



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0169835
(43) 공개일자 2024년12월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/6592 (2006.01) C08F 110/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 4/65922 (2013.01)
C08F 110/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0067541
(22) 출원일자 2023년05월25일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
한화솔루션 주식회사
서울특별시 중구 청계천로 86, 22층 IP탑 (장교동)
(72) 발명자
서준호
서울특별시 중구 청계천로 86
정의갑
서울특별시 중구 청계천로 86
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인아주

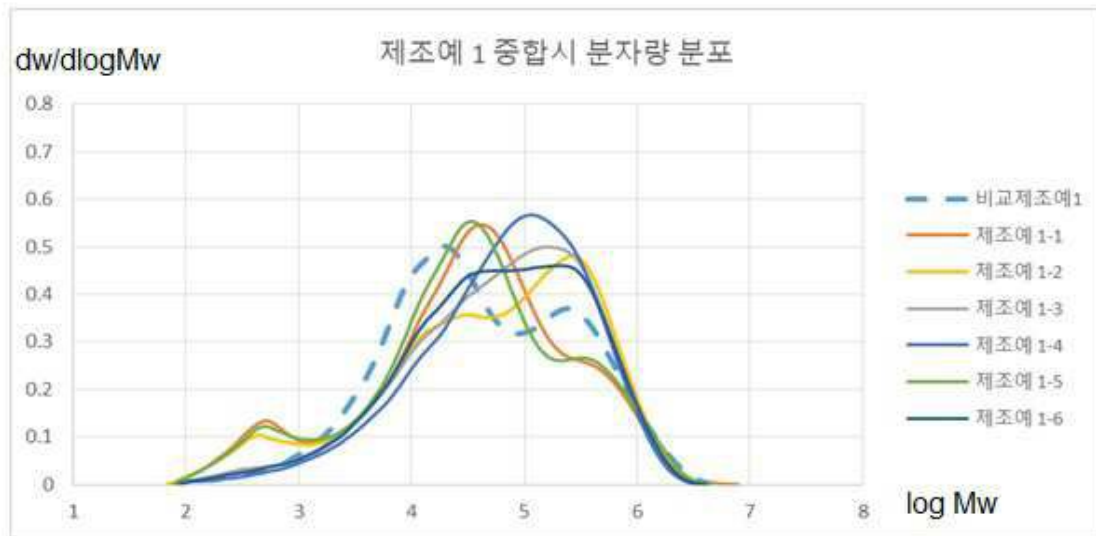
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 혼성 담지 메탈로센 촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

혼성 담지 메탈로센 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 4종의 전이금속 화합물 중 특정함량을 갖는 3종에 대해 담지 순서를 달리하여 제조된 촉매를 사용하여 넓은 분자량 분포의 폴리올레핀을 얻을 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 4/65925 (2013.01)

C08F 4/65927 (2013.01)

C08F 2500/04 (2021.01)

C08F 2500/12 (2013.01)

(72) 발명자

박혜란

서울특별시 중구 청계천로 86

이문희

서울특별시 중구 청계천로 86

김성동

서울특별시 중구 청계천로 86

김지호

서울특별시 중구 청계천로 86

명세서

청구범위

청구항 1

화학식 1로 표시되는 제1 전이금속 화합물, 화학식 2로 표시되는 제2 전이금속 화합물, 화학식 3로 표시되는 제3 전이금속 화합물, 및 화학식 4로 표시되는 제4 전이금속 화합물로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 또는 2종을 포함하는 제1 촉매 화합물 용액을 제조하는 단계;

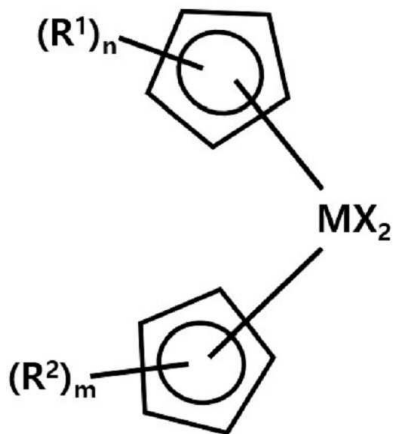
상기 제1 전이금속 화합물 내지 제4 전이금속 화합물로 이루어진 군 중에서 제1 촉매 화합물 용액에 포함되지 않는 전이금속 화합물을 1종 또는 2종을 포함하는 제2 촉매 화합물 용액을 제조하는 단계;

상기 제1 촉매 화합물 용액을 담체에 담지하여 전이금속-담체 복합체를 제조하는 단계; 및

상기 제2 촉매 화합물 용액을 상기 전이금속-담체 복합체에 추가 담지하는 단계;를 포함하는 혼성 담지 메탈로센 촉매 제조방법이며,

상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는 상기 제1 전이금속 화합물, 상기 제2 전이금속 화합물, 상기 제3 전이금속 화합물 및 상기 제4 전이금속 화합물 중에서 선택된 3종의 화합물을 포함하는 혼성 담지 메탈로센 촉매 제조방법:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

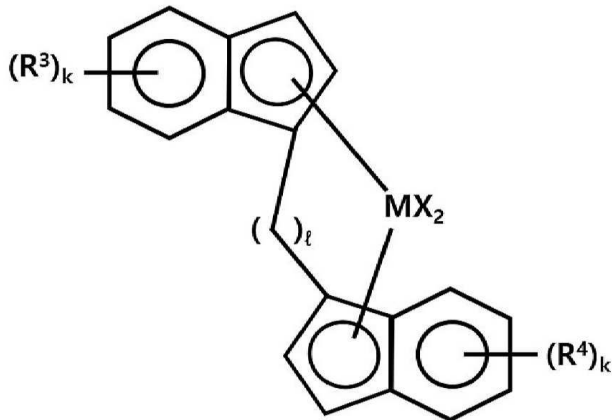
R¹ 및 R²는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C₃₋₂₀ 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 실릴이고,

X는 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리덴이고,

M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고, 및

n, m은 독립적으로 0 내지 5의 정수임)

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서,

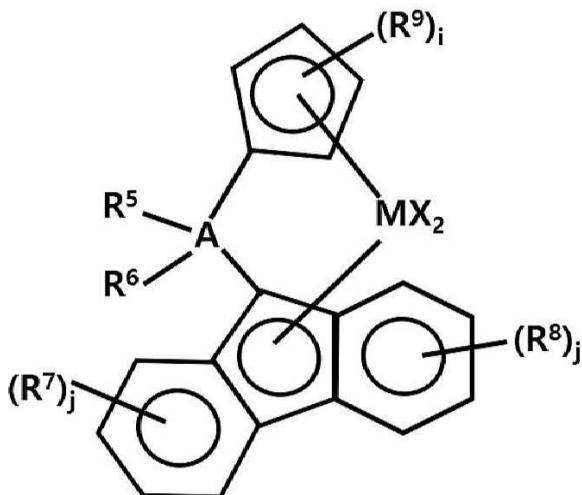
R^3 및 R^4 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이고,

X는 독립적으로 할로겐, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알킬아미도, C_{6-20} 아릴아미도 또는 C_{1-20} 알킬리덴이고,

M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고, 및

l 은 1 내지 6의 정수이고, k 는 0 내지 4의 정수임)

[화학식 3]



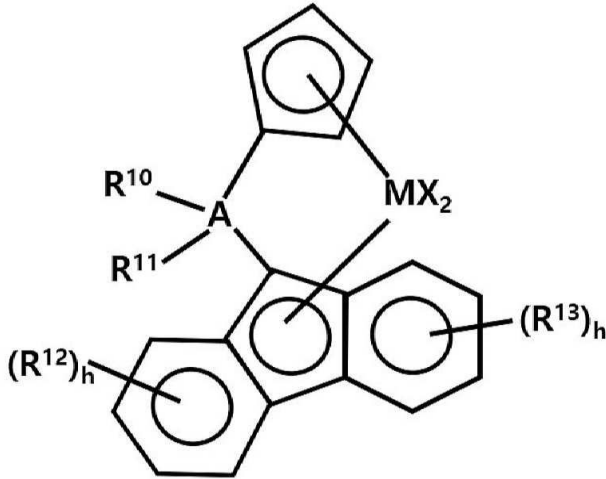
(상기 화학식 3에서,

R^5 내지 R^9 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이고,

X는 독립적으로 할로겐, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, C_{1-20}

알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리텐이고,
M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고,
A는 탄소(C), 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 또는 주석(Sn)이고, 및
i 및 j는 독립적으로 0 내지 4의 정수임)

[화학식 4]



(상기 화학식 4에서,

R¹⁰ 내지 R¹³는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C₃₋₂₀ 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬리텐, 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 실릴이고,

X는 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리텐이고,

M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고,
A는 탄소(C), 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 또는 주석(Sn)이고, 및
h는 0 내지 4의 정수임)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는 제1 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및 제4 전이금속 화합물을 포함하는 혼성 담지 메탈로센 촉매 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

제1 전이금속 화합물 : 화학식 제3 전이금속 화합물 : 제4 전이금속 화합물의 몰비는 3 내지 5 : 1 내지 2 : 4 내지 6 인, 혼성 담지 메탈로센 촉매 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는 제2 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및 제4 전이금속 화합물을 포함하는 혼성 담지 메탈로센 촉매 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

제2 전이금속 화합물 : 화학식 제3 전이금속 화합물 : 제4 전이금속 화합물의 몰비는 3 내지 5 : 1 내지 2 : 4 내지 6 인, 혼성 담지 메탈로센 촉매 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서,

R^1 및 R^2 은 독립적으로 C_{1-20} 알킬이고,

X는 독립적으로 할로젠이고, 및

n은 1이고, m은 4이고;

상기 화학식 2에서,

R^3 및 R^4 은 독립적으로 수소이고,

X는 독립적으로 할로젠이고, 및

k는 0이고, ℓ 은 2이고;

상기 화학식 3에서,

R^5 및 R^6 은 독립적으로 C_{6-20} 아릴이고,

R^7 내지 R^9 은 독립적으로 C_{1-20} 알킬이고,

X는 독립적으로 할로젠

i 및 j는 독립적으로 1이고; 및

상기 화학식 4에서,

R^{10} 및 R^{11} 은 독립적으로 C_{6-20} 아릴이고,

R^{12} 내지 R^{13} 은 독립적으로 C_{1-20} 알킬이고,

X는 독립적으로 할로젠이고, 및

h는 1인; 혼성 담지 메탈로센 촉매 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 화학식 1, 화학식 2, 화학식 3 및 화학식 4에서,
M은 지르코늄(Zr)이고; 및
상기 화학식 3 및 화학식 4에서,
A는 탄소(C)인; 혼성 담지 메탈로센 촉매 제조방법.

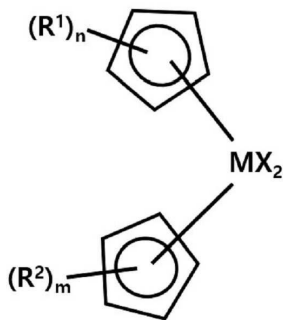
청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 제조방법에 따라 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매.

