



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년04월08일
 (11) 등록번호 10-1610879
 (24) 등록일자 2016년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08F 4/02 (2006.01) B01J 21/08 (2006.01)
 B01J 37/08 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)
 C08F 4/6592 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0012669
 (22) 출원일자 2014년02월04일
 심사청구일자 2014년02월04일
 (65) 공개번호 10-2014-0146994
 (43) 공개일자 2014년12월29일
 (30) 우선권주장
 1020130069902 2013년06월18일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR101203772 B1
 JP평성09164512 A
 JP평성05194640 A
 KR1019990036831 A

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

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 **실리카 담체 및 그 제조방법과 이를 이용한 메탈로센 촉매**

(57) 요약

본 발명은 올레핀 중합에 사용되는 메탈로센 촉매용 실리카 담체 및 그 제조방법과 이를 이용한 메탈로센 촉매 및 올레핀 중합체에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 올레핀 담지 촉매를 만들 때 사용하는 실리카 담체를 특정 할로겐화 금속 화합물로 처리함으로써, 메탈로센 촉매 제조시 조촉매에 대한 반응 사이트를 다변화하여 동일한 메탈로센 촉매를 담지하여도 기존에 비해 올레핀 중합체의 분자량 분포를 훨씬 넓힐 수 있고 고분자를 구현할 수 있다.

(72) 발명자

권현용

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김현국

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

송은경

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이용호

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

실리카 표면에 적어도 -OH; -O-알칼리토금속-할로젠 또는 -O-알킬렌-알칼리토금속-할로젠; 및 -O-알킬;의 반응 사이트를 갖는 실리카 담체.

청구항 2

제1항에 있어서, BET표면적이 200 내지 800 m^2/g 이고 평균입경이 5 내지 100 μm 인 실리카 담체.

청구항 3

제1항에 있어서, 실리카 표면에 -OH, -O-MgCl, -OR₁, -OR₂MgCl 및 -OR₂H(여기서, R₁은 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, R₂는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기임)의 반응 사이트를 포함하는 실리카 담체.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 실리카는 Na₂O, K₂CO₃, BaSO₄, 또는 Mg(NO₃)₂의 산화물, 탄산염, 황산염 또는 질산염을 더 포함하는 실리카 담체.

청구항 5

(a) 실리카계 담체를 열처리하는 단계; 및

(b) 실리카계 담체 대비 0.05 내지 2 mmol/g-silica의 알콕시알킬-알칼리토금속-할로젠 화합물로 상기 (a)단계에서 열처리된 실리카를 전처리하는 단계

를 포함하는 제1항의 전처리 실리카 담체의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 (a)단계에서 실리카계 담체는 200 내지 800°C의 온도에서 1 내지 48시간 동안 열처리하는 전처리 실리카 담체의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 실리카계 담체는 실리카, 실리카-알루미나, 또는 실리카-마그네시아를 사용하는 전처리 실리카 담체의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 실리카계 담체는 Na₂O, K₂CO₃, BaSO₄, 또는 Mg(NO₃)₂의 산화물, 탄산염, 황산염 또는 질산염을 더 포함하는 전처리 실리카 담체의 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 (b)단계는 0 내지 100℃의 온도에서 열처리된 실리카와 알콕시알킬-알칼리토금속-할로젠 화합물의 반응을 진행하는 단계를 포함하는 전처리 실리카 담체의 제조방법.

청구항 10

제5항에 있어서, 상기 알콕시알킬-알칼리토금속-할로젠 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 사용하는 전처리 실리카 담체의 제조방법.

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서, R₁ 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, R₂는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, M은 알칼리토 금속, X는 할로젠 원소이다)

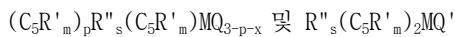
청구항 11

제1항의 실리카 담체; 메탈로센 화합물; 및 조촉매를 포함하는 메탈로센 촉매.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 메탈로센 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물인 메탈로센 촉매.

