



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년10월04일
(11) 등록번호 10-2028736
(24) 등록일자 2019년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/6592 (2006.01) B01J 31/22 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01) C08F 110/00 (2006.01)
C08F 4/655 (2006.01) C08F 4/70 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08F 4/65925 (2013.01)
B01J 31/2295 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0038137

(22) 출원일자 2015년03월19일

심사청구일자 2018년01월18일

(65) 공개번호 10-2016-0112424

(43) 공개일자 2016년09월28일

(56) 선행기술조사문헌
KR1020060091528 A*
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 9 항

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

(72) 발명자
전만성
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
이기수
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
유미특허법인

심사관 : 김영국

(54) 발명의 명칭 **혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매**

(57) 요약

본 발명은 폴리올레핀을 제조하는데 사용될 수 있는 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조 방법, 이를 이용하여 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매 및 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매를 이용한 폴리올레핀의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따르면, 높은 중합 활성을 나타내며, 초고분자량을 갖는 올레핀계 중합체의 중합에 이용될 수 있는 혼성 담지 메탈로센 촉매를 제조할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08F 10/00 (2013.01)

C08F 110/00 (2013.01)

C08F 4/655 (2013.01)

C08F 4/70 (2013.01)

B01J 2231/122 (2013.01)

(72) 발명자

조민석

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이승미

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(56) 선행기술조사문헌

KR1020120076156 A*

JP08048712 A*

KR1020140041162 A

KR1020040085650 A

KR1020130019793 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

담체에 제 1 조촉매를 담지시키는 단계;

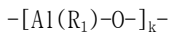
상기 제 1 조촉매가 담지된 담체에 제 1 메탈로센 화합물을 담지시키는 단계;

상기 제 1 조촉매 및 제 1 메탈로센 화합물이 담지된 담체에 제 2 조촉매를 담지시키는 단계; 및

상기 제 1 조촉매, 제 1 메탈로센 화합물 및 제 2 조촉매가 담지된 담체에 제 1 메탈로센 화합물보다 낮은 중합도로 올레핀계 단량체를 중합시키는 제 2 메탈로센 화합물을 담지시키는 단계;를 포함하며,

상기 제 1 조촉매는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물이고, 상기 제 2 조촉매는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물인, 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조방법:

[화학식 3]



화학식 3에서, R₁은 각각 독립적으로 할로젠, 할로젠 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이고, k는 2 이상의 정수이고,

[화학식 4]



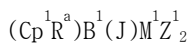
화학식 4에서, T⁺은 +1가의 다원자 이온이고, B는 +3 산화 상태의 붕소이고, G는 각각 독립적으로 하이드라이드기, 디알킬아미도기, 할라이드기, 알콕사이드기, 아릴옥사이드기, 하이드로카빌기, 할로카빌기 및 할로-치환된 하이드로카빌기로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 G는 20개 이하의 탄소를 가지나, 단 하나 이하의 위치에서 G는 할라이드기이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제 1 메탈로센 화합물은 하기 화학식 1로 표시되고, 제 2 메탈로센 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M¹은 4족 전이 금속이고;

Cp¹는 시클로펜타디에닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 이들은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소로 치환될 수 있으며;

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

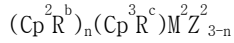
Z¹은 할로젠 원자, C1 내지 C20의 알킬, C2 내지 C10의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C6 내지 C20의 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 C1 내지 C20의 알킬리덴, 치환되거나 치환되지 않은 아미노

기, C2 내지 C20의 알킬알콕시, 또는 C7 내지 C40의 아릴알콕시이고;

B¹는 Cp^{1a} 고리와 J를 가교 결합시키는 탄소, 게르마늄, 규소, 인 또는 질소 원자 함유 라디칼중 하나 이상 또는 이들의 조합이고;

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

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

M²은 4족 전이금속이고;

Cp² 및 Cp³는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 시클로펜타디엔닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐, 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 이들은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소로 치환될 수 있으며;

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

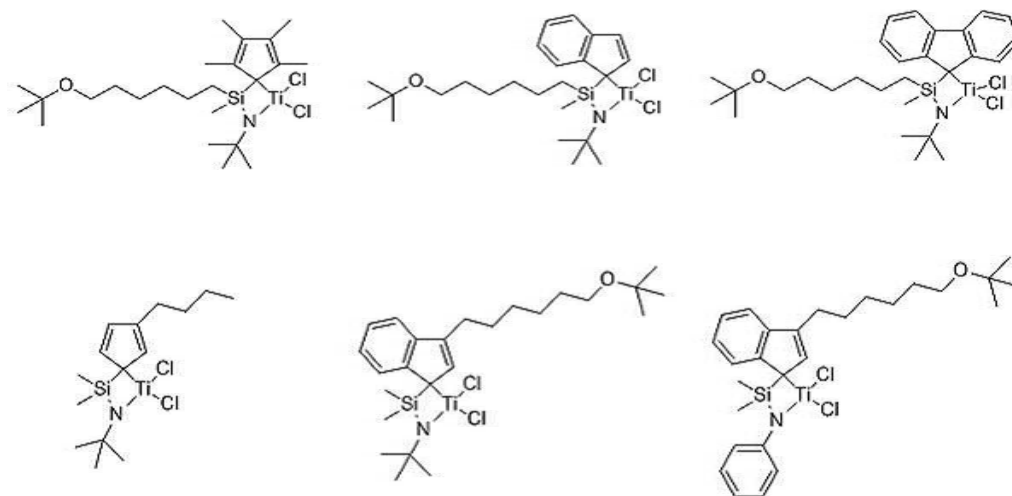
Z²은 할로젠 원자, C1 내지 C20의 알킬, C2 내지 C10의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C6 내지 C20의 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 C1 내지 C20의 알킬리덴, 치환되거나 치환되지 않은 아미노기, C2 내지 C20의 알킬알콕시, 또는 C7 내지 C40의 아릴알콕시이고;

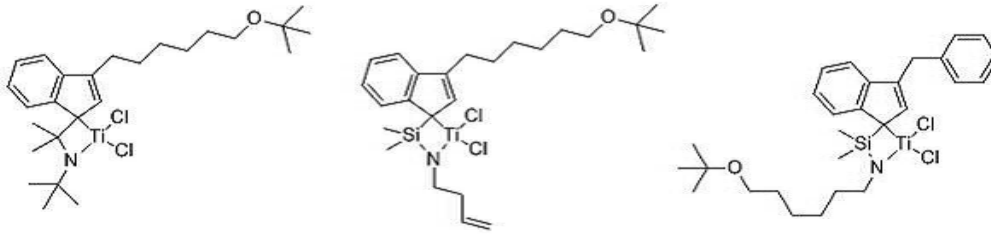
n은 1 또는 0 이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 제1메탈로센 화합물은 하기 구조식들 중 하나인 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조방법:

