(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0044295
(43) 공개일자 2020년04월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/6592 (2006.01) *C08F 4/659* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 4/65922 (2013.01)
C08F 4/52 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0124842
(22) 출원일자 2018년10월19일
심사청구일자 2019년11월07일

(71) 출원인
한화솔루션 주식회사
서울특별시 중구 청계천로 86 (장교동)
(72) 발명자
서준호
대전광역시 유성구 온천북로33번길 36-23, 305호(봉명동, 세종타원0
김아름
세종특별자치시 달빛로 80, 1220동 902호(종촌동, 가재마을 12단지)
이문희
대전광역시 유성구 신성남로95번길 21, 304호(신성동)
(74) 대리인
위정호

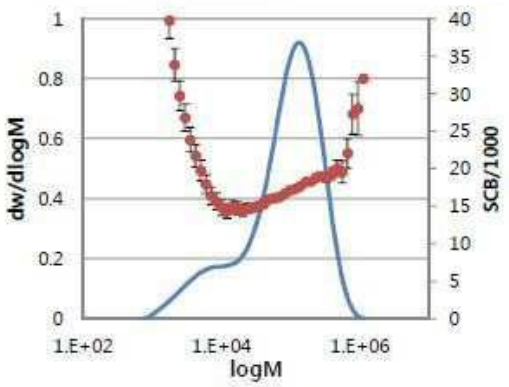
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **올레핀 중합용 촉매**

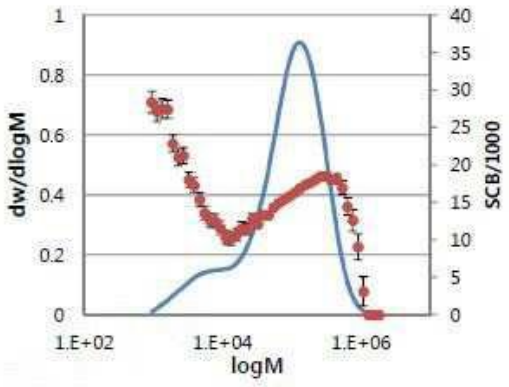
(57) 요 약

본 발명은 올레핀 중합용 촉매에 관한 것이며, 구체적으로 본 발명은 가공성이 우수하고 충격강도 및 헤이즈가 우수한 올레핀계 중합체, 특히 선형 저밀도 폴리에틸렌을 제조할 수 있는 이종의 전이금속 화합물을 포함하는 혼성 촉매에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



실시예 1



실시예 2

(52) CPC특허분류
C08F 4/65912 (2013.01)
C08F 4/65916 (2013.01)

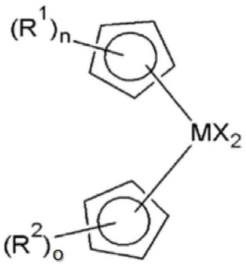
명 세 서

청구범위

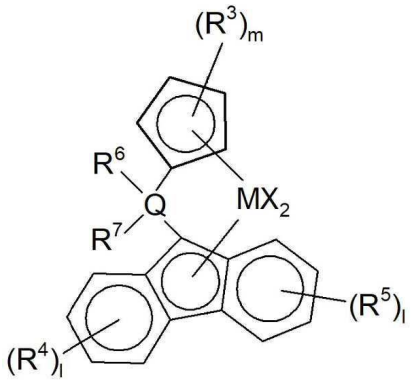
청구항 1

아래 화학식 A로 표시되는 제1 전이금속 화합물 및 아래 화학식 B로 표시되는 제2 전이금속 화합물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매:

[화학식 A]



[화학식 B]



위 화학식 A와 B에서, n과 o는 각각 0 내지 2의 정수이되 적어도 하나는 0이 아니고, m과 l은 각각 0 내지 4의 정수이고,

M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이며,

X는 각각 독립적으로 할로겐, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{1-20} 알킬 C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알킬아미도, C_{6-20} 아릴아미도 또는 C_{1-20} 알킬리덴이고,

Q는 탄소(C), 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 또는 주석(Sn)이며,

R^1 내지 R^7은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이고,

R^1과 R^2 중 적어도 하나는 독립적으로 인접한 기가 연결되어 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화 C_{4-20} 고리를 형성하고,

R^3 내지 R^7은 각각 독립적으로 인접한 기가 연결되어 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화 C_{4-20} 고리를 형성할

수 있다.

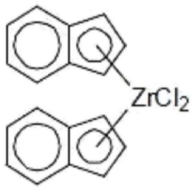
청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 A와 B에서, n과 o은 각각 1 또는 2이고, m과 l은 각각 1이고, X는 각각 독립적으로 할로겐이며, M은 지르코늄이고, Q는 탄소이며, R^1과 R^2 중 적어도 하나는 독립적으로 인접한 기가 연결되어 치환 또는 비치환된 불포화 C_{4-20} 고리를 형성하고, R^3 내지 R^5는 각각 C_{1-20} 알킬이며, R^6와 R^7은 각각 C_{6-20} 아릴인 올레핀 중합용 촉매.

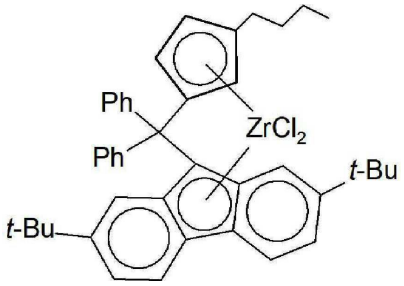
청구항 3

제2항에 있어서, 화학식 A와 B로 표시되는 화합물이 각각 아래 화학식 A-1과 B-1로 표시되는 화합물인 올레핀 중합용 촉매:

[화학식 A-1]



[화학식 B-1]



.

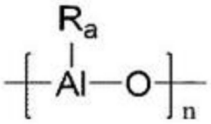
청구항 4

제1항에 있어서, 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물이 20:1 내지 1:20 의 중량비로 포함되는 올레핀 중합용 촉매.

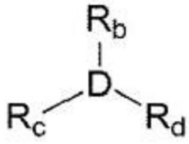
청구항 5

제1항에 있어서, 아래 화학식 1로 표현되는 화합물, 아래 화학식 2로 표현되는 화합물 및 아래 화학식 3으로 표현되는 화합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 조촉매 화합물을 더 포함하는 올레핀 중합용 촉매:

[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]

$[L\text{-}H]^{+}[Z(A)_4]^{-}$ 또는 $[L]^{+}[Z(A)_4]^{-}$

위 화학식 1에서, n은 2 이상의 정수이고, R_a는 할로겐 원자, C_{1-20} 탄화수소기 또는 할로겐으로 치환된 C_{1-20} 탄화수소기이고,

위 화학식 2에서, D는 알루미늄(Al) 또는 보론(B)이고, R_b, R_c 및 R_d는 각각 독립적으로 할로겐 원자, C_{1-20} 탄화수소기, 할로겐으로 치환된 C_{1-20} 탄화수소기 또는 C_{1-20} 알콕시기이며,

위 화학식 3에서, L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, $[L\text{-}H]^{+}$ 및 $[L]^{+}$는 브뢴스테드 산이며, Z는 13족 원소이고, A는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴기이거나 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬기이다.

청구항 6

제5항에 있어서, 화학식 1로 표시되는 화합물이 메틸알루미녹산, 에틸알루미녹산, 이소부틸알루미녹산 및 부틸알루미녹산으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 올레핀 중합용 촉매.

청구항 7

제5항에 있어서, 화학식 2로 표시되는 화합물이 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리-*s*-부틸알루미늄, 트리사이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-*p*-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리이소부틸보론, 트리프로필보론 및 트리부틸보론으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 올레핀 중합용 촉매.

