



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0020424
 (43) 공개일자 2021년02월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/28 (2006.01) *C07F 7/10* (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01) *C08F 210/02* (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01) *C08F 4/659* (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C07F 7/28 (2013.01)
C07F 7/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0099706
 (22) 출원일자 2019년08월14일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
서의령
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
유영석
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **신규 전이금속 화합물 및 이를 이용한 폴리에틸렌의 제조방법**

(57) 요약

본 발명에서는 우수한 담지 안정성과 함께 높은 촉매 활성을 나타내며, 중분자량 및 고분자량 영역대의 중합체 제조에 유리하며, 분자량 분포가 좁은 폴리에틸렌의 제조에 유용한 신규 전이금속 화합물, 및 이를 이용한 폴리에틸렌의 제조방법이 제공된다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/38 (2013.01)
C08F 210/02 (2013.01)
C08F 210/16 (2013.01)
C08F 4/65908 (2013.01)
C08F 4/65912 (2013.01)
C08F 4/65916 (2013.01)
C08F 4/65922 (2013.01)

김동은

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(72) 발명자

정승환

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

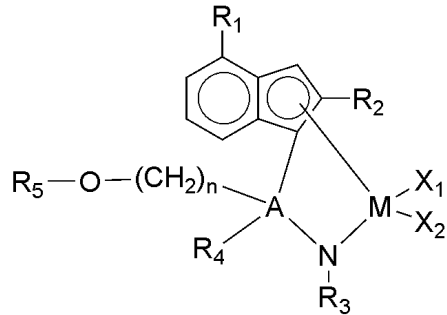
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A는 탄소 또는 실리콘이고,

M은 4족 전이금속이고,

R₁은 C₁₋₂₀ 알킬로 치환된 C₆₋₂₀ 아릴이고,

R₂는 C₃₋₂₀의 분지상 알킬이며,

R₃ 내지 R₅는 각각 독립적으로 C₁₋₂₀ 알킬이고,

X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로젠 또는 C₁₋₁₀ 알킬이며,

n은 1 내지 10의 정수다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 M은 티타늄인, 전이금속 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 R₁은 C₃₋₁₀ 분지상 알킬로 1 또는 2개 치환된 페닐이고,

상기 R₂는 C₃₋₆ 분지상 알킬인, 전이금속 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 R₂는 이소프로필인, 전이금속 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 R₃는 C₃₋₆ 분지상 알킬인, 전이금속 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 A는 실리콘이고, R₄는 메틸인, 전이금속 화합물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 R₅는 C₃₋₆ 분지상 알킬이고,

n은 4 내지 6의 정수인, 전이금속 화합물.

청구항 8

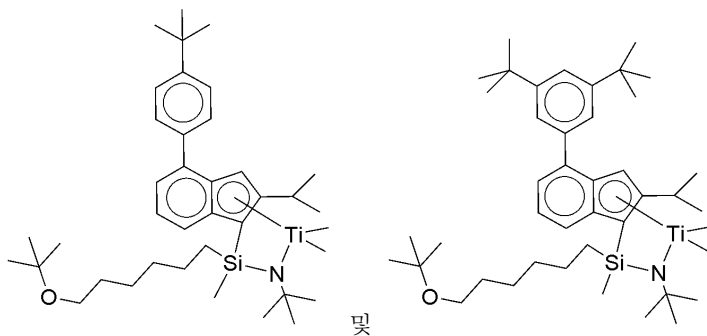
제1항에 있어서,

상기 X₁ 및 X₂는 모두 메틸인, 전이금속 화합물.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 전이금속 화합물은 하기 구조의 화합물들로 이루어진 군에서 선택되는 것인, 전이금속 화합물:



청구항 10

제1항의 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서,

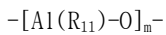
상기 촉매 조성물은 담체, 조촉매 및 대전 방지제 중 1종 이상을 더 포함하는, 촉매 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 조촉매는 하기 화학식 8 내지 10의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 포함하는, 촉매 조성물:

[화학식 8]



상기 화학식 8에서,

R₁₁은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 할로젠; C₁₋₂₀의 탄화수소; 또는 할로젠으로 치환된 C₁₋₂₀의 탄화수소이고;

m은 2 이상의 정수이며;

[화학식 9]

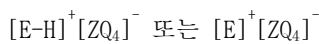


상기 화학식 9에서,

R₁₂는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 할로젠; C₁₋₂₀의 탄화수소; 또는 할로젠으로 치환된 C₁₋₂₀의 탄화수소이고;

J는 알루미늄 또는 보론이며;

[화학식 10]



상기 화학식 10에서,

E는 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고;

H는 수소 원자이며;

Z는 13족 원소이고;

Q는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로젠, C₁₋₂₀의 탄화수소, 알콕시 또는 페녹시로 치환되거나 또는 비치환된, C₆₋₂₀의 아릴기 또는 C₁₋₂₀의 알킬기이다.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 대전방지제는 에톡시화된 알킬아민을 포함하는, 촉매 조성물.

청구항 14

제10항에 따른 촉매 조성물의 존재 하에, 에틸렌 단량체를 단독 중합하거나, 또는 에틸렌 단량체와 탄소수 3 이

상의 알파 올레핀 단량체를 공중합하는 단계를 포함하는, 폴리에틸렌의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 폴리에틸렌은, 2.5 이하의 분자량 분포 및 1,000,000 내지 2,000,000 g/mol의 중량평균 분자량을 갖는 에틸렌의 호모 중합체인, 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 알파 올레핀은 1-헥센이며,

상기 폴리에틸렌은, 2.5 이하의 분자량 분포, 750,000 내지 1,000,000 g/mol의 중량평균 분자량 및 130℃ 이하의 용점을 갖는 에틸렌/1-헥센 공중합체인, 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규 전이금속 화합물 및 이를 이용한 폴리에틸렌의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 올레핀 중합 촉매계는 지글러 나타 촉매와 메탈로센 촉매로 분류할 수 있으며, 이 두 가지의 고효성 촉매는 각각의 특징에 맞게 발전되어 왔다. 지글러 나타 촉매는 활성점이 여러 개 혼재하는 다활성점 촉매(multi-site catalyst)이기 때문에, 이를 이용하여 제조되는 중합체의 분자량 분포가 넓은 것이 특징이며, 공단량체의 조성 분포가 균일하지 않아 원하는 물성 확보에 한계가 있다는 문제점이 있다.

[0003] 한편, 메탈로센 촉매는 전이금속 화합물이 주성분인 주촉매와 알루미늄이 주성분인 유기 금속 화합물의 조촉매 조합으로 이루어진다. 메탈로센 촉매는 균일계 착체 촉매로 단일 활성점 촉매(single site catalyst)이다. 이에 따라 메탈로센 촉매를 이용하여 제조되는 중합체는, 지글러 나타 촉매를 이용하여 제조되는 중합체와 비교하여 분자량 분포가 좁고, 공단량체의 조성 분포가 균일하다. 또 메탈로센 촉매에서의 리간드 구조 변형 및 중합 조건의 변경을 통해 제조되는 중합체의 입체 규칙도, 공중합 특성, 분자량, 결정화도 등을 용이하게 변화시킬 수 있다.

[0004] 한편, 중합체를 이용한 제품 성형 시, 저분자량 영역의 중합체는 가공성을 개선시키지만, 이외 물성은 저하시킨다. 이에 제품에 요구되는 물성을 구현하기 위해서는, 중분자량 및 고분자량 영역의 중합체의 형성이 필요하며, 이를 위해서는 중/고분자 영역의 중합체 제조에 용이한 촉매의 개발이 필수적이다.

발명의 내용

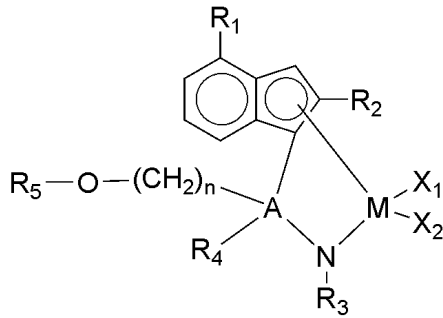
해결하려는 과제

[0006] 이에 본 발명은 우수한 담지 안정성과 함께 높은 촉매 활성(또는 중합 활성)을 나타내며, 중분자량 및 고분자량 영역대의 중합체 제조에 유리하여 좁은 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌의 제조에 유용한 신규 전이금속 화합물, 및 이를 이용한 폴리에틸렌의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 이에 따라, 발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물을 제공한다:

[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011]

상기 화학식 1에서,

[0012]

A는 탄소 또는 실리콘이고,

[0013]

M은 4족 전이금속이고,

[0014]

R₁은 C₁₋₂₀ 알킬로 치환된 C₆₋₂₀ 아릴이고,

[0015]

R₂는 C₃₋₂₀ 분지상 알킬(branched alkyl)이며,

[0016]

R₃ 내지 R₅는 각각 독립적으로 C₁₋₂₀ 알킬이고,

[0017]

X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로젠 또는 C₁₋₁₀ 알킬이며,

[0018]

n은 1 내지 10의 정수다.

[0019]

또, 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 제공한다.

[0020]

발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 촉매 조성물의 존재 하에, 에틸렌 단량체를 단독 중합하거나, 또는 에틸렌 단량체와 탄소수 3 이상의 알파 올레핀 단량체를 공중합하는 단계를 포함하는, 폴리에틸렌의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0022]

본 발명에 따른 전이금속 화합물은 우수한 담지 안정성과 함께 높은 촉매 활성을 나타내고, 중분자량 및 고분자량 영역대의 중합체 제조에 유리하며, 결과로서 분자량 분포가 좁아져 개선된 기계적 특성을 나타낼 수 있는 폴리에틸렌을 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024]

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

[0025]

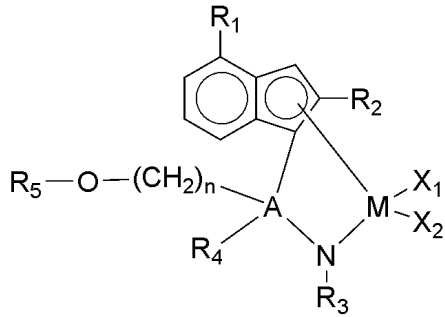
발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0026]

이하, 발명의 구체적인 구현예에 따른 전이금속 화합물, 이를 포함하는 촉매 조성물 및 이를 이용한 호모 폴리에틸렌의 제조방법 등에 대해 설명하기로 한다.