청구항 9

하기 화학식 1로 표시되는 제1 전이금속 화합물;
하기 화학식 2로 표시되는 제2 전이금속 화합물;
하기 화학식 3로 표시되는 제3 전이금속 화합물; 및
하기 화학식 4로 표시되는 제4 전이금속 화합물;로 이루어진 군 중에서 선택된 3종의 화합물을 포함하는 혼성 담지 메탈로센 촉매이며,
상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는 하기 수학적 2를 만족하는 혼성 담지 메탈로센 촉매:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

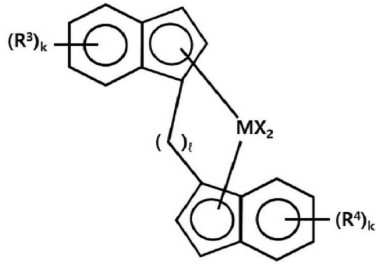
R¹ 및 R²는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C₃₋₂₀ 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 실릴이고,

X는 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리덴이고,

M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고, 및

n, m은 독립적으로 0 내지 5의 정수임)

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서,

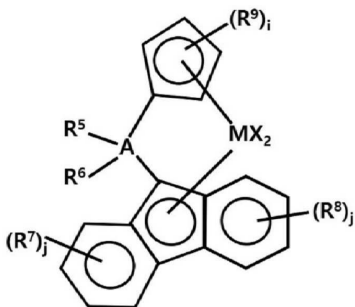
R^3 및 R^4 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이고,

X는 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알킬아미도, C_{6-20} 아릴아미도 또는 C_{1-20} 알킬리덴이고,

M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고, 및

l 은 1 내지 6의 정수이고, k 는 0 내지 4의 정수임)

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서,

R^5 내지 R^9 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이고,

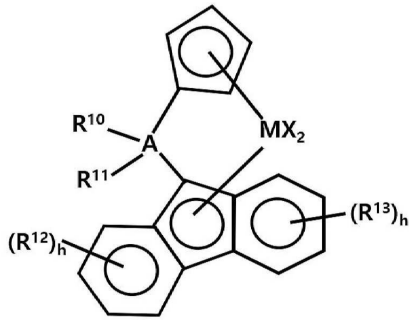
X는 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알킬아미도, C_{6-20} 아릴아미도 또는 C_{1-20} 알킬리덴이고,

M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고,

A는 탄소(C), 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 또는 주석(Sn)이고, 및

i 및 j 는 독립적으로 0 내지 4의 정수임)

[화학식 4]



(상기 화학식 4에서,

R^{10} 내지 R^{13} 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이고,

X는 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알킬아미도, C_{6-20} 아릴아미도 또는 C_{1-20} 알킬리덴이고,

M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고,

A는 탄소(C), 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 또는 주석(Sn)이고, 및

h는 0 내지 4의 정수임)

[수학식 2]

$$PDI_{PE} \geq 31$$

(상기 수학식 2에서, PDI_{PE} 는 혼성 담지 메탈로센 촉매로 사용하여 중합된 폴리에틸렌에 대하여 측정 온도 170 °C 에서 겔투과 크로마토그래피를 이용하여 측정된 분자량 분포(PDI , M_w/M_n)값임)

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 제1 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및 제4 전이금속 화합물을 포함하는 혼성 담지 메탈로센 촉매.

청구항 11

제10항에 있어서,

제1 전이금속 화합물 : 제3 전이금속 화합물 : 제4 전이금속 화합물의 몰비는 3 내지 5 : 1 내지 2 : 4 내지 6 인, 혼성 담지 메탈로센 촉매.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 제2 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및 제4 전이금속 화합물을 포함하는 혼성 담지 메탈로센

촉매.

청구항 13

제12항에 있어서,

제2 전이금속 화합물 : 제3 전이금속 화합물 : 제4 전이금속 화합물의 몰비는 3 내지 5 : 1 내지 2 : 4 내지 6 인, 혼성 담지 메탈로센 촉매.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 화학식 1에서,

R^1 및 R^2 은 독립적으로 C_{1-20} 알킬이고,

X는 독립적으로 할로젠이고, 및

n은 1이고, m은 4이고;

상기 화학식 2에서,

R^3 및 R^4 은 독립적으로 수소이고,

X는 독립적으로 할로젠이고, 및

k는 0이고, ℓ 은 2이고;

상기 화학식 3에서,

R^5 및 R^6 은 독립적으로 C_{6-20} 아릴이고,

R^7 내지 R^9 은 독립적으로 C_{1-20} 알킬이고,

X는 독립적으로 할로젠이고, 및

i 및 j는 독립적으로 1이고; 및

상기 화학식 4에서,

R^{10} 및 R^{11} 은 독립적으로 C_{6-20} 아릴이고,

R^{12} 내지 R^{13} 은 독립적으로 C_{1-20} 알킬이고,

X는 독립적으로 할로젠이고, 및

h는 1인; 혼성 담지 메탈로센 촉매.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 화학식 1, 화학식 2, 화학식 3 및 화학식 4에서,

M은 지르코늄(Zr)이고; 및

상기 화학식 3 및 화학식 4에서,

A는 탄소(C)인; 혼성 담지 메탈로센 촉매.

청구항 16

제9항 내지 제15항 중 어느 한 항의 혼성 담지 메탈로센 촉매 존재 하에 중합되며, $MFR(MFR_{21.6}/MFR_{2.16})$ 이 58 내지 213인 것을 특징으로 하는, 폴리에틸렌 수지.

청구항 17

제16항에 있어서,

하기 수학적 1에 따른 MFR/MFR_0 의 값은 0.980 미만이거나 1.10 초과인 것인, 폴리에틸렌 수지 :

[수학적 1]

MFR/MFR_0

(상기 수학적 1에서,

MFR 은 청구항 16항에 따른 MFR 값이고, 및

MFR_0 은 순서없이 동시 담지된 혼성 담지 메탈로센 촉매로 제조된 수지의 MFR 임)

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 폴리에틸렌 수지는 측정 온도 170 °C 에서 겔투과 크로마토그래피를 이용하여 측정된 분자량 분포(PDI, M_w/M_n)값이 31 이상인 폴리에틸렌 수지.

청구항 19

제9항 내지 제15항 중 어느 한 항의 혼성 담지 메탈로센 촉매를 사용하여 폴리에틸렌 수지의 물성을 조절하는 방법이며, 상기 방법은,

목표로 하는 폴리에틸렌 수지의 PDI값, MFR 값 또는 M_w 값을 설정하고; 그리고

상기 설정된 PDI값, MFR 값 또는 M_w 값을 발현하는 혼성 담지 메탈로센 촉매를 선택하는;

단계를 포함하며, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매를 선택하는 단계는

상기 제1 전이금속 화합물, 상기 제2 전이금속 화합물, 상기 제3 전이금속 화합물 및 상기 제4 전이금속 화합물 중에서 선택된 3종의 화합물의 투입 순서를 달리하여 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매의 모집단으로부터 선택하는 것인, 폴리에틸렌 수지의 물성을 조절하는 방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 설정된 M_w 값이 100,000 이상인 경우, 상기 제1 전이금속 화합물, 상기 제3 전이금속 화합물 및 상기 제4 전이금속 화합물의 3종의 화합물을 사용하여 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매를 사용하며,

상기 설정된 M_w 값이 100,000 미만인 경우, 상기 제2 전이금속 화합물, 상기 제3 전이금속 화합물 및 상기 제4 전이금속 화합물의 3종의 화합물을 사용하여 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매를 사용하는 것인, 폴리에틸렌 수

지의 물성을 조절하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 혼성 담지 메탈로센 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 기존의 상업 프로세스에 널리 적용되는 지글러-나타 촉매는 다활성점 촉매이기 때문에, 이를 이용하여 올레핀 중합 시, 생성 중합체의 분자량 분포가 넓게 나타나는 것이 특징이며, 중합된 공단량체의 조성 분포가 균일하지 않아 원하는 물성을 갖는 올레핀 중합에 어려움이 있었다.

[0004] 반면, 메탈로센 촉매는 하나의 종류의 활성점을 가진 단일 활성점 촉매로, 촉매와 리간드의 구조에 따라 생성 중합체의 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 있어왔다.

[0005] 이와 같은 기술적 문제점을 극복하기 위해, 중합 시 폴리올레핀의 분자량 분포의 조절이 가능한 촉매 또는 공정 개발에 대한 연구가 집중되고 있다.

[0006] 특히, 2종의 촉매를 혼성 담지하는 경우가 많으나, 촉매의 특성이 너무 유사한 경우에는 넓은 분자량 분포 등의 목표를 달성하기 어렵다.

[0007] (특허문헌 1) KR 10-2455178 B

발명의 내용

해결하려는 과제

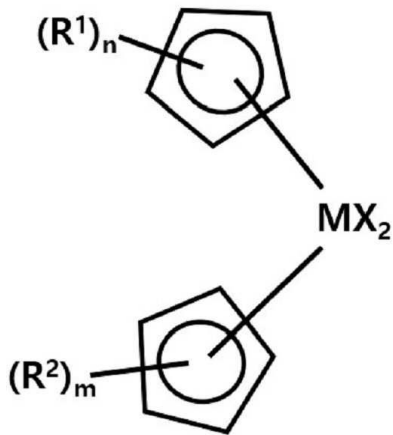
[0009] 4종의 전이금속 화합물 중 특정 화학식 및 특정함량을 갖는 3종에 대해 담지 순서를 달리한 혼성 담지 메탈로센 촉매 제조방법 및 이에 따라 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 1. 본 발명의 하나의 관점은 혼성 담지 메탈로센 촉매 제조방법에 관한 것이다. 일 양태에 따른 혼성 담지 메탈로센 촉매 제조방법은 화학식 1로 표시되는 제1 전이금속 화합물, 화학식 2로 표시되는 제2 전이금속 화합물, 화학식 3로 표시되는 제3 전이금속 화합물, 및 화학식 4로 표시되는 제4 전이금속 화합물로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 또는 2종을 포함하는 제1 촉매 화합물 용액을 제조하는 단계; 상기 제1 전이금속 화합물 내지 제4 전이금속 화합물로 이루어진 군 중에서 제1 촉매 화합물 용액에 포함되지 않는 전이금속 화합물을 1종 또는 2종을 포함하는 제2 촉매 화합물 용액을 제조하는 단계; 상기 제1 촉매 화합물 용액을 담체에 담지하여 전이금속-담체 복합체를 제조하는 단계; 상기 제2 촉매 화합물 용액을 전이금속-담체 복합체에 추가 담지하는 단계;를 포함한다.

[0012] 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는 상기 제1 전이금속 화합물, 상기 제2 전이금속 화합물, 상기 제3 전이금속 화합물 및 상기 제4 전이금속 화합물 중에서 선택된 3종의 화합물을 포함한다.

