(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0106801
(43) 공개일자 2017년09월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 10/06 (2006.01) *C08F 4/642* (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01) *C08F 4/6592* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 10/06 (2013.01)
C08F 4/6428 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0030387
(22) 출원일자 2016년03월14일
심사청구일자 없음

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

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **올레핀 중합체 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 휘발성 유기 화합물의 발생 정도가 매우 낮은 올레핀 중합체를 제공한다. 상기 올레핀 중합체는 매우 낮은 TVOC 값을 가져 인체에 접촉하는 자동차 내장재 혹은 가정용 가전제품 등에 유용하게 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류
C08F 4/65916 (2013.01)
C08F 4/65922 (2013.01)
(72) 발명자
노경섭
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
전상진
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
안상은
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
이인선
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
박진현
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명 세 서

청구범위

청구항 1

220℃에서 20 분간 가열하여 1 g 당 검출되는 탄소수 3 내지 25의 직쇄 탄화수소를 톨루엔의 함량으로 환산한 값이 150 ㎍/g 이하인 올레핀 중합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 120℃에서 5 시간 동안 가열하여 1 g 당 검출되는 탄소수 3 내지 25의 직쇄 탄화수소를 아세톤의 함량으로 환산한 값이 50 ㎍/g 이하인 올레핀 중합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 90℃에서 30 분간 가열하여 1 g 당 검출되는 탄소수 3 내지 25의 직쇄 탄화수소를 톨루엔의 함량으로 환산한 값이 10 ㎍/g 이하인 올레핀 중합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 120℃에서 1 시간 동안 가열하여 1 g 당 검출되는 탄소수 14 내지 32의 직쇄 탄화수소를 헥사데칸의 함량으로 환산한 값이 20 ㎍/g 이하인 올레핀 중합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 프로필렌 단독 중합체인 올레핀 중합체.

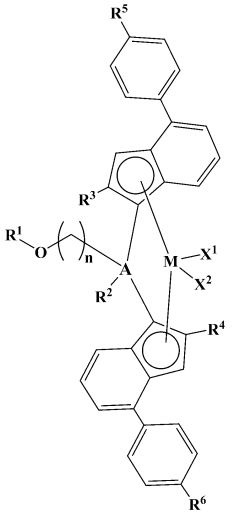
청구항 6

제 1 항에 있어서, 자동차 또는 가전제품에 적용되는 올레핀 중합체.

청구항 7

하기 화학식 1로 표시되는 전이 금속 화합물을 포함하는 메탈로센 촉매 존재 하에, 올레핀 단량체를 중합 반응시키는 단계를 포함하는 제 1 항에 따른 올레핀 중합체의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 3족 전이 금속, 4족 전이 금속, 5족 전이 금속, 란타나이드 계열의 전이 금속 및 악타나이드 계열의 전이 금속 중 어느 하나이고,

X^1 및 X^2는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 할로겐 중 어느 하나이고,

A는 14족의 원소 중 어느 하나이며, n은 1 내지 20 사이의 정수이고,

R^1은 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 7 내지 30의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬 및 탄소수 6 내지 30의 아릴 중 어느 하나이며,

R^2는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 7 내지 30의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬 및 탄소수 6 내지 30의 아릴 중 어느 하나이고,

R^3 내지 R^6은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬 중 어느 하나이다.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 화학식 1의 R^3 및 R^4가 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬 중 어느 하나인 전이 금속 화합물이 포함된 촉매가 사용되는 올레핀 중합체의 제조 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서, 상기 화학식 1의 R^5 및 R^6이 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 6의 분지쇄 알킬 중 어느 하나인 전이 금속 화합물이 포함된 촉매가 사용되는 올레핀 중합체의 제조 방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서, 상기 화학식 1의 R^1이 탄소수 3 내지 6의 분지쇄 알킬 중 어느 하나이고, n이 3 내지 9 사이의 정수인 전이 금속 화합물이 포함된 촉매가 사용되는 올레핀 중합체의 제조 방법.

청구항 11

제 7 항에 있어서, 상기 화학식 1의 R^2가 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬 중 어느 하나인 전이 금속 화합물이 포함된 촉매가 사용되는 올레핀 중합체의 제조 방법.

청구항 12

제 7 항에 있어서, 상기 화학식 1의 M이 4족 전이 금속 중 어느 하나인 전이 금속 화합물이 포함된 촉매가 사용되는 올레핀 중합체의 제조 방법.

청구항 13

제 7 항에 있어서, 상기 메탈로센 촉매는 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 조촉매를 추가로 포함하는 올레핀 중합체의 제조 방법:

[화학식 2]

$R_8-[Al(R_7)-O]_n-R_9$

상기 화학식 2에서,

R_7, R_8 및 R_9는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기 및 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기 중 어느 하나이고,

n은 2 이상의 정수이며,

[화학식 3]

$D(R_{10})_3$

상기 화학식 3에서,

D는 알루미늄 또는 보론이고,

R_{10}은 각각 독립적으로 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기, 및 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기 중 어느 하나이며,

[화학식 4]

$[L-H]^+[Z(A)_4]^-$ 또는 $[L]^+[Z(A)_4]^-$

상기 화학식 4에서,

L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, H는 수소 원자이며,

Z는 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 하이드로카빌실릴기 중 1 이상의 치환기로 치환된 치환기들 중 어느 하나이다.

청구항 14

제 7 항에 있어서, 상기 메탈로센 촉매는 상기 화학식 1의 전이 금속 화합물을 담지하는 담체를 추가로 포함하는 올레핀 중합체의 제조 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 상기 담체는 실리카, 알루미나, 마그네시아 또는 이들의 혼합물인 올레핀 중합체의 제조 방

법.

청구항 16

제 7 항에 있어서, 상기 올레핀 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-아이토센, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리덴노보덴, 페닐노보덴, 비닐노보덴, 디사이클로펜타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠 및 3-클로로메틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 올레핀 중합체의 제조 방법.

청구항 17

제 7 항에 있어서, 상기 올레핀 단량체는 프로필렌인 올레핀 중합체의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 올레핀 중합체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 기존의 폴리올레핀의 상업적 제조 과정에는 티타늄 또는 바나듐 화합물의 지글러-나타 촉매가 널리 사용되어 왔는데, 상기 지글러-나타 촉매를 통해 생성되는 고분자는 휘발성 유기 화합물의 방출량이 많았다. 이에 따라, 지글러-나타 촉매를 통해 생성되는 고분자는 인체와 접촉할 수 있는 자동차 내장재 혹은 가정용 가전제품 등에 적용이 어려운 문제가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명은 휘발성 유기 화합물의 발생 정도가 매우 낮은 올레핀 중합체를 제공한다.

