



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년03월14일

(11) 등록번호 10-1824747

(24) 등록일자 2018년01월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/651 (2006.01) *C08F 10/06* (2006.01)
C08F 4/654 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7025017
 (22) 출원일자(국제) 2011년02월24일
 심사청구일자 2016년02월23일
 (85) 번역문제출일자 2012년09월25일
 (65) 공개번호 10-2013-0020771
 (43) 공개일자 2013년02월28일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/026036
 (87) 국제공개번호 WO 2011/106500
 국제공개일자 2011년09월01일
 (30) 우선권주장
 61/308,543 2010년02월26일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2008533243 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 더블유.알. 그레이스 앤드 캄파니-콘.
 미합중국 21044 메릴랜드 콜럼비아 그레이스 드라
 이브 7500
 (72) 발명자
 후양 샤오통
 사망
 천 린펑
 미국 77459 텍사스주 미주리 시티 투싼 쇼어스 드
 라이브 4015
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 금보라

(54) 발명의 명칭 **아미드 에스테르 내부 전자 공여체를 가지는 전촉매 조성물, 이의 제조 방법 및 이용 방법**

(57) 요약

본원은, 아미드 에스테르 내부 전자 공여체를 가지는 전촉매 조성물의 제조 방법을 개시한다. 상기 방법은, 아미드 에스테르와의 반응 전에 전촉매 전구체를 사전-할로젠화하고 전촉매 조성물을 형성하는 것을 포함한다. 본 전촉매 조성물을 함유하는 지글러-나타 촉매 조성물은 향상된 촉매 활성 및/또는 향상된 촉매 선택성을 나타내고, 넓은 분자량 분포를 가지는 프로필렌-기재 올레핀을 생성한다.

(72) 발명자

윌리엄스 클라크 씨

미국 77450 텍사스주 케이티 윌로우포드 파크 드라이브 21403

레옹 탁 더블유

미국 77059 텍사스주 휴스턴 카나리 그라스 레인 3823

타오 타오

미국 77057 텍사스주 휴스턴 포토맥 드라이브 씨 1721

까오 쿠안치앙

미국 77584 텍사스주 피어랜드 프린세스 배트 코트 3205

명세서

청구범위

청구항 1

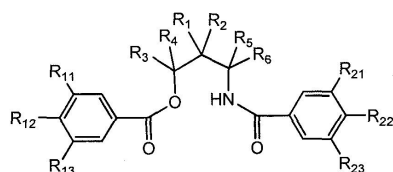
전촉매 전구체를 할로겐화제로 사전-할로겐화(pre-halogenating)하고;

반응 혼합물 중의 할로겐화된 전촉매 전구체에 하기 화학식 II를 가지는 아미드 에스테르를 첨가하고;

마그네슘 잔기, 티탄 잔기, 및 아미드 에스테르-포함 내부 전자 공여체를 포함하는 전촉매 조성물을 형성하는 것

을 포함하는, 전촉매 조성물의 제조 방법:

<화학식 II>



여기에서, R₁ 내지 R₆, R₁₁ 내지 R₁₃ 및 R₂₁ 내지 R₂₃은 동일하거나 상이하고, R₁ 내지 R₆, R₁₁, R₁₃, R₂₁ 및 R₂₃은 각각 수소, 할로젠, 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 치환된 히드록카르빌기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 비치환된 히드록카르빌기 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, R₁₂ 및 R₂₂는 각각 할로젠이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 마그네슘 잔기 화합물, 마그네슘 혼합 금속 화합물, 벤조에이트-함유 마그네슘 클로라이드 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 전촉매 전구체를 사전-할로겐화하는 것을 포함하는, 전촉매 조성물의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 아미드 에스테르를 사염화티탄의 존재 하에서 벤조에이트-함유 마그네슘 클로라이드 화합물인 사전-할로겐화된 전촉매 전구체와 반응시키는 것을 포함하는, 전촉매 조성물의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 반응 혼합물에 전자 공여체 성분을 도입하고; 아미드 에스테르 및 내부 전자 공여체 성분을 포함하는 혼합 내부 전자 공여체를 포함하는 전촉매 조성물을 형성하는 것을 포함하는, 전촉매 조성물의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, R₁ 및 R₂가 각각 1 내지 6개의 탄소 원자를 가지는 비치환된 히드록카르빌기인 화학식 II의 아미드 에스테르를 반응 혼합물 중의 할로겐화된 전촉매 전구체에 첨가하는 것을 포함하는, 전촉매 조성물의 제조 방법.

청구항 6

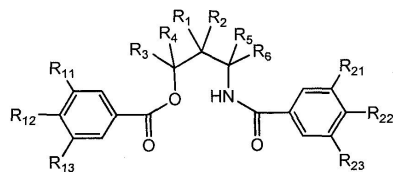
마그네슘 잔기,

티탄 잔기, 및

하기 화학식 II를 가지는 아미드 에스테르 및 전자 공여체 성분을 포함하는 혼합 내부 전자 공여체

의 조합을 포함하는 전촉매 조성물:

<화학식 II>



여기에서, R₁ 내지 R₆, R₁₁ 내지 R₁₃ 및 R₂₁ 내지 R₂₃은 동일하거나 상이하고, R₁ 내지 R₆, R₁₁, R₁₃, R₂₁ 및 R₂₃은 각각 수소, 할로젠, 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 치환된 히드로카르빌기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 비치환된 히드로카르빌기 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, R₁₂ 및 R₂₂는 각각 할로젠이다.

청구항 7

제6항에 있어서, 전자 공여체 성분이 벤조에이트인 전촉매 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 벤조에이트가 에틸 벤조에이트 및 1-메톡시프로판-2-일 벤조에이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 전촉매 조성물.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 0.5 중량% 내지 10 중량%의 벤조에이트를 포함하는 전촉매 조성물.

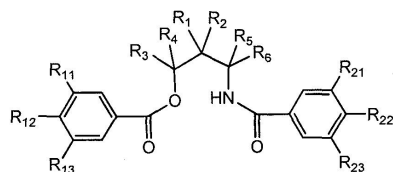
청구항 10

하기 화학식 II를 가지는 아미드 에스테르 및 전자 공여체 성분을 포함하는 혼합 내부 전자 공여체를 포함하는 전촉매 조성물; 및

조촉매

를 포함하는 촉매 조성물:

<화학식 II>



여기에서, R₁ 내지 R₆, R₁₁ 내지 R₁₃ 및 R₂₁ 내지 R₂₃은 동일하거나 상이하고, R₁ 내지 R₆, R₁₁, R₁₃, R₂₁ 및 R₂₃은 각각 수소, 할로젠, 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 치환된 히드로카르빌기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 비치환된 히드로카르빌기 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, R₁₂ 및 R₂₂는 각각 할로젠이다.

청구항 11

제10항에 있어서, 규소 화합물, 두자리 화합물(bidentate compound), 디에테르, 디올 에스테르, 카르복실레이트, 아민, 포스파이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 외부 전자 공여체를 포함하는 촉매 조성물.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 카르복실산 에스테르, 디에테르, 디올 에스테르, 폴리(알켄 글리콜) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 활성 제한제를 포함하는 촉매 조성물.

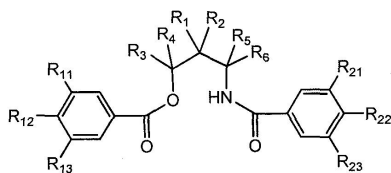
청구항 13

중합 조건 하에서 올레핀을, 하기 화학식 II를 가지는 아미드 에스테르 및 전자 공여체 성분을 포함하는 혼합 내부 전자 공여체를 포함하는 촉매 조성물과 접촉시키고;

올레핀-기재(based) 중합체를 형성하는 것

을 포함하는, 올레핀-기재 중합체의 제조 방법:

<화학식 II>



여기에서, R₁ 내지 R₆, R₁₁ 내지 R₁₃ 및 R₂₁ 내지 R₂₃은 동일하거나 상이하고, R₁ 내지 R₆, R₁₁, R₁₃, R₂₁ 및 R₂₃은 각각 수소, 할로젠, 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 치환된 히드로카르빌기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 비치환된 히드로카르빌기 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, R₁₂ 및 R₂₂는 각각 할로젠이다.

청구항 14

제13항에 있어서, 아미드 에스테르를 포함하는 올레핀-기재 중합체를 형성하는 것을 포함하는, 올레핀-기재 중합체의 제조 방법.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 올레핀이 프로필렌이고, 상기 방법이, 5.0 내지 20.0의 다분산도 지수를 가지는 프로필렌-기재 중합체를 형성하는 것을 포함하는, 올레핀-기재 중합체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 아미드 에스테르 내부 전자 공여체를 가지는 전촉매 조성물, 그를 함유하는 촉매 조성물, 및 그로부터 제조된 중합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 올레핀-기재 중합체에 대한 세계적인 수요는 이들 중합체에 대한 응용이 더욱 다양해지고 더욱 복잡해짐에 따라 지속적으로 성장하고 있다. 넓은 분자량 분포(MWD)를 갖는 올레핀-기재 중합체는 예를 들어 열성형; 파이프-, 발포체-, 블로-성형; 및 필름에서 응용이 증가하고 있다. 넓은 MWD를 갖는 올레핀-기재 중합체, 특히 프로필렌-기재 중합체의 제조를 위한 지글러-나타 촉매 조성물이 공지되어 있다. 지글러-나타 촉매 조성물은 전형적으로 금속 또는 반금속 화합물, 예컨대 염화마그네슘 또는 실리카 상에 지지된 전이 금속 할라이드(즉, 티탄, 크로뮴, 바나듐)로 이루어진 전촉매를 포함하며, 전촉매는 조촉매, 예컨대 유기알루미늄 화합물과 착체화된다. 그러나 지글러-나타 촉매에 의해 제조되는 넓은 MWD를 갖는 올레핀-기재 중합체의 제조는 전형적으로 엄격한 공정 제어가 요구되는 단일 반응기 공정 및/또는 복수의 반응기가 요구되는 직렬 반응기 공정에 제한된다.

[0003] 올레핀-기재 중합체에 대한 새로운 응용의 지속적인 발생에 비추어서, 당업계는 개선되고 다양한 특성을 갖는 올레핀-기재 중합체에 대한 필요성을 인식하고 있다. 공정 제약이 적고, 장비가 덜 요구되는, 넓은 분자량 분포(MWD)를 갖는 올레핀-기재 중합체, 특히 프로필렌-기재 중합체를 생성하는 지글러-나타 촉매 조성물이 바람직할 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본원은, 아미드 에스테르 내부 전자 공여체, 및 전촉매 및 촉매 조성물에서의 그의 용도에 관한 것이다. 아미드 에스테르 내부 전자 공여체를 함유하는 촉매 조성물은 올레핀 중합 공정에 사용된다. 본 아미드 에스테르-

함유 촉매 조성물은 높은 촉매 활성, 높은 촉매 선택성을 가지며, 높은 입체규칙성 및 넓은 분자량 분포를 가지는 프로필렌-기재 올레핀을 생성한다.

과제의 해결 수단

- [0005] 한 실시양태에서, 전촉매 전구체를 할로젠화제로 사전-할로젠화하고, 반응 혼합물 중의 할로젠화된 전촉매 전구체에 아미드 에스테르를 첨가하는 것을 포함하는 방법이 제공된다. 방법은 또한 마그네슘 잔기, 티탄 잔기, 및 아미드 에스테르-포함 내부 전자 공여체를 포함하는 전촉매 조성물을 형성하는 것을 포함한다.
- [0006] 한 실시양태에서, 마그네슘 잔기, 티탄 잔기 및 혼합 내부 전자 공여체의 조합을 포함하는 전촉매 조성물이 제공된다. 혼합 내부 전자 공여체는 아미드 에스테르 및 전자 공여체 성분을 포함한다. 전자 공여체 성분은 벤조에이트일 수 있다.
- [0007] 한 실시양태에서, 전촉매 조성물 및 조촉매를 포함하는 촉매 조성물이 제공된다. 전촉매 조성물은 마그네슘 잔기, 티탄 잔기 및 혼합 내부 전자 공여체의 조합을 포함한다. 혼합 내부 전자 공여체는 아미드 에스테르 및 전자 공여체 성분을 포함한다. 내부 전자 공여체 성분은 벤조에이트일 수 있다.
- [0008] 한 실시양태에서, 올레핀-기재 중합체의 제조 방법이 제공된다. 방법은 중합 조건 하에서 올레핀을 촉매 조성물과 접촉시키는 것을 포함한다. 촉매 조성물은 혼합 내부 전자 공여체를 포함한다. 혼합 내부 전자 공여체는 아미드 에스테르 및 전자 공여체 성분을 포함한다. 방법은 또한 올레핀-기재 중합체를 형성하는 것을 포함한다.

