(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0065148
(43) 공개일자 2020년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/02 (2006.01) *C08F 110/06* (2006.01)
C08F 4/643 (2006.01) *C08F 4/646* (2006.01)
C08F 4/649 (2006.01) *C08F 4/659* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 4/02 (2013.01)
C08F 110/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0150792
(22) 출원일자 2018년11월29일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
롯데케미칼 주식회사
서울특별시 송파구 올림픽로 300 (신천동)
(72) 발명자
이정엽
대전광역시 유성구 신성남로 99 103호 (신성동)
주천익
대전광역시 유성구 신성남로 91-6 미소드림 303호
박세호
대전광역시 유성구 가정로 43 110동 201호 (신성동,삼성한울아파트)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **폴리올레핀 중합 촉매용 담체 조성물, 담체를 포함하는 촉매 조성물 및 촉매 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 폴리올레핀 중합용 촉매 및 상기 촉매 존재 하에서 중합된 폴리올레핀의 강도를 향상시키기 위해 담체 내에 카본 화합물을 포함하는 폴리올레핀 중합 촉매용 담체를 제공한다.

(52) CPC특허분류
C08F 4/6435 (2013.01)
C08F 4/6465 (2013.01)
C08F 4/6494 (2013.01)
C08F 4/65912 (2013.01)
C08F 4/65916 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

마그네슘 화합물, 알코올 및 카본 화합물을 포함하는 촉매용 담체 조성물로서,

마그네슘 화합물 100 중량부에 대하여, 알코올의 함량은 20 내지 70 중량부이고, 카본 화합물의 함량은 0.1 내지 5 중량부인 폴리올레핀 중합 촉매용 담체 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 카본 화합물은 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled Carbon nanotube), 이중벽 탄소나노튜브(Double-walled carbon nanotube), 단일벽 탄소나노튜브 (Single-walled Carbon nanotube), 그래핀(Graphene), 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide), 그라파이트(Graphite) 및 카본 블랙(Carbon black)으로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 혼합인 폴리올레핀 중합 촉매용 담체 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 따르는 폴리올레핀 중합 촉매용 담체 조성물로부터 제조된 담체, 전이금속 화합물 및 내부전자 공여체를 포함하는 폴리올레핀 중합용 촉매 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

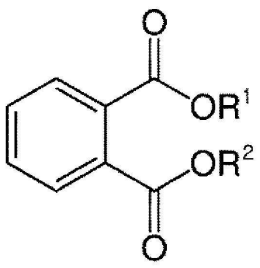
촉매 조성물 전체 중량에 대하여, 담체 65 내지 90 중량%, 전이금속 화합물 0.1 내지 10 중량% 및 내부전자 공여체 5 내지 25 중량%를 포함하는 폴리올레핀 중합용 촉매 조성물.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 내부전자 공여체는 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 혼합인 폴리올레핀 중합용 촉매 조성물:

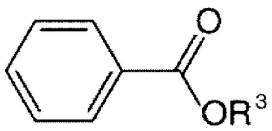
[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 서로 동일하거나 상이하고, 수소; 선형, 가지형 또는 고리형 (C_1-C_{20})알킬기; (C_2-C_{20})알케닐기; (C_3-C_{20})시클로알킬기; (C_6-C_{20})아릴기; (C_1-C_{20})알킬실릴기;

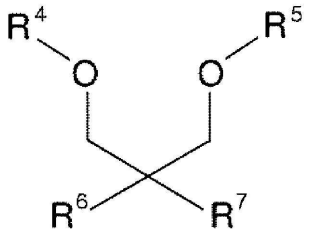
(C_7-C_{20})아릴알킬기; (C_7-C_{20})알킬아릴기; 또는 헤테로원자를 포함하는 (C_2-C_{20})알킬기;이고),

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, R^3는 수소; 선형, 가지형 또는 고리형 (C_1-C_{20})알킬기; (C_2-C_{20})알케닐기; (C_3-C_{20})시클로알킬기; (C_6-C_{20})아릴기; (C_1-C_{20})알킬실릴기; (C_7-C_{20})아릴알킬기; (C_7-C_{20})알킬아릴기; 또는 헤테로원자를 포함하는 (C_2-C_{20})알킬기;이고),

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 선형 가지형 또는 고리형 (C_1-C_{20})알킬기이고,

R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 선형 가지형 또는 고리형 (C_1-C_{20})알킬기; (C_2-C_{20})알케닐기; (C_3-C_{20})시클로알킬기; (C_6-C_{20})아릴기; (C_1-C_{20})알킬실릴기; (C_7-C_{20})아릴알킬기; (C_7-C_{20})알킬아릴기; 헤테로원자를 포함하는 (C_2-C_{20})알킬기; 및 헤테로원자를 포함하는 (C_5-C_{20})아릴기;로 이루어지는 군에서 선택된다).

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 전이금속 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물인 폴리올레핀 중합용 촉매 조성물:

[화학식 4]

$MX_n(OR^8)_{4-n}$

(상기 화학식 4에서, M은 주기율표 IVB, VB및 VIB족의 전이금속 원소로 이루어진 군에서 선택되고, X는 할로겐이고, R^8은 (C_1-C_{10})알킬기이며, n은 0 내지 4의 정수이다).

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 폴리올레핀 중합용 촉매는 하기 화학식 5로 표시되는 조촉매를 더 포함하는 것인 폴리올레핀 중합용 촉매 조성물:

[화학식 5]

$AlR^{9}_{m}X_{3-m}$

(상기 화학식 5에서, R^{9}는 (C_1-C_8)알킬기이고, X는 할로겐이며, m은 0 내지 3의 정수이다).

