탈로센 화합물 및 제1 메탈로센 화합물은 각각 메조 이성질체, 라세믹 이성질체, 또는 이들의 혼합된 형태일 수 있다.

[0229] 본 명세서에서, "라세믹 형태(racemic form)" 또는 "라세믹체" 또는 "라세믹 이성질체"는, 두 개의 사이클로펜타디에닐 부분 상의 동일한 치환체가, 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서 M_1 또는 M_2 로 표시되는 전이금속, 예컨대, 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf) 등의 전이금속을 포함한 평면 및 상기 사이클로펜타디에닐 부분의 중앙에 대해 반대편 상에 있는 형태를 의미한다.

[0231] 그리고, 본 명세서에서 용어 "메조 형태(meso isomer)" 또는 "메조 이성질체"는, 상술한 라세믹 이성질체의 입체 이성질체로서, 두 개의 사이클로펜타디에닐 부분 상의 동일한 치환체가, 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서 M_1 또는 M_2 로 표시되는 전이금속, 예컨대, 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf) 등의 전이금속을 포함한 평면 및 상기 사이클로펜타디에닐 부분의 중앙에 대해 동일편 상에 있는 형태를 의미한다.

[0233] 본 발명의 혼성 담지 메탈로센 촉매에서, 상기 제1 메탈로센 화합물 및 상기 제2 메탈로센 화합물은 약 0.3:1 내지 약 4:1의 몰비로 담지될 수 있다. 상기한 혼합 몰비로 상기 제 1 및 제2 메탈로센 화합물을 포함함으로써, 우수한 담지 성능, 촉매 활성 및 고공중합성을 나타낼 수 있다. 특히, 이러한 혼성 담지 촉매 하에 슬러리 공정에서 저밀도 폴리에틸렌을 제조하는 경우, 공정안정성이 향상되어 종래에 발생하였던 파울링 문제를 방지할 수

있다. 특히, 상기 제1 메탈로센 화합물과 제2 메탈로센 화합물의 담지 비율이 약 4:1을 초과하면, 제1 메탈로센 화합물만 주도적으로 역할을 하여 공중합성이 저하됨에 따라 저밀도 폴리에틸렌 생산이 어려워질 수 있다. 또한, 상기 담지 비율이 약 0.3:1 미만이면, 제2 메탈로센 화합물만 주도적으로 역할을 하여 원하고자 하는 중합체의 분자구조를 재현하기 어려워질 수 있다

[0235] 구체적으로, 상기 제1 메탈로센 화합물 및 상기 제2 메탈로센 화합물이 약 0.5:1의 몰비 내지 약 4:1의 몰비 혹은, 혹은 약 1:1의 몰비 내지 약 4:1의 몰비, 혹은 약 1:1의 몰비 내지 약 2:1의 몰비로 담지된 혼성 담지 메탈로센 촉매가 에틸렌 중합에 높은 활성을 나타내면서도 우수한 공중합성을 나타내며 기계적 물성이 향상된 폴리에틸렌을 제조하기 바람직하다.

[0237] 즉, 상기 제1 메탈로센 화합물 및 상기 제2 메탈로센 화합물이 상기 몰 비율로 담지된 본 발명의 혼성 담지 메탈로센 촉매의 경우 2종 이상의 촉매의 상호 작용으로 인하여, 폴리에틸렌의 필름 물성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0239] 본 발명의 혼성 담지 메탈로센 촉매에서, 상기 제1 메탈로센 화합물과 제2 메탈로센 화합물을 담지하기 위한 담체로는 표면에 하이드록시기를 함유하는 담체를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 건조되어 표면에 수분이 제거된, 표면에 반응성이 큰 하이드록시기와 실록산기를 함유하는 것일 수 있다.

[0241] 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.

[0243] 상기 담체의 건조 온도는 약 200 °C 내지 약 800 °C가 바람직하고, 약 300 °C 내지 약 600 °C가 더욱 바람직하며, 약 300 °C 내지 약 400 °C가 가장 바람직하다. 상기 담체의 건조 온도가 200 °C 미만인 경우 수분이 너무 많아서 표면의 수분과 후술하는 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.

[0245] 상기 담체 표면의 하이드록시기 양은 약 0.1 mmol/g 내지 약 10 mmol/g이 바람직하며, 약 0.5 mmol/g 내지 약 5 mmol/g일 때 더욱 바람직하다. 상기 담체 표면에 있는 하이드록시기의 양은 담체의 제조방법 및 조건 또는 건조 조건, 예컨대 온도, 시간, 진공 또는 스프레이 건조 등에 의해 조절할 수 있다.

[0247] 상기 하이드록시기의 양이 약 0.1 mmol/g 미만이면 조촉매와의 반응자리가 적고, 약 10 mmol/g을 초과하면 담체 입자 표면에 존재하는 하이드록시기 이외에 수분에서 기인한 것일 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0249] 일례로, 이러한 실리카 등의 담체에 담지되는 제1 및 제2 메탈로센 화합물 총량, 즉, 메탈로센 화합물의 담지량은 담체 1 g을 기준으로 0.01 mmol/g 내지 1 mmol/g일 수 있다. 즉, 상기 메탈로센 화합물에 의한 촉매의 기여 효과를 감안하여 전술한 담지량 범위에 해당되도록 제어하는 것이 바람직하다.

[0251] 한편, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는 상기 제1 메탈로센 화합물의 1종 이상, 및 상기 제2 메탈로센 화합물의 1종 이상을 조촉매 화합물과 함께 담체에 담지한 것일 수 있다. 상기 조촉매는 일반적인 메탈로센 촉매 하에 올레핀을 중합할 때 사용되는 조촉매이면 모두 사용 가능하다. 이러한 조촉매는 담체에 있는 하이드록시기와 13족 전이금속 간에 결합이 생성되도록 한다. 또한, 조촉매는 담체의 표면에만 존재함으로써 중합체 입자들이 반응기

벽면이나 서로 엉겨붙는 파울링 현상이 없이 본원 특정 혼성 촉매 구성이 가지는 고유특성을 확보하는데 기여할 수 있다.

- [0253] 그리고, 본 발명의 혼성 담지 메탈로센 촉매는, 하기 화학식 3 내지 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 조촉매를 더 포함할 수 있다.
- [0254] [화학식 3]
- [0255] $-[Al(R^{31})-O]_c-$
- [0256] 상기 화학식 3에서,
- [0257] R^{31} 은 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬 또는 C_{1-20} 할로알킬이고,
- [0258] c 는 2 이상의 정수이며,
- [0259] [화학식 4]
- [0260] $D(R^{41})_3$
- [0261] 상기 화학식 4에서,
- [0262] D 는 알루미늄 또는 보론이고,
- [0263] R^{41} 은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, C_{1-20} 하이드로카빌 또는 할로젠으로 치환된 C_{1-20} 하이드로카빌이고,
- [0264] [화학식 5]
- [0265] $[L-H]^+[Q(E)_4]^-$ 또는 $[L]^+[Q(E)_4]^-$
- [0266] 상기 화학식 5에서,
- [0267] L 은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고,
- [0268] $[L-H]^+$ 는 브론스테드 산이며,
- [0269] Q 는 Br^{3+} 또는 Al^{3+} 이고,
- [0270] E 는 각각 독립적으로 C_{6-40} 아릴 또는 C_{1-20} 알킬이고, 여기서 상기 C_{6-40} 아릴 또는 C_{1-20} 알킬은 비치환되거나 또는 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알콕시, 및 C_{6-40} 아릴옥시로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된다.
- [0272] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은, 예를 들어 개질메틸알루미늄옥산(MMAO), 메틸알루미늄옥산(MAO), 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등과 같은 알킬알루미늄옥산일 수 있다.
- [0274] 상기 화학식 4로 표시되는 알킬 금속 화합물은, 예를 들어 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 디메틸이소부틸알루미늄, 디메틸에틸알루미늄, 디에틸클로로알루미늄, 트리아이소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리씨클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 동일 수 있다.
- [0276] 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은, 예를 들어 트리에틸암모늄테트라페닐보론, 트리부틸암모늄테트라페닐

보론, 트리메틸암모늄테트라페닐보론, 트리프로필암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)보론, 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)보론, 트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리메틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론, 트리메틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라펜타플루오로페닐보론, N,N-디메틸아닐리니움테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플루오로페닐보론, 디에틸암모늄테트라펜타플루오로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리메틸포스포늄테트라페닐보론, 트리에틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리부틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄테트라펜타플루오로페닐알루미늄, N,N-디메틸아닐리니움테트라페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플루오로페닐알루미늄, 디에틸암모늄테트라펜타플루오로페닐알루미늄, 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리페닐카보늄테트라페닐보론, 트리페닐카보늄테트라페닐알루미늄, 트리페닐카보늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리페닐카보늄테트라펜타플루오로페닐보론 등일 수 있다.

[0278] 또한, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는 상기 조촉매와 제1 메탈로센 화합물을 약 1:1 내지 약 1:10000의 몰비로 포함할 수 있으며, 바람직하게는 약 1:1 내지 약 1: 1000의 몰비로 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 약 1:10 내지 약 1:100의 몰비로 포함할 수 있다.

[0280] 또한, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는 상기 조촉매와 제2 메탈로센 화합물 또한 약 1:1 내지 약 1:10000의 몰비로 포함할 수 있으며, 바람직하게는 약 1:1 내지 약 1: 1000의 몰비로 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 약 1:10 내지 약 1:100의 몰비로 포함할 수 있다.

[0282] 이때, 상기 몰비가 약 1 미만이면 조촉매의 금속 함량이 너무 적어서 촉매 활성종이 잘 만들어지지 않아 활성이 낮아질 수 있고, 상기 몰비가 약 10000을 초과하면 조촉매의 금속이 오히려 촉매 독으로 작용할 우려가 있다.

[0284] 이러한 조촉매의 담지량은 담체 1 g을 기준으로 약 5 mmol 내지 약 20 mmol일 수 있다.

[0286] 한편, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는, 담체에 조촉매를 담지시키는 단계; 상기 조촉매가 담지된 담체에 제1 메탈로센 화합물을 담지시키는 단계; 및 상기 조촉매 및 상기 제1 메탈로센 화합물이 담지된 담체에 제2 메탈로센 화합물을 담지시키는 단계를 포함하는 제조 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0288] 다르게는, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는, 담체에 조촉매를 담지시키는 단계; 상기 조촉매가 담지된 담체에 제2 메탈로센 화합물을 담지시키는 단계; 및 상기 조촉매 및 상기 제2 메탈로센 화합물이 담지된 담체에 제1 메탈로센 화합물을 담지시키는 단계를 포함하는 제조 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0290] 또한 다르게는, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는, 담체에 제1 메탈로센 화합물을 담지시키는 단계; 상기 제1 메탈로센 화합물이 담지된 담체에 조촉매를 담지시키는 단계; 및 상기 조촉매 및 상기 제1 메탈로센 화합물이 담지된 담체에 제2 메탈로센 화합물을 담지시키는 단계를 포함하는 제조 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0292] 상기 방법에서, 담지 조건은 특별히 한정되지 않고 이 분야의 당업자들에게 잘 알려진 범위에서 수행할 수 있다. 예를 들면, 고온 담지 및 저온 담지를 적절히 이용하여 진행할 수 있고, 예를 들어, 담지 온도는 약 -30 °C 내지 약 150 °C의 범위에서 가능하고, 바람직하게는 약 50 °C 내지 약 98 °C, 또는 약 55 °C 내지 약 95 °C

가 될 수 있다. 담지 시간은 담지하고자 하는 제1 메탈로센 화합물의 양에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 반응시킨 담지 촉매는 반응 용매를 여과하거나 감압 증류시켜 제거하여 그대로 사용할 수 있고, 필요하면 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소로 속실텟 필터하여 사용할 수 있다.