[화학식 4]



(상기 식에서,

M은 각각 독립적으로 4, 5, 또는 6족 전이 금속이고; 하나 이상의 C₅R'_m은 치환된 사이클로펜타디에닐이고;

동일하거나 상이할 수 있는 R'는 각각 수소, 1 내지 20개의 탄소 원자 또는 두개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알케닐, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬 라디칼(이들은 함께 연결되어 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 비치환된 고리 또는 고리들의 일부를 형성한다)이고;

R''는 두개의 (C₅R'_m) 고리를 가교결합시키거나 하나의 (C₅R'_m) 고리를 M에 가교결합시키는, 탄소, 게르마늄, 규소, 인 또는 질소 원자 함유 라디칼중 하나 이상 또는 이들의 조합이고;

p가 0인 경우 x는 1이고, 그 이외에는 "x"는 항상 0이고;

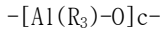
동일하거나 상이할 수 있는 Q는 각각 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴, 알킬, 알케닐, 알킬아릴 또는 아릴 알킬 라디칼, 할로젠 또는 알콕사이드이고;

Q'는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬리덴 라디칼이고; s는 0 또는 1이고, s가 0인 경우, m은 5이고 p는 0, 1 또는 2이고, s가 1인 경우, m은 4이고 p는 1이다)

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 조촉매는 하기 화학식 5 및 화학식 6으로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 메탈로센 촉매.

[화학식 5]



상기 화학식 5에서, R_3 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 라디칼, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼, 또는 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼이고, c 는 2 이상의 정수이며,

[화학식 6]



상기 화학식 6에서, R_4 는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 또는 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌이다.

청구항 14

제11항의 메탈로센 촉매하에 적어도 1종 이상의 올레핀 단량체를 공중합하여 얻어진 올레핀 중합체.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 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, 1-아이토센, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리덴노보넨, 페닐노보넨, 비닐노보넨, 디사이클로펜타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠 및 3-클로로메틸스티렌으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 올레핀 중합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반응 활성점을 다변화할 수 있는 올레핀 중합에 사용되는 메탈로센 촉매용 실리카 담체 및 그 제조방법과 이를 이용한 메탈로센 촉매 및 올레핀 중합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기존의 상업 프로세스에 널리 적용되는 지글러-나타 촉매는 다활성점 촉매이기 때문에 생성 고분자의 분자량 분포가 넓은 것이 특징이며, 공단량체의 조성 분포가 균일하지 않아 원하는 물성 확보에 한계가 있다.

[0003] 반면, 일반적인 메탈로센 촉매는 하나의 종류의 활성점을 가진 단일 활성점 촉매로서, 이를 이용하여 생성되는 중합체의 분자량 분포가 좁고 촉매와 리간드의 구조에 따라 분자량, 입체 규칙도, 결정화도, 특히 공단량체의 반응성을 대폭 조절할 수 있는 장점이 있다.

[0004] 상기 메탈로센 촉매계는 4족 금속을 중심으로 한 전이금속 화합물이 주성분인 주촉매와, 알루미늄 등 13족 금속이 주성분인 유기 금속 화합물로 되는 조촉매의 조합으로 이루어진다. 이와 같은 촉매의 단일 활성점 특성에 따라 분자량 분포가 좁은 폴리올레핀 등 고분자가 제조될 수 있다.

[0005] 폴리올레핀의 분자량 및 분자량 분포는 고분자의 물리적 특성, 고분자의 가공성에 영향을 미치는 유동 및 기계적 특성을 결정하는데 중요한 인자가 된다. 다양한 폴리올레핀 제품을 만들기 위해서는 분자량 분포 조절을 통하여 용융 가공성을 향상시키는 것이 중요한 인자이다. 특히, 폴리에틸렌의 경우에 있어서는 질김성, 강도, 내환경 응력 저항특성 등이 매우 중요하게 적용된다. 따라서, 이점 또는 넓은 분자량 분포를 가지는 폴리올레핀을 제조함으로써 고분자량의 수지에서 가지는 기계적인 물성과 저분자량 부분에서의 가공성을 향상시키는 방법도 제시되고 있다.