발명의 효과

- [0009] 본원의 이점은 개선된 전촉매 조성물의 제조 방법의 제공이다.
- [0010] 본원의 이점은 개선된 전촉매 조성물의 제공이다.
- [0011] 본원의 이점은 올레핀-기재 중합체의 중합을 위한 개선된 촉매 조성물의 제공이다.
- [0012] 본원의 이점은 개선된 촉매 활성 및/또는 개선된 촉매 선택성을 가지는 아미드 에스테르-함유 촉매 조성물이다.
- [0013] 본원의 이점은 프탈레이트-무함유 촉매 조성물, 및 그로부터 제조된 프탈레이트-무함유 올레핀-기재 중합체의 제공이다.
- [0014] 본원의 이점은 넓은 분자량 분포 및/또는 높은 이소택틱성을 갖는 프로필렌-기재 중합체를 생성하는 촉매 조성물이다.
- [0015] 본원의 이점은 단일 반응기에서 넓은 분자량 분포를 갖는 프로필렌-기재 중합체를 생성하는 촉매 조성물이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

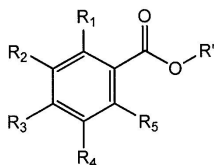
- [0016] 본원은 촉매 활성 및/또는 촉매 선택성을 개선하기 위한 방법을 제공한다. 상기 방법은, 전촉매 전구체를 적어도 부분적으로 할로젠화제와 반응시킨 후 아미드 에스테르 내부 전자 공여체와 반응시키는 것을 포함한다. 전촉매 형성 동안의 이 순차적 반응 절차는 전촉매 조성물의 촉매 활성/선택성을 증가시킨다.
- [0017] 한 실시양태에서, 전촉매 전구체를 할로젠화제로 사전-할로젠화하는 것을 포함하는 방법이 제공된다. 상기 방법은 또한 반응 혼합물 중의 할로젠화된 전촉매에 아미드 에스테르를 첨가하고, 마그네슘 잔기, 티탄 잔기, 및 아미드 에스테르-포함 내부 전자 공여체를 포함하는 전촉매 조성물을 형성하는 것을 포함한다.
- [0018] 전촉매 전구체는 마그네슘 잔기 화합물(MagMo), 마그네슘 혼합 금속 화합물(MagMix) 또는 벤조에이트-함유 마그네슘 클로라이드 화합물(BenMag)일 수 있다. 한 실시양태에서, 전촉매 전구체는 마그네슘 잔기("MagMo") 전구체이다. "MagMo 전구체"는 유일한 금속 성분으로서 마그네슘을 함유한다. MagMo 전구체는 마그네슘 잔기를 포함한다. 적합한 마그네슘 잔기의 비제한적인 예는 무수 염화마그네슘 및/또는 그의 알콜 부가물, 마그네슘 알콕시드 또는 아릴옥시드, 혼합 마그네슘 알콕시 할라이드 및/또는 탄산 마그네슘 디알콕시드 또는 아릴옥시드를 포함한다. 한 실시양태에서, MagMo 전구체는 마그네슘 디-(C₁₋₄)알콕시드이다. 추가 실시양태에서, MagMo 전구체는 디에톡시마그네슘이다.
- [0019] MagMix는 마그네슘 및 하나 이상의 다른 금속 원자를 포함한다. 다른 금속 원자는 주족 금속 또는 전이 금속, 또는 IIIB 내지 VIIIB 원소의 전이 금속일 수 있다. 한 실시양태에서, 전이 금속은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe,

Co, Ni, Y, Zr, Nb 및 Hf로부터 선택된다. 추가 실시양태에서, MagMix 전구체는 혼합 마그네슘/티탄 화합물 ("MagTi")이다. "MagTi 전구체"는 화학식 $Mg_dTi(OR^e)_fX_g$ (식 중, R^e 는 1 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼 또는 COR'(여기서, R'은 1 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼임)이고; 각각의 OR^e 기는 동일하거나 상이하고; X는 독립적으로 염소, 브롬 또는 요오드, 바람직하게는 염소이고; d는 0.5 내지 56, 또는 2 내지 4이고; f는 2 내지 116 또는 5 내지 15이고; g는 0.5 내지 116, 또는 1 내지 3임)를 갖는다.

[0020] 한 실시양태에서, 전촉매 전구체는 벤조에이트-함유 마그네슘 클로라이드 물질이다. 본원에서 사용된 "벤조에이트-함유 마그네슘 클로라이드"("BenMag")는 벤조에이트 내부 전자 공여체를 함유하는 염화마그네슘 전촉매(즉, 할로겐화된 전촉매 전구체)이다. 또한, BenMag 물질은 티탄 잔기, 예컨대 티탄 할라이드를 포함할 수 있다. 벤조에이트 내부 공여체는 불안정하고, 전촉매 합성 동안 다른 전자 공여체에 의해 대체될 수 있다. 적합한 벤조에이트 기의 비제한적인 예는 에틸 벤조에이트, 메틸 벤조에이트, 에틸 p-메톡시벤조에이트, 메틸 p-메톡시벤조에이트, 에틸 p-메톡시벤조에이트, 에틸 p-클로로벤조에이트를 포함한다. 한 실시양태에서, 벤조에이트 기는 에틸 벤조에이트이다. 적합한 BenMag 전촉매 전구체의 비제한적인 예는 미국 미시간주 미들랜드 소재의 더 다우 케미칼 캄파니(The Dow Chemical Company)로부터 입수가능한 상표명 SHAC™ 103 및 SHAC™ 310의 촉매를 포함한다.

[0021] 한 실시양태에서, BenMag 전촉매 전구체는 하기 화학식 IV를 갖는 벤조에이트 화합물의 존재 하에 임의의 전촉매 전구체(즉, MagMo 전구체 또는 MagMix 전구체)의 할로겐화의 생성물이다.

[0022] <화학식 IV>



[0023] 상기 식에서, R_1 내지 R_5 의 각각은 수소, F, Cl, Br, I, O, S, N, P 및 Si를 포함하는 헤테로원자를 함유할 수 있는 C_1 내지 C_{20} 히드록카르빌 기이다. R' 은 F, Cl, Br, I, O, S, N, P 및 Si를 포함하는 헤테로원자(들)를 임의로 함유할 수 있는 C_1 내지 C_{20} 히드록카르빌 기이다. R_1 내지 R_5 는 수소 및 C_1 내지 C_{20} 알킬 기로부터 선택되고, R' 은 C_1 내지 C_{20} 알킬 기 및 C_1 내지 C_{20} 알콕시알킬 기로부터 선택된다.

[0025] 형성된 전촉매 전구체를 사용하여 전촉매 조성물을 제조한다. 본 방법은 전촉매 전구체를 할로겐화제로 사전-할로겐화하는 것을 포함한다. 방법은 또한 반응 혼합물 중의 할로겐화된 전촉매 전구체에 아미드 에스테르를 첨가하여 전촉매 조성물을 형성하는 것을 포함한다. 본원에서 사용되는 "사전-할로겐화하는" 또는 "사전-할로겐화"라는 용어는 아미드 에스테르와의 반응 전의 전촉매 전구체의 할로겐화이다. 달리 말해, 사전-할로겐화는 할로겐화된 전촉매 전구체와 아미드 에스테르 사이의 반응을 필요로 하며, 전촉매 전구체는 아미드 에스테르와의 반응 전에 할로겐화된다. 본원에서 사용되는 "할로겐화제"는 전촉매 전구체의 알콕시 잔기를 할라이드 형태로 전환시키는 성분이다. 본원에서 사용되는 "티탄화제"는 촉매적으로 활성인 티탄 종을 제공하는 화합물이다. 할로겐화 및 티탄화는 전촉매 전구체 내에 존재하는 마그네슘 잔기를 마그네슘 할라이드 지지체로 전환시키고, 그 위에 티탄 잔기(예를 들어, 티탄 할라이드)를 배치한다. 사전-할로겐화된 전촉매 전구체는 할로겐화된 전촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 0 중량% 내지 2.0 중량% 미만, 또는 0.1 중량% 내지 1.0 중량% 미만의 알콕시 함량을 가진다.

[0026] 한 실시양태에서, 할로겐화제는 화학식 $Ti(OR^e)_fX_h$ 를 가지며, 여기에서 R^e 및 X는 위와 같이 정의되고, f는 0 내지 3의 정수이고; h는 1 내지 4의 정수이고; f + h는 4이다. 이러한 방식으로, 티탄 할라이드는 할로겐화제인 동시에 티탄화제이다. 추가의 실시양태에서, 티탄 할라이드는 $TiCl_4$ 이고, 할로겐화는 $TiCl_4$ 를 이용한 전촉매 전구체의 염소화에 의해 이루어진다. 염소화(및 티탄화)는 탄화수소 또는 할로탄화수소 액체의 존재 하에 또는 부재 하에 수행될 수 있다.

[0027] 한 실시양태에서, 염소화는 탄화수소 및/또는 할로탄화수소의 존재 하에 수행된다. 전촉매의 제조에 사용되는

탄화수소 또는 할로탄화수소는 12개 이하의 탄소 원자, 또는 9개 이하의 탄소 원자를 가지는 할로탄화수소일 수 있으며, 이것은 적어도 하나의 할로젠 원자를 함유하고, 지방족 할로탄화수소의 경우 적어도 2개의 할로젠 원자를 함유한다. 적합한 탄화수소의 비제한적 예는 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 알킬벤젠, 데카히드로나프탈렌 등을 포함한다.

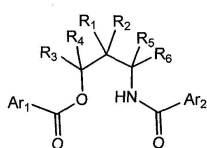
[0028] 적합한 지방족 할로탄화수소의 비제한적 예는 메틸렌 클로라이드, 메틸렌 브로마이드, 클로로포름, 사염화탄소, 1,2-디브로모에탄, 1,1,2-트리클로로에탄, 트리클로로시클로헥산, 디클로로플루오로메탄 및 테트라클로로옥탄을 포함한다. 본원에 적합하게 사용되는 방향족 할로탄화수소는 클로로벤젠, 브로모벤젠, 디클로로벤젠 및 클로로톨루엔을 포함한다. 지방족 할로탄화수소 중에서는, 사염화탄소 및 1,1,2-트리클로로에탄이 바람직하다. 방향족 할로탄화수소는 클로로벤젠 및 클로로톨루엔이 특히 바람직하다. 다른 실시양태에서, 할로겐화 및 티탄화는 $TiCl_4$ 와 같은 할로겐화제 40 부피% 내지 60 부피%로 구성된, 할로겐화제와 염소화 방향족 액체의 혼합물을 사용하여 수행된다.

[0029] 전촉매 조성물은 (1) 사전-할로겐화에 이은 아미드 에스테르 내부 공여체 존재 하에서의 추가의 할로겐화/티탄화; 또는 (2) 아미드 에스테르 내부 공여체 존재 하에서의 사전-할로겐화 전구체의 할로겐화/티탄화를 통해 제조될 수 있다. 한 실시양태에서, 전촉매 전구체 조성물은 반응 혼합물 중의 할로겐화제로 사전-할로겐화된다. 반응 혼합물은 사전-할로겐화 동안 약 30°C 내지 약 150°C, 또는 약 90°C 내지 약 130°C, 또는 약 115°C의 온도로 가열된다. 사전-할로겐화는 약 1분 내지 약 5시간, 또는 약 2분 내지 약 30분, 또는 약 3분 내지 약 15분 동안 지속된다. 전촉매 전구체 및 할로겐화제는 반응 혼합물에 아미드 에스테르를 첨가하기 전에 상기 지속 시간 동안 반응하여 할로겐화된 전촉매 전구체를 형성한다.

[0030] 이어서, 아미드 에스테르가 반응 혼합물 중의 할로겐화된 전촉매 전구체에 첨가된다. 전촉매 전구체의 할로겐화는 아미드 에스테르의 존재 하에 계속된다. 반응 혼합물은 약 70°C 내지 약 130°C, 또는 약 115°C의 온도로 약 1분 내지 약 4시간 동안 가열된다. 아미드 에스테르는 내부 전자 공여체이다. 본원에서 사용되는 "내부 전자 공여체"는 첨가되거나 다르게는 전촉매 조성물의 형성 동안 형성되는, 얻어진 전촉매 조성물 내에 존재하는 하나 이상의 금속에 적어도 한 쌍의 전자를 공여하는 화합물이다. 어떤 특정 이론에 얽매이기를 바라지 않으면서, 할로겐화 및 티탄화 동안 내부 전자 공여체는 (1) 활성 부위의 형성을 조절하고, (2) 마그네슘-기재 지지체 상의 티탄의 위치를 조절하여 촉매 입체선택성을 향상시키고, (3) 마그네슘 및 티탄 잔기의 각각의 할라이드로의 전환을 촉진하고, (4) 전환 동안 마그네슘 할라이드 지지체의 미소결정(crystallite) 크기를 조절하는 것으로 생각된다. 따라서, 내부 전자 공여체의 제공은 향상된 입체선택성을 가지는 전촉매 조성물을 생성한다.

[0031] 한 실시양태에서, 아미드 에스테르는 하기 화학식 I을 가진다:

[0032] <화학식 I>



[0033]

[0034] 여기에서, R_1 내지 R_6 은 동일하거나 상이하다. R_1 내지 R_6 의 각각은 수소, 할로젠, 및 1 내지 20개의 원자를 가지는 치환된/비치환된 히드로카르빌기로부터 선택된다. Ar_1 및 Ar_2 는 동일하거나 상이하다. Ar_1 및 Ar_2 의 각각은 6 내지 20개의 원자를 가지는 치환된/비치환된 아릴기, 및 7 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 치환된/비치환된 아릴알킬기로부터 선택된다.

[0035] R_1 내지 R_6 중 둘 이상은 연결되어 단환식 또는 다환식 구조를 형성할 수도 있다. Ar_1 및/또는 Ar_2 는 단방향족 또는 다방향족 구조일 수도 있다. Ar_1 및/또는 Ar_2 는 또한 직쇄, 분지쇄, 비환식 또는 환식 치환체를 포함할 수 있다. Ar_1 및/또는 Ar_2 의 비제한적 예는 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 및 페난트레닐기를 포함한다.

[0036] 본원에서 사용된 용어 "히드로카르빌" 또는 "탄화수소"는 단지 수소 및 탄소 원자만을 함유하며, 분지된 또는 비분지된, 포화 또는 불포화, 환식, 다환식, 융합 또는 비환식 중 및 이들의 조합을 포함하는 치환기이다. 히드로카르빌 기의 비제한적인 예는 알킬-, 시클로알킬-, 알케닐-, 알카디에닐-, 시클로알케닐-, 시클로알카디에닐-, 아릴-, 아르알킬, 알킬아릴 및 알킬닐- 기를 포함한다.

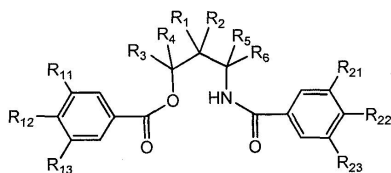
[0037] 본원에서 사용된 용어 "치환된 히드로카르빌" 또는 "치환된 탄화수소"는 1개 이상의 비히드로카르빌 치환기로 치환된 히드로카르빌 기이다. 비히드로카르빌 치환기의 비제한적인 예는 헤테로원자이다. 본원에서 사용된 "헤테로원자"는 탄소 또는 수소 이외의 원자이다. 헤테로원자는 주기율표의 족 IV, V, VI 및 VII로부터의 비-탄소 원자일 수 있다. 헤테로원자의 비제한적인 예는 할로젠(F, Cl, Br, I), N, O, P, B, S 및 Si를 포함한다. 또한, 치환된 히드로카르빌 기는 할로히드로카르빌 기 및 규소-함유 히드로카르빌 기를 포함한다. 본원에서 사용된 용어 "할로히드로카르빌" 기는 1개 이상의 할로젠 원자로 치환된 히드로카르빌 기이다.

