

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C07F 5/06

(45) 공고일자 1993년03월30일
(11) 공고번호 특1993-0002411

(21) 출원번호	특1989-0013292	(65) 공개번호	특1990-0004748
(22) 출원일자	1989년09월12일	(43) 공개일자	1990년04월12일
(30) 우선권주장	88-231205 1988년09월14일 일본(JP) 88-231206 1988년09월14일 일본(JP) 88-231207 1988년09월14일 일본(JP) 88-328730 1988년12월26일 일본(JP) 89-75608 1989년03월28일 일본(JP) 89-75610 1989년03월28일 일본(JP)		
(71) 출원인	미쓰이세끼유 가가꾸고오교오 가부시끼가이샤 다께바야시 쇼오고 일본국 도오교도 지요다구 가스미가세끼 3쵸메 2-5		
(72) 발명자	쓰쓰이 도시유키 일본국 야마구찌켄 구가군 와끼쵸오 와끼 6쵸오메 1-2 미쓰이세끼유가가 꾸 고오교오 가부시끼가이샤 내 기오까 마모루 일본국 야마구찌켄 구가군 와끼쵸오 와끼 6쵸오메 1-2 미쓰이세끼유가가 꾸 고오교오 가부시끼가이샤 내 도요다 아끼노리 일본국 야마구찌켄 구가군 와끼쵸오 와끼 6쵸오메 1-2 미쓰이세끼유가가 꾸 고오교오 가부시끼가이샤 내		
(74) 대리인	문기상, 조기호		

심사관 : 연무식 (책자공보 제3196호)

(54) 벤젠불용성 유기알루미늄 옥시화합물 및 그 제조방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

벤젠불용성 유기알루미늄 옥시화합물 및 그 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본발명에 의한 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물의 IR 스펙트럼.

제2도는 종래공지인 벤젠가용성 유기알루미늄 화합물의 IR 스펙트럼.

[발명의 상세한 설명]

본발명은 벤젠등의 탄화수소 용매에 불용성인 유기알루미늄옥시화합물 및 그 제조 방법에 관한 것으로 보다 구체적으로는 올레핀 중합용 촉매의 촉매성분으로 사용되는 벤젠등의 탄화수소 용매에 불용성인 유기알루미늄옥시화합물 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

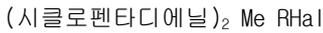
종래부터 α -올레핀 중합체 예를들면 에틸렌중합체 또는 에틸렌 α -올레핀 공중합체를 제조하기 위한 촉매로서 티탄화합물과 유기알루미늄화합물로된 티탄계 촉매 혹은 바나듐 화합물과 유기알루미늄 화합물로된 바나듐계 촉매가 알려져 있다.

일반적으로 티탄계 촉매를 사용하여 얻은 에틸렌 α -올레핀 공중합체는 분자량 분포 및 조성분포가 넓고, 또한 투명성, 표면비점착성 및 역화물성이 나쁘다는 문제점이 있다.

또 바나듐계 촉매를 사용하여 얻은 에틸렌 α -올레핀 공중합체는 티탄계 촉매를 사용하여 얻은 에틸렌, α -올레핀 공중합체에 비하여 분자량 분포 및 조성분포가 좁고, 투명성, 표면비점착성, 역화물

성은 상당히 개선되지만 중합활성이 낮고 탈회조작이 필요하였다. 따라서 이들 성능이 개선된 촉매계가 요망되었다.

한편 지글러형(Ziegler-Type) 올레핀 중합촉매로서 질코늄 화합물 및 알루미늄옥산으로된 촉매를 사용한 에틸렌, α-올레핀 공중합체의 제조방법이 제안되었다. 예를들면 일본 특개소 58-19309호 공보에는 하기식



[여기서, R는 시클로펜타디에닐, C₁-C₆의 알킬 또는 할로겐이고, Me는 천연금속이고, Hal는 할로겐이다]로 표시되는 천연금속함유화합물과 하기식

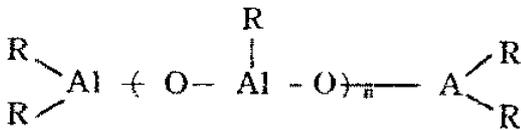


[여기서, R는 메틸 또는 에틸이고, n는 4-20의 수이다]로 표시되는 선상 알루미늄옥산 또는 하기식

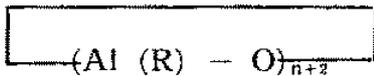


여기서, R 및 n의 정의는 상기와 같다.로 표시되는 환상알루미늄옥산으로된 촉매의 존재하, 에틸렌 및 C₃-C₁₂의 α-올레핀의 1종 또는 2종이상을 -50℃ -200℃의 온도에서 중합시키는 에틸렌, α-올레핀 공중합체의 제조방법이 기재되어 있다. 그리고 동공개공보에는 얻어진 폴리메틸렌의 밀도를 조절하기 위하여는 10중량%까지의 소량의 어느정도 장쇄의 α-올레핀 또는 혼합물의 존재하에 에틸렌의 중합을 행하여야 한다고 고시되어 있다.

특개소 59-95292호 공보에는 하기식,

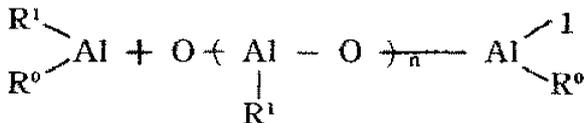


[여기서, n는 2-40이고, R는 C₁-C₆알킬기임]로 표시되는 선상알루미늄옥산 및 하기식



[여기서, n 및 R의 정의는 상기와 같다]로 표시되는 환상알루미늄옥산의 제조법에 관한 발명이 기재되어 있다. 동공보에는 동제조법에 의해서 제조된 예를들어, 메틸알루미늄옥산과 티탄 또는 질코늄의 비스(시클로펜타디에닐) 화합물을 혼합시켜 올레핀의 중합을 행하면 1g의 천연금속당 또한 1시간당, 25백만g 이상의 폴리메틸렌을 얻게된다고 기재되어 있다.

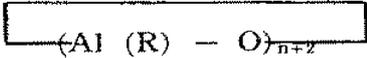
특개소 60-35005호 공보에는 하기식



[여기서, R¹은 C₁-C₁₀ 알킬기이고, R⁰은 R¹이거나 또는 결합하여 - O -를 나타낸다]로 표시되는 알루미늄옥산 화합물을 우선 마그네슘 화합물과 반응시키고 이어서 반응생성물을 염소화하고, 또 Ti, V, Zr 또는 Cr의 화합물로 처리하는 올레핀용 중합촉매를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 그리고, 동공보에는 상기촉매가 에틸렌과 C₃-C₁₂의 α-올레핀 혼합물의 공중합에 특히 바람직하다고 기재되어 있다.

특개소 60-35006호 공보에는 반응기 블렌드폴리머 제조용 촉매로서, 상이한 2종 이상의 천연금속의 모노, 디 혹은 트리-시클로펜타디에닐 또는 그 유도체(a)와 알루미늄옥산(b)의 조합이 개시되어 있다. 동공보의 실시예 1에는 비스(펜타메틸시클로펜타디에닐) 질코늄 디메틸과 알루미늄옥산으로된 촉매를 사용하여 에틸렌과 프로필렌을 중합시켜서, 수평균 분자량 15,300, 중량평균분자량 36,400 및 프로필렌 성분을 3.4%함유하는 폴리메틸렌을 얻음이 개시되어 있다. 또 동실시예 2에서는 비스(펜타메틸시클로펜타디에닐) 질코늄디클로라이드와, 비스(메틸시클로펜타디에닐) 질코늄클로라이드와 알루미늄옥산으로된 촉매를 사용하여, 에틸렌과 프로필렌을 중합하여 수평균분자량 2,200, 중량평균분자량 11,900 및 30몰%의 프로필렌 성분을 함유하는 토루엔 가용부분과 수평균분자량 3,000, 중량평균분자량 7,400 및 4.8몰%의 프로필렌 성분을 함유하는 토루엔 불용부분으로된 수평균분자량 2,000, 중량평균 분자량 8,300 및 7.1몰%의 프로필렌 성분을 함유하는 폴리메틸렌과 에틸렌, 프로필렌 공중합체의 블렌드 물을 얻고 있다. 동일하게 하여 실시예 3에는 분자량분포 (MW/Mn) 4.57 및 프로필렌성분 20.6몰%의 가용성부분과 분자량분포 3.04 및 프로필렌성분2.9몰%의 불용성 부분으로된 LLDPE와 에틸렌 프로필렌 공중합체의 블렌드물이 기재되어 있다.