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] (상기 화학식 1에서,

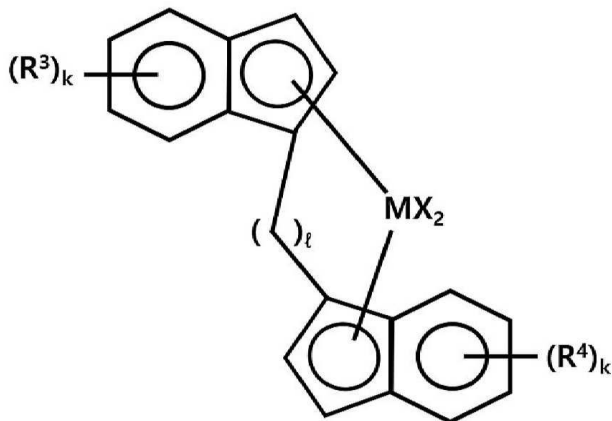
[0016] R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이고,

[0017] X는 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알킬아미도, C_{6-20} 아릴아미도 또는 C_{1-20} 알킬리덴이고,

[0018] M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고, 및

[0019] n, m은 독립적으로 0 내지 5의 정수임)

[0020] [화학식 2]



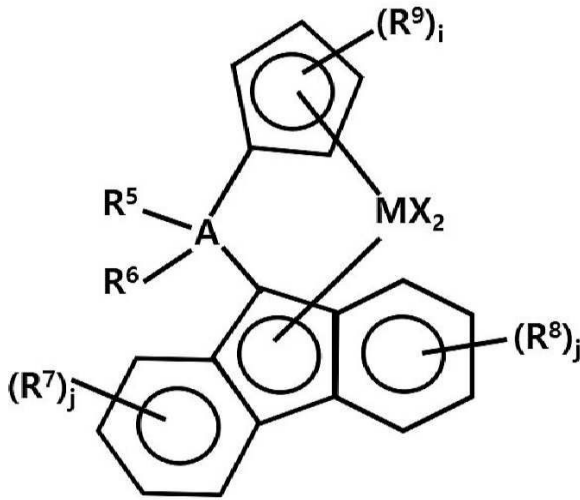
[0021]

[0022] (상기 화학식 2에서,

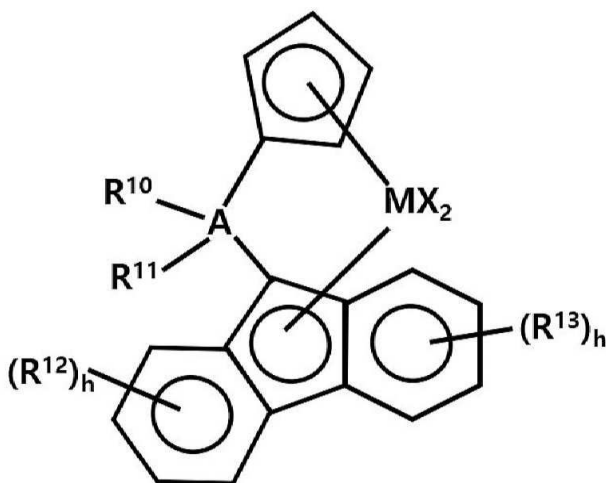
[0023] R^3 및 R^4 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이고,

[0024] X는 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알킬아미도, C_{6-20} 아릴아미도 또는 C_{1-20} 알킬리덴이고,

- [0025] M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고, 및
 [0026] l 은 1 내지 6의 정수이고, k 는 0 내지 4의 정수임)
 [0027] [화학식 3]



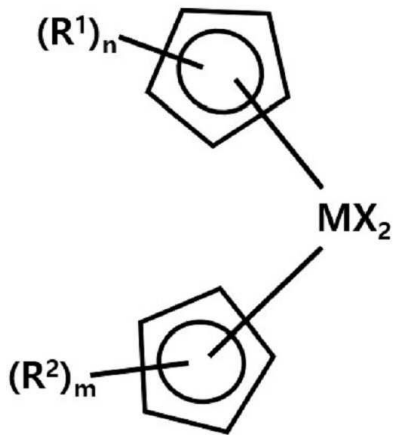
- [0028]
 [0029] (상기 화학식 3에서,
 [0030] R^5 내지 R^9 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이고,
 [0031] X는 독립적으로 할로겐, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알킬아미도, C_{6-20} 아릴아미도 또는 C_{1-20} 알킬리덴이고,
 [0032] M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고,
 [0033] A는 탄소(C), 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 또는 주석(Sn)이고, 및
 [0034] i 및 j 는 독립적으로 0 내지 4의 정수임)
 [0035] [화학식 4]



- [0036]
 [0037] (상기 화학식 4에서,

- [0038] R^{10} 내지 R^{13} 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이고,
- [0039] X는 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알킬아미도, C_{6-20} 아릴아미도 또는 C_{1-20} 알킬리덴이고,
- [0040] M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고,
- [0041] A는 탄소(C), 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 또는 주석(Sn)이고, 및
- [0042] h는 0 내지 4의 정수임)
- [0043] 2. 상기 1 구체예에서 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는 제1 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및 제4 전이금속 화합물을 포함할 수 있다.
- [0044] 3. 상기 1-2 구체예에서, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매 제조방법은 제1 전이금속 화합물 : 제3 전이금속 화합물 : 제4 전이금속 화합물의 몰비는 3 내지 5 : 1 내지 2 : 4 내지 6 일 수 있다.
- [0045] 4. 상기 1-3 구체예에서, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는 상기 제2 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및 제4 전이금속 화합물을 포함할 수 있다.
- [0046] 5. 상기 1-4 구체예에서, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매 제조방법은 제2 전이금속 화합물 : 제3 전이금속 화합물 : 제4 전이금속 화합물의 몰비는 3 내지 5 : 1 내지 2 : 4 내지 6 일 수 있다.
- [0047] 6. 상기 1-5 구체예에 따르면, 상기 화학식 1에서, R^1 및 R^2 은 독립적으로 C_{1-20} 알킬이고, X는 독립적으로 할로젠이고, 및 n은 1이고, m은 4이고; 상기 화학식 2에서, R^3 및 R^4 은 독립적으로 수소이고, X는 독립적으로 할로젠이고, 및 k는 0이고, l은 2이고; 상기 화학식 3에서, R^5 및 R^6 은 독립적으로 C_{6-20} 아릴이고, R^7 내지 R^9 은 독립적으로 C_{1-20} 알킬이고, X는 독립적으로 할로젠이고, 및 i 및 j는 독립적으로 1이고; 및 상기 화학식 4에서, R^{10} 및 R^{11} 은 독립적으로 C_{6-20} 아릴이고, R^{12} 내지 R^{13} 은 독립적으로 C_{1-20} 알킬이고, X는 독립적으로 할로젠이고, 및 h는 1일 수 있다.
- [0048] 7. 상기 1-6 구체예에 따르면, 상기 화학식 1, 화학식 2, 화학식 3 및 화학식 4에서, M은 지르코늄(Zr)이고; 및 상기 화학식 3 및 화학식 4에서, A는 탄소(C)일 수 있다.
- [0049] 8. 본 발명의 다른 관점은 혼성 담지 메탈로센 촉매에 관한 것이다. 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는 상기 1-7 구체예에 따라 제조된 것이다.
- [0050] 9. 다른 구체예에서, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는 하기 화학식 1로 표시되는 제1 전이금속 화합물; 화학식 2로 표시되는 제2 전이금속 화합물; 화학식 3로 표시되는 제3 전이금속 화합물; 및 화학식 4로 표시되는 제4 전이금속 화합물;로 이루어진 군 중에서 선택된 3종의 화합물을 포함하는 혼성 담지 메탈로센 촉매이며, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는 하기 수학적 2를 만족할 수 있다:
- [0051] [수학적 2]
- [0052] $PDI_{PE} \geq 31$
- [0053] (상기 수학적 2에서, PDI_{PE} 는 혼성 담지 메탈로센 촉매로 사용하여 중합된 폴리에틸렌에 대하여 측정 온도 170 °C에서 겔투과 크로마토그래피를 이용하여 측정된 분자량 분포(PDI , M_w/M_n)값임)

[0054] [화학식 1]



[0055]

[0056] (상기 화학식 1에서,

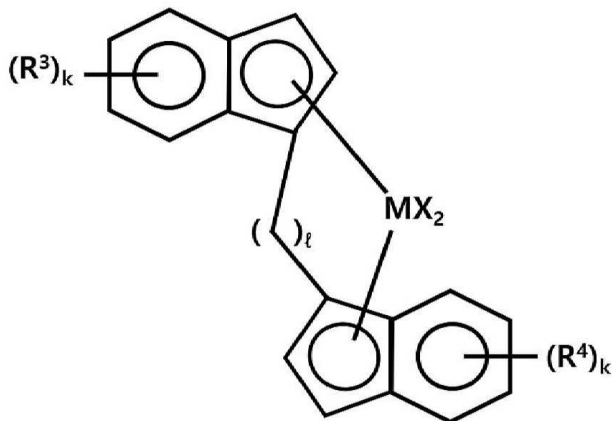
[0057] R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이고,

[0058] X는 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알킬아미도, C_{6-20} 아릴아미도 또는 C_{1-20} 알킬리덴이고,

[0059] M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고, 및

[0060] n, m은 독립적으로 0 내지 5의 정수임)

[0061] [화학식 2]



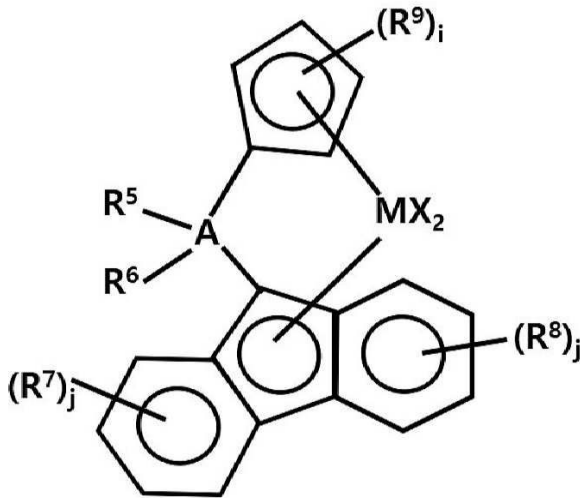
[0062]

[0063] (상기 화학식 2에서,

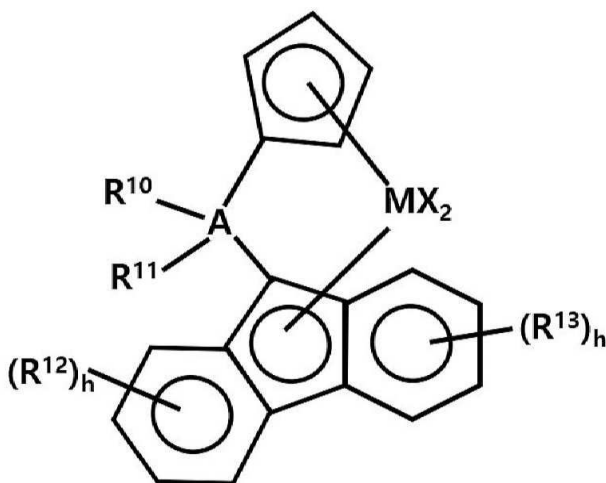
[0064] R^3 및 R^4 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이고,

[0065] X는 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알킬아미도, C_{6-20} 아릴아미도 또는 C_{1-20} 알킬리덴이고,

- [0066] M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고, 및
 [0067] l 은 1 내지 6의 정수이고, k 는 0 내지 4의 정수임)
 [0068] [화학식 3]



- [0069]
 [0070] (상기 화학식 3에서,
 [0071] R^5 내지 R^9 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이고,
 [0072] X는 독립적으로 할로겐, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알킬아미도, C_{6-20} 아릴아미도 또는 C_{1-20} 알킬리덴이고,
 [0073] M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고,
 [0074] A는 탄소(C), 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 또는 주석(Sn)이고, 및
 [0075] i 및 j 는 독립적으로 0 내지 4의 정수임)
 [0076] [화학식 4]



