



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)	(11) 공개번호	10-2006-0128827
C08F 110/00 (2006.01)	(43) 공개일자	2006년12월14일
C08F 110/06 (2006.01)		
C08F 4/00 (2006.01)		

(21) 출원번호	10-2006-7003952	(87) 국제공개번호	WO 2005/023881
(22) 출원일자	2006년02월27일	국제공개일자	2005년03월17일
심사청구일자	없음		
번역문 제출일자	2006년02월27일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2004/024949		
국제출원일자	2004년07월30일		

(30) 우선권주장 60/499,119 2003년08월29일 미국(US)

(71) 출원인  
다우 글로벌 테크놀로지스 인크.  
미국 48674 미시건주 미들랜드 워싱턴스트리트 빌딩 1790

(72) 발명자  
샤우브, 지나, 알.  
미국 77450 텍사스주 케티 바링톤 힐스 레인 1715  
길티, 피터, 에이.  
미국 77478 텍사스주 슈가 랜드 드레이크우드 드라이브 14010

(74) 대리인  
장수길  
김영

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 부분적으로 건조된 쉽게 분산가능한 올레핀 중합프로촉매의 제조 방법

(57) 요약

잔여 액체 행균 회석제를 함유하는 고행 덩어리 형태의 프로촉매 조성물을 제조 및 회수하고, 고행 프로촉매 조성물을 부분적으로 건조하여 7 내지 25%의 잔여 액체 행균 회석제 함량을 제공하고, 부분적으로 건조된 고행 전구체 조성물을 탄화 수소 오일 중에 분산시키는 것을 포함하는, 지글러-나타 올레핀 중합 촉매 조성물에 사용하기 위한 고행 프로촉매의 탄화 수소 오일 분산액의 제조 방법이 개시된다.

특허청구의 범위

청구항 1.

할로겐 교환에 의한 고품 프로촉매 조성물을 제조하기에 적절한 반응 매질 중에서, 마그네슘, 티탄 및 알루미늄 잔기를 포함하는 고품 전구체 조성물을 할로겐화제 및 내부 전자 공여체와 임의의 순서로 접촉하는 것;

고품 프로촉매 조성물을 반응 매질로부터 분리하는 것;

임의로, 추가로 고품 프로촉매 조성물을 할로겐화하는 것, 복분해 조건 하에 프로촉매 조성물을 교환하는 것, 프로촉매 조성물 중의 금속 가를 치환하는 것, 및(또는) 프로촉매 조성물을 추출하는 것;

프로촉매 조성물을 액체 행금 회석제로 행구어, 부산물 및(또는) 미반응 할로겐화제의 적어도 일부를 제거하는 것;

프로촉매 조성물을 액체 행금 회석제로부터 분리하여, 잔여 액체 행금 회석제를 함유하는 고품 덩어리를 제공하는 것;

고품 프로촉매 조성물을 부분적으로 건조하여 7 내지 25%의 잔여 액체 행금 회석제 함량을 갖는 덩어리를 제공하는 것; 및

부분적으로 건조된 고품 전구체 조성물을 탄화수소 오일 중에 분산시키는 것

을 포함하는, 지글러-나타 올레핀 중합 촉매 조성물에 사용하기 위한 고품 프로촉매 조성물의 탄화수소 오일 분산액의 제조 방법.

## 청구항 2.

제1항에 있어서, 내부 전자 공여체가 방향족 모노카르복실산 또는 디카르복실산의 C<sub>1-4</sub> 알킬 에스테르, 또는 그의 C<sub>1-4</sub> 알킬 에테르 유도체인 방법.

## 청구항 3.

제2항에 있어서, 내부 전자 공여체가 에틸벤조에이트, 에틸 p-에톡시벤조에이트, 디-n-부틸프탈레이트 또는 디소부틸프탈레이트인 방법.

## 청구항 4.

제1항에 있어서, 행금 회석제가 지방족 탄화수소인 방법.

## 청구항 5.

제1항에 있어서, 행금 회석제가 0 내지 50°C의 초기 공급 온도에서 1 내지 60분 동안 질소 흐름 하에 부분적으로 제거되는 것인 방법.

## 청구항 6.

제1항에 있어서, 탄화수소 분산액을 35메쉬 (0.5mm×0.5mm 구멍 크기) 스크린을 통해 체질할 때, 잔류하는 크기가 큰 고품 물이 건조 고품물 기준 5.0% 이하인 방법.

## 청구항 7.

제1항에 있어서, 탄화수소 오일 중에 분산된 부분적으로 건조된 프로촉매 중 잔여 액체 행균 회석제의 양이 10 내지 20% 인 방법.

**명세서**

**배경기술**

본 발명은 지글러-나타 형의 개선된 입체선택적 중합 촉매 조성물, 상기 촉매 조성물 형성에 사용하기 위한 프로촉매, 상기 촉매 조성물 및 프로촉매의 제조 방법, 및 올레핀 중합체 제조를 위한 상기 촉매 조성물의 사용 방법에 관한 것이다.

입체선택적 지글러-나타(Ziegler-Natta) 올레핀 중합 촉매 조성물은 전형적으로, 내부 전자 공여체와 조합하여 마그네슘, 티탄 및 할라이드 잔기를 함유하는 고형 성분(그의 조합을 "프로촉매(protocatalyst)"라고 함), 프로촉매를 활성 중합 촉매로 전환시킬 수 있는 물질 ("조촉매"라고 함), 및 선택성 조절제 (SCA) 또는 외부 전자 공여체를 포함한다. 적절한 내부 전자 공여체는 특히 방향족 모노- 또는 디카르복실산의 알킬에스테르, 예컨대 알킬벤조에이트, 디알킬프탈레이트, 및 그의 모노- 및 디-C<sub>1-4</sub> 알킬에테르 유도체, 예컨대 p-에톡시에틸벤조에이트를 포함한다. 종래의 조촉매는 알루미늄 트리알킬, 예컨대 트리에틸알루미늄 또는 트리이소부틸알루미늄을 포함한다. 조촉매는 일부 또는 모든 내부 전자 공여체, 선택성 조절제, 또는 원한다면 양자 모두와 조합 또는 착화될 수 있다. 적절한 선택성 조절제의 예는 실란, 실록산, 이미 주지된 방향족 모노- 또는 디카르복실산의 알킬에스테르, 및 그의 혼합물을 포함한다.