[0294] 그리고, 상기 담지 촉매의 제조는 용매 또는 무용매 하에 수행될 수 있다. 용매가 사용될 경우, 사용 가능한 용매로는 헥산 또는 펜탄과 같은 지방족 탄화 수소 용매, 톨루엔 또는 벤젠과 같은 방향족 탄화 수소 용매, 디클로로메탄과 같은 염소 원자로 치환된 탄화수소 용매, 디에틸에테르 또는 테트라히드로퓨란(THF)와 같은 에테르계 용매, 아세톤, 에틸아세테이트 등의 대부분 유기 용매를 들 수 있고, 헥산, 헵탄, 톨루엔, 또는 디클로로메탄이 바람직하다.

[0295]

[0296] 한편, 본 발명은, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매의 존재 하에, 에틸렌 및 알파-올레핀을 공중합하는 단계를 포함하는, 폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법을 제공한다.

[0298] 상술한 혼성 담지 촉매는 우수한 담지 성능, 촉매 활성 및 고공중합성을 나타낼 수 있으며, 이러한 혼성 담지 촉매 하에 슬러리 공정에서 저밀도 폴리에틸렌을 제조하더라도, 종래 생산성 저하 및 과울링에 관한 문제점을 방지하고 공정 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0300] 상기 폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법은 상술한 혼성 담지 촉매 존재 하에 에틸렌 및 알파-올레핀을 원료로 통상적인 장치 및 접촉 기술을 적용하여 슬러리 중합의 방법으로 수행될 수 있다.

[0302] 상기 폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법은 연속식 슬러리 중합 반응기, 루프 슬러리 반응기 등을 이용하여 에틸렌과 알파-올레핀을 공중합할 수 있으나, 이로써 한정되는 것은 아니다.

[0304] 구체적으로, 상기 공중합 단계는, 에틸렌 1몰 기준으로 알파-올레핀을 약 0.45 몰 이하 또는 약 0.1 몰 내지 약 0.45 몰로 반응시키는 것으로 이뤄질 수 있다. 좀더 구체적으로, 상기 알파-올레핀은 에틸렌 1몰 기준으로 약 0.4 몰 이하, 또는 0.38 몰 이하, 또는 0.35 몰 이하, 또는 0.31 몰 이하이면서, 약 0.15 몰 이상, 또는 약 0.2 몰 이상, 또는 약 0.25 몰 이상, 또는 약 0.28 몰 이상으로 공중합 반응을 수행할 수 있다.

[0306] 상기 폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법은, 제품 밀도를 낮추기 위해 공단량체의 함량을 높이지 않아도 되어 공정이 안정하고 제품의 높은 낙하충격강도 제현 가능한 특징을 갖는다.

[0308] 또한, 상기 알파-올레핀은 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 1-헥센일 수 있다.

[0310] 구체적으로, 상기 폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법에서는, 예를 들어, 상기 알파-올레핀으로 1-헥센을 사용할 수 있다. 이에, 상기 슬러리 중합에서는, 상기 에틸렌 및 1-헥센을 중합하여 저밀도 폴리에틸렌 공중합체를 제조할 수 있다.

[0312] 그리고, 상기 중합 온도는 약 25 °C 내지 약 500 °C, 혹은 약 25 °C 내지 약 300 °C, 혹은 약 30 °C 내지 약 200 °C, 혹은 약 50 °C 내지 약 150 °C, 혹은 약 60 °C 내지 약 120 °C 일 수 있다. 또한, 중합 압력은 약 1 bar 내지 약 100 bar, 또는 약 5 bar 내지 약 90 bar, 또는 약 10 bar 내지 약 80 bar, 또는 약 15 bar 내지 약 70

bar, 또는 약 20 bar 내지 약 60 bar일 수 있다.

- [0314] 상기 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 염소 원자로 치환된 탄화수소 용매 등에 용해하거나 희석하여 주입할 수 있다. 여기에 사용되는 용매는 소량의 알킬 알루미늄 처리함으로써 촉매 독으로 작용하는 소량의 물 또는 공기 등을 제거하여 사용하는 것이 바람직하며, 조촉매를 더 사용하여 실시하는 것도 가능하다.
- [0316] 일례로, 상기 중합 단계는, 에틸렌 함량 기준으로 수소 기체 약 800 ppm 이하 또는 약 0 내지 약 800 ppm, 혹은 약 300 ppm 이하 또는 약 10 ppm 내지 약 300 ppm, 혹은 약 100 ppm 이하 또는 약 15 ppm 내지 약 100 ppm으로 투입하며 수행할 수 있다.
- [0318] 이러한 에틸렌 중합 공정에서, 본 발명의 진이 금속 화합물은 높은 촉매 활성을 나타낼 수 있다. 일례로, 에틸렌 중합시 촉매 활성은, 단위 시간(h)을 기준으로 사용된 담지 촉매 질량(g)당 생성된 폴리에틸렌의 무게(kg PE)의 비로 계산하였을 때, 약 4.8 kg PE /g·cat·hr 이상 또는 약 4.8 kg PE /g·cat·hr 내지 약 50 kg PE /g·cat·hr일 수 있으며, 구체적으로 5.0 kg PE /g·cat·hr 이상 또는 약 5.0 kg PE /g·cat·hr 내지 약 40 kg PE /g·cat·hr, 구체적으로 5.1 kg PE /g·cat·hr 이상 또는 약 5.1 kg PE /g·cat·hr 내지 약 35 kg PE /g·cat·hr일 수 있다.
- [0320] 이와 같이 본 발명에 따른 폴리에틸렌 공중합체는 상술한 담지 메탈로센 촉매를 사용하여, 에틸렌과 알파-올레핀을 공중합하여 제조될 수 있다.
- [0322] 이 때, 제조되는 상기 폴리에틸렌은 에틸렌 1-헥센 공중합체일 수 있다.
- [0324] 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상술한 제조 방법에 의해 수득된 폴리에틸렌 공중합체를 제공한다.
- [0326] 상기 폴리에틸렌 공중합체 제조 방법은, 상술한 혼성 담지 촉매 존재 하에 슬러리 중합으로 수행됨에 따라, 기계적 물성이 우수한 폴리에틸렌 공중합체를 제공할 수 있다.
- [0328] 선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene; LLDPE)은 중합 촉매를 사용하여 저압에서 에틸렌과 알파 올레핀을 공중합하여 제조되는 것으로, 분자량 분포가 좁고, 일정한 길이의 단쇄 분자를 가지는 수지이다. 선형 저밀도 폴리에틸렌 필름은 일반 폴리에틸렌의 특성과 더불어 파단강도와 신율이 높고, 인열강도, 낙하 충격 강도 등이 우수하여 기존의 저밀도 폴리에틸렌이나 고밀도 폴리에틸렌의 적용이 어려운 스트레치 필름, 오버랩 필름 등에의 사용이 증가하고 있다.
- [0330] 한편, 선형 저밀도 폴리에틸렌은 일반적으로 밀도가 낮을수록 투명성과 낙하 충격 강도가 증가하는 것으로 알려져 있다. 하지만 저밀도의 폴리에틸렌을 제조하기 위하여 공단량체를 많이 사용할 경우 슬러리 중합 공정에서 파울링(fouling) 발생 빈도가 높아지고 이를 포함하는 필름을 제조할 때 끈적임 현상 때문에 블로킹 방지제(antiblocking)의 사용량을 증가시켜야하는 등의 문제가 있다. 또한 생산 시 공정이 불안정하거나 생성되는 폴리에틸렌의 모폴로지(morphology) 특성이 저하되어 겉보기 밀도(bulk density)가 감소하는 등의 문제가 있다.
- [0332] 본 발명에서, 상술한 혼성 담지 촉매는, 저밀도 폴리에틸렌 공중합체를 슬러리 중합에서 제조하는 경우 종래 발

생하는 생산성 저하 및 파울링에 관한 문제를 방지하면서도, 필름 제막시 높은 낙하충격강도를 갖는 기계적 물성이 우수한 폴리에틸렌 공중합체를 제공할 수 있다.

[0334] 이에, 상기 폴리에틸렌 공중합체는 미국재료시험학회규격 ASTM D 792에 따라 밀도가 약 0.930 g/cm³ 이하의 저밀도 폴리에틸렌일 수 있다. 구체적으로, 상기 밀도는 약 0.910 g/cm³ 이상, 또는 약 0.911 g/cm³ 이상, 또는 약 0.912 g/cm³ 이상, 또는 약 0.913 g/cm³ 이상, 또는 약 0.915 g/cm³ 이상이면서, 약 0.925 g/cm³ 이하, 약 0.923 g/cm³ 이하, 또는 약 0.920 g/cm³ 이하, 또는 약 0.918 g/cm³ 이하, 또는 약 0.917 g/cm³ 이하, 또는 약 0.9168 g/cm³ 이하일 수 있다. 상기 폴리에틸렌 공중합체의 밀도는 필름 가공시 우수한 투명성 및 높은 충격 강도를 확보하는 측면에서 상술한 범위를 충족해야 한다.

[0336] 또한, 상기 폴리에틸렌 공중합체는 미국재료시험학회규격 ASTM D 1238에 따라 측정된 용융지수(MI_{2.16}, 190 °C, 2.16 kg 하중 하에서 측정)가 약 0.5 g/10min 내지 약 2.0 g/10min일 수 있다. 구체적으로, 상기 용융지수(MI_{2.16}, 190 °C, 2.16 kg 하중 하에서 측정)는 약 0.7 g/10min 이상, 약 0.8 g/10min 이상, 약 0.9 g/10min 이상, 또는 약 0.98 g/10min 이상이면서, 약 1.8 g/10min 이하, 또는 약 1.5 g/10min 이하, 또는 약 1.5 g/10min 이하일 수 있다.

