



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년06월26일
(11) 등록번호 10-2547229
(24) 등록일자 2023년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 210/16 (2006.01) C08F 210/02 (2006.01)
C08F 210/14 (2006.01) C08F 4/64 (2006.01)
C08F 4/646 (2006.01) C08F 4/659 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08F 210/16 (2013.01)
C08F 210/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0128663
(22) 출원일자 2019년10월16일
심사청구일자 2021년01월18일
(65) 공개번호 10-2021-0045201
(43) 공개일자 2021년04월26일
(56) 선행기술조사문헌
JP2019515997 A*
KR1020160112424 A*
WO2019046085 A1*
KR1020190078588 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한화솔루션 주식회사
서울특별시 중구 청계천로 86 (장교동)

(72) 발명자
박혜란
대전광역시 유성구 가정로 76, 한화케미칼 중앙연
구소
김성동
대전광역시 유성구 가정로 76, 한화케미칼 중앙연
구소
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 **올레핀 중합용 혼성 촉매의 제조방법, 올레핀 중합용 혼성 촉매 및 올레핀계 중합체**

(57) 요약

본 발명은 올레핀 중합용 혼성 촉매의 제조방법, 올레핀 중합용 혼성 촉매 및 올레핀계 중합체에 관한 것이다. 본 발명의 구체예에 따른 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법에 의해 제조되는 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매는 이점 특성의 넓은 분자량 분포를 가지고, 기계적 강도가 우수하면서도 가공성이 우수한 올레핀 중합체를 제조할 수 있다.

(52) CPC특허분류

- C08F 210/14* (2013.01)
- C08F 4/64089* (2013.01)
- C08F 4/6465* (2013.01)
- C08F 4/65904* (2013.01)
- C08F 4/65908* (2013.01)
- C08F 4/65912* (2013.01)
- C08F 4/65916* (2013.01)
- C08F 4/65925* (2013.01)
- C08F 2500/12* (2013.01)

(72) 발명자

서준호

대전광역시 유성구 가정로 76, 한화케미칼 중앙연구
구소

이문희

대전광역시 유성구 가정로 76, 한화케미칼 중앙연구
구소

정의갑

대전광역시 유성구 가정로 76, 한화케미칼 중앙연구
구소

정태욱

대전광역시 유성구 가정로 76, 한화케미칼 중앙연구
구소

임성재

대전광역시 유성구 가정로 76, 한화케미칼 중앙연구
구소

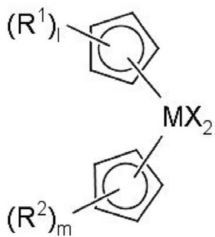
명세서

청구범위

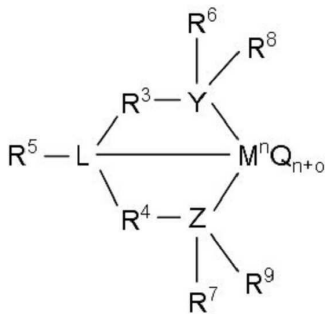
청구항 1

(1) 아래 화학식 1로 표시되는 제1 전이금속 화합물을 제1 조촉매 화합물과 혼합하는 단계; (2) 단계 (1)에서 얻어진 제1 전이금속 화합물과 제1 조촉매 화합물의 혼합물을 담체에 담지시키는 단계; 및 (3) 단계 (2)에서 얻어진 담지 촉매를 (3a) 아래 화학식 2로 표시되는 제2 전이금속 화합물과 제2 조촉매 화합물의 혼합물과 혼합하거나, (3b) 아래 화학식 2로 표시되는 제2 전이금속 화합물과 혼합한 후 제2 조촉매 화합물과 혼합하거나, (3c) 제2 조촉매 화합물과 혼합한 후 아래 화학식 2로 표시되는 제2 전이금속 화합물과 혼합하는 단계를 포함하는, 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법:

[화학식 1]



[화학식 2]



위 화학식 1과 2에서, M은 각각 독립적으로 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고,

X는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, 또는 C₆₋₂₀ 아릴아미도이고,

l과 m은 0~5의 정수로서 서로 같고,

R¹과 R²는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬로서 서로 같고,

Q는 음이온성 이탈기로서, 각각 독립적으로 수소, 하이드로카빌, 헤테로 원자, 할로젠, 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼, 알케닐 라디칼, 알키닐 라디칼, 사이클로알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 아실 라디칼, 아로일 라디칼, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 알킬티오 라디칼, 디알킬아미노 라디칼, 알콕시카보닐 라디칼, 아릴옥시카보닐 라디칼, 카보모일 라디칼, 알킬- 또는 디알킬-카바모일 라디칼, 아실옥시 라디칼, 아실아미노 라디칼, 아로일아미노 라디칼, 직쇄, 분지쇄 또는 환형 알킬렌 라디칼, 또는 이들의 조합이고,

n은 M의 산화상태로서, +3, +4 또는 +5이고,

o는 YZL 리간드의 형식전하로서, 0, -1, -2 또는 -3이고,

L은 질소이고,

Y는 질소 또는 인이고,

Z는 질소 또는 인이고,

R³과 R⁴는 각각 독립적으로 C₁₋₂₀ 탄화수소기 또는 헤테로 원자 함유기이고, 여기서 헤테로 원자는 규소, 게르마늄, 주석, 납 또는 인이거나, 또는 R³과 R⁴는 서로 연결될 수 있고,

R⁵는 존재하지 않거나, 또는 수소, C₁₋₂₀ 알킬, 할로젠 또는 헤테로 원자 함유기이고,

R⁶과 R⁷은 각각 독립적으로 알킬기, 아릴기, 치환된 아릴기, 환형 알킬기, 치환된 환형 알킬기, 또는 다중 고리계이고,

R⁸과 R⁹는 각각 독립적으로 존재하지 않거나, 또는 수소, 알킬기, 할로젠, 헤테로 원자, 하이드로카빌기 또는 헤테로 원자 함유기일 수 있다.

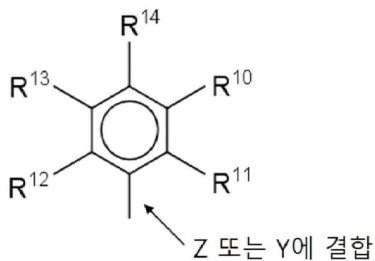
청구항 2

제1항에 있어서, 위 화학식 1에서, M이 지르코늄 또는 하프늄이고, X가 각각 독립적으로 할로젠이고, l과 m이 각각 1~3의 정수이고, 위 화학식 2에서, M이 지르코늄 또는 하프늄이고, Q가 각각 독립적으로 수소, 할로젠 또는 하이드로카빌기이고, R³과 R⁴가 각각 독립적으로 C₁₋₆ 탄화수소기이고, R⁵가 수소 또는 메틸이고, R⁶과 R⁷이 각각 독립적으로 치환된 아릴기인, 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 위 화학식 2에서, R⁶과 R⁷이 각각 독립적으로 아래 화학식 3으로 표현되는 기인, 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법:

[화학식 3]



위 화학식 3에서, R¹⁰ 내지 R¹⁴는 각각 독립적으로 수소, C₁₋₂₀ 알킬기, 헤테로 원자, 또는 40개 이하의 탄소 원자를 갖는 헤테로 원자 함유기이고, R¹⁰ 내지 R¹⁴ 중 2개의 기는 합쳐서 환형기 또는 헤테로 환형기를 형성할 수 있다.

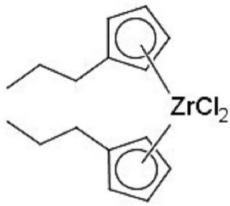
청구항 4

제3항에 있어서, 위 화학식 3에서, R¹¹, R¹² 및 R¹⁴가 메틸이고, R¹⁰ 및 R¹³이 수소인, 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법.

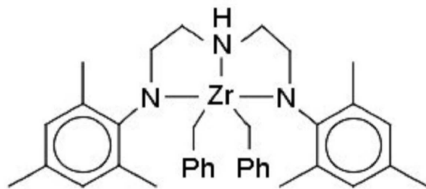
청구항 5

제2항에 있어서, 위 화학식 1의 제1 전이금속 화합물과 위 화학식 2의 제2 전이금속 화합물이 각각 아래 화학식 1a와 2a로 표시되는 화합물인, 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법:

[화학식 1a]



[화학식 2a]

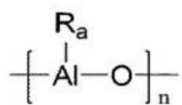


위 화학식 2a에서 Ph는 페닐기이다.

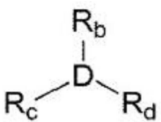
청구항 6

제1항에 있어서, 제1 조촉매 화합물과 제2 조촉매 화합물이 각각 아래 화학식 4로 표시되는 화합물, 화학식 5로 표시되는 화합물 및 화학식 6으로 표시되는 화합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법:

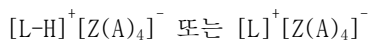
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



위 화학식 4에서, n은 2 이상의 정수이고, R_a는 할로겐 원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기 또는 할로겐으로 치환된 탄소수 1~20의 탄화수소기이고,

위 화학식 5에서, D는 알루미늄(Al) 또는 보론(B)이고, R_b, R_c 및 R_d는 각각 독립적으로 할로겐 원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 할로겐으로 치환된 탄소수 1~20의 탄화수소기 또는 탄소수 1~20의 알콕시기이며,

위 화학식 6에서, L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, [L-H]⁺ 및 [L]⁺는 브뢴스테드 산이며, Z는 13족 원소이고, A는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6~20의 아릴기이거나 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알킬기이다.

