



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월21일

(11) 등록번호 10-1602980

(24) 등록일자 2016년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 4/656 (2006.01) B01J 31/02 (2006.01)
C08F 10/06 (2006.01) C08F 4/646 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7006170

(22) 출원일자(국제) 2009년02월23일
심사청구일자 2014년02월14일

(85) 번역문제출일자 2011년03월17일

(65) 공개번호 10-2011-0044305

(43) 공개일자 2011년04월28일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/034875

(87) 국제공개번호 WO 2010/021762

국제공개일자 2010년02월25일

(30) 우선권주장

12/390,785 2009년02월23일 미국(US)

PCT/US2008/073882 2008년08월21일 세계지적재산권기구(WIPO)(WO)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020060110863 A*

KR1020050013131 A*

KR100263263 B1*

JP05105722 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

더블유.알. 그레이스 앤드 캄파니-콘.

미합중국 21044 메릴랜드 콜럼비아 그레이스 드라이브 7500

(72) 발명자

첸 팀

미국 77498 텍사스주 슈가 랜드 페더네일즈 폴스 레인 11706

(74) 대리인

제일특허법인

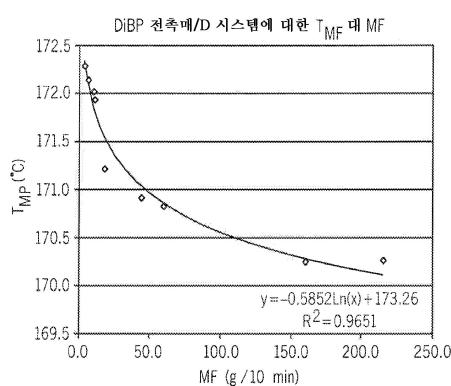
전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 혼합된 선택성 조절제를 갖는 촉매 조성물 및 이를 사용하는 중합 방법

(57) 요약

본 발명은 전촉매, 공촉매, 및 제1 선택성 조절제, 제2 선택성 조절제 및 활성 제한제를 포함하는 혼합된 외부 전자 도너를 포함하는 지글러-나타 촉매 조성물을 제공한다. 본 촉매 조성물을 혼입하는 중합 공정은 약 50g/10분 초과의 용융 유속을 갖는 높은 강성 프로필렌-기반 중합체를 생성한다. 중합 공정은 비스브레이킹이 없는 표준 수소 농도를 사용하는 단일 반응기에서 이루어진다.

대 표 도 - 도1

명세서

청구범위

청구항 1

티타늄, 마그네슘 및 내부 전자 도너를 포함하는 지글러-나타 전촉매 조성물;

공촉매; 및

활성 제한제(ALA), 알콕시실란을 포함하는 제1 선택성 조절제(SCA1), 및 알콕시실란, 디에테르 및 디알콕시벤젠으로 이루어진 군으로부터 선택된 제2 선택성 조절제(SCA2)를 포함하고, SCA1:SCA2 몰비가 0.1~1.0:1이고, 총-SCA 대 ALA의 몰비는 1.0 미만인 혼합된 외부 전자 도너(M-EED)

를 포함하는 촉매 조성물로서,

자기-제한 촉매 조성물인 촉매 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

전촉매 조성물은 바이텐테이트 조성물을 포함하는 내부 전자 도너를 포함하는 촉매 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

SCA1은 디메톡시실란, 적어도 하나의 2차 알킬기를 갖는 디메톡시실란, 규소 원자에 직접 결합된 2차 아미노기를 갖는 디메톡시실란, 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 구성원을 포함하는 촉매 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

SCA2는 디에톡시실란, 트리에톡시실란, 테트라에톡시실란, 트리메톡시실란, 디에테르, 디알콕시벤젠, 2개의 선형 알킬기를 함유하는 디메톡시실란, 2개의 알케닐기를 함유하는 디메톡시실란, 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 촉매 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

ALA는 방향족 에스테르, 지방족 에스테르, 디에테르, 폴리(알킬렌 글리콜) 에스테르, 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 촉매 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

알루미늄-함유 공촉매를 포함하고, Al 대 M-EED의 몰비는 6.0 미만인 촉매 조성물.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1 항에 있어서,

SCA1은 디시클로펜틸디메톡시실란을 포함하는 촉매 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

ALA는 이소프로필 미리스테이트를 포함하는 촉매 조성물.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

제 1 항에 있어서,

SCA2는 메틸시클로헥실디에톡시실란, 디-이소부틸디에톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, 테트라에톡시실란, 디-n-부틸-디메톡시실란, 벤질트리에톡시실란, 부트-3-에닐트리에톡시실란, 1-(트리에톡시실릴)-2-펜텐, (트리에톡시실릴)시클로헥산, 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 촉매 조성물.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

SCA1은 디시클로펜틸디메톡시실란을 포함하고,

SCA2는 메틸시클로헥실디메톡시실란, 디-n-부틸-디메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, 벤질트리에톡시실란,

및 (트리에톡시실릴)시클로헥산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 촉매 조성물.

청구항 23

제 1 항에 있어서,

SCA1은 디시클로펜틸디메톡시실란을 포함하고,

SCA2는 1-에톡시-2-n-펜톡시벤젠을 포함하는 촉매 조성물.

청구항 24

제 1 항에 있어서,

ALA는 지방족 C₈₋₂₀ 모노카르복실산의 C₁₋₄ 알킬 에스테르를 포함하는 촉매 조성물.

청구항 25

제 1 항에 있어서,

전촉매 조성물은 프탈레이트를 포함하는 촉매 조성물.

청구항 26

제 1 항에 있어서,

SCA1은 디시클로펜틸디메톡시실란 및 디이소프로필디메톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택되고, SCA2는 비닐트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, 및 테트라에톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 촉매 조성물.

청구항 27

제 1 항에 있어서,

M-EED는 5 몰% 내지 10 몰%의 총-SCA 및 95 몰% 내지 90 몰%의 ALA를 포함하는 촉매 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 우선권 주장

[0002] 본원은 2007년 8월 24일에 출원한 미국특허 가출원번호 60/957,888에 대한 우선권을 주장하는 2008년 8월 21일에 출원한 국제특허 출원번호 PCT/US2008/073882의 일부계속출원이고, 각 출원의 전반적인 내용은 본원에 참조로서 포함된다.

배경 기술

[0003] 더욱 복잡한 중합체에 대한 필요성이 계속 증가함에 따라 높은 용융 유동성을 갖는 높은 강성 프로필렌-기반 중합체에 대한 요구는 계속 증가한다. 선택성 조절제(SCA: selectivity control agent)들의 혼합물을 갖는 중합체 촉매 조성물이 알려져 있다. 혼합된 SCA들은 각 SCA로부터 제공된 특성을 소유하는 올레핀-기반 중합체의 제조를 가능하게 한다. 그러나 혼합된 SCA들을 갖는 촉매 조성물의 사용은 올레핀 중합 반응의 높은 발열성을 변화시키지 않는다. 중합 동안 발생한 과열은 중합 반응기 작동에 상당한 위험을 부과한다. 과열 발생 및/또는 부적절한 열 제거는 쉽게 제조를 중단시키고/거나 반응기를 정지시킬 수 있다.

[0004] 과열에 기인한 반응기 중단 또는 정지의 위험을 줄이거나 제거하는, 높은 강성/높은 용융 유동성 프로필렌-기반 중합체의 제조를 위한 촉매 조성물이 필요하다.

발명의 내용

[0005] 본원은 높은 용융 유속과 높은 강성을 갖는 프로필렌-기반 중합체의 제조를 위한 촉매 조성물 및 중합 방법을 제공한다. 촉매 조성물은 자기-제한적이고(self-limiting), 표준 중합 조건하에서 높은 용융 유동성/높은 강성

프로필렌-기반 중합체를 생성하면서 강한 수소 응답을 나타낸다.

[0006] 본원은 촉매 조성물을 제공한다. 촉매 조성물은 전촉매(procatalyst) 조성물, 공촉매(cocatalyst), 및 혼합된 외부 전자 도너(M-EED)를 포함한다. M-EED는 활성 제한제(ALA: activity limiting agent), 제1 선택성 조절제(SCA1), 제2 선택성 조절제(SCA2)를 포함한다. SCA1와 SCA2는 0.1~1.0:1의 몰비로 존재한다.

[0007] 한 실시양태에서, ALA는 방향족 에스테르 또는 그의 유도체, 지방족 에스테르 또는 그의 유도체, 디에테르, 폴리(알킬렌 글리콜) 에스테르, 및 이의 조합으로부터 선택한다.

[0008] 한 실시양태에서, SCA1은 디메톡시실란이다.

[0009] 한 실시양태에서, SCA2는 디에톡시실란, 트리에톡시실란, 테트라에톡시실란, 트리메톡시실란, 디에테르, 디알콕시벤젠, 2개의 선형 알킬기를 함유하는 디메톡시실란, 2개의 알케닐기를 함유하는 디메톡시실란, 및 이의 조합으로부터 선택한다.

[0010] 본원은 방법을 제공한다. 한 실시양태에서, 중합 조건하의 중합 반응기에서 프로필렌 및 임의로 적어도 하나의 다른 올레핀을 촉매 조성물과 접촉시키는 것을 포함하는 중합 방법을 제공한다. 촉매 조성물은 전촉매, 공촉매 및 M-EED를 포함한다. 본 방법은 적어도 50g/10분의 용융 유속을 갖는 프로필렌-기반 중합체를 형성하는 것을 더 포함한다.

[0011] 한 실시양태에서, 촉매 조성물은 중합 반응을 자기-제한한다.

[0012] 본원은 조성물을 제공한다. 한 실시양태에서, 적어도 5ppm의 활성 제한제를 포함하는 프로필렌-기반 중합체를 제공한다. 프로필렌-기반 중합체는 230°C, 2.16kg에서 ASTM D 1238-01에 따라 측정 시 약 50g/10분 초과의 용융 유속을 갖는다.

[0013] 본원의 장점은 개선된 촉매 조성물을 제공하는 것이다.

[0014] 본원의 장점은 개선된 중합 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 본원의 장점은 개선된 프로필렌-기반 중합체를 제공하는 것이다.

[0016] 본원의 장점은, 높은 용융 유동성/높은 강성 프로필렌-기반 중합체를 생성하고, 중합 반응을 자기-제한하는 촉매 조성물을 제공하는 것이다.

[0017] 본원의 장점은 비스브레이킹(visbreaking) 없이 표준량의 수소를 갖는, 높은 용융 유동성/높은 강성 프로필렌-기반 중합체 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0018] 본원의 장점은 다음의 특성, 즉 높은 최종 용융점, 낮은 올리고머 함량, 낮거나 없는 독성, 낮거나 없는 분해 생성물, 및/또는 낮거나 없는 불쾌한 냄새 중 하나 이상을 갖는, 높은 용융 유동성의 프로필렌-기반 중합체를 제공하는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 프로필렌-기반 중합체에 대한 최종 용융 온도 및 용융 유속을 도시하는 그래프이다.

도 2는 프로필렌-기반 중합체에 대한 올리고머 함량 및 용융 유속을 도시하는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 한 실시양태에서, 촉매 조성물을 제공한다. 촉매 조성물은 전촉매 조성물, 공촉매, 및 혼합된 외부 전자 도너(M-EED)를 포함한다. M-EED는 제1 선택성 조절제(SCA1), 제2 선택성 조절제(SCA2) 및 활성 제한제(ALA)를 포함한다. M-EED는 약 0.1:1 내지 약 1.0:1의 SCA1:SCA2 몰비로 SCA1 및 SCA2를 포함한다.

[0021] M-EED는 3종 이상의 선택성 조절제(SCA3, SCA4 등) 및/또는 2종 이상의 ALA를 포함할 수 있다.

[0022] 본 촉매 조성물의 전촉매 조성물은 지글러-나타(Ziegler-Natta) 전촉매 조성물일 수 있다. 임의의 통상적인 지글러-나타 전촉매를 본 촉매 조성물에 사용할 수 있다. 한 실시양태에서, 지글러-나타 전촉매 조성물은 전이 금속 화합물 및 2족 금속 화합물을 함유한다. 전이 금속 화합물은 전이 금속 화합물, 예를 들어 티타늄-, 지르코늄-, 크롬- 또는 바나듐-히드로카르빌옥시드, 히드로카르빌, 할라이드, 또는 이의 혼합물로부터 유도된 고체 복합물일 수 있다.

[0023] 전이 금속 화합물은 일반식 TrX_x 를 갖는데, Tr은 전이 금속이고, X는 할로겐 또는 C_{1-10} 히드로카르복실 또는 히드로카르빌 기이고, x는 2족 금속 화합물과 조합되는 화합물 내 X 기의 수이다. Tr은 4족, 5족 또는 6족 금속일 수 있다. 한 실시양태에서, Tr은 4족 금속, 예컨대 티타늄이다. X는 클로라이드, 브로마이드, C_{1-4} 알콕시드 또는 폐녹시드, 또는 이의 혼합물일 수 있다. 한 실시양태에서, X는 클로라이드이다.

