

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 7월 9일 (09.07.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/102251 A1

- (51) 국제특허분류:
C07F 17/00 (2006.01) C07C 7/20 (2006.01)
C07F 7/00 (2006.01) C07C 11/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/012056
- (22) 국제출원일: 2014년 12월 9일 (09.12.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0168866 2013년 12월 31일 (31.12.2013) KR
- (71) 출원인: 아주대학교산학협력단 (AJOU UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 443-749 경기도 수원시 영통구 월드컵로 206, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 이분열 (LEE, Bun Yeoul); 443-723 경기도 수원시 영통구 매봉로 20, 101 동 1603 호, Gyeonggi-do (KR). 박지혜 (PARK, Ji Hae); 445-390 경기도 화성시 병점중앙로 211 번길 26, Gyeonggi-do (KR). 전중엽 (JEON, Jong Yeob); 350-805 충청남도 홍성군 홍성읍 대내길 20-32, Chungcheongnam-do (KR). 장영은 (JANG, Young Eun); 122-200 서울시 은평구 대서문길 15-11, Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 아주양현 (AJU KIM CHANG&LEE); 137-860 서울시 서초구 사임당로 174, 강남미래타워 12-13 층, Seoul (KR).

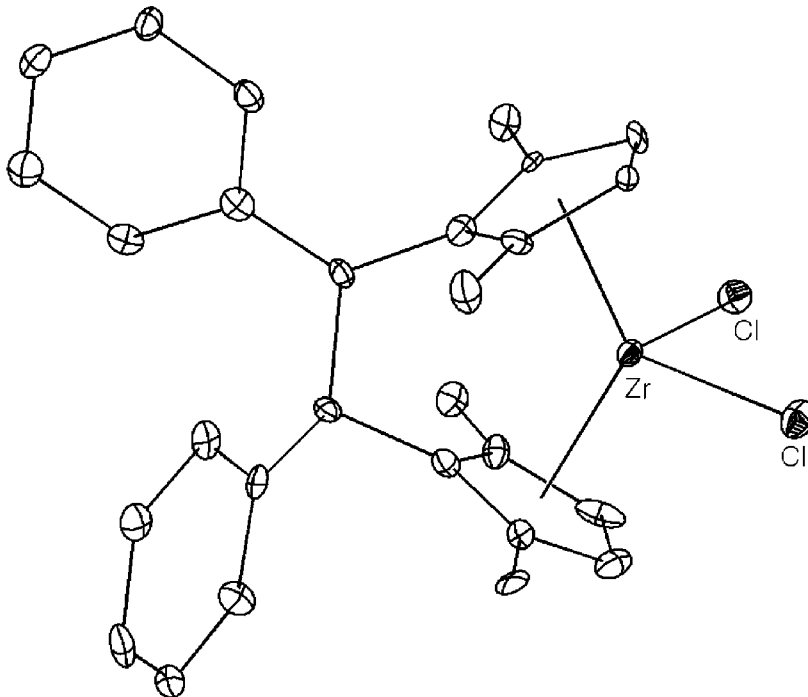
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING ALPHA-OLEFIN OLIGOMER USING ANSA-METALLOCENE CATALYST

(54) 발명의 명칭: 안사-메탈로센 촉매를 이용한 알파-올레핀 올리고머의 제조방법



(57) Abstract: A method for preparing an alpha-olefin oligomer of the present invention is characterized by bringing a catalyst composition into contact with an alpha-olefin monomer having 6 to 20 carbon atoms, the catalyst composition being composed of an ansa-metallocene compound (chemical formula 1) having a substituent at only the alpha-position and a cocatalyst compound. The preparing method is useful to prepare an alpha-olefin oligomer for a lubricant.

(57) 요약서: 본 발명의 알파-올레핀 올리고머의 제조방법은 알파-위치에만 치환체가 있는 안사-메탈로센 화합물 (화학식 1) 및 조촉매 화합물로 구성된 촉매 조성물을 탄소수 6 내지 20의 알파-올레핀 단량체와 접촉시키는 것을 특징으로 한다. 상기 제조방법은 윤활유용 알파-올레핀 올리고머 제조에 유용하다.



WO 2015/102251 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 안사-메탈로센 촉매를 이용한 알파-올레핀 올리고머의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 안사-메탈로센 촉매를 이용한 알파-올레핀 올리고머의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 안사-메탈로센 촉매를 이용한 윤활유용 알파-올레핀 올리고머의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 탄소수 6 이상의 알파-올레핀, 예를 들면, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 이들의 혼합물 등의 올리고머화 반응을 통하여 얻어진 알파-올레핀 올리고머는 고급 윤활유로 사용될 수 있어, 연구 개발 관심의 대상이다. 상기 알파-올레핀 올리고머는 점액성 물질로서 점도 계수가 높으며, 유동점(pour point) 및 휘발성(volatility)이 낮고, 열 안정성, 산화 안정성 및 가수분해 안정성이 높아, 엔진 오일, 트랜스미션 오일, 기어 오일 등의 탑-티어(top-tier) 제품(고급 윤활유)로 적용 가능하다고 알려져 있다. 현재 약 50만 톤의 세계 시장이 형성되어 있고 연 7% 성장이 추정된다.
- [4] 상기 알파-올레핀 올리고머는 통상적으로 양이온 중합을 통하여 제조되었으나, 양이온 중합은 중합도 및 사슬 모양 조절이 용이하지 않은 단점이 있다. 최근에 이러한 단점을 극복할 수 있는 도구로 메탈로센 촉매를 이용한 제조 공정이 개발되고 있다. 미국 특허 US 7,989,670호 및 US 6,548,724호에는 메탈로센 촉매[(Cp)(Cp*)MX₂, Cp 및 Cp*: 치환 또는 치환되지 않은 사이클로펜타다이에닐 리간드]를 이용한 알파-올레핀 중합 공정이 개시되었다. 그러나, 상기 (Cp)(Cp*)MX₂ 촉매에서 Cp 또는 Cp* 리간드에 치환체가 전혀 붙어 있지 않거나, 알킬기가 하나 붙어 있으면 알파-올레핀 올리고머화 반응에서 중합도가 낮은 다이머, 트리머가 주요 성분으로 생성될 수 있다. 다이머 및 트리머가 주성분인 중합도가 낮은 알파-올레핀 올리고머는 윤활유로 사용하기에 부적절할 수 있다.
- [5] 상기 메탈로센 화합물에서 Cp와 Cp*가 적당한 그룹(브리지)과 공유결합에 의하여 연결된 화합물을 안사-메탈로센(ansa-metallocene) 화합물이라 칭한다. 안사-메탈로센(ansa-metallocene) 화합물을 촉매로 사용한 1-헥센의 중합 결과가 Macromolecules에 발표되었다(Macromolecules 2000, 33, 4602 등). 예를 들어, rac-Me₂Si(C₅H₃-3-t-Bu)₂ZrCl₂, rac-Me₂Si(C₅H₃-3-Me)₂ZrCl₂, meso-Me₂Si(C₅H-2,3,5-Me₃)₂ZrCl₂, Me₂C(Cp)(flu)ZrCl₂ 등의 안사-메탈로센 촉매를 사용할 경우, 수평균 분자량이 10,000 g/mol 이상인 폴리올레핀이 제조되어 윤활유로는 사용하기에 부적절하다. Me₂Si(C₅H₄)₂ZrCl₂을 사용한 경우, 수평균분자량이 약

1,500 g/mol인 오일을 얻을 수 있으나, 이 경우, 다른 촉매에 비해서 활성이 1/5 이하로 현격히 낮다. 또한, 미국 특허 US 2012/0040878에 이중으로 Me_2Si 에 의하여 브리지된 안사-메탈로센

화합물(1,1'-dimethylsilylene)(2,2'-dimethylsilylene)-bis(Cp)ZrCl₂)을 이용한 윤활유용 알파-올레핀 올리고머화 반응 공정이 개시되었다. 그러나, 상기 이중으로 Me_2Si 에 의하여 브리지된 안사-메탈로센 화합물은 합성이 까다롭고 수율이 매우 낮아 상업공정 투입에 한계가 있다(리간드 제조 수율: 약 12%, 메탈레이션 수율: 약 7%).

[6]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 본 발명의 목적은 높은 활성을 보이는 안사-메탈로센 촉매를 이용하여, 윤활유로 활용하기에 적합한 중합도를 갖는 알파-올레핀 올리고머를 제조할 수 있는 알파-올레핀 올리고머의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[8] 본 발명의 다른 목적은 양산이 가능한 신규한 구조의 안사-메탈로센 촉매를 제공하기 위한 것이다.

[9] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 안사-메탈로센 촉매의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[10] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

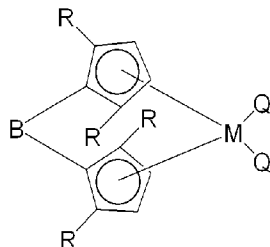
[11]

과제 해결 수단

[12] 본 발명의 하나의 관점은 알파-올레핀 올리고머의 제조방법에 관한 것이다. 상기 제조방법은 하기 화학식 1로 표시되는 안사-메탈로센 화합물, 및 조촉매 화합물을 포함하는 촉매 조성물과 탄소수 6 내지 20의 알파-올레핀 단량체를 접촉시키는 것을 특징으로 한다:

[13] [화학식 1]

[14]

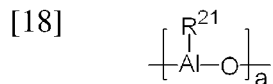


[15] 상기 화학식 1에서, M은 주기율표의 4족 전이금속이고, R은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고, B는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 탄소수 1 내지 20의 디알킬실리콘, 탄소수 1 내지 20의 디알킬게르마늄, 탄소수 1 내지 20의 알킬포스핀기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬아민기이고, Q는 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지

20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알킬닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 40의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬아미도기, 탄소수 6 내지 20의 아릴아미도기, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬리덴기이다.

