

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2021-0056830
(43) 공개일자 2021년05월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 210/02 (2006.01) C08F 210/14 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01) C08F 4/646 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 210/02 (2013.01)
C08F 210/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0143755
(22) 출원일자 2019년11월11일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
정윤철
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김석환
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 혼성 담지 메탈로센 촉매 및 이를 이용한 폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법**(57) 요약**

본 발명은, 기계적 물성이 우수하며 BOCN 구조가 효과적으로 발현될 수 있는 폴리에틸렌 공중합체 제조에 유용한 혼성 담지 메탈로센 촉매 및 이를 이용한 폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C08F 210/16 (2013.01)

C08F 4/6465 (2013.01)

C08F 4/65904 (2013.01)

C08F 4/65908 (2013.01)

C08F 4/65912 (2013.01)

C08F 4/65916 (2013.01)

C08F 4/65925 (2013.01)

C08F 4/65927 (2013.01)

C08F 2500/18 (2013.01)

(72) 발명자

이인선

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김병석

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김세영

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

권동현

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

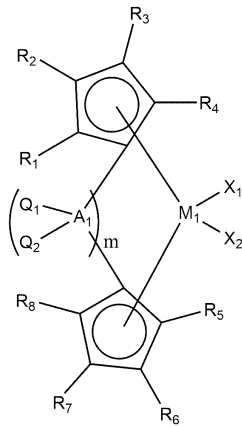
하기 화학식 1로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 제1 메탈로센 화합물 1종 이상;

하기 화학식 2로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 제2 메탈로센 화합물 1종 이상; 및

상기 제1 및 제2 메탈로센 화합물을 담지하는 담체;

를 포함하는 혼성 담지 메탈로센 촉매:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_8 중 어느 하나 이상은 C_{1-10} 알킬 또는 $-(CH_2)_n-OR$ 이고, 여기서, R 은 C_{1-6} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고, n 은 2 내지 6의 정수이고,

R_1 내지 R_8 중 나머지는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{6-20} 아릴, C_{7-40} 알킬아릴, 및 C_{7-40} 아릴알킬로 이루어진 군에서 선택된 작용기이거나, 또는 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 C_{1-10} 의 하이드로카빌기로 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 의 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고,

Q_1 및 Q_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{1-20} 알콕시, C_{2-20} 알콕시알킬, C_{6-20} 아릴, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬이고;

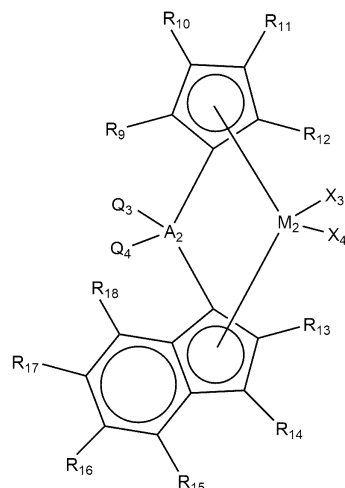
A_1 은 탄소(C), 실리콘(Si), 또는 게르마늄(Ge)이고;

M_1 는 4족 전이금속이며;

X_1 및 X_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{6-20} 아릴, 니트로기, 아미도기, C_{1-20} 알킬실릴, C_{1-20} 알콕시, 또는 C_{1-20} 설포네이트기이고;

m 은 0 또는 1의 정수이고,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

A_2 는 탄소(C), 실리콘(Si), 또는 게르마늄(Ge)이고;

M_2 는 4족 전이금속이며;

X_3 및 X_4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{6-20} 아릴, 니트로기, 아미도기, C_{1-20} 알킬실릴, C_{1-20} 알콕시, 또는 C_{1-20} 설포네이트기이고;

Q_3 및 Q_4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알킬닐, C_{1-20} 알콕시, C_{2-20} 알콕시알킬, C_{6-20} 아릴, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬이고;

R_9 내지 R_{12} 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{6-20} 아릴, C_{7-40} 알킬아릴, 및 C_{7-40} 아릴알킬로 이루어진 군에서 선택된 작용기이거나, 또는 R_9 와 R_{10} , 및 R_{11} 와 R_{12} 는 각각 서로 연결되어 C_{1-10} 의 하이드로카빌기로 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 의 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 단, R_9 내지 R_{12} 를 포함한 시클로펜타디에닐이 인테닐 고리를 형성하는 것은 제외하고;

R_{13} 는 C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알킬닐, C_{1-20} 알콕시, C_{2-20} 알콕시알킬, 또는 C_{6-20} 아릴이고;

R_{14} , 및 R_{16} 내지 R_{18} 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{1-20} 알킬실릴, C_{1-20} 실릴알킬, C_{1-20} 알콕시실릴, C_{1-20} 에테르, C_{1-20} 실릴에테르, C_{1-20} 알콕시, C_{6-40} 아릴, C_{7-20} 알킬아릴, 및 C_{7-20} 아릴알킬 중 어느 하나이고,

R_{15} 는 C_{1-20} 알킬로 치환되거나 또는 비치환된 C_{6-40} 아릴이다.

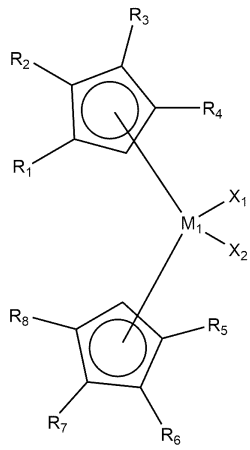
청구항 2

제1항에 있어서,

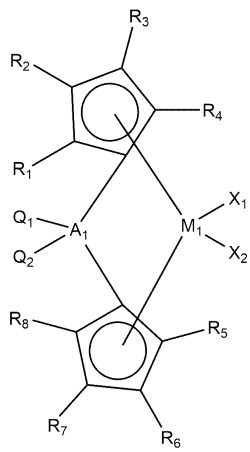
상기 제1 메탈로센 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-4 중 어느 하나로 표시되는,

혼성 담지 메탈로센 촉매:

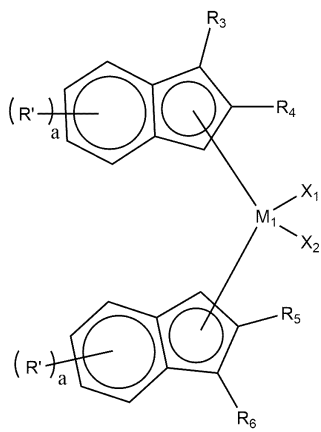
[화학식 1-1]



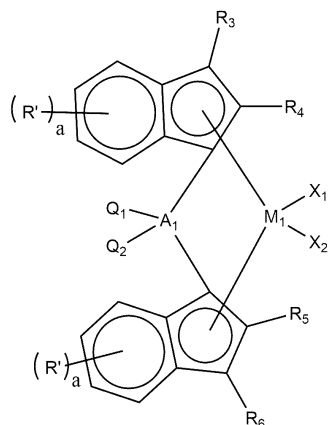
[화학식 1-2]



[화학식 1-3]



[화학식 1-4]



상기 화학식 1-1 내지 1-4에서,

Q_1 , Q_2 , A_1 , M_1 , X_1 , X_2 , 및 R_1 내지 R_8 은 제1항에서 정의한 바와 같고,

R' 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C_{1-10} 의 하이드로카빌기이고,

a 은 0 내지 4의 정수이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

X_1 및 X_2 는 각각 할로젠이고,

M_1 는 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)인,

혼성 담지 메탈로센 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

R_1 내지 R_8 중 어느 하나 이상은 C_{1-6} 알킬, 또는 C_{1-6} 알콕시가 치환된 C_{2-6} 알킬이고, R_1 내지 R_8 중 나머지는 수소인,

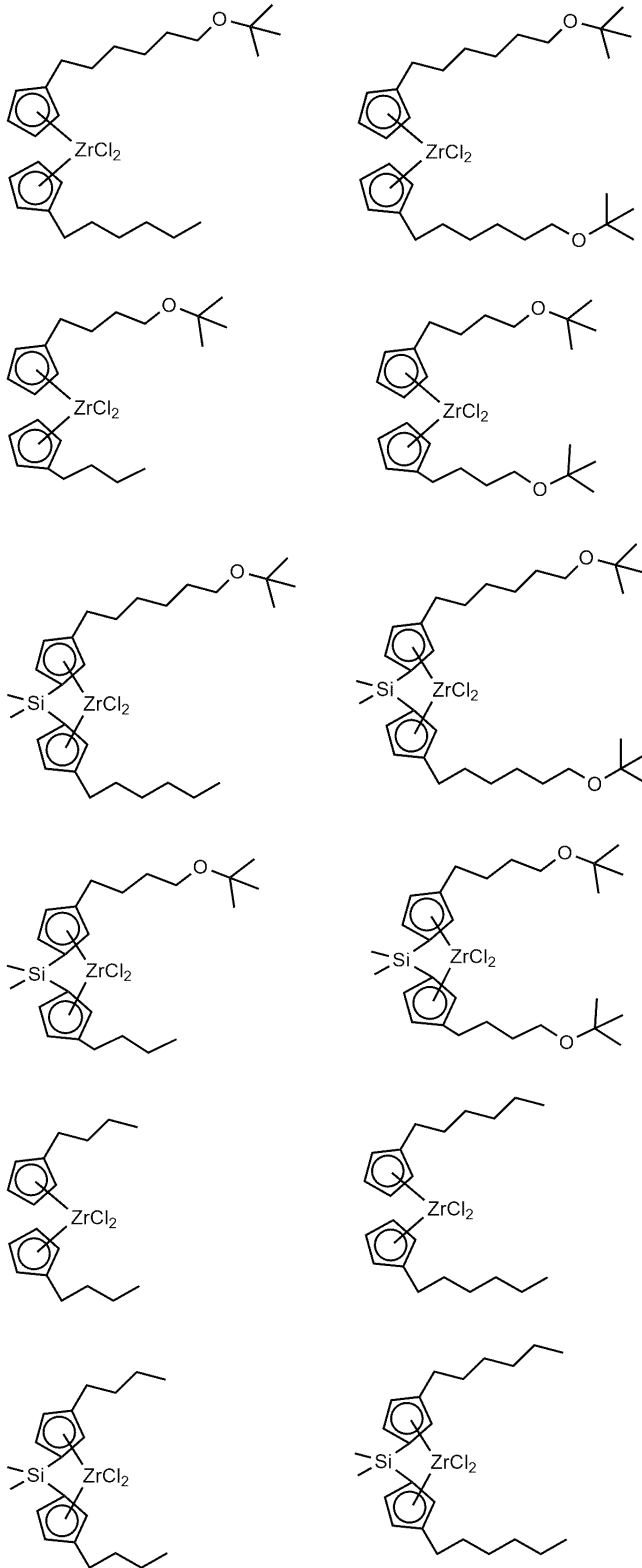
혼성 담지 메탈로센 촉매.

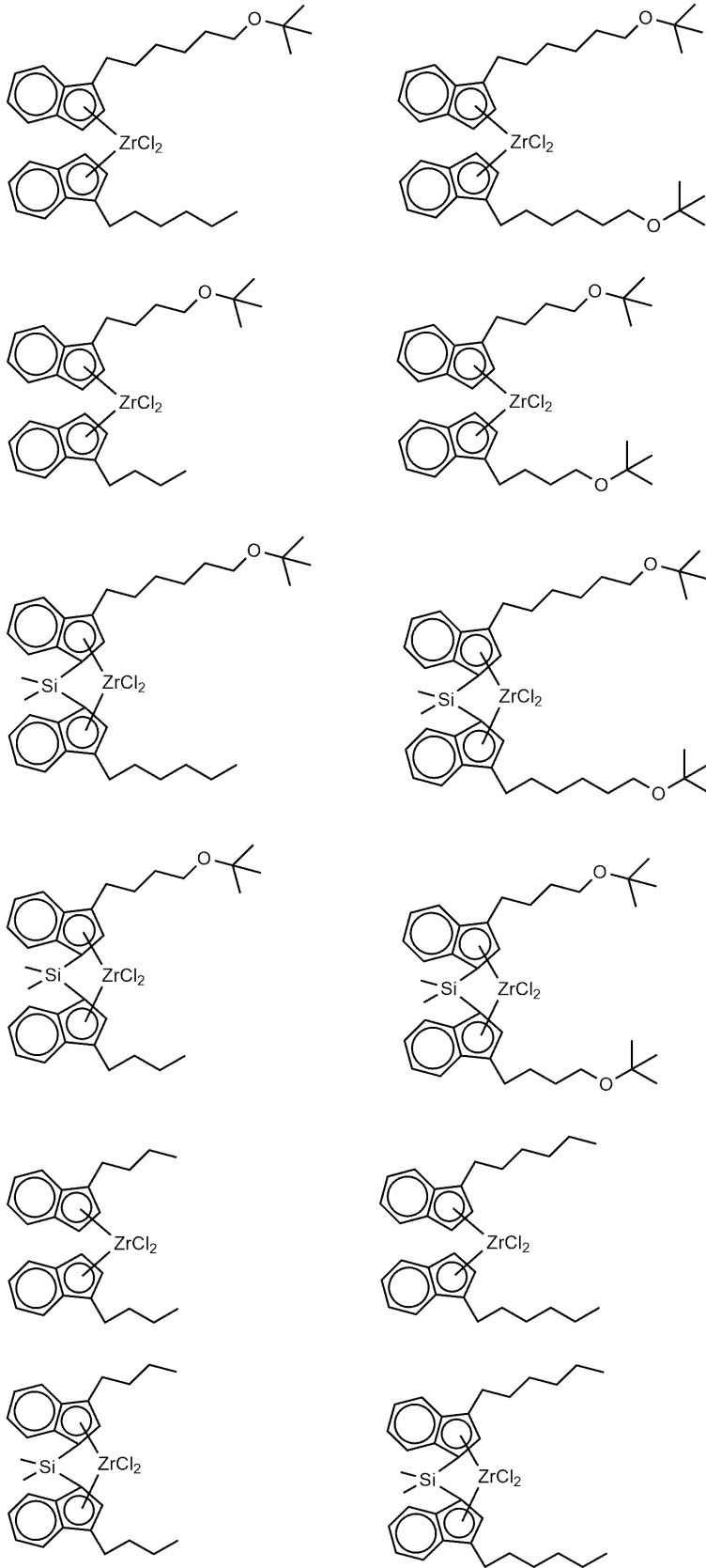
청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 메탈로센 화합물은 하기 구조식들 중 하나로 표시되는,

혼성 담지 메탈로센 촉매:





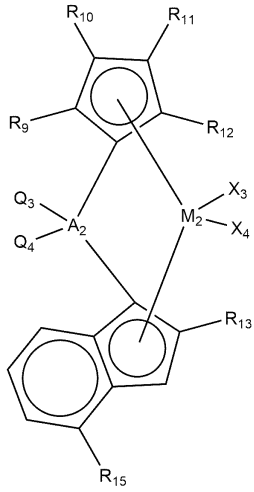
청구항 6

제1항에 있어서,

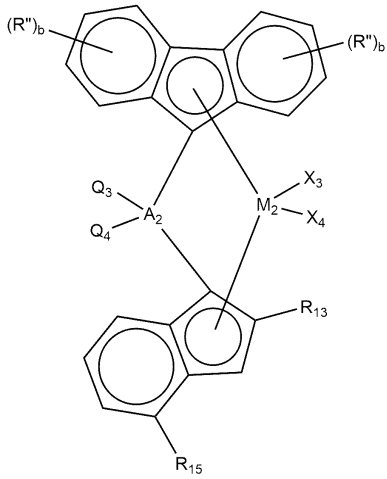
상기 제2 메탈로센 화합물은 하기 화학식 2-1 내지 2-3 중 어느 하나로 표시되는,

혼성 담지 메탈로센 촉매:

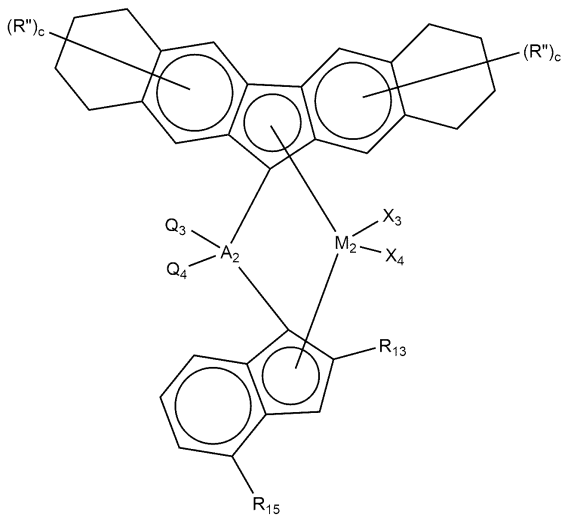
[화학식 2-1]



[화학식 2-2]



[화학식 2-3]



상기 화학식 2-1 내지 2-3에서,

Q3, Q4, A2, M2, X3, X4, R9 내지 R12, R13, 및 R15는 제1항에서 정의한 바와 같고,

R'' 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C_{1-10} 의 하이드로카빌기이고,

b 는 0 내지 4의 정수이고,

c 는 0 내지 6의 정수이다.

