

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0073385 (43) 공개일자 2017년06월28일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08F 4/659 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)	(71) 출원인 주식회사 엘지화학 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)	
(52) CPC특허분류 C08F 4/659 (2013.01) C08F 10/00 (2013.01)	(72) 발명자 조경진 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 권혁주 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 (뒷면에 계속)	
(21) 출원번호 10-2015-0182242	(74) 대리인 유미특허법인	
(22) 출원일자 2015년12월18일 심사청구일자 없음		
전체 청구항 수 : 총 6 항		
(54) 발명의 명칭 가공성이 우수한 폴리올레핀		

(57) 요 약

본 발명은 큰 분자량, 넓은 분자량 분포 및 높은 긴 사슬 끝가지 함량을 가짐에 따라, 내환경 응력 균열성 및 가공성이 우수한 폴리올레핀에 관한 것이다. 본 발명의 폴리올레핀에 따르면, 가공성 및 안정성이 우수하여 식품 용기, 보틀캡 등으로 바람직하게 사용 가능하다.

(52) CPC특허분류

C08F 4/65922 (2013.01)

(72) 발명자

최이영

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

홍복기

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

송은경

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김중수

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김선미

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

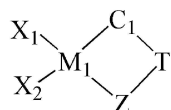
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 제 1 전이 금속 화합물;

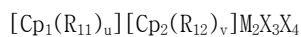
하기 화학식 2로 표시되는 제 2 전이 금속 화합물; 및

상기 제 1 및 제 2 전이 금속 화합물이 담지된 담체를 포함하는 혼성 담지 촉매의 존재 하에 올레핀계 단량체를 중합함으로써 제조되는, 폴리올레핀:

[화학식 1]



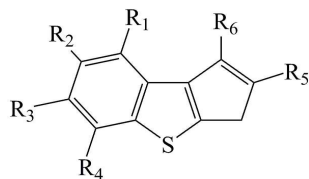
[화학식 2]



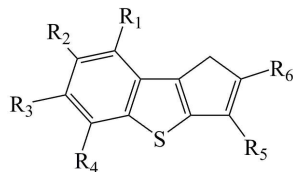
상기 화학식 1 및 2에서,

C₁은 하기 화학식 3 내지 6으로 표시되는 리간드 중 어느 하나이고,

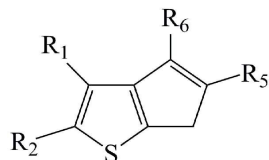
[화학식 3]



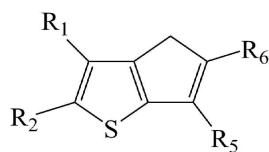
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



R₁ 내지 R₆은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기 및 탄소수

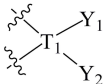
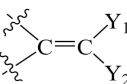
1 내지 30의 하이드로카빌옥시기 중 어느 하나이고,

Z는 -O-, -S-, -NR₇- 또는 -PR₇-이며,

R₇은 수소, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌(옥시)실릴기 및 탄소수 1 내지 20의 실릴하이드로카빌기 중 어느 하나이고,

M₁ 및 M₂는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 Ti, Zr 또는 Hf이며,

X₁ 내지 X₄는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, 니트로기, 아미도기, 포스파인기, 포스파이드기, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌옥시기, 탄소수 2 내지 30의 하이드로카빌옥시하이드로카빌기, -SiH₃, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌(옥시)실릴기, 탄소수 1 내지 30의 술포네이트기 및 탄소수 1 내지 30의 술포기 중 어느 하나이며,

T는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기,  또는  이고,

T₁은 C, Si, Ge, Sn 또는 Pb이며,

Y₁ 및 Y₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌옥시기, 탄소수 2 내지 30의 하이드로카빌옥시하이드로카빌기, -SiH₃, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌(옥시)실릴기, 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기, 및 -NR₉R₁₀ 중 어느 하나이며,

R₉ 및 R₁₀은 각각 독립적으로 수소 및 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기 중 어느 하나이거나, 혹은 서로 연결되어 지방족 또는 방향족 고리를 형성하는 것이며,

Cp₁ 및 Cp₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 사이클로펜타다이에닐기, 인데닐기, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐 및 플루오레닐기 중 어느 하나이며,

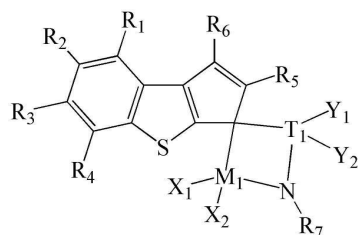
R₁₁ 및 R₁₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌옥시기, 탄소수 2 내지 30의 하이드로카빌옥시하이드로카빌기, -SiH₃, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌(옥시)실릴기 및 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기 중 어느 하나이며,

u 및 v는 각각 독립적으로 0 내지 5 사이의 정수이다.

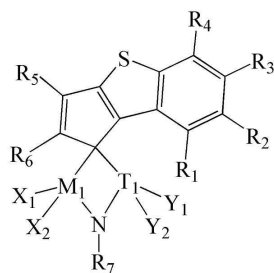
청구항 2

제 1 항에 있어서, 제 1 전이 금속 화합물은 하기 화학식 7 내지 10으로 표시되는 화합물 중 어느 하나인, 폴리올레핀:

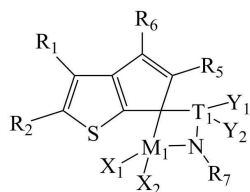
[화학식 7]



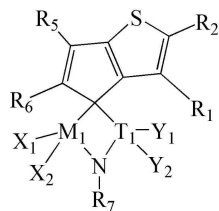
[화학식 8]



[화학식 9]



[화학식 10]



상기 화학식 7 내지 10에서, 상기 R_1 내지 R_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소 및 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기 중 어느 하나이고,

R_5 내지 R_7 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기 중 어느 하나이고,

M_1 은 Ti, Zr 또는 Hf이며,

X_1 및 X_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 중 어느 하나이며,

T_1 은 C 또는 Si이고,

Y_1 및 Y_2 는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌옥시기 및 탄소수 2 내지 30의 하이드로카빌옥시하이드로카빌기 중 어느 하나이다.

청구항 3

제 1 항에 있어서, Cp_1 및 Cp_2 가 사이클로펜타다이에닐기인 제 2 전이 금속 화합물을 포함하는, 폴리올레핀.

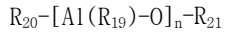
청구항 4

제 1 항에 있어서, 제 1 전이 금속 화합물과 제 2 전이 금속 화합물은 1:0.5 내지 1:5의 몰비로 포함되는, 폴리올레핀.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 하기 화학식 11 내지 13으로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 조촉매를 추가로 포함하는, 폴리올레핀:

[화학식 11]



상기 화학식 11에서, R_{19} , R_{20} 및 R_{21} 은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기 및 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기 중 어느 하나이고,

n 은 2 이상의 정수이며,

[화학식 12]

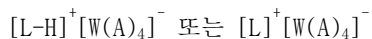


상기 화학식 12에서,

D 는 알루미늄 또는 보론이고,

R_{22} 는 각각 독립적으로 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌옥시기 및 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기 중 어느 하나이며,

[화학식 13]



상기 화학식 13에서,

L 은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, H 는 수소 원자이며,

W 는 13족 원소이며, A 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기; 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌옥시기; 및 이들 치환기의 1 이상의 수소 원자가 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌옥시기 및 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌(옥시)실릴기 중 1 이상의 치환기로 치환된 치환기들 중 어느 하나이다.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 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, 1-헥사데센, 1-에이코센, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리넨노보넨, 페닐노보넨, 비닐노보넨, 디사이클로펜타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠 및 3-클로로메틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 폴리올레핀.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 가공성이 우수한 폴리올레핀에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

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

[0003] 한편, 메탈로센 촉매는 전이 금속 화합물이 주성분인 주촉매와 알루미늄이 주성분인 유기 금속 화합물인 조촉매의 조합으로 이루어지며, 이와 같은 촉매는 균일계 착체 촉매로 단일 활성점 촉매(single site catalyst)이며, 단일 활성점 특성에 따라 분자량 분포가 좁으며, 공단량체의 조성 분포가 균일한 고분자가 얻어지는 특성을 가지고 있다.