특개소 60-35007호공보에는 에틸렌을 단독으로 또는 에틸렌과 탄소수 3이상의 α 올레핀을 메틸로센과 하기식



[여기서 R은 탄소수 1-5의 알킬기이고, n는 1-약 20의 정수이다]로 표시되는 환상 알루미늄옥산 또는 하기식



[여기서, R는 탄소수 1-5의 알킬기이고, n의 정의는 상기와 같다]로 표시되는 선상 알루미늄옥산을 함유하는 촉매계의 존재하에 중합시키는 방법이 기재되어 있다.

이와같이하여 얻어지는 중합체는 동공보의 기재에 의하면 약 500-약 140만의 중량평균분자량을 갖고, 또한 5-40의 분자량 분포를 갖는다.

특개소 60-35008호 공보에는 적어도 2종의 메탈로센과 알루미늄옥산을 함유하는 촉매계를 사용함으로써, 폭넓은 분자 분포를 갖는 폴리에틸렌 또는 에틸렌 C₉-C₁₀의 α-올레핀의 공중합체가 제조된다고 기재되어 있다. 그리고 동공보는 상기 공중합체가 분자량분포($\overline{MW}/\overline{Mn}$) 2-50을 갖고 있음이 기재되어 있다.

천이금속 화합물과 알루미늄옥산과 유기알루미늄화합물로된 혼합유기알루미늄화합물로 형성된 촉매를 사용하여, 올레핀을 중합시키는 방법이 특개소 60-260602호 공보 및 특개소 60-130604호 공보에 제안되었고, 유기알루미늄화합물을 첨가시킴으로써 단위 천이금속당의 중합활성이 향상된다고 기재되어 있다.

또, 특개소 62-36390호 공보에는 유기알루미늄화합물과 결정수함유 철화합물을 반응시킴으로써 알루미늄옥산을 얻을수 있다는 취지의 기재가 있으며, 또 특개소 62-148491호 공보에는 유기알루미늄화합물과 마그네슘화합물, 니켈화합물 및 탄타니드 화합물로된 군에서 선택한 결정수 함유 화합물을 반응시킴으로써 알루미늄옥산을 얻을수 있다는 취지의 기재가 있고, 또 특개소 63-56507호 공보 및 특개소 63-56508호 공보에는 고속고차단력유도형 임펠러 혹은 초음파를 이용해서 불활성 탄화수소용매중에서 직접물과 유기알루미늄 화합물을 반응시킴으로써 알루미늄옥산을 얻을수 있음이 기재되어 있다.

이와같이 α-올레핀 (공)중합체를 제조하는데 있어서, 촉매의 1성분으로서 알루미늄옥산 화합물을 사용하면 우수한 중합활성으로 분자량분포 및 조성분포가 좁은 α-올레핀(공)중합체를 제조할 수 있다.

그러나 더욱 우수한 α-올레핀에 대한 중합활성을 갖고, 더구나 분자량분포 및 조성분포가 좁은 올레핀(공)중합체를 얻을수 있는 알루미늄옥산계의 유기알루미늄 화합물의 출현이 요망되었다.

그러나, 상기와 같은 공지의 올레핀중합에 사용되어 왔던 알루미늄옥산화합물은 그 자신은 액상이라든 혹은 고체상일지라도 모든 벤젠 혹은 토루엔등의 탄화수소용매에 가용인 상태로 회수되었고, 더욱 그 분자량은 벤젠에 용해시켜서 응고점강하법에 의해서 측정하였다. 또 이 알루미늄옥산의 구조 결정도 벤젠에 용해시켜서 응고점의 측정을 행함으로써 행하였다.

본 발명자들은 상기와 같은 점을 감안하여 예외경도한 결과 알루미늄옥산의 용액 혹은 유기알루미늄 화합물로 부터 얻어지는 벤젠 혹은 토루엔에 불용성 혹은 난용성인 종래에는 전혀 알려져 있지 않았던 신규한 유기알루미늄옥시화합물이 올레핀의 중합에 우수한 촉매활성을 가짐을 발견하여 본발명을 완성하였다.

본발명은 상기와 같은 종래기술에 비추어서 완성된 것이고, 우수한 촉매활성을 갖고 더구나 분자량 분포 및 조성분포가 좁은 올레핀 (공)중합체를 제조할 수 있는 신규한 벤젠등의 탄화수소용매에 불용성인 유기알루미늄 옥시화합물 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명에 의한 벤젠불용성의 유기 알루미늄옥시 화합물은 (A) 60℃의 벤젠에 용해되는 Al성분이 Al 원자 환산으로 10%이하이고, (B) 적외선 방법으로 구한 1220cm⁻¹의 흡광도(D₁₂₂₀)와, 1260cm⁻¹의 흡광도(D₁₂₆₀)과의 비(D₁₂₆₀/D₁₂₂₀)가 0.09이하이다. 임을 특징으로 한다.

본발명에 의한 제1의 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물의 제조방법은 알루미늄옥산의 용액과 물을 접촉시키는 것을 특징으로 하고 얻은 벤젠불용성의 유기알루미늄 옥시 화합물은, 60℃의 벤젠에 용해되는 Al성분이 Al 원자 환산으로 10%이하이다.

본발명에 의한 제2의 벤젠불용성의 유기알루미늄옥시화합물의 제2의 제조방법은 알루미늄옥산의 용액과 활성수소함유 화합물을 접촉시킴을 특징으로 하고, 얻은 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물은 60℃의 벤젠에 용해되는 Al 성분이 Al 원자 환산으로 10%이하이다.

본발명에 의한 제3의 벤젠불용성 유기알루미늄 옥시화합물의 제조방법은 유기알루미늄화합물과 물을 접촉시켜, 그때, 반응계내에 용해되어 있는 유기알루미늄원자가 전유기 알루미늄 원자에 대하여 20% 이하가 될수있는 양으로 유기알루미늄 화합물과 물을 접촉시키는 것을 특징으로 하고, 얻어진 벤젠 불용성 유기알루미늄옥시화합물은 60℃벤젠에 용해되는 Al 성분이 Al 원자 환산으로 10%이하이다.

본발명으로 얻은 벤젠불용성의 유기알루미늄옥시화합물은 올레핀 중합용 촉매의 1성분으로 사용하면, 올레핀의 중합에 우수한 중합활성을 나타내고, 더구나 분자량분포 및 조성 분포가 좁은 올레핀 (공)중합체를 제공한다.

이하 본발명에 의한 벤젠불용성의 유기알루미늄옥시화합물 및 그 제조방법에 대하여 구체적으로 설명한다.

본발명에 의한 유기알루미늄옥시화합물은, 60°C의 벤젠에 용해되는 Al 성분이 Al원자환산으로 10%이 하이고, 바람직하기로는 5%이하, 특히 바람직하기로는 2%이하이어서 벤젠에 대하여 불용성 혹은 난 용성이다.

이와같은 유기알루미늄옥시화합물의 벤젠에 대한 용해성은 100밀리그램 원자의 Al에 상당하는 이유 기알루미늄옥시화합물을 100ml의 벤젠에 현탁시킨후에, 교반하 60°C에서 6시간 혼합시킨후에, 자켓 트부 G-5유리제 필터를 사용하여 60°C에서 열시여과를 행하여 필터상에 분리된 고체부를 60°C의 벤 젠 50ml를 사용하여 4회 세정한 후의 전여액중에 존재하는 Al원자의 존재량(X밀리몰)을 측정함으로써 구한다(X%).

또 본발명에 의한 벤젠불용성의 유기알루미늄옥시화합물을 적외분광법(IR)에 의해서 해석하 면, 1220cm⁻¹ 부근에 있어서의 흡광도(D₁₂₂₀)와, 1260cm⁻¹ 부근에 있어서의 흡광도(D₁₂₆₀)와의 비(D₁₂₆₀/D₁₂₂₀)는 0.09이하, 바람직하기로는 0.08이하, 특히 바람직하기로는 0.04-0.07의 범위이다.

본 명세서에 있어서, 유기알루미늄옥시화합물의 적외분광분석은 이하와 같이하여 행한다.

우선 질소박스(BOX)중에서, 유기알루미늄옥시화합물과 누줄(Nujol)을 몰탈(mortar)중에서 마쇄하여 페이스트상으로 한다.

다음에 페이스트상이된 시료를 KBr간에 삽입하여, 질소 분위기하에서 니뽀분교제 IR-810에 의해서 IR스펙트럼을 측정했다.

본발명에 의한 유기알루미늄옥시화합물의 IR스펙트럼을 제1도에 나타냈다.

이같이 얻은 IR 스펙트럼으로부터 D₁₂₈₀/D₁₂₂₀를 구하나, 이 D₁₂₆₀/D₁₂₂₀값은 이하와 같이 하여 구한다.

(a) 1280cm⁻¹ 부근과 1240cm⁻¹ 부근의 극대점을 연결하여 이것을 베이스 라인 L₁로 한다.