청구항 7

제6항에 있어서, 위 화학식 4로 표시되는 화합물이 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산 및 부틸알루미늄옥산으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인, 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제

조방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 위 화학식 5로 표시되는 화합물이 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트라이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트라이소프로필알루미늄, 트리-*s*-부틸알루미늄, 트리사이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트라이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-*p*-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄에톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트라이소부틸보론, 트리프로필보론 및 트리부틸보론으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인, 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 위 화학식 6으로 표시되는 화합물은 트리에틸암모늄테트라페닐보레이트, 트리부틸암모늄테트라페닐보레이트, 트리메틸암모늄테트라페닐보레이트, 트리프로필암모늄테트라페닐보레이트, 트리메틸암모늄테트라(*p*-톨릴)보레이트, 트리메틸암모늄테트라(*o,p*-디메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보레이트, 트리메틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모늄테트라펜타플로로페닐보레이트, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보레이트, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐보레이트, 디에틸암모늄테트라펜타플로로페닐보레이트, 트리페닐포스포늄테트라페닐보레이트, 트리메틸포스포늄테트라페닐보레이트, 트리에틸암모늄테트라페닐알루미늄에이트, 트리부틸암모늄테트라페닐알루미늄에이트, 트리메틸암모늄테트라페닐알루미늄에이트, 트리프로필암모늄테트라페닐알루미늄에이트, 트리메틸암모늄테트라(*p*-톨릴)알루미늄에이트, 트리프로필암모늄테트라(*p*-톨릴)알루미늄에이트, 트리에틸암모늄테트라(*o,p*-디메틸페닐)알루미늄에이트, 트리부틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)알루미늄에이트, 트리메틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)알루미늄에이트, 트리부틸암모늄테트라펜타플로로페닐알루미늄에이트, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄에이트, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐알루미늄에이트, 디에틸암모늄테트라펜타테트라페닐알루미늄에이트, 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄에이트, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄에이트, 트리프로필암모늄테트라(*p*-톨릴)보레이트, 트리에틸암모늄테트라(*o,p*-디메틸페닐)보레이트, 트리페닐카보니움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보레이트 및 트리페닐카보니움테트라펜타플로로페닐보레이트로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인, 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 제1 조촉매 화합물과 제2 조촉매 화합물이 동일한 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 제1 조촉매 화합물과 제2 조촉매 화합물이 메틸알루미늄옥산인, 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 담체가 실리카, 알루미나 및 마그네시아로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 제1 전이금속 화합물, 제2 전이금속 화합물, 제1 조촉매 화합물 및 제2 조촉매 화합물이 단일 종의 담체에 담지되는, 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 제1 전이금속 화합물, 제2 전이금속 화합물, 제1 조촉매 화합물 및 제2 조촉매 화합물이 실리카에 담지되는, 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법.

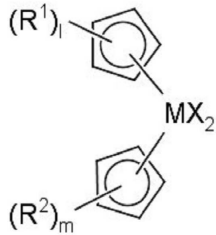
청구항 15

제1항에 있어서, 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물은, 최종적으로 얻어지는 담지 촉매의 총 중량을 기준으로, 각각의 중심 금속이 0.01~0.20 중량% 및 0.15~0.50 중량%가 되도록 담지되는, 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법.

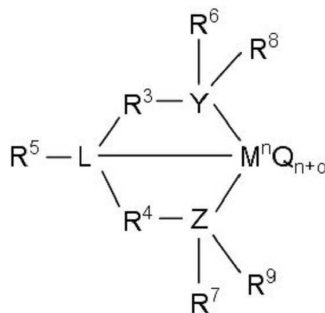
청구항 16

제1항의 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법에 의해 제조되고, 아래 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물; 아래 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물; 제1 조촉매 화합물; 제2 조촉매 화합물; 및 담체를 포함하되, 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물 각각의 중심 금속의 함량이, 최종적으로 얻어지는 담지 촉매의 총량을 기준으로, 0.01~0.20 중량% 및 0.15~0.50 중량%인, 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매:

[화학식 1]



[화학식 2]



위 화학식 1과 2에서, M, X, l, m, Q, n, o, L, Y, Z, R¹ 내지 R⁹는 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 17

제16항의 올레핀 중합용 촉매의 존재하에서 중합되고, 밀도가 0.88~0.96 g/cm³이고, 190℃에서 2.16 kg의 하중으로 측정되는 용융지수(I_{2.16})가 0.1 g/10분 이하이고, 190℃에서 21.6 kg의 하중으로 측정되는 용융지수(I_{21.6})와 2.16 kg의 하중으로 측정되는 용융지수(I_{2.16})의 비(melt flow ratio; MFR)가 100 이상인 올레핀계 중합체.

청구항 18

제17항에 있어서, 올레핀계 단량체와 알파-올레핀계 공단량체의 공중합체인 올레핀계 중합체.

청구항 19

제18항에 있어서, 올레핀계 단량체가 에틸렌이며, 알파-올레핀계 공단량체가 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센 및 1-헥사데센으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상인 올레핀계 중합체.

청구항 20

제19항에 있어서, 올레핀계 단량체가 에틸렌이고 알파-올레핀계 공단량체가 1-헥센인 올레핀계 중합체가 선형 저밀도 폴리에틸렌인 올레핀계 중합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 올레핀 중합용 혼성 촉매의 제조방법, 올레핀 중합용 혼성 촉매 및 올레핀계 중합체에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 이징(bimodal) 특성의 넓은 분자량 분포를 갖는 올레핀계 중합체를 제조하기 위한 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법, 이를 이용하여 제조된 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매 및 이 촉매의 존재하에 중합된 올레핀계 중합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 올레핀을 중합하는 데 이용되는 촉매의 하나인 메탈로센 촉매는 전이금속 또는 전이금속 할로겐 화합물에 사이클로펜타디에닐(cyclopentadienyl), 인덴닐(indenyl), 사이클로헵타디에닐(cycloheptadienyl) 등의 리간드가 배위 결합된 화합물로서 샌드위치 구조를 기본적인 형태로 갖는다.

[0003] 올레핀을 중합하는 데 사용되는 다른 촉매인 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매가 활성점인 금속 성분이 불활성인 고체 표면에 분산되어 활성점의 성질이 균일하지 않은데 반해, 메탈로센 촉매는 일정한 구조를 갖는 하나의 화합물이기 때문에 모든 활성점이 동일한 중합 특성을 갖는 단일 활성점 촉매(single-site catalyst)로 알려져 있다. 이러한 메탈로센 촉매로 중합된 고분자는 분자량 분포가 좁고 공단량체의 분포가 균일한 특징을 나타낸다.

[0004] 분자량 분포가 좁은 폴리올레핀은 압출성형 시 압력이 상승하여 생산성이 떨어지고 성형품의 품질이 일정하지 않은 단점을 가질 수 있다. 이러한 단점을 개선하기 위하여, 2종 이상의 전이금속 화합물을 포함하는 혼성 메탈로센 화합물을 이용하여 넓은 분자량 분포를 갖는 폴리올레핀을 개발하려는 시도가 이루어져 왔다(미국 특허 제 4,935,474호 등 참조).

[0005] 그런데, 분자량 분포가 넓은 폴리올레핀이 우수한 가공성을 나타내는 것이 일반적인 경향이지만, 종종 이러한 폴리올레핀은 기계적 특성이 충분하지 못한 경우가 있다.

[0006] 따라서, 기계적 강도가 우수하면서도 가공성이 우수한 폴리올레핀을 제조할 수 있는 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 미국 특허 제4,935,474호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 이징(bimodal) 특성의 넓은 분자량 분포를 가지고 기계적 강도가 우수하면서도 가공성이 우수한 올레핀 중합체를 제조할 수 있는 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 위 제조방법에 의해 제조되는 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매를 제공하는 것이다.

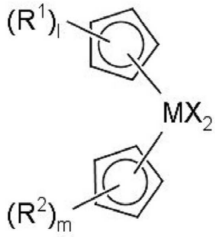
[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 이징 특성의 넓은 분자량 분포를 가지고 기계적 강도가 우수하면서도 가공성이 우수한 올레핀 중합체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 이러한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 구체예에 따라서, (1) 아래 화학식 1로 표시되는 제1 전이금속 화합물을 제1 조촉매 화합물과 혼합하는 단계; (2) 단계 (1)에서 얻어진 제1 전이금속 화합물과 제1 조촉매 화합물의 혼합물을 담체에 담지시키는 단계; 및 (3) 단계 (2)에서 얻어진 담지 촉매를 (3a) 아래 화학식 2로 표시되는 제2 전이금속 화합물과 제2 조촉매 화합물의 혼합물과 혼합하거나, (3b) 아래 화학식 2로 표시되는 제2 전이금속

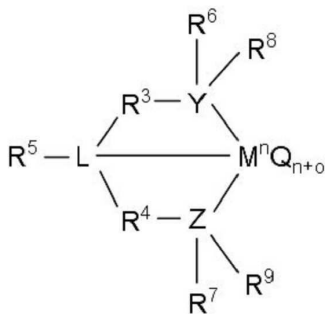
속 화합물과 혼합한 후 제2 조촉매 화합물과 혼합하거나, (3c) 제2 조촉매 화합물과 혼합한 후 아래 화학식 2로 표시되는 제2 전이금속 화합물과 혼합하는 단계를 포함하는, 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법이 제공된다.