[0038] 한 실시양태에서, 아마이드 에스테르는 2010년 2월 26일에 출원된 미국 가특허 출원 제61/308,654호(대리인 관리 번호 69077)에 개시된 할로겐화 아마이드 에스테르이며, 상기 문헌 전체를 본원에 참고로 인용한다. 한 실시양태에서, Ar₁ 및 Ar₂의 각각은 할로겐화된다.

[0039] 한 실시양태에서, 아마이드 에스테르는 2010년 2월 26일에 출원된 미국 가특허 출원 제61/308,596호(대리인 관리 번호 69076)에 개시된 치환된 아마이드 에스테르이며, 상기 문헌 전체를 본원에 참고로 인용한다.

[0040] 한 실시양태에서, 아마이드 에스테르는 하기 화학식 II를 가진다:

[0041] <화학식 II>



[0042]

[0043] 여기에서, R₁ 내지 R₆, R₁₁ 내지 R₁₃ 및 R₂₁ 내지 R₂₃은 동일하거나 상이하다. R₁ 내지 R₆, R₁₁ 내지 R₁₃ 및 R₂₁ 내지 R₂₃의 각각은 수소, 할로젠, 및 1 내지 20개의 원자를 가지는 치환된/비치환된 히드로카르빌기로부터 선택된다.

[0044] 방법은 마그네슘 잔기, 티탄 잔기 및 아마이드 에스테르(내부 전자 공여체)로 구성된 전촉매 조성물을 형성하는 것을 포함한다. 달리 말해, 방법은 전촉매 전구체, 할로겐화제 및 아마이드 에스테르의 반응 생성물을 생성한다. 방법은 개선된 활성 및/또는 개선된 선택성을 가지는 전촉매 조성물을 생성한다. 본 출원인은 놀랍게도 전촉매 전구체의 사전-할로겐화(즉, 사전-염소화)에 의해 뜻밖에도 아마이드 에스테르 공여체가 반응 혼합물 내에 첨가된 후 아마이드 에스테르의 분해가 저감됨을 발견하였다. 본 방법은 놀랍게도 개선된 활성 및/또는 개선된 선택성을 가지는 전촉매/촉매 조성물을 생성한다. 특정 이론에 얽매이지 않으면서, 사전-할로겐화는 뜻밖에도 할로겐화 동안 아마이드 에스테르의 분해를 방지하고 아마이드 에스테르의 구조를 보존하는 것으로 생각된다.

[0045] 한 실시양태에서, 방법은 MagTi 전구체를 할로겐화제로 사전-할로겐화한 후 할로겐화된 MagTi 중간체를 반응 혼합물에서 아마이드 에스테르와 반응시켜 전촉매 조성물을 형성하는 것을 포함한다. 전촉매 조성물은 마그네슘 잔기, 티탄 잔기 및 내부 전자 공여체(아마이드 에스테르)를 포함한다.

[0046] 한 실시양태에서, 방법은 아마이드 에스테르를 반응 혼합물에서 사업화티탄의 존재 하에 BenMag 전구체와 반응시켜 전촉매 조성물을 형성하는 것을 포함한다. 전촉매 조성물은 마그네슘 잔기, 티탄 잔기 및 내부 전자 공여체 - 즉, 아마이드 에스테르, BenMag 전구체 및 사업화티탄의 반응 생성물을 포함한다. BenMag 전구체는 사전-할로겐화된 전촉매 전구체이다. 달리 말해, 아마이드 에스테르와의 반응 또는 접촉 전에 BenMag 전구체의 합성 동안 알콕사이드 잔기가 할로겐화되어 할라이드 형태로 전환된다. 이러한 방식으로, BenMag 전구체는 사전-할로겐화된 전촉매 전구체이고, 반응 혼합물에 첨가되기 전에 사전-할로겐화된다. 한 실시양태에서, BenMag 전구체는 BenMag 전구체의 총 중량을 기준으로 약 0 중량% 내지 0.5 중량% 미만, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 0.3 중량%의 알콕사이드 함량을 가진다.

[0047] 한 실시양태에서, 전자 공여체 성분이 반응 혼합물에 첨가된다. "전자 공여체 성분"은 생성되는 전촉매 조성물 내에 존재하는 하나 이상의 금속에 한 쌍의 전자를 공여하는, 아마이드 에스테르 이외의 조성물이다. 전자 공여체 성분을 전촉매 전구체(이것은 임의로는 사전-할로겐화된), 아마이드 에스테르, 및 임의적인 할로겐화제와 반응시킨다. 이것은 마그네슘 잔기, 티탄 잔기, 아마이드 에스테르 및 전자 공여체 성분으로 구성된 전촉매 조성물(즉, 전촉매 전구체, 할로겐화제, 아마이드 에스테르 및 전자 공여체 성분의 반응 생성물)을 형성한다. 한 실시양태에서, 전자 공여체 성분은 화학식 IV의 벤조에이트이다. 적합한 전자 공여체 성분의 비제한적 예는 벤조에

이트, 예를 들어 에틸 벤조에이트(EB) 및/또는 메톡시프로판-2-일 벤조에이트(MPB)이다.

- [0048] 전자 공여체 성분은 (i) 아미드 에스테르 첨가 전, 또는 (ii) 아미드 에스테르 첨가와 동시에(또는 실질적으로 동시에) 반응 혼합물에 도입된다. 한 실시양태에서, 전자 공여체 성분은 아미드 에스테르를 반응 혼합물에 첨가하기 전에 반응 혼합물에 도입된다. 전자 공여체 성분은 할로겐화제 이전에 또는 그와 함께 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 벤조에이트는 아미드 에스테르 내부 전자 공여체의 분해 생성물이다. 특정 이론에 얽매이지 않으면서, 아미드 에스테르 이전에, 또는 그와 동시에 반응 혼합물에 첨가된 벤조에이트의 존재는 유리하게도 아미드 에스테르의 분해를 방지하도록 반응 평형을 이동시키는 것으로 생각된다. 이러한 방식으로, 전자 공여체 성분은 아미드 에스테르 분해의 문제를 완화하고, 얻어지는 전촉매 조성물 중의 아미드 에스테르의 보존을 촉진한다.
- [0049] 상기 방법은, 본원에 개시된 2개 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0050] 본원은 전촉매 조성물을 제공한다. 한 실시양태에서, 마그네슘 잔기, 티탄 잔기 및 혼합 내부 전자 공여체의 조합을 포함하는 전촉매 조성물이 제공된다. 본원에서 사용되는 "혼합 내부 전자 공여체"는 (i) 아미드 에스테르, (ii) 전자 공여체 성분, 및 (iii) 임의적인 다른 성분이다. 달리 말해, 전촉매 조성물은 전촉매 전구체, 임의적인 할로겐화제, 아미드 에스테르, 및 전자 공여체 성분의 반응 생성물이다. 혼합 내부 전자 공여체를 가지는 전촉매 조성물은 앞에서 개시물한 전촉매 제조 절차에 의해 생성될 수 있다.
- [0051] 내부 전자 공여체는 아미드 에스테르 및 전자 공여체 성분을 포함한다. 아미드 에스테르는 본원에서 앞서 개시된 화학식 I 또는 화학식 II를 가지는 임의의 아미드 에스테르일 수 있다. 전자 공여체 성분은 본원에서 앞서 개시된 화학식 IV의 임의의 벤조에이트일 수 있다.
- [0052] 한 실시양태에서, 전자 공여체 성분은 벤조에이트, 예를 들어 에틸 벤조에이트 및/또는 메톡시프로판-2-일 벤조에이트이다.
- [0053] 전촉매 조성물은 총 고체 중량을 기준으로 약 1.0 중량% 내지 약 6.0 중량%, 또는 약 1.5 중량% 내지 약 5.5 중량%, 또는 약 2.0 중량% 내지 약 5.0 중량%의 티탄 함량을 가진다. 고체 전촉매 조성물 중의 티탄 대 마그네슘 중량비는 적합하게는 약 1:3 내지 약 1:160, 또는 약 1:4 내지 약 1:50, 또는 약 1:6 내지 1:30이다. 아미드 에스테르는 약 0.1 중량% 내지 약 20.0 중량%, 또는 약 1.0 중량% 내지 약 15 중량%의 양으로 존재한다. 아미드 에스테르는 전촉매 조성물 내에 약 0.005:1 내지 약 1:1, 또는 약 0.01:1 내지 약 0.4:1의 내부 전자 공여체 대 마그네슘 몰비로 존재할 수 있다. 중량%는 전촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0054] 한 실시양태에서, 전촉매 조성물은 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량%의 전자 공여체 성분, 예를 들어 벤조에이트를 포함한다.
- [0055] 전촉매 조성물 중의 알콕사이드 함량, 예를 들어 에톡사이드 함량은 금속 에톡사이드의 금속 할라이드로의 전환의 완결도를 나타낸다. 아미드 에스테르 및 전자 공여체 성분은 할로겐화 동안 에톡사이드를 할라이드로 전환시키는 것을 돕는다. 한 실시양태에서, 전촉매 조성물은 약 0.01 중량% 내지 약 1.0 중량%, 또는 약 0.05 중량% 내지 약 0.5 중량%의 에톡사이드를 포함한다. 중량%는 전촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0056] 한 실시양태에서, 전촉매 조성물은 프탈레이트-무함유이다.
- [0057] 본 발명의 전촉매 조성물은 본원에 개시된 2개 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0058] 한 실시양태에서, 촉매 조성물이 제공된다. 본원에서 사용된 "촉매 조성물"은, 중합 조건 하에 올레핀과 접촉될 때 올레핀-기재 중합체를 형성하는 조성물이다. 촉매 조성물은 전촉매 조성물 및 조촉매를 포함한다. 전촉매 조성물은 본원에 상기 개시된 바와 같은 전자 공여체 성분을 갖거나 갖지 않는 화학식 I 또는 화학식 II의 치환된 아미드 에스테르를 갖는 상기 전촉매 조성물 중 어느 것일 수 있다. 촉매 조성물은 외부 전자 공여체 및/또는 활성 제한제를 임의로 포함할 수 있다.
- [0059] 촉매 조성물은 조촉매를 포함한다. 본원에서 사용된 "조촉매"는, 전촉매를 활성 중합 촉매로 전환시킬 수 있는 물질이다. 조촉매는 알루미늄, 리튬, 아연, 주석, 카드뮴, 베릴륨, 마그네슘 및 이들의 조합의 수소화물, 알킬 또는 아릴을 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 조촉매는 화학식 R_nAlX_{3-n} (식 중, $n = 1, 2$ 또는 3 이고, R 은 알킬이고, X 는 할라이드 또는 알콕시드임)으로 나타내어지는 히드로카르빌 알루미늄 화합물이다. 적합한 조촉매의 비제한적인 예는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄 및 트리- n -헥실알루미늄을 포함한다.

- [0060] 한 실시양태에서, 조촉매는 트리에틸알루미늄이다. 알루미늄 대 티탄의 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 100:1, 또는 약 30:1 내지 약 60:1이다. 또 다른 실시양태에서, 알루미늄 대 티탄의 몰비는 약 35:1이다.
- [0061] 한 실시양태에서, 본 발명의 촉매 조성물은 외부 전자 공여체를 포함한다. 본원에서 사용된 "외부 전자 공여체"(또는 "EED")는 전촉매 형성과 관계없이 첨가되는 화합물이며, 한 쌍의 전자를 금속 원자로 공여할 수 있는 하나 이상의 관능기를 포함한다. "혼합 외부 전자 공여체"(또는 "MEED")는 2종 이상의 외부 전자 공여체의 혼합물이다. 특정 이론에 의해 얽매는 것은 아니지만, 촉매 조성물에 하나 이상의 외부 전자 공여체를 제공하는 것은 포먼트 중합체의 다음의 특성:택틱성의 수준(즉, 크실렌 가용성 물질), 분자량(즉, 용융 유속), 분자량 분포(MWD), 융점 및/또는 올리고머 수준에 영향을 미치는 것으로 생각된다.
- [0062] 한 실시양태에서, 외부 전자 공여체는 규소 화합물, 두자리 화합물, 아민, 에테르, 카르복실레이트, 케톤, 아미드, 카르바메이트, 포스핀, 포스페이트, 포스파이트, 술포네이트, 술폰, 술폭시드 및 상기의 임의의 조합 중 하나 이상으로부터 선택될 수 있다.
- [0063] 한 실시양태에서, EED는 하기 화학식 III을 갖는 규소 화합물이다:
- [0064] <화학식 III>
- [0065] $\text{SiR}_m(\text{OR}')_{4-m}$
- [0066] 상기 식에서, R은 독립적으로 각각의 경우에 수소 또는 히드로카르빌 또는 아미노 기(하나 이상의 족 14, 15, 16 또는 17의 헤테로원자를 함유하는 하나 이상의 치환기로 임의로 치환됨)이다. R은 수소 및 할로젠을 포함하지 않는 20개 이하의 원자를 함유한다. R'은 C_{1-20} 알킬 기이고, m은 0, 1 또는 2이다. 한 실시양태에서, R은 C_{6-12} 아릴, 알킬아릴 또는 아르알킬, C_{3-12} 시클로알킬, C_{1-20} 선형 알킬 또는 알케닐, C_{3-12} 분지형 알킬 또는 C_{2-12} 환식 아미노 기이고, R'은 C_{1-4} 알킬이고, m은 1 또는 2이다.
- [0067] EED에 적합한 규소 화합물의 비제한적인 예는 디알콕시실란, 트리아콕시실란 및 테트라알콕시실란, 예컨대 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPDMS), 디이소프로필디메톡시실란, 비스(피히드로이소퀴놀리노)디메톡시실란, 메틸시클로헥실디메톡시실란, 테트라에톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, 디에틸아미노트리에톡시실란, 비스(트리메틸실릴메틸)디메톡시실란 및 이들의 임의의 조합을 포함한다.
- [0068] 한 실시양태에서, EED는 두자리 화합물이다. "두자리 화합물"은 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 탄화수소 쇄에 의해 분리된 2개 이상의 산소-함유 관능기를 함유하는 분자 또는 화합물이며, 여기서 상기 산소-함유 관능기는 동일하거나 상이하고, 1개 이상의 산소-함유 관능기는 에테르 기 또는 카르복실레이트 기이고, 두자리 조성물은 프탈레이트를 배제시킨다. 두자리 조성물에 적합한 산소-함유 관능기의 비제한적인 예는 카르복실레이트, 카르보네이트, 케톤, 에테르, 카르바메이트, 아미드, 술폭시드, 술폰, 술포네이트, 포스파이트, 포스피네이트, 포스페이트, 포스포네이트 및 포스핀 옥시드를 포함한다. $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 쇄 중 하나 이상의 탄소 원자는 족 14, 15 및 16으로부터의 헤테로원자로 치환될 수 있다. $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 쇄 중 하나 이상의 H 원자는 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 아릴, 알킬아릴, 아르알킬, 할로젠, 또는 족 14, 15 또는 16으로부터의 헤테로원자를 함유하는 관능기로 치환될 수 있다. 적합한 두자리 화합물의 비제한적인 예는 디에테르, 숙시네이트, 디알콕시벤젠, 알콕시 에스테르 및/또는 디올 에스테르를 포함한다.
- [0069] 한 실시양태에서, 두자리 화합물은 디에테르, 예컨대 3,3-비스(메톡시메틸)-2,5-디메틸헥산, 4,4-비스(메톡시메틸)-2,6-디메틸헥탄 및 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌이다.
- [0070] 한 실시양태에서, 두자리 화합물은 디올 에스테르, 예컨대 2,4-펜탄디올 디(벤조에이트), 2,4-펜탄디올 디(2-메틸벤조에이트), 2,4-펜탄디올 디(4-n-부틸벤조에이트), 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 디이소부티레이트 및/또는 2,2,4-트리메틸 1,3-펜탄디올 디벤조에이트이다.
- [0071] 한 실시양태에서, 카르복실레이트는 벤조에이트, 예컨대 에틸 벤조에이트 및 에틸 4-에톡시벤조에이트이다.
- [0072] 한 실시양태에서, 외부 전자 공여체는 포스파이트, 예컨대 트리메틸 포스페이트, 트리에틸 포스페이트 및/또는 트리-n-프로필 포스파이트이다.
- [0073] 한 실시양태에서, 외부 전자 공여체는 알콕시 에스테르, 예컨대 메틸 1-메톡시비시클로[2.2.1]-헵트-5-엔-2-카