[0028] 구체적으로 본 발명의 일 구현예에 따른 전이금속 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다:

[0029] [화학식 1]



[0030]

[0031] 상기 화학식 1에서,

[0032] A는 탄소 또는 실리콘이고,

[0033] M은 4족 전이금속이고,

[0034] R1은 C1-20 알킬로 치환된 C6-20 아릴이고,

[0035] R2는 C3-20 의 분지상 알킬이며,

[0036] R3 내지 R5는 각각 독립적으로 C1-20 알킬이고,

[0037] X1 및 X2는 각각 독립적으로 할로겐 또는 C1-10 알킬이며,

[0038] n은 1 내지 10의 정수다.

[0040] 본 명세서에서 특별한 제한이 없는 한 다음 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.

[0041] 할로겐(halogen)은 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 또는 요오드(I)일 수 있다.

[0042] C1-20 알킬기는 직쇄, 분지상 또는 고리형 알킬기일 수 있다. 구체적으로, C1-20 알킬기는 C1-15 직쇄 알킬기; C1-10 직쇄 알킬기; C1-5 직쇄 알킬기; C3-20 분지상 또는 고리형 알킬기; C3-15 분지상 또는 고리형 알킬기; 또는 C3-10 분지상 또는 고리형 알킬기일 수 있다. 보다 구체적으로, C1-20 알킬기는 C1-15 직쇄 알킬기; C1-10 직쇄 알킬기; C1-5 직쇄 알킬기; C3-20 분지상 또는 알킬기는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, iso-펜틸기, neo-펜틸기 또는 사이클로헥실기 등일 수 있다.

[0043] C2-20 알케닐기는 직쇄, 분지상 또는 고리형 알케닐기일 수 있다. 구체적으로, C2-20 알케닐기는 C2-20 직쇄 알케닐기, C2-10 직쇄 알케닐기, C2-5 직쇄 알케닐기, C3-20 분지상 알케닐기, C3-15 분지상 알케닐기, C3-10 분지상 알케닐기, C5-20의 고리형 알케닐기 또는 C5-10의 고리형 알케닐기일 수 있다. 보다 구체적으로, C2-20의 알케닐기는 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 펜테닐기 또는 사이클로헥세닐기 등일 수 있다.

[0044] C6-30 아릴은 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 트라이사이클릭 방향족 탄화수소를 의미할 수 있다. 구체적으로, C6-30 아릴은 페닐기, 나프틸기 또는 안트라세닐기 등일 수 있다.

[0045] C7-30 알킬아릴은 아릴의 1 이상의 수소가 알킬에 의하여 치환된 치환기를 의미할 수 있다. 구체적으로, C7-30 알킬아릴은 메틸페닐, 에틸페닐, n-프로필페닐, iso-프로필페닐, n-부틸페닐, iso-부틸페닐, tert-부틸페닐 또는 사이클로헥실페닐 등일 수 있다.

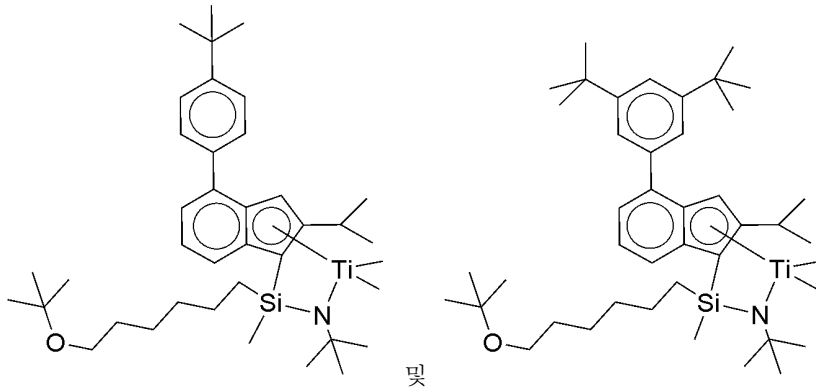
[0046] C7-30 아릴알킬은 알킬의 1 이상의 수소가 아릴에 의하여 치환된 치환기를 의미할 수 있다. 구체적으로, C7-30 아릴알킬은 벤질기, 페닐프로필 또는 페닐헥실 등일 수 있다.

- [0048] 상기 화학식 1의 전이금속 화합물은, 인덴 유도체와 아민 유도체가 브릿지 화합물에 의해 가교된 리간드 구조를 형성하며, 리간드 구조에 루이스 염기로 작용할 수 있는 비공유 전자쌍을 가짐으로써, 우수한 중합 활성을 나타낼 수 있다. 특히 구조적으로 안정하고 전자적으로 풍부한 인덴 구조를 포함함에 따라 높은 촉매 활성을 나타낼 수 있고, 또 브릿지기가 테더기를 포함함에 따라 담체에 대해 우수한 담지 안정성을 나타낼 수 있다.
- [0049] 또, 종래 사이클로펜타디엔 구조나 비치환된 인덴 구조를 갖는 전이금속 화합물의 경우 저분자량의 중합체 제조가 가능하였으나, 본 발명에서의 전이금속 화합물은 인덴 구조의 2번 위치가 분지상 구조를 갖는 작용기(R₂)로 치환되고, 또 아민 유도체의 질소 원자가 자라나는 중합체 사슬의 베타-수소를 수소결합에 의해 안정화 함으로써, 중분자량 및 고분자량 영역의 중합체 제조가 가능하며, 제조되는 중합체가 좁은 분자량 분포를 가져 우수한 기계적 특성을 나타낼 수 있다. 상기 R₂은 구체적으로, 이소프로필, 이소부틸, t-부틸, 이소펜틸 등과 같은 C₃₋₁₂ 혹은 C₃₋₆의 분지상 알킬일 수 있으며, 이중에서도 입체적인 효과 면에서 보다 유리한 이소프로필일 수 있다.
- [0051] 또, 상기 인덴 구조는 4번 위치에 R₁, 구체적으로는 C₁₋₂₀ 알킬로 1 이상, 혹은 1 또는 2 치환된 C₆₋₂₀ 아릴이 결합함으로써, 충분한 전자를 공급할 수 있는 유도 효과(Inductive effect)에 의해 보다 높은 촉매 활성을 나타낼 수 있다. 보다 구체적으로 상기 화학식 1에서 R₁는 4-tert-부틸 페닐, 3,5-디tert-부틸 페닐과 같은 C₃₋₆ 분지상 알킬로 1 또는 2 치환된 페닐일 수 있다.
- [0053] 또 상기 화학식 1에서의 N에 결합되는 R₃은 C₁₋₂₀의 직쇄 또는 분지상 알킬일 수 있으며, 보다 구체적으로는 t-부틸과 같은 C₃₋₁₂ 혹은 C₃₋₆의 분지상 알킬일 수 있다. 이와 같이 R₃이 분지상의 구조를 가질 경우, 전이금속 화합물이 입체구조적으로 안정화되고, 전자 공급 효과로 촉매를 안정화 시켜 보다 높은 촉매 활성을 나타낼 수 있다.
- [0055] 또, 상기 화학식 1에서 브릿지 그룹은 R₄의 작용기와 함께, 담지체에 대한 테더가 가능한 -(CH₂)_n-O-R₅의 테더기를 포함한다. 이에 따라 우수한 담지 안정성을 나타낼 수 있고, 또 우수한 촉매 활성을 유지하여 고분자량의 중합체를 제조가 가능하다.
- [0056] 구체적으로, 상기 R₄는 C₁₋₁₂ 혹은 C₁₋₆ 직쇄 또는 분지상 알킬일 수 있다. 보다 구체적으로는 C₁₋₄ 직쇄 알킬 혹은 메틸일 수 있으며 이와 같이 직쇄 구조 또는 메틸일 경우 용해도를 증대시켜 담지 효율을 개선할 수 있다.
- [0058] 또, 상기 테더기에서의 R₅는 C₁₋₁₂ 혹은 C₁₋₆ 직쇄 또는 분지상 알킬일 수 있다. 보다 구체적으로는 C₃₋₆ 분지상 알킬 혹은 t-부틸일 수 있으며, t-부틸과 같이 분지 구조를 가질 경우, 용이하게 이탈하여 담체에 결합할 수 있기 때문에 우수한 담지 안정성을 나타낼 수 있다.
- [0060] 또 상기 테더기에서의 n은 구체적으로 3 내지 8, 혹은 4 내지 6일 수 있으며, 이 경우 테더기가 적절한 길이를 가져 보다 우수한 담지 안정성과 함께 촉매 활성을 안정적으로 나타낼 수 있다.
- [0062] 또, 상기 브릿지 그룹에서 A는 보다 구체적으로 실리콘(Si)일 수 있다.
- [0064] 또, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물은 중심 금속(M)으로서 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), hafnium(Hf) 등의 4족 전이금속을 포함할 수 있다. 이중에서도 상기 전이금속 화합물이 중심 금속으로서 Ti을 포함할 경우, Zr 및 Hf와 같은 다른 4족 전이금속을 포함하는 경우와 비교하여, 구조적인 개방성(openness)을 키워주어 촉매가 보다

우수한 중합 활성, 특히 공중합성을 나타내도록 한다.

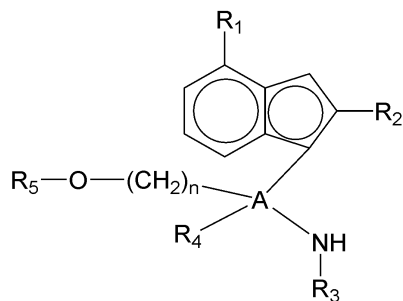
[0066] 또, 상기 화학식 1에서, X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 클로로 등의 할로젠이거나 또는 메틸 등의 C_{1-4} 알킬일 수 있다. 보다 구체적으로는 X_1 및 X_2 둘 모두 메틸일 수 있으며, 이 경우 X 가 할로젠일 때에 비해 보다 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있다.