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] [화학식 2]



[0015]

[0016] 위 화학식 1과 2에서, M은 각각 독립적으로 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고,

[0017] X는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리덴이고,

[0018] l과 m은 각각 0~5의 정수이고,

[0019] R¹과 R²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬 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 실릴이되, R¹과 R²는 각각 독립적으로 인접한 기가 연결되어 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화 C₄₋₂₀ 고리를 형성할 수 있고,

[0020] Q는 음이온성 이탈기로서, 각각 독립적으로 수소, 하이드로카빌, 헤테로 원자, 할로젠, 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼, 알케닐 라디칼, 알키닐 라디칼, 사이클로알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 아실 라디칼, 아로일 라디칼, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 알킬티오 라디칼, 디알킬아미노 라디칼, 알콕시카보닐 라디칼, 아릴옥시카보닐 라디칼, 카보모일 라디칼, 알킬- 또는 디알킬-카바모일 라디칼, 아실옥시 라디칼, 아실아미노 라디칼, 아로일아미노 라디칼, 직쇄, 분지쇄 또는 환형 알킬렌 라디칼, 또는 이들의 조합이고,

[0021] n은 M의 산화 상태로서, +3, +4 또는 +5이고,

[0022] o는 YZL 리간드의 형식 전하로서, 0, -1, -2 또는 -3이고,

[0023] L은 15족 또는 16족 원소로서, 바람직하게는 질소이고,

[0024] Y는 15족 원소로서, 바람직하게는 질소 또는 인, 보다 바람직하게는 질소이고,

[0025] Z는 15족 원소로서, 바람직하게는 질소 또는 인, 보다 바람직하게는 질소이고,

[0026] R^3 과 R^4 는 각각 독립적으로 C_{1-20} 탄화수소기 또는 헤테로 원자 함유기이고, 여기서 헤테로 원자는 규소, 게르마늄, 주석, 납 또는 인이거나, 또는 R^3 과 R^4 는 서로 연결될 수 있고,

[0027] R^5 는 존재하지 않거나, 또는 수소, C_{1-20} 알킬, 할로젠 또는 헤테로 원자 함유기이고,

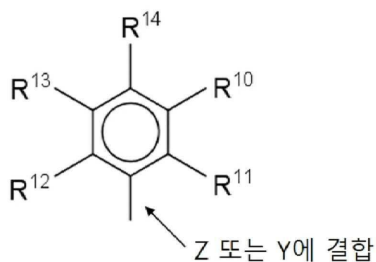
[0028] R^6 과 R^7 은 각각 독립적으로 알킬기, 아릴기, 치환된 아릴기, 환형 알킬기, 치환된 환형 알킬기, 또는 다중 고리계이고,

[0029] R^8 과 R^9 는 각각 독립적으로 존재하지 않거나, 또는 수소, 알킬기, 할로젠, 헤테로 원자, 하이드로카빌기 또는 헤테로 원자 함유기일 수 있다.

[0030] 바람직하게는, 위 화학식 1에서, M이 지르코늄 또는 hafnium이고, X가 각각 독립적으로 할로젠이고, l과 m이 각각 1~3의 정수이고, 위 화학식 2에서, M이 지르코늄 또는 hafnium이고, Q가 각각 독립적으로 수소, 할로젠 또는 하이드로카빌기이고, R^3 과 R^4 가 각각 독립적으로 C_{1-6} 탄화수소기이고, R^5 가 수소 또는 메틸이고, R^6 과 R^7 이 각각 독립적으로 치환된 아릴기이다.

[0031] 더 바람직하게는, 위 화학식 2에서, R^6 과 R^7 이 각각 독립적으로 아래 화학식 3으로 표현되는 기이다.

[0032] [화학식 3]



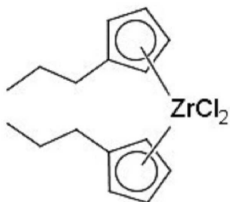
[0033]

[0034] 위 화학식 3에서, R^{10} 내지 R^{14} 는 각각 독립적으로 수소, C_{1-20} 알킬기, 헤테로 원자, 또는 40개 이하의 탄소 원자를 갖는 헤테로 원자 함유기이고, R^{10} 내지 R^{14} 중 2개의 기는 합쳐서 환형기 또는 헤테로 환형기를 형성할 수 있다.

[0035] 더 바람직하게는, 위 화학식 3에서, R^{11} , R^{12} 및 R^{14} 가 메틸이고, R^{10} 및 R^{13} 이 수소이다.

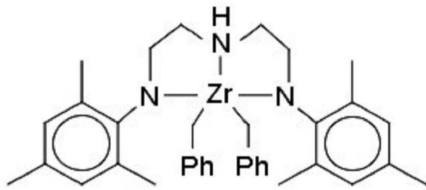
[0036] 가장 바람직하게는, 위 화학식 1의 제1 전이금속 화합물과 위 화학식 2의 제2 전이금속 화합물이 각각 아래 화학식 1a와 2a로 표시되는 화합물이다.

[0037] [화학식 1a]



[0038]

[0039] [화학식 2a]

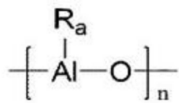


[0040]

[0041] 위 화학식 2a에서 Ph는 페닐기이다.

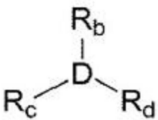
[0042] 한편, 제1 조촉매 화합물과 제2 조촉매 화합물이 각각 아래 화학식 4로 표시되는 화합물, 화학식 5로 표시되는 화합물 및 화학식 6으로 표시되는 화합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0043] [화학식 4]



[0044]

[0045] [화학식 5]



[0046]

[0047] [화학식 6]

[0048] $[\text{L-H}]^+ [\text{Z}(\text{A})_4]^-$ 또는 $[\text{L}]^+ [\text{Z}(\text{A})_4]^-$

[0049] 위 화학식 4에서, n은 2 이상의 정수이고, R_a는 할로젠 원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1~20의 탄화수소기이고,

[0050] 위 화학식 5에서, D는 알루미늄(Al) 또는 보론(B)이고, R_b, R_c 및 R_d는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 할로젠으로 치환된 탄소수 1~20의 탄화수소기 또는 탄소수 1~20의 알콕시기이며,

[0051] 위 화학식 6에서, L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, $[\text{L-H}]^+$ 및 $[\text{L}]^+$ 는 브뢴스테드 산이며, Z는 13족 원소이고, A는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6~20의 아릴기이거나 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알킬기이다.

[0052] 구체적으로, 위 화학식 4로 표시되는 화합물은 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산 및 부틸알루미늄옥산으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다.

[0053] 또한, 위 화학식 5로 표시되는 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리아소프로필알루미늄, 트리-*s*-부틸알루미늄, 트리아이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리오ctyl알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-*p*-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아소부틸보론, 트리프로필보론 및 트리부틸보론으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다.

[0054] 또한, 위 화학식 6으로 표시되는 화합물은 트리에틸암모늄테트라페닐보레이트, 트리부틸암모늄테트라페닐보레이트, 트리메틸암모늄테트라페닐보레이트, 트리프로필암모늄테트라페닐보레이트, 트리메틸암모늄테트라(*p*-톨릴)보레이트, 트리메틸암모늄테트라(*o*,*p*-디메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보레이트, 트리메틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모늄테트라펜타플로로페닐보레이트, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보레이트, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐보레이트, 디에틸암모늄테트라펜타플로로페닐보레이트, 트리페닐포스포늄테트라페닐보레이트, 트리메틸포스포늄테트라페

닐보레이트, 트리에틸암모늄테트라페닐알루미늄네이트, 트리부틸암모늄테트라페닐알루미늄네이트, 트리메틸암모늄테트라페닐알루미늄네이트, 트리프로필암모늄테트라페닐알루미늄네이트, 트리메틸암모늄테트라(*p*-톨릴)알루미늄네이트, 트리프로필암모늄테트라(*p*-톨릴)알루미늄네이트, 트리에틸암모늄테트라(*o,p*-디메틸페닐)알루미늄네이트, 트리부틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)알루미늄네이트, 트리메틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)알루미늄네이트, 트리부틸암모늄테트라펜타플로로페닐알루미늄네이트, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄네이트, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐알루미늄네이트, 디에틸암모늄테트라펜타테트라페닐알루미늄네이트, 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄네이트, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄네이트, 트리프로필암모늄테트라(*p*-톨릴)보레이트, 트리에틸암모늄테트라(*o,p*-디메틸페닐)보레이트, 트리페닐카보늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보레이트 및 트리페닐카보늄테트라펜타플로로페닐보레이트로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다.

[0055] 바람직하게는, 제1 조촉매 화합물과 제2 조촉매 화합물이 동일하다.

[0056] 더 바람직하게는, 제1 조촉매 화합물과 제2 조촉매 화합물이 메틸알루미늄옥사이드이다.

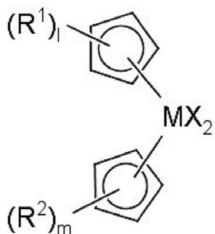
[0057] 본 발명의 구체예에 있어서, 담체는 실리카, 알루미늄 및 마그네슘으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0058] 바람직하게는, 제1 전이금속 화합물, 제2 전이금속 화합물, 제1 조촉매 화합물 및 제2 조촉매 화합물이 단일 종의 담체에 담지될 수 있다. 구체적으로, 제1 전이금속 화합물, 제2 전이금속 화합물, 제1 조촉매 화합물 및 제2 조촉매 화합물이 실리카에 담지될 수 있다.