프로촉매 제조의 다양한 방법이 이미 특허에 개시되어 있다. 그 예로는 US-A-5,247,032호, 5,247,031호, 5,229,342호, 5,153,158호, 5,151,399호, 5,146,028호, 5,124,298호, 5,106,806호, 5,082,907호, 5,077,357호, 5,066,738호, 5,066,737호, 5,034,361호, 5,028,671호, 4,990,479호, 4,927,797호, 4,829,037호, 4,816,433호, 4,728,705호, 4,548,915호, 4,547,476호, 4,540,679호, 4,535,068호, 4,472,521호, 4,460,701호, 4,442,276호, 및 4,330,649호가 있다. 상기 공보 중 하나의 바람직한 방법은 마그네슘 디알콕시드 및 티탄 알콕시드의 혼합물로부터 "프로촉매 전구체"를 형성하고, 혼합물을 알콜, 방향족 히드록시드 화합물 및 방향족 용매, 특히 클로로벤젠의 존재 하에 사염화티탄과 반응시키는 방법이다. 이러한 방법에서, 고형 물질이 용액으로부터의 알콜 제거시 선택적 침전에 의해 회수된다. 상기 전구체는 이후에, 내부 전자 공여체와 접촉하고, 탄화수소 또는 할로탄화수소 용매 중에서 TiCl<sub>4</sub> 또는 유사한 할로겐화제와의 접촉에 의해 할로겐화된다. 할로겐화는 원하는 형태의 프로촉매가 제조될 때까지 1회 이상 반복될 수 있다. 생성물은 원한다면, 추가의 제제, 예컨대 산 클로라이드, 특히 벤조일 클로라이드 또는 프탈로일 클로라이드 또는 기타 첨가제로 추가 처리될 수 있다. 이어서, 생성물은 1회 이상 추출 또는 행구어 부산물 및 잔여 할로겐화제를 제거하고, 여과하여 고형 프로촉매를 분리하고, 건조하여 휘발성 성분을 제거한다. 전형적으로, 생성물은 5% 미만의 잔여 탄화수소가 남을 때까지 가열된 질소 기류와 접촉함으로써 건조한다. 이어서, 가루가 되기 쉬운 고형 덩어리를, 중합 공정에 이동 및 계량하기 쉽도록 탄화수소 오일 중에 재분산시킨다.

상기 공정이 바람직한 특성을 갖는 생성물을 제조하지만, 생성된 프로촉매 분산액은 종종 과도한 수의 지나치게 큰 분산된 입자를 포함하여, 중합 공정 중 열등한 중합체 입자를 제조할 수 있다. 상기 분산액 중 허용불가능한 큰 입자의 수를 줄이거나 최소화하는 프로촉매의 탄화수소 오일 분산액을 제조하는 방법이 제공될 것이 요망된다.

**발명의 개요**

본 발명에 따르면,

할로겐 교환에 의한 고형 프로촉매 조성물을 제조하기에 적절한 반응 매질 중에서, 마그네슘, 티탄 및 알콕시드 잔기를 포함하는 고형 전구체 조성물을 할로겐화제 및 내부 전자 공여체와 임의의 순서로 접촉하는 것;

고형 프로촉매 조성물을 반응 매질로부터 분리하는 것;

임의로, 추가로 고형 프로촉매 조성물을 할로겐화하는 것, 복분해 조건 하에 프로촉매 조성물을 교환하는 것, 프로촉매 조성물 중의 금속 가를 치환하는 것, 및(또는) 프로촉매 조성물을 추출하는 것;

프로촉매 조성물을 액체 행균 회석제로 행구어, 부산물 및(또는) 미반응 할로겐화제의 적어도 일부를 제거하는 것;

프로촉매 조성물을 액체 헥슘 희석제로부터 분리하여, 잔여 액체 헥슘 희석제를 함유하는 고형 덩어리를 제공하는 것;

고형 프로촉매 조성물을 부분적으로 건조하여 7 내지 25%의 잔여 액체 헥슘 희석제 함량을 갖는 덩어리를 제공하는 것; 및

부분적으로 건조된 고형 전구체 조성물을 탄화수소 오일 중에 분산시키는 것

을 포함하는, 지글러-나타 올레핀 중합 촉매 조성물에 사용하기 위한 고형 프로촉매 조성물의 탄화수소 오일 분산액의 제조 방법이 제공된다.

또한, 상기 제조 방법으로부터 생성된 고형 프로촉매의 분산액, 및 올레핀 중합 조건 하에 올레핀 단량체를 상기 프로촉매 분산액 및 조촉매의 존재 하에 접촉시키는 것을 포함하는 개선된 올레핀 중합 방법이 본 발명에 포함된다.

7 내지 25%의 액체 희석제를 함유하는 고형 프로촉매 조성물로 제조된 본 발명의 프로촉매 분산액은 향상된 균일성을 갖는  $\alpha$ -올레핀 중합체, 특히 프로필렌 기재 중합체, 예컨대 폴리프로필렌 또는 에틸렌/프로필렌 공중합체의 제조에 사용된다. 조성물은 더욱 완전히 건조되어 바람직하지 못한 큰 입자를 더 적게 함유하는 분산액을 형성하는 프로촉매보다 탄화수소 오일 중에 더욱 쉽게 분산된다.

### 발명의 상세한 설명

본원의 원소의 주기율표의 모든 참조는 "원소의 주기율표" (출판 및 저작권: CRC Press, Inc., 2001)를 말한다. 또한, 임의의 족(들)에 대한 참조는 족(group)의 번호붙이는 법을 위한 IUPAC 시스템을 사용하여 상기 원소의 주기율표 내에서 반영된 족(들)이다. 미국 특허 관행을 위해, 본원에 참조된 임의의 특허, 특허출원 또는 공보의 내용은, 특히 구조, 합성 기술 및 당업계의 일반적인 상식의 개시에 관해 본원에 그 전체가 참고로 인용된다. 용어 "방향족" 또는 "아릴"은  $(4\delta + 2)\pi$ -전자 (여기서,  $\delta$ 는 1 이상의 정수임)를 갖는 다원자, 시클릭, 고리계를 말한다.

본원에 나타나는 경우, 용어 "포함하는(comprising)" 및 그의 파생어는 동일한 것이 본원에 기재되어 있든 아니든, 임의의 추가 성분, 단계 또는 공정의 존재를 배제하고자 의도하는 것은 아니다. 어떠한 의혹도 피하기 위해, 용어 "포함하는"을 사용함으로써 본원에 청구된 모든 조성물은 반대로 기재되지 않는 한, 임의의 추가 첨가제, 보조제 또는 화합물을 포함할 수 있다. 반대로, 본원에서 나타나는 경우, "필수적으로 이루어진(consisting essentially of)"이란 용어는 조작에 필수적이지 않은 것들을 제외하면서 임의의 기타 성분, 단계 또는 공정을 계속되는 언급의 범주에서 제외한다. 용어 "이루어진(consisting of)"이 사용되면, 구체적으로 서술하거나 열거되지 않은 임의의 성분, 단계 또는 공정을 배제한다. 용어 "또는"은 본원에서 다르게 명시하거나 명확히 하지 않은 한, 열거된 구성원의 개별적인 것뿐만 아니라 임의의 조합을 말한다.

용어 "미네랄 오일"과 상호교환적으로 언급되는 용어 "탄화수소 오일"은 370°C 이상의 증류점을 갖는 석유 분획, 바람직하게는 비교적 왁스가 없는 지방족 탄화수소 제품을 말한다.

