



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월20일
 (11) 등록번호 10-1850984
 (24) 등록일자 2018년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 10/00 (2006.01) *C08J 3/12* (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01) *D01F 6/04* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C08F 10/00 (2013.01)
C08J 3/12 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-0017315
 (22) 출원일자 2016년02월15일
 심사청구일자 2016년02월15일
 (65) 공개번호 10-2016-0147638
 (43) 공개일자 2016년12월23일
 (30) 우선권주장
 1020150084238 2015년06월15일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2009299051 A*
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
유영석
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김세영
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 강신건

(54) 발명의 명칭 **섬유 제조용 폴리올레핀 및 이를 포함하는 섬유**

(57) 요약

본 발명은 섬유 제조용 폴리올레핀 분말 및 이를 포함하는 섬유에 대한 것이다. 본 발명에 따르면, 고분자량 범위 및 좁은 분자량 분포를 나타내면서, 섬유의 품질을 저해하는 겔의 형성이 줄어든 폴리올레핀을 제공할 수 있다. 따라서, 본 발명은 상기 폴리올레핀을 이용함으로써 종래의 폴리올레핀과 동등한 분자량, 밀도, 좁은 분자량 분포를 나타내면서 입경이 큰 겔의 개수가 현저히 줄어들어, 이에 따라 우수한 강도 및 인장강도 반감기를 갖는 섬유를 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08L 23/00 (2013.01)

D01F 6/04 (2013.01)

C08L 2203/12 (2013.01)

(72) 발명자

선순호

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

송은경

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이승미

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

최이영

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이기수

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김선미

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(56) 선행기술조사문헌

JP08245712 A*

JP2010150265 A

KR1020110050171 A

KR1020100121449 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

중량 평균 분자량이 10만 내지 30만 g/mol이고;

분자량 분포가 2.5 내지 3.2이며;

190℃에서 캐스팅 필름으로 제조하였을 때, 입경이 250 μ m 이상인 겔(gel)의 개수가 단위 면적(m²)당 2,000개 미만인 섬유 제조용 폴리올레핀 분말을 포함하는 멀티필라멘트 제품용 섬유로,

상기 섬유는 ASTM D 638에 따라 측정된 강도(tenacity)가 13 내지 20 gf/denier이고,

ASTM D 638 기준으로 인장강도를 측정된 후, AATCC 방법 #16으로 자외선에 대해 측정된 인장강도 반감기가 250 내지 350 시간인,

멀티필라멘트 제품용 섬유.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 섬유 제조용 폴리올레핀 분말은, 용융지수(MI; 190℃, 2.16kg)가 0.1 내지 2.0 g/10min인, 멀티필라멘트 제품용 섬유.

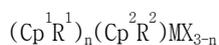
청구항 3

제1항에 있어서, 상기 섬유 제조용 폴리올레핀 분말은, 밀도가 0.945 내지 0.955 g/cm³인, 멀티필라멘트 제품용 섬유.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 섬유 제조용 폴리올레핀 분말은, 하기 화학식 1의 메탈로센 화합물; 하기 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 화합물들 중에서 선택되는 제 1 조촉매 화합물; 보레이트계 제 2 조촉매 화합물; 및 담체를 포함하는, 단일 메탈로센 화합물 담지 촉매의 존재 하에 올레핀 단량체를 중합하여 제조되는, 멀티필라멘트 제품용 섬유:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 4족 전이금속이고;

Cp¹ 및 Cp²는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 시클로펜타디엔닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐, 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 단, Cp¹ 및 Cp²가 모두 시클로펜타디엔닐인 경우는 제외하고, 이들은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소로 치환될 수 있으며;

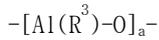
R¹ 및 R²는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C20의 알킬, C1 내지 C10의 알콕시, C2 내지 C20의 알콕시알킬, C6 내지 C20의 아릴, C6 내지 C10의 아릴옥시, C2 내지 C20의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C8 내지 C40의 아릴알케닐, 또는 C2 내지 C10의 알킬이고;

X는 할로젠 원자, C1 내지 C20의 알킬, C2 내지 C10의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알

킬, C6 내지 C20의 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 C1 내지 C20의 알킬리덴, 치환되거나 치환되지 않은 아미노기, C2 내지 C20의 알킬알콕시, 또는 C7 내지 C40의 아릴알콕시이고;

n은 1 또는 0 이고,

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 3에서,

R³은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 할로젠, 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌이고, a는 2 이상의 정수이고,

R⁴는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 탄화수소, 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소이고,

D는 알루미늄 또는 보론이다.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 섬유 제조용 폴리에틸렌 및 이를 포함하는 섬유에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 고분자량 및 좁은 분자량 분포를 나타내며, 결의 형성이 감소되어 고강도를 가지는 섬유 제조용 폴리에틸렌 및 이를 포함하는 섬유에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 로프, 어망 등과 같은 고강력사의 섬유를 제조하기 위해 고밀도 폴리에틸렌이 사용되는데, 상기 고밀도 폴리에틸렌은 고연신, 고강도 등의 특성이 요구된다.

[0003] 상기 섬유 제품에서는 고밀도 폴리에틸렌의 분자량 분포가 좁을수록 기계적 물성이 우수하다고 알려져 있다. 즉, 고밀도 폴리에틸렌의 분자량 분포가 좁으면 연신비가 큰 특성을 가지게 되고, 고연신에 의하여 높은 강도를 가질 수 있게 된다. 그러나, 고밀도 폴리에틸렌의 분자량 분포가 너무 좁으면, 가공성이 매우 열세해지는 문제점이 있다.

[0004] 한편, 상업적으로 널리 적용되는 지글러-나타 촉매를 이용한 폴리에틸렌의 제조방법에서는, 균일한 분자량을 가진 중합체를 얻기 힘들고, 분자량 분포가 넓은 특징이 있다.

[0005] 분자량 분포가 넓은 폴리에틸렌은 가공성이 좋은 장점이 있으나, 기계적 물성이 저하되고 저분자 부분이 가공

중에 용출되어 수지 본래의 물성이 저하되는 단점이 있다.

[0006] 이러한 문제를 해결하기 위해, 메탈로센 촉매계를 사용하여 분자량 분포가 좁은 폴리에틸렌을 제조하는 방법이 있다. 그러나, 기존 상업 공정인 슬러리 공정, 기체상(gas-phase) 공정에 적용하기 위해서는, 메탈로센이 반드시 적당한 담체에 담지되어야 하는데, 지금까지 이용되는 담지된 메탈로센 촉매의 경우, 분자량 분포가 넓어지고 촉매 활성이 저하되는 단점이 있었다.

[0007] 또한, 고분자 제조용 메탈로센 촉매가 포함되어 있는 혼성 담지 촉매를 이용하는 경우, 상기 고분자용 촉매에 의해 형성된 고분자 영역의 폴리오레핀을 포함하는 수지가 압출 과정에서 제대로 녹지 않아 뭉치게 된 형태인, 고분자 겔(gel)이 형성될 수 있다. 겔의 형성은 수지의 연신 공정에서 단사가 발생하는 원인이 되어 수지의 고강도 성능을 발현하는데 큰 방해요소가 된다. 따라서, 분자량이 높고 분자량 분포가 좁은 고강성 수지, 즉 섬유용 수지의 제조에 적합한 폴리오레핀의 개발이 여전히 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상기와 같은 문제점을 해결하고자 본 발명의 목적은, 고분자량 및 좁은 분자량 분포를 나타내어 연신 특성이 우수하고 고배향이 가능하며, 단사 발생의 원인이 되는 겔의 형성이 감소되어 향상된 가공성 및 고강도를 가지는 섬유 제조용 폴리오레핀 분말을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 폴리오레핀 분말을 포함하는 섬유를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 이에 본 발명의 일 측면은,

[0011] 중량 평균 분자량이 10만 내지 30만 g/mol이고;

[0012] 분자량 분포가 2.0 내지 3.2이며;

[0013] 190℃에서 캐스팅 필름으로 제조하였을 때, 입경이 250 μ m 이상인 겔(gel)의 개수가 단위 면적(m²)당 2,000개 미만인, 섬유 제조용 폴리오레핀 분말을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명의 또 다른 일 측면은, 상기 폴리오레핀을 포함하는 섬유를 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면, 고분자량 범위 및 좁은 분자량 분포를 나타내면서, 섬유의 품질을 저해하는 겔의 형성이 줄어든 폴리오레핀 분말을 제공할 수 있다.