청구항 7

제1항에 있어서,

M_2 는 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고,

A 는 실리콘(Si)이고,

X_3 및 X_4 는 각각 할로젠인,

혼성 담지 메탈로센 촉매.

청구항 8

제1항에 있어서,

Q_3 및 Q_4 는 각각 C_{1-6} 직쇄상 알킬 또는 C_{6-12} 아릴인,

혼성 담지 메탈로센 촉매.

청구항 9

제1항에 있어서,

R_9 내지 R_{12} 는 각각 C_{1-20} 알킬이거나, 또는

R_9 와 R_{10} , 및 R_{11} 와 R_{12} 는 각각 서로 연결되어 C_{1-12} 의 하이드로카빌기로 치환 또는 비치환된 C_{6-12} 의 지방족 또는 방향족 고리를 형성하는 것인,

혼성 담지 메탈로센 촉매.

청구항 10

제1항에 있어서,

R_{13} 는 C_{1-6} 의 직쇄 또는 분지상 알킬, 또는 C_{6-12} 아릴인

혼성 담지 메탈로센 촉매.

청구항 11

제1항에 있어서,

R_{15} 는 C_{6-12} 아릴 또는 C_{3-6} 분지상 알킬로 치환된 C_{6-12} 아릴인,

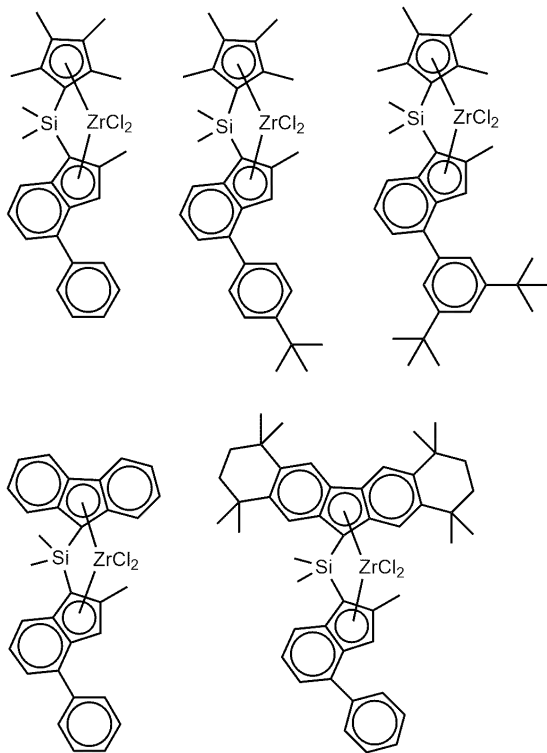
혼성 담지 메탈로센 촉매.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 제2 메탈로센 화합물은 하기 구조식들 중 하나로 표시되는,

혼성 담지 메탈로센 촉매.



청구항 13

제1항에 있어서,

상기 제1 메탈로센 화합물 및 상기 제2 메탈로센 화합물은 3:1 내지 1:4의 몰비로 담지되는,

혼성 담지 메탈로센 촉매.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 담체는 표면에 하이드록시기 및 실록산기를 함유하는 것인,

혼성 담지 메탈로센 촉매.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 담체는 실리카, 실리카-알루미나 및 실리카-마그네시아로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인,

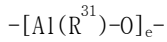
혼성 담지 메탈로센 촉매.

청구항 16

제1항에 있어서,

하기 화학식 3 내지 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 조촉매를 더 포함하는,
혼성 담지 메탈로센 촉매:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R^{31} 은 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬 또는 C_{1-20} 할로알킬이고,

e는 2 이상의 정수이며,

[화학식 4]

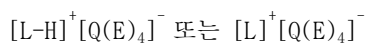


상기 화학식 4에서,

D는 알루미늄 또는 보론이고,

R^{41} 은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, C_{1-20} 하이드로카빌 또는 할로젠으로 치환된 C_{1-20} 하이드로카빌이고,

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고,

$[L-H]^+$ 는 브론스테드 산이며,

Q는 Br^{3+} 또는 Al^{3+} 이고,

E는 각각 독립적으로 C_{6-40} 아릴 또는 C_{1-20} 알킬이고, 여기서 상기 C_{6-40} 아릴 또는 C_{1-20} 알킬은 비치환되거나 또는 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알콕시, 및 C_{6-40} 아릴옥시로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된다.

청구항 17

제1항의 혼성 담지 메탈로센 촉매의 존재 하에, 에틸렌 및 알파-올레핀을 공중합하는 단계를 포함하는,
폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 알파-올레핀은 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인,

폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 공중합 단계는, 에틸렌 1몰 기준으로 알파-올레핀을 0.55 몰 이하로 반응시키는 것으로 이뤄지는,
폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법.

청구항 20

제17항의 제조 방법에 의해 수득되는 폴리에틸렌 공중합체.

청구항 21

제20항에 있어서,

에틸렌 1-헥센 공중합체인,
폴리에틸렌 공중합체.

청구항 22

제20항에 있어서,

밀도가 0.930 g/cm³ 내지 0.958 g/cm³이고,

SCB(Short Chain Branch) 함량(탄소 1000 개당의 탄소수 2 내지 7개의 곁가지(branch) 함량, 단위: 개/1000C)이 2 내지 20개이고,

BOCD (Broad Orthogonal Co-monomer Distribution) index가 2 내지 8인,

폴리에틸렌 공중합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 혼성 담지 메탈로센 촉매 및 이를 이용한 폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 올레핀 중합 촉매 계는 지글러 나타 및 메탈로센 촉매계로 분류할 수 있다. 이 두 가지의 고효율 촉매 계는 각각의 특징에 맞게 발전되어 왔다.

[0005] 지글러 나타 촉매는 50년대 발명된 이래 기존의 상업 프로세스에 널리 적용되어 왔으나, 활성점이 여러 개 존재하는 다 활성점 촉매(multi-site catalyst)이기 때문에, 중합체의 분자량 분포가 넓은 것이 특징이며, 공단량체의 조성 분포가 균일하지 않아 원하는 물성 확보에 한계가 있다는 문제점이 있다.

[0007] 한편, 메탈로센 촉매는 전이 금속 화합물이 주 성분인 주촉매와 알루미늄이 주 성분인 유기 금속 화합물인 조촉매의 조합으로 이루어진다. 이와 같은 촉매는 균일 계 착체 촉매로 단일 활성점 촉매(single site catalyst)의

특성을 보이는데, 단일 활성점 특성에 따라 분자량 분포가 좁으며, 공단량체의 조성 분포가 균일한 고분자가 얻어지며, 촉매의 리간드 구조 변형 및 중합 조건의 변경에 따라 고분자의 입체 규칙도, 공중합 특성, 분자량, 결정화도 등을 변화시킬 수 있는 특성을 가지고 있다.

[0009] 최근 환경 관련 인식 변화로 많은 제품 군에 있어서 휘발성 유기 화합물(VOC)의 발생 감소를 추구하고 있다. 그러나 폴리에틸렌(polyethylene)의 제조에 사용되는 지글러-나타 촉매(Z/N, ziegler-natta)의 경우 높은 휘발성 유기화합물(TVOC, total volatile organic compounds)를 발생시키는 문제가 있었다. 특히, 상용화된 다양한 폴리에틸렌의 경우 지글러-나타 촉매를 적용한 제품이 주류를 이루지만 최근 냄새가 적고 저용출 특성을 보이는 메탈로센 촉매를 적용한 제품으로의 전환이 가속화 되고 있다.

[0011] 한편, 폴리올레핀 중합체의 BOCD (Broad Orthogonal Comonomer Distribution) 구조를 강화하는 기술은 사출용 폴리에틸렌 제품의 증장기 내구성을 향상시키는 데 도움이 된다. 그러나, BOCD 구조를 강화하는 기술은 불가피하게 사출용 폴리에틸렌 제품 밀도의 변화를 초래하게 되며 이는 중합체의 가공성이나 굴곡성, 강도 등의 기계적 물성 저하를 초래하게 된다.

[0013] 따라서, 폴리에틸렌 제품의 가공성, 굴곡성 강도 등을 유지하며 제품의 내구성을 향상시킬 수 있도록, 중합체의 밀도가 저하되지 않으면서 BOCD 구조가 강화되는 폴리에틸렌 수지를 제조할 수 있는 촉매 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

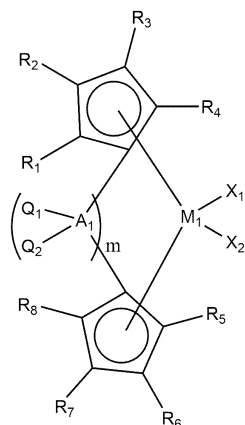
[0015] 본 발명은, 기계적 물성이 우수하며 BOCD (Broad Orthogonal Comonomer Distribution) 구조가 효과적으로 발현될 수 있는 폴리에틸렌 공중합체 제조에 유용한, 혼성 담지 메탈로센 촉매를 제공하고자 한다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매를 이용한 폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0019] 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 제1 메탈로센 화합물 1종 이상; 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 제2 메탈로센 화합물 1종 이상; 및 상기 제1 및 제2 메탈로센 화합물을 담지하는 담체;를 포함하는 혼성 담지 메탈로센 촉매를 제공한다.

[0020] [화학식 1]



[0021]

[0022] 상기 화학식 1에서,

[0023] R_1 내지 R_8 중 어느 하나 이상은 C_{1-10} 알킬 또는 $-(CH_2)_n-OR$ 이고, 여기서, R 은 C_{1-6} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고, n 은 2 내지 6의 정수이고,

[0024] R_1 내지 R_8 중 나머지는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{6-20} 아릴, C_{7-40} 알킬아릴, 및 C_{7-40} 아릴알킬로 이루어진 군에서 선택된 작용기이거나, 또는 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 C_{1-10} 의 하이드로카빌기로 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 의 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고,

[0025] Q_1 및 Q_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{1-20} 알콕시, C_{2-20} 알콕시알킬, C_{6-20} 아릴, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬이고;

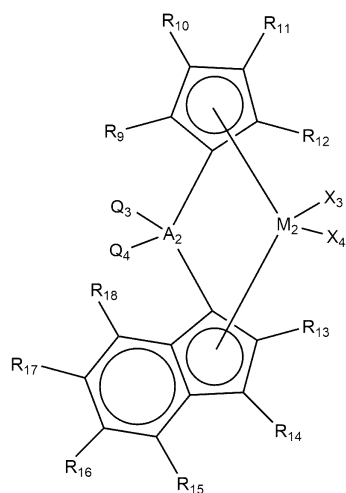
[0026] A_1 은 탄소(C), 실리콘(Si), 또는 게르마늄(Ge)이고;

[0027] M_1 는 4족 전이금속이며;

[0028] X_1 및 X_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{6-20} 아릴, 니트로기, 아미도기, C_{1-20} 알킬실릴, C_{1-20} 알콕시, 또는 C_{1-20} 설포네이트기이고;

[0029] m 은 0 또는 1의 정수이고,

[0030] [화학식 2]



[0031]

[0032] 상기 화학식 2에서,

- [0033] A_2 는 탄소(C), 실리콘(Si), 또는 게르마늄(Ge)이고;
- [0034] M_2 는 4족 전이금속이며;
- [0035] X_3 및 X_4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{6-20} 아릴, 니트로기, 아미도기, C_{1-20} 알킬실릴, C_{1-20} 알콕시, 또는 C_{1-20} 설포네이트기이고;
- [0036] Q_3 및 Q_4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{1-20} 알콕시, C_{2-20} 알콕시알킬, C_{6-20} 아릴, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬이고;
- [0037] R_9 내지 R_{12} 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{6-20} 아릴, C_{7-40} 알킬아릴, 및 C_{7-40} 아릴알킬로 이루어진 군에서 선택된 작용기이거나, 또는 R_9 와 R_{10} , 및 R_{11} 와 R_{12} 는 각각 서로 연결되어 C_{1-10} 의 하이드로카빌기로 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 의 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 단, R_9 내지 R_{12} 를 포함한 시클로펜타다이에닐이 인테닐 고리를 형성하는 것은 제외하고;
- [0038] R_{13} 는 C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{1-20} 알콕시, C_{2-20} 알콕시알킬, 또는 C_{6-20} 아릴이고;
- [0039] R_{14} , 및 R_{16} 내지 R_{18} 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{1-20} 알킬실릴, C_{1-20} 실릴알킬, C_{1-20} 알콕실릴, C_{1-20} 에테르, C_{1-20} 실릴에테르, C_{1-20} 알콕시, C_{6-40} 아릴, C_{7-20} 알킬아릴, 및 C_{7-20} 아릴알킬 중 어느 하나이고,
- [0040] R_{15} 는 C_{1-20} 알킬로 치환되거나 또는 비치환된 C_{6-40} 아릴이다.
- [0042] 또한, 본 발명은 상술한 혼성 담지 메탈로센 촉매의 존재 하에, 에틸렌 및 알파-올레핀을 공중합하는 단계를 포함하는, 폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0044] 또한, 본 발명은 상술한 제조 방법으로 수득된 폴리에틸렌 공중합체를 제공한다.
- [0046] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다.
- [0048] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0050] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합을 설명하기 위한 것이며, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 이들의 조합 또는 부가 가능성을 배제하는 것은 아니다.
- [0052] 또한, 본 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0054] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, "공중합"이란 블록 공중합, 랜덤 공중합, 그래프트 공중합 또는 교호 공중합을 의미할 수 있고, "공중합체"란 블록 공중합체, 랜덤 공중합체, 그래프트 공중합체 또는 교호 공중합체를 의미할 수 있다.

