



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0057285
(43) 공개일자 2014년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 69/017 (2006.01) C07C 67/14 (2006.01)
C08F 4/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7004787
(22) 출원일자(국제) 2012년08월08일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년02월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/049935
(87) 국제공개번호 WO 2013/032651
국제공개일자 2013년03월07일
(30) 우선권주장
13/220,910 2011년08월30일 미국(US)

(71) 출원인
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
걸로 마이클 에프
미국 48640 미시건주 미들랜드 햄프턴 코트 601
로스 개리 알
미국 48640 미시건주 미들랜드 이스트 스튜어트
로드 1250
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 양영준

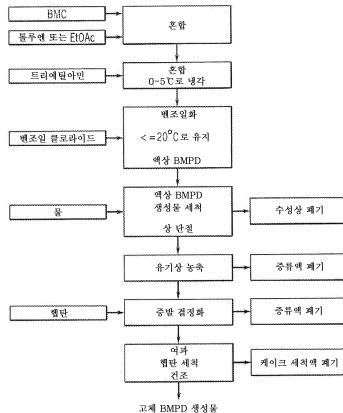
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 내부 전자 공여체로서 유용한 치환된 폐닐렌 디벤조에이트의 제조 및 중합체 제조용 전촉매

(57) 요 약

본 발명은 치환된 폐닐렌 방향족 디에스테르, 특히 5-tert-부틸-3-메틸-1,2-폐닐렌 디벤조에이트(또는 "BMPD")의 제조에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 액상 BMPD 생성물을 생성한다. 상기 액상 BMPD 생성물은 예기치 않게 제조 단계의 수를 감소시키고 BMPD 제조에 필요한 시약의 양 및/또는 수를 감소시킴으로써 제조 효율성을 제공한다. 또한, 상기 액상 BMPD 생성물을 전촉매 제조에 이용하여 유사한 제조 효율성을 제공할 수 있다. 상기 전촉매 조성물은 차후에 올레핀 중합에 사용된다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

룸 턱 더블유

미국 77059 텍사스주 휴스턴 캐너리 그래스 레인
3823

월리엄스 클락 씨

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 라이브 오크 레
인 122

특허청구의 범위

청구항 1

반응 조건하에 5-tert-부틸-3-메틸 카테콜(BMC), 트리에틸아민, 벤조일 클로라이드, 및 수불용성 용매를 반응 혼합물로 혼합하는 단계; 및

상기 반응 혼합물에서 액상 5-tert-부틸-3-메틸-1,2-페닐렌 디벤조에이트(BMPD) 생성물을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 반응 혼합물에 톨루엔, 에틸 아세테이트, 클로로벤젠, 오르토클로로톨루엔 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 수불용성 용매를 첨가하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 반응 혼합물에 물을 첨가하는 단계; 및 상기 액상 BMPD 생성물을 물로 세척하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 액상 BMPD 생성물을 물로부터 분리시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 액상 BMPD 생성물을 농축하는 단계; 및 고체 BMPD 생성물을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 98 중량% 내지 99 중량%의 BMPD를 갖는 고체 BMPD 생성물을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 7

반응 조건하에 수불용성 용매, BMC, 트리에틸아민 및 벤조일 클로라이드를 제1 반응 혼합물로 혼합하는 단계; 액상 BMPD 생성물을 형성하는 단계;

반응 조건하에 상기 액상 BMPD 생성물을, 전축매 전구체, 할로겐화제 및 클로로벤젠을 포함하는 제2 반응 혼합물에 첨가하는 단계; 및

고체 전축매 조성물을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 제1 반응 혼합물에, 톨루엔, 에틸 아세테이트, 오르토클로로톨루엔, 클로로벤젠 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 수불용성 용매를 첨가하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 제1 반응 혼합물에 수불용성 용매 오르토클로로톨루엔을 첨가하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 제1 반응 혼합물에 수불용성 용매 클로로벤젠을 첨가하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 11

제7항에 있어서, 상기 제1 반응 혼합물을 상기 제2 반응 혼합물에 직접 첨가하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 12

액상 BMPD 생성물을 형성하는 단계;

반응 조건하에 상기 액상 BMPD 생성물을 전촉매 전구체, 할로겐화제 및 클로로벤젠에 첨가하여 고체 전촉매 조성물을 형성하는 단계;

중합 조건하에서 올레핀을 상기 고체 전촉매 조성물, 조촉매 및 외부 전자 공여체와 접촉시키는 단계; 및 올레핀계 중합체를 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 톨루엔, 에틸 아세테이트, 오르토클로로톨루엔, 클로로벤젠 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 수불용성 용매에서 액상 BMPD 생성물을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 용매 오르토클로로톨루엔 중에서 액상 BMPD 생성물을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 올레핀이 프로필렌이며, 0.5 중량% 내지 6 중량%의 크실렌 가용분 함량을 갖는 프로필렌 단독 중합체를 형성하는 단계를 포함하는 방법.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르, 이를 함유한 전촉매(procatalyst), 및 상기 전촉매를 사용해서 제조한 중합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

치환된 페닐렌 방향족 디에스테르는 올레핀계 중합체 제조용 전촉매 조성물 제조에서 내부 전자 공여체로서 사용된다. 특히, 내부 전자 공여체로서 5-tert-부틸-3-메틸-1,2-페닐렌 디벤조에이트를 함유하는 지글러-나타 촉매는 중합 중에 높은 촉매 활성 및 높은 선택성을 나타낸다. 또한, 이와 같은 촉매는 높은 이소택틱성(isotacticity) 및 중간 내지 넓은 분자량 분포를 갖는 올레핀계 중합체(예: 프로필렌계 중합체)를 생성한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003]

당분야에서는 개선된 특성을 갖는 올레핀계 중합체 및 프로필렌계 중합체에 대한 필요성을 인식하고 있다. 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르를 제조하여 그의 경제적이고 신뢰성있는 공급을 확보하기 위한 다중 및/또는 교대 합성 경로가 필요하다.

과제의 해결 수단

[0004]

본 발명은 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르, 특히 5-tert-부틸-3-메틸-1,2-페닐렌 디벤조에이트(또는 "BMPD")의 제조에 관한 것이다. BMPD는 후에 전촉매 조성물의 합성에서 내부 전자 공여체로서 이용된다. 얻어지는 전촉매 조성물은 올레핀계 중합체의 중합에 사용된다. 용어 "올레핀계 중합체"는 중합체의 총 중량을 기준으로 하여 높은 중량 퍼센트의 올레핀, 예컨대 에틸렌 또는 프로필렌을 중합된 형태로 함유하는 중합체이다. 올레핀계 중합체의 비제한적인 예로서는 에틸렌계 중합체 및 프로필렌계 중합체를 들 수 있다.

[0005]

전구체, 즉, 5-tert-부틸-3-메틸카테콜이 제조 방법에 사용된다. 본 발명의 방법은 BMPD의 제조를 간단하게 하고/하거나 전촉매 조성물의 제조를 간단하게 하여, 경제적인 절감, 제조 자원의 감소(에너지, 장비, 노동력 및/또는 제조 시약)의 감소를 창출한다. 이러한 장점은 (1) BMPD, (2) BMPD를 사용한 전촉매 조성물, 및 (3) BMPD를 사용한 올레핀 중합체의 효율적인 대규모 제조를 촉진한다.

- [0006] 본 발명은 방법을 제공한다. 한 실시양태에서, 반응 조건하에 5-tert-부틸-3-메틸 카테콜(BMC), 트리에틸아민, 벤조일 클로라이드, 및 수불용성 용매를 반응 혼합물로 혼합하는 단계를 포함하는 방법이 제공된다. 또한, 상기 방법은 반응 혼합물에서 액상의 5-tert-부틸-3-메틸-1,2-페닐렌 디벤조에이트(BMPD) 생성물을 형성하는 단계를 더 포함한다.
- [0007] 한 실시양태에서, 상기 수불용성 용매는 툴루엔, 에틸 아세테이트, 클로로벤젠, 오르토클로로톨루엔 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0008] 본 발명은 다른 방법을 제공한다. 한 실시양태에서, 반응 조건하에 수불용성 용매, BMC, 트리에틸아민 및 벤조일 클로라이드를 제1 반응 혼합물로 혼합하여 액상 BMPD 생성물을 형성하는 단계를 포함하는 방법이 제공된다. 상기 방법은 반응 조건하에 상기 액상 BMPD 생성물을 제2 반응 혼합물에 첨가하는 단계를 포함한다. 상기 제2 반응 혼합물은 전촉매 전구체, 할로겐화제 및 클로로벤젠을 포함한다. 상기 방법은 고체 전촉매 조성물을 형성하는 단계를 더 포함한다.
- [0009] 한 실시양태에서, 상기 수불용성 용매는 툴루엔, 에틸 아세테이트, 오르토클로로톨루엔, 클로로벤젠 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0010] 본 발명은 또 다른 방법을 제공한다. 한 실시양태에서, 액상 BMPD 생성물을 형성하는 단계 및 반응 조건하에 상기 액상 BMPD 생성물을 전촉매 전구체, 할로겐화제 및 클로로벤젠에 첨가하여 고체 전촉매 조성물을 형성하는 단계를 포함하는 방법이 제공된다. 상기 방법은 중합 조건하에서 올레핀을 상기 고체 전촉매 조성물, 조촉매 및 외부 전자 공여체를 접촉시키는 단계; 및 올레핀계 중합체를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0011] 한 실시양태에서, 상기 방법은 툴루엔, 에틸 아세테이트, 오르토클로로톨루엔, 클로로벤젠 및 이들의 혼합물로부터 선택된 수불용성 용매에서 액상 BMPD 생성물을 형성하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