[0059] 이때, 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물은, 최종적으로 얻어지는 담지 촉매의 총 중량을 기준으로, 각각의 중심 금속이 0.01~0.20 중량% 및 0.15~0.50 중량%가 되도록 담지될 수 있다.

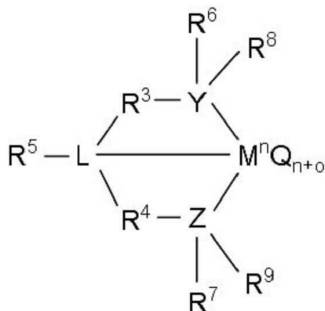
[0060] 본 발명의 다른 구체예에 따라서, 위 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법에 의해 제조되고, 아래 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물; 아래 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물; 제1 조촉매 화합물; 제2 조촉매 화합물; 및 담체를 포함하되, 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물 각각의 중심 금속의 함량이, 최종적으로 얻어지는 담지 촉매의 총량을 기준으로, 0.01~0.20 중량% 및 0.15~0.50 중량%인, 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매가 제공된다.

[0061] [화학식 1]



[0062]

[0063] [화학식 2]



[0064]

[0065] 위 화학식 1과 2에서, M, X, l, m, Q, n, o, L, Y, Z, R¹ 내지 R⁹는 위에서 정의한 바와 같다.

[0066] 본 발명의 또 다른 구체예에 따라서, 위 올레핀 중합용 촉매의 존재하에서 중합되고, 밀도가 0.88~0.96 g/cm³이

고, 190℃에서 2.16 kg의 하중으로 측정되는 용융지수(I_{2.16})가 0.1 g/10분 이하이고, 190℃에서 21.6 kg의 하중으로 측정되는 용융지수(I_{21.6})와 2.16 kg의 하중으로 측정되는 용융지수(I_{2.16})의 비(melt flow ratio; MFR)가 100 이상인 올레핀계 중합체가 제공된다.

[0067] 구체적으로, 올레핀계 중합체가 올레핀계 단량체와 알파-올레핀계 공단량체의 공중합체일 수 있다. 더 구체적으로, 올레핀계 단량체가 에틸렌이고, 알파-올레핀계 공단량체가 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센 및 1-헥사데센으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0068] 바람직하게는, 올레핀계 단량체가 에틸렌이고 알파-올레핀계 공단량체가 1-헥센인 올레핀계 중합체가 선형 저밀도 폴리에틸렌일 수 있다.

발명의 효과

[0069] 본 발명의 구체예에 따른 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법에 의해 제조되는 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매는 이점 특성의 넓은 분자량 분포를 가지고 기계적 강도가 우수하면서도 가공성이 우수한 올레핀 중합체를 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 구체예에 따른 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법은 각각의 전이금속 화합물의 함량 등을 변경함으로써, 제조되는 올레핀계 중합체의 강도, 가공성 등을 조절할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0071] 이하, 본 발명에 관하여 보다 상세하게 설명한다.

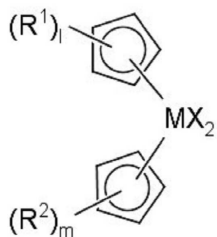
올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법

[0073] 본 발명의 일 구체예에 따른 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법은 (1) 아래 화학식 1로 표시되는 제1 전이금속 화합물을 제1 조촉매 화합물과 혼합하는 단계; (2) 단계 (1)에서 얻어진 제1 전이금속 화합물과 제1 조촉매 화합물의 혼합물을 담체에 담지시키는 단계; 및 (3) 단계 (2)에서 얻어진 담지 촉매를 (3a) 아래 화학식 2로 표시되는 제2 전이금속 화합물과 제2 조촉매 화합물의 혼합물과 혼합하거나, (3b) 아래 화학식 2로 표시되는 제2 전이금속 화합물과 혼합한 후 제2 조촉매 화합물과 혼합하거나, (3c) 제2 조촉매 화합물과 혼합한 후 아래 화학식 2로 표시되는 제2 전이금속 화합물과 혼합하는 단계를 포함한다.

단계 (1)

[0075] 위 단계 (1)에서, 아래 화학식 1로 표시되는 제1 전이금속 화합물을 제1 조촉매 화합물과 혼합한다. 이때, 제1 전이금속 화합물은 제1 조촉매 화합물과 혼합되어 활성화된다.

[0076] [화학식 1]



[0077] 위 화학식 1에서, M은 원소 주기율표의 4족 전이금속이다. 구체적으로, M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 hafnium(Hf)일 수 있고, 더 구체적으로 지르코늄 또는 hafnium일 수 있다.

[0079] X는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리덴이다. 구체적으로, X는 각각 독립적으로 할로젠일 수 있고, 더 구체적으로 염소(Cl)일 수 있다.

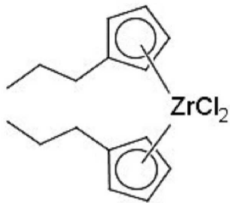
[0080] l과 m은 각각 0~5의 정수이다. 구체적으로, l과 m은 각각 1~3의 정수일 수 있다.

[0081] R¹과 R²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀의 알케닐기, 치환 또는

비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬 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 실릴이되, R¹과 R²는 각각 독립적으로 인접한 기가 연결되어 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화 C₄₋₂₀ 고리를 형성할 수 있다.

[0082] 더욱 바람직하게는, 위 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물이 아래 화학식 1a 로 표시되는 화합물이다.

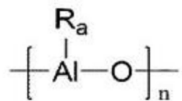
[0083] [화학식 1a]



[0084]

[0085] 한편, 제1 조촉매 화합물은 아래 화학식 4로 표시되는 화합물, 화학식 5로 표시되는 화합물 및 화학식 6으로 표시되는 화합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

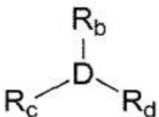
[0086] [화학식 4]



[0087]

[0088] 위 화학식 4에서, n은 2 이상의 정수이고, R_a는 할로겐 원자, 탄소수 1~20의 탄화수소 또는 할로겐으로 치환된 탄소수 1~20의 탄화수소일 수 있다. 구체적으로, R_a는 메틸, 에틸, n-부틸 또는 이소부틸일 수 있다.

[0089] [화학식 5]



[0090]

[0091] 위 화학식 5에서, D는 알루미늄(Al) 또는 보론(B)이고, R_b, R_c 및 R_d는 각각 독립적으로 할로겐 원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 할로겐으로 치환된 탄소수 1~20의 탄화수소기 또는 탄소수 1~20의 알콕시기이다. 구체적으로, D가 알루미늄(Al)일 때, R_b, R_c 및 R_d는 각각 독립적으로 메틸 또는 이소부틸일 수 있고, D가 보론(B)일 때, R_b, R_c 및 R_d는 각각 펜타플루오로페닐일 수 있다.

[0092] [화학식 6]

[0093] [L-H]⁺[Z(A)₄]⁻ 또는 [L]⁺[Z(A)₄]⁻

[0094] 위 화학식 6에서, L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, [L-H]⁺ 및 [L]⁺는 브뢴스테드 산이며, Z는 13족 원소이고, A는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6~20의 아틸기이거나 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알킬기이다. 구체적으로, [L-H]⁺는 디메틸아닐리늄 양이온일 수 있고, [Z(A)₄]⁻는 [B(C₆F₅)₄]⁻일 수 있으며, [L]⁺는 [(C₆H₅)₃C]⁺일 수 있다.

[0095] 위 화학식 4로 표시되는 화합물의 예로는 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등을 들 수 있으며, 메틸알루미늄옥산이 바람직하나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0096] 위 화학식 5로 표시되는 화합물의 예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리프

로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트라이소프로필알루미늄, 트리-*s*-부틸알루미늄, 트리 사이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트라이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 에틸디 메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-*p*-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸 알루미늄메톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트라이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등을 들 수 있으며, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄 및 트라이소부틸알루미늄이 바람직하나, 이들로 제한되는 것은 아 니다.

[0097] 위 화학식 6으로 표시되는 화합물의 예로는 트리에틸암모늄테트라페닐보레이트, 트리부틸암모늄테트라페닐 보레이트, 트리메틸암모늄테트라페닐보레이트, 트리프로필암모늄테트라페닐보레이트, 트리메틸암모늄테트 라(*p*-톨릴)보레이트, 트리메틸암모늄테트라(*o,p*-디메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모늄테트라(*p*-트리플로로 메틸페닐)보레이트, 트리메틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모늄테트라펜타플로 로페닐보레이트, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보레이트, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐보레이트, 디에틸암모늄테트라펜타플로로페닐보레이트, 트리페닐포 스포늄테트라페닐보레이트, 트리메틸포스포늄테트라페닐보레이트, 트리에틸암모늄테트라페닐알루미늄네이트, 트 리부틸암모늄테트라페닐알루미늄네이트, 트리메틸암모늄테트라페닐알루미늄네이트, 트리프로필암모늄테트라페 니알루미늄네이트, 트리메틸암모늄테트라(*p*-톨릴)알루미늄네이트, 트리프로필암모늄테트라(*o,p*-디메틸페닐)알루미늄네이트, 트리부 틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)알루미늄네이트, 트리메틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)알루미늄네 이트, 트리부틸암모늄테트라펜타플로로페닐알루미늄네이트, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄네이트, N,N- 디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐알루미늄네이트, 디에틸암모늄테트라펜타테트라페닐알루미늄네이트, 트리페 니포스포늄테트라페닐알루미늄네이트, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄네이트, 트리프로필암모늄테트라(*p*-톨릴)보레이트, 트리에틸암모늄테트라(*o,p*-디메틸페닐)보레이트, 트리페닐카보니 움테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보레이트 및 트리페닐카보니움테트라펜타플로로페닐보레이트 등을 들 수 있다.