[0024] 지글러-나타 전촉매 조성물을 형성하는 데 사용할 수 있는 적합한 전이 금속 화합물의 비제한적인 예는 TiCl_4 , ZrCl_4 , HfCl_4 , TiBr_4 , TiCl_3 , $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, 및 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 이다. 그와 같은 전이 금속 화합물의 혼합물도 사용할 수 있다. 적어도 하나의 전이 금속 화합물이 존재하는 한, 전이 금속 화합물의 수에 대한 제약은 없다. 한 실시양태에서, 전이 금속 화합물은 티타늄 화합물이다.

[0025] 적합한 2족 금속 화합물의 비제한적인 예는 마그네슘 할라이드, 디알콕시마그네슘, 알콕시마그네슘 할라이드, 마그네슘 옥시할라이드, 디알킬마그네슘, 마그네슘 옥시드, 마그네슘 히드록시드, 및 마그네슘의 카르복실레이트를 포함한다. 한 실시양태에서, 2족 금속 화합물은 마그네슘 디클로라이드이다.

[0026] 한 실시양태에서, 지글러-나타 전촉매 조성물은 마그네슘 화합물에 지지되거나 마그네슘 화합물로부터 유도된 티타늄 잔기의 혼합물이다. 적합한 마그네슘 화합물은 무수 마그네슘 클로라이드, 마그네슘 클로라이드 부가물, 마그네슘 디알콕시드 또는 아릴옥시드, 또는 카르복실화 마그네슘 디알콕시드 또는 아릴옥시드를 포함한다. 한 실시양태에서, 마그네슘 화합물은 마그네슘 디(C_{1-4})알콕시드, 예컨대 디에톡시마그네슘이다.

[0027] 적합한 티타늄 잔기의 비제한적인 예는 티타늄 알콕시드, 티타늄 아릴옥시드, 및/또는 티타늄 할라이드를 포함한다. 지글러-나타 전촉매 조성물을 제조하는 데 사용하는 화합물은 하나 이상의 마그네슘-디(C_{1-4})알콕시드, 마그네슘 디할라이드, 마그네슘 알콕시할라이드, 또는 이의 혼합물 및 하나 이상의 티타늄 테트라(C_{1-4})알콕시드, 티타늄 테트라할라이드, 티타늄(C_{1-4})알콕시할라이드, 또는 이의 혼합물을 포함한다.

[0028] 본 기술분야에 통상적으로 알려져 있는 바와 같이 전구체 조성물은 지글러-나타 전촉매 조성물을 제조하는 데 사용될 수 있다. 전구체 조성물은 상술한 혼합된 마그네슘 화합물, 티타늄 화합물, 또는 이의 혼합물의 염소화로 제조할 수 있고, 고체/고체 복분해(metathesis)를 통해 특정 조성물을 형성하거나 가용화하는 것을 돋는, "클립핑제(clipping agent)"로 칭하는 하나 이상의 화합물을 사용할 수 있다. 적합한 클립핑제의 비제한적인 예는 트리알킬보레이트, 특히 트리에틸보레이트, 폐놀계 화합물, 특히 크레졸, 및 실란을 포함한다.

[0029] 한 실시양태에서, 전구체 조성물은 화학식 $\text{Mg}_d\text{Ti}(\text{OR}_e)_f\text{X}_g$ 의 혼합된 마그네슘/티타늄 화합물이고, 화학식에서 R_e 는 1개 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼 또는 COR' 이고, 여기서 R' 은 1개 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고; 각각의 OR_e 기는 동일하거나 상이하고; X 는 독립적으로 염소, 브롬 또는 요오드이고; d 는 0.5 내지 56, 또는 2-4이고, 또는 3이고; f 는 2-116, 또는 5-15이고; g 는 0.5-116, 또는 1-3, 또는 2이다. 전구체는 전구체 제조에 사용된 반응 혼합물로부터의 알코올 제거를 통한 제어된 침전으로 제조할 수 있다. 한 실시양태에서, 반응 매체는 알칸올, 특히 에탄올과 방향족 액체, 특히 클로로벤젠과 같은 염소화된 방향족 화합물과 무기 염소화제의 혼합물을 포함한다. 적합한 무기 염소화제는 규소, 알루미늄 및 티타늄의 염소 유도체, 예컨대 티타늄 테트라클로라이드 또는 티타늄 트리클로라이드, 및 특히 티타늄 테트라클로라이드를 포함한다. 염소화제는 상대적으로 높은 수준의 알콕시 성분(들)을 함유하는 전구체를 생성하는 부분적인 염소화를 야기한다. 염소화에 사용한 용액으로부터의 알칸올 제거는 바람직한 형태와 표면적을 갖는 고체 전구체의 침전을 초래한다. 전구체는 반응 매체로부터 분리된다. 더욱이, 생성된 전구체는 특히 균일한 입자 크기이고, 생성된 전촉매의 입자 봉괴뿐만 아니라 분해에 대한 내성이 있다. 한 실시양태에서, 전구체 조성물은 $\text{Mg}_3\text{Ti}(\text{OEt})_8\text{Cl}_2$ 이다.

[0030] 다음으로, 전구체는 무기 할라이드 화합물, 바람직하게는 티타늄 할라이드 화합물과의 추가 반응(할로겐화) 및 내부 전자 도너의 혼입을 통해 고체 전촉매로 전환된다. 전구체에 이미 충분한 양으로 혼입되지 않은 경우, 내부 전자 도너는 할로겐화 전, 할로겐화 중 또는 할로겐화 후에 별도로 첨가될 수 있다. 이러한 절차는 임의로 추가 첨가제 또는 보조제의 존재하에 1회 이상 반복될 수 있고, 최종 고체 생성물은 및 지방족 용매로 세척될 수 있다. 고체 전촉매를 제조, 회수 및 저장하는 임의의 방법이 본원에 이용하기 적합하다.

[0031] 전구체의 할로겐화를 위한 한 가지 적합한 방법은 임의로 탄화수소 또는 할로탄화수소(halohydrocarbon) 희석제

의 존재하에 승온에서 전구체를 4가 티타늄 할라이드와 반응시키는 것이다. 바람직한 4가 티타늄 할라이드는 티타늄 테트라클로라이드이다. 올레핀 중합 전촉매의 제조에 사용하는 선택적인 탄화수소 또는 할로탄화수소 용매는 바람직하게는 12개 이하의 탄소 원자 또는 9개 이하의 탄소 원자를 함유한다. 예시적인 탄화수소는 펜탄, 옥탄, 벤젠, 틀루엔, 크실렌, 알킬벤젠, 및 데카히드로나프탈렌을 포함한다. 예시적인 지방족 할로탄화수소는 메틸렌 클로라이드, 메틸렌 브로마이드, 클로로포름, 카본 테트라클로라이드, 1,2-디브로모에탄, 1,1,2-트리클로로에탄, 트리클로로시클로헥산, 디클로로플루오로메탄 및 테트라클로로옥탄을 포함한다. 예시적인 방향족 할로탄화수소는 클로로벤젠, 브로모벤젠, 디클로로벤젠 및 클로로톨루엔을 포함한다. 지방족 할로탄화수소는 카본 테트라클로라이드 또는 1,1,2-트리클로로에탄과 같은 적어도 2개의 클로라이드 치환기를 함유하는 화합물일 수 있다. 방향족 할로탄화수소는 클로로벤젠 또는 o-클로로톨루엔일 수 있다.

[0032] 할로겐화는 1회 이상 반복할 수 있는데, 임의로 할로겐화와 그 다음 할로겐화 사이에 지방족 또는 방향족 탄화수소 또는 할로탄화수소와 같은 불활성 액체로 세척하는 것이 수반된다. 또한, 특히 100°C 초과 또는 110°C 초과의 승온에서 불활성 액체 희석제, 특히 지방족 또는 방향족 탄화수소, 또는 지방족 또는 방향족 할로탄화수소와 접촉하는 것을 포함하는, 임의로 한 번 이상의 추출이 불안정한 종, 특히 TiCl₄를 제거하는 데 이용될 수 있다.

[0033] 한 실시양태에서, 지글러-나타 전촉매 조성물은 (i) 통상의 온도에서 액체인 방향족 탄화수소 또는 할로탄화수소에 디알콕시 마그네슘을 혼탁하고, (ii) 디알콕시 마그네슘을 티타늄 할라이드와 접촉시키고, 또한 (iii) 생성된 조성물을 티타늄 할라이드와 다시 접촉시키고, (ii)의 티타늄 할라이드 처리 중 어느 시점에서 디알콕시 마그네슘을 방향족 디카르복실산의 디에스테르와 접촉시킴으로써 얻은 고체 촉매 성분을 포함한다.

[0034] 한 실시양태에서, 지글러-나타 전촉매 조성물은 (i) 통상의 온도에서 액체인 방향족 탄화수소 또는 할로탄화수소에 (전술한 바와 같은) 화학식 Mg_dTi(OR_e)_fX_g의 전구체 재료를 혼탁하고, (ii) 전구체를 티타늄 할라이드와 접촉시키고, 또한 (iii) 생성된 조성물을 티타늄 할라이드와 다시 접촉시키고, (ii)의 티타늄 할라이드 처리 중 어느 시점에서 전구체를 방향족 디카르복실산의 디에스테르와 접촉시킴으로써 얻은 고체 촉매 성분을 포함한다.

[0035] 전촉매 조성물은 내부 전자 도너를 포함한다. 본원에서 사용하는 "내부 전자 도너(internal electron donor)"는 생성된 전촉매 조성물에 존재하는 하나 이상의 금속에 한 쌍의 전자를 제공하는, 전촉매 조성물의 형성 동안 첨가되거나 형성되는 화합물이다. 임의의 특정 이론으로 제한되지 않지만, 내부 전자 도너는 활성 부위의 형성을 조절하는 것을 도와 촉매 입체선택성(stereoselectivity)을 향상시키는 것으로 생각된다.

[0036] 한 실시양태에서, 내부 전자 도너는 바이텐테이트 화합물이다. 본원에서 사용한 "바이텐테이트 화합물(bidentate compound)"은 적어도 2개의 산소-함유 작용기를 함유하는 화합물이고, 산소-함유 작용기는 임의로 혜테로원자(들)를 함유할 수 있는 적어도 하나의 포화 C₂-C₁₀ 탄화수소 쇄에 의해 분리된다. 바이텐테이트 화합물은 프탈레이트, 디에테르, 석시네이트, 폐닐렌 디벤조에이트, 말레이이트, 말로네이트, 글루타레이트, 디알콕시벤젠, 비스(알콕시페닐), 디올 에스테르, 케토에스테르, 알콕시알킬 에스테르, 비스(알콕시알킬) 플루오렌, 및 이의 임의의 조합일 수 있다.

[0037] 한 실시양태에서, 내부 전자 도너는 디이소부틸 프탈레이트 및/또는 디-n-부틸 프탈레이트를 비롯한 프탈레이트이다.

[0038] 한 실시양태에서, 내부 전자 도너는 9,9-비스(메톡시메틸)-9H-플루오レン이다.

[0039] 한 실시양태에서, 내부 전자 도너는 폐닐렌 디벤조에이트이다.

[0040] 지글러-나타 전촉매 조성물은 불활성 지지체를 또한 포함할 수 있다. 지지체는 전이 금속 화합물의 촉매 성능을 불리하게 바꾸지 않는 불활성 고체일 수 있다. 예로는 알루미나와 같은 금속 산화물 및 실리카와 같은 반금속 산화물이 있다.

[0041] 본 촉매 조성물은 공촉매를 포함한다. 상술한 지글러-나타 전촉매 조성물과 함께 사용하기 위한 공촉매는 알루미늄 함유 조성물일 수 있다. 적합한 알루미늄 함유 조성물의 비제한적인 예는 유기알루미늄 화합물, 예컨대 각각의 알킬- 또는 알콕시드-기에 1개 내지 10개 또는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는, 트리알킬알루미늄-, 디알킬알루미늄 히드라이드-, 알킬알루미늄 디히드라이드-, 디알킬알루미늄 할라이드-, 알킬알루미늄 디할라이드-, 디알킬알루미늄 알콕시드-, 및 알킬알루미늄 디알콕시드-화합물을 포함한다. 한 실시양태에서, 공촉매는 C₁₋₄ 트리알킬알루미늄 화합물, 예컨대 트리에틸알루미늄(TEA 또는 TEAI)이다. 알루미늄 대 티타늄의 몰비는

10~200:1 또는 35~50:1이다. 한 실시양태에서, 알루미늄 대 티타늄의 몰비는 45:1이다.

