

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C08F 10/00
C08F 4/02
B01J 37/00
B01J 31/22

(11) 공개번호 특2000-0016801
(43) 공개일자 2000년03월25일

(21) 출원번호	10-1998-0710413	(87) 국제공개번호	WO 1997/48742
(22) 출원일자	1998년12월18일	(87) 국제공개일자	1997년12월24일
번역문제출일자	1998년12월18일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/11951		
(86) 국제출원출원일자	1997년06월19일		
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 가나 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 오스트리아 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국 국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 쿠바 체코 에스토니아 그 루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드		
(30) 우선권주장	8/667,553 1996년06월21일 미국(US)		
(71) 출원인	더블유. 알. 그레이스 앤드 캄파니-콘 매기오 로버트 에이 미국 뉴욕주 10036 뉴욕 애비뉴 오브 디 아메리카스 1114		
(72) 발명자	덴톤 딘 알렉산더 미국 매릴랜드주 21229 발티모어 에취미어 애비뉴2602 카르니 마이클 제이 미국 매릴랜드주 21784 엘더스버그 조지타운 볼레바드 6351		
(74) 대리인	김창세, 장성구		

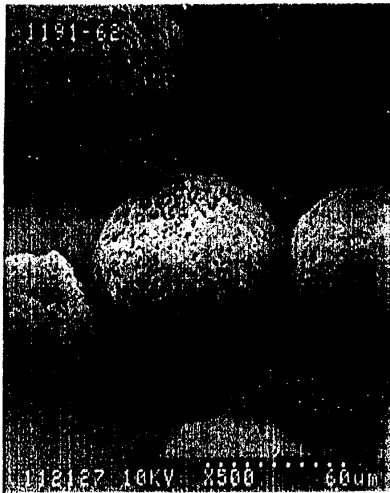
심사청구 : 없음

(54) 지지 응집체 및 그에 지지된 올레핀 중합화 촉매

요약

본 발명은 응집체의 표면적이 약 100 내지 1000m²/g이고, 평균 입자 크기가 약 5 내지 250 μ m이고, 공극 직경이 1000Å 미만인 공극의 체적이 약 0.5 내지 3.0cc/g이고, 바람직하게는 AQI의 경도가 10 미만임을 특징으로 하고, (1) 평균 입자 크기가 30 μ m인 유기 산화물 물질, 무기 산화물 물질 및 이들의 혼합물 및 (2) (1) 입자를 서로 느슨하게 결합시키는 결합제를 포함하는 신규한 느슨하게 응집된 촉매 지지체에 관한 것이다. 다른 양태에서, 본 발명의 촉매 지지체 물질은 적당히 활성화시키면 촉매작용 활성 조성물이 되는 크롬 화합물, 지에글러-나타 및 메탈로센, Ni계 착체 또는 Pd계 착체와 혼합된다. 추가로, 지지체 및 촉매의 제조 방법 및 이러한 조성물의 사용 방법이 개시되어 있다.

대표도



영세서

기술분야

본 발명은 폴리올레핀 중합화 촉매로서 특히 유용한 신규한 응집체 지지 조성물에 관한 것이다. 추가로, 본 발명은 신규한 응집체 지지 조성물의 신규한 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

상이한 물성을 갖는 상이한 지지 물질이 당 분야에 공지되어 있다. 응집된 촉매 지지 물질 및 촉매는 다양한 방법으로 제조되어 왔다. 예를 들어, 더블유 알 그레이스 앤드 캄파니(W. R. Grace & Co.)의 사업 단위인 그레이스 데이비슨(Grace Davison)은 실리카 하이드로겔의 다양한 크기의 분쇄된 입자, 예를 들어 데이비슨(Davison) 948의 수성 슬러리를 분사건조시킴으로써 제조된 다수의 촉매 지지 물질을 제공한다. 이러한 생성물은 전형적으로 마모성 시험(AQI: Attrition Quality Test)이 10 미만이다. 추가로, 미국 특허 제 4,228,260 호는 크롬 산화물 촉매와 함께 사용하기 적당한, 순수한 다공성 실리카의 제조 방법을 기술하고 있다. 본원에서 기술된 방법은, 불꽃 가수분해시켜 규소-할로겐 화합물을 비-다공성 실리카로 전환시키고, 그다음 물과 혼합하여 실리카 겔을 형성한다. 그다음, 겔을 분사건조시켜 요구되는 입자 크기 및 공극 체적을 획득한다. 미국 특허 제 4,657,880 호는 표면적이 높은 응집물인 다공성 실리카 입자의 응집물을 개시하고 있으며, 이때 입자를 소결시켜 적당한 밀도 및 강도를 제공한다. 미국 특허 제 4,902,666 호는 전형적으로 1 내지 5mm이고 알루미늄 또는 알루미늄과 1종 이상의 그외 무기 물질을 함유하는 강한 타원형 고체 응집물의 제조 방법을 개시하고 있다. 이러한 응집물은 서로 융합하여 직경이 0.5mm 이상인 폴리올베드 응집물로 형성된 μ m-크기의 입자로부터 형성된다. 미국 특허 제 4,704,374 호는 실리카 하이드로졸과 함께 제로겔 또는 에어로겔의 혼합물로부터 제조된 큰 타원형의 실리카 미립자의 제조 방법을 개시하고 있다. 이러한 입자는 크기가 1 내지 10mm이고, 공극의 직경이 1000Å보다 작은 공극내의 공극 체적은 0.05 cc/g 내지 1.1cc/g이다. 결론적으로, 이렇게 형성된 입자는 기존의 실리카 물질에 비해 매우 기계적으로 강한 입자이다.

지지체는 각각 전형적으로 수득될 최종 중합체의 관점에서 선택되어야 한다. 주 입자 크기가 작으면 실리카 잔류물로부터 중합체 생성물내에 결정 및 흠을 감소시켜 바람직하다. 분자 크기의 분포가 넓은, 심하게 분쇄된 하이드로겔은 주 입자 크기를 감소시키지만 촉매로서 사용하기 위해 허용가능한 정도 미만으로 공극의 체적을 감소시킬 수 있다. 작은 촉매 입자(즉, 5 내지 10 μ m)를 사용하면 촉매의 활성을 증가시킨다. 그러나, 슬러리 루프 및 기상 중합화 방법은 최적의 작동을 위해서 보다 큰 입자 크기(40 내지 100 μ m 이상)를 요구한다. 따라서, 이상적인 촉매는 크기가 보다 크고 다루기 보다 쉬운 촉매 입자에, 작은 입자 크기의 속성을 부여하여야 한다.