[0004] 다만, 메탈로센 촉매를 이용하여 중합한 고분자는 분자량 분포가 좁아 일부 제품에 적용할 경우 압출부하 등의 영향으로 생산성을 저하시키는 문제가 있다.

[0005] 이러한 문제를 해결하기 위하여, 담체에 서로 다른 2종의 메탈로센 촉매 전구체를 활성화제와 함께 담지하고, 이를 이용하여 고분자를 중합함으로써 고분자의 분자량 분포를 제어하는 방안이 제안되었다. 하지만, 기존의 사용된 촉매는 2종의 촉매 특성을 동시에 구현하는데 한계가 있었고, 담지 촉매로부터 메탈로센 화합물이 유리되어 반응기의 파울링을 유발하는 문제를 초래하였다.

[0006] 이러한 배경에서 물성과 가공성 간의 균형이 이루어진 보다 우수한 제품의 제조가 끊임없이 요구되고 있으며 이에 대한 개선이 더욱 필요한 상태이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 가공성이 우수하고 향상된 기계적 물성을 갖는 폴리올레핀을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

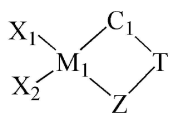
[0008] 이에 본 발명은,

[0009] 하기 화학식 1로 표시되는 제 1 전이 금속 화합물;

[0010] 하기 화학식 2로 표시되는 제 2 전이 금속 화합물; 및

[0011] 상기 제 1 및 제 2 전이 금속 화합물이 담지된 담체를 포함하는 혼성 담지 촉매의 존재 하에 올레핀계 단량체를 중합함으로써 제조되는, 폴리올레핀을 제공한다:

[0012] [화학식 1]



[0013]

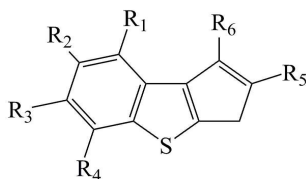
[0014] [화학식 2]

[0015] $[\text{Cp}_1(\text{R}_{11})_u][\text{Cp}_2(\text{R}_{12})_v]\text{M}_2\text{X}_3\text{X}_4$

[0016] 상기 화학식 1 및 2에서,

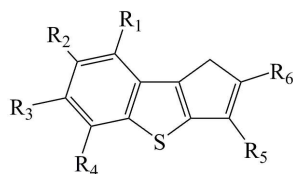
[0017] C_1 은 하기 화학식 3 내지 6으로 표시되는 리간드 중 어느 하나이고,

[0018] [화학식 3]



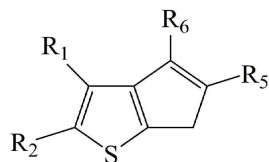
[0019]

[0020] [화학식 4]



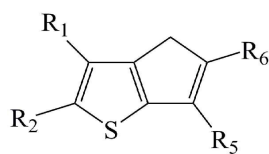
[0021]

[0022] [화학식 5]



[0023]

[0024] [화학식 6]



[0025]

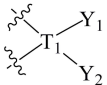
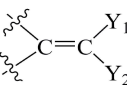
[0026] R_1 내지 R_6 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기 및 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌옥시기 중 어느 하나이고,

[0027] Z는 -O-, -S-, -NR₇- 또는 -PR₇-이며,

[0028] R₇은 수소, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌(옥시)실릴기 및 탄소수 1 내지 20의 실릴하이드로카빌기 중 어느 하나이고,

[0029] M₁ 및 M₂는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 Ti, Zr 또는 Hf이며,

[0030] X₁ 내지 X₄는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, 니트로기, 아미도기, 포스파인기, 포스파이드기, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌옥시기, 탄소수 2 내지 30의 하이드로카빌옥시하이드로카빌기, -SiH₃, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌(옥시)실릴기, 탄소수 1 내지 30의 술포네이트기 및 탄소수 1 내지 30의 술포기 중 어느 하나이며,

[0031] T는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기,  또는  이고,

[0032] T₁은 C, Si, Ge, Sn 또는 Pb이며,

[0033] Y₁ 및 Y₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌옥시기, 탄소수 2 내지 30의 하이드로카빌옥시하이드로카빌기, -SiH₃, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌(옥시)실릴기, 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기, 및 -NR₉R₁₀ 중 어느 하나이며,

[0034] R₉ 및 R₁₀은 각각 독립적으로 수소 및 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기 중 어느 하나이거나, 혹은 서로 연결되어 지방족 또는 방향족 고리를 형성하는 것이며,

[0035] Cp₁ 및 Cp₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 사이클로펜타다이에닐기, 인데닐기, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐 및 플루오레닐기 중 어느 하나이며,

[0036] R₁₁ 및 R₁₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기, 탄소수 1

내지 30의 하이드로카빌옥시기, 탄소수 2 내지 30의 하이드로카빌옥시하이드로카빌기, $-\text{SiH}_3$, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌(옥시)실릴기 및 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기 중 어느 하나이며,

u 및 v는 각각 독립적으로 0 내지 5 사이의 정수이다.

발명의 효과

본 발명에 따르면, 초고분자량, 넓은 분자량 분포, 높은 긴 사슬 끝가지 함량, 높은 내환경 응력 균열성 및 용융 유동율비를 가짐에 따라, 가공성 및 안정성이 우수하여 식품 용기, 보틀캡 등으로 바람직하게 사용 가능한 폴리올레핀을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명에서, 제 1, 제 2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

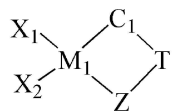
또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

이하, 발명의 구체적인 구현예에 따른 폴리올레핀에 대해 설명하기로 한다.

본 발명의 일 구현예에 따른 폴리올레핀은, 하기 화학식 1로 표시되는 제 1 전이 금속 화합물; 하기 화학식 2로 표시되는 제 2 전이 금속 화합물; 및 상기 제 1 및 제 2 전이 금속 화합물이 담지된 담체를 포함하는 혼성 담지 촉매의 존재 하에, 올레핀계 단량체를 중합함으로써 제조될 수 있다.

[화학식 1]



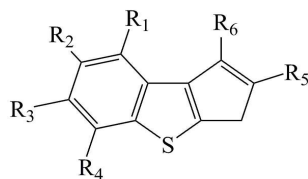
[화학식 2]

$[\text{Cp}_1(\text{R}_{11})_u][\text{Cp}_2(\text{R}_{12})_v]\text{M}_2\text{X}_3\text{X}_4$

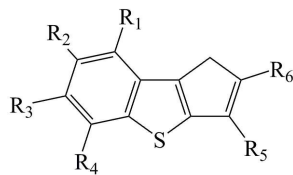
상기 화학식 1 및 2에서,

C_1 은 하기 화학식 3 내지 6으로 표시되는 리간드 중 어느 하나이고,

[화학식 3]

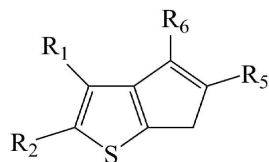


[0053] [화학식 4]



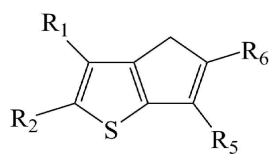
[0054]

[0055] [화학식 5]



[0056]

[0057] [화학식 6]



[0058]

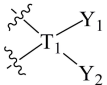
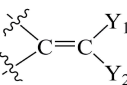
[0059] R_1 내지 R_6 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기 및 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌옥시기 중 어느 하나이고,

[0060] Z는 $-O-$, $-S-$, $-NR_7-$ 또는 $-PR_7-$ 이며,

[0061] R_7 은 수소, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌(옥시)실릴기 및 탄소수 1 내지 20의 실릴하이드로카빌기 중 어느 하나이고,

[0062] M_1 및 M_2 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 Ti, Zr 또는 Hf이고,

