



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월19일
 (11) 등록번호 10-2001965
 (24) 등록일자 2019년07월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07F 17/00 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)
 C08F 4/52 (2006.01) C08F 4/642 (2006.01)
 C08F 4/659 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)

(52) CPC특허분류
 C07F 17/00 (2013.01)
 C08F 2/38 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0132725
 (22) 출원일자 2017년10월12일
 심사청구일자 2017년10월12일

(65) 공개번호 10-2019-0041296
 (43) 공개일자 2019년04월22일

(56) 선행기술조사문헌
 KR101725004 B1*
 Journal of Organometallic Chemistry, Vol.218,
 pp.159-167 (1981) 1부.*
 Organometallics, Vol.18, pp.3904-3912 (1999)
 1부.*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
롯데케미칼 주식회사
 서울특별시 송파구 올림픽로 300 (신천동)

(72) 발명자
민준근
 대전광역시 유성구 가정로 65 대림두레아파트 10
 9동 1005호
정수정
 대전광역시 유성구 지족로 240, 504동 901호 (지
 족동, 해랑숲마을아파트)
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
박상훈

전체 청구항 수 : 총 5 항

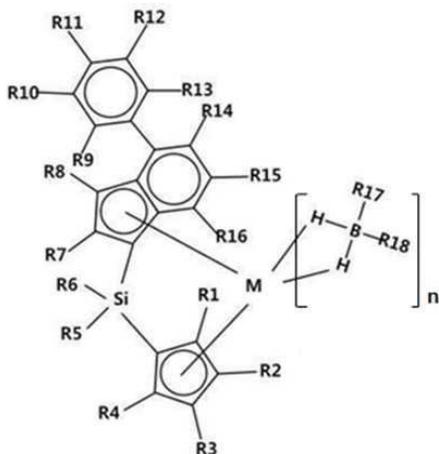
심사관 : 이연주

(54) 발명의 명칭 **폴리올레핀 촉매 및 이를 이용한 폴리올레핀 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 신규 메탈로센 촉매 및 이를 이용하여 고분자량과 낮은 용융지수를 갖는 폴리올레핀 제조방법이 개시된다. 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물을 제공한다:

[화학식 1]



(52) CPC특허분류

C08F 4/52 (2013.01)

C08F 4/6428 (2013.01)

C08F 4/65912 (2013.01)

C08F 4/65925 (2013.01)

(72) 발명자

우현술

대전광역시 유성구 은구비로 18 가나파로스빌 1차
814호

이래하

경기도 수원시 권선구 금곡동 동성아파트 102동
1704호

신은혜

대전광역시 유성구 전민로 38번길 56, 한비원 오피스텔 203호

채병훈

대전광역시 서구 도안동로 우미린 풀하우스 1809동
2803호

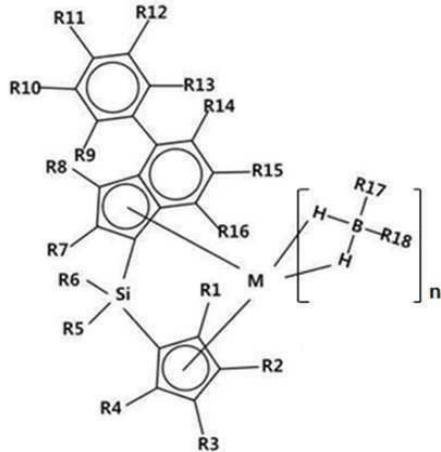
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 프로필렌 중합용 전이금속 화합물:

[화학식 1]



화학식 1에서,

M은 4족 전이금속이고;

R1, R2, R3 및 R4은 2개는 수소이고, 나머지 2개는 서로 독립적으로 (C₁-C₂₀)알킬이고;

R5, R6, R7 및 R8은 각각 독립적으로 수소; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₁-C₂₀)알킬; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₂-C₂₀)알케닐; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₁-C₂₀)알킬(C₆-C₂₀)아릴이고;

R9, R10, R11, R12, R13, R14, R15 및 R16은 각각 독립적으로 수소; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₁-C₂₀)알킬; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₂-C₂₀)알케닐; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₁-C₂₀)알킬(C₆-C₂₀)아릴; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₆-C₂₀)아릴(C₁-C₂₀)알킬; 또는 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₁-C₂₀)실릴이고; R9, R10, R11, R12, R13, R14, R15 및 R16 중 2개 이상은 서로 연결되어 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

R17 및 R18은 각각 독립적으로 수소, (C₁-C₂₀)알킬, (C₂-C₂₀)알케닐, (C₂-C₂₀)알키닐, (C₆-C₂₀)아릴, (C₁-C₂₀)알킬(C₆-C₂₀)아릴, (C₆-C₂₀)아릴(C₁-C₂₀)알킬, (C₁-C₂₀)알킬아미도, (C₆-C₂₀)아릴아미도 또는 (C₁-C₂₀)알킬리텐이고;

n은 정수 1 또는 2이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

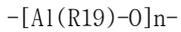
청구항 6

제1항의 전이금속 화합물; 및

하기 화학식 2로 표시되는 알루미늄 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 알킬 금속 화합물 및 하기 화학식 4로 표시되는 붕소 화합물 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 조촉매 화합물;

을 포함하는 전이금속 촉매 조성물:

[화학식 2]



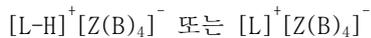
화학식 2에서, R19은 할로겐 라디칼 또는 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌 라디칼이고; n은 2 이상의 정수이다.

[화학식 3]



화학식 3에서, A는 알루미늄 또는 보론이고; R20는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 라디칼 또는 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌 라디칼이다.

[화학식 4]



화학식 4에서, L은 중성 또는 양이온성 루이스 산이고; H는 수소 원자이고;

Z는 13족 원소이고; B는 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌, 알콕시, 또는 페녹시 라디칼로 치환된 탄소수 6 내지 20의 아틸 또는 알킬 라디칼이다.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 알루미늄 화합물 조촉매는 알킬알루미늄옥산 또는 유기알루미늄으로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물로서, 메틸알루미늄옥산, 개량 메틸알루미늄옥산, 테트라이소부틸알루미늄옥산, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄 및 트리이소부틸알루미늄, 트리옥틸알루미늄 중에서 선택되는 단독 또는 둘 이상의 혼합물이고, 상기 붕소 화합물 조촉매는 트리스(펜타플루오르페닐)보레인, N,N-디메틸아닐리니움 테트라키스(펜타플루오르페닐)보레이트 및 트리페닐메틸리니움 테트라키스(펜타플루오르페닐)보레이트 중에서 선택되는 단독 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 전이금속 촉매 조성물.

청구항 8

제6항의 전이금속 촉매 조성물 존재 하에 프로필렌을 중합하는 단계를 포함하는 폴리프로필렌 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 폴리프로필렌 제조방법은 125 μ m 이하인 입자가 0.5중량% 이하로 생성이 되는 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리올레핀 촉매 및 이를 이용한 폴리올레핀 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 메탈로센계 촉매를 이용한 고분자량과 낮은 용융지수를 갖는 폴리올레핀 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래에 올레핀 중합체 제조에는 일반적으로 티타늄 또는 바나듐 화합물의 조촉매 성분과 알킬알루미늄 화합물의 조촉매 성분으로 구성되는 이른바 지글러-나타 촉매계가 사용되어 왔다. 그런데 지글러-나타 촉매계는 활성종이 여러 개 혼재하는 다활성점 촉매로서 중합체의 분자량 분포가 넓게 나타나는 특징이 있으나, 공단량체의 조성 분포가 균일하지 않아 원하는 물성 확보에 한계가 존재한다.

[0003] 티타늄, 지르코늄, 하프늄 등 주기율표 4족 전이금속의 메탈로센 화합물과 조촉매인 메틸알루미늄옥산(methylaluminumoxane)으로 구성되는 메탈로센 촉매계는 단일 종의 촉매활성점을 갖는 균일계 촉매이기 때문에 기존의 지글러-나타 촉매계에 비하여 중합체의 분자량 분포가 좁고 공단량체의 조성 분포가 균일하고 촉매의 리간드 구조 변형 등에 따라 중합체의 특성을 변화시킬 수 있는 특징을 가지고 있다.