청구항 8

제5항에 있어서, 화학식 3으로 표시되는 화합물이 트리에틸암모니움테트라페닐보론, 트리부틸암모니움테트라페닐보론, 트리메틸암모니움테트라페닐보론, 트리프로필암모니움테트라페닐보론, 트리메틸암모니움테트라(*p*-톨릴)보론, 트리메틸암모니움테트라(*o*,*p*-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론, 트리메틸암모니움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라펜타플로로페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐보론, 디에틸암모니움테트라펜타플로로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리메틸포스포늄테트라페닐보론, 트리에틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리부틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모니움테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모니움테트라(*p*-톨릴)알루미늄, 트리프로필암모니움테트라(*p*-톨릴)알루미늄, 트리에틸암모니움테트라(*o*,*p*-디메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모니움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리메틸암모니움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모니움테트라펜타플로로페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐알루미늄, 디에틸암모니움테트라펜타테트라페닐알루미늄, 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모니움테트라(*p*-톨릴)보론, 트리에틸암모니움테트라(*o*,*p*-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론, 트리페닐카보니움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론 및 리페닐카보니움테트라펜타플로로페닐보론으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 올레핀 중합용 촉매.

청구항 9

제1항에 있어서, 제1 전이금속 화합물, 제2 전이금속 화합물 또는 이 둘 모두를 담지하는 담체를 더 포함하는 올레핀 중합용 촉매.

청구항 10

제9항에 있어서, 담체가 제1 전이금속 화합물, 제2 전이금속 화합물 및 조촉매를 모두 담지하는 올레핀 중합용 촉매.

청구항 11

제10항에 있어서, 담체에 담지되는 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물의 총량이 담체 1 g을 기준으로 0.001 mmole 내지 1 mmole이며, 담체에 담지되는 조촉매 화합물의 양이 담체 1g을 기준으로 2 mmole 내지 15 mmole인 올레핀 중합용 촉매.

청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 담체가 실리카, 알루미나 및 마그네시아로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 올레핀 중합용 촉매.

청구항 13

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물이 함께 담지된 혼성 담지 촉매인 올레핀 중합용 촉매.

청구항 14

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 단일 종의 담체에 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물이 함께 담지된 혼성 담지 촉매인 올레핀 중합용 촉매.

청구항 15

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물 및 조촉매 화합물이 실리카에 함께 담지된 혼성 담지 촉매인 올레핀 중합용 촉매.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 올레핀 중합용 촉매에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 가공성이 우수하고 충격강도 및 헤이즈(haze)가 우수한 올레핀계 중합체, 특히 선형 저밀도 폴리에틸렌을 제조할 수 있는 이종의 전이금속 화합물을 포함하는 혼성 촉매에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 올레핀을 중합하는 데 이용되는 촉매의 하나인 메탈로센 촉매는 전이금속 또는 전이금속 할로겐 화합물에 사이클로펜타디에닐(cycolpentadienyl), 인데닐(indenyl), 사이클로헵타디에닐(cycloheptadienyl) 등의 리간드가 배위 결합된 화합물로서 샌드위치 구조를 기본적인 형태로 갖는다.

[0003] 올레핀을 중합하는 데 사용되는 다른 촉매인 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매가 활성점인 금속 성분이 불활성인 고체 표면에 분산되어 활성점의 성질이 균일하지 않은데 반해, 메탈로센 촉매는 일정한 구조를 갖는 하나의 화합물이기 때문에 모든 활성점이 동일한 중합 특성을 갖는 단일 활성점 촉매 (single-site catalyst)로 알려져 있다. 이러한 메탈로센 촉매로 중합된 고분자는 분자량 분포가 좁고 공단량체의 분포가 균일한 특징을 나타낸다.

[0004] 한편, 선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low-density polyethylene; LLDPE)은 중합 촉매를 사용하여 저압에서 에틸렌과 알파-올레핀을 공중합하여 제조되며, 분자량 분포가 좁고 일정한 길이의 단쇄 분지(short chain branch; SCB)를 가지며, 일반적으로 장쇄 분지(long chain branch; LCB)를 갖지 않는다. 선형 저밀도 폴리에틸렌으로 제조된 필름은 일반 폴리에틸렌의 특성과 더불어 파단강도와 신율이 높고, 인열강도, 충격강도 등이 우수하여 기존의 저밀도 폴리에틸렌(low-density polyethylene)이나 고밀도 폴리에틸렌(high-density polyethylene)의 적용이 어려운 스트레치 필름, 오버랩 필름 등에 널리 사용되고 있다.

[0005] 메탈로센 촉매에 의해 제조되는 선형 저밀도 폴리에틸렌은 가공성과 필름의 헤이즈가 우수한 경우, 필름의 강도가 저하되는 경향이 있다. 반대로, 필름의 강도가 우수한 경우, 가공성과 헤이즈가 저하되는 경향이 있다.

[0006] 따라서, 가공성이 우수할 뿐만 아니라 충격강도와 헤이즈가 우수한 필름을 제공할 수 있는 올레핀계 중합체 제

조용 메탈로센 촉매의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

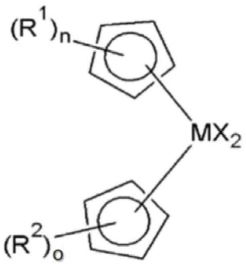
해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 가공성이 우수할 뿐만 아니라 충격강도와 헤이즈가 우수한 올레핀계 중합체, 특히 선형 저밀도 폴리에틸렌을 제조할 수 있는 올레핀 중합용 메탈로센 촉매를 제공하는 것이다.

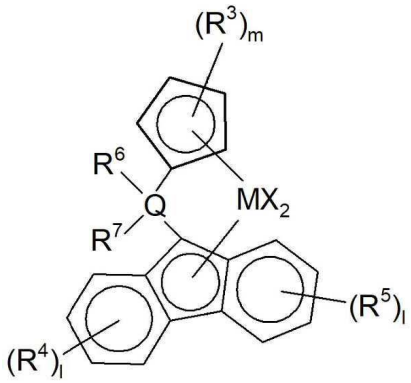
과제의 해결 수단

[0008] 이러한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 구체예에 따라서, 아래 화학식 A로 표시되는 제1 전이금속 화합물 및 아래 화학식 B로 표시되는 제2 전이금속 화합물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매가 제공된다.

[0009] [화학식 A]

[0010] 

[0011] [화학식 B]

[0012] 

[0013] 위 화학식 A와 B에서, n과 o는 각각 0 내지 2의 정수이되 적어도 하나는 0이 아니고, m과 l은 각각 0 내지 4의 정수이고,

[0014] M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이며,

[0015] X는 각각 독립적으로 할로겐, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{1-20} 알킬 C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알킬아미도, C_{6-20} 아릴아미도 또는 C_{1-20} 알킬리덴이고,

[0016] Q는 탄소(C), 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 또는 주석(Sn)이며,

[0017] R^1 내지 R^7은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이고,

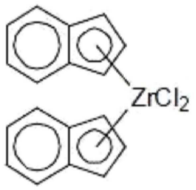
[0018] R^1과 R^2 중 적어도 하나는 독립적으로 인접한 기가 연결되어 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화 C_{4-20} 고리를 형성하고,

[0019] R^3 내지 R^7은 각각 독립적으로 인접한 기가 연결되어 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화 C_{4-20} 고리를 형성할 수 있다.

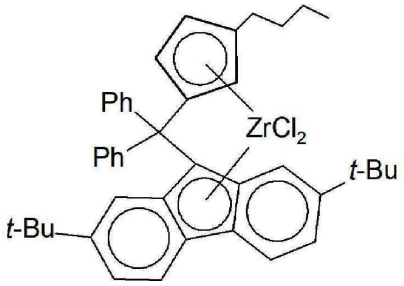
[0020] 구체적으로, 위 화학식 A와 B에서, n과 o은 각각 1 또는 2이고, m과 l은 각각 1이고, X는 각각 독립적으로 할로겐이며, M은 지르코늄이고, Q는 탄소이며, R^1과 R^2 중 적어도 하나는 독립적으로 인접한 기가 연결되어 치환 또는 비치환된 불포화 C_{4-20} 고리를 형성하고, R^3 내지 R^5는 각각 C_{1-20} 알킬이며, R^6와 R^7은 각각 C_{6-20} 아릴이다.

