

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C08F 4/16

(11) 공개번호 특2001-0030921
(43) 공개일자 2001년04월16일

(21) 출원번호	10-2000-7003619	(87) 국제공개번호	W0 2000/08065
(22) 출원일자	2000년04월03일	(87) 국제공개일자	2000년02월17일
번역문제출일자	2000년04월03일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1999/05356		
(86) 국제출원출원일자	1999년07월23일		
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 오스트레일리아 브라질 캐나다 중국 헝가리 이스라엘 인 도 일본 대한민국 멕시코 러시아 싱가포르 미국 남아프리카		
(30) 우선권주장	MI98A001823 1998년08월03일 이탈리아(IT)		
(71) 출원인	바셀 테크놀로지 캄파니 비이브이 간디 지오프레이 에이치. 네덜란드왕국 호프도르프 2132 엠에스 호크스티인 66		
(72) 발명자	장본리시오 이탈리아아이-20129밀라노비아벨리니오63 사체티마리오 이탈리아아이-44100페라라비아알레크라스노다르138 비팔레지아니 이탈리아아이-44100페라라비아폴비오테스띠22		
(74) 대리인	특허법인코리아나 이윤민, 특허법인코리아나 이철		

심사청구 : 없음

(54) 올레핀 중합용의 예비 중합된 촉매 성분

요약

화합식 $Ti(OR)_nX_y$ (식 중, n 은 티탄의 원자가이고, y 는 1 내지 n 의 수임) 의 Ti 화합물을 다공도가 0.3 cc/g 초과이고 고�형 촉매 성분 1 g 당 0.5 내지 100 g 의 중합체를 함유하는 예비 중합체와 접촉시켜 수득되는 올레핀의 중합용 촉매 성분으로서, 상기 예비 중합체는 30 nm 미만의 평균 미소 결정 크기를 갖는 Mg 이할로겐화물상에 지지된 Ti, Zr 및 Hf 화합물을 함유하는 촉매의 존재하에 올레핀 또는 디올레핀을 (공)중합하여 수득되는 촉매 성분.

명세서

본 발명은 올레핀 $CH_2=CHR$ (식 중, R 은 수소, 또는 탄소수 1 내지 12 의 탄화수소 라디칼임) 의 중합용 촉매 성분, 이로부터 수득한 촉매 및 상기 올레핀의 중합에서의 이들의 용도에 관한 것이다.

특히, 본 발명의 촉매 성분은 기체상, 슬러리 또는 벌크 (공)중합 공정을 이용한 결정성 프로필렌 (공)중합체의 제조에 매우 적합하다.

올레핀, 특히 프로필렌 중합용의 고수율 촉매 성분이 업계에 공지되어 있다. 이들은 일반적으로 마그네슘 이할로겐화물에 티탄 화합물 및 선택성 조절제로서 전자공여체 화합물을 지지시켜 수득된다. 상기 촉매 성분은 이어서 알루미늄 알킬 및, 임의로 프로필렌의 입체 특이성 중합 중 다른 (외부) 전자공여체 화합물과 함께 사용된다. 사용된 전자공여체의 종류에 따라, 중합체의 입체 균일성이 변할 수 있다. 그러나, 흥미있는 입체 특이적 촉매는, 크실렌 불용성으로 표현되는 이소택틱 지수가 90 % 초과인 폴리프로필렌 (공)중합체를 생성할 수 있어야 한다.

이러한 촉매 성분 및 이로부터 수득한 촉매는 액체상 (슬러리 또는 벌크) 및 기체상 모두에서 작동하는 프로필렌의 (공)중합을 위해 플랜트에서 주로 사용된다. 그러나, 이러한 촉매 성분의 사용은 완전히 만족스럽지는 않다. 실제로, 불균일한 형태의 중합체, 특히 파인 (fine) 의 형성 및 낮은 벌크 밀도와 같은 문제가, 상기와 같은 촉매 성분으로 플랜트가 작동하는 경우 나타난다.

상기와 같은 문제를 해결하기 위해, 촉매 성분은 종종 조절된 조건하에 예비 중합되어, 우수한 형태를 갖는 예비 중합된 촉매를 생성한다. 예비 중합 후에, 촉매는 중합 조건하에 파손되는 경향이 감소되도록 이들의 내성이 증가한다. 그 결과, 파인의 형성은 감소하고, 슬러리 또는 기체상에서의 주요 중합 공정은 부드럽게 수행될 수 있고, 높은 벌크 밀도를 갖는 최종 중합체가 생성된다.

그러나, 상기 방법과 관련된 가능한 단점 중 하나는 공급된 촉매 1 g 당 수득된 중합체의 양으로 표시되는 활성의 저하이다. 즉, 촉매 자체의 활성 (촉매에 함유된 염화마그네슘으로 표시됨) 이 동일 수준으로 유지되더라도, 예비 중합체/촉매계에 대한 활성은 예비 중합체 내의 촉매의 희석 효과로 인해 감소된다. 예비 중합의 정도에 따라, 활성의 손실은 상당할 수 있다. 이는, 만족할 만한 수율을 얻기 위해 많은 양의 예비 중합체/촉매계가 반응기에 도입되어야 한다는 것을 의미한다. 따라서, 상기 단점이 없거나 최소화된 예비 중합 촉매 성분을 갖는 것이 중요하다.

국제 특허 출원 W095/26369 에서, 마그네슘 이할로겐화물상에 지지된 Ti 화합물을 함유하는 촉매 성분의 예비 중합으로 수득한 예비 중합체를 특히 지르코노센 계열로부터 선택된 메탈로센 화합물과 접촉시킨다. 생성된 촉매는 함유된 염화마그네슘에 대해 우수한 활성을 나타내지만, 예비 중합체/촉매계를 고려한다면 수율은 다소 낮다. 모든 경우에, 메탈로센 화합물로 처리한 이후 수득된 촉매는 최초의 통상적인 지글러-나타 촉매와 특성이 상이하여, 수득된 중합체 역시 매우 좁은 분자량 분포와 같은 메탈로센 촉매의 사용과 관련된 대표적 특징을 나타낸다. 그 결과, 상기 인용된 특허 출원에 나타난 중합 결과는 예비 중합체에 함유된 최초 촉매계의 가능한 활성에 대해서 유용한 교시를 제공하지 않는다.

유럽 특허 출원 EP-A-604401 은 마그네슘 이할로겐화물상에 지지된 전자공여체 화합물 및 티탄 화합물을 함유하는 촉매 성분을 우선 선형 올레핀과, 이어서 비선형 올레핀과 예비 중합하여, 예비 중합체로서 선형 올레핀/비선형 올레핀 공중합체를 제조하는 용액을 제안하였다. 상기 수득한 예비 중합체/촉매계는 추가로 Ti 화합물, 특히 $TiCl_4$ 와 접촉하고, 임의로는 전자공여체 화합물과도 접촉하여 최종 촉매 성분을 수득한다. 그러나 수득된 예비 중합체/촉매계는, 활성이 예비 중합체/공급된 촉매 1 g 당 생성된 중합체의 Kg 로서 계산되는 경우, 중합 예에서 관찰된 활성의 감소가 항상 예비 중합체 내의 촉매 성분의 희석에 비례하기 때문에 문제점을 해결하지 못한다. 즉, 예비 중합체의 양이 총 예비 중합체/촉매계의 약 50 % 인 경우 (EP604401 의 표 2 참조), 중합 시험의 활성은 예비 중합되지 않은 촉매의 활성의 대략 절반이다. 이는, EP604401 에 따르면, 예비 중합 단계 및 추가의 티탄화 처리가 촉매 자체의 활성을 개선시키지 못했다는 것을 의미한다.

화합식 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ (식 중, R 은 탄소수 1 내지 18 의, 알킬, 이소알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼, 바람직하게는 탄소수 1 내지 8 의, 알킬, 이소알킬 또는 시클로알킬 라디칼, 더욱 바람직하게는 n-부틸 또는 이소프로필이고, X 는 할로겐 원자, 바람직하게는 염소 또는 브롬 원자이고, n 은 티탄의 원자이고, y 는 1 내지 n 의 수임) 의 Ti 화합물을 다공도가 0.3 cc/g 초과 (Hg 법으로 측정) 이고 고�형 촉매 성분 1 g 당 0.5 내지 100 g 의 중합체를 함유하는 예비 중합체와 접촉시켜 수득한 생성물인 개선된 활성을 갖는 촉매 성분으로서, 상기 예비 중합체는 상기 화학식 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ 의 Ti 화합물, 바나듐 할로겐화물, 할로알루미늄 및 바나듐 할로겐화물, 하나 이상의 π -금속 결합을 갖는 Ti, Zr 및 Hf 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 전이 금속 화합물을 갖는 고�형 성분을 함유하는 촉매의 존재하에 (공)중합가능한 디올레핀 또는 올레핀을 (공)중합시켜 수득되며, 상기 전이 금속 화합물은 30 nm 미만의 평균 미소 결정 크기를 갖는 Mg 이할로겐화물상에 지지된 촉매 성분을 뜻밖으로 발견하였다.