[0016] 따라서, 본 발명은 상기 폴리오레핀 분말을 이용함으로써 종래의 폴리오레핀과 동등한 분자량, 밀도, 좁은 분자량 분포를 나타내면서 겔의 개수 및 입경이 큰 겔의 개수가 현저히 줄어들어, 이에 따라 우수한 강도 및 보다 긴 인장강도 반감기를 갖는 섬유를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0018] 또한 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 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0020] 이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0021] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 중량 평균 분자량이 10만 내지 30만 g/mol이고; 분자량 분포가 2.0 내지 3.2이

며; 190℃에서 캐스팅 필름으로 제조하였을 때, 입경이 250 μ m 이상인 겔(gel)의 개수가 단위 면적(m²)당 2,000개 미만인, 섬유 제조용 폴리올레핀 분말을 제공한다.

- [0022] 본 발명의 명세서에 있어서, "폴리올레핀 분말(polyolefin powder)" 또는 "폴리올레핀 수지 분말(polyolefin resin powder)"이란, 중합에 의해 얻어지고 미세 입자(fine particle) 형태를 나타내는 폴리올레핀 수지를 의미하며, 상기 폴리올레핀 분말은 그 자체로 또는 용융에 의해 펠렛(pellet) 형태로 만들어 섬유의 제조에 이용될 수 있다.
- [0023] 고강도 섬유를 대체하기 위한 폴리올레핀 수지에서, 수지가 압출 과정에서 제대로 녹지 않아 뭉치게 된 겔(gel)의 형성은 수지의 연신 공정에서 단사가 발생하는 원인이 되어 수지의 고강도 성능을 발현하는데 큰 방해 요소가 된다. 특히, 상기 겔은 사출 제품의 경우 그 개수가 크게 영향을 미치지 않으나, 압출 제품의 섬유(고강력사)의 경우 섬유의 고강도 물성을 발현시키기 위해 고배향 연신이 필요하므로 수지 내에 겔이 많이 존재하면 겔로 인한 단사가 발생하게 되어 고품질의 섬유 제품을 제조할 수 없게 된다. 따라서, 제조된 수지의 다른 물성이 우수하더라도 수지 내에 겔이 많이 존재하면 고품질의 섬유 제품을 제조할 수 없다. 겔의 생성 원인은 폴리올레핀 수지의 물성 불균형, 중합 공정에서의 불균형, 중합시 발생하는 오염, 촉매로 인한 오염 등 여러 가지가 있다.
- [0024] 특히, 고분자 영역의 폴리올레핀을 포함하는 종래의 수지가 압출 과정에서 제대로 녹지 않아 겔이 형성될 수 있다. 이러한 겔 형성의 문제점을 극복하기 위하여, 본 발명은 종래와 유사한 중량 평균 분자량 및 좁은 분자량 분포를 가지면서도 겔의 형성이 현저히 줄어든 폴리올레핀 분말을 제공한다.
- [0025] 상기 겔의 개수의 측정은, 보다 구체적으로 single screw extruder를 이용하여 폴리올레핀 분말을 190℃에서 10분에 걸쳐 겔(gel) 분석용 캐스팅 필름(casting film, 54mm * 33m)으로 제조하고, 필름의 가장자리 부분을 제외하고 중간 1m² 면적(약 30mm * 약 33m)에 발생한 겔의 개수를 extruder에 달린 레이저 분석기로 측정한다. 이러한 과정을 3회 반복한 후 평균값을 겔 개수로 한다. 이때, 상기 레이저 분석기에서 필름의 나머지 부분과 굴절을 차이가 일정 부분 발생하는 영역, 예를 들어 굴절을 차이가 ± 0.02 이상인 영역을 겔로 정의하며, 입경에 따라 입경이 250 μ m 미만인 겔, 입경이 250 μ m 이상 650 μ m 미만인 겔, 및 입경이 650 μ m 이상인 겔로 각각 분류하여 측정할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 폴리올레핀 분말에 따르면, 상기와 같은 방법으로 측정하였을 때, 단위 면적당(1m²) 입경이 250 μ m 이상인 겔의 개수가 2,000개 미만으로, 바람직하게는 0개 이상 1,000개 미만, 보다 바람직하게는 0개 이상 500개 미만, 더욱 바람직하게는 0개 이상 300개 미만일 수 있다.
- [0027] 바람직하게, 본 발명의 폴리올레핀의 중량 평균 분자량은 약 10만 내지 약 30만 g/mol, 또는 약 15만 내지 약 25만 g/mol, 또는 약 20만 초과 내지 약 25만 g/mol일 수 있다.
- [0028] 또한, 본 발명의 폴리올레핀은 분자량 분포(PDI)가 약 2.0 내지 약 3.2, 또는 약 2.0 내지 약 3.0, 또는 약 2.2 내지 약 2.9, 또는 약 2.5 내지 약 2.8일 수 있다.
- [0029] 본 발명에 따르면, 상기와 같이 겔의 개수가 현저히 줄어들어 우수한 품질의 섬유를 제조할 수 있고, 상술한 범위와 같은 고분자량 범위를 가지며 분자량 분포가 매우 좁은 폴리올레핀 분말을 제공할 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 폴리올레핀은 용융지수(MI; 190℃, 2.16kg)가 약 0.1 내지 약 2.0 g/10min 이고, 밀도가 약 0.945 내지 약 0.955 g/cm³ 일 수 있다. 바람직하게, 상기 폴리올레핀은 용융지수가 약 0.3 내지 약 1.5 g/10min이고, 밀도가 약 0.945 내지 약 0.955 g/cm³ 일 수 있다. 또한 상기 폴리올레핀은 호모 중합체인 것이 바람직하다.
- [0031] 이러한 본 발명의 폴리올레핀 분말은 섬유 제품의 품질에 악영향을 미치는 겔의 개수 및 입경이 줄어들어 우수한 강도 및 긴 인장강도 반감기를 나타내는 섬유 제조에 효과적으로 이용할 수 있다.
- [0032] 이때, 본 발명에 따른 폴리올레핀에 있어서, 상기 밀도, 용융 지수 및 분자량 분포의 특성은 이를 이용하여 고강력사의 섬유 제품의 제조시 발현되는 연신비, 강도 및 가공성의 특성과 관련된다.
- [0033] 상기 연신비는 폴리올레핀 단일 중합체의 분자량 분포가 좁을수록 우수하다. 또한, 상기 강도는 연신비가 클수록 우수하며, 동일 연신비에서는 밀도가 높고, 분자량이 클수록 우수하다.
- [0034] 즉, 고연신비를 구현하기 위해서는 분자량 분포가 좁아야 함을 알 수 있다. 그러나, 분자량 분포가 너무 좁으면 가공성이 열세해질 수 있으므로, 전술한 바와 같이 분자량 분포가 약 2.0 내지 약 3.2, 또는 약 2.0 내지 약

3.0, 또는 약 2.2 내지 약 2.9, 또는 약 2.5 내지 약 2.8일 때 더욱 최적화된 특성으로서 고연신 및 적절한 가공성을 구현할 수 있다. 또한, 분자량이 클수록, 즉 용융 지수가 작을수록 강도가 우수하지만, 분자량이 너무 큰 경우에는 가공기기의 부하가 많이 걸려서 압출 가공성 및 생산성이 매우 열세한 문제점이 있다. 따라서, 용융 지수가 약 0.1 내지 약 2.0 g/10min, 더 바람직하게 약 0.3 내지 약 1.5 g/10min 인 경우에 우수한 가공성의 특성을 나타낼 수 있다.

