



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월11일
(11) 등록번호 10-1726115
(24) 등록일자 2017년04월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/22 (2006.01) *B01J 31/18* (2006.01)
C07C 11/02 (2006.01) *C07C 11/107* (2006.01)
C07C 2/32 (2006.01) *C07F 7/28* (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01) *C08F 4/658* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 31/2243 (2013.01)
B01J 31/1805 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7021274
- (22) 출원일자(국제) 2014년02월26일
 심사청구일자 2015년08월06일
- (85) 번역문제출일자 2015년08월06일
- (65) 공개번호 10-2015-0104178
- (43) 공개일자 2015년09월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/054690
- (87) 국제공개번호 WO 2014/133005
 국제공개일자 2014년09월04일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2013-037253 2013년02월27일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2011178682 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤
 일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2
- (72) 발명자
 사이토 야스노리
 일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 내
 시바하라 아쓰시
 일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 내
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

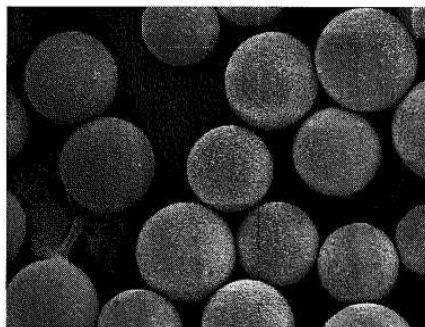
심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 **올레핀 다량화용 촉매 및 그 촉매 존재 하에서 행하는 올레핀 다량체의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은, α-올레핀의 제조 프로세스 중에서 부생하는 중합체 성분의 입자 성상이 당해 입자의 분리 프로세스에 악영향을 미치지 않는 정도인 올레핀 다량화용 촉매를 제공하는 것, 그 올레핀 다량화용 촉매 존재 하에서 행하는 올레핀 다량체의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다. (A) 고체상 담체에, (B) (b-2) 유기 알루미늄옥시 화합물이 담지된 고체 촉매 성분(I)과, (C) (c-1) 유기 금속 화합물, (c-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물 및 (c-3) (D) 전이 금속 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 접촉시키는 것에 의해 얻어지는 예비 접촉 고체 촉매 성분(II)에, 전이 금속 화합물(D)를 접촉시켜 얻어지는 올레핀 다량화용 촉매에 의해서, 상기 과제가 해결될 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C07C 11/02 (2013.01)
C07C 11/107 (2013.01)
C07C 2/32 (2013.01)
C07F 7/28 (2013.01)
C08F 10/00 (2013.01)
C08F 4/658 (2013.01)
B01J 2231/20 (2013.01)
B01J 2531/46 (2013.01)

(72) 발명자

하라 이사오

일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

가와무라 가즈모리

일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

- (A) 고체상 담체에,
- (B) (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물이 담지된 고체 촉매 성분(I)과,
- (C) (c-1) 유기 금속 화합물, (c-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물, 및 (c-3) 하기 (D) 전이 금속 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 접촉시켜 얻어지는 예비 접촉 고체 촉매 성분(II)에,
- (D) 주기율표 제3~10족으로부터 선택되는 전이 금속 원자를 갖는 전이 금속 화합물을 접촉시켜 얻어지는 올레핀 다량화용 촉매(III).

청구항 2

- 제 1 항에 있어서,
- 상기 (B) 성분으로서, 추가로 (b-1) 유기 알루미늄 화합물이 포함되는 올레핀 다량화용 촉매(III).

청구항 3

- 제 1 항에 있어서,
- 상기 (C) 성분이 (c-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물인 올레핀 다량화용 촉매(III).

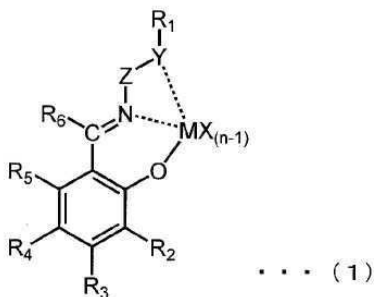
청구항 4

- 제 1 항에 있어서,
- 상기 (D) 전이 금속 화합물이 주기율표 제3~6족으로부터 선택되는 전이 금속 원자를 갖는 전이 금속 화합물인 올레핀 다량화용 촉매(III).

청구항 5

- 제 1 항에 있어서,
- 상기 (D) 전이 금속 화합물이 하기 화학식(1)로 표시되는 올레핀 다량화용 촉매(III).

[화학식(1)]



(화학식(1) 중, $R^1 \sim R^6$ 은 서로 동일해도 상이해도 되고, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄화수소기, 헤테로환식 화합물 잔기, 산소 함유기, 질소 함유기, 붕소 함유기, 알루미늄 함유기, 황 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 저마늄 함유기 또는 주석 함유기를 나타내며, 이들 중 2개 이상이 서로 연결되어 있어도 된다. 또한, R^1 은 Z와 연결되어 있어도 된다.

M은 주기율표 제3~10족으로부터 선택되는 전이 금속 원자를 나타낸다.

n은 M의 원자가를 나타낸다.

X는 수소 원자, 할로젠 원자, 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 붕소 함유기, 알루미늄 함유기, 인 함유기, 할로젠 함유기, 헤테로환식 화합물 잔기, 규소 함유기, 저마늄 함유기 또는 주석 함유기를 나타내며, X로 표시되는 원자나 기는 서로 동일해도 상이해도 되고, 또한 X로 표시되는 기는 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

Y는 산소 원자, 질소 원자, 인 원자 또는 황 원자를 나타낸다.

Z는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄화수소기 또는 헤테로환식 화합물 잔기를 나타내며, Y와 N을 잇는 최단 결합수는 4~6이다.

화학식 중, Y와 Z를 잇는 결합은 이중 결합 또는 삼중 결합이어도 되고, Y와 R¹을 잇는 결합은 이중 결합 또는 삼중 결합이어도 된다.

또한 화학식 중, 점선 표시는 배위 결합을 나타낸다.)

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 올레핀 다량화용 촉매(III)의 존재 하에서, 올레핀의 다량화 반응을 행하는 올레핀 다량체의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 올레핀이 에틸렌이며, 올레핀 다량체가 1-헥센인, 올레핀 다량체의 제조 방법.

청구항 8

고체상 담체(A)에, 유기 알루미늄 옥시 화합물(b-2)을 담지하여 고체 촉매 성분(I)을 제작하는 공정,

고체 촉매 성분(I)에, (c-1) 유기 금속 화합물, (c-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물, 및 (c-3) 하기 (D) 전이 금속 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 접촉시켜, 해당 화합물을 담지시켜 예비 접촉 고체 촉매 성분(II)을 제작하는 공정, 및

예비 접촉 고체 촉매 성분(II)에 (D) 주기율표 제3~10족으로부터 선택되는 전이 금속 원자를 갖는 전이 금속 화합물을 접촉시켜, 전이 금속 화합물(D)을 담지시키는 공정을 포함하는

올레핀 다량화용 촉매(III)의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항의 제조 방법에 의해 얻어진 올레핀 다량화용 촉매(III)를 반응기에 첨가하는 공정, 및 다량화 반응을 행하는 올레핀을 첨가하는 공정을 포함하는 올레핀 다량체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 올레핀 다량화용 촉매 및 그 촉매 존재 하에서 행하는 올레핀 다량체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] α-올레핀은 폴리올레핀의 원료 등, 널리 공업적으로 이용되는 중요한 화합물이며, 그 중에서도 1-헥센은 특히 폴리올레핀 원료로서 수요가 커서, 공업적으로 제조 비용, 생산성 등의 효율이 좋은 제조 방법이 요망되고 있다. 그러나, 공업화되어 있는 α-올레핀의 제조 방법의 대부분은, 촉매의 반응 활성이 충분하지는 않다(예컨대, 특허문헌 1~3 및 비특허문헌 1, 2 참조).

[0003] 이와 같은 배경에서, 본 출원인은 α -올레핀의 생산 효율이 좋은 신규한 촉매에 대하여 이미 보고하고 있다(특허문헌 4 참조).

[0004] 또한, α -올레핀의 제조에 있어서의 반응 프로세스의 간략화를 위해, 전이 금속 화합물을 고체상 담체에 담지한 촉매가 이용되고 있다(예컨대, 특허문헌 5~7 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 미국 특허 제5856257호 명세서
- (특허문헌 0002) 일본 특허공표 2004-524959호 공보
- (특허문헌 0003) 국제공개 제01/68572호 팜플렛
- (특허문헌 0004) 국제공개 제2009/5003호 팜플렛
- (특허문헌 0005) 일본 특허공개 2006-117642호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허공표 2004-502527호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허공표 2006-517528호 공보

비특허문헌

- [0006] (비특허문헌 0001) Journal of American Chemical Society지 2001년 123권 7423-7424페이지
- (비특허문헌 0002) Journal of Organometallic Chemistry지 2004년 689권 3641-3668페이지

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명자들은 스스로 개발한 특허문헌 4에 기재된 올레핀 다량화용 촉매에 대하여, α -올레핀의 제조에 있어서의 반응 프로세스의 간략화를 위해, 전술한 특허문헌 5~7에 개시되어 있는 바와 같이, 전이 금속 화합물을 고체상 담체에 담지한 촉매를 제조하고, 예로서 에틸렌의 삼량화 반응을 실시했다.

[0008] 그러나, 이와 같은 촉매를 사용하여, 에틸렌의 삼량화 반응에 의해서 1-헥센을 제조했을 때, 중공화된 폴리에틸렌의 입자가 부생하는 것이 분명해졌다. α -올레핀의 제조 프로세스에 있어서, 기존의 장치로는 당해 폴리에틸렌 입자의 분리 및 건조가 곤란하기 때문에, 제조 프로세스가 복잡화된다고 하는 문제가 발생하고 있다.

[0009] 상기 문제점을 감안하여, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, α -올레핀의 제조 프로세스 중에서 부생하는 중합체 성분의 입자 성상이 당해 입자의 분리 및 건조 프로세스에 악영향을 미치지 않는 정도인 올레핀 다량화용 촉매를 제공하는 것, 및 그 올레핀 다량화용 촉매 존재 하에서 행하는 올레핀 다량체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토를 거듭한 결과, 특정한 조제 방법에 의해서 얻어지는 예비 접촉 고체 촉매 성분에 전이 금속 화합물을 접촉시켜 얻어지는 올레핀 다량화용 촉매가, α -올레핀의 제조 프로세스 중에서 부생하는 중합체 성분의 입자 성상이 당해 입자의 분리 및 건조 프로세스에 악영향을 미치지 않는 정도의 형상으로 얻어지는 것을 발견하여, 본 발명을 완성시켰다.

[0011] 즉 본 발명은, 이하의 [1]~[7]에 관한 것이다.

[0012] [1] (A) 고체상 담체에,

[0013] (B) (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물이 담지된 고체 촉매 성분(I)과,

[0014] (C) (c-1) 유기 금속 화합물, (c-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물, 및 (c-3) 하기 (D) 전이 금속 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 접촉시켜 얻어지는 예비 접촉 고체 촉매 성분(II)에,

[0015] (D) 주기율표 제3~10족으로부터 선택되는 전이 금속 원자를 갖는 전이 금속 화합물을 접촉시켜 얻어지는 올레핀 다량화용 촉매(III).

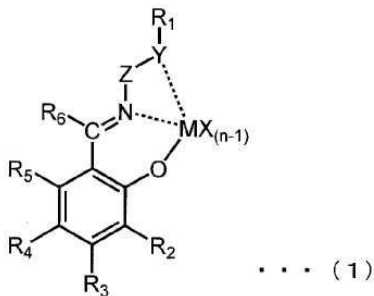
[0016] [2] 상기 (B) 성분으로서, 추가로 (b-1) 유기 알루미늄 화합물을 이용하는, [1]에 기재된 올레핀 다량화용 촉매(III).

[0017] [3] 상기 (C) 성분이 (c-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물인, [1] 또는 [2]에 기재된 올레핀 다량화용 촉매(III).

[0018] [4] 상기 (D) 전이 금속 화합물이 주기율표 제3~6족으로부터 선택되는 전이 금속 원자를 갖는 전이 금속 화합물인, [1]~[3] 중 어느 한 항에 기재된 올레핀 다량화용 촉매(III).

[0019] [5] 상기 (D) 전이 금속 화합물이 하기 화학식(1)로 표시되는, [1]~[3] 중 어느 한 항에 기재된 올레핀 다량화용 촉매(III).

[0020] [화학식(1)]



[0021]

[0022] (화학식(1) 중, $R^1 \sim R^6$ 은 서로 동일해도 상이해도 되고, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄화수소기, 헤테로환식 화합물 잔기, 산소 함유기, 질소 함유기, 붕소 함유기, 알루미늄 함유기, 황 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 저마늄 함유기 또는 주석 함유기를 나타내며, 이들 중 2개 이상이 서로 연결되어 있어도 된다. 또한, R^1 은 Z와 연결되어 있어도 된다.

[0023] M은 주기율표 제3~10족으로부터 선택되는 전이 금속 원자를 나타낸다.

[0024] n은 M의 원자수를 나타낸다.

[0025] X는 수소 원자, 할로젠 원자, 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 붕소 함유기, 알루미늄 함유기, 인 함유기, 할로젠 함유기, 헤테로환식 화합물 잔기, 규소 함유기, 저마늄 함유기 또는 주석 함유기를 나타내며, X로 표시되는 원자나 기는 서로 동일해도 상이해도 되고, 또한 X로 표시되는 기는 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0026] Y는 산소 원자, 질소 원자, 인 원자 또는 황 원자를 나타낸다.

[0027] Z는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄화수소기 또는 헤테로환식 화합물 잔기를 나타내며, Y와 N을 잇는 최단 결합수는 4~6이다.

[0028] 화학식 중, Y와 Z를 잇는 결합은 이중 결합 또는 삼중 결합이어도 되고, Y와 R^1 을 잇는 결합은 이중 결합 또는 삼중 결합이어도 된다.

[0029] 또한 화학식 중, 점선 표시는 배위 결합을 나타낸다.)

[0030] [6] [1]~[5] 중 어느 한 항에 기재된 올레핀 다량화용 촉매(III)의 존재 하에서, 올레핀의 다량화 반응을 행하는 올레핀 다량체의 제조 방법.

[0031] [7] 상기 올레핀이 에틸렌이며, 올레핀 다량체가 1-헥센인, [6]에 기재된 올레핀 다량체의 제조 방법.

발명의 효과

[0032] 본 발명에 따른 올레핀 다량화용 촉매를 이용하는 것에 의해, 올레핀의 다량화 반응 중에 부생하는 중합체 성분의 입자가 증공화되지 않기 때문에, 제조 프로세스를 간소화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 실시예 1에서 조제한 고체 촉매 성분(I-1)의 전자 현미경 사진(200배)이다.
 도 2는 실시예 1에서 반응에 의해 얻어진 부생 폴리에틸렌의 전자 현미경 사진(200배)이다.
 도 3은 비교예 1에서 반응에 의해 얻어진 부생 폴리에틸렌의 전자 현미경 사진(200배)이다.
 도 4는 실시예 15에서 이용한 고체 촉매 성분(I-2)의 전자 현미경 사진(200배)이다.
 도 5는 실시예 15에서 반응에 의해 얻어진 부생 폴리에틸렌의 전자 현미경 사진(200배)이다.
 도 6은 비교예 3에서 반응에 의해 얻어진 부생 폴리에틸렌의 전자 현미경 사진(200배)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 본 발명에서 이용하는 올레핀 다량화용 촉매는 이하와 같이 하여 제조할 수 있다.

[0035] 한편, 본 발명에 있어서, 올레핀의 다량화란, 올레핀을 2~10량체, 바람직하게는 2~6량체, 보다 바람직하게는 2~4량체로 하는 것이다.

[0036] 본 발명에 따른 올레핀 다량화용 촉매(III)은, 후술하는 (A) 고체상 담체에, (B) (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물이 담지된 고체 촉매 성분(I)과, (C) (c-1) 유기 금속 화합물, (c-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물, 및 (c-3) 하기 (D) 전이 금속 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 접촉시켜 얻어지는 예비 접촉 고체 촉매 성분(II)에, (D) 전이 금속 화합물을 접촉시켜 얻어진다.

[0037] 이하, 각 구성 성분에 대하여 설명한다.

[0038] [고체 촉매 성분(I)]

[0039] 본 발명에 있어서 고체 촉매 성분(I)은, (A) 고체상 담체에, (B) 성분인 (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물을 담지하여 얻어진다. 더 바람직하게는, 고체 촉매 성분(I)은, (A) 고체상 담체에, (B) 성분으로서 (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물에 더하여 추가로 (b-1) 유기 알루미늄 화합물을 담지하여 얻어진다.

[0040] 이하, (A) 고체상 담체, 및 (B) (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물 및 (b-1) 유기 알루미늄 화합물에 대하여 상세한다.

[0041] <(A) 고체상 담체>

[0042] 본 발명에서 이용되는 (A) 고체상 담체는, 무기 화합물 또는 유기 화합물로 형성되는 과립상 또는 미립자상의 고체이다.

[0043] 이 중 무기 화합물로서는, 무기 산화물, 무기 할로젠화물, 점토, 점토 광물 및 이온 교환성 층상 화합물 등을 들 수 있다.

[0044] 상기 무기 산화물(단, 알칼리 금속 산화물은 제외한다)로서는, 예컨대, SiO₂, Al₂O₃, MgO, ZrO, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, BaO 및 ThO₂ 등을 들 수 있다. 또한, 무기 산화물로서는, 예컨대, 천연 제올라이트, 합성 제올라이트, SiO₂-MgO, SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-TiO₂, SiO₂-V₂O₅, SiO₂-Cr₂O₃ 및 SiO₂-TiO₂-MgO 등의 상기 무기 산화물을 포함하는 복합 산화물 등도 들 수 있다. 또한, 상기 무기 산화물은 이들 무기 산화물의 혼합물이어도 된다.

[0045] 이들 중, SiO₂ 및 Al₂O₃으로부터 선택되는 적어도 하나를 주성분으로 하는 무기 산화물이 바람직하고, SiO₂가 보다 바람직하다. 한편 주성분이란, 복수의 무기 산화물이 포함되는 경우, 그 중량 분율이 가장 높은 것을 의미한다.

[0046] 한편, 상기 무기 산화물은, 소량의 부성분, 예컨대, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, MgCO₃ 등의 탄산염; Na₂SO₄,

$Al_2(SO_4)_3$, $BaSO_4$ 등의 황산염; KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$ 등의 질산염; Na_2O , K_2O 및 Li_2O 등의 알칼리 금속 산화물을 포함해도 된다.

[0047] 상기 무기 산화물로 형성되는 고체상 담체의 성상은, 그 무기 산화물의 종류, 제법 등에 따라서도 다르지만, 그 입경은 통상 0.5~300 μ m의 범위이며, 또한 그 비표면적은 통상 50~1000m²/g의 범위이다. 또한, 상기 무기 산화물로 형성되는 담체는, 전형적으로는 다공질이며, 그 세공 용적은 바람직하게는 0.3~3.0cm³/g의 범위에 있다. 이와 같은 담체는, 필요에 따라 100~1000℃에서 소성하여 사용된다.

[0048] 상기 무기 할로젠화물로서는, 예컨대, $MgCl_2$, $MgBr_2$, $MnCl_2$ 및 $MnBr_2$ 등을 들 수 있다. 무기 할로젠화물은, 과립상 또는 미립자상의 형상이면 그대로 고체상 담체로서 이용할 수도 있지만, 필요에 따라 볼 밀, 진동 밀 등에 의해 무기 할로젠화물을 분쇄한 후에 고체상 담체로서 이용해도 된다. 또한, 무기 할로젠화물을 알코올 등의 용매에 용해시킨 후, 석출제에 의해서 미립자상으로 석출시킨 것을 이용할 수도 있다.

[0049] 상기 점토는, 통상 점토 광물을 주성분으로 하여 구성된다. 또한, 상기 이온 교환성 층상 화합물은, 이온 결합 등에 의해서 구성되는 면이 서로 약한 결합력으로 평행하게 겹쳐 쌓인 결정 구조를 갖는 화합물이며, 함유되는 이온이 교환 가능한 것이다. 대부분의 점토 광물은 이온 교환성 층상 화합물이다. 또한, 이들 점토, 점토 광물, 이온 교환성 층상 화합물로서는, 천연물에 한하지 않고, 합성물도 사용할 수 있다.

[0050] 상기 이온 교환성 층상 화합물의 결정 구조로서는, 예컨대, 육방세밀 패킹형, 안티몬형, $CdCl_2$ 형 및 CdI_2 형 등의 층상의 결정 구조 등을 들 수 있다.

[0051] 상기 점토 및 점토 광물로서는, 예컨대, 카올린, 벤토나이트, 목질 점토, 가이로메 점토, 엘러페인, 히싱거라이트, 파이로필라이트, 운모군, 몬토릴로나이트군, 버미클라이트, 녹니석군, 팔리골스카이트, 카올리나이트, 나크라이트, 디카이트 및 헬로이사이트 등을 들 수 있다.

[0052] 상기 이온 교환성 층상 화합물로서는, 예컨대, α -Zr($HAsO_4$)₂·H₂O, α -Zr(KPO_4)₂·3H₂O, α -Ti(HPO_4)₂, α -Ti($HAsO_4$)₂·H₂O, α -Sn(HPO_4)₂·H₂O, γ -Zr(HPO_4)₂, γ -Ti(HPO_4)₂ 및 γ -Ti(NH_4PO_4)₂·H₂O 등의 다가 금속의 결정성 산성염 등을 들 수 있다.

[0053] 이와 같은 점토, 점토 광물 및 이온 교환성 층상 화합물은, 수은 압입법으로 측정된 반경 20 μ m 이상의 세공 용적이 0.1cc/g 이상인 것이 바람직하고, 0.3~5cc/g인 것이 특히 바람직하다. 여기에서, 세공 용적은, 수은 포로시미터를 이용한 수은 압입법에 의해, 세공 반경 20~3×10⁴ μ m의 범위에 대하여 측정된다. 반경 20 μ m 이상의 세공 용적이 0.1cc/g보다 작은 것을 담체로서 이용한 경우에는, 높은 다량화 활성이 얻어지기 어려운 경향이 있다.

[0054] 상기의 점토 및 점토 광물에는, 화학 처리를 실시하는 것도 바람직하다. 화학 처리로서는, 특별히 제한은 없지만, 점토 또는 점토 광물의 표면에 부착되어 있는 불순물을 제거하는 표면 처리, 점토 또는 점토 광물의 결정 구조에 영향을 주는 처리 등이 있다. 상기 화학 처리로서는, 예컨대, 산 처리, 알칼리 처리, 염류 처리 및 유기물 처리 등을 들 수 있다. 산 처리를 실시하면, 예컨대, 점토 또는 점토 광물의 표면의 불순물이 제거되는 것 외에, 점토 또는 점토 광물에 포함되는 결정 구조 중의 Al, Fe, Mg 등의 양이온을 용출시키는 것에 의해 점토 또는 점토 광물의 표면적이 증대된다. 알칼리 처리를 실시하면, 예컨대, 점토 또는 점토 광물에 포함되는 결정 구조가 파괴되어, 그 결정 구조가 변화된다. 또한, 염류 처리, 유기물 처리를 실시하면, 예컨대, 이온 복합체, 분자 복합체 또는 유기 유도체 등이 형성되어, 점토 또는 점토 광물의 표면적을 변화시킬 수 있고, 또한 이들에 이온 교환성 층상 화합물이 포함되는 경우에는, 그 층간 거리를 변화시킬 수 있다.

[0055] 본 발명에서 이용되는 이온 교환성 층상 화합물은, 그 이온 교환성을 이용하여, 층간의 교환성 이온을 별도의 별키한(큰) 이온과 교환하는 것에 의해, 층간을 확대시킨 층상 화합물로 하여 이용해도 된다. 이와 같은 별키한 이온은, 층상 구조를 지탱하는 지주적인 역할을 담당하고 있어, 통상, 필라(pillar)라고 불린다. 또한, 이와 같이 층상 화합물의 층간에 별도의 물질(예컨대, 게스트 화합물, 게스트 이온)을 도입하는 것을 인터칼레이션(intercalation)이라고 한다. 인터칼레이션하는 게스트 화합물 및 게스트 이온으로서, 예컨대 $TiCl_4$, $ZrCl_4$ 등의 양이온성 무기 화합물; $Ti(OR)_4$, $Zr(OR)_4$, $PO(OR)_3$, $B(OR)_3$ 등의 금속 알콕사이드(R은 탄화수소기 등); $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$, $[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$, $[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^+$ 등의 금속 수산화물 이온 등을 들 수 있다. 이들 게스트

화합물 및 게스트 이온은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용된다.

