(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0135041
(43) 공개일자 2024년09월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 110/06 (2006.01) *C08F 4/646* (2006.01)
C08F 4/651 (2006.01) *C08F 4/654* (2006.01)
C08F 4/656 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 110/06 (2013.01)
C08F 4/6465 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7028906
(22) 출원일자(국제) 2023년01월27일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년08월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2023/011701
(87) 국제공개번호 WO 2023/147021
국제공개일자 2023년08월03일
(30) 우선권주장
63/305,172 2022년01월31일 미국(US)

(71) 출원인
더블유.알. 그레이스 앤드 캄파니-콘.
미합중국 21044 메릴랜드 콜럼비아 그레이스 드라이브 7500
(72) 발명자
마린 블라디미르 피
미국 메릴랜드주 21044 콜럼비아 그레이스 드라이브 7500 더블유.알. 그레이스 앤드 캄파니-콘.
힌톨레이 아메드
미국 메릴랜드주 21044 콜럼비아 그레이스 드라이브 7500 더블유.알. 그레이스 앤드 캄파니-콘.
힐퍼딩 키이쓰 지
미국 메릴랜드주 21044 콜럼비아 그레이스 드라이브 7500 더블유.알. 그레이스 앤드 캄파니-콘.
(74) 대리인
제일특허법인(유)

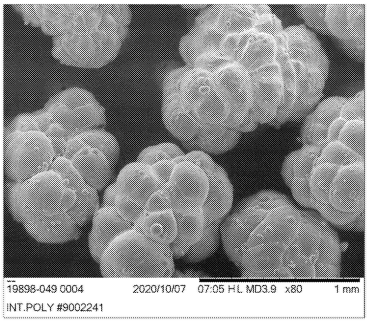
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **마그네슘, 티타늄, 에폭시 화합물, 및 1,2-페닐렌 디벤조에이트 기반 화합물과 같은 내부 전자 공여체를 포함하는 올레핀 중합 촉매**

(57) 요 약

올레핀 중합을 위한 고체 촉매 성분을 제조하는 공정은 탄화수소 용매 중에서 할라이드-함유 마그네슘 화합물과 에폭시 화합물을 반응시켜 균질 용액을 형성하는 단계; 적어도 하나의 비-프탈레이트 내부 공여체를 상기 균질 용액에 첨가하여 제1 혼합물을 형성하는 단계; 상기 제1 혼합물을 제1 티타늄 화합물로 처리하여 고체 침전물을 형성하는 단계; 및 상기 고체 침전물을 상기 제1 혼합물로부터 분리하여 고체 촉매 성분을 형성하는 단계를 포함한다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C08F 4/651 (2013.01)
C08F 4/6543 (2013.01)
C08F 4/6567 (2013.01)
C08F 2410/06 (2021.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

올레핀 중합을 위한 고체 촉매 성분의 제조 방법으로서,

탄화수소 용매 중에서 할라이드-함유 마그네슘 화합물과 에폭시 화합물의 반응에 의해 마그네슘 용액을 형성하는 단계;

상기 마그네슘 용액에 적어도 하나의 비(non)-프탈레이트 내부 공여체(internal donor)를 첨가하여 제1 혼합물을 형성하는 단계;

상기 제1 혼합물을 제1 티타늄 화합물로 처리하여 고체 침전물을 형성하는 단계; 및

상기 고체 침전물을 상기 제1 혼합물로부터 분리하여 상기 고체 촉매 성분을 형성하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 처리가, 상기 고체 침전물을 제2 티타늄 화합물로 처리하여 상기 고체 촉매 성분을 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 처리가, 상기 고체 침전물을 제2 티타늄 화합물 및 제2 내부 전자 공여체로 처리하여 상기 고체 촉매 성분을 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 마그네슘 용액이 유기 규소 화합물을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 유기 규소 화합물은 $R_nSi(OR')_{4-n}$으로 표시되며, 여기서 R은 알킬 또는 아릴이고; R'은 알킬 또는 아릴인, 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 유기 규소가 폴리실록산인, 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 마그네슘 용액이, 마그네슘으로 전달될 수 있는 하나 이상의 할로겐 원자를 함유하는 할로겐화제를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 할로겐화제가 아릴로일 클로라이드, 알카노일 클로라이드, 알킬 클로라이드, HCl, $TiCl_4$, R_nTiCl_{4-n}, CCl_4, R_nSiCl_{4-n}, 또는 R_nAlCl_{3-n}이고, 이때 R은 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 알콕시를 나타내고, n은 $0<n<4$를 만족하는 정수(whole number)이고, 할로겐화제 대 마그네슘 화합물의 비율은 몰 기준으로 적어도 1:1인, 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 마그네슘 용액이 유기 인 화합물을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 마그네슘 용액이 유기 규소 화합물, 폴리아크릴레이트, 유기 인 화합물, 또는 이들 중 임의의 2종 이상의 혼합물을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 11

제2항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 및 제2(존재하는 경우) 티타늄 화합물이 하기로 표시되는 것인, 방법:

$Ti(OR)_gX_{4-g}$

상기 식에서,

각각의 R은 독립적으로 C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_{20} 사이클로알킬, 또는 C_6-C_{30} 아릴이고;

X는 Br, Cl 또는 I이고;

g는 0, 1, 2, 3 또는 4이다.

청구항 12

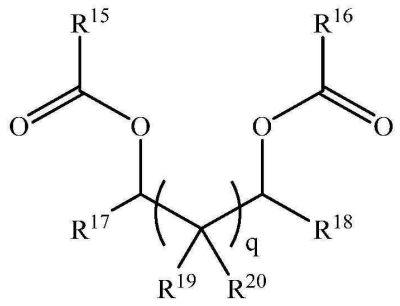
제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고체 촉매 성분이 약 3 마이크론 내지 약 100 마이크론(50 부피% 기준)의 평균 입자 크기를 나타내는, 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 내부 전자 공여체는 하기와 같이 표시되는 것인, 방법:



상기 식에서,

R^{15} 내지 R^{20}은 각각 독립적으로 H, 헤테로원자, 알킬, 사이클로알킬, 사이클로알킬알킬, 아릴, 아르알킬, 헤테로

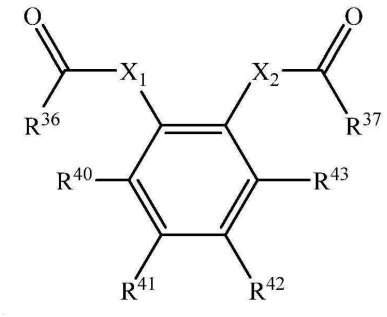
사이클릴, 헤테로사이클릴알킬, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴알킬이고;

q는 0 내지 12의 정수이다.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 내부 전자 공여체가 하기 식 중 하나로 표시되는 것인, 방법:

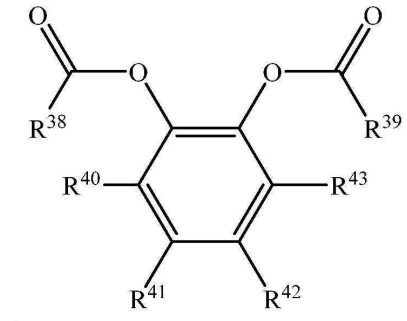


[상기 식에서,

R^{40} 내지 R^{43}은 각각 독립적으로 H, 헤테로원자, 알킬, 사이클로알킬, 사이클로알킬알킬, 아릴, 아르알킬, 알킬아릴, 또는 $-OR^{44}$ 중에서 선택되며, 여기서 R^{44}는 C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_6-C_{20} 아르알킬, 또는 C_6-C_{20} 알킬아릴이고;

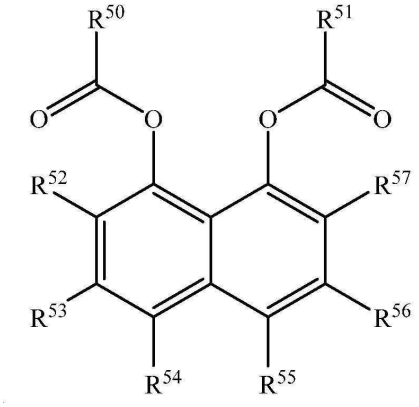
R^{36} 및 R^{37}은 각각 독립적으로 F, Cl, Br, I, 알킬, 사이클로알킬, 사이클로알킬알킬, 아릴, 아르알킬, 알킬아릴, $-OR^{45}$ 또는 $-NR^{46}_2$ 중에서 선택되고; R^{45}는 C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{20} 아릴 또는 알킬아릴이고;

X_1 및 X_2는 각각 O, S 또는 NR^{47}이고; R^{47}은 H, C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_6-C_{20} 아르알킬임]; 또는



[상기 식에서,

R^{38}, R^{39}, R^{40}, R^{41}, R^{42}, 및 R^{43}은 각각 독립적으로 H, 헤테로원자, 알킬, 사이클로알킬, 사이클로알킬알킬, 아릴, 알킬아릴, 헤테로사이클릴, 헤테로사이클릴 알킬, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴 알킬임]; 또는



[상기 식에서,

R^{50} 내지 R^{57}은 각각 독립적으로 H, 헤테로원자, 알킬, 사이클로알킬, 사이클로알킬알킬, 아릴, 아르알킬, 헤테로사이클릴, 헤테로사이클릴알킬, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴알킬임].

청구항 15

할라이드-함유 마그네슘, 티타늄 화합물 및 내부 전자 공여체를 포함하는, 올레핀 중합을 위한 고체 촉매 성분으로서,

상기 고체 촉매 성분은 할라이드-함유 마그네슘, 에폭시 화합물 및 내부 전자 공여체를 함유하는 균질한 반응 혼합물로부터 제조되며, 이때 티타늄 할라이드가 상기 혼합물에 첨가되어 고체 촉매 성분을 형성하고;

상기 할라이드-함유 마그네슘은 하기와 같이 표시되는 것이고:

$Mg(OR')_xX'_{2-x}$

[이때, 각각의 R'는 독립적으로 할로겐으로 임의적으로 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 할로겐으로 임의적으로 치환된 C_3-C_{20} 사이클로알킬알킬이고;

X'는 Br, Cl 또는 I이고;

x는 0, 1 또는 2임];

상기 내부 전자 공여체는 비-프탈레이트 내부 전자 공여체이고;

상기 내부 전자 공여체는 고체 촉매 성분의 총 고체 중량을 기준으로 약 3 중량% 내지 약 25 중량%로 존재하고;

상기 티타늄 화합물은 하기와 같이 표시되는 것이고:

$Ti(OR)_gX_{4-g}$

[이때, 각각의 R은 독립적으로 C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_{20} 사이클로알킬, 또는 C_6-C_{30} 아릴이고;

X는 Br, Cl 또는 I이고;

g는 0, 1, 2, 3 또는 4임];

티타늄이 고체 촉매 성분의 총 고체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 약 6 중량%로 존재하고;

상기 고체 촉매 성분은 약 3 마이크론 내지 약 100 마이크론(50 부피% 기준)의 입자 크기를 갖는, 고체 촉매 성분.

청구항 16

올레핀 중합에 사용하기 위한 촉매 시스템으로서,

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항의 방법에 의해 생성된 고체 촉매 성분,

유기 알루미늄 화합물, 및

임의적으로, 산소 또는 질소 원자를 포함하는 유기 규소 화합물 및/또는 유기 외부 공여체 화합물

을 포함하는 촉매 시스템.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 유기 알루미늄 화합물이 알킬-알루미늄 화합물인, 촉매 시스템.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 알킬-알루미늄 화합물이 트리알킬 알루미늄 화합물인, 촉매 시스템.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 트리알킬 알루미늄 화합물이 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 또는 트리-n-옥틸알루미늄을 포함하는, 촉매 시스템.

청구항 20

올레핀계 단량체를 제16항 내지 제19항 중 어느 한 항의 촉매 시스템과 접촉시켜 폴리올레핀 중합체를 형성하는 것을 포함하는, 올레핀계 단량체를 중합 또는 공중합하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **관련 출원에 대한 상호 참조**

[0002] 본 출원은 2022년 1월 31일에 출원된 미국 가특허 출원 제63/305,172호에 대한 우선권을 주장하며, 이는 임의의 모든 목적을 위해 그 전체 내용이 본원에 참조로 인용되어 포함된다.

[0003] **기술 분야**

[0004] 본 발명은 일반적으로 폴리올레핀 촉매 시스템에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 할라이드-함유 마그네슘, 티타늄 화합물, 내부 전자공여체를 포함하는 올레핀 중합용 고체 촉매 성분에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] 폴리올레핀은 단순 올레핀으로부터 유도된 중합체의 한 종류이다. 폴리올레핀을 제조하는 공지된 방법은 지글러-나타(Ziegler-Natta) 중합 촉매의 사용을 수반한다. 이러한 촉매는 전이 금속 할로겐화물을 사용하여 비닐 단량체를 중합하여, 고도 이소택틱(isotactic) 입체화학적 구조를 갖는 중합체를 제공한다.

[0006] 기본적으로, 올레핀의 중합 또는 공중합을 위한 일반적인 공정에는 두 가지 유형의 지글러-나타 촉매 시스템이 사용된다. 가장 넓은 정의에서 첫 번째는, 디에틸 알루미늄 클로라이드(DEAC)와 같은 알루미늄 화합물과 함께 사용되는 알루미늄 알킬에 의한 $TiCl_4$의 환원에 의해 얻은 $TiCl_3$-기반 촉매 성분으로 구성된다. 이소택틱성(isotacticity) 측면에서의 상기 중합체의 적당한 특성에도 불구하고, 상기 촉매는 중합체에 다량의 촉매 잔류물이 존재하게 하는 매우 낮은 활성을 특징으로 한다.

[0007] 두 번째 유형의 촉매 시스템은, 티타늄 화합물 및 내부 전자 공여체 화합물이 지지되는 마그네슘 디할라이드를 갖는 고체 예비촉매(precatalyst) 성분을 포함한다. 이소택틱 중합체 생성물에 대한 높은 선택성을 유지하려면 다양한 내부 전자 공여체 화합물을 예비촉매 합성 중에 첨가해야 한다. 중합 반응 전에, 알루미늄 알킬의 존재하에 티타늄 화합물의 산화 상태가 감소되어 촉매가 형성된다. 통상적으로, 상기 중합체의 더 높은 결정화도(crystallinity)가 요구되는 경우, 중합 반응 중에 외부 공여체 화합물을 첨가할 수도 있다. 내부 및 외부 전자

공여체 화합물 모두 상기 촉매 시스템의 중요한 조성이 된다.