[0068] 상기 화학식 1의 전이금속 화합물의 대표적인 예로는 하기 구조의 화합물들을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



[0071] 상기한 화학식 1의 전이금속 화합물은, 하기 화학식 2의 리간드 화합물을 리튬화(또는 리튬치환(lithiation))한 후, 4족 전이금속 함유 할로겐화물과 반응시킴으로써 제조될 수 있다:

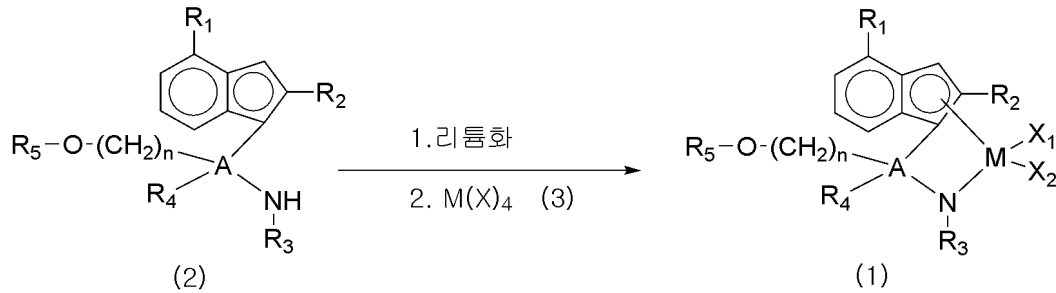
[0072] [화학식 2]



[0073] 상기 화학식 2에서, A, R_1 내지 R_5 및 n은 앞서 정의한 바와 같다.

[0076] 하기 반응식 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 화학식 1의 전이금속 화합물의 제조 공정을 나타낸 것이다. 하기 반응식 1은 본 발명을 설명하기 위한 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0077] [반응식 1]



[0078]

[0079] 상기 반응식 1에서의 A, M, R₁ 내지 R₄, X₁, X₂ 및 n은 앞서 정의한 바와 동일하고, X는 할로젠기이다.

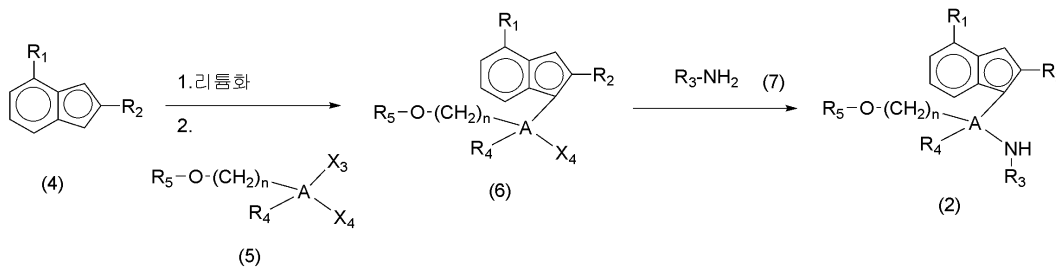
[0080]

상기 반응식 1에서와 같이, 상기 화학식 1의 화합물(1)은 화학식 2의 리간드 화합물(2)을 n-부틸리튬(NBL)과 같은 알킬리튬과 반응시켜 리튬화 한 후, TiCl₄ 등과 같은 4족 전이금속 함유 할로겐화물(3)과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 또, 상기 화학식 1의 화합물(1)에서 X₁ 및 X₂가 각각 C₁₋₁₀ 알킬인 경우, 리튬화 후, MMB (Methyl Magnesium Bromide)와 같은, 금속 M에 대한 알킬화를 위한 알킬화제가 추가로 투입될 수 있다.

[0081]

또, 상기 화학식 1의 화합물(1)의 제조에 사용되는 리간드 화합물(2)은 하기 반응식 2에서와 같은 제조 공정을 통해 제조될 수 있다. 하기 반응식 2는 본 발명을 설명하기 위한 일 예일뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0082] [반응식 2]



[0083]

[0084] 상기 반응식 2에서의 A, M, R₁ 내지 R₄, X₁, X₂ 및 n은 앞서 정의한 바와 동일하고, X₃ 및 X₄는 각각 독립적으로 할로젠기이다.

[0085]

상기 반응식 2를 참조하여 설명하면, 상기 리간드 화합물(2)은, Cp unit 으로서 인덴계 화합물(4)를 n-부틸리튬(NBL)과 같은 알킬리튬과 반응시켜 리튬화 하는 단계; 결과의 반응물을, 테더기 제공 원료물질(5)과 반응시켜 인덴 구조에 테더기가 결합된 화합물(6)을 제조하는 단계; 및 상기 화합물(6)을 t-BuNH₂ 과 같은 R₃의 치환기를 갖는 1차 아민(7)과 반응시키는 단계를 통해 제조될 수 있다.

[0087]

상기 각 단계에서의 반응은 공지된 반응들을 응용하여 수행될 수 있으며, 보다 상세한 합성 방법은 후술하는 제조예를 참고할 수 있다.

[0089]

상기한 화학식 1의 전이금속 화합물은 상술한 바와 같은 특징적 구조로 인해, 중분자량 및 고분자량 영역대의 중합체 제조가 유리하며, 특히 분자량 분포가 좁아, 우수한 기계적 특성을 나타낼 수 있는 폴리에틸렌의 제조에 유용하다. 또, 상기 전이금속 화합물은 우수한 공중합성을 가져, 좁은 분자량 분포와 낮은 용점을 가져 기계적 특성과 함께 가공성이 개선된 에틸렌 공중합체, 특히 에틸렌/1-헥센 공중합체의 제조에 유용하다.

[0091]

이에 따라 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면 상기한 전이금속 화합물을 포함하는, 촉매 조성물이 제공된다.

[0092]

구체적으로 상기 촉매 조성물은 상기 화학식 1의 전이금속 화합물을 단일 촉매로서 포함한다. 이에 따라 종래 2

중 이상의 촉매를 혼합하여 사용하는 경우와 비교하여, 제조되는 중합체의 분자량 분포가 현저히 좁아져, 강도 특성이 더욱 개선될 수 있다.

[0094] 또, 상기 촉매 조성물에서 상기 전이금속 화합물은 단일 성분으로 사용될 수도 있고, 또는 담체에 담지된 담지 촉매의 형태로 사용될 수도 있다. 상기 전이금속 화합물이 담지 촉매의 형태로 사용될 경우, 제조되는 폴리에틸렌의 모폴로지 및 물성을 더욱 개선시킬 수 있고, 또 슬러리 중합, 벌크 중합, 및 기상 중합 공정에 적합하게 사용될 수 있다.

[0096] 구체적으로 상기 담체로는 표면에 반응성이 큰 히드록시기, 실라놀기 또는 실록산기를 갖는 담체를 사용할 수 있으며, 이를 위해 하소(calcination)에 의해 표면 개질되거나, 또는 건조에 의해 표면에 수분이 제거된 것이 사용될 수 있다. 예컨대, 실리카겔을 하소하여 제조한 실리카, 고온에서 건조한 실리카, 실리카-알루미나, 및 실리카-마그네시아 등이 사용될 수 있고, 이들은 통상적으로 Na_2O , K_2CO_3 , BaSO_4 , 및 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 등의 산화물, 탄산염, 황산염, 및 질산염 성분을 함유할 수 있다.

[0098] 상기 담체에 대한 하소 또는 건조 온도 200 내지 600°C일 수 있으며, 250 내지 600°C일 수 있다. 상기 담체에 대한 하소 또는 건조 온도가 200°C 이하로 낮을 경우에는 담체에 잔류하는 수분이 너무 많아서 표면의 수분과 조촉매가 반응할 우려가 있고, 또 과량으로 존재하는 히드록시기로 인해 조촉매 담지율이 상대적으로 높아질 수 있으나, 이로 인해 많은 양의 조촉매가 요구되게 된다. 또 건조 또는 하소 온도가 600°C를 초과하여 지나치게 높을 경우에는 담체 표면의 기공들이 합쳐지면서 표면적이 감소하고, 표면에 히드록시기 또는 실라놀기가 많이 없어지고, 실록산기만 남게 되어 조촉매와의 반응자리가 감소할 우려가 있다.

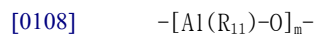
[0100] 상기 담체 표면에 있는 히드록시기의 양은 담체의 제조방법 및 조건 또는 건조 조건, 예컨대 온도, 시간, 진공 또는 스프레이 건조 등에 의해 조절할 수 있다. 상기 히드록시기의 양이 지나치게 낮으면 조촉매와의 반응자리가 적고, 지나치게 많으면 담체 입자 표면에 존재하는 히드록시기 이외에 수분에서 기인한 것일 가능성이 있다. 일례로 담체 표면의 히드록시기 양은 0.1 내지 10 mmol/g 또는 0.5 내지 5 mmol/g일 수 있다.

[0102] 상기한 담체들 중에서도 실리카, 특히 실리카겔을 하소하여 제조한 실리카의 경우, 실리카 담체에 대해 상기 전이금속 화합물이 화학적으로 결합하여 담지되기 때문에, 프로필렌 중합 공정에서 담체 표면으로부터 유리되어 나오는 촉매가 거의 없다. 그 결과 슬러리 중합 또는 기상 중합으로 폴리에틸렌을 제조할 경우, 반응기 벽면이나 중합체 입자끼리 엉겨 붙는 파울링을 최소화할 수 있다.

[0104] 또한, 상기 촉매 조성물에서 상기 전이금속 화합물이 담지 촉매의 형태로 포함되는 경우, 상기 전이금속 화합물은 담체 중량당, 예컨대, 실리카 1g을 기준으로 10 μmol 이상, 혹은 30 μmol 이상, 혹은 60 μmol 이상이고, 120 μmol 이하 혹은 100 μmol 이하의 함량 범위로 담지될 수 있다. 상기 함량 범위로 담지될 때, 적절한 담지 촉매 활성을 나타내어 촉매의 활성 유지 및 경제성 측면에서 유리할 수 있다.