르복실레이트, 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 메틸 3-메톡시-2-메틸프로파노에이트 및/또는 에틸 3-메톡시-2-메틸프로파노에이트이다.

[0074] 한 실시양태에서, 외부 전자 공여체는 숙시네이트, 예컨대 디에틸 2,3-디이소프로필숙시네이트, 디-n-부틸 2,3-디이소프로필숙시네이트 및/또는 디에틸 2,3-디이소부틸숙시네이트이다.

[0075] 한 실시양태에서, 외부 전자 공여체는 디알콕시벤젠, 예컨대 1,2-디에톡시벤젠, 1,2-디-n-부톡시벤젠 및/또는 1-에톡시-2-n-펜톡시벤젠이다.

[0076] 한 실시양태에서, 외부 전자 공여체는 아민, 예컨대 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘이다.

[0077] 또한, EED는 상기 EED 화합물 중 어느 것의 2종 이상을 포함할 수 있는 MEED일 수 있는 것으로 이해된다.

[0078] 한 실시양태에서, 촉매 조성물은 활성 제한제(ALA)를 포함한다. 본원에서 사용된 "활성 제한제"("ALA")는 고온(즉, 약 85°C 초과)에서 촉매 활성을 감소시키는 물질이다. ALA는 중합 반응기 업셋을 억제하거나 달리 방지하고, 중합 공정의 연속성을 보장한다. 전형적으로, 지글러-나타 촉매의 활성은 반응기 온도가 상승함에 따라 증가한다. 또한, 지글러-나타 촉매는 전형적으로 생성된 중합체의 연화점 온도 근처에서 높은 활성을 유지한다. 발열 중합 반응에 의해 생성된 열은, 중합체 입자가 응집체를 형성하게 할 수 있고, 궁극적으로 중합체 제조 공정에 대한 연속성의 중단을 초래할 수 있다. ALA는 고온에서 촉매 활성을 감소시켜 반응기 업셋을 방지하고, 입자 응집을 감소(또는 방지)시키고, 중합 공정의 연속성을 보장한다.

[0079] ALA는 EED 및/또는 MEED의 성분이거나 아닐 수 있다. 활성 제한제는 카르복실산 에스테르, 디에테르, 폴리(알켄 글리콜), 숙시네이트, 디올 에스테르 및 이들의 조합일 수 있다. 카르복실산 에스테르는 지방족 또는 방향족, 모노- 또는 폴리-카르복실산 에스테르일 수 있다. 적합한 카르복실산 에스테르의 비제한적인 예는 벤조에이트, 지방족 C₂₋₄₀ 모노-/디-카르복실산의 C₁₋₄₀ 알킬 에스테르, C₂₋₁₀₀ (폴리)글리콜의 C₂₋₄₀ 모노-/폴리-카르복실레이트, C₂₋₁₀₀ (폴리)글리콜 에테르 및 이들의 조합을 포함한다. 카르복실산 에스테르의 추가의 비제한적인 예는 라우레이트, 미리스테이트, 팔미테이트, 스테아레이트, 올레에이트 및 세바케이트 및 이들의 혼합물을 포함한다. 추가 실시양태에서, ALA는 에틸 4-에톡시벤조에이트 또는 이소프로필 미리스테이트 또는 디-n-부틸 세바케이트이다.

[0080] 촉매 조성물은 상기 외부 전자 공여체 중 어느 것을 상기 활성 제한제 중 어느 것과 조합하여 포함할 수 있다. 외부 전자 공여체 및/또는 활성 제한제는 반응기로 별도로 첨가될 수 있다. 대안적으로, 외부 전자 공여체 및 활성 제한제는 미리 함께 혼합된 후, 촉매 조성물 및/또는 반응기로 혼합물로서 첨가될 수 있다. 혼합물에 하나 초과외부 전자 공여체 또는 하나 초과활성 제한제가 사용될 수 있다. 적합한 EED/ALA 혼합물의 비제한적인 예는 디시클로펜틸디메톡시실란 및 이소프로필 미리스테이트; 디시클로펜틸디메톡시실란 및 폴리(에틸렌 글리콜) 라우레이트; 디이소프로필디메톡시실란 및 이소프로필 미리스테이트; 메틸시클로헥실디메톡시실란 및 이소프로필 미리스테이트; 메틸시클로헥실디메톡시실란 및 에틸 4-에톡시벤조에이트; n-프로필트리메톡시실란 및 이소프로필 미리스테이트; 디메틸디메톡시실란 및 메틸시클로헥실디메톡시실란 및 이소프로필 미리스테이트; 디시클로펜틸디메톡시실란 및 테트라에톡시실란 및 이소프로필 미리스테이트; 디시클로펜틸디메톡시실란 및 테트라에톡시실란 및 에틸 4-에톡시벤조에이트; 디시클로펜틸디메톡시실란 및 n-프로필트리에톡시실란 및 이소프로필 미리스테이트; 디이소프로필디메톡시실란 및 n-프로필트리에톡시실란 및 이소프로필 미리스테이트; 디시클로펜틸디메톡시실란 및 이소프로필 미리스테이트 및 폴리(에틸렌 글리콜) 디올레에이트; 디시클로펜틸디메톡시실란 및 디이소프로필디메톡시실란 및 n-프로필트리에톡시실란 및 이소프로필 미리스테이트; 및 이들의 조합을 포함한다.

[0081] 본 발명의 촉매 조성물은 본원에 개시된 2개 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.

[0082] 한 실시양태에서, 올레핀-기재 중합체의 제조 방법이 제공된다. 방법은 중합 조건 하에 올레핀을 촉매 조성물과 접촉시키는 것을 포함한다. 촉매 조성물은 본원에서 상기 개시된 바와 같은 전자 공여체 성분을 갖거나 갖지 않는 아미드 에스테르 내부 공여체를 갖는 조촉매 조성물을 포함한다. 아미드 에스테르는 본원에 개시된 바와 같은 임의의 아미드 에스테르일 수 있다. 전자 공여체 성분은 본원에 개시된 임의의 전자 공여체 성분일 수 있다. 방법은 올레핀-기재 중합체를 형성하는 것을 더 포함한다.

[0083] 촉매 조성물은 전촉매 조성물 및 조촉매를 포함한다. 전촉매 조성물은 본원에 개시된 임의의 전촉매 조성물이고, 화학식 IV의 전자 공여체 성분을 갖거나 갖지 않는 화학식 I 또는 화학식 II의 아미드 에스테르를 포함한다. 조촉매는 본원에 개시된 바와 같은 임의의 조촉매일 수 있다. 촉매 조성물은 상기 개시된 바와 같

은 외부 전자 공여체 및/또는 활성 제한제를 임의로 포함할 수 있다.

- [0084] 올레핀-기재 중합체는 전촉매 조성물에 존재하는 화학식 I 또는 화학식 II의 내부 전자 공여체에 상응하는 아미드 에스테르를 함유한다. 올레핀-기재 중합체는 또한 전자 공여체 성분의 벤조에이트에 상응하는 벤조에이트를 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 올레핀-기재 중합체는 프로필렌-기재 올레핀, 에틸렌-기재 올레핀 및 이들의 조합일 수 있다. 한 실시양태에서, 올레핀-기재 중합체는 프로필렌-기재 중합체이다.
- [0085] 하나 이상의 올레핀 단량체를 중합 반응기로 도입하여 촉매와 반응시키고, 중합체 또는 중합체 입자의 유동층을 형성할 수 있다. 적합한 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 등을 포함한다.
- [0086] 본원에서 사용된 "중합 조건"은 촉매 조성물과 올레핀 사이의 중합을 촉진시켜 목적하는 중합체를 형성하기에 적합한 중합 반응기 내의 온도 및 압력 파라미터이다. 중합 방법은 1개 또는 1개 초과 중합 반응기에서 작동되는 기체 상, 슬러리 또는 벌크 중합 방법일 수 있다. 따라서, 중합 반응기는 기체 상 중합 반응기, 액체-상 중합 반응기 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0087] 중합 반응기 중 수소의 제공은 중합 조건의 성분인 것으로 이해된다. 중합 동안, 수소는 사슬 전달제이고, 생성된 중합체의 분자량(및 상응하게는 용융 유량)에 영향을 미친다. 중합 방법은 예비-중합 단계 및/또는 예비-활성화 단계를 포함할 수 있다.
- [0088] 한 실시양태에서, 방법은 외부 전자 공여체(및 임의로 활성 제한제)를 전촉매 조성물과 혼합하는 것을 포함한다. 외부 전자 공여체 및/또는 활성 제한제를 조촉매와 착체화시키고, 촉매 조성물과 올레핀 사이의 접촉 전에 전촉매 조성물과 혼합(예비-혼합)시킬 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 외부 전자 공여체 및/또는 활성 제한제를 독립적으로 중합 반응기에 첨가할 수 있다.
- [0089] 한 실시양태에서, 올레핀은 프로필렌 및 임의로 에틸렌 및/또는 1-부텐이다. 방법은 하기 특성 중 하나 이상을 갖는 프로필렌-기재 중합체(프로필렌 단독중합체 또는 프로필렌 공중합체)를 형성하는 것을 포함한다:
- [0090] ■ 약 0.01 g/10분 내지 약 800 g/10분, 또는 약 0.1 g/10분 내지 약 200 g/10분, 또는 약 0.5 g/10분 내지 약 150 g/10분, 또는 약 1 g/10분 내지 약 70 g/10분의 용융 유량(MFR);
- [0091] ■ 약 0.5% 내지 약 10%, 또는 약 1% 내지 약 8%, 또는 약 1% 내지 약 4%의 크실렌 가용물 함량;
- [0092] ■ 약 5.0 내지 약 20.0, 또는 약 6.0 내지 약 15, 또는 약 6.5 내지 약 10, 또는 약 7.0 내지 약 9.0의 다분산도 지수(PDI);
- [0093] ■ 공단량체가 존재할 경우, 약 0.001 중량% 내지 약 20 중량%, 또는 약 0.01 중량% 내지 약 15 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%(중합체의 총 중량을 기준으로 함)의 양으로 존재함; 및/또는
- [0094] ■ 약 1 ppb 내지 약 50 ppm, 또는 약 10 ppb 내지 약 25 ppm, 또는 약 100 ppb 내지 약 10 ppm으로 존재하는 내부 전자 공여체(아미드 에스테르) 또는 혼합 내부 전자 공여체(아미드 에스테르 및 벤조에이트).
- [0095] 본원은 올레핀-기재 중합체의 또 다른 제조 방법을 제공한다. 한 실시양태에서, 프로필렌을 아미드 에스테르 및 임의로는 전자 공여체 성분을 포함하는 촉매 조성물과 접촉시켜 프로필렌-기재 중합체를 형성하는 것을 포함하는, 올레핀-기재 중합체의 제조 방법이 제공된다. 프로필렌과 촉매 조성물 사이의 접촉은 중합 조건 하에 제1 중합 반응기에서 일어난다. 상기 방법은 프로필렌-기재 중합체의 존재 하에 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 다른 올레핀을 접촉시키는 것을 더 포함한다. 에틸렌, 올레핀(들) 및 프로필렌-기재 중합체 사이의 접촉은 중합 조건 하에 제2 중합 반응기에서 일어나며, 프로필렌 내층격성 공중합체를 형성한다.
- [0096] 한 실시양태에서, 제1 반응기 및 제2 반응기는 연속적으로 작동하여, 제1 반응기의 배출물(즉, 프로필렌-기재 중합체)이 제2 반응기로 충전된다. 추가의 올레핀 단량체를 제2 중합 반응기에 첨가하여 중합을 계속한다. 추가의 촉매 조성물(및/또는 개별 촉매 성분 - 즉, 전촉매, 조촉매, EED, ALA의 임의의 조합)을 제2 중합 반응기로 첨가할 수 있다. 제2 반응기로 첨가된 추가의 촉매 조성물/성분은 제1 반응기로 도입된 촉매 조성물/성분과 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0097] 한 실시양태에서, 제1 반응기에서 생성된 프로필렌-기재 중합체는 프로필렌 단독중합체이다. 프로필렌 단독중합체를 제2 반응기로 충전시키고, 여기서 에틸렌 및 프로필렌을 프로필렌 단독중합체의 존재 하에 서로 접촉시킨다. 이것은 프로필렌-기재 공중합체(즉, 프로필렌/에틸렌 공중합체) 또는 에틸렌-기재 공중합체(즉, 에틸렌/프로필렌 공중합체)로부터 선택된, 프로필렌 단독중합체 연속(또는 매트릭스) 상 및 불연속 상(또는 고무 상)을

갖는 프로필렌 내충격성 공중합체를 형성한다. 불연속 상은 연속 상에 분산되어 있다.