[0098] 단계 (1)에서, 제1 전이금속 화합물을 제1 조촉매 화합물과 혼합하는 과정은 용매의 존재하에서 수행될 수 있다. 이때, 용매는 헥산, 펜탄과 같은 지방족 탄화수소 용매, 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화 수소 용매, 디 클로로메탄과 같은 염소 원자로 치환된 탄화수소 용매, 디에틸에테르, 테트라히드로퓨란과 같은 에테르계 용매, 아세톤, 에틸아세테이트 등의 대부분의 유기 용매일 수 있으며, 바람직하게는 톨루엔 또는 헥산일 수 있으나, 이것으로 특별히 제한되지는 않는다.

[0099] 단계 (1)에서, 제1 전이금속 화합물을 제1 조촉매 화합물과 혼합하는 과정은 0~100℃의 온도, 바람직하게는 10~80℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0100] 또한, 단계 (1)에서, 제1 전이금속 화합물을 제1 조촉매 화합물을 혼합한 후 5분~24시간, 바람직하게는 30분~3 시간 동안 이를 충분히 교반하는 것이 바람직하다.

[0101] 단계 (2)

[0102] 위 단계 (2)에서, 단계 (1)에서 얻어진 제1 전이금속 화합물과 제1 조촉매 화합물의 혼합물을 담체에 담지시킨 다.

[0103] 여기서, 담체는 표면에 히드록시기를 함유하는 물질을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 건조되어 표면에 수분이 제거된, 반응성이 큰 히드록시기와 실록산기를 갖는 물질이 사용될 수 있다. 예컨대, 담체는 실리카, 알루미늄이나 및 마그네시아로 구성되는 균으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 구체적으로, 고온에서 건조된 실리카, 실리카-알루미늄, 및 실리카-마그네시아 등이 담체로서 사용될 수 있고, 이들은 통상적으로 Na₂O, K₂CO₃, BaSO₄, 및 Mg(NO₃)₂ 등의 산화물, 탄산염, 황산염, 및 질산염 성분을 함유할 수 있다. 또한, 이들은 탄소, 제올라이트, 염화 마그네슘 등을 포함할 수도 있다. 다만, 담체가 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0104] 담체는 평균 입도가 10~250 μm일 수 있으며, 바람직하게는 평균 입도가 10~150 μm일 수 있고, 보다 바람직하게 는 20~100 μm일 수 있다.

[0105] 담체의 미세기공 부피는 0.1~10 ml/g일 수 있으며, 바람직하게는 0.5~5 ml/g일 수 있고, 보다 바람직하게는 1.0~3.0 ml/g일 수 있다.

[0106] 담체의 비표면적은 1~1,000 m²/g일 수 있으며, 바람직하게는 100~800 m²/g일 수 있고, 보다 바람직하게는 200~600 m²/g일 수 있다.

[0107] 바람직한 일 실시예에서, 담체가 실리카일 경우, 실리카는 건조 온도는 200~900℃일 수 있다. 건조 온도는 바람직하게는 300~800℃, 보다 바람직하게는 400~700℃일 수 있다. 건조 온도가 200℃ 미만일 경우에는 수분이 너무 많아서 표면의 수분과 제1 조촉매 화합물이 반응하게 되고, 900℃를 초과하게 되면 담체의 구조가 붕괴될 수 있다.

[0108] 건조된 실리카 내의 히드록시기의 농도는 0.1~5 mmole/g일 수 있으며, 바람직하게는 0.7~4 mmole/g일 수 있고, 보다 바람직하게는 1.0~2 mmole/g일 수 있다. 히드록시기의 농도가 0.1 mmole/g 미만이면 제1 조촉매 화합물의 담지량이 낮아지며, 5 mmole/g을 초과하면 촉매 성분이 불활성화되는 문제점이 발생할 수 있다.

[0109] 단계 (2)에서 제1 전이금속 화합물과 제1 조촉매 화합물의 혼합물을 담체와 접촉시키는 과정은 용매의 존재하에 수행될 수 있다. 이때, 용매의 구체적인 내용은 위 단계 (1)에서 설명한 바와 실질적으로 동일하다.

[0110] 단계 (2)에서, 제1 전이금속 화합물과 제1 조촉매 화합물의 혼합물을 담체와 접촉시키는 과정은 0~100℃의 온도, 바람직하게는 10~80℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0111] 또한, 단계 (2)에서 제1 전이금속 화합물과 제1 조촉매 화합물의 혼합물을 담체와 접촉시킨 후 5분~24시간, 바람직하게는 30분~3시간 동안 이를 충분히 교반하는 것이 바람직하다.

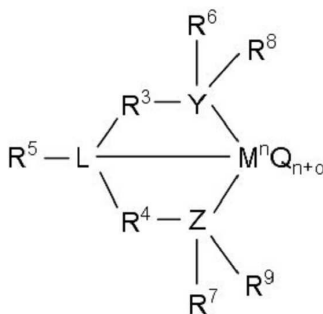
[0112] 단계 (3)

[0113] 위 단계 (3)에서, 단계 (2)에서 얻어진 담지 촉매를 (3a) 아래 화학식 2로 표시되는 제2 전이금속 화합물과 제2 조촉매 화합물의 혼합물과 혼합하거나, (3b) 아래 화학식 2로 표시되는 제2 전이금속 화합물과 혼합한 후 제2 조촉매 화합물과 혼합하거나, (3c) 제2 조촉매 화합물과 혼합한 후 아래 화학식 2로 표시되는 제2 전이금속 화합물과 혼합한다.

[0114] 단계 (3a)

[0115] 단계 (3)의 구체적인 일 실시예로서, (3a) 단계 (2)에서 얻어진 담지 촉매를 아래 화학식 2로 표시되는 제2 전이금속 화합물과 제2 조촉매 화합물의 혼합물과 혼합할 수 있다.

[0116] [화학식 2]



[0117] 위 화학식 2에서, M은 원소 주기율표의 4족 전이금속이다. 구체적으로, M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 hafnium(Hf)일 수 있고, 더 구체적으로 지르코늄 또는 hafnium일 수 있다.

[0119] Q는 음이온성 이탈기로서, 각각 독립적으로 수소, 하이드로카빌, 헤테로 원자, 할로젠, 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼, 알케닐 라디칼, 알키닐 라디칼, 사이클로알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 아실 라디칼, 아로일 라디칼, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 알킬티오 라디칼, 디알킬아미노 라디칼, 알콕시카보닐 라디칼, 아릴옥시카보닐 라디칼, 카보모일 라디칼, 알킬- 또는 디알킬-카바모일 라디칼, 아실옥시 라디칼, 아실아미노 라디칼, 아로일아미노 라디칼, 직쇄, 분지쇄 또는 환형 알킬렌 라디칼, 또는 이들의 조합이다. 구체적으로, Q는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 또는 하이드로카빌기일 수 있다.

[0120] n은 M의 산화 상태로서, +3, +4 또는 +5이다.

[0121] o는 YZL 리간드의 형식 전하로서, 0, -1, -2 또는 -3이다.

[0122] L은 15족 또는 16족 원소로서, 바람직하게는 질소이다.

[0123] Y는 15족 원소로서, 바람직하게는 질소 또는 인, 보다 바람직하게는 질소이다.

[0124] Z는 15족 원소로서, 바람직하게는 질소 또는 인, 보다 바람직하게는 질소이다.

[0125] R³과 R⁴는 각각 독립적으로 C₁₋₂₀ 탄화수소기 또는 헤테로 원자 함유기이고, 여기서 헤테로 원자는 규소, 게르마늄, 주석, 납 또는 인이거나, 또는 R³과 R⁴는 서로 연결될 수 있다. 구체적으로, R³과 R⁴가 각각 독립적으로 C₁₋₆ 탄화수소기일 수 있다.

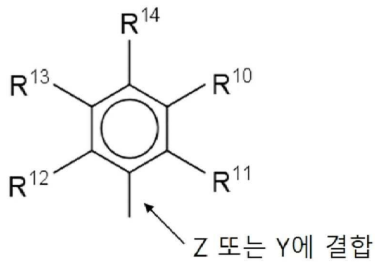
[0126] R⁵는 존재하지 않거나, 또는 수소, C₁₋₂₀ 알킬, 할로젠 또는 헤테로 원자 함유기이다. 구체적으로, R⁵가 수소 또는 메틸일 수 있다.

[0127] R⁶과 R⁷은 각각 독립적으로 알킬기, 아릴기, 치환된 아릴기, 환형 알킬기, 치환된 환형 알킬기, 또는 다중 고리계이다. 구체적으로, R⁶과 R⁷이 각각 독립적으로 치환된 아릴기일 수 있다.

[0128] R⁸과 R⁹는 각각 독립적으로 존재하지 않거나, 또는 수소, 알킬기, 할로젠, 헤테로 원자, 하이드로카빌기 또는 헤테로 원자 함유기일 수 있다.