[0004] 본 발명은 또한 상기 올레핀 중합체를 제조하는 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0005] 발명의 일 구현예에 따르면, 220℃에서 20 분간 가열하여 1 g 당 검출되는 탄소수 3 내지 25의 직쇄 탄화수소를 톨루엔의 함량으로 환산한 값이 150 ㎍/g 이하인 올레핀 중합체가 제공된다.

[0006] 상기 일 구현예에 따른 올레핀 중합체는 120℃에서 5 시간 동안 가열하여 1 g 당 검출되는 탄소수 3 내지 25의 직쇄 탄화수소를 아세톤의 함량으로 환산한 값이 50 ㎍/g 이하일 수 있다.

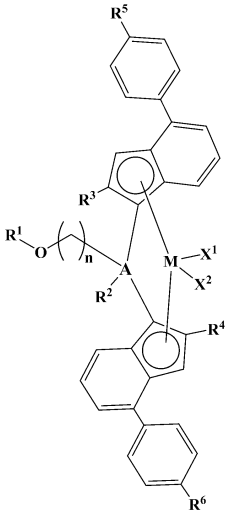
[0007] 상기 일 구현예에 따른 올레핀 중합체는 90℃에서 30 분간 가열하여 1 g 당 검출되는 탄소수 3 내지 25의 직쇄 탄화수소를 톨루엔의 함량으로 환산한 값이 10 ㎍/g 이하일 수 있다.

[0008] 상기 일 구현예에 따른 올레핀 중합체는 120℃에서 1 시간 동안 가열하여 1 g 당 검출되는 탄소수 14 내지 32의 직쇄 탄화수소를 헥사데칸의 함량으로 환산한 값이 20 ㎍/g 이하일 수 있다.

[0009] 상기 일 구현예에 따른 올레핀 중합체는 프로필렌 단독 중합체일 수 있다. 이러한 올레핀 중합체는 인체에 무해하여 자동차 또는 가전제품에 유용하게 적용될 수 있다.

[0010] 한편, 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 전이 금속 화합물을 포함하는 메탈로센 촉매 존재 하에, 올레핀 단량체를 중합 반응시키는 단계를 포함하는 상기 올레핀 중합체의 제조 방법이 제공된다.

[0011] [화학식 1]

[0012] 

[0013] 상기 화학식 1에서,

[0014] M은 3족 전이 금속, 4족 전이 금속, 5족 전이 금속, 란타나이드 계열의 전이 금속 및 악타나이드 계열의 전이 금속 중 어느 하나이고,

[0015] X^1 및 X^2는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 할로겐 중 어느 하나이고,

[0016] A는 14족의 원소 중 어느 하나이며, n은 1 내지 20 사이의 정수이고,

[0017] R^1은 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 7 내지 30의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬 및 탄소수 6 내지 30의 아릴 중 어느 하나이며,

[0018] R^2는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 7 내지 30의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬 및 탄소수 6 내지 30의 아릴 중 어느 하나이고,

[0019] R^3 내지 R^6은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬 중 어느 하나이다.

[0020] 상기 메탈로센 촉매에는 상기 화학식 1의 R^3 및 R^4가 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬 중 어느 하나인 전이 금속 화합물이 포함될 수 있다.

[0021] 상기 메탈로센 촉매에는 상기 화학식 1의 R^5 및 R^6이 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 6의 분지쇄 알킬 중 어느 하나인 전이 금속 화합물이 포함될 수 있다.

[0022] 상기 메탈로센 촉매에는 상기 화학식 1의 R^1이 탄소수 3 내지 6의 분지쇄 알킬 중 어느 하나이고, n이 3 내지 9 사이의 정수인 전이 금속 화합물이 포함될 수 있다.

[0023] 상기 메탈로센 촉매에는 상기 화학식 1의 R^2가 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬 중 어느 하나인 전이 금속 화합물이 포함될 수 있다.

[0024] 상기 메탈로센 촉매에서 상기 화학식 1의 M은 4족 전이 금속 중 어느 하나일 수 있다.

[0025] 상기 메탈로센 촉매는 상기 화학식 1의 전이 금속 화합물을 활성화시키기 위해 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 조촉매를 추가로 포함할 수 있다.

[0026] [화학식 2]

[0027] $R_8-[Al(R_7)-O]_n-R_9$

[0028] 상기 화학식 2에서,

[0029] R_7, R_8 및 R_9는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기 및 할로겐으로 치환된 탄소

수 1 내지 20의 하이드로카빌기 중 어느 하나이고,

[0030] n은 2 이상의 정수이며,

[0031] [화학식 3]

[0032] $D(R_{10})_3$

[0033] 상기 화학식 3에서,

[0034] D는 알루미늄 또는 보론이고,

[0035] R_{10}은 각각 독립적으로 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기, 및 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기 중 어느 하나이며,

[0036] [화학식 4]

[0037] $[L-H]^+[Z(A)_4]^-$ 또는 $[L]^+[Z(A)_4]^-$

[0038] 상기 화학식 4에서,

[0039] L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, H는 수소 원자이며,

[0040] Z는 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 하이드로카빌실릴기 중 1 이상의 치환기로 치환된 치환기들 중 어느 하나이다.

[0041] 상기 메탈로센 촉매는 상기 화학식 1의 전이 금속 화합물을 담지하는 담체를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 담체로는 실리카, 알루미나, 마그네시아 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0042] 상기 다른 일 구현예에 따른 제조 방법에서 사용되는 올레핀 단량체는 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-아이토센, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리덴노보넨, 페닐노보넨, 비닐노보넨, 디사이클로펜타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠 및 3-클로로메틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0043] 이 중에서도 상기 올레핀 단량체로 프로필렌을 채용하여 낮은 TVOC 값을 나타내는 올레핀 중합체를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0044] 본 발명에 따르면, 휘발성 유기 화합물의 발생 정도가 매우 낮음에 따라 올레핀 중합체의 가공 시 낮은 온도에서 높은 온도까지 넓은 윈도우 프로세스(window process)의 올레핀 중합체의 제조가 가능하다. 상기 올레핀 중합체는 매우 낮은 TVOC 값을 가져 인체에 접촉하는 자동차 내장재 혹은 가정용 가전제품 등에 유용하게 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 올레핀 중합체 및 상기 올레핀 중합체의 제조 방법 등에 대해 설명하기로 한다.