[0004] 한편, 메탈로센 촉매는 기존의 지글러-나타 촉매에 비해 가격이 비싸지만 활성이 높아서 경제적인 가치가 있는데, 특히 공단량체에 대한 반응성이 좋으므로 적은 양의 공단량체의 투입으로도 공단량체가 많이 들어간 중합체를 높은 활성으로 얻을 수 있는 이점이 있다. 동일한 공단량체 양을 사용하더라도 보다 균일한 조성 분포를 가진 높은 분자량의 중합체를 만들 수 있어 이를 이용하여 좋은 물성을 가진 필름이나 탄성체로서 응용이 가능하다. 또한 공중합체 내부에 저분자량의 왁스형 추출물이 거의 생기지 않아 의료용 등 위생성이 필요한 용도에도 응용이 가능하다.

[0005] 일반적으로 브릿지된 촉매, 즉 브릿지 그룹에 의해 서로 연결된 두 개의 리간드를 포함하는 전이금속 화합물인 안사-메탈로센 화합물이 공단량체에 대해 반응성이 좋다는 것이 알려져 있으며, 올레핀계 단독 중합체 또는 공중합체의 제조용 촉매로 사용되고 있다. 특히, 시클로펜타디에닐-플루오레닐 리간드를 포함하는 안사-메탈로센 화합물은 고분자량의 폴리에틸렌을 제조할 수 있으며, 이를 통해 폴리프로필렌의 미세 구조를 제어할 수 있음이 알려져 있다.

[0006] 이러한 촉매 개발에도 불구하고 당 업계에서는 더욱 효과적인 촉매, 보다 향상된 중합 성능을 보여주는 촉매로서 특히, 고분자량을 갖도록 하는 촉매의 제조와 더불어 이러한 촉매를 이용하는 올레핀 중합법의 개발을 요구하고 있다.

[0007] 다른 한편, 일반적으로 사용되고 있는 C2 symmetry 구조를 갖고 있는 비스인덴일계 메탈로센 촉매를 사용 시 아이소탁티드(isotacticity)가 95% 이상이라는 장점이 있지만 에틸렌과의 공중합성이 떨어지고 그로 인해 활성이 감소한다는 단점이 있다. 또한, 기존의 asymmetry 구조의 메탈로센 촉매의 경우(미국특허 제9266910호) 폴리프로필렌 중합 시 분자량이 작아 낮은 용융지수의 폴리프로필렌의 제조가 어렵다는 단점이 있다. 즉, 기존의 asymmetry 구조의 메탈로센 촉매를 사용하면 빠른 종결반응으로 인하여 분자량이 감소하여 낮은 용융지수(Melt Index, MI)의 폴리프로필렌 필름 제품 제조에 적용하는 것이 적합하지 않다는 문제점이 있었다. 특히, 메탈로센 폴리프로필렌의 특징인 고투명 및 낮은 휘발성분 특성을 요구하는 필름 제품군에는 기존의 asymmetry 구조의 메탈로센 촉매는 적합하지 않아 사용이 불가능하였다. 따라서 에틸렌과 반응성이 우수하여 고투명 및 고분자량의 폴리프로필렌 제조가 가능한 메탈로센 촉매의 필요성이 대두되고 있다.

[0008] 또한, 메탈로센 촉매의 활성을 높이기 위해 담지 할 때 보레이트와 같은 조촉매를 사용하는 경우 활성은 올라가지만 촉매와 보레이트의 당량비가 적절하지 않거나 보레이트의 담지가 완벽하지 않을 경우 오히려 활성이 떨어지고, 촉매가 담지체에 완벽하게 붙어있지 않고 떨어져 나가는 리칭(leaching) 현상으로 인해 폴리프로필렌 제조 시 떨어져 나간 촉매에 의해 중합된 폴리프로필렌 미분이 발생하게 되어 공정 트러블을 유발하는 문제가 있었다.

[0009] [선행특허문헌]

[0010] - 한국등록특허 10-1485567 (2015.01.16)

[0011] - 한국공개특허 10-2011-0101386 (2011.09.16)

[0012] - 미국특허 제9266910호(2016.02.23)

발명의 내용

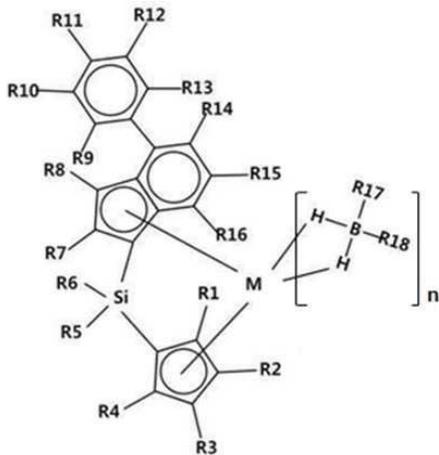
해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 신규 메탈로센 촉매 및 이를 이용하여 고분자량 및 낮은 용융지수를 나타내는 폴리올레핀 수지를 높은 활성으로 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물을 제공한다:

[0015] [화학식 1]



- [0016]
- [0017] 화학식 1에서,
- [0018] M은 4족 전이금속이고;
- [0019] R1, R2, R3 및 R4은 각각 독립적으로 수소; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₁-C₂₀)알킬; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₂-C₂₀)알케닐; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₁-C₂₀)알킬(C₆-C₂₀)아릴; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₆-C₂₀)아릴(C₁-C₂₀)알킬; 또는 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₁-C₂₀)실릴이고; R1, R2, R3 및 R4 중 2개 이상은 서로 연결되어 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;
- [0020] R5, R6, R7 및 R8은 각각 독립적으로 수소; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₁-C₂₀)알킬; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₂-C₂₀)알케닐; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₁-C₂₀)알킬(C₆-C₂₀)아릴이고;
- [0021] R9, R10, R11, R12, R13, R14, R15 및 R16은 각각 독립적으로 수소; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₁-C₂₀)알킬; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₂-C₂₀)알케닐; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₁-C₂₀)알킬(C₆-C₂₀)아릴; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₆-C₂₀)아릴(C₁-C₂₀)알킬; 또는 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₁-C₂₀)실릴이고; R9, R10, R11, R12, R13, R14, R15 및 R16 중 2개 이상은 서로 연결되어 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;
- [0022] R17 및 R18 각각 독립적으로 수소, (C₁-C₂₀)알킬, (C₂-C₂₀)알케닐, (C₂-C₂₀)알키닐, (C₆-C₂₀)아릴, (C₁-C₂₀)알킬(C₆-C₂₀)아릴, (C₆-C₂₀)아릴(C₁-C₂₀)알킬, (C₁-C₂₀)알킬아미도, (C₆-C₂₀)아릴아미도 또는 (C₁-C₂₀)알킬리텐이고;
- [0023] n은 정수 1 또는 2이다.

- [0024] 또한 본 발명은 상기 R1, R2, R3 및 R4 중 적어도 1개 이상은 수소이고, 나머지는 서로 독립적으로 (C₁-C₂₀)알킬, (C₂-C₂₀)알케닐, (C₆-C₂₀)아릴 또는 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₁-C₂₀)실릴로 치환될 수 있고; 상기 R1, R2, R3 및 R4 중 2개 이상은 서로 연결되어 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는 전이금속 화합물을 제공한다.
- [0025] 또한 본 발명은 상기 R1, R2, R3 및 R4 중 적어도 1개 이상은 수소이고, 나머지는 서로 독립적으로 (C₁-C₂₀)알킬로 치환된 것을 특징으로 하는 전이금속 화합물을 제공한다.
- [0026] 또한 본 발명은 상기 R1, R2, R3 및 R4 중 적어도 2개 이상은 수소이고, 나머지는 서로 독립적으로 (C₁-C₂₀)알킬, (C₂-C₂₀)알케닐, (C₆-C₂₀)아릴 또는 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₁-C₂₀)실릴로 치환될 수 있고; 상기 R1, R2, R3 및 R4 중 2개 이상은 서로 연결되어 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는 전이금속 화합물을 제공한다.
- [0027] 또한 본 발명은 상기 R1, R2, R3 및 R4 중 적어도 2개 이상은 수소이고, 나머지는 서로 독립적으로 (C₁-C₂₀)알킬로 치환된 것을 특징으로 하는 전이금속 화합물을 제공한다.
- [0028] 또한 본 발명은 상기 전이금속 화합물; 및 하기 화학식 2로 표시되는 알루미늄 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 알킬 금속 화합물 및 하기 화학식 4로 표시되는 붕소 화합물 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 조촉매 화합물;을 포함하는 전이금속 촉매 조성물을 제공한다:
- [0029] [화학식 2]
- [0030] $-[Al(R19)-O]_n-$
- [0031] 화학식 2에서, R19은 할로겐 라디칼 또는 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌 라디칼이고; n은 2 이상의 정수이다.
- [0032] [화학식 3]
- [0033] $A(R20)_3$
- [0034] 화학식 3에서, A는 알루미늄 또는 보론이고; R20는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 라디칼 또는 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌 라디칼이다.
- [0035] [화학식 4]
- [0036] $[L-H]^+[Z(B)_4]^-$ 또는 $[L]^+[Z(B)_4]^-$
- [0037] 화학식 4에서, L은 중성 또는 양이온성 루이스 산이고; H는 수소 원자이고;
- [0038] Z는 13족 원소이고; B는 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌, 알콕시, 또는 페녹시 라디칼로 치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴 또는 알킬 라디칼이다.
- [0039] 또한 본 발명은 상기 알루미늄 화합물 조촉매는 알킬알루미늄옥산 또는 유기알루미늄으로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물로서, 메틸알루미늄옥산, 개량 메틸알루미늄옥산, 테트라이소부틸알루미늄옥산, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄 및 트리아이소부틸알루미늄, 트리옥틸알루미늄 중에서 선택되는 단독 또는 둘 이상의 혼합물이고, 상기 붕소 화합물 조촉매는 트리스(펜타플루오르페닐)보레인, N,N-디메틸아닐리니움 테트라키스(펜타플루오르페닐)보레이트 및 트리페닐메틸리니움 테트라키스(펜타플루오르페닐)보레이트 중에서 선택되는 단독 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 전이금속 촉매 조성물을 제공한다.
- [0040] 또한 본 발명은 상기 전이금속 촉매 조성물 존재 하에 올레핀계 단량체를 중합하는 단계를 포함하는 폴리올레핀 제조방법을 제공한다.
- [0041] 또한 본 발명은 상기 올레핀계 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-트리데센, 1-테트라데센, 1-펜타데센, 1-헥사데센, 1-헵타데센, 1-옥타데센, 1-노나데센 및 1-아이코센으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 제조방법을 제공한다.