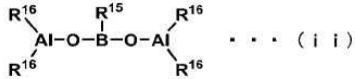
- [0056] 또한, 이들 게스트 화합물 및 게스트 이온을 인터칼레이션할 때에, Si(OR)₄, Al(OR)₃, Ge(OR)₄ 등의 금속 알콕사이드(R은 탄화수소기 등) 등을 가수분해하여 얻은 이량화물, SiO₂ 등의 콜로이드상 무기 화합물 등을 공존시킬 수도 있다. 또한, 필라로서는, 상기 금속 수산화물 이온을 층간에 인터칼레이션한 후에 가열 탈수하는 것에 의해 생성되는 산화물 등을 들 수 있다.
- [0057] 본 발명에서 이용되는 점토, 점토 광물 및 이온 교환성 층상 화합물은, 과립상 또는 미립자상의 형상이면 고체상 담체로서 그대로 이용할 수도 있지만, 필요에 따라 불 밀 등에 의해 추가로 분쇄한 후, 또는 체분급 등을 한 후에, 고체상 담체로서 이용해도 된다. 또한, 새롭게 물을 첨가 흡착시키거나, 또는 가열 탈수 처리한 후에 이용해도 된다. 이들 조작은, 단독으로 행해도 되고, 2종 이상을 조합하여 행해도 된다.
- [0058] 이들 점토, 점토 광물 및 이온 교환성 층상 화합물 중, 점토 및 점토 광물이 바람직하고, 몬모틸로나이트, 버미큘라이트, 핵토라이트, 테니오라이트 및 합성 운모가 특히 바람직하다.
- [0059] 상기 무기 화합물로 형성되는 고체상 담체는, 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용된다.
- [0060] 상기 유기 화합물로서는, 예컨대, 에틸렌, 프로필렌, 1-뷰텐, 4-메틸-1-펜텐 등의 탄소 원자수가 2~14인 α-올레핀을 주성분으로 하여 생성되는 (공)중합체 또는 바이닐사이클로헥세인, 스타이렌을 주성분으로 하여 생성되는 (공)중합체, 및 그들의 변성체 등을 들 수 있다. 유기 화합물로 형성되는 고체상 담체로서는, 예컨대 상기 화합물로 형성되는 과립상 또는 미립자상 고체를 들 수 있고, 이들 과립상 또는 미립자상 고체의 입경은 10~300μm의 범위에 있다.
- [0061] <(b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물>
- [0062] 본 발명에서 (A) 고체상 담체에 담지되는 (B) 성분에 포함되는 (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물로서는, 종래 공지된 유기 알루미늄 옥시 화합물(알루미늄옥세인)이어도 되고, 예컨대, 일본 특허공개 평2-78687호 공보에 예시되어 있는 바와 같은 벤젠 불용성의 유기 알루미늄 옥시 화합물이어도 된다.
- [0063] 상기 유기 알루미늄 옥시 화합물은, 예컨대 하기 방법에 의해 제조할 수 있고, 통상, 탄화수소 용매에 포함되는 용액으로서 얻어진다.
- [0064] (1) 흡착수를 함유하는 화합물 또는 결정수를 함유하는 염류, 예컨대, 염화마그네슘 수화물, 황산구리 수화물, 황산알루미늄 수화물, 황산니켈 수화물 또는 염화제1세륨 수화물 등의 탄화수소 매체 현탁액에, 트라이알킬알루미늄 등의 유기 알루미늄 화합물을 첨가하여, 흡착수 또는 결정수와 유기 알루미늄 화합물을 반응시키는 방법.
- [0065] (2) 벤젠, 톨루엔, 에틸 에터 또는 테트라하이드로퓨란 등의 매체 중에서, 트라이알킬알루미늄 등의 유기 알루미늄 화합물에 직접 물, 얼음 또는 수증기를 작용시키는 방법.
- [0066] (3) 데케인, 벤젠 또는 톨루엔 등의 매체 중에서 트라이알킬알루미늄 등의 유기 알루미늄 화합물에, 다이메틸주석옥사이드, 다이뷰틸주석옥사이드 등의 유기 주석 산화물을 반응시키는 방법.
- [0067] 한편, 해당 유기 알루미늄 옥시 화합물은 소량의 그 밖의 유기 금속 성분을 함유해도 된다. 또한, 제조된 상기의 유기 알루미늄 옥시 화합물 용액으로부터 용매 또는 미반응 유기 알루미늄 화합물을 증류하여 제거한 후, 유기 알루미늄 옥시 화합물을 용매에 재용해, 또는 유기 알루미늄 옥시 화합물의 빈용매에 현탁시켜도 된다.
- [0068] 유기 알루미늄 옥시 화합물을 조제할 때에 이용되는 유기 알루미늄 화합물로서는, 예컨대, 후술하는 (b-1)에 속하는 유기 알루미늄 화합물로서 예시하는 것과 마찬가지로의 유기 알루미늄 화합물을 들 수 있다.
- [0069] 이들 중, 트라이알킬알루미늄, 트라이사이클로알킬알루미늄이 바람직하고, 트라이메틸알루미늄이 특히 바람직하다.
- [0070] 상기 유기 알루미늄 화합물은, 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용된다.
- [0071] 유기 알루미늄 옥시 화합물의 조제에 이용되는 용매로서는, 예컨대, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 큐멘, 시멘 등의 방향족 탄화수소; 펜테인, 헥세인, 헵테인, 옥테인, 데케인, 도데케인, 헥사데케인, 옥타데케인 등의 지방족 탄화수소; 사이클로펜테인, 사이클로헥세인, 사이클로옥테인, 메틸사이클로펜테인 등의 지환족 탄화수소; 가솔린, 등유, 경유 등의 석유 유분; 상기 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소 또는 지환족 탄화수소 등의 탄화수소의 할로젠화물, 특히, 염소화물, 브롬화물 등의 탄화수소 및 할로젠화 탄화수소를 들 수 있다. 또한 상기 용매로서는, 에틸 에터, 테트라하이드로퓨란 등의 에터 등도 들 수 있다. 이들 용매 중, 특히 방향족 탄화수소 및 지방

족 탄화수소가 바람직하다.

[0072] 상기의 벤젠 불용성의 유기 알루미늄 옥시 화합물은, 벤젠에 대하여 불용성 또는 난용성인 화합물을 말하며, 60℃의 벤젠에 용해되는 Al 성분이 Al 원자 환산으로 통상 10% 이하, 바람직하게는 5% 이하, 특히 바람직하게는 2% 이하인 화합물이다.

[0073] 또한, 상기 유기 알루미늄 옥시 화합물로서는, 예컨대, 하기 화학식(ii)로 표시되는 보론을 포함하는 유기 알루미늄 옥시 화합물도 들 수 있다.

[0074] [화학식(ii)]

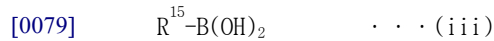


[0075]

[0076] (화학식(ii) 중, R¹⁵는 탄소 원자수가 1~10인 탄화수소기를 나타내며, R¹⁶은 서로 동일해도 상이해도 되고, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 탄소 원자수가 1~10인 탄화수소기를 나타낸다.)

[0077] 상기 화학식(ii)로 표시되는 보론을 포함한 유기 알루미늄 옥시 화합물은, 하기 화학식(iii)으로 표시되는 알킬보론산과, 유기 알루미늄 화합물을, 불활성 가스 분위기 하에 불활성 용매 중에서, -80℃~실온의 온도에서 1분~24시간 반응시키는 것에 의해 제조할 수 있다.

[0078] [화학식(iii)]



[0080] (화학식(iii) 중, R¹⁵는 상기 화학식(ii)와 동일한 기를 나타낸다.)

[0081] 상기 화학식(iii)으로 표시되는 알킬보론산으로서, 예컨대, 메틸보론산, 에틸보론산, 아이소프로필보론산, n-프로필보론산, n-부틸보론산, 아이소부틸보론산, n-헥실보론산, 사이클로헥실보론산, 페닐보론산, 3,5-다이플루오로페닐보론산, 펜타플루오로페닐보론산 및 3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐보론산 등을 들 수 있다. 이들 중, 메틸보론산, n-부틸보론산, 아이소부틸보론산, 3,5-다이플루오로페닐보론산, 펜타플루오로페닐보론산이 바람직하다. 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용된다.

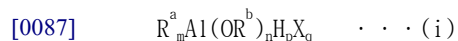
[0082] 이와 같은 알킬보론산과 반응시키는 유기 알루미늄 화합물로서, 예컨대, 후술하는 (b-1)에 속하는 유기 알루미늄 화합물로서 예시하는 것과 마찬가지로의 유기 알루미늄 화합물을 들 수 있다. 이들 중, 트라이알킬알루미늄, 트라이사이클로알킬알루미늄이 바람직하고, 트라이메틸알루미늄, 트라이에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄이 보다 바람직하다. 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용된다.

[0083] 이들 (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물은, 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용된다.

[0084] <(b-1) 유기 알루미늄 화합물>

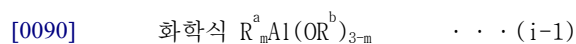
[0085] 본 발명에서 필요에 따라 (B) 성분으로서 이용되는 (b-1) 유기 알루미늄 화합물로서는, 예컨대, 하기 화학식(i)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0086] [화학식(i)]



[0088] (화학식(i) 중, R^a 및 R^b는 서로 동일해도 상이해도 되는 탄소 원자수가 1~15, 바람직하게는 1~4인 탄화수소기를 나타내며, X는 할로젠 원자를 나타내고, m은 0<m≤3, n은 0≤n<3, p는 0≤p<3, q는 0≤q<3의 수이며, 또한 m+n+p+q=3이다.)

[0089] 상기 (b-1) 유기 알루미늄 화합물로서는, 예컨대, 다음과 같은 화합물을 들 수 있다.



[0091] (화학식(i-1) 중, R^a 및 R^b는 서로 동일해도 상이해도 되는 탄소 원자수가 1~15, 바람직하게는 1~4인 탄화수소

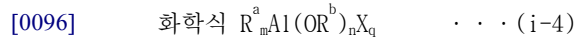
기를 나타내며, m 은 $0 < m \leq 3$ 이며, 바람직하게는 $1.5 \leq m \leq 3$ 인 수이다.)로 표시되는 유기 알루미늄 화합물,



[0093] (화학식(i-2) 중, R^a 는 탄소 원자수가 1~15, 바람직하게는 1~4인 탄화수소기를 나타내며, X는 할로젠 원자를 나타내고, m 은 $0 < m \leq 3$ 이며, 바람직하게는 $0 < m < 3$ 이다.)로 표시되는 유기 알루미늄 화합물,



[0095] (화학식(i-3) 중, R^a 는 탄소 원자수가 1~15, 바람직하게는 1~4인 탄화수소기를 나타내며, m 은 $0 < m \leq 3$ 이며, 바람직하게는 $2 \leq m < 3$ 이다.)로 표시되는 유기 알루미늄 화합물,



[0097] (화학식(i-4) 중, R^a 및 R^b 는 서로 동일해도 상이해도 되는 탄소 원자수가 1~15, 바람직하게는 1~4인 탄화수소기를 나타내며, X는 할로젠 원자를 나타내고, m 은 $0 < m \leq 3$, n 은 $0 \leq n < 3$, q 는 $0 \leq q < 3$ 의 수이며, 또한 $m+n+q=3$ 이다.)로 표시되는 유기 알루미늄 화합물.

[0098] 상기 (b-1) 유기 알루미늄 화합물로서, 보다 구체적으로는, 예컨대, 트라이메틸알루미늄, 트라이에틸알루미늄, 트라이(n-뷰틸)알루미늄, 트라이프로필알루미늄, 트라이펜틸알루미늄, 트라이헥실알루미늄, 트라이옥틸알루미늄, 트라이데실알루미늄 등의 트라이(n-알킬)알루미늄; 트라이아이소프로필알루미늄, 트라이아이소뷰틸알루미늄, 트라이(sec-뷰틸)알루미늄, 트라이(tert-뷰틸)알루미늄, 트라이(2-메틸뷰틸)알루미늄, 트라이(3-메틸뷰틸)알루미늄, 트라이(2-메틸펜틸)알루미늄, 트라이(3-메틸펜틸)알루미늄, 트라이(4-메틸펜틸)알루미늄, 트라이(2-메틸헥실)알루미늄, 트라이(3-메틸헥실)알루미늄, 트라이(2-에틸헥실)알루미늄 등의 트라이 분기쇄 알킬알루미늄; 트라이사이클로헥실알루미늄, 트라이사이클로옥틸알루미늄 등의 트라이사이클로알킬알루미늄; 트라이페닐알루미늄, 트라이톨릴알루미늄 등의 트리아릴알루미늄; 다이에틸알루미늄 하이드라이드, 다이아이소뷰틸알루미늄 하이드라이드 등의 다이알킬알루미늄 하이드라이드; $(iC_4H_9)_x Al_y (C_3H_7)_z$ (화학식 중, x, y, z는 양의 수이며, $z \geq 2x$ 이다. iC_4H_9 는 아이소뷰틸기를 나타낸다.) 등으로 표시되는 아이소프렌릴알루미늄 등의 알켄일알루미늄; 아이소뷰틸알루미늄 메톡사이드, 아이소뷰틸알루미늄 에톡사이드, 아이소뷰틸알루미늄 아이소프로폭사이드 등의 알킬알루미늄 알콕사이드; 다이메틸알루미늄 메톡사이드, 다이에틸알루미늄 에톡사이드, 다이뷰틸알루미늄 뷰톡사이드 등의 다이알킬알루미늄 알콕사이드; 에틸알루미늄 세스퀴에톡사이드, 뷰틸알루미늄 세스퀴뷰톡사이드 등의 알킬알루미늄 세스퀴알콕사이드; $R^{a_{2.5}} Al(OR^b)_{0.5}$ (화학식 중, R^a 및 R^b 는 서로 동일해도 상이해도 되는 탄소 원자수가 1~15, 바람직하게는 1~4인 탄화수소기를 나타낸다.) 등으로 표시되는 평균 조성을 갖는 부분적으로 알콕시화된 알킬알루미늄; 다이에틸알루미늄 페녹사이드, 다이에틸알루미늄(2,6-다이-tert-뷰틸-4-메틸페녹사이드), 에틸알루미늄 비스(2,6-다이-tert-뷰틸-4-메틸페녹사이드), 다이아이소뷰틸알루미늄(2,6-다이-tert-뷰틸-4-메틸페녹사이드), 아이소뷰틸알루미늄 비스(2,6-다이-tert-뷰틸-4-메틸페녹사이드) 등의 다이알킬알루미늄 아릴옥사이드; 다이메틸알루미늄 클로라이드, 다이에틸알루미늄 클로라이드, 다이뷰틸알루미늄 클로라이드, 다이에틸알루미늄 브로마이드, 다이아이소뷰틸알루미늄 클로라이드 등의 다이알킬알루미늄 할라이드; 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 뷰틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴브로마이드 등의 알킬알루미늄 세스퀴할라이드; 에틸알루미늄 다이클로라이드, 프로필알루미늄 다이클로라이드, 뷰틸알루미늄 다이브로마이드 등의 알킬알루미늄 다이할라이드 등의 부분적으로 할로젠화된 알킬알루미늄; 다이에틸알루미늄 하이드라이드, 다이뷰틸알루미늄 하이드라이드 등의 다이알킬알루미늄 하이드라이드; 에틸알루미늄 다이하이드라이드, 프로필알루미늄 다이하이드라이드 등의 알킬알루미늄 다이하이드라이드 등 그 밖의 부분적으로 수소화된 알킬알루미늄; 에틸알루미늄 에톡시클로라이드, 뷰틸알루미늄 뷰톡시클로라이드, 에틸알루미늄 에톡시브로마이드 등의 부분적으로 알콕시화 및 할로젠화된 알킬알루미늄 등을 들 수 있다.

[0099] 이들 중, 촉매의 활성 및 선택성, 또한 입수 용이성의 관점에서, 트라이알킬알루미늄, 트라이사이클로알킬알루미늄이 바람직하고, 트라이메틸알루미늄, 트라이에틸알루미늄, 트라이아이소뷰틸알루미늄이 특히 바람직하다.

[0100] 이들 (b-1) 유기 알루미늄 화합물은, 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용된다.

[0101] <고체 촉매 성분(I)의 조제 방법>

- [0102] 본 발명에 따른 고체 촉매 성분(I)은, 상기 (A) 고체상 담체와, 상기 (B) 성분으로서 (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물을 접촉시키는 것에 의해 조제할 수 있다. 상기 (B) 성분으로서는, 바람직하게는, (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물과 (b-1) 유기 알루미늄 화합물을 병용한다.
- [0103] 당해 조제 방법에 의해, (A) 고체상 담체의 표면에 (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물이 담지된다. 이때, (B) 성분으로서 (b-1) 유기 알루미늄 화합물을 병용하면, (A) 고체상 담체의 표면에 존재하고, 또한 (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물과의 반응성이 높은 기(예컨대, (A) 고체상 담체로서 SiO₂를 이용한 경우에는 SiOH기)가 (b-1) 유기 알루미늄 화합물에 의해서 처리되기 때문에, (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물의 편재화를 억제하여, 보다 균일하게 담지시키는 것이 가능해진다.
- [0104] 고체 촉매 성분(I)을 조제할 때에는 용매를 이용해도 된다. 이용되는 용매로서는, (A) 고체상 담체, 및 (B) 성분에 불활성인 유기 화합물이 바람직하고, 예컨대, 프로페인, 뷰테인, 헥세인, 헵테인, 옥테인, 데케인, 도데케인, 등유 등의 지방족 탄화수소; 사이클로펜테인, 사이클로헥세인, 메틸사이클로펜테인 등의 지환족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소; 에틸렌클로라이드, 클로로벤젠, 다이클로로메테인 등의 할로젠화 탄화수소, 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0105] 고체 촉매 성분(I)을 조제할 때에는, (B) (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물은, 알루미늄 원자 환산으로, 고체상 담체(A) 1g당, 통상 10⁻⁵~10⁻¹몰, 바람직하게는 2×10⁻⁵~5×10⁻²몰의 양으로 이용된다. 또한, (B) 성분으로서 (b-1) 유기 알루미늄 화합물을 추가로 병용하는 경우, (b-1) 유기 알루미늄 화합물은, 알루미늄 원자 환산으로, 고체상 담체(A) 1g당, 통상 5×10⁻²몰, 바람직하게는 2×10⁻²몰의 양을 상한으로 하여 이용된다.
- [0106] (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물의 사용량이 고체상 담체(A) 1g당, 10⁻⁵몰보다 적은 경우, 촉매의 활성이 불충분해져 경제적으로 불리해지기 때문에 바람직하지 않다. 또한, (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물의 사용량이 고체상 담체(A) 1g당, 10⁻¹몰보다 많은 경우, (A) 성분에 담지할 수 없는 잉여의 (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물이 발생하여 경제적으로 불리해질 뿐만 아니라, α-올레핀의 제조 프로세스 중에서 부정형(不定形)의 중합체 성분이 부생하여 연속 운전성에 악영향을 미칠 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [0107] (b-1) 유기 알루미늄 화합물의 사용량이 고체상 담체(A) 1g당, 5×10⁻²몰보다 많은 경우, (A) 성분에 담지할 수 없는 잉여의 (b-1) 유기 알루미늄 화합물이 발생하여 경제적으로 불리해질 뿐만 아니라, α-올레핀의 제조 프로세스 중에서 부정형의 중합체 성분이 부생하여 연속 운전성에 악영향을 미칠 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [0108] 상기 각 성분을 접촉시킬 때의 온도는, 통상 -50~150℃, 바람직하게는 -20~120℃이며, 접촉 시간은 1~1000분간, 바람직하게는 5~600분간이다.
- [0109] 이와 같이 하여 얻어지는 고체 촉매 성분(I)은, 고체상 담체(A) 1g당, (B) (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물 및 필요에 따라 (b-1) 유기 알루미늄 화합물이 알루미늄 원자 환산으로, 10⁻⁵~10⁻¹몰, 바람직하게는 2×10⁻⁵~5×10⁻²몰의 양으로 담지되어 있는 것이 바람직하다.
- [0110] [예비 접촉 고체 촉매 성분(II)]
- [0111] 본 발명에 있어서 예비 접촉 고체 촉매 성분(II)는, 전술한 바와 같이 하여 얻어지는 고체 촉매 성분(I)과, (c-1) 유기 금속 화합물, (c-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물 및 (c-3) 후술하는 (D) 전이 금속 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 (C) 성분을 접촉시켜 얻어진다.
- [0112] 전술한 특허문헌 4~7에 개시되어 있는 바와 같은 올레핀 다량화 촉매는, 전술한 고체 촉매 성분(I)에 상당하는 고체상 담체에 전이 금속 화합물이 담지되어 있는데, 이와 같은 촉매를 이용하여 올레핀의 다량화 반응을 행한 경우, 중공화된 올레핀 중합체 성분이 부생하는 현상이 발견되고 있다. 당해 이유 해명을 위해, 촉매의 분석을 행한 바, 반응 중심인 전이 금속이 고체상 담체의 최표면에 현저히 치우쳐 분포되고 있는 것이 분명해졌다. 이로부터, 부생하는 올레핀 중합체 성분이 중공화되는 요인은, 올레핀 다량화 반응 중에, 고체상 담체의 최표면에 치우쳐 존재하는 전이 금속에 기초하여, 올레핀 중합체가 부생해 버리기 때문이라고 생각된다. 그리고, 부생하는 올레핀 중합체가 중공화되어 버리는 상세한 원인은 불명이지만, 고체상 담체의 최표면에 담지된 유기 알루미늄 옥시 화합물이, 회합도가 높은 상태로 존재해 버리기 때문에, 이와 같은 유기 알루미늄 옥시 화합물에서 유래하는 층은 분자쇄가 복잡하게 뒤얽혀 있어, 전이 금속 화합물이 담체 내부의 표면까지 접근할 수 있는 공간이

거의 남겨져 있지 않기 때문이라고 추정된다.

- [0113] 한편, 본 발명에 따른 예비 접촉 고체 촉매 성분(II)는, 고체 촉매 성분(I)에 (C) 성분을 접촉시키는 것에 의해 고체 촉매 성분(I)의 표면에 담지된 (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물 유래의 Al-O-Al 결합의 재편성이 이루어져, (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물의 회합도가 낮아지고, 분자쇄의 뒤얽힘이 적어져 공간이 형성되는 것은 아닌가라고 추정된다. 이에 의해, 올레핀 다량화 촉매(III)의 조제에 있어서, 후술하는 (D) 전이 금속 화합물이, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II)의 최표면으로 치우침이 없이 내부 표면에까지 비교적 균일하게 분포시킬 수 있어, 올레핀 다량화 반응에 있어서 내부 표면으로부터도 올레핀 중합체가 생성되기 때문에, 중공화된 올레핀 중합체 성분의 부생을 억제하는 것이 가능해진다고 생각된다.
- [0114] 이하, (c-1) 유기 금속 화합물, (c-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물, 및 (c-3) 하기 (D) 전이 금속 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물의 각각에 대하여 상세히 설명한다.
- [0115] <(c-1) 유기 금속 화합물>
- [0116] 상기 (c-1) 유기 금속 화합물은 후술하는 (c-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물을 제외한 유기 금속 화합물이며, 전형적으로는, 주기율표 제1족(Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), 제2족(Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), 제12족(Zn, Cd, Hg) 및 제13족(Al, Ga, In, Tl)으로부터 선택되는 금속을 갖는 유기 금속 화합물을 들 수 있다. 이들 (c-1) 유기 금속 화합물로서는, 예컨대, 이하에 설명하는 (c-1a), (c-1b) 및 (c-1c) 등을 들 수 있다.
- [0117] (c-1a) 하기 화학식(c-1a)로 표시되는 유기 알루미늄 화합물.
- [0118] $R^a_mAl(OR^b)_nH_pX_q \quad \dots (c-1a)$
- [0119] (화학식(c-1a) 중, R^a 및 R^b 는 서로 동일해도 상이해도 되는 탄소 원자수가 1~15, 바람직하게는 1~4인 탄화수소를 나타내며, X는 할로젠 원자를 나타내고, m은 $0 < m \leq 3$, n은 $0 \leq n < 3$, p는 $0 \leq p < 3$, q는 $0 \leq q < 3$ 의 수이며, 또한 $m+n+p+q=3$ 이다)
- [0120] (c-1b) 하기 화학식(c-1b)로 표시되는 주기율표 제1족 금속과 알루미늄의 착알킬화물.
- [0121] $M^2AlR^a_4 \quad \dots (c-1b)$
- [0122] (화학식(c-1b) 중, M^2 는 Li, Na 또는 K를 나타내며, R^a 는 탄소 원자수가 1~15, 바람직하게는 1~4인 탄화수소를 나타낸다)
- [0123] (c-1c) 하기 화학식(c-1c)로 표시되는 주기율표 제2족 또는 12족 금속의 다이알킬 화합물.
- [0124] $R^aR^bM^3 \quad \dots (c-1c)$
- [0125] (화학식(c-1c) 중, R^a 및 R^b 는 서로 동일해도 상이해도 되는 탄소 원자수가 1~15, 바람직하게는 1~4인 탄화수소를 나타내며, M^3 은 Mg, Zn 또는 Cd이다)
- [0126] 상기 (c-1a)에 속하는 유기 알루미늄 화합물로서는, 상기 (b-1) 유기 알루미늄 화합물과 마찬가지로의 것을 예시할 수 있다.
- [0127] 상기 (c-1b)에 속하는 화합물로서는, 예컨대, $LiAl(C_2H_5)_4$ 및 $LiAl(C_7H_{15})_4$ 등을 들 수 있다.
- [0128] 상기 (c-1c)에 속하는 화합물로서는, 예컨대, 다이메틸마그네슘, 다이에틸마그네슘, 다이부틸마그네슘, 뷰틸에틸마그네슘, 다이메틸아연 및 다이에틸아연 등을 들 수 있다.
- [0129] 상기 (c-1a)~(c-1c) 이외의 (c-1) 유기 금속 화합물로서는, 예컨대, 메틸리튬, 에틸리튬, 프로필리튬, 뷰틸리튬, 메틸마그네슘 브로마이드, 메틸마그네슘 클로라이드, 에틸마그네슘 브로마이드, 에틸마그네슘 클로라이드, 프로필마그네슘 브로마이드, 프로필마그네슘 클로라이드, 뷰틸마그네슘 브로마이드 및 뷰틸마그네슘 클로라이드 등을 들 수 있다.
- [0130] 또한, (c-1) 유기 금속 화합물로서는, 상기 다량화 반응계 내에서 상기 유기 알루미늄 화합물이 형성되는 화합물의 조합, 예컨대 할로젠화 알루미늄과 알킬리튬의 조합, 및 할로젠화 알루미늄과 알킬마그네슘의 조합 등을 사용해도 된다.

