



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0140407
(43) 공개일자 2017년12월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/659 (2006.01) C08F 110/06 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01) C08F 4/643 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 4/65912 (2013.01)
C08F 110/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7034969
(22) 출원일자(국제) 2016년05월18일
심사청구일자 2017년12월04일
(85) 번역문제출일자 2017년12월04일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/061078
(87) 국제공개번호 WO 2016/184884
국제공개일자 2016년11월24일
(30) 우선권주장
15168208.5 2015년05월19일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘
이탈리아 아이-20127 밀라노 비아 소페르가 14/에이
(72) 발명자
미그노그나, 알렉산드로
이탈리아 페라라 아이-44122 피.엘이 도네가니 바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘.
카슈린, 이고르
러시아 119607 모스크바 아파트 921 25/4 라멘키 스트리트
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
남호현

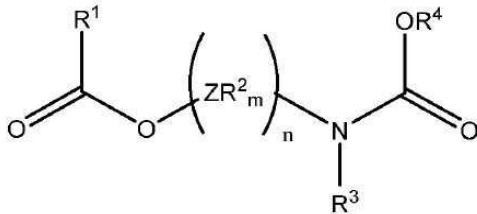
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **올레핀 중합용 촉매 성분**

(57) 요약

Mg, Ti 및 하기 화학식 (I)의 전자 공여체를 포함하는 올레핀의 중합용 고체 촉매 성분으로서,

[화학식 1]



상기 식에서, 독립적으로 Z는 가교기이고, 상기 R²기는 서로 동일하거나 상이하며, 수소 또는 C₁-C₂₀ 탄화수소 라디칼이며, m은 Z의 원자가를 만족시키는 수이고, n은 1 내지 10의 범위의 정수이고, R¹ 및 R⁴는 선택적으로 할로젠, P, S, N 및 O로부터 선택된 헤테로 원자를 함유하는 C₁-C₁₅ 탄화수소기로부터 선택되고; R₃기는 수소 또는 R₄기이다. 상기 고체 촉매성분을 기본으로 하는 촉매 시스템은 높은 활성 및 입체 특이성을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/38 (2013.01)
C08F 4/6435 (2013.01)
C08F 2500/12 (2013.01)
C08F 2500/15 (2013.01)

(72) 발명자

모리니, 지암피에로

이탈리아 페라라 44122 12 도네가니 피.엘이 바셀
폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘.

니판테브, 일리아

러시아 119526 모스크바 12/3 아파트 60 코미사로
프 스트리트 바킨스키 26

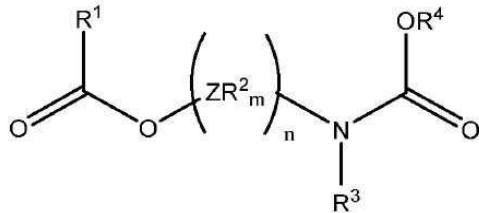
명세서

청구범위

청구항 1

올레핀의 중합용 고체 촉매 성분으로서, Mg, Ti 및 하기 화학식 (I)의 전자 공여체를 포함하고,

[화학식 1]



상기 식에서, 독립적으로, Z는 C, Si, Ge, O, N, S 또는 P로부터 선택되며, 단, 원자 O, S 및 N은 화학식 (I)의 에스테르 산소 또는 카르복실 질소 중 어느 하나에 직접 결합하지 않으며, 상기 R²기는 서로 동일하거나 상이하며, 수소 또는 필요에 따라 할로젠, P, S, N, O 및 Si로부터 선택된 헤테로 원자를 함유하는 C₁-C₂₀ 탄화수소 라디칼이며, 이들은 함께 융합되어 하나 이상의 환을 형성할 수 있으며, m은 Z의 원자가를 만족시키는 수이고, n은 1 내지 10의 범위의 정수이고, R¹ 및 R⁴는 선택적으로 할로젠, P, S, N 및 O로부터 선택된 헤테로 원자를 함유하는 C₁-C₁₅ 탄화수소기로부터 선택되고; R³ 기는 수소 또는 R⁴ 기인, 촉매 성분.

청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 (I)의 (ZR²_m)_n 기는 C₁-C₁₅ 탄화수소기로 및/또는 선택적으로 할로젠, P, S, N, O 및 Si로부터 선택된 헤테로 원자로 치환되는, 지방족, 지환족 및 방향족 2가 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 n은 1 내지 6개의 범위의 원자인, 촉매 성분.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 (ZR²_m)_n기는 n이 1 내지 6개의 범위의 탄소 원자인 지방족 또는 지환족 가교기인, 촉매 성분.

청구항 4

제1항에 있어서, R¹기는 아릴기 및 알킬아릴기로부터 선택되는, 촉매 성분.

청구항 5

제4항에 있어서, R¹기는 페닐기로부터 선택되는, 촉매 성분.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 페닐기가 할로젠 및/또는 C₁-C₅ 알킬기로 치환되는, 촉매 성분.

청구항 7

제1항에 있어서, R³기가 독립적으로 할로젠 또는 C₁-C₁₀ 알킬기로부터 선택되는, 촉매 성분.

청구항 8

제7항에 있어서, R³기가 독립적으로 C₁-C₅ 알킬기로부터 선택되는, 촉매 성분.

청구항 9

제1항에 있어서, R⁴기가 독립적으로 C₁-C₁₀ 알킬기로부터 선택되는, 촉매 성분.