[0042] 또한 본 발명은 상기 폴리올레핀 제조방법은 125 μ m 이하인 입자가 0.5중량% 이하로 생성이 되는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

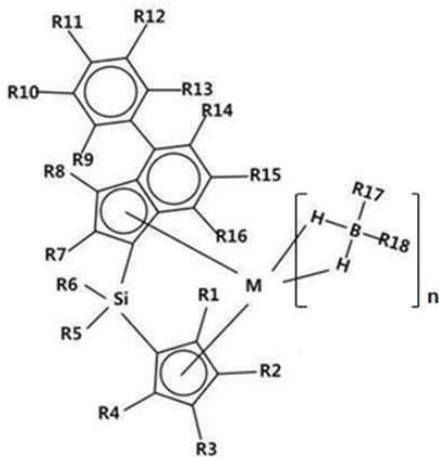
[0043] 본 발명에 따른 신규 메탈로센 촉매는 기존 촉매 대비 활성이 우수하고 고분자량 및 낮은 용융지수의 폴리올레핀 생산이 가능하도록 한다. 또한, 폴리올레핀 중합 과정 중 리칭(leaching) 현상으로 인한 미분 발생을 최소화할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략하기로 한다. 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[0045] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물을 개시한다:

[0046] [화학식 1]



[0047]

[0048] 화학식 1에서,

[0049] M은 4족 전이금속이고;

[0050] R1, R2, R3 및 R4은 각각 독립적으로 수소; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₁-C₂₀)알킬; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₂-C₂₀)알케닐; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₁-C₂₀)알킬(C₆-C₂₀)아릴; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₆-C₂₀)아릴(C₁-C₂₀)알킬; 또는 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₁-C₂₀)실릴이고; R1, R2, R3 및 R4 중 2개 이상은 서로 연결되어 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

[0051] R5, R6, R7 및 R8은 각각 독립적으로 수소; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₁-C₂₀)알킬; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₂-C₂₀)알케닐; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₁-C₂₀)알킬(C₆-C₂₀)아릴이고;

[0052] R9, R10, R11, R12, R13, R14, R15 및 R16은 각각 독립적으로 수소; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₁-C₂₀)알킬; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₂-C₂₀)알케닐; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₁-C₂₀)알킬(C₆-C₂₀)아릴; 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₆-C₂₀)아릴(C₁-C₂₀)알킬; 또는 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₁-C₂₀)실릴이고; R9, R10, R11, R12, R13, R14, R15 및 R16 중 2개 이상은 서로 연결되어 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

- [0053] R17 및 R18 각각 독립적으로 수소, (C₁-C₂₀)알킬, (C₂-C₂₀)알케닐, (C₂-C₂₀)알키닐, (C₆-C₂₀)아릴, (C₁-C₂₀)알킬(C₆-C₂₀)아릴, (C₆-C₂₀)아릴(C₁-C₂₀)알킬, (C₁-C₂₀)알킬아미도, (C₆-C₂₀)아릴아미도 또는 (C₁-C₂₀)알킬리텐이고;
- [0054] n은 정수 1 또는 2이다.
- [0055] 본 발명에 기재된 용어 「알킬」은 탄소 및 수소 원자만으로 구성된 1가의 직쇄 또는 분쇄 포화 탄화수소 라디칼을 의미하는 것으로, 이러한 알킬 라디칼의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 도데실 등을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.
- [0056] 또한 본 발명에 기재된 용어 「사이클로알킬」은 하나의 고리로 구성된 1가의 지환족 알킬 라디칼을 의미하는 것으로, 사이클로알킬의 예는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 사이클로노닐, 사이클로데실 등을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.
- [0057] 또한 본 발명에 기재된 용어 「알케닐」은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 직쇄 또는 분지쇄의 탄화수소 라디칼을 의미하는 것으로, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.
- [0058] 또한 본 발명에 기재된 용어 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 단일 또는 융합고리계를 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 플루오레닐, 페난트릴, 트라이페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0059] 또한 본 발명에 기재된 용어 「알콕시」는 -O-알킬 라디칼을 의미하는 것으로, 여기서 '알킬'은 상기 정의한 바와 같다. 이러한 알콕시 라디칼의 예는 메톡시, 에톡시, 이소프로폭시, 부톡시, 이소부톡시, t-부톡시 등을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.
- [0060] 또한 본 발명에 기재된 용어 「할로겐」은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드 원자를 의미한다.
- [0061] 본 발명에서 상기 전이금속 화합물은 화학식 1로 표시되는 것과 같이, 실리콘 또는 알케닐렌의 브릿지 그룹에 의해 서로 연결된 시클로펜타디엔 유도체 리간드와 4번 위치에 반드시 아릴이 치환된 인데닐 유도체 리간드를 포함하는 안사-메탈로센(ansa-metallocene) 구조를 갖는다.
- [0062] 이와 같이, 상기 전이금속 화합물은 4번 위치에 아릴이 치환된 인데닐 유도체 리간드를 가지고 있어 인데닐의 4번 위치에 아릴이 치환되지 않은 리간드를 갖는 전이금속 화합물에 비해 보다 우수한 촉매 활성 및 공중합성을 가진다.
- [0063] 여기서, 본 발명에 따른 전이금속 화합물은 화학식 1 구조에서 R1, R2, R3 및 R4 중 적어도 1개 이상, 바람직하게는 2개 이상은 수소이고, 나머지는 서로 독립적으로 (C₁-C₂₀)알킬, (C₂-C₂₀)알케닐, (C₆-C₂₀)아릴 또는 아세탈, 케탈 또는 에테르기를 포함 또는 포함하지 않는 (C₁-C₂₀)실릴로 치환될 수 있고; 상기 R1, R2, R3 및 R4 중 2개 이상은 서로 연결되어 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 상기 R1, R2, R3 및 R4 중 적어도 1개 이상, 바람직하게는 2개 이상은 수소이고, 나머지는 서로 독립적으로 (C₁-C₂₀)알킬로 치환된 것일 경우 특히, 프로필렌 또는 에틸렌을 단량체로 하는 올레핀 중합 시 활성이 우수하고 고분자량의 폴리올레핀 생산이 가능하다.
- [0064] 한편, 화학식 1의 전이금속 화합물은 올레핀 중합에 사용되는 활성촉매 성분이 되기 위하여, 전이금속 화합물 중의 리간드를 추출하여 중심 금속을 양이온화 시키면서 약한 결합력을 가진 반대이온, 즉 음이온으로 작용할 수 있는 하기 화학식 2 내지 4으로 표시되는 화합물이 조촉매로서 함께 작용한다.
- [0065] 따라서, 본 발명은 상기 전이금속 화합물; 및 하기 화학식 2로 표시되는 알루미늄 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 알킬 금속 화합물 및 하기 화학식 4로 표시되는 붕소 화합물 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 조촉매 화합물;을 포함하는 전이금속 촉매 조성물을 개시한다:
- [0066] [화학식 2]
- [0067] -[Al(R19)-O]_n-
- [0068] 화학식 2에서, R19은 할로겐 라디칼 또는 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌

라디칼이고; n은 2 이상의 정수이다.

