(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년10월18일
(11) 등록번호 10-1787927
(24) 등록일자 2017년10월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C08F 4/651* (2006.01) *C08F 110/06* (2006.01)
*C08F 2/38* (2006.01) *C08F 4/646* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*C08F 4/651* (2013.01)
*C08F 110/06* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7010561(분할)
(22) 출원일자(국제) 2008년12월12일
심사청구일자 2016년04월21일
(85) 번역문제출일자 2016년04월21일
(65) 공개번호 10-2016-0049050
(43) 공개일자 2016년05월04일
(62) 원출원 특허 10-2010-7016163
원출원일자(국제) 2008년12월12일
심사청구일자 2013년11월26일
(86) 국제출원번호 PCT/US2008/086551
(87) 국제공개번호 WO 2009/085649
국제공개일자 2009년07월09일
(30) 우선권주장
61/015,978 2007년12월21일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020060126942 A*
KR100144683 B1*
KR100149006 B1
US04971937 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
**더블유.알. 그레이스 앤드 캄파니-콘.**
미합중국 21044 메릴랜드 콜럼비아 그레이스 드라이브 7500
(72) 발명자
**천 린펑**
미국 77478 텍사스주 슈가 랜드 페덜네일즈 폴즈 래인11706
**캠벨 리차드 이 주니어**
미국 48642 미시간주 미들랜드 우드뷰 패스 5301
(74) 대리인
**제일특허법인**

전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 강신건

(54) 발명의 명칭 **두자리 내부 공여체를 가진 자기-제한성 촉매 조성물**

## (57) 요 약

프로필렌의 중합을 위한 촉매 조성물이 제공된다. 촉매 조성물은 하나 이상의 전이 금속 화합물 및 내부 전자 공여체를 가지는 하나 이상의 지글러-나타 전촉매 조성물, 하나 이상의 알루미늄 함유 공촉매 및 외부 전자 공여체를 포함한다. 내부 전자 공여체는 프탈레이트를 제외한 두자리 화합물이다. 적합한 두자리 화합물은 디에테르, 숙시네이트, 디알콕시벤젠 및 디올 에스테르를 포함한다. 외부 전자 공여체는 활성 제한제 및 선택성 결정제의 혼합물이다. 본 촉매 조성물은 높은 촉매 활성 및 높은 입체선택성을 가지고, 자기-소화성이다.

(52) CPC특허분류
***C08F 2/38*** (2013.01)
***C08F 4/6465*** (2013.01)
*C08F 2410/01* (2013.01)

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

하나 이상의 포화 $C_2$-$C_{10}$ 탄화수소 쇄에 의해 분리되는 2 이상의 산소-함유 관능기를 함유하고 프탈레이트가 없는 두자리 화합물을 포함하되, 상기 두자리 화합물이 디에테르를 포함하는 내부 전자 공여체 및 혼합된 마그네슘/티탄 화합물을 포함하는 하나 이상의 지글러-나타 전촉매 조성물;

하나 이상의 알루미늄 함유 공촉매; 및

알콕시실란 조성물로 구성되는 선택성 결정제, 및 방향족 모노- 또는 폴리-카복실산 에스테르 및 지방산 에스테르로 구성된 군에서 선택되는 활성 제한제의 혼합물을 포함하는 외부 전자 공여체

를 포함하는 자기-소화성 촉매 조성물로서,

(a) 알루미늄 대 전체 외부 전자 공여체의 몰 비가 0.5:1 내지 4:1이고,

(b) 촉매 조성물의 정규화된 활성 비 $A_{100}/A_{67}$이 12% 이하이고, 여기서 정규화된 활성 비는 $A_{100}/A_{67}$($A_{100}$은 100 ℃에서의 활성이고, $A_{67}$은 67 ℃에서의 활성임)로서 정의되는 촉매 조성물.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 선택성 결정제가 n-프로필트리메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란, 메틸시클로헥실디메톡시실란 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되는 촉매 조성물.

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 활성 제한제가 에틸 *p*-에톡시벤조에이트 및 지방산 에스테르로 구성된 군에서 선택되는 촉매 조성물.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 내부 전자 공여체가 2,4-펜탄디올 디(p-n-부틸)벤조에이트이고, 상기 외부 전자 공여체가 알콕시실란 조성물 및 카복실산 에스테르를 포함하는 촉매 조성물.

### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 선택성 결정제가 n-프로필트리메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란 및 메틸시클로헥실디메톡시실란으로 구성된 군에서 선택되고, 상기 활성 제한제가 에틸 *p*-에톡시벤조에이트 및 지방산 에스테르로 구성된 군에서 선택되는 촉매 조성물.

### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 활성 제한제가 카복실산 에스테르인 촉매 조성물.

### 청구항 8

삭제

**청구항 9**

제 1 항에 있어서,

상기 선택성 결정제가 메틸시클로헥실디메톡시실란이고, 상기 활성 제한제가 에틸 *p*-에톡시벤조에이트인 촉매 조성물.

**청구항 10**

삭제

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

[0002] 본 출원은 전체 내용이 본원에 참고문헌으로 도입된 2007.12.21 출원된 미국 특허 출원 제61/015,978호에 기초하여 우선권을 주장한다.

### *배 경 기 술*

[0003] 본 개시내용은 중합 반응 및 특히 프로필렌 중합에 사용하기 위한 입체선택적 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매 조성물에 관한다.

[0004] 프탈레이트 내부 전자 공여체를 갖는 지글러-나타 촉매계로의 실란 조성물의 첨가가 촉매 선택성을 향상시킨다는 것이 공지되어 있다. 실란 조성물을 방향족 카르복실산 에스테르와 같은 활성 제한제(ALA)와 혼합하는 것은, 지글러-나타 촉매계에 자기-소화성을 추가적으로 제공한다. 현재의 연구는 프탈레이트와 관계된 건강상의 위험에 대한 관심의 증가를 나타낸다.

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0005] 선택성 조절을 가지고, 자기-소화성인, 프탈레이트-계 내부 전자 공여체를 요구하지 않는 다른 지글러-나타 촉매계의 개발이 요망될 것이다.

### *과제의 해결 수단*

[0006] 본 개시내용은 높은 촉매 활성 및 높은 입체선택성을 가지고 또한 자기-소화성인 촉매 조성물에 관한다. 본 촉매 조성물에는 프탈레이트-계 내부 전자 공여체가 필요하지 않다.

[0007] 일 실시태양에서, 촉매 조성물이 제공된다. 촉매 조성물은 하나 이상의 전이 금속 화합물 및 내부 전자 공여체를 함유하는 하나 이상의 지글러-나타 전촉매 조성물을 포함한다. 내부 전자 공여체는 두자리 화합물이다. 촉매 조성물은 또한 알루미늄 함유 공촉매를 포함한다. 촉매 조성물은 추가적으로 외부 전자 공여체를 포함한다. 외부 전자 공여체는 활성 제한제 및 선택성 결정제의 혼합물이다.

[0008] 두자리 화합물은 둘 이상의 산소-함유 관능기를 함유하고, 산소-함유 관능기들은 헤테로원자(들)을 임의로 함유할 수 있는 하나 이상의 포화 $C_2$-$C_{10}$ 탄화수소 쇄에 의해 분리된다. 두자리 화합물에는 프탈레이트가 배재된다.

두자리 화합물은 디에테르, 숙시네이트, 글루타레이트, 디알콕시벤젠, 비스(알콕시페닐), 디올 에스테르, 알콕시알킬 에스테르 및 이들의 임의의 조합일 수 있다.

[0009] 일 실시태양에서, 촉매 조성물이 제공된다. 촉매 조성물은 하나 이상의 지글러-나타 전촉매 조성물을 포함한다. 전촉매 조성물은 하나 이상의 전이 금속 화합물 및 디에테르인 내부 전자 공여체를 포함한다. 전촉매 조성물은 또한 하나 이상의 알루미늄 함유 공촉매를 포함한다. 촉매 조성물은 외부 전자 공여체를 추가적으로 포함한다. 외부 전자 공여체는 선택성 결정제 및 활성 제한제의 혼합물이다.

[0010] 일 실시태양에서, 디에테르는 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2-이

소부틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판 또는 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌일 수 있다. 선택성 결정제는 알콕시실란 조성물 또는 디에테르일 수 있다. 알콕시실란 조성물은 n-프로필트리메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란 또는 메틸시클로헥실디메톡시실란 또는 n-프로필트리메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란 및/또는 메틸시클로헥실디메톡시실란 함유 알콕시실란의 혼합물일 수 있다. 선택성 결정제는 또한 상기 개시된 내부 전자 공여체 디에테르와 동일하거나 상이할 수 있는 디에테르, 예컨대, 2,2-디시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판일 수 있다. 활성 제한제는 방향족 모노- 또는 폴리-카르복실산 에스테르, 예컨대, 에틸 *p*-에톡시벤조에이트, 폴리(알켄 글리콜), 폴리(알켄 글리콜) 에스테르 또는 지방산 에스테르일 수 있다. 디에테르는 또한 부가적인 활성 제한제로 작용할 수 있다.

[0011] 일 실시태양에서, 또 다른 촉매 조성물이 제공된다. 촉매 조성물은 하나 이상의 지글러-나타 전촉매 조성물을 포함한다. 전촉매 조성물은 하나 이상의 전이 금속 화합물 및 숙시네이트인 내부 전자 공여체를 포함한다. 전촉매 조성물은 하나 이상의 알루미늄 함유 공촉매를 추가적으로 포함한다. 촉매 조성물은 외부 전자 공여체를 추가적으로 포함한다. 외부 전자 공여체는 선택성 결정제 및 활성 제한제의 혼합물이다.

[0012] 일 실시태양에서, 숙시네이트는 디에틸 2,3-디이소프로필숙시네이트이다. 선택성 결정제는 알콕시실란 조성물 또는 디에테르일 수 있다. 알콕시실란 조성물은 n-프로필트리메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란, 메틸시클로헥실디메톡시실란 또는 n-프로필트리메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란 및/또는 메틸시클로헥실디메톡시실란 함유 알콕시실란의 혼합물일 수 있다. 선택성 결정제는 또한 상기 개시된 내부 공여체 디에테르와 동일하거나 상이할 수 있는 디에테르, 예컨대, 2,2-디시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판일 수 있다. 활성 제한제는 방향족 모노- 또는 폴리-카르복실산 에스테르, 예컨대, 에틸 *p*-에톡시벤조에이트, 폴리(알켄 글리콜), 폴리(알켄 글리콜) 에스테르 또는 지방산 에스테르일 수 있다. 디에테르는 또한 부가적인 활성 제한제로 작용할 수 있다.

[0013] 일 실시태양에서, 선택성 결정제는 디에테르이고, 활성 제한제는 카르복실산 에스테르이다. 예컨대, 선택성 결정제는 2,2-디시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판일 수 있고 활성 제한제는 지방산 에스테르일 수 있다. 디에테르는 또한 부가적인 활성 제한제로 작용할 수 있다.

[0014] 일 실시태양에서, 또 다른 촉매 조성물이 제공된다. 촉매 조성물은 하나 이상의 지글러-나타 전촉매 조성물을 포함한다. 전촉매 조성물은 하나 이상의 전이 금속 화합물 및 디알콕시벤젠인 내부 전자 공여체를 포함한다. 전촉매 조성물은 하나 이상의 알루미늄 함유 공촉매를 추가적으로 포함한다. 촉매 조성물은 또한 외부 전자 공여체를 포함한다. 외부 전자 공여체는 선택성 결정제 및 활성 제한제의 혼합물이다.

[0015] 일 실시태양에서, 디알콕시벤젠은 1-에톡시-2-n-펜톡시벤젠이다. 선택성 결정제는 알콕시실란 조성물 또는 아민 조성물일 수 있다. 활성 제한제는 방향족 카르복실산 에스테르 또는 디에테르일 수 있다. 디에테르는 또한 부가적인 선택성 결정제로 작용할 수 있다.

[0016] 일 실시태양에서, 선택성 결정제는 메틸시클로헥실디메톡시실란과 같은 알콕시실란 조성물이고, 활성 제한제는 에틸 *p*-에톡시벤조에이트와 같은 카르복실산 에스테르이다.

[0017] 일 실시태양에서, 선택성 결정제는 아민 조성물이고 활성 제한제는 방향족 카르복실산 에스테르 및/또는 디에테르일 수 있다. 예컨대, 선택성 결정제는 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘과 같은 아민 조성물일 수 있고, 활성 제한제는 에틸 *p*-에톡시벤조에이트와 같은 방향족 카르복실산 에스테르일 수 있다. 다르게는, 선택성 결정제는 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘일 수 있고, 활성 제한제는 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판과 같은 디에테르일 수 있다. 디에테르는 또한 부가적인 선택성 결정제로 작용할 수 있다.

[0018] 일 실시태양에서, 또다른 촉매 조성물이 제공된다. 촉매 조성물은 하나 이상의 지글러-나타 전촉매 조성물을 포함한다. 전촉매 조성물은 하나 이상의 전이 금속 화합물 및 디올 에스테르인 내부 전자 공여체를 포함한다. 전촉매는 또한 하나 이상의 알루미늄 함유 공촉매를 포함한다. 촉매 조성물은 외부 전자 공여체를 추가적으로 포함한다. 외부 전자 공여체는 선택성 결정제 및 활성 제한제의 혼합물이다.