본 발명은 대공극성을 가지고 전형적인 응집체 지지 물질에 비해 보다 활성인 활성 촉매 입자를 제공하는 신규한 촉매 지지 응집체와 촉매 물질의 신규한 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 응집된 입자는 중합화 반응기에서 쉽게 분해되어 반응성을 더욱 높일 것이라고 여겨진다. 추가로 이러한 신규한 응집체 입자는 다루기 용이한 큰 입자와 작은 입자의 장점, 및 중합화 반응기에서 사용에서 사용되는 경우 입자 크기 분포가 좁아 우수한 필름 성상을 갖는 균일한 중합체(분자량 및 조성을 기준으로 할 때)를 형성하는 장점을 갖는다.

발명의 요약

본 발명의 양태는, 응집체의 표면적이 약 100 내지 1000 m^2 /g이고, 평균 입자 크기가 약 5 내지 250 μ m이고, 공극 직경이 1000Å 미만인 공극 체적이 약 0.5 내지 3.0cc/g이고, 바람직하게는 AQI 경도가 10 이상임을 특징으로 하는 신규한 느슨하게 응집된 촉매 지지 조성물이고, 이때 응집된 입자는 (1) 평균 입자 크기가 30 μ m 미만인, 유기 산화물 물질, 무기 산화물 물질 및 이들의 혼합물로부터의 다공성 고체 입자 및 (2) (1)성분인 입자를 느슨하게 서로 결합하기 위한 결합제의 성분을 포함한다.

다른 양태에서, 본 발명의 촉매 지지 물질은 크롬 화합물, 지에글러-나타(Ziegler-Natta), 메탈로센, Ni

계 착체, Pd계 착체 촉매 물질 및 이들의 혼합물과 혼합하여, 적당하게 활성화되는 경우 촉매작용 활성인 조성물을 형성한다.

본 발명의 추가의 양태는 느슨하게 응집체 지지 물질 및 촉매의 제조 방법을 제공한다.

느슨하게 응집체 지지 조성물의 제조 방법은 하기 (1) 및 (2) 단계를 포함한다:

(1) 적당한 용매, 바람직하게는 물에, 평균 입자 크기가 $30\mu\text{m}$ 미만인 지지 물질 및 결합제의 슬러리를 제조하며, 이때 슬러리의 중량을 기준으로 지지 물질은 약 5 내지 40 중량%이고, 결합제는 약 10 내지 약 45 중량%이고, 나머지는 사용된 용매이고;

(2) (1) 단계로부터의 슬러리를 분사건조시켜, 표면적이 약 100 내지 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 평균 입자 크기가 5 내지 $250\mu\text{m}$ 이고, 공극 직경이 1000\AA 미만인 공극의 공극 체적이 약 0.5 내지 $3.0\text{cc}/\text{g}$ 이고, 바람직하게는 AQI 경도가 10 보다 큰 느슨한 응집체를 제조한다.

추가로, 본 발명은 본원에서 기술한 촉매 시스템을 사용하여 제조된 중합체를 포함한다.

발명의 상세한 설명

지지 조성물

본 발명의 양태는, 표면적이 약 100 내지 $1000\text{m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 약 150 내지 $800\text{m}^2/\text{g}$, 더욱 바람직하게는 200 내지 $700\text{m}^2/\text{g}$ 임을 특징으로 하는 신규한 느슨한 촉매 지지 조성물이다. 응집체의 평균 입자 크기는 5 내지 $250\mu\text{m}$, 바람직하게는 10 내지 $120\mu\text{m}$ 이고, 공극의 직경이 약 1000\AA 미만인 공극의 체적은 0.50 내지 $3.0\text{cc}/\text{g}$ 이고, 바람직하게는 AQI 경도가 10 보다 크고, 바람직하게는 15 내지 70 이다.

응집체 입자는 (1) 평균 입경이 $30\mu\text{m}$ 미만, 바람직하게는 1 내지 $25\mu\text{m}$, 가장 바람직하게는 1 내지 $10\mu\text{m}$ 이고, 가장 바람직한 양태에서는 지지 입자의 입자 크기 분포가 $1\mu\text{m}$ 이상인 것이 10%이고, $5\mu\text{m}$ 미만이 50%이고 $9\mu\text{m}$ 미만이 90%인 바람직한 유기 산화물 물질, 무기 산화물 물질 및 이들의 혼합물(본원에서 지지 물질로 지칭함)로부터의 고체 다공성 입자, 및 (2) (1)성분의 입자를 서로 느슨하게 결합시키기 위한 결합제를 포함한다.

무기 산화물 지지 입자는 활석, 실리카, 티타니아, 실리카 크로미아, 실리카 크로미아 티타니아, 실리카-알루미나, 실리카-티타니아, 실리카-티타니아-알루미나, 지르코니아, 실란화 실리카, 알루미늄 포스페이트 겔 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 바람직한 지지 물질은 실리카 하이드로겔, 실리카 제로겔, 실리카 에어로겔, 실리카 2원겔 및 3원겔(예: Si-Cr-Ti, Si-Ti 및 Si-Cr 겔)을 들 수 있다. 추가의 적당한 실리카는 실란화 실리카, 발연 실리카 또는 침강 실리카를 들 수 있다.

일반적으로, 실리카 하이드로겔(별칭은 아쿠아겔임)은 공극이 액체 매질로 채워진 액체 매질내에서 형성된 실리카겔이다. 제로겔은 액체 매질이 제거된 하이드로겔이다. 에어로겔은 공극의 붕괴 또는 공극 구조물내의 변화를 억제하는 방법으로 액체를 제거한 특수한 형태의 제오겔이다. 콜로이드성 또는 하이드로졸 실리카는 비정질 실리카의 개별적인 입자의 안정한 분산액 또는 졸을 지칭하는 것이다. 침강 실리카는, 궁극적인 실리카 입자가 액체 매질내에서 느슨한 응집체로서 응집되고 회수되고 세척되고 건조된 경우 형성된다. 발연 실리카(별칭은 에어로겔임)는 고온의 증기로부터 실리카를 응축시킴으로 제조된 분말화된 실리카이다. 실란화 실리카는 실리카 구조물내의 하이드록시기의 임의의 수소가 SiR_3 (이때, R은 수소 및/또는 알킬기임)로 대체되어 기본 실리카에서 Si를 실란화시킨 임의의 실리카일 수 있다.

