



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년03월29일
 (11) 등록번호 10-2514720
 (24) 등록일자 2023년03월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08F 4/6592 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)
 C08F 4/02 (2006.01) C08F 4/659 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C08F 4/65922 (2013.01)
 C08F 2/38 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2020-0144677
 (22) 출원일자 2020년11월02일
 심사청구일자 2020년11월02일
 (65) 공개번호 10-2022-0059283
 (43) 공개일자 2022년05월10일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1019990071655 A*
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
 한화토탈에너지스 주식회사
 충청남도 서산시 대산읍 독곶2로 103
 (72) 발명자
 박형철
 충청남도 서산시 대산읍 독곶2로 103
 김일권
 충청남도 서산시 대산읍 독곶2로 103
 (74) 대리인
 특허법인원전

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 한정석

(54) 발명의 명칭 담지 메탈로센 촉매, 이의 제조방법, 및 이를 이용한 폴리올레핀의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 담지 메탈로센 촉매, 이의 제조방법, 및 이를 이용한 폴리올레핀의 제조방법에 관한 것으로, 붕소를 포함하는 화합물이 화학적 결합을 통해 고정된 담체; 예, 알루미늄을 포함하는 조촉매;와 메탈로센 화합물을 담지시키는 것을 특징으로 하는 담지 메탈로센 촉매, 이의 제조방법, 및 이를 이용한 폴리올레핀의 제조방법을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C08F 4/025 (2013.01)
C08F 4/65908 (2013.01)
C08F 4/65912 (2013.01)
C08F 4/65916 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020190060317 A
KR101618460 B1
KR1020200077888 A
KR1020180044136 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

실리카, 실리카-알루미나 또는 실리카-마그네시아 중 어느 하나로 이루어진 담체;

에 붕소를 포함하는 화합물을 화학적으로 결합시켜, 화학식 1 또는 2로 표시되는 붕소를 포함하는 화합물이 결합된 담체를 제조하는 단계 (1);

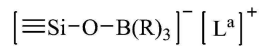
상기 붕소를 포함하는 화합물이 결합된 담체에 알루미늄을 포함하는 조촉매를 담지시키는 단계 (2); 및

상기 단계 (2)에 하기 화학식 3으로 표시되는 하나 이상의 메탈로센 화합물을 담지시키는 단계 (3);

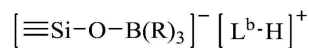
을 포함하는 것을 특징으로 하는 담지 메탈로센 촉매의 제조방법.

(단, 상기의 단계 (2) 및 (3)은 한꺼번에 이루어 지거나 순서를 변경할 수 있다.)

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 화학식 1 및 2에서,

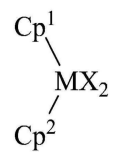
B는 붕소원자이고;

R은 페닐 또는 페닐옥시이며, 페닐 또는 페닐옥시는 불소원자, 불소원자에 의해 치환되거나 치환되지 않은 C1 내지 C20 알킬, 또는 불소원자에 의해 치환되거나 치환되지 않은 C1 내지 C20 알콕시로부터 선택된 3 내지 5개의 치환기로 더 치환될 수 있고;

$[\text{L}^a]^+$ 는 C5 내지 C7 사이클로알킬 라디칼, (C1 내지 C20)알킬(C6 내지 C20)아릴 라디칼, 또는 (C6 내지 C30)아릴(C1 내지 C20)알킬 라디칼이며;

$[\text{L}^b\cdot\text{H}]^+$ 는 1-3개의 (C1 내지 C20)알킬기가 치환된 암모늄 또는 포스포늄 이온이다).

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서,

M은 4족 전이금속이고;

Cp^1 과 Cp^2 는 각각 독립적으로 사이클로펜타디에닐 골격을 갖는 리간드(Ligand)이고;

상기 리간드는 탄소수 1 내지 20개의 알킬(Alkyl)기, 알킬실릴(Alkylsilyl)기, 실릴알킬(Silylalkyl)기, 할로알킬(Haloalkyl)기, 탄소수 3 내지 20개의 사이클로알킬(cycloalkyl)기, 탄소수 6 내지 20개의 아릴(Aryl)기, 아릴알킬(Arylalkyl)기, 알킬아릴(Alkylaryl)기, 아릴실릴(Arylsilyl)기, 실릴아릴(Silylaryl)기 또는 할로겐(Halogen)기를 치환체로 가질 수 있고, 상기 치환체들 간의 결합으로 고리(Ring)를 형성할 수 있고;

X는 탄소수 1 내지 20개의 알킬(Alkyl)기, 사이클로알킬(cycloalkyl)기, 알킬실릴(Alkylsilyl)기, 실릴알킬(Silylalkyl)기, 탄소수 6 내지 20개의 아릴(Aryl)기, 아릴알킬(Arylalkyl)기, 알킬아릴(Alkylaryl)기, 아릴실

릴(Arylsilyl)기, 실릴아릴(Silylaryl)기, 탄소수 1 내지 20개의 알콕시(Alkoxy)기, 알킬실록시(Alkylsiloxy)기, 탄소수 6 내지 20개의 아릴옥시(Aryloxy)기, 할로젠(Halogen)기 또는 아민(Amine)기이다.)

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

알루미늄을 포함하는 조촉매는 유기알루미늄 또는 알루미늄산을 포함하고, 유기알루미늄은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 또는 트리오틸알루미늄이고, 알루미늄산은 직쇄 및/또는 시클릭 알킬알루미늄옥산 올리고머를 포함하며, 상기 알루미늄산이 직쇄 알루미늄산 올리고머인 경우에는, 화학식 $R-(Al(R)-O)_n-AlR_2$ 로 표시되고, 시클릭 알루미늄산 올리고머인 경우에는, 화학식 $(-Al(R)-O)_m$ 으로 표시되며, 여기에서 R은 C1 내지 C8 알킬기, n은 1 내지 40, m은 3 내지 40인 것을 특징으로 하는 담지 메탈로센 촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항 또는 제3항의 제조방법에 따라 제조된 담지 메탈로센 촉매.

청구항 5

제4항에 따른 담지 메탈로센 촉매의 존재 하에서 올레핀 단량체를 중합 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 중합이 슬러리 공정 또는 기상 공정에서 실시되는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀의 제조방법.

청구항 7

제5항에 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, 디사이클로펜타디엔, 노보나디엔으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리올레핀 제조용 담지 메탈로센 촉매에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고성능 담지 메탈로센 촉매, 이의 제조방법, 및 이를 이용한 폴리올레핀의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 메탈로센 촉매는 균일한 활성점을 갖기 때문에 생성된 중합체의 분자량 분포가 좁고, 공중합이 용이하고 또한 공단량체의 분포가 균일하다. 또한 촉매와 리간드의 구조에 따라 분자량, 입체 규칙도, 결정화도, 및 공단량체 반응성을 조절할 수 있다. 프로필렌 중합의 경우에는 촉매의 대칭성에 따라 중합체의 입체 구조를 조절할 수 있다는 장점이 있다. 특히, 기존의 지글러-나타촉매는 이소택틱 폴리프로필렌만 제조할 수 있지만, 메탈로센 촉매를 이용하게 되면 이소택틱(isotactic), 신디오택틱(syndiotactic), 어택틱(atactic)은 물론 헤미이소택틱(hemiiotactic)등 다양한 폴리프로필렌을 입체규칙적으로 제조할 수 있다.

