



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년06월28일  
(11) 등록번호 10-1872195  
(24) 등록일자 2018년06월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 4/651 (2006.01) C08F 110/06 (2006.01)  
C08F 2/38 (2006.01) C08F 4/654 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C08F 4/651 (2013.01)  
C08F 110/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7026458
- (22) 출원일자(국제) 2017년03월07일  
심사청구일자 2017년09월20일
- (85) 번역문제출일자 2017년09월20일
- (65) 공개번호 10-2017-0117195
- (43) 공개일자 2017년10월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/054772
- (87) 국제공개번호 WO 2016/142334  
국제공개일자 2016년09월15일
- (30) 우선권주장  
15158458.8 2015년03월10일  
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌  
KR1020150084650 A  
KR1020160044585 A

- (73) 특허권자  
바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘  
이탈리아 아이-20127 밀라노 비아 소페르가 14/에이
- (72) 발명자  
미그노그나, 알렉산드로  
이탈리아 페라라 아이-44122 피.엘이 도네가니  
씨/오 바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘.  
모리니, 지암피에로  
이탈리아 페라라 아이-44122 피.엘이 도네가니  
씨/오 바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘.  
슈발리에, 레이놀드  
독일 프랑크푸르트 65929 게이츠피츠웨그 8
- (74) 대리인  
특허법인코리아나

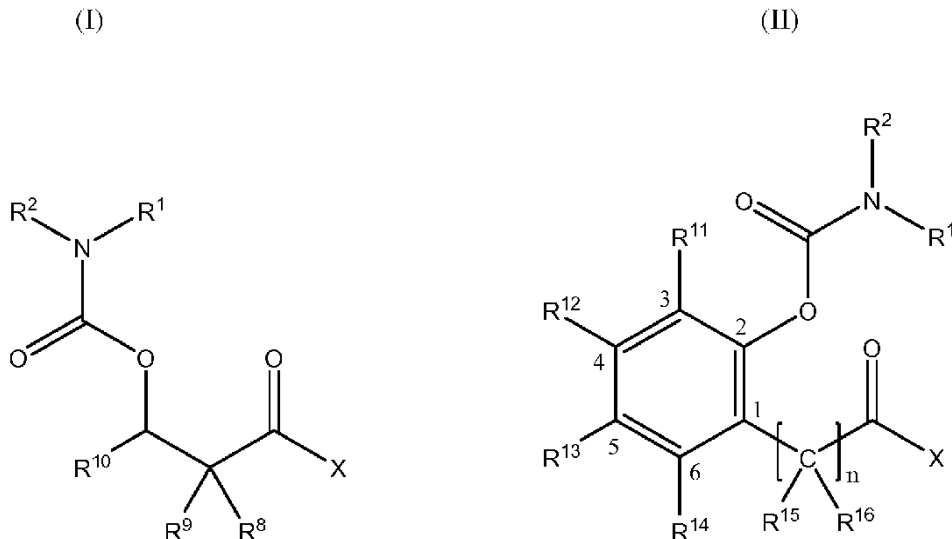
전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 금보라

(54) 발명의 명칭 **올레핀 중합용 촉매 성분**

(57) 요약

Mg, Ti, 할로젠 및 하기 화학식(I) 또는(II)의 전자 공여체를 포함하는 올레핀의 중합용 촉매 성분:



알루미늄 알킬 및 임의로 외부 전자 공여체로 활성화되었을 때, 올레핀의 중합에서 고효성 및 입체특이성을 나타낼 수 있다.

(52) CPC특허분류

**C08F 2/38** (2013.01)

**C08F 4/6543** (2013.01)

C08F 2500/12 (2013.01)

C08F 2500/15 (2013.01)

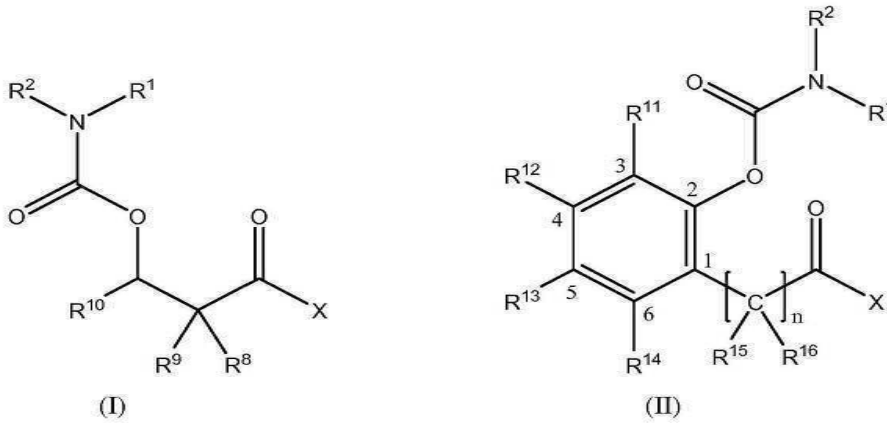
---

명세서

청구범위

청구항 1

Mg, Ti, 할로젠 및 하기 화학식(I) 또는(II)의 전자 공여체를 포함하는 올레핀의 중합용 고체 촉매 성분:



상기 식에서,

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 탄화수소기이고;

X는 -OR<sup>3</sup> 또는 -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>기이며, 여기서 R<sup>3</sup>은 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 탄화수소기로부터 선택되는 것으로서, 할로젠, P, S, N 및 O로 이루어지는 군에서 선택된 헤테로원자를 임의로 함유하며, R<sup>4</sup>내지 R<sup>5</sup>기는 독립적으로 수소 또는 R<sup>3</sup>기이고, 상기 R<sup>3</sup>기는 함께 융합하여 사이클을 형성할 수 있으며;