[0019] 일 실시태양에서, 디올 에스테르는 2,4-펜탄디올 디(*p*-n-부틸)벤조에이트이다. 선택성 결정제는 알콕시실란 조성물일 수 있고 활성 제한제는 방향족 카르복실산 에스테르일 수 있다. 예컨대, 선택성 결정제는 메틸시클로헥실디메톡시실란일 수 있고, 활성 제한제는 에틸 *p*-에톡시벤조에이트일 수 있다.

[0020] 본원에 개시된 본 촉매 조성물 내의 외부 전자 공여체의 존재는 본 촉매 조성물을 자기-소화성으로 만든다. 본원에 개시된 임의의 촉매 조성물은 0.5:1 내지 4:1의 알루미늄 대 전체 외부 전자 공여체 몰 비를 포함할 수 있다. 중합성 또는 올리고머성 활성 제한제를 위해, 촉매 조성물은 1.0:1 내지 50:1의 알루미늄 대 외부 전자 공

여체 몰 비를 포함할 수 있다.

[0021] 일 실시태양에서, 중합 방법이 제공된다. 중합 방법은 중합 조건 하에서 촉매 조성물과 올레핀을 접촉시키는 것을 포함한다. 촉매 조성물은 내부 전자 공여체 및 전이 금속 화합물을 가지는 지글러-나타 전촉매 조성물을 포함한다. 내부 전자 공여체는 프탈레이트를 제외한 두자리 화합물이다. 촉매 조성물은 알루미늄 함유 공촉매 및 외부 전자 공여체를 또한 포함한다. 외부 전자 공여체는 선택성 결정제와 활성 제한제의 혼합물이다. 본 방법은 폴리올레핀 조성물을 형성하는 것을 추가적으로 포함한다.

[0022] 일 실시태양에서, 중합 방법은 프로필렌을 촉매 조성물과 접촉시키는 것 및 약 0.5 % 내지 약 10 %의 자일렌 가용부 함량을 가지는 중합체를 함유하는 프로필렌을 형성하는 것을 포함한다. 추가적인 실시태양에서, 중합 방법은 프로필렌 및 에틸렌을 촉매 조성물과 접촉시키는 것 및 프로필렌 및 에틸렌 공중합체를 형성하는 것을 포함한다.

[0023] 일 실시태양에서, 중합 방법은 중합 반응 동안 알루미늄 대 전체 외부 전자 공여체의 비를 0.5:1 내지 4:1로 조절하는 것을 포함한다. 중합성 또는 올리고머성 활성 제한제를 위해, 촉매 조성물은 1.0:1 내지 50:1의 알루미늄 대 외부 전자 공여체 몰 비를 포함할 수 있다.

## *발명의 효과*

[0024] 본 개시내용의 장점은 폴리올레핀 생산을 위한 프탈레이트가 없는 촉매 조성물이다.

[0025] 본 개시내용의 장점은 향상된 촉매 조성물의 제공이다.

[0026] 본 개시내용의 장점은 프탈레이트가 없는 폴리올레핀 및 특히, 프탈레이트가 없는 폴리프로필렌 조성물을 생산하는 촉매 조성물이다.

[0027] 본 개시내용의 장점은 프탈레이트 내부 전자 공여체를 함유하지 않는 자기-소화성 촉매 조성물의 제공이다.

[0028] 본 개시내용의 장점은 반응기 오염이 감소되고 중합체 응집이 감소된 중합 방법의 제공이다.

[0029] 본 개시내용의 장점은 높은 이소탁틱성(isotacticity) 및 낮은 자일렌 가용부 함량을 갖는 프탈레이트가 없는 프로필렌 함유 중합체의 생산이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0030] 여기서 나열된 임의의 숫자 범위들은, 임의의 낮은 값과 임의의 높은 값 사이에 적어도 두 단위의 차이가 있다는 조건 하에서, 한 단위씩 증가하여, 낮은 값에서 높은 값 사이의 모든 값들을 포함한다. 예시로서, 조성적, 물리적 또는 다른 성질, 이를테면, 예컨대, 분자량, 용융지수 등이 100 내지 1,000이라고 설명된 경우, 이는 모든 개별의 값들, 이를테면 100, 101, 102 등 및 하위 범위, 이를테면 100 내지 144, 155 내지 170, 197 내지 200 등이 본 명세서에 명백히 열거되어 있음을 의도한다. 1 미만의 값을 포함, 또는 1보다 큰 분수를 포함(예컨대 1.1, 1.5 등)하는 범위들에 대해, 한 단위는 적절하게 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1로 본다. 10 미만의 한자리 수를 포함하는 범위에 대해(예컨대 1 내지 5), 한 단위는 통상적으로 0.1로 본다. 이들은 단지 구체적으로 의도된 것의 예시일 뿐이며, 열거된 하한값과 상한값 사이의 숫자 값의 모든 가능한 조합이, 본 출원에 명백히 설명되어 있는 것으로 본다. 예컨대, 본원에 나열된 임의의 숫자 범위는 더 낮은 값을 "초과" 또는 "같거나 초과하는" 값들을 포함한다. 유사하게, 본원에 나열된 임의의 숫자 범위는 더 높은 값의 "미만" 또는 "같거나 미만인" 값들을 포함한다. 숫자 범위들은, 여기에 논의된 바와 같이, 밀도, 성분의 중량%, 분자량 및 기타 성질에 관하여 나열되었다.

[0031] 본원에서 사용되는 경우, 용어 "조성물"은 조성물뿐만 아니라 조성물의 물질로부터 형성된 분해 산물과 반응 산물을 포함하는 물질의 혼합물을 포함한다.

[0032] 본원에서 사용되는 경우, 용어 "중합체"는 동일 또는 상이한 타입의 단량체들의 중합에 의해 제조된 고분자 화합물이다. "중합체"는 단독중합체, 공중합체, 삼원공중합체, 혼성중합체 등을 포함한다. 용어 "혼성중합체"는 두 가지 타입 이상의 단량체 또는 공단량체의 중합으로부터 제조된 중합체를 의미한다. 이는 공중합체(통상적으로 2 가지 상이한 타입의 단량체 또는 공단량체로부터 제조된 중합체를 지칭), 삼원공중합체(통상적으로 3 가지 상이한 타입의 단량체 또는 공단량체로부터 제조된 중합체를 지칭), 사원공중합체(통상적으로 4 가지 상이한 타입의 단량체 또는 공단량체로부터 제조된 중합체를 지칭) 등을 포함하나 이에 제한되지는 않는다.

[0033] 상술한 바와 같이, 본원에서 사용되는 경우 용어 "혼성중합체"는 2 이상의 상이한 타입의 단량체의 중합으로 제

조된 중합체를 지칭한다. 따라서 통칭적인 혼성중합체라는 용어는 상이한 두 타입의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하기 위해 통상적으로 채용되는 공중합체 및 2 초과의 상이한 타입의 단량체로부터 제조되는 중합체를 포함한다.

[0034] 본원에서 사용되는 경우, 용어 "블렌드" 또는 "중합체 블렌드"는 둘 이상의 중합체들의 조성물을 의미한다. 이와 같은 블렌드는 혼화성이거나 아닐 수도 있다. 이러한 블렌드는 상 분리되어 있을 수도 있고 그렇지 않을 수도 있다. 이러한 블렌드는 투과 전자 분광법(transmission electron spectroscopy)으로 측정되었을 때, 하나 이상의 영역 배위를 포함할 수도 있고 그렇지 않을 수도 있다.

[0035] 본 촉매 조성물은 지글러-나타 전촉매 조성물, 내부 전자 공여체, 공촉매 및 외부 전자 공여체를 함유하며, 이들 각각은 이하 상세하게 논의된다. 임의의 종래의 지글러-나타 전촉매가 해당 분야에 통상적으로 공지된 바와 같이, 본 촉매 조성물에 사용될 수 있다. 일 실시태양에서, 지글러-나타 전촉매 조성물은 전이 금속 화합물 및 2족 금속 화합물을 함유한다. 전이 금속 화합물은 전이 금속 화합물로부터 유도된 고체 착물, 예컨대, 티탄-, 지르코늄-, 크로뮴- 또는 바나듐- 히드로카르빌옥사이드, 히드로카르빌, 할라이드, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0036] 전이 금속 화합물은 일반식 $TrX_x$을 가지며 상기 식에서 Tr은 전이 금속, X는 할로겐 또는 $C_{1-10}$ 히드로카르복실 또는 히드로카르빌 기이고, x는 2족 금속 화합물과 조합된 화합물 내 상기 X기의 숫자이다. Tr은 4, 5 또는 6족 금속일 수 있다. 일 실시태양에서, Tr은 티탄과 같은 4족 금속이다. X는 클로라이드, 브로마이드, $C_{1-4}$ 알콕사이드 또는 페녹사이드 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 일 실시태양에서, X는 클로라이드이다.

[0037] 지글러-나타 전촉매 조성물을 형성하는데 사용될 수 있는 적절한 전이 금속 화합물의 제한되지 않는 예는 $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $TiBr_4$, $TiCl_3$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Zr(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_3Br$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_6H_5)_2Cl_2$, $Zr(OC_2H_5)_2Cl_2$ 및 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$이다. 이와 같은 전이 금속 화합물의 혼합물 역시 사용될 수 있다. 적어도 하나의 전이 금속 화합물이 존재하는 한, 전이 금속 화합물의 수에는 제한이 없다. 일 실시태양에서, 전이 금속 화합물은 티탄 화합물이다.

[0038] 적절한 2족 금속 화합물의 제한되지 않는 예는 마그네슘 할라이드, 디알콕시마그네슘, 알콕시마그네슘 할라이드, 마그네슘 옥시할라이드, 디알킬마그네슘 및 마그네슘의 카르복실레이트를 포함한다. 일 실시태양에서, 2족 금속 화합물은 이염화 마그네슘이다.

[0039] 추가적인 실시태양에서, 지글러-나타 전촉매 조성물은 마그네슘 화합물 상에 지지되거나 또는 달리 그로부터 유도된 티탄 잔기들의 혼합물이다. 적절한 마그네슘 화합물은 무수 염화 마그네슘, 염화 마그네슘 첨가물, 마그네슘 디알콕사이드 또는 아릴옥사이드 또는 카르복실화된 마그네슘 디알콕사이드 또는 아릴옥사이드를 포함한다. 일 실시태양에서, 마그네슘 화합물은 마그네슘 디($C_{1-4}$)알콕사이드, 예컨대 디에톡시마그네슘이다.

[0040] 적절한 티탄 잔기의 제한되지 않는 예는 티탄 알콕사이드, 티탄 아릴옥사이드 및/또는 할로겐화 티탄을 포함한다. 지글러-나타 전촉매 조성물을 제조하기 위해 사용된 화합물들은 하나 이상의 마그네슘-디($C_{1-4}$)알콕사이드, 마그네슘 디할라이드, 마그네슘 알콕시할라이드 또는 이들의 혼합물 및 하나 이상의 티탄 테트라($C_{1-4}$) 알콕사이드, 티탄 테트라할라이드, 티탄($C_{1-4}$)알콕시할라이드 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0041] 해당 분야에 널리 공지되어 있듯이 전구체 조성물이 지글러-나타 전촉매 조성물을 제조하는데 사용될 수 있다. 전구체 조성물은 앞서 말한 혼합된 마그네슘 화합물, 티탄 화합물 또는 이들의 혼합물의 염소화에 의해 제조될 수 있고, "클리핑제(clipping agent)"로 지칭되는, 고체/고체 복분해를 통해 특정한 조성물의 형성 또는 가용화를 돕는 하나 이상의 화합물의 사용을 포함할 수 있다. 적절한 클리핑제의 제한되지 않는 예는 트리알킬보레이트, 특히 트리에틸보레이트, 페놀계 화합물, 특히 크레졸 및 알콕시실란을 포함한다.

[0042] 일 실시태양에서, 전구체 조성물은 화학식 $Mg_dTi(OR^e)_fX_g$의 혼합된 마그네슘/티탄 화합물이며, 상기 식에서, $R^e$는 1 내지 14의 탄소수를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이거나 R'가 1 내지 14의 탄소수를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼인 COR'이고; 각각의 $OR^e$기는 동일하거나 상이하며; X는 독립적으로 염소, 브롬 또는 요오드이며; d는 0.5 내지 56; 또는 2-4, 또는 3이고; f는 2 내지 116, 또는 5 내지 15이며; g는 0.5 내지 116, 또는 1 내지 3이다. 전구체는 그것의 제조에 사용되는 반응 혼합물로부터 알콜의 제거를 통해서 조절된

침전에 의해 제조될 수 있다. 일 실시태양에서, 반응 매질은 방향족 액체, 특히 클로로벤젠 또는 염소화 톨루엔과 같은 염소화 방향족 화합물과, 알칸올, 특히 에탄올, 및 무기 염소화제의 혼합물을 포함한다. 적절한 무기 염소화제는 규소, 알루미늄 및 티탄의 염소 유도체, 예를 들면 사염화 티탄 또는 삼염화 티탄 및 특히 사염화 티탄을 포함한다. 염소화에 사용된 용액으로부터의 알칸올의 제거는, 적절한 형태 및 표면적을 갖는, 고체 전구체의 침전을 초래한다. 또한, 생성된 전구체는 특히 균일한 입자 크기를 가지며 생성된 전촉매의 분해와 입자 부서짐에 저항성이다.

