



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년02월25일
(11) 등록번호 10-1017081
(24) 등록일자 2011년02월16일

(51) Int. Cl.
C08F 4/64 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7025033
(22) 출원일자(국제출원일자) 2005년04월29일
심사청구일자 2008년05월02일
(85) 번역문제출일자 2006년11월28일
(65) 공개번호 10-2007-0015600
(43) 공개일자 2007년02월05일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2005/000598
(87) 국제공개번호 WO 2005/105858
국제공개일자 2005년11월10일
(30) 우선권주장
200410037418.6 2004년04월30일 중국(CN)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
WO2003068828 A1*
KR1020040091007 A
US06617278 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
베이징 리서치 인스티튜트 오브 케미컬 인터스트리, 차이나 페트로리움 앤드 케미컬 코퍼레이션
중국 베이징 100013 차오양 디스트릭트 베이산후안 이스트 로드 넘버 14
차이나 페트로리움 앤드 케미컬 코퍼레이션
중국 100728 베이징 차오양 디스트릭트 차오양멘 노쓰 스트리트 22
(72) 발명자
가오 밍즈
중국 베이징 10013 차오양 디스트릭트 베이산후안 이스트로드 넘버 14
리우 하이타오
중국 베이징 10013 차오양 디스트릭트 베이산후안 이스트로드 넘버 14
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리엔목특허법인

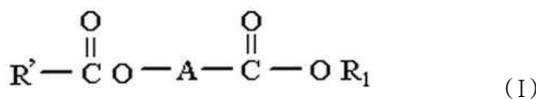
전체 청구항 수 : 총 33 항

심사관 : 김선아

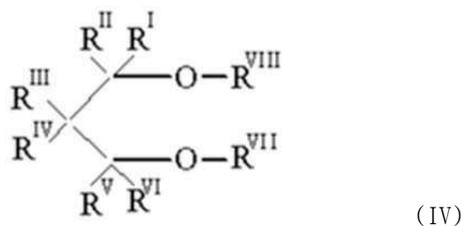
(54) 올레핀 중합 반응용 촉매 성분 및 이의 촉매

(57) 요약

본 발명은 올레핀 CH₂=CHR의 중합용 촉매 성분을 제공한다. 여기서 R은 수소 또는 C₁-C₁₂ 알킬 또는 아릴이고, 상기 촉매 성분은 마그네슘, 티타늄, 할로겐 및 화학식 (I)의 이염기성 에스테르 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 전자 주개 화합물 (a)을 포함하고, 상기 촉매 성분은 선택적으로 지방족 디카르복실에스테르 및 방향족 디카르복실에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 전자 주개 화합물 (b), 및/또는 화학식 (IV)의 1,3-디에테르 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 전자 주개 화합물 (c)을 더 포함한다:



여기서, R₁, R' 및 A는 상세한 설명에 정의된 바와 같고,



여기서 R^I-R^{VIII}은 상세한 설명에 정의된 바와 같다. 본 발명은 상기 촉매 성분을 포함하는 촉매도 제공한다.

(72) 발명자

리 티엔이

중국 베이징 10013 차오양 디스트릭트 베이산훤안
이스트로드 넘버 14

리 시엔중

중국 베이징 10013 차오양 디스트릭트 베이산훤안
이스트로드 넘버 14

리 창시우

중국 베이징 10013 차오양 디스트릭트 베이산훤안
이스트로드 넘버 14

리 지위

중국 베이징 10013 차오양 디스트릭트 베이산훤안
이스트로드 넘버 14

싱 링옌

중국 베이징 10013 차오양 디스트릭트 베이산훤안
이스트로드 넘버 14

양 쥐시우

중국 베이징 10013 차오양 디스트릭트 베이산훤안
이스트로드 넘버 14

마 징

중국 베이징 10013 차오양 디스트릭트 베이산훤안
이스트로드 넘버 14

왕 샤오둥

중국 베이징 10013 차오양 디스트릭트 베이산훤안
이스트로드 넘버 14

딩 충민

중국 베이징 10013 차오양 디스트릭트 베이산훤안
이스트로드 넘버 14

(30) 우선권주장

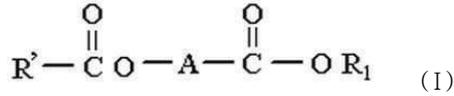
200510000481.7 2005년01월13일 중국(CN)

200510000482.1 2005년01월13일 중국(CN)

특허청구의 범위

청구항 1

마그네슘, 티타늄, 할로젠 및 전자 주게 화합물 (a)를 포함하는 올레핀 중합용 촉매 성분으로서, 상기 전자 주게 화합물 (a)는 화학식 (I)의 이염기성 에스테르 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고:



여기서, R₁ 및 R' 그룹은, 동일하거나 다른 것으로서, 치환되거나 비치환된, C₁-C₂₀ 직선형 또는 분지형 알킬, C₃-C₂₀ 사이클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알카릴(alkaryl), C₇-C₂₀ 아랄킬(aralkyl), C₂-C₁₀ 알케닐(alkenyl), 및 C₁₀-C₂₀ 축합 방향족 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택되며; A는 2가 연결기로서 이 연결기의 두 개의 자유 라디칼 사이의 사슬 길이가 1-10 개의 탄소 원자인 연결기이며, 상기 2가 연결기의 하나 이상의 탄소 원자는 질소, 산소, 황, 실리콘, 및 인으로 이루어진 군으로부터 선택된 헤테로-원자로 대체(replace)될 수 있으며, 상기 2가 연결기의 탄소 원자(들) 및 헤테로-원자(들) 중 적어도 하나는 직선형 또는 분지형 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 알카릴, 아랄킬, 알케닐, 축합 방향족 그룹, 및 에스테르 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기를 가질 수 있고, 상기 치환기는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 가지며, 2 이상의 상기 치환기는 함께 연결되어 포화 또는 불포화된 모노사이클 또는 폴리사이클 링을 형성하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 (I)에서, A는 2가 연결기로서 이 연결기의 두 개의 자유 라디칼 사이의 사슬 길이가 1-6 개의 탄소 원자인 연결기이며, 상기 2가 연결기의 탄소 원자(들)은 직선형 또는 분지형 C₁-C₁₀의 알킬, C₃-C₁₀의 사이클로알킬, C₆-C₁₀의 아릴, C₇-C₁₀의 알카릴, C₇-C₁₀의 아랄킬, 및 C₂-C₁₀의 알케닐로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기를 가질 수 있는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 3

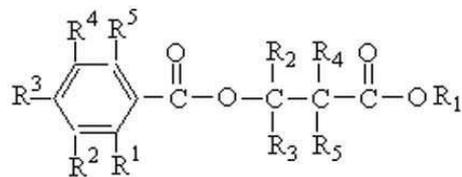
제1항에 있어서, 상기 화학식 (I)에서, R₁ 및 R' 그룹은, 동일하거나 다른 것으로서, 치환 또는 비치환된, C₁-C₁₀ 직선형 또는 분지형 알킬, C₆-C₁₀ 아릴, C₇-C₁₀ 알카릴, 및 C₇-C₁₀ 아랄킬로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 화학식 (I)에서, R' 그룹은 C₆-C₁₀ 아릴, C₇-C₁₀ 알카릴, 및 C₇-C₁₀ 아랄킬로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 전자 주게 화합물 (a)는 화학식 (II)의 이염기성 에스테르 화합물로서:



(II)

여기서 R₁은 C₁-C₂₀의 비치환 또는 할로젠-치환된 알킬, 또는 C₆-C₂₀의 비치환 또는 할로젠-치환된 아릴 또는 알카릴이고;

R₂₋₅는, 동일하거나 다른 것으로서, 수소 또는 C₁-C₄의 직선형 또는 분지형 알킬이고;

R¹⁻⁵는 동일하거나 다른 것으로서, 수소, 할로젠, C₁-C₁₀의 비치환 또는 할로젠-치환된 알킬, 또는 C₆-C₂₀의 비치환 또는 할로젠-치환된 아릴 또는 알카릴 또는 아랄킬이고,

상기 할로젠은 F, Cl 및 Br로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 6

제5항에 있어서, 화학식 (II)에서, R₁이 C₂-C₁₀의 직선형 또는 분지형 알킬 또는 C₆-C₂₀의 알카릴인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 7

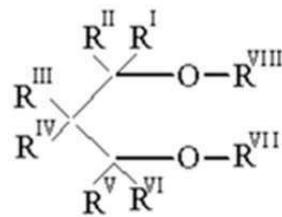
제5항에 있어서, 화학식 (II)에서, R₁이 C₂-C₆의 직선형 또는 분지형 알킬인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 8

제5항에 있어서, 화학식 (II)에서, R¹⁻⁵ 그룹은, 동일하거나 다른 것으로서, 수소, 또는 C₁-C₆의 직선형 또는 분지형, 비치환 또는 할로젠-치환된 알킬인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 9

제1항에 있어서, 화학식 (IV)의 1,3-디에테르 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 전자 주개 화합물 (c)을 더 포함하는 올레핀 중합용 촉매 성분으로서

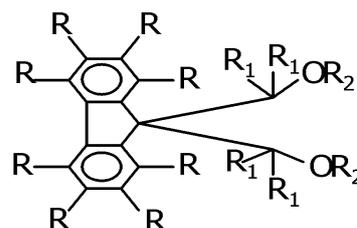


(IV)

여기서, R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V 및 R^{VI}은, 동일하거나 다른 것으로서, 수소, 할로젠, 직선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 사이클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알카릴 및 C₇-C₂₀ 아랄킬로 이루어진 군으로부터 선택되며, R^{VII} 및 R^{VIII}는, 동일하거나 다른 것으로서, 직선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 사이클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알카릴 및 C₇-C₂₀ 아랄킬로 이루어진 군으로부터 선택되며; 및 그룹 R^I 내지 R^{VI}이 서로 연결되어 링을 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 전자 주개 화합물 (c)는 화학식 (VI)의 1,3-디에테르 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 성분:



(VI)

여기서, R 그룹은, 동일하거나 다른 것으로서, 수소, 할로젠, 직선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 사이클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알카릴 및 C₇-C₂₀ 아랄킬로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R₁ 그룹은, 동일하거나 다른 것으로서, 수소, 할로젠, 직선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 사이클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알카릴 및 C₇-C₂₀ 아랄킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R₂ 그룹은, 동일하거나 다른 것으로서, 직선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 사이클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알카릴 및 C₇-C₂₀ 아랄킬로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 11

제 9항에 있어서, 상기 전자 주개 화합물 (c)에 대한 상기 전자 주개 화합물 (a)의 몰 비가 0.01 내지 100의 범위인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 12

제 11항에 있어서, 상기 전자 주개 화합물 (c)에 대한 상기 전자 주개 화합물 (a)의 몰 비가 0.05 내지 1의 범위인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 전자 주개 화합물 (c)에 대한 상기 전자 주개 화합물 (a)의 몰 비가 0.1 내지 0.4의 범위인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 14

제 1항에 있어서, 지방족 디카르복실 에스테르 및 방향족 디카르복실 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 전자 주개 화합물 (b)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 15

제 14항에 있어서, 상기 전자 주개 화합물 (b)는 디알킬 프탈레이트(dialkyl phthalates)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 16

제 14항에 있어서, 상기 전자 주개 화합물 (b)에 대한 상기 전자 주개 화합물 (a)의 몰 비가 0.01 내지 100의 범위인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 17

제 16항에 있어서, 상기 전자 주개 화합물 (b)에 대한 상기 전자 주개 화합물 (a)의 몰 비가 0.05 내지 1의 범위인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 18

제 17항에 있어서, 상기 전자 주개 화합물 (b)에 대한 상기 전자 주개 화합물 (a)의 몰 비가 0.1 내지 0.3의 범위인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 19

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서, 티타늄 화합물, 마그네슘 화합물, 및 상기 전자 주개 화합물 (a)의 반응 생성물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매 성분으로서,

상기 마그네슘 화합물은 마그네슘 디할라이드, 마그네슘 알콕사이드, 마그네슘 디할라이드의 마그네슘 알킬, 물 또는 알코올 착물, 및 마그네슘 디할라이드의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 1 개 또는 2 개의 할로젠 원자는 알콕시 또는 할로젠화된 알콕시, 및 그들의 혼합물로 대체되고;

상기 티타늄 화합물은 화학식 $TiX_n(OR)_{4-n}$ 로 표현되고, 여기서 R(들)은 독립적으로 1 내지 20 탄소 원자를 갖는

히드록카르빌(hydrocarbyl)이고, X(들)은 독립적으로 할로젠이며, n은 1 내지 4의 정수인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 20

제 14항 내지 제 18항 중 어느 한 항에 있어서, 티타늄 화합물, 마그네슘 화합물, 상기 전자 주개 화합물 (a), 및 전자 주개 화합물 (b)의 반응 생성물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매 성분으로서,

상기 마그네슘 화합물은 마그네슘 디할라이드, 마그네슘 알콕사이드, 마그네슘 디할라이드의 마그네슘 알킬, 물 또는 알코올 착물, 및 마그네슘 디할라이드의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 1 개 또는 2 개의 할로젠 원자는 알콕시 또는 할로젠화된 알콕시, 및 그들의 혼합물로 대체되고;

상기 티타늄 화합물은 화학식 $TiX_n(OR)_{4-n}$ 로 표현되고, 여기서 R(들)은 독립적으로 1 내지 20 탄소 원자를 갖는 히드록카르빌(hydrocarbyl)이고, X(들)은 독립적으로 할로젠이며, n은 1 내지 4의 정수인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 21

제 9항 내지 제 13항 중 어느 한 항에 있어서, 티타늄 화합물, 마그네슘 화합물, 상기 전자 주개 화합물 (a), 및 전자 주개 화합물 (c)의 반응 생성물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매 성분으로서,

상기 마그네슘 화합물은 마그네슘 디할라이드, 마그네슘 알콕사이드, 마그네슘 디할라이드의 마그네슘 알킬, 물 또는 알코올 착물, 및 마그네슘 디할라이드의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 1 개 또는 2 개의 할로젠 원자는 알콕시 또는 할로젠화된 알콕시, 및 그들의 혼합물로 대체되고;

상기 티타늄 화합물은 화학식 $TiX_n(OR)_{4-n}$ 로 표현되고, 여기서 R(들)은 독립적으로 1 내지 20 탄소 원자를 갖는 히드록카르빌(hydrocarbyl)이고, X(들)은 독립적으로 할로젠이며, n은 1 내지 4의 정수인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 22

제19항에 있어서, 상기 촉매 성분의 제조 과정에서, 사용되는 상기 마그네슘 화합물이 유기 에폭시 화합물 및 유기 인 화합물을 포함하는 용매 시스템에 용해되는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 유기 에폭시 화합물은 지방족 에폭시 화합물 및 디에폭시 화합물, 할로젠화된 지방족 에폭시 화합물 및 디에폭시 화합물, 글리시딜 에테르(glycidyl ether), 및 사이클릭 에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상으로서 2 내지 8 탄소 원자를 갖는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 24

제22항에 있어서, 상기 유기 인 화합물은 오르토티인산(orthophosphoric acid) 및 아인산(phosphrous acid)의 히드록카르빌 에스테르 및 할로젠화된 히드록카르빌 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 25

제22항에 있어서, 사용되는 상기 마그네슘 화합물은 마그네슘 디할라이드의 알코올 착물인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 성분.

청구항 26

올레핀 $CH_2=CHR$ 의 중합용 촉매로서(R은 수소 또는 C_1-C_{12} 알킬 또는 아릴기), :

(aa) 제1항 내지 제18항 중 어느 한 항의 촉매 성분; 및

(bb) 알킬 알루미늄 화합물;

의 반응 생성물을 포함하는 올레핀 $CH_2=CHR$ 의 중합용 촉매.

청구항 27

올레핀 $CH_2=CHR$ 의 중합용 촉매로서(R은 수소 또는 C_1-C_{12} 알킬 또는 아릴기), :

(aa) 제1항 내지 제18항 중 어느 한 항의 촉매 성분;

(bb) 알킬 알루미늄 화합물; 및

(cc) 외부 전자 주개 화합물

의 반응 생성물을 포함하는 올레핀 $CH_2=CHR$ 의 중합용 촉매.