(b) 1260cm⁻¹ 부근의 흡수극소점의 투과율(T%)과 이극소점으로 부터 파수축(횡축)에 대하여 수선을 긋고, 이수선과 베이스라인 L₁과의 교차점의 투과율(T₀)를 독취하여 1260cm⁻¹부근의 흡광도 (D₁₂₆₀=logTo/T)을 계산한다.

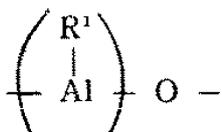
(c) 똑같이하여 1280cm⁻¹ 부근과 180cm⁻¹ 부근의 극대점을 연결하고, 이것을 베이스라인 L₂로 한다.

(d) 1220cm⁻¹ 부근의 흡수극소점의 투과율(Y%)와, 이 극소점으로부터 파수축(횡축)에 대하여 수선을 긋고, 이수선과 베이스라인 L₂와의 교차점의 투과율(T₀)를 독취하여 1220cm⁻¹부근의 흡광도 (D₁₂₂₀=logTo)를 계산한다.

(e) 이들의 값으로부터 D₁₂₆₀/D₁₂₂₀을 계산한다.

또 종래공지인 벤젠 가용성의 유기알루미늄옥시화합물의 IR 스펙트럼을 제2도에 나타냈다. 제2도에 서도 알수있는 바와같이 벤젠가용성의 유기알루미늄옥시화합은 D₁₂₆₀/D₁₂₂₀ 값은 대략 0.01-0.13의 사이 에 있고 본발명에 의한 벤젠가용성의 유기알루미늄옥시화합물과 D₁₂₆₀/D₁₂₂₀값에서 명백히 상위하였다.

본발명에 의한 벤젠불용성의 유기알루미늄옥시화합물은,



[식중 R¹은 탄소수 1-12의 탄화수소기이다]로 나타내는 알킬옥시 알루미늄 단위를 갖는 것으로 추정 된다.

상기의 알킬옥시알루미늄 단위에 있어서 R¹은 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로 필기, n-부틸기, 이소부틸기, 펜틸기, 헥실기, 옥틸기, 데실기, 시클로옥틸기 등이 예시된다, 이중 에서 메틸기, 에틸기가 바람직하고, 특히 메틸기가 바람직하다.



본발명에 의한 벤젠불용성의 유기알루미늄옥시화합물은 식 $\left(\begin{array}{c} OAl \\ | \\ R^1 \end{array} \right)_n$ 로 표시되는 알킬옥시 알루

미늄 단위의에 식 $\left(\begin{array}{c} R^2 \\ | \\ OAl \end{array} \right)_m$ 로 표시되는 옥시 알루미늄 단위

[여기서, R¹은 상기와 같고, R²는 탄소수 1-12의 탄화수소기, 탄소수 1-12의 알콕시기, 탄소수 6-20의 아릴 옥시기, 수산기, 할로겐 또는 수소이고, R¹ 및 R²는 서로 상이한 기를 나타낸다.]를 함유



하여도 좋다. 이 경우에는 알킬옥시알루미늄단위 $\left(\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ OAl \end{array} \right)_m$ 를 함유하여도 좋다. 이 경우에는 알킬



옥시알루미늄단위 R^1 를 30%이상, 바람직하기로는 50몰% 이상, 특히 바람직하기로는 70몰% 이상의 비율로 함유하는 알킬옥시알루미늄 단위를 갖는 유기알루미늄옥시화합물이 바람직하다.

다음에 본발명에 의한 벤젠불용성의 유기알루미늄옥시화합물의 제조방법에 대하여 구체적으로 설명한다.

본발명에 의한 제1의 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물의 제조방법은 알루미늄옥산의 용액과 물을 접촉시키는 것을 특징으로 한다.

본발명에 의한 제2의 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물의 제조방법은 알루미늄옥산의 용액과 활성수소 함유 화합물을 접촉시키는 것을 특징으로 한다.

본발명에서 사용되는 알루미늄옥산의 용액은 예를들어 하기와 같은 방법에 의해서 제조할 수 있다.

(1) 흡착수를 함유하는 화합물 혹은 결정수를 함유하는 염류, 예를들면 염화마그네슘수화물, 황산동수화물, 황산알루미늄수화물, 황산니켈수화물, 염화제 1 세륨수화물 등의 탄화수소매체 현탁액에 트리알킬알루미늄 등의 유기알루미늄 화합물을 첨가하여 반응 시켜서 탄화수소의 용액으로서 회수하는 방법.

(2) 벤젠, 톨루엔, 에틸에테르, 테트라하이드로후란등의 메체중에서, 트리알루미늄 등의 유기알루미늄화합물에 직접물이나, 어름이나 수증기를 작용시켜서 탄화수소의 용액으로서 회수하는 방법.

또 이 알루미늄옥산은 소량의 유기금속성분을 함유하여도 좋다. 또 회수된 상기의 알루미늄옥산의 용액에서 용매 혹은 미반응 유기알루미늄 화합물을 증류하여 제거한 후에, 용매에 재용해 시켜도 좋다.

이와같은 알루미늄옥산의 용액을 제조할때 사용되는 유기알루미늄화합물로서는 구체적으로 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리 n-부틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리 sec-부틸 알루미늄, 트리 t-부틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 트리데실알루미늄, 트리시클로 헥실알루미늄, 트리시클로옥틸알루미늄 등의 트리알킬알루미늄, 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 브로마이드, 디이소부틸알루미늄 클로라이드 등의 디알킬알루미늄할라이드, 디에틸알루미늄하이드라이드, 디이소부틸알루미늄하이드라이드 등의 디알킬알루미늄하이드라이드 디메틸알루미늄에톡시드, 디에틸 알루미늄에톡시 등의 디알킬알루미늄알콕시드, 디에틸알루미늄 페녹시드 등의 디알킬 알루미늄 아릴옥시드 등을 들수있다.

이들중 특히 트리알킬알루미늄이 바람직하다.

또, 유기알루미늄화합물로서 일반식



(X,y,z는 정의수이고, $20 \geq 2x$ 이다)로 표시되는 이소프레닐알루미늄을 사용할수도 있다.

상기와 같은 유기알루미늄화합물은 단독 혹은 조합해서 사용한다.

알루미늄옥산의 용액에 사용되는 용매로서는, 벤젠, 톨루엔, 키실렌, 쿠멘, 시멘등의 방향족탄화수소, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 헥사데칸, 옥타데칸 등의 지방족탄화수소, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로옥탄, 메틸시클로펜탄등의 지환족탄화수소, 가솔린, 등유, 경유등의 석유유분 혹은 상기 방향족 탄화수소, 지방족탄화수소, 지 환족탄화수소의 할로겐화물 특히, 염소화물, 취소화물등의 탄화수소용매를 들수있다. 그외에, 에틸에테르, 테트라하이드로후란등의 에테르류를 사용할 수도 있다. 이들의 용액중, 특히 방향족 탄화수소가 바람직하다.

본발명에 의한 제1 또는 제2의 벤젠불용성의 유기알루미늄옥시화합물의 제조방법에서는 상기와 같이 알루미늄옥산의 용액과, 물 또는 활성수소함유 화합물을 접촉시킴으로써 벤젠불용성의 유기알루미늄옥시화합물이 얻어진다.

이때 사용되는 용매로서는 벤젠, 톨루엔, 키실렌, 쿠멘, 시멘등의 방향족탄화수소, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 헥사데칸, 옥타데칸 등의 지방족탄화수소, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로옥탄, 메틸시클로헥산등의 지환족 탄화수소, 가솔린, 등유, 경유 등의 석유 유분등의 탄화수소 용매 혹은 상기 방향족탄화수소, 지방족탄화수소, 지환족탄화수소의 할로겐화물 특히 염소화물, 취소화물등의 할로겐화 탄화수소, 에틸에테르, 테트라하이드로후란 등의 에테르류를 사용할 수도 있다. 이들의 메체중에서는 방향족탄화수소가 특히 바람직하다.

이접촉 반응에 사용되는 물 또는 활성 수소함유화합물은 알루미늄옥산의 용액중의 시원자에 대하여 0.1-5몰, 바람직하기로는 0.2-3몰의 양으로 사용된다.

반응계내의 농도는 알루미늄원자로 환산해서, 통상 1×10^{-3} -5그램원자/l 바람직하기로는 1×10^{-2} -3그램원자/l 범위가 바람직하고, 또 반응계내의 물의 농도는 통상 2×10^{-4} -5몰/l 바람직하기로는 2×10^{-3} -3몰/l 의 농도가 요망된다.

알루미늄옥산의 용액과 물 또는 활성수소 함유물을 접촉시키기 위하여는 구체적으로는 하기와 같이 하면 좋다.

(1) 알루미늄옥산의 용액과 물 또는 활성수소함유화합물을 함유한 탄화수소 용매를 접촉시키는 방법.