예비 중합체의 다공도는 바람직하게는 0.4 cc/g 초과, 더욱 바람직하게는 0.5 cc/g 초과이다. 본 발명에 있어서, 예비 중합체에 대해 언급된 (Hg) 다공도는 하기에 설명된 수는 세공 측정기로 측정되고 반경 75,000 Å 이하의 세공으로 인한 다공도를 의미한다.

예비 중합체의 양은 중합체의 제조에 사용된 고�형 촉매 성분 1 g 당 1 내지 50, 바람직하게는 2 내지 30 g 이 바람직하다.

상기 및 하기 사용된 "예비 중합체" 라는 용어는 중합체/고형 촉매 성분의 중량비가 100 이하가 되도록 하는 조건하에서 제조한 중합체를 의미한다. 예비 중합체를 제조하는데 사용된 촉매는, 하기의 프로필렌 또는 에틸렌 일반 중합 조건하에 고�형 촉매 성분 1 g 당 1 Kg 초과 수율을 제공할 수 있다.

지글러-나타 촉매의 지지체로서 활성 형태로 사용되는 마그네슘 할로겐화물, 바람직하게는 $MgCl_2$ 는 잘 공지되어 있다. 활성 마그네슘 할로겐화물은 X-선 회절법으로 측정하여 30 nm 미만의 평균 미소 결정 크기를 갖는 것들이며, 특히 바람직한 것은 평균 미소 결정 크기가 15 nm 미만인 것들이다. 특히 바람직한 염화마그네슘은 비활성 클로라이드의 스펙트럼에서 나타나는 가장 강한 회절선의 강도가 감소하는 X-선 스펙트럼을 특징으로 하는 것들이며, 더욱 강한 선에 대해 낮은 각으로 이동하는 최대 강도를 갖는 할로(halo)로 대체된다.

예비 중합체의 제조에 사용되는 고�형 촉매 성분의 제조는 몇 가지 방법에 따라 수행될 수 있다. 바람직한 방법은 이들의 특별한 물리적 성질로 인해 촉매 성분이 예비 중합 단계 도중 다공성 예비 중합체를 직접 제조할 수 있는 방법이다. 바람직한 방법의 하나에 있어서, 고�형 촉매 성분은 상기 화학식 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ 의 티탄 화합물, 바람직하게는 $TiCl_4$ 를 화학식 $MgCl_2 \cdot pROH$ (식 중, p 는 0, 1 내지 6 의 수이고, R 은 탄화수소 라디칼, 적합하게는 탄소수 1 내지 18, 바람직하게는 탄소수 1 내지 8, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 내지 4 의, 알킬, 이소알킬 또는 시클로알킬 라디칼임) 의 부가물과 반응시켜 제조한다. 부가물은 상기 화학식 ROH 의 알콜과 염화마그네슘을, 부가물과 혼화가능한 비활성 탄화수소의 존재하에 혼합하고, 부가물의 용융 온도에서 교반 조건하에 작업하여 적절하게 제조할 수 있다. 이어서, 에멀션을 재빨리 급냉하여 부가물을 구형 입자의 형태로 고형화시킨다. 상기 방법에 따라 제조한 구형 부가물의 예가 USP 4,399,054 및 USP 4,469,648 에 기재되어 있다. 상기 수득한 부가물은 직접적으로 Ti 화합물과 반응하거나, 미리 열 소질 탈알콜화 (80 내지 130 °C) 를 수행하여 알콜의 물수가 일반적으로 3 미만, 바람직하게는 0.1 내지 2.5 인 부가물을 수득할 수 있다. Ti 화합물과의 반응은, 예를 들어 (탈알콜화된 또는 자체의) 부가물을 차가운 $TiCl_4$ (일반적으로 0 °C) 중에 현탁시키고, 혼합물을 80 내지 130 °C 로 가열하고, 상기 온도에서 0.5 내지 2 시간 동안 유지하여 수행될 수 있다. $TiCl_4$ 과의 처리는 1 회 이상 수행될 수 있다. 입체 특이적 촉매를 제조하려는 경우에, 내부 전자공여체 화합물이 $TiCl_4$ 과의 처리 도중 첨가된다. 전자공여체 화합물과의 처리는 1 회 이상 반복될 수

있다.

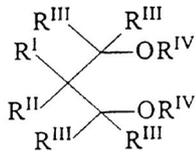
상기 일반적인 공정에 따른 구형 촉매 성분의 제조는 예를 들어 USP 4,399,054, EP-A-395083, EP-A-553805, W098/44001 에 기술되어있다.

또다른 구현예에 따르면, 먼저 $MgCl_2 \cdot pR^i$ 부가물을 상기 기술된 과정에 따라 탈알콜화시키고, 계속해서 알콜을 제거할 수 있는 반응성 화합물과 접촉시킨다. 적합한 반응성 화합물은, 예를 들어 Al-알킬 화합물 또는 $SiCl_4$ 이다. 이어서 상기 수득된 부가물을 티탄 화합물과 반응시켜 최종 고품 촉매 성분을 수득한다. 상기 과정에 따른 구형 촉매 성분의 제조는 EP-A-553806 및 EP-A-601525 에 기재되어 있다.

일반적으로, 상기 기재된 방법에 따라 수득된 고품 촉매 성분은 20 내지 $500 \text{ m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 50 내지 $400 \text{ m}^2/\text{g}$, 더욱 바람직하게는 100 내지 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적 (B.E.T 법으로 측정); $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 초과, 바람직하게는 0.2 내지 $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 총 다공도 (B.E.T 법으로 측정) 를 갖는다. $10,000 \text{ \AA}$ 이하의 세공으로 인한 다공도 (Hg 법으로 측정) 는 일반적으로 0.3 내지 $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$, 바람직하게는 0.45 내지 $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이다.

상기 설명된 대로, 입체 특이적 촉매를 원하는 경우, 전자공여체 화합물이 고품 촉매 성분의 제조에 사용된다. 이른바 내부 전자공여체 화합물은 에스테르, 에테르, 아민 및 케톤으로부터 선택될 수 있다. 상기 화합물은 모노카르복실산, 예를 들어 벤조산, 또는 폴리카르복실산, 예를 들어 프탈산 또는 말론산의, 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 에스테르로부터 바람직하게 선택되고, 상기 알킬, 시클로알킬 또는 아릴기는 탄소수가 1 내지 18 이다. 바람직한 전자공여체 화합물의 예는 메틸 벤조에이트, 에틸 벤조에이트, 디이소부틸 프탈레이트, 디-n-헥실 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트, 디네오펜틸 프탈레이트이다. 또한, 전자공여체 화합물은 하기 화학식 I 의 1,3-디에테르로부터 적합하게 선택될 수도 있다:

화학식 I



[식 중, R^I 및 R^{II} 는 동일하거나 상이하며, 수소, 또는 하나 이상의 고리형 구조를 형성할 수도 있는 직쇄형 또는 측쇄형 C_1-C_{18} 탄화수소기이고; 서로 동일하거나 상이한 R^{III} 기들은 수소 또는 C_1-C_{18} 탄화수소기이고; 서로 동일하거나 상이한 R^{IV} 기들은 수소일 수 없다는 것을 제외하고는 R^{III} 와 동일한 의미를 가지고; R^I 내지 R^{IV} 기들의 각각은 할로겐, N, O, S 및 Si 로부터 선택된 헤테로 원자를 함유할 수 있다].

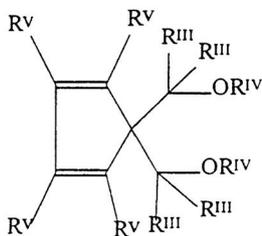
R^{III} 라디칼이 바람직하게는 수소인 반면, R^{IV} 는 바람직하게는 탄소수 1 내지 6 의 알킬 라디칼, 더욱 구체적으로는 메틸이다. 또한, R^I 이 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소프로필인 경우, R^{II} 는 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, tert-부틸, 이소펜틸, 2-에틸헥실, 시클로펜틸, 시클로헥실, 메틸시클로헥실, 페닐 또는 벤질일 수 있고; R^I 이 수소인 경우, R^{II} 는 에틸, 부틸, sec-부틸, tert-부틸, 2-에틸헥실, 시클로헥실, 디페닐메틸, p-클로로페닐, 1-나프틸, 1-데카히드로나프틸일 수 있고; R^I 및 R^{II} 는 동일할 수도 있고 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, tert-부틸, 네오펜틸, 페닐, 벤질, 시클로헥실, 시클로펜틸일 수 있다.

