



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월28일

(11) 등록번호 10-1589780

(24) 등록일자 2016년01월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 4/656 (2006.01) C07F 7/08 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01) C08F 4/651 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7014608

(22) 출원일자(국제) 2009년11월23일

심사청구일자 2014년11월21일

(85) 번역문제출일자 2011년06월24일

(65) 공개번호 10-2011-0094087

(43) 공개일자 2011년08월19일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/065471

(87) 국제공개번호 WO 2010/065361

국제공개일자 2010년06월10일

(30) 우선권주장

61/117,820 2008년11월25일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP3226538 B2

KR1020060126941 A

US20050239636 A1

JP2007535593 A

(73) 특허권자

더블유.알. 그레이스 앤드 캄파니-콘.

미합중국 21044 메릴랜드 콜럼비아 그레이스 드라이브 7500

(72) 발명자

첸 린펑

미국 77478 텍사스주 슈가 랜드 페더널스 폴스 레인 11706

레옹 탁 더블유

미국 77059 텍사스주 휴스턴 캐너리 그라스 레인 3823

타오 타오

미국 77057 텍사스주 휴스턴 포토맥 드라이브 씨 1721

(74) 대리인

제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 실릴 에스테르 내부 공여체를 포함하는 전촉매 조성물 및 방법

(57) 요약

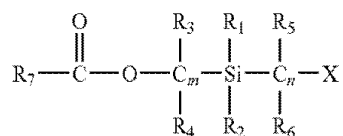
본 개시내용은 중합체 제조를 위한 전촉매의 내부 전자 공여체로 적합한 실릴 에스테르 및 실릴 디올 에스테르를 제공한다. 전촉매 전구체, 및 실릴 에스테르 또는 실릴 디올 에스테르인 내부 전자 공여체로부터 형성된 전촉매 조성물을 개시한다. 전촉매 조성물은 공촉매 및 임의로 외부 전자 공여체 및/또는 활성 제한제와 함께 사용되어 지글러-나타 촉매 조성물을 형성할 수 있다. 본 발명의 촉매 조성물은 높은 촉매 활성을 나타내며, 넓은 분자량 분포, 우수한 굴곡 모듈러스 및 높은 이소타كت도를 갖는 올레핀 기반 중합체를 형성한다.

명세서

청구범위

청구항 1

마그네슘 잔기, 티타늄 잔기, 및 실릴 에스테르-포함 내부 전자 공여체의 조합을 포함하는 전촉매 조성물로서, 상기 실릴 에스테르가 하기 구조식을 갖는, 전촉매 조성물:



식중, m은 1로서, 동일한 수의 탄소 원자를 갖는 히드록카르빌을 나타내고, n은 1로서, 동일한 수의 탄소 원자를 갖는 히드록카르빌을 나타내며,

R₁-R₇은 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환된 히드록카르빌기 및 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 히드록카르빌기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

X는 전자 공여기이다.

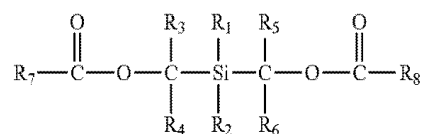
청구항 2

제1항에 있어서, X가 -C(=O)OR, -O(O=)CR, -(O=)CNHR, -(O=)CNRR', -NH(O=)CR, -NR'(O=)CR, -C(=O)R, -OR, -NHR, -NR'R, -SR, -OP(OR')(OR), -OP(=O)(OR')(OR), -S(=O)R, -S(=O)₂R 및 -OS(=O)₂(OR)로 이루어진 군으로부터 선택되고, R 및 R'는 동일하거나 상이하고, 각각의 R 및 R'는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환된 히드록카르빌기 및 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 히드록카르빌기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 전촉매 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

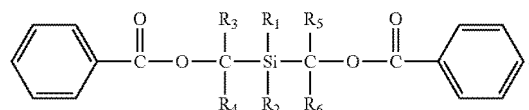
하기 구조식의 내부 전자 공여체를 포함하는 전촉매 조성물:



식중, R₁-R₆은 동일하거나 상이하며, 각각 수소, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환된 히드록카르빌기 및 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 히드록카르빌기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 4

제1항에 있어서, 하기 구조식의 내부 전자 공여체를 포함하는 전촉매 조성물.



청구항 5

제1항에 있어서, R₃-R₆은 수소이고, R₁ 및 R₂는 동일하거나 상이하고, 각각 수소 및 C₁-C₆ 알킬기로 이루어진 군

으로부터 선택되는, 전촉매 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, R_1 및 R_2 는 각각 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸 및 t-부틸로 이루어진 군으로부터 선택되는, 전촉매 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, R_1 및 R_2 는 둘다 메틸인, 전촉매 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, R_1 는 메틸이고 R_2 는 에틸인, 전촉매 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, R_1 및 R_2 는 둘다 에틸인, 전촉매 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, R_1 는 메틸이고 R_2 는 이소부틸인, 전촉매 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 실릴 에스테르는 비스(벤조일옥시)디메틸실란을 포함하는, 전촉매 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 실릴 에스테르는 비스(벤조일옥시)디에틸실란을 포함하는, 전촉매 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 실릴 에스테르는 비스(벤조일옥시)에틸메틸실란을 포함하는, 전촉매 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 실릴 에스테르는 비스(벤조일옥시)이소부틸메틸실란을 포함하는, 전촉매 조성물.

청구항 15

제1항의 전촉매 조성물; 및

공촉매

를 포함하는 촉매 조성물.

청구항 16

제15항에 있어서, 외부 전자 공여체, 활성 제한제 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 성분을 포함하는 촉매 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 발명은, 2008년 11월 25일 출원되고 전체 내용이 본원에 참조로 도입된 미국 특허 출원 번호 61/117,820의 우선권을 청구한다.

[0003] 본 개시내용은 실릴 에스테르, 및 촉매 조성물 내에 실릴 에스테르의 혼입, 그리고 상기 촉매 조성물을 사용한

올레핀 기반 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

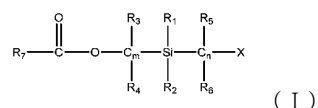
배경 기술

[0004] 올레핀 기반 중합체에 대한 전세계적인 수요는 이들 중합체에 대한 응용이 보다 다양해지고 보다 복잡해짐에 따라 지속적으로 성장하고 있다. 올레핀 기반 중합체 제조를 위한 지글러-나타 촉매 조성물은 공지되어 있다. 지글러-나타 촉매 조성물은 통상적으로 전이 금속 할라이드 (즉, 티타늄, 크롬, 바나듐)를 함유하는 전촉매, 유기알루미늄 화합물과 같은 공촉매, 및 임의로 외부 전자 공여체를 포함한다. 지글러-나타 촉매화 올레핀 기반 중합체는 통상적으로 좁은 범위의 분자량 분포를 나타낸다. 올레핀 기반 중합체에 대한 새로운 응용의 지속적인 발생을 고려하여, 당업계는 개선되고 다양한 특성을 갖는 올레핀 기반 중합체의 필요성을 인지하고 있다. 넓은 분자량 분포를 갖는 올레핀 기반 중합체 제조를 위한 지글러-나타 촉매 조성물이 바람직할 것이다.

발명의 내용

[0005] 본 개시내용은 실릴 에스테르 화합물 및 이를 촉매 조성물에 적용하는 것에 관한 것이다. 본 개시내용의 실릴 에스테르-함유 촉매 조성물은 높은 활성을 나타내며, 높은 이소탁틱도(isotacticity)를 유지하면서 개선된 굴곡 모듈러스 및 넓은 분자량 분포를 갖는 올레핀 기반 중합체를 제조한다.

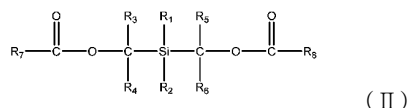
[0006] 일 실시양태에서, 실릴 에스테르를 제공한다. 실릴 에스테르는 구조식 (I)을 갖는다.



[0008] 식중, m 및 n은 각각 1 내지 5의 정수이다. 기호 m 및 n은 각각 동일한 수의 탄소 원자를 갖는 히드رو카르빌을 지칭한다. R₁-R₇은 동일하거나 상이하며, 각각 수소, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환된 히드رو카르빌기, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 히드رو카르빌기 및 이들의 조합으로부터 선택된다. X는 O, S, N, 및/또는 P 원자(들)을 함유하는 전자 공여기이다.

[0009] 일 실시양태에서, R₇은 벤젠-고리-함유기이다. 벤젠-고리-함유기는 임의로 이하 중 하나 이상으로 치환될 수 있다: C₁₋₂₀ 알킬기, C₁₋₂₀ 알콕시기, C₁₋₂₀ 알콕시카르보닐기, 할로젠 원자 및 이들의 임의의 조합.

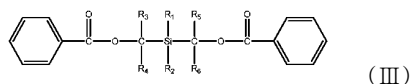
[0010] 일 실시양태에서, 실릴 디올 에스테르를 제공한다. 실릴 디올 에스테르는 하기 구조식(II)을 갖는다.



[0012] 식중, R₁-R₈은 동일하거나 상이하며, 각각 수소, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환된 히드رو카르빌기, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 히드رو카르빌기 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0013] 일 실시양태에서, R₇ 및 R₈ 중 하나 또는 둘 모두는 벤젠-함유기이다.

[0014] 일 실시양태에서, 실릴 디올 에스테르는 하기 구조식(III)을 갖는다.

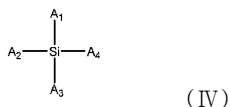


[0016] 식중, R₃-R₆은 수소이며, R₁ 및 R₂는 동일하거나 상이하며, 각각 수소 및 C₁-C₆ 알킬기로부터 선택된다. 다른 실시양태에서, R₁ 및 R₂는 각각 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0017] 일 실시양태에서, 실릴 디올 에스테르는 구조식(III)을 가지며, 식중 R₁-R₆은 각각 수소 및 C₁-C₆ 알킬기로부터 선택된다. 다른 실시양태에서, R₁ 및 R₂ 각각은 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸 및 이들의 조합으로부터 선택되며, R₃-R₆은 메틸이다. 다른 실시양태에서, R₁ 및 R₂ 각각은 수소, 메틸, 에

틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸 및 이들의 조합으로부터 선택되며, R_3 및 R_5 는 메틸이고, R_4 및 R_6 은 수소이다.

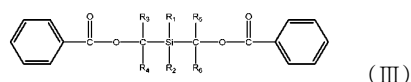
[0018] 본 개시내용은 실릴 디올 에스테르의 제조 방법을 제공한다. 일 실시양태에서, 실릴 디올 에스테르의 제조 방법은 카르복실레이트염을 하기 구조식(IV)의 디알킬 실란과 반응시키는 단계를 포함한다.



[0019]

[0020] 식중, A_1 및 A_2 는 동일하거나 상이하며, 각각 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 할로히드로카르빌기이다. R_3 및 R_4 는 동일하거나 상이하며, 각각 수소 및 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 히드로카르빌기로부터 선택된다.

[0021] 이 방법은 실릴 디올 에스테르의 형성 단계를 더 포함한다. 일 실시양태에서, 이 방법은 하기 구조식(III)의 실릴 디올 에스테르의 형성 단계를 포함한다.



[0022]

[0023] 치환체 R_1 - R_6 은 상기 구조식(III)에 대해 기재된 바와 같은 임의의 치환체일 수 있다.

[0024] 일 실시양태에서, 전촉매 조성물의 제조 방법을 제공한다. 이 방법은 실릴 에스테르, 전촉매 전구체 및 할로겐 화제의 반응 단계를 포함한다. 반응은 반응 혼합물에서 일어난다. 이 방법은 또한 전촉매 조성물의 형성 단계를 포함한다. 전촉매 조성물은 마그네슘 잔기, 티타늄 잔기 및 내부 전자 공여체의 조합을 포함한다. 내부 전자 공여체는 실릴 에스테르를 포함한다.

[0025] 일 실시양태에서, 전촉매 조성물의 다른 제조 방법을 제공한다. 이 방법은 2,2-디메틸-1,3-프로필렌 글리콜 디벤조에이트, 벤조에이트-함유 마그네슘 전구체 및 할로겐화제의 반응 단계를 포함한다. 반응은 반응 혼합물에서 일어난다. 이 방법은 마그네슘 잔기, 티타늄 잔기 및 내부 전자 공여체의 조합을 포함하는 전촉매 조성물의 형성 단계를 포함한다. 내부 전자 공여체는 에틸 벤조에이트 및 2,2-디메틸-1,3-프로필렌 글리콜 디벤조에이트를 포함한다.

[0026] 일 실시양태에서, 전촉매 조성물을 제공한다. 전촉매 조성물은 마그네슘 잔기, 티타늄 잔기 및 내부 전자 공여체의 조합을 포함한다. 내부 전자 공여체는 실릴 에스테르를 포함한다. 실릴 에스테르는 구조식 (I), (II) 또는 (III)을 가질 수 있다.

[0027] 일 실시양태에서, 촉매 조성물을 제공한다. 촉매 조성물은 실릴 에스테르를 포함한다. 촉매 조성물은 또한 공촉매를 포함한다. 촉매 조성물은 임의로 외부 전자 공여체 및/또는 활성 제한제를 포함할 수 있다.