[0063] X_1 내지 X_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 할로젠, 니트로기, 아미도기, 포스파인기, 포스파이드기, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌옥시기, 탄소수 2 내지 30의 하이드로카빌옥시하이드로카빌기, $-SiH_3$, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌(옥시)실릴기, 탄소수 1 내지 30의 술포네이트기 및 탄소수 1 내지 30의 술포기 중 어느 하나이고,

[0064] T는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기,  또는 이며,

[0065] T_1 은 C, Si, Ge, Sn 또는 Pb이고,

[0066] Y_1 및 Y_2 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌옥시기, 탄소수 2 내지 30의 하이드로카빌옥시하이드로카빌기, $-SiH_3$, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌(옥시)실릴기, 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기, 및 $-NR_9R_{10}$ 중 어느 하나이며,

[0067] R_9 및 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소 및 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기 중 어느 하나이거나, 혹은 서로 연결되어 지방족 또는 방향족 고리를 형성하는 것이고,

[0068] Cp_1 및 Cp_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 사이클로펜타다이에닐기, 인데닐기, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐 및 플루오레닐기 중 어느 하나이며,

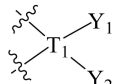
[0069] R_{11} 및 R_{12} 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기, 탄소수 1

내지 30의 하이드로카빌옥시기, 탄소수 2 내지 30의 하이드로카빌옥시하이드로카빌기, $-\text{SiH}_3$, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌(옥시)실릴기 및 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기 중 어느 하나이며,

[0070] u 및 v 는 각각 독립적으로 0 내지 5 사이의 정수이다.

[0071] 구체적으로, 상기 혼성 담지 촉매는 화학식 3 내지 6의 R_1 내지 R_4 가 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 수소 및 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기 중 어느 하나이고, R_5 및 R_6 이 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기 중 어느 하나인 제 1 전이 금속 화합물을 포함할 수 있다.

[0072] 상기 혼성 담지 촉매는 Z 가 $-\text{NR}_7-$ 이며, 상기 R_7 이 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기 중 어느 하나인 제 1 전이 금속 화합물을 포함할 수 있다.



[0073] 상기 혼성 담지 촉매는 T 가 T_1 이고, 상기 T_1 이 C 또는 Si이며, Y_1 및 Y_2 가 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌옥시기 및 탄소수 2 내지 30의 하이드로카빌옥시하이드로카빌기 중 어느 하나인 제 1 전이 금속 화합물을 포함할 수 있다.

[0074] 상기 혼성 담지 촉매는 X_1 및 X_2 가 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 할로젠 중 어느 하나인 제 1 전이 금속 화합물을 포함할 수 있다.

[0075] 본 명세서에서 특별한 제한이 없는 한 다음 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.

[0076] 하이드로카빌기는 하이드로카본으로부터 수소 원자를 제거한 형태의 1가 작용기로서, 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 아릴기, 아르알킬기, 아르알케닐기, 아르알킬닐기, 알킬아릴기, 알케닐아릴기 및 알킬닐아릴기 등을 포함할 수 있다. 그리고, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기는 탄소수 1 내지 20 또는 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기일 수 있다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기는 메틸기, 에틸기, n -프로필기, iso -프로필기, n -부틸기, iso -부틸기, $tert$ -부틸기, n -펜틸기, n -헥실기, n -헵틸기, 사이클로헥실기 등의 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬기; 또는 페닐기, 나프틸기, 또는 안트라세닐기 등의 아릴기일 수 있다.

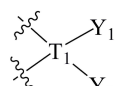
[0077] 하이드로카빌옥시기는 하이드로카빌기가 산소에 결합한 작용기이다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌옥시기는 탄소수 1 내지 20 또는 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌옥시기일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌옥시기는 메톡시기, 에톡시기, n -프로폭시기, iso -프로폭시기, n -부톡시기, iso -부톡시기, $tert$ -부톡시기, n -펜톡시기, n -헥톡시기, n -헵톡시기, 사이클로헥톡시기 등의 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알콕시기; 또는 페녹시기 또는 나프탈렌옥시(naphthalenoxy)기 등의 아릴옥시기일 수 있다.

[0078] 하이드로카빌옥시하이드로카빌기는 하이드로카빌기의 1개 이상의 수소가 1개 이상의 하이드로카빌옥시기로 치환된 작용기이다. 구체적으로, 탄소수 2 내지 30의 하이드로카빌옥시하이드로카빌기는 탄소수 2 내지 20 또는 탄소수 2 내지 15의 하이드로카빌옥시하이드로카빌기일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소수 2 내지 30의 하이드로카빌옥시하이드로카빌기는 메톡시메틸기, 메톡시에틸기, 에톡시메틸기, iso -프로폭시메틸기, iso -프로폭시에틸기, iso -프로폭시헥실기, $tert$ -부톡시메틸기, $tert$ -부톡시에틸기, $tert$ -부톡시헥실기 또는 페녹시헥실기 등일 수 있다.

[0079] 하이드로카빌(옥시)실릴기는 $-\text{SiH}_3$ 의 1 내지 3개의 수소가 1 내지 3개의 하이드로카빌기 또는 하이드로카빌옥시기로 치환된 작용기이다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌(옥시)실릴기는, 탄소수 1 내지 20, 탄소수 1 내지 15, 탄소수 1 내지 10 또는 탄소수 1 내지 5의 하이드로카빌(옥시)실릴기일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌(옥시)실릴기는 메틸실릴기, 다이메틸실릴기, 트라이메틸실릴기, 다이메틸에틸실릴기, 다이메틸메틸실릴기 및 다이메틸프로필실릴기 등의 알킬실릴기; 메톡시실릴기, 다이메톡시실릴기, 트라이메톡시실릴기 및 다이메톡시에톡시실릴기 등의 알콕시실릴기; 메톡시다이메틸실릴기, 다이메톡시메틸실릴기 및 다이메톡시프로필실릴기 등의 알콕시알킬실릴기 등일 수 있다.

[0080] 탄소수 1 내지 20의 실릴하이드로카빌기는 하이드로카빌기의 1 이상의 수소가 실릴기로 치환된 작용기이다. 상기 실릴기는 $-\text{SiH}_3$ 또는 하이드로카빌(옥시)실릴기일 수 있다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 20의 실릴하이드로카빌기는 탄소수 1 내지 15 또는 탄소수 1 내지 10의 실릴하이드로카빌기일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소수 1 내지 20의 실릴하이드로카빌기는 $-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$, 메틸실릴메틸기 또는 다이메틸에톡시실릴프로필기 등일 수 있다.