(2) 알루미늄옥산의 용액에 물 또는 활성수소 함유물의 증기를 불어넣는 등으로 알루미늄옥산과 증기를 접촉시키는 방법.

(3) 알루미늄옥산의 용액과, 물 또는 기름 혹은 활성수소 함유 화합물을 직접 접촉시키는 방법.

(4) 알루미늄옥산의 용액과 흡착수 함유 화합물 또는 결정수 함유 화합물의 탄화수소 현탁 혹은 활성수소 함유 화합물이 흡착된 화합물의 탄화수소 현탁액을 혼합시켜, 알루미늄옥산과 흡착수 또는 결정수를 접촉시키는 방법.

또, 상기와 같은 알루미늄옥산의 용액은 알루미늄옥산과 물 또는 활성수소 함유 화합물과의 반응에 악영향을 미치지 않는 한, 다른 성분을 포함시켜도 좋다.

상기와 같은 알루미늄옥산의 용액과, 물 또는 활성수소 함유 화합물과의 접촉반응은 통상 50-150℃ 바람직하기로는 0-120℃, 더욱 바람직하기로는 20-100℃의 온도에서 행하여진다. 또 반응시간은 반응 온도에 의해서도 크게 변하나, 통상 0.5-300시간, 바람직 하기로는 1-150시간정도이다.

또 본 발명에 의한 제3의 벤젠불용성의 유기알루미늄 화합물의 제조방법은 상기와 같은 유기알루미늄과 물을 접촉시킴으로써 직접 얻는 것을 특징으로 한다. 이 경우에는 물은 반응계내에 용해되어 있는 유기알루미늄 원자가 전유기알루미늄 원자에 대하여 20% 이하가 될 수 있는 양으로 사용된다.

유기알루미늄 화합물과 접촉시키는 물은 벤젠, 톨루엔, 헥산 등의 탄화수소 용매, 테트라하이드로후란 등의 에테르 용매, 트리에틸아민 등의 아민 용매 등에 용해 또는 분산시키고, 혹은 수증기 또는 기름의 상태로 사용할 수 있다. 또 물로서는 염화마그네슘, 황산마그네슘, 황산알루미늄, 황산동, 황산닛켈, 황산철, 염화제1세륨 등의 염의 결정수 혹은 실리카, 알루미늄, 수산화알루미늄 등의 무기화합물 혹은 폴리머 등에 흡착된 흡착수 등을 사용할 수도 있다.

유기 알루미늄 화합물과 물의 접촉반응은, 통상, 탄화수소 용매 중에서 행하여진다. 이때 사용되는 탄화수소 용매로서는 벤젠, 톨루엔, 키실렌, 쿠멘, 시멘 등의 방향족 탄화수소, 부탄, 이소부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 헥산, 옥타데칸 등의 지방족 탄화수소, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로옥탄, 시클로데칸, 시클로도데칸, 메틸시클로헥산 등의 지환족 탄화수소, 가솔린, 등유, 경유 등의 석유유분 혹은 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소, 지환족 탄화수소의 할로겐 화물 특히 염소화물, 취소화물 등의 탄화수소 용매를 들 수 있다. 기타, 에틸에테르, 테트라하이드로후란 등의 에테르류를 사용할 수도 있다. 이들 매체중, 방향족 탄화수소가 특히 바람직하다.

반응계내의 유기알루미늄 화합물의 농도는 알루미늄 원자로 환산하여 통상 1×10^{-3} -5그램 원자/ℓ 바람직하기로는 1×10^{-2} -3그램 원자/ℓ 의 범위가 소망스럽고 또 반응계내의 물의 농도는 통상 1×10^{-3} -20몰/ℓ 바람직하기로는, 1×10^{-2} -10몰/ℓ 더욱 바람직하기로는 1×10^{-3} -5몰/ℓ, 특히 바람직하기로는 1×10^{-2} -3몰/ℓ 의 농도가 소망스럽다. 이때 반응계내에 용해되어 있는 유기알루미늄 원자가 전유기알루미늄 원자에 대하여 20% 이하, 바람직하기로는 10% 이하, 더 바람직하기로는 0-5%임이 소망스럽다.

유기알루미늄 화합물과 물을 접촉시킴에는 구체적으로 하기와 같이 하면 좋다.

(1) 유기알루미늄의 탄화수소 용액과 물을 함유한 탄화수소 용매를 접촉시키는 방법.

(2) 유기알루미늄의 탄화수소 용액에 수증기를 불어넣는 등으로 유기알루미늄과 수증기를 접촉시키는 방법.

(3) 유기알루미늄의 탄화수소 용액과, 흡착수 함유 화합물 또는 결정수 함유 화합물의 탄화수소 현탁액을 혼합시켜, 유기알루미늄과 흡착수 또는 결정수를 접촉시키는 방법.

(4) 유기알루미늄의 탄화수소 용액과 기름을 접촉시키는 방법.

또 상기와 같은 유기알루미늄의 탄화수소 용액은 유기알루미늄과 물과의 반응에 악영향을 미치지 아니하는 한, 다른 성분을 함유하여도 좋다.

상기와 같은 유기알루미늄 화합물과 물과의 접촉반응은, 통상 -100-150℃ 바람직하기로는 -70-100℃ 더욱 바람직하기로는 -50-80℃의 온도에서 행한다. 또 반응시간은 반응 온도에 의해서도 크게 변하나, 통상 1-200시간, 바람직 하기로는 2-100시간정도이다.

본 발명에 의한 벤젠불용성의 유기알루미늄 옥시화합물은 올레핀 중합용 촉매의 촉매성분으로서 사용된다.

이와 같은 벤젠불용성의 유기알루미늄 옥시화합물은 예를들면 시클로알카디에닐 골격을 갖는 배위자를 포함한 천이금속 화합물 바람직하기로는 유기알루미늄 화합물과 조합시켜 올레핀 중합용 촉매로서 사용할 수 있다.

본 발명에 의한 불용성의 유기알루미늄 옥시화합물과 함께 올레핀 중합용 촉매로서 사용되는 시클로알카디에닐 골격을 갖는 배위자를 포함하는 천이금속 화합물은,

식 ML_x

(식중, M은 천이금속이고, L은 천이금속에 배워진 배위자이고, 적어도 1개의 L는 시클로알카디에닐 골격을 갖는 배위자이고 시클로알카디에닐 골격을 갖는 배위자를 적어도 2개 이상 함유하는 경우에는 적어도 2개의 시클로알카디에닐 골격을 갖는 배위자를 저급알킬렌기를 거쳐서 결합되어 있어도 좋고 시클로알카디에닐 골격을 갖는 배위자 이외의 L는 탄소수 1-12의 탄소수소기, 알콕시기, 아릴콕시기, 할로겐 또는 수소이고 X는 천이금속의 원자이다.)로 표시된다.

상기 식에서, M는 천이금속이나, 구체적으로는 질코늄, 티탄 또는 하프늄 혹은 크로마늄, 바나듐 임

이 바람직하고, 이중 특히 질코늄 및 하프늄이 바람직하다.

시클로알카디에닐 골격을 갖는 배위자로서는 예를들어 시클로펜타디에닐기, 메틸시클로펜타디에닐기, 에틸시클로펜타디에닐기, t-부틸시클로펜타디에닐기, 디메틸시클로펜타디에닐기, 펜타메틸시클로펜타디에닐기 등의 알킬치환 시클로펜타디에닐기, 인데닐기, 프루오레닐기 등을 예시할 수 있다.

상기와 같은 시클로알카디에닐 골격을 갖는 배위자는 2개이상 천이금속에 배위되어 있어도 좋고, 이 경우에는 적어도 2개의 시클로알카디에닐 골격을 갖는 배위자는 저급알킬렌기를 거쳐서 결합되어 있어도 좋다.

시클로알카디에닐 골격을 갖는 배위자 이외의 배위자는 탄소수 1-12의 탄소수소기, 알콕시기, 알릴옥시기, 할로겐 또는 수소이다.

탄소수 1-12의 탄화수소기로서는 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 등을 예시할 수 있고, 구체적으로는, 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기 등이 예시되고, 시클로알킬기로서는 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등이 예시되고, 아릴기로서는 페닐기, 토릴기 등이 예시되고, 아랄킬기로서는 벤질기, 네오펜기 등이 예시된다.

알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 부톡시등이 예시되고, 아릴옥시기로서는 페녹시기등이 예시된다. 할로겐으로서, 불소, 염소, 취소, 옥소등이 예시된다.

이하, M이 질코늄인 시클로알카디에닐 골격을 갖는 배위자를 함유하는 금속화합물에 대하여 구체적인 화합물을 예시한다.