R<sup>8</sup> 내지 R<sup>10</sup> 기는 독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 탄화수소 라디칼로서, 상기 탄화수소 라디칼은 할로젠, P, S, N, O 및 Si로 이루어지는 군에서 선택된 헤테로원자로 임의로 치환되며, 이들 탄화수소 라디칼은 함께 융합되어 하나 이상의 사이클을 형성할 수 있으며;

R<sup>15</sup> 내지 R<sup>16</sup> 기는 서로 동일하거나 상이하고, 수소 또는 R<sup>3</sup>기이고, 상기 R<sup>3</sup>기는 함께 융합되어 하나 이상의 사이클을 형성할 수 있으며, n은 0 내지 2의 정수이며, 또한

R<sup>11</sup> 내지 R<sup>14</sup>는 독립적으로 수소, 할로젠, 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 탄화수소기로부터 선택되며, 상기 탄화수소기는 할로젠, P, S, N, O 및 Si로 이루어지는 군에서 선택된 헤테로원자로 임의로 치환된다.

청구항 2

제1항에 있어서, 화학식(II)의 전자 공여체에서 상기 방향족 환은 3 및/또는 6 위치에서 1차 알킬기로 치환되는 고체 촉매 성분.

청구항 3

제1항에 있어서, 화학식(II)의 전자 공여체에서 상기 방향족 환이 4 및/또는 5 위치에서는 3차 알킬기로 치환되는 고체 촉매 성분.

청구항 4

제1항에 있어서, 화학식(II)의 전자 공여체에서 n이 1인 고체 촉매 성분.

**청구항 5**

제1항에 있어서, R<sup>3</sup> 기가 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 알킬기, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> 아릴기, C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub> 시클로알킬기 및 C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub> 아릴알킬 또는 알킬아릴기로부터 선택되고, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup> 기가 수소이거나 또는 R<sup>3</sup>와 동일한 의미를 갖는 고체 촉매 성분.

**청구항 6**

제5항에 있어서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>기는 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬기로부터 선택되는 고체 촉매 성분.

**청구항 7**

제1항에 있어서, X가 OR<sup>3</sup>인 고체 촉매 성분.

**청구항 8**

- (i) 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 고체 촉매 성분 및
- (ii) 알킬 알루미늄 화합물 및 임의로,
- (iii) 외부 전자 공여체 화합물 사이의 반응 생성물을 포함하는 올레핀의 중합을 위한 촉매.

**청구항 9**

촉매 시스템의 존재하에 수행되는 올레핀 CH<sub>2</sub> = CHR(여기서, R은 수소 또는 1 내지 12개의 탄소원자를 갖는 히드로카르빌 라디칼임)의 (공)중합방법으로서,

- (i) 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 고체 촉매 성분;
- (ii) 알킬 알루미늄 화합물; 및
- (iii) 임의로 외부 전자 공여체 화합물 사이의 반응 생성물을 포함하는 방법.

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은 Ti 원자에 담지된 Mg 디할라이드계 담체 및 에스테르 및 카르바메이트 작용기를 함유하는 전자 공여

[0001]

체 화합물을 포함하는 올레핀, 특히 프로필렌의 중합을 위한 촉매 성분에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 성분으로부터 수득된 촉매 및 올레핀, 특히 프로필렌의 중합방법에서의 이들의 용도에 관한 것이다.

**배경 기술**

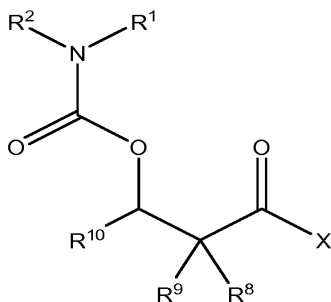
- [0002] 올레핀의 입체특이적 중합을 위한 촉매 성분은 당업계에서 개시되어 있다. 프로필렌의 중합에 관해서는, 지글러-나타 촉매가 공업적으로 사용하며, 일반적으로 Al-알킬 화합물과 함께 사용되는 티타늄 화합물 및 내부 전자 공여체 화합물이 담지된 마그네슘 디할라이드로 구성된 고체 촉매 성분을 포함한다. 그러나 중합체의 더 높은 결정화도가 요구되는 경우, 보다 높은 아이소타actic성(isotacticity)을 얻기 위해 외부 공여체(예를 들어, 알콕시실란)가 또한 필요하다. 주로 사용되는 부류의 내부 공여체 중의 하나는 프탈산의 에스테르로 구성되며, 디이소부틸프탈레이트가 가장 많이 사용되고 있다. 프탈레이트는 외부 공여체로서의 알킬알콕시실란과 함께 내부 공여체로서 사용된다. 이 촉매 시스템은 활성, 아이소타actic성 및 크실렌 불용성과 관련하여 양호한 성능을 제공한다.
- [0003] 이 촉매 시스템의 사용과 관련된 문제 중 하나는 프탈레이트가 최근에 그의 사용과 관련하는 의학적 문제로 인해 우려를 제기하였으며, 이러한 부류의 일부 화합물이 건강 문제의 근원으로 분류되고 있다는 것이다.
- [0004] 결과적으로, 프로필렌 중합용 촉매 성분의 제조에 사용하기 위한 대체 부류의 내부 공여체를 발견하기 위한 연구 활동이 행해지고 있다.
- [0005] 시험되는 촉매의 일부는 아미도기 및 에스테르기를 동시에 갖는 공여체 구조를 함유한다. PCT 공개공보 W02006/110234호에는 하나의 카르바메이트 기 및 하나의 유리 에스테르 작용기를 포함하는 아미노산 유도체가 기재되어 있다. 이러한 구조에 의해 생성된 촉매는 벌크 프로필렌 중합에서 매우 낮은 활성 및 입체특이성을 갖는다(PCT 국제공개 W02006/110234의 표 2 참조).