[0028] 일 실시양태에서, 올레핀 기반 중합체의 제조 방법을 제공한다. 이 방법은 중합 조건 하에서 1종 이상의 올레핀을 촉매 조성물과 접촉시키는 단계를 포함한다. 촉매 조성물은 실릴 에스테르를 포함한다. 이 방법은 또한 올레핀 기반 중합체의 형성 단계를 포함한다.

[0029] 본 개시내용의 장점은 개선된 전촉매 조성물을 제공하는 것이다.

[0030] 본 개시내용의 장점은 개선된 촉매 조성물을 제공하는 것이다.

[0031] 본 개시내용의 장점은 내부 전자 공여체로 사용하기에 적합한 실릴 에스테르를 제공하는 것이다.

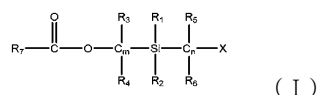
[0032] 본 개시내용의 장점은 내부 전자 공여체로 사용하기에 적합한 실릴 디올 에스테르를 제공하는 것이다.

[0033] 본 개시내용의 장점은 개선된 특성을 갖는 올레핀 기반 중합체를 제조하는, 실릴 에스테르 및/또는 실릴 디올 에스테르를 갖는 전촉매 조성물을 제공하는 것이다.

[0034] 본 개시내용의 장점은 넓은 분자량 분포 및/또는 개선된 굴곡 모듈러스 및/또는 높은 이소타كت도를 갖는 올레핀 기반 중합체를 제조하는, 실릴 에스테르 및/또는 실릴 디올 에스테르를 갖는 촉매 조성물을 제공하는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 일 실시양태에서, 본 개시내용은 하기 구조식(I)을 갖는 실릴 에스테르 화합물에 관한 것이다.



[0036]

[0037] 문자 "m" 및 "n"은 각각 1 내지 5의 정수이며, m 및 n은 동일하거나 상이하며, m 및 n은 각각, 각각의 탄소쇄 중 탄소 원자의 갯수를 지칭한다. C_m 탄소쇄 및/또는 C_n 탄소쇄 중 각각의 추가 탄소는 하나 이상의 R' 치환체(들)을 포함할 수 있다는 것을 이해한다. R' 치환체(들)은 수소 또는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환/비치환된 히드رو카르빌기일 수 있다.

[0038] 치환체 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, 및 R₇은 동일하거나 상이할 수 있다. R₁-R₇은 수소, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환된 히드رو카르빌기, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 히드로카르빌기 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 본원에 사용된 용어 "히드رو카르빌" 및 "히드록arbon"은, 분지 또는 비분지, 포화 또는 불포화, 시클릭, 폴리시클릭 또는 비시클릭 중, 및 이들의 조합을 포함하여 수소 및 탄소 원자만을 함유하는 치환체를 지칭한다. 히드رو카르빌기의 비제한적인 예는 알킬-, 시클로알킬-, 알케닐-, 알카디에닐-, 시클로알케닐-, 아릴-, 아랄킬, 알킬아릴, 및 알키닐- 기를 포함한다.

[0039] 본원에 사용된 용어 "치환된 히드رو카르빌" 및 "치환된 히드록arbon"은 하나 이상의 비히드록arbon(nonhydrocarbyl) 치환기로 치환된 히드록arbon을 지칭한다. 비히드록arbon 치환기의 비제한적인 예는 헤테로원자이다. 본원에 사용된 "헤테로원자"는 탄소 또는 수소 이외의 원자를 지칭한다. 헤테로원자는 주기율표 IV, V, VI 및 VII족의 비탄소 원자일 수 있다. 헤테로원자의 비제한적인 예는 F, Cl, Br, N, O, P, B, S, 및 Si를 포함한다. 본원에 사용된 용어 "할로히드록arbon"은 하나 이상의 할로젠 원자로 치환된 히드록arbon을 지칭한다.

[0040] 구조식(I)의 기호 "X"는 전자 공여기를 나타낸다. 용어 "전자 공여기"는 하나 이상의 전자쌍을 금속 원자(들)에 공여할 수 있는 관능기를 지칭한다. 적절한 전자 공여기의 비제한적인 예는 -C(=O)OR, -O(O=)CR, -(O=)CNHR, -(O=)CNRR', -NH(O=)CR, -NR'(O=)CR, -C(=O)R, -OR, -NHR, -NR'R, -SR, -OP(OR')(OR), -S(=O)R, -S(=O)₂R, -OS(=O)₂(OR) 및 이들의 조합을 포함한다. 전자 공여기(X)의 R 및 R'는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 히드록arbon일 수 있다.

[0041] 전술한 전자 공여기 각각의 구조식을 하기 표 1에 제공한다.

표 1

축약형	구조식
-C(=O)OR	
-O(O=)CR	
-(O=)CNHR	
-O(O=)CNRR'	
-NH(O=)CR	
-NR'(O=)CR	
-C(=O)R	
-OR	
-NHR	
-NR'R	
-SR	
-OP(OR')(OR)	
-S(=O)R	
-S(=O)2R	
-OS(=O)2(OR)	

[0042]

[0043]

일 실시양태에서, 실릴 에스테르는 벤젠-고리-함유기인 R_7 을 포함한다. 본원에 사용된 "벤젠-고리-함유기"는 하나 이상의 벤젠 고리를 포함하는 성분이다. 적절한 벤젠-고리-함유기의 비제한적인 예는 페닐기와 같은 단일 벤젠기, 및 나프틸기와 같은 다중 및/또는 융합 벤젠기를 포함한다. 벤젠-고리-함유기는 임의로 하기 중 하나 이상으로 치환될 수 있다: C_{1-20} 알킬기(들), C_{1-20} 알콕시기(들), C_{1-20} 알콕시카르보닐기(들), 할로젠 원자(들) 및 이들의 임의의 조합.

[0044]

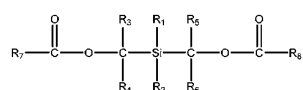
일 실시양태에서, 실릴 에스테르는 페닐기인 R_7 을 포함한다. R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며, R_1 및 R_2 는 각각 수소, C_{1-6} 알킬기 및 이들의 조합으로부터 선택된다. C_1-C_6 알킬기의 비제한적인 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, i-부틸, n-부틸, t-부틸, n-펜틸 및 n-헥실기를 포함한다.

[0045]

일 실시양태에서, 실릴 에스테르는 페닐기인 R_7 을 포함하며, R_3-R_6 은 수소이며, R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하고 각각 수소, C_{1-6} 알킬기 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0046]

일 실시양태에서, 본 개시내용은 실릴 디올 에스테르를 제공한다. 실릴 디올 에스테르는 구조식(II)을 갖는다.



(II)

[0047]

[0048]

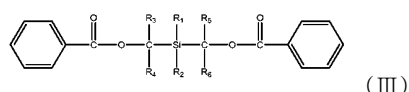
식중, R_1-R_8 은 동일하거나 상이하다. R_1-R_8 각각은 수소, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환된 히드로카르빌기, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 히드로카르빌기 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0049] 일 실시양태에서, R_7 및 R_8 은 동일하거나 상이할 수 있다. R_7 및 R_8 각각은 벤젠-고리-함유기로부터 선택된다. 벤젠-고리-함유기는 임의로 하기 중 하나 이상으로 치환될 수 있다: C_{1-20} 알킬기(들), C_{1-20} 알콕시기(들), C_{1-20} 알콕시카르보닐기(들), 할로겐 원자(들), 및 이들의 임의의 조합.

[0050] 일 실시양태에서, R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이할 수 있다. R_1 및 R_2 각각은 수소, C_1-C_6 알킬기 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0051] 일 실시양태에서, R_7 및 R_8 은 각각 페닐기이다. R_1-R_6 은 동일하거나 상이하고, 각각 수소, C_1-C_6 알킬기 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0052] 일 실시양태에서, 실릴 디올 에스테르는 하기 구조식(III)을 갖는다.



[0054] 식중, R_1-R_6 은 동일하거나 상이하고, 각각 수소, C_1-C_6 알킬기 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0055] 일 실시양태에서, 구조식(III)의 실릴 디올 에스테르는, 동일하거나 상이하고 각각 수소 또는 C_1-C_6 알킬기로부터 선택되는 R_1 및 R_2 를 포함한다. R_3-R_6 각각은 수소이다.

[0056] 일 실시양태에서, 구조식(III)의 실릴 디올 에스테르는, 동일하거나 상이한 R_1 및 R_2 를 포함한다. R_1 및 R_2 각각은 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸 및 이들의 조합으로부터 선택된다. R_3-R_6 각각은 수소이다.

[0057] 일 실시양태에서, 구조식(III)의 실릴 디올 에스테르는, 동일하거나 상이한 R_1 및 R_2 를 포함한다. R_1 및 R_2 각각은 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸 및 이들의 조합으로부터 선택된다. R_3-R_6 각각은 메틸이다.

[0058] 일 실시양태에서, 구조식(III)의 실릴 디올 에스테르는, 동일하거나 상이한 R_1 및 R_2 를 포함한다. R_1 및 R_2 각각은 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸 및 이들의 조합으로부터 선택된다. R_3 및 R_5 각각은 메틸이다. R_4 및 R_6 각각은 수소이다.

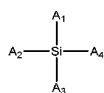
[0059] 실릴 디올 에스테르의 비제한적인 예를 하기 표 2에 기재한다.

표 2

명칭	구조식
비스(벤조일옥시)디메틸실란	
비스(벤조일옥시)디에틸실란	
비스(벤조일옥시)에틸메틸실란	
비스(벤조일옥시)이소부틸메틸실란	

[0060]

[0061] 일 실시양태에서, 실릴 디올 에스테르의 제조 방법을 제공한다. 이 방법은 카르복실레이트염을 하기 기술된 구조식(IV)의 디알킬 실란과 반응시키는 단계를 포함한다.

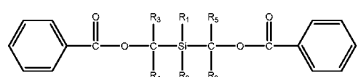


(IV)

식중, A₁ 및 A₂는 동일하거나 상이하며, 각각 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 할로히드로카르빌기이다. A₃ 및 A₄는 동일하거나 상이하며, 각각 수소 및 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 히드로카르빌기로부터 선택된다.

카르복실레이트염과 구조식(IV)의 디알킬 실란 간의 반응은 실릴 디올 에스테르를 형성한다. 카르복실레이트염은 나트륨 카르복실레이트 또는 칼륨 카르복실레이트일 수 있다. 일 실시양태에서, 카르복실레이트염은 칼륨 벤조에이트이다.

일 실시양태에서, 이 방법은 구조식(III)의 실릴 디올 에스테르를 형성하는 단계를 포함한다.



(III)

식중, R₃-R₆은 수소이며, R₁ 및 R₂는 동일하거나 상이하고 각각 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 이 방법에 의해 형성되는 실릴 디올 에스테르의 비제한적인 예를 표 2에 나타낸다.

전술한 실릴 에스테르와 실릴 디올 에스테르 화합물의 장점은, 개선된 특성을 갖는 올레핀 기반 중합체를 제조하기 위해 전촉매 조성물 및/또는 촉매 조성물에 혼입될 수 있다는 점이다.

실릴 에스테르는 본원에 개시된 둘 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.

일 실시양태에서, 전촉매 조성물의 제조 방법을 제공한다. 이 방법은 실릴 에스테르, 전촉매 전구체 및 할로겐 화제의 반응 단계를 포함한다. 반응은 반응 혼합물에서 일어날 수 있다. 이 방법은 전촉매 조성물의 형성 단계를 포함한다. 전촉매 조성물은 마그네슘 잔기, 티타늄 잔기 및 내부 전자 공여체를 포함한다. 내부 전자 공여체는 실릴 에스테르를 포함한다.

전촉매 전구체는 (i) 마그네슘; (ii) 주기율표 IV 내지 VIII족 원소의 전이 금속 화합물; (iii) 할라이드, 옥시할라이드, 및/또는 (i) 및/또는 (ii)의 알콕시드; 및 (iv) (i), (ii) 및 (iii)의 조합을 포함할 수 있다. 적절한 전촉매 전구체의 비제한적인 예는 할라이드, 옥시할라이드, 및 마그네슘, 망간, 티타늄, 바나듐, 크롬, 몰리브덴, 지르코늄, 하프늄 및 이들의 조합의 알콕시드를 포함한다.

전촉매 전구체를 제조하는 다양한 방법이 당업계에 공지되어 있다. 이 방법들은, 특히 US-A-6,825,146; 5,034,361; 5,082,907; 5,151,399; 5,229,342; 5,106,806; 5,146,028; 5,066,737; 5,077,357; 4,442,276; 4,540,679; 4,547,476; 4,460,701; 4,816,433; 4,829,037; 4,927,797; 4,990,479; 5,066,738; 5,028,671; 5,153,158; 5,247,031; 5,247,032 등에 기술되어 있다. 일 실시양태에서, 전촉매 전구체의 제조는 혼합된 마그네슘 및 티타늄 알콕시드의 할로겐화를 포함하며, 바람직한 모폴로지를 갖는 특정한 저분자량 조성물 형성을 돕는, "클리핑제(clipping agent)"로 지칭되는 하나 이상의 화합물의 사용을 포함할 수 있다. 적절한 클리핑제의 비제한적인 예는 트리알킬보레이트, 특히 트리에틸보레이트, 페놀계 화합물, 특히 크레졸, 및 실란을 포함한다.