- [0012] 본 발명의 장점은 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르인 5-tert-부틸-3-메틸-1,2-페닐렌 디벤조에이트(BMPD)를 제조하는 개선된 방법이라는 점이다.
- [0013] 본 발명의 장점은 처리 단계를 감소시킴으로써 제조 효율을 증가시킨 BMPD의 제조 방법이라는 점이다.
- [0014] 본 발명의 장점은 프탈레이트가 없는 촉매 조성물 및 그로부터 제조된 프탈레이트가 없는 올레핀계 중합체를 제공한다는 점이다.
- [0015] 본 발명의 장점은 BMPD를 함유하는 전촉매 조성물의 개선된 제조 방법이라는 점이다.
- [0016] 본 발명의 장점은 처리 단계의 수를 감소시키고/시키거나 전촉매 조성물을 제조하는데 필요한 시약의 수/양을 감소시키는 BMPD 함유 전촉매 조성물을 제조하는 방법이라는 점이다.
- [0017] 본 발명의 장점은 BMPD의 대규모 제조 방법이라는 점이다.
- [0018] 본 발명의 장점은 환경상 안전하고 비독성인 BMPD의 제조 방법이라는 점이다.
- [0019] 본 발명의 장점은 간단하고 시간 효율적이며/이거나 경제적인 BMPD의 정제 방법이라는 점이다.

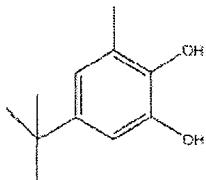
도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 BMPD의 제조 방법을 보여주는 공정도이다.
- 도 2는 본 발명의 한 실시양태에 따라서 BMPD를 제조하는 방법을 보여주는 공정도이다.
- 도 3은 본 발명의 한 실시양태에 따라서 BMPD를 제조하는 방법을 보여주는 공정도이다.
- 도 4는 다른 방법에 의해서 제조된 BMPD를 함유하는 촉매에 대한 촉매 생산성을 보여주는 그래프이다.
- 도 5는 다른 방법에 의해 제조된 BMPD를 함유하는 촉매에 의해 제조된 프로필렌계 중합체에 대한 크실렌 가용분을 보여주는 그래프이다.
- 도 6은 다른 방법에 의해 제조된 BMPD를 함유하는 촉매로부터 제조된 프로필렌계 중합체 입자의 부피 밀도를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

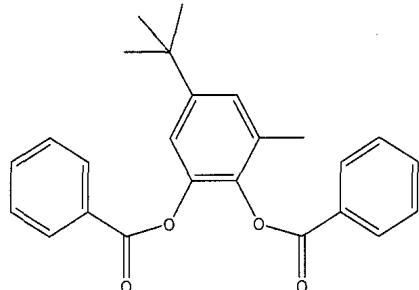
- [0021] 본 발명은 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르의 제조에 관한 것이다. 화합물 5-tert-부틸-3-메틸카테콜(또는 "BMC")은 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르인 5-tert-부틸-3-메틸-1,2-페닐렌 디벤조에이트(또는 "BMPD")를 제조하기 위한 효과적인 전구체인 것으로 밝혀졌다. BMPD는 올레핀 중합에 사용되는 지글러-나타 촉매에서 효과적인 내부 전자 공여체이다. 본 발명의 방법은 유리하게도 경제적이고(시간, 자원, 제조 및 재정), 간단하며, 대규모화 가능한, BMPD의 상업용/공업용 용도에 허용되는 수율로 BMPD를 합성하기 위한 경로를 제공한다.
- [0022] 화합물 5-tert-부틸-3-메틸카테콜(BMC)은 하기 화학식 (I)로 표시된다:

[0023] <화학식 I>



- [0024]
- [0025] BMC는 5-tert-부틸-3-메틸-1,2-페닐렌 디벤조에이트(BMPD)의 제조에서 효과적인 전구체이다. BMPD는 하기 화학식 (II)로 표시된다:

[0026] <화학식 II>



- [0027]
- [0028] BMC와 BMPD에 대한 합성 경로가 알려져 있다. BMC 및/또는 BMPD에 대해 적당한 제조 방법의 비제한적인 예들이 2009년 12월 31일자로 출원된 미국 특허 출원 제12/651,142호 및 2011년 3월 29일자로 출원된 미국 특허 출원 제11/468,928호에 개시되어 있으며, 상기 특허출원들은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다.

1. 액상 BMPD 합성

- [0029] 본 발명은 방법을 제공한다. 한 실시양태에서, 5-tert-부틸-3-메틸-1,2-페닐렌 디벤조에이트(BMPD)를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은 반응 조건하에 5-tert-부틸-3-메틸카테콜(BMC), 트리에틸아민, 벤조일 클로라이드, 및 수불용성 용매를 반응 혼합물로 혼합하는 단계를 포함한다. 상기 방법은 반응 혼합물에서 액상 BMPD 생성물을 형성하는 단계를 더 포함한다.

- [0030] 본 명세서에서, "반응 조건"은 온도, 압력, 반응 농도, 용매 농도, 반응물 혼합/첨가 파라미터, 및/또는 시약들 사이의 반응 및 형성되는 생성물의 형성을 촉진하는 반응 용기내의 기타 조건이다.

- [0031] 본 명세서에서, "수불용성 용매"는 물과 불혼화성 또는 실질적으로 불혼화성인 액체이다. 물과 혼합할 때, 수불용성 용매 상은 물로부터 분리된다. 한 실시양태에서, 수불용성 용매는 표준 온도 및 압력에서 10 g/ 100 g 물 미만의 수중 용해도를 갖는다. 적당한 수불용성 용매의 비제한적인 예로서는 톨루엔, 에틸 아세테이트, 오르토클로로톨루엔, 클로로벤젠 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

- [0032] BMC, 트리에틸아민, 벤조일 클로라이드 및 수불용성 용매를 필요에 따라 임의의 순서로 반응 용기에 첨가할 수 있다. 한 실시양태에서, BMC를 반응 용기에서 수불용성 용매에 첨가한다. 이어서, 트리에틸아민을 첨가하고 반응 혼합물을 0°C 내지 5°C의 온도로 냉각시킨다.

- [0033] 한 실시양태에서, 벤조일 클로라이드를 BMC, 트리에틸아민 및 수불용성 용매를 함유하는 반응 용기에 첨가한다. 벤조일 클로라이드를 첨가하는 동안에, 반응 혼합물의 온도는 20°C 이하로 유지시킨다.