[0106] 또, 상기 촉매 조성물은 상기 전이금속 화합물과 담체 외에, 높은 활성과 공정 안정성을 향상시키는 측면에서 조촉매를 추가로 포함할 수 있다. 상기 조촉매는 하기 화학식 8, 화학식 9 또는 화학식 10으로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0107] [화학식 8]



[0109] 상기 화학식 8에서,

- [0110] R_{11} 은 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 할로젠; C_{1-20} 의 탄화수소; 또는 할로젠으로 치환된 C_{1-20} 의 탄화수소이고;
- [0111] m 은 2 이상의 정수이며;
- [0112] [화학식 9]
- [0113] $J(R_{12})_3$
- [0114] 상기 화학식 9에서,
- [0115] R_{12} 는 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 할로젠; C_{1-20} 의 탄화수소; 또는 할로젠으로 치환된 C_{1-20} 의 탄화수소이고;
- [0116] J 는 알루미늄 또는 보론이며;
- [0117] [화학식 10]
- [0118] $[E-H]^+[ZQ_4]^-$ 또는 $[E]^+[ZQ_4]^-$
- [0119] 상기 화학식 10에서,
- [0120] E 는 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고;
- [0121] H 는 수소 원자이며;
- [0122] Z 는 13족 원소이고;
- [0123] Q 는 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로젠, C_{1-20} 의 탄화수소, 알콕시 또는 페녹시로 치환되거나 또는 비치환된, C_{6-20} 의 아릴기 또는 C_{1-20} 의 알킬기이다.
- [0125] 상기 화학식 8로 표시되는 화합물의 예로는 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 또는 부틸알루미늄옥산 등의 C_{1-20} 의 알킬알루미늄옥산계 화합물을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0127] 또, 상기 화학식 9로 표시되는 화합물의 예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리아이소프로필알루미늄, 트리-*s*-부틸알루미늄, 트리아이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-*p*-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등이 포함되며, 보다 구체적으로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 및 트리아이소부틸알루미늄 중에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0129] 또, 상기 화학식 10으로 표시되는 화합물의 예로는 트리에틸암모늄테트라페닐보론, 트리부틸암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라페닐보론, 트리프로필암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라(*p*-톨릴)보론, 트리메틸암모늄테트라(*o,p*-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론, 트리메틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라펜타플로로페닐보론, *N,N*-디에틸아닐리니움테트라페닐보론, *N,N*-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐보론, 디에틸암모늄테트라펜타플로로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리메틸포스포늄테트라페닐보론, 트리에틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리부틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(*p*-톨릴)알루미늄, 트리프로필암모늄테트라(*p*-톨릴)알루미늄, 트리에틸암모늄테트라(*o,p*-디메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄테트라펜타플로로페닐알루미늄, *N,N*-디에틸아닐리니움테

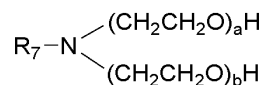
트라페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리늄테트라펜타플로로페닐알루미늄, 디에틸암모늄테트라펜타테트라페닐알루미늄, 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)보론, 트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리페닐카보늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 또는 트리페닐카보늄테트라펜타플로로페닐보론 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0131] 상기한 조촉매 중에서도, 상기 전이금속 화합물과의 사용시 보다 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있는 점을 고려할 때, 상기 조촉매로는 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 보다 구체적으로는 메틸알루미늄옥산 등의 C₁₋₂₀의 알킬알루미늄옥산계 화합물일 수 있다. 상기 알킬알루미늄옥산계 화합물은 담체 표면에 존재하는 히드록실기의 스캐빈저(scavenger)로 작용하여 촉매 활성을 향상시키고, 촉매 전구체의 할로젠기를 메틸기로 전환시켜 폴리에틸렌의 중합시, 사슬 성장을 촉진시킨다.

[0133] 상기 조촉매는 담체 중량당, 예컨대, 실리카 1g을 기준으로 5mmol 이상, 또는 8mmol 이상, 또는 10mmol 이상이고, 25 mmol 이하, 또는 20 mmol 이하의 함량으로 담지될 수 있다. 상기한 함량 범위로 포함시 조촉매 사용에 따른 촉매 활성 개선 효과와 함께 미분 발생 저감 효과를 충분히 얻을 수 있다.

[0135] 또, 상기 촉매 조성물은 대전 방지제를 더 포함할 수 있다. 이러한 대전 방지제로는 에톡시화된 알킬아민(ethoxylated alkyl amine), 구체적으로 하기 화학식 11로 표시되는 화합물이 사용될 수 있으며, 이외에도 대전 방지제로서 자명하게 알려진 임의의 성분을 제한 없이 사용될 수 있다. 촉매 조성물이 대전 방지제를 포함하는 경우, 폴리에틸렌 중합 과정에서 정전기 발생이 억제되어, 제조되는 폴리에틸렌의 물성이 더욱 개선될 수 있다.

[0136] [화학식 11]



[0137] 상기 화학식 11에서, R₇은 C₈₋₃₀의 알킬일 수 있으며, a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 15의 정수이고, a+b은 화합물 내 에틸렌 옥사이드의 총 몰수로서, 2 내지 30의 정수이다. R₇이 상기한 범위의 탄소수를 갖는 알킬기를 포함할 때, 불쾌한 냄새 유발 없이 우수한 대전 방지 작용을 통한 미분 감소 효과를 나타낼 수 있다.

[0140] 보다 구체적으로 상기 대전 방지제는, 화학식 11에서 R₇은 C₈₋₂₂의 직쇄상 알킬이거나, 혹은 C₁₀₋₁₈의 직쇄상 알킬, 혹은 C₁₃₋₁₅의 직쇄상 알킬이고, a+b이 2 내지 15의 정수인 화합물일 수 있으며, 이들 화합물 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또 상업적으로 입수 가능한 Atmer 163™(CRODA사제) 등이 사용될 수도 있다.

[0142] 또, 대전 방지제가 더 포함될 경우, 상기 담체, 일례로 실리카 100 중량부 당 0.5 중량부 이상, 혹은 1 중량부 이상, 혹은 2중량부 이상이고, 20 중량부 이하, 혹은 10 중량부 이하, 혹은 7중량부 이하의 양으로 포함될 수 있다.

[0144] 또, 상기 촉매 조성물이 상기한 담체, 조촉매 및 대전 방지제를 모두 포함하는 경우, 상기 촉매 조성물은 담체에 조촉매 화합물을 담지시키는 단계, 및 상기 담체에 상기 전이금속 화합물을 담지시키는 단계; 및 상기 조촉매와 전이금속 화합물이 담지된 담체에 대해 대전 방지제를 슬러리 상태로 주입하고 열처리하는 단계;를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다. 이와 같은 담지 순서에 따라 결정된 구조를 갖는 담지 촉매는 폴리에틸렌의 제조 공정에서 보다 높은 촉매 활성과 함께, 우수한 공정 안정성을 나타낼 수 있다.

- [0146] 또 상기 촉매 조성물은, 중합 방법에 따라 용매에 슬러리(slurry) 상태로 사용되거나, 희석한 상태로 사용될 수도 있고, 또는 오일 및 그리스의 혼합물에 혼합한 머드 촉매의 형태로 사용될 수 있다.
- [0147] 용매에 슬러리 상태로 사용되거나 희석한 상태로 사용되는 경우, 상기 용매로는 프로필렌 단량체의 중합 공정에 적합한 탄소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소 용매, 예를 들면 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸, 및 이들의 이성질체와 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매, 또는 디클로로메탄, 클로로벤젠과 같은 염소원자로 치환된 탄화수소 용매 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이 경우 상기 촉매 조성물은 상기한 용매를 더 포함할 수 있으며, 또 사용 전 상기 용매에 대해 소량의 알킬알루미늄 처리함으로써 촉매 독으로 작용할 수 있는 소량의 물 또는 공기 등을 제거할 수도 있다.
- [0149] 또, 연속 벌크 중합과 같은 중합 방법이 사용되는 경우 상기 촉매 조성물은 오일 및 그리스의 혼합물에 혼합한 머드 촉매의 형태로 사용될 수 있다. 이 경우, 용매에 용해 또는 희석한 상태로 사용하는 경우와 비교하여, 제조되는 호모 폴리에틸렌에 함유되는 휘발성 유기 화합물의 양을 더욱 감소시킬 수 있고, 그 결과로서 휘발성 유기 화합물에 기인하는 냄새 또한 감소시킬 수 있다.
- [0151] 상기와 같은 구성을 갖는 촉매 조성물은, 우수한 중합 활성을 나타내며, 중분자량 및 고분자량 영역의 중합체를 생성하여, 분자량 분포는 좁아 우수한 기계적 강도 특성을 나타낼 수 있는 폴리에틸렌을 제조할 수 있다. 상기 촉매 조성물은 공중합성 또한 우수하여, 에틸렌 공중합체, 특히 에틸렌/1-헥센 공중합체의 제조에 유리하다. 또 제조되는 에틸렌 공중합체는 좁은 분자량 분포와 낮은 용점을 가져, 개선된 기계적 특성 및 가공성을 나타낼 수 있다.
- [0153] 이에 따라 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 이용한 폴리에틸렌의 제조방법, 및 이에 따라 제조된 폴리에틸렌이 제공된다.
- [0155] 구체적으로 상기 폴리에틸렌의 제조방법은, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물을 포함하는 상기 촉매 조성물의 존재 하에, 에틸렌 단량체를 단독 중합하거나, 또는 에틸렌 단량체와 탄소수 3 이상의 알파 올레핀계 단량체를 공중합하는 단계를 포함한다.
- [0157] 상기 폴리에틸렌의 제조방법에 있어서, 상기 중합 공정은 상기 촉매 조성물과 에틸렌 단량체, 또는 에틸렌 단량체와 탄소수 3 이상의 알파 올레핀계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 접촉시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0159] 상기 탄소수 3 이상의 알파 올레핀 단량체로는, 구체적으로 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 4-메틸-1-펜텐 등과 같은 탄소수 3 내지 20의 알파 올레핀을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 포함될 수 있다. 이중에서도 보다 구체적으로는 1-헥센일 수 있다.
- [0161] 상기 알파 올레핀 단량체는 최종 제조되는 에틸렌 공중합체 내 알파 올레핀 유래 반복단위의 함량으로부터 투입량을 적절히 결정할 수 있다. 일반적으로 에틸렌 공중합체 내 알파 올레핀 유래 반복단위의 함량이 높을수록 공중합체의 물성 개선 면에서 바람직하지만, 제조 공정에서 알파 올레핀 단량체가 일정 함량 이상으로 투입될 경우 파울링 등이 발생하는 등 공정성이 저하되게 된다.
- [0162] 이에 따라, 상기 알파 올레핀계 단량체는 구체적으로는 에틸렌 단량체 10 kg/hr 투입을 기준으로 1 내지 5 ml/min, 혹은 2 내지 3.5 ml/min의 양으로 투입될 수 있다. 상기한 범위 내의 함량으로 투입될 경우, 파울링 등의 발생 없이 우수한 가공성 및 기계적 강도 특성을 갖는 에틸렌 공중합체를 용이하게 제조할 수 있다.