일 실시양태에서, 전촉매 전구체는 마그네슘 잔기 화합물 (MagMo), 혼합된 마그네슘 티타늄 화합물 (MagTi), 또는 벤조에이트-함유 염화마그네슘 화합물 (BenMag)이다. 일 실시양태에서, 전촉매 전구체는 마그네슘 잔기 ("MagMo") 전구체이다. MagMo 전구체는 단일 금속 성분으로서 마그네슘을 함유한다. "MagMo 전구체"는 마그네슘 잔기를 포함한다. 적절한 마그네슘 잔기의 비제한적인 예는 무수 염화마그네슘 및/또는 이의 알코올 부가물, 마그네슘 알콕시드 또는 아릴옥시드, 혼합된 마그네슘 알콕시 할라이드, 및/또는 카르복실화 마그네슘 디알콕시드 또는 아릴옥시드를 포함한다. 일 실시양태에서, MagMo 전구체는 마그네슘 디 (C₁₋₄)알콕시드이다. 다른 실시양태에서, MagMo 전구체는 디에톡시마그네슘이다.

일 실시양태에서, 전촉매 전구체는 혼합된 마그네슘/티타늄 화합물 ("MagTi")이다. "MagTi 전구체"는 화학식 Mg_dTi(OR^e)_iX_g를 가지며, 식중 R^e는 1 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 히드로카본 라디칼이거나 COR' (여기서, R'는 1 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 히드로카본 라디칼임)이며; 각각의 OR^e기는 동일하거나 상이하며; X는 독립적으로 염소, 브롬 또는 요오드, 바람직하게는 염소이며; d는 0.5 내지

56, 또는 2 내지 4이며; f는 2 내지 116, 또는 5 내지 15이며; g는 0.5 내지 116, 또는 1 내지 3이다. 전구체는, 제조에 사용되는 반응 혼합물로부터의 알코올 제거를 통해 제어된 석출에 의해 제조된다. 일 실시양태에서, 반응 매체는 방향족 액체, 특히 염소화 방향족 화합물, 가장 특히 클로로벤젠과 알칸올, 특히 에탄올의 혼합물을 포함한다. 적절한 할로겐화제는 티타늄 테트라브로마이드, 티타늄 테트라클로라이드 또는 티타늄 트리클로라이드, 특히 티타늄 테트라클로라이드를 포함한다. 할로겐화에 사용되는 용액으로부터 알칸올을 제거하는 것은, 특히 바람직한 모폴로지 및 표면적을 갖는 고체 전구체를 석출시킨다. 또한, 생성된 전구체는 특히 입도가 균일하다.

[0075]

일 실시양태에서, 전촉매 전구체는 벤조에이트-함유 염화마그네슘 물질 ("BenMag")이다. 본원에 사용된 "벤조에이트-함유 염화마그네슘" ("BenMag")은 벤조에이트 내부 전자 공여체를 함유한 전촉매 (즉, 할로겐화 전촉매 전구체)일 수 있다. BenMag 물질은 또한, 티타늄 할라이드와 같은 티타늄 잔기를 포함할 수 있다. 벤조에이트 내부 전자 공여체는 불안정하며, 전촉매 합성 중에 다른 전자 공여체에 의해 치환될 수 있다. 적절한 벤조에이트기의 비제한적인 예는 에틸 벤조에이트, 메틸 벤조에이트, 에틸 p-메톡시벤조에이트, 메틸 p-메톡시벤조에이트, 에틸 p-메톡시벤조에이트, 에틸 p-클로로벤조에이트를 포함한다. 일 실시양태에서, 벤조에이트기는 에틸 벤조에이트이다. 임의의 특정한 이론에 얽매이기를 원하지는 않지만, 놀랍게도 예기치 않게, BenMag 전촉매 전구체가, 고체 전촉매 조성물의 제조 중에 본 발명의 전촉매 조성물(들)의 실릴 에스테르의 분해를 억제 또는 방지한다는 것을 발견하였다. 적절한 BenMag 전촉매 전구체의 비제한적인 예는 미시간주 미들랜드 소재의 더 다우 케미칼 컴파니(The Dow Chemical Company)로부터 입수가 가능한 상표명 SHAC™ 103 및 SHAC™ 310 촉매를 포함한다.

[0076]

본 발명의 전촉매 조성물은 또한 내부 전자 공여체를 포함한다. 본원에 사용된 "내부 전자 공여체"는 한 쌍의 전자를 생성된 전촉매 조성물에 존재하는 하나 이상의 금속에 공여하는, 전촉매 조성물의 형성 중에 첨가되는 화합물이다. 임의의 특정한 이론에 얽매이는 것은 아니지만, 내부 전자 공여체는 활성 부위의 형성을 조절함으로써 촉매 입체선택성(stereoselectivity)을 향상시키는데 도움을 주는 것으로 여겨진다. 내부 전자 공여체는 상기 기술된 구조식(I)-(III)의 임의의 실릴 에스테르 및/또는 실릴 디올 에스테르 중 하나 이상이다.

[0077]

일 실시양태에서, 마그네슘 대 내부 전자 공여체의 몰비는 약 100:1 내지 약 1:1, 또는 약 30:1 내지 약 2:1, 또는 약 15:1 내지 약 3:1이다.

[0078]

일 실시양태에서, 전촉매 전구체는 할로겐화에 의해 고체 전촉매로 변환된다. 할로겐화는 전촉매 전구체를 내부 전자 공여체의 존재 하에 할로겐화제와 접촉시키는 단계를 포함한다. 이러한 성분은 반응 혼합물을 형성한다. 할로겐화는 전촉매 전구체 중에 존재하는 마그네슘 잔기를, (티타늄 할라이드와 같은) 티타늄 잔기가 침착된 마그네슘 할라이드 지지체로 변환시킨다. 임의의 특정한 이론에 얽매이기를 원하지는 않지만, 할로겐화 중에 내부 전자 공여체가 (1) 마그네슘 기반 지지체 상의 티타늄 위치를 조절하고, (2) 마그네슘 및 티타늄 잔기가 각각의 할라이드로 변환되는 것을 용이하게 하고, (3) 변환 중 마그네슘 할라이드 지지체의 결정자(crystallite) 크기를 조절하는 것으로 여겨진다. 따라서, 내부 전자 공여체의 제공은 입체선택성을 갖는 전촉매 조성물을 생성한다.

[0079]

일 실시양태에서, 할로겐화제는 화학식 $Ti(OR^f)_hX_n$ 를 갖는 티타늄 할라이드이며, 식중 R^f 및 X는 상기와 같이 정의되고, f는 0 내지 3의 정수이며; h는 1 내지 4의 정수이며; f+h는 4이다. 일 실시양태에서, 할로겐화제는 $TiCl_4$ 이다. 다른 실시양태에서, 할로겐화는 디클로로벤젠, o-클로로톨루엔, 클로로벤젠, 벤젠, 톨루엔 또는 크실렌과 같은 염소화 또는 비-염소화 방향족 액체를 포함하는 반응 혼합물에서 수행된다. 또 다른 실시양태에서, 할로겐화는 $TiCl_4$ 와 같은 할로겐화제를 40 내지 60 부피% 포함하는, 할로겐화제와 염소화 방향족 액체의 혼합물을 사용함으로써 수행된다.

[0080]

일 실시양태에서, 반응 혼합물은 할로겐화 중에 가열된다. 전촉매 전구체와 할로겐화제는 초기에 0 °C 내지 60 °C, 또는 20 °C 내지 30 °C의 온도에서 접촉하며, 가열은 0.1 내지 10.0 °C/분의 속도, 또는 1.0 내지 5.0 °C/분의 속도로 개시된다. 내부 전자 공여체는 나중에, 할로겐화제와 전촉매 전구체 간의 초기 접촉 기간 이후에 첨가될 수 있다. 할로겐화를 위한 온도는 60 °C 내지 150 °C (또는 그 사이의 임의값 또는 하위범위), 또는 90 °C 내지 120 °C이다. 할로겐화는 5 내지 60 분, 또는 10 내지 50 분의 기간 동안 내부 전자 공여체의 실질적인 부재 하에서 지속될 수 있다.

[0081]

전촉매 전구체, 할로겐화제 및 내부 전자 공여체가 접촉하는 방식은 달라질 수 있다. 일 실시양태에서, 전촉매 전구체를 먼저, 할로겐화제 및 염소화 방향족 화합물을 함유하는 혼합물과 접촉시킨다. 생성된 혼합물을 교환

하고, 필요하다면 가열할 수 있다. 다음으로, 전구체를 단리 또는 회수하지 않고 동일한 반응 혼합물에 내부 전자 공여체를 첨가한다. 전술한 방법은 자동화된 공정 제어에 의해 제어되는 다양한 성분을 첨가하면서 단일 반응기에서 수행할 수 있다.

[0082] 전촉매 전구체와 내부 전자 공여체의 접촉 시간은 25℃ 이상, 또는 50℃ 이상, 또는 60℃ 이상의 온도 내지 150℃ 이하, 또는 120℃ 이하, 또는 115℃ 이하, 또는 110℃ 이하의 온도에서 10분 이상, 또는 15분 이상, 또는 20분 이상, 또는 1시간 이상이다.

[0083] 할로젠화 절차는 필요에 따라 1, 2, 3, 또는 그 이상의 횟수로 반복될 수 있다. 일 실시양태에서, 생성된 고체 물질은 반응 혼합물로부터 회수되고, 동일한 (또는 상이한) 내부 전자 공여체 성분의 부재 하에 (또는 존재 하에) 염소화 방향족 화합물 중 할로젠화제의 혼합물과 약 25℃ 이상, 또는 약 50℃ 이상, 또는 약 60℃ 이상의 온도 내지 약 150℃ 이하, 또는 약 120℃ 이하, 또는 약 115℃ 이하의 온도에서 약 10분 이상, 또는 약 15분 이상, 또는 약 20분 이상 내지 약 1시간 이하, 또는 약 45분 이하, 또는 약 30분 이하 동안 1회 이상 접촉한다.

[0084] 전술한 할로젠화 절차 이후에, 생성된 고체 전촉매 조성물을, 예컨대 여과에 의해 최종 공정에 사용된 반응 매체로부터 분리하여 습윤 필터 케이크(cake)를 생성한다. 이후, 습윤 필터 케이크를 액체 희석제로 행균 또는 세척하여 미반응 $TiCl_4$ 를 제거할 수 있고, 필요하다면 건조시켜 잔류 액체를 제거할 수 있다. 통상적으로, 생성된 고체 전촉매 조성물은, 액체 히드로카본, 예컨대 이소펜탄, 이소옥탄, 이소헥산, 헥산, 펜탄 또는 옥탄과 같은 지방족 히드로카본인 "세척액"으로 1회 이상 세척된다. 이후, 고체 전촉매 조성물을 분리하고, 건조하거나 추가 저장 또는 사용을 위하여 히드로카본, 특히 미네랄 오일과 같은 비교적 중질 히드로카본 중에 슬러리화할 수 있다.

[0085] 일 실시양태에서, 생성된 고체 전촉매 조성물은 총 고체 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 내지 약 6.0 중량%, 또는 약 1.0 중량% 내지 약 4.5 중량%, 또는 약 1.5 중량% 내지 약 3.5 중량%의 티타늄 함량을 갖는다. 일 실시양태에서, 내부 전자 공여체는, 약 0.005:1 내지 약 1:1, 또는 약 0.01:1 내지 약 0.4:1의 내부 전자 공여체 대 마그네슘의 몰비로 전촉매 조성물에 존재할 수 있다. 중량%는 전촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

[0086] 일 실시양태에서, 전촉매 조성물은 고체 전촉매 조성물의 단리 전 또는 후에 하기 절차 중 하나 이상에 의해 추가 처리될 수 있다. 고체 전촉매 조성물은, 필요하다면 추가량의 티타늄 할라이드 화합물과 접촉(할로젠화)될 수 있으며; 상호교환반응(metathesis) 조건 하에서 프탈로일 디클로라이드 또는 벤조일 클로라이드와 같은 산 클로라이드와 교환될 수 있으며; 행균되거나 세척, 열처리 또는 노화(aging)될 수 있다. 전술한 추가 절차는 임의의 순서로 조합되거나 별도로 사용될 수 있거나, 전혀 사용되지 않을 수 있다.

