

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C08F 4/52
C07F 5/06

(45) 공고일자 1991년06월29일
(11) 공고번호 특1991-0004488

(21) 출원번호	특 1988-0001395	(65) 공개번호	특 1988-0009998
(22) 출원일자	1988년02월13일	(43) 공개일자	1988년10월06일
(30) 우선권주장	31926 1987년02월14일 일본(JP)		
(71) 출원인	미쓰이 세끼유 가가꾸 고오교오 가부시끼가이샤 다께바야시 쇼오고 일본국 도오교도 지요다구 가스미가세끼 3쵸메 2-5		

(72) 발명자 기오까 마모루
일본국 야마구찌켄 이와구니시 니시미 2쵸메 9-61
가시와 노리오
일본국 야마구찌켄 이와구니시 야마대쵸오 1쵸메 18-22
(74) 대리인 문기상, 조기호

심사관 : 양영환 (책자공보 제2352호)

(54) 미립자상 알루미늄옥산, 그 제법 및 그 용도

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

미립자상 알루미늄옥산, 그 제법 및 그 용도

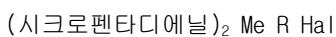
[발명의 상세한 설명]

본 발명은 미립자상 알루미늄옥산, 그의 제조방법 및 그 용도에 관한 것이다. 더 상세히는 본 발명은 비표면적이 큰 미립자상 알루미늄옥산에 관한 것이며, 나아가서는 주기율표 IVB족의 천이금속화합물 촉매성분과 조합시킴으로써 극히 현저한 올레핀 중합활성을 갖는 촉매를 형성할 수 있는 미립자상 알루미늄옥산으로 된 올레핀 중합용 촉매성분 및 그 제조법에 관한 것이다.

종래 α-올레핀의 중합방법으로서 티탄화합물과 유기 알루미늄 화합물로 된 티탄계 촉매 또는 바나듐 화합물과 유기 알루미늄 화합물로 이루어지는 바나듐 화합물계 촉매의 존재하에 에틸렌, α-올레핀을 공중합시키는 방법이 알려져 있다. 일반적으로 티탄계 촉매로 얻어지는 에틸렌, α-올레핀 공중합체는 분자량 분포 및 조성분포가 넓고 또한 투명성, 표면비점착성 및 역학물성이 떨어졌다. 또 바나듐계 촉매로 얻어지는 에틸렌, α-올레핀 공중합체는 티탄계 촉매로 얻어지는 것에 비해서 분자량 분포 및 조성분포는 좁고 또한 투명성, 표면비점착성, 역학물성은 상당히 개선되지만 이들의 성능이 요구되는 용도에는 아직 불충분하고 나아가서는 이들의 성능이 개선된 α-올레핀 중합체 특히 에틸렌, α-올레핀 공중합체가 요구되고 그외에 중합활성이 낮으므로 생성중합체 중에는 다량의 촉매가 잔류하고 이들 촉매성분을 중합체로부터 제거하는 소위 탈회공정이 필요하다.

한편 새로운 지글러(Ziegler)형 올레핀 중합촉매로서 질코늄 화합물 및 알루미늄옥산으로 된 촉매가 최근 제안되었다.

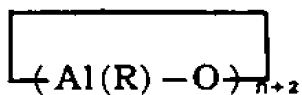
일본 공개특허공보 특개소 58-19309호에는 하기식



(여기서 R은 시크로펜타디에닐, C₁-C₆-알킬, 할로겐이고, Me는 천이금속이고, Hal는 할로겐이다)로 나타내지는 천이금속 원자화합물과 하기식

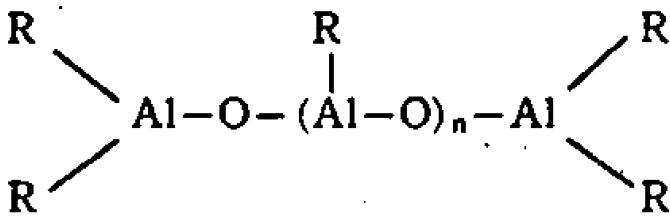


(여기서 R은 메틸 또는 에틸이고, n는 4-20의 수이다)로 나타내지는 선상 알루미늄옥산 또는 하기식

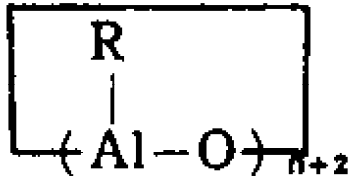


(여기에서 R 및 n는 상기와 같다)로 나타내지는 환상 알루미늄옥산으로 되는 촉매의 존재하에 에틸

렌 및 C₃-C₁₂의 α-올레핀의 일종 또는 2종 이상을 -50℃ -20℃의 온도에서 중합시키는 방법이 기재되어 있다. 동 공개공보에는 얻어지는 폴리에틸렌의 밀도를 조절하려면 10중량%까지의 소량의 α-올레핀 또는 그 혼합물의 존재하에서 에틸렌 중합을 행해야 함이 기재되어 있다. 일본 공개특허공보 특개소 59-95292호에는 하기식

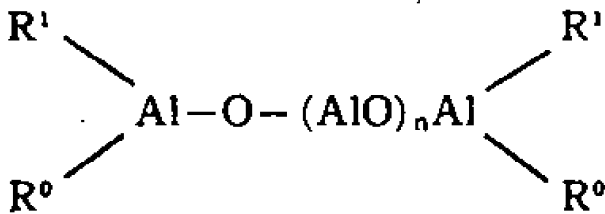


(여기에서, n는 2-40이고, R은 C₁-C₆ 알킬이다)로 나타내지는 선상 알루미늄옥산 및 하기식



(여기에서, n 및 R은 상기와 같다)로 나타내지는 환상 알루미늄옥산의 제조방법에 관한 발명이 기재되어 있고, 동 공보에는 폴리에틸렌의 제조법이 기재되어 있다. 예를들면 메틸 알루미늄옥산과 티탄 또는 질코늄의 비스(시크로펜타디에닐) 화합물을 혼합하여 올레핀의 중합을 행하면 1g의 천이금속당 한시간당 25백만g이상의 폴리에틸렌이 얻어진다고 기재되어 있다.

일본 공개특허공보 특개소 60-35005호에는 하기식,

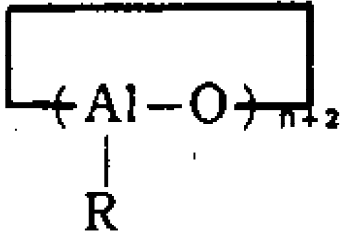


(여기에서, R¹은 C₁-C₁₀ 알킬이고, R⁰은 R¹이든지 또는 결합시켜 -O-을 나타냄)로 나타내지는 알루미늄옥산 화합물을 우선 마그네슘 화합물과 반응시키고 이어서 반응생성물을 염소화하고 또 Ti, V, Zr 또는 Cr의 화합물로 처리하여 올레핀 중합용 촉매를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 동 공보에는 상기 촉매가 에틸렌과 C₃-C₁₂ α-올레핀 혼합물의 공중합에 특히 호적이라고 기재되어 있다.

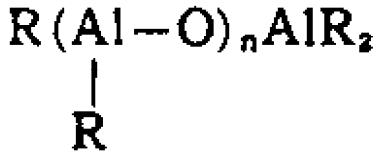
일본 공개특허공보 특개소 60-35006호에는 반응기 브랜드폴리마 제조용 촉매계로서 상이한 2종 이상의 천이금속의 모노, 디, 또는 트리시크로펜타디에닐 또는 그 유도체 (a)와 알루미늄옥산 (b)의 조합이 개시되어 있다. 동 공보의 실시예 1에는 비스(펜타 메틸시크로펜타디에닐)질코늄 디메틸과 알루미늄옥산을 촉매로 하여 에틸렌과 플로피렌을 중합시켜서 수평균 분자량 15,300중량, 평균분자량 36,400 및 플로피렌 성분을 3.4% 포함하는 폴리에틸렌이 얻어짐이 개시되어 있다. 또 동 실시예 2에서는 비스(메틸시크로펜타디에닐)질코늄 디클로라이드 및 알루미늄옥산을 촉매로 하여 에틸렌과 플로피렌을 중합하여 수평균분자량 2,200중량, 평균분자량 11,900 및 30몰%의 플로피렌 성분을 포함하는 토루엔 가용부분과 수평균분자량 3,000, 중량평균분자량 7,400 및 4.8몰%의 플로피렌 성분을 포함하는 토루엔 불용부분으로 이루어지는 수평균분자량 2,000, 중량평균분자량 8,300 및 7.1몰%의 플로피렌 성분을 포함하는 폴리에틸렌과 에틸렌, 플로피렌 공중합체의 브랜드물을 얻고 있다. 똑같이

실시예 3에는 분자량 분포 ($\overline{Mw}/\overline{Mn}$) 4.57 및 플로피렌 성분 20.6몰%의 가용성 부분과 분자량 분포 3.04 및 플로피렌 성분 2.9몰%의 불용성 부분으로 된 LLDPE와 에틸렌-플로피렌 공중합체의 브랜드물이 기재되어 있다.

일본 공개특허공보 특개소 60-35007호에는 에틸렌을 단독 또는 탄소수 3이상의 α-올레핀과 더불어 메타로센(metallocene)과 하기식



(여기에서, R은 탄소수 1-5의 알킬기이고, n은 1-약 20의 정수이다)로 나타내지는 환상 알루미늄옥산 또는 하기식



(여기에서 R 및 n은 상기와 같다)로 나타내지는 선상 알루미늄옥산을 포함하는 촉매계의 존재하에 중합시키는 방법이 기재되어 있다. 동 방법에 의해서 얻어지는 중합체는 동 공보의 기재에 의하면 약 500-약 140만의 중량평균분자량을 갖고 또한 1.5-4.0의 분자량 분포를 갖는다.