- [0164] 또, 상기 중합 반응은 수소 기체의 투입 또는 무투입의 조건에서 수행될 수 있다.
- [0165] 수소 기체는 메탈로센 촉매의 비활성 사이트를 활성화 시키고, 체인 이동 반응을 일으켜 분자량을 조절하는 역할을 하는 것으로, 중합 반응시 수소 기체가 더 투입될 경우, 단량체 총 중량에 대하여 70 ppm 이상, 또는 100 ppm 이상이고, 1500 ppm 이하, 또는 1000 ppm 이하의 함량으로 투입될 수 있다. 상기한 범위 내의 함량으로 수소 기체를 투입할 경우, 제조되는 중합체의 분자량이 감소함으로써 가공성을 증진 시킬 수 있다.
- [0167] 상기 중합 공정은 연속식 중합 공정으로 수행될 수 있으며, 예컨대, 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 공정이 채용될 수 있다. 특히, 균일한 분자량 분포를 얻고, 제품의 상업적 생산하는 측면에서는 연속식 벌크-슬러리 중합 공정이 바람직할 수 있다.
- [0169] 또 상기 중합 반응은 40 °C 이상, 또는 60 °C 이상이고, 110 °C 이하 또는 100 °C 이하의 온도에서 수행될 수 있으며, 압력 조건을 더 제어할 경우, 1 kgf/cm² 이상, 또는 5 kgf/cm² 이상이고, 50 kgf/cm² 이하, 또는 30 kgf/cm² 이하의 압력 하에서 수행될 수 있다.
- [0171] 또, 상기 중합 반응시 트리에틸알루미늄과 같은 트리알킬알루미늄이 선택적으로 더 투입될 수 있다.
- [0172] 중합 반응기 내에 수분이나 불순물이 존재하면 촉매의 일부가 분해(decomposition)되게 되는데, 상기한 트리알킬알루미늄은 반응기 내에 존재하는 수분이나 불순물 또는 단량체에 포함된 수분을 사전에 잡아내는 scavenger 역할을 하기 때문에, 제조에 사용되는 촉매의 활성을 극대화할 수 있으며, 그 결과로서 우수한 물성, 특히 좁은 분자량 분포를 갖는 호모 폴리에틸렌을 보다 효율 좋게 제조할 수 있다. 구체적으로 상기 트리알킬알루미늄에 있어서, 알킬은 앞서 정의한 바와 같으며, 구체적으로는 C₁₋₂₀의 알킬이고, 보다 구체적으로 메틸, 에틸, 이소부틸 등과 같은 C₁₋₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬일 수 있다.
- [0173] 또, 상기 트리알킬알루미늄(1M 기준)은 상기 에틸렌 단량체 총 중량에 대해 300 ppm 이상, 또는 400ppm 이상이고, 600ppm 이하, 또는 500ppm 이하의 함량으로 투입될 수 있으며, 이러한 함량 범위의 트리알킬알루미늄의 존재 하에 중합 반응시, 우수한 강도 특성을 갖는 호모 폴리에틸렌을 보다 용이하게 제조할 수 있다.
- [0175] 상기한 제조방법에 의해 제조되는 폴리에틸렌은 좁은 분자량 분포를 가져 우수한 기계적 강도 특성을 나타낼 수 있다.
- [0176] 구체적으로 상기 폴리에틸렌은 2.5 이하, 혹은 2.4 이하이고, 2.0 이상의 좁은 분자량 분포를 나타내며, 750,000 g/mol 이상, 혹은 780,000 g/mol 이상이고, 2,000,000 g/mol 이하, 혹은 1,800,000 g/mol 이하의 중량 평균 분자량을 갖는다. 보다 구체적으로 상기 폴리에틸렌이 에틸렌의 호모 중합체인 경우, 2.5 이하, 혹은 2.4 이하이고, 2.0 이상의 좁은 분자량 분포 및 1,000,000 g/mol 이상, 혹은 1,200,000 g/mol 이상이고, 2,000,000 g/mol 이하, 혹은 1,800,000 g/mol 이하의 중량평균 분자량을 가지며, 상기 폴리에틸렌이 에틸렌과 알파 올레핀의 공중합체인 경우, 2.5 이하, 혹은 2.4 이하이고, 2.0 이상의 좁은 분자량 분포와 함께 750,000 g/mol 이상, 혹은 780,000 g/mol 이상이고, 1,000,000 g/mol 이하, 혹은 900,000 g/mol 이하의 중량평균 분자량을 갖는다. 또, 상기 공중합체는 전이금속 화합물의 우수한 중합 활성으로 인해 130 °C 이하, 혹은 129 °C 이하이며 125 °C 이상, 혹은 127 °C 이상의 낮은 용점을 갖는다. 이와 같이 개선된 물성으로 인해 우수한 기계적 특성 및 가공성을 나타낼 수 있다.
- [0178] 한편, 본 발명에 있어서, 폴리에틸렌의 중량평균 분자량(Mw) 및 분자량 분포(MWD)는, 겔투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 측정될 수 있으며, MWD는 중량평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)을 측정 후, 수평균 분자량에 대한 중량평균 분자량의 비(Mw/Mn)로 결정할 수 있다. 구체적인 측정방법 및 조건은 이하 시험예에서 설명한 바와 같다.

[0180] 또 본 발명에 있어서, 폴리에틸렌의 용점(Tm)은 시차주사 열량계(Differential Scanning Calorimeter; DSC)를 이용하여 측정할 수 있으며, 구체적인 측정방법 및 조건은 이하 시험예에서 설명한 바와 같다.

[0181]

[0182] 상기한 바와 같이 발명의 일 구현예에 따른 폴리에틸렌은 좁은 분자량 분포, 더 나아가 낮은 용점을 가짐에 따라, 다양한 성형품 등의 각종 제품으로 성형시 높은 충격 강도 등의 개선된 기계적 물성을 나타낼 수 있다.

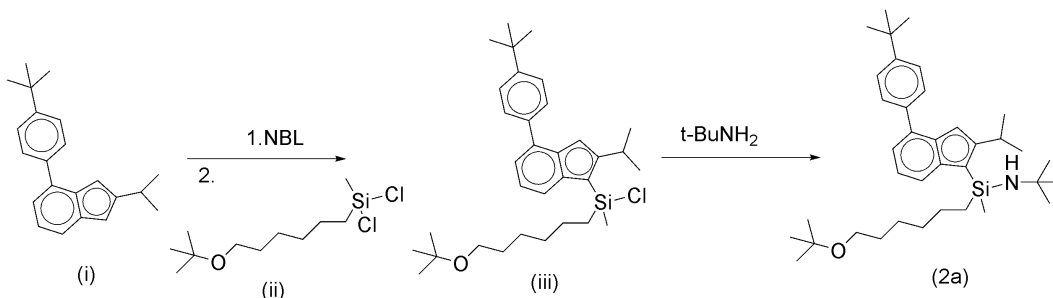
[0184] 이에 따라 발명의 또 다른 구현예에 따르면 상기한 폴리에틸렌을 포함하는 성형품이 제공된다. 상기 제품은 상술한 일 구현예의 폴리에틸렌을 사용하는 것을 제외하고는 통상의 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0186] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들을 제시한다. 다만, 하기의 실시예들은 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예들에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0187] <전이금속 화합물의 제조>

[0188] 제조예 1-1

[0189] 단계 1: 리간드 화합물의 제조



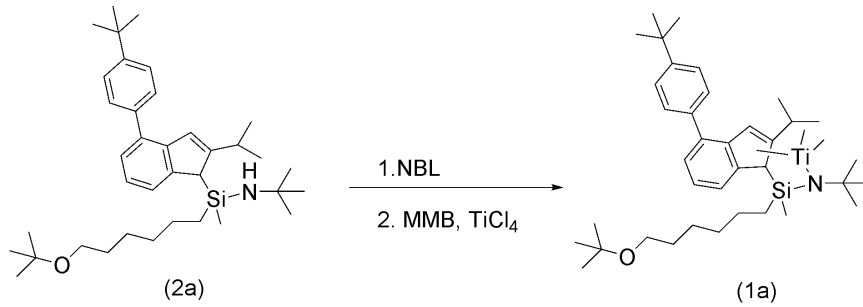
[0190]

[0191] 100ml 쉬링크 플라스크(schlenk flask)에 Cp unit으로서 4-(4-(tert-butyl)phenyl)-2-isopropyl-1H-indene (i) (2.9g, 10mmol)을 넣고 테트라하이드로퓨란(THF; 35ml)을 투입한 후 -20℃ 이하로 냉각하였다. 냉각한 혼합 용액을 5분간 교반(stirring)한 후, N-부틸리튬(NBL; 4.2ml, 2.5M in hexane)를 투입하고, 하룻밤(Overnight) 동안 반응시켜 리튬화된 Cp (lithiated Cp)를 제조하였다. 상기 n-부틸리튬의 투입 시 혼합 용액은 갈색을 나타내었다.

[0192] 별도의 100ml 쉬링크 플라스크에 Tether silane으로서 Dichloro(tert-butoxy)hexyl)methylsilane (ii) (2.84 g)을 넣고 MTBE(methyl tert-butyl ether) (35ml)을 투입하였다. 상기 쉬링크 플라스크를 -20℃ 이하로 냉각한 뒤, 상기에서 제조한, 리튬화된 Cp를 적가 하여 반응시켰다. 반응이 종결되면 진공 하 감압증류에 의해 반응물 내 용매를 제거하고, 헥산(Hex)을 이용하여 생성된 염을 여과하여 제거하였다. 결과로 수득한 반응물(iii)에 대해 t-BuNH₂ (4.5ml)를 투입하여 반응시킨 후, 결과의 침전물을 헥산을 이용하여 여과 제거하고, 1-(6-(tert-butoxy)hexyl)-N-(tert-butyl)-1-(4-(4-(tert-butyl)phenyl)-2-isopropyl-1H-inden-1-yl)-1-methylsilanamine (2a)의 리간드 화합물을 얻었다 (yellow oil, 5.50g, 수율 98%(몰 기준)).