유기 지지 물질로는 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐알콜, 폴리-4-메탈-1-펜텐, 치환된 폴리스티렌 및 폴리아크릴레이트와 같은 수지성 물질, 전분, 탄소 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

바람직하게는, 지지 입자가 촉매 지지 물질로서 종래에 사용된 조성물이다. 지지체내의 다공성의 정도는 출발 물질로서 허용가능하고 최종 생산물로서 바람직하면 임의의 정도도 허용가능하다. 바람직하게는 본 발명의 지지 입자의 공극 체적은 $0.5\text{cc}/\text{g}$ 이상, 바람직하게는 $0.8\text{cc}/\text{g}$ 보다 크고, 보다 바람직하게는 약 1.1 내지 $3\text{cc}/\text{g}$ 이다.

예를 들어, 공극 체적 및 표면적은 BET 방법에 따라 흡착된 질소 기체의 체적으로부터 측정될 수 있다.

본 발명에서 사용하기에 적당한 결합제 물질은 분사건조될 수 있는 결합제로서 전술한 바와 같이 느슨한 응집체로서 지지 입자를 서로 고정시킬 것이다. 결합제는 고체 중량을 기준으로 5 내지 100 중량%를 갖는 실리카 산화물 물질의 그룹에서 선택되는 것이 바람직하다. 이러한 실리카 산화물 물질은 하이드로겔, 하이드로졸, 발연 실리카, 침강 실리카, 알루미늄 졸 및 이들의 혼합물일 수 있으며, 바람직하게는 분쇄된 하이드로겔이다. 그밖의 적당한 결합제로는 크롬, 알루미늄, 티타늄 및 이들의 혼합물을 함유하는 실리카 2원겔 또는 3원겔을 들 수 있다. 예를 들어 미국 특허 제 3,887,494는 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 2원겔을 제조하는 한가지 방법을 개시한다. 이러한 실리카의 제조는 당 분야의 숙련자들에게 공지되어 있다. 다수는 더블유 알 그레이스 앤드 캄파니의 사업 단위원 그레이스 데이비스와 같은 다수의 공급자에서 구입할 수도 있다. 발연 실리카는 카브-오-실(Cab-o-sil)이라는 명칭으로카보트 코퍼레이션(Cabot Corp.)에서 시판중이다.

결합제는 그 사이에 입자를 포함할 수도 있고, 이러한 입자는 지지 입자 크기와 상용가능한 크기여야 한다.

촉매 조성물

또다른 양태에서, 본 발명의 촉매 지지 물질은 크롬, 지에글러-나타, 메탈로센, Ni계 착체, Pd계 착체 촉매 시스템 및 이들의 혼합물과 같은 촉매작용 활성인 다양한 물질을 지지하는데 유용하다.

크롬 촉매는 다수의 방법으로 제조될 수 있다. 예를 들어, 크롬 함유 실리카 겔(예: Si-Cr 2원겔 또는

Ti-Cr-Si 3원겔)은 출발 지지 입자로서 사용될 수 있고, 선택적으로 크롬 함유 용액이 슬러리에 첨가될 수 있다(예를 들면 제 1 단계에서 분산 건조시키기 전에). 크롬 촉매는 지지 응집체를 크롬 산화물, 크롬 산화물로 전환될 수 있는 화합물 또는 크롬 산화물을 함유하는 조성물의 용액으로 함침시키고, 함침된 응집체 입자를 건조시키고 400 내지 1000°C에서 촉매 조성물을 활성화시킴으로써 제조될 수 있다. 크롬 산화물로 전환될 수 있는 바람직한 화합물로는 크롬아세테이트, 질산크롬, 크롬아크릴아세토네이트 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

Ti-Si와 같은 2원겔 및 Ti-Cr-Si과 같은 3원겔은 지에글러-나타 촉매 시스템에서 사용하기 위한 지지체를 제조하기 위한 출발 지지 물질로 사용될 수 있다. 추가로, 요구되는 최종 시스템에 따라 공지된 방법을 사용하여 동일하게 지에글러-나타, Ni계 착체, Pd계 착체 및 메탈로센 촉매 중을 응집체 입자에 함침시킬 수 있다.

지지 응집체의 제조 방법

느슨하게 응집체 지지 조성물의 제조 방법은 하기 (1) 단계 및 (2) 단계를 포함한다:

(1) 선택된 지지 입자 및 결합제에 따라 pH가 염기성, 중성 또는 산성일 수 있는, 전술한 바와 같은 지지 물질의 적당한 용매내의 슬러리를 제조한다. 바람직하게는, pH가 2 내지 9이고, 바람직한 pH는 7 내지 8 이다. 슬러리는 선택적으로 계면활성제와 같은 제조 보조제를 함유할 수도 있다. 슬러리는 용매가 35 내지 90 중량%이고, 고체 함량이 10 내지 65 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%, 가장 바람직하게는 10 내지 20 중량%이다.

적당한 용매는 물, 탄화수소(C_5-C_{10} 알칸, 바람직하게는 헵탄, 헥산 및 옥탄임); 방향족 화합물(바람직하게는 톨루엔 및 벤젠); 알콜, 글리콜 에테르 및 에스테르(바람직하게는 이소프로필 알콜, 헥산올, n-부톡시 프로판올, t-부톡시 프로판올; 에톡시 에틸 아세테이트, 메톡시 프로필 아세테이트 및 에톡시 에틸 프로피오네이트); 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 바람직한 용매는 물이다.

계면활성제와 같은 가공 보조제는 필요한 경우 슬러리에 첨가될 수 있다. 한가지 적당한 계면활성제에는 롱 플랑 코포레이션(Rhone Poulenc Corp.)에서 시판중인 프로프리에타리 폴리메틸렌 글리콜 조성물인 이게팔(Igepal, 등록 상표)이다.

(2) (1) 단계의 슬러리를 분사건조하여 전술한 느슨한 응집체 입자를 형성한다.

선택적인 단계로서 결합제를 함유하는 슬러리를 제조하기 전에 출발 물질의 분쇄하는 단계를 포함할 수 있다. 분쇄의 형태는 출발 물질 및 목적하는 최종 생산물에 좌우될 것이다. 전형적인 분쇄 작용은 공지되어 있는 습윤 및 건조 분쇄 공정이다. 추가의 선택적인 단계로는 슬러리에 첨가하기 전에 결합제 물질을 개별적으로 분쇄하고/하거나 지지 입자와 결합제를 혼합한 후 슬러리를 교반하거나 혼합하거나 분쇄하는 것이다. 이러한 단계는 사용되는 물질 및 최종 생산물의 용도에 따라 결정되어야 하는 선택적인 공정이다. 정해진 물질의 선택에 대한 이러한 단계의 필요성은 과도하게 실험하지 않고도 결정될 수 있다.

예를 들어, 사용된 실리카 결합제에 따라, 보다 효과적인 결합제 시스템으로 작용하도록 하기 위해 슬러리(또는 결합제를 개별적으로)를 분쇄하는 것이 바람직할 수도 있다.