[0003] 그러나, 이러한 균일계 메탈로센 촉매를 이용한 올레핀 중합기술은 기상 공정이나 슬러리 공정에서 중합체의 형상유지가 어려우며, 메탈로센 촉매의 최대 활성을 나타내기 위해서는 과량의 메틸알루미늄옥산(MAO)을 사용해야 하는 문제점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 메탈로센 촉매를 적당한 담체에 담지시켜 사용해야 하는

데, 이처럼 촉매를 담지시키는 경우에는 생성된 중합체의 형상을 조절할 수 있을 뿐만 아니라 얻어진 고분자의 겉보기 밀도를 향상시킬 수 있으며, 반응기 내의 파울링 현상을 줄일 수 있다는 이점이 있다.

[0004] 일반적으로 담지 메탈로센 촉매를 제조하는 방법은 담체에 메탈로센 화합물을 물리적, 화학적으로 결합시킨 후 메틸알루미늄옥산을 접촉시켜 제조하는 방법, 담체에 메틸알루미늄옥산을 담지한 후 메탈로센 화합물과 반응시키는 방법 및 메탈로센 화합물과 메틸알루미늄옥산을 먼저 접촉시킨 다음 이를 담체에 담지하는 방법 등이 알려져 있다. 하지만 담지촉매의 활성화에 사용되는 메틸알루미늄옥산은 고가인데다 메탈로센 촉매에 비해서 과량이 요구되어 촉매 원가의 상당 부분을 차지하므로 상업적인 측면에서 메탈로센 제조 폴리올레핀의 가격 경쟁력을 떨어뜨리는 큰 요인이 된다.

[0005] 따라서, 상기의 일반적으로 사용되는 메틸알루미늄옥산과 같은 알루미늄옥산의 사용량을 절감하거나 다른 조촉매로 대체하려는 노력이 진행되고 있다.

[0006] 예를 들어, 테트라아릴 붕소 음이온에 효율적으로 관능기를 도입하는 방법(특허문헌 1), 본질적 활성인 양이온성 메탈로센 중합 촉매를 위한 비배위 음이온의 전자 안정화 조촉매를 사용하는 방법(특허문헌 2) 등이 있다.

[0007] 하지만 대부분의 종래의 기술에서는 담지촉매 활성화에 사용되는 메틸알루미늄옥산을 변경하여 사용했을 경우, 그 촉매 활성이 매우 저조한 결과를 보여 담지 메탈로센 촉매의 제조방법이 요구되고 있다.

[0008] 또한 이러한 담지 메탈로센 촉매가 균일계 촉매와 동일한 고효성과 공중합성을 갖기 위해서는 담지 후에도 단일 활성점 촉매 구조가 유지되어야 하며, 반응기 파울링을 막기 위해서는 중합 과정에서 촉매가 담체에서 분리되지 않아야 한다. 중합체의 입도, 입도분포 및 겉보기 밀도는 담지촉매의 입자 형상과 기계적 성질에 좌우된다. 하지만 종종 중합체가 중합 과정 중에서 반응기의 벽면에 퇴적되거나 응집체를 형성하는 현상이 발생한다. 이러한 파울링은 반응기와 냉매 사이의 열교환 효율을 감소시킬 수 있으며, 과열로 인해 반응기 제어 손실, 또는 로프, 덩어리 형성으로 인해 중합 공정 중에 심각한 문제를 유발한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: JP 2003-183290
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: US 5,198,401

발명의 내용

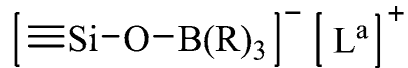
해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 붕소를 포함하는 화합물이 화학적으로 결합된 담체에 알루미늄을 포함하는 조촉매를 담지한 후 메탈로센 화합물을 담지함으로써 담지 메탈로센 촉매를 제조한다. 이와 같이 제조된 담지 메탈로센 촉매는 기존의 메틸알루미늄옥산을 이용하여 제조된 담지 메탈로센 촉매 대비 촉매 활성이 현저하게 높고, 슬러리나 기상 공정 적용 시 파울링을 방지하는 효과가 있다.

과제의 해결 수단

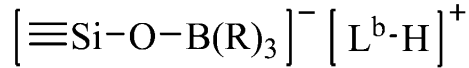
- [0011] 본 발명은,
- [0012] 담체;
- [0013] 에 화학식 1 또는 2로 표시되는 붕소를 포함하는 화합물을 화학적으로 결합시키는 단계 (1);
- [0014] 상기 붕소를 포함하는 화합물이 결합된 담체에 알루미늄을 포함하는 조촉매를 담지시키는 단계 (2); 및
- [0015] 상기 단계 (2)에 하기 화학식 3 또는 4로 표시되는, 하나 이상의 메탈로센 화합물을 담지시키는 단계 (3);
- [0016] 을 포함하는 것을 특징으로 하는 담지 메탈로센 촉매의 제조방법.
- [0017] (단, 상기의 단계 (2) 및 (3)은 한꺼번에 이루어 지거나 순서를 변경할 수 있다.)

[0018] [화학식 1]



[0019]

[0020] [화학식 2]



[0021]

[0022] (상기 화학식 1 및 2에서,

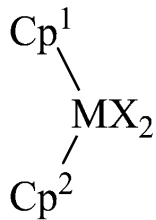
[0023] B는 붕소원자이고;

[0024] R은 페닐 또는 페닐옥시이며, 페닐 또는 페닐옥시는 불소원자, 불소원자에 의해 치환되거나 치환되지 않은 C1 내지 C20 알킬, 또는 불소원자에 의해 치환되거나 치환되지 않은 C1 내지 C20 알콕시로부터 선택되는 3 내지 5 개의 치환기로 더 치환될 수 있고;

[0025] $[\text{L}^a]^+$ 는 C5 내지 C7 사이클로알킬 라디칼, (C1 내지 C20)알킬(C6 내지 C20)아릴 라디칼, 또는 (C6 내지 C30)아릴(C1 내지 C20)알킬 라디칼이며;

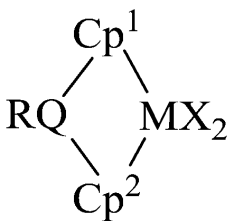
[0026] $[\text{L}^b-\text{H}]^+$ 는 1 내지 3개의 (C1 내지 C20)알킬기가 치환된 암모늄 또는 포스포늄 이온이다.)