[0021] 바람직하게는, 위 화학식 A와 B로 표시되는 화합물은 각각 아래 화학식 A-1과 B-1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0022] [화학식 A-1]

[0023] 

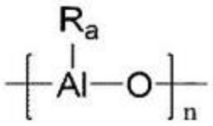
[0024] [화학식 B-1]

[0025] 

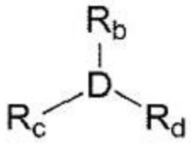
[0026] 바람직하게는, 올레핀 중합용 촉매가 위 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물을 20:1 내지 1:20의 중량비로 포함한다.

[0027] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀 중합용 촉매는 아래 화학식 1로 표현되는 화합물, 화학식 2로 표현되는 화합물 및 화학식 3으로 표현되는 화합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 조촉매 화합물을 더 포함할 수 있다.

[0028] [화학식 1]

[0029] 

[0030] [화학식 2]

[0031] 

[0032] [화학식 3]

[0033] $[L\text{-}H]^+[Z(A)_4]^-$ 또는 $[L]^+[Z(A)_4]^-$

[0034] 위 화학식 1에서, n은 2 이상의 정수이고, R_a는 할로겐 원자, C_{1-20} 탄화수소기 또는 할로겐으로 치환된 C_{1-20} 탄

화수소기이고,

[0035] 위 화학식 2에서, D는 알루미늄(Al) 또는 보론(B)이고, R_b, R_c 및 R_d는 각각 독립적으로 할로겐 원자, C_{1-20} 탄화수소기, 할로겐으로 치환된 C_{1-20} 탄화수소기 또는 C_{1-20} 알콕시기이며,

[0036] 위 화학식 3에서, L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, $[L-H]^+$ 및 $[L]^+$는 브뢴스테드 산이며, Z는 13족 원소이고, A는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴기이거나 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬기이다.

[0037] 구체적으로, 위 화학식 1로 표시되는 화합물은 메틸알루미녹산, 에틸알루미녹산, 이소부틸알루미녹산 및 부틸알루미녹산으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다.

[0038] 또한, 화학식 2로 표시되는 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리-*s*-부틸알루미늄, 트리사이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-*p*-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리이소부틸보론, 트리프로필보론 및 트리부틸보론으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다.

[0039] 또한, 위 화학식 3으로 표시되는 화합물은 트리에틸암모니움테트라페닐보론, 트리부틸암모니움테트라페닐보론, 트리메틸암모니움테트라페닐보론, 트리프로필암모니움테트라페닐보론, 트리메틸암모니움테트라(*p*-톨릴)보론, 트리메틸암모니움테트라(*o*,*p*-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론, 트리메틸암모니움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라펜타플로로페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐보론, 디에틸암모니움테트라펜타플로로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리메틸포스포늄테트라페닐보론, 트리에틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리부틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모니움테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모니움테트라(*p*-톨릴)알루미늄, 트리프로필암모니움테트라(*p*-톨릴)알루미늄, 트리에틸암모니움테트라(*o*,*p*-디메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모니움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리메틸암모니움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모니움테트라펜타플로로페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐알루미늄, 디에틸암모니움테트라펜타테트라페닐알루미늄, 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모니움테트라(*p*-톨릴)보론, 트리에틸암모니움테트라(*o*,*p*-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론, 트리페닐카보니움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론 및 리페닐카보니움테트라펜타플로로페닐보론으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다.

[0040] 바람직하게는, 올레핀 중합용 촉매가 위 제1 전이금속 화합물, 제2 전이금속 화합물 또는 이 둘 모두를 담지하는 담체를 더 포함한다. 구체적으로, 담체가 제1 전이금속 화합물, 제2 전이금속 화합물 및 조촉매를 모두 담지할 수 있다.

[0041] 여기서, 담체에 담지되는 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물의 총량이 담체 1 g을 기준으로 0.001 mmole 내지 1 mmole이며, 담체에 담지되는 조촉매 화합물의 양이 담체 1g을 기준으로 2 mmole 내지 15 mmole이다.

[0042] 구체적으로, 위 담체는 실리카, 알루미나 및 마그네시아로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0043] 바람직하게는, 올레핀 중합 촉매가 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물이 함께 담지된 혼성 담지 촉매이다. 더 바람직하게는, 단일 종의 담체에 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물이 함께 담지된 혼성 담지 촉매이다.

[0044] 구체적으로, 올레핀 중합 촉매가 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물 및 조촉매 화합물이 실리카에 함께 담지된 혼성 담지 촉매이다.

발명의 효과

[0045] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 촉매는 가공성이 우수할 뿐만 아니라 충격강도와 헤이즈가 우수한 올레핀계 중합체, 특히 선형 저밀도 폴리에틸렌을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0046] 도 1은 본 발명의 실시예 1과 실시예 2의 올레핀계 중합체의 비오씨디 인덱스(BOCD index) 측정을 위한 GPC-FTIR 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예와 비교예의 올레핀계 중합체의 용융강도 측정을 위한 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예와 비교예의 올레핀계 중합체의 주파수에 따른 복소 점도를 나타낸 그래프이다.

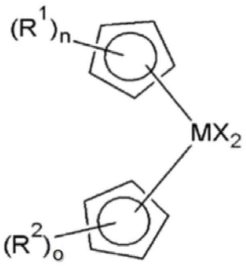
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 이하, 본 발명에 관하여 보다 상세하게 설명한다.

[0049] 올레핀 중합용 촉매

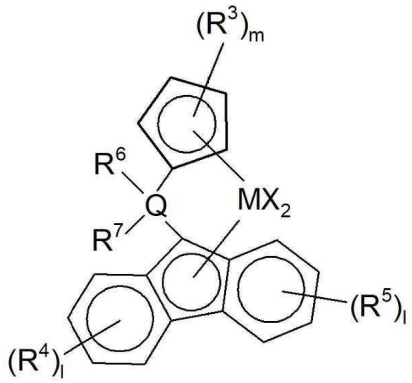
[0050] 본 발명의 일 구체예에 따른 올레핀 중합용 촉매는 아래 화학식 A로 표시되는 제1 전이금속 화합물 및 아래 화학식 B로 표시되는 제2 전이금속 화합물을 포함한다.

[0051] [화학식 A]



[0052]

[0053] [화학식 B]



[0054]

[0055] 위 화학식 A와 B에서, n과 o는 각각 0 내지 2의 정수이되 적어도 하나는 0이 아니고, m과 l은 각각 0 내지 4의 정수이다. 구체적으로, n과 o은 각각 1 또는 2일 수 있고, m과 l은 각각 1일 수 있다.

[0056] M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이다. 구체적으로, M은 지르코늄(Zr)일 수 있다.

[0057] X는 각각 독립적으로 할로겐, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{1-20} 알킬 C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알킬아미도, C_{6-20} 아릴아미도 또는 C_{1-20} 알킬리덴이다. 구체적으로, X는 각각 할로겐일 수 있다. 더 구체적으로, X는 각각 염소(Cl)일 수 있다.

[0058] Q는 탄소(C), 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 또는 주석(Sn)이다. 구체적으로, Q는 탄소(C)일 수 있다.

[0059] R^1 내지 R^7은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬아미도, 치환 또

는 비치환된 C_{6-20} 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이다. 단, R^1과 R^2 중 적어도 하나는 독립적으로 인접한 기가 연결되어 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화 C_{4-20} 고리를 형성한다. 또한, R^3 내지 R^7은 각각 독립적으로 인접한 기가 연결되어 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화 C_{4-20} 고리를 형성할 수 있다.

[0060] 구체적으로, R^1과 R^2 중 적어도 하나는 독립적으로 인접한 기가 연결되어 치환 또는 비치환된 불포화 C_{4-20} 고리를 형성할 수 있다. 더 구체적으로, R^1과 R^2 각각 인접한 기가 연결되어 비치환된 불포화 C_4 고리를 형성할 수 있다.