상기 언급한 바와 같이, 본 발명에 사용된 올레핀 중합 프로촉매 전구체는 마그네슘 잔기를 포함한다. 상기 마그네슘 잔기의 공급원은 무수 마그네슘 디클로라이드, 마그네슘 디알콕시드 또는 아릴옥시드, 또는 카르복실화 마그네슘 디알콕시드 또는 아릴옥시드를 포함한다. 마그네슘 잔기의 바람직한 공급원은 마그네슘 디-(C<sub>1-4</sub>) 알콕시드, 특히 디에톡시마그네슘이다. 또한, 전구체는 티탄 잔기를 포함한다. 적절한 티탄 잔기 공급원은 티탄 알콕시드, 티탄 아릴옥시드 및 티탄 할라이드를 포함한다. 바람직한 전구체는 하나 이상의 마그네슘 디-(C<sub>1-4</sub>)-알콕시드 및 하나 이상의 티탄 테트라-(C<sub>1-4</sub>)-알콕시드를 포함한다.

프로촉매 전구체 화합물 제조의 다양한 방법이 당업계에 공지되어 있다. 이들 방법은 특히, US-A-5,034,361호; 5,082,907호; 5,151,399호; 5,229,342호; 5,106,806호; 5,146,028호; 5,066,737호; 5,077,357호; 4,442,276호; 4,540,679호; 4,547,476호; 4,460,701호; 4,816,433호; 4,829,037호; 4,927,797호; 4,990,479호; 5,066,738호; 5,028,671호; 5,153,158호; 5,247,031호; 5,247,032호 등에 기재되어 있다. 바람직한 방법에서, 제조는 상기 혼합 마그네슘 및 티탄 알콕시드의 염소화를 포함하며, 고체-고체 복분해 방법에 의해 특정 조성물을 형성하는 것을 돕는 "절단제(clipping agents)"라고 하는 하나 이상의 화합물의 사용을 포함할 수 있다. 적절한 절단제의 예는 트리알킬보레이트, 특히 트리에틸보레이트, 페놀 화합물, 특히 크레졸 및 실란을 포함한다.

본원에 사용하기에 바람직한 프로촉매 전구체는 화학식  $Mg_dTi(OR^e)_eX_f$ 의 혼합 마그네슘/티탄 화합물이며, 여기서  $R^e$ 는 각각 독립적으로 1 내지 14개의 탄소원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼, 또는  $COR'$  (여기서  $R'$ 는 1 내지 14개의 탄소원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼임)이며;  $X$ 는 각각 독립적으로 염소, 브롬 또는 요오드이며;  $d$ 는 0.5 내지 5, 바람직하게는 2 내지 4, 가장 바람직하게는 3이며;  $e$ 는 2 내지 12, 바람직하게는 6 내지 10, 가장 바람직하게는 8이며;  $f$ 는 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 3, 가장 바람직하게는 2이다. 전구체는 그 제조에 사용된 반응 혼합물로부터 알콜을 제거함으로써 조절된 침전에 의해 이상적으로 제조된다. 특히 바람직한 반응 매질은 방향족 액체의 혼합물, 특히 염소화 방향족 화합물, 가장 특히 클로로벤젠, 알칸올, 특히 에탄올 및 할로겐 공급원을 포함한다. 적절한 할로겐 공급원은 무기 할로겐 화합물, 특히 규소, 알루미늄 또는 티탄의 염소 유도체, 바람직하게는 사염화티탄을 포함한다. 용액으로부터 알칸올을 제거하면, 바람직한 형태 및 표면적을 갖는 고품 전구체의 침전이 생성된다. 또한, 생성된 전구체는 특히 균일한 크기이며, 생성된 프로촉매의 분해 뿐만 아니라 입자 붕괴에 대한 저항성이 있다.

전구체는 할로겐화제, 바람직하게는 티탄 할라이드 화합물로 할로겐화하고, 내부 전자 공여체를 혼입함으로써 고품 프로촉매로 전환된다. 만약 충분한량이 전구체에 혼입되지 않으면, 전자 공여체는 할로겐화 전, 도중 또는 후에 별도로 첨가될 수 있다.

할로겐화는 프로촉매 전구체가 알콕시드기에 대한 할라이드 리간드의 교환에 의해 개질되어, 복분해 또는 교환 반응에 의해 마그네슘 할라이드 염을 형성하는 공정을 말한다. 적절한 할로겐화제는 생성되는 촉매 특성에 해로운 영향 없이, 고품 프로촉매 전구체로부터 티탄 종을 제거할 수 있거나, 또는 생성된 조성물 중 티탄 종의 종류 또는 양을 조정할 수 있는 화합물이다. 할로겐화제가 프로촉매 또는 전구체 성분을 함유하는 매질에 가용성인 것이 바람직하다. 할로겐화제는 원한다면, 또다른 화합물과 착화될 수 있다.

본원에 사용하기에 적절한 할로겐화제는  $TiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $VCl_4$ ,  $WCl_6$ ,  $VOCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $SiCl_4$  및 그의 혼합물을 포함한다. 적절한 착체는 적절한 리간드, 바람직하게는 루이스 염기, 특히 전자 공여체, 예컨대 디이소부틸 프탈레이트 (DIBP)와 상기 화합물의 착체를 포함한다. 예로는  $ZrCl_4(DIBP)$  및  $VCl_4(DIBP)$ 가 있다. 바람직한 할로겐화제는  $TiCl_4$ 이다. 금속 염의 착체가 사용되면, 유리  $TiCl_4$ 의 일부 양이 또한 반응 혼합물에 포함되는 것이 바람직하다.

본 발명에 사용하기에 적절한 전자 공여체는 티탄 기재 프로촉매의 형성에 편리하게 사용되었던 활성 수소가 없는 화합물이다. 특히 바람직한 전자 공여체는 에테르, 에스테르, 아민, 이민, 니트릴, 포스핀, 스티빈 및 아르신을 포함한다. 그러나, 더욱 바람직한 전자 공여체는 그의 카르복실산 에스테르 또는 에테르 유도체, 특히 방향족 모노카르복실산 또는 디카르복실산의  $C_{1-4}$  알킬 에스테르 및 그의  $C_{1-4}$  알킬 에테르 유도체이다. 상기 전자 공여체의 예는 메틸벤조에이트, 에틸 벤조에이트, 이소프로필벤조에이트, 이소부틸벤조에이트, 에틸 p-에톡시벤조에이트, 에틸 p-메톡시벤조에이트, 이소프로필 p-에톡시벤조에이트, 이소부틸 p-에톡시벤조에이트, 디에틸프탈레이트, 디메틸나프탈렌디카르복실레이트, 디이소프로필프탈레이트, 디-n-부틸프탈레이트 및 디이소부틸프탈레이트이다. 전자 공여체는 단일 화합물 또는 화합물들의 혼합물이나, 바람직하게는 전자 공여체는 단일 화합물이다. 특히 바람직한 내부 전자 공여체는 에틸벤조에이트, 에틸 p-에톡시벤조에이트, 디-n-부틸프탈레이트 및 디이소부틸프탈레이트이다.

