



등록특허 10-2205993



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월21일

(11) 등록번호 10-2205993

(24) 등록일자 2021년01월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*C08F 210/06* (2006.01) *C08F 2/00* (2006.01)

*C08F 4/649* (2006.01) *C08F 4/651* (2006.01)

(52) CPC특허분류

*C08F 210/06* (2013.01)

*C08F 2/001* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7016790

(22) 출원일자(국제) 2014년11월26일

심사청구일자 2019년11월26일

(85) 번역문제출일자 2016년06월23일

(65) 공개번호 10-2016-0091952

(43) 공개일자 2016년08월03일

(86) 국제출원번호 PCT/US2014/067703

(87) 국제공개번호 WO 2015/081254

국제공개일자 2015년06월04일

(30) 우선권주장

61/909,461 2013년11월27일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2012514126 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 윤종화

(54) 발명의 명칭 충격 공중합체를 위한 전촉매 입자 및 중합 방법

### (57) 요 약

입자 크기 D50이 19 마이크로미터 내지 30 마이크로미터인 전촉매 조성물의 입자. 치환된 페닐렌 방향족 다이에스테르의 존재 하에, MagTi 전촉매 전구체(procatalyst precursor)의 입자를 할로겐화하여, 입자 크기 D50이 19 마이크로미터 내지 30 마이크로미터인 전촉매 조성물의 입자를 형성하는 단계; 제1 중합 반응기 내에서, 프로필렌 및 선택적으로 하나 이상의 제1 공단량체를, 전촉매 조성물의 입자를 포함하는 촉매 조성물과 1차로 접촉시켜 활성 프로필렌계 중합체를 형성하는 단계; 및 제2 중합 반응기 내에서, 활성 프로필렌계 중합체를 하나 이상의 제2 공단량체와 2차로 접촉시켜 프로필렌 충격 공중합체를 형성하는 단계를 포함하는 중합 방법.

(52) CPC특허분류

*C08F 4/6493* (2013.01)

*C08F 4/651* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP6573885 B2

US08536372 B2

US08778826 B2

US20050054792 A1

US20100173769 A1

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

치환된 1,2-, 1,3- 또는 1,4-페닐렌 방향족 다이에스테르의 존재 하에, 입자 크기 D50이 19 마이크로미터 내지 30 마이크로미터인 MagTi 전촉매 전구체(procatalyst precursor)의 입자를 할로겐화하여, 입자 크기 D50이 19 마이크로미터 내지 30 마이크로미터인 전촉매 조성물의 입자를 형성하는 단계로서, 이때 할로겐화는 화학식  $Ti(OR^e)_fX_h$  [이때,  $R^e$ 는 1 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼 또는  $COR'$  (여기서,  $R'$ 은 1 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼임)이고; 각각의  $OR^e$ 기는 동일하거나 상이하고;  $X$ 는 독립적으로 염소, 브롬 또는 요오드이고;  $f$ 는 0 내지 3의 정수이고;  $h$ 는 1 내지 4의 정수이고;  $f+h$ 는 4임]를 갖는 티타늄 할라이드로부터 선택된 할로겐화제에 의해 수행되는, 단계;

제1 중합 반응기 내에서, 제1 중합 조건 하에, 프로필렌 단량체 및 선택적으로 하나 이상의 제1 공단량체를 상기 전촉매 조성물의 입자를 포함하는 촉매 조성물과 1차로 접촉시켜, ASTM D 1238, 2.16 kg, 230°C에 따라 측정 할 때, 100 g/10 min 초과의 용융 유량(melt flow rate)을 갖는 활성 프로필렌계 중합체를 형성하는 단계; 및 제2 중합 반응기 내에서, 제2 중합 조건 하에, 상기 활성 프로필렌계 중합체를 하나 이상의 제2 공단량체와 2차로 접촉시켜 프로필렌 충격 공중합체(propylene impact copolymer)를 형성하는 단계를 포함하는, 중합 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 제2 공단량체는 올레핀 단량체인, 중합 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 3-메틸-5-t-부틸-1,2-페닐렌 다이벤조에이트의 존재 하에 상기 MagTi 전촉매 전구체의 입자를 할로겐화시키는 것을 포함하는 중합 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 할로겐화제가 티타늄 테트라브로마이드, 또는 티타늄 테트라클로라이드 또는 티타늄 트라이클로라이드인, 중합 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,  $F_c$ 가 10 중량% 내지 55 중량%인 프로필렌 충격 공중합체를 형성하는 것을 포함하는 중합 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,  $F_c$ 가 25 중량% 내지 55 중량%인 프로필렌 충격 공중합체를 형성하는 것을 포함하는 중합 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,  $F_c$ 가 30 중량% 내지 55 중량%인 프로필렌 충격 공중합체를 형성하는 것을 포함하는 중합 방법.

#### 청구항 8

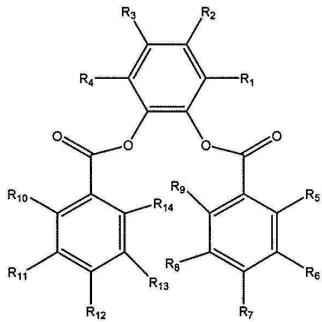
제1항에 있어서, 침강 별크 밀도(settled bulk density)가  $17 \text{ lb/ft}^3$  초과인 프로필렌 충격 공중합체의 입자를 형성하는 것을 포함하는 중합 방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 치환된 1,2-페닐렌 방향족 다이에스테르가 하기 화학식 I의 구조를 갖는 것인 중합 방법:

## [화학식 I]



상기 식에서,

$R_1$  내지  $R_{14}$ 는 동일하거나 상이하고, 각각의  $R_1$  내지  $R_{14}$ 는 독립적으로 수소, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 하이드로카르빌 기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 하이드로카르빌 기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 기, 헤테로원자, 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있고, 단  $R_1$  내지  $R_{14}$  중 하나 이상은 수소가 아니다.

## 청구항 10

치환된 1,2-, 1,3- 또는 1,4-페닐렌 방향족 다이에스테르의 존재 하에, 입자 크기 D50이 19 마이크로미터 내지 30 마이크로미터인 MagTi 전촉매 전구체의 입자를 할로겐화하여, 입자 크기 D50이 19 마이크로미터 내지 30 마이크로미터인 전촉매 조성물의 입자를 형성하는 단계;

ASTM D 1238, 2.16 kg, 230°C에 따라 측정할 때, 100 g/10 min 초과의 용융 유량을 갖는 활성 프로필렌계 중합체를 형성하는 것을 포함하는, 제1 중합 반응기 내에서 제1 중합 조건 하에 프로필렌 단량체 및 선택적으로 하나 이상의 제1 공단량체를 상기 전촉매 조성물의 입자를 포함하는 촉매 조성물과 1차로 접촉시키는 단계; 및

제2 중합 반응기 내에서, 제2 중합 조건 하에, 상기 활성 프로필렌계 중합체를 하나 이상의 제2 공단량체와 2차로 접촉시켜 프로필렌 충격 공중합체를 형성하는 단계

를 포함하는, 중합 방법.

## 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 하나 이상의 제2 공단량체는 올레핀 단량체인, 중합 방법.

## 청구항 12

제10항에 있어서, 3-메틸-5-t-부틸-1,2-페닐렌 다이벤조에이트의 존재 하에 상기 MagTi 전촉매 전구체의 입자를 할로겐화시키는 것을 포함하는 중합 방법.

## 청구항 13

제10항에 있어서, Fc가 10 중량% 내지 55 중량%인 프로필렌 충격 공중합체를 형성하는 것을 포함하는 중합 방법.

## 청구항 14

제10항에 있어서, Fc가 25 중량% 내지 55 중량%인 프로필렌 충격 공중합체를 형성하는 것을 포함하는 중합 방법.

## 청구항 15

제10항에 있어서, Fc가 30 중량% 내지 55 중량%인 프로필렌 충격 공중합체를 형성하는 것을 포함하는 중합 방법.

**청구항 16**

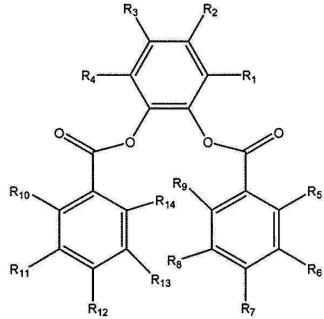
제10항에 있어서, 침강 벌크 밀도가  $17 \text{ lb/ft}^3$  초과인 프로필렌 충격 공중합체의 입자를 형성하는 것을 포함하는 중합 방법.

**청구항 17**

제10항에 있어서,

상기 치환된 1,2-페닐렌 방향족 다이에스테르가 하기 화학식 I의 구조를 갖는 것인 중합 방법:

[화학식 I]



상기 식에서,

$R_1$  내지  $R_{14}$ 는 동일하거나 상이하고, 각각의  $R_1$  내지  $R_{14}$ 는 독립적으로 수소, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 하이드로카르빌 기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 하이드로카르빌 기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 기, 헤테로원자, 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있고, 단  $R_1$  내지  $R_{14}$  중 하나 이상은 수소가 아니다.

