(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[4]
C08F 10/00
C08F 4/64

(45) 공고일자 1986년10월23일
(11) 공고번호 86-001806

(21) 출원번호	특1982-0005113	(65) 공개번호	특1984-0002415
(22) 출원일자	1982년11월12일	(43) 공개일자	1984년07월02일

(30) 우선권주장 56-181, 019 1981년11월13일 일본(JP)

(71) 출원인 미쓰이세끼유 가가꾸 고오교 가부시끼가이샤 단노와 나리다다
일본국 도오꾜도 지요다꾸 가스미가세끼 3쪼메 2방 5고

(72) 발명자 가시와 노리오
일본국 야마구찌껭 이와구니시 무로노기쪼 1쪼메 2방 9고
기오까 노리오
일본국 히로시마껭 오오다께시 미소노 1쪼메 3방 6고

(74) 대리인 이준구, 백락신

심사관 : 김학수 (책자공보 제1221호)

(54) 올레핀 중합체 또는 공중합체의 제법 및 이에 사용되는 촉매조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

올레핀 중합체 또는 공중합체의 제법 및 이에 사용되는 촉매조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 올레핀의 중합 (단일중합과 공중합을 둘다 나타내기 위하여 때때로 사용됨)에 의하여 올레핀 중합체 (올레핀의 단일 중합체 및 중합체를 나타내기 위하여 가끔 사용됨)를 제조하는 방법에 관한 것이다. 특히, 탄소원자 셋이상을 갖는 α-올레핀의 중합에 의하여 고입체 특이성의 올레핀 중합체를 대량으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 방법에 따라, 셋이상의 탄소원자를 갖는 α-올레핀 중합에서, 생성된 중합체는 수소와 같은 분자량 조절제를 사용하여 중합체의 용융지수를 변화시키는 경우에도 입체 특이성의 감소를 거의 또는 전혀 나타내지 않는다. 또한, 본 발명의 방법이 슬러리 중합법 또는 기상 중합법에 의하여 행해지는 경우, 양호한 유동성, 고벌크밀도를 가지며 적당한 크기의 입자가 대부분인 정밀한 입도 분포를 갖는 입상 또는 구형의 중합체가 수득될 수 있다. 본 발명의 방법은 또한 중합시간이 경과함에도 촉매의 활성이 거의 감소하지 않는다는 잇점이 있다.

특히, 본 발명은 하기의 성분(A), (B) 및 (C)로 이루어진 촉매계 존재하 올레핀류를 중합 또는 공중합하거나 또는 올레핀 및 디엔류를 공중합 시킴을 특징으로 하는 올레핀 중합체 또는 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다 : (A) 폴리카르복실산의 에스테르 및 폴리히드록시 화합물의 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 에스테르, 마그네슘, 티탄 및 할로겐을 함유하는 고체티탄 촉매성분, 상기 촉매성분은 탄화수소 용액을(ii)티탄 화합물과(i)마그네슘 화합물의 액체 액상으로 접촉시켜 고상물을 생성하거나 또는 (i)마그네슘화합물의 액체 탄화수소 용액 및 (ii)티탄 화합물을 먼저 제조한다음 이로부터 고상물을 생성함으로써 수득되며, 상기의 고상물생성 반응은 모노카르복실산 에스테르, 지방족 카르복실산, 카르복실산무수물, 케톤류, 지방족 에테르류, 지방족 탄산염류, 알콕시기-포함 알코올류, 아릴옥시기-포함알코올류, Si-O-C결합을 갖는 유기 실리콘 화합물 및 P-O-C결합을 갖는 유기인 화합물로 이루어진 군으로 부터 선택된 하나이상의 전자공여체 (D)존재하 수행되며, 이 고상물은 폴리카르복실산의 에스테르 및 폴리히드록시 화합물의 에스테르(E)와 접촉한다. (B) 주기율표의 I~II족의 금속 군으로부터 선택된 금속의 유기금속 화합물, 및 (C) si-O-C결합 또는 Si-N-C결합을 갖는 유기규소 화합물.

본 발명은 또한 상술한 고체 티탄 촉매 성분에 관한 것이다.

지금까지, 마그네슘, 티탄, 할로겐 및 전자 공여체를 반드시 함유하는 고체 촉매성분의 생산에 관한 여러가지 기술이 제안되었으며, 셋이상의 탄소원자를 갖는 α-올레핀 중합시 이 고체촉매 화합물을 사용하면 고촉매 활성에 의하여 고입체 특이적 중합체를 생성할 수 있음이 공지되어 있다. 그러나, 많은 전기의 기술들은 촉매 성분의 활성 및 중합체의 입체 특이성에 관하여 아직 더 개량됨이 바람직하다.

예를들어, 중합후 이를 가공하지 않고 고질의 올레핀 중합체를 얻기 위하여, 생성된 입체특이적 중합체의 비율은 매우 높아야 하며 전이금속의 단위량당 중합체의 수율은 충분히 높아야 한다. 이런 관점에서 볼때 종래의 기술은 어떤 일정한 형의 중합체에는 상당히 높은 수준일수 있으나, 성형기의 부식을 유발하는 중합체의 잔류하는 할로겐 함량에 대해서는 거의 만족스럽지 못하다. 덧붙여, 종래의 기술에 의하여 생산된 많은 촉매 성분은 수율 및 입체 특이성을 상당히 감소시키는 결점을 갖는다.

일본 특허 공고 제94590/1979호 (1979.7.26에 공개)에, 본 발명에서 사용된 촉매계중 성분(C)와 일부분이 일치하는 화합물을 함유하는 촉매계를 사용하는 올레핀 중합방법이 기재되어 있다. 그러나, 이 특허에는 본 출원에서 특기된 성분(A)는 기재되어 있지 않다. 일본 공개 특허 공고 제36203/1980 (1980년 3월 13일 공개)호에, 본 발명에서 사용된 성분(C)와 일부분이 일치할 수 있는 화합물을 함유하는 촉매계를 사용하는 올레핀 중합방법이 기재되어 있으나 촉매성분(A)는 기재되어 있지 않다.

발명권이 본 발명자들에게 속하는 일본 공개 특허 공고 제811/1981호 (1981년 1월 7일에 공개됨, 미국 특허 제4330649호에 상응함)에, 탄소원자수 3이상의 α-올레핀 중합에 특히 적합한 양호한 유동성, 균일한 입자크기 및 균일한 입도분포를 갖는 올레핀 중합체 또는 공중합체의 제조방법이 기재되어 있다. 이 특허는 고체 티탄 촉매 화합물 형성에서 전자공여체로서 폴리카르복실산 에스테르 및/또는 폴리히드록시 화합물의 에스테르의 사용에 대하여 전혀 언급이 없다. 또한, 이와같은 에스테르와 상술한 전자 공여체(D)를 화합하여 사용하는 것, 및 이들과 유기 규소 화합물(C)을 화합하여 사용하는 것에 대해서는 전혀 기재되어 있지 않다.

본 발명자들은 또한 올레핀을 중합하는 개량방법을 제공하기 위하여 광범위한 조사를 하였다. 이 조사결과, 폴리카르복실산의 에스테르 및 폴리히드록시 화합물의 에스테르로부터 선택된 에스테르(E)와 전자공여체(D)를 둘다 사용함으로써 제조된 티탄 촉매 성분(A), 상술한 성분(B) 및 (C)로 이루어진 새로운 형의 촉매계를 사용 함으로써, 입자크기, 입도분포, 입자모양 및 벌크 밀도면에서 질이 우수한 중합체가 중합시간이 경과함에 활성이 거의 감소하지 않고 고촉매적 활성으로 수득될 수 있음이 발견되었다. 또한, 본발명의 방법은 수소와 같은 분자량 조절제 존재하 중합을 행함으로써 고용융지수의 중합체를 얻기위한 시도는 입체 특이성의 상당한 감소를 가져오는 종래기술의 결정을 감소시킴을 발견하였다. 또한, 소량의 수소를 사용하면 중합체의 용융지수를 조절할 수 있음을 발견하였다. 본 발명은 또한 수소와 같은 분자량 조절제를 사용함으로써 촉매의 활성이 더 증가하는 예기치 못한 잇점을 가져온다.

그러므로, 본 발명의 목적은 올레핀을 중합하는 개량방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 상술한 목적, 기타 목적 및 잇점들은 하기의 기술에서 더 명백해 질 것이다.

본 발명에서 고체 티탄 촉매 성분(A)의 제조에 사용된 마그네슘 화합물(i)은 환원능력을 갖지 않는 마그네슘 화합물 즉, 마그네슘-탄소 결합 또는 마그네슘-수소결합을 갖지 않는 화합물이 바람직하다. 이와 같은 마그네슘 화합물은 환원능력을 갖는 마그네슘 화합물로부터 유도될 수 있다.

환원능력을 갖지 않는 마그네슘 화합물의 예는 염화마그네슘, 브롬화 마그네슘, 요오드화마그네슘, 및 플루오르화마그네슘 같은 마그네슘 할라이드; 알콕시 마그네슘 할라이드류, 예를들어, 메톡시 마그네슘클로라이드, 에톡시마그네슘클로라이드, 이소프로폭시마그네슘클로라이드, 부톡시마그네슘, 클로라이드 및 옥톡시마그네슘클로라이드 같은 C_1~C_{10} 알콕시마그네슘 할라이드;아릴옥시마그네슘 할라이드, 예를들어, 페녹시 마그네슘 클로라이드 및 메틸페녹시마그네슘 클로라이드와 같이 저급 알킬기에 의해 임의로 치환될 수 있는 페녹시 마그네슘 할라이드; 알콕시 마그네슘, 예를들어, 에톡시 마그네슘, 이소프로폭시 마그네슘, 부톡시마그네슘, n-옥톡시 마그네슘 및 2-에틸헥속시 마그네슘 같은 C_1~C_{10} 알콕시 마그네슘; 아릴옥시마그네슘, 예를들어, 저급알킬기에 의해 임의로 치환될 수 있는 페녹시 마그네슘; 및 카르복실산의 마그네슘 염, 예를들어, 라우르산 마그네슘 및 스테아르산 마그네슘 같이 탄소원자 1~20개를 갖는 지방족 카르복실산의 마그네슘 염이 있다.

마그네슘 화합물은 다른 금속과의 착화합물 또는 혼합물의 형이어도 무방하다. 할로겐-함유 마그네슘 화합물, 상기의 모든 염화마그네슘, 알콕시마그네슘 클로라이드 및 아릴옥시마그네슘 클로라이드가 이들 마그네슘 화합물 중에서 바람직하다.

마그네슘 화합물(i)의 액체 탄화수소 용액을 제조함에 있어 각종 탄화수소 용매가 사용될 수 있다. 예에는 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 테트라데칸 및 케로센 같은 지방족 탄화수소류; 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 시클로옥탄 및 시클로헥센같은 지환족 탄화수소류; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 쿠멘 및 시멘 같은 방향족 탄화수소류; 및 디클로에탄, 디클로로프로판, 트리클로로에틸렌, 사염화탄소 및 클로로벤젠 같은 할로겐화 탄화수소류가 속한다.

이 용액은 마그네슘 화합물 및 용매의 따라 선택된 여러가지 방법, 예를들어, 단순히 두가지를 혼합함으로써; 두가지를 혼합하고 혼합물을 가열함으로써; 또는 알코올, 알데히드, 카르복실산, 에테르 또는 그들의 혼합물을 용해시킬 수 있는 전자 공여체 또는 다른 전자 공여체와의 혼합물로 처리한후 또는 존재하 마그네슘 화합물을 탄화수소 용매와 혼합하고, 필요하면 혼합물을 가열함으로써 제조될 수 있다.

알코올의 도움에 의해 할로겐-함유 마그네슘 화합물(i)을 탄화수소 용매에 용해시키는 경우에 있어서, 이들의 몰비가 탄화수소 용매의 양 및 마그네슘 화합물의 형에 따라 적절히 변화될 수 있다 할지라도, 알코올은 할로겐-함유 화합물의 몰당 적어도 1몰, 바람직하게는 약 1.5몰 이상, 특히 바람직하게는 2몰이상의 양으로 사용될 수 있다. 알코올의 양에는 상한선이 없으나, 경제적으로 지나치게 많은 량을 사용하지 않는 것이 바람직하다. 예를들어, 알코올의 양은 마그네슘 화합물(i)의 몰당 약 40몰이하, 바람직하게는 약 20몰 이하, 특히 바람직하게는 약 10몰 이하이다. 지방족 또는 지환족 탄화수소가 탄화수소용매로서 사용되는 경우, 알코올은 상술한 비율로 사용되며, 이들 중에서 6 이상의 탄소원자를 갖는 알코올류는 할로겐-함유마그네슘 화합물의 몰당 약 1몰 이상, 바람직하게는

약 1.5몰 이상의 양으로 사용된다. 이것은 할로겐-함유 마그네슘 화합물이 소량의 알코올을 사용함으로써 용해될 수 있으며 높은 활성을 갖는 촉매성분이 제조될 수 있기 때문에 바람직하다. 이 경우 탄소원자수 5이하의 알코올만이 사용된다면, 그들의 양은 할로겐-함유 마그네슘 화합물의 몰당 약 15몰 이하 이어야 하며 생성된 촉매성분은 상술한 바와같이 수득된 것보다 더 낮은 촉매 활성을 갖는다. 한편, 방향족 탄화수소가 탄화수소 용매로서 사용되는 경우, 할로겐-함유 마그네슘 화합물은 알코올의 형에 상관없이 상술한 량의 알코올을 사용함으로써 용해될 수 있다. 또한, 예를들어, 테트라알콕시 티탄이 할로겐-함유 마그네슘 화합물을 용해시키는데 티탄화합물(ii)로서 함께 존재하면, 소량의 알코올을 사용하여 할로겐-함유 마그네슘 화합물을 용해시킬수 있다.