[0008] 전형적으로, 마그네슘 지글러-나타 촉매는 마그네슘 화합물(예를 들어, $MgCl_2$)을 할로 에폭시 화합물(예를 들어, 에피클로로히드린)과 혼합하여 용액을 형성함으로써 제조된다(예를 들어, 미국 특허 제9,593,182호 및 제8,344,079호 참조). 이 용액에 티타늄 종(예를 들어, $TiCl_4$)을 첨가한 후 내부 공여체를 첨가하여 고체 촉매 성분을 형성한다. 그러나 이 공정은 불규칙한 모양의 촉매 입자 또는 분말을 생성하는 경향이 있으며, 이로 인해 모양이 불량한 중합체가 생성되거나 촉매 사용이 더 어려워진다. 즉, 이러한 유형의 촉매의 생성된 형태와 생성된 중합체는 제어하기 어렵다. 이 문제를 해결하기 위해, 표면 활성 화합물을 마그네슘 용액에 첨가할 수 있지만, 이로 인해 상업적인 중합 방법에 부정적인 영향을 미칠 수 있는 분말이 생성되는 경향이 있다. 마그네슘-기반 지글러-나타 촉매를 형성하는 다른 방법이 필요하다.

발명의 내용

[0009] 하나의 양태에서, 올레핀 중합을 위한 고체 촉매 성분이 제공되며, 이때 상기 고체 촉매 성분은 할라이드-함유 마그네슘, 티타늄 화합물 및 내부 전자 공여체를 포함하고; 상기 고체 촉매 성분은 할라이드-함유 마그네슘, 에폭시 화합물 및 내부 전자 공여체를 함유하는 균질한 반응 혼합물로부터 제조되며, 티타늄 할라이드가 상기 혼합물에 첨가되어 상기 고체 촉매 성분을 형성한다. 할라이드-함유 마그네슘은 $Mg(OR')_xX'_{2-x}$로 표시될 수 있으며, 여기서 각각의 R'는 독립적으로, 할로겐으로 임의적으로 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 할로겐으로 임의적으로 치환된 C_3-C_{20} 사이클로알킬알킬이고; X'는 Br, Cl 또는 I이고; x는 0, 1 또는 2이고; 내부 전자 공여체는 비(non)-프탈레이트 내부 전자 공여체이고; 내부 전자 공여체는 고체 촉매 성분의 총 고체 중량을 기준으로 약 3 중량% 내지 약 25 중량%로 존재하고; 티타늄 화합물은 $Ti(OR)_gX_{4-g}$로 표시되고, 여기서 각각의 R은 독립적으로 C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_{20} 사이클로알킬, 또는 C_6-C_{30} 아릴이고; X는 Br, Cl 또는 I이고; g는 0, 1, 2, 3 또는 4이고; 티타늄은 고체 촉매 성분의 총 고체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 약 6 중량%로 존재하고; 상기 고체 촉매 성분은 약 3 마이크론 내지 약 100 마이크론의 입자 크기(50 부피% 기준)를 갖는다.

[0010] 또 다른 양태에서, 올레핀 중합을 위한 고체 촉매 성분의 제조 방법이 제공되며, 이 방법은, 탄화수소 용매 중에서 할라이드-함유 마그네슘 화합물과 에폭시 화합물의 반응에 의해 균질 용액을 형성하는 단계; 적어도 하나의 내부 공여체를 균질 용액과 접촉시켜 제1 혼합물을 형성하는 단계; 제1 혼합물을 제1 티타늄 화합물로 처리하여 고체 침전물을 형성하는 단계; 및 고체 침전물을 제1 혼합물로부터 분리하여 고체 촉매 성분을 형성하는 단계를 포함한다.

[0011] 또 다른 양태에서, 올레핀 중합에 사용하기 위한 촉매 시스템이 제공되며, 이 촉매 시스템은 본원에 기술된 방법에 의해 생성된 고체 촉매 성분, 유기 알루미늄 화합물, 및 임의적으로, 산소 또는 질소 원자를 포함하는 유기 규소 화합물 및/또는 유기 외부 공여체를 포함한다.

[0012] 또 다른 양태에서, 올레핀계 단량체의 중합 또는 공중합 방법이 제공되며, 이 방법은, 유기 알루미늄 화합물 및 하나 이상의 (실란 화합물을 단독으로 또는 활성 제한제와 조합하여 포함하는) 선택성 조절제 존재 하에 올레핀계 단량체를 본원에 기술된 촉매 성분과 접촉시켜 폴리올레핀 중합체를 형성하는 단계를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 실시예 1에서 생성된 중합체 입자의 SEM 이미지를 제공한다.

도 2는 실시예 6에서 생성된 중합체의 광학 이미지를 제공한다.

도 3은 실시예 9에서 생성된 중합체의 SEM 이미지를 제공한다.

도 4는 실시예 14(비교용)에서 생성된 PP 중합체의 SEM 이미지를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 다양한 실시양태가 이하에서 설명된다. 특정 실시양태는 완전한 설명으로서 또는 본원에 논의된 더 넓은 양태에 대한 제한으로서 의도되지 않는다는 점에 유의해야 한다. 특정 실시양태와 관련하여 설명된 한 양태는 반드시 해당 실시양태로 제한되는 것은 아니며 임의의 다른 실시양태(들)로 실행될 수 있다.

[0015] 본원에 사용된 "약"은 당업자에 의해 이해될 것이며 이것이 사용되는 문맥에 따라 어느 정도 달라질 것이다. 해

당 기술 분야의 당업자에게 명확하지 않은 용어의 사용이 있는 경우, 이것이 사용된 문맥에서 볼 때 "약"은 특정 용어의 최대 ±10%를 의미할 것이다.

[0016] 요소들을 설명하는 맥락에서 (특히 이후 청구항의 맥락에서) 단수형 및 이와 유사한 지시어를 사용하는 경우, 본원에 달리 명시되어 있지 않거나 맥락상 명백히 모순되지 않는 한, 단수와 복수를 모두 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 본원에서 값의 범위를 언급하는 것은, 본원에서 다르게 표시되지 않는 한, 단지 범위 내에 속하는 각각의 개별 값을 개별적으로 언급하는 약식 방법의 역할을 하도록 의도되었으며, 각각의 개별 값이 본원에서 개별적으로 언급된 것처럼 명세서에 포함된다. 본원에 기술된 모든 방법은 본원에 달리 명시되지 않거나 문맥상 명확하게 모순되지 않는 한 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있다. 본원에 제공된 임의의 그리고 모든 예 또는 예시적인 언어(예를 들어, "와 같은")의 사용은 단지 실시양태를 더 잘 설명하기 위한 것이며, 달리 명시되지 않는 한 청구범위의 범위를 제한하지 않는다. 명세서의 어떤 언어도 청구되지 않은 요소를 필수 요소로 나타내는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0017] 일반적으로, "치환된"은 아래에 정의된 바와 같은 알킬, 알케닐, 아릴 또는 에테르 기, 예를 들어 알킬 기에서 거기에 함유된 수소 원자에 대한 하나 이상의 결합이 비-수소 또는 비-탄소 원자에 대한 결합으로 대체된 것을 나타낸다. 치환된 기에는 탄소(들) 또는 수소(들) 원자에 대한 하나 이상의 결합이 헤테로원자에 대한 하나 이상의 결합(이중 또는 삼중 결합 포함)으로 대체된 기도 포함된다. 따라서, 치환된 기는, 달리 명시되지 않는 한, 하나 이상의 치환기로 치환될 것이다. 일부 실시양태에서, 치환된 기는 1, 2, 3, 4, 5 또는 6개의 치환기로 치환된다. 치환기의 예에는 할로겐(즉, F, Cl, Br 및 I); 하이드록실; 알콕시, 알켄옥시, 알킨옥시, 아릴옥시, 아르알킬옥시, 헤테로사이클릴옥시 및 헤테로사이클릴알콕시 기; 카보닐(옥소); 카복실; 에스테르; 우레탄; 옥심; 하이드록실아민; 알콕시아민; 아르알콕시아민; 티올; 설파이드; 설폭사이드; 설폰; 설포닐; 설폰아미드; 아민; N-옥사이드; 하이드라진; 하이드라지드; 하이드라존; 아지드; 아미드; 우레아; 아미딘; 구아니딘; 엔아민; 이미드; 이소시아네이트; 이소티오시아네이트; 시아네이트; 티오시아네이트; 이민; 니트로 기; 니트릴(즉, CN) 등이 포함된다.

[0018] 본원에 사용된 "알킬" 기는 1 내지 약 20개의 탄소 원자, 전형적으로 1 내지 12개의 탄소, 또는 일부 실시양태에서는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 및 분지쇄 알킬 기를 포함한다. 본원에 사용된 "알킬 기"에는 아래 정의된 사이클로알킬 기가 포함된다. 알킬 기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 알킬 기는 1회 이상 치환될 수 있다. 알킬 기는 2회 이상 치환될 수도 있다. 직쇄 알킬 기의 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸 및 n-옥틸 기가 포함된다. 분지쇄 알킬 기의 예에는 이소프로필, sec-부틸, t-부틸, 네오펜틸, 이소펜틸 기 및 1-사이클로펜틸-4-메틸펜틸이 포함되지만 이에 국한되지는 않는다. 대표적인 치환된 알킬 기는, 예를 들어 아미노, 티오, 하이드록시, 시아노, 알콕시 및/또는 할로 기, 예를 들어 F, Cl, Br 및 I 기로 1회 이상 치환될 수 있다. 본원에 사용된 용어 할로알킬은 하나 이상의 할로 기를 갖는 알킬 기이다. 일부 실시양태에서, 할로알킬은 퍼-할로알킬 기를 지칭한다.

[0019] 사이클로알킬 기는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸 및 사이클로옥틸 기(이에 국한되지 않음)와 같은 환형 알킬 기이다. 일부 실시양태에서, 사이클로알킬 기는 3 내지 8개의 고리 구성원을 갖고, 다른 실시양태에서 고리 탄소 원자의 수는 3 내지 5, 6 또는 7의 범위이다. 사이클로알킬 기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 사이클로알킬 기는 추가로 노보닐, 아다만틸, 보닐, 캄페닐, 이소캄페닐 및 카레닐 기(이에 국한되지 않음)와 같은 다환형 사이클로알킬 기, 및 데칼리닐(이에 국한되지 않음)과 같은 융합 고리 등을 포함한다. 사이클로알킬 기에는 위에서 정의한 직쇄 또는 분지쇄 알킬 기로 치환된 고리도 포함된다. 대표적인 치환된 사이클로알킬 기는 일-치환되거나 1회 초과로 치환될 수 있으며, 예를 들어, 비제한적으로 2,2-; 2,3-; 2,4-; 2,5-; 또는 2,6-이치환된 사이클로헥실 기 또는 일치환, 이치환 또는 삼치환된 노보닐 또는 사이클로헵틸 기일 수 있고, 이들은 예를 들어, 알킬, 알콕시, 아미노, 티오, 하이드록시, 시아노 및/또는 할로 기로 치환될 수 있다.

[0020] 알케닐 기는, 2 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖고 적어도 하나의 이중 결합을 추가로 포함하는 직쇄, 분지쇄 또는 환형 알킬 기이다. 일부 실시양태에서, 알케닐 기는 1 내지 12개의 탄소, 또는 전형적으로 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는다. 알케닐 기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 알케닐 기는 예를 들어 비닐, 프로페닐, 2-부테닐, 3 부테닐, 이소부테닐, 사이클로헥세닐, 사이클로펜테닐, 사이클로헥사디에닐, 부타디에닐, 펜타디에닐 및 헥사디에닐 기를 포함한다. 알케닐 기는 알킬 기과 유사하게 치환될 수 있다. 2가 알케닐 기, 즉 2개의 부착 지점을 갖는 알케닐 기는 $CH-CH=CH_2$, $C=CH_2$, 또는 $C=CHCH_3$를 포함하지만 이에 국한되지는 않는다.

[0021] 본원에 사용된 "아릴" 또는 "방향족" 기는 헤테로원자를 함유하지 않는 환형 방향족 탄화수소이다. 아릴 기에는

단환형, 이환형 및 다환형 고리 시스템이 포함된다. 따라서, 아릴 기는 페닐, 아줄레닐, 헵탈레닐, 비페닐레닐, 인다세닐, 플루 오레닐, 페난트레닐, 트리페닐레닐, 피레닐, 나프타세닐, 크라이세닐, 비페닐, 안트라세닐, 인데닐, 인다닐, 펜탈레닐 및 나프틸 기를 포함하지만 이에 국한되지는 않는다. 하나 이상의 알킬 기를 갖는 아릴 기는 또한 알크아릴 기로 지칭될 수도 있다. 일부 실시양태에서, 아릴 기는 기의 고리 부분에 6-14개의 탄소 원자를 함유하고, 다른 실시양태에서는 6-12개 또는 심지어 6-10개의 탄소 원자를 함유한다. "아릴 기"라는 표현에는 융합된 방향족-지방족 고리 시스템(예를 들어, 인다닐, 테트라하이드로나프틸 등)과 같은 융합된 고리를 함유하는 기가 포함된다. 아릴 기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다.