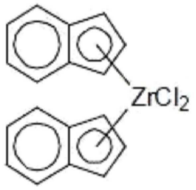
[0061] 구체적으로, R^3은 C_{1-20} 알킬일 수 있다. 더 구체적으로, R^3은 C_{1-6} 알킬일 수 있다. 바람직하게는 R^3은 *n*-부틸이다.

[0062] 구체적으로, R^4와 R^5는 각각 C_{1-20} 알킬일 수 있다. 더 구체적으로, R^4와 R^5는 각각 C_{1-6} 알킬일 수 있다. 바람직하게는 R^4와 R^5는 각각 *t*-부틸이다.

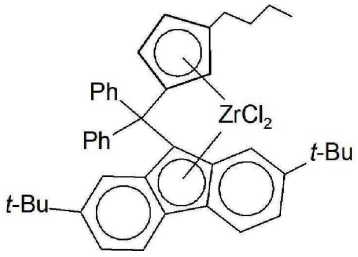
[0063] 구체적으로, R^6과 R^7은 각각 C_{6-20} 아릴일 수 있다. 더 구체적으로, R^6과 R^7은 각각 페닐일 수 있다.

[0064] 본 발명의 바람직한 구체예에 있어서, 위 화학식 A로 표시되는 화합물이 아래 화학식 A-1로 표시되는 화합물일 수 있다. 또한, 위 화학식 B로 표시되는 화합물이 아래 화학식 B-1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0065] [화학식 A-1]

[0066] 

[0067] [화학식 B-1]

[0068] 

[0069] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀 중합용 촉매는 위 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물을 20:1 내지 1:20의 중량비로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 올레핀 중합용 촉매가 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물을 10:1 내지 1:10의 중량비로 포함할 수 있다. 더 바람직하게는, 올레핀 중합용 촉매가 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물을 6:4 내지 4:6의 중량비로 포함할 수 있다. 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물의 함량비가 위 범위 내일 경우, 적절한 담지 촉매 활성을 나타내어 촉매의 활성 유지 및 경제성 측면에서 유리할 수 있다. 아울러, 위 범위를 만족하는 올레핀 중합용 촉매의 존재 하에서 제조된 올레핀계 중합체는 우수한 가공성을 나타내며, 이로부터 제조되는 필름은 우수한 강도와 헤이즈를 나타낼 수 있다.

[0070] 일반적으로, 소량의 단쇄 분지(short chain branch; SCB)를 포함하는 올레핀계 중합체는 광학성에서 열세를 보이는 것으로 알려져 있으며, 다량의 장쇄 분지(long chain branch; LCB)를 포함하는 올레핀계 중합체는 지나치게 높은 탄성을 가져 기계적 물성에서 열세를 보이는 것으로 알려져 있다.

[0071] 위 제1 전이금속 화합물을 단독으로 사용하여 얻어진 올레핀계 중합체의 경우, 소량의 단쇄 분지를 포함하며, 광학성에서 비교적 열세를 보이고, 위 제2 전이금속 화합물을 단독으로 사용하여 얻어진 올레핀계 중합체의 경

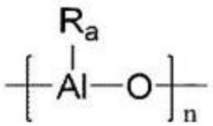
우, 다량의 단쇄 분지와 장쇄 분지를 포함하여, 광학성에서는 우수한 특성을 나타내지만, 기계적 물성에서 비교적 열세를 보인다. 즉, 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물을 각각 단독으로 사용하거나, 제1 전이금속 화합물 또는 제2 전이금속 화합물 중 어느 하나의 비율이 지나치게 높은 경우, 광학성 및 기계적 물성을 모두 만족시키기 어렵다는 것이 실험적으로 확인된다.

[0072] 반면에, 위 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물을 0.4:1 내지 2.5:1의 중량비로 포함하는 올레핀 중합용 촉매의 경우, 우수한 강도와 헤이즈를 나타내는 올레핀계 중합체를 얻을 수 있다.

[0073] 바람직한 실시예로서, 본 발명의 구체예에 따른 올레핀 중합용 촉매는 조촉매 화합물을 더 포함할 수 있다.

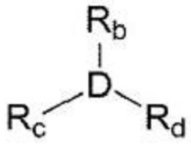
[0074] 여기서, 조촉매 화합물은 아래 화학식 1로 표현되는 화합물, 화학식 2로 표현되는 화합물 및 화학식 3으로 표현되는 화합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0075] [화학식 1]

[0076] 

[0077] 위 화학식 1에서, n은 2 이상의 정수이고, R_a는 할로겐 원자, C_{1-20} 탄화수소 또는 할로겐으로 치환된 C_{1-20} 탄화수소일 수 있다. 구체적으로, Ra는 메틸, 에틸, *n*-부틸 또는 이소부틸일 수 있다.

[0078] [화학식 2]

[0079] 

[0080] 위 화학식 2에서, D는 알루미늄(Al) 또는 보론(B)이고, R_b, R_c 및 R_d는 각각 독립적으로 할로겐 원자, C_{1-20} 탄화수소기, 할로겐으로 치환된 C_{1-20} 탄화수소기 또는 C_{1-20} 알콕시기이다. 구체적으로, D가 알루미늄(Al)일 때, R_b, R_c 및 R_d는 각각 독립적으로 메틸 또는 이소부틸일 수 있고, D가 보론(B)일 때, R_b, R_c 및 R_d는 각각 펜타플루오로페닐일 수 있다.

[0081] [화학식 3]

[0082] $[L\text{-}H]^+[Z(A)_4]^-$ 또는 $[L]^+[Z(A)_4]^-$

[0083] 위 화학식 3에서, L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, $[L\text{-}H]^+$ 및 $[L]^+$는 브뢴스테드 산이며, Z는 13족 원소이고, A는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴기이거나 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬기이다. 구체적으로, $[L\text{-}H]^+$는 디메틸아닐리늄 양이온일 수 있고, $[Z(A)_4]^-$는 $[B(C_6F_5)_4]^-$일 수 있으며, $[L]^+$는 $[(C_6H_5)_3C]^+$일 수 있다.

[0084] 위 화학식 1로 표시되는 화합물의 예로는 메틸알루미녹산, 에틸알루미녹산, 이소부틸알루미녹산, 부틸알루미녹산 등을 들 수 있으며, 메틸알루미녹산이 바람직하나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0085] 위 화학식 2로 표시되는 화합물의 예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리-*s*-부틸알루미늄, 트리사이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-*p*-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등을 들 수 있으며, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄 및 트리이소부틸알루미늄이 바람직하나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0086] 위 화학식 3으로 표시되는 화합물의 예로는 트리에틸암모니움테트라페닐보론, 트리부틸암모니움테트라페닐보론,

트리메틸암모니움테트라페닐보론, 트리프로필암모니움테트라페닐보론, 트리메틸암모니움테트라(*p*-톨릴)보론, 트리메틸암모니움테트라(*o*,*p*-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론, 트리메틸암모니움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라펜타플로로페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐보론, 디에틸암모니움테트라펜타플로로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리메틸포스포늄테트라페닐보론, 트리에틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리부틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모니움테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모니움테트라(*p*-톨릴)알루미늄, 트리프로필암모니움테트라(*p*-톨릴)알루미늄, 트리에틸암모니움테트라(*o*,*p*-디메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모니움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리메틸암모니움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모니움테트라펜타플로로페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐알루미늄, 디에틸암모니움테트라펜타테트라페닐알루미늄, 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모니움테트라(*p*-톨릴)보론, 트리에틸암모니움테트라(*o*,*p*-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론, 트리페닐카보니움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론, 리페닐카보니움테트라펜타플로로페닐보론 등을 들 수 있다.

[0087] 바람직한 실시예로서, 본 발명의 구체예에 따른 올레핀 중합용 촉매는 위 제1 전이금속 화합물, 제2 전이금속 화합물 또는 이 둘을 담지하는 담체를 더 포함할 수 있다. 바람직하게는, 올레핀 중합용 촉매가 위 제1 전이금속 화합물, 제2 전이금속 화합물 및 조촉매 화합물을 모두 담지하는 담체를 더 포함할 수 있다.