[0027] [화학식 3]



[0028]

[0029] [화학식 4]



[0030]

[0031] (상기 화학식 3 및 4에서,

[0032] M은 4족 전이금속이고;

[0033] Cp^1 과 Cp^2 는 각각 독립적으로 사이클로펜타디에닐 골격을 갖는 리간드(Ligand)이고;

[0034] 상기 리간드는 탄소수 1 내지 20개의 알킬(Alkyl)기, 알킬실릴(Alkylsilyl)기, 실릴알킬(Silylalkyl)기, 할로알킬(Haloalkyl)기, 탄소수 3 내지 20개의 사이클로알킬(cycloalkyl)기, 탄소수 6 내지 20개의 아릴(Aryl)기, 아릴알킬(Arylalkyl)기, 알킬아릴(Alkylaryl)기, 아릴실릴(Arylsilyl)기, 실릴아릴(Silylaryl)기 또는 할로젠(Halogen)기를 치환체로 가질 수 있고, 상기 치환체들 간의 결합으로 고리(Ring)를 형성할 수 있고;

[0035] X는 탄소수 1 내지 20개의 알킬(Alkyl)기, 사이클로알킬(cycloalkyl)기, 알킬실릴(Alkylsilyl)기, 실릴알킬(Silylalkyl)기, 탄소수 6 내지 20개의 아릴(Aryl)기, 아릴알킬(Arylalkyl)기, 알킬아릴(Alkylaryl)기, 아릴실릴(Arylsilyl)기, 실릴아릴(Silylaryl)기, 탄소수 1 내지 20개의 알콕시(Alkoxy)기, 알킬실록시(Alkylsiloxy)기, 탄소수 6 내지 20개의 아릴옥시(Aryloxy)기, 할로젠(Halogen)기 또는 아민(Amine)기이고;

[0036] Q는 탄소수 1 내지 5의 알킬 라디칼 또는 실리콘, 게르마늄, 질소, 인, 붕소 또는 알루미늄을 함유하는 하이드

로카빌 라디칼이고;

[0037] R은 수소, 탄소수 1 내지 20개의 알킬(Alkyl)기, 사이클로알킬(cycloalkyl)기, 알킬실릴(Alkylsilyl)기, 실릴알킬(Silylalkyl)기, 탄소수 6 내지 20개의 아릴(Aryl)기, 아릴알킬(Arylalkyl)기, 알킬아릴(Alkylaryl)기, 아릴실릴(Arylsilyl)기 또는 실릴아릴(Silylaryl)기이다.)

[0038] 본 발명은 상기 담지 메탈로센 촉매의 존재 하에서, 올레핀계 단량체를 중합하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0039] 본 발명의 담지 메탈로센 촉매는 붕소를 포함하는 화합물이 화학적으로 결합된 담체에 알루미늄을 포함하는 조촉매를 담지하고, 메탈로센 화합물을 후 담지하여 담지 메탈로센 촉매를 제조한다. 상기와 같이 제조된 담지 메탈로센 촉매는 기존의 메틸알루미늄옥산을 담지한 담지 메탈로센 촉매에 비해 촉매 활성이 현저하게 높은 효과를 갖는다. 또한 본 발명에 따라 제조된 담지 메탈로센 촉매를 이용한 본 발명의 폴리올레핀 제조방법은 저압 또는 고압에서 중합되는 폴리올레핀 중합공정에 적용이 가능하고, 반응기 파울링을 방지하는 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하, 본 발명의 구체적인 구현예에 따른 담지 메탈로센 촉매, 이의 제조방법, 및 이를 이용한 폴리올레핀의 제조방법에 대해 설명하기로 한다.

[0041] 본 발명은 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여,

[0042] 담체;

[0043] 에 화학식 1 또는 2로 표시되는 붕소를 포함하는 화합물을 화학적으로 결합시키는 단계 (1);

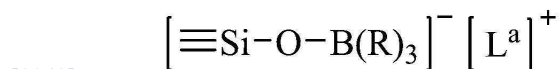
[0044] 상기 붕소를 포함하는 화합물이 결합된 담체에 알루미늄을 포함하는 조촉매를 담지시키는 단계 (2); 및

[0045] 상기 단계 (2)에 하기 화학식 3 또는 4로 표시되는 하나 이상의 메탈로센 화합물을 담지시키는 단계 (3);

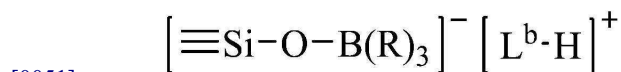
[0046] 을 포함하는 것을 특징으로 하는 담지 메탈로센 촉매의 제조방법.

[0047] (단, 상기의 단계 (2) 및 (3)은 한꺼번에 이루어 지거나 순서를 변경할 수 있다.)

[0048] [화학식 1]



[0050] [화학식 2]



[0052] (상기 화학식 1 및 2에서,

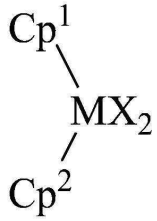
[0053] B는 붕소원자이고;

[0054] R은 페닐 또는 페닐옥시이며, 페닐 또는 페닐옥시는 불소원자, 불소원자에 의해 치환되거나 치환되지 않은 C1 내지 C20 알킬, 또는 불소원자에 의해 치환되거나 치환되지 않은 C1 내지 C20 알콕시로부터 선택된 3 내지 5개의 치환기로 더 치환될 수 있고;

[0055] $[\text{L}^a]^+$ 는 C5 내지 C7 사이클로알킬 라디칼, (C1 내지 C20)알킬(C6 내지 C20)아릴 라디칼, 또는 (C6 내지 C30)아릴(C1 내지 C20)알킬 라디칼이며;

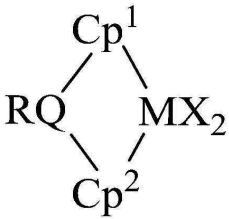
[0056] $[\text{L}^b-\text{H}]^+$ 는 1 내지 3개의 (C1 내지 C20)알킬기가 치환된 암모늄 또는 포스포늄 이온이다.)

[0057] [화학식 3]



[0058]

[0059] [화학식 4]



[0060]

[0061] (상기 화학식 3 및 4에서,

[0062] M은 4족 전이금속이고;

[0063] Cp¹과 Cp²는 각각 독립적으로 사이클로펜타디에닐 골격을 갖는 리간드(Ligand)이고;

[0064] 상기 리간드는 탄소수 1 내지 20개의 알킬(Alkyl)기, 알킬실릴(Alkylsilyl)기, 실릴알킬(Silylalkyl)기, 할로알킬(Haloalkyl)기, 탄소수 3 내지 20개의 사이클로알킬(cycloalkyl)기, 탄소수 6 내지 20개의 아릴(Aryl)기, 아릴알킬(Arylalkyl)기, 알킬아릴(Alkylaryl)기, 아릴실릴(Arylsilyl)기, 실릴아릴(Silylaryl)기 또는 할로젠(Halogen)기를 치환체로 가질 수 있고, 상기 치환체들 간의 결합으로 고리(Ring)를 형성할 수 있고;