추가로, 예를 들어 응집체가 지에글러-나타 및/또는 메탈로센 촉매 시스템에 사용되는 경우와 같은 특정 용도에 있어서, 잔류하는 임의의 물을 제거하기 위해 생성된 응집체를 하소하는 것이 바람직할 수도 있다. 전형적으로 하소는 24시간 이하동안 150 내지 900°C에서 수행될 수 있다.

지에글러-나타, 메탈로센 및 Ni계 촉매, Pd계 착체 촉매, 조촉매 및 활성화 성분은 임의의 다수의 공지된 방법을 사용하여 본 발명의 지지체내 및 지지체상에 함침할 수 있다. 적당한 경우(예: 비수성 슬러리), 촉매작용 성분을 분사건조전에 슬러리에 첨가할 수 있다. 전형적으로, 하소시킨 후에 성분은 응집체상에 침적된다. 지에글러-나타 촉매 시스템에 있어서, 활성화 촉매 금속 공급원으로서는 금속 산화물-실리카 겔(예: 티타니아 함유 실리카 2원겔 또는 3원겔)을 사용하는 것이 가능하다.

"메탈로센"이란 1개 이상의 5원 탄소 고리, 헤테로치환된 5원 탄소 고리 또는 전이 금속 또는 희토류 금속에 배위될 수 있는 2개의 환형 잔기로 한정된 브리지(bridge)(안사(ansa)) 리간드로 배위되어 있는, 희토류 금속을 포함하는 전이 금속을 함유하는 유기금속 화합물로서 정의된다. 이때, 안사 브리지 B는 탄소; 규소; 인; 황; 산소; 질소; 게르마늄; CH_2CH_2 (에틸렌), Me_2Si (디메틸실릴), Ph_2Si (디페닐실릴), Me_2C (이소프로필리덴), Ph_2P (디페닐포스포릴), $Me_2SiSiMe_2$ (테트라메틸디실란) 등과 같은 종일 수 있다. 특히, 바람직한 메탈로센은 사이클로펜타디에닐, 치환된 사이클로펜타디에닐, 플루오레닐, 테트라하이드로인덴일 및 1,1-이치환된 실라클로로펜타디엔, 포스포사이클로펜타디엔, 1-메탈로사이클로펜타-2,4-디엔, 비스(인덴일)에탄 및 이들의 혼합물과 같은 사이클로펜타디엔(Cp)의 유도체이다. 메탈로센 촉매는 활성화 금속 중을 당 분야에 공지되어 있는 보레이트 또는 알루미늄 산 화합물과 혼합함으로써 전형적으로 활성화된다.

메탈로센의 전이 금속 화합물은 주기율표의 IIIB족 내지 VIIB족 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 IIIB족, IVB족, VB족, VIB족 및 희토류 금속(예: 란타네 및 악티늄계)중에서 선택되고, 가장 바람직하게는 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 크롬, 바나듐, 사마륨 및 네오디뮴을 들 수 있다. 이들중 Ti, Zr 및 Hf이 가장 바람직하다.

"지에글러-나타"("ZN")는 주기율표의 I족 내지 III족의 원소와 혼합된 전이 금속(IIIB족 내지 VIIB족) 할라이드, 알킬, 아릴 또는 알콕시 화합물 및 그의 혼합물로서 정의된다. 전형적인 예로는 $TiCl_4$ 및 $AlEt_3$ 이다. 바람직한 지에글러-나타 시스템은 본 발명의 신규한 지지체에 침적된 마그네슘 클로라이드/티타늄 할라이드 또는 할콕시 화합물 및 알루미늄 알킬의 착체를 사용하는 것이다. 촉매의 제조 방법은 당 분야에 공지되어 있다. 전자 주개도 본 발명의 지에글러-나타 촉매 시스템에서 사용될 수도 있으며, 에스테르, 에테르, 아민, 실란, 알콜 및 그의 혼합물을 들 수 있다.

또한, 본원에서 기술한 조성물 및 방법은 브룩하트(Brookhart), 존슨(Johnson), 및 킬리안(Killian)의 문

현[J. Am. Chem. Soc., 117, 6414 (1995)]에서 기술한 팔라듐 및 니켈계 착체(예: 디이민(비-사이클로펜타디에닐, 질소 함유)리간드에 배워된 Ni, Pd)인 촉매와 사용하기에 적당한 것으로 여겨진다. 이러한 촉매의 전형적인 유형은 양이온성이고 알루미늄산 또는 보레이트 조촉매를 사용하는 메탈로센과 유사한 방법으로 활성화될 수 있다.

본원에서 기술하고 있는 응집체에 지지된 촉매 시스템은 용액 중합법, 슬러리 중합법 또는 기상 중합법을 사용하여 중합체를 제조하는데 유용하다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 중합이라는 용도는 공중합 및 삼원공중합을 포함하고, 올레핀 및 올레핀 단량체라는 용어는 올레핀, 알파-올레핀, 디올레핀, 스티렌 단량체, 아세틸계 불포화 단량체, 사이클릭 올레핀 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

이러한 중합화 반응을 수행하기 위한 방법 및 기구는 공지되어 있다. 본 발명에 따른 촉매는 올레핀 중합화 촉매로 공지된 것과 유사한 양 및 유사한 조건에서 사용할 수 있다. 전형적으로, 슬러리 방법에 있어서, 온도는 약 0°C 내지 중합체가 중합화 용매에 가용성이 되는 온도보다 낮은 온도이다. 기상 방법에 있어서, 온도는 약 0°C 내지 중합체의 용융점 미만이다. 용액 방법에 있어서, 온도는 전형적으로 중합체가 반응 매질에 가용성인 온도 내지 약 275°C이다.

사용된 압력은 비교적 광범위한 적당한 압력, 예를 들어 대기압 이하 내지 약 20,000 psi에서 선택될 수 있다. 적당한 압력은 대기압 내지 약 1000psi, 가장 바람직하게는 50 내지 550psi이다. 슬러리 방법 또는 입자 형태의 방법에서, 포화된 지방족 탄화수소와 같은 액체 불활성 희석제로 본 발명이 수행되는 것이 적당하다. 탄화수소는 C₄ 내지 C₁₀의 탄화수소(예: 이소부탄) 또는 방향족 탄화수소 액체(예: 벤젠, 톨루엔 또는 크실렌)이다. 기상 방법에서는 직접 회수되거나, 슬러리 방법에서는 여과 또는 증발시키거나, 용액 방법에서는 용매를 증발시켜 중합체를 회수한다.

본 발명의 지지체 및 촉매 시스템은 특히 기상 중합법 및 슬러리상 중합법에 적당하고, 특히 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌의 제조에 유용하다.