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 폴리올레핀 중합용 촉매는 하기 화학식 6으로 표시되는 외부전자 공여체를 더 포함하는 것인 폴리올레핀 중합용 촉매 조성물:

[화학식 6]

$SiR^{10}_{p}(OR^{11})_{4-p}$

(상기 화학식 6에서, R^{10}과 R^{11}은 각각 독립적으로 수소, 직쇄형 또는 분지형 (C_1-C_{10})알킬기, (C_3-C_{10})시클로알킬기, (C_6-C_{20})아릴기, (C_1-C_{10})아미노알킬기 및 (C_2-C_{10})알콕시알킬기로 이루어진 군에서 선택된 작용기이고, p는 0 내지 4의 정수이다).

청구항 9

마그네슘 화합물, 알코올 및 카본 화합물을 포함하는 담체 조성물로부터 제조된 담체, 내부전자 공여체 및 전이금속 화합물을 반응시키는 단계를 포함하고

마그네슘 화합물 100 중량부에 대하여, 카본 화합물의 함량은 0.1 내지 5 중량부이고, 알코올의 함량은 20 내지 70 중량부인 폴리올레핀 중합용 촉매 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 전이금속 화합물과 마그네슘 화합물의 반응 몰비는 3:1 내지 100:1인 폴리올레핀 중합용 촉매 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 내부전자 공여체와 마그네슘 화합물의 반응 몰비는 0.01:1 내지 1:1 인 폴리올레핀 중합용 촉매 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 폴리올레핀 중합용 촉매 제조방법은 하기 화학식 5로 표시되는 조촉매를 투입하는 단계를 더 포함하는 폴리올레핀 중합용 촉매 제조방법:

[화학식 5]

$AlR^{9}_{m}X_{3-m}$

(상기 화학식 5에서, R^9는 (C_1-C_8)알킬기이고, X는 할로겐이며, m은 0 내지 3의 정수이다).

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 폴리올레핀 중합용 촉매 제조방법은 하기 화학식 6으로 표시되는 외부전자 공여체를 더 포함하는 것인 폴리올레핀 중합용 촉매 제조방법:

[화학식 6]

$SiR^{10}_p(OR^{11})_{4-p}$

(상기 화학식 6에서, R^{10}과 R^{11}은 각각 독립적으로 수소, 직쇄형 또는 분지형 (C_1-C_{10})알킬기, (C_3-C_{10})시클로알킬기, (C_6-C_{20})아릴기, (C_1-C_{10})아미노알킬기 및 (C_2-C_{10})알콕시알킬기로 이루어진 군에서 선택된 작용기이고, p는 0 내지 4의 정수이다).

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리올레핀 중합 촉매용 담체 조성물, 이를 포함하는 촉매 조성물 및 촉매 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 지글러-나타형 촉매는 에틸렌, 프로필렌과 같은 올레핀의 중합에 광범위하게 사용되고 있다. 이러한 지글러-나타형 촉매는 높은 올레핀 중합 활성을 갖고, 전자 공여 화합물과 결합을 이루는 경우 높은 입체특이성을 갖는다는 것은 이미 널리 알려져 있다.

[0003] 지글러-나타형 촉매를 사용하여 중합한 중합체의 모양과 크기는 사용된 촉매의 모양과 크기에 직접적인 영향을 받는다. 따라서, 생산성을 높이고 중합체의 입자 크기를 균일하게 하며 제품 성형에 유리한 중합체를 제조하기 위해서는 촉매의 활성 및 크기 분포를 조절하는 기술이 매우 중요하다. 또한, 촉매의 활성 및 크기 분포는 담체의 크기 분포 및 담체에 형성된 세공의 크기 및 용적과 직접적으로 관련이 있다. 따라서, 좁은 입자 크기 분포를 가지며, 적절한 크기 및 용적의 세공이 형성되어 있고, 단단한 구형의 담체 입자를 제조하는 것이 매우 중요하다.

[0004] 특히, 폴리프로필렌 중합용 촉매는 구형 담체를 이용하는데, 이는 폴리프로필렌 중합 공정상 구형의 폴리머가 제조되는 경우 공정이 안정적으로 돌아가기 때문이다. 현재 다양한 분야에서 구형 담체를 이용하여 구형의 폴리머를 제조하고 있다 그러나, 담체를 이용하여 촉매를 제조하는 경우 고압 및 빠른 반응 속도를 갖는 중합 조건에서 담체가 터져 구형의 폴리머가 제조되지 않거나. 폴리머끼리 부딪혀서 깨져 미분이 발생하고 구형도가 저감되거나, 미분끼리 뭉쳐서 덩어리 혹은 기둥을 형성하여 폴리머 공정의 안정성을 저하시킨다.

[0005] 일반적으로 폴리프로필렌 담체는 $MgCl_2$ 약 40%, 에탄올 약 60%, 약간의 수분으로 이루어져 있는데 이러한 담체가 활성점인 타이타늄할라이드와 반응하면 담체로부터 에탄올이 빠져나가게 된다. 이는 담체를 구성하는 성분 중 60%가 빠져나가는 것을 의미하며, 담체의 강도가 저하되어 폴리머 중합시 깨짐, 터짐, 불균일 성장이 일어날 수 있다. 현재 폴리프로필렌 공정에서는 담체의 형태학적 안정성과 관련된 문제가 대두되고 있으며, 높은 강도를 갖는 담체를 제조하는 방법의 연구가 절실한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 폴리올레핀 제조시 사용되는 촉매의 강도를 향상시킴으로써, 상기 촉매 하에서 제조되는 폴리

올레핀의 강도를 향상시키고자 하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 촉매 활성이 높고, 촉매의 기공도가 향상된 촉매를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 마그네슘 화합물, 알코올 및 카본 화합물을 포함하는 촉매용 담체로서, 마그네슘 화합물 100 중량부에 대하여, 알코올의 함량은 20 내지 70 중량부이고, 카본 화합물의 함량은 0.1 내지 5 중량부인 폴리올레핀 중합 촉매용 담체 조성물이 제공된다.