[0043] 전구체는 다음으로 무기 할라이드 화합물, 바람직하게는 할로겐화 티탄 화합물과의 추가의 반응(할로겐화) 및 내부 전자 공여체의 혼입을 통해 고체 전촉매로 전환된다. 만약 충분한 양으로 이미 전구체 내에 혼입되어 있지 않은 경우, 내부 전자 공여체는 할로겐화 전, 중, 또는 이후에 별도로 첨가될 수 있다. 이 과정은 임의로 부가적인 첨가제 또는 보조제의 존재 하에 1 회 이상 반복될 수 있으며, 최종 고체 생성물은 지방족 용매로 세척된다. 고체 전촉매를 제조, 회수 및 저장하는 임의의 방법이 본 개시내용에 사용되기에 적절하다.

[0044] 전구체의 할로겐화에 적절한 한가지 방법은 전구체를 상승된 온도에서, 임의로 탄화수소 또는 할로탄화수소 희석제의 존재하에, 4가 할로겐화 티탄과 반응시키는 것에 의한다. 바람직한 4가 할로겐화 티탄은 사염화 티탄이다. 올레핀 중합 전촉매의 생산에 사용되는 임의의 탄화수소 또는 할로탄화수소 용매는 바람직하게는 12를 포함하는 12 이하의 탄소수, 또는 9를 포함하는 9 이하의 탄소수를 함유한다. 예시적인 탄화수소는 펜탄, 옥탄, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 알킬벤젠 및 데카히드로나프탈렌을 포함한다. 예시적인 지방족 할로탄화수소는 메틸렌 클로라이드, 메틸렌 브로마이드, 클로로포름, 사염화탄소, 1,2-디브로모에탄, 1,1,2-트리클로로에탄, 트리클로로시클로헥산, 디클로로플루오로메탄 및 테트라클로로옥탄을 포함한다. 예시적인 방향족 할로탄화수소는 클로로벤젠(MCB), 브로모벤젠, 디클로로벤젠 및 클로로톨루엔을 포함한다. 지방족 할로탄화수소는 사염화탄소 또는 1,1,2-트리클로로에탄과 같은 클로라이드 치환체를 둘 이상 함유하는 화합물일 수 있다. 방향족 할로탄화수소는 클로로벤젠 또는 o-클로로톨루엔일 수 있다.

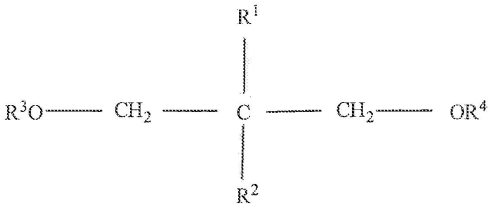
[0045] 할로겐화는 1 회 이상 반복될 수 있고, 할로겐화와 다음의 할로겐화 사이에 지방족 또는 방향족 탄화수소 또는 할로탄화수소와 같은 불활성 액체로 세척하는 것이 임의로 동반될 수 있다. 더욱이, 불활성 액체 희석제, 특히 지방족 또는 방향족 탄화수소와, 특히 100 ℃ 초과 또는 110 ℃ 초과의 상승된 온도에서 접촉하는 것을 포함하는 추출이 불안정한 종, 특히 $TiCl_4$의 제거를 위해 임의로 1 회 이상 채용될 수 있다.

[0046] 일 실시태양에서, 지글러-나타 전촉매 조성물은 (i) 디알콕시 마그네슘을 상온에서 액체인 방향족 탄화수소에 현탁시키고, (ii) 상기 디알콕시 마그네슘을 할로겐화 티탄과 접촉시키고 또한 (iii) 생성된 조성물을 두 번째로 할로겐화 티탄과 접촉시키고, 상기 디알콕시 마그네슘을 (ii)에서 할로겐화 티탄으로 처리하는 도중의 어느 시점에서 하기의 내부 공여체(하기에 논의) 중의 하나와 접촉시킴으로써 수득되는 고체 촉매 성분을 포함한다.

[0047] 지글러-나타 전촉매 조성물은 내부 전자 공여체를 포함한다. 내부 전자 공여체는 입체규칙성(tacticity) 조절 및 촉매 미소결정 분립(sizing)을 제공한다. 일 실시태양에서, 내부 전자 공여체는 두자리 화합물이다. 본원에서 사용되는 경우, "두자리 화합물"은 둘 이상의 산소-함유 관능기(동일하거나 상이한 산소-함유 관능기)를 함유하고, 산소-함유 관능기가 하나 이상의 포화 $C_2$-$C_{10}$ 탄화수소 쇄에 의해 분리되는 분자 또는 화합물이며, 두자리 화합물은 프탈레이트를 제외한다. 두자리 화합물을 위한 적절한 산소-함유 관능기의 제한없는 예는 산소, 카르복실레이트, 카르보닐, 케톤, 에테르, 아미드, 술폭사이드, 술폰, 술포네이트, 포스파이트, 포스피네이트, 포스페이트, 포스포네이트 및 포스핀 옥사이드를 포함한다. $C_2$-$C_{10}$ 쇄 내의 하나 이상의 탄소 원자는 14, 15 및 16 족의 헤테로원자로 치환될 수 있다. $C_2$-$C_{10}$ 쇄 내의 하나 이상의 H 원자는 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 아릴, 알킬아릴, 아랄킬, 할로겐 또는 14, 15 또는 16 족의 헤테로원자를 함유하는 관능기로 치환될 수 있다.

[0048] 내부 전자 공여체로 적절한 두자리 조성물의 제한 없는 예는 디에테르, 숙시네이트, 글루타레이트, 디알콕시벤젠, 비스(알콕시페닐), 디올 에스테르, 알콕시알킬 에스테르 및 이들의 임의의 조합을 포함한다.

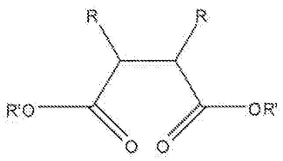
[0049] 일 실시태양에서, 내부 전자 공여체는 1,3-디에테르이다. 디에테르는 하기의 식에 의해 나타나는 디알킬 디-에테르 화합물일 수 있다.



[0050]

[0051] (식 중에서, $R^1$ 내지 $R^4$는 서로 독립적으로 20 이하의 탄소수를 갖는 알킬, 아릴 또는 아랄킬기이며, 이들은 $R^1$과 $R^2$가 수소 원자일 수 있다는 조건하에, 임의로 14, 15, 16 또는 17족 헤테로원자를 함유할 수 있다) $R_1$과 $R_2$는 또한 연결되어서 환형 구조, 예컨대, 시클로펜타디엔 또는 플루오렌을 형성할 수 있다. 디알킬 에테르는 선형 또는 분지형일 수 있고, 하나 이상 또는 그보다 많은 하기의 기들을 포함할 수 있다: 알킬, 환지방족, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬 라디칼 (1-18 탄소수를 가짐) 및 수소. 적절한 디알킬 디에테르 화합물의 비제한적인 예는 디메틸 디에테르, 디에틸 디에테르, 디부틸 디에테르, 메틸 에틸 디에테르, 메틸 부틸 디에테르, 메틸 시클로헥실 디에테르, 2,2-디메틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디에틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디-n-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-에틸-2-n-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-n-프로필-2-시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디메틸-1,3-디에톡시프로판, 2-n-프로필-2-시클로헥실-1,3-디에톡시프로판, 2-(2-에틸헥실)-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-n-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-sec-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-시클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2-페닐-1,3-디에톡시프로판, 2-큐밀-1,3-디에톡시프로판, 2-(2-페닐레틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(2-시클로헥실에틸)1,3-디메톡시프로판, 2-(p-클로로페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2-(디페닐메틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(1-나프틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(플루오로페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2-(1-데카히드로나프틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(p-t-부틸페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디시클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디-n-프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-n-프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-벤질-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-에틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-페닐-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-시클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(p-클로로페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(2-시클로헥실에틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-(2-에틸헥실)-1,3-디메톡시 프로판, 2-메틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디페닐-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디벤질-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(시클로헥실메틸)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-디에톡시프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-디-n-부톡시프로판, 2-이소부틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디-sec-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디-t-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디-네오펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-이소펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2-페닐-2-벤질-1,3-디메톡시프로판, 2-시클로헥실-2-시클로헥실메틸-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-(3,7-디메틸옥틸)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-시클로헥실메틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-시클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2-n-헵틸-2-n-펜틸-1,3-디메톡시프로판 및 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌을 포함한다. 일 실시태양에서, 내부 전자 공여체는 2,2-디-이소-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디시클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2-이소부틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판 또는 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌을 포함한다.

[0052] 일 실시태양에서, 내부 전자 공여체는 하기의 식을 가지는 숙시네이트 조성물이다:

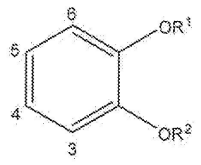


[0053]

[0054] (식 중에서, R 및 R'는 동일하거나 상이할 수 있으며, R 및/또는 R'는 하나 이상의 하기의 기를 포함한다: 임의로 헤테로원자를 함유하는, 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기) 하나 이상의 환 구조가 2- 및 3- 위치 탄소 원자 중의 하나 또는 둘 모두를 통해 형성될 수 있다. 적절한 숙시네이트의 비제한적인 예는 디에틸 2,3-비스(트리메틸실릴)숙시네이트, 디에틸 2-sec-부틸-3-메틸숙시네이트, 디에틸 2-(3,3,3-트리플루오로프로필)-3-메틸숙시네이트, 디에틸 2,3-비스(2-에틸부틸)숙시네이트, 디에틸 2,3-디에틸-2-이소프로필숙시네이트, 디에틸 2,3-디이소프로필-2-메틸숙시네이트, 디에틸 2,3-디시클로헥실-2-메틸숙시

네이트, 디에틸 2,3-디벤질숙시네이트, 디에틸 2,3-디이소프로필숙시네이트, 디에틸 2,3-비스(시클로헥실메틸)숙시네이트, 디에틸 2,3-디-t-부틸숙시네이트, 디에틸 2,3-디이소부틸숙시네이트, 디에틸 2,3-디네오펜틸숙시네이트, 디에틸 2,3-디이소펜틸숙시네이트, 디에틸 2,3-(1-트리플루오로메틸-에틸)숙시네이트, 디에틸 2-(9-플루오레닐)숙시네이트, 디에틸 2-이소프로필-3-이소부틸숙시네이트, 디에틸 2-t-부틸-3-이소프로필숙시네이트, 디에틸 2-이소프로필-3-시클로헥실숙시네이트, 디에틸 2-이소펜틸-3-시클로헥실숙시네이트, 디에틸 2-시클로헥실-3-시클로펜틸숙시네이트, 디에틸 2,2,3,3-테트라메틸숙시네이트, 디에틸 2,2,3,3-테트라에틸숙시네이트, 디에틸 2,2,3,3-테트라-n-프로필숙시네이트, 디에틸 2,3-디에틸-2,3-디이소프로필숙시네이트, 디이소부틸 2,3-비스(트리메틸실릴)숙시네이트, 디이소부틸 2-sec-부틸-3-메틸숙시네이트, 디이소부틸 2-(3,3,3-트리플루오로프로필)-3-메틸숙시네이트, 디이소부틸 2,3-비스(2-에틸부틸)숙시네이트, 디이소부틸 2,3-디에틸-2 이소프로필숙시네이트, 디이소부틸 2,3-디이소프로필-2-메틸숙시네이트, 디이소부틸 2,3-디시클로헥실-2-메틸숙시네이트, 디이소부틸 2,3-디벤질숙시네이트, 디이소부틸 2,3-디이소프로필숙시네이트, 디이소부틸 2,3-비스(시클로헥실메틸)숙시네이트, 디이소부틸 2,3-디-t-부틸숙시네이트, 디이소부틸 2,3-디이소부틸숙시네이트, 디이소부틸 2,3-디네오펜틸숙시네이트, 디이소부틸 2,3-디이소펜틸숙시네이트, 디이소부틸 2,3-비스(3,3,3-트리플루오로프로필)숙시네이트, 디이소부틸 2,3-디-n-프로필숙시네이트, 디이소부틸 2-(9-플루오레닐)숙시네이트, 디이소부틸 2-이소프로필-3-이소부틸숙시네이트, 디이소부틸 2-t-부틸-3-이소프로필숙시네이트, 디이소부틸 2-이소프로필-3-시클로헥실숙시네이트, 디이소부틸 2-이소펜틸-3-시클로헥실숙시네이트, 디이소부틸 2-n-프로필-3-(시클로헥실메틸)숙시네이트, 디이소부틸 2-시클로헥실-3-시클로펜틸숙시네이트, 디이소부틸 2,2,3,3-테트라메틸숙시네이트, 디이소부틸 2,2,3,3-테트라에틸숙시네이트, 디이소부틸 2,2,3,3-테트라-n-프로필숙시네이트, 디이소부틸 2,3-디에틸-2,3-디이소프로필숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-비스(트리메틸실릴)숙시네이트, 디네오펜틸 2,2-디-sec-부틸-3-메틸숙시네이트, 디네오펜틸 2-(3,3,3-트리플루오로프로필)-3-메틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,3 비스-(2-에틸부틸)숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디에틸-2-이소프로필숙시네이트; 디네오펜틸 2,3-디이소프로필-2-메틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디시클로헥실-2-메틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디벤질숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디이소프로필숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-비스-(시클로헥실메틸)숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디-t-부틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디이소부틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디네오펜틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디이소펜틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-비스(3,3,3-트리플루오로프로필)숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-n-프로필숙시네이트, 디네오펜틸 2-(9-플루오레닐)숙시네이트, 디네오펜틸 2-이소프로필-3-이소부틸숙시네이트, 디네오펜틸 2-t-부틸-3-이소프로필숙시네이트, 디네오펜틸 2-이소프로필-3-시클로헥실숙시네이트, 디네오펜틸 2-이소펜틸-3-시클로헥실숙시네이트, 디네오펜틸 2-n-프로필-3-(시클로헥실메틸)숙시네이트, 디네오펜틸 2-시클로헥실-3-시클로펜틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,2,3,3-테트라메틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,2,3,3-테트라-에틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,2,3,3-테트라-n-프로필숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디에틸-2,3-디이소프로필숙시네이트, 디에틸 1,2-시클로헥산디카르복실레이트 및 디에틸 노르보르넨-2,3-디카르복실레이트를 포함하고, 각각의 상기 숙시네이트의 이성질체의 혼합물 및/또는 입체특이적 이성질체(들)을 포함한다. 일 실시태양에서, 내부 전자 공여체는 디에틸 2,3-디이소프로필숙시네이트이다.