또 일본 공개특허공보 특개소 60-35008호에는 적어도 2종의 메타로센과 알루미늄옥산을 포함하는 촉매계를 사용함으로써 폭넓은 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌 또는 에틸렌과 C₃-C₁₀의 α-올레핀의 공중합체가 제조됨이 기재되어 있다. 동 공보에는 상기 공중합체가 분자량 분포 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) 2-50을 가짐이 기재되어 있다.

이들의 선행기술에 제안된 천이금속화합물 및 알루미늄옥산으로 형성된 촉매는 종래로부터 알려져 있는 천이금속화합물과 유기 알루미늄 화합물로 형성된 촉매계에 비해서 중합활성은 뚜렷하게 우수하지만 이들에 제안된 촉매계의 대부분은 반응계에 가용성이고 용액중합계를 채용함이 많고 제조 프로세스가 한정되든지 분자량이 높은 중합체를 제조할 경우에 중합계의 용액정도가 매우 높아지는 불편이 생김과 더불어 기타 이들의 용액계의 후처리에 의해서 얻어지는 생성중합체의 숭비중(嵩比重)이 작고 분체성상이 우수한 중합체를 얻기 어려웠다.

한편 전술한 천이금속화합물 및 알루미늄옥산의 어느한쪽 또는 양방의 성분을 실리카, 실리카 알루미늄, 알루미늄등의 다공성 무기산화물 담체에 담지시킨 촉매를 사용하여 현탁중합체 또는 기상중합체에 있어서 올레핀의 중합을 행하고자 하는 시도도 행해지고 있다.

예를들면 상기 인용한 특개소 60-35006호 공보특개소 60-35007호 공보 및 특개소 60-35008호 공보에는 천이금속화합물 및 알루미늄옥산을 실리카, 실리카 알루미늄, 알루미늄등에 담지된 촉매를 사용할 수 있음이 기재되어 있다.

그리고 특개소 60-106808호 공보 및 특개소 60-106809호 공보에는 탄화수소 용매에 가용인 티탄 및/또는 질코늄을 포함하는 고활성 촉매성분과 충전재를 사전에 접촉처리하여 얻어지는 생성물 및 유기 알루미늄 화합물 및 폴리올레핀 친화성의 충전재의 존재하에 에틸렌 또는 에틸렌과 α-올레핀을 공중합시킴으로써 폴리에틸렌계 중합체와 충전재로 된 조성물을 제조하는 방법이 제안되어 있다.

특개소 61-31404호 공보에는 2산화규소 또는 산화알루미늄의 존재하에 트리알킬 알루미늄과 물을 반응시킴으로써 얻어지는 생성물과 천이금속화합물로 된 혼합촉매의 존재하에 에틸렌 또는 에틸렌과 α-올레핀을 중합 또는 공중합시키는 방법이 제안되었다.

또 특개소 61-276805호 공보에는 질코늄 화합물과 알루미늄옥산에 트리알킬 알루미늄을 반응시켜서 얻어지는 반응혼합물에 실리카등의 표면수산기를 함유하는 무기산화물에 반응시킨 반응혼합물로 된 촉매의 존재하에 올레핀을 중합시키는 방법이 제안되었다.

또 특개소 61-108610호 공보 및 특개소 61-296008호 공보에는 메타로센 등의 천이금속화합물 및 알루미늄옥산을 무기산화물 등의 지지체에 담지된 촉매의 존재하에 올레핀을 중합시키는 방법이 제안되었다.

그러나 이들의 선행기술에 제안된 담체 담지 고체촉매 성분을 사용하여 올레핀을 현탁 중합계 또는 기상 중합계에서 중합 또는 공중합을 행하여도 전술의 용액중합계에 비해서 중합활성이 매우 저하되고, 천이금속화합물 촉매성분 및 알루미늄옥산 촉매성분으로 된 촉매가 갖고 있는 본래의 특징을 충분히 발휘하고 있는 것은 없고, 또 생성중합체의 숭비중등의 분체성상에 관해서도 불충분했다.

또 이들 담체로서 사용하는 무기화합물은 그 용점이 높기 때문에 때로는 폴리머중에 무시할 수 없는 이물로서 검출되고, 예를들면 필름의 외관을 손상하든지 나아가서는 필름강도를 저하시키는 일도 있었다.

본 발명의 목적은 비표면적이 크고 입도가 고른 미립자상 알루미늄옥산을 제공하는데 있고, 나아가서는 주기율표 IVB족의 천이금속화합물 촉매성분과 조합시킴으로써 중합활성이 큰 올레핀 중합촉매를 형성할 수 있는 미립자상 알루미늄옥산으로 된 올레핀 중합용 촉매성분을 제공하는데 있다.

또 본 발명의 목적은 비표면적이 크고 입도가 고른 미립자상 알루미늄옥산의 제법을 제공하는데 있

다.

상기 목적은 본 발명에 따라서, 일반식 (I) 또는 일반식 (II)



(식중, R은 탄소원자수가 1 내지 10의 탄화수소기를 나타내고, m는 2 내지 50의 정수를 나타낸다)으로 나타내지는 알루미늄옥산으로 되고, 평균입자경이 5 내지 200 μm의 범위에 있고, 또한 비표면적이 20 내지 1000m²/g의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 미립자상 알루미늄옥산에 의해서 달성된다.

또 상기 목적은 본 발명에 따라서,

(a) 일반식 (I) 또는 일반식 (II)



(식중, R은 탄소원자수가 1 내지 10의 탄화수소기를 나타내고, m는 2 내지 50의 정수를 나타낸다)로 나타내지는 알루미늄옥산의 용액과 이 알루미늄옥산의 불용성 내지 난용성 용매를 접촉시킴으로써 미립자상 고체 알루미늄옥산을 현탁상태로 석출시키는 것을 특징으로 하는 미립자상 알루미늄옥산의 제조방법 및

(b) 일반식 (I) 또는 일반식 (II)



(식중, R은 탄소원자수가 1 내지 10의 탄화수소기를 나타내고, m는 2 내지 50의 정수를 나타낸다)로 나타내지는 알루미늄옥산의 용액을 분무건조함으로써 미립자상 고체 알루미늄옥산을 형성시킴을 특징으로 하는 미립자상 알루미늄옥산의 제조방법에 의해서 달성된다.

또 상기 목적은 본 발명에 따라서,

일반식 (I) 또는 일반식 (II)



(식중, R은 탄소원자수가 1 내지 10의 탄화수소기를 나타내고, m는 2 내지 50의 정수를 나타낸다)로 나타내지는 알루미늄옥산으로 되고 평균입자경이 5 내지 200 μm의 범위에 있고, 또한 비표면적이 20 내지 1000m²/g의 범위에 있는 미립자상 알루미늄옥산으로 된 올레핀 중합용 촉매성분에 의해서 달성된다.

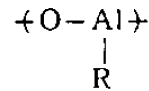
이하에 본 발명에 관해서 상세히 설명하겠다.

본 발명에 미립자상 알루미늄옥산은 일반식 (I) 또는 일반식 (II)

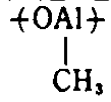


로 나타내지는 알루미늄옥산이다. 여기에서, R은 탄소원자수가 1 내지 10, 바람직하기로는 1 내지 4의 탄화수소기이고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 플로필기, 이소플로필기, 이소플로페닐기, n-브틸기, sec-브틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 옥틸기, 데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 헥사데실기, 옥타데실기, 에이코실기, 시크로헥실기, 시크로옥틸기, 페닐기, 트릴기, 에틸페닐기 등의 탄화수소기등을 예시할 수 있다. 이들 예시한 것중에서 메틸기, 에틸기, 이소브틸기가 바람직하고 특히 메틸기가 바람직하다. m은 2 내지 50, 바람직하기로는 6 내지 40, 특히 바람직하기로는 10 내지 30의 범위이다.

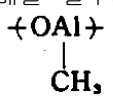
또 이 알루미늄옥산은 상기 일반식 (I) 또는 (II)에 있어서 R의 일부가 염소, 취소등의 할로겐원자로 치환된 할로겐 함유율이 40중량% 이하의 할로겐화 알루미늄옥산이라도 좋다.



또 상기 일반식 (I) 또는 (II)로 나타내지는 알루미늄옥산은 그것을 구성하는 옥시알루미늄 단위가 상이한 탄화수소를 갖는 혼합옥시알루미늄 단위로 형성되어 있어도 좋다. 그 경우



에는 알루미늄옥산은 적어도 옥시메틸 알루미늄 단위를 함유하는 알루미늄옥산일 것이 바



람직하고, 옥시메틸알루미늄 단위를 바람직하기로는 30몰% 더 바람직하기로는 50몰% 이상 특히 바람직하기로는 70몰% 이상인 것이 특히 좋다.

본 발명의 미립자상 알루미늄옥산의 평균입자경은 5 내지 200 μm, 바람직하기로는 10 내지 100 μm, 특히 바람직하기로는 20 내지 60 μm의 범위이고, 또한 비표면적이 20 내지 1000m²/g, 바람직하기로는 50 내지 500m²/g, 특히 바람직하기로는 100 내지 300m²/g의 범위이다. 미립자상 알루미늄옥산의 평균입자경이 5 μm 보다도 작으면 올레핀 중합촉매성분으로서 사용할 경우에 승비중이 크고 또한 분체성상이 우수한 올레핀 중합체를 얻을 수 없고, 200 μm 보다도 크면 올레핀 중합촉매성분으로서 사용할 경우에 거칠고 큰 폴리머 입자가 많이 생성되어 폴리머 배출구나 폴리머 이송라인의 폐쇄등의 문제를 일으킨다. 또 미립자상 알루미늄옥산의 비표면적이 20m²/g 보다도 작으면 올레핀 중합촉매성분으로 사용할 경우의 중합활성이 저하한다.

여기에서 이 미립자 알루미늄옥산의 평균입자경은 광학현미경에 의해서 관측되고 임의로 선택된 적어도 50개의 입자를 대상으로 구한 입자경의 평균치로 결정된다. 또 이 미립자 알루미늄옥산의 비표면적은 B. E. T. 1점법의 이론에 준한 분체표면에 있어서의 가스의 흡착 및 탈착을 이용하여 구했다. 측정가스로는 헬륨과 질소의 70/30의 혼합가스를 사용했다.