- [0006] 한편, 담지 촉매의 일반적인 담체로는 실리카가 이용되며, 상기 담체에 조촉매인 메틸알루미늄옥산(MAO)과 1종 이상의 유기금속 촉매(예를 들면, 메탈로센 촉매)를 담지하여 제조된 담지 촉매를 사용하게 된다.
- [0007] 그런데 상기 방법의 경우 활성점이 하나만 존재하여 분자량 분포를 넓히는데 한계가 있고 표면에 실록산 기의 활용도가 떨어지는 문제가 있어, 이를 이용하여 폴리올레핀을 제조시 촉매의 활성이 낮고 고분자량을 갖는 올레핀계 중합체를 제조할 수 없었다.
- [0008] 따라서, 촉매 활성을 향상시키고 넓은 분자량 분포를 갖는 폴리올레핀을 제조하기 위한 새로운 촉매의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 올레핀 중합체에 대한 선택성과 촉매 활성을 향상시킬 수 있으며, 특히 폴리올레핀의 분자량 분포를 넓히고 고분자량을 갖도록, 조촉매에 대한 반응 활성점을 다변화할 수 있는 메탈로센 촉매용 실리카 담체 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.
- [0010] 또한 본 발명은 상기 실리카 담체를 이용하여 제조된 메탈로센 촉매 및 이를 이용한 올레핀 중합체를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은 실리카 표면에 적어도 -OH; -O-알칼리토금속-할로젠 또는 -O-알킬렌-알칼리토금속-할로젠; 및 -O-알킬;의 반응 사이트를 갖는 실리카 담체를 제공한다.
- [0012] 또한 본 발명은
- [0013] (a) 실리카계 담체를 열처리하는 단계; 및
- [0014] (b) 실리카계 담체 대비 0.05 내지 2 mmol/g-silica의 알콕시알킬-알칼리토금속-할로젠 화합물로 상기 열처리된 실리카를 처리하는 단계
- [0015] 를 포함하는 상기 실리카 담체의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 또한 본 발명은 상술한 실리카 담체; 메탈로센 화합물; 및 조촉매를 포함하는 메탈로센 촉매를 제공한다.
- [0017] 또한 본 발명은 상술한 메탈로센 촉매의 존재 하에, 적어도 1종 이상의 올레핀 단량체를 공중합하여 얻어진 올레핀 중합체를 제공한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명은 담지 메탈로센 촉매 제조시 사용하는 실리카 담체로서 반응 사이트가 기존 대비 다변화된 특정 실리카 담체를 이용함으로써, 촉매 활성을 증가시킬 수 있다. 따라서, 본 발명은 기존보다 고분자량을 갖게하며 분자량 분포를 훨씬 넓힐 수 있는 올레핀 중합체를 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 발명의 구체적인 구현예에 따른 담지 메탈로센 촉매의 제조 방법 및 혼성 담지 메탈로센 촉매 등에 대해 설명하기로 한다.
- [0020] 발명의 일 구현예에 따르면, 실리카 표면에 적어도 -OH; -O-알칼리토금속-할로젠 또는 -O-알킬렌-알칼리토금속-할로젠; 및 -O-알킬;의 반응 사이트를 갖는 실리카 담체가 제공된다.
- [0021] 담체 메탈로센 촉매 제조시 사용하는 실리카는 열처리 과정만 진행하여 사용하고 있지만, 조촉매와 메탈로센 화

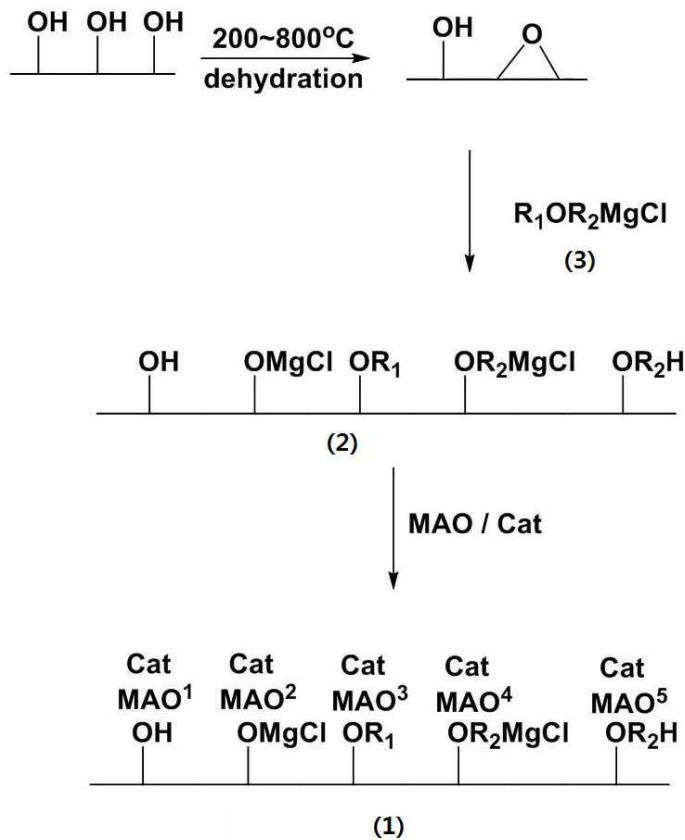
합물을 담지시 반응 활성점이 1개만 존재하여 촉매 활성을 증가시키고 분자량 분포를 넓히기가 어려웠다.

