



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년02월19일

(11) 등록번호 10-1596053

(24) 등록일자 2016년02월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 4/649 (2006.01) C08F 10/06 (2006.01)
C08F 4/651 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7006327

(22) 출원일자(국제) 2008년08월20일

심사청구일자 2013년08월19일

(85) 번역문제출일자 2010년03월23일

(65) 공개번호 10-2010-0044917

(43) 공개일자 2010년04월30일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/073678

(87) 국제공개번호 WO 2009/029447

국제공개일자 2009년03월05일

(30) 우선권주장

60/957,911 2007년08월24일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1019920010276 B1*

EP00284005 A2

KR1020060029240 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

더블유.알. 그레이스 앤드 캄파니-콘.

미합중국 21044 메릴랜드 콜럼비아 그레이스 드라
이브 7500

(72) 발명자

챈 린嗥

미국 77478 텍사스주 슈가 랜드 페더날스 폴스 레
인 11706

캠벨 주니어 리처드 이

미국 48642 미시건주 미들랜드 우드뷰 패스 5301

(74) 대리인

제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 실란을 포함하지 않는 자기-제한성 촉매 조성물

(57) 요약

프로필렌 중합용 촉매 조성물이 개시된다. 촉매 조성물은 1종 이상의 전이 금속 화합물 및 내부 전자 공여체를 포함하는 1종 이상의 지글러-나타 전촉매 조성물, 1종 이상의 알루미늄 함유 공촉매, 및 선택성 조절제(SCA)를 포함한다. SCA는 활성 제한제(ALA) 및 비-실란 조성물과 같은 선택성 결정제(SDA)의 혼합물이다. 본 촉매 조성물은 실란이 없으며, 높은 촉매 활성 및 높은 입체선택성을 갖고, 자기-소멸성이다.

명세서

청구범위

청구항 1

1종 이상의 전이 금속 화합물 및 내부 전자 공여체를 포함하는 1종 이상의 지글러-나타(Ziegler-Natta) 전촉매 조성물;

1종 이상의 알루미늄 함유 공촉매; 및

디에테르 조성물, 숙시네이트 조성물 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된 비-실란 조성물과 카르복실산 에스테르의 혼합물을 포함하는 선택성 조절제(SCA)

를 포함하고, 이때 상기 카르복실산 에스테르의 몰%가 상기 비-실란 조성물의 몰%보다 큰, 촉매 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 내부 전자 공여체가 디에테르 조성물, 숙시네이트 조성물, 디올 에스테르 조성물, 및 방향족 디카르복실산 에스테르로 구성된 군에서 선택된 촉매 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 SCA가 에틸 p-에톡시벤조에이트 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘을 포함하는 촉매 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 SCA가 디에틸 2,3-디이소프로필숙시네이트 및 지방족 에스테르를 포함하는 촉매 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 SCA가 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판 및 지방족 에스테르를 포함하는 촉매 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 카르복실산 에스테르가 60 몰% 내지 95 몰%의 양으로 존재하는 촉매 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 비-실란 조성물이 5 몰% 내지 40 몰%의 양으로 존재하는 촉매 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 카르복실산 에스테르가 60 몰% 내지 95 몰%의 양으로 존재하고, 상기 비-실란 조성물이 5 몰% 내지 40 몰%의 양으로 존재하는 촉매 조성물.

청구항 9

1종 이상의 전이 금속 화합물 및 내부 전자 공여체를 포함하는 1종 이상의 지글러-나타 전촉매 조성물;

1종 이상의 알루미늄 함유 공촉매; 및

에틸 p-에톡시벤조에이트 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘을 포함하는 선택성 조절제

를 포함하는 촉매 조성물.

청구항 10

1종 이상의 전이 금속 화합물 및 내부 전자 공여체를 포함하는 1종 이상의 지글러-나타 전촉매 조성물;

1종 이상의 알루미늄 함유 공촉매; 및

디에틸 2,3-디이소프로필숙시네이트 및 지방족 에스테르를 포함하는 선택성 조절제

를 포함하는 촉매 조성물.

청구항 11

1종 이상의 전이 금속 화합물 및 내부 전자 공여체를 포함하는 1종 이상의 지글러-나타 전촉매 조성물;

1종 이상의 알루미늄 함유 공촉매; 및

2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판 및 지방족 에스테르를 포함하는 선택성 조절제

를 포함하는 촉매 조성물.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] <관련된 출원의 참조>

[0002] 이 출원은 여기서 전체가 참조문헌으로 도입된 2007년 8월 24일 출원된 미국 출원번호 60/957,911 출원의 우선권을 주장한다.

배경기술

[0003] 본 개시내용은 특히 중합 반응 및 프로필렌 중합에 사용하기 위한 입체선택적 지글러-나타 촉매 조성물에 관한 것이다.

[0004] 선택성 및 이소택틱성 조절의 개선을 위해 알콕시실란과 같은 실란 조성물을 지글러-나타 촉매 시스템에 혼입하는 것이 알려져 있다. 이와 같은 선택성 조절제는 촉매 시스템에 자기-제한 성질을 제공하기 위해 추가로 방향족 카르복실산 에스테르와 같은 활성 제한제를 포함할 수 있다. 그러나, 개선된 촉매 활성 및 개선된 입체선택성을 갖고 알콕시실란을 필요로 하지 않는 자기-제한성 지글러-나타 촉매 시스템을 개발하는 것이 바람직할 것이다.

발명의 내용

[0005] 본 개시 내용은 높은 촉매 활성 및 높은 입체선택성을 갖는, 자기-소멸성이며 실란을 함유하지 않는 촉매 조성물에 관한 것이다. 본 촉매 조성물은 추가로 높은 이소택틱성을 갖는 폴리프로필렌 단독중합체, 또는 프로필렌 함유 중합체를 생산한다.

[0006] 일 실시예에서, 촉매 조성물은 1종 이상의 전이 금속 화합물 및 내부 전자 공여체를 포함하는 1종 이상의 지글러-나타 전촉매 조성물, 1종 이상의 알루미늄 함유 공촉매, 및 선택성 조절제(SCA)를 포함한다. SCA는 활성 제한제(ALA) 및 선택성 결정제(SDA)의 혼합물이다. 일 실시예에서, ALA는 카르복실산 에스테르이고 SDA는 비-실란 조성물이다. 촉매 조성물은 자기-소멸성이다.

[0007] 일 실시예에서, 내부 전자 공여체는 디에테르 조성물, 숙시네이트 조성물, 디올 에스테르, 또는 방향족 디카르복실산 에스테르일 수 있다. 내부 전자 공여체와 비-실란 조성물은 동일하거나 상이할 수 있다.

[0008] 카르복실산 에스테르는 방향족 카르복실산 에스테르, 지방족산 에스테르, 또는 지방산 에스테르일 수 있다. 일 실시예에서, 카르복실산 에스테르는 에틸 p-에톡시벤조에이트이다. 비-실란 조성물은 디에테르 조성물, 숙시네이트 조성물, 또는 피페리딘 조성물일 수 있다. 적절한 SCA의 제한되지 않는 예는 에틸 p-에톡시벤조에이트(ALA) 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(SDA)의 혼합물; 디에틸 2,3-디이소프로필숙시네이트(SDA) 및 지방족 에스테르(ALA)의 혼합물; 및 2,2-디-이소-부틸-1,3-디메톡시프로판(SDA) 및 지방족 에스테르(ALA)의 혼합물을 포함한다.

[0009] 본 개시내용은 또 다른 촉매 조성물을 제공한다. 일 실시예에서, 촉매 조성물은 1종 이상의 전이 금속 화합물 및 내부 전자 공여체를 포함하는 1종 이상의 지글러-나타 전촉매 조성물, 1종 이상의 알루미늄 함유 공촉매, 및 선택성 조절제(SCA)를 포함한다. SCA는 비-에스테르 조성물(ALA) 및 비-실란 조성물(SDA)의 혼합물이다. 촉매 조성물은 자기-소멸성이다.

[0010] 일 실시예에서, 비-에스테르 조성물은 2,2-디-이소-부틸-1,3-디메톡시프로판(ALA)와 같은 디에테르 조성물이다. SCA의 제한되지 않는 예는 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(SDA) 및 2,2-디-이소-부틸-1,3-디메톡시프로판(ALA)의 혼합물이다.

[0011] 본 개시내용은 또 다른 촉매 조성물을 제공한다. 일 실시예에서, 촉매 조성물은 1종 이상의 전이 금속 화합물 및 내부 전자 공여체를 포함하는 1종 이상의 지글러-나타 전촉매 조성물, 1종 이상의 알루미늄 함유 공촉매, 및 선택성 조절제(SCA)를 포함한다. SCA는 제1 비-실란 조성물(SDA) 및 제2 비-실란 조성물(SDA)의 혼합물이다. 촉매 조성물은 자기-소멸성이다.

[0012] 일 실시예에서, 제1 비-실란 조성물은 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘이며 제2 비-실란 조성물은 디에틸 2,3-디이-

소프로필숙시네이트 또는 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판이다. 추가의 실시예에서, SCA는 활성 체한체를 포함할 수 있다. ALA는 제1 비-실란 조성물 및/또는 제2 비-실란 조성물과 동일 또는 상이할 수 있다.

[0013] 본 개시내용은 또 다른 촉매 조성물을 제공한다. 일 실시예에서, 촉매 조성물은 1종 이상의 전이 금속 화합물 및 내부 전자 공여체를 포함하는 1종 이상의 지글러-나타 전촉매 조성물, 1종 이상의 알루미늄 함유 공촉매, 및 선택성 조절제(SCA)를 포함한다. SCA는 폴리(알켄 글리콜) 에스테르 및 비-실란 조성물의 혼합물이다. 촉매 조성물은 자기-소멸성이다.

[0014] 일 실시예에서, 폴리(알켄 글리콜) 에스테르는 지방산 에스테르이다.

[0015] 일 실시예에서, 비-실란 조성물은 디에테르 조성물, 숙시네이트 조성물 및/또는 피페리딘 조성물이다. 또 다른 실시예에서, 알루미늄 대 전체 SCA의 몰 비는 약 100:1 내지 약 0.5:1이다.

[0016] 일 실시예에서, 여기서 개시된 촉매 조성물 중 임의의 것은 알루미늄 대 전체 SCA의 몰 비 0.5:1 내지 4:1을 포함할 수 있다.

[0017] 본 개시내용의 장점은 개선된 촉매 조성물의 제공이다.

[0018] 본 개시내용의 장점은 개선된 입체선택성을 갖는 촉매 조성물의 제공이다.

[0019] 본 개시내용의 장점은 개선된 생산성을 갖는 촉매 조성물의 제공이다.

[0020] 본 개시내용의 장점은 규소가 없고/없거나 실란 조성물이 없는 자기-소멸성 촉매 조성물의 제공이다.

[0021] 본 개시내용의 장점은 감소된 반응기 오염 및 감소된 중합체 응집을 갖는 중합 방법의 제공이다.

[0022] 본 개시내용의 장점은 높은 이소택틱성 및 낮은 크실렌 가용물 함량을 갖는 프로필렌 함유 중합체의 생산이다.