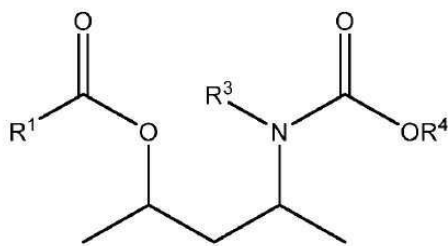
청구항 10

제9항에 있어서, R⁴기가 C₁-C₅ 알킬기로부터 선택되는, 촉매 성분.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 전자 공여체가 하기 화학식(III)의 것으로부터 선택되며,

[화학식 3]



상기 식에서, R¹기는 선택적으로 할로젠 및/또는 C₁-C₅ 알킬기로 치환된 페닐기이고, R³은 수소 또는 C₁-C₂₀ 탄화수소기이고, R⁴는 C₁-C₁₀ 알킬기인, 촉매 성분.

청구항 12

제11항에 있어서, R³은 수소 또는 메틸이고, R⁴는 C₁-C₁₅ 알킬기인, 촉매 성분.

청구항 13

올레핀 중합용 촉매로서:

- (i) 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 고체 촉매 성분 및
- (ii) 알킬알루미늄 화합물 및 선택적으로,
- (iii) 외부 전자 공여 화합물 사이의 반응 생성물을 포함하는, 올레핀 중합용 촉매.

청구항 14

제13항에 있어서, 외부 전자 공여체 화합물을 추가로 포함하는, 촉매.

청구항 15

촉매계의 존재 하에 수행되는 올레핀 CH₂=CHR의 (공)중합의 방법으로서, 여기서 R은 수소 또는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 히드로카르빌 라디칼이고, 상기 촉매계가:

- i. 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 고체 촉매 성분;
- ii. 알킬알루미늄 화합물 및,
- iii. 선택적으로 외부 전자 공여체 화합물 사이의 반응 생성물을 포함하는, 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 Ti 원자가 담지된 Mg 디할라이드계 담체 및 에스테르 및 카르바메이트 관능기를 함유하는 전자 공여체 화합물을 포함하는 올레핀, 특히 프로필렌의 중합을 위한 촉매 성분에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 성분으로부터 얻어진 촉매, 및 올레핀, 특히 프로필렌의 중합 방법에서의 이의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 올레핀의 입체 특이적 중합을 위한 촉매 성분은 당업계에서 개시되어 있다. 프로필렌의 중합에 관해서는, 일반적으로 Al-알킬 화합물과 조합하여 사용되는 티타늄 화합물 및 내부 전자 공여체 화합물이 담지된 마그네슘 디할라이드로 구성된 고체 촉매 성분을 포함하는 지글러-나타 촉매가 사용된다. 그러나, 통상적으로 중합체의 더 높은 결정성이 요망되는 경우, 보다 높은 이소택틱성(isotacticity)을 얻기 위해서는 외부 공여체(예를 들어, 알콕시실란)가 필요하다. 프탈산의 에스테르, 특히 디이소부틸 프탈레이트는 촉매 제조에서 내부 공여체로 사용된다. 프탈레이트는 외부 공여체로서 알킬알콕시실란과 함께 내부 공여체로서 사용된다. 이러한 촉매 시스템은 활성, 이소택틱성 및 크실렌 불용성과 관련하여 양호한 성능을 제공한다.

[0003] 이 촉매 시스템의 사용과 관련한 문제 중 하나는 프탈레이트가 최근 몇 가지 우려를 야기하였다는 것인데, 이때문에 이러한 클래스 내의 일부 화합물이 건강상 중대한 문제의 원인으로 분류되었다.

[0004] 그 결과, 프로필렌 중합을 위한 촉매 성분의 제조에 사용하기 위한 대체 클래스의 내부 공여체를 발견하기 위한 연구 활동이 활발하게 이루어지고 있다.

[0005] 시험된 촉매의 일부는 동시에 아미도기 및 에스테르기를 갖는 공여체 구조를 함유한다. W02011/106494호에는 지방족 1,3-아미노 알코올로부터 유래하는 치환된 아미드 에스테르가 기재되어 있다. 이들 구조에 의해 생성된 촉매는 완전히 만족스러운 성능을 갖지 못한다.

발명의 내용

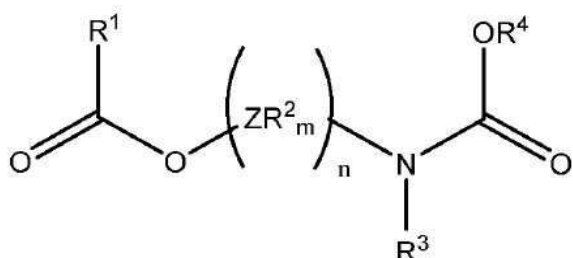
해결하려는 과제

[0006] 놀랍게도, 본 출원인은, 아미노 알코올로부터 유래되는 특정 구조 내에 카르바메이트 및 에스테르 관능기의 둘 모두를 함유하는, 일 클래스의 공여체가 활성 및 입체 특이성의 우수한 균형을 나타내는 촉매를 생성한다는 것을 밝혀냈다.

과제의 해결 수단

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은 Mg, Ti 및 하기 화학식 (I)의 전자 공여체를 포함하는 올레핀의 중합용 촉매 성분을 개시한다.

[0008] [화학식 1]



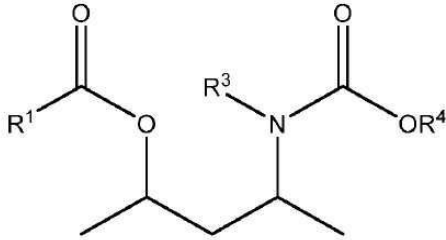
[0009] 상기 식에서, 독립적으로 Z는 C, Si, Ge, O, N, S 또는 P로부터 선택되며, 단, 원자 O, S 및 N은 화학식 (I)의 에스테르 산소 또는 카르복산 질소 중 어느 하나에 직접 결합하지 않으며, 상기 R²기는 서로 동일하거나 상이하고, 수소 또는 선택적으로 할로젠, P, S, N, O 및 Si로부터 선택된 헤테로 원자를 함유하는 C₁-C₂₀ 탄화수소 라디칼이며, 이들은 함께 융합되어 하나 이상의 환을 형성할 수 있고, m은 Z의 원자가를 만족시키는 수이며, n은 1 내지 10의 범위의 정수이고, R¹ 및 R⁴는 선택적으로 할로젠, P, S, N 및 O로부터 선택된 헤테로 원자를 함유하

C₅ 알킬기, 특히 메틸로부터 선택된다.