유리하게 사용될 수 있는 에테르의 특정 예에는 하기의 것들이 포함된다:

- 2-(2-에틸헥실)-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판,
- 2-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-sec-부틸-1,3-디메톡시프로판,
- 2-시클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2-페닐-1,3-디메톡시프로판,
- 2-tert-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-쿠밀-1,3-디메톡시프로판,
- 2-(2-페닐에틸)-1,3-디메톡시프로판,
- 2-(2-시클로헥실에틸)-1,3-디메톡시프로판,
- 2-(p-클로로페닐)-1,3-디메톡시프로판,
- 2-(디페닐메틸)-1,3-디메톡시프로판,
- 2-(1-나프틸)-1,3-디메톡시프로판,
- 2-(p-플루오로페닐)-1,3-디메톡시프로판,
- 2-(1-데카히드로나프틸)-1,3-디메톡시프로판,

- 2-(p-tert-부틸페닐)-1,3-디메톡시프로판,
 - 2,2-디시클로헥실-1,3-디메톡시프로판,
 - 2,2-디에틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디프로필-1,3-디메톡시프로판,
 - 2,2-디부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디에틸-1,3-디메톡시프로판,
 - 2,2-디시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-에틸-1,3-디메톡시프로판,
 - 2-메틸-2-프로필-1,3-디메톡시프로판,
 - 2-메틸-2-벤질-1,3-디메톡시프로판,
 - 2-메틸-2-페닐-1,3-디메톡시프로판,
 - 2-메틸-2-시클로헥실-1,3-디메톡시프로판,
 - 2-메틸-2-메틸시클로헥실-1,3-디메톡시프로판,
 - 2,2-비스(p-클로로페닐)-1,3-디메톡시프로판,
 - 2,2-비스(2-페닐에틸)-1,3-디메톡시프로판,
 - 2,2-비스(2-시클로헥실에틸)-1,3-디메톡시프로판,
 - 2-메틸-2-이소부틸-1,3-디메톡시프로판,
 - 2-메틸-2-(2-에틸헥실)-1,3-디메톡시프로판,
 - 2,2-비스(2-에틸헥실)-1,3-디메톡시프로판,
 - 2,2-비스(p-메틸페닐)-1,3-디메톡시프로판,
 - 2-메틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판,
 - 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디페닐-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디벤질-1,3-디메톡시프로판,
 - 2-이소프로필-2-시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판,
 - 2,2-비스(시클로헥실메틸)-1,3-디메톡시프로판,
 - 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-디부톡시프로판,
 - 2-이소부틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판,
 - 2,2-디-sec-부틸-1,3-디메톡시프로판,
 - 2,2-디-tert-부틸-1,3-디메톡시프로판,
 - 2,2-디네오펜틸-1,3-디메톡시프로판,
 - 2-이소프로필-2-이소펜틸-1,3-디메톡시프로판,
 - 2-페닐-2-벤질-1,3-디메톡시프로판,
 - 2-시클로헥실-2-시클로헥실메틸-1,3-디메톡시프로판.
- 하기 화학식 II 의 1,3-디에테르가 특히 바람직하다:

화학식 II

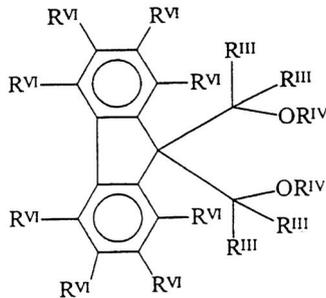


[식 중, 라디칼 R^{III} 및 R^{IV} 는 상기 설명된 것과 동일한 의미를 가지고, 서로 동일하거나 상이한 라디칼 R^V 는 수소; 할로겐, 바람직하게는 Cl 및 F; 직쇄형 또는 측쇄형 C₁-C₂₀ 알킬 라디칼; C₃-C₂₀ 시클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알크아릴 및 C₇-C₂₀ 아랄킬 라디칼로 구성된 군으로부터 선택되고, 두 개 이상의 R^V 라디칼은 서로 결합하여, 할로겐, 바람직하게는 Cl 및 F; 직쇄형 또는 측쇄형 C₁-C₂₀ 알킬 라디칼; C₃-C₂₀ 시클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알크아릴 및 C₇-C₂₀ 아랄킬 라디칼로 구성된 군으로부터 선택된 R^{VI} 라디

칼로 임의 치환된, 포화 또는 불포화 축합고리형 구조를 형성할 수 있고; 상기 라디칼 R^V 및 R^{VI} 은 탄소 또는 수소 원자, 또는 이 둘 모두에 대한 치환기로서 하나 이상의 헤테로 원자를 임의로 함유한다].

바람직하게는 화학식 I 및 II 의 1,3-디에테르에서, 모든 R^{III} 라디칼들이 수소이고, 모든 R^{IV} 라디칼이 메틸이다. 또한, 두 개 이상의 R^V 라디칼이 서로 결합하여, R^{VI} 라디칼로 임의 치환된 하나 이상의 축합고리 구조, 바람직하게는 벤젠 구조를 형성한 화학식 II 의 1,3-디에테르가 특히 바람직하다. 하기 화학식 III 의 화합물이 특히 바람직하다:

화학식 III



[식 중, 동일하거나 상이한 R^{VI} 라디칼들은 수소; 할로겐, 바람직하게는 Cl 및 F; 직쇄형 또는 측쇄형 C_1 - C_{20} 알킬 라디칼; 탄소 또는 수소 원자 또는 이 둘 모두에 대한 치환기로서, N, O, S, P, Si 및 할로겐, 특히 Cl 및 F 로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로 원자를 임의로 함유하는 C_3 - C_{20} 시클로알킬, C_6 - C_{20} 아릴, C_7 - C_{20} 알킬아릴 및 C_7 - C_{20} 아랄킬 라디칼이고; 라디칼 R^{III} 및 R^{IV} 는 상기 화학식 II 에 대해 정의한 바와 같다].

화학식 II 및 III 에 포함되는 화합물의 특정 예는 하기와 같다:

- 1,1-비스(메톡시메틸)시클로펜타디엔;
- 1,1-비스(메톡시메틸)-2,3,4,5-테트라메틸시클로펜타디엔;
- 1,1-비스(메톡시메틸)-2,3,4,5-테트라페닐시클로펜타디엔;
- 1,1-비스(메톡시메틸)-2,3,4,5-테트라플루오로시클로펜타디엔;
- 1,1-비스(메톡시메틸)-3,4-디시클로펜틸시클로펜타디엔;
- 1,1-비스(메톡시메틸)인덴;
- 1,1-비스(메톡시메틸)-2,3-디메틸인덴;
- 1,1-비스(메톡시메틸)-4,5,6,7-테트라히드로인덴;
- 1,1-비스(메톡시메틸)-2,3,6,7-테트라플루오로인덴;
- 1,1-비스(메톡시메틸)-4,7-디메틸인덴;
- 1,1-비스(메톡시메틸)-3,6-디메틸인덴;
- 1,1-비스(메톡시메틸)-4-페닐인덴;
- 1,1-비스(메톡시메틸)-4-페닐-2-메틸인덴;
- 1,1-비스(메톡시메틸)-4-시클로헥실인덴;
- 1,1-비스(메톡시메틸)-7-(3,3,3-트리플루오로프로필)인덴;
- 1,1-비스(메톡시메틸)-7-트리메틸실릴인덴;
- 1,1-비스(메톡시메틸)-7-트리플루오로메틸인덴;
- 1,1-비스(메톡시메틸)-4,7-디메틸-4,5,6,7-테트라히드로인덴;
- 1,1-비스(메톡시메틸)-7-메틸인덴;
- 1,1-비스(메톡시메틸)-7-시클로펜틸인덴;
- 1,1-비스(메톡시메틸)-7-이소프로필인덴;
- 1,1-비스(메톡시메틸)-7-시클로헥실인덴;
- 1,1-비스(메톡시메틸)-7-tert-부틸인덴;

- 1,1-비스(메톡시메틸)-7-tert-부틸-2-메틸인덴;
- 1,1-비스(메톡시메틸)-7-페닐인덴;
- 1,1-비스(메톡시메틸)-2-페닐인덴;
- 1,1-비스(메톡시메틸)-1H-벤즈[e]인덴;
- 1,1-비스(메톡시메틸)-1H-2-메틸벤즈[e]인덴;
- 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌;
- 9,9-비스(메톡시메틸)-2,3,6,7-테트라메틸플루오렌;
- 9,9-비스(메톡시메틸)-2,3,4,5,6,7-헥사플루오로플루오렌;
- 9,9-비스(메톡시메틸)-2,3-벤조플루오렌;
- 9,9-비스(메톡시메틸)-2,3,6,7-디벤조플루오렌;
- 9,9-비스(메톡시메틸)-2,7-디이소프로필플루오렌;
- 9,9-비스(메톡시메틸)-1,8-디클로로플루오렌;
- 9,9-비스(메톡시메틸)-2,7-디시클로펜틸플루오렌;
- 9,9-비스(메톡시메틸)-1,8-디플루오로플루오렌;
- 9,9-비스(메톡시메틸)-1,2,3,4-테트라히드로플루오렌;
- 9,9-비스(메톡시메틸)-1,2,3,4,5,6,7,8-옥타히드로플루오렌;
- 9,9-비스(메톡시메틸)-4-tert-부틸플루오렌.
- 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌이 가장 바람직하다.

본 발명의 촉매 성분을 제조하는데 사용되는 가장 바람직한 내부 전자공여체는 프탈산의 에스테르 및 상기 기재된 1,3-디에테르이다.