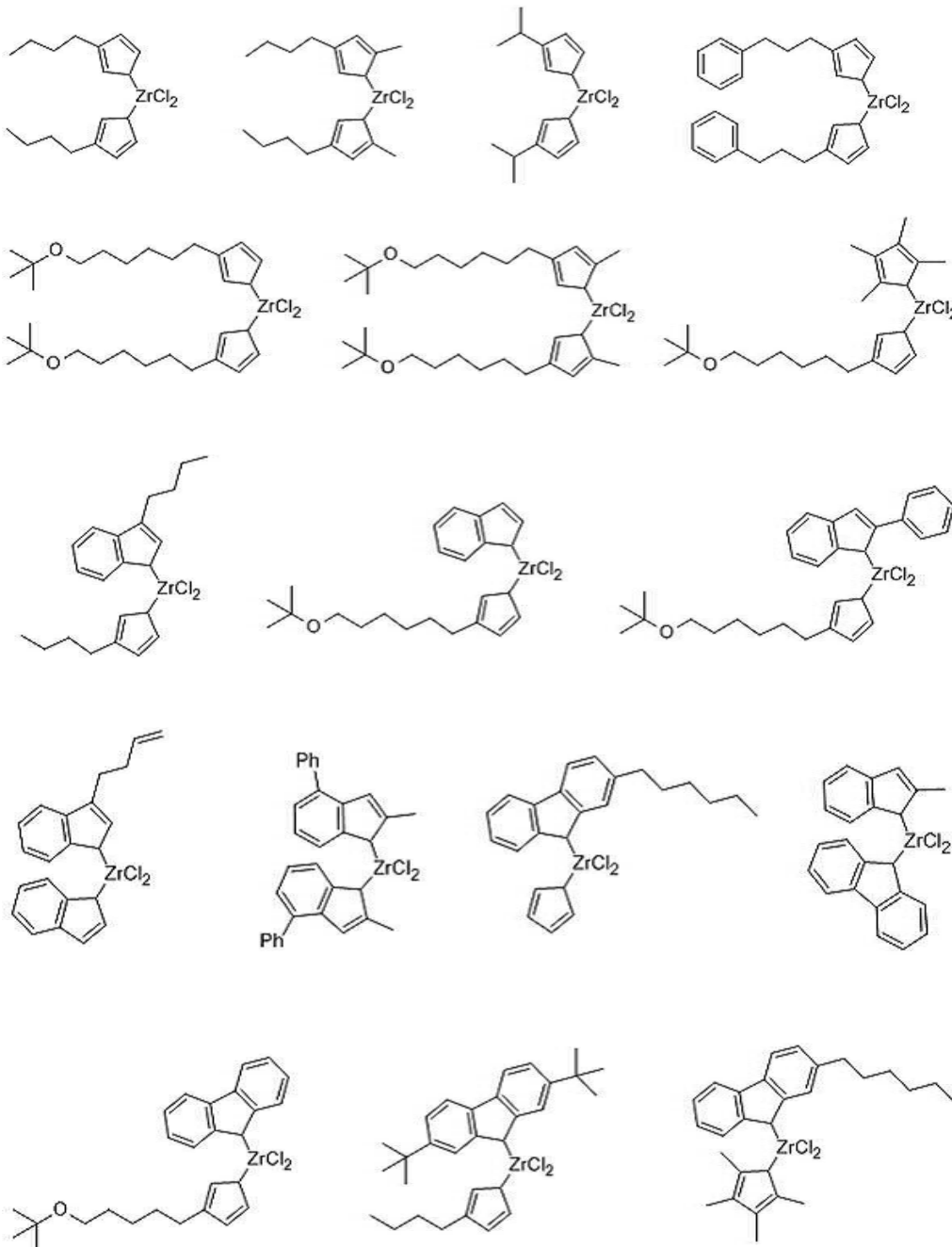




청구항 4

제2항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 제2메탈로센 화합물은 하기 구조식들 중 하나인 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조방법:



청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제 1 메탈로센 화합물 및 제 2 메탈로센 화합물의 전이금속 대 담체의 질량비는 1 : 10 내지 1 : 1,000 인 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제 1 및 제 2 조촉매 화합물 대 담체의 질량비는 1 : 1 내지 1 : 100 인 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 담체는 실리카, 실리카-알루미나 및 실리카-마그네시아로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 4 항, 및 제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매.

청구항 11

제 10 항의 혼성 담지 메탈로센 촉매의 존재 하에, 올레핀계 단량체를 중합시키는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조방법, 이를 이용하여 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매 및 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매를 이용한 폴리올레핀의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 올레핀 중합 촉매계는 지글러 나타 및 메탈로센 촉매계로 분류할 수 있으며, 이 두 가지의 고효성 촉매계는 각각의 특징에 맞게 발전되어 왔다. 지글러 나타 촉매는 50년대 발명된 이래 기존의 상업 프로세스에 널리 적용되어 왔으나, 활성점이 여러 개 혼재하는 다활성점 촉매(multi site catalyst)이기 때문에, 중합체의 분자량 분포가 넓은 것이 특징이며, 공단량체의 조성 분포가 균일하지 않아 원하는 물성 확보에 한계가 있다는 문제점이 있

다.

- [0003] 한편, 메탈로센 촉매는 전이금속 화합물이 주성분인 주촉매와 알루미늄이 주성분인 유기 금속 화합물인 조촉매의 조합으로 이루어지며, 이와 같은 촉매는 균일계 착체 촉매로 단일 활성점 촉매(single site catalyst)이며, 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.
- [0004] 미국 특허 제5,032,562호에는 두 개의 상이한 전이금속 촉매를 한 개의 담지 촉매 상에 지지시켜 중합 촉매를 제조하는 방법이 기재되어 있다. 이는 고분자량을 생성하는 티타늄(Ti) 계열의 지글러-나타 촉매와 저분자량을 생성하는 지르코늄(Zr) 계열의 메탈로센 촉매를 하나의 지지체에 담지시켜 이중 분산(bimodal distribution) 고분자를 생성하는 방법으로써, 담지 과정이 복잡하고, 조촉매로 인해 중합체의 형상(morphology)이 나빠지는 단점이 있다.
- [0005] 미국 특허 제5,525,678호에는 메탈로센 화합물과 비메탈로센 화합물을 담체 위에 동시에 담지시켜 고분자량의 중합체와 저분자량의 중합체가 동시에 중합될 수 있는 올레핀 중합용 촉매계를 사용하는 방법을 기재하고 있다. 이는 메탈로센 화합물과 비메탈로센 화합물들을 각각 따로 담지시켜야 하고, 담지 반응을 위해 담체를 여러 가지 화합물로 전처리해야 하는 단점이 있다.
- [0006] 미국 특허 제5,914,289호에는 각각의 담체에 담지된 메탈로센 촉매를 이용하여 고분자의 분자량 및 분자량 분포를 제어하는 방법이 기재되어 있으나, 담지촉매 제조시 사용된 용매의 양 및 제조시간이 많이 소요되고, 사용되는 메탈로센 촉매를 담체에 각각 담지시켜야 하는 번거로움이 따랐다.
- [0007] 대한민국 특허 공개 제2004-0076965호에는 담체에 이중핵 메탈로센 촉매와 단일핵 메탈로센 촉매를 활성화제와 함께 담지하여 반응기 내 촉매의 조합을 변화시키며 중합함으로써 분자량 분포를 제어하는 방안을 개시하고 있다. 그러나, 이러한 방법은 각각의 촉매의 특성을 동시에 구현하기에 한계가 있으며, 또한 완성된 촉매의 담체 성분에서 메탈로센 촉매 부분이 유리되어 반응기에 파울링(fouling)을 유발하는 단점이 있다.
- [0008] 따라서, 상기한 단점들을 해결하기 위해서 간편하게 활성이 우수한 혼성 담지 메탈로센 촉매를 제조하여 원하는 물성의 올레핀계 중합체를 제조하는 방법에 대한 요구가 계속되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 미국특허등록 제 5,032,562 호
- (특허문헌 0002) 미국특허등록 제 5,525,678 호
- (특허문헌 0003) 미국특허등록 제 5,914,289 호
- (특허문헌 0004) 한국특허공개 제 2004-0076965 호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 이에 본 발명은 활성이 우수하고, 고분자량 및 원하는 물성을 가지는 올레핀계 중합체를 제조할 수 있는 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조방법, 이를 이용하여 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매 및 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매를 이용한 폴리올레핀의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은, 담체에 제 1 조촉매를 담지시키는 단계; 상기 제 1조촉매가 담지된 담체에 제 1 메탈로센 화합물을 담지시키는 단계; 상기 제 1조촉매 및 제 1 메탈로센 화합물이 담지된 담체에 제 2 조촉매를 담지시키는 단계; 및 상기 제 1조촉매, 제 1 메탈로센 화합물 및 제 2 조촉매가 담지된 담체에 제 1 메탈로센 화합물보다 낮은 중합도로 올레핀계 단량체를 중합시키는 제 2 메탈로센 화합물을 담지시키는 단계; 를 포함하는 혼성 담지 메탈로