- [0035] 벤조일 클로라이드는 BMC와 반응하여 5-tert-부틸-3-메틸-1,2-페닐렌 디벤조에이트(BMPD)를 형성한다. 트리에틸아민은 반응의 부산물인 HCl을 흡수한다. BMPD는 반응 혼합물에서 액상 생성물이다. 다시 말해서, BMPD는 수불용성 용매에 가용성이다.
- [0036] 한 실시양태에서, 본 발명의 방법은 물을 반응 혼합물에 첨가하고 액상 BMPD 생성물을 물로 세척하는 단계를 포함한다. 세척은 교반 및/또는 진탕을 통해서 물과 반응 혼합물을 혼합함으로써 수행한다. 수불용성 용매는 물에 불수용성이다. 따라서, 액상 BMPD 생성물은 물로 세척하는 동안에 수불용성 용매에 용해되어 남고, BMPD 생성물을 액상에 남는다. 특정한 이론을 고수하려는 것은 아니지만, 물의 첨가는 반응을 급냉하고, 오염물질 및/또는 미반응 시약을 액상 BMPD 생성물 및/또는 반응 혼합물로부터 제거하며; 이온성 불순물 및/또는 이온성 부산물을 액상 BMPD 생성물 및/또는 반응 혼합물로부터 제거하며; 액상 BMPD 생성물을 정제하거나 세정한다.
- [0037] 한 실시양태에서, 상기 방법은 BMPD 생성물을 물로부터 분리하는 단계를 포함한다. 물/반응 혼합물 조합은 수성(물) 상 및 비수성 상을 갖는 2상 시스템이다. 물/반응 혼합물 조합은 상 분리를 가능하게 한다. 이어서, 수성 상을 비수성 상으로부터 제거한다. 분리는 경사분리에 의해서 수행한다.
- [0038] 한 실시양태에서, 본 발명의 방법은 액상 BMPD 생성물을 농축하는 단계 및 고체 BMPD 생성물을 형성하는 단계를 포함한다. 액상 BMPD 생성물로부터 고체 BMPD 생성물로의 농축은 여과, 증발(회전증발) 및 이들의 조합에 의해 일어날 수 있다.
- [0039] 한 실시양태에서, 상기 방법은 고체 BMPD 생성물을 정제하는 단계를 포함한다. 정제는 고체 BMPD 생성물을 탄화수소 세척(헵탄)하여 유기 부산물/불순물/용매를 제거하고 임의로 건조하는 것을 포함한다. 한 실시양태에서, 상기 방법은 BMPD를 정제하는 단계, 및 98 중량%, 또는 98 중량% 초과, 또는 99 중량% 초과 내지 99.9 중량%의 BMPD로 이루어진 BMPD 조성물을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0040] 전술한 방법은 유리하게도 처리 단계를 감소시킨다. BMPD를 합성하는 동안 수불용성 용매를 이용함으로써 유리하게도 반응 혼합물로부터 BMPD 침전(고체)을 분리하고 회수할 필요성이 배제된다. 본 발명의 방법은 반응 혼합물에서 고체 생성물을 방지(avoid)하므로, 미정제 고체 반응 생성물을 반응 혼합물로부터 회수하고, 이어서 미정제 생성물을 용해시키고 재결정화하여 정제된 생성물을 제공할 필요성이 배제된다. 본 발명의 방법은 유리하게도 액체로서 세척된 액상 BMPD 생성물을 제공한다. 본 발명의 방법은 고체상으로 단일 전환하는 단계, 즉, 농축 단계(도 2)를 갖거나 고체상으로의 전환 단계를 갖지 않는다(도 3). 따라서, 본 발명의 방법은 용해 단계 및/또는 재결정화 단계를 필요로 하지 않는다. 본 발명의 방법은 유리하게도 제조 단계의 수를 감소시키고, 제조 장비를 감소시키고, BMPD를 제조하는데 필요한 노동력을 감소시키고/시키거나 BMPD를 제조하는데 필요한 시약을 감소시킨다.
- [0041] BMC 이외에도, 본 발명의 방법은 광범위한 부류의 치환된 카테콜을 출발 시약으로서 이용할 수 있다. 본 발명의 방법에서 출발 시약으로서 적당한 카테콜은 4-위치에서 치환된 카테콜, 예컨대 4-메틸카테콜 및/또는 4-tert-부틸 카테콜이며, 이에 대응하여 4-메틸 1,2-페닐렌 디벤조에이트 및 4-tert-부틸 1,2-페닐렌 디벤조에이트를 생성한다. 다른 치환 패턴을 갖는 카테콜을 사용할 수도 있다.
- [0042] 2. 전촉매 제조
- [0043] 본 발명은 다른 방법을 제공한다. 한 실시양태에서, 전촉매 조성물을 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은 반응 조건하에 수불용성 용매, BMC, 트리에틸아민 및 벤조일 클로라이드를 제1 반응 혼합물로 혼합하는 단계를 포함한다. BMC와 벤조일 클로라이드가 반응하여 제1 반응 혼합물에서 액상 BMPD 생성물을 형성한다(수불용성 용매 중에서). 상기 방법은 반응 조건하에 상기 액상 BMPD 생성물을 제2 반응 혼합물에 첨가하는 단계를 포함한다. 제2 반응 혼합물은 전촉매 전구체, 할로겐화재 및 임의로 클로로벤젠 및/또는 톨루엔 및/또는 오르토클로로톨루엔을 포함한다. 상기 방법은 고체 전촉매 조성물을 형성하는 단계를 더 포함한다.
- [0044] 한 실시양태에서, 상기 방법은 상기 제1 반응 혼합물에 톨루엔, 에틸 아세테이트, 오르토클로로톨루엔, 클로로벤젠 및 이들의 혼합물로부터 선택된 수불용성 용매를 첨가하는 단계를 포함한다.
- [0045] 한 실시양태에서, 상기 방법은 상기 제1 반응 혼합물에 수불용성 용매 클로로벤젠을 첨가하는 단계를 포함한다.
- [0046] 한 실시양태에서, 제1 반응 혼합물 중의 수불용성 용매 및 제2 반응 혼합물 중의 용매는 클로로벤젠이다. 제1 반응 혼합물과 제2 반응 혼합물에 걸쳐 공통의 용매인 클로로벤젠이 존재하면 제조 효율성이 제공된다. 제조 효율성은 반응 생성물, 즉, 제1 반응 혼합물의 액상 BMPD 생성물을 추가의 정제 또는 처리없이 제2 반응 혼합물에 바로 첨가하기 때문에 발생한다. 액상 BMPD는 제1 반응 혼합물 및 제2 반응 혼합물에서 모두 액체이다.

- [0047] 한 실시양태에서, 제2 반응 혼합물은 클로로벤젠을 포함하지 않는다. 대신에, 제1 반응 혼합물로부터 유래한 클로로벤젠이 제2 반응 혼합물에서 용매로서 이용된다.
- [0048] 한 실시양태에서, 상기 방법은 수불용성 용매인 오르토클로로톨루엔을 제1 반응 혼합물에 첨가하는 단계를 포함한다.
- [0049] 한 실시양태에서, 제1 반응 혼합물 중의 수불용성 용매는 오르토클로로톨루엔이고 제2 반응 혼합물 중의 용매는 클로로벤젠이다. 제1 반응 혼합물에서 오르토클로로톨루엔(OCT)을 용매로서 사용하는 것이 특히 유리한데, OCT가 차후에 클로로벤젠 용매 및 제2 반응 혼합물의 $TiCl_4$ 및 전촉매 전구체의 염소화 중에 형성된 부산물을 회수 할 때 분리제로서 사용되기 때문이다.
- [0050] 제2 반응 혼합물은 전촉매 전구체를 포함한다. 전촉매 전구체는 마그네슘 모이어티 화합물(MagMo), 혼합 마그네슘 티타늄 화합물(MagTi), 또는 벤조에이트 함유 염화마그네슘 화합물(BenMag)이다. 한 실시양태에서, 전촉매 전구체는 마그네슘 모이어티("MagMo") 전구체이다. "MagMo 전구체"는 마그네슘은 유일한 금속 성분으로서 함유한다. MagMo 전구체는 마그네슘 모이어티를 포함한다. 적당한 마그네슘 모이어티의 비제한적인 예로서는 무수 염화마그네슘 및/또는 그의 알코올 부가생성물, 마그네슘 알콕시드 또는 아릴옥시드, 혼합 마그네슘 알콕시 할라이드, 및/또는 카르복실화 마그네슘 디알콕시드 또는 아릴옥시드를 들 수 있다. 한 실시양태에서, MagMo 전구체는 마그네슘 디(C_1-C_4)알콕시드이다. 다른 실시양태에서, MagMo 전구체는 디에톡시마그네슘이다.
- [0051] 한 실시양태에서, 전촉매 전구체는 혼합 마그네슘/티타늄 화합물("MagTi")이다. "MagTi 전구체"는 화학식 $Mg_dTi(OR^e)_fX_g$ 로 표시되고, 여기서 R^e 는 1 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼 또는 COR' 이고, R' 는 1 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이며; 각각의 OR^e 기는 동일하거나 상이하고; X 는 독립적으로 염소, 브롬 또는 요오드, 바람직하게는 염소이며; d 는 0.5 내지 56, 또는 2 내지 4이고; f 는 2 내지 116 또는 5 내지 15이며; g 는 0.5 내지 116, 또는 1 내지 3이다. 전구체는 그 제조에 사용된 반응 혼합물로부터 알코올의 제거를 통해 조절된 침전법에 의해서 제조된다. 한 실시양태에서, 반응 매체는 방향족 액체, 특히 염소화된 방향족 화합물, 가장 특히 클로로벤젠과 알칸올, 특히 에탄올과의 혼합물을 포함한다. 적당한 할로겐화제로는 사브롬화티타늄, 사염화티타늄 또는 삼염화티타늄, 특히 사염화티타늄이다. 할로겐화에 사용된 용액으로부터 알칸올을 제거하면 특히 바람직한 형태 및 표면적을 갖는 고체 전구체의 침전이 유발된다. 더욱이, 형성되는 전구체는 특히 입자 크기가 균일하다.
- [0052] 한 실시양태에서, 전촉매 전구체는 벤조에이트 함유 염화마그네슘 물질("BenMag")이다. 본 명세서에서, "벤조에이트 함유 염화마그네슘"("BenMag")은 벤조에이트 내부 전자 공여체를 함유하는 전촉매(즉, 할로겐화 전촉매 전구체)일 수 있다. BenMag 물질은 티타늄 모이어티, 예컨대 티타늄 할라이드도 포함할 수 있다. 벤조에이트 내부 공여체는 불안정하고, 전촉매 및/또는 촉매 합성 중에 BMPD 또는 기타 전자 공여체로 대체될 수 있다. 적당한 벤조에이트기의 비제한적인 예로서는 에틸 벤조에이트, 메틸 벤조에이트, 에틸 p -메톡시벤조에이트, 메틸 p -에톡시벤조에이트, 에틸 p -에톡시벤조에이트, 에틸 p -클로로벤조에이트를 들 수 있다. 한 실시양태에서, 벤조에이트기는 에틸 벤조에이트이다. 적당한 BenMag 전촉매 전구체의 비제한적인 예로서는, 미시간, 미드랜드 소재의 더 다우 케미컬 컴퍼니에서 시판하는 상품명 SHACTM 103 및 SHACTM 310의 촉매를 들 수 있다. 한 실시양태에서, BenMag 전촉매 전구체는 벤조에이트 화합물 존재하의 임의의 전촉매 전구체(즉, MagMo 전구체 또는 MagTi 전구체)의 할로겐화 생성물일 수 있다.
- [0053] 제2 반응 혼합물은 할로겐화제를 포함한다. 본 명세서에서, "할로겐화제"는 전촉매 전구체를 할라이드 형태로 전환하는 화합물이다. 제2 반응 혼합물은 티탄화제를 더 포함할 수 있다. 본 명세서에서, "티탄화제"는 촉매 활성 티타늄 화학종을 제공하는 화합물이다. 할로겐화 및 티탄화는 전촉매 전구체에 존재하는 마그네슘 모이어티를 마그네슘 할라이드 담지체로 전환하며, 상기 담지체상에 티타늄 모이어티(예컨대, 티타늄 할라이드)가 부착된다.
- [0054] 한 실시양태에서, 할로겐화제는 화학식 $Ti(OR^e)_fX_h$ 로 표시되는 티타늄 할라이드이고, 여기서 R^e 및 X 는 전술한 바와 같고, f 는 0 내지 3의 정수이며; h 는 1 내지 4의 정수이고; $f+h$ 는 4이다. 이런 식으로, 티타늄 할라이드가 할로겐화제인 동시에 티탄화제가 된다. 다른 실시양태에서, 할로겐화제는 $TiCl_4$ 이고 할로겐화는 $TiCl_4$ 에의 한 전촉매 전구체의 염소화에 의해 일어난다. $TiCl_4$ 는 염소화제인 동시에 티탄화제가 될 수 있다. 염소화(및 티탄화)는 용매인 클로로벤젠의 존재하에 수행된다. 한 실시양태에서, 염소화(및 티탄화)는 클로로벤젠 중 40-