[0046] 발명의 일 구현예에 따르면, 220℃에서 20 분간 가열하여 1 g 당 검출되는 탄소수 3 내지 25의 직쇄 탄화수소를 톨루엔의 함량으로 환산한 값이 150 ㎍/g 이하인 올레핀 중합체가 제공된다.

[0047] 기존 지글러-나타 촉매를 이용하여 제조된 올레핀 중합체는 TVOC (total volatile organic compounds) 방출량이 높아 자동차 내장재 혹은 가정용 가전제품 등에 적용하기가 어려웠다. 그러나, 상기 일 구현예에 따르면, TVOC 방출량이 현저하게 감소된 올레핀 중합체가 제공된다. 상기 일 구현예의 올레핀 중합체는 고온에서 매우 낮은 TVOC 값을 나타내 인체에 무해하며, 이에 따라 자동차 내장재 혹은 가정용 가전제품 등에 유용하게 사용될 수 있다.

[0048] 상기 일 구현예에 따른 올레핀 중합체는 220℃에서 20 분간 가열하여 1 g 당 검출되는 탄소수 3 내지 25의 직쇄

탄화수소를 톨루엔의 함량으로 환산한 값(고온에서의 TVOC 값)이 150 ㎍/g 이하, 130 ㎍/g 이하 혹은 110 ㎍/g 이하로 매우 낮을 수 있다.

[0049] 상기 올레핀 중합체는 고온에서도 상술한 바와 같이 매우 낮은 TVOC 값을 나타내 다양한 온도 범위에서 구동되거나 혹은 사용되는 고분자 제품에 활용될 수 있다. 상기 고온에서의 TVOC 값은 낮을수록 유리하므로 그 하한은 0 ㎍/g 이상 혹은 10 ㎍/g 이상일 수 있다.

[0050] 상기 일 구현예에 따른 올레핀 중합체는 독일자동차산업연합회에서 규격화한 VDA277 및 VDA278에 의해서도 낮은 TVOC 값을 나타낼 수 있다.

[0051] 보다 구체적으로, 상기 일 구현예에 따른 올레핀 중합체는 VDA277에 따라 120℃에서 5 시간 동안 가열하여 1 g 당 검출되는 탄소수 3 내지 25의 직쇄 탄화수소를 아세톤의 함량으로 환산한 값(VDA277에 따른 TVOC 값)이 50 ㎍/g 이하, 40 ㎍/g 이하 혹은 35 ㎍/g 이하로 매우 낮을 수 있다.

[0052] 상기 VDA277에 따른 TVOC 값은 headspace-GC (gas chromatography)-FID (flame-ionization detector)를 이용하여 측정할 수 있다.

[0053] 한편, 상기 일 구현예에 따른 올레핀 중합체는 VDA278에 따라 90℃에서 30 분간 가열하여 1 g 당 검출되는 탄소수 3 내지 25의 직쇄 탄화수소를 톨루엔의 함량으로 환산한 값(VDA278에 따른 TVOC 값)이 10 ㎍/g 이하, 5 ㎍/g 이하 혹은 3 ㎍/g 이하로 매우 낮을 수 있다.

[0054] 그리고, 상기 일 구현예에 따른 올레핀 중합체는 VDA278에 따라 120℃에서 1 시간 동안 가열하여 1 g 당 검출되는 탄소수 14 내지 32의 직쇄 탄화수소를 헥사데칸의 함량으로 환산한 값(VDA278에 따른 FOG 값)이 20 ㎍/g 이하, 15 ㎍/g 이하 혹은 10 ㎍/g 이하로 매우 낮을 수 있다.

[0055] 상기 VDA278에 따른 TVOC 및 FOG 값은 purge & trap-GC (gas chromatography)-MSD (mass selective detector)를 이용하여 측정할 수 있다.

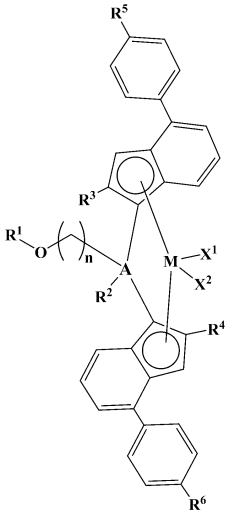
[0056] 상기에서 VDA277 및 VDA278에 따른 TVOC 및 FOG 값은 낮을수록 유리하며 이에 따라 이들의 하한은 0 ㎍/g일 수 있다. 즉, 비제한적인 예로 VDA277 및 VDA278에 따른 TVOC 및 FOG 값의 하한은 0 ㎍/g 이상 혹은 0.1 ㎍/g 이상일 수 있다.

[0057] 상술한 바와 같이 상기 일 구현예에 따른 올레핀 중합체는 고온에서의 TVOC 값과 VDA277 및 VDA278에 따른 TVOC 및 FOG 값이 낮아 친환경적인 고분자 제품 제공에 매우 유용할 것으로 기대된다.

[0058] 이러한 올레핀 중합체의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 비제한적인 예로 상기 올레핀 중합체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-아이토센, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리덴노보넨, 페닐노보넨, 비닐노보넨, 디사이클로펜타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠 및 3-클로로메틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 중합하여 얻어지는 단독 중합체 혹은 공중합체일 수 있다. 이 중에서도 상기 올레핀 중합체는 프로필렌 단독 중합체일 수 있다. 상기 올레핀 중합체의 종류가 프로필렌 단독 중합체일 경우 TVOC 값이 보다 낮은 올레핀 중합체의 제공이 용이하다.

[0059] 한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 올레핀 중합체를 제조하는 방법이 가 제공된다. 구체적으로, 상기 올레핀 중합체의 제조 방법은 하기 화학식 1로 표시되는 전이 금속 화합물을 포함하는 메탈로센 촉매 존재 하에, 올레핀 단량체를 중합 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0060] [화학식 1]

[0061] 

[0062] 상기 화학식 1에서,

[0063] M은 3족 전이 금속, 4족 전이 금속, 5족 전이 금속, 란타나이드 계열의 전이 금속 및 악타나이드 계열의 전이 금속 중 어느 하나이고,

[0064] X^1 및 X^2는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 할로겐 중 어느 하나이고,

[0065] A는 14족의 원소 중 어느 하나이며, n은 1 내지 20 사이의 정수이고,

[0066] R^1은 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 7 내지 30의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬 및 탄소수 6 내지 30의 아릴 중 어느 하나이며,

[0067] R^2는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 7 내지 30의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬 및 탄소수 6 내지 30의 아릴 중 어느 하나이고,

[0068] R^3 내지 R^6은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬 중 어느 하나이다.