청구항 28

올레핀 $CH_2=CHR$ 의 중합용 예비중합된 촉매로서(R은 수소 또는 C_1-C_{12} 알킬 또는 아릴기), 제26항에 따른 촉매 존재하에서 올레핀을 예비중합하여 얻은 예비중합체(prepolymer)를 포함하며, 고체 촉매 성분의 1 그램 당 올레핀 폴리머 0.1-1000 그램의 예비중합 곱(prepolymerization times)를 갖는 올레핀 $CH_2=CHR$ 의 중합용 예비중합된 촉매.

청구항 29

올레핀 $CH_2=CHR$ 의 중합용 예비중합된 촉매로서(R은 수소 또는 C_1-C_{12} 알킬 또는 아릴기), 제27항에 따른 촉매 존재하에서 올레핀을 예비중합하여 얻은 예비중합체(prepolymer)를 포함하며, 고체 촉매 성분의 1 그램 당 올레핀 폴리머 0.1-1000 그램의 예비중합 곱(prepolymerization times)를 갖는 올레핀 $CH_2=CHR$ 의 중합용 예비중합된 촉매.

청구항 30

올레핀 $CH_2=CHR$ 의 중합 공정으로서(R은 수소 또는 C_1-C_{12} 알킬 또는 아릴기), 상기 올레핀을 중합 조건하에서 제26항의 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는 올레핀 $CH_2=CHR$ 의 중합 공정.

청구항 31

올레핀 $CH_2=CHR$ 의 중합 공정으로서(R은 수소 또는 C_1-C_{12} 알킬 또는 아릴기), 상기 올레핀 및 공단량체(comonomer)를 중합 조건하에서 제26항의 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는 올레핀 $CH_2=CHR$ 의 중합 공정.

청구항 32

올레핀 $CH_2=CHR$ 의 중합 공정으로서(R은 수소 또는 C_1-C_{12} 알킬 또는 아릴기), 상기 올레핀을 중합 조건하에서 제28항의 예비중합된 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는 올레핀 $CH_2=CHR$ 의 중합 공정.

청구항 33

올레핀 $CH_2=CHR$ 의 중합 공정으로서(R은 수소 또는 C_1-C_{12} 알킬 또는 아릴기), 상기 올레핀 및 공단량체(comonomer)를 중합 조건하에서 제28항의 예비중합된 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는 올레핀 $CH_2=CHR$ 의 중합 공정.

명세서

기술분야

[0001] 본 출원은 2004년 4월 30일에 출원된 중국 특허 출원 2004100374186호, 2005년 1월 13일에 출원된 2005100004821호, 및 2005년 1월 13일에 출원된 2005100004817호의 이익을 주장하며, 상기 출원들은 인용에 의하여 그리고 모든 목적을 위하여 그 전체가 여기에 통합된다.

[0002] 본 발명은 특별한 구조를 갖는 이염기성 에스테르(dibasic ester) 성분을 포함하는 올레핀 중합용 고체 촉매 성

분, 이를 포함하는 촉매, 및 올레핀 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 의 중합에 상기 촉매를 사용하는 것에 관한 것으로서, 여기서 R은 수소 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬 또는 아릴기이다. 구체적으로는, 상기 촉매가 프로필렌의 중합에 사용되는 경우, 더 높은 이소택틱성(isotacticity) 및 더 넓은 분자량 분포를 갖는 폴리머가 더 높은 수율로 얻어질 수 있다.

배경 기술

[0003] 마그네슘, 티타늄, 할로젠 및 전자 주개(electron donor)를 기본 성분으로 갖는 고체 티타늄 촉매 성분이 올레핀 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 의 중합에 사용될 수 있으며, 특히 3 이상의 탄소 원자를 갖는 알파-올레핀의 중합의 경우, 더 높은 수율로 더 높은 이소택틱(isotactic) 폴리머가 얻어질 수 있다는 것은 잘 알려져 있다. 전자 주개 (electron donor: ED) 화합물은 촉매 성분의 필수불가결한 성분 중의 하나이고, 내부(inter) ED 화합물의 개발과 함께, 폴리올레핀 촉매는 계속 개선되고 있다.

[0004] 현재까지, 많은 여러 ED 화합물들이 개시되었는데, 예를 들어, 폴리카르복실산, 모노카르복실 에스테르 또는 폴리카르복실 에스테르, 무수물, 케톤, 모노에테르 또는 폴리에테르, 알코올, 아민, 및 그들의 유도체들이 있고, 이들 중 디-n-부틸 프탈레이트 또는 디이소부틸프탈레이트 같은, 방향족 디카르복실 에스테르(cf. CN85100997 A)가 일반적으로 사용된다. ED 화합물에 대해서는 또한 EP 0045977 (프탈레이트); CN1042547A, EP0361493, EP0728724 (1,3-디에테르 화합물); CN1054139A, CN1105671A (1,3-디케톤 화합물); CN1236732, CN1236733, CN1236734, CN1292800 (특정된 치환된 말로네이트), PCT 국제 출원 WO 0063261 (숙시네이트(succinates)), PCT 국제 출원 W00055215 (β -치환된글루타레이트), CN1242780 (시아노-에스테르), CN1087918 (디아민), PCT 국제 출원 W003022894 (말레이트(maleates)), CN1436766A, CN1436796A (특정한

[0005] 종류의 폴리올 에스테르)를 참조하라.

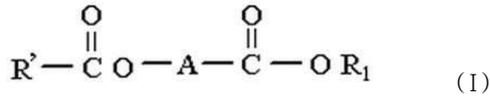
[0006] 그러나, 상기 언급한 출원들에 개시된 촉매들은 올레핀 중합의 사용에 있어서 몇몇 단점을 갖는다. 본 발명자들은 뛰어난 일반적인 성능을 발휘하는 올레핀 중합용 촉매가 내부 ED로서 새로운 이염기성 에스테르 화합물을 사용하여 얻어질 수 있다는 것을 발견하였다. 프로필렌 중합에 사용되는 경우, 상기 촉매는 만족스러운 중합 활성(polymerization activity) 및 우수한 수소 감응(hydrogen response)을 보이며, 생성된 폴리머는 더 높은 입체선택성(stereoselectivity) 및 더 넓은 분자량 분포 (MWD)를 갖는다. 이러한 특성들은 폴리머의 다른 등급(grade)의 개발에 있어서 요구된다.

[0007] 또한, 종래 기술에 있어서, 촉매의 일반적인 성능을 향상시키기 위해 일반적으로 사용되는 접근방법은 촉매제에 있어서 하나 이상의 ED 화합물을 사용하는 것이다. 예를 들어, CN1268957A 는 촉매의 제조에 있어서 두 가지 ED 화합물의 사용을 개시하는데, 여기서 하나의 ED 화합물은 2 이상의 에테르 결합을 포함하는 에테르 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 다른 ED 화합물은 모노카르복실산 또는 폴리카르복실산의 에스테르 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 그렇게 제조된 촉매는 더 높은 중합 활성을 보이고, 생성된 폴리프로필렌 수지는 더 높은 자일렌 불용 함량 및 더 낮은 결정성(crystallinity)을 가지는데, 그래서 상기 폴리머는 이축 배향(bi-oriented) 폴리프로필렌 필름 (BOPP)을 제조하기에 적합하다. 다른 예로서, W003/002617 은 촉매의 제조에 있어서 처음에, 예를 들어 에틸 벤조에이트 같은, 일관능성 화합물 (monofunctional compound)을 소량 첨가하고, 이어서 다른 ED 화합물을 첨가하는 것을 제안한다. 비록 그렇게 얻어진 촉매가 상기 일관능성 화합물을 거의 포함하지 않거나 탐지할 수 없을 정도로 포함한다고 하더라도, 상기 촉매는 향상된 촉매 성능 및 용융흐름 지수 (melt flow index) 특성을 보인다. 상기 촉매의 특성이 이러한 방법으로 어느 정도 개선되었다고 하더라도, 상기 촉매는 아직 상기 폴리머의 MWD 견지에서 만족스럽지는 않다.

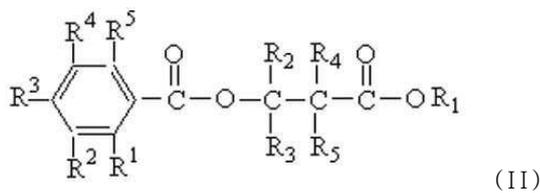
[0008] 본 발명자들은 뛰어난 일반적인 성능을 발휘하는 촉매 성분 및 촉매가 올레핀 중합용 촉매에서 내부 ED 로서 상기 이염기성 에스테르 화합물 및 1,3-디에테르 화합물 또는 프탈레이트 에스테르 화합물을 사용함으로써 얻어질 수 있다는 것을 발견했다. 올레핀 중합, 특히 프로필렌 중합에 사용되는 경우, 이 촉매는 더 높은 중합 활성을 발휘하며, 생성되는 폴리머는 더 넓은 MWD를 갖는다.

발명의 상세한 설명

[0009] 본 발명의 첫번째 목적은 올레핀 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 중합용 촉매 성분을 제공하는 것으로서, 여기서 R은 수소 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬 또는 아릴기이고, 상기 촉매 성분은 마그네슘, 티타늄, 할로젠 및 전자 주개 화합물 (a)를 포함하는데, 여기서 상기 전자 주개 화합물 (a)는 화학식 (I)의 이염기성 에스테르 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상으로서:



- [0010]
- [0011] 여기서, R₁ 및 R' 그룹은, 동일하거나 다른 것으로서, 치환되거나 비치환된, C₁-C₂₀의 직선형 또는 분지형 알킬, C₃-C₂₀의 사이클로알킬, C₆-C₂₀의 아릴, C₇-C₂₀의 알카릴(alkaryl), C₇-C₂₀의 아랄킬(aralkyl), C₂-C₁₀의 알케닐(alkenyl), 및 C₁₀-C₂₀의 축합 방향족 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택된다; A는 2가 연결기로서 이 연결기의 두 개의 자유 라디칼 사이의 사슬 길이가 1-10 탄소 원자인 연결기이며, 상기 2가 연결기의 하나 이상의 탄소 원자는 질소, 산소, 황, 실리콘, 및 인으로 이루어진 군으로부터 선택된 헤테로-원자로 대체(replace)될 수 있으며, 상기 2가 연결기의 탄소 원자(들) 및 선택적인 헤테로-원자(들)은 직선형 또는 분지형 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 알카릴, 아랄킬, 알케닐, 축합 방향족그룹, 및 에스테르 그룹으로부터 선택된 치환기를 가질 수 있고, 상기 치환기는 1 내지 20 탄소 원자를 가지며, 2 이상의 상기 치환기는 선택적으로 함께 연결되어 포화 또는 불포화된 모노사이클 또는 폴리사이클 링을 형성한다.
- [0012] 여기에 사용되는 용어 "중합"은 단일중합 및 공중합을 포함한다. 여기에 사용되는 용어 "폴리머"는 호모폴리머, 코폴리머 및 터폴리머(terpolymer)를 포함한다.
- [0013] 여기에 사용되는 용어 "촉매 성분"은 주촉매 성분 또는 예비-촉매를 뜻하며, 이는 조촉매(cocatalyst)성분 및 선택적인 외부 ED 화합물과 함께, 올레핀 중합용 촉매를 형성한다.
- [0014] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 화학식 (I)에서는, R₁ 및 R' 그룹은, 동일하거나 다른 것으로서, 치환되거나 비치환된, C₁-C₁₀ 직선형 또는 분지형 알킬, C₆-C₁₀의 아릴, C₇-C₁₀의 알카릴, 및 C₇-C₁₀의 아랄킬로 이루어진 군으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게, 화학식 (I)에서는, R' 그룹은 C₆-C₁₀의 아릴, C₇-C₁₀의 알카릴, 및 C₇-C₁₀의 아랄킬로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0015] 본 발명의 다른 바람직한 구현예에서, 화학식 (I)에서는, A는 2가 연결기로서 이 연결기의 두 개의 자유 라디칼 사이의 사슬 길이가 1-6 탄소 원자인 연결기이며, 상기 2가 연결기의 탄소 원자(들)은 직선형 또는 분지형인 C₁-C₁₀의 알킬, C₃-C₁₀의 사이클로알킬, C₆-C₁₀의 아릴, C₇-C₁₀의 알카릴, C₇-C₁₀의 아랄킬, 및 C₂-C₁₀의 알케닐로부터 선택된 치환기를 가질 수 있다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 바람직한 구현예에서, ED 화합물 (a)로서 화학식 (I)의 이염기성 에스테르 화합물에서는, A는 2가 연결기로서 이 연결기의 두 개의 자유 라디칼 사이의 사슬 길이가 2 탄소 원자인 연결기이며, R' 그룹은 치환되거나 비치환된, C₆-C₂₀의 아릴, C₇-C₂₀의 알카릴, 및 C₇-C₂₀의 아랄킬로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0017] 본 발명의 더욱 바람직한 구현예에서, ED 화합물 (a)는 화학식 (II)의 이염기성 에스테르 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된다:



- [0018]
- [0019] 여기서 R₁은 C₁-C₂₀의 비치환되거나 할로젠-치환된 알킬, 또는 C₆-C₂₀의 비치환되거나 할로젠-치환된 아릴 또는 알카릴이고;
- [0020] 동일하거나 다른 R₂₋₅는, 수소 또는 C₁-C₄의 직선형 또는 분지형 알킬이고;
- [0021] 동일하거나 다른 R¹⁻⁵는, 수소, 할로젠, C₁-C₁₀의 비치환되거나 할로젠-치환된 알킬, 또는 C₆-C₂₀의 비치환되거나 할로젠-치환된 아릴 또는 알카릴 또는 아랄킬이다.
- [0022] 할로젠은 F, Cl 및 Br 로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0023] 화학식 (II)에서, R₁은 바람직하게 C₂-C₁₀의 직선형 또는 분지형 알킬 또는 C₆-C₂₀의 알카릴이고, 더욱 바람직

하게 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소-부틸, tert-부틸, 펜틸, 이소펜틸, 헥실 등과 같은 C₂-C₆의 직선형 또는 분지형 알킬이다.

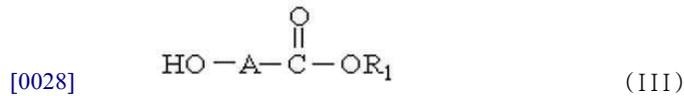
[0024] 화학식 (II)에서, 동일하거나 다른 R¹⁻⁵ 그룹은, 바람직하게 수소, 또는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소-부틸, tert-부틸, 펜틸, 이소펜틸, 헥실 등과 같은 C₁-C₆의 직선형 또는 분지형, 비치환되거나 할로젠-치환된 알킬이다.