상기 기재된 제조 방법에서, 내부 전자공여체 화합물은 그대로, 혹은 다른 방법으로는 예를 들어 에스테르 반응 또는 에스테르 교환 반응과 같은 공지된 화학 반응에 의해 목적하는 전자공여체 화합물로 전환될 수 있는 적절한 전구체를 사용함으로써 그 자리에서 수득될 수 있다. 일반적으로, 내부 전자공여체 화합물은 $MgCl_2$ 에 대해 0.01 내지 1, 바람직하게는 0.05 내지 0.5의 몰비로 첨가된다.

예비 중합체를 제조하는데 사용되는 고형 촉매 성분은 또한, Ti, Zr 또는 Hf 메탈로센 화합물이 표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과이며, 다공도(BET)가 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 초과인 $MgCl_2$ 상에 지지된, WO 95/32995의 명세서에 따라 제조될 수도 있다.

상기에 설명한 바와 같이, 본래의 고형 촉매 성분을 이후 하나 이상의 올레핀 또는 디올레핀과 예비 중합하여 다공성 예비 중합체를 수득한다. 일반적으로, 예비 중합체는 제조될 최종 중합체와 동일한 성질을 가지지만, 바람직할 경우, 예비 중합체가 최종 중합체와 다른 성질을 가지고 있을 수도 있다. 이는 예를 들어 예비 중합체가 최종 생성물내에 균일하게 분산된 핵제로서 작용해야 할 경우일 수 있다.

예비 중합하는데 적합한 올레핀은 화학식 $CH_2=CHR$ (식 중, R은 수소 또는 C_1-C_{12} 알킬기 또는 아릴 라디칼임)의 것들이다. 바람직하게는 올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1 및 4-메틸-1-펜텐으로부터 선택된다. 에틸렌과 프로필렌이 특히 바람직하다.

바람직하게는 예비 중합체는 결정성 중합체, 특히 결정 함량이 높은 중합체를 수득하는 조건하에서 제조된다. 예를 들어 프로필렌을 예비 중합할 경우, 바람직한 폴리프로필렌은 DSC 법으로 측정된 용융 엔탈피가 70 J/g 초과가 되도록 하는 결정도를 가진 것들이다. 예비 중합은 일반적으로 알킬-알루미늄 화합물의 존재하에 수행된다. 알킬-Al 화합물(B)는 바람직하게는 트리메틸알루미늄(TEAL), 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄과 같은 트리알킬알루미늄 화합물 중에서 선택된다. 또한 트리알킬알루미늄과 알킬알루미늄 할로겐화물, 알킬알루미늄 수소화물 또는 알킬알루미늄 세스퀴클로라이드, 예컨대 $AlEt_2Cl$ 및 $Al_2Et_3Cl_3$ 의 혼합물을 사용할 수도 있다. Ti-할로겐 결합을 가진 Ti 화합물과 함께 사용할 경우, 올레핀 중합을 촉진할 수 있는 아연 디-알킬 화합물과 같은 알킬-Al 화합물과는 상이한 메탈로-알킬 화합물을 사용하는 것도 또한 가능하다.

촉매 성분이 Mg 이할로겐화물에 지지된 메탈로센 화합물을 함유할 경우, Al-알킬은 반복 단위 $-(R^1)_1-Al-O-$ (식 중, R^1 은 동일하거나 상이하며 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기임)를 함유하는 알루미늄산으로부터 적절하게 선택된다.

통상적으로 Al-알킬 화합물의 양은 Al/Ti 몰비가 1 내지 50이 되도록 사용된다. 본 발명에서, 특히 소량의 알킬-Al 화합물을 사용하여 상기 예비 중합을 수행하는 것이 특히 유리하다는 것이 밝혀졌다. 특히, 상기 양은 Al/Ti 몰비가 0.01 내지 10, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 5일 정도로 낮을 수 있다.

예비 중합단계 과정에서, 외부 공여체의 존재는 엄격히 필요하지는 않다. 그러나, Al/공여체 몰비가 0.1 내지 300, 바람직하게는 1 내지 50이 되는 양으로 사용될 수 있다. 외부 전자공여체 화합물은 상기 기재된 내부 공여체와 동일하거나 상이할 수 있다. 적절한 외부 전자공여체 화합물에는 규소 화합물, 에테르, 에스테르, 아민, 복소환 화합물, 특히 2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘, 케톤 및 상기 화학식

I 의 1,3-디에테르가 포함된다.

내부 공여체가 프탈레이트인 경우, 특히 사용하기에 바람직한 외부 공여체 화합물의 종류는 화학식 $R^5_a R^6_b Si(OR^7)_c$ (식 중, a 와 b 는 0 내지 2 의 정수이고, c 는 1 내지 3 의 정수이고, 합(a+b+c)는 4 이며, R^5 , R^6 및 R^7 은, 임의로 헤테로 원자를 함유하는 탄소수 1 내지 18 의, 알킬, 시클로알킬 또는 아릴라디칼임) 의 규소 화합물이다.

특히 바람직한 것은 a 가 1 이고, b 가 1 이고, c 가 2 이며, R^5 와 R^6 중 하나 이상이 임의로 헤테로 원자를 함유하는 탄소수 3 내지 10 의 측쇄형 알킬, 시클로알킬 또는 아릴기로부터 선택되며, R^7 이 C_1 - C_{10} 알킬기, 특히 메틸인 규소 화합물이다.

이와 같이 바람직한 규소 화합물의 예는, 메틸시클로hex실디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 메틸-tert-부틸디메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란, 2-에틸피페리디닐-2-tert-부틸디메톡시실란 및 1,1,1-트리플루오로프로필-2-에틸피페리디닐디메톡시실란이다. 또한, a 가 0 이고, c 가 3 이고, R^6 가 임의로 헤테로 원자를 함유하는 측쇄형 알킬 또는 시클로알킬기이고, R^7 이 메틸인 규소 화합물도 바람직하다.

그와 같이 바람직한 규소 화합물의 예는 시클로hex실트리메톡시실란, tert-부틸트리메톡시실란 및 테실트트리메톡시실란이다.

특히, 모노카르복실산의 에스테르, 예를 들어 벤조에이트가 내부 공여체로 사용되고, 또한 외부 공여체 화합물이 상기 종류로부터 선택될 경우, p-에톡시메틸 벤조에이트가 가장 바람직하다. 또한, 상기 공여체와 다른 공여체의 혼합물, 특히 규소 화합물의 종류로부터 선택된 것이 사용될 수 있다. 이 경우, 에틸시클로hex실디메톡시실란 및 디시클로펜틸디메톡시실란이 가장 바람직하다.

예비 중합은 통상적으로 80 °C 미만의 온도, 바람직하게는 -20 내지 60 °C 의 온도에서 액체상, (슬러리 또는 용액) 또는 기체상 중에서 수행될 수 있다. 또한, 특히 액체상 탄화수소로부터 선택된 액체 희석제 중에서 수행되는 것이 바람직하다. 이들 중, 펜탄, 헥산 및 헵탄이 바람직하다.

본 발명의 촉매 성분은 상기에 정의된 것과 같은 Ti 화합물과 상기 과정에 따라 제조된 예비 중합체를 접촉시킴으로써 이후 수득된다.

Ti 화합물은 통상의 조건, 즉 실온과 상압하에서 액체인 것이 바람직하다. Ti 화합물이 고체인 경우, 예비 중합체와 그로부터 수득된 촉매 성분에 대해 비활성이며, 가열 및/또는 $SiCl_4$ 또는 Al-알킬 화합물과 같은 화합물과의 화학 반응에 의해 Ti 화합물로부터 제거될 수 있는 적절한 용매 중에서 용액 상태로 사용된다.

바람직하게는 Ti 화합물은 할로겐화물로 구성된 군에서 선택되며, 그 중에서 $TiCl_4$ 의 사용이 특히 바람직하다.

예비 중합체와 Ti 화합물의 접촉은 예비 중합된 촉매 성분상에, Ti 를 기준으로 0.05% 이상의 Ti 화합물을 고정시키기에 적합한 조건하에서 수행된다. Ti 화합물은 80 °C 에서 2 시간 동안 헵탄에 의해 50 % 초과 정도로 추출되지 않을 경우, 예비 중합된 촉매 성분상에 고정된 것으로 간주된다. 접촉 단계에 의한 예비 중합된 촉매 성분상 고정된 Ti 화합물의 양은 Ti 를 기준으로 일반적으로 0.05 % 초과, 바람직하게는 0.2 % 초과이다.

특히, Ti 계 촉매 성분이 예비 중합체를 제조하는데 사용될 경우, 접촉 단계후의 Ti 화합물의 전체 양(Ti 를 기준으로 함)은 0.1 내지 5 %, 바람직하게는 0.15 내지 3 %, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 2.5 % 이다.

이 경우, 특히 유리한 것은 Mg 를 기준으로 50 내지 50,000 ppm 의 양으로 Mg 이할로겐화물을 함유하고, 예비 중합된 촉매 성분상에 고정된 Ti 의 총량이 0.01 내지 3, 바람직하게는 0.1 내지 2.5 의 Ti/Mg 중량비를 가지도록 하는 촉매 성분이다.