또 본 발명은 미립자상 알루미늄옥산은 25℃의 온도로 보지된 n-헥산에 대해서는 용해되는 비율이 통상 0 내지 40몰%, 바람직하기로는 0 내지 20몰% 특히 바람직하기로는 0 내지 10몰%의 범위를 만족시킨다.

이 미립자상 알루미늄옥산의 밀도는 0.5 내지 2, 바람직하기로는 0.7 내지 1.7, 특히 바람직하기로는 0.9 내지 1.5g/ml이다.

이 미립자상 알루미늄옥산의 n-헥산에 대한 용해비율은 25℃로 보지된 50ml의 n-헥산에 미립자상 알루미늄옥산 2g을 가한 후 2시간의 교반을 행하고 이어서 G-4 유리제 필터를 사용하여 용액부를 분리하여 이 여과액중의 알루미늄 농도를 측정함에 의해서 구했다. 따라서, 용액해비율은 사용한 알루미늄옥산 2g에 상당하는 알루미늄 원자의 양에 대한 상기 여과액중에 존재하는 알루미늄 원자의 비율로 결정된다.

본 발명의 미립자상 알루미늄옥산을 구성하는 상기 일반식 (I) 또는 일반식(II)로 나타내지는 알루미늄옥산은 종래로부터 알려져 있는 방법에 따라서 제조할 수 있다. 예를들면 다음 방법을 예시할 수 있다.

- (1) 흡착수를 함유하는 화합물, 결정수를 함유하는 염류, 예를들면 염화마그네슘 수화물, 황산동 수화물, 황산알루미늄 수화물, 황산니켈 수화물, 염화 제 1 세륨수화물 등의 탄화수소 매체 현탁액에 트리알킬 알루미늄 또는 2중 이상의 트리알킬 알루미늄의 혼합물을 첨가시켜 반응시키는 방법.
- (2) 벤젠, 토루엔, 에틸에틸, 테트라하이드로후란 등의 매체중에서 트리알킬 알루미늄 또는 2중 이상의 트리알킬 알루미늄의 혼합물에 직접 물을 작용시키는 방법.

이들의 방법중에서는 (1)의 방법을 채용하는 것이 바람직하다. 또 이 알루미늄옥산에는 소량의 유기

금속성분을 함유하고 있어도 지장은 없다. 예를들면 상기 트리알킬 알루미늄 이외에 할로겐 함유 유기 알루미늄 화합물이나 유기 마그네슘 화합물 등의 유기금속화합물 성분을 존재시켜도 좋다.

본 발명의 미립자상 알루미늄옥산을 제조하는 방법으로서 이 알루미늄옥산의 용액과 이 알루미늄옥산의 불용성 내지 난용성 용매를 접촉시킴으로써 미립자상 고체 알루미늄옥산을 현탁상태에서 석출시키는 방법을 채용할 수 있다. 더 상세히는 알루미늄옥산의 용액에 알루미늄옥산의 불용성 내지 난용성 용매를 가하여 교반하에 접촉시키든지 또는 알루미늄옥산의 불용성 내지 난용성 용매에 알루미늄옥산의 용액을 가하여 교반하에 접촉시킴으로써 미립자상 고체 알루미늄옥산을 현탁상태에서 석출시키든지 또 경우에 따라서는 상기 접촉에 의해서 얻어지는 혼합물로부터 알루미늄옥산의 용해에 사용한 용매를 증류, 플래쉬 등에 의해서 바람직하기로는 증류에 의해서 제거시킴으로써 미립자상 고체 알루미늄옥산의 석출을 촉진시키는 방법을 채용할 수도 있다.

이 알루미늄옥산의 용액과 알루미늄옥산의 불용성 내지 난용성 용매의 접촉에 있어서 이 알루미늄옥산의 용액 100중량부에 대한 이 알루미늄옥산의 불용성 내지 난용성 용매의 비율은 통상 10 내지 10000중량부, 바람직하기로는 100 내지 100중량부의 범위이고, 접촉시의 온도는 -100℃ 내지 300℃, 바람직하기로는 -50 내지 100℃, 특히 바람직하기로는 -30 내지 50℃의 범위이고, 접촉은 통상 교반하에 실시된다. 본 발명의 방법에 있어서, 알루미늄옥산의 용액은 적어도 알루미늄옥산 및 알루미늄옥산의 용해성 용매로 형성된다. 알루미늄옥산의 용액을 얻는 방법으로는 단지 양성분을 혼합시키는 방법 또는 가열하에 혼합하는 방법등을 예시할 수 있다. 이 알루미늄옥산의 용액에 있어서의 용매의 양은 알루미늄옥산 중의 알루미늄 1g 원자당 0.1 내지 50ℓ, 바람직하기로는 0.2 내지 10ℓ, 더 바람직하기로는 0.3 내지 2ℓ의 범위이다.

알루미늄옥산의 용매로서 예를들면 벤젠, 토루엔, 에틸벤젠, 프로필벤젠, 브틸벤젠, 키시렌, 크로로벤젠 등의 방향족 탄화수소를 들 수 있다.

알루미늄옥산의 불용성 내지 난용성 용매로 일반적으로는 포화탄화수소 용매가 사용되고 예를들면 펜탄, 헥산, 데칸, 도데칸, 등유, 시크로헥산 등의 직쇄상 또는 분기상 지방족 탄화수소 및 시크로헥산, 놀볼란, 에틸시크로헥산 등의 지환식 탄화수소를 들 수 있다.

알루미늄옥산의 불용성 내지 난용성 용매로는 알루미늄옥산의 용액을 얻을시에 사용하는 용매보다도 높은 비등점을 갖는 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

또 본 발명의 미립자상 알루미늄옥산을 제조하는 방법으로 이 알루미늄옥산의 용액을 분무건조시킴으로써 미립자상 고체 알루미늄옥산을 얻는 방법을 채용할 수 있다. 더 상세히는 알루미늄옥산의 용액은 그 용매의 비등점 보다도 통상 2 내지 100℃, 바람직하기로는 5 내지 50℃의 낮은 온도로 보온하면서 2유체노즐을 갖는 분무건조기를 사용하여 상기 용매의 비등점보다도 통상 10 내지 500℃, 바람직하기로는 50 내지 200℃의 높은 온도로 가열된 불활성 gas와 병류시켜 분무함으로써 미립자상 고체 알루미늄옥산을 형성시킬 수 있다. 이 방법에 있어서 사용되는 알루미늄옥산의 용액은 상기의 것과 같다.

본 발명의 미립자상 알루미늄옥산은 올레핀 중합용 촉매성분으로 사용된다. 특히 본 발명의 미립자상 알루미늄옥산 촉매성분과 주기율표 IVB족 천이금속화합물 촉매성분으로 형성된 미립자상 고체촉매는 용해중합법, 현탁중합법 및 기상중합법의 어느 하나의 방법에 의한 올레핀의 중합 또는 공중합에 적용시켜도 극히 고효율성이라는 특징을 갖고 있고, 특히 현탁중합법 또는 기상중합법에 적용시킬 경우에 극히 고효율성이고, 생성중합체의 순비중이 크고 분체성상이 우수한 중합체를 얻을 수 있다는 특징을 갖고 있다.

본 발명의 미립자상 알루미늄옥산으로 된 올레핀 중합용 촉매성분의 사용형태로서는 다음 방법을 예시할 수 있다.

(1) 미립자상 알루미늄옥산 성분 및 주기율표 IVB족 천이금속화합물 성분을 반응계에 공급하여 반응계에 있어서 중합활성 촉매를 형성시키고 올레핀의 중합 또는 공중합을 행하는 방법.

(2) 미립자상 알루미늄옥산 성분에 주기율표 IVB족 천이금속화합물 성분을 담지한 촉매를 조제하고 이 촉매의 존재하에 올레핀의 중합 또는 공중합을 행하는 방법.

상기 (2)의 미립자상 알루미늄옥산 성분에 주기율표 IVB족 천이금속화합물 성분이 담지된 고체촉매를 조제하는 방법으로는 일단 조제한 미립자상 알루미늄옥산에 주기율표 IVB족 천이금속화합물 성분을 담지하는 방법을 채용할 수도 있고, 미립자상 알루미늄옥산 성분을 형성시키는 공정에서 이 주기율표 IVB족 천이금속화합물 성분을 첨가하고 미립자상 알루미늄옥산의 형성에 이어서 주기율표 IVB족 천이금속화합물 성분이 미립자상 알루미늄옥산에 담지된 고체촉매로 하는 방법을 채용할 수도 있다.

이 미립자상 알루미늄옥산 성분에 주기율표 IVB족 천이금속화합물 성분이 담지된 올레핀 중합용 고체촉매를 조제하는 방법으로 구체적으로는 하기 (1) 또는 (2)의 방법을 예시할 수 있다. 이들의 방법에 관해서는 본 출원인이 일본에 소화 61년 12월 27일자로 제출한 특허출원 및 소화 62년 2월 4일자로 제출한 특허출원에 상세하게 기재되어 있다.

(1) 알루미늄옥산의 용액과 알루미늄옥산의 불용성 내지 난용성 용매를 접촉시킴으로써 미립자상 고체 알루미늄옥산을 현탁상태로 석출시켜서 미립자상 고체 알루미늄옥산의 현탁액을 형성시키고, 미립자상 고체 알루미늄옥산의 현탁액과 주기율표 IVB족의 천이금속화합물의 용액을 접촉시킴으로써 고체성분을 형성시키는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 고체촉매의 제조방법.

(2) 알루미늄옥산의 용액을 분무건조함으로써 미립자상 고체 알루미늄옥산을 형성시키고 이 미립자상 고체 알루미늄옥산에 주기율표 IVB족의 천이금속화합물의 용액을 알루미늄옥산의 불용성 내지 난용성 용매의 존재하에 접촉시킴으로써 고체성분을 형성시키는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 고체촉매의 제조방법.