- [0069] [화학식 3]
- [0070] $A(R_{20})_3$
- [0071] 화학식 3에서, A는 알루미늄 또는 보론이고; R20는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 라디칼 또는 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌 라디칼이다.
- [0072] [화학식 4]
- [0073] $[L-H]^+[Z(B)_4]^-$ 또는 $[L]^+[Z(B)_4]^-$
- [0074] 화학식 4에서, L은 중성 또는 양이온성 루이스 산이고; H는 수소 원자이고;
- [0075] Z는 13족 원소이고; B는 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌, 알콕시, 또는 페녹시 라디칼로 치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴 또는 알킬 라디칼이다.
- [0076] 상기 조촉매 화합물이 보다 우수한 활성화 효과를 나타낼 수 있도록 하기 위하여, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 알킬알루미늄옥사이드라면 특별히 한정되지 않으나, 바람직한 예로는 메틸알루미늄옥사이드, 에틸알루미늄옥사이드, 이소부틸알루미늄옥사이드, 부틸알루미늄옥사이드 등이 있으며, 특히 바람직한 화합물은 메틸알루미늄옥사이드이다.
- [0077] 또한 상기 화학식 3으로 표시되는 알킬 금속 화합물은 특별히 한정되지 않으나, 바람직한 예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리아이소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리아이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등이 있으며, 특히 바람직한 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄 및 트리아이소부틸알루미늄 중에서 선택될 수 있다.
- [0078] 또한 상기 화학식 4로 표시되는 조촉매 화합물에 있어서, 상기 $[L-H]^+$ 는 디메틸아닐리늄 양이온이고, 상기 $[Z(A)_4]^-$ 는 $[B(C_6F_5)_4]^-$ 인 것이 바람직하며, 상기 $[L]^+$ 는 $[(C_6H_5)_3C]^+$ 이고, 상기 $[Z(A)_4]^-$ 는 $[B(C_6F_5)_4]^-$ 인 것이 바람직하다. 여기서, 상기 화학식 4로 표시되는 조촉매 화합물은 특별히 한정되지 않으나, 비제한적인 예로 트리에틸암모니움테트라페닐보레이트, 트리부틸암모니움테트라페닐보레이트, 트리메틸암모니움테트라페닐보레이트, 트리프로필암모니움테트라페닐보레이트, 트리메틸암모니움테트라(p-톨릴)보레이트, 트리프로필암모니움테트라(p-톨릴)보레이트, 트리메틸암모니움테트라(o,p-디메틸페닐)보레이트, 트리에틸암모니움테트라(o,p-디메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모니움테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리메틸암모니움테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모니움테트라펜타플루오로페닐보레이트, N,N-디에틸아닐리디움테트라페닐보레이트, N,N-디에틸아닐리디움테트라페닐보레이트, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플루오로페닐보레이트, 디에틸암모니움테트라펜타플루오로페닐보레이트, 트리페닐포스포늄테트라페닐보레이트, 트리메틸포스포늄테트라페닐보레이트, 트리페닐카보니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)보레이트, 트리페닐카보니움테트라펜타플루오로페닐보레이트, 디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등이 있다.
- [0079] 상기 화학식 1 내지 화학식 4의 화합물을 이용하여 촉매 조성물을 제조한 후 올레핀 중합에 이용할 수 있는데, 촉매 조성물을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않는다.
- [0080] 상기 조촉매 화합물의 첨가량은 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물의 첨가량 및 상기 조촉매 화합물을 충분히 활성화시키는 데 필요한 양 등을 고려하여 결정될 수 있다. 상기 조촉매 화합물의 함량은 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물에 함유된 전이금속 1몰에 대하여, 조촉매 화합물에 함유된 금속의 몰비를 기준으로 1:1~100,000일 수 있고, 바람직하게는 1:1~10,000, 보다 바람직하게는 1:1~5,000일 수 있다.
- [0081] 보다 구체적으로, 첫 번째 방법으로는 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물에 대하여 바람직하게는 1:10~5,000 몰비, 더욱 바람직하게는 1:50~1,000 몰비, 가장 바람직하게는 1:100~1,000 몰비로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1의 전이금속 화합물에 대한 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 몰비가 1:10 미만일 경우에는 알루미늄옥사이드의 양이 매우 작아 금속 화합물의 활성화가 완전히 진행되지 못하는 문제가 발생할 수 있고, 1:5,000을 초과하는 경우에는 과량의 알루미늄옥사이드 촉매독으로 작용하여 고분자 체

인이 잘 자라나지 못하게 하는 역할을 할 수 있다.

- [0082] 또한 두 번째 방법으로는 상기 화학식 3으로 표시되는 조촉매 화합물에서 A가 보론인 경우에는, 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물에 대하여 1:1~100, 바람직하게는 1:1~10, 더욱 바람직하게는 1:1~3의 몰비로 담지될 수 있다. 그리고, 상기 화학식 3으로 표시되는 조촉매 화합물에서 A가 알루미늄인 경우에는 중합 시스템 내의 물의 양에 따라 달라질 수 있으나, 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물에 대하여 1:1~1000, 바람직하게는 1:1~500, 더욱 바람직하게는 1:1~100의 몰비로 담지될 수 있다.
- [0083] 또한 상기 화학식 4로 표시되는 조촉매 화합물은 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물에 대하여 1:0.5~30, 바람직하게는 1:0.7~20, 더욱 바람직하게는 1:1~10의 몰비로 담지될 수 있다. 상기 화학식 4로 표시되는 조촉매 화합물의 비가 1:0.5 미만일 경우에는 활성화제의 양이 상대적으로 적어 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지 못해, 생성되는 촉매 조성물의 활성도가 떨어지는 문제가 있을 수 있고, 1:30을 초과하는 경우에는 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지만, 남아있는 과량의 활성화제로 촉매 조성물의 단가가 경제적이지 못하거나 생성되는 고분자의 순도가 떨어지는 문제가 있을 수 있다.
- [0084] 한편, 본 발명에 따른 촉매는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 상기 조촉매 화합물에 담체를 더 포함할 수 있다.
- [0085] 상기 담체로는 본 발명이 속하는 기술분야에서 촉매의 제조에 사용되는 무기 또는 유기 소재의 담체가 제한 없이 사용될 수 있으며, 예컨대 SiO₂, Al₂O₃, MgO, MgCl₂, CaCl₂, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, BaO, ThO₂, SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-MgO, SiO₂-TiO₂, SiO₂-V₂O₅, SiO₂-CrO₂O₃, SiO₂-TiO₂-MgO, 보오크사이트, 제올라이트, 전분(starch), 시클로덱스트린(cyclodextrine), 합성고분자 등이 사용될 수 있다. 바람직하게, 상기 담체는 표면에 히드록시기를 포함하는 것으로서, 실리카, 실리카-알루미나 및 실리카-마그네시아로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 담체일 수 있다.
- [0086] 상기 담체에 상기 전이금속 화합물 및 조촉매 화합물을 담지시키는 방법은 수분이 제거된(dehydrated) 담체에 상기 전이금속 화합물을 직접 담지시키는 방법, 상기 담체를 상기 조촉매 화합물로 전처리한 후 전이금속 화합물을 담지시키는 방법, 상기 담체에 상기 전이금속 화합물을 담지시킨 후 조촉매 화합물로 후처리하는 방법, 상기 전이금속 화합물과 조촉매 화합물을 반응시킨 후 담체를 첨가하여 반응시키는 방법 등이 사용될 수 있다.
- [0087] 상기 담지 방법에서 사용 가능한 용매는 방향족 탄화수소계 용매, 방향족 탄화수소계 용매, 할로젠화 지방족 탄화수소계 용매 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 여기서, 상기 지방족 탄화수소계 용매는 비제한적인 예로, 펜탄(Pentane), 헥산(Hexane), 헵탄(Heptane), 옥탄(Octane), 노난(Nonane), 데칸(Decane), 운데칸(Undecane), 도데칸(Dodecane) 등을 들 수 있다. 또한 상기 방향족 탄화수소계 용매로는 비제한적인 예로, 벤젠(Benzene), 모노클로로벤젠(Monochlorobenzene), 디클로로벤젠(Dichlorobenzene), 트리클로로벤젠(Trichlorobenzene), 톨루엔(Toluene) 등을 들 수 있다. 또한 상기 할로젠화 지방족 탄화수소계 용매는 비제한적인 예로, 디클로로메탄(Dichloromethane), 트리클로로메탄(Trichloromethane), 디클로로에탄(Dichloroethane), 트리클로로에탄(Trichloroethane) 등을 들 수 있다.
- [0088] 또한 상기 전이금속 화합물과 조촉매 화합물을 담체 상에 담지시키는 공정은 -70~200℃, 바람직하게는 -50~150℃, 더욱 바람직하게는 0~100℃의 온도 하에서 수행되는 것이 담지 공정의 효율면에서 유리하다.
- [0089] 상기 제조방법에 따라 제조된 폴리올레핀 촉매는 촉매 활성이 높으면서도, 상기 촉매를 이용하여 중합된 폴리올레핀이 높은 분자량과 낮은 용융지수를 가지므로, 물성 또한 개선시킬 수 있다.
- [0090] 본 발명의 구현 예에 따르면, 올레핀 단량체 화합물을 직접 접촉시켜 수행되는 중합 과정을 통해 생성되는 중합체는 촉매 부위가 비교적 불용성이고/이거나 고정성이어서 중합체 쇄가 이들 정보에 따라 신속하게 고정화되는 조건하에 올레핀 중합에 의해 제조될 수 있다. 이러한 고정화는 예를 들면, 고체 불용성 촉매를 사용하고, 생성된 중합체가 일반적으로 불용성인 매질에서 중합이 수행되고, 중합 반응물 및 생성물을 중합체의 결정 용점 이하로 유지시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0091] 전술한 메탈로센 촉매 조성물은 올레핀 중합에 바람직하다. 따라서 본 발명은 상기 전이금속 촉매 조성물 존재 하에 올레핀계 단량체를 중합시키는 단계를 포함하는 폴리올레핀 제조방법을 개시한다. 즉, 본 발명에 따른 폴리올레핀 제조방법은 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물과, 상기 화학식 2로 표시되는 알루미늄 화합물, 상기 화학식 3으로 표시되는 알킬 금속 화합물 및 상기 화학식 4로 표시되는 붕소 화합물 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 조촉매 화합물을 포함하는 전이금속 촉매 조성물 존재 하에서, 올레핀계 단량체 화