[0022] 헤테로사이클릴 또는 헤테로사이클은 3개 이상의 고리 구성원 중 하나 이상이 N, O, 및 S와 같은 헤테로원자(이에 국한되지 않음)인 단환형, 이환형 및 다환형 고리 화합물을 포함한 방향족 및 비방향족 고리 화합물을 모두 지칭한다. 헤테로사이클릴 기의 예는 비제한적으로 하기를 포함한다: 1 내지 4개의 질소 원자를 함유하는 불포화된 3 내지 8원 고리, 예를 들어 비제한적으로, 피롤릴, 피롤리닐, 이미다졸릴, 피라졸릴, 피리디닐, 디하이드로피리디닐, 피리미디닐, 피라지닐, 피리다지닐, 트리아졸릴(예를 들면, 4H-1,2,4-트리아졸릴, 1H-1,2,3-트리아졸릴, 2H-1,2,3-트리아졸릴 등), 테트라졸릴(예를 들면, 1H-테트라졸릴, 2H 테트라졸릴, 등); 1 내지 4개의 질소 원자를 함유하는 포화된 3 내지 8원 고리, 예를 들어 비제한적으로, 피롤리디닐, 이미다졸리디닐, 피페리디닐, 피페라지닐; 1 내지 4개의 질소 원자를 함유하는 불포화된 축합 헤테로사이클릭 기, 예를 들어 비제한적으로, 인돌릴, 이소인돌릴, 인돌리닐, 인돌리지닐, 벤즈이미다졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 인다졸릴, 벤조트리아졸릴; 1 내지 2개의 산소 원자 및 1 내지 3개의 질소 원자를 함유하는 불포화된 3 내지 8원 고리, 예를 들어 비제한적으로, 옥사졸릴, 이속사졸릴, 옥사디아졸릴(예를 들어 1,2,4-옥사디아졸릴, 1,3,4-옥사디아졸릴, 1,2,5 옥사디아졸릴 등); 1 내지 2개의 산소 원자 및 1 내지 3개의 질소 원자를 함유하는 포화된 3 내지 8원 고리, 예를 들어 비제한적으로, 모폴리닐; 1 내지 2개의 산소 원자 및 1 내지 3개의 질소 원자를 함유하는 불포화된 축합 헤테로사이클릭 기, 예를 들어 벤족사졸릴, 벤족사디아졸릴, 벤족사지닐(예를 들어, 2H-1,4-벤족사진기닐 등); 1 내지 3개의 황 원자 및 1 내지 3개의 질소 원자를 함유하는 불포화된 3 내지 8원 고리, 예를 들어 비제한적으로, 티아졸릴, 이소티아졸릴, 티아디아졸릴(예를 들어 1,2,3-티아디아졸릴, 1,2,4-티아디아졸릴, 1,3,4-티아디아졸릴, 1,2,5-티아디아졸릴 등); 1 내지 2개의 황 원자 및 1 내지 3개의 질소 원자를 함유하는 포화된 3 내지 8원 고리, 예를 들어 비제한적으로, 티아졸로디닐; 1 내지 2개의 황 원자를 함유하는 포화된 및 불포화된 3 내지 8원 고리, 예를 들어 비제한적으로, 티에닐, 디하이드로디티이닐, 디하이드로디티오닐, 테트라하이드로티오펜, 테트라하이드로티오피란; 1 내지 2개의 황 원자 및 1 내지 3개의 질소 원자를 함유하는 불포화된 축합 헤테로사이클릭 고리, 예를 들어 비제한적으로, 벤조티아졸릴, 벤조티아디아졸릴, 벤조티아지닐 (예를 들어, 2H-1,4-벤조티아지닐 등), 디하이드로벤조티아지닐(예를 들면, 2H-3,4-디하이드로벤조티아지닐 등); 산소 원자를 함유하는 불포화된 3 내지 8원 고리, 예를 들어 비제한적으로, 푸릴; 1 내지 2개의 산소 원자를 함유하는 불포화된 축합 헤테로사이클릭 고리, 예를 들어 비제한적으로, 벤조디옥솔릴(예를 들어, 1,3 벤조디옥소일 등); 산소 원자 및 1 내지 2개의 황 원자를 함유하는 불포화된 3 내지 8원 고리, 예를 들어 비제한적으로, 디하이드로옥사 티이닐; 1 내지 2개의 산소 원자 및 1 내지 2개의 황 원자를 함유하는 포화된 3 내지 8원 고리, 예를 들어 비제한적으로, 1,4-옥사티안; 1 내지 2개의 황 원자를 함유하는 불포화된 축합 고리, 예를 들어 비제한적으로, 벤조티에닐, 벤조디티이닐; 및 산소 원자 및 1 내지 2개의 산소 원자를 함유하는 불포화된 축합 헤테로사이클릭 고리, 예를 들어 비제한적으로, 벤족사티이닐. 헤테로사이클릴 기에는, 고리 내의 하나 이상의 S 원자가 하나 또는 두 개의 산소 원자에 이중 결합된 위에서 설명한 것(설폭사이드 및 설폰)도 포함된다. 예를 들어, 헤테로사이클릴 기에는 테트라하이드로티오펜 옥사이드 및 테트라하이드로티오펜 1,1-디옥사이드가 포함된다. 일반적인 헤테로사이클릴 기는 5개 또는 6개의 고리 구성원을 포함한다. 따라서, 예를 들어, 헤테로사이클릴 기는 모폴리닐, 피페라지닐, 피페리디닐, 피롤리디닐, 이미다졸릴, 피라졸릴, 1,2,3-트리아졸릴, 1,2,4-트리아졸릴, 테트라졸릴, 티오페닐, 티오모폴리닐, 티오모폴리닐(여기서, 티오모폴리닐의 S 원자는 하나 이상의 O 원자에 결합되어 있음), 피롤릴, 피리디닐 호모피페라지닐, 옥사졸리딘-2-온일, 피롤리딘-2-오닐, 옥사졸릴, 퀴누클리디닐, 티아졸릴, 이속사졸릴, 푸라닐, 디벤질푸라닐 및 테트라하이드로푸라닐을 포함한다. 헤테로사이클릴 또는 헤테로사이클은 치환될 수 있다.

[0023] 헤테로아릴 기는 5 개 이상의 고리 구성원(그 중 하나 이상은 N, O 및 S와 같은 헤테로원자임)을 함유하는 방향족 고리 화합물이다. 헤테로아릴 기는 다음을 포함하지만 이에 국한되지는 않는다: 피롤릴, 피라졸릴, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 옥사졸릴, 이속사졸릴, 티아졸릴, 피리디닐, 피리다지닐, 피리미디닐, 피라지닐, 티오페닐, 벤조티오페닐, 푸라닐, 벤조 푸라닐, 디벤조푸라닐, 인돌릴, 아자인돌릴 (피 롤로피리디닐), 인다졸릴, 벤즈이미다졸릴, 이미다조피리디닐(아자벤즈이미다졸릴), 피라졸로피리디닐, 트리아졸로피리디닐, 벤조트리아졸릴, 벤족사졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조티아디아졸릴, 이미다조피리디닐, 이속사졸로피리디닐, 티아나프틸, 퓨리닐,

잔티닐, 아데닌일, 구아닌일, 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 테트라하이드로퀴놀리닐, 퀴녹살리닐 및 퀴나졸리닐 기. 헤테로아릴 기에는 인돌릴 기와 같이 모든 고리가 방향족인 융합 고리 화합물이 포함되고, 2,3-디하이드로인돌릴 기와 같이 고리 중 하나만이 방향족인 융합 고리 화합물이 포함된다. "헤테로아릴 기"라는 표현에는 융합된 고리 화합물이 포함되지만, 고리 구성원 중 하나에 결합된 다른 기(예를 들어, 알킬 기)가 있는 헤테로아릴 기는 포함되지 않는다. 오히려, 이러한 치환을 갖는 헤테로아릴 기는 "치환된 헤테로아릴 기"로 지칭된다. 대표적인 치환된 헤테로아릴 기는 상기 나열된 것과 같은 다양한 치환기로 1회 이상 치환될 수 있다.

[0024] 본원에 사용된 접두사 "할로"는 "할로" 접두사에 의해 변형되는 기에 부착되는 할로겐(즉, F, Cl, Br, 또는 I)을 의미한다. 예를 들어, 할로아릴은 할로겐화된 아릴 기이다.

[0025] 2개 이상의 부착 지점을 갖는 본원에 기재된 기(즉, 2가, 3가 또는 다가)는 접미사 "엔"을 사용하여 지정된다. 예를 들어, 2가 알킬 기는 알킬렌 기이고, 2가 아릴 기는 아릴렌 기이고, 2가 헤테로아릴 기는 2가 헤테로아릴렌 기 등이다.

[0026] 올레핀 중합을 위한 고체 촉매 시스템을 제조하는 방법이 본원에 기재되어 있다. 이 방법에는 염화마그네슘 용액에 티타늄을 첨가하기 전에 내부 공여체를 포함시키는 방법이 포함된다. 이 방법에서는, 마그네슘 화합물(예를 들어 $MgCl_2$)이 유기 에폭시 화합물, 유기 인 화합물 및 임의적인 불활성 희석제를 포함하는 용매 혼합물에 용해되어 균질 용액을 형성한다. 이어서 균질 용액에 내부 공여체(표면 활성 화합물이자 구조-지시 분자이기도 함)를 첨가한다. 그 후, 티타늄 종(예를 들어, $TiCl_4$)을 첨가하여 고체 촉매 성분을 침전시킨다. 후속 단계 또는 세척 시에, 적어도 하나의 추가적인 내부 공여체 및/또는 다른 티타늄 종이 사용될 수 있지만, 고체 촉매 성분은 많은 경우에 있는 그대로 사용하기에 적합하다. 따라서, 본원에 기술된 공정은 더 빠르고 더 경제적이며 개선된 형태(촉매 입자 크기) 및 촉매 성능(촉매 활성, 촉매 택틱성(tacticity) 및 수소 반응)을 제공한다.

[0027] 일반적으로, 마그네슘 화합물과 에폭시 화합물의 반응 중에 형성된 마그네슘-함유 용액을 내부 공여체로 처리한다. 전자 공여체는, 마그네슘 원자에 배위하는 능력이 있고 원하는 형태로 고체 촉매 성분의 침전 과정을 제어할 수 있는, 산소 원자를 함유하는 유기 화합물이다. 마그네슘-함유 용액 중 유기 규소 화합물, 아크릴레이트 및/또는 다른 계면활성제의 조합은 촉매 성분의 형태를 추가로 제어할 수 있게 한다. 마그네슘-함유 용액은 분산액, 콜로이드, 에멀젼 또는 기타 2상 시스템의 형태일 수 있다는 점도 주목된다. 균질 용액은, 교반, 교반, 혼합, 고전단 및/또는 저전단 혼합, 혼합 노즐, 분무기, 멤브레인 유화 기술, 밀링 초음파 처리, 진동, 미세유동화 등 중 하나 이상을 포함하는 통상적인 유화 기술을 사용하여 유화될 수 있다.

[0028] 하나의 양태에서, 올레핀 중합을 위한 고체 촉매 성분을 형성하는 방법이 제공된다. 이 방법은 할라이드-함유 마그네슘 화합물, 에폭시 화합물, 인 화합물 및 비-프탈레이트 내부 전자 공여체의 균질 용액을 형성하는 단계를 포함한다. 이어서 균질 용액에 티타늄 할라이드를 첨가하여 고체 촉매 성분을 형성한다. 즉, 올레핀 중합용 고체 촉매 성분을 제조하는 공정은, 탄화수소 용매 중에서 할로겐화물을 함유하는 마그네슘 화합물과 에폭시 화합물을 반응시켜 균질 용액을 형성하는 단계; 적어도 하나의 비-프탈레이트 내부 공여체를 균질 용액에 첨가하여 제1 혼합물을 형성하는 단계; 제1 혼합물을 제1 티타늄 화합물로 처리하여 고체 침전물을 형성하는 단계; 및 고체 침전물을 제1 혼합물로부터 분리하여 고체 촉매 성분을 형성하는 단계를 포함한다. 일부 실시양태에서, 제1 티타늄 화합물로 처리하는 것은, 비-프탈레이트 내부 공여체 또는 통상적인 공여체일 수 있는 추가 내부 공여체로 처리하는 것을 추가로 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 처리는 고체 침전물을 제2 티타늄 화합물로 처리하여 고체 촉매 성분을 형성하는 것을 추가로 포함한다. 추가 실시양태에서, 상기 처리는 고체 침전물을 제2 티타늄 화합물 및 제2 내부 전자 공여체로 처리하여 고체 촉매 성분을 형성하는 것을 추가로 포함한다.

[0029] 용액 중의 배위된 유기 화합물과 회합된 마그네슘 화합물 분자 또는 분자 그룹을 포함하는 마그네슘 용액에 제1 할로겐화 티타늄 화합물을 첨가하는 동안, 용액 중의 마그네슘 화합물과 할로겐화 티타늄 화합물 사이에 반응이 일어나 할로겐화 마그네슘이 형성되고, 이와 함께 할로겐화 마그네슘과 할로겐화 티타늄 화합물 및 티타늄 알콕사이드의 복합체가 형성된다. 이 반응이 시작될 때(보통 낮은 온도, 즉 -35 내지 -20℃), 할로겐화 마그네슘 분자 및 할로겐화 티타늄 화합물과 할로겐화 마그네슘의 복합체의 새로 형성된 회합된 그룹은 "오일상 액적(oil phase-droplets)"(주위의 다른 매체(용매)보다 점도가 높은 액체)으로 존재한다. 이 반응 동안 온도는 0 내지 40℃로 올라가며, 이때 오일상에 있는 할로겐화 마그네슘 분자, 및 할로겐화 마그네슘과 할로겐화 티타늄 화합물 및 티타늄 알콕사이드의 복합체가 결정화된다. 이러한 결정화 공정은 일반적으로 50 내지 100℃의 온도에서 완료되어 고체 촉매 성분이 형성된다.

[0030] 고체 촉매 성분의 형태(즉, 입자 크기 및 모양으로 측정되는 형태)는, 용매의 극성, 침전을 조절하기 위한 시약

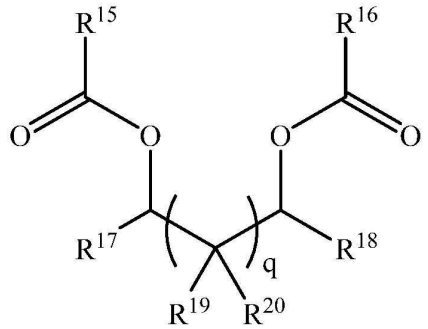
의 존재, 계면활성제, 첨가제 등을 포함하는 많은 요인에 따라 달라진다. 특히, 마그네슘 상(phase)에서 형성되는 액적의 크기와 모양은 온도 조정, 용매의 양, 교반 에너지, 및 다양한 첨가제의 내포(또는 제외), 표면 개질제의 내포, 및 침전 온도의 조합을 통해 제어될 수 있다.

[0031] 침전 공정에 사용되는 내부 공여체의 유형 또한 촉매 성분 형태에 영향을 미친다. 촉매 성분의 형태와 촉매 성능은 전자 공여체를 첨가함으로써 충분히 제어된다. 전자 공여체는 침전 공정과 촉매 성분 형태를 제어하고, 촉매 성분에 통합된다. 따라서 전자 공여체 또한 중합 공정에서의 촉매 성능을 정의한다.