센 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0012] 본 발명은 또한, 상기 방법으로 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매를 제공한다.

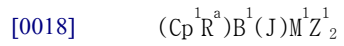
[0013] 또한, 본 발명은 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매의 존재 하에, 올레핀계 단량체를 중합시키는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조방법을 제공한다.

[0014] 이하, 발명의 구체적인 구현예에 따른 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조 방법 및 혼성 담지 메탈로센 촉매 등에 대해 설명하기로 한다.

[0015] 발명의 일 구현예에 따르면, 담체에 제 1 조촉매를 담지시키는 단계; 상기 제 1 조촉매가 담지된 담체에 제 1 메탈로센 화합물을 담지시키는 단계; 상기 제 1 조촉매 및 제 1 메탈로센 화합물이 담지된 담체에 제 2 조촉매를 담지시키는 단계; 및 상기 제 1 조촉매, 제 1 메탈로센 화합물 및 제 2 조촉매가 담지된 담체에 제 1 메탈로센 화합물보다 낮은 중합도로 올레핀계 단량체를 중합시키는 제 2 메탈로센 화합물을 담지시키는 단계;를 포함하는 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조방법이 제공될 수 있다.

[0016] 그리고, 상기 제 1 메탈로센 화합물은 하기 화학식 1로 표시되고, 제 2 메탈로센 화합물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다:

[0017] [화학식 1]



[0019] 상기 화학식 1에서,

[0020] M^1 은 4족 전이 금속이고;

[0021] Cp^1 은 시클로펜타디에닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 이들은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소로 치환될 수 있으며;

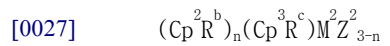
[0022] R^a 는 수소, C1 내지 C20의 알킬, C1 내지 C10의 알콕시, C2 내지 C20의 알콕시알킬, C6 내지 C20의 아릴, C6 내지 C10의 아릴옥시, C2 내지 C20의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C8 내지 C40의 아릴알케닐, 또는 C2 내지 C10의 알킬닐이고;

[0023] Z^1 은 할로젠 원자, C1 내지 C20의 알킬, C2 내지 C10의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C6 내지 C20의 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 C1 내지 C20의 알킬리덴, 치환되거나 치환되지 않은 아미노기, C2 내지 C20의 알킬알콕시, 또는 C7 내지 C40의 아릴알콕시이고;

[0024] B^1 은 Cp^1R^a 고리와 J를 가교 결합시키는 탄소, 게르마늄, 규소, 인 또는 질소 원자 함유 라디칼중 하나 이상 또는 이들의 조합이고;

[0025] J는 NR^f , OR^f 및 S로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 R^f 는 C1 내지 C20의 알킬, 아릴, 치환된 알킬 또는 치환된 아릴이고,

[0026] [화학식 2]

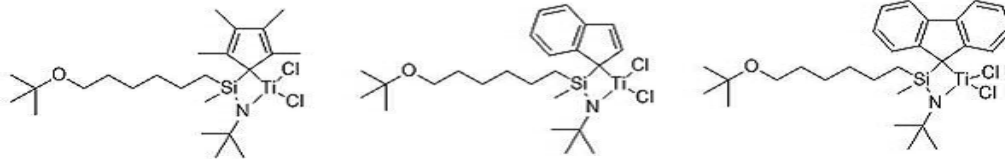


[0028] 상기 화학식 2에서,

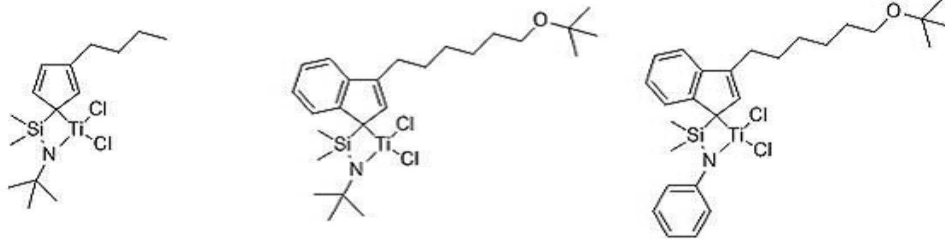
[0029] M^2 은 4족 전이금속이고;

[0030] Cp^2 및 Cp^3 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 시클로펜타디엔닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐, 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 이들은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소로 치환될 수 있으며;