바람직하게는, 할로겐-함유 마그네슘 화합물과 알코올과의 접촉은 보통 실온 또는 그 이상의 온도, 이들화합물의 형에 따라 65℃이상, 바람직하게는 약 80~300℃, 더욱 바람직하게는 약 100~200℃의 온도로 탄화수소 매질중에서 수행된다. 접촉시간도 적절히 선택될 수 있다. 예를들어 약 15분~5시간, 바람직하게는 약 30분~2시간이다. 탄소수 6이상의 적절한 알코올의 예는 2-메틸펜타놀, 2-에틸부타놀, n-헵타놀, n-옥타놀, 2-에틸헥사놀, 데카놀, 도데카놀, 테트라데실알코올, 운데케놀, 올레일 알코올 및 스테아릴 알코올 같은 C_6~C_{20} 지방족 알코올류; 시클로헥사놀 및 메틸 시클로헥사놀 같은 C_6~C_{20} 지환족 알코올류; 벤질알코올, 메틸벤질알코올, 이소프로필벤질 알코올, 알파-메틸벤질 알코올 및 알파, 알파-디메틸벤질 알코올 같은 C_7~C_{20} 방향족 알코올류; 및 n-부틸 셀로솔브(=에틸렌글리콜 모노-n-부틸-에테르) 및 1-부톡시-2-프로파놀 같이 알콕시기를 포함하는 C_6~C_{20} 지방족 알코올류가 속한다. 기타 알코올의 예로는 메타놀, 에타놀, 프로파놀, 부타놀, 에틸렌글리콜 및 메틸 카르비톨 같은 탄소원자 5개 이하의 알코올류이다.

카르복실산이 전자 공여체로서 사용되는 경우, 탄소원자수 7이상을 갖는 유기 카르복실산이 적절하다. 예로는 카프릴산, 2-에틸헥산, 운데실렌산, 운데칸산, 노닐산 및 옥탄산 같은 7~20개의 탄소원자를 갖는 것이 속한다.

전자 공여체로서 사용되는 적절한 알데히드류는 7개 이상의 탄소원자를 갖는 알데히드이다. 예는 카프릭알데히드, 2-에틸헥실 알데히드, 카프릴 알데히드 및 운데실릭 알데히드와 같은 탄소원자수 7~18의 것들이다.

적절한 아민류는 탄소원자 6이상인 아민류이다. 예에는 헵틸아민, 옥틸아민, 노닐아민, 데실아민, 라우릴아민, 운데실아민 및 2-에틸헥실아민과 같은 탄소원자수 6~18의 아민류가 속한다.

전자 공여체로서 에테르의 예는 테트라히드로푸란이다. 이들 카르복실산류, 알데히드류, 아민류및 에테르류의 바람직한 량 및 이들이 사용되는 바람직한 온도들을 상술한 바와 동일하다.

마그네슘 화합물(i)의 탄화수소 용매 용액도 마그네슘 화합물(i)로 전환될 수 있는 마그네슘 금속 또는 기타 마그네슘 화합물을 사용하여, 이를 마그네슘 화합물(i)로 전환시키면서 이를 탄화수소 용매중에 용해시킴으로써 형성될 수 있다. 예를들어, 이는 알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아실, 아미노 또는 히드록 실기를 갖는 마그네슘 화합물, 산화마그네슘 또는 금속마그네슘을 알코올, 아민, 알데히드, 카르복실산, 에테르등에 용해 또는 현탁시키고, 할로겐화수소, 할로겐-함유규소 화합물, 할로겐, 할로겐-함유 알루미늄 화합물, 할로겐-함유 리튬 화합물 또는 할로겐-함유 황 화합물과 같은 할로겐화제로 이를 할로겐화시키는 동안 환원능력을 갖지않는 할로겐-함유 마그네슘 화합물(i)을 형성함으로써 성취될 수 있다. 다른 방법으로, 그리나드 시약, 디알킬 마그네슘, 수소화마그네슘 또는 이와같은 마그네슘 화합물과 기타 유기금속 화합물과의 착화합물, 식 $M\alpha MgR^1_pR^2_qX_rY_s$ [여기서, M은 알루미늄, 아연, 붕소 또는 베릴륨을 나타내고, R^1 및 R^2는 탄화수소기를 나타내고, X 및 Y는 식 OR^3,$OSiR^4R^5R^6$, NR^7R^8 또는 SR^9의 기를 나타내내고, R^3,R^4,R^5,R^6,R^7 및 R^8은 수소원자 또는 탄화수소기를 나타내고, R^9는 탄화수소기를 나타내고, α 및 β는 0보다크며, p, q, r 및 s는 0이상의 수이며, m은 M의 원자가를 나타내고, $\beta/\alpha \geq 0.5$, $p+q+r+s=m\alpha+2\beta$, 그리고 $0\leq(r+s)/(\alpha+\beta)<1.0$임] 로 표시되는환원능력을 갖는 마그네슘 화합물을 알코올, 케톤, 에스테로, 에테르, 산할라이드, 실라놀, 실록산, 산소, 물, 아세탈 또는 실리콘 또는 알루미늄의 알콕시 또는 아옥릴시 화합물과 같은 환원능력을 피괴할 수 있는 화합물로 처리하고, 생성된 환원 능력을 갖지 않는 마그네슘 화합물(i)을 탄화수소 용매에 용해시킬 수 있다. 상기식에서, 탄화수소기의 예는 에틸, 프로필, 부틸, 아밀, 헥실, 옥틸 및 도데실기와 같은 C_1~C_{20}알킬기 이며, 페닐기 및 톨일기와 같은 C_0~C_{20}아릴기이다.

각종 티탄화합물이 고체 티탄 촉매성분(A)의 체조에 티탄화합물(ii)로서 사용될 수 있다.

하기식의 4가의 티탄 화합물이 바람직 하다 : $Ti(OR)_gX_{4-g}$

상기 식에서, R은 탄화수소기를 나타내고, X는 할로겐원자를 나타내고, g는 $0\leq g\leq 4$로 표시되는 수이다. 상기식에서, 탄화수소기의 에는 C_1~C_{10} 알킬기 그리고, 예를들어 C_1~C_4 알킬기 같은 저급 알킬기 및 할로겐원자를 치환체로서 가질수 있는 페닐기이다.

티탄 화합물(ii)의 특정예에는 $TiCl_4$, $TiBr_4$ 및 TiI_4와 같은 티탄 테트라할라이드; $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(On-C_4H_9)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 및 $Ti(Oiso-C_4H_9)Br_3$ 같은 알콕시 티탄 트리할라이드;$Ti(OCH_3)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(On-C_4H_9)_2Cl_2$ 및 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ 같은 트리알콕시 티탄 디할라이드; $Ti(OCH_3)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(On-C_4H_9)_3Cl$ 및 $Ti(OC_2H_5)_3Br$같은 트리알콕시티탄 모노할라이드; $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$ 및 $Ti(On-C_4H_9)_4$ 같은 테트라알콕시티탄; 이들의 혼합물; 및 이들과 할로겐화수소, 할로겐, 알루미늄 화합물 또는 실리콘 화합물과 같은 기타 금속 화합물, 또는 황 화합물과의 혼합물이 속한다. 이들중에서, 할로겐-함유 티탄 화합물이 바람직하다. 티탄 테트라할라이드, 상기의 모든 티탄 테트라클로라이드 특히 바람직하다.

액체 상태의 티탄 화합물(ii)은 그 자체 액체상태인 티탄화합물 또는 이들의 혼합물 이거나, 또는 탄화수소와 같은 용매중의 티탄 화합물의 용액일 수 있다.

본 발명에서, 마그네슘, 티탄, 할로겐 및 폴리카르복실산의 에스테르 및 폴리히드록시 화합물의 에스테르 중에서 선택된 화합물을 포함하는 고체 티탄 성분(A)은 다음의 방법으로 제조될 수 있다.

마그네슘 화합물(i)의 액체 탄화수소 용액은 고체 생성물의 형성하기 위하여 액체 상태로 티탄 화합물(ii)과 접촉한다. 또는, 마그네슘 화합물(i)과 티탄 화합물(ii)의 혼합물의 액체탄화수소 용액이 우선 제조된 다음, 이로부터 고체 물질이 생성된다. 고체 물질을 생성하는 반응은 상기한 특정의 하나이상의 전자공여체(D)존재하 수행되며, 이 생성물은 고체 물질의 형성도중에 [실시예(a)] 또는 고체물질의 형성후에 [실시예(b)] 폴리카르복실산의 에스테르 및 폴리히드록시 화합물의 에스테르중에서 선택된 에스테르(E)와 접촉한다.

전자 공여체(D)는 모노카르복실산 에스테르, 지방족 카르복실산, 카르복실산무수물, 케톤, 지방족, 에테르, 지방 족탄산염, 알콕시기-함유 알코올, 아릴옥시기-함유알코올, Si-O-C결합을 갖는 유기실리콘 화합물 및 P-O-C 결합을 갖는 유기인 화합물로 이루어진 군으로 부터 선택된다. 바람직한 전자공여체의 예에는 C_1～C_{20} 모노카르복실산 에스테르, C_1～C_{20} , 바람직하게는 C_1～C_6 지방족 카르복실산, C_4～C_{20} 카르복실산 무수물, C_3～C_{20} 케톤, C_2～C_{16} 지방족 에테르, C_2～C_{16} 지방족 탄산염, C_5～C_{20} 알콕시기-함유알코올, C_5～C_{20} 아릴옥시기-함유 알코올, 유기기가 1～10개의 탄소원자를 갖는 Si-O-C결합을 갖는 유기 규소화합물 및 유기기가 1～10개의 탄소원자를 갖는 P-O-C결합을 갖는 유기인 화합물이 속한다.

모노카르복실산 에스테르의 특정예는 메틸 포르메이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 비닐아세테이트, 프로필 아세테이트, 이소-부 틸아세테이트, t-부틸 아세테이트, 옥틸 아세테이트, 시클로헥실 아세테이트, 에틸프로피오네이트, 메틸 부티레이트, 에틸 발레레이트, 에틸 피루베이트, 에틸 피빌레이트, 메틸 클로로아세테이트, 에틸 디클로로아세테이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸크로토네이트, 메틸시클로헥산 카르복실레이트, 메틸벤조에이트, 에틸 벤조에이트, 프로필 벤조에이트, 부틸벤조에이트, 옥틸벤조에이트, 시클로헥실 벤조에이트, 페닐벤조에이트, 벤질 벤조에이트, 메틸 톨루에이트, 에틸 톨루에이트, 아밀톨루에이트, 에틸 에틸벤조에이트, 메틸아니세이트, 에틸 아니세이트, 및 에틸 에톡시벤조에이트가 속한다.

지방족 카르복실산의 특정에는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산 및 빌레르산이다.

카르복실산 무수물의 특정에는 아세트산무수물, 말레산무수물, 벤조산무수물, 프탈산무수물, 트리멜리트산무수물 및 테트라하이드로프탈산 무수물이다.

케톤의 특정예는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 에틸 n-부틸케톤, 아세토페논, 벤조페논시클로헥사는 및 벤조퀴논이다.

지방족 에테르의 특정에는 메틸에테르, 에틸에테르, 이소프로필 에테르, 부틸에테르, 아밀에테르, 에틸벤질에테르, 에틸렌글리콜 디부틸에테르 및 아니솔이 속한다.

알콕시기-함유 알코올의 특정예는 부틸셀로솔브 (에틸렌글리콜 모노부틸 에테르) 및 에틸셀로솔브 (에틸렌글리콜 모노에틸 에테르)이다.

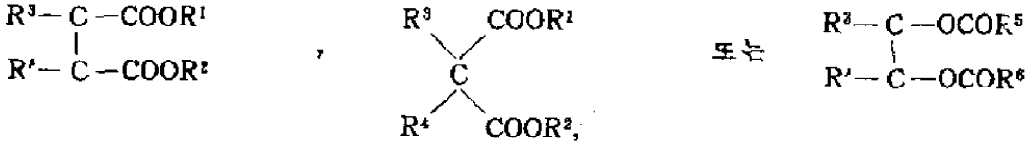
지방족 탄산염의 특정예는 디메틸카르보네이트, 디에틸 카르보네이트 및 에틸렌 카르보네이트이다.