[0009] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 폴리올레핀 중합 촉매용 담체 조성물, 전이금속 화합물 및 내부전자 공여체를 포함하는 폴리올레핀 중합용 촉매 조성물이 제공된다.

[0010] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 폴리올레핀 중합 촉매용 담체 조성물로부터 제조된 담체, 내부전자 공여체 및 전이금속 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 폴리올레핀 중합용 촉매 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따르면 담체 내에 활성이 높고 비표면적이 큰 카본 화합물을 포함함으로써 촉매 활성 및 기공도가 증가할 뿐만 아니라, 강도가 향상된 촉매 담체를 제조할 수 있다.

[0012] 또한, 상기 담체를 포함하는 촉매 하에서 폴리올레핀 중합시 높은 강도를 갖는 폴리올레핀을 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 형태를 설명한다. 그러나 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다.

[0014] 본 발명의 일 구현예에 따르는 폴리올레핀 중합 촉매용 담체 조성물은 마그네슘 화합물, 알코올 및 카본 화합물을 포함한다.

[0015] 본 발명에서 마그네슘 화합물의 구체적인 예로는 마그네슘 할라이드, 디알콕시 마그네슘, 알킬 마그네슘 할라이드, 알콕시 마그네슘 할라이드 또는 아릴옥시 마그네슘 할라이드 등을 들 수 있고, 마그네슘 할라이드를 사용하는 것이 촉매의 활성을 증가시켜 더욱 바람직하다. 상기 마그네슘 화합물은 마그네슘 할라이드, 디알콕시 마그네슘, 탄소수 1 내지 20의 알킬 마그네슘 할라이드, 탄소수 1 내지 20의 알콕시 마그네슘 할라이드 및 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시 마그네슘 할라이드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물일 수 있다.

[0016] 구체적으로 마그네슘 할라이드 화합물은 환원성을 갖지 않는 화합물로서 염화마그네슘, 이염화마그네슘, 불화마그네슘, 브롬화마그네슘, 요오드화마그네슘, 페녹시 마그네슘 클로라이드, 이소프로폭시 마그네슘 클로라이드, 부톡시 마그네슘 클로라이드 등이 사용될 수 있으며, 그 중에서도 이염화마그네슘을 사용하는 것이 주 활성금속인 전이금속 화합물과 구조적, 배위적으로 안정하고 높은 활성을 나타내어 바람직하다. 또한 마그네슘 할라이드 화합물은 2종 이상의 조합으로 사용할 수 있다. 마그네슘 할라이드 화합물은 알루미늄, 아연, 붕소, 나트륨, 칼륨 등의 다른 금속의 유기금속 화합물과 착화합물 또는 복화합물을 형성하여도 좋으며, 또는 이들 금속 화합물과의 혼합물이어도 좋다.

[0017] 본 발명에서, 알코올은 폴리에틸렌 중합용 지글러-나타 촉매의 제조에 사용되는 것으로 알려진 알코올이라면 제한 없이 사용할 수 있다. 구체적으로 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, n-펜탄올, 이소펜탄올, 네오펜탄올, 시클로펜탄올, n-헥산올, n-헵탄올, n-옥탄올, 데칸올, 도데칸올, 2-메틸펜탄올, 2-에틸부탄올, 2-에틸헥산올 등의 지방족 또는 지환족 알코올; 시클로헥산올, 메틸시클로헥산올, α-메틸벤질알코올 등의 아로마틱 알코올이 사용될 수 있고, 이 중에서 지방족 또는 지환족 알코올이나 탄소수 2 이상의 알코올을 사용하는 것이 바람직하며, 2-에틸헥산올을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0018] 상기 알코올은 마그네슘 화합물 100 중량부에 대하여 20 내지 70 중량부 포함될 수 있으며, 알코올의 함량이 20 중량부 미만이면 알코올의 양이 부족하여 마그네슘 화합물이 서로 결합하게 되므로 마그네슘 화합물 결정이 커진다. 이에 따라 촉매 활성이 저하되고, X.S(xylene soluble) 값이 증가하는 문제가 있다. 반면, 알코올의 함량이 70 중량부를 초과하면 촉매 제조시 내부전자 공여체와 급격하게 반응하고, 제거되는 알코올의 양이 많아지므로 촉매가 깨지거나 모양이 변형될 수 있다.

[0019] 한편, 본 발명은 담체 내에 활성이 높고 비표면적이 큰 카본 화합물을 포함함으로써 촉매의 활성 및 기공도가

증가할 뿐만 아니라, 카본 화합물이 담체 내에서 지지체의 역할을 하여 강도가 향상된 촉매를 제조할 수 있다. 본 발명에서 사용할 수 있는 카본 화합물로는 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled Carbon nanotube), 이중벽 탄소나노튜브(Double-walled carbon nanotube), 단일벽 탄소나노튜브 (Single-walled Carbon nanotube), 그래핀(Graphene), 그래핀 옥사이드(Graphene oxide), 그라파이트(Graphite), 카본 블랙(Carbon black) 등을 들 수 있으며, 상기 화합물 중 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 카본 화합물은 분산성을 증가시키기 위해 산으로 전처리될 수 있으며, 이때 사용되는 산의 종류는 제한하지 않는다.