[0022] R⁴ 기는 바람직하게는 C₁-C₁₀ 알킬기로부터 선택되고, 더욱더 바람직하게는 C₁-C₅ 알킬기, 특히 에틸로부터 선택된다.

[0023] 하기 화학식(III)의 구조가 특히 바람직하다:

[0024] [화학식 3]



[0025]

[0026] 상기 식에서, R¹기는 선택적으로 할로젠 및/또는 C₁-C₅ 알킬기로 치환된 페닐기이고, R³은 수소 또는 C₁-C₂₀ 탄화수소기이고, R⁴는 C₁-C₁₀ 알킬기이다. 바람직하게는, R³은 수소 또는 메틸이고, R⁴는 C₁-C₅ 알킬기이다. 이들 구조는 syn 형태가 종종 우세한 경우가 있지만, 가변적인 비율로 입체 이성질체 혼합물의 존재를 암시할 수 있는 다른 입체형태로 존재할 수 있다. 특히, syn/anti의 비는 2:1 내지 10:1의 범위일 수 있다. 특정한 예로서, 본 발명자는 화학식 (III)의 특정 구조에 대하여, syn/anti의 비가 7:1 내지 10:1의 범위라는 것을 보고한다.

[0027] 바람직하게는, 고체 촉매 성분 중의 전자 공여체 화합물의 최종 양은 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 3 내지 20 중량%의 범위이다.

[0028] 화학식(I)의 구조의 비제한적인 예는 다음과 같다:

[0029] 4-((부톡시카르보닐)(메틸)아미노)펜탄-2-일 3-클로로벤조에이트, 4-((부톡시카르보닐)(메틸)아미노)펜탄-2-일 4-클로로벤조에이트, 4-((에톡시카르보닐)(에틸)아미노)펜탄-2-일 3-클로로벤조에이트, 4-((에톡시카르보닐)(에틸)아미노)펜탄-2-일 4-클로로벤조에이트, 4-((에톡시카르보닐)(에틸)아미노)펜탄-2-일 4-프로필벤조에이트, 4-((에톡시카르보닐)(에틸)아미노)펜탄-2-일 벤조에이트, 4-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)-3-메틸펜탄-2-일 3-클로로벤조에이트, 4-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)-3-메틸펜탄-2-일 4-프로필벤조에이트, 4-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)-3-메틸펜탄-2-일 벤조에이트, 4-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)펜탄-2-일 3-클로로벤조에이트, 4-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)펜탄-2-일 3-메틸부타노에이트, 4-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)펜탄-2-일 4-클로로벤조에이트, 4-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)펜탄-2-일 4-프로필벤조에이트, 4-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)펜탄-2-일 아세테이트, 4-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)펜탄-2-일 벤조에이트, 4-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)펜탄-2-일 피발레이트, 4-((에톡시카르보닐)아미노)펜탄-2-일 3-클로로벤조에이트, 4-((에톡시카르보닐)아미노)펜탄-2-일 4-클로로벤조에이트, 4-((에톡시카르보닐)아미노)펜탄-2-일 4-프로필벤조에이트, 4-((에톡시카르보닐)아미노)펜탄-2-일 벤조에이트, 4-((메톡시카르보닐)(메틸)아미노)펜탄-2-일 벤조에이트, 4-(벤질(에톡시카르보닐)아미노)펜탄-2-일 3-클로로벤조에이트, 4-(벤질(에톡시카르보닐)아미노)펜탄-2-일 4-클로로벤조에이트, 4-(벤질(에톡시카르보닐)아미노)펜탄-2-일 4-프로필벤조에이트, 4-(벤질(에톡시카르보닐)아미노)펜탄-2-일 벤조에이트, 4-(메틸(프로폭시카르보닐)아미노)펜탄-2-일 4-프로필벤조에이트, (9-(((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)메틸)-9H-플루오렌-9-일)메틸 3-클로로벤조에이트, (9-(((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)메틸)-9H-플루오렌-9-일)메틸 4-클로로벤조에이트, (9-(((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)메틸)-9H-플루오렌-9-일)메틸 벤조에이트, 2-(((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)메틸)-2-이소부틸-4-메틸펜탄-2-일 벤조에이트, 2-(((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)메틸)-2-이소프로필-3-메틸부틸 4-프로필벤조에이트, 2-(((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)메틸)-2-이소프로필-5-메틸헥실 3-클로로벤조에이트, 2-(((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)메틸)-2-이소프로필-5-메틸헥실 4-프로필벤조에이트, 2-(((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)메틸)페닐 4-클로로벤조에이트, 2-(((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)메틸)페닐 4-프로필벤조에이트, 2-(((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)메틸)페닐 벤조에이트, 2-(1-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)메틸)페닐 4-프로필벤조에이트, 3-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)-2,2-디메틸프로필 3-클로로벤조에이트, 3-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)-