이들의 제조방법중에서는 (1)의 방법에 의해서 특히 양호한 분체성상을 나타내는 중합체가

얻어진다. 또 상기 (1) 또는 (2)의 어느 방법에 있어서도 어느 하나의 공정에 후기예시의 전자공여체 화합물 등의 성분을 첨가해도 좋다.

이 올레핀 중합용 고체촉매는 상기 (1) 또는 (2)의 방법에 의해서 조제되고, 어느 방법에 있어서도 알루미늄옥산의 석출 또는 분무건조의 공정을 경유하고 있다. 이 알루미늄옥산의 석출 또는 분무건조를 목적으로 하는 미립자상 알루미늄옥산의 물성을 손상하지 않는 한 트리이소브틸 알루미늄, 트리이소브틸 알루미늄 등의 트리알킬 알루미늄의 존재하에 실시할 수도 있다.

상기 (1) 또는 (2)의 방법에서 얻어진 올레핀 중합용 고체촉매는 적어도, (A) 주기율표 IVB족의 천이금속화합물 성분 및 (B) 알루미늄옥산 촉매성분으로 되고, 또한 알루미늄 금속원자(Al)에 대한 천이금속원자(M)의 비(M/Al)가 0.2 내지 0.001의 범위에 있고, 또한 평균입자경이 5 내지 200 μm이고, 비표면적이 20 내지 1000m²/g의 범위에 있는 것을 특징으로 한다.

상기 방법에서 얻어진 올레핀 중합촉매로는 (A) 천이금속화합물 촉매성분 및 (B) 알루미늄옥산 촉매성분 이외에 전자공여체 등의 성분을 함유하고 있어도 좋다. 전자공여체로서는 카본산류, 에스테르류, 에틸류, 케톤류, 알데히드류, 알콜류, 페놀류, 산아미드류, 알루미늄, 규소 등의 금속원자 -O-C 결합 함유화합물류 등의 환산화합물, 니트릴류, 아민류, 포스핀류 등을 예시할 수 있다.

이 전자공여체의 함유비율은 이 천이금속원자(M) 1g원자에 대해서 통상은 0 내지 1몰, 바람직하기로는 0.1 내지 0.6몰의 범위이다.

상기 올레핀 중합용 고체촉매에 있어서, 알루미늄 금속원자에 대한 천이금속원자의 비는 0.2 내지 0.001, 바람직하기로는 0.05 내지 0.002, 더 바람직하기로는 0.02 내지 0.005이다. 이 비가 0.2보다도 크면 촉매의 중합활성이 크게 저하되고, 이 비가 0.001보다도 작으면 1 원자당의 중합활성이 저하된다.

상기 올레핀 중합용 고체촉매에 있어서 고체촉매의 평균입자경은 5 내지 200 μm, 바람직하기로는 10 내지 100 μm, 더 바람직하기로는 20 내지 60 μm이다. 여기에서 이 올레핀 중합용 고체촉매의 평균입자경은 광학현미경에 의해서 관측되고, 임의로 선택한 적어도 50개의 입자를 대상으로 구한 입자경의 평균치로서 결정했다.

상기 평균입자경이 5 μm보다 작으면 본 발명의 올레핀 중합용 고체촉매를 사용하는 기상중합, 슬러리중합 등의 중합으로 얻어지는 중합체중에 다량의 미분말상 폴리머가 생성되어 중합체의 순비중이 만족할 수 있을 정도로 크지않고 분체형상이 우수한 것이 얻어지지 않는다. 한편 상기 평균입자경이 200 μm보다 크면 얻어지는 중합체중에 다량의 거칠고 큰 폴리머 입자가 생성되어 폴리머 입자 배출구를 폐쇄하는 등의 문제를 일으킨다. 또 본 발명의 올레핀 중합용 고체촉매에 있어서 이 고체촉매의 비표면적은 20 내지 1000, 바람직하기로는 50 내지 500, 더 바람직하기로는 100 내지 300m²/g이다. 비표면적 20m²/g 미만이 되면 촉매의 중합활성이 저하되는 경향을 나타낸다.

여기에서, 상기 올레핀 중합용 고체촉매의 비표면적은 B.E.T. 1점법의 이론에 준하여 분체표면에 있어서의 가스의 흡착 및 탈착을 이용하여 구했다. 측정가스로서는 헬륨과 질소의 70/30의 혼합가스를 예시할 수 있다.

촉매성분(A)에 있어서의 주기율표 IVB족의 천이금속은 티탄, 질코늄 및 hafnium(Hf)으로 된 군으로부터 선택된 것이다. 촉매성분(A)에 있어서의 천이금속으로는 티탄 및 질코늄이 바람직하고 질코늄이 특히 바람직하다.

촉매성분(A)에 있어서의 주기율표 IVB족의 천이금속화합물의 예로서는 공액 π 전자를 갖는 기를 배위자로 한 질코늄 화합물을 들 수 있다.

상기 공액 π 전자를 갖는 기를 배위자로 한 질코늄 화합물은 예를들면 하기식 (1),



(여기에서, R¹은 시크로알카디에닐기를 나타내고, R², R³ 및 R⁴는 시크로알카디에닐기, 아릴기, 알킬기, 시크로알킬기, 아랄킬기, 할로겐원자, 수소, OR^a, SR^b, NR^c 또는 PR^d이고, R^a, R^b, R^c 및 R^d는 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 등의 탄화수소기, 시릴기이고, 2개의 R^c 및 R^d가 연결되어 환을 형성할 수도 있다. k≥1, k+l+m+n=4이다.)로 나타내지는 화합물이다. 시크로알카디에닐기로서는 예를들면 시크로펜타디에닐기, 메틸시크로펜타디에닐기, 에틸시크로펜타디에닐기, 디메틸시크로펜타디에닐기, 인데닐기, 테트라하이드로인덴에닐기 등을 예시할 수 있다.

알킬기로는 예를들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 보틸기, 헥실기, 옥틸기, 2-에틸헥실기, 데실기, 오레일기 등을 예시할 수 있고, 아릴기로는 예를들면 페닐기, 트릴기 등을 예시할 수 있고, 아랄킬기로는 벤질기, 네오필기 등을 예시할 수 있고, 시크로알킬기로는 시크로펜틸기, 시크로헥실기, 시크로옥틸기, 놀보닐기, 비시크로노닐기 및 이들 기의 알킬 치환기를 예시할 수 있다. 기타 비닐기, 아릴기, 프로페닐기, 이소프로페닐기, 1-부틸닐기 등의 불포화 지방족기나 시크로헥세닐기 등의 불포화 치환식기도 예시할 수 있다. 할로겐 원자는 불소, 염소, 취소 등을 예시할 수 있다. 이 질코늄 화합물로는 다음 화합물을 예시할 수 있다.

비스(시크로펜타디에닐)질코늄모노크로라이드모노하이드라이드, 비스(시크로펜타디에닐)질코늄모노프로미드모노하이드라이드, 비스(시크로펜타디에닐)메틸질코늄하이드라이드,

비스(시크로펜타디에닐)에틸질코늄하이드라이드, 비스(시크로펜타디에닐)시크로헥실질코늄하이드라이드, 비스(시크로펜타디에닐)페닐질코늄하이드라이드, 비스(시크로펜타디에닐)벤질질코늄하이드라이드, 비스(시크로펜타디에닐)네오펜틸질코늄하이드라이드, 비스(메틸시크로펜타디에닐)질코늄모노

크로라이드모노하이드라이드, 비스(인데닐)질코늄모노크로라이드모노하이드라이드, 비스(시크로펜타디에닐)질코늄디크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)질코늄디브로마이드, 비스(시크로펜타디에닐)메틸질코늄모노크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)에틸질코늄모노크로라이드,

비스(시크로펜타디에닐)시크로핵실질코늄모노크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)페닐질코늄모노크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)벤질질코늄모노크로라이드, 비스(메틸시크로펜타디에닐)질코늄디크로라이드, 비스(펜타메틸시크로펜타디에닐)질코늄디크로라이드, 비스(인데닐)질코늄디크로라이드, 비스(인데닐)질코늄디브로마이드, 비스(시크로펜타디에닐)질코늄디페닐, 비스(시크로펜타디에닐)질코늄디벤질, 비스(시크로펜타디에닐)메톡시질코늄크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)에톡시질코늄크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)브톡시질코늄크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)2-에틸핵시질코늄크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)메틸질코늄에톡시드, 비스(시크로펜타디에닐)메틸질코늄브톡시드, 비스(시크로펜타디에닐)에틸질코늄에톡시드, 비스(시크로펜타디에닐)페닐질코늄에톡시드, 비스(시크로펜타디에닐)벤질질코늄에톡시드, 비스(메틸시크로펜타디에닐)에톡시질코늄크로라이드, 비스(인데닐)에톡시질코늄크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)에톡시질코늄, 비스(시크로펜타디에닐)브톡시질코늄, 비스(시크로펜타디에닐)2-에틸핵시질코늄, 비스(시크로펜타디에닐)페녹시질코늄크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)시크로핵시질코늄크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)페닐메톡시질코늄크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)메틸질코늄페닐메톡시드, 비스(시크로펜타디에닐)트리메틸시록시질코늄크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)트리페닐시록시질코늄크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)티오페닐질코늄크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)티오에틸질코늄크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)비스(디메틸아미드)질코늄, 비스(시크로펜타디에닐)디에틸아미드질코늄크로라이드, 에틸렌비스(인데닐)에톡시질코늄크로라이드, 에틸렌비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐)에톡시질코늄크로라이드, 에틸렌비스(인데닐)디메틸질코늄, 에틸렌비스(인데닐)디에틸질코늄, 에틸렌비스(인데닐)디페닐질코늄, 에틸렌비스(인데닐)디벤질질코늄, 에틸렌비스(인데닐)메틸질코늄모노브로마이드, 에틸렌비스(인데닐)에틸질코늄모노크로라이드, 에틸렌비스(인데닐)벤질질코늄모노크로라이드, 에틸렌비스(인데닐)메틸질코늄모노크로라이드, 에틸렌비스(인데닐)질코늄디크로라이드, 에틸렌비스(인데닐)질코늄디브로마이드, 에틸렌비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐)디메틸질코늄, 에틸렌비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐)메틸질코늄디크로라이드, 에틸렌비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐)질코늄디크로라이드, 에틸렌비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐)질코늄디브로마이드, 에틸렌비스(4-메틸-1-인데닐)질코늄디크로라이드, 에틸렌비스(5-메틸-1-인데닐)질코늄디크로라이드, 에틸렌비스(6-메틸-1-인데닐)질코늄디크로라이드, 에틸렌비스(7-메틸-1-인데닐)질코늄디크로라이드, 에틸렌비스(5-에톡시-1-인데닐)질코늄디크로라이드, 에틸렌비스(2,3-디메틸-1-인데닐)질코늄디크로라이드, 에틸렌비스(4,7-디메틸-1-인데닐)질코늄디크로라이드, 에틸렌비스(4,7-디메톡시-1-인데닐)질코늄디크로라이드, 에틸렌비스(인데닐)질코늄디메톡시드, 에틸렌비스(인데닐)질코늄디에톡시드, 에틸렌비스(인데닐)메톡시질코늄크로라이드, 에틸렌비스(인데닐)에톡시질코늄크로라이드, 에틸렌비스(인데닐)메틸질코늄디메톡시드, 에틸렌비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐)질코늄디메톡시드, 에틸렌비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐)에톡시질코늄크로라이드, 에틸렌비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐)에톡시질코늄크로라이드, 에틸렌비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐)메틸질코늄에톡시드.