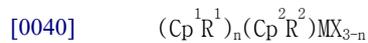
[0035] 또한, 동일 연신비에서는 밀도가 클수록 강도가 우수하므로, 본 발명에 따른 폴리올레핀은 공단량체를 사용하지 않은 호모 중합체인 것이 보다 바람직하다. 또한, 호모 중합체에서 분자량 분포가 좁고, 용융 지수가 작을수록 밀도는 낮아지는 특성을 나타내므로, 상기와 같이 호모 중합체의 밀도는 약 0.945 내지 약 0.955 g/cm³ 이고, 용융 지수(MI; 190°C, 2.16kg)는 약 0.3 내지 약 1.5 g/10min 이며, 분자량 분포(PDI; Mw/Mn)는 약 2.0 내지 약 3.2 인 경우, 섬유에서 최적화의 고연신 및 고강도의 특성을 나타낼 수 있다. 또한 본 발명에서 상기 폴리올레핀은 폴리에틸렌 호모중합체인 것이 바람직하다.

[0036] 이때, 본 발명에 따른 폴리올레핀은 에틸렌 호모 중합체인 것이 바람직하지만, 필요에 따라 에틸렌 및 알파 올레핀계 공단량체를 포함하는 공중합체일 수도 있다. 상기 알파 올레핀계로는 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 또는 1-에이코센 등이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 이 중 탄소수 4 내지 10의 알파 올레핀이 바람직하며, 1종 또는 여러 종류의 알파 올레핀이 함께 공단량체로 사용될 수도 있다. 상기 공중합체 내 알파 올레핀계 공단량체의 함량은 약 0.1 내지 약 45 중량%가 바람직하고, 약 0.1 내지 약 20 중량%가 더욱 바람직하며, 약 0.1 내지 약 4 중량%가 가장 바람직하다.

[0037] 본 발명에 따른 폴리올레핀 분말은 가공성이 우수하고, 캐스팅 필름으로 제조하였을 때 단위 면적당 겔의 개수가 적으며, 고연신 및 고강도 특성 등이 우수하여 고강력사인 섬유를 제조하는데 사용할 수 있다.

[0038] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 물성 특성을 나타내는 폴리올레핀은 하기 화학식 1의 메탈로센 화합물; 제 1 조촉매 화합물; 보레이트계 제 2 조촉매; 및 담체를 포함하는, 단일 메탈로센 화합물 담지 촉매의 존재 하에, 올레핀 단량체를 중합시킴으로써 제조할 수 있다.

[0039] [화학식 1]



[0041] 상기 화학식 1에서,

[0042] M은 4족 전이금속이고;

[0043] Cp¹ 및 Cp²는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 시클로펜타디엔닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐, 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 단, Cp¹ 및 Cp²가 모두 시클로펜타디엔닐인 경우는 제외하고, 이들은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소로 치환될 수 있으며;

[0044] R¹ 및 R²는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C20의 알킬, C1 내지 C10의 알콕시, C2 내지 C20의 알콕시알킬, C6 내지 C20의 아릴, C6 내지 C10의 아릴옥시, C2 내지 C20의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C8 내지 C40의 아릴알케닐, 또는 C2 내지 C10의 알킬이고;

[0045] X는 할로젠 원자, C1 내지 C20의 알킬, C2 내지 C10의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C6 내지 C20의 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 C1 내지 C20의 알킬리덴, 치환되거나 치환되지 않은 아미노기, C2 내지 C20의 알킬알콕시, 또는 C7 내지 C40의 아릴알콕시이고;

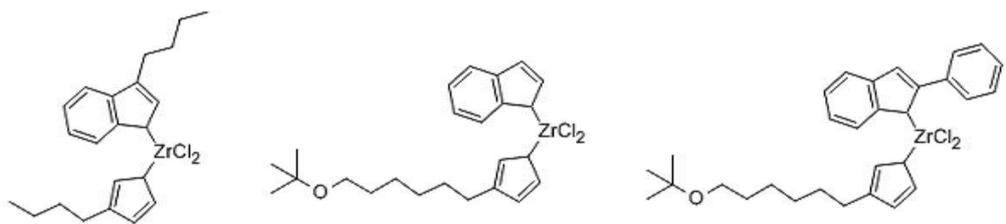
[0046] n은 1 또는 0 이다.

[0047] 상기 단일 메탈로센 화합물 담지 촉매의 제조방법은, 먼저 담체에 제 1 조촉매(예를 들어 알루미늄을 포함하는 유기 금속 화합물)를 담지시키는 단계 전 또는 후에 상기 화학식 1의 메탈로센 화합물을 담지시키는 방법을 포함한다.

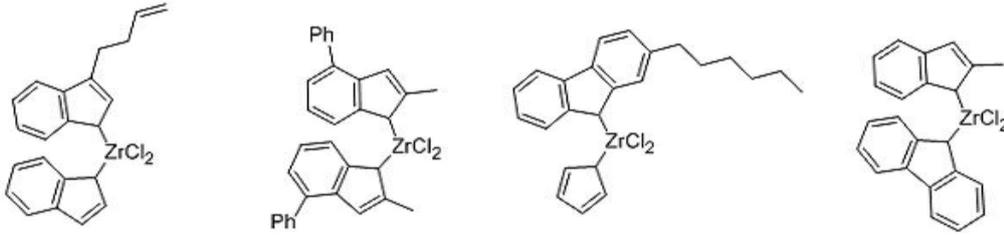
[0048] 종래에는, 섬유용 수지에 적합한 분자량을 갖는 폴리올레핀을 제조하기 위해, 저분자량 폴리올레핀 제조용 촉매 1종과, 저분자량 폴리올레핀 제조용 촉매 1종을 혼합하여 혼성 담지 촉매를 이용하였다. 이러한 혼성 담지 촉매를 이용할 경우 각 촉매의 비율에 따라 활성과 분자량을 조절할 수 있으나, 고분자량 폴리에틸렌을 얻기 위해서

촉매 활성이 저하되고 분자량 분포가 넓어지는 단점이 있으며, 촉매 1종을 담지시키는 경우 분자량 분포는 좁으나 분자량이 낮아지는 점, 혹은 촉매 활성이 현저히 낮은 점이 대두되었다.