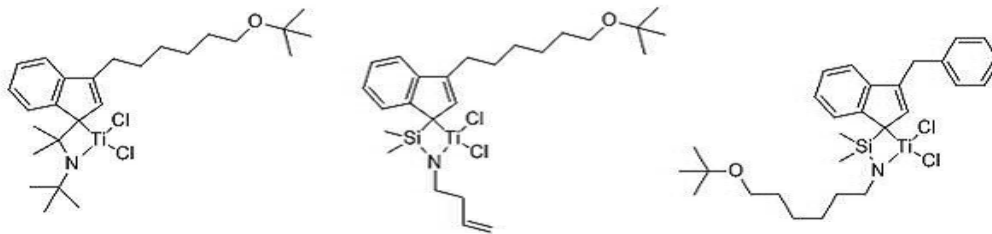
- [0031] R^b 및 R^c 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C20의 알킬, C1 내지 C10의 알콕시, C2 내지 C20의 알콕시알킬, C6 내지 C20의 아릴, C6 내지 C10의 아릴옥시, C2 내지 C20의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C8 내지 C40의 아릴알케닐, 또는 C2 내지 C10의 알킬닐이고;
- [0032] Z^2 은 할로젠 원자, C1 내지 C20의 알킬, C2 내지 C10의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C6 내지 C20의 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 C1 내지 C20의 알킬리덴, 치환되거나 치환되지 않은 아미노기, C2 내지 C20의 알킬알콕시, 또는 C7 내지 C40의 아릴알콕시이고;
- [0033] n은 1 또는 0 이다.
- [0034] 본 발명에 따른 혼성 담지 메탈로센 촉매에 있어서, 상기 화학식 1 및 2의 치환기들을 보다 구체적으로 설명하면 하기와 같다.
- [0035] 상기 C1 내지 C20의 알킬기로는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기를 포함하고, 구체적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 상기 C2 내지 C20의 알케닐기로는 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기를 포함하고, 구체적으로 알릴기, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 펜테닐기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0037] 상기 C6 내지 C20의 아릴기로는 단환 또는 축합환의 아릴기를 포함하고, 구체적으로 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 페난트레닐기, 플루오레닐기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0038] 상기 C5 내지 C20의 헤테로아릴기로는 단환 또는 축합환의 헤테로아릴기를 포함하고, 카바졸릴기, 피리딜기, 퀴놀린기, 이소퀴놀린기, 티오펜기, 퓨라닐기, 이미다졸기, 옥사졸릴기, 티아졸릴기, 트리아진기, 테트라하이드로피라닐기, 테트라하이드로푸라닐기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0039] 상기 C1 내지 C20의 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, 페닐옥시기, 시클로헥실옥시기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 상기 4족 전이금속으로는 티타늄, 지르코늄, 하프늄 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0041] 본 발명자들은 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조에서, 높은 중합도로 올레핀계 단량체를 중합시키는 메탈로센 화합물의 특징이 잘 발휘될 수 있도록 담체에 담지하는 방법에 대한 연구를 진행하여, 2종의 메탈로센 화합물 및 2종의 조촉매를 특정 순서로 담지시키는 경우, 상술한 특징이 발휘되어 초고분자량의 폴리올레핀을 제조할 수 있음을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.
- [0042] 상기 일 구현예의 혼성 담지 메탈로센 촉매는 상기 화학식 1로 표시되는 제 1 메탈로센 화합물의 1종 이상과, 상기 화학식 2로 표시되는 제 2 메탈로센 화합물의 1종 이상을 2종 이상의 조촉매 화합물과 함께 담체에 혼성 담지한 것이다.
- [0043] 상기 제 1 메탈로센 화합물은 제 2 메탈로센 화합물과 상이한 특성, 즉, 이들을 각각 촉매로 사용하여 올레핀계 단량체(예를 들어, 에틸렌 및 탄소수 3 이상의 알파올레핀)를 (공)중합하였을 때, 제 2 메탈로센 화합물이 제 1 메탈로센 화합물에 비해 낮은 중합도로 올레핀계 단량체를 중합시키는 특성(즉, 보다 낮은 분자량의 폴리올레핀을 중합시키는 특성)을 나타낼 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 제 1 및 제 2 메탈로센 화합물을 촉매로 사용하여, 에틸렌 및 탄소수 3 이상의 알파올레핀을 공중합하였을 때, 제 1 메탈로센 화합물을 사용해 제조된 폴리올레핀은 상대적으로 분자량이 높고, 알파올레핀 공단량체가 고분자 쇠에 많이 포함되어 낮은 결정성을 나타낼 수 있고, 제 2 메탈로센 화합물을 사용해 제조된 폴리올레핀은 상대적으로 분자량이 낮고, 알파올레핀 공단량체가 고분자 쇠에 작은 함량으로 포함되어 높은 결정성을 나타낼 수 있다.
- [0044] 이러한 상기 화학식 1로 표시되는 제 1 메탈로센 화합물의 구체적인 예로는 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.



[0045]

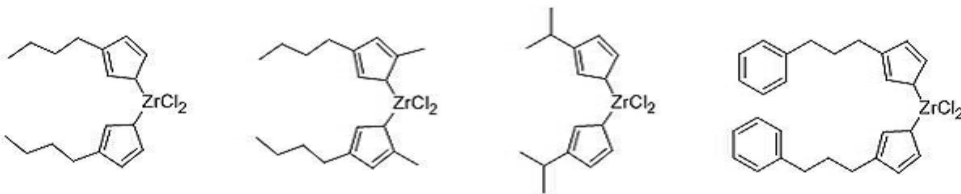


[0046]

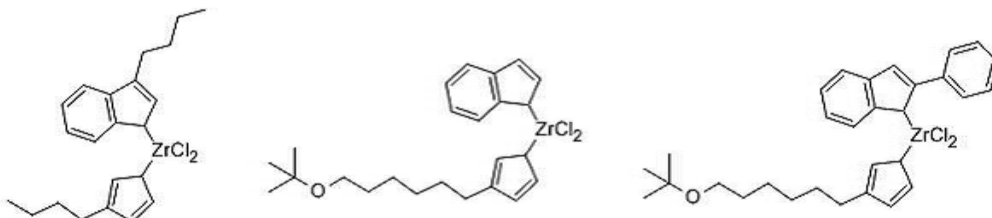
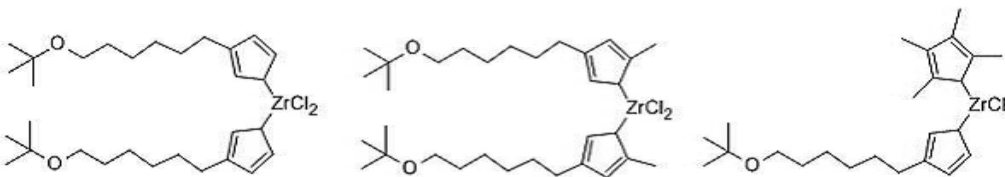


[0047]

또한, 상기 화학식 2로 표시되는 제 2 메탈로센 화합물의 구체적인 예로는 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.



[0048]



오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 또는 N,N-디메틸-(2,4,6-트리메틸아닐늄)테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 등의 삼치환된 암모늄염 형태의 보레이트계 화합물; 디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디테트라데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 디사이클로헥실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등의 디알킬암모늄염 형태의 보레이트계 화합물; 또는 트리페닐포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸디옥타데실포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 트리(2,6-디메틸페닐)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등의 삼치환된 포스포늄염 형태의 보레이트계 화합물 등을 들 수 있다.

[0058] 상술한 바와 같은 혼성 담지 메탈로센 촉매는, 담체에 제 1 조촉매, 제 1 메탈로센 화합물, 제 2 조촉매, 제 2 메탈로센 화합물을 순차적으로 담지시켜 제조된다.

[0059] 즉, 담체에 제 1 조촉매를 먼저 담지하고, 제 1 메탈로센 화합물을 순차적으로 담지한 후, 상기 조촉매와 상이한 제 2 조촉매와 제 1 메탈로센 화합물보다 낮은 중합도로 올레핀계 단량체를 중합시키는 제 2 메탈로센 화합물을 순차적으로 담지한다. 이때, 높은 중합도로 올레핀계 단량체를 중합시키는 제 1 메탈로센 화합물을 담체에 먼저 담지하면 제 1 메탈로센 화합물이 제 1 조촉매 및 제 2 조촉매에 의해서 활성화되므로, 제 1 메탈로센 화합물의 중합 활성을 극대화할 수 있고, 이를 통하여 기계적 강도 및 물성이 뛰어난 고분자량의 폴리올레핀을 제조할 수 있다. 그리고, 상기와 같은 방법으로 제조된 촉매는 상업 중합 공정에 적용시 수소의 투입량을 조절하여 분자량 분포를 조절할 수 있는데, 특히, 수소 투입량을 증대시키면 가공성이 뛰어난 넓은 분자량 분포를 갖는 폴리올레핀을 제조할 수 있다.