[0193] NMR(400MHz, C6D6) 7.72-7.65 (m, 2H), 7.59-7.21 (m, 5H), 7.05(s, 1H) 3.73-3.65 (m, 1H), 3.33-3.21 (m, 3H), 3.11-2.85 (m, 1H), 1.66-1.51 (m, 3H), 1.51-1.34 (m, 4H), 1.26 (s, 9H), 1.12(s, 9H), 1.24-1.18 (m, 6H), 1.06 (s, 9H), 1.04-0.99 (m, 1H), 0.64-0.58 (m, 1H), 0.54-0.49 (m, 1H), 0.30 (s, 1.5H), 0.19 (s, 1.5H)

[0195] 단계 2: 전이금속 화합물의 제조



[0196]

[0197] 100ml 쉬링크 플라스크에 상기 단계 1에서 제조한 리간드 화합물 (2a) (4.81g, 8.6mmol)을 넣고 톨루엔 (43ml)을 투입한 뒤, -20℃ 이하로 냉각하였다. 5분간 교반을 통해 충분히 냉각시킨 뒤, 결과의 혼합 용액에 NBL(7.2ml, 2.5M in Hexane)을 투입하여 리튬화(lithiation)를 수행하였다. 상기 혼합 용액의 색깔이 연노랑에서 리튬화 후 진한 노란색으로 변한 것을 확인하였다. 리튬화 반응 완료 후, 결과의 반응액을 0℃로 냉각하고, MMB (Methyl Magnesium Bromide)(8.6ml, 3M in ether)를 투입 한 뒤, 곧바로 온도를 -20℃로 낮추고 TiCl₄(8.6ml, 1M in toluene)를 투입하였다. 투입 시 연기가 발생하였으며 반응액이 곧바로 갈색으로 변하였다. 투입 후 o/n 교반을 진행하고, 완료 후 필터를 통해 염(salt)을 제거하여 갈색 오일상의 전이금속 화합물(1a)을 수득하였다 (brown oil, 4.5g, 수율 82%(몰 기준)).

[0198] NMR(400MHz, C6D6), 7.25-7.75 (m, 8H), 3.20-3.36 (m, 2H), 3.20-2.64 (m, 4H) 2.64-2.74 (m, 1H), 1.59-1.71 (m, 4H), 1.53 (s, 9H), 1.40-1.35 (m, 2H), 1.25 (s, 9H), 1.14 (s, 9H) 1.12 (s, 6H), 0.97 (s, 3H) 0.58 (s, 3H), 0.12 (s, 3H)

[0200] 제조예 1-2

[0201] 단계 1: 리간드 화합물의 제조

[0202] 50ml 쉬링크 플라스크에 Cp unit으로서 4-(3,5-di-tert-butylphenyl)-2-isopropyl-1H-indene (1.39g, 4mmol)을 넣고 THF (13ml)을 투입한 후 -20℃ 이하로 냉각하였다. 냉각한 혼합 용액을 5분간 교반한 후, NBL(1.7ml, 2.5M in hexane)를 투입하고, Overnight동안 반응시켜 리튬화된 Cp 를 제조하였다. 상기 NBL 투입 시 혼합 용액은 붉은 갈색으로 변했다.

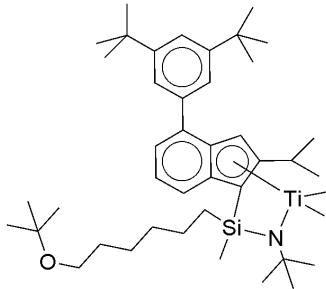
[0203] 별도의 100ml 쉬링크 플라스크에 Dichloro(tert-butoxy)hexyl)methylsilane (1.14g)을 넣고 THF(13ml)을 투입하였다. 상기 쉬링크 플라스크를 -20℃ 이하로 냉각한 뒤, 상기에서 제조한, 리튬화된 Cp를 적가 하여 반응시켰다. 반응이 종결되면 진공 하 감압증류에 의해 반응물 내 용매를 제거하고, 헥산(Hex)을 이용하여 생성된 염을 여과하여 제거하였다. 결과로 수득한 반응물에 대해 t-BuNH₂ (1.7ml)를 투입하여 반응시킨 후, 결과의 침전물을 헥산을 이용하여 여과 제거하고, 1-(6-(tert-butoxy)hexyl)-N-(tert-butyl)-1-(4-(3,5-di-tert-butylphenyl)-2-isopropyl-1H-inden-1-yl)-1-methylsilanamine의 리간드 화합물을 얻었다 (yellow oil, 2.41g, 수율 97%(몰 기준)).

[0204] NMR(400MHz, C6D6), 7.70-7.68 (m, 1H), 7.60-7.47 (m, 4H), 7.34-7.19 (m, 2H), 7.07 (s, 0.5H), 6.89 (s, 0.5H), 3.36-3.21 (m, 4H), 3.12 (s, 1H), 2.52-2.44 (m, 0.5H), 2.00-1.92 (m, 0.5H), 1.72-1.39 (m, 8H), 1.39 (s, 9H), 1.31 (s, 9H), 1.23 (s, 3H) 1.19 (s, 3H), 1.13 (s, 9H) 0.98 (s, 9H) 0.32 (s, 1H), 0.25 (s, 0.5H), 0.20 (s, 1H), 0.12 (s, 0.5H)

[0206] 단계 2: 전이금속 화합물의 제조

[0207] 100ml 쉬링크 플라스크에 상기 단계 1에서 제조한 리간드 화합물 1-(6-(tert-butoxy)hexyl)-N-(tert-butyl)-1-(4-(3,5-di-tert-butylphenyl)-2-isopropyl-1H-inden-1-yl)-1-methylsilanamine (2.4g, 3.9mmol)를 넣고, 톨루엔 (13ml)를 투입한 뒤, -20℃ 이하로 냉각하였다. 5분간 교반을 통해 충분히 냉각시킨 뒤, 결과의 혼합 용액에 NBL(5.1ml, 2.5M in Hexane)을 투입하여 리튬화를 수행하였다. 상기 혼합 용액의 색깔이 리튬화 후 갈색으로

변한 것을 확인하였다. 리튬화 반응 완료 후, 결과의 반응액을 0℃로 냉각하고, MMB(13ml, 3M in ether)를 투입한 뒤, 곧바로 온도를 -20℃로 낮추고 TiCl₄(3.9ml, 1M in toluene)를 투입하였다. 투입 시 연기가 발생하였으며 반응액이 곧바로 갈색으로 변하였다. 투입 후 o/n 교반을 진행하고, 완료 후 필터를 통해 염을 제거하여 갈색 오일상의 전이금속 화합물(2a)를 수득하였다(brown oil, 2.16g, 수율 80%(몰 기준)).



(1b)

NMR(400MHz, C6D6), 7.79-7.76 (m, 2H), 7.64-7.47 (m, 5H), 3.35-3.21 (m, 2H), 2.76-2.49 (s, 2H), 1.99-1.91 (m, 4H), 1.70-1.60 (m, 4H), 1.53(s, 9H), 1.51-1.44 (m, 4H), 1.36 (s, 9H), 1.30 (s, 9H), 1.20 (s, 6H), 1.13 (s, 9H), 0.59 (s, 3H), 0.12 (s, 3H)

비교제조예 1-1

단계 1: 리간드 화합물의 제조

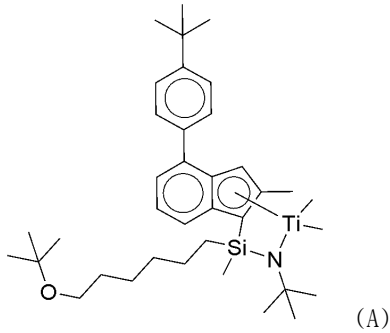
100ml 쉬링크 플라스크(schlenk flask)에 Cp unit으로서 4-(4-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1H-indene (2.6g, 10mmol)을 넣고 THF (35ml)을 투입한 후 -20℃ 이하로 냉각하였다. 냉각한 혼합 용액을 5분간 교반한 후 NBL(4.2ml, 2.5M in hexane)를 투입하고, Overnight동안 반응시켜 리튬화된 Cp를 제조하였다. 상기 NBL 투입시 혼합 용액은 갈색을 나타내었다.

별도의 100ml 쉬링크 플라스크에 Tether silane으로서 Dichloro(tert-butoxy)hexyl)methylsilane (2.84g)을 넣고 MTBE (35ml)을 투입하였다. 상기 쉬링크 플라스크를 -20℃ 이하로 냉각한 뒤, 상기에서 제조한, 리튬화된 Cp를 적가 하여 반응시켰다. 반응이 종결되면 진공 하 감압증류에 의해 반응물 내 용매를 제거하고, 헥산(Hex)을 이용하여 생성된 염을 여과하여 제거하였다. 결과로 수득한 반응물에 대해 t-BuNH₂ (4.5ml)를 투입하여 반응시킨 후, 결과의 침전물을 헥산을 이용하여 여과 제거하고, 1-(6-(tert-butoxy)hexyl)-N-(tert-butyl)-1-(4-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1H-inden-1-yl)-1-methylsilanamine의 리간드 화합물을 얻었다 (yellow oil, 5.2g, 수율 98%(몰 기준)).

NMR(400MHz, C6D6) 7.78-7.67 (m, 2H), 7.60-7.7.19 (m, 5H), 7.05(s, 1H) 3.68 (s, 1H), 3.27-3.06 (m, 3H), 2.92-2.86 (m, 1H), 1.26-1.12 (m, 4H), 1.11(s, 9H), 1.09 (s, 9H), 1.08 (s, 3H), 1.06 (s, 9H), 1.04-0.99 (m, 4H), 0.54-0.49 (m, 1H), 0.18 (s, 1.5H), 0.05 (s, 1.5H)

단계 2: 전이금속 화합물의 제조

100ml 쉬링크 플라스크에 상기 단계 1에서 제조한 리간드 화합물 1-(6-(tert-butoxy)hexyl)-N-(tert-butyl)-1-(4-(4-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl-1H-inden-1-yl)-1-methylsilanamine (4.6g, 8.6mmol)에 toluene(43ml)을 투입한 뒤, -20℃ 이하로 냉각하였다. 5분간 교반을 통해 충분히 냉각시킨 뒤, 결과의 혼합 용액에 NBL(7.2ml, 2.5M in Hexane) 투입하여 리튬화를 수행하였다. 상기 혼합 용액의 색깔이 연노랑에서 리튬화 후 진한 노란색으로 변하는 것을 확인하였다. 리튬화 반응 완료 후, 결과의 반응액을 0℃로 냉각하고, MMB(8.6ml, 3M in ether)를 투입한 뒤, 곧바로 온도를 -20-20℃로 낮추고, TiCl₄(8.6ml, 1M in toluene)를 투입하였다. 투입 시 연기가 발생하였으며 반응액이 곧바로 갈색으로 변하였다. 투입 후 o/n 교반을 진행하고, 완료 후 필터를 통해 salt를 제거하여 갈색 오일상의 하기 구조의 전이금속 화합물(A)을 수득하였다 (brown oil, 3.9g, 수율 74%(몰 기준)).