[0088] 이때, 담체는 표면에 히드록시기를 함유하는 물질을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 건조되어 표면에 수분이 제거된, 반응성이 큰 히드록시기와 실록산기를 갖는 물질이 사용될 수 있다. 예컨대, 담체는 실리카, 알루미나 및 마그네시아로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 구체적으로, 고온에서 건조된 실리카, 실리카-알루미나, 및 실리카-마그네시아 등이 담체로서 사용될 수 있고, 이들은 통상적으로 Na_2O, K_2CO_3, $BaSO_4$, 및 $Mg(NO_3)_2$ 등의 산화물, 탄산염, 황산염, 및 질산염 성분을 함유할 수 있다. 또한, 이들은 탄소, 제올라이트, 염화 마그네슘 등을 포함할 수도 있다. 다만, 담체가 이들로 제한되는 것은 아니며, 제1 및 제2 전이금속 화합물과 조촉매 화합물을 담지할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않는다.

[0089] 올레핀 중합용 촉매에 사용될 수 있는 전이금속 화합물 및/또는 조촉매 화합물을 담지하는 방법으로서, 물리적 흡착 방법 또는 화학적 흡착 방법이 사용될 수 있다.

[0090] 예를 들어, 물리적 흡착 방법은 전이금속 화합물이 용해된 용액을 담체에 접촉시킨 후 건조하는 방법, 전이금속 화합물과 조촉매 화합물이 용해된 용액을 담체에 접촉시킨 후 건조하는 방법, 또는 전이금속 화합물이 용해된 용액을 담체에 접촉시킨 후 건조하여 전이금속 화합물이 담지된 담체를 제조하고, 이와 별개로 조촉매 화합물이 용해된 용액을 담체에 접촉시킨 후 건조하여 조촉매 화합물이 담지된 담체를 제조한 후, 이들을 혼합하는 방법 등일 수 있다.

[0091] 화학적 흡착 방법은 담체의 표면에 조촉매 화합물을 먼저 담지시킨 후, 조촉매 화합물에 전이금속 화합물을 담지시키는 방법, 또는 담체의 표면의 작용기(예를 들어, 실리카의 경우 실리카 표면의 히드록시기(-OH))와 촉매 화합물을 공유결합시키는 방법 등일 수 있다.

[0092] 담체에 담지되는 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물의 총량은 담체 1 g을 기준으로 0.001 mmole 내지 1 mmole일 수 있다. 전이금속 화합물과 담체의 비가 위 범위를 만족하면, 적절한 담지 촉매 활성을 나타내어 촉매의 활성 유지 및 경제성 측면에서 유리하다.

[0093] 담체에 담지되는 조촉매 화합물의 양은 담체 1 g을 기준으로 2 mmole 내지 15 mmole일 수 있다. 조촉매 화합물과 담체의 비가 위 범위를 만족하면, 촉매의 활성 유지 및 경제성 측면에서 유리하다.

[0094] 담체는 1종 또는 2종 이상이 사용될 수 있다. 예를 들어, 1종의 담체에 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물이 모두 담지될 수도 있고, 2종 이상의 담체에 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물이 각각 담지될 수도 있다. 또한, 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물 중 하나만이 담체에 담지될 수도 있다.

[0095] 바람직하게는, 올레핀 중합 촉매가 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물이 함께 담지된 혼성 담지 촉매이다. 더 바람직하게는, 단일 종의 담체에 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물이 함께 담지된 혼성 담지 촉매이다.

[0096] 예를 들어, 올레핀 중합 촉매가 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물 및 조촉매 화합물이 실리카에 함께

담지된 혼성 담지 촉매일 수 있다. 다만, 본 발명의 실시예가 이것으로 제한되는 것은 아니다.

[0098] 본 발명의 다른 구체예에 따라서, 상술한 올레핀 중합용 촉매의 존재 하에 올레핀계 단량체가 중합되어 제조되는 올레핀계 중합체가 제공된다.

[0099] 여기서, 올레핀계 중합체는 올레핀계 단량체의 단독 중합체(homopolymer) 또는 올레핀계 단량체와 공단량체의 공중합체(copolymer)일 수 있다.

[0100] 올레핀계 단량체는 C_{2-20} 알파-올레핀(α-olefin), C_{1-20} 디올레핀(diolefin), C_{3-20} 사이클로올레핀(cycloolefin) 및 C_{3-20} 사이클로디올레핀(cyclodiolefin)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다.

[0101] 예를 들어, 올레핀계 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 또는 1-헥사데센 등일 수 있고, 올레핀계 중합체는 위에서 예시된 올레핀계 단량체를 1종만 포함하는 단독 중합체이거나 2종 이상 포함하는 공중합체일 수 있다.

[0102] 예시적인 실시예에서, 올레핀계 중합체는 에틸렌과 C_{3-20} 알파-올레핀이 공중합된 공중합체일 수 있으며, 에틸렌과 1-헥센이 공중합된 공중합체가 바람직하나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0103] 이 경우, 에틸렌의 함량은 55~99.9 중량%인 것이 바람직하고, 90~99.9 중량%인 것이 더욱 바람직하다. 알파-올레핀계 공단량체의 함량은 0.1~45 중량%가 바람 직하고, 0.1~10 중량%인 것이 더욱 바람직하다.

[0104] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀계 중합체는, 예를 들어 자유 라디칼(free radical), 양이온(cationic), 배위(coordination), 축합(condensation), 첨가(addition) 등의 중합반응에 의해 중합될 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0105] 바람직한 실시예로서, 올레핀계 중합체는 기상 중합법, 용액 중합법 또는 슬러리 중합법 등으로 제조될 수 있다. 올레핀계 중합체가 용액 중합법 또는 슬러리 중합법으로 제조되는 경우, 사용될 수 있는 용매의 예로서, 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸 및 이들의 이성질체와 같은 C_{5-12} 지방족 탄화수소 용매; 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매; 디클로로메탄, 클로로벤젠과 같은 염소 원자로 치환된 탄화수소 용매; 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0107] <u>올레핀계 중합체</u>

[0108] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀계 중합체는 (1) 다분산지수(Mw/Mn)에 의한 분자량 분포가 5 내지 20, (2) 밀도가 0.910 내지 0.930, (3) 2.16 kg 하중으로 190℃에서 측정 시 용융지수(melt index)가 0.5 내지 2.0 g/10분, 및 (4) 용융지수 비(MFR; $MI_{21.6}/MI_{2.16}$)이 20 내지 30을 만족한다.

[0109] 위 올레핀계 중합체는 위에서 상술한 혼성 담지 올레핀 중합용 촉매의 존재 하에 중합되어 비교적 넓은 분자량 분포를 갖는다. 구체적으로, 올레핀계 중합체의 다분산지수(Mw/Mn)에 의한 분자량 분포는 5 내지 20이다. 바람직하게는, 올레핀계 중합체의 다분산지수(Mw/Mn)에 의한 분자량 분포가 6 내지 15일 수 있다. 올레핀계 중합체가 비교적 넓은 분자량 분포를 가짐으로써, 올레핀계 중합체가 우수한 가공성을 나타내며, 이로부터 얻어지는 필름의 내충격강도가 양호할 수 있다.

[0110] 위 올레핀계 중합체는 밀도가 0.910 내지 0.930 범위인 저밀도 폴리에틸렌 공중합체이다. 바람직하게는, 올레핀계 중합체의 밀도가 0.915 내지 0.925 범위이다. 올레핀계 중합체의 밀도가 이 범위 내인 경우, 이 올레핀계 중합체로부터 얻어지는 필름의 내충격강도가 양호할 수 있다.