[0023] 본 개시내용의 장점은 적은 냄새 또는 냄새가 없는 프로필렌계 중합체를 제공하는 촉매 조성물이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 여기서 인용된 임의의 숫자 범위들은, 임의의 하위 값과 임의의 상위 값 사이에 적어도 두 단위의 차이가 있다 는 조건 하에서, 한 단위씩 증가하여, 하위 값에서 상위 값 사이의 모든 값들을 포함한다. 예시로서, 구조적, 물리적 또는 다른 성질, 이를테면, 예컨대, 분자량, 용융지수 등이 100 내지 1,000이라고 설명된 경우, 이는 모든 개별의 값들, 이를테면 100, 101, 102 등 및 하위 범위, 이를테면 100 내지 144, 155 내지 170, 197 내지 200 등이 본 명세서에 명백히 열거되어 있음을 의도한다. 1 미만의 값들 포함, 또는 1 보다 큰 분수를 포함(예컨대 1.1, 1.5 등)하는 범위들에 대해, 한 단위는 적절하게 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1로 본다. 10 미만의 한자리 수를 포함하는 범위에 대해(예컨대 1 내지 5), 한 단위는 통상적으로 0.1로 본다. 이들은 단지 구체적으로 의도된 것의 예시일 뿐이며, 열거된 하한값과 상한값 사이의 숫자 값의 모든 가능한 조합이, 본 출원에 명백히 설명되어 있는 것으로 본다. 숫자 범위들은, 여기에 논의된 바와 같이, 밀도, 성분의 중량 퍼센트, tan 델타, 분자량 및 다른 성질들에 관하여 인용되었다.

[0025] "조성물"이라는 용어는, 여기서 사용된 바와 같이, 조성물뿐만 아니라 조성물의 물질로부터 형성된 분해산물과, 반응 산물을 포함하는 물질의 혼합물을 포함한다.

[0026] "중합체"라는 용어는, 여기서 사용된 바와 같이, 동일 또는 상이한 종류의 단량체들의 중합에 의해 제조된 고분자 화합물을 지칭한다. 따라서 통칭적인 중합체라는 용어는 오직 한 종류의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하기 위해 통상적으로 채용되는, 단독중합체라는 용어, 및 여기서 이하에 정의된 것과 같은 상호중합체라는 용어를 포함한다.

[0027] 앞서 언급한, "상호중합체"라는 용어는, 여기서 사용된 바와 같이, 적어도 두 상이한 종류의 단량체의 중합으로 제조된 중합체를 지칭한다. 따라서 통칭적인 상호중합체라는 용어는 두 상이한 종류의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하기 위해 통상적으로 채용되는, 공중합체, 및 두 상이한 종류 이상의 단량체로부터 제조되는 중합체를 포함한다.

[0028] "블렌드" 또는 "중합체 블렌드" 이라는 용어는, 여기서 사용된 바와 같이, 2종 이상의 중합체들의 조성물을 의미한다. 이와 같은 블렌드는 혼화성이거나 아닐 수도 있다. 이와 같은 블렌드는 상 분리되어 있을 수도 있고 그렇지 않을 수도 있다. 이와 같은 블렌드는 투과 전자 분광법(transmission electron spectroscopy)으로 측정

되었을 때, 하나 이상의 영역 배위를 포함할 수도 있고 그렇지 않을 수도 있다.

[0029] 본 촉매 조성물은 지글러-나타 전촉매 조성물, 공촉매, 및 선택성 조절제(SCA)를 함유하며, 이들 각각은 이하 상세하게 논의된다. 임의의 종래의 지글러-나타 전촉매가 해당 분야에 공지된 바와 같이, 본 촉매 조성물에 사용될 수 있다. 일 실시예에서, 지글러-나타 전촉매 조성물은 전이 금속 화합물 및 2족 금속 화합물을 함유한다. 전이 금속 화합물은 전이 금속 화합물로부터 유도된 고체 착물, 예컨대, 티탄-, 지르코늄-, 크로뮴- 또는 바나듐- 히드로카르빌옥시드, 히드로카르빌, 할라이드, 또는 그들의 혼합물일 수 있다.

[0030] 전이 금속 화합물은 TrX_x 의 일반적인 화학식을 가지며 상기 화학식에서 Tr 은 전이 금속, X 는 할로겐 또는 C_{1-10} 히드로카르복실 또는 히드로카르빌기이고, x 는 2족 금속 화합물과 결합된 화합물 내 상기 X 기의 숫자이다. Tr 은 4, 5 또는 6족 금속일 수 있다. 일 실시예에서, Tr 은 티탄과 같은 4족 금속이다. X 는 클로라이드, 브로마이드, C_{1-4} 알콕시드 또는 폐녹시드, 또는 그들의 혼합물일 수 있다. 일 실시예에서, X 는 클로라이드이다.

[0031] 지글러-나타 전촉매 조성물을 형성하는데 사용될 수 있는 적절한 전이 금속 화합물의 제한되지 않는 예는 $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $TiBr_4$, $TiCl_3$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Zr(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_3Br$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_6H_5)_2Cl_2$, $Zr(OC_2H_5)_2Cl_2$ 및 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 이다. 이와 같은 전이 금속 화합물의 혼합물 역시 사용될 수 있다. 적어도 1종의 전이 금속 화합물이 존재하는 한, 전이 금속 화합물의 수에는 제한이 없다. 일 실시예에서, 전이 금속 화합물은 티탄 화합물이다.

[0032] 적절한 2족 금속 화합물의 제한되지 않는 예는 마그네슘 할라이드, 디알콕시마그네슘, 알콕시마그네슘 할라이드, 마그네슘 옥시할라이드, 디알킬마그네슘, 산화 마그네슘, 수산화 마그네슘, 및 마그네슘의 카르복실레이트를 포함한다. 일 실시예에서, 2족 금속 화합물은 이염화 마그네슘이다.

[0033] 추가의 실시예에서, 지글러-나타 전촉매 조성물은 마그네슘 화합물상에 지지되거나 또는 달리 유도된 티탄 잔기들의 혼합물이다. 적절한 마그네슘 화합물은 무수 염화 마그네슘, 염화 마그네슘 첨가물, 마그네슘 디알콕시드 또는 아릴옥시드, 또는 카르복실화된 마그네슘 디알콕시드 또는 아릴옥시드를 포함한다. 일 실시예에서, 마그네슘 화합물은 마그네슘 디(C_{1-4})알콕시드, 예컨대 디에톡시마그네슘이다.

[0034] 적절한 티탄 잔기의 제한되지 않는 예는 티탄 알콕시드, 티탄 아릴옥시드, 및/또는 할로겐화 티탄을 포함한다. 지글러-나타 전촉매 조성물을 제조하기 위해 사용된 화합물들은 1종 이상의 마그네슘-디(C_{1-4})알콕시드, 마그네슘 디할라이드, 마그네슘 알콕시할라이드, 또는 그들의 혼합물 및 1종 이상의 티탄 테트라(C_{1-4}) 알콕시드, 티탄 테트라할라이드, 티탄(C_{1-4})알콕시할라이드, 또는 그들의 혼합물을 포함한다.

[0035] 해당 분야에 공지되어 있듯이 전구체 조성물이 지글러-나타 전촉매 조성물을 제조하는데 사용될 수 있다. 전구체 조성물은 앞서 말한 혼합된 마그네슘 화합물, 티탄 화합물, 또는 그들의 혼합물의 염소화에 의해 제조될 수 있고, "클리핑제(clipping agent)"로 지칭되는, 고체/고체 복분해를 통해 특정한 조성물의 형성 또는 가용화를 돋는 1종 이상의 화합물의 사용을 포함할 수 있다. 적절한 클리핑제의 제한되지 않는 예는 트리알킬보레이트, 특히 트리에틸보레이트, 폐놀계 화합물, 특히 크레솔, 및 실란을 포함한다.

[0036] 일 실시예에서, 전구체 조성물은 화학식 $Mg_dTi(OR_e)_fX_g$ 의 혼합된 마그네슘/티탄 화합물이며, 상기 화학식에서 R_e 는 1 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이거나 R' 가 1 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼인 COR' 이고; 각각의 OR_e 기는 동일하거나 상이하며; X 는 독립적으로 염소, 브롬 또는 요오드이며; d 는 0.5 내지 56 또는 2 내지 4; 또는 3이고; f 는 2 내지 116, 또는 5 내지 15이며; g 는 0.5 내지 116, 또는 1 내지 3, 또는 2이다. 전구체는 그것의 제조에 사용되는 반응 혼합물로부터 알코올을 제거를 통해서 조절된 응결에 의해 제조될 수 있다. 일 실시예에서, 반응 매질은 방향족 액체, 특히 클로로벤젠과 같은 염화 방향족 화합물과, 알칸올, 특히 에탄올, 및 무기 염소화제의 혼합물을 포함한다. 적절한 무기 염소화제는 규소, 알루미늄 및 사염화 티탄, 또는 삼염화 티탄과 같은 티탄의 염소 유도체, 및 특히 염화 티탄을 포함한다. 염소화에 사용된 용액으로부터의 알칸올의 제거는, 바람직한 형태 및 표면적을 갖는, 고체 전구체의 응결로 결과된다. 또한, 그로부터 제조된 전구체는 특히 균일한 입자 크기를 가지며 제조된 전촉매의 분해와 입자 부서짐에 저항성이다.

[0037] 전구체는 다음으로 무기 할라이드 화합물, 바람직하게는 할로겐화 티탄 화합물과 추가의 반응(할로겐화), 및 내부 전자 공여체의 혼입을 통해 고체 전촉매로 전환된다. 만약 충분한 양으로 이미 전구체 내에 혼입되어 있지

않은 경우, 전자 공여체는 할로겐화 전, 중, 또는 이후에 별도로 첨가될 수 있다. 이 과정은 임의로 추가의 첨가제 또는 보조제 존재하에 1회 이상 반복될 수 있으며, 최종 고체 생성물은 지방족 용매로 세척될 수 있다. 고체 전축매를 제조, 회수, 및 저장하는 임의의 방법이 본 개시내용에 사용되기에 적절하다.

[0038] 전구체의 할로겐화에 적절한 한가지 방법은 전구체를 높은 온도에서, 임의로 탄화수소 또는 할로탄화수소 희석액의 존재하에 4가 할로겐화 티탄과 반응시키는 것에 의한다. 바람직한 4가 할로겐화 티탄은 사염화 티탄이다. 올레핀 중합 전축매의 제조에 사용되는 임의의 탄화수소 또는 할로탄화수소 용매는 바람직하게는 12개 이하, 더욱 바람직하게는 9개 이하의 탄소 원자를 함유한다. 예시적인 탄화수소는 펜탄, 옥탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 알킬벤젠 및 테카히드로나프탈렌을 포함한다. 예시적인 지방족 할로탄화수소는 메틸렌 클로라이드, 메틸렌 브로마이드, 클로로포름, 사염화탄소, 1,2-디브로모에탄, 1,1,2-트리클로로에탄, 트리클로로시클로헥산, 디클로로플루오로에탄 및 테트라클로로옥탄을 포함한다. 예시적인 방향족 할로탄화수소는 클로로벤젠, 브로모벤젠, 디클로로벤젠 및 클로로톨루엔을 포함한다. 지방족 할로탄화수소는 적어도 2개의 사염화탄소 또는 1,1,2-트리클로로에탄과 같은 클로라이드 치환체를 함유하는 화합물일 수 있다. 방향족 할로탄화수소는 클로로벤젠 또는 o-클로로톨루엔일 수 있다.