[0022] 하지만, 본 발명의 실리카 담체는 표면에 적어도 상기 3종의 반응 사이트를 포함하기 때문에, 담지 메탈로센 촉매 제조시 사용하는 조촉매와 메탈로센 화합물에 대한 반응 활성점을 적어도 3개 이상으로 증가시킬 수 있다. 따라서, 본 발명은 올레핀 중합체 제조시 기존보다 분자량 분포를 넓힐 수 있고, 고분자량을 갖게 하는 담지 메탈로센 촉매를 제공할 수 있는 특징이 있다. 또한 본 발명은 상기 실리카 담체의 사용에 의해, 담지 메탈로센 촉매의 활성도 증가시켜 고분자량의 폴리올레핀을 높은 수율로 제조할 수 있다.

[0023] 이때 본 발명에서 반응 사이트는 메탈로센 화합물, 조촉매 또는 이들의 혼합물과 반응하여 상기 메탈로센 화합물 및 조촉매가 담지될 수 있는 자리를 의미한다.

[0024] 보다 바람직하게, 본 발명에서는 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이, 실리카 담체의 표면에 존재하는 히드록시기를 열처리한 후, 이를 R_1OR_2MgCl (여기서, R_1 은 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, R_2 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기임)(3)로 처리함으로써, 화학식 2의 화합물과 같은 실리카 담체를 제조할 수 있다. 그런 다음, 조촉매(MAO)와 메탈로센 화합물(Cat)을 담지시켜 화학식 1의 담지 메탈로센 촉매를 제조할 수 있다.

[0025] [반응식 1]



[0026]

[0027] (상기 식에서, R_1 는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, R_2 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이다)

[0028] 이때, 본 발명의 화학식 2의 실리카 담체의 경우 표면에 상술한 바와 같이 4개의 반응 사이트를 포함하며, 상기 -O-알킬은 -OR₁, -OR₂H를 포함할 수 있다.

[0029] 따라서, 본 발명의 화학식 2의 실리카 담체는 -OH, -O-MgCl, -OR₁, -OR₂MgCl 및 -OR₂H의 반응사이트를 포함한다. 따라서, 상기 5개 이상의 각 반응 사이트에는 조촉매인 MAO와 메탈로센 화합물이 담지되어 화학식 1의 담지 메탈로센 촉매를 제공할 수 있는 특징이 있다.

[0030] 그러므로, 본 발명의 실리카 담체는 실리카 표면에 -OH, -O-MgCl, -OR₁, -OR₂MgCl 및 -OR₂H(여기서, R_1 은 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, R_2 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기임)의 반응 사이트를 포함하는 것이 바람직하다.

[0031] 이러한 본 발명의 실리카 담체는 BET표면적이 200 내지 800 m²/g이고 평균입경이 5 내지 100 μm인 것이 바람직

하다.