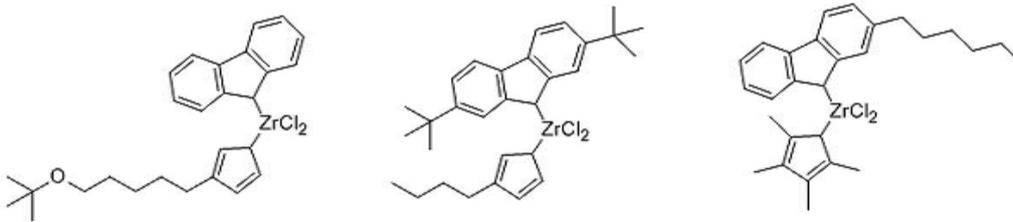
- [0049] 이러한 문제를 해결하기 위해, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 단일 메탈로센 화합물만을 이용하며, 제 2 조촉매 성분으로써 보레이트계 화합물을 첨가하여 담지 촉매를 제조한다. 그리고, 상기 제 2 조촉매 성분의 양을 특정 범위로 조절함으로써, 분자량 분포가 좁은 단일 메탈로센 촉매의 특성을 유지하면서 고효성을 나타내며, 겔의 형성이 억제되고 분자량 범위가 섬유용 수지에 적합한, 본 발명의 폴리올레핀을 제조할 수 있다.
- [0050] 고분자 제조용 촉매가 포함되어 있는 혼성 담지 촉매의 경우, 상기 촉매에 의해 형성된 고분자 영역의 폴리올레핀을 포함하는 수지가 압출 과정에서 제대로 녹지 않아 겔이 형성될 수 있다. 이러한 겔 형성의 문제점을 극복하기 위하여, 겔의 형성이 방지되는 상기 단일 담지 촉매를 이용하여, 고분자 제조용 촉매로 인해 발생하는 겔을 줄일 수 있다.
- [0051] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제 2 조촉매 성분으로 보레이트계 화합물을 첨가하여 단일 메탈로센 담지 촉매를 제조한 후, 이를 올레핀 단량체의 중합에 이용함으로써, 수득되는 폴리올레핀의 분자량 분포 및 중량 평균 분자량을 조절하고 촉매 활성을 증가시킬 수 있다.
- [0052] 이러한 기술을 이용하여 제조된 폴리올레핀은 기계적 물성이 우수하고, 겔의 형성이 줄어들어 단사의 발생이 억제되며, 강도 및 연신비가 우수한 섬유용 수지에 적합한 특징이 있다.
- [0053] 이하에서 본 발명의 올레핀 중합에 사용되는 단일 메탈로센 담지 촉매의 제조방법에 대해 보다 구체적으로 설명한다.
- [0054] 상기 단일 메탈로센 담지 촉매에서, 상기 메탈로센 화합물에 포함된 금속 몰: 보레이트계 제 2 조촉매에 포함된 보론의 몰비가 약 1:0.5 내지 약 1:3, 또는 약 1:0.8 내지 약 1:2, 또는 약 1:0.9 내지 약 1:1.5일 수 있다. 상기 몰비가 1:0.5 미만이면 촉매 활성이 저하되는 문제가 있고, 1:3를 초과하면 활성은 우수하나 중합 반응성이 불균일하여 공정 운전이 용이하지 않은 단점이 있다.
- [0055] 또한, 상기 단일 메탈로센 담지 촉매에 있어서, 상기 화학식 1의 구체적인 치환기의 예를 들면 다음과 같다.
- [0056] 상기 C1 내지 C20의 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기를 포함하고, 구체적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기 등을 들 수 있다.
- [0057] 상기 C2 내지 C20의 알케닐기로는 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기를 포함하고, 구체적으로 알릴기, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 펜테닐기 등을 들 수 있다.
- [0058] 상기 C6 내지 C20의 아릴기로는 단환 또는 축합환의 아릴기를 포함하고, 구체적으로 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 페난트레닐기, 플루오레닐기 등이 있다.
- [0059] 상기 C1 내지 C10의 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, 페닐옥시기, 헥실옥시기 등이 있다.
- [0060] 상기 C2 내지 C20의 알콕시알킬기로는 메톡시메틸기, tert-부톡시메틸기, tert-부톡시헥실기, 1-에톡시에틸기, 1-메틸-1-메톡시에틸기 등이 있다.
- [0061] 상기 4족 전이금속으로는 티타늄, 지르코늄, 하프늄 등이 있다.
- [0062] 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물은 예를 들어 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.



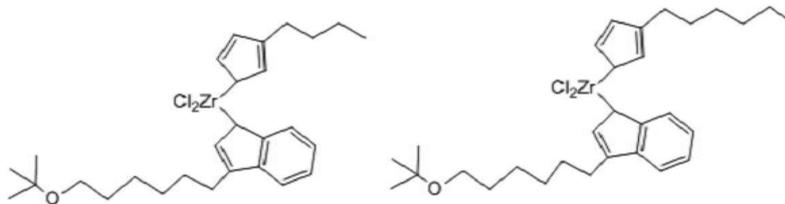
- [0063]



[0064]



[0065]



[0066]

상기 단일 메탈로센 화합물 담지 촉매에서, 상기 메탈로센 화합물을 담지하기 위한 담체는 표면에 하이드록시기를 함유할 수 있다. 즉 상기 담체 표면의 하이드록시기(-OH)의 양은 가능하면 적을수록 좋으나 모든 하이드록시기를 제거하는 것은 현실적으로 어렵다. 따라서 상기 하이드록시기의 양은 담체의 제조방법 및 조건 또는 건조 조건(온도, 시간, 건조 방법 등) 등에 의해 조절할 수 있다. 예를 들면, 상기 담체 표면의 하이드록시기 양은 0.1 내지 10 mmol/g로 됨이 바람직하고, 0.5 내지 1 mmol/g로 됨이 더욱 바람직하다. 상기 하이드록시기의 양이 0.1 mmol/g 미만이면 조촉매와의 반응 자리가 감소하고, 10 mmol/g을 초과하면 담체 표면에 존재하는 하이드록시기 이외에 수분에서 기인한 것일 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0067]

이때 건조 후에 잔존하는 약간의 하이드록시기에 의한 부반응을 줄이기 위해 담체에 참여하는 반응성이 큰 실록산기는 보존하면서 이 하이드록시기를 화학적으로 제거한 담체를 이용할 수도 있다.

[0068]

이러한 경우, 상기 담체는 표면에 반응성이 큰 하이드록시기 및 실록산기를 함께 가짐이 바람직하다. 이러한 담체의 예로는 고온에서 건조된 실리카, 실리카-알루미나, 또는 실리카-마그네시아 등을 들 수 있으며, 이들은 통상적으로 Na₂O, K₂CO₃, BaSO₄, 또는 Mg(NO₃)₂ 등의 산화물, 탄산염, 황산염 또는 질산염 성분을 함유할 수 있다.

[0069]

상기 담체는 제 1 및 제 2 조촉매 등이 담지되기 전에 충분히 건조된 상태로 사용하는 것이 좋다. 이때, 담체의 건조 온도는 200 내지 800°C가 바람직하고, 300 내지 600°C가 더욱 바람직하며, 400 내지 600°C가 가장 바람직하다. 상기 담체의 건조 온도가 200°C 미만인 경우 수분이 너무 많아서 표면의 수분과 조촉매가 반응하게 되고, 800°C를 초과하는 경우에는 담체 표면의 기공들이 합쳐지면서 표면적이 줄어들며, 또한 표면에 하이드록시기가 많이 없어지고 실록산기만 남게 되어 조촉매와의 반응자리가 감소하기 때문에 바람직하지 않다.

[0070]

한편, 상기 단일 메탈로센 화합물 촉매는 촉매의 활성종을 만들기 위한 제 1 조촉매 및 제 2 조촉매를 포함할 수 있다. 상기 2종의 조촉매의 사용으로 촉매 활성을 향상시키고 특히, 제 2 조촉매의 사용으로 폴리올레핀의 분자량 분포를 조절할 수 있다.

[0071]

상기 제 1 조촉매는 일반적인 메탈로센 촉매 하에 올레핀을 중합할 때 사용되는 조촉매이면 모두 사용 가능하다. 이러한 제 1 조촉매는 담체에 있는 하이드록시기와 13족 전이금속 간에 결합이 생성되도록 한다. 또한, 제 1 조촉매는 담체의 표면에만 존재함으로써 중합체 입자들이 반응기 벽면이나 서로 엉겨붙는 파울링 현상이 없이 본원 단일 메탈로센 담지 촉매가 가지는 고유특성을 확보하는데 기여할 수 있다.