[0060] 한편, 조촉매의 담지 순서는 제한되지 않으며, 제 1 조촉매를 먼저 담지시키거나, 제 2 조촉매를 먼저 담지시킬 수 있다. 다만, 알킬알루미늄옥산계 화합물인 상기 화학식 3으로 표시되는 조촉매는 알킬알루미늄옥산계 화합물의 알루미늄에 결합한 메틸과 실리카의 하이드록시기 사이에 탄메탄 반응이 진행되어, 화학적으로 고정되므로 담지가 잘 되나, 보레이트계 화합물인 상기 화학식 5로 표시되는 조촉매는 실리카와 물리적 고정만 되므로, 알킬알루미늄옥산계 화합물인 상기 화학식 3으로 표시되는 조촉매를 실리카와 반응하는 제 1 조촉매로 사용하고, 보레이트계 화합물인 상기 화학식 4로 표시되는 조촉매를 제 2 조촉매로 사용하는 것이 담지 효율 측면에서 바람직하다.

[0061] 또한, 상기와 같이 조촉매 화합물 → 메탈로센 화합물의 순서로 담지함으로써, 먼저 담지한 조촉매 화합물이 담체 표면의 하이드록시기 그룹과 미리 반응하며, 수분 및 촉매 이물질과 같은 불순물에 대한 스캐빈저(scavenger) 역할을 함으로써 균일한 촉매 제조에 도움을 줄 수 있다. 이에, 조촉매 화합물의 담지 이후에 담지하는 제 1 및 제 2 메탈로센 화합물들이 비활성화될 가능성이 줄어들어 고효율의 담지 촉매를 제조할 수 있다.

[0062] 이 때, 상기 담체에 제 1 및 제 2 조촉매를 담지시키는 단계; 및 제1 및 제2메탈로센 화합물을 담지시키는 각각의 단계는 약 20 내지 150℃, 바람직하게는 약 30 내지 100℃에서 수행될 수 있다.

[0063] 한편, 상기 화학식 1로 표시되는 제 1 메탈로센 화합물 및 화학식 2로 표시되는 제 2 메탈로센 화합물에 포함되는 전체 전이금속 대 담체의 질량비는 약 1 : 10 내지 1 : 1,000 일 수 있다. 또한, 제 1 및 제 2 조촉매 화합물 대 담체의 질량비는 약 1 : 1 내지 1 : 100 일 수 있다. 상기 질량비로 조촉매 및 메탈로센 화합물을 포함할 때, 활성 및 고분자 미세구조를 최적화할 수 있다.

[0064] 그리고, 상기 일 구현예의 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 담체로는 표면에 하이드록시기를 함유하는 담체를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 건조되어 표면에 수분이 제거된, 반응성이 큰 하이드록시기와 실록산기를 가지고 있는 담체를 사용할 수 있다.

[0065] 예컨대, 고온에서 건조된 실리카, 실리카-알루미나, 및 실리카-마그네시아 등이 사용될 수 있고, 이들은 통상적으로 Na₂O, K₂CO₃, BaSO₄, 및 Mg(NO₃)₂ 등의 산화물, 탄산염, 황산염, 및 질산염 성분을 함유할 수 있다.

[0066] 상기 담체의 건조 온도는 200 내지 800℃가 바람직하고, 300 내지 600℃가 더욱 바람직하며, 300 내지 400℃가 가장 바람직하다. 상기 담체의 건조 온도가 200℃ 미만인 경우 수분이 너무 많아서 표면의 수분과 조촉매가 반응하게 되고, 800℃를 초과하는 경우에는 담체 표면의 기공들이 합쳐지면서 표면적이 줄어들며, 또한 표면에 하이드록시기가 많이 없어지고 실록산기만 남게 되어 조촉매와의 반응자리가 감소하기 때문에 바람직하지 않다.

[0067] 상기 담체 표면의 하이드록시기 양은 0.1 내지 10 mmol/g이 바람직하며, 0.5 내지 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.

- [0068] 상기 하이드록시기의 양이 0.1 mmol/g 미만이면 조촉매와의 반응자리가 적고, 10 mmol/g을 초과하면 담체 입자 표면에 존재하는 하이드록시기 이외에 수분에서 기인한 것일 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [0069] 발명의 다른 구현예에 따르면, 상술한 방법으로 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매가 제공된다.
- [0070] 또, 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상술한 방법으로 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매의 존재 하에, 올레핀계 단량체를 중합시키는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조방법이 제공된다.
- [0071] 이러한 폴리올레핀의 제조 방법에서는, 상술한 일 구현예에 따라 혼성 담지 메탈로센 촉매를 제조하는 단계; 및 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매 하에서, 올레핀계 단량체를 중합시키는 단계를 포함하는 방법으로 폴리올레핀을 제조할 수 있다.
- [0072] 이러한 폴리올레핀의 제조방법에 있어서, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는 그 자체로서 올레핀계 단량체의 중합에 사용될 수 있다. 또한, 상기 올레핀계 단량체와 접촉 반응되어 예비 중합된 촉매로 제조하여 촉매로서 사용할 수도 있으며, 예컨대 별도로 촉매를 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 또는 1-옥텐 등과 같은 올레핀계 단량체와 접촉시켜 예비 중합된 촉매로 제조하여 사용할 수도 있다.
- [0073] 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매를 사용하여 중합 가능한 올레핀계 단량체로는 에틸렌, 알파-올레핀, 사이클릭 올레핀, 이중 결합을 2개 이상 가지고 있는 디엔 올레핀 또는 트리엔 올레핀 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 올레핀계 단량체의 예로서, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-아이토센, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리텐노보넨, 페닐노보넨, 비닐노보넨, 디사이클로펜타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠 또는 3-클로로메틸스티렌 등을 들 수 있으며, 이들 단량체를 2종 이상 혼합하여 공중합할 수도 있다.
- [0074] 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매 하에서 올레핀계 단량체를 중합시키는 단계에서는, 50 내지 150°C의 온도에서 올레핀계 단량체를 중합하는 것이 바람직하다.
- [0075] 상기 촉매를 이용한 올레핀 중합공정은 슬러리, 기상 공정 또는 슬러리와 기상의 혼합 공정 등에 따라 진행할 수 있고, 슬러리 또는 기상 공정이 바람직하다.
- [0076] 그리고, 상기 폴리올레핀의 제조방법에 있어서, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는 탄소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소 용매, 예를 들면, 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸, 또는 이들의 이성질체; 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 촉매독으로 작용하는 소량의 물 또는 공기 등을 제거하여 사용하는 것이 바람직하며, 조촉매를 더 사용하여 실시하는 것도 가능하다.

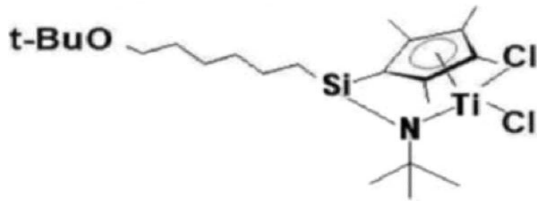
발명의 효과

- [0077] 본 발명에 따르면, 높은 촉매 활성을 나타내면서도, 올레핀 중합시 분자량을 증가시켜 폴리올레핀의 기계적 물성을 향상시킬 수 있는 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조방법 및 이를 이용한 폴리올레핀의 제조방법이 제공될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0078] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0079] 촉매의 제조 및 중합에 필요한 유기 시약과 용매는 알드리치(Aldrich) 사 제품을 표준 방법에 의해 정제하여 사용하였으며, 에틸렌은 어플라이드 가스 테크놀로지(Applied Gas Technology) 사의 고순도 제품을 수분 및 산소 여과 장치를 통과시켜 사용하였다.
- [0080] 또한, 촉매 합성, 담지 및 올레핀 중합의 모든 단계에서 공기와 수분의 접촉을 차단하여 실험의 재현성을 높였으며, 촉매의 구조를 입증하기 위해서 300MHz NMR(Bruker)을 이용하여 스펙트럼을 얻었다.