본 발명의 하나의 구현예에서, 전자 공여체는 프로촉매 형성 단계와 동시에 또는 그 후에, 프로촉매 전구체를 유기 할로겐화제, 특히 벤조일 클로라이드 또는 프탈로일 디클로라이드와 접촉시킴으로써 그 자리에서 형성될 수 있다. 충분한 전자 공여체가 통상적으로, 그 자리에서 제공되거나 제조되어, 상기 제조 단계에서 고품 프로촉매 중 존재하는 전자 공여체 대 마그네슘의 비는 0.01:1 내지 3:1, 바람직하게는 0.05:1 내지 2:1이다.

임의의 희석제가 프로촉매 화합물의 제조에 사용될 수 있다. 예로는 12개 이하의 탄소원자, 더욱 바람직하게는 9개 이하의 탄소원자를 함유하는 지방족 또는 방향족 탄화수소 또는 할로탄화수소 화합물이 있다. 지방족 탄화수소의 예는 펜탄, 헥산, 옥탄 및  $C_{6-10}$  알칸의 혼합물을 포함한다. 방향족 탄화수소의 예는 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 에틸벤젠을 포함한다. 지방족 할로탄화수소의 예는 메틸렌 클로라이드, 메틸렌 브로마이드, 클로로포름, 사염화탄소, 1,2-디브로모에탄, 1,1,2-트리클로로에탄, 디클로로플루오로메탄 및 테트라클로로옥탄을 포함한다. 방향족 할로탄화수소의 예는 클로로벤젠, 브로모벤젠, 디클로로벤젠 및 클로로톨루엔을 포함한다. 지방족 할로탄화수소 중, 2개 이상의 클로라이드 치환체를 함유하는 화합물이 바람직하며, 사염화탄소 및 1,1,2-트리클로로에탄이 가장 바람직하다. 방향족 할로탄화수소 중, 클로로벤젠 또는 p-클로로톨루엔이 특히 바람직하다.

프로촉매 전구체, 전자 공여체, 할로겐화제 및 임의의 희석제가 접촉하는 방법은 광범위한 범위 내에서 다양할 수 있다. 하나의 구현예에서, 할로겐화제는 전자 공여체 및 프로촉매 전구체의 혼합물에 첨가된다. 더욱 바람직하게, 프로촉매 전구체가 우선 할로겐화제 및 할로탄화수소와 혼합되고, 전구체와 할로겐화제 간의 예비 접촉 1 내지 30분 지속 후 전자 공여체가 첨가된다. 이상적으로, 접촉 시간 및 온도는 바람직한 입자 형태를 갖는 고품 생성물을 수득하기 위해 조절된다. 프로촉매 형성 공정 중 전구체와 잔여 성분의 바람직한 접촉 시간은, 25°C 이상, 바람직하게는 50°C 이상, 가장 바람직하게는 60°C 이상, 130°C 이하, 바람직하게는 120°C 이하, 가장 바람직하게는 115°C 이하의 온도에서, 10분 이상, 바람직하게는 15분 이상, 특히 바람직하게는 20분 이상, 1시간 이하, 바람직하게는 45분 이하, 가장 바람직하게는 35분 이하이다. 더 높은 온도 또는 더 긴 접촉시간의 조합시, 생성된 프로촉매 조성물 및 그로부터 형성된 촉매 조성물의 입자 형태, 특히 입자 크기, 크기 분포 및 다공성은 불리하게 작용한다.

본원에 사용하기에 바람직한 프로촉매는 화학식  $Mg_dTi(OR^e)_eX_f(ED)_g$ 의 혼합 마그네슘/티탄 화합물이며, 여기서  $R^e$ 는 각각 독립적으로 1 내지 14개의 탄소원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼 또는 COR' (여기서, R'는 1 내지 14개의 탄소원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼임)이며; 각각의  $OR^e$ 기는 동일 또는 상이하며; X는 독립적으로 염소, 브롬 또는 요오드이며; ED는 전자 공여체, 특히 에틸벤조에이트이며; d'는 1 내지 36, 바람직하게는 6 내지 18, 가장 바람직하게는 10 내지 14이며; e'는 0 내지 3, 바람직하게는 0.01 내지 2, 가장 바람직하게는 0.01 내지 1이며; f'는 20 내지 40, 바람직하게는 25 내지 35, 가장 바람직하게는 27 내지 29이며; g'는 0.1 내지 3, 바람직하게는 0.3 내지 2.5, 가장 바람직하게는 0.5 내지 2이다.

본 발명에 따른 임의 단계에서, 프로촉매는 고품 프로촉매 중 잔여 알콕시드 잔기를 클로라이드 잔기로 전환시키기 위해, 유기 염소화제, 특히 벤조일 클로라이드와 접촉(교환)할 수 있다. 벤조일 클로라이드는 염소화의 부산물로서 형성된 알킬벤조에이트가 효과적인 내부 공여체이며, 그 결과 더욱 효과적인 중합 촉매라는 사실 때문에 바람직한 유기 시약이다. 상기 절차는 적절한 프로촉매 조성물이 수득될 때까지 1회 (전체 2회 접촉), 바람직하게는 2회 (전체 3회 접촉) 반복될 수 있다. 최대 촉매 효율을 수득하기 위해 2개 이상의 단계에서 유기 염소화제와 접촉하는 것이 바람직하다. 하나 이상의 상기 언급한 할로겐화제, 바람직하게는  $TiCl_4$ 가 유기 염소화제와 조합하여 존재할 수 있으며, 바람직하게는 최고의 결과를 위해 적어도 제1 및 제2 접촉 동안 존재한다.

교환 공정은 바람직하게는 50 내지 130°C, 바람직하게는 70 내지 120°C, 가장 바람직하게는 70 내지 115°C의 상승된 온도에서, 10분 내지 3시간, 바람직하게는 30분 내지 90분, 가장 바람직하게는 40 내지 80분 동안 행해진다. 각각의 상기 교환 단계 후, 교환된 고품 프로촉매 조성물은 바람직하게는 여과에 의해 교환 혼합물로부터 분리되며, 원한다면, 탄화수소, 할로탄화수소 또는 할로탄소 용매로 행굴 수 있다. 상기 여과 단계는 10분 내지 2시간, 바람직하게는 30분 내지 100분 동안 행해질 수 있다. 중재 여과 또는 기타 회수 형태, 및 임의의 세척을 포함한 모든 상기 할로겐화 및 교환 단계는 프로촉매 조성물의 실질적 냉각 없이 발생하는 것이 일반적으로 바람직하다. 실질적 냉각이란 25°C 초과 냉각을 의미한다. 매우 바람직하게, 고품 반응 생성물은 모든 교환 및 세척이 완료될 때까지 90°C 이상의 온도에서 유지된다.