[0032] 상기 공정에 첨가되는 첨가제의 변화에 의해, 라즈베리(즉, 핵과) 모양, 둥근 라즈베리 모양, 둥근 모양 및 실질적으로 구형인 과립형 촉매 성분 형태가 제조될 수 있다. 아크릴레이트(즉, 표면 개질제)와 조합된 디-(C_1-C_{12})-알킬에테르를 내부 공여체와 함께 사용하여 구형 촉매 성분을 제조할 수 있다. 형성 후, 마그네슘-함유 용액은 임의적으로 할로겐화제로 처리될 수 있다. 할로겐화제는, 마그네슘 원자로 전달될 수 있는 하나 이상의 할로겐 원자를 함유하는 유기 또는 무기 화합물일 수 있다. 특정 실시양태에서, 할로겐화제는 염소를 함유한다. 특정 실시양태에서, 할로겐화제는 아릴로일 클로라이드, 알카노일 클로라이드 및 알킬 클로라이드로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, 할로겐화제는 벤조일 클로라이드, 푸로일 클로라이드, 아세틸 클로라이드, 선형 또는 분지형 (C_2-C_6) 알킬 클로라이드, 및 (C_2-C_6) 알카노일 클로라이드로부터 선택된다. 다른 실시양태에서, 할로겐화제는 아릴로일 클로라이드, 알카노일 클로라이드 및 알킬 클로라이드, HCl, $TiCl_4$, R_nTiCl_{4-n}, CCl_4, R_nSiCl_{4-n}, 및 R_nAlCl_{3-n} 중에서 선택되며, 이때 R은 알킬, 사이클로알킬, 방향족 또는 알콕시를 나타내고, n은 $0<n<4$를 만족하는 정수이고, 할로겐화제 대 마그네슘 화합물의 비율은 몰 기준으로 적어도 1:1이다.

[0033] 고체 예비촉매(precatalyst) 성분의 제조에 사용되는 마그네슘 화합물은, 예를 들어 환원성이 없는 마그네슘 화합물을 포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 환원성이 없는 마그네슘 화합물은 할로겐-함유 마그네슘 화합물이다. 환원성을 갖지 않는 할라이드-함유 마그네슘의 구체적인 예에는 염화마그네슘, 브롬화마그네슘, 요오드화마그네슘 및 불화마그네슘과 같은 할로겐화 마그네슘; 메톡시 염화마그네슘, 에톡시 염화마그네슘, 이소프로폭시 염화마그네슘, 부톡시 염화마그네슘 및 옥톡시 염화마그네슘과 같은 알콕시 할로겐화 마그네슘; 페녹시 염화마그네슘 및 메틸페녹시 염화마그네슘과 같은 아릴옥시 할로겐화 마그네슘; 에톡시 마그네슘, 이소프로폭시 마그네슘, 부톡시 마그네슘, n-옥톡시 마그네슘 및 2-에틸헥속시 마그네슘과 같은 알콕시 마그네슘; 페녹시 마그네슘 및 디메틸페녹시 마그네슘과 같은 아릴옥시 마그네슘; 라우르산 마그네슘 및 스테아르산 마그네슘과 같은 마그네슘의 카복실산염 등을 들 수 있다. 이러한 마그네슘 화합물은 액체 또는 고체 상태일 수 있다. 일부 실시양태에서, 할라이드-함유 마그네슘은 $Mg(OR')_xX'_{2-x}$로 표시될 수 있으며, 여기서 각각의 R'는 독립적으로 할로겐으로 임의적으로 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 할로겐으로 임의적으로 치환된 C_3-C_{20} 사이클로알킬알킬이고, X'는 Br, Cl 또는 I이고, x는 0, 1 또는 2이다.

[0034] 상기 언급한 바와 같이, 내부 전자 공여체는 비-프탈레이트 전자 공여체일 수 있다. 예를 들어, 내부 전자 공여체는 하기 식으로 표시될 수 있다:

[0035] 

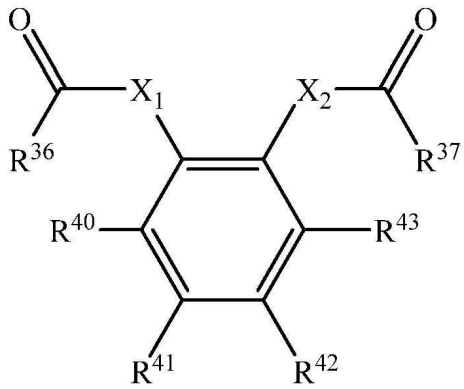
[0036] 상기 화학식에서, R^{15} 내지 R^{20}은 각각 독립적으로 H, 헤테로원자, 알킬, 사이클로알킬, 사이클로알킬알킬, 아릴, 아르알킬, 헤테로사이클릴, 헤테로사이클릴알킬, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴알킬이고; q는 0 내지 12의 정수이다. 일부 실시양태에서, R^{15} 내지 R^{20}은 각각 독립적으로 F, Cl, Br, I, NR^{46}_2, SiR^{80}_3, 알킬, 사이클로알킬, 사이클로알킬알킬, 아릴, 아르알킬, 헤테로사이클릴, 헤테로사이클릴알킬, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴알킬이고; q

는 0 내지 12의 정수이고, 각각의 R^{46}은 H, C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{20} 아릴 또는 알킬아릴로부터 독립적으로 선택된다.

각각의 R^{80}은 개별적으로 알킬, 사이클로알킬, 알콕시, 사이클로알킬알킬, 아릴, 아르알킬, 헤테로사이클릴, 헤테로사이클릴알킬, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴알킬이다.

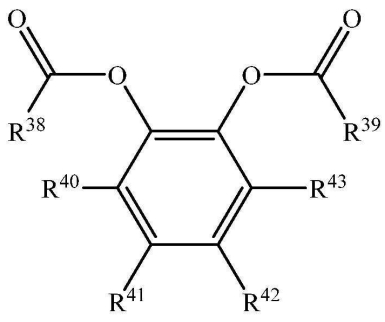
[0037] 상기 언급한 바와 같이, 고체 촉매 성분은 하나 이상의 추가 내부 전자 공여체를 함유할 수 있다. 일부 실시양태에서, 적어도 하나의 추가 내부 전자 공여체는 아릴 디에스테르, 디에테르, 석시네이트, 유기산 에스테르, 폴리카복실산 에스테르, 폴리하이드록시 에스테르, 헤테로사이클릭 폴리카복실산 에스테르, 적어도 하나의 에테르기 및 적어도 하나의 케톤 기를 갖는 화합물, 또는 이들 중 임의의 2개 이상의 혼합물을 포함한다. 일부 실시양태에서, 적어도 하나의 추가적인 내부 전자 공여체는 아릴 디에스테르, 아실화 카테콜, 탄산화된 카테콜, 또는 알콕시알킬 에테르를 포함한다. 일부 실시양태에서, 적어도 하나의 추가적인 내부 전자 공여체는 아릴 디에스테르를 포함한다.

[0038] 일부 실시양태에서, 내부 전자 공여체 또는 (상기 내부 전자 공여체와 상이할 수 있는) 적어도 하나의 추가의 내부 전자 공여체는 하기 식 중 하나로 표시될 수 있다:



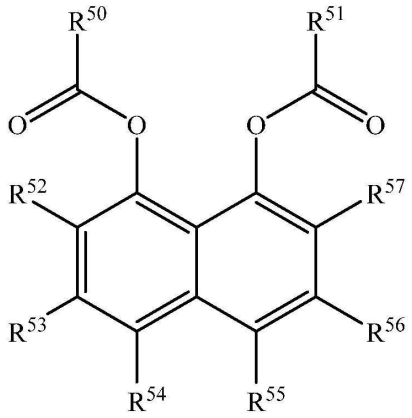
[0039]

[0040] [여기서, R^{40} 내지 R^{43}은 각각 독립적으로 H, 헤테로원자, 알킬, 사이클로알킬, 사이클로알킬알킬, 아릴, 아르알킬, 알킬 아릴, 또는 $-OR^{44}$ 중에서 선택되며, 여기서 R^{44}는 C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_6-C_{20} 아르알킬, 또는 C_6-C_{20} 알킬아릴이고; R^{36} 및 R^{37}은 각각 독립적으로 F, Cl, Br, I, 알킬, 사이클로알킬, 사이클로알킬알킬, 아릴, 아르알킬, 알킬아릴, $-OR^{45}$ 또는 $-NR^{46}_2$ 중에서 선택되고; R^{45}는 C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{20} 아릴 또는 알킬아릴이고; X_1 및 X_2는 각각 O, S 또는 NR^{47}이고; R^{47}은 H, C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_6-C_{20} 아르알킬임]; 또는



[0041]

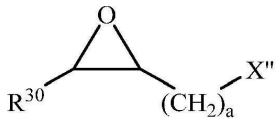
[0042] [여기서, R^{38}, R^{39}, R^{40}, R^{41}, R^{42}, 및 R^{43}은 각각 독립적으로 H, 헤테로원자, 알킬, 사이클로알킬, 사이클로알킬알킬, 아릴, 알킬아릴, 헤테로사이클릴, 헤테로사이클릴 알킬, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴 알킬임]; 또는

[0043] 

[0044] [여기서, R^{50} 내지 R^{57}은 각각 독립적으로 H, 헤테로원자, 알킬, 사이클로알킬, 사이클로알킬알킬, 아릴, 아르알킬, 헤테로사이클릴, 헤테로사이클릴알킬, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴알킬임].

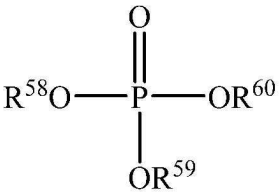
[0045] 상기 내부 전자 공여체는 고체 촉매 성분의 총 고체 중량을 기준으로 약 3 중량% 내지 약 25 중량%로 존재할 수 있다.

[0046] 상기 언급한 바와 같이, 상기 균질 용액은 에폭시 화합물을 포함한다. 에폭시 화합물은 단량체, 이량체, 올리고머 또는 중합체 형태로 적어도 하나의 에폭시기를 갖는 화합물을 포함할 수 있다. 에폭시 화합물의 예는 지방족 에폭시 화합물, 지환족 에폭시 화합물, 방향족 에폭시 화합물 등을 포함할 수 있지만 이에 국한되지는 않는다. 지방족 에폭시 화합물의 예로는 할로겐화 지방족 에폭시 화합물, 케토기를 갖는 지방족 에폭시 화합물, 에테르 결합을 갖는 지방족 에폭시 화합물, 에스테르 결합을 갖는 지방족 에폭시 화합물, 3차 아미노기를 갖는 지방족 에폭시 화합물, 시아노기를 갖는 지방족 에폭시 화합물 등을 포함할 수 있으나 이에 국한되지는 않는다. 환형 에폭시 화합물의 예로는 할로겐화 지환족 에폭시 화합물, 케토기를 갖는 지환족 에폭시 화합물, 에테르 결합을 갖는 지환족 에폭시 화합물, 에스테르 결합을 갖는 지환족 에폭시 화합물, 3차 아미노기를 갖는 지환족 에폭시 화합물, 시아노기를 갖는 지환족 에폭시 화합물 등을 포함할 수 있으나 이에 국한되지는 않는다. 방향족 에폭시 화합물의 예로는 할로겐화 방향족 에폭시 화합물, 케토기를 갖는 방향족 에폭시 화합물, 에테르 결합을 갖는 방향족 에폭시 화합물, 에스테르 결합을 갖는 방향족 에폭시 화합물, 3급 아미노기를 갖는 방향족 에폭시 화합물, 시아노 기를을 갖는 방향족 에폭시 화합물 등을 포함할 수 있으나 이에 국한되지는 않는다.

[0047] 예시적인 에폭시 화합물은 화학식  으로 표시되는 글리시딜-함유 화합물일 수 있으며, 여기서 a는 1, 2, 3, 4 또는 5이고; X"는 알킬, F, Cl, Br 또는 I이고; R^{30}은 알킬, 아릴 또는 사이클릴이다. 일부 실시양태에서, X"는 메틸, 에틸, F, Cl, Br 또는 I이다.

[0048] 에폭시 화합물의 구체적인 예로는 에피플루오로히드린, 에피클로로히드린, 에피브로모히드린, 헥사플루오로프로필렌 옥사이드, 1,2-에폭시-4-플루오로부탄, 1-(2,3-에폭시프로필)-4-플루오로벤젠, 1-(3,4-에폭시부틸)-2-플루오로벤젠, 에폭시프로필)-4-클로로벤젠, 1-(3,4-에폭시부틸)-3-클로로벤젠 등을 들 수 있으나 이에 국한되지 않는다. 할로겐화 지환족 에폭시 화합물의 구체적인 예에는 4-플루오로-1,2-사이클로헥센옥사이드, 6-클로로-2,3 에폭시비사이클로[2,2,1]헵탄 등이 포함된다. 할로겐화 방향족 에폭시 화합물의 구체적인 예에는 4-플루오로스티렌 옥사이드, 1-(1,2-에폭시프로필)-3-트리플루오로벤젠 등이 포함될 수 있다.

[0049] 일부 실시양태에서, 반응 혼합물은 유기 인 화합물을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 유기 인 화합물은 하기와 같이 표시된다:

[0050] 

[0051] (여기서, R^{58}, R^{59} 및 R^{60}은 각각 독립적으로 C_1-C_{10} 알킬이다). 예시적인 유기 인 화합물은 트리메틸 포스페이트, 트리에틸 포스페이트, 트리부틸 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리메틸 포스파이트, 트리에틸 포스파이트, 트리부틸 포스파이트 및 트리페닐 포스파이트를 포함할 수 있으나 이에 국한되지 않는다.

[0052] 상기 균질 용액은 또한 임의적으로 계면활성제로서 유기 규소 화합물을 함유할 수 있다. 유기 규소 화합물은 적어도 하나의 수소 리간드(탄화수소기)를 갖는 규소를 함유할 수 있다. 탄화수소기의 일반적인 예에는 알킬 기, 사이클로알킬 기, (사이클로알킬)메틸렌 기, 알켄 기, 방향족 기 등이 포함된다.

[0053] 실시양태에서, 유기 규소 화합물은 하기 화학식 IV로 표시된다:

[0054] $R_nSi(OR')_{4-n}$ (IV).

[0055] 화학식 IV에서, R 및 R'는 각각 독립적으로 탄화수소기를 나타내고, n은 0≤n≤4이다. 다른 실시양태에서, 유기 실란은 실란 또는 폴리실록산이다.