[0065] X는 탄소수 1 내지 20개의 알킬(Alkyl)기, 사이클로알킬(cycloalkyl)기, 알킬실릴(Alkylsilyl)기, 실릴알킬(Silylalkyl)기, 탄소수 6 내지 20개의 아릴(Aryl)기, 아릴알킬(Arylalkyl)기, 알킬아릴(Alkylaryl)기, 아릴실릴(Arylsilyl)기, 실릴아릴(Silylaryl)기, 탄소수 1 내지 20개의 알콕시(alkoxy)기, 알킬실록시(Alkylsiloxy)기, 탄소수 6 내지 20개의 아릴옥시(Aryloxy)기, 할로젠(Halogen)기 또는 아민(Amine)기이고;

[0066] Q는 탄소수 1 내지 5의 알킬 라디칼 또는 실리콘, 게르마늄, 질소, 인, 붕소 또는 알루미늄을 함유하는 하이드로카빌 라디칼이고;

[0067] R은 수소, 탄소수 1 내지 20개의 알킬(Alkyl)기, 사이클로알킬(cycloalkyl)기, 알킬실릴(Alkylsilyl)기, 실릴알킬(Silylalkyl)기, 탄소수 6 내지 20개의 아릴(Aryl)기, 아릴알킬(Arylalkyl)기, 알킬아릴(Alkylaryl)기, 아릴실릴(Arylsilyl)기 또는 실릴아릴(Silylaryl)기이다.)

[0068] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 본 발명에 사용되는 담체는 실리카, 실리카-알루미나 또는 실리카-마그네시아로 이루어진 고체 미립상의 다공성이고, 바람직하게는 무기물질, 예를 들면 실리콘 및/또는 알루미늄 옥사이드고, 가장 바람직하게는 구형입자, 예를 들면 분무건조 방법에 의해 얻어지는 입자의 형태로 존재하고, OH기 또는 활성 수소 원자를 함유하는 다른 작용기를 가진 실리카이다. 상기 담체는 평균 입도가 10 내지 250마이크론, 바람직하게는 10 내지 150마이크론이고, 평균 직경이 50 내지 500Å인 미세기공을 가지고, 미세기공 부피는 0.1 내지 10ml/g, 바람직하게는 0.5 내지 5ml/g이다. 상기 담체의 표면적은 5 내지 1000m²/g, 바람직하게는 50 내지 600m²/g이다.

[0069] 상기 담체로서 실리카가 사용되는 경우, 적어도 일부의 활성 하이드록시기를 가져야 하는데, 하이드록시기 농도는 상기 실리카 1g당 0.5 내지 2.5mmol 이상인 것이 바람직하고, 0.7 내지 1.6mmol/g인 것이 더욱 바람직하는데, 0.5mmol 미만이면 메틸알루미늄산의 담지량이 감소하여 활성이 저하되어 바람직하지 않고, 2.5mmol을 초과하면 OH에 의하여 촉매성분이 비활성화되어 바람직하지 않다.

[0070] 담체에 결합된 붕소를 포함하는 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 유기금속 화합물에서 B는 붕소원자, R은 페닐 또는 페닐옥시이며, 페닐 또는 페닐옥시는 불소원자, 불소원자에 의해 치환되거나 치환되지 않은 C1 내지 C20 알킬, 또는 불소원자에 의해 치환되거나 치환되지 않은 C1 내지 C20 알콕시로부터 선택된 3 내지 5개의 치환기

로 더 치환될 수 있다. $[L^a]^+$ 는 C5 내지 C7 사이클로알킬 라디칼, (C1 내지 C20)알킬(C6 내지 C20)아릴 라디칼, 또는 (C6 내지 C30)아릴(C1 내지 C20)알킬 라디칼이며, $[L^b-H]^+$ 는 1 내지 3개의 (C1 내지 C20)알킬기가 치환된 암모늄 또는 포스포늄 이온이다.

[0071] 상기 화학식에 포함되는 보론 화합물의 구체적인 예로는, 트리메틸암모늄트리(페닐)보론, 트리에틸암모늄트리(페닐)보론, 트리프로필암모늄트리(페닐)보론, 트리부틸암모늄트리(페닐)보론, 트리메틸암모늄트리(p-톨릴)보론, 트리메틸암모늄트리(o,p-디메틸페닐)보론, 트리메틸암모늄트리(p-트리플루오로메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄트리(펜타플루오로페닐)보론, N,N-디메틸아밀리디움트리(페닐)보론, N,N-디에틸아밀리디움트리(페닐)보론, N,N-디메틸아밀리디움트리(펜타플루오로페닐)보론, N,N-디에틸아밀리디움트리(펜타플루오로페닐)보론, 트리메틸포스포늄트리(페닐)보론, 트리페틸포스포늄트리(페닐)보론, 트리메틸포스포늄트리(펜타플루오로페닐)보론, 트리페틸포스포늄트리(펜타플루오로페닐)보론, 트리페닐카보니움트리(p-트리플루오로메틸페닐)보론, 트리페닐카보니움트리(펜타트리플루오로페닐)보론, 또는 트리틸트리(펜타트리플루오로페닐)보론 등이 포함될 수 있다.

[0072] 한편, 상기 담지 메탈로센 촉매 내의 [붕소]/[전이금속]의 몰비는 0.01 내지 1,000일 수 있으며, 바람직하게는 0.1 내지 100이고, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 10인데, 상기 몰비가 0.01 미만인 때에는 붕소의 함량이 너무 적어서 촉매 활성 증가 효과가 매우 낮으며, 1,000을 초과하는 때에는 활성이 더 이상 증가하지 않으며 담지되지 않은 채 잔류하는 보레이트 화합물의 함량이 높아져 중합 중 반응기 내 파울링을 유발할 염려가 있다.

[0073] 상기 촉매 제조 담지 과정은, 바람직하게는 붕소를 포함하는 유기금속 화합물이 담체에 결합된 후, 알루미늄을 포함하는 조촉매가 담지되는데, 이 때 담체로서 실리카가 사용된 경우 실리카의 하이드록시기는 산소가 없는 무수 조건 하에서, 알루미늄계 조촉매와 반응하여 알루미늄계 조촉매를 담지시켜 메탈로센이 담지될 위치를 제공함과 동시에 외부 촉매 독에 매우 민감하게 반응하여 활성을 잃어버리기 쉬운 메탈로센을 보호하는 역할을 한다. 따라서, 알루미늄계 조촉매의 담지량이 높을수록 메탈로센의 담지량은 높아지고, 외부 촉매 독에 피독되지 않는 확률이 높아져 활성이 높아질 수 있다.

[0074] 이렇게 건조된 붕소를 포함하는 유기금속 화합물이 처리된 담체는 하기의 조촉매와 혼합하여 조촉매가 담지된 담체를 형성할 수 있다. 조촉매는 알루미늄을 포함하는 유기금속 화합물로서, 일반적으로 메탈로센 촉매 하에 올레핀을 중합할 때 사용되는 조촉매와 동일하다. 이러한 조촉매를 담지시키면, 담지체에 있는 하이드록시기와 상기 알루미늄 금속 간에 결합이 생성되게 된다.