[0129] 바람직하게는, 위 화학식 2에서, R⁶과 R⁷이 각각 독립적으로 아래 화학식 3으로 표현되는 기일 수 있다.

[0130] [화학식 3]



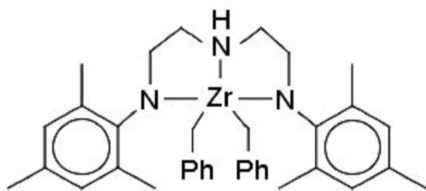
[0131]

[0132] 위 화학식 3에서, R¹⁰ 내지 R¹⁴는 각각 독립적으로 수소, C₁₋₂₀ 알킬기, 헤테로 원자, 또는 40개 이하의 탄소 원자를 갖는 헤테로 원자 함유기이고, R¹⁰ 내지 R¹⁴ 중 2개의 기는 합쳐서 환형기 또는 헤테로 환형기를 형성할 수 있다.

[0133] 더 바람직하게는, 위 화학식 3에서, R¹¹, R¹² 및 R¹⁴가 메틸이고, R¹⁰ 및 R¹³이 수소이다.

[0134] 가장 바람직하게는, 위 화학식 2의 제2 전이금속 화합물이 아래 화학식 2a로 표시되는 화합물이다.

[0135] [화학식 2a]



[0136]

[0137] 위 화학식 2a에서 Ph는 페닐기이다.

[0138] 한편, 제2 조촉매 화합물은 위 화학식 4로 표시되는 화합물, 화학식 5로 표시되는 화합물 및 화학식 6으로 표시되는 화합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 화학식 4, 5 및 6으로 표시되는 화합물의 구체적인 내용은 위 단계 (1)에서 설명한 바와 실질적으로 동일하다.

[0139] 단계 (3a)에서, 위 화학식 2로 표시되는 제2 전이금속 화합물과 제2 조촉매 화합물을 혼합하는 과정은 용매의 존재하에서 수행될 수 있다. 이때, 용매의 구체적인 내용은 위 단계 (1)에서 설명한 바와 실질적으로 동일하다.

[0140] 단계 (3a)에서, 제2 전이금속 화합물과 제2 조촉매 화합물을 혼합하는 과정은 0~100℃의 온도, 바람직하게는

10~80℃의 온도에서 수행될 수 있다.

- [0141] 또한, 단계 (3a)에서, 제2 전이금속 화합물과 제2 조촉매 화합물을 혼합한 후 5분~24시간, 바람직하게는 30분~3시간 동안 이를 충분히 교반하는 것이 바람직하다.
- [0142] 단계 (3a)에서, 단계 (2)에서 얻어진 담지 촉매를 제2 전이금속 화합물과 제2 조촉매 화합물의 혼합물과 혼합하는 과정은 용매의 존재하에서 수행될 수 있다. 이때, 용매의 구체적인 내용은 위 단계 (1)에서 설명한 바와 실질적으로 동일하다.
- [0143] 단계 (3a)에서, 단계 (2)에서 얻어진 담지 촉매를 제2 전이금속 화합물과 제2 조촉매 화합물의 혼합물과 혼합하는 과정은 0~100℃의 온도, 바람직하게는 10~80℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0144] 또한, 단계 (3a)에서, 단계 (2)에서 얻어진 담지 촉매를 제2 전이금속 화합물과 제2 조촉매 화합물의 혼합물과 혼합한 후 5분~24시간, 바람직하게는 30분~3시간 동안 이를 충분히 교반하는 것이 바람직하다.
- [0145] 단계 (3b)
- [0146] 단계 (3)의 구체적인 일 실시예로서, (3b) 단계 (2)에서 얻어진 담지 촉매를 위 화학식 2로 표시되는 제2 전이금속 화합물과 혼합한 후 제2 조촉매 화합물과 혼합할 수 있다.
- [0147] 여기서, 제2 전이금속 화합물 및 제2 조촉매 화합물의 구체적인 내용은 위 단계 (3a)에서 설명한 바와 실질적으로 동일하다.
- [0148] 단계 (3b)에서, 단계 (2)에서 얻어진 담지 촉매를 제2 전이금속 화합물과 혼합하는 과정은 용매의 존재하에서 수행될 수 있다. 이때, 용매의 구체적인 내용은 위 단계 (1)에서 설명한 바와 실질적으로 동일하다.
- [0149] 단계 (3b)에서, 단계 (2)에서 얻어진 담지 촉매를 제2 전이금속 화합물과 혼합하는 과정은 0~100℃의 온도, 바람직하게는 10~80℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0150] 또한, 단계 (3a)에서, 단계 (2)에서 얻어진 담지 촉매를 제2 전이금속 화합물과 혼합한 후 5분~24시간, 바람직하게는 30분~3시간 동안 이를 충분히 교반하는 것이 바람직하다.
- [0151] 단계 (3b)에서, 단계 (2)에서 얻어진 담지 촉매와 제2 전이금속 화합물의 혼합물을 제2 조촉매 화합물과 혼합하는 과정은 용매의 존재하에서 수행될 수 있다. 이때, 용매의 구체적인 내용은 위 단계 (1)에서 설명한 바와 실질적으로 동일하다.
- [0152] 단계 (3b)에서, 단계 (2)에서 얻어진 담지 촉매와 제2 전이금속 화합물의 혼합물을 제2 조촉매 화합물과 혼합하는 과정은 0~100℃의 온도, 바람직하게는 10~80℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0153] 또한, 단계 (3b)에서, 단계 (2)에서 얻어진 담지 촉매와 제2 전이금속 화합물의 혼합물을 제2 조촉매 화합물과 혼합한 후 5분~24시간, 바람직하게는 30분~3시간 동안 이를 충분히 교반하는 것이 바람직하다.
- [0154] 단계 (3c)
- [0155] 단계 (3)의 구체적인 일 실시예로서, (3c) 단계 (2)에서 얻어진 담지 촉매를 제2 조촉매 화합물과 혼합한 후 위 화학식 2로 표시되는 제2 전이금속 화합물과 혼합할 수 있다.
- [0156] 여기서, 제2 전이금속 화합물 및 제2 조촉매 화합물의 구체적인 내용은 위 단계 (3a)에서 설명한 바와 실질적으로 동일하다.
- [0157] 여기서, 제2 전이금속 화합물 및 제2 조촉매 화합물의 구체적인 내용은 위 단계 (3a)에서 설명한 바와 실질적으로 동일하다.
- [0158] 단계 (3c)에서, 단계 (2)에서 얻어진 담지 촉매를 제2 조촉매 화합물과 혼합하는 과정은 용매의 존재하에서 수행될 수 있다. 이때, 용매의 구체적인 내용은 위 단계 (1)에서 설명한 바와 실질적으로 동일하다.
- [0159] 단계 (3c)에서, 단계 (2)에서 얻어진 담지 촉매를 제2 조촉매 화합물과 혼합하는 과정은 0~100℃의 온도, 바람직하게는 10~80℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0160] 또한, 단계 (3c)에서, 단계 (2)에서 얻어진 담지 촉매를 제2 조촉매 화합물과 혼합한 후 5분~24시간, 바람직하게는 30분~3시간 동안 이를 충분히 교반하는 것이 바람직하다.
- [0161] 단계 (3c)에서, 단계 (2)에서 얻어진 담지 촉매와 제2 조촉매 화합물의 혼합물을 제2 전이금속 화합물과 혼합하

는 과정은 용매의 존재하에서 수행될 수 있다. 이때, 용매의 구체적인 내용은 위 단계 (1)에서 설명한 바와 실질적으로 동일하다.

[0162] 단계 (3c)에서, 단계 (2)에서 얻어진 담지 촉매와 제2 조촉매 화합물의 혼합물을 제2 전이금속 화합물과 혼합하는 과정은 0~100℃의 온도, 바람직하게는 10~80℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0163] 또한, 단계 (3c)에서, 단계 (2)에서 얻어진 담지 촉매와 제2 조촉매 화합물의 혼합물을 제2 전이금속 화합물과 혼합한 후 5분~24시간, 바람직하게는 30분~3시간 동안 이를 충분히 교반하는 것이 바람직하다.

[0164] 단계 (4)

[0165] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법은 (4) 담지 촉매를 용매로 세척하고 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0166] 구체적으로, 혼성 전이금속 화합물이 담체에 담지되어 얻어진 담지 촉매를 3분~3시간 동안 정치시켜 담지 촉매를 침전시킨다. 이어서, 상등액을 제거하여 담지 촉매를 분리한 후, 용매로 세척하고, 실온~80℃의 온도에서 6~48시간 동안 건조시켜 담지 촉매를 얻을 수 있다. 여기서, 용매는 위 단계 (1)에서 설명한 바와 실질적으로 동일하다.

[0168] 본 발명의 구체예에 있어서, 본 발명의 구체예에 따른 혼성 올레핀 중합용 촉매에 있어서, 제1 조촉매 화합물과 제2 조촉매 화합물은 동일하거나 서로 다를 수 있다. 바람직한 일 실시예로서, 제1 조촉매 화합물과 제2 조촉매 화합물은 동일할 수 있다. 구체적으로, 제1 조촉매 화합물과 제2 조촉매 화합물은 메틸알루미늄옥산일 수 있다.