[0020] 상기 카본 화합물은 마그네슘 화합물 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부 포함될 수 있으며, 카본 화합물의 함량이 0.1 중량부 미만이면 촉매 강도 향상 효과가 미미하고, 5 중량부를 초과하면 카본 화합물이 서로 뭉치게 되어 촉매 강도 향상 효과가 떨어진다.

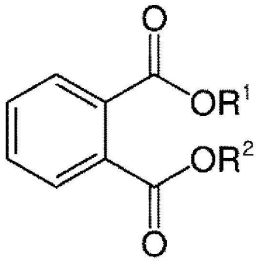
[0021] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 폴리올레핀 중합용 담체, 전이금속 화합물 및 내부전자 공여체를 포함하는 폴리올레핀 중합용 촉매 조성물이 제공된다.

[0022] 본 발명의 담체는 마그네슘 화합물, 알코올 및 카본 화합물을 포함하는 담체 조성물로부터 제조된 것으로, 상술한 바와 같다. 상기 전이금속 화합물 및 내부전자 공여체는 상기 담체에 고정 또는 담지된 상태일 수 있다.

[0023] 본 발명의 폴리올레핀 중합용 촉매 조성물에서 담체는 전체 촉매 조성물 중량을 기준으로 60 내지 90 중량% 포함될 수 있다. 상기 담체의 함량이 60 중량% 미만이면 활성점 분포가 제대로 이루어지지 않으며 내부전자 공여체가 과다하여 촉매 활성이 떨어지고, 90 중량%를 초과하면 활성점과 내부전자 공여체가 부족하여 촉매 활성 감소 및 Xylene soluble 값이 증가한다.

[0024] 본 발명에서 내부전자 공여체는 전이금속 화합물에 전자를 공여하여 전이금속 화합물의 활성점을 안정화시키는 역할을 하며, 상기 내부전자 공여체로는 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물 중에서 선택된 단독 또는 혼합을 사용할 수 있다.

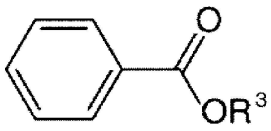
[0025] [화학식 1]



[0026]

[0027] 상기 화학식 1에서, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 서로 동일하거나 상이하고, 수소; 선형, 가지형 또는 고리형 (C_1-C_{20})알킬기; (C_2-C_{20})알케닐기; (C_3-C_{20})시클로알킬기; (C_6-C_{20})아릴기; (C_1-C_{20})알킬실릴기; (C_7-C_{20})아릴알킬기; (C_7-C_{20})알킬아릴기; 또는 헤테로원자를 포함하는 (C_2-C_{20})알킬기;이고,

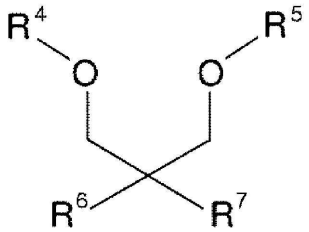
[0028] [화학식 2]



[0029]

[0030] 상기 화학식 2에서, R^3는 수소; 선형, 가지형 또는 고리형 (C_1-C_{20})알킬기; (C_2-C_{20})알케닐기; (C_3-C_{20})시클로알킬기; (C_6-C_{20})아릴기; (C_1-C_{20})알킬실릴기; (C_7-C_{20})아릴알킬기; (C_7-C_{20})알킬아릴기; 또는 헤테로원자를 포함하는 (C_2-C_{20})알킬기;이고,

[0031] [화학식 3]



[0032]

[0033] 상기 화학식 3에서, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 선형 가지형 또는 고리형 (C_1-C_{20})알킬기이고,

[0034] R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 선형 가지형 또는 고리형 (C_1-C_{20})알킬기; (C_2-C_{20})알케닐기; (C_3-C_{20})시클로알킬기; (C_6-C_{20})아릴기; (C_1-C_{20})알킬실릴기; (C_7-C_{20})아릴알킬기; (C_7-C_{20})알킬아릴기; 헤테로원자를 포함하는 (C_2-C_{20})알킬기; 및 헤테로원자를 포함하는 (C_5-C_{20})아릴기;로 이루어지는 군에서 선택된다.

[0035] 또한 본 발명에서는 상기 화학식 1 내지 3의 화합물 외에도, 디에테르(Diether)계 화합물 또는 공지의 내부전자 공여체를 단독 혹은 혼합하여 사용할 수 있다.

[0036] 상기 디에테르계 화합물의 구체적인 예로는, 2-(2-에틸헥실)1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-sec-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-시클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2-페닐-1,3-디메톡시프로판, 2-tert-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-쿠밀-1,3-디메톡시프로판, 2-(2-페닐에틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(2-시클로헥실에틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(p-클로로페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2-(디페닐메틸)-1,3-디메톡시프로판, 2(1-나프틸)-1,3-디메톡시프로판, 2(p-플루오로페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2(1-데카히드로나프틸)-1,3-디메톡시프로판, 2(p-tert-부틸페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디시클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디에틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디에틸-1,3-디에톡시프로판, 2,2-디시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디프로필-1,3-디에톡시프로판, 2,2-디부틸-1,3-디에톡시프로판, 2-메틸-2-에틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-벤질-1,3-디메톡시프로판,2-메틸-2-페닐-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-시클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-메틸시클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(p-클로로페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(2(-페닐에틸)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(2-시클로헥실에틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-(2-에틸헥실)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(2-에틸헥실)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(p-메틸페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디페닐-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디벤질-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(시클로헥실메틸)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-디에톡시프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-디부톡시프로판, 2-이소부틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디-sec-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디-tert-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디네오펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2-이소-프로필-2-이소펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2-페닐-2-벤질-1,3-디메톡시프로판, 2-시클로헥실-2-시클로헥실메틸-1,3-디메톡시프로판 등을 들 수 있다.