[0072]

상기 단일 메탈로센 화합물 담지 촉매에서, 상기 제 1 조촉매는 하기 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 화합

물 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다:

- [0073] [화학식 2]
- [0074] $-[Al(R^3)_2O]_a-$
- [0075] [화학식 3]
- [0076] $D(R^4)_3$
- [0077] 상기 화학식 2 및 3에서,
- [0078] R^3 은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 할로젠, 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌이고, a는 2 이상의 정수이고,
- [0079] R^4 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 탄화수소, 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소이고,
- [0080] D는 알루미늄 또는 보론이다.
- [0081] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 예로는 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등이 있으며, 더욱 바람직한 화합물은 메틸알루미늄옥산이다.
- [0082] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리아소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리아이소펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리오틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등이 포함되며, 더욱 바람직한 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아소부틸알루미늄 중에서 선택된다.
- [0083] 한편, 본 발명에서 특징으로 하는, 상기 단일 메탈로센 화합물 촉매에 포함되는 보레이트계 제 2 조촉매는 하기 화학식 4 또는 5로 표시되는 보레이트 화합물일 수 있다.
- [0084] [화학식 4]
- [0085] $[L-H]^+[Z(A)_4]^-$
- [0086] [화학식 5]
- [0087] $[L]^+[Z(A)_4]^-$
- [0088] 상기 화학식 4 및 5에서, L 은 각각 독립적으로 중성 또는 양이온성 루이스 산이고, H는 각각 독립적으로 수소 원자이며, Z는 각각 독립적으로 보론이고, A는 각각 독립적으로 1 이상의 수소가 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌기, 알콕시기, 페녹시기, 질소, 인, 황 또는 산소원자로 치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴 또는 알킬기이다.
- [0089] 상기 보레이트계 제 2 조촉매는 트리틸테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 트리프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 본 발명의 조촉매는 섬유 제조에 적합한 폴리올레핀의 제조에 사용됨에 따라, 용도 특이성 및 제조방법 특이성을 나타낸다.
- [0090] 한편, 상기 단일 메탈로센 화합물 촉매 제조시, 각 성분의 담지 순서는 상술한 바와 같이 담체에 제 1 조촉매를 담지시키는 단계 전후에, 하기 화학식 1의 메탈로센 화합물을 담지하는 단계; 및 담체에 보레이트계 제 2 조촉매를 담지하는 단계를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0091] 또한, 그 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, 구체적으로 제 1 조촉매 및 제 2 조촉매를 담체에 담지할 때 온도 조건은 약 25 내지 약 100℃에서 진행할 수 있다. 이 때, 제 1 조촉매의 담지 시간과 제

2 조촉매의 담지 시간은 담지하고자 하는 조촉매의 양에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 또한 메탈로센 화합물과 담체와의 반응 온도는 약 -30℃ 내지 약 150℃까지 가능하고, 바람직하게는 상온 내지 약 100℃, 더욱 바람직하게는 약 30 내지 약 80℃ 이다. 반응시킨 담지 촉매는 반응 용매를 여과하거나 감압 증류시켜 제거하여 그대로 사용할 수 있고, 필요하면 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소로 속실팩 필터하여 사용할 수 있다.

- [0092] 한편, 올레핀 단량체의 공중합시 사용되는 올레핀 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센 및 1-에이코센으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상일 수 있다.
- [0093] 또한, 올레핀 단량체의 공중합시, 상기 메탈로센 담지 촉매는, 아이소부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸 및 이들의 이성질체와 같은 탄 소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소 용매, 톨루엔 및 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매; 디클로로메탄, 및 클로로벤젠과 같은 염소 원자로 치환된 탄화수소 용매 등에 슬러리 형태로 희석하여 주입이 가능하다. 상기 용매는 소량의 알루미늄 처리를 하여 촉매 독으로 작용하는 소량의 물, 공기 등을 제거하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0094] 상기 올레핀계 단량체의 중합은 연속식 슬러리 중합 반응기, 루프 슬러리 반응기, 기상 반응기 및 용액 반응기로 이루어진 군으로부터 선택되는 반응기를 단독으로 이용하거나 각각 2개 이상의 동일 또는 다른 반응기를 이용하여 올레핀계 단량체를 일정 비율로 연속 공급하면서 정법에 따라 수행할 수 있다.
- [0095] 상기 올레핀계 단량체의 중합시 중합 온도는 약 25 내지 약 500℃인 것이 바람직하며, 약 25 내지 약 200℃인 것이 보다 바람직하고, 약 50 내지 약 150℃인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 중합 압력은 약 1 내지 약 100 Kgf/cm²에서 수행하는 것이 바람직하며, 약 1 내지 약 70 Kgf/cm² 인 것이 보다 바람직하고, 약 5 내지 약 50 Kgf/cm² 인 것이 가장 바람직하다.
- [0096] 한편, 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 폴리올레핀을 포함하는 섬유를 제공한다.
- [0097] 상기 폴리올레핀을 포함하는 섬유는, ASTM D 638 기준으로 측정된 강도(tenacity)가 약 13 이상으로, 예를 들어 약 13 내지 약 20 gf/denier, 또는 약 13 내지 약 18 gf/denier일 수 있다.
- [0098] 기존에 사용되던 범용의 섬유는 강도(tenacity)가 약 4 내지 약 6 gf/denier에 불과하였으나, 본 발명에 따른 섬유는 전술한 바의 강도를 나타내어, 매우 우수한 고강도 및 고연신의 특성을 가짐을 알 수 있다.
- [0099] 일반적으로 모노필라멘트 제품과 같은 섬유에서 고강도를 나타내기 위해서는 좁은 분자량 분포가 요구되고, 좁은 분자량 분포의 구현을 위해서 일종의 촉매 전구체를 사용하여 모노필라멘트용 올레핀계 중합체를 제조한다. 본 발명은 여기서 더 강화된 고강도를 구현하기 위해서, 폴리올레핀의 제조시 상술한 단일 메탈로센 화합물의 담지 촉매를 이용함으로써, 폴리올레핀의 분자량 분포가 좁고 기계적 물성이 향상되며 강도를 강화할 수 있다.
- [0100] 본 발명에 따른 섬유는 고강도 경량 제품으로서, 같은 강도를 나타내는 섬유의 제조시 사용되는 수지의 사용량을 줄일 수 있으므로, 생산 원가를 절감할 수 있을 뿐만 아니라, 제품의 무게도 줄일 수 있는 특징이 있다.
- [0101] 또한, 이러한 본 발명의 섬유는 ASTM D 638 기준으로 인장강도를 측정된 후, AATCC 테스트 방법 #16으로 제논-아크 램프로 가속화시킨 조건 하에 인장감도 감소 현상을 측정된 인장강도 반감기가 약 250 시간 이상으로, 예를 들어 약 250 내지 약 350 시간, 또는 약 300 내지 약 320 시간일 수 있다. 즉, 본 발명에서 섬유에 대한 인장감도 반감기의 경우, 변색 테스트에 사용되는 AATCC 방법 #16으로 자외선에 대한 인장강도 감소 현상을 확인하여 측정된 값을 나타낸다. 또한, 본 발명은 좀더 가혹한 조건으로 제논-아크 램프로 가속화시켜 테스트한 결과이다.
- [0102] 여기서, 상기 인장강도 반감기가 길수록 섬유 내구성을 향상시키는 바, 본 발명은 종래보다 긴 상기 범위의 반감기를 나타내므로 내구성이 매우 우수한 섬유를 제공할 수 있다.
- [0103] 상기 섬유는, 상기 폴리올레핀을 포함하는 수지 조성물을 이용하고, 압출기에 의한 가공 공정 단계에 의해 제조될 수 있다.
- [0104] 본 발명에 따른 섬유의 제조방법에 있어서, 상기 폴리올레핀을 포함하는 수지 조성물은 기타의 첨가제를 포함할 수 있다. 구체적으로 이러한 첨가제로는, 열 안정제, 산화 방지제, UV 흡수제, 광 안정화제, 금속 불활성제, 충전제, 강화제, 가소제, 윤활제, 유화제, 안료, 광학 표백제, 난연제, 대전 방지제, 발포제 등이 있다. 상기 첨가제의 종류는 특별히 제한되는 것은 아니고, 당 기술분야에 알려진 일반적인 첨가제를 사용할 수 있다.