르보닐)아미노)-6-메틸페닐 아세테이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)아미노)-6-메틸페닐 벤조에이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)아미노)-6-메틸페닐 피발레이트, 2-(벤질(에톡시카르보닐)아미노)-4-(tert-부틸)-6-메틸페닐 3-클로로벤조에이트, 2-(벤질(에톡시카르보닐)아미노)-4-(tert-부틸)-6-메틸페닐 4-클로로벤조에이트, 2-(벤질(에톡시카르보닐)아미노)-4-(tert-부틸)-6-메틸페닐 4-프로필벤조에이트, 2-(벤질(에톡시카르보닐)아미노)-4-(tert-부틸)-6-메틸페닐 벤조에이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)(이소부틸)아미노)-6-메틸페닐 3-클로로벤조에이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)(이소부틸)아미노)-6-메틸페닐 4-클로로벤조에이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)(이소부틸)아미노)-6-메틸페닐 4-프로필벤조에이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)(이소부틸)아미노)-6-메틸페닐 벤조에이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)(페닐)아미노)-6-메틸페닐 3-클로로벤조에이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)(페닐)아미노)-6-메틸페닐 4-클로로벤조에이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)(페닐)아미노)-6-메틸페닐 4-프로필벤조에이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)(페닐)아미노)-6-메틸페닐 벤조에이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)(에틸)아미노)페닐 3-클로로벤조에이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)(에틸)아미노)페닐 4-클로로벤조에이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)(에틸)아미노)페닐 4-프로필벤조에이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)(에틸)아미노)페닐 아세테이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)(에틸)아미노)페닐 벤조에이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)(에틸)아미노)페닐 피발레이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)페닐 3-클로로벤조에이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)페닐 4-클로로벤조에이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)페닐 아세테이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)페닐 벤조에이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)페닐 피발레이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)아미노)페닐 3-클로로벤조에이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)아미노)페닐 4-클로로벤조에이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)아미노)페닐 4-프로필벤조에이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)아미노)페닐 아세테이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)아미노)페닐 벤조에이트, 4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)아미노)페닐 피발레이트, 1-((에톡시카르보닐)아미노)나프탈렌-2-일 벤조에이트, 2-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)나프탈렌-1-일 3-클로로벤조에이트, 2-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)나프탈렌-1-일 4-클로로벤조에이트, 2-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)나프탈렌-1-일 4-프로필벤조에이트, 2-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)나프탈렌-1-일 벤조에이트, 2-((에톡시카르보닐)아미노)나프탈렌-1-일 3-클로로벤조에이트, 2-((에톡시카르보닐)아미노)나프탈렌-1-일 4-클로로벤조에이트, 2-((에톡시카르보닐)아미노)나프탈렌-1-일 4-프로필벤조에이트, 2-((에톡시카르보닐)아미노)나프탈렌-1-일 벤조에이트, 3-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)나프탈렌-2-일 4-클로로벤조에이트, 3-((에톡시카르보닐)아미노)나프탈렌-2-일 4-클로로벤조에이트, 3-((에톡시카르보닐)아미노)나프탈렌-2-일 벤조에이트, 8-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)나프탈렌-1-일 4-프로필벤조에이트, 8-((에톡시카르보닐)아미노)나프탈렌-1-일 4-클로로벤조에이트, 8-((에톡시카르보닐)아미노)나프탈렌-1-일 벤조에이트, 4-((에톡시카르보닐)(프로필)아미노)펜탄-2-일 4-메틸벤조에이트, 4-(부틸(에톡시카르보닐)아미노)펜탄-2-일 벤조에이트, 4-(부틸(에톡시카르보닐)아미노)펜탄-2-일 4-메틸벤조에이트, 4-(부틸(에톡시카르보닐)아미노)펜탄-2-일 4-클로로벤조에이트, 4-(부틸(에톡시카르보닐)아미노)펜탄-2-일 4-플루오로벤조에이트, 4-((에톡시카르보닐)(4-플루오로페닐)아미노)펜탄-2-일 4-프로필벤조에이트, 4-(부틸(에톡시카르보닐)아미노)펜탄-2-일 3-메틸부타노에이트.

[0030] 화학식 (I) 및 (II)에 속하는 화합물은 일반적으로 아미노알코올 HO-A-NRH를 적합한 클로로포르메이트와 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 이어서 모노카르바메이트-모노알코올을 적합한 아실 클로라이드와 반응시킨다. 두 단계 모두 염기의 존재 하에 수행된다.

[0031] 본 발명의 고체 촉매 성분에서, Ti 원자의 양은 상기 촉매 성분의 총 중량에 대하여 바람직하게는 2.5 중량% 초과, 보다 바람직하게는 3.0 중량% 초과이다.

[0032] 상술한 바와 같이, 본 발명의 촉매 성분은, 상기 전자 공여체 외에, Ti, Mg 및 할로젠을 포함한다. 특히, 촉매 성분은 적어도 Ti-할로젠 결합을 갖는 티타늄 화합물 및 Mg 할라이드 상에 담지된 상기 언급된 전자 공여체 화합물을 포함한다. 할로젠화 마그네슘은 지글러-나타 촉매의 담체로서 특허문헌에 널리 알려져 있는 활성형의 MgCl₂인 것이 바람직하다. 미국특허 제4,298,718호 및 미국특허 제4,495,338호는 지글러-나타 촉매작용에서 이들 화합물의 사용을 최초로 기재하였다. 이들 특허로부터, 올레핀 중합용 촉매 성분중에 담체 또는 공담체로서 사용되는 활성형의 마그네슘 디할라이드는 X-선 스펙트럼에 의해 특징지어지는 것으로 알려져 있는데, X-선 스펙트럼에서, 비활성 할라이드의 스펙트럼에 나타나는 가장 강한 회절선은 강도가 감소하며, 최대 강도가 더 강한 선의 각도에 대하여 보다 낮은 각도를 향하여 변위되는 할로(halo)로 치환된다.