[0056] 화학식 IV의 유기 규소 화합물의 구체적인 예는 트리메틸메톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 디이소부틸디메톡시실란, t-부틸메틸디메톡시실란, t-부틸메틸디에톡시실란, t-아밀메틸디에톡시실란, 사이클로펜틸디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 페닐메틸디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 비스-o-톨릴디메톡시실란, 비스-m-톨릴디메톡시실란, 비스-p-톨릴디메톡시실란, 비스-p-톨릴디에톡시실란, 비스에틸페닐디메톡시실란, 디사이클로헥실디메톡시실란, 사이클로헥실메틸디메톡시실란, 사이클로헥실메틸디에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, 데실트리메톡시실란, 데실트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 감마-클로로프로필트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, t-부틸트리에톡시실란, n-부틸트리에톡시실란, 이소-부틸트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 감마아미노프로필 트리에톡시실란, 콜로트리에톡시실란, 에틸트리이소프로폭시실란, 비닐트리부톡시실란, 사이클로헥실트리메톡시실란, 사이클로헥실트리에톡시실란, 2-노보난트리메톡시실란, 2-노보난트리에톡시실란, 2-노보난메틸디메톡시실란, 에틸실리케이트, 부틸실리케이트, 트리메틸페녹시실란 및 메틸트리알릴옥시실란을 포함하지만, 이에 국한되지 않는다.

[0057] 하나의 실시양태에서, 유기 규소 화합물은 하기 화학식 V로 표시된다:

[0058] $SiRR'_m(OR")_{3-m}$ (V).

[0059] 화학식 V에서, 0≤m<3, 예를 들어 0≤m<2이고; R은 독립적으로 고리형 탄화수소 또는 치환된 고리형 탄화수소기를 나타낸다. R 기의 구체적인 예는 사이클로프로필; 사이클로부틸; 사이클로펜틸; 2-메틸사이클로펜틸; 3-메틸사이클로펜틸; 2-에틸사이클로펜틸; 3-프로필사이클로펜틸; 3-이소프로필사이클로펜틸; 3-부틸사이클로펜틸; 3-3급-부틸 사이클로펜틸; 2,2-디메틸사이클로펜틸; 2,3-디메틸사이클로펜틸; 2,5-디메틸사이클로펜틸; 2,2,5-트리메틸사이클로펜틸; 2,3,4,5-테트라메틸사이클로펜틸; 2,2,5,5-테트라메틸사이클로펜틸; 1-사이클로펜틸프로필; 1-메틸-1-사이클로펜틸에틸; 사이클로펜테닐; 2-사이클로펜테닐; 3-사이클로펜테닐; 2-메틸-1-사이클로펜테닐; 2-메틸-3-사이클로펜테닐; 3-메틸-3-사이클로펜테닐; 2-에틸-3-사이클로펜테닐; 2,2-디메틸-3-사이클로펜테닐; 2,5-디메틸-3-사이클로펜테닐; 2,3,4,5-테트라메틸-3-사이클로펜테닐; 2,2,5,5-테트라메틸-3-사이클로펜테닐; 1,3-사이클로펜타디에닐; 2,4-사이클로펜타디에닐; 1,4-사이클로펜타디에닐; 2-메틸-1,3-사이클로펜타디에닐; 2-메틸-2,4-사이클로펜타디에닐; 3-메틸-2,4-사이클로펜타디에닐; 2-에틸-2,4-사이클로펜타디에닐; 2,2-디메틸-2,4-사이클로펜타디에닐; 2,3-디메틸-2,4-사이클로펜타디에닐; 2,5-디메틸-2,4-사이클로펜타디에닐; 2,3,4,5-테트라메틸-2,4-사이클로펜타디에닐; 인데닐; 2-메틸인데닐; 2-에틸인데닐; 2-인데닐; 1-메틸-2-인데닐; 1,3-디메틸-2-인데닐; 인다닐; 2-메틸인다닐; 2-인다닐; 1,3-디메틸-2-인다닐; 4,5,6,7-테트라하이드로인데닐; 4,5,6,7-테트라하이드로-2-인데닐; 4,5,6,7-테트라하이드로-1-메틸-2-인데닐; 4,5,6,7-테트라하이드로-1,3-디메틸-2-인데닐; 플루오레닐 기; 사이클로헥실; 메틸사이클로헥실; 에틸사이클로헥실; 프로필

사이클로헥실; 이소프로필사이클로헥실; n-부틸사이클로헥실; 3급-부틸 사이클로헥실; 디메틸사이클로헥실; 및 트리메틸사이클로헥실을 포함하지만, 이에 국한되지 않는다.

[0060] 화학식 V에서, R' 및 R"는 동일하거나 상이하며, 각각 탄화수소를 나타낸다. R' 및 R"의 예는 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 알킬, 사이클로알킬, 아릴 및 아르알킬 기이다. 더욱이, R 및 R'는 알킬 기 등에 의해 연결될 수 있다. 유기 규소 화합물의 일반적인 예는, 화학식 V에서, R이 사이클로펜틸 기이고, R'가 메틸 또는 사이클로펜틸 기와 같은 알킬 기이며, R"는 알킬 기, 특히 메틸기 또는 에틸기인 것들이다.

[0061] 화학식 V의 유기 규소 화합물의 특정 예는 트리알콕시실란, 예컨대 사이클로프로필트리메톡시실란, 사이클로부틸트리메톡시실란, 사이클로펜틸트리메톡시실란, 2-메틸사이클로펜틸트리메톡시실란, 2,3-디메틸사이클로펜틸트리메톡시실란, 2,5-디메틸사이클로펜틸트리메톡시실란, 사이클로펜틸트리에톡시실란, 펜테닐트리메톡시실란, 3-사이클로펜테닐트리메톡시실란, 2,4-사이클로펜타디에닐트리메톡시실란, 인데닐트리메톡시실란 및 플루오레닐트리메톡시실란; 디알콕시실란톡시실란, 예컨대 디사이클로펜틸디메톡시실란, 비스(2-메틸사이클로펜틸)디메톡시실란, 비스(3-3급-부틸사이클로펜틸)디메톡시실란, 비스(2,3-디메틸사이클로펜틸)디메톡시실란, 비스(2,5-디메틸사이클로펜틸)디메톡시실란, 디사이클로펜틸디에톡시실란, 디사이클로부틸디에톡시실란, 사이클로프로필사이클로부틸디에톡시실란, 디사이클로펜테닐디메톡시실란, 디(3-사이클로펜테닐)디메톡시실란, 비스(2,5-디메틸-3-사이클로펜테닐)디메톡시실란, 디-2,4-사이클로펜타디에닐)디메톡시실란, 비스(2,5-디메틸-2,4-사이클로펜타디에닐)디메톡시실란, 비스(1-메틸-1-사이클로펜틸에틸)디메톡시실란, 사이클로펜틸사이클로펜테닐디메톡시실란, 사이클로펜틸사이클로펜타디에닐디메톡시실란, 디인데닐디메톡시실란, 비스(1,3-디메틸-2-인데닐)디메톡시실란, 사이클로펜타디에닐인데닐디메톡시실란, 디플루오레닐디메톡시실란, 사이클로펜틸플루오레닐디메톡시실란 및 인데닐플루오레닐디메톡시실란; 모노알콕시실란, 예컨대 트리사이클로펜틸메톡시실란, 트리사이클로펜테닐메톡시실란, 트리사이클로펜타디에닐메톡시실란, 트리사이클로펜틸에톡시실란, 디사이클로펜틸메틸메톡시실란, 디사이클로펜틸에틸메톡시실란, 디사이클로펜틸메틸에톡시실란, 사이클로펜틸디메틸메톡시실란, 사이클로펜틸디에틸메톡시실란, 사이클로펜틸디메틸에톡시실란, 비스(2,5-디메틸사이클로펜틸)사이클로펜틸메톡시실란, 디사이클로펜틸사이클로펜테닐메톡시실란, 디사이클로펜틸사이클로펜테나디에닐메톡시실란 및 디인데닐사이클로펜틸메톡시실란; 및 에틸렌비스-사이클로펜틸다이메톡시실란을 포함하지만, 이에 국한되지 않는다.

[0062] 상기 균질 용액을 형성하는 용매와 관련하여, 적합한 용매로는 탄화수소 또는 할로겐화 탄화수소 용매가 있으나 이에 국한되지는 않는다. 일부 실시양태에서, 탄화수소 용매는 방향족 또는 지방족 탄화수소이다. 추가 실시양태에서, 탄화수소 용매는 톨루엔, 에틸 벤젠, 펜탄, 헥산 및 헵탄으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, 용매는 실록산 용매를 추가로 포함한다. 추가의 특정 실시양태에서, 실록산 용매는 디메틸폴리실록산이다.

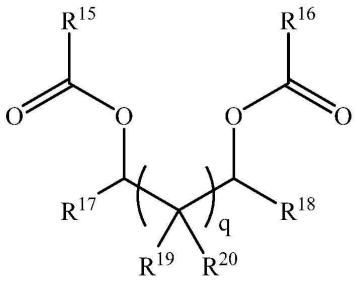
[0063] 마그네슘 화합물을 충분히 용해시키기 위해, 용매 혼합물에 불활성 희석제를 첨가할 수 있다. 불활성 희석제는, 마그네슘 화합물의 용해를 촉진할 수 있는 한, 일반적으로 방향족 탄화수소 또는 알칸일 수 있다. 방향족 탄화수소의 예에는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 클로로톨루엔 및 이들의 유도체가 포함되지만 이에 국한되지는 않는다. 알칸의 예에는 부탄, 펜탄, 헥산, 사이클로헥산, 헵탄 등과 같이 약 3 내지 약 30개의 탄소를 갖는 선형, 분지형 또는 환형 알칸이 포함된다. 이들 불활성 희석제는 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다.

[0064] 일부 실시양태에서, 상기 방법에 사용되는 티타늄 화합물(들)은 동일하거나 상이하고, $Ti(OR)_gX_{4-g}$로 표시되며, 여기서 각각의 R은 독립적으로 C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_{20} 사이클로알킬, 또는 C_6-C_{30} 아릴이고; X는 Br, Cl 또는 I이고; g는 0, 1, 2, 3 또는 4이다. 티타늄은 고체 촉매 성분의 총 고체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 약 6 중량%로 존재한다. 바람직한 티타늄 화합물은 $TiCl_4$이다.

[0065] 일부 실시양태에서, 상기 처리는 제1 티타늄 화합물을 첨가하는 동안 -35℃ 내지 30℃의 온도에서 수행되고, 첨가 완료 후의 온도는 30℃ 내지 150℃이다.

[0066] 일부 실시양태에서, 상기 방법에서 형성된 고체 촉매 성분은 약 3 마이크론 내지 약 100 마이크론(50 부피% 기준)의 입자 크기를 갖는다. 일부 실시양태에서, 고체 촉매 성분은 적어도 하나의 추가적인 내부 전자 공여체를 함유한다.

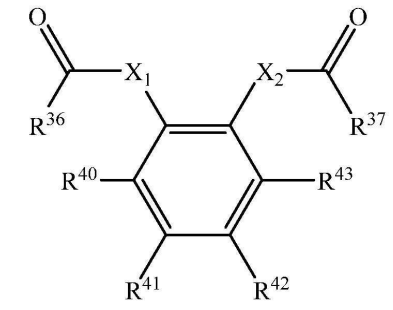
[0067] 일부 실시양태에서, 비-프탈레이트 내부 전자 공여체는 하기 화학식의 화합물로 표시된다:



[0068]

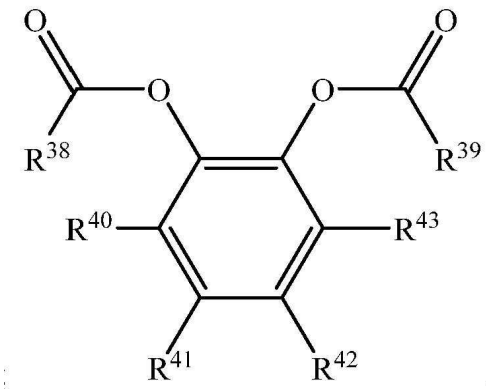
[0069] 이 화학식에서, R^{15} 내지 R^{20}은 각각 독립적으로 H, 헤테로원자, 알킬, 사이클로알킬, 사이클로알킬알킬, 아릴, 아르알킬, 헤테로사이클릴, 헤테로사이클릴알킬, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴알킬이고; q는 0 내지 12의 정수이다. 일부 실시양태에서, R^{15} 내지 R^{20}은 각각 독립적으로 F, Cl, Br, I, NR^{46}_2, SiR^{80}_3, 알킬, 사이클로알킬, 사이클로알킬알킬, 아릴, 아르알킬, 헤테로사이클릴, 헤테로사이클릴알킬, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴알킬이고; q는 0 내지 12의 정수이고, 각각의 R^{46}은 H, C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{20} 아릴 또는 알킬아릴로부터 독립적으로 선택된다. 각각의 R^{80}은 개별적으로 알킬, 사이클로알킬, 알콕시, 사이클로알킬알킬, 아릴, 아르알킬, 헤테로사이클릴, 헤테로사이클릴알킬, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴알킬이다.

[0070] 일부 실시양태에서, 비-프탈레이트 내부 전자 공여체는 하기 식 중 하나로 표시된다:



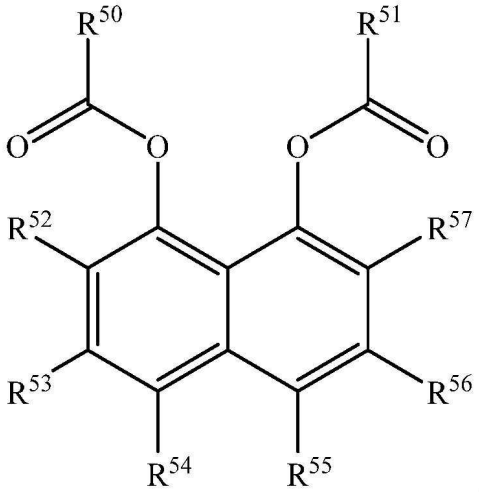
[0071]

[0072] [여기서, R^{40} 내지 R^{43}은 각각 독립적으로 H, 헤테로원자, 알킬, 사이클로알킬, 사이클로알킬알킬, 아릴, 아르알킬, 알킬 아릴, 또는 $-OR^{44}$ 중에서 선택되며, 여기서 R^{44}는 C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_6-C_{20} 아르알킬, 또는 C_6-C_{20} 알킬아릴이고; R^{36} 및 R^{37}은 각각 독립적으로 F, Cl, Br, I, 알킬, 사이클로알킬, 사이클로알킬알킬, 아릴, 아르알킬, 알킬아릴, $-OR^{45}$ 또는 $-NR^{46}_2$ 중에서 선택되고; R^{45}는 C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{20} 아릴 또는 알킬아릴이고; X_1 및 X_2는 각각 O, S 또는 NR^{47}이고; R^{47}은 H, C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_6-C_{20} 아르알킬임]; 또는



[0073] ;

[0074] [여기서, R^{38}, R^{39}, R^{40}, R^{41}, R^{42}, 및 R^{43}은 각각 독립적으로 H, 헤테로원자, 알킬, 사이클로알킬, 사이클로알킬알킬, 아릴, 알킬아릴, 헤테로사이클릴, 헤테로사이클릴 알킬, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴 알킬임]; 또는

[0075]  ;

[0076] [여기서, R^{50} 내지 R^{57}은 각각 독립적으로 H, 헤테로원자, 알킬, 사이클로알킬, 사이클로알킬알킬, 아릴, 아르알킬, 헤테로사이클릴, 헤테로사이클릴알킬, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴알킬임].