[0075] 조촉매는 알루미늄산화물 또는 유기알루미늄을 포함한다. 알루미늄산화물은 직쇄 및/또는 시클릭 알킬알루미늄산화물 올리고머를 포함하며, 상기 알루미늄산화물이 직쇄 알루미늄산화물 올리고머인 경우, 화학식 $R-(Al(R)-O)_n-AlR_3$ 로 표시되고, 시클릭 알루미늄산화물 올리고머인 경우에는, 화학식 $(-Al(R)-O)_m$ 으로 표시되며, 여기에서 R은 C1 내지 C8 알킬기, 바람직하게는 메틸이고, n은 1 내지 40, 바람직하게는 10 내지 20이고, m은 3 내지 40, 바람직하게는 3 내지 20이다.

[0076] 상기 알루미늄산화물은 분자량 분포가 매우 넓은 올리고머들의 혼합물이며, 통상 평균 분자량은 약 800 내지 1200이며, 주로 톨루엔 중에서 용액으로 유지되고, 그 구체적인 예로서, 엘버말(Albemarle)사에서 제조되는 10% 또는 30%의 메틸알루미늄산화물 등이 있다. 상기의 유기알루미늄 화합물로는, 일반식 $AlR_nX(3-n)$ (여기에서, R은 탄소수 1 내지 16의 알킬기이고, X는 할로젠 원소이며, $1 \leq n \leq 3$ 이다)으로 표시되는 알킬알루미늄 화합물을 사용할 수 있다. 상기 알킬알루미늄 화합물의 구체적인 예로는, 바람직하게는, 트리에틸알루미늄, 트리메틸알루미늄, 트리노말프로필알루미늄, 트리노말부틸알루미늄, 트리아소부틸알루미늄, 트리노말헥실알루미늄, 트리노말옥틸알루미늄, 트리2-메틸헥실알루미늄 등이 사용되며, 특히 바람직하게는, 트리아소부틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리노말헥실알루미늄 또는 트리노말옥틸알루미늄이 사용된다.

[0077] 메탈로센 화합물은 상기 화학식 3 또는 4로 표시되는 화합물에서, M은 주기율표 상의 3 내지 10족 원소에서 선택되고, 바람직하게는 4족 원소에서 선택될 수 있다.

[0078] 또한 Cp^1 과 Cp^2 는 각각 독립적으로 사이클로펜타디에닐 골격을 갖는 리간드(Ligand)로서 예컨대, 사이클로펜타디에닐(Cyclopentadienyl)기, 인덴닐(Indenyl)기, 테트라하이드로인덴닐(Tetrahydroindenyl)기 또는 플루오렌닐(Fluorenyl)기 등이 있으며, 상기 리간드는 탄소수 1 내지 20개의 알킬(Alkyl)기, 알킬실릴(Alkylsilyl)기, 실릴알킬(Silylalkyl)기, 할로알킬(Haloalkyl)기, 탄소수 3 내지 20개의 사이클로알킬(cycloalkyl)기, 탄소수 6 내지 20개의 아릴(Aryl)기, 아릴알킬(Arylalkyl)기, 알킬아릴(Alkylaryl)기, 아릴실릴(Arylsilyl)기, 실릴아릴

(Silylaryl)기 또는 할로젠(Halogen)기를 치환체로 가질 수 있고, 상기 치환체들 간의 결합으로 고리(Ring)를 형성할 수 있다.

- [0079] 또한 X는 탄소수 1 내지 20개의 알킬(Alkyl)기, 사이클로알킬(cycloalkyl)기, 알킬실릴(Alkylsilyl)기, 실릴알킬(Silylalkyl)기, 탄소수 6 내지 20개의 아릴(Aryl)기, 아릴알킬(Arylalkyl)기, 알킬아릴(Alkylaryl)기, 아릴실릴(Arylsilyl)기, 실릴아릴(Silylaryl)기, 탄소수 1 내지 20개의 알콕시(Alkoxy)기, 알킬실록시(Alkylsiloxy)기, 탄소수 6 내지 20개의 아릴옥시(Aryloxy)기, 할로젠(Halogen)기 또는 아민(Amine)기이다.
- [0080] 또한 Q는 전이금속 M에 직접 배위하지 않고 리간드 Cp¹과 Cp²를 연결하는 성분으로, 탄소수 1 내지 5의 알킬 라디칼 또는 실리콘, 게르마늄, 질소, 인, 붕소 또는 알루미늄을 함유하는 하이드로카빌 라디칼이다.
- [0081] 또한 R은 수소, 탄소수 1 내지 20개의 알킬(Alkyl)기, 사이클로알킬(cycloalkyl)기, 알킬실릴(Alkylsilyl)기, 실릴알킬(Silylalkyl)기, 탄소수 6 내지 20개의 아릴(Aryl)기, 아릴알킬(Arylalkyl)기, 알킬아릴(Alkylaryl)기, 아릴실릴(Arylsilyl)기 또는 실릴아릴(Silylaryl)기이다.
- [0082] 화학식 3으로 표시되는 화합물은 예컨대, 비스(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 비스(메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 비스(1,3-디메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 비스(에틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 비스(이소-프로필사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 비스(n-부틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 비스(이소-부틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 비스(1-부틸-3-메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 비스(펜타메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 비스(인테닐)지르코늄 디클로라이드, 비스(2-메틸인테닐)지르코늄 디클로라이드, 비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인테닐)지르코늄 디클로라이드 및 비스(n-부틸사이클로펜타디에닐)하프늄 디클로라이드를 포함하는 군으로부터 선택되는 사이클로펜타디에닐 고리를 연결하는 리간드가 없는 메탈로센 화합물일 수 있다.
- [0083] 또한 화학식 4로 표시되는 화합물은 예컨대, rac-에틸렌비스(1-인테닐)지르코늄 디클로라이드, rac-에틸렌비스(1-인테닐)하프늄 디클로라이드, rac-에틸렌비스(1-테트라하이드로-인테닐)지르코늄 디클로라이드, rac-에틸렌비스(1-테트라하이드로-인테닐)하프늄 디클로라이드, rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-테트라하이드로벤즈인테닐)지르코늄 디클로라이드, rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-테트라하이드로벤즈인테닐)하프늄 디클로라이드, rac-디페닐실란디일비스(2-메틸-테트라하이드로벤즈인테닐)지르코늄 디클로라이드, rac-디페닐실란디일비스(2-메틸-테트라하이드로벤즈인테닐)하프늄 디클로라이드, rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤즈인테닐)지르코늄 디클로라이드, rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-4,5-벤즈인테닐)하프늄 디클로라이드, rac-디페닐실란디일비스(2-메틸-4,5-벤즈인테닐)지르코늄 디클로라이드, rac-디페닐실란디일비스(2-메틸-4,5-벤즈인테닐)하프늄 디클로라이드, rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-5,6-사이클로펜타디에닐인테닐)지르코늄 디클로라이드, rac-디메틸실란디일비스(2-메틸-5,6-사이클로펜타디에닐인테닐)하프늄 디클로라이드, rac-디페닐실란디일비스(2-메틸-5,6-사이클로펜타디에닐인테닐)지르코늄 디클로라이드, rac-디페닐실란디일비스(2-메틸-5,6-사이클로펜타디에닐인테닐)하프늄 디클로라이드, 이소-프로필리텐(사이클로펜타디에닐)(9-플루오레닐)지르코늄 디클로라이드, 이소-프로필리텐(사이클로펜타디에닐)(9-플루오레닐)하프늄 디클로라이드, 디페닐메틸리텐(사이클로펜타디에닐)(9-플루오레닐)지르코늄 디클로라이드, 디페닐메틸리텐(사이클로펜타디에닐)(9-플루오레닐)하프늄 디클로라이드, 이소-프로필리텐(3-메틸사이클로펜타디에닐)(9-플루오레닐)하프늄 디클로라이드, 디페닐메틸리텐(3-메틸사이클로펜타디에닐)(9-플루오레닐)지르코늄 디클로라이드, 디페닐메틸리텐(3-메틸사이클로펜타디에닐)(9-플루오레닐)하프늄 디클로라이드, 디페닐실릴(사이클로펜타디에닐)(9-플루오레닐)지르코늄 디클로라이드, 디페닐실릴(사이클로펜타디에닐)(9-플루오레닐)하프늄 디클로라이드, 디페닐메틸리텐(사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)지르코늄 디클로라이드, 디페닐메틸리텐(사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 디페닐메틸리텐(3-터트-부틸사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)지르코늄 디클로라이드, 디페닐메틸리텐(3-터트-부틸사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 디페닐메틸리텐(3-터트-부틸-5-메틸사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)지르코늄 디클로라이드, 디페닐메틸리텐(3-터트-부틸-5-메틸사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 1,2-에틸렌비스(9-플루오레닐)지르코늄 디클로라이드, 1,2-에틸렌비스(9-플루오레닐)하프늄 디클로라이드, rac-[1,2-비스(9-플루오레닐)-1-페닐-에탄]지르코늄 디클로라이드, rac-[1,2-비스(9-플루오레닐)-1-페닐-에탄]하프늄 디클로라이드, [1-(9-플루오레닐)-2-