**발명의 설명****기술 분야**

[0001]

본 발명은 전촉매 조성물의 입자, 및 이러한 입자를 이용하는 충격 공중합체(impact copolymer)를 위한 중합 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002]

충격 공중합체 (ICOP), 예를 들어 프로필렌 충격 공중합체는, 프로필렌계 중합체인 연속상과 이 연속상 전반에 걸쳐 분산된 불연속 탄성중합체 또는 "고무" 상을 특징으로 하는 혼합상(heterophasic) 중합체이다. 통상적인 프로필렌 충격 공중합체 제조 방법은 2단계 방법으로 수행된다. 제1 중합 반응기에서 제1 중합체 (연속상)를 생성한다. 이어서, 이러한 제1 단계의 생성물을 제1 반응기로부터 제2 반응기 (즉, 충격 반응기)로 이동시키고, 제2 반응기에서 제2 중합체 (불연속상)를 생성한다. 불연속상을 연속상의 매트릭스 내에 혼입하여, 충격 공중합체를 형성한다. 생성되는 재료는 충격 공중합체로 알려져 있으며, 이는 유익한 특성, 예를 들어, 양호한 내충격성을 갖는 한편, 그의 강성 계수(stiffness modulus)를 대부분 유지한다. 최종 ICOP 생성물 중 고무 재료의 중량 분율은 공중합체 분율(fraction copolymer) 또는 고무 함량으로 지칭되며, 약자로  $F_c$ 이다.

[0003]

불연속상은 전형적으로 속성이 탄성중합체성이나 고무질이다. 이는 많은 가공상 어려움을 일으킨다. 제2 중합체의 끈적임 및 점착성 때문에, 충격 공중합체에 존재하는 탄성중합체 (불연속상)의 양이 증가함에 따라 충격 공중합체의 유동성이 감소한다. 특히, 예를 들어,  $F_c$ 가 30 중량 퍼센트 (중량%) 이상인 고 충격 공중합체 생성물 (HICOP)을 제조하는 경우, 감소된 유동성은 문제가 된다. 예를 들어,  $F_c$ 가 30% 초과인 프로필렌 충격 공중합체의 입자 점착성 및 불량한 유동성은, 충격 반응기 벽에서의 축적(build up), 분말 응집, 큰 덩어리의 형성, 및/또는 생성물 퍼지 빈(purge bin)에서의 정지(hold-up)를 포함하지만 이에 한정되지 않는 수많은 제조 문제를 유발하여, 플랜트 처리량 감소 또는 심지어 플랜트 정지를 가져올 수 있다.

- [0004] 충격 공중합체의  $F_c$ 가 증가할 때, 특히 충격 공중합체에 대한  $F_c$ 가 30%보다 클 때, 중합체 입자의 유동성이 유지되거나 개선되도록 하는 충격 공중합체의 제조 방법이 바람직할 것이다.

### 발명의 내용

- [0005] 따라서, 본 발명의 일례는, (하기에 정의된 바와 같은) MagTi 전촉매 전구체(procatalyst precursor) 및 치환된 폐닐렌 방향족 다이에스테르로부터 형성된 전촉매 조성물의 입자이며, 상기 전촉매 조성물의 입자는 입자 크기 D50이 19 마이크로미터 내지 30 마이크로미터이다.

- [0006] 본 발명의 다른 예는, 치환된 폐닐렌 방향족 다이에스테르의 존재 하에, 입자 크기 D50이 19 마이크로미터 내지 30 마이크로미터인 MagTi 전촉매 전구체의 입자를 할로겐화하여, 입자 크기 D50이 19 마이크로미터 내지 30 마이크로미터인 전촉매 조성물의 입자를 형성하는 단계를 포함하는 중합 방법이다. 상기 중합 방법은, 제1 중합 반응기 내에서, 제1 중합 조건 하에, 프로필렌 및 선택적으로 하나 이상의 제1 공단량체를, 전촉매 조성물의 입자를 포함하는 촉매 조성물과 1차로 접촉시켜 활성 프로필렌계 중합체를 형성하는 단계, 및 제2 중합 반응기 내에서, 제2 중합 조건 하에, 활성 프로필렌계 중합체를 하나 이상의 제2 공단량체와 2차로 접촉시켜 프로필렌 충격 공중합체를 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 하나 이상의 제2 공단량체는 올레핀일 수 있다.

- [0007] 본 발명의 일 실시 형태의 이점은, 프로필렌 충격 공중합체, 특히  $F_c$ 가 30% 초과인 프로필렌 고 고무 함량 충격 공중합체 (HICOP)에 대한 유동성을 개선하는 방법이다.

- [0008] 본 발명의 일 실시 형태의 다른 이점은, 치환된 폐닐렌 방향족 다이에스테르를 함유하는 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매 조성물로부터 제조된 프로필렌 충격 공중합체에 대한 유동성을 개선하는 방법이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0009] 본 발명을 본 발명의 실시 형태와 관련하여 설명한다.

- [0010] 본 발명의 일 실시 형태는, MagTi 전촉매 전구체 및 치환된 폐닐렌 방향족 다이에스테르로부터 형성된 전촉매 조성물의 입자인데, 전촉매 조성물의 입자는 입자 크기 D50이 19 마이크로미터 내지 30 마이크로미터, 바람직하게는 25 마이크로미터 내지 30 마이크로미터이다. MagTi 전촉매 전구체 입자는 D50이 19 마이크로미터 내지 30 마이크로미터, 바람직하게는 25 마이크로미터 내지 30 마이크로미터일 수 있다. 치환된 폐닐렌 방향족 다이에스테르는 3-메틸-5-t-부틸-1,2-페닐렌 다이벤조에이트일 수 있다.

- [0011] 전촉매 조성물 및 MagTi 전촉매 전구체는 각각 입자 크기 D50이 19 마이크로미터, 또는 20 마이크로미터, 또는 21 마이크로미터, 또는 22 마이크로미터, 또는 23 마이크로미터, 또는 24 마이크로미터, 또는 25 마이크로미터, 또는 26 마이크로미터, 또는 27 마이크로미터 내지 28 마이크로미터, 또는 29 마이크로미터, 또는 30 마이크로미터인 입자로 구성될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 전촉매 조성물 입자는 D50이 25 마이크로미터, 또는 26 마이크로미터, 또는 27 마이크로미터 내지 28 마이크로미터, 또는 29 마이크로미터, 또는 30 마이크로미터이다.

- [0012] 전촉매 조성물 및 MagTi 전촉매 전구체는 또한 각각 D90이 19 마이크로미터, 또는 20 마이크로미터, 또는 21 마이크로미터, 또는 22 마이크로미터, 또는 23 마이크로미터, 또는 24 마이크로미터, 또는 25 마이크로미터, 또는 26 마이크로미터, 또는 27 마이크로미터 내지 28 마이크로미터, 또는 29 마이크로미터, 또는 30 마이크로미터인 복수의 입자일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 전촉매 조성물 입자는 D90이 25 마이크로미터, 또는 26 마이크로미터, 또는 27 마이크로미터 내지 28 마이크로미터, 또는 29 마이크로미터, 또는 30 마이크로미터이다.

- [0013] 전촉매 조성물은 3-메틸-5-t-부틸-1,2-페닐렌 다이벤조에이트와 착물 형성된  $Mg_3Ti(OEt)_8Cl_2$ 의 복수의 입자일 수 있는데, 전촉매 조성물 입자는 D50이 25 마이크로미터 또는 26 마이크로미터, 또는 27 마이크로미터 내지 28 마이크로미터, 또는 29 마이크로미터, 또는 30 마이크로미터이며, 상기 식에서 Et는 에틸렌을 나타낸다.

- [0014] 본 발명의 다른 실시 형태는 중합 방법을 제공한다. 중합 방법은, 치환된 폐닐렌 방향족 다이에스테르 (또는 "SPAD")의 존재 하에, 마그네슘/티타늄 (또는 "MagTi") 전촉매 전구체를 할로겐화하여, 입자 크기 D50이 19 마이크로미터 내지 30 마이크로미터인 전촉매 조성물의 입자를 형성하는 단계를 포함한다. MagTi 전촉매 전구체는 고체 미립자 형태이며 입자 크기 D50이 19 마이크로미터 내지 30 마이크로미터이다. 중합 방법은, 제1 중합 조건 하에, 프로필렌 및 선택적으로 하나 이상의 제2 공단량체를 촉매 조성물과 1차로 접촉시켜 활성 프로필렌계 중합체를 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 촉매 조성물은 본 발명의 전촉매 조성물의 입자, 공촉매, 및 선택적으로 외부 전자 공여체를 포함할 수 있다. 중합 방법은 제2 중합 반응기 내에서, 제2 중합 조건 하에, 활성 프로필렌계 중합체를 하나 이상의 제2 공단량체와 2차로 접촉시켜 프로필렌 충격 공중합체를

형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 하나 이상의 제2 공단량체는 올레핀일 수 있다.

[0015] 본 발명의 실시 형태에 따른 할로겐화, 제1 종합, 및 제2 종합의 특정 단계와 관련하여 종합 방법을 상세하게 본 명세서에 추가로 설명한다.

#### 1. 할로겐화

본 발명의 일 실시 형태는, 내부 전자 공여체, 즉 치환된 페닐렌 방향족 다이에스테르, SPAD의 존재 하에 MagTi 전촉매 전구체를 할로겐화하는 단계를 포함하는 종합 방법이다. "마그네슘/티타늄 전촉매 전구체", 또는 "MagTi 전촉매 전구체"는 화학식  $Mg_dTi(OR^e)_fX_g$ 를 가지며, 상기 식에서,  $R^e$ 는 1 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼 또는  $COR'$  (여기서,  $R'$ 은 1 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼임)이고; 각각의  $OR^e$ 기는 동일하거나 상이하고;  $X$ 는 독립적으로 염소, 브롬 또는 요오드, 바람직하게는 염소이고;  $d$ 는 0.5 내지 56, 또는 2 내지 4이고;  $f$ 는 2 내지 116, 또는 5 내지 15이고;  $g$ 는 0.5 내지 116, 또는 1 내지 3이다. MagTi 전촉매 전구체는 그의 제조에 사용되는 전구체 반응 매체로부터의 알코올의 제거를 통한 제어된 침전에 의해 제조될 수 있다. 반응 매체는 방향족 액체, 예를 들어, 염소화된 방향족 화합물, 또는 클로로벤젠과 알칸올, 특히 에탄올의 혼합물을 포함할 수 있다. 적합한 할로겐화제는 티타늄 테트라브로마이드, 티타늄 테트라클로라이드 또는 티타늄 트라이클로라이드, 특히 티타늄 테트라클로라이드를 포함할 수 있다. 할로겐화에 사용된 용액으로부터의 알칸올의 제거는, 바람직한 모풀로지(morphology) 및 표면적을 갖는 고체 전구체의 침전을 가져온다.