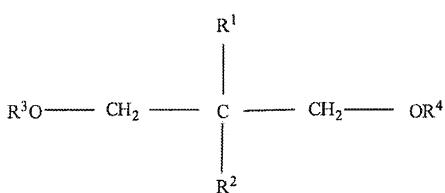
[0039] 할로겐화는 1회 이상 반복될 수 있고, 할로겐화와 다음의 할로겐화 사이에 임의로 지방족 또는 방향족 탄화수소 또는 할로탄화수소와 같은 불활성 액체로 세척하는 것을 동반할 수 있다. 추가로 임의로 불활성 액체 희석액, 특히 지방족 또는 방향족 탄화수소, 또는 지방족 또는 방향족 할로탄화수소와, 특히 100 °C 초과, 또는 110 °C 초과의 높은 온도에서, 접촉하는 것을 포함하는 1회 이상의 추출이 불안정한 종, 특히 $TiCl_4$ 의 제거를 위해 채용될 수 있다.

[0040] 일 실시예에서, 지글러-나타 전축매 조성물은 (i) 디알콕시 마그네슘을 통상의 온도에서 액체인 방향족 탄화수소 또는 할로탄화수소에 혼탁시키고, (ii) 상기 디알콕시 마그네슘을 할로겐화 티탄과 접촉시키고 또한 (iii) 그로부터 제조된 조성물을 두 번째로 할로겐화 티탄과 접촉시키며, 상기 디알콕시 마그네슘을 (ii)에서 할로겐화 티탄으로 처리하는 도중의 어느 시점에서 방향족 디카르복실산의 디에스테르와 접촉시킴으로써 수득되는 고체 촉매 성분을 포함한다.

[0041] 일 실시예에서, 지글러-나타 전축매 조성물은 (i) 화학식 $Mg_dTi(OR_e)_fX_g$ 의 전구체 물질(상기한 바와 같음)을 통상의 온도에서 액체인 방향족 탄화수소 또는 할로탄화수소에 혼탁시키고 (ii) 전구체를 할로겐화 티탄과 접촉시키고 또한 (iii) 그로부터 제조된 조성물을 두 번째로 할로겐화 티탄과 접촉시키며, 상기 전구체를 (ii)에서 할로겐화 티탄으로 처리하는 도중의 어느 시점에서 방향족 디카르복실산의 디에스테르와 접촉시킴으로써 수득되는 고체 촉매 성분을 포함한다.

[0042] 지글러-나타 전축매 조성물은 내부전자 공여체를 포함한다. 내부 전자 공여체는 택틱성 조절 및 촉매 결정자 크기 결정을 수행한다. 적절한 내부 전자 공여체의 제한되지 않는 예는 숙시네이트, 디에테르, 디올 에스테르, 및 방향족 디카르복실산 에스테르를 포함한다.

[0043] 일 실시예에서, 디에테르는 디알킬 디-에테르 조성물이며 다음 화학식으로 나타내진다.

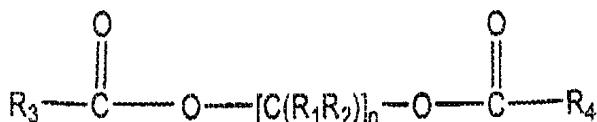


[0044] [0045] 상기 화학식에서 R^1 내지 R^4 는 서로 독립적으로 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아릴 또는 아랄킬기이며, 임의로 14, 15, 16 또는 17족 헤테로원자를 함유할 수 있고 R^1 과 R^2 는 수소 원자일 수 있다. 디알킬에테르는 적색이거나 분지되어 있을 수 있고, 다음 군에서 1종 이상을 포함할 수 있다: 알킬, 시클로지방족, 아릴, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬아릴 또는 아릴알킬 라디칼, 및 수소. 적절한 디알킬 디에테르 화합물의 제한되지 않는 예는 디메틸 디에테르, 디에틸 디에테르, 디부틸 디에테르, 메틸 에틸 디에테르, 메틸 부틸 디에테르, 메틸 시클로헥실 디에테르, 2,2-디메틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디에틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디-n-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-에틸-2-n-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-n-프로필-2-시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디메틸-1,3-디에톡시프로판 및 2-n-프로필-2-시클로헥실-1,3-디에톡시프로판.

판을 포함한다. 2-(2-에틸헥실)-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-n-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-sec-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-시클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2-페닐-1,3-디에톡시프로판, 2-큐밀-1,3-디에톡시프로판, 2-(2-페닐에틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(2-시클로헥실에틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(p-클로로페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2-(디페닐메틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(1-나프틸)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-플루오로페닐-1,3-디메톡시프로판, 2-(1-데카하드로나프틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(p-t-부틸페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디시클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디-n-프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-n-프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-벤질-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-에틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-n-프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-페닐-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-시클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(p-클로로페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(2-시클로헥실에틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-(2-에틸헥실)-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디페닐-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디벤질-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(시클로헥실메틸)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-디에톡시프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-디부톡시프로판, 2-이소부틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디-sec-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디-tert-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디네오텐릴-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-이소펜릴-1,3-디메톡시프로판, 2-페닐-2-벤질-1,3-디메톡시프로판, 2-시클로헥실-2-시클로헥실메틸-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-(3,7-디메틸)옥틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-시클로헥실메틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소펜릴-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-시클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2-n-헵틸-2-n-펜틸-1,3-디메톡시프로판, 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌, 및 1-에톡시-2-n-펜톡시벤젠. 일 실시예에서, 내부 전자 공여체는 1-에톡시-2-n-펜톡시벤젠이다.

로필숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디(9-플루오레닐)숙시네이트, 디네오펜틸 2-이소프로필-3-이소부틸숙시네이트, 디네오펜틸2-t-부틸-3-이소프로필숙시네이트, 디네오펜틸 2-이소프로필-3-시클로헥실숙시네이트, 디네오펜틸 2-n-프로필-3-(시클로헥실메틸)숙시네이트, 디네오펜틸 2-시클로헥실-3-시클로펜틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,2,3,3-테트라메틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,2,3,3-테트라에틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,2,3,3-테트라-n-프로필숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디에틸-2,3-디이소프로필숙시네이트, 디에틸 1,2-시클로헥산디카르복실레이트, 및 디에틸 노르보르네-2,3-디카르복실레이트를 포함한다. 일 실시예에서, 내부 전자 공여체는 디에틸 2,3-디이소프로필숙시네이트이다.

[0047] 일 실시예에서, 내부 전자 공여체는 디올 에스테르이다. 디올 에스테르는 다음의 화학식으로 나타내어 진다.



[0048]

[0049] 상기 화학식에서 R_1 내지 R_4 는 서로 독립적으로 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아릴 또는 아랄킬기이며, 임의로 14, 15, 16 또는 17족 헤테로원자를 함유할 수 있고 R_1 과 R_2 는 수소 원자일 수 있고; n 은 1 내지 6의 정수이다. 다른 실시예에서, R_3 및/또는 R_4 는 폐닐 또는 치환된 폐닐기이다. 적절한 디알킬 디에테르 화합물의 제한되지 않는 예는 1,2-프로필렌-글리콜 디벤조에이트, 1,2-프로필렌-글리콜 디(p-클로로벤조에이트), 1,2-프로필렌-글리콜 디(m-클로로벤조에이트), 1,2-프로필렌-글리콜 디(p-브로모벤조에이트), 1,2-프로필렌-글리콜 디(o-브로모벤조에이트), 1,2-프로필렌-글리콜 디(p-메틸벤조에이트), 1,2-프로필렌-글리콜 디(p-tert-부틸벤조에이트), 1,2-프로필렌-글리콜 디(p-부틸벤조에이트), 2-메틸-1,2-프로필렌-글리콜 디벤조에이트, 2-메틸-1,2-프로필렌-글리콜 디(p-클로로벤조에이트), 2-메틸-1,2-프로필렌-글리콜 디(m-클로로벤조에이트), 2-메틸-1,2-프로필렌-글리콜 디(o-브로모벤조에이트), 2-메틸-1,2-프로필렌-글리콜 디(p-메틸벤조에이트), 2-메틸-1,2-프로필렌-글리콜 디(p-부틸벤조에이트), 1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트, 2-메틸-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트, 2-에틸-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트, 2-n-프로필-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트, 2-n-부틸-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트, 2,2-디메틸-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트, (R)-1-페닐-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트, (S)-1-페닐-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트, 1,3-디페닐-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트, 2-메틸-1,3-디페닐-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트, 2,2-디메틸-1,3-디페닐-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트, 2-에틸-1,3-디(tert-부틸)-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트, 2-n-부틸-2-에틸-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트, 2,2-디에틸-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트, 2-디메톡시메틸-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트, 2-메틸-2-n-프로필-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트, 2-이소아밀-2-이소프로필-1,3-프로필렌-글리콜 디(p-클로로벤조에이트), 2-이소아밀-2-이소프로필-1,3-프로필렌-글리콜 디(p-메톡시벤조에이트), 2-이소아밀-2-이소프로필-1,3-프로필렌-글리콜 디(p-메틸벤조에이트), 2,2-디이소부틸-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트, 1,3-디이소프로필-1,3-프로필렌-글리콜 디(4-n-부틸벤조에이트), 2-에틸-2-메틸-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트, 2,2-디메틸-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트, 1,2-부틸렌-글리콜 디벤조에이트, 2-메틸-1,3-부틸렌-글리콜 디벤조에이트, 2,3-디메틸-1,2-부틸렌-글리콜 디(p-클로로벤조에이트), 2,3,3-트리메틸-1,2-부틸렌-글리콜 디벤조에이트, 2,3,3-트리메틸-1,3-부틸렌-글리콜 디(p-클로로벤조에이트), 1,2-부틸렌-글리콜 디(p-클로로벤조에이트), 2,3-부틸렌-글리콜 디벤조에이트, 2,3-부틸렌-글리콜 디(o-브로모벤조에이트), 2,3-부틸렌-글리콜 디(메틸벤조에이트), 2,3-부틸렌-글리콜 디(m-클로로벤조에이트), 2-메틸-2,3-부틸렌-글리콜 디벤조에이트, 2-메틸-2,3-부틸렌-글리콜 디(메틸벤조에이트), 2-메틸-2,3-부틸렌-글리콜 디(m-클로로벤조에이트), 2,3-디메틸-2,3-부틸렌-글리콜 디벤조에이트, 2,3-디메틸-2,3-부틸렌-글리콜 디(o-브로모벤조에이트), 2,3-디메틸-2,3-부틸렌-글리콜 디(메틸벤조에이트), 2,3-디메틸-2,3-부틸렌-글리콜 디(m-클로로벤조에이트), 2-메틸-1-페닐-1,3-부틸렌-글리콜 디벤조에이트, 1,4-부틸렌-글리콜 디벤조에이트, 2,3-디이소프로필-1,3-부틸렌-글리콜 디벤조에이트, 2,3-디메틸-1,4-부틸렌-글리콜 디벤조에이트, 2,3-디에틸-1,4-부틸렌-글리콜 디벤조에이트, 2,3-디부틸-1,4-부틸렌-글리콜 디벤조에이트, 4,4,4-트리플루오로-1-(2-나프틸)-1,3-부틸렌-글리콜 디벤조에이트, 2,3-펜탄디올 디벤조에이트, 2-메틸-2,3-펜탄디올 디벤조에이트, 3-메틸-2,3-펜탄디올 디벤조에이트, 4-메틸-2,3-펜탄디올 디벤조에이트, 2,3-디메틸-2,3-펜탄디올 디벤조에이트, 2,4-디메틸-2,3-펜탄디올 디

