

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C08F 4/00	(45) 공고일자 2000년04월 15일
	(11) 등록번호 10-0252189
	(24) 등록일자 2000년01월 17일
(21) 출원번호 10-1993-0008657	(65) 공개번호 특 1994-0000481
(22) 출원일자 1993년05월 20일	(43) 공개일자 1994년01월 18일
(30) 우선권 주장 7/899,394 1992년06월 16일 미국(US)	
(73) 특허권자 미합중국 오크라호마주 74004 바아틀즈빌시 조엘 레오나드 마안틴	린다 에스 잘리
(72) 발명자 미합중국오크라호마주74006바아틀즈빌시사우스이스트켄우드드라이브636 길 아아르 호우리 미합중국오크라호마주74029듀유위시노오스와이언돗트1022	
(74) 대리인 차순영, 차윤근	

심사관 : 백영란

(54) 이피라미드형촉매선구물질입자및올레핀중합촉매제조방법, 및상기촉매를사용한올레핀중합방법

요약

적합한 용매 내에 이염화 마그네슘 및 적합한 알콜을 용해시킨 후 냉각시켜 원하는 모양의 침전물을 얻음으로써 일반적으로 이피라미드형인 촉매 선구 물질을 제조한다. 또한, 촉매를 제조하기 위한 선구 물질의 사용 및 중합체를 제조하기 위한 촉매의 사용을 기술한다.

명세서

[발명의 명칭]

이피라미드형 촉매 선구 물질 입자 및 올레핀 중합 촉매 제조 방법, 및 상기 촉매를 사용한 올레핀 중합 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 올레핀 중합에 관한 것이다. 다른 면으로, 본 발명은 올레핀의 중합에 유용한 촉매에 관한 것이다. 그리고 또 다른 면으로, 본 발명은 마그네슘-함유 미립 촉매 선구 물질의 형성에 관한 것이다.

저압에서 알파-올레핀 및 이의 혼합물의 중합은 (1) 전이 원소의 화합물, 및 (2) 주기율표의 1A 내지 11A 족 원소의 유기 금속 화합물의 혼합물로 부터 제조된 배위 촉매에 의해 촉진되는 것으로 알려져 있다. 상기 중합은 현탁액, 용액, 기체상, 등에서 실시될 수 있다.

유리한 방법 경제학 때문에, 특히 에틸렌 및 프로필렌과 같은 저분자량 올레핀을 사용하여, 결과 중합체 또는 공중합체가 용액내에 용해되지 않는 온도에서 불활성 희석제 내에서 올레핀 중합 또는 공중합 반응을 실시하는 것이 종종 바람직하며; 여기서 중합 촉매의 제거없이 중합체 생성물이 회수된다. 이리하여, 중합체 생성물로 부터 촉매를 제거하는 복잡한 단계를 피한다. 중합체 제조의 이러한 보다 경제적인 방법이 실제적이 되도록, 사용된 중합 촉매는 최종 중합체 내 잔류 촉매량이 매우 낮은 수준으로 유지되도록 하기 위해, 중합체를 높은 생성물로 생성할 수 있어야 한다. 그러므로, 알파-올레핀의 중합에 유용한 촉매에 대한 연속적 연구에서 올레핀 중합 촉매의 활성이 한가지 중요한 인자이다. 또한, 상기 촉매를 형성하는 데 사용된 방법이 제조의 용이성 및 형성된 최종 촉매의 성질에 대한 손쉬운 조절을 허용하는 것이 바람직하다.

중합 촉매의 및 이를 사용하는 중합 방법의 다른 중요한 면은 생성된 중합체 입자의 성질이다. 강도, 크기의 균일성, 및 비교적 소량의 미세한 미립 물질을 특징으로 하는 중합체 입자를 생성하는 것이 바람직하다. 공장 설비 변경으로 비교적 높은 %의 중하베 분쇄물을 갖는 중합체 플러프가 처리될 수 있으나, 상기 공장 설비 변경에 대한 요건을 피하기 위해 낮은 분쇄물 함량을 갖는 높은 생산율의 중합체를 생산하는 것이 매우 바람직하다. 특히 바람직한 것은 높은 부피 밀도 및 비교적 균일한 모양과 크기를 갖는 중합체 입자이다.

과거에 촉매 분쇄물 및 이리하여 중합체 분쇄물을 조절하기 위한 시도로, 다양한 기술이 사용되었다. 한 가지 예는 특정한 크기의 촉매 선구 물질을 얻기 위한 분무 건조를 포함한다. 다른 기술은 미립자 촉매의 예비중합을 포함하였다. 또한 다른 기술은 체질하여 분리함으로써 특정 크기를 갖는 촉매 입자만의 적용을 포함하였다.

본 발명은 원하는 모양의 마그네슘-함유 촉매 선구 물질을 제공하는 방법을 제공한다.

본 발명은 또한 원하는 모양의 마그네슘-함유 올레핀 중합 촉매를 제공한다.

본 발명은 더욱이 원하는 수율 및 원하는 크기의 중합체 입자를 제공하는 알파-올레핀의 중합 방법을 제

공한다.

본 발명은 또한 더욱이 우수한 활성 및 입체 특이성과 원하는 입자 모양을 갖는 올레핀 중합 촉매를 제공한다.

본 발명에 따라서, 유사한 모양의 올레핀 중합 촉매를 생성하기 위해 사용될 수 있는 일반적으로 이피라미드형인 촉매 선구물질 입자를 생성하는 방법이 제공되어 있다. 본 방법은 적합한 액체 용매 내에서 필수적으로 이염화 마그네슘으로 구성되는 성분들과 동일한 적합한 알콜을 접촉시켜 용액을 얻은 후 냉각시켜 일반적으로 이피라미드형인 입자의 침전을 결과시킴으로 구성된다. 용어 '필수적으로 구성되는'의 사용은 용액이 본 발명 방법으로 생성된 촉매 선구 물질에 주어진 원하는 성질에 물질적으로 영향을 줄 어떤 성분을 포함하지 않는 것으로 의도된다.

본 발명의 다른 면에 따라서, 일반적으로 이피라미드형인 마그네슘 함유 촉매 선구물질을 IVB 및 VB 족으로부터 선택된 적합한 전이 금속 화합물과 접촉시켜 일반적으로 이피라미드형인 미립자 촉매를 생성한다.