비스(시클로펜타디에닐) 질코늄 모노클로라이드 모노하이드라이드, 비스(시클로펜타디에닐) 질코늄 모노브로마이드 모노하이드라이드, 비스(시클로펜타디에닐)메틸질코늄하이드라이드, 비스(시클로펜타디에닐)에틸질코늄 하이드라이드, 비스(시클로펜타디에닐) 페닐질코늄 하이드라이드, 비스(시클로펜타디에닐) 벤질질코늄하이드라이드, 비스(시클로펜타디에닐) 네오펜질코늄 하이드라이드, 비스(메틸시클로펜타디에닐) 질코늄 모노클로라이드 하이드라이드, 비스(인데닐)질코늄 모노클로라이드 모노하이드라이드, 비스(시클로펜타디에닐)질코늄 디클로라이드, 비스(시클로펜타디에닐)질코늄 디브로마이드, 비스(시클로펜타디에닐)메틸질코늄 모노클로라이드, 비스(시클로펜타디에닐)에틸질코늄 모노클로라이드, 비스(시클로펜타디에닐)시클로헥실질코늄 모노플로라이드, 비스(시클로펜타디에닐) 페닐질코늄 모노클로라이드, 비스(시클로펜타디에닐) 벤질질코늄 모노클로라이드, 비스(메틸시클로펜타디에닐)질코늄 클로라이드, 비스(t-부틸시클로펜타디에닐)질코늄 디클로라이드, 비스(인데닐)질코늄 디클로라이드, 비스(인데닐)질코늄 디브로마이드, 비스(시클로펜타디에닐) 질코늄 디메틸, 비스(시클로펜타디에닐) 질코늄 디페닐, 비스(시클로펜타디에닐) 질코늄 디벤질, 비스(프루오레닐)질코늄 디클로라이드, 비스(시클로펜타디에닐)질코늄 메톡시클로라이드, 비스(시클로펜타디에닐)질코늄 에톡시클로라이드, 비스(메틸시클로펜타디에닐)질코늄 에톡시클로라이드, 비스(시클로펜타디에닐)질코늄 페녹시클로라이드, 에틸렌비스(인데닐)디메틸질코늄, 에틸렌비스(인데닐)디에틸질코늄, 에틸렌비스(인데닐)디페닐질코늄, 에틸렌비스(인데닐)메틸질코늄 모노클로라이드, 에틸렌비스(인데닐)에틸질코늄 모노클로라이드, 에틸렌비스(인데닐) 메틸질코늄 모노브로마이드, 에틸렌비스(인데닐) 질코늄 디클로라이드, 에틸렌비스(인데닐)질코늄 디브로마이드, 에틸렌비스(인데닐)질코늄 디클로라이드, 에틸렌비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐)디에틸질코늄, 에틸렌비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐)메틸질코늄 모노클로라이드, 에틸렌비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐) 질코늄 디클로라이드, 에틸렌비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐)질코늄 디브로마이드, 에틸렌비스(4-메틸-1-인데닐)질코늄 디클로라이드, 에틸렌비스(5-메틸-1-인데닐)질코늄 디클로라이드, 에틸렌비스(6-메틸-1-인데닐)질코늄 디클로라이드, 에틸렌비스(7-메틸-1-인데닐)질코늄 디클로라이드, 에틸렌비스(5-메톡시-1-인데닐)질코늄 디클로라이드, 에틸렌비스(2,3-디에틸-1-인데닐)질코늄 디클로라이드, 에틸렌비스(4,7-디메틸-1-인데닐)질코늄 디클로라이드, 에틸렌비스(4,7-디메톡시-1-인데닐) 질코늄 디클로라이드.

또 상기와 같은 질코늄 화합물에 있어서, 질코늄 금속을 티탄금속, 하프늄금속, 크로뮴금속 또는 바나듐금속으로 치환된 천이금속화합물을 사용할 수도 있다.

또, 본 발명에 의한 벤젠불용성의 유기알루미늄옥시화합물은 다른 유기알루미늄화합물과 함께 올레핀 중합용 촉매성분으로서 사용될 수도 있다. 이 경우, 사용되는 유기알루미늄화합물은 예를들어 $R_n^6 Al X_{3-n}$ (식중, R^6 는 탄소수 1-12의 탄화수소기이고 X는 할로겐 또는 수소이며, n는 1-3이다)로 표시된다.

상기 식에 있어서, R^6 는 탄소수 1-12의 탄화수소기 예를 들어 알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기이나, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 이소부틸기, 펜틸기, 헥실기, 옥틸기, 데실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 페닐기, 토릴기 이다.

이와 같은 유기알루미늄화합물로서는 구체적으로는 이하와 같은 화합물이 사용된다.

트리메틸알루미늄, 트리메틸알루미늄, 트리이소프로필 알루미늄, 트리이소부틸 알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 트리 2-에틸헥실알루미늄등의 트리알킬알루미늄.

이소프레닐알루미늄 등의 알케닐알루미늄.

디메틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄클로라이드, 디이소프로필알루미늄클로라이드, 디이소부틸알루미늄클로라이드, 디메틸알루미늄브로마이드 등의 디알킬알루미늄하라이드.

메틸알루미늄세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄세스퀴클로라이드, 부틸알루미늄세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄세스퀴브로마이드, 등의 알킬알루미늄세스퀴하라이드.

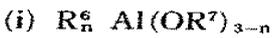
메틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄디클로라이드, 이소프로필알루미늄 디 클로라이드, 에틸알루 미늄디브로마이드 등의 알킬알루미늄 디하라이드.

디에틸알루미늄하라이드, 이소부틸알루미늄하라이드 등의 알킬알루미늄하이 라이드.

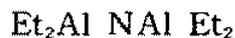
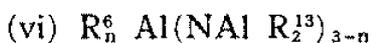
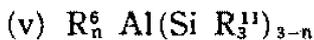
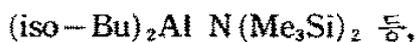
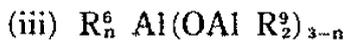
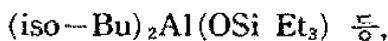
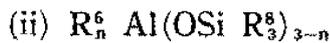
또 그외에 유기알루미늄화합물로서, 예를들어 $R_n^6 Al Y_{3-n}$ (식중 R^6 는 상기와 같고, Y는 $-OR^7$ 기,

$-OSiR_3^8$ 기, $-OAl R_2^9$ 기, $-NR_2^{10}$ 기, $-SiR_3^{11}$ 기 또는 $\begin{matrix} -NAl R_2^{13} \\ | \\ R^{12} \end{matrix}$ 기이고, n는 1-20이 며, R^7, R^8, R^9 및 R^{13} 는 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 이소부틸기, 시클로헥실기, 페닐기 등이고, R^{10} 은 수소, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 페닐기, 트리메틸실릴기 등이며, R^{11} 및 R^{12} 는 메틸기, 에 틸기이다.)로 나타낸 화합물을 사용할 수도 있다.

이와 같은 유기알루미늄화합물로서, 구체적으로는 이하와 같은 화합물이 사용된다.



디에틸알루미늄메톡시드, 디에틸알루미늄에톡시드, 디이소부틸알루미늄메톡시 드등,



상기와 같은 유기알루미늄화합물로서, $R_n^6 Al, R_n^6 Al(OR^7)_{3-n}, R_n^6 Al(OAl R_2^9)_{3-n}$ 가 바람직하 고, 특히 R^6 이 이소알킬기이고 n=2의 것이 바람직하다. 이들의 유기알루미늄화합물은 2종이상 혼합 하여 사용할 수도 있다.

본 발명에 의한 벤젠불용성의 유기알루미늄옥시화합물은, 바람직하기로는 상기와 같은 시클로알카디에닐 골격을 갖는 배위자를 함유하는 천이금속 화합물 보다 바람직하기로는 유기알루미늄화합물과 함께 올레핀 중합용 촉매로서 사용된다. 유기알루미늄화합물을 조합시켰을 경우, 올레핀의 중합에 우수한 중합활성을 나타냄으로 적합하다.

이와 같은 올레핀 중합용 촉매에 의해서 중합시킬 수가 있는 올레핀으로는 에틸렌, 및 탄소수가 3-20의 α -올레핀, 예를들어 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 1-시클로펜텐, 시클로헥텐, 노루브로넨, 5-메틸-2-노르보르넨, 테트라시클로도데센, 2-메틸-1,4,5-디메타노-1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타하이드로나프탈렌등을 들 수 있다. 더 스트린, 비닐시클로hex산, 디엔등을 사용할 수도 있다.

본 발명에서는 중합은 용해중합, 현탁중합등의 액상중합법 혹은 기상중합법의 어느것으로 실시될 수 있다.

이와 같은 올레핀 중합용 용매를 사용하는 올레핀의 중합온도는 통상, -50-200℃, 바람직하기로는 0-150℃의 범위이다. 중합압력은 통상, 상압 -100kg/cm², 바람직 하기로는 상압 -50kg/cm²의 조건하이고, 중합반응은 화분식, 반연속식, 연속식의 어떤 방법으로도 행할 수 있다. 또 중합의 반응조건이 상이한 2단이상으로 나누어서 행할 수도 있다. 얻어지는 올레핀 중합체의 분자량은 수소 및/또는 중합온도에 의해서 조절할 수 있다.