- [0077]
 [0078] (상기 화학식 4에서,

- [0079] R^{10} 내지 R^{13} 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이고,
- [0080] X는 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알킬아미도, C_{6-20} 아릴아미도 또는 C_{1-20} 알킬리덴이고,
- [0081] M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고,
- [0082] A는 탄소(C), 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 또는 주석(Sn)이고, 및
- [0083] h는 0 내지 4의 정수임)
- [0084] 10. 상기 9 구체에에서, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는 상기 제1 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및 제4 전이금속 화합물을 포함할 수 있다.
- [0085] 11. 상기 9-10 구체에에서, 상기 제1 전이금속 화합물 : 제3 전이금속 화합물 : 제4 전이금속 화합물의 몰비는 3 내지 5 : 1 내지 2 : 4 내지 6 일 수 있다.
- [0086] 12. 상기 9 구체에에서, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매는 제2 전이금속 화합물 : 제3 전이금속 화합물 : 제4 전이금속 화합물을 포함할 수 있다.
- [0087] 13. 상기 12 구체에에서, 상기 제2 전이금속 화합물 : 제3 전이금속 화합물 : 제4 전이금속 화합물의 몰비는 3 내지 5 : 1 내지 2 : 4 내지 6 일 수 있다.
- [0088] 14. 상기 9-13 구체에에 따르면, 상기 화학식 1에서, R^1 및 R^2 은 독립적으로 C_{1-20} 알킬이고, X는 독립적으로 할로젠이고, 및 n은 1이고, m은 4이고; 상기 화학식 2에서, R^3 및 R^4 은 독립적으로 수소이고, X는 독립적으로 할로젠이고, 및 k는 0이고, ℓ 은 2이고; 상기 화학식 3에서, R^5 및 R^6 은 독립적으로 C_{6-20} 아릴이고, R^7 내지 R^9 은 독립적으로 C_{1-20} 알킬이고, X는 독립적으로 할로젠이고, 및 i 및 j는 독립적으로 1이고; 및 상기 화학식 4에서, R^{10} 및 R^{11} 은 독립적으로 C_{6-20} 아릴이고, R^{12} 내지 R^{13} 은 독립적으로 C_{1-20} 알킬이고, X는 독립적으로 할로젠이고, 및 h는 1일 수 있다.
- [0089] 15. 상기 9-14 구체에에서, 상기 화학식 1 내지 화학식 4에서, M은 지르코늄(Zr)이고; 및 상기 화학식 3 및 화학식 4에서, A는 탄소(C)일 수 있다.
- [0090] 16. 본 발명의 또 다른 관점은 폴리올레핀 제조방법에 관한 것이다. 상기 폴리에틸렌 제조방법은 상기 1 내지 15 구체에의 혼성 담지 메탈로센 촉매 존재 하에 하기 화학식 5을 갖는 올레핀을 중합하는 단계;를 포함한다.
- [0091] [화학식 5]
- [0092] $CH_2=CHR^{14}$
- [0093] 상기 화학식 5에서, R^{14} 은 수소 또는 C_1-C_6 알킬 또는 아릴기임
- [0094] 17. 본 발명의 또 다른 관점은 폴리에틸렌 수지에 관한 것이다. 상기 폴리올레핀 수지는 상기 1 내지 15 구체에의 혼성 담지 메탈로센 촉매 존재 하에 에틸렌 단량체를 투입하여 중합된 것이며, MFR 비율($MFR_{21.6}/MFR_{2.16}$)이 58 내지 213인 것을 특징으로 한다.
- [0095] 18. 상기 17 구체에에서 상기 올레핀 수지는 하기 수학식 1에 따른 MFR/MFR_0 의 값은 0.980 미만이거나 1.10 초과일 수 있다.
- [0096] [수학식 1]

- [0097] MFR/MFR₀
- [0098] (상기 수학식 1에서, MFR은 본 발명에 따른 메탈로센 촉매 제조방법에 따라 순서대로 담지된 혼성 담지 메탈로센 촉매로 제조된 수지의 MFR 값이고, 및 MFR₀은 순서없이 동시 담지된 혼성 담지 메탈로센 촉매로 제조된 수지의 MFR임)
- [0099] 19. 상기 17-18 구체예에 따른 폴리에틸렌 수지는 측정 온도 170 °C에서 겔투과 크로마토그래피를 이용하여 측정된 분자량 분포(PDI, Mw/Mn)값이 31 이상일 수 있다.
- [0100] 20. 본 발명의 또 다른 관점은 상기 9-15 구체예에 따른 혼성 담지 메탈로센 촉매를 사용하여 폴리에틸렌 수지의 물성을 조절하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 목표로 하는 폴리에틸렌 수지의 PDI값, MFR 값 및 Mw값을 설정하고; 그리고 상기 설정된 PDI값, MFR 값 및 Mw값을 발현하는 혼성 담지 메탈로센 촉매를 선택하는; 단계를 포함하며, 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매를 선택하는 단계는, 상기 제1 전이금속 화합물, 상기 제2 전이금속 화합물, 상기 제3 전이금속 화합물 및 상기 제4 전이금속 화합물 중에서 선택된 3종의 화합물의 투입 순서를 달리하여 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매의 모집단으로부터 선택할 수 있다.
- [0101] 21. 상기 20 구체예에서, 상기 설정된 Mw값이 100,000 이상인 경우, 상기 제1 전이금속 화합물, 상기 제3 전이금속 화합물 및 상기 제4 전이금속 화합물의 3종의 화합물을 사용하여 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매를 사용하며, 상기 설정된 Mw값이 100,000 미만인 경우, 상기 제2 전이금속 화합물, 상기 제3 전이금속 화합물 및 상기 제4 전이금속 화합물의 3종의 화합물을 사용하여 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매를 사용할 수 있다.

발명의 효과

- [0103] 혼성 담지 메탈로센 촉매 제조방법은 4종의 전이금속 화합물 중 특정 화학식 및 특정함량을 갖는 3종에 대해 담지 순서를 달리하여 촉매를 제조된 메탈로센 촉매를 적용함으로써, 넓은 분자량 분포를 갖는 폴리올레핀을 얻을 수 있고, 폴리에틸렌 물성을 조절할 수 있으므로 다양한 목표 제품에 적용할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0105] 도 1은 실시예 1 내지 실시예 6과 비교예 1에 따른 폴리에틸렌의 분자량 분포를 나타낸 그래프이다.
 도 2는 실시예 7 내지 실시예 12과 비교예 2에 따른 폴리에틸렌의 분자량 분포를 나타낸 그래프이다.

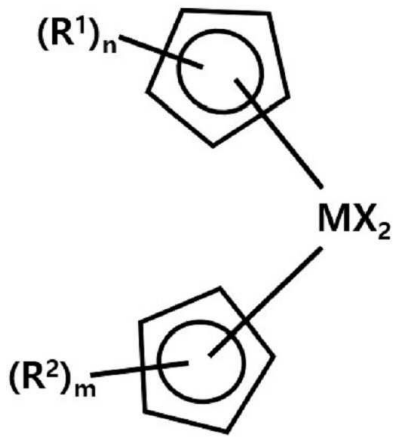
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0106] 이상의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 기술적 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [0107] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.
- [0108] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물 및 배합물의 양을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는

모든 정수가 포함된다.

- [0109] 본 명세서에 있어서, 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는 기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 또한 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30%까지를 포함하는 모든 정수들뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.
- [0110] 종래 메탈로센 촉매로 중합한 폴리올레핀은 분자량 분포가 좁아 일부 제품에 응용할 경우, 압출부하 등의 영향으로 생산성이 현저히 떨어지는 등 현장적용이 어려운 문제가 있었다.
- [0111] 이에 본 발명자들은 본 문제점을 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 특정 화학식 구조를 갖는 4종의 전이금속 화합물을 결정하고 본 화합물 중 특정함량을 갖는 3종에 대해 담지 순서를 달리하여 혼성 담지 메탈로센 촉매를 제조한 경우 메탈로센 촉매의 불균일 특성을 억제할 뿐만 아니라 분자량 분포 등의 제조된 폴리올레핀의 물성을 조절할 수 있다는 것을 발견하고 이를 완성하였다.
- [0112] 일 양태에 따른 혼성 단지 메탈로센 촉매 제조방법은 화학식 1로 표시되는 제1 전이금속 화합물, 화학식 2로 표시되는 제2 전이금속 화합물, 화학식 3로 표시되는 제3 전이금속 화합물, 및 화학식 4로 표시되는 제4 전이금속 화합물로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 또는 2종을 포함하는 제1 촉매 화합물 용액을 제조하는 단계; 상기 제1 전이금속 화합물 내지 제4 전이금속 화합물로 이루어진 군 중에서 제1 촉매 화합물 용액에 포함되지 않는 전이금속 화합물을 1종 또는 2종을 포함하는 제2 촉매 화합물 용액을 제조하는 단계; 상기 제1 촉매 화합물 용액을 담체에 담지하여 전이금속-담체 복합체를 제조하는 단계; 상기 제2 촉매 화합물 용액을 전이금속-담체 복합체에 추가 담지하는 단계;를 포함한다.
- [0113] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, " C_1-C_n 알킬"은 탄소원자수 1 내지 n 의 1차 내지 3차 알킬기를 의미한다. 상기 알킬기는 예를 들면, 메틸, 에틸, n -프로필, i -프로필, n -부틸, i -부틸, $tert$ -부틸, n -헥실 등과 같은 기능기 등일 수 있다.
- [0114] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, '아릴'은 1개 이상의 벤젠고리를 포함하는 탄소수 2 내지 30의 일환식 또는 다환식 화합물 및 이의 유도체로부터 수소 원자 1개를 제거하여 얻어진 화학기를 의미하며, 예를 들면 상기 벤젠고리를 포함하는 일환식 또는 다환식 화합물은 벤젠고리, 벤젠고리에 알킬 결사슬이 붙은 톨루엔 또는 자일렌 등, 2개 이상의 벤젠고리가 단일결합으로 결합한 바이페닐 등, 벤젠고리가 시클로알킬기 또는 헤테로시클로 알킬기와 축합한 플루오렌, 크산텐 또는 안트라퀴논 등, 2개 이상의 벤젠고리가 축합한 나프탈렌 또는 안트라센 등을 포함한다.
- [0115] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, 접두어 '헤테로'는 -N-, -O-, -S- 및 -P-로 이루어진 군에서 선택되는 1개 내지 3개의 헤테로 원자가 탄소 원자를 치환하고 있는 것을 의미한다. 예를 들어, 헤테로원자로 질소 원자를 포함하는 피리딘, 피롤 또는 카바졸 등, 헤테로 원자로 산소 원자를 포함하는 퓨란 또는 디벤조퓨란 등, 또는 디벤조티오펜, 디페닐아민 등일 수 있다.
- [0116] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, '할로젠'이란 17족 원소를 의미하며, 예를 들면 플루오로기, 클로로기, 브로모기 또는 요오도기 등일 수 있다.
- [0117] 일 양태에 따른 혼성 단지 메탈로센 촉매 제조방법은 화학식 1로 표시되는 제1 전이금속 화합물, 화학식 2로 표시되는 제2 전이금속 화합물, 화학식 3로 표시되는 제3 전이금속 화합물, 및 화학식 4로 표시되는 제4 전이금속 화합물로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 또는 2종을 포함하는 제1 촉매 화합물 용액을 제조하는 단계; 상기 제1 전이금속 화합물 내지 제4 전이금속 화합물로 이루어진 군 중에서 제1 촉매 화합물 용액에 포함되지 않는 전이금속 화합물을 1종 또는 2종을 포함하는 제2 촉매 화합물 용액을 제조하는 단계; 상기 제1 촉매 화합물 용액을 담체에 담지하여 전이금속-담체 복합체를 제조하는 단계; 상기 제2 촉매 화합물 용액을 전이금속-담체 복합체에 추가 담지하는 단계;를 포함한다.