[0219]

[0220]

NMR(400MHz, C6D6), 7.75-7.12 (m, 8H), 3.30-3.26 (m, 2H), 2.68-2.45 (m, 1H), 1.76-1.52 (m, 6H), 1.50-1.13 (m, 4H), 1.25 (s, 9H), 1.20-1.15 (m, 2H), 1.14 (s, 9H), 1.10 (s, 9H) 0.96 (s, 3H), 0.58 (s, 3H), 0.11 (s, 3H)

[0222]

비교제조예 1-2

[0223]

단계 1: 리간드 화합물의 제조

[0224]

50ml 쉬링크 플라스크에 Cp unit으로서 2-isopropyl-4-phenyl-1H-indene (0.94g, 4mmol)을 넣고 THF (13ml)을 투입한 후 -20°C 이하로 냉각하였다. 냉각한 혼합 용액을 5분간 교반(stirring)한 후, NBL(1.7ml, 2.5M in hexane)를 투입하고, Overnight동안 리튬화된 Cp 를 제조하였다. 상기 NBL 투입시 혼합 용액은 붉은 갈색으로 변했다.

[0225]

별도의 100ml 쉬링크 플라스크에 tether silane으로서 Dichloro(tert-butoxy)hexyl)methylsilane (1.16g)을 넣고 THF(13ml)을 투입하였다. 상기 쉬링크 플라스크를 -20°C 이하로 냉각한 뒤, 상기에서 제조한, 리튬화된 Cp를 적가 하여 반응시켰다. 반응이 종결되면 진공 하 감압증류에 의해 반응물 내 용매를 제거하고, 헥산(Hex)을 이용하여 생성된 염을 여과하여 제거하였다. 결과로 수득한 반응물에 대해 t-BuNH₂ (1.7ml)를 투입하여 반응시킨 후, 결과의 침전물을 헥산을 이용하여 여과 제거하고, 1-(6-(tert-butoxy)hexyl)-N-(tert-butyl)-1-(2-isopropyl-4-phenyl-1H-inden-1-yl)-1-methylsilanamine의 리간드 화합물을 얻었다 (yellow oil, 1.98g, 수율 98%(몰 기준)).

[0226]

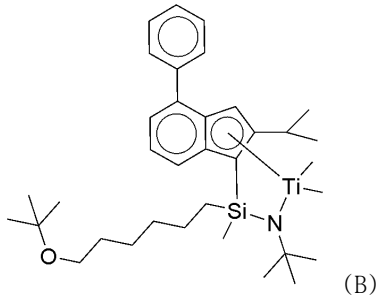
NMR(400MHz, C6D6), 7.68-7.63(m, 2H), 7.57-7.41 (m, 2H), 7.41-7.16 (m, 4H), 6.98 (s, 1H), 3.67 (s, 1H), 3.30-3.19 (m, 4H), 3.06-2.99 (m, 0.5H), 2.94-2.87 (m, 0.5H), 2.52-2.42 (m, 0.5H), 2.02-1.92 (m, 0.5H), 1.69-1.38 (m, 8H), 1.13 (s, 9H), 1.05 (s, 6H), 0.98 (s, 9H), 0.27 (s, 1.5H), 0.16 (s, 1.5H)

[0228]

단계 2: 전이금속 화합물의 제조

[0229]

100ml 쉬링크 플라스크에 상기 단계 1에서 제조한 리간드 화합물 1-(6-(tert-butoxy)hexyl)-N-(tert-butyl)-1-(4-(3,5-di-tert-butylphenyl)-2-isopropyl-1H-inden-1-yl)-1-methylsilanamine (1.98g, 3.9mmol)를 넣고, toluene(13ml)을 투입한 뒤, -20°C 이하로 냉각하였다. 5분간 교반을 통해 충분히 냉각시킨 뒤, 결과의 혼합 용액에, NBL(5.1ml, 2.5M in Hexane)을 투입하여 투입하여 리튬화를 수행하였다. 리튬화 후 상기 혼합 용액의 색 같이 노란색으로 변한 것을 확인하였다. 리튬화 반응 완료 후, 결과의 반응액을 0°C로 냉각하고, MMB(13 ml, 3M in ether)를 투입 한 뒤, 곧바로 온도를 -20°C로 낮추고 TiCl₄ (3.9ml, 1M in toluene)를 투입하였다. 투입 시 연기가 발생하였으며 반응액이 곧바로 갈색으로 변하였다. 투입 후 o/n 교반을 진행하고, 완료 후 필터를 통해 salt을 제거하여 갈색 오일상의 전이금속 화합물(B)를 수득하였다 (brown oil, 1.79g, 수율 79%(몰 기준)).

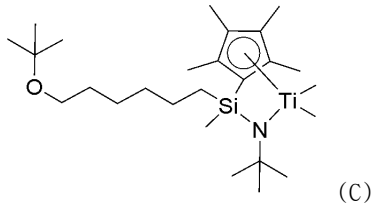


[0230]

[0231] NMR(400MHz, C6D6), 7.71-7.69 (m, 2H), 7.52-7.44 (m, 2H), 7.29-7.22 (m, 1H), 7.29-7.17 (s, 4H), 3.38-3.24 (m, 2H), 2.88-2.41 (m, 2H), 1.68-1.60 (m, 7H), 1.50 (s, 9H), 1.30- 1.20 (m, 5H), 1.19 (s, 6H), 1.14 (s, 9H), 0.58 (s, 3H), 0.07 (s, 3H)

[0233] **비교제조예 1-3**

[0234] 하기 구조의 전이금속 화합물(C)을 사용하였다.



[0235]

[0237] **비교제조예 1-4**

[0238] **단계 1: 리간드 화합물의 제조**

[0239] 100ml 쉬링크 플라스크에 Cp unit으로서 2-methyl-3H-cyclopenta[a]naphthalene (1.8g, 10mmol)을 넣고 THF (33ml)을 투입한 후 -20℃ 이하로 냉각하였다. 냉각한 혼합 용액을 5분간 교반한 후, NBL(4.2ml, 2.5M in hexane) 투입하고, Overnight동안 반응시켜 리튬화된 Cp 를 제조하였다.

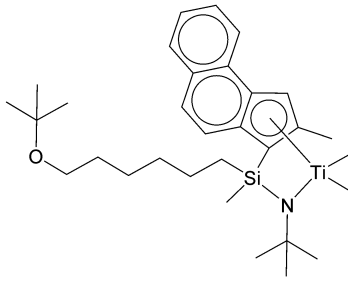
[0240] 별도의 100ml 쉬링크 플라스크에 Dichloro(tert-butoxy)hexyl)methylsilane (2.9g)을 넣고 THF(33ml)을 투입하였다. 상기 쉬링크 플라스크를 -20℃ 이하로 냉각한 뒤, 상기에서 제조한, 리튬화된 Cp를 적가 하여 반응시켰다. 반응이 종결되면 진공 하 감압증류에 의해 반응물 내 용매를 제거하고, 헥산(Hex)을 이용하여 생성된 염을 여과하여 제거하였다. 결과로 수득한 반응물에 대해 t-BuNH₂ (4.2ml)를 투입하여 반응시킨 후, 결과의 침전물을 헥산을 이용하여 여과 제거하고, 1-(6-(tert-butoxy)hexyl)-N-(tert-butyl)-1-methyl-1-(2-methyl-3H-cyclopenta[a]naphthalen-3-yl)silanamine의 리간드 화합물을 얻었다 (pale-yellow oil, 4.47g, 수율 99%(물 기준)).

[0241] NMR(400MHz, C6D6) 8.15-8.14 (m, 1H), 7.85-7.55 (m, 3H), 7.40-7.29 (m, 3H) 3.52-3.49 (m, 1H), 3.33-3.15 (m, 3H), 2.31(s, 1.5H), 2.26 (s, 1.5H), 1.70-1.31(m, 9H), 1.12(s, 9H), 1.03(s, 9H), 0.58-0.50 (m, 1H), 0.24 (s, 1.5H), 0.02 (s, 1.5H)

[0243] **단계 2: 전이금속 화합물의 제조**

[0244] 100ml 쉬링크 플라스크에 상기 단계 1에서 제조한 리간드 화합물 1-(6-(tert-butoxy)hexyl)-N-(tert-butyl)-1-methyl-1-(2-methyl-3H-cyclopenta[a]naphthalen-3-yl)silanamine (3.17g, 7.02mmol)을 넣고 톨루엔 (35ml)을 투입한 뒤, -20℃ 이하로 냉각하였다. 5분간 교반을 통해 충분히 냉각시킨 뒤, 결과의 혼합 용액에 NBL(5.9ml, 2.5M in Hexane) 투입하여 리튬화를 수행하였다. 상기 혼합 용액의 색깔이 리튬화 후 진한 노란색으로 변한 것을 확인하였다. 리튬화 반응 완료 후, 결과의 반응액을 -10℃로 냉각하고 MMB(7 ml, 3M in ether)를 투입한 뒤, 곧바로 온도를 -20℃로 낮추고 TiCl₄(7ml, 1M in toluene)를 투입하였다. 투입 시 연기가 발생하였으며 반

응액이 곧바로 갈색으로 변하였다. 투입 후 o/n 교반을 진행하고, 완료 후 필터를 통해 염을 제거하여 전이금속 화합물(D)를 수득하였다 (dark-yellow oil, 2.83g, 수율 76%(물 기준)).