- [0081] 할로겐(halogen)은 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 또는 요오드(I)일 수 있다.
- [0082] 술포네이트기는 $-O-SO_2-R^a$ 의 구조로 R^a 는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기일 수 있다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 30의 술포네이트기는 메탄설포네이트기 또는 페닐설포네이트기 등일 수 있다.
- [0083] 탄소수 1 내지 30의 술포기는 $-R^{b'}-SO_2-R^{b''}$ 의 구조로 여기서 $R^{b'}$ 및 $R^{b''}$ 는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기 중 어느 하나일 수 있다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 30의 술포기는 메틸설포닐메틸기, 메틸설포닐프로필기, 메틸설포닐부틸기 또는 페닐설포닐프로필기 등일 수 있다.
- [0084] 알킬렌기는 알케인(alkane)으로부터 2개의 수소 원자를 제거한 형태의 2가 작용기이다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기 또는 펜틸렌기일 수 있다.
- [0085] 본 명세서에서 서로 인접하는 2 개의 치환기가 서로 연결되어 지방족 또는 방향족 고리를 형성한다는 것은 2개의 치환기의 원자(들) 및 상기 2개의 치환기가 결합된 원자가(원자들이) 서로 연결되어 고리를 이루는 것을 의미한다. 구체적으로, $-NR_9R_{10}$ 의 R_9 및 R_{10} 이 서로 연결되어 지방족 고리를 형성한 예로는 피페리디닐(piperidiny)기 등을 들 수 있고, $-NR_9R_{10}$ 의 R_9 및 R_{10} 이 서로 연결되어 방향족 고리를 형성한 예로는 피롤릴(pyrrolyl)기 등을 예시할 수 있다.
- [0086] 상술한 치환기들은 목적하는 효과와 동일 내지 유사한 효과를 발휘하는 범위 내에서 임의적으로 하이드록시기; 할로겐; 하이드로카빌기; 하이드로카빌옥시기; 14족 내지 16족의 헤테로 원자들 중 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 하이드로카빌기 또는 하이드로카빌옥시기; $-SiH_3$; 하이드로카빌(옥시)실릴기; 포스파인기; 포스파이드기; 술포네이트기; 및 술포기로 이루어진 군에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환될 수 있다.
- [0087] 상기 화학식 1로 표시되는 제 1 전이 금속 화합물은 서로 다른 리간드로 싸이오펜(thiophene)을 포함하는 방향족 고리 화합물과 14족 또는 15족 원자를 포함하는 베이스 화합물을 포함하며, 서로 다른 리간드는 -T-에 의하여 가교되어 있고, 서로 다른 리간드 사이에 $M_1(X_1)(X_2)$ 가 존재하는 구조를 가진다. 이러한 특정 구조를 가지는 제 1 전이 금속 화합물은 우수한 담지 안정성을 가지며, 올레핀 중합시 높은 활성을 나타내고, 고분자량의 폴리올레핀을 제공할 수 있다.
- [0088] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 제 1 전이 금속 화합물의 구조 내에서 C_1 의 리간드는, 예를 들면, 올레핀 중합 활성과 올레핀의 공중합 특성에 영향을 미칠 수 있다.
- [0089] 특히, C_1 의 리간드로, 화학식 3 내지 6의 R_1 내지 R_4 가 수소 및 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기 중 어느 하나이고, R_5 및 R_6 이 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기 중 어느 하나인 리간드를 포함하는 화학식 1의 제 1 전이 금속 화합물은 올레핀 중합 공정에서 매우 높은 활성과 높은 공단량체 전환율을 나타내는 촉매를 제공할 수 있다.
- [0090] 그리고, 상기 화학식 1로 표시되는 제 1 전이 금속 화합물의 구조 내에서 Z 리간드는, 예를 들면, 올레핀 중합 활성에 영향을 미칠 수 있다.
- [0091] 특히, 화학식 1의 Z가 $-NR_7-$ 이며, 상기 R_7 는 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기 중 어느 하나인 경우 올레핀 중합 공정에서 매우 높은 활성을 나타내는 촉매를 제공할 수 있다.
- [0092] 상기 C_1 의 리간드 및 Z의 리간드는 -T-에 의하여 가교되어 우수한 담지 안정성을 나타낼 수 있다. 이러한 효과



를 위하여, 상기 -T-는 $\begin{matrix} \text{---} & & Y_1 \\ & \diagdown & \\ & T_1 & \\ & \diagup & \\ \text{---} & & Y_2 \end{matrix}$ 의 구조를 가질 수 있으며, 여기서 T_1 은 C 또는 Si이고, Y_1 및 Y_2 는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌옥시기 및 탄소수 2 내지 30의 하이드로카빌옥시하이드로카빌기 중 어느 하나일 수 있다.

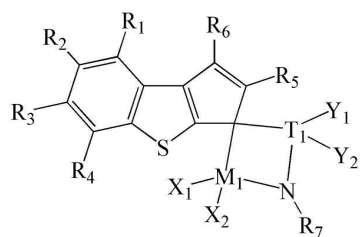
- [0093] 한편, 가교된 사이클로펜타다이에닐 리간드와 테트라하이드로인덴일 리간드 사이에는 $M_1(X_1)(X_2)$ 이 존재하는데, $M_1(X_1)(X_2)$ 는 금속 착물의 보관 안정성에 영향을 미칠 수 있다.

- [0094] 이러한 효과를 더욱 효과적으로 담보하기 위하여 X_1 및 X_2 가 각각 독립적으로 할로겐 중 어느 하나인 전이 금속

화합물을 사용할 수 있다.

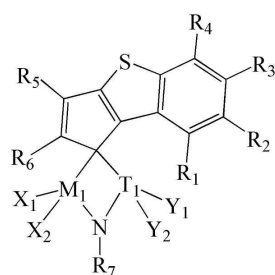
[0095] 하나의 예시로 올레핀 중합시 보다 우수한 활성을 나타내고, 고분자량의 폴리올레핀을 제공하기 위한 제 1 전이 금속 화합물로서, 하기 화학식 7 내지 10로 표시되는 화합물을 예시할 수 있다.

[0096] [화학식 7]



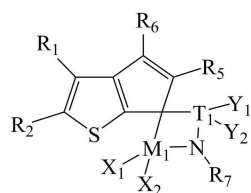
[0097]

[0098] [화학식 8]



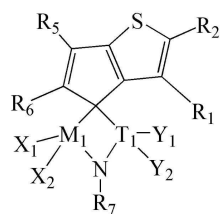
[0099]

[0100] [화학식 9]



[0101]

[0102] [화학식 10]



[0103]

[0104] 상기 화학식 7 내지 10에서, 상기 R₁ 내지 R₄는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소 및 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기 중 어느 하나이고,

[0105] R₅ 내지 R₇은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기 중 어느 하나이고,

[0106] M₁은 Ti, Zr 또는 Hf이며,

[0107] X₁ 및 X₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠 중 어느 하나이며,

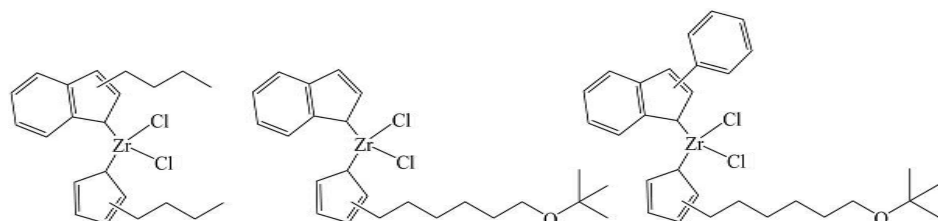
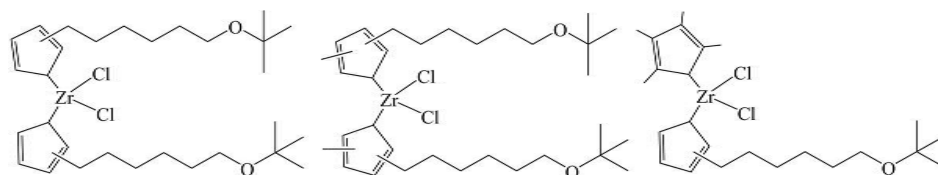
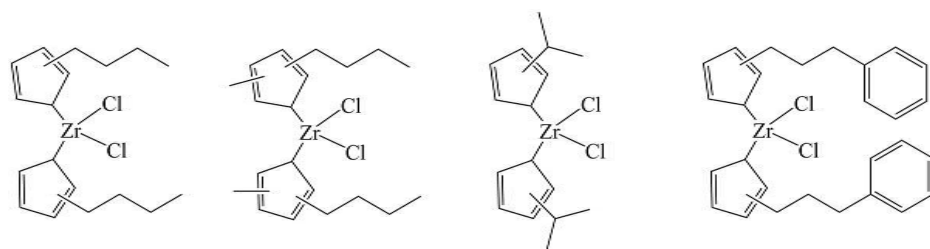
[0108] T₁은 C 또는 Si이고,