[0169] 본 발명의 구체예에 있어서, 제1 전이금속 화합물, 제2 전이금속 화합물, 제1 조촉매 화합물 및 제2 조촉매 화합물이 단일 종의 담체에 담지될 수 있다. 구체적으로, 제1 전이금속 화합물, 제2 전이금속 화합물, 제1 조촉매 화합물 및 제2 조촉매 화합물이 실리카에 담지될 수 있다.

[0170] 이때, 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물은, 최종적으로 얻어지는 담지 촉매의 총 중량을 기준으로, 각각의 중심 금속이 0.01~0.20 중량% 및 0.15~0.50 중량%가 되도록 담지될 수 있다.

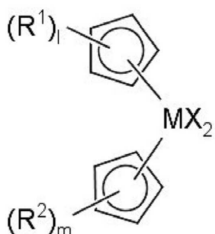
[0171] 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물 각각의 중심 금속의 함량이 위 범위 내일 경우, 적절한 담지 촉매 활성을 나타내어 촉매의 활성 유지 및 경제성 측면에서 유리할 수 있다. 아울러, 위 범위를 만족하는 올레핀 중합용 촉매의 존재하에서 제조된 올레핀계 중합체는 우수한 가공성을 나타내며, 이로부터 제조되는 필름은 우수한 기계적, 광학적 특성을 나타낼 수 있다.

[0173] **올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매**

[0174] 본 발명의 다른 구체예에 따라서, 위 제조방법을 통해 얻어진 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매가 제공된다.

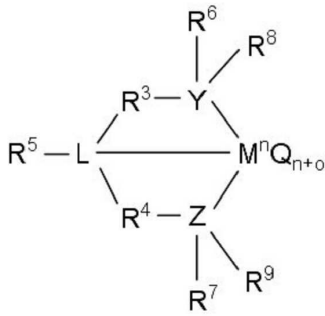
[0175] 구체적으로, 본 발명의 구체예에 따른 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매는 위 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법에 의해 제조되고, 아래 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물; 아래 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물; 제1 조촉매 화합물; 제2 조촉매 화합물; 및 담체를 포함하되, 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물 각각의 중심 금속의 함량이, 최종적으로 얻어지는 담지 촉매의 총량을 기준으로, 0.01~0.20 중량% 및 0.15~0.50 중량%이다.

[0176] [화학식 1]



[0177]

[0178] [화학식 2]



[0179]

[0180] 위 화학식 1과 2에서, M , X , l , m , Q , n , o , L , Y , Z , R^1 내지 R^9 는 위에서 정의한 바와 같다. 또한, 제1 조촉매 화합물, 제2 조촉매 화합물 및 담체에 관한 내용은 위 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 제조방법에서 설명한 바와 실질적으로 동일하다.

[0182] **올레핀계 중합체**

[0183] 본 발명의 또 다른 구체예에 따라서, 위 올레핀 중합용 메탈로센 담지 촉매의 존재하에 올레핀계 단량체를 중합하여 얻어지는 올레핀계 중합체가 제공된다. 본 발명의 구체예에 따른 올레핀 중합용 메탈로센 담지 촉매의 존재하에 제조되는 올레핀계 중합체는 밀도가 0.88~0.95 g/cm³이고, 190℃에서 2.16 kg의 하중으로 측정되는 용융지수($I_{2.16}$)가 0.01 g/10분 이하이고, 190℃에서 21.6 kg의 하중으로 측정되는 용융지수($I_{21.6}$)와 2.16 kg의 하중으로 측정되는 용융지수($I_{2.16}$)의 비(melt flow ratio; MFR)가 100 이상이다.

[0184] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 존재하에 제조되는 올레핀계 중합체는 밀도가 0.88~0.96 g/cm³이다. 바람직하게는, 이 올레핀계 중합체의 밀도는 0.90~0.96 g/cm³ 또는 0.92~0.96 g/cm³일 수 있다.

[0185] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 존재하에 제조되는 올레핀계 중합체는 ASTM D 1238에 따라서 190℃에서 2.16 kg의 하중으로 측정되는 용융지수($I_{2.16}$)가 0.1 g/10분 이하이다. 바람직하게는, 이 올레핀계 중합체의 용융지수($I_{2.16}$)는 0.01~100 mg/10분일 수 있다.

[0186] 또한, 본 발명의 구체예에 따른 올레핀 중합용 혼성 메탈로센 담지 촉매의 존재하에 제조되는 올레핀계 중합체는 ASTM D 1238에 따라서 190℃에서 21.6 kg의 하중으로 측정되는 용융지수($I_{21.6}$)와 2.16 kg의 하중으로 측정되는 용융지수($I_{2.16}$)의 비(melt flow ratio; MFR)가 100 이상이다. 바람직하게는, 이 올레핀계 중합체의 MFR은 100~180일 수 있다.

[0187] 여기서, 올레핀계 중합체는 올레핀계 단량체의 단독 중합체(homopolymer) 또는 올레핀계 단량체와 공단량체의 공중합체(copolymer)일 수 있다.

[0188] 올레핀계 단량체는 탄소수 2~20의 알파-올레핀(α -olefin), 탄소수 1~20의 디올레핀(diolefin), 탄소수 3~20의 사이클로올레핀(cycloolefin) 및 탄소수 3~20의 사이클로디올레핀(cyclodiolefin)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다.

[0189] 예를 들어, 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 또는 1-헥사데센 등일 수 있고, 올레핀계 중합체는 위에서 예시된 올레핀계 단량체를 1종만 포함하는 단독 중합체이거나 2종 이상 포함하는 공중합체일 수 있다.

[0190] 예시적인 실시예에서, 올레핀계 중합체가 올레핀계 단량체와 올레핀계 공단량체의 공중합체일 수 있다. 구체적으로, 올레핀계 중합체가 에틸렌과 탄소수 3~20의 알파-올레핀 공단량체가 공중합된 공중합체일 수 있다. 더 구체적으로, 올레핀계 단량체가 에틸렌이고, 알파-올레핀계 공단량체가 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센 및 1-헥사데센으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0191] 바람직하게는, 올레핀계 단량체가 에틸렌이고 올레핀계 공단량체가 1-헥센인 올레핀계 중합체가 선형 저밀도 폴

리에틸렌일 수 있으나, 이것으로 제한되는 것은 아니다.

[0192] 이 경우, 에틸렌의 함량은 55~99.9 중량%인 것이 바람직하고, 90~99.9 중량%인 것이 더욱 바람직하다. 알파-올레핀계 공단량체의 함량은 0.1~45 중량%가 바람직하고, 0.1~30 중량%인 것이 더욱 바람직하다.

[0193] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀계 중합체는, 예를 들어 자유 라디칼(free radical), 양이온(cationic), 배위(coordination), 축합(condensation), 첨가(addition) 등의 중합반응에 의해 중합될 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0194] 바람직한 실시예로서, 올레핀계 중합체는 기상 중합법, 용액 중합법 또는 슬러리 중합법 등으로 제조될 수 있다. 올레핀계 중합체가 용액 중합법 또는 슬러리 중합법으로 제조되는 경우, 사용될 수 있는 용매의 예로서, 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸 및 이들의 이성질체와 같은 탄소수 5~12의 지방족 탄화수소 용매; 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매; 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0196] **실시예**

[0197] 이하, 실시예와 비교예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 단, 아래의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0198] 실시예 1

[0199] 글로브 박스 내의 유리 초자에 위 화학식 1a의 제1 전이금속 화합물(M1) 7 mg을 넣고, 여기에 메틸알루미늄옥산(MAO)의 10 중량% 톨루엔 용액 1.3 g(Al/Zr = 120)을 첨가한 후, 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 한편, 100 ml 플라스크에 실리카(ES70, ENEOS) 2.0 g을 투입하고, 정제된 톨루엔 50 ml를 첨가하였다. 이 실리카 슬러리에 위에서 얻은 제1 전이금속 화합물의 용액을 투입하고, 75℃의 오일조에서 2시간 동안 교반하였다. 담지 촉매를 상온에서 침전시킨 후, 상등액을 모두 제거하였다.

[0200] 글러브 박스 내의 유리 초자에 위 화학식 2a의 제2 전이금속 화합물(M2) 59 mg을 넣고, 여기에 메틸알루미늄옥산의 10 중량% 톨루엔 용액 6.3 g을 첨가한 후, 1시간 동안 상온에서 교반하였다. 제1 전이금속 화합물이 담지된 실리카 슬러리에 제2 전이금속 화합물 용액을 주입하고, 75℃의 오일조에서 2시간 동안 교반하였다. 담지 촉매를 상온에서 침전시킨 후, 상등액을 모두 제거하였다. 이어서, 담지 촉매를 톨루엔을 이용하여 3회 세척하고, 60℃ 진공에서 30분 동안 건조시켜, 자유흐름 파우더 형태의 혼성 담지 촉매 2.5 g을 얻었다.

[0201] 비교예 1

[0202] 글러브 박스 내의 유리 초자에 위 화학식 2a의 제2 전이금속 화합물(M2) 59 mg을 넣고, 여기에 메틸알루미늄옥산의 10 중량% 톨루엔 용액 6.3 g(Al/Zr = 120)을 첨가한 후, 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 한편, 100 ml 플라스크에 실리카(ES70, ENEOS) 2.0 g을 투입하고, 정제된 톨루엔 50 ml를 첨가하였다. 이 실리카 슬러리에 위에서 얻은 제2 전이금속 화합물의 용액을 투입하고, 75℃의 오일조에서 2시간 동안 교반하였다. 담지 촉매를 상온에서 침전시킨 후, 상등액을 모두 제거하였다.