60 부피% $TiCl_4$ 또는 클로로벤젠 중 45-55 부피% $TiCl_4$ 를 사용함으로써 수행된다.

[0055] 전촉매 전구체, 할로겐화제 및 BMPD를 제2 반응 혼합물에 접촉시키고 및/또는 첨가하는 방식은 필요에 따라 달라질 수 있다. 한 실시양태에서, 전촉매 전구체를 먼저 클로로벤젠 중의 $TiCl_4$ 의 혼합물과 접촉시킨다. 형성된 혼합물을 교반하고, 필요에 따라 가열할 수 있다. 이어서, 내부 전자 공여체(액상 BMPD 생성물)을 제2 반응 혼합물로부터 전촉매 전구체를 분리하거나 회수하지 않고 동일한 반응 혼합물에 첨가한다.

[0056] 한 실시양태에서, $TiCl_4$ 를 첨가하기 전에 전촉매 전구체를 액상 BMPD 생성물과 접촉시킨다.

[0057] 한 실시양태에서, 전촉매 전구체인 BMPD, 및 $TiCl_4$ 를 동시에 또는 실질적으로 동시에 제2 반응 혼합물에 첨가한다.

[0058] 제2 반응 혼합물에서, $TiCl_4$ 는 전촉매 전구체에 접촉해서 염소화하여 전촉매 전구체를 내부 전자 공여체인 BMPD의 존재하에서 고체 전촉매로 전환시킨다. $TiCl_4$ 는 전촉매 전구체에 존재하는 마그네슘 모이어티를 염화마그네슘 담지체로 전환시키며, 상기 담지체 상에는 티타늄 모이어티(예컨대 티타늄 할라이드)가 부착된다. 본 명세서에서 사용한 "내부 전자 공여체"는 전촉매 조성물을 형성하는 동안에 첨가되는 화합물이며, 내부 전자 공여체는 형성되는 전촉매 조성물에 존재하는 1종 이상의 금속에 한쌍의 전자를 공여한다. 특정한 이론을 고수하려는 의도는 아니지만, 염소화하는 동안에, 내부 전자 공여체인 BMPD는 (1) 마그네슘계 담지체상의 티타늄의 위치를 제어하고, (2) 마그네슘 및 티타늄 모이어티의 각각의 할라이드로의 전환을 도모하며, (3) 전환하는 동안 마그네슘 할라이드 담지체의 결정립 크기를 제어한다. 따라서, 제2 반응 혼합물에 BMPD를 제공하면 입체선택성이 증가된 전촉매 조성물이 얻어진다.

[0059] 전촉매 전구체와 액상 BMPD의 접촉 시간은 25°C 이상, 또는 50°C 이상, 또는 60°C 이상 내지 150°C 이하, 또는 120°C 이하, 또는 115°C 이하, 또는 110°C 이하의 온도에서 10분 이상, 또는 15분 이상, 또는 20분 이상, 또는 1시간 이상이다.

[0060] 한 실시양태에서, 염소화하는 동안에 제2 반응 혼합물을 115°C 미만의 온도, 또는 약 90°C 내지 100°C 이하의 온도로 가열한다. 본 출원인은 놀랍게도, 특히 115°C 미만, 및 90°C 내지 100°C 이하의 온도에서의 전촉매 전구체와 BMPD의 염소화가 개선된 선택성을 갖는 전촉매 조성물을 예상치 않게 생성한다는 것을 발견하였다. 이러한 결과는 예상하지 못한 것인데, 그 이유는 종래의 전촉매 조성물을 제조하는 동안에 할로겐화 온도를 저하시킬 경우에는 전촉매 선택성이 감소되거나 줄어들기 때문이다. 특히, 프탈레이트계 내부 전자 공여체(예컨대 디이소부틸프탈레이트)의 제조/할로겐화 중에 115°C 미만으로 할로겐화 온도를 감소시키면 프탈레이트계 전촉매 조성물에 대한 선택성이 열화된다.

[0061] 한 실시양태에서, 상기 방법은 제1 반응 혼합물을 직접 제2 반응 혼합물에 첨가하는 단계를 포함한다. 제1 반응 혼합물과 제2 반응 혼합물에 걸친 공통의 용매(클로로벤젠 및/또는 톨루엔 및/또는 OCT)는 유리하게도 제1 반응 혼합물을 정제 및/또는 처리없이 제2 반응 혼합물에 첨가할 수 있도록 한다. 공통의 용매(클로로벤젠 및/또는 톨루엔 및/또는 OCT)는 어떠한 중간 단계에 대한 필요성도 없이 액상 BMPD 생성물의 직접 및/또는 중간 전달을 도모한다. 또한, 용매들의 혼합물을 사용하는 것도 유리할 수 있는데, 용매 혼합물이 $TiCl_4$ 및 용매 회수 시스템/절차의 효율성 증가를 개선할 수 있기 때문이다.

[0062] 본 명세서에서 용어 "직접 첨가하는" 또는 "직접 첨가" 등은 제1 반응 혼합물과 관련된 어떠한 다른 처리 단계도 없이 제1 반응 혼합물을 제2 반응 혼합물에 첨가하는 것이다. 다시 말해서, 제1 반응 혼합물은 제2 반응 혼합물에 "그대로" 직접 첨가된다.

[0063] 염소화 절차는 필요에 따라 1회, 2회, 3회 또는 그 이상 단독으로 또는 액상 BMPD의 존재하에서 반복할 수 있다. 한 실시양태에서, 형성되는 고체 물질(전촉매 물질)을 제2 반응 혼합물로부터 회수하여 용매로서 클로로벤젠을 사용하여 추가의 액상 BMPD 생성물의 부재하에(또는 존재하에) 추가의 $TiCl_4$ 와 1회 이상 접촉시킨다.

[0064] 한 실시양태에서, 상기 방법은 고체 전촉매 조성물을 임의로 추가의 액상 BMPD 생성물의 존재하에 추가량의 $TiCl_4$ 로 2차 할로겐화하는 단계를 포함한다. 고체 전촉매 조성물은 2차 할로겐화에 앞서 제2 반응 혼합물로부터 분리시키거나 분리시키지 않을 수 있다.

[0065] 한 실시양태에서, 상기 방법은 고체 전촉매 조성물을 임의로 추가의 액상 BMPD 생성물의 존재하에 또 다른 추가

량의 $TiCl_4$ 로 3차 할로겐화하는 단계를 포함한다. 고체 전촉매 조성물은 3차 할로겐화에 앞서 분리시키지 않을 수 있다.

[0066] 전술한 방법(들)은 전촉매 전구체 및 BMPD를 마그네슘 모이어티와 티타늄 모이어티의 혼합물로 전환시키며, 여기에 BMPD가 혼입된다. 마그네슘 모이어티는 염화마그네슘이다. 티타늄 모이어티는 염화티타늄이다.

[0067] 전술한 1회 이상의 할로겐화(염소화) 절차 이후에, 수득한 고체 전촉매 조성물을 예를 들면 여과에 의해서 반응 혼합물로부터 분리시켜서 습윤 필터 케이크를 생성한다. 이어서, 습윤 필터 케이크를 액상 회석제로 세정하거나 세척하여 미반응된 $TiCl_4$ 를 제거하고, 필요에 따라 건조시켜서 잔류하는 액체를 제거할 수 있다. 일반적으로, 형성되는 고체 전촉매 조성물을 "세척액"으로 1회 이상 세척하며, 상기 세척액은 액상 탄화수소, 예컨대 지방족 탄화수소, 예를 들면 이소펜탄, 이소옥탄, 이소헥산, 헥산, 펜탄 또는 옥탄이다. 이어서, 고체 전촉매 조성물을 차후 저장 또는 사용을 위해서 분리시키고 건조시키거나 탄화수소, 특히 비교적 중량의 탄화수소, 예컨대 미네랄 오일 중에서 슬러리화한다.