상기 교환 공정(실행하는 경우) 후, 생성된 고품 교환된 프로촉매 조성물은 바람직하게는 여과에 의해 최종 공정에 사용된 반응 매질로부터 분리되어 습식 필터 케이크를 생성한다. 생성된 필터 케이크는 원한다면, 상기 개시된 절차에 따라 1회 이상 재차 할로겐화되거나, 또는 용매로 추출되어 프로촉매 성분을 선택적으로 제거할 수 있다. 이어서, 습식 필터 케이크는 액체 희석제, 바람직하게는 지방족 탄화수소로 행구거나 세척하여, 임의의 바람직하지 못한 부산물 및 미반응 염소화제의 적어도 일부를 제거하는 것이 바람직하다. 전형적으로 고품 교환된 프로촉매 조성물은 지방족 탄화수소, 예컨대 이소펜탄, 이소옥탄, 이소헥산, 헥산, 펜탄 또는 옥탄, 또는 이들의 혼합물로 1회 이상 세척된다.

생성된 고품 프로촉매 조성물은 바람직하게는 다공성 입자 형태이다. 생성된 조성물은 바람직하게는 화학식  $Mg_dTi(OR^e)_eX_f(ED)_g$ 에 상응하며, 여기서  $R^e$ 는 각각 독립적으로 1 내지 14개의 탄소원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼, 또는 COR' (여기서, R'는 1 내지 14개의 탄소원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼임)이며; X'는 염소; ED는 전자 공여체, 특히 에틸벤조에이트 또는 디이소부틸프탈레이트이며; d'는 1 내지 36, 바람직하게는 6 내지 18, 가장 바람직하게는 10 내지 14이며; e'는 0 내지 2, 바람직하게는 0 내지 1, 가장 바람직하게는 0 내지 0.5이며; f'는 20 내지 40, 바람직하게는 25 내지 35, 가장 바람직하게는 27 내지 29이며; g'는 0.1 내지 3, 바람직하게는 0.3 내지 2.5, 가장 바람직하게는 0.5 내지 2이다. 바람직하게는, 생성된 고품 프로촉매 조성물의 잔여 알콕시드 함량은 5중량% 이하, 더욱 바람직하게는 3중량% 이하, 가장 바람직하게는 1중량% 이하이다.

임의의 상기 공정 단계는 원한다면 1회 이상 반복될 수 있으며, 다양한 공정 단계가 별도로 또는 임의의 순서로 조합 또는 행해질 수 있다. 상기 기술은 상이한 프로촉매 조성물에 관해 당업계에 이미 공지되어 있다.

이론에 얽매이기를 바라지 않으나, 미리 형성된 프로촉매 조성물과 티탄 할라이드 화합물, 특히 그의 할로탄화수소 희석제 중의 희석 용액과의 접촉에 의한 추가 할로겐화, 동시에 상기 교환 공정이 행해져, 상기 희석제에 가용성인 특정 비활성 금속 화합물의 제거에 의해 프로촉매 조성물의 바람직한 개질이 수행된다고 한다. 따라서, 본 발명의 매우 바람직한 구현예에서, 교환 공정은 티탄 할라이드 및 할로탄화수소 희석제, 특히  $TiCl_4$  및 클로로벤젠의 존재 하에 행해진다. 매우 바람직하게, 교환은 1/1-10/0.001-0.1의 몰 기준의 무기 할로겐화제/희석제/교환제의 혼합물을 이용한다. 가장 바람직하게,  $TiCl_4$ /모노클로로벤젠/벤조일 클로라이드의 혼합물이 1/1-10/0.005-0.1의 몰 비로 사용된다. 고행 프로촉매에 대해 사용된 상기 교환 시약(유기 염소화제)의 양(프로촉매 중 Ti 중의 몰/교환 시약 몰 기준)은 1/1 내지 1/100, 바람직하게는 1/2 내지 1/10이다.

치환은 프로촉매가 그안의 할라이드 염 화합물의 혼입에 의해 추가로 개질될 수 있는 공정을 말한다. 적절한 할라이드 염 화합물은 생성된 촉매 특성에 해로운 영향을 주지 않고, 고행 프로촉매 물질로부터 티탄 종을 제거할 수 있거나, 프로촉매 조성물 중 티탄 종의 종류 또는 양을 조정할 수 있는 화합물을 포함한다. 할라이드 염 화합물은 프로촉매 또는 전구체 성분을 함유하는 매질에 가용성이며 할로겐화제와 상이한 것이 바람직하다. 할라이드 염 화합물은 그 자체로 사용될 수 있거나, 또는 다른 화합물, 예컨대 내부 전자 공여체와 착화될 수 있다.

원한다면, 하나 이상의 할라이드 염 화합물이 치환 공정에 사용될 수 있다. 상기 치환 공정에 적절한 할라이드 염 화합물은  $TiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $VCl_4$ ,  $WCl_6$ ,  $VOCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $SiCl_4$  및 이들의 혼합물을 포함한다. 적절한 리간드, 예컨대 디이소부틸 프탈레이트(DIBP)와 착화된 상기 금속 할라이드의 가용성 착체 또한 사용될 수 있다. 예로는  $ZrCl_4$ (DIBP) 및  $VCl_4$ (DIBP)가 있다. 금속 염의 착체가 사용되면, 일부량의  $TiCl_4$ 가 치환 혼합물에 포함되는 것이 바람직하다. 치환 매질 중 소량의  $TiCl_4$ 의 존재가 치환 동안 프로촉매 조성물로부터 전자 공여체의 방출로 인한 역효과를 감소시키는 것으로 밝혀졌다. 치환 단계는 원한다면, 이미 언급된 교환 공정과 조합될 수 있다.

보다 바람직한 구현예에서, 고행 프로촉매 조성물이 임의로 상승된 온도에서, 적절한 희석제의 노출에 의해 비활성 티탄 할라이드 종의 제거를 위해 추출된다. 상기 공정은 상승된 온도, 예를 들어  $150^{\circ}C$  이하의 온도에서, 상기 교환 단계에 따르는 기간 동안 고행 프로촉매, 임의로 추가 전자 공여체 및 할로탄화수소의 접촉을 포함한다.  $45^{\circ}C$  초과, 바람직하게는  $85^{\circ}C$  초과, 더욱 바람직하게는  $115^{\circ}C$  초과, 가장 바람직하게는  $120^{\circ}C$  초과 내지  $200^{\circ}C$  이하, 더욱 바람직하게는  $150^{\circ}C$  이하의 온도에서 추출을 행하는 것이 특히 바람직하다.

물질이 우선 주위 온도에서 접촉한 다음 가열되는 경우, 최고의 결과가 수득된다. 충분한 4가 티탄 할라이드가 추출과 동시에 프로촉매의 임의의 잔여 알콕시드 잔기를 할라이드 기로 추가 전환하기 위해 제공될 수 있다. 추출 공정은 하나 이상의 접촉 조작시 행해지며, 각각은 수 분 내지 수 시간의 범위에 걸쳐 행해지며, 각 접촉 동안 할로탄화수소가 존재하는 것이 바람직하다.