[0055] 일 실시태양에서, 내부 전자 공여체는 디알콕시벤젠이다. 디알콕시벤젠은 하기의 식에 의해 나타나는 1,2-디알콕시벤젠일 수 있다:




[0056]

[0057] (식 중에서, $R^1$ 및 $R^2$는 선형, 분지형 또는 환형일 수 있는 $C_1$-$C_{10}$ 또는 $C_2$-$C_6$의 알킬이고, 숫자 3-6은 벤젠 환 위의 임의로 치환될 수 있는 위치를 지칭한다)

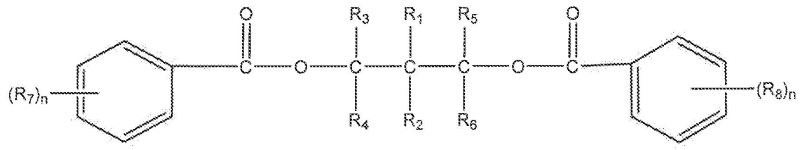
[0058] $R^1$ 및 $R^2$는 서로에 대해 동일하거나 상이할 수 있다. $R^1$ 및 $R^2$의 분지가 산소 원자에 붙은 탄소 원자에 있을 때, 공여체는 촉매에 잘 붙지 않고, 결과적으로 분지에 의해 발생된 어떠한 입체 벌크(bulk)라도 산소 원자로부터 탄소 원자 하나 이상 떨어진 데에 위치한다(예컨대, 이소펜톡시). 적절한 알콕시기의 제한 없는 예는 프로폭시, n-부톡시, n-펜톡시, 이소펜톡시, n-헥속시, n-옥톡시, 3-시클로헥실프로폭시 및 4-시클로펜틸 부톡시를 포함한다. 일 실시태양에서, 하나 이상의 알콕시기가 에톡시이다.

[0059] 치환기는 예컨대, 탄소수 10 미만의 탄화수소(알킬[예컨대, 메틸 또는 t-부틸], 아릴[예컨대, 나프틸], 환지방

족[예컨대, 시클로펜틸] 또는 알카릴을 포함한다), 탄소수 10 미만의 히드로카르복실기(예컨대, 알콕시, 아릴옥시 또는 알카릴옥시), 실릴기(예컨대, 실릴 또는 트리메틸 실릴) 또는 할로겐(예컨대, Cl 또는 F)이 벤젠 환의 3-6 위치에 존재할 수 있다. 일 실시태양에서, 벤젠 환 위에서 치환이 오직 하나 있거나 또는 없다. 추가적인 실시태양에서, 단일 치환기가 4-위치에 존재한다.

[0060] 적합한 1,2-디알콕시벤젠의 제한없는 예는 1-에톡시-2-메톡시-3-메틸벤젠; 1,2-디에톡시벤젠, 1,2-디에톡시-3-플루오로벤젠; 1,2-디에톡시-3-메틸-벤젠; 1,2-디에톡시-4-t-부틸벤젠; 1,2-디에톡시-3-트리메틸실릴-벤젠; 1-에톡시-2-n-프로폭시벤젠; 1,2-디-n-프로폭시벤젠; 1-에톡시-2-n-펜톡시벤젠; 1,2-디이소펜톡시벤젠; 1,2-디에톡시나프탈렌; 2,3-디에톡시-5,6,7,8-테트라히드로나프탈렌; 1,2-디-n-부톡시벤젠; 1-이소펜톡시-2-에톡시-3-플루오로-5-t-부틸벤젠; 및 1-에톡시-2-n-헥속시벤젠을 포함한다. 일 실시태양에서, 디알콕시벤젠은 1-에톡시-2-n-펜톡시벤젠이다.

[0061] 일 실시태양에서, 내부 전자 공여체는 하기의 화학식에 의해 나타내어지는 디올 에스테르이다:



[0062]

[0063] 상기 식에서, n은 1 내지 5의 정수이다. $R_1$ 및 $R_2$는 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각은 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸, 알릴, 페닐 또는 할로페닐기로부터 선택될 수 있다. $R_3$, $R_4$, $R_5$, $R_6$, $R_7$ 및 $R_8$은 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각은 수소, 할로겐, 치환된, 또는 비치환된 1 내지 20의 탄소수를 가지는 히드로카르빌에서 선택될 수 있다. $R_1$-$R_6$기는 탄소, 수소 또는 둘 모두를 대체하는 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 함유할 수 있으며, 헤테로-원자는 질소, 산소, 황, 규소, 인 및 할로겐에서 선택된다. $R_1$-$R_6$기는 연결되어서 환형 구조를 형성할 수 있다. $R_7$ 및 $R_8$은 동일하거나 상이할 수 있으며, 페닐 환의 2-, 3-, 4-, 5-, 및 6-위치의 임의의 탄소 원자에 결합될 수 있다.

[0064] 본원에서 사용되는 경우, "히드로카르빌"은 선형 또는 분지형 지방족 라디칼, 예컨대, 알킬, 알케닐 및 알키닐; 지환족 라디칼, 예컨대, 시클로알킬, 시클로알케닐; 방향족 라디칼, 예컨대, 모노시클릭 또는 폴리시클릭 방향족 라디칼과 이들의 조합, 예컨대, 알카릴 및 아랄킬이다.

[0065] 일 실시태양에서, $R_1$, $R_2$, $R_3$, $R_4$, $R_5$ 및 $R_6$는 동시에 모두 수소는 아니다. $R_3$, $R_4$, $R_5$ 및 $R_6$ 중의 적어도 하나의 기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 페닐 또는 할로페닐일 수 있다. 추가적인 실시태양에서, $R_3$과 $R_4$ 및 $R_5$ 와 $R_6$ 중의 하나는 각각 수소이고, 다른 것은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸. sec-부틸, tert-부틸, 페닐 또는 할로페닐이다.

[0066] 적합한 디올 에스테르의 비제한적인 예는 1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트, 2-메틸-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트; 2-에틸-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트; 2-프로필-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트; 2-부틸-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트; 2,2-디메틸-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트; (R)-1-페닐-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트; (S)-1-페닐-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트; 1,3-디페닐-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트; 2-메틸-1,3-디페닐-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트; 2,2-디메틸-1,3-디페닐-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트; 2-에틸-1,3-디(tert-부틸)-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트; 2-부틸-2-에틸-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트; 2,2-디에틸-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트; 2-디메톡시메틸-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트; 2-메틸-2-프로필-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트; 2-이소아밀-2-이소프로필-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트; 2-이소아밀-2-이소프로필-1,3-프로필렌-글리콜 디(p-클로로벤조에이트); 2-이소아밀-2-이소프로필-1,3-프로필렌-글리콜 디(m-클로로벤조에이트); 2-이소아밀-2-이소프로필-1,3-프로필렌-글리콜 디(p-메톡시벤조에이트); 2-이소아밀-2-이소프로필-1,3-프로필렌-글리콜 디(p-메틸벤조에이트); 2,2-디이소부틸-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트; 1,3-디이소프로필-1,3-프로필렌-글리콜 디(4-부틸벤조에이트); 2-에틸-2-메틸-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트; 2-아미노-1-페닐-1,3-프로필렌-글리콜 디벤조에이트; 2,4-펜탄디올 디벤조에이트; 3-메틸-2,4-펜탄디올 디벤조에이트; 3-에틸-2,4-펜탄디올 디벤조에이트; 3-n-프로필-2,4-펜탄디올 디벤조에이트; 3-n-부틸-2,4-펜탄디올 디벤조에이트; 3,3-디메틸-2,4-펜탄디올 디벤조에이트; (2S,4S)-(+)-2,4-펜탄디올 디벤조에

이트; (2R,4R)-(+)-2,4-펜탄디올 디벤조에이트; 2,4-펜탄디올 디(p-클로로벤조에이트); 2,4-펜탄디올 디(p-브로모벤조에이트); 2,4-펜탄디올 디(p-메틸벤조에이트); 2,4-펜탄디올 디(p-tert-부틸벤조에이트); 2,4-펜탄디올 디(p-부틸벤조에이트); 2-메틸-1,3-펜탄디올 디벤조에이트; 2-메틸-1,3-펜탄디올 디(p-클로로벤조에이트); 2-메틸-1,3-펜탄디올 디(p-메틸벤조에이트); 2-부틸-1,3-펜탄디올 디(p-메틸벤조에이트); 2-메틸-1,3-펜탄디올 디(p-tert-부틸벤조에이트); 2,2-디메틸-1,3-펜탄디올 디벤조에이트; 2-에틸-1,3-펜탄디올 디벤조에이트: 2-부틸-1,3-펜탄디올 디벤조에이트; 2-알릴-1,3-펜탄디올 디벤조에이트; 2-메틸-1,3-펜탄디올 디벤조에이트; 2-에틸-1,3-펜탄디올 디벤조에이트; 2-n-프로필-1,3-펜탄디올 디벤조에이트; 2-n-부틸-1,3-펜탄디올 디벤조에이트; 1,3-펜탄디올 디(p-클로로벤조에이트); 1,3-펜탄디올 디(p-브로모벤조에이트); 1,3-펜탄디올 디(p-메틸벤조에이트); 1,3-펜탄디올 디(p-tert-부틸벤조에이트); 1,3-펜탄디올 디(p-부틸벤조에이트); 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 디벤조에이트; 및 3-메틸-1-트리플루오로메틸-2,4-펜탄디올 디벤조에이트; 2,4-펜탄디올 디(p-플루오로메틸벤조에이트); 및 3-부틸-3-메틸-2,4-펜탄디올 디벤조에이트를 포함한다. 일 실시태양에서, 디올 에스테르는 2,4-펜탄디올 디(p-n-부틸)벤조에이트이다.

[0067] 지글러-나타 전촉매 조성물은 또한 불활성 지지체 물질을 포함할 수 있다. 지지체 물질은 전이금속 화합물의 촉매 성능을 나쁘게 변화시키지 않는 불활성 고체일 수 있다. 비제한적인 예는 알루미나와 같은 금속 산화물 및 실리카와 같은 메탈로이드 산화물을 포함한다.

[0068] 전술한 지글러-나타 전촉매 조성물과 함께 사용하기 위한 공촉매는 알루미늄 함유 조성물이다. 적절한 알루미늄 함유 조성물의 제한되지 않는 예는 각 알킬- 또는 알콕사이드-기에 1 내지 10, 또는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 함유하는, 트리알킬알루미늄, 디알킬알루미늄 히드라이드, 알킬알루미늄 디히드라이드, 디알킬알루미늄 할라이드, 알킬알루미늄 디할라이드, 디알킬알루미늄 알콕사이드 및 알킬알루미늄 디알콕사이드 화합물과 같은 유기알루미늄 화합물을 포함한다. 일 실시태양에서, 공촉매는 트리에틸알루미늄(TEAl)과 같은 $C_{1-4}$ 트리알킬알루미늄 화합물이다. 알루미늄 대 티탄의 몰 비는 10:1 내지 100:1, 또는 25:1 내지 70:1, 또는 30:1 내지 60:1, 또는 35:1 내지 50:1 (또는 이들 사이의 임의의 값 또는 하위 범위)이다. 일 실시태양에서, 알루미늄 대 티탄의 몰 비는 45:1이다.

[0069] 촉매 조성물은 또한 외부 전자 공여체를 포함한다. 본원에서 사용되는 경우, "외부 전자 공여체"는 전촉매 형성에 독립적으로 부가된 화합물이고 금속 원자에 한 쌍의 전자를 공여할 수 있는 하나 이상의 관능기를 함유한다. 외부 전자 공여체는 (i) 하나 이상의 선택성 결정제(SDA) 및 (ii) 하나 이상의 활성 제한제(ALA)의 혼합물이다. 본원에서 사용되는 경우, "선택성 결정제"는 촉매의 입체선택성을 증강시키는 조성물이다. (즉, 포만트(formant) 중합체 내의 자일렌 가용성 물질을 감소시킨다) 본원에서 사용되는 경우, "활성 제한제"는 중합 반응 온도가 임계 온도(즉, 약 85 ℃ 또는 100 ℃를 초과하는 온도)를 초과하여 증가하는 때 촉매 활성을 감소시키는 조성물이다. 선택성 결정제 및/또는 활성 제한제는 증강된 입체선택성과 자기-소화성을 갖는 촉매 조성물을 제공할 수 있다.