바람직한 방법 중 하나에 따라, 예비 중합체는 0.2 내지 2 시간동안 40 내지 120 °C, 바람직하게는 60 내지 90 °C 의 온도에서 과량의 순수한 $TiCl_4$ 과 반응시킨다. 처리 말기에, 과량의 $TiCl_4$ 는 고형 성분의 흡입 또는 여과에 의해 제거된다. 바람직하게는, $TiCl_4$ 과의 반응은 2 회 이상 수행된다. 또한, $TiCl_4$ 에 용해된 전자공여체 화합물의 존재하에서 상기 반응을 수행하는 것이 특히 바람직하다. 바람직하게는, 전자공여체 화합물은 적절한 내부 전자공여체 화합물로서 상기에 기재된 군으로부터 선택된다.

다른 방법에 따라, 상기 반응은 펜탄, 헥산, 헵탄, 톨루엔과 같은 적절한 탄화수소에 희석된 $TiCl_4$ 에 의해 수행된다. 또한, 이 경우, 내부 전자공여체 화합물의 사용이 바람직하다.

Ti 화합물과의 접촉 단계가 완결된 후, 예비 중합된 촉매 성분을 용매로 적절하게 세정하여, 고정되지 않은 성분을 제거한다. 세정은 통상적으로 실온 내지 사용된 용매의 비점 사이에서 수행된다. 사용하기에 적절한 용매는 헥산, 헵탄, 톨루엔과 같은 액체상 탄화수소 및 CH_2Cl_2 와 같은 할로겐화 탄화수소이다.

이렇게 수득된 예비 중합된 촉매 성분은 고활성 촉매를 수득할 수 있도록 해준다. 특히, 프로필렌의 중합에 사용되는 경우, 높은 입체 규칙성, 높은 벌크 밀도 및 매우 우수한 형태를 가져서 액체 (벌크 또는 슬러리) 및 기체상 공정에 대한 특별한 적합성을 나타내는 중합체를 수득할 수 있게 한다. 특히, 본 발명의 예비 중합된 촉매 성분은 예비 중합체의 제조에 사용되는 본래의 고형 성분과 비교해서 현저히 향상된 Mg 에 대한 활성을 나타낸다. 또한, 예비 중합체/촉매계에 대한 수율은 Ti 화합물로 처리

되지 않은 예비 중합체/촉매계의 수율보다 높다.

이들의 특이성 면에서, 본 발명의 촉매 성분은 예비 중합 라인 없이 작동하는 액체 또는 기체상 올레핀 중합 플랜트에 사용하기에 특히 적합하다.

특히, 상기 올레핀 중합 공정은, (A) 상기한 예비 중합된 촉매 성분; (B) 적합한 조촉매, 특히 Al-알킬 화합물, 및 임의로 (C) 하나 이상의 (외부) 전자공여체 화합물을 함유하는 촉매의 존재하에 수행할 수 있다.

후자들은 이미 기재된 안내에 따라, 그리고 적절한 외부 전자공여체 화합물로서 상기 기재된 화합물들의 군으로부터 선택할 수 있다.

주요 중합 단계에서, 전자공여체 화합물 (C) 는 유기알루미늄 화합물 및 상기 전자공여체 화합물 간의 몰비가 0.1 내지 500, 바람직하게는 1 내지 300, 더욱 바람직하게는 2 내지 100 이 되도록 하는 양으로 사용한다. Al/Ti 비는 10 초과가 바람직하다.

Al-알킬 화합물은 바람직하게는 화학식 R_2AlX_{3-z} (식 중, R 은 C_1-C_{20} 탄화수소기, 특히 알킬, 이소알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼이며, z 는 2 또는 3 이며, X 는 할로겐원자, 바람직하게는 염소임) 의 화합물로부터 선택한다. 트리알킬 알루미늄 화합물, 예컨대 트리에틸알루미늄 (TEAL), 트리아이소부틸알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄 및 트리스(2,4,4-트리메틸펜틸)알루미늄을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 트리알킬알루미늄 화합물과 알킬알루미늄 할로겐화물, 알킬알루미늄 수소화물 또는 알킬알루미늄 세스퀴클로라이드, 예컨대 $AlEt_2Cl$ 및 $Al_2Et_3Cl_3$ 의 혼합물을 사용하는 것 또한 가능하다.

예비 중합체 제조에 촉매 성분으로서 적합한 또다른 화합물 종류는, 하나 이상의 M-R 결합 (여기서, M 은 Ti, Zr 또는 Hf 이며, R 은 알킬 라디칼임) 을 갖는 메탈로센 화합물이다. 상기 메탈로센 화합물은 촉매 성분에 존재하는 금속 화합물에 대해 동일 몰비 또는 과량이 되는 양으로 사용한다. 바람직하게는, 상기 비는 2:1 내지 30:1 범위이다. 조촉매와 동일 몰량으로 사용되는 경우, Ti-할로겐 결합을 포함하는 화합물과 함께 사용시 올레핀 중합을 촉진시킬 수 없는 Al, Mg 또는 Zn 알킬 화합물들로부터 선택된 소거제 화합물을 상기 계에 첨가하는 것이 바람직하다. 이들 화합물의 예는 활성 수소 원자를 함유하지 않는 전자공여체 화합물 또는 에테르와 착화된 $AlEt_3$, Zn 디에틸 및 Mg 디에틸이다.

하나 이상의 M-R 결합을 갖는 적합한 메탈로센 화합물은 일반적으로 금속과 배위 결합된 2 개의 시클로펜타디에닐 고리를 함유하는 것들이며, 기타 고리와 치환 및/또는 가교, 및 가능하다면 축합할 수 있다. 대표적인 화합물은 WO 95/26369 에 구체적으로 기재되어 있으며, 관련 부분은 여기서 참고로 포함한다.

촉매 성분이 메탈로센 화합물을 함유하는 경우, 또다른 Al-알킬 화합물과 조합하여 또는 단독으로, 반복 단위 $-(R^1)_2Al-O$ (식 중, R^1 은 서로 동일하거나 상이하며, 탄소수 1 내지 20 의 탄화수소기임) 를 함유하는 것들로부터 선택된 알루목산을 사용하는 것이 바람직하다. 메틸알루목산의 사용이 바람직하다.

또한, 화학식 Y^+Z^- (식 중, Y^+ 는 양성자를 제공할 수 있으며, 메탈로센 화합물의 치환기와 비가역적으로 반응할 수 있는 브뢴스테드산이며, Z^- 는 2 개의 화합물의 반응으로부터 생성된 활성 촉매종을 안정화시킬 수 있으며, 올레핀계 기질에 의해 치환되도록 충분히 불안정한, 배위결합하지 않은 음이온과 상용적임) 의 화합물이 사용가능하다. 바람직하게는 음이온 Z^- 는 하나 이상의 붕소 원자로 이루어진다.

더욱 바람직하게 음이온 Z^- 는 화학식 BAR_4^- (식 중, 치환기 Ar 은 동일 또는 상이하며, 아릴 라디칼, 예컨대 페닐, 펜타플루오로페닐 또는 비스(트리플루오로메틸)페닐임) 의 음이온이다. 테트라키스펜타플루오로페닐 보레이트가 특히 바람직하다. 또한, 화학식 BAR_3 의 화합물이 용이하게 사용가능하다.

상기 유형의 화합물들은 예를 들면, 국제 특허 출원 WO92/00333 에 기재되어 있다.

상기 기재된 중합 방법은 일반적으로 당 분야에 공지된 중합 조건하에 수행할 수 있다. 따라서, 중합은 일반적으로 20 내지 120 °C, 바람직하게는 40 내지 80 °C 의 온도에서 수행한다. 중합이 기체 상에서 수행되는 경우, 조작 압력은 일반적으로 0.5 내지 10 MPa, 바람직하게는 1 내지 5 MPa 이다. 벌크 중합 시, 조작 압력은 일반적으로 1 내지 6 MPa, 바람직하게는 1.5 내지 4 MPa 이다.

사용된 임의의 중합 공정 (액체 또는 기체상 중합) 에서, 촉매 형성 성분 (A), (B) 및 임의로 (C) 는 중합 반응기에 첨가하기 전에 예비 접촉할 수 있다. 상기 예비 접촉 단계는 중합성 올레핀의 부재 하에, 또는 임의로 고품 촉매 성분 1 g 당 3 g 이하의 양의 상기 올레핀 존재하에 수행할 수 있다. 촉매 형성 성분들은 액체 비활성 탄화수소 용매, 예컨대 프로판, n-헥산 또는 n-헵탄과 약 60 °C 미만, 바람직하게는 약 0 내지 약 30 °C 에서, 10 초 내지 60 분 동안 접촉할 수 있다.