본 발명의 또 다른 면에 따라서, 적합한 반응 조건하에 알파-올레핀을 본 발명의 일반적으로 이피라미드형인 마그네슘-함유 촉매 선구 물질로부터 제조된 일반적으로 이피라미드형인 전이 금속-함유 촉매와 접촉시킴으로 구성되는, 알파-올레핀의 중합 방법이 제공되어 있다.

용어 '일반적으로 이피라미드'는 본 명세서에서 다소 측구공 같은 모양의 입자를 말한다. 전형적으로 이들 입자는 일반적으로 뾰족한 말단으로 연장된다. 길이는 일반적으로 입자의 길이축의 횡단으로 가장 큰 넓이 크기의 약 4배 이하이다. 입자는 세 축 모두 실질적 크기를 가지므로 일반적으로 판으로 언급되는 결정뿐 아니라 일반적으로 섬유 또는 팔라멘트로 언급되는 결정과 구별될 수 있다. 유사한 일반적 이피라미드형 입자는 u.s. 특허 5,024,982의 제 1 도에 예시되어 있다.

적합한 알콜, 용매, 알콜 대 염화 마그네슘의 비, 및 침전 조건을 선택함으로써, 올레핀 중합 촉매의 제조에 사용하기 위한 원하는 입자 크기를 갖는 일반적으로 이피라미드인 촉매 선구물질 입자를 얻는 것이 가능하다.

발명자가 적합하다고 발견한 알콜의 예는 n-부탄올 및 n-헥산올을 포함한다.

염화 마그네슘과 알콜의 조합물을 용해시키기 위해 사용된 특정 용매는 정해진 실험으로 쉽게 결정될 수 있다. 전형적으로 C_6-C_8 을 갖는 방향족 탄화수소가 바람직하다. 몇가지 전형적예는 톨루엔, 및 크실렌을 포함한다. 오르토-, 메타-, 또는 파라-크실렌을 사용하는 것이 가능하나, 또한 혼합 크실렌을 사용하는 것도 가능하다.

용액의 형성을 보조한 매우 미세한 상태로 염화 마그네슘을 사용하는 것이 일반적으로 바람직하다. 널리 바람직한 구체예로, 염화 마그네슘과 알콜을 혼합하고, 용매에 첨가하기 전에 보울 밀링을 적용한다.

보통 주변 온도에서 다소 소량의 이염화 마그네슘 및 알콜이 용매에 용해될 수 있다. 전형적으로 혼합물을 적어도 약 100°C까지 가열하여 이염화 마그네슘의 실질적 용해를 얻는 것이 바람직하다. 전형적으로, 용해 단계 도중 혼합물로 교반하여 이염화 마그네슘의 용해를 보조한다.

원하는 용액이 얻어진 후, 용액을 냉각하여 이피라미드-형 입자가 침전되도록 한다. 이 냉각 단계에서 사용된 특별한 조건은 원하는 특별한 결과에 따라 광범위하게 다양할 수 있다. 그러나, 전형적으로 용액은 적어도 약 100°C의 온도로부터 약 15°C 내지 약 25°C 내의 온도까지 점차 냉각한다. 냉각이 수행되는 속도는 촉매 선구물질 입자의 크기 및 수율에 영향을 미칠 수 있다. 일반적으로 냉각 단계 도중 교반을 중지하는 것이 바람직하다.

사용된 용매의 양은 광범위하게 다양할 수 있다. 그러나, 전형적으로 염화 마그네슘 대 용매의 중량비는 약 1/10 내지 약 1/1000, 보다 바람직하게 약 1/30 내지 약 1/180 내일 것이다.

올레핀 중합의 입체 선택성에 있어 개선점을 제공하는 것으로 알려진 전자 공여체와 같은 특정 첨가제를 염화 마그네슘/알콜 용액에 포함시키는 것이 본 발명의 범주내에 있으나, 결정이 형성은 알루미늄, 실리카, 실리칼라이트, 티타니아, 지르코늄, 포수페이트, 및 실리카-알루미늄과 같은 미립 산화물 희석제의 부재하에 실시된다.

초기 용액 내에 부가적 보조제로서 사용될 수 있는 전자 공여체의 예는 페놀 및 에스테르를 포함한다. 널리 바람직한 페놀은 페놀로 알려진 화합물 및 4-페닐-페놀로 알려진 화합물을 포함한다. 전형적 에스테르는 에틸 벤조에이트 및 에틸톨루에이트를 포함한다. 적합한 전자 공여체의 다른 예는 U.S. 특허 4,394,291에 기술되어 있다.

염화 마그네슘과 알콜의 혼합물을 사용하는 대안책으로서, 전이금속 테트라알콕시드와 물을 반응시켜 원하는 알콜을 원하는 양으로 생성하는 방식으로 용매에 전이 금속 테트라알콕시드 및 물을 첨가하는 것이 본 발명의 범주내에서 또한 가능하다. 전형적인 적합한 전이 금속 테트라알콕시드는 지르코늄, 티타늄 및 비나툼의 테트라알콕시드를 포함한다. 널리 바람직한 테트라알콕시드는 알콕시기의 알킬 부분이 C_4-C_6 를 갖는 직쇄 알킬 라디칼인 티타늄 테트라 알콕시드이다. 특별한 널리 유리한 예는 티타늄 테트라 n-부톡시드 및 티타늄 테트라 n-헥실옥시드를 포함한다.

사용된 물의 양은 원하는 특별한 결과 및 사용되는 특별한 티타늄 알콕시드에 따라 다양할 수 있다. 일반적으로 규칙으로, 사용된 물의 물량은 사용된 마그네슘의 물량보다 상당히 크지는 않다.

전이 금속 화합물 대 할로겐화 금속 화합물의 물비는 또한 비교적 광범위하게 다양할 수 있다. 일반적으로, 상기 물비는 약 10 : 1 내지 약 1 : 10, 보다 일반적으로 약 2 : 1 내지 약 1 : 2 내이다. 널리 바람직한 기술은 티타늄 테트라알콕시드와 이염화 마그네슘을 물비 약 1 : 2로 및 마그네슘 대 물을 물비 약 1 : 1로 사용함을 포함한다.