도면의 간단한 설명

도 1 내지 4는 본 발명의 한가지 양태인 분사건조된 응집된 실리카의 전자 현미경 사진이다(도 1 내지 4의 "External Pore Structure"는 "외부 공극 구조"를 의미한다).

도 1은 본 발명의 한가지 양태(실리카 하이드로겔 지지체 및 결합제로서 분쇄된 실리카 하이드로겔을 사용함)로부터의 입자의 사진이다. 이 사진은 전자 현미경으로 수득되었고, 실제 입자의 500배율이다.

도 2는 하이드로겔 및 실리카의 수성 혼합물의 분사건조로 수득된, 데이비스 948의 전형적인 입자의 사진이다. 이 사진은 전자 현미경으로 수득되었고 실제 입자의 500 배율을 나타낸다.

도 3은 본 발명의 양태(실리카 하이드로겔 지지체 및 결합제로서 분쇄된 실리카 하이드로겔을 사용함)의 입자의 사진이다. 사진은 전자 현미경으로 수득되었고, 실제 입자의 10,000배율이다.

도 4는 하이드로겔과 실리카의 수성 혼합물을 분사건조시켜 수득된, 데이비스 948의 전형적인 입자의 사진이다. 사진은 전자 현미경으로 수득되었고, 실제 입자의 10,000배율이다.

도 5는 AQ1 시험에서 사용된 기구의 도시적인 설명이다.

실시에

하기 실시예는 본 발명의 바람직한 양태를 설명하고 있으나 본 발명의 범주를 제한하려는 의도는 아니다.

각각의 하기 실시예는 표 1에 제공된 각각의 물질에 대한 구체적인 정보 및 특성에 따라 하기와 같이 제조되었다. 본 발명의 신규한 지지체는 본원에서 기술한 신규한 방법으로 제조되었다. 특히, 목적하는 입자 크기의 지지 입자 및 결합제 물질을 함유하는 슬러리는 균일한 혼합물이 수득될 때까지 전형적으로 혼합된다. 사용된 지지 물질, 결합제 및 용매의 양은 표 1에서 제공된 지지 입자 대 결합제의 중량%의 비가 수득되도록 선택되었다. 각각의 실시예에서 물을 용매로 사용하였다.

그다음 슬러리(평균 입자 크기가 30 μ m 미만임)를 분사건조시켰다. 실시예 6 및 실시예 8에 있어서, 지지 입자와 혼합하기 전에 결합제를 거칠게 분쇄하였다. 그다음, 지지 입자 및 결합제 물질의 혼합물을 함께 분쇄하여 평균 입자 크기가 10 μ m 미만인(30 μ m 미만이 90%임) 분사건조기의 공급물을 제조하였다. 제조시 표준 작동 조건하에서 니로(Niro) 분사건조기를 사용하였다.

표 2 및 표 3에서 제공하는 바와 같이 제조된 응집체 지지 물질을 참치시킴으로써 촉매를 제조하였다. 2 ℓ 들이의 지퍼클레이브(Zipperclave) 반응기(일정한 온도 및 압력)를 사용하여 하기에 제공된 조건하에서 중합체를 수득하였다.

[표 1]

지지 응집체에 대한 설명

실시예	지지체 물질	지지 입자 크기 APS/90%		결합제 물질	지지 입자: 결 합제 (중량%)	표면적 (m ² /g)	포어 체적 (cc/g)	AQ1
1	에어로겔	5 μ m	10 μ m	하이드로겔	12:4	382	1.62	41
2	에어로겔	3 μ m	5 μ m	하이드로겔	9.75:3.25	381	1.56	31

3	아제오. 2원겔 에어로겔#	5.2 μm	8 μm	하이드로겔*	10.7:3.5	395	1.44	48
4	아제오. 2원겔 에어로겔#	5.2 μm	8 μm	Si/Ti 2원겔**	8:4	427	1.39	67
5	2원겔 에어로겔	4.6 μm	9 μm	Si/Ti 2원겔**	11.8:3.93	373	1.15	36
6	에어로겔	5.3 μm	8 μm	하이드로겔	12.5:4.2	322	1.61	53
7	에어로겔	5.3 μm	10 μm	발연 실리카***	13.8:3.4	364	1.63	53
8	에어로겔	4.6 μm	28 μm	하이드로겔	10.0:3.7	573	1.34	65
9	침강 실리카	5 μm	12 μm	침강 실리카 슬러리	7.5:2.5	476	1.27	34

에어로겔, 2원겔 및 침강 실리카는 더블유 알 그레이스 앤드 캄파니의 사업 단위인 그레이스 데이비스에서 구입한다. 언급되어 있지 않으면, 결합제 물질은 지지체(즉, 에어로겔) 물질을 제조하는데 사용된 것과 동일한 기체의 겔이다.

결합제는 전형적으로 고체 35 중량%, 물 65 중량%이다.

*실시에 3에서 사용된 실리카 하이드로겔은 실시에 6에서 사용된 것과 동일한 것이다.

** 실시에 4 및 실시에 5에서 사용되는 Si/Ti 2원겔은 2원겔 하이드로겔을 분쇄함으로써 제조되었다.(수학적 표면적= 400 m^2/g , 포어 체적=1.1cc/g)

*** 발연 실리카는 카보트 코포레이션, "카브-오-실"에서 구입하였다.

실리카/Ti의 공비적으로 건조된

2원겔.

실시에 10 촉매

4시간 동안 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 미리 하소된 실시에 1의 지지체 10.0g을 50mL 헵탄에 슬러리화하였다. 디부틸마그네슘(20 mmol)을 적가하고 슬러리를 1시간 동안 교반하였다. 무수 염화수소를 10분 동안 현탁액을 통해 버블링(bubbling)하였다(현탁액의 분획이 약 산성이 될때까지). 10분 동안 아르곤으로 플라스크를 퍼징하여 과량의 HCl을 제거하였다. 회백색 슬러리를 TiCl_4 의 2.9 mmol로 처리하고 1시간 동안 교반하였다. 디에틸알루미늄 클로라이드(DEAC, 25 mmol)을 적가하고 2시간 동안 계속 교반하였다. 진공하에서 휘발성 물질을 제거하여 유리-유동 분말을 수득하였다.

실시에 11 촉매

4시간 동안 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 미리 하소시킨 실시에 2의 지지체 10.0g을 사용하는 것을 제외하고는, 실시에 10과 동일한 방법을 사용하여 제조하였다.

실시에 12 촉매

4시간 동안 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 미리 하소시킨 실시에 7의 지지체 10.0g을 사용하는 것을 제외하고는, 실시에 10과 동일한 방법을 사용하여 제조하였다.