[0056] 또한 본 명세서에 있어서, 각 층 또는 요소가 각 층들 또는 요소들의 "상에" 또는 "위에" 형성되는 것으로 언급되는 경우에는 각 층 또는 요소가 직접 각 층들 또는 요소들의 위에 형성되는 것을 의미하거나, 다른 층 또는 요소가 각 층 사이, 대상체, 기재 상에 추가적으로 형성될 수 있음을 의미한다.

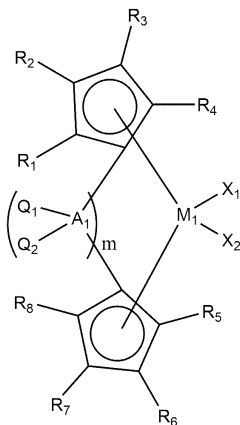
[0058] 본 명세서에서, $\frac{3}{2}$, 또는 ---^* 는 다른 치환기에 연결되는 결합을 의미한다.

[0060] 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 형태로 한정하는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0062] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0064] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 제1 메탈로센 화합물 1종 이상; 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 제2 메탈로센 화합물 1종 이상; 및 상기 제1 및 제2 메탈로센 화합물을 담지하는 담체;를 포함하는 혼성 담지 메탈로센 촉매가 제공된다.

[0065] [화학식 1]



[0066] 상기 화학식 1에서,
[0067]

[0068] R₁ 내지 R₈ 중 어느 하나 이상은 C₁₋₁₀ 알킬 또는 -(CH₂)_n-OR이고, 여기서, R은 C₁₋₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고, n은 2 내지 6의 정수이고,

[0069] R₁ 내지 R₈ 중 나머지는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₄₀ 알킬아릴, 및 C₇₋₄₀ 아릴알킬로 이루어진 군에서 선택된 작용기이거나, 또는 서로 인접하는 2개 이상이 서로 연결되어 C₁₋₁₀의 하이드로카빌기로 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀의 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고,

[0070] Q₁ 및 Q₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₁₋₂₀ 알콕시, C₂₋₂₀ 알콕시알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₄₀ 알킬아릴, C₇₋₄₀ 아릴알킬이고;

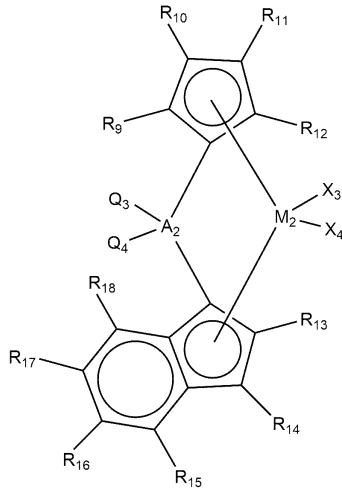
[0071] A₁은 탄소(C), 실리콘(Si), 또는 게르마늄(Ge)이고;

[0072] M₁는 4족 전이금속이며;

[0073] X_1 및 X_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{6-20} 아릴, 니트로기, 아미도기, C_{1-20} 알킬실릴, C_{1-20} 알콕시, 또는 C_{1-20} 설포네이트기이고;

[0074] m 은 0 또는 1의 정수이고,

[0075] [화학식 2]



[0076]

[0077] 상기 화학식 2에서,

[0078] A_2 는 탄소(C), 실리콘(Si), 또는 게르마늄(Ge)이고;

[0079] M_2 는 4족 전이금속이며;

[0080] X_3 및 X_4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{6-20} 아릴, 니트로기, 아미도기, C_{1-20} 알킬실릴, C_{1-20} 알콕시, 또는 C_{1-20} 설포네이트기이고;

[0081] Q_3 및 Q_4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알킬닐, C_{1-20} 알콕시, C_{2-20} 알콕시알킬, C_{6-20} 아릴, C_{7-40} 알킬아릴, C_{7-40} 아릴알킬이고;

[0082] R_9 내지 R_{12} 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{6-20} 아릴, C_{7-40} 알킬아릴, 및 C_{7-40} 아릴알킬로 이루어진 군에서 선택된 작용기이거나, 또는 R_9 와 R_{10} , 및 R_{11} 와 R_{12} 는 각각 서로 연결되어 C_{1-10} 의 하이드로카빌기로 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 의 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 단, R_9 내지 R_{12} 를 포함한 시클로펜타디에닐이 인테닐 고리를 형성하는 것은 제외하고;

[0083] R_{13} 는 C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알킬닐, C_{1-20} 알콕시, C_{2-20} 알콕시알킬, 또는 C_{6-20} 아릴이고;

[0084] R_{14} , 및 R_{16} 내지 R_{18} 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{1-20} 알킬실릴, C_{1-20} 실릴알킬, C_{1-20} 알콕시실릴, C_{1-20} 에테르, C_{1-20} 실릴에테르, C_{1-20} 알콕시, C_{6-40} 아릴, C_{7-20} 알킬아릴, 및 C_{7-20} 아릴알킬 중 어느 하나이고,

[0085] R_{15} 는 C_{1-20} 알킬로 치환되거나 또는 비치환된 C_{6-40} 아릴이다.

[0087] 본 명세서에서 특별한 제한이 없는 한 다음 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.

[0089] 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 하이드로카

빌기일 수 있다. 일례로, 하이드로카빌기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬일 수 있다. 보다 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 페닐, 비페닐, 나프틸, 안트라세닐, 페난트레닐, 또는 플루오레닐 등의 아릴기일 수 있다. 또한, 메틸페닐, 에틸페닐, 메틸비페닐, 메틸나프틸 등의 알킬아릴일 수 있으며, 페닐메틸, 페닐에틸, 비페닐메틸, 나프틸메틸 등의 아릴알킬일 수도 있다. 또한, 알릴, 알릴, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐 등의 알케닐일 수 있다.

[0091] 하이드로카빌옥시기는 하이드로카빌기가 산소에 결합한 작용기이다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌옥시기는 탄소수 1 내지 20 또는 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌옥시기일 수 있다. 일례로, 하이드로카빌옥시기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬일 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.

[0093] 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. 일례로, 하이드로카빌옥시하이드로카빌기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소수 2 내지 30의 하이드로카빌옥시하이드로카빌기는 메톡시메틸기, 메톡시에틸기, 에톡시메틸기, iso-프로폭시메틸기, iso-프로폭시에틸기, iso-프로폭시헥실기, tert-부톡시메틸기, tert-부톡시에틸기, tert-부톡시헥실기 등의 알콕시알킬기; 또는 페녹시헥실기 등의 아릴옥시알킬기일 수 있다.

[0095] 하이드로카빌(옥시)실릴기는 $-SiH_3$ 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, 다이에틸메틸실릴기 또는 다이메틸프로필실릴기 등의 알킬실릴기; 메톡시실릴기, 다이메톡시실릴기, 트라이메톡시실릴기 또는 다이메톡시에톡시실릴기 등의 알콕시실릴기; 메톡시다이메틸실릴기, 다이메톡시메틸실릴기 또는 다이메톡시프로필실릴기 등의 알콕시알킬실릴기 등일 수 있다.

[0097] 탄소수 1 내지 20의 실릴하이드로카빌기는 하이드로카빌기의 1 이상의 수소가 실릴기로 치환된 작용기이다. 상기 실릴기는 $-SiH_3$ 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 $-CH_2-SiH_3$ 등의 실릴알킬기; 메틸실릴메틸기, 메틸실릴에틸기, 다이메틸실릴메틸기, 트라이메틸실릴메틸기, 다이메틸에틸실릴메틸기, 다이에틸메틸실릴메틸기 또는 다이메틸프로필실릴메틸기 등의 알킬실릴알킬기; 또는 다이메틸에톡시실릴프로필기 등의 알콕시실릴알킬기 등일 수 있다.

[0099] 할로젠(halogen)은 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 또는 요오드(I)일 수 있다.

[0101] 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.

[0103] 탄소수 1 내지 30의 술포기는 $-R^{c'}-SO_2-R^{c''}$ 의 구조로 여기서 $R^{c'}$ 및 $R^{c''}$ 는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적

으로 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기 중 어느 하나일 수 있다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 30의 술폰기는 메틸설폰닐메틸기, 메틸설폰닐프로필기, 메틸설폰닐부틸기 또는 페닐설폰닐프로필기 등일 수 있다.

[0105] 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, $-NR_aR_b$ 또는 $-NR_aR_b$ 의 R_a 및 R_b 또는 R_a 및 R_b 가 서로 연결되어 지방족 고리를 형성한 예로는 피페리디닐(piperidiny)기 등을 들 수 있고, $-NR_aR_b$ 또는 $-NR_aR_b$ 의 R_a 및 R_b 또는 R_a 및 R_b 가 서로 연결되어 방향족 고리를 형성한 예로는 피롤릴(pyrrolyl)기 등을 예시할 수 있다.

[0107] 그리고, 탄소수 1 내지 20(C_{1-20})의 알킬은 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬일 수 있다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬은 탄소수 1 내지 20의 직쇄 알킬; 탄소수 1 내지 15의 직쇄 알킬; 탄소수 1 내지 5의 직쇄 알킬; 탄소수 3 내지 20의 분지쇄 또는 고리형 알킬; 탄소수 3 내지 15의 분지쇄 또는 고리형 알킬; 또는 탄소수 3 내지 10의 분지쇄 또는 고리형 알킬일 수 있다. 일례로, 상기 탄소수 1 내지 20(C_{1-20})의 알킬은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0109] 그리고, 탄소수 2 내지 20(C_{2-20})의 알케닐(alkenyl)로는 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐을 포함하고, 구체적으로 알릴(allyl), 에테닐(ethenyl), 프로페닐(propenyl), 부테닐(butenyl), 펜테닐(pentenyl) 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0111] 그리고, 탄소수 2 내지 20(C_{2-20})의 알키닐(alkynyl)로는 직쇄 또는 분지쇄의 알키닐을 포함하고, 구체적으로 에티닐(ethynyl), 프로피닐(propynyl), 부티닐(butynyl), 펜티닐(pentynyl) 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0113] 그리고, 탄소수 1 내지 20(C_{1-20})의 알콕시로는 메톡시기, 에톡시, 이소프로폭시, n-부톡시, tert-부톡시, 시클로헥실옥시기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0115] 그리고, 탄소수 2 내지 20(C_{2-20})의 알콕시알킬기는 상술한 알킬의 1개 이상의 수소가 알콕시로 치환된 작용기이며, 구체적으로 메톡시메틸, 메톡시에틸, 에톡시메틸, iso-프로폭시메틸, iso-프로폭시에틸, iso-프로폭시프로필, iso-프로폭시헥실, tert-부톡시메틸, tert-부톡시에틸, tert-부톡시프로필, tert-부톡시헥실 등의 알콕시알킬을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0117] 그리고, 탄소수 6 내지 40(C_{6-40})의 아릴옥시로는 페녹시, 비페녹실, 나프톡시 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0119] 그리고, 탄소수 7 내지 40(C_{7-40})의 아릴옥시알킬기는 상술한 알킬의 1개 이상의 수소가 아릴옥시로 치환된 작용기이며, 구체적으로 페녹시메틸, 페녹시에틸, 페녹시헥실 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0121] 그리고, 탄소수 1 내지 20(C_{1-20})의 알킬실릴 또는 탄소수 1 내지 20(C_{1-20})의 알콕실릴기는 $-SiH_3$ 의 1 내지 3개의 수소가 1 내지 3개의 상술한 바와 같은 알킬 또는 알콕시로 치환된 작용기이며, 구체적으로 메틸실릴, 디메

틸실릴, 트라이메틸실릴, 디메틸에틸실릴, 디에틸메틸실릴기 또는 디메틸프로필실릴 등의 알킬실릴; 메톡시실릴, 디메톡시실릴, 트라이메톡시실릴 또는 디메톡시에톡시실릴 등의 알콕시실릴; 메톡시디메틸실릴, 디에톡시메틸실릴 또는 디메톡시프로필실릴 등의 알콕시알킬실릴을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0123] 그리고, 탄소수 1 내지 20(C_{1-20})의 실릴알킬은 상술한 바와 같은 알킬의 1 이상의 수소가 실릴로 치환된 작용기이며, 구체적으로 $-CH_2-SiH_3$, 메틸실릴메틸 또는 디메틸에톡시실릴프로필 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0125] 또한, 탄소수 1 내지 20(C_{1-20})의 알킬렌으로는 2가 치환기라는 것을 제외하고는 상술한 알킬과 동일한 것으로, 구체적으로 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 시클로프로필렌, 시클로부틸렌, 시클로펜틸렌, 시클로헥실렌, 시클로헵틸렌, 시클로옥틸렌 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0127] 그리고, 탄소수 6 내지 20(C_{6-20})의 아릴은 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 트라이사이클릭 방향족 탄화수소일 수 있다. 일례로, 상기 탄소수 6 내지 20(C_{6-20})의 아릴은 페닐, 비페닐, 나프틸, 안트라세닐, 페난트레닐, 플루오레닐 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0129] 그리고, 탄소수 7 내지 20(C_{7-20})의 알킬아릴은 방향족 고리의 수소 중 하나 이상의 수소가 상술한 알킬에 의하여 치환된 치환기를 의미할 수 있다. 일례로, 상기 탄소수 7 내지 20(C_{7-20})의 알킬아릴은 메틸페닐, 에틸페닐, 메틸비페닐, 메틸나프틸 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0131] 그리고, 상기 탄소수 7 내지 20(C_{7-20})의 아릴알킬은 상술한 알킬의 1 이상의 수소가 상술한 아릴에 의하여 치환된 치환기를 의미할 수 있다. 일례로, 상기 탄소수 7 내지 20(C_{7-20})의 아릴알킬은 페닐메틸, 페닐에틸, 비페닐메틸, 나프틸메틸 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0133] 또한, 탄소수 6 내지 20(C_{6-20})의 아릴렌은 2가 치환기라는 것을 제외하고는 상술한 아릴과 동일한 것으로, 구체적으로 페닐렌, 비페닐렌, 나프틸렌, 안트라세닐렌, 페난트레닐렌, 플루오레닐렌 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0135] 그리고, 4족 전이 금속은, 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 또는 러더포듐(Rf)일 수 있으며, 구체적으로 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 또는 하프늄(Hf) 일 수 있으며, 보다 구체적으로 지르코늄(Zr), 또는 하프늄(Hf)일 수 있으며, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0137] 또한, 13족 원소는, 붕소(B), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 또는 탈륨(Tl)일 수 있으며, 구체적으로 붕소(B), 또는 알루미늄(Al)일 수 있으며, 이에만 한정되는 것은 아니다.