용액을 형성하는데 사용된 조건은 다양할 수 있다. 그러나, 전형적으로 용매내에서 알콜과 이염화 마그네

숨의 혼합물을 적어도 약 100℃의 온도로 가열하여 최적 용해를 얻는 것이 바람직하다. 이 방법 도중 혼합물을 교반하는 것이 일반적으로 바람직하다. 가열은 임의의 편리한 시간 동안 실시될 수 있다. 전형적으로, 용액을 적어도 약 100℃의 온도에서 적어도 30분간, 및 바람직하게 1시간 이상 유지시키는 것이 바람직하다.

가열된 용액이 얻어진 후, 용액을 점차 냉각시켜 원하는 침전이 형성되도록 한다. 일반적으로 이 냉각 방법 도중 교반을 사용하지 않는 것이 바람직하다. 냉각 속도는 원하는 특별한 결과에 따라 광범위하게 다양할 수 있다. 그러나, 전형적으로 시간당 약 5℃ 내지 시간당 약 100℃의 속도로 냉각을 실시하는 것이 바람직하다. 전형적으로, 가열된 용액을 보통 주변 실온, 즉 약 15℃ 내지 약 25℃로 냉각시키는 것이 바람직하다.

결과 침전은 액체를 기울여 따르기 또는 여과 또는 다른 공지된 기술에 의해 액체로 부터 분리될 수 있다. 몇가지 경우, 올레핀 중합 촉매를 제조하는데 사용하기 전에 결과 침전을 세척하는 것이 바람직하다. 전형적으로 침전 입자의 형태에 유의한 효과를 갖지 않는 임의의 액체가 세척 방법에 사용될 수 있다. 일반적 규칙으로서, 알칸 액체로 세척하는 것은 방향족 액체로 세척하는 것이 바람직하다고 밝혀졌다.

일반적으로 이피라미드 형 마그네슘-함유 입자는 광범위한 기술로 올레핀 중합 촉매를 형성하는데 사용될 수 있다. 가장 간단한 기술은 단지 입자를 적합한 전이 금속 화합물과 접촉시켜, 올레핀을 중합하기 위한 당 분야에 알려진 유형의 전형적 환원제 유형 보조 촉매와 함께 사용할 수 있는 촉매를 결과시킴을 포함한다.

알콜 마그네슘 침전으로부터 촉매를 제조하는 널리 바람직한 방법은 침전과 할로겐화 알킬알루미늄을 접촉시키고 이어서 결과 생성물과 전이 금속 화합물, 특히 사염화 티타늄을 접촉시킴을 포함한다. 상기 촉매 제조의 특히 바람직한 구체예는 침전을 먼저 할로겐화 알킬알루미늄과 접촉시킨 후 사염화 규소 및 그 리고나서 사염화 티타늄과 접촉시킴을 포함한다. 또한 다른 바람직한 방법은 클로로벤젠과 함께 사염화 티타늄을 사용함을 포함한다.

할로겐화 유기알루미늄은 각각의 R이 개별적으로 라디칼 당 C_1-C_{20} 을 함유하는 포화 및 불포화 히드로카르빌 라디칼로 부터 선택되고, X가 할로겐이며, n이 $1 \leq n \leq 2$ 와 같은 임의의 수인 일반식 AlR_nX_{3-n} 을 갖는 화합물로부터 선택된다.

전형적에는 이브롬화 메틸알루미늄, 이염화 에틸알루미늄, 이요오드화 에틸알루미늄, 이염화 이소부틸알루미늄, 이브롬화도데실알루미늄, 브롬화 디메틸알루미늄, 염화 디에틸알루미늄, 염화 디이소프로필알루미늄, 브롬화 메틸-n-프로필알루미늄, 브롬화디-n-옥틸알루미늄, 염화 디페닐알루미늄, 트리에틸알루미늄, 브롬화 디시클로헥실알루미늄, 염화 디에이코실알루미늄, 세스퀴 올레핀, 세스퀴 메틸알루미늄, 세스퀴염화 에틸알루미늄, 세스퀴요오드화 에틸알루미늄, 등, 및 이의 혼합물을 포함한다. 우수한 결과를 갖는 세스퀴염화 에틸알루미늄, 이염화 에틸알루미늄, 및 염화 디에틸 알루미늄이 사용될 수 있으며 바람직하다. 가장 바람직한 할로겐화 유기알루미늄은 세스퀴염화 에틸알루미늄 및 염화 디에틸 알루미늄이다.

침전과 상기한 바와 같은 할로겐화 유기알루미늄을 혼합하는 동안 사용되는 온도는 광범위하게 선택될 수 있다. 일반적으로 사용되는 온도는 약 0℃ 내지 약 100℃이상이나, 약 100℃ 내지 약 120℃ 내의 온도가 널리 바람직하다. 제 1 촉매성분과 제 2 촉매성분이 혼합될 때 열이 발생되므로, 필요하면 비교적 일정한 혼합 온도를 유지하기 위해 혼합물을 원하는 바와 같이 조정하고 부가적 냉각을 적용한다. 혼합을 완결시킨 후, 결과 슬러리는 바람직하게 성분의 혼합이 완전하도록 보증하기 위해 충분한 시간, 일반적으로 약 15분 내지 약 5시간 동안 교반한다. 그리고나서, 교반을 중지하고 고체 생성물을 여과, 기울여 따르기 등으로 회수한다. 생성물은 탄화수소 예를 들어 n-펜탄, n-헥산, 시클로헥산, 톨루엔, 크실렌 등과 같은 적합한 물질로 세척하여 존재할 수 있는 임의의 가용성 물질을 제거할 수 있다. 생성물은 반응성이고, 사용 전에 이를 저장하려면, 이는 촉매 제조의 원치않는 반응 및 오염에 대하여 보호되어야 한다; 이 요건은 당 분야에서 통상 기술을 갖는 업자에게 쉽사리 직면된다.

제 1 고체 촉매 성분 대 할로겐화 유기알루미늄의 몰비는 비교적 광범위하게 선택될 수 있다. 일반적으로, 제 1 촉매 성분의 마그네슘 대 할로겐화 유기 알루미늄의 몰비는 10 : 1 내지 1 : 10, 및 보다 바람직하게 약 2 : 1 내지 약 1 : 3으로, 후자 범위의 몰비는 대개 특히 활성인 올레핀 중합 촉매를 생성하기 때문이다.