실시에 13 촉매

4시간 동안 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 미리 하소시킨 실시에 9의 지지체 10.0g을 사용하는 것을 제외하고는, 실시에 10과 동일한 방법을 사용하여 제조하였다.

실시에 14 촉매

디부틸마그네슘 25.0 mmol, TiCl_4 3.6 mmol 및 DEAC 31.0 mmol의 반응물을 사용하는 것을 제외하면, 실시에 13과 같은 동일한 일반적인 방법을 사용하여 제조하였다.

실시에 15 촉매

4시간 동안 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 미리 하소시킨 실시에 8의 지지체 10.0g을 사용하는 것을 제외하고는, 실시에 10과 동일한 방법을 사용하여 제조하였다.

실시에 16 촉매

디부틸마그네슘 40.0 mmol, TiCl_4 5.8 mmol 및 DEAC 50.0 mmol의 반응물을 사용하는 것을 제외하면, 실시에 15와 같은 동일한 일반적인 방법을 사용하여 제조하였다.

실시에 17 촉매

4시간 동안 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 미리 하소시킨 실시에 8의 지지체 10.0g을 사용하고, 디부틸마그네슘 25.0 mmol, TiCl_4 5.6 mmol; DEAC 50.0 mmol를 사용하는 것을 제외하고는, 실시에 10과 동일한 방법을 사용하여 제조하였다. 휘발성 물질을 제거하기 전에, 2,6-루티딘 0.2mL를 첨가하고 생성된 슬러리를 추가로 1시간 동안 교반하였다. 진공하에서 다시 건조시킨 후 유리-유동 분말을 수득하였다.

비교예 1

4시간 동안 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 미리 하소시킨 실로폴(Sylopol) 948 10.0g을 사용하는 것을 제외하면, 실시에 10과 동일한 방법을 사용하여 제조하였다.

비교예 2

디부틸마그네슘 40.0 mmol, TiCl_4 5.8 mmol; DEAC 50.0 mmol의 시약을 사용하는 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법을 사용하여 제조하였다.

제조된 촉매 및 중합체에 관한 설명

실시예	지지체 실시예	Mg(%)	Ti(%)	Al(%)	반응 온도 (°C)	활성	MI	HIMI	MFR
10	1	3.35	0.66	4.35	75	5400	0.97	38.4	39.5
11	2	3.41	0.69	3.9	75	5510	1.23	51.1	41.6
12	7	3.42	0.68	4.24	75	5040	1.04	39.3	37.8
13	9	2.92	0.6	3.62	75	4770	1.27	50.7	39.9
14	9	3.93	0.78	4.72	75	4430	1.4	55.2	39.4
15	8	3.51	0.71	4.31	75	4770	0.94	34.3	36.5
16	8	5.29	1.07	6.05	75	8710	0.69	24.7	35.8
17	8	3.18	1.05	6.47	75	5980	0.61	18.8	30.8
비교예 1	실로폴 948	3.14	0.72	4.13	75	3300	0.55	20.8	37.8
비교예 2	실로폴 948	5.14	1.05	5.8	75	3760	1.02	40.2	39.5

일반적인 합성 방법

촉매 제조에 있어서, 물 및 산소를 배제하기 위해서 합성 과정 도중 계속 쉬링크 앤드 글로브 박스 (Schlenk and glove box) 기법을 사용하였다. 모든 용매는 사용하기 전에 완전히 건조하고 탈기시켰다.

실시예 10 내지 17, 및 비교예 1과 비교예 2

H₂의 분압이 60psig이고 에틸렌의 분압이 120 psig인 75°C의 온도에서 중합화를 수행하였다. 촉매의 양은 15 내지 50mg이고, Ti는 4.5 내지 7.5μ몰에 상응한다. 중합화는 트리이소부틸 알루미늄(TiBAI) 0.75 밀리몰을 첨가함으로써 개시되었다. 활성은 시간당 중합체의 양(g)/촉매의 양(g)으로 표현된다.

실시예 18 촉매

실시예 4의 응집된 2원질 지지체 10.0g을 헵탄 50ml에 슬러리화하고, 부틸에틸마그네슘 20 mmol로 처리하였다. 1시간 동안 계속 교반하였다. 클로로트리메틸실란(9ml)를 첨가하고 30분 동안 교반하였다. 삼염화붕소(20 mmol)를 천천히 첨가하고 추가로 1시간 동안 계속 교반하였다. 생성된 고체를 프리츠에서 수집하고, 펜탄 50ml로 2회 세척하고, 실온에서 진공하에 건조시켰다.

실시예 19 및 실시예 20 촉매

나중에 2,6-루티딘 0.3ml을 삼염화붕소에 첨가하고 추가로 1시간 동안 교반하는 것을 제외하고는 실시예 18과 동일한 일반적인 방법으로 제조하였다. 생성된 고체를 프리츠에서 수집하고, 펜탄 50ml로 2회 세척하고 실온의 진공하에서 건조시켰다.

[표 3]

실시예	지지체 실시예	Mg(%)	Ti(%)	반응 온도 (°C)	활성	MI	HIMI	MFR
18	4	3.24	1.73	75	3450	1.66	60.9	36.7
19	4	3.07	1.72	75	2180	0.65	18.4	28.1
20	4	3.07	1.72	85	2470	1.9	50.1	26.4

실시예 17 내지 실시예 19(표 3)

H₂의 분압이 60psig로 하고 에틸렌의 분압이 120psig인 제시된 온도에서 중합화를 수행하였다. 촉매 50mg 및 TiBAI 0.75 밀리몰을 첨가하여 중합화를 개시하였다. 활성은 시간당 중합체의 양(g)/촉매의 양(g)으로 표현하였다.

최종 수지의 용융 지수는 ASTM Proc D1238, Cond. E, 방법 A를 사용하여 측정하였고, 고 적하 용융 지수는 ASTM Proc D1238, Cond. F, 방법 B를 사용하여 측정하였고, MFR은 HIMI를 MI로 나누어서 계산하였다.

AQI는 물질의 경도의 순위를 매기기 위해서 사용되는 그레이스 데이비스의 시험법이다. 마모성의 지수는 거친 움직임의 조절된 조건하에서 입자 크기의 감소에 대한 물질의 저항성을 측정한 것이다. AQI는 시험 조건하에서 입자 크기가 16μm 보다 컸으나 16μm 미만으로 감소된, 분획의 중량 퍼센트를 나타낸다.