Si-O-C결합을 갖는 유기 실리콘 화합물의 특정에는 메틸 실리케이트, 에틸 실리게이트 및 디페닐디메톡시 실란이다.

P-O-C 결합을 갖는 유기인 화합물의 특정에는 트리메틸포스파이트 및 트리에틸 포스파이트이다.

원한다면, 이들 전자 공여체 화합물들은 촉매 성분(A)의 형성 도중에 본래의 장소에 형성될 수 있다.

촉매성분(A)제조에 사용된 폴리카르복실산 에스테르 또는 폴리히드록시 화합물의 바람직한 예는 하기식으로 표시되는 골격을 갖는 화합물이다.



상기 식에서, R^1은 치환된 또는 치환되지 않은 탄화수소기를 나타내고; R^2,R^5 및 R^6는 수소원자 또는 치환된 또는 치환되지 않은 탄화수소기를 나타내고; R^3 및 R^4는 수소 원자 또는 치환된 또는 치환되지 않은 탄화수소기를 나타내고 바람직하게는 R^3와 R^4중의 적어도 하나는 치환된 또는 치환되지 않은 탄화수소기를 나타내거나; 또는 R^3 및 R^4는 서로 연결되어도 무방하며; 그리고 상술한 치환된 탄화수소기는, 예를들어 C-O-C, COOR, COOH, OH, SO_3H, -C-N-C-또는 NH_2로서 하나의 기를 포함하는 N, O 및 S와 같은 헤테로 원자를 포함하는 치환된 탄화수소기이다.

상기 식중 탄화수소기의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 아밀, 헥실 또는 옥틸기 같은 C_1～C_{10}알킬기, 페닐, 톨일, 크실릴, 벤질 또는 나프틸기 같은 C_6～C_{16} 아릴기, 메틸리덴, 에틸리덴 또는 프로필리덴기 같은 C_1～C_{10} 알킬리덴기, 및 비닐, 알릴 또는 프로페닐기 같은 C_1～C_{10} 알케닐기가 속한다. R^3

및 R^4의 결합에 의하여 형성된 환의예는 시클로헥산, 벤젠, 나프탈렌, 노르보르난 및 시클로펜탄환이다.

이들 탄화수소기들은 상기 예시한 바와같은 치환체를 포함할 수 있다.

이들 전자 공여체(D)중에서, 모노카르복실산 에스테르, 지방족 카르복실산, 카르복실산 무수물, 케톤, 알콕시기-포함 알코올 및 Si-O-C결합을 갖는 유기 실리콘 화합물이 바람직하다. 모노카르복실산 에스테르 및 카르복실산 무수물이 특히 바람직하다. 바람직한 폴리카르복실산 에스테르(E)의 특정예에는 디에틸메틸숙시네이트, 디이소보틸 알파-메틸글루타레이트, 디에틸 메틸말로네이트, 디에틸 에틸말로네이트, 디에틸 이소프로필말로네이트, 디에틸 부틸말로네이트, 디에틸 페닐말로네이트, 디에틸 디에틸말로네이트, 디에틸 디부틸말로네이트, 모노이소옥틸, 말레에이트, 디이소옥틸 말레에이트, 디이소부틸 말레에이트, 디이소부틸 부틸 말레에이트, 디이소프로필 베타-메틸글루타레이트, 디알릴 에틸숙시네이트, 디-2-에틸헥실 푸마레이트, 디이소옥틸 시트라코네이트, 및 긴사슬 디카르복실산의 에스테르(예, 디에틸 아디페이트, 디이소부틸 아디메이트, 디이소프로필 세바세이트, 디-n-부틸 세바세이트, 디-n-옥틸 세바세이트 및 디-2-에틸헥실 세바세이트)와 같은 C_5~C_{30} 지방족 폴리카르복실산 에스테르; 디에틸 1,2-시클로헥산카르복실레이트 및 디이소부틸 1,2-시클로헥산카르복실레이트 같은 C_{10}~C_{30} 지환족 폴리카르복실산 에스테르; 모노에틸 프탈레이트, 디메틸 프탈레이트, 메틸에틸 프탈레이트, 모노이소부틸 프탈레이트, 디에틸 프탈레이트, 에틸이소부틸프탈레이트, 디-n-프로필 프탈레이트, 디이소프로필 프탈레이트, 디-n-부틸 프탈레이트, 디이소부틸 프탈레이트, 디-n-헵틸 프탈레이트, 디-2-에틱헥실 프탈레이트, 디-n-옥틸프탈레이트, 디네오펜틸 프탈레이트, 디데실 프탈레이트, 벤질 부틸 프탈레이트, 디페닐 프탈레이트, 디에틸 나프탈렌디카르복실산레이트 및 디부틸 나프탈렌디카르복실산레이트 같은 C_{10}~C_{30} 방향족 폴리카르복실산 에스테르; 및 3,4-푸란디카르복실산의 에스테르 같은 C_8~C_{30} 복소환 폴리카르복실산 에스테르가 손한다.

폴리히드록시 화합물의 바람직한 에스테르(E)의 예는 C_6~C_{16} 방향족 폴리히드록시 화합물과 1,2-디아세톡시벤젠, 1-메틸-2,3-디아세톡시벤젠 및 2,3-디아세톡시나프탈렌 같은 C_1~C_{12}, 바람직하게는 C_1~C_7의 지방족 카르복실산 사이에 형성된 에스테르이다.

폴리카르복실산의 에스테르 및 폴리히드록시 화합물의 에스테르로 이루어진군으로부터 선택된 에스테르로부터 유도된 물질을 촉매 성분 (A)에 포함시킬때, 출발물질로서 이와 같은 화합물 자체를 항상 사용해야 할 필요가 있는 것은 아니다. 원한다면, 티탄 촉매 성분(A)를 제조하는 동안 이와같은 화합물로 전환될 수 있으며 촉매 성분(A)를 제조하는 동안 에스테르로 전환될 수 있는 화합물을 사용할 수 있다.

실시예(a) 또는 (b)에서 고상물의 생성도중에 존재하는 전자공여체(D)의 양은, 예를들어, 마그네슘 화합물(i)의 몰당 약 0.01~약 1몰, 바람직하게는 약 0.05~0.5몰 이다. 이와같은 양을 선택함으로써, 고체물질의 입자 크기가 조절될 수 있다.

전자 공여체(D)의 양이 너무크면, 고체 생성물상에 너무많이 침적될 수 있으며 전자 공여체(D)의 형에 따라 역효과의 정도는 변하기는 하나 역효과를 나타낼 수 있다. 그러므로 상기 예시한 범위 내에서 적절한 양을 선택하는 것이 바람직하다.

실시예(a)에 따라, 폴리카르복실산 에스테르 및/또는 폴리히드록시 화합물 에스테르(E)존재하 고체 생성물이 형성되는 경우, 에스테르(E)는 마그네슘 화합물(i)의 몰당 약 0.01~ 1몰, 특히 약 0.1~약 0.5몰의 양으로 사용되는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 전자공여체(D)에 대한 고체생성물상에 침전된 에스테르(E)의 몰비는 1 : 약 0.01~약 2, 특히 1 : 약 0.1~약 1로 조절된다.

액체상태의 마그네슘 화합물(i) 및 티탄 화합물(ii)의 탄화수소 용액으로부터 마그네슘 및 티탄을 함유하는 고체생성물을 형성하기 위하여, 두 액상을 서로 접촉시킴으로써 반응시키는 방법을 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 할로겐-함유 화합물이 고체 생성물을 형성하기에 충분한 량으로 티탄화합물(ii)로서 사용된다. 사용된 티탄 화합물(ii)의 양은 그의 형태, 전자 공여체(D) 및 기타 성분의 접촉조건 및 양에 따라 변화될 수 있다. 바람직하게, 그의 양은 마그네슘화합물(i)의 몰당적어도 1몰, 보통 약 2~약 200몰, 특히 약 3~약 100몰이다.

마그네슘 화합물(i)의 액체 탄화수소 용액을 액체 상태로 티탄화합물(ii)과 단순히 접촉시킴으로써 고체생성물을 형성하는 것이 어렵다면, 또는 화합물(i)및 (ii)의 탄화수소 용액을 단순히 방치시킴으로써 고체 생성물을 형성하기가 어렵다면 고체 생성물을 형성하기 위하여, 추가량의 티탄 화합물(ii), 바람직하게는 할로겐-함유 티탄 화합물(ii)이 첨가되거나, 또는 기타 침전제가 첨가될 수 있다. 이와같은 침전제의 예에는 할로겐, 할로겐화 탄화수소, 할로겐-함유 실리콘 화합물, 할로겐-함유 알루미늄 화합물, 할로겐-함유 리튬 화합물, 할로겐 함유황 화합물 및 할로겐, 함유 안티몬 화합물과 같은 할로겐화 제가속한다. 특정에는 염소, 브롬, 염화수소, 염산, 오염화인, 염화티오닐, 브롬화 티오닐, 염화설피릴, 포스겐 및 염화 니트트실이다.

고체 생성물은 그의 형성을 위한 조건에 따라 모양 또는 크기가 다르다. 균일한 모양 및 균일한 입자크기를 갖는 고체 물질을 얻기 위하여, 그의 급속한 형성을 피하는 것이 바람직하다. 예를들어, 화합물(i) 및 (ii)를 액체 상태로 혼합하고 이를 서로 반응시킴으로써 고체 생성물이 형성되는 경우, 고체 생성물의 급속한 형성을 일으키지 않는 충분히 낮은 온도에서 이들을 혼합한 다음 온도를 서서히 상승시키는 것이 바람직하다. 이 방법에 따라, 비교적 큰 입자직경 및 조밀한 입도 분포를 갖는 입상 또는 구형의 고체생성물을 얻을 수 있다.

슬러리 중합 또는 기상중합이 상기와 같이 얻을 수 있는 양호한 입도 분포를 갖는 입상 또는 구형 고체 촉매 조성물을 사용하여 수행되는 경우, 생성된 중합체는 입상 또는 구형이며 조밀한 입도분포, 고 벌크 밀도 및 양호한 유동성을 갖는다. 여기에서 사용된 "입상"이란 말은 확대 사진

으로 조사하였을 때 미세분말의 집합체 같이 보이는 입자를 의미한다. 많은 고르지 않은 것에서 부터 거의 구형에 가까운 것까지 다양한 크기의 입자가 고체 촉매화합물을 제조하는 방법에 따라 입제 생성물로서 수득될 수 있다.

마그네슘 화합물(i)의 액체 탄화수소 용액과 액체 상태의 티탄 화합물(ii)의 접촉은, 예를들어, 약 -70℃～약 +200℃의 온도에서 수행될 수 있다. 접촉할 두 액체의 온도는 서로 달라도 무방하다. 일반적으로, 바람직한 입상 또는 구형 및 고성능을 갖는 고체 촉매 성분을 얻기 위하여 너무 고온을 포함하지 않는 접촉 방법을 사용함이 바람직하다. 예를들어, 약 -70～약+50℃의 온도가
바람직하다. 접촉온도가 너무 낮으면, 가끔 고체 물질의 침전이 관찰되지 않을 수도 있다. 이와같은 경우에는, 예를들어 약 50～약 150℃로 온도를 상승시키거나, 또는 고체물질의 침전이 생길때까지 장기간 동안 접촉을 계속하는 것이 바람직하다.

고체 생성물은, 예를들어, 약 20～약 150℃의 온도도에서 과량의 액체티탄 화합물 또는 액체 할로겐화 탄화수소, 바람직하게는 사염화티탄, 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠, 염회메틸 및 헥사클로로에틴으로 1회이상 세척되는 것이 바람직하다. 그런다음, 이 생성물은 보통 탄화수소로 세척되어 중합에 사용될수있다. 탄화수소의 예는 마그네슘 화합물(i)의 액체 탄화수소 용액 형성에 관련하여 상술한 예와 동일한 것이어도 무방하다.

실시예(a)에 따른 방법은 그의 조작이 간단하며 고성능 고체 촉매 성분(A)이 수득될 수 있기 때문에 우수하다.

실시예 (b)에서는, 다음 방법을 택할 수 있다. 고체 생성물의 현탁액은 마그네슘 화합물(i) 및 티탄 화합물(ii)의 탄화수소 용액 형성후 또는 실시예(a)에서와 같이 액체 상태의 마그네슘 화합물(i)을 액체 상태에서 티탄 화합물(ii)과 접촉 시킴으로서 제조된다. 일반적으로, 폴리카르복실산 에스테르 및/또는 폴리히드록시 화합물 에스테르가이 현탁액에 추가되고, 예를들어, 약 0～약 150℃의 온도에서 반응하는 방법이 사용될 수 있다. 사용된 전자공여체의 양은 실시예 (a)에서와 동일하다. 생성된 고체 생성물은 약 20～약 150℃의 온도에서 액체 티탄 화합물, 바람직하게는 과량의 사염화 티탄으로 1회 이상 세척될 수 있다.