[16] 구체예에서, 상기 조촉매 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 및 하기 화학식 4 또는 5로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[17] [화학식 2]



[19] 상기 화학식 2에서, R^{21} 은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 20의 할로젠으로 치환된 탄화수소기이며, a 는 2 이상의 정수이다;

[20] [화학식 3]

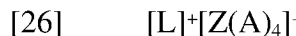


[22] 상기 화학식 3에서, D 는 알루미늄 또는 보론이며, R^{31} 은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 할로젠으로 치환된 탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이다;

[23] [화학식 4]



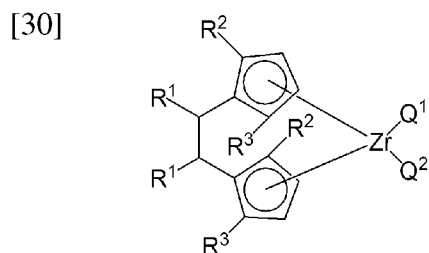
[25] [화학식 5]



[27] 상기 화학식 4 및 5에서, L 은 중성 또는 양이온성 루이스 산이고, Z 는 원소 주기율표의 13족 원소이고, A 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

[28] 본 발명의 다른 관점은 안사-메탈로센 화합물에 관한 것이다. 상기 안사-메탈로센 화합물 하기 화학식 6으로 표시되는 것을 특징으로 한다:

[29] [화학식 6]



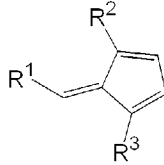
[31] 상기 화학식 6에서, R^1 은 각각 독립적으로 페닐기 또는 *tert*-부틸기이고, R^2 및 R^3 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기이며, Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알킬닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 40의 알킬아릴기,

탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬아미도기, 탄소수 6 내지 20의 아릴아미도기, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬리텐기이다.

- [32] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 화학식 6의 안사-메탈로센 화합물 제조방법에 관한 것이다. 상기 제조방법은 하기 화학식 7로 표시되는 화합물, 및 디메톡시에탄이 배워된 $ZrCl_2$ 를 반응시키는 단계를 포함한다:

- [33] [화학식 7]

- [34]



- [35] 상기 화학식 4에서, R^1 , R^2 및 R^3 는 상기 화학식 6에서 정의한 바와 같다.

- [36]

발명의 효과

- [37] 본 발명은 높은 활성을 보이는 안사-메탈로센 촉매를 이용하여, 윤활유로 활용하기에 적합한 중합도를 갖는 알파-올레핀 올리고머를 제조할 수 있는 알파-올레핀 올리고머의 제조방법, 독특한 구조의 안사-메탈로센 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 발명의 효과를 가진다. 본 발명의 사이클로펜타디에닐 리간드의 알파-위치에만 치환체가 있는 상기 화학식 1로 표시되는 안사-메탈로센 촉매를 이용하여 알파-올레핀 올리고머화 반응을 수행할 경우, 촉매 활성이 우수하고, 윤활유로 활용 가능성이 높은 알파-올레핀 올리고머가 생성될 수 있다. 특히, 상기 화학식 6으로 표시되는 안사-메탈로센 촉매는 합성 방법이 기존 공지된 방법 대비 수월하여 양산이 가능하며, 상업화하기에 적당하다.

- [38]

도면의 간단한 설명

- [39] 도 1은 실시예 1에서 제조된 화학식 6a로 표시되는 메탈로센 촉매의 X선 회절 결정 구조이다.
- [40] 도 2는 실시예 2에서 제조된 화학식 6b로 표시되는 메탈로센 촉매의 X선 회절 결정 구조이다.
- [41] 도 3은 실시예 3에서 제조된 올레핀 올리고머의 sidmis(stimulated distillation) GC 분석 결과이다.
- [42] 도 4는 실시예 4에서 제조된 올레핀 올리고머의 sidmis(stimulated distillation) GC 분석 결과이다.
- [43] 도 5는 실시예 5에서 제조된 올레핀 올리고머의 sidmis(stimulated distillation) GC 분석 결과이다.
- [44] 도 6은 비교예 1에서 제조된 올레핀 올리고머의 sidmis(stimulated distillation) GC 분석 결과이다.
- [45] 도 7은 비교예 2에서 제조된 올레핀 올리고머의 sidmis(stimulated distillation)

GC 분석 결과이다.

[46] 도 8은 비교예 3에서 제조된 올레핀 올리고머의 sidmis(stimulated distillation) GC 분석 결과이다.

[47] 도 9은 비교예 4에서 제조된 올레핀 올리고머의 sidmis(stimulated distillation) GC 분석 결과이다.

[48]

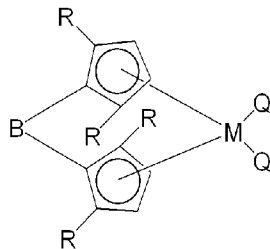
발명의 실시를 위한 최선의 형태

[49] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

[50] 본 발명에 따른 알파-올레핀 올리고머의 제조방법은 하기 화학식 1로 표시되는 안사-메탈로센 화합물, 및 조촉매 화합물을 포함하는 촉매 조성물과 탄소수 6 내지 20의 알파-올레핀 단량체를 접촉시키는 것을 특징으로 한다.

[51] [화학식 1]

[52]



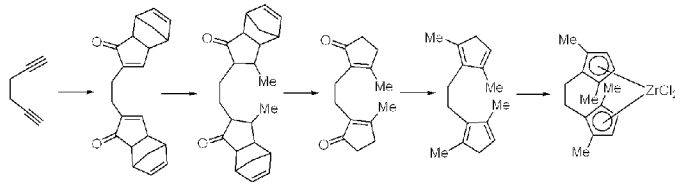
[53] 상기 화학식 1에서, M은 Zr(지르코늄), Ti(티타늄), Hf(하프늄) 등의 원소 주기율표의 4족 전이금속이고, R은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 예를 들면, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 40의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기일 수 있다. B는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 탄소수 1 내지 20의 디알킬실리콘, 탄소수 1 내지 20의 디알킬게르마늄, 탄소수 1 내지 20의 알킬포스핀기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬아민기 등의 두 개의 사이클로펜타디에닐 리간드를 공유 결합으로 묶어주는 브리지이다. Q는 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 40의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬아미도기, 탄소수 6 내지 20의 아릴아미도기, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬리덴기이다.

[54] 상기 화학식 1로 표시되는 안사-메탈로센 촉매는 예를 들면, 하기 반응식 1에 의거하여 제조될 수 있다. 상기 반응식 1의 제조방법은 본 발명자에 의하여 보고되었다(대한민국 등록특허(소명) 10-0398740호; J. Organomet. Chem. 2002, 660, 161). 상기 특허에서, 상기 반응식 1과 같이, B가 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 이고 R이 $-\text{CH}_3$ 인 화학식 1로 표시되는 안사-메탈로센 화합물을 합성하였으며, 이를 근간으로 사이클로펜타디에닐(Cp) 리간드의 알파-위치에만 치환체를 갖는 넓은 범위의 상기 화학식 1로 표시되는 안사-메탈로센 화합물(촉매)에 관한 권리를

청구하였다.

[55] [반응식 1]

[56]



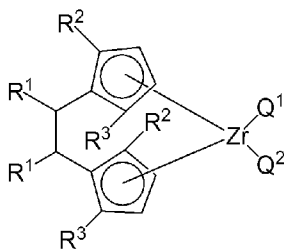
[57] 현재까지, 상기 화학식 1로 표시되는 안사-메탈로센 화합물은 에틸렌/1-헥센 공중합 및 에틸렌/노보넨 공중합과 같이 에틸렌 중합 반응성이 연구되어 보고되었다. 그러나, 본 발명이 주장하는 탄소수 8 내지 20의 알파-올레핀 올리고머화 반응은 전혀 보고되지 않았다.

[58] 본 발명의 알파-올레핀 올리고머 제조방법은, 하기 실시예에서 예시한 바와 같이, 상기 화학식 1로 표시되는 안사-메탈로센 화합물을 근간으로 한 촉매 조성물로 1-데센, 1-옥텐 등의 탄소수 6 내지 20의 알파-올레핀 단량체를 중합하였을 때, 윤활유로 사용하기에 적당한 중합도를 가진 올리고머가 높은 활성으로 얻어지는 것을 새롭게 발견하였음을 근간으로 한다.

[59] 구체예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 안사-메탈로센 화합물로서, 하기 화학식 6으로 표시되는 안사-메탈로센 화합물(촉매)을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 하기 화학식 6으로 표시되는 안사-메탈로센 화합물은 하기 기술하는 바와 같이, 제조방법이 상기 반응식 1과 달리, 단계가 단순하여, 양산이 가능하며, 상업화에 적합하다. 하기 화학식 6으로 표시되는 안사-메탈로센 화합물(촉매)은 신규 구조이다.

[60] [화학식 6]

[61]



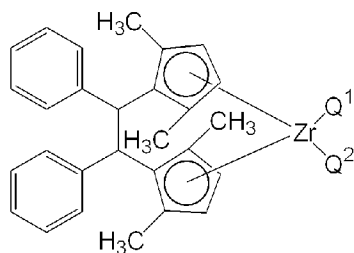
[62] 상기 화학식 6에서, R¹은 각각 독립적으로 페닐기 또는 tert-부틸기이고, R² 및 R³는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기 등이고, 구체적으로, 메틸기이다. Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알킬닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 40의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬아미도기, 탄소수 6 내지 20의 아릴아미도기, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬리덴기, 예를 들면, 염소 원자(Cl), 불소 원자(F) 등의 할로젠 원자, 메틸기, 페닐기, 벤질기, 토릴기, 디메틸아미도기 등이고, 구체적으로, 염소 원자(Cl) 또는 메틸기이다.

[63] 구체예에서, 상기 화학식 6으로 표시되는 안사-메탈로센 촉매의 예로는 하기

화학식 6a로 표시되는 화합물, 하기 화학식 6b로 표시되는 화합물, 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

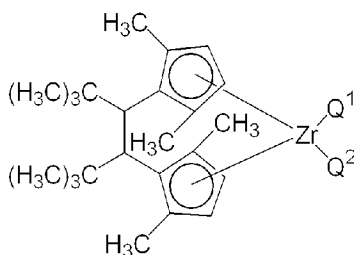
[64] [화학식 6a]

[65]



[66] [화학식 6b]

[67]



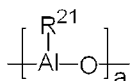
[68] 상기 화학식 6a 및 6b에서, Q¹ 및 Q²는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[69]

[70] 구체예에서, 상기 조촉매 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 하기 화학식 4 또는 5로 표시되는 화합물, 이들을 혼합물 등을 포함할 수 있다.