- [0131] 이들 (c-1) 유기 금속 화합물 중, (c1-a) 유기 알루미늄 화합물이 바람직하다.
 - [0132] 상기 (c-1) 유기 금속 화합물은, 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용된다.
 - [0133] <(c-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물>
 - [0134] (c-2)에 속하는 유기 알루미늄 옥시 화합물로서는, 상기 (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물과 마찬가지로의 것을 예시할 수 있다.
 - [0135] 이들 화합물 중, 촉매의 활성 및 선택성, 또한 입수 용이성의 관점에서, 메틸알루미늄옥세인이 특히 바람직하다.
 - [0136] <(c-3) (D) 전이 금속 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물>
 - [0137] (c-3) (D) 전이 금속 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물이란, 후술하는 (D) 전이 금속 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물이다. 따라서, 적어도 (D) 전이 금속 화합물과 접촉시켜 이온쌍을 형성하는 것은, 이 화합물에 포함된다. 한편, (c-3) (D) 전이 금속 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물을, 이하 「이온화 이온성 화합물」이라고도 기재한다.
 - [0138] 상기 (c-3)에 속하는 이온화 이온성 화합물로서는, 예컨대, 일본 특허공개 평1-501950호 공보, 일본 특허공개 평1-502036호 공보, 일본 특허공개 평3-179005호 공보, 일본 특허공개 평3-179006호 공보, 일본 특허공개 평3-207703호 공보, 일본 특허공개 평3-207704호 공보, 미국 특허 5321106호 등에 기재된 루이스산, 이온성 화합물, 보레인 화합물 및 카보레인 화합물 등을 들 수 있다. 또 상기 (c-3)에 속하는 이온화 이온성 화합물로서는, 예컨대, 아이소폴리산 화합물 및 헤테로폴리산 화합물도 들 수 있다.
 - [0139] 상기 루이스산으로서, BR₃(R은 불소, 메틸기 및 트라이플루오로메틸기 등의 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기, 또는 불소이다)으로 표시되는 화합물 등을 예시할 수 있고, BR₃으로 표시되는 화합물로서는, 예컨대, 트라이플루오로보론, 트라이페닐보론, 트리스(4-플루오로페닐)보론, 트리스(3,5-다이플루오로페닐)보론, 트리스(4-플루오로메틸페닐)보론, 트리스(펜타플루오로페닐)보론, 트리스(p-톨릴)보론, 트리스(o-톨릴)보론 및 트리스(3,5-다이메틸페닐)보론 등을 들 수 있다.
 - [0140] 상기 이온성 화합물로서는, 예컨대 하기 화학식(iv)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.
 - [0141] [화학식(iv)]
- $$\begin{array}{c} \oplus \\ \text{R}^{17} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{R}^{19} \\ | \\ \text{R}^{18}-\text{B}-\text{R}^{20} \\ | \\ \text{R}^{21} \end{array} \quad \ominus \quad \dots \quad (\text{iv})$$
- [0142]
 - [0143] 상기 화학식(iv) 중, R¹⁷⁺는 H⁺, 카보늄 양이온, 옥소늄 양이온, 암모늄 양이온, 포스포늄 양이온, 사이클로헥틸 트라이엔일 양이온, 또는 전이 금속을 갖는 페로세늄 양이온이다.
 - [0144] 상기 카보늄 양이온으로서, 예컨대, 트라이페닐카보늄 양이온, 트라이(메틸페닐)카보늄 양이온 및 트라이(다이메틸페닐)카보늄 양이온 등의 삼치환 카보늄 양이온 등을 들 수 있다.
 - [0145] 상기 암모늄 양이온으로서, 예컨대, 트라이메틸암모늄 양이온, 트라이에틸암모늄 양이온, 트라이(n-프로필)암모늄 양이온 및 트라이(n-뷰틸)암모늄 양이온 등의 트라이알킬암모늄 양이온; N,N-다이메틸아닐리늄 양이온, N,N-다이에틸아닐리늄 양이온 및 N,N,2,4,6-펜타메틸아닐리늄 양이온 등의 N,N-다이알킬아닐리늄 양이온; 다이(아이소프로필)암모늄 양이온 및 다이사이클로헥실암모늄 양이온 등의 다이알킬암모늄 양이온 등을 들 수 있다.
 - [0146] 상기 포스포늄 양이온으로서 구체적으로는, 트라이페닐포스포늄 양이온, 트라이(메틸페닐)포스포늄 양이온, 트라이(다이메틸페닐)포스포늄 양이온 등의 트리아릴포스포늄 양이온 등을 들 수 있다.
 - [0147] R¹⁷⁺로서는, 카보늄 양이온, 암모늄 양이온 등이 바람직하고, 특히 트라이페닐카보늄 양이온, N,N-다이메틸아닐리늄 양이온, N,N-다이에틸아닐리늄 양이온이 바람직하다.
 - [0148] 상기 화학식(iv) 중, R¹⁸~R²¹은 서로 동일해도 상이해도 되는 유기기, 바람직하게는 아릴기 또는 치환 아릴기이다.

[0149] 또한 상기 이온성 화합물로서는, 예컨대, 트라이알킬 치환 암모늄염, N,N-다이알킬아닐리늄염, 다이알킬암모늄염 및 트리아릴포스포늄염 등도 들 수 있다.

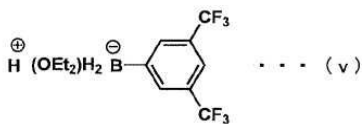
[0150] 트라이알킬 치환 암모늄염으로서, 예컨대, 트라이에틸암모늄 테트라페닐보레이트, 트라이(n-프로필)암모늄 테트라페닐보레이트, 트라이(n-부틸)암모늄 테트라페닐보레이트, 트라이메틸암모늄 테트라(p-톨릴)보레이트, 트라이메틸암모늄 테트라(o-톨릴)보레이트, 트라이(n-부틸)암모늄 테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이(n-프로필)암모늄 테트라(o,p-다이메틸페닐)보레이트, 트라이(n-부틸)암모늄 테트라(m,m-다이메틸페닐)보레이트, 트라이(n-부틸)암모늄 테트라(p-트라이플루오로메틸페닐)보레이트, 트라이(n-부틸)암모늄 테트라(3,5-다이트라이플루오로메틸페닐)보레이트 및 트라이(n-부틸)암모늄 테트라(o-톨릴)보레이트 등을 들 수 있다.

[0151] N,N-다이알킬아닐리늄염으로서, 예컨대, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라페닐보레이트, N,N-다이에틸아닐리늄 테트라페닐보레이트 및 N,N,2,4,6-펜타메틸아닐리늄 테트라페닐보레이트 등을 들 수 있다.

[0152] 다이알킬암모늄염으로서, 예컨대, 다이(n-프로필)암모늄 테트라(펜타플루오로페닐)보레이트 및 다이사이클로헥실암모늄 테트라페닐보레이트 등을 들 수 있다.

[0153] 또 상기 이온성 화합물로서, 예컨대, 트라이페닐카베늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 페로세늄 테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이페닐카베늄 펜타페닐사이클로펜타다이엔일 착체, N,N-다이에틸아닐리늄 펜타페닐사이클로펜타다이엔일 착체 및 하기 화학식(v) 또는 (vi)으로 표시되는 붕소 화합물 등도 들 수 있다.

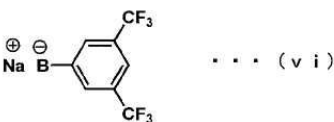
[0154] [화학식(v)]



[0155]

[0156] (화학식(v) 중, Et는 에틸기를 나타낸다.)

[0157] [화학식(vi)]



[0158]

[0159] 상기 보레인 화합물로서는, 예컨대, 데카보레인(14); 비스 [트라이(n-부틸)암모늄] 노나보레이트, 비스 [트라이(n-부틸)암모늄] 데카보레이트, 비스 [트라이(n-부틸)암모늄] 운데카보레이트, 비스 [트라이(n-부틸)암모늄] 도데카보레이트, 비스 [트라이(n-부틸)암모늄] 데카클로로데카보레이트, 비스 [트라이(n-부틸)암모늄] 도데카클로로도데카보레이트 등의 음이온의 염; 트라이(n-부틸)암모늄 비스(도데카하이드라이도도데카보레이트)코발트산염(III) 및 비스 [트라이(n-부틸)암모늄] 비스(도데카하이드라이도도데카보레이트)니켈산염(III) 등의 금속 보레인 음이온의 염 등을 들 수 있다.

[0160] 상기 카보레인 화합물로서는, 예컨대, 4-카바노나보레인(14), 1,3-다이카바노나보레인(13), 6,9-다이카바테카보레인(14), 도데카하이드라이도-1-페닐-1,3-다이카바노나보레인, 도데카하이드라이도-1-메틸-1,3-다이카바노나보레인, 운데카하이드라이도-1,3-다이메틸-1,3-다이카바노나보레인, 7,8-다이카바운데카보레인(13), 2,7-다이카바운데카보레인(13), 운데카하이드라이도-7,8-다이메틸-7,8-다이카바운데카보레인, 도데카하이드라이도-11-메틸-2,7-다이카바운데카보레인, 트라이(n-부틸)암모늄 1-카바테카보레이트, 트라이(n-부틸)암모늄 1-카바운데카보레이트, 트라이(n-부틸)암모늄 1-카바도데카보레이트, 트라이(n-부틸)암모늄 1-트라이메틸실릴-1-카바테카보레이트, 트라이(n-부틸)암모늄 브로모-1-카바도데카보레이트, 트라이(n-부틸)암모늄 6-카바테카보레이트(14), 트라이(n-부틸)암모늄 6-카바테카보레이트(12), 트라이(n-부틸)암모늄 7-카바운데카보레이트(13), 트라이(n-부틸)암모늄 7,8-다이카바운데카보레이트(12), 트라이(n-부틸)암모늄 2,9-다이카바운데카보레이트(12), 트라이(n-부틸)암모늄 도데카하이드라이도-8-메틸-7,9-다이카바운데카보레이트, 트라이(n-부틸)암모늄 운데카하이드라이도-8-에틸-7,9-다이카바운데카보레이트, 트라이(n-부틸)암모늄 운데카하이드라이도-8-알릴-7,9-다이카바운데카보레이트, 트라이(n-부틸)암모늄 운데카하이드라이도-9-트라이메틸실릴-7,8-다이카바운데카보레이트, 트라이(n-부틸)암모늄 운데카하이드라이도-4,6-다이하이드로-7-카바운데카보레이트 등의 음이온의 염; 트라이(n-부틸)암모늄 비스(노나하이드라이도-1,3-다

이카바노나보레이트)코발트산염(III), 트라이(n-뷰틸)암모늄 비스(운데카하이드라이드-7,8-다이카바운데카보레이트)철산염(III), 트라이(n-뷰틸)암모늄 비스(운데카하이드라이드-7,8-다이카바운데카보레이트)코발트산염(III), 트라이(n-뷰틸)암모늄 비스(운데카하이드라이드-7,8-다이카바운데카보레이트)니켈산염(III), 트라이(n-뷰틸)암모늄 비스(운데카하이드라이드-7,8-다이카바운데카보레이트)구리산염(III), 트라이(n-뷰틸)암모늄 비스(운데카하이드라이드-7,8-다이카바운데카보레이트)금산염(III), 트라이(n-뷰틸)암모늄 비스(노나하이드라이드-7,8-다이메틸-7,8-다이카바운데카보레이트)철산염(III), 트라이(n-뷰틸)암모늄 비스(노나하이드라이드-7,8-다이메틸-7,8-다이카바운데카보레이트)크로뮴산염(III), 트라이(n-뷰틸)암모늄 비스(트라이브로모옥타하이드라이드-7,8-다이카바운데카보레이트)코발트산염(III), 트리스 [트라이(n-뷰틸)암모늄] 비스(운데카하이드라이드-7-카바운데카보레이트)크로뮴산염(III), 비스 [트라이(n-뷰틸)암모늄] 비스(운데카하이드라이드-7-카바운데카보레이트)망간산염(IV), 비스 [트라이(n-뷰틸)암모늄] 비스(운데카하이드라이드-7-카바운데카보레이트)코발트산염(III) 및 비스 [트라이(n-뷰틸)암모늄] 비스(운데카하이드라이드-7-카바운데카보레이트)니켈산염(IV) 등의 금속 카보레인 음이온의 염 등을 들 수 있다.

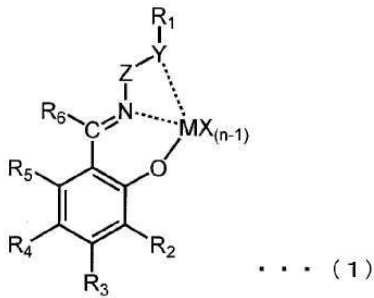
- [0161] 아이소폴리산 화합물은, 아이소폴리산 골격을 포함하는 화합물이며, 바나듐, 니오븀, 몰리브덴, 탄탈럼 및 텅스텐 등으로부터 선택되는 하나의 금속의 옥소산이 축합하여 된 산 또는 그의 염이다. 아이소폴리산 화합물로서는, 예컨대, 바나드산, 니오븀산, 몰리브덴산, 탄탈럼산, 텅스텐산, 및 이들 산의 염을 들 수 있다. 상기 산의 염으로서, 예컨대, 주기율표 제1족의 금속(리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 등), 및 주기율표 제2족의 금속(베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등) 등의 금속과 상기 산의 무기염, 및 트라이페닐에틸기와 상기 산의 염 등의 유기염 등을 들 수 있다.
- [0162] 헤테로폴리산 화합물은, 헤테로폴리산 골격을 포함하는 화합물이며, 바나듐, 니오븀, 몰리브덴, 탄탈럼 및 텅스텐 등으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속의 아이소폴리산 골격에 대하여, 규소, 인, 타이타늄, 저마늄, 비소 및 주석 등의 P 블록 원소(주기율표 제13족~제18족에 속하는 원소)인 헤테로 원자가 삽입된 골격을 갖는 화합물이다. 헤테로폴리산 화합물로서는, 예컨대, 인바나드산, 저마노바나드산, 비소바나드산, 인니오븀산, 저마노니오븀산, 실리코노몰리브덴산, 인몰리브덴산, 타이타늄몰리브덴산, 저마노몰리브덴산, 비소몰리브덴산, 주석몰리브덴산, 인텅스텐산, 저마노텅스텐산, 주석텅스텐산, 인몰리브도바나드산, 인텅스토바나드산, 저마노텅스토바나드산, 인몰리브도텅스토바나드산, 저마노몰리브도텅스토바나드산, 인몰리브도텅스텐산, 인몰리브도니오븀산, 및 이들 산의 염을 들 수 있다. 상기 산의 염으로서, 예컨대, 주기율표 제1족의 금속(리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 등), 및 주기율표 제2족의 금속(베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등) 등의 금속과 상기 산의 무기염, 및 트라이페닐에틸기와 상기 산의 염 등의 유기염 등을 들 수 있다.
- [0163] 아이소폴리산 화합물 및 헤테로폴리산 화합물은, 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용된다.
- [0164] 상기 (c-3)에 속하는 이온화 이온성 화합물은, 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용된다.
- [0165] 상기 (c-1) 유기 금속 화합물, (c-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물 및 (c-3) 하기 (D) 전이 금속 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물 중, (c-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물, 전술한, 고체 촉매 성분(I)의 표면에 담지된 (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물 유래의 Al-O-Al 결합의 재편성 반응에 있어서 특히 바람직하게 이용된다.
- [0166] <예비 접촉 고체 촉매 성분(II)의 조제 방법>
- [0167] 본 발명에 따른 예비 접촉 고체 촉매 성분(II)는, 상기 고체 촉매 성분(I)과, 상기 (C) (c-1) 유기 금속 화합물, (c-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물 및 (c-3) 하기 (D) 전이 금속 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 접촉시키는 것에 의해 조제할 수 있다.
- [0168] 예비 접촉 고체 촉매 성분(II)의 조제 시에는 용매를 이용해도 된다. 이용되는 용매로서는, 상기 고체 촉매 성분(I) 및 (C) 성분에 불활성인 유기 화합물이 바람직하고, 예컨대, 프로페인, 뷰테인, 헥세인, 헵테인, 옥테인, 데케인, 도데케인, 등유 등의 지방족 탄화수소; 사이클로펜테인, 사이클로헥세인, 메틸사이클로펜테인 등의 지환족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소; 에틸렌클로라이드, 클로로벤젠, 다이클로로메테인 등의 할로젠화 탄화수소 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0169] 예비 접촉 고체 촉매 성분(II)를 조제할 때에 (C) 성분으로서 (c-1)을 이용하는 경우에는, (c-1)과, 상기 고체 촉매 성분(I)에 포함되는 (B) (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물 및 필요에 따라 이용되는 (b-1) 유기 알루미늄 화합물 중의 알루미늄 원자(Al(B))의 몰비 [(c-1)/(Al(B))] 가, 통상 0.001~2, 바람직하게는 0.002~1이 되는

양으로 이용된다.

- [0170] (C) 성분으로서 (c-2)를 이용하는 경우에는, (c-2) 중의 알루미늄 원자(Al(c-2))와, 상기 고체 촉매 성분(I)에 포함되는 (B) (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물 및 필요에 따라 이용되는 (b-1) 유기 알루미늄 화합물 중의 알루미늄 원자(Al(B))의 원자비 $[(Al(c-2))/(Al(B))]$ 가, 통상 0.001~3, 바람직하게는 0.002~1.5가 되는 양으로 이용된다.
- [0171] (C) 성분으로서 (c-3)을 이용하는 경우, (c-3)과, 상기 고체 촉매 성분(I)에 포함되는 (B) (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물 및 필요에 따라 이용되는 (b-1) 유기 알루미늄 화합물 중의 알루미늄 원자(Al(B))의 몰비 $[(c-3)/(Al(B))]$ 가, 통상 0.002~1, 바람직하게는 0.002~0.02가 되는 양으로 이용된다.
- [0172] 한편, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II)의 조제에 있어서, (c-1)~(c-3)의 성분을 복수종 이용하는 경우, 각 성분의 사용량은 각각 전술한 (B) (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물 및 필요에 따라 이용되는 (b-1) 유기 알루미늄 화합물 중의 알루미늄 원자(Al(B))와의 몰비의 관계를 만족시킨다.
- [0173] (C) 성분의 사용량이 지나치게 적은 경우, α -올레핀의 제조 프로세스 중에서 부생하는 중합체 성분의 입자 성상이 중공화되어, 당해 입자의 분리 및 건조 프로세스에 악영향을 미치기 때문에 바람직하지 않다. 또한, (C) 성분의 사용량이 과잉인 경우, 촉매의 활성이 저하되어 경제적으로 불리해지기 때문에 바람직하지 않다.
- [0174] 상기 각 성분을 접촉시킬 때의 온도는, 통상 -50~150℃, 바람직하게는 -20~120℃이며, 접촉 시간은 1~1000분간, 바람직하게는 5~600분간이다.
- [0175] 이와 같이 하여 얻어지는 예비 접촉 고체 촉매 성분(II)는, 고체상 담체(A) 1g당, (B) (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물 및 필요에 따라 이용되는 (b-1) 유기 알루미늄 화합물이 알루미늄 원자 환산으로, 통상 10^{-5} ~ 10^{-1} 몰, 바람직하게는 2×10^{-5} ~ 5×10^{-2} 몰의 양으로 담지된다. (C) 성분으로서 (c-1)을 이용하는 경우, (c-1)은 통상 10^{-8} ~ 2×10^{-1} 몰, 바람직하게는 2×10^{-8} ~ 10^{-2} 몰의 양으로 담지된다. (C) 성분으로서 (c-2)를 이용하는 경우, (c-2)는 통상 10^{-8} ~ 3×10^{-1} 몰, 바람직하게는 2×10^{-8} ~ 1.5×10^{-2} 몰의 양으로 담지된다. (C) 성분으로서 (c-3)을 이용하는 경우, (c-3)은 2×10^{-8} ~ 10^{-1} 몰, 바람직하게는 2×10^{-8} ~ 2×10^{-7} 몰의 양으로 담지된다.
- [0176] [올레핀 다량화용 촉매(III)]
- [0177] 본 발명에 따른 올레핀 다량화용 촉매(III)은, 전술한 예비 접촉 고체 촉매 성분(II)에 (D) 전이 금속 화합물을 접촉시켜 얻어진다.
- [0178] <(D) 전이 금속 화합물>
- [0179] 본 발명에서 이용되는 (D) 전이 금속 화합물로서는, 올레핀 다량화 촉매로서 기능할 수 있는 주기율표 제3~10족, 바람직하게는 제3~6족으로부터 선택되는 전이 금속 원자를 갖는 전이 금속 화합물이다.
- [0180] 올레핀 다량화 촉매로서 기능할 수 있는 전이 금속 화합물로서는, 예컨대, 일본 특허공표 2004-502527호 공보에 기재된 크로뮴, 몰리브덴 또는 텅스텐 공급원료, 적어도 1종의 하이드로카빌기에 결합한 적어도 1개의 인, 비소 또는 안티몬 원자를 함유하는 리간드로 이루어지는 화합물, 일본 특허공개 평6-239920호 공보에 기재된 크로뮴 화합물, 피롤 함유 화합물, 및 금속 알킬로 이루어지는 화합물, 일본 특허공개 2005-152889호 공보에 기재된 탄탈럼 화합물, 일본 특허공표 2004-524959호 공보에 기재된 타이타늄 화합물, 일본 특허공표 2006-516265호 공보 및 일본 특허공표 2006-517528호 공보에 기재된 크로뮴 화합물과 헤테로 원자 배위자로부터 조제되는 화합물, 일본 특허공개 평6-32745호 공보에 기재된 지르코늄 화합물, Chemical Reviews지 2011년 111권 2321~2341페이지에 기재된, 크로뮴 화합물, 타이타늄 화합물, 지르코늄 화합물, 하프늄 화합물, 탄탈럼 화합물, 국제공개 제 2009/5003호 팜플렛에 기재된 타이타늄 화합물 등을 들 수 있다.
- [0181] 전술한, 본 발명이 해결하고자 하는 과제인, 「 α -올레핀의 제조 프로세스 중에서 부생하는 중합체 성분의 입자 성상이 당해 입자의 분리 프로세스에 악영향을 미치지 않는 정도인 올레핀 다량화용 촉매를 제공하는 것」을 해결하기 위한 수단으로서 특히 중요한 점은, 상기 예비 접촉 고체 촉매 성분(II)를 얻는 것에 있다고 본 발명자들은 생각하고 있다. 따라서, 본 발명의 효과를 발휘하는 데 있어서는, (D) 전이 금속 화합물로서는, 상기 예시한 화합물을 포함하여, 올레핀의 다량화능을 갖는 전이 금속 화합물, 즉 올레핀 다량화 촉매로서 기능할 수 있는 전이 금속 화합물이면 어떠한 화합물이더라도 이용할 수 있다.
- [0182] 상기 전이 금속 화합물 중, 하기 화학식(1)로 표시되는 화합물이, 촉매 활성 및 얻어지는 α -올레핀의 선택성이

높기 때문에 바람직하게 이용된다.

[0183] [화학식(1)]



[0184]

[0185] 상기 화학식(1) 중, R¹~R⁶은 서로 동일해도 상이해도 되고, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄화수소기, 헤테로환식 화합물 잔기, 산소 함유기, 질소 함유기, 붕소 함유기, 알루미늄 함유기, 황 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 저마늄 함유기 또는 주석 함유기를 나타내며, 이들 중 2개 이상이 서로 연결되어 있어도 된다. 또한, R¹은 Z와 연결되어 있어도 된다.

[0186] 상기 할로젠 원자로서는, 예컨대, 불소, 염소, 브롬 및 요오드를 들 수 있다.

[0187] 상기 탄화수소기로서는, 예컨대, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-부틸기, 아이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 네오펜틸기, n-헥실기 등의 탄소 원자수가 1~30, 바람직하게는 1~20, 더 바람직하게는 1~10인 직쇄상 또는 분기상의 알킬기; 바이닐기, 알릴(allyl)기, 아이소프로펜일기 등의 탄소 원자수가 2~30, 바람직하게는 2~20인 직쇄상 또는 분기상의 알켄일기; 에틸일기, 프로파질기 등 탄소 원자수가 2~30, 바람직하게는 2~20인 직쇄상 또는 분기상의 알킨일기; 사이클로프로필기, 사이클로부틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 아다만틸기 등의 탄소 원자수가 3~30, 바람직하게는 3~20인 환상 포화 탄화수소기; 사이클로펜타다이엔일기, 인덴일기, 플루오렌일기 등의 탄소 원자수 5~30의 환상 불포화 탄화수소기; 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기, 터페닐기, 페난트릴기, 안트라센일기 등의 탄소 원자수가 6~30, 바람직하게는 6~20인 아릴(aryl)기; 톨릴기, 아이소프로필페닐기, t-부틸페닐기, 다이메틸페닐기, 다이-t-부틸페닐기 등의 알킬 치환 아릴기; 벤질리덴기, 메틸리덴기, 에틸리덴기 등의 탄소 원자수가 1~30, 바람직하게는 5~10인 알킬리덴기 등을 들 수 있다.

[0188] 상기 탄화수소기는, 그의 수소 원자 중 적어도 하나가 할로젠으로 치환되어 있어도 되고, 그와 같은 할로젠화 탄화수소기로서는, 예컨대, 트라이플루오로메틸기, 펜타플루오로페닐기 및 클로로페닐기 등의 탄소 원자수 1~30, 바람직하게는 1~20의 할로젠화 탄화수소기를 들 수 있다.

[0189] 또한, 상기 탄화수소기는, 수소 원자가 다른 탄화수소기로 치환되어 있어도 되고, 그와 같은 탄화수소기로서는, 예컨대, 벤질기, 큐밀기, 다이페닐에틸기 및 트라이틸기 등의 아릴기 치환 알킬기 등을 들 수 있다.