본 발명의 한가지 구체예에 따라서, 이할로겐화물-알콜 첨가물과 할로겐화 유기 알루미늄의 반응으로부터 초래되는 제 1 촉매 성분과 IVA 및 VA족의 할로겐-함유 화합물로 구성되는 할로겐화 이온 교환원과 접촉된다.

IVA 및 VA 족의 특히 바람직한 할로겐화 이온 교환 화합물은 Si, Ge, Sn, P, 및 C의 염소-함유 화합물이다. 전형적에는 $COCl_2$, PCl_2 , $SiCl_4$, $SnCl_4$, CCl_4 및 R'이 바람직하게 C_1 내지 C_{20} 을 함유하는 지방족 또는 방향족 라디칼인 일반식 $R'COCl$ 의 산염화물을 포함한다.

본 구체예에 적합한 다른 할로겐-함유 화합물은 n이 2 내지 7의 수인 일반식 $Si_nO_nCl_{2n+2}$ 의 클로로실록산, 예를 들어 Si_2OCl_6 ; n이 2 내지 6의 일수인 일반식 Si_nCl_{2n+1} 를 갖는 염화 폴리실란, 예를 들어 Si_nCl_{10} ; n이 1 내지 3의 수인 일반식 $SiH_{4-n}Cl_n$ 을 갖는 염화실란, 예를 들어 $SiHCl_3$; R'이 C_1-C_{20} 을 함유하는 지방족 또는 지방족 라디칼이고, X가 0 내지 2의 수이며, y가 1 내지 3의 수인 일반식 $R'SiH_xCl_y$ 를 갖는 실란, 예를 들어 $C_2H_5SiCl_3$, CH_3SiCl_2H , 및 $(CH_3)_2SiCl_2$; ROI C_1-C_{20} 을 갖는 알킬 또는 아릴이며 n이 1 내지 3의 수인 일반식 $Si(OR)_{4-n}Cl_n$ 의 알콕시-할로겐실란, 예를 들어 $Si(OC_2H_5)Cl_3$ 를 포함한다.

특히 바람직한 구체예로, 염소-함유 규소 화합물 또는 유기실란이 $TiCl_4$ 와 조합하여 사용된다. 이 구체예

에 대한 바람직한 규소 화합물의 예는 SiCl_4 , HSiCl_3 , ϕ 가 페닐 라디칼인 ϕSiHCl_2 및 ϕSiCl_3 를 포함한다. 이 구체예에서, 규소 화합물 대 TiCl_4 의 비는 상당히 다양할 수 있으나, 일반적으로 규소 화합물 대 TiCl_4 의 물비가 약 1/1일때 가장 우수한 결과가 얻어진다.

일반적으로, 제 1 촉매 성분과 할로겐 함유원의 반응은 그냥 또는 할로겐화 이온 교환원이 가용성인 적합한 액체 매질 내에서 실시될 수 있다. 클로로벤젠이 특히 바람직하다.

제 1 촉매 성분과 할로겐화 이온 교환원의 반응에 사용된 온도는 비교적 광범위하게, 일반적으로 -25°C 내지 $+250^\circ\text{C}$, 바람직하게 0°C 내지 200°C 내에서 선택될 수 있으며, 약 100°C 의 온도가 가장 바람직하다.

처리시간은 또한 광범위하게 선택될 수 있고 일반적으로 약 10분 내지 약 10시간 내이다. 할로겐화 이온 교환원 대 제 1 촉매 성분의 중량비는 비교적 광범위하게 선택될 수 있으나, 할로겐화 이온 교환원 대 제 1 촉매 성분의 중량비는 일반적으로 약 10 : 1 내지 약 1 : 10 및 보다 일반적으로 약 7 : 1 내지 약 1 : 4 내이다. 제 1 촉매 성분과 할로겐화 이온 교환원의 처리후, 상기 논의된 탄화수소, 예를 들어 n-헥산 또는 크실렌과 같은 건조(필수적으로 물부재) 액체로 고체 촉매를 세척함으로써 과잉의 할로겐화 이온 교환원을 제거한다. 결과 촉매는 희석제 내에 저장될 수 있거나, 건조후 건조 질소하에 저장될 수 있다.

모든 경우 본 발명의 촉매와 함께 보조 촉매를 사용하는 것이 필수적일 수는 없으나, 가장 우수한 결과를 위해 보조촉매의 사용이 권장된다. 본 발명에 따라 사용하기 적합한 유기금속 보조 촉매는 주기율표의 IA, II, 및 IIIA 족 금속의 수소화물 및 유기금속 화합물 중에서 선택될 수 있다. 유기금속 보조촉매중, 유기알루미늄 화합물이 바람직하며, 가장 바람직한 유기 알루미늄 보조촉매는 예를 들어, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리 이소프로필 알루미늄, 트리데실알루미늄, 트리에코실알루미늄, 트리시 클로헥실알루미늄, 트리페닐알루미늄, 2-메틸펜틸디에틸알루미늄, 및 트리이소프레닐 알루미늄을 포함하는 일반식 R_3Al 의 화합물이다. 트리에틸알루미늄이 하기 논의되는 실행에서 가장 우수한 결과를 생성하므로 이 화합물이 바람직하다.

보조촉매의 유기금속 화합물 대 제 1 촉매 성분의 전이 금속 화합물의 물비는 특별히 중요하지 않고 비교적 광범위하게 선택될 수 있다.

일반적으로 보조촉매의 유기금속 화합물 대 제 1 촉매 성분의 전이 금속 화합물의 물비는 약 1 : 1 내지 약 1500 : 1 내이다. 보조촉매가 적어도 하나의 유기알루미늄 화합물로 구성되는 촉매 시스템에 대해, 전형적으로 유기알루미늄 보조촉매의 mmole 당 티타늄-함유 성분 약 0.25 내지 15mg이 사용된다.

일반적으로, 프로필렌 또는 고급 알파 올레핀의 중합에서, 트리알킬 알루미늄이 보조촉매로 사용될 때 입체 특이성 보조촉매 개질제를 포함하는 것이 또한 바람직하다고 밝혀졌다. 상기 예는 아민, 아마이드, 에테르, 에스테르, 케톤, 아르신, 포스포아미드, 티오에테르, 알데히드, 알콜레이트, 실란, 아마이드 및 주기율표의 처음 네족 금속들의 유기산의 염과 같은 화합물을 포함한다.