[0037] 본 발명의 폴리프로필렌 중합용 촉매 조성물에 포함된 내부전자 공여체의 함량은 전체 촉매 중량을 기준으로 5 내지 25 중량%일 수 있다. 상기 내부전자 공여체의 함량이 5 중량% 미만이면 내부전자 공여체 함량이 적어 제조되는 폴리머의 규칙성(Isotactic)이 감소하고, 25 중량%를 초과하면 내부전자 공여체가 과다하여 촉매의 활성이 감소한다.

[0038] 본 발명에서 전이금속 화합물로는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.

[0039] [화학식 4]

[0040] $MX_n(OR^8)_{4-n}$

[0041] 상기 화학식 4에서, M은 주기율표 IVB, VB및 VIB족의 전이금속 원소로 이루어진 군에서 선택되고, X는 할로겐이

고, R^8은 (C_1-C_{10})알킬기이며, n은 0 내지 4의 정수이다.

[0042] 상기 M의 바람직한 예로는 Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg 등을 들 수 있고, 이 중에서 1종 이상이 포함된 전이금속 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 상기 화학식 4의 전이금속 화합물로는, 사염화 지르코늄[Zirconium(IV) chloride], 염화 크롬[Chromium(III) chloride], 또는 사염화티타늄[Titanium(IV) chloride] 등을 사용하는 것이 바람직하다.

[0043] 상기 전이금속 화합물의 함량이 전체 촉매 조성물의 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 2.1 중량% 내지 10 중량%일 수 있다. 상기 전이금속 화합물의 함량이 0.1 중량% 미만으로 지나치게 감소하면, 상기 폴리올레핀 중합용 촉매의 활성이 감소할 수 있다.

[0044] 본 발명의 폴리에틸렌 중합용 촉매 조성물은 조촉매를 추가로 포함할 수 있다. 상기 조촉매는 전이금속 화합물을 환원시켜 활성점을 형성하여 촉매 활성을 높이는 역할을 한다. 상기 조촉매로 사용될 수 있는 화합물로는 특별히 제한되지 않으며, 일반적인 폴리올레핀 중합용 촉매의 제조에서 사용되는 것으로 알려진 유기 금속 화합물이라면 제한 없이 사용할 수 있다. 그 중에서도 하기 화학식 5로 표시되는 알킬 알루미늄 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0045] [화학식 5]

[0046] $AlR^9_mX_{3-m}$

[0047] 상기 화학식 5에서, R^9는 (C_1-C_8)알킬기이고, X는 할로겐이며, m은 0 내지 3의 정수이다.

[0048] 상기 조촉매의 구체적인 예로 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디에틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄세스퀴클로라이드, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄 등을 들 수 있으며, 이 중에서 1종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.

[0049] 또한, 상기 폴리올레핀 중합용 촉매 조성물은 외부전자 공여체를 추가로 포함할 수 있다. 상기 폴리올레핀 중합용 촉매에서 전이금속 화합물이 환원되면서 내부전자 공여체의 일부가 제거되며, 이 빈자리를 외부전자 공여체가 결합하여 중합반응이 진행될 수 있다. 따라서, 폴리올레핀 중합용 촉매에서 상기 외부전자 공여체의 역할은 상술한 상기 내부전자 공여체의 역할과 유사하다. 즉, 폴리올레핀 중합 반응에서 보다 효과적으로 촉매의 활성을 높여주고, 올레핀 중합 시 입체규칙성을 높여줄 수 있다.

[0050] 상기 외부전자 공여체는 폴리올레핀 합성에 통상적으로 사용되는 외부전자 공여체라면 특별한 제한 없이 사용이 가능하나, 특히, 그 중에서도 하기 화학식 6으로 표시되는 실란 계열의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0051] [화학식 6]

[0052] $SiR^{10}_p(OR^{11})_{4-p}$

[0053] 상기 화학식 6에서, R^{10}과 R^{11}은 각각 독립적으로 수소, 직쇄형 또는 분지형 (C_1-C_{10})알킬기, (C_3-C_{10})시클로알킬기, (C_6-C_{20})아릴기, (C_1-C_{10})아미노알킬기 및 (C_2-C_{10})알콕시알킬기로 이루어진 군에서 선택된 작용기이고, p는 0 내지 4의 정수이다.

[0054] 상기 외부전자 공여체의 구체적인 예로는, 시클릭헥실메틸디메톡시실란, 디시클릭펜틸디메톡시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 트리에틸메톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 디시클로펜틸디에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 페닐프로필디메톡시실란, 펜닐트리메톡시실란, 터셔리부틸트리메톡시실란, 시클릭헥실에틸디메톡시실란, 시클릭헥실메틸디메톡시실란, 시클릭펜틸트리에톡시실란, 디이소부틸디에톡시실란, 이소부틸트리에톡시실란, 노르말프로필트리메톡시실란, 이소프로필트리메톡시실란, 시클릭헵틸메틸디에톡시실란, 디시클로헵틸디에톡시실란 등을 들 수 있으며, 이 중에서 1종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.