[0081] **제조예 1**



[0082]

[0083] 상온에서 50g의 Mg(s)를 10L 반응기에 가한 후 THF 300ml를 가하였다. I₂ 0.5g을 가한 후, 반응기 온도를 50℃로 유지하였다. 반응기 온도가 안정화 된 후 250g의 6-t-부톡시헥실 클로라이드(6-t-butoxyhexyl chloride)를 공급 펌프(feeding pump)를 이용하여 5ml/min의 속도로 반응기에 가하였다. 6-t-부톡시헥실 클로라이드를 가함에 따라 반응기 온도가 4~5℃ 정도 상승하는 것을 관찰하였다. 계속적으로 6-t-부톡시헥실 클로라이드를 가하면서 12시간 교반하였다. 반응 12시간 후 검은 색의 반응 용액을 얻을 수 있었다. 생성된 검은색의 용액 2ml를 취한 뒤 물을 가하여 유기층을 얻어 ¹H NMR을 통해 6-t-부톡시 헥산을 확인할 수 있었으며, 6-t-부톡시헥산으로부터 그리냐드 반응이 잘 진행되었음을 알 수 있었다. 그리하여 6-t-부톡시헥실 마그네슘 클로라이드를 합성하였다. MeSiCl₃ 500g과 1L의 THF를 반응기에 가한 후 반응기 온도를 -20℃까지 냉각하였다. 합성한 6-t-부톡시헥실 마그네슘 클로라이드 중 560g을 공급 펌프를 이용하여 5ml/min의 속도로 반응기에 가하였다. 그리냐드 시약(Grignard Reagent)의 공급이 끝난 후 반응기 온도를 천천히 상온으로 올리면서 12시간 교반하였다. 반응 12시간 후 흰색의 MgCl₂염이 생성되는 것을 확인하였다. 헥산 4L를 가하여 labdori를 통해 염을 제거하여 필터 용액을 얻을 수 있었다. 상기 필터 용액을 반응기에 가한 후 70℃에서 헥산을 제거하여 옅은 노란색의 액체를 얻을 수 있었다. 얻은 액체를 ¹H NMR을 통해 원하는 메틸(6-t-부톡시헥실)디클로로실란(methyl(6-t-butoxyhexyl)dichlorosilane) 화합물임을 확인할 수 있었다.

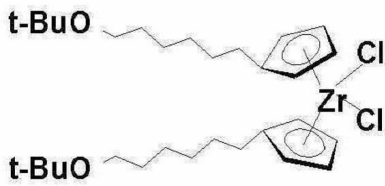
[0084] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 3.3 (t, 2H), 1.5 (m, 3H), 1.3 (m, 5H), 1.2 (s, 9H), 1.1 (m, 2H), 0.7 (s, 3H)

[0085] 테트라메틸사이클로펜타디엔(tetramethylcyclopentadiene) 1.2mole(150g)과 2.4L의 THF를 반응기에 가한 후 반응기 온도를 -20℃로 냉각하였다. n-BuLi 480ml를 공급펌프를 이용하여 5ml/min의 속도로 반응기에 가하였다. n-BuLi을 가한 후 반응기 온도를 천천히 상온으로 올리면서 12시간 교반하였다. 반응 12시간 후 당량의 메틸(6-t-부톡시헥실)디클로로실란(326g, 350ml)을 빠르게 반응기에 가하였다. 반응기 온도를 천천히 상온으로 올리면서 12시간 교반한 후 다시 반응기 온도를 0℃로 냉각시킨 후 2 당량의 t-BuNH₂ 를 가하였다. 반응기 온도를 천천히 상온으로 올리면서 12시간 교반하였다. 반응 12시간 후 THF를 제거하고, 4L의 헥산을 가하여 labdori를 통해 염을 제거한 필터 용액을 얻을 수 있었다. 필터용액을 다시 반응기에 가한 후, 헥산을 70℃에서 제거하여 노란색의 용액을 얻을 수 있었다. 상기 노란색의 용액을 ¹H NMR을 통해 메틸(6-t-부톡시헥실)(테트라메틸CpH)t-부틸아미노실란 (methyl(6-t-butoxyhexyl)(tetramethylCpH)t-butylaminosilane) 화합물임을 확인할 수 있었다.

[0086] n-BuLi과 리간드인 메틸(6-t-부톡시헥실)(테트라메틸CpH)t-부틸아미노실란 (methyl(6-t-butoxyhexyl)(tetramethylCpH)t-butylaminosilane)으로부터 THF 용액에서 합성한 -78℃ 의 리간드의 디리튬염에 TiCl₃(THF)₃ (10mmol)을 빠르게 가하였다. 반응용액을 천천히 -78℃에서 상온으로 올리면서 12시간 교반하였다. 12시간 교반 후, 상온에서 당량의 PbCl₂ (10mmol)을 반응용액에 가한 후 12시간 교반하였다. 12시간 교반 후 푸른색을 띠는 짙은 검은색의 용액을 얻을 수 있었다. 생성된 반응용액에서 THF를 제거한 후 헥산을 가하여 생성물을 필터하였다. 상기 필터용액에서 헥산을 제거한 후, ¹H NMR로부터 원하는 [메틸(6-t-부톡시헥실)실릴(η⁵-테트라메틸Cp)(t-부틸아미노)TiCl₂] 화합물임을 확인하였다.

[0087] ¹H NMR (300 MHz, 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)

[0088] 제조예 2



[0089]

[0090] 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°C / 0.1 mmHg).

[0091] 또한, -78°C에서 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°C에서 ZrCl₄(THF)₂ (1.70 g, 4.50 mmol)/THF (30mL)의 서스펜전(suspension) 용액에 기 합성된 리튬염(lithium salt) 용액을 천천히 가하고 실온에서 6시간 동안 더 반응시켰다.

[0092] 모든 휘발성 물질을 진공 건조하고, 얻어진 오일성 액체 물질에 헥산(hexane) 용매를 가하여 걸러내었다. 걸러낸 용액을 진공 건조한 후, 헥산을 가해 저온(-20°C)에서 침전물을 유도하였다. 얻어진 침전물을 저온에서 걸러내어 흰색 고체 형태의 [tBu-O-(CH₂)₆-C₅H₄]₂ZrCl₂ 화합물을 얻었다(수율 92%).

[0093] 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).