[0018] MagTi 전촉매 전구체는 입자 크기가 균일한 복수의 입자일 수 있으며, MagTi 전촉매 전구체 입자는 D50이 19 마이크로미터, 또는 20 마이크로미터, 또는 21 마이크로미터, 또는 22 마이크로미터, 또는 23 마이크로미터, 또는 24 마이크로미터, 또는 25 마이크로미터, 또는 26 마이크로미터, 또는 27 마이크로미터 내지 28 마이크로미터, 또는 29 마이크로미터, 또는 30 마이크로미터이다. 용어 "D50"은, 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 샘플 중량의 50%가 언급된 입자 직경보다 큰 중위 입자 직경이다. 일 실시 형태에서, MagTi 전촉매 전구체 입자는 D50이 25 마이크로미터, 또는 26 마이크로미터, 또는 27 마이크로미터 내지 28 마이크로미터, 또는 29 마이크로미터, 또는 30 마이크로미터이다.

[0019] 일 실시 형태에서, MagTi 전촉매 전구체는 D90이 19 마이크로미터, 또는 20 마이크로미터, 또는 21 마이크로미터, 또는 22 마이크로미터, 또는 23 마이크로미터, 또는 24 마이크로미터, 또는 25 마이크로미터, 또는 26 마이크로미터, 또는 27 마이크로미터 내지 28 마이크로미터, 또는 29 마이크로미터, 또는 30 마이크로미터인 복수의 입자이다. 용어 "D90"은, 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 샘플 중량의 90%가 언급된 입자 직경보다 큰 중위 입자 직경이다. 다른 실시 형태에서, MagTi 전촉매 전구체 입자는 D90이 25 마이크로미터, 또는 26 마이크로미터, 또는 27 마이크로미터 내지 28 마이크로미터, 또는 29 마이크로미터, 또는 30 마이크로미터이다.

[0020] 일 실시 형태에서, MagTi 전촉매 전구체는, D50이 25 마이크로미터 내지 30 마이크로미터인  $Mg_3Ti(OEt)_8Cl_2$ 의 복수의 입자이며, 상기 식에서, Et는 에틸렌을 나타낸다.

[0021] 할로겐화 (또는 할로겐화하는 것)는 할로겐화제에 의해 일어날 수 있다. "할로겐화제"는, 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 전촉매 전구체 (또는 전촉매 중간체)를 할라이드 형태로 전환시키는 화합물이다. "티타네이트화제"(titinating agent)는, 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 촉매 활성 티타늄 화학종을 제공하는 화합물이다. 할로겐화 및 티타네이트화는 전촉매 전구체에 존재하는 마그네슘 모이어티(moietiy)를, 티타늄 모이어티 (예를 들어 티타늄 할라이드)가 침착되는 마그네슘 할라이드 지지체로 전환시킬 수 있다.

[0022] 할로겐화제는 화학식  $Ti(OR^e)_fX_h$ 를 갖는 티타늄 할라이드일 수 있으며, 상기 식에서,  $R^e$  및  $X$ 는 상기와 같이 정의되고,  $f$ 는 0 내지 3의 정수이고;  $h$ 는 1 내지 4의 정수이고;  $f + h$ 는 4이다. 이러한 방식으로, 티타늄 할라이드는 동시에 할로겐화제 및 티타네이트화제이다. 일 실시 형태에서, 티타늄 할라이드는  $TiCl_4$ 이고 할로겐화는  $TiCl_4$ 에 의한 전촉매 전구체의 염소화에 의해 일어날 수 있다. 염소화 (및 티타네이트화)는 염소화된 또는 염소화되지 않은 방향족 또는 지방족 액체, 예를 들어 다이클로로벤젠, o-클로로톨루엔, 클로로벤젠, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 옥탄, 또는 1,1,2-트라이클로로에탄의 존재 하에 수행될 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 할로겐화 및 티타네이트화는, 40 내지 60 부피%의 할로겐화제, 예를 들어  $TiCl_4$ 를 포함하는, 할로겐화제와 염소화된 방향족 액체의 혼합물을 사용하여 수행된다.

- [0023] 일 실시 형태에서, 할로겐화 (염소화) 동안 반응 혼합물은 약 2분 내지 약 100분의 지속 시간 동안 약 30°C 내지 약 150°C의 온도로 가열된다.
- [0024] 할로겐화 반응은 내부 전자 공여체인 SPAD의 존재 하에 수행될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "내부 전자 공여체" (또는 "IED")는 생성되는 전축매 조성물에 존재하는 하나 이상의 금속에 적어도 한 쌍의 전자를 주는, 전축매 조성물의 형성 동안 첨가되거나 또는 달리 형성되는 화합물이다. 임의의 특정 이론에 구애되기를 원하지는 않지만, 할로겐화 (및 티타네이트화) 동안 내부 전자 공여체는 (1) 활성 부위의 형성을 조절하고 그에 의해 축매의 입체선택성(stereoselectivity)을 향상시키고, (2) 마그네슘계 지지체 상의 티타늄의 위치를 조절하고, (3) 마그네슘 및 티타늄 모이어티의, 각각의 할라이드로의 전환을 촉진하고, (4) 전환 동안 마그네슘 할라이드 지지체의 미소결정(crystallite) 크기를 조절하는 것으로 여겨진다. 따라서, 내부 전자 공여체의 제공은 향상된 입체선택성을 갖는 전축매 조성물을 산출한다.
- [0025] 내부 전자 공여체, SPAD는 반응 혼합물의 가열 전에, 가열 동안에, 또는 가열 후에 첨가될 수 있다. 내부 전자 공여체는 전축매 전구체에 할로겐화제를 첨가하기 전에, 첨가하는 동안에, 또는 첨가한 후에 첨가될 수 있다. MagTi 전축매 전구체의 할로겐화는 SPAD의 존재 하에 진행될 수 있다.
- [0026] 내부 전자 공여체는 치환된 페닐렌 방향족 다이에스테르일 수 있다. 치환된 페닐렌 방향족 다이에스테르는 치환된 1,2-페닐렌 방향족 다이에스테르, 치환된 1,3-페닐렌 방향족 다이에스테르, 또는 치환된 1,4-페닐렌 방향족 다이에스테르일 수 있다. 일 실시 형태에서, 1,2-페닐렌 방향족 다이에스테르가 제공된다. 치환된 1,2-페닐렌 방향족 다이에스테르는 하기 화학식 I의 구조를 갖는다:
- [0027] [화학식 I]
- 
- [0028] [0029] 상기 식에서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>14</sub>는 동일하거나 상이하다. 각각의 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>14</sub>는 독립적으로 수소, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 하이드로카르빌 기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 하이드로카르빌 기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 기, 헤테로원자, 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. R<sub>1</sub> 내지 R<sub>14</sub> 중 적어도 하나는 수소가 아니다. 다시 말해, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>14</sub> 중 적어도 하나는 수소 이외의 치환체이다.
- [0030] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "하이드로카르빌" 및 "탄화수소"는, 분지형 또는 비분지형, 포화 또는 불포화, 환형, 다환식, 융합형, 또는 비융합형 화학종, 및 이들의 조합을 포함하는, 오직 수소 및 탄소 원자만을 함유하는 치환체를 지칭한다. 하이드로카르빌 기의 비제한적인 예에는 알킬-, 사이클로알킬-, 알케닐-, 알카다이에닐-, 사이클로알케닐-, 사이클로알카다이에닐-, 아릴-, 아르알킬-, 알킬아릴-, 및 알키닐- 기가 포함된다.
- [0031] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "치환된 하이드로카르빌" 및 "치환된 탄화수소"는, 하나 이상의 비-하이드로카르빌 치환체 기로 치환된 하이드로카르빌 기를 지칭한다. 비-하이드로카르빌 치환체 기의 비제한적인 예는 헤테로원자이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "헤테로원자"는 탄소 또는 수소 이외의 원자를 지칭한다. 헤테로원자는 주기율표의 IV족, V족, VI족, 및 VII족으로부터의, 탄소가 아닌 원자일 수 있다. 헤테로원자의 비제한적인 예에는 할로겐 (F, Cl, Br, I), N, O, P, B, S, 및 Si가 포함된다. 치환된 하이드로카르빌 기에는 할로하이드로카르빌 기 및 규소-함유 하이드로카르빌 기가 또한 포함된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "할로하이드로카르빌" 기는 하나 이상의 할로겐 원자로 치환된 하이드로카르빌 기를 지칭한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "규소-함유 하이드로카르빌 기"는 하나 이상의 규소 원자로 치환된 하이드로카르빌 기이다. 규소 원자(들)는 탄소 사슬 내에 있을 수 있거나 탄소 사슬 내에 있지 않을 수 있다.
- [0032] 일 실시 형태에서, 화학식 I의 구조를 갖는 SPAD는, 독립적으로 수소, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된

하이드로카르빌 기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 하이드로카르빌 기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 기, 헤테로원자, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 각각의  $R_1$  내지  $R_{14}$ 를 포함한다.  $R_1$  내지  $R_4$  중 적어도 하나는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 기, 헤테로원자, 및 이들의 조합이다. 추가의 실시 형태에서,  $R_1$  내지  $R_4$  중 적어도 하나는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 기이다.