**발명의 내용**

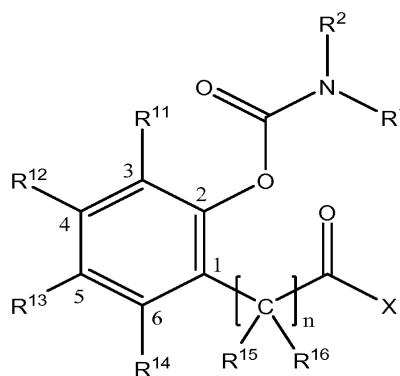
**해결하려는 과제**

- [0006] 놀랍게도, 본 출원인은 특정 구조 내에 카바메이트 및 에스테르 작용기를 모두 함유하는 공여체 클래스가 활성 및 입체 특이성의 흥미로운 균형을 나타내는 촉매를 생성한다는 것을 밝혀냈다.
- [0007] 따라서, 본 발명은 Mg, Ti, 할로젠 및 하기 화학식(I) 또는(II)의 전자 공여체를 포함하는 올레핀의 중합용 촉매 성분을 제공한다.

(I)



(II)



- [0008]
- [0009] 상기 식에서,
- [0010] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 탄화수소 그룹이고;
- [0011] X는 -OR<sup>3</sup> 또는 -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>기이며, 여기서 R<sup>3</sup>은, 임의로 할로젠, P, S, N, O로부터 선택된 헤테로원자를 함유하는, C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 탄화수소기로부터 선택되며, R<sup>4</sup>내지 R<sup>5</sup>기는 독립적으로 수소 또는 R<sup>3</sup>기이고, 상기 R<sup>3</sup>기는 함께 융합하여 사이클을 형성할 수 있으며;



일)옥시)페닐)프로파네이트, 에틸 2-(2-((디에틸 카르바모일)옥시)페닐)아세테이트, 에틸(2-(디에틸 카르바모일 옥시)페닐)아세테이트, 에틸 2-(5-(tert-부틸)-2-((디에틸 카르바모일)옥시)-3-메틸페닐)-2-메틸프로파네이트, 에틸 2-(5-(tert-부틸)-2-((디에틸카르바모일)옥시)-3-메틸페닐)아세테이트, 에틸 2-(5-(tert-부틸)-2-((디에틸 카르바모일)옥시)-3-메틸페닐)펜타노에이트, 메틸 2-(2-((디에틸 카르바모일)옥시)-3-메틸페닐)아세테이트, 프로필 2-(2-((디에틸 카르바모일)옥시)페닐)아세테이트, 2-(2-(디에틸 아미노)-2-옥소에틸)-4,6-디이소프로필페닐 디에틸카르바메이트, 2-(2-(디에틸 아미노)-2-옥소에틸)페닐 카르바메이트, 2-(2-(디에틸아미노)-2-옥소에틸)페닐 디에틸카르바메이트, 4-(tert-부틸)-2-(2-(디에틸 아미노)-2-옥소에틸)-6-메틸페닐 디에틸카르바메이트, 에틸 3-(2-((디에틸 카르바모일)옥시)페닐)-2-메틸부타노에이트, 에틸 3-(2-((디에틸 카르바모일)옥시)페닐)프로파네이트, 에틸 3-(5-(tert-부틸)-2-(디에틸 카르바모일)옥시)-3-메틸페닐)프로파네이트, 2-(3-(디에틸 아미노)-3-옥소프로필)페닐 디에틸카르바메이트, 2-(4-(디에틸 아미노)-3-메틸-4-옥소부탄-2-일)페닐 디에틸카르바메이트, 4-(tert-부틸)-2-(3-디에틸 아미노)-3-옥소프로필)-6-메틸페닐 디에틸카르바메이트, 4-에톡시-4-옥소부탄-2-일피페리딘-1-카르복실레이트, 4-에톡시-4-옥소부탄-2-일피롤리딘-1-카르복실레이트, 부틸 3-((디에틸 카르바모일)옥시)-2-메틸부타노에이트, 에틸 3-((디에틸 카르바모일)옥시)-2,2,3-트리메틸부타노에이트, 에틸 3-((디에틸 카르바모일)옥시)-2,2-디메틸부타노에이트, 에틸 3-((디에틸 카르바모일)옥시)-2,2-디메틸프로피오네이트, 에틸 3-((디에틸 카르바모일)옥시)-2-이소부틸-2-프로필헵타노에이트, 에틸 3-((디에틸 카르바모일)옥시)-2-메틸부타노에이트, 에틸 3-((디에틸 카르바모일)옥시)-2-메틸펜타노에이트, 에틸 3-((디에틸 카르바모일)옥시)-2-메틸프로파노에이트, 에틸 3-((디에틸 카르바모일)옥시)부타노에이트, 에틸 3-((디에틸 카르바모일)옥시)프로파노에이트, 에틸 3-((디에틸 카르바모일)옥시)부타노에이트, 에틸 3-(카르바모일)옥시)부타노에이트, 프로필 3-((디에틸 카르바모일)옥시)-2-메틸부타노에이트, 4-(디에틸아미노)-3,3-디메틸-4-옥소부탄-2-일 디에틸카르바메이트, 4-(디에틸아미노)-3-메틸-4-옥소부탄-2-일 디에틸카르바메이트, 4-(디에틸아미노)-4-옥소부탄-2-일 디에틸카르바메이트, 에틸 3-((디에틸 카르바모일)옥시)-2-메틸프로파네이트, 에틸 3-((디에틸 카르바모일)옥시)-2-페닐아세테이트, 에틸 2-(2-((디에틸 카르바모일)옥시)-3,3-디메틸부타노에이트, 에틸 4-(2-((디에틸 카르바모일)옥시)-2-메틸부타노에이트, 에틸 4-(2-((디에틸 카르바모일)옥시)부타노에이트, 에틸 4-(2-((디에틸 카르바모일)옥시)펜타노에이트, 에틸 8-((디에틸 카르바모일)옥시)-1-나프토에이트, 4-(디에틸 아미노)-3-메틸-4-옥소부틸 디에틸카르바메이트, 4-(디에틸 아미노)-4-옥소부틸 디에틸카르바메이트, 5-(디에틸 아미노)-5-옥소펜탄-2-일 디에틸카르바메이트.