적절한 추출제는 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 탄화수소, 그의 할로겐화 유도체 및 그의 혼합물을 포함한다. 지방족 탄화수소의 예는 펜탄 및 옥탄을 포함한다. 시클로지방족 탄화수소의 예는 시클로펜탄, 시클로헥산 및 시클로옥탄을 포함한다. 방향족 탄화수소의 예는 벤젠, 알킬벤젠 및 디알킬벤젠을 포함한다. 이들의 할로겐화 유도체의 예는 메틸렌클로라이드, 메틸렌브로마이드, 클로로포름, 사염화탄소, 1,2-디브로모에탄, 1,1,2-트리클로로에탄, 트리클로로시클로헥산, 디클로로플루오로메탄, 테트라클로로옥탄, 염소화 벤젠, 브로모벤젠, 디클로로벤젠 및 염소화 톨루엔을 포함한다. 특히 바람직한 지방족 탄화수소는 펜탄, 이소펜탄, 옥탄 및 이소옥탄을 포함한다. 특히 바람직한 방향족 탄화수소는 벤젠, 톨루엔 및 자일렌을 포함한다. 특히 바람직한 할로탄화수소는 사염화탄소, 1,1,2-트리클로로에탄, 염소화 벤젠 및 염소화 톨루엔을 포함한다. 가장 바람직한 추출제는 방향족 탄화수소 및 할로탄화수소, 특히 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 클로로벤젠, 클로로 톨루엔 및 디클로로벤젠을 포함한다. 바람직하게는, 선택된 추출제는 고압 장치의 사용을 피하기 위해 추출에 사용된 온도보다 높은 비등점을 갖는다.

사용된 추출제의 양은 고행 프로촉매로부터 티탄 종을 제거할 수 있는 임의의 유효량일 수 있다. 고행 프로촉매 물질 1g 당 0.1 내지 1000ml 범위의 양으로 추출제가 사용되는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 사용된 추출제의 양은 고행 프로촉매 1g 당 1 내지 500ml, 가장 바람직하게는 고행 프로촉매 1g 당 5 내지 50ml이다.

고형 프로촉매 물질과 추출제의 접촉 시간은, 고형 프로촉매 물질로부터 바람직하지 못한 가용성 티탄 종을 제거하기에 충분하기만 하면 결정적인 것은 아니다. 효율 관점에서 접촉 시간의 상한은 없으나, 전형적으로, 경제적인 점이 성분들이 다른 것과 접촉하는 시간의 길이에 영향을 미친다. 바람직하게는, 성분은 2분 내지 12시간, 더욱 바람직하게는 5분 내지 4시간, 가장 바람직하게는 15분 내지 2시간 동안 접촉한다. 접촉 시간 및(또는) 반복된 추출이 길수록, 낮은 추출 온도 또는 낮은 효율 추출제가 사용될 것이 요망될 수 있다. 추출은 임의의 적절한 압력에서 행해질 수 있으며, 바람직하게는 대기압 또는 상승된 압력이 사용된다.

전형적으로, 미추출 고형 프로촉매는 플라즈마 방출 분광학에 의해 결정된 2.5% 내지 6%의 티탄 함량을 갖는다. 대조적으로, 추출된 프로촉매는 유사하게 제조되거나 추출되지 않은 조성물보다 5 내지 80% 낮은 티탄 함량, 더욱 바람직하게는 7 내지 75% 낮은 티탄, 가장 바람직하게는 10 내지 70% 낮은 티탄 함량을 갖는다. 추출은 고형 프로촉매의 목적 티탄 함량을 성취하기 위해, 동일 또는 다양한 시약, 시약 농도, 반응 온도 및 반응 시간으로 임의의 횟수로 반복될 수 있다.

프로촉매의 제조 후, 생성물은 행균 회석제, 바람직하게는 비활성 탄화수소, 특히 지방족 액체 탄화수소, 바람직하게는 추출제와 상이한 화합물로 세척 또는 행구어, 고형 프로촉매로부터 적어도 일부의 잔여 시약 및 부산물을 제거한다. 이어서, 생성된 프로촉매 조성물은 통상적으로 필터, 예컨대 다엽상 필터의 사용에 의해 분리되고, 상기 개시된 정도로 건조된다. 바람직하게는, 건조 전에 고형 조성물 중에 존재하는 추출제, 행균 회석제 또는 양자 모두의 함량은 25% 이상, 더욱 바람직하게는 27% 이상이다.

건조는 세척된 고형 프로촉매를 함유하는 필터 용기를 배출함으로써, 임의로 비활성 기체, 바람직하게는 질소를 고형 프로촉매 상에 통과시킴으로써, 그리고 임의로 원하는 양의 행균 회석제가 제거될 때까지 고형 프로촉매를 가열함으로써 발생한다. 바람직하게는, 건조 기체는 상기 제조 단계에서 분리된 프로촉매의 온도에 비해 비교적 차갑다. 건조 기체를 위한 적절한 공급 온도는 0 내지 50°C, 바람직하게는 5 내지 40°C이다. 상기 범위 내에서 비교적 차가운 건조 기체를 사용하고, 7 내지 25%, 바람직하게는 10 내지 20%, 더욱 바람직하게는 12 내지 18%의 행균 회석제, 특히 이소펜탄이 생성물 내에 잔류할 때 공정을 중지시킴으로써, 비교적 큰 크기의 프로촉매 입자의 형성이 크게 감소하는 것으로 밝혀졌다. 사용된 전형적인 건조 시간은 1 내지 60분이다.

본 공정의 최종 단계로서, 부분적으로 건조된 고형 프로촉매는 탄화수소 오일과 접촉하여 분산액 또는 슬러리를 형성한다. 부분적으로 건조된 프로촉매 조성물, 특히 사용된 세척 회석제가 포화 지방족 탄화수소, 특히 이소펜탄인 것이, 사용된 탄화수소 오일 중에 쉽게 분산되어 최소의 교반 또는 휘젓기로 분산액을 형성한다. 또한, 상기 언급한 바와 같이, 건조 단계 동안 큰 입자 형성이 비교적 적으면, 향상된 형태학, 특히 큰 촉매 입자의 감소를 일으킨다. 바람직하게는, 생성된 미세알 오일 분산된 고형 프로촉매는, 35메쉬 (0.5×0.5mm 구멍 크기) 스크린을 통해 여과시, 5.0% (건조 중량 기준) 미만, 바람직하게는 2.0% 미만의 잔류하는 큰 입자를 제공한다.

교환된 고형 프로촉매 조성물은 조촉매 및 선택성 조절제와 조합하여 지글러-나타 촉매 조성물의 하나의 성분으로서 작용한다. 지글러-나타 촉매계에 사용된 조촉매 성분은 티탄 할라이드, 특히 유기알루미늄 화합물을 사용하는 올레핀 중합 촉매계의 공지된 임의의 활성화제로부터 선택될 수 있다. 그 예는, 각각의 알킬기가 독립적으로 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 트리알킬알루미늄 화합물 및 알킬알루미늄 할라이드 화합물을 포함한다. 바람직한 유기알루미늄 조촉매는 트리에틸알루미늄, 트리이소프로필알루미늄 및 트리이소부틸알루미늄이다. 조촉매는 바람직하게는 1:1 내지 500:1, 더욱 바람직하게는 10:1 내지 200:1의 알루미늄 대 프로촉매의 티탄 몰 비로 사용된다.