상기와 같은 올레핀 중합용 촉매를 사용하여, 올레핀의 중합을 행할때 벤젠에 불용성인 유기알루미늄 옥시화합물은 통상 10⁻⁶-0.1그램원자-Al/l 바람직하기로는 10⁻⁵-10⁻² 그램원자-Al/l 의 양으로, 또 시클로알카디에닐 골격을 갖는 천이금속화합물은 통상 10⁻⁸-10⁻³ 몰/l 바람직하기로는 10⁻⁷-10⁻⁴ / l 의 양으로, 또 유기알루미늄화합물은 통상 0-0.1몰/l 바람직하기로는 10⁻⁴-10⁻² 몰/l 의 양으로 사용하는 것이 소망스럽다. 또 유기알루미늄화합물에 대한 벤젠불용성의 유기알루미늄화합물(AI 원자로 환산)의 비는 0.01⁻⁵, 바람직하기로는 0.02⁻²의 범위로 사용하는 것이 소망스럽다.

또, 상기의 벤젠불용성의 유기알루미늄화합물은 실리카, 알루미늄, 산화마그네슘, 염화마그네슘 등의 고체상 무기화합물, 혹은 폴리에틸렌, 폴리프로피렌, 폴리스티렌 등의 고체상 유기화합물에 담지시켜 사용할수도 있다.

상기와 같은 벤젠불용성인 유기알루미늄옥시화합물과 시클로알카디에닐 골격을 갖는 천이금속화합물과, 유기알루미늄화합물로 형성된 올레핀 중합용 촉매는 우수한 중합활성을 갖고 있다. 즉 본 발명에 의한 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물을 함유하는 올레핀 중합용 촉매는 종래 공지인 벤젠가용성의 알루미늄옥산과 메탈로센계 화합물로 형성된 올레핀 중합용 촉매와 비교하여 단위유기알루미늄옥시화합물 중량당 약 1.2-20배의 올레핀 중합체를 얻을 수 있다.

또 본 발명에 의한 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물을 함유하는 올레핀 중합용 촉매를 사용하여 올레핀을 공중합시키면, 분자량분포가 좁고, 또한 조성분포가 좁은 올레핀 공중합체를 얻을 수 있다.

또 본 발명에서는 올레핀 중합용 촉매는 상기와 같은 각성분이외에도 올레핀 중합에 유용한 다른 성분을 함유할 수 있다.

본 발명에 의한 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물은 올레핀 중합용 촉매의 1성분으로서 사용하면 올레핀의 중합에 우수한 중합활성을 나타내고, 더구나 분자분포 및 조성분포가 좁은 올레핀 공중합체를 얻을 수 있다.

이하 본 발명을 실시예에 의해서 설명하나 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[참고예 1]

[알루미늄옥산의 제조]

충분히 질소치환된 400ml의 플라스크에 Al₂(SO₄)₃ · 14H₂O 37g와 톨루엔 125ml를 넣고 0℃로 냉각한 후에 톨루엔 125ml로 희석시킨 트리메틸알루미늄 500밀리몰을 적하했다. 다음에 40℃까지 승온하고 그 온도에서 10시간 반응을 계속했다. 반응종료후에 여과에 의해서 고액분리를 행하고 또 여액으로부터 톨루엔을 제거한 결과 백색고체의 알루미늄옥산 12g을 얻었다.

[실시예 1]

충분히 질소치환된 400ml의 유리제 플라스크에 톨루엔 100ml 및 32메슈유틸터로 분구하여 필터에 남아 있는 Al(SO₄)₃ · 14H₂O 3.4g을 넣어 현탁상으로 하였다. 실온하에서 참고예 1에서 제조한 알루미늄옥산의 톨루엔용액(2.14몰-Al/l) 93ml를 첨가했다. 이어서 40℃로 승온하고 그 온도에서 10일간 교반을 계속했다. 그후에 질소분위기하 80메슈유틸터로 분구함으로써 황산알루미늄화합물을 제거하고 필터를 통과한 미립자 고체와 톨루엔으로된 현탁액을 회수했다. 또 이 현탁액을 G4 유리제 필터를 사용하여 여과하여 톨루엔 용액부를 제거하고 고체부를 회수한 후에 톨루엔에 재현탁시켰다. 이 재현탁액중의 황산근의 측정결과로부터 재현탁액중의 황산 Si의 양은 전 Si 원자중 0.1몰% 이하이었다. 또 톨루엔에 재현탁시키지 않고 고체인 채로 일부를 회수하여 실온하 감압건조를 행하여 얻은 건조고체(유기알루미늄옥시화합물)을 교반기가 장비된 200ml의 반응기에 Si 원자환산으로 100밀리몰을 가하고 또 100ml의 벤젠을 가하여 60℃에서 6시간 교반혼합했다. 이 현탁액을 자켓이 붙은 유리제 필터를 사용하여 자켓에 주입한 실리콘오일을 60℃로 보지하면서 열시켜 여과를 행하고 또 60℃의 벤젠 50ml를 사용하여 4회 세정했다. 여액을 회수하고 여액중의 Si량을 측정한 결과 0.4밀리몰 상당의 Si과 검출된 것으로부터 상기 고체상 유기알루미늄옥시화합물의 60℃의 벤젠에 용해하는 Si성분의 양은 Si원자환산으로 0.4%라고 생각했다. 그외에 상기 고체상 유기알루미늄옥시화합물의 IR측정을 행

한 결과 IR스펙트럼에 있어서는 600-800cm⁻¹에서 Al-O-Al원자단에 의한 흡수를 볼 수 있고 또 1220cm⁻¹에서의 흡광도(D₁₂₂₀)와 1260cm⁻¹에서의 흡광도(D_{12'0})와의 비(D_{12'0}/D₁₂₂₀)는 0.068이었다. 물에 의한 분해에 의해서 메탄의 발생을 볼 수 있고 또 비표면적은 30g/m²였다.

상기에서 제조한 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물의 중합활성시험을 다음과 같이 행하였다.

충분히 질소치환된 2ℓ의 스테인레스제 오토클레이브에 4-메틸-1-펜텐 900ml를 넣은후에 50℃까지 승온시키고 실시예1에서 얻은 고체성분 즉 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물의 톨루엔현탁액(0.44 ml-Al/l) 0.22ml와 (i-Bu)₂-Al-O-Al(i-Bu)₂의 톨루엔용액(1몰-Al/l) 1ml를 첨가했다. 또 75℃까지 승온시킨후에 비스(메틸시클로펜타디에닐) 질코늄디클로라이드의 톨루엔용액(0.001몰-Zr/l) 1ml를 에틸렌과 함께 압입하여 중합을 개시했다. 에틸렌을 연속적으로 공급하면서 전압 8kg/cm²-G, 80℃에서 40분간 중합을 행한 결과 MRF가 1.20g/10분이었다고, 밀도가 0.888g/cm³였고 MW/Mn가 2.2인 에틸렌 4-메틸-1-펜텐 공중합체 92.4g을 얻었다.

[실시예 2]

충분히 질소치환된 400ml의 유리제 플라스크에 톨루엔 32.8ml 및 분쇄된 염화마그네슘의 6수화염 0.78g을 넣고 슬러리화 하였다. 거기에 실온하에서 참고예1에서 제조한 알루미늄옥산의 톨루엔용액(2.31몰-Al/l) 25ml를 첨가했다. 그후에 80℃로 승온하고 그 온도에서 70시간 교반을 계속했다. 그후에 여과에 의해서 고액분리를 행하여 벤젠불용성의 유기알루미늄옥시화합물을 얻었다. 또 여액중에 용존하는 알루미늄농도를 측정한 결과 검출한계인 5mg-Al/l 이하였다.

상기에서 얻은 고체성분의 60℃의 벤젠에 대한 용해성을 실시예 1과 같이 측정한 결과 0.3%였다.

상기에서 제조한 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물의 중합활성시험을 다음과 같이 행하였다.

충분히 질소치환된 2ℓ의 스테인레스제 오토클레이브에 4-메틸-1-펜텐 900ml를 넣은후에 50℃까지 승온하고 실시예2에서 얻은 고체성분 즉 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물의 톨루엔현탁액(0.44ml-Al/l) 0.22ml와 (i-Bu)₂-Al-O-Al(i-Bu)₂ 0.22ml의 톨루엔용액(1몰-Al/l) 1ml를 첨가했다. 또 75℃까지 승온시킨후에 비스(메틸시클로펜타디에닐)질코늄디클로라이드의 톨루엔용액(0.001몰-Zr/l) 1ml를 에틸렌과 함께 압입하여 중합을 개시했다. 에틸렌을 연속적으로 공급하면서 전압 8kg/cm²-G, 80℃에서40분간 중합을 행한 결과 MFR가 1.51g/10분이었다고 밀도가 0.885g/cm³였고 MW/Mn가 2.1인 에틸렌 4-메틸-1-펜텐 공중합체 95.4g을 얻었다.