- [0032] 또한 본 발명에서 상기 실리카는 Na_2O , K_2CO_3 , BaSO_4 , 또는 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 의 산화물, 탄산염, 황산염 또는 질산염을 더 포함할 수 있다. 이때 상기 실리카는 열처리전 또는 후의 실리카를 의미할 수 있다.
- [0033] 한편 본 발명의 다른 구현예에 따르면, (a) 실리카계 담체를 열처리하는 단계; 및 (b) 실리카계 담체 대비 0.05 내지 2 mmol/g-silica의 알콕시알킬-알칼리토금속-할로젠 화합물로 상기 열처리된 실리카를 처리하는 단계를 포함하는 상술한 실리카 담체의 제조방법이 제공된다.
- [0034] 상기 (a)단계에서 실리카계 담체는 200 내지 800°C의 온도에서 1 내지 48시간 동안 열처리하는 것이 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 히드록시기가 많이 없어지고 실록산기만 남게되어 조촉매와의 반응자리가 감소하기 때문에 바람직하지 않다.
- [0035] 상기 실리카계 담체는 실리카, 실리카-알루미나, 또는 실리카-마그네시아를 사용하는 것이 바람직하다. 또한 상기 (a)단계의 담체는 표면에 히드록시기를 포함할 수 있다. 또한 상기 실리카계 담체는 Na_2O , K_2CO_3 , BaSO_4 , 또는 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 의 산화물, 탄산염, 황산염 또는 질산염을 더 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 히드록시기의 양은 담체의 제조방법 및 조건 또는 건조 조건(온도, 시간, 건조 방법 등) 등에 의해 조절할 수 있다. 예를 들면, 상기 담체 표면의 히드록시기 양은 0.1 ~ 10 mmol/g로 됨이 바람직하고, 0.5 ~ 3 mmol/g로 됨이 더욱 바람직하다. 상기 히드록시기의 양이 0.1 mmol/g 미만이면 조촉매와의 반응 자리가 감소하고, 10 mmol/g을 초과하면 담체 표면에 존재하는 히드록시기 이외에 수분에서 기인한 것일 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [0037] 이때 건조 후에 잔존하는 약간의 히드록시기에 의한 부반응을 줄이기 위해 담체에 참여하는 반응성이 큰 실록산기는 보존하면서 이 히드록시기를 화학적으로 제거한 담체를 이용할 수도 있다.
- [0038] 이러한 경우, 상기 담체는 표면에 반응성이 큰 히드록시기 및 실록산기를 함께 가짐이 바람직하다. 이러한 담체의 예로는 고온에서 건조된 실리카, 실리카-알루미나, 또는 실리카-마그네시아 등을 들 수 있으며, 이들은 통상적으로 Na_2O , K_2CO_3 , BaSO_4 , 또는 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 등의 산화물, 탄산염, 황산염 또는 질산염 성분을 더 함유할 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 (b)단계는 0 내지 100°C의 온도에서 열처리된 실리카와 알콕시알킬-알칼리토금속-할로젠 화합물의 반응을 진행하는 단계를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 (b)단계를 통해 열처리된 실리카와 알콕시알킬-알칼리토금속-할로젠 화합물의 혼합으로 슬러리 형태가 형성될 수 있다.
- [0040] 또한, 본 발명에서 상기 실리카계 담체를 표면처리하는 알콕시알킬-알칼리토금속-할로젠 화합물의 사용량도 중요한데 그 함량은 상술한 바와 같이 실리카계 담체 대비 0.05 내지 2 mmol/g-silica인 것이 바람직하다.
- [0041] 상기 알콕시알킬-알칼리토금속-할로젠 화합물은 알콕시기 및 할로젠 화합물을 포함할 수 있으며, 예를 들면 하기 화학식 3로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0042] [화학식 3]
- [0043] $\text{R}_1\text{OR}_2\text{MX}$
- [0044] (상기 화학식 3에서, R_1 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, R_2 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, M은 알칼리토금속, X는 할로젠 원소이다)
- [0045] 상기 화학식 3의 화합물에서, M은 Mg이고, X는 Cl인 것이 바람직하다. 또한, 상기 화학식 3의 가장 구체적인 화합물로는 t-BuO(CH₂)₆MgCl가 있다.
- [0046] 한편, 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상술한 반응 사이트가 다변화된 실리카 담체; 메탈로센 화합물; 및 조촉매를 포함하는 메탈로센 촉매가 제공된다.
- [0047] 상기 메탈로센 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물로 표시할 수 있다.
- [0048] [화학식 4]
- [0049] $(\text{C}_5\text{R}'_m)_p\text{R}''_s(\text{C}_5\text{R}'_m)\text{MQ}_{3-p-x}$ 및 $\text{R}''_s(\text{C}_5\text{R}'_m)_2\text{MQ}'$