- [0033] 본 발명의 촉매 성분에 사용되는 바람직한 티타늄 화합물은 $TiCl_4$ 및 $TiCl_3$ 이고; 더욱이, 화학식 $Ti(OR)_{m-y}X_y$ 의 Ti-할로 알코올레이트가 또한 사용될 수 있으며, 여기서 m은 티타늄의 원자가이고, y는 1 내지 m-1의 수이며, X는 할로젠이고, R은 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 라디칼이다.
- [0034] 고체 촉매 성분의 제조는 여러 가지 방법에 따라 수행될 수 있다. 하나의 방법은 약 80 내지 120°C의 온도에서 전자 공여체 화합물의 존재 하에 마그네슘 알코올레이트 또는 클로로알코올레이트(특히 미국특허 제4,220,554호에 따라 제조된 클로로알코올레이트)와 과량의 $TiCl_4$ 사이의 반응을 포함한다.
- [0035] 바람직한 방법에 따르면, 고체 촉매 성분은 식 $Ti(OR)_{m-y}X_y$ (여기서, m은 티타늄의 원자가이고, y는 1 내지 m의 수임)의 티타늄 화합물, 바람직하게는 $TiCl_4$ 를, 식 $MgCl_2 \cdot pROH$ (여기서, p는 0.1 내지 6, 바람직하게는 2 내지 3.5의 수이고, R은 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 라디칼임)의 부가물로부터 유래하는 염화 마그네슘과 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 부가물은 부가물의 용융 온도(100 내지 130°C)에서 교반 조건 하에 조작 하면서, 부가물과 비혼화성인 불활성 탄화수소의 존재 하에 알코올 및 염화마그네슘을 혼합시킴으로써 구상(spherical) 형태로 적절하게 제조될 수 있다. 이어서, 에멀전은 급속으로 쉐어링되며, 이에 의해 구상 입자 형태의 부가물의 응고를 야기한다. 이러한 절차에 따라 제조된 구상 부가물의 예는 미국특허 제4,399,054호 및 미국특허 제4,469,648호에 기재되어 있다. 이와 같이 하여 얻어진 부가물은 Ti 화합물과 직접 반응할 수 있거나, 또는 미리, 알코올의 몰수가 3 미만, 바람직하게는 0.1 내지 2.5인 부가물을 얻기 위해 열 제어된 탈알코올 반응(80 내지 130°C)을 수행할 수 있다. Ti 화합물과의 반응은 차가운 $TiCl_4$ (약 0°C)에 부가물을(탈알코올화 상태로 또는 그 자체로) 현탁시킴으로써 수행될 수 있으며; 혼합물을 80 내지 130°C까지 가열하고, 이 온도에서 0.5 내지 2시간 동안 유지시킨다. $TiCl_4$ 에 의한 처리는 1회 이상 수행될 수 있다. 전자 공여체 화합물은 바람직하게는 $TiCl_4$ 로 처리하는 중에 첨가된다. 촉매 성분을 구상 형태로 제조하는 것은, 예를 들어 유럽 특허출원 EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EPA601525 및 W01998/44009호에 기재되어 있다.
- [0036] 상기 방법에 따라 얻어진 고체 촉매 성분은 20 내지 500 m^2/g , 바람직하게는 50 내지 400 m^2/g 의 표면적(B.E.T. 법에 의함), 및 0.2 cm^3/g 초과, 바람직하게는 0.2 내지 0.6 cm^3/g 의 전체 공극율(B.E.T. 법에 의함)을 나타낸다. 10.000 Å 이하의 반경을 갖는 공극으로 인한 공극율(Hg 방법)은 0.3 내지 1.5 cm^3/g , 바람직하게는 0.45 내지 1 cm^3/g 의 범위일 수 있다.
- [0037] 고체 촉매 성분의 평균 입자 크기는 5 내지 120 μm , 보다 바람직하게는 10 내지 100 μm 이다.
- [0038] 이들 제조 방법 중 임의의 것에서, 요망되는 전자 공여체 화합물은 그와 같은 방식으로 첨가될 수 있거나, 또는 대안적인 방법으로, 요망되는 전자 공여체 화합물에서 변형될 수 있는 적절한 전구체를 이용하여, 예를 들어 이용 가능한 화학 반응을 이용하여 그 위치에서(in-situ) 얻어질 수 있다.
- [0039] 사용되는 제조 방법에 관계없이, 화학식 (I)의 전자 공여체 화합물의 최종 양은 Ti 원자에 대한 그의 몰비가 0.01 내지 2, 바람직하게는 0.05 내지 1.5가 되도록 한다.
- [0040] 본 발명에 따른 고체 촉매 성분은 이용 가능한 방법에 따라 올레핀을 유기 알루미늄 화합물과 반응시킴으로써 올레핀의 중합용 촉매로 전환된다.
- [0041] 특히, 본 발명의 목적은 올레핀 $CH_2=CHR$ (여기서, R은 수소 또는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 히드로카르빌 라디칼임)의 중합용 촉매로서:
- [0042] (i) 상기에 개시된 고체 촉매 성분 및
- [0043] (ii) 알킬알루미늄 화합물 및 선택적으로,
- [0044] (iii) 외부 전자 공여 화합물을 접촉시켜 얻어진 생성물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매를 제공한다.
- [0045] 알킬-Al 화합물 (ii)는 바람직하게는, 예를 들어 트리에틸 알루미늄, 트리이소부틸 알루미늄, 트리-n-부틸 알루미늄, 트리-n-헥실 알루미늄, 트리-n-옥틸 알루미늄과 같은 트리알킬알루미늄 화합물 중에서 선택된다. 알킬알루미늄 할라이드, 알킬알루미늄 하이드라이드 또는 알킬알루미늄 세스퀴클로라이드, 예를 들어 $AlEt_2Cl$ 및 $Al_2Et_3Cl_3$ 를 상기 인용된 트리알킬알루미늄과 혼합하여 사용할 수 있다.