[0087] 임의의 특정한 이론에 얽매이기를 원하지는 않지만, (1) 이전에 형성된 전촉매 조성물과 티타늄 할라이드 화합물, 특히 할로히드로카본 희석액 중 그의 용액의 접촉에 의한 추가 할로젠화, 및/또는 (2) 승온 (100 - 150℃)에서 할로히드로카본 또는 히드로카본을 이용한, 이전에 형성된 전촉매 조성물의 추가 세척은, 가능하게는 전술한 희석액에 가용성인 특정한 비활성 금속 화합물을 제거함으로써, 전촉매 조성물의 바람직한 개질을 야기하는 것으로 여겨진다. 따라서, 일 실시양태에서, 전촉매는 단리 또는 회수 이전에, 할로젠화제, 예컨대 $TiCl_4$ 와 클로로벤젠과 같은 티타늄 할라이드와 할로히드로카본 희석액의 혼합물과 1회 이상 접촉된다. 다른 실시양태에서, 전촉매는 단리 또는 회수 이전에, 100 내지 150℃의 온도에서 클로로벤젠 또는 o-클로로톨루엔으로 1회 이상 세척된다.

[0088] 일 실시양태에서, 다른 전촉매 조성물의 제조 방법을 제공한다. 이 방법은 2,2-디메틸-1,3-프로필렌 글리콜 디벤조에이트, 벤조에이트 함유 염화마그네슘 전촉매 전구체 (BenMag), 및 할로젠화제의 반응 단계를 포함한다. 이 반응은 반응 혼합물에서 일어날 수 있다. 이 방법은 전촉매 조성물의 형성 단계를 포함한다. 전촉매 조성물의 형성은 전술한 할로젠화에 의해 일어날 수 있다. 전촉매 조성물은 마그네슘 잔기, 티타늄 잔기, 및 내부 전자 공여체의 조합을 포함한다. 내부 전자 공여체는 에틸 벤조에이트 및 2,2-디메틸-1,3-프로필렌 글리콜 디벤조에이트를 포함한다.

[0089] 각각의 전촉매 조성물 제조 방법은 본원에 개시된 둘 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.

[0090] 일 실시양태에서, 마그네슘 잔기, 티타늄 잔기, 및 내부 전자 공여체의 조합을 포함하는 전촉매 조성물을 제공한다. 내부 전자 공여체는 실릴 에스테르를 포함한다. 전촉매 조성물은, 전촉매 전구체 및 내부 전자 공여체를, 내부 전자 공여체가 혼입된 티타늄 잔기와 마그네슘 잔기의 조합으로 변환하는 전술한 할로젠화 절차에 의

해 제조된다. 내부 전자 공여체는 본원에 개시된 임의의 실릴 에스테르일 수 있다. 전촉매 조성물을 형성하는 전촉매 전구체는 마그네슘 잔기 전구체, 혼합된 마그네슘/티타늄 전구체, 또는 벤조에이트-함유 염화마그네슘 전구체일 수 있다.

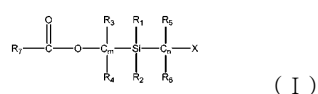
[0091] 일 실시양태에서, 마그네슘 잔기는 마그네슘 할라이드이다. 다른 실시양태에서, 마그네슘 할라이드는 염화마그네슘 또는 염화마그네슘 알코올 부가물이다.

[0092] 일 실시양태에서, 티타늄 잔기는 염화티타늄이다. 다른 실시양태에서, 티타늄 할라이드는 티타늄 테트라클로라이드이다.

[0093] 일 실시양태에서, 전촉매 조성물은 염화마그네슘, 염화티타늄 및 내부 전자 공여체의 조합이다. 다른 실시양태에서, 전촉매 조성물은, 염화티타늄이 침착되고 내부 전자 공여체가 혼합된 염화마그네슘 지지체를 포함한다.

[0094] 일 실시양태에서, 전촉매 조성물은 약 0.1 중량% 내지 약 20 중량%의 실릴 에스테르를 포함한다. 중량%는 전촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

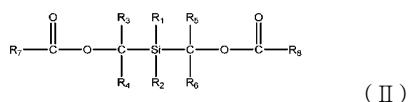
[0095] 일 실시양태에서, 전촉매 조성물의 내부 전자 공여체는 구조식(I)을 갖는 실릴 에스테르이다.



[0096] 식중, m 및 n은 동일하거나 상이하며, m 및 n은 각각 동일한 수의 탄소 원자를 갖는 히드로카르빌을 나타내는 1 내지 5의 정수이다. R₁-R₇은 동일하거나 상이하며, 각각 수소, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환된 히드로카르빌기, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 히드로카르빌기 및 이들의 조합으로부터 선택된다. X는 구조식(I)에 대해 상기 개시된 바와 같은 전자 공여기이다. 내부 전자 공여체는 상기 개시된 구조식(I)의 하나 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.

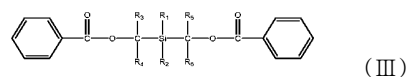
[0098] 일 실시양태에서, R₇은 벤젠-고리-함유기로부터 선택된다. 벤젠-고리-함유기는 임의로 이하 중 하나 이상으로 치환될 수 있다: C₁₋₂₀ 알킬기(들), C₁₋₂₀ 알콕시기(들), C₁₋₂₀ 알콕시카르보닐기(들), 할로젠 원자(들) 및 이들의 임의의 조합.

[0099] 일 실시양태에서, 촉매 조성물은 하기 구조식(II)을 갖는 내부 전자 공여체를 포함한다.



[0100] 식중, R₁-R₆은 동일하거나 상이하다. 각각의 R₁-R₆은 상기 구조식(II)에 대해 기재된 치환체로부터 선택된다. 일 실시양태에서, R₇ 및 R₈은 동일하거나 상이하다. R₇ 및 R₈ 각각은 임의로 이하 중 하나 이상으로 치환될 수 있는 벤젠-고리-함유기로부터 선택된다: C₁₋₂₀ 알킬기, C₁₋₂₀ 알콕시기, C₁₋₂₀ 알콕시카르보닐기, 할로젠 원자 및 이들의 임의의 조합. 내부 전자 공여체는 상기 개시된 구조식(II)의 하나 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.

[0102] 일 실시양태에서, 전촉매 조성물은 하기와 같은 구조식(III)을 갖는 내부 전자 공여체를 포함한다.



[0103] 식중, R₁-R₆은 동일하거나 상이하며, 각각 상기 구조식(III)에 대해 기재된 치환체로부터 선택된다. 내부 전자 공여체는 상기 개시된 구조식(III)의 하나 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.

[0105] 일 실시양태에서, R₃-R₆ 각각은 수소이고, R₁ 및 R₂는 동일하거나 상이하며, 각각 수소, C₁-C₆ 알킬기 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 다른 실시양태에서, R₁ 및 R₂ 각각은 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0106] 일 실시양태에서, 구조식(III)의 실릴 디올 에스테르는 동일하거나 상이한 R₁ 및 R₂를 포함한다. R₁ 및 R₂ 각각은 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸 및 이들의 조합으로부터 선택된다. R₃-R₆

각각은 메틸이다.

[0107] 일 실시양태에서, 구조식(III)의 실릴 디올 에스테르는 동일하거나 상이한 R_1 및 R_2 를 포함한다. R_1 및 R_2 각각은 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸 및 이들의 조합으로부터 선택된다. R_3 및 R_5 각각은 메틸이다. R_4 및 R_6 각각은 수소이다.

[0108] 일 실시양태에서, 전촉매 조성물은 비스(벤조일옥시)디메틸실란, 비스(벤조일옥시)디에틸실란, 비스(벤조일옥시)에틸메틸실란, 비스(벤조일옥시)이소부틸메틸실란, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 내부 전자 공여체를 포함한다.

[0109] 전촉매 조성물은 본원에 개시된 둘 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.

[0110] 일 실시양태에서, 촉매 조성물을 제공한다. 본원에 사용된 "촉매 조성물"은 중합 조건 하에서 올레핀과의 접촉 시 올레핀 기반 중합체를 형성하는 조성물이다. 촉매 조성물은 전촉매 조성물 및 공촉매를 포함한다. 전촉매 조성물은 실릴 에스테르를 포함한다. 실릴 에스테르는 본원에 개시된 임의의 실릴 에스테르 또는 실릴 디올 에스테릴 수 있다. 촉매 조성물은 본원에 개시된 임의의 전촉매 조성물을 함유할 수 있다. 촉매 조성물은 임의로 외부 전자 공여체 및/또는 활성 제한제를 포함할 수 있다.

[0111] 촉매 조성물은 공촉매를 포함한다. 본원에 사용된 "공촉매"는 전촉매 조성물을 활성 중합 촉매로 변환시킬 수 있는 물질이다. 공촉매는 알루미늄, 리튬, 아연, 주석, 카드뮴, 베릴륨, 마그네슘 및 이들의 조합의 수소화물, 알킬 또는 아릴을 포함할 수 있다. 일 실시양태에서, 공촉매는 화학식 R_3Al 로 나타내어지는 히드로카르빌 알루미늄 공촉매이며, 식중 각각의 R은 알킬, 시클로알킬, 아릴, 또는 히드라이드 라디칼이며; 1 개 이상의 R은 히드로카르빌 라디칼이며; 2 개 또는 3 개의 R 라디칼은 시클릭 라디칼로 연결되어 헥테로시클릭 구조를 형성할 수 있으며; 각각의 R은 동일하거나 상이할 수 있으며; 히드로카르빌 라디칼인 각각의 R은 1 내지 20 개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는다. 다른 실시양태에서, 각각의 알킬 라디칼은 직쇄 또는 분지쇄일 수 있으며, 이러한 히드로카르빌 라디칼은 혼합된 라디칼일 수 있다, 즉 라디칼이 알킬, 아릴, 및/또는 시클로알킬기를 함유할 수 있다. 적절한 라디칼의 비제한적인 예는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸, n-펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 2-메틸펜틸, n-헵틸, n-옥틸, 이소옥틸, 2-에틸헥실, 5,5-디메틸헥실, n-노닐, n-데실, 이소데실, n-운데실, n-도데실, 페닐, 페네틸, 메톡시페닐, 벤질, 톨릴, 크실릴, 나프틸, 메틸나프틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 및 시클로옥틸이다.

[0112] 적절한 히드로카르빌 알루미늄 화합물의 비제한적인 예는 이하와 같다: 트리이소부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 디이소부틸알루미늄 수소화물, 디헥실알루미늄 수소화물, 이소부틸알루미늄 이수소화물, 헥실알루미늄 이수소화물, 디이소부틸헥실알루미늄, 이소부틸 디헥실알루미늄, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 트리데실알루미늄, 트리도데실알루미늄, 트리벤질알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리나프틸알루미늄, 및 트리톨릴알루미늄. 일 실시양태에서, 공촉매는 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 디-이소부틸알루미늄 수소화물 및 디헥실알루미늄 수소화물로부터 선택된다.

[0113] 일 실시양태에서, 공촉매는 화학식 R_nAlX_{3-n} 으로 나타내어지는 히드로카르빌 알루미늄 화합물이며, 식중 $n = 1$ 또는 2이고, R은 알킬이고, X는 할라이드 또는 알콕시드이다. 적절한 화합물의 비제한적인 예는 이하와 같다: 메틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 디에틸알루미늄 에톡시드, 디이소부틸알루미늄 클로라이드, 테트라에틸디알루미늄옥산, 테트라이소부틸디알루미늄옥산, 디에틸알루미늄 클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 메틸알루미늄 디클로라이드 및 디메틸알루미늄 클로라이드.

[0114] 일 실시양태에서, 공촉매는 트리에틸알루미늄이다. 알루미늄 대 티타늄의 몰비는 약 5:1 내지 약 500:1, 또는 약 10:1 내지 약 200:1, 또는 약 15:1 내지 약 150:1, 또는 약 20:1 내지 약 100:1이다. 다른 실시양태에서, 알루미늄 대 티타늄의 몰비는 약 45:1이다.

[0115] 일 실시양태에서, 촉매 조성물은 외부 전자 공여체를 포함한다. 본원에 사용된 "외부 전자 공여체"는 전촉매 형성과는 독립적으로 첨가되는 화합물이며, 한 쌍의 전자들을 금속 원자에 공여할 수 있는 하나 이상의 관능기를 함유한다. 특정 이론에 얽매이지 않지만, 외부 전자 공여체는 촉매 입체선택성을 향상 (즉, 포먼트(formant) 중합체 중 크실렌 가용성 물질을 감소)시키는 것으로 여겨진다.

[0116] 일 실시양태에서, 외부 전자 공여체는 이하 중 하나 이상으로부터 선택될 수 있다: 알콕시실란, 아민, 에테르,

카르복실레이트, 케톤, 아마이드, 카르바메이트, 포스핀, 포스페이트, 포스파이트, 술포네이트, 술폰, 및/또는 술폭시드.