종종 사용되는 루이스 염기는 방향족 에스테르 또는 아민을 포함한다. 방향족 에스테르의 전형적 예는 에틸 벤조에이트, 에틸 p-메톡시벤조 에이트(에틸 아니세이트), 에틸 o-클로로벤조에이트, 에틸 나프테네이트, 에틸 톨루에이트, 및 에틸 p-부톡시 벤조에이트이다.

적합한 아민은 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘이다. 일반적으로 루이스 염기 : 알루미늄 알킬 비는 0.8 : 1 이하이고, 방향족 에스테르 또는 아민의 경우, 바람직한 비율은 1.1 : 1 내지 0.6 : 10이다.

촉매 활성 및 입체특이성은 루이스염기 : 알루미늄 알킬 물비에 관련된 것으로 보인다. 디알킬옥시실란이 또한 적합한 보조촉매개질제이다. 상기는 단독으로 또는 다른 루이스 염기와 조합하여 사용될 수 있다. 특히 바람직한 개질제는 디페닐디메톡시 실란이다. 전형적으로 실란 대 알루미늄 알킬의 물비는 약 0.002/1 내지 약 0.5/1 내이다.

다양한 중합가능 화합물이 본 발명 방법에 사용하기 적합하다. 본 발명 촉매로 단독 중합 또는 공중합될 수 있는 올레핀은 지방족 모노-올레핀을 포함한다. 본 발명이 임의의 지방족 모노-1-올레핀을 사용하기 적합한 것으로 나타나나, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 를 갖는 올레핀이 대개 종종 사용된다. 입자 형태 방법, 기체상 방법, 또는 용액 액체 방법을 사용하는 본 발명에 따라 모노-1-올레핀이 중합될 수 있다. 지방족 모노-1-올레핀은 다른 1-올레핀과 및/또는 다른 보다소량의 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 스티렌, 알파-메틸스틸렌, 및 촉매를 손상시키지 않는 유사한 에틸렌성 불포화 단량체와 같은 다른 것들과 공중합될 수 있다.

중합은 액체상에서, 불활성 탄화수소 희석제의 존재 또는 부재하에 액체 단량체내에, 또는 기체상에서 수행될 수 있다.

프로필렌의 중합에서, 프로필렌, 톨루엔, 가솔린 등과 같은 중합 조건하의 지방족 또는 방향족 탄화수소 희석제, 액체의 존재하에 수행하여 특히 만족스러운 결과를 얻었다. 일반적으로 프로필렌 또는 4-메틸펜텐 입자 형태 중합에 대해 액체 단량체가 희석제로 사용된다.

상기된 바와 같은 촉매 및 보조촉매를 사용하는 본 발명에 따른 중합 방법은 बै치식 또는 연속식으로 수행될 수 있다. बै치 방법에서, 교반 오토클레이브는 예를 들어먼저 질소로 및 그리고 나서 예를 들어 이소부탄과 같은 적합한 화합물로 퍼어지시켜 제조한다.

촉매 및 보조촉매가 사용될 때, 이들 중 하나가 반응기에 먼저 첨가되거나 이소부탄 퍼어지하에 유입구를 통해 동시에 충전될 수 있다. 유입구를 밀봉한 후, 수소를 (사용되면) 첨가한 후 이소부탄과 같은 희석제를 반응기에 첨가한다. 반응기는 원하는 반응 온도로 가열하는데, 에틸렌을 중합하는데 있어, 예를 들어, 가장 우수한 결과를 위해 일반적으로 약 50°C 내지 약 115°C 내로 가열한 후 단량체를 유입하고 가장 우수한 결과를 위해 약 0.5MPa 내지 약 5.0MPa(70-725psig)내의 부분압에서 유지한다.

원하는 반응 시간 말려에, 중합 반응을 종결하고 원치않는 올레핀 및 이소부탄은 배출시킨다. 반응기를 열로 폴리에틸렌과 같은 중합체를 유동성이 없는 백색 고체로서 수집하고 건조하여 생성물을 얻는다.

연속 방법에서, 예를 들어 루우프 반응기와 같은 적합한 반응기를 적합한 양의, 용매 또는 희석제, 촉매, 보조촉매, 개질제 포함(사용되면) 중합가능 화합물, 및 수소(있다면)를 임의의 바람직한 순서로 연속적으로 충전한다. 반응 생성물은 연속적으로 또는 주기적으로 퇴출시키고 일반적으로 희석제(용매) 및 반응하지 않은 단량체를 플래싱하고 결과 중합체를 건조시킴으로써 적당히 중합체를 회수한다.

프로필렌의 연속 중합에 있어서 용해도를 갖는 중합체의 최적 생산성을 위해, 트리알킬알루미늄-루이스 염기로 구성되는 보조촉매를 이들 액체 프로필렌에 노출하기 바로 전 단시간동안 티타늄-함유 촉매와 접촉시키는 것이 바람직하다. 이러한 조건하에서 보조촉매내 트리알킬알루미늄 대 루이스 염기의 몰비는 2 : 1 이상, 일반적으로 3-4 : 1인 것이 바람직하다. 루이스 염기 대신에 실란 보조촉매 개질제를 사용할 때는 일반적으로 상기 예비-접촉이 필요하지 않다.

본 발명의 촉매로 제조된 올레핀 중합체가 사출 성형, 회전 성형, 필름 압출등과 같은 통상적인 폴리올레핀 가공 기술로 제품을 제조하는데 유용하다.

본 발명 및 이의 잇점의 깊은 이해는 본 발명의 몇 가지 구체예를 예시하는 하기 실시예에 의해 주어진다.

[실시예 I]

크실렌내 다양한 알콜과 염화 마그네슘의 용액을 형성한 후 결과 용액을 냉각시켜 침전을 얻는 일련의 실험을 수행하였다.

이차 알콜 및 페놀은 6 : 1과 같이 높은 알콜 대 마그네슘 비가 사용되어도 염화마그네슘이 크실렌에 용해되지 않고 팽윤되도록 유발함을 관찰하였다. 그러나, 직쇄 또는 이소알콜은 염화마그네슘을 용해시켜 다양한 모양을 갖는 결정들 생성할 수 있음을 발견하였다. 용액내 알콜 대 마그네슘 비 및 관측된 침전 유형의 요약이 표 I에 기재되어 있다.