[0190] 또, 상기 탄화수소기는, 후술하는 헤테로환식 화합물 잔기, 산소 함유기, 질소 함유기, 황 함유기, 인 함유기, 붕소 함유기, 규소 함유기, 저마늄 함유기 또는 주석 함유기와 연결된 기로 이루어져 있어도 된다.

[0191] 이들 탄화수소기 중, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-부틸기, 아이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, 아다만틸기 등의 탄소 원자수 1~30, 바람직하게는 1~20, 더 바람직하게는 1~10, 보다 바람직하게는 2~10의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기; 사이클로프로필기, 사이클로부틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 아다만틸기 등의 탄소 원자수가 3~30, 바람직하게는 3~20인 환상 포화 탄화수소기; 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기, 터페닐기, 페난트릴기, 안트라센일기 등의 탄소 원자수 6~30, 바람직하게는 6~20의 아릴기; 이들 아릴기에 할로젠 원자, 탄소 원자수 1~30, 바람직하게는 1~20의 알킬기 또는 알콕시기, 탄소 원자수 6~30, 바람직하게는 6~20의 아릴기 또는 아릴옥시기 등의 치환기가 1~5개 치환된 치환 아릴기 등이 바람직하다.

[0192] 상기 헤테로환식 화합물 잔기로서는, 예컨대, 피롤, 피리딘, 피리미딘, 퀴놀린 및 트리아진 등의 함질소 화합물, 퓨란 및 피란 등의 함산소 화합물, 싸이오펜 등의 함황 화합물 등을 들 수 있다. 한편, 상기 헤테로환식 화합물 잔기는, 그의 수소 원자가, 예컨대, 탄소 원자수가 1~30, 바람직하게는 1~20인 알킬기, 및 탄소 원자수가 1~30, 바람직하게는 1~20인 알콕시기 등의 치환기로 치환되어 있어도 된다.

[0193] 상기 산소 함유기로서는, 예컨대, 알콕시기, 아릴옥시기, 에스터기, 에터기, 아실기, 카복실기, 카보네이트기,

하이드록시기, 피옥시기 및 카복실산 무수물기 등을 들 수 있다.

- [0194] 상기 질소 함유기로서는, 예컨대, 아미노기, 알킬아미노기, 아릴아미노기, 알킬아릴아미노기, 이미노기, 알킬이미노기, 아릴이미노기, 이미드기, 치환 이미드기, 아마이드기, 치환 아마이드기, 하이드라지노기, 하이드라조노기, 나이트로기, 나이트로소기, 사이아노기, 아이소사이아노기, 사이안산 에스터기, 아미디노기, 다이아조기, 및 아미노기, 알킬아미노기, 아릴아미노기 또는 알킬아릴아미노기가 암모늄염이 된 기 등을 들 수 있다.
- [0195] 상기 알킬아미노기로서는, 다이메틸아미노기, 에틸메틸아미노기가 바람직하다. 상기 아릴아미노기로서는, 다이페닐아미노기가 바람직하다. 상기 알킬이미노기로서는, 메틸이미노기, 에틸이미노기, 프로필이미노기, 뷰틸이미노기가 바람직하다. 상기 아릴이미노기로서는, 페닐이미노기가 바람직하다. 상기 치환 이미드기로서는, 아세트이미드기 및 벤즈이미드기가 바람직하다. 상기 치환 아마이드기로서는, 아세트아마이드기, N-메틸아세트아마이드기, N-메틸벤즈아마이드기가 바람직하다.
- [0196] 상기 황 함유기로서는, 예컨대, 머캅토기, 싸이오에스터기, 다이싸이오에스터기, 알킬싸이오기, 아릴싸이오기, 싸이오아실기, 싸이오에터기, 싸이오사이안산 에스터기, 아이소싸이오사이안산 에스터기, 설펜에스터기, 설펜아마이드기, 싸이오카복실기, 다이싸이오카복실기, 설펜기, 설펜일기, 설펜일기 및 설펜일기 등을 들 수 있다.
- [0197] 상기 알킬싸이오기로서는, 메틸싸이오기 및 에틸싸이오기가 바람직하다. 상기 아릴싸이오기로서는, 페닐싸이오기, 메틸페닐싸이오기 및 나프틸싸이오기가 바람직하다. 상기 싸이오에스터기로서는, 아세틸싸이오기, 벤조일싸이오기, 메틸싸이오카보닐기, 페닐싸이오카보닐기가 바람직하다. 상기 설펜에스터기로서는, 설펜산 메틸기, 설펜산 에틸기, 설펜산 페닐기가 바람직하다. 상기 설펜아마이드기로서는, 페닐설펜아마이드기, N-메틸설펜아마이드기, N-메틸-p-톨루엔설펜아마이드기가 바람직하다.
- [0198] 상기 인 함유기로서는, 예컨대, 포스파이드기, 포스포릴기, 싸이오포스포릴기 및 포스페이트기 등을 들 수 있다.
- [0199] 상기 붕소 함유기로서는, 보레인다이일기, 보레인트라이일기, 다이보란일기, 알킬기 치환 붕소기, 아릴기 치환 붕소기, 할로젠화 붕소기 및 알킬기 치환 할로젠화 붕소기 등의 기를 예시할 수 있다.
- [0200] 상기 알킬기 치환 붕소기로서는, 예컨대, (Et)₂B-, (iPr)₂B-, (iBu)₂B-, (Et)₃B, (iPr)₃B 및 (iBu)₃B 등을 들 수 있다. 상기 아릴기 치환 붕소기로서는, 예컨대, (C₆H₅)₂B-, (C₆H₅)₃B, (C₆F₅)₃B 및 (3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₃B 등을 들 수 있다. 상기 할로젠화 붕소기로서는, 예컨대 BCl₂- 및 BCl₃ 등을 들 수 있다. 상기 알킬기 치환 할로젠화 붕소기로서는, 예컨대, (Et)BCl-, (iBu)BCl- 및 (C₆H₅)₂BCl 등을 들 수 있다. 이들 기 중, 붕소에 3개의 기가 결합한 기는, 배위 결합한 상태인 경우가 있다. 여기에서, Et는 에틸기, iPr은 아이소프로필기, iBu는 아이소뷰틸기를 나타낸다.
- [0201] 알루미늄 함유기로서는, 알킬기 치환 알루미늄기, 아릴기 치환 알루미늄기, 할로젠화 알루미늄기 및 알킬기 치환 할로젠화 알루미늄기 등의 기를 예시할 수 있다.
- [0202] 상기 알킬기 치환 알루미늄기로서는, 예컨대, (Et)₂Al-, (iPr)₂Al-, (iBu)₂Al-, (Et)₃Al, (iPr)₃Al 및 (iBu)₃Al 을 들 수 있다. 상기 아릴기 치환 알루미늄기로서는, 예컨대, (C₆H₅)₂Al- 등을 들 수 있다. 상기 할로젠화 알루미늄기로서는, 예컨대, AlCl₂- 및 AlCl₃ 등을 들 수 있다. 상기 알킬기 치환 할로젠화 알루미늄기로서는, 예컨대, (Et)AlCl- 및 (iBu)AlCl- 등을 들 수 있다. 이들 기 중, 알루미늄에 3개의 기가 결합한 기는, 배위 결합한 상태인 경우가 있다. 여기에서, Et는 에틸기, iPr은 아이소프로필기, iBu는 아이소뷰틸기를 나타낸다.
- [0203] 상기 규소 함유기로서는, 실릴기, 실록시기, 탄화수소 치환 실릴기 및 탄화수소 치환 실록시기 등을 예시할 수 있다.
- [0204] 상기 탄화수소 치환 실릴기로서는, 예컨대, 메틸실릴기, 다이메틸실릴기, 트라이메틸실릴기, 에틸실릴기, 다이에틸실릴기, 트라이에틸실릴기, 다이페닐메틸실릴기, 트라이페닐실릴기, 다이메틸페닐실릴기, 다이메틸-t-뷰틸실릴기 및 다이메틸(펜타플루오로페닐)실릴기 등을 들 수 있다. 이들 탄화수소 치환 실릴기 중, 메틸실릴기, 다이메틸실릴기, 트라이메틸실릴기, 에틸실릴기, 다이에틸실릴기, 트라이에틸실릴기, 다이메틸페닐실릴기, 트라이페닐실릴기가 바람직하고, 트라이메틸실릴기, 트라이에틸실릴기, 트라이페닐실릴기, 다이메틸페닐실릴기가 특히 바람직하다. 탄화수소 치환 실록시기로서 구체적으로는, 트라이메틸실록시기 등을 들 수 있다.
- [0205] 상기 저마늄 함유기로서는, 상기 규소 함유기의 규소를 저마늄으로 치환한 기를 들 수 있다. 또한, 상기 주석

함유기로서는, 상기 규소 함유기의 규소를 주석으로 치환한 기를 들 수 있다.

- [0206] $R^1 \sim R^6$ 은, 이들 중 2개 이상이 서로 연결되어 있어도 된다. 바람직하게는 인접하는 기가 서로 연결되어 지방환, 방향환, 또는 질소 원자 등의 헤테로원자를 포함하는 탄화수소환을 형성하고 있어도 되고, 이들 환은 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다.
- [0207] 또한, R^1 은 Z와 연결되어 있어도 된다. R^1 이 Z와 연결되는 경우에는, R^1 과 Z의 연결에 의해서, 방향환, 지방환, 질소 원자 등의 헤테로원자를 포함하는 탄화수소환을 형성해도 되고, 이들 환은 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다.
- [0208] 상기 $R^1 \sim R^6$ 으로서, 수소 원자, 할로젠 원자, 수소 원자가 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄화수소기, 헤테로환식 화합물 잔기, 탄화수소 치환 실릴기, 탄화수소 치환 실록시기, 알콕시기, 알킬싸이오기, 아릴옥시기, 아릴싸이오기, 아실기, 에스터기, 싸이오에스터기, 아마이드기, 이미드기, 아미노기, 이민노기, 설 폰에스터기, 설폰아마이드기, 사이아노기, 나이트로기, 카복실기, 설펜기, 머캡토기, 알루미늄 함유기 및 하이 드록시기가 바람직하다.
- [0209] 상기 R^1 로서는, 메틸기, 에틸기 및 아이소프로필기가 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.
- [0210] 상기 R^2 로서는, 페닐기, α -큐틸기, tert-뷰틸기 및 1-아다만틸기가 바람직하고, 1-아다만틸기가 특히 바람직하다.
- [0211] 상기 R^4 로서는, 메틸기, 사이클로헥실기, tert-뷰틸기 및 1-아다만틸기가 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.
- [0212] 상기 화학식(1)에 있어서, M은 주기율표 제3~10족으로부터 선택되는 전이 금속 원자를 나타내며, n은 M의 원자 수를 나타낸다.
- [0213] 상기 M으로서, 예컨대, 이트륨, 스칸듐 및 란타넘 등의 주기율표 제3족의 전이 금속 원자; 타이타늄, 지르코늄 및 하프늄 등의 주기율표 제4족의 전이 금속 원자; 바나듐 및 탄탈럼 등의 주기율표 제5족의 전이 금속 원자; 크로뮴 등의 주기율표 제6족의 전이 금속 원자; 철 등의 주기율표 제8족의 전이 금속 원자; 코발트 등의 주기율표 제9족의 전이 금속 원자; 니켈 등의 주기율표 제10족의 전이 금속 원자; 구리 등의 주기율표 제11족의 전이 금속 원자가 바람직하다. 이들 M으로서, 주기율표 제4족의 전이 금속 원자가 보다 바람직하고, 타이타늄, 지르코늄 및 하프늄이 더 바람직하고, 타이타늄이 특히 바람직하다.
- [0214] n은 전이 금속 원자 M에 대응하는 가수이다. 전이 금속 원자 M이 이트륨, 스칸듐 또는 란타넘인 경우에는, n은 통상 3이다. 전이 금속 원자 M이 타이타늄, 지르코늄 및 하프늄 등의 주기율표 제4족의 전이 금속 원자인 경우에는, n은 통상 4이다. 전이 금속 원자 M이 바나듐 또는 탄탈럼인 경우에는 n은 통상 3~5이다. 전이 금속 원자 M이 크로뮴인 경우에는, n은 통상 3이다. 전이 금속 원자 M이 코발트, 철, 니켈 또는 구리인 경우에는, n은 통상 2이다.
- [0215] 상기 화학식(1)에 있어서, X는 수소 원자, 할로젠 원자, 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 붕소 함유기, 알루미늄 함유기, 인 함유기, 할로젠 함유기, 헤테로환식 화합물 잔기, 규소 함유기, 저마늄 함유기 또는 주석 함유기를 나타낸다. 한편, X로 표시되는 원자나 기는 서로 동일해도 상이해도 되고, 또한 X로 표시되는 기는 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.
- [0216] 여기에서, 할로젠 원자로서는 통상, 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.
- [0217] 탄화수소기로서는, 상기 화학식(1)의 $R^1 \sim R^6$ 에서 예시한 것과 마찬가지로의 것도 들 수 있다.
- [0218] 상기 탄화수소기로서는, 예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 헥실기, 옥틸기, 노닐기, 도데실기, 아이코실기 등의 알킬기; 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 노보닐기, 아다만틸기 등의 탄소 원자수가 3~30인 환상 포화 탄화수소기; 바이닐기, 프로펜일기, 사이클로헥센일 등의 알켄일기; 벤질기, 페닐에틸기, 페닐프로필기 등의 아릴알킬기; 페닐기, 톨릴기, 다이메틸페닐기, 트라이메틸페닐기, 에틸페닐기, 프로필페닐기, 바이페닐기, 나프틸기, 메틸나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기 등의 아릴기 등을 들 수 있다.
- [0219] 또한, 상기 탄화수소기는 그의 수소 원자 중 적어도 하나가 할로젠으로 치환되어 있어도 되고, 그와 같은 할로

젠화 탄화수소기로서는, 탄소 원자수가 1~30인 할로젠화 탄화수소기가 바람직하고, 탄소 원자수가 1~20인 할로젠화 탄화수소기가 보다 바람직하다.

- [0220] 헤테로환식 화합물 잔기로서는, 상기 화학식(1)의 $R^1 \sim R^6$ 에서 예시한 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있다.
- [0221] 상기 산소 함유기로서는, 상기 화학식(1)의 $R^1 \sim R^6$ 에서 예시한 것과 마찬가지로의 것도 들 수 있다. 상기 산소 함유기로서는, 예컨대, 하이드록시기; 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 및 부톡시기 등의 알콕시기; 페녹시기, 메틸페녹시기, 다이메틸페녹시기 및 나프톡시기 등의 아릴옥시기; 페닐메톡시기 및 페닐에톡시기 등의 아릴알콕시기; 아세톡시기; 카보닐기 등을 들 수 있다.
- [0222] 황 함유기로서는, 상기 화학식(1)의 $R^1 \sim R^6$ 에서 예시한 것과 마찬가지로의 것도 들 수 있다. 상기 황 함유기로서는, 예컨대, 메틸설포네이트기, 트라이플루오로메테인설포네이트기, 페닐설포네이트기, 벤질설포네이트기, p-톨루엔설포네이트기, 트라이메틸벤젠설포네이트기, 트리아이소뷰틸벤젠설포네이트기, p-클로로벤젠설포네이트기 및 펜타플루오로벤젠설포네이트기 등의 설포네이트기; 메틸설피네이트기, 페닐설피네이트기, 벤질설피네이트기, p-톨루엔설피네이트기, 트라이메틸벤젠설피네이트기 및 펜타플루오로벤젠설피네이트기 등의 설피네이트기; 알킬싸이오기; 아릴싸이오기 등을 들 수 있다.
- [0223] 질소 함유기로서는, 상기 화학식(1)의 $R^1 \sim R^6$ 에서 예시한 것과 마찬가지로의 것도 들 수 있다. 상기 질소 함유기로서는, 예컨대, 아미노기; 메틸아미노기, 다이메틸아미노기, 다이에틸아미노기, 다이프로필아미노기, 다이뷰틸아미노기 및 다이사이클로헥실아미노기 등의 알킬아미노기; 페닐아미노기, 다이페닐아미노기, 다이톨릴아미노기, 디아나프틸아미노기, 메틸페닐아미노기 등의 아릴아미노기, 알킬아릴아미노기 등을 들 수 있다.
- [0224] 붕소 함유기로서는, 예컨대, 테트라페닐보레이트 이외의 BR_4 (R은 수소, 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 할로젠 원자 등을 나타낸다)를 들 수 있다.
- [0225] 인 함유기로서는, 예컨대, 트라이메틸포스핀, 트라이뷰틸포스핀 및 트라이사이클로헥실포스핀 등의 트라이알킬포스핀기; 트라이페닐포스핀 및 트라이톨릴포스핀 등의 트리아릴포스핀기; 메틸포스파이트, 에틸포스파이트 및 페닐포스파이트 등의 포스파이트기(포스파이드기); 포스폰산기; 포스핀산기 등을 들 수 있다.
- [0226] 규소 함유기로서는, 상기 화학식(1)의 $R^1 \sim R^6$ 에서 예시한 것과 마찬가지로의 것도 들 수 있다. 상기 규소 함유기로서는, 예컨대, 페닐실릴, 다이페닐실릴, 트라이메틸실릴, 트라이에틸실릴, 트라이프로필실릴, 트라이사이클로헥실실릴, 트라이페닐실릴, 메틸다이페닐실릴, 트라이톨릴실릴, 트라이나프틸실릴 등의 탄화수소 치환 실릴기; 트라이메틸실릴에터 등의 탄화수소 치환 실릴에터기; 트라이메틸실릴메틸 등의 규소 치환 알킬기; 트라이메틸실릴페닐 등의 규소 치환 아릴기 등을 들 수 있다.
- [0227] 저마늄 함유기로서는, 상기 화학식(1)의 $R^1 \sim R^6$ 에서 예시한 것과 마찬가지로의 것도 들 수 있다. 상기 저마늄 함유기로서는, 상기 규소 함유기의 규소를 저마늄으로 치환한 기 등을 들 수 있다.
- [0228] 주석 함유기로서는, 상기 화학식(1)의 $R^1 \sim R^6$ 에서 예시한 것과 마찬가지로의 것도 들 수 있다. 상기 주석 함유기로서는, 상기 규소 함유기의 규소를 주석으로 치환한 기 등을 들 수 있다.
- [0229] 할로젠 함유기로서는, 예컨대, PF_6 , BF_4 등의 불소 함유기; ClO_4 , $SbCl_6$ 등의 염소 함유기; IO_4 등의 요오드 함유기 등을 들 수 있다.
- [0230] 알루미늄 함유기로서는, 예컨대, AlR_4 (R은 수소, 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 할로젠 원자 등을 나타낸다) 등을 들 수 있다.
- [0231] 이들 X 중에서도, 할로젠 원자, 알킬기가 바람직하고, 염소, 브롬, 메틸기가 보다 바람직하다.
- [0232] 상기 화학식(1) 중, Y는 산소 원자, 질소 원자, 인 원자 또는 황 원자를 나타내고, 에터 구조, 케톤 구조, 아민 구조, 이민 구조 등을 구성하는 원자이다.
- [0233] 상기 화학식(1) 중, Z는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄화수소기 또는 헤테로환식 화합물 잔기를 나타내고, Y와 N을 잇는 최단 결합수는 4~6이다.

[0234] Y와 N을 잇는 최단 결합수가 4~6인 것에 의해, (D) 전이 금속 화합물을 포함하는 올레핀 다량화용 촉매는, 에틸렌의 다량화 반응을 행한 경우에는, 1-헥센을 높은 선택성으로 제조할 수 있다. 한편, Y와 N을 잇는 최단 결합수가 5 또는 6인 것이, 1-헥센을 보다 높은 선택성으로 제조할 수 있기 때문에 바람직하다.

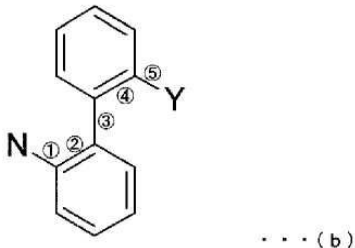
[0235] Y와 N을 잇는 최단 결합수가 3 이하인 경우, N과 Y 사이에 충분한 거리가 유지되지 않아, 예컨대 W0/01/44324호 팜플렛, Organometallics지 2004년 23권 1684-1688페이지, Organometallics지 2006년 25권 3259-3266페이지에 기재된 화합물과 같이, 에틸렌 중합 촉매 즉, 올레핀의 폴리머화 촉매가 되어, 1-헥센 등의 올레핀 다량체를 적합하게 얻기가 어렵다.

[0236] 또한, Y와 N을 잇는 최단 결합수가 7 이상인 경우, Y가 금속 원자 M에 배위할 수 없어, 예컨대, Y가 존재하지 않는 Dalton Transaction지 2005년 561-571페이지에 기재된 화합물과 같이 에틸렌 중합 촉매, 즉 올레핀의 폴리머화 촉매가 되어, 1-헥센 등의 올레핀 다량체를 적합하게 얻기가 어렵다.

[0237] 한편, Y와 N을 잇는 최단 결합수란, 하기 (a), (b)와 같이 하여 셀 수 있어, (a)의 경우에는 4이며, (b)의 경우에는 5이다.



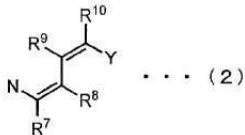
[0238]



[0239]

[0240] Z는, N과 상기 Y를 잇는 기이며, Y, N 및 Z가 화학식(2)로 표시되는 구조를 형성하는 것이 바람직하다.

[0241] [화학식(2)]



[0242]

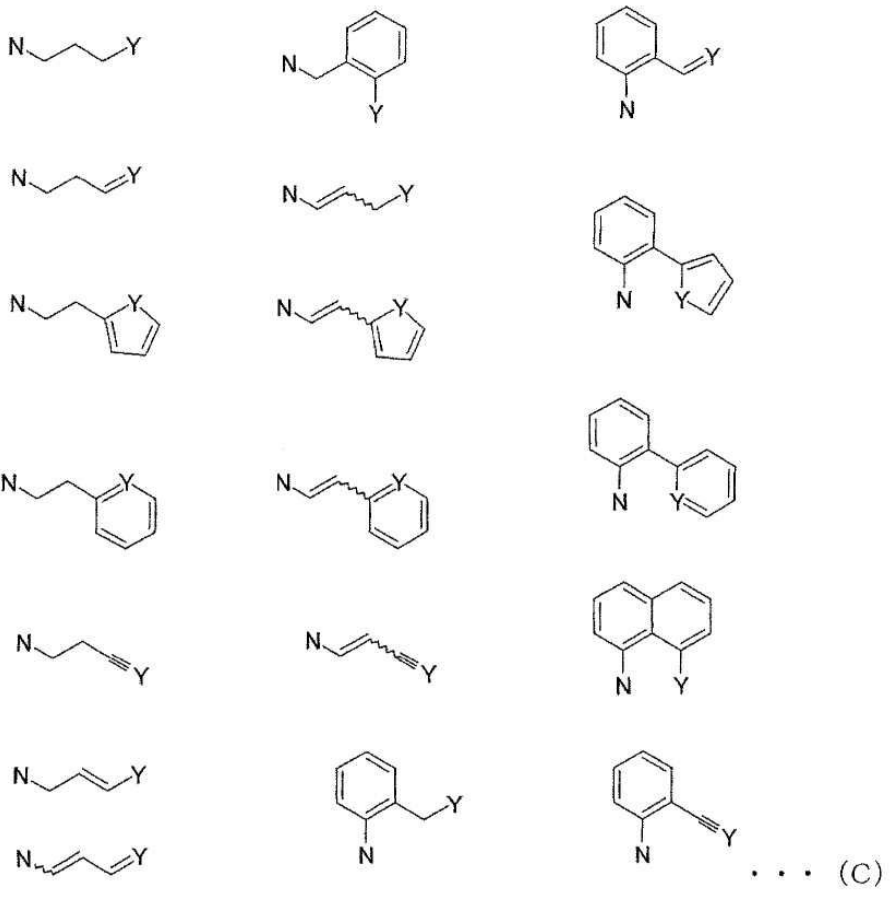
[0243] 화학식(2) 중, Y는, 산소 원자, 질소 원자, 인 원자 또는 황 원자를 나타낸다.

[0244] 또한 R⁷~R¹⁰은 서로 동일해도 상이해도 되고, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄화수소기, 헤테로환식 화합물 잔기, 산소 함유기, 질소 함유기, 붕소 함유기, 알루미늄 함유기, 황 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 저마늄 함유기 또는 주석 함유기를 나타내며, 이들 중 R⁷~R¹⁰이 탄화수소기인 경우에는, R⁷과 R⁸은 서로 연결되어 환을 형성하고 있어도 되고, R⁹와 R¹⁰은 서로 연결되어 환을 형성하고 있어도 된다.