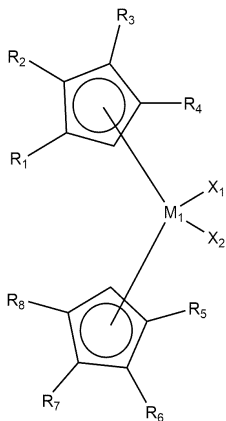
[0139] 상술한 치환기들은 목적하는 효과와 동일 내지 유사한 효과를 발휘하는 범위 내에서 임의적으로 하이드록시기; 할로젠; 하이드로카빌기; 하이드로카빌옥시기; 14족 내지 16족의 헤테로 원자들 중 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 하이드로카빌기 또는 하이드로카빌옥시기; 실릴기; 하이드로카빌(옥시)실릴기; 포스파인기; 포스파이드기; 술포네이트기; 및 술포기로 이루어진 군에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

[0141] 한편, 본 발명의 혼성 담지 메탈로센 촉매는, 에틸렌 중합시 낮은 공중합성으로 저분자량을 발현하며 단쇄 분지 함량을 적게 가지는 특성을 갖는 제1 메탈로센 화합물과 높은 공중합성으로 고분자량을 발현하며 단쇄 분지(SCB, short chain branch) 함량 증가하는 특성을 갖는 제2 메탈로센 화합물을 혼성 담지하여, 에틸렌 중합에 우수한 공정 안정성과 함께 높은 활성을 나타내고, 분자 구조 개선 및 분포 변화를 통해 밀도가 저하되지 않으면서 BOCD (Broad Orthogonal Comonomer Distribution) 구조가 강화되며, 기계적 물성이 우수하면서도 가공성이 우수한 폴리에틸렌 공중합체 제조에 유용한 특징을 갖는다.

[0143] 특히, 상기 일 구현예에 따른 혼성 담지 메탈로센 촉매에서, 상기 화학식 1로 표시되는 제1 메탈로센 화합물은 저분자량 영역의 분포도를 높여 폴리에틸렌 수지의 가공성을 개선하는데 기여하고, 상기 화학식 2로 표시되는 제2 메탈로센 화합물은 단쇄 분지(SCB, short chain branch) 함량을 증가시켜 분자 구조 개선 및 분포 변화를 통해 기계적 물성을 개선하는 데 기여할 수 있다. 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는, 저공중합성의 제1 메탈로센 화합물 및 고공중합성의 제2 메탈로센 화합물을 함께 혼성(hybrid) 촉매로서 사용함으로써, 우수한 담지 성능, 촉매 활성 및 고공중합성을 나타낼 수 있다. 또한, 이러한 혼성 담지 메탈로센 촉매 하에 슬러리 공정에서 폴리에틸렌을 제조하는 경우, 공정안정성이 향상되어 종래에 발생하였던 파울링 문제를 방지할 수 있다.

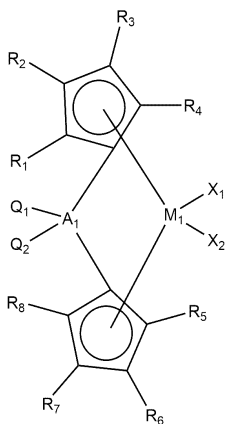
[0145] 구체적으로, 상기 제1 메탈로센 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-4 중 어느 하나로 표시되는 것일 수 있다.

[0146] [화학식 1-1]



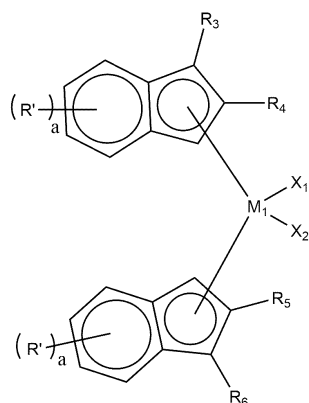
[0147]

[0148] [화학식 1-2]



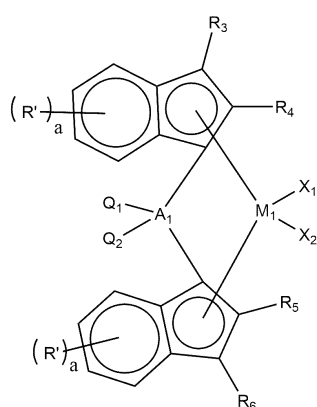
[0149]

[0150] [화학식 1-3]



[0151]

[0152] [화학식 1-4]



[0153]

[0154] 상기 화학식 1-1 내지 1-4에서,

[0155] Q_1 , Q_2 , A_1 , M_1 , X_1 , X_2 , 및 R_1 내지 R_8 은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

[0156] R' 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C_{1-10} 의 하이드로카빌기이고,

[0157] a 은 0 내지 4의 정수이다.

[0159] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, M_1 은 지르코늄(Zr) 또는 hafnium(Hf)일 수 있으며, 바람직하게는 지르코늄(Zr)일 수 있다.

[0161] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, X_1 및 X_2 는 각각 각각 할로젠일 수 있으며, 구체적으로는 염소(Cl)일 수 있다.

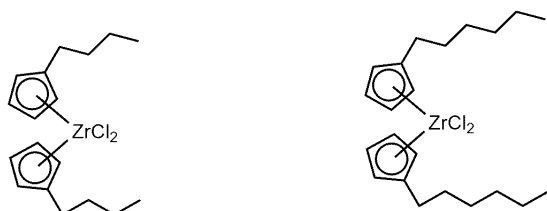
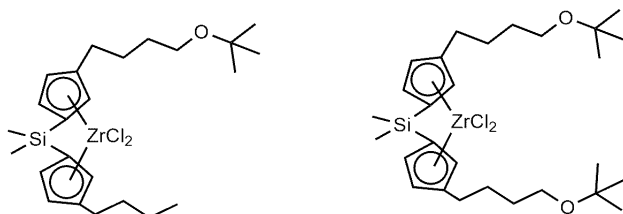
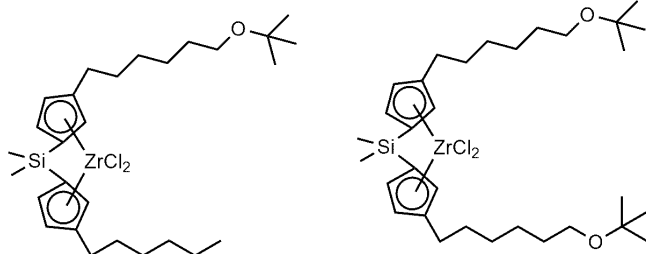
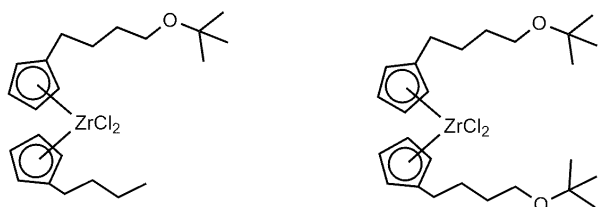
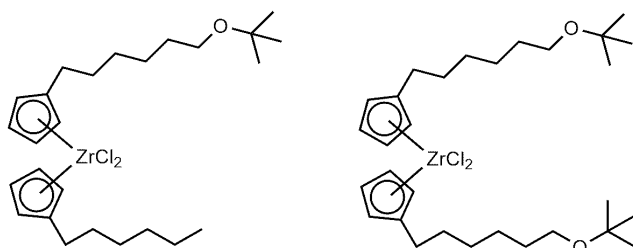
[0163] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, A_1 은 실리콘(Si)일 수 있다.

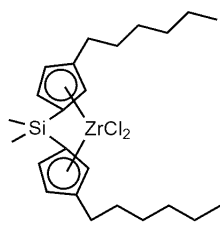
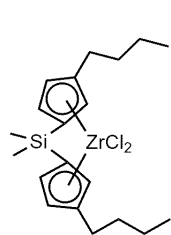
[0165] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, Q_1 및 Q_2 는 각각 C_{1-6} 직쇄상 알킬, 또는 C_{1-3} 알킬일 수 있다. 보다 구체적으로, Q_1 및 Q_2 는 서로 동일하고, 메틸일 수 있다.

[0167] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, a 은 0 또는 1일 수 있다.

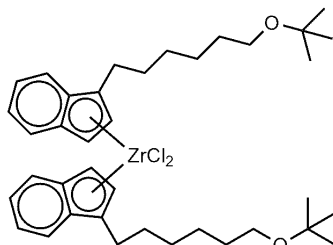
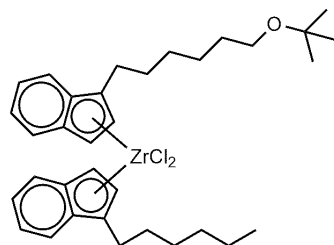
[0169] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_8 중 어느 하나 이상은 C_{1-6} 알킬, 또는 C_{1-6} 알콕시가 치환된 C_{2-6} 알킬이고, R_1 내지 R_8 중 나머지는 수소일 수 있다. 좀더 구체적으로, 상기 화학식 1에서, R_3 및 R_6 은 각각 C_{1-6} 알킬, 또는 C_{1-6} 알콕시가 치환된 C_{2-6} 알킬일 수 있으며, 바람직하게는 부틸, 헥실, t-부톡시가 치환된 부틸, 또는 t-부톡시가 치환된 헥실일 수 있으며, 좀더 바람직하게는 부틸, 또는 t-부톡시가 치환된 헥실일 수 있으며, 나머지 R_1 , R_2 , R_4 , R_5 , R_7 , 및 R_8 은 수소 일 수 있다.

[0171] 그리고, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물로는 예를 들어 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

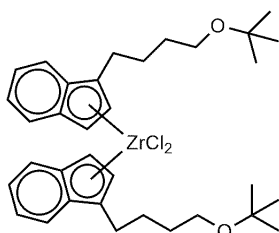
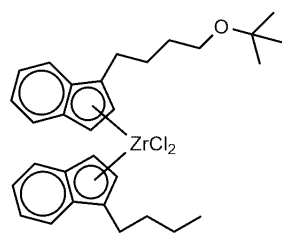




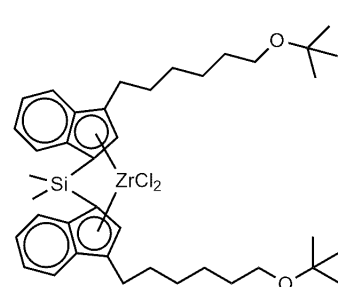
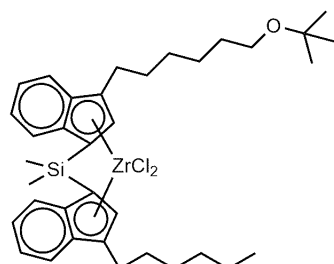
[0178]



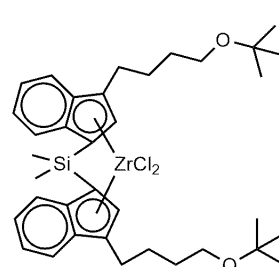
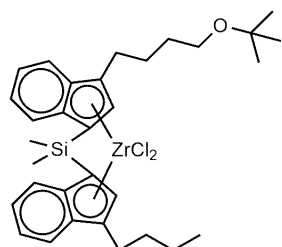
[0179]



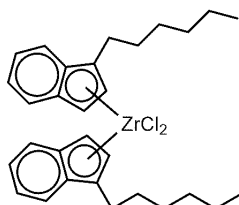
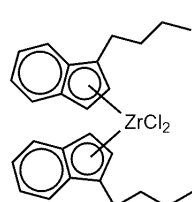
[0180]



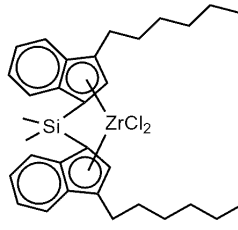
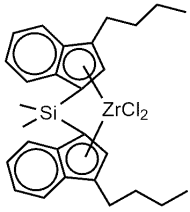
[0181]



[0182]



[0183]



[0184]

[0186]

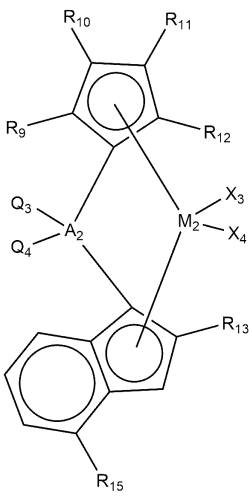
상기 구조식들로 표시되는 제1 메탈로센 화합물은 공지의 반응들을 응용하여 합성될 수 있으며, 보다 상세한 합성 방법은 실시예를 참고할 수 있다.

[0188]

한편, 상기 제2 메탈로센 화합물은 하기 화학식 2-1 내지 2-3 중 어느 하나로 표시되는 것일 수 있다.

[0189]

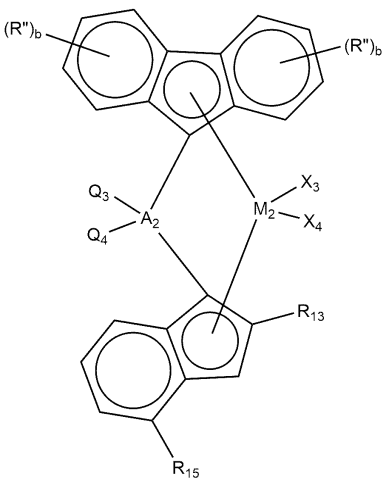
[화학식 2-1]



[0190]

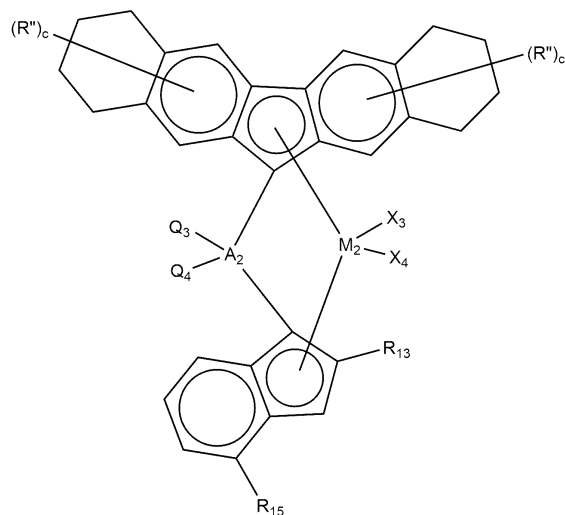
[0191]

[화학식 2-2]



[0192]

[0193] [화학식 2-3]



[0194]

[0195] 상기 화학식 1-1 내지 1-4에서,

[0196] Q_3 , Q_4 , A_2 , M_2 , X_3 , X_4 , R_9 내지 R_{12} , R_{13} , 및 R_{15} 는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같고,

[0197] R'' 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C_{1-10} 의 하이드로카빌기이고,

[0198] b 는 0 내지 4의 정수이고,

[0199] c 는 0 내지 6의 정수이다.

[0201] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, M_2 은 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)일 수 있으며, 바람직하게는 지르코늄(Zr)일 수 있다.

[0203] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, A_2 은 실리콘(Si)일 수 있다.

[0205] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, X_3 및 X_4 는 각각 각각 할로젠일 수 있으며, 구체적으로는 염소(Cl)일 수 있다.

[0207] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, Q_3 및 Q_4 는 각각 C_{1-6} 직쇄상 알킬, 또는 C_{1-3} 알킬이거나 C_{6-12} 아릴일 수 있다. 보다 구체적으로, Q_3 및 Q_4 는 서로 동일하고, 메틸, 에틸, 또는 페닐일 수 있다.