[0117] 일 실시양태에서, 외부 전자 공여체는 알콕시실란이다. 알콕시실란은 일반식 $\text{SiR}_m(\text{OR}')_{4-m}$ (I)을 가지며, 식중 R은 독립적으로 각각 수소 또는 하나 이상의 14, 15, 16 또는 17족 헤테로원자를 함유하는 하나 이상의 치환체로 임의로 치환된 히드로카르빌 또는 아미노기이고, 상기 R은 수소 및 할로젠을 계수하지 않고 20 개 이하의 원자를 함유하며; R'는 C_{1-20} 알킬기이며; m은 0, 1, 2 또는 3이다. 일 실시양태에서, R은 C_{6-12} 알킬아릴 또는 아랄킬, C_{3-12} 시클로알킬, C_{1-12} 알킬, C_{3-12} 분지형 알킬, 또는 C_{3-12} 시클릭 또는 비시클릭 아미노기이고, R'는 C_{1-4} 알킬이고, m은 1 또는 2이다. 적절한 실란 조성물의 비제한적인 예는 디시클로펜틸디메톡시실란, 디-tert-부틸디메톡시실란, 메틸시클로헥실디메톡시실란, 메틸시클로헥실디에톡시실란, 에틸시클로헥실디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 디-n-프로필디메톡시실란, 디이소부틸디메톡시실란, 디이소부틸디에톡시실란, 이소부틸이소프로필디메톡시실란, 디-n-부틸디메톡시실란, 시클로펜틸트리메톡시실란, 이소프로필트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 디에틸아미노트리에톡시실란, 시클로펜틸피롤리디노디메톡시실란, 비스(피롤리디노)디메톡시실란, 비스(피히드로이소퀴놀리노)디메톡시실란 및 디메틸디메톡시실란을 포함한다. 일 실시양태에서, 실란 조성물은 디시클로펜틸디메톡시실란 (DCPDMS), 메틸시클로헥실디메톡시실란 (MChDMS), 또는 n-프로필트리메톡시실란 (NPTMS), 및 이들의 임의의 조합이다.

[0118] 일 실시양태에서, 외부 전자 공여체는 디시클로펜틸디메톡시실란이다. 다른 실시양태에서, 외부 전자 공여체는 n-프로필트리메톡시실란이다.

[0119] 일 실시양태에서, 외부 전자 공여체는 둘 이상의 알콕시실란의 혼합물일 수 있다. 다른 실시양태에서, 혼합물은 디시클로펜틸디메톡시실란 및 이하 중 하나 이상일 수 있다: 메틸시클로헥실디에톡시실란, 디-n-부틸디메톡시실란, 디이소부틸디에톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란 및 이들의 조합.

[0120] 일 실시양태에서, 외부 전자 공여체는 이하 중 하나 이상으로부터 선택된다: 벤조에이트, 숙시네이트 및/또는 디올 에스테르. 일 실시양태에서, 외부 전자 공여체는 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘이다. 다른 실시양태에서, 외부 전자 공여체는 디에테르이다.

[0121] 일 실시양태에서, 촉매 조성물은 활성 제한제(ALA)를 포함한다. 본원에 사용된 "활성 제한제" ("ALA")는 승온(즉, 약 85 °C 초과 온도)에서 촉매 활성을 감소시키는 물질이다. ALA는 중합 반응기의 업셋(upset)을 억제 또는 방지하며, 중합 공정의 연속성을 보장한다. 통상적으로, 지글러-나타 촉매의 활성은 반응기의 온도 상승에 따라 증가한다. 지글러-나타 촉매는 또한, 대개 생성된 중합체의 연화점 온도 부근에서 고활성을 유지한다. 발열 중합 반응에 의해 발생하는 열은 중합체 입자가 응집체를 형성하게 할 수 있으며, 궁극적으로는 중합체 제조 공정의 연속성 중단을 초래할 수 있다. ALA는 승온에서의 촉매 활성을 감소시킴으로써 반응기 업셋을 방지하고, 입자 응집을 감소(또는 방지)시키며 중합 공정의 연속성을 보장한다.

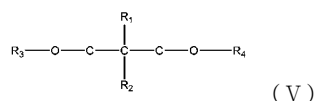
[0122] 활성 제한제는 카르복실산 에스테르, 디에테르, 디올 에스테르, 폴리(알켄 글리콜) 및 이들의 조합일 수 있다. 카르복실산 에스테르는 지방족 또는 방향족, 모노- 또는 폴리-카르복실산 에스테르일 수 있다. 적절한 모노카르복실산 에스테르의 비제한적인 예는 에틸 및 메틸 벤조에이트, 에틸 p-메톡시벤조에이트, 메틸 p-에톡시벤조에이트, 에틸 p-에톡시벤조에이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아세테이트, 에틸 p-클로로벤조에이트, 헥실 p-아미노벤조에이트, 이소프로필 나프테네이트, n-아밀 톨루에이트, 에틸 시클로헥사노에이트 및 프로필 피발레이트를 포함한다.

[0123] 적절한 폴리카르복실산 에스테르의 비제한적인 예는 디메틸 프탈레이트, 디에틸 프탈레이트, 디-n-프로필 프탈레이트, 디이소프로필 프탈레이트, 디-n-부틸 프탈레이트, 디이소부틸 프탈레이트, 디-tert-부틸 프탈레이트, 디이소아밀 프탈레이트, 디-tert-아밀 프탈레이트, 디네오펜틸 프탈레이트, 다-2-에틸헥실 프탈레이트 및 다-2-에틸데실 프탈레이트를 포함한다.

[0124] 지방족 카르복실산 에스테르는 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ 지방산 에스테르일 수 있고, 모노- 또는 폴리- (둘 이상) 에스테르일 수 있고, 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 포화 또는 불포화일 수 있으며, 이들의 임의의 조합일 수 있다. $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ 지방산 에스테르는 또한 하나 이상의 14, 15 또는 16족 헤테로원자 함유 치환체로 치환될 수 있다. 적절한 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ 지방산 에스테르의 비제한적인 예는 지방족 C_{4-30} 모노카르복실산의 C_{1-20} 알킬 에스테르, 지방족 C_{8-20} 모노카르복

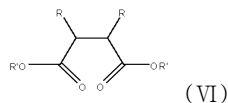
실산의 C₁₋₂₀ 알킬 에스테르, 지방족 C₄₋₂₀ 모노카르복실산 및 디카르복실산의 C₁₋₄ 알킬 모노- 및 디에스테르, 지방족 C₈₋₂₀ 모노카르복실산 및 디카르복실산의 C₁₋₄ 알킬 에스테르, 및 C₂₋₁₀₀ (폴리)글리콜 또는 C₂₋₁₀₀ (폴리)글리콜 에테르의 C₄₋₂₀ 모노- 또는 폴리카르복실레이트 유도체를 포함한다. 다른 실시양태에서, C_{4-C30} 지방산 에스테르는 C₂₋₄₀ 지방족 카르복실산의 미리스테이트, 세바케이트, (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디아세테이트, (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디-미리스테이트, (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디-라우레이트, (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디-올레이트, 글리세틸 트리(아세테이트), 글리세틸 트리-에스테르, 및 이들의 혼합물일 수 있다. 다른 실시양태에서, C_{4-C30} 지방족 에스테르는 이소프로필 미리스테이트 또는 디-n-부틸 세바케이트이다.

[0125] 일 실시양태에서, 활성 제한제는 디에테르를 포함한다. 디에테르는 하기 구조식(V)으로 나타내어지는 디알킬 에테르일 수 있다.



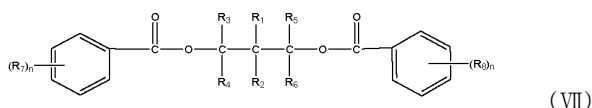
[0126] 식중, R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로, 임의로 14, 15, 16 또는 17족 헤테로원자를 함유할 수 있는, 20 개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아릴 또는 아릴알킬이며, R₁ 및 R₂는 수소 원자일 수 있다. R₁ 및 R₂는 또한 연결되어 시클로펜타디엔 또는 플루오렌과 같은 시클릭 구조를 형성할 수 있다. 디알킬에테르는 선형 또는 분지형일 수 있으며, 이하의 기 중 하나 이상을 포함할 수 있다: 1 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 시클로지방족, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬 라디칼, 및 수소.

[0128] 일 실시양태에서, 활성 제한제는 하기 구조식(VI)을 갖는 숙시네이트 조성물을 포함한다.



[0129] 식중, R 및 R'는 동일하거나 상이할 수 있으며, R 및/또는 R'는 이하의 기 중 하나 이상을 포함한다: 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기 (임의로 헤테로원자 함유). 2- 및 3-위치 탄소 원자 중 하나 또는 둘 모두에 의해 하나 이상의 고리 구조가 형성될 수 있다.

[0131] 일 실시양태에서, 활성 제한제는 하기 구조식(VII)으로 나타내어지는 디올 에스테르를 포함한다.



[0132] 식중, n은 1 내지 5의 정수이다. R₁ 및 R₂는 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸, 알릴, 페닐, 또는 할로페닐기로부터 선택될 수 있다. R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 수소, 할로젠, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 히드록시카르빌로부터 선택될 수 있다. R₁-R₆기는 임의로, 탄소, 수소 또는 둘 모두를 치환하는 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수 있으며, 이 헤테로원자는 질소, 산소, 황, 규소, 인 및 할로젠으로부터 선택된다. 임의의 R₁-R₆기는 연결되어 시클릭 구조를 형성할 수 있다. R₇ 및 R₈은 동일하거나 상이할 수 있고, 페닐 고리의 2-, 3-, 4-, 5- 및 6-위치의 임의의 탄소 원자에 결합될 수 있다.

[0134] 일 실시양태에서, 외부 전자 공여체 및 활성 제한제는 별도로 반응기에 첨가될 수 있다. 다른 실시양태에서, 외부 전자 공여체 및 활성 제한제는 미리 서로 혼합된 다음, 혼합물로서 반응기에 첨가될 수 있다. 혼합물에서, 하나 초과외부 전자 공여체 또는 하나 초과외부 활성 제한제가 사용될 수 있다. 일 실시양태에서, 혼합물은 디시클로펜틸디메톡시실란과 이소프로필 미리스테이트, 디시클로펜틸디메톡시실란과 폴리(에틸렌 글리콜) 라우레이트, 디시클로펜틸디메톡시실란과 이소프로필 미리스테이트와 폴리(에틸렌 글리콜) 디올레이트, 메틸시클로헥실디메톡시실란과 이소프로필 미리스테이트, n-프로필트리메톡시실란과 이소프로필 미리스테이트, 디메틸디메톡시실란과 메틸시클로헥실디메톡시실란과 이소프로필 미리스테이트, 디시클로펜틸디메

특시실란과 n-프로필트리에톡시실란과 이소프로필 미리스테이트, 및 디시클로펜틸디메톡시실란과 테트라에톡시실란과 이소프로필 미리스테이트, 및 이들의 조합이다.

[0135] 일 실시양태에서, 촉매 조성물은 전술한 임의의 활성 제한제와 조합된 전술한 임의의 외부 전자 공여체를 포함한다.

[0136] 본 발명의 촉매 조성물은 본원에 개시된 둘 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.

[0137] 일 실시양태에서, 올레핀 기반 중합체의 제조 방법을 제공한다. 이 방법은 1종 이상의 올레핀을 중합 조건 하에서 촉매 조성물과 접촉시키는 단계를 포함한다. 촉매 조성물은 실릴 에스테르를 포함한다. 실릴 에스테르는 본원에 개시된 임의의 실릴 에스테르일 수 있다. 이 방법은 또한 올레핀 기반 중합체의 형성 단계를 포함한다.

[0138] 일 실시양태에서, 촉매 조성물은 전촉매 조성물 및 공촉매를 포함한다. 전촉매 조성물은 본원에 개시된 임의의 전촉매 조성물일 수 있다. 유사하게, 공촉매는 본원에 개시된 임의의 공촉매일 수 있다. 촉매 조성물은 상기 개시된 바와 같이 외부 전자 공여체 및/또는 활성 제한제를 포함할 수 있다.

[0139] 일 실시양태에서, 올레핀 기반 중합체는 프로필렌 기반 올레핀, 에틸렌 기반 올레핀 및 이들의 조합일 수 있다. 일 실시양태에서, 올레핀 기반 중합체는 프로필렌 기반 중합체이다.

[0140] 1종 이상의 올레핀 단량체가 중합 반응기에 도입되어, 촉매와 반응하고 중합체 (또는 중합체 입자의 유동화층)을 형성할 수 있다. 적절한 올레핀 단량체의 비제한적인 예는 에틸렌, 프로필렌, C₄₋₂₀ α-올레핀, 예컨대 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센 등; C₄₋₂₀ 디올레핀, 예컨대 1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 노르보르나디엔, 5-에틸리텐-2-노르보르넨 (ENB) 및 디시클로펜타디엔; 스티렌, o-, m- 및 p-메틸스티렌, 디비닐벤젠, 비닐비페닐, 비닐나프탈렌을 포함한 C₈₋₄₀ 비닐 방향족 화합물; 및 할로젠-치환된 C₈₋₄₀ 비닐 방향족 화합물, 예컨대 클로로스티렌 및 플루오로스티렌을 포함한다.

[0141] 본원에 사용된 "중합 조건"은 촉매 조성물과 올레핀 간의 중합을 촉진시켜 목적하는 중합체를 형성하기에 적합한, 중합 반응기 내 온도 및 압력 파라미터이다. 중합 과정은 하나 또는 하나 초과 of 중합 반응기에서 수행되는 가스상, 슬러리 또는 벌크 중합 과정일 수 있다.