[0033] 일 실시 형태에서, 화학식 I의 구조를 갖는 SPAD는, 독립적으로 수소, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 하이드로카르빌 기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 하이드로카르빌 기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 기, 헤테로원자, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 각각의  $R_1$  내지  $R_{14}$ 를 포함한다.  $R_1$  내지  $R_4$  중 적어도 2개는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 기, 헤테로원자, 및 이들의 조합이다. 추가의 실시 형태에서,  $R_1$  내지  $R_4$  중 적어도 2개는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 기이다.

[0034] 내부 전자 공여체에 적합한 SPAD의 비제한적인 예가 하기 표 1에 제공되어 있다.

[0035] [표 1]

화합물	구조
3-메틸-5-tert-부틸-1,2-페닐렌 다이벤조에이트	
3,5-다이아이소프로필-1,2-페닐렌 다이벤조에이트	
3,6-다이메틸-1,2-페닐렌 다이벤조에이트	
4-t-부틸-1,2-페닐렌 다이벤조에이트	
4-메틸 1,2-페닐렌 다이벤조에이트	
1,2-나프탈렌 다이벤조에이트	
2,3-나프탈렌 다이벤조에이트	
3-메틸-5-tert-부틸-1,2-페닐렌 다이(4-에틸벤조에이트)	
3-메틸-5-tert-부틸-1,2-페닐렌 다이(2,4,6-트라이 메틸벤조에이트)	
3-메틸-5-tert-부틸-1,2-페닐렌 다이(4-플루오로벤조에이트)	

[0036]

화합물	구조
3-메틸-5-tert-부틸-1,2-페닐렌 다이(4-클로로벤조에이트)	
3-메틸-6-아이소프로필-1,2-페닐렌 다이벤조에이트	
3,6-다이 메틸-1,2-페닐렌 다이벤조에이트	
3,6-다이-tert-부틸-1,2-페닐렌 다이벤조에이트	
3,4,6-트라이아이소프로필-1,2-페닐렌 다이벤조에이트	
3,6-다이 메틸-4-아이소프로필-1,2-페닐렌 다이벤조에이트	
3-페닐-1,2-페닐렌 다이벤조에이트	
3-tert-부틸-1,2-페닐렌 다이벤조에이트	

[0037]

[0038] 일 실시 형태에서, 치환된 페닐렌 방향족 다이에스테르는 3-메틸-5-tert-부틸-1,2-페닐렌 다이벤조에이트이다.

[0039]

할로겐화 단계의 반응 생성물은 전촉매 조성물이다. 전촉매 조성물은 지글러-나타 촉매 조성물일 수 있다. 전촉매 조성물은 MagTi 전촉매 전구체 및 SPAD 내부 전자 공여체로부터 형성될 수 있다. 전촉매 조성물은, 치환된 페닐렌 방향족 다이에스테르 (즉, 내부 전자 공여체)와 착물 형성된, 마그네슘 모이어티, 티타늄 모이어티의 조합일 수 있다. 전촉매 조성물은 입자 크기 D50이 19 마이크로미터, 또는 20 마이크로미터, 또는 21 마이크로미터, 또는 22 마이크로미터, 또는 23 마이크로미터, 또는 24 마이크로미터, 또는 25 마이크로미터, 또는 26 마이크로미터, 또는 27 마이크로미터 내지 28 마이크로미터, 또는 29 마이크로미터, 또는 30 마이크로미터인 입자로 구성될 수 있다. 일 실시 형태에서, 전촉매 조성물 입자는 D50이 25 마이크로미터, 또는 26 마이크로미터, 또는 27 마이크로미터 내지 28 마이크로미터, 또는 29 마이크로미터, 또는 30 마이크로미터이다.

[0040]

일 실시 형태에서, 전촉매 조성물은 D90이 19 마이크로미터, 또는 20 마이크로미터, 또는 21 마이크로미터, 또는 22 마이크로미터, 또는 23 마이크로미터, 또는 24 마이크로미터, 또는 25 마이크로미터, 또는 26 마이크로미터, 또는 27 마이크로미터 내지 28 마이크로미터, 또는 29 마이크로미터, 또는 30 마이크로미터인 복수의 입자이다. 다른 실시 형태에서, 전촉매 조성물 입자는 D90이 25 마이크로미터, 또는 26 마이크로미터, 또는 27 마이크로미터 내지 28 마이크로미터, 또는 29 마이크로미터, 또는 30 마이크로미터이다.

[0041]

일 실시 형태에서, 전촉매 조성물은 3-메틸-5-tert-부틸-1,2-페닐렌 다이벤조에이트와 착물 형성된  $Mg_3Ti(OEt)_8Cl_2$ 의 복수의 입자인데, 전촉매 조성물 입자는 D50이 25 또는 26 마이크로미터, 또는 27 마이크로미터 내지 28 마이크로미터, 또는 29 마이크로미터, 또는 30 마이크로미터이다.

[0042]

## 2. 제1 중합

[0043]

본 발명의 일 실시 형태는, 제1 중합 반응기 내에서, 제1 중합 조건 하에, 프로필렌 및 선택적으로 하나 이상의 제1 공단량체를, 본 발명의 전촉매 조성물의 입자를 포함하는 촉매 조성물과 1차로 접촉시켜 활성 프로필렌계 중합체를 형성하는 단계를 포함하는 중합 방법이다. 촉매 조성물은 본 발명의 전촉매 조성물의 입자 (상기에 개시된 바와 같이 MagTi 전촉매 전구체 및 SPAD로부터 형성되며 입자 크기 D50이 19 내지 30 마이크로미터임), 공촉매, 및 선택적으로 외부 전자 공여체를 포함할 수 있다.

[0044]

본 명세서에 사용되는 바와 같이, "활성 프로필렌계 중합체"는 중합 조건 하에 올레핀에 노출 시에 추가의 중합이 가능한 양의 활성 촉매를 함유하는 프로필렌계 중합체이다.

[0045]

촉매 조성물은 공촉매를 포함할 수 있다. 공촉매는 유기알루미늄 화합물, 예를 들어, 각각의 알킬- 또는 알콕사이드- 기 내에 1 내지 10개, 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는, 트라이알킬알루미늄-, 다이알킬알루미늄 하이드라이드-, 알킬알루미늄 다이하이드라이드-, 다이알킬알루미늄 할라이드-, 알킬알루미늄다이할

라이드-, 다이알킬알루미늄 알콕사이드-, 및 알킬알루미늄 다이알콕사이드- 화합물일 수 있다. 일 실시 형태에서, 공촉매는  $C_{1-4}$  트라이알킬알루미늄 화합물, 예를 들어 트라이에틸알루미늄 (TEA)이다.

[0046] 촉매 조성물은 선택적으로 외부 전자 공여체를 포함한다. 일 실시 형태에서, 촉매 조성물은 하나 이상의 선택성 제어제 (selectivity control agent; SCA) 및 하나 이상의 활성 제한제 (activity limiting agent; ALA)로 구성된 혼합 외부 전자 공여체 (MEED)를 포함한다. SCA는 하기 일반 화학식을 갖는 알콕시실란이다: [화학식 I]  $SiR_m(OR')_{4-m}$ . 상기 식에서, R은 독립적으로 각각의 경우에 수소, 또는 선택적으로, 하나 이상의 14족, 15족, 16족, 또는 17족 헤테로원자를 함유하는 하나 이상의 치환체로 치환된, 하이드로카르빌 또는 아미노 기이며, R은 수소 및 할로겐을 제외하고 20개 이하의 원자를 함유하고,  $R'$ 은  $C_{1-20}$  알킬 기이고,  $m$ 은 0, 1, 2 또는 3이다. 일 실시 형태에서, R은  $C_{6-12}$  아릴, 알킬 또는 아르알킬,  $C_{3-12}$  사이클로알릴,  $C_{3-12}$  분지형 알킬, 또는  $C_{3-12}$  환형 아미노 기이고,  $R'$ 은  $C_{1-4}$  알릴이고,  $m$ 은 1 또는 2이다.

[0047] 적합한 알콕시실란 조성물의 비제한적인 예에는 다이사이클로펜틸다이메톡시실란, 다이-tert-부틸다이메톡시실란, 메틸사이클로헥실다이메톡시실란, 메틸사이클로헥실다이에톡시실란, 다이-n-부틸다이메톡시실란, 에틸사이클로헥실다이메톡시실란, 다이페닐다이메톡시실란, 다이아이소프로필다이메톡시실란, 다이-n-프로필다이메톡시실란, 다이아이소부틸다이메톡시실란, 다이아이소부틸다이에톡시실란, 다이-n-부틸다이메톡시실란, 사이클로펜틸트라이메톡시실란, 아이소프로필트라이메톡시실란, n-프로필트라이메톡시실란, n-프로필트라이에톡시실란, 에틸트라이에톡시실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 사이클로펜틸파롤리디노다이메톡시실란, 비스(페롤리디노)다이메톡시실란, 비스(페하이드로아이소퀴놀리노)다이메톡시실란, 및 다이메틸다이메톡시실란이 포함된다.

[0048] SCA는 다이사이클로펜틸다이메톡시실란, 메틸사이클로헥실다이메톡시실란, 및 n-프로필트라이메톡시실란, 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0049] MEED는 하나 이상의 활성 제한제를 포함할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "활성 제한제" ("ALA")는 승온 (즉, 약 85°C 초과의 온도)에서 촉매 활성을 감소시키는 재료이다. ALA는 중합 반응기 업셋(upset)을 억제하거나 또는 달리 방지하며, 중합 공정의 연속성을 보장한다. 전형적으로, 반응기 온도가 올라감에 따라 지글러-나타 촉매의 활성이 증가한다. 전형적으로 지글러-나타 촉매는 또한 생성된 중합체의 용융점 온도 근처에서 높은 활성을 유지한다. 발열성 중합 반응에 의해 발생된 열은 중합체 입자들이 응집체를 형성하게 할 수 있으며, 궁극적으로 중합체 생성 공정에 대한 연속성의 단절로 이어질 수 있다. ALA는 승온에서 촉매 활성을 감소시키며, 그에 의해 반응기 업셋을 방지하고, 입자 응집을 감소시키고 (또는 방지하고), 중합 공정의 연속성을 보장한다.