[71] [화학식 2]

[72]



[73] 상기 화학식 2에서, R²¹은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 20의 할로젠으로 치환된 탄화수소기이며, a는 2 이상의 정수이다;

[74] [화학식 3]

[75] $D(R^{31})_3$

[76] 상기 화학식 3에서, D는 알루미늄 또는 보론이며, R³¹은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 할로젠으로 치환된 탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이다;

[77] [화학식 4]

[78] $[L-H]^+[Z(A)_4]^-$

[79] [화학식 5]

[80] $[L]^+[Z(A)_4]^-$

[81] 상기 화학식 4 및 5에서, L은 중성 또는 양이온성 루이스 산이고, Z는 원소 주기율표의 13족 원소이고, A는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

- [82] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 알루미늄옥산이며, 통상의 알킬알루미늄옥산이라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등을 사용할 수 있으며, 구체적으로 메틸알루미늄옥산을 사용할 수 있다. 상기 알킬알루미늄옥산은 트리알킬알루미늄에 적량의 물을 첨가하거나, 물을 포함하는 탄화수소 화합물 또는 무기 수화물 염과 트리알킬알루미늄을 반응시키는 등의 통상의 방법으로 제조할 수 있으며, 일반적으로 선상과 환상의 알루미늄옥산이 혼합된 형태로 얻어진다.
- [83] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물로는 예를 들면, 통상의 알킬 금속 화합물을 사용할 수 있다. 구체적으로, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리아이소프로필알루미늄, 트리스클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론, 트리펜타플루오로페닐보론 등을 사용할 수 있고, 더욱 구체적으로 트리메틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리펜타플루오로페닐보론 등을 사용할 수 있다.
- [84] 상기 화학식 4 또는 5로 표시되는 화합물의 예로는 메틸디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(페닐)보레이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(페닐)보레이트, 트리부틸암모늄 테트라키스(페닐)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(p-톨릴)보레이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(p-톨릴)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(o,p-디메틸페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(o,p-디메틸페닐)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(p-트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모늄 테트라키스(p-트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리부틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐포스포늄 테트라키스(페닐)보레이트, 트리메틸포스포늄 테트라키스(페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐카보늄 테트라키스(p-트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트($[(C_6H_5)_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$), 트리메틸암모늄 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리에틸암모늄

테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리프로필암모늄
 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리부틸암모늄
 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리메틸암모늄
 테트라키스(p-톨릴)알루미늄에이트, 트리프로필암모늄
 테트라키스(p-톨릴)알루미늄에이트, 트리에틸암모늄
 테트라키스(o,p-디메틸페닐)알루미늄에이트, 트리부틸암모늄
 테트라키스(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄에이트, 트리메틸암모늄
 테트라키스(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄에이트, 트리부틸암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄에이트, N,N-디에틸아닐리늄
 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, N,N-디에틸아닐리늄
 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, N,N-디에틸아닐리늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄에이트, 디에틸암모늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)알루미늄에이트, 트리페닐포스포늄
 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리메틸포스포늄
 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리에틸암모늄
 테트라키스(페닐)알루미늄에이트, 트리부틸암모늄
 테트라키스(페닐)알루미늄에이트 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
 구체적으로, 메틸디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
 N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐카보늄
 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트($[(C_6H_5)_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$) 등이다.

[85]

[86] 본 발명의 촉매 조성물은 상기 안사-메탈로센 화합물 및 상기 조촉매 화합물을 혼합(접촉)하여 제조할 수 있다. 상기 혼합은, 통상적으로 질소 또는 아르곤의 불활성 분위기 하에서, 톨루엔, 헥산, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산과 같은 하이드로카본 유기용매 존재 하에 수행될 수 있다. 구체예에서, 상기 혼합 시 온도는 약 0 내지 약 150°C, 예를 들면 상온(약 15 내지 약 30°C)이다. 예를 들면, 상기 유기용매 등에 균일하게 용해된 용액 상태의 촉매 조성물을 그대로 사용되거나, 용매를 제거시킨 고체 분말 상태로 사용될 수 있다. 또한, 상기 촉매 조성물을 실리카, 알루미나, 이들의 혼합물 등의 담체에 담지된 형태로 사용할 수도 있다.

[87] 구체예에서, 상기 안사-메탈로센 화합물 및 상기 조촉매 화합물의 중심 금속의 몰비는, 조촉매 화합물이 Al 화합물인 경우(M(Zr 등):Al), 약 1 : 약 10 내지 약 1 : 약 5,000, 예를 들면 약 1 : 약 10 내지 약 1 : 약 1,000, 구체적으로 약 1 : 약 20 내지 약 1 : 약 200일 수 있다. 또한, 조촉매 화합물이 보론 화합물인 경우(M(Zr 등):보론), 약 1 : 약 1 내지 약 1 : 약 10, 예를 들면 약 1 : 약 1 내지 약 1 : 약 4, 구체적으로 약 1 : 약 1 내지 약 1 : 약 2일 수 있다. 특히, 조촉매 화합물로 화학식 2 내지 5의 화합물을 단독으로 사용하는 것보다 화학식 2의 알루미늄 산화물과 화학식 3의 알킬알루미늄 화합물을 혼합하여 사용하거나, 화학식 4 또는

5의 보레이트 화합물을 화학식 3의 알킬알루미늄 화합물과 혼합하여 사용할 때 활성이 우수하여 바람직할 수 있다.

- [88] 일 구체예에서, 상기 촉매 조성물은 상기 안사-메탈로센 화합물을 상기 하이드로카본 유기용매에 녹이고, 여기에 상기 화학식 4 또는 5로 표시되는 화합물과 상기 화학식 3으로 표시되는 알킬알루미늄 화합물을 투입 및 접촉(혼합)시켜 제조할 수 있다. 이때, 상기 안사-메탈로센 화합물, 화학식 4 또는 5로 표시되는 보레이트 화합물, 및 화학식 3으로 표시되는 알킬알루미늄 화합물의 중심 금속의 몰비는 약 1 : 약 1 ~ 약 10 : 약 10 ~ 약 1000, 예를 들면 약 1 : 약 1 ~ 약 5 : 약 10 ~ 약 500, 구체적으로 상기 몰비가 약 1 : 약 1 ~ 약 2 : 약 100 ~ 약 200일 수 있다. 상기 범위에서 촉매 조성물의 활성이 우수하고, 경제성 면에서 바람직할 수 있다.

[89]

- [90] 본 발명의 알파-올레핀 올리고머 제조방법(알파-올레핀의 올리고머화 반응)은 액상 또는 괴상(bulk phase)으로 수행할 수 있다. 각각의 중합 반응 조건은, 사용되는 촉매 조성물의 상태(균일상 또는 불균일상(담지형)) 및 중합 방법 등 목적하는 중합결과에 따라 다양하게 변형될 수 있다. 그의 변형 정도는 당업자에 의해 용이하게 수행될 수 있다. 상기 중합이 액상에서 실시되는 경우 용매로는 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 옥탄, 데칸, 도데칸, 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 디클로로메탄, 클로로에탄, 디클로로에탄, 클로로벤젠 등을 예시할 수 있으며, 이들 용매를 일정한 비율로 섞어 사용할 수도 있다.

- [91] 구체예에서, 상기 탄소수 6 내지 20의 알파(α)-올레핀 단량체의 예로는, 1-헥센, 1-옥텐(1-octene), 1-데센(1-decene), 1-도데센(1-dodecene), 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있다. 특히, 고급 윤활유 제조에 적합한 단량체는 1-옥텐(1-octene), 1-데센(1-decene), 1-도데센(1-dodecene) 등이다.

- [92] 상기 알파-올레핀의 올리고머화 반응에서 있어서, 상기 촉매 조성물의 사용량은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 중합되는 반응계 내에서 상기 화학식 1로 표시되는 안사-메탈로센 촉매의 중심 금속(Zr) 농도가 약 1×10^{-5} 내지 약 1×10^{-4} mol/L일 수 있다. 또한, 중합 시 온도 및 압력은 반응 물질, 반응 조건 등에 따라 변할 수 있기 때문에 특별히 한정되지 않지만, 중합 온도는, 약 0 내지 약 200°C, 예를 들면 약 50 내지 약 150°C일 수 있다. 상기 중합은 배치식, 반연속식 또는 연속식으로 수행될 수 있다. 상기 중합은 상이한 반응 조건을 갖는 둘 이상의 단계로도 수행될 수 있으며, 최종 올리고머의 중합도는 중합 온도를 변화시키거나, 반응기 내에 수소를 주입하는 방법으로 조절할 수 있다.

- [93] 본 발명의 알파-올레핀 올리고머화 방법에 따라 제조된 알파-올레핀 올리고머는 다이머(2량체)의 분율이 약 10 내지 약 20% 수준으로 낮고, 트리머 내지 펜머(3-5량체)의 분율이 약 30 내지 약 50%, 헥사머 내지 노나머(6-9량체) 분율이 약 20 내지 약 30%로서, 트리머 내지 노나머(3-9량체)가 올리고머의

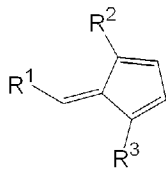
대부분(약 60 내지 약 80%)을 차지하며, 중합도가 약 10 이상인 것(10량체 이상)의 분율이 약 30% 이하 수준으로 낮다. 따라서, 본 발명의 제조방법으로 제조된 알파-올레핀 올리고머는 중합도 분포가 엔진 오일, 트랜스미션 오일, 기어 오일 등의 탑-티어(top-tier) 제품(고급 윤활유)로 적용하기에 바람직하다.

[94]

[95] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 화학식 6으로 표시되는 안사-메탈로센 화합물(촉매)의 제조방법에 관한 것이다. 새로운 구조의 상기 화학식 6으로 표시되는 안사-메탈로센 화합물(촉매)은, 예를 들면, 하기 화학식 7로 표시되는 화합물, 및 디메톡시에탄이 배워된 $ZrCl_2$ 를 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

[96] [화학식 7]

[97]



[98] 상기 화학식 7에서, R^1 , R^2 및 R^3 는 상기 화학식 6에서 정의한 바와 같다.