[0055] 상기 외부전자 공여체는 폴리올레핀 중합 시 조촉매와 함께 사용되며, 필요에 따라 선택적으로 사용될 수 있다. 상기 외부전자 공여체와 조촉매의 농도는 각각 전이금속 화합물 1 몰당 0.01 내지 10 몰, 바람직하게는 0.1 내

지 10 몰을 포함할 수 있다.

[0056] 또한, 상기 폴리올레핀 중합용 촉매 조성물은 고체 형태의 촉매가 될 수 있으며, 고체 촉매는 평균 직경이 5 내지 120 ㎛, 바람직하게는 5 내지 90 ㎛일 수 있다. 상기 폴리올레핀 중합용 촉매의 평균 직경은 복수개의 폴리올레핀 중합용 촉매 고체 입자의 평균 직경을 의미한다.

[0057] 촉매 입자의 평균 직경이 5 ㎛ 미만으로 감소하면, 촉매의 크기가 충분히 확보되지 않아, 유동층 반응기(기상반응기)에서 원활한 흐름을 발생시키기 어렵고, 작은 미분형태의 촉매 입자가 반응기 상단으로 넘어가 반응기의 운전 안정성을 떨어뜨릴 수 있으며, 촉매 마일리지를 감소시킬 수 있다. 반면, 촉매 입자의 평균 직경이 120 ㎛를 초과하면 폴리머의 크기가 상당하여 운전 안정성이 떨어지게 되어 바람직하지 않다.

[0058] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상술한 폴리올레핀 중합 촉매용 담체를 소정의 온도에서 내부전자 공여체, 전이금속 화합물과 반응시킴으로써 폴리올레핀 중합용 촉매를 제조할 수 있다. 담체에 내부전자 공여체와 전이금속 화합물을 고정하는 경우 -50 내지 50℃의 범위에서 시작하여 점차 승온시킬 수 있으며, 상기 내부전자 공여체와 전이금속 화합물을 반응시키는 단계에서의 반응 온도는 0℃ 이상일 수 있다.

[0059] 상기 담체에 내부전자 공여체와 전이금속 화합물을 담지시키는 순서는 크게 제한되지 않으며, 예를 들어 내부전자 공여체와 전이금속 화합물을 동시에 담지시키거나 순차적으로 담지시킬 수 있다. 담체와 전이금속 화합물을 먼저 반응시키는 경우 담체와 전이금속 화합물이 반응하여 담체 내에 활성점이 형성된 후 내부전자 공여체가 투입되어 활성이 증가된 촉매를 얻을 수 있고, 생성되는 폴리올레핀의 입체 규칙성의 향상되는 효과를 얻을 수 있다.

[0060] 상기 담체와 전이금속 화합물을 반응시키는 단계에서 전이금속 화합물은 10분 내지 2시간에 걸쳐 서서히 투입되고, 이후 반응은 -50 내지 50℃, 바람직하게는 -25 내지 30℃에서 수행될 수 있다. 상기 온도가 -50℃ 미만이면 반응 온도가 너무 낮아 반응이 완결되기 어렵고, 50℃를 초과하면 촉매의 입자형상이 파괴 될 수 있다.

[0061] 내부전자 공여체는 상기 담체와 전이금속 화합물을 반응시키는 단계의 반응 온도로부터 전이금속 화합물이 담지된 담체를 상기 내부전자 공여체와 반응시키는 단계의 온도로 승온시키는 과정 동안, 또는 승온 시킨 후 투입할 수 있다. 이때의 투입온도, 투입횟수 및 투입시간은 크게 제한되지 않는다.

[0062] 상기 전이금속 화합물과 마그네슘 화합물의 반응 몰비는 3:1 내지 100:1, 바람직하게는 9:1 내지 70:1일 수 있다. 상기 마그네슘 화합물은 담체의 역할을 하는 것으로, 상기 반응 몰비가 3:1 미만인 경우, 촉매 활성을 나타내는 전이금속 화합물이 적어 촉매 성능이 저하될 수 있으며, 상기 반응 몰비가 100:1를 초과하는 경우, 마그네슘 화합물에 비하여 과도하게 많은 전이금속 성분이 촉매 내에 존재하게 되어 경제적이지 않을 수 있다.

[0063] 상기 내부전자 공여체와 마그네슘 화합물의 반응 몰비는 0.01:1 내지 1:1, 바람직하게는 0.05:1 내지 0.3:1일 수 있다. 상기 내부전자 공여체는 중합 반응에서 촉매의 활성을 높여주고, 합성되는 폴리올레핀의 입체규칙성을 향상시키는 역할을 하는 것으로, 상기 반응 몰비가 0.01:1 미만인 경우 입체규칙성을 조절할 수 없고, 반응 몰비가 1:1을 초과하는 경우 촉매의 활성이 낮게 나타날 수 있다.

[0064] 본 발명의 폴리올레핀 중합용 촉매의 제조방법은 상기 화학식 5로 표시되는 조촉매를 투입하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 조촉매를 투입하는 시점은 크게 제한되지 않으나, 담체와 전이금속 화합물 및 내부전자 공여체를 반응시키는 단계 이후에 투입하는 것이 촉매의 활성도를 높일 수 있어 바람직하다. 상기 화학식 5의 화합물을 포함하는 조촉매의 구체적인 예, 함량 등은 상기 일 구현예의 폴리올레핀 중합 촉매용 담체에서 서술한 바를 제한 없이 적용할 수 있다.