[0042] 본 축매 조성물은 제1 선택성 조절제(SCA1), 제2 선택성 조절제(SCA2), 및 활성 제한제(ALA)를 포함하는 혼합된 외부 전자 도너(M-EED)를 포함한다. 본원에서 사용하는 "외부 전자 도너(external electron donor)"(또는 "EED")는 금속 원자에 한 쌍의 전자를 제공할 수 있는 적어도 하나의 작용기를 함유하는, 전축매 형성과는 무관하게 첨가되는 화합물이다. 임의의 특정 이론으로 제한되지 않지만, 축매 조성물에 하나 이상의 외부 전자 도너를 제공하는 것은 포먼트(formant) 중합체의 다음의 특성, 즉 입체규칙도(tacticity)의 수준(즉, 크실렌 가용성 재료), 분자량(즉, 용융 유동성), 분자량 분포(MWD), 용융점, 및/또는 올리고머 수준에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

[0043] SCA를 위한 적합한 화합물의 비제한적인 예는 규소 화합물, 예컨대 알콕시실란; 에테르 및 폴리에테르, 예컨대 알킬-, 시클로알킬-, 아릴-, 혼합된 알킬/아릴-, 혼합된 알킬/시클로알킬-, 및/또는 혼합된 시클로알킬/아릴-에테르 및/또는 폴리에테르; 에스테르 및 폴리에스테르, 특히 방향족 모노카르복실산 또는 디카르복실산과 같은 모노카르복실산 또는 디카르복실산의 알킬, 시클로알킬- 및/또는 아릴-에스테르; 그와 같은 에스테르 또는 폴리에스테르의 알킬- 또는 시클로알킬-에테르 또는 티오에테르 유도체, 예컨대 방향족 모노카르복실산 또는 디카르복실산의 알킬 에스테르 또는 디에스테르의 알킬 에테르 유도체; 및 상술한 모두의 15족 또는 16족 헤테로원자-치환된 유도체; 및 아민 화합물, 예컨대 환식, 지방족 또는 방향족 아민, 더욱 특별하게는 피롤 또는 피리딘 화합물; 총 2개 내지 60개의 탄소 및 임의의 알킬 또는 알킬렌 기에 1개 내지 20개의 탄소, 임의의 시클로알킬 또는 시클로알킬렌 기에 3개 내지 20개의 탄소, 및 임의의 아릴 또는 아릴렌 기에 6개 내지 20개의 탄소를 함유하는 상술한 SCA 모두를 포함한다.

[0044] 한 실시양태에서, SCA1 및/또는 SCA2는 일반식 (I)을 갖는 실란 조성물이다.



[0046] 여기서, R은 각각 존재하는 경우 독립적으로 수소 또는 임의로 하나 이상의 14족, 15족, 16족, 또는 17족 헤테로원자를 함유하는 하나 이상의 치환기로 치환된 히드로카르빌 또는 아미노 기이다. R은 수소와 할로겐을 계수하지 않고 20개 이하의 원자를 함유한다. R'은 C₁₋₂₀ 알킬 기이고, m은 0, 1, 또는 2이다. 한 실시양태에서, R은 C₆₋₁₂ 아릴, 알킬 또는 아랄킬, C₃₋₁₂ 시클로알릴, C₃₋₁₂ 분지형 알킬, 또는 C₃₋₁₂ 환식 아미노 기이고, R'은 C₁₋₄ 알킬이고, m은 1 또는 2이다.

[0047] 한 실시양태에서, SCA1은 디메톡시실란이다. 디메톡시실란은 규소 원자에 직접 결합된 적어도 하나의 2차 알킬 및/또는 2차 아미노 기를 갖는 디메톡시실란을 포함할 수 있다. 적합한 디메톡시실란의 비제한적인 예는 디시클로펜틸디메톡시실란, 메틸시클로헥실디메톡시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 이소프로필이소부틸디메톡시실란, 디이소부틸디메톡시실란, t-부틸이소프로필디메톡시실란, 시클로펜틸피롤리디노디메톡시실란, 비스(파롤리디노)디메톡시실란, 비스(파히드로이소퀴놀리노)디메톡시실란, 및 상술한 것의 임의의 조합을 포함한다.

[0048] 한 실시양태에서, SCA1은 강성-향상 조성물이다. 본원에서 사용하는 "강성-향상 조성물(stiffness-promoting composition)"은 본원의 공정 조건에 따른 공정 동안 해당 종합 조건하에서 생성된 중합체의 강성을 증가시키거나 강화시키는 조성물이다. 적합한 강성-향상 조성물의 비제한적인 예는 상술한 임의의 디메톡시실란을 포함한다.

[0049] 한 실시양태에서, SCA1은 디시클로펜틸디메톡시실란이다.

[0050] 한 실시양태에서, SCA2는 디에톡시실란, 트리에톡시실란, 테트라에톡시실란, 트리메톡시실란, 2개의 선형 알킬 기를 함유하는 디메톡시실란, 2개의 알케닐 기를 함유하는 디메톡시실란, 디에테르, 디알콕시벤젠, 및 이의 임의의 조합으로부터 선택된 규소 화합물이다.

[0051] SCA2를 위한 적합한 규소 화합물의 비제한적인 예는 디메틸디메톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란, n-옥틸메틸디메톡시실란, n-옥타데실메틸디메톡시실란, 메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 2-클로로에틸메틸디메톡시실란, 알릴디메톡시실란, (3,3,3-트리플루오로프로필)메틸디메톡시실란, n-프로필메틸디메톡시실란, 클로로메틸메틸디메톡시실란, 디-n-옥틸디메톡시실란, 비닐(클로로메틸)디메톡시실란, 메틸시클로헥실디에톡시실란, 비닐메틸디에톡시실란, 1-(트리에톡시실릴)-2-(디에톡시메틸실릴)에탄, n-옥틸메틸디에톡시실란, 옥타에톡시-1,3,5-트리실라펜탄, n-옥타데실메틸디에톡시실란, 메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 2-히드록시-4-(3-메틸디에톡시실릴프로포시)디페닐케톤, (3-글리시독시프로필)메틸디에톡시실란, 도데실메틸디에톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 1,1-디에톡시-1-실라시클로펜트-3-엔, 클로로메틸메틸디에톡시실란, 비

스(메틸디에톡시실릴프로필)아민, 3-아미노프로필메틸디에톡시실란, (메타크릴옥시메틸)메틸디에톡시실란, 1,2-비스(메틸디에톡시실릴)에탄, 및 디이소부틸디에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 벤질트리에톡시실란, 부테닐트리에톡시실란, (트리에톡시실릴)시클로헥산, 0-(비닐옥시부틸)-N-트리에톡시실릴프로필카르바메이트, 10-운데세닐트리메톡시실란, n-(3-트리메톡시실릴프로필)파롤, N-[5-(트리메톡시실릴)-2-아자-1-옥소펜틸]카프로락탐, (3,3,3-트리플루오로프로필)트리메톡시실란, 트리에톡시실릴운데카날 에틸렌 글리콜아세탈, (S)-N-트리에톡시실릴프로필-0-멘토카르바메이트, 트리에톡시실릴프로필에틸카르바메이트, N-(3-트리에톡시실릴프로필)-4,5-디히드로이미다졸, (3-트리에톡시실릴프로필)-t-부틸카르바메이트, 스티릴에틸트리메톡시실란, 2-(4-페리딜에틸)트리에톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, (S)-N-1-페닐에틸-N'-트리에톡시실릴프로필우레아, (R)-N-1-페닐에틸-N'-트리에톡시실릴프로필우레아, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐아미노메틸트리에톡시실란, 페네틸트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, n-옥틸트리에톡시실란, 7-옥테닐트리메톡시실란, S-(옥타노일)메르캅토프로필트리에톡시실란, n-옥타데실트리메톡시실란, n-옥타데실트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, N-메틸아미노프로필트리메톡시실란, 3-메톡시프로필트리메톡시실란, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리메톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리에톡시실란, 및 0-(메타크릴옥시에틸)-N-(트리에톡시실릴프로필)카르바메이트, 테트라메톡시실란 및/또는 테트라에톡시실란을 포함한다.

[0052] 한 실시양태에서, SCA2는 메틸시클로헥실디에톡시실란, 디-이소부틸디에톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, 테트라에톡시실란, 디-n-부틸-디메톡시실란, 벤질트리에톡시실란, 부트-3-에닐트리에톡시실란, 1-(트리에톡시실릴)-2-펜텐, (트리에톡시실릴)시클로헥산, 및 상술한 것의 임의의 조합일 수 있다.

[0053] 한 실시양태에서, SCA2는 2개의 선형 알킬기를 함유하는 디메톡시실란, 2개의 알케닐기 또는 수소를 함유하는 디메톡시실란(하나 이상의 수소 원자는 할로겐에 의해 치환될 수 있음), 및 이의 임의의 조합으로부터 선택된다.

[0054] 한 실시양태에서, SCA2는 디에테르, 디에테르의 이량체, 디알콕시벤젠, 디알콕시벤젠의 이량체, 선형 탄화수소기에 의해 연결된 디알콕시벤젠, 및 이의 임의의 조합일 수 있다. 후술하는 ALA에 대한 디에테르가 SCA2 디에테르에 대한 비제한적인 예로서 동일하게 적용한다는 점을 주목한다.

[0055] 한 실시양태에서, SCA2는 용융 유동성-향상 조성물이다. 본원에서 사용하는 "용융 유동성-향상 조성물(melt flow-promoting composition)"은 본원의 공정 조건에 따른 공정 동안 해당 중합 조건하에서 생성된 중합체의 용융 유속을 증가시키는 조성물이다. 용융-유동성 향상 조성물은 상술한 디에테르, 알콕시벤젠, 에스테르, 케톤, 아미드, 및/또는 아민처럼 SCA2로서 적합한 임의의 실란 조성물일 수 있다.

[0056] 한 실시양태에서, 촉매 조성물은 1, 또는 0.1~1.0:1 이하인 SCA1 대 SCA2의 몰비로 SCA1 및 SCA2를 포함한다. 다른 실시양태에서, SCA1:SCA2 몰비는 0.1~0.9:1 또는 0.2~0.5:1이다. 임의의 특정 이론으로 제한되지 않지만, SCA1:SCA2 몰비를 1.0 이하로 유지하는 것은 유리하게도 모든 SCA가 포먼트 프로필렌-기반 중합체의 특성에 기여할 수 있다는 점을 발견하였다.

[0057] M-EED는 활성 제한제(ALA)를 포함한다. 본원에서 사용하는 "활성 제한제(activity limiting agent)"는 승온, 즉 약 100°C 초과의 온도의 중합 조건에서 중합 반응기에서 촉매 활성을 감소시키는 재료이다. ALA의 공급은 자기-제한 촉매 조성물을 생성한다. 본원에서 사용하는 "자기-제한(self-limiting)" 촉매 조성물은 약 100°C 초과의 온도에서 감소한 활성을 나타내는 촉매 조성물이다. 즉, "자기-제한(self-limiting)"은 일반적으로 80°C 미만의 반응 온도를 갖는 통상의 중합 조건하의 촉매 활성과 비교해 반응 온도가 100°C 초과로 상승하는 경우 촉매 활성의 감소이다. 추가로, 실행 표준으로서, 통상의 처리 조건하에서 실시되는 유동층 기상 중합과 같은 중합 공정이 중합체 입자의 응집 위험을 감소시키면서 유동층을 중단시켜 붕괴시킬 수 있는 경우, 촉매 조성물은 "자기-제한"이라고 불린다.

[0058] 본원에 사용하기 위한 승온에서 중합 활성의 표준화된 수단으로서, 촉매 활성을 조절하여 온도에 기인한 상이한 단량체 농도를 보상한다. 예를 들어 액상(슬러리 또는 용액) 중합 조건을 이용하는 경우, 승온에서 반응 혼합물 내 감소된 프로필렌 용해도를 고려하기 위해 보정 계수(correction factor)가 포함된다. 즉, 촉매 활성은 더 낮은 온도, 특히 67°C 표준에 비해 감소한 용해도를 보상하도록 "정규화"된다. 온도 T에서 "정규화된" 활성 또는 A_T 은 농도 보정 계수 $[P(67)]/[P(T)]$ 를 곱한 온도 T에서 측정된 활성 또는 (중합체 중량/촉매 중량/시간)으로서 정의되고, 여기서 $[P(67)]$ 은 67°C에서 프로필렌 농도이고, $[P(T)]$ 는 온도 T에서 프로필렌 농도이다. 정규화된 활성에 대한 수학식은 아래에 제공한다.