[0069] 본 명세서에서 특별한 제한이 없는 한 다음 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.

[0070] 할로겐(halogen)은 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 또는 요오드(I)일 수 있다.

[0071] 탄소수 1 내지 20의 알킬기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬기일 수 있다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 알킬기; 탄소수 1 내지 10의 직쇄 알킬기; 탄소수 1 내지 5의 직쇄 알킬기; 탄소수 3 내지 20의 분지쇄 또는 고리형 알킬기; 탄소수 3 내지 15의 분지쇄 또는 고리형 알킬기; 또는 탄소수 3 내지 10의 분지쇄 또는 고리형 알킬기일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, iso-펜틸기, neo-펜틸기 또는 사이클로헥실기 등일 수 있다.

[0072] 탄소수 2 내지 20의 알케닐기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알케닐기일 수 있다. 구체적으로, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기는 탄소수 2 내지 20의 직쇄 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 직쇄 알케닐기, 탄소수 2 내지 5의 직쇄 알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 분지쇄 알케닐기, 탄소수 3 내지 15의 분지쇄 알케닐기, 탄소수 3 내지 10의 분지쇄 알케닐기, 탄소수 5 내지 20의 고리형 알케닐기 또는 탄소수 5 내지 10의 고리형 알케닐기일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기는 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 펜테닐기 또는 사이클로헥세닐기 등일 수 있다.

[0073] 탄소수 6 내지 30의 아릴은 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 트리사이클릭 방향족 탄화수소를 의미할 수 있다. 구체적으로, 탄소수 6 내지 30의 아릴은 페닐기, 나프틸기 또는 안트라세닐기 등일 수 있다.

[0074] 탄소수 7 내지 30의 알킬아릴은 아릴의 1 이상의 수소가 알킬에 의하여 치환된 치환기를 의미할 수 있다. 구체적으로, 탄소수 7 내지 30의 알킬아릴은 메틸페닐, 에틸페닐, n-프로필페닐, iso-프로필페닐, n-부틸페닐, iso-

부틸페닐, tert-부틸페닐 또는 사이클로헥실페닐 등일 수 있다.

[0075] 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬은 알킬의 1 이상의 수소가 아릴에 의하여 치환된 치환기를 의미할 수 있다. 구체적으로, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬은 벤질기, 페닐프로필 또는 페닐헥실 등일 수 있다.

[0076] 상기 올레핀 중합체의 제조 방법에 사용되는 메탈로센 촉매는 상기 화학식 1의 구조를 가지는 전이 금속 화합물을 포함하여 TVOC 함량이 현저하게 저감된 올레핀 중합체를 중합할 수 있다.

[0077] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1의 전이 금속 화합물로는 상기 화학식 1의 R^3 및 R^4가 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬 중 어느 하나인 전이 금속 화합물; 혹은 상기 화학식 1의 R^5 및 R^6이 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 6의 분지쇄 알킬 중 어느 하나인 전이 금속 화합물; 혹은 상기 화학식 1의 R^3 및 R^4가 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬 중 어느 하나이며, R^5 및 R^6이 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 6의 분지쇄 알킬 중 어느 하나인 전이 금속 화합물이 사용될 수 있다. 이러한 구조의 전이 금속 화합물은 적절한 입체 장애를 일으켜 올레핀 중합체의 물성을 용이하게 조절할 수 있다.

[0078] 상기 화학식 1의 전이 금속 화합물에서 인데닐 리간드를 연결하는 브릿지 그룹은 전이 금속 화합물의 담지 안정성에 영향을 미칠 수 있다. 일 예로, R^1이 탄소수 1 내지 20의 알킬 중 어느 하나이거나 혹은 탄소수 3 내지 6의 분지쇄 알킬 중 어느 하나이며, n이 3 내지 9 사이의 정수일 경우 벌크 중합을 위한 담지 효율을 상승시킬 수 있다. 또한, R^2가 수소 및 탄소수 1 내지 20의 알킬 중 어느 하나이거나 혹은 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬 중 어느 하나이며, A가 C 또는 Si인 경우 더욱 우수한 담지 안정성을 확보할 수 있다. 또한, 상술한 브릿지 그룹은 담체 혹은 담체에 담지된 조촉매와 화학적 결합을 형성하여 올레핀 단량체의 중합 시 반응기 내에서의 파울링 현상을 효과적으로 방지할 수 있다.

[0079] 상기 화학식 1의 M으로는 4족 전이 금속 중 어느 하나; 혹은 Ti, Zr 및 Hf 중 어느 하나를 사용하여 금속 착물의 보관 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0080] 상기 화학식 1로 표시되는 전이 금속 화합물은 공지의 반응들을 응용하여 합성될 수 있으며, 보다 상세한 합성 방법은 후술하는 제조예 1을 참고할 수 있다.

[0081] 상기 메탈로센 촉매는 상기 화학식 1로 표시되는 전이 금속 화합물을 활성화시킬 수 있는 조촉매를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 조촉매로는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 사용하는 것을 특별한 제한 없이 사용할 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 조촉매는 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물일 수 있다.

[0082] [화학식 2]

[0083] $R_8-[Al(R_7)-O]_n-R_9$

[0084] 상기 화학식 2에서,

[0085] R_7, R_8 및 R_9는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기 및 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기 중 어느 하나이고,

[0086] n은 2 이상의 정수이며,

[0087] [화학식 3]

[0088] $D(R_{10})_3$

[0089] 상기 화학식 3에서,

[0090] D는 알루미늄 또는 보론이고,

[0091] R_{10}은 각각 독립적으로 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기, 및 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기 중 어느 하나이며,

[0092] [화학식 4]

[0093] $[L-H]^+[Z(A)_4]^-$ 또는 $[L]^+[Z(A)_4]^-$

[0094] 상기 화학식 4에서,

[0095] L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, H는 수소 원자이며,

[0096] Z는 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 하이드로카빌실릴기 중 1 이상의 치환기로 치환된 치환기들 중 어느 하나이다.

[0097] 본 명세서에서 특별한 제한이 없는 한 다음 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.

[0098] 하이드로카빌기는 하이드로카본으로부터 수소 원자를 제거한 형태의 1가 작용기로서, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아르알킬기, 아르알케닐기, 아르알키닐기, 알킬아릴기, 알케닐아릴기 및 알키닐아릴기 등을 포함할 수 있다. 그리고, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기는 탄소수 1 내지 15 또는 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기일 수 있다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 20의 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.

[0099] 하이드로카빌옥시기는 하이드로카빌기가 산소에 결합한 작용기이다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌옥시기는 탄소수 1 내지 15 또는 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌옥시기일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소수 1 내지 20의 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.