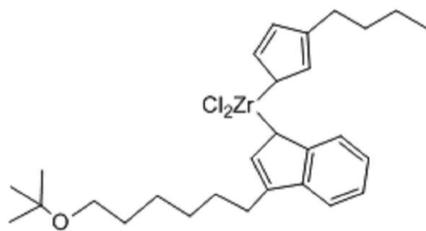
[0105] 상기 섬유는 다양한 물품으로 제공될 수 있다. 상기 섬유를 포함하는 물품의 구체적인 예로는 고강력사를 이용하여 제조될 수 있는 물품으로서, 로프, 어망, 안전망, 스포츠망 등과 같은 모노필라멘트 제품, 커버, 마대, 호스, 천막 등과 같은 타포린 제품, 멀티필라멘트 로프, 안정 장갑, 방호용 제품 등을 들 수 있다.

[0106] 이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상세히 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

[0108] <실시예>

[0109] 메탈로센 화합물의 합성

[0110] 합성예 1



[0111]

[0112] 잘 건조된 250mL schlenk flask에 11.6mL (100 mmol)의 indene을 넣고 80mL의 THF에 희석하여 교반시켰다. 여기에 48mL의 2.5M nBuLi hexane solution을 천천히 가한 다음, 3시간 이후 6-chloro hexyl tert-butyl ether 18.3g (95mmol)을 가하고 12시간 정도 반응시켰다. 반응이 진행되면서 반응 혼합물이 밝은 분홍색의 suspension으로 변하는 것을 관찰할 수 있었다. 반응이 완결된 후 혼합물에 100mL의 물을 가한 다음, 100mL의 ether로 3번 이상 추출하였다. 모인 유기층은 MgSO₄로 건조한 후, 여과 및 감압으로 용매를 제거하고, 추가로 100℃, 20mmHg에서 감압 증류(vacuum distillation)하여 순수한 tether-indene 리간드를 90%의 수율로 얻었다.

[0113] ¹H NMR (500MHz, CDC13): 1.22 (9H,s), 1.62(2H, m), 1.77(2H, m), 2.58(2H, m), 3.36(2H,s), 3.42(2H,m), 6.28(1H,s), 7.19(1H, m), 7.24(1H,m), 7.40(1H,m), 7.48(1H, m)

[0114] 상기에서 얻어진 리간드 중 10mmol을 45mL의 ether에 녹인 후, 5mL(1.25 당량)의 nBuLi hexane 용액을 가하였다. 6시간 후, 여기에 nBuCpZrCl₃ toluene solution (0.273g/mmol) 20g (0.95 당량)을 -78℃에서 천천히 가한 후 승온시킨 다음 하루동안 추가로 교반시켰다. 반응 혼합물을 필터를 통과시켜 얻은 여과액을 농축하고, 이를 100mL hexane으로 추출하고, 다시 농축하여 90% 이상의 표제 화합물을 얻었다.

[0115] ¹H NMR (500MHz, CDC13): 0.93 (3H, t), 1.15(9H, s), 1.24 ~ 1.55(10H, m), 1.58 ~ 1.64(2H, m), 3.34(2H,m), 5.77(0.5H, s), 5.82 (1H, m), 6.02(0.5H, s), 6.40(1H,s), 6.62(1H, s), 7.26(2H,m), 7.42(2H, m)

[0117] 합성예 2

[0118] (tBu-O-(CH₂)₆)(CH₃)Si(C₅(CH₃)₄)(tBu-N)TiCl₂의 제조

[0119] 상온에서 50 g의 Mg(s)를 10 L 반응기에 가한 후, THF 300 mL을 가하였다. I₂ 0.5 g 정도를 가한 후, 반응기 온도를 50℃로 유지하였다. 반응기 온도가 안정화된 후 250 g의 6-t-부톡시헥실 클로라이드(6-t-buthoxyhexyl chloride)를 피딩펌프(feeding pump)를 이용하여 5 mL/min의 속도로 반응기에 가하였다. 6-t-부톡시헥실 클로라이드를 가함에 따라 반응기 온도가 4 내지 5℃정도 상승하는 것을 관찰하였다. 계속적으로 6-t-부톡시헥실 클로라이드를 가하면서 12 시간 교반하였다. 반응 12시간 후 검은색의 반응용액을 얻었다. 생성된 검은색의 용액 2 mL 취한 뒤 물을 가하여 유기층을 얻어 1H-NMR을 통해 6-t-부톡시헥산(6-t-buthoxyhexane)을 확인하였다. 상기 6-t-부톡시헥산으로부터 그리냐드(Grignard) 반응이 잘 진행되었음을 알 수 있었다. 그리하여 6-t-부톡시헥실 마그네슘 클로라이드(6-t-buthoxyhexyl magnesium chloride)를 합성하였다.

[0120] MeSiCl₃ 500 g과 1 L의 THF를 반응기에 가한 후 반응기 온도를 -20℃까지 냉각하였다. 합성한 6-t-부톡시헥실 마그네슘 클로라이드 중 560 g을 피딩펌프를 이용하여 5 mL/min의 속도로 반응기에 가하였다. 그리냐드 시약(Grignard reagent)의 피딩(feeding)이 끝난 후 반응기 온도를 천천히 상온으로 올리면서 12시간 교반하였다.

반응 12시간 후 흰색의 MgCl₂염이 생성되는 것을 확인하였다. 헥산 4 L을 가하여 랩도리(labdori)을 통해 염을 제거하여 필터용액을 얻었다. 얻은 필터용액을 반응기에 가한 후 70℃에서 헥산을 제거하여 옅은 노란색의 액체를 얻었다. 얻은 액체를 1H-NMR을 통해 원하는 메틸(6-t-부톡시 헥실)디클로로실란(Methyl(6-t-butoxy hexyl)dichlorosilane) 화합물임을 확인하였다.

[0121] 1H-NMR (CDCl₃): 3.3 (t, 2H), 1.5 (m, 3H), 1.3 (m, 5H), 1.2 (s, 9H), 1.1 (m, 2H), 0.7 (s, 3H)

[0122] 테트라메틸시클로펜타디엔(tetramethylcyclopentadiene) 1.2 mol (150 g)와 2.4 L의 THF를 반응기에 가한 후 반응기 온도를 -20℃로 냉각하였다. n-BuLi 480 mL 피딩펌프를 이용하여 5 mL/min의 속도로 반응기에 가하였다. n-BuLi을 가한 후 반응기 온도를 천천히 상온으로 올리면서 12시간 교반하였다. 반응 12시간 후, 당량의 메틸(6-t-부톡시 헥실)디클로로실란(Methyl(6-t-butoxy hexyl)dichlorosilane) (326 g, 350 mL)을 빠르게 반응기에 가하였다. 반응기 온도를 천천히 상온으로 올리면서 12시간 교반한 후 다시 반응기 온도를 0℃로 냉각시킨 후 2당량의 t-BuNH₂을 가하였다. 반응기 온도를 천천히 상온으로 올리면서 12시간 교반하였다. 반응 12시간 후 THF를 제거하고 4 L의 헥산을 가하여 랩도리를 통해 염을 제거한 필터용액을 얻었다. 필터용액을 다시 반응기에 가한 후, 헥산을 70℃에서 제거하여 노란색의 용액을 얻었다. 얻은 노란색의 용액을 1H-NMR을 통해 메틸(6-t-부톡시헥실)(테트라메틸CpH)t-부틸아미노실란(Methyl(6-t-butoxyhexyl)(tetramethylCpH)t-Butylaminosilane) 화합물임을 확인하였다.