[표 I]

알콜	ROH/Mg	결정모양
에탄올	2	육방판
n-프로탄올	2	침상(針狀)
n-프로판올	4	사다리꼴판
n-부탄올	2	이피라미드형
n-부탄올	4	침상
i-아밀	2	침상
n-헥산올	2	둥근 덩어리
n-헥산올	3	이피라미드형

표 I은 다양한 유형의 입자가 얻어졌으나 중합 촉매를 형성하는데 사용하기 위한 분명히 보다 조밀하고 바람직한 유형은 n- 부탄올 및 n- 헥산올을 사용하여 형성된 이피라미드형이었음을 나타낸다.

[실시예 II]

이피라미드형 촉매 선구물질 입자의 제조

보울 밀링 후, 5.70g의 무수 염화마그네슘을 450ml의 혼합된 크실렌에 현탁시켰다. 교반동안, 11ml의 n-부탄올을 첨가하였다. 슬러리를 20시간동안 125℃로 가열하였다.

고체 모두가 용해되지 않았으나, 가열 및 교반을 중지하고 혼합물을 밤새 오일욕내에 냉각시켰다. 고체의 수율은 14.16g이었다. 고체 입자를 현미경으로 검사하여 실질적 수율의 일반적 이미라미드형 고체 입자가 얻어졌음을 관찰하였다. 이 고체 침전은 이후 촉매 물질 A로 언급될 것이다.

[실시예 III]

이 경우 염화 마그네슘에 비해 보다 많은 n-부탄올을 사용하여 입자를 얻으려는 다른 시도를 실시하였다. 여기서 5.7g 의 보울밀링된 염화 마그네슘을 450ml의 혼합된 크실렌에 현탁시킨 후 22ml의 n-부탄올을 첨가하였다. 결과 슬러리를 6시간 동안 125℃로 가열하였다. 선행 제조에서 보다 이때까지 보다 많은 이염화 마그네슘이 용해되었으나 여전히 고체 전부가 용해 되진 않았음을 관찰하였다. 그리고나서, 용액을 밤새 실온까지 냉각시켰다. 16.8g 수율의 고체를 여과하고 건조시켰다. 현미경하에 고체를 검사하여 입자가 이피라미드형 결정보다 침상 결정이었음을 알았다. 이 결과 침전은 이후 촉매 선구 물질 B로 언급될 것이다.

[실시예 IV]

촉매제조

실시예 II 및 III의 두 선구물질로부터 촉매를 제조하였다. 촉매 제조는 2g의 촉매 선구 물질을 40ml의 시클로헥산에 현탁시킴을 포함하였다. 그리고나서 헵탄내 염화 디에틸알루미늄 25 중량% 용액 10ml를 현탁액에 첨가하였다. 그리고나서, 슬러리를 2시간동안 100℃로 가열하였다. 냉각 후, 상층액을 따라버리고 고체를 40ml의 시클로헥산으로 세척하였다.

그리고나서 고체를 20ml의 사염화티타늄과 합하는 결과 슬러리를 2시간동안 100℃로 가열하여 두 경우 모두 보라색 고체를 생성하였다. 글로브 박스내에서 고체를 여과하고 헵탄으로 세척하고 건조 시켰다. 촉매

선구 물질 A로 얻어진 수율은 1.2g 이었고 촉매 선구 물질 B로 얻어진 수율은 0.82g 이었다. 결과 촉매를 현미경하에 검사하여 일반적으로 선구 물질 B로부터는 이피라미드형 촉매 입자가 초래되는 반면 일반적으로 선구 물질 B로부터는 침상 촉매 입자가 초래됨을 관찰하였다.

그리고나서 이들 촉매 둘다 개발적으로 포로필렌 중합 촉매로서 평가하였다. 사용된 중합 조건은 희석제로서 프로필렌올 및 보조촉매 개질제로서의 디페닐디메톡시실란과 함께 보조촉매로서 트리메틸알루미늄을 포함하였다.

촉매 둘다 프로필렌을 생성시키는데 활성화하였다. 각 경우, 결과 중합체 입자를 현미경하에 검사하였다. 각 경우의 중합체 입자는 각각의 촉매와 유사한 형태를 가졌다. 선구 물질 A로부터 초래되는 중합체는 일반적으로 이파라미드형을 갖는 중합체 입자를 생성하였다. 반면, 선구물질 B에 의해 생성된 촉매는 일반적으로 침상 형태를 갖는 폴리프로필렌 입자를 생성하였다. 선구물질 A로부터 제조된 촉매는 여기서 촉매 A로 언급될 것이다. 선구 물질 B로 부터 제조된 촉매는 여기서 촉매 B로 언급될 것이다.

[실시예 V]

75ml의 혼합된 크실렌 내에 2g의 촉매 선구 물질 A를 현탁시킴으로서 다른 촉매를 제조하였다. 그리고나서 헵탄 내 염화 디에틸알루미늄 25중량 % 용액 3ml로 첨가하였다.

그리고나서 결과 슬러리를 약 5시간 동안 100℃ 까지 가열하였다. 결과 슬러리를 밤새 냉각시키고 여과하여 고체를 제거하였다.

그리고나서 회수된 고체를 헵탄으로 세척하였다. 그리고나서 결과 고체를 20ml의 사염화 규소 내에 현탁시키고 1시간 동안 100℃ 까지 가열한 후 여과하고 다시 헵탄으로 세척하였다.

그리고나서 백색 고체를 20ml의 클로로벤젠과 20ml의 사염화 티타늄의 혼합물 내에 현탁시키고 1시간 동안 100℃ 까지 가열하였다. 혼합물을 냉각시키고 결과 고체를 여과하고 헵탄으로 세척하고 건조시켰다. 결과 촉매는 여기서 촉매 C로 언급될 것이다.