[0338] 또한, 상기 폴리에틸렌 공중합체는, 미국재료시험학회규격 ASTM D 1895에 따라 측정된 겉보기 밀도(BD, Bulk Density)가 약 0.2 g/mL 이상 또는 약 0.2 g/mL 내지 약 0.7 g/mL일 수 있다. 구체적으로, 상기 겉보기 밀도는 약 0.25 g/mL 이상, 또는 약 0.3 g/mL 이상, 또는 약 0.35 g/mL 이상, 또는 약 0.4 g/mL 이상, 또는 약 0.41 g/mL 이상 이면서, 약 0.6 g/mL 이하, 또는 약 0.5 g/mL 이하, 또는 약 0.48 g/mL 이하, 또는 약 0.47 g/mL 이하, 또는 약 0.46 g/mL 이하. 또는 약 0.45 g/mL 이하일 수 있다. 상기 겉보기 밀도는 폴리에틸렌 공중합체의 우수한 모폴로지(morphology) 확보 측면에서 상술한 범위를 충족해야 한다.

[0340] 특히, 상기 폴리에틸렌 공중합체는, 필름 제막기를 이용하여 폴리에틸렌 공중합체 필름(BUR 2.3, 필름 두께 48 μm 내지 52 μm, 예컨대, 필름 두께 50 μm)을 제조한 후, 미국재료시험학회규격 ASTM D 1709 기준에 따라 측정된 낙하 충격 강도가 약 1200 g 이상 또는 약 1200 g 내지 약 3500 g일 수 있다. 구체적으로, 상기 낙하 충격 강도는 약 1350 g 이상, 또는 약 1500 g 이상, 또는 약 1550 g 이상, 또는 약 1600 g 이상, 또는 약 1650 g 이상, 또는 약 1700 g 이상일 수 있다. 상기 낙하충격강도값은 높을수록 우수하므로 그 상한값은 특별히 한정되지 않으나, 필름의 가공성 등 다른 제반 물성 저하를 방지하는 측면에서 약 3200 g 이하, 또는 약 3000 g 이하, 또는 약 2800 g 이하, 또는 약 2500 g 이하, 또는 약 2200 g 이하, 또는 약 2000 g 이하일 수 있다. 상기 폴리에틸렌 공중합체의 낙하충격강도는 블로운 필름(blow film) 등의 필름 제막시 우수한 가공성과 함께 높은 기계적 물성을 확보하는 측면에서 상술한 범위를 충족해야 한다.

[0342] 또한, 상기 폴리에틸렌 공중합체는, 필름 제막기를 이용하여 폴리에틸렌 공중합체 필름(BUR 2.3, 필름 두께 48 μm 내지 52 μm, 예컨대, 필름 두께 50 μm)을 제조한 후, 국제 표준화 기구 ISO 13468 기준에 따라 측정된 필름의 헤이즈(hazw)가 약 12% 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 헤이즈는 약 11% 이하, 또는 약 10% 이하, 또는 약 9% 이하일 수 있다. 헤이즈값은 낮을수록 우수하므로 그 하한값은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 약 4% 이상, 또는 약 5% 이상, 또는 약 6% 이상일 수 있다.

[0344] 한편, 상기 폴리에틸렌 공중합체는 분자량 분포(PDI)가 약 2.0 내지 약 6.0, 또는 약 2.0 내지 약 5.0, 또는 약 2.0 내지 약 4.0일 수 있다.

[0346] 일례로, 상기 폴리에틸렌의 분자량 분포(Mw/Mn)는 겔 투과 크로마토그래피(GPC, gel permeation chromatography, Waters사 제조)를 이용하여 중합체의 중량평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)을 측정하고, 중

량평균 분자량을 수평균 분자량으로 나누어 구할 수 있다.

[0348] 구체적으로, 겔투과 크로마토그래피(GPC) 장치로는 Waters PL-GPC220 기기를 이용하고, Polymer Laboratories PLgel MIX-B 300mm 길이 칼럼을 사용할 수 있다. 이때 측정 온도는 160 °C 이며, 1,2,4-트리클로로벤젠(1,2,4-Trichlorobenzene)을 용매로서 사용할 수 있고, 유속은 1 mL/min로 적용할 수 있다. 폴리에틸렌의 샘플은 각각 GPC 분석 기기 (PL-GP220)을 이용하여 BHT 0.0125% 포함된 트리클로로벤젠(1,2,4-Trichlorobenzene)에서 160 °C, 10 시간 동안 녹여 전처리하고, 10 mg/10mL의 농도로 조제한 다음, 200 μL의 양으로 공급하여 측정할 수 있다. 또한, 폴리스티렌 표준 시편을 이용하여 형성된 검정 곡선을 이용하여 Mw 및 Mn의 값을 유도할 수 있다. 폴리스티렌 표준 시편의 중량평균 분자량은 2000 g/mol, 10000 g/mol, 30000 g/mol, 70000 g/mol, 200000 g/mol, 700000 g/mol, 2000000 g/mol, 4000000 g/mol, 10000000 g/mol의 9종을 사용할 수 있다.

[0350] 또한, 상기 폴리에틸렌 공중합체의 중량평균분자량은 약 50000 g/mol 내지 약 200000 g/mol일 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리에틸렌 공중합체의 중량평균분자량은 약 60000 g/mol 이상, 또는 약 65000 g/mol, 또는 70000 g/mol이면서, 약 190000 g/mol 이하, 또는 약 180000 g/mol 이하, 또는 약 150000 g/mol일 수 있다.

[0352] 이에, 상기 제조 방법으로 상기 폴리에틸렌 공중합체는 이러한 물성이 요구되는 다양한 용도로 사용될 수 있으며, 특히 높은 낙하 충격 강도가 요구되는 농/공업용 및 포장용에 사용할 수 있으며, 기존의 저밀도 폴리에틸렌이나 고밀도 폴리에틸렌의 적용이 어려운 스트레치 필름 등에도 사용할 수 있다.

발명의 효과

[0354] 본 발명에 따른 혼성 담지 메탈로센 촉매는, 에틸렌 중합 반응에서 우수한 공정안정성 및 높은 중합 활성을 나타내면서도, 높은 공중합성(comonomer incorporation)으로 기계적 물성이 우수한 폴리에틸렌 공중합체를 제조하는 우수한 효과가 있다.

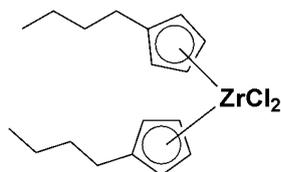
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0356] 이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

[0358] [실시예]

[0359] <제 1 메탈로센 화합물의 제조>

[0360] 합성예 1

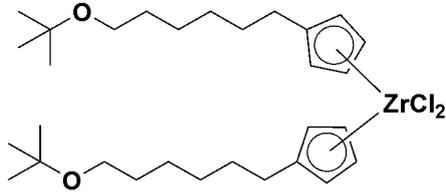


[0361]

[0362] n-부틸클로라이드와 시클로펜타디에닐 나트륨(NaCp)를 반응시켜 n-부틸 시클로펜타디엔(n-BuCp)를 얻었다. 이후, -78 °C에서 n-BuCp를 테트라히드로퓨란(THF)에 녹이고, 노말 부틸리튬(n-BuLi, 2.5 M in hexane)을 천천히 가한 후, 다시 실온으로 승온시킨 후에, 8 시간 동안 반응시켰다. 이렇게 제조된 리튬염 용액을 다시 -78 °C에서 ZrCl₄(THF)₂(1.70 g, 4.50 mmol)/THF(30 mL)의 서스펜션(suspension) 용액에 천천히 가하고, 실온에서 6 시간 동안 더 반응시켰다. 모든 휘발성 물질을 진공 건조하고, 얻어진 오일성 액체 물질에 헥산 용매를 가하여

걸러내었다. 걸러낸 용액을 진공 건조한 후, 헥산을 가해 저온(-20 °C)에서 침전물을 유도하였다. 얻어진 침전물을 저온에서 걸러내어 흰색 고체 형태의 [(CH₃)(CH₂)₃-C₅H₄]₂ZrCl₂ 화합물을 얻었다(수율 50%).

[0364] **합성예 2**



[0365]

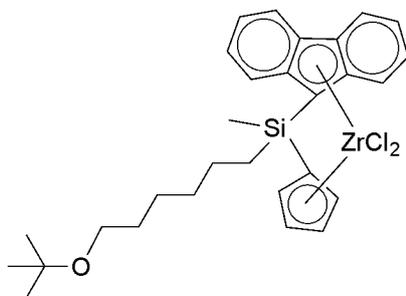
[0366] 6-클로로헥사놀을 사용하여 문헌(Tetrahedron Lett. 2951(1988))에 기재된 방법으로 t-butyl-O-(CH₂)₆-Cl을 제조하고, 여기에 시클로펜타디에닐나트륨(NaCp)를 반응시켜 t-butyl-O-(CH₂)₆-C₅H₅를 얻었다(수율 60%, b.p. 80 °C/0.1 mmHg).

[0368] 또한, -78 °C에서 t-butyl-O-(CH₂)₆-C₅H₅를 테트라히드로퓨란(THF)에 녹이고 n-부틸리튬(n-BuLi, 2.5 M in hexane)을 천천히 가한 후, 실온으로 승온시킨 후, 8 시간 동안 반응시켰다. 상기 용액을 다시 -78 °C에서 ZrCl₄(THF)₂ (170 g, 4.50 mmol)/THF(30 mL)의 서스펜션 용액에 상기 합성된 리튬염 용액을 천천히 가하고 실온에서 6 시간 동안 더 반응시켰다. 모든 휘발성 물질을 진공 건조하여 제거하고, 얻어진 오일성 액체 물질에 헥산을 가하여 필터하였다. 필터 용액을 진공 건조한 후, 헥산을 가하여 저온(-20 °C)에서 침전물을 유도하였다. 얻어진 침전물을 저온에서 걸러내어 흰색 고체 형태의 [tert-butyl-O-(CH₂)₆-C₅H₄]₂ZrCl₂을 얻었다(수율 92%).

[0370] ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 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).

[0372] ¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 135.09, 116.66, 112.28, 72.42, 61.52, 30.66, 30.31, 30.14, 29.18, 27.58, 26.00.

[0374] **비교합성예 1**



[0375]

[0376] **(6-t-부톡시헥실)플루오레닐메틸실란의 제조**

[0377] 디에틸에테르(Et₂O) 용매하에서 t-butyl-O-(CH₂)₆Cl 화합물과 Mg(0) 간의 반응으로부터 그리냐드(Grignard) 시약인 tBu-O-(CH₂)₆MgCl 용액 0.14 mol을 얻었다. 여기에 -100 °C의 상태에서 메틸트리클로로실란(MeSiCl₃) 화합물

(24.7 mL, 0.21 mol)을 가하고, 상온에서 3 시간 이상 교반시킨 후, 걸러낸 용액을 진공 건조하여 (6-t-부톡시헥실)메틸실란 디클로라이드 [tBu-O-(CH₂)₆SiMeCl₂]의 화합물을 얻었다(수율 84%). -78 °C에서 헥산(50 mL)에 녹아있는 tBu-O-(CH₂)₆SiMeCl₂(7.7 g, 0.028 mol) 용액에 플루오레닐리튬(fluorenyllithium, 4.82 g, 0.028 mol) / 헥산(150 mL) 용액을 2 시간에 걸쳐 천천히 가하였다. 흰색 침전물(LiCl)을 걸러내고 헥산으로 원하는 생성물을 추출하여 모든 휘발성 물질을 진공 건조하여 옅은 노란색 오일 형태의 (6-t-부톡시헥실)플루오레닐메틸실란 [tBu-O-(CH₂)₆SiMe(9-C₁₃H₁₀)]의 화합물을 얻었다(수율 99%).