드, 디페닐메틸리덴(2-(비페닐)-사이클로펜타디에닐)(9-플루오레닐)지르코늄 디클로라이드, 디페닐메틸리덴(2-(3,5-디페닐-페닐)-사이클로펜타디에닐)(9-플루오레닐)지르코늄 디클로라이드, 디페닐메틸리덴(2-나프틸-사이클로펜타디에닐)(9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드, 이소프로필리덴(2-테트라메틸페닐-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 이소프로필리덴(2-(2,6-디메틸페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 이소프로필리덴(2-(3,5-디메틸페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 이소프로필리덴(2-(2,4-디메톡시페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄디클로라이드, 이소프로필리덴(2-(3,5-디메톡시페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄디클로라이드, 이소프로필리덴(2-(2,3-디메톡시페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄디클로라이드, 이소프로필리덴(2-(2,6-디메톡시페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄디클로라이드, 이소프로필리덴(2-(클로로페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 이소프로필리덴(2-(디클로로페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 이소프로필리덴(2-(트리클로로페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 이소프로필리덴(2-(플루오로페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 이소프로필리덴(2-(디플루오로페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 이소프로필리덴(2-(헥사플루오로 페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 이소프로필리덴(2-(3,5-트리플루오로메틸-페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 이소프로필리덴(2-(터트-부틸페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 이소프로필리덴(2-(3,5-디-터트-부틸페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 이소프로필리덴(2-(비페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 이소프로필리덴(2-(3,5-디페닐-페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 이소프로필리덴(2-나프틸-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 디페닐메틸리덴(2-테트라메틸페닐-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 디페닐메틸리덴(2-(2,6-디메틸 페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 디페닐메틸리덴(2-(3,5-디메틸페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 디페닐메틸리덴(2-(2,4-디메톡시페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 디페닐메틸리덴(2-(3,5-디메톡시페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 디페닐메틸리덴(2-(2,3-디메톡시페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 디페닐메틸리덴(2-(2,6-디메톡시페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 디페닐메틸리덴(2-(클로로페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 디페닐메틸리덴(2-(디클로로페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 디페닐메틸리덴(2-(트리클로로페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 디페닐메틸리덴(2-(플루오로페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 디페닐메틸리덴(2-(디플루오로페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 디페닐메틸리덴(2-(헥사플루오로페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 디페닐메틸리덴(2-(3,5-트리플루오로메틸-페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 디페닐메틸리덴(2-(터트-부틸페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 디페닐메틸리덴(2-(3,5-디-터트-부틸페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 디페닐메틸리덴(2-(비페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드, 디페닐메틸리덴(2-(3,5-디페닐-페닐)-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드 및 디페닐메틸리덴(2-나프틸-사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)하프늄 디클로라이드 등을 포함하는 군으로부터 선택되는 사이클로펜타디에닐 고리를 연결하는 리간드가 있는 메탈로센 화합물일 수 있다.

[0084] 한편, 전술한 담지촉매 제조 과정의 상기 단계에서의 세척에 사용되는 용매는 다음과 같다. 1차 세척 단계는 벤젠(Benzene), 모노클로로벤젠(Monochlorobenzene), 디클로로벤젠 (Dichlorobenzene), 트리클로로벤젠 (Trichlorobenzene) 또는 톨루엔(Toluene) 등의 방향족 탄화수소계 용매가 적합하고, 2차 세척 단계에서는 펜탄(Pentane), 헥산(Hexane), 헵탄(Heptane), 옥탄(Octane), 노난(Nonane), 데칸(Decane), 운데칸(Undecane) 또는 도데칸(Dodecane) 등의 지방족 탄화수소계 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

[0085] 본 발명의 제조방법에 따라 수득된 담지 메탈로센 촉매는 올레핀계 단량체의 중합에 사용될 수 있다. 폴리올레핀의 제조방법에 있어서, 중합반응은 탄화수소용매의 존재 또는 부재하에서 바람직하게는 60 내지 120℃, 더욱

바람직하게는 65 내지 100℃, 가장 바람직하게는 70 내지 80℃의 온도 및 바람직하게는 2 내지 40기압, 더욱 바람직하게는 10 내지 30기압의 압력에서 수행된다. 반응기에서의 상기 중합온도가 60℃미만이면, 충분한 중합효율을 얻을 수 없고, 100℃를 초과하면, 중합체 덩어리가 생성되기 쉽다는 문제점이 있다. 또한, 반응기에서의 상기 운전압력이 2기압 미만이면, 에틸렌 분압이 낮아 충분한 중합효율을 얻을 수 없고, 40기압을 초과하면 반응의 제어가 어려워지고, 반응기에 무리를 가하게 된다.