티탄화합물은 다음 화합물을 예시할 수 있다.

비스(시크로펜타디에닐)티타늄모노크로라이드모노하이드라이드, 비스(시크로펜타디에닐)메틸티타늄하이드라이드, 비스(시크로펜타디에닐)페닐티타늄크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)벤질티타늄크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)티타늄크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)티타늄디벤질, 비스(시크로펜타디에닐)에톡시티탄크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)브톡시티탄크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)메틸티탄에톡시드, 비스(시크로펜타디에닐)페녹시티탄크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)트리메틸시록시티탄크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)티오페닐티탄크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)비스(디메틸아미드)티탄, 비스(시크로펜타디에닐)에톡시티탄, 에틸렌비스(인데닐)티타늄디크로라이드, 에틸렌비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐)티타늄디크로라이드.

하프늄 화합물로서는 다음 화합물을 예시할 수 있다.

비스(시크로펜타디에닐)하프늄모노크로라이드모노하이드라이드, 비스(시크로펜타디에닐)에틸하프늄하이드라이드, 비스(시크로펜타디에닐)페닐하프늄크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)하프늄디크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)하프늄디벤질, 비스(시크로펜타디에닐)에톡시하프늄크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)브톡시하프늄크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)메틸하프늄에톡시드, 비스(시크로펜타디에닐)페녹시하프늄크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)티오페닐하프늄크로라이드, 비스(시크로펜타디에닐)비스(디메틸아미드)하프늄, 에틸렌비스(인데닐)하프늄크로라이드, 에틸렌비스(4,5,7-테트라하이드로-1-인데닐)하프늄디크로라이드.

상기 올레핀 중합용 고체촉매는 올레핀 중합체 특히 에틸렌 중합체 및 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체의 제조에 유효하다. 본 발명의 촉매에 의해서 중합시킬 수 있는 올레핀의 예로서 탄소수가 2 내지 20의 α -올레핀 예를들면 에틸렌, 프로피렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센 등을 들 수 있다. 이들중 에틸렌의 중합 또는 에틸렌과 탄소수 3 내지 10의 α -올레핀의 공중합이 적합하다.

상기 올레핀 중합용 고체촉매를 사용하는 중합방법에 있어서 올레핀의 중합은 통상, 기상에서 또는 슬러리상에서 행해진다. 슬러리 중합에 있어서는 불활성 탄화수소를 용매로 해도 좋고, 올레핀 자신을 용매로 할 수도 있다.

탄화수소 매체로는 구체적으로 브탄, 이소브탄, 펜탄, 헥산, 옥탄, 데칸, 도데칸, 헥사데칸, 옥타데칸 등의 지방족계 탄화수소, 시크로펜탄, 메틸시크로펜탄, 시크로핵산, 시크로옥탄 등의 지환족계 탄화수소, 등유, 경유 등의 석유류분 등을 들 수 있다.

상기 올레핀 중합용 고체촉매를 사용하여 올레핀의 슬러리 중합법을 실시할시에는 통상 중합온도는

-50 내지 120℃, 바람직하기로는 0 내지 100℃의 범위이다.

상기 올레핀 중합용 고체촉매를 사용하여 올레핀의 기상중합법을 실시할 때에는 통상 중합온도는 0 내지 120℃, 바람직하기로는 20 내지 100℃의 범위이다.

상기 올레핀 중합용 고체촉매를 슬러리 중합법 또는 기상중합법에서 사용할 때의 이 천이금속화합물의 사용비율은 중합반응계내의 이 천이금속원자의 농도로서 통상은 10^{-8} 내지 10^{-2} g원자/ℓ, 바람직하기로는 10^{-7} 내지 10^{-3} g원자/ℓ의 범위이다.

또 상기 중합반응에 있어서는 알루미늄옥사이드나 일반식 $R_p^h R_q^i Al X_{3-p-q}$ 로 나타내지는 유기 알루미늄 화합물(식중 R^h 는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기, 바람직하기로는 탄소수 1-6의 알킬기, 알케닐기, 시크로알킬기 또는 아릴기이고, R^i 는 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 아릴옥시기 또는 할로겐 원자이고, $3 \geq p > 0$, $2 \geq q \geq 0$)을 병용할 수도 있다. 특히 트리이소부틸 알루미늄이나 이소프레닐 알루미늄과 같은 분기쇄상기를 갖는 유기알루미늄 화합물의 첨가는 중합활성의 향상에 효과를 나타낸다.

중합압력은 통상상압 내지 100kg/cm^2 , 바람직하기로는 2 내지 50kg/cm^2 의 가압조건하이고, 중합은 회분식, 반연속식, 연속식의 어느 방법으로도 행할 수 있다. 또 중합을 반응조건이 다른 2단 이상으로 나누어 행할 수도 있다.

상기 올레핀의 중합방법에 있어서, 올레핀의 중합에 앞서서 상기 고체촉매의 존재하에 올레핀의 예비중합을 행하는 것이 바람직하다. 예비중합은 고체촉매중의 (A) 주기율표 IVB족의 천이금속화합물 촉매성분 1mg 원자당 1 내지 1000g, 바람직하기로는 5 내지 500g, 더 바람직하기로는 10 내지 200g의 α -올레핀을 중합시킴으로써 행해진다. 예비중합에 사용되는 올레핀으로는 에틸렌 및 탄소수가 3-20의 α -올레핀, 예를들면 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센 등을 예시할 수가 있으나 에틸렌 또는 에틸렌과 소량의 α -올레핀이 바람직하다.

예비중합온도는 -20℃ 내지 70℃, 바람직하기로는 -10℃ 내지 60℃, 더 바람직하기로는 0℃ 내지 50℃의 범위이다.

이 처리는 회분식 또는 연속식의 어느 것을 채용할 수도 있고, 상압 또는 가압하 어느 것으로도 행할 수 있다. 예비중합에 있어서는 수소와 같은 분자량 조절제를 공존시켜도 좋으나 적어도 135℃의 데카린중에서 측정된 극한점도 $\{\eta\}$ 가 0.2dl/g 이상, 바람직하기로는 0.5 내지 20dl/g의 예비중합체를 제조할 수 있는 양으로 억제하는 것이 좋다.

예비중합은 무용매 또는 불활성 탄화수소매체중에서 행해진다. 조작성의 점에서 불활성 탄화수소매체중에서의 예비중합이 바람직하다. 상기 예비중합에 사용되는 불활성 탄화수소매체로서는 알루미늄옥사이드 불용성 내지 난용성 용매로서 기술한 용매를 예시할 수가 있다.

예비중합에 있어서의 예비중합 반응계내의 고체촉매의 농도는 통상은 이 고체용매중의 천이금속원자의 농도로서 10^{-6} 내지 1g원자/ℓ 바람직하기로는 10^{-4} 내지 10^{-2} g원자/ℓ의 범위이다.

[실시에]

다음에 본 발명을 실시예에 의해서 구체적으로 설명한다.

(알루미늄옥사이드의 합성)

충분히 질소치환된 400ml의 교반기가 부착된 유리제플라스크에 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ 37g과 토루엔 125ml를 넣고, 0℃로 냉각후 트리메틸알루미늄 50ml를 포함하는 토루엔 125ml를 1시간 걸쳐 적하시켰다. 이어서 3시간 걸쳐서 40℃로 승온시키고 그 온도에서 48시간 반응을 계속시켰다. 반응후 여과에 의해서 고액분리를 행하고 분리액으로부터 저비중점물을 증발기를 사용하여 제거하고 남은 고체에 토루엔을 첨가하여 토루엔 용액으로서 채취한다.

또 벤젠중의 응고점 강하로부터 구한 분자량은 884이고, 따라서 이 알루미늄옥사이드의 중합도는 15였다.

[실시에 1]

(미립자상 알루미늄옥사이드의 조제)

300ml의 감압 가능한 교반기가 부착된 반응기에 100mM의 시원자에 상당하는 상기 메틸알루미늄옥사이드를 포함하는 67ml의 토루엔 용액을 첨가한 후 실온에서 교반하에 100ml의 정제 n-데칸올 약 0.5시간 걸쳐서 첨가함으로써 메틸알루미늄옥사이드를 석출시켰다.