합물을 중합시키는 단계를 포함하여 수행된다.

- [0092] 폴리올레핀 중합에 적합한 중합 공정은 당해 분야의 숙련자들에게 익히 공지되어 있고, 벌크 중합, 용액 중합, 슬러리 중합 및 저압 기상 중합을 포함한다. 메탈로센 촉매 조성물은 단일, 직렬 또는 병렬 반응기에서 수행되는 고정층, 이동층 또는 슬러리 공정을 사용하는 공지된 조작 형태에 특히 유용하다.
- [0093] 상기 중합 반응이 액상 또는 슬러리상에서 실시될 경우에는 용매 또는 올레핀계 단량체 자체를 매질로 사용할 수 있다.
- [0094] 본 발명에서 제시된 촉매 조성물은 중합반응기 내에서 균일한 형태로 존재하기 때문에 해당 중합체의 용융점 이상의 온도에서 실시하는 용액중합 공정에 적용하는 것이 바람직하다. 그러나 미국특허 제4,752,597호에 개시된 바와 같이 다공성 금속 옥사이드 지지체에 상기 전이금속 촉매 및 조촉매를 지지시켜 얻어지는 비균일 촉매 조성물의 형태로 슬러리 중합이나 기상 중합 공정에 이용될 수도 있다. 따라서, 본 발명의 상기 촉매 조성물을 무기 담체 또는 유기 고분자 담체와 함께 사용하면 슬러리 또는 기상 공정에도 적용 가능하다. 즉, 상기 전이금속 화합물과 조촉매 화합물은 무기 담체 또는 유기 고분자 담체에 담지된 형태로도 이용할 수 있다.
- [0095] 중합 반응 시 사용 가능한 용매는 지방족 탄화수소계 용매, 방향족 탄화수소계 용매, 할로젠화 지방족 탄화수소계 용매 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 여기서, 상기 지방족 탄화수소계 용매는 비제한적인 예로, 부탄(Butane), 이소부탄(Isobutane), 펜탄(Pentane), 헥산(Hexane), 헵탄(Heptane), 옥탄(Octane), 노난(Nonane), 데칸(Decane), 운데칸(Undecane), 도데칸(Dodecane), 시클로펜탄(Cyclopentane), 메틸시클로펜탄(Methylcyclopentane), 시클로헥산(Cyclohexane) 등을 들 수 있다. 또한 상기 방향족 탄화수소계 용매는 비제한적인 예로, 벤젠(Benzene), 모노클로로벤젠(Monochlorobenzene), 디클로로벤젠(Dichlorobenzene), 트리클로로벤젠(Trichlorobenzene), 톨루엔(Toluene), 자일렌(Xylene), 클로로벤젠(Chlorobenzene) 등을 들 수 있다. 또한 상기 할로젠화 지방족 탄화수소 용매는 비제한적인 예로, 디클로로메탄(Dichloromethane), 트리클로로메탄(Trichloromethane), 클로로에탄(Chloroethane), 디클로로에탄(Dichloroethane), 트리클로로에탄(Trichloroethane), 1,2-디클로로에탄(1,2-Dichloroethane) 등을 들 수 있다.
- [0096] 본 발명에서 상기 올레핀계 단량체는 에틸렌, 프로필렌(Propylene), 1-부텐(1-butene), 1-펜텐(1-pentene), 1-헥센(1-hexene), 1-옥텐(1-octene), 1-노넨(1-nonene), 1-데센(1-decene), 1-운데센(1-undecene), 1-도데센(1-dodecene), 1-트리데센(1-tridecene), 1-테트라데센(1-tetradecene), 1-펜타데센(1-pentadecene), 1-헥사데센(1-hexadecene), 1-헵타데센(1-heptadecene), 1-옥타데센(1-octadecene), 1-노나데센(1-nonadecene), 1-아이코센(1-eicosene) 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 프로필렌을 단독으로 사용하거나, 프로필렌과 다른 단량체를 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0097] 본 발명의 구현 예에 따르면, 폴리올레핀 제조방법은 상기의 전이금속 촉매 조성물의 존재 하에서 올레핀계 단량체 화합물을 중합시켜 제조될 수 있다. 이때 전이금속 촉매와 조촉매 성분은 별도로 반응기 내에 투입되거나 또는 각 성분을 미리 혼합하여 반응기에 투입할 수 있으며, 투입 순서, 온도 또는 농도 등의 혼합조건은 별도의 제한이 없다.
- [0098] 한편, 본 발명의 중합 반응에서 상기 촉매의 첨가량은 슬러리상, 액상, 기상 또는 괴상 공정에 따라 단량체의 중합 반응이 충분히 일어날 수 있는 범위 내에서 결정될 수 있으므로, 특별히 제한하지 않는다. 다만, 상기 촉매의 첨가량은 단량체의 단위 부피(L)당 주촉매 화합물(전이금속 화합물)에서 중심금속(M)의 농도를 기준으로 10^{-8} 내지 1 mol/L 인 것이 바람직하고, 10^{-7} 내지 10^{-1} mol/L 인 것이 더욱 바람직하고, 10^{-7} 내지 10^{-2} mol/L 인 것이 더욱 더 바람직하다.
- [0099] 이때, 상기 에틸렌계 단량체를 중합하는 단계에서, 수소를 투입할 수 있으며 투입하는 수소는 그 양에 따라 폴리올레핀의 사슬 길이를 조절할 수 있다. 즉, 투입하는 수소의 양이 많은 경우, 분자량이 적은 폴리올레핀이 제조될 수 있고, 투입하는 수소의 양이 적은 경우, 분자량이 큰 폴리올레핀이 제조될 수 있다. 이러한 역할을 하는 수소의 바람직한 투입량은 0.1 내지 50mg, 바람직하게는 1 내지 30mg, 더 바람직하게는 5 내지 20mg, 가장 바람직하게는 10~15mg일 수 있다.
- [0100] 또한, 본 발명의 중합 반응은 배치식(Batch Type), 반연속식(Semi-continuous Type) 또는 연속식(Continuous Type) 반응으로 이루어지며, 바람직하게는 연속식 반응으로 이루어질 수 있다.
- [0101] 본 발명의 중합 반응의 온도 및 압력 조건은 적용하고자 하는 반응의 종류 및 반응기의 종류에 따라 중합 반응의 효율을 고려하여 결정할 수 있으나, 중합 온도가 40~150℃, 바람직하게는 60~100℃일 수 있으며, 압력이

1~100기압, 바람직하게는 5~50기압일 수 있다.