[0025] 이염기성 에스테르 화합물의 예들은 다음을 포함하나, 이에 한정되지 않는다:

[0026] 에틸 3-벤조일옥시부티레이트(benzoyloxybutyrate), 에틸 2-메틸-3-벤조일옥시부티레이트, 에틸 2-에틸-3-벤조일옥시부티레이트, 에틸 2-n-프로필-3-벤조일옥시부티레이트, 에틸 2-알릴-3-벤조일옥시부티레이트, 에틸 2-이소프로필-3-벤조일옥시부티레이트, 에틸 2-n-부틸-3-벤조일옥시부티레이트, 에틸 2-이소-부틸-3-벤조일옥시부티레이트, 에틸 2-tert-부틸-3-벤조일옥시부티레이트, 에틸 2-벤질-3-벤조일옥시부티레이트, 에틸 2,2-디메틸-3-벤조일옥시부티레이트, 에틸 3-벤조일옥시발레레이트(benzoyloxyvalerate), 에틸 2-메틸-3-벤조일옥시발레레이트, 에틸 2-에틸-3-벤조일옥시발레레이트, 에틸 2-n-프로필-3-벤조일옥시발레레이트, 에틸 2-알릴-3-벤조일옥시발레레이트, 에틸 2-이소프로필-3-벤조일옥시발레레이트, 에틸 2-n-부틸-3-벤조일옥시발레레이트, 에틸 2-이소-부틸-3-벤조일옥시발레레이트, 에틸 2-tert-부틸-3-벤조일옥시발레레이트, 에틸 2-벤질-3-벤조일옥시발레레이트, 에틸 2,2-디메틸-3-벤조일옥시발레레이트, 에틸 3-벤조일옥시카프로에이트(oxycaproate), 에틸 2-메틸-3-벤조일옥시카프로에이트, 에틸 2-에틸-3-벤조일옥시카프로에이트, 에틸 2-n-프로필-3-벤조일옥시카프로에이트, 에틸 2-알릴-3-벤조일옥시카프로에이트, 에틸 2-이소프로필-3-벤조일옥시카프로에이트, 에틸 2-n-부틸-3-벤조일옥시카프로에이트, 에틸 2-이소-부틸-3-벤조일옥시카프로에이트, 에틸 2-tert-부틸-3-벤조일옥시카프로에이트, 에틸 2-벤질-3-벤조일옥시카프로에이트, 이소프로필 3-벤조일옥시부티레이트(butyrate), 이소프로필 2-메틸-3-벤조일옥시부티레이트, 이소프로필 2-에틸-3-벤조일옥시부티레이트, 이소프로필 2-n-프로필-3-벤조일옥시부티레이트, 이소프로필 2-알릴-3-벤조일옥시부티레이트, 이소프로필 2-이소프로필-3-벤조일옥시부티레이트, 이소프로필 2-n-부틸-3-벤조일옥시부티레이트, 이소프로필 2-이소-부틸-3-벤조일옥시부티레이트, 이소프로필 2-tert-부틸-3-벤조일옥시부티레이트, 이소프로필 2-벤질-3-벤조일옥시부티레이트, 이소프로필 2,2-디메틸-3-벤조일옥시부티레이트, 이소부틸 3-벤조일옥시부티레이트, 이소부틸 2-메틸-3-벤조일옥시부티레이트, 이소부틸 2-에틸-3-벤조일옥시부티레이트, 이소부틸 2-n-프로필-3-벤조일옥시부티레이트, 이소부틸 2-알릴-3-벤조일옥시부티레이트, 이소부틸 2-이소프로필-3-벤조일옥시부티레이트, 이소부틸 2-n-부틸-3-벤조일옥시부티레이트, 이소부틸 2-이소-부틸-3-벤조일옥시부티레이트, 이소부틸 2-tert-부틸-3-벤조일옥시부티레이트, 이소부틸 2-벤질-3-벤조일옥시부티레이트, 이소부틸 2,2-디메틸-3-벤조일옥시부티레이트, 메틸 3-벤조일옥시부티레이트, 메틸 2-메틸-3-벤조일옥시부티레이트, 메틸 2-에틸-3-벤조일옥시부티레이트, 메틸 2-n-프로필-3-벤조일옥시부티레이트, 메틸 2-알릴-3-벤조일옥시부티레이트, 메틸 2-이소프로필-3-벤조일옥시부티레이트, 메틸 2-n-부틸-3-벤조일옥시부티레이트, 메틸 2-이소-부틸-3-벤조일옥시부티레이트, 메틸 2-tert-부틸-3-벤조일옥시부티레이트, 메틸 2-벤질-3-벤조일옥시부티레이트, 메틸 2,2-디메틸-3-벤조일옥시부티레이트, 에틸 3-신나모일옥시부티레이트(cinnamoyloxybutyrate), 에틸 2-메틸-3-신나모일옥시부티레이트, 에틸 2-에틸-3-신나모일옥시부티레이트, 에틸 2-n-프로필-3-신나모일옥시부티레이트, 에틸 2-알릴-3-신나모일옥시부티레이트, 에틸 2-이소프로필-3-신나모일옥시부티레이트, 에틸 2-n-부틸-3-신나모일옥시부티레이트, 에틸 2-이소-부틸-3-신나모일옥시부티레이트, 에틸 2-tert-부틸-3-신나모일옥시부티레이트, 에틸 2-벤질-3-신나모일옥시부티레이트, 에틸 2,2-디메틸-3-신나모일옥시부티레이트, 에틸 3-신나모일옥시발레레이트, 에틸 2-메틸-3-신나모일옥시발레레이트, 에틸 2-에틸-3-신나모일옥시발레레이트, 에틸 2-n-프로필-3-신나모일옥시발레레이트, 에틸 2-알릴-3-신나모일옥시발레레이트, 에틸 2-이소프로필-3-신나모일옥시발레레이트, 에틸 2-n-부틸-3-신나모일옥시발레레이트, 에틸 2-이소-부틸-3-신나모일옥시발레레이트, 에틸 2-tert-부틸-3-신나모일옥시발레레이트, 에틸 2-벤질-3-신나모일옥시발레레이트, 에틸 2,2-디메틸-3-신나모일옥시발레레이트, 에틸 3-신나모일옥시카프로에이트, 에틸 2-메틸-3-신나모일옥시카프로에이트, 에틸 2-에틸-3-신나모일옥시카프로에이트, 에틸 2-n-프로필-3-신나모일옥시카프로에이트, 에틸 2-알릴-3-신나모일옥시카프로에이트, 에틸 2-이소프로필-3-신나모일옥시카프로에이트, 에틸 2-n-부틸-3-신나모일옥시카프로에이트, 에틸 2-이소-부틸-3-신나모일옥시카프로에이트, 에틸 2-tert-부틸-3-신나모일옥시카프로에이트, 에틸 2-벤질-3-신나모일옥시카프로에이트, 에틸 2,2-디메틸-3-신나모일옥시카프로에이트, 이소프로필 3-신나모일옥시부티레이트, 이소프로필 2-메틸-3-신나모일옥시부티레이트, 이소프로필 2-에틸-3-신나모일옥시부티레이트, 이소프로필 2-n-프로필-3-신나모일옥시부티레이트, 이소프로필 2-알릴-3-신나모일옥시부티레이트, 이소프로필 2-이소프로필-3-신나모일옥시부티레이트, 이소프로필 2-n-부틸-3-신나모일옥시부티레이트, 이소프로필 2-이소-부틸-3-신나모일옥시부티레이트, 이소프로필 2-tert-부틸-3-신나모일옥시부티레이트, 이소프로필 2-벤질-3-신나모

일옥시부티레이트, 이소프로필 2,2-디메틸-3-신나모일옥시부티레이트, 이소부틸 3-신나모일옥시부티레이트, 이소부틸 2-메틸-3-신나모일옥시부티레이트, 이소부틸 2-에틸-3-신나모일옥시부티레이트, 이소부틸 2-n-프로필-3-신나모일옥시부티레이트, 이소부틸 2-알릴-3-신나모일옥시부티레이트, 이소부틸 2-이소프로필-3-신나모일옥시부티레이트, 이소부틸 2-n-부틸-3-신나모일옥시부티레이트, 이소부틸 2-이소-부틸-3-신나모일옥시부티레이트, 이소부틸 2-tert-부틸-3-신나모일옥시부티레이트, 이소부틸 2-벤질-3-신나모일옥시부티레이트, 이소부틸 2,2-디메틸-3-신나모일옥시부티레이트, 메틸 3-신나모일옥시부티레이트, 메틸 2-메틸-3-신나모일옥시부티레이트, 메틸 2-에틸-3-신나모일옥시부티레이트, 메틸 2-n-프로필-3-신나모일옥시부티레이트, 메틸 2-알릴-3-신나모일옥시부티레이트, 메틸 2-이소프로필-3-신나모일옥시부티레이트, 메틸 2-n-부틸-3-신나모일옥시부티레이트, 메틸 2-이소-부틸-3-신나모일옥시부티레이트, 메틸 2-tert-부틸-3-신나모일옥시부티레이트, 메틸 2-벤질-3-신나모일옥시부티레이트, 메틸 2,2-디메틸-3-신나모일옥시부티레이트, 에틸 3-아세톡시부티레이트.

[0027] 이염기성 에스테르 화합물은 알려져 있거나 자체로서 알려진 방법으로 합성될 수 있다. 예를 들어, 화학식 (III)의 대응하는 히드록시 에스테르 화합물,



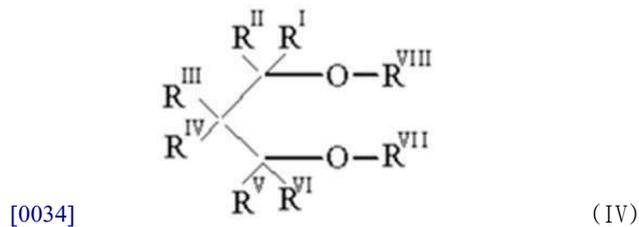
[0029] 및 R' 그룹을 포함하는 아실 화합물, 예를 들어, 산 또는 아실 할라이드(acyl halide) 사이의 에스테르화는 대응하는 이염기성 에스테르 화합물을 만들며, 여기서 R' 및 R₁ 은 화학식 (I)에서 정의된 바와 같다.

[0030] 화학식 (III)의 화합물은 알려져 있거나 자체로서 알려진 방법으로 합성될 수 있다. 예를 들어, 화학식 (III)의 화합물은 대응하는 케토-에스테르(keto-ester) 화합물을 환원함으로써 합성될 수 있는데, 상기 케토-에스테르 화합물도 또한 많은 방법으로 합성될 수 있다. 예를 들어, β-케토-에스테르 화합물은 카르복실 에스테르를 축합함으로써 합성될 수 있다.

[0031] ED 화합물 (a)이외에, 본 발명에 따른 촉매 성분은 당해 기술 분야에서 공지된 여러 다른 내부 ED 화합물을 더 포함할 수 있다.

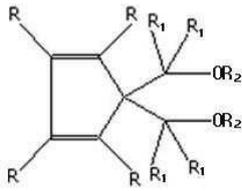
[0032] 본 발명의 일 구현예에서, 촉매 성분은 지방족 디카르복실에스테르 및 방향족 디카르복실에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 전자 주개 화합물 (b)를 더 포함할 수 있으며, 바람직하게 예를 들어, 디에틸 프탈레이트, 디이소부틸프탈레이트, 디-n-부틸 프탈레이트, 디이소옥틸 프탈레이트, 디-n-옥틸 프탈레이트 등과 같은 디알킬 프탈레이트를 더 포함할 수 있다. 이 구현예에서, ED 화합물 (b)에 대한 ED 화합물 (a)의 몰 비는 전형적으로 0.01 내지 100 범위이고, 바람직하게는 0.05 내지 1 범위, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.3 범위이다.

[0033] 본 발명의 다른 구현예에서, 촉매 성분은 화학식 (IV)의 1,3-디에테르 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 전자 주개 화합물 (c)를 더 포함할 수 있다:



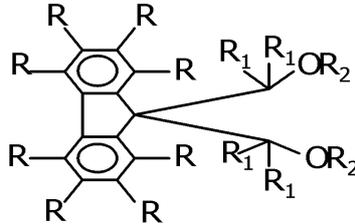
[0035] 여기서, R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V 및 R^{VI}은, 동일하거나 다른 것으로서, 수소, 할로젠, 직선형 또는 분지형 C₁-C₂₀의 알킬, C₃-C₂₀의 사이클로알킬, C₆-C₂₀의 아릴, C₇-C₂₀의 알카릴 및 C₇-C₂₀의 아랄킬로 이루어진 군으로부터 선택되며, R^{VII} 및 R^{VIII}은, 동일하거나 다른 것으로서, 직선형 또는 분지형 C₁-C₂₀의 알킬, C₃-C₂₀의 사이클로알킬, C₆-C₂₀의 아릴, C₇-C₂₀의 알카릴 및 C₇-C₂₀의 아랄킬로 이루어진 군으로부터 선택되고; 그룹 R^I 내지 R^{VI}은 서로 결합하여 링을 형성할 수 있다.

[0036] 상기 1,3-디에테르 화합물은 바람직하게 화학식 (V)를 갖는 화합물이고:



(V)

더욱 바람직하게, 상기 1,3-디에테르 화합물은 화학식 (VI) 를 갖는 화합물이다:



(VI)

화학식 (V) 및 (VI)에서, R 그룹은, 동일하거나 다른 것으로서, 수소, 할로겐, 직선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 의 알킬, C₃-C₂₀ 의 사이클로알킬, C₆-C₂₀ 의 아릴, C₇-C₂₀ 의 알카릴 및 C₇-C₂₀ 의 아랄킬로 이루어진 군으로부터 선택된다.

R₁ 그룹은, 동일하거나 다른 것으로서, 수소, 할로겐, 직선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 의 알킬, C₃-C₂₀ 의 사이클로알킬, C₆-C₂₀ 의 아릴, C₇-C₂₀ 의 알카릴 및 C₇-C₂₀ 의 아랄킬로 이루어진 군으로부터 선택된다;

R₂ 그룹은, 동일하거나 다른 것으로서, 직선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 의 알킬, C₃-C₂₀ 의 사이클로알킬, C₆-C₂₀ 의 아릴, C₇-C₂₀ 의 알카릴 및 C₇-C₂₀ 의 아랄킬로 이루어진 군으로부터 선택된다.

상기 1,3-디에테르 화합물의 예는 다음을 포함하나 이에 한정되지 않는다:

2-(2-에틸헥실)-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-sec-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-사이클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2-페닐-1,3-디메톡시프로판, 2-큐밀-1,3-디메톡시프로판, 2-(2-페닐에틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(2-사이클로헥실에틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(p-클로로페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2-(디페닐메틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(1-나프틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(2-플루오로페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2-(1-데카히드로나프틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(p-tert-부틸페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디사이클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디사이클로펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디에틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-벤질-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-에틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-페닐-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-사이클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디(p-클로로페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디(2-사이클로헥실에틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-이소-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-(2-에틸헥실)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디페닐-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디벤질-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디(사이클로헥실메틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-이소-부틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-(1-메틸부틸)-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-(1-메틸부틸)-2-sec-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디-sec-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디-tert-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디네오펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-이소펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2-페닐-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-페닐-2-sec-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-벤질-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-벤질-2-sec-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-페닐-2-벤질-1,3-디메톡시프로판, 2-사이클로펜틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-사이클로펜틸-2-sec-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-사이클로헥실-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-사이클로헥실-2-sec-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-sec-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-사이클로헥실-2-사이클로헥실메틸-1,3-디메톡시프로판, 1,1-디(메톡시메틸)-사이클로펜타디엔, 1,1-디(메톡시메틸)-2,3,4,5-테트라메틸사이클로펜타디엔, 1,1-디(메톡시메틸)-2,3,4,5-테트라페닐사이클로펜타디엔, 1,1-디(메톡시메틸)-2,3,4,5-테트라플루오로사이클로펜타디엔, 1,1-디(메톡시메틸)-3,4-디사이클로펜틸사