[0111] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀계 중합체를 제조함에 있어서, 올레핀계 중합체의 밀도는 에틸렌 함량에 대한 알파-올레핀, 바람직하게는 1-헥센의 함량에 의해 조절될 수 있다. 예를 들어, 에틸렌에 대한 알파-올레핀 함량이 적을수록 밀도는 높아지고, 알파-올레핀 함량이 많을수록 밀도는 낮아진다. 따라서, 올레핀계 중합체 중의 에틸렌 함량에 대한 알파-올레핀의 함량을 조절함으로써, 위 범위에 속하는 밀도를 갖는 올레핀계 중합체를 제조할 수 있다.

[0112] 본 발명의 올레핀계 중합체는 ASTM D1238에 의거하여 2.16 kg 하중으로 190℃에서 측정 시 용융지수(melt index)가 0.1 내지 2.0 g/10분이다. 바람직하게는, 올레핀계 중합체의 2.16 kg 하중으로 190℃에서 측정 시 용

융지수가 0.5 내지 1.5 g/10분의 범위이다. 올레핀계 중합체의 용융지수가 이 범위 내일 경우, 올레핀계 중합체의 가공성과 이로부터 얻어지는 필름의 기계적 물성을 조화시킬 수 있다.

[0113] 위 올레핀계 중합체는 ASTM D1238에 의거하여 21.6 kg 하중으로 190℃에서 측정된 용융지수를 2.16 kg 하중으로 190℃에서 측정된 용융지수로 나눈 값(melt flow ratio; MFR)이 20 내지 30이다. 바람직하게는, 올레핀계 중합체의 MFR이 22 내지 26의 범위이다. 올레핀계 중합체의 MFR이 위 범위 내일 경우, 우수한 가공성을 나타내며, 특히 블로운 필름 제조에 적합하다.

[0114] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀계 중합체는 중량평균 분자량(Mw)이 50,000~250,000 g/mole일 수 있다. 바람직하게는, 중량평균 분자량이 70,000~150,000 g/mole일 수 있다. 여기서, 중량평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography; GPC)를 이용하여 측정한 표준 폴리스티렌 기준의 환산 값이다. 올레핀계 중합체의 중량평균 분자량이 이 범위 내이면, 이로부터 제조되는 필름의 기계적 물성이 양호할 수 있다.

[0115] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀계 중합체는 비오씨디 인덱스(BOCD index)가 0~3.0일 수 있다.

[0116] 여기서, 비오씨디 인덱스란 중합체의 주쇄(main chain)에 붙어 있는 탄소 수 2~6개의 단쇄 분지가 상대적으로 고 분자량 성분에 얼마나 많이 존재하는지를 나타내는 척도이다. 비오씨디 인덱스가 0 이하이면 비오씨디 구조의 중합체가 아니고, 0보다 크면 비오씨디 구조의 중합체라고 볼 수 있다.

[0117] GPC-FTIR 장비를 이용하여 중합체의 분자량, 분자량 분포 및 단쇄 분지 함량을 동시에 연속적으로 측정할 수 있는데, 비오씨디 인덱스는 중량 평균 분자량(Mw)을 기준으로 분자량 분포(MWD) 좌우 30%(총 60%) 범위에서 단쇄 분지의 함량(단위: 개/1,000C)을 측정하여 아래 수학식 1로 계산할 수 있다.

[0118] [수학식 1]

[0119] 비오씨디 인덱스 = (고 분자량 성분 중의 단쇄 분지 함량 - 저 분자량 성분 중의 단쇄 분지 함량)/(저 분자량 성분 중의 단쇄 분지 함량)

[0120] 비오씨디 구조를 갖는 중합체는 저 분자량 성분보다 상대적으로 물성을 담당하는 고 분자량 성분에 단쇄 분지와 같은 연결분자(tie molecular)들이 많이 존재함으로써 중합체가 우수한 내 충격강도 등의 물성을 가질 수 있다.

[0121] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀계 중합체는 10,000개 탄소당 장쇄 분지의 함량이 0.01~0.1개일 수 있다.

[0122] 장쇄 분지란 올레핀계 중합체의 주쇄에 붙어 있는 7개 이상의 탄소수를 갖는 긴 가지(branch)를 의미하며, 보통 공단량체로서 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐과 같은 알파-올레핀을 사용할 경우 형성될 수 있다.

[0123] 장쇄 분지는 중합체 사이의 빈 공간을 채워주는 물리적 효과를 유발하기 때문에, 일반적으로 용융 중합체의 점도와 탄성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 중합체 사슬 내 장쇄 분지가 증가하여 중합체 사슬의 얽힘이 강해지는 경우 동일 분자량에서의 고유점도(intrinsic viscosity)가 낮아져 압출, 사출 시 스크루에 부하가 낮게 가해져 가공성이 높아진다.

[0124] 본 발명에서 올레핀계 중합체의 장쇄 분지는 문헌(Macromolecules, Vol. 33, No. 29, pp. 7481-7488 (2000))에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.

[0125] Anton Parr의 MCR702를 이용하여 측정된 복합점도(complex viscosity)를 통해 분자량분포(MWD)값을 피팅하여 그 최대 피크(maximum peak) 값을 취하고, 3D-GPC를 통한 MWD값의 최대(maximum) 값을 취하여, 그 비율로부터 장쇄 분지 여부를 판단한다. 그 비율이 1 미만이면, 장쇄 분지 값은 0이고(아래 관계식 1a), 1을 초과하면 아래 관계식 1b의 계산값을 취한다.

[0126] [관계식 1a]

[0127] $$\frac{LCB}{10^4\,C} = \frac{GPC\ 피크}{점도\ 피크} < 1,0$$

[0128] [관계식 1b]

[0129] $$\frac{LCB}{10^4\,C} = \frac{GPC\ 피크}{점도\ 피크} > 1,1.125\log\left(\frac{GPC\ 피크}{점도\ 피크}\right)$$

[0130] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀계 중합체는 용융강도(melt strength)가 우수하다.

[0131] 올레핀계 중합체를 블로운 필름(flown film)으로 성형하기 위해 용융 중합체에 공기를 주입하여 필름을 제조할 때 제조되는 필름이 찢어지지 않고 형상을 유지하는 특성을 버블 안정성이라고 한다. 이 버블 안정성은 용융강도와 관련이 있다.

[0132] 용융강도란 용융 또는 연화 상태의 중합체를 블로잉이나 연신과 같은 가공을 할 때 장력에 견디는 힘을 의미하는데, 본 발명의 올레핀계 중합체의 경우 고 분자량 성분에 단쇄 분지가 상대적으로 많이 존재하고, 또한 중합체 주쇄에 장쇄 분지도 붙어 있기 때문에, 높은 용융강도를 나타낼 수 있다.

[0133] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀계 중합체는 주파수(frequency, rad/s)에 따른 복소 점도(complex index, Pa·s)의 그래프를 아래 수학식 2의 파워 로(power law)로 피팅했을 때 c_2 값이 -0.3 내지 -0.2이다.

[0134] [수학식 2]

[0135] $y = c_1 x^{c_2}$

[0136] 고분자는 용융 상태에서 완전한 탄성의 물질과 점성의 액체의 중간 정도의 성질을 가지는데, 이를 점탄성(viscoelasticity)이라고 한다. 즉, 고분자는 용융 상태에서 전단 응력을 받으면 변형이 전단 응력에 비례하지 않으며, 또한 전단 응력에 따라 점성이 변하는 특성이 있다. 이러한 특성은 고분자가 거대한 분자 크기와 복잡한 분자간 구조를 가지는 데 기인하는 것으로 이해된다.

[0137] 특히, 고분자를 이용하여 성형품을 제조할 경우, 전단 담화(shear thinning) 현상이 중요하게 고려된다. 전단 담화 현상이란 전단 속도(shear rate)가 증가함에 따라 고분자의 점성이 감소하는 현상을 의미하는데, 이러한 전단 담화 특성은 고분자의 성형 방법에 큰 영향을 미친다.