[0209] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, R_9 , R_{10} , R_{11} , 및 R_{12} 는 각각 C_{1-20} 알킬, 바람직하게는 C_{1-6} 알킬, 또는 C_{1-3} 알킬일 수 있으며, 바람직하게는 R_9 , R_{10} , R_{11} , 및 R_{12} 는 모두 메틸일 수 있다.

[0211] 또는, 상기 R_9 와 R_{10} , 및 R_{11} 와 R_{12} 는 각각 서로 연결되어 C_{1-6} 의 하이드로카빌기로 치환 또는 비치환된 C_{6-12} 의 지방족 또는 방향족 고리일 수 있으며, 바람직하게는 서로 연결되어 페닐 고리, 또는 나프탈렌 고리를 형성하거나 테트라메틸 치환된 테트라하이드로 나프탈렌 고리를 형성할 수 있다.

[0213] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, R_9 내지 R_{12} 가 치환된 시클로펜타디에닐 리간드는 인데닐 고리를 형성하는 것은

제외하는 것이다. 일 예로, 상기 R_9 내지 R_{12} 가 치환된 시클로펜타디에닐 리간드는 시클로펜타디에닐, 또는 플루오레닐, 또는 테트라메틸 치환된 테시클로헥실 고리가 퓨즈드된 플루오레닐일 수 있다.

[0215] 특히, 상기 화학식 2의 제2 메탈로센 화합물은 전이금속을 중심으로 위쪽 아래쪽의 리간드가 서로 상이한 비대칭 구조를 갖는 특징을 갖는다.

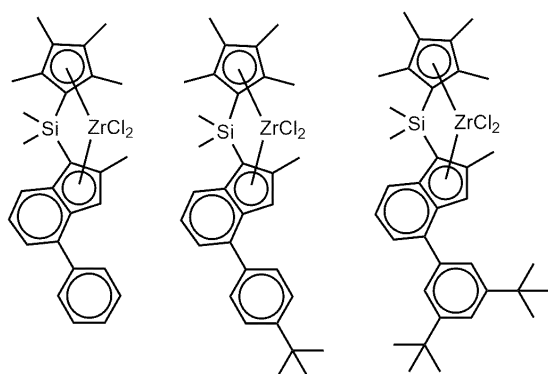
[0217] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, R_{13} 는 C_{1-6} 직쇄상 알킬, 또는 C_{1-3} 알킬이거나 C_{6-12} 아릴일 수 있으며, 바람직하게는 메틸, 에틸, 또는 페닐일 수 있다.

[0219] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, R_{14} , 및 R_{16} 내지 R_{18} 는 각각 수소일 수 있다.

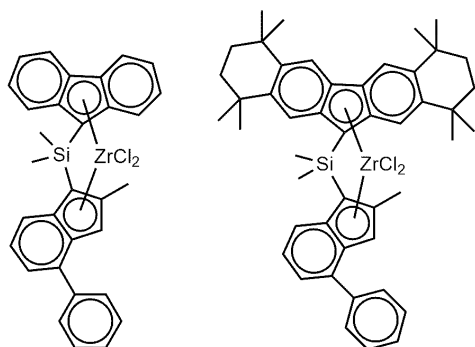
[0221] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, R_{15} 는 C_{6-12} 아릴이거나 하나 이상의 C_{3-6} 분지상 알킬로 치환된 C_{6-12} 아릴일 수 있다. 바람직하게는, R_{15} 는 페닐 또는 하나 이상의 C_{3-6} 분지쇄 알킬기로 치환된 페닐일 수 있으며, 바람직하게는 페닐 또는 tert-부틸 페닐일 수 있다.

[0223] 구체적으로, 상기 화학식 2-2 및 2-3에서, 각각 b는 0 또는 1일 수 있으며, c는 0 또는 1일 수 있다.

[0225] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물로는 예를 들어 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.



[0227]



[0228]

[0230] 상기 구조식들로 표시되는 제2 메탈로센 화합물은 공지 반응들을 응용하여 합성될 수 있으며, 보다 상세한 합

성 방법은 실시예를 참고할 수 있다.

- [0232] 한편, 본 발명의 메탈로센 화합물이나 혼성 담지 촉매, 촉매 조성물을 제조하는 방법에 있어서, 당량(eq)은 몰 당량(eq/mol)을 의미한다.
- [0234] 본 발명의 혼성 담지 촉매는, 상술한 바와 같은 화학식 1, 또는 화학식 1-1, 1-2, 1-3, 1-4로 표시되는 제1 메탈로센 화합물 1종 이상을, 상술한 바와 같은 화학식 2, 또는 화학식 2-1, 2-2, 2-3로 표시되는 제2 메탈로센 화합물 1종 이상과 함께 사용함으로써, Block 특성의 폴리에틸렌 공중합체를 제조할 경우 동일 알파-올레핀 공단량체 함량에서 높은 밀도를 확보할 수 있으며, 또한 동일 밀도에서 보다 향상된 BCD 구조를 확보함으로써, 가공성, 굴곡성 강도 등을 유지하며 제품의 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0236] 특히, 본 발명에서 상기 화학식 2로 표시되는 제2 메탈로센 화합물은, 폴리에틸렌 분자 구조 내 중고분자 영역이 많게 하여 분자 엉킴을 증가시켜 열에 대한 안정성을 향상시키는 특징이 있다. 특히, 상기 제2 메탈로센 화합물은 2개의 시클로펜타디에닐 유도체 사이에 전이 금속이 배위 결합을 하면서 특정 구조의 A_2 가 상기 2개의 시클로펜타디에닐 유도체들을 연결하는 구조를 갖는데, 상대적으로 입체 장애가 작은 시클로펜타디에닐 유도체가 상술한 특정 구조의 A_2 를 매개로 연결된 구조를 가짐에 따라서, 에틸렌 등의 단량체가 상기 전이 금속 화합물의 중심 금속에 접근하기 용이하여 보다 높은 중합 활성을 구현할 수 있으며, 밀도 저하 없이 BCD 구조가 강화되며 가공성, 굴곡성 강도 등을 유지하며 제품의 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0238] 한편, 본 발명의 혼성 담지 메탈로센 촉매에서, 상기 제1 메탈로센 화합물 및 상기 제2 메탈로센 화합물은 3:1 내지 1:4의 몰비로 담지될 수 있다. 상기한 혼합 몰비로 상기 제 1 및 제2 메탈로센 화합물을 포함함으로써, 우수한 담지 성능, 촉매 활성 및 고공중합성을 나타낼 수 있다. 특히, 이러한 혼성 담지 메탈로센 촉매 하에 슬러리 공정에서 폴리에틸렌을 제조하는 경우, 공정안정성이 향상되어 종래에 발생하였던 파울링 문제를 방지할 수 있다. 또한, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매를 이용하여 물성이 우수한 폴리올레핀, 예를 들어, 폴리에틸렌을 제공할 수 있다. 특히, 상기 담지 비율이 3:1 미만이면 제1 메탈로센 화합물이 과도하게 주도적으로 역할을 하여 원하고자 하는 중합체의 분자구조를 재현하기 어려워지며 기계적 물성이 저하될 수 있다. 또한, 상기 담지 비율이 1:4을 초과하면, 제2 메탈로센 화합물이 과도하게 주도적으로 역할을 하여 가공성 및 수축률이 저하될 수 있습니다.
- [0240] 구체적으로, 상기 제1 메탈로센 화합물 및 상기 제2 메탈로센 화합물이 1:1 내지 1:3의 몰비로 담지된 혼성 담지 메탈로센 촉매가 에틸렌 중합에 높은 활성을 나타내면서도 우수한 공중합성을 나타내며 기계적 물성이 우수하며 가공성 및 수축률이 향상된 폴리에틸렌을 제조하기 바람직하다.
- [0242] 즉, 상기 제1 메탈로센 화합물 및 상기 제2 메탈로센 화합물이 상기 몰 비율로 담지된 본 발명의 혼성 담지 메탈로센 촉매의 경우 2종 이상의 촉매의 상호 작용으로 인하여, 폴리에틸렌의 기계적 물성과 함께 가공성 및 수축률을 모두 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0244] 본 발명의 혼성 담지 메탈로센 촉매에서, 상기 제1 메탈로센 화합물과 제2 메탈로센 화합물을 담지하기 위한 담체로는 표면에 하이드록시기를 함유하는 담체를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 건조되어 표면에 수분이 제거된, 표면에 반응성이 큰 하이드록시기와 실록산기를 함유하는 것일 수 있다.
- [0246] 예컨대, 고온에서 건조된 실리카, 실리카-알루미나, 및 실리카-마그네시아 등이 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.

- [0248] 상기 담체의 건조 온도는 약 200 °C 내지 약 800 °C가 바람직하고, 약 300 °C 내지 약 600 °C가 더욱 바람직하며, 약 300 °C 내지 약 400 °C가 가장 바람직하다. 상기 담체의 건조 온도가 200 °C 미만인 경우 수분이 너무 많아서 표면의 수분과 후술하는 조촉매가 반응하게 되고, 800 °C를 초과하는 경우에는 담체 표면의 기공들이 합쳐지면서 표면적이 줄어들며, 또한 표면에 하이드록시기가 많이 없어지고 실록산기만 남게 되어 조촉매와의 반응자리가 감소하기 때문에 바람직하지 않다.
- [0250] 상기 담체 표면의 하이드록시기 양은 약 0.1 mmol/g 내지 약 10 mmol/g이 바람직하며, 약 0.5 mmol/g 내지 약 5 mmol/g일 때 더욱 바람직하다. 상기 담체 표면에 있는 하이드록시기의 양은 담체의 제조방법 및 조건 또는 건조 조건, 예컨대 온도, 시간, 진공 또는 스프레이 건조 등에 의해 조절할 수 있다.
- [0252] 상기 하이드록시기의 양이 약 0.1 mmol/g 미만이면 조촉매와의 반응자리가 적고, 약 10 mmol/g을 초과하면 담체 입자 표면에 존재하는 하이드록시기 이외에 수분에서 기인한 것일 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [0254] 일례로, 이러한 실리카 등의 담체에 담지되는 제1 및 제2 메탈로센 화합물 총량, 즉, 메탈로센 화합물의 담지량은 담체 1g을 기준으로 0.01 내지 1 mmol/g일 수 있다. 즉, 상기 메탈로센 화합물에 의한 촉매의 기여 효과를 감안하여 전술한 담지량 범위에 해당되도록 제어하는 것이 바람직하다.
- [0256] 한편, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는 상기 제1 메탈로센 화합물의 1종 이상, 및 상기 제2 메탈로센 화합물의 1종 이상을 조촉매 화합물과 함께 담체에 담지한 것일 수 있다. 상기 조촉매는 일반적인 메탈로센 촉매 하에 올레핀을 중합할 때 사용되는 조촉매이면 모두 사용 가능하다. 이러한 조촉매는 담체에 있는 하이드록시기와 13족 전이금속 간에 결합이 생성되도록 한다. 또한, 조촉매는 담체의 표면에만 존재함으로써 중합체 입자들이 반응기 벽면이나 서로 엉겨붙는 파울링 현상이 없이 본원 특정 혼성 촉매 구성이 가지는 고유특성을 확보하는데 기여할 수 있다.
- [0258] 그리고, 본 발명의 혼성 담지 메탈로센 촉매는, 하기 화학식 3 내지 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 조촉매를 더 포함할 수 있다.
- [0259] [화학식 3]
- [0260] $-[Al(R^{31})-O]_e-$
- [0261] 상기 화학식 3에서,
- [0262] R^{31} 은 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬 또는 C_{1-20} 할로알킬이고,
- [0263] e 는 2 이상의 정수이며,
- [0264] [화학식 4]
- [0265] $D(R^{41})_3$
- [0266] 상기 화학식 4에서,
- [0267] D 는 알루미늄 또는 보론이고,
- [0268] R^{41} 은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, C_{1-20} 하이드로카빌 또는 할로젠으로 치환된 C_{1-20} 하이드로카빌이고,

- [0269] [화학식 5]
- [0270] $[L-H]^+[Q(E)_4]^-$ 또는 $[L]^+[Q(E)_4]^-$
- [0271] 상기 화학식 5에서,
- [0272] L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고,
- [0273] $[L-H]^+$ 는 브론스테드 산이며,
- [0274] Q는 Br^{3+} 또는 Al^{3+} 이고,
- [0275] E는 각각 독립적으로 C_{6-40} 아릴 또는 C_{1-20} 알킬이고, 여기서 상기 C_{6-40} 아릴 또는 C_{1-20} 알킬은 비치환되거나 또는 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알콕시, 및 C_{6-40} 아릴옥시로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된다.
- [0277] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은, 예를 들어 개질메틸알루미늄옥산(MMAO), 메틸알루미늄옥산(MAO), 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등과 같은 알킬알루미늄옥산일 수 있다.
- [0279] 상기 화학식 4로 표시되는 알킬 금속 화합물은, 예를 들어 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 디메틸이소부틸알루미늄, 디메틸에틸알루미늄, 디에틸클로로알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리씨클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄에톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등일 수 있다.
- [0281] 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은, 예를 들어 트리에틸암모늄테트라페닐보론, 트리부틸암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라페닐보론, 트리프로필암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)보론, 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)보론, 트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리메틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론, 트리메틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라펜타플루오로페닐보론, N,N-디에틸아닐리늄테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리늄테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리늄테트라펜타플루오로페닐보론, 디에틸암모늄테트라펜타플루오로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리메틸포스포늄테트라페닐보론, 트리에틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리부틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄테트라펜타플루오로페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리늄테트라페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리늄테트라페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리늄테트라펜타플로로페닐알루미늄, 디에틸암모늄테트라펜타플루오로페닐알루미늄, 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리페닐카보늄테트라페닐보론, 트리페닐카보늄테트라페닐알루미늄, 트리페닐카보늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리페닐카보늄테트라펜타플루오로페닐보론 등일 수 있다.
- [0283] 또한, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는 상기 조촉매와 제1 메탈로센 화합물을 약 1:1 내지 약 1:10000의 몰비로 포함할 수 있으며, 바람직하게는 약 1:1 내지 약 1: 1000의 몰비로 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 약 1:10 내지 약 1:100의 몰비로 포함할 수 있다.
- [0285] 또한, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는 상기 조촉매와 제2 메탈로센 화합물 또한 약 1:1 내지 약 1:10000의 몰

비로 포함할 수 있으며, 바람직하게는 약 1:1 내지 약 1: 1000의 몰비로 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 약 1:10 내지 약 1:100의 몰비로 포함할 수 있다.