[0065] 또한, 상기 폴리올레핀 중합용 촉매의 제조방법은 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 포함하는 외부전자 공여체를 투입하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 외부전자 공여체를 투입하는 시점은 크게 제한되지 않으나, 조촉매와 마찬가지로 담체, 전이금속 화합물 및 내부전자공여체를 반응시키는 단계 이후에 투입하는 것이 촉매의 활성도를 높일 수 있어 바람직하다. 상기 화학식 6의 화합물을 포함하는 외부전자 공여체의 구체적인 예, 함량 등은 상기 일 구현예의 폴리올레핀 중합 촉매용 담체에서 서술한 바를 제한 없이 적용할 수 있다.

[0066] 한편, 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 폴리올레핀 중합용 촉매의 존재 하에, 올레핀계 단량체를 중합 반응하는 단계를 포함하는 폴리올레핀의 제조 방법이 제공될 수 있다.

[0067] 상기 올레핀계 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-아이토센, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리덴노보넨, 페닐노보넨, 비닐노보넨, 디사이클로펜타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸

스티렌, 디비닐벤젠, 3-클로로메틸스티렌, 또는 이들의 혼합일 수 있다.

[0068] 중합 반응은 기상, 액상, 또는 용액 상으로 이루어질 수 있다. 액상으로 중합 반응을 행할 때는 탄화수소 용매를 사용할 수 있고, 올레핀 자체를 용매로 사용할 수도 있다. 중합 온도는 0 내지 200℃ 일 수 있고, 30 내지 150℃의 범위가 바람직하다. 중합 온도가 0℃ 미만이면 촉매의 활성이 좋지 않으며, 200℃를 초과하면 입체 규칙성이 떨어지기 때문에 바람직하지 않다.

[0069] 또한 중합 반응은 1 내지 100 기압에서 진행할 수 있고, 2 내지 40 기압 조건에서 진행하는 것이 바람직하다. 중합 압력이 100 기압을 초과하는 경우에는 공업적, 경제적 측면에서 바람직하지 않다.

[0070] 상기 중합 반응은 회분식, 반연속식, 연속식 중의 어느 방법으로도 행할 수 있다.

[0071] 또한, 상기 일 구현예의 촉매를 사용하여 제조된 폴리올레핀은 통상적으로 첨가되는 열안정제, 광안정제, 난연제, 카본블랙, 안료, 산화방지제 등과 같은 첨가제를 더 포함할 수 있다. 그리고, 상기 제조된 폴리올레핀은 선형저밀도폴리에틸렌(LLDPE), 고밀도폴리에틸렌(HDPE), 폴리프로필렌, 폴리부텐, EP(에틸렌/프로필렌)고무 등과 혼합하여 사용할 수 있다.

[0072] **실시예**

[0073] 이하, 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 위한 것일 뿐, 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[0074] <실시예 1>

[0075] 1. 고체 담체의 제조

[0076] 교반기와 오일 순환 히터가 장착된 1L 크기의 제 1 반응기를 질소로 환기시키며 120℃ 온도에서 2시간 동안 건조시킨다. 상기 반응기에 이염화마그네슘 16.0g, 에탄올 29.4mL, 산에 의해 전처리 된 MWCNT 0.016g을 투입하고 120℃에서 400rpm의 회전 속도로 1시간 동안 교반한다. 그 후 미네랄 오일 (29.7cSt, 40℃) 250mL를 투입하고, 120℃에서 1000rpm의 회전 속도로 교반한다. 그리고 교반기와 오일 순환 히터가 장착된 2L 크기의 제 2 반응기도 질소로 환기시키며 120℃ 온도에서 2시간 동안 건조시킨 후, 헥산을 1L 투입하여 -20℃로 낮추고, 교반기의 회전 속도를 500rpm으로 유지한다. 제 1 반응기에 존재하는 이염화마그네슘이 완전히 용해된 균질한 용액을 1000rpm의 회전 속도로 30분간 교반 후 바로 이송 라인을 통하여 준비된 제 2 반응기에 이송하였다. 이송 라인에서의 이송 속도는 용해용 반응기와 급냉용 반응기 간의 압력차를 이용하여 1~6mL/sec의 속도로 단계적으로 조절하여 에멀젼을 이송한다. 이때 이송관은 냉각 용매에서 일정한 간격으로 떨어져 있으며, 공중분사 방법으로 제 2 반응기에 균질 용액을 190mL 투입하고, 15분 동안 -16℃에서 유지한 후, 반응기 온도를 실온으로 상승시켰다. 헥산과 함께 슬러리 형태로 담체 입자와 존재하는 미반응 알코올과 오일을 제거하기 위하여, 상기 슬러리 상태로 존재하는 반응기에 헥산을 1L 넣어 250rpm으로 10분 동안 교반한 후, 담체 입자만을 침전시키고, 상층의 용액을 제거하였다. 상기 세정 작업을 2회 반복 후, 담체를 500mL 플라스크에 모아 흐르는 질소 하에 10분간 환기시키고, 진공펌프를 이용하여 30분 동안 건조한 후, 구형의 담체 입자 16.0g을 얻었다.