벤조에이트, 3,4-디메틸-2,3-펜탄디올 디벤조에이트, 4,4-디메틸-2,3-펜탄디올 디벤조에이트, 2,3,4-트리메틸-2,3-펜탄디올 디벤조에이트, 2,4,4-트리메틸-2,3-펜탄디올 디벤조에이트, 3,4,4-트리메틸-2,3-펜탄디올 디벤조에이트, 2,3,4,4-테트라메틸-2,3-펜탄디올 디벤조에이트, 3-에틸-2,3-펜탄디올 디벤조에이트, 3-에틸-2-메틸-2,3-펜탄디올 디벤조에이트, 3-에틸-2,4-디메틸-2,3-펜탄디올 디벤조에이트, 3-에틸-2,4-트리메틸-2,3-펜탄디올 디벤조에이트, 2,4-펜탄디올 디벤조에이트, 3-메틸-2,4-펜탄디올 디벤조에이트, 3-에틸-2,4-펜탄디올 디벤조에이트, 3-n-프로필-2,4-펜탄디올 디벤조에이트, 3-n-부틸-2,4-펜탄디올 디벤조에이트, 3,3-디메틸-2,4-펜탄디올 디벤조에이트, (2S, 4S)-(+)-2,4-펜탄디올 디벤조에이트, (2R, 4R)-(+)-2,4-펜탄디올 디벤조에이트, 2,4-펜탄디올 디(p-클로로벤조에이트), 2,4-펜탄디올 디(m-클로로벤조에이트), 2,4-펜탄디올 디(p-브로모벤조에이트), 2,4-펜탄디올 디(o-브로모벤조에이트), 2,4-펜탄디올 디(p-메틸벤조에이트), 2,4-펜탄디올 디(p-tert-부틸벤조에이트), 2,4-펜탄디올 디(p-n-부틸벤조에이트), 2-메틸-1,3-펜탄디올 디벤조에이트, 2-메틸-1,3-펜탄디올 디(p-클로로벤조에이트), 2-메틸-1,3-펜탄디올 디(p-메틸벤조에이트), 2-n-부틸-1,3-펜탄디올 디(p-메틸벤조에이트), 2-메틸-1,3-펜탄디올 디(p-tert-부틸벤조에이트), 2,2-디메틸-1,3-펜탄디올 디벤조에이트, 2-에틸-1,3-펜탄디올 디벤조에이트, 2-n-부틸-1,3-펜탄디올 디벤조에이트, 2-알릴-1,3-펜탄디올 디벤조에이트, 2-메틸-1,3-펜탄디올 디벤조에이트, 2-에틸-1,3-펜탄디올 디벤조에이트, 2-n-부틸-1,3-펜탄디올 디벤조에이트, 1,3-펜탄디올 디(p-클로로벤조에이트), 1,3-펜탄디올 디(m-클로로벤조에이트), 1,3-펜탄디올 디(p-브로모벤조에이트), 1,3-펜탄디올 디(o-브로모벤조에이트), 1,3-펜탄디올 디(p-메틸벤조에이트), 1,3-펜탄디올 디(p-tert-부틸벤조에이트), 1,3-펜탄디올 디(p-n-부틸벤조에이트), 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 디벤조에이트, 3-메틸-1-트리플루오로메틸-2,4-펜탄디올 디벤조에이트, 2,4-펜탄디올 디(p-플루오로메틸벤조에이트), 2,4-펜탄디올 디(2-푸란카르복실레이트), 3-n-부틸-3-메틸-2,4-펜탄디올 디벤조에이트, 2,2-디메틸-1,5-펜탄디올 디벤조에이트, 1,5-디페닐-1,5-펜탄디올 디벤조에이트, 2,3-헥산디올 디벤조에이트, 2-메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 3-메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 4-메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 5-메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 2,3-디메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 2,4-디메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 2,5-디메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 3,4-디메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 3,5-디메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 4,4-디메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 4,5-디메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 5,5-디메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 2,4,4-트리메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 2,4,5-트리메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 2,5,5-트리메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 3,4,5-트리메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 3,5,5-트리메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 2,3,4,4-테트라메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 2,3,4,5-테트라메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 2,3,5,5-테트라메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 3-에틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 3-n-프로필-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 3-이소프로필-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 4-에틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 3-에틸-2-메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 4-에틸-2-메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 2-메틸-3-n-프로필-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 4-에틸-3-메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 3-에틸-2,4-디메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 3-에틸-2,4,5-트리메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 2,5-디메틸-3-n-프로필-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 2,4,4-트리메틸-3-n-프로필-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 2,5,5-트리메틸-3-n-프로필-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 2,4,5-트리메틸-3-n-프로필-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 3,4-디에틸-2-메틸-2,3-헥산디올 디벤조에이트, 2-에틸-1,3-헥산디올 디벤조에이트, 2-n-프로필-1,3-헥산디올 디벤조에이트, 2-n-부틸-1,3-헥산디올 디벤조에이트, 4-에틸-1,3-헥산디올 디벤조에이트, 4-메틸-1,3-헥산디올 디벤조에이트, 3-에틸-1,3-헥산디올 디벤조에이트, 2,2,4,6,6-펜타메틸-3,5-헥산디올 디벤조에이트, 2,5-헥산디올 디벤조에이트, 2,5-디메틸-2,5-헥산디올 디벤조에이트, 2,5-디메틸-헥사-3-인-2,5-디올 디벤조에이트, 헥사-3-인-2,5-디올 디(2-푸란카르복실레이트), 3,4-디-n-부틸-1,6-헥산디올 디벤조에이트, 1,6-헥산디올 디벤조에이트, 헵타-6-엔-2,4-디올 디벤조에이트, 4-메틸-헵타-6-엔-2,4-디올 디벤조에이트, 2-메틸-헵타-6-엔-2,4-디올 디벤조에이트, 3-메틸-헵타-6-엔-2,4-디올 디벤조에이트, 4-메틸-헵타-6-엔-2,4-디올 디벤조에이트, 5-메틸-헵타-6-엔-2,4-디올 디벤조에이트, 6-메틸-헵타-6-엔-2,4-디올 디벤조에이트, 3-에틸-헵타-6-엔-2,4-디올 디벤조에이트, 4-에틸-헵타-6-엔-2,4-디올 디벤조에이트, 5-에틸-헵타-6-엔-2,4-디올 디벤조에이트, 6-에틸-헵타-6-엔-2,4-디올 디벤조에이트, 3-n-프로필-헵타-6-엔-2,4-디올 디벤조에이트, 6-n-프로필-헵타-6-엔-2,4-디올 디벤조에이트, 4-n-프로필-헵타-6-엔-2,4-디올 디벤조에이트, 5-n-부틸-헵타-6-엔-2,4-디올 디벤조에이트, 6-n-부틸-헵타-6-엔-2,4-디올 디벤조에이트, 3,5-디메틸-헵타-6-엔-2,4-디올 디벤조에이트, 3,5-디에틸-헵타-6-엔-2,4-디올 디벤조에이트, 3,5-디-n-프로필-헵타-6-엔-

2,4-디올 디벤조에이트, 3,5-디-n-부틸-헵타-6-엔-2,4-디올 디벤조에이트, 3,3-디메틸-헵타-6-엔-2,4-디올 디벤조에이트, 3,3-디에틸-헵타-6-엔-2,4-디올 디벤조에이트, 3,3-디-n-프로필-헵타-6-엔-2,4-디올 디벤조에이트, 3,3-디-n-부틸-헵타-6-엔-2,4-디올 디벤조에이트, 3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 2-메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 3-메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 4-메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 5-메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 6-메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 3-에틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 4-에틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 5-에틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 3-n-프로필-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 4-n-프로필-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 3-n-부틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 2,3-디메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 2,4-디메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 2,5-디메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 2,6-디메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 3,3-디메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 4,4-디메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 6,6-디메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 3,4-디메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 3,5-디메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 3,6-디메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 4,5-디메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 4,6-디메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 4,4-디메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 6,6-디메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 3-에틸-2-메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 4-에틸-2-메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 5-에틸-2-메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 3-에틸-3-메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 4-에틸-3-메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 5-에틸-3-메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 3-에틸-4-메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 4-에틸-4-메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 5-에틸-4-메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 2-메틸-3-n-프로필-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 2-메틸-4-n-프로필-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 2-메틸-5-n-프로필-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 3-메틸-3-n-프로필-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 3-메틸-4-n-프로필-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 3-메틸-5-n-프로필-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 4-메틸-3-n-프로필-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 4-메틸-4-n-프로필-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 4-메틸-5-n-프로필-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 6-메틸-2-4-헵탄디올 디(p-클로로벤조에이트), 6-메틸-2,4-헵탄디올 디(p-메틸벤조에이트), 6-메틸-2,4-헵탄디올 디(m-메틸 벤조에이트), 3,6-디메틸-2,4-헵탄디올 디벤조에이트, 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디올 디벤조에이트, 2,6-디메틸-2,6-헵탄디올 디벤조에이트, 4-메틸-3,5-옥탄디올 디벤조에이트, 4-에틸-3,5-옥탄디올 디벤조에이트, 4-n-프로필-3,5-옥탄디올 디벤조에이트, 5-n-프로필-3,5-옥탄디올 디벤조에이트, 4-n-부틸-3,5-옥탄디올 디벤조에이트, 4,4-디메틸-3,5-옥탄디올 디벤조에이트, 4,4-디에틸-3,5-옥탄디올 디벤조에이트, 4,4-디-n-프로필-3,5-옥탄디올 디벤조에이트, 4-에틸-4-메틸-3,5-옥탄디올 디벤조에이트, 3-페닐-3,5-옥탄디올 디벤조에이트, 3-에틸-2-메틸-3,5-옥탄디올 디벤조에이트, 4-에틸-2-메틸-3,5-옥탄디올 디벤조에이트, 5-에틸-2-메틸-3,5-옥탄디올 디벤조에이트, 6-에틸-2-메틸-3,5-옥탄디올 디벤조에이트, 5-메틸-4,6-노난디올 디벤조에이트, 5-에틸-4,6-노난디올 디벤조에이트, 5-n-프로필-4,6-노난디올 디벤조에이트, 5-n-부틸-4,6-노난디올 디벤조에이트, 5,5-디-n-프로필-4,6-노난디올 디벤조에이트, 5,5-디-n-부틸-4,6-노난디올 디벤조에이트, 4-에틸-5-메틸-4,6-노난디올 디벤조에이트, 5-페닐-4,6-노난디올 디벤조에이트, 4,6-노난디올 디벤조에이트, 1,1-시클로헥산 디메탄을 디벤조에이트, 1,2-시클로헥산디올 디벤조에이트, 1,3-시클로헥산디올 디벤조에이트, 1,4-시클로헥산디올 디벤조에이트, 1,1-비스(벤조일옥시에틸)시클로헥산, 1,4-비스(벤조일옥시메틸)시클로헥산, 1,1-비스(벤조일옥시메틸)-3-시클로헥산, 9,9-비스(벤조일옥시메틸)플루오린, 9,9-비스((m-메톡시벤조일옥시)메틸)플루오린, 9,9-비스((m-클로로벤조일옥시)메틸)플루오린, 9,9-비스((p-클로로벤조일옥시)메틸)플루오린, 9,9-플루오렌디메탄을 디벤조에이트, 1,2-페닐렌 디벤조에이트, 1,3-페닐렌 디벤조에이트, 1,4-페닐렌 디벤조에이트, 2,2'-비페닐렌 디벤조에이트, 비스(2-벤조일옥시나프틸)메탄, 1,2-크실렌디올 디벤조에이트, 1,3-크실렌디올 디벤조에이트, 1,4-크실렌디올 디벤조에이트, 2,2'-비페닐디메탄을 디벤조에이트, 2,2'-비나프틸디메탄을 디벤조에이트, 펜타에리스리톨 테트라벤조에이트 1,2,3-프로판트리올 트리벤조에이트 및 앞서 언급한 것들의 조합을 포함한다.