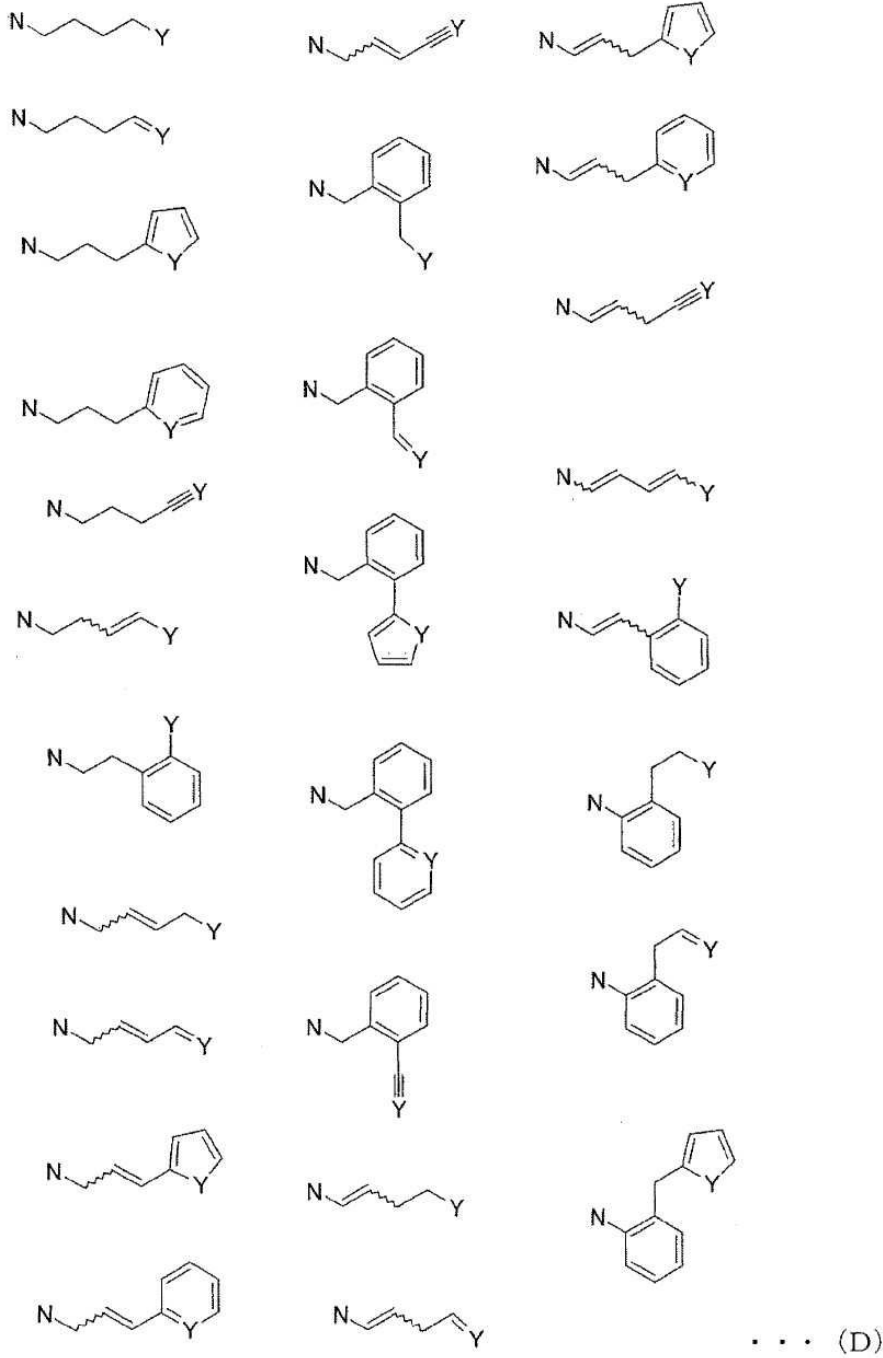
[0245] R⁷~R¹⁰의 구체예로서는, 상기 화학식(1)의 R¹~R⁶에서 예시한 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

[0246] Y, N 및 Z가 형성하는 구조의 구체예로서는 하기 (C)~(H)에 나타내는 구조를 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 하기 (C)~(H)의 구조 중에서 수소 원자가 R¹~R⁶에서 예시한 치환기에 의해서 치환되어 있어도 된다. 단, 하기 (C)~(H)에 나타내는 구조에는, R¹이 Z와 연결되어 있는 구조가 포함되어 있다.

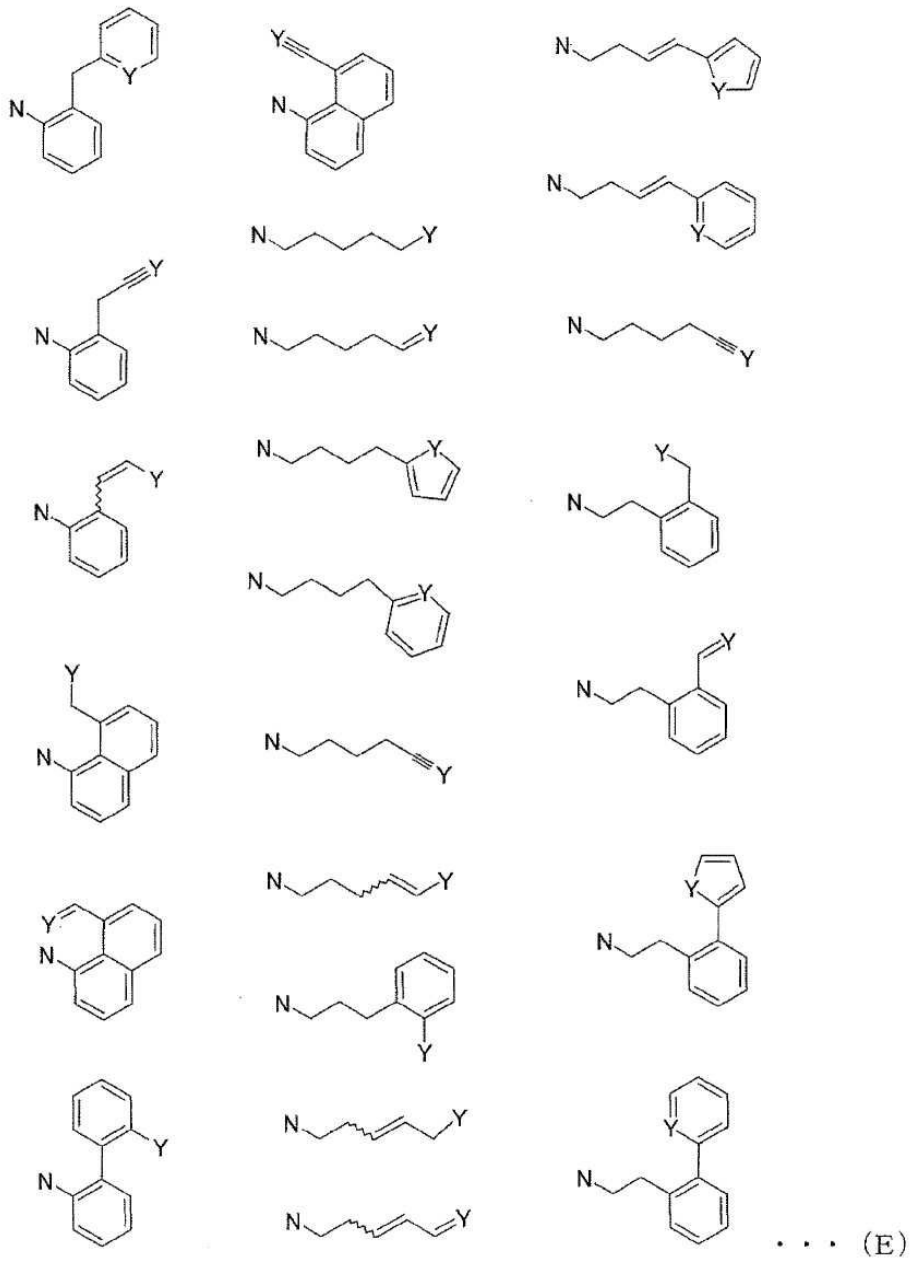
[0247] 한편, 하기 구체예에 있어서, 탄소·탄소 이중 결합에 접합되는 파선은, 시스체 또는 트랜스체를 의미한다.



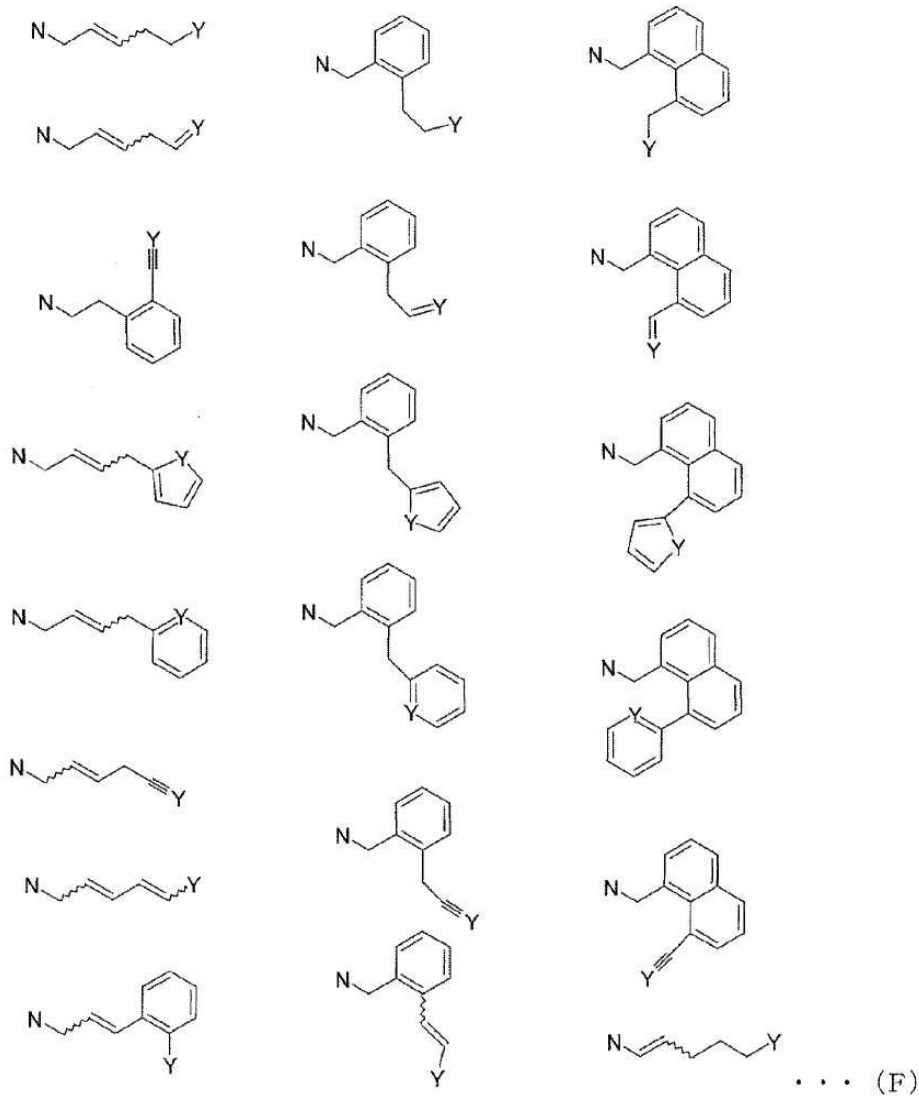
[0248]



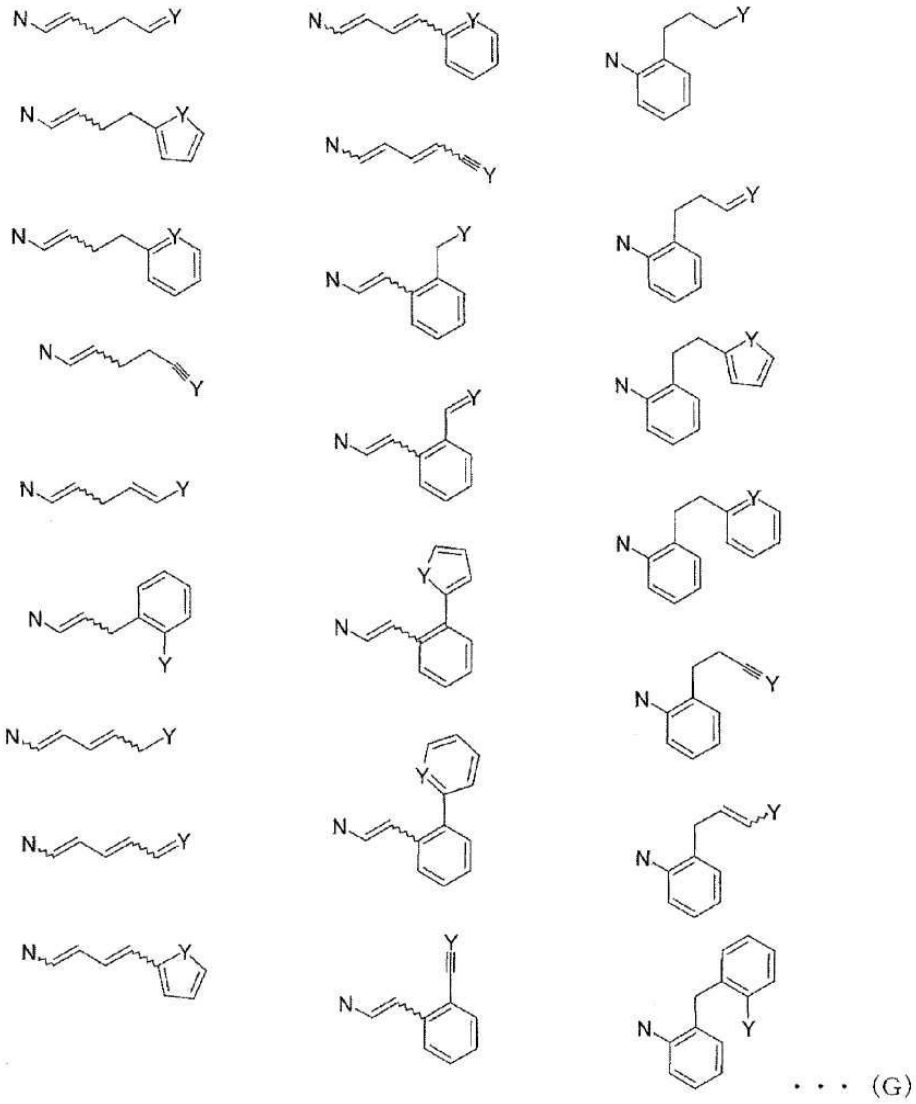
[0249]



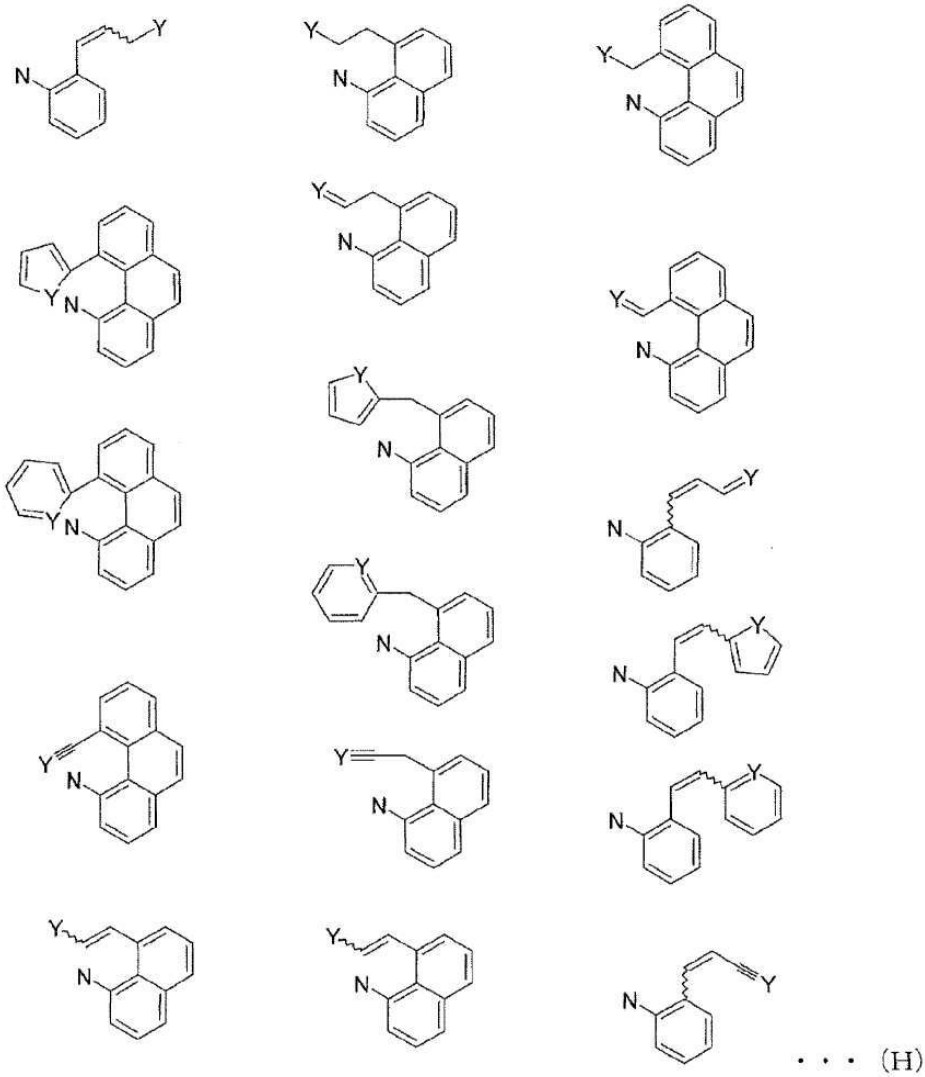
[0250]



[0251]



[0252]

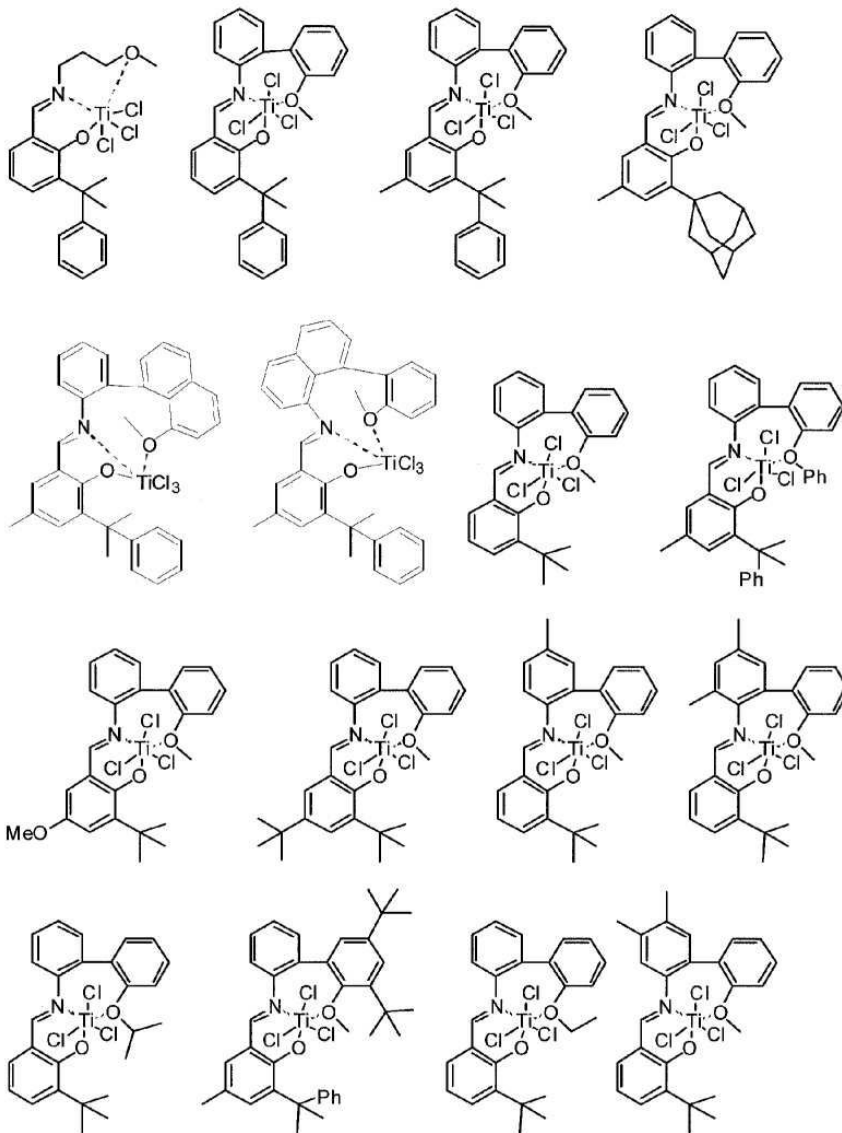


[0253]

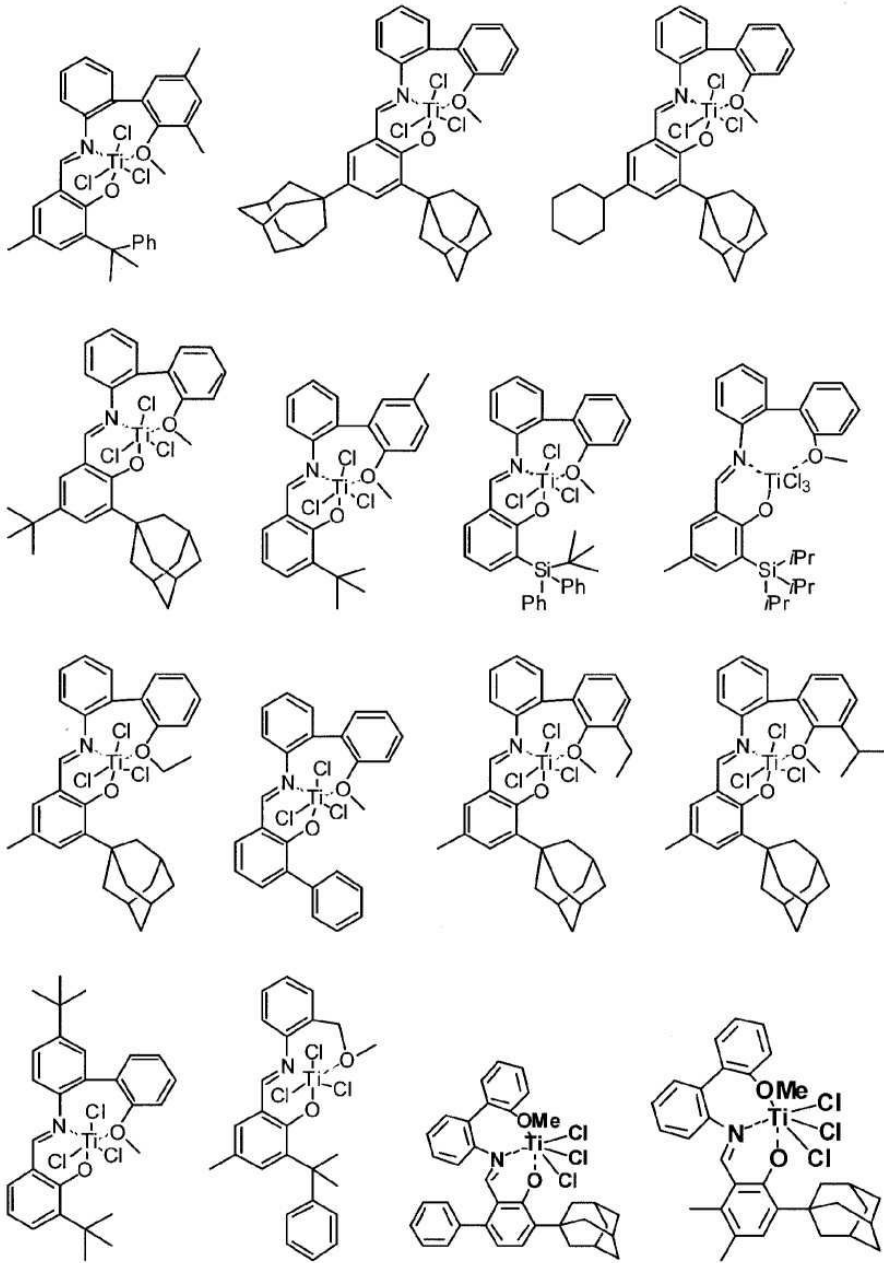
[0254]

상기 화학식(1) 중, Y와 Z를 잇는 결합은 이중 결합 또는 삼중 결합이어도 되고, Y와 R¹을 잇는 결합은 이중 결합 또는 삼중 결합이어도 된다. 또한, 화학식(1) 중, 점선 표시는 배위 결합을 나타낸다.