[0203] 글러브 박스 내의 유리 초자에 위 화학식 1a의 제1 전이금속 화합물(M1) 7 mg을 넣고, 여기에 메틸알루미늄옥산의 10 중량% 톨루엔 용액 1.3 g(Al/Zr = 120)을 첨가한 후, 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 제2 전이금속 화합물이 담지된 실리카 슬러리에 제1 전이금속 화합물 용액을 주입하고, 75℃의 오일조에서 2시간 동안 교반하였다. 담지 촉매를 상온에서 침전시킨 후, 상등액을 모두 제거하였다. 이어서, 담지 촉매를 톨루엔을 이용하여 3회 세척하고, 60℃ 진공에서 30분 동안 건조시켜, 자유흐름 파우더 형태의 혼성 담지 촉매 2.5 g을 얻었다.

[0204] 비교예 2

[0205] 글로브 박스 내의 유리 초자에 위 화학식 1a의 제1 전이금속 화합물(M1) 7 mg과 위 화학식 2a의 제2 전이금속 화합물(M2) 59 mg을 넣고, 여기에 메틸알루미늄옥산의 10 중량% 톨루엔 용액 7.6 g(Al/Zr = 120)을 첨가한 후, 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 한편, 100 ml 플라스크에 실리카(ES70, ENEOS) 2.0 g을 투입하고, 정제된 톨루엔 50 ml를 첨가하였다. 이 실리카 슬러리에 위에서 얻은 혼성 전이금속 화합물의 용액을 투입하고, 75℃의 오일조에서 4시간 동안 교반하였다. 담지 촉매를 상온에서 침전시킨 후, 상등액을 모두 제거하였다. 이어서, 담지 촉매를 톨루엔을 이용하여 3회 세척하고, 60℃ 진공에서 30분 동안 건조시켜, 자유흐름 파우더 형태의 혼성 담지 촉매 2.5 g을 얻었다.

[0206] 비교예 3

[0207] 글러브 박스 내의 100 ml 플라스크에 실리카(ES70, ENEOS) 2.0 g을 투입하고, 정제된 톨루엔 50 ml를 첨가한 후, 실리카를 충분히 분산시켰다. 글러브 박스 내의 유리 초자에 위 화학식 1a의 제1 전이금속 화합물(M1) 7 mg을 넣고, 여기에 톨루엔 10 ml를 첨가하여 제1 전이금속 화합물의 용액을 얻었다. 이 제1 전이금속 용액을 위 실리카 슬러리에 주입한 후, 75°C의 오일조에서 1시간 동안 교반하였다. 여기에 메틸알루미늄옥산의 10 중량% 톨루엔 용액 1.3 g을 첨가한 후, 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 담지 촉매를 상온에서 침전시킨 후, 상등액을 모두 제거하였다.

[0208] 글러브 박스 내의 유리 초자에 위 화학식 2a의 제2 전이금속 화합물(M2) 59 mg을 넣고, 여기에 톨루엔 10 ml를 첨가하여 제2 전이금속 화합물의 용액을 얻었다. 이 제2 전이금속 용액을 위 실리카 슬러리에 주입한 후, 75°C의 오일조에서 1시간 동안 교반하였다. 담지 촉매를 상온에서 침전시킨 후, 상등액을 모두 제거하였다. 이어서, 담지 촉매를 톨루엔을 이용하여 3회 세척하고, 60°C 진공에서 30분 동안 건조시켜, 자유흐름 파우더 형태의 혼성 담지 촉매 2.5 g을 얻었다.

[0209] 비교예 4

[0210] 글로브 박스 내의 유리 초자에 위 화학식 1a의 제1 전이금속 화합물(M1) 4.3 mg을 넣고, 여기에 메틸알루미늄옥산의 10 중량% 톨루엔 용액 6.8 g(Al/Zr = 120)을 첨가한 후, 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 한편, 100 ml 플라스크에 실리카(ES70, ENEOS) 2.0 g을 투입하고, 정제된 톨루엔 50 ml를 첨가하였다. 이 실리카 슬러리에 위에서 얻은 제1 전이금속 화합물의 용액을 투입하고, 75°C의 오일조에서 4시간 동안 교반하였다. 담지 촉매를 상온에서 침전시킨 후, 상등액을 모두 제거하였다. 이어서, 담지 촉매를 톨루엔을 이용하여 3회 세척하고, 60°C 진공에서 30분 동안 건조시켜, 자유흐름 파우더 형태의 혼성 담지 촉매 2.5 g을 얻었다.

[0211] 비교예 5

[0212] 글로브 박스 내의 유리 초자에 위 화학식 2a의 제2 전이금속 화합물(M2) 70 mg을 넣고, 여기에 메틸알루미늄옥산의 10 중량% 톨루엔 용액 6.9 g(Al/Zr = 120)을 첨가한 후, 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 한편, 100 ml 플라스크에 실리카(ES70, ENEOS) 2.0 g을 투입하고, 정제된 톨루엔 50 ml를 첨가하였다. 이 실리카 슬러리에 위에서 얻은 제2 전이금속 화합물의 용액을 투입하고, 75°C의 오일조에서 4시간 동안 교반하였다. 담지 촉매를 상온에서 침전시킨 후, 상등액을 모두 제거하였다. 이어서, 담지 촉매를 톨루엔을 이용하여 3회 세척하고, 60°C 진공에서 30분 동안 건조시켜, 자유흐름 파우더 형태의 혼성 담지 촉매 2.5 g을 얻었다.

[0213] 실험예

[0214] 실시예 1과 비교예 1 내지 5에서 얻어진 각각의 담지 촉매를 이용하여 유동층 기상 반응기에서 폴리올레핀을 중합하였다. 구체적으로, 실시예 1과 비교예 1 내지 5에서 얻어진 각각의 담지 촉매 10~200 mg과 스캐빈저로서 1M 트리이소부틸 알루미늄(TIBAL) 0.6 ml의 존재하에 에틸렌과 1-헥센을 1시간 동안 공중합하였다. 반응기 내의 온도는 약 85°C로 유지하였고, 에틸렌의 압력은 14 kgf/cm²이었고, 1-헥센의 초기 주입량은 5 ml이었다. 중합체의 분자량 조절을 위한 수소는 첨가하지 않았다. 중합 조건을 아래 표 1에 정리하였다.

[0215] 실시예 1과 비교예 1 내지 5에서 얻어진 각각의 담지 촉매를 이용하여 제조한 올레핀계 중합체의 물성을 아래와 같이 측정하였다. 그 측정 결과를 아래 표 2와 도 1에 나타내었다.

[0216] (1) 용융지수 비(melt flow ratio; MFR)

[0217] ASTM D 1238에 의거하여 21.6 kg의 하중과 2.16 kg의 하중으로 190°C에서 각각 용융지수를 측정하고 그 비(MI_{21.6}/MI_{2.16})를 구하였다.

[0218] (2) 밀도

[0219] ASTM D1505에 의거하여 측정하였다.

표 1

[0220]

	M2/M1 (몰비)	담지 촉매의 양(mg)	1-헥센 (ml)	촉매 활성 (gPE/gCat-hr)	I _{2.16}	I _{21.6}	MFR	밀도 (g/cm ³)
실시예 1	5	50	5	1,800	0.004	0.47	118	0.940
비교예 1	5	50	5	3,460	0.20	7.68	38	0.940
비교예 2	5	50	5	2,740	0.15	7.02	48	0.940
비교예 3	5	50	5	2,800	0.22	8.27	38	0.940

비교예 4	-	10	5	7,400	0.56	8.4	15	0.940
비교예 5	-	100	5	670	ND	ND	ND	0.930

- [0222] 위 표 1로부터 확인되는 바와 같이, 같은 양의 촉매를 담체에 담지했을 때, 본 발명의 범위에 속하는 실시예 1에서 얻어지는 올레핀계 중합체의 MFR이 담지 순서를 달리한 비교예 1 내지 3의 올레핀계 중합체의 MFR에 비해 월등히 높았다.
- [0223] 더구나, 실시예 1에서 얻어지는 올레핀계 중합체의 MFR은 제1 전이금속 화합물만 담지한 비교예 4의 올레핀계 중합체의 MFR에 비해서도 월등히 높았고, 제2 전이금속 화합물만 담지한 비교예 5의 올레핀계 중합체는 $I_{2.16}$ 과 $I_{21.6}$ 값이 너무 낮아 측정이 곤란하였다.
- [0224] 위 결과로부터, 제1 전이금속 화합물을 먼저 활성화시키고 담체에 담지시킨 후, 제2 전이금속 화합물을 담지시킬 경우, 제1 전이금속 화합물과 담체의 상호작용에 의해, 후 담지되는 제2 전이금속 화합물의 특성이 상대적으로 강하게 발현되는 것으로 이해되나, 본 발명이 이 이론에 구속되는 것은 아니다.
- [0225] 본 발명의 구체예의 제조방법에 따라 제조된 담지 촉매는 이점 특성의 넓은 분자량 분포를 가지고, 기계적 강도가 우수하면서도 가공성이 우수한 올레핀 중합체를 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 구체예의 제조방법은 각각의 전이금속 화합물의 함량 등을 변경함으로써, 제조되는 올레핀계 중합체의 강도, 가공성 등을 조절할 수 있다.