기체상 중합 공정이 사용되는 경우, 유동층 또는 기계적 교반층을 갖는 하나 이상의 반응기를 조작하는 공지된 기법에 따라 수행할 수 있다. 비활성 유체, 예컨대 질소, 또는 프로판과 같은 저급 탄화수소가 유동화 보조제로서 그리고 반응기 내의 열 교환을 향상시키기 위해 사용한다. 또한, 액체를 임의로 기체와 혼합하여 반응기에 공급하는 것을 포함하는 반응열의 제거를 증가시키는 기술이 사용가능하다. 바람직하게는, 액체는 새로운 또는 재생 단량체이다. 상기 기술은 예를 들면, EP-A-89691, EP-A-241947, USP 5,352,749, WO94/28032 및 EP-A-695313 에 개재되어 있다.

본 발명의 방법에 의해 수득가능한 올레핀 중합체 중, D.S.C.법으로 측정하여 70 J/g 초과 의 융해열 (ΔH_f)을 갖는 프로필렌 (공)중합체가 특히 흥미를 끈다.

하기 실시예들은 본 발명을 제한하지 않으면서 더욱 설명하기 위해 주어진다.

실시예

특성 결정

미소 결정 치수

셰러(Sherrer) 방정식 $D(110) = (K \cdot 1.542 \cdot 57.3) / (B-b) \cos \theta$ 식 중, K = 상수 (Mg 클로라이드의 경우 1.83); B = 반-높이에서 폭; B = 기계적 확장; $\cos \theta =$ 브래그(Bragg) 각} 을 적용하여, 마그네슘 할로겐 화물의 스펙트럼에 나타나는 (110)반사의 반-높이에서의 폭을 측정함으로써 결정한다.

촉매 성분의 X-선 회절 스펙트럼은 1000 이상의 (110) 반사와 결부된 카운트 수를 제공하도록 하는 기록 조건 및 0.2 mm 수신 슬릿이 설치된, $CuK\alpha (\lambda=1.5418 \text{ \AA})$ 방사를 이용한 회절계로 수행하며; 상기 스펙트럼은 어떠한 표본도 샘플에 첨가하지 않고 수행한다.

X.1. 의 결정

135 EC 에서 30 분 동안 교반 하에 α -크실렌 250 ml 에 중합체 2.5 g 을 용해시킨 후, 용액을 25 °C 로 냉각하고, 30 분 후, 불용성 중합체를 여과한다. 생성 용액을 질소 기류에서 증발시키고, 잔여물을 건조시키고 칭량하여, 가용성 중합체의 백분율, 이어서 그 차이에 의해 X.1.% 를 결정한다.

표준 프로필렌 중합 시험을 위한 일반적인 과정

교반기, 압력계, 온도계, 촉매 공급계, 단량체 공급 라인 및 환온 자켓이 장치된 4 l 강철 오토클레이브를 사용한다. 반응기에 TEAL 과 고행 촉매 성분 0.01 g, 및 시클로헥실메틸 디메톡시실란을 Al/공여체 몰비가 20 이 되도록 하는 양으로 충전한다. 또한, 프로필렌 3.2 l 및 수소 1 l 를 첨가한다. 상기 계를 교반 하, 10 분에 걸쳐 70 °C 로 가열하고, 120 분 동안 이 조건하에 유지한다. 중합 말기에, 미반응 단량체를 제거함으로써 중합체를 회수하고, 진공 하 건조시킨다.

표준 에틸렌 중합 (HDPE) 의 일반적인 과정

70 °C 에서 N_2 기류 하에 탈기된 4 l 스테인레스강 오토클레이브에 무수 헥산 1600 cc, 구형 성분 0.02 g 및 트리이소부틸알루미늄 (Tiba) 0.3 g 을 공급한다. 전체를 교반하고, 75 °C 로 가열한 후, H_2 4 bar 및 에틸렌 7 bar 를 공급한다. 에틸렌이 공급되는 동안 중합을 2 시간 동안 일정한 압력 하에 유지한다. 중합 말기에, 미반응 단량체를 제거함으로써 중합체를 회수하고, 진공 하에 건조시킨다.

(반경 75,000 Å 이하의 세공으로 인한) 다공도:

카를로 에르바(Carlo Erba)의 "세공 측정기 2000 시리즈" 를 사용하여 측정한다.

다공도는 압력 하 수은의 흡수에 의해 측정한다. 이 측정을 위해 수은 저장조 및 고진공 펌프 ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar) 에 연결된 검량된 팽창계 (직경 3 mm) CO_2 (카를로 에르바) 를 사용한다. 칭량된 양의 샘플을 팽창계에 주입한다. 이후 장치를 고진공 (< 0.1 mm Hg)하에 두고, 이 조건에서 10 분간 유지시킨다. 이어서 팽창계를 수은 저장조로 연결하고, 팽창계에 표시된 수치가 10 cm의 높이에 도달할 때까지 수은을 천천히 흐르게 한다. 수은 펌프에 팽창계를 연결하는 밸브를 닫고 나면, 수은 압력이 질소와 함께 140 kg/cm^2 까지 상승한다. 압력의 영향으로, 수은이 세공에 들어가고, 물질의 다공도에 따라서 수치가 내려간다.

다공도 (cm^3/g) 및 세공의 분포를, 수은의 부피 감소와 적용된 압력치의 함수인 적분 세공 분포 곡선으로부터 직접 계산한다 (이 모든 자료들은 C.Erba의 "MILESTONE 200/2.04" 프로그램이 설치된 컴퓨터와 결부된 세공 측정기에 의해 세공 및 산정된다).

용융 지수의 측정

ASTM D 1238 조건 "L"

실시예

실시예 1

고행 촉매 성분의 제조 (실시예 1A)

미소구형의 $MgCl_2 \cdot 2.8C_2H_5OH$ (10,000 rpm 대신 3,000 rpm으로 수행하여, USP 4,399,054 의 실시예 2 에 설명된 방법에 따라 제조함) 10.0 g 을, 30 내지 95 °C 의 상승된 온도에서 수행되고 질소 기류에서 수행하는 열적 탈알콜화시키고, 약 1의 EtOH/ $MgCl_2$ 의 몰비를 수득한다.

이렇게 수득된 부가물을, 0 °C 에서 도입된 $TiCl_4$ 250 ml 를 포함하는 500 ml 의 4 목 원형 플라스크에 붓고, 질소로 퍼지(purge)하였다. 플라스크를 40 °C 로 가열하고, 디이소부틸프탈레이트 (DIBP) 6 mmol 을 첨가한다. 온도를 100 °C 로 올려 2 시간 동안 유지한 후, 교반을 중지하고 고행 생성물을 침전시켜 상정액을 흡입 제거한다.

$TiCl_4$ 처리를 반복하고, 수득한 고체를 60 °C 에서 무수 헥산 ($6 \times 100 \text{ ml}$)으로 6 회 세정한 후, 진공에서 건조하였다. $130 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적(BET 법으로 측정) 및 0.72 의 다공도(10,000 Å 이하의 반경을 갖는 세공에 의한 Hg)를 갖는 촉매 성분을 수득하였다. 고체의 화학적 특성, 프로필렌 중합 시험의 결과 및 에틸렌 중합 시험의 결과가 표 1 에 보고되어 있다.

프로필렌 예비 중합 (실시에 1B)

상기 과정에 따라 제조된 촉매 성분을 프로필렌과 함께 예비 중합하여, 중량비 10 g/g 의 예비 중합체/고형 촉매 성분을 얻었다. TEAL (TEAL/고형 촉매 성분의 중량비 = 0.05) 및 외부 공여체인 시클로헥실-메틸-디메톡시 실란 (TEAL/공여체의 중량비 20)의 존재하에 핵산에서 예비 중합을 실시하였다.

이렇게 수득된 0.56 cm³/g 의 다공도(75,000 Å 이하의 반경을 갖는 세공에 의한 Hg)를 갖는 예비 중합체계를 프로필렌 중합 과정을 거치게 하였고, 그 결과가 표 1 에 보고되어 있다.

Ti 화합물 처리 단계

50 g/l 의 현탁액을 생성시키는 양의 반응물을 사용하여 TiCl₄ 에 상기 제조된 예비 중합체를 현탁시킨다. 이후, 온도를 80 °C 로 올리고, 1 시간 동안 교반하면서 계를 이러한 조건으로 유지하였다. 그 후, 교반을 중지하고, 액체를 흡입 제거한 후, 수득된 고체를 핵산으로 세정한다. 고체의 화학적 특성, 프로필렌 중합 시험의 결과 및 에틸렌 중합 시험의 결과가 표 1 에 보고되어 있다.

실시에 2

실시에 1의 과정에 의해 제조된 예비 중합체를 DIBP 를 추가로 함유하는 액체 TiCl₄ 에 현탁시킨다. 반응물의 양은 TiCl₄ 중의 예비 중합체의 농도가 50 g/l 이고, DIBP/예비 중합체의 중량비가 12 % 가 되도록 사용한다. 이후, 온도를 80 °C 로 올리고, 1 시간 동안 교반하면서 이러한 조건하에 유지하였다. 그 후, 교반을 중지하고, 액체를 흡입 제거한다. 동일한 조건하에 DIBP 가 없는 TiCl₄ 로 접촉시키는 추가적인 단계를 수행하고, 끝으로 고체를 60 °C 의 핵산으로 세정한다. 고체의 화학적 특성, 프로필렌 중합 시험의 결과 및 에틸렌 중합 시험의 결과가 표 1 에 보고되어 있다.