[0118] [화학식 1]



[0119]

[0120] (상기 화학식 1에서,

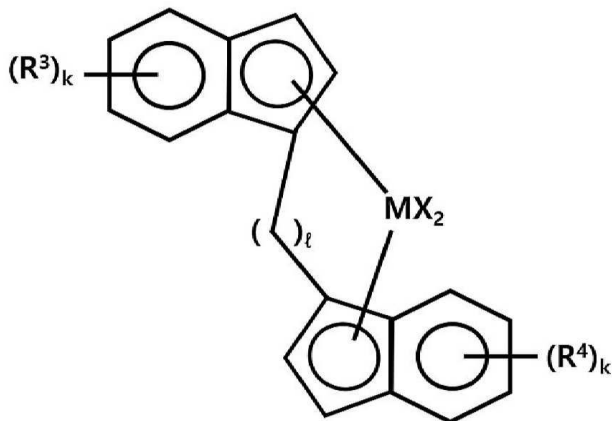
[0121] R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이고,

[0122] X는 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알킬아미도, C_{6-20} 아릴아미도 또는 C_{1-20} 알킬리덴이고,

[0123] M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고, 및

[0124] n, m은 독립적으로 0 내지 5의 정수임)

[0125] [화학식 2]



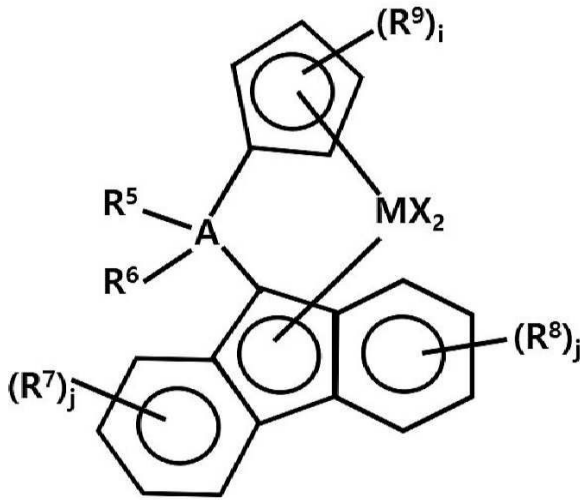
[0126]

[0127] (상기 화학식 2에서,

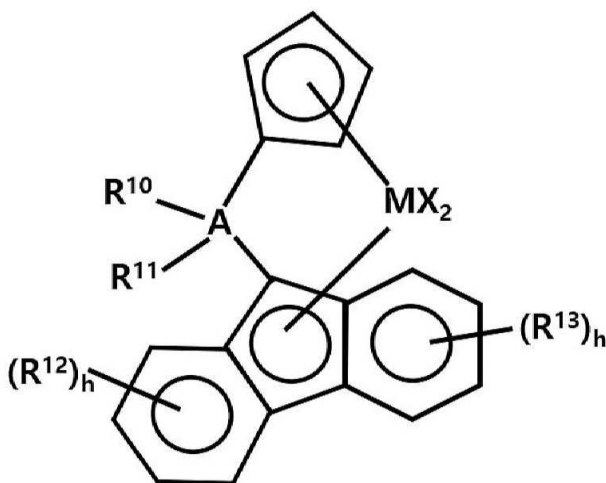
[0128] R^3 및 R^4 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이고,

[0129] X는 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알킬아미도, C_{6-20} 아릴아미도 또는 C_{1-20} 알킬리덴이고,

- [0130] M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고, 및
 [0131] l 은 1 내지 6의 정수이고, k 는 0 내지 4의 정수임)
 [0132] [화학식 3]

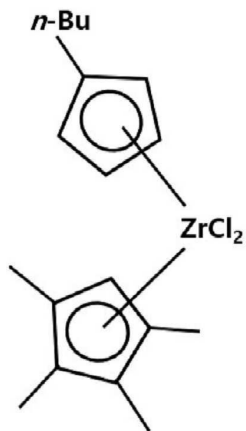


- [0133]
 [0134] (상기 화학식 3에서,
 [0135] R^5 내지 R^9 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이고,
 [0136] X는 독립적으로 할로겐, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알킬아미도, C_{6-20} 아릴아미도 또는 C_{1-20} 알킬리덴이고,
 [0137] M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고,
 [0138] A는 탄소(C), 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 또는 주석(Sn)이고, 및
 [0139] i 및 j 는 독립적으로 0 내지 4의 정수임)
 [0140] [화학식 4]



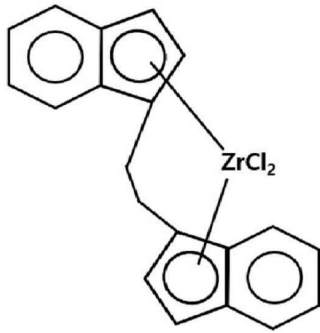
- [0141]
 [0142] (상기 화학식 4에서,

- [0143] R^{10} 내지 R^{13} 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이고,
- [0144] X는 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알킬아미도, C_{6-20} 아릴아미도 또는 C_{1-20} 알킬리덴이고,
- [0145] M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고,
- [0146] A는 탄소(C), 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 또는 주석(Sn)이고, 및
- [0147] h는 0 내지 4의 정수임)
- [0148] 이때, R^1 내지 R^{13} 의 치환기는 독립적으로 할로젠기, 시아노기, 니트로기, 및 C_1-C_8 알킬기로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0149] 일 구현예에 따라, 상기 화학식 1에서, R^1 및 R^2 은 독립적으로 C_{1-20} 알킬이고, X는 독립적으로 할로젠이고, 및 n은 1이고, m은 4일 수 있다.
- [0150] 상기 화학식 2에서, R^3 및 R^4 은 독립적으로 수소이고, X는 독립적으로 할로젠이고, 및 k는 0이고, l은 2일 수 있다.
- [0151] 상기 화학식 3에서, R^5 및 R^6 은 독립적으로 C_{6-20} 아릴이고, R^7 내지 R^9 은 독립적으로 C_{1-20} 알킬이고, X는 독립적으로 할로젠이고, 및 i 및 j는 독립적으로 1일 수 있다.
- [0152] 상기 화학식 4에서, R^{10} 및 R^{11} 은 독립적으로 C_{6-20} 아릴이고, R^{12} 내지 R^{13} 은 독립적으로 C_{1-20} 알킬이고, X는 독립적으로 할로젠이고, 및 h는 1일 수 있다.
- [0153] 상기 화학식 1 내지 화학식 4에서, M은 지르코늄(Zr)일 수 있고, 상기 화학식 3 및 화학식 4에서, A는 탄소(C)일 수 있다.
- [0154] 일 실시예에 따라, 상기 화학식 1 내지 화학식 4은 각각 화학식 1-1 내지 화학식 4-1일 수 있다.
- [0155] [화학식 1-1]



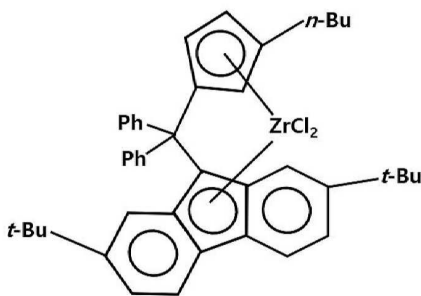
[0156]

[0157] [화학식 2-1]



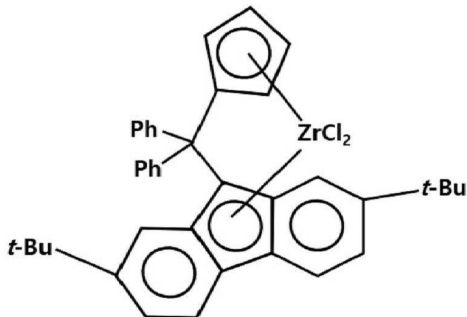
[0158]

[0159] [화학식 3-1]



[0160]

[0161] [화학식 4-1]



[0162]

[0163] 일 양태에 따른, 혼성 담지 메탈로센 촉매 제조방법은 제1 전이금속 화합물 내지 제4 전이금속 화합물 중 3종을 선택한 다음, 제1 촉매 화합물 용액 및 제2 촉매 화합물 용액에 나눠 포함시켜 담지 순서를 달리할 수 있다. 이때, 전이금속 화합물 3종은 제1 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및 제4 전이금속 화합물을 선택하여 제조하거나; 제2 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및 제4 전이금속 화합물을 선택하여 제조할 수 있다.

[0164] 일 구현예에 따라, 제1 촉매 화합물 용액을 제조하는 단계는 제1 전이금속 화합물, 제2 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및 제4 전이금속 화합물로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상과 조촉매 화합물을 용매에 투입한 후 교반하여 제조하는 단계이다.

[0165] 일 실시예에 따라, 제1 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및 제4 전이금속 화합물을 선택하여 제조할 경우, 제1 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및 제4 전이금속 화합물로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 또는 2종을 제1 촉매 화합물 용액에 포함시킬 수 있고, 바람직하게는, 제1 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및 제4 전이금속 화합물 각각 1종만을 포함하거나; 제1 전이금속 화합물과 제3 전이금속 화합물, 제1 전이금속 화합물과 제4 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물과 제4 전이금속 화합물을 포함시킬 수 있다.

[0166] 일 실시예에 따라, 제2 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및 제4 전이금속 화합물을 선택하여 제조할 경

우, 제2 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및 제4 전이금속 화합물로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 또는 2종을 제1 촉매 화합물 용액에 포함시킬 수 있고, 바람직하게는, 제2 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및 제4 전이금속 화합물 각각 1종만을 포함하거나; 제2 전이금속 화합물과 제3 전이금속 화합물, 제2 전이금속 화합물과 제4 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물과 제4 전이금속 화합물을 포함시킬 수 있다.

[0167] 일 구현예에 따라, 조촉매 화합물은 전이금속 화합물을 활성화시키는 것으로, 예를 들어, 알루미늄옥산(Aluminoxane) 화합물, 유기알루미늄(Organo-aluminum) 화합물, 또는 전이금속 화합물을 활성화시키는 벌키(Bulky)한 화합물 등 일 수 있고, 바람직하게는, 메틸알루미늄옥산(methylaluminoxane; MAO)일 수 있다.

[0168] 조촉매 화합물의 함량은 각각 전이금속 화합물의 종류에 따라 달라질 수 있으며, 구체적으로, 각 전이금속 화합물 : 조촉매의 몰비 1 : 100 내지 200 일 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 조촉매 화합물의 함량이 너무 적으면 각 전이금속 화합물이 충분히 활성화되지 않는 단점이 있고, 조촉매 화합물의 함량이 너무 많으면 담지 촉매 중의 전이금속이 부족하여 담지 촉매 시스템의 활성이 낮아지는 단점이 있다.

[0169] 일 구현예에 따라, 용매는 펜탄(Pentane), 헥산(Hexane), 헵탄(Heptane), 옥탄(Octane), 노난(Nonane), 데칸(Decane), 운데칸(Undecane), 도데칸(Dodecane) 등의 지방족 탄화수소 용매; 벤젠(Benzene), 모노클로로벤젠(Monochlorobenzene), 디클로로벤젠(Dichlorobenzene), 트리클로로벤젠(Trichlorobenzene), 톨루엔(Toluene) 등의 방향족 탄화수소 용매; 디클로로메탄(Dichloromethane), 트리클로로메탄(Trichloromethane), 디클로로에탄(Dichloroethane), 트리클로로에탄(Trichloroethane) 등의 할로겐화 지방족 탄화수소계 용매; 디에틸에테르, 테트라히드로퓨란과 같은 에테르계 용매; 아세톤, 에틸아세테이트 등의 대부분의 유기용매; 일 수 있고, 바람직하게는 톨루엔일 수 있다.

[0170] 일 실시예에 따라, 제1 촉매 화합물 용액 제조를 위해 0°C 내지 100°C, 바람직하게는, 0°C 내지 70°C의 온도 범위에서 10분에서 1시간동안 교반할 수 있다.

[0171] 일 구현예에 따라, 제2 촉매 화합물 용액을 제조하는 단계는 제1 촉매 화합물 용액 제조과정과 동일한 방법으로 수행될 수 있다. 즉, 제1 전이금속 화합물 내지 제4 전이금속 화합물로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상과 조촉매 화합물을 유기용매에 투입한 후 교반하여 제조하는 단계일 수 있다. 이때, 제2 촉매 화합물 용액에서 설명하는 내용 중 제1 촉매 화합물 용액과 관련된 내용은 설명을 생략할 수 있다.

[0172] 일 실시예에 따라, 제1 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및 제4 전이금속 화합물을 선택하여 제조할 경우, 제1 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및 제4 전이금속 화합물로 이루어진 군 중에서 제1 촉매 화합물 용액에 포함되지 않는 전이금속 화합물을 제2 촉매 화합물 용액에 포함시킬 수 있고, 바람직하게는, 제1 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및 제4 전이금속 화합물 각각 1종만을 포함하거나; 제1 전이금속 화합물과 제3 전이금속 화합물, 제1 전이금속 화합물과 제4 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물과 제4 전이금속 화합물을 포함시킬 수 있다.