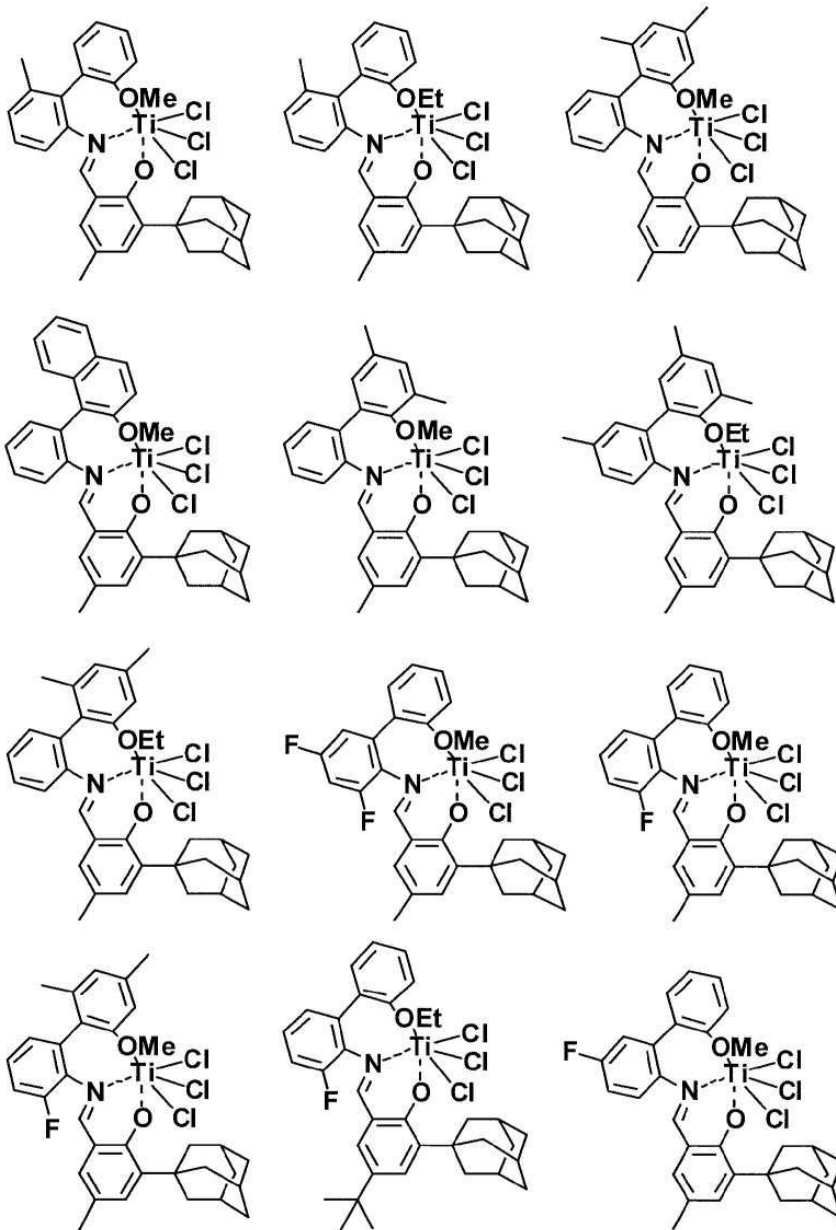
[0255] 상기 화학식(1)로 표시되는 화합물로서는, 예컨대, 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



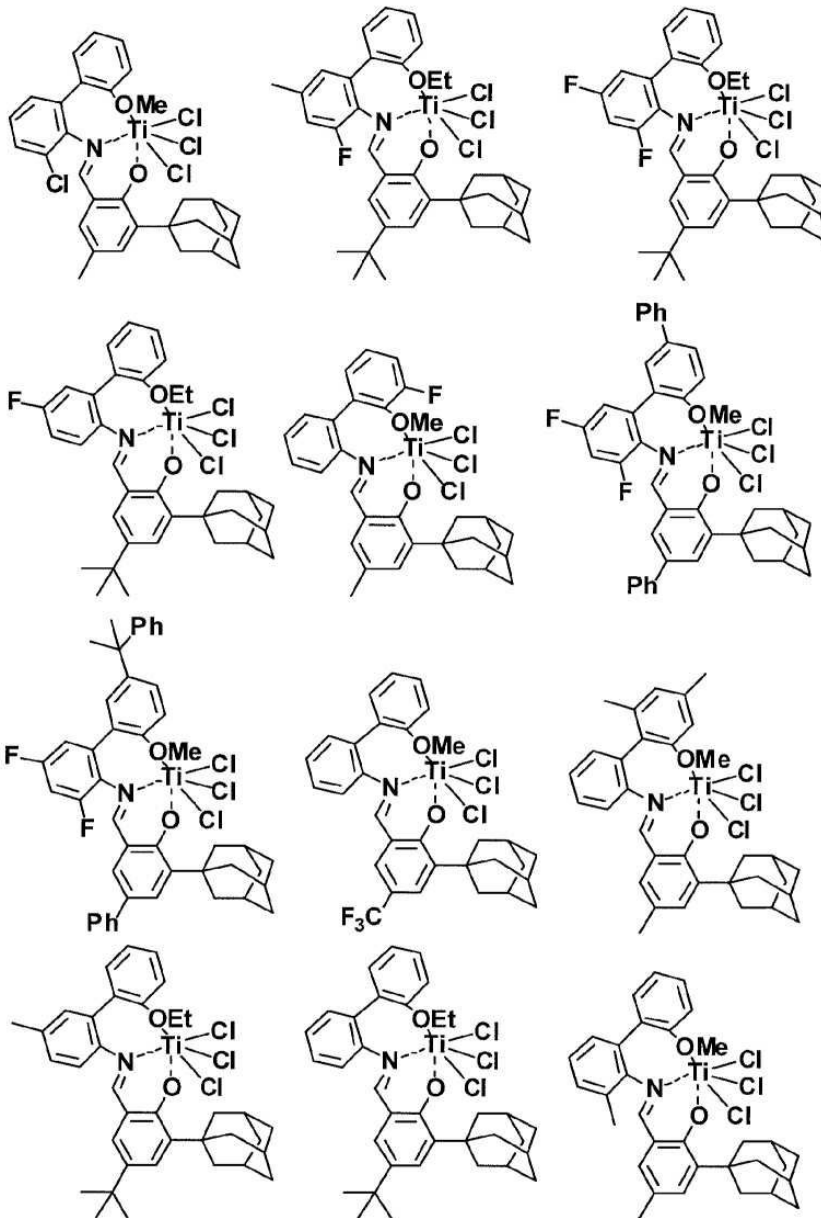
[0256]



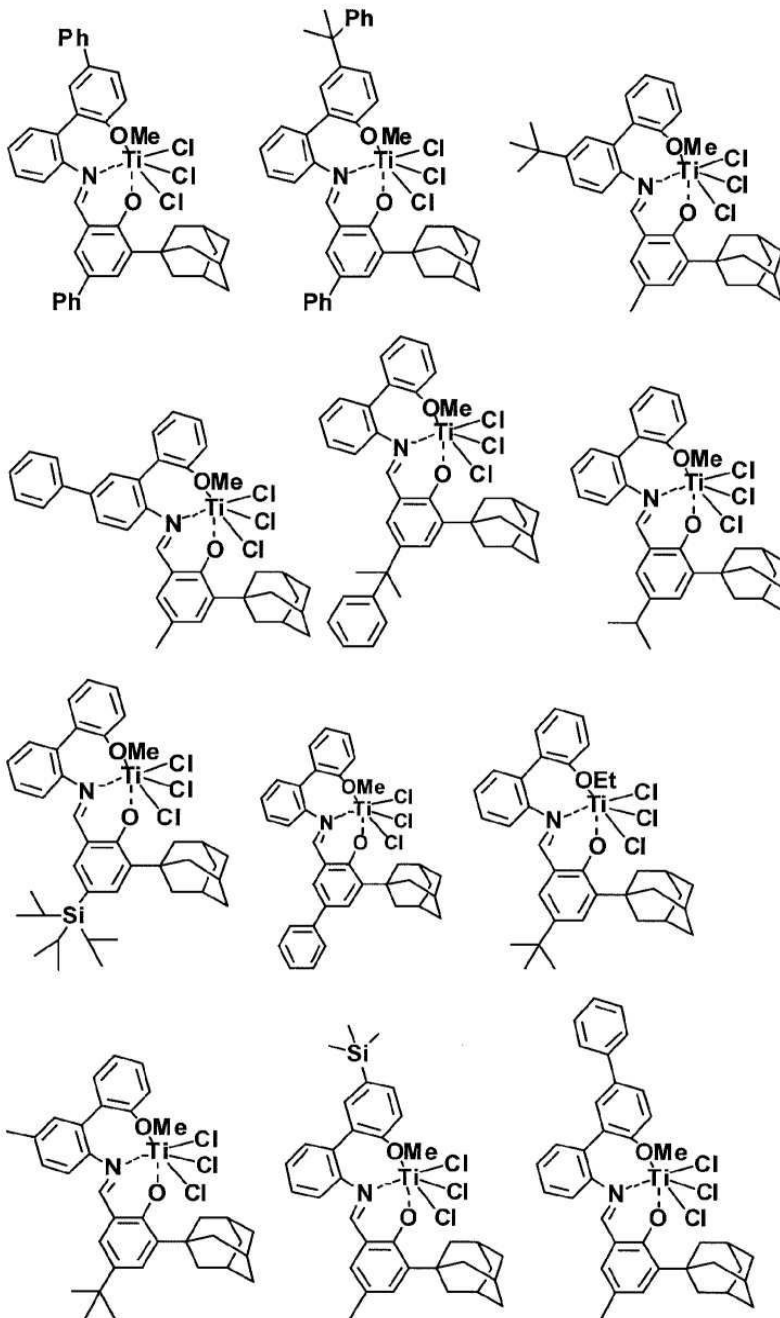
[0257]



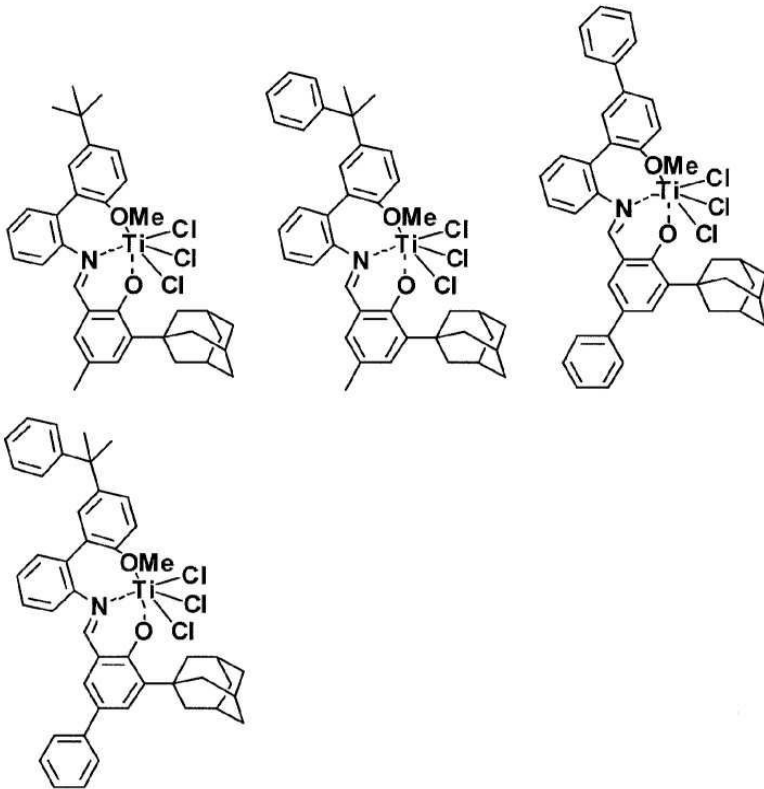
[0258]



[0259]



[0260]



[0261]

[0262] <올레핀 다량화용 촉매(III)의 조제 방법>

[0263] 본 발명에 따른 올레핀 다량화용 촉매(III)은, 상기 예비 접촉 고체 촉매 성분(II)와 상기 (D) 전이 금속 화합물을 접촉시키는 것에 의해 조제할 수 있다.

[0264] 올레핀 다량화용 촉매의 조제 시에는 용매를 이용해도 된다. 이용되는 용매로서는, 상기 예비 접촉 고체 촉매 성분(II) 및 (D) 전이 금속 화합물에 불활성인 유기 화합물이 바람직하고, 예컨대, 프로페인, 뷰테인, 헥세인, 헵테인, 옥테인, 데케인, 도데케인, 등유 등의 지방족 탄화수소; 사이클로펜테인, 사이클로헥세인, 메틸사이클로펜테인 등의 지환족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소; 에틸렌클로라이드, 클로로벤젠, 다이클로로메테인 등의 할로젠화 탄화수소 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0265] 올레핀 다량화용 촉매(III)를 조제할 때에는, (D) 전이 금속 화합물은, 전이 금속 원자 환산으로, 고체상 담체 (A) 1g당, 통상 0.005~0.5밀리몰, 바람직하게는 0.01~0.2밀리몰의 양으로 이용된다. 또한, (B) 성분인 (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물 및 필요에 따라 이용되는 (b-1) 유기 알루미늄 화합물 중의 알루미늄 원자(A1(B))와 (D) 전이 금속 화합물 중의 전이 금속 원자(M)의 몰비(A1(B)/M)는, 통상 10~2000, 바람직하게는 100~1000이다.

[0266] (D) 전이 금속 화합물의 사용량이, 고체상 담체(A) 1g당, 0.005밀리몰보다 적으면, 촉매의 활성이 불충분해져 경제적으로 불리해지기 때문에 바람직하지 않다. 한편, (D) 전이 금속 화합물의 사용량이, 고체상 담체(A) 1g당, 0.5밀리몰보다 과잉이면, 전이 금속 원자당 촉매 활성이 저하될 뿐만 아니라, α-올레핀의 제조 프로세스 중에서 부생하는 중합체 성분의 입자 성상이 중공화되어, 당해 입자의 분리 및 건조 프로세스에 악영향을 미치기 때문에 바람직하지 않다.

[0267] 또한, A1(B)/M이 10보다 작으면, 전이 금속 원자당 촉매 활성이 저하될 뿐만 아니라, α-올레핀의 제조 프로세스 중에서 부생하는 중합체 성분의 입자 성상이 중공화되어, 당해 입자의 분리 및 건조 프로세스에 악영향을 미치기 때문에 바람직하지 않다. 한편, A1(B)/M이 2000보다 크면, 촉매의 활성이 불충분해져 경제적으로 불리해지기 때문에 바람직하지 않다.

[0268] 상기 각 성분을 접촉시킬 때의 온도는, 통상 -50~150℃, 바람직하게는 -20~120℃이며, 접촉 시간은 1~1000분간, 바람직하게는 5~600분간이다.

[0269] 이와 같이 하여 얻어지는 올레핀 다량화용 촉매(III)은, 고체상 담체(A) 1g당, (B) (b-2) 유기 알루미늄 옥시

화합물 및 필요에 따라 이용되는 (b-1) 유기 알루미늄 화합물이 알루미늄 원자 환산으로, 통상 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ 몰, 바람직하게는 $2 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$ 몰의 양으로 담지된다. (C) 성분으로서 (c-1)을 이용하는 경우, (c-1)은 통상 $10^{-8} \sim 2 \times 10^{-1}$ 몰, 바람직하게는 $2 \times 10^{-8} \sim 10^{-2}$ 몰의 양으로 담지된다. (C) 성분으로서 (c-2)를 이용하는 경우, (c-2)는 통상 $10^{-8} \sim 3 \times 10^{-1}$ 몰, 바람직하게는 $2 \times 10^{-8} \sim 1.5 \times 10^{-2}$ 몰의 양으로 담지된다. (C) 성분으로서 (c-3)을 이용하는 경우, (c-3)은 통상 $2 \times 10^{-8} \sim 10^{-1}$ 몰, 바람직하게는 $2 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-7}$ 몰의 양으로 담지된다. (D) 전이 금속 화합물은, 전이 금속 원자 환산으로, 통상 0.005~0.5밀리몰, 바람직하게는 0.01~0.2밀리몰의 양으로 담지된다.

[0270] <(E) 유기 화합물>

[0271] 본 발명에 있어서 올레핀 다량화용 촉매(III)은, 필요에 따라 추가로, 하기 (E) 유기 화합물을 포함할 수도 있다.

[0272] 본 발명에 있어서 (E) 유기 화합물은, 필요에 따라, 올레핀 다량화의 성능을 향상시킬 목적으로 사용된다. 이와 같은 (E) 유기 화합물로서는, 예컨대, 알코올류, 페놀성 화합물, 카복실산, 인 화합물 및 설폰산염 등을 들 수 있다.

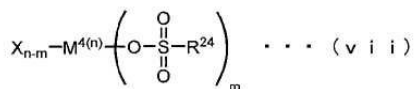
[0273] 알코올류 및 페놀성 화합물로서는, 예컨대, $R^{22}-OH$ (여기에서, R^{22} 는 탄소 원자수 1~50의 탄화수소기, 또는 탄소 원자수 1~50의 할로젠화 탄화수소기를 나타낸다.)로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 상기 알코올류로서는, R^{22} 가 할로젠화 탄화수소인 것이 바람직하다. 상기 페놀성 화합물로서는, 하이드록실기의 α , α' -위치가 탄소 원자수 1~20의 탄화수소로 치환된 것이 바람직하다.

[0274] 카복실산으로서, 예컨대, $R^{23}-COOH$ (여기에서, R^{23} 은 탄소 원자수 1~50의 탄화수소기, 또는 탄소 원자수 1~50의 할로젠화 탄화수소기를 나타내며, 바람직하게는 탄소 원자수 1~50의 할로젠화 탄화수소기를 나타낸다.)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0275] 인 화합물로서는, 예컨대, P-O-H 결합을 갖는 인산류, P-OR, P=O 결합을 갖는 포스페이트, 포스핀옥사이드 화합물 등을 들 수 있다.

[0276] 설폰산염으로서, 예컨대, 하기 화학식(vii)로 표시되는 염을 들 수 있다.

[0277] [화학식(vii)]



[0278]

[0279] 화학식(vii) 중, M^4 는 주기율표 제1~14족으로부터 선택되는 원자이다. R^{24} 는 수소, 탄소 원자수 1~20의 탄화수소기, 또는 탄소 원자수 1~20의 할로젠화 탄화수소기이다. X는 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소 원자수가 1~20인 탄화수소기, 또는 탄소 원자수가 1~20인 할로젠화 탄화수소기이다. m은 1~7의 정수이고, n은 M의 가수이며, $1 \leq n \leq 7$ 이다.

[0280] (E) 유기 화합물의 사용법은 임의로 선택되지만, 이하와 같은 방법이 예시된다.

[0281] (1) (B) (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물 및 필요에 따라 이용되는 (b-1) 유기 알루미늄 화합물과 (E) 유기 화합물을 임의의 순서로 고체상 담체(A)에 담지하는 방법.

[0282] (2) 고체 촉매 성분(I)과, (C) (c-1) 유기 금속 화합물, (c-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물 및 (c-3) (D) 전이 금속 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물과 (E) 유기 화합물을 임의의 순서로 접촉시키는 방법.

[0283] (3) 예비 접촉 고체 촉매 성분(II)와 (D) 전이 금속 화합물과 (E) 유기 화합물을 임의의 순서로 접촉시키는 방법.

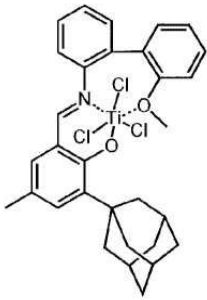
[0284] (E) 유기 화합물은, (B) 성분으로서, (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물을 이용하는 경우, (E) 유기 화합물과 (b-2) 중의 알루미늄 원자의 몰비 [(E)/(b-2)]가 통상 0.001~2, 바람직하게는 0.005~1이 되는 양으로 이용된

다. 또한 (B) 성분으로서, 추가로 (b-1) 유기 알루미늄 화합물을 병용하는 경우, (b-1)은, 몰비 [(E)/(b-1)]가 통상 0.01~10, 바람직하게는 0.1~5가 되는 양으로 이용된다.

- [0285] 본 발명의 올레핀 다량화용 촉매(III)은, 올레핀의 다량화에 적합하게 이용할 수 있다. 다량화하는 올레핀으로서, 예컨대, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센 등의 α -올레핀; 2-부텐, 사이클로펜텐, 사이클로헥센, 노보넨 등의 내부 올레핀; 바이닐사이클로헥센, 스타이렌 등의 그 밖의 올레핀 결합을 갖는 바이닐 화합물 등을 들 수 있다. 이들 올레핀 중에서도, 에틸렌이 특히 바람직하다.
- [0286] 상기 올레핀을 다량화하는 경우에는, 1종 단독으로 다량화해도 되고, 2종 이상의 올레핀을 조합하여, 공(共)다량화시켜도 된다.
- [0287] 이하, 상기 올레핀 다량화용 촉매(III)의 존재 하에서, 올레핀의 다량화 반응을 행하는 올레핀 다량체의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0288] [올레핀 다량체의 제조 방법]
- [0289] 본 발명에 따른 올레핀 다량체의 제조 방법은, 전술한 올레핀 다량화용 촉매(III)의 존재 하에, 올레핀의 다량화 반응, 바람직하게는 삼량화 반응 또는 사량화 반응을 하는 것에 의해 행해진다. 바람직하게는 올레핀으로서 에틸렌을 이용한 에틸렌의 다량화 반응이며, 특히 바람직하게는 에틸렌의 삼량화에 의해 1-헥센을 제조하는 방법, 에틸렌의 사량화에 의해 1-옥텐을 제조하는 방법이다.
- [0290] 본 발명에서, 다량화 반응은 용해 반응, 현탁 반응 등의 액상 반응법 또는 기상 반응법의 어느 것에 있어서도 실시할 수 있다.
- [0291] 액상 반응법에 있어서는, 상기 올레핀 다량화용 촉매(III) 및 올레핀분에 불활성인 유기 화합물을 용매로서 이용한다. 이용되는 유기 화합물로서는, 예컨대, 프로페인, 뷰테인, 아이소뷰테인, 펜테인, 아이소펜테인, 헥세인, 헵테인, 옥테인, 데케인, 도데케인 및 등유 등의 지방족 탄화수소; 사이클로펜테인, 사이클로헥세인 및 메틸사이클로펜테인 등의 지환족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 트라이메틸벤젠 및 테트라린 등의 방향족 탄화수소; 에틸렌클로라이드, 클로로벤젠 및 다이클로로메테인 등의 할로젠화 탄화수소, 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 이들 유기 화합물 중, 펜테인, n-헥세인 및 n-헵테인이 특히 바람직하다.
- [0292] 이와 같은 올레핀 다량화용 촉매를 이용한 올레핀 다량화의 반응은, 필요에 따라 (F) 유기 알루미늄 화합물을 이용할 수 있다. (F) 유기 알루미늄 화합물에 속하는 화합물로서는, 전술한 (b-1) 유기 알루미늄 화합물과 마찬가지로의 것을 예시할 수 있다. 이들 중, 트라이알킬알루미늄이 바람직하고, 트리아이소부틸알루미늄이 특히 바람직하다.
- [0293] 이와 같은 올레핀 다량화용 촉매를 이용한 올레핀 다량화의 반응은, 필요에 따라 (G) 유기 화합물을 이용할 수 있다. (G) 유기 화합물에 속하는 화합물로서는, 전술한 (E) 유기 화합물과 마찬가지로의 것을 예시할 수 있다.
- [0294] 다량화 반응 시, 상기 올레핀 다량화용 촉매(III)(이하 간단히 「성분(III)」이라 함)을 반응기에 첨가하는 방법, 각 성분의 사용법, 첨가 방법, 첨가 순서는 임의로 선택되지만, 이하와 같은 방법이 예시된다.
- [0295] (1) 성분(III)만을 반응기에 첨가하는 방법.
- [0296] (2) 성분(III) 및 (F) 유기 알루미늄 화합물을 임의의 순서로 반응기에 첨가하는 방법.
- [0297] (3) 성분(III)과 (F) 유기 알루미늄 화합물을 미리 접촉시킨 촉매를 반응기에 첨가하는 방법.
- [0298] (4) 성분(III) 및 (G) 유기 화합물을 임의의 순서로 반응기에 첨가하는 방법.
- [0299] (5) 성분(III)과 (G) 유기 화합물을 미리 접촉시킨 촉매를 반응기에 첨가하는 방법.
- [0300] (6) 성분(III), (F) 유기 알루미늄 화합물 및 (G) 유기 화합물을 임의의 순서로 반응기에 첨가하는 방법.
- [0301] (7) 성분(III), (F) 유기 알루미늄 화합물 및 (G) 유기 화합물을 미리 임의의 순서로 접촉시킨 촉매를 반응기에 첨가하는 방법.
- [0302] (8) 성분(III)과 (F) 유기 알루미늄 화합물을 미리 접촉시킨 촉매 성분 및 (G) 유기 화합물을 임의의 순서로 반응기에 첨가하는 방법.
- [0303] (9) 성분(III)과 (G) 유기 화합물을 미리 접촉시킨 촉매 성분 및 (F) 유기 알루미늄 화합물을 임의의 순서로 반응기에 첨가하는 방법.