[0100] 하이드로카빌(옥시)실릴기는 $-SiH_3$의 1 내지 3개의 수소가 1 내지 3개의 하이드로카빌기 또는 하이드로카빌옥시기로 치환된 작용기이다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌(옥시)실릴기는, 탄소수 1 내지 15, 탄소수 1 내지 10 또는 탄소수 1 내지 5의 하이드로카빌(옥시)실릴기일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌(옥시)실릴기는 메틸실릴기, 디메틸실릴기, 트리메틸실릴기, 디메틸에틸실릴기, 디에틸메틸실릴기 및 디메틸프로필실릴기 등의 알킬실릴기; 메톡시실릴기, 디메톡시실릴기, 트리메톡시실릴기 및 디메톡시에톡시실릴기 등의 알콕시실릴기; 메톡시디메틸실릴기, 디에톡시메틸실릴기 및 디메톡시프로필실릴기 등의 알콕시알킬실릴기 등일 수 있다.

[0101] 상기에서 화학식 2로 표시되는 화합물의 비제한적인 예로는 메틸알루미녹산, 에틸알루미녹산, 이소부틸알루미녹산 또는 tert-부틸알루미녹산 등을 들 수 있다. 그리고, 화학식 3으로 표시되는 화합물의 비제한적인 예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리-sec-부틸알루미늄, 트리사이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드 또는 디메틸알루미늄에톡시드 등을 들 수 있다. 마지막으로, 화학식 4로 표시되는 화합물의 비제한적인 예로는 트리메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 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-(트리이소프로필실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 펜타플루오로페녹시트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸-2,4,6-트리메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리메틸암모늄 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.

[0102] 이러한 조촉매의 사용 함량은 목적하는 올레핀 중합체의 물성 또는 효과에 따라 적절하게 조절될 수 있다.

[0103] 상기 메탈로센 촉매는 상술한 화학식 1의 전이 금속 화합물이 담체에 담지된 담지 촉매일 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 전이 금속 화합물은 상술한 구조적 특징을 가져 담체에 안정적으로 담지될 수 있다. 또한, 이러한 전이 금속 화합물이 담지된 담지 촉매는 올레핀 중합에 높은 활성을 나타내며, 낮은 TVOC 값을 나타내는 올레핀

중합체를 용이하게 제공할 수 있다.

[0104] 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, 알루미나, 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.

[0105] 상기 메탈로센 촉매로 중합 가능한 올레핀 단량체의 예로는 에틸렌, 알파-올레핀, 사이클릭 올레핀 등이 있으며, 이중 결합을 2개 이상 가지고 있는 디엔 올레핀계 단량체 또는 트리엔 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-아이토센, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리덴노보넨, 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.

[0106] 이중에서도 상기 다른 일 구현예에 따른 제조 방법에서는 올레핀 단량체로 프로필렌을 사용하여 상술한 매우 낮은 TVOC 값을 나타내는 올레핀 중합체를 용이하게 제공할 수 있다.

[0107] 한편, 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.

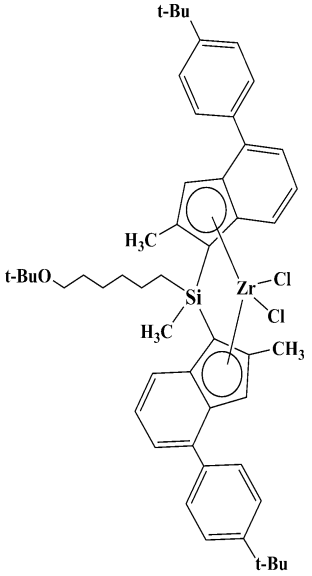
[0108] 구체적으로, 상기 중합 반응은 약 50 내지 110℃ 또는 약 60 내지 100℃의 온도와 약 1 내지 100kgf/cm^2의 압력 하에서 수행될 수 있다.

[0109] 또한, 상기 중합 반응에서, 상기 메탈로센 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.

[0110] 상기와 같은 방법으로 제조되는 올레핀 중합체는 상술한 바와 같이 매우 낮은 TVOC 값을 가져 인체에 접촉하는 자동차 내장재 혹은 가정용 가전제품 등에 유용하게 사용될 수 있다.

[0112] 이하 발명의 구체적인 실시예를 통해 발명의 작용, 효과를 보다 구체적으로 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 예시로서 제시된 것으로 이에 의해 발명의 권리범위가 어떠한 의미로든 한정되는 것은 아니다.

[0114] 제조예 1: 메탈로센 촉매의 제조

[0115] 

[0116] 1 단계: 비스(2-메틸-4-(tert-부틸페닐)인데닐)(6-t-부톡시헥실)(메틸)실란의 제조

[0117] 2-메틸-4-tert-부틸페닐인덴(20.0 g, 76 mmol)을 톨루엔/THF=10/1 용액(230 mL)에 용해시킨 후, 여기에 n-부틸리튬 용액(2.5 M, 헥산 용매, 22 g)을 0℃에서 천천히 적가하였다. 그리고, 얻어지는 혼합 용액을 상온에서 하루 동안 교반하였다. 그 후, -78℃에서 상기 혼합 용액에 (6-t-부톡시헥실)디클로로메틸실란(1.27 g)을 천천히 적가하고, 약 10 분 동안 교반한 뒤 상온에서 하루 동안 교반하였다. 그 후, 물을 가하여 유기층을 분리한 다음, 용매를 감압 증류하여 비스(2-메틸-4-(tert-부틸페닐)인데닐)(6-t-부톡시헥실)(메틸)실란을 얻었다.

[0118] ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 7.26 ppm): -0.20-0.03 (3H, m), 1.26 (9H, s), 0.50-1.20 (4H, m), 1.20-1.31 (11H, m), 1.40-1.62 (20H, m), 2.19-2.23 (6H, m), 3.30-3.34 (2H, m), 3.73-3.83 (2H, m), 6.89-6.91 (2H, m), 7.19-7.61 (14H, m).