[0173] 일 실시예에 따라, 제2 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및 제4 전이금속 화합물을 선택하여 제조할 경우, 제2 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및 제4 전이금속 화합물로 이루어진 군 중에서 제1 촉매 화합물 용액에 포함되지 않는 전이금속 화합물을 제2 촉매 화합물 용액에 포함시킬 수 있고, 바람직하게는, 제2 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및 제4 전이금속 화합물 각각 1종만을 포함하거나; 제2 전이금속 화합물과 제3 전이금속 화합물, 제2 전이금속 화합물과 제4 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물과 제4 전이금속 화합물을 포함시킬 수 있다.

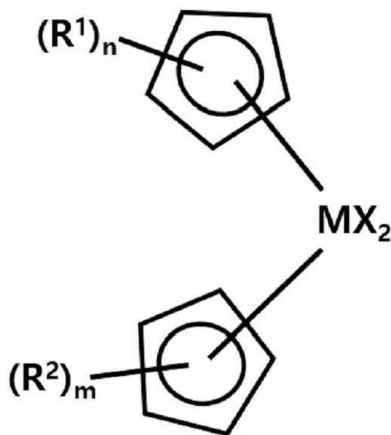
[0174] 일 실시예에 따라, 조촉매 화합물의 함량은 제1 촉매 화합물 용액에서 설명한 내용과 동일하게 각각 전이금속 화합물의 종류에 따라 달라질 수 있다.

[0175] 일 실시예에 따라, 제2 촉매 화합물 용액 제조는, 제1 촉매 화합물 용액 제조와 동일하게, 0°C 내지 100°C, 바람직하게는, 0°C 내지 70°C의 온도 범위에서 10분에서 1시간 동안 교반할 수 있다.

[0176] 일 구현예에 따라, 전이금속-담체 복합체를 제조하는 단계는 제1 촉매 화합물 용액을 담체에 투입시킴으로써 전이금속을 담체에 담지시켜 전이금속-담체 복합체를 제조하는 단계이다.

[0177] 일 구현예에 따라, 전이금속-담체 복합체 제조에 사용되는 담체는 표면 또는 내부에 미세한 포어(pore)을 갖는 표면적이 넓은 다공성 물질로서, 예를 들어, 실리카(SiO₂), 알루미늄(Al₂O₃), 마그네슘클로라이드(MgCl₂), 또는 이들의 혼합물 형태로 사용될 수 있으며, 합성 폴리머(Polymer) 등이 사용될 수 있다. 나아가, 상기 담체는 소량의 카보네이트, 셀레이트, 나이트레이트를 포함할 수도 있다.

- [0178] 일 실시예에 따라, 전이금속-담체 복합체는 10 °C 내지 130°C 바람직하게는 50°C 내지 100°C의 온도 조건 하에서 30분 내지 6시간 동안, 바람직하게는 1시간 내지 2시간 동안 교반하여 제조할 수 있다.
- [0179] 일 구현예에 따라, 제1 촉매 화합물 용액 내 전이금속 화합물 및 조촉매 화합물을 담체에 담지시키는 방법으로는 수분이 제거된(dehydrated) 담체에 용매의 존재 하에 상기 주촉매를 직접 담지시키는 방법, 상기 담체를 상기 조촉매 화합물로 전처리한 후 주촉매를 담지시키는 방법, 상기 담체에 상기 주촉매를 담지시킨 후 조촉매 화합물로 후처리하는 방법, 상기 전이금속 화합물과 조촉매 화합물을 반응시킨 후 담체를 첨가하여 반응시키는 방법 등이 적용될 수 있고, 바람직하게는, 전이금속 화합물과 조촉매 화합물을 반응시켜 제1 촉매 화합물 용액을 제조한 후 담체와 반응시키는 방법일 수 있다.
- [0180] 일 구현예에 따라, 제2 촉매 화합물 용액을 전이금속-담체 복합체에 추가 담지하는 단계는 제1 촉매 화합물 용액 내 전이금속이 담체에 담지된 전이금속-담체 복합체에 2 촉매 화합물 용액 내 전이금속 화합물을 추가로 담지시킴으로써 최종적으로 혼성 담지 메탈로센 촉매를 제조하는 단계이다. 이때, 추가 담지하는 단계에서 설명하는 내용 중 전이금속-담체 복합체를 제조하는 단계와 중복되는 내용은 설명을 생략할 수 있다.
- [0181] 일 실시예에 따라, 추가 담지하는 단계는, 전이금속-담체 복합체를 제조하는 단계와 동일하게, 제2 촉매 화합물 용액을 전이금속-담체 복합체에 투입한 후, 10°C 내지 130°C 바람직하게는 50°C 내지 100°C의 온도 조건 하에서 30분 내지 6시간 동안, 바람직하게는 1시간 내지 2시간 동안 교반하여 제조할 수 있다.
- [0182] 일 실시예에 따라, 추가 담지 후 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매에서, 제1 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및 제4 전이금속 화합물을 선택하여 제조할 경우, 제1 전이금속 화합물 : 화학식 제3 전이금속 화합물 : 제4 전이금속 화합물의 몰비는 3 내지 5 : 1 내지 2 : 4 내지 6 일 수 있다. 상기 범위 내에서 메탈로센 촉매의 불균일 특성을 억제하는 효과가 우수하다. 또한, 제2 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및 제4 전이금속 화합물을 선택하여 제조할 경우, 제2 전이금속 화합물 : 화학식 제3 전이금속 화합물 : 제4 전이금속 화합물의 몰비는 3 내지 5 : 1 내지 2 : 4 내지 6 일 수 있다. 상기 범위 내에서 메탈로센 촉매의 불균일 특성을 억제하는 효과가 우수하다. 다른 일 양태에 따른 혼성 담지 메탈로센 촉매는 화학식 1로 표시되는 제1 전이금속 화합물; 화학식 2로 표시되는 제2 전이금속 화합물; 화학식 3로 표시되는 제3 전이금속 화합물; 및 화학식 4로 표시되는 제4 전이금속 화합물;로 이루어진 군 중에서 선택된 3종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0183] 이때, 혼성 담지 메탈로센 촉매를 설명하는 내용 중 혼성 담지 메탈로센 촉매 제조방법과 중복되는 내용은 설명을 생략할 수 있다.
- [0184] [화학식 1]



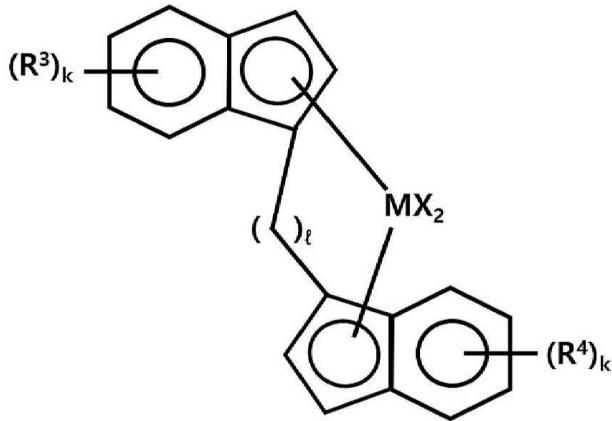
- [0185]
- [0186] (상기 화학식 1에서,
- [0187] R¹ 및 R²는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C₃₋₂₀ 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 실릴이고,

[0188] X는 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리덴이고,

[0189] M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고, 및

[0190] n, m은 독립적으로 0 내지 5의 정수임)

[0191] [화학식 2]



[0192]

[0193] (상기 화학식 2에서,

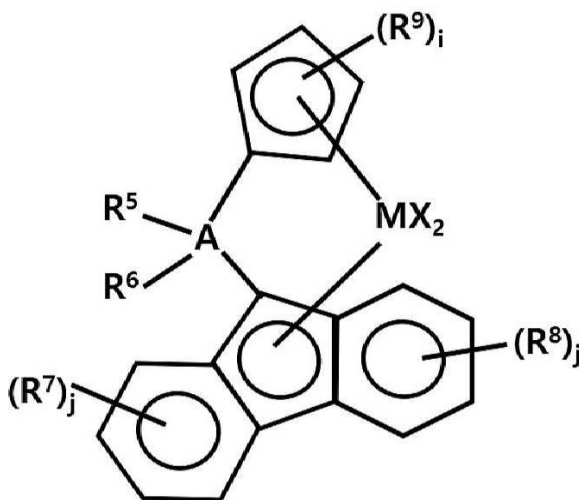
[0194] R³ 및 R⁴는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C₃₋₂₀ 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 실릴이고,

[0195] X는 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리덴이고,

[0196] M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고, 및

[0197] ℓ 은 1 내지 6의 정수이고, k는 0 내지 4의 정수임)

[0198] [화학식 3]



[0199]

[0200] (상기 화학식 3에서,

[0201] R^5 내지 R^9 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이고,

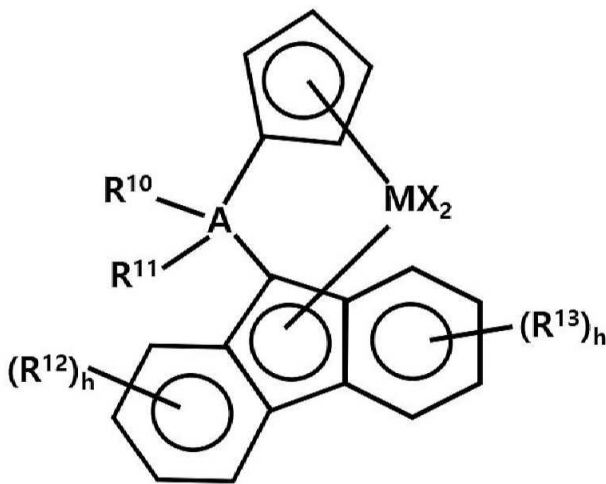
[0202] X는 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알킬아미도, C_{6-20} 아릴아미도 또는 C_{1-20} 알킬리덴이고,

[0203] M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고,

[0204] A는 탄소(C), 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 또는 주석(Sn)이고, 및

[0205] i 및 j는 독립적으로 0 내지 4의 정수임)

[0206] [화학식 4]



[0207]

[0208] (상기 화학식 4에서,

[0209] R^{10} 내지 R^{13} 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이고,

[0210] X는 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알킬아미도, C_{6-20} 아릴아미도 또는 C_{1-20} 알킬리덴이고,

[0211] M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고,

[0212] A는 탄소(C), 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 또는 주석(Sn)이고, 및

[0213] h는 0 내지 4의 정수임)

[0214] 이때, R^1 내지 R^{13} 의 치환기는 독립적으로 할로젠기, 시아노기, 니트로기, 및 C_1-C_8 알킬기로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0215] 일 구현예에 따라, 상기 화학식 1에서, R^1 및 R^2 은 독립적으로 C_{1-20} 알킬이고, X는 독립적으로 할로젠이고, 및 n은 1이고, m은 4일 수 있다.

[0216] 상기 화학식 2에서, R^3 및 R^4 은 독립적으로 수소이고, X는 독립적으로 할로젠이고, 및 k는 0이고, l은 2일 수

있다.