- [0046] 외부 전자 공여체 화합물은 규소 화합물, 에테르, 에스테르, 아민, 헤테로사이클릭 화합물 및 특히 2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘 및 케톤을 포함할 수 있다.
- [0047] 바람직한 외부 공여체 화합물의 다른 클래스는 식 $(R_7)_a(R_8)_bSi(OR_9)_c$ 의 규소 화합물의 것이고, 여기서 a 및 b는 0 내지 2의 정수이고, c는 1 내지 4의 정수이고, 합계 (a+b+c)는 4이고; R_7 , R_8 및 R_9 는 선택적으로 헤테로 원자를 함유하는 1 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 라디칼이다. a가 1이고, b가 1이고, c가 2이고, R_7 및 R_8 중 적어도 하나가 선택적으로 헤테로 원자를 함유하는 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 분지형 알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기로부터 선택되고, R_9 가 C_1 - C_{10} 알킬기, 특히 메틸인 규소 화합물이 특히 바람직하다. 이와 같은 바람직한 규소 화합물의 예는 메틸시클로헥실디메톡시실란(C 공여체), 디페닐디메톡시실란, 메틸-t-부틸디메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란(D 공여체), 디이소프로필디메톡시실란, (2-에틸피페리디닐)t-부틸디메톡시실란, (2-에틸피페리디닐)텍실디메톡시실란, (3,3,3-트리플루오로-n-프로필)(2-에틸피페리디닐)디메톡시실란, 메틸(3,3,3-트리플루오로-n-프로필)디메톡시실란, N,N-디에틸아미노트리메톡시실란이 있다. 또한, a가 0이고, c가 3이고, R_8 이 선택적으로 헤테로 원자를 함유하는 분지형 알킬기 또는 시클로알킬기이고, R_9 가 메틸인 규소 화합물이 또한 바람직하다. 이러한 바람직한 규소 화합물의 예는 시클로헥실트리메톡시실란, t-부틸트리메톡시실란 및 텍실트리메톡시실란이 있다.
- [0048] 전자 공여체 화합물 (iii)은 유기 알루미늄 화합물과 전자 공여체 화합물 (iii) 사이의 몰비가 0.1 내지 500, 바람직하게는 1 내지 300, 더욱 바람직하게는 3 내지 100이 되도록 하는 양으로 사용된다.
- [0049] 설명한 바와 같이, 본 발명의 촉매 성분은, 특히 알루미늄 알킬 화합물 및 알킬알콕시실란과 관련하여 프로필렌의 중합에 사용되는 경우, 실험 섹션에 제시된 중합 조건 하에서, 폴리프로필렌을 생성할 수 있고, 40 Kg/gcat 이상, 바람직하게는 50 Kg/gcat 이상의 활성 및 25°C에서 96% 초과, 바람직하게는 97 초과, 더욱 바람직하게는 98% 초과 크실렌 불용도를 갖는, 폴리프로필렌을 생성할 수 있다.
- [0050] 따라서, 본 발명의 다른 목적은 촉매의 존재 하에 올레핀 $CH_2=CHR$ (여기서, R은 수소 또는 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 히드록카르빌 라디칼 임)의 (공)중합을 위한 방법으로서, 상기 촉매는:
- [0051] (i) 본 발명의 고체 촉매 성분;
- [0052] (ii) 알킬알루미늄 화합물 및
- [0053] (iii) 선택적으로 전자 공여체 화합물(외부 공여체) 간의 반응 생성물을 포함하는 것인 방법을 제공한다.
- [0054] 상기 중합 방법은, 예를 들면 희석제로서 불활성 탄화수소 용매를 사용하는 슬러리 중합법 또는 반응 매체로서 액상 단량체(예를 들어, 프로필렌)를 사용하는 벌크 중합법 등의 이용 가능한 기술에 따라 수행될 수 있다. 또한, 하나 이상의 유동상 또는 기계적으로 교반된 상반응기에서 동작하는 기상에서 중합 공정을 수행하는 것이 가능하다.
- [0055] 중합은 20 내지 120°C, 바람직하게는 40 내지 80°C의 온도에서 수행될 수 다. 중합이 기상에서 수행되는 경우, 조작 압력은 0.5 내지 5 MPa, 바람직하게는 1 내지 4 MPa의 범위일 수 있다. 벌크 중합에서, 동작 압력은 1 내지 8 MPa, 바람직하게는 1.5 내지 5 MPa 범위이다.
- [0056] 이하의 실시예는 본 발명을 제한하는 것을 의도하지 않고, 본 발명을 추가로 예시하기 위해 제공된다.
- [0057] **특성화**
- [0058] **X.I.의 측정**
- [0059] 2.5 g의 중합체 및 250 ml의 o-크실렌을 냉각기 및 환류 응축기가 구비된 둥근 바닥 플라스크에 넣고 질소 하에 유지시켰다. 얻어진 혼합물을 135°C로 가열하고 약 60분 동안 교반을 유지시켰다. 최종 용액을 연속적으로 교반 하면서 25°C로 냉각시킨 다음, 불용성 중합체를 여과하였다. 여과액을 140°C의 질소 기류 하에서 증발시켜 일정 중량으로 도달시켰다. 상기 크실렌-가용성 분획의 함량은 본래의 2.5 그램의 백분율로서 표시되고, 이어서, 그 차이인, X.I.%로 표시되었다.
- [0060] **공여체의 측정**
- [0061] 전자 공여체의 함량(측정)은 기체 크로마토그래피를 통해 수행되었다. 고체 성분을 산성수에 용해시켰다. 용액을 에틸아세테이트로 추출하고, 내부 표준 물질을 첨가하고, 유기상의 샘플을 기체 크로마토그래피로 분석하여,

출발 촉매 화합물에 존재하는 공여체의 양을 측정하였다.