[0142] 일 실시양태에서, 중합은 가스상 중합에 의해 일어날 수 있다. 본원에 사용된 "가스상 중합"은 1종 이상의 단량체를 함유한, 상승하는 유동화 매체가 촉매의 존재 하에, 유동화 매체에 의해 유동화된 상태로 유지되는 중합체 입자의 유동화 층을 통과하는 것이다. "유동화(fluidization)", "유동화된" 또는 "유동화(fluidizing)"는, 미세하게 나뉜 중합체 입자의 층이 상승되어 가스의 상승 스트림에 의해 교반되는 가스-고체 접촉 과정이다. 입자 층의 간극을 통한 유체의 상향 유동이 미립자 중량을 초과하는 압력 차 및 마찰 저항 증가에 이르는 경우, 미립자의 층에 유동화가 일어난다. 따라서, "유동화된 층"은 유동화 매체의 스트림에 의해 유동화 상태로 현탁되는 복수의 중합체 입자이다. "유동화 매체"는 1종 이상의 올레핀 가스, 임의로 캐리어 가스 (예컨대, H₂ 또는 N₂), 및 임의로 가스상 반응기를 통해 상승하는 액체 (예컨대, 히드로카본)이다.

[0143] 통상적인 가스상 중합 반응기 (또는 가스상 반응기)는 용기 (즉, 반응기), 유동화 층, 분배판, 입구 및 출구 배관, 압축기, 사이클 가스 냉각기 또는 열교환기 및 생성물 배출 시스템을 포함한다. 용기는, 각각이 분배판 위에 배치되는 반응 구역 및 속도 감소 구역을 포함한다. 층은 반응 구역에 배치된다. 일 실시양태에서, 유동화 매체는 프로필렌 가스 및 1종 이상의 다른 가스, 예컨대 올레핀 및/또는 캐리어 가스, 예컨대 수소 또는 질소를 포함한다.

[0144] 일 실시양태에서, 촉매 조성물을 중합 반응기에 공급하고 올레핀을 중합 반응기에 도입함으로써 접촉이 일어난다. 일 실시양태에서, 이 방법은 올레핀을 공촉매와 접촉시키는 단계를 포함한다. 공촉매는 전촉매 조성물을 중합 반응기에 도입하기 전에 전촉매 조성물과 혼합(예비-혼합)될 수 있다. 다른 실시양태에서, 전촉매 조성물과는 독립적으로, 공촉매가 중합 반응기에 첨가된다. 중합 반응기로의 공촉매의 독립적인 도입은 전촉매 조성물 공급과 동시에, 또는 실질적으로 동시에 일어날 수 있다.

[0145] 일 실시양태에서, 이 방법은 외부 전자 공여체 (및 임의로 활성 제한제)를 전촉매 조성물과 혼합하는 단계를 포함한다. 외부 전자 공여체는 공촉매와 착물화(complexed)되고, 촉매 조성물과 올레핀 간의 접촉 이전에 전촉매 조성물과 혼합(예비-혼합)될 수 있다. 다른 실시양태에서, 외부 전자 공여체 및/또는 활성 제한제는 독립적으로 중합 반응기에 첨가될 수 있다. 일 실시양태에서, 외부 전자 공여체는 디시클로펜틸디메톡시실란 또는 n-프

로필트리메톡시실란이다.

- [0146] 다른 실시양태에서, 촉매 조성물은 디시클로펜틸디메톡시실란 또는 n-프로필트리메톡시실란 및 이소프로필 미리스테이트와 같은 활성 제한제를 포함한다.
- [0147] 일 실시양태에서, 제1 반응기에서 폴리프로필렌 단일중합체가 제조된다. 이어서, 제1 반응기의 내용물은, 에틸렌이 도입되는 제2 반응기로 이동된다. 이는 제2 반응기에 프로필렌-에틸렌 공중합체의 생성을 야기한다.
- [0148] 일 실시양태에서, 제1 반응기에서 프로필렌 및 본 발명의 임의의 전촉매 조성물, 공촉매, 외부 전자 공여체 및 활성 제한제의 도입에 의해 폴리프로필렌 단일중합체가 형성된다. 폴리프로필렌 단일중합체는 에틸렌 (및 임의로 프로필렌) 및 임의로 외부 전자 공여체 및/또는 임의로 활성 제한제와 함께 제2 반응기로 도입된다. 외부 전자 공여체 및 활성 제한제는 제1 반응기에 사용된 각각의 성분과 동일하거나 상이할 수 있다. 이는 제2 반응기에서 프로필렌-에틸렌 공중합체 (예컨대, 내충격성 공중합체)를 생성한다.
- [0149] 일 실시양태에서, 올레핀은 프로필렌이다. 이 방법은 약 0.01 g/10 분 내지 약 800 g/10 분, 또는 약 0.1 g/10 분 내지 약 200 g/10 분, 또는 약 0.5 g/10 분 내지 약 150 g/10 분의 용융 유량(MFR)을 갖는 프로필렌 기반 중합체를 형성하는 단계를 포함한다. 다른 실시양태에서, 프로필렌 기반 중합체는 폴리프로필렌 단일중합체이다.
- [0150] 일 실시양태에서, 올레핀은 프로필렌이다. 이 방법은 약 0.5 % 내지 약 10 %, 또는 약 1 % 내지 약 8 %, 또는 약 1 % 내지 약 4 %의 크실렌 가용물 함량을 갖는 프로필렌 기반 중합체를 형성하는 단계를 포함한다. 다른 실시양태에서, 프로필렌 기반 중합체는 폴리프로필렌 단일중합체이다.
- [0151] 일 실시양태에서, 올레핀은 프로필렌이다. 이 방법은 약 4 내지 약 20, 또는 약 4 내지 약 20, 또는 약 5 내지 약 10, 또는 약 6 내지 약 8의 다분산 지수(PDI)를 갖는 프로필렌 기반 중합체를 형성하는 단계를 포함한다. 다른 실시양태에서, 프로필렌 기반 중합체는 폴리프로필렌 단일중합체이다.
- [0152] 일 실시양태에서, 올레핀은 프로필렌이다. 이 방법은 약 200 kpsi 내지 약 400 kpsi, 또는 약 220 kpsi 내지 약 390 kpsi, 또는 약 230 kpsi 내지 약 350 kpsi, 또는 약 240 kpsi 내지 약 320 kpsi의 굴곡 모듈러스를 갖는 프로필렌 기반 중합체를 형성하는 단계를 포함한다. 다른 실시양태에서, 프로필렌 기반 중합체는 폴리프로필렌 단일중합체이다.
- [0153] 올레핀 기반 중합체를 제조하는 본 발명의 방법은 본원에 개시된 둘 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0154] 임의의 특정한 이론에 얽매이기를 원하지는 않지만, 실릴 에스테르 및/또는 실릴 디올 에스테르 내부 전자 공여체를 갖는 본 발명의 촉매 조성물은, 유사한 전촉매 전구체 및 통상적인 내부 전자 공여체를 갖는 전촉매 조성물과 비교하여 더 넓은 분자량 분포를 갖는 올레핀 기반 중합체를 생성하는 것으로 여겨진다. 예컨대, 본 발명의 촉매 조성물은, 프탈레이트 내부 전자 공여체를 갖는 유사한 촉매로부터 제조된 프로필렌 기반 중합체와 비교하여 더 넓은 PDI 및 더 큰 굴곡 모듈러스를 갖는 프로필렌 기반 중합체를 생성한다.
- [0155] 정의
- [0156] 본원에서 원소 주기율표에 대한 모든 참조는 2003년에 CRC Press, Inc.가 출판하고 그 판권을 갖고 있는 문헌 [the Periodic Table of the Elements]를 참고한다. 또한, 족(Group) 또는 족들에 대한 임의의 참조는, 족을 넘버링하는 IUPAC 체계를 사용하여 이 원소 주기율표에 반영된 족 또는 족들이다. 달리 기술되거나, 내용상 내포되거나, 당업계에 통상적인 것이 아니라면, 모든 부 및 %는 중량을 기준으로 한다. 미국 특허 실무를 위해, 본원에 참조된 임의의 특허, 특허 출원 또는 공보의 내용은, 특히 합성 기술, 정의 (본원에 제공된 임의의 정의와 모순되지 않는 범위에서), 및 당업계에 일반적인 지식의 개시내용과 관련하여, 그 전체가 참조로 도입(또는 이와 동일한 미국 버전이 참조로 도입)된다.
- [0157] 용어 "포함하는" 및 그 파생어들은 임의의 추가 성분, 단계 또는 절차가 본원에 개시되었든 개시되지 않았든, 그 존재를 배제하는 것으로 의도되지 않는다. 의심의 여지가 없도록, 용어 "포함하는"의 사용을 통해 본원에서 청구되는 모든 조성물은 달리 기술되지 않으면 중합체성인 아니든 임의의 추가적인 첨가제, 보조제 또는 화합물을 포함할 수 있다. 반대로, 용어 "본질적으로 구성된"은 임의의 연속적인 열거 범위에서 작용성에 본질적이지 않은 것들을 제외하고는 임의의 다른 성분, 단계 또는 절차를 배제한다. 용어 "~로 구성된"은 구체적으로 기술되거나 열거되지 않은 임의의 성분, 단계 또는 절차를 배제한다. 용어 "또는"은 달리 기술되지 않으면, 개별적으로 뿐만 아니라 임의의 조합으로 나열된 구성원을 지칭한다.





- [0158] 본원에 기술된 임의의 수치 범위는, 임의의 낮은 값과 임의의 높은 값 사이에 둘 이상의 단위의 분리가 존재하는 경우, 일 단위의 증분으로, 낮은 값에서부터 높은 값까지의 모든 값을 포함한다. 예를 들어, 예컨대 블렌드 성분의 양, 연화 온도, 용융 지수 등과 같은 조성적 또는 물리적 특성의 값 또는 성분의 양이 1 내지 100인 것으로 기술되는 경우, 1, 2, 3 등과 같은 모든 개별적인 값, 및 1 내지 20, 55 내지 70, 97 내지 100 등과 같은 모든 하위 범위가 본 명세서에 분명히 열거된 것으로 의도된다. 1 미만의 값의 경우, 일 단위는 적절히 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1인 것으로 간주된다. 구체적으로 의도하고자 하는 것에 대해서만 예를 들었으며, 열거된 하한값과 상한값 사이의 수치값의 가능한 모든 조합이 본 출원에 분명히 기술된 것으로 간주된다. 즉, 본원에 기술된 임의의 수치 범위는 기술된 범위 내의 임의의 값 또는 하위 범위를 포함한다. 본원에 논의된 수치 범위는, 참조 용융 지수, 용융 유량 및 다른 특성에 대해 기술된다.
- [0159] 본원에 사용된 용어 "블렌드" 또는 "중합체 블렌드"는 둘 이상의 중합체의 블렌드를 의미한다. 이러한 블렌드는 혼화성이거나 혼화성이 아닐 수 있다 (분자 수준에서 상 분리되지 않음). 이러한 블렌드는 상 분리되거나 상 분리되지 않을 수 있다. 이러한 블렌드는, 투과 전자 분광법, 광 산란법, x-선 산란법, 및 당업계에 공지된 다른 방법으로 측정시, 하나 이상의 도메인 구성을 함유하거나 함유하지 않을 수 있다.
- [0160] 본원에 사용된 용어 "조성물"은 그 조성물을 포함하는 물질의 혼합물, 뿐만 아니라 그 조성물의 물질로부터 형성된 반응 생성물 및 분해 생성물을 포함한다.
- [0161] 용어 "중합체"는 동일하거나 상이한 타입의 단량체를 중합함으로써 제조되는 거대분자 화합물이다. "중합체"는 단일중합체, 공중합체, 삼원공중합체, 혼성중합체 등을 포함한다. 용어 "혼성중합체"는 둘 이상의 타입의 단량체 또는 공단량체의 중합에 의해 제조되는 중합체를 의미한다. 용어 "혼성중합체"는 비제한적으로 공중합체 (통상적으로 상이한 2 가지 타입의 단량체 또는 공단량체로부터 제조되는 중합체를 지칭함), 삼원공중합체 (통상적으로 상이한 3 가지 타입의 단량체 또는 공단량체로부터 제조되는 중합체를 지칭함), 사원공중합체 (통상적으로, 상이한 4 가지 타입의 단량체 또는 공단량체로부터 제조되는 중합체를 지칭함) 등을 포함한다.
- [0162] 본원에 사용된 용어 "혼성중합체"는 상이한 둘 이상의 타입의 단량체의 중합에 의해 제조되는 중합체를 지칭한다. 따라서, 일반적인 용어 혼성중합체는, 통상적으로 상이한 2 가지 단량체로부터 제조되는 중합체 및 둘 초과의 상이한 타입의 단량체로부터 제조되는 중합체를 지칭하는데 사용되는 공중합체를 포함한다.
- [0163] 용어 "올레핀 기반 중합체"는, 중합된 형태에서 중합체의 총 중량을 기준으로 올레핀, 예컨대 에틸렌 또는 프로필렌을 다수(majority) 중량% 함유하는 중합체이다. 올레핀 기반 중합체의 비제한적인 예는 에틸렌 기반 중합체 및 프로필렌 기반 중합체를 포함한다.
- [0164] 본원에 사용된 용어 "에틸렌 기반 중합체"는 (중합성 단량체의 총 중량을 기준으로) 다수 중량%의 중합된 에틸렌 단량체를 포함하고 임의로 하나 이상의 중합된 공단량체를 포함할 수 있는 중합체를 지칭한다.
- [0165] 본원에 사용된 용어 "에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체"는 (중합성 단량체의 총량을 기준으로) 다수 중량%의 중합된 에틸렌 단량체 및 1종 이상의 중합된 α -올레핀을 포함하는 혼성중합체를 지칭한다.
- [0166] 본원에 사용된 용어 "프로필렌 기반 중합체"는 (중합성 단량체의 총량을 기준으로) 다수 중량%의 중합된 프로필렌 단량체를 포함하고 임의로 하나 이상의 중합된 공단량체를 포함할 수 있는 중합체를 지칭한다.
- [0167] 본원에 사용된 용어 "알킬"은 분지 또는 비분지, 포화 또는 불포화 비시클릭 히드로카본 라디칼을 지칭한다. 적절한 알킬 라디칼의 비제한적인 예는, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, 2-프로페닐 (또는 알릴), 비닐, n-부틸, t-부틸, i-부틸 (또는 2-메틸프로필) 등을 포함한다. 알킬은 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0168] 본원에 사용된 용어 "치환된 알킬"은 방금 기술한 바와 같이, 알킬의 임의의 탄소에 결합된 하나 이상의 수소 원자가 할로젠, 아릴, 치환된 아릴, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 치환된 헤테로시클로알킬, 할로젠, 할로알킬, 히드록시, 아미노, 포스포도, 알콕시, 아미노, 티오, 니트로 및 이들의 조합과 같은 다른 기에 의해 치환된 알킬을 지칭한다. 적절한 치환된 알킬은, 예컨대 벤질, 트리플루오로메틸 등을 포함한다.
- [0169] 본원에 사용된 용어 "아릴"은, 서로 융합되거나 공유 결합되거나 메틸렌 또는 에틸렌 잔기와 같은 공통의 기에 연결되는 복수의 방향족 고리 또는 단일 방향족 고리일 수 있는 방향족 치환체를 지칭한다. 방향족 고리(들)은, 특히 페닐, 나프틸, 안트라세닐 및 비페닐을 포함할 수 있다. 아릴은 6 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0170] 시험 방법