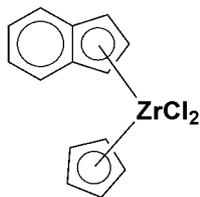
[0379] (t-부톡시헥실)(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)메틸실란의 제조

[0380] 여기에 THF 용매(50 mL)를 가하고, 상온에서 C₅H₅Li(2.0 g, 0.028 mol) / THF(50 mL) 용액과 3 시간 이상 반응시킨 후, 모든 휘발성 물질들을 진공 건조하고 헥산으로 추출하여 최종 리간드인 오렌지 오일 형태의 (t-부톡시헥실)(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)메틸실란 [(tBu-O-(CH₂)₆)(CH₃)Si(C₅H₅)(9-C₁₃H₁₀)]의 화합물을 얻었다(수율 95%). 리간드의 구조는 ¹H NMR 을 통해 확인되었다.

[0382] (t-부톡시헥실)(메틸)실라닐(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄 디클로라이드의 제조

[0383] 또한, -78 °C에서 (t-부톡시헥실)(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)메틸실란 [(tBu-O-(CH₂)₆)(CH₃)Si(C₅H₅)(9-C₁₃H₁₀)] (12 g, 0.028 mol) / THF(100 mL) 용액에 2 당량의 n-BuLi을 가해 실온으로 올리면서 4 시간 이상 반응시켜서 오렌지 고체 형태의 (tBu-O-(CH₂)₆)(CH₃)Si(C₅H₅Li)(9-C₁₃H₁₀Li)의 화합물을 얻었다(수율 81%). 또한, -78 °C에서 ZrCl₄(1.05 g, 4.50 mmol) / ether(30 mL)의 서스펜전(suspension) 용액에 디리튬염(dilithium salt; 2.0 g, 4.5 mmol) / ether(30 mL) 용액을 천천히 가하고 실온에서 3 시간 동안 더 반응시켰다. 모든 휘발성 물질을 진공 건조하고, 얻어진 오일성 액체 물질에 디클로로메탄(dichloromethane) 용매를 가하여 걸러내었다. 걸러낸 용액을 진공 건조한 후, 헥산을 가해 침전물을 유도하였다. 얻어진 침전물을 여러 번 헥산으로 씻어내어 붉은색 고체 형태의 racemic-(t-부톡시헥실)(메틸)실라닐(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄 디클로라이드 [racemic-(t-Bu-O-(CH₂)₆)(CH₃)Si(C₅H₄)(9-C₁₃H₉)ZrCl₂]의 화합물을 얻었다(수율 54%).

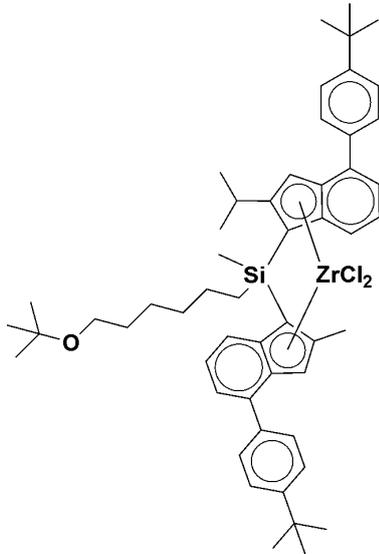
[0385] 비교합성예 2



[0386] 인덴 (5 g, 0.043 mol)을 헥산 (150 mL)에 녹인 다음 충분히 혼합하고, -30 °C까지 냉각시킨 후 상기 인덴이 용해된 헥산용액 중에 2.5 M n-부틸리튬 (n-BuLi) 헥산 용액 (17 ml, 0.043 mol)을 천천히 떨어뜨렸다. 이어서 온도를 서서히 상온으로 올린 후 상온에서 12 시간 동안 교반하였다. 생성된 흰색 현탁액을 유리필터로 여과하여 흰색 고체 화합물을 얻었고, 상기 흰색 고체 화합물을 충분히 건조시킨 후 인덴 리튬염 (수율: 99%의 수율)을 얻었다.

[0389] 시클로펜타디에닐 지르코늄 트리클로라이드 (Cp-ZrCl₃, 2.24 g, 8.53 mmol)을 디에틸에테르(30 mL)에 천천히 녹인 다음 -30 °C까지 냉각시켰다. 상기 CpZrCl₃이 용해된 디에틸에테르 용액에, 디에틸에테르(15 mL)에 녹인 인덴 리튬염 (1.05 g, 8.53 mmol)을 천천히 떨어뜨린 후 밤새 교반하여 인데닐(시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드 [Indenyl(cyclopentadienyl)]ZrCl₂]를 얻었다(수율 97%).

[0391] 비교합성예 3



[0392]

[0393] (6-t-부톡시헥실)디클로로메틸실란의 제조

[0394] 100 mL의 트리클로로메틸실란 용액(0.21 mol, 헥산)에 100 mL의 t-부톡시헥실 마그네슘 클로라이드 용액(0.14 mol, 에테르)을 -100 °C에서 3 시간 동안 천천히 적가한 후, 상온에서 3 시간 동안 교반하였다.

[0396] 상기 혼합 용액에서 투명한 유기층을 분리한 후, 분리된 투명 유기층을 진공 건조하여 과량의 트리클로로메틸실란을 제거하였다. 이로써, 투명한 액상의 (6-t-부톡시헥실)디클로로메틸실란을 얻었다(수율 84 %).

[0398] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 7.24 ppm): δ 0.76 (3H, s), 1.11 (2H, t), 1.18 (9H, s), 1.32 - 1.55 (8H, m), 3.33 (2H, t).

[0400] (6-(t-부톡시)헥실)(4-(4-(t-부틸)페닐)-2-메틸-1H-인덴-1-일)(메틸)(2-이소프로필-4-(4-(t-부틸)페닐)-1H-인덴-1-일)실란의 제조

[0401] 2-메틸-4-(4-(t-부틸)페닐)인덴 20 g (76.222 mmol)을 헥산과 메틸 tert-부틸 에테르(MTBE, methyl tertiary butyl ether)의 혼합 용매(Hex/MTBE = 15/1 부피비) 640mL에 녹인 후, -20 °C에서 상기 용액에 n-BuLi (2.5 M in hexane) 33.5 mL를 천천히 적가하였다. 이후, 얻어지는 반응 혼합물을 상온에서 하루 동안 교반한 후, -20 °C에서 상기 혼합 용액에 앞서 제조한 (6-t-부톡시헥실)디클로로메틸실란 19.7 g (72.411 mmol)을 헥산에 녹인 용액 80.5 mL를 천천히 첨가하고, 얻어지는 반응 혼합물을 상온에서 하루 동안 교반하였다. 이후, 반응 혼합물을 감압 증류하여 용매를 제거하고 헥산에 재분산하여 감압 여과하였다. 그리고, 여과된 용액을 건조하여 모노 실란을 얻었다.

[0403] 한편, 별도로 준비된 플라스크에 2-이소프로필-4-(4-(t-부틸)페닐)인덴 22.1g (76.222 mmol)과 CuCN 136.5 mg (1.525 mmol)을 디에틸 에테르 200 mL에 녹인 후, -20 °C에서 상기 용액에 n-부틸리튬 용액 (2.5M in hexane) 33.5 mL를 천천히 적가하였다. 이후, 얻어지는 반응 혼합물을 상온에서 하루 동안 교반한 후, 상기 반응 혼합물에 앞서 제조한 모노 실란을 디에틸 에테르 180 mL에 녹인 후 첨가하였다. 이후, 얻어지는 반응 혼합물을 상온에서 하루 동안 교반한 후, 물과 MTBE를 이용하여 유기물을 추출하고, 감압 증류하였다. 이어서 감압 증류된 생성물을 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제하여 67%의 수율로 최종 리간드를 얻었다.

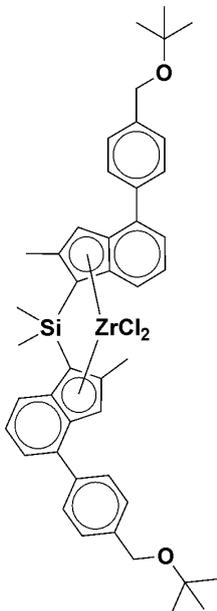
[0405] (6-(*t*-부톡시)헥실)(4-(4-(*t*-부틸)페닐)-2-메틸-1H-인덴-1-일)(메틸)(2-이소프로필-4-(4-(*t*-부틸)페닐)-1H-인덴-1-일)실란 지르코늄 디클로라이드의 제조

[0406] 앞서 제조한 (6-(*t*-부톡시)헥실)(4-(4-(*t*-부틸)페닐)-2-메틸-1H-인덴-1-일)(메틸)(2-이소프로필-4-(4-(*t*-부틸)페닐)-1H-인덴-1-일)실란 1.00 g (1.331 mmol)을 디에틸 에테르 33 mL에 녹인 후, -20 °C에서 상기 용액에 *n*-부틸리튬 용액 (2.5 M in hexane) 1.1mL를 천천히 적가하였다. 이후, 얻어지는 반응 혼합물을 상온에서 약 4 시간 동안 교반한 후, 상기 반응 혼합물에 비스(*N,N'*-디페닐-1,3-프로판디아미도)디클로로지르코늄 비스(테트라하이드로퓨란) [Zr(C₅H₆NCH₂CH₂CH₂NC₅H₆)Cl₂(C₄H₈O)₂] 706 mg (1.331 mmol)을 디에틸에테르 33 mL에 녹여 상온에서 첨가한 후, 하루 동안 교반하였다. 이후, 붉은색 반응 용액을 -20 °C로 냉각하여, 상기 냉각된 용액에 1 M의 HCl 디에틸에테르 용액 4 당량을 천천히 적가한 후, 얻어지는 용액을 다시 상온에서 1 시간 동안 교반하였다. 이후, 여과 및 진공 건조하고 얻은 고체를 pentane에 녹인 후, 48 시간 동안 결정을 석출시켜 감압 여과 후 고체를 건조하여 오렌지색의 전이금속 화합물, (6-(*t*-부톡시)헥실)(4-(4-(*t*-부틸)페닐)-2-메틸-1H-인덴-1-일)(메틸)(2-이소프로필-4-(4-(*t*-부틸)페닐)-1H-인덴-1-일)실란 지르코늄 디클로라이드를 8%의 수율로 얻었다(rac only).