[0062] **용융 흐름 속도(MFR)**

[0063] 중합체의 용융 흐름 속도 MIL은 ISO 1133(230℃, 2.16 kg)에 따라 측정하였다.

[0064] **실시예**

[0065] **구상 부가물의 일반적인 제조 절차**

[0066] **구상 부가물 A 및 B의 제조 절차**

[0067] 마이크로 스피로이드 MgCl₂·2.8C₂H₅OH의 초기량은 W098/44009의 실시예 2에 기재된 방법에 따라 제조하였지만, 보다 큰 규모로 작동하였다. 이 부가물을 부가물 A라고 부른다. 이어서, 고체 부가물 A를 30 내지 130℃의 상승하는 온도에서 질소 기류 하에서 MgCl₂의 1 몰당 알코올 함량이 1.9 몰에 도달할 때까지 열적 탈알코올 반응을 수행하였다. 이와 같이 부분적으로 탈알코올화된 부가물을 부가물 B라고 부른다

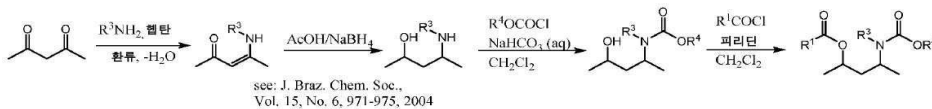
[0068] **프로필렌의 중합을 위한 일반적인 절차**

[0069] 교반기, 압력계, 온도계, 촉매 공급 시스템, 단량체 공급 라인 및 항온 재킷이 장착된 4-리터의 강철 오토 클레이브를 70℃에서 1시간 동안 질소 흐름으로 퍼징하였다. 이어서 프로필렌 흐름 하에 30℃에서 75 mL의 무수 헥산, 0.76 g의 AlEt₃, 표 1에 나타낸 외부 전자 공여체(사용하는 경우) 및 0.006 ÷ 0.010 g의 고체 촉매 성분을 순서대로 충전하였다. 오토 클레이브를 닫았다; 이어서 2.0 NL의 수소(C 공여체가 ED로 사용되는 경우 1.5 NL)를 첨가하였다. 그 후, 교반 하에 1.2 kg의 액상 프로필렌을 공급하였다. 온도를 5분간 70℃로 상승시키고, 이 온도에서 2시간 동안 중합을 수행하였다. 중합 종료시에, 미반응 프로필렌을 제거하고; 중합체를 회수하고 진공 하에 70℃에서 3시간 동안 건조시켰다. 이어서, 중합체를 평량하고 o-크실렌으로 분별하여 크실렌 불용성(X.I.) 분획의 양을 측정하였다.

[0070] **공여체 합성**

[0071] 실시예 1 내지 12에서 사용된 내부 공여체는 하기 합성 경로를 사용하여 제조하였다:

[0072] [화학식 4]



[0073]

[0074] 비교예 1에 사용된 내부 공여체는 US2015/0259448호에 따라서 제조하였다.

[0075] **실시예 1 내지 12 및 비교예 1**

[0076] **고체 촉매 성분의 제조 및 중합**

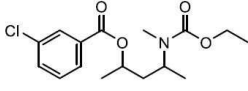
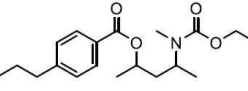
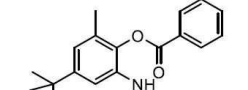
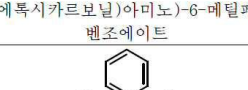
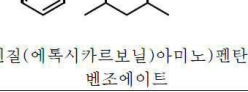
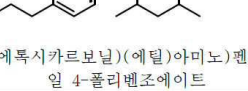
[0077] 기계적 교반기, 냉각기 및 온도계가 장착된 500 cm³의 둥근 바닥 플라스크에 250 cm³의 TiCl₄를 실온에서 질소 분위기 하에 투입하였다. 0℃로 냉각시킨 후, 교반하면서 합성에 1의 내부 공여체 및 구상 부가물 A 10.0 g을 플라스크에 순차적으로 첨가하였다. 내부 공여체 충전량은 Mg/공여체 몰비가 6이 되도록 충전하였다. 온도를 100℃로 상승시키고, 2시간 동안 유지시켰다. 그 후, 교반을 멈추고, 고체 생성물을 침전시키고, 상청액을 100℃에서 흡상(siphoned-off)시켰다. 상청액을 제거한 후, 추가의 새로운 TiCl₄를 첨가하여 초기 액체 체적으로 다시 도달시켰다. 이어서 혼합물을 120℃로 가열하고, 이 온도에서 1시간 동안 유지시켰다. 교반을 다시 멈추고, 고체를 침전시켜 상청액을 흡상시켰다. 고체를 60℃까지 온도 구배에서 6회(6 x 100 cm³), 그리고 실온에서 1회(100 cm³), 무수 헥산으로 세척 하였다. 이어서, 얻어진 고체를 진공 하에 건조시켰다. 이와 같이 하여 얻어진 고체 촉매 성분을 상기 기재된 절차를 사용하여 프로필렌의 중합에서 시험하였다. 결과는 표 1에 열거된다.