[0068] 한 실시양태에서, 수득한 고체 전촉매 조성물은 총 고체 중량을 기준으로 하여 약 1.0 중량% 내지 약 6.0 중량%, 또는 약 1.5 중량% 내지 약 4.5 중량%, 또는 약 2.0 중량% 내지 약 3.5 중량%의 티타늄 함량을 갖는다. 고체 전촉매 조성물 중의 티타늄 대 마그네슘 중량비는 약 1:2 내지 약 1:160, 또는 약 1:2.5 내지 약 1:50, 또는 약 1:3 내지 1:30, 또는 1:3.5인 것이 적당하다. 한 실시양태에서, BMPD는 전촉매 조성물에 약 0.005:1 내지 약 1:1, 또는 약 0.01:1 내지 약 0.4:1의 BMPD 대 마그네슘의 몰비로 존재할 수 있다. 중량 퍼센트는 전촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0069] 한 실시양태에서, BMPD 대 Mg의 몰비는 0.06:1이다.

[0070] 특정한 이론을 고수하려는 것은 아니지만, (1) 사전에 형성된 고체 전촉매 조성물과 추가의 염화티타늄을 접촉 시킴으로써 추가로 할로겐화하는 것, 및/또는 (2) 고온(100°C-150°C)에서 클로로벤젠으로 사전에 형성된 전촉매 조성물을 추가로 세척하는 것에 의해서, 아마도 상기 용매에 가용성인 특정의 비활성 또는 불필요한 금속 화합물을 제거함으로써 전촉매 조성물을 바람직하게 개질한다.

[0071] 본 발명의 전촉매 조성물 제조 방법은 본 명세서에 개시한 2가지 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.

3. 중합

[0073] 전술한 전촉매 조성물을 올레핀 중합 방법에 사용할 수 있다. 한 실시양태에서, 중합 방법이 제공되며, 상기 중합 방법은 중합 조건하에서 전촉매 조성물 BMPD, 조촉매, 임의로 외부 전자 공여체를 프로필렌 및 임의로 1종 이상의 올레핀과 접촉시키는 단계를 포함한다. 중합은 6 중량% 미만, 또는 4 중량% 미만, 또는 3 중량% 미만, 또는 2.5 중량% 미만, 또는 1 중량% 미만, 또는 0.1 중량% 내지 4 중량% 미만, 또는 0.1 중량% 내지 2.5 중량% 미만의 크실렌 가용분(XS)을 갖는 프로필렌계 중합체(프로필렌 단독중합체)를 형성한다. XS의 중량 퍼센트는 중합체의 총 중량을 기준으로 한다.

[0074] 본 명세서에서, "조촉매"는 전촉매를 활성 중합 촉매로 전환시킬 수 있는 물질이다. 조촉매로서는 알루미늄, 리튬, 아연, 주석, 카드뮴, 베릴륨, 마그네슘의 하이드리드, 알킬 또는 아릴, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 한 실시양태에서, 조촉매는 화학식 R_nAlX_{3-n} 으로 표시되는 히드로카르빌 알루미늄 화합물이며, 여기서 $n=1, 2$ 또는 3이고, R은 알킬이며, X는 할라이드 또는 알콕시드이다. 한 실시양태에서, 조촉매는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 및 트리-n-헥실알루미늄으로부터 선택된다.

[0075] 적당한 히드로카르빌 알루미늄 화합물의 비제한적인 예는 다음과 같다: 메틸알루미늄, 이소부틸알루미늄, 디에틸알루미늄 에톡시드, 디이소부틸알루미늄 클로라이드, 테트라에틸디알루미늄, 테트라이소부틸디알루미늄, 디에틸알루미늄 클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 메틸알루미늄 디클로라이드, 디메틸알루미늄 클로라이드, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 디이소부틸알루미늄 하이드리드, 디-n-헥실알루미늄 하이드리드, 이소부틸알루미늄 디하이드리드, n-헥실알루미늄 디하이드리드, 디이소부틸헥실알루미늄, 이소부틸디헥실알루미늄, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄, 트리-n-테실알루미늄, 트리-n-도데실알루미늄, 디이소부틸알루미늄 하이드리드, 및 디-n-헥실알루미늄 하이드리드.

[0076] 한 실시양태에서, 조촉매는 트리에틸알루미늄이다. 알루미늄 대 티타늄의 몰비는 약 5:1 내지 약 500:1, 또는 약 10:1 내지 약 200:1, 또는 약 15:1 내지 약 150:1, 또는 약 20:1 내지 약 100:1이다. 다른 실시양태에서,

알루미늄 대 티타늄의 몰비는 약 45:1이다.

[0077] 본 명세서에서 "외부 전자 공여체"(또는 "EED")는 전촉매 형성과 무관하게 첨가되는 화합물이며, 금속 원자에 한 쌍의 전자를 공여할 수 있는 하나 이상의 작용기를 포함한다. 특정한 이론을 고수하려는 것은 아니지만, 1종 이상의 외부 전자 공여체를 촉매 조성물에 제공하면 다음과 같은 형성되는 중합체의 특성에 영향을 미친다: 택틱성(tacticity)(즉, 크실렌 가용 물질)의 정도, 분자량(즉, 용융 유속), 분자량 분포(MWD), 용점, 및/또는 올리고머 농도.

[0078] 한 실시양태에서, EED는 하기 화학식 (II)로 표시되는 실리콘 화합물이다:

[0079] <화학식 II>

[0080] $\text{SiR}_m(\text{OR}')_{4-m}$

[0081] 상기 식에서, R은 각각 독립적으로 수소 또는 하나 이상의 14족, 15족, 16족 또는 17족 헤테로원자를 함유하는 하나 이상의 치환기로 임의로 치환된 히드로카르빌 또는 아미노기이다. R은 수소와 할로겐을 계수하지 않고 20개 이하의 원자를 함유한다. R'는 C_{1-20} 알킬기이고, m 은 0, 1, 2 또는 3이다. 한 실시양태에서, R은 C_{6-12} 아릴, 알킬 또는 알킬아릴, C_{3-12} 시클로알킬, C_{3-12} 분지쇄 알킬, 또는 C_{3-12} 시클릭 아미노기이고, R'는 C_{1-4} 알킬이며, m 은 1 또는 2이다.

[0082] 한 실시양태에서, 실란 조성물은 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPDMS), 메틸시클로헥실디메톡시실란(MChDMS), 또는 n-프로필트리메톡시실란(NPTMS), 및 이들의 혼합물이다.

[0083] 중합 반응은 프로필렌 단독중합체 또는 프로필렌 공중합체를 형성한다. 임의로, 1종 이상의 올레핀 단량체를 프로필렌과 함께 중합 반응기내로 도입하여 전촉매, 조촉매 및 EED와 반응하여 중합체, 또는 중합체 입자의 유동층을 형성할 수 있다. 적당한 올레핀 단량체의 비제한적인 예로서는, 에틸렌, C_{4-20} α -올레핀, 예컨대 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데켄, 1-도데肯 등을 들 수 있다.

[0084] 한 실시양태에서, 중합 방법은 예비 중합 단계 및/또는 예비 활성화 단계를 포함할 수 있다.

[0085] 한 실시양태에서, 상기 방법은 외부 전자 공여체와 전촉매 조성물을 혼합하는 단계를 포함한다. 외부 전자 공여체는 촉매 조성물과 올레핀이 접촉하기 전에 조촉매와 착물을 형성하고 전촉매 조성물과 혼합될 수 있다(예비 혼합). 다른 실시양태에서, 외부 전자 공여체를 중합 반응기에 독립적으로 첨가할 수 있다.

[0086] 한 실시양태에서, 상기 방법은 BMPD를 함유하는 프로필렌계 중합체(프로필렌 단독중합체 또는 프로필렌 공중합체)를 형성하는 단계를 포함한다. 프로필렌계 중합체는 하기 특성들 중 하나 이상을 갖는다:

[0087] - 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/10분의 용융 유속(MFR);

[0088] - 약 0.1 중량% 내지 약 11 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 4 중량%, 또는 0.1 중량% 내지 2.5 중량% 미만의 크실렌 가용분 함량;

[0089] - 약 3.8 내지 약 15.0, 또는 약 4.0 내지 약 10, 또는 약 4.0 내지 약 8.0의 다분산도 지수(PDI); 및/또는

[0090] - 0.28 g/cc 초과 내지 약 0.50 g/cc의 부피 밀도를 갖는 입자.

[0091] 프로필렌계 중합체는 본 명세서에 개시한 2가지 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.

[0092] 한 실시양태에서, 전촉매 조성물 및/또는 그로부터 제조된 중합체는 프탈레이트가 없거나 프탈레이트 및 그 유도체가 하나도 없거나 전혀 없다.