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

[0059]

[0060] 수학식에서, 온도 T에서 활성은 67°C에서 프로필렌 농도 대 온도 T에서 프로필렌 농도의 비로 곱한다. 온도 증가에 따른 프로필렌 농도 감소에 대해 조정된 정규화된 활성(A)은 다양한 온도 조건하의 촉매 활성을 비교하기 위하여 이용할 수 있다. 액상 중합에 이용한 조건에 대한 보정 계수는 이하에 열거된다.

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

[0061]

[0062] 보정 계수는 중합 활성이 선택한 조건하에서 프로필렌 농도에 따라 선형적으로 증가한다는 점을 가정한다. 보정 계수는 사용한 용매 또는 희석제의 함수이다. 예를 들어, 위에 열거한 보정 계수는 통상적인 C₆₋₁₀ 지방족 탄화수소 혼합물(Exxon Chemical Company로부터 입수가능한 IsoparTME)에 대한 것이다. 기상 중합 조건하에서, 단량체 용해도는 통상적으로 인자가 아니므로, 활성은 일반적으로 온도 차에 대해 보정되지 않는다. 즉, 활성 및 정규화된 활성은 동일하다.

[0063]

"정규화된 활성 비(normalized activity ratio)"는 A_T/A₆₇로서 정의하고, 여기서 A_T는 온도 T에서 활성이고, A₆₇은 67°C에서 활성이다. 이 값은 온도의 함수로서 활성 변화의 지표로서 이용할 수 있다. 예를 들어, A₁₀₀/A₆₇이 0.30인 경우는 100°C에서 촉매 활성은 67°C에서 촉매 활성의 단지 30%이다는 점을 보여준다. 100°C에서 35% 이하의 A₁₀₀/A₆₇ 비는 자기-제한적인 시스템인 촉매 시스템을 제공한다는 점을 발견하였다.

[0064]

ALA는 방향족 에스테르 또는 그의 유도체, 지방족 에스테르 또는 그의 유도체, 디에테르, 폴리(알킬렌 글리콜) 에스테르, 및 이의 조합일 수 있다. 적합한 방향족 에스테르의 비제한적인 예는 방향족 모노카르복실산의 C₁₋₁₀ 알킬 또는 시클로알킬 에스테르를 포함한다. 이의 적합한 치환된 유도체는 방향족 고리(들) 또는 에스테르기 둘 다에 대하여 하나 이상의 14족, 15족 또는 16족 혜테로원자, 특히 산소를 함유하는 하나 이상의 치환기로 치환된 화합물을 포함한다. 이와 같은 치환기의 예는 (폴리)알킬에테르, 시클로알킬에테르, 아릴에테르, 아랄킬 에테르, 알킬티오에테르, 아릴티오에테르, 디알킬아민, 디아릴아민, 디아랄킬아민, 및 트리알킬실란 기를 포함한다. 방향족 카르복실산 에스테르는 벤조산의 C₁₋₂₀ 히드로카르빌 에스테르일 수 있고, 여기서 히드로카르빌기는 비치환되거나 하나 이상의 14족, 15족 또는 16족 혜테로원자 함유 치환기 및 이의 C₁₋₂₀ (폴리)히드로카르빌 에테르 유도체, 또는 C₁₋₄ 알킬 벤조에이트 및 이의 C₁₋₄ 고리 알킬화 유도체, 또는 메틸 벤조에이트, 에틸 벤조 에이트, 프로필 벤조에이트, 메틸 p-메톡시벤조에이트, 메틸 p-에톡시벤조에이트, 에틸 p-메톡시벤조에이트, 및 에틸 p-에톡시벤조에이트로 치환된다. 한 실시양태에서, 방향족 카르복실산 에스테르는 에틸 p-에톡시벤조에이트이다.

[0065]

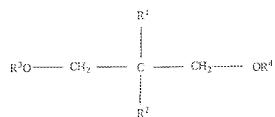
한 실시양태에서, ALA는 지방족 에스테르이다. 지방족 에스테르는 C₄-C₃₀ 지방산 에스테르일 수 있고, 모노- 또는 폴리- (2 이상) 에스테르일 수 있고, 칙쇄이거나 분지화될 수 있고, 포화 또는 불포화일 수 있고, 이의 임의의 조합일 수 있다. C₄-C₃₀ 지방산 에스테르는 하나 이상의 14족, 15족 또는 16족 혜테로원자 함유 치환기로 또한 치환될 수 있다. 적합한 C₄-C₃₀ 지방산 에스테르의 비제한적인 예는 지방족 C₄₋₃₀ 모노카르복실산의 C₁₋₂₀ 알킬 에스테르, 지방족 C₈₋₂₀ 모노카르복실산의 C₁₋₂₀ 알킬 에스테르, 지방족 C₄₋₂₀ 모노카르복실산 및 디카르복실산의 C₁₋₄ 알릴 모노- 및 디에스테르, 지방족 C₈₋₂₀ 모노카르복실산 및 디카르복실산의 C₁₋₄ 알킬 에스테르, 및 C₂₋₁₀₀(폴리)글리콜 또는 C₂₋₁₀₀(폴리)글리콜 에테르의 C₄₋₂₀ 모노- 또는 폴리카르복실레이트 유도체를 포함한다. 다른 실시양태에서, C₄-C₃₀ 지방산 에스테르는 이소프로필 미리스테이트 및/또는 디-n-부틸 세바케이트일 수 있다.

[0066]

한 실시양태에서, ALA는 이소프로필 미리스테이트이다.

[0067]

한 실시양태에서, ALA는 디에테르이다. 디에테르는 다음의 화학식으로 표현된 디알킬 디에테르일 수 있다.



[0068]

[0069] 여기서, R^1 내지 R^4 는 서로 독립적으로 임의로 14족, 15족, 16족, 또는 17족 헤테로원자를 함유할 수 있는, 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아릴 또는 아랄킬 기이되, 단 R^1 및 R^2 가 수소 원자일 수 있다. 적합한 디알킬 에테르 화합물의 비제한적인 예는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 메틸 에틸 에테르, 메틸 부틸 에테르, 메틸 시클로헥실 에테르, 2,2-디메틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디에틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디-n-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-에틸-2-n-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-n-프로필-2-시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디메틸-1,3-디에톡시프로판, 2-이소프로필-2-이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2-n-프로필-2-시클로헥실-1,3-디에톡시프로판, 및 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌을 포함한다. 다른 실시양태에서, 디알킬 에테르 화합물은 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판이다.

[0070] 한 실시양태에서, ALA는 폴리(알킬렌 글리콜) 에스테르이다. 적합한 폴리(알킬렌 글리콜) 에스테르의 비제한적인 예는 폴리(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디아세테이트, 폴리(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디-미리스테이트, 폴리(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디-라우레이트, 폴리(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디-올레이트, 글리세릴 트리(아세테이트), C₂₋₄₀ 지방족 카르복실산의 글리세릴 트리-에스테르, 및 이의 임의의 조합을 포함한다. 한 실시양태에서, 폴리(알킬렌 글리콜) 에스테르의 폴리(알킬렌 글리콜) 잔기는 폴리(에틸렌 글리콜)이다.

[0071] 한 실시양태에서, 알루미늄 대 ALA의 몰비는 1.4~85:1 또는 2.0~50:1 또는 4~30:1일 수 있다. 1개 초과의 카르복실레이트기를 함유하는 ALA의 경우, 모든 카르복실레이트기는 유효 성분으로 간주한다. 예를 들어 2개의 카르복실레이트 작용기를 함유하는 세바케이트 분자는 2개의 유효 작용성 분자를 갖는 것으로 간주한다.

[0072] 한 실시양태에서, 촉매 조성물의 A1 대 M-EED의 몰비는 0.5~25:1 또는 1.0~20:1 또는 1.5~15:1, 또는 약 6 미만, 또는 약 5 미만, 또는 4.5 미만이다.

[0073] 한 실시양태에서, A1:M-EED 몰비는 0.5~4.0:1이다. 임의의 특정 이론으로 제한되는 것을 원하지 않지만, 0.5:1 내지 4.0:1의 A1/M-EED 몰비는 충분한 양의 알루미늄을 제공하여 통상의 중합 온도에서 중합 반응을 지원하는 것으로 생각된다. 그러나 (예를 들어 온도 일탈 또는 공정 문제로 인한) 승온에서 더욱 많은 알루미늄 종이 다른 촉매 성분과 반응한다. 이는 중합 반응을 느리게 하는 알루미늄 결핍을 야기한다. 알루미늄 결핍은 알루미늄과 복합물을 형성하는 전자 도너의 수에 대응하는 감소를 야기한다. 복합물을 형성하지 않는 도너의 자유 전자쌍은 촉매체의 독으로 작용하여 반응을 자기-제한한다.

[0074] 본원에서 사용하는 "총-SCA(total-SCA)"는 SCA1과 SCA2의 합쳐진 양(몰 단위)이다. 즉, 총-SCA = SCA1(몰)+SCA2(몰)이다. M-EED 내 ALA의 양은 승온에서 촉매 자기-제한 능력을 강화하는 반면, SCA1의 양은 강성을 제공하고, SCA2의 양은 생성된 중합체에 용융 유동성을 제공한다. 총-SCA 대 ALA 몰비는 0.43~2.33:1, 0.54~1.85:1, 또는 0.67~1.5:1이다. SCA1 대 총-SCA 몰비는 0.2~0.5:1, 0.25~0.45:1, 또는 0.30~0.40:1이다. 출원인은 놀랍게도 그리고 뜻밖에도 (1) SCA1 대 SCA2, 및/또는 (2) 총-SCA 대 ALA, 및/또는 (3) SCA1 대 총-SCA의 제어된 몰비는 자기-제한 촉매의 작용 특성과 함께 높은 용융 유동성과 높은 강성의 고유한 특성을 생성된 중합체에 제공한다는 점을 발견하였다.

[0075] 한 실시양태에서, 총-SCA 대 ALA의 몰비는 0.43~2.33:1이고, SCA1 대 총-SCA의 몰비는 0.2~0.5:1이다.

[0076] 한 실시양태에서, 촉매 조성물의 A1 대 총-SCA 몰비는 1.4~85:1, 또는 2.0~50:1, 또는 4.0~30:1이다.

[0077] 한 실시양태에서, 촉매 조성물의 총-SCA 대 ALA의 몰비는 1.0 미만이다. 놀랍게도 그리고 뜻밖에도, 총-SCA 대 ALA의 몰비를 1.0 미만으로 유지하는 것은 반응기 작동성을 상당히 개선한다는 점을 발견하였다.

[0078] 한 실시양태에서, M-EED는 디시클로펜틸디메톡시실란(SCA1), 용융-유동성 향상 조성물(SCA2), 및 이소프로필 미리스테이트(ALA)를 포함한다. 다른 실시양태에서, SCA2는 메틸시클로헥실디에톡시실란, 디이소부틸디에톡시실란, 디-n-부틸-디메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, 벤질트리에톡시실란, 부트-3-에닐트리에톡시실란, 1-(트리에톡시실릴)-2-펜텐, (트리에톡시실릴)시클로헥산, 테트라에톡시실란, 1-에톡시-2-(6-(2-에톡시페녹시)헥실옥시)벤젠, 1-에톡시-2-n-펜톡시벤젠, 및 이의 임의의 조합으로부터 선택한다.

[0079] 본 촉매 조성물의 다양한 성분 간의 몰비는 이하의 표 1에서 기재된다.

표 1

물비	비위
Al 대 Ti	10-200:1
Al 대 M-EED	0.5-25:1
M-EED 대 Ti	1-100:1
Al 대 총-SCA	1.4-85:1
Al 대 ALA	1.4-85:1
총-SCA 대 ALA	0.43-2.33:1
SCA1 대 SCA2	0.1-1.0:1
SCA1 대 총-SCA	0.2-0.5:1

[0080]

본 축매 조성물은 본원에서 개시하는 2개 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.

한 실시양태에서, 중합 방법을 제공한다. 중합 방법은 프로필렌 및 임의로 적어도 하나의 다른 올레핀을 축매 조성물과 중합 조건하의 중합 반응기에서 접촉시키는 것을 포함한다. 축매 조성물은 본원에서 개시한 임의의 축매 조성물일 수 있고, 전축매, 공축매 및 제1 선택성 조절제(SCA1), 제2 선택성 조절제(SCA2), 및 활성 제한제(ALA)를 포함하는 혼합된 외부 전자 도너(M-EED)를 포함한다. 중합 방법은 2.16kg의 추로 230°C에서 ASTM D 1238-01 시험 방법에 따라 측정 시 적어도 50g/10분의 용융 유속(MFR)을 갖는 프로필렌-기반 중합체를 형성하는 것을 또한 포함한다.