- [0098] 프로필렌 내충격성 공중합체는 약 1 중량% 내지 약 50 중량%, 또는 약 10 중량% 내지 약 40 중량%, 또는 약 20 중량% 내지 약 30 중량%의 Fc 값을 가질 수 있다. 본원에서 사용된 "분율 공중합체"("Fc")는 헤테로상 공중합체에 존재하는 불연속 상의 중량 퍼센트이다. Fc 값은 프로필렌 내충격성 공중합체의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0099] 프로필렌 내충격성 공중합체는 약 1 중량% 내지 약 100 중량%, 또는 약 20 중량% 내지 약 90 중량%, 또는 약 30 중량% 내지 약 80 중량%, 또는 약 40 중량% 내지 약 60 중량%의 Ec 값을 가질 수 있다. 본원에서 사용된 "에틸렌 함량"("Ec")은 프로필렌 내충격성 공중합체의 불연속 상에 존재하는 에틸렌의 중량 퍼센트이다. Ec 값은 불연속(또는 고무) 상의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0100] 한 실시양태에서, 촉매 조성물은 20 kg/g-h 초과 내지 약 60 kg/g-h, 또는 약 30 kg/g-h 초과 내지 약 55 kg/g-h의 촉매 활성을 갖는다. 본원에서 사용된 용어 "촉매 활성"은 1 그램의 촉매 조성물에 의해 1 시간 내에 생성되는 중합체의 양이다.
- [0101] 본 발명의 올레핀-기재 중합체의 제조 방법은 본원에 개시된 2개 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0102] 정의
- [0103] 본원에서 원소 주기율표에 대한 모든 언급은 2003년 CRC 프레스, 인크.(CRC Press, Inc.)에서 발간되고 그에 저작권이 있는 원소 주기율표를 참조할 것이다. 또한, 족 또는 족들에 대한 임의의 언급은 족을 넘버링하기 위하여 IUPAC 체계를 사용한 이 원소 주기율표에 반영된 족 또는 족들일 것이다. 달리 기술되거나, 문맥에서 암시하거나, 당업계에 통상적이지 않다면, 모든 부 및 백분율은 중량을 기준으로 한다. 미국 특허 실무의 목적상, 본원에서 참조된 임의의 특허, 특허 출원 또는 공보의 내용은 특허 합성 기술, 정의(본원에 제공된 임의의 정의와 불일치하지 않는 범위에서) 및 당업계에서의 일반적인 지식의 개시 내용과 관련하여, 그 전체가 참고로 본원에 인용된다(또는 그의 미국 대응 출원이 참고로 인용됨).
- [0104] 본원에 기술된 임의의 수 범위는, 한 단위의 증분으로 하한 내지 상한으로부터의 모든 값을 포함하되, 단 임의의 낮은 값과 임의의 높은 값 사이에 2 이상의 단위의 분리가 존재한다. 예로서, 예를 들어 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 개별 값, 및 1 내지 20, 55 내지 70, 197 내지 100 등과 같은 모든 하위범위가 본 명세서에 분명히 열거된 것으로 의도된다. 1 미만의 값의 경우, 한 단위는 적절히 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1인 것으로 간주된다. 이들은 단지 구체적으로 의도된 것의 예일 뿐이며, 열거된 하한 내지 상한의 수치의 모든 가능한 조합이 본원에 명백하게 언급된 것으로 생각된다. 즉, 본원에 기재된 임의의 수 범위는 언급된 범위 내의 임의의 값 또는 하위범위를 포함한다. 본원에 논의된 수 범위는 기준 용융 지수, 용융 유량 및 다른 특성에 대해 열거된다.
- [0105] 본원에서 사용된 용어 "알킬"은 분지된 또는 비분지된, 포화 또는 불포화 비환식 탄화수소 라디칼을 지칭한다. 적합한 알킬 라디칼의 비제한적인 예는, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, t-부틸, i-부틸(또는 2-메틸프로필) 등을 포함한다. 알킬은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0106] 본원에서 사용된 용어 "아릴" 또는 "아릴 기"는 방향족 탄화수소 화합물로부터 유도된 치환기이다. 아릴 기는 총 6 내지 20개의 고리 원자를 가지고, 떨어져 있거나 융합된 1개 이상의 고리를 가지며, 알킬 및/또는 할로 기로 치환될 수 있다. 방향족 고리(들)는 특히 페닐, 나프틸, 안트라세닐 및 비페닐을 포함할 수 있다.
- [0107] 본원에 사용된 용어 "아릴알킬" 또는 "아릴알킬기"는 지방족 및 방향족 구조를 둘 다 함유하는 화합물이다. 용어 "아릴알킬기"는 "아르알킬기"(적어도 하나의 아릴기로 치환된 알킬기) 및/또는 "알킬아릴기"(적어도 하나의 알킬기로 치환된 아릴기)를 포함한다.
- [0108] 본원에서 사용된 용어 "블렌드" 또는 "중합체 블렌드"는 2종 이상의 중합체의 블렌드이다. 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 방법으로부터 측정 시 1개 이상의 도메인 구성을 함유하거나 함유하지 않을 수 있다.
- [0109] 본원에서 사용된 용어 "조성물"은 그 조성물을 구성하는 물질의 혼합물, 뿐만 아니라 그 조성물의 물질로부터 형성된 반응 생성물 및 분해 생성물을 포함한다.

- [0110] 용어 "포함하는" 및 그의 파생어는, 임의의 추가 성분, 단계 또는 절차의 존재를 이들이 본원에 개시되어 있는지 여부와는 상관 없이 배제하는 것으로 의도되지 않는다. 임의의 의심을 방지하기 위하여, 용어 "포함하는"을 사용하여 본원에 청구된 모든 조성물은 달리 기재되지 않는 한 임의의 추가의 첨가제, 보조제 또는 화합물을 중합체인지 여부와는 상관 없이 포함할 수 있다. 반대로, 용어 "~로 본질적으로 이루어진"은 임의의 연속적인 열거 범위에서 작용성에 본질적이지 않은 것들을 제외하고는 임의의 다른 성분, 단계 또는 절차를 배제한다. 용어 "~로 이루어진"은 구체적으로 기재되거나 열거되지 않은 임의의 성분, 단계 또는 절차를 배제한다. 용어 "또는"은 달리 기재되지 않는 한 개별적으로, 뿐만 아니라 임의의 조합으로 나열된 구성원을 지칭한다.
- [0111] 본원에서 사용된 용어 "에틸렌-기재 중합체"는 대부분의 중량%의 중합된 에틸렌 단량체(중합가능한 단량체의 총 중량을 기준으로 함)를 포함하고, 임의로 하나 이상의 중합된 공단량체를 포함할 수 있는 중합체이다.
- [0112] 용어 "올레핀-기재 중합체"는 중합체의 총 중량을 기준으로 대부분의 중량%의 올레핀, 예를 들어 에틸렌 또는 프로필렌을 중합된 형태로 함유하는 중합체이다. 올레핀-기재 중합체의 비제한적인 예는 에틸렌-기재 중합체 및 프로필렌-기재 중합체를 포함한다.
- [0113] 용어 "중합체"는 동일한 또는 상이한 유형의 단량체를 중합하여 제조된 매크로분자 화합물이다. "중합체"는 단독중합체, 공중합체, 삼원공중합체, 혼성중합체 등을 포함한다. 용어 "혼성중합체"는 2가지 이상의 유형의 단량체 또는 공단량체의 중합에 의해 제조된 중합체이다. 그것은 비제한적으로 공중합체(일반적으로 2가지 상이한 유형의 단량체 또는 공단량체로부터 제조된 중합체를 지칭함), 삼원공중합체(일반적으로 3가지 상이한 유형의 단량체 또는 공단량체로부터 제조된 중합체를 지칭함), 사원공중합체(일반적으로 4가지 상이한 유형의 단량체 또는 공단량체로부터 제조된 중합체를 지칭함) 등을 포함한다.
- [0114] 본원에서 사용된 용어 "프로필렌-기재 중합체"는 대부분의 중량%의 중합된 프로필렌 단량체(중합가능한 단량체의 총량을 기준으로 함)를 포함하고, 임의로 1종 이상의 중합된 공단량체를 포함할 수 있는 중합체이다.
- [0115] 본원에서 사용된 용어 "치환된 알킬"은 알킬의 임의의 탄소에 결합된 하나 이상의 수소 원자가 또 다른 기, 예컨대 할로젠, 아릴, 치환된 아릴, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 치환된 헤테로시클로알킬, 할로알킬, 히드록시, 아미노, 포스포도, 알콕시, 아미노, 티오, 니트로, 실릴 및 이들의 조합에 의해 대체된 상기 정의된 바와 같은 알킬이다. 적합한 치환된 알킬은, 예를 들어 벤질, 트리플루오로메틸 등을 포함한다.
- [0116] 시험 방법
- [0117] 용융 유량(MFR)은 프로필렌-기재 중합체에 대하여 2.16 kg 중량으로 230°C에서 ASTM D 1238-01 시험 방법에 따라 측정된다.
- [0118] 크실렌 가용물(XS)은, 수지를 고온 크실렌에 용해시키고, 용액을 25°C로 냉각시킨 후에 용액에 남아있는 수지의 중량 백분율이다(ASTM D5492-06에 따른 중량측정 XS 방법). XS는 다음의 2가지 절차 중 하나에 따라 측정된다: (1) 비스코텍(Viscotek) 방법: 중합체 0.4 g을 130°C에서 30분 동안 교반하면서 크실렌 20 ml에 용해시킨다. 이어서, 용액을 25°C로 냉각시키고, 30분 후 불용성 중합체 분획을 여과로 제거한다. 1.0 ml/분으로 유동되는 THF 이동상을 갖는 비스텍 ViscoGEL H-100-3078 칼럼을 사용하여 생성된 여과액을 흐름 주입 중합체 분석에 의해 분석한다. 칼럼을 45°C에서 작동하는 광 산란, 점도계 및 굴절계 검출기를 갖는 비스코텍 모델 302 트리플 검출기 어레이와 커플링시킨다. 기기 보정은 비스코텍 PolyCAL™ 폴리스티렌 표준물로 유지하였다. (2) NMR 방법: 미국 특허 번호 5,539,309에 기재된 바와 같은 ¹H NMR 방법을 사용하여 XS를 측정하며, 상기 특허 전체를 본원에 참고로 인용한다. 두 방법 모두 중량 측정 ASTM 방법에 대해 보정된다.
- [0119] 다분산도 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, TA 인스트루먼트(TA Instruments)에 의해 제조된 응력 제어 동적 분광측정계인 AR-G2 레오미터에 의해 측정된다. ETC 오븐을 사용하여 180°C ± 0.1°C에서 온도를 제어한다. 산소 및 수분에 의한 샘플의 열화를 방지하도록 질소를 사용하여 오븐의 내부를 퍼징한다. 한 쌍의 직경 25 mm의 콘 및 플레이트 샘플 홀더를 사용한다. 샘플을 50 mm x 100 mm x 2 mm 플라크로 압축 성형한다. 이어서 샘플을 한 변이 19 mm인 정사각형으로 절단하고, 하부 플레이트의 중앙에 로딩한다. 상부 콘의 기하학적 구조는 (1) 콘 각: 5:42:20 (도:분:초); (2) 직경: 25 mm; (3) 절단 간격: 149 마이크로미터이다. 하부 플레이트의 기하학적 구조는 25 mm의 원통형이다.

- [0120] 시험 절차:
- [0121] (1) 콘 및 플레이트 샘플 홀더를 ETC 오븐에서 180℃로 2시간 동안 가열한다. 이어서, 질소 기체의 블랭킷 하에서 갭을 제로화한다.
- [0122] (2) 콘을 2.5 mm로 올리고, 샘플을 하부 플레이트의 상부에 로딩한다.
- [0123] (3) 2분 동안 타이밍을 시작한다.
- [0124] (4) 수직력을 관찰함으로써 상부 콘을 즉시 내려 샘플의 상부 상에 가볍게 위치시킨다.
- [0125] (5) 2분 후 상부 콘을 낮춤으로써 샘플을 165 마이크로미터 갭으로 압착시킨다.
- [0126] (6) 수직력을 관찰한다. 수직력이 <0.05 뉴턴으로 저하할 경우, 과량의 샘플을 콘 및 플레이트 샘플 홀더의 연부로부터 스페츨라에 의해 제거한다.
- [0127] (7) 상부 콘을 다시 149 마이크로미터의 절단 갭으로 낮춘다.
- [0128] (8) 다음의 조건하에서 진동 주파수 스위프(Oscillatory Frequency Sweep) 시험을 수행한다:
- [0129] (i) 180℃에서 5분 동안 지연된 시험.
- [0130] (ii) 주파수: 628.3 r/s 내지 0.1 r/s
- [0131] (iii) 데이터 획득 비율: 5 포인트/데시케이드.
- [0132] (iv) 변형률: 10%
- [0133] (9) 시험이 완료되면, TA 인스트루먼트에 의해 제공된 레올로지 장점 데이터 분석 프로그램에 의해 크로스오버 모듈러스(Gc)를 검출한다.
- [0134] (10) $PDI = 100,000 \div Gc$ (Pa 단위).
- [0135] 최종 용점(T_m)은 샘플 내의 가장 완벽한 결정을 녹이는 온도이고, 이소택틱성 및 고유 중합체 결정화성의 척도이다. TA Q100 시차 주사 열량계를 사용하여 시험을 수행한다. 샘플을 80℃/분의 속도로 0℃에서 240℃로 가열시키고, 동일한 속도로 0℃로 냉각시킨 후, 다시 동일한 속도로 150℃로 가열시키고, 150℃에서 5분 동안 유지시키고, 1.25℃/분으로 150℃에서 180℃로 가열시킨다. 이러한 마지막 사이클로부터 가열 곡선의 끝에서 기준선의 개시를 계산함으로써 T_m 를 측정한다.
- [0136] 시험 절차:
- [0137] (1) 표준물로서 고 순도 인듐을 사용하여 기기를 보정한다.
- [0138] (2) 질소의 50 ml/분의 일정한 유량으로 기기 헤드/셀을 지속적으로 퍼징한다.
- [0139] (3) 샘플 제조:
- [0140] 30-G302H-18-CX 와바쉬 압축 성형기(Wabash Compression Molder)(30톤)를 사용한 1.5 g의 분말 샘플의 압축 성형: (a) 혼합물을 접촉부에서 2분 동안 230℃에서 가열하고; (b) 동일한 온도에서 1분 동안 20톤 압력으로 샘플을 압축하고; (c) 샘플을 45°F로 냉각시키고, 20톤 압력으로 2분 동안 유지시키고; (d) 플라크를 대략 동일한 크기의 4 부분으로 절단하여 함께 적층하고, 샘플을 균일화하기 위하여 단계 (a) 내지 (c)를 반복한다.
- [0141] (4) 샘플 플라크로부터 샘플 조각을 칭량하고(바람직하게는 5 내지 8 mg), 표준 알루미늄 샘플 팬에 밀봉한다. 샘플을 함유한 밀봉된 팬을 기기 헤드/셀의 샘플 측 상에 놓고, 기준 측에 밀봉된 빈 팬을 놓는다. 오토 샘플러를 사용하는 경우, 몇개의 상이한 샘플 시편을 칭량하고, 순서대로 기계를 설정한다.
- [0142] (5) 측정:
- [0143] (i) 데이터 저장: 꺼짐
- [0144] (ii) 80.00℃/분으로 240.00℃로 램핑
- [0145] (iii) 1.00분 동안 등온
- [0146] (iv) 80.00℃/분으로 0.00℃로 램핑