[0093] 본 발명은 다른 방법을 제공한다. 한 실시양태에서, 방법이 제공되며 상기 방법은 액상 BMPD 생성물을 형성하는 단계 및 반응 조건하에서 상기 액상 BMPD 생성물을 전촉매 전구체, 할로겐화체 및 클로로벤젠에 첨가하여 고체 전촉매 조성물을 형성하는 단계를 포함한다. 상기 방법은 올레핀을 중합 조건하에서 고체 전촉매 조성물, 조촉매 및 외부 전자 공여체와 접촉시키는 단계 및 올레핀계 중합체를 형성하는 단계를 더 포함한다.

[0094] 한 실시양태에서, 올레핀은 프로필렌이다. 상기 방법은 0.5 중량%, 또는 0.8 중량%, 또는 1.0 중량% 내지 6.0 중량%, 또는 5.5 중량%, 또는 5.0 중량%, 또는 4.5 중량%, 또는 4.0 중량%의 크실렌 가용분 함량을 갖는 프로필렌 단독중합체를 형성하는 단계를 포함한다.

- [0095] 한 실시양태에서, 올레핀은 프로필렌 및 에틸렌이다. 상기 방법은 에틸렌으로부터 유도된 단위 0.5 중량% 내지 0.6 중량% 및 3.5 중량% 내지 3.8 중량%의 크실렌 가용분 함량을 갖는 프로필렌/에틸렌 공중합체를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0096] 한 실시양태에서, 올레핀은 프로필렌 및 에틸렌이다. 상기 방법은 에틸렌으로부터 유도된 단위 3.2 중량% 및 4.8 중량% 내지 5.9 중량%의 크실렌 가용분 함량을 갖는 프로필렌/에틸렌 공중합체를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0097] 한 실시양태에서, 올레핀은 프로필렌 및 에틸렌이다. 상기 방법은 에틸렌으로부터 유도된 단위 5.7 중량% 및 10.5 중량%의 크실렌 가용분 함량을 갖는 프로필렌/에틸렌 공중합체를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0098] 한 실시양태에서, 올레핀은 프로필렌이다. 상기 방법은 프로필렌 단독중합체의 입자를 형성하는 단계를 포함하며, 상기 입자는 0.27 g/cm^3 (18 lbs/ft^3) 내지 0.42 g/cm^3 (26 lbs/ft^3)의 부피 밀도를 갖는다.
- [0099] **정의**
- [0100] 본 명세서에서 원소주기율표에 대한 언급은 문헌 [Periodic Table of the Elements, published and copyrighted by CRC Press, Inc., 2003]을 참고한 것이다. 또한, 족(들)에 대한 언급은 기의 번호를 매기기 위한 IUPAC 시스템을 사용해서 상기 원소주기율표에 반영된 족(들)로 하였다. 특별한 언급이 없고 본문과 상충되지 않거나 당분야에 통용되는 것이 아니지 않은 한, 모든 부와 퍼센트는 중량을 기준으로 한 것이다. 미국 특히 시행 규칙에 있어서, 본 명세서에 인용된 임의의 특허, 특히 출원 또는 공보의 내용은, 특히 합성 기법, 용어의 정의(본 명세서에 제공된 정의와 불일치하지 않는 정도로) 및 당분야의 일반 지식에 관하여 그 전문이 본원에 참고로 포함된다(또는 그것의 대응하는 미국 출원이 참고로 포함된다).
- [0101] 본 명세서에 인용된 임의의 수치 범위는, 하한치와 상한치 사이에 적어도 2 단위의 간격이 존재한다면, 1 단위 증분으로 하한치로부터 상한치까지 모든 값을 포함한다. 예를 들어서, 성분의 양 또는 조성이나 물리적 특성값, 예컨대 혼합된 성분의 양, 연화 온도, 용융 지수 등이 1 내지 100이라 한 경우에는, 모든 각각의 값, 예컨대 1, 2, 3 등 및 모든 부분 범위, 예컨대 1 내지 20, 55 내지 70, 197 내지 100 등을 명세서에 상세히 열거하는 것을 의도한 것이다. 1 미만의 값에 대해서, 1 단위는 필요에 따라서 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1인 것으로 생각해야 한다. 이들은 구체적으로 의도하는 바의 일례이며, 열거된 최하한치 내지 최상한치 사이의 수치의 모든 가능한 조합이 본원에 상세하게 기재된 것으로 생각해야 한다. 다시 말해서, 본원에 인용된 임의의 수치 범위는 기재된 범위내의 임의의 값 또는 부분 범위를 포함한다. 전술한 바와 같이, 수치 범위는 표준 용융 지수, 용융 유속 및 기타 특성을 언급한 것이다.
- [0102] 본 명세서에서 사용한 용어 "알킬"은 용어는 분지쇄 또는 비분지쇄 포화 또는 불포화 비환식 탄화수소 라디칼을 말한다. 적당한 알킬 라디칼의 예로서는, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, 2-프로페닐(또는 알릴), 비닐, n-부틸, t-부틸, i-부틸(또는 2-메틸프로필) 등을 들 수 있다. 알킬은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0103] 본 명세서에서 사용한 용어 "아릴"은 단일의 방향족 고리 또는 함께 융합되거나, 공유 결합되거나 또는 메틸렌 또는 에틸렌 모이어티와 같은 공통의 기에 결합된 다수의 방향족 고리일 수 있는 방향족 치환기를 말한다. 방향족 고리(들)로는 특히 폐닐, 나프ти, 안트라세닐 및 비페닐을 들 수 있다. 아릴은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0104] 본 명세서에서 사용한 용어 "조성물"은 조성물, 뿐만 아니라 그 조성물의 물질로부터 형성된 반응 생성물 및 분해 생성물을 포함하는 물질들의 혼합물을 포함한다.
- [0105] 용어 "포함하는" 및 그 파생어는 임의의 추가의 성분, 단계 또는 절차의 개시 여부에 무관하게 그 존재를 배제하려는 의도가 있는 용어는 아니다. 의심의 여지를 피하기 위해서, 용어 "포함하는"을 사용해서 본원에 청구된 모든 조성물은 특별한 언급이 없는한 임의의 추가의 첨가제, 보조제 또는 중합체든 아니든 화합물을 포함할 수 있다. 이와 달리, 용어 "본질적으로 이루어진"은 기능에 필수적이지 않은 것들을 제외하여 임의의 다른 성분, 단계 또는 절차를 후속 인용의 범위로부터 배제한다. 용어 "이루어진"은 구체적으로 기술되지 않거나 나열되지 않은 임의의 성분, 단계 또는 절차를 배제한다. 용어 "또는"은 특별한 언급이 없는한, 개별적으로 열거한 구성 원들을 임의의 조합으로 언급한 것이다.
- [0106] 본 명세서에 사용한 용어 "에틸렌계 중합체"는 높은 중량 퍼센트의 중합된 에틸렌 단량체(중합가능한 단량체들의 총량을 기준으로 함)를 포함하고, 임의로 1종 이상의 중합된 코모노머를 포함할 수 있는 중합체를 언급한 것

이다.

[0107] 용어 "올레핀계 중합체"는 중합체의 총 중량을 기준으로 하여 높은 중량 퍼센트의 올레핀, 예컨대 에틸렌 또는 프로필렌을 중합된 형태로 함유하는 중합체이다. 올레핀계 중합체의 비제한적인 예로서는 에틸렌계 중합체 및 프로필렌계 중합체를 들 수 있다.

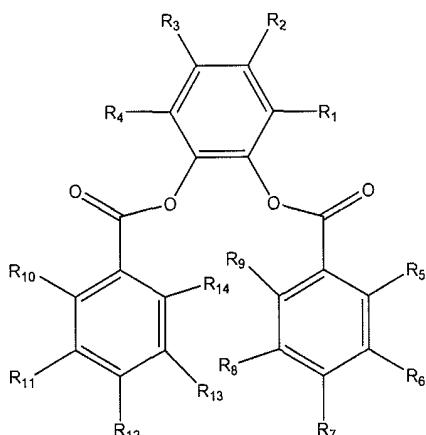
[0108] 용어 "중합체"는 동일하거나 상이한 유형의 단량체들을 중합함으로써 제조된 고분자 화합물이다. "중합체"는 단독중합체, 공중합체, 삼원공중합체, 인터폴리머(interpolymer) 등을 들 수 있다. 용어 "인터폴리머"는 적어도 2가지 유형의 단량체 또는 코모노머의 중합에 의해 제조된 중합체를 의미한다. 이 용어는 공중합체(일반적으로 2가지 상이한 유형의 단량체 또는 코모노머로부터 제조된 중합체를 말함), 삼원공중합체(일반적으로 3가지 상이한 유형의 단량체 또는 코모노머로부터 제조된 중합체를 말함), 사원공중합체(일반적으로 4가지 상이한 유형의 모노머 또는 코모노머로부터 제조된 중합체를 말함) 등을 포함하지만, 이들에 제한되는 것은 아니다.

[0109] 본 명세서에 사용한 용어 "프로필렌계 중합체"는 높은 중량 퍼센트의 중합된 프로필렌 단량체(중합가능한 단량체들의 총량을 기준으로 함)를 포함하고 임의로 1종 이상의 중합된 코모노머를 포함할 수 있는 중합체를 의미한다.