- [0304] (10) (F) 유기 알루미늄 화합물과 (G) 유기 화합물을 미리 접촉시킨 촉매 성분 및 성분(III)을 임의의 순서로 반응기에 첨가하는 방법.
- [0305] 상기와 같은 올레핀 다량화용 촉매를 이용하여, 올레핀을 다량화하는 것에 의해 올레핀 다량체를 제조, 바람직하게는 에틸렌의 삼량화에 의해 1-헥센의 제조 또는 에틸렌의 사량화에 의해 1-옥텐의 제조를 행하는 경우에는, (D) 전이 금속 화합물은, 반응 용적 1리터당, 통상 $10^{-12} \sim 10^{-2}$ 몰, 바람직하게는 $10^{-10} \sim 10^{-3}$ 몰이 되는 양으로 이용된다. 본 발명에서는, (D) 전이 금속 화합물을 비교적 얇은 농도로 이용한 경우이더라도, 높은 다량화 활성으로 올레핀 다량체를 얻을 수 있다.
- [0306] 상기 (F) 유기 알루미늄 화합물은, (D) 전이 금속 화합물에 대하여, (F) 유기 알루미늄 화합물 중의 알루미늄 원자(Al(F))와 (D) 전이 금속 화합물 중의 전이 금속 원자(M)의 몰비(Al(F)/M)가 통상 0.01~1000, 바람직하게는 0.05~500이 되는 양으로 이용된다.
- [0307] (G) 유기 화합물은, (B) 성분으로서, (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물을 이용하는 경우, (G) 유기 화합물과 (b-2) 중의 알루미늄 원자의 몰비 [(G)/(b-2)] 가 통상 0.001~2, 바람직하게는 0.005~1이 되는 양으로 이용된다. 또한 (B) 성분으로서, 추가로 (b-1) 유기 알루미늄 화합물을 병용하는 경우, (b-1)은, 몰비 [(G)/(b-1)] 가 통상 0.01~10, 바람직하게는 0.1~5가 되는 양으로 이용된다.
- [0308] 이와 같은 올레핀 다량화용 촉매를 이용한 올레핀 다량화의 반응 온도는, 통상 $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $0 \sim 170^{\circ}\text{C}$ 의 범위이다. 반응 압력은, 통상 상압~10MPa, 바람직하게는 상압~5MPa의 조건이다. 또한 올레핀 다량화 반응은, 회분식, 반연속식, 연속식의 어느 방법으로 행해도 된다.
- [0309] 이와 같은 올레핀 다량화용 촉매를 이용한 올레핀 다량화의 반응은 대전 방지제를 첨가하여 행해도 된다. 대전 방지제로서는 폴리프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜디스테아레이트, 에틸렌다이아민-PEG-PPG-블록 코폴리머, 스테아릴다이에탄올아민, 라우릴다이에탄올아민, 알킬다이에탄올아마이드, 폴리옥시알킬렌(예컨대, 폴리에틸렌글리콜·폴리프로필렌글리콜·폴리에틸렌글리콜 블록 공중합체(PEG-PPG-PEG)) 등이 바람직하고, 특히 폴리옥시알킬렌(PEG-PPG-PEG)이 바람직하다. 이들 대전 방지제는 (D) 전이 금속 화합물 중의 전이 금속 원자(M)의 몰당에 대한 질량(g)의 비(g/mol)가 통상 100~10000, 바람직하게는 100~1000이 되는 양으로 이용된다.
- [0310] 또한 올레핀 다량화 반응은, 수소를 첨가하여 행해도 된다. 반응 시의 수소의 압력은 통상 0.01MPa~5MPa, 바람직하게는 0.01MPa~1MPa의 조건이다.
- [0311] **실시예**
- [0312] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0313] 한편, 반응 생성물의 수량(收量) 및 1-헥센(1-옥텐, 데센류)의 선택률은, 가스 크로마토그래피(시마즈 GC-14A, J&W Scientific DB-5 컬럼)를 이용하여 분석했다.
- [0314] [촉매 활성]
- [0315] 단위 시간당으로 얻어진 반응 생성물의 질량을, 다량화에 사용한 전이 금속 촉매 성분 중의 전이 금속 원자량(밀리몰)으로 나누어 구했다.
- [0316] [1-헥센(1-옥텐, 데센류)의 선택률]
- [0317] 이하의 식에 따라서 1-헥센(1-옥텐, 데센류)의 선택률을 구했다.
- [0318] $S(\%) = W_p/W_r \times 100$
- [0319] S(%): 1-헥센의 선택률(중량 분율)
- [0320] W_r(중량): 반응에 의해 생성한 탄소 원자수가 4 이상으로 이루어지는 생성물의 합계 중량
- [0321] W_p(중량): 반응에 의해 생성된 1-헥센의 중량
- [0322] 한편, 1-옥텐, 데센류의 선택률은 상기 방법에 준하여 구했다.
- [0323] [밀도]
- [0324] 부생된 폴리에틸렌 입자의 탭(tap) 밀도(g/cm³)는, 이하와 같이 측정했다.

- [0325] 부생된 폴리에틸렌 입자 약 200mg을 1mL 플라스틱제 메스 실린더(최소 눈금 단위 0.01mL)에 넣어 질량을 측정했다. 그 후, 스톤(stone) 테이블 상에서, 손으로 탭 속도 약 250회/분, 낙하 높이 약 3mm에서 탭했다. 수십회 탭할 때마다 벌크 체적을 읽어내고, 연속하여 읽어낸 벌크 체적의 체적 변화가 0.01mL 이하가 될 때까지 탭하여 최종 탭 체적을 읽어냈다. 탭 밀도(g/cm^3)는 앞서 측정한 부생된 폴리에틸렌 입자의 질량을 최종 탭 체적으로 나누어 구했다.
- [0326] [휘발분]
- [0327] 부생된 폴리에틸렌 입자 중의 휘발분 VM(wt%)은, 부생된 폴리에틸렌 입자를 반응액으로부터 여과 분별한 직후의 질량 W1을 측정 후, 80°C에서 1시간 감압 건조해서 재차 질량 W2를 측정하여, 이하의 식에 따라서 구했다.
- [0328] $VM(\%) = (W1-W2)/W1 \times 100$
- [0329] [에틸렌 중합체 관찰 방법]
- [0330] 주사 전자 현미경(니혼텐시 JSM-6510LV)으로 부생된 폴리에틸렌 입자를 관찰하여, 고체 촉매 성분과의 형상을 비교하는 것에 의해 중공화의 유무를 판정했다.
- [0331] 이하에 본 발명의 올레핀 다량화용 촉매의 조제 방법 및 에틸렌 다량화의 구체적인 실시예 및 비교예를 나타낸다.
- [0332] [실시예 1]
- [0333] (고체 촉매 성분(I-1)의 조제)
- [0334] 평균 입자경 $50\mu\text{m}$ 의 실리카(상품명: M. S. GEL, AGC 에스아이테크사제) 8.0kg을 톨루엔 82.0L에 분산시키고, 50°C로 승온시켰다. 이 슬러리에 트리아이소부틸알루미늄 톨루엔 용액(도소·파인켄사제; Al 농도 2.1중량%) 3.4kg을 톨루엔 3.0L로 희석한 용액을 질소 분위기 하, 교반하면서 첨가하고, 이어서 폴리메틸알루미늄옥세인의 톨루엔 용액(도소·파인켄사제; Al 농도 9.1중량%) 23.5L를 톨루엔 23.5L로 희석한 용액을 40분에 걸쳐 첨가했다. 그 동안, 반응 혼합물의 온도는 50~53°C로 유지했다. 적하 종료 후, 온도를 유지하면서 추가로 30분간 교반한 후, 45분에 걸쳐 95°C로 승온시켰다. 반응 혼합물의 온도를 95~100°C에서 4시간 유지한 후, 60°C까지 강온시키고, 교반을 정지했다. 입자가 침강한 후, 덩 노즐로부터 상징(上澄)의 톨루엔을 73L 발출했다. 톨루엔을 95L 첨가하고, 30분 교반한 후, 재차, 교반을 정지하여 정지한 후, 덩 노즐로부터 상징의 톨루엔을 95L 발출했다. 이 세정 조작을 60°C에서 2회, 상온에서 2회 행한 후, 톨루엔 33L를 첨가하여, 슬러리 농도를 126g/L로 조정된 고체 촉매 성분(I-1)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.
- [0335] (예비 접촉 고체 촉매 성분(II-1)의 조제)
- [0336] 상기 고체 촉매 성분(I-1)의 톨루엔 슬러리 30mL를 정지하여 상징의 톨루엔을 17.1mL 발출한 후에, 교반하면서 슬러리 10mL를 채취하여, 충분히 질소 치환된 50mL 플라스크에 장입했다. 폴리메틸알루미늄옥세인의 톨루엔 용액(도소·파인켄사제; Al 농도 9.0중량%) 0.11mL를 톨루엔 6.29mL로 희석한 용액을 첨가하고, 상온에서 3시간 교반하여 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-1)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.
- [0337] (올레핀 다량화용 촉매(III-1)의 조제)
- [0338] 상기 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-1)의 톨루엔 슬러리에 대하여, 이하에 나타내는 특허문헌 4에 기재된 타이타늄 화합물 9의 톨루엔 용액(농도 2.5mmol/L)을 12.9mL 첨가하여, 상온에서 3시간 교반했다. 교반을 정지하여, 입자가 침강한 후, 상징의 톨루엔을 10mL 발출했다. 톨루엔을 35mL 첨가하여 10분간 교반하고, 교반을 정지하여 정지한 후, 덩 노즐로부터 상징의 톨루엔을 35mL 발출했다. 톨루엔을 30mL 첨가하여 10분간 교반하고, 교반을 정지하여 정지한 후, 덩 노즐로부터 상징의 톨루엔을 30mL 발출했다. 이 세정 조작을 2회 반복한 후, 톨루엔을 10mL 첨가하여, 슬러리 농도를 87g/L로 조정된 올레핀 다량화용 촉매(III-1)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.



화합물 9

- [0339]
- [0340] (다량화 반응)
- [0341] 충분히 질소 치환된 내용적 500mL의 오토클레이브에, 트리아이소부틸알루미늄(1.0M 톨루엔 용액)을 알루미늄 원자 환산으로 0.05mmol 가한 n-헵테인 150mL를 넣고, 교반했다. 이어서 아테카 플루로닉 L-71(ADEKA사제)의 톨루엔 용액(농도 6g/L)을 1mL 첨가했다. 상기 올레핀 다량화용 촉매(III-1)의 톨루엔 슬러리 0.455mL를 톨루엔 4mL로 희석한 톨루엔 슬러리를 반응기에 가하고, 계속해서 에틸렌(분압 4.0MPa-G)으로 가압하여 반응을 개시했다. 동일 압력에서 에틸렌을 공급하면서 45~52℃에서 60분간 반응시킨 후, 소량의 메탄올을 첨가하는 것에 의해 반응을 정지했다. 반응 종료 후, 0.1 규정 염산수 및 순수로 반응액을 세정하고, 감압 하에 액체 질소 트랩을 이용하여 저비점 성분(탄소 원자수 10 이하)을 고비점 성분 및 폴리에틸렌으로부터 분리하고, 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석을 행했다. 생성물 중 1-헥센의 선택률은 87%였다. 그 밖의 생성물로서 데센류의 선택률은 12%, 폴리에틸렌의 선택률은 1.0%이며, 이들 생성물량 합계로부터 산출한 촉매 활성은 74kg-생성물/(mmol-Ti·h)였다(각 생성물의 선택률을 소수점 1 자리수까지 나타내면, 1-헥센의 선택률은 86.7%, 데센류의 선택률은 12.3%, 폴리에틸렌의 선택률은 1.0%이다). 폴리에틸렌 입자의 휘발분은 21%, 탭 밀도는 0.50g/mL였다.
- [0342] 도 1에 고체 촉매 성분(I-1)의 전자 현미경 사진(200배)을, 도 2에 부생 폴리에틸렌 입자의 전자 현미경 사진(200배)을 나타낸다. 부생 폴리에틸렌 입자는 고체 촉매 성분(I-1)의 형상을 유지하고 있기 때문에, 중공화가 일어나고 있지 않다는 것을 알 수 있다.
- [0343] [실시예 2]
- [0344] (예비 접촉 고체 촉매 성분(II-2)의 조제)
- [0345] 실시예 1의 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-1)의 조제에 있어서, 폴리메틸알루미늄옥세인의 톨루엔 용액(도소·파인켄사제; Al 농도 9.0중량%) 0.11mL를 톨루엔 6.29mL로 희석한 용액 대신에, 폴리메틸알루미늄옥세인의 톨루엔 용액(도소·파인켄사제; Al 농도 9.0중량%) 0.21mL를 톨루엔 6.19mL로 희석한 용액을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-2)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.
- [0346] (올레핀 다량화용 촉매(III-2)의 조제)
- [0347] 실시예 1의 올레핀 다량화용 촉매(III-1)의 조제에 있어서, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-1)의 톨루엔 슬러리 대신에, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-2)의 톨루엔 슬러리를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 올레핀 다량화용 촉매(III-2)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.
- [0348] (다량화 반응)
- [0349] 실시예 1의 다량화 반응에 있어서, 올레핀 다량화용 촉매(III-1)의 톨루엔 슬러리 대신에, 올레핀 다량화용 촉매(III-2)의 톨루엔 슬러리를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 다량화 반응을 행했다. 반응 종료 후, 0.1 규정 염산수 및 순수로 반응액을 세정하고, 감압 하에 액체 질소 트랩을 이용하여 저비점 성분(탄소 원자수 10 이하)을 고비점 성분 및 폴리에틸렌으로부터 분리하고, 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석을 행했다. 생성물 중 1-헥센의 선택률은 86%였다. 그 밖의 생성물로서 데센류의 선택률은 13%, 폴리에틸렌의 선택률은 1.2%이며, 이들 생성물량 합계로부터 산출한 촉매 활성은 70kg-생성물/(mmol-Ti·h)였다(각 생성물의 선택률을 소수점 1 자리수까지 나타내면, 1-헥센의 선택률은 86.1%, 데센류의 선택률은 12.7%, 폴리에틸렌의 선택률은 1.2%이다). 폴리에틸렌 입자의 휘발분은 20%, 탭 밀도는 0.54g/mL이고, 중공화는 보이지 않았다.
- [0350] [실시예 3]
- [0351] (예비 접촉 고체 촉매 성분(II-3)의 조제)

- [0352] 실시예 1의 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-1)의 조제에 있어서, 폴리메틸알루미늄옥세인의 톨루엔 용액(도소·파인캡사제; Al 농도 9.0중량%) 0.11mL를 톨루엔 6.29mL로 희석한 용액 대신에, 폴리메틸알루미늄옥세인의 톨루엔 용액(도소·파인캡사제; Al 농도 9.0중량%) 0.32mL를 톨루엔 6.08mL로 희석한 용액을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-3)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.
- [0353] (올레핀 다량화용 촉매(III-3)의 조제)
- [0354] 실시예 1의 올레핀 다량화용 촉매(III-1)의 조제에 있어서, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-1)의 톨루엔 슬러리 대신에, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-3)의 톨루엔 슬러리를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 올레핀 다량화용 촉매(III-3)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.
- [0355] (다량화 반응)
- [0356] 실시예 1의 다량화 반응에 있어서, 올레핀 다량화용 촉매(III-1)의 톨루엔 슬러리 대신에, 올레핀 다량화용 촉매(III-3)의 톨루엔 슬러리를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 다량화 반응을 행했다. 반응 종료 후, 0.1 규정 염산수 및 순수로 반응액을 세정하고, 감압 하에 액체 질소 트랩을 이용하여 저비점 성분(탄소 원자수 10 이하)을 고비점 성분 및 폴리에틸렌으로부터 분리하고, 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석을 행했다. 생성물 중 1-헥센의 선택률은 87%였다. 그 밖의 생성물로서 데센류의 선택률은 13%, 폴리에틸렌의 선택률은 1.0%이며, 이들 생성물량 합계로부터 산출한 촉매 활성은 69kg-생성물/(mmol-Ti·h)였다(각 생성물의 선택률을 소수점 1 자리수까지 나타내면, 1-헥센의 선택률은 86.5%, 데센류의 선택률은 12.5%, 폴리에틸렌의 선택률은 1.0%이다). 폴리에틸렌 입자의 휘발분은 24%, 탭 밀도는 0.51g/mL이고, 중공화는 보이지 않았다.
- [0357] [비교예 1]
- [0358] (예비 접촉 고체 촉매 성분(II-비1)의 조제)
- [0359] 실시예 1의 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-1)의 조제에 있어서, 폴리메틸알루미늄옥세인의 톨루엔 용액(도소·파인캡사제; Al 농도 9.0중량%) 0.11mL를 톨루엔 6.29mL로 희석한 용액 대신에, 톨루엔 6.4mL를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-비1)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.
- [0360] (올레핀 다량화용 촉매(III-비1)의 조제)
- [0361] 실시예 1의 올레핀 다량화용 촉매(III-1)의 조제에 있어서, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-1)의 톨루엔 슬러리 대신에, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-비1)의 톨루엔 슬러리를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 올레핀 다량화용 촉매(III-비1)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.
- [0362] (다량화 반응)
- [0363] 실시예 1의 다량화 반응에 있어서, 올레핀 다량화용 촉매(III-1)의 톨루엔 슬러리 대신에, 올레핀 다량화용 촉매(III-비1)의 톨루엔 슬러리를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 다량화 반응을 행했다. 반응 종료 후, 0.1 규정 염산수 및 순수로 반응액을 세정하고, 감압 하에 액체 질소 트랩을 이용하여 저비점 성분(탄소 원자수 10 이하)을 고비점 성분 및 폴리에틸렌으로부터 분리하고, 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석을 행했다. 생성물 중 1-헥센의 선택률은 87%였다. 그 밖의 생성물로서 데센류의 선택률은 12%, 폴리에틸렌의 선택률은 1.1%이며, 이들 생성물량 합계로부터 산출한 촉매 활성은 53kg-생성물/(mmol-Ti·h)였다(각 생성물의 선택률을 소수점 1 자리수까지 나타내면, 1-헥센의 선택률은 86.7%, 데센류의 선택률은 12.2%, 폴리에틸렌의 선택률은 1.1%이다). 폴리에틸렌 입자의 휘발분은 40%, 탭 밀도는 0.36g/mL였다.
- [0364] 도 3에 부생 폴리에틸렌 입자의 전자 현미경 사진(200배)을 나타낸다. 부생 폴리에틸렌 입자는 도 1에 나타내는 고체 촉매 성분(I-1)의 형상과는 크게 달라져 있어, 중공화가 일어났다는 것을 알 수 있다.
- [0365] [실시예 4]
- [0366] (고체 촉매 성분(I-2)의 조제)
- [0367] 평균 입자경 30 μ m의 실리카(상품명: M. S. GEL, AGC 에스아이테크사제) 7.4kg을 톨루엔 86.0L에 분산시키고, 50℃로 승온시켰다. 이 슬러리에 트리아이소부틸알루미늄 톨루엔 용액(도소·파인캡사제; Al 농도 2.1중량%) 2.4kg을 톨루엔 3.7L로 희석한 용액을 질소 분위기 하, 교반하면서 첨가하고, 이어서 폴리메틸알루미늄옥세인의 톨루엔 용액(도소·파인캡사제; Al 농도 9.0중량%) 22.0L를 톨루엔 22.0L로 희석한 용액을 40분에 걸쳐 첨가했다. 그 동안, 반응 혼합물의 온도는 50~53℃로 유지했다. 적하 종료 후, 온도를 유지하면서 추가로 30분간

교반한 후, 45분에 걸쳐 95℃로 승온시켰다. 반응 혼합물의 온도를 95~100℃에서 4시간 유지한 후, 60℃까지 강온시키고, 교반을 정지했다. 입자가 침강한 후, 덩 노즐로부터 상징의 톨루엔을 77L 배출했다. 톨루엔을 90L 첨가하고, 30분간 교반한 후, 재차, 교반을 정지하여 정지한 후, 덩 노즐로부터 상징의 톨루엔을 90L 배출했다. 이 세정 조작을 60℃에서 2회, 상온에서 2회 행한 후, 톨루엔 30L를 첨가하여, 슬러리 농도를 125g/L로 조정된 고체 촉매 성분(I-2)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.

[0368] (예비 접촉 고체 촉매 성분(II-4)의 조제)

[0369] 상기 고체 촉매 성분(I-2)의 톨루엔 슬러리 30mL를 정지하여 상징의 톨루엔을 17.8mL 배출한 후에, 교반하면서 슬러리 10mL를 채취하여, 충분히 질소 치환된 50mL 플라스크에 장입했다. 폴리메틸알루미늄옥세인의 톨루엔 용액(도소·파인켄사제; Al 농도 8.9중량%) 0.11mL를 톨루엔 6.36mL로 희석한 용액을 첨가하고, 상온에서 3시간 교반하여 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-4)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.

[0370] (올레핀 다량화용 촉매(III-4)의 조제)

[0371] 상기 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-4)의 톨루엔 슬러리에 대하여, 상기 특허문헌 4에 기재된 타이타늄 화합물 9의 톨루엔 용액(농도 2.5mmol/L)을 12.9mL 첨가하여, 상온에서 3시간 교반했다. 교반을 정지하여, 입자가 침강한 후, 상징의 톨루엔을 10mL 배출했다. 톨루엔을 35mL 첨가하여 10분간 교반하고, 교반을 정지하여 정지한 후, 덩 노즐로부터 상징의 톨루엔을 35mL 배출했다. 톨루엔을 30mL 첨가하여 10분간 교반하고, 교반을 정지하여 정지한 후, 덩 노즐로부터 상징의 톨루엔을 30mL 배출했다. 이 세정 조작을 2회 반복한 후, 톨루엔을 10mL 첨가하여, 슬러리 농도를 74g/L로 조정된 올레핀 다량화용 촉매(III-4)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.

[0372] (다량화 반응)

[0373] 충분히 질소 치환된 내용적 500mL의 오토클레이브에, 트리아이소부틸알루미늄(1.0M 톨루엔 용액)을 알루미늄 원자 환산으로 0.05mmol 가한 n-헵테인 150mL를 넣고, 교반했다. 이어서 아데카 플루로닉 L-71(ADEKA사제)의 톨루엔 용액(농도 6g/L)을 1mL 첨가했다. 상기 올레핀 다량화용 촉매(III-4)의 톨루엔 슬러리 0.455mL를 톨루엔 4mL로 희석한 톨루엔 슬러리를 반응기에 가하고, 계속해서 에틸렌(분압 4.5MPa-G)으로 가압하여 반응을 개시했다. 동일 압력에서 에틸렌을 공급하면서 45~52℃에서 60분간 반응시킨 후, 소량의 메탄올을 첨가하는 것에 의해 반응을 정지했다. 반응 종료 후, 0.1 규정 염산수 및 순수로 반응액을 세정하고, 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석을 행했다. 생성물 중 1-헥센의 선택률은 86%였다. 그 밖의 생성물로서 데센류의 선택률은 12%, 폴리에틸렌의 선택률은 0.9%이며, 이들 생성물량 합계로부터 산출한 촉매 활성은 130kg-생성물/(mmol-Ti·h)였다(각 생성물의 선택률을 소수점 1 자리수까지 나타내면, 1-헥센의 선택률은 86.3%, 데센류의 선택률은 12.8%, 폴리에틸렌의 선택률은 0.9%이다). 폴리에틸렌 입자의 휘발분은 15%, 탭 밀도는 0.55g/mL이고, 중공화는 보이지 않았다.

[0374] [실시예 5]

[0375] (예비 접촉 고체 촉매 성분(II-5)의 조제)

[0376] 실시예 4의 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-4)의 조제에 있어서, 폴리메틸알루미늄옥세인의 톨루엔 용액(도소·파인켄사제; Al 농도 8.9중량%) 0.11mL를 톨루엔 6.36mL로 희석한 용액 대신에, 폴리메틸알루미늄옥세인의 톨루엔 용액(도소·파인켄사제; Al 농도 8.9중량%) 0.05mL를 톨루엔 6.42mL로 희석한 용액을 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-5)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.

[0377] (올레핀 다량화용 촉매(III-5)의 조제)

[0378] 실시예 4의 올레핀 다량화용 촉매(III-4)의 조제에 있어서, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-4)의 톨루엔 슬러리 대신에, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-5)의 톨루엔 슬러리를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 올레핀 다량화용 촉매(III-5)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.

[0379] (다량화 반응)

[0380] 실시예 4의 다량화 반응에 있어서, 올레핀 다량화용 촉매(III-4)의 톨루엔 슬러리 대신에, 올레핀 다량화용 촉매(III-5)의 톨루엔 슬러리를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 다량화 반응을 행했다. 반응 종료 후, 0.1 규정 염산수 및 순수로 반응액을 세정하고, 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석을 행했다. 생성물 중 1-헥센의 선택률은 86%였다. 그 밖의 생성물로서 데센류의 선택률은 13%, 폴리에틸렌의 선택률은 0.8%이며, 이들 생성물량 합계로부터 산출한 촉매 활성은 121kg-생성물/(mmol-Ti·h)였다(각 생성물의 선택률을 소

수점 1 자리수까지 나타내면, 1-헥센의 선택률은 86.3%, 데센류의 선택률은 12.9%, 폴리에틸렌의 선택률은 0.8%이다). 폴리에틸렌 입자의 휘발분은 24%, 탭 밀도는 0.56g/mL이고, 중공화는 보이지 않았다.

- [0381] [실시에 6]
- [0382] (예비 접촉 고체 촉매 성분(II-6)의 조제)
- [0383] 실시예 4의 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-4)의 조제에 있어서, 폴리메틸알루미늄옥세인의 톨루엔 용액(도소·파인 캄사제; Al 농도 8.9중량%) 0.11mL를 톨루엔 6.36mL로 희석한 용액 대신에, 폴리메틸알루미늄옥세인의 톨루엔 용액(도소·파인캄사제; Al 농도 8.9중량%) 0.22mL를 톨루엔 6.26mL로 희석한 용액을 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-6)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.
- [0384] (올레핀 다량화용 촉매(III-6)의 조제)
- [0385] 실시예 4의 올레핀 다량화용 촉매(III-4)의 조제에 있어서, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-4)의 톨루엔 슬러리 대신에, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-6)의 톨루엔 슬러리를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 올레핀 다량화용 촉매(III-6)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.
- [0386] (다량화 반응)
- [0387] 실시예 4의 다량화 반응에 있어서, 올레핀 다량화용 촉매(III-4)의 톨루엔 슬러리 대신에, 올레핀 다량화용 촉매(III-6)의 톨루엔 슬러리를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 다량화 반응을 행했다. 반응 종료 후, 0.1 규정 염산수 및 순수로 반응액을 세정하고, 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석을 행했다. 생성물 중 1-헥센의 선택률은 87%였다. 그 밖의 생성물로서 데센류의 선택률은 13%, 폴리에틸렌의 선택률은 0.9%이며, 이들 생성물량 합계로부터 산출한 촉매 활성은 132kg-생성물/(mmol-Ti·h)였다(각 생성물의 선택률을 소수점 1 자리수까지 나타내면, 1-헥센의 선택률은 86.6%, 데센류의 선택률은 12.5%, 폴리에틸렌의 선택률은 0.9%이다). 폴리에틸렌 입자의 휘발분은 27%, 탭 밀도는 0.57g/mL이고, 중공화는 보이지 않았다.
- [0388] [비교예 2]
- [0389] (예비 접촉 고체 촉매 성분(II-비2)의 조제)
- [0390] 실시예 4의 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-4)의 조제에 있어서, 폴리메틸알루미늄옥세인의 톨루엔 용액(도소·파인 캄사제; Al 농도 8.9중량%) 0.11mL를 톨루엔 6.36mL로 희석한 용액 대신에, 톨루엔 6.47mL를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-비2)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.
- [0391] (올레핀 다량화용 촉매(III-비2)의 조제)
- [0392] 실시예 4의 올레핀 다량화용 촉매(III-4)의 조제에 있어서, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-4)의 톨루엔 슬러리 대신에, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-비2)의 톨루엔 슬러리를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 올레핀 다량화용 촉매(III-비2)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.
- [0393] (다량화 반응)
- [0394] 실시예 4의 다량화 반응에 있어서, 올레핀 다량화용 촉매(III-4)의 톨루엔 슬러리 대신에, 올레핀 다량화용 촉매(III-비2)의 톨루엔 슬러리를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 다량화 반응을 행했다. 반응 종료 후, 0.1 규정 염산수 및 순수로 반응액을 세정하고, 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석을 행했다. 생성물 중 1-헥센의 선택률은 87%였다. 그 밖의 생성물로서 데센류의 선택률은 12%, 폴리에틸렌의 선택률은 1.0%이며, 이들 생성물량 합계로부터 산출한 촉매 활성은 120kg-생성물/(mmol-Ti·h)였다(각 생성물의 선택률을 소수점 1 자리수까지 나타내면, 1-헥센의 선택률은 86.8%, 데센류의 선택률은 12.2%, 폴리에틸렌의 선택률은 1.0%이다). 폴리에틸렌 입자의 휘발분은 42%, 탭 밀도는 0.38g/mL이고, 중공화가 확인되었다.
- [0395] [실시에 7]
- [0396] (예비 접촉 고체 촉매 성분(II-7)의 조제)
- [0397] 실시예 4의 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-4)의 조제에 있어서, 폴리메틸알루미늄옥세인의 톨루엔 용액(도소·파인 캄사제; Al 농도 8.9중량%) 0.11mL를 톨루엔 6.36mL로 희석한 용액 대신에, 메틸알루미늄옥세인의 헥세인 용액(도소·파인캄사 MMAO-3A; Al 농도 2.13mol/L) 0.16mL를 톨루엔 6.31mL로 희석한 용액을 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-7)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.