[0094] 실시예 1

[0095] 실리카는 Grace Davison사의 SYLOPOL 948를 600°C에서 12시간 동안 진공을 가한 상태에서 탈수하여 준비하였다. 그리고, 유리 반응기에 톨루엔 용액 100ml를 넣고 준비된 실리카 10g을 투입한 후 반응기 온도를 40°C로 올리면서 교반하였다. 실리카를 충분히 분산시킨 후 10wt% 메틸알루미늄옥산(MAO)/톨루엔 용액을 57ml 투입하고, 60°C로 온도를 올리면서 200rpm으로 16시간 교반하였다. 온도를 다시 40°C로 낮춘 후 충분한 양의 톨루엔으로 세척하여 반응하지 않은 알루미늄 화합물을 제거하였다. 다시 50ml의 톨루엔을 투입한 후, 상기 제조예 1에서 제조된 메탈로센 화합물 0.706mmol을 톨루엔 50ml에 녹여 용액 상태로 만들고, 반응기에 투입한 후 2시간 동안 교반시켰다. 그리고, 톨루엔 50ml에 N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 1.12mmol(0.90g)을 녹인 후 담지 촉매를 포함하는 반응기에 투입하고, 40°C에서 2시간 동안 200rpm으로 교반하였다. 반응이 끝난 후 상기 제조예 2에서 제조된 메탈로센 화합물 0.413mmol을 톨루엔 50ml에 녹여 용액 상태로 만들고, 반응기에 투입한 후 2시간 동안 교반시켰다. 이후, 촉매를 가라앉히고, 톨루엔 층을 분리하여 제거한 후 헥산으로 치환하고, 다시 촉매를 가라앉히고 헥산층을 분리하여 제거한 후 40°C에서 감압하여 남아 있는 헥산을 제거하여 올레핀 제조용 담지 촉매를 제조하였다.

[0096] 실시예 2

[0097] 실리카는 Grace Davison사의 SYLOPOL 948를 600°C에서 12시간 동안 진공을 가한 상태에서 탈수하여 준비하였다. 그리고, 유리 반응기에 톨루엔 용액 100ml를 넣고 준비된 실리카 10g을 투입한 후 반응기 온도를 40°C로 올리면서 교반하였다. 실리카를 충분히 분산시킨 후 10wt% 메틸알루미늄옥산(MAO)/톨루엔 용액을 57ml 투입하고, 95°C로 온도를 올리면서 200rpm으로 16시간 교반하였다. 온도를 다시 80°C로 낮춘 후 충분한 양의 톨루엔으로 세척하여 반응하지 않은 알루미늄 화합물을 제거하였다. 다시 50ml의 톨루엔을 투입한 후, 상기 제조예 1에서 제조된 메탈로센 화합물 0.706mmol을 톨루엔 50ml에 녹여 용액 상태로 만들고, 반응기에 투입한 후 2시간 동안 교반시켰다. 그리고, 톨루엔 50ml에 N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 1.12mmol(0.90g)을 녹인 후 담지 촉매를 포함하는 반응기에 투입하고, 80°C에서 2시간 동안 200rpm으로 교반하였다. 반응이 끝난 후 상기 제조예 2에서 제조된 메탈로센 화합물 0.413mmol을 톨루엔 50ml에 녹여 용액 상태로 만들고, 반응기에 투입

한 후 2시간 동안 교반시켰다. 이후, 촉매를 가라앉히고, 톨루엔 층을 분리하여 제거한 후 헥산으로 치환하고, 다시 촉매를 가라앉히고 헥산층을 분리하여 제거한 후 40℃에서 감압하여 남아 있는 헥산을 제거하여 올레핀 제조용 담지 촉매를 제조하였다.

[0098] **실시예 3**

[0099] 실리카는 Grace Davison사의 SYLOPOL 948를 600℃에서 12시간 동안 진공을 가한 상태에서 탈수하여 준비하였다. 그리고, 유리 반응기에 톨루엔 용액 100ml를 넣고 준비된 실리카 10g을 투입한 후 반응기 온도를 40℃로 올리면서 교반하였다. 실리카를 충분히 분산시킨 후 10wt% 메틸알루미늄옥사이드(MAO)/톨루엔 용액을 28.5ml 투입하고, 60℃로 온도를 올리면서 200rpm으로 16시간 교반하였다. 온도를 다시 40℃로 낮춘 후 충분한 양의 톨루엔으로 세척하여 반응하지 않은 알루미늄 화합물을 제거하였다. 다시 50ml의 톨루엔을 투입한 후, 상기 제조예 1에서 제조된 메탈로센 화합물 0.706mmol을 톨루엔 50ml에 녹여 용액 상태로 만들고, 반응기에 투입한 후 2시간 동안 교반시켰다. 그리고, 톨루엔 50ml에 N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 1.12mmol(0.90g)을 녹인 후 담지 촉매를 포함하는 반응기에 투입하고, 40℃에서 2시간 동안 200rpm으로 교반하였다. 반응이 끝난 후 상기 제조예 2에서 제조된 메탈로센 화합물 0.413mmol을 톨루엔 50ml에 녹여 용액 상태로 만들고, 반응기에 투입한 후 2시간 동안 교반시켰다. 이후, 촉매를 가라앉히고, 톨루엔 층을 분리하여 제거한 후 헥산으로 치환하고, 다시 촉매를 가라앉히고 헥산층을 분리하여 제거한 후 40℃에서 감압하여 남아 있는 헥산을 제거하여 올레핀 제조용 담지 촉매를 제조하였다.

[0100] **비교예 1**

[0101] 톨루엔에 N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 녹인 후 담지 촉매를 포함하는 반응기에 투입하여 교반하는 단계를 포함하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 올레핀 제조용 담지 촉매를 제조하였다.

[0102] **비교예 2**

[0103] 톨루엔에 N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 녹인 후 담지 촉매를 포함하는 반응기에 투입하여 교반하는 단계를 포함하지 않는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 올레핀 제조용 담지 촉매를 제조하였다.

[0104] **비교예 3**

[0105] 톨루엔에 N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 녹인 후 담지 촉매를 포함하는 반응기에 투입하여 교반하는 단계를 포함하지 않는 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 올레핀 제조용 담지 촉매를 제조하였다.

[0106] **비교예 4**

[0107] 실리카는 Grace Davison사의 SYLOPOL 948를 600℃에서 12시간 동안 진공을 가한 상태에서 탈수하여 준비하였다. 그리고, 유리 반응기에 톨루엔 용액 100ml를 넣고 준비된 실리카 10g을 투입한 후 반응기 온도를 40℃로 올리면서 교반하였다. 실리카를 충분히 분산시킨 후 10wt% 메틸알루미늄옥사이드(MAO)/톨루엔 용액을 57ml 투입하고, 60℃로 온도를 올리면서 200rpm으로 16시간 교반하였다. 온도를 다시 40℃로 낮춘 후 충분한 양의 톨루엔으로 세척하여 반응하지 않은 알루미늄 화합물을 제거하였다. 다시 50ml의 톨루엔을 투입한 후, 상기 제조예 1에서 제조된 메탈로센 화합물 0.706mmol을 톨루엔 50ml에 녹여 용액 상태로 만들고, 반응기에 투입한 후 2시간 동안 교반시켰다. 반응이 끝난 후 상기 제조예 2에서 제조된 메탈로센 화합물 0.413mmol을 톨루엔 50ml에 녹여 용액 상태로 만들고, 반응기에 투입한 후 2시간 동안 교반시켰다. 그리고, 톨루엔 50ml에 N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 1.12mmol(0.90g)을 녹인 후 담지 촉매를 포함하는 반응기에 투입하고, 80℃에서 2시간 동안 200rpm으로 교반하였다. 이후, 촉매를 가라앉히고, 톨루엔 층을 분리하여 제거한 후 헥산으로 치환하고,

다시 촉매를 가라앉히고 헥산층을 분리하여 제거한 후 40℃에서 감압하여 남아 있는 헥산을 제거하여 올레핀 제조용 담지 촉매를 제조하였다.