[0138] 위 수학식 2는 올레핀계 중합체의 전단 담화 특성을 정량적으로 평가하기 위한 모델이며, 또한 주파수에 따른 복소 점도 데이터를 적용하여 높은 주파수에서의 복소 점도를 예측하기 위한 것이다. 수학식 2에서 x는 주파수를, y는 복소 점도를 의미하며, 두 개의 변수인 c_1은 점조도 지수(consistency index)라고 하며, c_2는 CV index라고 하는데, 그래프의 기울기를 의미한다. 낮은 주파수에서 복소 점도가 높을수록 물성이 좋고, 높은 주파수에서 복소 점도가 낮을수록 가공성이 좋으므로, c_2 값이 작을수록, 즉 그래프의 음의 기울기가 클수록 바람직하다.

[0139] 주파수에 따른 복소 점도는, 예를 들어, Anton Parr의 MCR702를 이용하여 190℃에서 0.1~500 rad/s의 주파수 범위 및 5%의 변형(strain) 조건으로 측정할 수 있다.

[0140] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀계 중합체는 아래 수학식 3으로 계산되는 전단 담화 지수(shear thinning index)가 10 내지 15일 수 있다.

[0141] [수학식 3]

[0142] 전단 담화 지수 = η_0 / η_{500}

[0143] 위 수학식 3에서 η_0는 주파수 0.1 rad/s에서의 복소 점도이고, η_{500}은 주파수 500 rad/s에서의 복소 점도이다.

[0144] 전단 담화 지수가 클수록 낮은 주파수에서 복소 점도가 높고, 높은 주파수에서 복소 점도가 낮기 때문에, 중합체의 물성과 가공성이 우수할 수 있다.

[0146] <u>필름</u>

[0147] 본 발명의 또 다른 구체예에 따라서, 올레핀계 중합체를 성형하여 제조되는 필름이 제공된다.

[0148] 본 발명의 구체예에 따른 필름은 본 발명의 올레핀계 중합체를 포함함으로써, 헤이즈와 같은 광학성 및 내충격강도와 같은 기계적 물성이 우수하다. 본 발명의 올레핀계 중합체는 비교적 넓은 분자량 분포를 가지며, 고 분자량 성분에 단쇄 분지가 상대적으로 많이 존재하기 때문에, 이로부터 제조되는 필름의 헤이즈와 내충격강도가 우수한 것으로 이해된다.

[0149] 구체적으로, 본 발명의 구체예에 따른 필름은 헤이즈가 10% 이하이고, 낙하충격강도가 600 g 이상이다.

[0150] 예시적인 실시예에서, 본 발명의 필름은 헤이즈가 8% 이하, 바람직하게는 7% 이하, 더 바람직하게는 6.5% 이하이다.

[0151] 또한, 본 발명의 필름은 낙하충격강도가 650 g 이상, 바람직하게는 700 g 이상, 더 바람직하게는 800 g 이상이다.

[0152] 본 발명의 구체예에 따른 필름의 제조방법은 특별히 제한되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에 공지된 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 구체예에 따른 올레핀계 중합체를 블로운 필름 성형, 압출 성형, 캐스팅 성형 등의 통상적인 방법으로 가공하여 열수축성 폴리프로필렌 필름을 제조할 수 있다. 이 중에서 블로운 필름 성형이 가장 바람직하다.

[0154] **실시예**

[0155] 이하, 실시예와 비교예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 단, 아래의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0156] 제조예 1

[0157] sPCI사에서 구매한 위 화학식 A-1의 전이금속 화합물을 정제 과정 없이 사용하였고, 위 화학식 B-1의 전이금속 화합물은 MCN사에서 구매하여 추가 정제 과정 없이 사용하였다.

[0158] 위 화학식 A-1 화합물 2.7387 g과 위 화학식 B-1 화합물 3.3741 g을 글로브 박스 내에서 메틸알루미늄옥산(MAO) 10 중량%의 톨루엔 용액 991.69 g과 혼합(Al/Zr = 150)하여 1 시간 동안 상온에서 교반하였다. 한편, 실리카(XP2402) 250 g을 반응기에 투입하고, 정제된 톨루엔 500 ml를 가하여 혼합하였다. 이후, 실리카 슬러리에 전이금속 화합물 용액을 주입하여 75℃의 오일조에서 3시간 동안 교반하였다. 담지가 끝난 촉매를 톨루엔을 이용하여 3회 세척하였으며 60℃ 진공에서 30분 동안 건조시켜 자유흐름 파우더 형태의 혼성 담지 촉매 355 g을 수득하였다.

[0159] 제조예 2

[0160] 위 화학식 A-1의 화합물 1.8310 g과 위 화학식 B-1 화합물 5.0754 g을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 혼성 담지 촉매 356 g을 수득하였다.

[0161] 제조예 3

[0162] 위 화학식 B-1 화합물 8.5302 g을 단독으로 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 담지 촉매 359 g을 수득하였다.

[0163] 실시예 1

[0164] 유동층 기상 반응기를 이용하여 제조예 1에서 얻어진 혼성 담지 촉매의 존재 하에 에틸렌/1-헥센 공중합체를 제조하였다. 반응기 내의 온도는 80~90℃ 범위로 유지하였고, 에틸렌과 1-헥센 외에 수소를 첨가하여 제조되는 에틸렌/1-헥센 공중합체의 중합도를 조절하였다.

[0165] 이어서, 40 mm 직경의 스크루, 75 mm 직경의 다이 및 2 mm 다이 갭을 갖는 압출기에서 80 rpm의 스크루 속도로 에틸렌/1-헥센 공중합체를 압출하고, 2.0의 블로우-업 비율로 블로운 필름 성형하여 두께 50 ㎛의 필름을 얻었다.

[0166] 실시예 2

[0167] 제조예 2에서 얻어진 혼성 담지 촉매를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌/1-헥센 공중합체를 제조하였다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 성형하여 두께 50 ㎛의 필름을 얻었다.

[0168] 비교예 1

[0169] 제조예 3에서 얻어진 담지 촉매를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌/1-헥센 공중합체를 제조하였다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 성형하여 두께 50 ㎛의 필름을 얻었다.

[0170] 비교예 2

[0171] 단일 메탈로센 촉매로 제조된 한화케미칼사의 선형 저밀도 폴리에틸렌(M1810HN)을 사용하였다. 이 수지를 실시예 1과 동일한 방법으로 성형하여 두께 50 ㎛의 필름을 얻었다.

[0172] 실시예 1과 2 및 비교예 1에서 반응기 내 에틸렌의 압력 및 첨가되는 원료 기체의 몰비 등의 반응 조건은 아래

표 1에 나타낸 것과 같다.

[0173]

표 1

	에틸렌 압력 (bar)	1-헥센/에틸렌 몰비 (%)	수소/에틸렌 몰비 (%)	촉매 활성 (gPE/gCat · hr)
실시예 1	13.9	1.02	1.45	4,500
실시예 2	13.1	1.34	0.63	4,870
비교예 1	13.2	0.99	0.76	6,500

[0175] 시험예

[0176] 위 실시예 및 비교예의 수지 및 필름의 물성을 아래와 같은 방법 및 기준에 따라서 측정하였다. 그 결과를 아래 표 2 및 표 3에 각각 나타내었다.

[0177] (1) 용융지수(melt index)

[0178] ASTM D1238에 의거하여 2.16 kg의 하중으로 190℃에서 측정하였다.

[0179] (2) 용융지수비(melt flow ratio; MFR)

[0180] ASTM D 1238에 의거하여 2.16 kg의 하중과 21.6 kg의 하중으로 190℃에서 각각 용융지수를 측정하고 그 비($MI_{21.6}/MI_{2.16}$)를 구하였다.

[0181] (3) 밀도(density)

[0182] ASTM D1505에 의거하여 측정하였다.

[0183] (4) 분자량 및 분자량 분포

[0184] 겔투과 크로마토그라피-에프티아이알(GPC-FTIR)을 이용하여 측정하였다.

[0185] (5) 비오씨디 인덱스(BOCD index)

[0186] 겔투과 크로마토그라피-에프티아이알(GPC-FTIR)을 이용하여 측정하였다.