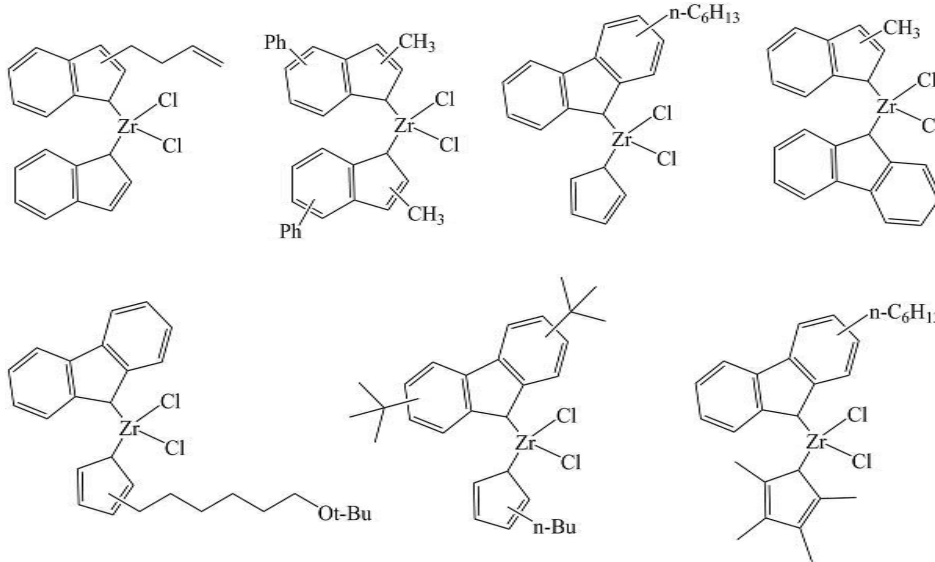
[0109] Y₁ 및 Y₂는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌옥시기 및 탄소수 2 내지 30의 하이드로카빌옥시하이드로카빌기 중 어느 하나이다.

[0110] 상기 화학식 1로 표시되는 제 1 전이 금속 화합물은 공지의 반응들을 응용하여 합성될 수 있으며, 보다 상세한

합성 방법은 실시예를 참고할 수 있다.

- [0111] 상기 제 1 전이 금속 화합물과는 달리 상기 화학식 2로 표시되는 제 2 전이 금속 화합물을 적절한 방법으로 활성화시켜 올레핀 중합 반응의 촉매로 이용하면, 저분자량의 폴리올레핀을 제공할 수 있다. 따라서, 제 1 및 제 2 전이 금속 화합물을 포함하는 혼성 담지 촉매는 넓은 분자량 분포를 가지는 폴리올레핀을 제공할 수 있다.
- [0112] 구체적으로, 화학식 2의 Cp_1 및 Cp_2 는 사이클로펜타다이에닐기일 수 있다. Cp_1 및 Cp_2 가 사이클로펜타다이에닐기이고, 사이클로펜타다이에닐기가 가교되어(bridged) 있지 않은 제 2 전이 금속 화합물은 올레핀 중합 시에 알파-올레핀에 대한 낮은 공중합성을 보이며, 저분자량의 폴리올레핀을 우세하게 생성한다. 따라서, 이러한 제 2 전이 금속 화합물을 화학식 1의 제 1 전이 금속 화합물과 동일 담체에 혼성 담지하여 사용하면, 폴리올레핀의 분자량 분포, 폴리올레핀 사슬 내에 공중합된 단량체의 분포 및 올레핀의 공중합 특성을 용이하게 조절하여 목적하는 본 발명의 폴리올레핀의 물성을 보다 용이하게 구현할 수 있다.
- [0113] 상기 Cp_1 는 1 내지 5개의 R_{11} 에 의하여 치환될 수 있고, 상기 Cp_2 는 1 내지 5개의 R_{12} 에 의하여 치환될 수 있다. 상기 화학식 2에서 u 가 2 이상의 정수일 때, 복수의 R_{11} 은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 또한, 화학식 2에서 v 가 2 이상의 정수일 때, 복수의 R_{12} 도 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0114] 이러한 R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기, 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌옥시기 및 탄소수 2 내지 20의 하이드로카빌옥시하이드로카빌기 중 어느 하나일 수 있다. R_{11} 및 R_{12} 가 상기 와 같은 치환기를 가지는 제 2 전이 금속 화합물은 우수한 담지 안정성을 가질 수 있다.
- [0115] 또한, 화학식 2의 X_3 및 X_4 는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 할로겐 중 어느 하나일 수 있다. X_3 및 X_4 가 상기와 같은 치환기를 가지는 제 2 전이 금속 화합물은 조촉매인 알킬 메탈 또는 메틸알루미늄옥산과의 반응에 의해 할로겐 기가 알킬기로 용이하게 치환될 수 있다. 또한, 이어지는 알킬 추출(alkyl abstraction)에 의해 상기 제 2 전이 금속 화합물이 상기 조촉매와 이온 중간체(ionic intermediate)를 형성함으로써 올레핀 중합 반응의 활성 종인 양이온 형태(cationic form)를 보다 용이하게 제공할 수 있다.
- [0116] 하나의 예시로 상기 제 1 전이 금속 화합물과 조합되어 넓은 분자량 분포를 가지는 폴리올레핀을 제공하기 위한 제 2 전이 금속 화합물로서, 하기 화합물 들을 예시할 수 있다.





[0120]

[0121]

[0122] 상기 제 1 및 제 2 전이 금속 화합물은 제조하고자 하는 폴리올레핀의 물성에 따라 적절한 함량으로 조합될 수 있다. 일 예로, 넓은 분자량 분포 및 고분자량의 폴리올레핀을 제공하기 위하여, 제 1 및 제 2 전이 금속 화합물은 1:0.5 내지 1:5의 몰비로 사용될 수 있다. 이에 따라, 폴리올레핀의 분자량 분포 및 고분자 사슬 내의 공중합된 단량체의 분포와 올레핀의 공중합 특성을 용이하게 조절하여 목적하는 물성을 보다 용이하게 구현할 수 있다.

[0123] 상기 혼성 담지 촉매는 Cp_1 및 Cp_2 가 사이클로펜타다이에닐기인 제 2 전이 금속 화합물을 포함할 수 있다.

[0124] 상기 혼성 담지 촉매는 R_{11} 및 R_{12} 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기, 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌옥시기 및 탄소수 2 내지 20의 하이드로카빌옥시하이드로카빌기 중 어느 하나인 제 2 전이 금속 화합물을 포함할 수 있다.

[0125] 상기 혼성 담지 촉매는 X_3 및 X_4 가 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 할로겐 중 어느 하나인 제 2 전이 금속 화합물을 포함할 수 있다.

[0126] 상기 혼성 담지 촉매는 제 1 전이 금속 화합물과 제 2 전이 금속 화합물을 1:0.5 내지 1:5의 몰비로 포함할 수 있다.

[0127] 상기 담체로는 표면에 하이드록시기 또는 실록산기를 함유하는 담체를 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 담체로는 고온에서 건조하여 표면에 수분을 제거함으로써 반응성이 큰 하이드록시기 또는 실록산기를 함유하는 담체를 사용할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 담체로는 실리카, 알루미늄, 마그네시아 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 상기 담체는 고온에서 건조된 것일 수 있고, 이들은 통상적으로 Na_2O , K_2CO_3 , $BaSO_4$ 및 $Mg(NO_3)_2$ 등의 산화물, 탄산염, 황산염, 질산염 성분을 포함할 수 있다.

[0128] 상기 혼성 담지 촉매는 촉매 전구체인 전이 금속 화합물들을 활성화시키기 위하여 조촉매를 추가로 포함할 수 있다. 상기 조촉매로는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 사용하는 것이 특별한 제한 없이 적용될 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 조촉매는 하기 화학식 11 내지 13으로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물일 수 있다.