[0050] 일 실시예에서, 내부 공여체는 방향족 디카르복실산 에스테르이다. 적절한 방향족 디카르복실산 에스테르의 제한되지 않는 예는 할로겐화물 또는 무수물 또는 그들의 (폴리)알킬 에테르 유도체, 특히 프탈산 또는 테레프탈산의 C₂₋₈ 디알킬 에스테르, 프탈로일 디클로라이드, 프탈산 무수물 및 그들의 C₁₋₄ (폴리)알킬 에테르 유도체를 포함한다. 일 실시예에서, 내부 전자 공여체는 디이소부틸 프탈레이트이다.

[0051] 지글러-나타 전촉매 조성물은 또한 불활성 지지체 물질을 포함할 수 있다. 지지체는 전이금속 화합물의 촉매 성능을 나쁘게 변화시키지 않는 불활성 고체일 수 있다. 그 예는 알루미나와 같은 금속 산화물 및 실리카와 같은 메탈로이드 산화물을 포함한다.

[0052] 전술한 지글러-나타 전촉매 조성물과 함께 사용하기 위한 공촉매는 알루미늄 함유 조성물이다. 적절한 알루미늄 함유 조성물의 제한되지 않는 예는 각 알킬- 또는 알콕시드-기애 1 내지 10, 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는, 트리알킬알루미늄-, 디알킬알루미늄 히드라이드-, 알킬알루미늄 디히드라이드-, 디알킬알루미늄 할라

이드-, 알킬알루미늄디할라이드-, 디알킬알루미늄 알콕시드-, 및 알킬알루미늄 디알콕시드- 화합물과 같은 유기 알루미늄 화합물을 포함한다. 일 실시예에서, 공촉매는 트리에틸알루미늄(TEA)과 같은 C_{1-4} 트리알킬알루미늄 화합물이다. 알루미늄 대 티탄의 몰 비는 35:1 내지 50:1이다. 일 실시예에서, 알루미늄 대 티탄의 몰 비는 45:1이다.

[0053] 촉매 조성물은 선택성 조절제(SCA)를 포함한다. SCA는 (i) 1종 이상의 활성 제한제(ALA) 및/또는 (ii) 1종 이상의 선택성 결정제(SDA)의 혼합물이다. 여기서 사용된 바와 같이, "활성 제한제"는 촉매 온도가 한계 온도 이상 상승시 촉매 활성을 감소시키는 조성물이다. "선택성 결정제"는 선택성 조절을 제공하는 조성물이다.

[0054] 일 실시예에서, SDA는 비-실란 조성물이다. 여기서 사용된 바와 같이, "비-실란 조성물"은 Si 원자, 또는 Si-0 잔기, 또는 알콕시실란기를 포함하지 않는 분자 또는 화합물이다. 즉, 비-실란 조성물은 규소 및/또는 알콕시 실란 결여, 또는 달리 부재이다. SCA가 단지 SDA 비-실란 조성물이고 SDA-대-티탄 비가 5 내지 50:1인 경우, 촉매 조성물은 약 6 wt% 미만의 크실렌 가용률 함량을 갖는 프로필렌계 중합체(즉 폴리프로필렌 단독 중합체)를 생산한다.

[0055] 일반식 $SiR_m(OR')_{4-m}(I)$ 를 갖는 실란 조성물은 개선된 생산성 및 입체선택성을 위해 통상적으로 지글러-나타 촉매 시스템에 사용된다. 본 출원인은 놀랍게도 본 자기-소멸성 SCA 조성물에서, SDA가 입체선택성 및 생산성을 개선시키며 알콕시실란 조성물을 필요로 하지 않는 것(즉 SCA는 실란-부재)을 발견했다. 이 발견은 자기-소멸성 촉매 조성물에서 촉매 입체선택성 및 촉매 생산성이 더 이상 실란계 화합물의 혼입으로 제한되지 않기 때문에 바람직하다.

[0056] 일 실시예에서, 비-실란 조성물은 디에테르 조성물, 숙시네이트 조성물, 또는 피페리딘 조성물일 수 있다. 디에테르 조성물은 상기에서 논의된 바와 같이 임의의 디알킬 디에테르일 수 있다. 내부 공여체 및 SCA는 각각 디에테르 조성물을 함유할 수 있고, 디에테르 조성물은 동일하거나 상이할 수 있다. 일 실시예에서, 비-실란 조성물은 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판이다.

[0057] 일 실시예에서, 비-실란 조성물은 숙시네이트 조성물일 수 있다. 숙시네이트 조성물은 상기에 논의된 바와 같이 임의의 숙시네이트일 수 있다. 내부 공여체 및 SCA는 각각 숙시네이트 조성물을 함유할 수 있고, 숙시네이트 조성물은 동일하거나 상이할 수 있다. 비-실란 조성물로서 적절한 숙시네이트 조성물의 제한되지 않는 예는 디에틸 2,3-디이소프로필숙시네이트이다.

[0058] 일 실시예에서, 비-실란 조성물은 피페리딘 조성물일 수 있다. 적절한 피페리딘 화합물의 제한되지 않는 예는 2,6-디메틸피페리딘 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘과 같은 2,6-치환된 피페리딘 및 2,5-치환된 피페리딘을 포함한다. 추가의 실시예에서, 피페리딘 화합물은 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘이다.

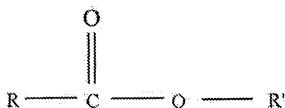
[0059] SCA는 또한 ALA를 포함한다. ALA는 방향족 카르복실산 에스테르, 지방족산 에스테르, 또는 비-에스테르 조성물일 수 있다. 일 실시예에서, ALA는 방향족 카르복실산 또는 그의 유도체, 지방족 에스테르, 또는 비-에스테르 조성물일 수 있다. 적절한 방향족 카르복실산의 제한되지 않는 예는 방향족 모노카르복실산의 C_{1-10} 알킬 또는 시클로알킬 에스테르를 포함한다. 그들의 적절한 치환된 유도체들은 방향족 고리(들) 또는 에스테르기 둘 다가 1종 이상의 14, 15 또는 16족 헤테로원자, 특히 산소를 함유하는 1종 이상의 치환체로 치환된 화합물을 포함한다. 이와 같은 치환체의 예시는 (폴리)알킬에테르, 시클로알킬에테르, 아릴에테르, 아랄킬에테르, 알킬티오에테르, 아릴티오에테르, 디알킬아민, 디아릴아민, 디아랄킬아민, 및 트리알킬실란기를 포함한다. 방향족 카르복실산 에스테르는 벤조산의 히드로카르빌기가 1종 이상의 14, 15, 또는 16족 헤�테로원자 함유 치환체로 치환 또는 비치환된 벤조산의 C_{1-20} 히드로카르빌 에스테르 및 그들의 C_{1-20} (폴리)히드로카르빌 에스테르 유도체, 또는 C_{1-4} 알킬 벤조에이트 및 그들의 C_{1-4} 고리 알킬화된 유도체, 또는 메틸 벤조에이트, 에틸 벤조에이트, 프로필 벤조에이트, 메틸 p-메톡시벤조에이트, 메틸 p-에톡시벤조에이트, 에틸 p-메톡시벤조에이트, 및 에틸 p-에톡시벤조에이트일 수 있다. 일 실시예에서, 방향족 모노카르복실산은 에틸 p-에톡시벤조에이트이다.

[0060] 일 실시예에서, ALA는 지방족산 에스테르이다. 지방족산 에스테르는 지방산 에스테르일 수 있고, $C_{4-C_{30}}$ 지방족 산 에스테르일 수 있고, 모노- 또는 폴리- (2 이상) 에스테르일 수 있고, 칙체 또는 분지되어 있을 수 있으며, 포화 또는 불포화일 수 있고, 그들의 임의의 조합일 수 있다. $C_{4-C_{30}}$ 지방족산 에스테르는 또한 하나 이상의 14, 15 또는 16 또는 17족 헤�테로원자 함유 치환체로 치환될 수 있다. 적절한 $C_{4-C_{30}}$ 지방족산 에스테르의 제한되지 않는 예는 지방족 C_{4-30} 모노카르복실산의 C_{1-20} 알킬 에스테르, 지방족 C_{8-20} 모노카르복실산의 C_{1-20} 알킬

에스테르, 지방족 C₄₋₂₀ 모노카르복실산 및 디카르복실산의 C₁₋₄ 알릴 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. 추가의 실시예에서, C_{4-C30} 지방족 에스테르는 이소프로필 미리스테이트 및/또는 디-n-부틸 세바케이트일 수 있다.

[0061] 일 실시예에서ALA는 폴리(알켄 글리콜) 에스테르이다. 적절한 폴리(알켄 글리콜) 에스테르의 제한되지 않는 예는 (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디아세테이트; (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디-미리스테이트; (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디-라우레이트와 같은 지방산 에스테르; (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노 또는 디-올레이트; 글리세릴 트리(아세테이트); C₂₋₄₀ 지방족 카르복실산의 글리세릴 트리-에스테르; 폴리(에틸렌 글리콜) 에스테르; 리놀레산, 올레산, 팔미트산 및 스테아르산의 글리세리드, 및 그들의 혼합물; 및 앞서 언급한 것들의 임의의 조합을 포함한다. 또 다른 실시예에서, 지방산 에스테르는 펜실베니아주 웨스트 체스터 소재의 켐 서비스 인크(Chem Service, Inc., West Chester, PA.)로부터 S-191로 상업적으로 입수 가능한 코코 지방산 에스테르이다.