[0021] 화학식(I) 및(II)의 화합물은 화학식 HO-A-COX의 히드록시에스테르 또는 히드록시아미드를 3급 아민 등의 염기의 존재하에 카르바모일 클로라이드  $R^1R^2N-CO-Cl$ 과 반응시켜 제조할 수 있다. 본 발명의 고체 촉매 성분에서, 고체 촉매 성분 중의 Ti 원자의 양은 상기 촉매 성분의 총 중량에 대하여 바람직하게는 2.5 중량% 초과, 보다 바람직하게는 3.0 중량% 초과이다.

[0022] 상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 촉매 성분은, 상기 전자 공여체 외에도, Ti, Mg 및 할로젠을 포함한다. 특히, 촉매 성분은 적어도 Ti-할로젠 결합을 갖는 티타늄 화합물 및 Mg 할라이드에 담지된 상기 전자 공여체 화합물을 포함한다. 할로젠화 마그네슘은 지글러-나타 촉매에 대한 담체로서 개시되는 활성 형태의  $MgCl_2$ 인 것이 바람직하다. 미국특허 제4,298,718호 및 제4,495,338호는 지글러-나타 촉매 작용에서 이들 화합물의 용도를 최초로 기술하였다. 이들 특허는 비활성 할라이드의 스펙트럼에서 나타나는 가장 강한 회절선이 세기가 감소하고 또한 최대 세기가 더욱 강한 선의 세기에 비해 더 낮은 각도로 변위하는 할로로 치환되는 X-선 스펙트럼을 특징화하는 올레핀 중합용 촉매 성분에서 담체 또는 보조 담체로서 사용되는 활성 형태의 마그네슘 디 할라이드를 개시하고 있다.

[0023] 본 발명의 촉매 성분에서 사용되는 바람직한 티타늄 화합물은  $TiCl_4$  및  $TiCl_3$ 이고; 또한, 화학식  $Ti(OR)_mX_y$ 의 Ti-할로알콜레이트가 사용될 수 있으며, 여기서 m은 티타늄의 원자가이고, y는 1 내지 m-1의 수이고, X는 할로젠이고, R은 1 내지 10개의 탄소원소를 갖는 탄화수소 라디칼이다.

[0024] 상기 고체 촉매 성분의 제조는 여러 가지 방법에 따라 수행할 수 있다. 하나의 방법은 약 80 내지 120°C의 온도에서 전자 공여체 화합물의 존재하에 마그네슘 알콜레이트 또는 클로로 알콜레이트(특히, 미국특허 제4,220,554호에 따라 제조된 클로로 알콜레이트)와 과량의  $TiCl_4$  사이의 반응을 포함한다.

[0025] 바람직한 방법에 따르면, 고체 촉매 성분은 화학식  $Ti(OR)_mX_y$ (여기서, m은 티탄의 원자가이고 y는 1 내지 m의 수임)의 티탄 화합물, 바람직하게는  $TiCl_4$ 를, 화학식  $MgCl_2 \cdot pROH$ (여기서, p는 0.1 내지 6의 수, 바람직하게는 2 내지 3.5의 수이고, R은 1 내지 18개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 라디칼임)의 부가물로부터 유도된 염화마그

네슘과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 부가물은 부가물의 용융 온도(100 내지 130℃)에서 교반 조건하에 조작 하면서 부가물과 비혼화성인 불활성 탄화수소의 존재하에 알콜 및 염화마그네슘을 혼합함으로써 구형 형태로 적 합하게 제조할 수 있다. 그 후, 예멸전은 급속하게 급냉되어, 부가물이 구형입자 형태로 고형화한다. 이러한 절 차에 따라 제조된 구형 부가물의 예는 미국특허 제4,399,054호 및 제4,469,648호에 기재되어 있다. 이렇게 수득 된 부가물은 Ti 화합물과 직접 반응할 수 있거나, 또는 알코올의 몰수가 3 미만, 바람직하게는 0.1 내지 2.5인 부가물을 얻기 위해 미리 열 조절된 탈알코올 반응(80-130℃)을 수행할 수 있다. 상기 Ti 화합물과의 반응은 차 가운  $TiCl_4$  중에 부가물(탈알콜화 또는 그 자체)을 현탁시켜 수행할 수 있으며; 혼합물은 80 내지 130℃까지 가 열하고, 이 온도에서 0.5 내지 2 시간 동안 방치한다.  $TiCl_4$ 에 의한 처리는 1회 이상 수행될 수 있다. 전자 공 여체 화합물은 바람직하게는  $TiCl_4$ 로 처리하는 도중에 첨가된다. 구형 형태의 촉매 성분의 제조는 예를 들어 유 럽 특허 출원 EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EPA601525 및 W098/44001에 기술되어 있다.