[99] 상기 화학식 7로 표시되는 화합물은 1,4,6-위치에만 치환체를 가지고 있는 풀벤 화합물로서, 본 발명자에 의하여, 수십-g 스케일의 제조방법이 개시되었다(Synthesis, 2004, 1052; 대한민국 등록특허(소명) 10-0515585호; 대한민국 등록특허(소명) 10-0551137호; 상기 논문 및 특허는 본 발명의 개시의 일부를 구성한다).

[100] 참고로, 6,6-디메틸풀벤 및 6-페닐풀벤과 같은 6-위치에만 치환체를 갖는 풀벤 화합물을 in-situ로 제조된 $ZrCl_2$ 를 반응시켜 안사-메탈로센 화합물을 합성하는 방법이 보고되었다(Organometallics 1998, 17, 5219; Polyhedron 2005, 24, 1325). 그러나, 상기 문헌의 방법을 그대로 차용하여 1,4,6-위치에 치환체를 갖는 풀벤 화합물로부터 상기 화학식 6의 화합물 제조를 시도하였을 때 수율이 매우 낮았다. 즉, 톨루엔 또는 테트라하이드로퓨란(THF)의 용매 중에서 당량의 $ZrCl_4$ 를 2 당량의 $n-BuLi$ 와 반응시켜 $Zr(II)Cl_2$ 를 제조한 후, 이를 상기 화학식 7의 1,4,6-위치에 치환체를 갖는 풀벤 화합물과 반응시켜 상기 화학식 6의 안사-메탈로센 화합물의 합성을 시도하였을 때 수율이 15% 미만이다.

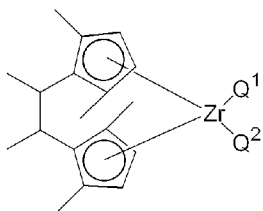
[101] 본 발명에서는 디메톡시에탄이 배워된 $Zr(II)Cl_2$ 를 제조한 후, 이를 상기 화학식 7의 1,4,6-위치에 치환체를 갖는 풀벤 화합물과 반응시켜 상기 화학식 6의 안사-메탈로센 화합물을 약 60% 이상의 수율로 제조하였다. 또한, 기존의 제조방법과 달리 약 2 당량의 지르코늄을 사용해야 풀벤 화합물이 모두 전환되어 수율이 높아짐을 확인하였다.

[102] 참고로, 치환체 R^1 이 페닐기 또는 tert-부틸기가 아닌, 메틸기, 이소프로필기, 또는 펜틸기일 경우, 각각 하기 화학식 6c, 6d 또는 6e의 구조를 갖는 안사-메탈로센 화합물과 함께 하기 구조의 브릿지되지 않은 화합물(화학식 6f, 6g, 또는 6h)이 부산물로 얻어지는 것을 확인하였다. 상기 안사-메탈로센

화합물과 부산물은 분리하기가 쉽지 않으며, 합성 수율도 낮아, 상업적 촉매로 사용하기에 부적절하다.

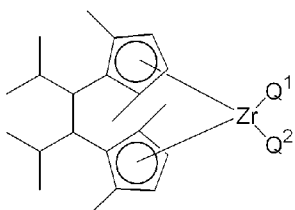
[103] [화학식 6c]

[104]



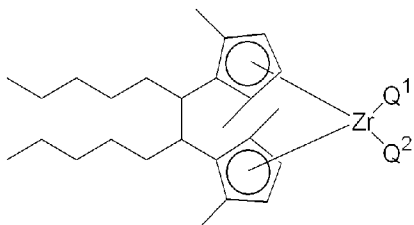
[105] [화학식 6d]

[106]



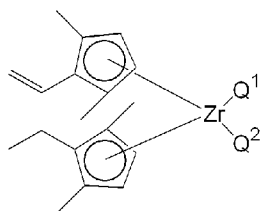
[107] [화학식 6e]

[108]



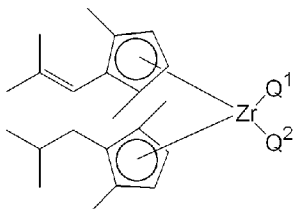
[109] [화학식 6f]

[110]



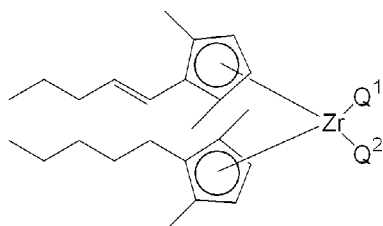
[111] [화학식 6g]

[112]



[113] [화학식 6h]

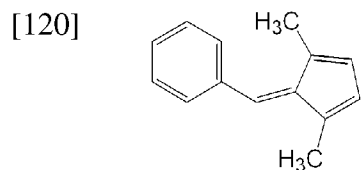
[114]



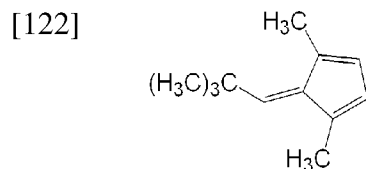
[115] 상기 화학식 6c 내지 6h에서, Q¹ 및 Q²는 상기 화학식 6에서 정의한 바와 같다.

- [116] 구체예에서, 본 발명의 메탈로센 촉매, 특히, Q^1 및 Q^2 가 염소 원자인 상기 화학식 6로 표시되는 메탈로센 촉매는, 유기용매 중에서, 디메톡시에탄이 배워된 $ZrCl_2(ZrCl_2 \cdot DME)$ 을 n-부틸리튬(n-BuLi) 약 2 당량과 반응시키고, 여기에 상기 화학식 7로 표시되는 화합물을 투입 및 교반함으로써, 제조할 수 있다.
- [117] 또한, 상기 메탈로센 촉매의 염소 원자(리간드)를 염소 원자를 제외한 상기 화학식 1의 Q^1 및 Q^2 로 변환하는 반응은 통상적인 방법, 즉, 염소 원자를 가지고 있는 화합물에 친핵체 공격 반응을 통하여 쉽게 가능하다.
- [118] 상기 화학식 7로 표시되는 화합물의 비한정적인 예로는 하기 화학식 7a로 표시되는 화합물, 하기 화학식 7b로 표시되는 화합물, 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있다.

[119] [화학식 7a]



[121] [화학식 7b]



- [123] 구체예에서, 상기 메탈로센 촉매 제조에 사용되는 유기용매로는 탄소수 5 내지 10의 지방족 또는 방향족 탄화수소, 할로젠 원자로 치환된 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 용매, 이들의 혼합물, 예를 들면, 펜탄, 헥산, 헵탄, 시클로헥산, 메틸사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 디클로로메탄, 클로로에탄, 디클로로에탄, 클로로벤젠 등을 사용할 수 있다.
- [124] 구체예에서, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물 및 상기 디메톡시에탄이 배워된 $ZrCl_2$ 의 반응은, 약 60 내지 약 150°C, 예를 들면 약 80 내지 약 120°C의 온도에서, 예를 들면, 약 1 내지 약 30 시간 동안 교반하며 수행될 수 있다. 상기 범위에서 고수율로 안사-메탈로센 촉매를 얻을 수 있다.
- [125] 구체예에서, 상기 반응이 완료되면, 통상적인 후처리 공정, 예를 들면, 진공 펌프 등을 사용하여 용매, 미반응물 등을 제거하고, 하이드로카본 용매로 추출 및 세척, 건조하는 공정을 통하여 고순도 안사-메탈로센 촉매를 얻을 수 있다.
- [126] **발명의 실시를 위한 형태**
- [127] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.
- [128]

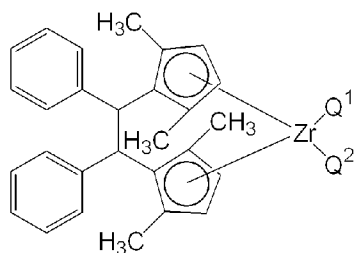
[129] 실시예

[130] 실시예 1: 화학식 6a로 표시되는 안사-메탈로센 촉매의 제조

[131] 디메톡시에탄이 배워된 $\text{ZrCl}_2(\text{ZrCl}_2\cdot\text{DME})$ 1.6 g(4.95 mmol)을 톨루엔(32 mL)에 녹인 후 용액의 온도를 -78°C 로 낮추었다. n-부틸리튬 용액(1.6 M 헥산 용액) 4.21 g(9.90 mmol)을 질소 분위기 하에 천천히 주입하였다. 상온에서 6시간 교반한 후, 진공펌프를 이용하여 일부 용매를 제거하여 용액의 부피를 약 16 mL가 되게 하였다. 100°C 에서 4시간 부탄 및 1-부텐가스를 버블러를 통해 제거하면서 교반하였다. 화학식 7a로 표시되는 화합물 902 mg(4.95 mmol)을 톨루엔(3.60 mL)에 녹인 후 상온에서 주입하고, 100°C 에서 18시간 동안 교반하였다. 여과를 통하여 얻어진 용액을 진공펌프로 용매를 제거하여 용매의 양이 약 6 mL가 되게 한 후 차콜(1.14 g)을 투입 후 12시간 교반하였다. 여과 후 용매를 제거하여 얻은 갈색 분말 형태의 하기 화학식 6a로 표시되는 안사-메탈로센 촉매(Q^1 및 Q^2 : Cl) 991 mg을 얻었다 (수율: 76 %). 제조된 안사-메탈로센 촉매의 X선 회절 결정 구조를 도 1에 나타내었다. ^1H NMR 분석 결과 racemic 아이조머(isomer)와 meso 아이조머가 1.6:1.0 비율로 얻어졌음을 확인할 수 있었다{ ^1H NMR (C_6D_6): δ 7.03-6.98 (m, 5H, meso-Ph), 6.94-6.86 (m, 3H, racemic-ortho, para-Ph), 6.86-6.80 (m, 2H, racemic-meso-Ph), 6.53 (d, $J = 3.6$ Hz, 1.2H, racemic-Cp), 6.46 (d, $J = 3.2$ Hz, 1.2H, racemic-Cp), 6.44 (d, $J = 3.2$ Hz, 0.8H, meso-Cp), 6.33 (d, $J = 3.2$ Hz, 0.8H, meso-Cp), 5.64 (s, 1.2H, racemic-CpCH), 5.39 (s, 0.8H, meso-CpCH), 2.17 (s, 2.4H, meso- CH_3), 1.98 (s, 3.6H, racemic- CH_3), 1.80 (s, 3.6H, racemic- CH_3), 1.73 (s, 2.4H, meso- CH_3) ppm}.