[0147] (v) 1.00분 동안 등은

[0148] (vi) 80.00℃/분으로 150.00℃로 램핑

[0149] (vii) 5.00분 동안 등은

[0150] (viii) 데이터 저장: 켜짐

[0151] (ix) 1.25℃/분으로 180.00℃로 램핑

[0152] (x) 방법의 종결

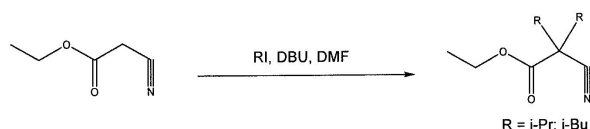
[0153] (6) 계산: T_{MF} 는 2개의 선의 절편에 의해 측정된다. 고온의 기준선으로부터 1개의 선을 그린다. 고온 측에서 곡선의 끝에 근접한 곡선의 편향을 통해 또 다른 선을 그린다.

[0154] 이제, 예로서 비제한적으로 본원의 실시예가 제공될 것이다.

[0155] <실시예>

[0156] 1. 치환된 아미드 에스테르의 합성

[0157] 에틸 2-시아노-2-이소부틸-4-메틸펜타노에이트 및 에틸 2-시아노-2-이소프로필-3-메틸부티레이트:



[0158]

[0159] 500-ml 둥근 바닥 플라스크에 자석 교반기를 장착하고, 에틸 2-시아노아세테이트(11.3 g, 0.1 mol) 및 무수 DMF(120 ml)로 충전시켰다. 교반 용액에 무수 DMF(40 ml) 중 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데스-7-엔(DBU)(30.4 g, 0.2 mol, 1.0 당량)의 용액을 적가하였다. 첨가 완료 후, 혼합물을 추가의 시간 동안 교반하였다. 플라스크를 빙수조에서 냉각시키고, DMF(40 ml) 중 요오드(0.2 mol, 1.0 당량)의 용액을 적가하였다. 혼합물을 실온으로 상승시키고, 모든 출발 물질이 생성물로 전환될 때까지(GC에 의해 모니터링함) 추가의 14시간 동안 교반하였다. 혼합물을 빙수에 붓고, 디에틸 에테르로 추출하였다. 합한 에테르 추출물을 물 및 염수로 세척하고, 황산마그네슘 상에서 건조시켰다. 여과 후, 여과물을 농축하고, 잔류물을 진공 하에 증류시켜 무색 액체로서 생성물을 얻었다.

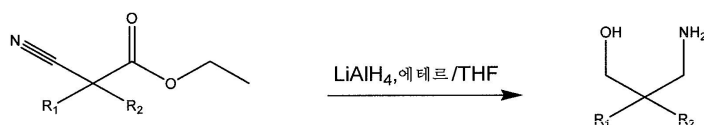
[0160] 에틸 2-시아노-2-이소프로필-3-메틸부티레이트:

[0161] 수율 67%; $^1\text{H NMR}$: δ 4.24 (q, 2H, $J = 7.0$ Hz), 2.28 (heptat, 2H, $J = 7.0$ Hz) 1.30 (t, 3H, $J = 7.0$ Hz), 1.07 (d, 6H, $J = 7.0$ Hz), 1.01 (d, 6H, $J = 6.5$ Hz).

[0162] 에틸 2-시아노-2-이소부틸-4-메틸펜타노에이트:

[0163] 수율 88%; $^1\text{H NMR}$: δ 4.26 (q, 2H, $J = 7.0$ Hz), 1.82-1.90 (m, 4H), 1.63-1.70 (m, 2H), 1.34 (t, 3H, $J = 7.0$ Hz), 1.04 (d, 6H, $J = 6.0$ Hz), 0.89 (d, 6H, $J = 6.0$ Hz).

[0164] 2,2-이치환된 3-아미노프로판올:



[0165]

[0166] 질소 퍼징된 1000-ml 3-목 둥근 바닥 플라스크에 자석 교반기, 응축기 및 적하 깔때기를 장착하였다. 분말화된 수소화알루미늄리튬(0.14 내지 0.18 mol)을 첨가한 후, 무수 THF(140 내지 180 ml)를 첨가하였으며, 이것은 THF 중 상업용 1.0 M 수소화알루미늄리튬으로 대체될 수 있다. 교반하는 동안, 에테르(약 200 ml) 중 에틸 2-시아노카복실레이트 화합물(0.06 내지 0.08 mol)의 용액을 적가하여 혼합물을 약한 환류 상태로 유지시켰다. 첨

가 완료 후, 혼합물을 3시간 동안 가열하여 약하게 환류시켰다. 냉각시킨 후, 플라스크를 빙수조에 넣었다. 물을 조심스럽게 첨가하고, 고체가 백색이 될 때까지 혼합물을 교반하였다. 여과 후, 고체를 추가의 에테르로 세척하고, 여과물을 농축하고, 잔류물을 진공 하에 건조시켜 백색 고체 또는 점착성 오일로서 생성물을 얻었으며, 이것을 추가의 정제 없이 아실화 반응에 직접 사용할 수 있었다.

[0167] 2-아미노메틸-2-이소프로필-3-메틸부탄-1-올:

수율 71%; ^1H NMR: δ 3.72

(s, 2H), 2.93 (s, 2H), 2.65 (br.s, 3H), 1.97 (heptat, 2H, $J=8.8$ Hz), 0.95 (d, 6H, $J=8.5$ Hz), 0.94 (d, 6H, $J=9.0$ Hz).

[0168]

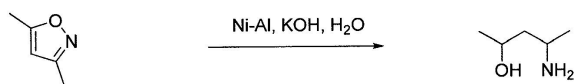
[0169] 2-아미노메틸-2-이소부틸-4-메틸펜탄-1-올:

수율 75%; ^1H NMR: δ 3.54

(s, 2H), 2.77 (s, 2H), 2.65 (br.s, 3H), 1.58-1.70 (m, 2H), 1.21 (d, 2H, $J=7.0$ Hz), 1.20 (d, 2H, $J=7.5$ Hz), 0.88 (d, 6H, $J=8.0$ Hz), 0.87 (d, 6H, $J=8.5$ Hz).

[0170]

[0171] 4-아미노펜탄-2-올:



[0172]

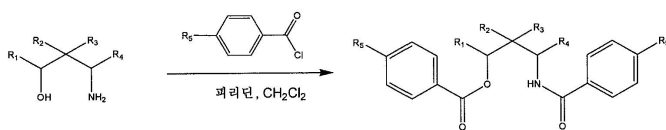
[0173] 1000-mL 둥근 바닥 플라스크를 3,5-디메틸이소옥사졸(9.7 g, 0.1 mol) 및 물(200 ml)로 충전시켰다. 이 용액에 1.0 M 수성 수산화칼륨(200 mL)을 첨가하였다. 니켈-알루미늄 합금(1:1, 32 g, 0.2 mol)을 1시간에 걸쳐 일부 분씩 나누어 첨가하였다. 추가의 약 2시간 후에, 반응 혼합물을 셀라이트 상에서 여과하고, 고체를 추가의 물로 세척하였다. 여과물을 메틸렌 클로라이드로 1회 추출하였다. 수용액을 진한 HCl로 산성화시키고, 농축 건조시켰다. 수산화칼륨(10 M, 5.0 ml)을 잔류물에 첨가하고, 혼합물을 메틸렌 클로라이드로 추출하고, 추출물을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 여과 후, 여과물을 농축하고, 잔류물을 진공 하에 건조시켜 점착성 오일로서 생성물 9.0 g(87%)을 얻었으며, 이것을 하기 아실화 반응에 직접 사용하였다.

^1H NMR (2개 이성질체 약 1 : 1.3):

δ 4.10-4.18 (m, 1Ha), 3.95-4.00 (m, 1Hb), 3.37-3.41 (m, 1Ha), 3.00-3.05 (m, 1Hb), 2.63 (br.s, 3Ha+3Hb), 1.42-1.55 (m, 2Ha+1Hb), 1.12-1.24 (m, 6Ha+7Hb).

[0174]

[0175] 아실화된 아미노알콜:



[0176]

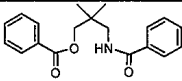
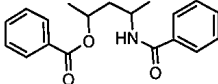
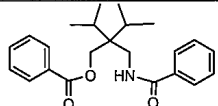
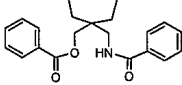
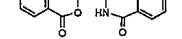
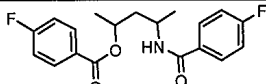
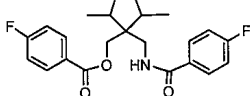
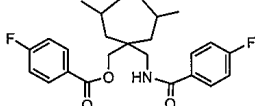
[0177] 250-ml 둥근 바닥 플라스크를 아미노알콜(0.02 mol), 피리딘(0.04 mol, 1.0 당량) 및 메틸렌 클로라이드(50 ml)로 충전시켰다. 플라스크를 빙수조에 침지시키고, 벤조일 클로라이드(0.04 mol, 1.0 당량)를 적가하였다. 첨가 완료 후, 플라스크를 실온으로 가온시키고, 혼합물을 밤새 교반하였다. GC에 의해 모니터링하여 반응이 완결되었을 때, 혼합물을 메틸렌 클로라이드로 희석하고, 물, 포화 염화암모늄, 물, 포화 중탄산나트륨 및 이어서 염수로 세척하였다. 용액을 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 여과하고, 여과물을 농축하였다. 잔류물을 플래쉬 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 무색 오일 또는 백색 고체로서 생성물을 얻었다.

[0178] ^1H NMR 데이터는 용매로서 CDCl_3 을 사용하여 브뤼커(Bruker) 500 MHz 또는 400 MHz NMR 분광측정계 상에서 얻었다(ppm).

[0179] 상기 합성에 의해 제조된 할로겐화 및/또는 치환된 아미드 에스테르를 하기 표 1에 제공하였다.

