(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0073473
(43) 공개일자 2017년06월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 17/00 (2006.01) *C07F 7/00* (2006.01)
C07F 7/02 (2006.01) *C08F 10/00* (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01) *C08F 4/6592* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 17/00 (2013.01)
C07F 7/006 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0138561
(22) 출원일자 2016년10월24일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020150182238 2015년12월18일 대한민국(KR)

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

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **바이메탈 메탈로센 화합물, 이의 제조방법, 촉매 조성물 및 이를 이용한 폴리올레핀의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 높은 장쇄 분지(long chain branch, LCB)의 함량을 갖는 폴리올레핀을 제조할 수 있는 신규한 구조의 바이메탈 메탈로센 화합물, 이의 제조방법, 촉매 조성물 및 이를 이용한 폴리올레핀의 제조방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C07F 7/02 (2013.01)
C08F 10/00 (2013.01)
C08F 4/64 (2013.01)
C08F 4/65927 (2013.01)
(72) 발명자
김대환
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
박성호
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
이기수
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
홍대식
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

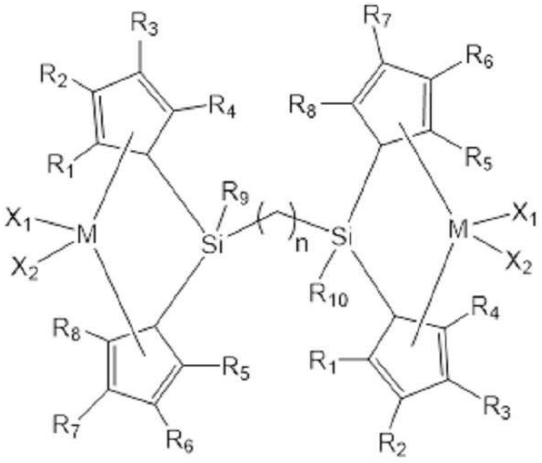
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 바이메탈 메탈로센 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 4족 전이금속이고;

X_1 및 X_2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬이고;

R_1 내지 R_8은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬이고, 상기 R_1 내지 R_8 중 인접하는 2개가 서로 연결되어 1개 이상의 지방족 고리, 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

R_9 및 R_{10}은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시이고;

n은 1 내지 10의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 R_1 내지 R_8은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 탄소수 2 내지 20의 알케닐기이거나, 상기 R_1 내지 R_8 중 인접하는 2개가 서로 연결되어 1개 이상의 지방족 고리, 또는 방향족 고리를 형성하는, 바이메탈 메탈로센 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, R_9 및 R_{10}은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬인 바이메탈 메탈로센 화합물.

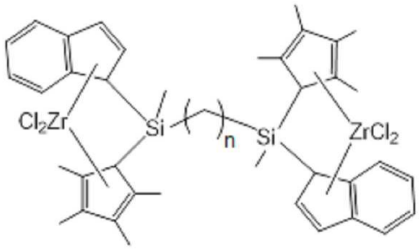
청구항 4

제1항에 있어서, M은 지르코늄(Zr)이고, n은 2 내지 6인 바이메탈 메탈로센 화합물.

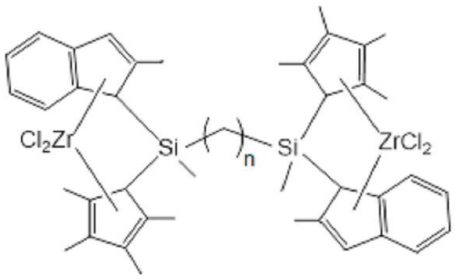
청구항 5

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 1a 내지 1d의 구조식들 중 하나로 표시되는 것인 바이메탈 메탈로센 화합물:

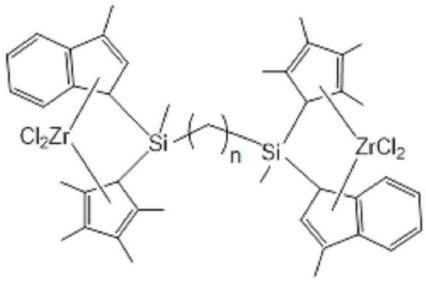
[화학식 1a]



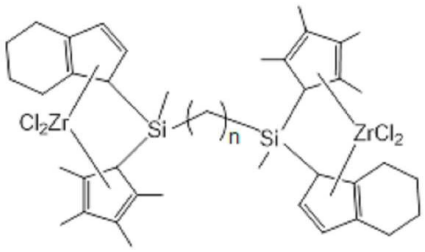
[화학식 1b]



[화학식 1c]



[화학식 1d]

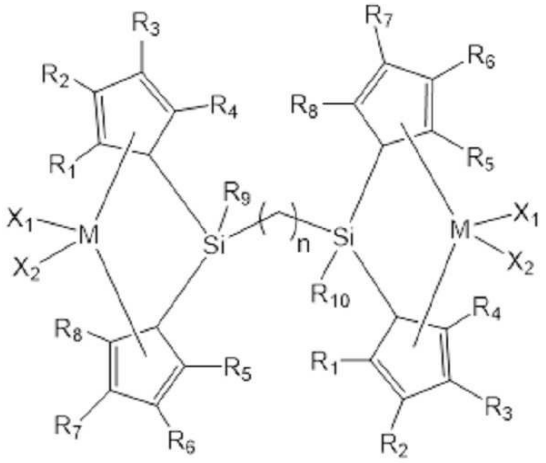


상기 화학식 1a 내지 1d에서, n은 1 내지 10의 정수이다.

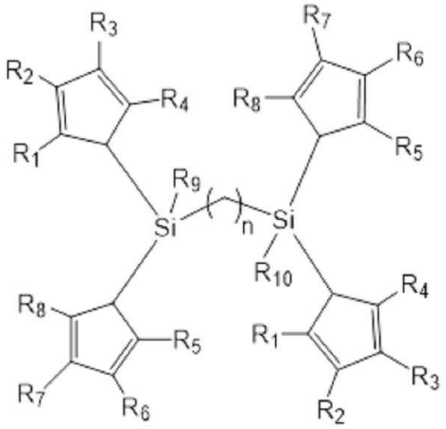
청구항 6

하기 화학식 2의 리간드 화합물과, 하기 화학식 2-1의 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는, 하기 화학식 1로 표시되는 바이메탈 메탈로센 화합물의 제조방법:

[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 2-1]

$M(X_1X_2)_2(THF)_2$

상기 화학식 1, 2, 및 2-1에서,

M은 4족 전이금속이고;

X_1 및 X_2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬이고;

R_1 내지 R_8은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬이고, 상기 R_1 내지 R_8 중 인접하는 2개가 서로 연결되어 1개 이상의 지방족 고리, 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

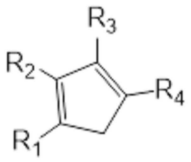
R_9 및 R_{10}은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시이고;

n은 1 내지 10의 정수이다.