[0187] (6) 장쇄 분지(LCB) 개수

[0188] MCR702(Anton Parr)를 이용하여 측정된 복합점도(complex viscosity)를 통해 분자량분포(MWD)값을 피팅하여 그 최대 피크(maximum peak) 값을 취하고, 3D-GPC를 통한 MWD값의 최대(maximum) 값을 취하여, 그 비율로부터 위 관계식 1a와 1b를 이용하여 장쇄 분지를 구하였다.

[0189] (7) 주파수에 따른 복소 점도

[0190] MCR702(Anton Parr)를 이용하여 190℃에서 0.1~500 rad/s의 주파수 범위 및 5%의 변형(strain) 조건으로 측정하였다.

[0191] (8) 필름 가공 및 압출부하

[0192] 75 mmΦ 다이, 2 mm 다이 갭의 필름 가공기에서 40 mmΦ 스크루를 이용하여 블로운(blown)필름을 제조하였다. 스크루 속도는 80 rpm, 블로우-업 비(blow-up ratio; BUR)는 2로 고정하여 50 ㎛ 두께의 필름을 가공하였으며, 그 때의 압출부하를 측정하였다.

[0193] (9) 낙하충격강도(B-type)

[0194] ASTM D1790에 의거하여 측정하였다.

[0195] (10) 엘리멘도르프(Elemendorf) 인열강도

[0196] ASTM D1922에 의거하여 필름의 기계 방향(MD)과 폭 방향(TD)에서 측정하였다.

[0197] (11) 인장강도

[0198] ASTM D882에 의거하여 필름의 기계 방향(MD)과 폭 방향(TD)으로 측정하였다.

[0199] (12) 헤이즈(haze)

[0200] ASTM D1003에 의거하여 블로운 필름의 헤이즈를 측정하였다.

표 2

[0201]

수지 물성	단위	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
MI	g/10분	0.9	1.0	0.9	1.1
MFR	-	22	26	19	16
밀도	g/cm^3	0.920	0.920	0.919	0.919
Mn	g/mole	13,700	7,100	36,700	41,900
Mw	g/mole	116,000	100,300	113,500	109,700
MWD	-	8.5	14.0	3.1	2.6
BOCD index	-	0.29	0.50	0.14	0.16
LCD 개수	개/1,000C	0.04	0.05	0.05	0
CV index(c_2)	-	-0.26447	-0.28252	-0.24333	-0.20848
전단 담화 지수	-	10.88	12.6	9.10	6.51
압출 부하	A	26.0	24.5	27.5	28.5

표 3

[0202]

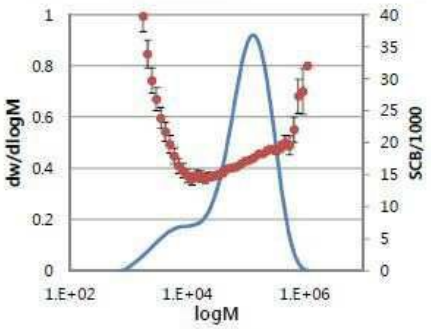
수지 물성		단위	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
낙하충격강도		g	800	>1,000	510	650
엘리멘도르프 인열강도	MD	g	320	420	490	490
	TD	G	820	910	900	700
인장강도	MD	kg/cm^2	430	450	390	510
	TD	kg/cm^2	500	570	460	520
헤이즈		%	4.9	6.1	10.2	12.2

[0204] 표 2, 3 및 도 1 내지 3으로부터 확인되는 바와 같이, 본 발명의 실시예에서 제조된 혼성 담지 촉매의 존재 하에 생산된 올레핀계 중합체는 분자량 분포가 넓고, 고 분자량 성분에 단쇄 분지가 상대적으로 많이 존재하며, 장쇄 분지도 갖고 있다. 이와 같은 구조적인 특징으로 인해, 올레핀계 중합체의 가공성이 우수할 뿐만 아니라, 비교예의 올레핀계 중합체로부터 제조된 필름에 비해 낙하충격강도와 같은 기계적 물성 및 헤이즈와 같은 광학적 특성이 우수하다.

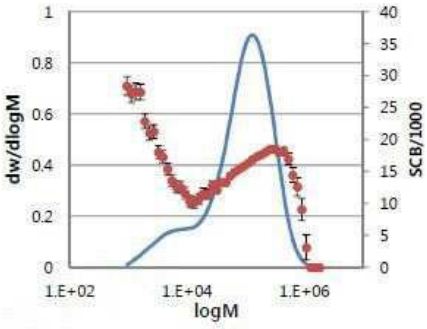
[0205] 따라서, 본 발명의 구체예에 따른 혼성 담지 촉매는 가공성이 우수하고 충격강도 및 헤이즈(haze)가 우수한 올레핀계 중합체를 제공할 수 있으며, 이 올레핀계 중합체로 제조되는 필름은 스트레치 필름, 오버랩 필름, 라미, 사일리지 랩, 농업용 필름 등으로 효과적으로 사용될 수 있다.

도면

도면1

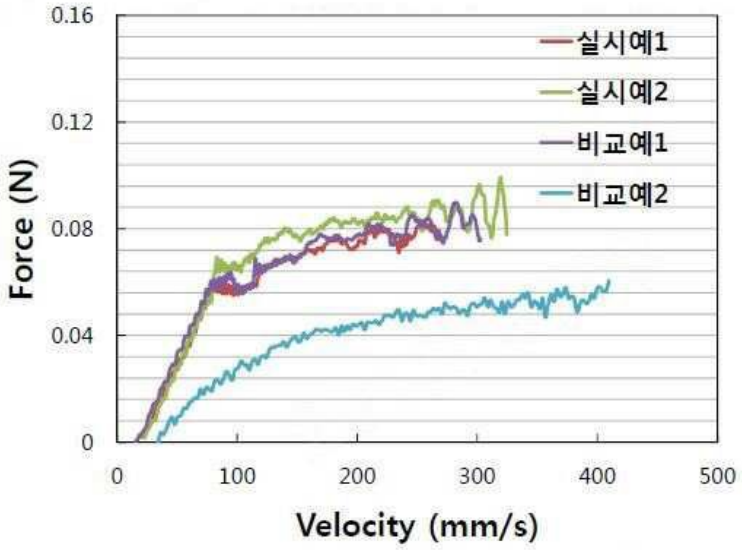


실시예 1

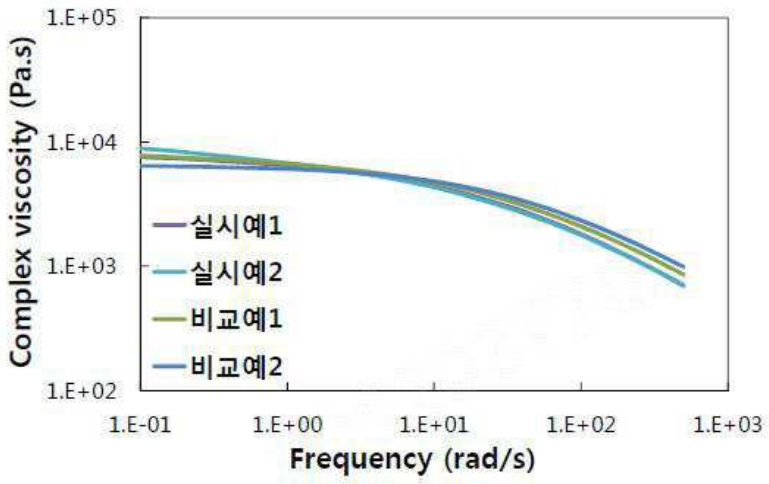


실시예 2

도면2



도면3


1.E+05
1.E+04
1.E+03
1.E+02
Complex viscosity (Pa.s)
실시예1
실시예2
비교예1
비교예2
1.E-01
1.E+00
1.E+01
1.E+02
1.E+03
Frequency (rad/s)