[0408] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 7.26 ppm): δ 1.05 (3H, d), 1.09 (3H, d), 1.20 (3H, s), 1.34 (9H, s), 1.50 - 1.93 (10H, m), 2.27 - 2.31 (1H, m), 3.37 (2H, t), 6.48 (1H, s) 6.98 (1H, s), 7.01 (1H, s), 7.09 - 7.12 (2H, m), 7.34 - 7.70 (12H, m).

[0410] <제2 메탈로센 화합물의 제조>

[0411] 합성예 3



[0412]

[0413] 1-브로모-4-(*tert*-부톡시메틸)벤젠의 제조

[0414] H₂SO₄ (1.47 mL), 무수 MgSO₄ (12.9 g, 107 mmol)을 CH₂Cl₂ (80 mL)에 넣고 상온에서 15 분간 교반하였다. 다른 플라스크에 4-bromobenzyl alcohol (5.0 g, 26.7 mmol), *t*-butanol (12.8 mL, 134 mmol)을 CH₂Cl₂ (30 mL)에 녹인 후에 위 혼합물을 첨가하였다. 이후에 혼합물을 상온에서 밤새 교반한 후 sat. NaHCO₃를 첨가하였다. 무수 MgSO₄로 수분을 제거하고 얻어진 용액을 감압 농축한 후 컬럼 크로마토그래피(column chromatography, E/H = 1/20)로 정제하여 1-브로모-4-(*tert*-부톡시메틸)벤젠[1-bromo-4-(*tert*-butoxymethyl)benzene] (5.9 g, 90%)

를 흰색의 고체로 얻었다.

[0416] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 7.24 ppm): δ 1.28 (9H, s), 4.39 (2H, s), 7.22 (2H, d), 7.44 (2H, d).

[0418] **7-((4-터셔리-부톡시메틸)페닐)-2-메틸-1H-인덴의 제조**

[0419] 앞서 제조한 1-브로모-4-(4-터셔리-부톡시메틸)벤젠 (4.52 g, 18.6 mmol)을 아르곤(Ar) 하에서 무수 THF (20 mL)에 녹였다. 온도를 -78°C 로 낮추고 *n*-부틸리튬 용액(*n*-BuLi, 2.5 M in hexane, 8.2 mL)를 첨가한 후 상온에서 30 분간 교반하였다. 온도를 다시 -78°C 로 낮추고 트리메틸 보레이트(trimethyl borate, 6.2 mL, 55.6 mmol)을 가한 후 상온에서 밤새 교반하였다. 반응용액에 포화 암모늄클로라이드 수용액(sat. NH_4Cl)를 가한 후 메틸 tert-부틸 에테르(MTBE, methyl tertiary butyl ether)로 추출하였다. 무수 MgSO_4 를 가하고 여과하여 수분을 제거하였다. 용액을 감압 농축한 후 추가 정제 없이 다음 반응을 진행하였다.

[0421] 위에서 얻어진 화합물과 7-브로모-2-메틸-1H-인덴 [7-bromo-2-methyl-1H-indene] (3.87 g, 18.6 mmol), Na_2CO_3 (5.91 g, 55.8 mmol)을 톨루엔(40 mL), H_2O (20 mL), EtOH (20 mL) 혼합 용매에 넣고 교반하였다. 위 용액에 테트라키스 트리페닐포스핀 팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 1.07 g, 0.93 mmol)을 넣고 90°C 에서 밤새 교반하였다. 반응이 종결된 후 MTBE와 물을 넣고 유기층을 분리하였다. 무수 MgSO_4 로 수분을 제거하고 얻어진 용액을 감압 농축한 후 컬럼 크로마토그래피(column chromatography, E/H = 1/30)로 정제하여 7-((4-터셔리-부톡시메틸)페닐)-2-메틸-1H-인덴 [7-(4-tert-butoxymethyl)phenyl]-2-methyl-1H-indene] (2.9 g, 53%)을 얻었다.

[0423] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 7.24 ppm): δ 1.33 (9H, s), 2.14 (3H, s), 3.36 (2H, s), 4.50 (2H, s), 6.53 (1H, s), 7.11 - 7.45 (7H, m).

[0425] **비스(4-(4-터셔리-부톡시메틸)페닐)-2-메틸-1H-인덴-1-일)디메틸실란의 제조**

[0426] 앞서 제조한 7-((4-터셔리-부톡시메틸)페닐)-2-메틸-1H-인덴 (2.88 g, 9.85 mmol)과 CuCN (44 mg, 0.49 mmol)을 아르곤(Ar) 하에서 톨루엔(18 mL)과 THF (2 mL)에 녹였다. 이 용액을 -30°C 로 냉각하고 *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 4.1 mL)를 서서히 투입하였다. 이 온도에서 약 20 분간 교반한 후 상온으로 온도를 올린 후 2.5 시간 교반하였다. 이 용액에 디클로로디메틸실란(dichlorodimethylsilane, 0.59 mL, 4.89 mmol)을 투입하고 상온에서 밤새 교반하였다. 반응이 완결된 후 MTBE와 물을 투입하고 유기층을 분리하였다. 얻어진 유기층을 무수 MgSO_4 로 수분을 제거하고 농축 후 컬럼 크로마토그래피(column chromatography, hexane)로 정제하여 비스(4-(4-터셔리-부톡시메틸)페닐)-2-메틸-1H-인덴-1-일)디메틸실란 [bis(4-(4-tert-butoxymethyl)phenyl)-2-methyl-1H-inden-1-yl]dimethylsilane] (2.95 g, 93%)를 흰색의 고체로 얻었다.

[0428] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 7.24 ppm): δ -0.20 (6H, s), 1.35 (18H, s), 2.19(3H, s), 2.25 (3H, s), 3.81 (2H, s), 4.53 (4H, s), 6.81 (2H, s), 7.18 - 7.52 (14H, m).

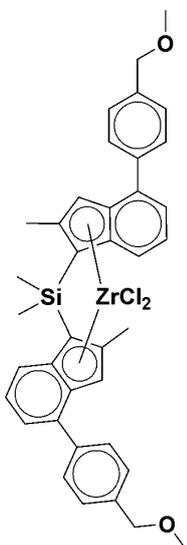
[0430] **디메틸실라닐-비스(4-(4-터셔리-부톡시메틸)페닐)-2-메틸-1H-인덴-1-일)지르코늄 디클로라이드의 제조**

[0431] 앞서 제조한 비스(4-(4-터셔리-부톡시메틸)페닐)-2-메틸-1H-인덴-1-일)디메틸실란 (2.0 g, 3.12 mmol)를 아르곤(Ar) 하에 50 mL 쉬링크 플라스크(Schlenk flask)에 넣고 디에틸에테르(diethyl ether, 20 mL)를 주입하여 녹

였다. 온도를 -78°C 로 낮추고, *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 2.7 mL)를 가한 후 상온에서 2 시간 동안 교반하였다. 용매를 진공 감압 증류하고 $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ (1.18 g, 3.12 mmol)를 글로브 박스(globe box)에서 넣고, 온도를 -78°C 로 낮췄다. 이 혼합물에 디에틸에테르(diethyl ether, 20 mL)를 가한 후 온도를 실온으로 올려 밤새 교반하였다. 용매를 감압 증류하고 CH_2Cl_2 에 녹여 고체를 제거하였다. 용액을 감압 농축하여 얻어진 고체를 톨루엔(toluene), CH_2Cl_2 로 세척하여 racemic rich 한 노란색의 고체 디메틸실라닐-비스(4-(4-*tert*-부톡시메틸)페닐)-2-메틸-1*H*-인덴-1-일)지르코늄 디클로라이드 [dimethylsilanyl-bis(4-(4-*tert*-butoxymethyl)phenyl)-2-methyl-1*H*-inden-1-yl)Zirconium dichloride] (260 mg, 10%, r/m 약 16/1)를 얻었다.

[0433] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 7.24 ppm): δ 1.28 (18H, s), 1.33 (6H, s), 2.24 (6H, s), 4.46 (4H, s), 6.93 (2H, s), 7.08 - 7.65 (14H, m).

[0435] **합성예 4**



[0436]

[0437] **1-브로모-4-(메톡시메틸)벤젠의 제조**

[0438] 디메틸설폭사이드(DMSO, 117 mL)/KOH (214 mmol, 12 g)를 플라스크에 넣고 4-bromobenzyl alcohol (53.5 mmol, 10.0 g)을 첨가한 후 1 시간 동안 상온에서 교반하였다. 상기 반응물에 MeI (107 mmol, 6.6 mL)를 첨가한 후 10 분간 교반하였다. 반응이 종료한 후 반응물을 H_2O 에 넣은 후 CH_2Cl_2 로 추출하였다. 유기층을 무수 MgSO_4 로 건조한 후 진공 건조하여 1-브로모-4-(메톡시메틸)벤젠 [1-bromo-4-methoxymethyl benzene] (10.6 g, 99%)을 얻었다.

[0440] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 7.24 ppm): δ 3.41 (3H, s), 4.39 (2H, s), 7.11 - 7.53 (4H, m).

[0442] **7-(4-메톡시메틸)페닐)-2-메틸-1H-인덴의 제조**

[0443] 앞서 제조한 1-브로모-4-(메톡시메틸)벤젠 (9.3 g, 46.3 mmol)을 아르곤(Ar) 하에서 무수 THF (40 mL)에 녹였다. 온도를 -78°C 로 낮추고 *n*-부틸리튬 (*n*-BuLi, 2.5 M in hexane, 20.4 mL)를 첨가한 후 상온에서 30 분간 교반하였다. 온도를 다시 -78°C 로 낮추고 트리메틸 보레이트 (15.5 mL, 139 mmol)을 가한 후 상온에서 밤새 교반하였다. 반응용액에 포화 암모늄클로라이드 수용액(sat. NH_4Cl)를 가한 후 MTBE로 추출하였다. 무수 MgSO_4 를 가

하고 여과하여 수분을 제거하였다. 용액을 감압 농축한 후 추가 정제 없이 다음 반응을 진행하였다.

[0445] 위에서 얻어진 화합물과 7-브로모-2-메틸-1*H*-인덴(9.63 g, 46.3 mmol), Na₂CO₃ (14.7 g, 139 mmol)을 톨루엔(80 mL), H₂O (40 mL), 에탄올(EtOH, 40 mL) 혼합 용매에 넣고 교반하였다. 위 용액에 Pd(PPh₃)₄ (1.07 g, 2.32 mmol)을 넣고 90 °C에서 밤새 교반하였다. 반응이 종결된 후 MTBE와 물을 넣고 유기층을 분리하였다. 무수 MgSO₄로 수분을 제거하고 얻어진 용액을 감압 농축한 후 컬럼 크로마토그래피(column chromatography, E/H = 1/30)로 정제하여 7-(4-메톡시메틸)페닐)-2-메틸-1*H*-인덴 [7-(4-(methoxymethyl)phenyl)-2-methyl-1*H*-indene] (6.9 g, 60%)을 얻었다.