[0070] 선택성 결정제는 알콕시실란 조성물, 아민 조성물 또는 디에테르 조성물일 수 있다. 알콕시실란 조성물은 일반식: $SiR_m(OR')_{4-m}$(I)을 가지며, 상기 식에서, R은 각 경우 독립적으로 하나 이상의 14, 15, 16 또는 17족 헤테로원자를 함유하는 하나 이상의 치환기로 임의로 치환된 아미노기 또는 히드로카르빌이다. R은 수소와 할로겐을 제외하고 최대 20 개의 원자를 함유하고, R'는 $C_{1-20}$ 알킬기 및 m은 0, 1, 2 또는 3이다. 일 실시태양에서, R은 $C_{6-12}$ 아릴 또는 아랄킬, $C_{1-20}$ 알킬, $C_{3-12}$ 시클로알킬, $C_{3-12}$ 분지형 알킬 또는 $C_{3-12}$ 환형 아미노기, R'는 $C_{1-4}$ 알킬 및 m은 1 또는 2이다. 적합한 실란 조성물의 비제한적인 예는 디시클로펜틸디메톡시실란, 디-tert-부틸디메톡시실란, 메틸시클로헥실디메톡시실란, 에틸시클로헥실디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 디-n-프로필디메톡시실란, 디이소부틸디메톡시실란, 이소부틸이소프로필디메톡시실란, 디-n-부틸디메톡시실란, 시클로펜틸트리메톡시실란, 이소프로필트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 디에틸아미노트리에톡시실란, 시클로펜틸피롤리디노디메톡시실란, 비스(피롤리디노)디메톡시실란, 비스(퍼히드로이소퀴놀리노)디메톡시실란 및 디메틸디메톡시실란을 포함한다. 일 실시태양에서, 실란 조성물은 디시클로펜틸디메톡시실란, 메틸시클로헥실디메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란 또는 이들의 임의의 조합일 수 있다. 추가적인 실시태양에서, 알콕시실란 조성물은 둘 이상의 상기 실란 조성물을 포함한다.

[0071] 일 실시태양에서 선택성 결정제는 아민 조성물이다. 적합한 아민 조성물의 제한없는 예는 2,6-치환 피페리딘, 예컨대, 2,6-디메틸피페리딘 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 2,5-치환 피페리딘을 포함한다. 추가적인 실시

태양에서, 피페리딘 화합물은 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘이다.

[0072] 일 실시태양에서, 선택성 결정제는 디에테르이다. 디에테르는 본원에 앞서 개시된 임의의 디에테르일 수 있다. 일 실시태양에서, 디에테르는 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-이소부틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판 또는 2,2-디시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판이다. 따라서, 내부 전자 공여체는 제1 디에테르일 수 있고, 선택성 결정제는 제2 디에테르일 수 있다. 추가적인 실시태양에서, 내부 전자 공여체 및 선택성 결정제는 동일한 조성물이다, 즉, 동일한 디에테르이다. SDA 디에테르는 또한 부가적인 활성 제한제로서 작용할 수도 있다.

[0073] 또다른 실시태양에서, 선택성 결정제는 본원에 개시된 하나 이상의 알콕시 실란 및 본원에 개시된 아민 및/또는 디에테르에서 선택되는 하나의 구성원을 포함할 수 있다. 추가적인 실시태양에서, 선택성 결정제는 디시클로펜틸디메톡시실란 및 디에테르의 혼합물이다.

[0074] 촉매 조성물은 또한 활성 제한제를 포함한다. 활성 제한제는 카르복실산 에스테르 또는 디에테르, 폴리(알켄 글리콜), 폴리(알켄 글리콜)에스테르 또는 하나 이상의 에테르기를 함유하는 중합성 또는 저중합성 화합물일 수 있다. 카르복실산 에스테르는 방향족 모노- 또는 폴리-카르복실산 에스테르 또는 지방족 산 에스테르일 수 있다. 적합한 방향족 카르복실산의 제한없는 예는 방향족 모노카르복실산의 $C_{1-10}$ 알킬 또는 시클로알킬 에스테르를 포함한다. 이들의 적합한 치환 유도체는 방향족 환(들) 또는 에스테르기 모두가 14, 15, 16 또는 17족 헤테로원자, 특히 산소를 하나 이상 함유하는 하나 이상의 치환기로 치환된 화합물을 포함한다. 이러한 치환기의 예는 (폴리)알킬에테르, 시클로알킬에테르, 아릴에테르, 아랄킬에테르, 알킬티오에테르, 아릴티오에테르, 디알킬아민, 디아릴아민, 디아랄킬아민 및 트리알킬실란 기를 포함한다. 방향족 카르복실산 에스테르는 벤조산의 $C_{1-20}$ 히드로카르빌 에스테르(상기 식에서, 히드로카르빌기는 비치환되거나 14, 15, 16 또는 17 족 헤테로원자를 하나 이상 함유하는 치환기로 치환) 및 그의 $C_{1-20}$ (폴리)히드로카르빌 에테르 유도체, 또는 $C_{1-4}$ 알킬 벤조에이트 및 그의 $C_{1-4}$ 환 알킬화된 유도체 또는 메틸 벤조에이트, 에틸 벤조에이트, n-프로필 벤조에이트, 메틸 p-메톡시 벤조에이트, 메틸 p-에톡시벤조에이트, 에틸 p-메톡시벤조에이트 및 에틸 p-에톡시벤조에이트일 수 있다. 일 실시태양에서, 방향족 모노카르복실산은 에틸 p-에톡시벤조에이트이다.

[0075] 일 실시태양에서, 활성 제한제는 지방족 산 에스테르이다. 지방족 산 에스테르는 지방산 에스테르일 수 있고, $C_4$-$C_{30}$ 지방족 산 에스테르일 수 있고, 모노- 또는 폴리- (둘 이상의) 에스테르일 수 있고, 직쇄 또는 분지형일 수 있고, 포화 또는 불포화 및 이들의 임의의 조합일 수 있다. $C_4$-$C_{30}$ 지방족 산 에스테르는 또한 하나 이상의 14, 15 또는 16 또는 17족 헤테로원자를 함유하는 치환기로 치환될 수 있다. 적합한 $C_4$-$C_{30}$ 지방족 산 에스테르의 제한없는 예는 지방족 $C_4$-$C_{30}$ 모노카르복실산의 $C_{1-20}$ 알킬 에스테르, 지방족 $C_8$-$C_{20}$ 모노카르복실산의 $C_{1-20}$ 알킬 에스테르, 지방족 $C_4$-$C_{20}$ 모노카르복실산 및 디카르복실산의 $C_{1-4}$ 알릴 모노- 및 디에스테르, 지방족 $C_8$-$C_{20}$ 모노카르복실산 및 디카르복실산의 $C_{1-4}$ 알킬 에스테르 및 $C_{2-100}$ (폴리)글리콜 또는 $C_{2-100}$ (폴리)글리콜 에테르의 $C_{4-20}$ 알킬 모노- 또는 폴리카르복실레이트 유도체를 포함한다. 추가적인 실시태양에서, $C_4$-$C_{30}$ 지방족 에스테르는 이소프로필 미리스테이트, 디-n-부틸 세바케이트, (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디아세테이트, (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디-미리스테이트, (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디-라우레이트, (폴리알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디-올레에이트, (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디-스테아레이트, 글리세릴 트리(아세테이트), $C_{2-40}$ 지방족 카르복실산의 글리세릴 트리-에스테르 및 이들의 혼합물일 수 있다.

[0076] 일 실시태양에서, 지방족 산 에스테르는 지방산 에스테르이다. 일 실시태양에서, 지방산 에스테르는 폴리(에틸렌 글리콜) 에스테르의 혼합물이다. 또 다른 실시태양에서, 지방산 에스테르는 펜실베니아주, 웨스트 체스터의 켐 서비스, 인크.(Chem Service, Inc.)에서 S-191로 상업적으로 입수가능한 폴리(에틸렌 글리콜) 에스테르의 혼합물이다.

[0077] 일 실시태양에서, 활성 제한제는 디에테르이다. 본원에 상술한 임의의 디에테르가 활성 제한제로서 사용될 수 있다. 일 실시태양에서, 활성 제한제는 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-이소부틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판 또는 이들의 혼합물이다. 디에테르는 또한 부가적인 선택성 결정제로서 작용할 수 있다.

[0078] 촉매 조성물은 임의의 상기 내부 전자 공여체 (두자리 화합물)을 본원에 개시된 임의의 외부 전자 공여체와 조합하여 포함할 수 있다. 일 실시태양에서, 본 개시내용은 하나 이상의 전이 금속 화합물을 갖는 하나 이상의 지글러-나타 전촉매 조성물을 갖는 촉매 조성물을 제공한다. 촉매 조성물은 또한 디에테르인 내부 전자 공여체를 포함한다. 촉매 조성물은 또한 하나 이상의 알루미늄 함유 공촉매를 포함한다. 촉매 조성물은 선택성 결정

제(SDA) 및 활성 제한제(ALA)의 혼합물인 외부 전자 공여체를 추가적으로 포함한다.

[0079] 내부 전자 공여체는 상술한 임의의 디에테르일 수 있다. 일 실시태양에서, 디에테르는 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-이소부틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판 또는 9,9-비스(메톡시메틸)플루오린이다. 내부 전자 공여체는 이들 디에테르의 하나 또는 임의의 조합일 수 있다.

[0080] 외부 전자 공여체는 본원에 개시된 임의의 선택성 결정제 및 임의의 활성 제한제의 혼합물일 수 있다. 일 실시태양에서, 선택성 결정제는 상술한 바와 같이 알콕시실란 조성물 또는 디에테르이다. 추가적인 실시태양에서, 선택성 결정제는 디시클로펜틸디메톡시실란 또는 메틸시클로헥실디메톡시실란이다. 또 추가적인 실시태양에서, 선택성 결정제는 2,2-디시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판이다. 추가적인 실시태양에서, 외부 전자 공여체는 임의의 알콕시실란 조성물 또는 디에테르와 방향족 모노- 또는 폴리-카르복실산 에스테르, 예컨대, 에틸 p-에톡시벤조에이트의 조합일 수 있다.

[0081] 본 개시내용은 또 다른 촉매 조성물을 제공한다. 일 실시태양에서, 촉매 조성물은 하나 이상의 전이 금속 화합물을 갖는 하나 이상의 지글러-나타 전촉매 조성물을 포함한다. 촉매 조성물은 또한 숙시네이트인 내부 전자 공여체를 포함한다. 또한 촉매조성물로 포함되는 것은 하나 이상의 알루미늄 함유 공촉매이다. 촉매 조성물은 추가적으로 선택성 결정제(SDA) 및 활성 제한제(ALA)의 혼합물인 외부 전자 공여체를 포함한다.

[0082] 내부 전자 공여체는 본원에 개시된 임의의 숙시네이트일 수 있다. 적합한 숙시네이트의 제한없는 예는 디에틸 2,3-디이소프로필숙시네이트이다.

[0083] 외부 전자 공여체는 임의의 선택성 결정제 및 본원에 개시된 임의의 활성 제한제의 혼합물일 수 있다. 일 실시태양에서, 선택성 결정제는 상기 논의한 바와 같은 알콕시실란 조성물 또는 디에테르이다. 추가적인 실시태양에서, 선택성 결정제는 n-프로필트리메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란 또는 메틸시클로헥실디메톡시실란이다. 또 추가적인 실시태양에서, 선택성 결정제는 메틸시클로헥실디메톡시실란이고 활성 제한제는 에틸 *p*-에톡시벤조에이트이다.

[0084] 일 실시태양에서, 선택성 결정제는 디에테르이고 활성 제한제는 카르복실산 에스테르이다. 예컨대, 선택성 결정제는 2,2-디시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판일 수 있고 활성 제한제는 지방산 에스테르, 예컨대, 펜실베니아주 웨스트 체스터, 켐 서비스, 인크.로부터 상업적으로 입수가능한 S-191일 수 있다.

[0085] 본 개시내용은 또 다른 촉매 조성물을 제공한다. 일 실시태양에서, 촉매 조성물은 하나 이상의 전이 금속 화합물을 갖는 하나 이상의 지글러-나타 전촉매 조성물을 포함한다. 촉매 조성물은 또한 디알콕시벤젠인 내부 전자 공여체를 포함한다. 촉매 조성물로 또한 포함되는 것은 하나 이상의 알루미늄 함유 공촉매이다. 촉매 조성물은 선택성 결정제(SDA) 및 활성 제한제(ALA)의 혼합물인 외부 전자 공여체를 추가적으로 포함한다.

[0086] 디알콕시벤젠은 본원에 개시된 임의의 디알콕시벤젠일 수 있다. 내부 전자 공여체를 위한 적합한 디알콕시벤젠의 제한없는 예는 1-에톡시-2-n-펜톡시벤젠이다.

[0087] 외부 전자 공여체는 임의의 선택성 결정제 및 본원에 개시된 임의의 활성 제한제의 혼합물일 수 있다. 일 실시태양에서, 선택성 결정제는 상기 설명된 바와 같이, 알콕시실란 조성물 또는 아민 조성물이다. 활성 제한제는 상술한 바와 같이 카르복실산 에스테르 또는 디에테르이다.

[0088] 일 실시태양에서, 외부 전자 공여체는 알콕시실란 조성물 및 카르복실산 에스테르를 포함한다. 추가적인 실시태양에서, 선택성 결정제는 디시클로펜틸디메톡시실란 또는 메틸시클로헥실디메톡시실란이다. 또 추가적인 실시태양에서, 선택성 결정제는 메틸시클로헥실디메톡시실란이고 활성 제한제는 에틸 *p*-에톡시벤조에이트이다.