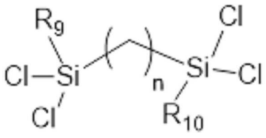
청구항 7

제6항에 있어서, 상기 화학식 2의 리간드 화합물은, 하기 화학식 1-1의 화합물 또는 이의 리튬염을 하기 화학식 1-2와 반응시켜 하기 화학식 1-3의 화합물을 제조하는 단계; 및 하기 1-3의 화합물을 하기 화학식 1-4의 화합물 또는 이의 리튬염과 반응시키는 단계를 포함하는 방법으로 제조되는, 바이메탈 메탈로센 화합물의 제조방법:

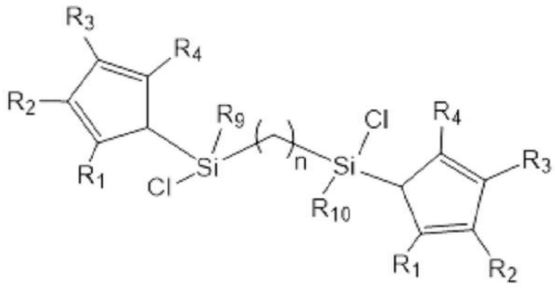
[화학식 1-1]



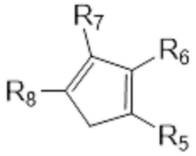
[화학식 1-2]



[화학식 1-3]



[화학식 1-4]



상기 화학식 1-1 내지 1-4에서,

R_1 내지 R_{10}, 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

청구항 8

제1항의 바이메탈 메탈로센 화합물; 및

하기 화학식 3, 화학식 4 및 화학식 5로 표시되는 화합물들로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 조촉매를 포함하는 촉매 조성물:

[화학식 3]

$-[Al(R_{11})-O]_c-$

상기 화학식 3에서,

R_{11}은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 라디칼, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼, 또는 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼이고, c는 2 이상의 정수이며,

[화학식 4]

$D(R_{12})_3$

상기 화학식 4에서,

D는 알루미늄 또는 보론이고, R_{12}는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 또는 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌이고,

[화학식 5]

$[L-H]^+[ZA_4]^-$ 또는 $[L]^+[ZA_4]^-$

상기 화학식 5에서,

L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, H는 수소 원자이며, Z는 13족 원소이고, A는 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소, 알콕시 또는 페녹시로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

청구항 9

제8항에 있어서, 담체에 담지된 것인, 촉매 조성물.

청구항 10

제8항에 따른 촉매 조성물의 존재 하에, 1종 이상의 올레핀 단량체를 중합시키는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 올레핀 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 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 폴리올레핀의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 바이메탈 메탈로센 화합물, 이의 제조방법, 촉매 조성물 및 이를 이용한 폴리올레핀의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 높은 LCB(long chain branch) 함량을 갖는 폴리올레핀을 제조할 수 있는 신규한 구조의 바이메탈 메탈로센 화합물, 이의 제조방법, 촉매 조성물 및 이를 이용한 폴리올레핀의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

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

[0003] 반면, 메탈로센 촉매는 하나의 종류의 활성점을 가진 단일 활성점 촉매로 생성 중합체의 분자량 분포가 좁고 촉매와 리간드의 구조에 따라 분자량, 입체 규칙도, 결정화도, 특히 공단량체의 반응성을 대폭 조절할 수 있는 장점이 있다. 그러나, 메탈로센 촉매로 중합한 폴리올레핀은 분자량 분포가 좁아 일부 제품에 응용할 경우, 압출부하 등의 영향으로 생산성이 현저히 떨어지는 등 현장적용이 어려운 문제가 있어 이와 관련된 폴리올레핀의 분자량 분포를 조절하려는 노력을 많이 해왔다.

[0004] 이를 위해, 단핵 메탈로센 화합물과 이핵 메탈로센 화합물을 이용한 방법이 알려져 있다.

[0005] 단핵 메탈로센 화합물에 대한 예를 들면, 미국 특허 제5,032,562호에는 두 개의 상이한 전이금속 촉매를 한 개의 담지 촉매 상에 지지시켜 중합 촉매를 제조하는 방법이 기재되어 있다. 이는 고분자량을 생성하는 티타늄(Ti) 계열의 지글러-나타 촉매와 저분자량을 생성하는 지르코늄(Zr) 계열의 메탈로센 촉매를 하나의 지지체에 담지시켜 이정 분산(bimodal distribution) 고분자를 생성하는 방법으로써, 담지 과정이 복잡하고, 조촉매로 인해 중합체의 형상(morphology)이 나빠지는 단점이 있다.

[0006] 또한, 이핵 메탈로센 화합물을 이용하여 공중합시 촉매의 공중합체 선택성, 활성 등을 변화시키고자 하는 연구가 보고되어 있으며, 일부 메탈로센 촉매의 경우 공단량체 혼입(incorporation) 및 활성이 높아지는 경우가 보고되어 있다.

[0007] 예들 들어, 대한민국 특허출원 제2003-12308호에는 담체에 이중핵 메탈로센 촉매와 단일핵 메탈로센 촉매를 활성화제와 함께 담지하여 반응기 내 촉매의 조합을 변화시키며 중합함으로써 분자량 분포를 제어하는 방안을 개시하고 있다. 그러나, 이러한 방법은 각각의 촉매의 특성을 동시에 구현하기에 한계가 있으며, 또한 완성된 촉매의 담체 성분에서 메탈로센 촉매 부분이 유리되어 반응기에 파울링(fouling)을 유발하는 단점이 있다.

[0008] 또한, 이전에 보고된 바이페닐렌 브릿지를 가지는 4족 금속 메탈로센 촉매의 경우 치환기의 첨가 및 구조의 변경에 문제가 있다.

[0009] 대부분의 전이금속 화합물을 이용하여 중합되는 에틸렌과 알파올레핀의 공중합체의 경우, 기존의 고압 공정을 통하여 얻어지는 LPDE에 비하여 좁은 분자량 분포와 우수한 물성을 나타내나, 가공성이 떨어지는 측면이 있다. 이는 장쇄 분지를 포함하지 않거나, 상대적으로 적은 함량의 장쇄 분지를 포함하기 때문이다.

[0010] 최근에는 장쇄분지를 갖는 고분자 구조 및 다양한 특성을 갖는 폴리올레핀계 공중합체를 얻고자 하는 노력이 학계 및 산업계에서 활발히 이루어지고 있으나, 이를 위한 새로운 촉매 및 공정의 개발이 여전히 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 상기와 같은 과제를 해결하고자, 본 발명은 새로운 구조의 바이메탈 메탈로센(Bimetallic metallocene) 화합물 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

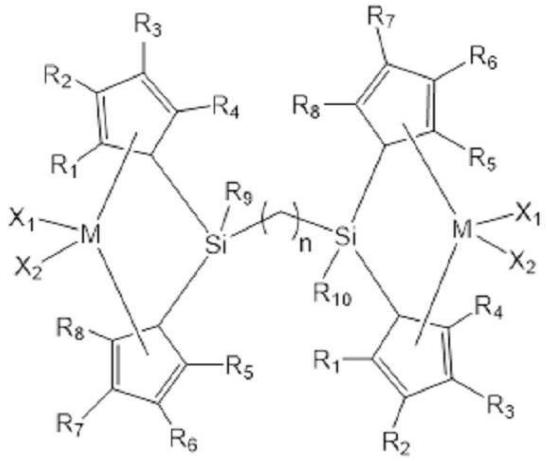
[0012] 또한, 본 발명은 상기 바이메탈 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 촉매 조성물을 이용한 폴리올레핀의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 측면은, 하기 화학식 1로 표시되는 바이메탈 메탈로센 화합물을 제공한다:

[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] 상기 화학식 1에서,

[0018] M은 4족 전이금속이고;

[0019] X_1 및 X_2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬이고;

[0020] R_1 내지 R_8은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬이고, 상기 R_1 내지 R_8 중 인접하는 2개가 서로 연결되어 1개 이상의 지방족 고리, 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

[0021] R_9 및 R_{10}은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시이고;

[0022] n은 1 내지 10의 정수이다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기 바이메탈 메탈로센 화합물을 제조하는 방법을 제공한다.