[0447] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 7.24 ppm): δ 2.15 (3H, s), 3.35 (2H, s), 3.38 (3H, s), 4.48 (2H, s), 6.55 (1H, s), 7.05 - 7.44 (7H, m).

[0449] **비스(4-(4-메톡시메틸)페닐)-2-메틸-1*H*-인덴-1-일)디메틸실란의 제조**

[0450] 앞서 제조한 7-(4-메톡시메틸)페닐)-2-메틸-1*H*-인덴 (4.21 g, 16.8 mmol)과 CuCN (75 mg, 0.84 mmol)을 아르곤 (Ar) 하에서 톨루엔(36 mL)과 THF (4 mL)에 녹였다. 이 용액을 -30 °C로 냉각하고 *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 7.4 mL)를 서서히 투입하였다. 이 온도에서 약 20 분간 교반한 후 상온으로 온도를 올린 후 2.5 시간 교반하였다. 이 용액에 디클로로디메틸실란(dichlorodimethylsilane, 1.01 mL, 8.4 mmol)을 투입하고 상온에서 밤새 교반하였다. 반응이 완결된 후 MTBE와 물을 투입하고 유기층을 분리하였다. 얻어진 유기층을 무수 MgSO₄로 수분을 제거하고 농축 후 컬럼 크로마토그래피(column chromatography, hexane)으로 정제하여 비스(4-(4-메톡시메틸)페닐)-2-메틸-1*H*-인덴-1-일)디메틸실란 [bis(4-(4-metoxymethyl)phenyl)-2-methyl-1*H*-inden-1-yl)dimethylsilane] (4.21 g, 90%)를 흰색의 고체로 얻었다.

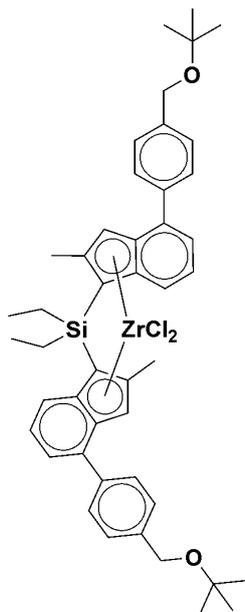
[0452] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 7.24 ppm): δ -0.21 (6H, s), 2.20 (3H, s), 2.23 (3H, s), 3.40 (6H, s), 3.82 (2H, s), 4.50 (4H, s), 6.79 (2H, s), 7.15 - 7.53 (14H, m).

[0454] **디메틸실라닐-비스(4-(4-메톡시메틸)페닐)-2-메틸-1*H*-인덴-1-일)지르코늄 디클로라이드의 제조**

[0455] 앞서 제조한 비스(4-(4-메톡시메틸)페닐)-2-메틸-1*H*-인덴-1-일)디메틸실란 (3.0 g, 5.39 mmol)를 아르곤(Ar) 하에 50 mL 쉬링크 플라스크(Schlenk flask)에 넣고 디에틸에테르(diethyl ether, 30 mL)를 주입하여 녹였다. 온도를 -78 °C로 낮추고, *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 4.7 mL)를 가한 후 상온에서 2 시간 동안 교반하였다. 용매를 진공 감압 증류하고 ZrCl₄(THF)₂ (2.04 g, 5.39 mmol)를 글로브 박스(globe box)에서 넣고, 온도를 -78 °C로 낮췄다. 이 혼합물에 디에틸에테르(diethyl ether, 30 mL)를 가한 후 온도를 실온으로 올려 밤새 교반하였다. 용매를 감압 증류하고 CH₂Cl₂에 녹여 고체를 제거하였다. 용액을 감압 농축하여 얻어진 고체를 톨루엔(toluene), CH₂Cl₂로 세척하여 racemic rich한 노란색의 고체 디메틸실라닐-비스(4-(4-메톡시메틸)페닐)-2-메틸-1*H*-인덴-1-일)지르코늄 디클로라이드 [dimethylsilanyl-bis(4-(4-metoxymethyl)phenyl)-2-methyl-1*H*-inden-1-yl)-zirconium dichloride] (425 mg, 11%, r/m 약 10/1)를 얻었다.

[0457] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 7.24 ppm): δ 1.31 (6H, s), 2.22 (6H, s), 3.39 (6H, s), 4.43 (4H, s), 6.91 (2H, s), 7.09 - 7.64 (14H, m).

[0459] 합성예 5



[0460]

[0461] 1-브로모-4-(*tert*-부톡시메틸)벤젠의 제조

[0462] H₂SO₄ (1.47 mL), 무수 MgSO₄ (12.9 g, 107 mmol)을 CH₂Cl₂ (80 mL)에 넣고 상온에서 15 분간 교반하였다. 다른 플라스크에 4-브로모벤질 알코올(4-bromobenzyl alcohol) (5.0 g, 26.7 mmol), *tert*-부탄올(*t*-butanol, 12.8 mL, 134 mmol)을 CH₂Cl₂ (30 mL)에 녹인 후에 위 혼합물을 첨가하였다. 이후에 혼합물을 상온에서 밤새 교반한 후 sat. NaHCO₃를 첨가하였다. 무수 MgSO₄로 수분을 제거하고 얻어진 용액을 감압 농축한 후 컬럼 크로마토그래피(column chromatography, E/H = 1/20)로 정제하여 1-브로모-4-(*tert*-부톡시메틸)벤젠 [1-bromo-4-(*tert*-butoxymethyl)benzene] (5.9 g, 90%)를 흰색의 고체로 얻었다.

[0464] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 7.24 ppm): δ 1.28 (9H, s), 4.39 (2H, s), 7.22 (2H, d), 7.44 (2H, d).

[0466] 7-(4-*tert*-부톡시메틸)페닐)-2-메틸-1*H*-인덴의 제조

[0467] 앞서 제조한 1-브로모-4-(*tert*-부톡시메틸)벤젠 (4.52 g, 18.6 mmol)을 아르곤(Ar) 하에서 무수 THF (20 mL)에 녹였다. 온도를 -78 °C로 낮추고 *n*-부틸리튬 용액(*n*-BuLi, 2.5 M in hexane, 8.2 mL)를 첨가한 후 상온에서 30 분간 교반하였다. 온도를 다시 -78 °C로 낮추고 트리메틸 보레이트 (6.2 mL, 55.6 mmol)을 가한 후 상온에서 밤새 교반하였다. 반응용액에 sat. NH₄Cl를 가한 후 MTBE로 추출하였다. 무수 MgSO₄를 가하고 여과하여 수분을 제거하였다. 용액을 감압 농축한 후 추가 정제 없이 다음 반응을 진행하였다.

[0469] 위에서 얻어진 화합물과 7-브로모-2-메틸-1*H*-인덴 (3.87 g, 18.6 mmol), Na₂CO₃ (5.91 g, 55.8 mmol)을 톨루엔 (40 mL), H₂O (20 mL), EtOH (20 mL) 혼합 용매에 넣고 교반하였다. 위 용액에 Pd(PPh₃)₄ (1.07 g, 0.93 mmol)을 넣고 90 °C에서 밤새 교반하였다. 반응이 종결된 후 MTBE와 물을 넣고 유기층을 분리하였다. 무수 MgSO₄로 수분을 제거하고 얻어진 용액을 감압 농축한 후 컬럼 크로마토그래피(column chromatography, E/H = 1/30)로 정제하여 7-(4-*tert*-부톡시메틸)페닐)-2-메틸-1*H*-인덴 [7-(4-*tert*-butoxymethyl)phenyl]-2-methyl-1*H*-indene] (2.9 g, 53%)을 얻었다.

[0471] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 7.24 ppm): δ 1.33 (9H, s), 2.14 (3H, s), 3.36 (2H, s), 4.50 (2H, s), 6.53 (1H, s), 7.11 - 7.45 (7H, m).

[0473] **비스(4-(4-*tert*-부톡시메틸)페닐)-2-메틸-1*H*-인덴-1-일)디에틸실란의 제조**

[0474] 앞서 제조한 7-(4-*tert*-부톡시메틸)페닐)-2-메틸-1*H*-인덴 (2.88 g, 9.85 mmol)과 CuCN (44 mg, 0.49 mmol)을 아르곤(Ar) 하에서 톨루엔(18 mL)과 THF (2 mL)에 녹였다. 이 용액을 -30°C 로 냉각하고 *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 4.1 mL)를 서서히 투입하였다. 이 온도에서 약 20 분간 교반한 후 상온으로 온도를 올린 후 2.5 시간 교반하였다. 이 용액에 디클로로디에틸실란(dichlorodiethylsilane, 0.73 mL, 4.89 mmol)을 투입하고 상온에서 밤새 교반하였다. 반응이 완결된 후 MTBE와 물을 투입하고 유기층을 분리하였다. 얻어진 유기층을 무수 MgSO_4 로 수분을 제거하고 농축 후 컬럼 크로마토그래피(column chromatography, hexane)로 정제하여 비스(4-(4-*tert*-부톡시메틸)페닐)-2-메틸-1*H*-인덴-1-일)디에틸실란 [bis(4-(4-*tert*-butoxymethyl)phenyl)-2-methyl-1*H*-inden-1-yl]diethylsilane] (2.95 g, 93%)를 흰색의 고체로 얻었다.

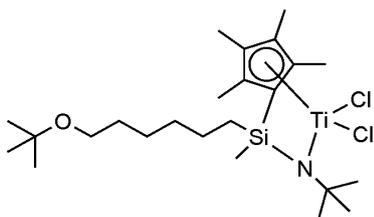
[0476] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 7.24 ppm): δ -0.20 (6H, s), 1.35 (18H, s), 2.19(3H, s), 2.25 (3H, s), 3.81 (2H, s), 4.53 (4H, s), 6.81 (2H, s), 7.18 - 7.52 (14H, m).

[0478] **디에틸실라닐-비스(4-(4-*tert*-부톡시메틸)페닐)-2-메틸-1*H*-인덴-1-일)디에틸실란지르코늄 디클로라이드의 제조**

[0479] 앞서 제조한 비스(4-(4-*tert*-부톡시메틸)페닐)-2-메틸-1*H*-인덴-1-일)디에틸실란 (2.0 g, 3.12 mmol)를 아르곤(Ar) 하에 50 mL 쉬링크 플라스크(Schlenk flask)에 넣고 디에틸에테르(diethyl ether, 20 mL)를 주입하여 녹였다. 온도를 -78°C 로 낮추고, *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 2.7 mL)를 가한 후 상온에서 2 시간 동안 교반하였다. 용매를 진공 감압 증류하고 $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ (1.18 g, 3.12 mmol)를 글로브 박스(glove box)에서 넣고, 온도를 -78°C 로 낮췄다. 이 혼합물에 디에틸에테르(diethyl ether, 20 mL)를 가한 후 온도를 실온으로 올려 밤새 교반하였다. 용매를 감압 증류하고 CH_2Cl_2 에 녹여 고체를 제거하였다. 용액을 감압 농축하여 얻어진 고체를 톨루엔(toluene), CH_2Cl_2 로 세척하여 racemic rich 한 노란색의 고체 디에틸실라닐-비스(4-(4-*tert*-부톡시메틸)페닐)-2-메틸-1*H*-인덴-1-일)디에틸실란지르코늄 디클로라이드 [dimethylsilanyl-bis(4-(4-*tert*-butoxymethyl)phenyl)-2-methyl-1*H*-inden-1-yl]Zirconium dichloride] (260 mg, 10%, r/m 약 16/1)를 얻었다.