[0089] 일 실시태양에서, 선택성 결정제는 아민 조성물이고 활성 제한제는 방향족 카르복실산 또는 디에테르이다. 예컨대, 선택성 결정제는 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘일 수 있고, 활성 제한제는 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판일 수 있다. 디에테르는 또한 부가적인 선택성 결정제로서 작용할 수 있다. 다르게는, 선택성 결정제는 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘일 수 있고, 활성 제한제는 에틸 *p*-에톡시벤조에이트일 수 있다.

[0090] 본 개시내용은 또 다른 촉매 조성물을 제공한다. 일 실시태양에서, 촉매 조성물은 하나 이상의 전이 금속 화합물을 갖는 하나 이상의 지글러-나타 전촉매 조성물을 포함한다. 촉매 조성물은 또한 디올 에스테르인 내부 전자 공여체를 포함한다. 촉매 조성물에 또한 포함되는 것은 하나 이상의 알루미늄 함유 공촉매이다. 촉매 조성물은 선택성 결정제(SDA) 및 활성 제한제(ALA)의 혼합물인 외부 전자 공여체를 추가적으로 포함한다.

[0091] 디올 에스테르는 본원에 개시된 임의의 디올 에스테르일 수 있다. 내부 전자 공여체로 적합한 디올 에스테르의

제한없는 예는 2,4-펜탄디올 디(p-n-부틸)벤조에이트이다.

[0092] 외부 전자 공여체는 임의의 선택성 결정제 및 본원에 개시된 임의의 활성 제한제의 혼합물일 수 있다. 일 실시태양에서, 선택성 결정제는 알콕시실란 조성물이다. 활성 제한제는 카르복실산 에스테르이다.

[0093] 일 실시태양에서, 선택성 결정제는 디시클로펜틸디메톡시실란 또는 메틸시클로헥실디메톡시실란이다. 추가적인 실시태양에서, 선택성 결정제는 메틸시클로헥실디메톡시실란이고 활성 제한제는 에틸 p-에톡시벤조에이트이다.

[0094] 임의의 상기의 촉매 조성물에서, 알루미늄 대 전체 외부 전자 공여체의 몰 비는 0.25:1 내지 20:1 (또는 그 사이의 임의의 값 또는 하위 범위), 또는 0.5:1 내지 4:1, 또는 1:1 내지 3:1, 또는 2:1 내지 3:1, 또는 2.5:1 이하일 수 있다. 본원에서 사용되는 경우, "전체 외부 전자 공여체"는 외부 전자 공여체 조성물 내에 존재하는 선택성 결정제 및 활성 제한제의 합한 양이다. 중합성 또는 저중합성 활성 제한제에 대해서, 촉매 조성물은 1.0:1 내지 50:1 (또는 그 사이의 임의의 값 또는 하위 범위)의 알루미늄 대 외부 전자 공여체의 몰 비를 포함할 수 있다. 일 실시태양에서, 알루미늄 대 전체 외부 전자 공여체의 몰 비는 3:1이다.

[0095] 출원인들은 두자리 내부 전자 공여체, 예컨대, 디에테르, 숙시네이트, 알콕시벤젠 및/또는 디올 에스테르를 갖는 비-자기 소화성 촉매계가 임의의 상기의 외부 전자 공여체를 이용함으로써 자기-소화성 촉매 조성물로 전환될 수 있다는 것을 놀랍고도 예상치 못하게 발견했다. 게다가, 출원인들은 알루미늄 대 외부 전자 공여체 전체 몰비를 0.5:1 내지 4:1 사이로 조절함으로써 높은 생산성과 함께 우수한 작동성을 나타내며, 자기-소화성인 촉매계를 유리하게 수득할 수 있다는 것을 놀랍게도 발견했다. 본원에서 사용되는 경우, "자기-소화성" 촉매는: (1) 정상 중합 조건 하에서 관찰되는 활성에 비교했을 때 약 100 ℃를 초과하는 온도에서, 또는 (2) 활성 제한제(ALA)가 동일한 몰량의 선택성 결정제(SDA)로 대체되었을 때 관찰되는 활성에 비교했을 때 85 ℃를 초과하는 온도에서 감소된 활성을 입증하는 촉매이다. 추가적으로, 실제 표준으로서, 만약 정상 공정 조건에서 작동되는 중합 방법, 특히, 유동층, 가스-상 중합이 중합체 입자의 응집에 관한 유해한 결과의 발생 없이 층의 차단이 및 그 결과 붕괴가 가능하다면, 촉매 조성물은 "자기-소화성"이라고 칭해진다.

[0096] 여기서 사용하기 위한 상승된 온도에서의 중합 활성의 표준화된 척도로서, 온도로 인하여 상이한 단량체 농도를 보상하도록 촉매 활성을 조절한다. 예컨대, 액체 상(슬러리 또는 용액) 중합 조건이 사용될 경우, 상승된 온도에서 반응 혼합물 중 감소된 프로필렌 용해도를 설명하기 위한 보정 인자가 포함된다. 즉, 촉매 활성은 더 낮은 온도, 특히 67℃ 표준에 비하여 감소된 용해도를 보상하기 위하여 "정규화"된다. 온도 T에서 "정규화된" 활성 또는 $A_T$는, 온도 T에서 측정된 활성 또는 (중량 중합체/중량 촉매/시간), 활성(T)에 농도 보정 인자 [P(67)]/[P(T)]를 곱한 것으로 정의되며 상기 [P(67)]은 67 ℃에서의 프로필렌 농도이고 [P(T)]는 온도 T에서의 프로필렌 농도이다. 정규화된 활성에 대한 공식은 아래에 제공된다.

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

[0097]

[0098] 이 식에서, 온도 T에서의 활성은 67 ℃에서의 프로필렌의 농도 대 온도 T에서의 프로필렌의 농도의 비로 곱해졌다. 온도의 증가에 따른 프로필렌 농도의 감소를 위해 조정된, 그 결과 얻은 정규화된 활성 (A)는 다양한 온도 조건 하의 촉매 활성들의 비교를 위해 사용될 수 있다. 보정 인자들은 액체 상 중합에 사용되는 조건에 대해 측정되고 이하에 열거되었다.

[0099]

| 67 ℃ | 85 ℃ | 100 ℃ | 115 ℃ | 130 ℃ | 145 ℃ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1.00 | 1.42 | 1.93 | 2.39 | 2.98 | 3.70 |

[0100] 보정 인자는 중합 활성이 사용되는 조건 하에서 프로필렌 농도에 정비례하여 증가하는 것으로 가정한다. 보정 인자는 사용되는 용매 또는 희석제의 함수이다. 예컨대, 상기 열거된 보정 인자들은 통상의 $C_{6-10}$ 지방족 탄화수소 혼합물(이소파™E, 엑손 케미칼 컴퍼니(Exxon Chemical Company)에서 입수가능함)을 위한 것이다. 기체 상 중합 조건 하에서, 단량체 용해도는 통상적으로 인자가 아니며 활성은 일반적으로 온도 차이에 대하여 보정되지 않는다. 즉, 활성 및 정규화된 활성이 같다.

[0101] "정규화된 활성 비"는 $A_T$가 온도 T에서의 활성이고 $A_{67}$이 67 ℃에서의 활성인 $A_T/A_{67}$로 정의된다. 이 값은 온도

함수로서의 활성 변화의 지표로 사용될 수 있다. 예컨대, 0.30과 동일한 $A_{100}/A_{67}$는 100 ℃에서의 촉매 활성이 67 ℃에서의 촉매 활성의 30 퍼센트밖에 되지 않음을 보여준다. 100 ℃에서, 35 % 이하의 $A/A_{67}$ 비는 자기-소화성 시스템인 촉매 시스템을 생산한다는 것이 밝혀졌다.

[0102] 임의의 상기의 실시태양에서, 외부 전자 공여체는 약 50 몰% 내지 약 99 몰%(또는 그 사이의 임의의 값 또는 하위 범위)의 ALA 및 약 1 몰% 내지 약 50 몰%(또는 그 사이의 임의의 값 또는 하위 범위)의 SDA를 포함할 수 있다. 중합성 또는 저중합성 활성 제한제(예컨대, 폴리(알킬렌 글리콜), 및/또는 폴리(알킬렌 글리콜 에스테르))의 경우, 외부 전자 공여체는 약 5 몰% 내지 약 90 몰%(또는 그 사이의 임의의 값 또는 하위 범위)의 ALA 및 약 10 몰% 내지 약 95 몰%(또는 그 사이의 임의의 값 또는 하위 범위)의 SDA를 포함할 수 있다.

[0103] 알루미늄 대 SDA의 몰 비는 750:1 내지 1.25:1(또는 그 사이의 임의의 값), 또는 150:1 내지 1.25:1, 또는 80:1 내지 1.5:1, 또는 40:1 내지 1.67:1, 또는 20:1 내지 2.5:1, 또는 13:1 내지 5:1일 수 있다.

[0104] 알루미늄 대 ALA의 몰 비는 20:1 내지 0.5:1 (또는 그 사이의 임의의 값), 또는 6.7:1 내지 0.5:1 , 또는 5.7:1 내지 0.52:1, 또는 5:1 내지 0.62:1, 또는 4.4:1 내지 0.71:1, 또는 5.3:1 내지 0.5:1일 수 있다. 전체 외부 전자 공여체 대 티탄의 몰 비는 약 5:1 내지 약 100:1일 수 있다. 일 실시태양에서, 전체 외부 전자 공여체 대 티탄의 몰 비는 30:1이다. 중합성 또는 저중합성 활성 제한제(예컨대, 폴리(알킬렌 글리콜)), 및/또는 폴리(알킬렌 글리콜 에스테르))를 함유하는 경우, 알루미늄 대 ALA의 몰 비는 200:1 내지 1:1(또는 그 사이의 임의의 값), 또는 70:1 내지 1:1, 또는 50:1 내지 1.5:1, 또는 30:1 내지 2:1, 또는 20:1 내지 2.5:1, 또는 17:1 내지 3:1일 수 있다. 전체 외부 전자 공여체 대 티탄의 몰 비는 약 2:1 내지 약 100:1일 수 있다.

[0105] 본 촉매 조성물은 높은 강성도, 및 높은 이소택틱성(즉, 낮은 자일렌 가용부 함량)을 갖는 폴리프로필렌 조성물을 수득한다. 어떤 특정한 이론에 얽매이기를 원하지 않으면서, 알루미늄 대 외부 전자 공여체의 몰 비가 벤조에이트의 강한 냄새를 생성되는 중합체에 부여하지 않으면서, 벤조산 에스테르를 전자 공여체로 이용하는 3 세대 촉매의 자기-소화성을 모사하는 촉매 조성물을 생성시킨다고 여겨진다. 또한, 본 촉매 조성물은 프탈레이트-계 내부 전자 공여체를 사용하지 않으면서 종래의 4 세대 촉매의 활성을 충족시키거나 능가한다. 따라서, 본 촉매 조성물은 4 세대 촉매의 활성을 충족시키거나 능가하면서 3 세대 촉매의 자기-소화성 성질을 나타낸다.

[0106] 일 실시태양에서, 중합 방법이 제공된다. 중합 방법은 중합 조건 하에서 올레핀을 촉매 조성물과 접촉하는 것을 포함한다. 촉매 조성물은 본원에 개시된 임의의 촉매 조성물일 수 있으며, 전이 금속 화합물 및 내부 전자 공여체를 가지는 지글러-나타 전촉매 조성물을 포함한다. 내부 전자 공여체는 본원에 개시된 임의의 두자리 화합물일 수 있다. 촉매 조성물은 또한 알루미늄 함유 공촉매 및 외부 전자 공여체를 포함한다. 외부 전자 공여체는 선택성 결정제 및 활성 제한제의 혼합물이다. 본 방법은 폴리올레핀 조성물을 형성하는 것을 추가적으로 포함한다.

[0107] 본원에서 사용되는 경우, "중합 조건"은 하나 이상의 올레핀 및 촉매 조성물 사이의 중합 및/또는 공중합을 촉진하여 요망하는 중합체를 형성하기에 적합한 중합 반응기 내의 온도 및 압력 변수들이다. 중합 방법은 가스상, 슬러리 또는 벌크 중합 방법을 포함하는 임의의 모드로 수행될 수 있고, 중합은 하나 또는 그 이상의 반응기(들)에서 발생한다. 올레핀은 제한없는 예로서 에틸렌, 프로필렌, 부텐 및 이들 올레핀의 혼합물을 포함하는 $C_1$-$C_4$ 알파-올레핀일 수 있다. 올레핀은 가스상으로 또는 액상으로 사용될 수 있다.

[0108] 일 실시태양에서, 중합 방법이 제공된다. 중합 방법은 중합 반응기 내에서 프로필렌을 촉매 조성물과 접촉시키는 것을 포함한다. 촉매 조성물은 임의의 상기의 촉매 조성물일 수 있다. 내부 전자 공여체는 본원에서 설명된 임의의 두자리 화합물이다.