[0120] 2 단계: [(6-t-부톡시헥실메틸실란디일)-비스(2-메틸-4-터트-부틸페닐인데닐)]지르코늄 디클로라이드의 제조

[0121] 상기 1 단계에서 제조한 (6-t-부톡시헥실)(메틸)-비스(2-메틸-4-터트-부틸-페닐인데닐)실란을 톨루엔/THF=5/1 용액(95 mL)에 용해시킨 후, n-부틸리튬 용액(2.5 M, 헥산 용매, 22 g)을 -78℃에서 천천히 적가한 후, 상온에서 하루 동안 교반하였다. 비스(N,N'-디페닐-1,3-프로판디아미도)디클로로지르코늄 비스(테트라하이드로퓨란)[$Zr(C_5H_6NCH_2CH_2CH_2NC_5H_6)_2Cl_2(C_4H_8O)_2$]을 톨루엔(229 mL)에 용해시킨 후, 상기 반응액에 -78℃에서 천천히 적가하고 상온에서 하루 동안 교반하였다. 반응액을 -78℃로 냉각시킨 후, HCl 에테르 용액(1 M, 183 mL)을 천천히 적가한 후, 0℃에서 1 시간 동안 교반하였다. 이후 여과하고 진공 건조한 다음, 헥산을 넣고 교반하여 결정을 석출시켰다. 석출된 결정을 여과 및 감압 건조하여 [(6-t-부톡시헥실메틸실란-디일)-비스(2-메틸-4-터트-부틸페닐인데닐)]지르코늄 디클로라이드(20.5 g, yield 61%)를 얻었다.

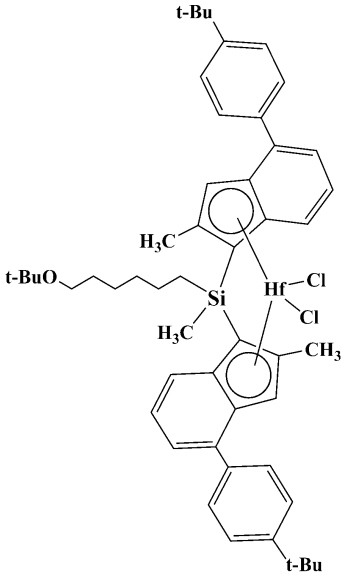
[0122] ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 7.26 ppm): 1.20 (9H, s), 1.27 (3H, s), 1.34 (18H, s), 1.20-1.90 (10H, m), 2.25 (3H, s), 2.26 (3H, s), 3.38 (2H, t), 7.00 (2H, s), 7.09-7.13 (2H, m), 7.38 (2H, d), 7.45 (4H, d), 7.58 (4H, d), 7.59 (2H, d), 7.65 (2H, d)

[0124] 3 단계: 담지 촉매의 제조

[0125] 실리카 3g이 담긴 쉬링크 플라스크에 메틸알루미녹산(MAO) 52 mmol을 넣어 90℃에서 24 시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응 생성물이 가라 앉으면, 상층부 용액을 제거하고 남은 침전물을 톨루엔으로 2회에 걸쳐 세척하였다. 그리고, 상기 플라스크에 상기에서 제조한 [(6-t-부톡시헥실메틸실란디일)-비스(2-메틸-4-터트-부틸페닐인데닐)]지르코늄 디클로라이드 180 umol을 톨루엔에 용해시켜 주입하고 70℃에서 5 시간 동안 반응시켰다.

반응 종료 후, 반응 생성물이 가라 앉으면 상층부 용액을 제거한 다음 남은 침전물을 톨루엔으로 세척하고, 헥산으로 재차 세척한 후 진공 건조하여 고체 입자 형태의 실리카 담지 메탈로센 촉매를 얻었다.

[0127] 제조예 2: 메탈로센 촉매의 제조

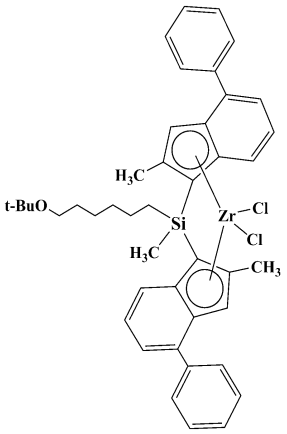
[0128] 

[0129] 상기 제조예 1의 1 단계에서 제조한 (6-t-부톡시헥실)(메틸)-비스(2-메틸-4-터트-부틸-페닐인데닐)실란을 디에틸에테르 1 L에 용해시킨 후, n-부틸리튬 용액(2.5 M, 헥산 용매) 240 mL을 -20℃에서 천천히 적가한 후, 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 그 후에, 반응액을 -78℃로 냉각시킨 다음, 하프늄 클로라이드 92 g을 넣었다. 이어서, 반응액을 상온으로 승온시킨 후 12 시간 동안 교반하였다. 그리고, 반응액을 감압하여 용매를 제거하고, 디클로로메탄 1 L를 넣은 다음, 녹지 않은 무기염 등을 여과하여 제거하였다. 여액을 감압 건조하고, 다시 디클로로메탄 300 mL를 넣고 결정을 석출시켰다. 석출된 결정을 여과 및 건조하여 rac-[(6-t-부톡시헥실메틸실란디일)-비스(2-메틸-4-(4-t-부틸페닐)인데닐)]하프늄 디클로라이드 80 g을 얻었다(rac:meso = 50:1).

[0130] ^{1}H NMR(500 MHz, $CDCl_3$, 7.26 ppm): 1.19-1.78 (37H, m), 2.33 (3H, s), 2.34 (3H, s), 3.37 (2H, t), 6.91 (2H, s), 7.05-7.71 (14H, m).

[0132] 이후, 제조예 1의 3 단계에서 [(6-t-부톡시헥실메틸실란디일)-비스(2-메틸-4-터트-부틸페닐인데닐)]지르코늄 디클로라이드 180 umol 대신 rac-[(6-t-부톡시헥실메틸실란디일)-비스(2-메틸-4-(4-t-부틸페닐)인데닐)]하프늄 디클로라이드 240 μmol을 사용한 것을 제외하고 제조예 1의 3 단계와 동일한 방법으로 실리카 담지 메탈로센 촉매를 얻었다.

[0134] 제조예 3: 메탈로센 촉매의 제조



[0135]

[0136] 1 단계: 비스(2-메틸-4-페닐인데닐)(6-t-부톡시헥실)(메틸)실란의 제조

[0137] 먼저, 100 mL의 트리클로로메틸실란 용액(약 0.21 mol, 헥산)에 100 mL의 t-부톡시헥실 마그네슘 클로라이드 용액(약 0.14 mol, 에테르)을 -100℃ 하에서 3 시간에 걸쳐 천천히 적가한 후, 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 상기 혼합 용액에서 투명한 유기층을 분리한 후, 분리된 투명 유기층을 진공 건조하여 과량의 트리클로로메틸실란을 제거하여, 투명한 액상의 (6-t-부톡시헥실)디클로로메틸실란을 얻었다.