한 실시양태에서, 중합 방법은 60g/10분 초과, 또는 70g/10분 초과, 또는 80g/10분 초과, 또는 100g/10분 초과, 또는 50g/10분 초과 내지 약 1000g/10분의 MFR을 갖는 프로필렌-기반 중합체를 형성하는 것을 포함한다.

중합 방법은 프로필렌 및 임의로 적어도 하나의 다른 올레핀을 축매 조성물과 중합 반응기에서 접촉시키는 것을 포함한다. 하나 이상의 올레핀 단량체는 프로필렌과 함께 중합 반응기에 도입되어 축매와 반응하여, 중합체, 공중합체, (또는 중합체 입자의 유동층)을 형성할 수 있다. 적합한 올레핀 단량체의 비제한적인 예는 에틸렌, C₄₋₂₀ α-올레핀, 예컨대 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥тен, 1-데센, 1-도데센 등; C₄₋₂₀ 디올레핀, 예컨대 1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 노르보르나디엔, 5-에틸리텐-2-노르보르넨(ENB) 및 디시클로펜타디엔; 스티렌, o-, m-, 및 p-메틸스티렌, 디비닐벤젠, 비닐비페닐, 비닐나프탈렌을 비롯한 C₈₋₄₀ 비닐 방향족 화합물; 및 할로겐-치환된 C₈₋₄₀ 비닐 방향족 화합물, 예컨대 클로로스티렌 및 플루오로스티렌을 포함한다.

한 실시양태에서, 중합 공정은 프로필렌을 축매 조성물과 접촉시켜 프로필렌 단독중합체를 형성하는 것을 포함한다.

본원에서 사용하는 "중합 조건(polymerization condition)"은 축매 조성물과 올레핀 간의 중합을 촉진하여 원하는 중합체를 형성하는 데 적합한 중합 반응기 내 온도 및 압력 파라미터이다. 중합 공정은 하나 또는 하나 초과의 중합 반응기에서 실시되는 기상, 슬러리, 또는 별크 중합 공정일 수 있다. 따라서, 중합 반응기는 기상 중합 반응기, 액상 중합 반응기, 또는 이의 조합일 수 있다.

중합 반응기에 수소를 공급하는 것은 중합 조건의 구성요소임을 이해할 것이다. 중합 동안, 수소는 사슬 전달 제(chain transfer agent)이고, 생성된 중합체의 분자량(및 상응하게는 용융 유속)에 영향을 미친다.

한 실시양태에서, 중합은 액상 중합으로 이루어진다.

한 실시양태에서, 중합은 기상 중합으로 이루어진다. 본원에서 사용하는 "기상 중합(gas phase polymerization)"은 유동 매체가 유동 매체에 의해 유동 상태로 유지되는 중합체 입자의 유동층에 의하여 축매의 존재하에 하나 이상의 단량체를 함유하는 상승 유동 매체의 통과이다. "유동화(fluidization)", "유동화됨(fluidized)", 또는 "유동화함(fluidizing)"은 미세하게 분할된 중합체 입자의 층이 기체의 상승 기류에 의해 상승 및 교반되는 기체-고체 접촉 공정이다. 유동화는 입자층의 틈을 통해 유체의 상향 흐름이 차압 및 미립자 중량을 초과하는 마찰 저항 증가를 수득하는 경우 미립자층에서 발생한다. 따라서, "유동층(fluidized bed)"은

유동 매체의 기류에 의해 유동 상태로 혼탁된 복수의 중합체 입자이다. "유동 매체(fluidizing medium)"는 하나 이상의 올레핀 기체, 임의로 운반 기체(예컨대 H_2 또는 N_2) 및 임의로 기상 반응기를 통해 상승하는 액체(예컨대 탄화수소)이다.

[0090] 일반적인 기상 중합 반응기(또는 기상 반응기)는 용기(즉, 반응기), 유동층, 분배 플레이트, 유입관 및 배출관, 압축기, 사이클 기체 냉각기 또는 열 교환기, 및 생성물 배출 시스템을 포함한다. 용기는 반응 존 및 속도 감소 존을 포함하는데, 그 각각은 분배 플레이트 위에 위치한다. 유동층은 반응 존에 위치한다. 한 실시양태에서, 유동 매체는 프로필렌 기체 및 올레핀과 같은 적어도 하나의 다른 기체 및/또는 수소 또는 질소와 같은 운반 기체를 포함한다.

[0091] 한 실시양태에서, 접촉은 촉매 조성물을 중합 반응기에 공급하고 올레핀을 중합 반응기에 도입함으로써 발생한다. 한 실시양태에서, 공정은 올레핀을 공촉매와 접촉시키는 것을 포함한다. 공촉매는 전촉매 조성물을 중합 반응기에 도입하기 전에 전촉매 조성물과 혼합(미리 혼합)할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 공촉매는 전촉매 조성물과는 무관하게 중합 반응기에 첨가한다. 공촉매를 중합 반응기에 독립적으로 도입하는 것은 전촉매 조성물 공급과 동시에 또는 실질적으로 동시에 발생할 수 있다.

[0092] 한 실시양태에서, 공정은 M-EED와 전촉매 조성물을 혼합하거나 함하는 것을 포함한다. M-EED는 공촉매와 복합물을 형성할 수 있고/거나 촉매 조성물과 프로필렌 간의 접촉 전에 전촉매 조성물과 혼합(미리 혼합)될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, M-EED(또는 이의 개별 성분)는 중합 반응기에 독립적으로 첨가할 수 있다.

[0093] 한 실시양태에서, 공정은 0.1~1.0:1의 SCA1:SCA2 몰비를 유지하는 것을 포함한다.

[0094] 한 실시양태에서, 공정은 기상 중합 공정이고, 0.30 미만(즉 0.30:1), 또는 0.20 미만, 또는 0.18 미만, 또는 0.16 미만, 또는 0.08 미만의 수소-대-프로필렌("H₂/C₃") 몰비를 기상 반응기에서 유지하는 것을 포함한다. 높은 수준의 수소를 사용함으로써 높은 용융 유동성을 달성할 수 있지만, 0.30 초과의 H₂/C₃ 몰비로 생성된 프로필렌-기반 중합체는 반응기의 산화된 탄소강의 존재하에 프로필렌의 수소화라는 원하지 않는 반응을 상당히 가속화하고, 촉매 활성을 감소시킨다는 것이 발견되었다. 한편, 공정으로 형성된 프로필렌-기반 중합체는 H₂/C₃ 몰비가 0.3 미만이기 때문에 촉매 잔류물의 양이 초과하는 것을 방지한다. 다른 실시양태에서, 공정은 그 전반적인 내용이 본원에 참조로서 포함되는, 2009년 2월 23일에 출원한 공계류중인 미국 특허출원 제12/390,897호(대리인 정리번호 68345)에 개시한 기상 중합 공정이다.

[0095] 한 실시양태에서, 기상 중합 공정은 약 80psi 미만, 또는 약 71psi 미만, 또는 약 63psi 미만의 수소 분압을 유지하는 것을 포함한다.

[0096] 한 실시양태에서, 공정은 반응기의 온도가 약 100°C 초과인 경우 중합 공정을 자기-제한하는 것을 포함한다.

[0097] 한 실시양태에서, 공정은 단일 중합 반응기에서 프로필렌-기반 중합체를 형성하는 것을 포함한다.

[0098] 한 실시양태에서, 본 공정은 적어도 약 5ppm의 ALA 및 약 50g/10분 초과의 MFR을 갖는 프로필렌-기반 중합체를 형성하는 것을 포함한다. ALA는 적어도 약 5ppm, 또는 적어도 약 10ppm, 또는 적어도 약 20ppm, 또는 적어도 약 30ppm, 또는 적어도 약 5ppm 내지 약 150ppm의 양으로 존재한다. 다른 실시양태에서, ALA는 이소프로필 미리스테이트(IPM)이다.

[0099] 한 실시양태에서, 공정은 약 200ppm 미만의 규소를 함유하는 프로필렌-기반 중합체를 형성하는 것을 포함한다. 다른 실시양태에서, 공정은 200ppm 미만, 또는 약 1ppm 내지 약 200ppm, 또는 약 2ppm 내지 약 100ppm의 디시클로펜틸디메톡시실란을 함유하는 프로필렌-기반 중합체를 형성하는 것을 포함한다.

[0100] 출원인은 놀랍게도 그리고 뜻밖에도 혼합된 외부 전자 도너의 존재는, 자기-제한적이고, 표준 중합 조건하의 단일 중합 반응기에서 높은 강성과 높은 용융 유동성을 갖는 프로필렌-기반 중합체를 생성하는 촉매 조성물을 제공한다는 점을 발견하였다. 임의의 특정 이론으로 제한되는 것을 원하지 않지만, ALA는 초과 열로 인한 폭주 반응(run-away reaction), 중합체 시팅, 및/또는 중합체 응집을 방지함으로써 중합 반응기의 작동성을 개선하는 것으로 생각된다. SCA1과 SCA2의 공급은 표준 수소 수준을 이용하여 높은 강성(즉, 약 170°C 초과의 T_{MP})/높은 용융 유동성(즉, 50, 또는 60, 또는 70, 또는 100 g/10분 초과) 프로필렌-기반 중합체의 형성을 가능하게 한다.

[0101] 특히, 본 공정은 유리하게도 비스브레이킹(이미 기술한 바와 같이 반응기-등급 높은 강성 프로필렌-기반 중합체의 수소 사용량 제한의 범위를 넘는 MFR을 증가시키기 위한 통상적인 기법) 없이 높은 강성과 높은 용융 유동성

을 갖는 프로필렌-기반 중합체를 생성한다. 본원에서 사용하는 "비스브레이킹(visbreaking)" (또는 "크랙킹(cracking)")이란 용어는 중합체의 더 작은 중합체 쇄 세그먼트로의 열적 및/또는 화학적 분해이다. 비스브레이킹은 일반적으로 중합체(예컨대 폴리프로필렌)를 자유 라디칼 개시제(예컨대 퍼옥시드)의 존재하에 용융 상태로 있게 하여 폴리프로필렌을 더 작은 폴리프로필렌 쇄 세그먼트로 분해하는 것을 포함한다.

[0102] 비스브레이킹은 (흔히 냄새 및 식품 부적합성 문제를 야기하는) 분해 생성물의 형성, 비용 추가, 및 중합체 강성의 감소와 같은 많은 부작용을 일으킨다. 비스브레이킹은 용융 유동성을 증가시키지만 중합체의 중량 평균 분자량을 감소시킨다. 비스브레이킹은 초기 중합체의 물리적 및 화학적 구조를 바꾼다. 예를 들어 비스브레이킹된 폴리프로필렌 단독중합체는 동일한 MFR을 갖는 크랙킹되지 않은 단독중합체에 비해 감소한 물리적 및/또는 기계적 특성(즉, 더 낮은 인장 탄성률, 더 낮은 굴곡 탄성률)을 나타낼 것이다.

[0103] 한 실시양태에서, 본 공정은 크랙킹되지 않은 프로필렌-기반 중합체를 형성한다. "크랙킹되지 않은(uncracked)" 중합체는 비스브레이킹 절차의 대상이 아니다. 즉, 크랙킹되지 않은 중합체는 열적으로 분해되지 않고/거나 화학적으로 분해되지 않은 중합체이다. 크랙킹되지 않은 중합체는 동일한 MFR에서의 비스브레이킹된 중합체가 나타내는 분자량에 관련된 물리적 및/또는 기계적 특성(예컨대 굴곡 탄성률 및/또는 인장 탄성률)의 감소를 나타내지 않는다. 추가로, 크랙킹되지 않은 중합체는 비스브레이킹된 중합체가 겪는 (흔히 냄새 및 식품 부적합성 문제를 야기하는) 분해 생성물을 겪지 않는다.

[0104] 한 실시양태에서, 공정은 다음의 특성, 즉 (i) 크랙킹되지 않은 프로필렌 단독중합체; (ii) 50g/10분 초과, 또는 60g/10분 초과, 또는 70g/10분 초과, 또는 100g/10분 초과의 MFR; (iii) 4 중량% 미만, 또는 3 중량% 미만, 또는 약 0.1 중량% 내지 2.0 중량% 미만의 크실렌 가용물 함량; (iv) 약 165°C 초과, 또는 170°C 초과의 T_{MF} ; (v) 적어도 약 5ppm 내지 약 150ppm의ALA 함량; (vi) 3000ppm 미만, 또는 2500ppm 미만, 또는 약 500ppm 내지 약 3000ppm의 후-반응기 올리고머 함량("올리고머"는 $C_{12}-C_{21}$ 화합물임); 및/또는 (vii) 유사한 중합 조건하에서 단일 강성-향상 조성물 SCA(및 임의로ALA)를 함유하는 촉매 조성물로 형성된 프로필렌-기반 중합체의 대응하는 올리고머 함량보다 약 10%, 또는 약 20%, 또는 약 40% 적은 후-반응기 올리고머 함량 중 하나 이상을 갖는 프로필렌-기반 중합체를 형성하는 것을 포함한다. 본원에서 사용하는 "후-반응기 올리고머 함량(post-reactor oligomer content)"이란 용어는 중합 반응기로부터 배출된 직후 형성된 프로필렌-기반 중합체의 올리고머 함량이다. 즉, "후-반응기 올리고머 함량"은 임의의 후-중합 세척 절차, 가열 절차, 및/또는 정제 절차 전의 올리고머 함량이다.