이클로펜타디엔, 1,1-디(메톡시메틸)인덴, 1,1-디(메톡시메틸)-2,3-디메톡시인덴, 1,1-디(메톡시메틸)-4,5,6,7-테트라플루오로인덴, 1,1-디(메톡시메틸)-2,3,6,7-테트라플루오로인덴, 1,1-디(메톡시메틸)-4,7-디메틸인덴, 1,1-디(메톡시메틸)-3,6-디메틸인덴, 1,1-디(메톡시메틸)-4-페닐인덴, 1,1-디(메톡시메틸)-4-페닐-2-메틸인덴, 1,1-디(메톡시메틸)-4-사이클로헥실인덴, 1,1-디(메톡시메틸)-7-(3,3,3-트리플루오로프로필)인덴, 1,1-디(메톡시메틸)-7-트리메틸실릴인덴, 1,1-디(메톡시메틸)-7-트리플루오로메틸인덴, 1,1-디(메톡시메틸)-4,7-디메틸-4,5,6,7-테트라히드로인덴, 1,1-디(메톡시메틸)-7-메틸인덴, 1,1-디(메톡시메틸)-7-사이클로펜틸인덴, 1,1-디(메톡시메틸)-7-이소프로필인덴, 1,1-디(메톡시메틸)-7-사이클로헥실인덴, 1,1-디(메톡시메틸)-7-tert-부틸인덴, 1,1-디(메톡시메틸)-7-tert-부틸-2-메틸인덴, 1,1-디(메톡시메틸)-7-페닐인덴, 1,1-디(메톡시메틸)-2-페닐인덴, 9,9-디(메톡시메틸)플루오렌, 9,9-디(메톡시메틸)-2,3,6,7-테트라메틸플루오렌, 9,9-디(메톡시메틸)-2,3,4,5,6,7-헥사플루오로플루오렌, 9,9-디(메톡시메틸)-벤조[2,3]인덴, 9,9-디(메톡시메틸)-디벤조[2,3,6,7]인덴, 9,9-디(메톡시메틸)-2,7-디사이클로펜틸플루오렌, 9,9-디(메톡시메틸)-1,8-디클로로플루오렌, 9,9-디(메톡시메틸)-2,7-디사이클로펜틸플루오렌, 9,9-디(메톡시메틸)-1,8-디플루오로플루오렌, 9,9-디(메톡시메틸)-1,2,3,4-테트라히드로플루오렌, 9,9-디(메톡시메틸)-1,2,3,4,5,6,7,8-옥타히드로플루오렌, 9,9-디(메톡시메틸)-4-tert-부틸플루오렌, 1,1-디(1'-부톡시메틸)-사이클로펜타디엔, 1,1-디(1'-이소프로폭시-n-프로필)사이클로펜타디엔, 1-메톡시메틸-1-(1'-메톡시메틸)-2,3,4,5-테트라메틸사이클로펜타디엔, 1,1-디(α -메톡시벤질)인덴, 1,1-디(페녹시메틸)인덴, 1,1-디(1'-메톡시메틸)-5,6-디클로로인덴, 1,1-디(페녹시메틸)-3,6-디사이클로헥실인덴, 1-메톡시메틸-1-(1'-메톡시메틸)-7-tert-부틸인덴, 1,1-비스[2-(2'-메톡시프로필)]-2-메틸인덴, 9,9-디(α -메톡시페닐)플루오렌, 9,9-디(1'-이소프로폭시-n-부틸)-4,5-디페닐플루오렌, 9,9-디(1'-메톡시메틸)플루오렌, 9-(메톡시메틸)-9-(1'-메톡시메틸)-2,3,6,7-테트라플루오로플루오렌, 9-(메톡시메틸)-9-펜톡시메틸플루오렌, 9-(메톡시메틸)-9-에톡시메틸플루오렌, 9-(메톡시메틸)-9-(1'-메톡시메틸)플루오렌, 9-(메톡시메틸)-9-[2-(2'-메톡시프로필)]플루오렌, 1,1-비스(메톡시메틸)-2,5-사이클로헥사디엔, 1,1-비스(메톡시메틸)벤조나프탈렌, 7,7-비스(메톡시메틸)-2,5-노보란디엔, 9,9-비스(메톡시메틸)-1,4-메탄디히드로나프탈렌, 9,9-비스(메톡시메틸)-9,10-디히드로안트라센, 1,1-비스(메톡시메틸)-1,2-디히드로안트라센, 4,4-비스(메톡시메틸)-1-페닐-1,4-디히드로안트라센, 4,4-비스(메톡시메틸)-1-페닐-3,4-디히드로나프탈렌, 5,5-비스(메톡시메틸)-1,3,6-사이클로헥탄트리엔.

- [0047] 상기 1,3-디에테르 화합물들은 중국 특허 CN1020448C 및 CN1141285A에 개시되어 있고, 이들의 관련 내용은 인용에 의해 여기에 통합된다.
- [0048] 이 구현예에서, ED 화합물 (c)에 대한 ED 화합물 (a)의 몰 비는 전형적으로 0.01 내지 100 범위이고, 바람직하게 0.05 내지 1 범위, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.4 범위이다.
- [0049] 한 구현예에서, 본 발명에 따른 올레핀 중합용 고체 촉매 성분은 마그네슘 화합물, 티타늄 화합물, 및 상기에서 정의된 언급한 화학식 (I)의 이염기성 에스테르 화합물로부터 선택된 ED 화합물 (a)의 반응 생성물을 포함한다.
- [0050] 다른 구현예에서, 본 발명에 따른 올레핀 중합용 고체 촉매 성분은 마그네슘 화합물, 티타늄 화합물, 및 2 종류 이상의 ED 화합물 (a) 및 (b)와의 반응 생성물을 포함한다.
- [0051] 또 다른 구현예에서, 본 발명에 따른 올레핀 중합용 고체 촉매 성분은 마그네슘 화합물, 티타늄 화합물, 및 2 종류 이상의 ED 화합물 (a) 및 (c)와의 반응 생성물을 포함한다.
- [0052] 상기 마그네슘 화합물은 마그네슘 디할라이드(dihalide), 마그네슘 알콕사이드, 마그네슘 디할라이드의 마그네슘 알킬, 물 또는 알코올 착물, 및 마그네슘 디할라이드의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는데, 여기서 1 개 또는 2 개의 할로젠 원자는 알콕시 또는 할로젠화된 알콕시, 및 그들의 혼합물로 대체된다. 바람직하게 상기 마그네슘 화합물은 마그네슘 디할라이드 및 마그네슘 디할라이드의 알코올 착물로 이루어진 군으로부터 선택되는데, 예를 들어 마그네슘 디클로라이드, 마그네슘 디브로마이드, 마그네슘 디아이오다이드, 및 그들의 알코올 착물이 있다. 마그네슘 디할라이드 중에서, 바람직한 것은 활성 상태의 $MgCl_2$ 인데, 이는 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매의 일 성분으로서 문헌에 잘 알려져 있다.
- [0053] 상기 티타늄 화합물은 화학식 $TiX_n(OR)_{4-n}$ 로 표현되는데, 여기서 R(들)은 독립적으로 1 내지 20 탄소 원자를 갖는 히드록카르빌(hydrocarbyl)이고, 바람직하게는 n-부틸, 이소-부틸, 2-에틸헥실, n-옥틸, 및 페닐 같은 1 내지 20 탄소 원자를 갖는 알킬이며; X(들)은 독립적으로 할로젠이고; n은 1 내지 4의 정수이다. 예들은 티타늄

테트라클로라이드, 티타늄 테트라브로마이드, 티타늄 테트라아이오다이드, 테트라부톡시 티타늄, 테트라에톡시 티타늄, 트리에톡시 티타늄 클로라이드, 디에톡시 티타늄 디클로라이드, 에톡시 티타늄 트리클로라이드 및 그들의 혼합물을 포함하는데, 티타늄 테트라클로라이드가 바람직하다.

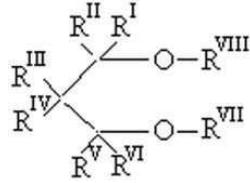
- [0054] 본 발명에 따른 촉매 성분은 여러 공정으로 제조될 수 있다.
- [0055] 예를 들어, 본 발명에 따른 고체 촉매 성분은 아래에 설명한 공정으로 제조될 수 있다.
- [0056] 먼저, 마그네슘 화합물이 유기 에폭시 화합물, 유기 인(organo phosphorus) 화합물 및 선택적으로 불활성 희석제(inert diluent)로 이루어진 용매 시스템에 용해되어 균일한 용액을 형성하고, 다음으로 상기 용액이 티타늄 화합물과 혼합되면, 침전 보조제(precipitation aid) 존재하에 고체가 침전된다. 얻어진 고체는 상기 ED 화합물 (a) 및 선택적인 ED 화합물 (b) 및/또는 (c)로 처리되어 상기 고체 위에 상기 ED 화합물(들)을 침적시키며, 필요하다면, 상기 고체는 다시 티타늄 테트라할라이드 및 불활성 희석제로 처리될 수 있다. 상기 침전 보조제는 유기산 무수물, 유기산, 에테르, 및 케톤, 또는 그들의 혼합물 중의 하나이다. 침전 보조제의 예는 아세트산 무수물 (acetic anhydride), 프탈산 무수물 (phthalic anhydride), 숙신산 무수물 (succinic anhydride), 말레산 무수물 (maleic anhydride), 1,2,4,5-벤젠 테트라카복실릭 디안하이드라이드, 아세트산, 프로피온산, 부티르산 (butyric acid), 아크릴산, 메타크릴산, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 벤조페논, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 디부틸 에테르, 디펜틸 에테르를 포함한다.
- [0057] 상기 유기 에폭시 화합물은 지방족 에폭시 화합물 및 디에폭시 화합물, 할로겐화된 지방족 에폭시 화합물 및 디에폭시 화합물, 글리시딜 에테르, 및 내부 에테르 (inner ether) 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 것으로서 2 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 것이다. 예들은 에폭시 에탄, 에폭시 프로판, 에폭시 부탄, 비닐 에폭시 에탄, 부타디엔 디에폭사이드, 에폭시 클로로프로판, 글리시딜 메틸 에테르, 디글리시딜 에테르 및 THF를 포함하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0058] 상기 유기 인 화합물은 오르토인산 또는 아인산의 히드로카르빌 에스테르 또는 할로겐화된 히드로카르빌 에스테르 중의 하나 이상이다. 예들은 트리메틸 오르토포스페이트(trimethyl orthophosphate), 트리에틸 오르토포스페이트, 트리부틸 오르토포스페이트, 트리페닐 오르토포스페이트, 트리메틸 포스파이트 (trimethyl phosphite), 트리에틸 포스파이트, 트리부틸 포스파이트 및 트리벤질 포스파이트를 포함한다.
- [0059] 상기 유기 에폭시 화합물, 상기 유기 인 화합물, 및 상기 침전 보조제는 CN85100997에 개시되어 있으며, 이들의 관련 내용은 인용에 의하여 여기에 통합된다.
- [0060] 상기 각각의 원료 물질은 마그네슘 할라이드 1 몰을 기준으로 유기 에폭시 화합물 0.2 내지 10 몰의 양만큼 사용될 수 있고; 유기인 화합물 0.1 내지 3 몰의 양만큼 사용될 수 있고; 침전 보조제 0 내지 1.0 몰 양만큼, 바람직하게 0.03 내지 0.6 몰 양만큼 사용될 수 있고; 티타늄 화합물 0.5 내지 150 몰 양만큼 사용될 수 있고; 화학식 (I) (ED 화합물 (a))의 이염기성 에스테르 화합물 0.02 내지 0.4 몰 양만큼 사용될 수 있다. ED 화합물 (b)가 사용되는 경우, 0.02 내지 0.4 몰의 양만큼 사용되는데, ED 화합물 (b)에 대한 ED 화합물 (a)의 비율은 상기 언급한 바와 같다. ED 화합물 (c) 가 사용되는 경우, 0.02 내지 0.4 몰의 양만큼 사용되는데, ED 화합물 (c)에 대한 ED 화합물 (a)의 비율은 상기 언급한 바와 같다.
- [0061] 더 충분히 마그네슘 할라이드를 용해시키기 위하여, 불활성 희석제가 선택적으로 용매 시스템에 첨가 된다. 마그네슘 할라이드의 용해를 촉진시킬수 있는 한, 불활성 희석제는 전형적으로 방향족 탄화수소(hydrocarbons) 또는 알칸일 수 있다. 방향족 탄화수소의 예는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 클로로톨루엔, 및 그들의 유도체를 포함하며, 알칸의 예는 부탄, 펜탄, 헥산, 사이클로 헥산, 헵탄 등과 같은 3 내지 20 탄소 원자의 직선형, 분지형, 또는 고리형 알칸을 포함한다. 이러한 불활성 희석제는 단독으로 사용되거나 또는 조합하여 사용될 수 있다. 불활성 희석제가 사용된다면, 그 양은 결정적이지는 않으나, 마그네슘 할라이드 1 몰당 0.2 내지 10 리터 범위에서 사용될 수 있다.
- [0062] 다른 공정에 따르면, R이 독립적으로 1 내지 20 탄소 원자의 탄화수소 라디칼이고, X는 독립적으로 할로겐이며, n은 1 및 4 사이의 값으로서, 바람직하게는 $TiCl_4$ 인, 화학식 $TiX_n(OR)_{4-n}$ 의 티타늄 화합물에, p는 0.1 및 6 사이의 값이고, 바람직하게는 2 및 3.5 사이의 값이며, R은 1 내지 18 탄소 원자의 탄화수소 라디칼인 화학식 $MgCl_2 \cdot pROH$ 의 첨가 화합물을 첨가 반응시켜, 고체 촉매 성분을 제조한다. 상기 첨가 화합물은 다음 공정에 따라 구상 (sphere)으로 유리하게 제조될 수 있다: 알코올을 상기 첨가 화합물과 섞이지 않는 불활성 탄화수소 존재 하에서 마그네슘 디클로라이드와 혼합하고, 에멀전을 재빨리 반응을 중단시켜 상기 첨가 화합물을 구상 입자 형

태로 고체화한다. 그렇게 얻어진 첨가 화합물을 직접 상기 티타늄 화합물과 반응시킬 수 있고, 또는 상기 티타늄 화합물과 반응시키기 전에, 80 내지 130℃ 온도에서 열조절 탈알코올화 (dealcoholization)시켜 첨가 화합물을 얻을 수 있는데, 여기서 알코올의 몰 수는 일반적으로 3보다 작고, 바람직하게는 0.1 내지 2.7 이다. 상기 첨가 화합물 (탈알코올화되거나 탈알코올화되지 않음)을 냉각 TiCl₄ (일반적으로 0℃)에 현탁시켜, 80 내지 130℃의 예정된 온도로 가열시키고 상기 온도에서 0.1 내지 2 시간 동안 유지시킴으로써 티타늄 화합물과 반응시킬 수 있다. TiCl₄와의 반응은 한 번 이상 수행할 수 있다. TiCl₄와의 반응 동안, ED 화합물 (a) 및 선택적인 ED 화합물 (b) 및/또는 (c)를 첨가할 수 있고, 또한 상기 반응은 한 번 이상 반복될 수 있다. CN1036011C 및 CN1330086A를 참조로 하며, 제조 절차에 대한 상세한 설명을 위해서 이들의 관련 내용은 인용에 의하여 여기에 통합된다.