- [0171] 굴곡 모듈러스는 ASTM D790-00에 따라 결정된다.
- [0172] 용융 유량은 프로필렌 기반 중합체에 대해 2.16 kg 중량으로 230 °C에서 ASTM D 1238-01 시험법에 따라 측정된다.
- [0173] 크실렌 가용물(Xylene Solubles: XS)은, 전체 내용이 본원에 참조로 도입된 미국특허 제5,539,309호에 기술된 ^1H NMR 방법을 사용하여 측정된다.
- [0174] 다분산 지수(PDI)는 문헌 [Zeichner GR, Patel PD (1981) "A comprehensive Study of Polypropylene Melt Rheology" Proc. of the 2nd World Congress of Chemical Eng., Montreal, Canada]에 따른 방법을 사용하여 티에이 인스트루먼트(TA Instruments)에서 제조한 응력 제어 동적 분광계인 AR-G2 레오미터(rheometer)에 의해 측정된다. ETC 오븐을 사용하여 180 °C \pm 0.1 °C로 온도를 제어한다. 질소를 사용하여, 산소 및 수분에 의한 샘플의 열화를 방지하도록 오븐의 내부를 퍼징한다. 한 쌍의 25 mm 직경 콘(cone) 및 플레이트(plate) 샘플 홀더를 사용한다. 샘플을 50 mm x 100 mm x 2 mm 플라크(plaque)로 압축 성형한다. 이후, 샘플을 19 mm의 정사각형으로 절단하고 하부 플레이트의 중앙에 로딩한다. 상부 콘의 형상은 (1) 콘 각도: 5:42:20 (도:분:초); (2) 직경: 25 mm; (3) 절단 겹: 149 마이크로미터이다. 하부 플레이트의 형상은 25 mm의 원통형이다.
- [0175] 시험 절차:
- [0176] · 콘 및 플레이트 샘플 홀더를 ETC 오븐에서 180 °C에서 2 시간 동안 가열한다. 이후, 질소 가스의 블랭킷 하에서 겹을 제로(zero)화한다.
- [0177] · 콘을 2.5 mm로 올리고, 샘플을 하부 플레이트의 상부에 로딩한다.
- [0178] · 2 분간 타이밍을 시작한다.
- [0179] · 수직력을 관찰하여, 상부 콘을 즉시 내려서 샘플의 상부 위에 가볍게 위치시킨다.
- [0180] · 2 분 후, 상부 콘을 낮춤으로써 샘플을 165 마이크로미터 겹으로 압착(squeeze down)시킨다.
- [0181] · 수직력을 관찰한다. 수직력이 0.05 뉴턴 미만으로 낮아지면, 스페츨러(spatula)로 초과 샘플을 콘 및 플레이트 샘플 홀더의 에지로부터 제거한다.
- [0182] · 상부 콘을 다시 149 마이크로미터의 절단 겹으로 낮춘다.
- [0183] · 하기 조건 하에서 진동 주파수 스위프(Oscillatory Frequency Sweep) 시험을 수행한다.
- [0184] i. 180 °C에서 5 분간 시험 지연.
- [0185] ii. 주파수: 628.3 r/s 내지 0.1 r/s.
- [0186] iii. 데이터 수집 속도: 5 지점/디케이드(decade).
- [0187] iv. 변형률: 10 %.
- [0188] · 시험이 완료되면, 티에이 인스트루먼트에 의해 제공되는 레올로지 어드밴티지 데이터 분석(Rheology Advantage Data Analysis) 프로그램에 의해 크로스오버 모듈러스 (crossover modulus: G_c)를 검출한다.
- [0189] · $PDI = 100,000 \div G_c$ (단위 Pa).
- [0190] 제한이 아닌 예로서, 이제 본 개시내용의 실시예들을 제공할 것이다.
- [0191] **I. 실릴 디올 에스테르의 합성**
- [0192] 비스(클로로메틸)디알킬실란의 일반적 절차:
- [0193] 환류 응축기 및 적가 깔대기가 장착된 500 mL 3-목 플라스크를 50 mmol의 비스(클로로메틸)메틸클로로실란 (디에틸 유도체의 경우, 비스(클로로메틸)디클로로실란) 및 200 mL의 무수에테르로 채운다. 에테르 중 50 mmol (디에틸 유도체의 경우 120 mmol)의 알킬마그네슘 클로라이드/브로마이드를 교반하면서 플라스크에 첨가한다. 이 용액을 30 분 동안 교반하고, 가열하면서 환류시킨다. 반응의 진행을 GC로 모니터링한다. 반응 완료시, 혼합물을 실온으로 냉각시킨 다음, 플라스크를 얼음물 조(bath)에 위치시키고 반응을 물로 켄칭(quenching)한다. 분리 후, 에테르를 이용하여 수성층을 3 회 추출한다. 합한 에테르 추출물을 염수로 1 회 세척하고, 나트륨 술파이트로 건조시킨다. 여과 후, 여과액을 농축시키고, 잔류물을 진공 하에서증류시켜 무색 오일을 수득한다.

이 제조방법의 수율은 통상 약 85 %이다. ^1H NMR (500 MHz 브뤼커(Bruker)) 스펙트럼 데이터를 하기 표 3에 나타낸다.

표 3

비스(클로로메틸)디알킬실란의 프로톤 NMR 데이터

화합물	구조식	CDCl_3 , 500-MHz 에서 ^1H NMR 스펙트럼 데이터, δ (ppm)
비스(클로로메틸)- 디메틸실란		
비스(클로로메틸)- 디에틸실란		2.94 (s, 4H), 1.03 (t, 6H), 0.81 (q, 4H).
비스(클로로메틸)- 에틸메틸실란		2.89 (s, 4H), 0.99 (t, 3H), 0.76 (q, 2H), 0.20 (s, 3H)
비스(클로로메틸)- 이소부틸메틸실란		2.96 (s, 4H), 1.85 (헵타트, 1H), 0.98 (d, 6H), 0.80 (d, 2H), 0.23 (s, 3H)

비스(클로로메틸)디메틸실란을 펜실베이니아주 모리스빌 소재의 젤레스트 인크(Gelest, Inc.)로부터 구입하였다.





500 mL 3-목 둥근 바닥 플라스크를 25 mmol의 디클로로디메틸실란, 50 mmol g의 브로모클로로메탄 및 150 ml의 무수THF로 채운다. 드라이아이스/아세톤 조를 이용하여 플라스크를 -78°C 로 냉각시킨다. 이 용액에 헥산 중 2.5 M 부틸 리튬 용액 20 ml를 20 분의 시간 동안 적가한다. 첨가 완료 후, 이 온도에서 추가 20 분 동안 혼합물을 교반한 다음, 1 시간 동안 실온으로 가온한다. 포화 NH_4Cl 용액으로 혼합물을 켄칭한다. 분리 후, 에테르 (3 X 50 ml)를 이용하여 수성층을 추출하고, 합한 에테르 추출물을 염수로 1 회 세척하고 나트륨 술페이트로 건조시킨다. 여과 후, 여과액을 농축시킨다. 잔류물을 진공 하에서 증류시켜 무색 오일을 수득한다. 수율은 약 70 %이다.

비스(벤조일옥시메틸)디알킬실란의 일반적 절차:

1000 mL 둥근 바닥 플라스크를 0.04 mol의 비스(클로로메틸)디알킬실란, 12.8 g (0.08 mol)의 칼륨 벤조에이트, 및 400 ml의 무수DMF로 채운다. 혼합물을 충분히 교반하면서 100°C 로 가열한다. 6 내지 8 시간 후, 혼합물을 실온으로 냉각시킨 다음, 400 ml의 얼음물에 붓는다. 에테르 (3 X 200 ml)를 이용하여 혼합물을 추출한다. 합한 에테르 추출물을 염수로 1 회 (50 ml) 세척하고 50 g의 나트륨 술페이트로 건조시킨다. 여과 후, 여과액을 농축시키고 진공 하에서 쿠겔로어(Kugelrohr)를 이용하여 증류시키거나 플래시 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 무색 오일을 수득한다. ^1H NMR 스펙트럼 데이터를 표 4에 나타낸다. 이 제조방법의 수율은 대개 거의 80 %이다.

표 4

실릴 디올 에스테르의 프로톤 NMR 데이터

화합물	구조식	CDCl_3 에서 ^1H NMR 스펙트럼 데이터, δ (PPM)
비스(벤조일옥시)디메틸실란 (IED 1)		8.00 (d, 4H), 7.55 (t, 2H), 7.40 (t, 4H), 4.20 (s, 4H), 0.30 (s, 6H).
비스(벤조일옥시)디에틸실란 (IED 2)		8.02 (d, 4H), 7.56 (t, 2H), 7.42 (t, 4H), 4.27 (s, 4H), 1.11 (t, 4H), 0.86 (q, 6H).
비스(벤조일옥시)에틸메틸실란 (IED 3)		8.00 (d, 4H), 7.54 (t, 2H), 7.40 (t, 4H), 4.21 (s, 4H), 1.08 (t, 3H), 0.83 (q, 2H), 0.26 (s, 3H).
비스(벤조일옥시)- 이소부틸메틸실란 (IED 4)		8.00 (d, 4H), 7.54 (t, 2H), 7.40 (t, 4H), 4.20 (s, 4H), 1.92 (헵타트, 1H), 1.00 (d, 6H), 0.86 (d, 2H), 0.30 (s, 3H).

[0200]

II. 전촉매 조성물

[0201]

표 5에 나타난 중량에 따라 전촉매 전구체를, 기계식 교반기 및 바닥 여과장치를 구비한 플라스크에 채운다. $TiCl_4$ 와 클로로벤젠(1/1 부피)의 혼합 용매 60 ml를 플라스크에 도입한 다음, 2.52 mmol의 내부 전자 공여체를 첨가한다. 혼합물을 목적하는 반응 온도(표 6에 나타냄)로 가열하고, 액체를 여과하기 전에 250 rpm으로 교반하면서 60 분 동안 이 온도에 유지한다. 혼합 용매 60 ml를 다시 첨가하고, 교반하면서 60 분 동안 목적하는 동일한 온도에서 반응이 지속되게 한 후, 여과한다. 이 방법을 1 회 반복한다. 70 ml의 이소-옥탄을 사용하여 주위 온도에서 생성된 고체를 세척한다. 여과에 의해 용매를 제거한 후, N_2 유동에 의해 고체를 건조시킨다.

표 5

전촉매 전구체	중량
MagTi-1	3.0g
ME	3.0g
SHAC TM 310	2.0g
0074-45-1	3.24g

[0202]

[0203]

MagTi-1 (MagTi)은 $Mg_3Ti(OEt)_8Cl_2$ 조성물과 혼합된 Mg/Ti 전구체이다. ME (MagMo)는 마그네슘 에톡시드를 나타낸다. SHACTM 310은, 전체 내용이 본원에 참조로 도입된 미국특허 제6,825,146호의 실시예 2에 따라 제조된 벤조에이트-함유 전촉매 (MagTi 전촉매 전구체와 에틸 벤조에이트 내부 전자 공여체로부터 제조된 BenMag 전촉매 전구체)이다. 화합물 0074-45-1은 유동 N_2 하에서 $\sim 90^\circ C$ 에서 EtOH의 부분 제거 이후 $MgCl_2$ 의 EtOH 부가물이다. 생성된 전촉매 조성물 각각의 Ti 함량을 표 6에 나열한다.