4-메틸펜텐-1의 중합에서 촉매 C를 이의 효율에 대해 평가하였다. 먼저 1,300g의 4-메틸펜텐-1을 반응기에 하중시켜 중합물 50℃에서 실시하였다. 그리고나서 헵탄 내 트리메틸알루미늄의 15중량% 용액 8.4ml를 첨가하였다. 그리고나서 촉매 C를 약 0.1g의 양으로 첨가하였다. 몇가지 실험에서, 그리고나서 디페닐디메톡시실란 보조촉매 개질제를 또한 첨가하였다. 보조촉매 개질제를 헵탄 내 디페닐메틸실록산 0.1 몰 용액 2ml 분량으로서 사용하였다. 최종적으로, 325cc 용기내의 압력 강하를 원하는 수준, 대개 25psi로 조절하여 수소를 첨가하였다. 그리고나서, 반응기를 약 5분동안 약 50℃로 가열하고 여기서 1시간동안 유지하였다. 그리고나서, 압력을 배출시키면서 반응기를 약 25℃까지 냉각시켰다. 액체 분량을 흡수하고 증발시켜 액체 내 가용성 중합체의 양의 측정을 허용하였다. 또한 고체 중합체를 건조시켰다. 4가지 상기 실험의 결과가 표 II에 요약되어 있다.

[표 II]

실험	M.F.	실란 ^a	생성율 g/g/시간	전환율%	가용성%
1	42	--	12560.4	8.79	13.08
2	41	Y	8955.0	7.65	7.39
3	32	--	11434.0	9.32	12.40
4	48	Y	8901.6	8.35	7.31

^aY는 디페닐디메톡시실란이 보조 촉매 시스템에 사용되었음을 지시한다.

촉매 A와 B를 사용하여 동일한 부피의 4-메틸펜텐-1의 중합을 실시하였다. 표 III의 데이터는 촉매 C의 경우 실란 개질제가 생성율을 다소 감소시켰으나 또한 형성된 가용성 중합체의 양을 감소시켰음을 나타낸다. 촉매 A 및 B를 사용하는 중합 실험에서 동일한 것이 관찰되었다. 중합 결과는 촉매 C가 촉매 A 또는 B 보다 더욱 활성임을 나타냈다.

또한, 생성된 가용성 중합체 %는 촉매 A 및 B에 대해서 보다 촉매 C에 대해 훨씬 적었으며, 이는 일반적으로 약 25 내지 약 54중량%의 가용성%를 생성하였다. 촉매 C는 U.S. 특허 4,394,291이 가용성 중합체의 형성을 감소시키는데 유용하다고 지시한 내부 전자 공여체 형 개질제를 갖고 있지 않아도, 촉매 C가 U.S. 특허 4,394,291에 기술된 유형의 촉매를 사용하여 얻어진 것보다 훨씬 작은 양의 가용성 중합체를 제공한다는 데 있어 특히 놀랍다. 촉매 C는 또한 '291 특허에 기술된 유형의 촉매로부터 초래되는 중합체 입자보다 더욱 바람직한 형태를 갖는 중합체 입자를 생성하였다.

[실시예 VI]

75ml의 혼합된 크실렌내에 0.95g의 무수 염화마그네슘을 현탁하여 또 다른 촉매를 제조하였다. 그리고나서 0.18ml의 물을 슬러리에 첨가하고, 슬러리를 2일간 교반하였다.

그리고나서 혼합물을 글로브 박스로 옮기고 0.47g의 페놀을 첨가하였다. 그리고나서 1.7ml의 티타늄 n-부톡시드를 슬러리에 첨가하고 슬러리를 오일욕내에서 1시간 동안 120℃로 가열하였다. 그리고나서 열을 끄고 슬러리를 밤새 약 25℃의 실온으로 냉각시켰다. 1.58g 양의 회백색 미립 고체를 얻었다. 실질적 수율의 이파리미드형 입자를 얻었다.

이들 입자는 일반적으로, U.S. 특허 5,024,982에 지시된 바와 같이 실리카의 존재하에 Ti(OBu)₄ 및 MgCl₂의 용액을 침전시킴으로써 촉매를 제조했을 때 관측된 동일한 형태의 입자였다.

[실시예 VII]

이 경우, 450ml의 혼합된 크실렌내에 5.7g의 미분된 염화 마그네슘을 슬러리화하고 1.08ml의 물을 첨가한 후 2일간 교반하였다. 그리고나서 10.3ml의 티타늄 n-부톡시드를 첨가하고 슬러리를 120℃ 까지 가열하고 6시간동안 교반하였다. 그리고나서 오일욕에 대한 열 및 교반을 중지하고 혼합물을 밤새 천천히 냉각시켰다. 고체를 여과하고 450ml의 혼합된 크실렌내에 현탁하였다. 그리고나서 헵탄 내 염화디에틸알루미늄 25 중량% 용액 18ml 를 첨가하고 혼합물을 5시간동안 100℃로 가열하였다. 밤새 냉각 후, 고체를 여과하고 헵탄으로 세척하였다. 그리고나서 고체를 250ml의 사염과 규소 내에 현탁하고 1시간동안 100℃까지 가열하였다.

그리고나서 고체를 여과하고 헵탄으로 세척하였다. 그리고나서 결과 백색 고체를 200ml의 클로로벤젠 및 200ml의 사염화 티타늄을 함유하는 혼합물내에 현탁하고 1시간 동안 100℃까지 가열하였다. 최종적으로, 고체를 글로브 박스 내에서 여과하고, 헵탄으로 세척하고 건조시켰다. 촉매의 수율은 6.44g이었다. 그리고나서 실시예 V에 기술된 바와 같이 중합 조건을 사용하여 4-메틸펜텐-1의 부피 중합에 이 촉매를 사용하였다. 중합 변수 및 결과는 표 III에 요약되어 있다.

[표 III]

실험	M.F.	실란 ^a	생성물 g/g/시간	전환율%	가용성%
5	27	—	14156.1	22.32	11.37
6	26	Y	12256.2	11.41	6.72
7	33	—	14804.9	14.01	18.16

^aY는 디페닐 디메톡시실란이 보조 촉매 시스템에 사용되었음을 지시한다.

데이타는 촉매가 4-메틸펜텐-1의 중합에 대해 높은 활성을 갖고 활성 및 가용성은 둘다 촉매 C로 얻어진 것과 유사함을 예증한다.

[실시예 VIII]

동일한 조건 하에 일련의 5가지 촉매를 제조하였다.

촉매 모두는 기체 또는 휘발성 액체 성분의 누출이 없도록 특별히 고안된 유리 반응 용기 내에서 제조하였다.