[0077] 일부 실시양태에서, R^{40} 내지 R^{43}은 각각 독립적으로 H, F, Cl, Br, I, 헤테로원자, NR^{46}_2, 알킬, 사이클로알킬, 사이클로알킬알킬, 아릴, 아르알킬, 알킬아릴, 또는 $-OR^{44}$ 중에서 선택되고, 각각의 R^{46}은 H, C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{20} 아릴 또는 알킬아릴로부터 독립적으로 선택된다. 일부 실시양태에서, R^{38}, R^{39}, R^{40}, R^{41}, R^{42}, 및 R^{43}은 각각 독립적으로 H, F, Cl, Br, I, 헤테로원자, NR^{46}_2, 알킬, 사이클로알킬, 사이클로알킬알킬, 아릴, 알킬아릴, 헤테로사이클릴, 헤테로사이클릴알킬, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴알킬이고; 각각의 R^{46}은 H, C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{20} 아릴 또는 알킬아릴로부터 독립적으로 선택된다. 일부 실시양태에서, R^{50} 내지 R^{57} 각각은 각각 독립적으로 H, F, Cl, Br, I, NR^{46}_2, SiR^{80}_3, 알킬, 사이클로알킬, 사이클로알킬알킬, 아릴, 아르알킬, 헤테로사이클릴, 헤테로사이클릴알킬, 헤테로아릴, 또는 헤테로아릴알킬이고; 각각의 R^{46}은 H, C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{20} 아릴 또는 알킬아릴로부터 독립적으로 선택된다. 각각의 R^{80}은 개별적으로 알킬, 알콕시, 사이클로알킬, 사이클로알킬알킬, 아릴, 아르알킬, 헤테로사이클릴, 헤테로사이클릴알킬, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴알킬이다.

[0078] 전자 공여체의 예에는 유기산 에스테르와 같은 산소 함유 전자 공여체가 포함된다. 구체적인 예에는 디에틸 에틸말로네이트, 디에틸 프로필말로네이트, 디에틸 이소프로필 말로네이트, 디에틸 부틸말로네이트, 디에틸 1,2-사이클로헥산디카복실레이트, 디-2-에틸헥실 1,2-사이클로헥산디카복실레이트, 디-2-이소노닐 1,2-사이클로헥산디카복실레이트, 메틸 벤조에이트, 에틸 벤조에이트, 프로필 벤조에이트, 부틸 벤조에이트, 옥틸 벤조에이트, 사이클로헥실 벤조에이트, 페닐 벤조에이트, 벤질 벤조에이트, 메틸 톨루에이트, 에틸 톨루에이트, 아밀 톨루에이트, 에틸 에틸벤조에이트, 메틸 아니세이트, 에틸 아니세이트, 에틸 에톡시벤조에이트, 디에틸 석시네이트, 디프로필 석시네이트, 디이소프로필 석시네이트, 디부틸 석시네이트, 디이소부틸석시네이트, 디옥틸 석시네이트, 디이소노닐 석시네이트, 및 디에테르 화합물, 예컨대 9,9-비스(메톡시메틸)플루오린, 2-이소프로필-2-이소펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-사이클로헥실-1,3-디메톡시프로판이 포함되지만 이에 국한되지는 않는다.

[0079] 하나의 실시양태에서, 고체 촉매 성분이 형성되는 경우, 계면활성제가 사용될 수 있다. 계면활성제는 고체 촉매 성분 및 촉매 시스템의 많은 유익한 특성에 기여할 수 있다. 표면 개질제의 일반적인 예로는 중합체 계면활성제, 예컨대 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리알킬 메타크릴레이트 또는 안정화 및 유화가 가능한 임의의 기타 계면활성제가 포함된다. 계면활성제는 당업계에 알려져 있으며, 많은 계면활성제가 문헌

[McCutcheon's "Volume I: Emulsifiers and Detergents", 2001, North American Edition, Manufacturing Confectioner Publishing Co., Glen Rock, NJ, pp. 1-233]에 기재되어 있으며, 이 문헌에는 다수의 계면활성제가 기재되어 있으며 이에 관한 개시를 참조로 본원에 인용한다. 폴리알킬 메타크릴레이트는 하나 이상의 메타크릴레이트 단량체, 예를 들어 2개 이상의 서로 다른 메타크릴레이트 단량체, 3개 이상의 서로 다른 메타크릴레이트 단량체 등을 함유할 수 있는 중합체이다. 또한, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 중합체는, 중합체 계면활성제가 적어도 약 40 중량%의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체를 함유하는 한, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체 이외의 단량체를 함유할 수 있다.

[0080] 공지된 중합 기술을 사용하여 중합체 계면활성제로 중합될 수 있는 단량체의 예에는 아크릴레이트; 3급-부틸 아크릴레이트; n-헥실 아크릴레이트; 메타크릴레이트; 메틸 메타크릴레이트; 에틸 메타크릴레이트; 프로필 메타크릴레이트; 이소프로필 메타크릴레이트; n-부틸 메타크릴레이트; t-부틸 메타크릴레이트; 이소부틸 메타크릴레이트; 펜틸 메타크릴레이트; 이소아밀 메타크릴레이트; n-헥실 메타크릴레이트; 이소데실 메타크릴레이트; 라우릴 메타크릴레이트; 스테아릴 메타크릴레이트; 이소옥틸 아크릴레이트; 라우릴 아크릴레이트; 스테아릴 아크릴레이트; 사이클로헥실 아크릴레이트; 사이클로헥실 메타크릴레이트; 메톡시에틸 아크릴레이트; 이소벤질 아크릴레이트; 이소데실 아크릴레이트; n-도데실 아크릴레이트; 벤질 아크릴레이트; 이소보닐 아크릴레이트; 이소보닐 아크릴레이트; 이소보닐 메타크릴레이트; 2-하이드록시에틸 아크릴레이트; 2-하이드록시프로필 아크릴레이트; 2-메톡시에틸 아크릴레이트; 2-메톡시부틸 아크릴레이트; 2-(2-에톡시에톡시)에틸 아크릴레이트; 2-페녹시에틸 아크릴레이트; 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트; 2-(2-페녹시에톡시)에틸 아크릴레이트; 메톡시화 트리프로필렌 글리콜 모노아크릴레이트; 1,6-헥산 디올 디아크릴레이트; 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트; 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트; 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트; 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트; 부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트; 트리메틸올프로판-3-에톡실레이트 트리아크릴레이트; 1,4-부탄디올 디아크릴레이트; 1,9-노난디올 디아크릴레이트; 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트; 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트; 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트; 헵타프로필렌 글리콜 디아크릴레이트; 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트; 에톡시화 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트; 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트; 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트; 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트; 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트; 글리세릴 프로폭시 트리아크릴레이트; 트리스 (아크릴로일옥시에틸)포스페이트; 1-아크릴옥시-3-메타크릴옥시 글리세롤; 2-메타크릴옥시-N-에틸 모폴린; 및 알릴 메타크릴레이트 등 중 하나 이상이 포함된다.

[0081] 특정 실시양태에서, 표면 개질제는 폴리((C_1-C_6) 알킬) 아크릴레이트, 폴리((C_1-C_6) 알킬) 메타크릴레이트, 및 폴리((C_1-C_6) 알킬) 아크릴레이트와 폴리((C_1-C_6) 알킬) 메타크릴레이트의 공중합체로부터 선택된다. 실시양태에서, 표면 개질제 대 할라이드-함유 마그네슘 화합물의 비율은 1:10 내지 2:1 중량% 또는 1:5 내지 1:1 중량%이다. 시판되는 중합체 계면활성제의 예에는 RohMax Additives, GmbH로부터 입수 가능한 상표명 VISCOPLEX의 것들, 예컨대 제품 명칭 1-254, 1-256을 갖는 것, 및 Noveon /Lubrizol로부터 입수 가능한 상표명 CARBOPOL 및 PEMULEN을 갖는 것이 포함된다.

[0082] 또 다른 양태에서, 올레핀 중합에 사용하기 위한 촉매 시스템이 제공되며, 촉매 시스템은 본원에 기술된 방법에 의해 생성된 고체 촉매 성분, 유기 알루미늄 화합물, 및 임의적으로 산소 또는 질소 원자를 포함하는 유기 규소 화합물 또는 유기 외부 공여체 화합물을 포함한다.

[0083] 일부 실시양태에서, 유기 알루미늄 화합물은 알킬-알루미늄 화합물이다. 일부 실시양태에서, 알킬-알루미늄 화합물은 트리알킬 알루미늄 화합물이다. 일부 실시양태에서, 트리알킬 알루미늄 화합물은 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 또는 트리-n-옥틸알루미늄을 포함한다. 유기 알루미늄 화합물의 예시로는 비제한적으로 트리에틸 알루미늄, 트리부틸 알루미늄 및 트리헥실 알루미늄과 같은 트리알킬 알루미늄; 트리이소프레닐 알루미늄 등의 트리알케닐 알루미늄; 디에틸알루미늄클로라이드, 디부틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄브로마이드 등의 디알킬 알루미늄할라이드; 에틸 알루미늄 세스퀴클로라이드, 부틸 알루미늄 세스퀴클로라이드 및 에틸 알루미늄 세스퀴브로마이드와 같은 알킬 알루미늄 세스퀴할라이드; 에틸알루미늄디클로라이드, 프로필알루미늄 디클로라이드 및 부틸알루미늄디브로마이드와 같은 알킬알루미늄디할라이드; 디에틸알루미늄 하이드라이드 및 디부틸알루미늄 하이드라이드와 같은 디알킬 알루미늄 하이드라이드; 및 에틸알루미늄 디하이드라이드 및 프로필알루미늄 디하이드라이드와 같은 기타의 부분 수소화된 알킬알루미늄을 들 수 있다.

[0084] 유기 알루미늄 화합물은 알루미늄 대 티타늄(고체 예비촉매 성분으로부터)의 몰비가 약 5 내지 약 1,000인 양으로 촉매 시스템에 사용될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 촉매 시스템 중 알루미늄 대 티타늄의 몰비는 약 10 내지 약 700일 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 촉매 시스템 중 알루미늄 대 티타늄의 몰비는 약 25 내지 약

400일 수 있다.

[0085] 촉매 시스템은 티타늄 첨가에 의해 촉매의 침전 후에 첨가되는 고체 촉매 성분 외에 적어도 하나의 유기 규소 화합물을 함유할 수 있다. 이러한 유기 규소 화합물은 때때로 외부 전자 공여체로 지칭되며, 이는 위에서 설명한 임의의 유기 규소 화합물일 수 있다.

[0086] 유기 규소 화합물은, 올레핀 중합을 위한 지글러-나타 촉매 시스템의 한 성분으로 작용하는 외부 전자 공여체로 사용되는 경우, 촉매 활성과 관련하여 높은 성능을 유지하면서 제어 가능한 분자량 분포 및 제어 가능한 결정성을 갖는 중합체(이의 적어도 일부는 폴리올레핀임)를 얻는 능력에 기여한다.

[0087] 유기 규소 화합물은 유기 규소 화합물에 대한 유기 알루미늄 화합물의 몰비가 약 2 내지 약 90이 되도록 하는 양으로 외부 공여체로서 촉매 시스템에 사용될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 유기 규소 화합물에 대한 유기 알루미늄 화합물의 몰비는 약 5 내지 약 70이다. 또 다른 실시양태에서, 유기 규소 화합물에 대한 유기 알루미늄 화합물의 몰비는 약 7 내지 약 35이다.

[0088] 다른 양태에서, 유기 알루미늄 화합물, 및 실란 화합물을 단독으로 또는 활성 제한제와 조합하여 포함하는 하나 이상의 선택성 조절제의 존재 하에, 올레핀계 단량체를 본원에 기술된 촉매 성분과 접촉시켜 폴리올레핀 중합체를 형성하는 것을 포함하는, 올레핀계 단량체를 중합 또는 공중합하는 방법이 제공된다.

[0089] 일부 실시양태에서, 상기 중합 또는 공중합은, 실란 화합물을 단독으로 포함하거나 활성 제한제와 조합하여 포함하는 하나 이상의 선택성 제어제의 존재 하에 수행된다.

[0090] 이론에 구애됨이 없이, 전자 공여체 화합물의 사용은 생성된 촉매의 향상된 성능 특성, 예컨대 높은/향상된 촉매 활성, 높은/향상된 수소 반응, 중합체 분별 값 및 ^{13}C NMR 분석에 의해 측정된 원하는/제어가능한 결정화도 및 용융 흐름 지수 및 고온 크기 배제 크로마토그래피(HSEC)에 의해 측정된 원하는/제어가능한 분자량 을 갖는 폴리올레핀을 생성하는 능력 등에 기여하는 것으로 여겨진다.

[0091] 올레핀의 중합은 상기 기재된 촉매 시스템의 존재하에 수행될 수 있다. 일반적으로 말하면, 올레핀은 원하는 중합체 생성물을 형성하는데 적합한 조건 하에 위에서 설명한 촉매 시스템과 접촉된다. 하나의 실시양태에서, 후술하는 예비 중합이 본 중합 전에 수행된다. 다른 실시양태에서, 중합은 예비 중합 없이 수행된다. 또 다른 실시양태에서, 공중합체의 형성은 2개 이상의 중합 구역을 사용하여 수행된다.

[0092] 이와 같이 일반적으로 기술된 본 발명은, 예시로서 제공되며 본 발명을 제한하려는 의도가 아닌 하기 실시양태를 참조하여 더욱 쉽게 이해될 것이다.

[0093] **실시예**

[0094] 일반적인 촉매 제조.

[0095] 일반적으로, 본원에 기술된 촉매 성분 제조 공정은 $MgCl_2$를 에피클로로히드린(ECH), 트리부틸포스페이트(TBP) 및 톨루엔의 혼합물에 60℃에서 용해시켜 균질 용액을 형성하는 것을 포함한다. 상기 균질 용액에 내부 공여체(이는 표면 활성 화합물이자 구조 유도 분자이기도 함)를 실온에서 첨가한다. 이어서, 혼합물을 -25℃로 냉각하고 $TiCl_4$를 첨가한다. $TiCl_4$ 첨가가 완료된 후 반응 혼합물을 85-110℃로 가열한다. 고체를 톨루엔으로 세척하여 촉매 성분을 형성한다. 촉매 성분에는 티타늄, 마그네슘 및 내부 공여체가 포함되어 있다.