[0129] [화학식 11]

[0130] $R_{20}-[Al(R_{19})-O]_n-R_{21}$

[0131] 상기 화학식 11에서,

[0132] R_{19} , R_{20} 및 R_{21} 은 각각 독립적으로, 수소, 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기 및 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기 중 어느 하나이고,

[0133] n 은 2 이상의 정수이며,

- [0134] [화학식 12]
- [0135] $D(R_{22})_3$
- [0136] 상기 화학식 12에서,
- [0137] D는 알루미늄 또는 보론이고,
- [0138] R_{22} 는 각각 독립적으로 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌옥시기 및 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기 중 어느 하나이며,
- [0139] [화학식 13]
- [0140] $[L-H]^+[W(A)_4]^-$ 또는 $[L]^+[W(A)_4]^-$
- [0141] 상기 화학식 13에서,
- [0142] L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이며, H는 수소 원자이고,
- [0143] W는 13족 원소이며, A는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기; 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌옥시기; 및 이들 치환기의 1 이상의 수소 원자가 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌옥시기 및 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌(옥시)실릴기 중 1 이상의 치환기로 치환된 치환기들 중 어느 하나이다.
- [0144] 상기에서 화학식 11로 표시되는 화합물의 비제한적인 예로는 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, iso-부틸알루미늄옥산 또는 tert-부틸알루미늄옥산 등을 들 수 있다. 그리고, 화학식 12로 표시되는 화합물의 비제한적인 예로는 트라이메틸알루미늄, 트라이에틸알루미늄, 트라이이소부틸알루미늄, 트라이프로필알루미늄, 트라이부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트라이이소프로필알루미늄, 트라이-sec-부틸알루미늄, 트라이사이클로헥실알루미늄, 트라이펜틸알루미늄, 트라이이소펜틸알루미늄, 트라이헥실알루미늄, 트라이옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트라이페닐알루미늄, 트라이-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드 또는 디메틸알루미늄에톡시드 등을 들 수 있다. 마지막으로, 화학식 13으로 표시되는 화합물의 비제한적인 예로는 트라이메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 n-부틸트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 벤질트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(4-(t-부틸디메틸실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(4-(트라이이소프로필실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 펜타플루오로페녹시트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸-2,4,6-트라이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이메틸암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 헥사데실디메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N-메틸-N-도데실아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 메틸디(도데실)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 들 수 있다.
- [0145] 이러한 혼성 담지 촉매는, 예를 들면, 담체에 조촉매를 담지시키는 단계 및 조촉매 담지 담체에 촉매 전구체인 제 1 및 제 2 전이 금속 화합물을 담지시키는 단계로 제조될 수 있다.
- [0146] 구체적으로, 담체에 조촉매를 담지시키는 단계에서는, 고온에서 건조된 담체 및 조촉매를 혼합하고, 이를 약 20 내지 120℃의 온도에서 교반하여 조촉매 담지 담체를 제조할 수 있다.
- [0147] 그리고, 조촉매 담지 담체에 촉매 전구체를 담지시키는 단계에서는 조촉매 담지 담체에 제 1 전이 금속 화합물을 첨가하고, 이를 약 20 내지 120℃의 온도에서 교반한 후, 제 2 전이 금속 화합물을 첨가하고, 다시 이를 약 20 내지 120℃의 온도에서 교반하여 혼성 담지 촉매를 제조할 수 있다.
- [0148] 상기 조촉매 담지 담체에 촉매 전구체를 담지시키는 단계에서는 조촉매 담지 담체에 촉매 전구체를 첨가하여 교반한 후, 조촉매를 추가로 첨가하여 혼성 담지 촉매를 제조할 수 있다.
- [0149] 상기 혼성 담지 촉매를 사용하기 위하여 사용되는 담체, 조촉매, 조촉매 담지 담체, 제 1 및 제 2 전이 금속 화합물의 함량은 목적하는 혼성 담지 촉매의 물성 또는 효과에 따라 적절하게 조절될 수 있다.
- [0150] 상기 혼성 담지 촉매 제조시에 반응 용매로는 펜탄, 헥산, 헵탄 등과 같은 탄화수소 용매, 또는 벤젠, 톨루엔

등과 같은 방향족 용매가 사용될 수 있다.

- [0151] 상기 혼성 담지 촉매의 구체적인 제조 방법은 후술하는 실시예를 참고할 수 있다. 그러나, 혼성 담지 촉매의 제조 방법이 본 명세서에 기술한 내용에 한정되는 것은 아니며, 상기 제조 방법은 본 발명이 속한 기술분야에서 통상적으로 채용하는 단계를 추가로 채용할 수 있고, 상기 제조 방법의 단계(들)는 통상적으로 변경 가능한 단계(들)에 의하여 변경될 수 있다.
- [0152] 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리올레핀은, 상기 혼성 담지 촉매 존재 하에, 올레핀 단량체를 중합 반응시키는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조 방법에 의해 제공될 수 있다.
- [0153] 즉, 상술한 바와 같이, 상기 혼성 담지 촉매는 특정 구조의 제 1 및 제 2 전이 금속 화합물을 조합하여 담체에 담지한 촉매로, 기존의 메탈로센 촉매를 이용하여 중합되는 폴리올레핀에 비하여 분자량 분포가 넓고, 고분자량을 가지는 폴리올레핀을 제공하며, 올레핀 단량체의 중합시 더 높은 활성을 나타내고, 에틸렌의 공중합 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0154] 상기 혼성 담지 촉매로 중합 가능한 올레핀 단량체의 예로는 에틸렌, 알파-올레핀, 사이클릭 올레핀 등이 있으며, 이중 결합을 2개 이상 가지고 있는 다이엔 올레핀계 단량체 또는 트라이엔 올레핀계 단량체 등도 중합 가능하다. 상기 단량체의 구체적인 예로는 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-에이코센, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리텐노보넨, 페닐노보넨, 비닐노보넨, 디사이클로펜타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠, 3-클로로메틸스티렌 등이 있으며, 이들 단량체를 2 종 이상 혼합하여 공중합할 수도 있다. 상기 폴리올레핀이 에틸렌과 다른 공단량체의 공중합체인 경우에, 상기 공단량체는 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 공단량체인 것이 바람직하다.
- [0155] 상기 올레핀 단량체의 중합 반응을 위하여, 연속식 용액 중합 공정, 벌크 중합 공정, 현탁 중합 공정, 슬러리 중합 공정 또는 유화 중합 공정 등 올레핀 단량체의 중합 반응으로 알려진 다양한 중합 공정을 채용할 수 있다.
- [0156] 구체적으로, 상기 중합 반응은 약 50 내지 110℃ 또는 약 60 내지 100℃의 온도와 약 1 내지 100kgf/cm² 또는 약 1 내지 50 kgf/cm² 압력 하에서 수행될 수 있다.
- [0157] 또한, 상기 중합 반응에서, 상기 혼성 담지 촉매는 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸, 톨루엔, 벤젠, 디클로로메탄, 클로로벤젠 등과 같은 용매에 용해 또는 희석된 상태로 이용될 수 있다. 이때, 상기 용매를 소량의 알킬알루미늄 등으로 처리함으로써, 촉매에 악영향을 줄 수 있는 소량의 물 또는 공기 등을 미리 제거할 수 있다.
- [0158] 이와 같은 일 구현예의 제조 방법에 따라 수득된 폴리올레핀은 초고분자량, 매우 넓은 분자량 분포, 높은 긴 사슬 결합 함량 및 높은 분자량을 가져 우수한 가공성을 발현할 수 있고, 향상된 내환경 응력 균열성을 나타내어 식품 용기 등의 용도로 대해 매우 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0159] 이하, 발명의 실시예를 통해 본 발명에 대해 상세히 설명한다. 그러나, 이러한 실시예들은 여러 가지 형태로 변형될 수 있으며, 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들로 인하여 한정되는 식으로 해석되어서는 안 된다.

[0161] <실시예>

[0162] 전이 금속 화합물의 제조

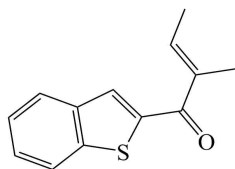
[0163] 제조예 1

[0164] (1) 리간드 A의 제조

[0165] 1-벤조싸이오펜 4.0g(30mmol)을 THF에 용해시켜 1-벤조싸이오펜 용액을 준비하였다. 그리고, n-BuLi 용액 14mL(36mmol, 2.5M in hexane)와 CuCN 1.3g(15mmol)을 상기 1-벤조싸이오펜 용액에 첨가하였다.