[0024] 또한, 본 발명은 상기 바이메탈 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 제공한다.

[0025] 또한, 본 발명은 상기 촉매 조성물의 존재 하에, 1종 이상의 올레핀계 단량체를 중합시키는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 바이메탈 메탈로센 화합물은 신규한 구조의 바이메탈성 메탈로센 화합물이며, 장쇄 분지(long chain branch, LCB)의 함량이 높은 폴리올레핀을 중합할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명은 상기 바이메탈 메탈로센 촉매를 포함하는 촉매 조성물을 이용하여 폴리올레핀 제조시 다른 균일계 촉매의 장점을 그대로 가지면서 높은 활성을 나타낼 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명의 촉매는 높은 LCB 함량을 갖고 생산성이 뛰어난 고품질의 폴리올레핀을 생산할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명에서, 제 1, 제 2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

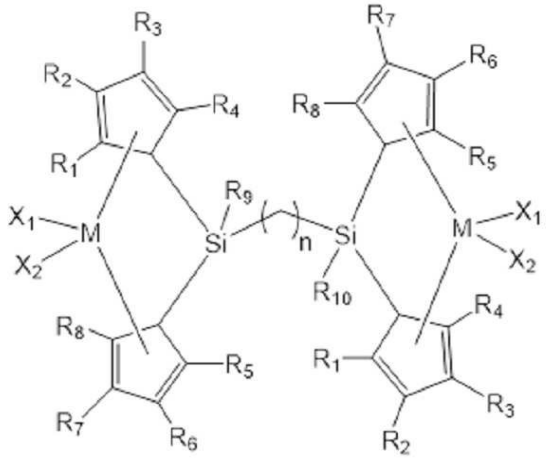
[0030] 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0031] 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.

[0032] 이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0034] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 바이메탈 메탈로센 화합물을 제공한다.

[0035] [화학식 1]



[0036]

[0037] 상기 화학식 1에서,

[0038] M은 4족 전이금속이고;

[0039] X_1 및 X_2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬이고;

[0040] R_1 내지 R_8은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬이고, 상기 R_1 내지 R_8 중 인접하는 2개가 서로 연결되어 1개 이상의 지방족 고리, 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

[0041] R_9 및 R_{10}은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시이고;

[0042] n은 1 내지 10의 정수이다.

[0043] 본 명세서에서 특별한 제한이 없는 한 다음 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.

[0044] 할로겐(halogen)은 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 또는 요오드(I)일 수 있다.

[0045] 탄소수 1 내지 20의 알킬은 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬일 수 있다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬은 탄소수 1 내지 20의 직쇄 알킬; 탄소수 1 내지 10의 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. 보다 구체적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬은 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, iso-펜틸기 또는 사이클로헥실기 등일 수 있다.

[0046] 탄소수 2 내지 20의 알케닐은 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알케닐일 수 있다. 구체적으로, 탄소수 2 내지 20의 알케닐은 탄소수 2 내지 20의 직쇄 알케닐, 탄소수 2 내지 10의 직쇄 알케닐, 탄소수 2 내지 5의 직쇄 알케닐, 탄소수 3 내지 20의 분지쇄 알케닐, 탄소수 3 내지 15의 분지쇄 알케닐, 탄소수 3 내지 10의 분지쇄 알케닐, 탄소수 5 내지 20의 고리형 알케닐 또는 탄소수 5 내지 10의 고리형 알케닐일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소수 2 내지 20의 알케닐은 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐 또는 사이클로헥세닐 등일 수 있다.

[0047] 탄소수 7 내지 20의 아릴은 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 트라이사이클릭 방향족 탄화수소를 의미할 수 있다. 구체적으로, 탄소수 6 내지 20의 아릴은 페닐기, 나프틸기 또는 안트라세닐기 등일 수 있다.

[0048] 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴은 아릴의 1 이상의 수소가 알킬에 의하여 치환된 치환기를 의미할 수 있다. 구체적으로, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴은 메틸페닐, 에틸페닐, n-프로필페닐, iso-프로필페닐, n-부틸페닐, iso-부틸페닐, tert-부틸페닐 또는 사이클로헥실페닐 등일 수 있다.

[0049] 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬은 알킬의 1 이상의 수소가 아릴에 의하여 치환된 치환기를 의미할 수 있다. 구체적으로, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬은 벤질기, 페닐프로필 또는 페닐헥실 등일 수 있다.

[0050] 본 발명에서 상기 화학식 1의 바이메탈 메탈로센 화합물은, 전이 금속이 배위된 사이클로펜타디엔(Cp)계 리간드로 이루어진 단일 메탈로센 화합물 두 개가, 화학식 -Si(R_9)-(CH_2)n-Si(R_{10})-의 알킬렌 디실릴기(alkylene disilyl)로 결합되어 있는 구조의 화합물이다. 따라서, 상기 화학식 1의 바이메탈 메탈로센 화합물은, 두 개의 전이 금속 활성점이 적절한 거리에 위치하여, 한 활성점에서 생성된 vinyl-terminated macromer의 혼입이 용이하다. 또한, 각각의 메탈로센 화합물 사이에 실리콘 링커(Si linker)로 일정한 간격을 부여함으로써 두 개의 금속 간의 불필요한 상호 작용을 줄여 안정적인 촉매 활성을 나타낼 수 있다.

[0051] 이에 따라, 높은 LCB 함량을 갖고 생산성이 뛰어난 고품질의 폴리올레핀을 중합할 수 있다. 상기 LCB (long chain branch)는, 폴리올레핀의 주 사슬에 붙어 있는 탄소수 6개 이상의 곁가지로, 폴리올레핀 중합 공정시 사용하는 공단량체에 의해 만들어지거나, 에틸렌 중합 과정에서 생성된 중간체인, 말단에 vinyl기를 갖는 macromer로부터 만들어질 수 있다.

[0052] 상기 LCB의 함량은 탄소수 6개 미만의 곁가지인 SCB (short chain branch) 보다 고분자의 물성에 더 큰 영향을 미칠 수 있다. 상기 LCB의 함량은 통상의 NMR 또는 FT-IR로는 명확한 측정이 어려우며, 고분자의 유변학적 거동을 이용하여 LCB 함량을 측정하여 비교할 수 있다.

[0053] 예를 들어, 폴리올레핀이 LCB를 포함하는 경우, ARES(advanced rheometric expansion system)를 이용하여 측정하여 분석한 Van Gurp-Palmen plot에서 변곡점이 생기는데, 이러한 변곡점의 위치를 수치화한 plateau delta값(plateau 구간에서의 평균값)이다. 폴리올레핀 내 LCB 함량이 많을수록 변곡점이 아래에 위치하여 plateau delta이 작은 값을 나타낸다.