- [0063] 본 발명의 고체 촉매 성분을 제조하는 다른 공정은: 마그네슘 화합물을 알코올, 에테르 등과 같은 ED 화합물에 용해시켜서 균일한 용액을 형성시키는 단계, 상기 용액을 티타늄 화합물과 혼합하는 단계 및 혼합된 용액을 반응시켜 재침전(re-precipitate)시키는 단계를 포함한다. 상기 공정은 CN1057656에 개시되어 있다. 또한, 본 발명의 고체 촉매 성분을 제조하는 공정에 대하여 US4866022 및 US4829037을 참고할 수 있다. 상기 공정에서, 본 발명에 따른 ED 화합물 (a) 및 선택적인 ED 화합물 (b) 및/또는 (c)는 마그네슘 화합물을 티타늄 화합물과 반응시키기 전에, 마그네슘 화합물을 티타늄 화합물과 반응시키는 동안 또는 마그네슘 화합물을 티타늄 화합물과 반응시킨 후에 반응 시스템에 첨가될 수 있다.
- [0064] ED 화합물 (a) 및 선택적인 ED 화합물 (b) 및/또는 (c)는 함께 여러 방법으로 사용될 수 있다. 촉매 성분의 제조 동안 이들을 혼합물로서 사용하는 것이 바람직하다. 또는, 화합물 (a)가 먼저 첨가될 수 있고, 다음으로 ED 화합물 (b) 및/또는 (c)가 첨가되며, 역도 또한 가능하다.
- [0065] 일반적으로, 본 발명의 고체 촉매 성분은 고체 촉매 성분 전체 중량에 대하여 티타늄 0.5 내지 10 중량%, 마그네슘 1 내지 30 중량%, 할로젠 2 내지 65 중량%, 및 ED 화합물(들) 2 내지 40 중량%을 포함한다.
- [0066] 본 발명의 다른 목적은 올레핀 CH₂=CHR 중합용 촉매를 제공하는 것이며, 여기서 R은 수소 또는 C₁-C₁₂ 알킬 또는 아릴기이고, 상기 촉매는 다음 성분들의 반응 생성물을 포함한다:
- [0067] (aa) 상기 언급한 고체 촉매 성분으로서, 마그네슘, 티타늄, 할로젠, 및 화학식 (I)의 이염기성 에스테르 화합물, 및 선택적인 ED 화합물 (b) 및/또는 (c)를 포함하는 고체 촉매 성분;
- [0068] (bb) 알킬 알루미늄 화합물; 및
- [0069] (cc) 선택적으로, 외부 전자 주개 화합물.
- [0070] 알킬 알루미늄 화합물은 AlR_nX_{3-n}의 화학식으로 표현되는데, 여기서 R(들)은 독립적으로 수소 또는 1 내지 20의 탄소 원자를 갖는 히드록카르빌이고, X(들)는 독립적으로 할로젠이고, n은 조건 1 < n ≤ 3을 만족하는 값이다. 알킬 알루미늄 화합물의 예는 트리메틸 알루미늄, 트리에틸 알루미늄, 트리프로필 알루미늄, 트리부틸 알루미늄, 트리아소부틸 알루미늄, 트리오틸 알루미늄, 트리아소옥틸 알루미늄 같은 트리아킬 알루미늄; 디에틸 알루미늄 하이드라이드, 디소부틸알루미늄 하이드라이드; 디에틸 알루미늄 클로라이드, 디소부틸알루미늄 클로라이드, 세스퀴에틸 알루미늄 클로라이드, 및 에틸 알루미늄 디클로라이드 같은 알킬 알루미늄 할라이드를 포함한다. 트리에틸 알루미늄 및 트리아소부틸 알루미늄이 바람직하다
- [0071] 폴리머의 매우 높은 이소택틱 지수를 필요로 하는 올레핀 중합 응용을 위하여, 예를 들어, 화학식 R_nSi(OR')_{4-n}의 유기실리콘 화합물 같은 외부 주개(external donor) 화합물 성분 (3)의 사용이 필요한데, 여기서 0 ≤ n ≤ 3이고, 동일하거나 다를 수 있는 R 및 R'는 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 또는 할로알킬이고, R은 또한 할로젠 또는 수소일 수 있다. 트리메틸메톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 사이클로헥실메틸디메톡시실란, 메틸tert-부틸디메톡시실란 등의 예들이 있고, 사이클로헥실메틸디메톡시실란 및 디페닐디메톡시실란이 바람직하다.
- [0072] 성분 (1): 성분 (2): 성분 (3)의 비율은 티타늄 : 알루미늄 : 실리콘을 기준으로 하여 몰 기준으로 1 : 5-5000 : 0-500의 범위이고, 바람직하게는 1 : 20-500 : 25-100의 비율이며; 또한, 외부 ED 화합물에 대한 알킬 알루미늄의 몰 비는 0.1-500, 바람직하게는 1-300의 범위이고, 더욱 바람직하게는 3-100의 범위이다.
- [0073] 외부 ED 화합물은 벤젠 모노카르복실 에스테르 또는 벤젠 폴리카르복실 에스테르 같은 모노카르복실 에스테르

또는 폴리카르복실 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있는데, 바람직하게는 벤젠 모노카르복실 에스테르 (벤조에이트)일 수 있다.

[0074] 외부 ED 화합물은 화학식 (VII)의 1,3-디에테르로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다:



(VII)

[0075] 여기서, R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V 및 R^{VI}은, 동일하거나 다른 것으로서, 수소 또는 1 내지 18의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 라디칼이고, R^{VII} 및 R^{VIII}은, 동일하거나 다른 것으로서, 1 내지 18의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 라디칼이고; 및 R^I 내지 R^{VI}의 하나 이상의 그룹은 링을 형성할 수 있다. 바람직하게, R^{VII} 및 R^{VIII}은 C₁-C₄ 알킬이고, R^{III} 및 R^{IV}은 함께 불포화된 축합된 링 시스템을 형성하고, R^I, R^{II}, R^V, 및 R^{VI}은 수소이다. 일 예로서 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌(fluorene)이 있다.

[0077] 이러한 외부 ED 화합물은 올레핀 중합에서 그들의 용도와 마찬가지로 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0078] 본 발명의 다른 태양은 본 발명에 따른 촉매를 사용한 올레핀 중합 공정에 관한 것으로서, 상기 공정은 R이 수소 또는 C₁-C₁₂ 알킬 또는 아릴기인, 올레핀 CH₂=CHR 및 선택적인 공단량체를 중합 조건하에서 본 발명에 따른 촉매 또는 예비중합된 촉매와 접촉하는 단계를 포함한다.

[0079] 올레핀(들)의 중합은 잘 알려진 공정에 따라, 액체상 또는 기체상으로 또는 기체상 및 액체상의 조합으로 수행된다. 예를 들어, 슬러리 중합 기술 또는 기체상 유동상(fluidized bed) 중합 기술 같은 통상적인 기술이 사용될 수 있고, 올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 및 1-헥센으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 특히, 올레핀 중합은 프로필렌의 단일중합 또는 프로필렌 및 다른 올레핀(들)의 공중합일 수 있다. 중합은 바람직하게 0°C 내지 150°C의 온도에서, 더욱 바람직하게는 60°C 내지 90°C의 온도에서 수행된다.

[0080] 본 발명의 촉매는 중합 반응기에 직접 첨가될 수 있다. 또는, 촉매는 첫번째 중합 반응기에 첨가되기 전에 예비중합될 수 있다. 여기에서 사용되는 "예비중합된(prepolymerized) 촉매"라는 용어는 낮은 전환율로 중합에 가해졌던 촉매를 뜻한다. 본 발명에 따르면, 상기 예비중합된 촉매는 상기 고체 촉매 성분 존재 하에서 올레핀을 예비중합하여 얻어진 프리폴리머를 포함하며, 예비중합 곱(prepolymerization times)은 고체 촉매 성분 1 그램 당 올레핀 폴리머 0.1 내지 1000 그램 범위이다.

[0081] 예비중합에서 상기 언급한 바와 같은 α-올레핀을 사용하는 것이 가능하며, 에틸렌 또는 프로필렌이 바람직하다. 특히, 예비중합 반응에서 에틸렌 또는 20몰% 이하 함량의 하나 이상의 α-올레핀과 에틸렌의 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 바람직하게, 예비중합된 고체 촉매 성분의 전환율 (conversion extent)은 고체 촉매 성분 1 그램 당 폴리머 약 0.2 내지 약 500 그램의 범위이다.

[0082] 액체상 또는 기체상에서 예비중합 공정은 -20 내지 80°C의 온도에서, 바람직하게는 0 내지 50°C의 온도에서 수행될 수 있다. 예비중합 공정의 압력은 0.01 내지 10 MPa의 범위일 수 있고, 예비중합 시간은 예비중합 온도 및 사용되는 압력 및 요구되는 전환율에 의존한다. 예비중합 단계는 연속 중합 공정의 일 부분으로서 온라인으로 수행될 수 있거나, 또는 별도로 배치(batch) 작업으로 수행될 수 있다. 촉매 성분 g 당 0.5-20 g의 폴리머를 제조하려면, 본 발명에 따른 촉매 존재 하에 에틸렌의 배치 예비중합이 바람직하다.

[0083] 본 발명에 따른 촉매는 폴리에틸렌 및 에틸렌과 프로필렌, 부텐, 펜텐, 헥센, 옥텐, 및 4-메틸-1-펜텐 같은 다른 α-올레핀의 코폴리머의 제조에 또한 유용하다.

[0084] 본 발명에 따라, 우수한 일반적인 성능을 발휘하는 촉매는 새로운 이염기성 에스테르 ED 화합물 (내부 ED 화합물 (a))을 사용하고, 선택적으로 내부 ED 화합물 (b) 및/또는 (c)를 조합하여 사용해서 얻어질 수 있다. 프로필렌 중합에 사용되는 경우, 촉매는 만족스러운 중합 활성을 보이며, 생성되는 폴리머는 더 높은 입체선택성 및 더 넓은 분자량 분포를 갖는다. 이러한 특성들은 다른 등급의 폴리머의 개발에 요구된다.

[0085] 다음의 실시예들은 본 발명을 추가적으로 설명하나, 본 발명에 어떠한 제한도 가하지 않는다.

실시예

- [0086] 테스트 방법:
- [0087] 1. 융점: XT4A 마이크로스코픽 융점 측정 장치(microscopic melting point measuring instrument)(온도 조절 형태).
- [0088] 2. 핵자기 공명 측정: ¹H-NMR 용으로 Bruke dmX300 핵 자기 공명 스펙트로미터를 사용 (300MHz, CDCl₃ 용매, 내부 표준으로 TMS를 사용하고, 측정 온도는 300K).
- [0089] 3. 폴리머의 분자량 및 분자량 분포 (MWD) (MWD=Mw/Mn): 150°C에서 트리클로로벤젠 용매로 PL-GPC 220을 사용하여 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(gel permeation chromatography) 로 측정 (표준 시료: 폴리스티렌, 유량(flow rate): 1.0 ml/분, 칼럼: 3xP1 겔 10um M1xED-B 300x7.5nm).
- [0090] 4. 폴리머의 이소택틱성: 다음 절차와 같은 헵탄 추출 방법(6 시간 동안 헵탄 비등 추출)으로 측정: 건조 폴리머 시료 2g을 6 시간 동안 추출기에서 끓는 헵탄으로 추출하고, 다음 잔여물을 중량이 변하지 않을 때까지 건조시키는데, 2에 대한 잔여 폴리머 중량(g) 의 비율이 이소택틱성으로 간주된다.
- [0091] 5. IR 스펙트럼: NICOLET Corp으로부터 구입가능한 MAGNA-IR 760 모델 IR 스펙트로그래프(spectrograph) 로 통상적인 방법으로 측정.
- [0092] 6. 용융 지수(Melt index): ASTM D1238-99에 따라 측정.
- [0093] 제조예: 이염기성 에스테르 화합물의 합성
- [0094] 제조예 1: 에틸 2-벤질-3-벤조일옥시부티레이트의 제조
- [0095] (1) 에틸 2-벤질-3-옥소-부티레이트(2-benzyl-3-oxo-butyrate)의 제조
- [0096] 에틸 아세토아세테이트 0.1mol, K₂CO₃ 0.1mol, 벤질 브로마이드 0.1mol, PEG-400 (폴리에틸렌 글리콜400) 0.01mmol 및 벤젠 100ml를 75°C 에서 7 시간 동안 교반하였다. 냉각후, NH₄Cl 포화 용액 20ml을 첨가하여 고체를 녹였고, 생성물을 에틸 아세테이트로 추출했다. 용매를 제거한 후, 잔여물을 감압하에서 증류하여, 컷 분획(cut fraction)을 116-118°C/20Pa에서 수집하였다. 수율은 74%였다.
- [0097] (2) 에틸 2-벤질-3-히드록시부티레이트의 제조
- [0098] NaBH₄ 0.05mol 및 NaOH 0.4g을 물 25ml에 첨가했다. 얼음 배스에서 반응용기를 냉각시키면서, 에틸 2-벤질-3-옥소-부티레이트 0.07mol 및 메탄올 30ml의 혼합물을 교반하면서 적가하고, 반응물을 실온에서 5 시간 동안 교반시켰다. 용매를 제거한 후, 생성물을 에틸 아세테이트로 추출하고, 추출물을 무수 Na₂SO₄로 건조시켰다. 용매를 제거하여 0.06mol의 무색 액체를 얻었다. 수율은 85%였다.
- [0099] (3) 에틸 2-벤질-3-벤조일옥시부티레이트의 제조
- [0100] 에틸 2-벤질-3-히드록시부티레이트 0.04mol, 피리딘 0.045mol, 벤조일 클로라이드 0.05mol 및 건조 테트라히드로퓨란 (THF) 40ml의 혼합물을 8 시간 동안 가열하여 리플릭스하였고, 다음으로 실온에서 12 시간 동안 더 반응시켰다. 반응을 완결시키고 곧, 반응 혼합물을 여과하였고, 고체 성분을 디에틸 에테르로 3 번 세척하였다. 유기상을 모아서, 포화 소금물로 잘 세척하고, 다음 무수 황산 나트륨으로 건조시켰다. 용매를 제거한 후, 잔여물을 칼럼 크로마토그래피하여 무색 액체를 얻었다. 수율은 85%였다.
- [0101] ¹H-NMR(300MHz, CDCl₃, 내부 표준으로 TMS): δ 1.0-1.1(3H, CH₃), 1.41-1.45(3H, CH₃), 2.9-3.0(2H, CH), 3.0-3.1(1H, CH), 4.01-4.05(2H, CH₂), 5.3-5.4(1H, CH), 7.1-8.0(10H, ArH)
- [0102] 제조예 2: 에틸 3-벤조일옥시부티레이트의 제조
- [0103] 1) 에틸 3-히드록시부티레이트의 제조
- [0104] 적가 깔대기(dropping funnel)가 장착된 3 구(three-necked) 플라스크에 소듐 보로하이드라이드 1.5g, 수산화 나트륨 0.02g, 및 물 13ml를 연속적으로 투입하고, 혼합물을 교반하여 균일하게 만들었다. 얼음 배스에서 냉각

시키면서 교반하는 동안, 에틸 아세토아세테이트 0.1mol 및 무수 메탄올 15ml의 혼합물을 플라스크에 서서히 첨가했다. 첨가가 완료된 후, 반응을 2 시간 동안 지속시켰다. 회전 증발기(rotatory evaporator)로 반응 혼합물을 증발시켜 잔여물이 고체상이 될 때까지 메탄올 및 대부분의 물을 제거했다. 24 시간 동안 교반하여 고체상을 무수 디에틸 에테르로 추출했다. 추출물을 여과하여 무수 황산 나트륨으로 건조시켰다. 용매를 증발시켜 생성물인 에틸 3-히드록시부티레이트를 0.052 mol 얻었다. 수율은 52%였다.