원한다면, 실시예(a) 및 (b)를 본 발명에서 함께 사용되어도 무방하다.

상술한 방법으로 본 발명에서 고체 생성물의 형성함에 있어서, 다공질 무기및/또는 유기 고체 화합물이 존재하여 고체 생성물이 다공질 고체 화합물의 표면에 침적될 수 있다. 이경우, 다공질 고체 화합물을 액체 상태에서 마기네슘 화합물(i)과 우선 접촉시킨 다음, 액체 마그네슘 화합물을 가진 다공질 고체화합물을 액체 티탄 화합물(ii)과 접촉시킬 수 있다.

다공질 고체 화합물의예는 실리카, 알루미나, 폴리올레핀 및 이들 화합물을 염소, 브롬, 염화수소, 1,2-디클로로에탄 및 클로로벤젠과 같은 할로겐-함유 화합물로 처리함으로써 얻어지는 물질들이다.

본 발명에서 사용된 고체 티탄 촉매 성분(A)는 티탄 화합물, 탄화수소등으로 더 세척하거나 또는 세척함이 없이 상술한 실시예(a) 또는 (b)에 의하여 수득된 것일수 있다.

바람직하게는, 상술한 실시 예중 임의의 방법에 의하여 수득될 수 있는 고체 티탄 촉매 성분(A)는 탄화수소로 잘 세척된 후 중합에 사용된다. 생성된 고체티탄 촉매 성분(A)는 마그네슘/티탄 원자비가, 예를들어, 약 2～약 100, 바람직하게는 약 4～약 50, 더 바람직하게는 약 5～약 30이고, 할로겐/타탄원자비가, 예를들어, 약 4～약 100, 바람직하게는 약 5～약 90, 더 바람직하게는 약 8～약 50이고, 그리고 전자공여체/티탄 몰비가, 예를들어, 약 0.01～약 100, 바람직하게는 약 0.2～약 10, 더 바람직하게는 약 0.4～약 6인 조성을 갖는 것이 바람직하다. 상술한 바와 같이, 촉매 성분(A)의 모양은, 많은 경우에 있어서, 입상 또는 거의 구형이다. 보통, 예를들어 약 10㎡/g, 바람직하게는 약 100～약 1000㎡/g의 비표면적을 갖는다.

고체 티탄 촉매 성분(A)중 할로겐은 염소, 브롬, 요오드, 플루오르 이거나 이들중 둘이상이 염소가 바람직하다. 촉매성분(A)에 포함된 전자공여체는 적어도 폴리카르복실산의 에스테르 및 폴리히드록시 화합물의 에스테르로부터 선택된 에스테르(E)를 포함하며, 때때로 전자공여체(D)도 포함한다.

전자 공여체(D)에 대한 에스테르(E)의 비는 전자공여체(D)의 형에 따라 변한다. 촉매성분(A)는 에스테르(E)의 몰당 약 2몰 이하, 바람직하게는 약 1몰 이하, 특히 바람직하게는 약 0.5몰 이하의 기타 전자 공여체(D)를 함유한다 할지라도 우수한 성능을 나타낸다.

본 발명에 따라, 올레핀은 상술한 바와같이 제조된 고체 티탄 촉매성분(A), 주기율표 Ⅰ～Ⅱ족의 금속의 유기금속 화합물(B), 및 유기 실리콘 화합물(C)로 이루어진 촉매계를 사용함으로써 중합된다.

유기금속 화합물(B)의 예로서 다음의 화합물이 인용될 수 있다.

(1) 분자 내에 하나 이상의 A1-C결합을 갖는 유기알루미늄 화합물, 예를들어, 하기 일반식의 유기알루미늄 화합물 : $R^1_mAl(OR^2)_nY_pX_q$

상기식에서, R^1 및 R^2는 동일 또는 상이하며 각각은 탄화수소기, 예를들어 탄소원자수 1～15, 바람직하게는 탄소원자수 1～4의 탄화수소기를 나타내고, X는 할로겐 원자를 나타내고, m은 $0<m\leqq 3$으로 표시되는 수이고, n은 $0\leqq n<3$으로 표시되는 수이고, p는 $0\leqq p<3$으로 표시되는 수이고, q는 $0\leqq q<3$으로표시되는 수이고, 그리고 $m+n+p+q=3$이다.

(2) 하기 일반식으로 표시되는 알루미늄과 I족금속의 알킬화 생성물 착화합물 : $M^1AIR^1_4$

상기식에서, M^1은 Li, Na 및 K를 나타내고, R^1은 상기정의한 바와 같다.

(3) 하기 일반식으로 표시되는 II족 금속의 디알킬 화합물 : $R^1R^2M^2$

상기식에서, R^1 및 R^2는 전기 정의한 바와 같으며 M^2는 Mg, Zn 및 Cd이다.

상기식 에서, R^1 및 R^2에 대한 탄화수소기의 에는 알킬기 및 아릴기이다.

유기알루미늄 화합물(1)의 예는 하기에 표시된다 : 일반식 $R^1_mAl(OR^2)_{3-m}$의 화합물 (여기서, R^1 및 R^2는 전기 정의한 바와같으며, m은 $1.5 \leqq m \leqq 3$으로 표시되는 수가 바람직함); 일반식 $R^1_mAlX_{3-m}$의 화합물 (여기서, R^1는 전기 정의한 바와 같으며, X는 할로겐이고, m은 $0<m<3$으로 표시되는 수가 바람직함);

일반식 $R^1_mAlH_{3-m}$의 화합물 (여기서, R^1은 전기 정의한 바와같으며 m은 $2 \leqq m<3$으 로표시되는 수가 바람직함); 그리고 일반식 $R^1_mAl(OR^2)_nXq$의 화합물 (여기서, R^1 및 R^2는 전기 정의한 바와 같으며, X는 할로겐을 나타내고, $0<m \leqq 3$, $0 \leqq n<3$, $0 \leqq q<3$그리고 $m+n+q=3$임).

식(1)의 유기알루미늄 화합물의 특정예는 트리에틸 알루미늄 및 트리부틸 알루미늄 같은 트리알킬 알루미늄; 트리이소프레닐 알루미늄 같은 트리알케닐 알루미늄; 부분적으로 알콕시화된 알킬 알루미늄, 예를들어, 디에틸 알루미늄 에톡시드 및 디 부틸알루미늄 부톡시드 같은 디알킬 알루미늄 알콕시드; 에틸알루미늄세스퀘에톡시드 및 부틸 알루미늄 세스퀴부톡시드 같은 알킬알루미늄 세스퀴 알콕시드; $R^1_{2.5}Al(OR^2)_{c.5}$로 표시되는 평균 조성을 갖는 화합물; 부분적으로 할로겐화된 알킬 알루미늄, 예를들어, 디에틸 알루미늄 클로라이드, 디부틸 알루미늄 클로라이드 및 디에틸 알루미늄 브로마이드 같은 디알킬 알루미늄 할라이드; 에틸 알루미늄 세스퀴클로라이드, 부틸알루미늄 세스퀴클로라이드 및 에틸알루미늄 세스퀴브로 마이드 같은 알킬 알루미늄 세스퀴할라이드; 에틸 알루미늄 디클로라이드프, 로필 알루미늄 디클로라이드 및 부틸 알루미늄 디브로마이드 같은 알킬 알루미늄 디할라이드; 부분적으로 수첨된 알킬 알루미늄, 예를들어, 수소화 디에틸 알루미늄 및 수소화 디부틸 알루미늄 같은 수소화 디알킬 알루미늄, 이수소화 에틸 알루미늄 및 이수소화 프로필 알루미늄 같은 이수소화 알킬 알루미늄; 및 부분적으로 알코올화 및 할로겐화된 알킬 알루미늄, 예를들어, 에틸 알루미늄 에톡시클로라이드, 부틸 알루미늄 부톡시클로라이드 및 에틸 알루미늄 에톡시브로마이드 같은 알킬 알루미늄 알콕시할라이드이다.

상기의(2)에 언급된 화합물의 예는 $LiAl(C_2H_5)_4$ 및 $LiAl(C_7H_{15})_4$이다.

상기의 (3)에 언급된 화합물의 예는 디에틸 아연 및 디에틸마그네슘이다. 에틸 마그네슘 클로라이드 같은 알킬마그 네슘 할라이드도 사용될 수 있다.

두개 이상의 알루미늄 원자가 산소 또는 질소원자를 통하여 결합된 유기알루미늄 화합물도, 화합물(1)과 유사하게, 사용될 수 있다. 이와같은 알루미늄 화합물의 예는 $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$,

$(C_2H_5)_2AlNAl(C_2H_5)_2$ (단, N 아래 C_2H_5)

$(C_4H_9)_2AlOAl(C_4H_9)_2$ 및 이다.

상술한 유기 알루미늄 화합물 중에서, 두개 이상의 알루미늄이 결합된 트리알킬 알루미늄 및 알킬 알루미늄이 바람직하다.

Si-O-C-또는 Si-N-C결합을 갖는 유기 실리 큰 화합물(C)의 예는 알콕시실란 및 아릴옥시실란이다. 예를들어, 하기 일반식으로 표시되는 유기 실리큰 화합물을 들수 있다 : $RnSi(OR^1)_{4-n}$

(식중, R은 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알케닐, 할로알킬, 또는 아미노알킬기 같은 탄화수소기, 또는 할로겐을 나타내고, R^1은 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알케닐 또는 알콕시 알킬기 같은 탄화수소기를 나타내고, 그리고 n은 $0 \leqq n \leqq 3$, 바람직하게는 $0 \leqq n<2$로 표시되는 수이고, 그리고 n R기들, 또는 (4-n)OR^1 기들은 동일 또는 상이해도 무방함).

상기 식에서, R은 $C_1 \sim C_{10}$ 알킬기, $C_5 \sim C_{12}$ 시알로알킬기, $C_6 \sim C_{20}$ 아릴기, $C_1 \sim C_{10}$ 알케닐기, $C_1 \sim C_{10}$할로알킬기, 또는 $C_1 \sim C_{10}$ 아미노알킬기 같은 $C_1 \sim C_{20}$ 탄화수소기, 및 염소 원자 같은 할로겐원자를 나타내는 것이 바람직하고; 그리고 R^1 1은 $C_1 \sim C_{10}$ 알킬기, $C_5 \sim C_{12}$ 시클로알킬기, $C_6 \sim C_{20}$ 아릴기, $C_2 \sim C_{10}$ 알케닐기, 또는 $C_2 \sim C_{10}$알콕시 알킬기와 같은 $C_1 \sim C_{20}$탄화수소기가 바람직 하다.

촉매성분(C)의 다른예에는 기 OR^1을 갖는 실록산 및 카르복실산의 실릴에스테르가 속한다. R^1의 예는 상기 예시한 바와 동일하다. Si-O-C결합을 갖는 화합물과 미리 또는 본래의 장소 어디에서든 수득된 O-C결합을 갖는 화합물과의 반응 생성물도 사용될 수 있다. Si-O-C결합을 포함하지 않는 할로겐-함유 실란 화합물 또는 수소화 규소를 알콕시기-포함 마그네슘 화합물, 기타 금속 알코올라아트, 알코올, 포름산 에스테르, 에틸렌 옥사이드등과 함께 사용할 수 있다. 유리 규소 화합물은 알루미늄 및 주석과 같은 기타 금속을 포함할 수 있다.

성분(C)로서 바람직한 유기수소 화합물의 예에는 트리메틸메톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 메틸페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 감마-클로로프로필트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 부틸트리

에톡시실란페닐트리에톡시실란, 감마-아미노프로필트리 에톡시실란, 클로로트리에톡시실란, 에틸트리이소프로폭시실란, 비닐트리부톡시실란, 에틸실리케이트, 부틸실리케이트, 트리메틸페녹시실란, 메틸트리알릴옥시실란, 비닐트리스(베타-메톡시에톡시)실란, 비닐트리아세톡시실란, 디메틸테트라에톡시디실록산 및 페닐디에톡시디에틸 아미노실란이 속한다. 이들 중에서, 메틸트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 비닐트리부톡시실란, 에틸실리케이트, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란 및 메틸페닐메톡시실란(상기 주어진 식 $RnSi(OR^{1})_{4-n}$의 화합물)이 특히 바람직 하다.

성분 (C)는 기타 화합물과의 부가물의 형태로 사용될 수 있다.

본 발명에 따라, 올레핀을 중합 또는 공중합 하거나 또는 하나 이상의 올레핀을 소량, 예를들어, 10몰%이하의 디엔과 고체 티탄 촉매 성분(A), 유기금속 화합물(B) 및 유기 실리콘 화합물(C)로 이루어진 촉매계 존재하 공중합 시킴을 특징으로 하는 올레핀 중합체 또는 공중합체의 제조방법이 제공된다.