[0109] 일 실시태양에서, 중합 방법은 전-중합 단계를 포함할 수 있다. 전-중합은 전촉매 조성물을 공-촉매 및 선택성 결정제 및/또는 활성 제한제와 접촉한 후에 소량의 올레핀을 전촉매 조성물과 접촉하는 것을 포함한다. 그 후, 생성된 예비활성화된 촉매 스트림을 중합 반응 대역 내로 도입하고 남은 중합될 올레핀 단량체 및 임의로는 하나 이상의 외부 전자 공여체 성분과 접촉시킨다. 전-중합은 전촉매 조성물이 공촉매 및 선택성 결정제 및/또는 활성 제한제와 혼합되게 만들고, 조합물은 포만트 중합체의 메트릭스 내에 분산된다. 임의로, 추가적인 양의 선택성 결정제 및/또는 활성 제한제가 첨가될 수 있다.

[0110] 일 실시태양에서, 중합 반응은 예비-활성화 단계를 포함할 수 있다. 예비-활성화는 전촉매 조성물을 공-촉매 및 선택성 결정제 및/또는 활성 제한제와 접촉시키는 것을 포함한다. 생성된 예비활성화된 촉매 스트림은 후속적으로 중합 반응 대역 내로 도입되고 중합될 올레핀 단량체 및 임의로 하나 이상의 외부 전자 공여체 성분와

접촉된다. 예비-활성화는 전촉매 조성물이 공촉매 및 선택성 결정제 및/또는 활성 제한제와 혼합되게 만든다. 임의로, 추가적인 양의 선택성 결정제 및/또는 활성 제한제가 첨가될 수 있다.

[0111] 일 실시태양에서, 본 방법은 알루미늄 대 전체 외부 전자 공여체의 몰 비를 약 0.5:1 내지 약 4:1로 유지하거나 조절하는 것을 포함한다. 다시 말해서, 알루미늄 내 전체 외부 전자 공여체 비는 중합 반응 전체를 통해서 0.5:1 내지 4:1, 또는 1:1 내지 3:1, 또는 3:1 범위 내의 비로 유지되거나 조절되도록 조정된다. 중합 방법은 프로필렌 함유 중합체를 형성하는 것을 추가적으로 포함한다. 따라서, 알루미늄 대 외부 전자 공여체 비는 반응으로 도입되는 외부 전자 공여체 성분의 양을, 알루미늄은 정량으로 유지하면서 조정하거나, 외부 공여체의 양을 유지하면서 알루미늄의 양을 조정하거나, 또는 두 가지 방법을 모두 조합하여 사용함으로써 조절된다. 중합성 또는 저중합성 활성 제한제에 대해서, 촉매 조성물은 1.0:1 내지 50:1의 알루미늄 대 외부 전자 공여체의 몰 비를 포함할 수 있다.

[0112] 일 실시태양에서, 중합 방법은 또한 알루미늄 대 티탄의 비를 약 45:1로 유지하는 것, 조절하는 것 또는 그렇지 않으면 조정하는 것을 포함할 수 있다.

[0113] 일 실시태양에서, 중합 방법은 프로필렌을 촉매 조성물과 접촉하는 것 및 프로필렌 함유 중합체를 형성하는 것을 포함한다. 중합 방법을 이용해서 형성된 프로필렌 함유 중합체는 폴리프로필렌 단독중합체 또는 프로필렌 및 하나 이상의 공단량체의 공중합체일 수 있다. 공단량체는 2-12 탄소수를 가지는 알파-올레핀일 수 있다. 적합한 공단량체의 제한없는 예는 에틸렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸 펜텐, 1-헵텐 및 1-옥텐을 포함한다. 결론적으로, 폴리프로필렌 조성물은 폴리프로필렌 단독중합체 또는 프로필렌 단량체 및 하나 이상의 공단량체의 중합체일 수 있다. 일 실시태양에서, 프로필렌 함유 중합체는 약 0.5 중량% 내지 약 10.0 중량% 또는 약 2.0 중량% 내지 약 5.0 중량%의 자일렌 가용부 함량을 가진다.

[0114] 일 실시태양에서, 중합 방법은 중합 반응기 내의 온도가 약 100 ℃를 초과하는 때, 중합 방법 또는 반응을 촉매 조성물로 소화시키는 것을 포함한다.

[0115] 일 실시태양에서, 중합 방법은 가스상 중합 방법이고, 하나 또는 하나 초과의 반응기에서 작동한다. 적합한 가스상 중합 방법은 응축식 모드와 초응축식 모드의 사용을 포함하며, 여기에서 첨가된 불활성 저비점 화합물을 포함하는 가스상 성분들이 열 제거를 위한 목적으로 액체 형태로 반응기 내로 주입된다. 다중 반응기가 사용되는 경우, 첫번째 반응기로부터의 유출물이 두번째 반응기로 채워지고, 추가적인 단량체 또는 첨가된 상이한 단량체들이 중합을 계속하는, 직렬로 작동되는 것이 바람직하다. 추가적인 촉매 또는 촉매 성분들(즉, 전촉매 또는 공촉매)들과 추가량의 외부 전자 공여체 혼합물, 또 다른 외부 전자 공여체 혼합물 또는 개별적인 알콕시실란 및/또는 하나 이상의 활성 제한제가 추가될 수 있다.

[0116] 중합 방법은 프로필렌 및 에틸렌을 촉매 조성물과 접촉시키는 것 및 프로필렌 및 에틸렌 공중합체를 형성하는 것을 포함할 수 있다. 일 실시태양에서, 중합 방법은 두 개의 반응기 내에서 수행되며, 이 안에서 두 개의 올레핀, 예컨대, 프로필렌 및 에틸렌들이 접촉되어서 공중합체를 제조한다. 폴리프로필렌은 첫 번째 반응기 내에서 제조되고 에틸렌 및 프로필렌의 공중합체는 첫번째 반응기로부터의 폴리프로필렌의 존재 하에 두번째 반응기 내에서 제조된다. 사용된 중합 기술과 관계없이, 외부 전자 공여체, 전촉매 및/또는 이들의 공촉매가 다른 중합 성분, 특히, 단량체의 부재 하에 반응기에 첨가되기에 앞서 접촉될 수 있다는 것이 이해된다. 일 실시태양에서, 상기의 이중 중합 방법은 용액 중합이다.

[0117] 중합 반응기의 온도는 40 내지 130 ℃, 또는 60 내지 100 ℃, 또는 65 ℃ 내지 80 ℃이다. 상기 온도는 반응기 벽에서 측정된 반응 혼합물의 평균 온도이다. 반응기의 독립된 영역들은 상기 한계를 초과하는 국소화된 온도를 경험할 수 있다.

[0118] 제한이 아닌 예시의 수단으로써, 본 개시내용의 실시예들이 이제 개시된다.

[0119] [실시예]

[0120] (1) 촉매 제조

[0121] 촉매 A: 촉매를 $N_2$ 하에서 하기의 과정에 따라 만들었다: (1) 12.00 g의 MagTi (US6,825,146의 실시예 1에 설명된 대로 생산됨) 전구체를 MCB 내의 $TiCl_4$ 용액(1:1 부피:부피) 175 ml에, 그리고 그 후 4.80 ml의 1-에톡시-2-n-펜톡시벤젠 (EPB)에 접촉시켰다. 혼합물을 100 ℃로 가열하고 그 온도에서 60 분간 유지한 후, 여과해서 용매를 제거하였다. 본 과정을 두 번 반복하였다. (2) 생성된 고체를 25 ℃에서 200 ml의 이소옥탄으로 3 번 세

척하고 여과하였다. 그 후 고체를 $N_2$ 흐름으로 건조시켰다. X-선 형광에 의한 분석에서 고체 촉매가 4.45 중량% Ti를 함유하는 것을 나타냈다.

[0122] 촉매 B: (1) 12.00 g의 MagTi 전구체 및 2.46 g의 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌 (BMFI)를 $N_2$ 하에서 플라스크 내에 넣었다. MCB 내의 $TiCl_4$ 용액(1:1 부피:부피) 175 ml을 첨가하였다. 혼합물을 115 ℃로 가열하고 그 온도에서 60 분간 유지한 후, 여과해서 용매를 제거하였다. (2) MCB 내의 $TiCl_4$ 용액(1:1 부피:부피) 175 ml를 고체에 첨가하고, 혼합물을 115 ℃에서 30 분간 유지한 후, 여과하였다. 본 과정을 한 번 반복하였다. (3) 생성된 고체를 25 ℃에서 200 ml의 이소옥탄으로 3 번 세척한 후 여과하였다. 그 후 고체를 $N_2$ 흐름으로 건조시켰다. X-선 형광에 의한 분석에서 고체 촉매가 4.32 중량% Ti를 함유하는 것을 나타냈다.

[0123] 촉매 C: (1) 12.00 g의 MagTi 전구체를 MCB 내의 $TiCl_4$ 용액(1:1 부피:부피) 175 ml에, 그리고 그 후 2.40 ml의 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판 (DiBMP)에 접촉시켰다. 혼합물을 115 ℃로 가열하고 그 온도에서 60 분간 유지한 후, 여과해서 용매를 제거하였다. (2) MCB 내의 $TiCl_4$ 용액(1:1 부피:부피) 175 ml를 고체에 첨가하고, 혼합물을 115 ℃에서 30 분간 유지한 후, 여과하였다. 본 과정을 한 번 반복하였다. (3) 생성된 고체를 25 ℃에서 200 ml의 이소옥탄으로 3 번 세척한 후 여과하였다. 그 후 고체를 $N_2$ 흐름으로 건조시켰다. X-선 형광에 의한 분석에서 고체 촉매가 3.59 중량% Ti를 함유하는 것을 나타냈다.

[0124] 촉매 D: 2.40 ml의 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판 대신에 2.48 ml의 디에틸 2,3-디이소프로필숙시네이트를 사용한 것을 제외하고는 촉매 C에서와 같았다. Ti 함량은 3.75 중량%였다.

[0125] 촉매 E: (1) 2.40 ml의 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판 대신에 2.88 ml 의 2,4-펜탄디올 디(p-n-부틸)벤조에이트를 사용하고, (2) 각각의 $TiCl_4$ 접촉에서 175 ml 대신에 200 ml의 $TiCl_4$ 용액을 사용한 것을 제외하고는 촉매 C에서와 같았다. Ti 함량은 3.92 중량%였다.

[0126] 촉매 F: (1) 3.00 g의 MagTi 전구체를 MCB 내의 $TiCl_4$ 용액(1:1 부피:부피) 60 ml에, 그리고 그 후 0.42 ml의 2,2-디시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판에 접촉시켰다. 혼합물을 115 ℃로 가열하고 그 온도에서 60 분간 유지한 후, 여과해서 용매를 제거하였다. (2) MCB 내의 $TiCl_4$ 용액(1:1 부피:부피) 60 ml를 고체에 첨가하고, 혼합물을 115 ℃에서 30 분간 유지한 후, 여과하였다. 이 과정을 한 번 반복하였다. (3) 생성된 고체를 25 ℃에서 70 ml의 이소옥탄으로 3 번 세척한 후 여과하였다. 그 후 고체를 $N_2$ 흐름으로 건조시켰다. X-선 형광에 의한 분석에서 고체 촉매가 4.79 중량% Ti를 함유하는 것을 나타냈다.

[0127] 촉매 G: 0.42 ml의 2,2-디시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판도 또한 두번째 $TiCl_4$ 접촉에서 반응 혼합물에 첨가한 것을 제외하고는 촉매 F에서와 같았다. 고체 촉매의 Ti 함량은 2.81 중량%였다.

[0128] (2) 중합

[0129] 촉매 고체를 교반 바(stir bar)로 30 내지 45 분 동안 교반시킴으로써 촉매 분말의 입자 크기를 감소시켰다. 그 후 톨루엔 내에서 촉매 슬러리를 제조하였다. 슬러리의 농도와 각 촉매의 부하량이 아래에 나열되었다.

| 촉매 | Ti (중량%) | 슬러리 농도 (μg/mL) | 부하량 (μg/반응기) |
|---|---|---|---|
| A | 4.45 | 144 | 39.5 |
| B | 4.32 | 148 | 40.7 |
| C | 3.59 | 178 | 49.0 |
| D | 3.75 | 170 | 46.9 |
| E | 3.92 | 163 | 44.8 |
| F | 4.79 | 213 | 58.6 |
| G | 2.81 | 232 | 63.9 |

[0130]

[0131] 병렬 중합 반응기(PPR, 시믹스 테크놀로지스, 인크.(Symyx Technologies, Inc.)제조)에 주입되기 전 톨루엔에 용해시킨 S-191을 제외하고, 모든 SDA 및 ALA는 이소파 E™(Isopar E™)에 0.005 M로 희석시켰다. TEAl(트리에

틸알루미늄)를 이소파 E™에서 제조하였고 0.02 또는 0.1 M 용액으로 사용하였다.

[0132] 세척한 PPR 반응기를 50 ℃로 가열하고, TEAl 및 이소파 E™ 메이크업 용매를 각각의 반응기에 첨가하고, 그 후 $H_2$를 5 psig의 안정된 압력으로 첨가하였다. 반응기를 지정된 온도(67, 100 또는 115 ℃)로 가열하였다. 프로필렌을 100 psig로 첨가하고 10 분 동안 안정화되게 하였다. 각각의 반응기에 SCA 또는 SDA와 ALA의 혼합물 및 500 ul의 이소파 E™ 체이서(chaser)를 첨가했고 그 후 곧바로 촉매(275 ul) 및 500 ul 이소파 E™ 체이서를 첨가했다. 60 분 후 또는 100의 최대 상대 전환에 도달했을 때 반응을 $CO_2$로 켄칭하였다.