[0054] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1의 바이메탈 메탈로센 화합물에서, 상기 R_1 내지 R_8은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 탄소수 2 내지 20의 알케닐기이거나, 상기 R_1 내지 R_8 중 인접하는 2개가 서로 연결되어 1개 이상의 지방족 고리, 또는 방향족 고리를 형성할 수 있다.

[0055] 바람직하게는, 상기 R_1 내지 R_8 중 서로 인접하는 2개가 서로 연결되어 지방족 고리, 또는 방향족 고리를 형성함으로써, 사이클로펜타디에닐기와 축합된 화합물, 예를 들어 치환되거나 치환되지 않은 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐, 또는 플루오레닐 등을 형성하고, 나머지 치환기는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸일 수 있다.

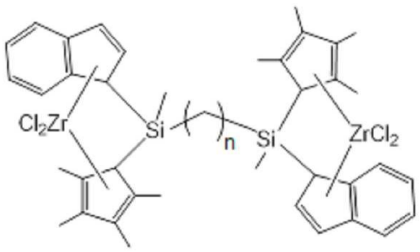
[0056] 또한 바람직하게는, R_9 및 R_{10}은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬, 보다 바람직하게는 메틸 또는 에틸일 수 있다.

[0057] 또한 바람직하게는, M은 지르코늄(Zr)이고, X_1 및 X_2는 Cl일 수 있다.

[0058] 또한 바람직하게는, n은 2 내지 6의 정수, 보다 바람직하게는 2 내지 4의 정수일 수 있다.

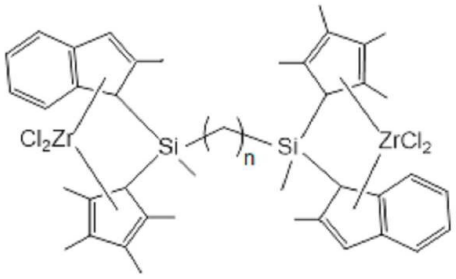
[0059] 상기 화학식 1의 바이메탈 메탈로센 화합물은 하기 화학식 1a 내지 1d의 구조식들 중 하나로 표시될 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다:

[0060] [화학식 1a]



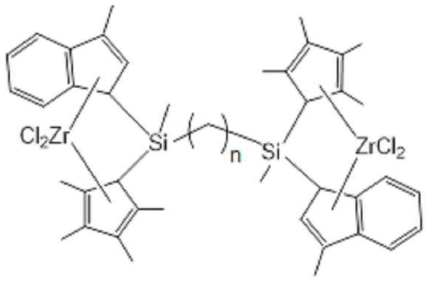
[0061]

[0062] [화학식 1b]



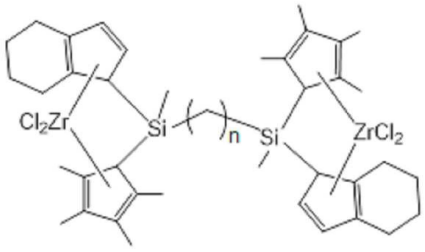
[0063]

[0064] [화학식 1c]



[0065]

[0066] [화학식 1d]

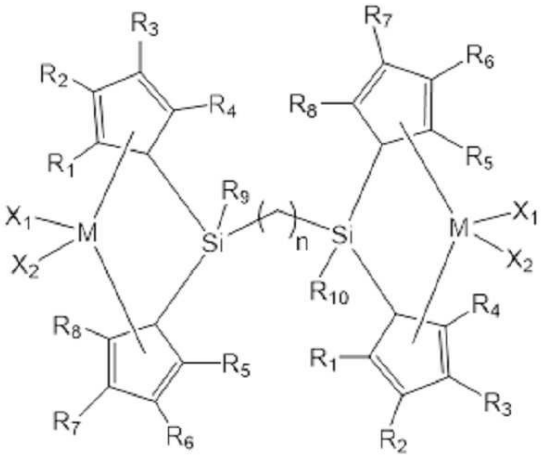


[0067]

[0068] 상기 화학식 1a 내지 1d에서, n은 1 내지 10의 정수이고, 바람직하게는, 2 내지 6의 정수, 보다 바람직하게는 2 내지 4의 정수이다.

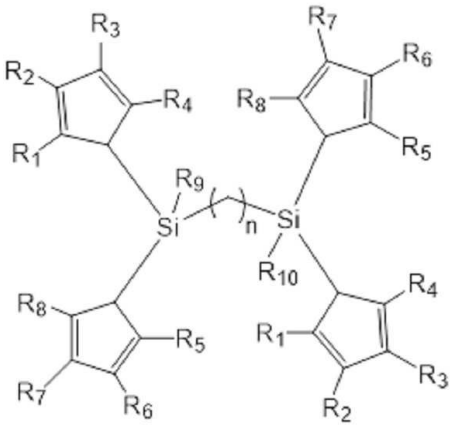
[0069] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 2의 리간드 화합물과, 하기 화학식 2-1의 화합물을 반응시켜 화학식 1의 화합물을 제조하는 단계를 포함하는, 하기 화학식 1로 표시되는 바이메탈 메탈로센 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0070] [화학식 1]



[0071]

[0072] [화학식 2]



[0073]

[0074] [화학식 2-1]

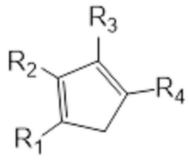
[0075] $M(X_1X_2)_2(THF)_2$

[0076] 상기 화학식 1, 2, 및 2-1에서, M, X_1, X_2, R_1 내지 R_{10}, 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0077] 상기 화학식 2의 화합물과 화학식 2-1의 화합물을 반응시키는 단계에서 반응 온도는 약 -200 내지 약 0℃, 보다 바람직하게는 약 -150 내지 약 0℃일 수 있다. 또한, 용매로는 톨루엔, 에테르, THF, MTBE, 또는 헥산 등을 사용할 수 있다. 또한, 생성물에서 유기층을 분리한 후, 분리된 유기층을 진공 건조하고 과량의 반응물을 제거하는 단계를 더 수행할 수 있다.

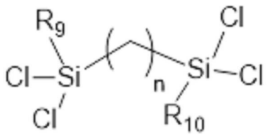
[0078] 한편, 상기 화학식 2의 리간드 화합물은, 하기 화학식 1-1의 화합물 또는 이의 리튬염을 하기 화학식 1-2와 반응시켜 하기 화학식 1-3의 화합물을 제조하는 단계, 및 하기 1-3의 화합물을 하기 화학식 1-4의 화합물 또는 이의 리튬염과 반응시켜 상기 화학식 2의 화합물을 제조하는 단계로 제조할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0079] [화학식 1-1]



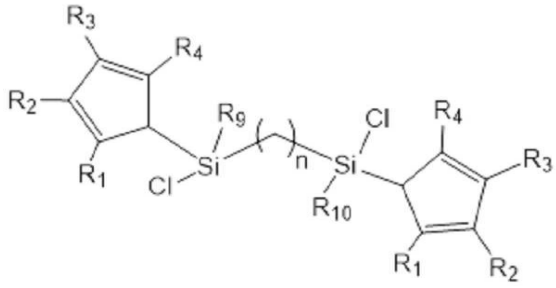
[0080]

[0081] [화학식 1-2]



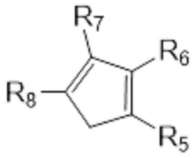
[0082]

[0083] [화학식 1-3]



[0084]

[0085] [화학식 1-4]

[0086] 

[0087] 상기 화학식 1-1 내지 1-4에서, R_1 내지 R_{10}, 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0088] 상기 1-3의 화합물을 제조하는 단계 및 상기 화학식 2의 화합물을 제조하는 단계에서, 반응 온도는 약 -200 내지 약 0℃, 보다 바람직하게는 약 -150 내지 약 0℃일 수 있다. 또한, 용매로는 톨루엔, 에테르, THF, 또는 헥산 등을 사용할 수 있다.