- [0050] (상기 식에서,
- [0051] M은 각각 독립적으로 4, 5, 또는 6족 전이 금속이고; 하나 이상의 $C_5R'_m$ 은 치환된 사이클로펜타디에닐이고;
- [0052] 동일하거나 상이할 수 있는 R'는 각각 수소, 1 내지 20개의 탄소 원자 또는 두개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알케닐, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬 라디칼(이들은 함께 연결되어 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 비치환된 고리 또는 고리들의 일부를 형성한다)이고;
- [0053] R"는 두개의 ($C_5R'_m$) 고리를 가교결합시키거나 하나의 ($C_5R'_m$) 고리를 M에 가교결합시키는, 탄소, 게르마늄, 규소, 인 또는 질소 원자 함유 라디칼중 하나 이상 또는 이들의 조합이고;
- [0054] p가 0인 경우 x는 1이고, 그 이외에는 "x"는 항상 0이고;
- [0055] 동일하거나 상이할 수 있는 Q는 각각 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴, 알킬, 알케닐, 알킬아릴 또는 아릴 알킬 라디칼, 할로젠 또는 알콕사이드이고;
- [0056] Q'는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬리덴 라디칼이고; s는 0 또는 1이고, s가 0인 경우, m은 5이고 p는 0, 1 또는 2이고, s가 1인 경우, m은 4이고 p는 1이다)
- [0057] 한편, 상기 조촉매는 그 종류가 특별히 한정되지는 않고 이 분야에 잘 알려진 것을 사용 가능하다. 예를 들면 상기 조촉매는 유기 알루미늄계 화합물을 사용 하는 것이 바람직하며, 하기 화학식 5 및 화학식 6으로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0058] [화학식 5]
- [0059] $-[Al(R_3)-O]_c-$
- [0060] 상기 화학식 5에서, R_3 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠 라디칼, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼, 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼이고, c는 2 이상의 정수이며,
- [0061] [화학식 6]
- [0062] $Al(R_4)_3$
- [0063] 상기 화학식 6에서, R_4 는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌이다.
- [0064] 상기 화학식 5로 표시되는 화합물로는, 예를 들어 메틸알루미늄옥산(MAO), 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등이 있다.
- [0065] 상기 화학식 5로 표시되는 화합물 중 알킬 금속 화합물로는, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 디메틸이소부틸알루미늄, 디메틸에틸알루미늄, 디에틸클로로알루미늄, 트리아이소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리씨클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄에톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등일 수 있다.
- [0066] 상기 화학식 6의 화합물로는 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, 트리부틸암모늄테트라플루오로페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플루오로페닐알루미늄, 디에틸암모늄테트라펜타플루오로페닐알루미늄, 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리페닐카보니움테트라페닐알루미늄 등이 있다.
- [0067] 그 밖에 필요에 따라, 하기 화학식 7 또는 8로 표시되는 화합물을 조촉매로 추가로 사용 가능하다.

- [0068] [화학식 7]
- [0069] $[L-H]^+[Z(A)_4]^-$
- [0070] [화학식 8]
- [0071] $[L]^+[Z(A)_4]^-$
- [0072] 상기 화학식에서, 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 하이드로카빌기, 알콕시기, 페녹시기, 질소, 인, 황 또는 산소원자로 치환된 탄소수 6 내지 20의 아틸 또는 알킬기이다.
- [0073] 상기 화학식 7 또는 8의 화합물의 일례를 들면, 트리틸테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 트리프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0074] 또한, 본 발명에서, 상기 조촉매의 담지량은 실리카 담체 1g을 기준으로 0.1~20 mmol일 수 있다. 상기 조촉매의 담지량이 0.1mmol 미만이면 촉매의 활성화가 되지 않는 문제가 있고, 20 mmol을 초과하면 조촉매가 떨어져 나와 반응기의 파울링을 일으킬 수 있어 바람직하지 않다.
- [0075] 또한, 본 발명에서 실리카 담체에 조촉매 및 메탈로센 화합물을 담지할 때, 고온 담지 및 저온 담지를 적절히 이용하여 진행할 수 있다. 또한 온도 조건은 25 내지 100℃에서 진행할 수 있다.
- [0076] 상술한 일 구현예의 메탈로센 촉매에 있어서, 상기 담지 메탈로센 촉매는 [조촉매의 알루미늄 금속]/[메탈로센 촉매의 전이금속]을 1 ~ 10,000의 몰비로 포함할 수 있으며, 바람직하게는 1 ~ 1,000의 몰비로 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 10 ~ 100의 몰비로 포함할 수 있다. 상기 몰비가 1 미만이면 제1 조촉매의 알루미늄 금속 함량이 너무 적어서 촉매 활성종이 잘 만들어지지 않아 활성이 낮아질 수 있고, 상기 몰비가 10,000을 초과하면 알루미늄 금속이 오히려 촉매 독으로 작용할 우려가 있다.
- [0077] 한편, 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 메탈로센 촉매의 존재 하에, 적어도 1종 이상의 올레핀 단량체를 공중합하여 제조된 올레핀 중합체가 제공된다.
- [0078] 즉, 본 발명에서 제공하는 올레핀 중합체는 실리카 표면에 적어도 -OH; -O-알칼리토금속-할로젠; 및 -알콕시알킬 또는 -O-알킬의 3종 이상의 반응 사이트를 갖는 실리카 담체를 이용하여 제조된 담지 메탈로센 촉매 하에 제조될 수 있다.
- [0079] 따라서, 본 발명은 기존보다 생성 수율을 향상시킬 수 있고 특히 넓은 분자량 분포와 고분자량을 갖는 폴리올레핀(즉, 올레핀 중합체)을 제조할 수 있다.
- [0080] 또한 본 발명의 담지 메탈로센 촉매는 그 자체로 올레핀 중합에 사용될 수 있다. 또한 선택적으로 상기 담지 메탈로센 촉매를 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 등과 같은 올레핀 단량체와 접촉시켜 예비 중합(prepolymerization)된 촉매로 제조하여 사용할 수도 있다.
- [0081] 이때, 상기 올레핀 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 알파 올레핀, 사이클릭 올레핀 등이 있으며, 이중 결합을 2 개 이상 가지고 있는 디엔 올레핀계 단량체 또는 트리엔 올레핀계 단량체 등도 중합이 가능하다. 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, 에틸리덴노보넨, 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.
- [0082] 또한, 본 발명의 담지 메탈로센 촉매는 예비중합을 거치지 않고 사용될 경우, 올레핀 중합 공정에 적합한 탄소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소 용매, 예를 들면 아이소부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸 및 이들의 이성질체와 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매, 디클로로메탄, 클로로벤젠과 같은 염소 원자로 치환된 탄화수소 용매 등에 슬러리 형태로 희석하여 주입할 수도 있다. 여기에 사용되는 용매는 소량의 알루미늄 처리를 하여