[0166] 이어서, -80℃에서 tigloyl chloride 3.6g(30mmol)을 상기 용액에 천천히 첨가하고, 얻어진 용액을 상온에서 약 10 시간 정도 교반하였다.

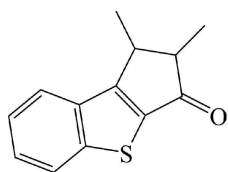
[0167] 이후, 상기 용액에 10% HCl을 부어 반응을 종료(quenching)시키고, 다이클로로메탄으로 유기층을 분리하여 베이지색 고체인 (2E)-1-(1-벤조싸이엔-2-일)-2-메틸-2-부텐-1-올을 얻었다.



[0168]

[0169] ^1H NMR (CDCl_3): 7.85-7.82 (m, 2H), 7.75 (m, 1H), 7.44-7.34 (m, 2H), 6.68 (m, 1H), 1.99 (m, 3H), 1.92 (m, 3H)

[0171] 클로로벤젠 5mL에 상기에서 제조한 (E)-1-(1-벤조싸이엔-2-일)-2-메틸-2-부텐-1-온 5.0g(22mmol)을 용해시킨 용액을 격렬하게 교반하면서 상기 용액에 황산 34mL를 서서히 첨가하였다. 그리고, 상기 용액을 상온에서 약 1 시간 동안 교반하였다. 이후, 상기 용액에 얼음물을 붓고, 에테르 용매로 유기층을 분리하여 노랑색 고체인 1,2-다이메틸-1,2-다이하이드로-3H-벤조[b]사이클로펜타[d]싸이오펜-3-온 4.5g(91% yield)을 얻었다.

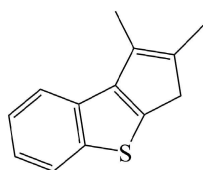


[0172]

[0173] ^1H NMR (CDCl_3): 7.95-7.91 (m, 2H), 7.51-7.45 (m, 2H), 3.20 (m, 1H), 2.63 (m, 1H), 1.59 (d, 3H), 1.39 (d, 3H)

[0175] THF 20mL 및 메탄올 10mL의 혼합 용매에 1,2-다이메틸-1,2-다이하이드로-3H-벤조[b]사이클로펜타[d]싸이오펜-3-온 2.0g(9.2mmol)을 용해시킨 용액에 NaBH_4 570mg(15mmol)을 0°C에서 첨가하였다. 그리고, 상기 용액을 상온에서 약 2 시간 동안 교반하였다. 이후, 상기 용액에 HCl을 첨가하여 pH를 1로 조절하고, 에테르 용매로 유기층을 분리하여 알코올 중간체를 얻었다.

[0176] 톨루엔에 상기 알코올 중간체를 용해시켜 용액을 제조하였다. 그리고, 상기 용액에 p-톨루엔설폰산 190mg(1.0mmol)을 첨가하고, 약 10 분간 환류하였다. 얻어진 반응 혼합물을 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 오렌지-브라운 색상을 띄며, 액상인 1,2-다이메틸-3H-벤조[b]사이클로펜타[d]싸이오펜(리간드 A) 1.8g(9.0mmol, 98% yield)을 얻었다.

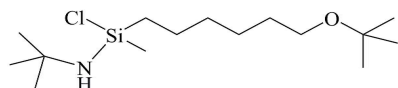


[0177]

[0178] ^1H NMR (CDCl_3): 7.81 (d, 1H), 7.70 (d, 1H), 7.33 (t, 1H), 7.19 (t, 1H), 6.46 (s, 1H), 3.35 (q, 1H), 2.14 (s, 3H), 1.14 (d, 3H)

[0180] (2) 리간드 B의 제조

[0181] 250mL schlenk flask에 t-부틸아민 13mL(120mmol)와 에테르 용매 20mL를 넣고, 상기 flask와 다른 250mL schlenk flask에 (6-tert-부톡시헥실)다이클로로(메틸)실란 16g(60mmol)과 에테르 용매 40mL를 넣어 t-부틸아민 용액 및 (6-tert-부톡시헥실)다이클로로(메틸)실란 용액을 각각 준비하였다. 그리고, 상기 t-부틸아민 용액을 -78°C로 냉각한 다음, 냉각된 용액에 (6-tert-부톡시헥실)다이클로로(메틸)실란 용액을 천천히 주입하고, 이를 상온에서 약 2 시간 동안 교반하였다. 생성된 white suspension을 여과하여 아이보리(ivory) 색상을 띄며, 액상인 1-(6-(tert-부톡시)헥실)-N-(tert-부틸)-1-클로로-1-메틸실란아민(리간드 B)을 얻었다.



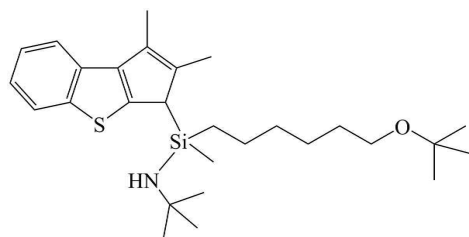
[0182]

[0183] ^1H NMR (CDCl_3): 3.29 (t, 2H), 1.52-1.29 (m, 10H), 1.20 (s, 9H), 1.16 (s, 9H), 0.40 (s, 3H)

[0185] (3) 리간드 A 및 B의 가교

[0186] 250mL schlenk flask에 1,2-다이메틸-3H-벤조[b]사이클로펜타[d]싸이오펜(리간드 A) 1.7g(8.6mmol)을 넣고, THF 30mL를 첨가하여 리간드 A 용액을 제조하였다. 상기 리간드 A 용액을 -78°C 로 냉각한 후, n-BuLi 용액 3.6mL(9.1mmol, 2.5M in hexane)를 상기 리간드 A 용액에 첨가하고, 이를 상온에서 하룻밤 동안 교반하여 purple-brown의 용액을 얻었다. 상기 purple-brown 용액의 용매를 톨루엔으로 치환하고, 이 용액에 CuCN 39mg(0.43mmol)을 THF 2mL에 분산시킨 용액을 주입하여 용액 A를 제조하였다.

[0187] 한편, 250mL schlenk flask에 1-(6-(tert-부톡시)헥실)-N-(tert-부틸)-1-클로로-1-메틸실란아민(리간드 B) 및 톨루엔을 주입하여 준비한 용액 B를 -78°C 로 냉각하였다. 상기 냉각된 용액 B에 앞서 제조한 용액 A를 천천히 주입하였다. 그리고 용액 A 및 B의 혼합물을 상온에서 하룻밤 동안 교반하였다. 그리고, 생성된 고체를 여과하여 제거함으로써 brown 색상을 띠며 점성이 있는 액상의 1-(6-(tert-부톡시)헥실)-N-(tert-부틸)-1-(1,2-다이메틸-3H-벤조[b]사이클로펜타[d]싸이오펜-3-일)-1-메틸실란아민(리간드 A 및 B의 가교 생성물) 4.2g(> 99% yield)을 얻었다.



[0188]

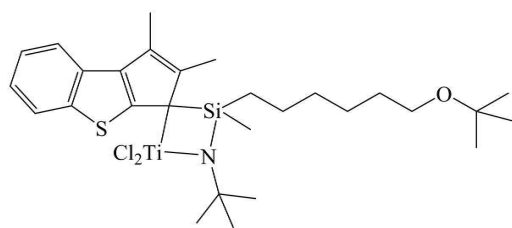
[0189] 상기 리간드 A 및 B의 가교 생성물의 구조를 확인하기 위하여 상기 가교 생성물을 상온에서 lithiation한 후, 소량의 pyridine-D5와 CDCl_3 에 용해시킨 샘플을 이용하여 H-NMR 스펙트럼을 얻었다.