[0050] ALA는 지방족 카르복실산 에스테르일 수 있다. 지방족 카르복실산 에스테르는  $C_4-C_{30}$  지방족 산 에스테르일 수 있고, 모노- 또는 폴리- (둘 이상의) 에스테르일 수 있고, 칙체 또는 분지형일 수 있고, 포화 또는 불포화일 수 있고, 이들의 임의의 조합일 수 있다.  $C_4-C_{30}$  지방족 산 에스테르는 하나 이상의 14족, 15족 또는 16족 헤테로원자 함유 치환체로 또한 치환될 수 있다. 적합한  $C_4-C_{30}$  지방족 산 에스테르의 비제한적인 예에는 지방족  $C_{4-30}$  모노카르복실산의  $C_{1-20}$  알킬 에스테르, 지방족  $C_{8-20}$  모노카르복실산의  $C_{1-20}$  알킬 에스테르, 지방족  $C_{4-20}$  모노카르복실산 및 다이카르복실산의  $C_{1-4}$  알릴 모노- 및 다이에스테르, 지방족  $C_{8-20}$  모노카르복실산 및 다이카르복실산의  $C_{1-4}$  알킬 에스테르, 및  $C_{2-100}$  (폴리)글리콜 또는  $C_{2-100}$  (폴리)글리콜 에테르의  $C_{4-20}$  모노- 또는 폴리카르복실레이트 유도체가 포함된다. 일 실시 형태에서,  $C_4-C_{30}$  지방족 산 에스테르는 라우레이트, 미리스테이트, 팔미테이트, 스테아레이트, 올레이아이트, 세바케이트, (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 다이아세테이트, (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 다이-미리스테이트, (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 다이-라우레이트, (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 다이-올레아이트, 글리세릴 트라이(아세테이트),  $C_{2-40}$  지방족 카르복실산의 글리세릴 트라이-에스테르, 및 이들의 혼합물일 수 있다. 다른 실시 형태에서,  $C_4-C_{30}$  지방족 에스테르는 아이소프로필 미리스테이트 또는 다이-n-부틸 세바케이트이다.

[0051] 일 실시 형태에서, ALA는 아이소프로필 미리스테이트이다.

[0052] 일 실시 형태에서, ALA는 다이-n-부틸 세바케이트이다.

[0053] 일 실시 형태에서, MEED는 (i) n-프로필트라이메톡시실란, 메틸사이클로헥실다이메톡시실란, 다이사이클로펜틸

다이메톡시실란 및/또는 다이아이소프로필다이메톡시실란과 (ii) 아이소프로필 미리스테이트 및/또는 다이-n-부틸 세바케이트의 임의의 조합과의 임의의 조합이다.

[0054] 일 실시 형태에서, MEED는 n-프로필트라이메톡시실란과 아이소프로필 미리스테이트이다.

[0055] 일 실시 형태에서, MEED는 n-프로필트라이메톡시실란과 다이-n-부틸 세바케이트이다.

[0056] 일 실시 형태에서, MEED는 메틸사이클로헥실다이메톡시실란과 다이-n-부틸 세바케이트이다.

[0057] 일 실시 형태에서, MEED는 메틸사이클로헥실다이메톡시실란과 아이소프로필 미리스테이트이다.

[0058] 일 실시 형태에서, MEED는 다이사이클로펜틸다이메톡시실란과 아이소프로필 미리스테이트이다.

[0059] 일 실시 형태에서, MEED는 다이사이클로펜틸다이메톡시실란과 다이-n-부틸 세바케이트이다.

[0060] 일 실시 형태에서, MEED는 다이아이소프로필다이메톡시실란과 아이소프로필 미리스테이트이다.

[0061] 일 실시 형태에서, MEED는 다이아이소프로필다이메톡시실란과 다이-n-부틸 세바케이트이다.

[0062] 촉매 조성물은 본 명세서에 개시된 둘 이상의 실시 형태를 포함할 수 있다.

[0063] 본 발명의 일 실시 형태에서, 중합 방법은, 제1 중합 반응기 내에서, 제1 중합 조건 하에, 프로필렌을 촉매 조성물과 접촉시켜 활성 프로필렌계 중합체를 형성하는 단계를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "중합 조건"은 촉매 조성물과 올레핀 사이의 중합을 촉진하여 원하는 중합체를 형성하기 위해 적합한 중합 반응기 내의 온도 및 압력 파라미터이다. 중합 방법은, 하나의 또는 하나 초과의 반응기에서 실행되는, 기체 상 중합 방법, 슬러리 중합 방법, 또는 별크 중합 방법일 수 있다. 따라서, 중합 반응기는 기체 상 중합 반응기, 액체 상 중합 반응기, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0064] 중합은 직렬로 연결된 2개의 기체 상 중합 반응기에서 수행될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "기체 상 중합" (또는 "기체 상 중합 조건")은, 유동화 매체에 의해 유동화된 상태로 유지되는 중합체 입자의 유동 층을 통한, 촉매의 존재 하에서의, 하나 이상의 단량체를 함유하는 상승하는 유동화 매체의 통과이다. 프로필렌 단량체와 지글러-나타 촉매 조성물 사이의 접촉은 반응기의 반응 구역 내에서 일어난다.

[0065] 기체 상 중합 반응기는 기체 상 유동층 중합 반응기일 수 있다. "유동화", "유동화된", 또는 "유동화하는"은 미분된 중합체 입자의 층이 기체의 상승 스트림에 의해서 들려 올라가고 교반되는 기체-고체 접촉 공정이다. 유동화는, 입자의 층의 틈새를 통한 유체의 상향 흐름이 압력 차이 및 미립자 중량을 초과하는 마찰 저항 증가를 달성할 때 미립자의 층에서 일어난다. 따라서, "유동층"은 복수의 중합체 입자가 유동화 매체의 스트림에 의해서 유동화된 상태로 혼탁된 것이다. "유동화 매체"는 기체 상 반응기를 통과해 상승하는 하나 이상의 올레핀 기체, 선택적으로 캐리어 기체 (예를 들어,  $N_2$ ) 및 선택적으로 액체 (예를 들어, 탄화수소)이다.

[0066] 전형적인 기체 상 유동층 중합 반응기 (또는 기체 상 반응기)는 용기 (즉, 반응기), 유동층, 분배기 플레이트, 입구 및 출구, 배관, 압축기, 순환 기체 냉각기 또는 열교환기, 및 생성물 배출 시스템을 포함할 수 있다. 용기는 반응 구역 및 속도 감소 구역을 포함할 수 있는데, 이들 각각은 분배기 플레이트 위에 위치된다. 유동층은 반응 구역 내에 위치될 수 있다. 유동화 매체는 고체 입자의 층을 혼탁된 상태로 유지하기에 충분한 속도로 기체 상 중합 반응기를 통과할 수 있다. 미반응 기체 단량체를 함유하는 기체 스트림이 반응기로부터 연속적으로 배출되고, 압축되고, 냉각되고, 반응기 내로 재순환될 수 있다. 생성물이 반응기로부터 배출될 수 있으며, 보충(make-up) 단량체가 재순환 스트림에 침가된다.

[0067] 유동화 매체는 프로필렌 단량체 기체 및 하나 이상의 다른 기체, 예를 들어, 올레핀 및/또는 캐리어 기체, 예를 들어, 질소를 포함할 수 있다. 유동화 매체는 또한 수소 기체를 포함할 수 있다. 중합 동안, 수소는 사슬 전달제일 수 있으며, 생성되는 중합체의 분자량 (및 상응하게는 용융 유량)에 영향을 줄 수 있다.

[0068] 기체 상 중합 동안 다수의 작동 파라미터가 모니터링되고 제어될 수 있다. 한 가지 파라미터는 유동 별크 밀도이다. "유동 별크 밀도" (또는 "FBD")는 유동층 내의 단위 부피당 고형물 (즉, 중합체 입자들)의 중량이다. FBD는 고정된 반응기 부분 내의 임의의 지점에서의 국지적인 별크 밀도보다 크거나 작을 수 있는 평균값이다. FBD는 기체 상 반응기의 작동 전강성의 직접적인 지표이다. FBD의 예기치 않은 변화는 종종 반응기가 문제를 겪고 있을 수 있음을 나타낸다. FBD는 상부 유동 별크 밀도 (UFBD) 및 하부 유동 별크 밀도 (LFBD)를 포함할 수 있다. 다른 파라미터는 침강 별크 밀도이다.

[0069] 기체 상 유동층 중합 반응기는 상업적 규모의 반응기일 수 있다. "상업적 규모의 반응기"는 연간 40 킬로톤

(40 KTA)의 프로필렌계 중합체를 또는 시간당 5 메트릭 톤 초과의 프로필렌계 중합체를 생성할 수 있는 중합 반응기이다. 상업적 규모의 기체 상 중합 반응기의 비제한적인 예는 유니폴(UNIPOL)<sup>TM</sup> 반응기이다.