사용될 수 있는 올레핀의 예는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐 같은 탄소원자수 2~10의 올레핀이다. 이들은 단일중합 또는 랜덤-공중합 또는 블록-공중합 할수 있다. 디엔은 공액 디엔 또는 디공액 디엔과 같은 폴리불포화 화합물일 수 있다. 특정예에는 부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 1,4-펜타디엔, 1.5-헥사디엔, 1,4-헥사디엔, 에틸리덴노르보르넨, 비닐노르보르넨 및 1,7-옥타디엔이 속한다.

본 발명의 촉매계는 3개 이상의 탄소원자를 갖는 α-올레핀의 중합 또는 공중합 또는 이와같은 α-올레핀을 10몰 %이하의 에틸렌 및/또는 디엔과 공중합 시키는데 유리하게 사용될 수 있다.

본 발명의 촉매계는 에틸렌의 중합에 사용되는 경우 조밀한 입도 분포, 고벌크 밀도 및 조밀한 분자량 분포를 갖는 중합체를 고수율로 생성할 수 있는 우수한 특징을 나타낸다.

중합은 액상 또는 기상중 어느 쪽이어도 무방하다. 액상 중합이 수행되는 경우, 헥산, 헵탄 및 케로센 같은 불활성 용매가 반응매질로서 사용될 수 있다. 원한다면, 올레핀 자체가 반응 매질로서 사용될 수 있다. 촉매의 양은 적절히 선택될 수 있다. 예를들어, 바람직한 실시예에서, 액상 반응의 경우 반응용매 1ℓ 당 또는 기상반응의 경우 반응대 역의 체적 1ℓ 당 성분(A)는 티탄원자로서 0.0001~1밀리몰의 양으로 사용 되고; 성분(B)는 성분(B)중 금속 원자의 양이 성분(A)의 티탄원자 1몰당 1~2000몰, 바람직하게는 5~500몰인 비율로 사용되며; 그리고 성분(C)는 성분(C)의 실리콘 원자의 양이 성분(B)의 금속원자의 몰당 0.001~10몰, 바람직하게는 0.01~2몰, 특히 바람직하게는 0.05~1몰의 비율로 사용된다.

촉매성분 (A), (B) 및 (C)는 중합전 또는 도중에 서로 접촉할 수 있다. 중합전에 이들을 접촉시키는 경우, 이들중 단지 두가지만을 자유로 선택하여 접촉시킨다. 또는, 둘 또는 세가지의 성분을 일부 취하여 서로 접촉 시킨다. 중합전 이들 성분들의 접촉은 불활성 기체 분위기중 또는 올레핀의 분위기 중에서 수행될 수 있다.

중합 온도는 바람직하게는 약 20~약 200℃, 더 바람직하게는 약 50~180℃이다. 압력은 대기압 내지 약 100kg/㎠. 바람직하게는 약 2~약 50kg/㎠이다. 중합은 뱃취식, 반연속적 또는 연속적으로 수행될 수 있다. 또는 중합은 다른 반응조건을 갖는 두단계 이상으로 수행될 수도 있다.

본 발명의 방법이 3이상의 탄소원자를 갖는 α-올레핀의 입체특이적 중합에 사용되는 경우, 고 입체특이성 인덱스를 갖는 중합체가 고촉매 효율에 의하여 생산될 수 있다.

지금까지 제안된 고체 티탄-함유 촉매 성분을 사용한 올레핀 중합에 수소를 사용함으로써 높은 용융지수를 갖는 중합체를 얻기 위한 시도가 입체 특이성을 조금도 감소시키지 않는 반면, 본 발명에 따른 촉매계를 사용하면 이러한 경향을 감소시킬 수 있다.

이 촉매의 높은 활성에 관해서 볼때, 고체 티탄 촉매 성분(A)의 단위량당 중합체의 수율은 동일한 입체 특이성 지수의 중합체가 수득되는 경우의 종래의 기술에서 보다 더 크다. 그러므로, 생성된 중합체의 촉매 잔류물, 특히 할로겐 함량은 감소될 수 있다. 이것은 촉매 제거작업을 생략할 수 있게 할뿐만 아니라 성형하는 동안 주형의 부식경향을 현저히 감소시킬 수 있다.

본 발명의 방법이 슬러리 중합 또는 기상 중합에 사용되는 경우, 마치 미세분말의 응집물 같이 보이는 입상 또는 거의 구형의 중합체가 형성될 수 있다. 이와같은 입상 또는 구형의 중합체는 양호한 유동성을 가지며, 몇가지 사용하는 경우 펠릿화 하지 않고 직접 사용될 수 있다. 또 다른 잇점은 종래의 촉매계의 경우에서 보다 수소와 같은 분자량 조절제를 덜 사용 함으로써 중합체의 용융지수가 변경될 수 있으며, 그리고, 놀랍게도, 분자량 조절계의 양을 증가시킴 으로써 종래의 촉매와는 반대로 촉매의 활성이 더 증가하게 된다는 것이다. 종래의 촉매계로, 고 용융지수를 갖는 중합체를 얻기 위한 시도에 있어 분자량 조절제의 양을 증가시키는 것은 올레핀 모노머의 부분압을 감소시키게 되어 자연적으로 촉매계의 활성을 감소시키게 된다. 본 발명의 촉매계는 이와같은 문제를 일으키지 않으며, 그의 활성은 분자량 조절제의 양을 증가시킴으로써 더 증가된다.

종래의 촉매계는 중합시간이 경과함에 따라 활성이 감소하나, 이와같은 현상은 본 발명의 촉매계에 있어서는 거의 관찰되지 않는다. 본 발명은 이 촉매계가 다단계 연속중합 방법에 사용되는 경우에도 중합체 생성물의 양은 더 크게 감소될 수 있는 잇점을 가져 온다.

본 발명의 촉매계는 고온에서 매우 안정하기 때문에, 프로필렌이, 예를들어, 약 90℃의 온도에서 중합되는 경우에도 입체 특이성에 있어서의 감소는 거의 관찰되지 않는다.

하기의 실시 예들은 본 발명을 더 상세히 설명한다.

[실시예 1]

고체 티탄 촉매의 제조 성분 (A) : -무수 염화 마그네슘(4.76g; 50밀리몰), 25ml의 데칸 및 23.4ml(150밀리몰)의 2-에틸헥실 알코올을 130℃에서 2시간 동안 반응시켜 균일한 용액을 만든다. 프탈산무수물 (1.11g; 7.5밀리몰)을 용액에 가하고, 프탈란 무수물을 균일한 용액에 용해시키기 위하여 혼합물을 130℃에서 1시간 동안 더 교반시킨다. 생성된 균일한 용액을 실온까지 냉각하고 전체를 -20℃로 유지된 사염화티탄 200ml (1.8몰)에 1시간에 걸쳐 적가한다. 다 가한후, 혼합물을 110℃에서 4시간 동안 가열하고, 온도가 110℃에 도달했을 때, 2.68ml(12.5밀리몰)의 디이소부틸 프탈레이트를 가한다. 그런다음 혼합물을 교반시키면서 이 온도에서 2시간 동안 유지한다. 반응후, 반응 혼합물을 가열-여과하여 고체부분을 수집한다. 고체부를 다시 200ml의 사염화 티탄에 현탁시키고 110℃에서 2시간 동안 반응시킨다.

반응후, 고체부를 가열 여과로 수집하여 세척액 중에서 유리 티탄 화합물이 검출되지 않을 때까지 110℃로 유지된 데칸 및 헥산으로 세척한다.

상술한 방법에 의하여 합성된 고체 티탄 촉매성분 (A)는 슬러리로서 헥산중에 저장된다. 촉매의 조성을 조사하기 위하여 슬러리의 일부를 건조시킨다. 생성된 고체 티탄 촉매성분 (A)는 3.1중량 %의 티탄, 56.0중량 %의 염소, 17.0중량 %의 마그네슘 및 20.9중량%의 디이소부틸 프탈 레이트를 함유함을 알수 있다.

중합 : -2ℓ 의 오오토클레이브를 750ml의 정제된 헥산으로 채우고, 실온의 프로필렌 분위기 중에서, 2.51밀리몰의 트리에틸 알루미늄, 0.125밀리몰의 페닐트리에톡시실란 및 티탄원자로서 계산된 0.015 밀리몰의 상기에서 제조된 촉매성분 (A)를 오오토클레이브에 도입한다. 200ml의 수소를 도입시킨 후, 온도를 70℃까지 올리고, 프로필렌을 2시간 동안 중합한다. 중합하는 동안 압력을 7kg/㎠.G로 유지한다.

중합후, 생성된 중합체를 함유하는 슬러리를 백색 분말상의 중합체와 액층으로 분리하기 위하여 여과시킨다. 건조시킨후, 백색 분말상의 중합체의 양은 379.2g이었다. 중합체는 98.9%의 비등 n-헵탄 추출잔류물, 7.5의 용융지수(MI) 및 0.44 g/ml의 밀도를 갖는다. 백색분말상 중합체의 입도 분포는 표 1에서 보는 바와 같다. 액층을 농축하면 1.9g의 용매 가용성 중합체가 수득된다. 따라서, 활성은 254000g-PP/mmole-Ti이며, 전체 중합체의 이소택틱 인덱스(II)는 98.4%이다.

[표 1]

>1190μ	>840μ	>420μ	>250μ	>177μ	<105μ	>44μ	44μ>
0	0	4.1	95.7	0.2	0	0	0

[실시예 2~6]

중합에서 사용된 수소의 양을, 각각 100ml, 400ml, 800ml, 1000ml, 및 2000ml로 변경 시키는 것만 제외하고 실시예 1을 행한다.

[표 2]

실 시 예	수소의 양(ml)	MI	활 성 (g-PP/mmol-Ti)	백색분말상 중합체의 II(%)	건중합체의 II(%)
2	100	2.7	20,000	98.9	98.4
1	200	7.5	25,000	98.9	98.4
3	400	20	30,800	98.6	98.0
4	800	69	32,100	98.3	97.7
5	1000	145	34,000	97.7	97.0
6	2000	280	29,600	97.4	96.6

[실시예 7 및 8]

중합온도를 각각, 80℃ 및 90℃로 변경하는 것만 제외하고 실시예 1을 따른다. 결과는 표 3에 나타나 있다.

[표 3]

실 시 예	중합온도 (°C)	활 성 (g-PP/mmole-Ti)	백색분말상 중합체의 Ⅱ(%)	전체중합체의 Ⅱ(%)	벌크밀도 (g/ml)	MI
1	70	25,400	98.9	98.4	0.44	7.4
7	80	25,300	99.2	98.6	0.43	10.1
8	90	22,600	98.7	98.1	0.41	21.3

[실시예 9]

2ℓ 의 오오토클레이브를 500g의 프로필렌으로 채우고, 실온에서 0.25밀리몰의 트리에틸 알루미늄, 0.02밀리몰의 디페닐디메톡시실란 및 티탄 원자로서 계산된 0.005몰의 실시예 1에 기재된 촉매성분(A)를 오오토클레이브에 도입한다. 수소(750ml)를 오오토클레이브에 더 도입한다. 온도를 80℃까지 올리고, 프로필렌을 1시간 동안 중합시킨다. 건조후 수득된 전 중합체의 양은 192.3g이다. 전체 중합체는 98.6%의 비등 n-헵탄 추출 잔류물, 3,2의 MI 및 0.48g/ml의 밀도를 갖는다. 그러므로, 이때의 활성은 38500g-PP/mmole Ti.

[실시예 10～14]

0.375밀리몰의 트리에틸 알루미늄, 0.0188밀리몰의 페닐 트리에톡시실란 및 티탄원자로서 계산된 실시예 1기재의 0.0025밀리몰의 촉매 성분(A)를 중합에 사용하고, 중합시간을 각각 15분, 30분, 1시간, 2시간 및 3시간으로 변경시키는 것을 제외하고 실시예 9를 따른다. 결과를 표 4에 나타내었다.

[표 4]

실 시 예	중합시간(분)	활 성 (g-PP/mmole-Ti)	전체중합체의 Ⅱ(%)	벌크밀도(g/ml)
10	15	10,400	97.0	0.47
11	30	25,200	98.2	0.48
12	60	32,800	98.3	0.49
13	120	72,400	97.9	0.48
14	180	88,400	97.9	0.49

[실시예 15]

2ℓ 의 오오토클레이브를 750m의 정제된 헥산으로 채우고, 실온의 프로필렌 분위기 위에서, 2.51밀리몰의 트리에틸알루미늄, 0.125밀리몰의 디페닐디메톡시실란 및 티탄원자로서 계산된 0.015밀리몰의 실시예 1기재의 촉매성분 (A)를 오오 토클레이브에 도입한다. 200ml의 수소를 도입한후, 온도를 70℃까지 올리고, 프로필렌을 2시간 동안 중합한다. 중합하는 동안, 압력을 7kg/㎠.G로 유지한다. 반응 혼합물을 실시예 1과 동일한 방법으로 처리한다. 결과는 표 5에 나타나 있다.