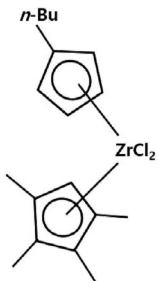
- [0217] 상기 화학식 3에서, R^5 및 R^6 은 독립적으로 C_{6-20} 아릴이고, R^7 내지 R^9 은 독립적으로 C_{1-20} 알킬이고, X는 독립적으로 할로젠이고, 및 i 및 j는 독립적으로 1일 수 있다.
- [0218] 상기 화학식 4에서, R^{10} 및 R^{11} 은 독립적으로 C_{6-20} 아릴이고, R^{12} 내지 R^{13} 은 독립적으로 C_{1-20} 알킬이고, X는 독립적으로 할로젠이고, 및 h는 1일 수 있다.
- [0219] 상기 화학식 1 내지 화학식 4에서, M은 지르코늄(Zr)일 수 있고, 상기 화학식 3 및 화학식 4에서, A는 탄소(C)일 수 있다.
- [0220] 일 구현예에 따라, 혼성 담지 메탈로센 촉매는 3종 혼성 촉매일 수 있고, 혼성 담지 메탈로센 촉매 제조방법에 따라 그 종류가 달라질 수 있으며, 바람직하게는, 제1 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및, 제4 전이금속 화합물을 포함하거나; 제2 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및 제4 전이금속 화합물을 포함할 수 있다.
- [0221] 일 실시예에 따라, 혼성 담지 메탈로센 촉매가 제1 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및, 제4 전이금속 화합물을 포함할 경우, 제1 전이금속 화합물 : 화학식 제3 전이금속 화합물 : 제4 전이금속 화합물의 몰비는 3 내지 5 : 1 내지 2 : 4 내지 6 일 수 있다. 또한, 제2 전이금속 화합물, 제3 전이금속 화합물, 및, 제4 전이금속 화합물을 포함할 경우, 제2 전이금속 화합물 : 화학식 제3 전이금속 화합물 : 제4 전이금속 화합물의 몰비는 3 내지 5 : 1 내지 2 : 4 내지 6 일 수 있다.
- [0222] 또 다른 일 양태에 따른 폴리에틸렌 제조방법은 혼성 담지 메탈로센 촉매 존재 하에 하기 화학식 5을 갖는 올레핀을 중합하는 단계;를 포함한다. 바람직하게는, 에틸렌 단량체를 투입하여 중합하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0223] [화학식 5]
- [0224] $CH_2=CHR^{14}$
- [0225] 상기 화학식 5에서, R^{14} 은 수소 또는 C_1-C_6 알킬 또는 아릴기임
- [0226] 일 구현예에 따라, 폴리에틸렌 제조방법은 혼성 담지 메탈로센 촉매 존재 하에 에틸렌 단량체를 투입하여 중합하는 단계;를 포함할 수 있고, 이때, 중합시간은 0.5 시간 내지 1.5 시간, 바람직하게는, 0.8 시간 내지 1.2 시간일 수 있다.
- [0227] 한편, 폴리에틸렌 제조방법과 관련된 내용 중 혼성 담지 메탈로센 촉매 와 중복되는 내용은 설명을 생략할 수 있다.
- [0228] 또 다른 일 양태에 따라, 혼성 담지 메탈로센 촉매로부터 폴리에틸렌 제조방법에 따라 제조된 폴리에틸렌은 MFR 비율($MFR_{21.6}/MFR_{2.16}$)이 58 내지 213일 수 있다.
- [0229] 일 실시예에 따라, 혼성 담지 메탈로센 촉매로부터 폴리에틸렌 제조방법에 따라 제조된 폴리에틸렌은 온도 190 °C 하중 2.16kg에 있어서의 $MFR_{2.16}$ 이 0.05g/10min 내지 0.71g/10min이고, 및 MFR 비율($MFR_{21.6}/MFR_{2.16}$)이 58 내지 213 인 것을 특징으로 한다.
- [0230] 일 실시예에 따라, 순서에 따라 담지되어 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매로부터 제조된 폴리에틸렌의 하기 수학적 식 1에 따른 MFR/MFR_0 의 값은 담지 방법 변화에 따른 촉매 분자량 분포 변화 특성을 판단할 수 있는 값으로써, 0.980 미만이거나 1.10 초과일 수 있고, 바람직하게는, 0.940미만이거나 1.50 초과일 수 있다.
- [0231] [수학적 식 1]
- [0232] MFR/MFR_0
- [0233] (상기 수학적 식 1에서, MFR은 본 발명에 따른 메탈로센 촉매 제조방법에 따라 순서대로 담지된 혼성 담지 메탈로센 촉매로 제조된 수지의 MFR 값이고, 및 MFR_0 은 순서없이 동시 담지된 혼성 담지 메탈로센 촉매로 제조된 수지의 MFR임)

- [0234] 즉, 혼성 담지 메탈로센 촉매로부터 폴리에틸렌 제조방법에 따라 제조된 폴리에틸렌의 경우 MFR 비율 분포가 넓으므로 분자량을 좁은 분포와 넓은 분포를 동시에 유동적으로 조절할 수 있는 바 목표로 하는 제품 개발에 유용하게 적용할 수 있는 장점이 있다.
- [0235] 본 발명의 또 다른 관점은 혼성 담지 메탈로센 촉매를 사용하여 폴리에틸렌 수지의 물성을 조절하는 방법에 관한 것이다.
- [0236] 상기 방법은 목표로 하는 폴리에틸렌 수지의 PDI값, MFR 값 및 Mw값을 설정하고; 그리고 상기 설정된 PDI값, MFR 값 및 Mw값을 발현하는 혼성 담지 메탈로센 촉매를 선택하는; 단계를 포함한다.
- [0237] 상기 혼성 담지 메탈로센 촉매를 선택하는 단계는, 상기 제1 전이금속 화합물, 상기 제2 전이금속 화합물, 상기 제3 전이금속 화합물 및 상기 제4 전이금속 화합물 중에서 선택된 3종의 화합물의 투입 순서를 달리하여 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매의 모집단으로부터 선택할 수 있다.
- [0238] 예를 들면, 상기 설정된 Mw값이 100,000 이상인 경우, 상기 제1 전이금속 화합물, 상기 제3 전이금속 화합물 및 상기 제4 전이금속 화합물의 3종의 화합물을 사용하여 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매를 사용할 수 있다. 상기 설정된 Mw값이 100,000 미만인 경우, 상기 제2 전이금속 화합물, 상기 제3 전이금속 화합물 및 상기 제4 전이금속 화합물의 3종의 화합물을 사용하여 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매를 사용할 수 있다.
- [0240] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0242] **제조예 1-1 내지 제조예 2-6 : 혼성 담지 메탈로센 촉매 제조**

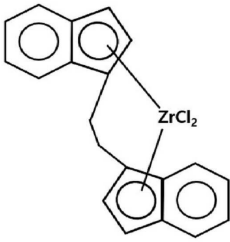
- [0243] 표 1 및 표 2과 같은 성분 및 조성으로, 전이금속 화합물 및 조촉매(10% MAO)를 톨루엔에 투입하고 상온에서 0.5시간 교반하여 제1 촉매 화합물 용액 및 제2 촉매 화합물 용액을 각각 제조하였다. 그 다음, 담체인 SP2402 실리카 3.2g에 제1 촉매 화합물 용액을 투입한 뒤 75°C의 온도에서 1시간 교반하여 전이금속-담체 복합체를 제조하였다. 그 다음, 제2 촉매 화합물 용액을 전이금속-담체 복합체 슬러리에 투입한 뒤 75°C의 온도에서 1시간 추가로 교반하였다. 그 다음, 교반 결과물을 10mL의 toluene을 이용하여 3회 세척하였으며, 진공에서 1시간 건조하여 분말형태 혼성 담지 메탈로센 촉매 4.3g를 수득하였다.
- [0244] 이 때, 제조예 1-1 내지 제조예 1-6의 혼성 담지 메탈로센 촉매는 화학식 1-1로 표시되는 화합물 : 화학식 3-1로 표시되는 화합물 : 화학식 4-1로 표시되는 화합물을 40: 10: 50의 몰비로 포함하였고, 이 때, 제조예 2-1 내지 제조예 2-6의 혼성 담지 메탈로센 촉매는 화학식 2-1로 표시되는 화합물 : 화학식 3-1로 표시되는 화합물 : 화학식 4-1로 표시되는 화합물을 40: 10: 50의 몰비로 포함하였다.

[0245] [화학식 1-1]



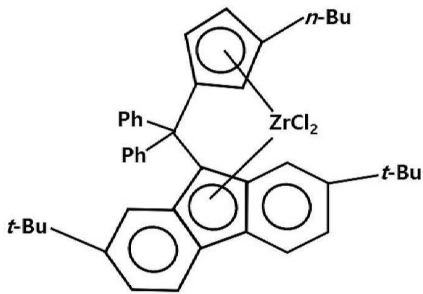
[0246]

[0247] [화학식 2-1]



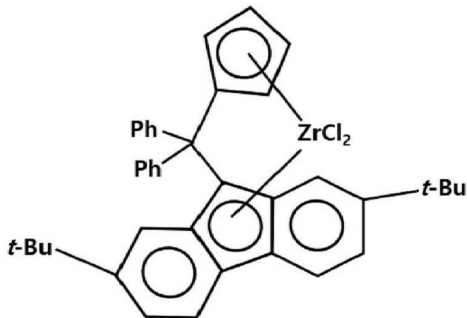
[0248]

[0249] [화학식 3-1]



[0250]

[0251] [화학식 4-1]



[0252]

[0254] **비교제조예 1 : 순서 없이 혼합한 혼성 담지 메탈로센 촉매 제조**

[0255] 표 1 과 같은 성분 및 조성으로, 1,2차 투입순서 구분 없이 화합물 1 전이금속 화합물 22mg, 화합물 3 전이금속 화합물 10mg, 화합물 4 전이금속 화합물 47mg 및 조촉매(10% MAO)를 한꺼번에 톨루엔에 투입하고 상온에서 교반하여 촉매 화합물 용액을 제조하였다. 그 다음, 담체인 SP2402 실리카 3.2g에 촉매 화합물 용액을 투입한 뒤 75°C의 온도에서 3시간 교반하였다. 그 다음, 교반 결과물을 10mL의 toluene을 이용하여 3회 세척하였으며, 진공에서 1시간 건조하여 분말형태 혼성 담지 메탈로센 촉매 4.4g를 수득하였다.

[0256] **비교제조예 2 : 순서 없이 혼합한 혼성 담지 메탈로센 촉매 제조**

[0257] 표 2와 같은 성분 및 조성으로, 1,2차 구분 없이 화합물 2 전이금속 화합물 23mg, 화합물 3 전이금속 화합물 10mg, 화합물 4 전이금속 화합물 47mg 및 조촉매(10% MAO)를 한꺼번에 톨루엔에 투입하고 상온에서 교반하여 촉매 화합물 용액을 제조하였다. 그 다음, 담체인 SP2402 실리카 3.2g에 촉매 화합물 용액을 투입한 뒤 75°C의 온도에서 3시간 교반하였다. 그 다음, 교반 결과물을 10mL의 toluene을 이용하여 3회 세척하였으며, 진공에서 1시간 건조하여 분말형태 혼성 담지 메탈로센 촉매 4.4g를 수득하였다.