[0070] 촉매 조성물은 반응기의 하부 섹션 내로 공급될 수 있다. 촉매 조성물과 유동화 매체 사이의 접촉 시에 반응이 일어나서 성장하는 중합체 입자를 산출할 수 있다. 유동화 매체는 상향으로 유동층을 통과하여, 열 전달 및 유동화를 위한 매체를 제공할 수 있다. 반응기는 반응 구역 위에 위치된 확장된 섹션을 포함할 수 있다. 확장된 섹션에서, 유동화 매체의 속도보다 높은 종단 속도를 갖는 입자는 유동화 매체 스트림으로부터 떨어져 나간다 (disentrain). 유동화 매체는, 반응기를 떠난 후에, 반응기의 반응 섹션 내로 재도입되기 전에 중합열을 제거하기 위해 압축기 및 하나 이상의 열교환기를 통과할 수 있다. 유동화 매체는 냉각 및 응축 후에 소정 양의 액체를 함유할 수 있거나 함유하지 않을 수 있다.

[0071] 선택적으로, 하나 이상의 올레핀 단량체가 프로필렌과 함께 중합 반응기 내에 도입되어 전촉매, EED와 반응하고 중합체, 또는 중합체 입자의 유동층을 형성할 수 있다. 적합한 올레핀 단량체의 비제한적인 예에는 에틸렌 (본 발명의 목적상, 에틸렌은 알파-올레핀으로 간주됨), C<sub>4-20</sub> α-올레핀, 예를 들어, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥тен, 1-데센, 1-도데센 등이 포함된다. 일 실시 형태에서, 프로필렌이 유일한 α-올레핀으로서 제1 중합 반응기 내에 도입되어 프로필렌 단일중합체를 형성한다.

[0072] 일 실시 형태에서, 중합 방법은 제1 반응기 내에서, 0.1 중량% 또는 0.5 중량%, 또는 1.0 중량%, 또는 1.5 중량%, 또는 2.0 중량%, 또는 2.5 중량%, 또는 3.0 중량%, 또는 3.5 중량% 내지 4.0 중량%, 또는 5.0 중량% 내지 6.0 중량% 미만의 자일렌 가용물 (xylene soluble; XS)을 갖는 프로필렌계 중합체를 형성하는 것을 포함한다. XS의 중량%는 중합체의 총 중량을 기준으로 한다.

[0073] 중합 반응은 프로필렌 단일중합체 또는 프로필렌 공중합체를 형성할 수 있다. 일 실시 형태에서, 중합 반응은 프로필렌 단일중합체를 형성한다.

[0074] 일 실시 형태에서, 본 방법은, 제1 반응기 내에서, 하기 특성: (i) ASTM D 1238, 2.16 kg, 230°C에 따라 측정할 때 100 g/10 min 초과, 또는 100 g/10 min 내지 200 g/10 min의 MFR; (ii) 3% 중량% 미만, 또는 약 0.1 중량% 내지 2.0 중량% 미만의 자일렌 가용물 함량; 및/또는 (iii) 약 165°C 초과, 또는 170°C 초과의 T<sub>MF</sub> 중 하나 이상을 갖는 활성 프로필렌계 중합체를 형성하는 것을 포함한다. 추가의 실시 형태에서, (i) 내지 (iii)의 하나 이상의 특징을 갖는 프로필렌계 중합체는 프로필렌 단일중합체이다.

### 3. 제2 중합

[0075] 본 발명의 일 실시 형태에서, 제1 중합 반응기로부터의 활성 프로필렌계 중합체를 제2 중합 반응기 내에 도입하고, 제2 반응기 내에서 제2 중합 조건 하에, 하나 이상의 제2 공단량체와 접촉시켜 프로필렌 충격 공중합체를 형성한다. 하나 이상의 제2 공단량체는 올레핀일 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "활성 프로필렌계 중합체"는 중합 조건 하에 올레핀에 노출 시에 추가의 중합이 가능한 양의 활성 촉매를 함유하는 프로필렌계 중합체이다. 제2 중합 반응기는 제2 기체 상 중합 반응기일 수 있다.

[0076] 일 실시 형태에서, 본 방법은 제2 중합 반응기 내에서 중합 조건 하에 활성 프로필렌계 중합체를 프로필렌 및 에틸렌과 접촉시키고 프로필렌/에틸렌 공중합체의 불연속상을 형성하고, ASTM D1238, 2.16 kg, 230°C에 따라 측정할 때 용융 유동이 40 g/10 min, 또는 60 g/10 min, 또는 80 g/10 min 내지 100 g/10 min인 프로필렌 충격 공중합체를 추가로 형성하는 것을 포함한다.

[0077] 일 실시 형태에서, 본 방법은 Fc 값이 5 중량%, 또는 10 중량%, 또는 20 중량%, 또는 25 중량%, 또는 30 중량% 내지 35 중량%, 또는 40 중량%, 또는 45 중량%, 내지 50 중량%, 또는 55 중량%인 프로필렌 충격 공중합체를 형성하는 것을 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "공중합체 분율" ("Fc")은 헤테로상 공중합체에 존재하는 불연속상의 중량 퍼센트이다. Fc 값은 프로필렌 충격 공중합체의 총 중량을 기준으로 한다.

[0078] 일 실시 형태에서, 본 방법은 Fc 값이 30 중량% 초과, 또는 35 중량% 내지 40 중량%, 또는 45 중량%, 또는 50 중량%, 또는 55 중량%인 프로필렌 충격 공중합체를 형성하는 것을 포함한다.

[0079] 일 실시 형태에서, 본 방법은 Ec 값이 10 중량%, 또는 20 중량%, 또는 30 중량%, 또는 40 중량%, 또는 50 중량% 내지 60 중량%, 또는 70 중량%, 또는 80 중량%, 또는 90 중량%인 프로필렌 충격 공중합체를 형성하는 것을 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "에틸렌 함량" ("Ec")은 프로필렌 충격 공중합체의 불연속상에 존재하는 에틸렌의 중량 퍼센트이다. Ec 값은 불연속상 (또는 탄성중합체상)의 총 중량을 기준으로 한다.

- [0081] 일 실시 형태에서, 본 방법은 (i)  $F_c$  값이 5 중량%, 또는 10 중량%, 또는 20 중량%, 또는 25 중량%, 또는 30 중량% 내지 35 중량%, 또는 40 중량%, 또는 45 중량%, 또는 50 중량%, 또는 55 중량%이고 (ii)  $E_c$  값이 10 중량%, 또는 20 중량%, 또는 30 중량%, 또는 40 중량%, 또는 50 중량% 내지 60 중량%, 또는 70 중량%, 또는 80 중량%, 또는 90 중량%인 프로필렌 충격 공중합체를 형성하는 것을 포함한다.
- [0082] 일 실시 형태에서, 본 방법은 (i) 30 중량% 초과, 또는 35 중량% 내지 40 중량%, 또는 45 중량%, 또는 50 중량%, 또는 55 중량%의  $F_c$  값을 갖는 프로필렌 충격 공중합체를 형성하는 것을 포함하는데, 상기 프로필렌 충격 공중합체는 또한 (ii) 0.5 피트 (ft), 또는 1.0 ft 내지 1.5 ft, 또는 2.0 ft, 또는 2.5 ft, 또는 3.0 ft의 0의 저장 시간에서의 자유 유동을 위한 최소 빈 개구(minimum bin opening)의 유동성을 갖거나; 또는 (iii) 1 ft, 또는 2 ft, 또는 3 ft, 또는 4 ft, 또는 5 ft 내지 6 ft, 또는 7 ft, 또는 8 ft, 또는 9 ft, 또는 10 ft의 5분의 저장 시간에서의 자유 유동을 위한 최소 빈 개구의 유동성을 갖고; (iv) 또한  $17 \text{ lb}/\text{ft}^3$  초과, 또는  $18 \text{ lb}/\text{ft}^3$ , 또는  $19 \text{ lb}/\text{ft}^3$ , 또는  $20 \text{ lb}/\text{ft}^3$  내지  $21 \text{ lb}/\text{ft}^3$ , 또는  $22 \text{ lb}/\text{ft}^3$ , 또는  $23 \text{ lb}/\text{ft}^3$ 의 침강 벌크 밀도를 갖고; (v) (i), (ii), (iii) 및 (iv)의 임의의 조합을 갖는다.
- [0083] 특정 이론에 의해 구애됨이 없이, 언급된 D50 입자 크기 (19 내지 30 마이크로미터)를 갖는 MagTi 전구체는 개선된 모폴로지를 갖는 전촉매 조성물을 생성할 수 있는 것으로 여겨진다. 모폴로지는, D50이 18 마이크로미터 미만인 MagTi 전구체로 제조된 전촉매 조성물과 비교할 때 증가된 다공성의 관점에서 개선된다. 개선된 다공성을 갖는 전촉매는 프로필렌 충격 공중합체의 유동성을 개선할 수 있다. 게다가, 개선된 다공성은 형성된 프로필렌 충격 공중합체의 침강 벌크 밀도에 악영향을 주지 않는다.
- [0084] 임의의 전술한 방법은 본 명세서에 개시된 둘 이상의 실시 형태를 포함할 수 있다.
- [0085] 프로필렌 충격 공중합체 중합체는 본 명세서에 개시된 둘 이상의 실시 형태를 포함할 수 있다.
- [0086] 정의
- [0087] 본 명세서에서 원소 주기율표에 관한 모든 언급은 CRC 프레스, 인크.(CRC Press, Inc.) (2003)에 의해 간행되고 그에게 저작권이 있는 원소 주기율표를 의미한다. 또한, 족 또는 족들에 대한 임의의 언급은 족에 번호를 매기기 위하여 IUPAC 시스템을 사용하는 상기 원소 주기율표에 반영된 족 또는 족들에 관한 것이어야 한다. 반대로 언급되지 않거나, 문맥으로부터 암시되지 않거나, 본 기술 분야에서 통상적이지 않다면, 모든 부 및 백분율은 중량을 기준으로 한다. 미국 특히 실무 목적상, 본 명세서에 언급된 임의의 특허, 특히 출원 또는 공보의 내용은, 특히 합성 기술, 정의 (본 명세서에 제공된 임의의 정의와 상충되지 않는 정도까지) 및 본 기술 분야의 일반적인 지식의 개시와 관련하여, 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다 (또는 그의 등가 US 버전이 그렇게 참고로 포함된다).
- [0088] 본 명세서에서의 수치 및 수치 범위는 근사값이며, 따라서, 달리 지시되지 않는다면, 상기 범위 밖의 값을 포함할 수 있다. (예를 들어, "X 내지 Y", 또는 "X 이상" 또는 "Y 이하"와 같은) 수치 범위는 하한치 및 상한치로 부터의 그리고 하한치 및 상한치를 포함하는 모든 값을, 임의의 하한치와 임의의 상한치 사이에 2 단위 이상의 분리가 존재한다면, 1 단위의 증분으로 포함한다. 예로서, 예를 들어, 온도와 같은 조성적, 물리적 또는 다른 특성이 100 내지 1,000이라면, 모든 개개의 값, 예를 들어 100, 101, 102 등 및 하위 범위, 예를 들어 100 내지 144, 155 내지 170, 197 내지 200 등이 명백하게 열거된다. 1 미만이거나, 또는 1 초과의 분수 (예를 들어, 1.1, 1.5 등)를 포함하는 값을 포함하는 범위의 경우, 1 단위는, 적절한 바에 따라, 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1인 것으로 고려된다. 10 미만의 한 자릿수 숫자를 포함하는 범위 (예를 들어, 1 내지 5)의 경우, 1 단위는 전형적으로 0.1인 것으로 고려된다. 명백한 값들을 포함하는 범위 (예를 들어, 1 또는 2, 또는 3 내지 5, 또는 6, 또는 7)의 경우, 임의의 2개의 명백한 값들 사이의 임의의 하위 범위 (예를 들어, 1 내지 2; 2 내지 6; 5 내지 7; 3 내지 7; 5 내지 6 등)가 포함된다.
- [0089] 용어 "알킬"은, 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 분지형 또는 비분지형, 포화 또는 불포화 비환형 탄화수소 라디칼을 지칭한다. 적합한 알킬 라디칼의 비제한적인 예에는, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, t-부틸, i-부틸 (또는 2-메틸프로필) 등이 포함된다. 알킬은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0090] 용어 "아릴"은, 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 단일 방향족 고리, 또는 함께 융합되거나, 공유 결합되거나, 또는 메틸렌 또는 에틸렌 모이어티와 같은 공동의 기에 결합된 다중 방향족 고리일 수 있는 방향족 치환체를 지칭한다. 방향족 고리(들)는 특히 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 및 바이페닐을 포함할 수 있다. 아릴은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다.