실시에 3

실시에 1의 과정에 의해 제조된 예비 중합체를, 1:1 의 부피비로 헵탄 및 TiCl₄ 를 함유하고, 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌을 추가로 함유하는 액체 매질에 현탁시킨다. 반응물의 양은 액체상 중의 예비 중합체의 농도가 50 g/l 이고, 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌/예비 중합체의 중량비가 12 % 가 되도록 한다. 이후, 온도를 80 °C 로 올리고, 1 시간 동안 교반하면서 이러한 조건하에 유지하였다. 그 후, 교반을 중지하고, 액체를 흡입 제거한다. 실시예 1 에 기재된 것과 동일한 조건하에서 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌이 없는 순수한 TiCl₄ 로 접촉시키는 추가적인 단계를 수행하고, 끝으로 고체를 60 °C 의 핵산으로 세정한다. 고체의 화학적 특성, 프로필렌 중합 시험의 결과 및 에틸렌 중합 시험의 결과가 표 1 에 보고되어 있다.

실시에 4

중량비 15 g/g 의 최종 예비 중합체/촉매를 수득할 때까지 예비 중합을 연장하는 것을 제외하고는 실시예 1 에 기재된 것과 동일한 예비 중합 과정을 반복하였다.

Ti 화합물 처리 단계

실시에 1 에 기재된 과정에 따라 처리를 수행하였다. 고체의 화학적 특성, 프로필렌 중합 시험의 결과 및 에틸렌 중합 시험의 결과가 표 1 에 보고되어 있다.

실시에 5

에틸렌 예비 중합

실시에 1 에 기재된 과정에 따라 제조된 촉매 성분을 에틸렌과 함께 예비 중합하여, 중량비 11.6 g/g 의 예비 중합체/촉매를 얻었다. 핵산에서 조촉매인 TEAL (TEAL/고형 촉매 성분의 중량비 = 0.05) 을 사용하여 예비 중합을 실시하였다. 이렇게 수득된 0.6 cm³/g 의 다공도(75,000 Å 이하의 반경을 갖는 세공에 의한 Hg)를 갖는 예비 중합체계를 프로필렌 중합 과정 및 에틸렌 중합 과정을 거치게 하였고, 그 결과가 표 1 에 보고되어 있다.

Ti 화합물 처리 단계

수득한 에틸렌 예비 중합체를, 1:1 의 부피비로 헵탄 및 TiCl₄ 를 함유하는 액체 매질에 현탁시킨다. 반응물의 양은 액체상 중의 중합체 농도가 50 g/l 가 되도록 한다. 이후, 온도를 80 °C 로 올리고, 1 시간 동안 교반하면서 계를 이러한 조건으로 유지하였다. 그 후, 교반을 중지하고, 액체를 흡입 제거한 후, 수득된 고체를 60 °C 에서 핵산으로 세정한다. 고체의 화학적 특성, 프로필렌 중합 시험의 결과 및 에틸렌 중합 시험의 결과가 표 1 에 보고되어 있다.

실시에 6

Ti 화합물 처리 단계

실시에 5 에 의해 제조된 에틸렌 예비 중합체를, 1:1 의 부피비로 헵탄 및 TiCl₄ 를 함유하고, 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌을 추가로 함유하는 액체 매질에 현탁시킨다. 반응물의 양은 액체상 중의 예비 중합체의 농도가 50 g/l 이고, 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌/예비 중합체의 중량비가 5 % 이 되도록 한다. 이후, 온도를 80 °C 로 올리고, 1 시간 동안 교반하면서 이러한 조건하에 유지하였다. 그 후, 교반을 중지하고, 액체를 흡입 제거하고, 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌이 없는 TiCl₄ 로 추가적인 처리를 수행하였다. 끝으로 고체를 핵산으로 세정하고 건조시킨다. 고체의 화학적 특성, 프로필렌 중합 시험의 결과 및 에틸렌 중합 시험의 결과가 표 1 에 보고되어 있다.

실시예 7

에틸렌 예비 중합

실시예 1 에 기재된 과정에 따라 제조된 촉매 성분을 에틸렌과 함께 예비 중합하여, 중량비 30 g/g 의 예비 중합체/촉매를 얻었다. 핵산에서 조촉매인 TEAL (TEAL/고형 촉매 성분의 중량비 = 0.5)을 사용하여 예비 중합을 실시하였다. 이렇게 수득된 0.6 cm³/g 의 다공도(75,000 Å 이하의 반경을 갖는 세공에 의한 Hg)를 갖는 예비 중합체계를 프로필렌 중합 과정을 거치게 하였고, 그 결과가 표 1 에 보고되어 있다.

Ti 화합물 처리 단계

실시예 5 에 의해 수득한 에틸렌 예비 중합체를, 1:1 의 부피비로 헵탄 및 TiCl₄ 를 함유하고, 추가로 DIBP 를 함유하는 액체 매질에 현탁시킨다. 반응물의 양은 예비 중합체의 액체상 중의 농도가 50 g/l 이고, DIBP/예비 중합체의 중량비가 5 % 이 되도록 한다. 이후, 온도를 80 °C 로 올리고, 1 시간 동안 교반하면서 계를 이러한 조건으로 유지하였다. 그 후, 교반을 중지하고, 액체를 흡입 제거한 후, DIBP 가 없는 TiCl₄ 로 추가 처리하였다. 끝으로, 핵산으로 세정하고 건조하였다. 고체의 화학적 특성, 프로필렌 중합 시험의 결과가 표 1 에 보고되어 있다.

[표 1]

실시예	분석				프로필렌 중합			에틸렌 중합	
	Ti (w%)	Mg (w%)	DIBP (w%)	Et. (w%)	활성 (a)	활성 (b)	X.I.	활성 (a)	활성 (b)
1A	2.1	20.1	5.8	-	-	15.3	96.6	-	15
1B	0.2	1.92	0.6	-	1.04	11	95.8	-	-
1	0.56	2.1	0.3	-	2.5	26.5	92	2	21
2	2.2	1.7	9	-	2.3	24	95	1.9	20
3	0.57	1.9		1.3	3.4(*)	35(*)	92(*)	3.2	33.6
					2.9(+)	30.5(+)	96.6(+)		
4	0.94	1.72	0.2	-	1.7	26	n.d.	3.9	58
5	0.5	1.5	0.1	-	2	23.2	n.d.	1.9	22
6	0.4	1.6		1	2.6(*)	30.2(*)	93.5(*)	-	-
					2(+)	24.3(+)	96.2(+)		
7	0.65	0.6	0.6	-	1	30	96	-	-

활성(a) : 공급된 예비 중합체 1 g 당 중합체 Kg 으로 표시된 활성

활성(b) : 예비 중합체에 포함된 촉매 성분 1 g 당 중합체 Kg 으로 표시된 활성

(*) 외부 공여체의 부재하에 수행된 중합

(+) TEAL/공여체의 비가 60 인 외부 공여체로서 디시클로펜틸디메톡시실란을 사용하여 수행한 중합

Et. : 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌

n.d. = 측정되지 않음

(57) 청구의 범위

청구항 1

화학식 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ (식 중, R 은 탄소수 1 내지 18 의, 알킬, 이소알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼이고, X 는 할로겐 원자이고, n 은 티탄의 원자가이고, y 는 1 내지 n 의 수임) 의 Ti 화합물을 다공도가 0.3 cc/g 초과 (Hg 법으로 측정) 이고 고휘 촉매 성분 1 g 당 0.5 내지 100 g 의 중합체를 함유하는 예비 중합체와 접촉시켜 수득한 생성물을 함유하는, 올레핀 $CH_2=CHR$ (식 중, R 은 수소, 또는 탄소수 1 내지 12 의 탄화수소 라디칼임) 중합용 촉매 성분으로서, 상기 예비 중합체는 상기 화학식 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ 의 Ti 화합물, 바나듐 할로겐화물, 할로알콜레이트 및 바나딜 할로겐화물, 하나 이상의 π -금속 결합을 갖는 Ti, Zr 및 Hf 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 전이 금속 화합물을 갖는 고휘 성분을 함유하는 촉매의 존재하에 (공)중합가능한 디올레핀 또는 올레핀을 (공)중합시켜 수득되며, 상기 전이 금속 화합물은 30 nm 미만의 평균 미소 결정 크기를 갖는 Mg 이할로겐화물상에 지지되는 촉매 성분.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 예비 중합체와 Ti 화합물의 접촉이, Ti 를 기준으로 0.05 % 이상의 Ti 화합물을 고정 하기에 적합한 조건하에서 수행되는 촉매 성분.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 예비 중합된 촉매 성분상에 고정된 Ti 화합물이, Ti 를 기준으로 0.2 % 초과인 촉매 성분.