[0123] n-BuLi과 리간드 디메틸(테트라메틸CpH)t-부틸아민실란 (Dimethyl(tetramethylCpH)t-Butylaminosilane)로부터 THF용액에서 합성한 -78℃의 리간드의 디리튬염에 TiCl₃(THF)₃(10 mmol)을 빠르게 가하였다. 반응용액을 천천히 -78℃에서 상온으로 올리면서 12시간 교반하였다. 12시간 교반 후, 상온에서 당량의 PbCl₂(10mmol)를 반응용액에 가한 후 12시간 교반하였다. 12시간 교반 후, 푸른색을 띠는 짙은 검은색의 용액을 얻었다. 생성된 반응 용액에서 THF를 제거한 후 헥산을 가하여 생성물을 필터하였다. 얻은 필터용액에서 헥산을 제거한 후, 1H-NMR로부터 원하는 ([methyl(6-t-butoxyhexyl)silyl(η⁵-tetramethylCp)(t-Butylamido)]TiCl₂)인 (tBu-O-(CH₂)₆)(CH₃)Si(C₅(CH₃)₄)(tBu-N)TiCl₂ 임을 확인하였다.

[0124] 1H-NMR (CDCl₃): 3.3 (s, 4H), 2.2 (s, 6H), 2.1 (s, 6H), 1.8 ~ 0.8 (m), 1.4 (s, 9H), 1.2(s, 9H), 0.7 (s, 3H)

[0126] **합성예 3**

[0127] 6-클로로헥사놀(6-chlorohexanol)을 사용하여 문헌(Tetrahedron Lett. 2951 (1988))에 제시된 방법으로 t-Butyl-O-(CH₂)₆-Cl을 제조하고, 여기에 NaCp를 반응시켜 t-Butyl-O-(CH₂)₆-C₅H₅를 얻었다(수율 60%, b.p. 80℃ / 0.1 mmHg).

[0128] 또한, -78℃에서 t-Butyl-O-(CH₂)₆-C₅H₅를 THF에 녹이고, 노르말 부틸리튬(n-BuLi)을 천천히 가한 후, 실온으로 승온시킨 후, 8시간 반응시켰다. 그 용액을 다시 -78℃에서 ZrCl₄(THF)₂(1.70g, 4.50mmol)/THF(30ml)의 서스펜션(suspension) 용액에 기 합성된 리튬염(lithium salt) 용액을 천천히 가하고 실온에서 6시간 동안 더 반응시켰다.

[0129] 모든 휘발성 물질을 진공 건조하고, 얻어진 오일성 액체 물질에 헥산(hexane) 용매를 가하여 걸러내었다. 걸러낸 용액을 진공 건조한 후, 헥산을 가해 저온(-20℃)에서 침전물을 유도하였다. 얻어진 침전물을 저온에서 걸러내어 흰색 고체 형태의 [tBu-O-(CH₂)₆-C₅H₄]₂ZrCl₂ 화합물을 얻었다(수율 92%).

[0130] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 6.28 (t, J = 2.6 Hz, 2 H), 6.19 (t, J = 2.6 Hz, 2 H), 3.31 (t, 6.6 Hz, 2 H), 2.62 (t, J = 8 Hz), 1.7 - 1.3 (m, 8 H), 1.17 (s, 9 H).

[0131] ¹³C NMR (CDCl₃): 135.09, 116.66, 112.28, 72.42, 61.52, 30.66, 30.61, 30.14, 29.18, 27.58, 26.00.

[0133] **메탈로센 담지 촉매의 제조**

[0134] **제조예 1**

[0135] 유리 반응기에 10wt% 메틸알루미늄옥산(MAO)/톨루엔 용액 49.7 mL를 투입하고, 40℃에서 실리카(제품명: Grace

952, particle size: 30 μ m, surface area: 300m²/g, pore volume: 1.6mL/g, pore diameter: 20nm) 9.1 g을 투입한 후, 반응기 온도를 60℃로 올리면서 200rpm으로 16시간 동안 교반하였다. 이후 온도를 다시 40℃로 낮추고, 합성예 1의 메탈로센 화합물 441 mg을 톨루엔에 용액 상태로 녹인 후 투입하여 2시간 동안 교반하였다. 다음에, 톨루엔 20 mL에 N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 730 mg를 녹여 용액 상태로 투입한 후, 40℃로 2시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 후 교반을 멈추고 톨루엔층을 분리하여 제거한 후 40℃에서 감압하여 남아있는 톨루엔을 제거함으로써, 단일 메탈로센 담지 촉매를 제조하였다.

[0137] **제조예 2**

[0138] 유리 반응기에 10wt% 메틸알루미늄옥사이드(MAO)/톨루엔 용액 56.3 mL를 투입하고, 40℃에서 실리카(제품명: Grace 952, particle size: 30 μ m, surface area: 300m²/g, pore volume: 1.6mL/g, pore diameter: 20nm) 9.1 g을 투입한 후, 반응기 온도를 60℃로 올리면서 200rpm으로 16시간 동안 교반하였다. 이후 온도를 다시 40℃로 낮추고, 합성예 1의 메탈로센 화합물 441 mg을 톨루엔에 용액 상태로 녹인 후 투입하여 2시간 동안 교반하였다. 다음에, 톨루엔 20 mL에 N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 730 mg를 녹여 용액 상태로 투입한 후, 40℃로 2시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 후 교반을 멈추고 톨루엔층을 분리하여 제거한 후 40℃에서 감압하여 남아있는 톨루엔을 제거함으로써, 단일 메탈로센 담지 촉매를 제조하였다.

[0140] **비교 제조예 1**

[0141] 유리 반응기에 10wt% 메틸알루미늄옥사이드(MAO)/톨루엔 용액 49.7 mL를 투입하고, 40℃에서 실리카(제품명: Grace 952, particle size: 30 μ m, surface area: 300m²/g, pore volume: 1.6mL/g, pore diameter: 20nm) 9.1 g을 투입한 후, 반응기 온도를 60℃로 올리면서 200rpm으로 16시간 동안 교반하였다. 이후 온도를 다시 40℃로 낮추고, 합성예 2의 메탈로센 화합물 461 mg 및 합성예 3의 메탈로센 화합물 275 mg을 톨루엔에 용액 상태로 녹인 후 투입하여 2시간 동안 교반하였다. 다음에, 톨루엔 20 mL에 N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 1,095 mg를 녹여 용액 상태로 투입한 후, 40℃로 2시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 후 교반을 멈추고 톨루엔층을 분리하여 제거한 후 40℃에서 감압하여 남아있는 톨루엔을 제거함으로써, 혼성 메탈로센 담지 촉매를 제조하였다.

[0143] **비교 제조예 2**

[0144] 유리 반응기에 10wt% 메틸알루미늄옥사이드(MAO)/톨루엔 용액 56.3 mL를 투입하고, 40℃에서 실리카(제품명: Grace 952, particle size: 30 μ m, surface area: 300m²/g, pore volume: 1.6mL/g, pore diameter: 20nm) 9.1 g을 투입한 후, 반응기 온도를 60℃로 올리면서 200rpm으로 16시간동안 교반하였다. 이후 온도를 다시 40℃로 낮추고, 합성예 2의 메탈로센 화합물 461 mg 및 합성예 3의 메탈로센 화합물 275 mg을 톨루엔에 용액 상태로 녹인 후 투입하여 2시간 동안 교반하였다. 다음에, 톨루엔 20 mL에 N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 1,095 mg를 녹여 용액 상태로 투입한 후, 40℃로 2시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 후 교반을 멈추고 톨루엔층을 분리하여 제거한 후 40℃에서 감압하여 남아있는 톨루엔을 제거함으로써, 혼성 메탈로센 담지 촉매를 제조하였다.