표 1

아미드 에스테르

화합물	화합식	¹ H NMR (용매로서 CDCl ₃ (ppm 단위))
(1) 3-벤즈아미도-2,2-디메틸프로필벤조에이트		수율 88%; δ 8.08 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 8.85 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 7.32-7.62 (m, 6H), 6.99 (t, 1H, J = 6.5 Hz), 4.23 (s, 2H), 3.38 (d, 2H, J = 6.5 Hz), 1.10 (s, 6H).
(2) 4-벤즈아미도펜탄-2-일 벤조에이트		수율 71% (두 이성질체의 비율은 약 2.1 대 1 일); 이성질체 1: δ 7.96 (dd, 2H, J = 10.5, 2.0 Hz), 7.68 (dd, 2H, J = 10.5, 1.5 Hz), 7.24-7.52 (m, 6H), 6.67 (m, 1H), 5.25-5.34 (m, 1H), 4.27-4.38 (m, 1H), 1.90-2.02 (m, 2H), 1.35 (d, 3H, J = 7.5 Hz), 1.27 (d, 3H, J = 7.5 Hz); 이성질체 2: δ 8.05 (dd, 2H, J = 10.5, 2.0 Hz), 7.81 (dd, 2H, J = 10.0, 2.0 Hz), 7.39-7.56 (m, 6H), 6.40 (d, 1H, J = 9.5 Hz), 5.22 (qt, 1H, J = 7.5, 8.0 Hz), 4.28-4.40 (m, 1H), 2.12 (ddd, 1H, J = 7.5, 11.0, 17.5 Hz), 1.81 (ddd, 1H, J = 7.0, 8.5, 17.5 Hz), 1.44 (d, 3H, J = 8.0 Hz), 1.29 (d, 3H, J = 8.5 Hz).
(3) 2-(벤즈아미도메틸)-2-이소프로필-3-메틸부틸벤조에이트		수율 68%; δ 7.95 (dd, 2H, J = 10.0, 2.0 Hz), 7.67 (dd, 2H, J = 10.0, 2.0 Hz), 7.30-7.55 (m, 6H), 6.63 (t, 1H, J = 6.5 Hz), 4.38 (s, 2H), 3.57 (d, 2H, J = 7.5 Hz), 2.06 (heptat, 2H, J = 8.5 Hz), 1.38-1.47 (m, 4H), 1.04 (d, 12H, J = 8.5 Hz).
(4) 2-(벤즈아미도메틸)-2-이소부틸-4-메틸펜틸벤조에이트		수율 71%; δ 8.02 (d, 2H, J = 9.5 Hz), 7.76 (d, 2H, J = 9.5 Hz), 7.39-7.60 (m, 6H), 6.84 (t, 1H, J = 7.5 Hz), 4.30 (s, 2H), 3.47 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 1.84 (heptat, 2H, J = 7.5 Hz), 1.38-1.47 (m, 4H), 0.96 (d, 12H, J = 8.0 Hz).
(5) 3-(4-플루오로벤즈아미도)-2,2-디메틸프로필 4-플루오로벤조에이트		수율 86.5%; δ 8.08-8.15 (m, 2H), 7.82-7.90 (m, 2H), 7.10-7.18 (m, 4H), 6.95-7.03 (m, 1H), 4.22 (s, 2H), 3.35 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 1.09 (s, 6H).
(6) 4-(4-플루오로벤즈아미도)펜탄-2-일 4-플루오로벤조에이트		수율 73%, 두 이성질체를 약 3 대 2 의 비율로 함유함; δ 8.06 (dd, 2Ha, J = 5.5, 9.0 Hz), 7.99 (dd, 2Hb, J = 5.5, 8.5 Hz), 7.83 (dd, 2Ha, J = 5.5, 8.5 Hz), 7.69 (dd, 2Hb, J = 5.5, 8.5 Hz), 7.01-7.15 (m, 4Ha+4Hb), 6.40 (d, 1Ha, J = 9.0 Hz), 6.14 (d, 1Hb, J = 9.0 Hz), 5.20-5.34 (m, 1Hb), 5.18 (dt, 1Ha, J = 6.5, 6.0 Hz), 4.23-4.36 (m, 1Ha + 1Hb), 2.02-2.12 (m, 1Ha + 1Hb), 1.958 (ddd, 1Hb, J = 4.0, 8.0, 15.0 Hz), 1.79 (ddd, 1Ha, J = 5.5, 6.5, 14.0 Hz), 1.44 (d, 3Ha, J = 6.5 Hz), 1.41 (d, 3Hb, J = 6.5 Hz), 1.34 (d, 3Hb, J = 6.5 Hz), 1.28 (d, 3Ha, J = 6.5 Hz).
(7) 2-(4-플루오로벤즈아미도)-2-이소프로필-3-메틸부틸 4-플루오로벤조에이트		수율 80%; δ 8.04 (dd, 2H, J = 8.5, 5.5 Hz), 7.76 (dd, 2H, J = 8.5, 5.5 Hz), 7.12 (dd, 2H, J = 8.5, 8.5 Hz), 7.09 (dd, 2H, J = 8.0, 9.0 Hz), 6.52 (t, 1H, J = 6.0 Hz), 4.44 (s, 2H), 3.61 (d, 2H, J = 6.0 Hz), 1.85 (heptat, 2H, J = 7.0 Hz), 1.10 (d, 6H, J = 7.0 Hz), 1.09 (d, 6H, J = 7.0 Hz).
(8) 2-(4-플루오로벤즈아미도)-2-이소부틸-4-메틸펜틸 4-플루오로벤조에이트		수율 64%; δ 8.04-8.08 (m, 2H), 7.80-7.83 (m, 2H), 7.09-7.15 (m, 4H), 6.79 (t, 1H, J = 6.5 Hz), 4.31 (s, 2H), 3.45 (d, 2H, J = 6.5 Hz), 1.85 (heptat, 2H, J = 6.5 Hz), 1.38-1.46 (m, 4H), 0.99 (d, 12H, J = 6.5 Hz).

[0180]

화합물	화학식	¹ H NMR (용매로서 CDCl ₃ (ppm 단위))
(9) 3-(4-클로로벤즈아미도)-2,2-디메틸프로필 4-클로로벤조에이트		수율 80%; δ 8.00 (d, 2H, J = 11.0 Hz), 7.78 (d, 2H, J = 11.0 Hz), 7.45 (d, 2H, J = 11.0 Hz), 7.42 (d, 2H, J = 11.0 Hz), 6.97 (t, 1H, J = 8.0 Hz), 4.21 (s, 2H), 3.33 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 1.08 (s, 6H).
(10) 2-((4-클로로벤즈아미도)메틸)-2-이소프로필-3-메틸부틸 4-클로로벤조에이트		수율 80%; δ 7.94 (d, 2H, J = 10.5 Hz), 7.68 (d, 2H, J = 10.5 Hz), 7.42 (d, 2H, J = 10.5 Hz), 7.39 (d, 2H, J = 10.5 Hz), 6.51 (t, 1H, J = 6.5 Hz), 4.44 (s, 2H), 3.60 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 2.08 (heptat, 2H, J = 8.8 Hz), 1.09 (d, 6H, J = 8.5 Hz), 1.08 (d, 6H, J = 8.5 Hz).
(11) 2-((4-클로로벤즈아미도)메틸)-2-이소부틸-4-메틸펜틸 4-클로로벤조에이트		수율 65%; δ 7.97 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 7.73 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 7.43 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 7.41 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 6.79 (t, 1H, J = 6.5 Hz), 4.31 (s, 2H), 3.44 (d, 2H, J = 6.5 Hz), 1.85 (heptat, 2H, J = 6.0 Hz), 1.38-1.46 (m, 4H), 0.99 (d, 12H, J = 7.0 Hz).
(12) 2,2-디메틸-3-(4-에틸벤즈아미도)프로필 4-에틸벤조에이트		수율 56%; ¹ H NMR: δ 7.99 (d, 2H, J = 7.5 Hz), 7.78 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 7.25-7.29 (m, 4H), 7.00 (t, 1H, J = 6.5 Hz), 4.20 (s, 2H), 3.36 (d, 2H, J = 6.5 Hz), 2.72 (q, 2H, J = 7.5 Hz), 2.70 (q, 2H, J = 7.5 Hz), 1.27 (t, 3H, J = 7.5 Hz), 1.26 (t, 3H, J = 7.5 Hz), 1.08 (s, 6H).
(13) 3-(4-부틸벤즈아미도)-2,2-디메틸프로필 4-부틸벤조에이트		수율 57%; ¹ H NMR: δ 7.97 (d, 2H, J = 10.5 Hz), 7.76 (d, 2H, J = 10.5 Hz), 7.22-7.26 (m, 4H), 6.96 (m, 1H), 4.20 (s, 2H), 3.36 (d, 2H, J = 7.5 Hz), 2.68 (t, 2H, J = 9.5 Hz), 2.66 (t, 2H, J = 9.5 Hz), 1.57-1.66 (m, 4H), 1.31-1.41 (m, 4H), 1.08 (s, 6H), 0.933 (t, 3H, J = 9.0 Hz), 0.931 (t, 3H, J = 9.0 Hz).

2. 전촉매 제조

A. 일반적 제조 절차: 하기 절차에 따라 촉매를 제조하였다. 하기 촉매들을 위한 촉매 합성은 항목 2B에 기재하였다: M-1-A, M-1-EB-A, M-1-MPB-A, M-1-MPB-B, M-1-MPB-C 및 M-1-MPB-D.

전촉매 전구체(달리 특정하지 않은 이상 표 2에 나타난 중량을 따름) 및 내부 전자 공여체(즉, 아미드 에스테르) 2.52 mmol을 기계적 교반 및 바닥 여과(bottom filtration)가 구비된 플라스크에 충전하였다. TiCl₄와 클로로벤젠(1/1 부피)의 혼합 용매 60 mL를 플라스크에 도입하였다. 혼합물을 115℃로 가열하고 이 온도에서 60분 동안 유지하며 250 rpm으로 교반한 후 액체를 여과했다. 혼합 용매 60 mL를 다시 첨가하고, 동일한 바람직한 온도에서 30분 동안 교반하면서 반응을 계속한 후 여과하였다. 이 공정을 1회 반복했다. 이소-옥탄 70 mL를 사용하여, 얻어진 고체를 주위 온도에서 세척하였다. 여과에 의해 용매를 제거한 후, 고체를 N₂ 유동에 의해 또는 진공 하에서 건조시켰다.

표 2

전촉매 전구체	중량
MagTi-1 (M)	3.00 g
Mg(OEt) ₂ (ME)	3.00 g
SHAC TM 310 (S)	2.00 g
Mg(OCOEt) ₂ (MO)	3.44 g

MagTi-1(M)은 평균 입자 크기가 50 마이크로미터인, Mg₃Ti(OEt)₈Cl₂(미국 특허 제6,825,146호의 실시예 1에 따라 제조된 MagTi 전구체)의 조성을 가지는 혼합 Mag/Ti 전구체였다. SHACTM 310(S)는, 미국 특허 제6,825,146호의 실시예 2에 따라 제조된 내부 전자 공여체로서 에틸 벤조에이트를 가지는 벤조에이트-함유 촉매(평균 입자 크기가 27 마이크로미터인 BenMag 전촉매 전구체)이며, 상기 특허 전체를 본원에 참고로 인용한다. Mg(OCOEt)₂ 지지체는 미국 특허 제5,652,314호의 실시예 1에 따라 제조되었다. 얻어진 전촉매 조성물의 각각의 티탄 함량을 표 3에 기재하였다. 내부 공여체의 피크는 GC 분석으로부터의 보류 시간에 따라 배정하였다. 추가의 분석은 수행하지 않았다.

표 3

전촉매 조성물

내부 전자 공여체(IED)	전촉매 전구체	전촉매 #	전촉매 조성		
			Ti (%)	에틸 벤조에이트 (%)	내부 전자 공여체 (%)
DiBP*	MagTi-1	M-DiBP	2.99	0	12.49
1	MagTi-1	M-1	3.32	0.45	미량
	SHAC™ 310	S-1	3.07	1.08	미량
2	MagTi-1	M-2	3.27	0.53	미량
3	MagTi-1	M-3	3.14	0.17	2.98
	SHAC™ 310	S-3	3.53	0.93	1.92
4	MagTi-1	M-4	3.19	0.18	8.80
	SHAC™ 310	S-4	3.29	0.13	4.59
5	MagTi-1	M-5	3.38	0	미량
	Mg(OEt) ₂	ME-5	3.09	0	미량
	SHAC™ 310	S-5	3.00	0.39	미량
6	MagTi-1	M-6	3.01	0	미량
	SHAC™ 310	S-6	3.12	0.59	미량
7	MagTi-1	M-7	2.91	0	5.11
	Mg(OEt) ₂	ME-7	4.25	0	4.13
	SHAC™ 310	S-7	3.25	0.62	5.33
8	MagTi-1 ¹	M-8	3.52	0	9.58
	Mg(OEt) ₂ ²	ME-8	4.49	0	6.07
	Mg(OCOEt) ₂	MO-8	3.83	0	미량
	SHAC™ 310	S-8	2.72	0.58	7.72
9	MagTi-1	M-9	5.32	0	미량
	Mg(OEt) ₂	ME-9	5.22	0	미량
	SHAC™ 310	S-9	2.81	2.89	미량
10	MagTi-1	M-10	3.47	0	1.58
	Mg(OEt) ₂	ME-10	3.98	0	5.43
	SHAC™ 310	S-10	3.16	0.99	6.96
11	MagTi-1	M-11	3.97	0	1.80
	Mg(OEt) ₂	ME-11	4.34	0	3.56
	SHAC™ 310	S-11	2.72	0.37	6.97
12	MagTi-1	M-12	3.46	0	미량
	SHAC™ 310	S-12	3.35	1.41	미량
13	MagTi-1	M-13	3.34	0	미량
	SHAC™ 310	S-13	1.82	1.24	미량

*DiBP = 다이소부틸 프탈레이트 (비교예)

¹2.59 g의 전구체가 사용됨.

²1.73 g의 전구체가 사용됨.

[0187]

[0188]

B. 다른 촉매를 위한 촉매 제조 절차:

[0189]

M-1-A 및 M-1-EB 및 M-1-MPB-A: MagTi-1 4.3 g 및 화합물 1 0.8 g을 기계적 교반 및 바닥 여과가 구비된 플라스크에 충전하였다. TiCl₄와 클로로벤젠(1/1 부피)의 혼합 용매 60 ml를 플라스크에 도입한 후, EB 0.6 ml(M-1-EB의 경우) 또는 MPB 1.0 ml(M-1-MPB-A의 경우)를 시린지를 통해 첨가하였다. 혼합물을 115℃로 가열하고 이 온도에서 60분 동안 유지하며 250 rpm으로 교반한 후 액체를 여과했다. 혼합 용매 60 ml를 다시 첨가하고, 동일한 바람직한 온도에서 30분 동안 교반하면서 반응을 계속한 후 여과하였다. 이 공정을 1회 반복했다. 이소옥탄 70 ml를 사용하여, 얻어진 고체를 주위 온도에서 세척하였다. 여과에 의해 용매를 제거한 후, 고체를 N₂ 유동에 의해 건조시켰다.

[0190]

M-1-MPB-B: MagTi-1 4.3 g을 기계적 교반 및 바닥 여과가 구비된 플라스크에 충전하였다. TiCl₄와 클로로벤젠(1/1 부피)의 혼합 용매 60 ml를 플라스크에 도입하였다. 2분 후, MPB 0.8 ml를 시린지를 통해 첨가하였다. 다시 2분 후, MCB 27 g 중 화합물 1 2.7 g의 용액 6.0 ml를 혼합물에 첨가하였다. 혼합물을 115℃로 가열하고

이 온도에서 60분 동안 유지하며 250 rpm으로 교반한 후 액체를 여과했다. 혼합 용매 60 ml를 다시 첨가하고, 동일한 바람직한 온도에서 30분 동안 교반하면서 반응을 계속한 후 여과하였다. 이 공정을 1회 반복했다. 이소-옥탄 70 ml를 사용하여, 얻어진 고체를 주위 온도에서 세척하였다. 여과에 의해 용매를 제거한 후, 고체를 N₂ 유동에 의해 건조시켰다.