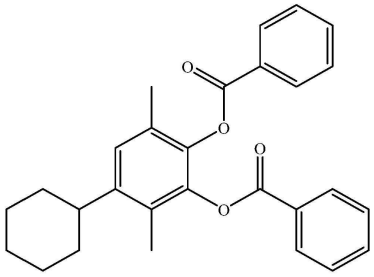
[0096] 일반적인 중합 방법.

[0097] 상기 실시예의 촉매가 프로필렌 중합 방법에 사용되는 경우, 다음 공정이 전형적이다. 반응기를 30-35℃로 냉각하고 조촉매(25 중량% 트리에틸알루미늄("TEAl") 1.5ml), 실란(즉, 사이클로헥실메틸디메톡시실란; 1ml), H_2(10 표준 리터("SL"))) 및 액체 프로필렌(1500ml)을 명시된 순서에 따라 반응기에 첨가하였다. 이어서, 촉매 성분(5-10 mg)을 질소 압력하에 광유(mineral oil) 슬러리로서 반응기에 부하하였다. 이어서, 중합을 70℃에서 1시간 동안 수행하였다. 중합 후, 반응기를 22℃로 냉각시키고, 대기압으로 배기시키고, 중합체를 수집하였다.

[0098] 실시예 1.

[0099] $MgCl_2$ 3.3g, 톨루엔 30g, TBP 9.1g, ECH 3.55g을 반응기에 충전하였다. 혼합물을 60℃로 가열하고 600RPM 교반 속도로 8시간 동안 유지하여 균질 용액을 형성하였다. 혼합물을 25℃로 냉각시키고, 톨루엔 28g 및 톨루엔 5g

중의 ID1 1.125g을 반응기에 첨가하였다. 반응기를 -25℃로 냉각시키고 65.4g의 $TiCl_4$를 반응기에 첨가하였다. 교반은 250RPM으로 설정하고 온도는 2시간에 걸쳐 35℃로 상승시킨 다음 교반하면서 30분 동안 온도를 유지하였다. 이어서, 반응물을 85℃로 가열하고 30분 동안 유지하였다. 반응 혼합물을 여과하고 고체를 수집하고 헥산으로 3회 세척하고 건조시켰다. 이 실시예에서 사용된 ID1은 하기 구조의 4-사이클로헥실-3,6-디메틸-1,2-페닐렌 디벤조에이트이다:

[0100] 
.

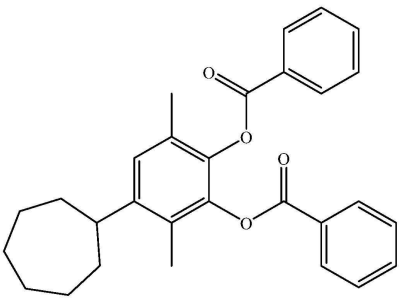
[0101] 촉매 성분은 높은 촉매 활성(CE = 64.2kg/g)과 높은 벌크 밀도("BD") 전환율(0.429g/cc)을 나타냈다.

[0102] 실시예 2.

[0103] 촉매 성분을 105℃에서 1시간 동안 및 110℃에서 30분 동안(3x) 65mL의 10% $TiCl_4$로 처리한 것을 제외하고, 실시예 1을 반복하였다. 이러한 처리의 결과, 촉매 성분 활성이 78.6kg/g으로 증가하였다.

[0104] 실시예 3.

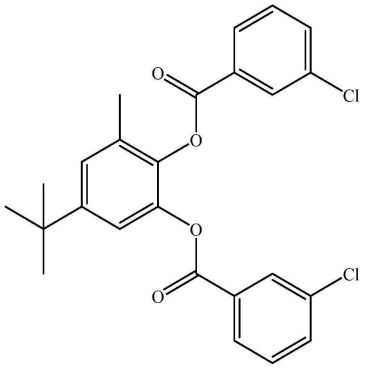
[0105] $MgCl_2$ 3.3g, 톨루엔 30g, TBP 9.1g 및 ECH 3.55g을 반응기에 충전하였다. 혼합물을 600RPM 교반 속도로 8시간 동안 60℃에서 가열하였다. 혼합물을 25℃로 냉각시킨 후, 톨루엔(22g) 및 ID2(5g의 톨루엔 중 1.125g)를 반응기에 첨가하였다. 이어서, 반응물을 -25℃로 냉각시키고 $TiCl_4$(65.4g)를 600rpm의 교반 속도로 반응기에 첨가하였다. 이어서, 반응 혼합물을 250rpm의 교반 속도로 2시간에 걸쳐 35℃로 가열하고, 그 온도에서 30분 동안 유지한 후, 85℃로 유지하고 30분 동안 이 온도를 유지하였다. 고체 침전물을 여과하여 수집하고 톨루엔(50ml)으로 3회 세척하였다. 고체 침전물을 105℃에서 1시간 동안 톨루엔 중 10% $TiCl_4$ 65 mL로 처리하고, 110℃에서 30분 동안 톨루엔 중 10% $TiCl_4$ 65 mL로 처리하였다(3회). 최종 고체를 헥산으로 세척(3회)하고 건조시켰다. 이 실시예에서 ID2는 하기 구조의 4-사이클로헵틸-3,6-디메틸-1,2-페닐렌 디벤조에이트이다:

[0106] 
.

[0107] 이 실시예에 사용된 촉매 성분은 평균 입자 크기(62.8 마이크론), 높은 활성(103.6kg/g) 및 높은 수소 반응(MFR = 35 SL에서 655.6g/10분)을 나타낸다.

[0108] 실시예 4.

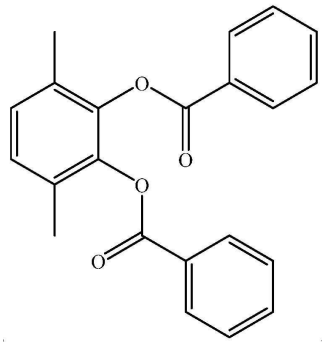
[0109] ID3을 사용하고 고체 침전물을 톨루엔 중 10% $TiCl_4$로 110℃에서 1시간 동안 처리한 것을 제외하고는, 실시예 3을 반복하였다. ID3은 하기 구조의 1,1'-[5-(1,1-디메틸에틸)-3-메틸-1,2-페닐렌]비스(3-클로로벤조에이트)이다:

[0110] 

[0111] 촉매 성분은 약 10.8 마이크론의 평균 입자 크기를 나타냈다.

[0112] 실시예 5.

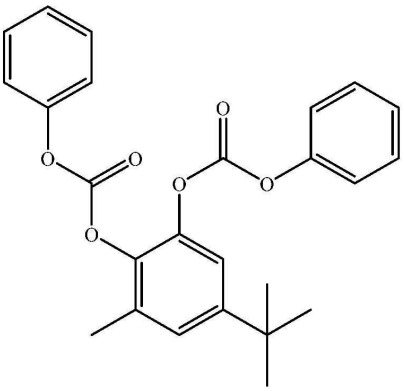
[0113] 하기 구조의 ID4 (3,6-디메틸-1,2-페닐렌 디벤조에이트)를 사용하여 실시예 4를 반복하였다:

[0114] 

[0115] 촉매 성분은 21 마이크론의 평균 입자 크기를 나타냈고, 촉매 성분은 35 SL에서 342 g/10분의 높은 용융 유량(MFR)을 갖는 폴리프로필렌(PP)을 생성하였다.

[0116] 실시예 6.

[0117] ID5를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4를 반복하였다. 생성된 촉매 성분 입자는 평균 16.9 마이크론이었고, 촉매 성분은 높은 MFR(35SL에서 582.7 g/10 min)을 갖는 PP를 생성하였다. ID5는 하기 구조의 5-(3급-부틸)-3-메틸-1,2-페닐렌 디페닐 비스(탄산염)이다:

[0118] 

[0119] 하기 실시예 7 및 8은 ID 1 및 폴리아크릴레이트 화합물(Viscoplex®-154)을 사용한 촉매 성분 제조를 기술한다. $TiCl_4$ 첨가 전에 반응 혼합물에 폴리아크릴레이트 화합물을 첨가하면 촉매 성분의 입자 크기가 감소하고 생성된 촉매의 입체 규칙성이 증가하게 된다. 실시예 8은, 촉매 성분을 $TiCl_4$/톨루엔(10 부피%)으로 추가 처리하며, 이는 실시예 7과 비교하여 촉매 활성 및 촉매 택틱성을 증가시키는 결과를 낳는다.

[0120] 실시예 7.

[0121] ID1을 첨가한 후 Viscoplex-126 0.5g을 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1을 반복하였다. 촉매는 52.6kg/g의 활성을 나타내며 XS=3.39%인 PP를 생성한다.

[0122] 실시예 8.

[0123] ID1을 첨가한 후 Viscoplex-126 0.5g을 첨가한 것을 제외하고 실시예 2를 반복하였다. 촉매는 77.6kg/g의 활성을 나타내며 XS=2.66%인 PP를 생성한다.

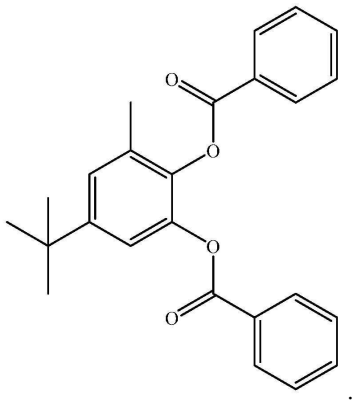
[0124] 실시예 9.

[0125] $TiCl_4$를 첨가하기 전에 1.25g의 ID1과 0.25g의 Viscoplex-126을 반응 혼합물에 첨가하고, $TiCl_4$/톨루엔 처리 동안 105℃에서 0.5g의 ID1을 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 8을 반복하였다.

[0126] 이는 내부 공여체 ID1의 2가지 배치, 즉, (1) 침전물이 형성되기 전 반응 혼합물에 ID1을 첨가할 때 및 (2) 침전물이 형성된 후에 ID1을 첨가할 때의 촉매 성분 제조를 설명한다. 그 결과는 촉매 활성, 촉매 택틱성 및 중합체 형태(벌크 밀도)가 증가함을 보여준다.

[0127] 실시예 10.

[0128] $MgCl_2$ 3.3g, $Al(O\text{-}iPr)_3$ 0.25g, 톨루엔 20g, TBP 9.1g, 실텀(Syltherm)™ 폴리디메틸실록산, "PDMS") 1.0g 및 ECH 3.55g을 반응기에 충전하였다. 혼합물을 60℃로 가열하고 600RPM 교반 속도로 8시간 동안 유지한 후, 25℃로 냉각시켰다. 이어서, 톨루엔 27g, 톨루엔 3g에 용해된 TEOS 1.5g, 및 ID6(24% 용액) 2.66g을 반응기에 첨가하였다. 반응기를 -25℃로 냉각시키고 65.4g의 $TiCl_4$를 반응기에 첨가하였다. 교반은 300RPM으로 설정하였다. 반응 혼합물을 2시간에 걸쳐 35℃로 가열한 후, 교반하면서 그 온도에서 30분 동안 유지하였다. 이어서, 반응물을 85℃로 추가로 가열하고 30분 동안 유지하였다. 고체 생성물이 침전되었고, 상층액을 경사분리한 후, 톨루엔 50 mL를 첨가하였다. 반응기를 400RPM에서 40℃로 가열하고 2.66g의 ID6(24% 용액)을 첨가하였다. 반응기를 105℃로 추가로 가열하고 1시간 동안 유지한 후, 침전시키고 경사분리하였다. 고체를 105℃에서 65mL의 10% $TiCl_4$로 처리하고, 110℃에서 65mL의 10% $TiCl_4$로 1시간 동안 처리하였다. 최종 고체를 수집하고 헥산으로 세척한 후 건조하였다. ID6은 하기 구조의 (1,1'-[5-(1,1-디메틸에틸)-3-메틸-1,2-페닐렌] 디벤조에이트)이다:

[0129] 

.

[0130] 내부 공여체는 침전 전과 침전 완료 후에 첨가되었다. 촉매는 높은 활성(91.2kg/g)을 나타내며 높은 부피밀도(0.443g/cc)를 갖는 PP를 생성한다.

[0131] 실시예 11.

[0132] $TiCl_4$ 첨가 전에 내부 공여체 ID1(0.791g), TEOS(0.500g) 및 Viscoplex®-261(0.500g)을 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 10을 반복하였다.

[0133] 실시예 12.

[0134] 105℃ 및 110℃에서 $TiCl_4$/톨루엔 처리 없이 실시예 11을 반복하였다.

[0135] 실시예 13.

[0136] ID1(1.00g) 및 TEOS(0.750g)를 105℃ 및 110℃에서 침전 처리 없이 사용한 것을 제외하고는, 실시예 10을 반복하였다.

[0137] 실시예 14(비교용).

[0138] 침전 단계에서 내부 공여체 ID2를 첨가하지 않고 실시예 2를 반복하였다. 대신, 10% $TiCl_4$/톨루엔 처리 동안 내부 공여체(ID6, 0.66g)를 고체 지지체에 첨가하였다. 이 비교예는 침전 단계에서 내부 공여체를 첨가하지 않고 촉매 성분을 제조하는 경우를 보여준다. 상응 촉매는 불규칙한 형태와 낮은 부피 밀도(0.237g/cc)를 갖는 PP 입자를 생성한다(도 4 참조).

[0139] 실시예 15(비교용).

[0140] 균질 용액에 프탈산 무수물(PA, 0.60g)을 첨가한 것을 제외하고는, 비교예 1을 반복하였다. 이 비교예는 PA를 계면활성제로 사용하여 촉매 성분을 제조하는 경우를 보여준다. 촉매 성분에는 프탈레이트 불순물인 DICPP(디이소프로필클로로프탈레이트)(1.23%), 염화프탈로일(PhCl)(0.35%)이 포함되어 있다.