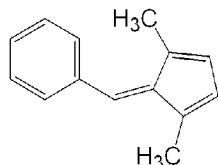
[132] [화학식 6a]

[133]



[134] [화학식 7a]

[135]



[136]

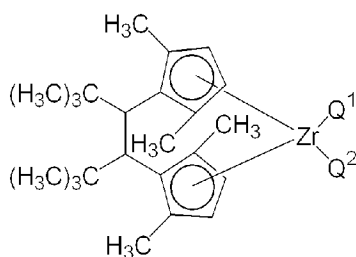
[137] 실시예 2: 화학식 6b로 표시되는 안사-메탈로센 촉매의 제조

[138] 상기 화학식 6a로 표시되는 화합물 대신에 하기 화학식 6b로 표시되는 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 얻어진 생성물을 헥산으로 트리추레이션하여 하기 화학식 6b로 표시되는

안사-메탈로센 촉매(Q¹ 및 Q²: Cl)를 얻었다(수율: 39 %). 제조된 안사-메탈로센 촉매의 X선 회절 결정 구조를 도 2에 나타내었다. ¹H NMR 분석 결과 racemic 아이조머와 meso 아이조머가 1.5:1 비율로 얻어졌다(¹H NMR (C₆D₆): δ 6.54 (d, *J* = 3.6 Hz, 1.2H, racemic-Cp), 6.49 (d, *J* = 3.6 Hz, 0.8H, meso-Cp), 6.43 (d, *J* = 3.6 Hz, 0.8H, meso-Cp), 6.35 (d, *J* = 3.6 Hz, 1.2H, racemic-Cp), 3.93 (s, 0.8H, meso-CpCH), 3.53 (s, 1.2H, racemic-CpCH), 2.17 (s, 2.4H, meso-CH₃), 1.97 (s, 3.6H, racemic-CH₃), 1.92 (s, 2.4H, meso-CH₃), 1.89 (s, 3.6H, racemic-CH₃), 1.05 (s, 7.2H, meso-C(CH₃)₃), 0.91 (s, 10.8H, racemic-C(CH₃)₃) ppm}.

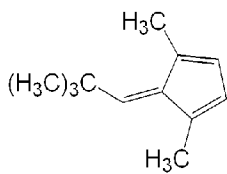
[139] [화학식 6b]

[140]



[141] [화학식 7b]

[142]



[143]

[144] 실시예 3: 화학식 6a 화합물을 이용한 1-데센의 중합

[145] 고압 반응기에 1-데센 500 mL(370 g)와 트리이소부틸알루미늄 1.5 mmol을 투입하고 온도를 120°C로 올렸다. 상기 화학식 6a로 표시되는 안사-메탈로센 촉매 0.010 mmol, 트리페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트([(C₆H₅)₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻) 0.020 mmol 및 트리이소부틸알루미늄 0.50 mmol을 톨루엔 5 mL에서 혼합하여, 활성화된 촉매를 제조하고, 이를 주사기에 취해 상기 반응기에 투입하였다. 1시간 동안 반응시킨 후, 물 5 mL를 투입하여 반응을 종결시켰다. 미반응 1-데센을 진공 증류하여 제거한 후, 얻어진 점액성 액체(올레핀 올리고머)의 질량을 측정하여 활성을 계산하였다(212 g, 활성: 21,200 Kg/mol.cat-hr, 전환율: 57%). 제조된 올레핀 올리고머의 분포를 sidmis(stimulated distillation) GC 분석을 통하여 알아내었다(도 3, 표 1). 분석 결과, 2-9량체가 골고루 생성되었고, 전체 중 중 3-5량체가 차지하는 비율이 35.1%로 주류를 차지하고 10량체 이상이 25.2%임을 확인하였다.

[146]

[147] 실시예 4: 화학식 6a 화합물을 이용한 1-옥텐의 중합

[148] 상기 1-데센 대신에 1-옥텐을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 214 g의 올레핀 올리고머를 얻었다(활성: 21,400 Kg/mol.cat-hr, 전환율:

60%). 제조된 올레핀 올리고머의 simdis-GC 분석 결과를 도 4 및 표 1에 나타내었다. 분석 결과, 2-9량체가 골고루 생성되었고, 전체 올리고머 중 3-5량체가 차지하는 비율이 35.9%로 주류를 차지하고 있고 10량체 이상이 23.4%로 적음을 확인하였다.

[149]

[150] 실시예 5: 화학식 6b 화합물을 이용한 1-데센의 중합

[151] 상기 화학식 6a로 표시되는 안사-메탈로센 촉매 대신에 상기 화학식 6b로 표시되는 안사-메탈로센 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 127 g의 올리고머를 얻었다(활성: 12700 Kg/mol.cat·hr, 전환율: 34.2%). 제조된 올레핀 올리고머의 simdis-GC 분석 결과를 도 5 및 표 1에 나타내었다. 분석 결과, 2-9량체가 골고루 생성되었고, 전체 올리고머 중 3-5량체가 차지 하는 비율이 43.4%로 주류를 차지하고 있으며, 10량체 이상이 13.5%로 적음을 확인하였다.

[152]

[153] 비교예 1: $(\text{Me}_4\text{C}_5\text{H})_2\text{ZrCl}_2$ 화합물을 이용한 1-데센 중합

[154] 상기 화학식 6a로 표시되는 안사-메탈로센 촉매 대신에 브릿지되지 않은 촉매인 $(\text{Me}_4\text{C}_5\text{H})_2\text{ZrCl}_2$ (제조사: Strem사)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 130 g의 올레핀 올리고머를 얻었다(활성: 13,000 Kg/mol.cat·hr, 전환율: 35%). 제조된 올레핀 올리고머의 simdis-GC 분석 결과를 도 6 및 표 1에 나타내었다. 분석 결과, 2량체가 54.8%이고, 3량체가 26.2%로, 중합도가 매우 낮은 화합물 위주로 생성됨을 확인하였다.

[155]

[156] 비교예 2: $(\text{nBuC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ 를 이용한 1-데센 중합

[157] 상기 화학식 6a로 표시되는 안사-메탈로센 촉매 대신에 브릿지되지 않은 촉매인 $(\text{nBuC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ (제조사: Strem)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 141 g의 올레핀 올리고머를 얻었다(활성: 14,100 Kg/mol.cat·hr, 전환율: 38%). 제조된 올레핀 올리고머의 simdis-GC 분석 결과를 도 7 및 표 1에 나타내었다. 분석 결과, 2량체가 33.3%이고, 3량체가 36.8%로, 중합도가 매우 낮은 화합물 위주로 생성됨을 확인하였다.

[158]

[159] 비교예 3: $(\text{EBI})\text{ZrCl}_2$ 를 이용한 1-데센 중합

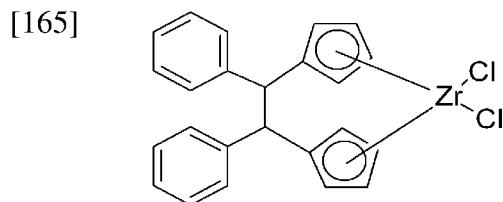
[160] 상기 화학식 6a로 표시되는 안사-메탈로센 촉매 대신에 브릿지되지 않은 촉매인 $(\text{EBI})\text{ZrCl}_2$ (EBI: ethylenebisindenyl, 제조사: Strem)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 299 g의 올레핀 올리고머를 얻었다(활성: 29,900 Kg/mol.cat·hr, 전환율: 81%). 제조된 올레핀 올리고머의 simdis-GC 분석 결과를 도 8 및 표 1에 나타내었다. 분석 결과, 10량체 이상이 62.3%인 중합도가 매우 높은 화합물 위주로 생성됨을 확인하였다.

[161]

[162] **비교예 4:** 화학식 8로 표시되는 화합물을 이용한 1-옥텐 중합

[163] 하기 화학식 8로 표시되는 화합물은 문헌(Polyhedron 2005, 24, 1325)에 보고된 방법을 따라 합성하였다. 상기 화학식 6a로 표시되는 안사-메탈로센 촉매 대신에 하기 화학식 8로 표시되는 안사-메탈로센 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 66.5 g의 올리고머를 얻었다(활성: 6,638 Kg/mol.cat-hr, 전환율: 18.6%). 제조된 올레핀 올리고머의 simdis-GC 분석 결과를 도 9 및 표 1에 나타내었다. 분석 결과, simdis-GC 분석 결과 10량체 이상이 64.5%인 중합도가 매우 높은 화합물 위주로 생성됨을 확인하였다.

[164] [화학식 8]



[166]

[167] 표 1

[Table 1]

	2량체 (%)	3량체 (%)	4량체 (%)	5량체 (%)	6량체 (%)	7량체 (%)	8량체 (%)	9량체 (%)	10량체 이상 (%)
실시예 3	13.3	14.3	11.3	9.5	7.8	7.2	6.2	5.2	25.2
실시예 4	13.1	14.1	11.8	10.0	8.7	7.5	5.9	5.5	23.4
실시예 5	17.0	18.4	13.9	11.1	9.0	7.1	5.4	4.6	13.5
비교예 1	54.8	26.2	10.5	4.6	2.1	0.8	1.0	0	0
비교예 2	33.3	26.8	16.1	8.9	5.0	3.7	2.2	1.3	2.7
비교예 3	2.0	5.3	4.0	5.4	5.6	5.6	5.1	4.7	62.3
비교예 4	9.6	7.0	4.0	2.6	2.3	3.3	3.0	3.7	64.5

[168]

[169] 물성 평가 방법

[170] (1) 활성(단위: Kg(알파-올레핀 올리고머)/mol.catal(Zr)·hr): 얻어진 알파-올레핀 올리고머의 질량을 측정하여 투입한 촉매 양으로 나눈 값.