[0105] 본 중합 공정은 본원에서 개시하는 둘 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.

[0106] 한 실시양태에서, 프로필렌-기반 중합체를 제공한다. 프로필렌-기반 중합체는 적어도 5ppm의 활성 제한제를 포함한다. 프로필렌-기반 중합체는 약 50g/10분 초과의 용융 유속을 갖는다.ALA는 적어도 5ppm, 또는 적어도 10ppm, 또는 적어도 20ppm, 또는 적어도 약 30ppm, 또는 적어도 약 5ppm 내지 약 150ppm의 양으로 존재할 수 있다. 다른 실시양태에서, ALA는 이소프로필 미리스테이트(IPM)이다.

[0107] 한 실시양태에서, 프로필렌-기반 중합체는 60g/10분 초과, 또는 70g/10분 초과, 또는 80g/10분 초과, 또는 100g/10분 초과, 또는 50g/10분 내지 약 1000g/10분의 MFR을 갖는다.

[0108] 한 실시양태에서, 프로필렌-기반 중합체는 크랙킹되지 않는다.

[0109] 한 실시양태에서, 프로필렌-기반 중합체는 프로필렌 단독중합체이다.

[0110] 한 실시양태에서, 프로필렌-기반 중합체는 약 200ppm 미만의 규소, 또는 약 1ppm 내지 약 200ppm, 또는 약 2ppm 내지 약 100ppm의 규소를 포함한다. 다른 실시양태에서, 프로필렌-기반 중합체는 약 1ppm 내지 약 200ppm의 디시클로펜틸디메톡시실란을 포함한다.

[0111] 한 실시양태에서, 프로필렌-기반 중합체는 (i) 약 4 중량% 미만, 또는 약 3 중량% 미만, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 2.0 중량% 미만의 크실렌 가용물 함량; (ii) 약 165°C 초과, 또는 약 170°C 초과의 T_{MF} ; (iii) 약 3000ppm 미만, 또는 약 2500ppm 미만, 또는 약 500ppm 내지 약 3000ppm의 후-반응기 올리고머 함량; 및 (iv) (i) 내지 (iii)의 임의의 조합으로부터 선택한 특성을 포함한다.

[0112] 한 실시양태에서, 본 프로필렌-기반 중합체는 독성이 적거나 없고, 분해 생성물이 적거나 없고, 및/또는 악취가 적거나 없다.

[0113] 본 프로필렌-기반 중합체는 본원에서 개시하는 둘 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.

[0114] 정의

[0115] 본원에서 원소 주기율표에 대한 모든 참조는 CRC Press, Inc., 2003에서 공개하고 저작권으로 보호하는 원소 주기율표를 참조할 것이다. 또한, 족 또는 족들에 대한 임의의 참조는 족에 번호를 매기기 위한 IUPAC 시스템을 이용하여 원소 주기율표에 반영한 족 또는 족들일 것이다. 다르게 설명하거나, 문맥으로부터 함축적이거나, 본 기술분야에서 통상적이지 않는 한, 모든 부와 백분율은 중량을 기준으로 한다. 미국 특히 실무상, 특히 본 기술분야의 합성 기법, (본원에서 제공하는 임의의 정의와 불일치하지 않는 범위까지의)정의 및 일반 지식의 개시에 관하여 본원에서 참조하는 임의의 특허, 특허출원, 또는 공개문헌의 내용은 전반적으로 본원에 참조로서 포함된다(또는 이의 균등한 미국 버전도 참조로서 포함됨).

[0116] "포함하는"이란 용어 및 이의 파생어는 임의의 추가적인 성분, 단계 또는 절차의 존재가 본원에 개시되어 있는지 여부에 상관없이 임의의 추가적인 성분, 단계 또는 절차의 존재의 배제를 의도하지 않는다. 의문을 방지하기 위하여, 다르게 설명하지 않는다면 "포함하는"이란 용어의 사용으로 본원에서 주장하는 모든 조성물은 중합체이거나 중합체가 아닌 임의의 추가적인 첨가제, 보조제, 또는 화합물을 포함할 수 있다. 대조적으로, "본질적으로 이루어진"이란 용어는 공정에 필수적이지 않은 임의의 다른 성분, 단계 또는 절차를 제외하고는 임의의 계속되는 열거의 범위로부터 임의의 다른 성분, 단계 또는 절차를 배제한다. "이루어진"이란 용어는 구체적으로 기술하거나 열거하지 않은 임의의 성분, 단계 또는 절차를 배제한다. "또는"이란 용어는 다르게 설명하지 않는다면 개별적으로 열거된 성분뿐만 아니라 임의의 조합을 의미한다.

[0117] 본원에 기재한 임의의 수치 범위는 임의의 더 낮은 값과 임의의 더 높은 값 사이에 적어도 두 단위의 구분이 존재하는 것을 전제로 더 낮은 값부터 더 높은 값까지 한 단위씩 증가하는 모든 값을 포함한다. 예로서, 예를 들어 성분의 양, 또는 예를 들어 블렌드 성분의 양, 연화 온도, 용융 지수 등과 같은 조성적 또는 물리적 특성의 값이 1 내지 100임을 설명하는 경우, 1, 2, 3 등과 같은 모든 개별 값 및 1 내지 20, 55 내지 70, 197 내지 100 등과 같은 모든 서브 범위는 본 명세서에서 명확하게 열거하는 것을 의도한다. 1 미만인 값의 경우, 한 단위는 적절하게는 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1인 것으로 간주한다. 이들은 구체적으로 의도하는 예일 뿐이고, 열거하는 하한값과 상한값 사이의 수치 값의 모든 가능한 조합은 본 명세서에서 명확하게 기재된 것으로 간주한다. 즉, 본원에서 기재한 임의의 수치 범위는 기재한 범위 내의 임의의 값 또는 서브 범위를 포함한다. 본원에서 논의한대로 수치 범위는 기준 용융 지수, 용융 유속, 및 다른 특성을 기재한다.

[0118] 본원에서 사용하는 용어인 "블렌드" 또는 "중합체 블렌드"는 둘 이상의 중합체의 블렌드이다. 이러한 블렌드는 (분자 레벨에서 분리되는 상이 아닌) 혼화성이거나 혼화성이 아닐 수 있다. 이러한 블렌드는 상 분리되거나 상 분리되지 않을 수 있다. 이러한 블렌드는 투과 전자 현미경, 광 산란, 엑스-레이 산란, 및 본 기술분야에 알려진 다른 방법으로부터 측정한 하나 이상의 도메인 구성을 함유하거나 함유하지 않을 수 있다.

[0119] 본원에서 사용하는 용어인 "조성물"은 조성물을 구성하는 재료들의 혼합물뿐만 아니라 조성물의 재료들로부터 형성된 반응 생성물 및 분해 생성물을 포함한다.

[0120] 용어인 "중합체"는 동일하거나 상이한 타입의 단량체를 중합함으로써 제조된 거대분자 화합물이다. "중합체"는 단독중합체, 공중합체, 삼원공중합체, 혼성중합체 등을 포함한다. 용어인 "혼성중합체"는 적어도 두 타입의 단량체 또는 공단량체의 중합을 통해 제조된 중합체를 의미한다. 이는, (일반적으로 상이한 두 타입의 단량체 또는 공단량체로부터 제조된 중합체를 의미하는) 공중합체, (일반적으로 상이한 세 타입의 단량체 또는 공단량체로부터 제조된 중합체를 의미하는) 삼원공중합체, (일반적으로 상이한 네 타입의 단량체 또는 공단량체로부터 제조된 중합체를 의미하는) 사원공중합체 등을 포함하지만, 이에 한정하지 않는다.

[0121] 본원에서 사용하는 용어인 "혼성중합체"는 적어도 두 타입의 상이한 단량체의 중합으로 제조된 중합체를 의미한다. 따라서, 일반 용어인 혼성중합체는 상이한 두 단량체로부터 제조된 중합체 및 둘보다 많은 상이한 타입의 단량체로부터 제조된 중합체를 의미하는 데 일반적으로 사용하는 공중합체를 포함한다.

[0122] 용어인 "올레핀-기반 중합체"는 중합체의 총 중량을 기준으로 대부분의 중량%의 올레핀, 예를 들어 에틸렌 또는 프로필렌을 중합된 형태로 함유하는 중합체이다. 올레핀-기반 중합체의 비제한적인 예는 에틸렌-기반 중합체 및 프로필렌-기반 중합체를 포함한다.

[0123] 본원에서 사용하는 용어인 "에틸렌-기반 중합체"는, (중합가능한 단량체의 총 중량을 기준으로) 대부분의 중량%의 중합된 에틸렌 단량체를 포함하고, 임의로 적어도 하나의 중합된 공단량체를 포함할 수 있는 중합체를 의미한다.

[0124] 본원에서 사용하는 용어인 "프로필렌-기반 중합체"는, (중합가능한 단량체의 총 중량의 기준으로) 대부분의 중량%의 중합된 프로필렌 단량체를 포함하고, 임의로 적어도 하나의 중합된 공단량체를 포함할 수 있는 중합체를 의미한다.

[0125] 본원에서 사용하는 용어인 "알킬"은 분지 또는 미분지, 포화 또는 불포화 비환식 탄화수소 라디칼을 의미한다. 적합한 알킬 라디칼의 비제한적인 예는 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, 2-프로페닐(또는 알릴), 비닐, n-부틸, t-부틸, i-부틸(또는 2-메틸프로필) 등을 포함한다. 알킬은 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다.

[0126] 본원에서 사용하는 용어인 "치환된 알킬"은 알킬의 임의의 탄소에 결합된 하나 이상의 수소 원자가 또 다른 기, 예컨대 할로겐, 아릴, 치환된 아릴, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 치환된 헤테로시클로알킬, 할로겐, 할로알킬, 히드록시, 아미노, 포스피도, 알콕시, 아미노, 티오, 니트로, 및 이의 조합으로 치환된, 바로 전에 기술한 알킬을 의미한다. 적합한 치환된 알킬은 예를 들어 벤질, 트리플루오로메틸 등을 포함한다.

[0127] 본원에서 사용하는 용어인 "아릴"은, 단일 방향족 고리 또는 서로 융합되거나, 공유 결합되거나, 메틸렌 또는 에틸렌 전기와 같은 공통 기에 결합되는 복수의 방향족 고리일 수 있는 방향족 치환기를 의미한다. 방향족 고리(들)는 그 중에서도 폐닐, 나프тиル, 안트라세닐, 및 비페닐을 포함할 수 있다. 아릴은 1개 및 20개의 탄소 원자를 갖는다.

시험 방법

[0129] 굴곡 탄성률은 ASTM D790-00에 따라 결정한다.

[0130] 용융 유속(MFR)은 프로필렌-기반 중합체의 경우 230°C에서 2.16kg의 추로 ASTM D 1238-01 시험 방법에 따라 측정한다.

[0131] 크실렌 가용률(XS)은 그 전반적인 내용이 본원에 참조로서 포함되는 미국특허번호 5,539,309에 기술한 ^1H NMR 방법을 이용하여 측정한다.

[0132] 최종 용융점(T_{MF})은 샘플 내 가장 완전한 결정을 용융시키는 온도이고, 입체규칙도(isotacticity) 및 고유 중합체 결정성에 대한 척도로서 간주한다. 시험은 TA Q100 시차 주사 열량계를 사용하여 수행한다. 샘플은 80°C/분의 속도로 0°C부터 240°C까지 가열하고, 동일한 속도로 0°C까지 냉각하고, 이어서 다시 동일한 속도로 150°C까지 가열하고, 150°C에서 5분 동안 유지하고, 1.25°C/분으로 150°C부터 180°C까지 가열한다. T_{MF} 는 가열 곡선의 말단에서 기준선의 시작을 계산함으로써 이러한 최종 사이클로부터 결정한다.

시험 절차:

[0134] (1) 고순도 인듐을 표준으로 사용하여 기기를 보정한다.

[0135] (2) 일정한 50mL/분 유속의 질소를 사용하여 기기 헤드/셀을 계속해서 펴징한다.