[0110] 본 명세서에 사용한 용어 "치환된 알킬"은 알킬의 임의의 탄소 원자에 결합된 하나 이상의 수소 원자가 다른 기, 예컨대 할로겐, 아릴, 치환된 아릴, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 치환된 헤테로클로알킬, 할로겐, 할로알킬, 히드록시, 아미노, 포스피도, 알콕시, 아미노, 티오, 니트로 및 이들의 조합에 의해 치환된 전술한 바와 같은 알킬기를 의미한다. 적당한 치환된 알킬의 예로서는 벤질, 트리플루오로메틸 등을 들 수 있다.

[0111] 용어 "치환된 페닐렌 방향족 디에스테르"는 치환된 1,2-페닐렌 방향족 디에스테르, 치환된 1,3-페닐렌 방향족 디에스테르, 및 치환된 1,4-페닐렌 방향족 디에스테르를 포함한다. 한 실시양태에서, 치환된 페닐렌 디에스테르는 하기 화학식 (A)로 표시되는 1,2-페닐렌 방향족 디에스테르이다:

[0112] <화학식 A>



[0113]

[0114] 상기 식에서 R₁-R₁₄는 동일하거나 상이하다. R₁-R₁₄는 각각 수소, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 히드로카르빌, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 히드로카르빌, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알콕시기, 헤테로원자 및 이들의 조합으로부터 선택된다. R₁-R₁₄ 중 적어도 하나는 수소가 아니다.

시험 방법

[0116] ¹H 핵자기 공명 분석(NMR) 데이터는 브루커(Bruker) 400 MHz 분광계를 사용해서 CDCl₃ 중에서 얻은 것이다(ppm 단위).

[0117] 용융 유속(MFR)은 ASTM D 1238 시험 방법에 따라 230°C에서 프로필렌계 중합체에 대하여 2.16 kg 추를 사용하여 측정한 것이다.

[0118] 부피 밀도는 ASTM D 1895 절차 B에 따라서 측정한 것이며, 다음과 같이 측정한다:

[0119] a. 4온즈 주석 캔(약 30 그램)에 중합체 샘플을 채운다.

[0120] b. 칼대기를 통해서 수지를 미리 평량한 금속 컵(201 g/ 100 cc)내로 수지가 컵을 만충전할 때까지 붓는다.

[0121] c. 큰 주걱을 사용해서 수지의 높이를 컵 상단으로 맞춘다. 컵을 진탕시키거나 수지를 채워넣지 않는다.

[0122] d. 중합체를 포함한 컵을 평량하고 컵의 중량을 차감한다.

[0123] e. 부피 밀도= g 중합체/100 cc.

[0124] 크실렌 가용분(XS)은 수지를 고온의 크실렌에 용해시키고 용액을 25°C로 냉각시킨 후에 용액에 잔류하는 수지의 중량 퍼센트(수지의 총 중량 기준)이다. XS는 미국 특허 제5,539,309호에 개시된 바와 같이 ^1H NMR 방법을 사용해서 측정하며, 상기 특허는 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. 또한, XS는 1.0 ml/분으로 유동하는 THF 이동상을 사용하여 비스코텍 비스코겔(Viscotek ViscoGEL) H-100-3078 컬럼을 사용해서 유동 주입 중합체 분석에 의해 측정할 수도 있다. 컬럼을 45°C에서 작동하는 광 산란, 점도계 및 굴절계 검출기를 구비한 비스코텍 모델 302 트리플 디텍터 어레이(Viscotek Model 302 Triple Detector Array)에 연결한다. 기기 보정은 비스코텍 폴리칼(Viscotek polyCAL)TM 폴리스티렌 표준물을 사용해서 유지한다.

[0125] 이하에서는 실시예에 의거하여 본 발명을 설명하고자 하나, 후술하는 실시예가 본 발명을 제한하는 것은 아니다.

[0126] 실시예

[0127] A. BMPD

[0128] 비교 샘플 1. 도 1에 도시한 공정도에 따라 BMPD를 제조하고 정제하였으며, "정제된 BMPD"로 명명한다.

[0129] 실시예 1. 도 2에 도시한 공정도에 따라서 톨루엔으로부터 액상 BMPD 생성물을 제조하고 고체로 농축하였으며, "BMPD/T"로 명명한다.

[0130] 실시예 2. 도 2에 도시한 공정도에 따라서 에틸 아세테이트로부터 액상 BMPD 생성물을 제조하고 고체로 농축하였으며, "BMPD/EtOAc"로 명명한다.

[0131] 실시예 3. 도 3에 도시한 공정도에 따라서 클로로벤젠 중에서 액상 BMPD 생성물을 제조하였으며, "BMPD/CB"로 명명한다.

[0132] B. 촉매 조성물

[0133] 상기 네 가지 BMPD 샘플을 각각 전촉매 조성물에 내부 전자 공여체로서 사용한다. 실시예 1 및 2에서 제조된 고체 BMPD 샘플(상기 샘플)을 0.88M 용액으로 클로로벤젠(CB)에 용해시킨다. 실시예 3의 BMPD 용액을 제조한 그대로 사용한다.

[0134] 교반되고 전기 가열되는 유리원료 용기에서 전촉매 조성물을 제조한다. 50 부피% TiCl_4/CB 60 ml를 실온에서 용기에 첨가한다. 27 μm MagTi 전구체 3 그램을 교반하면서 상기 용액에 첨가하여 슬러리를 형성하고, 2분 후에 슬러리를 50분의 기간에 걸쳐서 100°C로 가열한다. 온도가 75°C에 도달했을 때 BMPD 1.03 그램을 함유한 용액을 슬러리에 첨가한다. 반응을 100°C에서 60분 동안 진행하고, 그 후에 교반없이 유리원료 바닥을 통해 용매를 배출함으로써 제1 고온 단계를 종료한다.

[0135] 이어서 추가량의 TiCl_4/CB 60 ml를 첨가하고 교반을 재개한다. BMPD 공여체 0.47 그램을 함유하는 용액을 첨가한다. 슬러리를 115°C로 가열하고 30분 동안 유지시킨 후에, 다시 여과한다(제2 고온 단계).

[0136] 제3 고온 단계를 위해서, TiCl_4/CB 용액 60 ml를 첨가하고 슬러리를 30분 동안 115°C까지 가열한다. TiCl_4/CB 를 세번째 여과한 후에, 고체 촉매를 실온에서 이소옥탄 60 ml로 3회 세정하고 여과한다. 이어서, 습윤 촉매 케이크를 질소 기류하에 자유 유동성 분말로 건조시킨다. 건조 분말 전촉매 조성물을 저장 및 취급을 위해서 미네랄 오일 중에 5 중량% 슬러리로 분산시킨다.

[0137] C. 중합

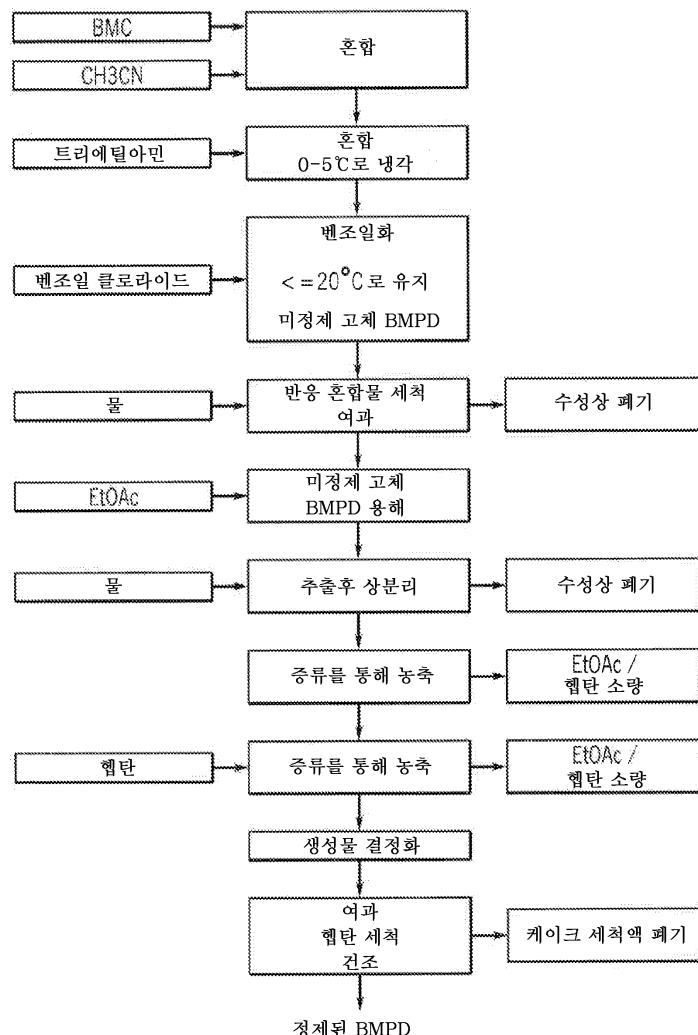
[0138] 4종의 전촉매 조성물을 각각 액체 프로필렌 중에서 중합시킨다. 교대하는 경로(도 2-3)에 의해서, 그리고 원래의 방법으로부터 제조한 촉매를 사용해서 얻은 촉매 생산성 및 중합체 크실렌 가용분(중합체에서 입체규칙성의 척도) 및 침강 부피 밀도는 전체 정제를 사용하는 원래의 방법으로부터 얻은 것(정제된 BMPD)(도 1)과

대등하다.