- [0287] 이때, 상기 몰비가 약 1 미만이면 조촉매의 금속 함량이 너무 적어서 촉매 활성종이 잘 만들어지지 않아 활성이 낮아질 수 있고, 상기 몰비가 약 10000을 초과하면 조촉매의 금속이 오히려 촉매 독으로 작용할 우려가 있다.
- [0289] 이러한 조촉매의 담지량은 담체 1g을 기준으로 약 5 mmol 내지 약 20 mmol일 수 있다.
- [0291] 한편, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는, 담체에 조촉매를 담지시키는 단계; 상기 조촉매가 담지된 담체에 제1 메탈로센 화합물을 담지시키는 단계; 및 상기 조촉매 및 상기 제1 메탈로센 화합물이 담지된 담체에 제2 메탈로센 화합물을 담지시키는 단계를 포함하는 제조 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0293] 다르게는, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는, 담체에 조촉매를 담지시키는 단계; 상기 조촉매가 담지된 담체에 제2 메탈로센 화합물을 담지시키는 단계; 및 상기 조촉매 및 상기 제2 메탈로센 화합물이 담지된 담체에 제1 메탈로센 화합물을 담지시키는 단계를 포함하는 제조 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0295] 또한 다르게는, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는, 담체에 제1 메탈로센 화합물을 담지시키는 단계; 상기 제1 메탈로센 화합물이 담지된 담체에 조촉매를 담지시키는 단계; 및 상기 조촉매 및 상기 제1 메탈로센 화합물이 담지된 담체에 제2 메탈로센 화합물을 담지시키는 단계를 포함하는 제조 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0297] 상기 방법에서, 담지 조건은 특별히 한정되지 않고 이 분야의 당업자들에게 잘 알려진 범위에서 수행할 수 있다. 예를 들면, 고온 담지 및 저온 담지를 적절히 이용하여 진행할 수 있고, 예를 들어, 담지 온도는 약 -30 °C 내지 약 150 °C의 범위에서 가능하고, 바람직하게는 약 50 °C 내지 약 98 °C, 또는 약 55 °C 내지 약 95 °C가 될 수 있다. 담지 시간은 담지하고자 하는 제1 메탈로센 화합물의 양에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 반응시킨 담지 촉매는 반응 용매를 여과하거나 감압 증류시켜 제거하여 그대로 사용할 수 있고, 필요하면 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소로 속실크 필터하여 사용할 수 있다.
- [0299] 그리고, 상기 담지 촉매의 제조는 용매 또는 무용매 하에 수행될 수 있다. 용매가 사용될 경우, 사용 가능한 용매로는 헥산 또는 펜탄과 같은 지방족 탄화 수소 용매, 톨루엔 또는 벤젠과 같은 방향족 탄화 수소 용매, 디클로로메탄과 같은 염소 원자로 치환된 탄화수소 용매, 디에틸에테르 또는 테트라히드로퓨란(THF)와 같은 에테르계 용매, 아세톤, 에틸아세테이트 등의 대부분 유기 용매를 들 수 있고, 헥산, 헵탄, 톨루엔, 또는 디클로로메탄이 바람직하다.
- [0300]
- [0301] 한편, 본 발명은, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매의 존재 하에, 에틸렌 및 알파-올레핀을 공중합하는 단계를 포함하는, 폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0303] 상술한 혼성 담지 메탈로센 촉매는 우수한 담지 성능, 촉매 활성 및 고공중합성을 나타낼 수 있으며, 이러한 혼성 담지 메탈로센 촉매 하에 슬러리 공정에서 폴리에틸렌을 제조하더라도, 종래 생산성 저하 및 파울링에 관한 문제점을 방지하고 공정 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0305] 상기 폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법은 상술한 혼성 담지 메탈로센 촉매 존재 하에 에틸렌 및 알파-올레핀을 원료로 통상적인 장치 및 접촉 기술을 적용하여 슬러리 중합의 방법으로 수행될 수 있다.

- [0307] 상기 폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법은 연속식 슬러리 중합 반응기, 루프 슬러리 반응기 등을 이용하여 에틸렌과 알파-올레핀을 공중합할 수 있으나, 이로써 한정되는 것은 아니다.
- [0309] 또한, 상기 알파-올레핀은 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0311] 구체적으로, 상기 폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법에서는, 예를 들어, 상기 알파-올레핀로 1-헥센을 사용할 수 있다. 이에, 상기 슬러리 중합에서는, 상기 에틸렌 및 1-헥센을 중합하여 폴리에틸렌 공중합체를 제조할 수 있다.
- [0313] 또한, 상기 공중합 단계는, 에틸렌 1몰 기준으로 알파-올레핀을 0.55 몰 이하 또는 0.55몰 내지 0.05몰, 또는 0.45몰 이하 또는 0.45몰 내지 0.05몰, 또는 0.35몰 이하 또는 0.45몰 내지 0.05몰, 0.3 몰이하 또는 0.3몰 내지 0.05몰로 반응시키는 것으로 이뤄질 수 있다.
- [0315] 그리고, 상기 중합 온도는 약 25 °C 내지 약 500 °C, 혹은 약 25 °C 내지 약 300 °C, 혹은 약 30 °C 내지 약 200 °C, 혹은 약 50 °C 내지 약 150 °C, 혹은 약 60 °C 내지 약 120 °C일 수 있다. 또한, 중합 압력은 약 1 kgf/cm² 내지 약 100 kgf/cm², 혹은 약 1 kgf/cm² 내지 약 50 kgf/cm², 혹은 약 5 kgf/cm² 내지 약 45 kgf/cm², 혹은 약 10 kgf/cm² 내지 약 40 kgf/cm², 혹은 약 15 kgf/cm² 내지 약 35 kgf/cm²일 수 있다.
- [0317] 상기 담지 메탈로센 촉매는 탄소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소 용매, 예를 들면 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸, 및 이들의 이성질체와 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매, 디클로로메탄, 클로로벤젠과 같은 염소 원자로 치환된 탄화수소 용매 등에 용해하거나 희석하여 주입할 수 있다. 여기에 사용되는 용매는 소량의 알킬알루미늄 처리함으로써 촉매 독으로 작용하는 소량의 물 또는 공기 등을 제거하여 사용하는 것이 바람직하며, 조촉매를 더 사용하여 실시하는 것도 가능하다.
- [0319] 이와 같이 본 발명에 따른 폴리에틸렌 공중합체는 상술한 담지 메탈로센 촉매를 사용하여, 에틸렌과 알파-올레핀을 공중합하여 제조될 수 있다.
- [0321] 이 때, 제조되는 상기 폴리에틸렌은 에틸렌 1-헥센 공중합체일 수 있다.
- [0323] 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상술한 제조 방법에 의해 수득된 폴리에틸렌 공중합체를 제공한다.
- [0325] 상기 폴리에틸렌 공중합체 제조 방법은, 상술한 혼성 담지 메탈로센 촉매 존재 하에 슬러리 중합으로 수행됨에 따라, 기계적 물성이 우수한 폴리에틸렌 공중합체를 제공할 수 있다.
- [0327] 특히, 상술한 혼성 담지 메탈로센 촉매는 폴리에틸렌 공중합체를 슬러리 중합에서 제조하는 경우 종래 발생하는 생산성 저하 및 파울링에 관한 문제점을 방지하면서도, 기계적 물성과 가공성, 굴곡성 강도 등이 모두 우수한 폴리에틸렌 공중합체를 제공할 수 있다.

- [0329] 구체적으로, 상기 폴리에틸렌 공중합체는 0.930 g/cm^3 내지 0.958 g/cm^3 , 또는 0.932 g/cm^3 내지 0.955 g/cm^3 , 또는 0.933 g/cm^3 내지 0.950 g/cm^3 , 또는 0.935 g/cm^3 내지 0.944 g/cm^3 의 밀도를 나타낼 수 있다.
- [0331] 일례로, 상기 밀도는 미국재료시험학회 ASTM D 1505의 방법으로 측정할 수 있다.
- [0333] 또한, 상기 폴리에틸렌 공중합체는 BOC Index가 2 내지 8이다. 보다 바람직하게는, 상기 BOC Index는 2 이상, 또는 2.1 이상, 또는 3.0 이상이면서, 8 이하, 또는 5.8 이하, 또는 5.0 이하일 수 있다.
- [0335] 본 명세서에서 사용되는 BOC 구조란, 알파 올레핀과 같은 공단량체의 함량이 고분자량 주쇄에 집중되어 있는 구조, 즉, 짧은 사슬 가지(Short Chain Branch, SCB) 함량이 고분자량 쪽으로 갈수록 많아지는 구조를 의미한다.
- [0337] BOC Index는 GPC-FTIR 장치를 이용하여 분자량, 분자량 분포 및 SCB 함량을 동시에 연속적으로 측정할 수 있으며, 분자량(M)의 로그값($\log M$)을 x축으로 하고, 상기 로그값에 대한 분자량 분포($dwt/d\log M$)를 y축으로 하여 분자량 분포 곡선을 그렸을 때, 전체 면적 대비 좌우 끝 20%를 제외한 가운데 60%의 좌측 및 우측 경계에서 SCB(Short Chain Branch) 함량(탄소 1000 개당의 탄소수 2 내지 7개의 곁가지(branch) 함량, 단위: 개/1,000 C)을 측정하여 하기 수식식 1로 그 값을 계산하여 구할 수 있다. 이 때, 고분자량쪽 SCB 함량과, 저분자량쪽 SCB 함량은 좌우 끝 20%를 제외한 가운데 60% 범위에서 각각 우측 경계 및 좌측의 경계에서의 SCB 함량값을 의미한다.
- [0338] [수식식 1]
- [0339]
$$\text{BOC Index} = (\text{고분자량쪽 SCB 함량} - \text{저분자량쪽 SCB 함량}) / (\text{저분자량쪽 SCB 함량})$$
- [0341] 이 때, BOC Index가 0 이하인 경우 BOC 구조의 고분자가 아니고, 0 보다 큰 경우 BOC 구조의 고분자라고 볼 수 있는데, 그 값이 클수록 BOC 특성이 우수한 것으로 평가할 수 있다.
- [0343] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 폴리에틸렌 공중합체는 상기 폴리에틸렌 공중합체의 SCB(Short Chain Branch) 함량(탄소 1000 개당의 탄소수 2 내지 7개의 곁가지(branch) 함량, 단위: 개/1,000C)이 2개 내지 20개일 수 있으며, 또는 2개 이상이면서, 16개 이하, 또는 12개 이하, 또는 10개 이하, 또는 8개 이하, 또는 5.8개 이하일 수 있다.
- [0345] 이에, 상기 제조 방법으로 상기 폴리에틸렌 공중합체는 이러한 물성이 요구되는 다양한 용도로 사용될 수 있으며, 특히 밀도 저하 없이 BOC (Broad Orthogonal Comonomer Distribution) 구조를 강화하며 사출용 PE 제품의 중장기 내구성을 향상시키는 데 사용할 수 있다.

발명의 효과

- [0347] 본 발명에 따른 혼성 담지 메탈로센 촉매는, 에틸렌 중합 반응에서 우수한 공정안정성 및 높은 중합 활성을 나타내면서도, 분자내 단쇄 분지(SCB, short chain branch) 도입을 통해 분자 구조 및 분포를 변화시켜 기계적 물성이 우수하며 가공성, 굴곡성 강도 등이 우수한 폴리에틸렌 공중합체를 제조하는 우수한 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

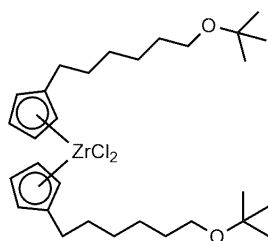
- [0349] 이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는

발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

[0351] [실시예]

[0352] <제 1 메탈로센 화합물의 제조>

[0353] 합성예 1



[0354]

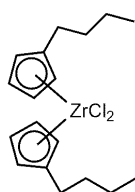
[0356] 6-클로로헥사놀을 사용하여 문헌(Tetrahedron Lett. 2951(1988))에 기재된 방법으로 t-butyl-O-(CH₂)₆-Cl을 제조하고, 여기에 NaCp를 반응시켜 t-butyl-O-(CH₂)₆-C₅H₅를 얻었다(수율 60%, b.p. 80 °C/0.1 mmHg).

[0358] 또한, -78 °C에서 t-butyl-O-(CH₂)₆-C₅H₅를 THF에 녹이고 n-BuLi를 천천히 가한 후, 실온으로 승온시킨 후, 8 시간 동안 반응시켰다. 상기 용액을 다시 -78 °C에서 ZrCl₄(THF)₂ (170 g, 4.50 mmol)/THF(30 mL)의 서스펜션 용액에 상기 합성된 리튬염 용액을 천천히 가하고 실온에서 6 시간 동안 더 반응시켰다. 모든 휘발성 물질을 진공 건조하여 제거하고, 얻어진 오일성 액체 물질에 헥산을 가하여 필터하였다. 필터 용액을 진공 건조한 후, 헥산을 가하여 저온(-20 °C)에서 침전물을 유도하였다. 얻어진 침전물을 저온에서 걸러내어 흰색 고체 형태의 [tBu-O-(CH₂)₆-C₅H₄]₂ZrCl₂]을 얻었다(수율 92%).

[0360] ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 6.28 (t, J=2.6 Hz, 2H), 6.19 (t, J=2.6 Hz, 2H), 3.31 (t, 6.6 Hz, 2H), 2.62 (t, J=8 Hz), 1.7 - 1.3 (m, 8H), 1.17 (s, 9H)

[0361] ¹³C-NMR (CDCl₃): 135.09, 116.66, 112.28, 72.42, 61.52, 30.66, 30.31, 30.14, 29.18, 27.58, 26.00

[0363] 합성예 2



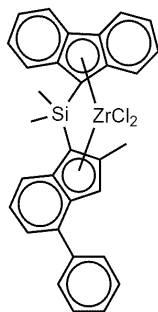
[0364]

[0366] n-부틸클로라이드와 NaCp를 반응시켜 n-BuCp를 얻었다. 그후, -78 °C에서 n-BuCp를 THF에 녹이고, 노말 부틸리튬(n-BuLi)을 천천히 가한 후, 다시 실온으로 승온시킨 후에, 8 시간 동안 반응시켰다. 이렇게 제조된 리튬염 용액을 다시 -78 °C에서 ZrCl₄(THF)₂ (1.70 g, 4.50 mmol)/THF(30ml)의 서스펜션(suspension) 용액에 천천히 가하고, 실온에서 6 시간 동안 더 반응시켰다. 모든 휘발성 물질을 진공 건조하고, 얻어진 오일성 액체 물질에 헥

산 용매를 가하여 걸러내었다. 걸러낸 용액을 진공 건조한 후, 핵산을 가해 저온(-20 °C)에서 침전물을 유도하였다. 얻어진 침전물을 저온에서 걸러내어 흰색 고체 형태의 $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{]}_2\text{ZrCl}_2$ 화합물을 얻었다. (수율 50%)

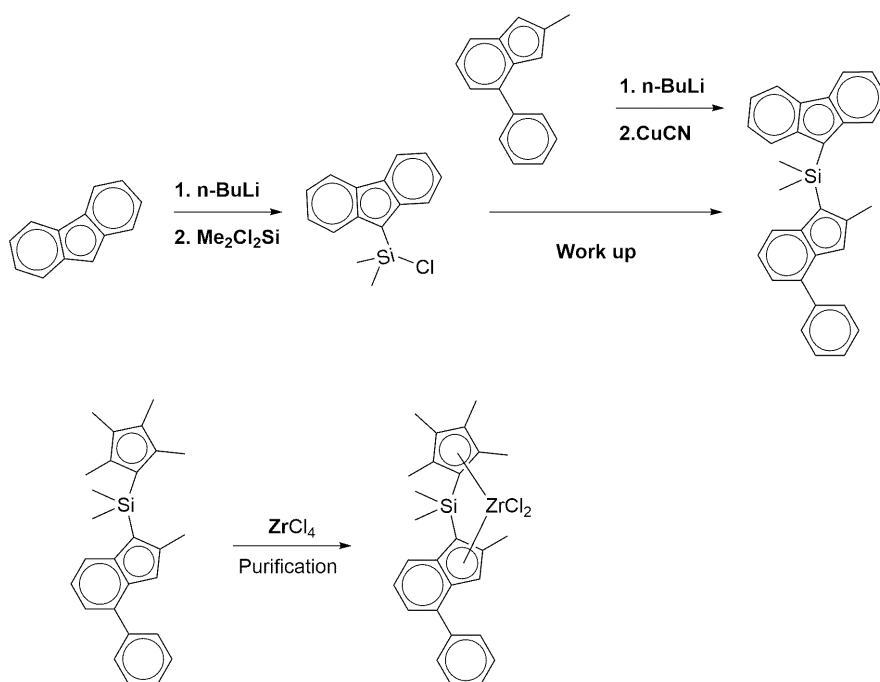
[0368] <제2 메탈로센 화합물의 제조>

[0369] 합성예 3



[0372] 9H-fluoren-9-yl)dimethyl(2-methyl-4-phenyl-1H-inden-1-yl)silane 의 제조

[0373] Fluorene (1 equiv)을 THF (0.3 M)에 녹인 후 -25 °C에서 n-BuLi (1.05 eq)를 천천히 적가한 뒤, 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 이후 dichlorodimethyl Silane (1.05 eq)을 -10 °C에서 투입한 뒤, 상온에서 12 hr (overnight) 교반하였다. 다른 반응기에 2-Methyl-4-phenyl indene (1 eq)을 Toluene/THF (3/2, 0.5M)에 녹인 후 -25 °C에서 n-BuLi (1.05 eq)를 천천히 적가한 뒤, 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 이후 CuCN (2 mol%)를 투입하고 30 분동안 교반한 후, 첫번째 반응물인 mono-Si 용액을 투입하였다. 이후 상온에서 밤새 교반하고 물을 이용하여 work-up 한 뒤 건조하여 리간드를 얻었다.