[0086] 본 발명의 제조방법에 따라 수득된 담지 메탈로센 촉매는 주촉매로서 상기에서 제조된 메탈로센 담지촉매 성분은 중합 반응에 성분으로 사용되기 전에 에틸렌 또는 α-올레핀으로 전중합하여 사용할 수 있다. 전중합은 헥산과 같은 탄화수소 용매 존재 하에서 충분히 낮은 온도와 에틸렌 또는 올레핀 단량체 압력 조건에서 상기의 촉매 성분과 트리이소부틸알루미늄과 같은 유기알루미늄 화합물의 존재 하에서 수행할 수 있다. 전중합은 촉매 입자를 폴리머로 둘러싸서 촉매 형상을 유지시켜 중합 후에 폴리머의 형상을 좋게 하는데 도움을 준다. 전중합 후의 폴리머/촉매의 무게비는 대개 0.1:1 내지 200:1 이다. 바람직한 유기금속 화합물로는 트리에틸알루미늄 또는 트리이소부틸알루미늄과 같은 탄소수 1 내지 6개의 알킬기를 가진 트리알킬알루미늄과 이들의 혼합물이다. 경우에 따라서는 에틸알루미늄 디클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드 또는 디이소부틸알루미늄히드ريد과 같은 1 개 이상의 할로겐 또는 히드ريد기가 유기알루미늄 화합물에 사용될 수 있다.

[0087] 본 발명의 중합방법에서 얻어진 생성물은 고체의 고분자량의 폴리올레핀 단독 중합체 또는 공중합체이며, 중합체의 수율도 충분히 높아서 촉매 잔사의 제거가 필요하지 않고, 우수한 겉보기 밀도와 유동성을 갖고 있다.

[0088] 상기 올레핀 단량체로는 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-아이토센으로 이루어진 군들이며, 디엔류로는 탄소수 6 내지 15의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 탄화수소 디엔류로서, 적합한 공액 디엔류로는, 직쇄 비환상 디엔, 예를 들면 1,4-헥사디엔 또는 1,6-옥타디엔; 분지쇄 비환상 디엔, 예를 들면 5-메틸-1,4-헥사디엔; 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔; 3,7-디메틸-1,7-옥타디엔, 또는 디하이드로미리센과 디하이드로옥시센의 혼합 이성질체; 단일 고리 비환상 디엔, 예를 들면 1,3-사이클로펜타디엔; 1,4-사이클로헥사디엔; 1,5-사이클로옥타디엔 또는 1,5-사이클로도데카디엔; 또는 다중 고리 비환상 촉합 및 가교 고리 디엔, 예를 들면 테트라하이드로인텐, 메틸테트라하이드로인텐, 디사이클로펜타디엔; 비사이클로-(2,2,1)-헵타-2,5-디엔; 알케닐, 알킬리텐, 사이클로알케닐 및 사이클로알킬리텐 노보넨, 예를 들면 5-메틸렌-2-노보넨(MNB); 5-프로페닐-2-노보넨, 5-이소프로필리텐-2-노보넨, 5-(4-사이클로펜테닐)-2-노보넨, 5-사이클로헥실리텐-2-노보넨, 5-비닐-2-노보넨 또는 노보나디엔이 바람직하다.

[0089] 제조방법에 따라 수득된 담지 메탈로센 촉매는 적절한 첨가제 존재 하에서 중합될 수 있다. 상기의 첨가제는 양이온제, 음이온제, 비이온제, 유기금속제, 중합체 또는 그것의 혼합물을 포함한다. 양이온제의 적절한 예시는, 탄화수소 장쇄(바람직하게는 C5 내지 C20)을 갖는 사차 암모늄, 술포늄 또는 포스포늄 염, 예를 들어 염화물, 황산염, 질산염, 또는 그것의 인산수소 염에서 선택될 수 있다. 적절한 비이온제의 예시는, 다가 알콜의 부분 지방산 에스테르; 에톡실화 또는 프로폭실화 지방 알콜과 같은 알콕실화 지방 알콜; 지방산 및 알킬페놀의 폴리 에틸렌 글리콜(PEG) 에스테르; 지방산 및 소르비톨 에스테르의 글리세릴 에스테르; 지방 아민 또는 지방산 아미드의 산화에틸렌 부가물; 알킬페놀의 산화에틸렌 부가물; 알킬나프톨의 산화에틸렌 부가물; 폴리 에틸렌 글리콜, 알킬디에탄올아민의 지방산 에스테르, 또는 그것의 혼합물에서 선택될 수 있다. 적절한 유기금속제의 예시는 네오알킬 티타네이트 및 지르코네이트, 또는 그것의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 적절한 중합체의 예시는 폴리 에틸렌 글리콜 헥사데실 에테르; 산화에틸렌/산화프로필렌 공중합체; 또는 그것의 혼합물과 같은 폴리옥시알킬렌 화합물에서 선택될 수 있다.

[0090] 적절한 상업적으로 이용가능한 첨가제의 예시는, Akzo Nobel Corporation 으로부터의 상표 명칭 Armostat[®](예로, Armostat[®] 300(N,N-비스-(2-하이드록시에틸)-(C.sub.10-C.sub.20)알킬아민), Armostat[®] 410(비스(2-하이드록시에틸)코코아민) 및 Armostat[®] 600(N,N-비스(2-하이드록시-에틸)알킬아민))의 첨가제; 상표 명칭 Chemax X997[®](> 50%의 디코코알킬-디메틸 염화암모늄, 약 35%의 1-헥센, < 2%의 이소프로판올 및 < 1%의 헥산)의 첨가제; ICI Americas로부터의 상표 명칭 Atmere 163(N,N-비스(2-하이드록시-에틸)알킬아민)의 첨가제; Innospec Limited로부터의 상표 명칭 Statsafe 6000(도데실벤젠술포산)의 첨가제; Octel Performance Chemicals로부터의 상표 명칭 Octastat[®] 3000(약 40 내지 50%의 톨루엔, 약 0 내지 5%의 프로판-2-올, 약 5 내지 15%의 DINNSA(디노니나프타술포산), 약 15 내지 30%의 용매 나프타, N을 함유한 약 1 내지 10%의 기업 비밀 중합체, 및 S를 함유한 약 10 내지 20%의 기업 비밀 중합체)의 첨가제; BASF로부터의 상표 명칭 Kerostate 8190(약 10 내지 20%

의 알켄(이산화황을 갖는 중합체), 약 3 내지 8%의 벤젠술폰산(4-C10-13-sec-알킬 유도체) 및 유기 용매)의 첨가제; E.I. Du Pont de Nemours & Co.로부터의 상표 명칭 Stadis[®] 450(약 14중량%의 폴리부텐 술페이트, 약 3중량%의 아미노에탄올에피클로로히드린 중합체, 약 13중량%의 알킬벤젠술폰산, 약 70중량%의 톨루엔 및 미량의 지방족 알킬 및 프로필 알콜의 사차 암모늄 염)의 첨가제; Uniqema로부터의 Synperonic PEL121(산화에틸렌-산화프로필렌-산화에틸렌 블록 공중합체, 약 10%의 산화프로필렌, MW 약 4,400Da) 등을 포함한다. 첨가제의 바람직한 예시는, 도데실벤젠술폰산 또는 산화에틸렌-산화프로필렌 블록 공중합체이다.