- [0105] 2) 에틸 3-벤조일옥시부티레이트의 제조
- [0106] 물 및 산소가 없는 질소 분위기 하에서, 반응용기에 THF 50ml, 에틸 3-히드록시부티레이트 0.04mol, 및 피리딘 0.06mol를 연속적으로 첨가하고, 다음 여기에 벤조일 클로라이드 0.05mol를 천천히 적가했다. 적가를 완결하고, 8 시간 동안 반응을 가열하여 리플럭스하였고, 다음 실온에서 12 시간 동안 반응을 계속 시켰다. 반응을 완결하고, 반응 혼합물을 여과해서, 고체 성분을 무수 디에틸 에테르로 3 번 세척했다. 모은 유기상을 포화 소금물로 잘 세척하고, 다음 무수 황산 나트륨으로 건조시켰다. 용매를 회전 증발기로 증발시켜, 잔여물을 칼럼 크로마토그래피하여 생성물인 에틸 3-벤조일옥시부티레이트 0.32mol을 얻었다. 수율은 80%였다.
- [0107] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 7.4-8.0(5H, ArH), 5.3(1H, CH), 4.1(2H, CH_2), 2.6(2H, CH_2), 1.3(3H, CH_3), 1.2(3H, CH_3)
- [0108] 제조예 3: 에틸 2-메틸-3-벤조일옥시부티레이트의 제조
- [0109] 1) 에틸 2-메틸-3-옥소-부티레이트의 제조
- [0110] 물 및 산소가 없는 질소 분위기 하에서, 적가 깔대기가 장착된 3 구 플라스크에 포타슘 tert-부톡사이드 0.15mol 및 THF 150ml를 연속적으로 첨가하고, 다음 교반을 시작했다. 에틸 아세토아세테이트 0.12 mol을 얼음-물 배쓰로 냉각된 반응용기에 천천히 적가했다. 적가를 완결하고, 반응을 실온에서 추가적으로 1 시간 동안 계속 시켰다. 다음 메틸 아이오다이드 0.18mol을 실온에서 천천히 적가하고, 다음 반응을 실온에서 추가적으로 24 시간 동안 계속 시켰다. 반응이 끝난 후, 용매를 회전 증발기로 제거했고, 포화 소금물을 첨가하여 고체를 용해 시켰다. 유기상을 분리하였고, 수상을 적당량의 디에틸 에테르로 3 번 추출했다. 모은 유기상을 포화 소금물로 잘 세척하고, 다음 무수 황산 나트륨으로 건조시켰다. 용매를 회전 증발기로 제거했고, 잔여물을 감압하에서 증류시켜 생성물 0.084mol을 얻었다. 수율은 70%였다.
- [0111] 2) 에틸 2-메틸-3-히드록시부티레이트의 제조
- [0112] 에틸 아세토아세테이트 대신 에틸 2-메틸-3-옥소-부티레이트를 사용한 것을 제외하고, 제조예 2의 단계 1)에서 설명된 절차로 에틸 2-메틸-3-히드록시부티레이트를 제조하였다. 수율은 60%였다.
- [0113] 3) 에틸 2-메틸-3-벤조일옥시부티레이트의 제조
- [0114] 에틸 3-히드록시부티레이트 대신 에틸 2-메틸-3-히드록시부티레이트를 사용한 것을 제외하고, 제조예 2의 단계 2)에서 설명된 절차로 에틸 2-메틸-3-벤조일옥시부티레이트를 제조하였다. 수율은 75%였다.
- [0115] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 7.4-8.0(5H, ArH), 5.3(1H, CH), 4.1(2H, CH_2), 2.6(1H, CH), 1.2(3H, CH_3), 1.0(6H, CH_3)
- [0116] 제조예 4: 에틸 2-에틸-3-벤조일옥시부티레이트의 제조
- [0117] 1) 에틸 2-에틸-3-옥소-부티레이트의 제조
- [0118] 메틸 아이오다이드 대신 에틸 아이오다이드를 사용한 것을 제외하고, 제조예 3의 단계 1)에서 설명된 절차로 목표 생성물을 제조하였다. 수율은 65%였다.
- [0119] 2) 에틸 2-에틸-3-히드록시부티레이트의 제조
- [0120] 에틸 아세토아세테이트 대신 에틸 2-에틸-3-옥소-부티레이트를 사용한 것을 제외하고, 제조예 2의 단계 1)에서 설명된 절차로 에틸 2-에틸-3-히드록시부티레이트를 제조하였다. 수율은 60%였다.
- [0121] 3) 에틸 2-에틸-3-벤조일옥시부티레이트조
- [0122] 에틸 3-히드록시부티레이트 대신 에틸 2-에틸-3-히드록시부티레이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 2의 단계

2) 에서 설명된 절차로 에틸 2-에틸-3-벤조일옥시부티레이트를 제조하였다. 수율은 75%였다.

[0123] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 7.4-8.0(5H, ArH), 5.3(1H, CH), 4.1(2H, CH_2), 2.6(1H, CH), 1.7(2H, CH_2), 1.3(3H, CH_3), 1.2(3H, CH_3), 0.94(3H, CH_3)

[0124] 제조예 5: 에틸 2-알릴-3-벤조일옥시부티레이트의 제조

[0125] 1) 에틸 2-알릴-3-옥소-부티레이트의 제조

[0126] 메틸 아이오다이드 대신 알릴 브로마이드를 사용한 것을 제외하고 제조예 3의 단계 1)에서 설명된 절차로 목표 생성물을 제조하였다. 수율은 71%였다.

[0127] 2) 에틸 2-알릴-3-히드록시부티레이트의 제조

[0128] 에틸 아세토아세테이트 대신 에틸 2-알릴-3-옥소-부티레이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 2의 단계 1)에서 설명된 절차로 에틸 2-알릴-3-히드록시부티레이트를 제조하였다. 수율은 60%였다.

[0129] 3) 에틸 2-알릴-3-벤조일옥시부티레이트의 제조

[0130] 에틸 3-히드록시부티레이트 대신 에틸 2-알릴-3-히드록시부티레이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 2의 단계 2)에서 설명된 절차로 에틸 2-알릴-3-벤조일옥시부티레이트를 제조하였다. 수율은 75%였다.

[0131] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 7.4-8.0(5H, ArH), 5.0(2H, $=\text{CH}_2$), 5.8(1H, CH), 5.3(1H, CH), 4.1(2H, CH_2), 2.49(2H, CH_2), 1.2(3H, CH_3), 1.1(3H, CH_3)

[0132] 제조예 6: 에틸 3-벤조일옥시발레레이트(ethyl 3-benzoyloxyvalerate)의 제조

[0133] 1) 에틸 3-히드록시발레레이트의 제조

[0134] 에틸 아세토아세테이트 대신 에틸 프로피오닐아세테이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 2의 단계 1)에서 설명된 절차로 에틸 3-히드록시발레레이트를 제조하였다. 수율은 50%였다.

[0135] 2) 에틸 3-벤조일옥시발레레이트의 제조

[0136] 에틸 3-히드록시부티레이트 대신 에틸 3-히드록시발레레이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 2의 단계 2)에서 설명된 절차로 에틸 3-벤조일옥시발레레이트를 제조하였다. 수율은 72.5%였다.

[0137] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 7.4-8.1(5H, ArH), 5.3(1H, CH), 4.3(2H, CH_2), 3.6(2H, CH_2), 2.6(2H, CH_2), 1.7(3H, CH_3), 1.0(3H, CH_3)

[0138] 제조예 7: 에틸 3-벤조일옥시카프로에이트(ethyl 3-benzoyloxyhexanoate)의 제조

[0139] 1) 에틸 3-히드록시카프로에이트의 제조

[0140] 에틸 아세토아세테이트 대신 에틸 부티릴아세테이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 2의 단계 1)에서 설명된 절차로 에틸 3-히드록시카프로에이트를 제조하였다. 수율은 48%였다.

[0141] 2) 에틸 3-벤조일옥시카프로에이트의 제조

[0142] 에틸 3-히드록시부티레이트 대신 에틸 3-히드록시카프로에이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 2의 단계 2)에서 설명된 절차로 에틸 3-벤조일옥시카프로에이트를 제조하였다. 수율은 81.5%였다.

[0143] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 7.4-8.0(5H, ArH), 5.4(1H, CH), 4.1(2H, CH_2), 3.6(2H, CH_2), 2.6(2H, CH_2), 1.4(3H, CH_3), 1.1(3H, CH_3), 0.9(3H, CH_3)

[0144] 제조예 8: 에틸 2-메틸-3-벤조일옥시발레레이트의 제조

[0145] 1) 에틸 2-메틸-3-옥소-발레레이트의 제조

[0146] 에틸 아세토아세테이트 대신 에틸 프로피오닐아세테이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 3의 단계 1)에서 설명된 절차로 목표 생성물을 제조하였다. 수율은 45%였다.

- [0147] 2) 에틸 2-메틸-3-히드록시발레레이트의 제조
- [0148] 에틸 아세토아세테이트 대신 에틸 2-메틸-3-옥소-발레레이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 2의 단계 1)에서 설명된 절차로 에틸 2-메틸-3-히드록시발레레이트를 제조하였다. 수율은 60%였다.
- [0149] 3) 에틸 2-메틸-3-벤조일옥시발레레이트의 제조
- [0150] 에틸 3-히드록시부티레이트 대신 에틸 2-메틸-3-히드록시발레레이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 2의 단계 2)에서 설명된 절차로 에틸 2-메틸-3-벤조일옥시발레레이트를 제조하였다. 수율은 75%였다.
- [0151] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 7.4-8.1(5H, ArH), 5.3(1H, CH), 4.0(2H, CH_2), 2.5(1H, CH), 1.7(3H, CH_3), 1.5(2H, CH_2), 1.1(3H, CH_3), 0.9(3H, CH_3)
- [0152] 제조예 9: 에틸 3-아세톡시부티레이트(ethyl 3-acetoxybutyrate)의 제조
- [0153] 벤조일 클로라이드 대신 아세틸 클로라이드를 사용한 것을 제외하고 제조예 2의 단계 2)에서 설명된 절차로 에틸 3-아세톡시부티레이트를 제조하였다. 수율은 75%였다.
- [0154] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 5.3(1H, CH), 4.1(2H, CH_2), 2.6(2H, CH_2), 1.4(3H, CH_3), 1.3(3H, CH_3), 1.1(3H, CH_3)
- [0155] 제조예 10: 이소부틸 3-벤조일옥시부티레이트의 제조
- [0156] 1) 이소부틸 3-히드록시부티레이트의 제조
- [0157] 에틸 아세토아세테이트 대신 이소부틸 아세토아세테이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 2의 단계 1)에서 설명된 절차로 이소부틸 3-히드록시부티레이트를 제조하였다. 수율은 52%였다.
- [0158] 2) 이소부틸 3-벤조일옥시부티레이트의 제조
- [0159] 에틸 3-히드록시부티레이트 대신 이소부틸 3-히드록시부티레이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 2의 단계 2)에서 설명된 절차로 이소부틸 3-벤조일옥시부티레이트를 제조하였다. 수율은 75%였다.
- [0160] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 7.4-8.0(5H, ArH), 5.3(1H, CH), 4.3(2H, CH_2), 2.6(2H, CH_2), 1.5(1H, CH), 1.3(3H, CH_3), 1.2(6H, CH_3)
- [0161] 제조예 11: 벤질 3-벤조일옥시부티레이트의 제조
- [0162] 1) 벤질 3-히드록시부티레이트의 제조
- [0163] 에틸 아세토아세테이트 대신 벤질 아세토아세테이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 2의 단계 1)에서 설명된 절차로 벤질 3-히드록시부티레이트를 제조하였다. 수율은 48%였다.
- [0164] 2) 벤질 3-벤조일옥시부티레이트의 제조
- [0165] 에틸 3-히드록시부티레이트 대신 벤질 3-히드록시부티레이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 2의 단계 2)에서 설명된 절차로 벤질 3-벤조일옥시부티레이트를 제조하였다. 수율은 75%였다.
- [0166] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 7.4-8.0(10H, ArH), 5.3(1H, CH), 4.8(2H, CH_2), 2.6(2H, CH_2), 1.3(3H, CH_3)
- [0167] 제조예 12: 메틸 3-벤조일옥시부티레이트의 제조
- [0168] 1) 메틸 3-히드록시부티레이트의 제조
- [0169] 에틸 아세토아세테이트 대신 메틸 아세토아세테이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 2의 단계 1)에서 설명된 절차로 메틸 3-히드록시부티레이트를 제조하였다. 수율은 52%였다.
- [0170] 2) 메틸 3-벤조일옥시부티레이트의 제조
- [0171] 에틸 3-히드록시부티레이트 대신 메틸 3-히드록시부티레이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 2의 단계 2)에서 설명된 절차로 메틸 3-벤조일옥시부티레이트를 제조하였다. 수율은 80%였다.

- [0172] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 7.4-8.0(5H, ArH), 5.2(1H, CH), 3.6(3H, CH₃), 2.6-2.8(2H, CH₂), 1.4(3H, CH₃)
- [0173] 제조예 13: 메틸 2-메틸-3-벤조일옥시부티레이트의 제조
- [0174] 출발 물질로서 에틸 아세토아세테이트 대신 메틸 아세토아세테이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 3에서 설명된 절차로 목표 생성물인 메틸 2-메틸-3-벤조일옥시부티레이트를 제조하였다. 세 단계 각각의 수율은 70%, 60%, 및 77% 였다.
- [0175] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 7.4-8.0(5H, ArH), 5.3(1H, CH), 3.6(3H, CH₃), 2.7-2.8(1H, CH), 1.3(3H, CH₃), 1.2(3H, CH₃)
- [0176] 제조예 14: tert-부틸 3-벤조일옥시부티레이트의 제조
- [0177] 출발 물질로서 에틸 아세토아세테이트 대신 tert-부틸 아세토아세테이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 2에서 설명된 절차로 목표 생성물인 tert-부틸 3-벤조일옥시부티레이트를 제조하였다. 두 단계 각각의 수율은 55% 및 82% 였다.
- [0178] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 7.4-8.0(5H, ArH), 5.4(1H, CH), 2.5-2.7(2H, CH₂), 1.4(3H, CH₃), 1.37(9H, CH₃)
- [0179] 제조예 15: 메틸 2-에틸-3-벤조일옥시부티레이트의 제조
- [0180] 1) 메틸 2-에틸-3-옥소-부티레이트의 제조
- [0181] 물 및 산소가 없는 질소 분위기 하에서, 적가 깔대기가 장착된 3 구 플라스크에 포타슘 tert-부톡사이드 0.15mol 및 THF 150ml를 연속적으로 첨가하고, 다음 교반을 시작했다. 메틸 아세토아세테이트 0.12 mol을 얼음-물 배쓰로 냉각된 반응용기에 천천히 적가했다. 적가를 완결한 후, 1 시간 동안 더 실온에서 계속 반응시켰다. 에틸 아이오다이드 0.18mol을 실온에서 천천히 적가했고, 다음 반응을 6 시간 동안 가열하여 리플럭스하였다. 반응이 끝난 후, 용매를 회전 증발기로 증발시켰고, 포화 소금물을 첨가하여 고체를 용해시켰다. 유기상이 분리되었고, 수상을 적당량의 디에틸 에테르로 3 번 추출했다. 모은 유기상을 포화 소금물로 잘 세척하고, 무수 황산 나트륨으로 건조시켰다. 용매를 회전 증발기로 제거하고, 잔여물을 감압하에서 증류하여 생성물 0.072mol을 얻었다. 수율은 60%였다.
- [0182] 2) 메틸 2-에틸-3-히드록시부티레이트의 제조
- [0183] 에틸 2-에틸-3-옥소-부티레이트 대신 메틸 2-에틸-3-옥소-부티레이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 4의 단계 2)에서 설명된 절차로 메틸 2-에틸-3-히드록시부티레이트를 제조하였다. 수율은 50%였다.
- [0184] 3) 메틸 2-에틸-3-벤조일옥시부티레이트의 제조
- [0185] 에틸 2-에틸-3-히드록시부티레이트 대신 메틸 2-에틸-3-히드록시부티레이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 4의 단계 3)에서 설명된 절차로 메틸 2-에틸-3-벤조일옥시부티레이트를 제조하였다. 수율은 77%였다.
- [0186] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 7.4-8.0(5H, ArH), 5.3(1H, CH), 3.6(3H, CH₃), 2.7-2.8(1H, CH), 1.3(3H, CH₃), 1.2(2H, CH₂), 0.9(3H, CH₃)
- [0187] 제조예 16: 메틸 3-벤조일옥시발레레이트의 제조
- [0188] 출발 물질로서 에틸 프로피오닐아세테이트 대신 메틸 프로피오닐아세테이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 6에서 설명된 절차로 목표 생성물인 메틸 3-벤조일옥시발레레이트를 제조하였다. 두 단계의 수율은 각각 49% 및 75%였다.
- [0189] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 7.4-8.0(5H, ArH), 5.2(1H, CH), 3.6(3H, CH₃), 2.6-2.8(2H, CH₂), 1.4(2H, CH₂), 1.0(3H, CH₃)
- [0190] 제조예 17: tert-부틸 2-메틸-3-벤조일옥시부티레이트의 제조
- [0191] 출발 물질로서 에틸 아세토아세테이트 대신 tert-부틸 아세토아세테이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 3에서 설명된 절차로 목표 생성물인 tert-부틸 2-메틸-3-벤조일옥시부티레이트를 제조하였다. 세 단계의 수율은 각각

70%, 50%, 및 85%였다.