[0026] 상기 방법에 따라 얻어진 고체 촉매 성분은 20 내지 500 $m^2/g$ , 바람직하게는 50 내지 400  $m^2/g$ 의 표면적(BET 법 에 의함) 및 0.2  $cm^3/g$  초과, 바람직하게는 0.2 내지 0.6  $cm^3/g$ 의 전체 공극률(BET 법에 의함)을 나타낸다. 10.000 Å 이하의 반경을 갖는 공극으로 인한 공극률(Hg 방법)은 0.3 내지 1.5  $cm^3/g$ , 바람직하게는 0.45 내지 1  $cm^3/g$ 의 범위이다.

[0027] 상기 고체 촉매 성분의 평균 입경은 5 내지 120  $\mu m$ , 더욱 바람직하게는 10 내지 100  $\mu m$ 의 범위이다.

[0028] 이들 제조 방법 중 임의의 방법에서, 원하는 전자 공여체 화합물은 그 자체로 첨가될 수 있거나, 또는 대체의 방식으로, 예를 들면, 공지된 화학 반응에 의해 원하는 전자 공여체 화합물에서 변형될 수 있는 적절한 전구체 를 사용함으로써 그 위치에서(*in situ*) 얻어질 수 있다.

[0029] 사용되는 제조 방법에 관계없이, 화학식 (1)의 전자 공여체 화합물의 최종 양은 Ti 원자에 대한 그의 몰비가 0.01 내지 2, 바람직하게는 0.05 내지 1.5가 되도록 한다.

[0030] 본 발명에 따른 고체 촉매 성분은 이용 가능한 방법에 따라 올레핀을 유기 알루미늄 화합물과 반응시킴으로써 올레핀 중합용 촉매로 전환된다.

[0031] 특히, 본 발명의 목적은 R이 수소 또는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 라디칼인 올레핀  $CH_2 = CHR$ 의 중합용 촉매로서,

[0032] (i) 상기 개시된 바와 같은 고체 촉매 성분 및

[0033] (ii) 알킬 알루미늄 화합물 및 임의로,

[0034] (iii) 외부 전자 공여 화합물을 접촉시켜 얻어진 생성물을 포함하는 촉매이다.

[0035] 알킬-Al 화합물 (ii)는 바람직하게는 트리알킬 알루미늄 화합물, 예컨대 트리에틸 알루미늄, 트리이소부틸 알루 미늄, 트리-n-부틸 알루미늄, 트리-n-헥실 알루미늄, 트리-n-옥틸 알루미늄 중에서 선택된다. 알킬 알루미늄 할라이드, 알킬 알루미늄 하이드라이드 또는 알킬 알루미늄 세스퀴 클로라이드, 예를 들어  $AlEt_2Cl$  및  $Al_2Et_3Cl_3$  을, 가능하게는 상기 언급된 트리알킬 알루미늄과의 혼합하여, 사용할 수 있다.

[0036] 외부 전자 공여체 화합물은 규소 화합물, 에테르, 에스테르, 아민, 헤테로사이클릭 화합물 및 특히 2,2,6,6-테 트라메틸 피페리딘 및 케톤을 포함한다.

[0037] 바람직한 외부 공여체 화합물의 다른 부류는 화학식  $(R_7)_a(R_8)_bSi(OR_9)_c$ 의 규소 화합물의 것이고, 여기서 a 및 b는 0 내지 2의 정수이고, c는 1 내지 4의 정수이고, (a + b + c)의 합은 4이고;  $R_7$ ,  $R_8$ , 및  $R_9$ 는 임의로 헤테로 원 자를 함유하는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 라디칼이다. a가 1이고, b가 1이고, c가 2이고,  $R_7$  및  $R_8$  중 적 어도 하나가, 임의로 헤테로 원자를 함유하는, 3 내지 10개의 탄소원자를 갖는 분지쇄 알킬, 시클로 알킬 또는 아릴 기로부터 선택되고,  $R_9$ 가  $C_1-C_{10}$  알킬기, 특히 메틸인 규소 화합물이 특히 바람직하다. 이러한 바람직한 규 소 화합물의 예는 메틸시클로헥실 디메톡시 실란(C 공여체), 디페닐디메톡시실란, 메틸-t-부틸디메톡시실란, 디 시클로펜틸디메톡시실란(D 공여체), 디이소프로필디메톡시실란, (2-에틸피페리딘일)-t-디메톡시실란, (2-에틸피 페리딘일)텍실디메톡시실란, (3,3,3-트리플루오로- n-프로필)(2-에틸피페리딘일)디메톡시실란, 메틸(3,3,3-트리 플루오로-n-프로필)디메톡시실란, N,N-디에틸아미노트리에톡시실란이다. 더욱이, a가 0이고 c가 3이고  $R_8$ 이, 임

의로 헤테로원자를 함유하는, 분지쇄 알킬 또는 사이클로알킬이고, R<sub>9</sub>가 메틸인 규소 화합물이 바람직하다.

[0038] 상기 전자 공여체 화합물 (iii)은 상기 유기 알루미늄 화합물과 상기 전자 공여체 화합물 (iii) 사이의 몰비가 0.1 내지 500, 바람직하게는 1 내지 300, 더욱 바람직하게는 3 내지 100이 되도록 하는 양으로 사용된다.