[0089] 상기 화학식 1-1의 화합물 및 화학식 1-4의 화합물은 알킬리튬, 예를 들어, n-부틸리튬(n-BuLi)과 반응시켜 리튬염의 형태로 반응시킬 수 있다.

[0090] 화학식 1의 바이메탈 메탈로센 화합물의 제조를 위한 기타 세부적인 반응은 이 기술 분야에 잘 알려진 통상의 유기 합성 방법을 사용할 수 있으므로, 그 조건이 특별히 한정되지 않으며, 후술하는 실시예에서 보다 구체화하여 설명한다.

[0091] 이러한 방법으로 제조된 화학식 1의 바이메탈 메탈로센 화합물은 신규한 구조를 가지며, 이에 포함된 두 개의 단일 메탈로센 화합물은 각각 사이클로펜타디에닐 또는 그 유도체 골격과 활성점인 전이 금속을 포함하며, 상기 두 개의 단일 메탈로센 화합물이 실리콘 링커를 중심으로 일정한 간격을 이루어 연결된 형태를 가진다. 이에, 실리콘 링커가 금속 사이의 불필요한 상호 작용을 줄이면서도 안정적인 바이메탈 메탈로센의 특성을 가지며 리간드 구조의 변형이 용이하고, 알파 올레핀 및 vinyl terminated macromer에 대한 접근성이 좋아 높은 LCB 함량을 갖는 폴리올레핀을 중합하는데 유용하게 사용될 수 있다.

[0092] 이에 따라, 본 발명의 화학식 1의 바이메탈 메탈로센 화합물은, 높은 LCB 함량을 갖는 폴리올레핀을 중합할 수 있다.

[0093] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1의 바이메탈 메탈로센 화합물과 조촉매를 포함하는 촉매 조성물을 제공한다. 본 발명에서 촉매 조성물이라 함은 상기 화학식 1의 바이메탈 메탈로센 화합물 및 조촉매 성분이 동시에 또는 임의의 순서로 순차적으로, 임의의 적합한 용매의 존재 또는 부존재 하에서, 단량체의 존재 또는 부재 하에 함께 첨가되어 활성이 있는 조성물로 수득될 수 있는 상태의 것을 의미한다.

[0094] 상기 촉매 조성물은 담체에 담지하지 않고 사용될 수 있으며, 또는 필요에 따라 담체에 담지되어 사용될 수도 있다.

[0095] 이러한 조촉매는 13족 금속을 포함하는 유기 금속 화합물로서, 일반적인 메탈로센 촉매 하에 올레핀을 중합할 때 사용될 수 있는 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0096] 바람직하게, 상기 조촉매는 하기 화학식 3, 화학식 4 및 화학식 5로 표시되는 화합물들로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0097] [화학식 3]

[0098] $-[Al(R_{11})-O]_c-$

[0099] 상기 화학식 3에서,

[0100] R_{11}은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 라디칼, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼, 또는 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼이고, c는 2 이상의 정수이며,

[0101] [화학식 4]

[0102] $D(R_{12})_3$

[0103] 상기 화학식 4에서,

[0104] D는 알루미늄 또는 보론이고, R_{12}는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 또는 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 20

의 하이드로카빌이고,

[0105] [화학식 5]

[0106] $[L\text{-}H]^{+}[ZA_4]^{-}$ 또는 $[L]^{+}[ZA_4]^{-}$

[0107] 상기 화학식 5에서,

[0108] L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, H는 수소 원자이며, Z는 13족 원소이고, A는 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소, 알콕시 또는 페녹시로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

[0109] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물로는, 예를 들어 메틸알루미녹산(MAO), 에틸알루미녹산, 이소부틸알루미녹산, 부틸알루미녹산 등이 될 수 있다.

[0110] 상기 화학식 4로 표시되는 알킬 금속 화합물로는, 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, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등일 수 있다.

[0111] 상기 화학식 5로 표시되는 화합물로는, 예를 들어 트리에틸암모니움테트라페닐보론, 트리부틸암모니움테트라페닐보론, 트리메틸암모니움테트라페닐보론, 트리프로필암모니움테트라페닐보론, 트리메틸암모니움테트라(p-톨릴)보론, 트리프로필암모니움테트라(p-톨릴)보론, 트리에틸암모니움테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리메틸암모니움테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론, 트리메틸암모니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라펜타플루오로페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플루오로페닐보론, 디에틸암모니움테트라펜타플루오로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리메틸포스포늄테트라페닐보론, 트리에틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리부틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모니움테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모니움테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리프로필암모니움테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리에틸암모니움테트라(o,p-디메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모니움테트라(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄, 트리메틸암모니움테트라(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄,트리부틸암모니움테트라펜타플루오로페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐알루미늄, 디에틸암모니움테트라펜타플루오로페닐알루미늄, 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리페닐카보니움테트라페닐보론, 트리페닐카보니움테트라페닐알루미늄, 트리페닐카보니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리페닐카보니움테트라펜타플루오로페닐보론 등일 수 있다.

[0112] 본 발명에 따른 촉매 조성물은, 첫 번째 방법으로서 1) 상기 화학식 1로 표시되는 바이메탈 메탈로센 화합물과 상기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물을 접촉시켜 혼합물을 얻는 단계; 및 2) 상기 혼합물에 상기 화학식 5로 표시되는 화합물을 첨가하는 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.

[0113] 또한, 본 발명에 따른 촉매 조성물은, 두 번째 방법으로서 상기 화학식 1로 표시되는 바이메탈 메탈로센 화합물과 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 접촉시키는 방법으로 제조될 수 있다.

[0114] 상기 촉매 조성물의 제조방법 중에서 첫 번째 방법의 경우에, 상기 화학식 1로 표시되는 바이메탈 메탈로센 화합물/상기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물의 몰 비율은 1/5,000 ~ 1/2 이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1/1,000 ~ 1/10 이고, 가장 바람직하게는 1/500 ~ 1/20 이다. 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물/상기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물의 몰 비율이 1/2을 초과하는 경우에는 알킬화제의 양이 매우 작아 금속 화합물의 알킬화가 완전히 진행되지 못하는 문제가 있고, 몰 비율이 1/5,000 미만인 경우에는 금속 화합물의 알킬화는 이루어지지만, 남아있는 과량의 알킬화제와 상기 화학식 5의 활성화제 간의 부반응으로 인하여 알킬화된 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지 못하는 문제가 있다.