[171] (2) 전환율(단위: %): 얻어진 알파-올레핀 올리고머의 질량/투입한 알파-올레핀 질량

[172] (3) 올리고머 분포 데이터: sidmis(stimulated distillation) GC(gas chromatography)를 사용하여 측정.

[173]

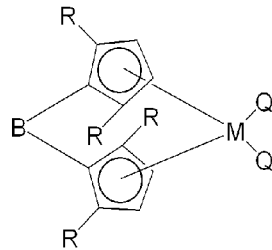
- [174] 상기 표 1의 결과로부터, 1-데센 또는 1-옥텐과 같은 알파-올레핀 중합 시, 본 발명에 따른 화학식 1 구조의 메탈로센 촉매를 사용할 경우, 윤활유 용도에 적합한 중합도를 갖는 3-5량체 위주의 올리고머가 주요 성분으로 형성됨을 알 수 있다.
- [175] 반면, 브릿지 안된 촉매(비교예 1 및 2)를 사용할 경우, 2-3당량체 위주의 중합도가 매우 낮은 올리고머가 얻어지고, ansa-메탈로센 화합물의 대표적인 (EBI)ZrCl₂(비교예 3)을 사용할 경우, 10량체 이상이 주요 성분인 중합도가 높은 화합물이 생성되어, 윤활유 용도로 사용하기에 적합하지 않음을 알 수 있다. 또한, 촉매의 구조가 상기 화학식 6i와 같이 알파-위치에 치환체를 갖지 않을 경우(비교예 4), 활성이 낮아(화학식 6a 촉매의 1/3 수준) 상업 공정 투입에 적당하지 않음을 알 수 있다.
- [176] 이와 같이, 실시예 및 비교예로부터, 본 발명의 촉매와 같이, 사이클로펜타디에닐 리간드의 알파-위치에만 치환체를 도입하는 것이 중합도 조절 및 고활성 구현에 매우 중요함을 확인하였다.
- [177]
- [178] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 안사-메탈로센 화합물, 및 조촉매 화합물을 포함하는 촉매 조성물과 탄소수 6 내지 20의 알파-올레핀 단량체를 접촉시키는 것을 특징으로 하는 알파-올레핀 올리고머의 제조방법:

[화학식 1]

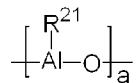


상기 화학식 1에서, M은 주기율표의 4족 전이금속이고, R은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고, B는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 탄소수 1 내지 20의 디알킬실리콘, 탄소수 1 내지 20의 디알킬게르마늄, 탄소수 1 내지 20의 알킬포스핀기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬아민기이고, Q는 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 40의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬아미도기, 탄소수 6 내지 20의 아릴아미도기, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬리덴기이다.

[청구항 2]

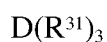
제1항에 있어서, 상기 조촉매 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 및 하기 화학식 4 또는 5로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 알파-올레핀 올리고머의 제조방법:

[화학식 2]



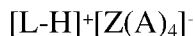
상기 화학식 2에서, R²¹은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 20의 할로젠으로 치환된 탄화수소기이며, a는 2 이상의 정수이다;

[화학식 3]

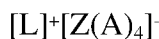


상기 화학식 3에서, D는 알루미늄 또는 보론이며, R³¹은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 할로젠으로 치환된 탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이다;

[화학식 4]



[화학식 5]

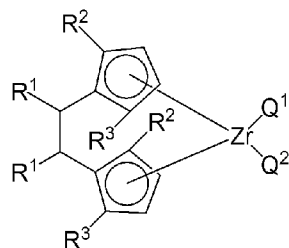


상기 화학식 4 및 5에서, L은 중성 또는 양이온성 루이스 산이고, Z는 원소 주기율표의 13족 원소이고, A는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

[청구항 3]

제1항에 있어서, 상기 안사-메탈로센 화합물은 하기 화학식 6으로 표시되는 안사-메탈로센 화합물인 것을 특징으로 하는 알파-올레핀 올리고머의 제조방법:

[화학식 6]

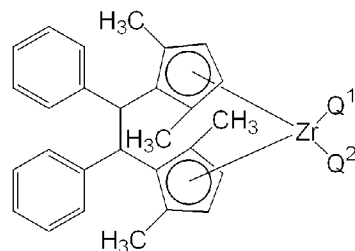


상기 화학식 6에서, R¹은 각각 독립적으로 페닐기 또는 tert-부틸기이고, R² 및 R³는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기이며, Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 40의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬아미도기, 탄소수 6 내지 20의 아릴아미도기, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬리덴기이다.

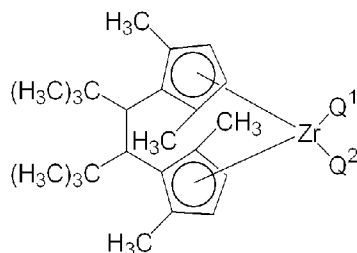
[청구항 4]

제3항에 있어서, 상기 안사-메탈로센 화합물은 하기 화학식 6a로 표시되는 화합물, 하기 화학식 6b로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 알파-올레핀 올리고머의 제조방법:

[화학식 6a]



[화학식 6b]



상기 화학식 6a 및 6b에서, Q¹ 및 Q²는 상기 화학식 6에서 정의한 바와 같다.

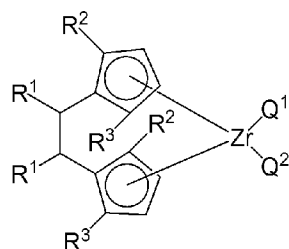
[청구항 5]

제1항에 있어서, 상기 알파-올레핀 단량체는 1-옥텐, 1-데센, 또는 1-도데센인 것을 특징으로 하는 알파-올레핀 올리고머의 제조방법.

[청구항 6]

하기 화학식 6으로 표시되는 안사-메탈로센 화합물:

[화학식 6]

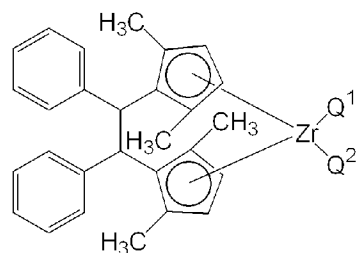


상기 화학식 6에서, R¹은 각각 독립적으로 페닐기 또는 tert-부틸기이고, R² 및 R³는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기이며, Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 40의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬아미도기, 탄소수 6 내지 20의 아릴아미도기, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬리덴기이다.

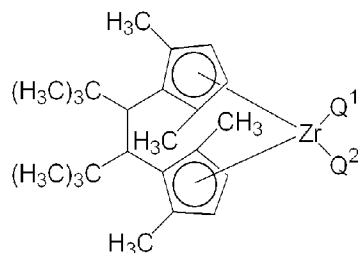
[청구항 7]

제6항에 있어서, 상기 안사-메탈로센 화합물은 하기 화학식 6a로 표시되는 화합물 또는 화학식 6b로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 안사-메탈로센 화합물:

[화학식 6a]



[화학식 6b]

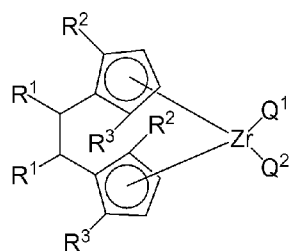


상기 화학식 6a 및 6b에서, Q¹ 및 Q²는 상기 화학식 6에서 정의한 바와 같다.

[청구항 8]

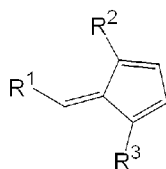
하기 화학식 7로 표시되는 화합물, 및 디메톡시에탄이 배워된 ZrCl_2 를 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 6으로 표시되는 안사-메탈로센 촉매의 제조방법:

[화학식 6]



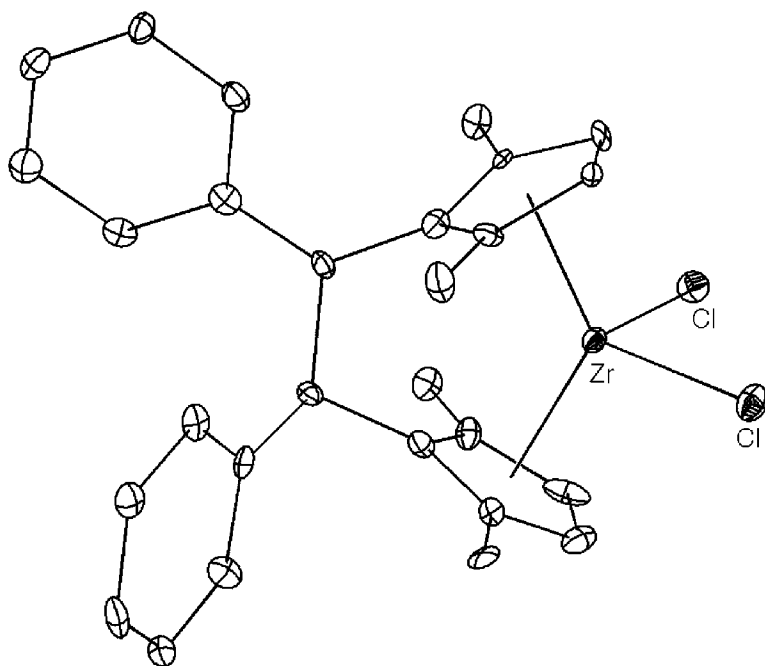
상기 화학식 6에서, R¹은 각각 독립적으로 페닐기 또는 tert-부틸기이고, R² 및 R³는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기이며, Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 40의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬아미도기, 탄소수 6 내지 20의 아릴아미도기, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬리텐기이다;

[화학식 7]