[0039] 따라서, 본 발명의 다른 목적은 올레핀 CH<sub>2</sub> = CHR(여기서, R은 수소 또는 1 내지 12 개의 탄소원자를 갖는 히드로카르빌 라디칼임)의(공)중합방법으로서,

[0040] (i) 본 발명의 고체 촉매 성분;

[0041] (ii) 알킬 알루미늄 화합물; 및

[0042] (iii) 임의로 전자 공여체 화합물(외부 공여체)사이의 반응 생성물을 포함하는 촉매의 존재 하에 수행되는 방법이다.

[0043] 중합 공정은 다양한 기술, 예를 들어 회석제로서 불활성 탄화수소 용매를 사용하는 슬러리 중합 또는 반응 매질로서 액체 단량체(예를 들어, 프로필렌)를 사용하는 벌크 중합에 따라 수행할 수 있다. 또한, 하나 이상의 유동화 또는 기계적 교반상 반응기에서 조작하는 기상에서 중합 공정을 수행하는 것이 가능하다.

[0044] 중합은 20 내지 120°C, 바람직하게는 40 내지 80°C의 온도에서 수행된다. 중합이 기상에서 수행되는 경우, 조작 압력은 0.5 내지 5 MPa, 바람직하게는 1 내지 4 MPa이다. 벌크 중합에서, 조작 압력은 1 내지 8 MPa, 바람직하게는 1.5 내지 5 MPa이다.

[0045] 하기 실시예는 본 발명을 더욱 설명하기 위해 제공되며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0046] **특성 분석**

[0047] **X.I.의 결정**

[0048] 2.5 g의 중합체 및 250 ml의 o-크실렌을 냉각기 및 환류 냉각기를 장착한 둥근 바닥 플라스크에 넣고 질소하에 유지시켰다. 수득된 혼합물을 135°C로 가열하고 약 60분 동안 교반 하에 유지시켰다. 최종 용액을 연속적으로 교반하면서 25°C로 냉각시킨 다음, 불용성 중합체를 여과하였다. 이어서 여과액을 140°C의 질소 기류하에서 증발시켜 일정한 중량이 되게 하였다. 상기 크실렌 가용성 분획의 함량은 원래의 2.5 그램의 백분율로서 표시되고, 그 다음에 그 차이에 의해서 X.I.%로 표시된다.

[0049] **공여체의 결정.**

[0050] 전자 공여체의 함량은 기체 크로마토그래피를 통해 수행되었다. 고체 성분을 산성수에 용해시켰다. 용액을 에틸 아세테이트로 추출하고, 내부 표준 물질을 첨가하고, 기체 크로마토그래피로 유기상 샘플을 분석하여, 출발 촉매 화합물에 존재하는 공여체의 양을 결정하였다.

[0051] **용융 흐름 속도(MFR)**

[0052] 중합체의 용융 흐름 속도 MIL은 ISO 1133(230°C, 2.16 kg)에 따라 결정하였다.

[0053] **실시예**

[0054] 비교예 1에서 사용된 N-Z-L-프롤린 메틸 에스테르는 Sigma-Aldrich로부터 입수 가능하다.

[0055] **구형 부가물의 제조를 위한 일반적인 과정**

[0056] 마이크로 스피로이드 MgCl<sub>2</sub> · 2.8C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH의 초기량은 W098/44009의 실시예 2에 기재된 방법에 따라 제조되었지만, 더 큰 규모로 조작하였다.

[0057] **고체 촉매 성분의 제조를 위한 일반적인 과정**

[0058] 기계적 교반기, 냉각기 및 온도계를 장착한 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 250 mL의 TiCl<sub>4</sub>를 실온에서 질소 대기하에 주입하였다. 0°C로 냉각시킨 후, 교반하면서 내부 공여체 및 10.0 g의 구형 부가물(상기한 바와 같이 제조됨)을 순차적으로 플라스크에 첨가하였다. 주입된 내부 공여체의 양은 Mg/공여체 몰비를 6으로 하는 양이었다. 온도를 100°C로 올리고 2 시간 유지시켰다. 그 후, 교반을 멈추고, 고체 생성물을 침전시키고, 상등액을 100°C

에서 흡출하였다. 상층 액을 제거한 후, 추가로 새로운  $TiCl_4$ 를 첨가하여 다시 초기 액량에 도달시켰다. 혼합물을  $120^\circ C$ 로 가열하고 이 온도에서 1 시간 동안 유지시켰다. 교반을 다시 중지하고, 고형물을 침전시키고, 상층 액을 흡출하였다.

[0059] 고체를 실온에서  $60^\circ C$  이하의 온도구배에서 6회(6 x 100 mL) 및 실온에서 1회(100 mL) 무수 헥산으로 세척하였다. 이어서, 수득된 고체를 진공하에 건조시키고 분석하였다.

[0060] **프로필렌 중합의 일반적인 과정**

[0061] 교반기, 압력 게이지, 온도계, 촉매 공급 시스템, 단량체 공급 라인 및 온도 조절 재킷을 장착한 4 리터 강철 오토클레이브를 질소 기류로  $70^\circ C$ 에서 1 시간 동안 퍼징하였다. 그 후, 프로필렌 흐름 하에서  $30^\circ C$ 에서 75 mL의 무수 헥산, 0.76 g의  $AlEt_3$ , 표 1에 기재된 외부 전자 공여체(사용한 경우) 및  $0.006 \div 0.010$  g의 고체 촉매 성분을 순서대로 주입하였다. 오토클레이브를 닫았다. 이어서 2.0 NL의 수소를 첨가하였다. 그 후, 교반하에 1.2 kg의 액체 프로필렌을 공급하였다. 온도를 5분에서  $70^\circ C$ 로 상승시키고, 이 온도에서 2 시간 동안 중합을 수행하였다. 중합 종료시, 미반응 프로필렌을 제거하고; 중합체를 회수하고, 진공하에  $70^\circ C$ 에서 3시간 동안 건조시켰다. 이어서, 중합체를 평량하고 o-크실렌으로 분별하여 크실렌 불용성(X.I.) 분획의 양을 결정하였다.