[0481] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 7.24 ppm): δ 1.28 (18H, s), 1.33 (6H, s), 2.24 (6H, s), 4.46 (4H, s), 6.93 (2H, s), 7.08 - 7.65 (14H, m).

[0483] **비교합성예 4**



[0484] **메틸(6-*tert*-부톡시헥실)디클로로실란의 제조**

[0486] 상온에서 50 g의 Mg(s)를 10 L 반응기에 간한 후, THF 300 mL를 가하였다. I_2 0.5 g을 가한 후, 반응기의 온도

를 50 °C로 유지하였다. 반응기 온도가 안정화된 후 250 g의 6-터셔리-부톡시헥실클로라이드를 피딩 펌프를 이용하여 5 mL/min의 속도로 반응기에 가하였다. 6-t-부톡시헥실클로라이드를 가함에 따라 반응기 온도가 4 내지 5 °C 상승하는 것을 관찰하였다. 계속하여 6-터셔리-부톡시헥실클로라이드를 가하면서 12 시간 동안 교반하여 검은색의 반응 용액을 얻었다. 생성된 검은색의 용액을 2 mL 취한 뒤, 물을 가하여 유기층을 얻어 ¹H-NMR을 통하여 6-t-부톡시헥산임을 확인하였으며, 이로부터 그리냐드 반응인 잘 진행되었음을 확인하였다. 이로부터, 6-터셔리-부톡시헥실 마그네슘 클로라이드(6-tert-butoxyhexyl magnesium chloride)를 합성하였다.

[0488] MeSiCl₃ 500 g과 1 L의 THF를 반응기에 가한 후 반응기 온도를 -20 °C까지 냉각하였다. 앞서 합성한 6-터셔리-부톡시헥실 마그네슘 클로라이드 중 560 g을 피딩 펌프를 이용하여 5 mL/min의 속도로 반응기에 가하였다. 그리냐드 시약의 피딩이 끝난 후 반응기 온도를 천천히 상온으로 올리면서 12 시간 동안 교반하여, 흰색의 MgCl₂ 염이 생성되는 것을 확인하였다. 헥산 4 L를 가하여 랩도리(labdori)를 통하여 염을 제거하여 필터를 통해 여과액을 얻었다. 얻은 여과액을 반응기에 가한 후 70 °C에서 헥산을 제거하여 옅은 노란색의 액체를 얻었다. 얻은 액체를 ¹H-NMR을 통하여 메틸(6-터셔리-부톡시헥실)디클로로실란 [methyl(6-tert-butoxyhexyl)dichlorosilane]임을 확인하였다.

[0490] ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 3.3 (t, 2H), 1.5 (m, 3H), 1.3 (m, 5H), 1.2 (s, 9H), 1.1 (m, 2H), 0.7 (s, 3H).

[0492] **메틸(6-터셔리-부톡시헥실)(테트라메틸시클로펜타디에닐)-터셔리-부틸아미노실란의 제조**

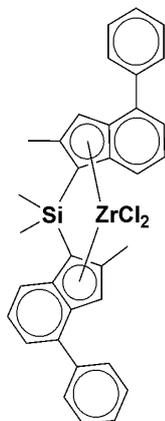
[0493] 테트라메틸시클로펜타디엔 1.2 mol(150 g)과 2.4 L의 THF를 반응기에 가한 후 반응기 온도를 -20 °C로 냉각하였다. n-BuLi (2.5 M in hexane) 480 mL를 피딩 펌프를 이용하여 5 mL/min의 속도로 반응기에 가하였다. n-BuLi을 가한 후 반응기 온도를 천천히 상온으로 올리면서 12 시간 교반하였다. 이어, 당량의 메틸(6-t-부톡시헥실)디클로로실란(326 g, 350 mL)을 빠르게 반응기에 가하였다. 반응기 온도를 천천히 상온으로 올리면서 12 시간 동안 교반한 후 다시 반응기 온도를 0 °C로 냉각시킨 후 2당량의 터셔리-부틸 아민(t-BuNH₂)을 가하였다. 반응기 온도를 천천히 상온으로 올리면서 12 시간 동안 교반하였다. 이어 THF를 제거하고 4 L의 헥산을 가하여 랩도리를 통하여 염을 제거한 필터 용액을 얻었다. 필터 용액을 다시 반응기에 가한 후, 헥산을 70 °C에서 제거하여 노란색의 용액을 얻었다. 이를 ¹H-NMR을 통하여, 메틸(6-t-부톡시헥실)(테트라메틸시클로펜타디엔)t-부틸아미노실란 [methyl(6-t-butoxyhexyl)(tetramethylCpH)t-butylaminosilane]임을 확인하였다.

[0495] **(터셔리-부톡시헥실)메틸실라닐(테트라메틸시클로펜타디에닐)(터셔리-부틸 아미노)티타늄 디클로라이드의 제조**

[0496] n-BuLi과 앞서 제조한 리간드 화합물, 메틸(6-t-부톡시헥실)(테트라메틸시클로펜타디엔)t-부틸아미노실란 [methyl(6-t-butoxyhexyl)(tetramethylCpH)t-butylaminosilane]으로부터 THF 용액에서 합성한 -78 °C의 리간드의 디리튬염에 TiCl₃(THF)₃ 10 mmol을 빠르게 가하였다. 반응 용액을 천천히 -78 °C에서 상온으로 올리면서 12 시간 동안 교반하였다. 이어, 상온에서 당량의 PbCl₂(10 mmol)를 가한 후 12 시간 동안 교반하여, 푸른색을 띠는 짙은 검은색의 용액을 얻었다. 생성된 반응 용액에서 THF를 제거한 후 헥산을 가하여 생성물을 필터하였다. 얻은 필터 용액에서 헥산을 제거한 후, ¹H-NMR로 (터셔리-부톡시헥실)메틸실라닐(테트라메틸시클로펜타디에닐)(터셔리-부틸 아미노)티타늄 디클로라이드 [t-Bu-O-(CH₂)₆(CH₃)Si(C₅(CH₃)₄)(tBu-N)TiCl₂]임을 확인하였다.

[0498] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 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).

[0500] **비교합성예 5**



[0501]

[0502] **7-페닐-2-메틸-1H-인덴의 제조**

[0503] 브로모벤젠(bromobenzene, 2.92 g, 18.6 mmol)을 아르곤(Ar) 하에서 무수 THF (20 mL)에 녹였다. 온도를 -78°C 로 낮추고 *n*-부틸리튬(*n*-BuLi, 2.5 M in hexane, 8.2 mL)를 첨가한 후 상온에서 30 분간 교반하였다. 온도를 다시 -78°C 로 낮추고 trimethyl borate (6.2 mL, 55.6 mmol)을 가한 후 상온에서 밤새 교반하였다. 반응용액에 sat. NH_4Cl 를 가한 후 MTBE로 추출하였다. 무수 MgSO_4 를 가하고 여과하여 수분을 제거하였다. 용액을 감압 농축한 후 추가 정제 없이 다음 반응을 진행하였다.

[0505] 위에서 얻어진 화합물과 7-bromo-2-methyl-1H-indene (3.87 g, 18.6 mmol), Na_2CO_3 (5.91 g, 55.8 mmol)을 톨루엔(40 mL), H_2O (20 mL), EtOH (20 mL) 혼합 용매에 넣고 교반하였다. 위 용액에 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.07 g, 0.93 mmol)을 넣고 90°C 에서 밤새 교반하였다. 반응이 종결된 후 MTBE와 물을 넣고 유기층을 분리하였다. 무수 MgSO_4 로 수분을 제거하고 얻어진 용액을 감압 농축한 후 컬럼 크로마토그래피(column chromatography, E/H = 1/30)로 정제하여 7-페닐-2-메틸-1H-인덴 (7-phenyl-2-methyl-1H-indene)을 얻었다.

[0507] **비스(4-페닐-2-메틸-1H-인덴-1-일)디메틸실란의 제조**

[0508] 앞서 제조한 7-phenyl-2-methyl-1H-indene (2.02 g, 9.85 mmol)과 CuCN (44 mg, 0.49 mmol)을 아르곤(Ar) 하에서 톨루엔(18 mL)과 THF (2 mL)에 녹였다. 이 용액을 -30°C 로 냉각하고 *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 4.1 mL)를 서서히 투입하였다. 이 온도에서 약 20 분간 교반한 후 상온으로 온도를 올린 후 2.5 시간 교반하였다. 이 용액에 디클로로디메틸실란(dichlorodimethylsilane, 0.59 mL, 4.89 mmol)을 투입하고 상온에서 밤새 교반하였다. 반응이 완결된 후 MTBE와 물을 투입하고 유기층을 분리하였다. 얻어진 유기층을 무수 MgSO_4 로 수분을 제거하고 농축 후 컬럼 크로마토그래피(column chromatography, hexane)로 정제하여 비스(4-페닐-2-메틸-1H-인덴-1-일)-디메틸-실란 (bis(4-phenyl-2-methyl-1H-inden-1-yl)-dimethyl-silane)를 흰색의 고체로 얻었다.

[0510] **디메틸실라닐-비스(4-페닐-2-메틸-1H-인덴-1-일)지르코늄 디클로라이드의 제조**

[0511] 앞서 제조한 bis(4-phenyl-2-methyl-1H-inden-1-yl)-dimethyl-silane (2.0 g, 3.12 mmol)를 아르곤(Ar) 하에 50 mL 쉬링크 플라스크(Schlenk flask)에 넣고 디에틸에테르(diethyl ether, 20 mL)를 주입하여 녹였다. 온도를 -78°C 로 낮추고, *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 2.7 mL)를 가한 후 상온에서 2 시간 동안 교반하였다. 용매를

진공 감압 증류하고 $ZrCl_4(THF)_2$ (1.18 g, 3.12 mmol)를 글로브 박스(globe box)에서 넣고, 온도를 $-78^\circ C$ 로 낮췄다. 이 혼합물에 디에틸에테르(diethyl ether, 20 mL)를 가한 후 온도를 실온으로 올려 밤새 교반하였다. 용매를 감압 증류하고 CH_2Cl_2 에 녹여 고체를 제거하였다. 용액을 감압 농축하여 얻어진 고체를 톨루엔(toluene), CH_2Cl_2 로 세척하여 racemic rich 한 노란색의 고체 디메틸실라닐-비스(4-페닐-2-메틸-1*H*-인덴-1-일)지르코늄 디클로라이드 [dimethylsilanyl-bis(4-phenyl-2-methyl-1*H*-inden-1-yl)zirconium dichloride] (260 mg, 10%, r/m 약 16/1)를 얻었다.