[0115] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 바이메탈 메탈로센 화합물/상기 화학식 5로 표시되는 화합물의 몰 비율은 1/25 ~ 1이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1/10 ~ 1 이고, 가장 바람직하게는 1/5 ~ 1이다. 상기 화학식 1로 표시되는 바이메탈 메탈로센 화합물/상기 화학식 5로 표시되는 화합물의 몰 비율이 1을 초과하는 경우에는 활성화제의

양이 상대적으로 적어 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지 못해 생성되는 촉매 조성물의 활성도가 떨어지는 문제가 있고, 몰 비율이 1/25 미만인 경우에는 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지만, 남아 있는 과량의 활성화제로 촉매 조성물의 단가가 경제적이지 못하거나 생성되는 고분자의 순도가 떨어지는 문제가 있다.

[0116] 상기 촉매 조성물의 제조방법 중에서 두 번째 방법의 경우에, 상기 화학식 1로 표시되는 바이메탈 메탈로센 화합물/화학식 3으로 표시되는 화합물의 몰 비율은 1/10,000 ~ 1/10 이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1/5,000 ~ 1/100이고, 가장 바람직하게는 1/3,000 ~ 1/500이다. 상기 몰 비율이 1/10을 초과하는 경우에는 활성화제의 양이 상대적으로 적어 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지 못해 생성되는 촉매 조성물의 활성도가 떨어지는 문제가 있고, 1/10,000 미만인 경우에는 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지만, 남아 있는 과량의 활성화제로 촉매 조성물의 단가가 경제적이지 못하거나 생성되는 고분자의 순도가 떨어지는 문제가 있다.

[0117] 상기 촉매 조성물의 제조시에 반응 용매로서 펜탄, 헥산, 헵탄 등과 같은 탄화수소계 용매, 또는 벤젠, 톨루엔 등과 같은 방향족계 용매가 사용될 수 있다. 또한, 메탈로센 화합물과 조촉매 화합물은 실리카나 알루미나에 담지된 형태로도 이용할 수 있다.

[0118] 또한, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 촉매 조성물의 존재 하에서, 올레핀계 단량체를 중합시키는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조방법을 제공한다.

[0119] 본 발명에 따른 폴리올레핀의 제조방법에 있어서, 상기 올레핀계 단량체의 구체적인 예로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센 등이 있으며, 이들을 2종 이상 혼합하여 공중합할 수도 있다.

[0120] 상기 폴리올레핀은 에틸렌 및 알파올레핀 공중합체인 것이 보다 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0121] 상기 폴리올레핀이 에틸렌과 알파올레핀 공중합체인 경우에 있어서, 상기 공단량체인 알파올레핀의 함량은 특별히 제한되는 것은 아니며, 폴리올레핀의 용도, 목적 등에 따라 적절하게 선택할 수 있다. 보다 구체적으로는 약 1 내지 약 40 중량%, 바람직하게는 약 10 내지 약 30 중량%일 수 있다.

[0122] 상기 중합 반응은 하나의 연속식 슬러리 중합 반응기, 루프 슬러리 반응기, 기상 반응기 또는 용액 반응기를 이용하여, 하나의 올레핀 단량체로 호모중합하거나 또는 2종 이상의 단량체로 공중합하여 진행할 수 있다.

[0123] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 폴리올레핀의 중합은 약 20 내지 약 110℃의 온도 및 약 20 내지 약 100 bar의 압력에서 약 10 분 내지 약 2 시간 동안 반응시켜 수행할 수 있다. 바람직하게는 약 80 내지 약 100℃의 온도 및 약 30 내지 약 60 bar의 압력에서 반응을 수행할 수 있다.

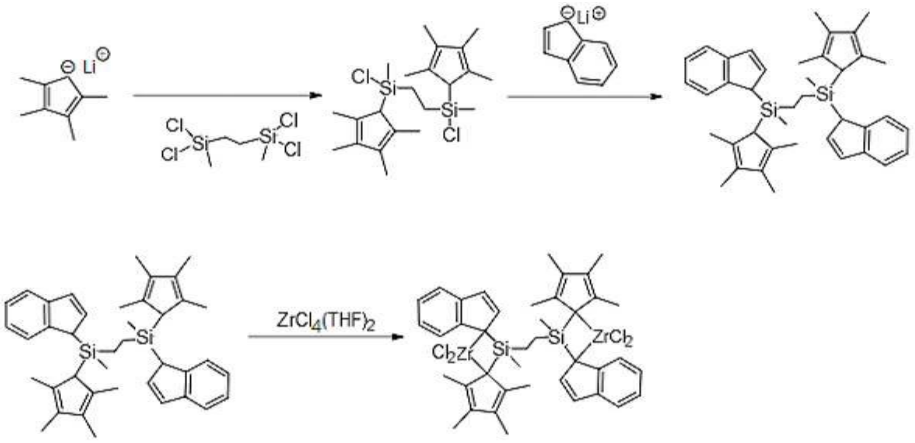
[0124] 이러한 본 발명의 제조 방법으로 제조된 상기 폴리올레핀은 중량 평균 분자량이 약 10,000 내지 약 300,000 g/mol이고, 바람직하게 약 50,000 내지 약 200,000 g/mol일 수 있다. 또한 상기 폴리올레핀의 분자량 분포(Mw/Mn)는 약 2 내지 약 8일 수 있다.

[0125] 이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상세히 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

[0127] **<실시예>**

[0128] **바이메탈 메탈로센 화합물의 합성**

[0129] **합성예 1**



[0130]

[0131] TMCP (trimethyl cyclopentane)는 THF (0.3 M)에서 n-BuLi (1 당량)으로 Lithiation 후 필터하여 TMCP-Li salts로 준비하였다.

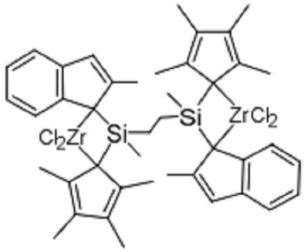
[0132] indene을 THF (0.5 M)에서 n-BuLi (1 당량)으로 Lithiation하고 헥센(hexane)으로 용매를 치환한 후에 필터하여 indene-Li salts로 준비하였다.

[0133] 250 mL Schlenk flask에 아르곤(Ar) 하에서 TMCP-Li salts 50 mmol, THF 100 mL를 적가하고, -20℃에서 0.5 당량의 $Cl_2CH_3Si(CH_2)_2SiCH_3Cl_2$를 더하였다. 6시간 후 여기에 CuCN 3 mol%와 indene-Li salts (50 mmol, THF 1M solution)을 -20℃에서 더하고 12시간 동안 반응시켰다. 물층과, 헥센과 MTBE의 유기층으로 분리하여 리간드를 수득하였다.

[0134] 합성한 리간드 23.4 mmol을 아르곤 하에서 THF 100 mL, toluene 94 mL에 녹이고 -20℃에서 2 당량의 n-BuLi를 적가하였다. 24시간 동안 반응 후 $ZrCl_4(THF)_2$ (46.8 mmol, toluene 0.515 M solution)에 리간드-Li 용액을 더하였다. 16시간 동안 반응 후 용매를 제거하고, toluene 50 mL와 MTBE 50 mL로 washing하여 필터하였다. 필터케이크(filtercake)를 MC로 녹여 LiCl이 제거된 전이금속 화합물을 수득하였다.