[0136] (3) 샘플 제조:

[0137] 30-G302H-18-CX Wabash Compression Molder(30톤)를 사용하여 1.5g의 분말 샘플을 압축 성형: (a) 접촉부에서 2분 동안 230°C로 혼합물을 가열; (b) 동일한 온도에서 1분 동안 20톤 압력으로 샘플을 압축; (c) 샘플을 45°F 까지 냉각 및 20톤 압력으로 2분 동안 유지; (d) 플라크를 대략 동일한 크기의 4개로 절단, 이를 서로 적층, 및 샘플 균질화를 위하여 단계 (a) 내지 (c)를 반복.

[0138] (4) 샘플 플라크로부터 한 조각의 샘플을 계량(바람직하게는 5mg 내지 8mg)하고, 샘플을 표준 알루미늄 샘플 팬(pan)에 밀봉한다. 샘플을 포함하는 밀봉된 팬을 기기 헤드/셀의 샘플 측에 배치하고, 빈 밀봉 팬을 기준 측에 둔다. 자동 샘플러를 사용하는 경우, 복수의 상이한 샘플 시료를 계량하여, 다음을 위하여 며신을 설정한다.

[0139] (5) 측정:

- (i) 테이터 저장 :오프
- (ii) 240.00 °C 까지 80.00 °C/분 램프
- (iii) 1.00 분 동안 등온
- (iv) 0.00 °C 까지 80.00 °C/분 램프
- (v) 1.00 분 동안 등온
- (vi) 150.00 °C 까지 80.00 °C/분 램프
- (vii) 5.00 분 동안 등온
- (viii) 테이터 저장 :온
- (ix) 180.00 °C 까지 1.25 °C/분 램프
- (x) 방법의 종료

[0140]

[0141]

(6) 계산: T_{MF} 는 두 선의 절편(interception)을 통해 결정한다. 고온의 기준선으로부터 한 선을 그린다. 고온 측에 있는 곡선의 말단에 가까운 곡선의 편향을 통해 또 다른 선을 그린다.

[0142]

올리고머 함량 시험 방법: 올리고머 함량은 n-헥사데칸을 내부 표준으로서 함유하는 클로로포름 용액에서 중합체 샘플을 밤새 추출함으로써 측정한다. 추출액의 분취량을 메탄올과 진탕한 다음 여과하여 임의의 침전된 고분자량 폴리프로필렌 및 고체 입자를 제거한다. 여과된 액체는 콜드 온-칼럼(cold on-column) 주입법을 이용하여 용용 실리카 모세관 크로마토그래피 칼럼에 주입한다. 추출된 성분의 상대적인 양은 추출된 중합체의 중량을 기준으로 계산한다.

[0143]

비제한적인 예로서, 이제 본원의 실시예를 제공할 것이다.

[0144]

실시예

[0145]

실시예 1

[0146]

(1) 전촉매:

[0147]

A. 전촉매 V10B는 2.52 중량%의 Ti 및 10.34 중량%의 디-이소부틸 프탈레이트(DiBP)를 함유하는 시판 SHACTM 320 촉매이다.

[0148]

B. 전촉매 1910-29-2는 그 전반적인 내용이 본원에 참조로서 포함되는, 2008년 12월 31일에 출원한 미국특허 가 출원번호 61/141,902의 촉매 4949-25-1에 대한 절차에 따라 제조한다. 전촉매 1910-29-2는 3.61 중량%의 Ti 및 14.85 중량%의 3-메틸-5-tert-부틸-1,2-페닐렌 디벤조에이트를 함유한다.

[0149]

(2) 외부 전자 도너 성분:

592420: (트리에톡시실릴)시클로헥산
 BPIQ – 비스(페하드로이소퀴놀리노)디메톡시실란
 Catepe: 1-에톡시-2-n-펜톡시벤젠
 D(또는 D 도너): 디시클로펜틸디메톡시실란
 DAB-5: 1-에톡시-2-(6-(2-에톡시펜옥시)헥실옥시)벤젠
 DiBDES: 디이소부틸디에톡시실란
 DiPDMS: 디이소프로필디메톡시실란
 DMDMS: 디메틸디메톡시실란
 DnBDMS: 디-n-부틸-디메톡시실란
 IPM: 이소프로필 미리스테이트
 MChDES: 메틸시클로헥실디에톡시실란
 MChDMS – 메틸시클로헥실디메톡시실란
 PEEB – 에틸 p-에톡시벤조에이트
 PTES – n-프로필트리에톡시실란
 PTES: n-프로필트리에톡시실란
 S-191 – POE (15)코코 지방산 에스테르
 SIB0971.0: 벤질트리에톡시실란
 SIB1928.0: 부테닐트리에톡시실란
 TEOS: 테트라에톡시실란

[0150]

(3) 중합:

[0152]

A. 액상 중합은 1-갤런 오토클레이브 내 액체 프로필렌에서 수행한다. 조절 후, 반응기는 1375g의 프로필렌 및 목표량의 수소로 충전하고, 62°C에 도달하게 한다. 외부 전자 도너 성분(들)은 (이하의 데이터 표에 나타낸 바와 같이) 이소옥탄 중 0.27-M 트리에틸알루미늄 용액 및 미네랄 오일 중 5.0 중량% 촉매 슬러리에 첨가하고, 주위 온도에서 20분 동안 미리 혼합한 다음 반응기에 주입하여 중합을 개시한다. 미리 혼합된 촉매 성분은 고압 촉매 주입 펌프를 사용하여 이소옥탄과 함께 반응기에 풀려싱된다. 발열 후, 온도는 67°C로 조절한다. 총 중

합 시간은 1시간이다.

[0153] 크실렌 가용물(XS), 올리고머 함량, 및 TMF를 비롯한 중합체 특성은 용융 유동성에 좌우된다. D 도너를 SCA로서 사용하는 전축매 V10B는 기준선으로서 사용한다. 결과는 표 2에 열거한다. 표 2의 데이터는 표준 곡선(도 1 및 2)을 생성하여, M-EED를 갖는 축매 조성물을 사용하여 생성된 중합체와의 비교를 위한 "표준" 값을 계산하기 위한 수학식을 생성하는 데 이용한다.

표 2

DiBP-전축매/D 도너 시스템에 대한 중합 성능 및 중합체 특성

시험 번호	전축매	SCA	전축매 (mg)	TEAI (mmol)	SCA (mmol)	H ₂ (sec)	활성 (kgf/g-hr)	MF (min/10 g)	XS (%)	BD (g/cc)	총 올리고머 (C ₁₂ - C ₂₁) (ppm)	T _{MF} (°C)
*J-0541	V10B	D	8.4	1.0	0.25	3000	31.9	4.9	2.89	0.43	781	172.3
*J-0542	V10B	D	8.4	1.0	0.25	4500	28.7	7.3	2.49	0.42	1134	172.2
*J-0543	V10B	D	8.4	1.0	0.25	6000	32.6	11.3	2.43	0.43	1038	172.0
*J-0544	V10B	D	8.4	1.0	0.25	7500	31.3	11.9	2.39	0.43	1352	171.9
*J-0546	V10B	D	8.4	1.0	0.25	10000	30.8	19.5	2.38	0.42	1502	171.2
*J-0547	V10B	D	8.4	1.0	0.25	15000	37.9	45.7	2.27	0.42	2372	170.9
J-0548	V10B	D	8.4	1.0	0.25	20000	34.4	60.9	1.77	0.40	2508	170.8
*J-0549	V10B	D	8.4	1.0	0.25	30000	34.8	161.4	1.36	0.39	3320	170.3
*J-0550	V10B	D	8.4	1.0	0.25	40000	23.8	216.7	1.15	0.35		170.3

* 비교

[0154]

표 3

DiBP-전축매(D+ 디알콕시실란+IPM) 시스템에 대한 중합 성능 및 중합체 특성

시험 번호	전축매	SCA1/SCA2/ALA	전축매 (mg)	TEAI (mmol)	SCA1 + SCA2 + ALA (mmol)	SCA1/ SCA2 + ALA	H ₂ (sec)	활성 (kgf/g-hr)	MF (min/10 g)	XS (%)	BD (g/cc)	총 올리고머 (C ₁₂ - C ₂₁) (ppm)	T _{MF} (°C)
Y-0583	V10B	DiBP/CH ₃ SiPh ₃ OPM	8.3	2.0	0.25	15000	48.7	11.1	1.86	3.41	2085	172.2	
J-0545	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	16000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0546	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	18000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0547	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	20000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0548	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	25000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0549	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	30000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0550	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	40000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0551	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	50000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0552	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	60000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0553	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	70000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0554	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	80000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0555	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	90000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0556	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	100000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0557	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	120000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0558	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	140000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0559	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	160000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0560	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	180000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0561	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	200000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0562	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	250000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0563	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	300000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0564	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	350000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0565	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	400000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0566	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	450000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0567	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	500000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0568	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	550000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0569	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	600000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0570	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	650000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0571	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	700000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0572	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	750000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0573	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	800000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0574	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	850000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0575	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	900000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0576	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	950000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0577	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	1000000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0578	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	1100000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0579	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	1200000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0580	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	1300000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0581	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	1400000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0582	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	1500000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0583	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	1600000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0584	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	1700000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0585	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	1800000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0586	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	1900000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0587	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	2000000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0588	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	2100000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0589	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	2200000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0590	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	2300000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0591	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	2400000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0592	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	2500000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0593	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	2600000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0594	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	2700000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0595	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	2800000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0596	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	2900000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0597	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	3000000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0598	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	3100000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0599	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	3200000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0600	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	3300000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0601	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	3400000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0602	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	3500000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0603	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	3600000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0604	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	3700000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0605	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	3800000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0606	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	3900000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0607	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	4000000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0608	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	4100000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0609	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	4200000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0610	V10B	DiPTES/OPM	8.3	2.0	0.25	4300000	78.1	15.0	17.34	8.34	2085	171.8	
J-0611	V10B	DiPTES/OPM	8										

표 5

DiBP-전촉매/(D+ 테트라알콕시실란+IPM) 시스템에 대한 종합 성능 및 종합체 특성

시험 번호	전촉매	SCA1/SCA2/ALA	전촉매 (mg)	TEA1 (mmol)	SCA1 + SCA2 + ALA (mmol)	H_2 (sec)	활성 (kg/g·hr)	MF (min/10 g)	XS (%)	BD (g/cc)	총 올리고머 ($C_{12} - C_{21}$) (ppm)	총 올리고머 ($C_{12} - C_{21}$) (D) (ppm)	T_{MP} (°C)	T_{AP} (°C)
P-0622	V10B	DTEOS/IPM	8.3	2.0	0.25	150001	37.3	71.7	2.17	0.38	1851	2574	170.8	170.8
P-0623	V10B	DTEOS/IPM	8.3	2.0	0.25	150001	38.3	75.2	2.18	0.38	2087	2667	170.5	170.5
P-0619	V10B	DTEOS/IPM	8.3	2.0	0.25	150001	38.8	82.2	2.18	0.40	1940	2669	170.8	170.7
P-0877	V10B	DTEOS/IPM	8.3	2.0	0.25	150001	28.8	109.8	1.93	0.38	1853	2871	169.6	170.6
P-0616	V10B	DTEOS/IPM	16.7	2.0	0.25	150001	36.3	120.1	2.78	0.37	2093	2933	170.1	170.5
P-0619	V10B	DTEOS/IPM	8.3	2.0	0.25	150001	18.1	185.2	2.71	0.34	1594	3165	170.0	170.3

[0157]

표 6

DiBP-전촉매/(D+ 비-실란 SCA+IPM) 시스템에 대한 종합 성능 및 종합체 특성

시험 번호	전촉매	SCA1/SCA2/ALA	전촉매 (mg)	TEA1 (mmol)	SCA1 + SCA2 + ALA (mmol)	H_2 (sec)	활성 (kg/g·hr)	MF (min/10 g)	XS (%)	BD (g/cc)	총 올리고머 ($C_{12} - C_{21}$) (ppm)	총 올리고머 ($C_{12} - C_{21}$) (D) (ppm)	T_{MP} (°C)	T_{AP} (°C)	
*O-0616	V10B	D/DAB-5/PPM	8.3	2.0	0.25	25000	16000	13.4	50.3	1.70	0.39	2131	1673	171.7	171.3
*O-0623	V10B	D/DAB-5/PPM	8.3	2.0	0.25	100/15	15000	18.4	57.0	1.84	0.37	1832	2112	173.0	171.2
O-0462	V10B	D/DAB-5/PPM	8.3	2.0	0.25	26/15	15000	7.1	50.0	2.89	0.34	1892	2322	176.7	173.0
*P-0603	V10B	D/Catep/IPM	8.3	2.0	0.25	250/0	15000	15.9	38.8	1.48	0.37	1868	2141	171.8	171.2
*P-0614	V10B	D/Catep/IPM	8.3	2.0	0.25	100/15	15000	38.3	38.8	1.70	0.41	2028	2342	171.3	171.2
P-0613	V10B	D/Catep/IPM	8.3	2.0	0.25	5/6/16	15000	32.9	61.9	2.68	0.40	2260	2686	170.0	170.2
P-0611	V10B	D/Catep/IPM	8.3	2.0	0.25	3/7/16	15000	31.7	61.6	3.28	0.37	2658	3142	169.1	170.9
P-0610	V10B	D/Catep/IPM	8.3	2.0	0.25	2/6/15	15000	28.8	201.0	3.91	0.36	2964	3292	168.9	170.2
P-0609	V10B	D/Catep/IPM	8.3	2.0	0.25	1/9/15	15000	11.1	197.8	3.39	0.34	1960	3059	158.3	170.2