[0191] M-1-MPB-C: MagTi-1 4.3 g을 기계적 교반 및 바닥 여과가 구비된 플라스크에 충전하였다. TiCl₄와 클로로벤젠 (1/1 부피)의 혼합 용매 60 ml를 플라스크에 도입하고 MPB 0.8 ml를 첨가하였다. 혼합물을 115℃로 가열하고 이 온도에서 60분 동안 유지하며 250 rpm으로 교반한 후 액체를 여과했다. 혼합 용매 60 ml를 다시 첨가한 후, 화합물 1 0.6 g(10 중량% MCB 용액으로)을 첨가하고, 동일한 바람직한 온도에서 30분 동안 교반하면서 반응을 계속한 후 여과하였다. 이 공정을, MPB를 첨가하지 않은 것을 제외하고, 1회 반복했다. 이소-옥탄 70 ml를 사용하여, 얻어진 고체를 주위 온도에서 세척하였다. 여과에 의해 용매를 제거한 후, 고체를 N₂ 유동에 의해 건조시켰다.

[0192] M-1-MPB-D: MagTi-1 4.3 g을 기계적 교반 및 바닥 여과가 구비된 플라스크에 충전하였다. TiCl₄와 클로로벤젠 (1/1 부피)의 혼합 용매 60 ml를 플라스크에 도입한 후, MPB 1.0 ml를 시린지를 통해 첨가하였다. 혼합물을 115℃로 가열하고 이 온도에서 60분 동안 유지하며 250 rpm으로 교반한 후 액체를 여과했다. 혼합 용매 60 ml를 다시 첨가하고, 동일한 바람직한 온도에서 30분 동안 교반하면서 반응을 계속한 후 여과하였다. 혼합 용매 60 ml를 다시 첨가한 후, MCB 27 g 중 화합물 1 2.7 g의 용액 8.0 ml를 첨가하고, 동일한 바람직한 온도에서 30분 동안 교반하면서 반응을 계속한 후 여과하였다. 이소-옥탄 70 ml를 사용하여, 얻어진 고체를 주위 온도에서 세척하였다. 여과에 의해 용매를 제거한 후, 고체를 N₂ 유동에 의해 건조시켰다.

[0193] 3. 중합

[0194] 중합은 1-겔런 오토클레이브 중 액체 프로필렌에서 수행되었다. 컨디셔닝 후, 반응기를 프로필렌 1375 g 및 표적 량의 수소로 충전시키고, 62℃로 만들었다. 디스클로펜틸디메톡시실란(DCPDMS) 0.25 mmol을 이소옥탄 중 0.27 M 트리에틸알루미늄 용액 7.2 ml에 첨가한 후, 미네랄 오일 중 5.0 중량% 전촉매 슬러리를 첨가하였다(실제 고체 중량은 하기 표에 데이터로 나타냄). 혼합물을 주위 온도에서 20분 동안 예비혼합한 후, 반응기로 주입하여 중합을 개시하였다. 예비혼합된 촉매 성분을 고압 촉매 주입 펌프를 사용하여 이소옥탄과 함께 반응기로 플러싱하였다. 발열 후, 온도를 67℃로 조절하였다. 총 중합 시간은 1시간이었다.

[0195] 4. 중합체 시험

[0196] 중합체 샘플을 안정된 벌크 밀도, 용융 유량(MFR), 크실렌 가용물(XS), 다분산도 지수(PDI) 및 최종 용점(T_{MF})에 대해 시험하였다. 달리 명시되지 않는다면, XS는 비스코텍 방법을 사용하여 측정되었다.

표 4

아미드 에스테르 내부 전자 공여체 및 전촉매 전구체로부터의 부가적인 내부 공여체에서의 촉매 성능 및 중합체 특성

내부 전자 공여체	전촉매 전구체	실험 #	전촉매 #	전촉매 (mg)	H ₂ (scc)	활성 (kg/g-hr)	활성 (kg/g-hr)	BD (g/cc)	MFR (g/10 min)	XS (%)	PDI	T _{MF} (°C)
DiBP	MagTi-1	E-1**	M-DiBP	16.7	1500	28.6	34.4	0.40	2.5	2.98	4.81	171.48
1	MagTi-1	E-2**	M-1	16.7	4500	7.5	8.2	0.29	4.0	4.50	8.24	170.26
	SHAC TM 310	E-3	S-1	16.7	3000	12.5	12.8	0.35	1.2	3.50*	9.00	171.64
12	MagTi-1	E-24**	M-12	16.7	13500	11.6	12.6	0.28	10.8	4.68	6.79	170.03
	SHAC TM 310	E-25	S-12	16.7	13500	24.0	25.2	0.37	6.8	3.29	6.93	171.54
13	MagTi-1	E-26**	M-13	8.4	4500	16.0	18.1	0.28	2.4	4.01	6.42	170.88
	SHAC TM 310	E-27	S-13	8.4	4500	43.3	46.4	0.40	1.3	3.29		171.24
5	MagTi-1	E-10**	M-5	16.7	4500	6.2	7.7	0.35	8.1	5.02	7.81	170.28
	Mg(OEt) ₂	E-28**	ME-5	16.7	4500	7.2	8.8	0.27	14.8	6.09		
9	SHAC TM 310	E-11	S-5	16.7	4500	18.9	19.9	0.37	3.7	5.16	9.61	170.30
	MagTi-1	E-18**	M-9	16.7	1500	5.5	5.7	0.29	12.7	9.74	6.98	169.03
9	Mg(OEt) ₂	E-29**	ME-9	16.7	1500	7.4	7.6	0.19	12.4	9.41	5.93	170.62
	SHAC TM 310	E-19	S-9	8.4	4500	29.0	33.3	0.37	3.5	4.77	8.84	170.67
3	MagTi-1	E-6**	M-3	16.7	13500	11.1	12.6	0.27	12.0	2.34	7.50	171.32
	SHAC TM 310	E-7	S-3	16.7	13500	21.6	22.7	0.38	7.6	3.50	9.20	171.76
7	MagTi-1	E-14**	M-7	16.7	1000	7.8	8.9	0.33	4.1	6.16	9.25	170.68
	Mg(OEt) ₂	E-30**	ME-7	16.7	1000	4.7	5.3	0.22	2.5	5.58	6.71	170.56
10	SHAC TM 310	E-15	S-7	16.7	4500	25.1	30.5	0.39	1.0	3.67	9.21	171.73
	MagTi-1	E-20**	M-10	16.7	1500	6.3	7.6	0.34	3.7	6.15	9.27	169.90
10	Mg(OEt) ₂	E-31**	ME-10	16.7	1500	8.4	10.3	0.23	4.3	7.54	6.61	169.69
	SHAC TM 310	E-21	S-10	8.4	13500	32.4	34.3	0.38	5.0	2.87	8.66	171.56

[0197]

아미드 에스테르 내부 전자 공여체 및 전촉매 전구체로부터의 부가적인 내부 공여체에서의 촉매 성능 및 중합체 특성
(계속)

내부 전자 공여체	전촉매 전구체	실험 #	전촉매 #	전촉매 (mg)	H ₂ (sec)	활성 (kg/g-hr)	활성 (kg/g-hr)	BD (g/cc)	MFR (g/10 min)	XS (%)	PDI	T ₉₀ (°C)
	SHAC™ 310	E-9	S-4	16.7	13500	33.1	35.7	0.39	5.6	3.84	7.82	171.86
8	MagTi-1	E-16**	M-8	8.4	4500	22.6	24.7	0.34	1.7	5.64	8.32	170.82
	Mg(OEt) ₂	E-32*	ME-8	8.4	4500	14.9	17.3	0.24	5.9	5.69	6.62	170.22
	Mg(OCOCt) ₂	E-33**	MO-8	8.4	4500	10.1	10.2	0.23	103.6	10.33		
	SHAC™ 310	E-17	S-8	8.4	13500	48.0	51.8	0.39	2.2	2.49	7.72	171.44
11	MagTi-1	E-22**	M-11	16.7	1500	7.7	8.6	0.29	2.9	7.45	8.46	170.11
	Mg(OEt) ₂	E-35**	ME-11	16.7	1500	9.0	10.1	0.22	3.7	6.20	6.75	169.28
	SHAC™ 310	E-23	S-11	16.7	13500	34.4	37.4	0.37	3.1	1.58	7.02	171.93
2	MagTi-1	E-4**	M-2	16.7	4500	28.3	32.0	0.33	3.5	3.37*	5.69	171.62
	SHAC™ 310	E-5	S-2	8.4	3000	42.7	44.1	0.41	2.0	3.87*	5.89	171.58
6	MagTi-1	E-12**	M-6	8.4	1500	39.9	41.6	0.36	1.0	2.57	5.73	170.32
	SHAC™ 310	E-13	S-6	8.4	3000	46.5	47.7	0.4	1.6	2.27	5.41	171.41

* NMR 방법에 의한 XS

** 비교 샘플

BD = 벌크 밀도

[0198]

[0199]

일련의 아미드 에스테르 화합물을 다양한 전구체와 함께 내부 전자 공여체로서 사용하였다: 마그네슘/티탄 클로라이드/에톡사이드 착물(MagTi-1), 마그네슘 에톡사이드, 탄소화 마그네슘 에톡사이드, SHAC™ 310, 및 마그네슘 클로라이드 에탄올 부가물. 본 출원인은 놀랍게도 알콕시를 함유하지 않는(또는 실질적으로 알콕시를 함유하지 않는) SHAC™ 310(BenMag 전구체)을 전구체로서 사용할 경우 높은 촉매 활성 및 높은 선택성(즉, 높은 중합체 입체규칙성)이 얻어짐을 발견하였다. 다량의 알콕시 종을 함유하는 전구체, 예를 들어 Mg(OEt)₂, MagTi-1 및 Mg(OCOCt)₂는 열악한 활성 및 열악한 선택성을 나타내었다.

표 5

아미드 에스테르 내부 전자 공여체 및 첨가된 내부 공여체에서의 촉매 성능 및 중합체 특성

제 1 TiCl ₄ 접촉	제 2 TiCl ₄ 접촉	제 3 TiCl ₄ 접촉	전촉매 #	실험 #	활성 (kg/g-hr)	BD (g/cc)	MFR (g/10 min)	XS (%)	PDI
IED1			M-1-A	E-36**	16.5	0.38	9.3	5.88	6.82
IED1 + EB			M-1-EB-A	E-37	25.6	0.38	5.6	4.54	6.52
IED1 + MPB			M-1-MPB-A	E-38	24.7	0.32	5.6	4.53	6.68
IED1 + MPB***			M-1-MPB-B	E-39	29.0	0.40	4.2	3.73	6.12
MPB	IED1		M-1-MPB-C	E-40	23.8	0.35	3.1	4.33	7.10
MPB		IED1	M-1-MPB-D	E-41	22.2	0.31	1.9	3.81	7.54

* NMR 방법에 의한 XS

** 비교 샘플

*** MPB를 첨가하고 2~3 분 후 IED1을 첨가하였음

BD = 벌크 밀도

[0200]

표 6

아미드 에스테르 혼합 내부 전자 공여체에서의 촉매 성능 및 중합체 특성

전촉매 #	제 1 TiCl ₄ 접촉		제 2 TiCl ₄ 접촉		제 3 TiCl ₄ 접촉		활성 (kg/g-h)	BD (g/cc)	MFR (g/10 min)	XS (%)	PDI
	EB	IED 8	BC	IED 8	BC	IED 8					
M-8-EB-A	0.60	1.20	0	0	0	0	33.5	0.36	2.5	4.81	8.00
M-8-EB-B	0.60	0	0	1.20	0	0	38.1	0.37	1.3	4.91	8.54
M-8-EB-C	0.60	0	0	0	0	1.20	31.7	0.38	2.2	4.97	8.81
M-8-EB-D	0.60	0.40	0	0.40	0	0.40	39.8	0.33	1.7	4.61	8.48
M-8-EB-E	0.60	1.20	0.30	0	0	0	51.9	0.35	2.5	3.93	7.32
M-8-EB-F	0.60	0	0.30	1.20	0	0	41.0	0.40	3.0	4.63	7.78
M-8-EB-G	0.60	0	0.30	0	0	1.20	35.1	0.41	2.6	4.99	8.38
M-8-EB-H	0.60	0.40	0.30	0.40	0	0.40	44.9	0.37	3.3	4.13	8.05
M-8-MPB-A	0.78	1.20	0	0	0	0	54.2	0.35	2.5	3.82	7.62
M-8-MPB-B	0.78	0	0	1.20	0	0	49.2	0.35	1.7	2.96	7.22
M-8-MPB-C	0.78	0	0	0	0	1.20	37.5	0.35	1.8	2.85	7.86
M-8-MPB-D	0.78	0.40	0	0.40	0	0.40	45.1	0.36	1.4	2.58	7.39

BC = 벤조일 클로라이드

[0201]

[0202] 본 출원인은 또한, 전자 공여체 성분, 예를 들어 에틸 벤조에이트(EB) 또는 1-메톡시프로판-2-일 벤조에이트(MPB)를 반응 혼합물에 도입함으로써 높은 촉매 활성 및 높은 촉매 선택성(높은 중합체 입체규칙성)을 둘 다 가지는 전촉매 조성물이 생성됨을 발견하였다.

[0203] 표 6은 EB 또는 MPB를 전자 공여체 성분으로서 함유하는 본 촉매 조성물을 이용하여 높은 촉매 활성, 낮은 XS 및 높은 PDI가 얻어짐을 보여준다. 전자 공여체 성분을 이용함으로써, 주된 내부 공여체인 IED 8을 제1, 제2 및/또는 제3 $TiCl_4$ 접촉 단계에 첨가하여 촉매 성능의 미세 조정 뿐 아니라 중합체 특성의 미세 조정을 행할 수 있다. 또한, 염소화제인 BC(벤조일 클로라이드)는 전구체 중의 에톡시기와 반응 시에 에틸 벤조에이트(EB)로 전환될 수 있다. 이것은, EB가 전자 공여체 성분으로서 사용될 경우, 촉매 활성 및 중합체 입체규칙성을 추가로 개선한다.

[0204] 본원은 본원에 함유된 실시양태 및 예시에 제한되지 않으며, 하기 특허청구범위의 범위 내에 드는 것으로서 실시양태의 일부분 및 상이한 실시양태의 요소의 조합을 포함하는 실시양태의 개질된 형태를 포함하도록 명확하게 의도된다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제9항

【변경전】

약 0.5 중량% 내지 약 10 중량%

【변경후】

0.5 중량% 내지 10 중량%

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제15항

【변경전】

약 5.0 내지 약 20.0

【변경후】

5.0 내지 20.0