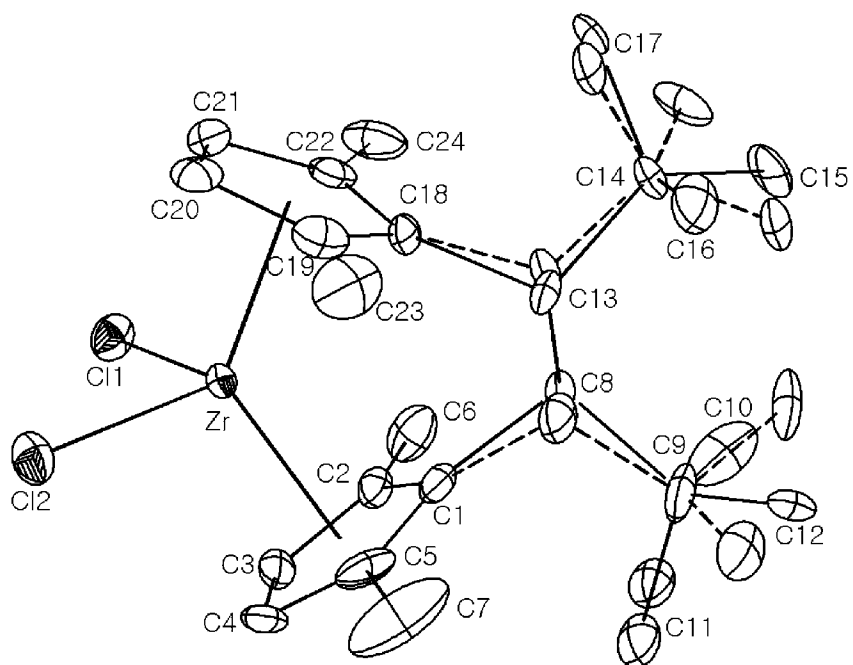


상기 화학식 4에서, R¹, R² 및 R³는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

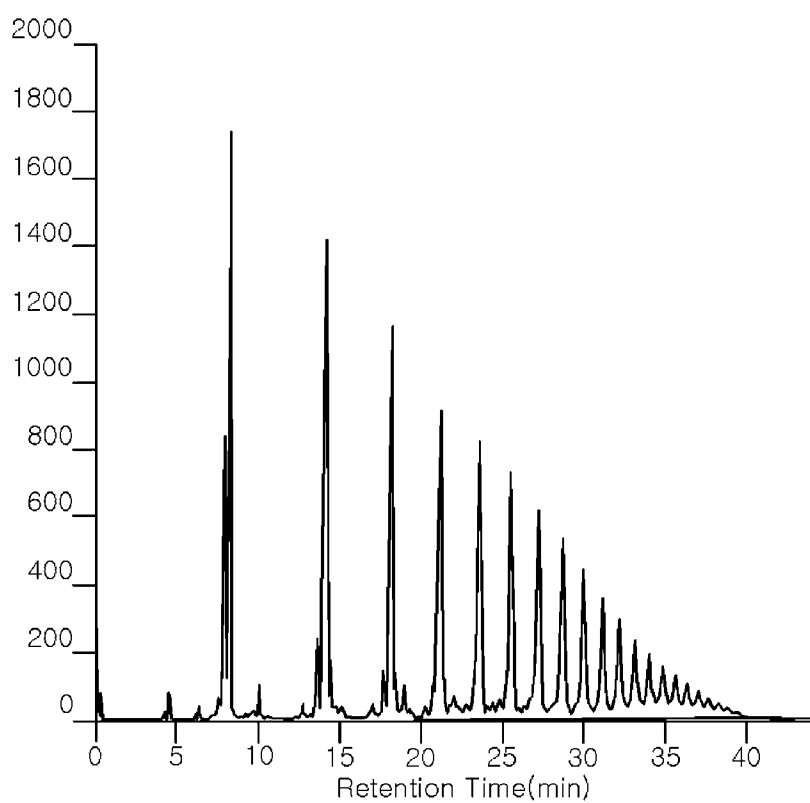
[Fig. 1]



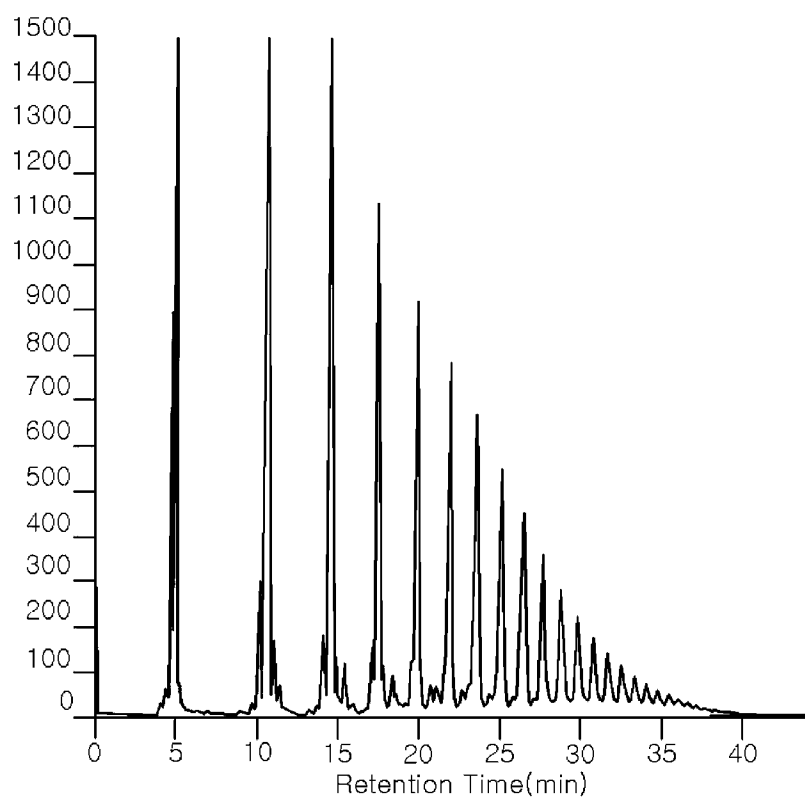
[Fig. 2]



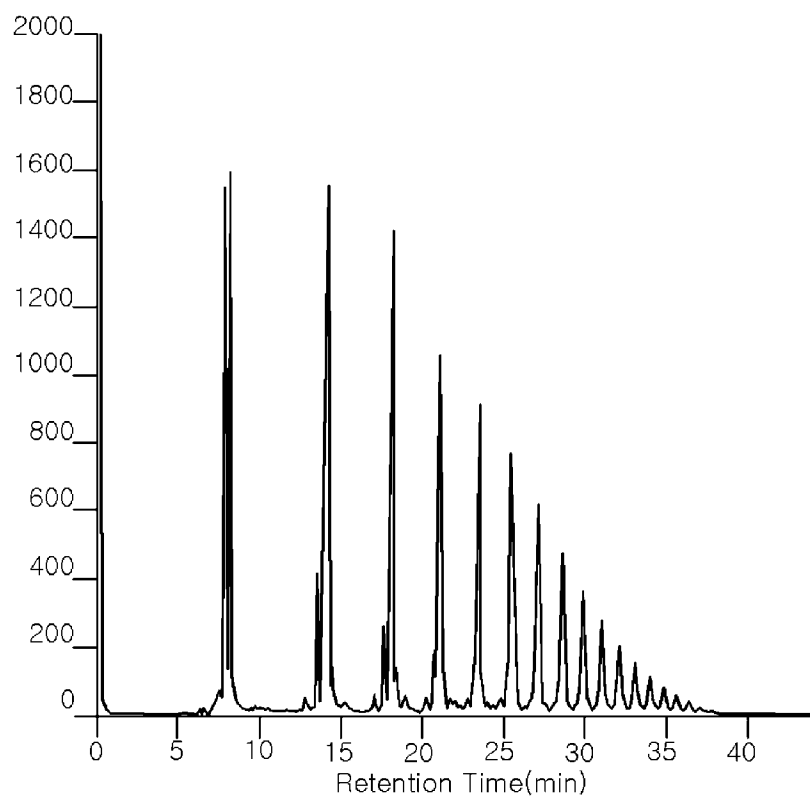
[Fig. 3]



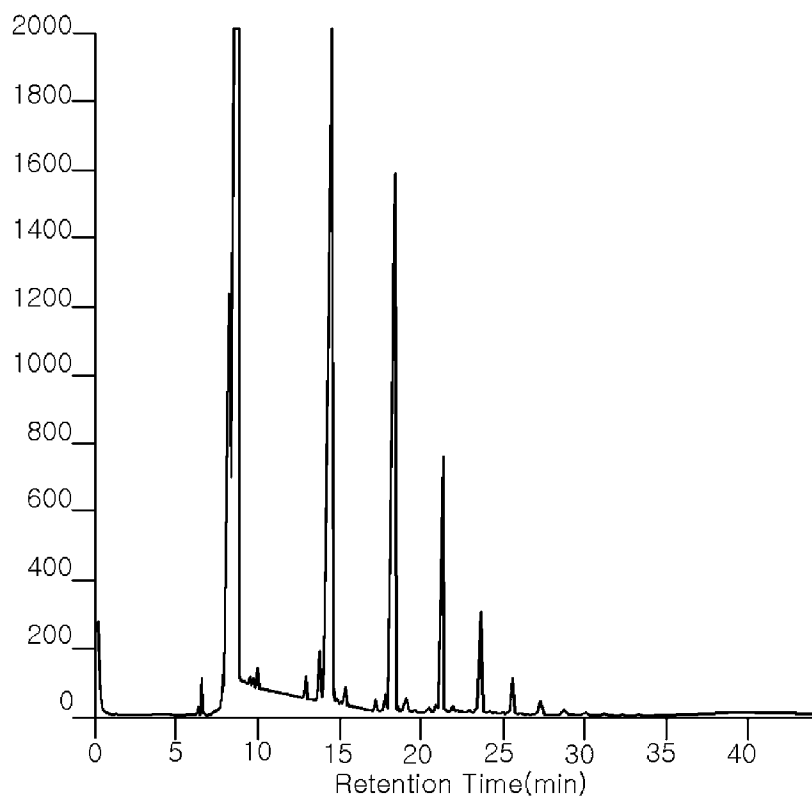
[Fig. 4]