[0062] 일 실시예에서ALA는 비-에스테르 조성물이다. 여기서 사용된 바와 같이, "비-에스테르 조성물"은 에스테르 관능기가 없는 원자, 분자, 또는 화합물이다. 즉, "비-에스테르 조성물"은 다음의 관능기를 함유하지 않는다.



[0063]

[0064] 일 실시예에서, 비-에스테르 조성물은 디알킬 디에테르 조성물일 수 있다. 디알킬 디에테르 조성물은 앞서 언급한 디알킬 에테르 조성물 중 임의의 것일 수 있다. 일 실시예에서,ALA는 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판 (ALA)이다.

[0065] 일 실시예에서, 촉매 조성물이 제공된다. 촉매 조성물은 1종 이상의 전이 금속 화합물 및 내부 전자 공여체를 포함하는 1종 이상의 지글러-나타 전촉매 조성물, 1종 이상의 알루미늄 함유 공촉매 및 선택성 조절제(SCA)를 포함한다. 내부 전자 공여체는 여기서 개시된 것과 같이 임의의 내부 전자 공여체일 수 있다. SCA는 카르복실산 에스테르(ALA) 및 비-실란 조성물(SDA)의 혼합물이다. 촉매 조성물은 자기-소멸성이다.

[0066] SCA는 앞서 개시된 바와 같이 임의의 카르복실산 에스테르 및 1종 이상의 비-실란 조성물을 포함할 수 있다. 카르복실산 에스테르는 에틸-p-에톡시벤조에이트일 수 있다. 카르복실산 에스테르 및 비-실란 조성물을 갖는 적절한 SCA의 제한되지 않는 예는 에틸 p-에톡시 벤조에이트 및 2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘; 지방족 에스테르(예컨대 지방산 에스테르) 및 디에틸 2,3-디이소프로필숙시네이트; 및 지방족 에스테르(예컨대 지방산 에스테르) 및 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판을 포함한다.

[0067] 일 실시예에서, 또 다른 촉매 조성물이 제공된다. 촉매 조성물은 1종 이상의 전이 금속 화합물 및 내부 전자 공여체를 포함하는 1종 이상의 지글러-나타 전촉매 조성물, 1종 이상의 알루미늄 함유 공촉매 및 선택성 조절제(SCA)를 포함한다. 내부 전자 공여체는 여기서 개시된 것과 같이 임의의 내부 전자 공여체일 수 있다. SCA는 비-에스테르 조성물(ALA) 및 비-실란 조성물(SDA)의 혼합물이다. 촉매 조성물은 자기-소멸성이다.

[0068] SCA는 앞서 개시된 바와 같이 임의의 비-에스테르 조성물 및 1종 이상의 비-실란 조성물을 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 비-에스테르 조성물은 디에테르 조성물이다. 적절한 비-에스테르 조성물의 제한되지 않는 예는 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판을 포함한다. 추가의 실시예에서, SCA는 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판의 혼합물이다.

[0069] 일 실시예에서, 또 다른 촉매 조성물이 제공된다. 촉매 조성물은 1종 이상의 전이 금속 화합물 및 내부 전자 공여체를 포함하는 1종 이상의 지글러-나타 전촉매 조성물, 1종 이상의 알루미늄 함유 공촉매 및 선택성 조절제(SCA)를 포함한다. 내부 전자 공여체는 여기서 개시된 것과 같이 임의의 내부 전자 공여체일 수 있다. SCA는 제1 SDA 및 제2 SDA의 혼합물이다. 촉매 조성물은 임의로ALA를 포함할 수 있다. 촉매 조성물은 자기-소멸성이다.

[0070] 일 실시예에서, 제1 SDA 및 제2 SDA는 각각 제1 비-실란 조성물 및 제2 비-실란 조성물이다. 제1 비-실란 조성물 및 제2 비-실란 조성물은 여기서 개시된 바와 같이 상이한 비-실란 조성물의 임의의 조합일 수 있다. 일 실시예에서, 제1 비-실란 조성물은 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘이고 제2 비-실란 조성물은 디에틸 2,3-디이소프로

필속시네이트 또는 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판이다.

[0071] 일 실시예에서, SCA는 ALA를 포함한다. ALA는 여기서 개시된 바와 같이 임의의 활성 제한제일 수 있다. ALA는 제1 비-실란 조성물 및/또는 제2 비-실란 조성물과 동일 또는 상이할 수 있다. 일 실시예에서, ALA는 에틸 p-에톡시벤조에이트와 같은 방향족 카르복실산 에스테르이다.

[0072] 상기 실시예 중 임의의 것에서, 알루미늄 대 전체 SCA의 몰 비는 0.5:1 내지 4:1(또는 그 사이 임의의 값), 또는 1:1 내지 3:1, 또는 2:1 내지 3:1 또는 2.5:1 이하일 수 있다. 여기서 사용된 바와 같이, "SCA" 또는 "전체 SCA"는 촉매 조성물 내에 존재하는 ALA(만약 존재한다면) 및 SDA가 합쳐진 양이다. 일 실시예에서, 알루미늄 대 전체 SCA의 몰 비는 3:1이다.

[0073] 본 출원은 놀랍게도 알루미늄 대 전체 SCA의 몰 비를 0.5:1 내지 4:1 사이로 조절하는 것이 우수한 작업성과 함께 높은 생산성을 보이며 자기-소멸성인 촉매 시스템을 바람직하게 생산하는 것을 발견했다. 여기서 사용된 바와 같이, "자기-소멸성" 촉매는 약 100 °C 초과의 온도에서 감소된 활성을 보이는 촉매이다. 또한, 실질적인 기준으로서, 만약 보통의 공정 조건에서 실시하는 중합 반응, 특히 유동층, 가스-상 중합이 중합체 입자 응집에 대한 나쁜 결론 없이 중단 및 총의 붕괴를 결과할 수 있는 경우, 그 촉매 조성물은 "자기-소멸성"으로 언급된다.

[0074] 여기서 사용하기 위한 승온에서의 중합 활성의 기준화된 척도로서, 온도로 인하여 상이한 단량체 농도를 보상하도록 촉매 활성 조절한다. 예컨대, 액체 상(슬러리 또는 용액) 중합 조건이 사용될 경우, 승온에서 반응 혼합물 중 감소된 프로필렌 용해도를 설명하기 위한 보정 인자가 포함된다. 즉, 촉매 활성은 더 낮은 온도, 특히 67°C 표준에 비하여 감소된 용해도를 보상하기 위하여 "정규화"된다. T°C의 온도에서 "정규화된" 활성 또는 A_T 는, 온도 T에서 측정된 활성 또는 (중량 중합체/중량 촉매/시간)에 농도 보정 인자 $[P(67)]/[P(T)]$ 를 곱한 것으로 정의되며 상기 $[P(67)]$ 은 67°C에서의 프로필렌 농도이고 $[P(T)]$ 는 온도 T에서의 프로필렌 농도이다. 정규화된 활성에 대한 공식은 아래에 제공된다.

$$\text{정규화된 활성 } (A) = \frac{[P(67)]}{[P(T)]} \times \text{활성 } (T)$$

[0075] [0076] 이 식에서, 온도 T에서의 활성은 67 °C에서의 프로필렌의 농도 대 온도 T에서의 프로필렌의 농도의 비로 곱해졌다. 온도의 증가에 따른 프로필렌 농도의 감소를 위해 조정된, 그 결과 얻은 정규화된 활성 (A)는 다양한 온도 조건하의 촉매 활성들의 비교를 위해 사용될 수 있다. 보정 인자들은 액체 상 중합에 사용된 조건에 대해 이하에 열거되었다.

67 °C	85 °C	100 °C	115 °C	130 °C	145 °C
1.00	1.42	1.93	2.39	2.98	3.70

[0077]

[0078] 보정 인자는 중합 활성이 사용되는 조건 하에서 프로필렌 농도에 정비례하여 증가하는 것으로 가정한다. 보정 인자는 사용되는 용매 또는 희석액의 함수이다. 예컨대, 상기 열거된 보정 인자들은 통상의 C₆₋₁₀ 지방족 탄화수소 혼합물(이소파TME, 엑손 케미칼 캠파니에서 입수가능함)용이다. 기체 상 중합 조건 하에서, 단량체 용해도는 통상적으로 인자가 아니며 활성은 일반적으로 온도 차이에 대하여 보정되지 않는다. 즉, 활성 및 정규화된 활성이 같다.

[0079] "정규화된 활성 비"는 A_T 는 온도 T에서의 활성이고 A_{67} 은 67 °C에서의 활성인 A_T/A_{67} 로 정의된다. 이값은 온도 함수로서의 활성 변화의 지표로 사용될 수 있다. 예컨대, 0.3과 동일한 A_{100}/A_{67} 는 100 °C에서의 촉매 활성이 67 °C에서의 촉매 활성의 30 퍼센트밖에 되지 않음을 보여준다. 100 °C에서, 35% 이하의 A_{100}/A_{67} 비는 자기-소멸성 시스템인 촉매 시스템을 생산한다는 것이 밝혀졌다.

[0080] 어떤 특정한 이론에 얹매이기를 원하지 않으면서, 0.5:1 내지 4.0:1의 Al/SCA비가 통상의 중합 온도에서의 중합 반응을 지탱하는데 충분한 양의 알루미늄을 제공한다고 여겨진다. 그러나, 승온(예컨대, 온도 일탈(excursion) 또는 반응 전도에 의한)에서, 더 많은 알루미늄 종이 다른 촉매 성분과 반응한다. 이것은 중합 반응을 늦추는 알루미늄 부족을 가져온다. 알루미늄 부족은 이에 대응하여 알루미늄과 칙화된 전자 공여체 수의 감소를 야기

한다. 미-착화된 공여체들의 자유 전자쌍은 촉매 시스템에 나쁜 영향을 주고, 이는 반응을 자기-소멸한다.

[0081] 상기 실시예 중 임의의 것에서, SCA는 약 60 몰 퍼센트 내지 약 95 몰 퍼센트의ALA 및 약 5 몰 퍼센트 내지 약 40 몰 퍼센트의SLA(또는비-실란 조성물)을 포함할 수 있다.

[0082] 알루미늄 대 SDA의 몰 비는 150:1 내지 1.25:1(또는 그 사이 임의의 값), 또는 80:1 내지 1.5:1, 또는 40:1 내지 1.67:1, 또는 20:1 내지 2.5:1, 또는 13:1 내지 5:1일 수 있다.

[0083] 알루미늄 대 ALA의 몰 비는 20:1 내지 0.5:1(또는 그 사이 임의의 값), 또는 6.7:1 내지 0.5:1, 또는 5.7:1 내지 0.52:1, 또는 5:1 내지 0.62:1, 또는 4.4:1 내지 0.71:1, 또는 5.3:1 내지 0.5:1일 수 있다. SCA 대 티탄의 몰 비는 약 5:1 내지 약 100:1이다. 일 실시예에서, SCA 대 티탄의 몰 비는 30:1이다.