- [0091] 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "별크 밀도" (또는 "BD")는 생성된 중합체의 밀도이다. 별크 밀도는, ASTM D 1895B 또는 동등한 것에 따라, 표준 분말용 칼때기를 통해 스테인리스 표준 실린더 내로 중합체 수지를 붓고, 충전된 실린더의 주어진 부피에 대한 수지의 중량을 결정함으로써 결정된다.
- [0092] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "조성물"은, 조성물을 구성하는 재료들의 혼합물뿐만 아니라, 조성물의 재료들로부터 형성되는 반응 생성물 및 분해 생성물을 포함한다.
- [0093] 용어 "포함하는" 및 이의 파생어는 임의의 추가적인 성분, 단계 또는 절차의 존재를, 그것이 본 명세서에 개시되어 있는지의 여부와 상관없이, 배제하도록 의도되지 않는다. 임의의 의심을 피하기 위하여, 용어 "포함하는"의 사용을 통해 본 명세서에 청구된 모든 조성물은, 반대로 언급되지 않는다면, 임의의 추가적인 첨가제, 보조제 또는 화합물 (중합체이든 다른 것이든)을 포함할 수 있다. 대조적으로, 용어 "~로 본질적으로 이루어진"은, 작동성에 필수적이지 않은 것을 제외한, 임의의 계속된 열거의 범주로부터 임의의 다른 성분, 단계 또는 절차를 배제한다. 용어 "~로 이루어진"은 구체적으로 서술되거나 열거되지 않은 임의의 성분, 단계 또는 절차를 배제한다. 용어 "또는"은, 달리 언급되지 않는다면, 열거된 구성원을 개별적으로뿐만 아니라 임의의 조합으로 지칭한다.
- [0094] 용어 "에틸렌계 중합체"는, 본 명세서에 사용되는 바와 같이, (중합성 단량체의 총 중량을 기준으로) 대부분의 중량%의 중합된 에틸렌 단량체를 포함하고, 선택적으로 하나 이상의 중합된 공단량체를 포함할 수 있는 중합체를 지칭한다.
- [0095] 용어 "혼성중합체"(interpolymer)는, 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 2가지 이상의 상이한 유형의 단량체의 중합에 의해 제조되는 중합체를 지칭한다. 따라서, 포괄적인 용어 혼성중합체는, 보통 2가지 상이한 단량체로부터 제조되는 중합체를 지칭하는 데 사용되는 공중합체, 및 2가지 초과의 상이한 유형의 단량체로부터 제조되는 중합체를 포함한다.
- [0096] 용어 "올레핀계 중합체"는, 중합체의 총 중량을 기준으로 대부분의 중량 퍼센트의 올레핀, 예를 들어, 에틸렌 또는 프로필렌을 중합된 형태로 함유하는 중합체이다. 올레핀계 중합체의 비제한적인 예에는 에틸렌계 중합체 및 프로필렌계 중합체가 포함된다.
- [0097] 용어 "중합체"는 동일하거나 상이한 유형의 단량체를 중합하여 제조되는 거대분자 화합물이다. "중합체"는 단일중합체, 공중합체, 삼원공중합체, 혼성중합체 등을 포함한다. 용어 "혼성중합체"는 2가지 이상의 유형의 단량체 또는 공단량체의 중합에 의해 제조되는 중합체를 의미한다. 그것은 공중합체 (보통 2가지 상이한 유형의 단량체 또는 공단량체로부터 제조되는 중합체를 지칭함), 삼원공중합체 (보통 3가지 상이한 유형의 단량체 또는 공단량체로부터 제조되는 중합체를 지칭함), 사원공중합체 (보통 4가지 상이한 유형의 단량체 또는 공단량체로부터 제조되는 중합체를 지칭함) 등이지만 이로 한정되지 않는다.
- [0098] "1차 알킬 기"는 구조식  $-\text{CH}_2\text{R}_1$ 을 가지며, 상기 식에서,  $\text{R}_1$ 은 수소 또는 치환된/비치환된 하이드로카르빌기이다.
- [0099] 용어 "프로필렌계 중합체"는, 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 프로필렌 단일중합체, 또는 (중합성 단량체의 총량을 기준으로) 대부분의 중량%의 중합된 프로필렌 단량체를 포함하고, 선택적으로 하나 이상의 중합된 공단량체를 포함할 수 있는 중합체를 지칭한다.
- [0100] "2차 알킬 기"는 구조식  $-\text{CHR}_1\text{R}_2$ 를 가지며, 상기 식에서, 각각의  $\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 는 치환된/비치환된 하이드로카르빌기이다.
- [0101] 용어 "치환된 알킬"은, 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 알킬의 임의의 탄소에 결합된 하나 이상의 수소 원자가 할로겐, 아릴, 치환된 아릴, 사이클로알킬, 치환된 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 치환된 헤테로사이클로알킬, 할로겐, 할로알킬, 하이드록시, 아미노, 포스피도, 알콕시, 아미노, 티오, 니트로, 및 이들의 조합과 같은 다른 기로 대체된, 바로 앞서 기재된 바와 같은 알킬을 지칭한다. 적합한 치환된 알킬에는, 예를 들어, 벤질, 트라이플루오로메틸 등이 포함된다.
- [0102] "3차 알킬 기는" 구조식  $-\text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 을 가지며, 각각의  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  및  $\text{R}_3$ 은 치환된/비치환된 하이드로카르빌기이다.
- [0103] 이하에서, 본 발명을 실시예와 관련하여 더욱 상세하게 설명할 것이다. 그러나, 본 발명의 범주는 하기 실시예에 제한되지 않는다.

[0104] 실시예

[0105] 시험 방법

[0106] 프로필렌계 중합체에 대해 2.16 kg 중량으로 230°C에서 ASTM D 1238-01 시험 방법에 따라 용융 유량 (MFR)을 측정한다.

[0107] ASTM D5492-06으로부터 적합하게 변경된 방법에 의해 자일렌 가용물 부분을 결정한다. 이 절차는 2 g의 샘플을 칭량하는 단계 및 이것을 24/40 조인트가 구비된 400 ml 플라스크에서 200 ml o-자일렌에 용해시키는 단계로 이루어진다. 플라스크를 수냉 응축기에 연결하고, 내용물을 N<sub>2</sub> 하에서 교반 및 가열 환류시키고, 이어서, 환류에서 추가로 30분 동안 유지한다. 이어서, 용액을 25°C의 온도 제어된 수조에서 최소 45분 동안 냉각하여, 자일렌 불용성 분획이 결정화되게 한다. 일단 용액이 냉각되고 불용성 분획이 용액으로부터 침전하면, 25 마이크로미터 여과지를 통해 여과하여, 자일렌 불용성 부분 (XI)으로부터 자일렌 가용성 부분 (XS)의 분리를 달성한다. 100 ml의 여과액을 사전 칭량된 알루미늄 팬 내에 수집하고, 질소 스트림 하에서 이러한 100 ml의 여과액으로부터 o-자일렌을 증발시킨다. 일단 용매가 증발되면, 팬과 내용물을 30분 동안 또는 건조될 때까지 100°C 진공오븐에 넣어 둔다. 이어서, 팬을 실온으로 냉각되게 하고 칭량한다. XS (중량%) = [(m<sub>3</sub>-m<sub>2</sub>)\*2/m<sub>1</sub>]\*100으로서 자일렌 가용성 부분을 계산하는데, 상기 식에서 m<sub>1</sub>은 사용된 샘플의 본래의 중량이고, m<sub>2</sub>는 비어 있는 알루미늄 팬의 중량이고, m<sub>3</sub>은 팬과 잔류물의 중량이다.