- [0102] 본 발명에 따라 제조되는 폴리올레핀은 주축매 화합물 및 조축매 화합물을 포함하는 축매를 사용하여 올레핀계 단량체의 중합 활성을 높이고, 고분자량 및 낮은 용융지수를 나타낼 수 있다.
- [0103] 또한, 폴리올레핀 중합 과정 중 리칭(leaching) 현상으로 인한 미분 발생을 최소화 할 수 있다.
- [0104] 이때, 상기 폴리올레핀은 중량평균 분자량(Mw)이 10,000~1,000,000, 바람직하게는 100,000~800,000, 더 바람직하게는 300,000~700,000, 보다 더 바람직하게는 400,000~700,000, 가장 바람직하게는 500,000~700,000일 수 있다.
- [0105] 또한, 상기 폴리올레핀은 용융지수가(230℃, 2.16kg) 50이하일 수 있으며, 바람직하게는 30이하, 더 바람직하게는 20이하, 보다 더 바람직하게는 5이하, 가장 바람직하게는 3이하일 수 있다.
- [0106] 또한, 상기 폴리올레핀은 입체규칙도(isotacticity, Pentad II)는 95%이상일 수 있으며, 바람직하게는 96%이상, 더 바람직하게는 96.5%이상, 가장 바람직하게는 97%이상일 수 있다.
- [0107] 또한, 상기 폴리올레핀 제조방법은 폴리올레핀 중합 과정 중 리칭(leaching) 현상으로 인해 발생하는 미분으로서, 크기가 125 μ m이하인 입자의 발생량이 1중량% 이하일 수 있으며, 바람직하게는 0.5중량% 이하, 더 바람직하게는 0.3중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.2중량% 이하일 수 있다.
- [0108] 이하, 본 발명에 따른 구체적인 실시예를 들어 설명한다.
- [0109] 별도로 언급되는 경우를 제외하고 모든 리간드 및 축매 합성 실험은 질소 분위기 하에서 표준 쉘렌크(Schlenk) 또는 글로브박스 기술을 사용하여 수행되었으며, 모든 반응에 사용되는 유기용매는 나트륨 금속과 벤조페논 하에서 환류시켜 수분을 제거하여 사용 직전 증류하여 사용하였다. 합성된 리간드 및 축매의 ^1H -NMR 분석은 상온에서 Bruker 300 MHz를 사용하여 수행하였다.
- [0110] 중합용매인 톨루엔은 분자체 5A와 활성알루미나가 충전된 관을 통과시키고 고순도의 질소로 버블링시켜 수분, 산소 및 기타 축매독 물질을 충분히 제거시킨 후 사용하였다. 모든 중합은 외부 공기와 완전히 차단된 고압 반응기(Autoclave) 내에서 필요량의 용매, 조축매, 각 중합하고자 하는 단량체 등을 주입한 후에 축매를 넣고 진행하였다. 중합된 중합체는 하기 방법에 따라 분석되었다.
- [0111] (1) 용융지수(MI)
- [0112] ASTM D 1238에 따라 0min 230℃로 각각 가열한 다음 실린더에 2.16kg의 피스톤을 제위치에 놓고 오리피스(내경: 2.09mm, 길이: 8mm)를 일정시간(분단위) 동안 통과하여 나온 수지의 중량을 측정하여 10분 동안의 통과량으로 환산하였다.
- [0113] (2) 중량평균 분자량(Mw) 및 분자량 분포(MWD)
- [0114] PL Mixed-BX2+preCol이 장착된 PL210 GPC를 이용하여 135℃에서 1.0mL/min의 속도로 1,2,3-트리클로로벤젠 용매 하에서 측정하였으며, PL 폴리스티렌 표준물질을 사용하여 분자량을 보정하였다.
- [0115] (3) 용융점(Tm) 분석
- [0116] Dupont DSC2910을 이용하여 질소분위기 하에서 10℃/min의 속도로 2nd 가열 조건에서 측정하였다.
- [0117] (4) Pentad II 함량 분석
- [0118] JEOL 400 MHz를 이용하여 ^{13}C -NMR 분석을 통하여 분석하였다.
- [0119] (5) 125 μ m 이하 입자 분포 분석
- [0120] 크기가 125 μ m 인 체(Sieve)를 이용하여 통과된 입자의 비율을 측정하였다.
- [0121] **[축매 제조예 1]**
- [0122] **전이금속 화합물(테트라메틸시클로펜타디에닐 디메틸실릴 2-메틸-4-(4-tert-부틸페닐)인덴일 지르코늄 디테트라하이드로브레이트 (Tetramethylcyclopentadienyl dimethylsilyl 2-methyl-4-(4-tert-butylphenyl)indenyl Zr ditetrahydrobrate) 합성**
- [0123] 1) 디메틸 테트라메틸시클로펜타디에닐 클로로실란(Dimethyl tetramethylcyclopentadienyl chlorosilane)의 합

성

- [0124] 2ℓ 플라스크에 테트라히드로푸란(600ml)과 테트라메틸시클로펜타디엔(50g)을 넣고, 질소 분위기 하 -10℃에서 n-BuLi(2.5M hexane 용액)(170ml)를 천천히 적가한 후 상온에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 상기 반응용액의 온도를 다시 -10℃로 내린 다음, 디메틸 디클로로실란(170g)을 첨가한 후 상온에서 12시간 동안 교반하여 반응시킨 다음, 반응물을 진공 건조하였다. 여기에 n-헥산 (500ml)를 투입하여 반응물을 녹인 후 셀라이트 필터로 여과한 다음, 여과된 용액을 진공 건조하여 노란색 오일 형태의 디메틸 테트라메틸시클로펜타디에닐클로로실란 70g을 얻었다(수율: 80%).
- [0125] 2) 디메틸 테트라메틸시클로펜타디에닐 2-메틸-4-(4-tert-부틸페닐)인데닐 실란(Dimethyl tetramethylcyclopentadienyl 2-methyl-4-(4-tert-butylphenyl)indenyl silane)의 합성
- [0126] 톨루엔(200ml), 테트라히드로푸란(40ml)과 2-메틸-4-(4-t-부틸페닐)인덴(50g)을 투입한 플라스크를 -10℃로 냉각시킨 다음, n-BuLi(2.5M hexane 용액)(76ml)를 천천히 적가한 후 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 상기 반응물의 온도를 다시 -10℃로 내린 다음, 디메틸 테트라메틸시클로펜타디에닐클로로실란 (38g)을 투입하고 상온에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응이 완료되면 물(400ml)을 투입하고 다시 상온에서 1.5시간 동안 교반시킨 다음, 톨루엔으로 추출하고 진공 건조하여 노란색 오일 형태의 디메틸 테트라메틸시클로펜타디에닐 2-메틸-4-(4-t-부틸페닐)인데닐실란 80g을 얻었다(수율 95%).
- [0127] 3) 테트라메틸시클로펜타디에닐 디메틸실릴 2-메틸-4-(4-t-부틸페닐)인데닐 지르코늄 디클로라이드 (Tetramethylcyclopentadienyl dimethylsilyl 2-methyl-4-(4-tert-butylphenyl)indenyl Zr dichloride)의 합성
- [0128] 디메틸 테트라메틸시클로펜타디에닐 2-메틸-4-(4-t-부틸페닐)인데닐 실란(50g), 톨루엔(300ml) 및 디에틸에테르(100ml)를 플라스크에 넣고 -10℃로 냉각시킨 다음, n-BuLi(2.5M hexane 용액)(90ml)를 천천히 적가하였다. 적가가 끝나면 반응온도를 상온으로 올려 48시간 동안 교반시킨 다음, 여과하였다. 얻어진 여과액을 진공 건조하여 고체 형태로 테트라메틸시클로펜타디에닐 디메틸실릴 2-메틸-4-(4-t-부틸페닐)인데닐 디리튬 염 40 g(수율 80%)을 수득하였으며, 정제하지 않고 바로 다음 반응에 사용하였다.
- [0129] 테트라메틸시클로펜타디에닐 디메틸실릴 2-메틸-4-(4-t-부틸페닐)인데닐 디리튬 염(40g), 톨루엔(40ml) 및 에테르(10ml)를 플라스크 #1에 넣고 교반하였다. 플라스크 #2에는 톨루엔(30ml)와 ZrCl₄(20g)의 혼합액을 준비하였다. 캐눌러(cannular)로 플라스크 #2의 혼합액을 플라스크 #1으로 천천히 적가한 뒤, 상온에서 24시간 동안 교반시켰다. 교반이 끝나면 진공 건조시킨 다음, 메틸렌 클로라이드(500ml)로 추출하여 셀라이트 필터로 여과한 후 여과액을 진공 건조하였다. 얻어진 고체를 메틸렌 클로라이드와 n-헥산의 1:3 혼합액(50ml)을 사용하여 세척한 다음, 진공 건조하여 노란색 고체 형태의 테트라메틸시클로펜타디에닐 디메틸실릴 2-메틸-4-(4-t-부틸페닐)인데닐 지르코늄 디클로라이드 32g을 수득하였다(수율 60%).
- [0130] 4) 테트라메틸시클로펜타디에닐 디메틸실릴 2-메틸-4-(4-t-부틸페닐)인데닐 지르코늄 디테트라하이드로보레이트 (Tetramethylcyclopentadienyl dimethylsilyl 2-methyl-4-(4-tert-butylphenyl)indenyl Zr ditetrahydrobrate) 합성
- [0131] 테트라메틸시클로펜타디에닐 디메틸실릴 2-메틸-4-(4-t-부틸페닐)인데닐 지르코늄 디클로라이드(5.2g), 소듐테트라보레이트(1.5g), 테트라히드로푸란(100ml)를 플라스크에 넣고 상온에서 12시간동안 반응하였다. 이후 고체부분을 걸러내고, 얻어진 용액부분을 진공 건조시켜 흰색의 고체를 얻었다. 얻어진 흰색 고체를 디에틸에테르 500ml가 담긴 플라스크에 옮긴 후 상온에서 5시간동안 교반하였다. 이후 필터를 이용하여 불용부분을 제거하고 진공하에서 디에틸에테르를 날려 테트라메틸시클로펜타디에닐 디메틸실릴 2-메틸-4-(4-t-부틸페닐)인데닐 지르코늄 디테트라하이드로보레이트 3.3g을 얻었다.
- [0132] [축매 제조에 2]
- [0133] 전이금속 화합물(1,3,4-트리메틸시클로펜타디에닐 디메틸실릴 2-메틸-4-(4-t-부틸페닐)인데닐 지르코늄 디테트라하이드로보레이트 (1,3,4-Trimethylcyclopentadienyl dimethylsilyl 2-methyl-4-(4-tert-butylphenyl)indenyl Zr ditetrahydrobrate) 합성
- [0134] 테트라메틸시클로펜타디엔 대신 1,3,4-트리메틸시클로펜타디엔을 사용한 것을 제외하고는 축매 제조에 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