표 1

[0259]

	제1 촉매 화합물 용액		제2 촉매 화합물 용액	
	전이금속 화합물	1차 조촉매(MAO)	전이금속 화합물	2차 조촉매(MAO)
제조예 1-1	화합물 3 : 10mg 화합물 4 : 47mg	7.96g	화합물 1 : 22mg	5.30g
제조예1-2	화합물 1 : 22mg 화합물 4 : 47mg	11.94g	화합물 3 : 10mg	1.33g
제조예1-3	화합물 1 : 22mg 화합물 3 : 10mg	6.63g	화합물 4 : 47mg	6.63g
제조예1-4	화합물 1 : 22mg	5.30g	화합물 3 : 10mg 화합물 4 : 47mg	7.96g
제조예1-5	화합물 3 : 10mg	1.33g	화합물 1 : 22mg 화합물 4 : 47mg	11.94g
제조예 1-6	화합물 4 : 47mg	6.63g	화합물 1 : 22mg 화합물 3 : 10mg	6.63g
비교 제조예1	구분 없이 화합물 1: 22mg, 화합물 3: 10mg, 화합물 4: 47mg 및 MAO 13.3g 사용			

[0260]

* 화합물 1 : 화학식 1-1로 표시되는 화합물= (n-butylcyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl) zirconium(IV) dichloride; MCN에서 구매

[0261]

화합물 3 : 화학식 3-1로 표시되는 화합물 = (Diphenylmethylidene(n-butylcyclopentadienyl)(2,7-tert-butyl fluoren-9-yl)zirconium dichloride ; MCN에서 구매

[0262]

화합물 4 : 화학식 4-1로 표시되는 화합물 = (Diphenylmethylidene(cyclopentadienyl)(2,7-tert-butylfluoren-9-yl) zirconium dichloride ; MCN에서 구매

[0263]

* 담체 SP-2402 는 Grace에서 구매; 조촉매 MAO 10%는 Lake materials 에서 구매

[0264]

*모든 물질은 별도의 언급이 없는 경우 별도 정제하지 않고 사용

표 2

[0266]

	제1 촉매 화합물 용액		제2 촉매 화합물 용액	
	1차 화합물	1차 조촉매(MAO)	2차 화합물	2차 조촉매(MAO)
제조예 2-1	화합물 3 : 10mg 화합물 4 : 47mg	7.96g	화합물 2 : 23mg	5.30g
제조예2-2	화합물 2 : 23mg 화합물 4 : 47mg	11.94g	화합물 3 : 10mg	1.33g
제조예2-3	화합물 2 : 23mg 화합물 3 : 10mg	6.63g	화합물 4 : 47mg	6.63g
제조예2-4	화합물 2 : 23mg	5.30g	화합물 3 : 10mg 화합물 4 : 47mg	7.96g
제조예2-5	화합물 3 : 10mg	1.33g	화합물 2 : 23mg 화합물 4 : 47mg	11.94g
제조예 2-6	화합물 4 : 47mg	6.63g	화합물 2 : 23mg 화합물 3 : 10mg	6.63g
비교제조예2	1,2차 구분 없이 화합물 2: 23mg, 화합물 3: 10mg, 화합물 4: 47mg 및 MAO 13.3g 사용			

[0267]

* 화합물 2 : 화학식 2-1로 표시되는 화합물 = [Rac-ethylenebis(indenyl)]zirconium(IV) dichloride; MCN에서 구매

[0268]

화합물 3 : 화학식 3-1로 표시되는 화합물 = (Diphenylmethylidene(n-butylcyclopentadienyl)(2,7-tert-butyl

fluoren-9-yl)zirconium dichloride ; MCN에서 구매

[0269] 화합물 4 : 화학식 4-1로 표시되는 화합물 = (Diphenylmethylidene(cyclopentadienyl)(2,7-tert-butylfluoren-9-yl) zirconium dichloride ; MCN에서 구매

[0270] * 담체 SP-2402 는 Grace에서 구매; 조촉매 MAO 10%는 Lake materials 에서 구매

[0271] *모든 물질은 별도의 언급이 없는 경우 별도 정제하지 않고 사용

[0273] **실시예 1: 폴리올레핀(폴리에틸렌)의 제조**

[0274] 제조예 1-1 에 따라 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매 30mg, 헥산 1L, 스캐빈저 1M 트리이소부틸 알루미늄 (TIBAL) 0.6 ml을 슬러리 반응기에 투입한 뒤 에틸렌을 1시간 동안 공중합하였다. 이때, 에틸렌의 압력은 14 kgf/cm² 였고, 1-hexene은 초기 10ml를 투입하였으며, 수소는 초기 100cc를 투입한 이후 분당 10cc를 연속으로 투입하여 폴리에틸렌을 제조하였다.

[0276] **실시예 2: 폴리올레핀(폴리에틸렌)의 제조**

[0277] 제조예 1-2 에 따라 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0279] **실시예 3: 폴리올레핀(폴리에틸렌)의 제조**

[0280] 제조예 1-5 에 따라 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0282] **비교예 1 폴리올레핀(폴리에틸렌)의 제조**

[0283] 비교제조예 1 에 따라 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0285] **실시예 4: 폴리올레핀(폴리에틸렌)의 제조**

[0286] 제조예 2-1 에 따라 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매 30mg, 헥산 1L, 스캐빈저 1M 트리이소부틸 알루미늄 (TIBAL) 0.6 ml을 슬러리 반응기에 투입한 뒤 에틸렌을 1시간 동안 공중합하였다. 이때, 에틸렌의 압력은 14 kgf/cm² 였고, 1-hexene은 초기 10ml를 투입하였으며, 수소는 초기 100cc를 투입한 이후 분당 20cc를 연속으로 투입하여 폴리에틸렌을 제조하였다.

[0288] **실시예 5: 폴리올레핀(폴리에틸렌)의 제조**

[0289] 제조예 2-3 에 따라 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일하게 수행하였다.

[0291] **실시예 6: 폴리올레핀(폴리에틸렌)의 제조**

[0292] 제조예 2-6 에 따라 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일하게 수행하였다.

[0294] **비교예 2 폴리올레핀(폴리에틸렌)의 제조**

[0295] 비교제조예 2 에 따라 제조된 혼성 담지 메탈로센 촉매를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일하게 수행하였다.

[0297] **폴리에틸렌의 물성 분석 방법**

[0298] - 밀도 : ASTM D1505 에 따라 측정함.

[0299] - 활성(G_{PE}/G_{cat}) : 중합 실험 에서 수득된 중합체의 질량 및 중합 실험 중 투입한 촉매의 질량을 측정하여 그 비를 계산함.

[0300] - MI : 용융유동성 MI는 2.16 kg의 하중에서 10분간의 압출량이고, 측정 온도 190 °C에서 ASTM 1238 에 따라 측정함

[0301] MFR : MI와 MFI의 비, 즉 MFI/MI를 나타내는 것으로 MFI는 21.6 kg의 하중에서 10분간의 압출량이고, 측정 온도 190 °C에서 ASTM 1238 에 따라 측정함.

[0302] - 분자량 분포(PDI) : 측정 온도 170 °C, 3D 젤투과 크로마토그래피-에프티아이알(3D GPC-FTIR)을 이용하여 수평균분자량(Mn), 중량평균분자량(Mw)을 측정하고, 분자량 분포(PDI, Mw/Mn)는 중량평균분자량과 수평균분자량의 비로 나타내었다.

[0303] - 열특성(T_m) : Differential scanning calorimeter 를 이용하여 측정함.

$$\frac{MFR \text{ 실시예로 얻어진 수지의 } MFR}{MFR_0 \text{ 비교예로 얻어진 수지의 } MFR}$$

[0304] - MFR/MFR_0 : =

[0305] 구체적으로, 실시예 1 내지 실시예 6의 수지의 MFR/MFR_0 에서 MFR_0 은 비교예 1의 수지의 MFR 값이고, 실시예 7 내지 실시예 12의 수지의 MFR/MFR_0 에서 MFR_0 은 비교예 2의 수지의 MFR 값임. 이때, 비교예 1 및 비교예 2는 실시예 1 내지 12와 달리 한번의 단계로 모든 촉매 화합물과 조촉매 물질을 반응하여 담지하였음.

[0306] -X (%) : Crystallinity, differential scanning calorimeter 상의 피크에서 결정부분과 비결정 부분을 나누어 전체 면적 대비 결정부분이 차지하는 면적을 기준으로 하여 측정하였다.

[0308] **폴리에틸렌의 물성 분석 결과**

[0309] 실시예 1 내지 실시예 12와 비교예 1 및 비교예 2에 따른 폴리에틸렌을 제조하고 물성을 분석한 뒤 그 결과를 표 3 및 표 4와 도 1 및 도 2에 나타내었다. 구체적으로, 도 1은 실시예 1 내지 실시예 6과 비교예 1에 따른 폴리에틸렌의 분자량 분포를 나타낸 그래프이고, 도 2는 실시예 7 내지 실시예 12과 비교예 2에 따른 폴리에틸렌의 분자량 분포를 나타낸 그래프이다.

표 3

실시예	촉매	활성 (g_{PE}/g_{cat})	MI ($I_{2.16}$)	MFR ($I_{21.6}/I_{2.16}$)	MFR/MFR_0	Mw	PDI	T_m (°C)	X (%)
1	제조예1-1	1740	0.42	111	0.787	157600	49.97	128.9	63.01
2	제조예1-2	1580	0.05	121	0.858	201300	57.28	127.4	63.04
3	제조예1-5	1380	0.12	213	1.511	165100	49.61	129.43	70.57
	비교제조예1	1700	0.37	141	1	184500	25.60	129.30	61.6

[0311]

표 4

실시예	촉매	활성 (g_{PE}/g_{cat})	MI ($I_{2.16}$)	MFR ($I_{21.6}/I_{2.16}$)	MFR/MFR ₀	Mw	PDI	T _m (°C)	X (%)
4	제조예2-1	1800	0.17	125	1.302	2600	42.55	128.3	62.15
5	제조예2-3	1760	0.31	109	1.135	3500	36.46	126.95	61.68
6	제조예2-6	2300	0.21	79	0.823	3200	39.66	128.18	61.32
비교제조예2		1500	0.28	96	1	3600	30.6	127.7	66.3

[0313]

[0315]

[0316]

[0317]

[0319]

표 3 및 표 4와 도 1 및 도 2를 참고하면, 제조예 1-1 내지 제조예 1-6에 따라 담지 순서를 변경하여 제조한 촉매를 사용하여 폴리에틸렌을 제조할 경우, 촉매종을 변화시키거나 함량을 변화시키지 않아도 PDI 31 이상의 넓은 범위의 조절이 가능하다. 또한, 제조예 2-1 내지 제조예 2-6에 따라 담지 순서를 변경하여 제조한 촉매를 사용한 경우에도 마찬가지로 PDI 31 이상을 확보할 수 있다.

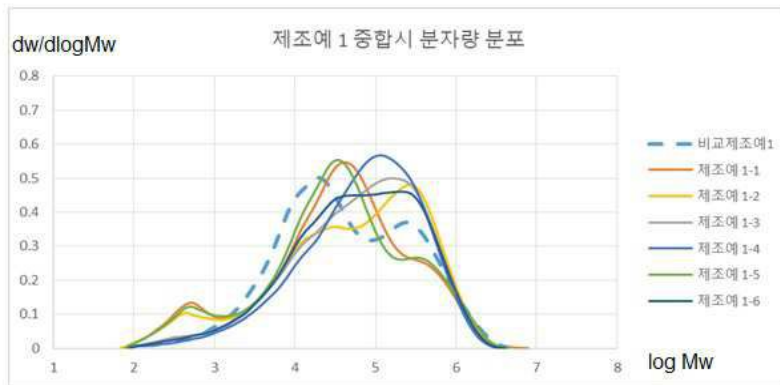
또한, MFR/MFR₀는 담지 방법 변화에 따른 촉매 분자량 분포 변화 특성을 판단할 수 있는 값일 수 있다. 이때, 실시예 1 내지 실시예 12에 대한 MFR/MFR₀ 값을 검토해보면 실시예 1 내지 실시예 6에 대한 MFR/MFR₀ 값은 0.940 보다 작거나 1.150 보다 크며, 실시예 7 내지 실시예 12에 대한 MFR/MFR₀ 값은 0.980 보다 작거나 1.10보다 크므로 다양한 분자량 범위를 가지는 수지를 제조할 수 있다. 특히 각각의 예에서 1.5 이상 혹은 0.8 이하의 넓은 범위 차이를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

즉, 담지 순서를 달리하여 제조한 혼성 담지 메탈로센 촉매를 사용하면, 담지 순서 없이 한번에 담지하는 비교 제조예 1 및 2의 촉매에 비해, 넓은 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌을 제조할 수 있는 장점이 있다.

본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

도면

도면1



도면2