[실시예 16]

2ℓ 오오토클레이브를 750ml의 정제된 헥산으로 채우고, 실온의 프로필렌 분위기 중에서, 2.51밀리몰의 트리에틸 알루미늄, 0.225밀리몰의 페닐트리메톡시실란 및 티탄 원자로서 계산된 0.015밀리몰의 실시예 1기재의 촉매성분(A)를 채운다. 200ml의 수소를 도입한후, 온도를 70℃까지 올리고, 프로필렌을 2시간 동안 중합한다. 중합하는 동안, 압력을 7kg/㎠.G로 유지한다. 반응 혼합물을 실시예 1과 같은 방법으로 다룬다. 결과는 표 5에 나타나 있다.

[실시예 17]

2ℓ 의 오오토클레이브를 750ml의 정제된 헥산으로 채우고, 실온의 프로필렌 분위기 중에서, 2.51밀리몰의 트리에틸알루미늄, 0.30밀리몰의 비닐트리메톡시실란 및 티탄 원자로서 계산된 0.015밀리몰의 실시예 (1)기재의 촉매성분(A)를 오오토클레이브에 도입한다. 200ml의 수소를 도입한후, 온도를 70℃까지 올리고, 프로필렌을 4시간 동안 중합한다. 중합하는 동안, 압력을 7kg/㎠.G로 유지한다. 반응 혼합물을 실시예 1과 같은 방법으로 조작한다. 결과를 표 5에 나타내었다.

[실시예 18]

2ℓ 오오토클레이브를 750ml의 정제된 헥산으로 채우고, 실온의 프로필렌 분위기 중에서, 2.51밀리몰의 트리에틸알루미늄, 0.45밀리몰의 메틸트리메톡시실란 및 티탄원자로서 계산된 0.015밀리몰의 실시예 (1)기재의 촉매성분(A)를 오오토클레이브에 도입한다. 200ml의 수소를 도입한후, 온도를 70℃까지 올리고, 프로필렌을 2시간 동안 중합한다. 중합하는 동안, 압력을 7kg/㎠.G로 유지한다. 반응 혼합물을 실시예 1과 같은 방법으로 조작한다. 결과는 표 5와 같다.

[실시예 19]

2ℓ 의 오오토클레이브를 750ml의 정제된 헥산으로 채우고, 실온의 프로필렌 분위기 중에서, 2.51밀리몰의 트리에틸 알루미늄, 0.30밀리몰의 테트라에톡시실란 및 티탄원자로서 계산된 0.015밀리몰의 실시예 (1)기재의 촉매성분(A)를 오오토 클레이브에 도입한다. 200ml의 수소를 도입한후, 온도를 70℃까지 올리고, 프로필렌을 4시간 동안 중합한다. 중합하는 동안, 압력을 7kg/㎠.G로 유지한다. 반응 혼합물을 실시예 1과 같은 방법으로 조작한다. 결과는 표 5에 나타나 있다.

[실시예 20]

2ℓ 의 오오토클레이브를 750ml의 정제된 헥산으로 채우고, 실온의 프로필렌 분위기 중에서, 2.51밀리몰의 트리에틸 알루미늄, 0.225밀리몰의 에틸트리에톡시실란 및 티탄 원자로서 계산된 0.015밀리몰의 실시예 1기재의 촉매성분(A)를 오오토클레이브에 도입한다. 200ml의 수소를 도입한후, 온도를 70℃까지 올리고, 프로필렌을 4시간 동안 중합한다. 중합하는 동안, 압력을 7kg/㎠.G로 유지한다. 반응 혼합물을 실시예 1과 같은 방법으로 조작한다. 결과는 표 5와 같다.

[실시예 21]

2ℓ 오오토클레이브를 750ml의 정제 헥산으로 채우고, 실온의 프로필렌 분위기 중에서, 2.51밀리몰의 트리에틸 알루미늄, 0.225밀리몰의 비닐트리에톡시실란 및 티탄원자로서 계산된 실시예 1기재의 촉매성분(A) 0.015밀리몰을 오오토클레이브에 도입한다. 200ml의 수소를 도입한후, 온도를 70℃까지 올리고, 프로필렌을 4시간 동안 중합한다. 반응 혼합물을 실시예 1과 같은 방법으로 처리한다. 결과는 표 5에 나타내었다.

[실시예 22]

2ℓ 의 오오토클레이브를 750ml의 정제 헥산으로 채우고, 실온의 프로필렌 분위기 중에서, 2.51밀리몰의 트리에틸 알루미늄, 0.225밀리몰의 메틸페닐니메톡시실란 및 티탄원자로서 계산된 실시예 1기재의 촉매성분(A) 0.015밀리몰을 오오토 클레이브에 도입한다. 200ml의 수소를 도입한후, 온도를 70℃까지 올리고, 프로필렌을 2시간 동안 중합시킨다. 중합하는 동안, 압력을 7kg/㎠.G로 유지한다. 반응 혼합물을 실시예 1과 같이 조작한다. 결과는 표 5에 나타나 있다.

[실시예 23]

2ℓ 의 오오토클레이브를 750ml의 정제된 헥산으로 채우고, 실온의 프로필렌 분위기 중에서, 1.8밀리몰의 트리에틸 알루미늄, 0.45밀리몰의 모노클로로디에틸 알루미늄, 0.12밀리몰의 페닐트리에톡시실란 및 티탄 원자로서 계산된 실시예 1기재의 촉매성분(A) 0.015밀리몰을 오오토클레이브에 도입한다. 200ml의 수소를 도입한 후, 온도를 70℃까지 올리고, 프로필렌을 2시간 동안 중합한다. 중합하는 동안, 압력을 7kg/㎠.G로 유지한다. 반응 혼합물을 실시예 1과 같이 처리한다. 결과는 5와 같다.

[표 5]

실시예	유기 규소 화합물(C)	활성 (g·PP/mmole·Ti)	전체중합체중의 Ⅱ(%)	MI	벌크밀도(g/ml)
15	디페닐디메톡시실란	31,600	98.9	6.3	0.45
16	페닐트리메톡시실란	23,700	98.6	5.2	0.45
17	비닐트리메톡시실란	19,200	97.6	25.0	0.44
18	메틸트리메톡시실란	23,300	96.9	11.4	0.44
19	테트라에톡시실란	22,300	96.8	58.0	0.43
20	에틸트리에톡시실란	22,200	98.0	24.0	0.44
21	비닐트리에톡시실란	18,700	98.0	27.0	0.43
22	메틸페닐디메톡시실란	29,700	98.6	4.2	0.45
23	페닐트리에톡시실란	23,100	97.6	7.6	0.44

[실시예 24]

고체 티탄 촉매 성분(A)의 제조 : -무수염화 마그네슘(4.76g; 50밀리몰), 25ml의 데칸 및 23.4ml(150밀리몰)의 2-에틸헥실 알코올을 균일한 용액을 만들기 위하여 130℃에서 2시간동안 반응시킨다. 프탈산 무수물(1.11g; 7.5밀리몰)을 이 용액에 가한다. 혼합물을 130℃에서 1시간동안 교반시켜 프탈산 무수물을 용해시킨다. 생성된 균일한 용액을 실온까지 냉각시키고, -20℃로 유지된 200ml(1.8몰)의 사염화 티탄에 이 용액 전체를 1시간에 걸쳐 모두 적가한다. 가한 후, 혼합된 용액의 온도를 4시간에 걸쳐 110℃까지 상승시킨다. 온도가 110℃에 도달했을 때, 3.5g(12.5밀리몰)의 디-n-부틸 프탈레이트를 가하고, 혼합물을 동온도에서 2시간 유지한다. 2시간 경과한 후, 반응 혼합물로 부터 고온-여과에 의하여 고체 부분을 수집한다. 고상부를 다시 200ml의 사염화 티탄에 현탁시키고 다시 120℃에서 2시간동안 가열한다. 반응 후, 고상부를 고온 여과에 의하여 수집하고 120℃로 유지된 데칸으로 완전히 세척하고 세척액 중에서 유리티탄 화합물이 검출되지 않을 때가지 헥산으로

세척한다.

생성된 촉매성분(A)을 슬러리로서 헥산중에 저장한다. 촉매의 조성을 조사하기 위하여 슬러리의 일부를 건조 시킨다. 생성된 촉매성분(A)는 2.1중량 %의 티탄을 함유함을 알았다.

생성된 고체 티탄 촉매 성분을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 프로필렌을 중합한다. 결과는 표 6에 나타나 있다.

[실시예 25]

고체 티탄 촉매 성분(A)의 제조 : -무수염화 마그네슘(4.76g; 50밀리몰), 25ml의 데칸 및 23.4ml(150밀리몰)의 2-에틸헥실 알코올을 130℃에서 2시간동안 반응 시켜 균일한 용액을 만든다. 이 용액에 프탈산 무수물(1.11g; 7.5밀리몰)을 가하고, 프탈산 무수물을 용해 시키기 위하여 혼합물)을 130℃에서 1시간동안 교반시킨다. 생성된 균일한 용액을 실온까지 냉각하고, -20℃로 유지된 200ml(1.8몰)의 사염화 티탄에 1시간에 걸쳐 적가한다. 가한 후, 4시간에 걸쳐 110℃까지 가열한다.온도가 110℃가 되었을 때, 2.6ml(13.0밀리몰)의 디에틸프탈레이트를 가한다. 혼합물을 이온도로 2시간 동안 유지한다. 2시간 동안 반응시킨 후, 고상부를 여과에 의하여 반응 혼합물로 부터 수집한다. 고상부를 다시 200ml의 사염화 티탄에 현탁 시키고 다시 120℃에서 2시간동안 반응시킨다. 반응 후, 고상부를 다시 고온 여과에 의하여 수집하여 120℃로 유지된 데칸으로 완전히 세척하고 세척액 중에서 유리 티탄 화합물이 검출되지 않을 때가지 헥산으로 세척한다.

상술한 바와 같이 제조된 생성된 고체 티탄촉매 성분(A)를 슬러리로서 헥산중에 저장한다. 촉매의 조성을 조사하기 위하여 슬러리 중 일부를 건조 시킨다. 생성된 고체 티탄 촉매 성분(A)는 4.0중량 %의 티탄을 함유함을 알수 있다.

생성된 고체티탄 촉매 성분(A)를 사용하여 프로필렌을 실시예 1과 같은 방법으로 중합한다. 결과는 표 6과 같다.

[실시예 26]

고체 티탄 촉매 성분(A)의 제조 : -무수염화 마그네슘(4.76g; 50밀리몰), 25ml의 데칸 및 23.4ml(150밀리몰)의 2-에틸헥실 알코올을 130℃에서 2시간동안 반응 시켜 균일한 용액을 만든다. 프탈산 무수물(1.11g; 7.5밀리몰)을 이 용액에 가하고, 혼합물을 130℃에서 1시간동안 교반시켜 프탈산 무수물을 용해시킨다. 생성된 균일한 용액을 실온까지 냉각하고, -20℃로 유지된 200ml(1.8몰)사염화 티탄에 1시간에 걸쳐 전체를 적가한다. 가한 후, 혼합물을 4시간에 걸쳐 110℃까지 가열한다. 온도가 110℃에 도달했을 때, 2.9ml(12.5밀리몰)의 디이소프로필 프탈레이트를 가하고, 혼합물을 동온도에서 2시간 동안 유지한다. 2시간동안 반응시킨 후 고상부를 고온 여과에 의하여 반응 혼합물로 부터 수집한다. 고상부를 다시 200ml의 사염화 티탄에 현탁시키고 다시 120℃에서 2시간동안 반응시킨다. 반응후, 고상부를 고온 여과에 의하여 수집하여 120℃로 유지된 데칸으로 세척하고 세척액 중에서 유리티탄 화합물이 검출되지 않을 때가지 헥산으로 세척한다.

상술한 바와 같이 제조된 고체 티탄 촉매성분(A)를 슬러리로서 헥산중에 저장한다. 촉매의 조성을 조사하기 위하여 슬러리의 일부를 건조 시킨다. 생성된 고체 티탄촉매 성분(A)는 2.9중량 %의 티탄을 함유함을 알았다.

생성된 고체티탄 촉매 성분(A)를 사용하며,프로필렌을 실시예 1과 같은 방법으로 중합시킨다. 결과는 표 6과 같다.