입체선택적 지글러-나타 촉매 조성물의 최종 성분은 선택성 조절제 (SCA) 또는 외부 전자 공여체이다. 전형적인 SCA는 티탄 기체 지글러-나타 촉매와 연합하여 통상적으로 사용되는 것들이다. 적절한 선택성 조절제의 예는 상기 기재된 바와 같은 프로촉매 제조에 사용된 전자 공여체의 부류 뿐만 아니라, 하나 이상의 규소-산소-탄소 연결을 함유하는 유기실란 또는 폴리유기실란 화합물이다. 적절한 규소 화합물은 화학식  $R^1_m SiY_n X^p$ 의 화합물 또는 그의 올리고중합체 또는 중합체 유도체를 포함하며, 여기서  $R^1$ 은 3 내지 20개의 탄소원자를 함유하는 탄화수소 라디칼이며, Y는  $-OR^2$  또는  $-OCOR^2$  (여기서,  $R^2$ 는 1 내지 20개의 탄소원자를 함유하는 탄화수소 라디칼 또는 그의 히드로카르빌옥시 치환된 유도체임)이며,  $X^p$ 는 수소 또는 할로젠이며, m은 0 내지 3의 정수이며, n은 1 내지 4의 정수이며, p는 0 내지 1의 정수이며, 바람직하게는 0 이고,  $m+n+p=4$ 이다. 매우 바람직하게,  $R^1$ 은 적어도 하나 이상은 1차 알킬기가 아니며, 그의 비1차 탄소는 규소원자에 직접적으로 부착된다.  $R^1$ 의 예는 n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 시클로펜틸 및 시클로헥실을 포함한다.  $R^2$ 의 예는 메틸, 에틸, 부틸, 이소프로필, 페닐, 벤질, 메톡시에틸 및 2-메톡시프로필을 포함한다.  $X^p$ 의 예는 Cl 및 H이



다. 각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 동일 또는 상이할 수 있으며, 임의의 치환체로 치환된 다원자 라디칼인 경우, 중합 동안 사용된 반응 조건 하에 비활성이다. 바람직하게는,  $R^2$ 는 1 내지 10개의 탄소원자를 함유하는 지방족 또는 시클로지방족기, 또는  $C_{6-10}$  방향족 기이다. 2개 이상의 규소원자가 산소원자에 의해 서로 연결된 규소 화합물, 예컨대 실록산 또는 폴리실록산이 또한 사용될 수 있으며, 단 필수 규소-산소-탄소 연결 또한 존재한다.

바람직한 선택성 조절제는 고리 알콕시 치환된 방향족 카르복실산 또는 디카르복실산의 알킬 에스테르, 특히 에틸 p-메톡시벤조에이트 또는 에틸 p-에톡시벤조에이트 (PEEB), 또는 실록산 화합물, 예컨대 n-프로필트리메톡시실란, 시클로헥실메틸디메톡시실란 또는 디시클로펜틸디메톡시실란이다. 본 발명의 하나의 구현예에서, 상기 선택성 조절제는 프로촉매 제조 동안 첨가된 전자 공여체의 적어도 일부를 형성할 수 있다. 대안적인 변형에서, 선택성 조절제는 프로촉매의 형성 후에만 첨가될 수 있으며, 조촉매의 첨가와 동시에 또는 별도로 촉매 형성 혼합물 또는 올레핀 중합 혼합물에 첨가될 수 있다.

선택성 조절제는 바람직하게는 프로촉매 중 티탄 1몰 당 0.01몰 내지 100몰의 양으로 제공된다. 선택성 조절제의 바람직한 양은 프로촉매 중 티탄 1몰당 0.5몰 내지 50몰이다.

올레핀 중합 촉매는 고품 프로촉매, 조촉매 및 임의의 선택성 조절제를 접촉시키는 임의의 적절한 공정에 의해 제조된다. 접촉 방법은 중요하지 않다. 촉매 성분 또는 그의 조합이 중합 전에 미리 접촉하여 예비활성화된 촉매를 형성할 수 있거나, 또는 올레핀 단량체와의 접촉과 동시에 또는 거의 동시에 성분들이 접촉할 수 있다. 하나의 변형에서, 촉매 성분들은 단순히 적절한 용기 중에서 혼합되며, 이렇게 제조된 예비형성된 촉매는 중합의 개시가 요구되는 경우, 중합 반응기에 도입된다. 대안적인 변형에서, 촉매 성분들은 별도로 중합 반응기에 도입되거나, 또는 조촉매 및 SCA가 별도로 첨가된 단량체 및 프로촉매와 예비혼합되어, 그 자리에서 활성 촉매 종을 형성한다. 최종 구현예에서, 촉매 성분들은 하나의 중합 반응기에 도입되어, 하나 이상의 올레핀 단량체와 예비중합하고, 계속해서, 예비중합에 사용된 올레핀 단량체와 동일 또는 상이할 수 있는 추가의 올레핀 단량체와 접촉한다. 연속적인 중합은 동일 또는 상이한 중합 반응기 중에서 발생할 수 있으며, 상기 연속적인 중합 동안 하나 이상의 촉매 성분의 별도의 첨가를 포함할 수 있다.

올레핀 중합 촉매는 올레핀 중합을 위해 당업계에 공지된 슬러리, 액체상, 기체상 또는 벌크, 액체 단량체형 중합 공정, 또는 상기 공정들의 조합에 사용될 수 있다. 중합은 바람직하게는 3 내지 8개의 탄소원자를 갖는 알파-올레핀을 촉매계의 3개의 성분, 즉 고품 프로촉매 성분, 조촉매, 및 SCA 또는 SCA들의 혼합물과 연속적으로 접촉함으로써 유동층 중합 반응기 중에서 행해진다. 공정에 따라서, 촉매 성분의 개별적인 일부가 알파-올레핀 및 임의의 추가 성분들과 함께 촉매적인 유효량으로 반응기에 연속적 또는 반연속적으로 공급되는 한편, 중합체 생성물이 연속적 또는 반연속적으로 그로부터 제거된다. 알파-올레핀의 연속적인 중합에 적절한 유동층 반응기는 이미 기재되어 있으며, 당업계에 공지되어 있다. 상기 목적에 적절한 유동층 반응기는 US-A-4,302,565호, 4,302,566호, 4,303,771호 등에 기재되어 있다.