[0245]

[0246]

NMR(400MHz, C6D6) 8.04 (s, 1H), 7.62-7.19 (m, 6H), 3.36-3.18 (m, 2H), 2.14-2.04 (m, 4H), 1.74-1.55 (m, 4H), 1.49 (s, 9H), 1.43-1.33 (m, 2H), 1.14 (s, 9H), 0.83 (s, 3H), 0.62 (s, 1.5H), 0.52 (s, 1.5H), -0.32(s, 3H)

[0248]

<메탈로센 담지 촉매의 제조>

[0249]

제조예 2-1

[0250]

실리카겔(SYLOPOL 952X™, calcinated under 250℃, 7g)을 아르곤(Ar) 하에 유리 반응기에 넣고, 10 중량%의 메틸알루미늄옥산(MAO) 톨루엔 용액 53.1 mL (Silica 1g당 10 mmol에 해당)를 상온에서 천천히 주입하여 95℃에서 12시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 상온으로 식히고 15분 동안 방치하여 cannula를 이용하여 용매를 decant하였다. 톨루엔 50 mL을 넣고 1분 동안 교반하고 15분 동안 방치하여 cannula를 이용해 용매를 decant하였다. 다시 톨루엔을 50ml 투입 한 뒤, 상기 제조예 1-1에서 제조한 전이금속 화합물(1a) 60 μmol(Silica 1g당 60 μmol 에 해당)을 톨루엔 10 mL에 녹인 후, 반응기에 cannula를 이용해 transfer하였다. 80℃에서 2시간 동안 교반한 후, 상온으로 식히고, 15분 동안 방치하여 cannula를 이용해 용매를 decant 하였다. 톨루엔 50 mL를 넣고 1분 동안 교반하고 15분 동안 방치하여 cannula를 이용해 용매를 decant하는 것을 2회 진행하였다. 동일한 방법으로 헥산 50 mL을 넣고 1분 동안 교반하고 15분 동안 방치하여 cannula를 이용해 용매를 decant하고, 헥산에 용해시킨 대전 방지제 용액 (Atmer 163™, CRODA사제) 용액 3.1ml(대전방지제 함량=실리카 100중량부 대비 2 중량부)를 cannula를 이용해 transfer하였다. 상온에서 20분간 교반하고 유리필터로 transfer 하여 용매를 제거하였다. 상온에서 진공 하에 5시간 건조하여 담지 촉매를 수득하였다.

[0252]

제조예 2-2

[0253]

상기 제조예 1-1에서 제조한 전이금속 화합물(1a) 대신에 상기 제조예 1-2에서 제조한 전이금속 화합물(1b)을 각각 사용하는 것을 제외하고는, 상기 제조예 2-1에서와 동일한 방법으로 수행하여 메탈로센 담지 촉매를 제조하였다.

[0255]

비교제조예 2-1 내지 2-4

[0256]

상기 제조예 1-1에서 제조한 전이금속 화합물(1a) 대신에 상기 비교제조예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전이금속 화합물을 각각 사용하는 것을 제외하고는, 상기 제조예 2-1에서와 동일한 방법으로 수행하여 메탈로센 담지 촉매를 제조하였다.

[0258]

<호모 폴리에틸렌의 제조>

[0259]

실시예 1-1

[0260]

올레핀 중합체의 제조를 위하여 기계식 교반기가 장착되어 있으며, 온도 조절이 가능하고, 고압의 반응에 사용될 수 있는 600ml 금속 합금 반응기를 준비하였다. 반응기를 120 ℃에서 진공 건조한 후 냉각하고, 실온에서 트리에틸알루미늄(1M solution in Hexane) 450 ppm을 넣고, 상기 제조예 2-1에서 제조한 메탈로센 담지 촉매 15

mg를 반응기에 투입하였다. 이후 반응기 온도를 80 °C까지 서서히 승온한 후 1 시간 동안 중합 공정을 수행하였다. 이때, 에틸렌 가스는 반응기의 압력이 약 9kgf/cm² 유지되도록 계속 주입하였다. 반응 종료 후 미반응된 에틸렌은 벤트하였다.

[0262] **실시예 1-2**

[0263] 상기 제조예 2-1에서 제조한 메탈로센 담지 촉매 대신에, 제조예 2-2의 메탈로센 담지 촉매를 각각 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1에서와 동일한 방법으로 수행하여 호모 폴리에틸렌을 제조하였다.

[0265] **비교예 1-1 내지 1-4**

[0266] 상기 제조예 2-1의 메탈로센 담지 촉매 대신에 비교제조예 2-1 내지 2-4에서 제조한 메탈로센 담지 촉매를 각각 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1-1에서와 동일한 방법으로 수행하여 호모 폴리에틸렌을 제조하였다.

[0268] **<공중합 폴리에틸렌의 제조>**

[0269] **실시예 2-1**

[0270] 올레핀 중합체의 제조를 위하여 기계식 교반기가 장착되어 있으며, 온도 조절이 가능하고, 고압의 반응에 사용될 수 있는 600ml 금속 합금 반응기를 준비하였다. 반응기를 120 °C에서 진공 건조한 후 냉각하고, 실온에서 트리에틸알루미늄(1M solution in Hexane) 450 ppm을 넣고, 상기 제조예 2-1에서 제조한 메탈로센 담지 촉매 7 mg를 반응기에 투입하였다. 이후 반응기 온도를 70 °C까지 서서히 승온한 후 1-hexene 10ml를 주입한 뒤, 0.5 시간 동안 중합 공정을 수행하였다. 이때, 에틸렌 가스는 반응기의 압력이 약 30kgf/cm² 유지되도록 계속 주입하였다. 반응 종료 후 미반응된 에틸렌은 벤트하였다.

[0272] **실시예 2-2**

[0273] 상기 제조예 2-1에서 제조한 메탈로센 담지 촉매 대신에, 제조예 2-2의 메탈로센 담지 촉매를 각각 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2-2에서와 동일한 방법으로 수행하여 에틸렌/1-헥센 공중합체를 제조하였다.

[0275] **비교예 2-1 내지 2-4**

[0276] 상기 제조예 2-1에서 제조한 메탈로센 담지 촉매 대신에, 비교제조예 2-1 내지 2-4에서 제조한 메탈로센 담지 촉매를 각각 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2-2에서와 동일한 방법으로 수행하여 에틸렌/1-헥센 공중합체를 제조하였다.

[0278] **시험예**

[0279] 실시예 및 비교예에서 사용한 메탈로센 담지 촉매의 중합 활성과 함께, 제조한 호모 폴리에틸렌 및 에틸렌/1-헥센 공중합체에 대하여 다음과 같은 방법으로 물성 평가를 수행하였다. 그 결과를 하기 표 1 및 2에 나타내었다.

[0280] (1) 중합 활성 (Activity, kg PE/g cat·hr): 단위 시간(h)을 기준으로 사용된 담지 촉매 질량(g)당 생성된 중합체의 무게(kg PE)의 비로 계산하였다.

[0281] (2) 중량평균 분자량(Mw, g/mol) 및 분자량 분포(MWD, polydispersity index): 겔투과 크로마토그래피 (GPC)를 이용하여 중량평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)을 각각 측정하고 후, Mw/Mn의 비로 분자량 분포를 계산하였다. 구체적으로는 Polymer Laboratories PLgel MIX-B 300mm 길이 칼럼을 이용하여 Waters PL-GPC220 기기를 이용하여 측정하였다. 이때, 평가 온도는 160°C이며, 1,2,4-트리클로로벤젠을 용매로서 사용하였으며, 유속은 1mL/min이었다. 샘플은 10mg/10mL의 농도로 조제한 다음, 200 μL의 양으로 공급하였다. 폴리스티렌 표준을 이용하여 형성된 검정 곡선을 이용하여 Mw 및 Mn의 값을 유도하였다. 폴리스티렌 표준품의 분자량(g/mol)은

2,000 / 10,000 / 30,000 / 70,000 / 200,000 / 700,000 / 2,000,000 / 4,000,000 / 10,000,000의 9종을 사용하였다.

[0282] (3) 용점(T_m, °C): 시차주사 열량계(Differential Scanning Calorimeter; DSC)를 이용하여 측정하였다.

[0283] 상세하게는, 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 폴리에틸렌의 온도를 200°C까지 증가시킨 후, 5분 동안 그 온도에서 유지하고, 그 다음 30°C까지 내리고, 다시 온도를 증가시켜 DSC(Differential Scanning Calorimeter, TA사 제조) 곡선의 꼭대기를 용점으로 하였다. 이때, 온도의 상승과 내림의 속도는 10°C이고, 용점은 두 번째 온도가 상승하는 구간에서 측정한 결과를 사용하였다.

표 1

[0284]

	전이금속 화합물 종류	중합 활성 (kg PE/g cat`hr)	Mw (g/mol)	MWD
실시예 1-1	제조예 1-1	3.1	1,230,000	2.3
실시예 1-2	제조예 1-2	2.6	1,506,000	2.4
비교예 1-1	비교제조예 1-1	0.9	1,650,000	2.7
비교예 1-2	비교제조예 1-2	1.1	984,000	2.8
비교예 1-3	비교제조예 1-3	3.0	940,000	2.9
비교예 1-4	비교제조예 1-4	2.6	1,480,000	2.8

[0285] 실험결과, 본 발명에 따른 전이금속 화합물은 호모 폴리에틸렌의 제조시 2.6 kg PE/g cat`hr 이상의 높은 중합 활성을 나타내었다. 또 이를 이용하여 중합 제조한 실시예 1-1 및 1-2의 호모 폴리에틸렌은, 비교예들과 비교하여, 1,000,000 g/mol 이상의 높은 Mw와 함께 2.5 이하의 좁은 MWD를 나타내어, 우수한 강성 및 충격강도 특성을 나타낼 수 있음을 확인하였다. 이 같은 결과는, 본 발명에 따른 전이금속 화합물 특유의 구조로 인해, 중분자량 및 고분자량 영역대의 중합체 제조가 가능하였기 때문이다.

표 2

[0287]

	전이금속 화합물 종류	공중합 활성 (kg PE/g cat`hr)	Mw (g/mol)	MWD	T _m (°C)
실시예 2-1	제조예 1-1	2.6	786,000	2.4	128.7
실시예 2-2	제조예 1-2	2.2	886,000	2.4	127.6
비교예 2-1	비교제조예 1-1	0.8	869,000	2.6	129.0
비교예 2-2	비교제조예 1-2	1.2	656,000	2.9	127.6
비교예 2-3	비교제조예 1-3	2.4	708,000	2.9	128.4
비교예 2-4	비교제조예 1-4	1.4	873,000	3.0	128.6

[0288] 실험결과, 본 발명에 따른 전이금속 화합물은 에틸렌/1-헥센 공중합체의 제조시 2.2 kg PE/g cat`hr 이상의 높은 공중합 활성을 나타내었으며, 이 같은 결과로, 제조되는 공중합체는 비교예 2-1 내지 2-4와 비교하여 분자량 분포 및 T_m이 낮아졌다. 이로부터 가공성 개선 및 기계적 강성이 증가함을 예상할 수 있다.