표 6

전촉매 조성물

종류 (IED/전구체)	ID#	Ti%	DiBP 중량%	디올 에스테르 중량%	EB 중량%
IED 1/MagTi@115°C	2549-8-1	2.33		NM	NM
IED 1/Mg(OEt) ₂ @100°C	1332-46-3	5.24		12.05	2.36
IED 1/ $MgCl_2 \cdot EtOH$ @100°C	1332-46-4	4.04		14.25	1.03
*DE/MagTi @115°C	1332-45-1	2.79		NM	0.11
*DiBP/MagTi @ 115°C	2549-8-2	2.84	NM		
*DiBP/MagTi @ 115°C	1332-45-2	3.22	13.56		
IED 1/SHAC TM 310 @100°C	2521-19-2	3.27		NM	0.20
IED 1/SHAC TM 310 @100°C	2549-8-3	2.44		NM	NM
IED 1/SHAC 310 TM @100°C	1332-46-1	2.62		15.12	0.39
DE/SHAC 310 TM @100°C	1332-45-3	2.46		NM	0.45
*DiBP/SHAC 310 TM @100°C	2521-19-3	3.49	17.62		1.00
*DiBP/SHAC 310 TM @100°C	2549-8-4	3.90	NM		NM
*DiBP/SHAC 310 TM @100°C	1332-44-1	3.40	23.95		1.20
*DiBP/SHAC 310 TM @100°C	1332-45-4	3.80	20.59		1.27
IED 2/SHAC 310 TM @100°C	1332-44-2	3.19		NM	0.31
IED 3/SHAC 310 TM @100°C	1332-44-3	2.86		NM	0.58
IED 4/SHAC 310 TM @100°C	1332-44-4	3.06		NM	2.62

*= 비교예

DiBP = 디-이소부틸프탈레이트

IED = 내부 전자 공여체 (표 4)

DE = 2,2-디메틸-1,3-프로필렌 글리콜 디벤조에이트

중량% = 전촉매의 총 중량 기준

NM = 미측정

[0204]

[0205]

III. 중합

[0206]

1-갤런 오토클레이브(autoclave) 내 액체 프로필렌에서 중합을 수행한다. 컨디셔닝 후, 반응기를 1375 g의 프로필렌 및 목표량의 수소로 채우고, $62^\circ C$ 가 되게 한다. 외부 전자 공여체 (DCPDMS 또는 NPTMS)를, 미네랄 오일 중 5.0 중량% 촉매 슬러리인 이소옥탄 중 0.27-M 트리에틸알루미늄 용액 (하기 데이터 표에 나타냄)에 첨가하고, 반응기에 주입하여 중합을 개시하기 전에 20 분 동안 주위 온도에서 예비혼합한다. 고압 촉매 주입 펌프를 사용하여, 예비혼합된 촉매 성분을 이소옥탄을 이용하여 반응기로 플러싱(flushing)한다. 발열 이후, 온도를 $67^\circ C$ 로 제어한다. 총 중합 시간은 1 시간이다. 촉매 성능 및 생성된 중합체 특성을 표 7-10에 제공한다.

표 7

MagMo 및 MagTi 전촉매 전구체로부터 제조된 촉매의 성능

전촉매 종류	촉매 번호	EED	촉매 (mg)	TEAI (mmol)	Al/ EED	H ₂ (scc)	활성도 (kg/g-hr)	BD (g/cc)	MF	XS (중량%)	PDI	모듈러스 (kpsi)
IED 1/MagTi@115°C	2549-8-1	DCPDMS	17.4	2.00	8	2000	11.8	0.31	1.9	5.03	5.38	
IED 1/Mg(OEt) ₂ @100°C	1332-46-3	DCPDMS	14.6	2.00	8	5000	8.8	0.20	79.1	7.59		
			14.6	2.00	8	400	6.4	0.19	2.0	8.11	6.14	
IED 1/MgCl ₂ ·n(EtOH) @100°C	1332-46-4	DCPDMS	17.4	2.00	8	3000	12.9	0.32	6.8	5.88		
			16.4	2.00	8	400	7.6	0.31	1.4	7.96	7.73	
*DE/MagTi @115°C	1332-45-1	DCPDMS	15.7	2.00	8	1870	8.9	0.23	2.0	6.02	6.85	
*DiBP/MagTi @115°C	2549-8-2	DCPDMS	11.8	2.00	8	1300	39.6	0.40	4.7	3.34	4.92	
	1332-45-2	DCPDMS	11.6	2.00	8	1250	38.6	0.37	5.3	3.23		214

*= 비교예

DCPDMS = 디시클로펜틸디메톡시실란

DiBP = 디이소부틸프탈레이트

IED = 내부 전자 공여체 (표 4)

XS = 크실렌 가용물

BD = 안정된 벌크 밀도

DE = 2,2-디메틸-1,3-프로필렌 글리콜 디벤조에이트

EED = 외부 전자 공여체

MF = 용융 유량 (g/10 분)

[0207]

[0208]

표 7의 데이터는 실릴 디올 에스테르 IED 1을 사용하여 제조된 전촉매가, 내부 전자 공여체로 DiBP를 함유하는 전촉매로부터 제조된 프로필렌 기반 중합체에 비해, 유의하게 넓은 PDI를 갖는 프로필렌 기반 중합체를 생성한다는 것을 보여준다.

표 8

BenMag 전촉매 전구체로부터 제조된 촉매의 성능

전촉매 종류	촉매 번호	EED	촉매 (mg)	TEAI (mmol)	Al/ EED	H ₂ (scc)	활성도 (kg/g-hr)	BD (g/cc)	MF	XS (중량%)	PDI	모듈러스 (kpsi)
IED 1/SHAC™ 310 @ 100°C	2521-19-2	DCPDMS	16.3	1.00	4	1870	22.3	0.38	0.9	2.4		
			16.3	2.00	8	3740	27.9	0.41	1.1	3.52		
			16.3	2.00	8	7480	24.1	0.39	9.4	3.18		
			16.3	1.00	4	7480	24.4	0.37	7.0	3.80		
		NPTMS	16.3	1.00	4	3740	24.0	0.39	0.5	2.78		
			16.3	1.00	4	1400	22.1	0.39	<0.2	1.88		
			16.3	2.00	8	2800	23.5	0.41	0.4	2.63		
			16.3	2.00	8	5600	21.0	0.40	5.3	2.75		
	2549-8-3	DCPDMS	16.3	1.00	4	2800	22.5	0.40	1.4	2.94		
			16.3	1.00	4	5600	20.4	0.39	2.9	2.49		
			11.8	2.00	8	5000	28.4	0.40	4.1	3.11		
			11.8	2.00	8	7400	29.0	0.41	5.6	3.18	7.03	
DE/SHAC™ 310 @ 100°C	1332-46-1	DCPDMS	16.1	2.00	8	5000	31.8	0.39	3.3	3.21		248
	1332-45-3	DCPDMS	10.6	2.00	8	15500	28.3	0.40	43.8	4.09		
			10.6	2.00	8	5000	26.5	0.41	1.7	3.64	7.16	253
			12.8	2.00	8	10000	24.6	0.39	11.8	2.47		
	2521-19-3	NPTMS	16.4	1.00	4	1400	19.7	0.39	4.9	3.69		
			16.4	1.00	4	1870	24.9	0.38	3.0	3.29		
	2549-8-4	DCPDMS	17.4	2.00	8	2000	28.9	0.40	2.6	3.78	5.26	
			9.3	2.00	8	1300	33.0	0.41	3.3	3.19	4.61	
DiBP/SHAC™ 310 @ 100°C	1332-44-1	DCPDMS	11.3	2.00	8	1200	30.0	0.38	2.0	3.73		216
	1332-45-4	DCPDMS	11.3	2.00	8	1870	34.4	0.39	11.1	4.25		
			11.3	2.00	8	850	28.0	0.40	2.5	3.59	4.96	231
			11.3	2.00	8	900	26.3	0.40	2.3	3.28	5.06	232

BD = 안정된 벌크 밀도

DE = 2,2-디메틸-1,3-프로필렌 글리콜 디벤조에이트

EED = 외부 전자 공여체

MF = 용융 유량 (g/10 분)

XS = 크실렌 가용물

DCPDMS = 디시클로펜틸디메톡시실란

DiBP = 디이소부틸프탈레이트

IED = 내부 전자 공여체 (표 4)

NPTMS = n-프로필트리메톡시실란

[0209]

[0210]

표 7과 표 8의 데이터 비교는, 벤조에이트-함유 염화마그네슘 (BenMag) 전구체를 사용함으로써 촉매 활성 및 입체선택성이 개선되며, 실릴 디올 에스테르 (IED 1) 또는 단순한 디올 에스테르 (DE) 내부 공여체 두 경우 모두에서 넓은 PDI가 유지된다는 것을 나타낸다. 또한, IED 1 및 DE 내부 공여체 두 경우 모두에서 PDI 및 굴곡 모듈러스 모두가 DiBP-기반 촉매에 비해 유의한 개선이 존재한다.

표 9

BenCat 전구체 및 실릴 디올 에스테르 내부 공여체를 갖는 촉매의 성능

전 촉매 종류	촉매 번호	EED	촉매 (mg)	TEAI (mmol)	Al/ SCA	H ₂ (scc)	활성도 (kg/g- hr)	BD (g/cc)	MF	XS (중량%)	PDI	모듈러스 (kpsi)
IED 1/SHAC 310 @100°C	2521-19-2	DCPDMS	16.3	1.00	4	1870	22.3	0.38	0.93	2.4		
			16.3	2.00	8	3740	27.9	0.41	1.13	3.52		
			16.3	2.00	8	7480	24.1	0.39	9.39	3.18		
			16.3	1.00	4	7480	24.4	0.37	6.96	3.80		
			16.3	1.00	4	3740	24.0	0.39	0.51	2.78		
		NPTMS	16.3	1.00	4	1400	22.1	0.39	<0.22	1.88		
			16.3	2.00	8	2800	23.5	0.41	0.41	2.63		
			16.3	2.00	8	5600	21.0	0.40	5.34	2.75		
			16.3	1.00	4	2800	22.5	0.40	1.40	2.94		
			16.3	1.00	4	5600	20.4	0.39	2.89	2.49		
	2549-8-3	DCPMS	11.8	2.00	8	5000	28.4	0.40	4.12	3.11		
	1332-46-1	DCPDMS	11.8	2.00	8	7400	29.0	0.41	5.60	3.18	7.03	
			16.1	2.00	8	5000	31.8	0.39	3.27	3.21		248
IED 2/SHAC 310 @100°C	1332-44-2	DCPDMS	15.3	2.00	8	1870	31.8	0.41	0.39	2.73		
			15.3	2.00	8	5000	20.9	0.41	2.34	1.40	6.88	269
			10.2	2.00	8	10000	34.2	0.40	10.79	3.28	6.93	270
			15.0	2.00	8	1870	40.2	0.41	0.40	1.82		
			14.8	2.0	4	1870	45.8	0.39	0.13	2.13		
IED 3/SHAC 310	1332-44-3	DCPDMS	9.9	2.00	4	2750	42.3	0.41	1.57	3.00	6.56	250
			9.9	2.00	8	3000	38.5	0.40	1.20	2.97	6.29	246
IED 4/SHAC 310 @100°C	1332-44-4	DCPDMS	9.9	2.00	8	4500	34.4	0.42	3.77	3.13	6.57	252
			9.9	2.00	8	5000	42.4	0.42	4.17	3.82	6.25	262
			9.9	2.00	8	5000	32.3	0.38	4.73	2.78	6.33	
			9.9	2.00	8	1000	40.5	0.41	18.31	2.81		
			7.9	2.00	8	15000	34.9	0.40	53.34	3.58		
			7.9			17500	27.1	0.37	173.32	4.78		

BD= 안정된 벌크 밀도
EED = 외부 전자 공여체
MF = 용융 유량 (g/10 분)
XS = 크실렌 가용물
DCPDMS = 디시클로펜틸디메톡시실란
IED = 내부 전자 공여체 (표 4)
NPTMS = n-프로필트리메톡시실란

[0211]

[0212]

표 9의 데이터는 실릴 디올 에스테르의 구조를 변화시킴으로써 촉매 활성 및 입체선택성을 개질할 수 있고, 촉매 성능 및 중합체 특성은 DiBP-기반 촉매와 구별됨을 보여준다.

[0213]

본 개시내용은 본원에 포함된 실시양태 및 예시로 제한되지 않으며, 실시양태의 일부 및 하기 특허청구범위의 범위 내에 속하는 다른 실시양태의 요소의 조합을 비롯한 변형된 형태의 실시양태들을 포함한다는 것을 분명히 하고자 한다.