재순환 기류의 적어도 일부가 응축되는 미반응 단량체의 재순환 기류를 사용하여 유동층이 조작되는 것이 때때로 바람직하다. 비교적 낮은 비등점 응축제가 또한 반응 혼합물에 포함될 수 있다. 상기 절차를 "응축 방식" 및 "초응축 방식"이라고 한다. 상기 방법으로 유동층 반응기를 조작하는 것은 당업계에 공지되어 있으며, US-A-4,543,399호 및 4,588,790호 등에 기재되어 있다. 응축 방식 또는 초응축 방식의 사용은 촉매 활성을 증가시키고, 이소택틱 폴리프로필렌 중 자일렌 가용물의 양을 감소시키고, 본 발명에 따라 제조된 촉매를 사용하는 경우 전체 촉매 성능을 향상시키는 것으로 밝혀졌다.

중합의 정확한 절차 및 조건은 대체로 통상적이지만, 본 발명의 분산된 고품 프로촉매로 형성된 중합 촉매의 사용에 의한 올레핀 중합 공정이, 올레핀 중합 촉매의 비교적 높은 생산성을 반영하는 양의 비교적 높은 벌크 밀도를 갖는 폴리올레핀 생성물, 특히 폴리프로필렌 생성물을 제공한다. 바람직하게는, 중력 분석에 의해 측정된 생성된 중합체의 벌크 밀도( $\rho_{bd}$ )는  $0.33g/cm^3$  이상, 더욱 바람직하게는  $0.35g/cm^3$  이상이다. 벌크 밀도가 증가하면, 반응기 용량 이용 또는 조작 효율이 증가하므로, 매우 바람직하다.

본 발명의 폴리프로필렌 생성물의 자일렌 가용물 함량은 바람직하게는 5% 미만, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 4.5%이다. 또한, 폴리올레핀 생성물은 바람직하게는 감소된 양의 촉매 잔여물을 함유할 것이다. 바람직하게는, 중합체는  $1 \times 10^{-3}$  중량% 미만, 더욱 바람직하게는  $1 \times 10^{-4}$  중량% 미만, 가장 바람직하게는  $5 \times 10^{-5}$  중량% 미만의 티탄 함량 (촉매 잔류물, 즉 촉매 효율 척도)을 가질 것이다.

본 발명의 중합 생성물은 호모중합체 또는 공중합체를 포함한 임의의 생성물일 수 있다. 통상적으로, 중합 생성물은 폴리프로필렌의 호모중합체이다. 대안적으로, 본 발명의 프로촉매 분산액 및 공정은, 2개 이상의 올레핀 단량체가 중합 공정에

공급된 경우, 에틸렌 및 프로필렌의 공중합체, 예컨대 EPR 및 폴리프로필렌 충격 공중합체, 예컨대 EPR 개질된 폴리프로필렌의 제조에 유용하다. 촉매 조성물은 당업계에서 이미 공지된 용액, 슬러리 또는 기체상 반응 조건을 사용하여 중합체 제조에 사용될 수 있다.

본 발명의 임의의 하나의 구현예에 대하여, 바람직하거나 희망하는, 더욱 바람직하거나 더욱 희망하는, 매우 바람직하거나 매우 희망하는, 또는 가장 바람직하거나 가장 희망하는 치환체, 범위, 최종 용도, 공정 또는 조합의 상기 개시는, 임의의 기타 특정 치환, 범위, 용도, 공정 또는 조합의 동일성과 독립적으로, 발명의 기타 임의의 기타 선행 또는 후속 구현예에 또한 적용가능한 것으로 명확히 의도된다.

본 발명은 이에 한정되는 것으로 간주되어서는 안되는 하기 실시예에 의해 추가로 예시된다. 반대로 기재되지 않는 한, 본 명세서에서의 의미 또는 당업계의 관행상, 본원에 인용된 모든 부 및 %는 중량 기준이다. 지나치게 큰 입자의 양은 습식 체질 법을 사용하여 결정하였다. 즉, 공지된 양의 프로촉매/미네랄 오일 슬러리를 35메쉬 (0.5mm×0.5mm) 스크린이 장착된 여과 플라스크에 넣고, 대량의 이소옥탄을 사용하여 스크린을 통해 세척하였다. 스크린 상에 잔류하는 고형물을 흐르는 질소로 건조시키고 칭량하였다.

### 실시예 1

티탄 함유 지글러-나타 프로촉매 전구체 조성물을 19ℓ/전구체 kg의 양으로 화학식  $Mg_3Ti(OC_2H_5)_8Cl_2$  (실질적으로 US-A-5,077,357호에 따라 제조)에 상응하는 마그네슘 및 티탄 함유 전구체의 혼합물 및 디이소부틸프탈레이트 (0.3ℓ/전구체 kg)를  $TiCl_4$ /모노클로로벤젠 (MCB)의 50/50 (부피/부피) 혼합물 중에서 슬러리화함으로써 제조하였다. 혼합물을 110℃에서 60분 동안 가열하고 여과하였다. 생성된 습식 덩어리를 50/50  $TiCl_4$ /MCB 혼합물 (19ℓ/전구체 kg)로 슬러리화하고, 다시 110℃로 30분 동안 가열하고, 여과하고, 공정을 1회 더 반복하였다. 생성된 고형물을 이소펜탄으로 행구고, 여과한 다음, 1시간 동안 흐르는 차가운 (32℃ 미만) 질소로 건조하였다. 생성된 프로촉매는 15% 잔여 이소펜탄 함량을 함유하였다. 미네랄 오일 중 30% 슬러리를 미네랄 오일을 함유하는 교반된 유리 플라스크에 적절량 첨가함으로써 쉽게 제조하였다. 35메쉬 (0.5mm×0.5mm 구멍 크기) 스크린을 통해 미네랄 오일 슬러리를 후속 여과한 결과, 잔류하는 크기가 큰 입자 함량은 건조 고형물 기준 0.8%였다.

생성된 교환된 프로촉매 조성물은 트리에틸알루미늄 조촉매 0.70밀리몰, 에틸 p-에톡시벤조에이트 SCA 0.35밀리몰 및 미네랄 오일 중 슬러리로서 프로촉매 조성물 16.2mg을, 67℃에서 1시간 동안, 액체 프로필렌 1375g 및  $H_2$  13밀리몰을 함유하는 오토클레이브 반응기에 충전함으로써 올레핀 중합 활성에 대해 시험하였다. 어떠한 온도 벗어남 또는 기타 공정 어려움도 없었다. 중합 반응기를 탈기하고 냉각시킨 후, 생성물을 회수하고, 공기 중에서 건조시키고 칭량하였다. 생성된 이소택틱 폴리프로필렌 생성물은 성형 물품, 보호 필름 및 섬유 제조에 사용하기에 적절한 것으로 판명되었다.

### 비교예 A

이소펜탄으로 행군 후 회수된 필터 케이크를 90분 동안 가열된(46℃) 건조 질소의 기류 하에 건조하는 것을 제외하고는, 실시예 1에 사용된 동일한 공정 조건을 반복하였다. 생성된 프로촉매 조성물은 5%의 잔여 이소옥탄 함량을 갖는다. 미네랄 오일 중 30% 슬러리를 35메쉬 (0.5mm×0.5mm 구멍 크기) 스크린을 통해 여과하였다. 잔류 입자는 건조 고형물 기준 11.9%를 이룬다.