[0108] 자체 개발한 방법에 의해 컵 시험 지수(Cup Test Index)를 결정하여 고 고무 함량 폴리프로필렌 충격 공중합체 분말의 분말 유동성을 측정한다. 이것은, 수지가 점착성으로 되는 경향이 있고 안식각(angle of repose) 방법이 어려울 때 특히 유용하다. 이 방법의 절차는 (전형적으로 커피를 위해 사용되는) 폴리스티렌 컵을 수지 분말로 채우는 것으로 이루어진다. 이어서 컵을 편평한 표면 상에 10분 동안 뒤집어 놓는다. 이어서 컵을 제거한 다음 시험자는 분말의 형상과, 초기 컵 형상으로부터 변형 및 붕괴되는 데 얼마나 오래 걸리는지를 관찰한다. 컵 시험 결과는, 더블유.알. 그레이스 앤드 컴퍼니.-콘(W.R. Grace & Co.-Conn.) 및/또는 그의 자회사에 의한 허여로 이용가능한, 유니폴(UNIPOL)(등록상표) 폴리프로필렌 공정을 실행하는 전형적인 시판 기체 상 중합 유닛에서의 작동 문제와 또한 상관관계가 있다. 표 2는 컵 지수 및 전형적인 작동 문제를 열거한다.

[0109] [표 2]

컵 시험 지수	분말 형상 유지 시간 (10 min 시험)	분말 취급 시스템에 대한 전형적인 작동 결과
0	형상을 즉시 상실함	문제 없음
1	형상을 상실하기까지 1 초	문제 없음
2	형상을 상실하기까지 15 초	문제 없음
3	형상을 상실하기까지 1 분	문제 없음
4	무기한(indefinite) - 형상을 상실하게 하는 데에 약간의 흔들림(agitation)을 필요로 함	점착성이 관찰됨 회전식 공급기 내의 약간의 축적
5	무기한 - 형상을 상실하게 하는 데에 상당한 흔들림을 필요로 함	회전식 공급기 내의 증가된 축적 생산 속도의 감소
6	무기한 - 형상을 상실하게 하는 데에 적극적인 흔들림을 필요로 함	상당한 축적 생산을 정지시킬 가능성이 있음
7	형상을 전혀 상실하지 않음	가능 불가능

[0110]

[0111] 모든 예가 (1) 지지된 지글러-나타 촉매, (2) 공촉매, 및 (3) 외부 전자 공여체로 구성된 촉매 시스템을 포함한다. 하기 전촉매, 촉매, 공촉매, 및 외부 전자 공여체를 예에 이용하였다.

[0112] ● 전촉매는 미국 특허 제8, 788,826호 및 미국 특허 제8,536,372호의 실시예 4에 상세하게 설명된 지글러-나타 촉매이다. 평균 입자 크기가 12 마이크로미터 (촉매 A) 및 27 마이크로미터 (촉매 B)인, 이러한 촉매의 2가지 버전을 생성하였다.

- [0113] ● 공축매는 TEA1 (트라이에틸알루미늄)이다.
- [0114] ● 외부 전자 공여체는 선택성 제어제 (SCA) 및 활성 제한제 (ALA)의 혼합 외부 전자 공여체 (MEED) 시스템이다. 하기에 열거된 모든 예에서, MEED는 SCA로서의 20% DCPDMS (다이사이클로펜틸다이메톡시실란) 및 ALA로서의 80% IPM (아이소-프로필미리스테이트)이다.
- [0115] 폴리프로필렌 충격 공중합체 (ICOP)를 하기 비교예 및 실시예에서 생성하였다. 비교예 및 실시예에 열거된 모든 중합 반응은, 전체 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제4,882,380호에 기재된 바와 같이, 직렬로 연결된, 더블유.알. 그레이스 앤드 컴퍼니.-콘 및/또는 그의 자회사에 의한 허여로 이용 가능한 2개의 기체 상 유동층 유니풀(등록상표) 폴리프로필렌 반응기의 시스템에서 수행하였다. 제1 반응기에서 단일중합체 매트릭스를 생성하고 제2 반응기에서 에틸렌-프로필렌 충격 공중합체를 생성한다. 충격 공중합체 (ICOP) 생성물을 제2 반응기로부터 배출시킨다.
- [0116] 모든 비교예 및 실시예의 상세한 작동 조건 및 생성물 정보가 하기 표 3에 열거되어 있다.
- [0117] [ 표 3 ]
- | 예  | 비교예 1               | 실시예 2               | 실시예 3               |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|
| 촉매 유형<br>평균 전촉매 입자<br>크기<br>반응기 1 분말 특성<br>(마이크로미터)            | 촉매 A<br>12          | 촉매 B<br>27          | 촉매 B<br>27          |
| 용융 유동<br>(dg/min)  | 4.8                 | 16.7                | 5.0                 |
| XS - 습윤<br>(중량%)   | 1.52                | 1.62                | 1.40                |
| Et<br>반응기 2 분말 특성<br>(중량%)                                     | 0                   | 0                   | 0                   |
| 용융 유동<br>(dg/min)  | 1.77                | 4.42                | 1.84                |
| Fc<br>(중량%)  | 33.7                | 30.3                | 33.0                |
| Ec<br>반응기 1 조건<br>(중량%)  | 40.7                | 39.2                | 39.5                |
| 반응기 온도<br>(°C)   | 70                  | 69                  | 68                  |
| 체류 시간<br>(hr)  | 1.0                 | 1.1                 | 1.1                 |
| C3 분압<br>(kg/cm <sup>2</sup> )                                 | 28.2                | 28.1                | 27.3                |
| C2 분압<br>(kg/cm <sup>2</sup> )                                 | 0.0                 | 0.0                 | 0.0                 |
| H2/C3 몰 비  | 0.02235             | 0.04274             | 0.02751             |
| 알킬 유형  | TEA1                | TEA1                | TEA1                |
| 외부 공여체<br>TEAI/MEED 몰<br>공급 비                                  | DCPDMS/IPM<br>3.3   | DCPDMS/IPM<br>2.2   | DCPDMS/IPM<br>2.2   |
| 촉매 생산성<br>반응기 2 조건<br>(톤 PP/kg 촉매)                             | 62.8                | 59.7                | 58.2                |
| 반응기 온도<br>(°C)   | 70                  | 70                  | 70                  |
| 체류 시간<br>(hr)  | 1.4                 | 1.4                 | 1.5                 |
| C3 분압<br>(kg/cm <sup>2</sup> )                                 | 9.5                 | 10.0                | 9.5                 |
| C2 분압<br>(kg/cm <sup>2</sup> )                                 | 3.9                 | 4.3                 | 4.3                 |
| C3/C2 몰 비  | 2.5                 | 2.3                 | 2.2                 |
| H2/C3 몰 비  | 0.0352              | 0.0371              | 0.0533              |
| 총 촉매 생산성<br>(톤 PP/kg 촉매)                                       | 88.9                | 84.3                | 83.7                |
| 컵 시험 지수<br>반응기 2에서<br>덩어리가<br>형성되었음.<br>회전식<br>공급기에서의<br>작동 설명 | 5<br>작동<br>작동<br>작동 | 2<br>문제 없음<br>문제 없음 | 3<br>문제 없음<br>문제 없음 |

\*⑥은 더블유.알. 그레이스 앤드 컴퍼니.-콘의 등록 상표를 나타낸다.

[0118]

[0119]

비교예 1에서는, 더 작은 12 마이크로미터 버전의 전촉매를 사용하여, 고무 함량인 Fc가 33.7 중량%인 ICOP 분말을 생성한다. 프로필렌 및 에틸렌의 분압 및 다른 조건이 표 2에 제공되어 있다. 반응기 작동은 대체로 순조로웠지만, 33.7 중량%의 높은 고무 함량을 갖는 비교예 1에서는, 컵 시험에서 분말 점착성을 나타내는 5의 값이 주어졌다. 또한, 이 예에서는 덩어리 및 응집체가 생성되는 것으로 나타났다.

[0120] 실시예 2 및 실시예 3에서는, 더 큰 27 마이크로미터 벼전의 전촉매를 사용하여, 고무 함량인 Fc가 각각 30.3 및 33.0인 ICOP 분말을 생성한다. 프로필렌 및 에틸렌의 분암 및 다른 조건이 표 2에 제공되어 있다. 반응기 작동은 대체로 순조로웠으며, 캡 시험 값은, 12 마이크로미터 촉매를 사용하여 제조한 것보다 더 낮았다. 비교 예 1과 유사한 고무 함량을 갖는 실시예 3에서 조차, 캡 시험 값은 단지 3이었으며, 어떠한 작동상의 문제도 수지 점착성의 어떠한 징후도 직면하지 않았다.

[0121] 본 발명은 본 명세서에 포함된 실시 형태 및 예시로 제한되는 것이 아니라, 실시 형태의 부분 및 여러 실시 형태의 요소들의 조합을 포함하는 그러한 실시 형태의 변경된 형태를, 하기 특허청구범위의 범주 내에 속하는 것으로서 포함하는 것으로 특히 의도된다.