[0141] 실시예 16. 시험

[0142] 상기 고체 촉매 성분 또는 고체 침전물은 에틸렌 중합 공정에 사용될 수 있다. 표 1은 실시예 10 내지 13의 고체 침전물로 생성된 촉매 활성 및 폴리에틸렌 특성을 보여준다. 중합은 1갤런 반응기에서 헥산 중에서 수행되었다. 반응기를 1시간 동안 질소 하에 100℃에서 퍼징하였다. 실온에서, 헵탄 중 25중량% 트리에틸알루미늄(TEAL) 0.6ml를 반응기에 첨가하였다. 이어서, 헥산 1500ml를 첨가하고, 위에서 제조한 촉매 10mg을 반응기에 첨가하였다. 반응기를 H_2 (6 SL 또는 30 SL)로 가압한 다음, 에틸렌으로 116 psig까지 채웠다. 반응기를 80℃로 가열하고 2시간 동안 유지하였다. 유지가 끝나면 반응기를 배기하고 중합체를 회수하였다.

[0143] 표 1. 에틸렌 중합 데이터(실시예 16)

촉매	H2 (#,SL)	CE, kg/g	B/D, g/cc	MI	MI10	HLMI	비율	D50, μ	스팬 (SPAN)
11	6	19.4	0.259	0.845	7,820	29.253	34.619	319	0.550
11	30	13.2	0.196	32.780	299.612	433.838	13.235	290	0.593
12	6	23.8	0.232	1,573	14.774	56.139	35.689	391	0.694
12	30	30.3	0.246	47.404	431.537	448.798	9,468	374	0.985
10	6	19.0	0.282	1.135	11.537	44.670	39.357	241	1.060
10	30	4.6	0.250	21.715	186.999	416.618	19.186	248	0.808
13	6	27.5	0.195	1.041	12.313	47.034	45.182	834	0.785
13	30	22.3	0.172	40.693	363.146	457.635	11.246	599	1.104

[0144]

[0145] 실시예 1 내지 6은 다양한 내부 공여체를 사용한 촉매 성분 제조 및 프로필렌 중합에서의 촉매 거동을 입증한다. 상기 실시예들은 촉매 형태(촉매 입자 크기) 및 촉매 성능(표 2; 촉매 활성, 촉매 전술성 및 수소 반응)에 대한 내부 공여체의 영향을 보여준다.

[0146] **표 2. 다양한 내부 공여체로 제조된 촉매 성분의 특성분석 및 벌크 프로필렌 중합 데이터**

실시예	내부 공여체, (ID wt/ $MgCl_2$ wt)	D50, μ	스팬	Ti%	Mg%	D%	CE kg/g	MFR, g/10분	XS,%	BD, g/cc	PP D50, μ	PP 스팬
1	ID 1(0.34)	N/A	N/A	4.56	14.21	18.0	64.2	2.88	3.65	0.429	924	0.621
2	ID 1(0.34)	18.0	0.834	5.59	14.32	20.3	78.6	1.74	4.48	0.373	1165	1.000
3	ID 1(0.34)	62.8	0.729	6.63	14.67	15.7	103.6	9.5 (655.6*)	4.03	0.348	2728	0.880
4	ID 2(0.34)	10.8	0.835	6.10	13.42	10.3	76.2	6.5	5.01	0.380	560	1.272
5	ID 3(0.34)	21.4	0.866	6.98	12.89	6.3	45.2	28.6 (342.0*)	5.22	0.309	862	0.823
6	ID 4(0.34)	16.9	0.721	3.90	16.07		38.3	33.2 (582.7*)	2.37	0.400	602	1.312

*H_2 =35 SL을 사용한 중합 시의 MFR

[0147]

[0148] **표 3. 내부 공여체 및 기타 첨가제로 제조된 촉매 성분의 특성분석 및 벌크 프로필렌 중합 데이터**

실시예	내부 공여체(ID/$MgCl_2$ wt)	기타첨가제 (wt /$MgCl_2$)	D50, μ	스팬	Ti%	Mg%	D%	CE kg/g	MFR, g/10분	XS,%	BD, g/cc	PP D50, μ	PP 스팬
7	ID 1 (0.34)	비스코플렉스 (0.15)	N/A	N/A	4.30	13.06	18.6	52.6	2.25	3.39	0.389	504	2.100
8	ID 1 (0.34)	비스코플렉스 (0.15)	8.5	0.920			19.2	77.6	1.32	2.66	0.385	1153	1.00
9	ID 1 (0.38+ 0.15)	비스코플렉스 (0.07)	11.7	0.662	3.24	13.27	23.7	82.4	0.98	1.91	0.448	549	0.812
10	ID 6 (0.19+ 0.19)	실텀(0.07) , TEOS(0.45)	8.9	0.982	3.94	15.76	17.1	91.2	0.25	1.9	0.443	495	1.204
11	ID 1 (0.24)	실썸(0.30) , TEOS(0.15) , 비스코플렉스(0.15)	10.9	0.834	6.50	13.54	12.2	68.0	2.71	4.48	N/A	N/A	N/A
14 (비교)	ID 6		7.12	1.356	2.82	18.48	7.41	51.4	2.86	4.07	0.237	1393	1.057
15 (비교)	ID 6	PA	14.0	1.067	2.28	19.29	9.26	65.7	2.86	0.20	0.417	486	1.749

[0149]

[0150] 약어 및 정의

[0151] "D_{10}"은 입자의 10%가 해당 크기보다 작을 때의 입자의 크기(직경)를 나타내며, "D_{50}"은 입자의 50%가 해당 크기보다 작을 때의 입자의 크기를 나타내며, "D_{90}"은 입자의 90%가 해당 크기보다 작을 때의 입자의 크기를 나타낸다.

[0152] "스팬"은 입자의 입자 크기 분포를 나타낸다. 그 값은 다음 공식에 따라 계산할 수 있다: 스팬 = $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$.

[0153] D 또는 스팬 값 앞의 "PP"는 표시된 촉매를 사용하여 제조된 폴리프로필렌에 대한 D 값 또는 스팬 값임을 나타낸다.

[0154] "BD"는 벌크 밀도(Bulk Density)의 약어이며, g/ml 단위로 표시된다.

[0155] "CE"는 촉매 효율의 약어이며, 1시간 동안 중합 중의 촉매 그램당 중합체 Kg 단위(Kg/g)로 보고된다.

[0156] "MFR"은 용융 유속(melt flow rate)의 약어이며, (달리 표시되지 않는 한) g/10분 단위로 보고된다. MFR은 ASTM 표준 D1238.T에 따라 측정된다.

[0157] 실텀(SYLTHERM®)은 Dow Chemical에서 시판되는 폴리디메틸 실록산(PDMS)의 상표명이다.

[0158] 비스코플렉스(VISCOPLEX®)는 Evonik에서 입수할 수 있는 폴리알킬 메타크릴레이트의 상표명이다.

[0159] EB는 에틸벤조에이트의 약어이다.

[0160] TBP는 트리부틸 포스페이트의 약어이다.

[0161] ECH는 에피클로로히드린의 약어이다.

[0162] TEOS는 테트라에틸 오르토실리케이트의 약어이다.

[0163] XS는 자일렌 가용분(xylene solubles)의 약어이고, (달리 표시되지 않는 한) 중량% 단위로 보고된다.

[0164] 특정 실시양태가 예시되고 설명되었지만, 이하 청구범위에 정의된 더 넓은 측면의 기술로부터 벗어나지 않고 당업자에 따라 변경 및 수정이 이루어질 수 있다는 것이 이해되어야한다.

[0165] 명세서에 예시적으로 설명된 실시양태는 본원에 구체적으로 개시되지 않은 임의의 요소(들), 제한 또는 한계 없이 적절하게 실시될 수 있다. 따라서, 예를 들어, "포함하는", "비롯한", "함유하는" 등의 용어는 제한 없이 광

범위하게 해석되어야한다. 또한, 본 문서에 사용된 용어와 표현은 설명 용어로 사용된 것으로 한정적이지 않으며, 이러한 용어와 표현을 사용함에 있어 도시되고 설명된 특징과 동등한 것 또는 그 일부를 배제하려는 의도가 없고, 청구된 기술의 범위 내에서 다양한 변형이 가능하다는 것을 인식하여야 한다. 또한, "본질적으로 이루어지는"이라는 문구는, 구체적으로 언급된 요소와 청구된 기술의 기본적이고 새로운 특성에 실질적으로 영향을 미치지 않는 추가 요소를 포함하는 것으로 이해된다. "이루어지는"이라는 문구는 지정되지 않은 모든 요소를 제외한다.

[0166] 본 개시는 본 출원에 설명된 특정 실시양태의 관점에 제한되지 않는다. 당업자에게 명백한 바와 같이, 그 정신과 범위를 벗어나지 않고 많은 수정 및 변형이 이루어질 수 있다. 본원에 열거된 것 외에도 본 개시의 범위 내에서 기능적으로 동등한 방법 및 구성은 전술한 설명으로부터 당업자에게 명백할 것이다. 이러한 수정 및 변형은 첨부된 청구범위의 범위 내에 속하는 것으로 의도된다. 본 개시는 첨부된 청구범위의 조건과 그러한 청구범위에 부여된 등가물의 전체 범위에 의해서만 제한된다. 본 개시는 물론 다양할 수 있는 특정 방법, 시약, 화합물, 조성물 또는 생물학적 시스템에 제한되지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본원에 사용된 용어는 단지 특정 실시양태를 설명하기 위한 것이며 제한하려는 의도가 아니라는 점을 이해해야 한다.

[0167] 또한, 본 개시의 특징 또는 측면이 마쿠쉬(Markush) 그룹의 형태로 기술되는 경우, 당업자는 본 개시가 또한 그에 의해 마쿠쉬 그룹의 임의의 개별 구성원 또는 구성원 하위 그룹의 형태로 기술된다는 것을 인식할 것이다.

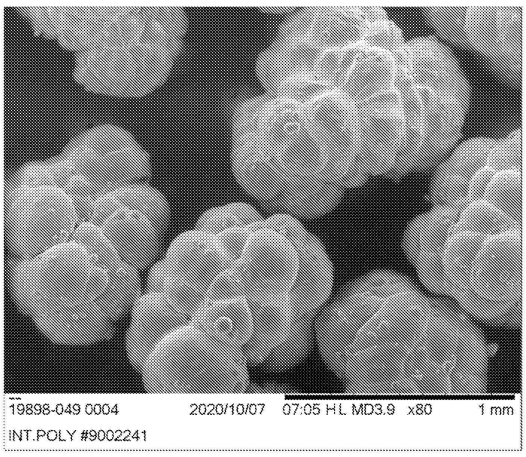
[0168] 당업자가 이해하는 바와 같이, 임의의 및 모든 목적을 위해, 특히 서면 설명을 제공하는 양태에서, 본원에 개시된 모든 범위는 또한 임의의 및 모든 가능한 하위 범위 및 그의 하위 범위의 조합을 포함한다. 나열된 임의의 범위는 동일한 범위가 적어도 동일한 2분의 1, 3분의 1, 4분의 1, 5분의 1, 10분의 1 등으로 분할되는 것을 충분히 설명하고 가능하게 하는 것으로 쉽게 인식될 수 있다. 비제한적인 예로서, 본원에 논의된 각각의 범위는 하위 1/3, 중간 1/3 및 상위 1/3 등으로 쉽게 분할될 수 있다. 또한 당업자라면 이해할 수 있듯이, "이하", "적어도", "초과", "미만" 등과 같은 모든 표현은 언급된 숫자를 포함하고, 위에서 설명한 대로 하위 범위로 나중에 분류될 수 있는 범위를 지칭한다. 마지막으로, 당업자가 이해하는 바와 같이, 범위에는 각각의 개별 구성원이 포함된다.

[0169] 간행물, 특허 출원, 등록된 특허 및 기타 문서는 각각의 개별 간행물, 특허 출원, 등록된 특허 또는 기타 문서가 참조로 포함되도록 구체적이고 개별적으로 표시된 것처럼 참조로 여기에 인용되어 포함된다. 전체적으로. 참조로 포함된 문헌에 포함된 정의는 본 개시의 정의와 모순되는 것은 제외된다.

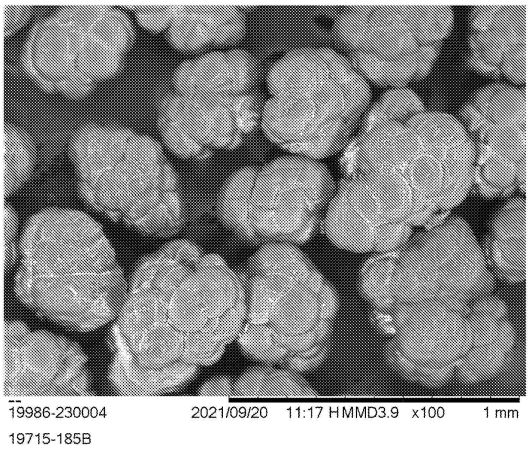
[0170] 다른 실시양태는 이후의 청구범위에 설명되어 있다.

도면

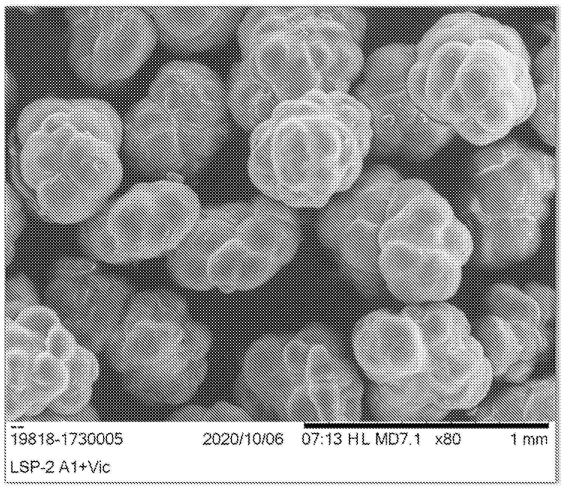
도면1



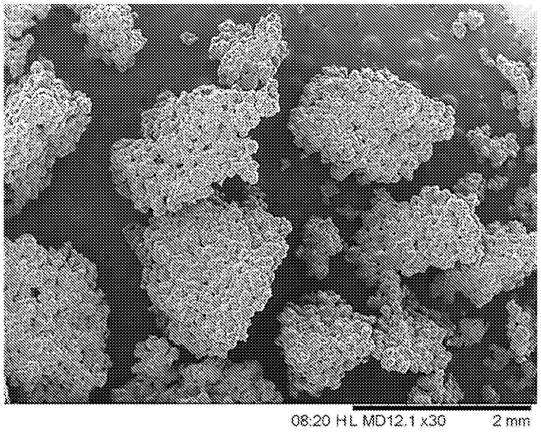
도면2


19986-230004 2021/09/20 11:17 H MMD3.9 x100 1 mm
19715-185B

도면3


19818-1730005 2020/10/06 07:13 H L MD7.1 x80 1 mm
LSP-2 A1+Vic

도면4


08:20 H L MD12.1 x30 2 mm