- [0135] **[촉매 제조에 3]**
- [0136] **전이금속 화합물(4-부틸-2-메틸시클로펜타디에닐 디메틸실릴 2-메틸-4-(4-t-부틸페닐)인덴일 지르코늄 디테트라하이드로브레이트 (4-butyl-2-methyl-methylcyclopentadienyl dimethylsilyl 2-methyl-4-(4-tert-butylphenyl)indenyl Zr ditetrahydrobrate) 합성**
- [0137] 테트라메틸시클로펜타디엔 대신 4-부틸-2-메틸-시클로펜타디엔을 사용한 것을 제외하고는 촉매 제조에 1과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0138] **담지 촉매 제조에 1**
- [0139] 글로브 박스 안에서 쉘렌크 플라스크(100ml)에 실리카(제조사: Grace, 제품명: XPO-2412, 2.0g)를 담은 다음, 여기에 무수 톨루엔 용액 10ml를 첨가하였다. 여기에, 10℃에서 메틸알루미늄옥산 약 10.2ml(톨루엔 중 메틸알루미늄옥산 10중량% 용액, Al 기준 15mmol, 제조사: Albemarle)를 천천히 적가하고, 0℃에서 약 1시간 동안 교반하였고, 그 후 70℃로 승온시켜 3시간 동안 교반하고 25℃로 식혔다. 이와 별도로, 글로브 박스 안에서 상기 합성된 테트라메틸시클로펜타디에닐 디메틸실릴 2-메틸-4-(4-t-부틸페닐)인덴일 지르코늄 디테트라하이드로브레이트 (0.056g, 100 μmol)를 또 다른 100ml 쉘렌크 플라스크에 담아 글로브 박스 밖으로 꺼낸 다음, 무수 톨루엔 용액 10ml를 첨가하였다. 여기에, 10℃에서 상기 전이금속 화합물을 포함하는 용액을 실리카 및 메틸알루미늄옥산을 포함하는 용액에 천천히 가하였고, 그 후 70℃로 승온시켜 1시간 동안 교반한 후, 25℃로 식혀 약 24시간 동안 교반하였다. 이후 얻어진 반응 결과물을 충분한 양의 톨루엔 및 헥산으로 세척하여 반응하지 않은 알루미늄 화합물을 제거하였다. 그 후 진공에서 건조시켜 자유 유동(Free Flowing)의 담지 촉매 2.70g을 얻었다.
- [0140] **담지 촉매 제조에 2**
- [0141] 상기 담지 촉매 제조에 1에서 테트라메틸시클로펜타디에닐 디메틸실릴 2-메틸-4-(4-t-부틸페닐)인덴일 지르코늄 디테트라하이드로브레이트 대신 테트라메틸시클로펜타디에닐 디메틸실릴 2-메틸-4-(4-t-부틸페닐)인덴일 지르코늄 디클로라이드를 사용한 것을 제외하고는, 상기 담지 촉매 제조에 1과 동일하게 진행 하였다.
- [0142] **담지 촉매 제조에 3**
- [0143] 글로브 박스 안에서 쉘렌크 플라스크(100ml)에 실리카(제조사: Grace, 제품명: XPO-2412, 2.0g)를 담은 다음, 여기에 무수 톨루엔 용액 10ml를 첨가하였다. 여기에, 10℃에서 메틸알루미늄옥산 약 10.2ml(톨루엔 중 메틸알루미늄옥산 10중량% 용액, Al 기준 15mmol, 제조사: Albemarle)를 천천히 적가하고, 0℃에서 약 1시간 동안 교반하였고, 그 후 70℃로 승온시켜 3시간 동안 교반하고 25℃로 식혔다. 이와 별도로, 글로브 박스 안에서 테트라메틸시클로펜타디에닐 디메틸실릴 2-메틸-4-(4-t-부틸페닐)인덴일 지르코늄 디클로라이드 (0.060g, 100 μmol)을 또 다른 100ml 쉘렌크 플라스크에 담아 글로브 박스 밖으로 꺼낸 다음, 무수 톨루엔 용액 10ml를 첨가하였다. 여기에, 10℃에서 상기 전이금속 화합물을 포함하는 용액을 실리카 및 메틸알루미늄옥산을 포함하는 용액에 천천히 가하였고, 그 후 70℃로 승온시켜 1시간 동안 교반한 후, 25℃로 식혀 약 24시간 동안 교반하였다. 이후 얻어진 반응 결과물을 충분한 양의 톨루엔 및 헥산으로 세척하여 반응하지 않은 알루미늄 화합물을 제거하였다.
- [0144] 이어서 톨루엔 10ml에 N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 200 μmol (0.16g)을 녹인 후 상기 담지 촉매를 포함하는 반응기에 투입하여 80℃에서 1시간 동안 교반시켰다. 이후에 촉매를 가라앉히고 톨루엔층을 분리하여 제거한 후 40℃에서 감압하여 남아있는 톨루엔을 제거하였다. 그 후 진공에서 건조시켜 자유 유동(Free Flowing)의 담지 촉매 2.8g을 얻었다.
- [0145] **담지 촉매 제조에 4**
- [0146] 상기 담지 촉매 제조에 1에서 촉매화합물을 1,3,4-트리메틸시클로펜타디에닐 디메틸실릴 2-메틸-4-(4-t-부틸페닐)인덴일 지르코늄 디테트라하이드로브레이트를 사용한 것을 제외하고는, 상기 담지 촉매 제조에 1과 동일하게 진행 하였다.
- [0147] **담지 촉매 제조에 5**
- [0148] 상기 담지 촉매 제조에 4에서 촉매화합물을 1,3,4-트리메틸시클로펜타디에닐 디메틸실릴 2-메틸-4-(4-t-부틸페닐)인덴일 지르코늄 디클로라이드를 사용한 것을 제외하고는, 상기 담지 촉매 제조에 1과 동일하게 진행 하였다.
- [0149] **담지 촉매 제조에 6**