[0084] 일 실시예에서, 또 다른 촉매 조성물이 제공된다. 촉매 조성물은 1종 이상의 전이 금속 화합물 및 내부 전자 공여체를 포함하는 1종 이상의 지글러-나타 전촉매 조성물, 1종 이상의 알루미늄 함유 공촉매 및 선택성 조절제(SCA)를 포함한다. 내부 전자 공여체는 여기서 개시된 것과 같이 임의의 내부 전자 공여체일 수 있다. SCA는 비-실란 조성물인 SDA 및 폴리(알켄 글리콜) 에스테르인 ALA의 혼합물이다. 촉매 조성물은 자기-소멸성이다.

[0085] 폴리(알켄 글리콜) 에스테르는 여기서 개시된 임의의 폴리(알켄 글리콜) 에스테르일 수 있다. 적절한 폴리(알켄 글리콜) 에스테르의 제한되지 않는 예는 (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디아세테이트; (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디-미리스테이트; (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디-라우레이트와 같은 지방산 에스테르; (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노 또는 디-올레이트; 글리세릴 트리(아세테이트); C₂₋₄₀ 지방족 카르복실산의 글리세릴 트리-에스테르; 폴리(에틸렌 글리콜) 에스테르; 리놀레산, 올레산, 팔미트산 및 스테아르산의 글리세리드, 및 그들의 혼합물; 및 앞서 언급한 것들의 임의의 조합을 포함한다. 폴리(알켄 글리콜) 에스테르는 지방산 에스테르의 혼합물일 수 있다. 일 실시예에서, 지방산 에스테르는 펜실베니아주 웨스트 체스터 소재의 캠 서비스 임크로부터 S-191로 상업적으로 입수 가능한 코코 지방산 에스테르이다.

[0086] 비-실란 조성물은 여기서 개시된 임의의 비-실란 조성물일 수 있다. 예컨대, 비-실란 조성물은 앞서 개시된 바와 같이 임의의 디에테르 조성물, 숙시네이트 조성물, 및/또는 피페리딘 조성물일 수 있다.

[0087] 일 실시예에서, 촉매 조성물은 약 100:1 내지 약 0.5:1, 또는 약 50:1 내지 0.75:1, 또는 약 20:1 내지 5:1, 또는 약 18:1 내지 약 15:1의 알루미늄 대 전체 SCA의 몰 비를 가진다.

[0088] 일 실시예에서 폴리(알켄 글리콜) 에스테르는 지방산 에스테르이고 SDA 비-실란 조성물은 디에테르 조성물이다. 디에테르 조성물은 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판일 수 있다.

[0089] 일 실시예에서, 폴리(알켄 글리콜) 에스테르는 지방산 에스테르이고 SDA 비-실란 조성물은 숙시네이트 조성물이다. 숙시네이트 조성물은 디에틸 2,3-디이소프로필숙시네이트일 수 있다.

[0090] 일 실시예에서, 폴리(알켄 글리콜) 에스테르는 지방산 에스테르이고 SDA 비-실란은 피페리딘 조성물이다. 피페리딘 조성물은 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘일 수 있다.

[0091] 본 촉매 조성물은 추가로 높은 강성도, 높은 용융 유량 및 높은 이소택틱성(즉, 낮은 크실렌 가용물 함량)를 갖는 폴리프로필렌 조성물을 생산한다. 어떤 특정한 이론에 얹매이기를 원하지 않으면서, 알루미늄 대 SCA의 몰 비가 벤조산 에스테르를 전자 공여체로 이용하는 3 세대 촉매의 자기-소멸성을 모사하는 촉매 조성물을 생성시킨다고 여겨진다. 그러나, 에틸 p-에톡시벤조에이트(PEEB)와 같은, 벤조산 에스테르는 폴리프로필렌과 같은 합성된 중합체에 바람직하지 않은 냄새를 부과한다. 반면 프탈레이트 내부 공여체를 함유하는 4 세대 촉매를 사용할 시, 본 촉매 조성물은 벤조산 에스테르를 함유할 수도 있고 함유하지 않을 수도 있다. 벤조산 에스테르가 없는 촉매 조성물의 실시 태양은 이에 대응하여 냄새-부재 폴리프로필렌을 생산한다. 즉, 본 촉매 조성물은 PEEB계 촉매 시스템을 모사하면서도 냄새-부재 폴리프로필렌 조성물을 생산한다. 또한, 본 촉매 조성물은 종래의 4 세대 촉매의 활성을 충족시키거나 능가하며, 일반적으로, 3 세대 촉매의 활성을 능가한다.

[0092] 일 실시예에서, 중합 방법이 제공된다. 중합 방법은 중합 반응기 내에서 프로필렌과 촉매 조성물을 접촉시키는 것을 포함한다. 촉매 조성물은 1종 이상의 전이 금속 화합물 및 1종 이상의 방향족 디카르복실산 에스테르 내부 전자 공여체를 포함하는 1종 이상의 지글러-나타 전촉매 조성물, 1종 이상의 알루미늄 함유 공촉매 및 SCA를 포함한다. SCA는 상기한 바와 같이 활성 제한제와 실란 조성물의 혼합물이다. 방법은 알루미늄 대 전체 SCA의 몰 비를 0.5:1 내지 4:1로 유지하는 것을 포함한다. 즉, 알루미늄 대 전체 SCA 비가 중합 과정 동안 0.5:1 내지 4:1, 또는 1:1 내지 3:1 또는 3:1 범위 내로 유지 또는 조절되도록 조정된다. 중합 공정은 추가로 프로필

렌 함유 중합체를 형성하는 것을 포함한다.

[0093] 일 실시예에서, 중합 방법은 또한 알루미늄 대 티탄의 비를 약 45:1로 유지, 조정, 또는 달리 조절하는 것을 포함할 수 있다. 따라서, 알루미늄 대 SCA의 비는 알루미늄을 일정한 양으로 유지하면서 반응에 주입되는 SCA의 성분의 양을 조정함으로써 조절된다.

[0094] 상기 중합 방법에 의해 형성된 프로필렌 함유 중합체는 폴리프로필렌 단독중합체 또는 프로필렌과 1종 이상의 공단량체의 공중합체일 수 있다. 공단량체는 2 내지 12개의 탄소 원자를 가진 알파-올레핀일 수 있다. 적절한 공단량체의 제한되지 않는 예는 에틸렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸펜텐, 1-헵텐, 및 1-옥텐을 포함한다. 따라서, 폴리프로필렌 조성물은 폴리프로필렌 단독중합체 또는 프로필렌 단량체 및 1종 이상의 공단량체를 갖는 중합체일 수 있다. 일 실시예에서, 프로필렌 함유 중합체는 약 0.5 중량% 내지 약 6.0 중량%, 또는 약 2.0 중량% 내지 5 중량%의 크실렌 가용률 함량을 갖는다.

[0095] 일 실시예에서, 중합 방법은 중합 반응기 내의 온도가 약 100 °C 초과일 때 중합 공정 또는 반응을, 촉매 조성물과 함께, 소멸시키는 것을 포함한다.

[0096] 중합 방법은 1 이상의 반응기에서 작동되는 기체 상, 슬러리, 또는 벌크 중합 방법일 수 있다. 적절한 기체 상 중합 방법은 축합 방식과 첨가된 불활성 저비점 화합물을 포함한 기상 성분들이 열 제거를 목적으로 액체 상태로 반응기에 주입되는 초 축합 방식의 사용을 포함한다. 다수의 반응기가 사용될 경우, 이들을 직렬로, 즉 첫 번째 반응기로부터의 유출물을 두 번째 반응기에 넣고, 추가의 단량체 또는 상이한 단량체를 첨가하여 중합반응을 계속하는 것이 바람직하다. 추가의 촉매 또는 촉매 성분(즉 전촉매 또는 공촉매)과, 추가량의 SCA 혼합물, 또 다른 SCA 혼합물, 또는 개별적인 알록시실란 및/또는 1종 이상의 활성 제한제가 첨가될 수 있다.

[0097] 일 실시예에서, 중합 방법은, 프로필렌과 에틸렌같은, 2종의 올레핀을 접촉시켜 공중합체를 제조하는 2개의 반응기에서 수행된다. 폴리프로필렌은 첫 번째 반응기에서 제조되고 첫 번째 반응기에서 제조된 폴리프로필렌의 존재 하에 에틸렌과 프로필렌의 공중합체가 두 번째 반응기에서 제조된다. 채용되는 중합 기술과 무관하게, SCA, 전촉매, 및/또는 그들의 공촉매를 반응기에 첨가하기 전에 다른 중합 성분, 특히 단량체의 부재 하에 접촉시킬 수 있다. 일 실시예에서, 상기 이중 중합 방법은 용액 중합이다.

[0098] 중합 반응기의 온도는 40 내지 130 °C 또는 60 내지 100 °C 또는 65 내지 80 °C이다. 상기 온도는 반응기 벽에서 측정된 반응 혼합물의 평균 온도이다. 반응기의 독립된 영역들은 상기 한계를 초과하는 국소화된 온도를 경험할 수 있다.

[0099] 제한이 아닌 예시의 수단으로써, 본 개시내용의 실시예들이 이제 개시된다.

[0100] <실시예>

[0101] (1) 촉매

[0102] A: 2.59 wt% Ti를 함유하는 상업적인 SHACTM 320 촉매.

[0103] B: (1) 12.00 g의 MagTi 전구체를 175 ml의 MCB 내의 $TiCl_4$ 용액(1:1 부피:부피)과 접촉시켰고 그 후 2.60 ml의 DiBP와 접촉시켰다. 혼합물을 115 °C로 가열하고 그 온도에서 60 분 동안 유지시킨 후 여과하여 용매를 제거하였다. (2) 175 ml의 MCB 내의 $TiCl_4$ 용액(1:1 부피:부피)를 고체에 첨가했고, 혼합물을 115 °C에서 30 분 동안 유지시킨 뒤 여과했다. 이 과정을 한 번 더 반복하였다. (3) 결과로 얻은 고체를 200 ml의 이소옥탄으로 25 °C에서 3회 세척한 후 여과하였다. 그 후 고체를 N_2 흐름으로 건조시켰다. X-선 형광을 통한 분석은 고체 촉매가 3.35 wt% Ti를 함유하고 있음을 보여주었다.

[0104] C: (1) 12.00 g의 MagTi 전구체를 175 ml의 MCB 내의 $TiCl_4$ 용액(1:1 부피:부피)과 접촉시켰고 그 후 4.80 ml의 1-에톡시-2-n-펜톡시벤젠(EPB)과 접촉시켰다. 혼합물을 110 °C로 가열하고 그 온도에서 60 분 동안 유지시킨 후 여과하여 용매를 제거하였다. 이 과정을 두 번 반복하였다. (2) 결과로 얻은 고체를 200 ml의 이소옥탄으로 25 °C에서 3회 세척한 후 여과하였다. 그 후 고체를 N_2 흐름으로 건조시켰다. X-선 형광을 통한 분석은 고체 촉매가 4.45 wt% Ti를 함유하고 있음을 보여주었다.