[표 6]

실시예	에스테르 (E)	활성 (g-PP/mmole Ti)	전체폴리머중의 Ⅱ(%)	MI	벌크밀도(g/ml)
24	디—n—부틸프탈레이트	23,000	97.6	2.9	0.42
25	디에틸프탈레이트	18,300	97.5	11.1	0.44
26	디이소프로필프탈레이트	20,100	97.3	9.2	0.44

[실시예 27]

촉매성분(A)의 제조 : -C_2H_5 OMgCl(5.25g), 23.2ml의 2-에틸헥실 알코올 및 50ml의 데칸을 실온에서 약 1시간 동안 혼합한다. 생성된 균일한 용액에 1.11g의 프탈산 무수물을 가하고, 균일한 용액중에 프탈산 무수물을 용해 시키기 위하여 130℃에서 1시간동안 반응을 행한다. 그런 다음, 용액을 실온까지 냉각한다. 이와 같이 수득한 균일한 용액을 -20℃로 유지된 200ml의 사염화 티탄에 1시간동안 교반시키면서 적가한다. 혼합물을 실시예 1과 동일한 방법으로 조작함으로써 촉매성분(A)를 형성한다.

중합 : 상술한 바와 같이 제조된 촉매성분(A)를 사용하는 것만 제외하고 프로필렌을 실시예 15와 같이 중합한다. 중합 활성은 23.700g-PP/mmole-Ti이고, 전체 중합체는 96.0%의 II를 갖는다. 중합체의 밀도는 0.42g ml이다.

[실시예 28]

촉매성분(A)의 제조 : -50밀리몰의 에틸부틸 마그네슘 및 17.0ml의 2-에틸헥사놀을 함유하는 데칸 용액(150ml)을 균일한 용액을 형성하기 위하여 80℃에서 2시간동안 반응시킨다. 충분히 균일한 용액을 만들기 위하여 용액에 프탈산 무수물(1.11g; 7.5밀리몰)을 가한다. 균일한 용액을 -20℃로 유지

된 200ml의 사염화 티탄에 교반 시키면서 1시간동안 적가한다. 그런다음, 실시예 1과 같이 조작하여 촉매성분(A)를 얻는다.

중합 : -

생성된 촉매 성분(A)를 사용하여 실시예 15와 같이 프로필렌을 중합한다. 결과는 표 7과 같다.

[실시예 29]

촉매성분(A)의 제조 : -

무수 염화 마그네슘(4.76g; 50밀리몰), 25ml의 데칸, 3.4ml(10밀리몰)의 테트라부톡시티탄 및 17.9ml(115밀리몰)의 2-에틸헥실알코올을 130℃에서 2시간 동안 반응시켜 균일한 용액을 만든다. 프탈산 무수물(1.11g; 7.5밀리몰)을 이 용액에 가하고, 혼합물을 130℃에서 1시간 동안 교반시켜 프탈산 무수물을 용해시킨다. 생성된 균일한 용액을 실온까지 냉각시키고, -20℃로 유지된 200ml(1.8몰)의 사염화 티탄에 1시간 동안 전체를 적가한다. 그런다음, 실시예 1과 같이 조작하여 고체 티탄 촉매 성분(A)를 얻는다.

중합 : -

생성된 고체 티탄 촉매 성분(A)를 사용하여 실시예 15의 같이 프로필렌을 중합한다. 결과는 표 7과 같다.

[표 7]

실 시 예	활 성 (g-PP/mmole-Ti)	전체중합체의 Ⅱ(%)	MI	벌크밀도 (g/ml)
28	23,200	97.6	8.1	0.43
29	24,300	98.1	3.5	0.43

[실시예 30]

고체 티탄 촉매 성분(A)의 제조 : -

1.11g(7.5밀리몰)의 프탈산 무수물 대신 1.43ml(10밀리몰)의 에틸 벤조에이트를 사용하는 것만 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 고체 촉매성분(A)를 제조한다. 촉매성분(A)는 2.4중량%의 티탄을 함유한다.

중합 : -

생성된 고체 촉매 성분(A)를 사용하여 실시예 1과 같은 방법으로 프로필렌을 중합한다. 결과는 표 8과 같다.

[실시예 31]

고체 티탄 촉매 성분(A)의 제조 : -

1.80ml(15.6밀리몰)의 염화 벤조일을 1.11g(7.5밀리몰)의 프탈산 무수물 대신 사용하는 것을 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 고체 촉매성분(A)를 합성하고 2-에틸헥실 벤조에이트는 촉매를 제조하는 동안에 형성된다. 생성된 고체 촉매 성분(A)는 3.1중량%의 티탄을 함유한다.

중합 : -

생성된 고체 촉매 성분(A)를 사용하여 실시예 1과 같은 방법으로 프로필렌을 중합한다. 결과는 표 8과 같다.

[실시예 32]

고체 티탄 촉매 성분(A)의 제조 : -

1.47ml(15밀리몰)의 메틸 아세테이트를 1.11g(7.5밀리몰)의 프탈산 무수물 대신 시용하는 것만 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 고체 촉매성분(A)가 제조된다. 생성된 고체 촉매 성분(A)는 4.7중량%의 티탄을 함유한다.

중합 : -

생성된 고체 티탄 촉매 성분(A)를 사용하여 실시예 15와 같은 방법으로 프로필렌을 중합한다. 결과는 표 8과 같다.

[실시예 33]

고체 티탄 촉매 성분(A)의 제조 : -

1.11g(7.5밀리몰)의 프탈산 무수물 대신 1.12ml(15밀리몰)의 프로피온산을사용하는 것만 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 고체 촉매성분(a)를 제조한다. 생성된 고체 촉매 성분(A)는 3.1중량%의 티탄을 함유한다.

중합 : -

고체 촉매 성분(A)를 사용하여 실시예 15와 같은 방법으로 프로필렌을 중합한다.

[실시예 34]

고체 티탄 촉매 성분(A)의 제조 : -

1.7g(7.5밀리몰)의 프탈산 무수물 대신 1.46ml(7.5밀리몰)의 디페닐 케톤을 사용하는 것만 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 고체 촉매 성분(A)를 제조한다. 생성된 고체 촉매 성분(A)는 2.5중량%의 티탄을 함유한다.

중합 : -

생성된 고체 티탄 촉매 성분(A)를 사용하여 실시예 15와 같은 방법으로 프로필렌을 중합한다. 결과는 표 8과 같다.

[실시예 35]

고체 티탄 촉매 성분(A)의 제조 : -

1.11g(7.5밀리몰)의 프탈산 무수물 대신 1.82ml(15밀리몰)의 디에틸 카르보네이트를 사용하는 것만 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 고체 촉매 성분(A)를 합성한다. 생성된 고체 촉매 성분(A)는 4.3중량%의 티탄을 함유한다.

중합 : -

생성된 고체 촉매 성분(A)를 사용하여 실시예 15와 같은 방법으로 프로필렌을 중합한다.

[실시예 36]

고체 티탄 촉매 성분(A)의 제조 : -

1.11g(7.5밀리몰)의 프탈산 무수물 대신 0.88ml(7.5밀리몰)의 테트라메틸 실리케이트를 사용하는 것만 제외하고 고체 촉매 성분(A)를 제조한다. 고체 촉매 성분(A)는 5.1중량%의 티탄을 함유한다.

중합 : -

생성된 고체 티탄 촉매 성분(A)를 사용하여 실시예 15와 같은 방법으로 프로필렌을 중합한다. 결과는 표 8과 같다.

[실시예 37]

고체 티탄 촉매 성분(A)의 제조 : -

1.11g(7.5밀리몰)의 프탈산 무수물 대신 0.99ml(7.5밀리몰)의 n-부틸 셀로솔브를 사용하는 것만 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 고체 촉매 성분(A)를 제조한다. 생성된 고체 촉매 성분(A)는 5.5중량%의 티탄을 함유한다.

중합 : -

생성된 고체 촉매 성분(A)를 사용하여 실시예 15와 같은 방법으로 프로필렌을 중합한다. 결과는 표 8에 나타나 있다.

[실시예 38]

고체 티탄 촉매 성분(A)의 제조 : -

1.1g(7.5밀리몰)의 프탈산 무수물 대신 4.86ml(20밀리몰)의 2-에틸헥실 벤조에이트를 사용하는 것만 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 고체 촉매 성분(A)를 제조한다. 생성된 촉매 성분(A)는 3.1중량%의 타탄을 함유한다.

중합 : -

생성된 티탄 촉매 성분(A)를 사용하여 실시예 15와 같은 방법으로 프로필렌을 중합한다. 결과는 표8과 같다.

[표 8]

실시예	활성 (g-PP/mmol Ti)	Ⅱ (%)	MI	벌크밀도 (g/ml)	입도분포(중량%) >1190μ	>840μ	>420μ	>250μ	>177μ	>105μ	>44μ	44μ>
30	23,200	97.6	8.1	0.43	0	0	0	4.7	56.8	38.2	0.3	0
31	25,400	97.4	4.1	0.40	0	0	0	5.0	79.4	15.2	0.4	0
32	17,700	97.8	2.4	0.35	0	0	0.4	94.8	3.8	1.0	0	0
33	25,100	97.3	3.1	0.43	0	0	0	0.3	4.4	59.7	35.6	0
34	31,100	97.3	3.2	0.37	0	0	0	10.2	48.1	41.3	0.4	0
35	16,300	98.1	1.9	0.37	0	0.2	0.8	8.9	81.3	8.6	0.2	0
36	8,400	97.5	6.8	0.44	0	0	0	0.6	2.8	56.4	40.2	0
37	17,100	96.6	1.5	0.36	0	0	0.3	5.1	52.4	40.9	1.3	0
38	22,400	97.7	5.5	0.41	0	0.3	50.9	48.5	0.3	0	0	0

[실시예 39]

2ℓ 의 오오토클레이브를 750ml의 정제 헥산으로 채우고, 실온의 프로필렌 분위기 중에서, 2.51밀리몰의 트리에틸 알루미늄, 0.15밀리몰의 페닐트리에톡시실란 및 티탄 원자로서 계산된 실시예 1기재의 촉매 성분 A 0.015밀리몰을 오오토클레이브에 도입한다. 100ml의 수소를 도입한 후, 온도를 60℃까지 상승시킨다. 중합계의 온도가 60℃에 도달했을 때, 8.1몰%의 에틸렌을 함유하는 프로필렌 및 에틸렌의 기체 혼합물을 오오토클레이브에 도입하고 2kg/㎠.G의 중합 압력하 2시간 동안 유지한다. 중합후, 생성된 중합체를 함유하는 슬러리를 백색 분말상의 중합체와 액체층으로 분리하기 위하여 여과한다. 건조시킨 후, 수득된 백색 분말상 중합체의 양은 273.2g이었다. 중합체는 6.9의 MI 및 0.37g/ml의 밀도를 갖는다. 그의 IR스펙트럼을 측정함으로써, 백색 분말상 중합체는 분리된 에틸렌 5.0몰%를 함유함을 알 수 있다. DSC에 의하여 이 중합체의 융점(Tm)은 135℃로 측정된다. 액체층을 농축하면 14.8g의 용매 가용성 중합체가 생성된다. 그러므로, 활성은 19200 gPP/mmoleTi이며, 중합체의 수율은 94.9%이다.

[실시예 40~47]

촉매 성분(A)의 제조 : -

2.68ml의 디이소부틸 프탈레이트 대신 표 9에 나타나 있는 화합물 각 12.5밀리몰을 가하는 것만 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 촉매 성분(A)를 제조한다.

중합 : -

상기와 같이 제조된 촉매 성분(A)를 사용하는 것만 제외하고 실시예 15와 같은 방법으로 프로필렌을 중합한다. 결과는 표 9와 같다.

[표 9]

실시예	폴리카르복실산 에스테르	활성 (g-PP/mmole Ti)	Ⅱ(%)	MI	벌크밀도
40	디—n—펜틸 프탈레이트	25,900	96.4	3.1	0.43
41	모노에틸 프탈레이트	19,600	93.1	10.1	0.42
42	디페닐 프탈레이트	23,900	95.1	2.9	0.42
43	디—2—에틸헥실프탈레이트	24,200	96.1	8.5	0.42
44	디에틸 페닐말로네이트	20,700	92.9	3.9	0.41
45	디—2—에틸헥실말레에이트	19,500	95.1	4.8	0.41
46	디에틸 1,2—시클로헥산 디카르복실레이트	23,400	93.1	12.1	0.40
47	1,2—디아세톡시벤젠	21,300	92.8	5.4	0.41

[실시예 48]

촉매 성분(A)의 제조 : -

부틸 마그네슘 클로라이드와 사염화 규소와의 반응에 의하여 형성된 고상물 50밀리몰, 25ml의 데칸 및 23.4ml의 2-에틸헥실 알코올을 130℃에서 2시간동안 가열하여 균일한 용액을 만든다. 그런다음, 1.11g의 프탈산 무수물을 가하고 동온도에서 1시간 동안 반응시켜 균일한 용액을 만든다. 용액을 실

시예 1과 같은 방법으로 조작하여 촉매 성분(A)를 얻는다.

중합 : -

싱기와 같이 제조된 촉매 성분(A)를 사용하는 것만 제외하고 실시예 15와 같은 방법으로 프로필렌을 중합한다. 결과는 표 10과 같다.