- [0192] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 7.4-8.0(5H, ArH), 5.36(1H, CH), 2.6-2.7(1H, CH), 1.35(12H, CH_3), 1.2(3H, CH_3)
- [0193] 제조예 18: tert-부틸 2-에틸-3-벤조일옥시부티레이트의 제조
- [0194] 출발 물질로서 에틸 아세토아세테이트 대신 tert-부틸 아세토아세테이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 4에서 설명된 절차로 목표 생성물인 tert-부틸 2-에틸-3-벤조일옥시부티레이트를 제조하였다. 세 단계의 수율은 각각 60%, 50%, 및 80%였다.
- [0195] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 7.4-8.0(5H, ArH), 5.2(1H, CH), 2.5(1H, CH), 1.6(2H, CH_2), 1.3(12H, CH_3), 0.9(3H, CH_3)
- [0196] 제조예 19: 에틸 3-벤조일옥시-4,4-디메틸발레레이트의 제조
- [0197] 출발 물질로서 에틸 프로피오닐아세테이트 대신 에틸 4,4-디메틸-3-옥소-발레레이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 6에서 설명된 절차로 목표 생성물인 에틸 3-벤조일옥시-4,4-디메틸발레레이트를 제조하였다. 두 단계의 수율은 각각 49% 및 75%였다.
- [0198] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 7.3-8.0(5H, ArH), 5.2(1H, CH), 4.3-4.4(2H, CH_2), 2.0(2H, CH_2), 1.2(3H, CH_3), 1.0(9H, CH_3)
- [0199] 제조예 20: 에틸 2-메틸-3-플루오레노일옥시부티레이트의 제조
- [0200] 제조예 3의 단계 3)에서 설명된 절차로 에틸 2-메틸-3-히드록시부티레이트(0.04mol) 및 플루오레노일 클로라이드(9-플루오레닐 카르보닐 클로라이드) 0.05mol로부터 에틸 2-메틸-3-플루오레노일옥시부티레이트 0.01 mol을 제조했다. 수율은 25%였다.
- [0201] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 1.0(6H, CH_3), 1.2(3H, CH_3), 2.6(1H, CH), 4.1(2H, CH_2), 5.3(1H, CH), 6.8(1H, ArH), 7.4-7.9(10H, ArH)
- [0202] 제조예 21: 이소프로필 3-벤조일옥시부티레이트의 제조
- [0203] 출발 물질로서 에틸 아세토아세테이트 대신 이소프로필 아세토아세테이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 2에서 설명된 절차로 목표 생성물을 제조하였다. 두 단계의 수율은 각각 55% 및 81%였다.
- [0204] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 1.1(3H, CH_3), 1.3(6H, CH_3), 2.6(2H, CH_2), 4.5(1H, CH), 5.3(1H, CH), 7.4-8.0(5H, ArH)
- [0205] 제조예 22: 부틸 9-벤조일옥시플루오렌-9-카르복실레이트(butyl 9-benzoyloxyfluorene-9-carboxylate)의 제조
- [0206] 1) 부틸 9-히드록시플루오렌-9-카르복실레이트의 제조
- [0207] 9-히드록시플루오렌-9-카르복실산 0.05mol, 부탄올 0.075mol, 톨루엔 40ml 및 진한 황산 0.4ml을 반응용기에 첨가하였다. 반응물을 6 시간 동안 가열하여 리플럭스하였고, 그 동안 물 분리기(segregator)로 물을 분리하였다. 반응이 끝난 후, 반응 혼합물을 탄산수소나트륨으로 중화하였고, 포화 소금물로 세척하고, 에틸 아세테이트로 추출하고, 무수 황산 나트륨으로 건조시켰다. 용매를 제거해 80% 수율의 생성물을 얻었다.
- [0208] 2) 부틸 9-벤조일옥시플루오렌-9-카르복실레이트의 제조
- [0209] 질소 분위기 하에서, THF 50ml, 부틸 9-히드록시플루오렌-9-카르복실레이트 0.04mol, 및 피리딘 0.06mol을 연속적으로 반응용기에 첨가했고, 다음 벤조일 클로라이드 0.05mol을 반응용기에 천천히 적가했다. 적가를 완결한 후, 반응물을 8 시간 동안 가열하여 리플럭스하였다. 반응을 완결한 후, 반응 혼합물을 여과해서, 고체 성분을 에틸 아세테이트로 추출했다. 모은 유기상을 포화 소금물로 잘 세척했고, 무수 황산 나트륨으로 건조시켰다. 용매를 증발시켰고, 잔여물을 칼럼 크로마토그래피해서, 생성물인 부틸 9-벤조일옥시플루오렌-9-카르복실레이트를 71% 수율로 얻었다.

- [0210] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 0.9(3H, CH_3), 1.2(4H, CH_2), 2.7(2H, CH_2), 3.6(2H, CH_2), 7.3-8.3(13H, ArH)
- [0211] 제조예 23: 이소부틸 2-이소부틸-3-벤조일옥시부티레이트의 제조
- [0212] 에틸 아세토아세테이트 및 메틸 아이오다이드 대신 각각 이소부틸 아세토아세테이트 및 이소부틸 아이오다이드를 사용한 것을 제외하고 제조예 3에서 설명된 절차로 목표 생성물을 제조하였다. 세 단계의 수율은 각각 65%, 50%, 및 70%였다.
- [0213] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 1.0(6H, CH_3), 1.2(6H, CH_3), 1.3(3H, CH_3), 1.5(2H, CH), 2.6(1H, CH), 4.3(2H, CH_2), 5.3(1H, CH), 7.4-8.0(5H, ArH)
- [0214] 제조예 24: 에틸 2-메틸-3-벤조일옥시발레레이트의 제조
- [0215] 출발 물질로서 에틸 아세토아세테이트 대신 에틸 프로피오닐아세테이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 3에서 설명된 절차로 목표 생성물을 제조하였다. 세 단계의 수율은 각각 45%, 60%, 및 75%였다.
- [0216] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 0.9(3H, CH_3), 1.1(H, CH_3), 1.7(3H, CH_3), 2.5(1H, CH), 4.0(2H, CH_2), 5.3(1H, CH), 7.4-8.1(5H, ArH)
- [0217] 제조예 25: 메틸 2-이소부틸-3-벤조일옥시발레레이트의 제조
- [0218] 에틸 아세토아세테이트 및 메틸 아이오다이드 대신 각각 메틸 프로피오닐아세테이트 및 이소부틸 아이오다이드를 사용한 것을 제외하고 제조예 3에서 설명된 절차로 목표 생성물을 제조하였다. 세 단계의 수율은 각각 66%, 55%, 및 75%였다.
- [0219] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 1.0(6H, CH_3), 1.1(3H, CH_3), 1.3(4H, CH_2), 1.5(1H, CH), 2.6(1H, CH), 4.4(3H, CH_3), 5.3(1H, CH), 7.4-8.1(5H, ArH)
- [0220] 제조예 26: 부틸 4-메틸-3-벤조일옥시발레레이트의 제조
- [0221] 1) 부틸 4-메틸-2-아세틸-3-옥소-발레레이트의 제조
- [0222] 질소 분위기 하에서, 포타슘 tert- 부톡사이드 0.22mol을 반응용기에 첨가했다. 2 시간 동안 진공으로 한 후, THF 80ml를 교반하면서 첨가하여 고체를 용해시켰다. 다음 부틸 아세토아세테이트 0.1 mol을 얼음-물 배쓰로 냉각된 반응용기에 천천히 적가하였고, 추가로 2 시간 동안 계속 반응시켰다. 다음 얼음-물 배쓰에서 냉각된 상태에서, 이소부틸릴(isobutyryl) 클로라이드 0.12mol을 천천히 적가했고, 추가로 1.5 시간 동안 계속 반응시켰다. 다음, 얼음-물 배쓰에서 냉각된 상태에서, 물을 첨가하여 생성된 고체를 용해시켰고, 반응 혼합물을 염산으로 중화시켰다. 디에틸 에테르로 생성물을 추출하였고, 모은 유기층을 무수 황산 나트륨으로 건조시켰다. 용매를 회전 증발기로 제거해 생성물을 얻었다.
- [0223] 2) 부틸 4-메틸-3-옥소-발레레이트의 제조
- [0224] 에탄올 50ml의 NaOH 42g 용액에 부틸 4-메틸-2-아세틸-3-옥소-발레레이트 0.1mol을 첨가했고, 반응 혼합물을 10 시간 동안 교반했다. 다음으로 반응물에 잘게 부순 얼음 50ml 를 첨가했고, 혼합물을 염산으로 중화했다. 디에틸 에테르로 생성물을 추출했고, 모은 유기층을 무수 황산 나트륨으로 건조시켰다. 감압 하에 증류하여 생성물을 얻었다.
- [0225] 3) 부틸 4-메틸-3-벤조일옥시발레레이트의 제조
- [0226] 출발 물질로서 에틸 아세토아세테이트 대신 부틸 4-메틸-3-옥소-발레레이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 2에서 설명된 절차로 목표 생성물을 제조하였다. 두 단계의 수율은 각각 49% 및 75%였다.
- [0227] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 0.9-1.0(3H, CH_3), 1.4-1.5(6H, CH_3), 2.1-2.3(4H, CH_2), 2.6-2.7(1H, CH), 3.6-3.7(2H, CH_2), 4.3-4.4(2H, CH_2), 5.4-5.5(1H, CH), 7.3-8.1(5H, ArH)
- [0228] 제조예 27: 이소부틸 4-메틸-3-벤조일옥시발레레이트의 제조
- [0229] 출발 물질로서 에틸 아세토아세테이트 대신 이소부틸 4-메틸-3-옥소-발레레이트를 사용한 것을 제외하고 제조예

2에서 설명된 절차로 목표 생성물을 제조하였다. 두 단계의 수율은 각각 50% 및 78%였다.

[0230] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 1.2(6H, CH₃), 1.3(6H, CH₃), 1.5(2H, CH), 2.6(2H, CH₂), 4.3(2H, CH₂), 5.3(1H, CH), 7.3-8.1(5H, ArH)

[0231] 제조예 28: 에틸 3-벤조일옥시-2,4,4-트리메틸발레레이트의 제조

[0232] 출발 물질로서 에틸 아세토아세테이트 대신 에틸 4,4-디메틸-3-옥소-발레레이트를 사용한 것을 제외하고 제조예 3에서 설명된 절차로 목표 생성물을 제조하였다.

[0233] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 1.0(9H, CH₃), 1.2(6H, CH₃), 2.0(2H, CH₂), 4.7-4.8(1H, CH), 5.2(1H, CH), 7.3-8.0(5H, ArH)

[0234] 제조예 29: 에틸 2-이소부틸-3-벤조일옥시카프로에이트의 제조

[0235] 에틸 아세토아세테이트 및 메틸 아이오다이드 대신 각각 에틸 부티릴아세테이트 및 이소부틸 아이오다이드를 사용한 것을 제외하고 제조예 3에서 설명된 절차로 목표 생성물을 제조하였다. 세 단계의 수율은 각각 62%, 50%, 및 75%였다.

[0236] $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 1.0(6H, CH₃), 1.2(6H, CH₃), 1.3(4H, CH₂), 1.5(1H, CH), 2.6(1H, CH), 4.1(2H, CH₂), 5.3(1H, CH), 7.4-8.0(5H, ArH)

[0237] 실시예 1-29:

[0238] 고체 촉매 성분의 제조

[0239] 고순도 N₂로 완전히 치환된 반응용기에 마그네슘 클로라이드 4.8g, 톨루엔 95ml, 에폭시 클로로프로판 4ml, 및 트리부틸 포스페이트 12.5ml을 첨가했다. 혼합물을 교반하면서 50℃ 까지 가열하여 상기 온도에서 2.5 시간 동안 유지시켜 고체를 완전히 용해시켰고, 다음 프탈산 무수물 1.4g을 첨가하여 1 시간 동안 상기 온도에서 더 반응시켰다. 용액을 -25℃ 이하로 냉각시켜 TiCl₄ 56ml를 한 시간 동안 상기 용액에 적가하였고, 다음 반응물을 천천히 80℃까지 가열하였다. 고체가 가열하는 동안 점차 침전되었다. 이 시스템에 제조예 1-29 각각에서 합성된 이염기성 에스테르 화합물들 6mmol씩을 적가하였고, 반응을 상기 온도에서 한 시간 더 유지시켰다. 여과 후, 잔여물을 톨루엔 70ml로 두 번 세척했다. 생성된 고체 침전물을 100℃ 에서 2 시간 동안 톨루엔 60ml 및 TiCl₄ 40ml로 처리하였고, 상청액 (supernatant)을 제거한 후, 잔여물을 다시 100℃에서 2 시간 동안 톨루엔 60ml 및 TiCl₄ 40ml로 처리하였다. 상청액을 제거한 후, 잔여물을 5 분 동안 끓는 상태의 톨루엔 60ml로 세척하였다. 상청액을 제거한 후, 다음으로 잔여물을 끓는 상태의 헥산 60ml로 두 번 세척했고, 상온에서 헥산 60ml로 두 번 세척해서, 고체 촉매 성분을 얻었다.

[0240] 비교예 1

[0241] 이염기성 에스테르 대신 디부틸 프탈레이트를 사용한 것을 제외하고 실시예 1-29에서 설명된 절차로 촉매 성분을 제조하였다.

[0242] 비교예 2

[0243] 이염기성 에스테르 대신 2-이소프로필-2-이소펜틸-1,3-프로판디올 디벤조에이트를 사용한 것을 제외하고 실시예 1-29 에서 설명된 절차로 촉매 성분을 제조하였다.

[0244] 프로필렌 중합

[0245] 프로필렌 기체로 완전히 치환시켜 놓은 5L 스테인레스 스틸 압력용기에, AlEt₃ 2.5mmol, 사이클로헥실메틸디메톡시실란 (CHMS) 0.1mmol, 실시예 1-29 및 비교예 1-2 각각에서 제조한 고체 촉매 성분 약 10mg, 및 수소 기체 1.2L를 첨가했고, 이어서 액체 프로필렌 2.3L 를 첨가했다. 반응용기를 70℃ 까지 가열하여, 상기 온도에서 한 시간 동안 중합시켰다. 온도를 내리고 압력을 감소시킨 후, PP 분말을 꺼냈다. 중합 결과를 아래의 표 1에 요약하였다.