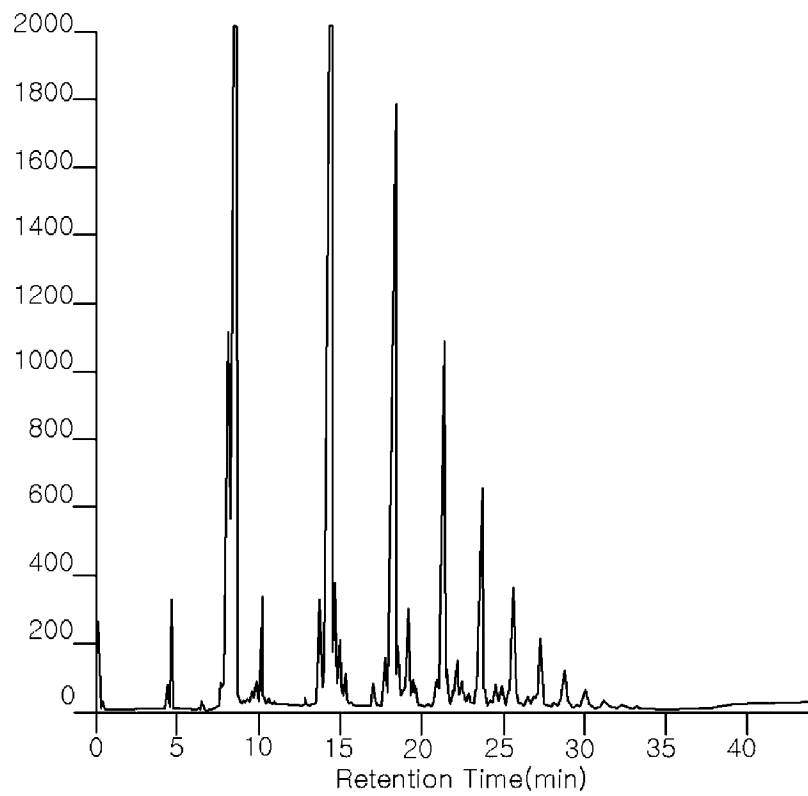
[Fig. 5]



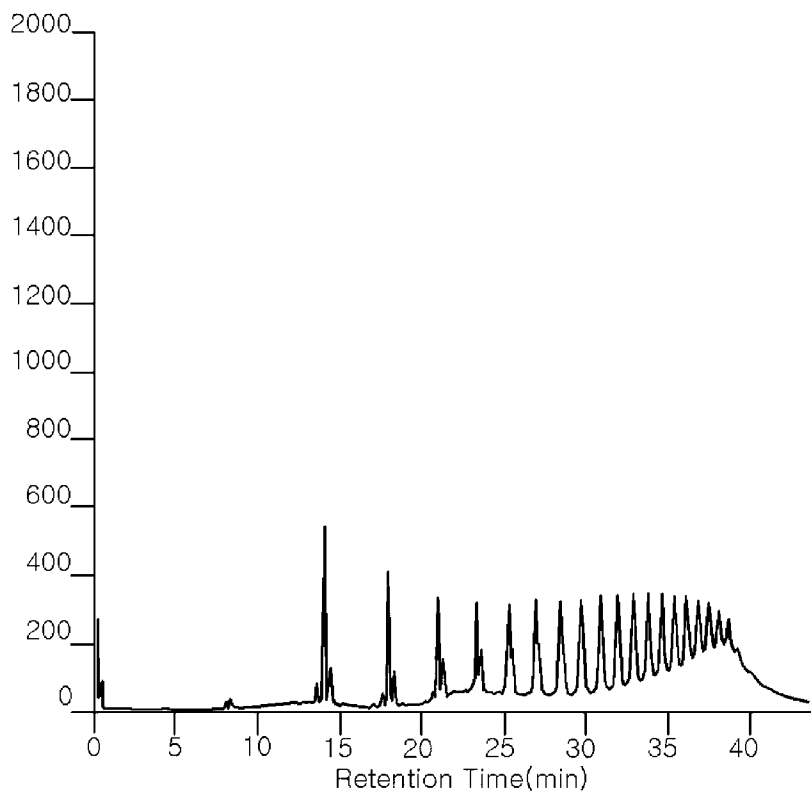
[Fig. 6]



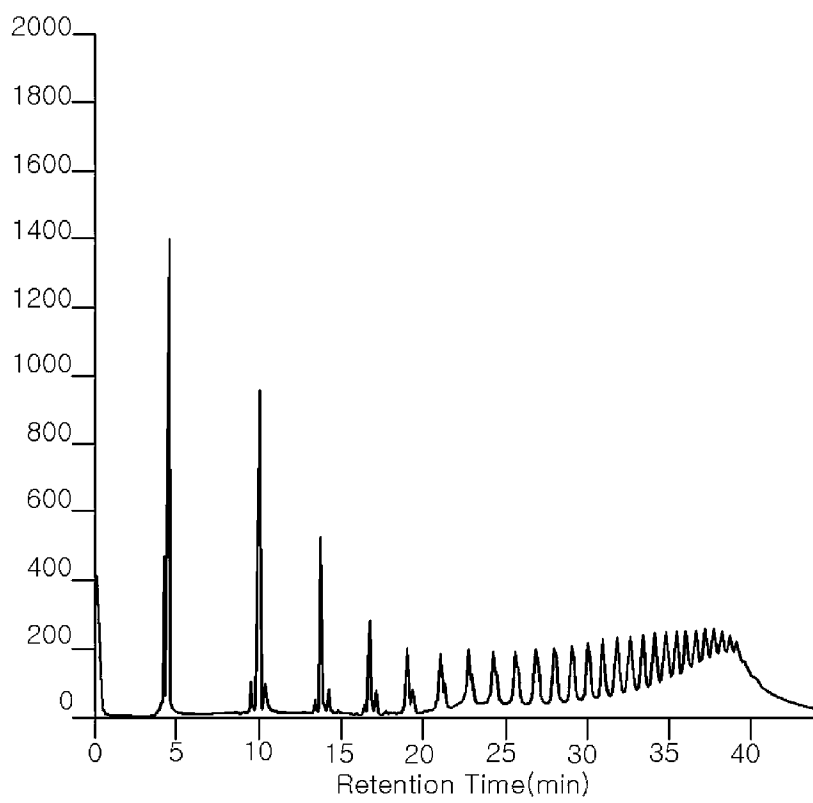
[Fig. 7]



[Fig. 8]



[Fig. 9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/012056**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C07F 17/00(2006.01)i, C07F 7/00(2006.01)i, C07C 7/20(2006.01)i, C07C 11/02(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F 17/00; C08F 4/642; C07F 7/00; C07C 7/20; C07C 11/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: ansa-metallocene, alpha-olefin, oligomer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1998-0025280 A (LG CHEM, LTD.) 06 July 1998 See claims 1 to 4 and page 5	1-7
A		8
X	CHO, Eun Suk et al., "Syntheses of 2,5-Dimethylcyclopentadienyl ansa-Zirconocene Complexes and Their Reactivity for Ethylene/Norbornene Copolymerization", Organometallics, 2004, Vol. 23, pp. 4693-4699 See pages 4694, 4698.	1-8
A	KR 10-2006-0028603 A (LG CHEM, LTD.) 30 March 2006 See claims 1 to 3 and 13 to 17.	1-8
A	LEE, Hyo Seon et al., "Control of symmetry in active cationic ansa-zirconocene species: catalyst preparation, characterization and ethylene-norbornene copolymerization", Journal of Organometallic Chemistry, 2004, Vol. 689, pp. 3402-3411 See pages 3403, 3410 and Scheme 2.	1-8
A	JP 11-106392A (BASF AG) 20 April 1999 See claim 1 and [0033]	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 MARCH 2015 (09.03.2015)

Date of mailing of the international search report

10 MARCH 2015 (10.03.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/012056

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1998-0025280 A	06/07/1998	NONE	
KR 10-2006-0028603 A	30/03/2006	EP 1794170 A1	13/06/2007
		US 2006-0069221 A1	30/03/2006
		US 7629481 B2	08/12/2009
		WO 2006-033527 A1	30/03/2006
JP 11-106392A	20/04/1999	DE 19730880 A1	21/01/1999
		EP 0891980 A1	20/01/1999
		EP 0891980 B1	02/10/2002
		US 05892081 A	06/04/1999

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07F 17/00(2006.01)i, C07F 7/00(2006.01)i, C07C 7/20(2006.01)i, C07C 11/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07F 17/00; C08F 4/642; C07F 7/00; C07C 7/20; C07C 11/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 안사-메탈로센, 알파-올레핀, 올리고머

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1998-0025280 A (주식회사 엘지화학) 1998.07.06 청구항 제1항 내지 제4항 및 5 페이지 참조	1-7
A		8
X	조은숙 외, `Syntheses of 2,5-Dimethylcyclopentadienyl ansa-Zirconocene Complexes and Their Reactivity for Ethylene/Norbornene Copolymerization`, Organometallics, 2004, Vol. 23, pp. 4693-4699 4694,4698 페이지 참조.	1-8
A	KR 10-2006-0028603 A (주식회사 엘지화학) 2006.03.30 청구항 제1항 내지 제3항 및 제13항 내지 제17항 참조.	1-8
A	이효선 외, `Control of symmetry in active cationic ansa-zirconocene species: catalyst preparation, characterization and ethylene-norbornene copolymerization`, Journal of Organometallic Chemistry, 2004, Vol. 689, pp. 3402-3411 3403,3410 페이지 및 Scheme 2 참조.	1-8
A	JP 11-106392A (BASF AG) 1999.04.20 청구항 제1항 및 [0033] 참조	1-8

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 03월 09일 (09.03.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 03월 10일 (10.03.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 ++82 42 472 7140

심사관

김종호

전화번호 +042 481 8657



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1998-0025280 A	1998/07/06	없음	
KR 10-2006-0028603 A	2006/03/30	EP 1794170 A1 US 2006-0069221 A1 US 7629481 B2 WO 2006-033527 A1	2007/06/13 2006/03/30 2009/12/08 2006/03/30
JP 11-106392A	1999/04/20	DE 19730880 A1 EP 0891980 A1 EP 0891980 B1 US 05892081 A	1999/01/21 1999/01/20 2002/10/02 1999/04/06