- [0150] 상기 담지 촉매 제조예 1에서 촉매화합물을 2-부틸-4-메틸시클로펜타디에닐 디메틸실릴 2-메틸-4-(4-t-부틸페닐)인데닐 지르코늄 디테트라하이드로보레이트를 사용한 것을 제외하고는, 상기 담지 촉매 제조예 1과 동일하게 진행 하였다.
- [0151] **담지 촉매 제조예 7**
- [0152] 상기 담지 촉매 제조예 4에서 촉매화합물을 2-부틸-4-메틸시클로펜타디에닐 디메틸실릴 2-메틸-4-(4-t-부틸페닐)인데닐 지르코늄 디클로라이드를 사용한 것을 제외하고는, 상기 담지 촉매 제조예 1과 동일하게 진행 하였다.
- [0153] **[실시예 1]**
- [0154] 상온에서 내부 용량이 2L인 스테인레스 스틸(Stainless Steel) 오토클레이브(Autoclave)의 내부를 질소로 완전히 치환하였다. 질소 퍼징(Purging)을 유지하면서, 트리이소부틸알루미늄(헥산 중의 1M 용액) 2ml과 500g의 프로필렌 반응기 내부로 주입한 후에, 상기 담지 촉매 제조예 1에서 제조된 담지촉매 50mg을 헥산 5ml에 분산시켜 고압 질소를 이용하여 반응기에 가하였다. 이후 70℃에서 60분 동안 중합을 실시하였다. 중합 완료 후 상온으로 반응기를 냉각시킨 다음, 여분의 프로필렌을 배출 라인을 통해 제거하여 하얀색 분말의 고체를 얻었다. 얻어진 하얀색 고체 분말을 진공 오븐을 이용하여 80℃로 가열하면서 15시간 이상 건조시켜 최종 폴리프로필렌 수지를 제조하였다.
- [0155] **[실시예 2]**
- [0156] 실시예 1에서 수소 10mg을 추가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0157] **[실시예 3]**
- [0158] 실시예 1에서 수소 15mg을 추가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0159] **[실시예 4]**
- [0160] 실시예 1에서 상기 담지촉매 제조예 4에서 제조된 담지촉매를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0161] **[실시예 5]**
- [0162] 실시예 1에서 상기 담지촉매 제조예 4에서 제조된 담지촉매를 사용한 것과 수소 10mg을 추가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0163] **[실시예 6]**
- [0164] 실시예 1에서 상기 담지촉매 제조예 6에서 제조된 담지촉매를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0165] **[실시예 7]**
- [0166] 실시예 1에서 상기 담지촉매 제조예 6에서 제조된 담지촉매를 사용한 것과 수소 10mg을 추가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0167] **[비교예 1]**
- [0168] 실시예 1에서 상기 담지촉매 제조예 2에서 제조된 담지촉매를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0169] **[비교예 2]**
- [0170] 실시예 1에서 상기 담지촉매 제조예 2에서 제조된 담지촉매를 사용한 것과 수소 10mg을 추가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0171] **[비교예 3]**
- [0172] 실시예 1에서 상기 담지촉매 제조예 2에서 제조된 담지촉매를 사용한 것과 수소 15mg을 추가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0173] **[비교예 4]**

- [0174] 실시예 1에서 상기 담지촉매 제조예 3에서 제조된 담지촉매를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0175] **[비교예 5]**
- [0176] 실시예 1에서 상기 담지촉매 제조예 3에서 제조된 담지촉매를 사용한 것과 수소 10mg을 추가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0177] **[비교예 6]**
- [0178] 실시예 1에서 상기 담지촉매 제조예 3에서 제조된 담지촉매를 사용한 것과 수소 15mg을 추가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0179] **[비교예 7]**
- [0180] 실시예 1에서 상기 담지촉매 제조예 5에서 제조된 담지촉매를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0181] **[비교예 8]**
- [0182] 실시예 1에서 상기 담지촉매 제조예 5에서 제조된 담지촉매를 사용한 것과 수소 10mg을 추가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0183] **[비교예 9]**
- [0184] 실시예 1에서 상기 담지촉매 제조예 7에서 제조된 담지촉매를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0185] **[비교예 10]**
- [0186] 실시예 1에서 상기 담지촉매 제조예 7에서 제조된 담지촉매를 사용한 것과 수소 10mg을 추가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0187] 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 중합체에 대하여 물성을 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	PL (g)	수소 (mg)	Tm (°C)	Mw	MWD	MI	Pentad II (%)	125µm 이하 (%)	활성 (kg/gCat · hr)
실시예 1	500	-	153	589K	2.6	1.0	97.1	0.2	7.1
실시예 2	500	10	153	249K	2.6	11	96.9	0.2	9.0
실시예 3	500	15	153	175K	2.7	43	96.9	0.3	9.0
실시예 4	500	-	152	435K	2.7	3.2	96.2	0.3	6.0
실시예 5	500	10	152	211K	2.7	21	96.1	0.3	7.3
실시예 6	500	-	152	735K	2.6	0.5	96.7	0.3	6.8
실시예 7	500	10	152	494K	2.8	2.4	96.2	0.3	8.7
비교예 1	500	-	152	399K	2.6	4.0	96.2	0.5	5.6
비교예 2	500	10	152	204K	2.5	25	96.6	0.6	6.4
비교예 3	500	15	153	122K	2.7	89	95.9	0.8	6.3
비교예 4	500	-	152	414K	2.9	3.5	96.1	0.7	6.7
비교예 5	500	10	152	211K	2.9	24	96.3	0.9	7.6
비교예 6	500	15	152	124K	2.8	85	96.0	1.0	7.0
비교예 7	500	-	152	354K	2.8	7.2	95.9	0.6	4.9
비교예 8	500	10	152	168K	2.8	47	95.9	0.6	5.1
비교예 9	500	-	152	615K	2.6	1.1	96.4	0.7	5.3
비교예 10	500	10	152	398K	2.7	6.3	96.3	0.6	5.9

[0188]

- [0189] 표 1을 참조하면, 본 발명에 따라 특정 메탈로센 촉매 시스템을 이용하여 프로필렌을 직접 접촉시켜 중합체를 제조 시(실시예 1, 4 및 6), 우수한 촉매 활성을 나타내며 높은 분자량 및 낮은 용융지수를 갖는 중합체를 제조할 수 있다는 것을 알 수 있다. 또한, 메탈로센 촉매를 담지할 때 촉매의 리칭(leaching)이 없어 125 μ m 이하의 미분 발생량이 매우 적은 것으로 나타났다. 한편, 본원발명에 따른 촉매 조성물을 이용하여 폴리프로필렌을 중합하되 중합과정에서 수소를 첨가한 경우에는(실시예 2, 3, 5 및 7), 분자량 분포, 입체규칙도(Pentad II), 미분 발생량 및 촉매의 활성은 동등한 수준으로 나타나면서 분자량과 용융지수가 조절되는 것을 확인할 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 특정 메탈로센 촉매 시스템에 있어서 시클로펜타디에닐기에 2개의 수소가 결합된 촉매를 이용한 경우(실시예 6 및 7), 동일한 조건에서 프로필렌을 중합한 다른 실시예 및 비교예와 비교하여 더 높은 분자량과 더 낮은 용융지수를 갖는 중합체가 제조되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0190] 한편, 전이금속에 보레이트가 결합되어 있지 않은 촉매를 이용한 경우에는(비교예 1 내지 10), 실시예와 비교해 동일한 중합조건에서 폴리프로필렌의 분자량이 낮고 용융지수가 높게 나타났으며, 촉매의 활성도 낮게 나타났다.
- [0191] 또한, 촉매의 활성을 높이기 위해 담지 할 때 보레이트를 조촉매로 사용한 경우에는(비교예 4 내지 6), 실시예와 비교해 동일한 중합조건에서 폴리프로필렌의 분자량이 낮고 용융지수가 높게 나타났을 뿐만 아니라, 촉매의 리칭(leaching)으로 인한 125 μ m 이하의 미분 발생량이 크게 증가한 것을 확인할 수 있다.
- [0192] 이상으로 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명하였다. 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0193] 따라서, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미, 범위 및 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.