[0105] D: (1) 12.00 g의 MagTi 전구체를 175 ml의 MCB 내의 $TiCl_4$ 용액(1:1 부피:부피)과 접촉시켰고 그 후 2.48 ml의 디에틸 2,3-디이소프로필숙시네이트(DEDiPS)와 접촉시켰다. 혼합물을 115 °C로 가열하고 그 온도에서 60 분 동

안 유지시킨 후 여과하여 용매를 제거하였다. (2) 175 mL의 MCB 내의 $TiCl_4$ 용액(1:1 부피:부피)를 고체에 첨가했고, 혼합물을 115 °C에서 30 분 동안 유지시킨 뒤 여과했다. 이 과정을 한 번 더 반복하였다. (3) 결과로 얻은 고체를 200 mL의 이소옥탄으로 25 °C에서 3회 세척한 후 여과하였다. 그 후 고체를 N_2 흐름으로 건조시켰다. X-선 형광을 통한 분석은 고체 촉매가 3.75 wt% Ti를 함유하고 있음을 보여주었다.

[0106] (2) 중합

중합 반응이 병렬 중합 반응기(Symyx)제조)에서 수행되었다.

[0108] 촉매 고체를 교반 바로 30 내지 45 분 동안 교반시킴으로써 촉매 분말의 입자 크기를 감소 시켰다. 그 후 톨루엔 내에서 촉매 슬러리를 제조하였다. 슬러리의 농도와 각 촉매의 부하량이 아래에 나열되었다.

촉매	Ti (중량%)	슬러리 농도 ($\mu g/mL$)	부하량 ($\mu g/반응기$)
A	2.59	247	68.0
B	3.35	191	52.5
C	4.45	144	39.5
D	3.75	170	46.9

[0109] [0110] PPR에 주입되기 전 톨루엔에 용해시킨 S-191을 제외하고, 모든 SCA 및 ALA는 이소파 ETM(Isopar ETM)에 0.005 M로 희석시켰다. TEAI를 이소파 ETM에서 제조하였고 0.02 또는 0.1 M 용액으로 사용하였다.

[0111] 세척한 PPR 반응기를 50 °C로 가열하고, TEAI 및 이소파 ETM 메이크업 용매를 각각의 반응기에 첨가하고, 그 후 H_2 를 5 psig의 안정된 압력으로 첨가하였다. 반응기를 지정된 온도(67, 100 또는 115 °C)로 가열하였다. 프로필렌을 100 psig로 첨가하고 10 분 동안 안정화되게 하였다. 각각의 반응기에 SCA 또는 SCA와 SLA의 혼합물 및 500 μL 의 이소파 ETM 체이서(chaser)를 첨가했고 그 후 곧바로 촉매(275 μL) 및 500 μL 이소파 ETM 체이서를 첨가했다. 60 분 후 또는 110의 최대 상대 전환이 달성되었을 때 반응을 CO_2 로 켄칭하였다.

[0112] (4) XS 측정

[0113] 폴리프로필렌(PP) 중의 크실렌 가용물 퍼센트(percent xylene solubles, %XS)는 많은 제품 명세서에 나열된 물질 특성이며 측정 과정이 ASTM 방법 D 5492-98로 명시된다. 방법은 25 °C에서 o-크실렌에 가용성인 PP 시료의 분획물을 측정한다. 가용성 분획물은 PP 중의 비정질 분획물 퍼센트와 상당한 상관을 갖는다. 비정질 분획물 함량은 최종 제품의 성능 특성과 밀접하게 관련되어 있고 또한 공정 조절에 대단히 중요하다. 새로운 XS 선별이 미들랜드 코어 R&D 오르가닉 케미스트리 & 카탈리스트 하이 스루풋 연구소(Midland Core R&D Organic Chemistry & Catalysis High Throughput Laboratory) 워크플로에 접목되었다. 상기 수단이 트리클로로벤젠에 가용성 폴리프로필렌(PP) (%TCB)를 측정하기 위해 사용되었고 PP 표준을 기초로 이 값을 % 크실렌 가용물과 상관시켰다. 시스템 설계는 카브로(Cavro) 액체 조작기 자취에 기초하며 뜨거운 중합체 용액을 조작, 캡, 여과, 및 분석하기 위해 주문-제작한 주변장치가 수용된다. 중합체 용액 농도를 측정하기 위해 카브로 로봇식 시스템 및 폴리머 차 IR4(Polymer Char IR4) 필터기반 적외선 검출기를 개인용 컴퓨터에 접속시켰다. 장치의 다기능성은 장치가 중합체 시료 희석 및 독립형 모드에서 복제 시료를 생성하는데 사용되는 것을 가능하게 한다. 48 개의 시료가 10 시간 안에 처리될 수 있으며 이는 30 mg 대 표준 2 gm 만큼 적은 시료를 사용하는 비슷한 메뉴얼로 ASTM 설계된 방법과 비교해서 ~10X 증가된 것이다. 일반적으로 희석된 시료를 분석 동안 160 °C로 가열하고 유지시키며, 그 후 IR4 적외선 검출기를 이용한 분석을 위해 개별의 시료는 시료를 175 °C로 가열하는 시료채취 블록으로 전달된다. 모든 시료들이 분석되었을 시, 시료 블록을 40 °C로 1시간 동안 냉각하고, 여과시키고, 용액 내에 잔존 폴리프로필렌을 유지하기 위해 60 °C로 가온하고 그 후 175 °C에서 IR4로 재분석한다. 판독 전과 후의 차이는 최종 %TCB 값의 기초를 제공하고, 상기 %TCB 값은 그 후 XS%로 전환되었다.

표 1

단일 비-실란 SDA*를 사용하는 프탈레이트계 촉매 시스템의 성능

SDA	ALA	Al/(SDA+ALA)	SDA/ALA/Ti (몰/몰/몰)	SDA/ALA (몰%)	온도 (°C)	활성 (kg/g/hr)			평균 활성 (kg/g/hr)	정규화된 활성 (kg/g/hr)	A/A _{ref} (%)	평균 XS (%)
TMPY	없음	3.0	30/0/1	100/0	67	7.44	6.72		7.08	7.08	100	4.39
					100	11.81	12.44	12.73	12.33	23.79	33.6	4.62
TMPY	PEEB	3.0	1.5/28.5/1	5/95	67	3.35	5.62	4.68	4.35	4.35	100	
					100	0.25	0.20	0.25	0.23	0.45	10	5.61
TMPY	DiBDMP	3.0	1.5/28.5/1	5/95	67	5.34	4.68	6.53	5.52	5.52	100	4.81
					100	1.47	1.35	1.74	1.50	1.52	53	3.78
TMPY	없음	16.7	30/0/1	100/0	67	11.15	8.53	8.01	9.23	9.23	100	4.62
					100	17.29	9.24	5.72	10.75	20.75	22.5	4.91
TMPY	PEEB	16.7	1.5/28.5/1	5/95	67	7.59	7.42	8.25	7.75	7.75	100	6.71
					100	1.72	1.79	1.71	1.74	3.36	43	
DEDIPS	없음	16.7	30/0/1	100/0	67	4.21	2.48	2.61	3.10	3.10	100	13.3
					100	0.30	0.46	0.39	0.38	0.74	24	
DEDIPS	S-191	16.7	3/27/1	10/90	67	0.17	0.20	0.17	0.18	0.43	14	
					100	0.05	0.05	0.05	0.05	0.10	4	
DiBDMP	없음	16.7	30/0/1	100/0	67	8.12	6.68	5.13	6.64	6.64	100	
					100	1.44	1.34	1.00	1.26	2.43	37	6.09
DiBDMP	S-191	16.7	1.5/28.5/1	5/95	67	3.64	5.69	5.63	5.05	5.05	100	6.92
					100	0.07	0.06	0.06	0.06	0.12	2	
					115	0.06	0.07	0.06	0.06	0.15	3	

*상업적인 SHAC™ 320 촉매(촉매 A)가 사용되었다.

TMPY 2,2,6,6-테트라메틸페리딘

DEDIPS 디에틸 2,3-디이소프로필숙시네이트

DiBDMP 2,2-디아소부틸-1,3-디메톡시프로판

PEEB 에틸 p-에폭시벤조에이트

S-191 POE(16) 코코 지방산 에스테르

[0114]

표 2

단일 비-실란 SCA*를 사용하는 비-프탈레이트계 촉매 시스템의 성능

SDA	ALA	Al/(SDA+ALA)	SDA/ALA/Ti (몰/몰/몰)	SDA/ALA (몰%)	온도 (°C)	활성 (kg/g/hr)			평균 활성 (kg/g/hr)	정규화된 활성 (kg/g/hr)	A/A _{ref} (%)	평균 XS (%)
TMPY	없음	3.0	30/0/1	100/0	67	13.78	10.29		12.04	12.04	100	14.23
					100	5.67	5.35	4.35	5.12	9.89	82	13.2
TMPY	PEEB	3.0	1.5/28.5/1	5/95	67	2.38	2.68	2.45	2.50	5.98	50	23.18
					100	0.60	0.56	0.69	0.62	8.48	160	8.01
TMPY	DEDIPS	3.0	1.5/28.5/1	5/95	67	6.17	6.51	8.66	7.11	7.11	100	5.93
					100	1.10	0.93	1.09	1.04	2.01	28	
					115	0.48	0.46	0.52	0.49	1.16	16	

*1-에폭시-2-n-펜톡시벤젠을 함유하는 촉매(촉매 C)가 사용되었다.

TMPY 2,2,6,6-테트라메틸페리딘

DEDIPS 디에틸 2,3-디이소프로필숙시네이트

PEEB 에틸 p-에폭시벤조에이트

[0115]

표 3

혼합된 측매*를 사용하는 측매 시스템의 성능

SDA	ALA	A/(SDA+ALA) (몰/몰)	SDA/ALA/Ti (몰/몰/몰)	SDA/SLA (몰%)	온도 (°C)	활성 (kg/g/hr)	평균 활성 (kg/g/hr)	정규화된 활성 (kg/g/hr)	A/A _{0.7} (%)	평균 XS (%)
TMPY	없음	3.0	30/9/1	100%	67	9.54	10.90	7.74	9.39	9.39
					100	1.54	3.48	1.44	1.82	3.51
					115	0.96	1.00	0.95	2.27	24
TMPY	PEEB	3.0	1.5/28.5/1	5/9/5	67	6.01	5.90	6.32	6.08	100
					100	0.51	0.41	0.45	0.46	0.88
					115	0.10	0.12	0.13	0.12	0.38
*DiBP 측매(측매 B) 및 DEDIPS 측매(측매 D)를 1/1(중량/중량) 비로 함유하는 측매 혼합물이 사용되었다.										

TMPY 2,2,6,6-테트라메틸파페리딘

PEEB 에틸 p-에톡시벤조에이트

[0116]

미국 특허법의 목적에 따라, 여기서 인용된 임의의 특허, 특히 출원 또는 공보의 내용, 특히 구조, 합성 기법 및 해당 분야의 통상적인 지식의 개시내용은, 전체로써 본원에 참조문헌으로 삽입되었다. 여기서 설명된 현재 바람직한 실시예의 다양한 수정 및 변형이 당업자에게 자명할 것임이 이해되어야한다. 이러한 수정 및 변형은 본 개시내용의 사상 및 범위를 벗어나지 않고, 또한 그것의 목적하는 장점을 약화시키지 않고 만들어질 수 있다. 따라서 이러한 수정 및 변형은 첨부된 청구항에 포함되도록 의도되었다.