이어서 진공펌프를 사용하여 반응기내를 4torr로 감압해가면서 반응기내의 온도를 약 3시간 걸쳐서 35℃로 상승시킴으로써 반응기중의 토루엔을 제거하고 메틸알루미늄옥사이드를 또 석출시켰다. 이 반응액을 필터를 사용하여 여과하고 액상부를 제거함으로써 미립자상 알루미늄옥사이드를 얻었다. 이 미립자상 알루미늄옥사이드의 평균입자직경은 29 μm 이고, 비표면적은 168 m^2/g 이며, 25℃의 n-헥산에 대한 용해비율은 1.3몰%였다.

(고체촉매의 조제)

이 미립자상 알루미늄옥사이드를 n-데칸에 재차 현탁시켜 이것에 0.2밀리몰의 비스(시크로펜타디에닐)질코늄크로라이드를 포함하는 5ml의 토루엔 용액을 첨가했다. 약 1시간 동안 실온에서 혼합후 필터를 사용하여 액상부를 제거하여 올레핀 중합용 고체촉매를 조제했다.

이 고체촉매중의 Zr 함유량은 0.6중량%, Al 함유량은 47중량%이고, 현미경 관찰에 의해서 구한 평균 촉매입자경은 약 30 μ m이었다. 또 비표면적은 171m²/g였고, 또 밀도는 1.18g/ml였다.

(예비중합)

400ml 교반기가 부착된 반응기중에 질소분위기하에 100ml의 정제 n-데칸 및 상기 고체촉매를 0.1밀리몰의 Zr 상당량 첨가한 후 4Nl/시의 속도로 에틸렌을 1시간 공급했다. 이 사이의 온도는 20 $^{\circ}$ C로 보지했다. 에틸렌의 공급종료 후, 계내를 질소로 치환시킨 후 정제 헥산을 재차 현탁시켜 촉매병에 보존했다.

(중합)

충분히 질소치환된 내용적 2 ℓ 의 오토크레브에 분산제로서 염화나트륨 250g를 첨가하고, 90 $^{\circ}$ C로 가열하면서 오토크레브의 내압이 50mmHg 이하가 되도록 진공펌프로 2시간 감압처리를 행했다. 이어서 오토크레브의 온도를 75 $^{\circ}$ C로 하강시키고 오토크레브내를 에틸렌으로 치환시킨 후에 상기 예비중합을 행한 고체촉매 성분을 질코늄 원자환산으로 0.01밀리몰 첨가한 후 오토크레브를 밀폐기로 한 수소 50Nmp를 첨가하고 에틸렌으로 오토크레브의 내압이 8kg/cm² G가 되도록 가압했다. 교반속도를 300rpm으로 올리고 80 $^{\circ}$ C에서 1시간 중합을 행했다.

중합종료 후 오토크레브내의 폴리머 및 염화나트륨을 전량 꺼내어 약 1 ℓ 의 물속에 투입시켰다. 약 5분간의 교반에 의해서 염화나트륨은 거의 전량 물에 용해되고 폴리머만이 수면위에 떠 있었다. 이 부유된 폴리머를 회수하여 메타놀로 충분히 세정한 후 80 $^{\circ}$ C 감압하에서 하루밤 건조를 행했다. 얻어진 폴리머의 수량은 147.8g이고 MFR은 0.9dg/min. 겉보기 충밀도는 0.44g/ml였다. 또 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 는 2.5이었다.

[비교예 1]

실시에 1에 있어서, 메틸알루미늄옥산을 포함하는 67ml의 토루엔 용액에 정제 n-데칸을 첨가하지 않고 진공펌프를 사용하여 반응기내를 4torr로 감압시키면서 반응기내의 온도를 약 3시간 걸쳐서 35 $^{\circ}$ C로 올림으로써 반응기중의 토루엔을 제거하고 메틸알루미늄옥산을 석출시켰다.

이와 같이 해서 얻는 고체상의 알루미늄옥산의 비표면적은 1.2m²/g이고, 현미경으로 그 입자를 관찰한 결과 입경은 1 μ m부터 100 μ m까지였고, 그 크기나 형태가 고르지 않았다. 이 고체상 알루미늄옥산을 n-데칸에 현탁시켜 실시에 1과 같은 방법으로 Zr를 담지하여 고체촉매를 조제했다. 이 고체촉매중의 Zr 함유량은 0.6중량%, Al 함유량은 48중량%였다.

이하 실시에 1과 같은 방법에 의해서 예비중합을 행하지 않고 또 에틸렌의 기상중합을 행했다. 얻어진 결과를 표 1에 나타냈다.

[실시에 2]

실시에 1에 있어서 비스(시크로펜타디에닐)질코늄크로라이드의 용해에 사용된 용매를 토루엔으로부터 1,2-디크로로에탄으로 대체시킨 이외는 실시에 1과 같은 방법으로 미립자상 알루미늄옥산을 조제했다. 이 미립자상 알루미늄옥산의 평균입자경은 30 μ m이다. 비표면적은 162m²/g이고, 25 $^{\circ}$ C의 n-헥산에 대한 용해비율은 1.1몰%였다. 이 미립자상 알루미늄옥산을 사용하여 실시에 1과 같이 고체촉매를 조제하고 예비중합 및 에틸렌 기상중합을 행했다. 결과를 표 1에 나타냈다.

[실시에 3]

실시에 1에 있어서, 메틸알루미늄옥산의 용해에 사용하는 용매를 토루엔으로부터 에틸벤젠으로 대체시킨 이외는 실시에 1과 같은 방법으로 미립자상 알루미늄옥산을 조제했다. 이 미립자상 알루미늄옥산의 평균입자경은 30 μ m이고, 비표면적은 168m²/g이고, 25 $^{\circ}$ C의 n-헥산에 대한 용해비율은 2.2몰%였다. 이 미립자상 알루미늄옥산을 사용하여 실시에 1과 같이 고체촉매를 조제하고 예비중합 및 에틸렌 기상중합을 행했다. 결과를 표 1에 나타냈다.

[실시에 4]

기상중합으로 에틸렌, 헥센-1 공중합을 행했다. 즉, 실시에 1에 기재된 예비중합을 행한 고체촉매를 사용하여 10ml의 헥센-1을 촉매성분의 첨가후에 첨가한 것 및 중합시간을 1시간으로부터 20분으로 단축한 것을 제외하고는 실시에 1과 같은 방법에 의해서 에틸렌, 헥센-1 공중합을 행했다. 결과를 표 2에 나타냈다.

[실시에 5]

실시에 1의 고체촉매를 사용하여 슬러리 중합을 행했다. 즉, 충분히 에틸렌 치환시켜 내용적 2 ℓ 의 오토크레브에 액화 이소부탄 450g를 첨가하여 60 $^{\circ}$ C로 승온하고, 실시에 1에 기재한 예비중합을 행한 고체촉매 성분을 질코늄 원자환산으로 0.008밀리몰 첨가한 후 80ml의 4-메틸-1-펜텐 및 수소를 50Nml 첨가하고 이어서 에틸렌을 도입하여 오토크레브 내압을 3.5kg/cm² G로 1시간 보지했다. 이 사이의 온도는 70 $^{\circ}$ C로 제어됐다. 1시간 경과후 오토크레브내에 약 2ml의 메타놀을 첨가하여 중합을 완전히 정지시킨다음 탈압을 행했다. 얻어진 폴리머를 회수하고 80 $^{\circ}$ C 감압하에 하루밤 건조했다. 얻어진 폴리머의 수량은 216.7g, MFR는 0.8dg/분, 겉보기 충밀도는 0.42g/ml, 폴리머 밀도는 0.912g/ml, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 는 2.8이었다.

[실시에 6]

메틸알루미늄옥산을 알루미늄 원자환산으로 500밀리몰을 포함하는 300ml의 토루엔 용액을 50 $^{\circ}$ C로 보

온하면서 분무노즐의 직경 0.25mm의 2유체노즐을 갖는 분무건조기를 사용하여 120℃의 열질소와 병류시켜 분무했다. 그 결과 토루엔은 증발하고 고체상의 알루미늄옥산 입자가 얻어졌다. 이 미립자상 알루미늄옥산의 평균입자경은 46 μm이고, 비표면적은 130m²/g였다. 얻어진 알루미늄옥산 입자 5.8g와 n-데칸 100ml로 된 현탁액중에 0.2밀리몰의 비스(시크로펜타디에닐)질코늄디크로라이드를 포함하는 5ml의 토루엔 용액을 교반하에 첨가했다. 약 1시간 실온에서 혼합한 후에 필터를 사용하여 액상부를 제거하고 올레핀 중합용 고체촉매를 조제했다.

이 고체촉매중의 Zr 함유량은 0.6중량%, Al 함유량은 46중량%이고, 현미경 관찰에 의해서 구한 평균 촉매입자경은 약 47 μm였다. 또 비표면적은 126m²/g였다. 실시예 1과 같은 방법에 의해서 예비중합 및 에틸렌의 기상중합을 행했다. 결과를 표 2에 나타냈다.

[실시예 7]

실시예 1의 고체촉매의 조제에 있어서, 비스(시크로펜타디에닐)질코늄디크로라이드의 사용량을 0.02밀리몰부터 0.33밀리몰로 바꾼 이외에는 실시예 1과 같은 방법으로 고체촉매를 조제하고 예비중합 및 기상에틸렌 중합을 행했다. 결과를 표 2에 나타냈다.

[실시예 8]

실시예 1의 고체촉매의 조제에 있어서 비스(시크로펜타디에닐)질코늄디크로라이드의 사용량을 0.2밀리몰부터 0.5밀리몰로 바꾼 이외는 실시예 1과 같은 방법으로 고체촉매를 조제하고 예비중합 및 기상에틸렌 중합을 행했다. 결과를 표 2에 나타냈다.

[실시예 9]

실시예 8의 기상에틸렌 중합에 있어서, 1.3밀리몰의 트리이소브틸알루미늄을 예비중합을 행한 고체촉매 성분을 첨가하기 직전에 첨가한 이외는 실시예 8과 같은 방법에 의해서 기상 에틸렌 중합을 행했다. 결과를 표 2에 나타냈다.