[0091] 본 발명에서 사용하기 위한 첨가제의 바람직한 예시는 Stadis 450, Statsafe 6000 및 Synperonic PEL 121이다. Stadis 450 및 Statsafe 6000은 바람직하게 지글러-나타 촉매를 위해 사용된다. Synperonic PEL121은 메탈로센 촉매와 사용하기에 특히 바람직하다.

[0092] 이하 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 상세히 설명하나, 이에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0093] **실시예**

[0094] 촉매 제조 및 중합에 필요한 유기시약과 용매는 시약 공급사 제품을 표준 방법에 의해 정제하여 사용하였으며, 에틸렌은 고순도 제품을 수분 및 산소 여과장치를 통과시켜 사용하였다. 담지 및 올레핀 중합의 모든 단계에서 공기와 수분의 접촉을 차단하여 실험 재현성을 높였다.

[0095] **실시예 1**

[0096] <담지촉매 제조>

[0097] 질소 상태로 유지된 1L 반응기에 소성 처리된 실리카(Grace Davison, SYLOPOL 2402) 2.5g을 정량하고 톨루엔 10ml를 사용하여 슬러리 상태로 주입하여 교반하였다. 실리카를 충분히 분산시킨 후, 톨루엔 20ml를 사용하여 녹인 Tri(pentafluorophenyl)borane 0.4g과 Dimethylaniline 0.35ml를 순차적으로 반응기에 주입하였다.

[0098] 이후 100℃에서 2시간 교반한 후, 상온에서 상등액을 제거한 후에 톨루엔으로 세척하였다. 트리이소부틸알루미늄(1M) 2.5ml와 Bis(phenylmethyl)bis(n-propylcyclopentadienyl)zirconium 메탈로센 화합물 0.17g을 톨루엔 20ml에 혼합하여 반응기에 주입하였다. 이후 60℃에서 2시간 동안 반응시킨 후, 상온에서 상등액을 제거한 후에 톨루엔으로 세척하였다. 이후 노르말헥산으로 씻어준 다음, 감압 하에서 건조하여 자유 유동 분말(Free Flowing Powder)의 담지촉매를 제조하였다.

[0099] <에틸렌중합>

[0100] 제조한 고체 상태의 담지촉매 10mg을 글로브박스에서 정량하여 교반기 및 가열 및 냉각장치가 장치된 2리터 부피의 스테인레스 스틸 반응기에 1리터의 정제된 헥산과 트리이소부틸알루미늄 1M헥산 희석액 1.0ml를 주입한 후, 순차적으로 투입하였다. 이 후 반응기 온도를 80℃까지 상승시키며, 반응기 압력이 350psig가 되도록 에틸렌 가스를 연속적으로 투입하여 1시간 동안 중합하였다. 이 후 가스의 공급을 끊고 압력을 제거한 후 반응을 종결시켰다. 이로부터 얻어진 중합체는 중합 용매를 여과시켜 대부분 제거한 후, 70℃ 진공 오븐에서 건조하여 폴리에틸렌 중합체를 얻었다.

[0101] **실시예 2**

[0102] Tri(pentafluorophenyl)borane 0.4g 대신 Tri(pentafluorophenyl)borane 1.35g을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하다.

[0103] **실시예 3**

[0104] 질소 상태로 유지된 1L 반응기에 소성 처리된 실리카(Grace Davison, SYLOPOL 2402) 2.5g을 정량하고 톨루엔 10ml를 사용하여 슬러리 상태로 주입하여 교반하였다. 실리카를 충분히 분산시킨 후, n-BuLi(2.5M) 1.0ml를 반응기에 주입하였다. 60℃에서 5시간 반응시킨 후 상온에서 상등액을 제거한 후에 톨루엔으로 세척하였다.

[0105] 이후 톨루엔 20ml를 사용하여 녹인 Tri(pentafluorophenyl)borane 0.4g을 반응기에 천천히 주입한 후, 60℃에서 5시간 반응시켰다. 이후 상온에서 Trityl chloride 0.22g을 투입하고 12시간 추가로 교반한 후, 상온에서 상등액을 제거한 후에 톨루엔으로 세척하였다.

[0106] 트리이소부틸알루미늄(1M) 2.5ml와 Bis(phenylmethyl)bis(n-propylcyclopentadienyl)zirconium 메탈로센 화합물 0.17g을 톨루엔 20ml에 혼합하여 반응기에 주입하였다. 60℃에서 2시간 동안 반응시킨 후, 상온에서 상등액을 제거한 후에 톨루엔으로 세척하였다. 이후 노르말헥산으로 씻어준 다음, 감압 하에서 건조하여 자유 유동 분

말(Free Flowing Powder)의 담지촉매를 제조하였다.

[0107] 상기에 제조된 담지촉매를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하다.

[0108] **비교예 1**

[0109] 질소 상태로 유지된 1L 반응기에 소성 처리된 실리카(Grace Davison, SYLOPOL 2402) 2.5g을 정량하고 톨루엔 10ml을 사용하여 슬러리 상태로 주입하여 교반하였다. 여기에 메틸알루미늄옥산(10중량%) 23ml를 Bis(phenylmethyl)bis(n-propylcyclopentadienyl)zirconium 메탈로센 화합물 0.17g을 혼합하여 반응기에 주입하였다. 60℃에서 2시간 동안 반응을 시킨 후, 상온에서 상등액을 제거한 후에 톨루엔으로 세척하였다. 이후 노르말헥산으로 씻어준 다음, 감압 하에서 건조하여 자유 유동 분말(Free Flowing Powder)의 담지촉매를 제조하였다.

[0110] 상기에 제조된 담지촉매를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하다.

표 1

	담체	활성화제	조촉매	메탈로센 화합물	촉매 활성 (kg/g)	벌크 밀도 (g/cm ³)
실시예 1	silica	A+B	TIBA	(nPrCp) ₂ ZrBn ₂	3.1	0.35
실시예 2	silica	A+B	TIBA	(nPrCp) ₂ ZrBn ₂	3.5	0.35
실시예 3	silica	T+B	TIBA	(nPrCp) ₂ ZrBn ₂	3.4	0.33
비교예 1	silica	None	MAO	(nPrCp) ₂ ZrBn ₂	1.8	0.34

[0111]

[0112] (A : Dimethylaniline, B : Tri(pentafluorophenyl)borane, T : Trityl chloride, TIBA : 트리이소부틸알루미늄)

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 4

【변경전】

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 제조방법에 따라 제조된 담지 메탈로센 촉매.

【변경후】

제1항 또는 제3항의 제조방법에 따라 제조된 담지 메탈로센 촉매.