[0136] 1H NMR (C6D6, δ7.15): 7.48 (2H, t), 7.29 (1H, dd), 7.18(1H, t), 7.13 (2H, m), 7.01 (1H, td), 6.94(1H, m), 6.89(1H, m), 6.81 (1H, m), 5.80 (1H, dd), 5.72(1H, dd), 1.76-1.70 (24H, 8s), 1.53-1.48 (4H, m), 1.083, 1.026 (3H,2s), 0.879, 0.826 (3H, 2s)

[0138] **합성예 2**



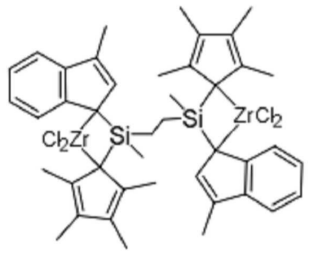
[0139]

[0140] 합성예 1에서, indene 대신 2-methyl indene을 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 표제의 전이금속 화합물을 수득하였다.

[0142] 1H NMR (C6D6, δ7.15): 7.46 (2H, t), 7.39 (1H, dd), 7.18(1H, t), 7.14 (2H, m), 7.01 (1H, td), 6.94(1H, m), 6.85(1H, dd), 6.77 (1H, dd), 2.07 (6H, 2s), 1.85-1.79 (24H, 8s), 1.55-1.50 (4H, m), 1.08, 1.04

(3H, 2s), 0.90, 0.83 (3H, 2s)

[0144] **합성예 3**

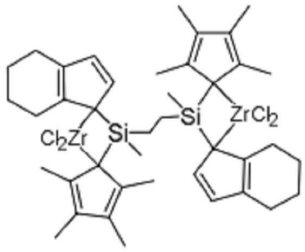


[0145]

[0146] 합성예 1에서, indene 대신 3-methyl indene을 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 표제의 전이금속 화합물을 수득하였다.

[0148] 1H NMR (C6D6, δ7.15): 7.52 (2H, t), 7.33 (1H, dd), 7.25(1H, t), 7.14 (2H, m), 6.96 (1H, td), 6.88(1H, m), 6.65(1H, dd), 6.57 (1H, dd), 2.27 (6H, 2s), 1.88-1.82 (24H, 8s), 1.52-1.45 (4H, m), 1.08, 1.06 (3H,2s), 0.89, 0.85 (3H, 2s)

[0150] **합성예 4**

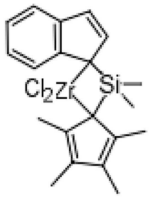


[0151]

[0152] 합성예 1의 전이금속 화합물 10mmol을 DCM 20mL에 녹여 아르곤 분위기 하에서 100 mL 용량의 고압 반응기(sus reactor)에 투입하고 5 mol%의 Pd/C를 DCM 10mL에 녹여 투입하였다. 수소 기체를 20 bar까지 채운 후 35℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응이 완결되면 반응 용액을 celite filtration하여 Pd/C를 제거한 후, 용매를 제거하여 표제의 전이금속 화합물을 수득하였다.

[0154] 1H NMR (C6D6, δ7.15): 6.33 (1H, d), 6.25 (1H, d), 5.27 (1H, d0), 5.19 (1H, d), 2.98 (4H, m), 2.71-2.58(8H, m), 2.42 (4H, m), 1.84-1.71 (24H, 8s), 1.43-1.32(4H, m), 0.95, 0.92 (3H, 2s), 0.85, 0.83 (3H, 2s)

[0156] **합성예 5**



[0157]

[0158] TMCP (trimethyl cyclopentane)는 THF (0.3 M)에서 n-BuLi (1 당량)으로 Lithiation 후 필터하여 TMCP-Li salts로 준비하였다.

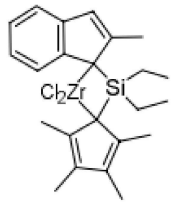
[0159] indene을 THF (0.5 M)에서 n-BuLi (1 당량)으로 Lithiation하고 헥센(hexane)으로 용매를 치환한 후에 필터하여 indene-Li salts로 준비하였다.

[0160] 250 mL Schlenk flask에 아르곤(Ar) 하에서 TMCP-Li salts 50 mmol, THF 100 mL를 적가하고, -20℃에서 1 당량의 dichlorodimethyl silane을 더하였다. 6시간 후 CuCN 3 mol%와 indene-Li salts (50 mmol, THF 1M solution)을 -20℃에서 더하고 12시간 동안 반응시켰다. 물층과, 헥센과 MTBE의 유기층으로 분리하여 리간드를 수득하였다.

[0161] 합성한 리간드 50 mmol을 아르곤 하에서 THF 100 mL, toluene 94 mL에 녹이고 -20℃에서 2 당량의 n-BuLi를 적가하였다. 24시간 동안 반응 후 $ZrCl_4(THF)_2$ (1 당량, toluene 0.5 M solution)에 리간드-Li 용액을 더하였다. 16시간 동안 반응 후 용매를 제거하고, toluene 50 mL와 MTBE 50 mL로 washing하여 필터하였다. 필터케이크를 MC로 녹여 LiCl이 제거된 전이금속 화합물을 수득하였다.

[0163] 1H NMR ($CDCl_3$, δ7.26): 0.96 (3H, s), 1.16 (3H, s), 1.91 (3H, s), 1.93 (3H, s), 1.96(3H, s), 1.97 (3H, s), 5.98 (1H, d), 7.07 (1H, t), 7.23 (1H, d), 7.35 (1H, t), 7.49 (1H, d), 7.70 (1H, d).

[0165] **합성예 6**

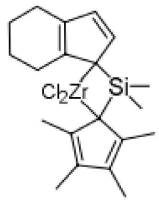


[0166]

[0167] 합성예 5에서, indene 대신 2-methyl indene을 사용하고, dichlorodimethyl silane 대신 dichlorodiethyl silane을 사용한 것을 제외하고는 합성예 5와 동일한 방법으로 표제의 전이금속 화합물을 수득하였다.

[0169] 1H NMR (C6D6, δ7.15): 7.46 (1H, d), 7.37 (1H, d), 7.7 (1H, t), 6.84 (1H, s), 6.77(1H, t), 2.10(3H, s), 1.94 (3H, s), 1.90 (3H, s), 1.84 (3H, s),1.73(3H, s),1.44 (2H, m), 1.31(2H, q), 1.14 (3H, t), 1.10 (3H, t),

[0171] **합성예 7**



[0172]

[0173] 합성예 5의 전이금속 화합물 10 mmol을 아르곤 분위기 하에서 100 mL 용량의 고압 반응기(sus reactor)에 투입하고, 5 mol%의 Pd/C를 DCM 30mL에 녹여 투입하였다. 수소 기체를 20 bar까지 채운 후 35℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응이 완결되면 반응 용액을 celite filtration하여 Pd/C를 제거한 후, 용매를 제거하여 표제의 전이금속 화합물을 수득하였다.

[0175] 1H NMR ($CDCl_3$, δ7.26): 0.82 (3H, s), 0.88 (3H, s), 1.92 (6H, s), 1.99 (3H, s), 2.05 (3H, s), 2.34 (2H, m), 2.54 (2H, m), 2.68 (2H, m), 3.03 (2H, m), 5.45(1H, s), 6.67 (1H, s)

[0177] **담지 촉매의 제조 실시예**

[0178] **제조예 1**

[0179] 실리카(제조사: Grace Davision, 제품명: SP 952)를 600℃ 및 진공 하에서 12시간 동안 건조시켰다.