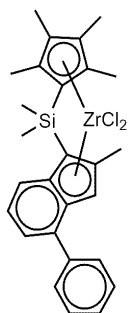


[0377] (9H-fluoren-9-yl)dimethyl(2-methyl-4-phenyl-1H-inden-1-yl)silane Zirconium dichloride의 제조

[0378] 상기 리간드를 Toluene/Ether (2/1, 0.53M)에 녹여 -25 °C에서 n-BuLi (2.05 eq)를 투입한 뒤 상온에서 5 시간 동안 교반하였다. 플라스크에 ZrCl₄ (1 eq)를 Toluene (0.17 M)에 Slurry를 만들어 투입한 후 상온에서 12 hr (overnight) 교반하였다.

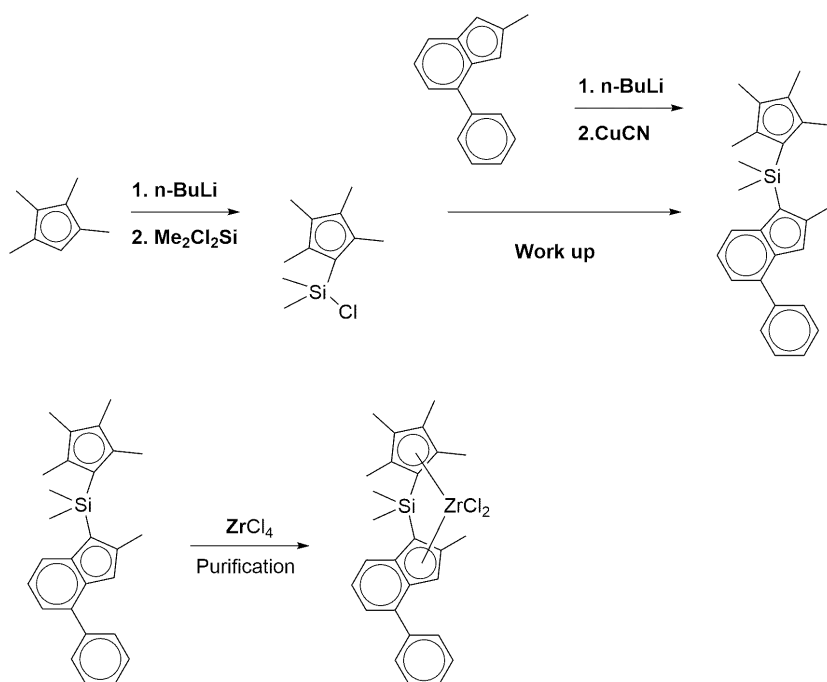
[0379] 반응이 완료되면, 용매를 진공 건조하고 DCM을 재투입하여 filter 등을 통해 LiCl를 제거하고, 여액을 진공 건조하고, DCM / Hexane을 첨가하여 상온에서 재결정 시킨다. 이후 생성된 고체를 filter하여 진공 건조하여 고체의 메탈로센 화합물을 수득하였다.

[0381] **합성예 4**



[0382]

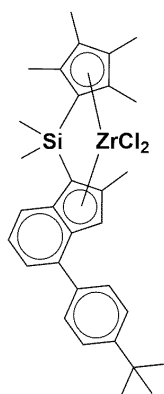
[0384] (2,3,4,5-tetramethyl) cyclopentadiene(1 equiv)을 THF (0.3 M)에 녹인 후 -25 °C에서 n-BuLi (1.05 eq)를 천천히 적가한 뒤, 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 이후 dichloro dimethyl Silane (1.05 eq)을 -10 °C에서 투입한 뒤, 상온에서 밤새(overnight) 교반하였다. 다른 반응기에 2-Methyl-4-phenylindene (1 eq)을 Toluene/THF (부피비 3/2, 0.5 M)에 녹인 후 -25 °C에서 n-BuLi (1.05 eq)를 천천히 적가한 뒤, 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 이후 CuCN (2 mol%)를 투입하고 30 분 동안 교반한 후, 첫번째 반응물인 mono-Si 용액을 투입하였다. 이후 상온에서 밤새 교반하고 물을 이용하여 work-up 한 뒤 건조하여 리간드를 얻었다.



[0386]

[0388] 상기에서 제조한 리간드를 Toluene/Ether (부피비 2/1, 0.53 M)에 녹이고, -25°C 에서 n-BuLi (2.05 eq.)를 투입한 뒤, 상온에서 5 시간 동안 교반하였다. 별도의 플라스크에 ZrCl_4 (1 eq.)를 톨루엔(1.2 M)에 혼합하여 제조한 슬러리를 제조하고, 상기 리간드 용액에 투입한 후, 상온에서 밤새 교반하였다. 반응이 완료되면, 용매를 진공 건조하고 디클로로메탄을 재투입하여 필터 등을 통해 LiCl를 제거하고, 여액을 진공 건조하고, 디클로로메탄/헥산을 첨가하여 상온에서 재결정 시켰다. 이후 생성된 고체를 여과하여 진공 건조하여 표제의 메탈로센 화합물을 얻었다.

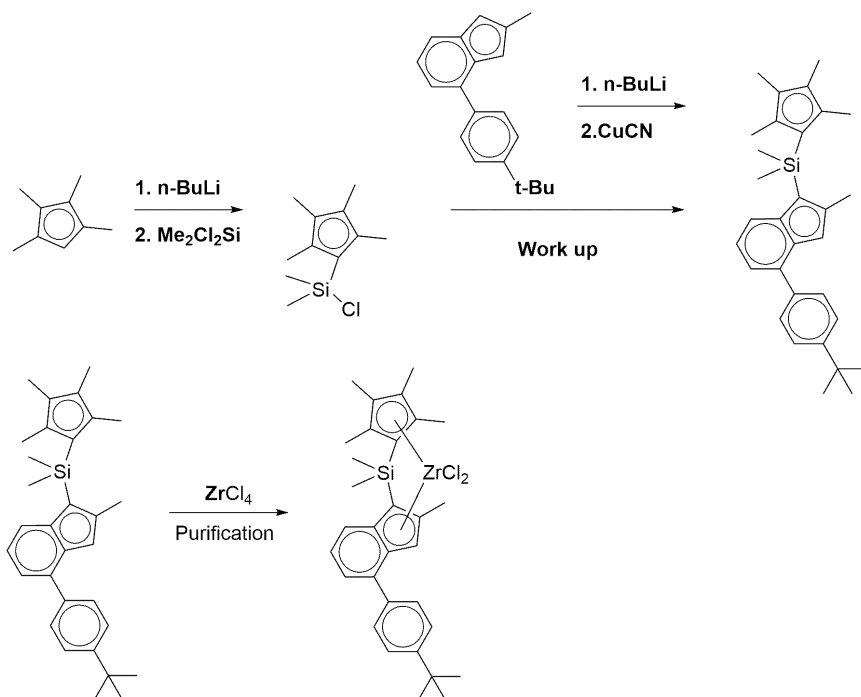
[0390] **합성예 5**



[0391]

[0393] **(2-Methyl-4-(4' -tertbutylphenyl)Inden-1yl)dimethyl(2,3,4,5-tetramethyl cyclopentadienyl) silane 의 제조**

[0394] (2,3,4,5-tetramethyl) cyclopentadiene(1 equiv)을 THF (0.3 M)에 녹인 후 -25°C 에서 n-BuLi (1.05 eq)를 천천히 적가한 뒤, 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 이후 dichloro dimethyl Silane (1.05 eq)을 -10°C 에서 투입한 뒤, 상온에서 밤새(overnight) 교반하였다. 다른 반응기에 2-Methyl-4-(4' -tertbutylphenyl)indene (1 eq)을 Toluene/THF (부피비 3/2, 0.5 M)에 녹인 후 -25°C 에서 n-BuLi (1.05 eq)를 천천히 적가한 뒤, 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 이후 CuCN (2 mol%)를 투입하고 30 분동안 교반한 후, 첫번째 반응물인 mono-Si 용액을 투입하였다. 이후 상온에서 밤새 교반하고 물을 이용하여 work-up 한 뒤 건조하여 리간드를 얻었다.

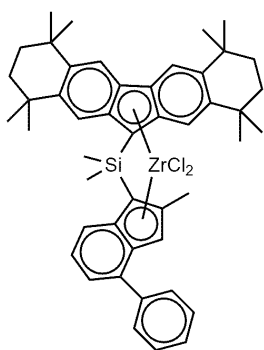


[0396]

[0398] Dimethylsilylanediyl(2-Methyl-4-(4'-tertbutylphenyl)Inden-1-yl)(2,3,4,5-tetramethyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride의 제조

[0399] 상기에서 제조한 리간드를 Toluene/Ether (부피비 2/1, 0.53 M)에 녹이고, -25 °C에서 n-BuLi (2.05 eq)를 투입한 뒤, 상온에서 5 시간 동안 교반하였다. 별도의 플라스크에 ZrCl₄ (1 eq)를 톨루엔(1.2 M)에 혼합하여 제조한 슬러리를 제조하고, 상기 리간드 용액에 투입한 후, 상온에서 밤새 교반하였다. 반응이 완료되면, 용매를 진공 건조하고 디클로로메탄을 재투입하여 필터 등을 통해 LiCl를 제거하고, 여액을 진공 건조하고, 디클로로메탄/헥산을 첨가하여 상온에서 재결정 시켰다. 이후 생성된 고체를 여과하여 진공 건조하여 표제의 메탈로센 화합물을 얻었다.

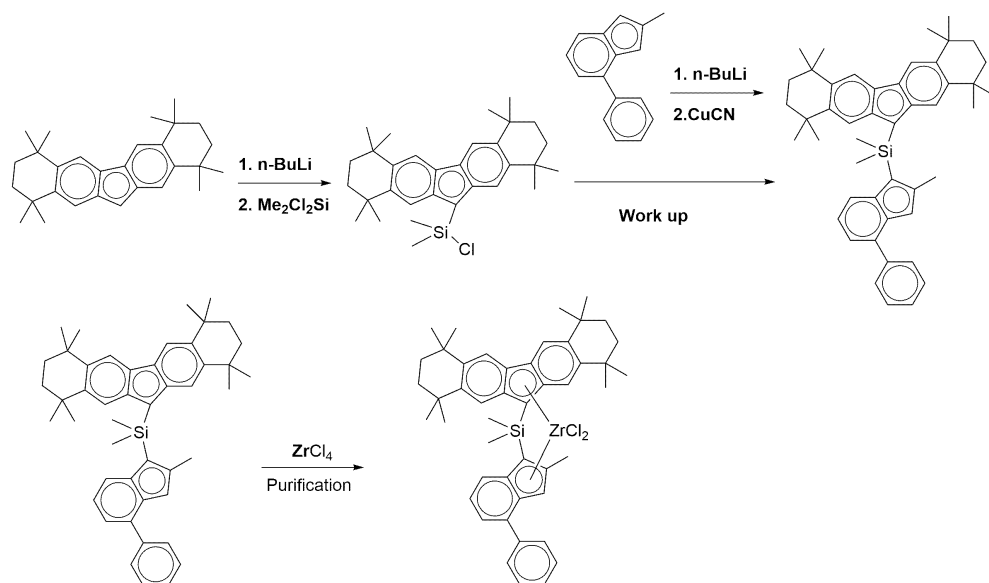
[0401] 합성예 6



[0402]

[0404] 1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-2,3,4,7,8,9,10,12-octahydro-1H-dibenzo[b,h]fluorene (1 equiv)을 THF (0.3 M)에 녹인 후 -25 °C에서 n-BuLi (1.05 eq)를 천천히 적가한 뒤, 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 이후 dichloro dimethyl Silane (1.05 eq)을 -10 °C에서 투입한 뒤, 상온에서 밤새(overnight) 교반하였다. 다른 반응기에 2-Methyl-4-phenylindene (1 eq)을 Toluene/THF (3/2, 0.5M)에 녹인 후 -25 °C에서 n-BuLi (1.05 eq)를

천천히 적가한 뒤, 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 이후 CuCN (2 mol%)를 투입하고 30 분동안 교반한 후, 첫 번째 반응물인 mono-Si 용액을 투입하였다. 이후 상온에서 밤새 교반하고 물을 이용하여 work-up 한 뒤 건조하여 리간드를 얻었다.



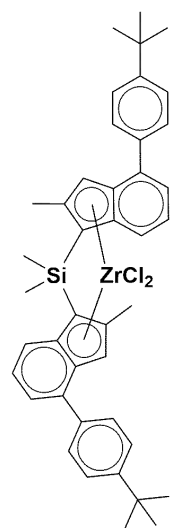
[0406]

[0408]

상기에서 제조한 리간드를 Toluene/Ether (부피비 2/1, 0.53M)에 녹이고, -25°C 에서 n-BuLi (2.05 eq)를 투입한 뒤, 상온에서 5 시간 동안 교반하였다. 별도의 플라스크에 ZrCl_4 (1 eq)를 톨루엔(1.2 M)에 혼합하여 제조한 슬러리를 제조하고, 상기 리간드 용액에 투입한 후, 상온에서 밤새 교반하였다. 반응이 완료되면, 용매를 진공 건조하고 디클로로메탄을 재투입하여 필터 등을 통해 LiCl를 제거하고, 여액을 진공 건조하고, 디클로로메탄/헥산을 첨가하여 상온에서 재결정 시켰다. 이후 생성된 고체를 여과하여 진공 건조하여 표제의 메탈로센 화합물을 얻었다.