* = 비교

[0158]

표 7

DiBP-전촉매/(D+ 테트라알콕시실란+IPM) 시스템에 대한 종합 성능 및 종합체 특성

시험 번호	전촉매	SCA1/SCA2/ALA	전촉매 (mg)	TEA1 (mmol)	SCA1 + SCA2 + ALA (mmol)	H_2 (sec)	활성 (kg/g·hr)	MF (min/10 g)	XS (%)	BD (g/cc)	총 올리고머 ($C_{12} - C_{21}$) (ppm)	총 올리고머 ($C_{12} - C_{21}$) (D) (ppm)	T_{MP} (°C)	T_{AP} (°C)	
*O-0616	1910-29-2	D/TECS/IPM	4.8	2.0	0.25	25000	15000	29.0	45.3	1.43	0.28	1868	2141	171.8	171.2
O-0672	1910-29-2	D/TECS/IPM	6.9	2.0	0.25	2.87/5/15	15000	30.3	101.2	2.24	0.26	1960	3059	158.3	170.2

* = 비교

[0159]

실시예 2

[0160]

(1) 전촉매: 시판 SHAC™ 320 촉매(2.59% Ti) 및 DiBP를 사용한다. 촉매 슬러리는 0.247mg/ml로 톨루엔에서 제조된다. 모든 SCA 및 ALA는 PPR로 주입되기 전에 톨루엔에 용해되는 S-191을 제외하고는 Isopar E™ 중 0.005 M으로 회석된다. TEA1은 Isopar E™에서 제조되고, 0.02 또는 0.1M 용액으로서 사용된다.

[0162]

(2) 종합: 펴징된 병렬 종합 반응기(PPR: Parallel Polymerization Reactor)는 50°C까지 가열하고, TEA1 및 Isopar E™ 보충 용매를 각 반응기에 첨가한 다음 5psig의 안정화된 압력까지 H_2 를 첨가하였다. 반응기는 할당된 온도(67°C, 100°C 또는 115°C)까지 가열한다. 프로필렌을 100psig까지 첨가하고 10분 동안 안정화한다. 각 반응기에 SCA 또는 SCA1, SCA2 & ALA 및 500 μ l Isopar E™ 체이서(chaser)를 첨가하고, 바로 이어서 촉매(275 μ l) 및 500 μ l Isopar E™ 체이서를 첨가한다. 60분 후 또는 110의 최대 상대 전환에 도달했을 때 CO₂를 사용하여 반응을 켄칭한다.

[0163]

(3) 계산: 다양한 온도에서 PPR 내 Isopar E™ 중 프로필렌의 농도를 계산한다. 이하의 표 8은 정규화된 활성 비를 제공하고, 본 촉매 조성물의 자기-제한 특성을 예시한다. DMDMS/MChDMS 50/50의 경우, 100°C에서 정규화된 촉매 활성 대 67°C에서 활성의 비 A/A67은 43%(표 8)이다. DMDMS/MChDMS 비를 1/1로 유지하면서 도너 혼합물의 95%를 PEEB로 교체함으로써, DMDMS/MChDMS/PEEB 2.5/2.5/95 시스템은 21%의 100°C에서의 비 A/A67를 보였다. 이는, 촉매 시스템은 PEEB가 첨가된 후 67°C에서의 활성에 비해 상당히 더 낮은 활성을 갖는다는 점을 의미한다.

미한다. 즉, 촉매는 더욱 "자기-제한"적이다. 동일한 경향이 115°C 활성의 경우에도 확실하다.

[0164] 본 촉매 조성물의 자기-제한 특성은 PEEB와 같은 ALA의 존재하에 DiPDMS/TEOS, DCPDMS/TEOS, 및 DCPDMS/MChDMS 와 같은 알킬알콕시실란으로 이루어진 다른 SCA1/SCA2/ALA의 경우에도 관찰된다. PEEB를 S-191과 같은 폴리(알킬렌 글리콜) 에스테르 화합물로 교체하는 경우, 자기-제한 효과는 더 높은 Al/M-EED 몰비에서도 크다(표 8). ALA가 이소프로필 미리스테이트(IPM)인 경우 유사한 결과가 관찰된다.

표 8

SCA1	SCA2	ALA	Al(SCA1 + SCA2 + ALA) (mol/mol)	SCA1/SCA2/ ALA(mol/mol)	(SCA1 + SCA2) /ALA (mol%)	온도 (°C)	활성 (kg/g/hr)	평균 활성 (kg/g/hr)		경규화된 활성 (kg/g/hr)	Al/EED (%)
								활성 (kg/g/hr)	평균 활성 (kg/g/hr)		
DiPDMS	MChDMS	PEEB	5.0	15/15/85/1	100/0	67	4.31	5.19	4.88	4.83	100
						100	4.34	5.21	5.06	5.38	43
						115	9.31	9.2	9.38	6.64	11
DiPDMS	MChDMS	PEEB	3.0	67/50/33/28/5/1	100/0	67	3.32	3.62	4.39	3.85	100
						100	9.24	9.34	9.36	9.42	6.83
						115	9.63	9.61	9.59	9.47	6.65
DiPDMS	TEOS	PEEB	3.0	5/25/75/2/1	100/0	67	4.22	4.61	4.12	4.12	100
						100	9.71	9.89	1.03	0.84	1.09
						115	9.24	9.18	9.32	0.79	0.42
DiPDMS	TEOS	PEEB	3.0	6.3/2.3/72/2/1	100/0	67	2.99	3.11	3.33	3.33	100
						100	9.22	9.26	9.31	9.41	9.38
						115	9.05	9.04	9.05	9.04	9.19
DiPDMS	TEOS	S-191	16.7	4.1/1.7/2/3/1	100/0	67	4.69	4.26	3.36	3.87	100
						100	9.66	9.66	9.66	9.56	9.11
						115	9.88	9.87	9.88	9.86	9.15
DiPDMS	TEOS	PEEB	3.0	5/25/75/2/1	100/0	67	1.98	4.71	4.33	4.33	100
						100	1.14	1.03	0.99	1.02	1.98
						115	0.34	0.23	0.30	0.29	0.69
DiPDMS	TEOS	PEEB	3.0	6.3/1.7/2/3/1	100/0	67	3.85	3.83	4.18	3.86	100
						100	9.47	9.47	9.48	9.41	9.85
						115	9.88	9.88	9.89	9.88	9.17
DiPDMS	TEOS	S-191	16.7	4.1/2.3/2/3/1	100/0	67	4.20	3.63	3.39	3.34	100
						100	9.66	9.66	9.67	9.56	9.12
						115	9.88	9.88	9.89	9.86	9.18
DiPDMS	MChDMS	PEEB	3.0	13/15/75/1	100/0	67	20.84	4.94	3.89	10.53	10.53
						100	2.31	2.26	2.51	2.37	4.57
						115	1.84	1.79	0.78	0.77	1.85
DiPDMS	MChDMS	PEEB	3.0	6.75/0.75/28.5/1	5/75	67	4.75	3.60	10.21	8.11	7.16
						100	6.60	6.51	0.75	0.99	0.62
						115	6.68	6.59	0.67	0.67	0.68
DiPDMS	PEEB	S-191	16.7	6.3/2.3/2/3/1	100/0	67	4.20	3.63	3.39	3.34	100
						100	9.66	9.66	9.67	9.56	9.12
						115	9.88	9.88	9.89	9.86	9.18
DiPDMS	PEEB	S-191	16.7	0.75/0.75/28.5/1	5/75	67	8.24	3.66	11.72	7.51	7.51
						100	0.56	0.56	0.28	0.56	0.17
						115	0.67	0.66	0.58	0.26	0.15
BPO	PTES	PEEB	3.0	13/15/20/1	100/0	67	3.33	4.17	3.75	1.75	1.75
						100	1.20	1.64	1.41	1.85	1.20
						115	0.46	0.53	0.58	0.66	1.16
BPO	PTES	PEEB	3.0	0.75/0.75/28.5/1	5/75	67	8.70	2.89	4.77	4.39	4.39
						100	0.41	0.42	0.27	0.41	0.87
						115	0.56	0.65	0.05	0.55	0.12
BPO	PTES	S-191	16.7	0.75/0.75/28.5/1	5/75	67	3.56	2.94	2.77	1.07	1.07
						100	0.56	0.65	0.08	0.56	0.12
						115	0.56	0.66	0.08	0.56	0.18

[0166] 본원에서 개시하는 M-EED를 함유하는 촉매 조성물은 다중 SCA의 장점을 동시에 유지하면서 자기-제한적인 시스템이다. SCA2와 같은 용융 유동성-향상 조성물의 공급은 강성-향상 조성물(예컨대 디시클로펜틸디메톡시실란)을 유일한 외부 전자 도너로서 갖는 촉매 조성물로부터 발생하는 종합체 강성과 실질적으로 동일하거나 동일한 강성을 종합체에 제공한다. SCA1과 같은 강성-향상 조성물의 공급은 표 2 내지 7의 TMF 값에 의해 예시된 높은 강성을 갖는 종합체를 생성한다.

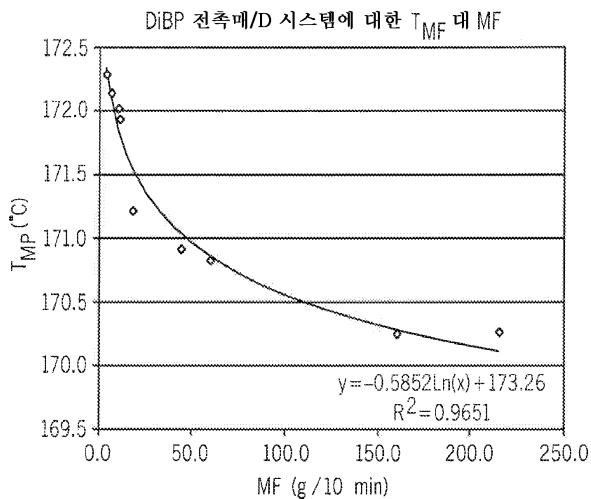
[0167] 본 촉매 조성물로 제조된 종합체에 대한 총 올리고머 함량은 동일한 용융 유동성에서 강성-향상 조성물(예컨대 디시클로펜틸디메톡시실란)을 유일한 외부 도너로서 사용하는 경우의 올리고머 함량에 비해 상당히 감소한다.

[0168] 본 종합체는 비스브레이킹되지 않고, 용융 유동성이 높고, 강성이 높을 뿐만 아니라 올리고머 함량이 낮고, 독성이 낮거나 없고, 또는 분해 생성물이 적거나 없다.

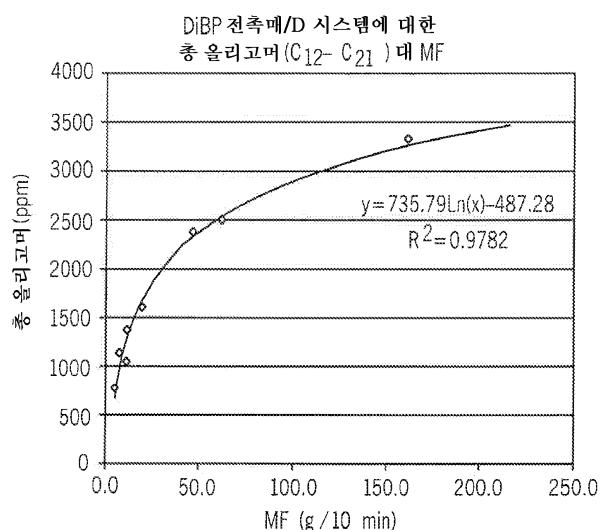
[0169] 본 발명은 본원에 포함되는 실시예 및 예시에 한정하는 것이 아니라 특히 청구범위의 범위 내에 있는, 실시예의 부분 및 상이한 실시예의 요소의 조합을 포함하는 실시예의 수정된 형태를 포함한다는 점을 구체적으로 의도한다.

도면

도면1



도면2



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 2

【변경전】

비텐테이트

【변경후】

바이텐테이트