[실시예 3-11]

표 1 기재의 조건하에 실시예2와 같은 조작으로 벤젠불용성의 유기알루미늄옥시화합물을 제조했다. 또 표 2에 실시예2와 같은 조작으로 행한 중합활성시험 결과를 나타냈다.

[실시예 12]

충분히 질소치환된 400ml의 유리제 플라스크에 톨루엔 59.7ml와 참고예1과 같이 제조한 알루미늄옥산의 톨루엔용액(Al 2.48몰-Al/l) 40.3ml 또 분산제로서 테플론제 원주(φ2mm×1.2mm) 25g을 넣은후에 -5℃로 냉각하고 물 0.72ml를 피펫으로 서서히 첨가했다. 뒤이어서 -5℃에서 40분간 반응시킨후에 1시간 걸려서 80℃까지 승온시키고 그 온도에서 3시간 더 반응을 계속했다. 3시간 반응후에 헬터로 테플론제 원주를 제거하고 또 여과에 의해서 고액분리를 행하여 벤젠불용성의 유기알루미늄옥시화합물을 얻었다. 또 여액중에 용존하는 알루미늄 농도를 측정한 결과 검출한계인 5mg-Al/l 이하였다.

또 실시예 1과 같이 60℃의 벤젠중에서의 용해성을 조사한 결과 0.7%였다.

또 1220cm⁻¹에서의 흡광도(D₁₂₂₀)와 1260cm⁻¹에서의 흡광도(D_{12'0})와의 비(D_{12'0}/D₁₂₂₀)는 0.053이었다.

상기에서 제조한 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물의 중합활성시험은 실시예2와 같이 행하였다. 결과를 표 2에 나타냈다.

[표 1]

실시예	톨루엔 (ml)	결정수함유화합물		알루미늄옥산* (ml)	반응온도 (℃)	반응시간 (hr)	벤젠에대한용해성 (%)
		종 류	(g)				
2	32.8	MgCl ₂ · 6H ₂ O	0.78	25.0	80	7	0.3
3	31.4	MgCl ₂ · 6H ₂ O	1.11	23.9	80	7	0.1
4	32.8	MgSO ₄ · 6.7H ₂ O	0.83	25.0	80	7	0.4

5	32.8	MgSO ₄ · 6.7H ₂ O	1.25	25.0	80	7	0.2
6	35.2	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 14H ₂ O	1.06	26.8	80	7	0.4
7	32.8	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 14H ₂ O	1.97	25.0	80	7	0.1
8	32.8	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 14H ₂ O	1.48	25.0	80	7	0.4
9	32.8	CuSO ₄ · 5H ₂ O	1.16	25.0	50	20	0.3
10	32.8	NiSO ₄ · 6H ₂ O	1.02	25.0	60	15	0.5
11	32.8	CeCl ₃ · 7H ₂ O	1.23	25.0	80	10	0.6

* 2.31몰-Al/ℓ

[표 2]

실 시 예	폴리머-수량 (g)	MFR (g/10min)	밀 도 (g/cm ³)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
2	95.4	1.51	0.885	2.1
3	82.7	1.05	0.886	2.2
4	90.7	1.61	0.885	2.1
5	84.6	1.19	0.887	2.3
6	91.5	0.97	0.884	2.2
7	77.4	0.66	0.888	2.4
8	86.4	1.00	0.886	2.2
9	88.8	1.44	0.887	2.1
10	93.3	1.27	0.885	2.3
11	90.5	1.05	0.886	2.2
12	83.9	0.93	0.883	2.2

[실시에 13]

실시에 1에서 톨루엔 170ml, Al₂(SO₄)₃ · 14H₂O 10.2g 및 알루미늄옥산의 톨루엔용액(2.14몰-Al/ℓ)140 ml를 사용하여 80℃에서 6시간 반응을 행한것 이외는 실시에1과 같이 행하여 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물을 얻었다.

실시에1과 같이 60℃의 벤젠중에서의 용해성을 조사한 결과 0.3%였고 IR측정에 의해서 얻어진

D_{1260}/D_{1220} 의 비가 0.055였고 600-800cm⁻¹에서 Al-O-Al원자단에 의한 흡수를 볼 수 있었다. 또 물에 의한 분해에 의해서 메탄의 발생을 볼 수 있었다.

또 실시에1과 같이 하여 상기 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물의 중합활성 시험을 행한 결과 MFR 이 0.87g/10분이었고 밀도가 0.885g/cm³였고 \bar{M}_w/\bar{M}_n 가 2.3인 에틸렌.4-메틸-1-펜텐 중합체 30.6g을 얻었다.

[비교예 1]

참고예1에서 합성한 백색고체인 알루미늄옥산을 60℃의 벤젠에 용해시킨 결과 모두 용해되었다. 또 IR에 의해서 측정된 D_{1260}/D_{1220} 의 비는 0.107였다. 이 참고예1에서 얻은 알루미늄옥산의 IR스펙트럼

을 제2도에 나타냈다.

[실시에 14]

충분히 질소치환된 400ml의 유리제 플라스크에 톨루엔 60.3ml 및 참고예1에서 제조한 알루미늄옥산의 톨루엔용액(2.23몰-Al/l) 89.7ml를 넣고 계내를 40℃로 하였다. 거기에 톨루엔 50ml로 희석한 메타놀 80밀리몰을 적하하고 60시간 반응시켰다. 그후에 여과에 의해서 고액분리를 행하여 고체성분 즉 벤젠불용성의 유기알루미늄옥시화합물을 얻었다(AI당의 수율 67.7%). 또 여액중의 용존된 알루미늄 농도를 측정한 결과 검출한계인 5mg-Al/l 이하였다.

상기와 같이하여 얻은 벤젠불용성의 유기알루미늄옥시화합물을 교반기가 장비된 200ml의 반응기에 AI원자환산으로 100밀리그램원자를 가하고 또 100ml의 벤젠을 가하여 60℃에서 6시간 교반 혼합시켰다. 이 현탁액을 자켓이 붙은 G5 유리제 휠터를 사용하여 자켓에 주입한 실리콘오일을 60℃로 보지 하면서 열시여과를 행하고 또 60℃의 벤젠 50ml를 사용하여 4회 세정했다. 여액을 회수하고 여액중의 AI의 양을 측정한 결과 0.4밀리몰 상당의 AI가 검출되었다. 즉 상기 유기알루미늄옥시화합물의 60℃의 벤젠에 용해되는 AI성분의 양은 AI원자환산으로 0.4%였다.

상기 고체상 유기알루미늄옥시화합물의 IR측정을 행한 결과 IR스펙트럼에 있어서 600-800cm⁻¹에서 AI-O-AI원자단에 의한 흡수를 볼 수 있고 또 물에 의한 분해에 의해서 메탄의 발생을 볼 수 있었다.

상기에서 제조한 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물의 중합활성시험은 아래와 같이 행하였다.

충분히 질소치환된 2ℓ의 스테인레스강제 오토클레이브에 900ml의 4-메틸-1-펜텐을 부어넣고 50℃로 승온했다. 그후에 실시예1에서 얻어진 고체부의 현탁액 즉 톨루엔(0.75몰-Al/l)중에 현탁된 벤젠불용성유기알루미늄옥시화합물과 1ml의 톨루엔(1몰-Al/l)중의 (i-Bu)₂-Al-O-Al(i-Bu)₂ 용액을 가하고, 75℃로 승온시켰다. 그후에 톨루엔(0.001몰 Zr/l)중의 비스(메틸시클로펜타디에닐) 질코늄디클로라이드의용액 5ml를 에틸렌과 함께 오토클레이브내에 주입하여 중합을 개시했다. 이 중합은 연속해서 에틸렌을 공급하면서 전압 20kg/cm²-G와 80℃에서 행하였다. 그결과 135℃ 데칼린 중에서 측정된 극한정도(μ)가 3.3dl/g인 41g의 에틸렌/4-메틸-1-펜텐 공중합체를 얻었다.