표 1

[0246]

촉매	ED	Ti %	ED% 함량	활성도 kgPP/gcat	이소택틱성 %	MI g/10min	DMW Mw/Mn
실시예 1	에틸 2-벤질-3-벤조일옥시부티레이트	2.3	12.8	23.0	93.5	5.5	8.7
실시예 2	에틸 3-벤조일옥시부티레이트	2.4	9.8	32.0	98.0	0.79	10.3
실시예 3	에틸 2-메틸-3-벤조일옥시부티레이트	2.3	10.6	28.4	97.6	2.7	11.0
실시예 4	에틸 2-에틸-3-벤조일옥시부티레이트	2.4	9.6	24.0	96.3	2.3	9.1
실시예 5	에틸 2-알릴-3-벤조일옥시부티레이트	2.8	9.2	16.0	94.3	4.9	8.0
실시예 6	에틸 3-벤조일옥시발레레이트	2.1	10.2	25.8	97.8	1.5	8.3
실시예 7	에틸 3-벤조일옥시카프로에이트	2.2	9.9	20.2	97.8	2.2	6.7
실시예 8	에틸 2-메틸-3-벤조일옥시발레레이트	2.3	8.9	32.5	97.3	2.4	8.9
실시예 9	에틸 3-아세톡시부티레이트	2.5	10.5	12.2	95.0	6.0	6.7
실시예 10	이소부틸 3-벤조일옥시부티레이트	1.9	7.9	26.5	98.0	0.51	6.8
실시예 11	벤질 3-벤조일옥시부티레이트	2.9	11.0	16.6	92.5	10.6	6.5
실시예 12	메틸 3-벤조일옥시부티레이트	2.0	9.1	19.3	98.9	1.5	11.9
실시예 13	메틸 2-메틸-3-벤조일옥시부티레이트	2.0	8.4	25.2	97.0	1.8	8.4
실시예 14	Tert부틸 3-벤조일옥시부티레이트	2.1	10.5	17.2	97.3	4.3	7.7
실시예 15	메틸 2-에틸-3-벤조일옥시부티레이트	2.6	7.8	28.4	97.3	2.2	7.6
실시예 16	메틸 3-벤조일옥시발레레이트	2.8	11.9	20.6	98.4	1.4	7.0
실시예 17	tert부틸 2-메틸-3-벤조일옥시부티레이트	2.3	9.0	19.4	92.5	8.5	7.4
실시예 18	Tert부틸 2-에틸-3-벤조일옥시부티레이트	1.9	8.7	12.5	94.5	4.5	8.1
실시예 19	에틸 3-벤조일옥시-4,4-디메틸발레레이트	2.5	10.4	34.6	97.5	2.6	8.5

[0247]

실시예 20	에틸 2-메틸-3- (9-플루오레노일옥시)부티레이트	2.6	15.3	20.6	96.1	5.2	7.0
실시예 21	이소프로필 3-벤조일옥시부티레이트	2.4	10.4	27.2	98.2	0.37	6.4
실시예 22	부틸 9-벤조일옥시플루오렌-9-카르복실레이트	2.5	12.3	19.2	96.3	4.2	6.3
실시예 23	이소부틸 2-이소-부틸-3-벤조일옥시부티레이트	2.1	9.1	33.3	98.0	0.61	7.2
실시예 24	에틸 2-메틸-3-벤조일옥시발레레이트	2.0	8.7	33.3	97.5	2.5	8.9
실시예 25	메틸 2-이소-부틸-3-벤조일옥시발레레이트	2.2	10.4	26.0	95.7	5.7	8.2
실시예 26	부틸 4-메틸-3-벤조일옥시-발레레이트	2.5	11.1	34.5	98.1	1.1	8.5
실시예 27	이소부틸 4-메틸-3-벤조일옥시-발레레이트	2.0	9.2	45.7	97.9	0.43	8.3
실시예 28	에틸 2,4,4-트리메틸-3-벤조일옥시-발레레이트	2.1	8.3	27.4	97.8	3.0	6.5
실시예 29	에틸 2-이소-부틸-3-벤조일옥시카프로에이트	2.9	11.2	32.5	97.5	3.7	8.1
비교예 1	디부틸 프탈레이트	1.9	9.4	35.0	98.6	3.8	5.3
비교예 2	2-이소프로필-2-이소펜틸-1,3-프로판디올 디벤조에이트	3.1	12.4	38.5	98.1	0.12	6.5

[0248]

내부 ED로서 디부틸 프탈레이트를 포함하는 종래 기술의 촉매를 사용해 제조한 폴리머는 5.3의 Mw/Mn 값을 보이는 반면, 본 발명에 따른 촉매를 사용해 제조된 폴리프로필렌 수지는 일반적으로 6.5보다 큰, 더 넓은 분자량 분포를 보인다는 것을 표 1에서 나타나는 데이터로부터 알 수 있다.

[0249]

실시예 30:

[0250]

고순도 N₂로 완전히 치환시킨 반응용기에 TiCl₄ 100ml를 첨가하였다. 내용물을 -20℃까지 냉각시켰고, 여기에 MgCl₂·2.6EtOH 구형 담체 (이는 10000 rpm 대신 2800 rpm에서 작동시킨 점을 제외하고 USP 4,399,054의 실시예 2에서 설명한 절차로 제조되었다) 7.0 g을 첨가했다. 온도를 1 시간에 걸쳐 0 ℃까지 올리고, 다음 2 시간에 걸쳐 20℃까지 올렸고, 다음 1 시간에 걸쳐 40 ℃까지 올렸다. 반응용기에 제조예 19에서 합성한 이염기성 에스테

르 화합물 6mmol을 첨가했고, 반응물을 1 시간에 걸쳐 100℃ 까지 가열하여, 상기 온도에서 추가적으로 2 시간 동안 유지시켰다. 모액(mother liquid)을 제거한 후, TiCl₄ 100ml를 첨가했고 반응물을 1 시간에 걸쳐 120℃ 까지 가열하여, 상기 온도에서 추가적으로 2 시간 동안 유지시켰다. 모액을 제거한 후, 잔여물을 끓는 상태의 헥산 60ml로 다섯번 세척했고, 헥산 60ml로 상온에서 3 번 세척해서, 구형 촉매 성분 4.9 g을 얻었다.

[0251] 프로필렌 중합 실험을 실시하였다. 촉매는 38.4 kgPP/gcat.hr의 활성도를 보였고, 폴리머의 분자량 분포 (MWD)는 9.4였다.

[0252] 실시예 31:

[0253] 예비중합:

[0254] 고순도 N₂로 완전히 치환시킨 250mL 반응용기에, 데칸 114ml를 첨가했고, 포화될 때까지 프로필렌을 첨가했다. 다음 여기에 실시예 3에서 제조된 고체 촉매 성분 600mg, 데칸에 용해된 트리에틸 알루미늄 1M 용액 30ml, 및 데칸에 용해된 사이클로헥실메틸디메톡시실란(CHMDMS) 0.25M 용액 6ml를 첨가했다. 15℃ 및 1atm 압력에서 프로필렌을 계량하여 투입하면서 반응시켰다. 소망의 예비중합 곱(예비중합 곱 = 투입된 프로필렌 중량 / 고체 촉매 성분 중량)을 나타내는 소정량의 프로필렌이 투입되었을 때, 프로필렌 투입을 중지시켰다. 생성된 현탁액을 프로필렌이 충분히 중합되도록 15℃에서 추가적으로 1 시간 동안 교반하여, 소망의 예비중합 곱을 갖는 촉매 현탁액을 얻었다.

[0255] 프로필렌 중합:

[0256] 프로필렌 기체로 완전히 치환되어 있는 5L 스테인레스 스틸 압력용기에, 예비중합 곱 2를 갖는 예비중합된 상기 촉매 현탁액 2.5ml, 수소 기체 1.2L, 및 액체 프로필렌 2.3L을 첨가했다. 반응용기를 70℃ 까지 가열하여, 상기 온도에서 1 시간 동안 중합시켰다. 온도를 내리고 압력을 감소시킨 후, PP 분말 302g을 꺼냈다. PP 수지는 이소택틱성 98.0%, 및 11.5의 분자량 분포를 보였다.

[0257] 실시예 32:

[0258] 예비중합된 촉매의 예비중합 곱을 10으로 한 것을 제외하고 실시예 31에서 설명한 절차를 따랐다. 프로필렌 중합으로 분자량 분포 10.3을 갖는 폴리머 320g을 얻었다.

[0259] 실시예 33:

[0260] 에틸렌 중합:

[0261] 진공으로 한 후 고순도 수소로 치환시킨 2L 스테인레스 스틸 압력용기에, 헥산 1L, 실시예 3에서 제조된 고체 촉매 성분 10 mg 및 조촉매 AlEt₃ 2.5mmol을 N₂ 분위기 하에서 교반하면서 첨가하였다. 반응용기를 75℃까지 가열했고, 적당량의 고순도 수소를 수소 분압이 압력용기에서 0.28MPa이 되도록 보충했고, 다음 에틸렌 기체를 에틸렌 기체 분압이 0.75MPa이 되도록 투입했다. 중합 반응을 85℃ 항온에서 2 시간 동안 계속 시켰고 에틸렌 분압이 변하지 않도록 유지시키기 위해 에틸렌을 중합 동안 보충했다. 다음 압력용기의 온도를 내렸고, 압력을 감소시켜 생성물을 꺼냈다. 용매를 제거한 후, 폴리머를 완전히 건조시켜, 용융 지수 0.9g/10분을 갖는 폴리에틸렌 분말 195 g을 얻었다.

[0262] 실시예 34:

[0263] 고체 촉매 성분의 제조

[0264] 마그네슘 클로라이드 4.8g, 톨루엔 95ml, 에폭시 클로로프로판 4ml, 트리부틸 포스페이트 12.5ml 및 에틸 3-벤조일옥시부티레이트 0.7mmol을 고순도 N₂로 완전히 치환시킨 반응용기에 연속적으로 첨가했다. 혼합물을 교반하면서 50℃까지 가열했고 상기 온도에서 2.5 시간 동안 유지시켜 고체를 완전히 용해시켰고, 다음 프탈산 무수물 1.4g을 첨가했고 상기 온도에서 추가적으로 1 시간 동안 계속 반응시켰다. 용액을 -25℃ 이하까지 냉각시켰고 여기에 TiCl₄ 56ml를 1 시간에 걸쳐 적가했고, 다음 반응물을 천천히 80℃까지 가열하였다. 가열 동안 고체가 점차적으로 석출되었다. 시스템에 9,9-디(메톡시메틸)플루오렌 6mmol을 첨가했고, 상기 온도에서 추가적으로 1 시간 동안 반응을 유지시켰다. 여과후, 잔여물을 톨루엔 70ml로 두 번 세척했다. 생성된 고체 침전물을 톨루엔 60ml 및 TiCl₄ 40ml로 100℃에서 2 시간 동안 처리했고, 상청액을 제거한 후, 다시 잔여물을 톨루엔 60ml 및 TiCl₄ 40ml로 100℃에서 2 시간 동안 처리했다. 상청액을 제거한 후, 잔여물을 끓는 상태의 톨루엔 60ml로 5 분

동안 세척했다. 상청액을 제거한 후, 다음으로 잔여물을 끓는 상태의 헥산 60ml로 두 번 세척했고, 상온에서 헥산 60ml 로 두 번 세척해서, 고체 촉매 성분을 얻었다.

- [0265] 실시예 1-29에 대해 설명한 절차에 따라 프로필렌 중합 실험을 실시했고, 아래 표 2에 결과를 나타냈다.
- [0266] 실시예 35:
- [0267] 에틸 3-벤조일옥시부티레이트 대신 이소부틸 3-벤조일옥시부티레이트, 9,9-디(메톡시메틸)플루오렌 대신 2-이소프로필-2-이소펜틸-1,3-디메톡시프로판을 사용한 것을 제외하고 실시예 34에서 설명된 절차로 촉매 성분을 제조하였다.
- [0268] 실시예 1-29에 대해 설명한 절차에 따라 프로필렌 중합 실험을 실시했고, 아래 표 2에 결과를 나타냈다.
- [0269] 실시예 36:
- [0270] 에틸 3-벤조일옥시부티레이트 0.7mmol 대신 에틸 2-메틸-3-벤조일옥시발레레이트 2.0mmol을 사용한 것을 제외하고 실시예 34에서 설명된 절차로 촉매 성분을 제조하였다.
- [0271] 실시예 1-29에 대해 설명한 절차에 따라 프로필렌 중합 실험을 실시했고, 아래 표 2에 결과를 나타냈다.
- [0272] 실시예 37:
- [0273] 에틸 3-벤조일옥시부티레이트 대신 에틸 5-이소-부틸-4-벤조일옥시카프로에이트를 사용한 것을 제외하고 실시예 34에서 설명된 절차로 촉매 성분을 제조하였다.
- [0274] 실시예 1-29에 대해 설명한 절차에 따라 프로필렌 중합 실험을 실시했고, 아래 표 2에 결과를 나타냈다.
- [0275] 비교예 2:
- [0276] 에틸 3-벤조일옥시부티레이트를 사용하지 않은 것을 제외하고 실시예 34에서 설명된 절차로 촉매 성분을 제조하였다.
- [0277] 실시예 1-29에 대해 설명한 절차에 따라 프로필렌 중합 실험을 실시했고, 아래 표 2에 결과를 나타냈다.
- [0278] 비교예 3:
- [0279] 이소부틸 3-벤조일옥시부티레이트를 사용하지 않은 것을 제외하고 실시예 35에서 설명된 절차로 촉매 성분을 제조하였다.
- [0280] 실시예 1-29에 대해 설명한 절차에 따라 프로필렌 중합 실험을 실시했고, 아래 표 2에 결과를 나타냈다.

표 2

[0281] 촉매의 중합 결과

촉매	중합 활성 KgPP/gcat	MI g/10min	II %	Mw/Mn
실시예 34	41.9	4.1	98.9	6.8
실시예 35	39.8	4.0	99.1	6.6
실시예 36	38.5	3.6	98.7	7.5
실시예 37	45.8	4.1	98.5	6.4
비교예 2	58.1	4.2	99.2	4.0
비교예 3	55.4	4.5	99.5	4.1

- [0282] 본 발명에 따른, 두 종류의 ED 화합물을 사용하는, 촉매를 사용하여 얻은 폴리머는 놀랍게도 더 넓은 분자량 분포를 가지는 것을 표 2에 나타난 데이터를 통해 알 수 있다.
- [0283] 실시예 38:
- [0284] 9,9-디(메톡시메틸)플루오렌 대신 디이소부틸프탈레이트를 사용한 것을 제외하고 실시예 34에서 설명된 절차로 촉매 성분을 제조하였다.
- [0285] 실시예 1-29에 대해 설명한 절차에 따라 프로필렌 중합 실험을 실시했고, 아래 표 3에 결과를 나타냈다.
- [0286] 실시예 39:

[0287] 고순도 N₂로 완전히 치환시킨 반응용기에 마그네슘 클로라이드 4.8g, 톨루엔 95ml, 에폭시 클로로프로판 4ml, 및 트리부틸 포스페이트 12.5ml를 연속적으로 첨가했다. 혼합물을 교반하면서 50℃ 까지 가열하였고 상기 온도에서 2.5 시간 동안 유지하여 고체를 완전히 용해시켰고, 다음으로 프탈산 무수물 1.4g을 첨가했고 상기 온도에서 추가적으로 1 시간 동안 계속 반응시켰다. 용액을 -25℃ 이하로 냉각시켰고 여기에 TiCl₄ 56ml를 1 시간에 걸쳐 적가했고, 다음 반응물을 80℃까지 천천히 가열하였다. 가열 동안 고체가 점차적으로 석출되었다. 디이소부틸프탈레이트 4.4 mmol을 이 시스템에 첨가했고, 반응을 상기 온도에서 추가적으로 1 시간 동안 유지시켰다. 여과후, 잔여물을 톨루엔 70ml로 두 번 세척하였다. 생성된 고체 침전물을 100℃에서 2 시간 동안 톨루엔 60ml, TiCl₄ 40ml 및 이소부틸 3-벤조일옥시부티레이트 2.2 mmol로 처리했다. 상청액을 제거한 후, 잔여물을 100℃에서 2 시간 동안 톨루엔 60ml 및 TiCl₄ 40ml로 처리했다. 상청액을 제거한 후, 잔여물을 끓는 상태의 톨루엔 60ml로 5 분 동안 세척하였다. 상청액을 제거한 후, 다음으로 잔여물을 끓는 상태의 헥산 60ml로 두 번 세척하였고, 상온에서 헥산 60ml로 두 번 세척하여, 고체 촉매 성분을 얻었다.

[0288] 실시예 1-29에 대해 설명한 절차에 따라 프로필렌 중합 실험을 실시했고, 아래 표 3에 결과를 나타냈다.

[0289] 비교예 4:

[0290] 에틸 3-벤조일옥시부티레이트를 사용하지 않은 것을 제외하고 실시예 38에서 설명된 절차로 촉매 성분을 제조하였다.

[0291] 실시예 1-29에 대해 설명한 절차에 따라 프로필렌 중합 실험을 실시했고, 아래 표 3에 결과를 나타냈다.

표 3

[0292] 촉매의 중합 결과

촉매	중합 활성 KgPP/gcat	MI g/10min	II %	Mw/Mn
실시예 38	45	2.7	98.2	8.0
실시예 39	28	2.4	98.6	6.2
비교예 4	33	3.2	98.8	5.0

산업상 이용 가능성

[0293] 표 3에 나타난 데이터의 비교로부터, 본 발명에 따른 촉매에서 두 종류의 ED 화합물을 사용하는 것은 촉매의 활성도를 줄이지 않고, 어떤 경우 높이며, 얻어진 폴리머는 놀랍게도 더 넓은 분자량 분포를 가진다는 것을 알 수 있다.