- [0398] (올레핀 다량화용 촉매(III-7)의 조제)
- [0399] 실시예 4의 올레핀 다량화용 촉매(III-4)의 조제에 있어서, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-4)의 톨루엔 슬러리 대신에, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-7)의 톨루엔 슬리리를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 올레핀 다량화용 촉매(III-7)의 톨루엔 슬리리를 얻었다.
- [0400] (다량화 반응)
- [0401] 실시예 4의 다량화 반응에 있어서, 올레핀 다량화용 촉매(III-4)의 톨루엔 슬러리 대신에, 올레핀 다량화용 촉매(III-7)의 톨루엔 슬리리를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 다량화 반응을 행했다. 반응 종료 후, 0.1 규정 염산수 및 순수로 반응액을 세정하고, 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석을 행했다. 생성물 중 1-헥센의 선택률은 86%였다. 그 밖의 생성물로서 데센류의 선택률은 13%, 폴리에틸렌의 선택률은 0.8%이며, 이들 생성물량 합계로부터 산출한 촉매 활성은 132kg-생성물/(mmol-Ti · h)였다(각 생성물의 선택률을 소수점 1 자리수까지 나타내면, 1-헥센의 선택률은 86.4%, 데센류의 선택률은 12.8%, 폴리에틸렌의 선택률은 0.8%이다). 폴리에틸렌 입자의 휘발분은 32%, 탭 밀도는 0.53g/mL이고, 중공화는 보이지 않았다.
- [0402] [실시예 8]
- [0403] (예비 접촉 고체 촉매 성분(II-8)의 조제)
- [0404] 실시예 4의 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-4)의 조제에 있어서, 폴리메틸알루미늄옥세인의 톨루엔 용액(도소 · 파인 켐사제; Al 농도 8.9중량%) 0.11mL를 톨루엔 6.36mL로 희석한 용액 대신에, 메틸알루미늄옥세인의 톨루엔 용액(Albemar 1e사제; Al 농도 3.0mol/L) 0.11mL를 톨루엔 6.36mL로 희석한 용액을 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-8)의 톨루엔 슬리리를 얻었다.
- [0405] (올레핀 다량화용 촉매(III-8)의 조제)
- [0406] 실시예 4의 올레핀 다량화용 촉매(III-4)의 조제에 있어서, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-4)의 톨루엔 슬러리 대신에, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-8)의 톨루엔 슬리리를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 올레핀 다량화용 촉매(III-8)의 톨루엔 슬리리를 얻었다.
- [0407] (다량화 반응)
- [0408] 실시예 4의 다량화 반응에 있어서, 올레핀 다량화용 촉매(III-4)의 톨루엔 슬러리 대신에, 올레핀 다량화용 촉매(III-8)의 톨루엔 슬리리를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 다량화 반응을 행했다. 반응 종료 후, 0.1 규정 염산수 및 순수로 반응액을 세정하고, 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석을 행했다. 생성물 중 1-헥센의 선택률은 87%였다. 그 밖의 생성물로서 데센류의 선택률은 13%, 폴리에틸렌의 선택률은 0.8%이며, 이들 생성물량 합계로부터 산출한 촉매 활성은 128kg-생성물/(mmol-Ti · h)였다(각 생성물의 선택률을 소수점 1 자리수까지 나타내면, 1-헥센의 선택률은 86.7%, 데센류의 선택률은 12.5%, 폴리에틸렌의 선택률은 0.8%이다). 폴리에틸렌 입자의 휘발분은 27%, 탭 밀도는 0.60g/mL이고, 중공화는 보이지 않았다.
- [0409] [실시예 9]
- [0410] (예비 접촉 고체 촉매 성분(II-9)의 조제)
- [0411] 실시예 4의 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-4)의 조제에 있어서, 폴리메틸알루미늄옥세인의 톨루엔 용액(도소 · 파인 켐사제; Al 농도 8.9중량%) 0.11mL를 톨루엔 6.36mL로 희석한 용액 대신에, 트라이메틸알루미늄의 헥세인 용액(간토화학사제; Al 농도 1.4mol/L)을 톨루엔으로 0.05mol/L로 희석한 용액 6.47mL를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-9)의 톨루엔 슬리리를 얻었다.
- [0412] (올레핀 다량화용 촉매(III-9)의 조제)
- [0413] 실시예 4의 올레핀 다량화용 촉매(III-4)의 조제에 있어서, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-4)의 톨루엔 슬러리 대신에, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-9)의 톨루엔 슬리리를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 올레핀 다량화용 촉매(III-9)의 톨루엔 슬리리를 얻었다.
- [0414] (다량화 반응)
- [0415] 실시예 4의 다량화 반응에 있어서, 올레핀 다량화용 촉매(III-4)의 톨루엔 슬러리 대신에, 올레핀 다량화용 촉매(III-9)의 톨루엔 슬리리를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 다량화 반응을 행했다. 반응

종료 후, 0.1 규정 염산수 및 순수로 반응액을 세정하고, 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석을 행했다. 생성물 중 1-헥센의 선택률은 87%였다. 그 밖의 생성물로서 데센류의 선택률은 12%, 폴리에틸렌의 선택률은 0.7%이며, 이들 생성물량 합계로부터 산출한 촉매 활성은 136kg-생성물/(mmol-Ti · h)였다(각 생성물의 선택률을 소수점 1 자리수까지 나타내면, 1-헥센의 선택률은 87.0%, 데센류의 선택률은 12.3%, 폴리에틸렌의 선택률은 0.7%이다). 폴리에틸렌 입자의 휘발분은 24%, 탭 밀도는 0.59g/mL이고, 중공화는 보이지 않았다.

- [0416] [실시예 10]
- [0417] (예비 접촉 고체 촉매 성분(II-10)의 조제)
- [0418] 실시예 4의 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-4)의 조제에 있어서, 폴리메틸알루미늄옥세인의 톨루엔 용액(도소 · 파인 켐사제; Al 농도 8.9중량%) 0.11mL를 톨루엔 6.36mL로 희석한 용액 대신에, 트라이메틸알루미늄의 헥세인 용액(간토화학사제; Al 농도 1.4mol/L)을 톨루엔으로 0.015mol/L로 희석한 용액 6.47mL를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-10)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.
- [0419] (올레핀 다량화용 촉매(III-10)의 조제)
- [0420] 실시예 4의 올레핀 다량화용 촉매(III-4)의 조제에 있어서, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-4)의 톨루엔 슬러리 대신에, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-10)의 톨루엔 슬러리를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 올레핀 다량화용 촉매(III-10)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.
- [0421] (다량화 반응)
- [0422] 실시예 4의 다량화 반응에 있어서, 올레핀 다량화용 촉매(III-4)의 톨루엔 슬러리 대신에, 올레핀 다량화용 촉매(III-10)의 톨루엔 슬러리를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 다량화 반응을 행했다. 반응 종료 후, 0.1 규정 염산수 및 순수로 반응액을 세정하고, 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석을 행했다. 생성물 중 1-헥센의 선택률은 88%였다. 그 밖의 생성물로서 데센류의 선택률은 12%, 폴리에틸렌의 선택률은 0.6%이며, 이들 생성물량 합계로부터 산출한 촉매 활성은 168kg-생성물/(mmol-Ti · h)였다(각 생성물의 선택률을 소수점 1 자리수까지 나타내면, 1-헥센의 선택률은 87.6%, 데센류의 선택률은 11.8%, 폴리에틸렌의 선택률은 0.6%이다). 폴리에틸렌 입자의 휘발분은 33%, 탭 밀도는 0.58g/mL이고, 중공화는 보이지 않았다.
- [0423] [실시예 11]
- [0424] (예비 접촉 고체 촉매 성분(II-11)의 조제)
- [0425] 실시예 4의 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-4)의 조제에 있어서, 폴리메틸알루미늄옥세인의 톨루엔 용액(도소 · 파인 켐사제; Al 농도 8.9중량%) 0.11mL를 톨루엔 6.36mL로 희석한 용액 대신에, 다이메틸알루미늄 클로라이드의 헥세인 용액(간토화학사제; Al 농도 1.0mol/L)을 톨루엔으로 0.05mol/L로 희석한 용액 6.47mL를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-11)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.
- [0426] (올레핀 다량화용 촉매(III-11)의 조제)
- [0427] 실시예 4의 올레핀 다량화용 촉매(III-4)의 조제에 있어서, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-4)의 톨루엔 슬러리 대신에, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-11)의 톨루엔 슬러리를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 올레핀 다량화용 촉매(III-11)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.
- [0428] (다량화 반응)
- [0429] 실시예 4의 다량화 반응에 있어서, 올레핀 다량화용 촉매(III-4)의 톨루엔 슬러리 대신에, 올레핀 다량화용 촉매(III-11)의 톨루엔 슬러리를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 다량화 반응을 행했다. 반응 종료 후, 0.1 규정 염산수 및 순수로 반응액을 세정하고, 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석을 행했다. 생성물 중 1-헥센의 선택률은 87%였다. 그 밖의 생성물로서 데센류의 선택률은 12%, 폴리에틸렌의 선택률은 1.2%이며, 이들 생성물량 합계로부터 산출한 촉매 활성은 103kg-생성물/(mmol-Ti · h)였다(각 생성물의 선택률을 소수점 1 자리수까지 나타내면, 1-헥센의 선택률은 86.5%, 데센류의 선택률은 12.3%, 폴리에틸렌의 선택률은 1.2%이다). 폴리에틸렌 입자의 휘발분은 34%, 탭 밀도는 0.55g/mL이고, 중공화는 보이지 않았다.
- [0430] [실시예 12]
- [0431] (예비 접촉 고체 촉매 성분(II-12)의 조제)
- [0432] 실시예 4의 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-4)의 조제에 있어서, 폴리메틸알루미늄옥세인의 톨루엔 용액(도소 · 파인

캡사제; Al 농도 8.9중량%) 0.11mL를 톨루엔 6.36mL로 희석한 용액 대신에, 다이메틸알루미늄 클로라이드의 헥세인 용액(간토화합사제; Al 농도 1.0mol/L)을 톨루엔으로 0.015mol/L로 희석한 용액 6.47mL를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-12)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.

[0433] (올레핀 다량화용 촉매(III-12)의 조제)

[0434] 실시예 4의 올레핀 다량화용 촉매(III-4)의 조제에 있어서, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-4)의 톨루엔 슬러리 대신에, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-12)의 톨루엔 슬러리를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 올레핀 다량화용 촉매(III-12)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.

[0435] (다량화 반응)

[0436] 실시예 4의 다량화 반응에 있어서, 올레핀 다량화용 촉매(III-4)의 톨루엔 슬러리 대신에, 올레핀 다량화용 촉매(III-12)의 톨루엔 슬러리를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 다량화 반응을 행했다. 반응 종료 후, 0.1 규정 염산수 및 순수로 반응액을 세정하고, 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석을 행했다. 생성물 중 1-헥센의 선택률은 87%였다. 그 밖의 생성물로서 데센류의 선택률은 12%, 폴리에틸렌의 선택률은 0.7%이며, 이들 생성물량 합계로부터 산출한 촉매 활성은 149kg-생성물/(mmol-Ti · h)였다(각 생성물의 선택률을 소수점 1 자리수까지 나타내면, 1-헥센의 선택률은 87.0%, 데센류의 선택률은 12.3%, 폴리에틸렌의 선택률은 0.7%이다). 폴리에틸렌 입자의 휘발분은 27%, 탭 밀도는 0.57g/mL이고, 중공화는 보이지 않았다.

[0437] [실시예 13]

[0438] (예비 접촉 고체 촉매 성분(II-13)의 조제)

[0439] 실시예 4의 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-4)의 조제에 있어서, 폴리메틸알루미늄세인의 톨루엔 용액(도소 · 파인 캡사제; Al 농도 8.9중량%) 0.11mL를 톨루엔 6.36mL로 희석한 용액 대신에, 다이메틸알루미늄의 헥세인 용액(간토화합사제; Zn 농도 1.0mol/L)을 톨루엔으로 0.05mol/L로 희석한 용액 6.47mL를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-13)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.

[0440] (올레핀 다량화용 촉매(III-13)의 조제)

[0441] 실시예 4의 올레핀 다량화용 촉매(III-4)의 조제에 있어서, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-4)의 톨루엔 슬러리 대신에, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-13)의 톨루엔 슬러리를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 올레핀 다량화용 촉매(III-13)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.

[0442] (다량화 반응)

[0443] 실시예 4의 다량화 반응에 있어서, 올레핀 다량화용 촉매(III-4)의 톨루엔 슬러리 대신에, 올레핀 다량화용 촉매(III-13)의 톨루엔 슬러리를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 다량화 반응을 행했다. 반응 종료 후, 0.1 규정 염산수 및 순수로 반응액을 세정하고, 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석을 행했다. 생성물 중 1-헥센의 선택률은 88%였다. 그 밖의 생성물로서 데센류의 선택률은 12%, 폴리에틸렌의 선택률은 0.7%이며, 이들 생성물량 합계로부터 산출한 촉매 활성은 140kg-생성물/(mmol-Ti · h)였다(각 생성물의 선택률을 소수점 1 자리수까지 나타내면, 1-헥센의 선택률은 87.5%, 데센류의 선택률은 11.8%, 폴리에틸렌의 선택률은 0.7%이다). 폴리에틸렌 입자의 휘발분은 34%, 탭 밀도는 0.52g/mL이고, 중공화는 보이지 않았다.

[0444] [실시예 14]

[0445] (예비 접촉 고체 촉매 성분(II-14)의 조제)

[0446] 실시예 4의 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-4)의 조제에 있어서, 폴리메틸알루미늄세인의 톨루엔 용액(도소 · 파인 캡사제; Al 농도 8.9중량%) 0.11mL를 톨루엔 6.36mL로 희석한 용액 대신에, 다이메틸알루미늄의 헥세인 용액(간토화합사제; Zn 농도 1.0mol/L)을 톨루엔으로 0.015mol/L로 희석한 용액 6.47mL를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-14)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.

[0447] (올레핀 다량화용 촉매(III-14)의 조제)

[0448] 실시예 4의 올레핀 다량화용 촉매(III-4)의 조제에 있어서, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-4)의 톨루엔 슬러리 대신에, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-14)의 톨루엔 슬러리를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 올레핀 다량화용 촉매(III-14)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.

- [0449] (다량화 반응)
- [0450] 실시예 4의 다량화 반응에 있어서, 올레핀 다량화용 촉매(III-4)의 톨루엔 슬러리 대신에, 올레핀 다량화용 촉매(III-14)의 톨루엔 슬러리를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 다량화 반응을 행했다. 반응 종료 후, 0.1 규정 염산수 및 순수로 반응액을 세정하고, 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석을 행했다. 생성물 중 1-헥센의 선택률은 88%였다. 그 밖의 생성물로서 데센류의 선택률은 12%, 폴리에틸렌의 선택률은 0.6%이며, 이들 생성물량 합계로부터 산출한 촉매 활성은 149kg-생성물/(mmol-Ti · h)였다(각 생성물의 선택률을 소수점 1 자리수까지 나타내면, 1-헥센의 선택률은 87.6%, 데센류의 선택률은 11.8%, 폴리에틸렌의 선택률은 0.6%이다). 폴리에틸렌 입자의 휘발분은 29%, 탭 밀도는 0.56g/mL이고, 중공화는 보이지 않았다.
- [0451] [실시예 15]
- [0452] (예비 접촉 고체 촉매 성분(II-15)의 조제)
- [0453] 글로브 박스 중에서, 고체 촉매 성분(I-2)의 톨루엔 슬러리 3.05mL를 20mL 플라스크에 장입하고, 교반하면서 폴리메틸알루미늄옥세인의 톨루엔 용액(도소 · 파인캡사제; Al 농도 8.9중량%) 0.045mL를 톨루엔 2.66mL로 희석한 용액을 첨가하고, 상온에서 3시간 교반하여 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-15)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.
- [0454] (올레핀 다량화용 촉매(III-15)의 조제)
- [0455] 질소 분위기 하에서, 일본 특허공표 2006-517528에 기재된 방법에 따라서 합성한 (페닐)₂PN(아이소프로필)P(페닐)₂ 배위자의 톨루엔 용액(0.01mol/L) 6mL(0.06mmol)를 Cr(acac)₃의 톨루엔 용액(Cr 농도 0.005mol/L) 6mL(0.03mmol)에 첨가하여 상온에서 5분 교반했다. 이 혼합 용액으로부터 5.45mL를 채취하여 상기 (II-15)의 슬러리에 첨가하고, 상온에서 3시간 교반하여 올레핀 다량화용 촉매(III-15)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.
- [0456] (다량화 반응)
- [0457] 충분히 질소 치환된 내용적 500mL의 오토클레이브에, 트라이메틸알루미늄(2.0M 톨루엔 용액)을 알루미늄 원자 환산으로 0.1mmol 가한 헵테인 150mL를 넣어, 교반했다. 상기 올레핀 다량화용 촉매(III-15)의 톨루엔 슬러리 4mL를 반응기에 가하고, 계속해서 에틸렌(분압 4.5MPa-G)으로 가압하여 반응을 개시했다. 동일한 압력에서 에틸렌을 공급하면서 45~52°C에서 60분간 반응시킨 후, 소량의 메탄올을 첨가하는 것에 의해 반응을 정지했다. 반응 종료 후, 0.1 규정 염산수 및 순수로 반응액을 세정하고, 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석을 행했다. 생성물 중 1-헥센의 선택률은 15%, 1-옥텐의 선택률은 65%, 폴리에틸렌의 선택률은 10%였다. 그 밖의 생성물도 포함시킨 생성물량 합계로부터 산출한 촉매 활성은 3.5kg-생성물/(mmol-Cr · h)였다(각 생성물의 선택률을 소수점 1 자리수까지 나타내면, 1-헥센의 선택률은 14.9%, 1-옥텐의 선택률은 64.9%, 폴리에틸렌의 선택률은 10.0%이다).
- [0458] 도 4에 고체 촉매 성분(I-2)의 전자 현미경 사진(200배)을, 도 5에 부생 폴리에틸렌 입자의 전자 현미경 사진(200배)을 나타낸다. 부생 폴리에틸렌 입자는 고체 촉매 성분(I-2)의 형상을 유지하고 있기 때문에, 중공화가 일어나고 있지 않다는 것을 알 수 있다.
- [0459] [비교예 3]
- [0460] (예비 접촉 고체 촉매 성분(II-비3)의 조제)
- [0461] 실시예 15의 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-15)의 조제에 있어서, 폴리메틸알루미늄옥세인의 톨루엔 용액(도소 · 파인캡사제; Al 농도 8.9중량%) 0.045mL를 톨루엔 2.66mL로 희석한 용액 대신에, 톨루엔 2.7mL를 이용한 것 이외에는 실시예 15와 마찬가지로 하여, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-비3)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.
- [0462] (올레핀 다량화용 촉매(III-비3)의 조제)
- [0463] 실시예 15의 올레핀 다량화용 촉매(III-15)의 조제에 있어서, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-비3)의 톨루엔 슬러리 대신에, 예비 접촉 고체 촉매 성분(II-비3)의 톨루엔 슬러리를 이용한 것 이외에는 실시예 15와 마찬가지로 하여, 올레핀 다량화용 촉매(III-비3)의 톨루엔 슬러리를 얻었다.
- [0464] (다량화 반응)
- [0465] 실시예 15의 다량화 반응에 있어서, 올레핀 다량화용 촉매(III-15)의 톨루엔 슬러리 대신에, 올레핀 다량화용 촉매(III-비3)의 톨루엔 슬러리를 이용한 것 이외에는 실시예 15와 마찬가지로 하여, 다량화 반응을 행했다.

반응 종료 후, 0.1 규정 염산수 및 순수로 반응액을 세정하고, 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석을 행했다. 생성물 중 1-헥센의 선택률은 14%, 1-옥텐의 선택률은 55%, 폴리에틸렌의 선택률은 21%였다. 그 밖의 생성물도 포함시킨 생성물량 합계로부터 산출한 촉매 활성은 3.5kg-생성물/(mmol-Cr · h)였다(각 생성물의 선택률을 소수점 1 자리수까지 나타내면, 1-헥센의 선택률은 14.2%, 1-옥텐의 선택률은 55.0%, 폴리에틸렌의 선택률은 21.0%이다).

[0466] 도 6에 부생 폴리에틸렌 입자의 전자 현미경 사진(200배)을 나타낸다. 부생 폴리에틸렌 입자는 도 4에 나타내는 고체 촉매 성분(I-2)의 형상과는 크게 달라 있어, 중공화가 일어났다는 것을 알 수 있다.

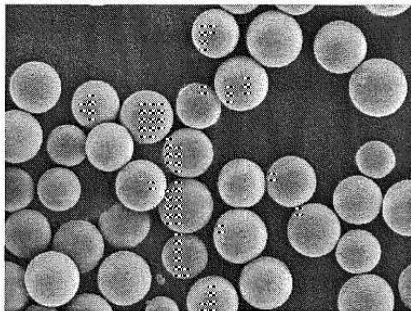
[0467] 상기 실시예 · 비교예의 결과로부터, 본 발명에 따른 올레핀 다량화용 촉매를 이용한 올레핀의 다량화 반응에서는, 종래 공지된 올레핀 다량화용 촉매를 이용한 경우와 비교하여, 부생하는 중합체 성분의 입자가 중공화되지 않는 것이 명확해졌다. 이는, 상기한 대로, 본 발명에 따른 예비 접촉 고체 촉매 성분(II)의 조제에 있어서 고체 촉매 성분(I)의 표면에 담지된 (b-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물의 분자 구조의 변환에 의해 공간이 형성되어, (D) 전이 금속 화합물이 예비 접촉 고체 촉매 성분(II)의 내부에까지 분포된 올레핀 다량화용 촉매(III)가 얻어지는 것에 기인한다고 추정된다.

산업상 이용가능성

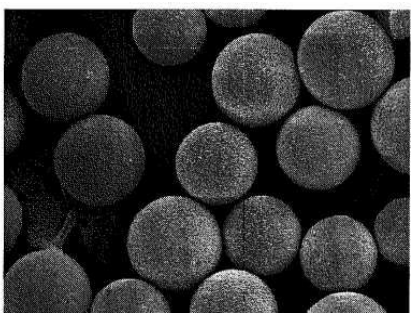
[0468] 본 발명에 따른 올레핀 다량화용 촉매를 이용하여 올레핀의 다량화 반응을 행한 경우, 올레핀의 다량화 반응 중에서 부생하는 중합체 성분의 입자가 중공화되지 않기 때문에, 제조 프로세스를 간소화할 수 있어, 공업적으로 극히 가치가 있다.

도면

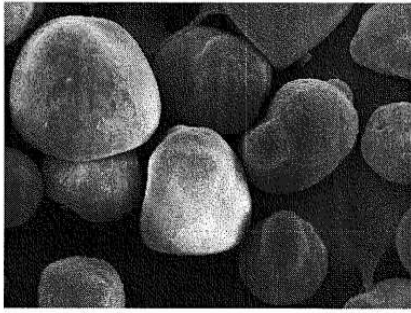
도면1



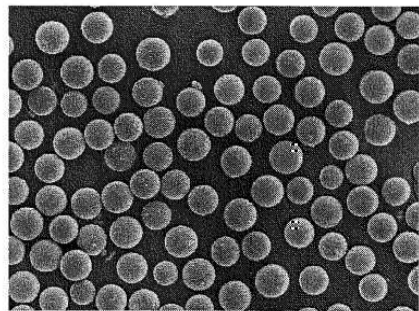
도면2



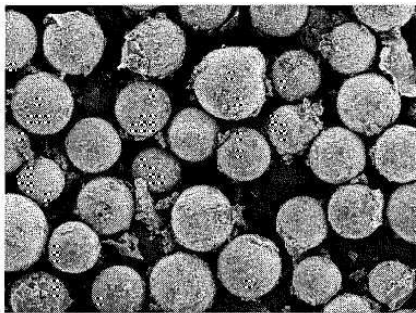
도면3



도면4



도면5



도면6