[실시예 49]

촉매-성분(A)의 제조 : -

디에톡시 마그네슘(5.73g), 23.4ml의 2-에틸헥실 알코올 및 50ml의 데칸을 염화 수소 존재하 130℃에서 3시간 동안 반응시킨다. 생성된 균일한 용액에 프탈산 무수물(1.11g)을 가하고, 동온도에서 1시간동안 더 반응을 시킨다. 생성된 균일한 용액을 실시예 1과 같은 방법으로 조작하여 촉매성분(A)를 형성한다.

중합 : -

상술한 바와같이 제조된 촉매 성분(A)를 사용하는 것만 제외하고 실시예 15와 같은 방법으로 프로필렌을 중합한다. 결과는 표 10에 나타나 있다.

[표 10]

실 시 예	마 그 네 슘 화 합 물	활 성 (g-PP/ mmole Ti)	Ⅱ(%)	MI	벌크밀도
48	C_4H_9MgCl	21,300	94.9	2.9	0.41
49	디에톡시 마그네슘	18,100	95.1	8.3	0.42

[실시예 59 및 51]

촉매 성분(A)의 제조 : -

2-에틸헥실 알코올 대신 표 11에 나타나 있는 각 화합물을 사용하는 것만 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 촉매 성분(A)를 제조한다.

중합 : -

상기와 같이 제조된 촉매 성분(A)를 사용하는 것만 제외하고 실시예 15와 같은 방법으로 프로필렌을 중합한다. 결과는 표 11에 나타나 있다.

[표 11]

실 시 예	화 합 물	활 성 (g-pp/ mmole-Ti)	Ⅱ(%)	MI	벌크밀도
50	올레일 알코올	19,300	96.1	5.4	0.43
51	n—부틸셀로솔브	24,100	94.8	10.2	0.42

[실시예 52]

2ℓ 의 오오토클레이브를 1000ml의 정제헥산으로 채운다음, 1.0밀리몰의 트리이소부틸 알루미늄, 0.05밀리몰의 페닐트리에톡시실란 및 티탄 원자로서 계산된 실시예 1기재의 촉매성분(A) 0.02밀리몰을 오오토클레이브에 도입한다. 오오토클레이브를 밀폐계로 유지한 다음 온도를 80℃까지 상승시킨다. 80℃에서, 수소로 압력을 3kg/㎠ -G까지 올리고, 전체압을 8kg/㎠ -G로 조절하기 위하여 에틸렌을 더 도입시킨다. 온도를 90℃로 2시간 동안 유지시킨다. 에틸렌을 도입한 후 2시간 후에, 에틸렌 도입을 중지시키고 오오토클레이브를 급냉시킨다.

중합후, 생성된 중합체를 함유하는 슬러리를 여과하여, 백색분말상 중합체를 수집한다. 건조 후 백색 분말상 중합체의 수득량은 316g이다. 0.39g/ml의 밀도 및 5.1의 MI를 갖는다. 그의 입도 분포는 표 12에 나타난 바와같이 매우 양호하다. 백색 분말상 중합체의 분자량 분포는 겔 침투 크로마토그래피에 의하여 측정되며, Mw/Mn은 3.9임이 밝혀진다.

[표 12]

>1190μ	>840μ	>420μ	>250μ	>177μ	>105μ	>44μ	44μ>
0	0.3	6.8	90.5	2.3	0.1	0	0

[실시예 53]

질소로 깨끗이 한 2ℓ 의 오오토클레이브를 1000ml의 4-메틸펜텐-1, 1.0밀리몰의 트리에틸 알루미늄, 0.7밀리몰의 디페닐디메톡시실란 및 티탄 원자로서 계산된 실시예 1과 같이 제조된 0.02밀리몰의 촉매 성분(A)로 채운다음, 오오토클레이브의 촉매 도입 구멍을 막는다. 수소(50ml)를 도입한다. 오오토클레이브 중의 내용물을 60℃까지 가열한 다음 이 온도에서 2시간 동안 유지한다. 2시간 경과한 후, 오오토클레이브를 급냉한다.

중합후, 생성된 중합체를 함유하는 슬러리를 여과하여 백색 분말상 중합체 및 액상으로 분리한다. 건조시킨 후의 백색 분말상 중합체의 수득량은 213.2g이다. 이 중합체는 0.31g/ml의 밀도 및 5.5의 고유점도 〔η〕를 갖는다. 액상을 농축하면 3.1g의 용매 가용성 중합체가 수득된다. 따라서, 활성은 10800g중합체/밀리몰-Ti이며 중합체의 수율은 98.6중량%이다.

[실시예 51]

질소로 깨끗이한 2ℓ 이 오오토클레이브를 1ℓ (580g)의 정제 부텐-1로 채우고 0℃에서 1.0밀리몰의 트리에틸 알루미늄, 0.7밀리몰의 디페닐디메톡시실란 및 티탄 원자로서 계산된 실시예 1에서 제조된 0.02밀리몰의 촉매 성분(A)를 오오토클레이브에 도입한다. 오오토클레이브의 촉매 공급 구멍을 막는다. 수소(300ml)를 도입한다. 오오토클레이브의 내용물을 35℃로 가열하고 이 온도로 2시간 동안 유지한다. 2시간 경과한 후, 중합을 중지시키기 위하여 10ml의 에탄올을 가한다. 반응하지 않은 부텐-1을 오오토클레이브로로 부터 방출시킨다. 생성된 백색 분말상 물질을 건조시키고, 그의 양을 측정한다. 263g이다. 중합체는 96.5%의 비등 n-헵탄 추출 잔류물을 갖는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기의 성분(A), (B) 및 (C)로 이루어진 촉매계 존재하 올레핀 상호간에 또는 디엔과 함께 올레핀을 중합하거나 또는 올레핀을 공중합 함을 특징으로 하는 올레핀 중합체 또는 공중합체의 제조방법 : (A) 폴리카르복실산의 에스테르 및 폴리히드록시 화합물의 에스테르로 부터 선택된 에스테르, 마그네슘, 티탄 및 할로겐을 포함하고; 고체 생성물을 형성하기 위해, 마그네슘 화합물의 액체 탄화수소 용액을 (i)액체 상태의 티탄 화합물(ii)과 접촉시키거나 또는 먼저 마그네슘 화합물(i) 및 티탄 화합물(ii)의 액체 탄화 수소 용액을 제조한 다음 이들로부터 고체 생성물을 형성하므로써 수득되고, 고체 생성물을 형성하는 상기 반응이 모노카르 복실산 에스테르, 지방족 카르복실산, 카르복실산무수물, 케톤류, 지방족 에테르류, 지방족 탄산염, 알콕시기-포함 알코올류, 아릴옥시기-포함알코올류, Si-O-C결합을 갖는 유기 규소 화합물 및 P-O-C 결합을 갖는 유기인 화합물로 이루어진 군으로 부터 선택된 하나 이상의 전자공여체(D)존재하, 그리고 고체 생성물의 형성도중 또는 후에 고체 생성물을 폴리카르복실산의 에스테르 및 폴리 히드록시 화합물의 에스테르로 이루어진 군으로 부터 선택된 에스테르(E)와 접촉시켜 얻어진 고체 티탄 촉매 성분.

(B) 주기율표의 I~II 족의 근속으로 이루어진 군으로 부터 선택된 금속의 유기금속 화합물 및 (C) Si-O-C 결합 또는 Si-N-C결합을 갖는 유기 규소 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서, 마그네슘 화합물(i)이 환원 능력을 갖지 않는 마그네슘 화합물임을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 티탄 화합물(ii)이 하기식의 4가 티탄 화합물임을 특징으로 하는 방법.

$Ti(OR)_gX_{4-g}$

(상기식에서, R은 탄화수소기를 나타내고, X는 할로겐원자를 나타내고 g는 $0 \leqq g \leqq 4$로 표시되는 수이다)

청구항 4

제1항에 있어서, 폴리카르복실산의 상기 에스테르(E)가 C_5~C_{30} 지방족 폴리카르복실산 에스테르, C_{10}~C_{30} 지환족 폴리카르복실산 에스테르, C_{10}~C_{30} 방향족 폴리카르복실산 에스테르 및 C_8~C_{30} 복소환 폴리카르복실산 에스테르로 이루어진 군으로 부터 선택된 일원임을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 폴리히드록시 화합물의 상기 에스테르가 C_6~C_{16} 방향족 폴리히드록시 화합물과 C_1~C_{12} 지방족 카르복실산 사이에 형성된 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 일원임을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 전자공여체(D)가 C_1~C_{20} 모노카르복실산 에스테르, C_1~C_{20} 지방족 카르복실산, C_4~C_{20} 카르복실산무수물, C_5~C_{20} 켄톤류, C_2~C_{16} 지방족 에테르류, C_5~C_{20} 지방족 탄산염류, C_5~C_{20}알콕시기-포함알코올류, C_5~C_{20} 아릴옥시기-포함알코올류, 유기기가 1~10개의 탄소원자를 갖는 Si-O-C결합을 갖는 유기 규소 화합물, 및 유기기가 1~10개의 탄소원자를 갖는 P-O-C 결합을 갖는 유기인 화합물로 이루어진 군으로 부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 유기 금속 화합물 (B)이 유기알루미늄 화합물임을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 유기 금속 화합물 (C)이 하기식의 화합물임을 특징으로 하는 방법.

$R_nSi(OR^1)_{4-n}$

(상기식에서, R은 C_1～C_{10} 알킬기, C_5～C_{12} 시클로 알킬기, C_6～C_{20} 아릴기, C_1～C_{10} 알케닐기, C_1～C_{10}할로알킬기 및 C_1～C_{10} 아미노기로 이루어진 군으로 부터 선택된 일원을 나타내고, R^1 은 C_1～C_{10} 알킬기, C_5～C_{12} 시클로 알킬기, C_6～C_{20} 알릴기, C_1～C_{10} 알케닐기 및 C_2～C_{16} 알콕시알킬기로 이루어진 군으로 부터 선택된 일원을 나타내고, n은 $0 \leqq n \leqq 3$으로 표시되는 수이고, n R기 또는 $(4-n)OR^1$ 기는 동일하거나 또는 상이해도 무방함).

청구항 9

제1항에 있어서, 올레핀이 C_2～C_{10}올레핀임을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 중합이 약 20～약 200℃의 온도 및 대기압～약 100kg/㎠의 압력에서 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 중합반응이 액상반응의 경우 액상 반응 매질 1ℓ 당, 기상 반응의 경우 반응 대역의 부피1ℓ 당, 성분(A)는 티탄 화합물로서 계산된 0.0001～1 밀리몰의 양으로; 성분 (B)는 성분(A)중의 티탄원자의 몰당 그안의 금속원자로서 1～2000몰의 양으로; 그리고 성분 (C)는 성분(B)중의 금속 원자의 몰당 그안의 규소 화합물로서 0.001～10몰의 양으로 사용되는 것과 같은 정량적인 조건하 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

올레핀류의 중합반응 또는 올레핀류 상호간에 또는 올레핀류와 디엔류의 공중압 반응에 사용하기 위해, 폴리카르복실산의 에스테르 및 폴리히드록시 화합물의 에스테르로 이루어진 군으로 부터 선택된 에스테르, 마그네슘, 티탄 및 할로겐을 함유하고, 고체 생성물을 형성하기 위하여 마그네슘 화합물의 액체 탄화 수소 용액(i)을 액체상태의 티탄 화합물(ii)과 접촉시키거나 또는 먼저 마그네슘 화합물(i) 및 티탄 화합물(ii)의 액체 탄화수소 용액을 제조한 다음 이들로 부터 고체 생성물을 접촉시킴으로써 수득되고, 고체 생성물을 형성하는 상기 반응은 모노카르 복실산 에스테르, 지방족 카르복실산, 카르복실산 무수물, 케톤, 지방족 에테르, 지방족 탄산염, 알콕시기-함유하는 알코올, 아릴옥시기-함유하는 알코올, Si-O-C 결합을 갖는 유기 규소 화합물 및 P-O-C 결합을 갖는 유기인 화합물로 이루어진 군으로 부터 선택된 하나 이상의 전자 공여체(D)존재하 수행되며, 고체 생성물을 형성하는 동안 또는 후에, 고체 생성물을 폴리카르복실산의 에스테르 및 폴리히드록시 화합물의 에스테르로 부터 선택된 에스테르(E)와 접촉시켜 얻어진 고체 티탄 촉매 성분, (B) 주기율표의 I～II 족의 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속의 유기 금속 화합물, 및 (C) Si-O-C 결합 또는 Si-N-C결합을 갖는 유기 규소 화합물로 이루어짐을 특징으로 하는 촉매 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 마그네슘/티탄 원자비가 약 2～약 100이고, 할로겐/티탄 원자비가 약 4～약 100이고, 그리고 전자공여체/티탄 몰비가 약 0.01～약 100임을 특징으로 하는 촉매 조성물.