[0108] **비교예 5**

[0109] 실리카는 Grace Davison사의 SYLOPOL 948를 600℃에서 12시간 동안 진공을 가한 상태에서 탈수하여 준비하였다. 그리고, 유리 반응기에 톨루엔 용액 100ml를 넣고 준비된 실리카 10g을 투입한 후 반응기 온도를 40℃로 올리면서 교반하였다. 상기 제조예 1에서 제조된 메탈로센 화합물 0.706mmol을 톨루엔 50ml에 녹여 용액 상태로 만들고, 반응기에 투입한 후 2시간 동안 교반시켰다. 그리고, 톨루엔 50ml에 N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 1.12mmol(0.90g)을 녹인 후 담지 촉매를 포함하는 반응기에 투입하고, 40℃에서 2시간 동안 200rpm으로 교반하였다. 반응이 끝난 후 상기 제조예 2에서 제조된 메탈로센 화합물 0.413mmol을 톨루엔 50ml에 녹여 용액 상태로 만들고, 반응기에 투입한 후 2시간 동안 교반시켰다. 이후, 촉매를 가라앉히고, 톨루엔 층을 분리하여 제거한 후 헥산으로 치환하고, 다시 촉매를 가라앉히고 헥산층을 분리하여 제거한 후 40℃에서 감압하여 남아 있는 헥산을 제거하여 올레핀 제조용 담지 촉매를 제조하였다.

[0110] **비교예 6**

[0111] 10wt% 메틸알루미늄옥산(MAO)/톨루엔 용액을 57ml 투입하는 대신에, 2M 트리메틸알루미늄(TMA) 톨루엔 용액을 37.5ml 투입하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 올레핀 제조용 담지 촉매를 제조하였다.

[0112] **비교예 7**

[0113] 톨루엔에 N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 녹인 후 담지 촉매를 포함하는 반응기에 투입하여 교반하는 단계를 포함하지 않는 것을 제외하고는 비교예 6과 동일한 방법으로 올레핀 제조용 담지 촉매를 제조하였다.

[0114] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 7에서, 메탈로센 화합물과 조촉매의 담지량을 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

[0115]

	제1조촉매	제조예 1 메탈로센 화합물	제2조촉매	제조예 2 메탈로센 화합물
	mmol/gSiO ₂	wt%/gSiO ₂	mmol/gSiO ₂	wt%/gSiO ₂
실시예 1	7.5	3.5	0.112	2.5
실시예 2	7.5	3.5	0.112	2.5
실시예 3	3.75	3.5	0.112	2.5
비교예 1	7.5	3.5	0	2.5
비교예 2	7.5	3.5	0	2.5
비교예 3	3.75	3.5	0	2.5
비교예 4	7.5	3.5	0.112	2.5
비교예 5	0	3.5	0.112	2.5
비교예 6	7.5	3.5	0.112	2.5
비교예 7	7.5	3.5	0	2.5

[0116] **실험예**

[0117] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 7에서 제조한 혼성 담지 메탈로센 촉매 20mg을 드라이박스에서 정량하여 50ml의 유리병에 각각 담은 후 고무 격막으로 밀봉하여 드라이 박스에서 꺼내어 주입할 촉매를 준비하였다. 중합은 기계식 교반기가 장착된, 온도 조절이 가능하고 고압에서 이용되는 2L 금속 합금 반응기에서

수행하였다.

[0118] 이 반응기에 0.5mmol의 트리에틸알루미늄(triethylaluminum)이 들어있는 헥산 1L와 1-헥센(10ml)를 주입하고, 상기 준비한 각각의 담지 촉매를 반응기에 공기 접촉 없이 투입한 후 80℃에서 기체 에틸렌 단량체를 40gf/cm²의 압력으로 계속적으로 가하면서 1시간 동안 중합하였다. 중합의 종결은 먼저 교반을 멈춘 후 에틸렌을 배가시켜 제거함으로써 완료시켰다. 이로부터 얻어진 중합체는 중합 용매를 여과시켜 대부분을 제거한 후 70℃ 오븐에서 4시간 동안 건조시켰다.

[0119] 이후 얻어진 각 중합체에 대해서 활성 및 분자량을 측정하였고, 그 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0120]	활성(kgPE/g-Cat)	분자량(Mw)
실시예 1	10.3	851,000
실시예 2	15.5	907,000
실시예 3	7.0	821,000
비교예 1	5.0	503,000
비교예 2	8.0	534,000
비교예 3	3.0	453,000
비교예 4	13.2	358,000
비교예 5	0	-
비교예 6	6.2	512,000
비교예 7	1.0	475,000

[0121] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 3과 같이 2종의 메탈로센 화합물 및 2종의 조촉매를 사용하고, 이들의 담지 순서를 특정하여 제조한 혼성 담지 메탈로센 촉매는 1종의 조촉매만을 사용하였거나, 담지 순서가 상이한 비교예 1 내지 4에 비하여 촉매 활성이 현저하게 높은 것을 확인할 수 있었다.

[0122] 보다 구체적으로, 실시예 2는 실시예 1에 비해서 제 1 조촉매, 제조예 1의 메탈로센 화합물, 제 2 조촉매, 제조예 2의 메탈로센 화합물의 담지 온도를 상향한 것인데, 이를 통하여 담지 온도를 상승시키는 경우, 고분자량은 유지하면서 활성은 증가시키는 추가적인 효과가 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0123] 그리고, 비교예 4는 제조예 2의 메탈로센 화합물을 담지시킨 후 제 2 조촉매를 담지시킨 것으로, 이 경우 저분자량의 고분자를 형성하는 제조예 2 메탈로센 화합물이 제조예 1의 메탈로센 화합물보다 더 활성화되어, 실시예 1에 비하여 제조되는 중합체의 분자량이 1/2 이하로 낮아서 상업공정에 적용하기에 문제가 있었다.

[0124] 또, 비교예 5는 제 1 조촉매를 적용하지 않은 경우인데, 이 경우 중합활성이 없는 것을 확인하였다.

[0125] 비교예 6은 제 1 조촉매로 MAO(메틸알루미늄옥산) 대신에 TMA(트리메틸알루미늄)를 적용한 경우로, 이 경우 MAO를 적용한 실시예 1에 비하여 활성이 낮고 분자량이 작아서 상업공정에 적용하기에 한계가 있었다.

[0126] 또, 비교예 7은 제 1 조촉매로 MAO(메틸알루미늄옥산) 대신에 TMA(트리메틸알루미늄)를 사용하고, 제 2 조촉매를 적용하지 않은 경우로, 이 경우 중합활성이 극히 낮게 나타났다.

[0127] 종합하면, 실시예 1 내지 3과 같이 2종의 메탈로센 화합물 및 2종의 조촉매를 사용하고, 이들의 담지 순서를 특정하여 제조한 혼성 담지 메탈로센 촉매가 그렇지 못한 경우에 비하여 촉매 활성이 현저히 높고, 높은 분자량의 중합체를 제조하여 상업공정에의 적용이 가능함을 확인할 수 있다.