[0180] 유리 반응기에 상기 건조된 실리카 20g을 넣었다. 이어서 톨루엔에 알루미늄이 13mmol로 함유되어 있는 메틸알루미녹산(MAO) 용액을 투입하고, 40℃에서 1시간 동안 교반하였다. 이후 교반을 중지하고 반응 생성물을 settling한 후 decantation하여 알루미늄 화합물을 제거하고, 충분한 양의 톨루엔으로 여러 번 세척하여 반응하지 않은 메틸알루미녹산을 제거하였다. 얻어진 반응 생성물을 50℃에서 감압 건조하여 남아있는 톨루엔을 제거함으로써 17wt%의 알루미늄을 포함하고 있는 조촉매 담지 담체(MAO/SiO_2) 32g를 수득하였다

[0181] 상기 조촉매 담지 촉매 12g을 유리 반응기에 넣은 후 톨루엔 70mL를 주입하여 교반하였다. 그리고, 상기 합성예 1의 전이금속 화합물(1.3 mmol)이 용해된 톨루엔 용액을 상기 유리 반응기에 주입하고, 40℃에서 2시간 동안 교반하였다. 이후 반응 생성물을 충분한 양의 톨루엔으로 세척한 후 감압 건조하여 고체 분말 형태의 메탈로센 담지 촉매를 수득하였다.

[0183] **제조예 2**

[0184] 합성예 1의 전이금속 화합물 대신 상기 합성예 2의 전이금속 화합물을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 메탈로센 담지 촉매를 제조하였다.

[0186] **제조예 3**

[0187] 합성예 1의 전이금속 화합물 대신 상기 합성예 3의 전이금속 화합물을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 메탈로센 담지 촉매를 제조하였다.

[0189] **제조예 4**

[0190] 합성예 1의 전이금속 화합물 대신 상기 합성예 4의 전이금속 화합물을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 메탈로센 담지 촉매를 제조하였다.

[0192] **제조예 5**

[0193] 합성예 1의 전이금속 화합물 대신 상기 합성예 5의 전이금속 화합물을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 메탈로센 담지 촉매를 제조하였다.

[0195] **제조예 6**

[0196] 합성예 1의 전이금속 화합물 대신 상기 합성예 6의 전이금속 화합물을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 메탈로센 담지 촉매를 제조하였다.

[0198] **제조예 7**

[0199] 합성예 1의 전이금속 화합물 대신 상기 합성예 7의 전이금속 화합물을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 메탈로센 담지 촉매를 제조하였다.

[0201] **폴리올레핀 중합 실시예**

[0202] **실시예 1**

[0203] 600 mL Parr reactor 내부를 아르곤(Ar)으로 치환하고, TMA를 처방한 헥산 400 mL, TIBAL 0.2g, 상기 제조예 1에서 수득한 메탈로센 담지 촉매 10mg을 투입하였다. 반응기 내부의 아르곤을 벤트하고 온도를 80℃까지 올린 후, 에틸렌 밸브를 열어 내부 에틸렌 압력을 20 bar로 유지하였다. 에틸렌과 동시에 수소를 투입하였으며 1시간 동안 중합을 실시한 후, 에틸렌 공급을 중단하고 온도가 상온으로 떨어지면 에틸렌을 배기하였다. 반응물을 필터하여 용매를 제거한 후 80℃ 진공 오븐에서 3시간 동안 건조하여 에틸렌 중합체를 수득하였다.

[0205] **실시예 2**

[0206] 상기 제조예 2에서 수득한 메탈로센 담지 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌 중합체를 제조하였다.

[0208] **실시예 3**

[0209] 상기 제조예 3에서 수득한 메탈로센 담지 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌 중합체를 제조하였다.

[0211] **실시예 4**

[0212] 상기 제조예 4에서 수득한 메탈로센 담지 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌 중합체를 제조하였다.

[0214] **비교예 1**

[0215] 상기 제조예 5에서 수득한 메탈로센 담지 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌 중합체를 제조하였다.

[0217] **비교예 2**

[0218] 상기 제조예 6에서 수득한 메탈로센 담지 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌 중합체를 제조하였다.

[0220] **비교예 3**

[0221] 상기 제조예 7에서 수득한 메탈로센 담지 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌 중합체를 제조하였다.

[0223] **<실험예>**

[0224] 상기 실시예 및 비교예에서 촉매 활성 및 수득된 올레핀계 중합체의 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

[0226] 1) 촉매 활성: 단위 시간(h)을 기준으로 사용된 촉매 함량(촉매의 g)당 생성된 중합체의 무게(kg)의 비로 계산하였다.

[0227] 2) 중량 평균 분자량, 및 분자량분포: 측정 온도 160℃, 겔투과 크로마토그라피-에프티아이알(GPC-FTIR)을 이용하여 수 평균 분자량, 중량 평균분자량, Z 평균분자량을 측정하였다. 분자량 분포는 중량 평균분자량과 수 평균분자량의 비로 나타내었다.

[0228] 3) Melt Flow Rate Ratio ($MFRR_{21.6/2.16}$): $MFR_{21.6}$을 $MFR_{2.16}$으로 나누어 계산하였으며, $MFR_{21.6}$은 ISO 1133에 따라 230℃의 온도 및 21.6kg의 하중 하에서 측정하였고, $MFR_{2.16}$은 ISO 1133에 따라 230℃의 온도 및 2.16kg의 하중 하에서 측정하였다.

[0229] 4) LCB (long chain branch): 주파수에 따른 복소점도를 TA instrument사의 ARES(advanced rheometric expansion system)를 이용하여 측정하여 Van Gurp-Palmen plot에서 plateau 구간에서의 평균값인 plateau delta값을 계산하였다.

[0230] 측정 샘플은 190℃에서 직경 25.0mm의 parallet plates를 이용하여 gap이 2.0mm가 되도록 하였다. 측정은 dynamic strain frequency sweep 모드로 하여 strain은 5%, frequency는 0.05 rad/s에서 500 rad/s까지, 각 decade에 10 point씩 총 41point를 측정하였다. Power law 피팅은 측정 프로그램인 TA Orchestrator를 이용하여 피팅하였다.

표 1

[0231]

	Activity (단위: kgPE/gcat)	중량평균분자량 (Mw) (단위: g/mol)	분자량분포 (PDI)	$MFR_{2.16}$ (단위: g/10min)	MFRR	plateau delta
실시예 1	2.95	185,000	3.42	0.9	35.25	0.90
실시예 2	1.42	277,000	3.83	0.9	35.37	0.95
실시예 3	3.54	123,000	3.19	1.2	31.40	0.95
실시예 4	2.74	188,000	3.28	0.9	30.11	1.10
비교예 1	3.09	130,000	3.03	1.1	29.74	1.00
비교예 2	1.88	290,000	3.52	0.9	28.45	1.20
비교예 3	2.87	142,000	2.75	1	27.40	1.15

[0232] 표 1을 참조하면, 본 발명의 바이메탈 메탈로센 화합물을 이용하여 중합한 폴리올레핀은, 동일 또는 유사한 구조의 단일 메탈로센 화합물을 이용하여 중합한 폴리올레핀과 비교할 때, 더 작은 plateau delta값을 가져 LCB 함량이 더 높은 폴리올레핀을 중합할 수 있는 것으로 나타났다.