촉매독으로 작용하는 소량의 물, 공기 등을 제거하고 사용하는 것이 바람직하다.

[0083] 또한 상기 올레핀 중합체는 에틸렌과 다른 공단량체의 공중합체의 형태로 제조될 수도 있다. 이러한 경우, 상기 공단량체는 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 및 4-메틸-1-펜텐, 및 1-옥텐으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 공단량체인 것이 바람직하다.

[0084] 상기 중합 반응은 하나의 연속식 슬러리 중합 반응기, 루프 슬러리 반응기, 기상 반응기 등을 이용하여 하나의 올레핀 단량체로 호모중합하거나 또는 2종 이상의 단량체를 이용하여 공중합을 진행할 수 있다.

[0085] 이러한 방법으로 제조된 올레핀 중합체는 중량평균분자량이 5만 내지 40만이 될 수 있다.

[0086] 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.

[0087] 촉매 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. 촉매 합성, 담지 및 올레핀 중합의 모든 단계에서 공기와 수분의 접촉을 차단하여 실험의 재현성을 높였다.

[0088] 촉매의 구조를 입증하기 위해서 300 MHz NMR(Bruker)을 이용하여 스펙트럼을 얻었다. 겔보기 밀도는 겔보기 시험기(APT Institute for Proftechnik 제조 Apparent Density Tester 1132)를 이용하여 DIN 53466과 ISO R 60에 정한 방법으로 측정하였다.

[0089] **제조예 1**

[0090] **(전처리 실리카 담체 제조)**

[0091] 실리카(Grace Davison사 제조 SYLOPOL 948)를 600℃의 온도에서 12 시간 동안 진공을 가한 상태에서 열처리를 진행하여 표면에 실록산기를 형성하였다. 이후, 교반기를 구비한 300ml 반응기에 t-BuO(CH₂)₆MgCl 처리량이 0.5 mmol/g-silica이 되도록, 상기 열처리된 건조 실리카 10g 및 t-BuO(CH₂)₆MgCl 5mmol을 첨가하고 40℃에서 1시간 동안 교반하여 천천히 반응을 진행하여 슬러리를 형성하였다.

[0092] 이어서, 진공펌프를 이용하여 상기 슬러리를 건조함으로써, 실리카 표면이 상기 t-BuO(CH₂)₆MgCl로 처리된 평균 입경이 30 마이크로미터인 구형의 실리카 담체를 제조하였다.

[0093] **제조예 2**

[0094] t-BuO(CH₂)₆MgCl 처리량이 1.0 mmol/g-silica이 되도록 사용량을 변경한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 실리카 담체를 제조하였다.

[0095] **제조예 3**

[0096] t-BuO(CH₂)₆MgCl 처리량이 1.5 mmol/g-silica이 되도록 사용량을 변경한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 실리카 담체를 제조하였다.

[0097] **비교 제조예1**

[0098] 실리카(Grace Davison사 제조 SYLOPOL 948)를 600℃의 온도에서 12 시간 동안 진공을 가한 상태에서 열처리를 진행하여 건조 실리카를 제조하였다.