[0410]

비교합성예 1



[0411]

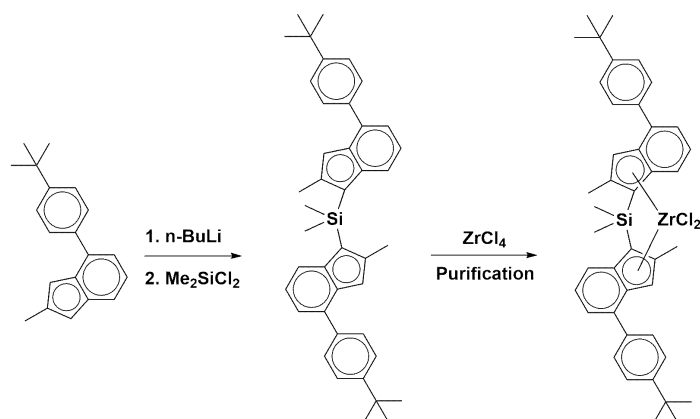
[0412]

bis(2-Methyl-4-(4' -tertbutylphenyl)Inden-1yl) silane의 제조

[0413]

2-Methyl-4-(4' -tertbutylphenyl)Indene(1 equiv)을 Toluene/THF (부피비 10:1, 0.3 M)에 녹인 후 -25°C 에서 n-BuLi (2.1 eq)를 천천히 적가한 뒤, 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 이후 CuCN (2 mol%)를 투입하고 30

분동안 교반한 후, dichloro dimethyl Silane (0.53 eq)을 -10°C 에서 투입한 뒤, 상온에서 밤새(overnight) 교반하였다. 이후 상온에서 밤새 교반하고 물을 이용하여 work-up 한 뒤 건조하여 리간드를 얻었다.



[0415]

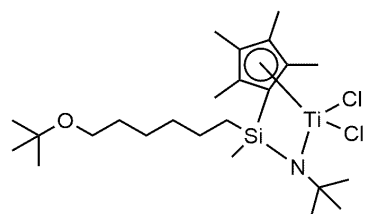
[0416] Dimethylsilanediylbis(2-Methyl-4-(4'-tertbutylphenyl)Inden-1yl) zirconium dichloride의 제조

[0417]

상기에서 제조한 리간드를 Toluene/Ether (부피비 10/1, 0.1 M)에 녹이고, -25°C 에서 n-BuLi (2.05 eq)를 투입한 뒤, 상온에서 5 시간 동안 교반하였다. 별도의 플라스크에 ZrCl_4 (1 eq)를 톨루엔(0.17 M)에 혼합하여 제조한 슬러리를 제조하고, 상기 리간드 용액에 투입한 후, 상온에서 밤새 교반하였다. 반응이 완료되면, 용매를 진공 건조하고 디클로로메탄을 재투입하여 필터 등을 통해 LiCl를 제거하고, 여액을 진공 건조하고, 디클로로메탄/헥산을 첨가하여 상온에서 재결정 시켰다. 이후 생성된 고체를 여과하여 진공 건조하여 표제의 메탈로센 화합물을 얻었다.

[0419]

비교합성예 2



[0420]

[0421]

상온에서 50 g의 Mg(s)를 10 L 반응기에 넣고, THF 300 mL를 가하였다. I_2 0.5 g을 가한 후, 반응기의 온도를 50°C 로 유지하였다. 반응기 온도가 안정화된 후 250 g의 6-t-부톡시헥실클로라이드를 피딩 펌프를 이용하여 5 mL/min의 속도로 반응기에 가하였다. 6-t-부톡시헥실클로라이드를 가함에 따라 반응기 온도가 4 내지 5°C 상승하는 것을 관찰하였다. 계속하여 6-t-부톡시헥실클로라이드를 가하면서 12 시간 동안 교반하여 검은색의 반응 용액을 얻었다. 생성된 검은색의 용액을 2 mL 취한 뒤, 물을 가하여 유기층을 얻어 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 6-t-부톡시헥산임을 확인하였으며, 이로부터 그리냐드 반응인 잘 진행되었음을 확인하였다. 이로부터, 6-t-부톡시헥실 마그네슘 클로라이드(6-t-butoxyhexyl magnesium chloride)를 합성하였다.

[0423]

MeSiCl_3 500 g과 1 L의 THF를 반응기에 가한 후 반응기 온도를 -20°C 까지 냉각하였다. 앞서 합성한 6-t-부톡시헥실 마그네슘 클로라이드 중 560 g을 피딩 펌프를 이용하여 5 mL/min의 속도로 반응기에 가하였다. 그리냐드 시약의 피딩이 끝난 후 반응기 온도를 천천히 상온으로 올리면서 12 시간 동안 교반하여, 흰색의 MgCl_2 염이 생성되는 것을 확인하였다. 헥산 4 L를 가하여 랩도리(labdori)를 통하여 염을 제거하여 필터 용액을 얻었다. 얻은 필터 용액을 반응기에 가한 후 70°C 에서 헥산을 제거하여 옅은 노란색의 액체를 얻었다. 얻은 액체를 $^1\text{H-NMR}$

을 통하여 메틸(6-*t*-부톡시헥실)디클로로실란 [methyl(6-*t*-butoxyhexyl)dichlorosilane]임을 확인하였다.

[0425] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3.3 (t, 2H), 1.5 (m, 3H), 1.3 (m, 5H), 1.2 (s, 9H), 1.1 (m, 2H), 0.7 (s, 3H)

[0427] 테트라메틸시클로펜타디엔 1.2 mol(150 g)과 2.4 L의 THF를 반응기에 가한 후 반응기 온도를 -20°C 로 냉각하였다. *n*-BuLi 480 mL를 피딩 펌프를 이용하여 5 mL/min의 속도로 반응기에 가하였다. *n*-BuLi을 가한 후 반응기 온도를 천천히 상온으로 올리면서 12 시간 교반하였다. 이어, 당량의 메틸(6-*t*-부톡시헥실)디클로로실란(326 g, 350 mL)을 빠르게 반응기에 가하였다. 반응기 온도를 천천히 상온으로 올리면서 12 시간 동안 교반한 후 다시 반응기 온도를 0°C 로 냉각시킨 후 2당량의 *t*-BuNH₂를 가하였다. 반응기 온도를 천천히 상온으로 올리면서 12 시간 동안 교반하였다. 이어 THF를 제거하고 4 L의 헥산을 가하여 랩도리를 통하여 염을 제거한 필터 용액을 얻었다. 필터 용액을 다시 반응기에 가한 후, 헥산을 70°C 에서 제거하여 노란색의 용액을 얻었다. 이를 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여, 메틸(6-*t*-부톡시헥실)(테트라메틸CpH)*t*-부틸아미노실란 [methyl(6-*t*-butoxyhexyl)(tetramethylCpH)*t*-butylaminosilane]임을 확인하였다.

[0429] *n*-BuLi과 리간드 디메틸(테트라메틸CpH)*t*-부틸아미노실란[dimethyl(tetramethylCpH)*t*-butylaminosilane]으로부터 THF 용액에서 합성한 -78°C 의 리간드의 디리튬염에 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ 10 mmol을 빠르게 가하였다. 반응 용액을 천천히 -78°C 에서 상온으로 올리면서 12 시간 동안 교반하였다. 이어, 상온에서 당량의 PbCl_2 (10 mmol)를 가한 후 12 시간 동안 교반하여, 푸른색을 띠는 짙은 검은색의 용액을 얻었다. 생성된 반응 용액에서 THF를 제거한 후 헥산을 가하여 생성물을 필터하였다. 얻은 필터 용액에서 헥산을 제거한 후, $^1\text{H-NMR}$ 로 [tBu-O-(CH₂)₆](CH₃)Si(C₅(CH₃)₄)(tBu-N)TiCl₂]임을 확인하였다.

[0431] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3.3 (s, 4H), 2.2 (s, 6H), 2.1 (s, 6H), 1.8 - 0.8 (m), 1.4 (s, 9H), 1.2 (s, 9H), 0.7 (s, 3H)

[0433] <담지 촉매의 제조>

[0434] 실시예 1: 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조

[0435] 실리카(Grace Davison사 제조 SP952X) 7 g과 톨루엔을 500 mL를 반응기에 투입한 후 메틸알루미늄옥산(MAO) 70 mmol을 넣어 95°C 에서 12 시간 동안 반응시켰다.

[0437] 그리고나서, 실리카를 톨루엔 용액으로 씻어준 후, 하기 표 1에 나타난 바와 같이 함량으로 합성에 1에서 제조한 제1 메탈로센 화합물과 합성에 3에서 제조한 제2 메탈로센 화합물을 톨루엔에 녹인 후 첨가하여, 80°C 에서 200 rpm으로 교반하며 2 시간 동안 반응시켰다.

[0439] 반응 종료 후, 충분한 양의 톨루엔과 헥산으로 세척한 다음, 상온에서 감압 하에 5 시간 1차 건조하고, 50°C 에서 4 시간 동안 감압 하에 2차 건조하여, 고체 입자 형태의 혼성 담지 메탈로센 촉매를 수득하였다.

[0441] 실시예 2 내지 6: 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조

[0442] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 제1 메탈로센 화합물과 제2 메탈로센 화합물의 종류와 함량을 달리한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 혼성 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.

[0444] **비교예 1 내지 3: 혼성 담지 메탈로센 촉매의 제조**

[0445] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 제2 메탈로센 화합물을 각각 비교합성예 1 및 2에서 제조한 전이 금속 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 혼성 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.

표 1

	제1 메탈로센 화합물		제2 메탈로센 화합물		메탈로센 화합물 물비
	종류	함량 ($\mu\text{mol/g-SiO}_2$)	종류	함량 ($\mu\text{mol/g-SiO}_2$)	
실시예 1	합성예 1	15	합성예 3	45	1:3
실시예 2	합성예 2	15	합성예 3	45	1:3
실시예 3	합성예 1	30	합성예 3	30	1:1
실시예 4	합성예 1	15	합성예 4	45	1:3
실시예 5	합성예 1	15	합성예 5	45	1:3
실시예 6	합성예 1	15	합성예 6	45	1:3
비교예 1	합성예 1	15	비교합성예 1	45	1:3
비교예 2	합성예 1	15	비교합성예 2	45	1:3
비교예 3	합성예 2	15	비교합성예 2	45	1:3

[0448] 상기 표 1에서, 촉매 전구체 물비는 제1 메탈로센 화합물: 제2 메탈로센 화합물의 물비로 나타난 것이다.

[0450] <시험예>

[0451] **시험예 1: 폴리에틸렌의 제조**

[0452] 하기 표 1에 나타난 바와 같은 조건 하에서, 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 각각의 담지 촉매의 존재 하에 에틸렌-1-헥센을 공중합하였다.

[0454] 0.6 L 스테인레스 반응기를 아르곤(Ar) 조건에서 헥산 0.26 kg과 트리이소프로필알루미늄 0.5 g를 넣고 이를 10 분 동안 교반한 후, 50 °C에서 메탈로센 담지 촉매 7 mg을 넣었다. 이를 70 °C까지 서서히 승온한 후 하기 표 2에 나타난 바와 같은 함량으로 1-헥센을 넣고 에틸렌 30 bar 조건에서 30 분 동안 폴리에틸렌 중합 공정을 수행하였다.

[0456] **시험예 2: 혼성 담지 촉매의 활성, 공정안정성 및 폴리에틸렌의 물성 평가**

[0457] 상기 실시예 및 비교예의 촉매 활성, 공정안정성 및 폴리에틸렌 공중합체의 물성을 하기의 방법으로 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0459] **(1) 촉매 활성(Activity, kg PE/g · cat · hr)**

[0460] 단위 시간(h)당 사용된 담지 촉매 함량(g · Cat)당 생성된 폴리에틸렌 공중합체의 무게(kg PE)의 비로 계산하였다.

[0462] **(2) 밀도(Density)**

[0463] ASTM D 1505 의 방법으로 폴리에틸렌의 밀도(g/cm^3)를 측정하였다.

[0465] (3) 비오씨디 인덱스(BOCD Index) 및 단쇄분지(SCB, short chain branch) 함량

[0466] 중량평균분자량(M)의 로그값($\log M$)을 x축으로 하고, 상기 로그값에 대한 분자량 분포($\text{dwt}/\text{dlog } M$)를 y축으로 하여 분자량 분포 곡선을 그렸을 때, 전체 면적 대비 좌우 끝 20%를 제외한 가운데 60%의 좌측 및 우측 경계에서 단쇄분지(SCB, short chain branch) 함량(탄소 1000 개당의 탄소수 2 내지 7(C_{2-7})의 결합지(branch) 함량, 단위: 개/1000C)을 측정하여 하기 수학적 식 1을 바탕으로 BOCD (Broad Orthogonal Co-monomer Distribution) Index 를 산출하였다.

[0468] 이 때, 고분자량쪽 SCB 함량과, 저분자량쪽 SCB 함량은 각각 가운데 60% 범위의 우측 및 좌측의 경계에서의 SCB 함량값을 의미하고, 시료를 PL-SP260을 이용하여 BHT 0.0125%가 포함된 1, 2, 4-Trichlorobenzene에서 160°C , 10 시간 동안 녹여 전처리한 후, 고온 GPC(PL-GPC220)와 연결된 적외선분광기(PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR)를 이용하여 160°C 에서 측정하였다.

[0469] [수학적 식 1]

[0470] $\text{BOCD Index} = (\text{고분자량쪽 SCB 함량} - \text{저분자량쪽 SCB 함량}) / (\text{저분자량쪽 SCB 함량})$

[0472] 참고로, 고분자량쪽 SCB 함량이, 저분자량쪽 SCB 함량보다 많은 경우 BOCD 구조를 갖는 것으로 평가할 수 있으며, 하기 표 1에서 SCB 함량은 상술한 바와 같이 측정한 고분자량쪽 SCB 함량과 저분자량쪽 SCB 함량의 총합을 나타내었다.

표 2

[0474]

측매	1-헥센(C6) 투입량 (mL)	활성 ($\text{kg}/\text{g-cat}$)	밀도 (g/cm^3)	SCB 함량 (1000C, FT-IR)	BOCD Index
실시예 1	3	3.1	0.940	3.9	4.9
실시예 2	3	1	0.938	4.1	5.1
실시예 3	5	4.5	0.944	2.0	3.0
실시예 4	3	1.5	0.941	4.0	4.8
실시예 5	3	1.8	0.941	3.9	4.9
실시예 6	3	2	0.935	4.2	5.0
비교예 1	2	4	0.937	1.9	2.2
비교예 2	2	2.1	0.941	1.7	2.1
비교예 3	2	2.8	0.947	1.8	0.6

[0475] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 6은 공단량체인 알파-올레핀의 함량을 증가시켰음에도 불구하고 밀도를 유지하며 높은 BOCD index 값을 가지며 폴리에틸렌 제품의 가공성, 굴곡성 강도 등을 유지하며 제품의 내구성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.