[0139] 77 mL의 2-메틸-4-페닐인덴 톨루엔/THF=10/1 용액(34.9 mmol)에 n-부틸리튬 용액(2.5 M, 헥산 용매) 15.4 mL를 0℃에서 천천히 적가하였고, 80℃에서 1시간 동안 교반한 뒤 상온에서 하루 동안 교반하였다. 그 후, -78℃에서 상기 혼합 용액에 앞서 제조한 (6-터트-부톡시헥실)디클로로메틸실란 5 g을 천천히 적가하였고, 약 10 분 동안 교반한 뒤 80℃에서 1시간 동안 교반하였다. 그 뒤 물을 가하여 유기층을 분리한 뒤 실리카 컬럼 정제하고 진공 건조하여 끈끈한 노란색 오일을 78%의 수율로 얻었다(racemic:meso = 1:1).

[0140] ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 7.24 ppm): 0.10 (3H, s), 0.98 (2H, t), 1.25 (9H, s), 1.36~1.50 (8H, m), 1.62 (8H, m), 2.26 (6H, s), 3.34 (2H, t), 3.81 (2H, s), 6.87 (2H, s), 7.25 (2H, t), 7.35 (2H, t), 7.45 (4H, d), 7.53 (4H, t), 7.61 (4H, d)

[0142] 2 단계: [(6-t-부톡시헥실메틸실란디일)-비스(2-메틸-4-페닐인데닐)]지르코늄 디클로라이드의 제조

[0143] 앞서 제조한 (6-터트-부톡시헥실)(메틸)비스(2-메틸-4-페닐)인데닐실란 에테르/헥산=1/1 용액(3.37 mmol) 50 mL에 n-부틸리튬 용액(2.5 M in 헥산) 3.0 mL를 -78℃에서 천천히 적가한 후, 상온에서 약 2 시간 동안 교반한 뒤 진공 건조하였다. 헥산으로 염을 세척한 후 여과 및 진공 건조하여 노란색의 고체를 얻었다. 글로브 박스(glove box) 내에서 합성한 리간드 염(ligand salt)과 비스(N,N'-디페닐-1,3-프로판디아미도)디클로로지르코늄 비스(테트라하이드로퓨란)[$Zr(C_5H_6NCH_2CH_2CH_2NC_5H_6)_2Cl_2(C_4H_8O)_2$]을 쉬링크 플라스크에 칭량한 후, -78℃에서 에테르를 천천히 적가한 뒤 상온에서 하루 동안 교반하였다. 이후에, 붉은색 반응 용액을 여과 분리한 후 HCl 에테르 용액(1 M) 4당량을 -78℃에서 천천히 적가한 후 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 이후 여과하고 진공 건조하여 오렌지색 고체 성분의 안사-메탈로센 화합물을 85%의 수율로 얻었다(racemic:meso = 10:1).

[0144] ^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6, 7.24 ppm): 1.19 (9H, s), 1.32 (3H, s), 1.48~1.86 (10H, m), 2.25 (6H, s), 3.37 (2H, t), 6.95 (2H, s), 7.13 (2H, t), 7.36 (2H, d), 7.43 (6H, t), 7.62 (4H, d), 7.67 (2H, d)

[0146] 3 단계: 담지 촉매의 제조

[0147] 제조예 1의 3 단계와 동일한 방법으로, 상기에서 합성한 메탈로센 화합물([(6-t-부톡시헥실메틸실란디일)-비스(2-메틸-4-페닐인데닐)]지르코늄 디클로라이드)을 사용하여 실리카 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.

[0149] 실시예 1: 올레핀 단량체의 중합(Spunbond/Injection Mold용 homo PP)

[0150] 2 L 스테인레스 반응기를 65℃에서 진공 건조한 후 냉각하고, 실온에서 트리에틸알루미늄 1.5 mmol, 수소 2 bar 및 770 g의 프로필렌을 투입하였다. 이를 10 분 동안 교반한 후, 제조예 1에서 제조한 담지 촉매 0.004 g을 TMA 처방된 헥산 20 mL에 녹여 질소 압력으로 반응기에 투입하였다. 이후 반응기 온도를 70℃까지 서서히 승온한 후 1 시간 동안 중합하였다. 반응 종료 후 미반응된 프로필렌은 벤트하였다.

[0152] 실시예 2: 올레핀 단량체의 중합(Spunbond/Injection Mold용 homo PP)

[0153] 상기 실시예 1에서 제조예 1의 담지 촉매 대신 제조예 2의 담지 촉매를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 올레핀 단량체를 중합하였다.

[0155] 실시예 3: 올레핀 단량체의 중합(자동차 Compounding용 Homo PP)

[0156] 2 L 스테인레스 반응기를 65℃에서 진공 건조한 후 냉각하고, 실온에서 트리에틸알루미늄 1.5 mmol, 수소 5 bar 및 770 g의 프로필렌을 투입하였다. 이를 10 분 동안 교반한 후, 제조예 1에서 제조한 담지 촉매 0.004 g을 TMA 처방된 헥산 20 mL에 녹여 질소 압력으로 반응기에 투입하였다. 이후 반응기 온도를 70℃까지 서서히 승온한 후 1 시간 동안 중합하였다. 반응 종료 후 미반응된 프로필렌은 벤트하였다.

[0158] 비교예 1: 올레핀 단량체의 중합(Spunbond/Injection Mold용 homo PP)

[0159] 2 L 스테인레스 반응기를 65℃에서 진공 건조한 후 냉각하고, 실온에서 트리에틸알루미늄 1.5 mmol, 수소 5 bar 및 770 g의 프로필렌을 투입하였다. 이를 10 분 동안 교반한 후, 지글러-나타 촉매 0.01 g을 TMA 처방된 헥산 20 mL에 녹여 질소 압력으로 반응기에 투입하였다. 이후 반응기 온도를 70℃까지 서서히 승온한 후 1 시간 동안 중합하였다. 반응 종료 후 미반응된 프로필렌은 벤트하였다.

[0161] 비교예 2: 올레핀 단량체의 중합(자동차 Compounding용 Homo PP)

[0162] 2 L 스테인레스 반응기를 65℃에서 진공 건조한 후 냉각하고, 실온에서 트리에틸알루미늄 1.5 mmol, 수소 10 bar 및 770 g의 프로필렌을 투입하였다. 이를 10 분 동안 교반한 후, 지글러-나타 촉매 0.01 g을 TMA 처방된 헥산 20 mL에 녹여 질소 압력으로 반응기에 투입하였다. 이후 반응기 온도를 70℃까지 서서히 승온한 후 1 시간 동안 중합하였다. 반응 종료 후 미반응된 프로필렌은 벤트하였다.