- [0099] **실시예 1**
- [0100] **(담지 메탈로센 촉매 제조)**
- [0101] 300ml의 유리 반응기에 톨루엔 용액 100ml를 넣고 상기 제조예 1의 전처리 실리카 담체 5g을 투입한 후, 반응기 온도를 40℃로 올리면서 교반하였다.
- [0102] 또한, 표 1의 함량으로 메탈로센 화합물이 담지되도록 메탈로센 화합물인 (nBuCp)₂ZrCl₂ 0.05 mmol/g-silica(이 때 실리카는 복합담체를 의미함)과 메틸알루미늄옥산(MAO) 30ml(10 wt% 용액, 톨루엔)에 녹인 메탈로센 용액을 준비하였다.
- [0103] 상기 전처리 실리카 담체를 충분히 분산시킨 후, 상기 반응기에 메탈로센 용액을 투입하여 30분 동안 교반하면서 전처리 실리카 담체에 메탈로센 화합물과 메틸알루미늄옥산을 담지시켰다.
- [0104] 그런 다음, 교반을 중지하고 온도를 다시 30℃로 낮춘 후, 충분한 양의 톨루엔으로 세척하여 반응하지 않은 알루미늄 화합물을 제거하고 진공하에서 건조하여 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.

- [0105] **실시예 2**
- [0106] 제조예 1의 전처리 실리카 담체 대신 제조예 2의 전처리 실리카 담체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.

- [0107] **실시예 3**
- [0108] 제조예 1의 전처리 실리카 담체 대신 제조예 3의 전처리 실리카 담체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.

- [0109] **비교예 1**
- [0110] 메탈로센 촉매 제조시, 실시예 1의 전처리 실리카 담체 대신 600℃의 온도에서 12시간 건조만 실시한 비교제조예 1의 실리카 담체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.

- [0111] **실험예**
- [0112] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조한 담지 메탈로센 촉매를 이용하여, 다음 표 1의 조건으로 에틸렌 중합을 수행하였다.
- [0113] 이후 얻어진 각 중합체에 대하여 통상적인 방법으로 활성 및 중량평균분자량 등의 물성을 측정하였고, 그 결과는 다음 표 1에 나타내었다.
- [0114] 분자량 및 분자량 분포는 에질런트 테크놀로지(Agilent Technologies)사에서 제조한 PI-GPC220를 이용하여 GPC(gel permeation chromatography) 분석하여 얻었다. 분석온도는 160℃ 이었고 트리클로로벤젠(trichlorobenzene)을 용매로 사용하였고, 폴리스티렌으로 표준화하여 수평균분자량(Mn) 및 중량평균분자량(Mw)을 구했다. MWD는 중량평균분자량(Mw)을 수평균 분자량(Mn)으로 나누어 구하였다.

표 1

	실시예1	실시예2	실시예3	비교예1
t-BuO(CH ₂) ₆ MgCl 처리량 (mmol/g-silica)	0.5	1.0	1.5	0
(nBuCp) ₂ ZrCl ₂ 담지량 (mmol/g-silica)	0.05	0.05	0.05	0.05

[MAO] (mmol/g-silica)	8	8	8	8
중합온도 (°C)	90	90	90	90
중합압력 (Bar)	40	40	40	40
활성 (Activity) (g/g-silica)	5,700	6,400	6,150	5,300
MWD	3.7	5.4	4.3	2.8

[0116] 상기 표 1의 결과를 보면, 본 발명의 실시예 1 내지 3은 건조 실리카를 이용한 메탈로센 촉매를 사용하는 비교예 1에 비해 활성이 더 우수하고 분자량 분포 범위가 넓어짐을 알 수 있다.

[0117] 즉, 본 발명의 실리카 담체는 실리카 표면에 -OH, -O-알칼리토금속-할로젠 및 -O-알콕시알킬(또는 -O-알킬)의 3종의 반응 사이트를 갖기 때문에 MAO에 대하여 3종의 활성점을 생성시킬 수 있다. 따라서, 본 발명은 동일한 메탈로센 촉매를 담지하여도 기존보다 훨씬 넓은 분자량 분포를 나타내는 메탈로센 촉매를 제조할 수 있다. 이에 따라 본 발명은 상기 메탈로센 촉매를 사용하여 원하는 물성을 갖는 생산성이 뛰어난 고품질의 폴리올레핀을 제조할 수 있다.