각각의 촉매 제조는 먼저 9.5g의 무수 염화 마그네슘, 및 18.2ml의 n-부탄올을 400g의 3/8-인치 강철 보울을 함유하는 250ml 강철 용기내에 첨가함을 포함하였다. 글로브 박스로부터 이 강철 용기를 뚫 후, 용기를 분당 1,760 사이클의 진동수 및 3/8-인치의 진폭을 갖는 진동 밑에 두었다. 18시간 동안 밀링을 실시하였다. 그리고나서 2g 분량의 결과 보울-밀링된 혼합물을 촉매 제조 용기 내 70ml의 혼합된 크실렌에 현탁시키고 20시간 동안 120℃로 가열하였다. 그리고나서 혼합물을 밤새 냉각시키고 미립 고체 함유 이피라미드 입자를 글로브 박스 내에서 여과하였다. 습윤 고체를 특별한 촉매 제조 용기에 다시 옮기고 75ml의 혼합된 크실렌에 현탁하였다. 그리고나서, 헵탄 내 염화 디에틸알루미늄의 25중량% 용액 3ml를 첨가하면서 혼합물을 교반하였다. 결과 슬러리를 5시간 동안 100℃로 가열한 후 밤새 냉각하였다.

결과 촉매 선구 물질을 글로브 박스 내에서 여과하고 헵탄으로 세척하였다. 그리고나서 DEAC 처리로부터의 결과 선구 물질을 33ml의 클로로벤젠에 현탁하고 33ml의 사염화 티타늄을 첨가하였다. 결과 슬러리를 진탕시켜 잘 혼합한 후 1시간 동안 100℃로 가열하였다. 결과 고체를 글로브 박스 내에서 여과하고 클로로벤젠 및 헵탄으로 세척하고 건조시켜 중합촉매를 생성하였다.

5가지 촉매 제조 각각의 2개 샘플들을 4-메틸펜텐-1의 중합에 대해 평가하였다. 이리하여, 총 10가지 별도의 중합 반응을 실시하였다. 먼저 1,300g의 4-메틸펜텐-1을 중합 반응기에 하중하여 중합을 50℃에서 실시하였다.

그리고나서 헵탄 내 트리에틸 알루미늄의 15중량% 용액 8.4ml를 첨가한 후 촉매를 첨가하였다. 용기 내 압력 강하를 원하는 수준, 대개 25psi로 조절하여 수소를 첨가하였다. 반응기를 약 5분간 50℃로 가열하고 여기서 1시간동안 유지하였다.

그리고나서 압력을 배출시키면서 반응기를 약 25℃로 냉각하였다. 액체 분량을 흡수하고 액체를 증발시켜 가용성 중합체의 양을 측정하도록 하였다. 또한 고체 중합체를 건조시켰다. 시간 당 촉매 g당 중합체 g의 평균 생성율은 20,040이었다.

평균 단량체 가용성은 2개 촉매 실험의 가장 열등한 것에 대해 20.04였다. 10개 실험 모두에 대한 평균은 18.07이었다.

[실시예 IX]

실시예 VIII에 기술된 바와 같이 제조한 촉매 분량을 에틸렌 중합에 대해 평가하였다. 비교를 위해, U. S. 특허 4,325,837에 기술된 일반적 절차를 사용하여 제조한 대조 표준 예비 중합된 짐강 티타늄 촉매를 사용하여 동일한 조건하에 에틸렌 중합실험을 또한 수행하였으며, 즉 $MgCl_2$ 와 티타늄 알콕시드를 희석제 내에서 조합하여 용액을 형성하고 용액을 할로겐화 알킬 알루미늄과 접촉시켜 예비 중합된 고체를 생성한 후 $TiCl_4$ 와 접촉시켰다. 이 조절 촉매는 에틸렌의 중합을 위한 산업 규모 방법에 통상적으로 존속 하기에 충분히 활성인 것으로 알려져 있다.

중합은 보조 촉매로서 트리에틸알루미늄을 사용하여 수소 분압하에 이소 부탄 내에서 에틸렌을 중합하여 실시하였다. 4-메틸펜텐 중합에 대해 앞서 기술한 바와 같은 방법으로 수소를 첨가하였으며, 즉 공급 용기로부터 특정 압력 강하, 이 경우 158psi 강하를 시켜 수소를 첨가하였다. 실시예 VIII의 촉매는 시간당 촉매 g당 중합체 약 7,000 내지 약 9,000g의 생성물을 가졌다.

이는 두 비교 실행이 시간 당 촉매 g당 중합체 6,000 내지 7,000g의 생성율을 제공한 대조표준 촉매에 비견할만 하였다. 대조 표준 촉매는 현 산업적 입자-형 중합에서 얻어진 것과 비견할 만한 수율을 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

올레핀 중합 촉매를 위한 지지체로서 유용한 마그네슘-함유 이피라미드형 결정을 생성하는 방법으로서, 상기 결정은 입자의 길이 축의 횡단으로 가장 긴 넓이 크기의 약 4배 이하인 길이를 가지고, 상기 방법은 필수적으로 톨루엔 및 크실렌으로부터 선택된 방향족 용매내에서 이염화 마그네슘, 및 n-부탄올 및 n-헥산올로부터 선택된 알코올을 합하는 단계; 그 혼합물을 100℃ 이하의 온도로 가열하여 이염화 마그네슘 용액을 수득하는 단계; 및 그 용액을 15℃ 내지 25℃ 범위내의 온도로 서서히 식혀 상기 결정을 형성하는 단계를 포함하고, 추가로 알코올이 n-헥산올이면 n-헥산올 대 이염화 마그네슘의 몰비가 약 3이고, 알코올이 n-부탄올이면 n-부탄올 대 이염화 마그네슘의 몰비가 약 2인, 상기 마그네슘-함유 이피라미드형 결정을 생성하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 알코올이 n-부탄올 또는 n-헥산올인 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 액체 용매가 방향족 탄화 수소인 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 방향족 탄화 수소가 크실렌 또는 톨루엔인 방법.

청구항 5

일반적으로 이피라미드형 촉매 입자를 생성하기 적합한 조건하에, 제 1-4 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 생성된 촉매 선구 물질과 주기율표의 IVB 또는 VB 족으로 부터의 전이 금속 화합물을 접촉시킴으로 구성되는, 올레핀 중합 촉매를 제조하는 방법.

청구항 6

적합한 중합 조건하에, 올레핀을 제 5 항에 따른 방법으로 제조된 촉매와 접촉시킴으로 구성되는, 올레핀을 중합시키는 방법.