[표 1]

실험번호	촉매조성(중량%)		촉매입경 μm	비표면적 m ² /g	중합법	중합활성 g-PE/mMZr	겉보기 승밀도 g/cm ³
	Zr	Al					
실시예 1	0.6	47	30	171	기상법	14,800	0.44
비교예 1	0.6	48	1-100	1.2	"	2,200	측정불가 (0.1이하)
실시예 2	0.6	46	28	168	"	14,000	0.44
실시예 3	0.6	47	31	165	"	13,600	0.43

[표 2]

실험번호	촉매조성(중량%)		촉매입경 μm	비표면적 m ² /g	중합법	중합활성 g-PE/mMZr	겉보기 승밀도 g/cm ³	밀도 g/cm ³
	Zr	Al						
실시예 4	0.6	47	30	171	기상법	10,100	0.41	0.918
실시예 5	0.6	47	30	171	슬러리법	27,100	0.42	0.912
실시예 6	0.6	46	47	126	기상법	8,100	0.40	-
실시예 7	0.9	46	31	158	기상법	16,300	0.45	-
실시예 8	1.1	45	31	163	기상법	10,700	0.43	-
실시예 9	1.1	45	31	163	기상법	14,300	0.44	-

[실시예 10]

(미립자상 알루미늄옥산의 조제)

300ml의 감압가능한 교반기가 부착된 반응기에 100밀리몰의 Al 원자에 상당하는 상기 메틸알루미늄옥산을 포함하는 67ml의 토루엔 용액을 첨가한 후 실온에서 교반하여 100ml의 정제 n-데칸을 약 0.5시간 걸러서 첨가함으로써 메틸알루미늄옥산을 석출시켰다.

이어서 진공펌프를 사용하여 반응기내를 4torr로 감압시키면서 반응기내의 온도를 약 3시간 걸러서 35℃로 올림으로써 반응기중의 토루엔을 제거하고, 메틸알루미늄옥산을 더 석출시켰다. 이 반응액을 필터를 사용하여 여과하고 액상부를 제거한 후에 고체부를 약 60ml의 헥산에 재차 현탁시키고 촉매 병에 액을 옮겼다. 이 미립자상 알루미늄옥산의 평균입자경은 29 μm이고, 비표면적은 168m²/g이고, 25℃의 n-헥산에 대한 용해비율은 1.3몰%였다.

(중합)

충분히 에틸렌 치환된 내용적 2ℓ의 오토크레브에 정제 n-데칸 1ℓ를 첨가시켜 45℃로 승온한 다음 상기 미립자상 알루미늄옥산을 Al 원자환산으로 3밀리몰 및 비스(시크로펜타디에닐)질코늄디크로라이드를 0.010밀리몰 포함하는 0.06ml의 1,2-디크로로에탄 용액을 첨가시킨 후에 온도를 80℃로 올림과 더불어 에틸렌을 도입하여 압력을 8kg/cm²G로 올려서 1시간 중합을 행했다. 그 결과 87g의 폴리

에틸렌 분말을 얻을 수 있었다.

본 발명에 의하면, 비표면적이 크고 입도가 높은 미립자상 알루미늄옥산 및 그 제법이 얻어진다. 이 미립자상 알루미늄옥산을 촉매성분으로 사용함으로써 올레핀의 단독중합 및 공중합에 대한 중합활성이 극히 큰 올레핀 중합용 고체촉매로서 승비중이 크고 입도가 고르고 미분이 적고 분자량 분포가 좁고, 또한 공중합의 경우에는 조성분포가 좁은 중합체 및 공중합체를 제조할 수 있는 촉매가 얻어진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

일반식 (I) 또는 일반식 (II)



(식중, R은 탄소원자수가 1 내지 10의 탄화수소기를 나타내고, m는 2 내지 50의 정수를 나타냄)으로 나타나는 알루미늄옥산으로 된, 평균입자경이 5 내지 200 μ m의 범위이, 또한 비표면적이 20 내지 1000m²/g의 범위인 것을 특징으로 하는 미립자상 알루미늄옥산.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 일반식 (I) 또는 일반식 (II)



(식중, R은 탄소원자수가 1 내지 4의 탄화수소기를 나타내고, m는 6 내지 40의 정수를 나타냄)으로 나타나는 알루미늄옥산으로 된, 평균입자경이 10 내지 100 μ m의 범위이고, 또한 비표면적이 50 내지 500m²/g의 범위인 것을 특징으로 하는 미립자상 알루미늄옥산.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 미립자상 알루미늄옥산의 밀도가 0.7 내지 0.7g/ml 범위인 미립자상 알루미늄옥산.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 미립자상 알루미늄옥산의 밀도가 0.9 내지 1.5g/ml 범위인 미립자상 알루미늄옥산.

청구항 5

제 2 항에 있어서, 일반식 (I) 또는 (II)로 나타나는 알루미늄옥산이 메틸알루미늄옥산 또는 적어도 옥시메틸알루미늄단위 $\begin{array}{c} \text{-(OAl)-} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 를 포함하는 혼합 옥시알루미늄단위 $\begin{array}{c} \text{-(OAl)-} \\ | \\ \text{R} \end{array}$ 로 형성된 알루미늄옥산인 미립자상 알루미늄옥산.

청구항 6

제 3 항에 있어서, 일반식 (I) 또는 (II)로 나타내는 알루미늄옥산이 메틸알루미늄옥산 또는 적어도 옥시메틸알루미늄단위 $\begin{array}{c} \text{-(OAl)-} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 를 포함하는 혼합 옥시알루미늄단위 $\begin{array}{c} \text{-(OAl)-} \\ | \\ \text{R} \end{array}$ 로 형성된 알루미늄옥산인 미립자상 알루미늄옥산.

청구항 7

제 4 항에 있어서, 일반식 (I) 또는 (II)로 나타내는 알루미늄옥산이 메틸알루미늄옥산 또는 적어도

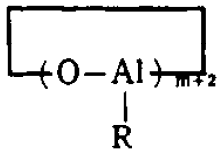
도 옥시메틸알루미늄단위 $\begin{matrix} \text{-(OAl)-} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ 를 포함하는 혼합 옥시알루미늄단위 $\begin{matrix} \text{-(OAl)-} \\ | \\ \text{R} \end{matrix}$ 로 형성된 알루미늄옥산인 미립자상 알루미늄옥산.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 일반식 (I) 또는 일반식 (II)에 있어서, R은 메틸기를 나타내고, m는 10 내지 30의 정수를 나타내고, 평균입자경이 20 내지 60 μm의 범위이고, 또한 비표면적이 100 내지 300m²/g의 범위이며, 밀도가 0.09-1.2g/ml의 범위인 미립자상 알루미늄옥산.

청구항 9

일반식 (I) 또는 일반식 (II)



(식중, R은 탄소원자수가 1 내지 10의 탄화수소를 나타내고, m는 2 내지 50의 정수를 나타냄)으로 나타내는 알루미늄옥산의 용액과 이 알루미늄옥산의 불용성 내지 난용성 용매를 접촉시킴으로써 미립자상 고체 알루미늄옥산을 현탁상태로 석출시킴을 특징으로 하는 미립자상 알루미늄옥산의 제법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 일반식 (I) 또는 일반식 (II)



(식중, R은 탄소원자수가 1 내지 4의 탄화수소를 나타내고, m는 6 내지 40의 정수를 나타냄)으로 나타내는 알루미늄옥산의 용액과 이 알루미늄옥산의 불용성 내지 난용성 용매를 접촉시킴으로써 미립자상 고체 알루미늄옥산을 현탁상태로 석출시킴을 특징으로 하는 미립자상 알루미늄옥산의 제법.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 얻어지는 미립자상 고체 알루미늄옥산이 평균입자경 10 내지 100 μm의 범위이고, 또한 비표면적이 50 내지 500m²/g의 범위인 것을 특징으로 하는 미립자상 알루미늄옥산의 제법.

청구항 12

제 10 항에 있어서, 얻어지는 미립자상 고체 알루미늄옥산이 평균입자경 10 내지 100 μm의 범위이고, 또한 비표면적이 50 내지 500m²/g의 범위인 것을 특징으로 하는 미립자상 알루미늄옥산의 제법.

청구항 13

제 11 항에 있어서, 얻어지는 미립자상 고체 알루미늄옥산의 밀도가 0.7로부터 1.7g/ml의 범위인 것을 특징으로 하는 미립자상 알루미늄옥산의 제법.

청구항 14

제 12 항에 있어서, 얻어지는 미립자상 고체 알루미늄옥산의 밀도가 0.7로부터 1.7g/ml의 범위인 것을 특징으로 하는 미립자상 알루미늄옥산의 제법.

청구항 15

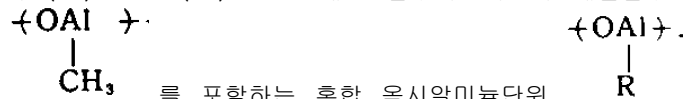
제 10 항에 있어서, 불용성 내지 난용성 용매로서, 지방족 또는 지환족 탄화수소를 사용하는 것을 특징으로 하는 미립자상 알루미늄옥산의 제법.

청구항 16

제 10 항에 있어서, 불용성 내지 난용성 용매로서, 지방족 또는 지환족 탄화수소를 사용하는 것을 특징으로 하는 미립자상 알루미늄옥산의 제법.

청구항 17

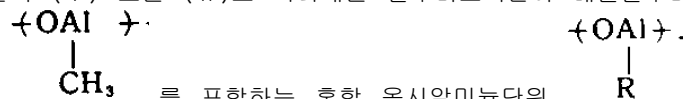
제 9 항에 있어서, 일반식 (I) 또는 (II)로 나타내는 알루미늄옥산이 메틸알루미늄옥산 또는 적어



도 옥시메틸알루미늄단위 를 포함하는 혼합 옥시알루미늄단위 로 형성된 알루미늄옥산인 미립자상 알루미늄옥산의 제법.