[0078] **실시예 13**

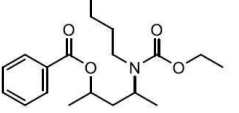
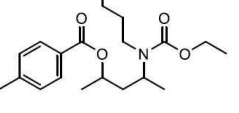
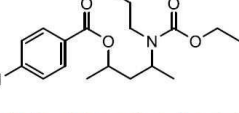
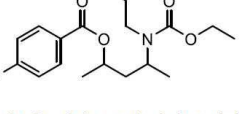
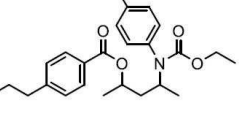
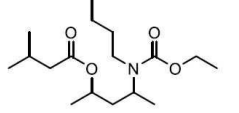
[0079] **촉매 성분의 제조 및 중합**

[0080] 기계적 교반기, 냉각기 및 온도계가 장착된 500 cm³의 둥근 바닥 플라스크에 250 cm³의 TiCl₄를 실온에서 질소 분위기 하에 주입하였다. 0℃로 냉각시킨 후, 교반하면서 10.0 g의 구상 부가물 B를 순차적으로 플라스크에 첨가하였다. 온도를 120℃로 상승시키고 1시간 동안 유지시켰다. 내부 공여체를 내부 온도가 40℃에 도달할 때 주입하였다. 내부 공여체 주입량은 Mg/공여체 몰비가 8이 되도록 주입하였다. 120℃에서 1시간 후에 교반을 멈추고, 고체 생성물을 침전시키고, 상청액을 120℃에서 흡상시켰다. 상청액을 제거한 후, 추가의 새로운 TiCl₄를 첨가하여 초기 액체 체적으로 다시 도달시켰다. 이어서, 혼합물을 120℃에서 가열하고, 이 온도에서 30분 동안 유지시켰다. 교반을 다시 멈추고, 고체를 침전시키고, 상청액을 흡상시켰다. 상청액을 제거한 후, 추가의 새로운 TiCl₄를 첨가하여 초기 액체 체적으로 다시 도달시켰다. 이어서, 혼합물을 120℃에서 가열하고, 이 온도에서 15분 동안 유지시켰다. 교반을 다시 멈추고, 고체를 침전시키고, 상청액을 흡상시켰다. 얻어진 고체를 90℃에서 무수 헵탄(4 x 100 cm³)으로 4회 세척하고, 25℃에서 무수 이소헥산(2 x 100 cm³)으로 2회 세척한 후, 진공 하에 건조시켰다. 이와 같이 하여 얻어진 고체 촉매 성분을 상기 기재된 절차를 사용하여 프로필렌의 중합에서 시험하였다. 결과는 표 1에 열거된다.

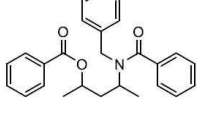
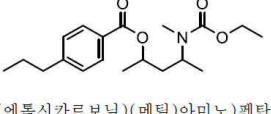
표 1

실시예	촉매 조성		중합				
	내부 공여체		Ti 중량%	ED	활성 kg/g	XI 중량%	MIL g/10'
	구조식/명칭	중량%					
1		19.8	5.3	D	52	96.6	1.3
	4-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)펜탄-2-일 3-클로로벤조에이트, syn/anti 9:1						
2		18.6	4.5	D	104	98.5	0.7
	4-((에톡시카르보닐)(메틸)아미노)펜탄-2-일 4-프로필벤조에이트, syn/anti 8:2						
3		n.d.	4.8	D	44	96.5	5.6
	4-(tert-부틸)-2-((에톡시카르보닐)아미노)-6-메틸페닐 벤조에이트						
4		19.1	4.3	D	44	97.3	1.4
	4-(벤질(에톡시카르보닐)아미노)펜탄-2-일 벤조에이트						
5		16.3	4.4	D	97	98.8	0.4
	4-((에톡시카르보닐)(에틸)아미노)펜탄-2-일 4-프로필벤조에이트						
6		18.9	n.d.	D	81	98.8	0.6
	4-((에톡시카르보닐)(프로필)아미노)펜탄-2-일 4-메틸벤조에이트, syn/anti 9:1						

[0081]

실시예	축매 조성		중합				
	내부 공여체		Ti	ED	활성 kg/g	XI 중량%	MIL g/10'
	구조식 / 명칭	중량%	중량%				
7		15.5	4.5	D	73	98.7	0.5
	4-(부틸(에톡시카르보닐)아미노)펜탄-2-일 벤조에이트, syn/anti 8:2						
8		21.2	4.7	C	70	98.0	0.6
	4-(부틸(에톡시카르보닐)아미노)펜탄-2-일 4-메틸벤조에이트, syn/anti 8:2						
9		n.d.	4.7	C	44	97.3	0.5
	4-(부틸(에톡시카르보닐)아미노)펜탄-2-일 4-클로로벤조에이트, syn/anti 8:2						
10		19.9	5.4	D	62	97.9	0.5
	4-(부틸(에톡시카르보닐)아미노)펜탄-2-일 4-플루오로벤조에이트, syn/anti 85:15						
11		23.5	4.7	D	56	98.4	0.3
	4-(에톡시카르보닐)(4-플루오로페닐)아미노)펜탄-2-일 4-프로필벤조에이트, syn/anti 8:2						
12		14.4	4.9	D	48	97.8	1.1
	4-(부틸(에톡시카르보닐)아미노)펜탄-2-일 3-메틸부타노에이트, syn/anti 75:25						

[0082]

실시예	축매 조성		중합				
	내부 공여체		Ti	ED	활성 kg/g	XI 중량%	MIL g/10'
	구조식 / 명칭	중량%	중량%				
비교예 1		13.8	4.4	D	34	96.2	2.2
	4-(N-벤질벤즈아미노)펜탄-2-일 벤조에이트						
13		n.d.	3.4	C	80	98.8	0.3
				No ED	90	95.5	1.7
	4-(에톡시카르보닐)(메틸)아미노)펜탄-2-일 4-프로필벤조에이트, syn/anti 8:2						

[0083]

[0084]

ED: 외부 공여체.

- [0085] D: 디시클로펜틸디메톡시실란
- [0086] C: 메틸시클로헥실디메톡시실란
- [0087] nd: 측정하지 않음