[0133] (3) XS 측정

[0134] 폴리프로필렌(PP) 중의 자일렌 가용부 퍼센트(percent xylene solubles),(%XS)는 많은 제품 명세서에 나열된 물질 특성이며 측정 과정이 ASTM 방법 D 5492-98로 명시된다. 방법은 25 ℃에서 o-자일렌에 가용성인 PP 샘플의 분획물을 측정한다. 가용성 분획물은 PP 중의 비정질 분획물 퍼센트와 상당한 상관을 갖는다. 비정질 분획물 함량은 최종 제품의 성능 특성과 밀접하게 관련되어 있고 또한 공정 조절에 대단히 중요하다. 한 수단이 트리클로로벤젠(%TCB)에 가용성인 폴리프로필렌(PP) %를 측정하기 위해 사용되었고 PP 표준을 기초로 이 값을 % 자일렌 가용부와 상관시켰다. 시스템 설계는 카브로(Cavro) 액체 조작기 자취에 기초하며 뜨거운 중합체 용액을 조작, 캡핑, 여과, 및 분석하기 위해 주문-제작한 주변장치가 수용된다. 중합체 용액 농도를 측정하기 위해 카브로 로봇식 시스템 및 폴리머 차 IR4(Polymer Char IR4) 필터기반 적외선 검출기를 개인용 컴퓨터에 접속시켰다. 장치의 다기능성은 장치가 중합체 샘플 희석 및 독립형 모드에서 복제 샘플을 생성하는데 사용되는 것을 가능하게 한다. 48 개의 샘플이 10 시간 안에 처리될 수 있으며 이는 30 mg 대 표준 2 gm 만큼 적은 샘플을 사용하는 비슷한 메뉴얼로 ASTM 설계된 방법과 비교해서 ~10X 증가된 것이다. 일반적으로 희석된 샘플을 분석 동안 160 ℃로 가열하고 유지시키며, 그 후 IR4 적외선 검출기를 이용한 분석을 위해 개별의 샘플은 샘플을 175 ℃로 가열하는 샘플링 블록으로 전달된다. 모든 샘플들이 분석되었을시, 샘플 블록을 40 ℃로 1시간 동안 냉각하고, 여과시키고, 용액 내에 잔존 폴리프로필렌을 유지하기 위해 60 ℃로 가온하고 그 후 175 ℃에서 IR4로 재분석한다. 판독 전과 후의 차이는 최종 %TCB(XS%) 값의 기초를 제공하였다. TCB 가용부 값은 충분한 중합체를 생산한 셀에 대해서만 측정하였다.

표 1

촉매 성능

| 촉매 | SDA | ALA | Al/(SDA+ALA) (mol/mol) | SDA/ALA/Ti (mol/mol/mol) | SDA/ALA (mol%) | 온도 (℃) | 활성 (kg/g/시간) | | | | 평균 활성 (kg/g/시간) | 정규화된 활성 (kg/g/시간) | $A_T/A_{67}$ (%) | 평균 XS (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| B | DCPDMS | | 3.0 | 30/0/1 | 100/0 | 67 | 12.31 | 10.34 | 10.40 | | 11.02 | 11.02 | 100 | 3.19 |
| | | | | | | 100 | 2.79 | 3.08 | 2.72 | | 2.86 | 5.33 | 50 | 3.99 |
| | | | | | | 115 | 1.02 | 1.08 | 0.82 | | 0.97 | 2.33 | 21 | |
| | DCPDMP | PEEB | 3.0 | 1.5/28.5/1 | 5/95 | 67 | 13.34 | 14.04 | 12.14 | | 13.17 | 13.17 | 100 | 2.63 |
| | | | | | | 100 | 0.75 | 0.83 | 0.94 | | 0.84 | 1.62 | 12 | |
| | | | | | | 115 | 0.22 | 0.22 | 0.21 | | 0.22 | 0.52 | 4 | |
| | MChDMS | | 3.0 | 30/0/1 | 100/0 | 67 | 15.30 | 13.61 | 14.57 | | 14.49 | 14.49 | 100 | 3.02 |
| | | | | | | 100 | 2.59 | 2.96 | 2.84 | | 2.80 | 5.40 | 37 | 3.54 |
| | | | | | | 115 | 1.25 | 1.26 | 1.11 | | 1.21 | 2.88 | 20 | 4.77 |
| | MChDMS | PEEB | 3.0 | 1.5/28.5/1 | 5/95 | 67 | 13.95 | 16.77 | 14.25 | | 14.99 | 14.99 | 100 | 4.87 |
| | | | | | | 100 | 0.61 | 0.85 | 0.67 | 0.85 | 0.75 | 1.44 | 10 | |
| | | | | | | 115 | 0.19 | 0.21 | 0.14 | 0.24 | 0.20 | 0.47 | 3 | |
| C | MChDMS | | 3.0 | 30/0/1 | 100/0 | 67 | 8.09 | 7.05 | 5.10 | | 6.75 | 6.75 | 100 | 2.53 |
| | | | | | | 100 | 0.88 | 0.83 | 1.04 | | 0.92 | 1.77 | 26 | 6.03 |
| | | | | | | 115 | 0.32 | 0.26 | 0.27 | | 0.28 | 0.68 | 10 | |
| | MChDMS | PEEB | 3.0 | 1.5/28.5/1 | 5/95 | 67 | 7.65 | 6.14 | 6.87 | | 6.89 | 6.89 | 100 | 2.85 |
| | | | | | | 100 | 0.48 | 0.33 | 0.41 | | 0.41 | 0.78 | 11 | |
| | | | | | | 115 | 0.05 | 0.04 | 0.08 | | 0.06 | 0.14 | 2 | |
| F | MChDMS | | 3.0 | 30/0/1 | 100/0 | 67 | 9.86 | 10.40 | 8.66 | | 9.64 | 9.64 | 100 | 3.48 |
| | | | | | | 100 | 1.85 | 1.54 | 1.63 | | 1.67 | 3.23 | 34 | 5.25 |
| | | | | | | 115 | 0.50 | 0.44 | 0.52 | | 0.49 | 1.16 | 12 | |
| | MChDMS | PEEB | 3.0 | 1.5/28.5/1 | 5/95 | 67 | 15.73 | 14.75 | 12.77 | | 14.42 | 14.42 | 100 | 4.17 |
| | | | | | | 100 | 1.63 | 1.41 | 1.59 | | 1.54 | 2.98 | 21 | 7.23 |
| | | | | | | 115 | 0.72 | 0.74 | 0.90 | | 0.79 | 1.88 | 13 | |
| G | DCPDMS | | 3.0 | 30/0/1 | 100/0 | 67 | 5.05 | 4.38 | 5.03 | | 4.82 | 4.82 | 100 | 1.32 |
| | | | | | | 100 | 0.80 | 0.96 | 0.66 | | 0.81 | 1.56 | 32 | 2.61 |
| | | | | | | 115 | 0.33 | 0.26 | 0.25 | | 0.28 | 0.67 | 14 | |
| | DCPDMP | PEEB | 3.0 | 1.5/28.5/1 | 5/95 | 67 | 6.95 | 5.40 | 5.66 | | 6.00 | 6.00 | 100 | 1.20 |
| | | | | | | 100 | 0.23 | 0.97 | 0.60 | | 0.60 | 1.16 | 19 | 2.85 |
| | | | | | | 115 | 0.28 | 0.38 | 0.28 | | 0.31 | 0.75 | 12 | |
| A | TMPY | | 3.0 | 30/0/1 | 100/0 | 67 | 13.78 | 10.29 | | | 12.04 | 12.04 | 100 | 14.23 |
| | | | | | | 100 | 5.67 | 5.35 | 4.35 | | 5.12 | 9.89 | 82 | 13.20 |
| | | | | | | 115 | 2.38 | 2.68 | 2.45 | | 2.50 | 5.98 | 50 | 23.18 |
| | TMPY | PEEB | 3.0 | 1.5/28.5/1 | 5/95 | 67 | 8.45 | 8.50 | | | 8.48 | 8.48 | 100 | 8.01 |
| | | | | | | 100 | 0.60 | 0.56 | 0.69 | | 0.62 | 1.19 | 14 | |
| | | | | | | 115 | 0.31 | 0.19 | 0.23 | | 0.24 | 0.58 | 7 | |
| | TMPY | DiBDMP | 3.0 | 1.5/28.5/1 | 5/95 | 67 | 6.17 | 6.51 | 8.66 | 7.11 | 7.11 | 7.11 | 100 | 5.93 |
| | | | | | | 100 | 1.10 | 0.93 | 1.09 | | 1.04 | 2.01 | 28 | |
| | | | | | | 115 | 0.48 | 0.46 | 0.52 | | 0.49 | 1.16 | 16 | |
| A | MChDMS | | 3.0 | 30/0/1 | 100/0 | 67 | 4.51 | 5.59 | 7.04 | | 5.71 | 5.71 | 100 | 6.75 |
| | | | | | | 100 | 1.71 | 1.39 | 1.43 | | 1.51 | 2.91 | 51 | 7.78 |
| | | | | | | 115 | 0.55 | 0.64 | 0.60 | | 0.60 | 1.43 | 25 | |
| | MChDMS | PEEB | 3.0 | 1.5/28.5/1 | 5/95 | 67 | 3.67 | 5.52 | 4.42 | | 4.54 | 4.54 | 100 | 7.68 |
| | | | | | | 100 | 0.21 | 0.31 | 0.25 | | 0.26 | 0.50 | 11 | |
| | | | | | | 115 | 0.09 | 0.08 | 0.04 | | 0.07 | 0.17 | 4 | |
| D | DCPDMS | | 3.0 | 30/0/1 | 100/0 | 67 | 5.95 | 4.96 | 5.43 | | 5.45 | 5.45 | 100 | 1.96 |
| | | | | | | 100 | 2.83 | 1.19 | 0.96 | | 1.66 | 3.20 | 59 | 3.78 |
| | | | | | | 115 | 0.24 | 0.31 | 0.61 | | 0.39 | 0.92 | 17 | |
| | DCPDMP | S-191 | 16.7 | 3/27/1 | 10/90 | 67 | 7.20 | 7.52 | 7.17 | 8.27 | 7.54 | 7.54 | 100 | 2.90 |
| | | | | | | 100 | 0.08 | 0.08 | 0.09 | 0.07 | 0.08 | 0.15 | 2 | |
| | | | | | | 115 | 0.09 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.20 | 3 | |
| D | MChDMS | | 3.0 | 30/0/1 | 100/0 | 67 | 7.65 | 8.48 | 7.50 | | 7.88 | 7.88 | 100 | 2.77 |
| | | | | | | 100 | 2.26 | 1.49 | 1.25 | | 1.67 | 3.22 | 41 | 4.45 |
| | | | | | | 115 | 0.46 | 0.43 | 0.49 | | 0.46 | 1.10 | 14 | |
| | MChDMS | PEEB | 3.0 | 1.5/28.5/1 | 5/95 | 67 | 7.90 | 9.10 | 9.67 | | 8.89 | 8.89 | 100 | 3.28 |
| | | | | | | 100 | 0.66 | 0.49 | 0.62 | 0.50 | 0.57 | 1.10 | 12 | |
| | | | | | | 115 | 0.11 | 0.12 | 0.09 | 0.12 | 0.11 | 0.26 | 3 | |
| E | MChDMS | | 3.0 | 30/0/1 | 100/0 | 67 | 8.54 | 8.64 | 7.97 | | 8.38 | 8.38 | 100 | 3.09 |
| | | | | | | 100 | 2.38 | 1.97 | 1.62 | | 1.99 | 3.84 | 46 | 1.36 |
| | | | | | | 115 | 0.66 | 0.81 | 0.66 | | 0.71 | 1.70 | 20 | 2.70 |
| | MChDMS | PEEB | 3.0 | 1.5/28.5/1 | 5/95 | 67 | 14.89 | 5.38 | 7.50 | | 9.19 | 9.19 | 100 | 4.38 |
| | | | | | | 100 | 0.70 | 0.57 | 0.42 | 1.18 | 0.72 | 1.38 | 15 | 4.34 |
| | | | | | | 115 | 0.09 | 0.22 | 0.11 | 0.14 | 0.14 | 0.33 | 4 | |

DCPDMP 2,2-디시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판
DCPDMS 디시클로펜틸디메톡시실란
DiBDMP 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판
MCh DMS메틸시클로헥실디메톡시실란
PEEB 에틸 p-에톡시벤조에이트
S-191 POE(15)코코 지방산 에스테르
TMPY 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

[0135]

[0136] 표 1의 자료는 SDA의 일부가 ALA로 대체되는 경우에 상승된 온도, 예컨대, 100 ℃ 및 115 ℃에서 촉매 활성이 실질적으로 감소되지만, 높은 촉매 활성 및 입체 선택성이 유지된다는 것을 나타낸다.

[0137] 미국 특허법 실시의 목적에 따라, 여기서 인용된 임의의 특허, 특허 출원 또는 공보의 내용, 특히 구조, 합성 기법 및 해당 분야의 통상적인 지식의 개시내용은, 전체로써 본원에 참조문헌으로 삽입되었다. 여기서 설명된 현재 바람직한 실시태양들의 다양한 수정 및 변형이 당업자에게 자명할 것임이 이해되어야한다. 이러한 수정 및 변형은 본 개시내용의 사상 및 범위를 벗어나지 않고, 또한 그것의 목적하는 장점을 약화시키지 않고 만들어질 수 있다. 따라서 이러한 수정 및 변형은 첨부된 청구항에 포함되도록 의도되었다.

[0138]