청구항 18

제 10 항에 있어서, 일반식 (I) 또는 (II)로 나타내는 알루미늄옥산이 메틸알루미늄옥산 또는 적어



도 옥시메틸알루미늄단위 를 포함하는 혼합 옥시알루미늄단위 로 형성된 알루미늄옥산인 미립자상 알루미늄옥산의 제법.

청구항 19

제 9 항에 있어서, 알루미늄옥산의 용액 100중량부에 대해서 불용성 내지 난용성 용매를 10 내지 10000중량부의 범위로 사용함을 특징으로 하는 미립자상 알루미늄옥산의 제법.

청구항 20

제 10 항에 있어서, 알루미늄옥산의 용액 100중량부에 대해서 불용성 내지 난용성 용매를 10 내지 10000중량부의 범위로 사용함을 특징으로 하는 미립자상 알루미늄옥산의 제법.

청구항 21

제 9 항에 있어서, 일반식 (I) 또는 일반식 (II)



(식중, R은 메틸기로 나타내고, m은 10 내지 30의 정수를 나타냄)로 나타내는 알루미늄옥산의 용액 과 이 알루미늄옥산의 불용성 내지 난용성 용매를 접촉시킴으로써 미립자상 고체 알루미늄옥산을 현탁상태로 석출시킴을 특징으로 하는 미립자상 알루미늄옥산의 제법.

청구항 22

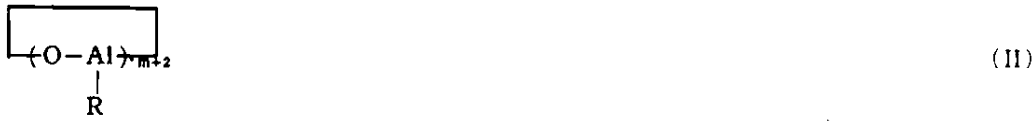
일반식 (I) 또는 일반식 (II)



(식중, R은 탄소원자수가 1 내지 10의 탄화수소를 나타내고, m은 2 내지 50의 정수를 나타냄)으로 나타내는 알루미늄옥산의 용액을 분무건조함으로써 미립자상 고체 알루미늄옥산을 형성시킴을 특징으로 하는 미립자상 알루미늄옥산의 제법.

청구항 23

제 22 항에 있어서, 일반식 (I) 또는 일반식 (II)



(식중, R은 탄소원자수가 1 내지 4의 탄화수소를 나타내고, m은 6 내지 40의 정수를 나타냄)으로 나타내는 알루미늄옥산의 용액을 분무건조함으로써 미립자상 고체 알루미늄옥산을 형성시킴을 특징으로 하는 미립자상 알루미늄옥산의 제법.

청구항 24

제 22 항에 있어서, 얻어지는 미립자상 고체 알루미늄옥산이 평균입자경 10 내지 100 μm의 범위이고, 또한 비표면적이 50 내지 500m²/g의 범위인 것을 특징으로 하는 미립자상 알루미늄옥산의 제법.

청구항 25

제 23 항에 있어서, 얻어지는 미립자상 고체 알루미늄옥산이 평균입자경 10 내지 100 μm의 범위이고, 또한 비표면적이 50 내지 500m²/g의 범위인 것을 특징으로 하는 미립자상 알루미늄옥산의 제법.

청구항 26

제 24 항에 있어서, 얻어지는 미립자상 고체 알루미늄옥산의 밀도가 0.7 내지 1.7g/ml의 범위인 것을 특징으로 하는 미립자상 알루미늄옥산의 제법.

청구항 27

제 25 항에 있어서, 얻어지는 미립자상 고체 알루미늄옥산의 밀도가 0.7 내지 1.7g/ml의 범위인 것을 특징으로 하는 미립자상 알루미늄옥산의 제법.

청구항 28

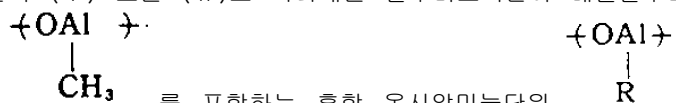
제 22 항에 있어서, 알루미늄옥산의 용액을 분무할 때에 알루미늄옥산의 용액을 그 용매의 비등점보다도 통상 5 내지 50℃ 낮은 온도로 보지하면서 2유체노즐을 갖는 분무건조기를 사용하여 상기 용매의 비등점보다도 10 내지 500℃의 낮은 온도로 가열된 불활성가스를 사용하여 분무하는 것을 특징으로 하는 미립자상 알루미늄옥산의 제법.

청구항 29

제 22 항에 있어서, 알루미늄옥산의 용액을 분무할 때에 알루미늄옥산의 용액을 그 용매의 비등점보다도 5 내지 50℃ 낮은 온도로 보지하면서 2유체노즐을 갖는 분무건조기를 사용하여 상기 용매의 비등점보다도 10 내지 500℃ 높은 온도로 가열된 불활성가스를 사용하여 분무하는 것을 특징으로 하는 미립자상 알루미늄옥산의 제법.

청구항 30

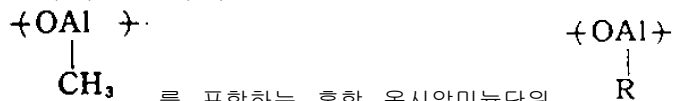
제 22 항에 있어서, 일반식 (I) 또는 (II)로 나타내는 알루미늄옥산이 메틸알루미늄옥산 또는 적어



도 옥시메틸알루미늄단위 를 포함하는 혼합 옥시알루미늄단위 로 형성된 알루미늄옥산인 것이 특징인 미립자상 알루미늄옥산의 제법.

청구항 31

제 23 항에 있어서, 일반식 (I) 또는 (II)로 나타내는 알루미늄옥산이 메틸알루미늄옥산 또는 적어



도 옥시메틸알루미늄단위 를 포함하는 혼합 옥시알루미늄단위 로 형성된 알루미늄옥산인 미립자상 알루미늄옥산의 제법.

청구항 32

제 22 항에 있어서, 일반식 (I) 또는 일반식 (II)



(식중, R은 메틸기를 나타내고, m은 10 내지 30의 정수를 나타냄)으로 나타내는 알루미늄옥산의 용액을 분무건조함으로써 미립자상 고체 알루미늄옥산을 형성시킴을 특징으로 하는 미립자상 알루미늄옥산의 제법.

청구항 33

일반식 (I) 또는 일반식 (II)



(식중, R은 탄소원자수가 1 내지 4의 탄화수소기를 나타내고, m은 2 내지 50의 정수를 나타냄)으로 나타내는 알루미늄옥산으로 된 평균입자경이 5 내지 200 μm의 범위이고 또한 비표면적이 20 내지 1000m²/g의 범위인 미립자상 알루미늄옥산으로 된 올레핀 중합용 촉매성분.

청구항 34

제 33 항에 있어서, 일반식 (I) 또는 일반식 (II)



(식중, R은 탄소원자수가 1 내지 4의 탄화수소기를 나타내고, m은 6 내지 40의 정수를 나타냄)으로 나타내는 알루미늄옥산으로 된 평균입자경이 10 내지 100 μm의 범위이고, 또한 비표면적이 50 내지 500m²/g의 범위인 미립자상 알루미늄옥산으로 된 올레핀 중합용 촉매성분.

청구항 35

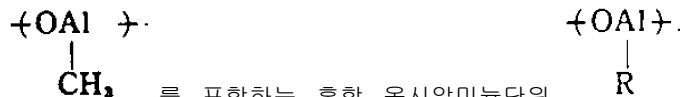
제 33 항에 있어서, 미립자상 알루미늄옥산의 밀도가 0.7 내지 1.7g/ml의 범위인 미립자상 알루미늄옥산으로 된 올레핀 중합용 촉매성분.

청구항 36

제 34 항에 있어서, 미립자상 알루미늄옥산의 밀도가 0.9 내지 1.5g/ml의 범위인 미립자상 알루미늄옥산으로 된 올레핀 중합용 촉매성분.

청구항 37

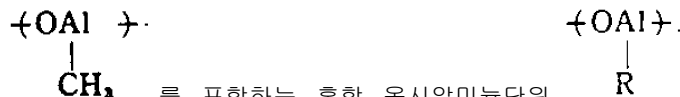
제 33 항에 있어서, 일반식 (I) 또는 (II)로 나타내는 알루미늄옥산이 메틸알루미늄옥산 또는 적어



도 옥시메틸알루미늄단위 $\left(\underset{\substack{| \\ CH_3}}{OAl} \right) \cdot$ 를 포함하는 혼합 옥시알루미늄단위 $\left(\underset{\substack{| \\ R}}{OAl} \right) \cdot$ 로 형성된 알루미늄옥산인 미립자상 알루미늄옥산으로 된 올레핀 중합용 촉매성분.

청구항 38

제 34 항에 있어서, 일반식 (I) 또는 (II)로 나타내는 알루미늄옥산이 메틸알루미늄옥산 또는 적어



도 옥시메틸알루미늄단위 $\left(\underset{\substack{| \\ CH_3}}{OAl} \right) \cdot$ 를 포함하는 혼합 옥시알루미늄단위 $\left(\underset{\substack{| \\ R}}{OAl} \right) \cdot$ 로 형성된 알루미늄

노옥산인 미립자상 알루미늄옥산으로 된 올레핀 중합용 촉매성분.

청구항 39

제 33 항에 있어서, 일반식 (I) 또는 일반식 (II)



(식중, R은 메틸기를 나타내고, m은 10 내지 30의 정수를 나타냄)으로 나타내는 알루미늄옥산으로 된 평균입자경이 20 내지 60 μ m의 범위이고, 또한 비표면적이 100 내지 300m²/g의 범위이며, 밀도가 0.9 내지 1.5g/ml의 범위인 미립자상 알루미늄옥산으로 된 올레핀 중합용 촉매성분.