[0062] **공여체 합성**

[0063] **실시예 1에서 사용한 공여체의 합성**

[0064] 3,5-디이소프로필-2-하이드록시 벤조산(8.00 g, 36.2 mmol)과 티오닐 클로라이드(20 mL)의 혼합물을 환류 하에 1 시간 동안 가열하였다. 냉각시킨 후, 과량의 티오닐 클로라이드를 진공하에 제거하고, 잔류물을 디클로로메탄(50 mL)에 용해시켰다. 이어서 디클로로메탄(100 mL) 중의 디에틸아민(20 mL) 용액에 적가하고,  $0^\circ C$ 로 냉각하고, 생성된 용액을 1 시간 동안 교반하였다. 과량의 디에틸아민 및 디클로로메탄을 진공하에 제거하고, 잔류물을 디클로로메탄(300 mL)으로 취하였다. 유기상을 1 M 염산(100 mL), 물(100 mL)로 세척하고, 건조시키고( $MgSO_4$ ), 여과하고, 용매를 진공에서 제거하였다. 잔류물을 톨루엔(100 mL)에 용해시킨 다음,  $TiCl_4$ 를 첨가하고(4 mL, 36.2 mmol), 이어서 디에틸카르바모일 클로라이드(5 mL, 39 mmol)를 첨가하였다. 실온에서 2 시간 후 혼합물을 산성수로 조심스럽게 급냉시킨 다음, 유기층을 분리하고 중성 pH가 될 때까지 물로 세척한 다음,  $Na_2SO_4$  상에서 탈수하고 용매를 증류시켜 순수한 2-(디에틸카르바모일)-4, 6-디이소프로필페닐 디에틸카르바메이트를 얻었다.

[0065] **실시예 2에서 사용한 공여체의 합성**

[0066] 제1 단계: 2-하이드록시페닐아세트산(10 g, 65 mmol)을, TLC 가 에스테르화를 완료함을 나타낼 때까지, 20 mL의 에탄올 및 0.5 mL의 진한  $H_2SO_4$ 로 환류하에 처리한다. 이어서, 혼합물을 물 및 디에틸에테르로 희석하고, 유기층을 분리하고, 중성 pH가 될 때까지 물로 세척한 다음,  $Na_2SO_4$  상에서 탈수하고, 용매를 증류시켜 순수한 에틸 2-히드록시페닐 아세테이트를 수득하였다(수율 98%).

[0067] 제2 단계: 250 mL 둥근 바닥 플라스크에서, 질소하에 THF(80 mL),  $NaH$ (1.5 g, 61 mmol), 디에틸카르바모일 클로라이드(6.7 mL, 67 mmol) 및 에틸 2-히드록시페닐 아세테이트(11 g, 61 mmol)를 15 mL의 THF에 용해한 용액을 교반 및 냉각 하에 적가하였다. GC가 출발이 완결된 생성물로 전환될 때까지 혼합물을 실온에서 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물을 후처리하여 GC 순도 98%의 에틸 2-(2-((디에틸카르바모일)옥시)페닐) 아세테이트(16 g, 94% 수율)를 수득한다.

[0068] **실시예 3-4에서 사용한 공여체의 합성**

[0069] 에틸 2-(5-(tert-부틸)-2-((디에틸카르바모일)옥시) -3-메틸페닐)아세테이트

[0070] 제1 단계: 500 mL 둥근 바닥 플라스크에, 실온에서 질소하에 2,6-크실레놀(54.5 g, 0.45 mol), 헵탄(130 mL), tert-부탄올(66 g, 0.9 mol), 이어서 진한  $H_2SO_4$ 를 주입하였다.

[0071] (28.4 mL, 0.54 mol)을 교반하에 적가하였다. 1 시간 후에 반응을 완료하고 혼합물을 물 및 디에틸에테르로 희석시켰다. 유기층을 분리하고 중성 pH가 될 때까지 물로 세척한 후,  $Na_2SO_4$  상에서 탈수하고, 용매를 증류시켜 GC 순도 98%wt를 갖는 81.3 g의 4-tert 부틸-2,6-크실레놀을 수득하고(수율 98%), 이것을 추가 정제 없이 다음 단계에서 사용하였다.

[0072] 제2 단계: 2 리터의 둥근 바닥 플라스크에서, 질소하에 4-tert-부틸-2,6-크 실레놀(132.4 g, 0.74 mol),

THF(750 mL) 및 나트륨 에톡사이드(62.9 g, 0.9 mol)를 주입하였다. 반응 후 30분 후, 디에틸카바모일 클로라이드(122 mL, 0.97 mol)를 서서히 적가하였다. GC를 통해 반응을 모니터링하고 과량의 나트륨 에톡사이드 및 디에틸 카르바모일 클로라이드를 첨가하여 출발을 완전히 전환시켰다. 이어서, 혼합물을 물 및 i-헥산으로 희석하고, 유기층을 분리하고 중성 pH가 될 때까지 물로 세척한 다음, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 탈수하고 용매를 증류시켜 GC 순도 98%wt를 갖는 197.8 g의 4-(tert-부틸)-2,6-디메틸페닐 디에틸카바메이트를 수득하였다(수율 94%). 생성물을 추가 정제없이 다음 단계에서 사용하였다.