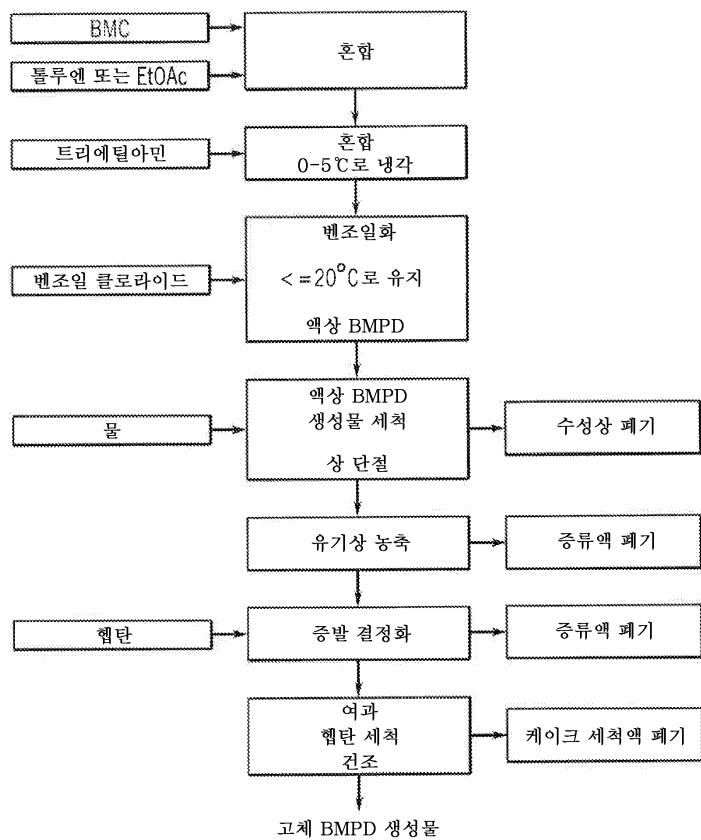
- [0139] 액상 프로필렌을 1갤론 오토클레이브 반응기에서 반응 조건하에 중합시킨다. 각각의 전촉매 조성물을 1갤론 오토클레이브에서 액상 프로필렌 중에서 중합시킨다. 반응기에 프로필렌 1375 g 및 수소 3000 표준 cm^3 을 공급하고 62°C로 만든다. 5 중량% 슬러리 0.10 ml 의 양으로 전촉매 조성물을 이소옥탄 중에서 0.27 M 트리에틸 알루미늄 7.2 ml 와 예비접촉시키고, 20분 동안 다이사이클로펜틸디메톡시실란 20 μl 와 예비 접촉시켜서 촉매 조성물을 형성한다. 이어서, 촉매 조성물을 62°C에서 반응기 내로 주입하여 중합을 개시한다. 모든 촉매 조성물을 고압 촉매 주입 펌프를 사용해서 이소옥탄과 함께 반응기내로 넣는다. 발열 이후에, 온도를 1시간의 지속기간 동안 67°C로 조절한다.
- [0140] BMC 및 BC와 트리에틸아민 스캐빈저의 반응은 목적하는 BMPD 생성물에서 부산물을 생성한다. 반응 부산물의 제거는 전촉매 제조에 사용되는데 충분한 순도의 BMPD 등급을 회복하기 위해 집중적인 정제를 필요로 할 것으로 예측되었다. 그러나, 예기치 않게 BMPD 회수 공정은 수불용성 용매를 사용한 액상 BMPD 생성물을 통해서 간소화된다(제조 시간을 단축하고 원료 비용을 줄이며 폐기물 생성을 감소시킨다).
- [0141] 또한, BMPD 제조를 전촉매 조성물의 제조에 직접 사용될 수 있는 용매에서 수행할 수 있다. 액상 BMPD 생성물의 직접 첨가는 유리하게도 BMPD를 고체로서 결정화하고 분리시킬 필요성을 배제함으로써 처리 단계들을 없앤다.
- [0142] 도 4는 촉매 효율(생산성)을 나타낸 것이다. 실시예 1-3의 절차에 의해 제조된 BMPD를 함유하는 촉매 조성물에 대한 생산성은 41 kg/g 내지 53 kg/g의 촉매 효율을 나타낸다.
- [0143] 도 5는 비교 샘플 1 및 실시예 1-3의 절차에 대해서 제조된 BMPD를 함유하는 촉매로부터 제조된 프로필렌 단독 중합체에 대한 크실렌 가용분 함량을 나타낸 것이다. 실시예 1-3에 의해 제조된 프로필렌 단독중합체에 대해서, 평균 크실렌 가용분 함량은 2.1 중량% 내지 2.5 중량%이다.
- [0144] 도 6은 비교 샘플 1 및 실시예 1-3의 절차에 대해서 제조된 BMPD를 함유하는 촉매로부터 제조된 중합체에 대한 중합체 침강 부피 밀도를 나타낸 것이다. 실시예 1-3에 대해서 제조된 프로필렌 단독중합체에 대한 평균 침강 부피 밀도는 0.375 g/cm^3 내지 0.40 g/cm^3 이다.
- [0145] 본 발명은 이상의 구체적인 실시양태 및 그에 포함된 설명에 재한되는 것이 아니라, 실시양태들을 부분들과 첨부된 특허청구의 범위에 부합되는 상이한 실시양태들의 조합을 비롯한 실시양태들의 변형된 형태도 포함하는 것으로 이해하여야 한다.

도면

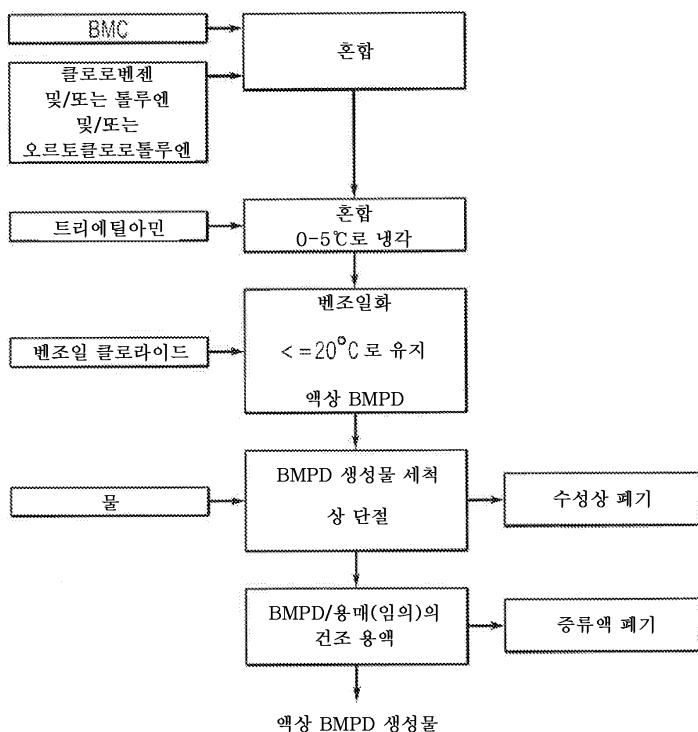
도면1



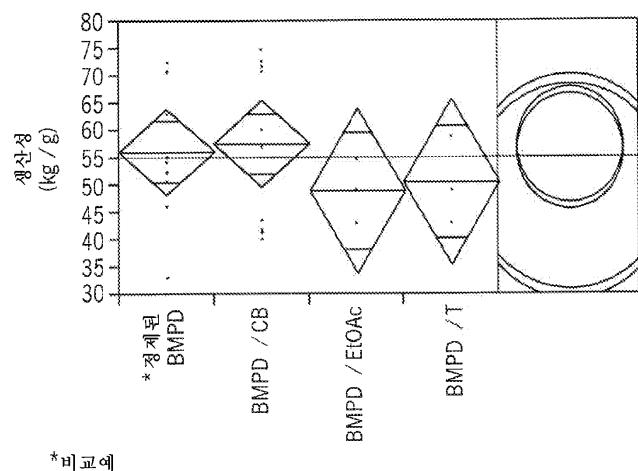
도면2



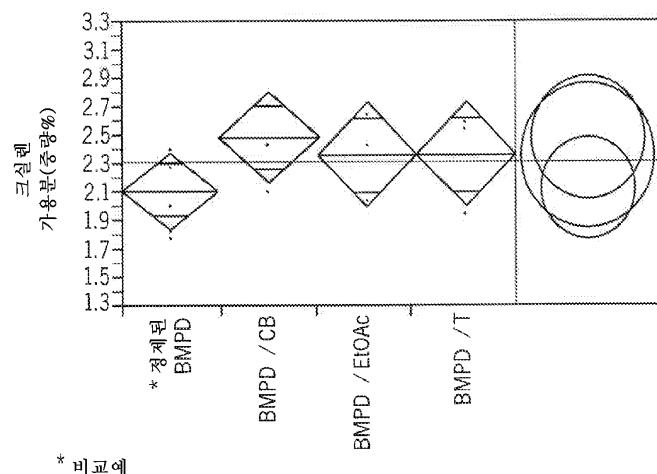
도면3



도면4



도면5



도면6