0 내지 16μm 분획의 기준선은 마스터사이즈(Mastersizer, 말번 코포레이션(Malvern Corp)의 상표) 입자 크기 분석기로 측정하였다. 물질의 5g 샘플을 덮개가 있는 컵에 놓고, 이 컵을 30분 동안 덮개가 있는 컵의 바닥에 고정되어 있는 관을 통해 주입되는 상대습도 60%이고 공급속도가 9ℓ/분인 점선 방향의 공기 제트에 적용시켰다. 마모 기작으로 발생된 미세분말 및 마모한 후에 컵에 잔류하는 거친 입자를 배합하여 혼합하였다. 마모한 후의 0 내지 16μm의 미세분말의 백분율을 마스터사이즈 입자 크기 분석기로 혼합물에서 측정하였다. 본 시험에서 사용된 기구의 도시적인 설명을 도 5에 제공하였다.

하기 수학적 식 1과 같이 계산하였다.

$AQI = \text{입자 크기가 } 16\mu\text{m 미만인 백분율}(\%) - \text{마모 시험전에 입자 크기가 } 16\mu\text{m 미만인 백분율}(\%)$

(57) 청구의 범위

청구항 1

(1) 평균 입자 크기가 30미크론 미만인 유기 산화물 물질, 무기 산화물 물질 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택된 고체 지지 입자로 형성된 느슨하게 결합된 지지 입자; 및

(2) (1) 단계의 입자를 느슨하게 결합시키는 결합제

를 포함하고, 입자 크기가 5 내지 250미크론이고, 표면적이 약 100 내지 1000 m^2/g 이고, AQI(Attrition Quality Test) 정도가 10 보다 큼을 특징으로 하는 느슨하게 응집된 촉매 지지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

지지 입자가 활석, 실리카, 티타니아, 실리카-알루미나, 실리카-크로미아, 실리카-크로미아-티타니아, 실리카-티타니아, 실리카-티타니아-알루미나, 지르코니아, 실란화 실리카, 알루미늄 포스페이트 겔, 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐알콜, 폴리-4-에틸-1-펜텐, 치환된 폴리스티렌 및 폴리아스킬레이트, 전분, 탄소 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택되고; 결합제가 실리카 하이드로겔, 실리카 2원겔 및 3원겔, 실리카 하이드로졸, 발연 실리카, 침강 실리카 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택된 응집된 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

지지 입자의 평균 입자 크기가 5 내지 25미크론이고, 응집된 조성물의 AQI가 15 내지 70이고, 표면적이 150 내지 800 m^2/g 인 응집된 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

지지 입자의 평균 입자 크기가 1 내지 10미크론이고, 응집된 조성물의 표면적이 200 내지 700 m^2/g 인 응집된 조성물.

청구항 5

(1) 결합제를 함유하는 용매내에 지지 입자의 평균 크기가 30미크론 미만인 지지 입자의 슬러리를 제조하는 단계; 및

(2) (1) 단계로부터의 슬러리를 분사건조시켜 표면적이 약 100 내지 1000 m^2/g 이고 입자 크기가 5 내지 250미크론인 느슨한 응집체를 형성하는 단계

를 포함하는, 느슨하게 응집체 지지 조성물을 제조하는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

지지 입자가 활석, 실리카, 티타니아, 실리카-알루미나, 실리카-크로미아, 실리카-크로미아-티타니아, 실리카-티타니아, 실리카-티타니아-알루미나, 지르코니아, 실란화 실리카, 알루미늄 포스페이트 겔, 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐알콜, 폴리-4-에틸-1-펜텐, 치환된 폴리스티렌 및 폴리아스킬레이트, 전분, 탄소 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택되고; 결합제가 실리카 하이드로겔, 실리카 2원겔 및 3원겔, 실리카 하이드로졸, 발연 실리카, 침강 실리카 및 이들의 혼합물로부터 결합제를 선택하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

용매를 물, $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ 탄화수소, 방향족 화합물, 알콜, 글리콜 에테르, 에스테르 및 이들의 혼합물로부터 선택하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 8

(A) (1) 유기 산화물 물질, 무기 산화물 물질 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택된 고체 지지 입자로 구성된, 평균 입자 크기가 30미크론 미만인 느슨하게 결합된 지지 입자; 및 (2) (1) 단계의 입자를 서로 느슨하게 결합시키는 결합제를 포함하고, 입자 크기가 5 내지 250미크론이고, 표면적이 약 100 내지 1000 m^2/g 이고, AQI 정도가 10 보다 큼을 특징으로 하는 느슨하게 응집된 촉매 지지 조성물; 및

(B) 크롬 화합물, 지에글러-나타, 메탈로센, Ni계 착체, Pd계 착체 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택된 촉매작용 활성의 금속 성분

을 포함하는 촉매 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

지지 입자가 활석, 실리카, 티타니아, 실리카-알루미나, 실리카-티타니아, 실리카-크로미아, 실리카-크로미아-티타니아, 실리카-티타니아-알루미나, 지르코니아, 실란화 실리카, 알루미늄 포스페이트 겔, 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐알콜, 폴리-4-메틸-1-펜텐, 치환된 폴리스틸렌 및 폴리아크릴레이트, 전분, 탄소 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택되고; 결합제가 실리카 하이드로겔, 실리카 2원겔 및 3원겔, 실리카 하이드로졸, 발연 실리카, 침강 실리카 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택되고; 촉매작용 활성 물질이 1종 이상의 5원 탄소 고리, 헤테로치환된 5원 탄소 고리 또는 전이금속 또는 희토류 금속에 배위될 수 있는 2개 환상 잔기로 정의되는 브리지(안사(ansa)) 리간드로 배위되어 있는 전이 금속(희토류 금속 포함)을 갖는 유기금속 화합물; I족 내지 III족의 원소 함유 화합물로 배위되어 있는 IIIB족 내지 VIIIB족 전이 금속 할라이드, 알킬, 아릴 또는 알콕시 화합물 및 이들의 혼합물; 크롬 아세테이트; 질산크롬; 크롬 아크릴아세토네이트; Ni계 착체; Pd계 착체; 및 전술한 촉매작용 활성의 물질들의 혼합물로부터 선택된 촉매 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

지지 입자의 평균 입자 크기가 1 내지 25미크론이고, 응집된 조성물의 AQI가 15 내지 70이고, 표면적이 150 내지 800㎡/g인 촉매 조성물.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

지지 입자의 평균 입자 크기가 1 내지 10미크론이고, 응집된 조성물의 표면적이 200 내지 700㎡/g인 촉매 조성물.