[0164] 비교예 3: 올레핀 단량체의 중합(Spunbond/Injection Mold용 homo PP)

[0165] 2 L 스테인레스 반응기를 65℃에서 진공 건조한 후 냉각하고, 실온에서 트리에틸알루미늄 1.5 mmol, 수소 2 bar 및 770 g의 프로필렌을 투입하였다. 이를 10 분 동안 교반한 후, 제조예 3에서 제조한 담지 촉매 0.048 g을 TMA 처방된 헥산 20 mL에 녹여 질소 압력으로 반응기에 투입하였다. 이후 반응기 온도를 70℃까지 서서히 승온한 후 1 시간 동안 중합하였다. 반응 종료 후 미반응된 프로필렌은 벤트하였다.

[0167] 시험예: 올레핀 중합체의 물성 평가

[0168] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에 따라 제조한 올레핀 중합체의 물성을 평가하고 표 1에 나타내었다.

[0169] 구체적으로, 올레핀 중합체의 용융 유동률(melt flow rate: MFR)은 ISO 1133에 따라 230℃의 온도 및 2.16kg의 하중 하에서 측정되었다.

[0170] 상기 올레핀 중합체의 융해 온도(melting temperature: Tm)는 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC, 장치명: DSC 2920, 제조사: TA instrument)를 통해 측정되었다. 구체적으로, 올레핀 중합체

를 220℃까지 가열한 후 5 분 동안 그 온도를 유지하고, 20℃까지 냉각한 후 다시 220℃까지 가열하여 Tm을 구하였다. 이때, 온도의 상승 속도와 하강 속도는 각각 10℃/min으로 조절되었다.

[0171] 한편, 휘발성 유기 화합물(volatile organic compounds: VOC) 및 포깅(fogging: FOG)의 발생량은 다음과 같은 조건하에서 측정하였다.

[0172] (1) VDA277

[0173] 독일자동차산업연합회에서 규격화한 VDA277에 따라 headspace-GC-FID를 이용하여 올레핀 중합체를 120℃에서 5 시간 동안 가열하고 샘플 1 g 당 검출되는 탄화수소(n-C3 ~ n-C25)를 아세톤의 함량(㎍)으로 환산하였다.

[0174] 구체적으로, 하기 식 1과 같이 샘플로부터 검출되는 탄화수소의 전체 피크 면적을 적분한 값(total peak area)에서 빈 headspace vessel에서 검출되는 탄화수소의 전체 피크 면적을 적분한 값(blank value)을 제한 후 이를 아세톤 calibration으로부터 얻은 상수(k(G))로 나눴다. 그리고, 얻어지는 값에 아세톤 표준 사용량 (샘플 1 g 당 아세톤 2 ㎍)과 아세톤 총 무게에 대한 탄소의 무게 비율 값(0.6204)을 곱하여 샘플 1 g 당 검출되는 탄화수소를 아세톤으로 환산한 함량(E_G)을 구하였다.

[0175] [식 1]

[0176]
$$E_G = \frac{\text{Total peak area - Blank value}}{k(G)} \text{ X 2 X 0.6204}$$

[0177] (2) VDA278

[0178] 독일자동차산업연합회에서 규격화한 VDA278에 따라 purge & trap-GC-MSD를 이용하여 올레핀 중합체를 90℃에서 30 분간 가열하고 샘플 1 g 당 검출되는 탄화수소(n-C3 ~ n-C25)를 톨루엔의 함량(㎍)으로 환산하였다. 이렇게 환산된 값을 VOC 값으로 규정하고 표 1에 나타내었다.

[0179] 한편, 독일자동차산업연합회에서 규격화한 VDA278에 따라 purge & trap-GC-MSD를 이용하여 올레핀 중합체를 120℃에서 1 시간 동안 가열하고 샘플 1 g 당 검출되는 탄화수소(n-C14 ~ n-C32)를 헥사데칸의 함량(㎍)으로 환산하였다. 이렇게 환산된 값을 FOG 값으로 규정하고 표 1에 나타내었다.

[0180] 구체적으로, 하기 식 2와 같이 샘플로부터 검출되는 탄화수소의 전체 피크 면적을 적분한 값(Peak area)을 사용한 샘플의 함량으로 나눈 다음 VOC의 경우 톨루엔의 Rf (Response factor) 상수 값을 곱하고 FOG의 경우 헥사데칸의 Rf 상수 값을 곱하여 샘플 1 g 당 검출되는 탄화수소를 톨루엔 혹은 헥사데칸의 함량(㎍)으로 환산하였다.

[0181] [식 2]

[0182]
$$\text{Emission} = \text{Rf (toluene or hexadecane) X } \frac{\text{Peak area}}{\text{1000 X Test portion sample}}$$

[0183] (3) In-house (Severe condition)

[0184] Purge & trap-GC-MSD를 이용하여 올레핀 중합체를 220℃에서 20 분간 가열하고 샘플 1 g 당 검출되는 탄화수소(n-C3 ~ n-C25)를 톨루엔의 함량(㎍)으로 환산하였다. 구체적인 환산 방법은 상술한 식 2를 참조할 수 있다.

[0185] 이렇게 환산된 값을 올레핀 중합체의 고온에서의 VOC 값으로 규정하고 표 1에 나타내었다.

표 1

[0186]

	MFR [g/10min]	Tm [℃]	VDA277 [㎍/g]	VDA278		In-house [㎍/g]
				VOC [㎍/g]	FOG [㎍/g]	
실시예 1	26.0	150.9	18.0	2.0	6.0	83.0
실시예 2	24.7	150.8	30.0	2.0	4.0	105.0
실시예 3	159.0	151.0	22.0	2.5	6.0	98.0
비교예 1	32.2	160.0	508	124.2	138.9	2316
비교예 2	228.0	160.0	262	324.0	517.1	2820
비교예 3	25.7	150.6	62.0	22.0	35.0	185.5

[0187] 상기 표 1을 참조하면, 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 올레핀 중합체는 spunbond/injection mold용 homo PP 제품군 및 자동차 compounding용 homo PP 제품군 모두에 대해 기존 지글러-나타 촉매를 이용하여 제조된 올레핀 중합체 대비 매우 낮은 TVOC 값을 나타냄이 확인된다. 특히, 실시예 1 내지 3과 비교예 3을 비교하며, 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 올레핀 중합체는 기존에 알려진 메탈로센 촉매를 통해 제조된 올레핀 중합체와 비교하여도 매우 낮은 TVOC 값을 나타냄이 확인된다.