[실시에 15]

충분히 질소치환된 400ml의 유리제 플라스크에 톨루엔 100ml 및 32메쉬휠터로 분구하고 휠터위에 남은 MgCl₂ · 6H₂O 18.6g을 넣어 현탁상으로 만들었다. 계내를 -5℃로 냉각한 후에 트리메틸알루미늄의 톨루엔용액(2.5몰-Al/l) 100ml를 서서히 적하했다. 뒤이어서 0~-5℃에서 1시간 교반하고 이어서 30분 걸려서 실온까지 승온하고 실온에서 1시간 교반을 계속했다. 또 1시간 걸려서 70℃까지 승온시키고 그 온도에서 96시간 교반했다. 그후에 질소분위기하에서 80메쉬휠터로 염화마그네슘화합물을 제거하고 또 여과에 의해서 고액분리를 행하여 벤젠불용성의 유기알루미늄옥시화합물을 얻었다. 또 여액중에 용존하는 알루미늄 농도를측정한 결과 검출한계인 5mg/l 이하였다.

또 상기 유기알루미늄옥시화합물의 60℃의 벤젠에 용해된 AI성분의 양을 실시예1과 같이 측정한 결과 AI원자환산으로 0.3%였다. 그외에 상기 고체상 유기알루미늄옥시화합물의 IR측정을 행한 결과 IR스펙트럼에 있어서 600-800cm⁻¹에서 AI-O-AI원자단에 의한 흡수를 볼 수 있었고 또 $\frac{D_{1220}}{D_{1220}}$ 의 비가 0.060이었고 또 물에 의한 분해에 의해서 메탄의 발생을 볼 수 있었다.

상기에서 제조된 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물의 중합활성시험을 실시예1과 같이 행한 결과 MFR가 0.38g/10분, 밀도가 0.889g/cm³, $\frac{\overline{MW}}{\overline{Mn}}$ 가 2.3인 에틸렌.4-메틸-1-펜텐 공중합체 43.1g을 얻었다.

[실시에 16]

충분히 질소치환된 400ml의 유리제 플라스크에 트리메틸알루미늄의 톨루엔용액(2.5몰-Al/l) 100ml를 넣고 계내를 0℃로 했다. 그후에 Al₂(SO₄)₃ · 14H₂O의 톨루엔현탁액(5몰-H₂O/l) 50ml를 서서히 적하했다. 뒤이어서 0~-5℃에서 30분간 교반하고 이어서 30분 걸려서 실온까지 승온시키고 실온에서 1시간 교반을계속했다. 또 30분 걸려서 40℃까지 승온하고 40℃에서 24시간 교반을 계속했다. 재차 0℃로 냉각하여 Al₂(SO₄)₃ · 14H₂O의 톨루엔현탁액을 서서히 적하한후에 1시간 걸려서 40℃로 승온하고 그 온도에서 72시간 교반했다. 그후에 여과에 의해 고액분리를 행하고 벤젠불용성의 유기알루미늄옥시화합물을 얻었다. 또 여액중에 용존하는 알루미늄 농도를 측정한 결과 검출한계인 5mg-Al/l 이하였다.

이와같이 하여 얻어진 고체성분 즉 벤젠불용성의 유기알루미늄옥시화합물의 60℃ 벤젠에 대한 용해성을 실시예 1과 같이 측정한 결과 0.3%였다.

또 중합활성시험을 실시예 1과 같이 행한 결과 MFR가 0.32g/10분, 밀도가 0.887g/cm³, $\frac{\overline{MW}}{\overline{Mn}}$ 가 2.3인 에틸렌.4-메탄-1-펜텐 공중합체 45.6g를 얻었다.

[실시에 17]

실시에 10과 동일반응기에 Al₂(SO₄)₃ · 14H₂O의 톨루엔현탁액(5몰-H₂O/l) 100ml를 넣고 계내를 0℃로 냉각했다. 그후에 트리메틸알루미늄의 톨루엔용액(2.5몰-Al/l) 100ml를 서서히 적하했다. 뒤이어서 0~-5℃에서 1시간 교반하고 이어서 30분 걸려서 실온까지 승온하고 실온에서 1.5시간 교반을 계속했다. 1시간 더 걸려서 40℃까지 승온하고 그 온도에서 72시간 교반했다. 그후에 여과에 의해서 고액분리를 행하여 벤젠불용성의 유기알루미늄옥시화합물을 얻었다. 또 여액중에 용존하는 알루미늄 농도를 측정한 결과, 검출한계인 5mg-Al/l 이하였다.

이와같이 얻어진 고체성분 즉 벤젠불용성의 유기알루미늄옥시화합물의 60℃의 벤젠에 대한 용해성을 실시예 1과 같이 측정한 결과 0.4%였다.

또 중합활성시험을 실시예1과 같이 행한 결과 MFR가 0.24g/10분이었고 밀도가 0.890g/cm³이고

$\overline{MW}/\overline{Mn}$ 가 2.4인 에틸렌.4-메틸-1-펜텐 공중합체 41.6g을 얻었다.

[실시예 18]

충분히 질소치환된 400ml의 유리제 플라스크에 톨루엔 49.1ml 및 물 0.90ml를 부어넣고 -60℃로 냉각시켰다. 거기에 톨루엔으로 희석한 트리메틸알루미늄(1.0몰-Al/l) 500ml를 30분간 걸러서 적하했다. 이어서 -25℃까지 승온시키고 -20~-25℃의 온도에서 5시간 교반을 계속했다. 그후에 0℃까지 승온시키고 0-5℃의 온도에서 1시간 그후에 20-25℃의 온도에서 1시간 또 80℃에서 2시간 교반했다. 그후에 여과에 의해서 고액분리를 행하고 벤젠불용성의 유기알루미늄옥시화합물을 얻었다. 또 여액 중에는 남은 Al원자에 대해서 5%의 Al가 검출되었다. 상기에서 얻어진 벤젠불용성의 유기알루미늄옥시화합물의 60℃ 벤젠중에서의 용해성을 조사한 결과 1.0%였고 IR측정에 의해서 얻은

D_{1260}/D_{1220} 의 비가 0.062였고 600-800cm⁻¹에서 Al-O-Al원자단에 의한 흡수를 볼 수 있었다. 또 물에 의한 분해에 의해서 메탄의 발생도 볼 수 있었다.

또 실시예1과 같이 행하여 상기 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물의 중합활성시험을 행한 결과 MFR가 0.49g/10분이었고 밀도가 0.889g/cm³였고 $\overline{MW}/\overline{Mn}$ 가 2.4인 에틸렌.4-메틸-1-펜텐 공중합체 58.9g을 얻었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A) 60℃의 벤젠에 용해되는 Al성분이 Al원자환산으로 10%이하이고 (B) 적외분광법으로 구한 1220cm⁻¹의 흡광도(D₁₂₂₀)와 1260cm⁻¹의 흡광도(D₁₂₆₀)의 비(D₁₂₆₀/D₁₂₂₀)가 0.09이하인 것을 특징으로 하는 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물.

청구항 2

제1항에 있어서, 60℃의 벤젠에 용해되는 Al성분이 Al원자환산으로 2%이하인 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물.

청구항 3

알루미늄옥산의 용액과 물을 접촉시키는 것을 특징으로 하는 60℃의 벤젠에 용해되는 Al성분이 Al원자환산으로 10%이하인 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물의 제조방법.

청구항 4

알루미늄옥산의 용액과 활성수소화합물을 접촉시키는 것을 특징으로 하는 60℃의 벤젠에 용해되는 Al성분이 Al원자환산으로 10%이하인 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물의 제조방법.

청구항 5

유기알루미늄화합물과 물을 접촉시키고 그때 반응계내에 용해되어 있는 유기알루미늄원자가 전유기알루미늄원자에 대해서 20%이하가 되는 양으로 유기알루미늄화합물과 물을 접촉시키는 것을 특징으로 하는 60℃의 벤젠에 용해되는 Al성분이 Al원자환산으로 10%이하인 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물의 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 60℃의 벤젠에 용해되는 Al성분이 Al원자환산으로 2%이하인 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물의 제조방법.

청구항 7

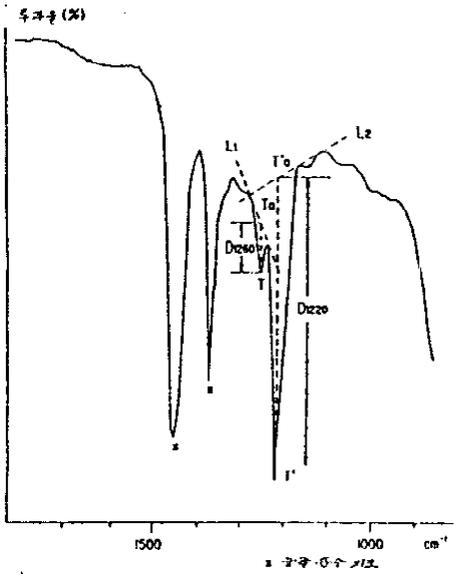
제4항에 있어서, 60℃의 벤젠에 용해되는 Al성분이 Al원자환산으로 2%이하인 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 60℃의 벤젠에 용해되는 Al성분이 Al원자환산으로 2%이하인 벤젠불용성 유기알루미늄옥시화합물의 제조방법.

도면

도면1



도면2