[0513] <담지 촉매의 제조>

[0514] 실시예 1: 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조

[0515] 먼저, 실리카(Grace Davison사 제조 SP952)를 $250^\circ C$ 의 온도에서 12 시간 동안 진공을 가한 상태에서 탈수, 건조하여 담체로 준비하였다.

[0517] 그리고나서, 20 L 용량의 스테인레스스틸(sus) 재질의 고압 반응기에 톨루엔 용액 3.0 kg를 넣고, 앞서 준비한 실리카(Grace Davison, SP952) 1000 g을 투입한 후, 반응기 온도를 $40^\circ C$ 로 올리면서 교반하였다. 실리카를 60 분 동안 충분히 분산시킨 후, 10 wt%의 메틸알루미늄옥산(MAO)/톨루엔 용액 8 kg을 투입하고 200 rpm으로 12 시간 동안 교반하였다. 반응기 온도를 $60^\circ C$ 로 올린 후 합성예 1에서 제조한 제1 메탈로센 화합물 0.1 mmol을 톨루엔에 용액 상태로 녹인 후 투입하고, $50^\circ C$ 에서 200 rpm으로 교반하며 2 시간 동안 반응시켰다.

[0519] 반응 종료 후, 합성예 3에서 제조한 제2 메탈로센 화합물 0.05 mmol을 톨루엔에 녹인 후, $50^\circ C$ 에서 200 rpm으로 교반하며 2 시간 동안 반응시켰다.

[0521] 상기 반응이 끝난 후, 교반을 멈추고 30분간 settling시킨 후 반응 용액을 decantation하였다. 이후에, 충분한 양의 톨루엔으로 세척한 다음, 다시 톨루엔 50 mL를 투입하고 10분간 교반 후 멈추고 충분한 양의 톨루엔으로 세척하여 반응에 참여하지 않은 화합물을 제거하였다. 이후, 반응기에 헥산 3.0 kg을 투입하여 교반한 후, 이 헥산 슬러리를 필터로 이송하여 필터링하였다.

[0523] 상온에서 감압 하에 5 시간 1차 건조하고, $50^\circ C$ 에서 4 시간 동안 감압 하에 2차 건조하여 혼성 담지 촉매를 수득하였다.

[0525] 실시예 2: 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조

[0526] 상기 합성예 1에서 제조한 메탈로센 화합물을 0.2 mmol 투입하고, 상기 합성예 4에서 제조한 메탈로센 화합물을 0.05 mmol 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 혼성 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.

[0528] 실시예 3: 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조

[0529] 상기 합성예 2에서 제조한 메탈로센 화합물을 0.08 mmol 투입하고, 상기 합성예 3에서 제조한 메탈로센 화합물을 0.08 mmol 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 혼성 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.

- [0531] **실시예 4: 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조**
- [0532] 상기 합성예 1에서 제조한 메탈로센 화합물을 0.1 mmol 투입하고, 상기 합성예 5에서 제조한 메탈로센 화합물을 0.05 mmol 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 혼성 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.
- [0534] **비교예 1: 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조**
- [0535] 상기 비교합성예 1에서 제조한 메탈로센 화합물을 0.1 mmol 투입하고, 상기 합성예 3에서 제조한 메탈로센 화합물을 0.05 mmol 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 혼성 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.
- [0537] **비교예 2: 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조**
- [0538] 상기 비교합성예 2에서 제조한 메탈로센 화합물을 0.1 mmol 투입하고, 상기 합성예 3에서 제조한 메탈로센 화합물을 0.05 mmol 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 혼성 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.
- [0540] **비교예 3: 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조**
- [0541] 상기 비교합성예 3에서 제조한 메탈로센 화합물을 0.1 mmol 투입하고, 상기 합성예 3에서 제조한 메탈로센 화합물을 0.05 mmol 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 혼성 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.
- [0543] **비교예 4: 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조**
- [0544] 상기 합성예 2에서 제조한 메탈로센 화합물을 0.1 mmol 투입하고, 상기 비교합성예 4에서 제조한 메탈로센 화합물을 0.05 mmol 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 혼성 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.
- [0546] **비교예 5: 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조**
- [0547] 상기 합성예 3에서 제조한 메탈로센 화합물 대신에 비교합성예 5의 메탈로센 화합물(촉매G)를 제2 전구체로 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 혼성 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.
- [0549] <시험예>
- [0550] **시험예 1: 폴리에틸렌의 제조**
- [0551] 하기 표 1에 나타난 바와 같은 조건 하에서, 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 각각의 담지 촉매의 존재 하에 에틸렌-1-헥센을 슬러리 중합하였다.
- [0553] 이때, 중합 반응기는 이소부탄(iso-butane, i-C4) 슬러리 루프 프로세스(isobutane Slurry loop process)인 연속 중합기로, 반응기 부피는 140 L이며, 반응 유속은 약 7 m/s로 운전하였다. 중합에 필요한 가스류(에틸렌, 수소) 및 공단량체인 1-헥센은 일정하게 연속적으로 투입되며, 개별적인 유량은 타겟(target) 제품에 맞게 조절하였다. 모든 가스류 및 공단량체인 1-헥센의 농도는 on-line gas chromatograph로 확인하였다. 담지 촉매는 이소부탄 슬러리로 투입되며, 반응기 압력은 약 40 bar로 유지되며, 중합 온도는 약 85 °C에서 수행하였다.

표 1

[0555]

	제1 전구체	제2 전구체	촉매 전구체 몰비*	에틸렌 (C ₂ , kg/h)	i-부탄 (i-C ₄ , kg/h)	1-헥센 (C ₆ , 중량%)	H ₂ (ppm)**	C ₆ /C ₂ ***
실시예 1	합성예 1	합성예 3	2:1	25.2	28	15	34	0.3
실시예 2	합성예 1	합성예 3	4:1	25.1	32	15	34	0.28
실시예 3	합성예 2	합성예 4	1:1	25	32	15	33	0.31
실시예 4	합성예 1	합성예 5	2:1	25	32	15	33	0.31
비교예 1	비교 합성예 1	합성예 3	2:1	25.1	30	12	27	0.51
비교예 2	비교 합성예 2	합성예 3	2:1	25	30	12	33	0.35
비교예 3	비교 합성예 3	합성예 3	2:1	25	30	15	34	0.4
비교예 4	합성예 2	비교 합성예 4	2:1	25	30	15	30	0.35
비교예 5	합성예 1	비교 합성예 5	2:1	25	30	15	30	0.4

* 촉매 전구체 몰비는, 제1 메탈로센 화합물: 제2 메탈로센 화합물의 몰비로 나타냄
 ** 수소 투입량은 에틸렌 함량 기준으로 한 ppm 값임
 *** C₆/C₂: 슬러리 반응기 내 에틸렌에 대한 1-헥센의 몰비

[0556]

시험예 2: 혼성 담지 촉매의 활성, 공정안정성 및 폴리에틸렌의 물성 평가

[0557]

상기 실시예 및 비교예의 촉매 활성, 공정안정성 및 폴리에틸렌 공중합체편의 물성을 하기의 방법으로 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0559]

(1) 촉매 활성(Activity, kg PE/g · cat · hr)

[0560]

단위 시간(h)당 사용된 담지 촉매 함량(g · Cat)당 생성된 폴리에틸렌 공중합체의 무게(kg PE)의 비로 계산하였다.

[0562]

(2) 용융 지수(melt index, MI)

[0563]

미국재료시험학회규격 ASTM D 1238에 따라 190 °C 하에서 2.16 kg의 하중으로 용융 지수(MI_{2.16})를 측정하였으며, 10분 동안 용융되어 나온 중합체의 무게(g)로 나타내었다.

[0565]

(3) 밀도(Density)

[0566]

미국재료시험학회규격 ASTM D 792에 따라 밀도(g/cm³)를 측정하였다.

[0568] (4) 겉보기밀도(BD, Bulk Density)

[0569] 미국재료시험학회규격 ASTM D 1895에 따라 겉보기 밀도(Bulk Density)를 측정하였다.

[0571] (5) 파울링 발생 여부에 따른 공정 안정성

[0572] 폴리에틸렌 공중합체 제조 공정에서, 고체 생성물 등이 반응기 내부 장치 및 벽면에 엉겨 붙는 파울링 현상이 생기는지 여부를 확인하고, 파울링이 발생하지 않는 경우를 공정 안정성 '좋음'으로 표시하고, 파울링이 발생한 경우를 공정 안정성 '나쁨'으로 표시하며 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0574] (6) 낙하 충격 강도

[0575] 상기 실시예 및 비교예의 촉매를 사용하여 제조한 폴리에틸렌 공중합체로 필름 제막기를 이용하여 필름(BUR 2.3, 필름 두께 50 μm)을 제조한 후, 미국재료시험학회규격 ASTM D 1709 [Method A]에 따라 필름 시료 당 20회 이상 측정하여 평균값으로 낙하 충격 강도를 구하였다.

표 2

	활성 (kg PE/g · cat · hr)	MI _{2.16} (g/10min)	밀도 (g/cm ³)	BD (g/mL)	공정 안정성	낙하충격강도 (g)
실시예 1	5.8	1.06	0.9159	0.42	좋음	1820
실시예 2	5.1	1.10	0.9168	0.44	좋음	1700
실시예 3	5.2	1.01	0.9164	0.41	좋음	1780
실시예 4	5.6	0.98	0.9161	0.42	좋음	1750
비교예 1	4.5	0.98	0.9169	0.37	좋음	900
비교예 2	4.5	1.0	0.9170	0.38	좋음	700
비교예 3	5.5	1.0	0.9170	0.40	나쁨	850
비교예 4	4.0	0.95	0.9168	0.38	좋음	1100
비교예 5	3.5	1.05	0.9165	0.37	나쁨	800

[0578] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명은 실시예 1 내지 4의 특정 혼성 담지 촉매를 사용함으로써, 비교예 1 내지 5의 혼성 담지 촉매 대비하여 에틸렌 중합 반응에서 우수한 공정안정성 및 높은 중합 활성을 나타내면서도, 높은 코모노머 공중합(comonomer incorporation) 특성으로 제조 공정에서 파울링이 발생하지 않으며 공정안정성이 우수함을 알 수 있다. 이와 함께, 본 발명에 따르면, 필름 제막시 낙하 충격 강도가 높은 정도로 나타나는, 저밀도 폴리에틸렌 공중합체를 제조할 수 있음을 확인하였다.