청구항 4

제 1 항에 있어서, Mg 이할로겐화물이 15 nm 미만의 미소 결정 크기를 가지는 촉매 성분.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 예비 중합체의 다공도가 $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 초과인 촉매 성분.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 예비 중합체의 다공도가 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 초과인 촉매 성분.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 예비 중합체의 양이, 중합체를 제조하는데 사용되는 고휘 촉매 성분 1 g 당 1 내지 50 g 의 중합체인 촉매 성분.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 예비 중합체의 양이, 고휘 촉매 성분 1 g 당 2 내지 30 g 의 중합체인 촉매 성분.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 예비 중합체를 제조하는데 사용되는 고휘 촉매 성분이, 화학식 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ (식 중, R 은 탄소수 1 내지 18 의, 알킬, 이소알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼이고, X 는 할로겐 원자이고, n 은 티탄의 원자가이고, y 는 1 내지 n 의 수임) 의 티탄 화합물을 화학식 $MgCl_2 \cdot pROH$ (식 중, p 는 0, 1 내지 6 의 수이고, R 은 탄소수 1 내지 18 의, 알킬, 이소알킬 또는 시클로알킬 라디칼임) 의 부가물과 반응시켜 수득되는 촉매 성분.

청구항 10

제 9 항에 있어서, Ti 화합물이 $TiCl_4$ 인 촉매 성분.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 예비 중합체를 제조하는데 사용되는 고휘 촉매 성분이 20 내지 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적 (B.E.T. 법으로 측정), 및 반경 10,000 Å 이하의 세공으로 인한 0.3 내지 $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 다공도 (Hg 법으로 측정) 를 가지는 촉매 성분.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 예비 중합체를 제조하는데 사용되는 고휘 촉매 성분이 에스테르, 에테르, 아민 및 케톤으로부터 선택된 내부 전자공여체 화합물을 함유하는 촉매 성분.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 내부 공여체가 모노카르복실산 또는 폴리카르복실산의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴

에스테르로부터 선택되는 촉매 성분.

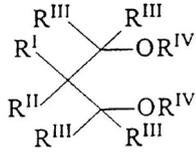
청구항 14

제 13 항에 있어서, 내부 공여체가 메틸 벤조에이트, 에틸 벤조에이트, 디이소부틸 프탈레이트, 디-n-헥실 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트, 디네오펜틸 프탈레이트로부터 선택되는 촉매 성분.

청구항 15

제 12 항에 있어서, 내부 공여체가 하기 화학식 I 의 1,3-디에테르로부터 선택되는 촉매 성분:

[화학식 I]

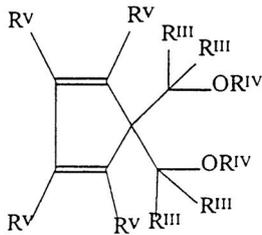


[식 중, R^I 및 R^{II} 는 동일하거나 상이하며, 수소, 또는 하나 이상의 고리형 구조를 형성할 수도 있는 직쇄형 또는 측쇄형 C₁-C₁₈ 탄화수소기이고; 서로 동일하거나 상이한 R^{III} 기들은 수소 또는 C₁-C₁₈ 탄화수소기이고; 서로 동일하거나 상이한 R^{IV} 기들은 수소일 수 없다는 것을 제외하고는 R^{III} 와 동일한 의미를 가지고; R^I 내지 R^{IV} 기들의 각각은 할로겐, N, O, S 및 Si 로부터 선택된 헤테로 원자를 함유할 수 있다].

청구항 16

제 15 항에 있어서, 내부 전자공여체 화합물이 하기 화학식 II 의 1,3-디에테르로부터 선택되는 촉매 성분:

[화학식 II]

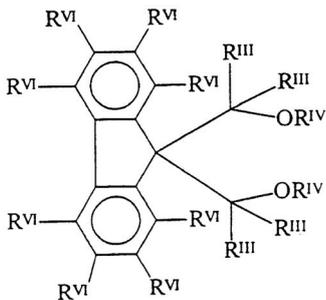


[식 중, 라디칼 R^V 는 상기 설명된 것과 동일한 의미를 가지고, 서로 동일하거나 상이한 라디칼 R^{III} 및 R^{IV} 는 수소; 할로겐, 바람직하게는 Cl 및 F; 직쇄형 또는 측쇄형 C₁-C₂₀ 알킬 라디칼; C₃-C₂₀ 시클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알크아릴 및 C₇-C₂₀ 아랄킬 라디칼로 구성된 군으로부터 선택되고, 두 개 이상의 R^V 라디칼은 서로 결합하여, 할로겐, 바람직하게는 Cl 및 F; 직쇄형 또는 측쇄형 C₁-C₂₀ 알킬 라디칼; C₃-C₂₀ 시클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알크아릴 및 C₇-C₂₀ 아랄킬 라디칼로 구성된 군으로부터 선택된 R^{VI} 라디칼로 임의 치환된, 포화 또는 불포화 축합고리형 구조를 형성할 수 있고; 상기 라디칼 R^V 및 R^{VI} 은 탄소 또는 수소 원자, 또는 이 둘 모두에 대한 치환기로서 하나 이상의 헤테로 원자를 임의로 함유한다].

청구항 17

제 16 항에 있어서, 내부 전자공여체 화합물이 하기 화학식 III 의 화합물로부터 선택되는 촉매 성분:

[화학식 III]



[식 중, 동일하거나 상이한 R^{VI} 라디칼들은 수소; 할로겐, 바람직하게는 Cl 및 F; 직쇄형 또는 측쇄형 C₁-C₂₀ 알킬 라디칼; 탄소 또는 수소 원자 또는 이 둘 모두에 대한 치환기로서, N, O, S, P, Si 및 할로겐,

특히 C₁ 및 F 로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로 원자를 임의로 함유하는 C₃-C₂₀ 시클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알킬아릴 및 C₇-C₂₀ 아랄킬 라디칼이고; 라디칼 R^{III} 및 R^{IV}는 상기 화학식 II 에 대해 정의한 바와 같다].

청구항 18

제 17 항에 있어서, 전자공여체 화합물이 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌인 촉매 성분.

청구항 19

제 1 항에 있어서, 예비 중합체가 에틸렌 또는 프로필렌을 예비 중합하여 수득되는 촉매 성분.

청구항 20

제 1 항에 있어서, 예비 중합체가 결정성 예비 중합체인 촉매 성분.

청구항 21

제 10 항에 있어서, 예비 중합체를 제조하는데 사용되는 촉매가 Al/Ti 비율이 0.01 내지 10 이 되도록 하는 양으로 사용되는 Al-알킬 화합물을 추가로 함유하는 촉매 성분.

청구항 22

제 21 항에 있어서, Al/Ti 비율이 0.05 내지 5 인 촉매 성분.

청구항 23

제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서, 예비 중합체와 접촉되는 Ti 화합물이 TiCl₄ 인 촉매 성분.

청구항 24

Ti 화합물이 0.01 내지 3 의 Ti/Mg 중량비로 존재하고, Mg 를 기준으로 50 내지 50,000 ppm 의 양으로 Mg 이염화물을 함유하는 예비 중합된 촉매 성분상에 고정된, 화학식 Ti(OR)_{n-y}X_y (식 중, n 은 티탄의 원자가이고, y 는 1 내지 n 의 수임) 의 Ti 화합물을 함유하는, 올레핀 CH₂=CHR (식 중, R 은 수소, 또는 탄소수 1 내지 12 의 탄화수소 라디칼임) 중합용의 촉매 성분.

청구항 25

(A) 제 1 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 따른 촉매 성분, (B) 적합한 조촉매, 및 임의로 (C) 하나 이상의 (외부) 전자공여체 화합물을 함유하는 올레핀의 중합용 촉매.

청구항 26

제 25 항에 있어서, 조촉매 (B) 가 화학식 R₂AlX_{3-z} (식 중, R 은 C₁-C₂₀ 알킬, 이소알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼이고, z 는 2 내지 3 의 정수이며, X 는 할로겐임) 의 Al-알킬 화합물로부터 선택되는 촉매.

청구항 27

제 26 항에 있어서, 조촉매가 트리에틸알루미늄(TEAL), 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄 및 트리스(2,4,4-트리메틸펜틸)알루미늄으로부터 선택되는 촉매.

청구항 28

제 25 항에 있어서, 외부 전자공여체 화합물이 화학식 R⁵_aR⁶_bSi(OR⁷)_c (식 중, a 와 b는 0 내지 2 의 정수이고, c 는 1 내지 3 의 정수이며, 합 (a+b+c) 는 4이고; R⁵, R⁶ 및 R⁷ 은, 임의로 헤테로 원자를 함유하는 탄소수 1 내지 18 의, 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼임)의 규소 화합물로부터 선택되는 촉매.

청구항 29

제 21 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 따른 촉매의 존재하에 수행되는, 올레핀 CH₂=CHR (식 중, R 은 수소, 또는 탄소수 1 내지 12 의 탄화수소 라디칼임) 의 (공)중합 방법.

청구항 30

제 29 항의 방법에 의해 수득가능한 올레핀 중합체.

청구항 31

제 29 항의 방법에 의해 수득가능한, D.S.C 법으로 측정하여 70 J/g 초과 의 용해열(ΔHf)을 가지는 프로필렌 (공)중합체.