[0077] 2. 고체 촉매의 제조

[0078] 질소 순환되어 있는 반응기에 담체 11g, 데칸(Decane) 60mL를 넣고, -20℃ 이하의 낮은 온도로 냉각한 후 교반하였다, 상기 반응기로 180ml의 사염화티타늄을 천천히 적가하면서 계속하여 교반하였다. 같은 온도에서 약 1시간 동안 유지시킨 후, 반응기의 온도를 120℃로 서서히 승온시켰다. 온도가 80℃에 도달하면 다이아이소부틸프탈산(DIBP) 1.4g을 투입하였다. 120 ℃로 승온 후, 1시간 동안 동일 온도에서 교반한 뒤, 교반을 멈추고 상등액을 제거하였다. 125℃ 온도에서 사염화티타늄 180mL를 사용하여 2회 세척한 다음 70℃에서 매 회 200mL의 헥산을 사용하여 5회 세척한 다음 진공 건조를 통해 고체 촉매을 얻었다.

[0079] 3. 폴리프로필렌 중합

[0080] 120℃ 가열된 2L 고압반응기를 질소로 1시간 동안 환기시켜 고압반응기의 상태를 질소 분위기가 되도록 하였다. 질소 분위기 하에서 반응기의 온도를 25℃로 낮추고 프로필렌으로 환기시켜 반응기를 프로필렌 분위기 상태로 유지하였다. 프로필렌 분위기로 유지된 반응기에 1mol 농도로 데칸 용매에 희석된 트리에틸알루미늄 2mmol을 투입하고, 데칸 용매에 희석된 시클로헥실메틸디메톡시실란 외부전자 공여체를 Si/Ti 몰 비율이 30이 되도록 투입하였다. 촉매 5mg, 수소 1000ml, 프로필렌 500g을 투입하고 교반 하에 5분 동안 전중합을 실시하였다. 전중합 후에는 반응기의 온도를 70℃로 가열하고 1시간 동안 중합하였다.

[0081] <실시예 2>

[0082] 전처리된 MWCNT를 0.08g을 투입하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 반응을 진행하여 촉매 및 폴리프로필렌을 제조하였다.

[0083] <실시예 3>

[0084] 전처리된 MWCNT를 0.16g을 투입하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 반응을 진행하여 촉매 및 폴리프로필렌을 제조하였다.

[0085] <실시예 4>

[0086] 전처리된 MWCNT를 0.32g을 투입하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 반응을 진행하여 촉매 및 폴리프로필렌을 제조하였다.

[0087] <실시예 5>

[0088] 전처리된 MWCNT를 0.80g을 투입하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 반응을 진행하여 촉매 및 폴리프로필렌을 제조하였다.

[0089] <비교예 1>

[0090] 전처리된 MWCNT를 투입하지 않는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 반응을 진행하여 촉매 및 폴리프로필렌을 제조하였다.

[0091] <비교예 2>

[0092] 전처리된 MWCNT를 1.6g을 투입하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 반응을 진행하여 촉매 및 폴리프로필렌을 제조하였다.

[0093] <비교예 3>

[0094] 전처리된 MWCNT를 3.2g을 투입하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 반응을 진행하여 촉매 및 폴리프로필렌을 제조하였다.

[0095] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 촉매 및 폴리프로필렌에 대하여, 촉매의 총 기공 부피(Total Pore volume), 촉매 내 Ti 및 내부전자 공여체의 함량, 촉매 활성, 폴리프로필렌의 겉보기 밀도(B.D), X.S(Xylene Soluble)값, 강도를 각각 측정하고 측정 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0096]

실험	$MgCl_2$ 대비 MWCNT 중량 (중량부)	Ti 함량 (wt%)	DIBP 함량 (wt%)	총 기공 부피 (cc/g)	촉매 활성 (kg-PP/g-cat)	겉보기 밀도 (g/ml)	X.S (wt%)	Polymer 강도
실시예1	0.1	2.4	10.0	0.258	42.5	0.48	2.4	60
실시예2	0.5	2.4	9.8	0.263	43.0	0.48	2.4	62
실시예3	1.0	2.4	9.8	0.270	44.0	0.48	2.4	65
실시예4	2.0	2.3	9.5	0.280	44.0	0.47	2.5	67
실시예5	5.0	2.2	9.0	0.290	43.0	0.46	2.6	60
비교예1	0.0	2.4	10.2	0.254	40.0	0.48	2.4	45
비교예2	10.0	2.0	7.4	0.315	35.0	0.44	2.8	55
비교예3	20.0	1.6	6.3	0.335	25.0	0.41	3.2	48

[0097] 실시예 1~5의 경우, 담체 제조 시 첨가되는 MWCNT의 양이 증가할수록 촉매의 활성이 증가하고, 제조된 폴리프로필렌의 강도가 향상되었음을 확인할 수 있다. MWCNT의 함량이 이염화마그네슘 대비 0.1 내지 5.0 중량부 범위에서 고르게 분포된 탄소가 촉매 특유의 특성을 방해하지 않으면서 촉매의 강도와 활성을 증가시킨 것이다.

[0098] 그러나, 비교예 1과 같이 고체 수득물을 전혀 포함하지 않는 경우, 또는 비교예 2~3과 같이 다량의 고체 수득물을 포함하는 경우 촉매 활성이 저하되며, 제조된 폴리프로필렌의 겉보기 밀도, 강도 또한 저하되었다. 이는 고체 수득물을 지나치게 많이 함유하게 되면 고체 수득물의 분포성이 떨어지고 서로 뭉치는 현상에 의해 활성점이 고르게 분포되지 못하기 때문이다. 또한 비교예 2~3의 경우 다량의 고체 수득물에 의해 내부전자 공여체가 염화

마그네슘의 표면에 담지되는 것을 방해하여 XS 값이 증가하였고, 폴리머가 빈 공간으로 중합되어 겉보기 밀도가 현저히 떨어졌다.