[0190] ^1H NMR (pyridine-D5 및 CDCl_3): 7.81 (d, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.82-7.08 (m, 2H), 3.59 (t, 2H), 3.15 (s, 6H), 2.23-1.73 (m, 10H), 2.15 (s, 9H), 1.91 (s, 9H), 1.68 (s, 3H)

[0192] (4) 전이 금속 화합물의 제조

[0193] 250mL schlenk flask에 1-(6-(tert-부톡시)헥실)-N-(tert-부틸)-1-(1,2-다이메틸-3H-벤조[b]사이클로펜타[d]싸이오펜-3-일)-1-메틸실란아민(리간드 A 및 B의 가교 생성물) 4.2g(8.6mmol)을 넣고, 상기 flask에 톨루엔 14mL와 n-헥산 1.7mL를 주입하여 가교 생성물을 용해시켰다. 이 용액을 -78°C 로 냉각한 후, n-BuLi 용액 7.3mL(18mmol, 2.5M in hexane)를 상기 냉각된 용액에 주입하였다. 그리고, 상기 용액을 상온에서 약 12시간 동안 교반하였다. 이어서, 상기 용액에 트라이메틸아민 5.3mL(38mmol)을 투입하고, 이 용액을 약 40°C 에서 약 3시간 동안 교반하여 용액 C를 준비하였다.

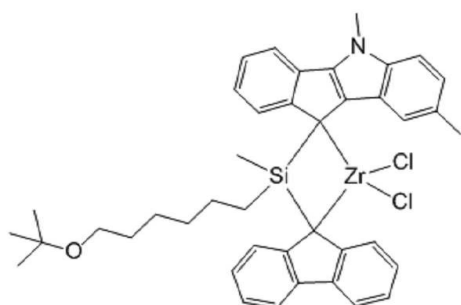
[0194] 한편, 별도로 준비된 250mL schlenk flask에 $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ 2.3g(8.6mmol)과 톨루엔 10mL를 첨가하여 $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ 를 톨루엔에 분산시킨 용액 D를 제조하였다. 상기 용액 D에 앞서 준비한 용액 C를 -78°C 에서 천천히 주입하고, 용액 C 및 D의 혼합물을 상온에서 약 12시간 동안 교반하였다. 그 후, 상기 용액을 감압하여 용매를 제거하고, 얻어진 용질은 톨루엔에 용해시켰다. 그리고, 톨루엔에 용해되지 않은 고체는 여과하여 제거하고 여과된 용액에서 용매를 제거하여 갈색 고체 형태의 전이 금속 화합물 4.2g(83% yield)을 얻었다.



[0195]

[0196] ^1H NMR (CDCl_3): 8.01 (d, 1H), 7.73 (d, 1H), 7.45-7.40 (m, 2H), 3.33 (t, 2H), 2.71 (s, 3H), 2.33 (d, 3H), 1.38 (s, 9H), 1.18 (s, 9H), 1.80-0.79 (m, 10H), 0.79 (d, 3H)

[0198] 제조예 2



[0199]

[0200] (1) 리간드 화합물의 제조

[0201] fluorene 2 g을 5 mL MTBE, hexane 100 mL에 녹여 2.5 M n-BuLi hexane solution 5.5 mL를 dry ice/acetone bath에서 적가하여 상온에서 밤새 교반하였다. (6-(tert-butoxy)hexyl)dichloro(methyl)silane 3.6 g을 헥산(hexane) 50 mL에 녹여 dry ice/acetone bath하에서 fluorene-Li 슬러리를 30분 동안 transfer하여 상온에서 밤새 교반하였다. 이와 동시에 5,8-dimethyl-5,10-dihydroindeno[1,2-b]indole (12 mmol, 2.8 g) 또한 THF 60 mL에 녹여 2.5M n-BuLi hexane solution 5.5 mL를 dry ice/acetone bath에서 적가하여 상온에서 밤새 교반하였다. fluorene과 (6-(tert-butoxy)hexyl)dichloro(methyl)silane 과의 반응 용액을 NMR 샘플링하여 반응 완료를 확인한 후 5,8-dimethyl-5,10-dihydroindeno[1,2-b]indole-Li solution을 dry ice/acetone bath하에서 transfer하였다. 상온에서 밤새 교반하였다. 반응 후 ether/water로 추출(extraction)하여 유기층의 잔류수분을 MgSO_4 로 제거 후 리간드 화합물(Mw 597.90, 12 mmol)을 얻었으며 이성질체(isomer) 두 개가 생성되었음을 ^1H -NMR에서 확인할 수 있었다.

[0202] ^1H NMR (500 MHz, d_6 -benzene): -0.30 ~ -0.18 (3H, d), 0.40 (2H, m), 0.65 ~ 1.45 (8H, m), 1.12 (9H, d), 2.36 ~ 2.40 (3H, d), 3.17 (2H, m), 3.41 ~ 3.43 (3H, d), 4.17 ~ 4.21 (1H, d), 4.34 ~ 4.38 (1H, d), 6.90 ~ 7.80 (15H, m)

[0204] 1-2 메탈로센 화합물의 제조

[0205] 상기 1-1에서 합성한 리간드 화합물 7.2 g (12 mmol)을 diethylether 50 mL에 녹여 2.5 M n-BuLi hexane solution 11.5 mL를 dry ice/acetone bath에서 적가하여 상온에서 밤새 교반하였다. 진공 건조하여 갈색(brown color)의 sticky oil을 얻었다. 톨루엔에 녹여 슬러리를 얻었다. $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 를 준비하고 톨루엔 50 mL를 넣어 슬러리로 준비하였다. $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 의 50 mL 톨루엔 슬러리를 dry ice/acetone bath에서 transfer하였다. 상온에서 밤새 교반함에 따라 보라색(violet color)으로 변화하였다. 반응 용액을 필터하여 LiCl을 제거하였다. 여과액(filtrate)의 톨루엔을 진공 건조하여 제거한 후 헥산을 넣고 1시간 동안 sonication하였다. 슬러리를 필터하여 여과된 고체(filtered solid)인 질은 보라색(dark violet)의 메탈로센 화합물 6 g (Mw 758.02, 7.92 mmol, yield 66mol%)을 얻었다. ^1H -NMR상에서 두 개의 isomer가 관찰되었다.

[0206] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 1.19 (9H, d), 1.71 (3H, d), 1.50 ~ 1.70(4H, m), 1.79(2H, m), 1.98 ~ 2.19(4H, m), 2.58(3H, s), 3.38 (2H, m), 3.91 (3H, d), 6.66 ~ 7.88 (15H, m)

[0208] 혼성 담지 촉매의 제조 및 이를 이용한 폴리올레핀의 제조

[0209] 실시예 및 비교예에서 제조한 에틸렌 중합체의 물성 및 촉매의 활성을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0211]	혼성담지촉매 (몰비)	수소기체 투입 량	활성	중량평균분자량 (*10 ³ g/mol)/분자량 분포
실시예 1	K1:제조예 1=2:1	0	20	280 / 5.47
실시예 2	K1:제조예 1=3:1	0	22	215 / 3.9
실시예 3	K1:제조예 1=4:1	0	24	193 / 2.94
실시예 4	K1:제조예 1=2:1	0.2%	4.7	137 / 9.36
실시예 5	K1:제조예 1=3:1	0.2%	7.8	118 / 8.9
실시예 6	K1:제조예 1=4:1	0.2%	9.2	102 / 8.7
비교예 1	K1:제조예 2=3:1	0	20	189 / 3.8
비교예 2	K1:제조예 2=4:1	0	21	173 / 3.55
비교예 3	K1:제조예 2=3:1	0.3%	6.8	125 / 8.2
비교예 4	K1:제조예 2=4:1	0.3%	7.5	110 / 9.33

[0212] K1: 비스(n-부틸사이클로펜타다이에닐)-지르코늄다이클로라이드

[0213] 표 1을 참고하면, 실시예의 경우 특정 조합의 촉매 전구체를 채용함으로써 비교예 대비 고효성을 가지는 혼성 담지 촉매를 제공할 수 있고, 이를 이용할 경우 비교예에 비하여 초고분자량 및 넓은 분자량 분포를 가지는 폴리올레핀을 제공할 수 있음이 확인된다.