[0146] **폴리에틸렌의 제조**

[0147] **실시예 1**

[0148] 상기 제조예 1에서 수득된 단일 메탈로센 담지 촉매하에, 에틸렌을 중합하여 폴리에틸렌을 제조하였다.

[0149] Parr 반응기에 아르곤을 채우고 핵산 400 mL을 넣은 뒤, 트리메틸알루미늄(trimethylaluminium) 1g을 넣어 반응기 내부릴 건조시키고 핵산을 버렸다. 다시 핵산 400 mL를 채우고 트리이소부틸알루미늄(triisobutylaluminium) 0.5g 넣었다. 아르곤으로 채워진 글러브 박스에서 상기 제조예 1의 담지 촉매 10mg을 계량한 후 반응기 안으러 넣고 아르곤을 벤트한 다음 78℃, 에틸렌 기체 압력 9bar에서 1시간동안 중합을 실시하였다.

[0151] **실시예 2**

[0152] 상기 제조예 2에서 수득된 단일 메탈로센 담지 촉매를 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에틸렌을 제조하였다.

[0154] **비교예 1**

[0155] 상기 비교 제조예 1에서 수득된 혼성 메탈로센 담지 촉매를 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에틸렌을 제조하였다.

[0157] **비교예 2**

[0158] 상기 비교 제조예 2에서 수득된 혼성 메탈로센 담지 촉매를 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에틸렌을 제조하였다.

[0160] 상기 실시예 1, 2 및 제조예 1, 2의 중합 조건 및 촉매 활성을 평가하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

| [0161] | 담지촉매 각 성분의 담지량 (단위: mmol/g-SiO ₂) | | | Activity (kgPE/g cat) |
|--------|--|----------------------------|-------|--------------------------|
| | 제1조촉매 | 메탈로센 화합물 | 제2조촉매 | |
| 실시예 1 | 7.5 | 합성예 1(0.1) | 0.1 | 14.1 |
| 실시예 2 | 8.5 | 합성예 1(0.1) | 0.1 | 15.5 |
| 비교예 1 | 7.5 | 합성예 2(0.1)/ 합성예 3(0.05) | 0.15 | 11.8 |
| 비교예 2 | 8.5 | 합성예 2(0.1)/ 합성예 3(0.05) | 0.15 | 13.4 |

[0162] 상기 표 1을 참고하면, 본 발명은 올레핀 공중합시, 제 2 조촉매로 보레이트 화합물을 사용하고 또한, 그 함량을 조절한 단일 메탈로센 담지 촉매를 이용함으로써, 기존의 혼성 메탈로센 담지 촉매보다 고효율로 폴리에틸렌을 제조할 수 있었다.

[0164] **<실험예>**

[0165] 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2의 폴리에틸렌을 이용하여 통상적인 방법으로 섬유(수지)를 제조하였고, 다음의 방법으로 폴리에틸렌 분말 및 수지의 물성을 평가하여 그 결과를 표 2 및 3에 나타내었다.

[0167] 1) Gel counting 분석: single screw extruder(Dr. Collin사 Teachline E20T)를 이용하여 폴리올레핀 분말을 190℃에서 10분에 걸쳐 겔(gel) 분석용 캐스팅 필름(casting film, 54mm * 33m)으로 제조하고, 필름의 가장자리 부분을 제외하고 중간 1m² 면적(약 30mm * 약 33m)에 발생한 겔의 개수를 extruder에 달린 레이저 분석기로 측정하였다. 이러한 과정을 3회 반복한 후 평균값을 겔 개수로 하였다. 이때, 겔은 상기 레이저 분석기에서 필름의 나머지 부분과 굴절율 차이가 ± 0.02 이상인 영역을 겔로 정의하였으며, 입경이 250μm 이상인 겔만 카운트하였다.

[0168] 2) 밀도: ASTM D 1505

[0169] 3) 용융지수(MI, 2.16 kg/10min): 측정 온도 190℃, ASTM D 1238

[0170] 4) 분자량, 분자량분포: 측정 온도 160℃, 겔투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 수 평균 분자량, 중량 평균 분자량, Z 평균 분자량을 측정하였다. 분자량 분포는 중량 평균 분자량과 수 평균 분자량의 비로 나타내었다.

[0171] 5) 인장 신율(단위: %) : ASTM D 638 기준으로 측정하였다.

[0172] 6) 강도(tenacity, 단위: gf/denier): 강도는 실의 과단점 강도를 뜻하며, ASTM D 638 기준으로 측정하였다. 이 때 시험속도는 200 mm/min으로 하였으며, 한 시편당 6회 측정하여 그 평균치를 취하였다. 참고로 데니어(denier)는 실의 굵기를 표시하는데 사용되는 국제단위로 표준길이 9,000m에 단위중량 1g인 것을 1 데니어(denier)로 한다.

[0173] 7) 인장강도 반감기: ASTM D 638 기준으로 인장강도를 측정한 후, 아래 방법으로 인장강도의 반감기를 측정하였다.

[0174] 인장강도 반감기는 변색 테스트에 사용되는 AATCC 방법 #16으로 자외선에 대한 인장강도 감소 현상을 확인하여 측정하였다. 그리고, 제논-아크 램프로 가속화시켜 테스트하였다.

표 2

[0175]

| | 중량평균 분자량 (단위: $\times 10^3$ g/mol) | 분자량 분포 | MI _{2.16} (단위: g/10min) | 밀도 (단위: g/cm ³) | 단위 면적(1m ²) 당 입경 이 250 μ m 이상인 겔의 개수 |
|-------|---|--------|--|--------------------------------|--|
| 실시예 1 | 205 | 2.80 | 0.6 | 0.95 | 142 |
| 실시예 2 | 202 | 2.76 | 0.6 | 0.95 | 147 |
| 비교예 1 | 226 | 3.50 | 0.6 | 0.95 | 560 |
| 비교예 2 | 222 | 3.30 | 0.6 | 0.95 | 576 |

표 3

[0176]

| | 인장 신율 (단위:%) | 강도 (단위: gf/denier) | 인장강도 반감기 (단위: hr) |
|-------|-----------------|-----------------------|----------------------|
| 실시예 1 | 15 | 15 | 304 |
| 실시예 2 | 15 | 15 | 307 |
| 비교예 1 | 15 | 7 | 243 |
| 비교예 2 | 15 | 7 | 245 |

[0177]

상기 표 2 및 3을 참조하면, 본 발명의 폴리올리핀 분말을 이용할 경우, 종래의 폴리올레핀과 동등한 분자량, 밀도, 및 보다 좁은 분자량 분포를 나타내면서 입경이 250 μ m 이상인 겔의 개수가 현저히 줄어들어, 고강도의 우수한 섬유 제품을 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0178]

비교예 1 및 2와 같은 혼성 담지 촉매의 경우, 상기 촉매에 의해 형성된 고분자 영역의 폴리올레핀을 포함하는 수지가 압출 과정에서 제대로 녹지 않아 입경이 250 μ m 이상인 겔이 다수 형성되는 것으로 나타났다. 그러나, 본 발명의 폴리올레핀은 종래와 유사한 중량 평균 분자량 및 보다 좁은 분자량 분포를 가지면서도 고분자 제조용 촉매로 인해 발생하는 겔을 줄여 고강도의 섬유 제품을 수득할 수 있었다.