[0073] 제3 단계: 2 리터의 둥근 바닥 플라스크에, 질소하에 THF(770 mL), 4-(tert-부틸)-2,6-디메틸페닐디에틸 카르바메이트(173.5 g, 0.63 mol) 및 디이소 프로필아민(8.8 mL, 0.063 mol)을 주입한 후, 혼합물을 0°C로 냉각시키고, n-BuLi를 적가하였다(헥산 중 용액 2.5 mol / L, 520 mL, 1.3 mol). 이어서, 냉각 욕을 제거하고, 반응물을 실온으로 가온시켰다. 이 온도에서 30 분 후, 반응물을 물 및 에틸 아세테이트로 희석시켰다. 유기층을 분리하고 중성 pH가 될 때까지 물로 세척한 후, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 탈수하고, 용매를 증류시켜 암색의 유상물을 얻고, 이것을 헵탄 결정화에 의해 정제하여 GC 순도 94%를 갖는 177.4 g의 2-(5-(tert-부틸)-2-하이드록시-3-메틸페닐)-N,N-디에틸아세트 아마이드를 수득하고(수율 96%), 이를 추가 정제없이 다음 단계에서 사용하였다.

[0074] 제4 단계: 둥근 바닥 플라스크에 2-(5-(tert-부틸)-2-하이드록시-3-메틸페닐)-N,N-디에틸아세트아미드(이전 단계로부터 순도 94%, 170 g, 0.57 mol), 에탄올(200 mL) 및 진한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(30.4 mL, 0.57 mol)를 주입하였다. 혼합물을 환류시키고 이 온도에서 5 시간 유지시킨 다음, 물 및 에틸아세테이트로 희석시켰다. 유기층을 분리하고 중성 pH가 될 때까지 물로 세척한 후, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 탈수하고 용매를 증류시켜 암색의 오일을 수득하고, 이를 헵탄 결정화를 통해 정제하여 GC 순도 98%wt(수율 72%)를 갖는 86.1 g의 5-(tert-부틸)-7-메틸벤조푸란-2(3H)-온을 수득하였다.

[0075] 제5 단계: 이전의 단계에서 얻은 5-(tert-부틸)-7-메틸벤조푸란-2(3H)-온(83.4 g, 0.4 mol)을 에탄올(200 mL) 및 촉매량의 진한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 30 분 동안 환류하에 처리한 후, 혼합물을 후처리하여 에틸 2-(5-(tert-부틸)-2-하이드록시-3-메틸페닐)아세테이트를 수득하였다.

[0076] 제6 단계: 250 mL 둥근 바닥 플라스크에서, 질소하에 THF(100 mL), 에틸 2-(5-(tert-부틸)-2-하이드록시-3-메틸페닐)아세테이트(10 g, 0.040 mol), 소듐 에톡 시드(2.9 g, 0.042 mol)를 첨가한 다음, 디에틸 카르바모일클로라이드(5.3 mL, 0.042 mol)를 천천히 적가하였다. 실온에서 18 시간 후, 반응이 완료되고 혼합물을 후처리하여 에틸 2-(5-(tert-부틸)-2-((디에틸카르바모일)옥시)-3-메틸페닐) 아세테이트를 수득하였다.

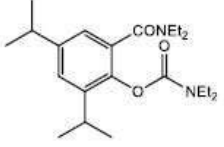
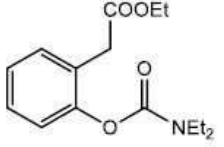
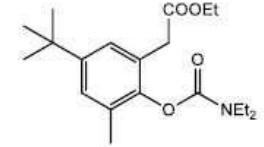
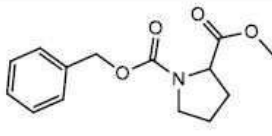
[0077] **실시예 1 내지 3 및 비교예 1**

[0078] 촉매 성분은 표1에 나타난 공여체를 사용하여 일반적인 절차에 따라 제조하였다. 이렇게 얻어진 고체 촉매 성분의 조성을 분석하고, 상기한 절차를 사용하여 프로필렌의 중합 반응을 시험하였다. 결과는 표 1에 나타난다.

[0079] **실시예 4**

[0080] 촉매 성분은 일반적인 방법에 따라 제조된 것으로서, 일반적인 절차에서 기술된 바와 같이 제조된 10.0 g의 구형 부가물을 사용하고, 이어서 알코올 함량이 47%로 낮아질 때까지 열적 탈알코올화 처리를 하였다. 또한, TiCl<sub>4</sub>와의 제1 반응 단계는 120°C의 온도에서 2시간 동안 수행되었고, TiCl<sub>4</sub>와의 제2 반응 단계는 또한 120 시간의 온도에서 0.5 시간 동안 수행되었고, 추가로 TiCl<sub>4</sub>와의 반응의 제3 단계 120°의 온도에서 0.5 시간 동안 수행하였다.

표 1

	촉매 조성		중합				
	내부 공여체		Ti	ED	마일리지	XI	MIL
	명칭	%wt	%wt		kg/g	%wt	g/10'
1		5.0	4.0	D	21.5	94.7	7.8
2		nd	3.0	D	19.2	95.8	1.2
3		17.3	4	D	86.5	98.8	0.5
4	"	17.0	3	D	66.3	98.5	1.2
C 1	 N-L-Z-프로린 메틸	n.d.	5.4	D	13	93.1	6.9

ED: 내부 공여체.

D: 디시클로펜틸디메톡시실란

nd: 검출 안함

[0081]