청구항 12

(1) 결합제를 함유하는 용매내 지지 입자의 평균 크기가 30미크론 미만인 지지 입자의 슬러리를 제조하는 단계;

(2) (1) 단계로부터 제조된 슬러리를 분사건조시켜 표면적이 약 100 내지 1000㎡/g 이고, 입자 크기가 5 내지 250미크론인 느슨한 응집체를 형성하고, 하기 방법중에 하나로 촉매작용 활성의 물질을 첨가하는 단계;

(3a) 촉매작용 활성 금속을 함유하는 (1) 단계로부터의 지지 입자를 선택하고, 추가로 분사건조 전에 적당한 조촉매 또는 활성화제를 슬러리에 첨가하거나 분사건조시킨 후 함침시키는 단계;

(3b) 분사건조 전에 촉매작용 활성 물질을 첨가하고, 선택적으로 분사건조 전에 슬러리에 적당한 조촉매 또는 활성화제를 첨가하거나 분사건조 후에 함침시키는 단계; 및/또는

(3c) 촉매작용 활성 물질과 (2) 단계의 느슨한 응집체를 함침시키고, 선택적으로 분사건조 전에 슬러리에 적당한 조촉매 또는 활성화제를 첨가하거나, 분사건조한 후에 함침시키는 단계

를 포함하는, 촉매작용 조성물의 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

지지 입자가 활석, 실리카, 티타니아, 실리카-알루미나, 실리카-티타니아, 실리카-크로미아, 실리카-크로미아-티타니아, 실리카-티타니아-알루미나, 지르코니아, 실란화 실리카, 알루미늄 포스페이트 겔, 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐알콜, 폴리-4-메틸-1-펜텐, 치환된 폴리스틸렌 및 폴리아크릴레이트, 전분, 탄소 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택되고; 결합제가 실리카 하이드로겔, 실리카 2원겔 및 3원겔, 실리카 하이드로졸, 발연 실리카, 침강 실리카 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택되고; 촉매작용 활성 물질이 1종 이상의 5원 탄소 고리, 헤테로치환된 5원 탄소 고리, 또는 전이금속 또는 희토류 금속에 배위될 수 있는 2개 환형 잔기로 정의되는 브리지(안사) 리간드로 배위되어 있는 전이 금속(희토류 금속 포함)을 갖는 유기금속 화합물, I족 내지 III족의 원소 함유 화합물로 배위되어 있는 IIIB족 내지 VIIIB족 전이 금속 할라이드, 알킬, 아릴 또는 알콕시 화합물 및 이들의 혼합물; 크롬 아세테이트, 질산크롬, 크롬 아크릴아세토네이트, Ni계 착체, Pd계 착체 및 전술한 촉매작용 활성의 물질들의 혼합물로부터 선택하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

용매를 물, C₅-C₁₀ 탄화수소, 방향족 화합물, 알콜, 글리콜 에테르, 에스테르 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 15

제 5 항 내지 제 7 항 및 제 12 항 내지 제 14 항중 어느 한 항의 방법으로 제조된 조성물.

청구항 16

제 1 항 내지 제 4 항, 제 8 항 내지 제 11 항 및 제 15 항중 어느 한 항의 조성물로 적당한 중합화 조건 하에서 중합가능한 1종 이상의 단량체를 접촉시킴을 포함하는 중합화 방법으로 제조되거나 반응 대역에서 제 5 항 내지 제 7 항 및 제 12 항 내지 제 14 항중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 폴리올레핀.

청구항 17

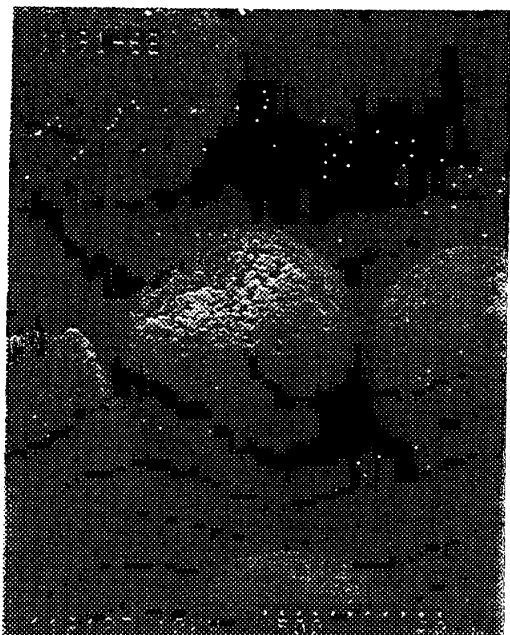
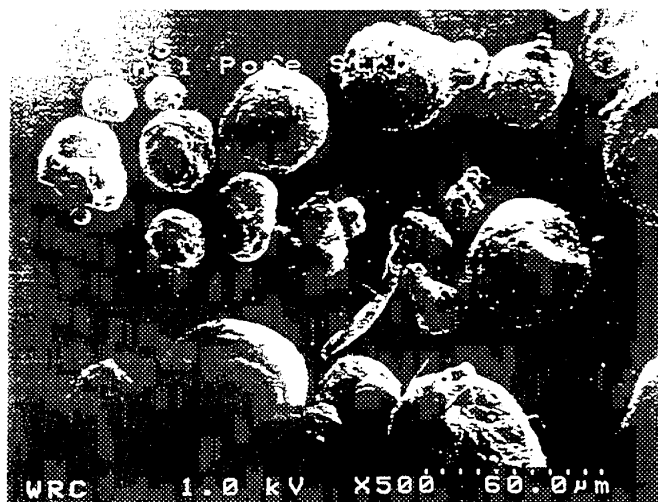
제 16 항에 있어서,

중합화 방법이 슬러리 또는 기상 중합화 방법인 중합체.

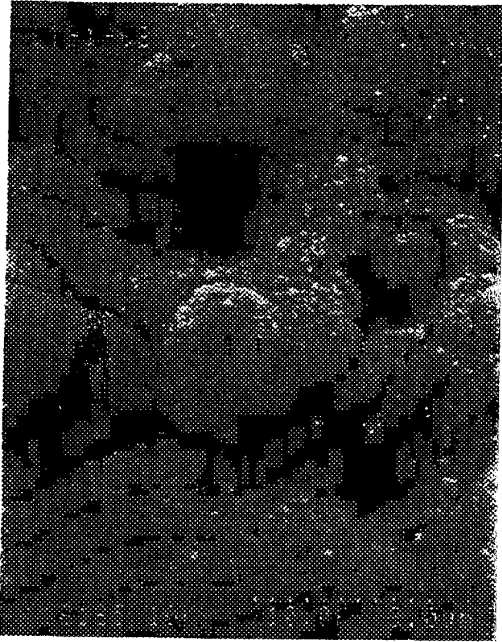
청구항 18

제 16 항에 있어서,

제조된 중합체가 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌인 중합체.

도면**도면1****도면2**

도면3



도면4



도면5

